

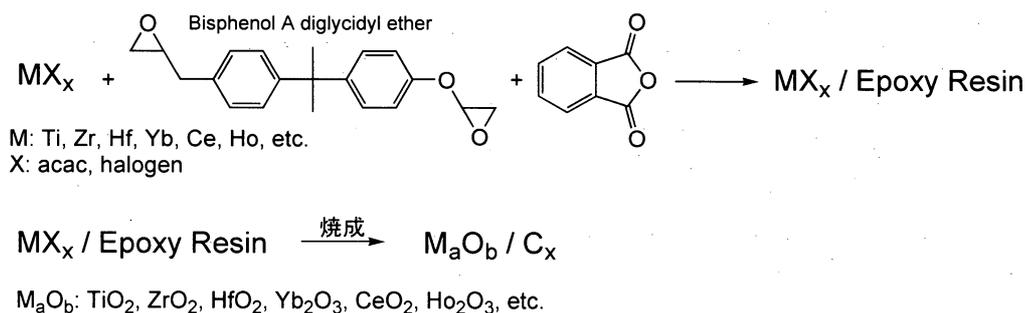
# 炭素クラスター/酸化物半導体複合体系可視光応答 光触媒の高機能化と水の完全分解による 水素製造法への応用に関する研究

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 CO<sub>2</sub> 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を施す必要がある。特に、燃料電池が次世代エネルギーシステムの中核として位置付けられる中、再生可能エネルギーである太陽光と、ほぼ無尽蔵に存在する水から水素を生成する、高効率かつ低コストな可視光応答性光触媒の開発が望まれている。これまでに、可視光応答性光触媒としては、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(Serpone, Nick ら, *Langmuir*, 10(3), (1994), 643-52; Chu, Song-Zhu ら, *Langmuir*, 21(17), (2005), 8035-8041; Reddy, K. Madhusudan ら, *J. Solid State Chem.*, 178(11), (2005), 3352-3358 等)や、酸化物結晶格子中に酸素欠陥を導入する手法(I. Nakamura ら, *J. Molecular Catal. A: Chem.*, 16, (2000), 205-212)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、励起極大は 400 nm 程度である。また、量子効率の向上を目的とし、酸化物半導体 1 次粒子の微細化も検討されているが、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(Zhibo Zhang ら, *J. Phys. Chem. B*, 102, (1998), 10871-10878)。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化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。

ここで、我々は、新規可視光応答性光触媒の開発を目的として、炭素クラスター/ナノサイズ酸化物半導体複合体の構築を行なっている。この複合体は、エポキシ樹脂等の有機マトリックス中に、金属のアセチルアセトナト錯体等(MX<sub>n</sub>)を分散させた前駆体を、還元雰囲気下で焼成するという極めて簡便な方法で得られ(Scheme 1)、H18 年度科学研究費補助金(吉原), H18~H19 年度文部科学省社会連携研究推進事業(吉原, 松井), H19 年度財団法人稻盛財団研究助成金(松井)の助成を受けた検討結果から、TiO<sub>2</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> など、一般に可視光励起を示さない多くの酸化物半導体を導入した系において、可視光励起能を発現させることに成功している。

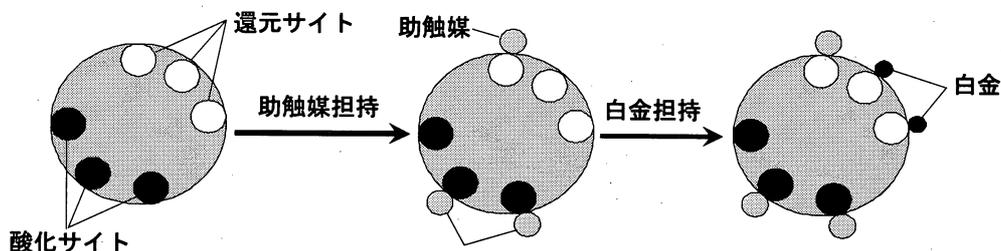


Scheme 1

さらに、H19 年度文部科学省社会連携研究推進事業の助成を受けた研究により、複合体表面上に助触媒である  $\text{MnO}_2$  および Pt を担持した  $\text{Nb}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2$  系において水の水素と酸素への完全分解を達成した。

