

整理番号	H26-J-081	報告者氏名	中川 敬三
------	-----------	-------	-------

研究課題名

ボトムアップ法による単分子層ナノシート水素生成光触媒の開発とヘテロ接合効果

<代表研究者> 機関名：徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部先進物質材料部門
職名：講師 氏名：中川 敬三

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換するシステムは地球環境・エネルギー問題解決に重要なアプローチである。光触媒を利用した水分解による水素生成において、これまで高機能光触媒の設計が行われているが、希少価値の高い貴金属粒子の使用、可視光応答化にかかる処理など、コストや大量生産に向けて問題点は多い。一方、“ナノシート”は分子サイズの厚みを有する特異な二次元異方性ナノ粒子であり、高比表面積、光励起された電子・正孔の電荷分離効果等が得られることが報告されており、光触媒として世界的に注目されている。本研究グループでは、独自のボトムアップ法を利用したニオブ酸ナノシートの合成を行っている。上記課題解決に向けた取り組みとして、高比表面積・高導電性を有するグラフェン、水分解反応に高活性な硫化モリブデンを助触媒として選定し、紫外光照射下における水分解光触媒反応に用いたところ、ニオブ酸ナノシート単独での光触媒活性を大幅に改善できることを見出している。しかしながら、光吸収特性については検討ができておらず、新たな助触媒の探索が必要である。本研究では、高導電性・可視光を吸収するポリアニリンを助触媒として選定し、簡便な物理混合によりニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体の調製を行った。得られたナノシート複合体について、電子顕微鏡観察、ラマン分光測定などによる構造解析を行った。また犠牲剤存在下における水分解光触媒反応に用い、ポリアニリンの複合化が及ぼす光触媒活性への影響について検討した。

ニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体光触媒を物理混合により調製し、そのポリアニリンの担持量を制御した。電子顕微鏡観察やラマン分光測定等により、ニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体において、ニオブ酸ナノシートは高い導電性と安定性をもつエメラルディン構造が保持されたポリアニリンと複合されていることがわかった。また拡散反射スペクトル測定により、ポリアニリンを担持することで、350nm以上の波長においても光吸収を示すことがわかった。紫外光照射、犠牲剤存在下での水の分解による水素生成反応を行ったところ、ポリアニリンを担持することによって、水素生成速度が4倍近く向上する結果となった。光照射によってナノシートから励起された電子が高い伝導性を有するポリアニリンへ移動することによって、電子・正孔の再結合が抑制された点、また光吸収率が向上したことが、水素生成速度の改善に繋がったと考えられる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

山下 洋令, 中川 敬三, 加藤 雅裕, 杉山 茂

“ボトムアップ法を利用した異なるシート厚さを有するニオブ酸ナノシートの形成”,
第17回化学工学会学生発表会(徳島大会), 2015年3月.

【ポスター発表】

山下 洋令, 中川 敬三, 加藤 雅裕, 杉山 茂

“剥離を利用しないボトムアップ法による単層ニオブ酸ナノシートの合成と構造解析”,
膜シンポジウム 2015, 2015年11月.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

1. 研究背景と目的

エネルギー源として化石燃料に依存している人間社会ではその枯渇化や地球温暖化の原因とされる二酸化炭素の放出など多くの問題に直面しており、これら地球環境・エネルギー問題の解決は急務となっている。太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換するシステムはこれら問題解決に重要なアプローチであり、例えばその一つとして“光触媒を利用した水分解による水素生成”が挙げられる。これまで酸化チタンなど多くの光触媒材料が開発され、活性の向上や可視光応答化を目指した高機能材料の設計が行われている。しかしながら、活性向上のためには助触媒としてPtなどの希少価値の高い貴金属粒子が用いられており、また可視光応答化のためには異種元素のドーピングといった追加処理が必要となるなど、コストや大量生産に向けて問題点は多い。このような問題に対し、高機能化に向けてナノ結晶構造や安価な助触媒を利用した高機能界面形成によるバンド構造の制御が解決の糸口となり得ると考えられる。

