

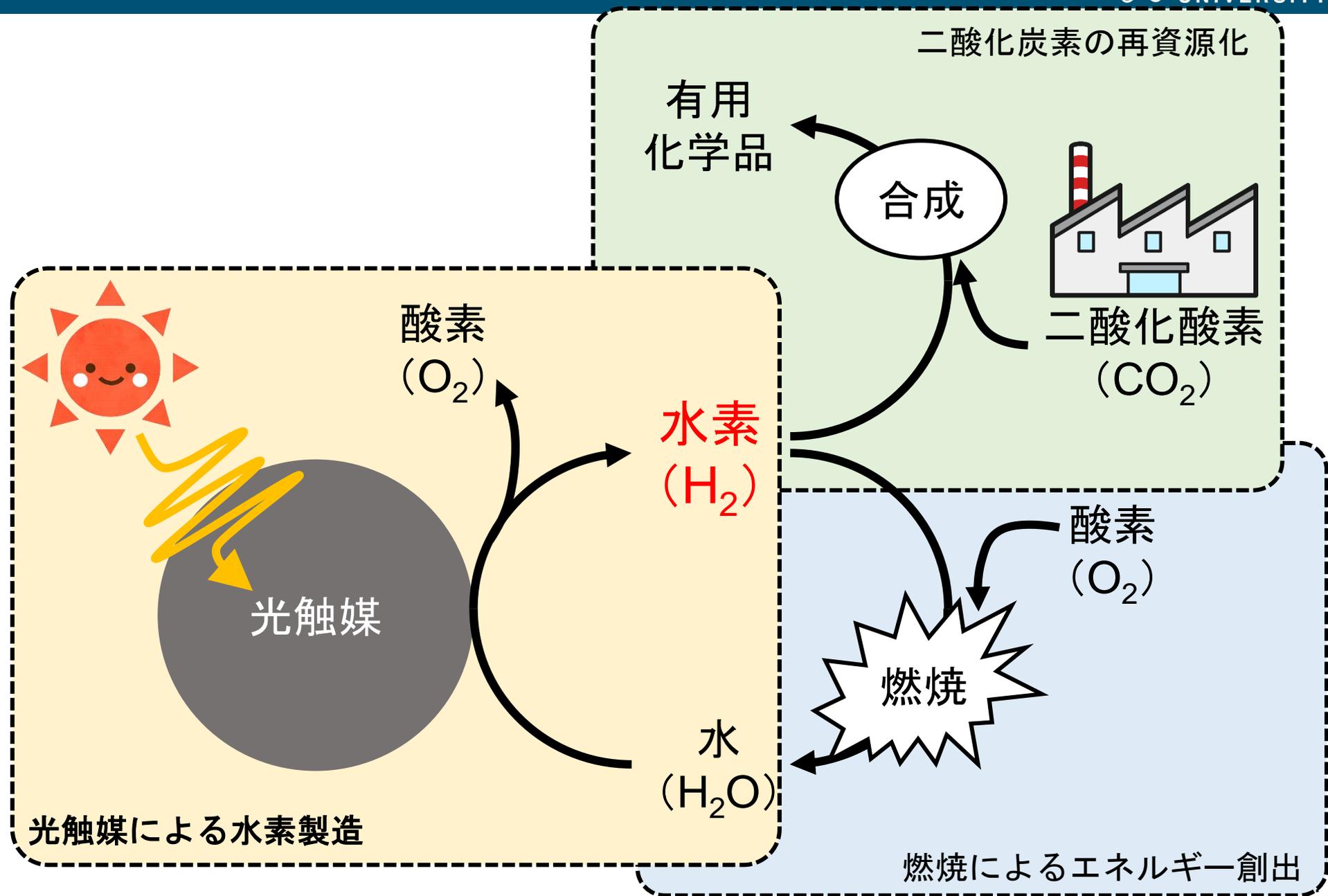
2023年度 JPECフォーラム

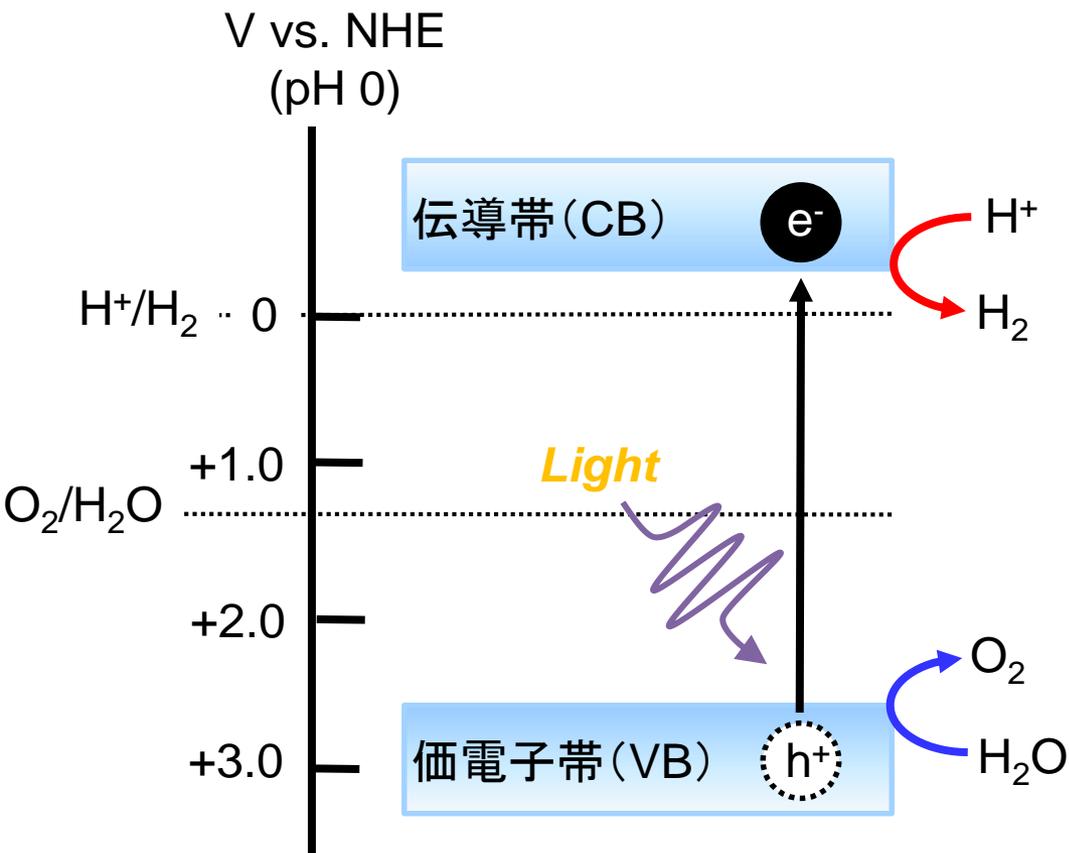
Cuプラズモニック光触媒を用いた  
廃棄バイオマスからの水素製造

2023年5月10日

近畿大学  
田中 淳皓

