

# 層状複水酸化物を用いた光触媒

東京理科大学 研究推進機構 総合研究院  
光触媒研究推進拠点 准教授

かつまた けんいち  
**勝又 健一**

## はじめに

近年、石油などの化石燃料の枯渇に対する懸念が高まっております。石油はエネルギーとしての需要にとどまらず、さまざまな分野においても大きな需要があるため化石資源の枯渇は大きな問題となります。

表1は主な化石資源の可採年数と確認埋蔵量になります。可採年数とは、ある年の年末の確認埋蔵量を、その年の年間生産量で除した数値であり、今後何年生産が継続できるかを示す指標になります。表1から、あと50～60年もすれば石油と天然ガスは枯渇することが予想されます。ただし、確認埋蔵量は、新しい発見によって増加し、生産量によって減少するほか、開発技術の向上によって拡大する可能性を秘めているため、一概に化石資源の寿命を示すとは言えません。

一方、もう一つの大きな問題として取り上げられているのが地球温暖化問題です。産業革命以後、化石資源の莫大な消費に因って大気中の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)濃度は年々増加傾向を続けております。大気中に排出されたCO<sub>2</sub>は地球温暖化に関連している可能性が高いため、世界各国でCO<sub>2</sub>排出量削減の目標設定と対策・策定に取り掛かっておりますが、

未だに本質的な解決方法を見出せていないのが現状です。これらの問題は化石資源に全面的に依存したエネルギー・化学産業の構造によるものであり、持続可能な社会構造・産業構造を達成するには、CO<sub>2</sub>排出量削減だけではなく合成原料・エネルギー源として化石資源に代わる別の物質を有効利用する道も併せて開拓していかなければなりません。

上述した諸問題の解決策の一つとして、光触媒を用いた人工光合成システムの開発が注目を集めております。光触媒は、光を照射することにより触媒作用を発現する物質の総称です。光触媒は吸収した光をエネルギー源として通常では進行しない反応を進行させることが可能であり、反応系のギブス自由エネルギー( $\Delta G > 0$ )を向上させる、つまり光のエネルギーを物質に蓄積することができます。これを利用して光触媒は光エネルギーを化学エネルギーに変換する技術として活発に研究が行われております。

本稿は、近年注目されている層状複水酸化物(Layered Double Hydroxides: LDH)の光触媒機能とそれを利用した究極の資源ともいべきCO<sub>2</sub>、水、太陽光エネルギーからエネルギー源を生成する人工光合成の研究について紹介したいと思います。

表1 主な化石資源の可採年数と確認埋蔵量

	可採年数(年)	確認埋蔵量
石油	46	1兆3,822億バレル
石炭	118	8,609億トン
天然ガス	59	187兆m <sup>3</sup>
ウラン	118	630万トン

## 層状複水酸化物

層状複水酸化物(LDH)は一般式  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]$  で示される粘土鉱物の総称です。図1に示すようにブルーサイ

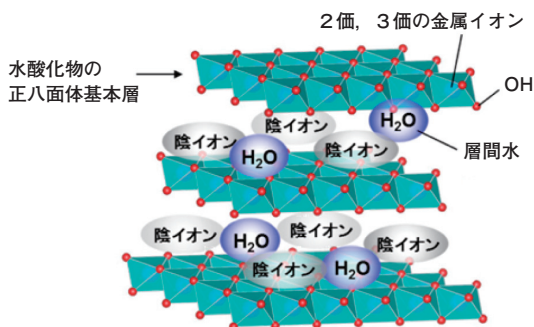


図1 層状複水酸化物 (LDH) の結晶構造

ト ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) に類似した水酸化物の正八面体基本層および陰イオンと層間水から構成される中間層が交互に積層した構造をとっております。ここで、 $\text{M}^{2+}$  と  $\text{M}^{3+}$  は 2 価および 3 価の金属イオン、 $\text{A}^{n-}$  は中間層の陰イオンを表しており、前半の  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]$  は水酸化物基本層で、2 価金属イオンの一部を 3 価金属イオンが置換 (固溶) することにより正電荷をもち、その電荷を補うために中間層へ陰イオンと層間水を取り込み、電気的中性を保っております。

中間層の陰イオンは、一般に負の電荷密度の大きいものほど取り込まれやすく、とりわけ炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) は電荷密度が大きく、分子形状が平板なので最も取り込まれやすいことが分かっております。層間アニオン種 (例えば、炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ )、塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ )、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ )、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) など) は交換が可能であるため、陰イオン性粘土や anionic clay とも呼ばれ、天然にも少量存在しており、その代表的なものがハイドロタルサイト (Hydrotalcite;  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) であることから、この一群の化合物は“ハイドロタルサイト様化合物”とも呼ばれます。

LDHの研究は、1940年代から報告があり、その構造は1960年代に明らかにされました。日本では1960年代後半からLDHの合成、特性および利用に関する基礎研究が進められ、さらに工業化に成功して現在に至りま

