

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25708037

研究課題名(和文) 二酸化炭素の吸着と光還元機能を具えた人工光合成材料の創製

研究課題名(英文) Preparation of artificial photosynthetic materials with the properties of CO₂ adsorption and photoreduction

研究代表者

勝又 健一 (Katsumata, Ken-ichi)

東京理科大学・研究推進機構総合研究院・准教授

研究者番号：70550242

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,300,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒を用いたCO₂光還元は、太陽光をエネルギー源としてCO₂を代替エネルギーの元となる有機物へ変換できるため、地球温暖化や資源枯渇の問題を解決できると考えられる。本研究では、層状複水酸化物(LDH)の光触媒能に着目し、Zn-Cr型LDHのCO₂光還元特性とLDHの構造内へ助触媒(Ru, Rh)をドーブした新規LDHのCO₂光還元特性の向上を検討した。助触媒ドーブにより、CO生成量はの向上し、Ru及びRhを共ドーブしたLDHは、無ドーブLDHの26倍のCO生成能を示した。LDH構造内にドーブされた助触媒Ruが酸化サイトとして、Rhが還元サイトとして機能したことに起因すると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this work, the artificial photosynthesis system based on Layered Double Hydroxides (LDHs) was constructed and enhanced its photocatalytic activity by co-catalyst doping, interlayer-anions exchanging, improving LDH crystallinity and composite heteropoly acid (HPA) on LDH surface. By co-catalysts (Ru, Rh) doping into Zn-Cr LDH framework, the photocatalytic activity was enhanced. Then, the preparation and characterization of the interlayer-anions exchanged LDHs, and its photocatalytic activity was investigated and compared with each anions-intercalated LDHs. As a result, it was elucidated which interlayer carbonate was reduced in LDH photocatalytic reaction. By the preparation of LDH/heteropoly acid (HPA) composites, it is considered that preparation of composite was important to improve composite photocatalyst because HPA directly contact on the LDH surface, which favored the transfer and separation of charge carriers.

研究分野：無機環境材料

キーワード：層状・層間化合物 人工光合成 二酸化炭素 金属水酸化物

1. 研究開始当初の背景

層状複水酸化物(LDH)は、一般式 $M_{1-x}M_x(OH)_2(A^n)_x/n \cdot mH_2O$ (M : Mg, Ni, Co, Zn などの2価金属, M : Al, Ga, Cr などの3価金属, A^n : n 価の陰イオン)であらわされる層状構造を有する無機系陰イオン交換性化合物である。LDHの陰イオン交換性は、ブルーサイト構造中の2価金属の一部が3価金属と同形置換することにより発現し、特に炭酸イオン(CO_3^{2-})に対して非常に優れた吸着能を示すことが知られている。申請者は、Mg-Al系LDH(ハイドロタルサイト)の表面に多電子還元が可能な光触媒である白金担持酸化チタン($Pt-TiO_2$)を組み合わせた複合体が優れた CO_2 光還元活性を示し、複合割合によって還元生成物(CO , CH_4)が異なることを見出した。これまでZn-Cu-Ga系LDHでメタノール¹⁾、様々なLDHが単体で CO を生成²⁾できたという報告はあるが、LDHと光触媒を組み合わせて CO_2 光還元はもとより還元生成物を作り分けるような報告はほとんどなく特筆すべき結果である。また、 CO_2 光還元反応時の副生成物である H_2 と O_2 について、複合体は $Pt-TiO_2$ 単体よりも多くの H_2 を生成するが O_2 をほとんど生成しないことが分かった。これらは上述した研究者の報告とは異なる結果であり、 CO_2 光還元メカニズムを解明する上で非常に重要な知見だと考えられる。加えて、申請者はZn-Cr系LDH単体が CO_2 を CO へ光還元し、且つ多電子還元が可能なリンモリブデン酸と複合化したところ、 CO の生成量が飛躍的に増加することも見出した。以上のことから、 CO_2 を層間に吸着できる炭酸型LDHと多電子還元が可能な光触媒の組み合わせは優れた CO_2 光還元材料となるという考えに至った。

2. 研究の目的

本研究は CO_2 を層間に吸着できる炭酸型LDHと多電子還元が可能な光触媒を組み合わせた複合体を作製して CO_2 光還元特性の評価とその還元メカニズムを明らかにすることで、太陽光のエネルギーで CO_2 を資源化する新しいエネルギー技術の一つとして実用化を目指すための基盤となる研究を行う。具体的には、以下のことを明らかにすることを目的とした。

