

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420827

研究課題名(和文) ラメラ相鑄型を利用した積層型ナノシート光触媒の新規開発と触媒機能

研究課題名(英文) Development of layered nanosheet photocatalysts using lamellar phase as a template and their catalytic properties

研究代表者

中川 敬三 (Nakagawa, Keizo)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：60423555

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：分子サイズの厚みを有する金属酸化物ナノシートは、高比表面積や二次元ナノ粒子に由来する特異な表面特性などの特徴を有し様々な分野で応用が期待されているが、調製法や光触媒への応用に向けて解決すべき点が多い。本研究では高機能な光触媒の開発を目指し、複合型ナノシート光触媒の開発を行った。ボトムアップ法により単層ニオブ酸ナノシートの調製に成功し、紫外光照射下において安定かつ優れた水素生成活性が得られることがわかった。またグラフェンやMoS<sub>2</sub>など他の物質との複合化により効果的な電子移動と電荷分離が起こり、水素生成活性が大きく向上することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Two dimensional transition metal oxide sheets are expected to be utilized in various scientific fields because of their attractive features such as high surface areas and unique surface properties. However, improvements in the preparation method and application for the photocatalysts should be necessary. In this study, nanosheet composite photocatalysts are prepared toward the development of high functional photocatalysts. Single molecular sheets of niobate are successfully prepared by a simple bottom-up approach and show superior photocatalytic activity for hydrogen evolution from water under UV light irradiation. Photocatalytic hydrogen evolution activity is much enhanced over composite of single niobate sheets with other materials such as graphene and MoS<sub>2</sub> due to efficient electron transfer and charge separation.

研究分野：工学

キーワード：ナノシート 光触媒 水素生成 ニオブ酸 ボトムアップ法 グラフェン 硫化モリブデン

### 1. 研究開始当初の背景

人間社会に必要な化成品製造や直面する地球環境の改善・エネルギー問題に対して、太陽エネルギーを利用する光触媒技術が果たす役割は大きい。“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、触媒化学分野において固体酸触媒や光触媒、電極触媒など様々な分野で応用され注目を集めている。光触媒への応用を考えた場合、高表面積、強い酸点の出現、ナノシート表面上での迅速な反応における電子-正孔の再結合抑制効果、さらにはシート形状によりフィルムや基板上への製膜など幅広い用途への適用が利点として挙げられる。一般的にナノシートは層状化合物を出発物質として用い剥離やインターカレーション処理により合成されるが、層状化合物の高温合成 (800-1000°C)、高コスト・長期間 (1週間) の剥離処理、複数の合成ステップが必要であり大量合成には不向きである。さらに得られた剥離ナノシートコロイド溶液は不安定であるなど、光触媒材料としての実用化に向けて解決すべき点は多い。

一方申請者は従来とは全く異なる手法を用い、界面活性剤層とナノシート層が交互に積層した層状ナノシート複合体を開発した。界面活性剤分子集合体であるラメラ相を鋳型とし、2次元水相にて金属アルコキシドを加水分解・重縮合させることで金属酸化物ナノシートの合成が可能であり (M. Adachi, K. Nakagawa et al., *Chem. Commun.*, 2381 (2005)), 層状チタン酸ナノシートを利用した場合は可視光照射下において有機色素の分解反応において高い光触媒活性が得られることを報告している。しかしながら、光触媒能による界面活性剤層の分解およびそれに伴う結晶構造の変化など、構造と触媒性能の安定性に問題があった。

### 2. 研究の目的

申請者はこれらの解決手段として、界面活性剤層を別の安定な無機物質への置換、または単層ナノシートの安定形成に注目し、優れた光触媒活性と安定性を両立しうるナノシート光触媒の設計を目指した。

本研究では、(1)層状チタン酸ナノシートの界面活性剤層に、レゾルシノールとホルムアルデヒドにより重合した炭素粒子を配置したナノシート/無機ピラー複合光触媒、(2)単層ニオブ酸ナノシートと他の物質との複合ナノシート光触媒の開発を行った。本報告書においては、過去に報告例のないボトムアップ法を利用した単層ニオブ酸ナノシートの調製および他の物質の複合化による水素生成活性への影響に関する結果を中心に報告する。