—禁無断転載・複製 ©近畿大学2023—





- 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

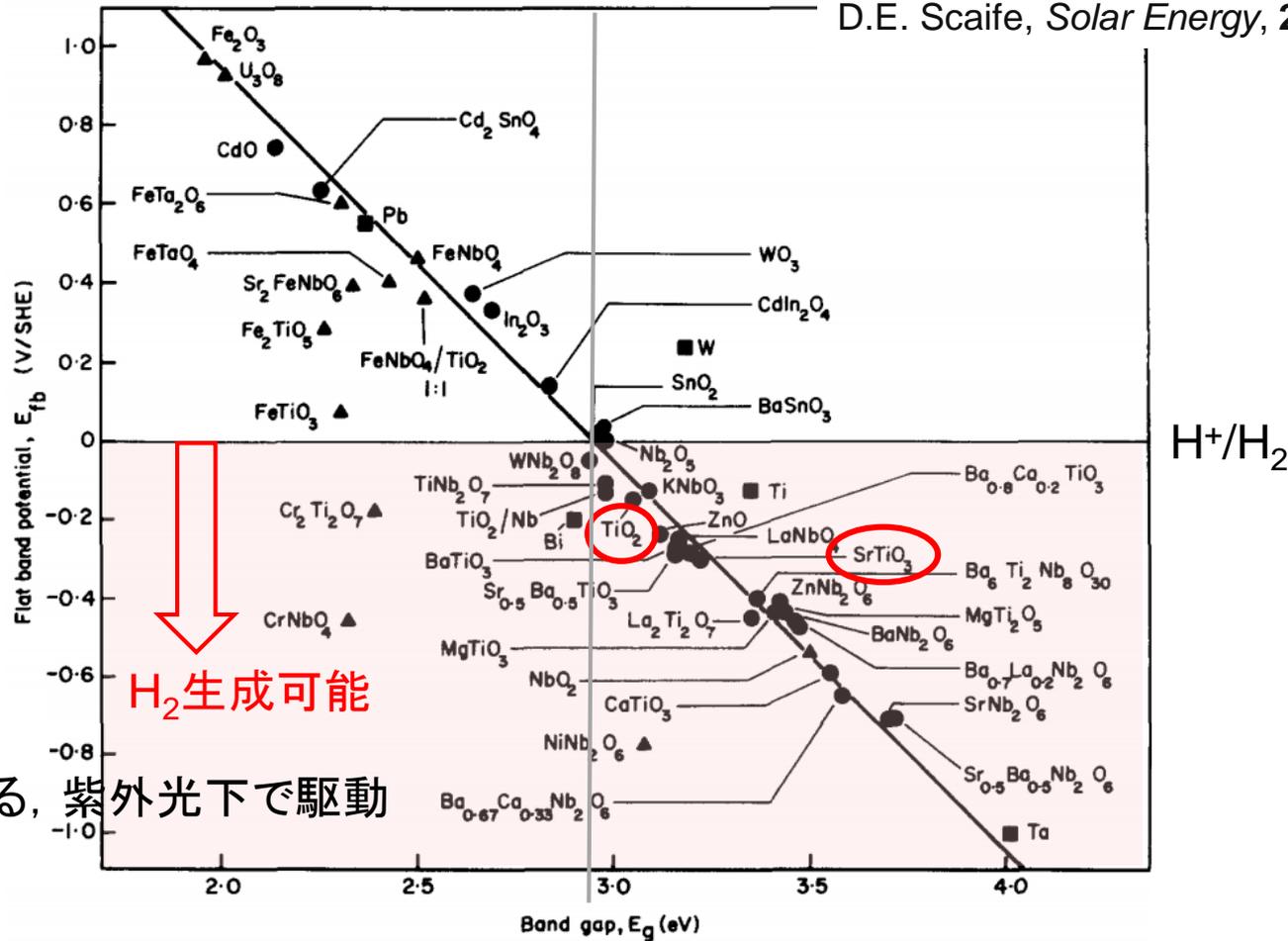
## 課題

- 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.

