

# 白金またはルテニウム担持 WO<sub>3</sub> の水分解用酸素生成電極としての特性

<sup>1</sup>平井聖 <sup>2</sup>釘田強志 <sup>3</sup>栗林清

<sup>1</sup> 帝京科学大学大学院 理工学研究科 <sup>2</sup> 帝京科学大学 生命環境学部  
(平成 21 年 7 月 2 日受理)

Characteristics of Pt and Ru Loaded WO<sub>3</sub> as O<sub>2</sub> Evolution Electrode for Water splitting

Hijiri HIRAI Tsuyoshi KUGITA Kiyoshi KURIBAYASHI

Fine particles of platinum and ruthenium were loaded on tungsten trioxide powder by various methods such as photoprecipitation, impregnation and impregnation followed by hydrogen reduction methods. Photocatalytic performance of the specimens was examined for acetaldehyde decomposition and water splitting. Pt loaded WO<sub>3</sub> via photoprecipitation method showed excellent performance for acetaldehyde decomposition under irradiation of black light. Oxygen was evolved from water with 295 μ mol/24h via Pt loaded WO<sub>3</sub> sample made by impregnation followed by hydrogen reduction method.

Key words : 光触媒, WO<sub>3</sub>, アセトアルデヒド分解, 水の分解, O<sub>2</sub> 生成

## 1. 緒言

半導体光触媒とは、バンドギャップエネルギー以上のエネルギーをもつ照射により価電子帯から伝導帯に電子が励起されることで、価電子帯に正孔が生成され、それらの電子や正孔が還元反応や酸化反応に利用される物質を言う。伝導帯の下端の標準電極電位が負になるほど電子の還元力が強く、価電子帯の上端の標準電極電位が正になるほど正孔の酸化力が強いことになる。水を分解して水素を生成するためには、伝導帯の下端が水の還元 (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O) 電位より負側に位置し、また酸素を生成するためには、価電子帯の上端が水の酸化 (O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) 電位より正側に位置する必要がある。

一般に多くの酸化物半導体は、価電子帯上端が O2p 軌道で構成されており、バンドギャップの小さいものの多くは伝導帯下端が水の還元 (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O) 電位より正側となり、水素生成ができない。また、化合物半導体の CdS 等は理想的なバンド構造を持つが、照射によって自分自身を酸化 (光溶解) するため安定ではない。このように水の完全分解による水素生成を一つの光触媒で行なうことは容易ではない。

そこで、水の酸化と還元をそれぞれ別の光触媒で行い、互いの反応を可逆なレドックス媒体で繋げる二段光励起システムを用いることが提唱されている<sup>1-3)</sup>。このメカニズムは植物の光合成反応の模倣であり、電子移動の形態から Z スキームと呼ばれ、地球温暖化の原因となる CO<sub>2</sub> を排出しない水素製造

法として注目されている。すなわち図 1 に示すように、まず酸素生成用光触媒 (PS2) の価電子帯に生成した正孔で水を酸化し、酸素生成を行なわせる。この時伝導帯に励起した電子はレドックス媒体の還元を行なう。一方、水素生成用光触媒 (PS1) では、励起された電子は水の還元を行い、正孔はレドックス媒体の酸化を担う。このように、PS2 と PS1 で行われる一連の酸化還元反応を Z スキームと呼ぶ。また一般に禁制帯幅の大きな PS1 光触媒に不純物をドーピングすることにより、禁制帯のドーピング準位からの励起反応が起こり、反応効率を向上させることができる。さらに、光触媒表面に Pt 等の金属微粒子を助触媒として分散担持することにより、励起電子と正孔の再結合を抑制することができる。

本研究では、PS1 に Rh をドーピングした SrTiO<sub>3</sub> を使い、PS2 として WO<sub>3</sub> を使い Z スキーム反応による水からの水素生成を検討した。

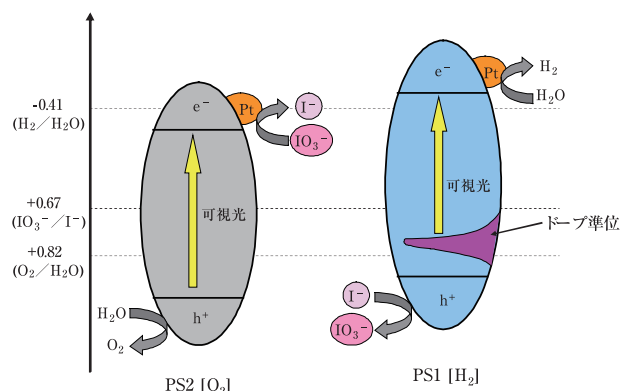


図 1 2 種類の光触媒を用いた二段光励起システム

## 2. 実験

まず、前段階として  $\text{WO}_3$  粉体への助触媒金属の担持方法を検討し、それらの光触媒特性を評価することで担持方法の優劣を判断した。次に  $\text{WO}_3$  による  $\text{O}_2$  生成を検討することで PS2 の基本機能を調べた。

