

令和 2 年 5 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18973

研究課題名（和文）層状複水酸化物の固体塩基性の評価基準・手法の確立

研究課題名（英文）Criteria and methods for evaluation of solid base properties of layered double hydroxides

研究代表者

寺村 謙太郎（Teramura, Kentaro）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80401131

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：周囲をNi原子で囲まれた孤立Pt原子を含むPt-Ni合金は、CO₂水素化において高い選択率でCH₄を生成する。本研究では、層状複水酸化物LDHを前駆体としたPt-Ni合金粒子の調製を試み、種々のPt/Ni比においてCO₂の水素化の触媒活性を検討した。5 mol%のPtを含むPt-Ni組成において最も高いCH₄生成活性を示した。Pt及びNiを含むLDHを前駆体に用いると、Pt-Ni合金粒子が含浸法などの他の調製法に比べて高い分散度を示し、結果として高いCH₄生成活性を有することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2種類以上の金属を混ぜ合わせて合成する合金ナノ粒子は単一の金属で形成される金属ナノ粒子に比べて触媒作用に関する研究が進んでいない。本研究では自然界でも産出される層状複水酸化物を母材として用いることによって、均一で高い分散性のPtとNiの合金ナノ粒子を合成することに成功した。近年、CO₂を有用な物質に再資源化する方法として注目されているCO₂の水素化をテスト反応に用いてPt-Ni合金ナノ粒子の活性を検討したところ、他の方法で合成したPt-Ni合金ナノ粒子に比べて、著しく高い活性を示すことを見出した。すなわち、触媒活性は分散性に依存することが明らかとなり、今後の触媒設計に有用である。

研究成果の概要（英文）：A catalyst composed of isolated Pt atoms surrounded by Ni atoms in a Ni-Pt alloy exhibited a relatively high CH₄-formation rate while maintaining excellent selectivity for CH₄ evolution, when compared to bulk Ni atoms. In this study, we tried to synthesize the Ni-Pt alloy using Mg-Al LDH as a template. 5mol% Pt containing Pt-Ni alloy showed the highest activity for CH₄ evolution among Pt-Ni alloys with various Pt/Ni ratios. The Ni-Pt alloy nanoparticles were highly dispersed in the LDH-related materials as compared to those synthesized by other methods.

研究分野：触媒化学

キーワード：層状複水酸化物 Mg-Al LDH Pt-Ni LDO 二酸化炭素の水素化 一酸化炭素

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide: 以下, LDH と略記) は天然に産出する粘土鉱物として知られていたが, 詳細に研究されてこなかった「忘れられていた」材料の一つである。そのため, LDH に関する研究分野の歴史は浅く, 1940 年代に研究が始まり, その構造は 1960 年代に決定された。日本では 1960 年代後半から Miyata らによって合成, 特性評価およびその利用に関する基礎研究が始められた。¹ LDH は $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ で表される水酸化物である。金属イオンを 6 つの OH が取り囲んで形成する八面体が互いに稜を共有することによって水酸化物シートを形成している。ホスト層と呼ばれるこの水酸化物シートは, 2 価の金属イオンの一部を 3 価や 4 価の金属イオンが置換した形をとっており, シート全体がプラスのチャージを持つ。CO₃²⁻, NO₃⁻, Cl⁻などのホスト層の正電荷を補償するアニオンと層間水からなるゲスト層が, ホスト層と交互に何枚も重なってミルフィーユ状の層状構造を形成している。

最近では LDH に関連する論文が増加しており, 電子・磁性・発光など機能性材料への応用を目指した研究が行われ始めている。触媒への応用も期待されており, 水中で機能する塩基点を有しているため, 固体塩基としての利用が研究されている。我々は約 10 年前から LDH のこの特殊な塩基点に注目して, (1) CO₂ の光還元, (2) 有機合成反応について検討してきた。この研究過程の中で, 光還元が進行するには CO₂ が吸着できるサイト (塩基点) が必要であることを見出した。²⁻³ そこで, 水中で機能する LDH の塩基点を利用して, LDH の光触媒としての機能を検討し, (3) 水中での CO₂ の光還元を達成した。⁴ (1) から (3) の検討より, 反応には塩基点が非常に重要な役割を果たしていることを見出した。しかし, この塩基点の定性・定量化は行われておらず, LDH の固体塩基性に関する研究は発展途上にある。本研究では塩基点の定性・定量化を検討し, 基礎的な固体酸・塩基の科学に寄与する。

2. 研究の目的

本研究の目的は LDH の固体塩基性を示す 3 つの要素 (強度, 量, 性質) を定量化し, 他の固体塩基材料や一連の LDH 間で比較できるようにすることである。これを踏まえて, 本研究で明らかにしたいことは以下の 3 点に集約される。

- (1) どうすれば・どこに・どのように固体塩基性が LDH に発現するか
- (2) 構成元素によって固体塩基性 (強度, 量, 性質) はどのように変化するか
- (3) 層構造は固体塩基性にどのような影響を与えるか

これまでほとんど議論されていなかった LDH を含む水酸化物の固体塩基性について定性・定量化し, いままで曖昧に捉えられていた水酸化物の固体塩基性がどのように発現しているのかについて明らかにする。