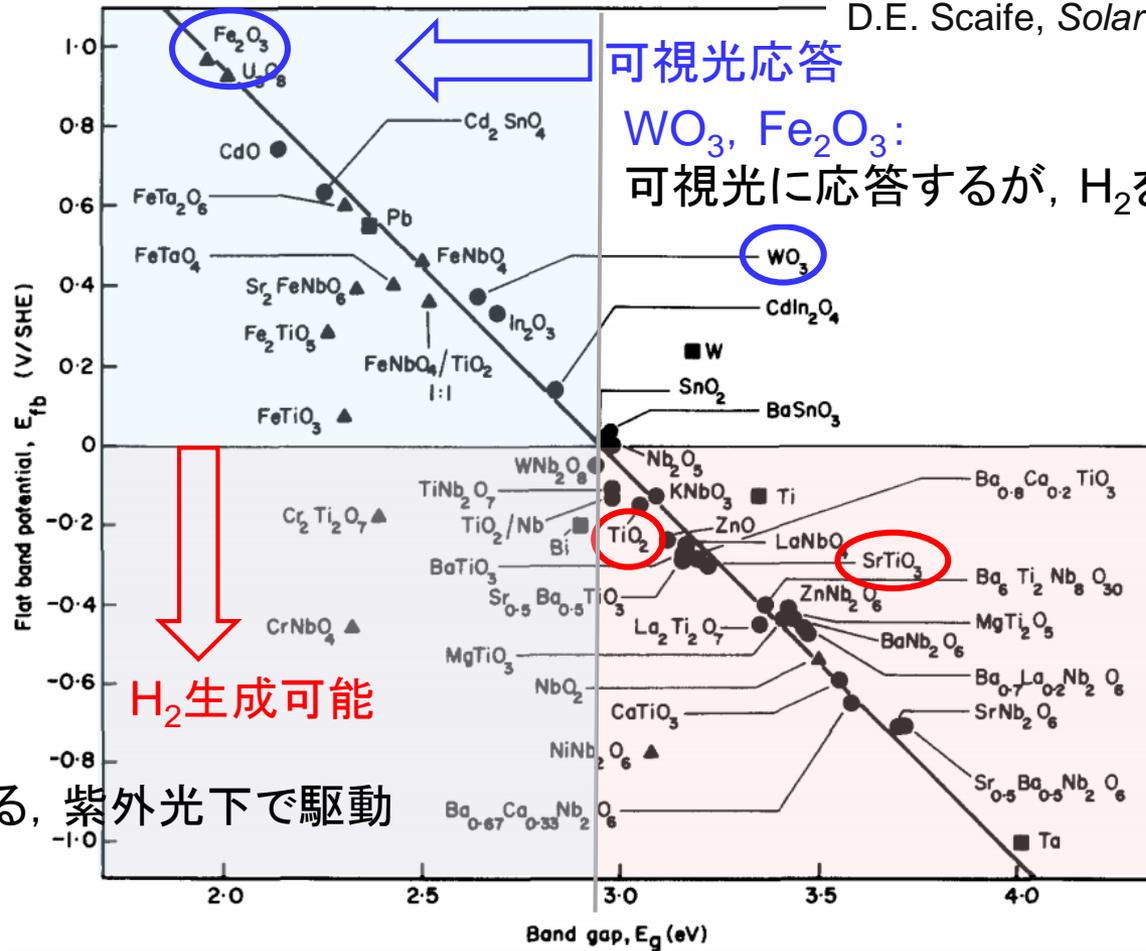
Scaifeのプロット: MO<sub>x</sub>のバンドギャップとフラットバンド電位の関係性

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



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).



高い $E_{CB}$ 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).

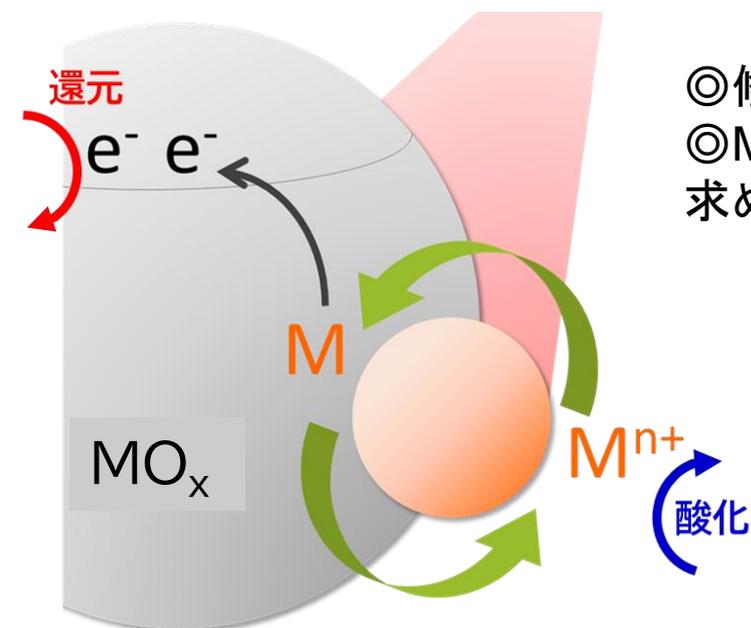
ロジウム (Rh) ドープチタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>:Rh)