“ナノシート”は分子サイズ(約1nm程度)の厚みを有する特異な二次元異方性ナノ粒子であり、高比表面積、光励起された電子・正孔の電荷分離効果等が得られることが報告されており、光触媒として世界的に活発に研究されている。しかしながら、二次元結晶に由来する量子サイズ効果によりバンドギャップが拡大し利用できる波長が制限されている¹⁾、活性向上にはPtやRu等の貴金属が助触媒として用いられる^{2,3)}、また特に異種金属間との界面における電子輸送の損失が効率を下げている、ことが問題点として挙げられる。本研究グループでは、独自のボトムアップ法を利用したニオブ酸ナノシートの合成を行っており、上記課題解決に向けて高比表面積・高導電性を有するグラフェン、水分解反応に高活性な硫化モリブデン(MoS₂)を助触媒として選定し、紫外光照射下における水分解光触媒反応に用いたところ、ニオブ酸ナノシート単独での光触媒活性を大幅に改善できることを見出している⁴⁾。しかしながら、上記課題に挙げる光吸収特性については検討ができておらず、新たな助触媒の探索が必要である。

本研究では、助触媒として高導電性・可視光を吸収するポリアニリン⁵⁾を選択し、簡便な物理混合によりニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体の調製を行った。得られたナノシート複合体について、電子顕微鏡観察、ラマン分光測定などによる構造解析を行った。また犠牲剤存在下における水分解光触媒反応に用い、ポリアニリンの複合化が及ぼす光触媒活性への影響について検討した。

2. 研究の方法

(1) 触媒調製

・ニオブ酸ナノシートの調製：

金属アルコキシドの加水分解反応および縮重合反応を水熱条件下で行うことにより、金属酸化物ナノシートの合成が可能である。本研究では、ニオブアルコキシドを利用し、ニオブ酸ナノシートの合成を行った⁴⁾。金属源にペンタエトキシニオブ(Nb(OEt)₅)を用い、アンモニア水溶液中で加水分解および縮重合反応を行い、その混合溶液を160°C24hで熟成した。その後、遠心分離操作により回収し、アルコールを用いて洗浄、そして乾燥後に目的の粉末試料を得た。

・ポリアニリンの調製：

アニリンおよびペルオキシ二硫酸アンモニウムにそれぞれ別々に1M塩酸を加え、その後混合させた。蒸留水で洗浄を行い、遠心分離により回収し、乾燥後に目的の試料を得た。

・ニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体の調製：

上記の手法で得られた試料を物理混合により複合した。ポリアニリンの担持量を0.35、0.5、1.0wt%と変更させた。

(2) 光触媒反応

光触媒活性試験は、触媒 20mg を 100ml メタノール混合水溶液 (10vol%) に分散させた後、紫外光照射下(280-320nm および 365nm, 100W)における水の光分解反応を行った。Ar/CH₄ ガスで系内を置換し、四重極質量分析計にて H₂/CH₄ 比より水素生成量を測定した。

3. 研究結果と考察

(1) 触媒の構造解析

まず調製した試料の構造解析を行った。Fig.1 に各試料の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。ニオブ酸ナノシートでは、四角形のシート状粒子が観察され、また今回調製したポリアニリンは細長いロッド形状であった。物理混合により調製したニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体では、ポリアニリンの担持量が低かったため確認できなかったが、同様の形状のナノシートが確認でき、複合化によって形状は大きく変化はしなかったと考えられる。

次に各種試料のラマンスペクトル測定を行った(Fig.2)。ニオブ酸ナノシートでは 657 cm⁻¹, 900 cm⁻¹ にラマンバンドが観察された。これは、層状ニオブ酸塩の NbO₆ 八面体格子の長短の Nb-O 結合 (1.74-2.42 Å) の伸縮振動に由来するものと考えられる⁶⁾。また、ポリアニリンではエメラルディン構造に由来するバンドが観察された⁵⁾。エメラルディン構造は、酸溶液中で安定な構造であり、酸化体:還元体が 1:1 であり、その複数の共鳴構造により高い伝導性と安定性をもつことが報告されている。ニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体(10wt%)では、これらの特徴的なピークが観察され大きな構造変化は見られなかったことから、ニオブ酸ナノシートおよびポリアニリンの両構造を有する複合体が得られたと考えられる。