- (1) 炭酸型LDH(Zn-Cr)と多電子還元光触媒(リンタンゲステン酸、リンモリブデン酸)を均質に複合化する方法を検討する。
- (2) 作製した複合体について構造解析(電子構造解析)を行い、電子構造と CO_2 光還元特性との相関を調べる。
- (3) CO_2 光還元を行う場として気相(CO_2 ガス)について検討し、還元生成物(CO , CH_4 など)の選択性や副生成物(H_2 , O_2 など)から CO_2 光還元メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) LDHの合成方法は共沈法、水熱法を検討する。共沈法と水熱法は既往の研究報告例が

多く確立した作製方法である。これらの2つの手法を検討し、LDHの結晶性が CO_2 光還元を与える影響を明らかにする。LDHと多電子還元光触媒の複合体の作製手法は以下の2つを検討し、均質な複合体を得るための条件を見つけて出す。

LDHの合成過程に多電子還元光触媒を挿入LDHは化学組成に関係なく金属塩を出発源として共沈法により合成が可能である。合成過程の水溶液に多電子還元光触媒粉末を加えて、層構造の構築と共に層間へ取り込ませる。

LDHの再構築を利用した多電子還元光触媒の挿入

LDHは加熱して層間の CO_3^{2-} を追い出した後、水溶液に入れると再び層間に陰イオンを取り込んで層状構造を再構築する性質を持っている。再構築する時に多電子還元光触媒粉末を加えて、層間に取り込ませる。

(2) CO_2 を光還元する場合、水を電子源とすることが究極の人工光合成モデルである。本研究では、気相を反応場とし、作製した複合体試料の CO_2 光還元活性を評価する。 CO_2 ガスを脱イオン水中にバブリングし、 CO_2 ガスと水蒸気を反応場にフローして照射時間に対する CO_2 と還元生成物である CO と CH_4 をガスクロマトグラフ(GC)で定量する。

4. 研究成果

Zn-Cr LDH($Zn/Cr = 2$)に着目して CO_2 光還元の研究を行った。 $Zn(OH)_2$ と $Cr(OH)_3$ は両性水酸化物であることからZn-Cr LDH表面に CO_2 を吸着できること、犠牲試薬(CH_3OH)存在下ではあるがZn-Cr LDHは水を分解して H_2 を生成できるため少なくとも伝導帯が-0.41 V(vs NHE, pH=7)よりも卑な電位にあることが理由である。作製したZn-Cr LDHの粉末は紫色を呈しており、可視光を吸収することがわかった。図1はZn-Cr LDHの光吸収スペクトルである。可視光域の410 nmと570 nm付近にみられる吸収は八面体配位 Cr^{3+} の d^3 多電子系のd-d遷移に起因するものである^{3), 4)}。

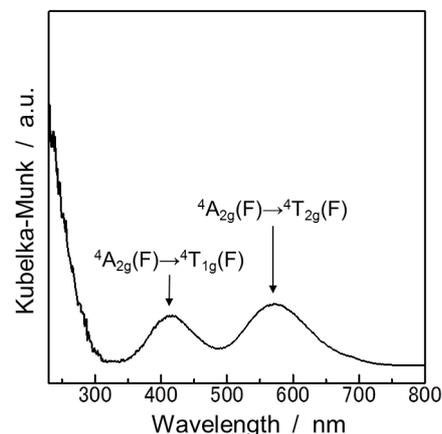


図1 Zn-Cr LDH ($Zn/Cr = 2$)の光吸収スペクトル

Zn-Cr LDHを光触媒として用いた時にCO₂光還元で生成したCO量の経時変化を図2に示した⁵⁾。照射時間に比例してCO生成量が増加している。反応容器内に注入したCO₂がZn-Cr LDHの光触媒機能によって光還元されCOに変換されたと考えられる。

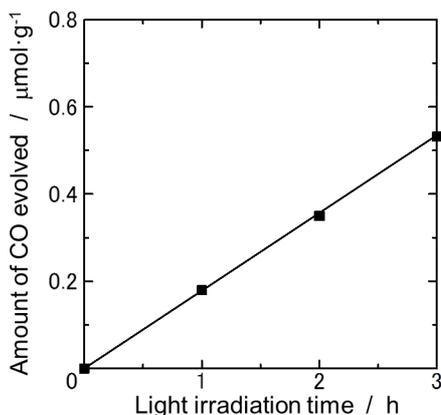


図2 Zn-Cr LDH (Zn/Cr = 2) のCO₂光還元により生成したCO量の経時変化

しかしながら、生成したCOのC源が反応容器内に注入したCO₂によるものなのか、元々Zn-Cr LDH表面に吸着していたCO₂またはコンタミ成分(CH₄)なのかを明確にしなければCO₂を光触媒的に還元したとはいえない。そこで同位体を用いた実験を行った。¹³CO₂を用いて測定したところ、多量の¹³COと微量の¹²COの生成を確認することができた。¹³COは反応容器内に注入した¹³CO₂を光還元して生成したもの、¹²COはZn-Cr LDH表面に吸着していた¹²CO₂を光還元して生成したものと考えられる。つまり、Zn-Cr LDHは光触媒として機能し、CO₂を光還元してCOに変換できることが明らかになった。

