

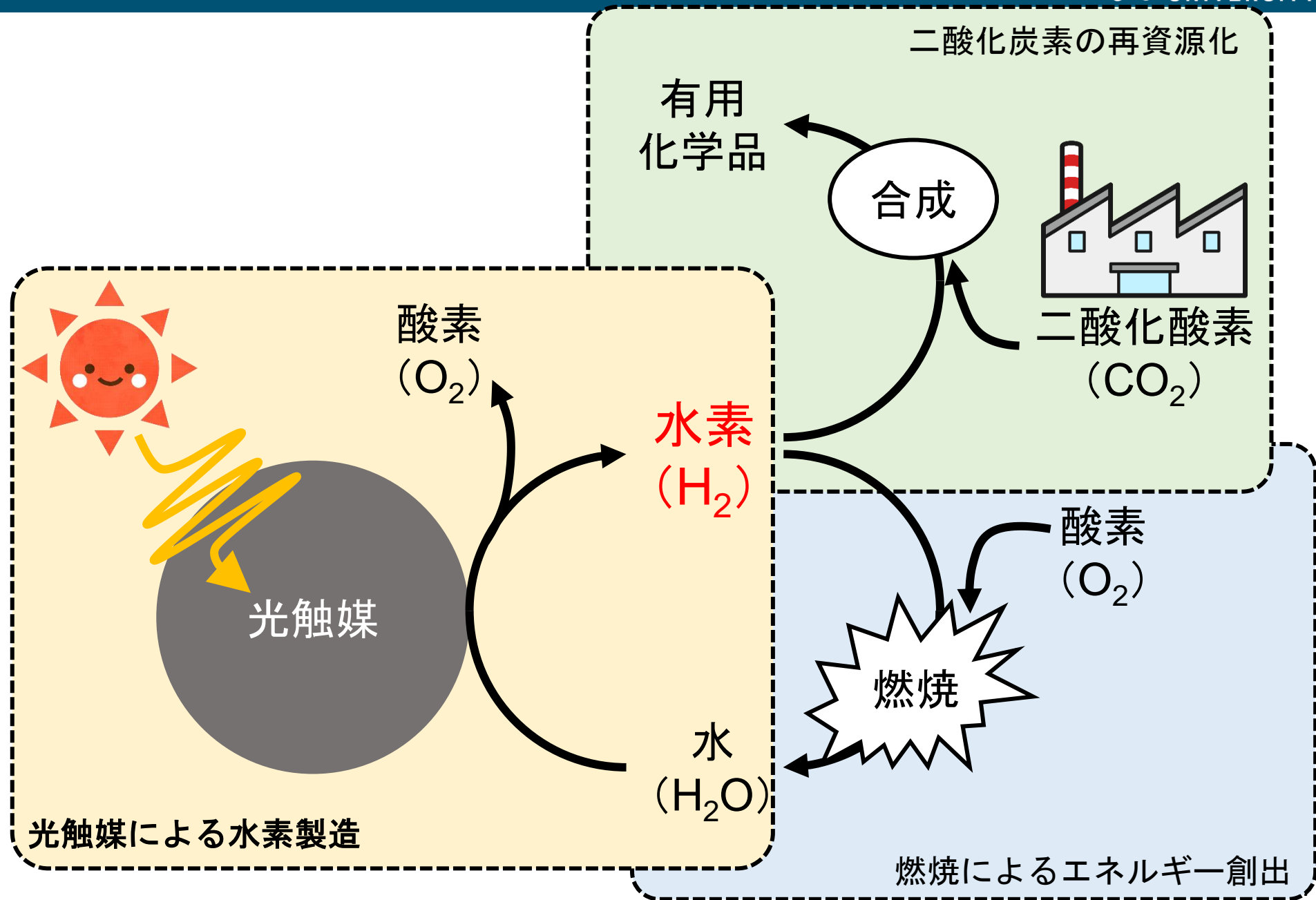
2024年度 JPECフォーラム

Cuプラズモニック光触媒を用いた  
廃棄バイオマスからの水素製造

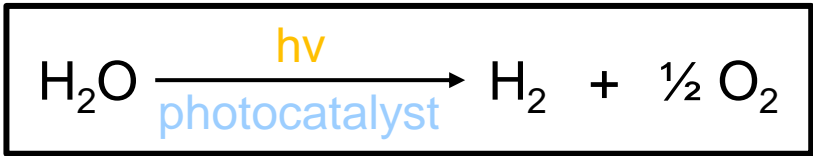
2024年5月14日

近畿大学  
田中 淳皓

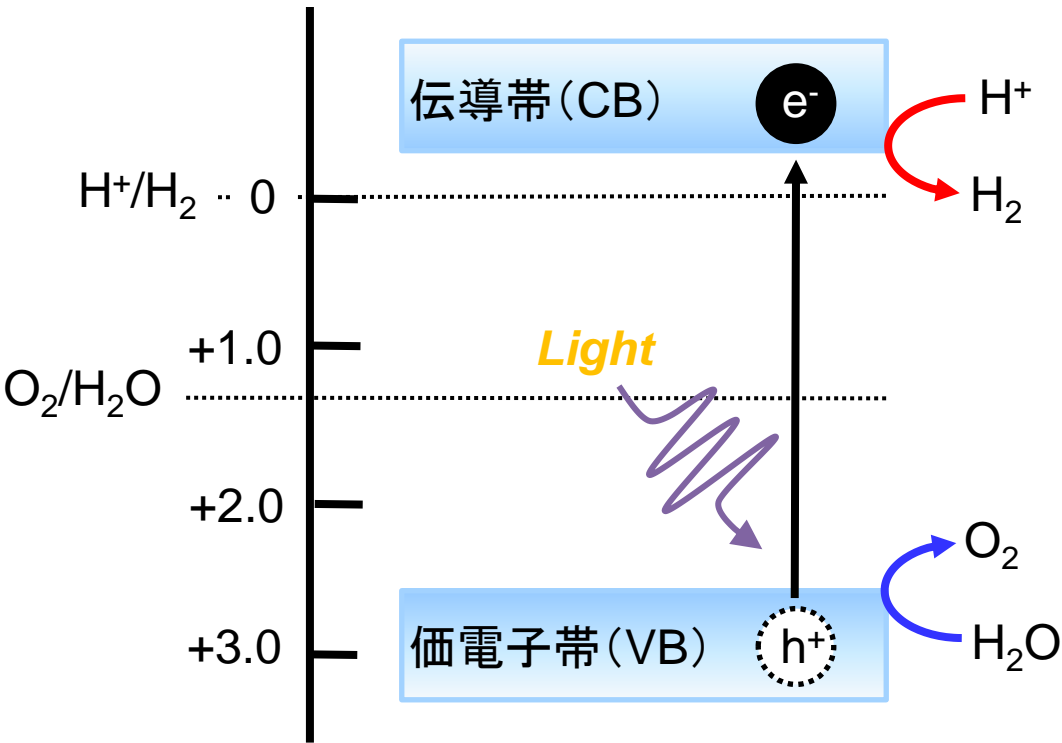
## 太陽光を用いた水素サイクルの構築



# 半導体光触媒による水分解反応



V vs. NHE  
(pH 0)



- 金属酸化物系化合物 ( $\text{MO}_x$ )  
 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrTiO}_3$  など

- (酸)窒化物  
 $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{TaON}$ ,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  など

