



## 層状複水酸化物は光触媒として機能するか？

京都大学 寺村謙太郎

層状複水酸化物は Layered Double Hydroxide の訳で、「層状」の構造を持つ粘土化合物の一種であり、「複」数の価数の陽イオンを含む「水酸化物」です。一般的には、その頭文字をとって LDH と略されます。LDH の構造は“水酸化物シートを構成する陽イオンの一部を別の価数を持つ陽イオンで置換したシートは正電荷を持つため、この電荷を層間の陰イオンが補償することによって、上記の水酸化シート同士が静電的に結びつき、*c* 軸方向へ積層した構造を形成する”と説明されます。これを聞いただけではその構造を想像しづらいので、普段はミルフィーユ構造と述べています。すなわち、LDH を洋菓子のミルフィーユに見立てて、パイ生地を陽イオンで構成される水酸化物シートとして、パイ生地の中に挟まれるクリームを電荷補償のための陰イオンや水分子として、その構造を説明しています。おおよその構造をご理解いただけただけでしょうか？

LDH の物性の特徴としては、水中における塩基性の維持が挙げられます。通常、MgO や CaO などに代表される固体塩基は水中では全く機能しないことが知られています。一方で LDH は水中でも触媒として働くことが報告されています。このような固体塩基性を利用して、制酸剤として実用化されています。ある先生は○○○○の半分は優しさなので、LDH は優しさですと講演で述べられていました（筆者の場合は、LDH は EXILE の事務所と同じですということが多いです：Love + Dream + Happiness）。冗談はさておき、筆者は LDH が水中で塩基として機能するのであれば、CO<sub>2</sub> が水中で LDH 表面に吸着され、光によって活性化されるのではないかと発想しました。この発想はめでたく 2011 年に科学技術振興機構・さきがけ「光エネルギーと物

質変換」に採用され、3 年半の間、その実証に取り組むことができました。結論としては、CO<sub>2</sub> は水中で LDH 表面上において光還元され、生成物として CO が得られました。その一方で、残念ながらこの触媒系では H<sub>2</sub>O を電子源として用いることができないため、真の人工光合成としては今一步（二歩、三歩かもしれない）です。しかしながら、得られた成果は LDH を扱う研究者から引用され、彼らが光触媒反応を行うきっかけになったと自負しております[1]。

さて、筆者らは H<sub>2</sub>O を電子源として用いることを諦められずに、その後トライアンドエラーを続けておりました。幸運なことに、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が CO<sub>2</sub> の光還元の有望な光触媒となりうることを見出しました。しかし、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は水の分解にも高い活性を示すため、主生成物は CO ではなく H<sub>2</sub> でした。ここで、LDH に再び登場していただきます。すなわち、LDH を光触媒ではなく、CO<sub>2</sub> の吸着剤として用いる試みです。LDH と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を複合化させるとうまく機能し、CO<sub>2</sub> の光還元が H<sub>2</sub>O の光分解よりも優先的に進行することを見出しました[2]。CO<sub>2</sub> の吸着剤と光触媒のコンポジット材料はこれ以外にもいくつか見出すことができ、高い選択性を得るには活性点近傍での CO<sub>2</sub> の濃度が重要であるとの結論を得ることが出来ました。

現在は LDH の層間には様々な陰イオン性の物質が取り込まれることを利用して、水の 4 電子酸化が進行する光触媒と CO<sub>2</sub> の光還元が進行する LDH を組み合わせようとしています。LDH は単なる粘土化合物なのですが、その機能は固体電解質・磁性・環境浄化、そして触媒と広がっています。また、水酸化物は酸化物・窒化物・硫化物などと比べてまだまだ未知の材料です。人々に愛される夢にあふれた幸せを運ぶ材料として今後も注目していただければ幸いです。

1. Teramura, K.; Iguchi, S.; Mizuno, Y.; Shishido, T.; Tanaka, T., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51* (32), 8008-8011.
2. Iguchi, S.; Hasegawa, Y.; Teramura, K.; Kidera, S.; Kikkawa, S.; Hosokawa, S.; Asakura, H.; Tanaka, T., *Sustainable Energy Fuels* **2017**, *1* (8), 1740-1747.