### 3. 研究の方法

ニオブ酸ナノシートの調製は、金属アルコキシドの加水分解・重縮合反応を利用したボ

トムアップ法により行った。金属源にペンタエトキシニオブ ( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ )、修飾剤にトリエタノールアミン (TEOA)を用い、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コロイド状の上澄み液を回収し、吸引濾過により粉末試料を得た (hy-Nb-TEOA と表記)。一方、修飾剤を用いず同様に熟成した場合、遠心分離操作により沈殿物が得られた (hy-Nb と表記)。また複合化の材料として酸化グラフェン及び  $\text{MoS}_2$  を調製し、物理混合により単層ニオブ酸ナノシートと複合化した。

光触媒活性試験は紫外光照射下 (280-320nm, 500W)において犠牲剤としてメタノールを用い水の光分解反応を行った。Ar/ $\text{CH}_4$ ガスで系内を置換し、ガスクロマトグラフィーにて  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ 比より水素生成量を測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) 単層ニオブ酸ナノシートの調製

hy-Nb の場合、3500 rpm の遠心分離操作により白色沈殿物が得られたのに対し、hy-Nb-TEOA の場合、6000 rpm の遠心分離操作においても沈殿物はほんのわずかであり、多くはその上澄み液からコロイド溶液として回収された。得られたコロイド溶液は数週間以上に渡って沈殿することなく安定であった。またこの試料については、細孔径の小さいメンブレンフィルターを利用することで回収することが出来た。hy-Nb-TEOA で得られた試料の TEM 像および AFM 像を図 1 に示す。TEM 像では、わずかに  $0.84 \pm 0.2 \text{ nm}$  の層間隔を有する層状構造が見られたが、シャープな角を有する平らな四角形のシート形状が多く確認できた (図 1a)。また AFM 像では厚みが  $0.8 \text{ nm}$  の平らなシート形状粒子が観察された (図 1b, c)。

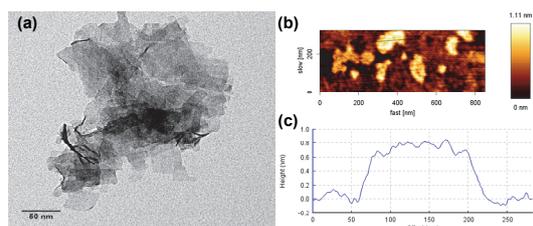


図 1 hy-Nb-TEOA の (a) TEM 像, (b) AFM 像および (c) 厚さ測定結果

図 2 に得られた試料の XRD パターンを示す。hy-Nb の結果を元に判断したところ、いずれの試料とも  $\text{HNb}_3\text{O}_8$  (PDF no. 37-0833) に起因するピークが観察されたが、ニオブ酸化物に由来する不純物のピークも観察された。 $\text{HNb}_3\text{O}_8$  の (020) 面に起因するピーク ( $d = 0.91 \text{ nm}$ ) に関しては、hy-Nb でははっきりと見られたものの、興味深いことに hy-Nb-TEOA では小さくブロードになり、層方向の厚みが薄いことが示唆された。

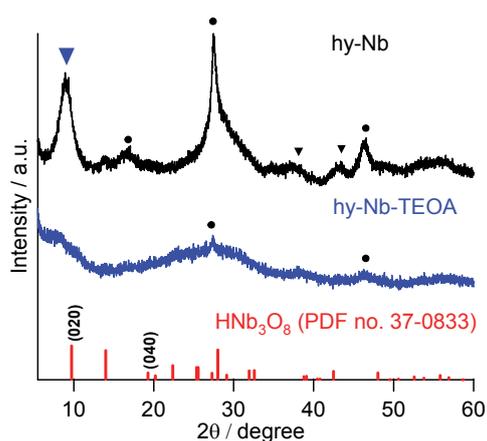


図2 hy-Nb と hy-Nb-TEOA の XRD パターン、  
▼: NbO (PDF no. 12-0607), ●: (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>NbO<sub>8</sub>  
(PDF no. 17-0589)

