

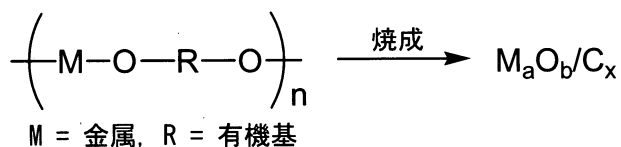
炭素クラスター/酸化物半導体複合体を用いた 可視光水分解による水素製造法の開発

報告者 大学院総合理工学研究科 物質系工学専攻 教授 吉原正邦
共同研究者 工学部応用化学科 講師 松井英雄

1. 背景

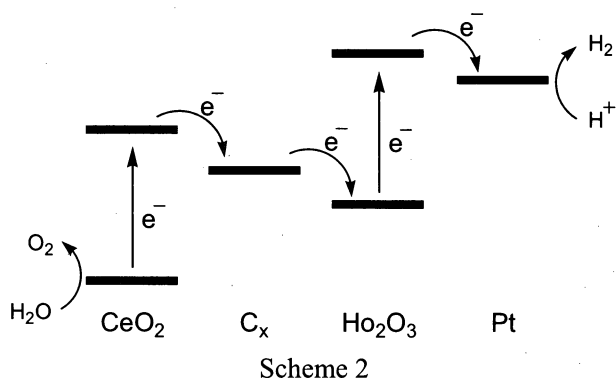
化石燃料の大量消費に伴う大気中の CO₂ 濃度の増加に起因する地球温暖化は、すでに深刻な領域に達していることは周知であり、早急かつ抜本的な対策が求められている。昨今、この問題を解決する有力な候補としてバイオ燃料が注目を集めたが、燃料源となるとうもろこしの価格高騰が食料品全般の連鎖的な価格上昇を引き起こしており、発展途上国においては食糧危機の様相を呈している。従って、地球温暖化を抜本的に解決するためには、再生可能エネルギーの活用以外に有効な解決策がないものと考えられる。特に、次世代エネルギーシステムの中核と考えられている水素についても、再生可能エネルギーから製造する必要がある、1つの方法として酸化物半導体を用いた光触媒によって太陽光と水から水素を製造する技術が注目されている。しかしながら、TiO₂, ZrO, In₂O₅, Ta₂O₅などの光触媒は、主に紫外光部にしか吸収がないため、太陽光の主成分である可視光を有効に活用できないという問題点がある。従って、実用的な水素製造システムを構築するためには、その中核となる光触媒に、可視光励起能を付与するとともに、光触媒活性そのものを向上させる必要がある。可視光励起能の付与には酸化物半導体に Fe, Cr, V, Ru, Si 等の金属イオンや C, N, S, Te 等のヘテロ原子をドーピングする手法や、酸化物結晶格子中に酸素欠陥を導入する手法が開発され、励起波長の吸収端は 600 nm に迫っているものの、これらの手法はイオンスパッタや特殊な雰囲気での焼成など製造コストの面での問題を解決できていない。また、光触媒活性の向上には酸化物半導体 1 次粒子の微細化が検討されているが、光触媒に関しては極度なナノサイズ化は触媒活性の低下を招くことが知られている。この原因としては、ナノサイズ化によるバンド構造の離散によって励起波長が短波長シフトすることや、界面近傍において励起電子-正孔対の再結合が促進するためとされている。

これまでに我々は、Scheme 1 に示す金属-有機基交互構造を有するハイブリッド共重合体を還元雰囲気下で焼成し、ナノサイズの酸化物半導体が炭素クラスターマトリックス中に均一に分散した複合体を構築しており、得られた複合体が可視光応答性光触媒として機能することを



Scheme 1

明らかにしている。また、 ZrO_2 などのバンドギャップが大きく可視光には全く活性を示さない半導体を導入した系においても、複合化によって可視光応答性が発現することも判明している。この効果は、還元雰囲気下で焼結することによって、酸化物半導体には酸素欠損等の欠陥構造が導入されるとともに、有機基の炭化によって生成する高い電子授受能を有する炭素クラスターが、酸化物半導体の光励起によって生成する正孔および励起電子を速やかに移動させることによって発現したものと考えられる。さらに、2種の酸化物半導体を導入した $CeO_2/C_x/Ho_2O_3$ /炭素クラスター複合体に Pt を担持した系は、Scheme 2 に示す植物の光合成系と同様の2段階励起機構を形成し、可視光照射下において $H_2/O_2 = 2$ 比で水の完全分解することを報告している (*J. Colloid and Interface Sci.*, 297 (2006), 672-677)。



また、平成 18 年度社会連携研究推進事業の補助を受け、酸化物半導体として Cr_2O_3 , MnO_2 , Mo_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 を選択し、 Cr/Zr , Cr/Ti , Cr/Nb , Mn/Zr , Mn/Ti , Mn/Nb , Mo/Zr , Mo/Ti , Mo/Nb , Ce/Hf の組み合わせによる複合体の構築を実施したところ、 Ce/Hf 系を除く全ての2種金属酸化物-炭素クラスター複合体の構築に成功した。さらに、複合体構築法として金属-アセチルアセトン錯体等の金属化合物をエポキシ樹脂等の有機高分子マトリックス中に分散させた前駆体を還元雰囲気下で焼成する、極めて安価かつ簡便な方法で酸化物半導体/炭素クラスター複合体が得られることも判明した。そこで、複合体の光触媒活性を可視光照射下におけるメチレンブルーの還元反応等を用いて評価したところ、全ての系において可視光応答性を付与することに成功し、その活性は単一金属種含有系と比較して向上するとともに、特に、 MnO_2 の導入によって複合体の酸化機能が向上することが判明した。

