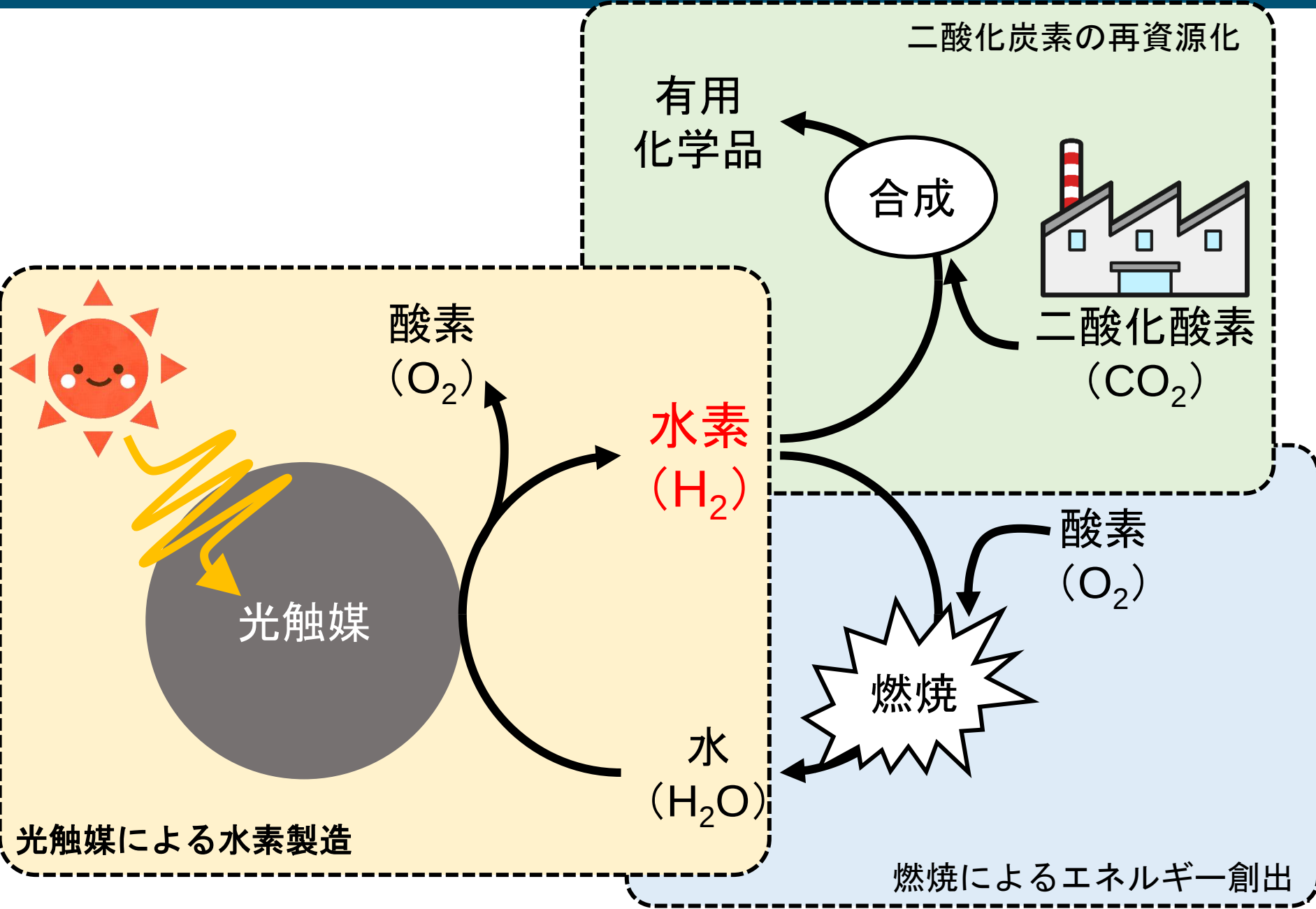


2025年度 JPECフォーラム

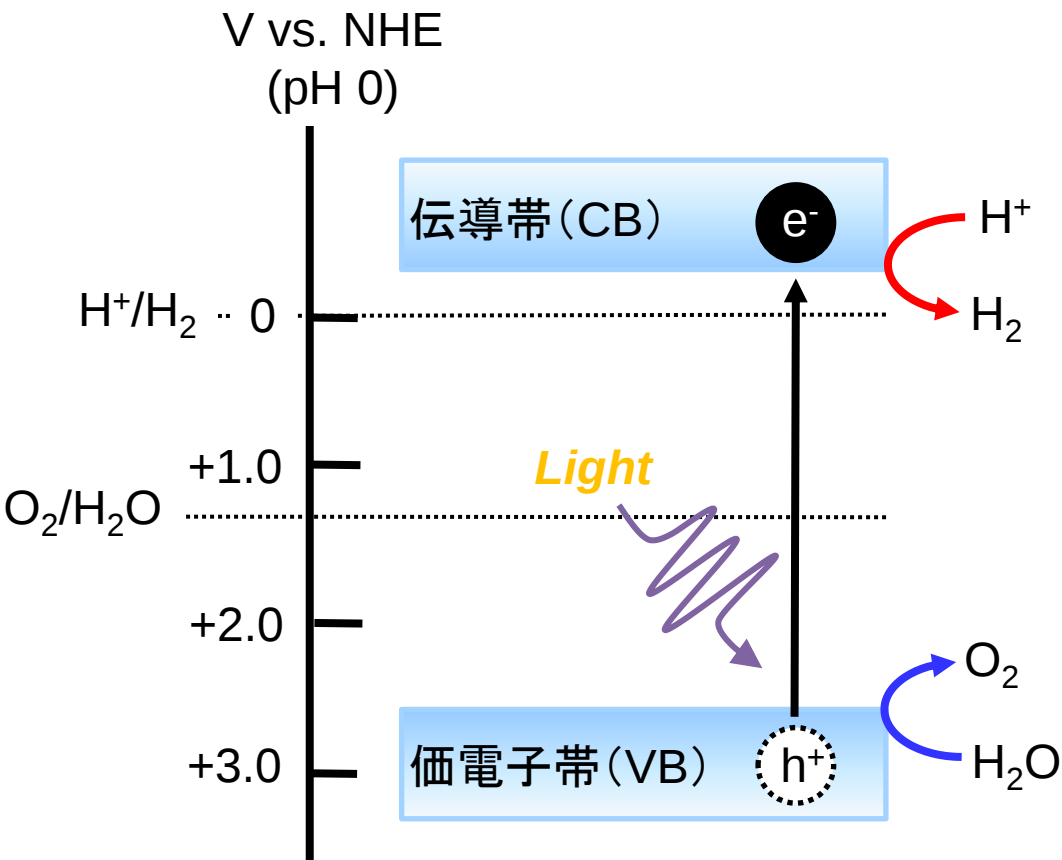
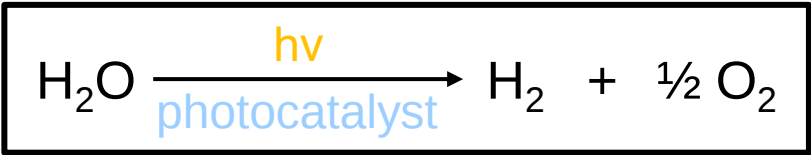
Cuプラズモニック光触媒を用いた
廃棄バイオマスからの水素製造

2025年5月13日

近畿大学
田中 淳皓



半導体光触媒による水分解反応



- 金属酸化物系化合物 (MO_x)
 TiO_2 , Ta_2O_5 , SrTiO_3 など
- (酸)窒化物
 C_3N_4 , GaN , TaON , Ta_3N_5 など
- (酸)硫化物
 CdS , ZnS , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ など

