

炭素クラスター/化合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

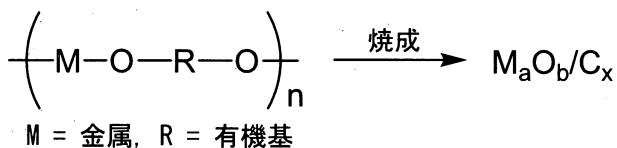
報告者 理工学部応用化学科 教授 吉原正邦
共同研究者 理工学部応用化学科 講師 松井英雄

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を施す必要がある。化石燃料に代わる次世代エネルギーの中核には、燃料電池等によって水素エネルギーを活用する計画が挙げられており、この水素を酸化物半導体を用いた光触媒によって太陽光と水から製造する技術が注目されている。酸化物半導体としては、TiO₂をはじめに ZrO, In₂O₅, Ta₂O₅ など様々な系が知られているが、これらの光触媒は主に紫外光部にしか吸収がなく、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。さらに、その量子効率数は数%程度とシリコン系の太陽電池(約 25%)に遠く及ばない。従って、実用的な光触媒を開発するためには、「可視光励起能を付与する」、「量子効率を改善する」、2点を同時に達成しなくてはならない。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。しかしながら、励起極大は 400 nm 程度と可視光を有効活用するためには励起極大の長波長化が必要である。一方、量子効率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。一般に、1 次粒子を微細化することによって比表面積の増大に伴い触媒活性は向上するため、様々な触媒においてナノサイズ化の研究がなされているが、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。

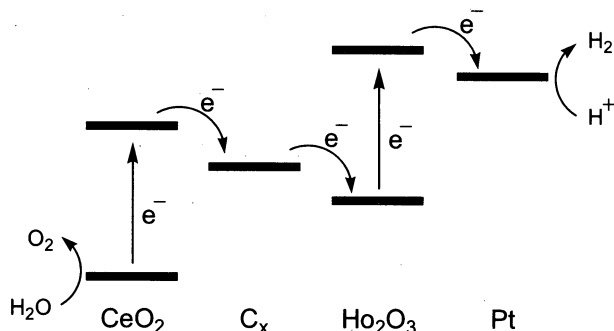
そこで、我々は次に示す基本戦略を考案した。a) 励起極大を長波長化するためには酸化物半導体への異種原子のドーピングおよび酸素欠陥の導入は不可欠であり、特に双方を内包させることによって励起波長の長波長化を実現する酸化物半導体を合成する。b) 励起波長の長波長化による酸化還元ポテンシャルの低下には、植物の光合成と同様の二段階励起システムを採用する。c) 触媒活性の向上には 1 次粒子のナノサイズ化は不可欠であり、励起電子-正孔対の再結合を抑制するために速やかな電荷分離を達成する異種物質をヘテロ接合させる。この a~c) の条件を満たす新規複合系を開発すれば、完全固体系による高効率可視光

変換光触媒を実現できるものと考えられる。ここで、我々は右図に示す金属-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すれば、



上記 a, c) の条件を満たすナノサイズ酸化物半導体/炭素クラスター複合体 ($\text{M}_a\text{O}_b/\text{C}_x$) が構築できるものと考えた。すなわち、還元雰囲気下で焼結する酸化物半導体には酸素欠陥が容易に導入され、さらに、炭素マトリックス中での結晶成長となるために結晶格子内への炭素原子の導入も期待される。また、同時に生成する炭素クラスターは高い電子授受能によって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炭素クラスター側へ移動させるものと考えられる。さらに、二種酸化物半導体/炭素クラスター複合体 $\text{M}_1\text{aO}_b/\text{C}_x/\text{M}_2\text{cO}_d$ を構築すれば二段階励起システムが形成し、前述の b) の条件をクリアできるのではないかと考えた。

