

## 光触媒活性に及ぼすカーボンナノチューブの効果

(鹿児島大学理) 浜田 潤二、アハammad ボシール、岡本智代、楠元 芳文

**[序]**  $\text{TiO}_2$  または  $\text{CdS}$  光触媒単独では効率は非常に低く、実用化には程遠いのが現状である。そのため光触媒の能力を増大させるための助触媒が必要である。活性の高い助触媒でよく知られているのは白金であるが、白金は貴金属であり、微量しか存在せず、非常に値段が高くて実用化しにくいという欠点がある。今回は助触媒としてカーボンナノチューブ (NT) を用い、NT と光触媒を混合した水 アルコール懸濁液に紫外線または可視光を当てたときの水素発生を室温条件下で調べた。NT として、単層 (SWNT)、二層 (DWNT) および 多層 (MWNT) からなるものを用いて、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{CdS}$  の光触媒活性に及ぼす NT の添加効果を研究した。その中で、SWNT を  $\text{TiO}_2$  または  $\text{CdS}$  に添加することにより、メタノール水溶液からの水素発生がそれぞれ 400 倍と 10 倍、向上することを見いだした。

**[実験]** シュレンク管に光触媒と NT を入れ、さらに、50 vol% のアルコール水溶液を加えた。シュレンク管内をアルゴンガスで満たし、密閉系にした。スターラーで攪拌しながら、 $\text{TiO}_2$  を用いた水素発生実験では  $15 \text{ mW/cm}^2$  の紫外光を照射し、 $\text{CdS}$  を用いた水素発生実験では  $5 \text{ mW/cm}^2$  の可視光照射を行った。シュレンク管内の気体を一定量シリンジで抜き取り、ガスクロマトグラフで含まれる気体の組成を調べた。今回の実験では、シュレンク管に入れる光触媒と NT の合計量を 30 mg に固定して、2 つの割合を変化させて水素発生実験を行い、光触媒と NT による水素発生効率における最適な割合を調べた。また、 $\text{TiO}_2$  においては、犠牲試薬としてシュウ酸とフマル酸を用いて水素発生実験を行い、有機酸を含む水溶液からの水素発生の傾向も調べた。

**[結論と考察]**  $\text{TiO}_2$  に加えるカーボンナノ素材 (FLN は  $\text{C}_{60}$  フラーレンである) の量を、0 ~ 100 wt% まで変化させて水素発生量を測定した結果を図 1 に示した。この図からもわかるように、水素発生量は  $\text{SWNT} > \text{DWNT} > \text{MWNT} > \text{FLN}$  であった。水素発生量が劇的に向上したのは、 $\text{TiO}_2$  に少量の SWNT を加えた時であった。これは  $\text{TiO}_2$  と SWNT の相乗効果であり、SWNT の高い伝導性によるものであると考えられる。この結果よりグラファイトシートの巻き方はチューブの電気的特性に大きな影響を持っていること、そしてチューブの欠陥 (六員環以外) の存在もまた、その電気伝導性に深く関わっていることがわかった。MWNT の構造は複雑で、一般的に、チューブの表面にはいくつかの欠