## 2. 目的

本研究は、炭素クラスター/ナノサイズ酸化物半導体複合体を用いた可視光応答光触媒の酸化還元活性の向上ならびに、本複合体を用いた水の完全分解による水素製造法の開発を目的としている。上述の通り、平成 19 年度社会連携研究推進事業の補助を受け、 $\text{MnO}_2$  を助触媒として複合体表面に担持することで、酸化機能が向上することを見出し、 $\text{MnO}_2$  および Pt を担持した  $\text{Nb}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2$  系において、可視光による水の水素と酸素への完全分解を達成した。ここで、水の水素と酸素への完全分解が進行すれば、水素と酸素の生成モル比は  $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 2 : 1$  となるが、 $\text{MnO}_2$  および Pt 担持  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  の生成モル比は  $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 0.1 : 1$  であり、水素の生成量が著しく少ないことも判明している。この原因としては、水の酸化分解を担う助触媒である  $\text{MnO}_2$  の担持方法が  $\text{KMnO}_4$  のエタノールによる還元法であるため、複合体表面の酸化サイトのみならず還元サイトにも  $\text{MnO}_2$  が非選択的に吸着している可能性等が考えられ、還元サイト上に担持された  $\text{MnO}_2$  が水の酸化分解に伴って還元されている可能性が示唆される(Scheme 2)。



Scheme 2

この結果は、円滑な水の可視光完全分解を行なう複合系光触媒を開発するためには、助触媒の担持条件の最適化を行なわなければならないことを示している。従って、本研究では、これまでの検討結果から比較的触媒活性が高いことが判明している  $\text{ZrO}_2$ /炭素クラスター複合体を基軸として、 $\text{MnO}_2, \text{CeO}_2, \text{WO}_3$  等の助触媒の担持効果ならびに担持条件の最

適化に関する検討を行った。本研究によって高効率な可視光による水の分解系を構築できれば、エネルギー関連の諸問題を抜本的に解決する指針を与えるものと考えられる。

### 3. 研究組織

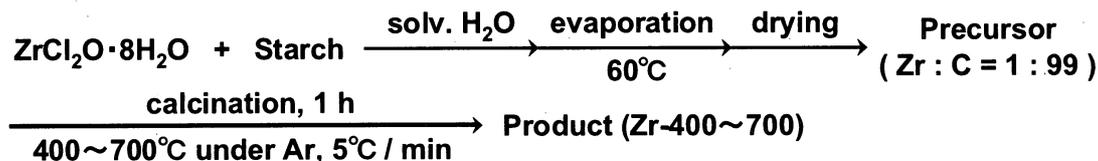
- 1) 近畿大学理工学部応用化学科 吉原正邦  
研究計画の企画, 立案
- 2) 近畿大学理工学部応用化学科 松井英雄  
複合体の合成戦略の立案, 評価方法の確立, 学生の指導
- 3) 多木化学株式会社研究開発本部機能性材料グループ 黒田武利  
低コストかつ効果的な助触媒担持方法の開発

### 4. 研究方法

#### 1) $ZrO_2$ / 炭素クラスター複合体の構築

オキシ塩化ジルコニウム・8水和物(以下  $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$  と表記)に含まれるジルコニウム原子と可溶性デンプンに含まれる炭素原子の原子比(Zr : C)が 1 : 99 となるように、 $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$  165 mmol(26.8 g)ならびに可溶性デンプン 10.0 mmol(3.23 g)を蒸留水 300 mL に溶解させた後、70°C で 1 時間攪拌した。この混合溶液からロータリーエバポレータを用いて水を留去することでオキシ塩化ジルコニウム分散可溶性デンプン(前駆体: Precursor)を得た。

次いで、得られた前駆体 1 g を磁性るつぼに入れ、デンケン卓上真空ガス置換炉 KDF-75 を用いてアルゴン雰囲気下、昇温速度 5°C / 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(Zr\_400~700)を得た(Scheme 3)。



Scheme 3

#### 2) $ZrO_2$ / 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

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。

#### 3) $ZrO_2$ / 炭素クラスター複合体表面上への助触媒( $MnO_2$ , $CeO_2$ , $WO_3$ )担持

a) MnO<sub>2</sub> 担持

最も高い光触媒活性を示した Zr\_500, 1.0 g を、0.2 g (1 wt%), 0.9 g (5 wt%), 1.8 g (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<sub>2</sub> 担持焼成体を得た。

b) CeO<sub>2</sub> もしくは WO<sub>3</sub> 担持

最も高い光触媒活性を示した Zr\_500, 100 mg を 50 mL の蒸留水に分散させた懸濁液に、2.4 mg (1 wt%), 12 mg (5 wt%), 24 mg (10 wt%) の酢酸セリウム(III)・1 水和物もしくは 10 mg (1 wt%), 60 mg (5 wt%), 120 mg (10 wt%) のテトラブチルアンモニウムヘキサタングステート(VI)を蒸留水 50 mL に溶解させた溶液を加え、24 時間攪拌を行った。その後、この懸濁系からロータリーエバポレータを用いて水を留去し、残渣を 60°C で 24 時間減圧乾燥させた。次いで、乾燥させた残渣 80 mg を磁性ろつぽに入れ、光洋サーモシステム(株)製小型チューブ炉 KTF045N を用いて、アルゴン雰囲気下、昇温速度 5°C / min で 500°C まで昇温した後に 1 時間焼成を行い、CeO<sub>2</sub> もしくは WO<sub>3</sub> 担持体を得た。

4) MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> 担持体への Pt 担持

パイレックス製の反応容器に MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> 担持体 50 mg を入れ、アルゴンガスで 30 分間バブリングを行うことで脱気処理した 2.11 mmol / L 塩化白金酸水溶液 1.2 mL およびメタノール 1.2 mL を加えた後、光照射を 3 時間行った。その後、この懸濁液をろ過し、残渣を蒸留水で洗浄した後、60°C で 24 時間減圧乾燥することで Pt 担持を行なった。なお、光源には HOYA-SCHOTT 製 Megalight 100 ハロゲンランプ(100 W)を用いた。

5) Pt-MnO<sub>2</sub>, Pt-CeO<sub>2</sub>, Pt-WO<sub>3</sub> 担持体の光触媒活性の評価

a) 酸化活性の評価

Pt-MnO<sub>2</sub>, Pt-CeO<sub>2</sub>, Pt-WO<sub>3</sub> 担持体 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、さらに析出した銀の生成量を定量することによって酸化活性を評価した。

b) 可視光水分解能評価

Pt-MnO<sub>2</sub>, Pt-CeO<sub>2</sub>, Pt-WO<sub>3</sub> 担持体 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 HOYA-SCHOTT 製 Megalight 100 ハロゲンランプ(100 W)を用いた。

6) MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> の選択的担持法の開発

a) 光酸化法による選択的担持

硝酸マンガン(II)・n水和物もしくは硝酸セリウム(III)・n水和物の金属イオンが 1 mol/l となるように調製した水溶液 10 ml に 4)と同様の手法で Pt を担持した Zr\_500, 50 mg を分散させ、3, 6, 12, 24 時間光照射を行なった。なお、光源には HOYA-SCHOTT 製 Megalight 100 ハロゲンランプ(100 W)を用いた。

b) 液相吸着法による選択的担持

4)と同様の手法で先に Pt を担持した Zr\_500 を調製し、得られた Pt 担持体を用いて 3)と同様の手法によって MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> の担持を行なった。

7) モノクロメーターによる励起波長の検討

最も光触媒活性が高い 10wt%CeO<sub>2</sub> 液相吸着選択的担持体(Ce10-Pt/Zr\_500) 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。この懸濁液に日本分光製 500W キセノンランプ装着型モノクロメーターを用いて 450, 500, 550, 600, 650, 700 nm ( $\Delta\lambda = \pm 2.5$  nm)の単色光を 180 分照射し、メチレンブルーの減少量から各波長域における還元活性を評価した。なお、各波長の単色光は 5 mW/cm<sup>2</sup> のエネルギー量になるようスリットの開閉によって光量を調整した。

5. 研究成果

1) ZrO<sub>2</sub> / 炭素クラスター複合体の構築

これまでの ZrO<sub>2</sub> / 炭素クラスター複合体を用いた検討結果より、ジルコニウム原子と炭素原子の原子比(Zr : C)が 1 : 99 となる前駆体が比較的良好な光触媒活性を発現することが判明している。そこで、ZrCl<sub>2</sub>O · 8H<sub>2</sub>O に含まれるジルコニウム原子と可溶性デンプンに含まれる炭素原子の原子比(Zr : C)が 1 : 99 となるように ZrCl<sub>2</sub>O · 8H<sub>2</sub>O と可溶性デンプンを蒸留水に溶解させ、エバポレータで水を留去することで前駆体 Zr99 を得た。次いで、この前駆体を磁性ろつぼに入れ、アルゴン雰囲気下、400, 500, 600, 700℃で 1 時間電気炉焼成を行ったところ、黒色の焼成体(Zr\_400~700)が得られた。そこで、焼成体の組成を検討するために元素分析を行ったところ

Table 1 Elemental analyses of the products

Products	Zr(%)	C(%)	H(%)	Zr : C
Zr_400	8.40	67.11	3.39	1 : 61.8
Zr_500	10.10	73.06	2.79	1 : 55.0
Zr_600	10.33	74.65	2.09	1 : 54.9
Zr_700	9.78	72.86	1.70	1 : 61.0

る(Table 1)、焼成温度が高くなるにつれて水素の含有率が低下しており、デンプンの炭化が進行していることが示唆された。また、焼成体中のジルコニウム原子と炭素原子の比は 1 : 54.9~61.8 であった。

