

## 複合光触媒を用いた セルロース系廃棄物からの水素製造

東京理科大学 工学部  
准教授 永田衛男

日本板硝子材料工学助成会 研究成果発表会

0

### 光触媒を用いた水素生成

**Photocatalytic reaction "Water splitting"**

$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$$

$$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$$

$$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{photon} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$$

水素エネルギーを生産する  
持続可能な手法

1

### 永田研究室の研究 「水分解」

$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \quad -0.53 \text{ V}$   
 $\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \quad -0.48 \text{ V}$   
 $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \quad -0.38 \text{ V}$   
 $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad -0.24 \text{ V}$   
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad -0.41 \text{ V}$

水の還元による水素生成と  
CO<sub>2</sub>還元反応が競合する

- 水中の光照射に対して不安定な光触媒(Cds)を光触媒シェルで保護することで水分解反応に応用することに成功  
→ 全波長に対して安定で、CdSを用いた単一粒子系における水分解は初めて
- 現状では太陽光変換効率が非常に低い(0.01%未満)  
→ より高度な設計+反応の駆動力を確保する必要性

ACS Applied Energy Materials, 2018, 1, 12, 6730. RSC Advances, 2020, 10, 1, 105.

2

### 永田研究室の研究 「二酸化炭素還元」

**Photocatalytic reaction "CO<sub>2</sub> reduction"**

$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \quad -0.53 \text{ V}$   
 $\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \quad -0.48 \text{ V}$   
 $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \quad -0.38 \text{ V}$   
 $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad -0.24 \text{ V}$   
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad -0.41 \text{ V}$

水の還元による水素生成と  
CO<sub>2</sub>還元反応が競合する

- CO<sub>2</sub>と水のみで有用な有機物への還元挑戦
- 水中の反応では「水の還元」「CO<sub>2</sub>の還元」が競合してしまう  
→ CO<sub>2</sub>を選択的に還元する光触媒の作製が求められている

**TiO<sub>2</sub>との複合によって適したエネルギー構造を示す  
ビスマスオキシハライド系光触媒に着目**

3

### TiO<sub>2</sub>/BiOI複合光触媒

- 水熱合成法を用いることでTiO<sub>2</sub>とBiOIの複合に成功
- BiOIは可視光応答性を持ち、複合比が大きいくほどDRSにおける可視光域の吸収強度が増大した

4

### TiO<sub>2</sub>/BiOI複合光触媒を用いたCO<sub>2</sub>還元

- TiO<sub>2</sub>とBiOIの複合比を変えることによってCO<sub>2</sub>還元の選択性が変化した
- 特にBiOIの複合比が大きい場合でCO<sub>2</sub>還元の選択性が高かった
- 現状では水分解と同様に太陽光変換効率が非常に低い(0.01%未満)  
→ より高度な設計+反応の駆動力を確保する必要性

5

### 光触媒反応を用いた2種類の水素生成

**$\Delta G > 0$ , Photon energy conversion reaction**

例: 水分解, 二酸化炭素還元

- ✓ 水が水素生成の原料になる
- ✓ CO<sub>2</sub>の排出がない
- × 高い活性化エネルギー
- × 低い太陽光変換効率 (粉末光触媒では2%未満)

**$\Delta G < 0$ , Photoinduced reaction**

例: 光改質反応

- ✓ 低い活性化エネルギー
- ✓ 長波長の光を利用することができる
- × 犠牲剤 (還元剤) が必要
  - Alcohol
  - Organic acid
  - Sulfide agent
  - Amine

6

### 有機性廃棄物の光改質反応

セルロース系

タンパク質系

プラスチック系

> 家庭ゴミの「燃焼」「回収」が不要になり、ゴミ処理に付随する課題の解決策になりうる  
 > ありふれた不要物を用いることで、アルコールや硫化物イオンなどを還元剤とするよりも環境負荷が小さい

**光触媒反応での犠牲剤の代替に？**

7

### 高効率光改質に対する本研究のアプローチ

**材料安定性**

- > CdS/SiCは高温アルカリ溶液中で安定
- > CdSはCdO<sub>x</sub>によって保護される
- > SiCの酸化皮膜はアルカリ溶液によってエッチングされる