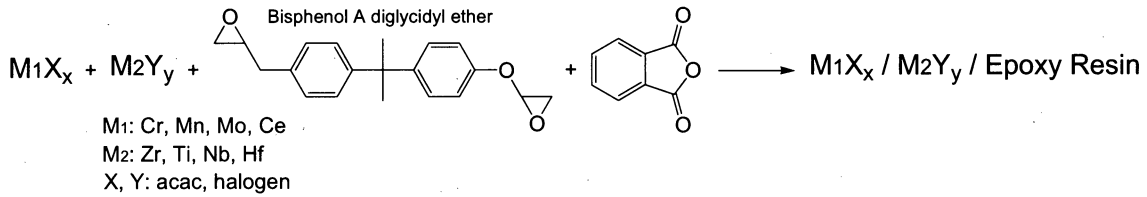
そこで、Ce および Ho 原子を含む 2 種金属含有共重合体を還元焼成し、 $\text{CeO}_2/\text{C}_x/\text{Ho}_2\text{O}_3$ 複合体を構築したところ、 $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{C}_x \rightarrow \text{Ho}_2\text{O}_3$ の多電子移動を示すとともに、その Pt 担持体は可視光照射下において $\text{H}_2/\text{O}_2 = 2$ 比で水の完全分解することが判明した。一方、各個別の複合体 CeO_2/C_x および $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{C}_x$ にはいずれも光水分解能が認められなかったため、この効果は炭素クラスターを介した二段階励起機構によって発現していることを強く示唆している (*J. Colloid and Interface Sci.*, 297 (2006), 672-677)。



2. 目的

本研究の目的は、背景にも記載したが、炭素クラスター/化合物半導体複合体を用いて、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である。ここで、これまでに検討を行った $\text{CeO}_2/\text{C}_x/\text{Ho}_2\text{O}_3$ 等の複合体の原料には、各金属原子を主鎖に含有した金属-有機共重合体を用いているが、これは金属アルコキシドもしくはハロゲン化物と有機ジオール類との反応によって合成している。特に金属アルコキシドは空気中の水分によっても加水分解を受けるものが多く、反応はアルゴン雰囲気下で行う必要があるとともに、試薬の取り扱いがグローブボックスで行っている。従って、金属-有機共重合体を原料に用いる手法は極めて煩雑であり、実用化段階ではコストの上昇を招く。さらに、研究展開の速度を著しく遅延させる原因ともなっている。そこで、本研究では焼成前駆体を比較的安定な金属-アセチルアセトン錯体等をエポキシ樹脂に均一分散させた後、熱硬化させる手法で合成する。本法では前駆体合成を簡便・迅速にできるとともに、金属/C

比を任意に変化させたることも可能となる。すでに、Ti, Hf 系で本法を試みたところ、金属-有機共重合体系と同様の焼成体が得られることが判明している。



さらに、これまでに検討を行った多くの系において、水素の発生は認められたものの、同時に酸素を発生したものは $CeO_2/C_x/H_2O_3$ のみである。この原因としては、水の完全分解による酸素の発生が 4 電子酸化であるため、複合体の酸化活性が不十分である可能性や、酸化物半導体の可視光励起能の付与に伴って、酸化還元活性が低下している可能性などが考えられる。そこで、本研究では、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 を組み合わせることによってこの問題の解決を試みた。

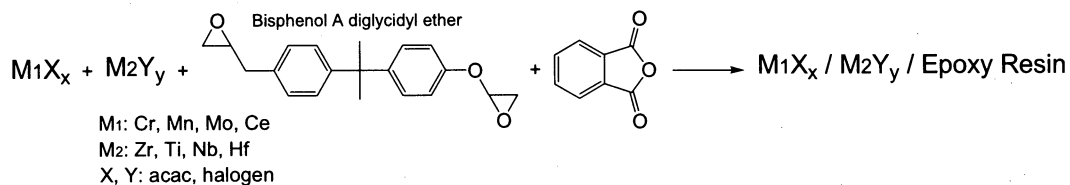
また、本研究の最終目標は実用的レベルの可視光応答性と光変換効率を有した光触媒の構築にあるため、酸化物半導体/炭素クラスター複合体構築法の低コスト化、酸化物半導体ナノ粒子の製法に関する技術供与を、ナノサイズ希土類酸化物を調製している主要メーカーである多木化学株式会社に依頼し、共同研究による進捗の円滑化を行った。