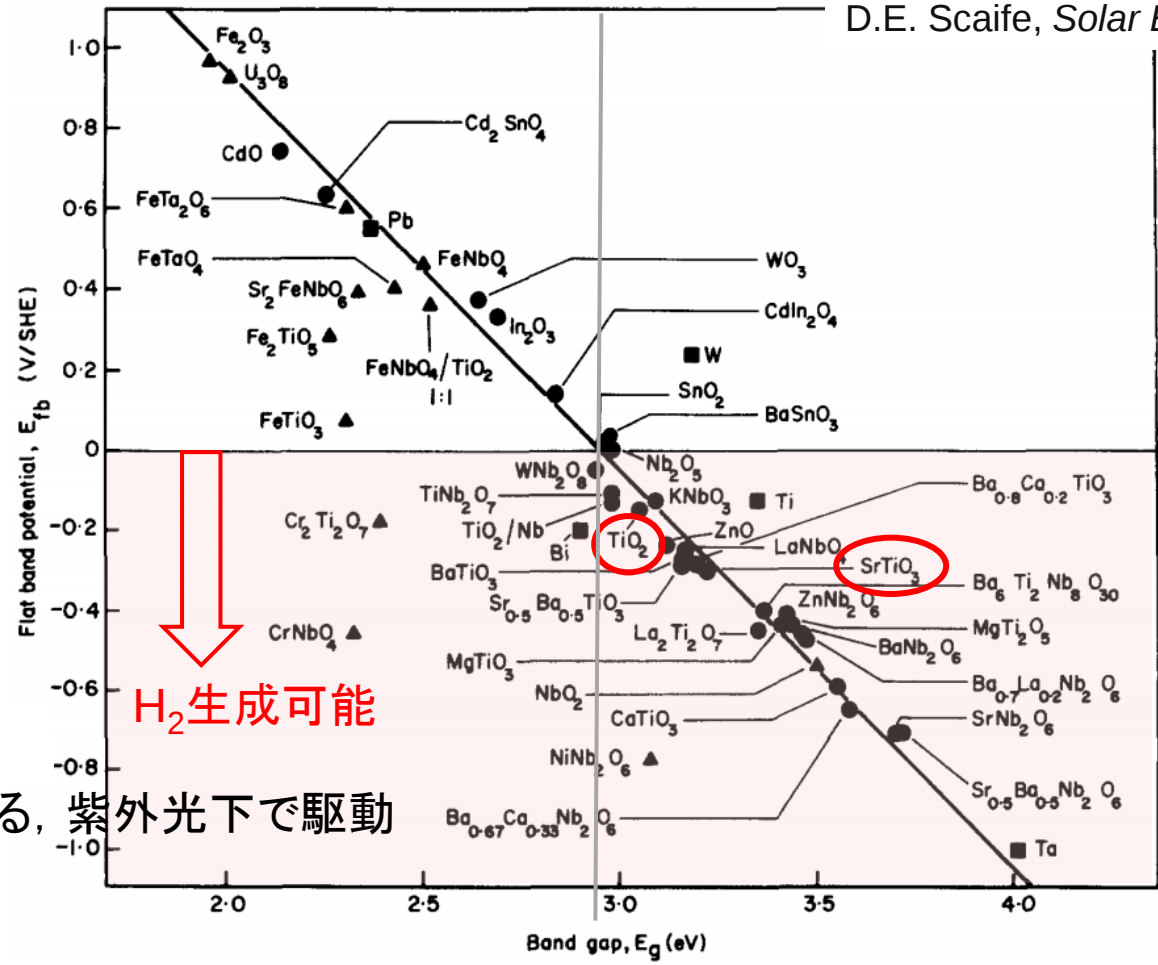
課題

- 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

MO_x 光触媒の安定性に着目した.

Scaifeのプロット: MO_xのバンドギャップとフラットバンド電位の関係性

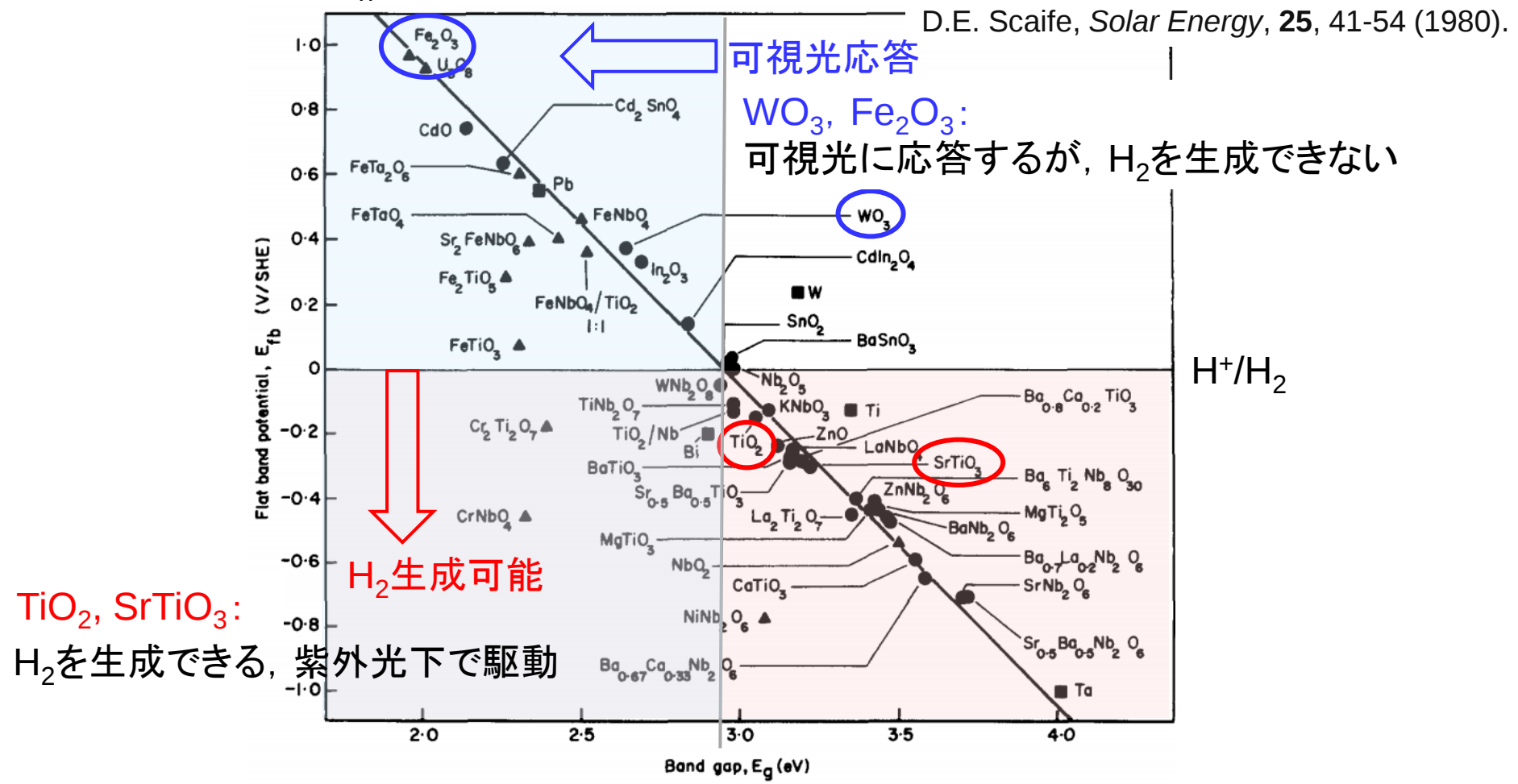
D.E. Scaife, *Solar Energy*, **25**, 41-54 (1980).



TiO_2 , $SrTiO_3$:
 H_2 を生成できる, 紫外光下で駆動

Scaifeのプロット: MO_x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TiO₂

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

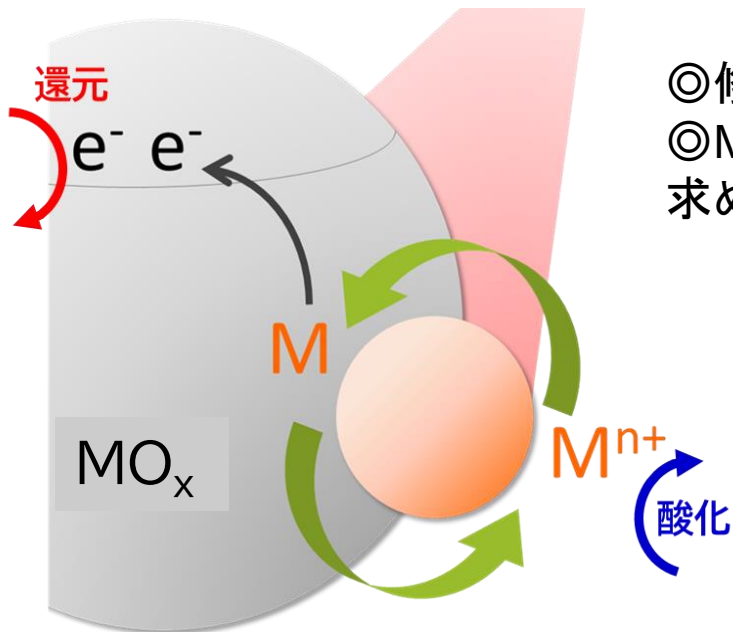
ロジウム(Rh)ドープチタン酸ストロンチウム(SrTiO₃:Rh)

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.

