

# 研究報告書

## 「カーボンニュートラルエネルギーイノベーションを目指した層状粘土化合物による水中での二酸化炭素の光還元」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 寺村 謙太郎

### 1. 研究のねらい

太陽光エネルギーから化学エネルギーを生み出すにあたって、石炭・石油・天然ガスなどの化石資源を使用した場合の最終生成物である CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O を原料として利用することが環境負荷低減・資源循環の観点から最も望ましいと考えられる。このような背景に基づき、CO<sub>2</sub> を原料とした太陽光エネルギーからの化学エネルギーの製造(カーボンニュートラルエネルギーイノベーション)を提案する。多量の CO<sub>2</sub> を効率よく目的生成物に変換するには均一系光触媒より、不均一系光触媒の方が有利である。しかしながら、不均一系光触媒を用いた水中での CO<sub>2</sub> の光還元を実現するためには深刻な問題がある。CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O が共存した反応系において、従来の不均一系光触媒を用いると、H<sub>2</sub>O を電子源とした CO<sub>2</sub> の還元よりも H<sub>2</sub>O の光分解が優先して進行し、H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> が生成することが多い。すなわち、電荷分離によって生成した電子が CO<sub>2</sub> ではなく H<sup>+</sup> の還元に使われてしまうという問題である。研究者らは、これまで「固体表面上での分子の光活性化」をメインテーマとして研究を行っており、各種の固体塩基光触媒(MgO, CaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など)上での CO<sub>2</sub> の光還元においては塩基点に吸着した CO<sub>2</sub> の光励起プロセスが CO<sub>2</sub> の光還元のキーステップであることを明らかにした。つまり、水中で CO<sub>2</sub> が強い化学吸着をするような塩基性表面を持つ材料が光触媒として機能し、H<sub>2</sub>O を直接分解しない場合に限って、CO<sub>2</sub> の光還元が水中で進行すると予想される。これを作業仮説とし、水中で機能する固体塩基表面および光触媒機能を併せ持つ材料を開発することが本研究の目的である。特にポイントとなるのは水中における塩基性の維持である。これまで見出されている固体塩基のほとんどは水中では機能しないことがすでにわかっている。そのため、H<sub>2</sub>O を還元剤として用いるには H<sub>2</sub>O と共存しても CO<sub>2</sub> を吸着可能な耐水性の強い塩基点をデザインする必要がある。そこで、本研究ではアニオン性層状化合物である層状複水酸化物に注目した。層状複水酸化物は水中でも固体塩基として働くことが知られており、本研究においては光触媒機能の付与について検討を行った。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

各種の前駆体を用いて層状複水酸化物を合成し、水中での CO<sub>2</sub> の光還元を行ったところ、塩化物を前駆体とした Ni-Al LDH が最も高い CO 生成速度および CO への選択性を示すことを見出した。Ni-Al LDH の光触媒活性は Ni(OH)<sub>2</sub> や Al(OH)<sub>3</sub> の光触媒活性よりも高いことから、層状複水酸化物の物性が CO<sub>2</sub> の光還元にも有利に働いたと結論した。さらに、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> を用いた同位体実験を行い、生成物として <sup>13</sup>CO を得たことから、CO は導入した CO<sub>2</sub> 由来であることを明らかにした。Ni-Al LDH を含む各種の LDH を用いた水中の CO<sub>2</sub> の光還元において

は、還元生成物として CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> が生成するが、酸化生成物である O<sub>2</sub> の生成は確認できなかった。これは電荷分離によって生じた正孔が H<sub>2</sub>O の酸化ではなく、別の物質の酸化に使われていることを示唆している。サンプルの元素分析の結果より、光触媒中に塩化物イオンの残存が確認されたため、積極的に反応溶液に各種の塩化物を溶解させたところ、反応活性が著しく向上し、生成物である CO が安定的に生成した。すなわち、塩化物イオンが正孔を受け取り、正孔捕捉剤として機能していると予想される。一般的に次亜塩素酸イオンの定性・定量に用いられる DPD 法を用いたところ、反応後の溶液は DPD に陽性であり、反応中に次亜塩素酸イオンが生成していると結論した。次亜塩素酸イオンの生成量は CO と H<sub>2</sub> の生成量を足した値とほぼ一致し、還元生成物の量と酸化生成物の量が一致した。さらに、生成した次亜塩素酸イオンは触媒表面上に捕捉されていることを明らかにした。これらの検討により、塩化物イオンは Ni-Al LDH の表面上で正孔によって酸化され、塩素が生成したと結論した。塩素は速やかに水中に溶解し、塩化物イオンと次亜塩素酸イオンに不均化し、次亜塩素酸イオンは表面に捕捉されるため、反応後の溶液は触媒共存条件で DPD に対して陽性であったと考えられる。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「各種の層状複水酸化物を用いた CO<sub>2</sub> の光還元」