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

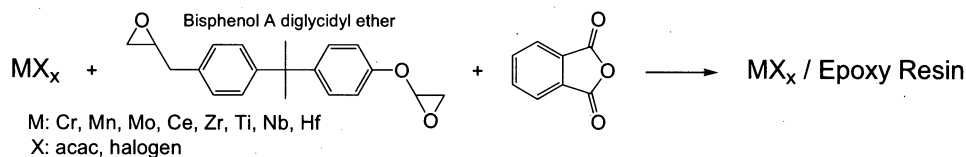
1) 二種金属分散エポキシ樹脂の合成



$M_1X_x = M_2Y_y = 10 \text{ mmol}$ 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 (FA) = 4 mmol, 1.75 mmol (C/M₁=M₂ 比: 約 10); 10 mmol, 4.38 mmol (C/M₁=M₂ 比: 約 25); および 20 mmol, 8.75 mmol (C/M₁=M₂ 比: 約 50) 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℃で 2 時間加熱硬化させ、二種金属分散エポキシ樹脂を合成した。

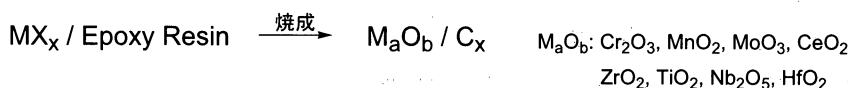
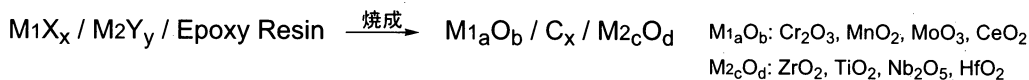
2) 単一金属分散エポキシ樹脂の合成



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, FA = 4 mmol, 1.75 mmol (C/M 比: 約 10); 10 mmol, 4.38 mmol (C/M 比: 約 25); および 20 mmol, 8.75 mmol (C/M 比: 約 50) を加え、上記と同様にして単一金属分散エポキシ樹脂を合成した。

3) 金属分散エポキシ樹脂の焼成

前駆体である金属分散エポキシ樹脂の焼成は、マイクロ波照射および雰囲気制御型電気炉を用いて行った。マイクロ波による焼成は 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 分の各時間照射を行い、雰囲気制御型電気炉を用いた焼成はアルゴン気流下の還元雰囲気において 400, 500, 600, 700, 800℃で各 1 時間加熱した。二種金属分散エポキシ樹脂および単一金属分散エポキシ樹脂から、それぞれ $\text{M}_{1a}\text{O}_b/\text{C}_x/\text{M}_{2c}\text{O}_d$, $\text{M}_a\text{O}_b/\text{C}_x$ 複合体を合成した。



4) $\text{M}_{1a}\text{O}_b/\text{C}_x/\text{M}_{2c}\text{O}_d$, $\text{M}_a\text{O}_b/\text{C}_x$ 複合体の電子移動過程の解析

マイクロ波焼成および電気炉還元焼成によって合成した複合体について、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。ESR 測定において、 $\text{M}_{1a}\text{O}_b/\text{C}_x/\text{M}_{2c}\text{O}_d$, $\text{M}_a\text{O}_b/\text{C}_x$ 複合体に酸化剤もしくは還元剤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、 $\text{M}_{1a}\text{O}_b \rightarrow \text{C}_x \rightarrow \text{M}_{2c}\text{O}_d$ もしくは $\text{M}_{1a}\text{O}_b \leftarrow \text{C}_x \leftarrow \text{M}_{2c}\text{O}_d$, $\text{M}_a\text{O}_b \rightarrow \text{C}_x$ もしくは $\text{M}_a\text{O}_b \leftarrow \text{C}_x$ のどちらであるかを判定した。