2. 目的

本研究は、炭素クラスター/酸化物半導体複合体を用い、可視光によって水の完全分解を行う実用的な水素製造法に適応可能な光触媒を開発することを目的とする。上述の通り、すでに我々は、平成 18 年度社会連携研究推進事業の補助を受け、高い酸化活性や多電子酸化が期待される Cr_2O_3 , MnO_2 , MoO_3 , CeO_2 とワイドバンドギャップ半導体として高い酸化還元ポテンシャルが得られる ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , HfO_2 を組み合わせた2種酸化物半導体/炭素クラスター(C_x)複合系の構築に関する検討を行った。その結果、金属-アセチルアセトン錯体等の金属化合物をエポキシ樹脂等の有機高分子マトリックス中に分散させた前駆体を還元雰囲気下で焼成する、極めて安価かつ簡便な方法で Cr/Zr , Cr/Ti , Cr/Nb , Mn/Zr , Mn/Ti ,

Mn/Nb, Mo/Zr, Mo/Ti, Mo/Nb 複合系の構築に成功するとともに、全ての系における可視光応答化を達成した。さらに、 MnO_2 を導入した $\text{MnO}_2/\text{C}_x/\text{TiO}_2$ 系は、犠牲酸化剤である硝酸銀存在下における可視光水分解の検討より、標準的な TiO_2 である P-25 が全く酸素を発生しなかったのに対して、 $\text{MnO}_2/\text{C}_x/\text{TiO}_2$ 系は $70 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ の酸素生成が認められた。また、比較対照である TiO_2 単独系の酸素生成量は $21 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ であり、 MnO_2 に由来する強い酸化力によって複合体の酸化機能が向上することも明らかとなった。しかしながら、Pt を担持した $\text{MnO}_2/\text{C}_x/\text{TiO}_2$ 系を用いて、可視光による水の完全分解について検討したところ、水素の発生は認められたものの酸素は生成しないことも判明した。この原因としては、 $\text{MnO}_2/\text{C}_x/\text{TiO}_2$ 系は、通常の還元雰囲気下焼成ではマンガンが MnO になってしまうために、純酸素雰囲気下での焼成を行っており、 MnO_2 ならびに TiO_2 への欠陥構造の導入が少ない可能性や、複合体中の MnO_2 は一旦 MnO を形成した後に、酸化されて MnO_2 となることから、当該条件下では MnO_2 の形成が不十分であった可能性などが考えられる。

そこで、本研究では MnO_2 を基軸として、 Cr_2O_3 , Mo_2O_3 , Nb_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 を組み合わせた 2 種酸化物半導体複合系を構築し、 MnO_2 形成条件の最適化ならびに、2 種酸化物半導体複合系の可視光による水の酸素と酸素への完全分解について検討を行った。

また、平成 18 年度と同様に、 MnO_2 形成条件の最適化、酸化物半導体ナノ粒子の製法に関する技術供与を、ナノサイズ希土類酸化物を調製している主要メーカーである多木化学株式会社に依頼し、共同研究による進捗の円滑化を行った。

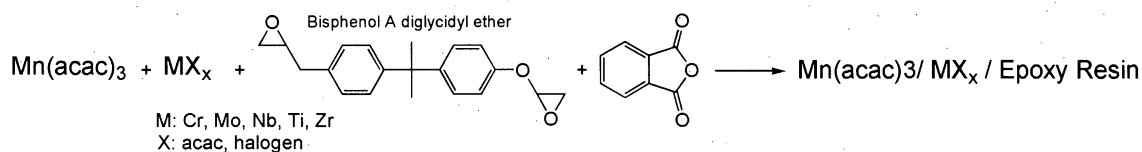
3. 研究組織

- 1) 近畿大学理工学部応用化学科 吉原正邦
研究計画の企画, 立案
- 2) 近畿大学理工学部応用化学科 松井英雄
複合体の合成戦略の立案, 評価方法の確立, 学生の指導
- 3) 多木化学株式会社研究開発本部機能性材料グループ 黒田武利
酸化物ナノ粒子形成条件の検索, 低コストな焼成技術の開発

4. 研究方法

1) 2 種金属分散エポキシ樹脂の合成

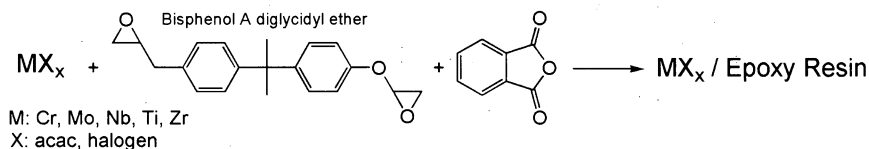
$\text{Mn}(\text{acac})_3$ および各種の金属のアセチルアセトナト錯体もしくはハロゲン化物(MX_x)それぞれ 10 mmol を THF もしくはアセトン 250 ml に溶解させた溶液に、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA), 無水フタル酸 (PA)それぞれ 30 mmol ($\text{Mn} : \text{M} : \text{C} = 1 : 1 : 98$)を加え、室温で 2 時間攪拌した後溶媒を留去した。得られた粘性溶液を 130°C で 2 時間加熱硬化させ、2 種金属分散エポキシ樹脂を合成した(Scheme 3)。



Scheme 3

2) 1 種金属分散エポキシ樹脂の合成

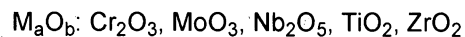
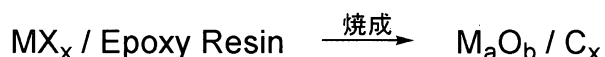
金属のアセチルアセトナト錯体もしくはハロゲン化物 (MX_x) = 10 mmol を THF もしくはアセトン 250 ml に溶解させた溶液に、DGEBA, PA それぞれ 30 mmol ($\text{M} : \text{C} = 1 : 99$) を加え、上記と同様にして 1 種金属分散エポキシ樹脂を合成した(Scheme 4)。



Scheme 4

3) 金属分散エポキシ樹脂の焼成 (Scheme 5)