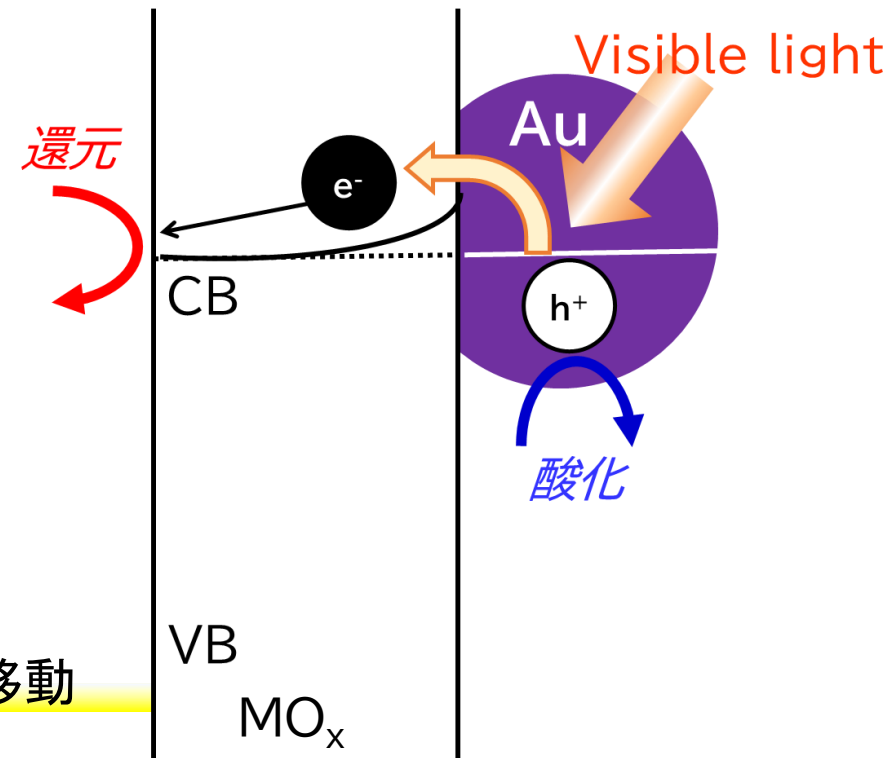
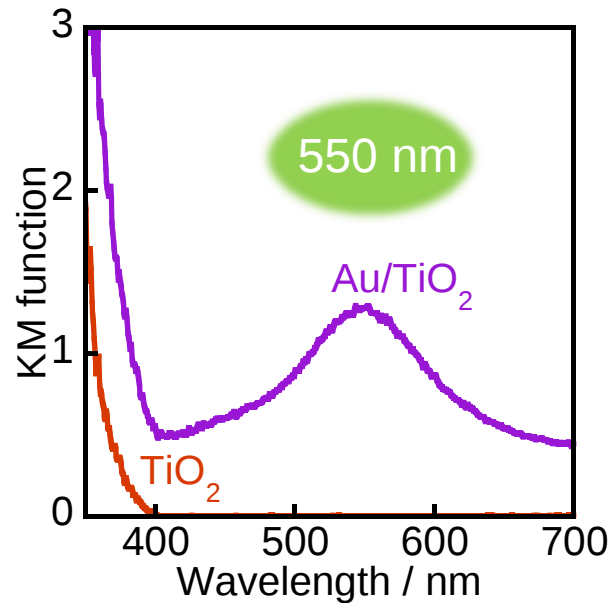
◎MO_xの高い還元力を利用できる.

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

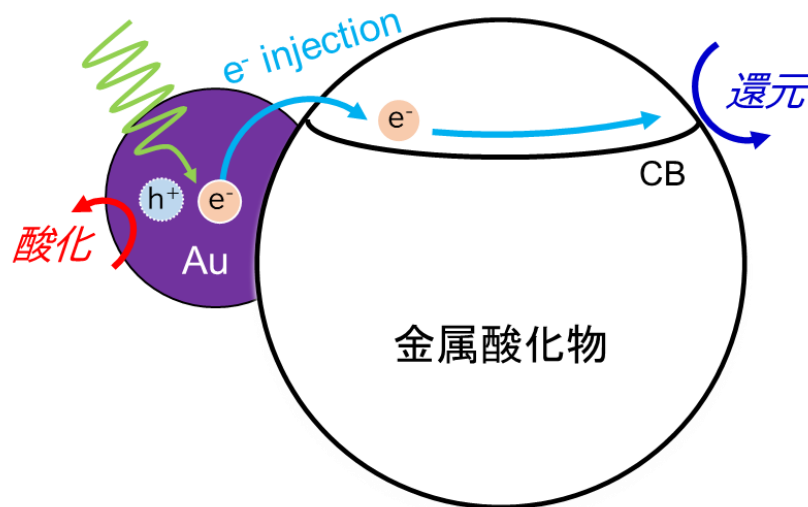


01 SPRによって生成した e^- が $\text{Au} \rightarrow \text{MO}_x$ へ移動

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).

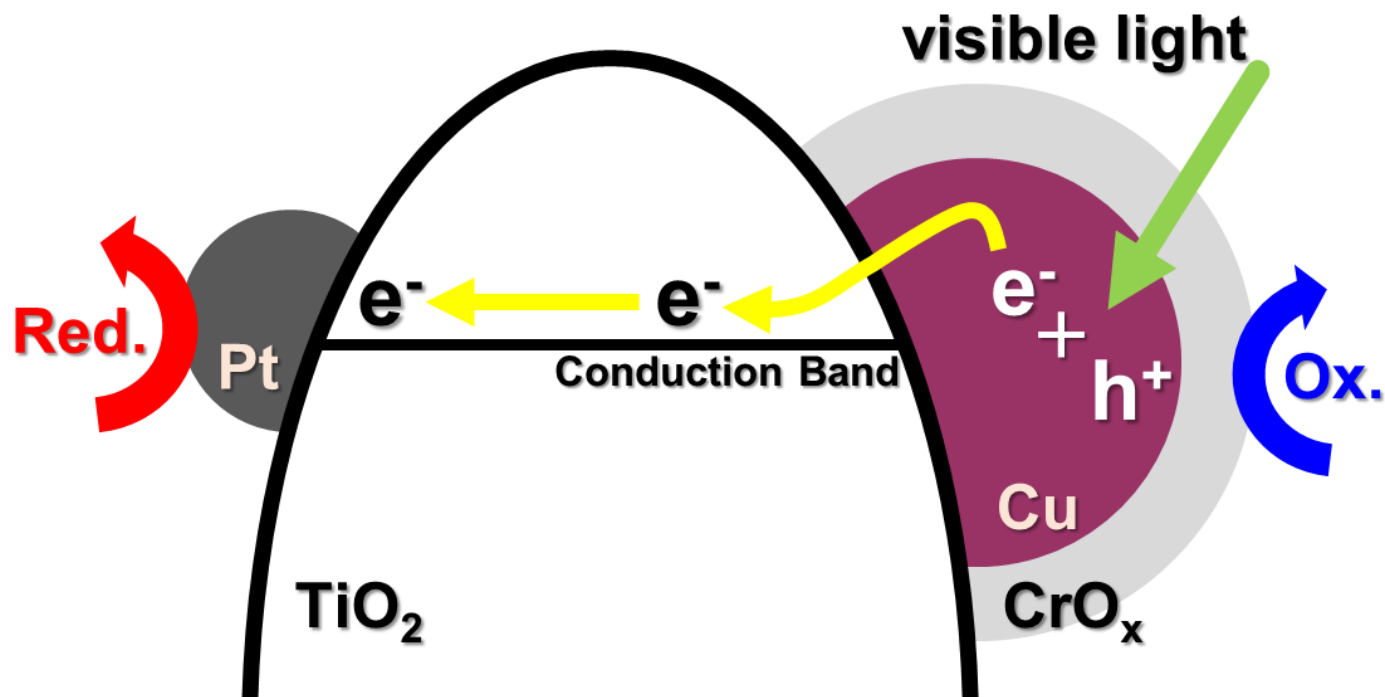
本研究では、銅(Cu)プラズモニック光触媒の開発を進めている。不安定な箇所(Cuは酸化されやすい)がある。

駆動波長

Cu : 600 ~ 700 nm

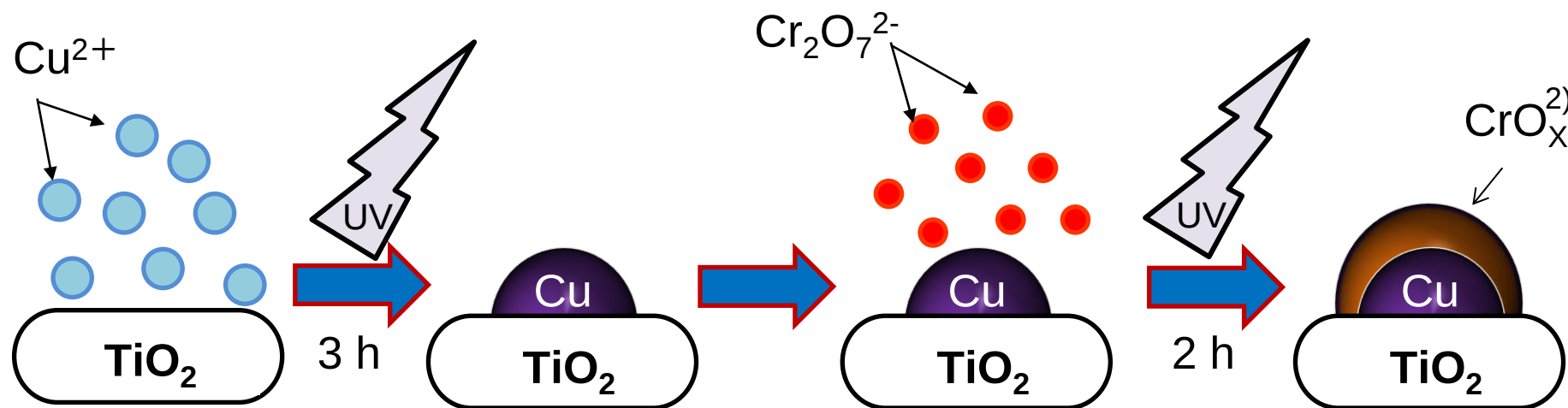
工夫することで、
安定に駆動することは確認している

Cuプラズモニック光触媒の駆動想定図



H₂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 : TiO_2 (P25)