- (酸)硫化物  
 $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$  など

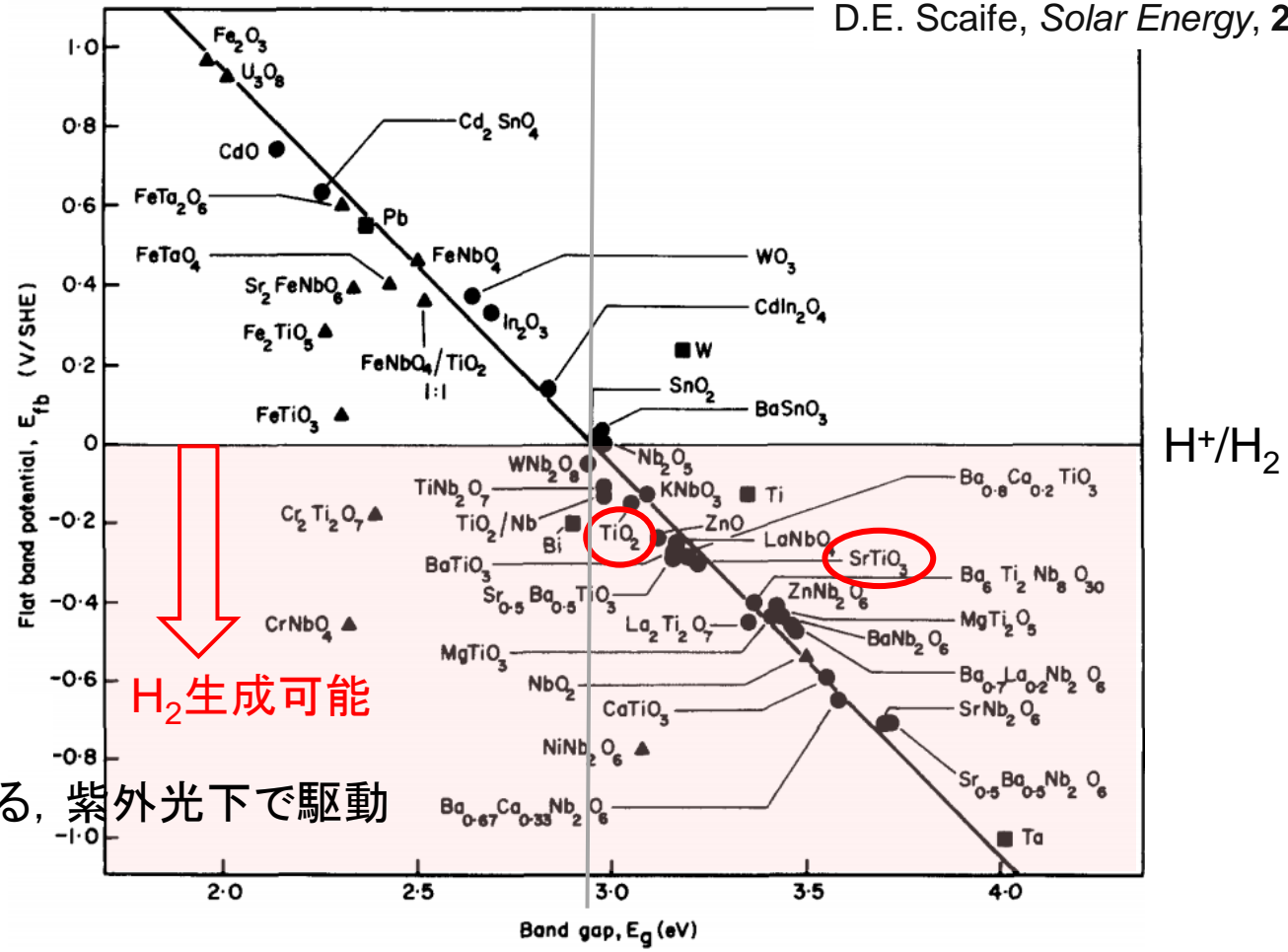
## 課題

- 格子欠陥が多く残っている
- 水素・酸素の生成サイトが有効に導入されていない
- 反応中に触媒が自己分解する

$\text{MO}_x$  光触媒の安定性に着目した.

Scaifeのプロット: MO<sub>x</sub>のバンドギャップとフラットバンド電位の関係性

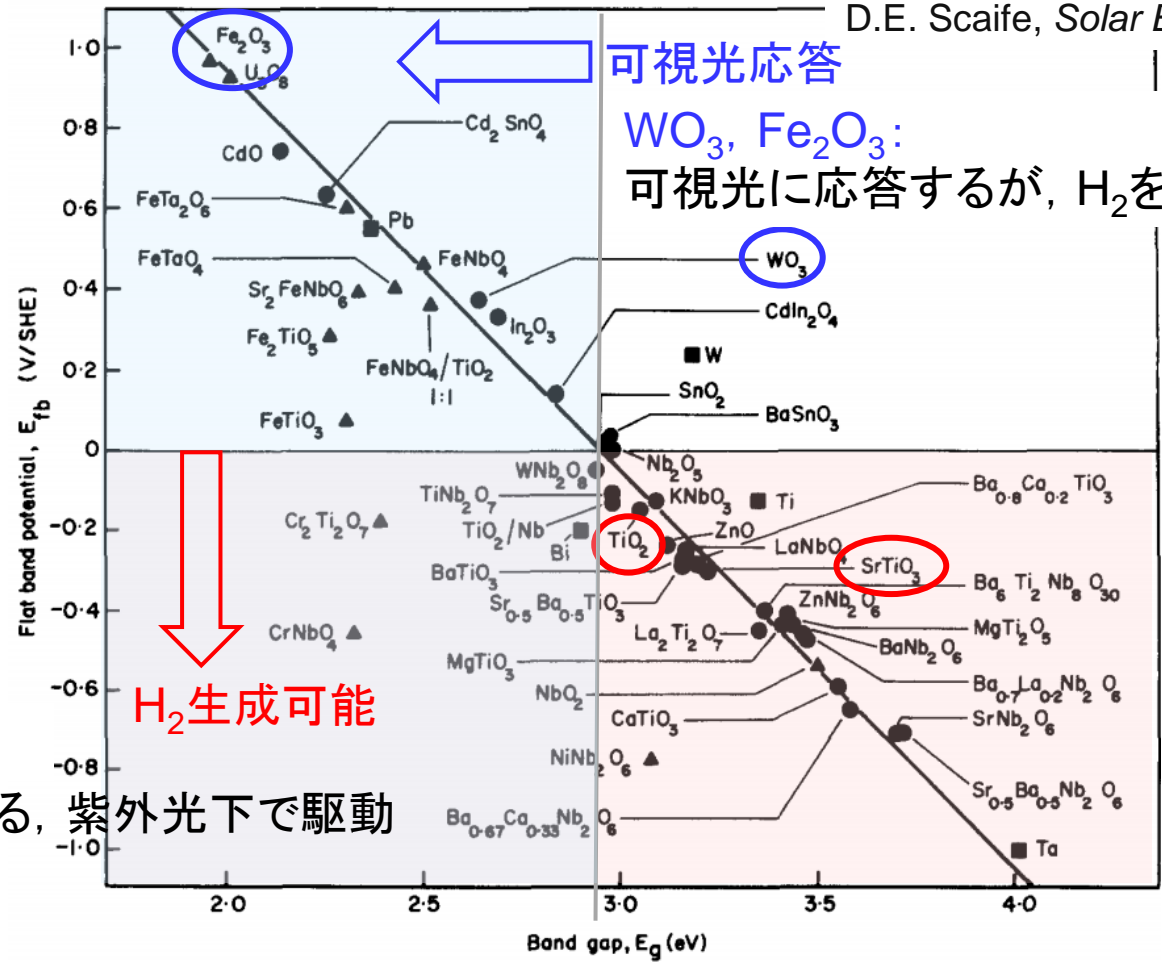
D.E. Scaife, *Solar Energy*, **25**, 41-54 (1980).



TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>:  
 H<sub>2</sub>を生成できる, 紫外光下で駆動

Scaifeのプロット: MO<sub>x</sub>のバンドギャップとフラットバンド電位の関係性

D.E. Scaife, *Solar Energy*, 25, 41-54 (1980).



可視光応答

WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

可視光に応答するが, H<sub>2</sub>を生成できない

H<sub>2</sub>生成可能

TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>:

H<sub>2</sub>を生成できる, 紫外光下で駆動

高いE<sub>CB</sub>をもち, 可視光で駆動する光触媒材料の開発

## ドープ型

硫黄，窒素ドープTiO<sub>2</sub>

Asahi et al., *Science.*, **293**, 269 (2001); Ohno et al., *Appl. Catal. A.*, **265**, 115 (2004).

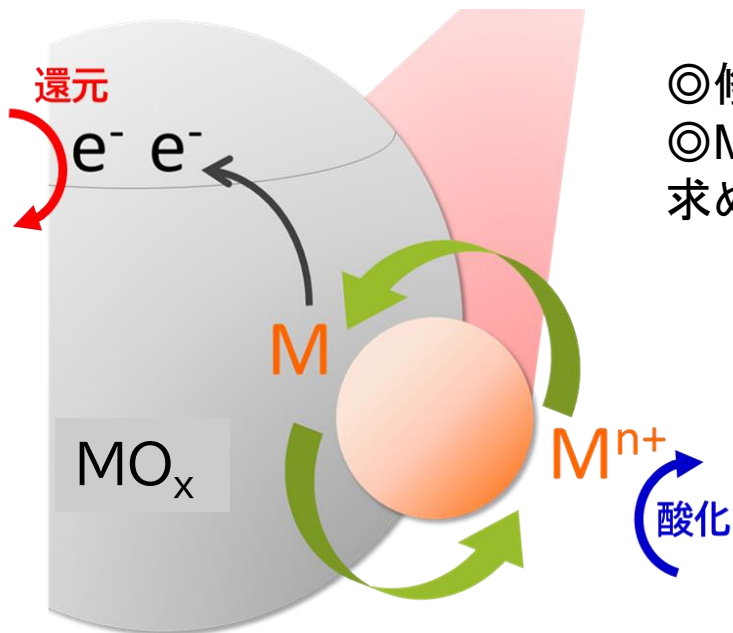
ロジウム (Rh)ドープチタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>:Rh)

Konta et al., *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8995 (2004).

## 表面修飾型

有機化合物，金属イオン，金属粒子 (金 (Au)，銀、銅など)

Kitano et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 11008 (2013); Tian et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7632 (2005).



◎修飾物を選択する自由度が高い。

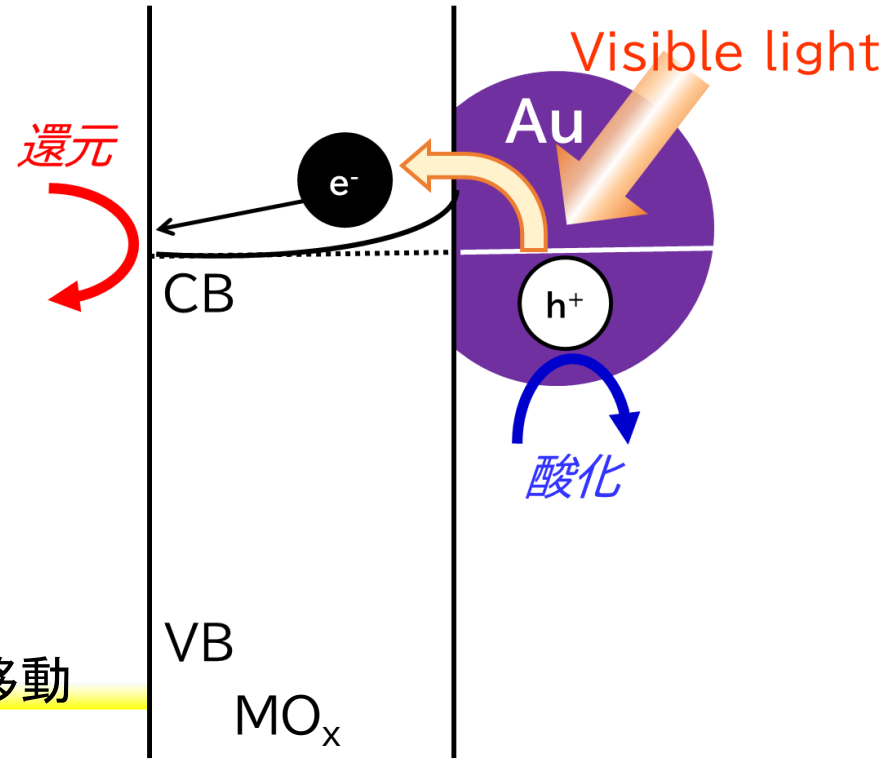
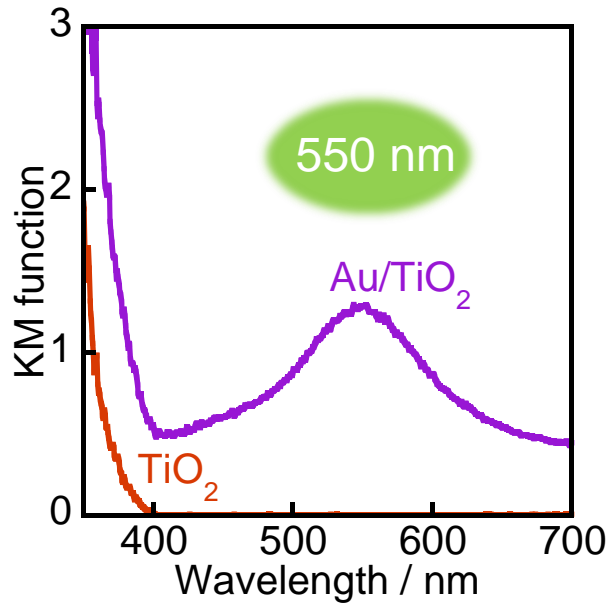
◎MO<sub>x</sub>の高い還元力を利用できる。

求める用途・光吸収波長に対して柔軟に材料設計できる。

表面修飾型において  
Au粒子を修飾物に選択した。

- Auナノ粒子: 表面プラズモン共鳴 (SPR) による可視光吸収を示す.
- 金属酸化物表面にAu粒子修飾した触媒.