次いで、焼成体中に含まれるジルコニウムの組成を検討するために X 線光電子分光(XPS)測定を行ったところ、全ての焼成体の Zr 3d 軌道の結合エネルギーは 182.0~182.2 eV の範囲に認められ、市販の ZrO<sub>2</sub> の測定値(182.2 eV)と一致していることが判明し、ZrO<sub>2</sub>/炭素クラスター複合体を形成していることが明らかとなった。

## 2) ZrO<sub>2</sub>/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

そこで、本複合体の光触媒活性を評価するために、メチレンブルーの還元分解反応を行ったところ、全ての系において暗所下では全ての系においてメチレンブルー濃度の減少は認められないものの、可視光照射下では時間の経過とともにメチレンブルー濃度が減少することが確認され、本複合体が可視光応答型光触媒として機能することが判明した(Fig. 1)。また、光照射 180 分後のメチレンブルーの分解量から、複合体 1 g における 1 時間あたりの還元活性指数( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )を算出したところ(Table 2)、Zr\_500 が最も高い活性を示すことが判明し、以下の検討には Zr\_500 を用いることとした。

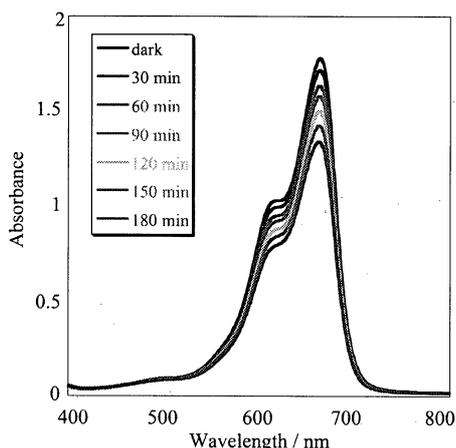


Fig. 1 UV-VIS spectra of methylene blue in the presence of Zr\_500 under the irradiation of light above 460 nm

Table 2 Photodecomposition activities of the products

Products	Activity ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )
Zr_400	6.75
Zr_500	9.97
Zr_600	8.03
Zr_700	2.03

## 3) ZrO<sub>2</sub>/炭素クラスター複合体表面上への助触媒(MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>)担持

2)の検討より、最も高い光触媒活性を示した Zr\_500 を用いて、複合体表面上に水の酸化分解を促進する助触媒である MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> の担持を試みた。Zr\_500 に対して各金属種(マンガン, セリウム, タングステン)を 1, 5, 10wt%含有する水溶液を用いて担持し、次いで、還元側において水素の発生を促進する助触媒である Pt の担持を行なった。得られた Pt/MnO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt/WO<sub>3</sub> 担持体の組成を確認するために元素分析, XPS 測定, 粉末 X 線回折(XRD)測定を行なった。元素分析の結果より、いずれの系においても金属種の添加量が高くなるにつれて含有量も高くなる傾向が認められた(Table 3)。また、XPS 測定の結果より、マンガン系の Mn 2p 軌道の結合エネルギーは 641.8~642.0 eV、セリウム系の Ce 3d 軌道

の結合エネルギーは 881.8~882.1 eV の範囲に認められ、市販の  $\text{MnO}_2$  (642.0 eV),  $\text{CeO}_2$  (882.1 eV) の値と一致していることが判明した。さらに、タングステン系の XRD 測定の結果より、 $\text{WO}_3$  に由来する回折ピークが  $2\theta = 24.3, 28.2, 33.1, 41.9, 71.3, 75.0 \text{ deg.}$  に認められることも明らかとなった。以上の結果より、担持した金属種はそれぞれ、目的の助触媒である  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  を形成していることが判明した。

Table3 Elemental analyses of the co-cat. and Pt loaded Zr\_500

Products	Zr(%)	M(%)	Pt(%)	C(%)	H(%)	Zr : M : C
Pt-Mn1/Zr_500	9.32	0.69	0.75	63.2	3.01	1 : 0.12 : 51.5
Pt-Mn5/Zr_500	9.01	2.33	0.77	60.8	2.78	1 : 0.43 : 51.3
Pt-Mn10/Zr_500	8.69	6.89	0.85	54.9	2.28	1 : 1.32 : 48.0
Pt-Ce1/Zr_500	9.42	1.01	0.81	64.7	2.01	1 : 0.07 : 52.2
Pt-Ce5/Zr_500	8.81	5.12	0.85	60.4	1.92	1 : 0.38 : 52.1
Pt-Ce10/Zr_500	8.65	10.3	0.81	53.7	1.81	1 : 0.78 : 47.2
Pt-W1/Zr_500	8.42	3.02	0.88	67.2	2.58	1 : 0.17 : 60.7
Pt-W5/Zr_500	8.03	5.72	0.84	62.1	2.50	1 : 0.35 : 58.8
Pt-W10/Zr_500	7.27	13.5	0.83	58.4	2.44	1 : 0.92 : 61.0

