# 特異マクロ・ナノ構造を用いた自然模倣型水素生成材料の創製


研究代表者　東京工業大学 応用セラミックス研究所　助教　勝又 健一
共同研究者　東京工業大学 応用セラミックス研究所　教授　岡田　清
共同研究者　東京工業大学 応用セラミックス研究所　准教授　松下 伸広


## 1. 緒言

近年、燃料電池の普及に伴って、水素の重要性が再認識されている。しかし、現在、水素製造に天然ガスなどの化石燃料を用いていることが大きな問題である。理想的には自然エネルギーを使って水から水素を製造しなくては、エネルギー・環境問題に対して根本的な解決にはつながらない。本研究における光触媒を用いた水の分解反応では、水から水素を製造できることから、エネルギー・環境問題を解決していくうえでの究極の反応である[1)]。光触媒を用いた水の分解（水素生成）に関する研究は積極的に行われており、その中でも東京大学の堂免らのグループ[2)]や東京理科大学の工藤らのグループ[3)]が世界最高効率の水分解材料の開発に成功しており、日本がリードしている分野である。これらの研究では、水中に光触媒粉末を懸濁させて水を分解する。粉末と水の接触面積を増やすだけではなく、光強度が水中で減衰するため気液界面近傍の粉末しか反応に寄与できなく、界面まで粉末を巻き上げる必要があるためである。この手法では、照射する光強度を強くすることで反応に寄与できる領域を増加できるが、自然の太陽光を利用するという観点からは現実的ではない。さらに水中で反応させるため触媒量に対する水の量が多く、触媒上の水の層は十分に厚くなるため反応生成物（水素や酸素）は気泡となって脱離することになる。触媒粒子の大きさを数ミクロンとすると、その表面にできた気泡が脱離するためにはそれよりも大きく成長しなければならず、その間に水分解によって生成した水素と酸素の気泡は混合・反応して水に戻る逆反応が起きてしまうために効率が悪い。それに対して、触媒量に対して水の量が少ない場合、つまり触媒粒子表面が薄い水膜で覆われているようなとき（触媒上の水の層が気泡の径よりも薄い場合）は、水素と酸素ともに気泡を作ることなく脱離することができ、水による光強度の減衰をほとんど考える必要が無い。

本研究では、薄い水膜を作る方法として植物の仕組みに注目した。植物は光合成を行う際に導管を通して水を地中から吸い上げ、葉で二酸化炭素を吸収して光合成反応が起きる。このような植物の仕組みから学び、マクロの一軸配向貫通孔を有するセラミックス材料（ロータスセラミックス）に着目した[4)]。マクロの細孔であれば毛管凝縮により

水を吸い上げることが可能であるため、細孔を導管のように一軸方向へ貫通させれば、水を自立的に吸い上げることができる。吸い上げた水は内部だけではなく連結孔を通して表面に浸み出し、ロータスセラミックス表面が薄い水膜で覆われる。この現象を利用すれば自立的に水を吸い上げるため余分なエネルギーは必要なく、ロータスセラミックス表面に光触媒材料を塗布することで、薄い水の膜を常に光触媒材料（光触媒による水の分解反応場）に供給することができ、効率の良い水分解が可能になると考えられる。

本研究では、植物の光合成から学ぶ自然模倣型の水分解による水素生成材料の創製を目的とする。具体的には、可視光励起電子供与帯としてフラーレンやカーボンナノチューブ、紫外光励起電子供与帯および電子輸送媒体として特異なナノ構造を有する光励起半導体ナノシートを用いて光触媒複合体を形成し、これらを自立的に揚水できるロータスセラミックス表面に塗布する。このようにして作製した複合材料は、太陽光を利用して水を高効率で分解して水素を製造できると思われる。

