

令和元年6月20日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06720

研究課題名(和文) 光触媒層状化合物 - 遷移金属カチオンの複合化と光照射によるアンモニア類の吸脱着制御

研究課題名(英文) Control of ammonia adsorption/desorption by photoirradiation in hybrids of photocatalytic layered compounds - transition metal cation

研究代表者

武井 貴弘 (TAKEI, Takahiro)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：50324182

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：クリーンなエネルギー源であるアンモニアの貯蔵が可能な物質の創成を行った。無機層状化合物は、その層間に陽イオンや陰イオンを有する物質が多数存在するが、その層間陽イオンに錯形成によりアンミン錯体を形成することで、アンモニア類の吸着特性を向上させた。また外部エネルギーによってアンモニアの吸脱着を制御可能な構造の構築を目標に検討し、実際に加熱や光照射によってアンモニアの吸脱着制御が実現可能なことが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アンモニアは二酸化炭素を排出せず、比較的取り扱いがしやすいため、次世代のエネルギーキャリア候補物質である。しかしながら一方で、劇物であり極めて強い刺激臭であることから、より安全・安心に取り扱うためには、適切な吸蔵材料が必要である。本研究の成果は、アンモニアを熱や光エネルギーによって吸脱着を制御することが可能であることを示しており、自由にアンモニアを取り出すことが可能になれば、これからのクリーンなエネルギー社会において大きな貢献をすることができると思われる。

研究成果の概要(英文)：Ammonia-storage materials with capability for control of adsorption/desorption were prepared by inorganic layered materials. Generally inorganic layered material has cation or anion in the interlayer space for compensation of electronic charge. We prepared the layered materials with cation which can form ammine complex to enhance ammonia storage competency. The structure with controllability for adsorption of ammonia by outer energy was considered. Consequently, the materials with thermal or photo-sensitive adsorption ability of ammonia were succeeded to be synthesized.

研究分野：無機材料工学

キーワード：層状化合物 アンモニア吸着 エネルギーキャリア 光触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アンモニアは、化学式 NH_3 で示され、分子中の水素含有量が約 18% と大きく、かつ約 9 気圧で液化すること、炭素を全く含まないことなどから、次世代のエネルギーキャリア物質として非常に注目されている。特に燃料電池の被毒原因の一つである CO_2 を排出しないために、直接燃料とすることができる可能性が高く、その意味でも重要な物質である。しかしながら一方で、劇物であること、非常に強い刺激臭があること、水と完全に混和するために分離しづらいことや、致死量が 25% アンモニア水で 30 mL 程度であることから、その取り扱いには一定の配慮が必要である。このような背景から、アンモニアを自由に吸脱着できる物質があれば、上記の事柄も解決に向かうこととなり、アンモニアのエネルギーキャリアとしての使用が加速されると考えられる。そこで本研究では、アンモニア類の吸脱着を自由にするのが可能な物質の創成を目的としている。

2. 研究の目的

本研究では、アンモニア吸着剤を創製することを目的としており、特に光や熱などの外部エネルギーによってアンモニアの吸脱着を制御することを目標に定めて研究を行っている。このような外部エネルギーを用いてガスの吸脱着をするという検討はあまり行われておらず、特に光による吸脱着については稀有な試みであると考えられる。特に本研究では、無機層状構造を利用したイオン交換体を利用することによる新しいアンモニア吸着材料を目指して研究をおこなった。

コアとなるアンモニア吸着メカニズムは次のようなものを中心に検討する。層状化合物を用い、無機層にはアンモニアを吸着しやすい酸性のものを中心に検討する。この層自身あるいは層間に、伝導帯ポテンシャルが比較的高い光触媒機能を有するものを用いると、還元力に優れた光触媒となる。このような層状化合物について、遷移金属カチオンを層間にインターカレーションすると、優れた還元力を利用してこの遷移金属カチオンが還元されて金属ナノ粒子に変化することが考えられる。一方で、このような金属ナノ粒子は表面プラズモン共鳴によって可視光と共鳴して自身が酸化されることが報告されている。このような機構を用いることで、遷移金属の酸化状態ではアンミン錯体が形成されてアンモニアが吸着し、金属ナノ粒子の状態ではアンモニアを脱着する可能性が考えられる。これらのすべてあるいは一部を層状酸化物へ付与することで、アンモニアの吸脱着が可能な物質の創成を検討した。