前駆体である金属分散エポキシ樹脂の焼成は、雰囲気制御型電気炉を用いて行った。 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ を含む 2 種金属分散エポキシ樹脂の焼成は、純酸素雰囲気下、昇温速度 $5^\circ\text{C} / \text{min}$ で所定温度(250, 300, 350°C)まで昇温した後に 3 時間焼成を行い、焼成体を得た。1 種金属分散エポキシ樹脂の焼成は、アルゴン雰囲気下、昇温速度 $5^\circ\text{C} / \text{min}$ で所定温度(400, 500, 600, 700°C)まで昇温した後に 1 時間焼成を行い、焼成体を得た。



Scheme 5

4) 酸化物半導体/炭素クラスター複合体の電子移動過程の解析

焼成によって得られた酸化物半導体/炭素クラスター複合体について、それぞれの電子移動過程を ESR スペクトル測定によって評価した。得られた複合体に酸化剤(1,4-ベンゾキノン)もしくは還元剤(ヒドロキノン)を添加してシグナル強度の変化を確認し、それぞれの系における電子移動過程が、 $\text{M}_a\text{O}_b \rightarrow \text{C}_x$ もしくは $\text{M}_a\text{O}_b \leftarrow \text{C}_x$ のどちらであることを判定した。

5) 酸化物半導体/炭素クラスター複合体への MnO_2 担持

4)の検討より電子移動過程が $M_aO_b \leftarrow C_x$ であった複合体(Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 / C_x) 1.0 g を、0.2 (1 wt%), 0.9 (5 wt%), 1.8 (10 wt%)の過マンガン酸カリウムを含む水溶液 100 mL に加え攪拌した。得られた懸濁液にエタノール 4 mL を加え、40°Cで2時間攪拌した後、吸引ろ過によって残渣をろ別し、残渣を減圧下 60°Cで24時間乾燥させた。次いで、乾燥させた残渣を大気中において 300°Cで10分間焼成を行い、 MnO_2 担持焼成体を得た。

6) 酸化物半導体/炭素クラスター複合体の可視光励起による光触媒活性の評価

還元活性の評価

得られた複合体 10 mg を 0.03 mmol / l のメチレンブルー水溶液 4 ml に分散させ、犠牲還元剤としてクエン酸 0.06 mmol / l を添加し、暗所において12時間攪拌してメチレンブルーを飽和吸着させた。この懸濁液に 460 nm 以下の波長をカットするフィルターを装着した 100 W タングステン光源を照射し、メチレンブルーの濃度を30分ごとに UV-VIS スペクトルを用いて測定した。この際のメチレンブルーの減少量から可視光による還元活性を評価した。

酸化活性の評価

得られた複合体 50.0 mg を、0.05 mmol / l 硝酸銀(I)水溶液 5 ml に分散させ、この懸濁液をアルゴンガスで1時間バブリングを行い脱気処理した。アルゴン雰囲気下、この懸濁液に 460 nm 以下の波長をカットするフィルターを装着した 100 W タングステン光源を照射し、発生した気体をガスクロマトグラフィーによって定性および定量し、酸素の生成量から可視光による酸化活性を評価した。

7) MnO_2 担持複合体への白金担持

MnO_2 担持複合体 70 mg を 0.05 mmol / L 塩化白金酸水溶液 1.75 mL に分散させ30分間光照射を行った後、還元剤としてメタノールを 1.75 mL 加え、さらに30分間光照射を行った。次いで、残渣を吸引ろ過し、蒸留で洗浄した後、減圧下 60°Cで24時間乾燥を行い、Pt / MnO_2 担持複合体を得た。また、比較対象として MnO_2 の担持を行っていない複合体についても同様に白金担持を行った。なお、光源には 460 nm 以下の波長をカットするフィルターを装着した 100 W タングステンランプを用いた。

8) Pt / MnO_2 担持複合体の可視光水分解能評価

Pt / MnO_2 担持複合体もしくはPt担持複合体 10 mg を加え、アルゴンガスで1時間バブリングを行うことで脱気処理した蒸留水 0.2 mL を加えた。得られた懸濁液にアルゴン雰囲気下3時間光照射を行い、発生した気体をガスクロマトグラフィーを用いて定性および定量を行った。なお、光源には 460 nm 以下の波長をカットするフィルターを装着した 100 W タングステンランプを用いた。

5. 研究成果

1) $\text{MnO}_2 / \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Mo}_2\text{O}_3, \text{Nb}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$ /炭素クラスター複合系の構築

はじめに、Mn 原子と Cr, Mo, Nb, Ti, Zr 原子(M)と炭素原子(C)の原子比が $\text{Mn} : \text{M} : \text{C} = 1 : 1 : 98$ となるように、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ と $\text{Cr}(\text{acac})_3, \text{MoCl}_5, \text{NbCl}_5, \text{TiO}(\text{acac})_2, \text{Zr}(\text{acac})_4$ および、DGEBA, PA を THF もしくはアセトンに溶解させ、減圧下溶媒を留去した後、加熱硬化することで、2 種金属分散エポキシ樹脂(前駆体)を得た。得られた前駆体を、純酸素雰囲気下、昇温速度 $5^\circ\text{C} / \text{min}$ で所定温度($250, 300, 350^\circ\text{C}$)まで昇温した後に 3 時間焼成を行い、焼成体を得た。焼成体の組成を検討するために粉末 X 線回折(XRD)測定を行ったところ、 $250, 300^\circ\text{C}$ 焼成体

に MnO_2 に由来する回折ピーク($2\theta = 28.7, 36.6, 42.9 \text{ deg.}$)が認められたものの、 $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Mo}_2\text{O}_3, \text{Nb}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$ に由来する明瞭な回折ピークは認められなかった。この結果は、 MnO_2 が比較的容易に酸化物を形成するのに対して、他の酸化物は 300°C 程度の焼成条件では形成しにくいことを示している。一方、 350°C で焼成を行った系では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Mo}_2\text{O}_3, \text{Nb}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$ に由来するブロードなピークが認められたものの、 MnO_2 に由来するピークは消失し、 Mn_3O_4 や複合酸化物に由来するピークが新たに認められた。この傾向が最も顕著に認められた Mn / Nb 系の XRD パターンを Figure 1 に示した。