## 2. 実験方法

ロータスセラミックスの作製

出発原料として、アルミナ粉末、ボールクレイ、チャイナクレイを用い、これらを十分に混合した後、レーヨンファイバーを 20 mass%、水を 40 mass%加えて水気がなくなるまで混練した。次に、図 1 にあるような金型を用いて押し出し成形法により中心部に貫通孔ができた造形物を作製し、室温で 3 日間、続いて 120℃ で 18 時間乾燥した。最後に 1500℃ で 2 時間焼成してロータスセラミックスを作製した。本研究では、作製条件として 4 種類の異なるレーヨンファイバー径（8.1, 9.6, 16.8, 37.6 μm x 800 μm）を用いた。

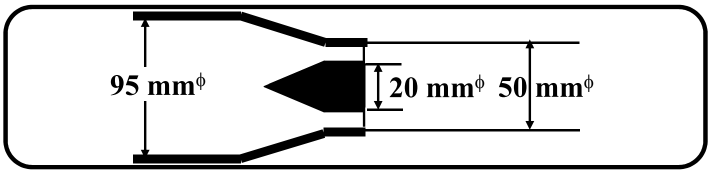



図 1. ロータスセラミックス作製に用いた金型の断面図

光触媒材料の作製と調製

今回用いた光触媒材料は、酸化チタン、チタニアナノシート、グラファイト型窒化炭素であり、それぞれ詳細は以下の通りである。

・酸化チタン　$TiO_2$
日本アエロジル㈱製　P-25
アナターゼ（80%）とルチル（20%）の混合物

・チタニアナノシート　$Ti_{1-\delta}O_2^{4\delta-}$（$\delta$ = 0.09）
固相法により合成[5]。炭酸セシウムと酸化チタン粉末を化学量論比で混合し、800℃で20時間焼成する。その後、塩酸水溶液でプロトン交換を行い、テトラブチルアンモニウムを用いて単層剥離ゾルを調製した。

・グラファイト型窒化炭素　g-$C_3N_4$
メラミンを550℃で4時間焼成して作製した[6]。

その他の試薬（試料）

・カーボンナノチューブ　和光純薬工業㈱製　CNT，多層，40-70 nm
・フラーレン　関東化学㈱製　$C_{60}$，ST
・水酸化フラーレン　関東化学㈱製　$C_{60}(OH)_n$　$n$=6-12
・塩化白金（IV）酸六水和物　和光純薬工業㈱製　$H_2[PtCl_6]$・$6H_2O$

白金担持方法

50vol%メタノール水溶液1.0 ml中に光触媒材料10 mgを加えて撹拌しながら、光照射した。光源には林時計工業㈱製のルミナーエース（LA-410UV）を用いて、紫外光強度が1.0 mW/$cm^2$となるようにした。

水分解によって生成した水素の検知方法

粉末試料（50 mg）または同量の粉末が表面に塗布されたロータスセラミックスを円形の石英セル（体積500 ml）の中央付近に静置し、そこへ10vol%メタノール水溶液（超純水：36 ml，脱水メタノール：4 ml）を加えた。石英セルを密閉した後、真空引きを行い、人工太陽光（林時計工業㈱製　ルミナーエース　LA-410UV-3，キセノンランプ150W）を照射して、所定の時間毎にシリンジでガスを採取してガスクロマトグラフィーで定量した。

ガスクロマトグラフィーの条件は以下の通りである。

・本体　島津製作所㈱製　GC-2014
・検出方法　TCD
・カラム　信和化工㈱製　SHINCARBON ST 50/80，ZT-13，6.0mx3.0mm

・カラム温度　　　　　　40℃

・流量　　　　　　　　　50 ml/min ($N_2$)，入口圧：301 kPa

・インジェクション　　　70℃

・ディテクター　　　　　50℃，電流値：100 mA

## 3. 結果と考察

ロータスセラミックスの有無による水素生成

酸化チタン粉末に Pt を担持した $Pt\text{-}TiO_2$ を用いて、通常の粉末とロータスセラミックス表面に塗布した試料とを比較した。粉末状の水素生成速度は 16.5 μmol/g/h であったのに対して、ロータスセラミックス表面に塗布した試料では 7.4 μmol/g/h と減少した。この原因として二つの可能性が挙げられる。一つは、ロータスセラミックス表面に塗布した場合、水との接触する面積が少なくなる（ロータスセラミックスと接触している部分がある）ため、水分解に差が生じたことである。もう一つの可能性は、$Pt\text{-}TiO_2$ の水分解速度がロータスセラミックスの揚水速度よりも大きく、水の供給が追い付かないことである。そこで、ロータスセラミックスの揚水速度について調査した。