## ▶▶▶ 可視光駆動触媒

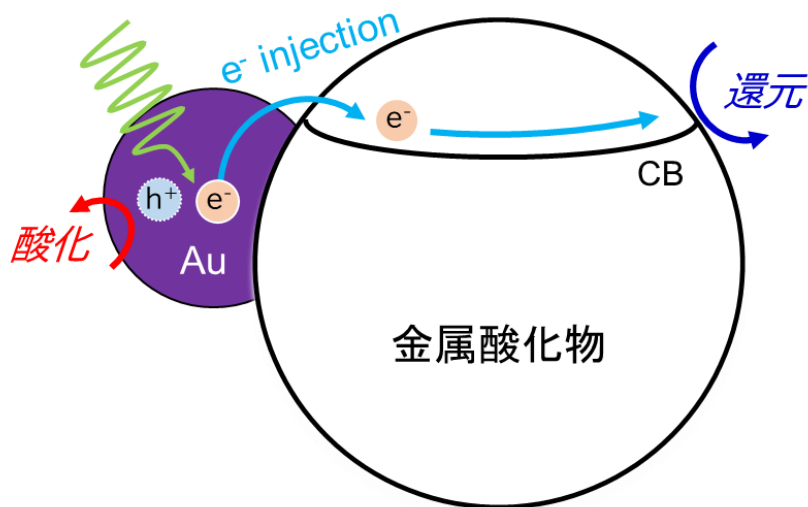


01 SPRによって生成した $e^-$ が $Au \rightarrow MO_x$ へ移動

02  $MO_x$ 上で還元反応が進行

$MO_x$ の伝導帯準位を還元反応に利用できる

03 Au上で酸化反応が進行 $\rightarrow$ Auが元の状態に戻る.



- 水分解反応  
*Chem. Sci.*, **8**, 2574 (2017).
- 芳香族アルコールの選択酸化反応  
*J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14526 (2012).など
- アルコールからの水素生成反応  
*ACS Catal.*, **3**, 79 (2013).など
- 脱ハロゲン反応  
*J. Phys. Chem. C.*, **117**, 16983 (2013).
- 水の酸化反応  
*ACS Catal.*, **3**, 1886 (2013).など
- ニトロベンゼンの還元反応  
*Chem. Commun.*, **49**, 2551 (2013).

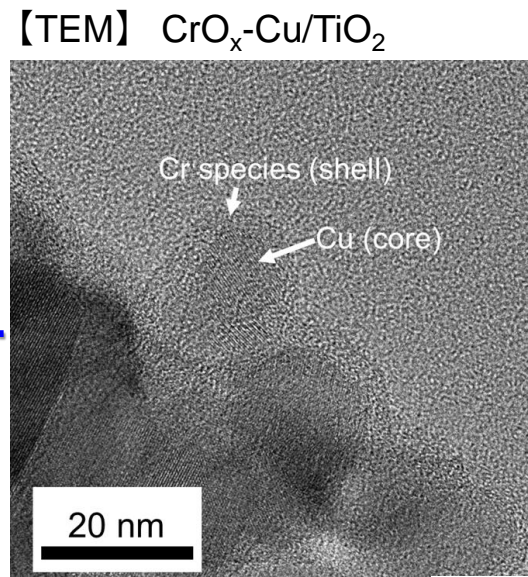
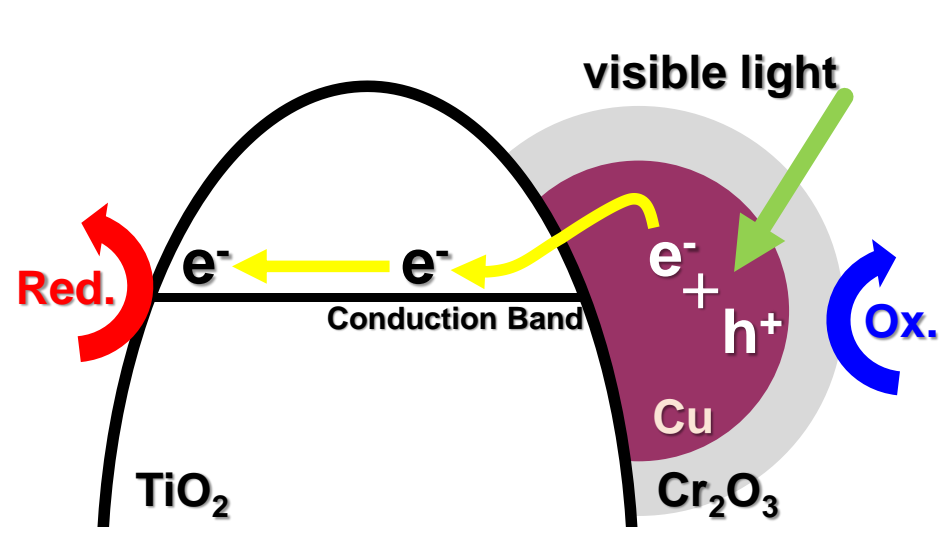
本研究では、銅(Cu)プラズモニック光触媒の開発を進めている。不安定な箇所(Cuは酸化されやすい)がある。

駆動波長

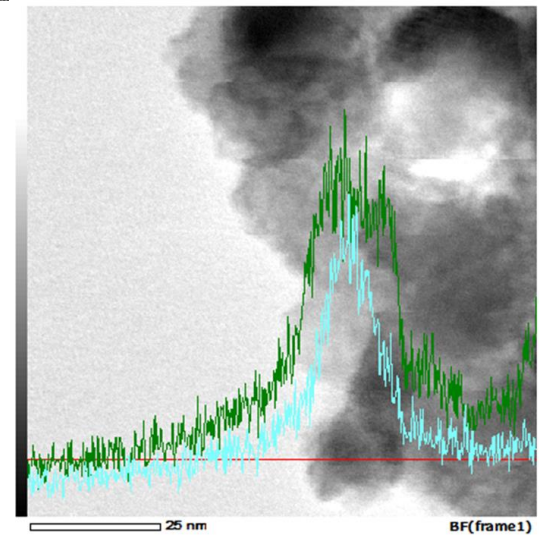
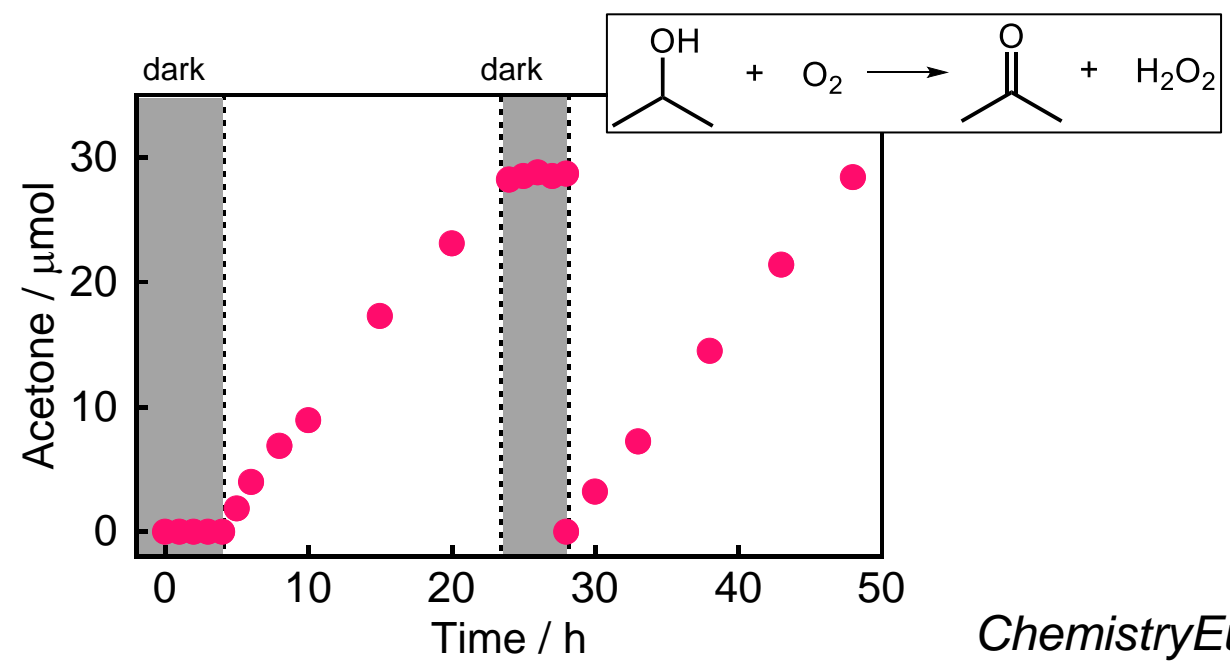
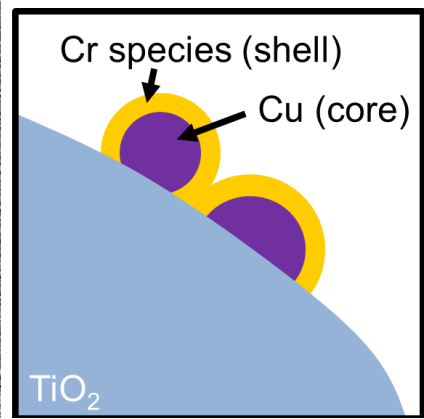
Cu : 600 ~ 700 nm