hy-Nb と hy-Nb-TEOA の拡散反射スペクトルでは共に 400 nm 以下の紫外光領域に吸収が見られ、バンドギャップを見積もったところ hy-Nb では 3.68 eV, hy-Nb-TEOA では 3.76 eV となった。これらの値は HfNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> のバンドギャップ 3.58 eV と比べると大きくなっており、スペクトルも低波長側にシフトしていることがわかった。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。また BET 比表面積は hy-Nb では 103 m<sup>2</sup>/g, hy-Nb-TEOA では 124 m<sup>2</sup>/g であった。以上のことから、hy-Nb では層状のニオブ酸ナノシートが形成しているのに対し、hy-Nb-TEOA ではコロイド溶液が得られた点や XRD, TEM 像, 拡散反射スペクトルの結果から単層のニオブ酸ナノシートの形成が示唆された。

単層ニオブ酸ナノシートの形成メカニズムについて、以下に考察する。ニオブ酸化物は金属源にニオブアルコキシドである Nb(OEt)<sub>5</sub> を利用した加水分解・縮重合反応を経て形成される。ニオブ酸結晶は NbO<sub>6</sub> 八面体が二次元方向に連鎖して負電荷を帯びたシート構造と、正電荷を帯びたアルカリ金属がカウンターイオンとして挿入された積層構造を有している。本水熱法では多量のアンモニウムイオンを含む塩基性条件下で合成しており、NH<sub>4</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> が形成した後、カチオン交換が起こり、HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> が形成するものと予想される。TEOA は強い表面吸着剤として機能し、ニオブ酸結晶の三次元方向の成長を抑制したものと考えられる。

## (2) 単層ナノシート光触媒の水素生成活性

得られたナノシートを利用して、紫外光照射下 (280-320 nm, 500 W), 犠牲剤存在下での水の分解による水素生成反応をおこなった。犠牲剤として 10 vol%メタノール水溶液を使用した。比較試料として Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3.3 m<sup>2</sup>/g), 固相法で調製した HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (12 m<sup>2</sup>/g) を用いた。ブランク試験として、暗室下で触媒有りの条

件では水素の生成は見られなかったが、UV 照射下で触媒無しの条件では 0.72 μmol の水素生成速度であった。これは犠牲剤として加えたメタノールの一部が分解したことが要因と考えられる。HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> やトップダウン法により単層剥離されたニオブ酸ナノシートは水の光分解反応に活性を示すことが報告されているが、本反応系においても HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の方が Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> よりも高い水素生成速度を示した (図3)。水熱合成により得られた試料はこれらの比較試料よりもさらに高い水素生成速度を示し、hy-Nb-TEOA が最も高い水素生成速度を示すことが明らかとなった。

TEM や AFM, XRD によるシェラーの式を利用して総合的に見積もった各ニオブ試料の層数に対する水素生成速度をプロットした関係図を図3の挿入図に示す。各種測定における誤差が含まれるが、層数が低いほど高い水素生成速度が得られるという傾向が見られた。これら光触媒活性の要因として、少ない層数での体積辺りの表面露出度の増加が高い水素生成に寄与することが考えられる。またバルク結晶 (多層構造) における励起電子の表面への長い拡散経路や構造欠陥における再結合への寄与は本結果の傾向を支持するものと考えられる。

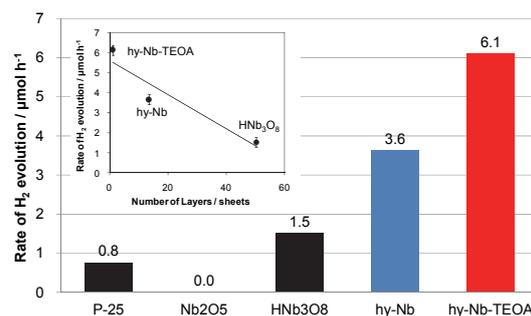


図3 紫外光照射下における各光触媒上での水/メタノール混合溶液からの水素生成速度 (挿入図: 層数に対する水素生成速度)