3. 研究の方法

本研究では、層状酸化物へのアンモニア類の吸脱着について検討するものである。層状酸化物には、層状複水酸化物、層状ペロブスカイト、層状リン酸ジルコニウム等についても検討を行ったが、特に本稿ではレピドクロサイト型層状チタン酸塩について報告する。

(1) レピドクロサイト型層状チタン酸塩の合成

レピドクロサイト型層状チタン酸塩は以下の通りの方法で合成した。チタン酸源としてはアナターゼ型酸化チタンを用い、炭酸セシウムと湿式混合ののち、 800°C で 20 h 焼成することでレピドクロサイト型層状チタン酸塩を合成した。また、一部の試料には、チタン層中のチタンの一部を他の遷移金属で置換した部分置換層状チタン酸塩も合成した。ただしこれらの試料の場合は炭酸セシウムではなく炭酸カリウムを用いた。遷移金属については、 MnO 、 FeO 、 CoO 、 NiO 、 Cu_2O のようにより低原子価のものを用い、窒素雰囲気下で 1000°C で焼成することとした。

(2) 層状チタン酸塩への遷移金属カチオンのイオン交換特性

得られたレピドクロサイト型層状チタン酸塩の層間アルカリカチオンを他の遷移金属カチオンと次の方法でイオン交換した。まずプロトン化するために 0.5M の HCl で所定時間攪拌することでプロトン化を行った。得られたプロトン化試料について、Ca、Mn、Co、Ni、Cu、Ag の酢酸塩を用いてイオン交換を行った。酢酸塩を用いた理由としては、イオン交換によって生成される酢酸の解離度が小さいためである。つまり解離度が小さい物質を生成するほうがイオン交換反応率が高くなることが考えられるためである。

(3) キャラクターリゼーション

作製した試料は、XRD によってその構造を推測した。また、UV-vis でその電子構造を、XRF や ICP、SEM-EDX でその化学組成を、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフでアンモニア吸着特性を評価した。特に光照射によるアンモニア吸脱着特性変化については、波長制限して単色に近い紫外光 (360 nm) および可視光 (550 nm) を交互に照射し、石英容器内のアンモニアガス濃度変化を測定した。

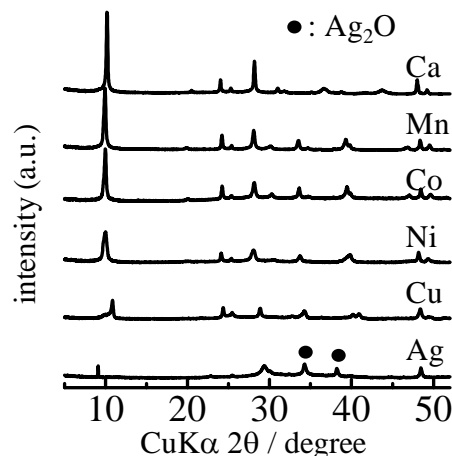


図 1 層間に種々のカチオンを導入した層状チタン酸塩の XRD パターン

4. 研究成果

(1) レピドクロサイト型層状チタン酸塩

まずアンモニア吸着剤の設計として、ホスト化合物には層電荷が負の層状酸化物を用いることとした。このホスト化合物には、その層間にカチオンが含まれており、系の電荷補償が保たれている。このカチオンをアンモニアと錯形成可能な遷移金属カチオンに交換することで、アンミン錯体形成効果によってアンモニアの吸着量を増加させることを考えた。図1には例として層状チタン酸塩をホスト材料に用い、層間に遷移金属カチオンをイオン交換した試料の XRD パターンを示す。これらの物質の層状チタン酸塩ホストはレピドクロサイト型構造であり、部分的なチタンサイトの欠陥を補うようにカチオンが層間に存在する。