工夫することで、  
**安定に駆動**することは確認している



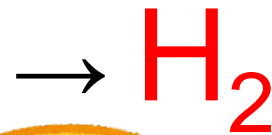


6価クロム種 → 3価クロム種 (光析出法)



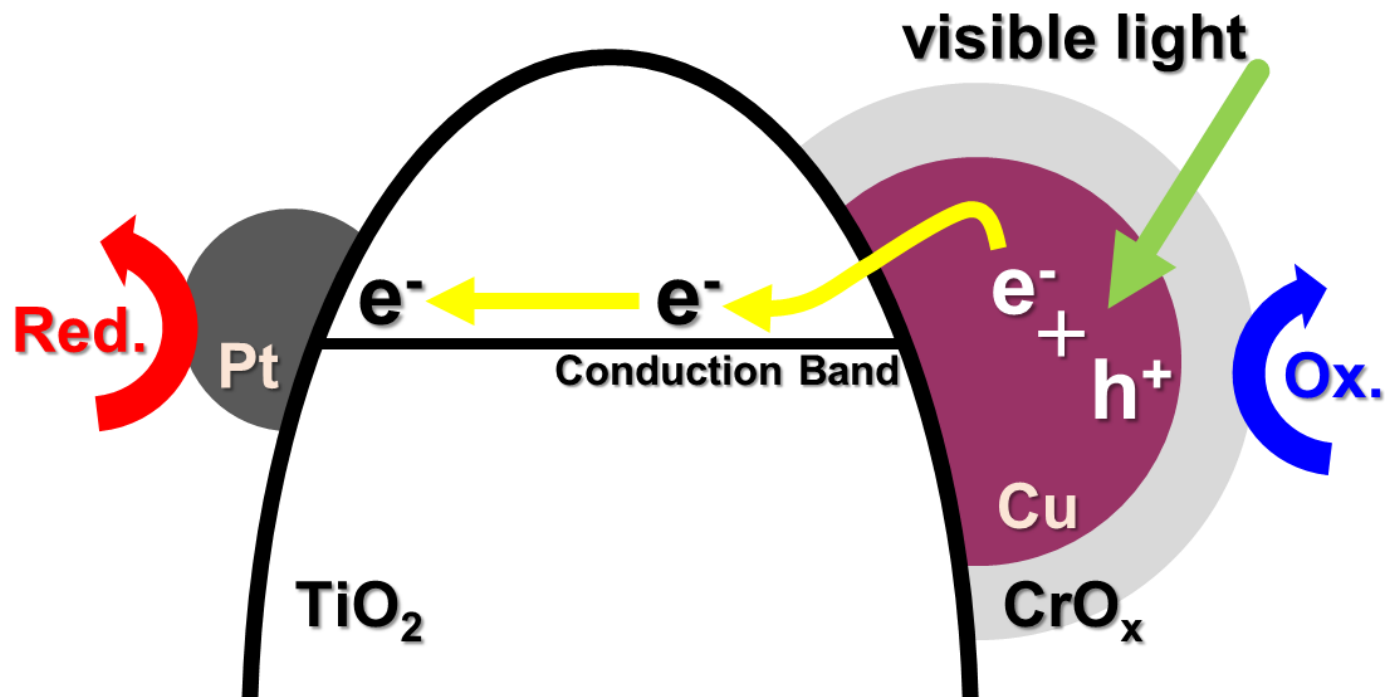
# 水素生成反応

アルコール, バイオマス, 廃棄物



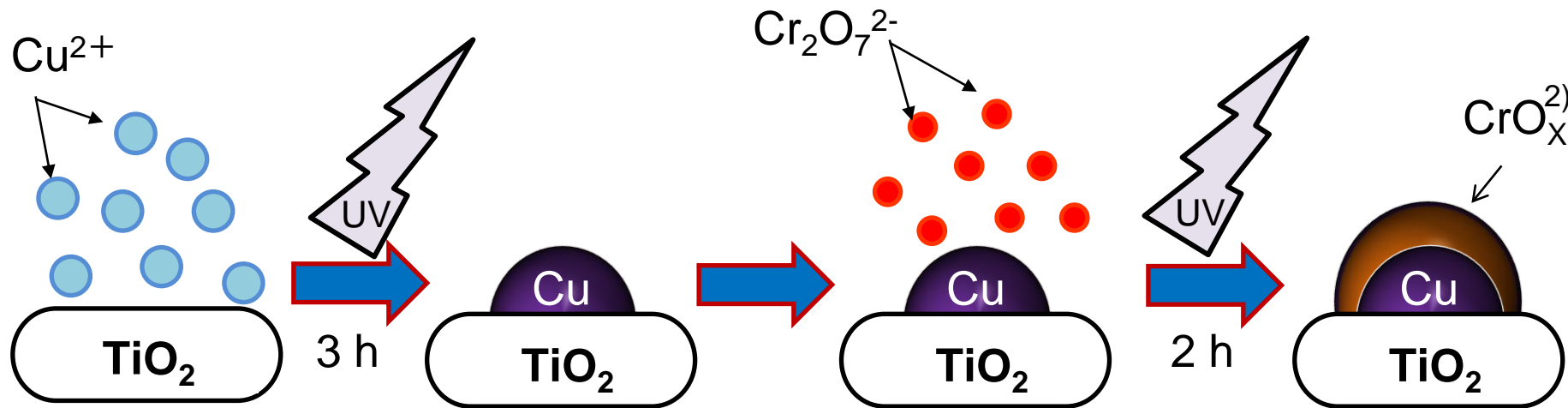
いらぬものから水素を取り出す

# Cuプラズモニック光触媒の駆動想定図



H<sub>2</sub>生成サイト  
金属助触媒:コロイド

酸化反応サイト  
Cuプラズモニック:  
コア-シェル



触媒 :  $\text{TiO}_2$  (P25)