4) Pt- $\text{MnO}_2$ , Pt- $\text{CeO}_2$ , Pt- $\text{WO}_3$  担持体の光触媒活性の評価

3) の結果より、目的の助触媒である  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  ならびに Pt が担持された Zr\_500 が得られていることが判明したため、複合体の酸化活性を検討するために、犠牲剤として硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )を添加した系における可視光水分解反応を行った(Table 4)。その結果、全ての系で可視光照射によって水の酸化分解が生じることが明らかとなった。また、 $\text{CeO}_2$  ならびに  $\text{WO}_3$  担持系の触媒活性が若干高いことも判明した。しかしながら、酸素と銀の生成比率は理論比では  $\text{O}_2 : \text{Ag} = 1 : 4$  であるのに対して、助触媒の担持量が増大すると銀の生成比率が低下する傾向が認められ、

Table4 Photodecomposition activities of the co-cat. and Pt loaded Zr\_500 in the presence of  $\text{AgNO}_3$ 

Products	$\text{O}_2$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Ag	Mol ratio $\text{O}_2 : \text{Ag}$
Pt-Mn1/Zr_500	20.1	77.0	1 : 3.8
Pt-Mn5/Zr_500	28.3	93.8	1 : 3.3
Pt-Mn10/Zr_500	33.5	101	1 : 3.0
Pt-Ce1/Zr_500	25.1	95.4	1 : 3.8
Pt-Ce5/Zr_500	35.2	105	1 : 3.0
Pt-Ce10/Zr_500	36.8	118	1 : 3.2
Pt-W1/Zr_500	38.3	50.3	1 : 1.3
Pt-W5/Zr_500	39.1	55.8	1 : 1.4
Pt-W10/Zr_500	36.9	47.9	1 : 1.3

WO<sub>3</sub> 担持系では生成比率が著しく低いことが判明した。この結果は、目的で述べた通り、還元サイト上に担持された助触媒が水の酸化分解に伴って還元されている可能性を示唆しており、特に WO<sub>3</sub> は容易に WO<sub>2</sub> に還元されることが知られており、このために銀の生成比率が大幅に低下したものと考えられる。

さらに、酸化分解活性が高かった Pt-Mn10/Zr\_500, Pt-Ce10/Zr\_500, Pt-W5/zr\_500 を用いて、犠牲剤未添加系における水の可視光分解反応を検討した結果(Table 5)、MnO<sub>2</sub> および CeO<sub>2</sub> 担持系では水素ならびに酸素の発生が認められ、可視光によって水を分解することが明らかとなった。しかしながら、水素と酸素の生成モル比は H<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> = 0.6 : 1 程度であり、理論比の 2 : 1 と比較すると水素の生成量が少なく、CeO<sub>2</sub> 系でも助触媒の還元を抑制できないことが判明した。一方、WO<sub>3</sub> 担持系では酸素の発生は認められるものの、水素の発生は認められず、WO<sub>3</sub> が還元されやすいために水の分解反応を促進する助触媒としては不適當であることが示唆される。

Table5 Water splitting abilities of the co-cat. and Pt loaded Zr\_500

Products	H <sub>2</sub> (nmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	O <sub>2</sub>	Mol ratio H <sub>2</sub> : O <sub>2</sub>
Pt-Mn10/Zr_500	102	170	0.6 : 1
Pt-Ce10/Zr_500	139	198	0.7 : 1
Pt-W5/Zr_500	—	29.8	—

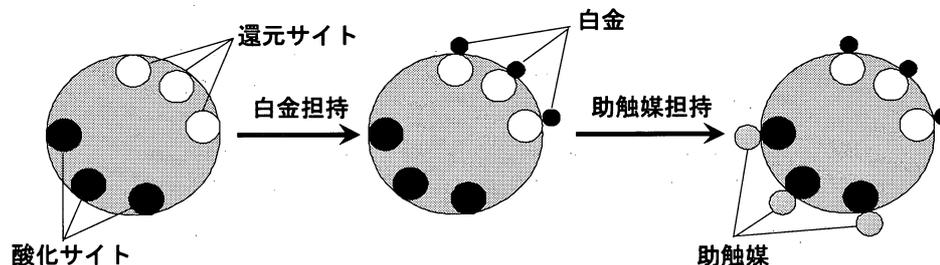
##### 5) MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> の選択的担持法の開発