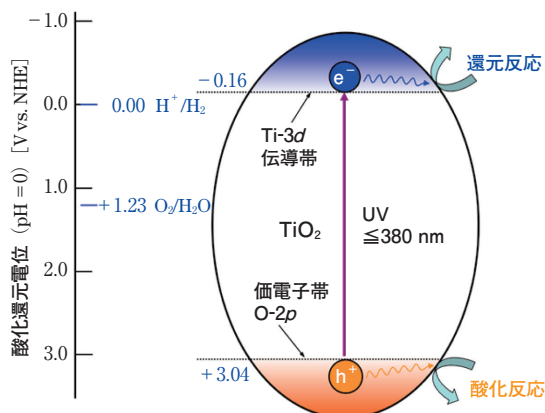


図2 酸化チタン光触媒の仕組み

す。工業品はおもに炭酸をアニオン種とする Mg-Al系 LDH であり、C, O, Al, Mg のような自然の物質循環系に取り込まれやすく、人体にも安全な成分から構成されていることから、酸中和能を利用した医薬用制酸剤、陰イオン交換能から医薬成分のベクター剤 (遺伝子の運搬体)・デリバリー剤、難燃性から高分子材料の熱安定剤などに用いられています。

## 光触媒の仕組み

1940年代にLDHの研究が始まって以来、層間アニオンのインターカレーション特性や水酸化物基本層の特性に着目した研究が広く展開されてきましたが、近年、LDHの光触媒特性が報告され始め、酸化チタンに代表される金属酸化物半導体と同様にLDHの電子構造は光触媒として機能し得ることが分かってきました (図2)。現在ではLDHの光触媒能について多くの報告がなされており、本現状はLDHに対する光触媒としての期待の大きさの表れだと考えられます。

ここで代表的な光触媒材料である酸化チタンを例にして、光触媒の仕組みを簡単に説明します。酸化チタンの光触媒能は半導体のエネルギー構造 (バンド構造) によって説明されます。半導体の電子エネルギー準位は価電子帯、伝導帯からなるバンド構造をとってお

り、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を受けると価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯には電子の抜け殻である正孔( $h^+$ )が、伝導帯には電子( $e^-$ )が生じます。こうしてできた電子と正孔は、一部が再結合して熱や光を発生し、一部が表面に移動して表面反応を起こします。ここで言う表面反応が光触媒反応であり、光触媒反応において、生成した光励起電子のエネルギー準位が高いほど高い還元力を持ち、正孔のエネルギー準位が低いほど高い酸化力を発現します。

酸化チタンによる水の光分解に関する初めての報告である本多—藤嶋効果はバンドギャップに相当する380 nm以下の波長の紫外光が酸化チタンに照射された結果、電子励起により内部に電子とホールが生成し、酸化チタンと水との界面に生じるバンドの曲がりにより電子の一部が酸化チタン内部から対極に移動して水素を発生させ、一方、ホールの一部は酸化チタン表面に移動して水を酸化し、酸素を発生させたものになります。

一方、大気中で光照射により生じた電子と正孔はそれらの一部が表面の気体分子の吸着などにより生じるバンドの曲がりによって再結合することなく酸化チタン表面に移動します。この電子と正孔は表面の水や酸素と反応して $\cdot OH$ 、 $O_2^-$ 、 $\cdot OH_2$ などの各種ラジカルを生成し、これらのラジカルは極めて強い酸化力を有するため汚れやバクテリアを構成するほとんどすべての有機物を分解することができます。この一連の反応は触媒反応であり、酸化チタンは紫外光照射さえあれば一切消耗することなく耐久的に効果を発現することができます。

薄膜状にした酸化チタン表面に紫外光照射すると、上記のような活性酸素が次々と生成・拡散し、付着した有機物や吸着したガスを酸化分解します。この反応を利用して、酸化チタンを種々の材料にコーティングし、抗菌、汚れ分解、脱臭、水洗浄などの機能を付

与することが可能となります。このような酸化分解機能を利用した商品は、すでにトンネル内照明カバーや抗菌タイル、空気清浄器のフィルターとして1995年から実用化されています。

## LDHの光触媒能

光触媒の母材としてLDHを用いる利点は、以下の3点が考えられます。① 構成元素の多様性に基づく特性制御が容易、② LDH基本層の塩基性に起因した $CO_2$ および水の吸着特性、③ 常温・常圧・簡易プロセスでの合成が可能です。LDHの層間は陰イオンを取り込むこと(インターカレーション)ができるため、水中の色素や環境ホルモンなどの有害物質を層間に取り込んで光触媒機能により無害化できるとして特に水処理分野での期待が高まっています。LDHを用いた光触媒は水中だけではなく大気中においても機能すると考えられるため、今後、環境浄化分野への応用展開が期待されます。

一方、最近、LDHの光触媒機能を利用して水を分解し、水素または酸素を取り出せることが分かってきました。これらの研究報告は犠牲試薬(試薬そのものが酸化あるいは還元されることによって他の物質を還元あるいは酸化する物質)存在下によるものではありませんが、LDHが水を分解して水素または酸素を取り出せること、つまりLDHは太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する光合成を模倣できることを示しています。