これらの物質について、そのアンモニア吸着特性を評価した。アンモニアは水溶液中およびガス相での吸着を検討した。図2にこれらの吸着量を示す。この図からわかる通り、液相よりも明らかにガス相の方が吸着量が増加した。一方で遷移金属カチオンを導入していないプロトン化試料では、

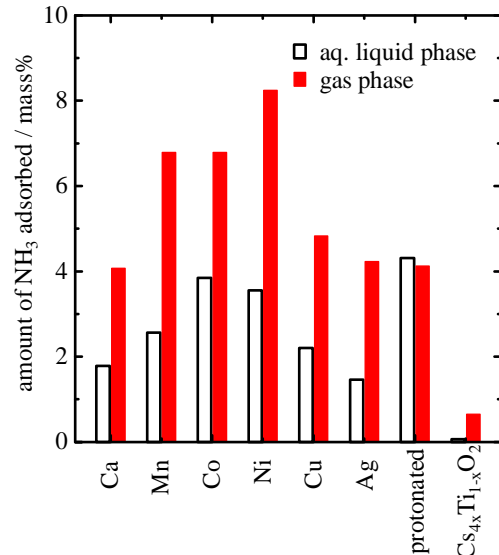


図2 層間へ種々のカチオンを導入した層状チタン酸塩への水溶液もしくはガス相でのアンモニア吸着量

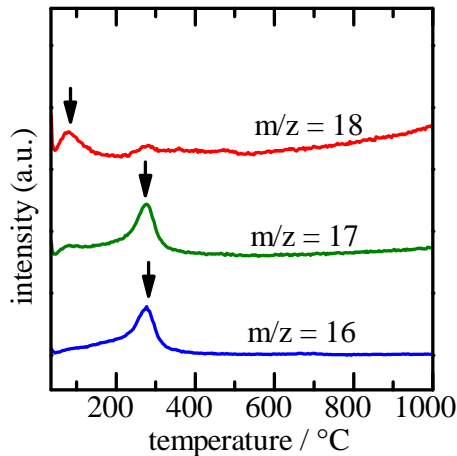


図3 層間にCoを導入した層状チタン酸塩にアンモニアを吸着させた試料の TG-MASS 曲線

ガス相と液相吸着での差はほとんどなかった。このことはおそらく、ガス相と液相アンモニアの吸着様式の違いが影響していると考えられる。つまり、液相アンモニアでは、水溶液であるために部分的に電離しており、カチオン交換あるいはプロトンとの酸塩基反応によって吸着している可能性が高い。一方で、アンモニアガスではプロトンや遷移金属カチオンと配位結合して層間へ吸着していることが考えられる。つまりプロトン化試料ではプロトン1つに対してアンモニア分子が1つ、遷移金属カチオンではカチオン1つに対して2~6個程度のアンモニア分子が結合してアンミン錯体を形成可能であるために、遷移金属カチオンを層間に含んだ層状酸化チタンでは、液相よりも気相の方がアンモニア吸着量が高かったと考えられる。

アンミン錯体を形成してアンモニアを貯蔵しているということは、アコ錯体も形成して同時に水をも所有していると考えられる。そこでアンモニア吸着試料のTG-MASSを測定してみると、80°Cで脱水が、280°Cでアンモニアの脱離が起きていることが分かった。図3にTG-MASS測定結果を示す。なお、m/z = 18はほぼ水を、m/z = 16はほぼアンモニアを示している。この結果からこの物質は、一般的には分離することが難しい、水とアンモニアを分離する能力を有していることがわかった。しかしながら一方、この物質では、紫外線照射によって一部の物質での遷移金属カチオンの金属化は確認されたものの、可視光照射による表面プラズモン共鳴からの遷移金属の酸化は難しいことが分かった。これは、金属ナノ粒子からの電子の受容物質が必要であることを示している。そこで、この問題を解決するために、レピドクロサイト型酸化チタンのイントラレイヤーに元素を置換することを次に検討した。