5) $\text{M}_{1a}\text{O}_b/\text{C}_x/\text{M}_{2c}\text{O}_d$, $\text{M}_a\text{O}_b/\text{C}_x$ 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。

5. 研究成果

1) 結果の概要

本研究では、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、Ce/Hf の組み合わせ以外の系において、目的とする 2 種金属酸化物-炭素クラスター複合体($M_{1a}O_b/C_x/M_{2c}O_d$)の構築に成功した。Ce/Hf の系の生成物は $Ce_{0.5}Hf_{0.5}O_2$ の複合酸化物となっていることが判明し、多木化学において複合酸化物形成を回避する焼成法について検討を実施して頂いたが、本条件下において、Ce は 400°C 前後から、Hf は 500°C 前後から複合酸化物を形成する傾向が判明した。ここで、結晶性の高い酸化物を形成させるためには 600 - 700°C が必要であり、これらの組み合わせにおいては、複合酸化物化を避けられないことが明らかとなった。

一方、 $M_{1a}O_b/C_x/M_{2c}O_d$ が得られたその他の複合体は、概ね全ての系において 5 - 20 nm 程度の酸化物半導体粒子が炭素クラスターマトリックス中に均一に分散している構造を有することが判明した。

酸化還元剤添加 ESR スペクトルの測定結果から、 $M_{1a}O_b/C_x/M_{2c}O_d$ 複合体が酸化還元活性を示すことも明らかとなった。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ことも明らかとなった。以下、特に二種複合化の効果が顕著に認められた $Cr_2O_3/C_x/ZrO_2$, $MnO_2/C_x/TiO_2$ 系について詳細を記載する。

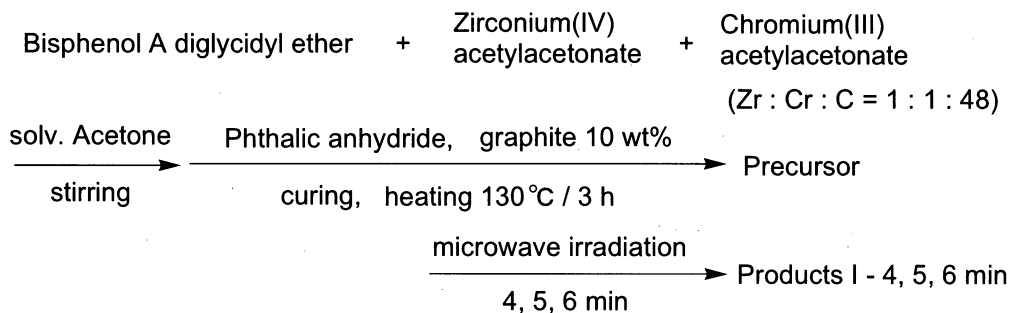
2) $Cr_2O_3/C_x/ZrO_2$ 系

$Zr(acac)_4$, $Cr(acac)_3$ とエポキシ樹脂母剤である DGEBA を用いてジルコニウム錯体、クロム錯体分散エポキシ樹脂の前駆体を合成し、マイクロ波焼成を行うことで、 $Cr_2O_3/C_x/ZrO_2$ 複合体の構築を行った。