Core(Cu) : 塩化銅 (CuCl_2)

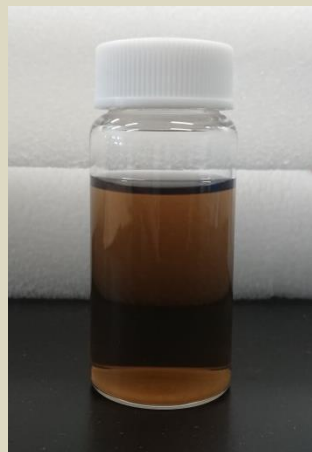
Shell(Cr) : クロム酸化物 CrO_x ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

溶媒兼正孔捕捉剤 : 10 vol% 2-プロパノール水溶液

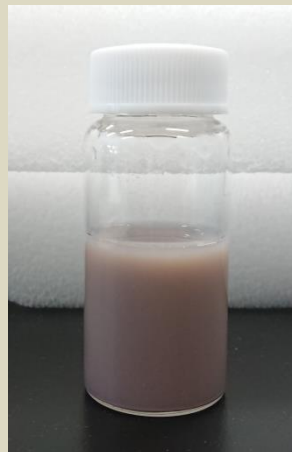
雰囲気 : Ar

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

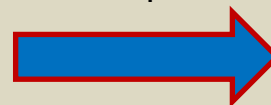
光照射時間 : 5 h



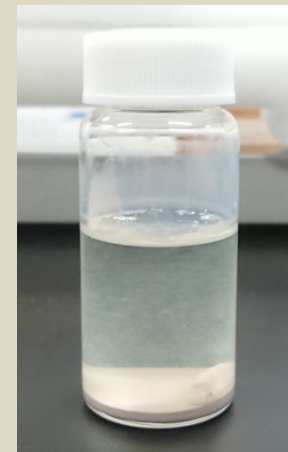
+ $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TiO}_2$



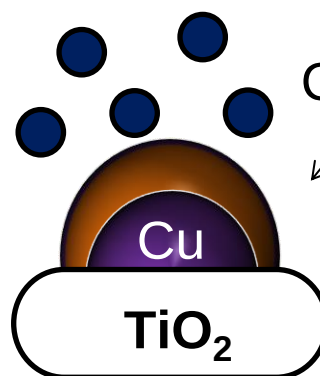
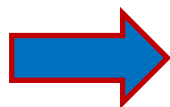
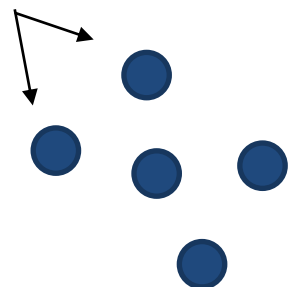
+ NH_4Cl



攪拌



Ptコロイド



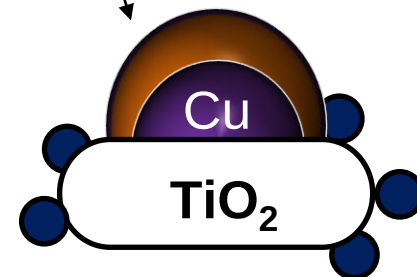
Cr_2O_3

+ NH_4Cl

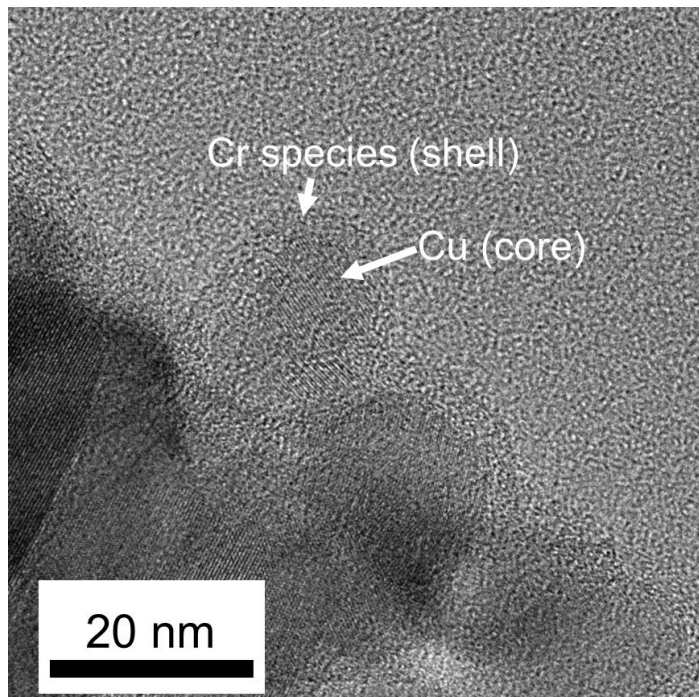


攪拌

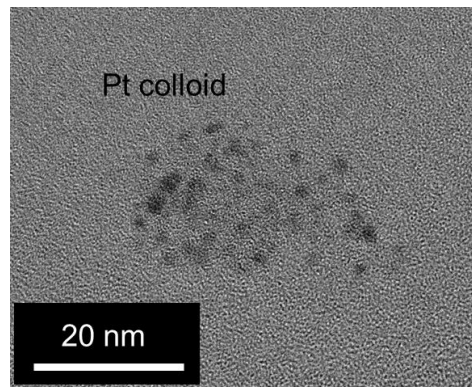
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Pt}$



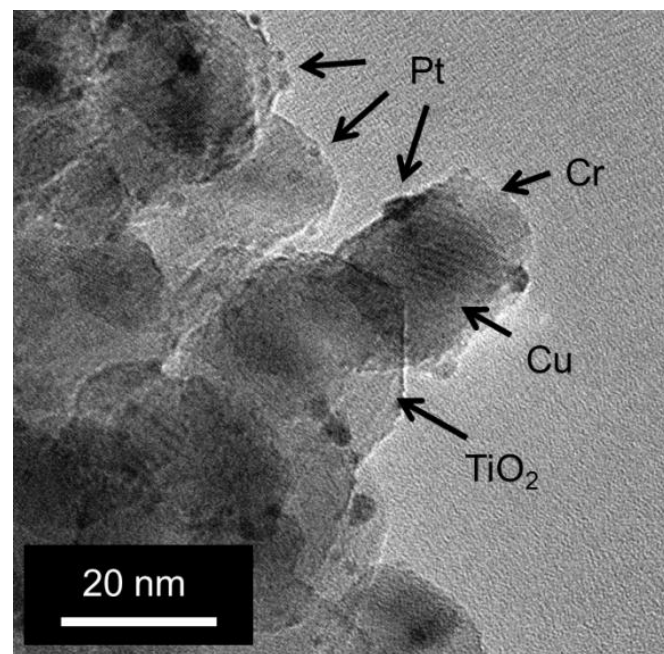
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TiO}_2$