光触媒を用いて $CO_2$ 、水、太陽光エネルギーからエネルギー源を生成する反応( $CO_2$ 光還元)を行うにあたって材料に求められることは、①  $CO_2$ を吸着できること、② 光触媒機能によって $CO_2$ を光還元できることです。この2つの観点からLDHは $CO_2$ 光還元に適した材料だといえます。LDHの構造で述べたように、LDHは層間に炭酸イオンを取り込みやすく、 $CO_2$ を吸着できる容量も多いと

考えられます。加えて、LDHを構成する金属種に塩基性の金属（例えば、塩基性の金属酸化物となるような金属）を選ぶことによって酸性ガスであるCO<sub>2</sub>を吸着しやすい表面をつくることができます。これまでの報告から、同じ化学組成のLDHであっても反応物質（CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>OまたはCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>などの反応物質の組み合わせ）と反応場（気相または液相）により主生成物が変わることが分かってきました。多数の物質を生成すると分離

などの手間がかかるため、高効率でCO<sub>2</sub>を光還元できるだけでなく目的の生成物のみを反応生成できるように光触媒材料と反応系を選択する必要があります。しかし、LDHを用いた場合は反応物質としてH<sub>2</sub>Oを選択すると、主生成物がCOになることが多いことから、反応生成物の選択性をもたせるという点でLDHは優れた材料だといえます。

2012年より、筆者らはZn-Cr LDHに着目してCO<sub>2</sub>光還元の研究を行ってきました。Zn(OH)<sub>2</sub>とCr(OH)<sub>3</sub>は両性水酸化物であることからZn-Cr LDH表面にCO<sub>2</sub>を吸着できると考えたのです。Zn-Cr LDHを用いてCO<sub>2</sub>光還元で生成したCO量の経時変化を図3に示しました。照射時間に比例してCO生成量が増加しており、CO<sub>2</sub>がZn-Cr LDH光触媒によってCOに還元されたと考えられます。

しかし、生成したCOのC源が反応容器内に注入したCO<sub>2</sub>によるものなのか、もともとZn-Cr LDH表面に吸着していたCO<sub>2</sub>またはコンタミ（試料表面に付着した汚れ）成分(CH<sub>x</sub>)なのかを明確にしなければCO<sub>2</sub>を光触媒的に還元したとはいえません。そこで同位体<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>を用いて測定したところ、多量の<sup>13</sup>COと微量の<sup>12</sup>COの生成を確認できまし

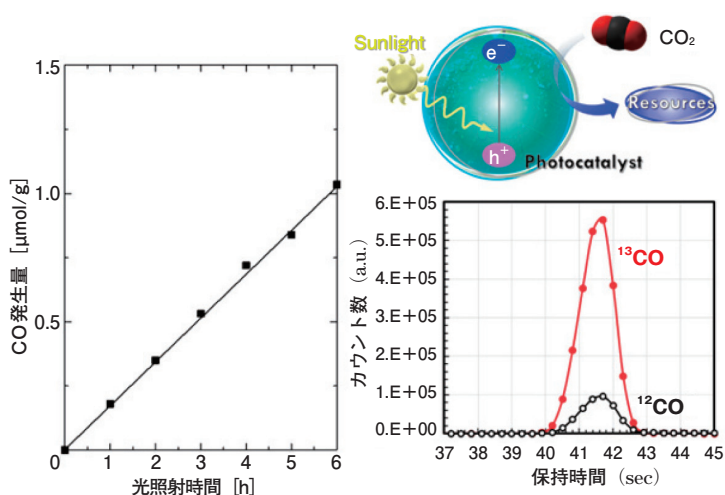


図3 Zn-Cr LDH光触媒を用いたCO<sub>2</sub>光還元評価  
左図：照射時間に対するCO発生量  
右図：同位体(<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>)を用いたCO<sub>2</sub>光還元試験（質量分析）

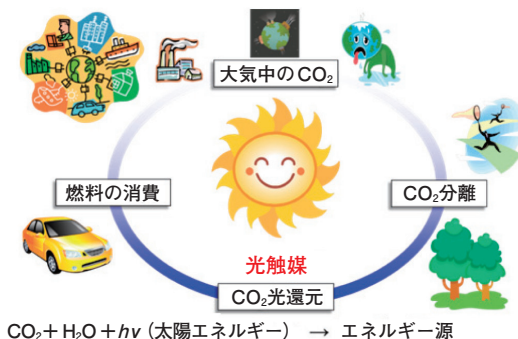


図4 光触媒を用いた理想的なCO<sub>2</sub>資源化システム

た。<sup>13</sup>COは反応容器に注入した<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>を光還元して生成したもの、<sup>12</sup>COはZn-Cr LDH表面に吸着していた<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>を光還元して生成したもの、つまり、Zn-Cr LDHは光触媒として機能し、CO<sub>2</sub>を光還元してCOに変換できることが明らかになりました。今後、メカニズムを解明することで、LDHの光触媒としてのポテンシャルを引き出し、新しい人工光合成材料として飛躍できると期待しております(図4)。

LDHは我々の身近にある粘土鉱物の一種です。ありふれた材料をひと工夫することで環境・エネルギー問題を解決できるのではないかとその可能性を信じて今日も研究に取り組んでいます。