## (3) 水素生成活性に及ぼす複合化の効果

酸化グラフェンや MoS<sub>2</sub> は光触媒の助触媒として近年注目されており、ナノシートと同様な二次元構造を有し良い接触状態となることが期待できる。本研究では単層ニオブ酸ナノシートと物理的に混合させ、水素生成活性を評価した。酸化グラフェンや MoS<sub>2</sub> のみではほとんど水素は生成しなかったのに対し、単層ニオブ酸ナノシートとそれぞれ酸化グラフェンや MoS<sub>2</sub> の複合体、または両試料と複合化させたところ、劇的に水素生成活性が向上することがわかった (図4)。このように貴金属ではない物質を利用し、ボトムアップ法により調製した単層ニオブ酸ナノシートの光触媒活性を大きく改善できることが示された。ナノシート上で励起された電子が二次元カーボンナノシートを通じて MoS<sub>2</sub> に移動することで電子と正孔の再結合が抑制され、そのヘテロ構造における光電子励起を通じ

て MoS<sub>2</sub> の活性点上で水素生成が達成されたと考えられる. このような単層ナノシートとの複合化によって形成した積層型ナノシート構造は, 電荷分離や励起種の長寿命化, 反応場の拡大に寄与し, 高い水素生成活性が得られたと考えられる.

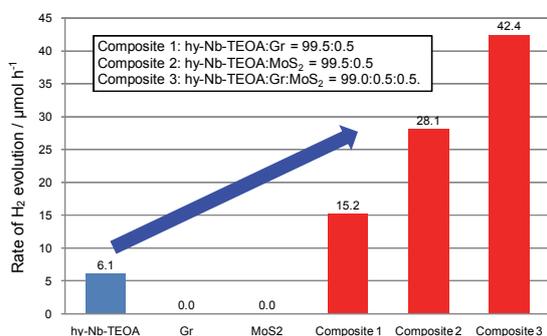


図4 水素生成活性に及ぼす酸化グラフェン(Gr)およびMoS<sub>2</sub>との複合化

#### (4) 結言

本研究では, ボトムアップ法を利用した単層ニオブ酸ナノシートの開発に成功し, また酸化グラフェンや MoS<sub>2</sub> との積層型ナノシート光触媒が優れた水素生成活性を示すことを明らかとした. 二次元ナノ材料は, 近年では金属酸化物以外にも水酸化物やカルコゲナイド化合物ナノシートなど多種にわたって研究され, 二次元結晶の特徴が明らかになりつつある. 各種ナノシートは水素生成触媒や光触媒, 電極触媒などとして高い効果を発揮することが報告されており, 今後も活発な応用研究が展開されるであろう. それらナノシートの開発に関する研究は益々重要性を帯びてくるものと考えられ, 本研究がそのような研究の一助となれば幸いである.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Hannah Theresa Kreissl, Keizo Nakagawa, Yung-Kang Peng, Yusuke Koito, Junlin Zheng, Shik Chi Edman Tsang, Niobium Oxides: Correlation of Acidity with Structure and Catalytic Performance in Sucrose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural, Journal of Catalysis, 査読有, Vol. 338, 2016, pp. 329-339  
DOI: 10.1016/j.jcat.2016.03.007
- ② 中川 敬三, 杉山 茂, 界面活性剤を利用したボトムアップ法による金属酸化物ナノシート合成, 触媒, 査読有, Vol. 57, No. 6, 2015, pp. 355-361  
DOI: <http://www.shokubai.org/>
- ③ Tiantian Jia, Molly Meng-Jeng Li, Lin Ye, Sam Wiseman, Guoliang Liu, Jin Qu, Keizo Nakagawa, Shik Chi Edman Tsang,

Remarkable Activity and Stability of Photocatalytic Hydrogen Production over Dye-Sensitized Single Molecular Layer MoS<sub>2</sub> Ensemble, Chemical Communications, 査読有, Vol. 51, No. 70, 2015, pp. 13496-13499  
DOI: 10.1039/C5CC03871E