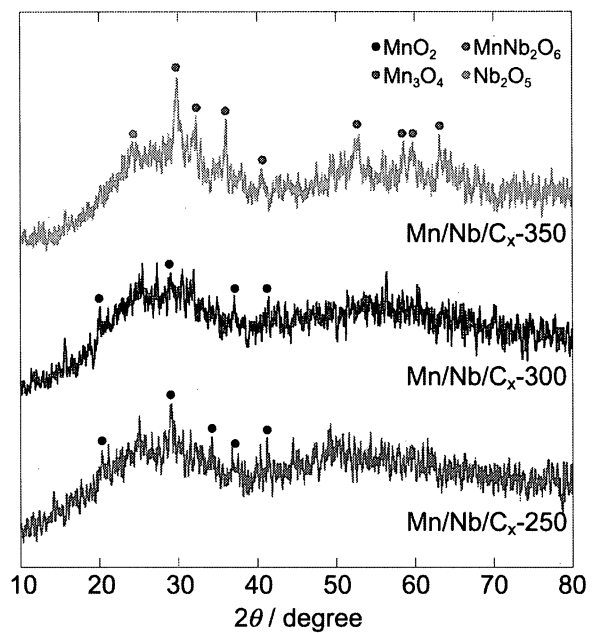


Figure 1 XRD pattern of Mn/Nb systems

そこで、双方の酸化物が生成する条件を検索するため、多木化学において、焼成温度、焼成時間、雰囲気酸素分圧等の検討を行ったところ、結晶性の高い $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Mo}_2\text{O}_3, \text{Nb}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$ を得るためには 500°C , 1 時間以上の焼成が必要であることが判明した。これに対して、 MnO_2 を得るためには 300°C 以下、3 時間、酸素分圧 0.5 以上の条件で焼成を行わなければならないことも判明し、本法によって $\text{MnO}_2 / \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Mo}_2\text{O}_3, \text{Nb}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$ /炭素クラスター複合体を構築することが極めて困難であることが示唆された。

2) $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Mo}_2\text{O}_3, \text{Nb}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$ /炭素クラスター複合系の構築

上記の結果より、 MnO_2 を含む 2 種酸化物半導体/炭素クラスター複合体の構築が困難であることが判明したため、1 種の酸化物半導体からなる $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Mo}_2\text{O}_3, \text{Nb}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$ /炭素クラスター複合体に MnO_2 を担持した複合系の構築について検討を行った。すなわち、 MnO_2 は H_2O を 4 電子酸化する酸化サイトとしての機能発現を目的としており、さらに、 MnO_2 のバンドギャップは 0.3 eV (励起波長 $4.1 \mu\text{m}$)と遠赤外線領域であり、可視光による多段階励

起にあまり寄与しないものと考えられ、複合体内部に導入する必然性はなく、表面に担持することでも十分にその効果を発揮することが予想される。

そこで、 MnO_2 担持複合体を構築するにあたり、1 種酸化物半導体/炭素クラスター複合体の構築を行った。Cr, Mo, Nb, Ti, Zr 原子(M)と炭素原子(C)の原子比が $M : C = 1 : 99$ となるように、 $Cr(acac)_3$, $MoCl_5$, $NbCl_5$, $TiO(acac)_2$, $Zr(acac)_4$ および、DGEBA, PA を THF もしくはアセトンに溶解させ、減圧下溶媒を留去した後、加熱硬化することで、2 種金属分散エポキシ樹脂(前駆体)を得た。得られた前駆体を、アルゴン雰囲気下、昇温速度 $5^\circ C / min$ で所定温度($400, 500, 600, 700^\circ C$)まで昇温した後に 1 時間焼成を行い、焼成体を得た。得られた焼成体の組成を検討するために、XRD もしくは X 線光電子スペクトル(XPS)測定を行ったところ、 $Cr_2O_3 : 500^\circ C$, $Mo_2O_3 : 500^\circ C$, $Nb_2O_3 : 400^\circ C$, $TiO_2 : 500^\circ C$, $ZrO_2 : 600^\circ C$ 以上の温度での焼成によって 1 種酸化物半導体/炭素クラスター複合体が得られることが判明した。一例として、 ZrO_2 /炭素クラスター複合系の XRD 測定結果を Figure 2 に、XPS 測定結果を Table 1 に示した。

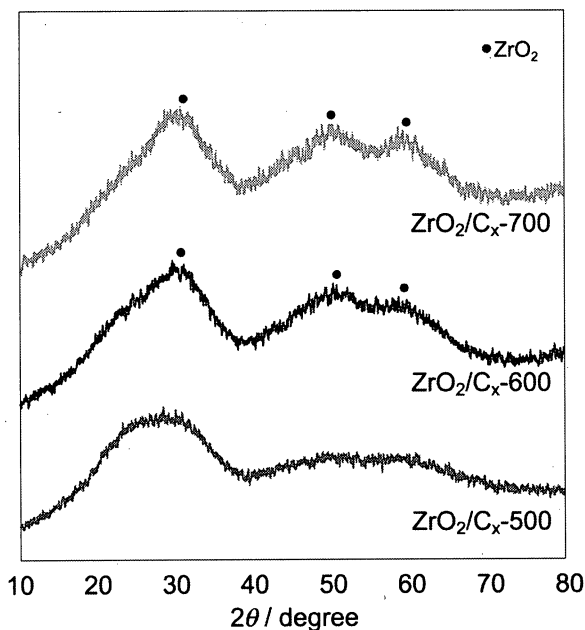


Figure 2 XRD pattern of ZrO_2 systems

Table 1 Zr 3d binding energy (XPS)

Products	binding energy (eV)	
	Zr 3d	
ZrO_2/C_x-500	183.6	
ZrO_2/C_x-600	182.4	
ZrO_2/C_x-700	182.2	
ZrO_2	182.4	