上記の結果より、助触媒を MnO<sub>2</sub> から CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> に変更しても水の分解反応に伴う助触媒の還元反応を抑制できないことが判明した。この現象を回避するためには、助触媒を複合体表面上の酸化サイトのみを選択的に担持させる必要がある。そこで、MnO<sub>2</sub> ならびに CeO<sub>2</sub> を酸化サイト上に選択的に担持する手法の開発を多木化学と共同で行なった。

はじめに、MnO<sub>2</sub> ならびに CeO<sub>2</sub> はそれぞれ 4 価の金属酸化物であることから、これよりも価数の低いマンガンもしくはセリウム原子を含む化合物を光触媒的に酸化する手法での担持を試みた。2 価のマンガンを含む硝酸マンガンもしくは 3 価のセリウムを含む硝酸セリウムを溶解させた水溶液に Pt を担持した Zr\_500 を分散させ、3~24 時間照射を行なったところ、24 時間後においてもマンガンもしくはセリウムの含有率は 0.1 % 以下であり、複合体表面上にこれらの金属種がほとんど析出しないことが判明した。この検討に関しては、照射時間の延長、金属種の濃度を高くする、犠牲還元剤の添加等の検討を多木化学にて継続中であり、さらに詳細な条件等の検討を要するものと考えられる。

光酸化による選択的担持法によって良好な結果が得られなかったため、多木化学の黒田氏より液相吸着法による選択的担持の提案がなされた。すなわち、複合体表面上へ光還元析出法によって還元サイト上に白金を選択的に析出させた後、これまでの検討と同様に液

相中からの吸着反応によって  $\text{MnO}_2$  もしくは  $\text{CeO}_2$  を担持させれば、残存する酸化サイト上へ助触媒を選択的に担持できるものと考えられる(Scheme 3)。



Scheme 3

そこで、Zr\_500 に先に白金を担持させた Pt/Zr\_500 を調製し、液相中からの吸着反応による  $\text{MnO}_2$  もしくは  $\text{CeO}_2$  の担持を試みた。元素分析を行なった結果(Table 6)、マンガン、セリウムならびに白金の含有量は非選択的な担持法と比較しても大きな変化はないことが判明した。さらに、XPS 測定の結果より、マンガン系の Mn 2p 軌道の結合エネルギーは 641.9 ~ 642.2 eV、セリウム系の Ce 3d 軌道の結合エネルギーは 881.8 ~ 882.2 eV の範囲に認められ、それぞれ  $\text{MnO}_2$  ならびに  $\text{CeO}_2$  を形成していることも判明した。

Table 6 Elemental analyses of Pt and the co-cat. loaded Zr\_500

Products	Zr(%)	M(%)	Pt(%)	C(%)	H(%)	Zr : M : C
<b>Mn1-Pt/Zr_500</b>	<b>9.81</b>	<b>0.55</b>	<b>0.88</b>	<b>68.1</b>	<b>2.81</b>	<b>1 : 0.09 : 52.8</b>
<b>Mn5-Pt/Zr_500</b>	<b>9.33</b>	<b>2.04</b>	<b>0.83</b>	<b>64.2</b>	<b>2.57</b>	<b>1 : 0.36 : 52.3</b>
<b>Mn10-Pt/Zr_500</b>	<b>8.89</b>	<b>5.28</b>	<b>0.79</b>	<b>58.0</b>	<b>2.44</b>	<b>1 : 0.99 : 49.6</b>
<b>Ce1-Pt/Zr_500</b>	<b>8.19</b>	<b>0.94</b>	<b>0.92</b>	<b>69.6</b>	<b>2.68</b>	<b>1 : 0.07 : 64.6</b>
<b>Ce5-Pt/Zr_500</b>	<b>7.97</b>	<b>4.77</b>	<b>0.86</b>	<b>66.1</b>	<b>2.53</b>	<b>1 : 0.39 : 63.0</b>
<b>Ce10-Pt/Zr_500</b>	<b>7.88</b>	<b>9.23</b>	<b>0.80</b>	<b>61.0</b>	<b>2.39</b>	<b>1 : 0.76 : 58.8</b>