- ④ Keizo Nakagawa, Tiantian Jia, Weiran Zheng, Simon Michael Fairclough, Masahiro Katoh, Shigeru Sugiyama, Shik Chi Edman Tsang, Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water by Niobate Single Molecular Sheets and Ensembles, Chemical Communications, 査読有, Vol. 50, 2014, pp. 13702-13705  
DOI: 10.1039/C4CC04726E

- ⑤ Keizo Nakagawa, Toshimasa Ogata, Kazuki Yamaguchi, Jun Jitoku, Ken-Ichiro Sotowa, Shigeru Sugiyama, Toshihiro Moriga, Motonari Adachi, Layered Titanate Nanosheets Prepared by a Surfactant-Templating Approach: Effects of Lamellar Mesostructure on Surface Functionality, Science of Advanced Materials, 査読有, Vol. 6, No. 7, 2014, pp. 1535-1541  
DOI: 10.1166/sam.2014.1811

[学会発表] (計 12 件)

- ① Keizo Nakagawa, Single Layer Niobate Nanosheets Prepared by A Bottom-Up Approach: Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water/Methanol Solution, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10), 2016. 7. 27, 奈良春日野国際フォーラム 薨 (奈良県奈良市)
- ② Keizo Nakagawa, Layered Titanate Nanosheets with and without Lamellar Mesostructure Formed by Surfactant Self-Assembly, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10), 2016. 7. 27, 奈良春日野国際フォーラム 薨 (奈良県奈良市)
- ③ 中川敬三, 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. 11. 25, 神戸大学 (兵庫県神戸市)
- ④ 中川敬三, ボトムアップ法による単層ニオブ酸ナノシート光触媒の調製と水/メタノール溶液からの水素生成, 化学工学会第 80 年会, 2015. 3. 21, 芝浦工業大学 (東京都江東区)

- ⑤ 中川敬三、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. 3. 7、徳島大学(徳島県徳島市)
- ⑥ 中川敬三、1 次元及び 2 次元金属酸化物ナノ構造体の形成と電子顕微鏡観察による構造評価、第 24 回キャラクタリゼーション講習会「触媒キャラクタリゼーションの新たな地平線を探る」、2014. 10. 24、香川大学(香川県高松市)
- ⑦ 中川敬三、ボトムアップ法を利用した単分子ニオブ酸シート光触媒の研究紹介、日本海水学会若手会 海水・生活・化学連携シンポジウム、2014. 9. 29、一関文化センター(岩手県一関市)
- ⑧ 中川敬三、単分子層ニオブ酸シートの合成と水の光分解による水素製造、第 8 回中四国若手 CE 合宿、2014. 8. 5、倉敷シーサイドホテル(岡山県倉敷市)
- ⑨ 中川敬三、ボトムアップ法による単層及び多層金属酸化物ナノシートの開発と光触媒作用、第 52 回触媒研究懇談会、2014. 7. 24、有馬温泉メープル有馬(兵庫県神戸市)
- ⑩ Keizo Nakagawa、Catalytic Conversion of Sugar Molecule to Hydroxymethylfurfural (HMF) over Molecular Layers of Niobium Oxide in Water、Progress & Challenges in Environmental Catalysis、IChemE、Reading、2014. 6. 23、レディング(英国)
- ⑪ 中川敬三、ラメラメソ構造を有する層状チタン酸ナノシートのカーボンピラー化による熱耐久性の向上、第 7 回中四国若手 CE 合宿、2013. 9. 26、ホテル常盤(山口県山口市)
- ⑫ 中川敬三、ラメラ構造を持つ層状チタン酸ナノシートのメソ構造と光触媒活性に関する熱処理の効果、触媒学会西日本支部第 4 回触媒科学研究発表会、2013. 6. 7、徳島大学(徳島県徳島市)

[その他]

ホームページ等

<http://pub2.db.tokushima-u.ac.jp/ERD/person/155080/profile-ja.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中川 敬三 (NAKAGAWA, KEIZO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：60423555

### (2) 研究分担者

杉山 茂 (SUGIYAMA, SHIGERU)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：70175404

加藤 雅裕 (KATOH, MASAHIRO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号：80274257