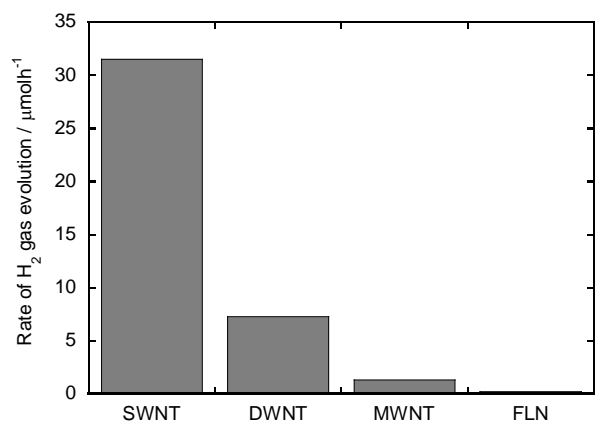


図 1 UV 照射下での  $\text{TiO}_2$  と異なるタイプの NT を用いた時の水-メタノール系からの水素発生速度

陥があり、さらにグラファイトシートの巻き方は制御されないことが知られている。これらの複雑性が  $\text{TiO}_2$  に対する MWNT の助触媒効果に影響を与えている可能性がある。DWNT は 2 層からなり、構造的に MWNT よりはその複雑性が少ないため、結果として水素発生量が、MWNT よりは多くなっている。FLN は構造的に六員環と五員環から成るため、他の NT に比べ伝導性が低くなっている。比較実験として、Pt- $\text{TiO}_2$  系の水素発生量を調べた。その結果、1 時間後の水素発生量は SWNT と同レベルであることがわかった。図 2 に SWNT- $\text{TiO}_2$  系からの水素発生速度に及ぼすアルコールと有機酸の種類依存性を示す。ネット正電荷を持つ  $\text{TiO}_2$  固体表面に、極性アルコール分子の吸着が負に帯電した末端 (-OH) を経て起こっている。異なるアルコール分子からの水素発生量は、固体表面へのそれらの吸着能力、-C-H 結合の断裂エネルギー、および立体的要因が関わっていると考えられるが、現在研究中である。アルコールの双極子モーメントは  $\text{MeOH}$  (1.70) >  $\text{EtOH}$  (1.69) >  $n\text{-PrOH}$  (1.68) である。それゆえに、 $\text{MeOH}$  は  $\text{EtOH}$  や  $1\text{-PrOH}$  に比べて、 $\text{TiO}_2$  により強固に吸着していると予想される。シュウ酸イオンとフマル酸イオンは 2 つの配位子を持ち、 $\text{TiO}_2$  に強く吸着するが、フマル酸イオンにおいては立体的効果によりシュウ酸イオンに比べて吸着力が弱いいため、シュウ酸に比べて水素発生量が少ない。有機酸を用いて実験することで、 $\text{TiO}_2$  と NT の系で水素発生と有機物分解が同時にできることが明らかになった。

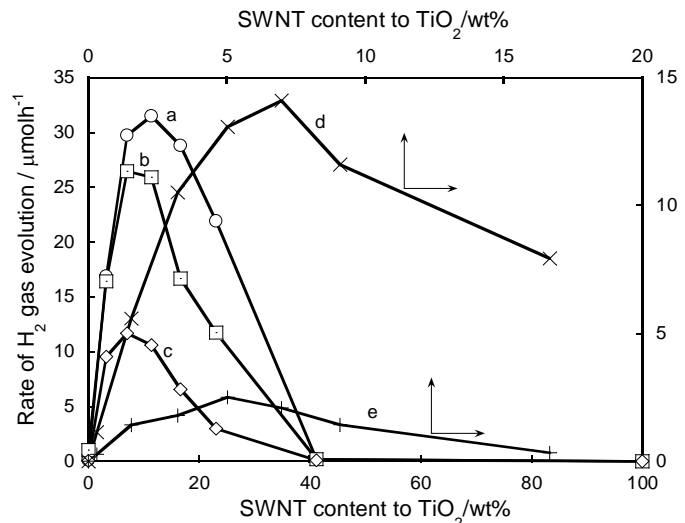


図 2 UV 照射下で  $\text{TiO}_2$  と SWNT を用いた時の、異なるタイプの水-アルコール (a.  $\text{MeOH}$ ; b.  $\text{EtOH}$ ; c.  $1\text{-PrOH}$ ) と水-有機酸 (d. シュウ酸; e. フマル酸) 系における水素発生速度

CdS のみに可視光を照射して水素発生実験を行った時には水素が発生しなかった。しかし、SWNT を加えて可視光下で水素発生実験を行うと水素が発生するようになり、CdS に対して SWNT が助触媒効果を示している可能性が高い。触媒中の SWNT の最適量は 1 % 前後であると思われるが、 $\text{TiO}_2$  に対する最適な SWNT の量 (図 2 参照) と比べて少ない。この差異はおそらく、光触媒の粒径によるものであり、粒径が 20 nm 程度である P25 を用いた  $\text{TiO}_2$  の方がより SWNT と接触する確率が高いためであると考えられる。

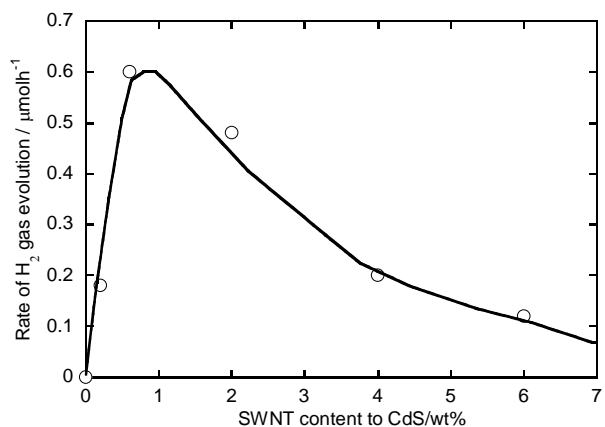


図 3 可視光照射下で CdS と SWNT の割合を変化させた時の水-メタノール系からの水素発生速度。