塩化物前駆体から各種の LDH を調製し、水中での CO<sub>2</sub> の光還元を行った。各種の LDH は M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> = 3 に固定し、共沈法により調製した。前駆体である塩化物の水溶液を NaOH 水溶液とともに Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液に滴下した。得られた溶液を室温で一晩静置した後、さらにオートクレーブを用いて 383 K で 20 時間熟成させた。得られた試料のキャラクタリゼーションは XRD, TG-DTA, UV-Vis DRS を用いて行った。水中での CO<sub>2</sub> の光還元は CO<sub>2</sub> 流通型バッチ式反応装置を用いて行った。H<sub>2</sub>O (1.0 L) に LDH (1.0 g) を加えた懸濁液に CO<sub>2</sub> を 15 mL/min で流通させ、400 W Hg ランプを用いて照射を行った。塩化物前駆体から調製した 5 種類の LDH (Mg-Al, Ni-Al, Zn-Al, Mg-In, Ni-In LDH) は水中での CO<sub>2</sub> の光還元活性を示し、還元生成物として CO および CH<sub>4</sub> が生成した (Figure 1)。さらに H<sup>+</sup> の還元も同時に進行し、H<sub>2</sub> が生成した。Ni-Al LDH を用いた場合に最も高い CO への選択率を示した。<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> を用いた同位体実験の結果、CO は導入した CO<sub>2</sub> 由来であることを明らかにした。LDH を構成する 2 価の金属イオンと 3 価の金属イオンの仕込みの比を変化させることによって表面特性や物性が変化することが知られている。そこで、Ni<sup>2+</sup> と Al<sup>3+</sup> の仕込みの比 (Ni/Al 比) を変化させ、Ni/Al 比が活性に及ぼす影響を検討した。Ni/Al = 2, 3, 4, 5 の 4 種類の Ni-Al LDH を用いて水中での CO<sub>2</sub> の光還元を行ったところ、Ni/Al = 4 が最も高い活性を示すことを見出した。また、Al<sup>3+</sup> を含まない Ni(OH)<sub>2</sub> では CO の生成量が低下し、H<sub>2</sub> の生成量が増加した。

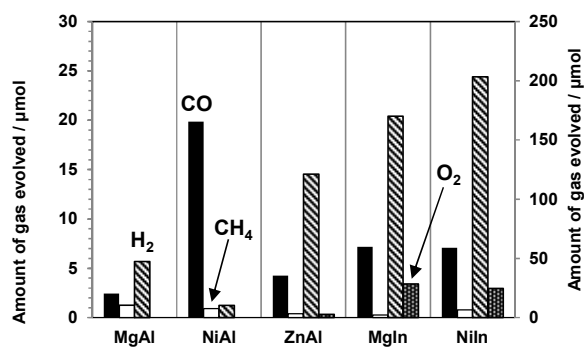


Figure 1 Amount of CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolved for the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O under photoirradiation for 8 h.

## 研究テーマ B 「CO<sub>2</sub>の光還元における各種添加剤の検討」

研究テーマ A において、各種の LDH を用いた CO<sub>2</sub> の光還元を行い、還元生成物である CO や H<sub>2</sub> の生成を確認した。一方で酸化生成物である O<sub>2</sub> はほとんど観察されなかった。すなわち、電荷分離によって生じた正孔は別の物質によって消費されていると考えられる。塩化物前駆体から LDH を合成した場合、塩化物イオンが LDH 中に残存することを元素分析の結果から明らかにした。この残存塩化物イオンが水中での CO<sub>2</sub> の光還元に影響すると予想できる。この影響を調べるために、反応溶液中に各種の塩化物 (NaCl や KCl など) を水中に溶解させて、水中での CO<sub>2</sub> の光還元を行った。すべての塩化物を用いた場合において、CO 生成量は塩化物を添加しないときに比べて、大幅に増加した。Figure 2 に Ni-Al LDH を用いた NaCl 水溶液中での CO<sub>2</sub> の光還元の経時変化を示す。さらに NaCl について反応溶液中の濃度に対する CO の生成量の依存性を調べたところ、CO 生成量は NaCl 濃度が 0.1 M のときに最大となった。また、Figure 3 に示すように、NaCl を添加しない場合は CO の生成速度は徐々に低下するが、NaCl を添加すると CO の生成速度は直線的に増加した。これらの結果から水溶液中の Cl<sup>-</sup> が電荷分離によって生じた正孔を速やかに補足していると結論した。