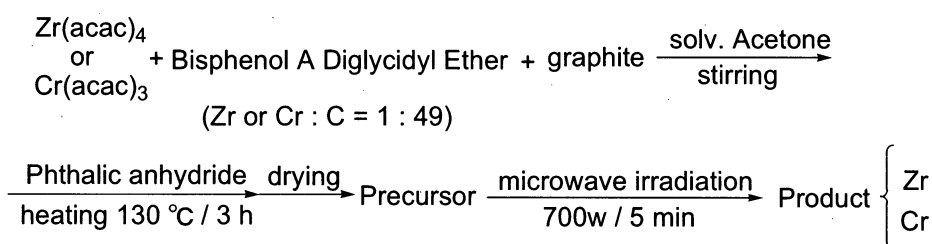
はじめに、 $Cr_2O_3/C_x/ZrO_2$ を得るために、金属原子と炭素原子とのモル比が 1 : 1 : 48 となるように各試薬を acetone に溶解させて混合した溶液に、助燃剤である graphite を加えた後に、熱硬化させて黒色固体の前駆体を得、これをマイクロ波焼成することで複合体を得た

(Scheme 1)。

次いで、比較対象となる単一金属複合体 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}_x$, ZrO_2/C_x を構築するために、金属原子と炭素原子とのモル比が 1 : 49 となるように各試薬を acetone に溶解させて混合した溶液に、助燃剤である graphite を加えた後に熱硬化させ、次いでマイクロ波照射を 5 分間行うことで複合体を得た (Scheme 2)。



Scheme 1



Scheme 2

得られた $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}_x/\text{ZrO}_2$ の組成を検討するために XRD 測定を行ったところ、 $2\theta = 30.1, 50.2, 59.6 \text{ deg.}$ に二酸化ジルコニウム (ZrO_2)、 $2\theta = 33.6, 36.2, 54.8 \text{ deg.}$ に三酸化ニクロム (Cr_2O_3) に由来する回折ピークが認められ、焼成体内に ZrO_2 及び Cr_2O_3 を形成していることが判明した。また、TEM 観察の結果からは 4 分照射では約 20 nm、5 分照射では約 40 nm、6 分照射では約 100 nm の密度の高い Cr_2O_3 もしくは ZrO_2 に由来する粒子が、密度の低い炭素物と考えられるマトリックス中に均一に分散していることが明らかとなり、目的とする複合体を形成していることが判明した。

そこで、得られた複合体の光触媒活性を検討するために、メチレンブルーの還元分解反応を行った。その結果、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、可視光照射下の系では時間の経過と共にメチレンブルー濃度の減少が認められ、本複合体が可視光応答性光触媒活性を示すことが判明した。さらに、二種酸化物半導体の複合化効果