Zn-Cr LDHは可視光領域にCrのd-d遷移に起因した二つの吸収帯を有している。そこで、Zn₂Cr LDHにおいて可視光応答によるCO生成を検討したところ、可視光照射時において優位なCOの生成は認められず、可視光域の吸収帯はCO₂光還元におけるCO生成に寄与していないことが判明した。Zn₂Cr LDHの伝導帯(CB)の電位を算出するために、サイクリックボルタンメトリー測定(CV)を行った。試料を用いない条件と比較してZn₂Cr LDHでは、-0.99 V (vs. Ag/AgCl)付近に不可逆の還元波を確認した。この還元ピークを標準水素電極(NHE)に対する電位に換算した-0.77 V (vs. NHE, pH 0)をZn₂Cr LDHのCBとした。また、紫外可視拡散反射スペクトル(図1)よりバンドギャップを算出し、CBの電位から減算した値を価電子帯(VB)とした。本結果から推定されるバンド構造を図3に示した。Crのd-d遷移については、絶対的な電位は不明であるものの、紫外可視拡散反射スペクトルより算出したバンドギャップから相対的な準位関係を推定した。また、Zn₂Cr LDHが可視光照射によってCOを生成しないこと、可視光照射下においてZn₂Cr LDHによる水からの水素生

成が報告されていることから、最もエネルギー準位の低い⁴T_{1g}(Cr)準位は、CO₂からCOが生成する-0.12 V (vs. NHE, pH 0)よりも正側に位置し、H⁺からH₂が生成する0 V (vs. NHE, pH 0)の間に存在すると考えている。

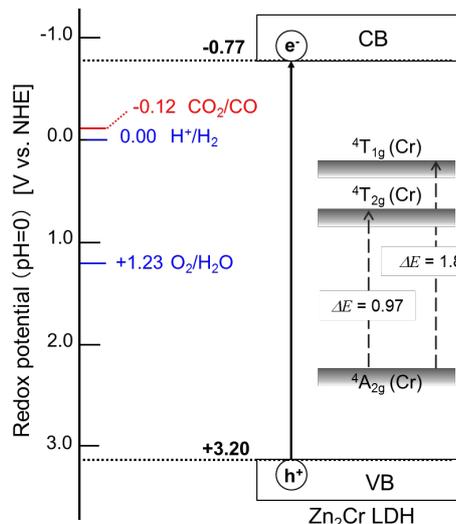


図3 推定されるZn-Cr LDHのバンド構造

CO₂からCOへ変換するには2電子還元反応が必要である。そこで白金、パラジウム、金といった多電子還元が可能な貴金属助触媒をZn-Cr LDH表面に担持して測定したところCO生成量が増加し、白金を0.1 mass%担持したZn-Cr LDHは無担持のものに対して単位面積当たりのCO生成量が13倍となった⁵⁾。さらなるCO₂光還元の向上をめざして、酸化・還元の出触媒として機能すると考えられるルテニウムとロジウムをZn-Cr LDHの構造内にドーブした。ルテニウムイオン(Ru³⁺, 0.68 Å)、ロジウムイオン(Rh³⁺, 0.67 Å)、クロムイオン(Cr³⁺, 0.63 Å)のイオン半径は近いいため、Cr³⁺サイトにRu³⁺とRh³⁺は置換固溶が可能である。LDH表面に助触媒を均質に担持するには限界があること、水酸化物層のCr(OH)₆八面体は表面に露出しているため助触媒を

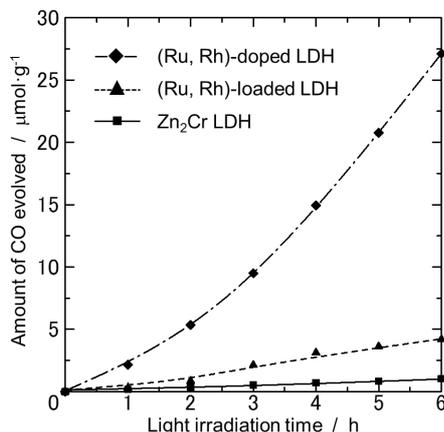


図4 Zn-Cr LDH (Zn/Cr = 2), (Ru, Ru)共担持Zn-Cr LDH, (Ru, Rh)共ドーブZn-Cr LDHのCO₂光還元により生成したCO量の経時変化