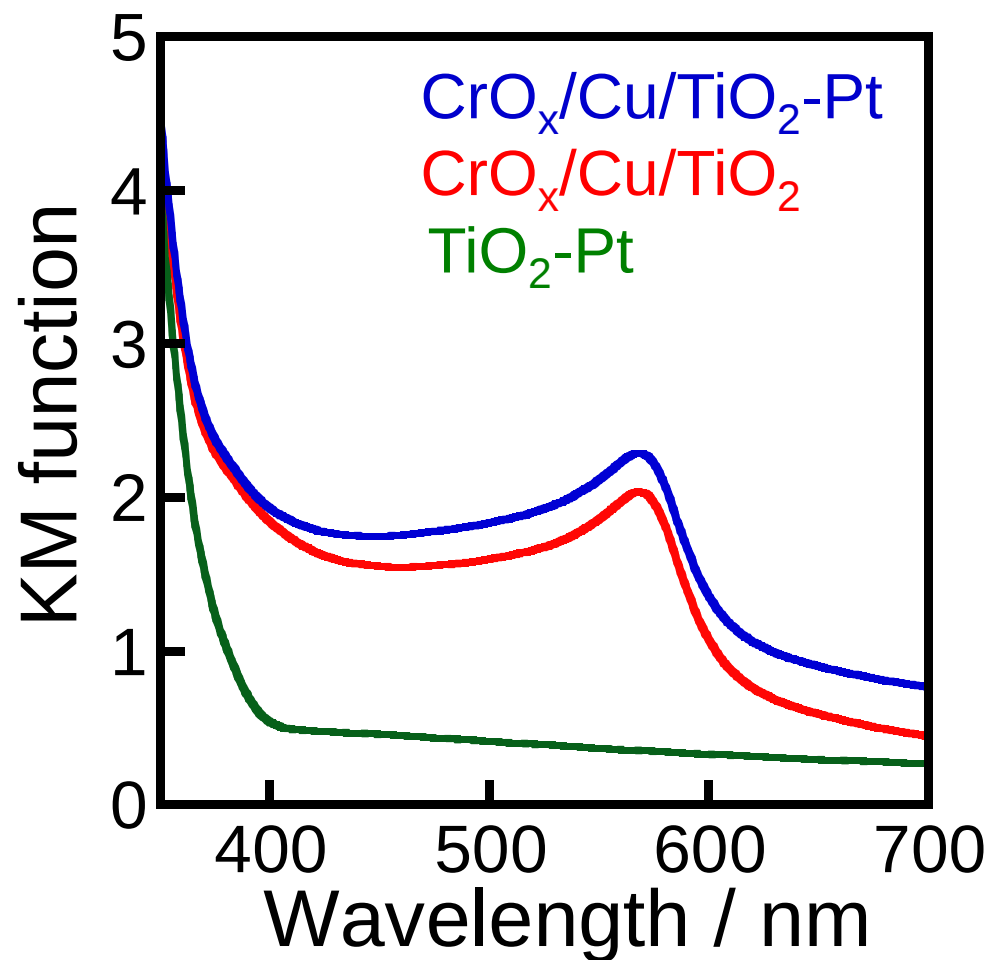
ChemistryEurope, 2024, e202400008



Ptコロイド



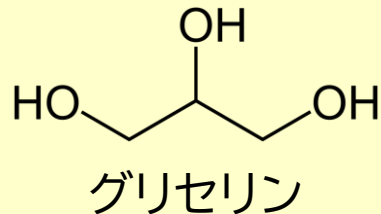
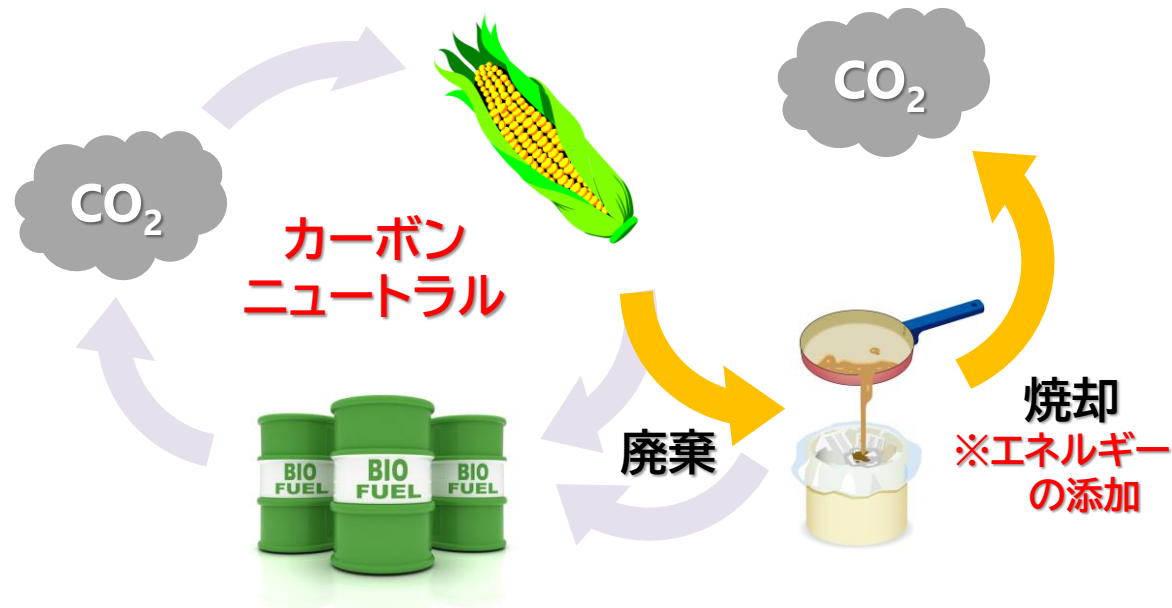
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Pt}$



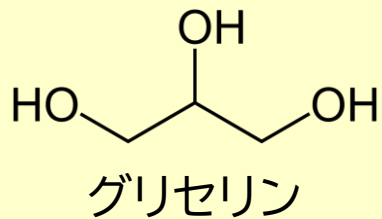
Ptを担持してもCuナノ粒子のSPRに変化はない

バイオマス資源

- 再生可能な資源
- 循環型社会への移行
- △ 廃棄物系バイオマスの有効利用(付加価値化)



- ・水溶性の高さ → 分離・回収が困難
- ・高含水率で排出 → 高温での処理が必要

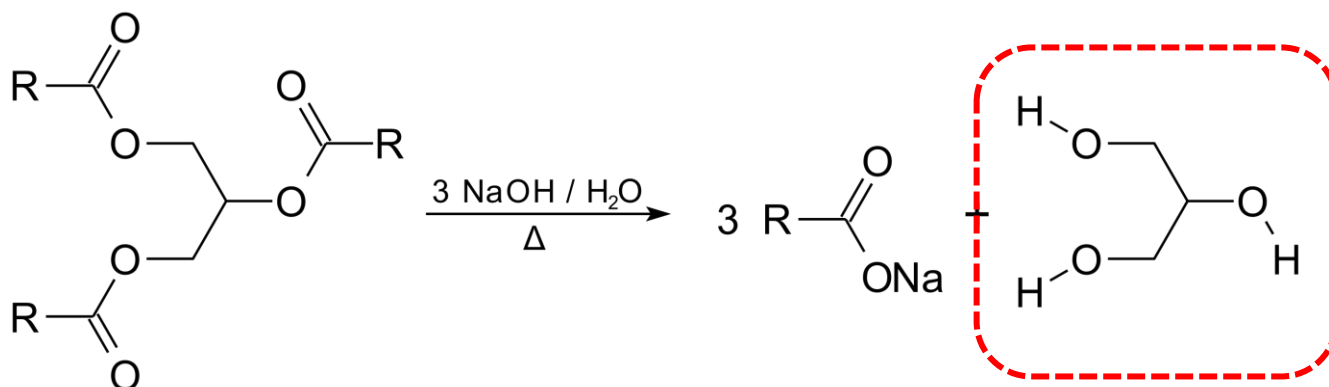


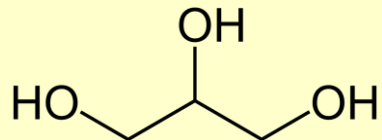
- ◆ 年間100万トン以上生産されている
- ◆ そのほとんどが大豆油などの加水分解

トリグリセリド(脂肪酸とグリセリンのエステル)

- 生物の油脂
- 加水分解によりグリセリンと脂肪酸を生じる.

例) 石鹼を生産する際に副産物として大量のグリセリンを得る.





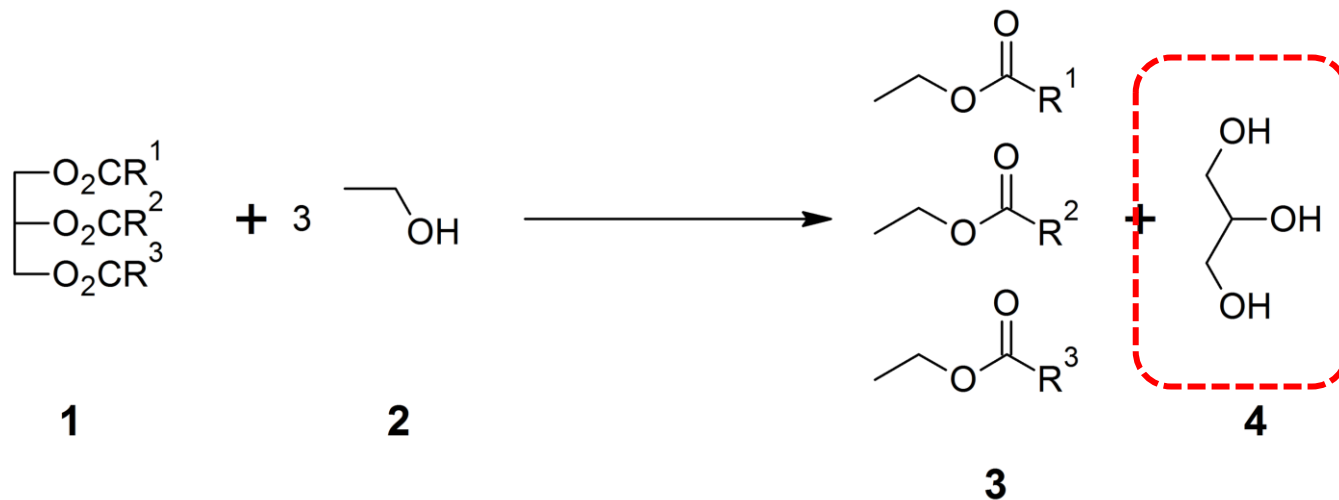
グリセリン

- ◆ 年間100万トン以上生産されている
- ◆ そのほとんどが大豆油などの加水分解

脂肪酸メチルエステル(バイオディーゼル燃料の主成分)