ロータスセラミックスの孔径と揚水速度の関係

一般的にロータスセラミックスのような毛管力を利用して水を揚水する場合、毛管力と揚水高さには以下の関係式が成り立つ。

$$h = \frac{2 \times \sigma \times \cos\theta}{g \times \rho \times r}$$

$h$: 揚水高さ，σ: 表面張力，θ: 接触角，g: 重力加速度，ρ: 密度，$r$: 孔径

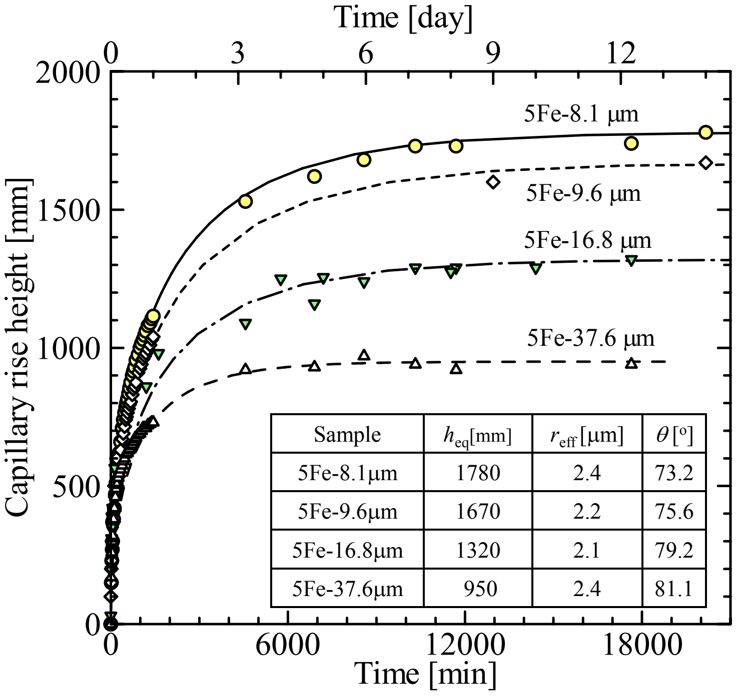
しかしながら、この式では熱力学的に平衡に達した揚水高さを表すのみであり、時間の概念が含まれていない。一方、Washburn[7]は時間の概念を入れた式を提案しているが、時間を無限に大きくすると揚水高さが無限に発散するため用いることができなかった。次に、Fries と Dryer[8]が次のような複雑な式を提案している。

$$t = -(8\eta/\rho g r^2)h - (16\eta\sigma\cos\theta/\rho^2 g^2 r^3)\ln(1-(\rho g r/2\sigma\cos\theta)h)$$

$r$: 有効孔径，η: 粘度

この式に作製で用いたファイバーにより生成したロータスセラミックスの孔径、揚水高

さと時間を代入してフィッティングを行った（図 2）。その結果、実験データと非常に合った曲線が得られた。つまり、この式を用いることで揚水速度をシミュレーションすることができる。このデータを基にして、孔径と接触角をそれぞれ固定し、シミュレーション計算を行った結果を図 3 に示す。接触角を固定した場合（図 3 左）、孔径を小さくすると高い揚水能を得られることが




| Sample | $h_{eq}$[mm] | $r_{eff}$[µm] | $\theta$[°] |
|---|---|---|---|
| 5Fe-8.1µm | 1780 | 2.4 | 73.2 |
| 5Fe-9.6µm | 1670 | 2.2 | 75.6 |
| 5Fe-16.8µm | 1320 | 2.1 | 79.2 |
| 5Fe-37.6µm | 950 | 2.4 | 81.1 |