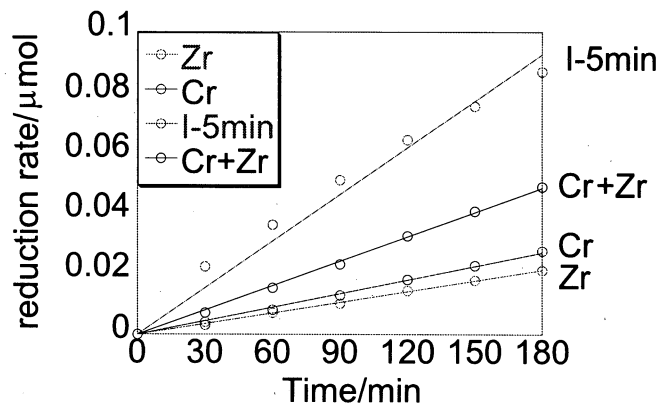


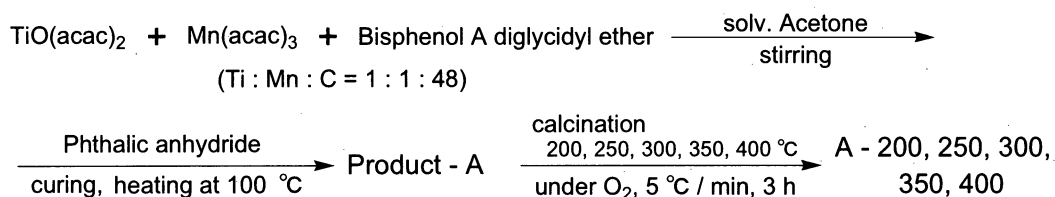
Figure 1

について検討を行うため、最も活性の大きかった I-5min と Zr 単独系(Zr)及び Cr 単独系(Cr)活性を比較したところ、I-5min の活性は、Zr 単独系(Zr)及び Cr 単独系(Cr)との合計値よりも約 1.8 倍向上することが判明した(Figure 1)。この結果は、Cr₂O₃/C_x/ZrO₂ 系において、CeO₂/C_x/Ho₂O₃ 系と同様の二段階励起機構が形成されていることを強く示唆している。

3) MnO₂/C_x/TiO₂ 系

上記と同様に、TiO(acac)₂, Mn(acac)₃ とエポキシ樹脂母剤である DGEBA を用いてチタン錯体、マンガン錯体分散エポキシ樹脂の前駆体を合成し、マイクロ波焼成を行うことで、MnO₂/C_x/TiO₂ 複合体の構築を行った。

はじめに、MnO₂/C_x/TiO₂ を得るために、金属原子と炭素原子とのモル比が 1 : 1 : 48 となるように各試薬を acetone に溶解させて混合した溶液を熱硬化させ、これにマイクロ波を照射して焼成体を得た。焼成体の組成を XRD を用いて分析したところ、TiO₂ の回折ピークは認められたものの、マンガンは MnO となっていることが判明し、目的の MnO₂ を形成していないことが判明した。この原因としては、マイクロ波焼成法では 1000℃以上の高温となるため、エポキシ樹脂の炭化に伴う還元雰囲気下で 3 価のマンガンが 2 価に還元されたものと考えられる。そこで、多木化学において MnO₂ 形成条件の検討を実施したところ、純酸素雰囲気下における電気炉焼成が適切であることが判明した(Scheme 3)。



Scheme 3

得られた MnO₂/C_x/TiO₂ の組成を検討するために XRD 測定を行ったところ、A - 250, 300 で $2\theta = 25.3, 38.5, 48.1 \text{ deg.}$ に TiO₂ (Anatase 型) に由来するブロードな回折ピークが認められ、A - 200, 250 では $2\theta = 21.1, 28.8, 37.5, 41.5, 46.8 \text{ deg.}$ に MnO₂ に由来する回折ピークがそれぞれ認められた。次に TEM 観察を行ったところ、A - 250 では、平均粒径 5 nm と 30 nm の 2 種類の粒子が確認された。この粒子は、先の XRD 測定の結果を考慮すると、平均粒径 5 nm の粒子は TiO₂(Anatase 型)、平均粒径 30 nm の粒子は MnO₂ であると考えられ、目的とする複合体を形成していることが判明した。

そこで、得られた複合体の光触媒活性を検討するために、上記と同様にメチレンブルーの還元分解反応を行った。その結果、光触媒活性を評価する際に標準として用いられる TiO₂ (P-25) と比較して、A - 200, 250 の還元活性は著しく向上しており、さらに比較対照である Ti 単独系の約 2 倍の活性を示すことが明らかとなった(Figure 2)。次いで、酸化活性を評価するために、犠牲酸化剤である硝酸銀存在下において可視光照射を行ったところ、本条件下では TiO₂ (P-25) が全く酸素を発生しなかったのに対して、A - 200 では $44 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 、A -

250 では $70 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ の酸素生成が認められた。ここで、比較対照である Ti 単独系の酸素生成量は $21 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ であったことから、本複合体では二段階励起機構の形成ならびに、 MnO_2 に由来する強い酸化力を有していることが強く示唆された。