### 2.1 含浸法による $\text{WO}_3$ への助触媒担持

市販の  $\text{WO}_3$  粉体 (関東化学株式会社 99.0%) 2.5g を水 70ml に懸濁させ、マグネットスターラーで攪拌しながら、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  等の金属塩を水に溶か

した溶液を、光触媒に対し助触媒金属が 1mass% になるように少しずつ滴下した。4 時間攪拌した後、エバポレーターで水を蒸発させ、 $500^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱乾燥することで金属担持を行った。

### 2.2 光析出法による $\text{WO}_3$ への助触媒担持

光析出法では、担持金属の塩化物溶液に光触媒を懸濁し、マグネットスターラーで攪拌しながら Xe ランプ照射を行い、メタノール犠牲剤のもと、光還元反応により金属を光触媒上に析出させた<sup>3)</sup>。反応時間、乾燥条件は含浸法と同一で行った。

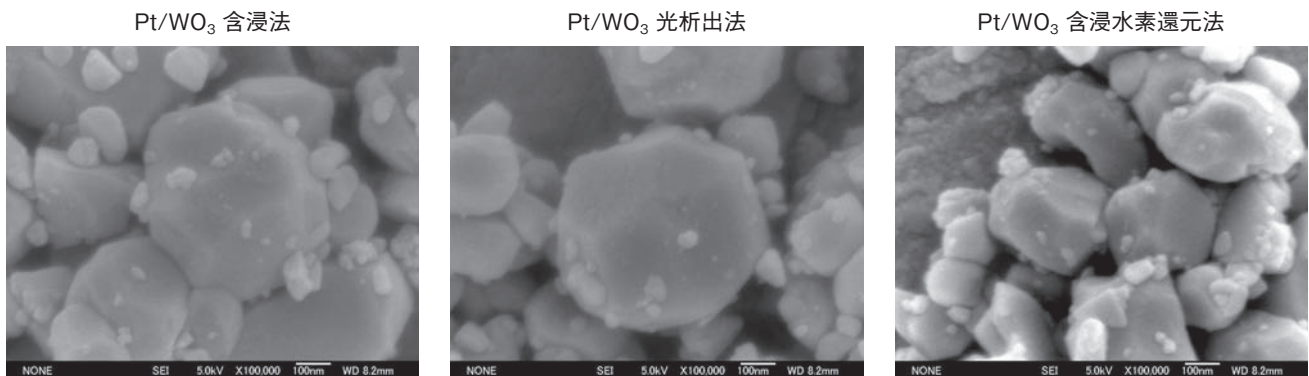


図 2 Pt/ $\text{WO}_3$  担持法別 SEM 画像

### 2.3 含浸水素還元法による $\text{WO}_3$ への助触媒担持

水素ガスは物質を還元する力が非常に強く、金属を粒子として析出させ易い。助触媒の担持において、水素の還元力を有効に活用し、光触媒表面に担持金属微粒子を析出させることを試みた<sup>4)</sup>。

すなわち、乾燥の工程を水素雰囲気下にて行い、その他は含浸法と同じ手順で行なった。水素の還元力で光触媒自体が還元されてしまうのを防ぐために、水素の流量は 10ml/min とした。

含浸法、光析出法、含浸水素還元法による助触媒の担持状態を SEM で観察した結果を図 2 に示した。SEM 写真より、 $\text{WO}_3$  表面に 10nm 以下の微小な金属粒子を確認できた。この結果、全ての担持法で助触媒が担持されていることが確認できた。

### 2.4 アセトアルデヒド分解

ホルムアルデヒドはシックハウス症候群の原因物質であり、空気中に存在すると人体に害を及ぼすと考えられている。本実験では、ホルムアルデヒドのかわりにアセトアルデヒドを用い、 $\text{WO}_3$  による分解実験を行ない、各種の担持方法で助触媒を担持した  $\text{WO}_3$  の光触媒活性評価をした<sup>5)</sup>。