**熱放射**

- > SiCの欠損単位由来の長波長光吸収と再結合による効率的な熱放射
- > 高温アルカリ溶液が高分子の分解を促進する

**電子移動**

- > CdSとSiCの間での電子移動によって再結合が抑制される

8

### CdS/SiCのUV-visスペクトル

- > 測定されたCdSとSiCの吸収端はそれぞれ600 nmと490 nmで、バンドギャップは2.07 eVと2.53 eVであった
- > SiCは欠損単位由来の吸収が可視光全域に確認された

9

### 水素生成反応系のセットアップ

**Reaction system**

**Catalyst** : 50 mg of CdS/SiC (Pt 0.5 wt%)

**Substrate** : 100 mg of reagent or organic waste

**Solution** : 5 mL of 0 ~ 10 M NaOH (Argon atmosphere)

10

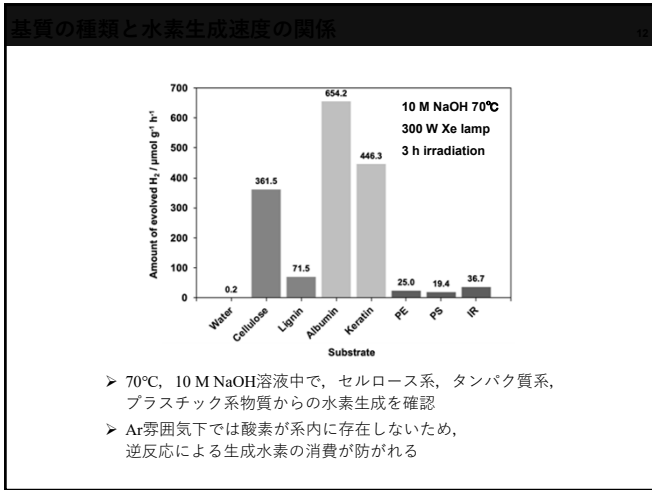
### 作製した触媒の種類による比較

Photocatalyst	Amount of evolved H <sub>2</sub> / μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
no cat	0.0
CdS	3.6
SiC	3.1
CdS/SiC	66.2
Pt-CdS/SiC	321.7

Catalyst : 50 mg  
 Substrate : 100 mg of α-cellulose  
 Solution : 5 mL of 10 M NaOH at 70°C  
 Lamp : 300 W Xe lamp (cut filter λ > 420 nm)

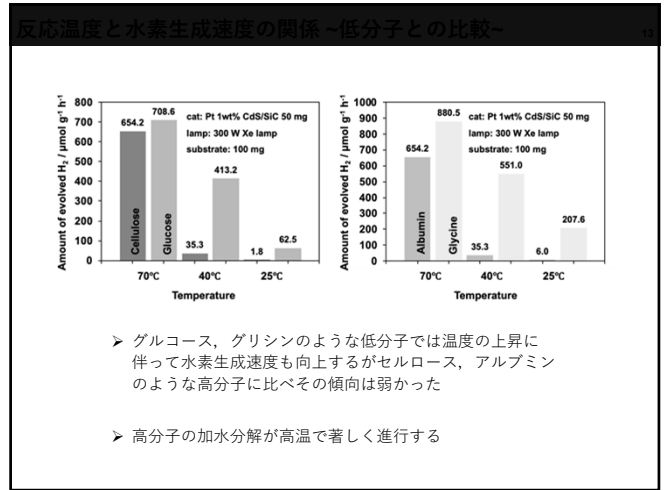
- > CdS/SiC複合光触媒では単体のCdSやSiCに比べて18倍の水素生成速度を示した
- > CdSとSiC間の電子移動が再結合を抑制し触媒活性を高めた

