

液相レーザーアブレーション法を用いた光触媒

ナノ粒子システムの調製と評価に関する研究

(鹿児島大理) 楊 海龍・宮城 博明・大野 篤史・楠元 芳文

[序論] 水素は燃やしても水に戻るだけのクリーンなエネルギー源として注目されている。そして、太陽光を用いて水から水素を発生させることは究極のクリーンエネルギーシステムとなる。これによって、光触媒を光エネルギー変換材料として利用する研究が精力的に行われている。その上、光を用いて効率よく水素を発生させるには高性能の光触媒が必要である。代表的な光触媒は、錯体型光触媒と半導体型光触媒である。活性や性能、持続性、化学的安定性、安全性さらにコストの観点から、数多くのある半導体型光触媒の中で酸化チタンが光触媒の主流になっている。近年になって、金属等をドーピングする酸化チタン系の光触媒による光エネルギー変換が注目されるようになり、水の光完全分解を目指して研究が進められている。当研究では、光触媒として TiO_2 、 Rh-SrTiO_3 などを、助触媒として Graphite Silica (GS)、Pt、 MnO_2 、 RuO_2 などを用いて、水 - メタノール溶液中のこれらの粉末混合型光触媒を液相パルスレーザーアブレーション (LPLA) 法で処理して、その光触媒活性、特に水素発生に対する影響を調べた。

[実験] 光触媒と助触媒の粉末をメタノールあるいは水の中に入れ、532 nm の Nd-YAG パルスレーザーをその懸濁液に照射した。得られた懸濁液を Ar ガスで 1 時間バブリングした。この懸濁液に光を照射し、発生した水素をガスクロマトグラフで測定した。粒子の物性の評価は XRD、SEM、TEM、粒度分布測定装置、表面積測定装置などで行った。

[結果と考察] 図 1 から、水 - アルコール (50 Vol%) 水溶液に光触媒 (TiO_2 または Rh-SrTiO_3) と助触媒 (GS または Pt) を混合した懸濁液に

紫外光を照射したときの水素発生量は、 TiO_2 + Lased GS 系 (GS を LPLA 処理した後に TiO_2 を添加した系) も Rh-SrTiO_3 + Lased GS 系 (GS を LPLA 処理した後に Rh-SrTiO_3 を添加した系) も GS を LPLA 処理していない系よりも多いことがわかる。GS は粘土成分を含んで入るためイオン交換能があり、粘土成分中の金属イオンと水中の水素イオンが交換して水素イオンが蓄えられ、光触媒で励起した電子が流れ込み、水素イオンが還元されて水素ガスが発生 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) しやすい状況ができることが当研究室