3. 研究の方法

少量の Pt および Ni を含む Mg-Al LDH は共沈法によって調製した。金属前駆体水溶液を NaOH 水溶液と共に Na₂CO₃ 水溶液に溶液ポンプを用いて 3 mL/min で滴下した。このとき溶液の pH が 9.5-10.5 となるよう NaOH 水溶液の滴下量を pH コントローラで調節した。得られた懸濁液を 333 K で一晩熟成した後, 吸引濾過して固体を濾別し, 純水で洗浄した。383 K で一晩真空乾燥した固体を 100 mesh に整粒した。金属種全体のうち 2 価金属種 (Pt, Ni, Mg) を 75 mol%, 3 価金属種 (Al) を 25 mol% とし, 活性種 Pt, Ni の合計量を 5 mol% に固定した。活性種中の Pt のモル分率を 0 - 100 mol% まで変化させた。これを 773 K で 3 時間焼成し, Pt-Ni

Layered Double Oxide (LDO)を得た。整粒した Pt-Ni LDO を石英反応管に充填し、5% H₂/He を 50 mL/min で流通させて 1173 K、1 時間還元前処理を行った。比較のため、Al₂O₃ (JRC-ALO-7)、MgO (JRC-MGO-4)、及び各活性種を含まない Mg-Al LDH 担体して Pt 及び Ni の前駆体を含浸担持し、その後 773 K で 3 時間焼成し、Pt-Ni LDO と同様の還元前処理を経て試料を得た。CO₂ 水素化は固定床流通型反応装置を用いて行った。反応ガス(10% CO₂, 40% H₂, 1% N₂, balance He) を 50 mL/min で触媒(100 mg)に流通させ、373 K から 973 K まで昇温し、各温度で出口ガスをガスクロマトグラフにより分析した。

4. 研究成果

平成 30 年度における研究計画では、LDH を用いた固体塩基反応の条件検討および最適化を行うとしていた。すなわち、合成条件・合成方法・構成元素が異なる LDH の固体塩基性の評価を触媒反応からサポートするためにまずは固体塩基反応の選定を行う予定をしていた。しかしながら、平成 30 年度前半における検討において、当初予定していた固液系の反応では応募者らが行いたい検討を行うのは難しいことがわかった。そこで計画を大きく見直すことにし、気固系の反応に展開することにし、CO₂ の水素化をテスト反応とすることにした。CO₂ の水素化において、Ni を触媒とした場合においては、一般的にメタン化反応が進行し、CH₄ が主生成物として生成する。一方で、Pt を触媒とした場合においては逆シフト反応が進行し、CO が主生成物として生成する。本研究では高分散 Pt-Ni 合金触媒を作る目的で、Mg-Al LDH をテンプレートとして Pt-Ni LDO を合成した。

XPS から、Pt-Ni LDO は金属種が均一に分散している酸化物であることを確認した。還元前処理後の試料の XRD パターンから、いずれの Pt/Ni 比においても fcc 構造に由来する回折線が認められ、ピークシフトから Pt-Ni 合金粒子の形成が示唆された。Pt と Ni の比を様々に変化させた Pt_x-Ni_{100-x} LDO を用いて CO₂ 水素化反応を行った。これまでの報告と同じく、Pt₀-Ni₁₀₀ LDO では CH₄ が選択的に生成し、Pt₁₀₀-Ni₀ LDO では逆シフト反応が進行し CO が選択的に生成した。Pt を少量添加した LDO 上では、Pt₀-Ni₁₀₀ LDO の結果と同様に逆シフト反応が大きく抑制されてメタン化反応が選択的に進行した。このような傾向は Pt を 20 mol% 加えても維持された。この中でも Pt₅-Ni₉₅ LDO は Pt₀-Ni₁₀₀ LDO よりも高いメタン生成活性を示した。比較のため、担体として MgO、Al₂O₃、MgO と Al₂O₃ の混合物にそれぞれ Pt₅-Ni₉₅ LDO と同量の Pt-Ni 合金を担持した触媒を調製した。これらの触媒を用いた CO₂ の水素化においてもメタン化反応が進行し、CH₄ が生成した。しかしながら、Pt₅-Ni₉₅ LDO を用いたときに比べて、CH₄ の生成量は 5 分の 1 以下であった。さらに、Ni LDO および Pt LDO を調製してから、それぞれ Pt および Ni を担持した触媒を用いて、CO₂ の水素化を行ったが、CH₄ 生成活性は Pt₅-Ni₉₅ LDO に比べて著しく低かった。すなわち、Mg-Al LDH をテンプレートに用いて得られた Pt-Ni 合金粒子が、含浸法などの他の調製法に比べて高い分散度を示し、結果として高い CH₄ 生成活性を有すると結論した。

参考文献

1. Miyata, S., *Clays Clay Miner.* **1980**, 28 (1), 50-6.
2. Teramura, K.; Tanaka, T.; Ishikawa, H.; Kohno, Y.; Funabiki, T., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (1), 346-354.
3. Tsuneoka, H.; Teramura, K.; Shishido, T.; Tanaka, T., *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (19), 8892-8898.

4. Teramura, K.; Iguchi, S.; Mizuno, Y.; Shishido, T.; Tanaka, T., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51* (32), 8008-8011.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉川聡一, 寺村謙太郎, 朝倉博行, 細川三郎, 田中庸裕
2. 発表標題 Niに囲まれた孤立Pt種上でのCO2の水素化
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 KIKKAWA, Soichi; TERAMURA, Kentaro; ASAKURA, Hiroyuki; HOSOKAWA, Saburo; TANAKA, Tsunehiro
2. 発表標題 CO2 hydrogenation over isolated Pt atoms surrounded by Ni atoms in Ni-Pt alloy catalyst
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	細川 三郎 (Hosokawa Saburo) (90456806)	京都大学・実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定准教授 (14301)	
連携研究者	朝倉 博行 (Asakura Hiroyuki) (40631974)	京都大学・実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定講師 (14301)	