液相中からの選択的吸着反応によっても  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  ならびに Pt が担持された複合体が得られることが判明したため、犠牲剤として硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )を添加した系における可視光水分解反応を行なった(Table 7)。その結果、非選択的担持を行なった系と比較して、酸素の発生量の大幅な増加は認められなかったものの、全ての系において酸素と銀の生成比率は  $\text{O}_2 : \text{Ag} = 1 : 3.8 \sim 1 : 4.2$  となることが判明し、理論比の 1 : 4 に極めて近いことが明らかとなった。特に、金属種を 10 wt% 添加した系においても銀の析出量が減少しない事実は  $\text{MnO}_2$  ならびに  $\text{CeO}_2$  が還元されていないことを示しており、助触媒が酸化サイト上に選択的に担持されていることを強く示唆している。さらに、非選択的担持を行なった系では  $\text{CeO}_2$  系に対して  $\text{MnO}_2$  系の光触媒活性がやや低い結果が認められたが、選択的担持による本系では  $\text{CeO}_2$  系と  $\text{MnO}_2$  系の光触媒活性に大きな差異は認められなかった。この結果も本法によって  $\text{CeO}_2$  よりも還元されやすい  $\text{MnO}_2$  の還元反応が抑制されていることを示しており、本法

の有効性を支持している。

Table7 Photodecomposition activities of Pt and the co-cat. loaded Zr\_500 in the presence of AgNO<sub>3</sub>

Products	O <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Ag	Mol ratio O <sub>2</sub> : Ag
Mn1-Pt/Zr_500	28.7	115	1 : 4.0
Mn5-Pt/Zr_500	34.2	134	1 : 3.9
Mn10-Pt/Zr_500	39.3	161	1 : 4.1
Ce1-Pt/Zr_500	32.3	126	1 : 3.9
Ce5-Pt/Zr_500	35.4	135	1 : 3.8
Ce10Pt/Zr_500	39.1	160	1 : 4.1

そこで、酸化分解活性が高かった Mn10-Pt/Zr\_500, Ce10-Pt/Zr\_500 を用いて、犠牲剤未添加系における水の可視光分解反応を行なったところ、双方の系において水素ならびに酸素の発生が認められるとともに、水素と酸素の生成モル比は MnO<sub>2</sub>系で H<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> = 1.9 : 1, CeO<sub>2</sub>系では H<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> = 1.8 : 1 となり、理論比の 2 : 1 に極めて近いことが示され、可視光によって水の完全分解反応が進行していることが判明した(Table 8)。また、水素の生成量は若干ではあるが CeO<sub>2</sub>系の方が多いことも明らかとなった。

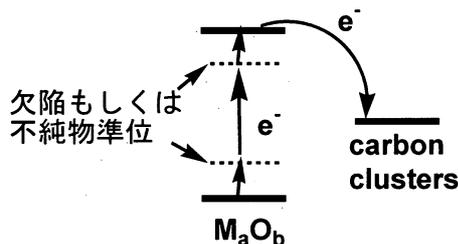
Table8 Water splitting abilities of Pt and the co-cat. loaded Zr\_500

Products	H <sub>2</sub> ( $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )	O <sub>2</sub>	Mol ratio H <sub>2</sub> : O <sub>2</sub>
Mn10-Pt/Zr_500	230	121	1.9 : 1
Ce10-Pt/Zr_500	258	143	1.8 : 1
Pt-Mn10/Zr_500	102	170	0.6 : 1
Pt-Ce10/Zr_500	139	198	0.7 : 1

#### 6) モノクロメーターによる励起波長の検討

以上の結果より、MnO<sub>2</sub>ならびに CeO<sub>2</sub>を Zr\_500 の表面に助触媒として担持することで複合体の酸化機能が向上するとともに、選択的担持法によって構築した複合体は可視光によって水を水素と酸素に完全分解することが判明した。そこで、本複合体の光触媒活性と励起波長との相関を検討するため、モノクロメーターを用いて単色光を照射した際の光触媒活性の評価を行なった。なお、複合体には Ce10-Pt/Zr\_500 を用い、さらに、犠牲剤未添加系における水素ならびに酸素の発生量は nmol オーダーと極めて少ないため、メチレンブルーの分解反応による評価を実施した。その結果、Table 9 に示した通り、Ce10-Pt/Zr\_500

は活性は大幅に低下するものの励起波長 650 nm においてもメチレンブルーを分解していることが判明し、炭素クラスターと酸化物半導体を複合化させることで極めて長波長側の可視光によっても光触媒活性を示すことが明らかとなった。本法によって得られる複合体中の酸化物半導体は有機マトリックスの炭化に伴う還元雰囲気下で形成するために、酸素欠損が容易に導入されるとともに、炭素マトリックス中での酸化物の結晶成長に伴って炭素が酸化物結晶格子中に取り込まれ、これらの複合的な要素によりバンドギャップの極めて大きな酸化物を用いた場合でも可視光応答性を発現するとともに、酸化物半導体の光励起によって生成した励起電子もしくは正孔が、電子授受能の高い炭素クラスターとのヘテロ接合によって速やかに分離されることで、可視光応答性光触媒として機能することを強く示唆している (Scheme 4)。以上の結果は、可視光応答性光触媒の構築法に全く新規な概念を提供するものであり、水素製造法に適応可能な光触媒の開発に有用な指針を与えることが期待される。