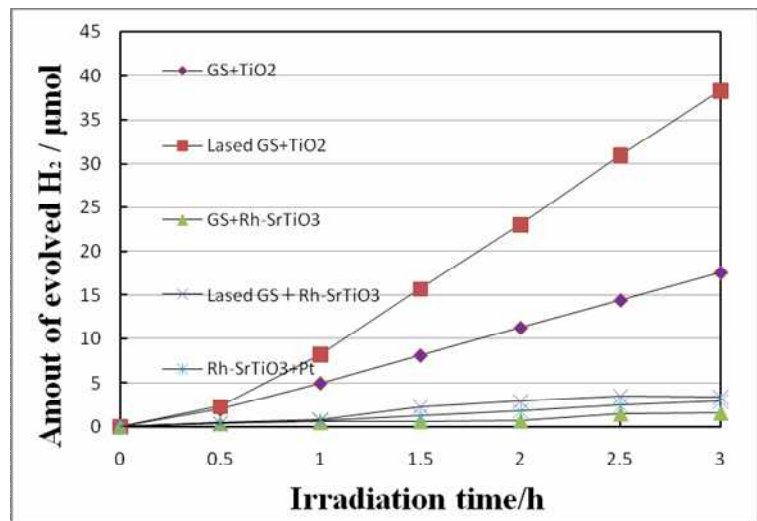


図 1 . 光触媒 (TiO_2 または Rh-SrTiO_3) と、助触媒 (GS または Pt) の粉末混合系の水素発生量の紫外光照射時間依存性

で明らかにされている。光触媒活性は主に3つのパラメーターで決まる：(1)光吸収特性、(2)電子と正孔による反応基質の還元および酸化反応の速度、(3)電子-正孔の再結合速度。酸化チタン粒子のサイズは小さいので、正孔 h^+ と電子 e^- が結晶体の表面に内部から移行する時間を大幅に短縮することができるので、正孔と電子が再結合する確率を下げる可以降低ことができる。従って、酸化チタンナノ粒子は非常に優れた光触媒活性を持っている。正孔と電子の再結合確率をより減らすために、光触媒-助触媒系へ強力な酸化剤または還元剤を入れ、それらの酸化剤または還元剤が効果的に電子と正孔を捕獲するようにすることも重要である。また光触媒・助触媒の比表面積をその特性を変えることなく大きくできれば、すなわち粒子サイズが一層小さくなれば、光触媒反応速度はより大きくなる。十分な量の光触媒が系内に存在して、入射された光子のすべてを吸収するならば、吸収光子の数は入射光子数と等しく、このため、電子-正孔対の合計数は粒径や比表面積に依存せず一定である。基質の表面密度が一定であり、大表面積であるほうが、電子-正孔対と反応しうる反応基質の量が多くなるため、電子および正孔と基質との反応の速度が大きくなる。このような理由で比表面積が大きいほど光触媒活性も高くなることが分かる。光触媒と助触媒のレーザー照射前後のSEMイメージを図2に示す。光触媒にレーザーを照射すると、粒子が凝集した。つまり、粒子の表面積が減少した。これは光触媒反応に対して不利である。しかし、GSにレーザーを照射すると、粒子が小さくなり、表面積が増加した。GSは光触媒と接触する確率が向上したことになり、結果として電子と正孔の分離が促進されることが期待される。事実、図1に示すとおり、GSをLPLA処理した後に、 TiO_2 などの光触媒を添加した系の水素発生量を増加させることができた。当日はその他の結果も併せて報告する。

光触媒反応は電子および正孔が関わる還元・酸化複合反応であり、反応系には必ず酸化されるものと還元されるものが存在する。正孔は触媒の表面にある水酸イオン OH^- と反応して OH ラジカルを生成し、これが光触媒近傍の物質を酸化分解する。正孔とその物質の直接酸化分解反応も起こる。そこで、酸化分解反応に及ぼすLPLAの効果についても研究中である。酸化チタンは吸収する光の波長が紫外光領域(約400 nm以下)にあり、太陽光の可視光を吸収出来ないという重大な欠点を有するので、太陽光の利用効率を増大させ、光触媒の活性を高めることを目指して、可視光応答型光触媒と助触媒の系に対するLPLAの効果についても研究中である。

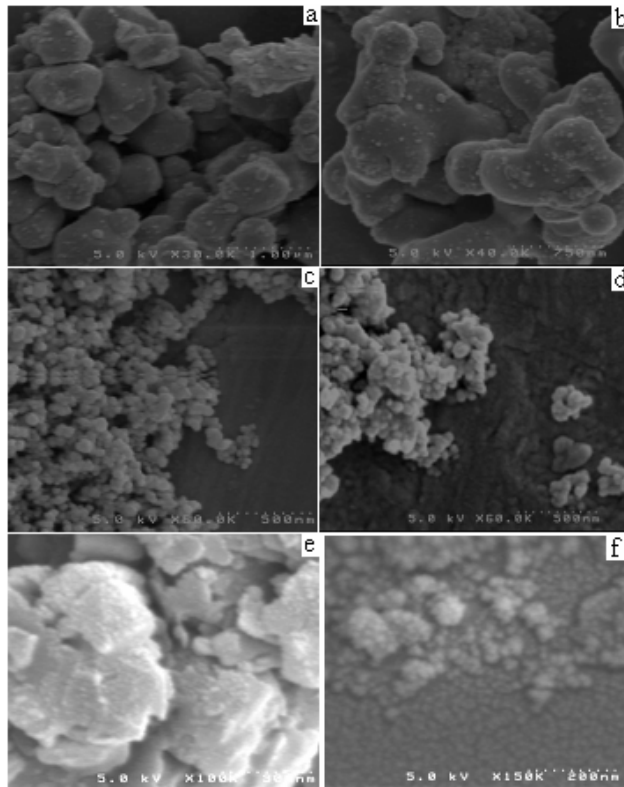


図2 粒子のレーザー照射前後のSEMイメージ：Rh-SrTiO₃ + Pt系にレーザー照射前 a、後 b；TiO₂にレーザー照射前 c、後 d；GSにレーザー照射前 e、後 f。