図 2. Fries-Dryer の式を用いたフィッティング曲線

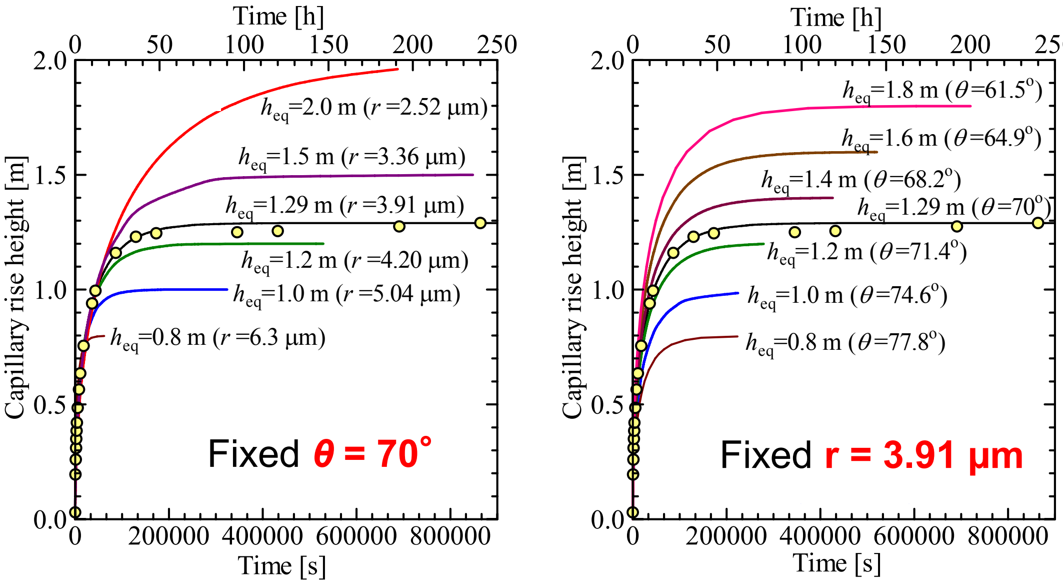



図 3. Fries-Dryer の式を用いたシミュレーション結果

分かるが、その揚水高さについてはそれほど大きな差が見られなかった。一方、孔径を固定した場合（図 3 右）、接触角が小さくなるほど高い揚水能が得られ、加えて揚水速度が大きくなることが分かった。そこで、接触角を低くするため熱処理（300℃）を行

った。熱処理後は表面エネルギーが高い状態のため接触角が低くなるためである。その結果、水素生成速度が14.0 μmol/g/hと熱処理前（7.4 μmol/g/h）に比べて約2倍向上し、粉末と同等に近い値（16.5 μmol/g/h）となった。しかしながら、これ以上の水素生成速度を得ることができなかった。これはロータスセラミックスの組成($SiO_2$：$Al_2O_3$：$Fe_2O_3$ = 37 ： 58 ： 5 mass%）がムライト系であるため元々の接触角が高い（疎水的な表面）ためと考えられる。今後、さらなる水素生成速度の向上を目指し、化学組成を変えて親水的な表面から構成されるロータスセラミックスの作製を試みる予定である。

<u>チタニアナノシートとカーボンナノチューブ複合体の検討</u>

合成したチタニアナノシート（$Ti_{1-\delta}O_2^{4\delta-}$（δ = 0.09)）に対してPtを2 mass%担持した後、カーボンナノチューブを1 mass%加えて作製した複合体を用いて水素生成実験を行った。水素と酸素の発生を確認できたが、一方で二酸化炭素も発生していることが分かった。これはカーボンナノチューブが酸化分解されている可能性を示唆する結果である。一般的にナノシートは量子効果によってバンドギャップが大きくなる。今回の場合、チタニアナノシートの価電子帯の上端は酸化チタン（アナターゼ）の価電子帯よりも負側にあるため大きな酸化力を持っている[9)]。したがって、カーボンナノチューブがチタニアナノシートの電荷分離によって生じたホール（$h^+$）によって酸化分解され二酸化炭素が発生したと考えられる。また、近年、グラフェンが光励起によって水を分解して水素を生成できたと報告があったが、自己酸化分解も起きていることが明らかになっている[10)]。以上の結果より、大きな酸化力を持つチタニアナノシートとカーボン系材料の組み合わせは適切ではないと考えられ、他のナノシート系材料を用いることを検討した。具体的には窒化炭素系ナノシートとしてグラファイト状窒化炭素（$g\text{-}C_3N_4$）、ナノシート以外で微粒子酸化チタン（P-25）に着目し、まずはグラファイト状窒化炭素を用いて実験を進めた。