また、焼成体の形状を確認するために TEM 観察を行ったところ、全ての系において酸化物半導体形成温度以上では、炭素クラスターと考えられる密度の低いマトリックス中に酸化物半導体と考えられる密度の高い粒子が均一に分散していることが確認された。この高密度の粒子は酸化物半導体形成の下限温度では数 nm のオーダーであり、焼成温度が高くなることで若干の粒子成長が認められるものの、 $700^\circ C$ 焼成体においても 10 nm 以下であることが判明した。一例として、 ZrO_2 /炭素クラスター複合系の TEM 観察結果を Figure 3 に示した。以上の、XRD, XPS, TEM の結果から、得られた焼成体は炭素クラスターマトリックス内にナノサイズの酸化物半導体が均一に分散した 1 種酸化物半導体/炭素クラスター複合体であることが判明した。

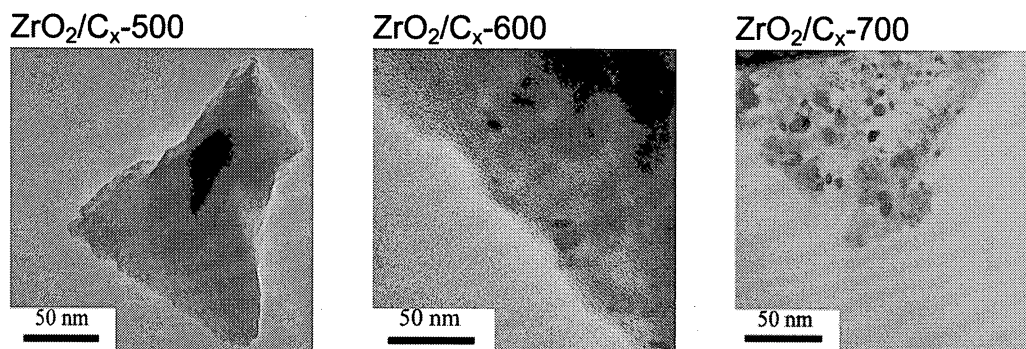
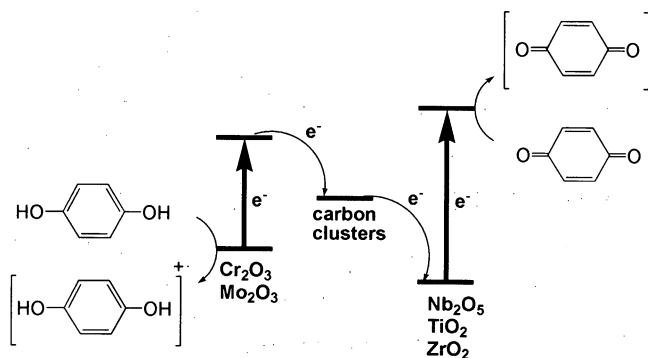


Figure 3 TEM images of ZrO₂ systems

さらに、円滑な電子移動系を構築するためには、Scheme 2 に示したとおり $MnO_2 \rightarrow C_x \rightarrow M_aO_b$ 型の電子移動であることが望ましいものと考えられるため、 Cr_2O_3 , Mo_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 /炭素クラスター複合体の電子スピン共鳴(ESR)スペクトル測定を行い、複合体の電子移動過程を検討した。その結果、全ての系において 337mT($g = 2.003$)付近にフリーラジカル種に由来するシャープなシグナルが観測され、このシグナルは g 値より炭素クラスター上に生成したラジカル種と考えられる。この結果は、酸化物半導体と炭素クラスター間において電荷分離が生じている可能性を示唆している。また、 Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 系では酸化剤（ベンゾキノン）の添加により強度が増大し、一方、還元剤（ヒドロキノン）の添加により強度の減少が認められた。これは、炭素クラスター上に生成したラジカル種が酸化剤への電子供与により蓄積され、還元剤からの電子供与により消費されたことを示しており、炭素クラスター上に生成するラジカル種がカチオン種であることを示している。したがって、これらの電子移動過程は、炭素クラスターから Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 への電子移動であり、 Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 は還元サイト、炭素クラスターは酸化サイトとして機能することが示唆された。一方、 Cr_2O_3 , Mo_2O_3 系においては、酸化剤の添加によりシグナル強度が減少し、対して還元剤の添加により増大することが認められ、 Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 系とは逆の挙動を示したことにより、炭素クラスター上に生成するラジカル種がアニオン種であることが示唆された。従って、 Cr_2O_3 , Mo_2O_3 系の電子移動過程は、 Cr_2O_3 , Mo_2O_3 から炭素クラスターへの電子移動であり、 Cr_2O_3 , Mo_2O_3 が酸化サイト、炭素クラスターは還元サイトとして機能することが示唆された。なお、 ZrO_2 , Cr_2O_3 系の ESR スペクトルを Figure 4 に、各系の電子移動過程の模式図を Scheme 6 に示した。