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。

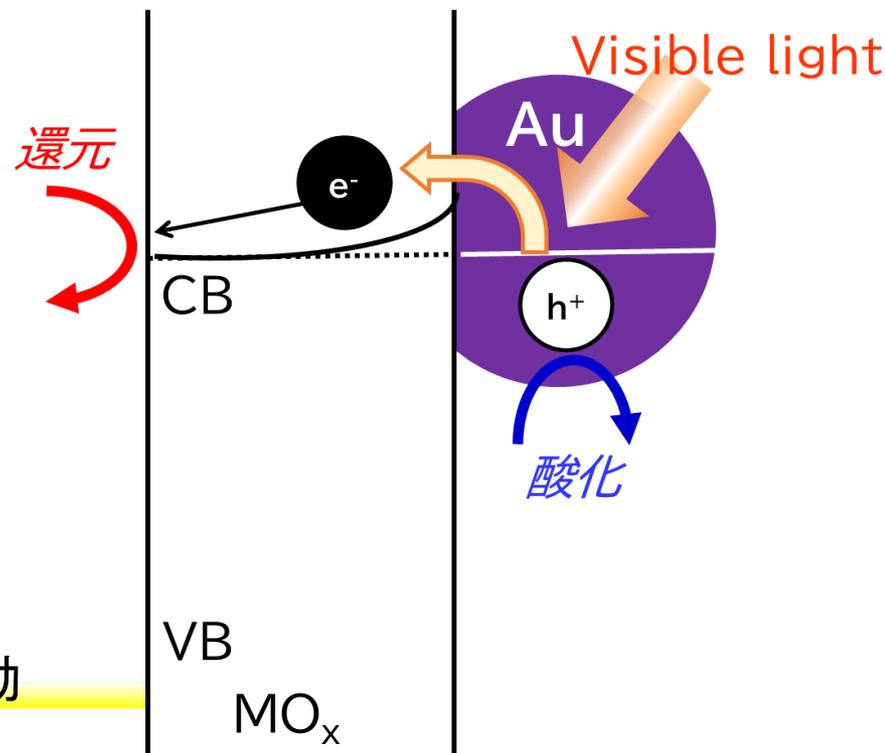
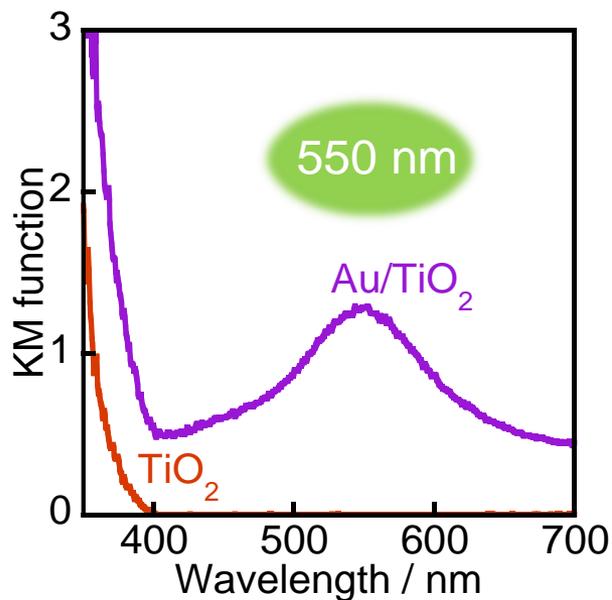
◎MO<sub>x</sub>の高い還元力を利用できる。