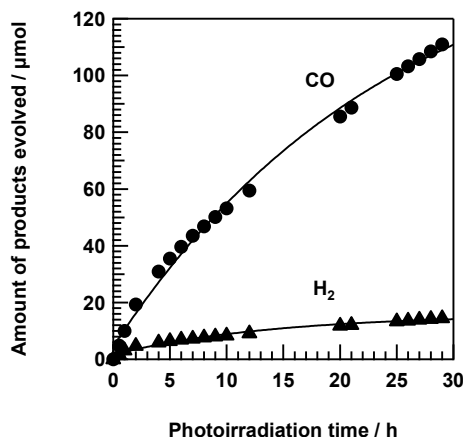


Figure 2 Time course of CO (circle) and H<sub>2</sub> (triangle) evolved for the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in an aqueous solution of NaCl (0.1M).

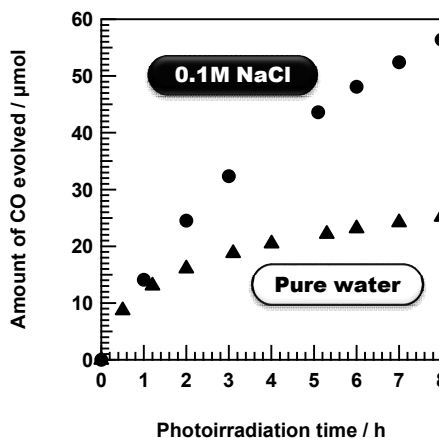


Figure 3 Time course of CO evolved for the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in an aqueous solution of NaCl (circle) and pure water (triangle).

## 研究テーマ C 「NaCl を添加剤とした CO<sub>2</sub> の光還元のみカニズム」

研究テーマ B で、Ni-Al LDH を用いた水中での CO<sub>2</sub> の光還元を行い、前駆体である NiCl<sub>2</sub> 及び AlCl<sub>3</sub> 由来の塩化物イオンが Ni-Al LDH 中に残存しており、これらが犠牲剤として機能している可能性があることを指摘した。実際に NaCl や KCl など、積極的に塩化物を水溶液中に溶かしたところ、CO の生成速度が著しく向上したことから、塩化物イオンが正孔を受け取り、正孔捕捉剤として機能していると予想される。そこで、塩化物イオンが正孔捕捉剤として働いていることを明らかにするため、DPD 法を用いた塩化物イオンの定性及び定量を行った。

塩化物イオンが正孔によって酸化された場合、①次亜塩素酸イオンが生成する、または、②塩素が生成し、その後不均化が進行し、塩素イオンと次亜塩素酸イオンが生成するといった機構が考えられる。いずれの場合でも、次亜塩素酸イオンが生成し、その後さらなる不均化によって塩素酸イオン及び過塩素酸イオンが生成する。Ni-Al LDH を用いた水中での CO<sub>2</sub> の光還元における次亜塩素酸イオンの定量は水道水中の残留塩素種の同定によく用いられる *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine (DPD)法を用いて行った。反応後の溶液をフィルターによ

って固体と液体を分離して分析すると、溶液中には次亜塩素酸イオンは確認されなかった。一方、懸濁液に DPD を加えると、鮮やかな赤紫色を呈し、次亜塩素酸イオンが確認された。すなわち、塩化物イオンは Ni-Al LDH の表面上で酸化され、生成した次亜塩素酸イオンは表面に捕捉されていると考えられる。Figure 4 は次亜塩素酸イオンの生成量および CO と H<sub>2</sub> の生成量を足した値の経時変化である。次亜塩素酸イオンの生成量は CO と H<sub>2</sub> の生成量を足した値とほぼ一致し、還元生成物の量と酸化生成物の量が一致した。本光触媒系においては塩化物イオンが正孔補足剤として働き、水中での CO<sub>2</sub> の光還元が進行したと結論した。

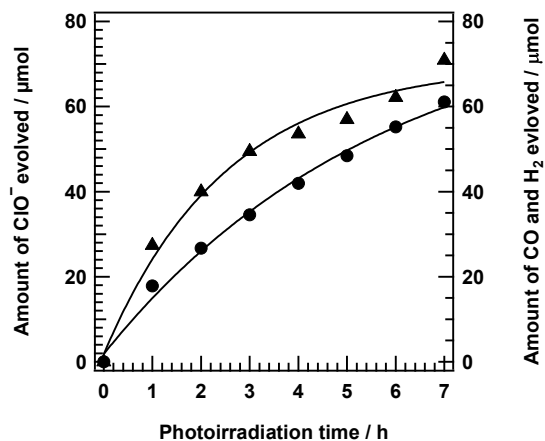


Figure 4 Time course of H<sub>2</sub> + CO evolved (Circle) and ClO<sup>-</sup> ion evolved (Triangle) for the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in an aqueous solution of NaOH (0.1 M) over Ni-Al LDH.

