

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

LDHs ナノシート担持型触媒の調製 - “柔構造”Pt-Ni/Mg(Al)O 触媒製造を突破口として-

竹平 勝臣

LDHs のナノシートを利用する触媒の調製について、筆者の今までの研究と文献調査の結果に基づいて試案をまとめて見た。多様な触媒活性を示す LDHs を出発原料とする触媒調製の研究は、ここ 30 年近く行われているが、ナノシートに関する研究が報告され始めたのは比較的最近のことである。筆者は 20 数年の間、LDHs からの触媒調製に関する研究を行ってきたが、その中で特に強いこだわりを持っているのは、燃料電池改質器用の“柔構造”Pt-Ni/Mg(Al)O 触媒の実用化である。この触媒は、メタン DSS 水蒸気改質反応に対して、Ni への特異な Pt ドープ効果と Mg(Al)O の優れた担体効果によって、実用レベルの高い活性と耐久性を示す。この触媒の特徴は次の 3 点にある。

- ① 活性種は Pt-Ni 合金ナノ粒子であり、原子比 Pt/Ni \approx 1/1,000 の極微量の Pt のドープで効果を発揮する。
- ② Ni 触媒で必要な還元前処理は不要である。Pt からのスピルオーバー水素により、Ni²⁺→Ni⁰の還元が起こり自己活性化する。
- ③ DSS 反応中には、スチームと水素による Mg(Ni²⁺,Al)O \leftrightarrow Ni⁰/Mg(Al)O の可逆的な酸化・還元により、活性 Ni 金属ナノ粒子が自己再生して、酸化とシンタリングによる劣化を防ぐ。

しかし、残念ながら、この“柔構造”触媒は機械的強度に欠け、その実用化には課題を残している。これを解決すべく、十分な強度の担体に LDHs ナノシートを担持する方法を検討してみた。結論としては、適当な溶媒中での種々の LDHs の層剥離により得られるナノシートのコロイド溶液を、多孔質の、あるいはモノリス型の担体上にウォッシュ・コートして、LDHs ナノシートを担持し、焼成して担体上に結合・固定する手法が適当と考えられる。これが実現すれば、化学品製造プロセス用の触媒ばかりでなく各種の民生用触媒を含めて、種々の LDHs を出発原料とする実用触媒の製造法に新しい展開をもたらすであろう。

1. はじめに

近年、層状構造をとる種々の化合物から層剥離して得られるナノシートが注目を集めている¹⁾。グラファイトの層剥離により得られるグラフェンを代表例とする 2 次元分子は、原子・分子レベルの薄さに対して、横方向はバルク領域まで広がった特異なナノシート構造をとる。層状化合物には多くの種類があるが、グラファイトや MoS₂ 等のように、機械的な劈開により容易に層剥離ができるものから、粘土鉱物や層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxides: LDHs) のように、層間へのインターカレーションが必要なものもある。

本稿では、LDHs ナノシートに論点を絞る。層剥離して得られる LDHs ナノシートは、ナノレベルの薄さに由来する機能の発現や、その増強、極限的に大きな表面積に基づいた高い反応性を示すことから注目され、基礎、応用の両面から広範な研究が展開されつつある²⁻⁵⁾。得られる LDHs ナノシートをグラフェン等

と積層することにより、水電解、リチウム・イオン電池、スーパー・キャパシター、色素増感太陽電池等の電極材料を始めとして、ポリマー・ナノコンポジット、コア・シェル型機能材料、吸着剤等の各種の複合材料を製造することができる。この分野に関しては、近年、我が国の比較的基礎よりの研究^{2,3)}に加えて、中国、英国を中心に機能材料合成の研究^{4,5)}が広く行われている。

2. LDHs 系触媒とナノシートの研究の文献調査結果

この文献調査には、Science Direct を利用して、キーワード“Layered Double Hydroxides & Catalysts”で検索し、必要に応じてキーワード“Nanosheets, Exfoliation or Delamination”および関連する研究論文を追加した。各種の LDHs を触媒に利用するための研究は、基礎的な合成法や構造・物性に関するものを含めると、ここ 30 年間の論文数でも優に 2,000 件を超え、その中で種々の反応に触媒として用いた研究論