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

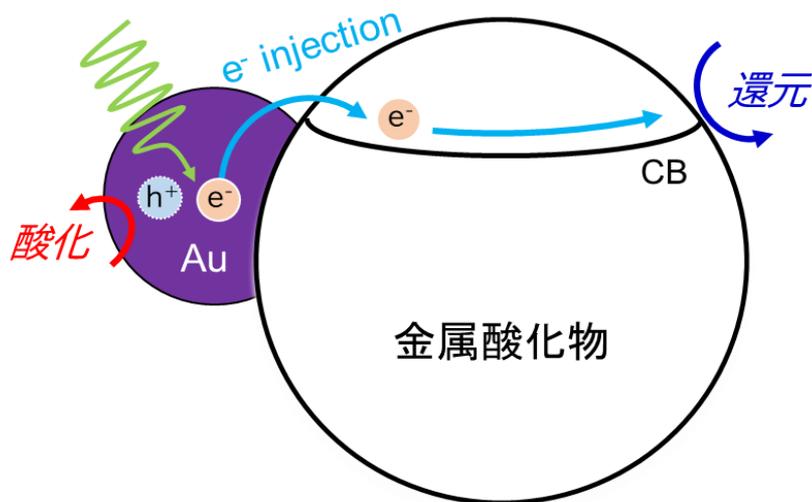


① SPRによって生成した $e^-$ が $Au \rightarrow MO_x$ へ移動

②  $MO_x$ 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

③ 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

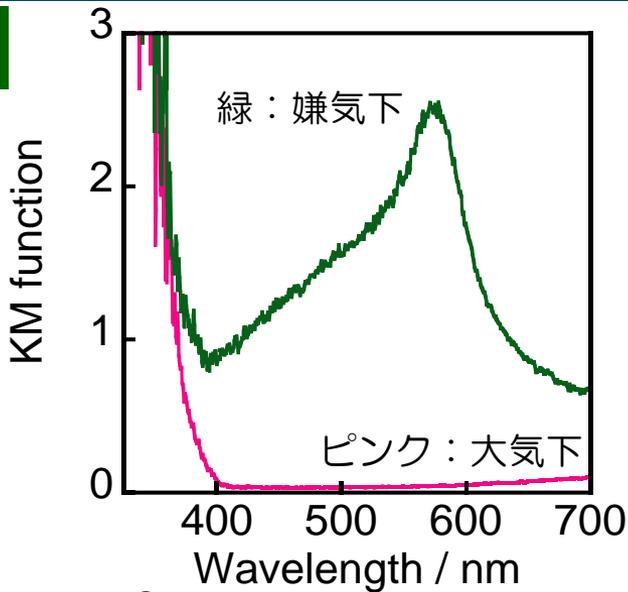
# 水素生成反応

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

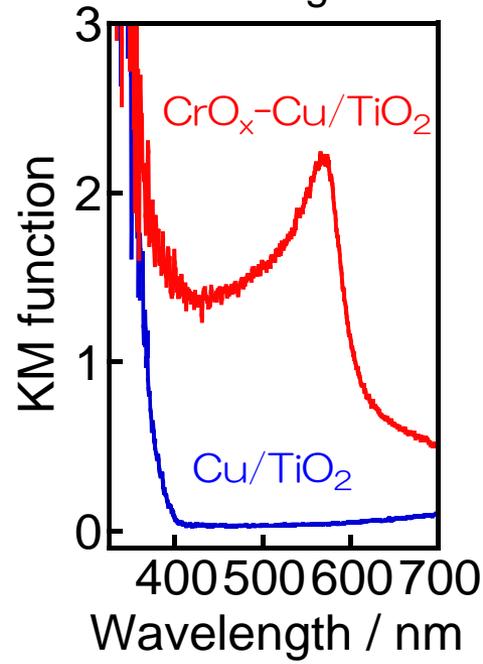
## 課題



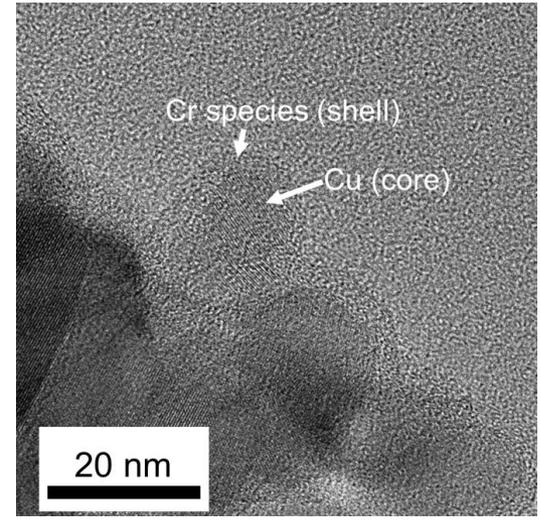
【Cu/TiO<sub>2</sub>の光吸収特性】  
Cu粒子の表面プラズモンによる吸収は嫌気下で安定であるが、大気下で不安定である。



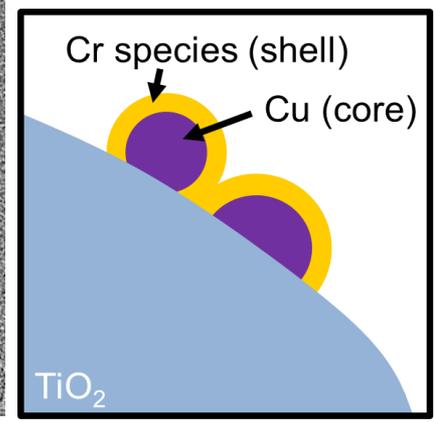
酸素との反応を防ぐため金属酸化化物シェルを導入を考えた。



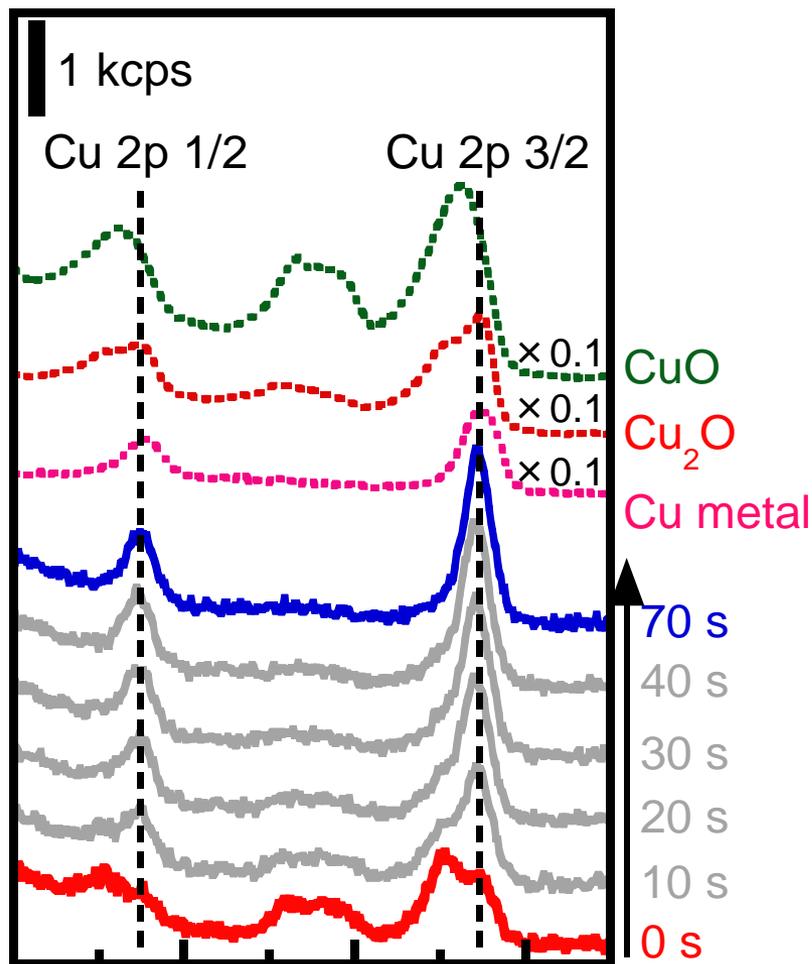
【TEM】 CrO<sub>x</sub>-Cu/TiO<sub>2</sub>



6価クロム種 → 3価クロム種 (光析出法)

