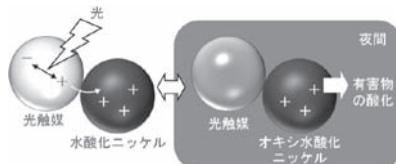


## 光触媒は夜間も働く

光エネルギーによって有害な有機物を分解したり、抗菌性を発揮したりする光触媒が注目されている。酸化チタンを用いるものはすでに実用化もされているが、光触媒は本来、光のあたる時にしか機能しない。

東京大学生産技術研究所の立間 徹教授、大学院生（当時）の楊菲、高橋幸奈特任助教（当時）、坂井伸行助教のグループは、光触媒に水酸化ニッケルを組み合わせた「酸化エネルギー貯蔵型光触媒」を開発した。従来の光触媒の上に、水酸化ニッケルを担持したものである。光触媒は酸化チタン（紫外光のみで働く）でもよ



いが、可視光で作用する光触媒（白金担持酸化タングステンなど）も利用できる。従来の光触媒では、光エネルギーによって励起電子と正孔が生成し、それぞれ酸素の還元と有機物の酸化などに使われる。酸化エネルギー貯蔵型光触媒では、生じた正孔の一部によって水酸化ニッケルをオキシ水酸化ニッケルに酸化する。オキシ水酸化ニッケルは、光が当たらない夜間でも有機物を酸化し、元の水酸化ニッケルに戻る。水酸化ニッケルはニッケル水素電池にも使われ、繰り返し酸化・還元できることが実証されている。

酸化エネルギー貯蔵型光触媒により、たとえばシックハウス症の原因になるといわれるホルムアルデヒドを、夜間にも二酸化炭素に酸化し、無害化することができる。ただしオキシ水酸化ニッケルの酸化力は、光触媒が光照射下で示す酸化力ほど強くはないため、完全には酸化分解できない物質もある。こうした場合には、揮発性が低く毒性も弱い物質に酸化して表面にとどめておき、昼になって光が照射されるようになったら、光触媒の直接の酸化力によって完全に分解する、という使い方が考えられる。

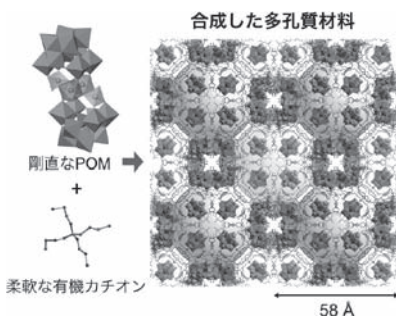
本研究の一部は、NEDO 循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクトの一環として行われた。（東京大学生産技術研究所 教授 立間 徹 連絡先：〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1, E-mail: tatsuma@iis.u-tokyo.ac.jp）

URL: <http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~tatsuma/>  
[2012年6月18日原稿受付]

## 金属酸化物クラスターを用いた多孔質材料

東京大学の水野哲孝教授らの研究グループは、「ポリオキソメタレート（POM）」という金属酸化物クラスターを使って、数ナノメートル径の空間が規則正しく3次元配列した多孔質材料を合成することに成功した（図）。

結晶性の多孔性材料は、構成要素の構造や物



性、空間の形状などに応じて吸着分離材料、触媒材料として特異な性質を示すことから、その設計・合成法の開発が注目されている。アニオン性の分子状金属酸化物である POM は、一義構造を有しており、それ自身が酸化還元特性や触媒特性を示すことから、機能性材料を設計するための構成要素として有用であると考えられる。しかし、POM を用いた多孔性材料は、等方的かつ強いクーロン相互作用を駆動力として合成されるため、数ナノメートルを超える大きな空間を持つ材料を設計することは難しかった。今回、剛直な構造を有するアニオン性の POM と、柔軟な有機カチオンであるアルキルアンモニウムカチオンを溶液中で自己集合させることにより、巨大な空間が周期的に配列した多孔性イオン結晶が得られることを見いだした。それぞれの空間は 24 個の POM と 192 個の有機カチオンから形成されており、各頂点に POM が 1 つずつ配置された直径 5.8nm の中空斜方立方八面体構造を有している。この中空ユニットが

0.8nm 径のチャネルによって 3 次的に規則正しく連結されることにより、構造全体に占める空隙体積の割合が 46% におよぶ多孔性構造が得られた。また、空間内を満たす溶媒分子は高い運動性を保っており、空間をつなぐチャネルを通じて、これらの溶媒分子を様々な分子と交換することが可能である。

金属酸化物を用いて、このような大きな空間を有する多孔性結晶材料を合成した例はこれまでに報告例がない。POM は単体で優れた触媒作用を示すため、触媒に囲まれた空間を化学反応場として利用することによる反応の効率向上や、特異反応の開発、特定の分子を選択的に捉える吸着剤や分離剤としての利用が期待される。（東京大学大学院工学系研究科 教授 水野哲孝 連絡先：〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1, E-mail: tmizuno@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp）

URL: <http://park.its.u-tokyo.ac.jp/mizuno/>  
[2012年7月3日原稿受付]

## 安定なペロブスカイト酸水素化物の合成

京都大学の陰山 洋教授らの研究グループは、ありふれたチタン酸化物が、大量の水素を、正の電荷をもつプロトン ( $H^+$ ) ではなく、負の電荷をもつヒドリド ( $H^-$ ) として取り込む能力があることを示した。

一般に酸化物に存在する水素は、プロトンとして（例えば、水和物や水酸基のかたちで）存在する。身近な例では、さびの成分である水酸化鉄がある。負の電荷をもつヒドリドは強力な還元剤であるため、殆どの場合、電気陽性な金属との組合せ（例えば、 $La^3+H^-O^2-$ ）としてのみ存在することが知られていた。電気化学測定により、Al 置換、Fe 置換された  $SrTiO_3$  内にヒドリドが存在すると主張する報告例は過去に

あったが、後に否定されている。

今回合成に用いられたのは、1940 年代に初めて合成されて以来、積層コンデンサなどの用途で多くの電子機器に使われている  $BaTiO_3$  である。この  $BaTiO_3$  と水素化カルシウムの粉末を混合し、真空雰囲気、500℃程度で数日間反応させたところ、結晶中の酸化物イオンの一部をヒドリドで置換した酸水素化物  $BaTiO_{3-x}H_x$  を得ることに成功した。還元雰囲気によって水素量を任意に制御ことができ、最大で 20% ( $x=0.6$ ;  $BaTiO_{2.4}H_{0.6}$ ) に達する。この新しい酸水素化物は、水にも温度にも安定であるため、クリーンなエネルギー資源である水素を変換、輸送、貯蔵するのに適した水素材料としての高い将来性がある。

また同物質のヒドリドが、約 400℃で気相中の水素と交換反応することを質量分析と中性子

回折実験により明らかにした。このことは、ヒドリドが結晶内を動き回る能力をもつことを意味し、ヒドリド伝導体としての可能性を示唆している。酸素イオン伝導体は、現在燃料電池の固体電解質材料として実用化されているが、水素は酸素と比べて軽くて動きやすいため、より低温での高速動作が原理的には可能である。同時に、チタンがもつ 3d 電子に由来する高い電子伝導性もあるため、例えば、電池材料において電極として利用されている混合伝導体としての応用が期待される。

（京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻 陰山 洋 連絡先：〒615-8510 京都市西京区 京都大学桂, E-mail: kage@scl.kyoto-u.ac.jp）  
URL: <http://www.ehcc.kyoto-u.ac.jp/eh10>

[2012年7月3日原稿受付]