

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21560800
 研究課題名（和文）可視光駆動型二酸化マンガン光触媒を用いた人工光合成反応の最適化
 研究課題名（英文）Study of artificial photosynthesis using a manganese dioxide catalyst under visible light irradiation.
 研究代表者
 古屋仲 秀樹（KOYANAKA HIDEKI）
 京都大学・物質-細胞統合システム拠点・准教授
 研究者番号：40248620

研究成果の概要（和文）：

- (1) 二酸化マンガン触媒による水分解反応を実証した。従来の光触媒は水を水素と酸素に分解するが、二酸化マンガン触媒は植物同様に水をプロトン、電子、および酸素に分解することを明らかにした。
- (2) 二酸化マンガンの結晶構造をラムズデライト型に高純度合成することで、室温下でプロトン導伝性が得られる事を明らかにした。この性質を利用して新規な高濃度対応型の水素濃度センサを実現した。
- (3) ラムズデライト型の結晶構造を有する二酸化マンガンを大量合成する方法を開発した。
- (4) ラムズデライト型の結晶構造を有する二酸化マンガンが水中で示す弱い還元能によって二酸化炭素を有機酸に変換することを発見した。

研究成果の概要（英文）：

- (1) The capability of water splitting of a catalyst made of manganese dioxide, was determined. The manganese dioxide catalyst splits water into proton, electron, and oxygen, like chloroplast of plants. This property of the catalyst is different from that of conventional photo-catalysts which split water into hydrogen and oxygen.
- (2) The novel proton conductivity of a high-purity, ramsdellite-crystal type manganese dioxide was confirmed, and a hydrogen gas sensor that enabled in-situ measurements of hydrogen gas concentration over a wide range of 0.1–99.9% at room temperature, by using an electrolyte made of the ramsdellite-crystal type manganese dioxide, was developed.
- (3) Synthesis methods of the high-purity, ramsdellite-crystal type manganese dioxide were developed.
- (4) The moderate reduction ability of the ramsdellite-crystal type manganese dioxide to convert carbon dioxide into several organic acids in water, was discovered.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：触媒・資源化学プロセス

科研費の分科・細目：プロセス工学

キーワード：触媒・化学プロセス、合成化学、地球温暖化ガス排出削減

1. 研究開始当初の背景

植物の光合成反応には多くの未解明な現象が存在する。その第一は、導管から吸い上げた水を葉緑体内でマンガン原子、酸素原子およびカルシウム原子から構成されたクラスター触媒が電子とプロトンおよび酸素に分解する水分解反応である。多くの研究者が、植物の水分解反応には同クラスター触媒自体の光触媒性が関与していると考えていた。第二は、水分解反応によって生じた電子とプロトンが葉緑体内でクラスター触媒を通じて後段のチロシン蛋白やP680色素に対伝導する機構であり、この解明には水分解反応から発生したプロトンと電子がクラスター触媒内部において導伝する機構も研究課題として含まれている。第三は、二酸化炭素を有機物に変換・固定する還元反応である。本研究代表者は、本研究開始以前に水中で金錯体が特定の合成法で得られた二酸化マンガン表面に、金属の金として無電解析出する反応を見だし報告した (*Separation and Purification Tec.*, 43, 9-15, 2005)。しかしながら、同反応系において金錯体を還元して二酸化マンガン粒子表面に金属の金ナノ粒子として析出させるために必要な電子の供給源が不明であった。二酸化マンガンは、組成式が MnO_2 であることは一般にも知られている。しかしながら、その結晶構造には α 、 β 、 γ 、 ϵ 、 δ 、 R 、 λ 型と多種の型が存在し、それぞれ物理・化学的性質が異なるために、未解明な点が多いことはあまり良く知られていない。そこで本研究では、二酸化マンガンの結晶構造と粒径を制御することで、発現する水分解性、プロトン導伝性および還元性に関する研究を開始するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、以下の3項目を目的とした。