<u>グラファイト状窒化炭素とカーボンナノチューブまたはフラーレン複合体の検討</u>

グラファイト状窒化炭素に対して5 mass%のカーボンナノチューブとフラーレンを加えて機械的に混合し、Ar雰囲気下において400℃で1時間焼成することで試料を得た。これら二つの試料について水分解実験を行ったところ、両方とも水素の発生がほとんど見られなかった。（発生は確認できたが、ガスクロマトグラフィーを用いて定量可能な量を検出するまでには至らなかった。）そこで、水素生成に必要な過電圧を下げる目的

でグラファイト状窒化炭素にPt担持（担持量：3 mass%）を行ったが、水素生成量は少ないままであった。しかしながら、水素生成量は少ないものの酸素の発生は確認できており、特にカーボンナノチューブとの複合体においては時間が経過する毎に発生速度が上がっている傾向がみられた（図 4)。これは特筆すべき結果である。通常、発生速度は一定または時間と共に低下することが多く、線形的に発生量が増加する。また、電荷分離によって生じたホールが酸素発生に寄与し消費される一方で、水素が生成していないことから電子は消費されていない。実験後の粉末試料の色や結晶相は変化していないことを確認しているため、自己還元の可能性は低いと推察される。グラファイト状窒化炭素は、電荷分離によって生じたホールと電子が再結合する確率が高い（発光によって消費される）ことが分かっており[11)]、再結合によって消費されたと考えることは可能である。しかしながら、ホールが酸素発生で消費されているため、量的には電子が過剰の状態である。この電子をプロトン（$H^+$）の還元に使用できれば、効率的な水素生成に結び付けることができる。グラファイト状窒化炭素の伝導帯はプロトンを十分還元できる位置にあることから、今後、効果的な助触媒を探すことが重要だということが分かった。

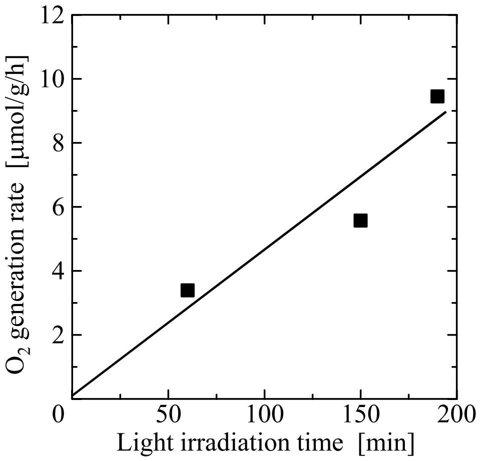


図 4. 光照射時間と酸素発生速度

酸化チタンとフラーレン、水酸化フラーレン複合体の検討

我々のグループでは酸化チタンとフラーレンを組み合わせることにより、可視光下で光触媒活性を示すことを報告している[12)]。そのメカニズムとして、光照射によってフラーレンから酸化チタンの伝導帯に電子が移動して還元に寄与する（図 5)。フラーレンは色素増感に似た作用を担っていると考えられ、フラーレンからの光励起電子を使ってプロトンを還元し、水素を生成できると予想できる。そこで、酸化チタンとフラーレン、水酸化フラーレン複合体を作製し、水分解実験を行った。それぞれの水素生成速度は7.5, 9.0 μmol/g/h となり、水素生成が確認できた。しかしながら、Pt-TiO2（16.5 μmol/g/h）には及ばなかった。これは、酸化