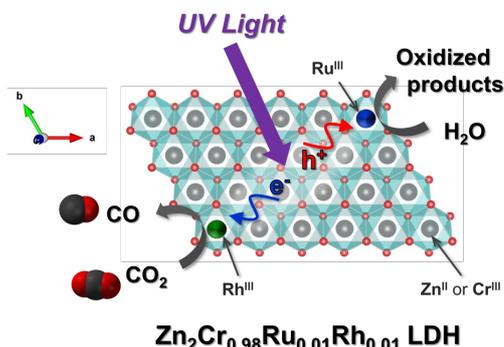


図5 予想される(Ru, Rh)共ドーピングZn-Cr LDHのCO₂光還元メカニズム

ドーピングすることは表面に担持していることと同じ効果が得られると考えたからである。図4はZn-Cr LDH、RuとRhを共担持したZn-Cr LDH、RuとRhを共ドーピングしたZn-Cr LDHを用いてCO₂光還元の実験により生成したCO量の経時変化である。RuとRhを共担持することでCO生成量は増加し、共ドーピングすることで劇的に増加した。ドーピングしたルテニウムとロジウムがそれぞれ酸化と還元反応の助触媒として機能し(図5)、活性が向上したと推察しているが詳細は調査中である。この結果は、LDH内に助触媒をドーピングして活性を向上させた初めての報告だと思われる。

引き続き、Zn-Cr LDHを母材として用いて層間に多電子還元能を有すると考えられるヘテロポリ酸を挿入し、CO₂光還元活性について評価した。単純混合により作製した複合体についてCO₂光還元特性を評価したが、優位なCO生成は認められなかった。本結果は、複合体の作製過程において機械的な力を加えたために、ヘテロポリ酸の構造が壊れたためだと推察している。一方、再構築法により作製した複合体では、複合化に伴うCO生成の増大が認められた(図6)。複合化していな

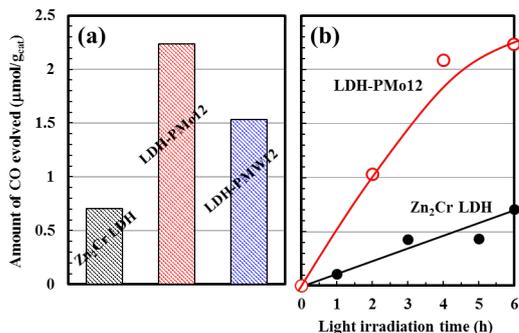


図6 Zn-Cr LDH (Zn/Cr = 2), Zn-Cr LDHとPMo12複合体、Zn-Cr LDHとPW12複合体のCO₂光還元により生成したCO量(6時間後)と経時変化

いZn₂Cr LDHのCO生成速度は0.12 □mol/g_{cat}・hであるがPMo12およびPW12の複合化により、それぞれ3.2倍(0.37 □mol/g_{cat}・h)、2.2倍(0.26 □mol/g_{cat}・h)へ向上した。本結果は、LDHとヘテロポリ酸

の間において電子移動が起き(LDHヘテロポリ酸)効率よくCO₂を還元できたからだと推察している。

Zn-Cr LDHはCO₂を光還元する光触媒として機能し、助触媒を担持またはドーピングすると活性が向上することが分かった。また、層間にヘテロポリ酸を導入することでも活性は向上した。光励起によって生じた電子(e⁻)によるCO₂還元反応が起きると同時に、光励起によって生じた正孔(h⁺)による酸化反応も起きなければならない。反応物質としてCO₂の他にH₂Oがある場合、H₂Oが酸化されてO₂が生成することが確認されている。しかしながら、筆者らの実験系では有意量のO₂生成が確認できていない。これはLDH自身が自己酸化により正孔を消費していると考えられ、XPSにより試験後の試料表面は金属水酸化物に起因するピークよりも金属酸化物に起因するピークが大きくなっていることが確認できている。この他、Zn-Cr LDHのCO₂光還元によるCO生成は、層間の陰イオン種に影響されることが分かってきている。層間の炭酸イオン(CO₃²⁻)が光還元されてCOが生成することはほとんどないことが確認されており、LDHを用いたCO₂光還元はLDHプレート粒子表面にCO₂が吸着して起きていると予想されるが詳細なメカニズムは明確になっていない。メカニズムを解明することは、LDHの光触媒としてのポテンシャルを引き出すことに繋がり、新しい人工光合成材料として飛躍できると期待している。