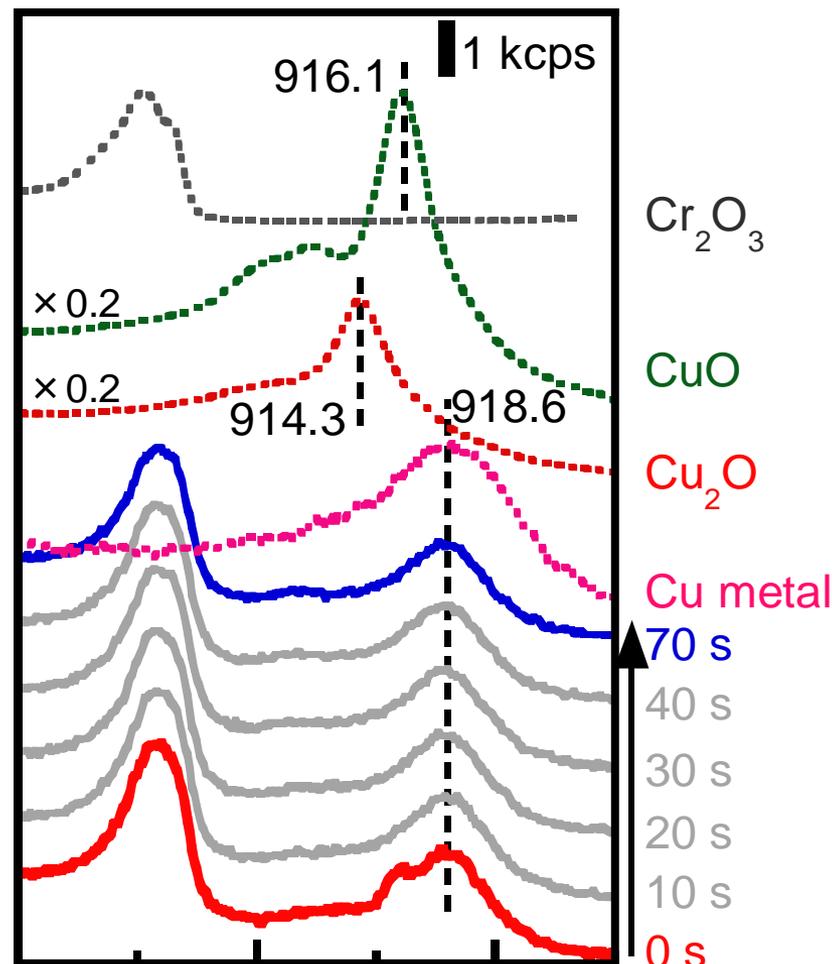


Cu 2p

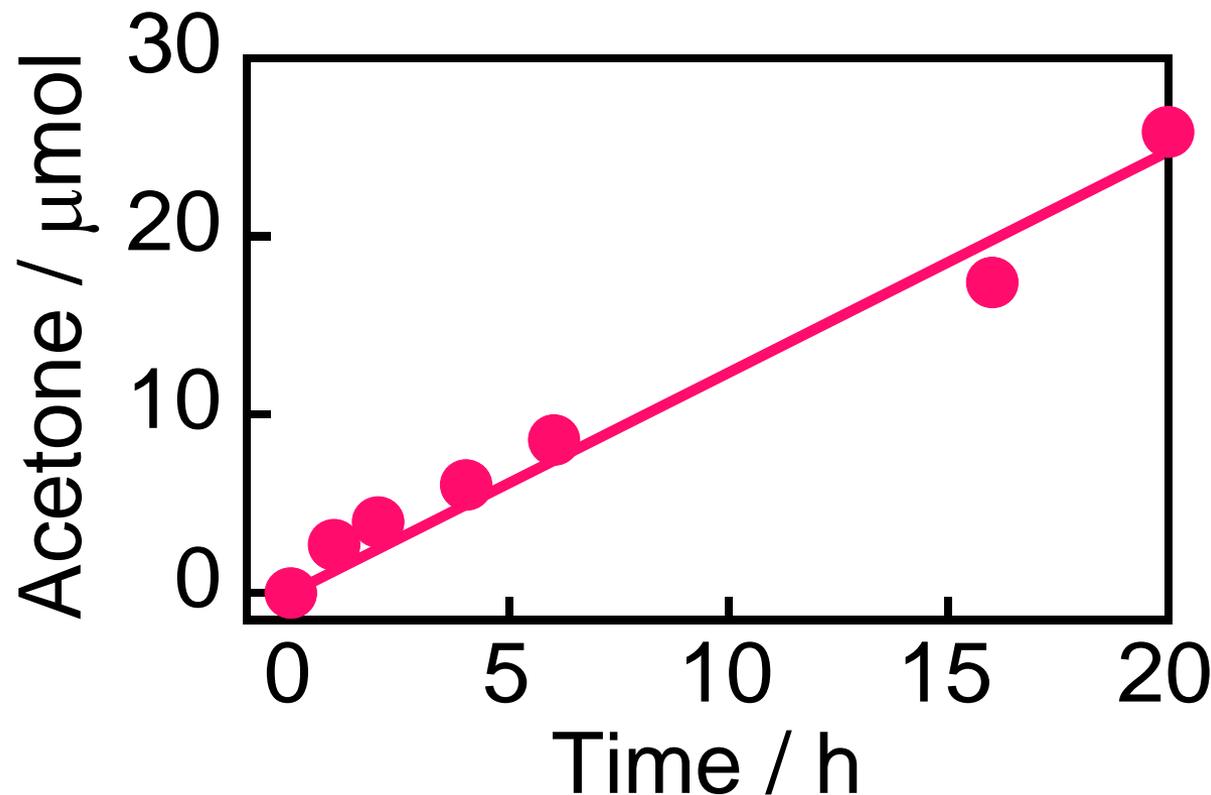
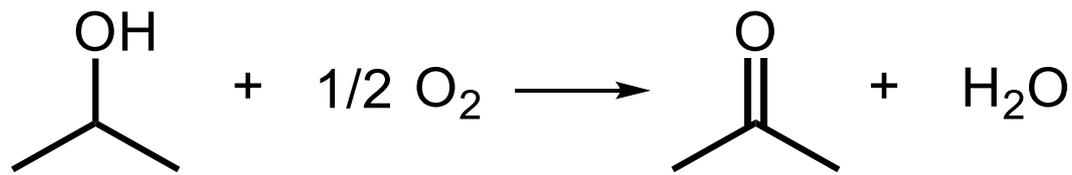


