



摩砕処理または焼成処理による LDH の配位構造変化の違い

中里 亮介, 三浦 章, 忠永 清治
北海道大学

キーワード：層状複水酸化物, LDH, 摩砕, XAFS

1. 背景と研究目的

電極触媒を用いた CO₂還元反応 (CO₂RR) は、太陽光発電などによって得られる電力を高効率に使用できるため、日本が目標とする『2050年カーボンニュートラル』に貢献しうる有望な CO₂資源化技術である。高活性な CO₂RR 電極触媒としては金や銀のナノ粒子が知られているが、実用的にはより安価で高活性な触媒が望まれている。当研究グループでは、安価な元素で構成される Zn-Al 系層状複水酸化物 (Zn-Al LDH) が CO₂ を CO に高選択的に変換する電極触媒であることを見出し、現在は新たな Zn 系 CO₂RR 電極触媒として、Zn-Al LDH のさらなる機能性開拓に取り組んでいる。その中で、摩砕によって Zn-Al LDH の CO₂RR 触媒能が増大することが明らかになったため、Zn-Al LDH の配位構造に対して摩砕が及ぼす影響を XAFS 測定によって調査し、特に LDH の焼成物との違いを評価した。

2. 実験内容

既報文献¹を参考に、pH10, 80°C条件下における共沈法によって、亜鉛およびアルミニウムの硝酸塩混合溶液 (Zn²⁺/Al³⁺ モル比 = 2.0) から Zn-Al LDH を合成し、非摩砕試料および乳鉢摩砕を 60 分間行った試料、一定温度で焼成した試料 (400°Cもしくは 900°C) について、XAFS 測定を行った。XAFS 測定用試料には、対象試料を窒化ホウ素 (BN) と混合し φ 7 mm 錠剤成型器で 3 分間 10 MPa 加圧することで成形したペレットを用いた。ただし、余計な摩砕操作を避ける目的で、非摩砕試料と 60 分摩砕試料に対しては、BN の混合過程を容器中で 30 分間振り混ぜることによって行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に測定した Zn の K 吸収端 XANES スペクトルを示した。非摩砕試料 (Non-ground) は、9668 eV にピークトップを有する典型的な Zn-Al LDH のスペクトル形状²を示した。それに対し、摩砕試料 (60 min-ground) は低エネルギー側に 3 eV ピークシフトした成分が現れた。このスペクトル形状は既報のナノ粒子化した ZnO のスペクトル形状³と類似しており、配位不飽和 Zn 種に由来すると考えられる。また、摩砕試料は焼成試料と比較しても異なるスペクトル形状を示したことから、摩砕処理による配位構造の変化が特異的であり、単純な酸化物への変化ではないことが示された。

酸素欠陥により配位不飽和状態となった Zn 原子は、CO₂還元反応の高活性サイトとして働くことが Zn 系の光触媒や電極触媒で報告されていることから、² 本検討で観測された配位不飽和 Zn 種が Zn-Al LDH の CO₂RR 電極触媒能の増大に寄与しているものと考えられる。

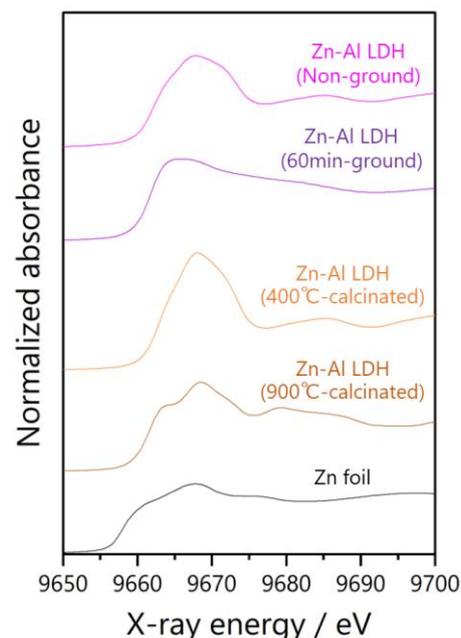


Fig. 1. Zn K-edge XANES spectrum of Zn-Al LDH after different treatments.

- 【参考文献】 1. D. A. Islam *et al.*, *RSC Adv.* **2015**, 5, 13239. 2. Y. Zhao *et al.*, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 7824.
3. E.-S. Jeong *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, 10, 1.