- 1) マンガン原子と酸素原子から構成された酸化物である二酸化マンガンのナノ粒子を使って、水分解反応が生じることを実験的に証明する。
- 2) 二酸化マンガンのナノ粒子表面における水分解反応から生じたプロトンと電子の挙動を解析する。
- 3) プロトンと電子をチャージした二酸化マンガンのナノ粒子を用いて、水中に溶かした二酸化炭素に対する還元反応を探索する。

3. 研究の方法

本研究では上記目的を鑑みて以下の方法を用いることで研究を推進した。

- 1) 二酸化マンガン触媒の粒径と結晶構造を最適に合成制御することで、水分解性、およびプロトンとの反応性を調べた。
- 2) 最適な機能性を発揮する二酸化マンガン

ナノ粒子を工業的に大量合成する方法を開発するために、水熱合成法を検討した。

3) 水分解反応によって発生するプロトンと電子で二酸化マンガンナノ粒子表面を自発的にチャージさせた状態で、水中に溶解させた二酸化炭素と接触させることによって、二酸化炭素を有機酸に変換する還元反応を探索した。

これら1) 2) 3) においては、透過型電子顕微鏡法による粒径観察、X線回折分析法および中性子回折法による結晶構造評価、X線ニアエッジ吸収端分析法によるマンガニオンの価数分析、ガス質量分析法およびガスクロマトグラフ法による発生酸素分析を通じた水分解能の評価、非弾性中性子散乱法によるプロトンの挙動解析、有機酸分析法による生成有機酸の分析を実施した。

4. 研究成果

チタン酸化物に代表される光触媒物質に含まれる金属原子は、一般に電子状態がd軌道に電子が存在しない d^0 状態か、d軌道に電子が満ちた d^{10} の状態に限られ、これら既存の光触媒を用いて水分解を試みた場合には、水から水素と酸素が発生する。ここで、二酸化マンガンに含まれるマンガン原子は、 d^0 や d^{10} 状態をとらないため、既存の光触媒とは異なる機構に基づく水分解反応が予想された。本研究では、始めに可視光照射下で二酸化マンガン触媒が同位体水($H_2^{18}O$)を分解して同位体酸素 $^{18}O_2$ を一定量発生させることを実験的に確認した(学会発表11)。しかしながら、可視光の照射は明確な反応効率の向上をもたらすものの、水分解反応による酸素発生が暗下でも生じる事を同様な同位体水を使った実験から突止めた。さらに、水のpHが中性から弱アルカリの領域で触媒性が活発になることがわかった。このため、二酸化マンガンが示す水分解反応に関する触媒能は、光照射の有無に係わらず、水中の水酸化物イオンが二酸化マンガン粒子の表面で電子を奪われる酸化反応に基づくものと考えられた(特願3、学会発表8)。この結果は、天然の葉緑体内におけるマンガン原子・酸素原子・カルシウム原子からなるクラスター触媒が、水分解反応を開始する際においてもクラスター触媒自体に対して直接的な太陽光の受光を必要としないことを示唆する。すなわち、葉緑体内でクラスター触媒の後段に位置するP680色素が太陽光で酸化されて電子不足の状態が生じた結果、チロシン蛋白を通じて同クラスター触媒からP680色素への継続的な電子の引き抜きがなされ、同クラスター触媒における水分解反応が継続していると考えられる。