Core(Cu) : 塩化銅 ( $\text{CuCl}_2$ )

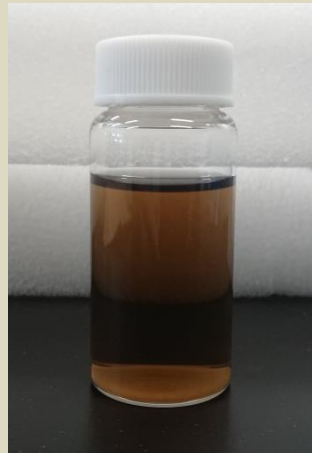
Shell(Cr) : クロム酸化物  $\text{CrO}_x$  ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

溶媒兼正孔捕捉剤 : 10 vol% 2-プロパノール水溶液

雰囲気 : Ar

光源 : High-pressure mercury lamp ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ )

光照射時間 : 5 h



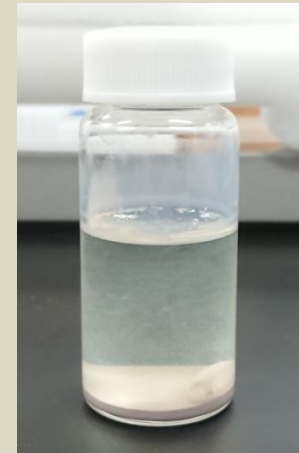
+  $\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$



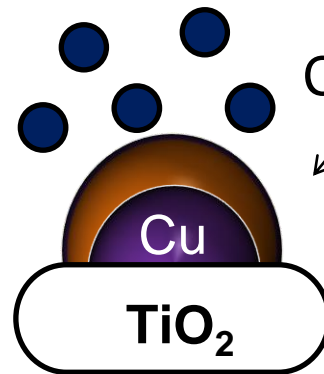
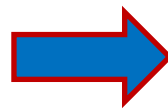
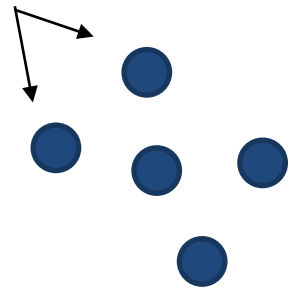
+  $\text{NH}_4\text{Cl}$