11



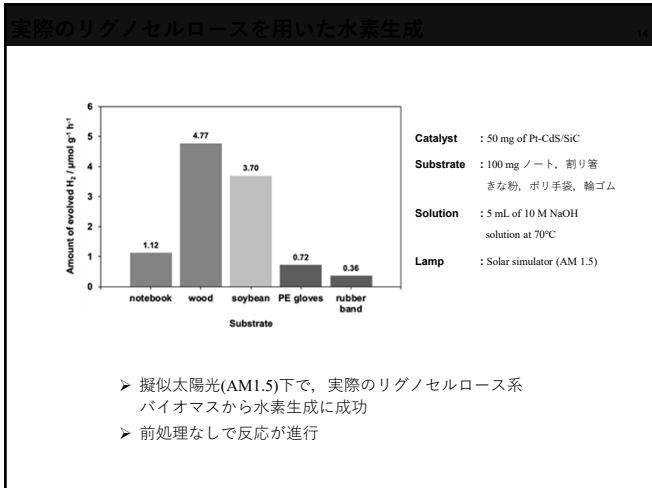
- 70°C, 10 M NaOH溶液中で、セルロース系、タンパク質系、プラスチック系物質からの水素生成を確認
- Ar雰囲気下では酸素が系内に存在しないため、逆反応による生成水素の消費が防がれる

12



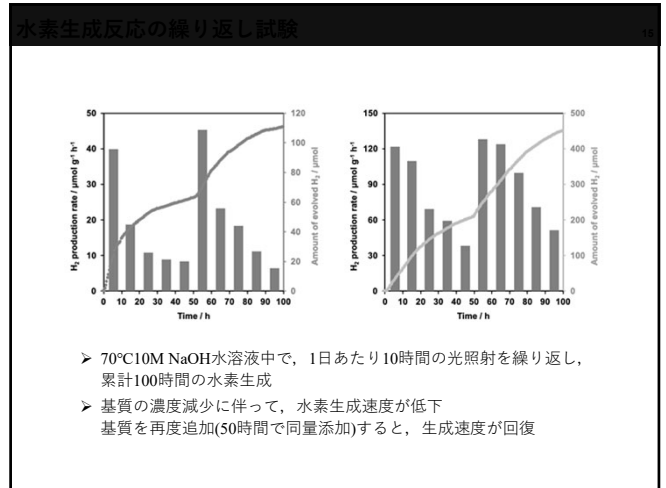
- グルコース、グリシンのような低分子では温度の上昇に伴って水素生成速度も向上するがセルロース、アルブミンのような高分子に比べその傾向は弱かった
- 高分子の加水分解が高温で著しく進行する

13



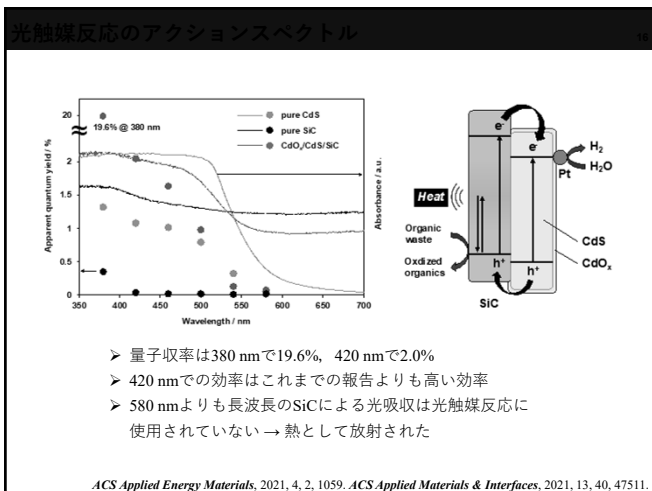
- 擬似太陽光(AM1.5)下で、実際のリグノセルロース系バイオマスから水素生成に成功
- 前処理なしで反応が進行

14



- 70°C 10 M NaOH水溶液中で、1日あたり10時間の照射を繰り返し、累計100時間の水素生成
- 基質の濃度減少に伴って、水素生成速度が低下  
基質を再度追加(50時間で同量添加)すると、生成速度が回復

15



- 量子収率は380 nmで19.6%、420 nmで2.0%
- 420 nmでの効率はいくつかの報告よりも高い
- 580 nmよりも長波長のSiCによる光吸収は光触媒反応に使用されていない→熱として放射された

ACS Applied Energy Materials, 2021, 4, 2, 1059. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13, 40, 47511.

16



17