また、二酸化マンガ表面に、水中の金属錯体が金属ナノ粒子として析出する還元反応は、水分解反応が多種の結晶構造の二酸化マンガ触媒において観察された結果とは異なって、結晶構造がラムズデライト型である場合にのみ顕著に観察された。この事は、二酸化マンガ粒子表面での電子やプロトンの導伝性や充放電性が結晶構造に依存することを示唆した。そこで、本研究では二酸化マンガナノ粒子の表面におけるプロトンの挙動を非弾性中性子散乱法で解析した。その結果、ラムズデライト型およびスピネル型の結晶構造を有する二酸化マンガに含まれる原子間距離が短い酸素原子のペア (O-O: 2.57~2.60 Å) がプロトンを弱い共有結合で捕捉していることがわかった (論文1、学会発表8)。NIMSにおいて公開されている結晶構造データベースから得られる二酸化マンガに関する各結晶構造を調べると、他の結晶構造の二酸化マンガにはこの様な短い酸素原子間距離を有した酸素ペアは含まれていない。特にラムズデライト型の場合には、短い酸素原子のペアが結晶構造中で特定の結晶軸方向につながったネットワークを構成している。このため、本研究代表者らはプロトンが同ネットワークに沿って二酸化マンガ粒子表面を伝導するモデルを提案した (論文1、学会発表8)。同モデルから、結晶構造をラムズデライト型に高純度に合成することでプロトン導伝性が高まることが予測された。二酸化マンガの結晶構造の純度評価に関してはX線回折法および中性回折法を利用した (論文7)。また、水で湿潤した二酸化マンガの電気化学的特性が、結晶構造毎に大きく異なる事を明らかにした (論文2)。さらに本研究では、高純度にラムズデライト型の結晶構造を有した二酸化マンガを電解質として用いることで、従来のセンサ技術では不可能であった高濃度対応型の水素ガスセンサを実現した (論文4、6、8、9、10、学会発表1、5、6、9、11、12)。この成果によって、上記の酸素原子ペアによるネットワークモデルが、現実に高純度ラムズデライト型二酸化マンガの粒子表面においてプロトン導伝経路として機能していることを証明した。また、高純度ラムズデライト型二酸化マンガを工業的に大量合成する方法を開発した (特願3)。また、同二酸化マンガの水分解性を利用して合成された「金属パラジウムのナノ粒子を高密度に無電解析出させたラムズデライト型二酸化マンガ」を触媒として用いることで、天然ガスの主成分であるメタンを水素に直接変換する応用や、燃料電池用触媒としての応用にも道を開いた (特願2

、論文5、学会発表3、4)。今後、同触媒を新規に開発した有機-無機ハイブリット型のプロトン導伝物質 (論文3、学会発表2) と組み合わせることによって200°C程度で作動する新型燃料電池の実現が期待できる。さらに本研究では、二酸化炭素を有機物へ変換する反応に関して研究を行なった。その結果、水分解反応起源の電気で帯電した二酸化マンガの粒子表面が、その弱い還元反応性で水中の二酸化炭素由来の炭酸水素イオンを乳酸、ギ酸や酢酸などの有機酸に変換することを見出した (特願1)。今後は、同二酸化マンガをポーラスカーボン (*Carbon*, 46, 850-857, (2008)、学会発表10) と組み合わせることで触媒電極を構成し、有機酸への変換反応効率の向上や、植物同様の水分解反応によって二酸化マンガ粒子表面に帯電した電気エネルギーを、マクロスケールで有効利用できる集電システムの構築を目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

1. H. Koyanaka, Y. Ueda, K. Takeuchi, and A. I. Kolesnikov: Proton conduction in electrolyte made of manganese dioxide for hydrogen gas sensor, The 14th International Meeting on Chemical Sensors Proceedings 査読有, pp. 497-499, (2012)
doi: 10.5162/IMCS2012/5.5.3
2. Y. Ueda, Y. Tokuda, T. Yoko, K. Takeuchi, A. I. Kolesnikov, and H. Koyanaka, Electrochemical property of proton-conductive manganese dioxide for sensing hydrogen gas concentration, *Solid State Ionics*, 査読有 (2012) *In Press*
doi:10.1016/j.ssi.2012.04.006
3. Y. Tokuda, S. Nishioka, Y. Ueda, H. Koyanaka, H. Masai, M. Takahashi, and T. Yoko, Organic-inorganic hybrid titanophosphate proton conductive membranes with graded monomer