あらかじめ助触媒を担持した  $\text{WO}_3$  粉体 0.5g を入れた 1L 容器に 30ppm の濃度となるようにアセト

アルデヒドを注入し、ブラックライト及び蛍光灯照射下で所望の時間放置した後、アセトアルデヒド濃度の変化をガスクロマトグラフ (SHIMADZU GC-14B) で測定した。

### 2.5 水の分解実験

$\text{SrTiO}_3$  は伝導帯下端が水素生成準位より負側に位置しているため、水素生成用光触媒 (PS1) として機能することが期待される。一方、 $\text{WO}_3$  は価電子帯上端が酸素生成準位より正側に位置しているため、酸素生成用光触媒 (PS2) として機能すると考えられる。本実験では図 3 のような装置を用い、作製した光触媒材料が PS1、PS2 として機能するかを

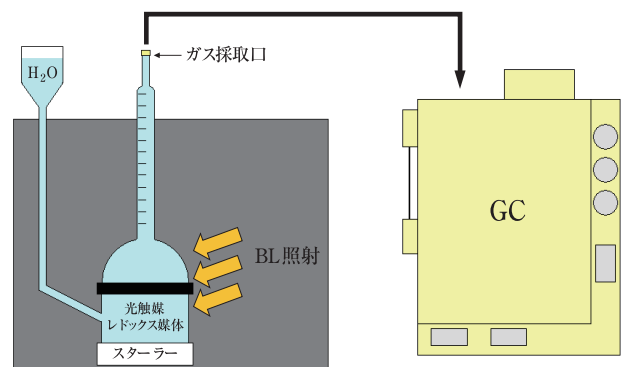


図 3 水の分解実験のための光反応装置

うかを評価した。

まず、レドックス媒体 30mmol を溶かした水 600ml に作製した光触媒材料 0.5g を入れ、マグネッ トスターラーで攪拌させながらブラックライト照射 を行なった<sup>1)</sup>。レドックス媒体として NaIO<sub>3</sub> を用いた。発生したガスをガス採取口よりシリンジで採取 し、ガスクロマトグラフ (TCD) で測定を行なった。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 Pt 担持 WO<sub>3</sub> によるアセトアルデヒドの分解

図 4 は Pt/WO<sub>3</sub> でのアセトアルデヒド分解実験 結果である。助触媒担持量は全て 1mass%とした。 48h のブラックライト照射下では含浸法と含浸水素

還元法で担持を行った試料を用いた分解実験で、アセトアルデヒド濃度が 10.52ppm と 8.52ppm まで減少した。光析出法を用いた試料の場合では、0ppm まで濃度が減少し (図 4 左)、最も優れた特性を示した。一方蛍光灯照射下では、如何なる担持法を用いた Pt/WO<sub>3</sub> 試料でもブラックライト照射下より触媒活性は劣ったが、比較的大きなアセトアルデヒドの分解能を示した (図 4 右)。また、同じ条件で暗所下にて実験を行なった結果、濃度減少はほとんど見られなかったため、本実験では光触媒反応によるアセトアルデヒド分解が起こっているものと考えられる。