<引用文献>

- 1) N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, Y. Izumi, *J. Catal.*, 279, 123-135 (2011).
- 2) K. Teramura, S. Iguchi, Y. Mizuno, T. Shishido, T. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 8008-8011 (2012).
- 3) A. Ceulemans, B. Coninckx, C. Görrler-Walrand, H. Jacobs, J. Bock, *Chem. Phys. Lett.*, 150, 127-128 (1988).
- 4) M. del Arco, V. Rives, R. Trujillano, P. Malet, *J. Mater. Chem.*, 6, 1419-1428 (1996).
- 5) K. Katsumata, K. Sakai, K. Ikeda, G. Carja, N. Matsushita, K. Okada, *Mater. Lett.*, 107, 138-140 (2013).

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3件)

勝又健一, 層状複水酸化物を用いた光触媒, 科学フォーラム, 384(5) (2016) 16-19. (査読無)

<http://www.tus.ac.jp/info/publish/forum/2016/05.html>

勝又健一, 層状複水酸化物を用いた光

触媒的二酸化炭素光還元，無機マテリアル学会会誌，21 (2014) 204-209. (査読無)
<http://www.simj.jp/topics/search/search.php>

Ken-ichi Katsumata, Kazuya Sakai, Kei Ikeda, Gabriela Carja, Nobuhiro Matsushita, Kiyoshi Okada, Preparation and photocatalytic reduction of CO₂ on noble metals (Pt, Pd, Au) loaded Zn-Cr layered double hydroxides, Materials Letters, 107 (2013) 138-140. (査読有)
DOI: org/10.1016/j.matlet.2013.05.132

〔学会発表〕(計 12 件)

姜浩陽, In-situ 還元法を用いた Cu₂O@LDH の作製と光触媒への応用, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 3 月 14-16 日, 早稲田大学 (東京都)

Haoyang Jiang, Photocatalytic reduction of CO₂ over intercalated nanocomposites based on layered double hydroxides, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, December 15-20, 2015, Hawaii (USA)

姜浩陽, Cu₂O/Zn-Cr LDH 複合体の作製と二酸化炭素光還元, 第 22 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 2015 年 12 月 4 日, 東京理科大学野田キャンパス (千葉県)

Ken-ichi Katsumata, Photocatalytic decomposition of CO₂ by Zn₂Cr layered double hydroxides, First International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis, September 3-4, 2015, Chiba (Japan)

勝又健一, ナノシート構造を利用した環境浄化・エネルギー生成, 第 5 回 6 大学 6 研究所連携プロジェクト公開討論会, 2015 年 3 月 2 日, 早稲田大学小野記念講堂 (東京都)

Ken-ichi Katsumata, Photocatalytic decomposition of CO₂ to CO by Zn-Cr layered double hydroxides, E-MRS 2014 FALL MEETING, September 15-18, 2014, Warsaw (Poland)

勝又健一, 金属水酸化物を用いた二酸化炭素の光還元, 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 9-11 日, 鹿児島大学郡元キャンパス (鹿児島県)

Ken-ichi Katsumata, Synthesis of Artificial Photosynthetic Materials using Layered Structure, IUMRS International Conference in Asia 2014, August 24-30, 2014, Fukuoka (Japan)

勝又健一, 層状複水酸化物を用いた二酸化炭素の光分解, 第 1 回資源・環境関連セラミックス材料・技術研究講演会, 2014 年 3 月 17 日, 慶応大学 日吉キャンパス (神奈川県)

Kei Ikeda, Photocatalytic conversion of CO₂ over Ru and Rh co-doped Zn₂Cr LDH, The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), October 13-17, 2013, Taipei (Taiwan)

池田圭, 助触媒ルテニウムとロジウムをドーブした層状複水酸化物による二酸化炭素光還元, 第 112 回触媒討論会, 2013 年 9 月 18-20 日, 秋田大学 (秋田県)

池田圭, 助触媒ドーブ層状複水酸化物による CO₂ 光還元, 第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2013 年 6 月 14 日, 東京工業大学蔵前会館くらまえホール (東京都)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

勝又 健一 (KATSUMATA, Ken-ichi)
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
研究者番号: 70550242

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

池田 圭 (IKEDA, Kei)
姜 浩陽 (JIANG, Haoyang)