### 3. 今後の展開

本研究において、塩化物イオンを正孔補足剤として用いた水中での CO<sub>2</sub> の光還元が進行することを見出した。今後は H<sub>2</sub>O を電子供与体とした系へと展開するために、光触媒系の再検討を行う予定をしている。これまでの検討で光触媒表面の制御が水中での CO<sub>2</sub> の光還元を実現するにあたって非常に重要なことを再認識することができた。この知見を活かして、プロトンの還元を抑制し、CO<sub>2</sub> の還元を促進し、さらに H<sub>2</sub>O を酸化可能な光触媒のデザインを行う。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

水中で機能する固体塩基を用いれば、水中での CO<sub>2</sub> の光還元が進行するという当初予想した仮定は本研究でほぼ実証したと考えている。本研究では H<sub>2</sub>O を電子供与体として用いることができなかったが、すでに別の光触媒系で達成しており、本研究で得られた多くの知見を基礎とすることができたため、この結果が得られたと考えている。また、研究実施体制を人工光合成(特に CO<sub>2</sub> の光還元)のテーマに大きくシフトすることができた。さきがけの研究資金によって、このテーマを進捗させるために必要な一連の合成装置、反応装置、分析装置を揃えることができた。すなわち、さきがけ研究によって今後の人工光合成研究を続けていく基礎を作り上げることができたと考えている。H<sub>2</sub>O を電子供与体とした CO<sub>2</sub> の光還元の実現にはまだまだ多くのハードルがあるが、すでにいくつかの企業の参入が認められることから、現在における人工光合成研究の社会的な要請は非常に強い。一時のブームに終わるのではなく、継続的な研究サポートを得るには人工光合成の学理解明の重要性を引き続き訴えていく必要があり、今後も人工光合成研究をメインテーマに研究を行っていくつもりである。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

半導体光触媒による水の光分解では、通常は酸化生成物として酸素、還元生成物として水素が生成する。人工光合成における目標の一つであるCO<sub>2</sub>の還元固定化に対して、半導体光触媒は、水素生成が優先するために先駆的報告例を除いて必ずしも有効ではない。寺村博士は、CO<sub>2</sub>の光還元固定化に焦点を絞り、電子源としての水酸化物イオンを意図して水中で塩基性を維持し得る固体塩基表面と電子受容体としてのCO<sub>2</sub>が吸着し得る固体表面の両面を兼ね備えた反応場としてアニオン性層状化合物である層状複水酸化物に着目した意欲的研究提案を行い採択された。既存研究例から得られる発想を超えた独創性が注目された。実際に、紫外光照射ではあるが、水中、層状複水酸化物環境下でCO<sub>2</sub>が還元されてCOが主生成物として生成することを見出した。残念ながら、電子源は水、水酸化物イオンではなく、層中に存在する塩化物イオンが犠牲試薬として作用することが明らかになったが、層状複水酸化物がCO<sub>2</sub>還元能を有することを見出した点は注目される。いっそうの挑戦的研究を期待したい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in an aqueous solution using various kinds of layered double hydroxides

Iguchi, Shoji; Teramura, Kentaro; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro

Catalysis Today (2014), Ahead of Print.

DOI:10.1016/j.cattod.2014.09.005

2. Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in water over Ag-modified La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Wang, Zheng; Teramura, Kentaro; Hosokawa, Saburo; Tanaka, Tsunehiro

Applied Catalysis, B: Environmental (2015), 163, 241-247.

DOI:10.1016/j.apcatb.2014.07.052

3. A Doping Technique that Suppresses Undesirable H<sub>2</sub> Evolution Derived from Overall Water Splitting in the Highly Selective Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> in and by Water

Teramura, Kentaro; Wang, Zheng; Hosokawa, Saburo; Sakata, Yoshihisa; Tanaka, Tsunehiro

Chemistry - A European Journal (2014), 20(32), 9906-9909.

DOI:10.1002/chem.201402242

4. Photoactivation of Molecular Oxygen by an Iron(III) Porphyrin with a Magnesium Aluminum Layered Double Hydroxide for the Aerobic Epoxidation of Cyclohexene

Teramura, Kentaro; Tsuneoka, Hideo; Ogura, Kentaro; Sugimoto, Takashi; Shishido, Tetsuya; Tanaka, Tsunehiro

ChemCatChem (2014), 6(8), 2276-2281.

DOI:10.1002/cctc.201402131

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

平成 23 年度(2011 年度) 石油学会奨励賞(新日鐵化学賞)

平成 24 年度(2012 年度) 触媒学会奨励賞