Scheme 6 Plausible electron transfer process

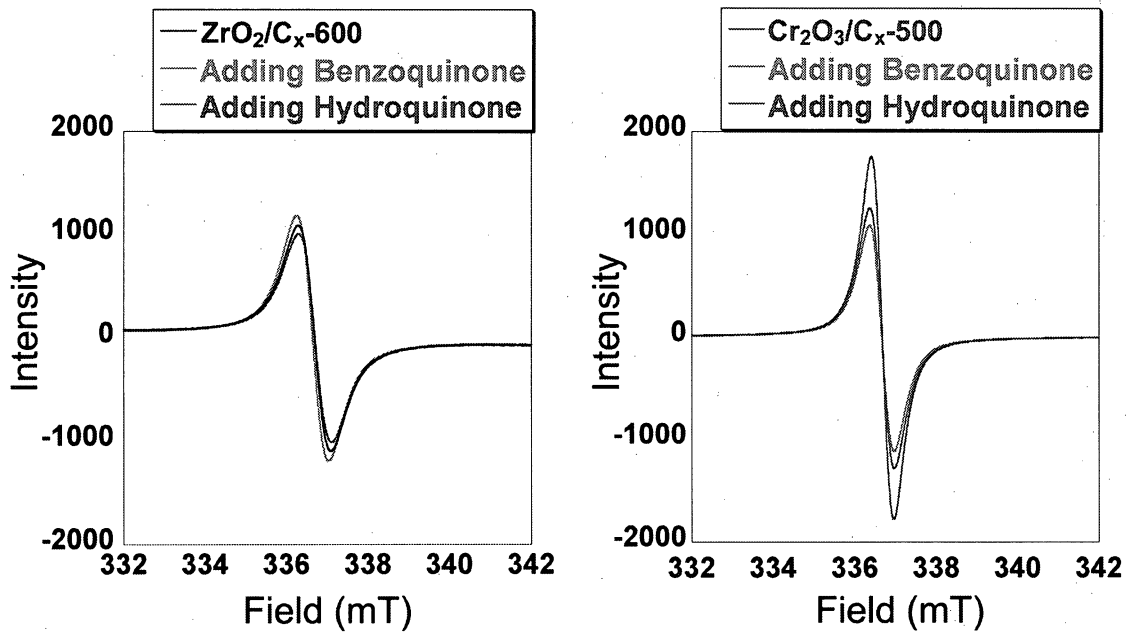


Figure 4 ESR spectra of ZrO_2 , Cr_2O_3/C_x in the presence of redox reagents

以上の結果より、 MnO_2 の担持には Nb_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 /炭素クラスター複合系が望ましいことが判明した。

3) MnO_2 担持 Nb_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 /炭素クラスター複合系の構築

上記の結果より、 MnO_2 担持-酸化物半導体/炭素クラスター複合体の構築に用いる酸化物半導体には Nb_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 が望ましいことが判明した。 MnO_2 担持にあたり、 Nb_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 系の焼成温度による光触媒活性の差異を検討するために、各複合体を用いて、可視光 ($\lambda > 460 \text{ nm}$) 照射下におけるメチレンブルー(MB)の還元分解反応を行った。得られた結果を Table 2 に、 TiO_2 系でのメチレンブルー濃度変化のグラフを Figure 5 に示した。

Table 2 Photoreduction activities

Product	Activity ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
Nb_2O_5/C_x-400	1.68
Nb_2O_5/C_x-500	5.30
Nb_2O_5/C_x-600	1.63
<hr/>	
TiO_2/C_x-500	32.3
TiO_2/C_x-600	24.2
TiO_2/C_x-700	16.7
<hr/>	
ZrO_2/C_x-500	—
ZrO_2/C_x-600	15.42
ZrO_2/C_x-700	9.61

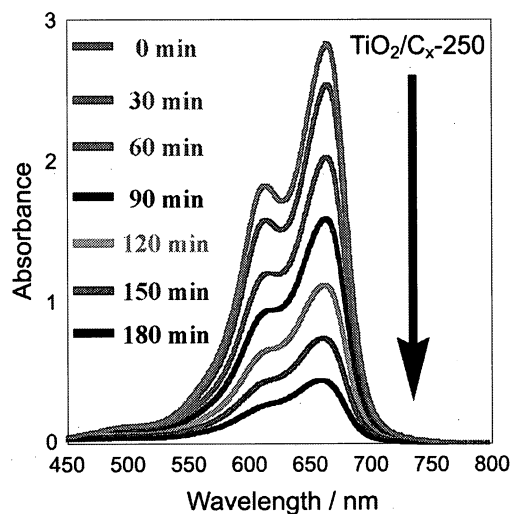


Figure 5 UV-VIS spectra of MB in the presence of TiO_2/C_x-500

ZrO₂/C_x-500 を除く全ての系において、暗所下ではメチレンブルー濃度の減少は認められなかったが、可視光照射下においては、時間経過とともにメチレンブルーの濃度が減少し (Figure 5)、本複合体が可視光応答性光触媒として機能することが判明した。また、各系において最大の活性を示した焼成温度は、Nb₂O₅系では 500°C、TiO₂系では 500°C、ZrO₂系では 600°Cであった。そこで、MnO₂ 担持には Nb₂O₅/C_x-500, TiO₂/C_x-500, ZrO₂/C_x-600 を用いることとした。なお、全般的な活性は TiO₂系が高い傾向が認められたが、この原因としては先の XRD 測定の結果より、TiO₂系は比較的結晶性が高いことが判明しているため、これらの効果によるものと考えられる。

次いで、Nb₂O₅/C_x-500, TiO₂/C_x-500, ZrO₂/C_x-600 を MnO₂ の担持を行うために、担持法の検討を多木化学に依頼した。その結果、MnO₂ の担持を従来法の応用で Mn(acac)₃ を吸着させた後、酸素雰囲気下で焼成を行うと MnO₂ の生成は認められるものの、Mn₃O₄ も生成することが判明し、新たな担持法を開発する必要があることが明らかとなった。そこで、種々の担持条件の検討を行ったところ、過マンガン酸カリウム(KMnO₄)水溶液中に複合体を分散させた後、エタノールによって MnO₄⁻イオンを還元して MnO₂ を複合体表面に析出させ、空気雰囲気下、300°C で 10 分間加熱して表面上に定着させるという比較的簡便な手法で MnO₂ の担持が可能であることが判明した。以上の報告を受け、Nb₂O₅/C_x-500, TiO₂/C_x-500, ZrO₂/C_x-600 に MnO₂ の担持を試みた。複合体に対して KMnO₄ が 1, 5, 10wt% の水溶液中を用いて担持し、Mn の含有を確認するために元素分析を行った (Table 3)。