攪拌



Ptコロイド



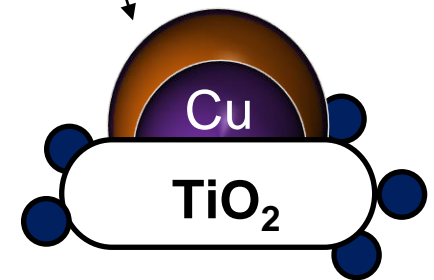
$\text{CrO}_x$

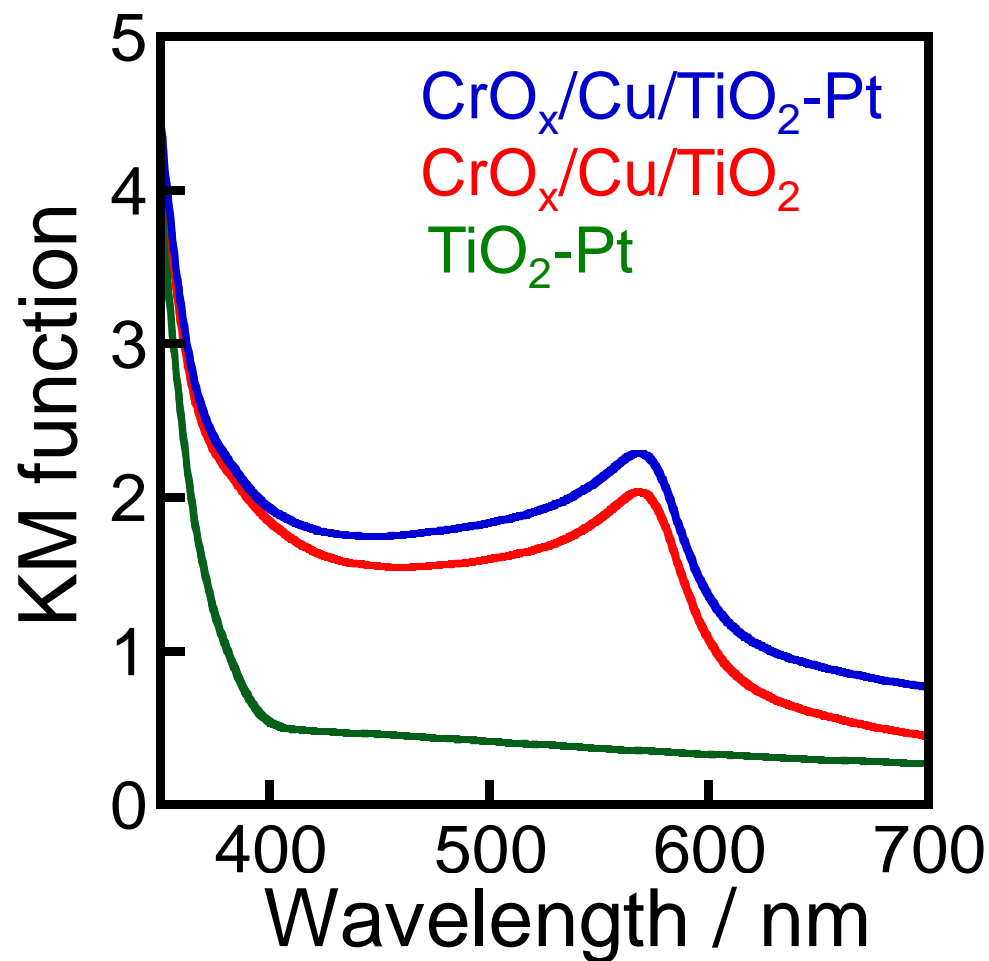
+  $\text{NH}_4\text{Cl}$



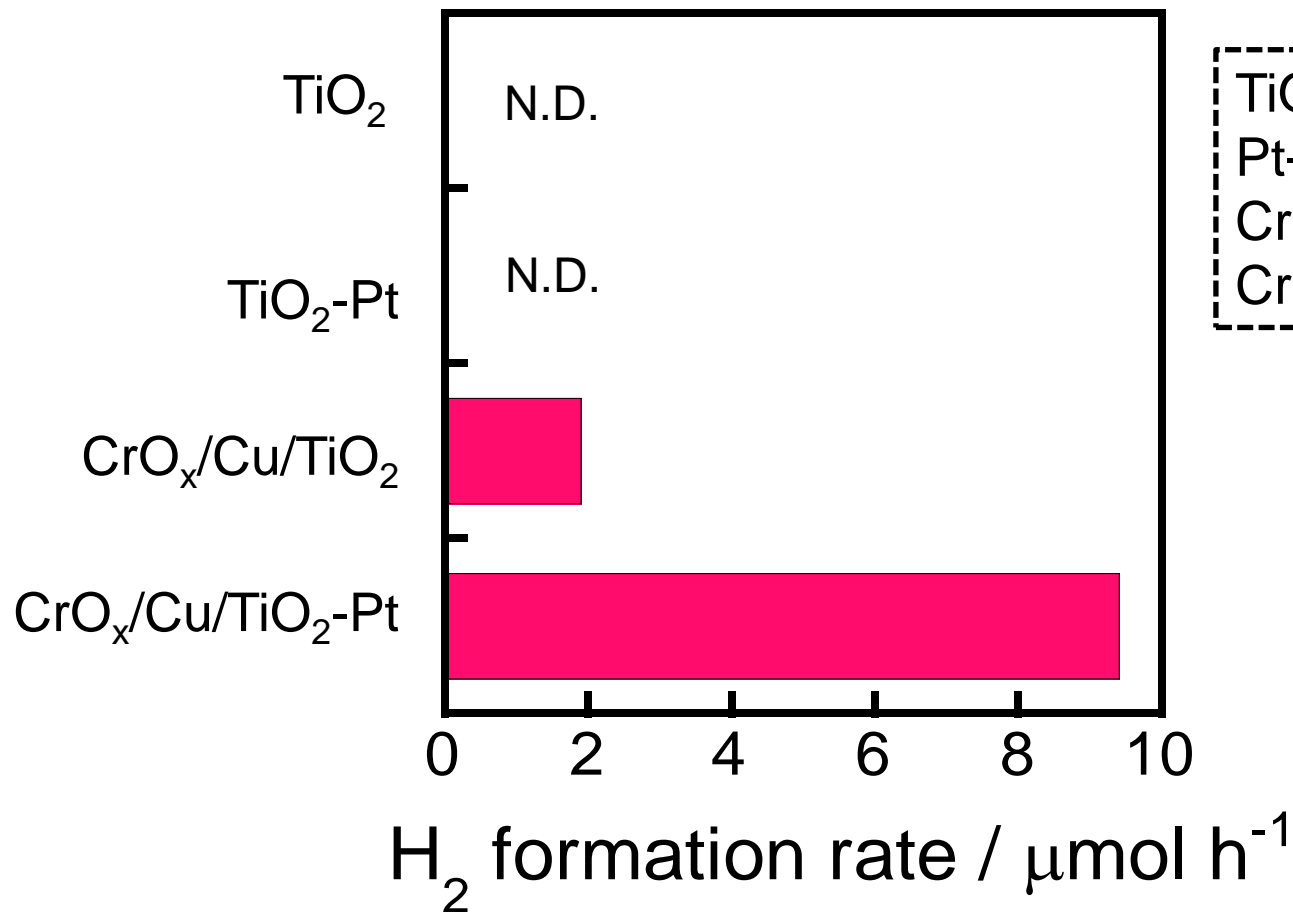
攪拌

$\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Pt}$



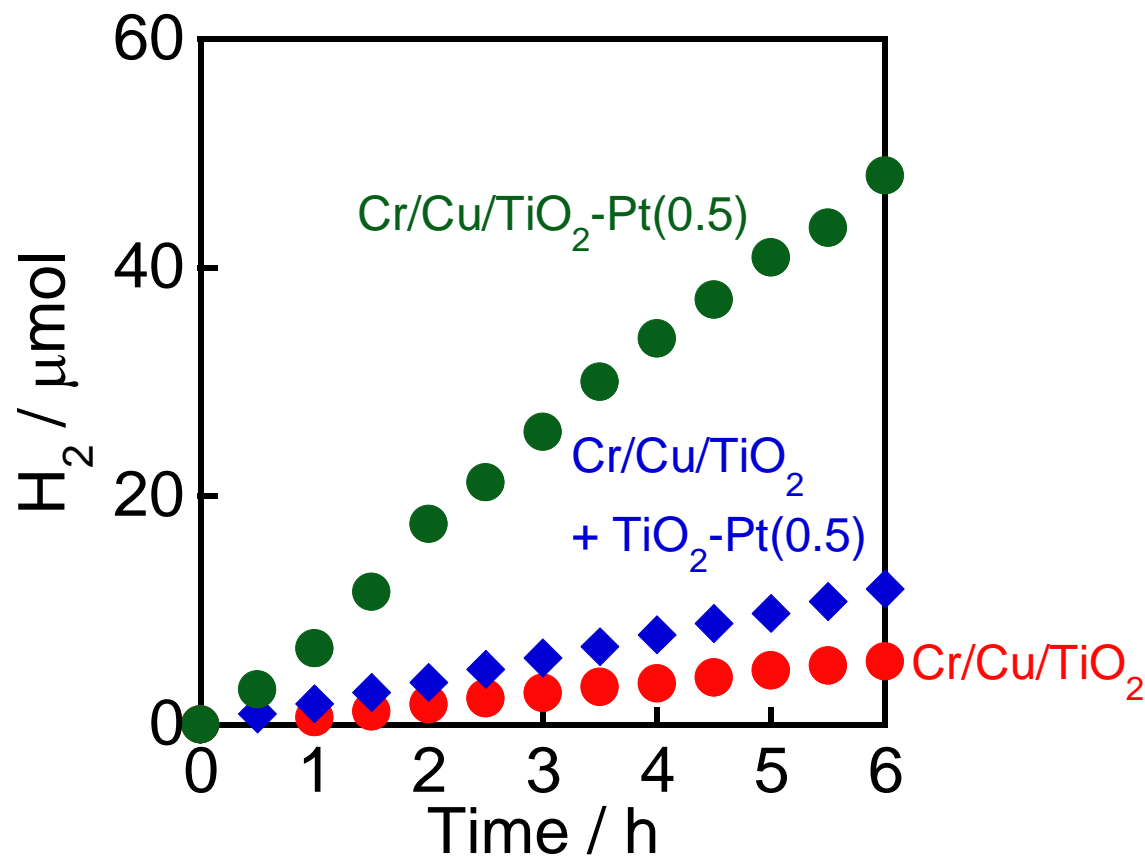


Ptを担持してもCuナノ粒子のSPRに変化はない



TiO<sub>2</sub> : P25  
 Pt-TiO<sub>2</sub> : 塩析法  
 CrO<sub>x</sub>/Cu/TiO<sub>2</sub> : 光析出法  
 CrO<sub>x</sub>/Cu/TiO<sub>2</sub>-Pt : 塩析法

触媒 : 各サンプル 150 mg  
 溶媒兼基質 : 5 vol%メタノール水溶液 90 cm<sup>3</sup>  
 光源 : Xeランプ  
 (Y-48, 933 mW cm<sup>-2</sup>)  
 温度 : 室温