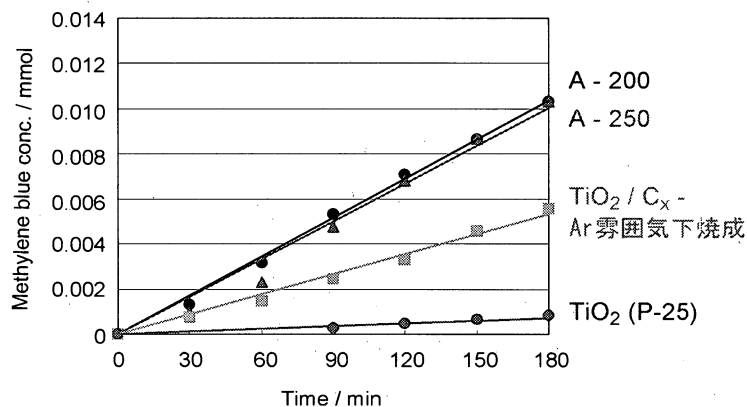


Figure 2

4) 成果発表

本研究では、Cr/Zr, Cr/Ti, Cr/Nb, Mn/Zr, Mn/Ti, Mn/Nb, Mo/Zr, Mo/Ti, Mo/Nb, Ce/Hf の計 10 通りの組み合わせによる複合体の構築を実施したが、比較的良好な結果が得られた 7 件について、日本化学会第 87 回春季年会(2007 年 3/25-3/28, 関西大学)において一般研究発表(口頭)を行った。①2F1-35, 酸化クロムおよび酸化ジルコニウム/炭素クラスター複合体の可視光励起による酸化還元能の評価, 山本将五・喜多洋輔・松井英雄・吉原正, ②2H1-02, 酸化チタン(TiO_2)/酸化クロム(Cr_2O_3)/炭素クラスター複合体を用いた新規可視光エネルギー変換材料の開発, 山村貴幸・長野俊亨・松井英雄・吉原正邦, ③3G7-29, 新規可視光励起材料の開発を目的とした酸化ニオブ/酸化クロム/炭素クラスター複合体の構築及び物性評価, 吉良圭二・松井英雄・吉原正邦, ④2Q1-12, 酸化ジルコニウム, 酸化マンガン/炭素クラスター複合体の光触媒活性, 板東伸晃・松井英雄・吉原正邦, ⑤1G6-45, チタン/マンガン錯体分散エポキシ樹脂の焼成によって得られる $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ /炭素クラスター複合体の電子的物性, 西東祐樹・松井英雄・吉原正邦, ⑥2H1-03, 酸化モリブデン/酸化ジルコニウム/炭素クラスター複合体を用いた新規可視光エネルギー変換材料の開発, 石河明・松井英雄・吉原正邦, ⑦2F1-36, 酸化チタン(TiO_2)および酸化モリブデン(MoO_3)/炭素クラスター複合体の可視光励起による酸化還元能の評価, 永野聡・松井英雄・吉原正邦

また、上記の $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}_x/\text{ZrO}_2$ 系, $\text{MnO}_2/\text{C}_x/\text{TiO}_2$ 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

本研究は炭素クラスター/化合物半導体複合体を用いて、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、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行っ

た。研究成果として、多くの系で目的とする複合体の構築に成功し、かつ可視光応答性の付与も達成した。しかしながら、Ce/Hf 系における複合酸化物の形成や、 MnO_2 形成条件の検索等に予想以上の時間がかかったため、複合系の最適化および水分解の検討まで至っていない。そこで、今後は、Pt 担持体の水分解能の評価から複合系の最適化を行う必要がある。また、今回着手した Cr_2O_3 , MnO_2 , MoO_3 , CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , HfO_2 系のうち、特に高い酸化活性を示した MnO_2 を基軸とした複合化を行い、高活性な触媒系の開発を行えば、実用的な触媒効率の達成に近づけるものと考えられる。

また、複合体の安価な焼成法の開発については、多木化学株式会社で検討して頂く予定にしていたが、これも酸化物形成条件の検索を実施して頂いたために十分な結果が得られていない。従って、引き続き多木化学株式会社の協力を得て、高周波誘導加熱法など工業的に適した焼成法の検討を行う必要がある。