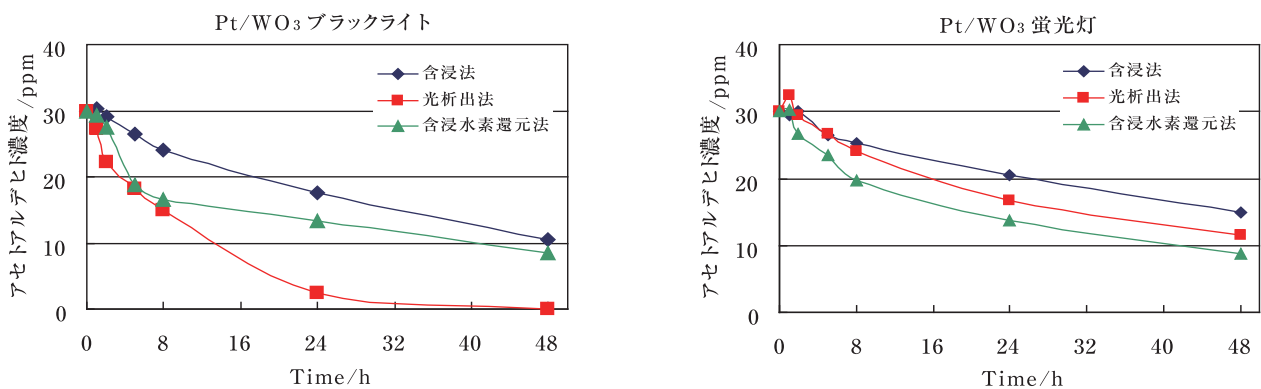


図 4 Pt/WO<sub>3</sub> を用いたアセトアルデヒド分解実験

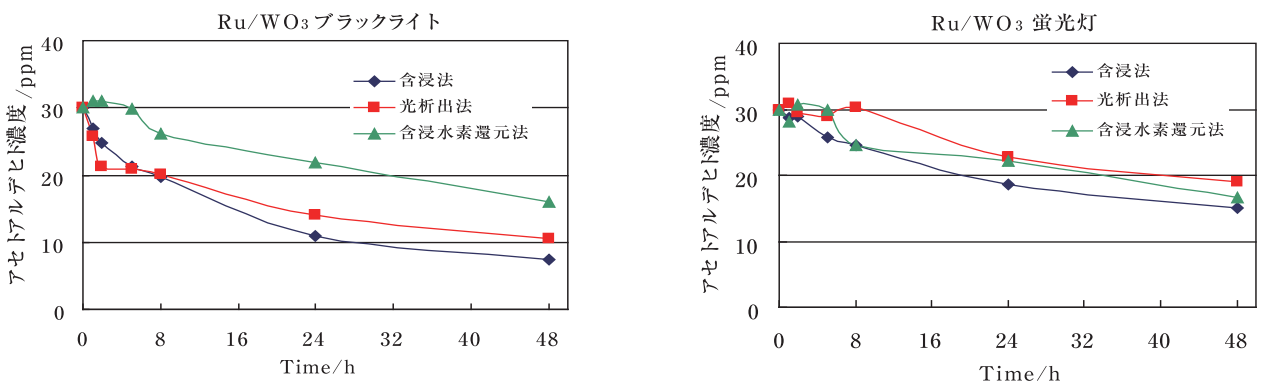


図 5 Ru/WO<sub>3</sub> を用いたアセトアルデヒド分解実験

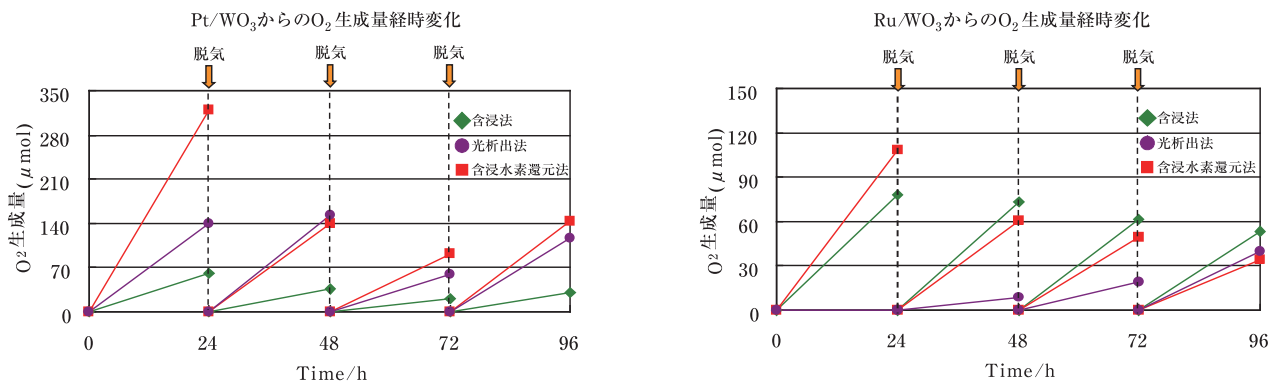


図 6 WO<sub>3</sub> を用いた O<sub>2</sub> 生成量経時変化

### 3.2 Ru 担持 WO<sub>3</sub> によるアセトアルデヒドの分解

図 5 は Ru/WO<sub>3</sub> 試料でのアセトアルデヒド分解実験結果である。光析出法を用いた Pt/WO<sub>3</sub> のようなアセトアルデヒドの完全分解は確認されなかったが、ブラックライト照射下、蛍光灯照射下共にすべての Ru/WO<sub>3</sub> 試料で、アセトアルデヒドの濃度減少が確認された。しかし、平均的な分解能を見ると Pt/WO<sub>3</sub> よりも劣っているため、WO<sub>3</sub> を用いたアセトアルデヒド分解における助触媒は Ru より Pt が優れていることが明らかになった。アセトアルデヒドは酢酸を経て、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O に分解されることは明確になっているが、この反応に関与する反応活性種は明らかとなっていない。Ru の標準電極電位は Pt よりも正側にあり、伝導体より Ru に注入された電子の還元力は Pt の場合に比べ弱くなる。このことがアセトアルデヒドの分解に関与すると考えられる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> や O<sub>2</sub><sup>-</sup> の生成<sup>6)</sup> に影響している可能性がある。

