

# 層状複水酸化物 (LDH) の光触媒能と 水中での CO<sub>2</sub> の光還元活性

(\*<sup>1</sup> 京大院工・\*<sup>2</sup> 京大 ESICB)

井口翔之\*<sup>1</sup>・寺村謙太郎\*<sup>1\*2</sup>・細川三郎\*<sup>1\*2</sup>・田中庸裕\*<sup>1\*2</sup>

## 1. 層状複水酸化物を光触媒として用いた CO<sub>2</sub> の光還元系の構築

大気中の CO<sub>2</sub> 濃度の増加を背景に、光エネルギーを用いて CO<sub>2</sub> を再び利用可能な形に再資源化する人工光合成技術が注目されています。これまでの光エネルギー変換材料研究は、酸化物、窒化物、硫化物を対象としたものがほとんどでしたが、近年では水酸化物を基本骨格とした材料も脚光を浴びています。私たちは、H<sub>2</sub>O 共存条件でも固体塩基性を示すという特異な性質を持つことが知られている層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide, LDH) の光触媒能に着目し、水中で駆動する CO<sub>2</sub> の光還元系 (人工光合成系) の構築に成功しました。2 種類の金属を含む LDH を様々な金属の組み合わせで合成し、水中での CO<sub>2</sub> の光還元活性を評価したところ、Ni と Al を含む LDH (Ni-Al LDH) が CO<sub>2</sub> の光還元反応に優れた活性を示すことを見出しました。<sup>1)</sup>

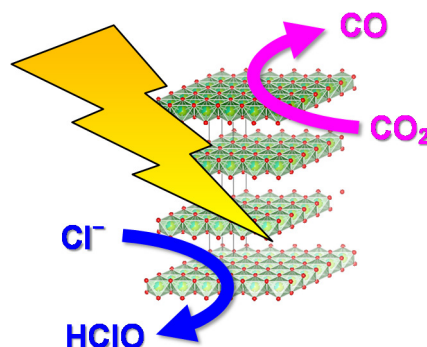


図 1 Ni-Al LDH 光触媒を用いた CO<sub>2</sub> の光還元イメージ図

## 2. 反応溶液中の塩化物イオンの役割

Ni-Al LDH の光触媒としての性質を検討したところ、Ni-Al LDH が *n* 型半導体と良く似た性質を示すこと、280 nm 付近の紫外光を使って光触媒反応が進行することが分かりました。また、**海水中に豊富に存在する塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) を反応溶液中に添加したところ、CO<sub>2</sub> の光還元活性が大幅に向上することを見出しました。** 図 1 に示すように、光照射によって生じた励起電子によって CO<sub>2</sub> が CO へ還元される一方で、正孔により Cl<sup>-</sup> が酸化される反応が同時に進行していると考えられます。図 2 には、呈色法による溶液の色の変化から光触媒反応中に生じる次亜塩素酸 (HClO) の量を確認している様子を示しています。その結果、図 3 に示すように、**CO<sub>2</sub> の還元 (CO 生成)** に伴って **Cl<sup>-</sup> の酸化 (HClO 生成)** が進むことを明らかにしました。本研究により、Cl<sup>-</sup> を還元剤として用いる CO<sub>2</sub> の光還元系の構築に初めて成功しました。<sup>2)</sup>

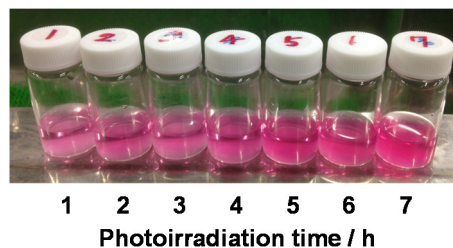


図 2 次亜塩素酸 (HClO) の生成による呈色の変化 (濃くなっていく)

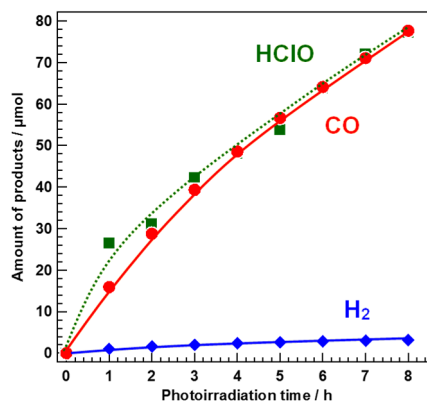


図 3 光触媒反応中に生じる各生成物の生成量

1) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 8008.

2) *Catal. Today*, 2015, **251**, 140; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 17995.