Table 3 Elemental analyses of the products

Products	M(%)	Mn(%)	C(%)	H(%)	atomic ratio M : Mn : C
Nb ₂ O ₅ /C _x -500Mn(1wt%)	13.20	0.13	66.90	2.63	1 : 0.02 : 35
Nb ₂ O ₅ /C _x -500Mn(5wt%)	13.45	2.74	63.58	2.54	1 : 0.29 : 30
Nb ₂ O ₅ /C _x -500Mn(10wt%)	13.49	5.99	57.14	2.32	1 : 0.75 : 32
TiO ₂ /C _x -500Mn(1wt%)	6.11	0.15	76.51	3.91	1 : 0.02 : 50
TiO ₂ /C _x -500Mn(5wt%)	5.68	2.82	72.93	3.86	1 : 0.43 : 51
TiO ₂ /C _x -500Mn(10wt%)	5.26	7.60	66.21	3.56	1 : 1.26 : 50
ZrO ₂ /C _x -600Mn(1wt%)	17.43	0.31	64.65	2.21	1 : 0.03 : 28
ZrO ₂ /C _x -600Mn(5wt%)	17.09	1.49	61.54	2.13	1 : 0.15 : 27
ZrO ₂ /C _x -600Mn(10wt%)	17.11	3.12	59.28	2.18	1 : 0.30 : 26

その結果、いずれの系においても Mn の含有が認められ、KMnO₄ の濃度が高くなるにつれて Mn の含有量も増大していることが判明し、Nb₂O₅/C_x-500 系では 0.13~5.99 %、TiO₂/C_x-500 系では 0.15~7.60 %、ZrO₂/C_x-600 では 0.31~3.12 %であった。また、担持されている Mn の組成を検討するために、XPS 測定を行ったところ (Table 4)、いずれの系においても Mn 2p

軌道の結合エネルギーは 641.7~642.3 eV の範囲にあり、市販の MnO_2 の 642.0 eV と差異がないことが判明し、複合体表面に担持されている Mn は MnO_2 となっていることが明らかとなった。さらに、 MnO_2 の担持状態を確認するために TEM 観察を行った結果、複合体界面近傍に密度の高い MnO_2 と考えられる粒子が認められた。なお、一例として、 ZrO_2/C_x -600Mn(5wt%) の TEM 像を Figure 6 に示した。

Table 4 Mn 2p binding energy of the products

Products	binding energy (eV)
	Mn 2p
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_x$ -500Mn(1wt%)	642.3
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_x$ -500Mn(5wt%)	641.9
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_x$ -500Mn(10wt%)	642.2

TiO_2/C_x -500Mn(1wt%)	642.2
TiO_2/C_x -500Mn(5wt%)	641.9
TiO_2/C_x -500Mn(10wt%)	641.7

ZrO_2/C_x -600Mn(1wt%)	642.3
ZrO_2/C_x -600Mn(5wt%)	641.7
ZrO_2/C_x -600Mn(10wt%)	641.6

MnO_2	642.0

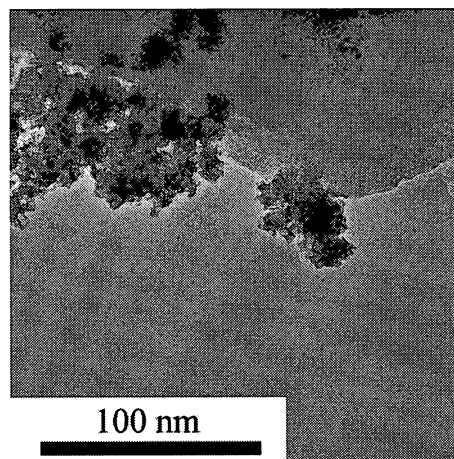


Figure 6 TEM image of ZrO_2/C_x -600Mn(5wt%)

以上の結果から、得られた生成物は MnO_2 担持-酸化物半導体/炭素クラスター複合体であることが判明したので、 MnO_2 担持が複合体の酸化活性に及ぼす影響を検討するために、犠牲剤として硝酸銀(AgNO_3) を添加した系における可視光水分解反応を行った (Table 5)。その結果、全ての系において MnO_2 担持複合体の酸素の生成量が増加しており、 MnO_2 担持によって複合体の酸化機能が改善されることが判明した。また、 MnO_2 担持体の O_2 と Ag の生成量の比は、理論値の 1 : 4 に比較的近いことより、 H_2O からの 4 電子酸化が円滑に進行していることが示唆される。特に、 ZrO_2

Table 5 Water decomposition exam. in the presence of AgNO_3

Products	O_2	Ag	mol ratio
	(μmol)	(μmol)	$\text{O}_2 : \text{Ag}$
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_x$ -500	0.3	3.3	1 : 8.4
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_x$ -500Mn(1wt%)	1.6	6.4	1 : 4.1
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_x$ -500Mn(5wt%)	1.5	5.1	1 : 3.4
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_x$ -500Mn(10wt%)	1.4	5.5	1 : 4.1

TiO_2/C_x -500	0.4	2.6	1 : 6.9
TiO_2/C_x -500Mn(1wt%)	0.5	1.8	1 : 3.8
TiO_2/C_x -500Mn(5wt%)	0.6	1.9	1 : 3.4
TiO_2/C_x -500Mn(10wt%)	0.9	2.2	1 : 2.5

ZrO_2/C_x -600Mn	1.7	10.1	1 : 5.8
ZrO_2/C_x -600Mn(1wt%)	4.0	16.6	1 : 4.1
ZrO_2/C_x -600Mn(5wt%)	3.5	16.8	1 : 4.7
ZrO_2/C_x -600Mn(10wt%)	3.9	15.6	1 : 4.0

系の酸素発生量は多く、この原因は、酸化物半導体のバンドギャップに由来するものと考えられる。すなわち、それぞれの酸化物半導体のバンドギャップは、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 3.4 \text{ eV}$, $\text{TiO}_2 = 3.2 \text{ eV}$, $\text{ZrO}_2 = 5.0 \text{ eV}$ であり、バンドギャップの大きい ZrO_2 系が高い酸化還元ポテンシャルを発現したものと考えられる。

4) MnO_2 担持 Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 /炭素クラスター複合系による水の完全分解