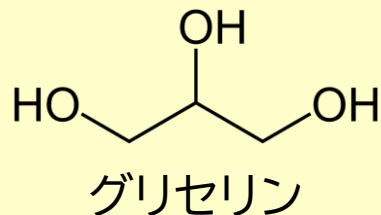
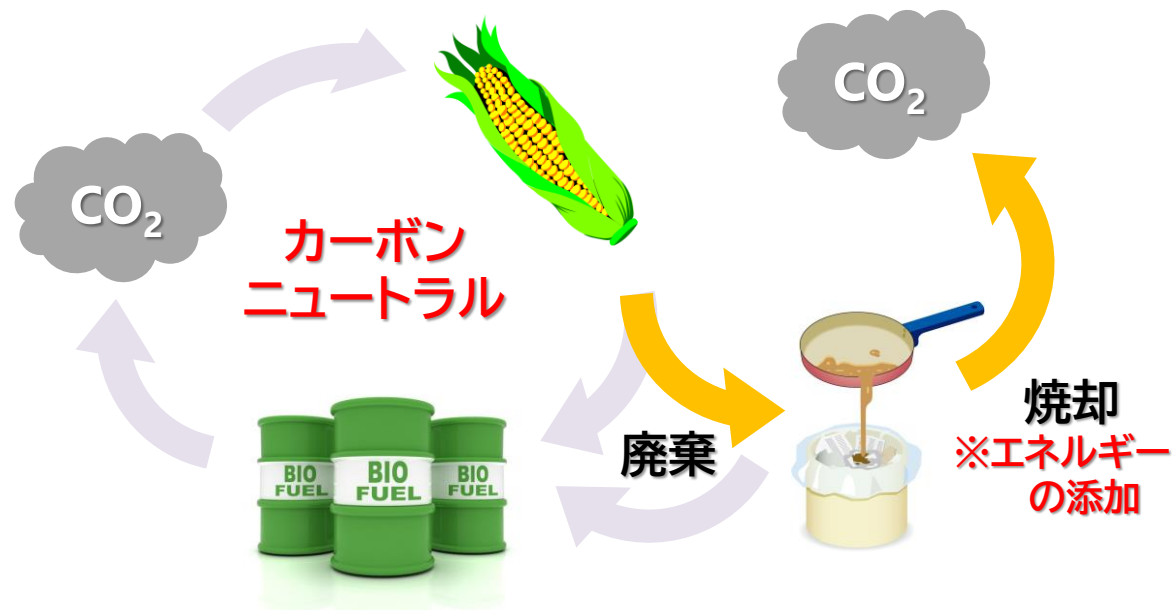
- 油脂とメタノールのエステル交換反応により得る
- その副産物がグリセリン

例) 石鹼を生産する際に副産物として大量のグリセリンを得る.



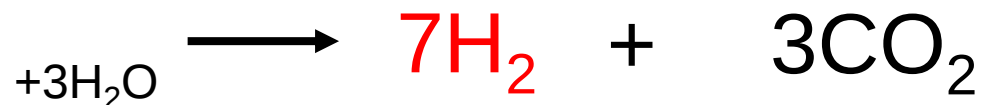
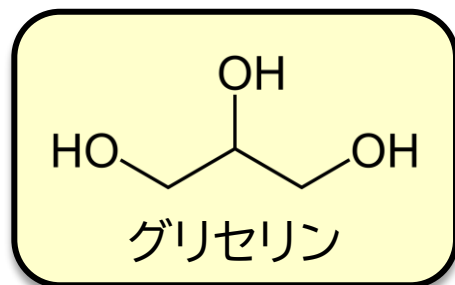
バイオマス資源

- 再生可能な資源
- 循環型社会への移行
- △ 廃棄物系バイオマスの有効利用(付加価値化)

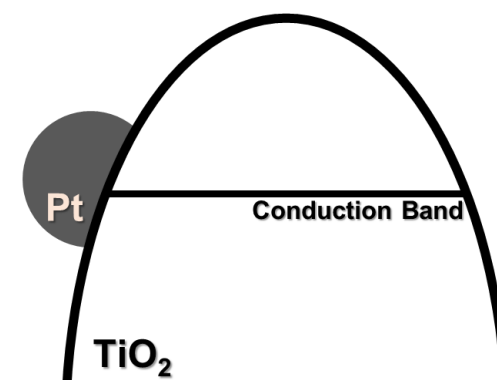
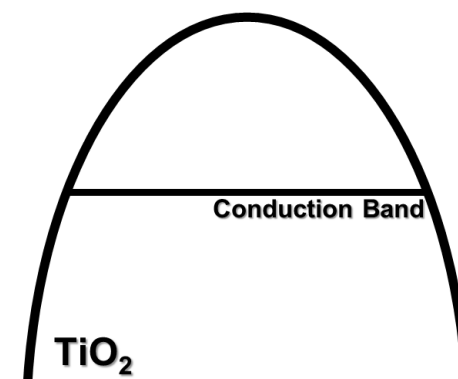


グリセリンからの水素生成反応

- ・水溶性の高さ → 分離・回収が困難
- ・高含水率で排出 → 高温での処理が必要

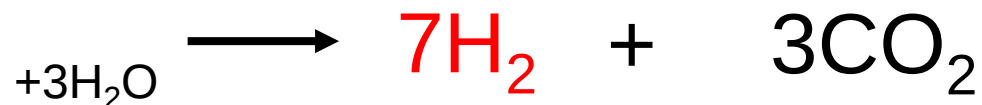
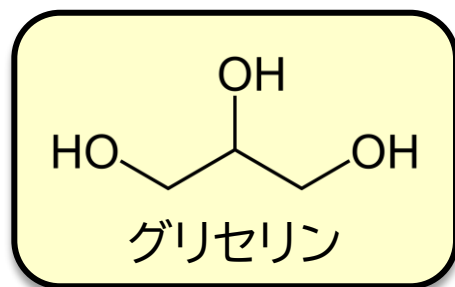


Entry	Cat.	Formation rate / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
		H_2	CO_2
1	TiO_2	—	—
2	$\text{TiO}_2\text{-Pt}$	—	—
3	Cu/TiO_2	—	—
4	Cu/TiO_2^*	—	—
5	$\text{CrO}_x/\text{Cu/TiO}_2$	1.2	0.51
6	$\text{CrO}_x/\text{Cu/TiO}_2\text{-Pt}$	5.2	2.3

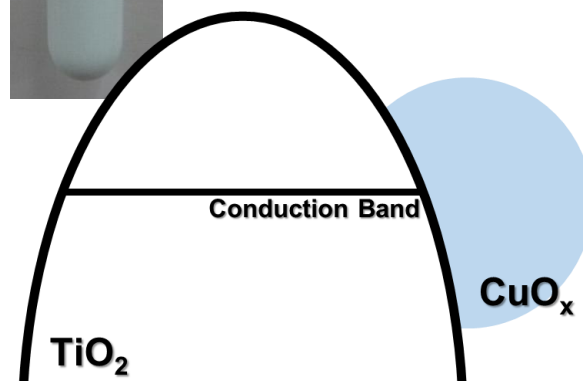


※これらは可視光を吸収しない

照射光: Xeランプ(Y-48), 450 nm以上の光

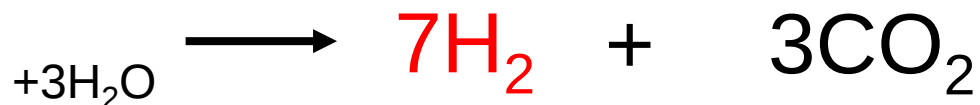
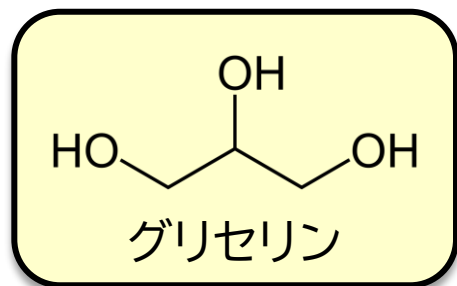


Entry	Cat.	Formation rate / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
		H_2	CO_2
1	TiO_2	—	—
2	$\text{TiO}_2\text{-Pt}$	—	—
3	Cu/TiO_2	—	—
4	Cu/TiO_2^*	—	—
5	$\text{CrO}_x/\text{Cu/TiO}_2$	1.2	0.51
6	$\text{CrO}_x/\text{Cu/TiO}_2\text{-Pt}$	5.2	2.3