960 950 940 930  
Binding energy / eV

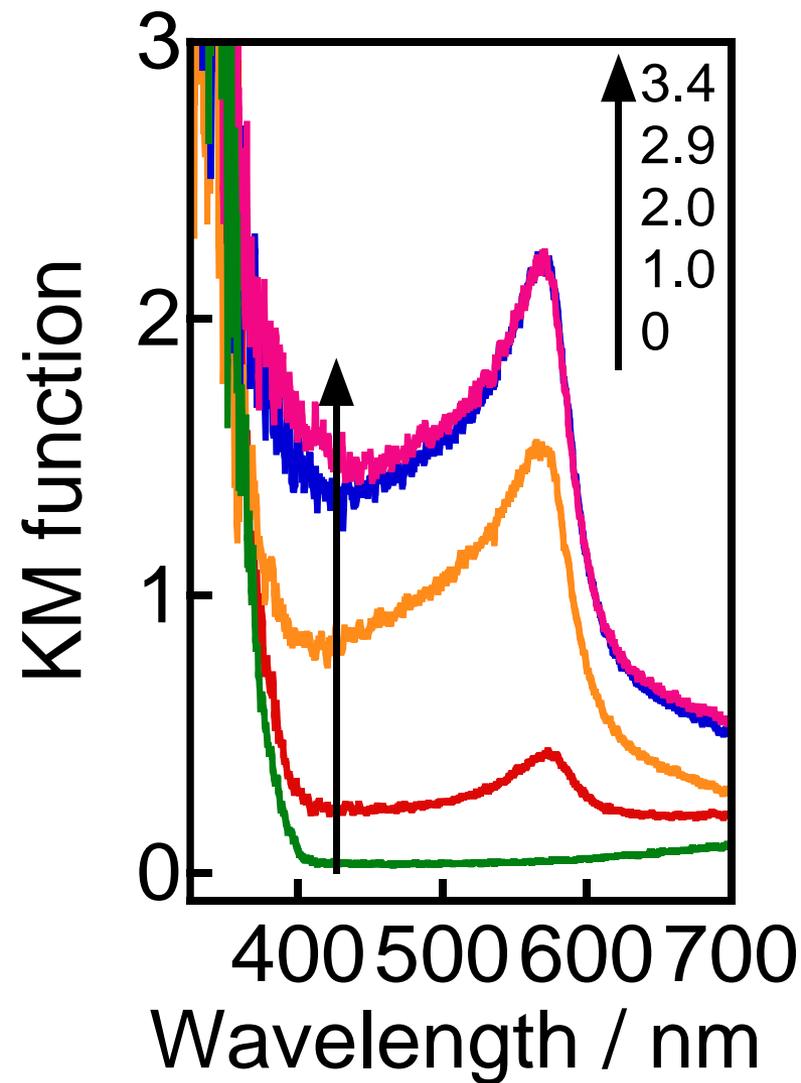
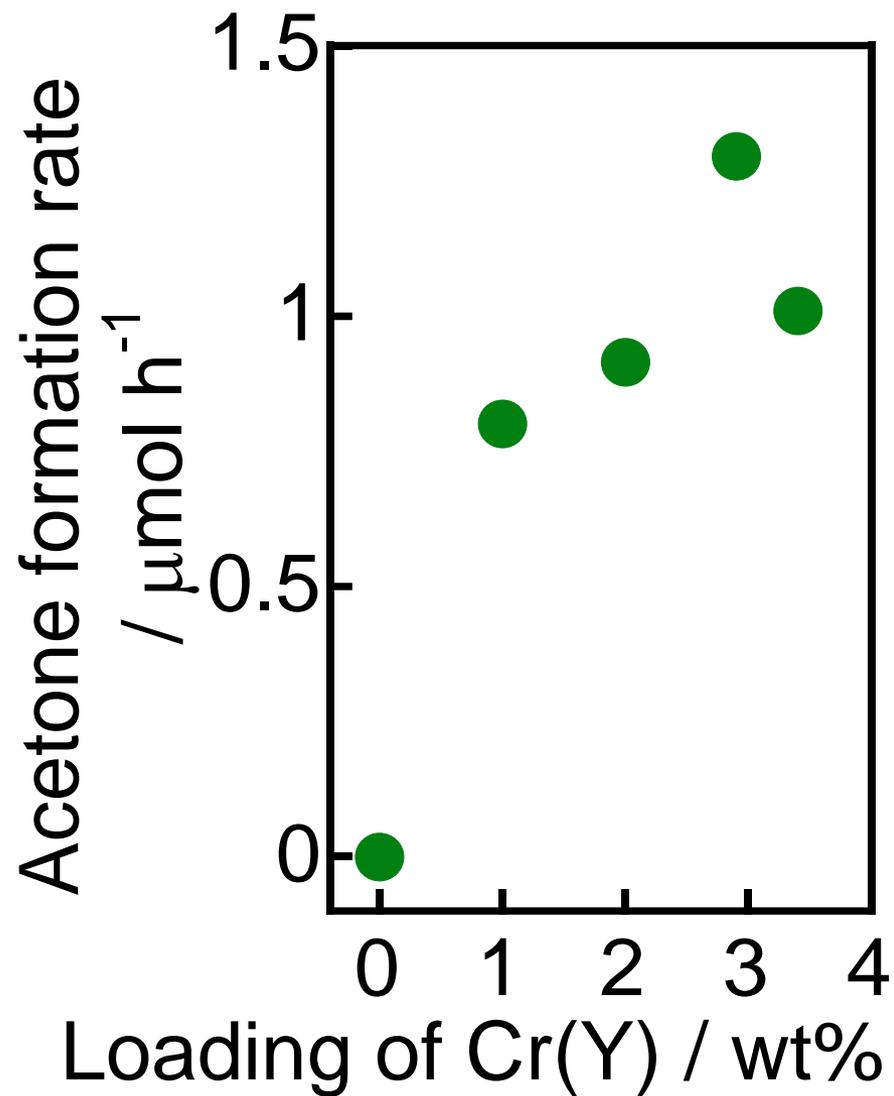
Cu LMM