### 3.3 WO<sub>3</sub> を用いた O<sub>2</sub> 生成

酸素生成用光触媒として、助触媒を担持した WO<sub>3</sub> を用いて O<sub>2</sub> 生成実験を行なった。図 6 に O<sub>2</sub> 生成量の経時変化を示した。24 時間ごとに生成ガスをガスクロマトグラフで測定した後、装置内の酸素ガスを脱気し、4 回の繰り返し実験を行い、延べ 96 時間まで生成量の変化を調べた。

Pt/WO<sub>3</sub> 試料に関して、含浸法で作成した試料ではあまりムラが無く 50 μmol 前後の安定した O<sub>2</sub> 生成が見られたが、平均生成量は少ない。光析出法で作成した試料の O<sub>2</sub> 生成能は含浸法よりも全体的に高活性であった。含浸水素還元法による Pt/WO<sub>3</sub> では、初期の 24 時間までは約 295 μmol/24h の O<sub>2</sub> 生成が観測されたが、脱気後の 2 回目以降は約 140 μmol/24h 程度の酸素生成量となった。2 回目以降は酸素生成量が大幅に減少しているが、これは正孔によるレドックス媒体の酸化反応 (I+h → IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) が水からの酸素発生反応と競争的に起こるためと考えられる。

Ru/WO<sub>3</sub> 試料に関して、24 時間までは含浸水素還元法が最も高活性で、約 115 μmol/24h の酸素生成が観測された。脱気後の 2 回目以降は約 60 μmol/24h 程度の酸素生成量となった。光析出法による Ru/WO<sub>3</sub> 試料に関しては、初期の 24 時間では O<sub>2</sub> 生成が全く見られず、48 時間以降に少量の O<sub>2</sub> 生成量が観測され、96 時間後では他の試料と同程度の O<sub>2</sub> 生成量を示した。これについては、理由が明確ではないが、試料と分解するための水との濡れ

性などが関係しているのではないかと考えられる。

### 3.4 PS1,PS2 の組み合わせによる水の完全分解

WO<sub>3</sub> が酸素生成用光触媒として有効なことを確認できたので、図 1 の二段光励起のメカニズムのように水素生成用光触媒である StTiO<sub>3</sub>(Rh-doped) と組み合わせて水の完全分解実験を行った。その結果、双方に含浸法で Pt を担持したものから 48h で 0.33 μmol 程度の少量の H<sub>2</sub> 生成を確認した。O<sub>2</sub> 生成量は 0.15 μmol であり、Pt/WO<sub>3</sub> 単独で行った O<sub>2</sub> 生成量に比較し著しく少ない量であった。この原因としては、PS2 で生成した正孔によるレドックス媒体の酸化、および PS1 で生成した電子がレドックス媒体の還元をしている可能性が考えられる。今後は、レドックス媒体の濃度や種類など、Z スキーム法のさらなる検討が必要である。尚、助触媒を Ru とした場合には H<sub>2</sub> の生成は確認できなかった。

## 4. 結論

アセトアルデヒド分解実験及び水の分解実験において、WO<sub>3</sub> の助触媒としては Pt の方が Ru よりも相性が良く、担持法によってはかなりの高活性のものが得られた。また、水の完全分解による水素生成実験では、かなり活性の低い結果となった。しかし、PS1 や PS2、レドックス、担持金属など多種多様の組み合わせが可能で、探索の幅が広いことが本実験の長所でもある。このため今後の研究において、可視光下での水の完全分解による水素生成を行うことは十分に可能だと考えられる。

## 参考文献

- i) 荒井健男, 松本高利, 松本博通, 田路和幸, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan* 11, (2004)466-473
- ii) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 光触媒 基礎・材料開発・応用 435-445 株式会社エヌ・ティー・エス
- iii) Kazuhiro Sayama, Rintaro Yoshida, Hitoshi Kusama, Kiyoshi Okabe, Yoshimoto Abe, Hironori Arakawa, *Chemical Physics Letters* 277 (1997) 387-391
- iv) 大谷文章 光触媒標準研究法 p67-75 東京図書株式会社
- v) 藤島昭 光触媒反応の最近の展開 p18-19 光機能材料研究会
- vi) 坂野芳雄, 坂本穂高 会報 光触媒 29 (2009)32-37