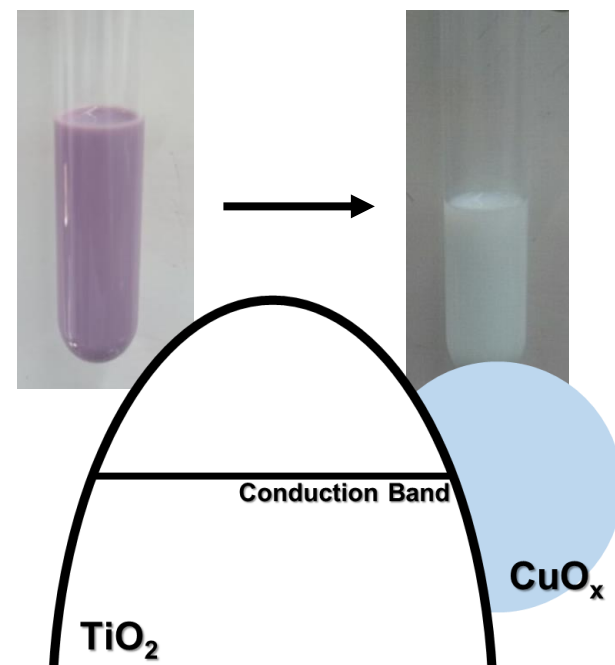


※大気下で酸化されるため、可視光を吸収しない

照射光: Xeランプ(Y-48), 450 nm以上の光

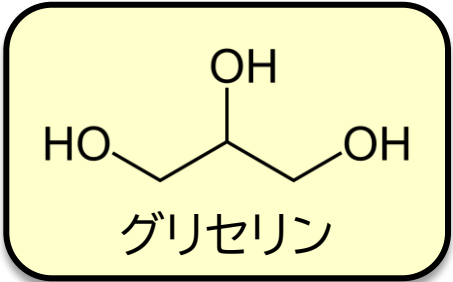


Entry	Cat.	Formation rate / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
		H_2	CO_2
1	TiO_2	—	—
2	$\text{TiO}_2\text{-Pt}$	—	—
3	Cu/TiO_2	—	—
4	Cu/TiO_2^*	—	—
5	$\text{CrO}_x/\text{Cu/TiO}_2$	1.2	0.51
6	$\text{CrO}_x/\text{Cu/TiO}_2\text{-Pt}$	5.2	2.3

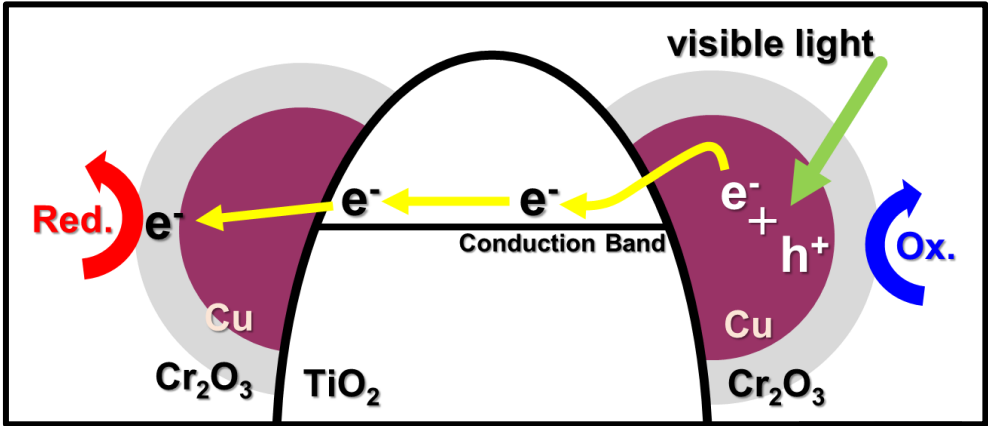


※反応中に可視光照射により自己酸化が進行し、退色する

照射光: Xeランプ(Y-48), 450 nm以上の光



Entry	Cat.	Formation rate / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
		H_2	CO_2
1	TiO_2	—	—
2	$\text{TiO}_2\text{-Pt}$	—	—
3	Cu/TiO_2	—	—
4	Cu/TiO_2^*	—	—
5	$\text{CrO}_x/\text{Cu/TiO}_2$	1.2	0.51
6	$\text{CrO}_x/\text{Cu/TiO}_2\text{-Pt}$	5.2	2.3

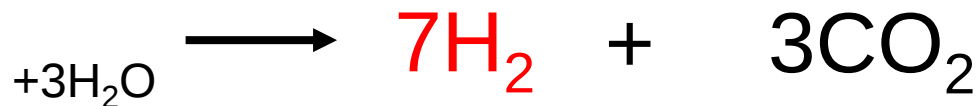
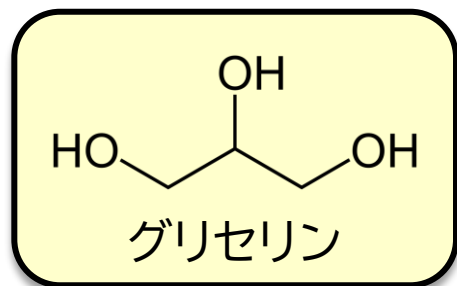


※反応後も紫色が保たれた

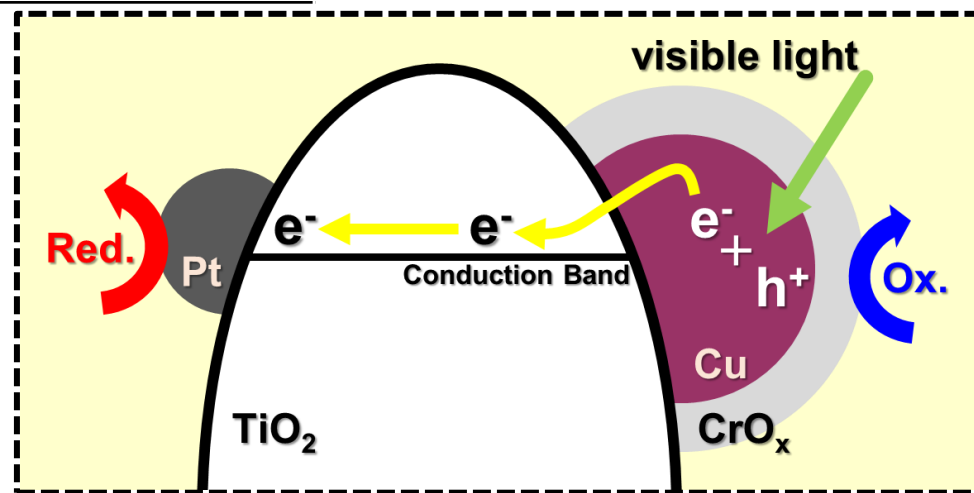


照射光: Xeランプ(Y-48), 450 nm以上の光

グリセリンからの水素生成

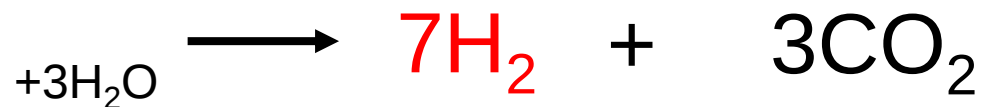
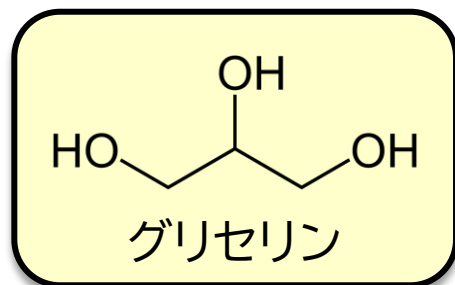


Entry	Cat.	Formation rate / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
		H_2	CO_2
1	TiO_2	—	—
2	$\text{TiO}_2\text{-Pt}$	—	—
3	Cu/TiO_2	—	—
4	Cu/TiO_2^*	—	—
5	$\text{CrO}_x/\text{Cu/TiO}_2$	1.2	0.51
6	$\text{CrO}_x/\text{Cu/TiO}_2\text{-Pt}$	5.2	2.3