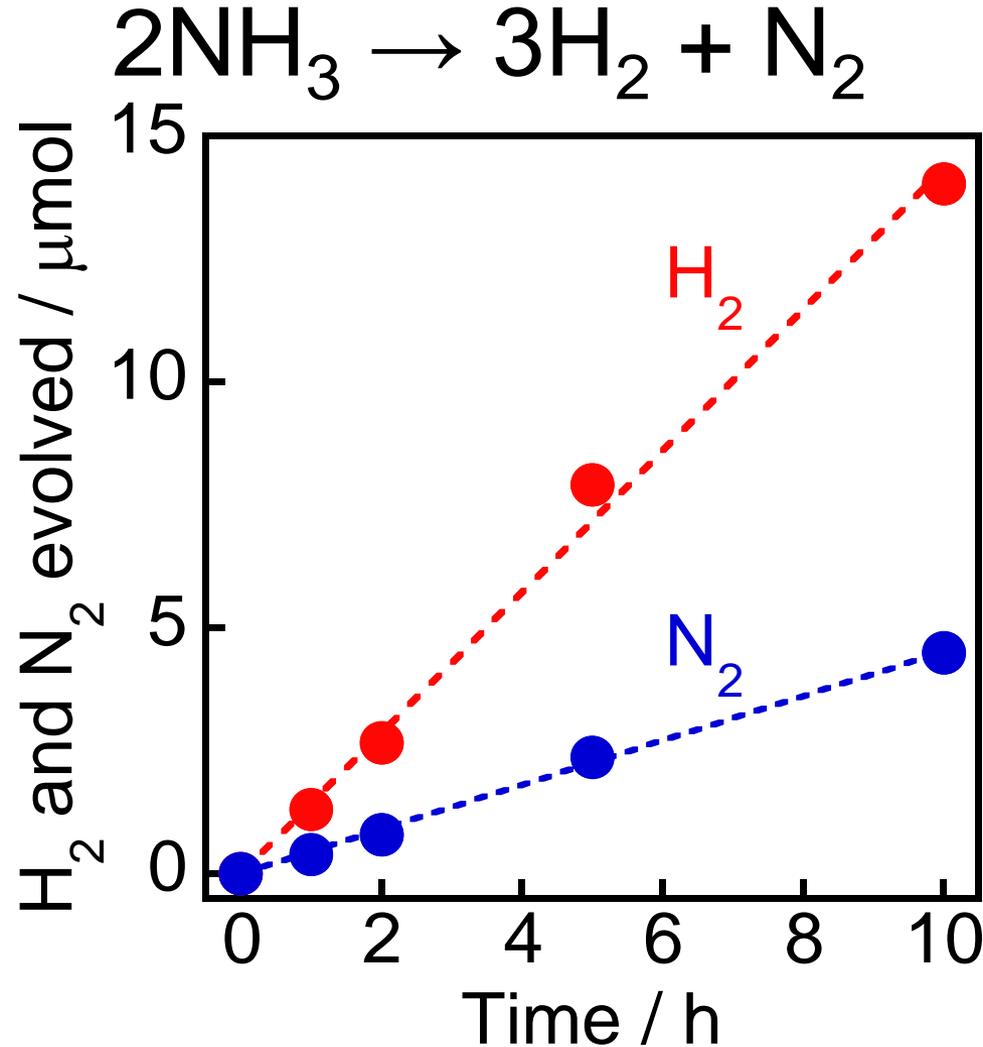


900 910 920  
Kinetic energy / eV

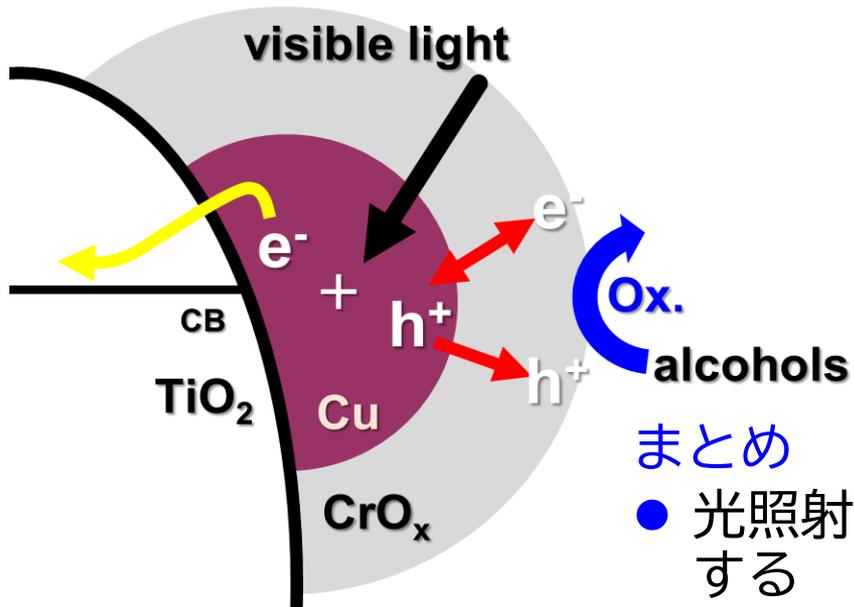


- 光照射にともないアセトンが直線的に生成した
- 酸素下にもかかわらず、光吸収特性は20 h反応後も変化がない





【条件】触媒：CrO<sub>x</sub>/Cu/TiO<sub>2</sub> (50 mg), 基質：蒸留水 (5 cm<sup>3</sup>), 基質量：50 μmol, 雰囲気：Ar, 光源：Xe ランプ (Y-48), 温度：25°C



### 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
- CrO<sub>x</sub>の役割：CrO<sub>x</sub>上（酸化反応）
  - 1) 正孔の移動
  - 2) 電子と正孔の再結合

### 今後の展開

- 水素生成用の金属助触媒を修飾し、さらに効率的な水素生成をめざす。
- ことなる廃棄バイオマス（グリセリン等）からの水素生成をめざす