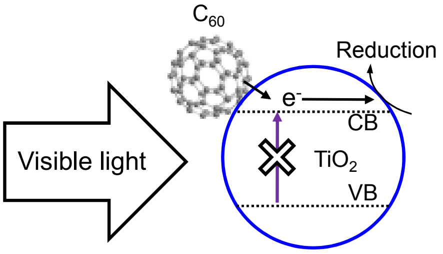


図 5. 光励起電子移動モデル

チタンとフラーレンまたは水酸化フラーレンとの密着性を上げるためにAr雰囲気で熱処理したことが影響している可能性がある。今後、熱処理の影響とそれぞれの混合比率の最適化を行うことによって、可視と紫外の両方の光を利用して水素を効率よく生成できる材料を作製できると思われた。

## 4. 結言

特異なマクロ構造を有するロータスセラミックスとナノ構造を有するナノシートやナノ粒子を用いて水分解による水素生成材料の作製と評価を行った。ロータスセラミックスの揚水速度を高めることで、効率的に水素を生成できる可能性を示すことができた。酸化物ナノシートを用いた場合、水素を生成できたが可視光励起源であるカーボン材料（カーボンナノチューブ、フラーレン）が酸化分解し、時間の経過と共に効率が悪くなった。一方、グラファイト状窒化炭素を用いた場合、効果的な助触媒を探すことで水を分解できると推察された。また、酸化チタンとフラーレン、水酸化フラーレン複合体では作製条件を最適化することができれば、可視と紫外の両方の光を利用して水素を効率よく生成する材料を開発できる可能性がある。

## 謝辞

本研究は2010年度JFE21世紀財団の技術研究助成によって行われたものであり、ここに感謝の意を表す。

## 参考文献

1) 荒川裕則, “水分解光触媒技術-太陽光と水で水素を造る-”, シーエムシー出版, (2008).

2) a) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, and K. Domen, *Nature*, 440 (2006) 295. b)X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, *Nat. Mater.*, 8 (2009) 76. c)K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 5858. d)K. Maeda, N. Sakamoto, T. Ikeda, H. Ohtsuka, A. Xiong, D. Lu, M. Kanehara, T. Teranishi, and K. Domen, *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 7750. e)K. Maeda and K. Domen, *MRS Bull.*, 36 (2011) 25.

3) a)H. Kato, K. Asakura, and A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 3082. b)H.

Kato, M. Hori, R. Konta, Y. Shimodaira, and A. Kudo, *Chem. Lett.*, 33 (2004) 1348. c) I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13406. d) Y. Sasaki, H. Nemoto, K. Saito, and A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 17536. e) A. Kudo, *MRS Bull.*, 36 (2011) 32.

4) a) T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, and Y. Hotta, *J. Porous Mater.*, 13 (2006) 269. b) T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, and Y. Hotta, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 53. c) T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 61. d) K. Okada, S. Ushiyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, and T. Kurata, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 (2009) 2491. e) K. Okada, M. Shimizu, T. Isobe, Y. Kameshima, M. Sakai, A. Nakajima, and T. Kurata, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 1245. f) K. Okada, A. Imase, T. Isobe, and A. Nakajima, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31 (2011) 461.

5) a) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, and H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 8329. b) T. Sasaki and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 4682.

6) S.C. Yan, Z.S. Li, and Z.G. Zou, *Langmuir*, 25 (2009) 10397.

7) E.W. Washburn, *Phys. Rev.*, 17 (1921) 273.

8) N. Fries and M. Dreyer, *J. Colloid Interf. Sci.*, 327 (2008) 125.

9) N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 5851.

10) Y. Matsumoto, M. Koinuma, S. Ida, S. Hayami, T. Taniguchi, K. Hatakeyama, H. Tateishi, Y. Watanabe, and S. Amano, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 19280.

11) Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 7355.

12) K. Katsumata, N. Matsushita, and K. Okada, *Int. J. Photoenergy*, (2012) DOI:10.1155/2012/256096.