(2) 部分置換レピドクロサイト型層状チタン酸塩

レピドクロサイト型層状チタン酸塩は、その一部を価数がTi⁴⁺よりも低原子価でイオン半径が近い元素で部分的に置換可能である。そのため、この置換元素が適切なポテンシャルで酸化還元可能であれば、上記の電子受容元素として機能する可能性がある。そこで、以下の電子化学式によりMn、FeおよびCoをレピドクロサイト型層状酸化チタンのイントラレイヤーに置換

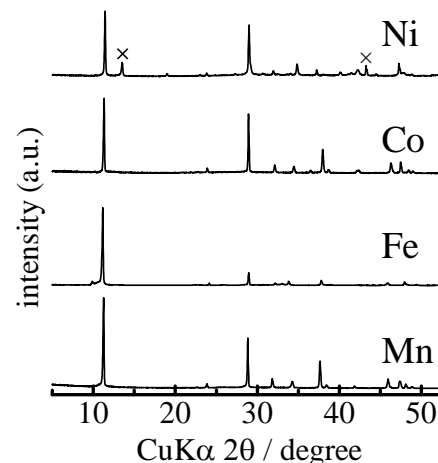
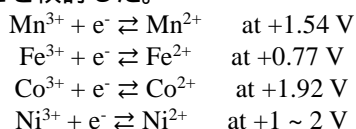


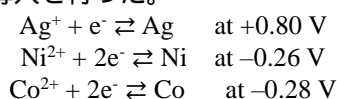
図4 チタンの一部を遷移金属に置換した層状チタン酸カリウムのXRDパターン

することを検討した。



ただし、これらの元素は、層間に導入する遷移金属カチオンへ電子を供給する役割を果たすことも可能となることを考え、原子価が小さい状態での導入を試みた。図4には、合成した試料のXRDパターンを示している。これらの結果から、Mn、Fe、およびCoを導入した試料では単相を得ることができた。

得られた試料の層間カチオンをプロトン化し、かつ前述の方法にて遷移金属カチオンとイオン交換を行った。なお、遷移金属カチオンは比較的容易に還元する必要がある、かつアンミン錯体を形成する必要がある。そのため、以下のレドックス式からAgおよびNiのレドックスポテンシャルが妥当であると考え、AgおよびNiカチオンの導入を行った。



これらの試料について、アンモニアガス吸脱着特性を評価した。図5に、紫外光(360 nm)と可視光(550 nm)とを交互に照射しながら、アンモニアの吸脱着特性を評価した結果を示す。これらの結果、一部の試料において、吸脱着量は小さいものの、紫外光照射によってアンモニア脱離を、可視光照射によってアンモニア吸着をするような結果が見られた。表1には、レピドクロサイト型層状チタン酸塩のイントラレイヤーとインターレイヤーに導入した遷移金属の種類とアンモニア吸脱着特性とのまとめの結果を示す。○は紫外光で吸着、可視光で脱着を示した試料である。△、×は十分な吸脱着特性が得られなかったもの、iは不純物が多く試料が作製できなかったものである。これらの組み合わせとアンモニア吸脱着特性との相関性は不明瞭であるが、今後はイントラレイヤーおよびインターレイヤーに導入した遷移金属酸化物やイオンの化学状態と吸着特性との相関性を調査する必要があると考えられる。

表1 レピドクロサイト型層状チタン酸塩のイントラレイヤーおよびインターレイヤーへの遷移金属の導入とアンモニア吸着特性との関係性

| イントラレイヤー種 \ インターレイヤー種 | Ni | Ag |
|-----------------------|----|----|
| Mn | × | i |
| Fe | | |
| Co | × | |
| Ni | i | l |

本研究結果の一部はまだ発表していないが、若干のデータ追加ののちに公表する予定である。これらの結果からもわかる通り、アンモニア吸脱着を外部エネルギーによってコントロールすることは可能であることが示された。今後はメカニズムの完全な解明とさらなる高効率化、さらに他の吸着への応用などについて検討していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

K. Yokosawa, T. Takeji, S. Yanagida, N. Kumada, K. Katsumata, Ion Exchange of Layered Titanate with Transition Metal and Application to Ammonia Storage, J. Ceram. Soc. Jpn. 査読有, Vol. 126, 2018, 808–813

