



摩砕による LDH の配位構造変化の調査

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ており、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。その取り組みの中で、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 によって調査した。

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、乳鉢摩砕を 0, 10, 20, 30, 60 分間行った各試料について、XAFS 測定を行った。XAFS 測定用試料には、目的試料を窒化ホウ素 (BN) と混合し φ7 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が、余計な摩砕操作を避ける目的で、目的試料と BN の混合は容器中で 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 (Ground time: 0 min) 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を示した一方で、摩砕試料 (Ground time: 10, 20, 30, 60 min) は摩砕するほど低エネルギー側に 3 eV ピークシフトした成分が現れた。特に、摩砕 60 分後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、「乱れや歪みの大きい配位構造の Zn 原子」に由来すると考えられる。

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「乱れや歪みの大きい配位構造の Zn 原子」の存在が 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。

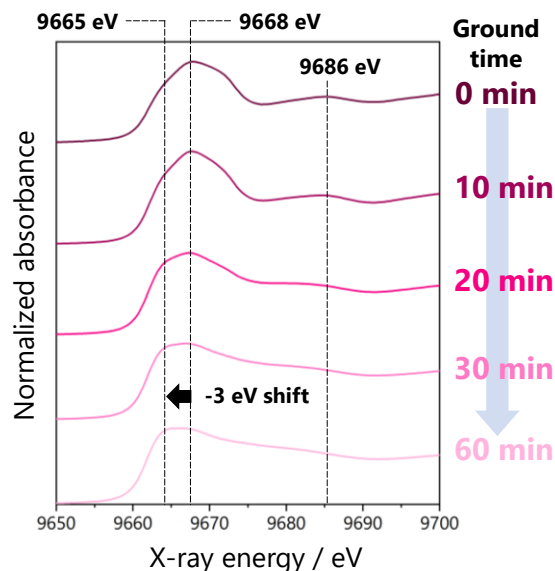


Fig. 1. Ground time dependency on Zn K-edge XANES spectrum of Zn-Al LDH.

4. 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.