Scheme 4

#### 7) 成果発表

CeO<sub>2</sub>ならびに WO<sub>3</sub> 担持複合体の研究成果は以下の通り、表面技術協会第 118 回講演大会(2008 年 9/1 - 9/3, 近畿大学 本部キャンパス)にて口頭発表を行なった。

2D-01 TiO<sub>2</sub> / 炭素クラスター複合体表面への WO<sub>3</sub> 担持による光触媒活性評価, 尾崎 晃司・松井英雄・伊藤征司郎・吉原正邦

2D-02 酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>) / 炭素クラスター複合系光触媒の酸化タングステン(WO<sub>3</sub>) 担持による酸化機能の改善に関する検討, 杉嶋千穂・松井英雄・伊藤征司郎・吉原正邦

2D-03 酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)担持-酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / 炭素クラスター複合体を用いた可視光応答性光触媒の開発, 宮崎裕司・林田周平・松井英雄・伊藤征司郎・吉原正邦

また、Zr\_500 を用いた研究成果は、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、炭素クラスター/ナノサイズ酸化物半導体複合体を用いた可視光応答光触媒の酸化還元活性の向上ならびに、本複合体を用いた水の完全分解による水素製造法の開発を目的として、ZrO<sub>2</sub>/炭素クラスター複合体を基軸として、MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> 等の助触媒の担持効果ならびに担持条件の最適化に関する検討を行ったものである。その結果、MnO<sub>2</sub>ならびに CeO<sub>2</sub> を複合体表面の酸化サイトに選択的に担持することで、可視光によって水を水素と酸素へ完全分解することが判明するとともに、その機能波長が 650 nm にも達することが明らかとなった。しかしながら、助触媒を酸化サイト上により選択的かつ適切に担持するためには、光酸化法による選択的担持を確立することが不可欠であり、今後も諸条件の検討を継続的に実施する必要がある。さらに、複合体の光触媒活性の絶対値を向上させるた

めには母体である  $ZrO_2$ /炭素クラスター複合体の機能性をさらに向上させることが必須である。H18 から H20 年度の 3 年間において文部科学省社会連携研究推進事業の助成を受け得られた成果を基盤とし、独立行政法人日本学術振興会基盤研究 B の助成を得られることとなった(課題番号 21310076, H21 年～H23 年)。この研究助成によって、H21 年度は引き続き以下の 4 項目を検討する予定にしている。

#### ①有機マトリックスの種類を検討

現在、前駆体の有機マトリックスとしてはエポキシ樹脂ならびに可溶性デンプンについて検討を行っているが、炭素クラスターの電荷分離能ではエポキシ樹脂が、一方、酸化物半導体の結晶性では可溶性デンプンが良好であることが判明している。この結果は、電荷分離の要であるグラファイト様炭素を生成するためには、有機マトリックスとして芳香環を有するエポキシ樹脂、酸化物の結晶性向上のためには比較的柔軟なマトリックスである可溶性デンプンが有効なことを示しており、前駆体の有機マトリックスによって複合体の物性が大きく変化ものと考えられる。そこで、有機マトリックスに、a) 芳香環を有し比較的強固なフェノール樹脂, b) 飽和系で比較的柔軟なポリビニルアルコール, c) 飽和系で極めて柔軟なポリエチレン、の 3 種を用いた複合体を構築し、可視光応答性ならびに光触媒活性に及ぼす影響を検討する。

#### ②複合体の比表面積と触媒活性の相関

不均一系触媒の場合、一般に触媒の比表面積が大きければ触媒活性も高くなる。そこで、エポキシ樹脂を有機マトリックスに用いた  $ZrO_2$ /炭素クラスター複合体を乾式法で粉砕することで、比表面積の異なる試料を調製し、比表面積と光触媒活性との相関を検討する。

#### ③光酸化法による助触媒の担持の検討

光酸化法によって  $Mn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  イオンを吸着させた後に酸化し、 $MnO_2(+4)$ ,  $CeO_2(+4)$  を酸化サイト上に選択的に形成させる手法の検討を継続する。

#### ④ $CO_2$ 賦活処理と光触媒活性との相関

本複合体は炭素マトリックス中に酸化物半導体が分散した構造を有することから、賦活処理によって活性炭と同様に比表面積を大きく増大できる可能性を有している。そこで、水蒸気賦活と比較して反応性が低く、炭素クラスターの電荷分離能に対する影響が少ないと考えられる  $CO_2$  賦活を行い、比表面積が光触媒活性に及ぼす影響を検討する。