触媒：各サンプル 150 mg

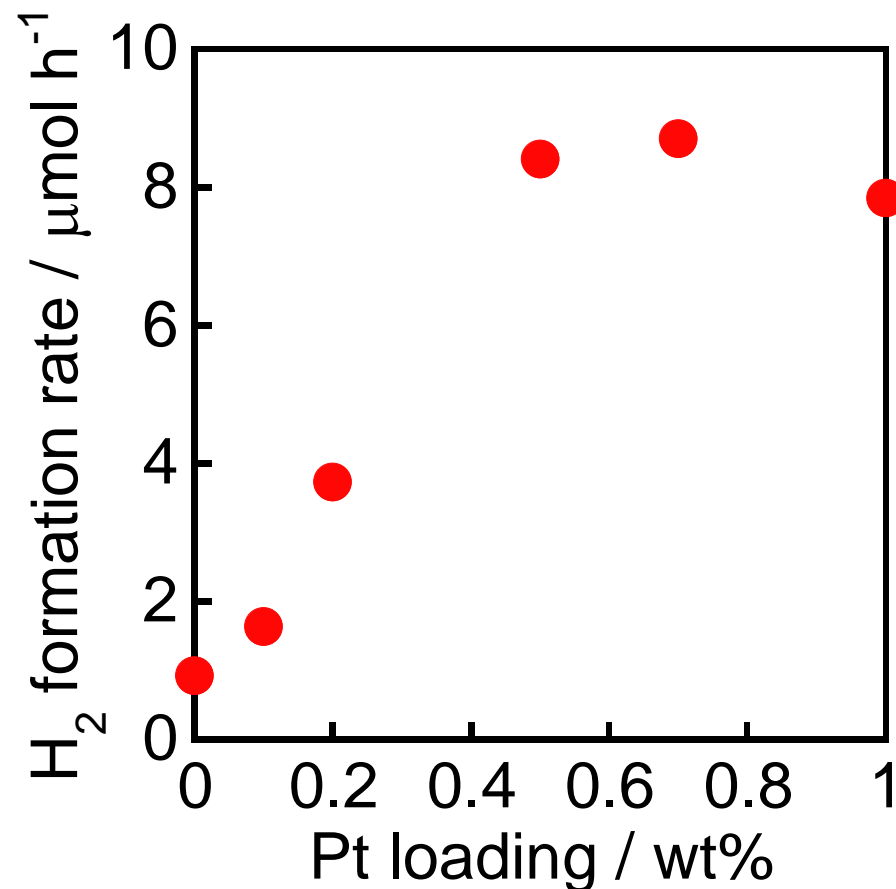
溶媒兼基質：5 vol%メタノール水溶液 90 cm<sup>3</sup>

光源：Xeランプ

(Y-48, 933 mW cm<sup>-2</sup>)

温度：室温





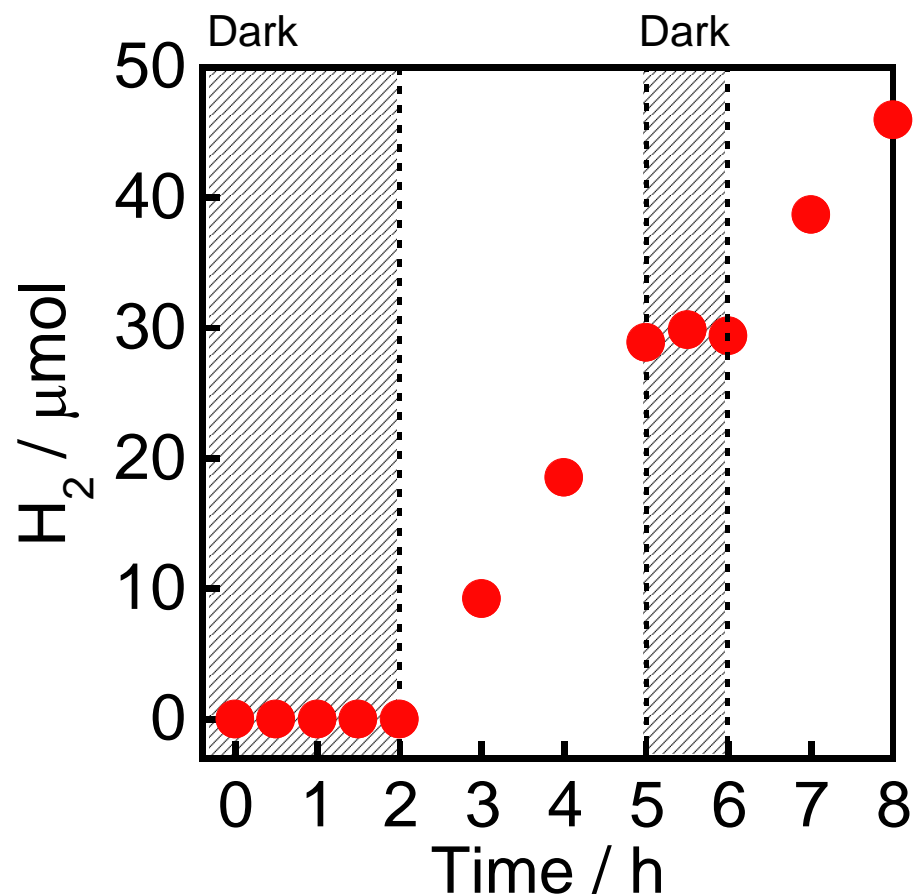
触媒：各サンプル 150 mg

溶媒兼基質：5 vol%メタノール水溶液 90 cm<sup>3</sup>

光源：Xeランプ

(Y-48, 933 mW cm<sup>-2</sup>)

温度：室温



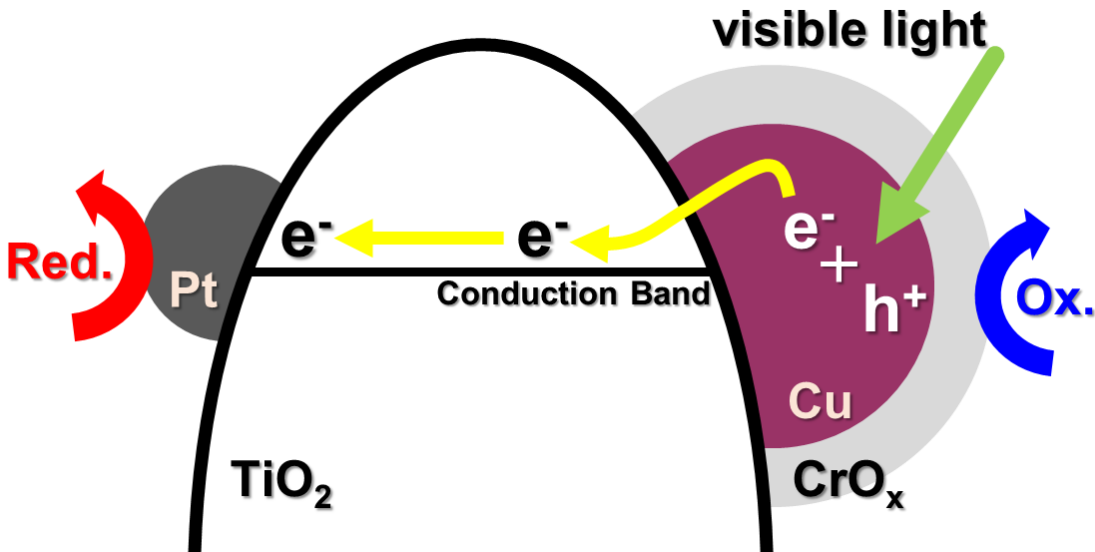
触媒：各サンプル 150 mg

溶媒兼基質：5 vol%メタノール水溶液 90 cm<sup>3</sup>

光源：Xeランプ

(Y-48, 933 mW cm<sup>-2</sup>)

温度：室温



### まとめ

- 光照射にともない電子は金属酸化物上に移動する
- Ptの役割: 水素生成サイト
- $\text{CrO}_x$ の役割: 酸化反応サイト

### 今後の展開

- 水分解および廃棄バイオマス(グリセリン等)からの水素生成をめざす