<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.18064>

Y. Mitani, T. Takeji, S. Yanagida, N. Kumada, Hybridization of Ni-Cr, Cu-Cr and Zn-Cr Layered Double Hydroxides with Polyoxometalates and Their Catalytic Behavior, J. Ceram. Soc. Jpn. . 査読有, Vol. 125, 2017, 747–752

<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.17060>

T. Takeji, F. Okabe, S. Yanagida, N. Kumada, Preparation of Hydroxyapatite-Modified Mesoporous Silica and Its Adsorption Properties of Rare Earth Metal Cations, J. Soc Inorg. Jpn., 査読有, Vol. 24, 2017, 63–68

〔学会発表〕(計 7 件)

深澤 千尋, 武井 貴弘, 柳田 さやか, 熊田 伸弘, ソフト化学処理による層状ペロブスカ

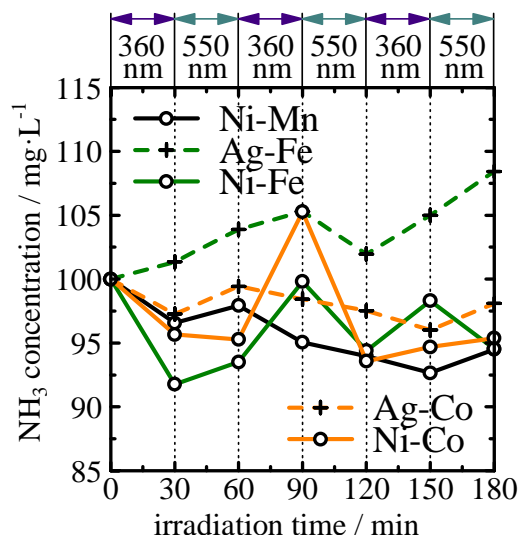


図5 Tiの一部をMn、FeまたはCoで置換した層状チタン酸塩の層間にNiまたはAgを導入した試料の紫外もしくは可視光照射によるアンモニア吸脱着特性

イト複合体の作製とアンモニア分解特性の評価,日本セラミックス協会 2018 年秋季シンポジウム, 2018.9.5-7, 1PT05

深澤 千尋, 武井 貴弘, 柳田 さやか, 熊田 伸弘 層状ペロブスカイトの剥離 - 再凝集化とアンモニア分解特性の評価 日本セラミックス協会 2019 年年会, 2019.3.24-26, 1P140

横沢 和紀, 武井 貴弘, 柳田 さやか, 熊田 伸弘, 勝又 健一, 光触媒特性を有する層状チタン酸塩への遷移金属の複合化とアンモニア貯蔵材料への応用, 第 56 回セラミックス基礎科学討論会, 2018.1.11-12, 2A10

武井 貴弘, 横沢 和紀, 柳田 さやか, 熊田 伸弘, 勝又 健一, 光触媒 - 遷移金属複合体の作製とアンモニア吸着剤への応用, 無機マテリアル学会第 135 回学術講演会, 2017.11.16-17, 61

三谷 侑馬, 武井 貴弘, 柳田 さやか, 熊田 伸弘, 第 4 周期遷移金属を含む層状副水酸化物複合体の作製とその触媒活性, 第 55 回基礎科学討論会, 2017.1.12-13, 2E08

横沢 和紀, 武井 貴弘, 熊田 伸弘, 柳田 さやか, 勝又 健一, 層状チタン酸塩への遷移金属の複合化とアンモニア吸着剤への応用第 32 回イオン交換研究発表会, 2016.10.27-28, IP-12

横沢 和紀, 武井 貴弘, 熊田 伸弘, 柳田 さやか, 層状チタン酸塩への遷移金属イオンの導入とアンモニア吸着特性, 第 32 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 2016.9.20-21, 1C04

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.inorg.yamanashi.ac.jp/research/17>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 熊田 伸弘

ローマ字氏名: KUMADA, Nobuhiro

所属研究機関名: 山梨大学

部局名: 大学院総合研究部

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 90161702

(2)研究協力者

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。