得られた試料の光吸収特性を評価するため、拡散反射スペクトル測定を行った(Fig.3)。ニオブ酸ナノシートでは 350 nm 以下の紫外光領域に吸収が見られるが、これは二次元結晶構造に由来する量子サイズ効果によるものと考えられ、この結果からも二次元ナノシートの形成が示唆される。ポリアニリンを担持した場合、紫外光領域では大きな変化は見られなかったが、わずかであるが 350nm 以上の波長において光吸収を示すことがわかった。

(2) 水素生成反応

得られたナノシートを利用して、紫外光照射、犠牲剤存在下での水の分解による水素生成反応を行った。過去の検討において、ニオブ酸ナノシートは、代表的な酸化チタン(Degussa P25)や層状ニオブ酸塩である HNb₃O₈ よりも高い水素生成活性を有することを報告している⁴⁾。今回用いた反応装置では、ニオブ酸ナノシートの水素生成速度は 0.7 μmol h⁻¹ であったのに対し、ニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体(0.5wt%)では 2.6 μmol h⁻¹ と 4 倍近く向上する結果となった(Fig.4a)。また複合体触媒において、繰り返し反応試験を行ったところ、多少誤差はあるものの、安定した水素生成が行えることがわかった(Fig.4b)。

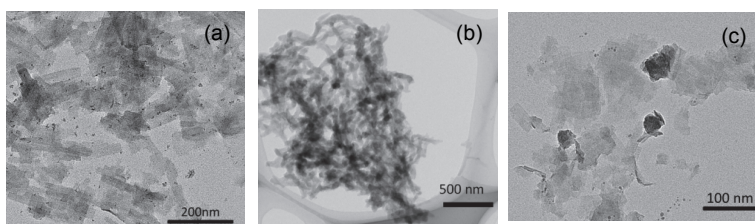


Fig.1 各試料の TEM 像 (a) ニオブ酸ナノシート, (b) ポリアニリン, (c) ニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体(0.5wt%)

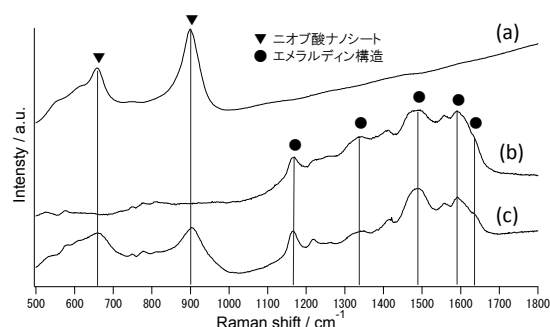


Fig.2 各試料のラマンスペクトル結果, (a) ニオブ酸ナノシート, (b) ポリアニリン, (c) ニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体(10wt%)

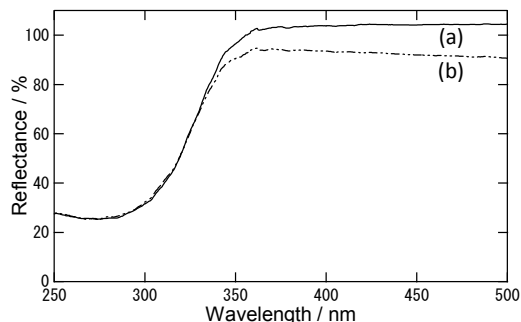


Fig.3 各試料の拡散反射スペクトル, (a) ニオブ酸ナノシート, (b) ニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体(1wt%)

ニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体のポリアニリン担持量を変化させたときの、水素生成反応の結果を Fig.5 に示す。担持量が 0.5wt% のときに最も活性が高いことがわかった。

ニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体における水素生成反応について考察す

る。ポリアニリンを担持することにより活性が向上した理由としていくつか考えられるが、一つに電子移動の促進が考えられる。過去の我々の研究結果⁴⁾では、助触媒としてグラフェンや MoS_2 を用いた場合、光照射によってナノシートから励起された電子(e^-)は隣接するグラフェンへ移動し、水素発生サイトである MoS_2 上で水素生成反応が起こることによって、水素生成速度が大幅に向上することを報告した。今回の研究では、ラマン分光測定により、調製したポリアニリンは高い伝導性のあるエメラルディン構造を有していることがわかっている。このことから、光照射によってナノシートから励起された電子が高い伝導性を有するポリアニリンへ移動することによって、電子・正孔の再結合を抑制したことが考えられ、ナノシートとポリアニリンのヘテロ構造が形成されたと予想される。またポリアニリンの担持量によって水素生成速度が大きく変化することがわかった。ポリアニリンの担持量が大きくなった場合、光遮蔽作用により触媒の主成分であるナノシートの活性点がポリアニリンにより覆われ、活性が低下した可能性が考えられる。一方、光吸収の観点で考えると、今回は光源に紫外光ランプを用いているが波長 365nm の光を含んでおり、ポリアニリン担持により 350nm 以上の波長領域で光吸収率が向上しているため、これによりポリアニリンからも光励起された電子がナノシートへ移動し、上記に示すような再結合の抑制が起こり、水素生成速度に効果があったことが考えられる。しかしながら、ポリアニリンの担持量はわずかであり光源も紫外光のみの検討しか行っていないため、今後は光の波長領域を変化させ光触媒活性への影響を検討したいと考えている。

4. 結言

ボトムアップ法で合成したニオブ酸ナノシートにポリアニリンを複合化させることで、紫外光照射下における水分解による水素生成を大きく改善できることが明らかとなった。本研究結果より、ニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体は可視光応答性の可能性が考えられ、今後は異なる波長領域での光照射による活性評価、またポリアニリン担持量の最適化などを行うことにより、ナノシート材料を利用した高効率な光触媒プロセスを実現することが期待できる。

【参考文献】

[1] T. Sasaki et al., *J. Phys. Chem. B* 101, 10159 (1997), [2] Y. Okamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* 133, 18034 (2011), [3] E. Sabio et al., *J. Phys. Chem. C* 116, 3161 (2012), [4] K. Nakagawa et al., *Chem. Commun.*, 50, 13702 (2014), [5] G. Yang et al., *Adv. Funct. Mater.* 17, 401 (2007), [6] J. M. Jehng et al., *Chem. Mater.*, 3, 100 (1991)

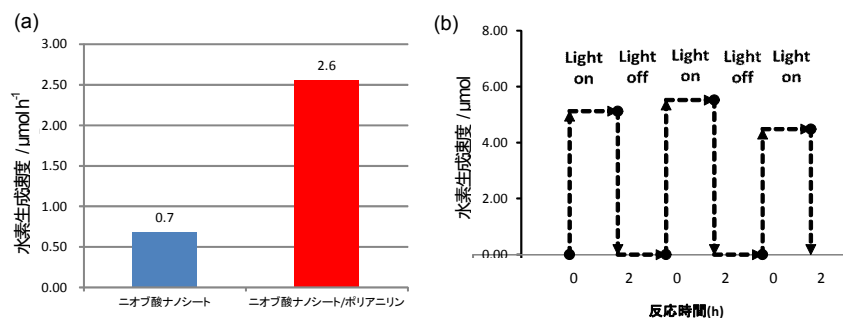


Fig. 4 (a) ニオブ酸ナノシートおよびニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体 (0.5wt%) の水素生成反応の結果, (b) 水素生成反応のサイクル試験

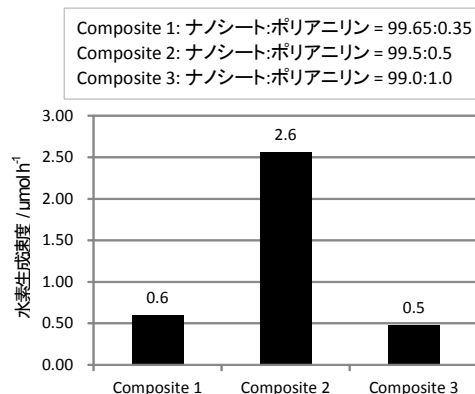


Fig. 5 ニオブ酸ナノシート/ポリアニリン複合体におけるポリアニリン担持量が及ぼす水素生成反応への影響