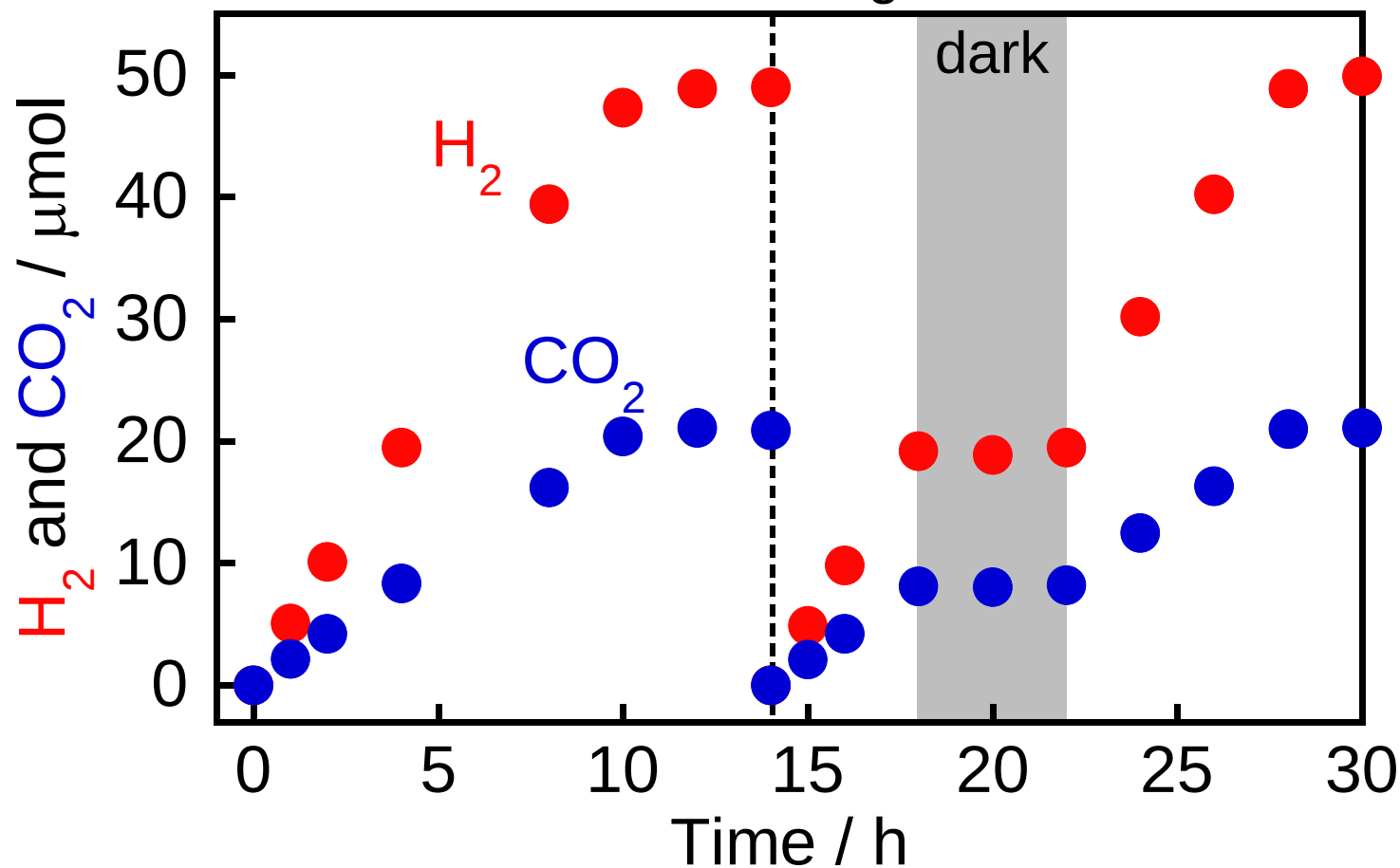


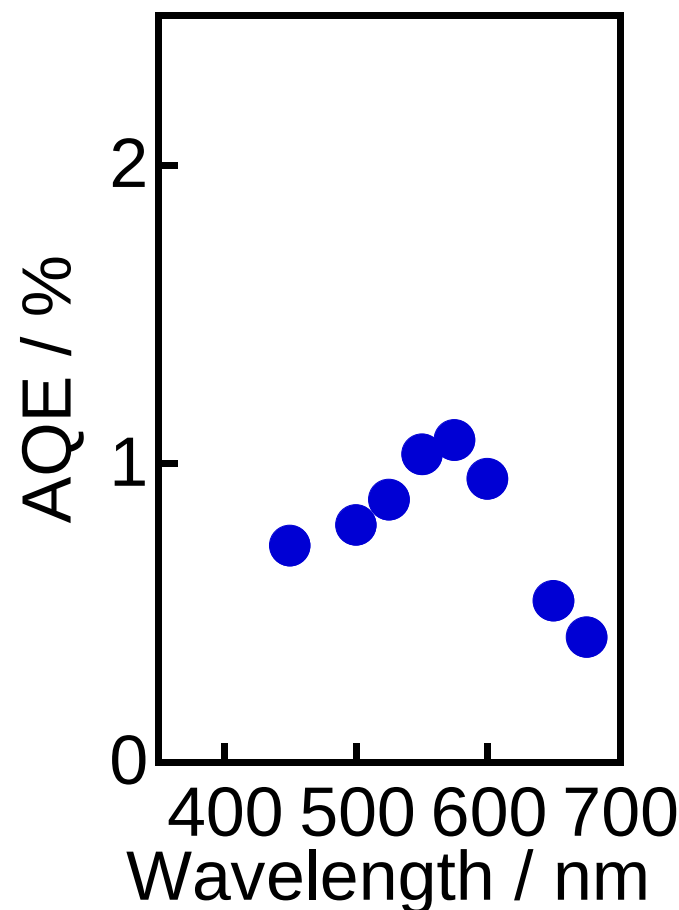
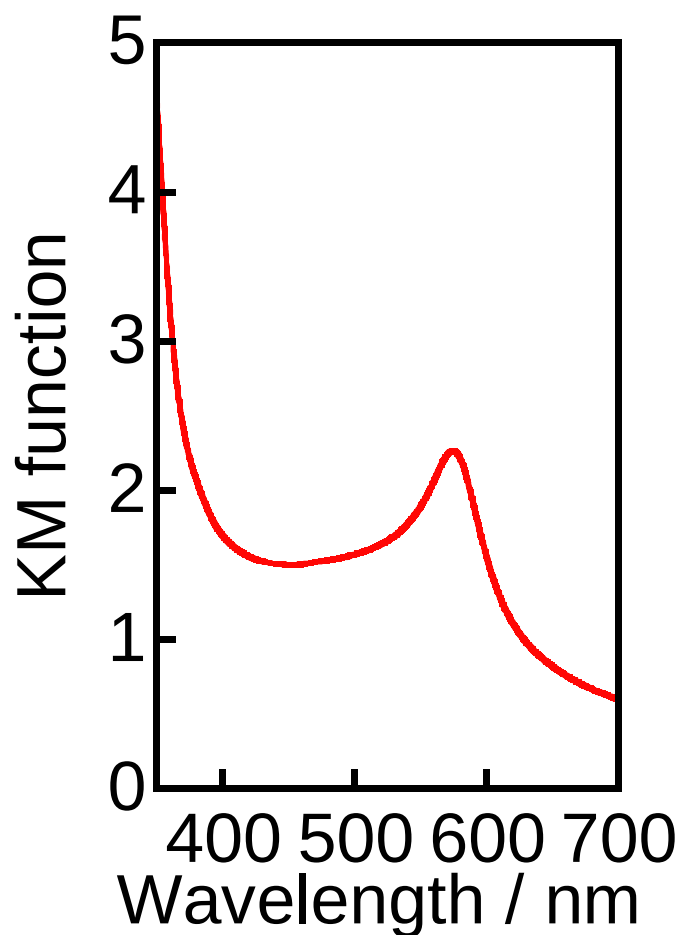
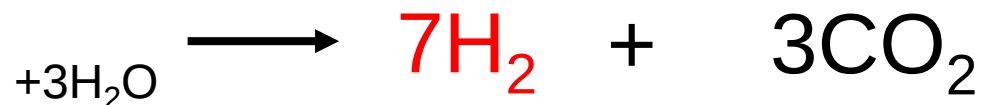
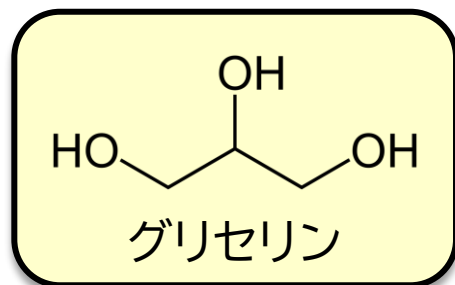
白金粒子を水素生成助触媒とすることで**約5倍**の活性

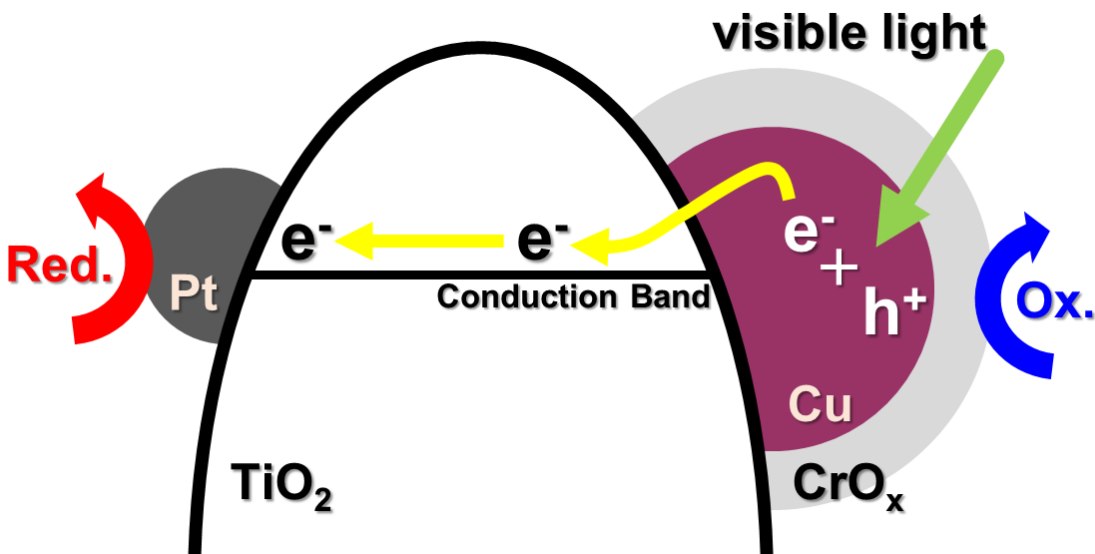
照射光: Xeランプ(Y-48), 450 nm以上の光



Ar bubbling







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
- CrO_x の役割: 酸化反応サイト

水溶液中のグリセリンからの水素生成反応を達成した

今後の展開

- 水分解による水素生成をめざす