- conversion, *Solid State Ionics*, 査読有 206, pp. 22-27, (2012)
doi:10.1016/j.ssi.2011.10.028
4. Y. Ueda, A. I. Kolesnikov, and H. Koyanaka, Sensing hydrogen gas concentration using electrolyte made of proton conductive manganese dioxide, *Sensors & Actuators: B*. 査読有 Vol. 155, pp.893-896, (2011)
doi: 10.1016/j.snb.2010.12.044
 5. K. Takeuchi, R. Tai, K. Ui, K. Fujimoto, S. Ito, H. Koyanaka and N. Koura, Direct-DME SOFC for Intermediate Operation Temperature Using Proton Conductor as the Electrolyte, *ECS Transactions* 査読有, Vol. 35, Issue 1 "Solid Oxide Fuel Cells 12 (SOFC-XII) pp. 2755-2759, (2011) doi:10.1149/1.3570274
 6. 上田義勝・古屋仲秀樹・徳田陽明・竹内謙, Electrochemical property of manganese dioxide electrolyte for sensing hydrogen gas concentration, *Chemical Sensors*, 査読無 Vol. 27, pp. 121-123, (2011) 要旨
<http://chemsens.electrochem.jp/journal/2011/2011a-abt.htm#40>
 7. S. Iikubo, H. Koyanaka, S. Shamoto, K. Takeuchi, S. Kohara, K. Kodama, C-K. Loong, Local crystal structure of nano-manganese-oxide gold adsorbent, *J. Physics and Chemistry of Solids* 査読有, Vol.71, pp. 1603-1608, (2010)
doi:10.1016/j.jpcs.2010.08.011
 8. 上田義勝・辻本将彦・古屋仲秀樹・竹内謙・徳田陽明, Electrochemical property of hydrogen gas sensor using a manganese dioxide electrolyte, *Chemical Sensors*, 査読無 Vol. 26, 31-33, (2010) 要旨
<http://chemsens.electrochem.jp/journal/2010/2010a-abt.htm#10>
 9. 古屋仲秀樹・上田義勝：二酸化マンガンナノ粒子を用いた水素ガスセンサ, 燃料電池, 査読無 (依頼執筆) Vol.10, No.1, pp.90-94, (2010)
<http://www.fcdic.com/ja/kikanshi/VOL10-1.pdf>
 10. 上田義勝・辻本将彦・竹内謙・古屋仲秀樹・高野幹夫, Hydrogen gas sensor using nano-sized R-MnO₂ power, *Chemical Sensors* 査読無, Vol. 25, 7-9, (2009) 要旨
<http://chemsens.electrochem.jp/journal/2009/2009a-abt.htm#3>
- [学会発表](計 12 件)
1. Y. Ueda, Y. Tokuda, H. Koyanaka: Electrochemical property of proton-conductive manganese dioxide for sensing hydrogen gas concentration, International Conference on Solid State Ionics, July 3-8 (2011) Warsaw, Poland
 2. Y. Tokuda, S. Nishioka, H. Masai, Y. Ueda, M. Takahashi, H. Koyanaka, T. Yoko: Preparation of proton-conductive organic-inorganic hybrid titanophosphate membranes, International Conference on Solid State Ionics, July 3-8 (2011) Warsaw, Poland
 3. 古屋仲秀樹・辻本将彦・高野幹夫・草野圭弘・竹内謙：パラジウムのナノ粒子を化学析出させた酸化マンガン触媒を用いたメタンガスの水素ガスへの直接変換, 粉体粉末冶金協会, 平成 23 年度春季大会, 第 107 回講演大会, 6 月 1 日 (2011) 早稲田大学
 4. K. Takeuchi, R. Tai, K. Ui, K. Fujimoto, S. Ito, H. Koyanaka, and N. Koura:

- Direct-DME SOFC for Intermediate Operation Temperature Using Proton Conductor as the Electrolyte, 219th ECS Meeting, May 1-6, (2011) Montreal, Canada
5. 上田義勝・古屋仲秀樹・徳田陽明・竹内謙：水素濃度計測用 MnO_2 電解質の電気化学的特性, 電気化学会, 第 78 回大会, 3 月 31 日 (2011) 横浜国立大学
 6. 古屋仲秀樹・高野幹夫・上田義勝, 二酸化マンガン電解質を用いた水素ガスセンサ: 粉体粉末冶金協会, 平成 22 年度秋季大会, 第 106 回講演大会, 11 月 11 日 (2010) 京都大学
 7. K. Takeuchi, R. Tai, K. Ui, K. Fujimoto, S. Ito, H. Koyanaka, N. Koura: Solid Oxide Fuel Cell for Direct Utilization of DME at Intermediate Temperature, Asian SOFC Symposium, Sep. 6, (2010) Kyoto
 8. 古屋仲秀樹・辻本 将彦・竹内 謙・A. I. Kolesnikov: 二酸化マンガン・ナノ粒子表面における水分子起源のプロトンおよび電子のチャージ, 電気化学会, 第 77 回大会, 3 月 30 日 (2010) 富山大学
 9. 上田義勝・辻本将彦・古屋仲秀樹・竹内謙・徳田陽明: 二酸化マンガンナノ粒子を用いた水素ガスセンサの電気化学特性, 電気化学会, 第 77 回大会, 3 月 29 日 (2010) 富山大学
 10. 古屋仲秀樹・黒崎文雄・辻本将彦・高野幹夫: 急速加熱法による木粉からの成型炭素材料の合成, 粉体粉末冶金協会, 第 103 回講演大会, 6 月 2 日 (2009) 京都工芸繊維大学
 11. 辻本将彦・古屋仲秀樹: 二酸化マンガンナノ粒子の光触媒性, 粉体粉末冶金協会, 第 103 回講演大会, 6 月 2 日 (2009) 京都工芸繊維大学
 12. H. Koyanaka, Y. Ueda, A. I. Kolesnikov: Hydrogen gas sensor using manganese dioxide electrolyte, 4th iCeMS International Symposium, May 29, (2009) Kyoto

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

 1. 名称: 二酸化炭素の変換方法および二酸化炭素変換用触媒
 発明者: 古屋仲秀樹
 権利者: 国立大学法人京都大学
 種類: 特許出願
 番号: 2011-227481
 出願年月日: 2011 年 10 月 14 日
 国内外の別: 国内
 2. 名称: メタンガスを水素に改質する触媒とその合成方法、および同触媒を用いたメタンガスの改質方法
 発明者: 古屋仲秀樹・辻本将彦
 権利者: 国立大学法人京都大学
 種類: 特許出願
 番号: PCT/JP2011/064573
 出願年月日: 2011 年 6 月 24 日
 国内外の別: 国外
 3. 名称: ラムズデライト型結晶構造を有したナノメートルサイズの二酸化マンガン合成する方法、二酸化マンガンを用いて水酸化物イオン起源のプロトン、電子、および酸素を生成する方法
 発明者: 古屋仲秀樹・辻本将彦
 権利者: 国立大学法人京都大学
 種類: 特許出願
 番号: PCT/JP2011/05747
 出願年月日: 2011 年 3 月 25 日
 国内外の別: 国外

[その他]

京都大学産官学連携本部ホームページでの成果紹介

<http://www.saci.kyoto-u.ac.jp/en/?p=2193>

<http://www.saci.kyoto-u.ac.jp/en/?p=2062>

<http://www.saci.kyoto-u.ac.jp/en/?p=1704>
6. 研究組織
 (1) 研究代表者
 古屋仲秀樹 (KOYANAKA HIDEKI)
 京都大学・物質-細胞統合システム拠点・准教授
 研究者番号: 40248620

(2)研究分担者

辻本将彦 (TSUJIMOTO MASAHIKO)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・WPI
研究員

研究者番号：40437265

(H21→H22：研究分担者)