上記の結果より、 MnO_2 担持が複合体の酸化機能を向上させることが判明した。そこで、それぞれの系で最も高い酸化活性を示した $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_x\text{-500Mn}(1\text{wt}\%)$, $\text{TiO}_2/\text{C}_x\text{-500Mn}(10\text{wt}\%)$, $\text{ZrO}_2/\text{C}_x\text{-600Mn}(1\text{wt}\%)$ を用いて、犠牲剤を添加しない系での可視光照射による水の完全分解反応の検討を行った。水の完全分解反応を行う前に、水素過電圧を低下させるために還元サイトに Pt の担持を行ったところ、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_x\text{-500Mn}(1\text{wt}\%)$ では 0.4 wt%, $\text{TiO}_2/\text{C}_x\text{-500Mn}(10\text{wt}\%)$ では 1.0 wt%, $\text{ZrO}_2/\text{C}_x\text{-600Mn}(1\text{wt}\%)$ では 0.7 wt% の Pt が担持されていることが判明した。次いで、得られた Pt 担持複合体を脱気水中に分散させた後、可視光($\lambda > 460 \text{ nm}$)を照射して、発生した気体をガスクロマトグラフィーを用いて定性ならびに定量を行った(Table 6)。その結果、 Nb_2O_5 , ZrO_2 系に MnO_2 , Pt を担持した系では O_2 , H_2 の発生が確認され、これらの複合体が可視光によって水を完全分解することが判明した。これに対して、Pt のみを担持した複合体では Nb_2O_5 において O_2 のみの発生は認められたものの、 TiO_2 , ZrO_2 系では O_2 , H_2 ともに発生しておらず、複合体表面に MnO_2 , Pt を担持することによって酸化還元活性が向上することが判明した。なお、 TiO_2 系において水素発生量が多い原因ならびに、 Nb_2O_5 系の O_2 と H_2 の生成量の比はが理論値の 1 : 2 から大幅にずれている原因については、現在検討中ではあるが、 MnO_2 の担持方法が KMnO_4 のエタノールによる還元であるため、複合体表面の酸化サイトのみならず還元サイトにも MnO_2 が非選択的に吸着している可能性等が考えられ、今後の改善課題であると思われる。

Table 6 Water photodecomposition ability of the products

Products	O_2	H_2	mol ratio
	(nmol)	(nmol)	$\text{O}_2 : \text{H}_2$
Pt- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_x\text{-500Mn}(1\text{wt}\%)$	117.6	12.6	1 : 0.1
Pt- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_x\text{-500}$	120.0	0	—
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_x\text{-500Mn}(1\text{wt}\%)$	0	17.3	—

Pt- $\text{TiO}_2/\text{C}_x\text{-500Mn}(10\text{wt}\%)$	0	142	—
Pt- $\text{TiO}_2/\text{C}_x\text{-500}$	0	0	—
$\text{TiO}_2/\text{C}_x\text{-500Mn}(10\text{wt}\%)$	0	100	—

Pt- $\text{ZrO}_2/\text{C}_x\text{-600Mn}(1\text{wt}\%)$	2.4	5.3	1 : 2.2
Pt- $\text{ZrO}_2/\text{C}_x\text{-600}$	0	0	—
$\text{ZrO}_2/\text{C}_x\text{-600Mn}(1\text{wt}\%)$	0	0	—

5) 成果発表

Pt-MnO₂/Nb₂O₃, Pt-MnO₂/TiO₂, Pt-MnO₂/ZrO₂ 複合系については、第 57 回高分子討論会(2008 年 9 月 24 日～26 日 大阪市立大学杉本キャンパス)にて口頭発表を予定している。

また、上記 3 系については、現在、学術雑誌への投稿を準備中である。

6. 今後の展開

本研究は酸化物半導体/炭素クラスター複合体を用いて、太陽光の主成分である可視光によって水の完全分解を行う実用的な水素製造法の開発を目的として、MnO₂ を基軸に Cr₂O₃, Mo₂O₃, Nb₂O₃, TiO₂, ZrO₂ の組み合わせによる複合体の構築を行った。研究成果として、MnO₂ の複合化手法として KMnO₄ のエタノールによる還元法が適切であることが判明するとともに、MnO₂ の担持によって複合体の酸化機能が向上することも明らかとなった。さらに、Pt ならびに MnO₂ を担持した Nb₂O₅, ZrO₂ 系は、可視光によって水を酸素と水素に完全分解することが判明した。また、現在予備検討中ではあるが、MnO₂ の代わりに CeO₂ を担持することでも、複合体の酸化機能が向上することも判明している。しかしながら、上述の通り、MnO₂, CeO₂ は複合体の酸化サイト上に選択的に担持されておらず、構築条件の最適化には至っていない。

今後は、MnO₂, CeO₂ 担持複合体の構築条件の最適化を重点として、実用化に適応可能な複合体の構築を行う必要があるものと考えられる。具体的には、以下の 2 項目に関する検討を実施する必要がある。

1) MnO₂, CeO₂ 担持条件の最適化

上述の通り、MnO₂, CeO₂ は複合体の酸化サイトに選択的に担持させる必要がある。そこで、以下の検討によって担持条件の最適化を行う。

- ① 光電着法を用いて Pt を還元サイトに選択担持した後、液相吸着法によって MnO₂, CeO₂ を酸化サイトに担持させる。
- ② 光酸化法によって Mn²⁺, Ce³⁺ イオンを吸着させた後に酸化し、MnO₂(+4), CeO₂(+4) を酸化サイト上に選択的に形成させる。

なお、吸着種の選択等は多木化学株式会社の協力を得て行う。

2) モノクロメーターを用いた励起波長の最適化

担持条件を最適化した複合体について、機能波長をモノクロメーターを用いて検討し、励起波長の長波長化に関する最適化を行う。

また、今回の MnO₂ の担持条件の検索にあたり、多木化学株式会社の協力によって迅速かつ安価なプロセスの実現に至った。従って、引き続き多木化学株式会社の協力を得て、MnO₂, CeO₂ の担持条件の検索等を実施したいと考えている。