文は、ここ 20 年間でほぼ 1,000 件近くになる。触媒としての応用分野が多岐にわたるので、順不同ではあるが、その概略の内訳を図 1 に示す。

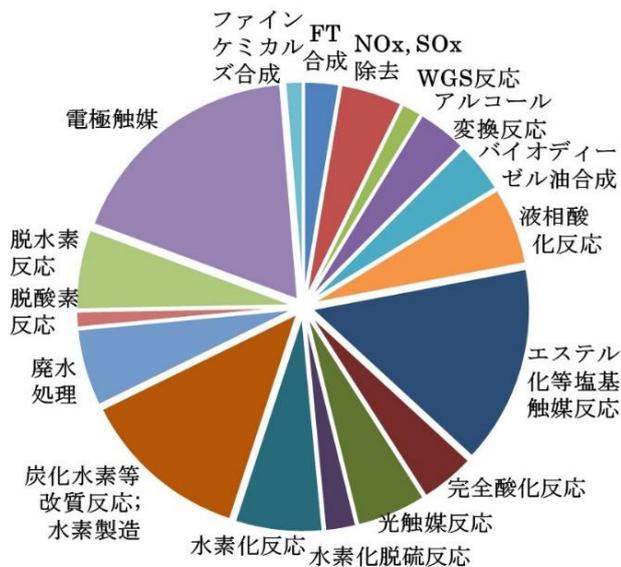


図 1 LDHs系触媒の各種反応への利用

もともと、この系の触媒の研究は、Mg-Al LDH を塩基触媒として利用したことから始まった。そのために研究はエステル化、アルドール縮合、アルキル化等の典型的な塩基触媒反応から出発し、近年は、グリーン燃料開発のための、エタノール二量化等のアルコール変換、植物油からバイオディーゼル燃料合成等の塩基触媒反応にまで及んでいる。その後、この Mg-Al LDH の Mg^{2+} および Al^{3+} イオンおよび層間陰イオンが、それぞれ種々の金属イオンおよび陰イオンにより置換された多くの LDHs が合成され、これらを触媒として酸化あるいは水素化等の酸化・還元系の触媒反応も検討されるようになった。さらに近年、社会的要請もあって、廃水、廃ガス処理、燃料電池用の水素製造あるいは各種の電極開発等のための触媒の研究も行われ、利用し得る反応分野が大きく広がってきた。その中で、比較的件数の多い電極触媒の研究では、必ずしも層剥離型ではないが、LDHs ナノシートを利用して積層型の機能性電極触媒が合成され、水の電解等種々の応用が検討されている。

また、最近では、これらに加えて、層剥離による LDHs ナノシートの合成^{2,3)}と、それを触媒等の各種の機能材料合成に利用する研究^{4,5)}が始められた。この分野の研究例は、ほぼ 20 年間の報告総数で 110 件と、未ださほど多くは無い。その研究分野の内訳を図 2 に示す。

ここでの“LDHs 合成法”には、層剥離によるナノシート合成に適した大結晶の LDHs を合成する研究が多く含まれる。他方、“ナノシート合成法”には、得られた LDHs 結晶を種々の方法で層剥離する研究が見られる。

また、ナノシートからの各種機能材料を合成するための研究も、近年、徐々に件数が増えている。“触媒への利用”と、その他の種々の“機能材料への利用”とに分けてみたが、

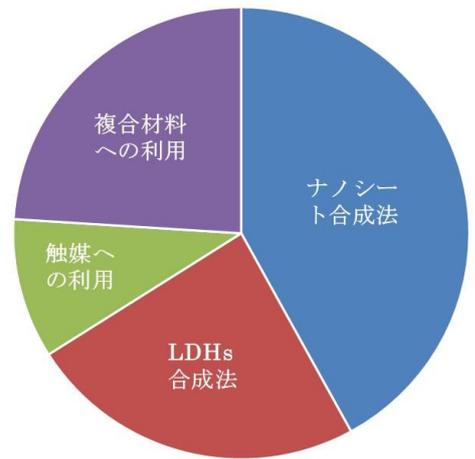


図 2 LDHs ナノシート関連文献

“触媒への利用”に関しては未だ研究例は少なく、これからの研究に待つところが多いと言えよう。

3. LDHs および Mg-Al LDH

LDHs の代表的なものに、自然界に存在する炭酸塩鉱物ハイドロタルサイト (Hydrotalcite: $HT: Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) がある。そのため、LDHs に対して、ハイドロタルサイト様化合物 (HT-like compounds) の名称が用いられることもあるが、本稿ではこの Mg-Al 系を含めて、全てを包括的な LDH の名称で統一した。

Mg-Al LDH $[Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$ では、二次元構造の Brucite $[Mg(OH)_2]$ 中の Mg^{2+} の一部が Al^{3+} により置換されて陽電荷を帯び、この電荷を補償するために層間に陰イオン (A^{n-}) を取り込んで積層構造をとる。この Mg-Al LDH の特徴は、図 3 に示

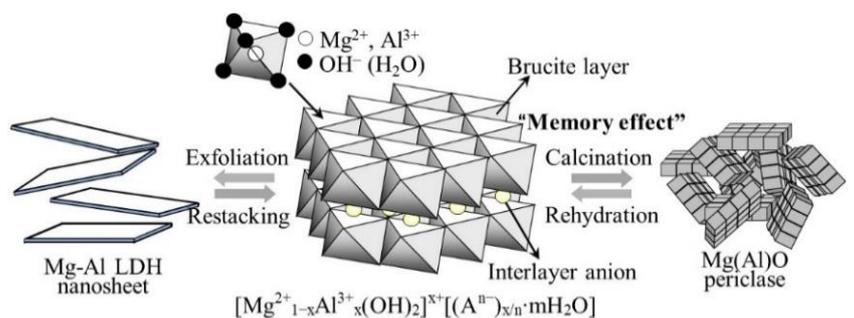


図 3 Mg-Al LDHのMemory effectと層剥離⁹⁾

す可逆的な構造変化にある。即ち、Mg-Al LDH は焼成により Mg(Al)O ペリクレーズ (Periclase) 構造となるが、再水和 (Rehydration) されると LDH 構造に戻る。この現象を“Memory effect”と称する。他方、本稿で取り上げるナノシート (Mg-Al LDH Nanosheet) 構造は Mg-Al LDH の層剥離 (Exfoliation) により生成するが、これは再積層 (Restacking) すると元の層状構造に戻る。この可逆的な構造変化は、触媒等の機能材料の原料としては興味ある現象であるが、機械的強度の点では負の要因となり得る。

Mg-Al LDH 構造の Mg²⁺ サイトには Zn²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Mn²⁺、Cd²⁺ 等、Al³⁺ サイトには Cr³⁺、Ga³⁺、Fe³⁺ 等の、イオン半径等が許容する限りの、それぞれ 2 価 (M²⁺) 及び 3 価 (M³⁺) の金属イオンを置換することができる。これら M²⁺ と M³⁺ はそれぞれ 1 種類の金属である必要はなく、3 元、4 元など多元系の LDHs のほか、一部 4 価の金属が入った LDHs、Li-Al のような 1 価-3 価の組み合わせの LDH も合成されている。さらに、層間には Mo、V あるいは W のポリ酸等の各種の陰イオンを取り込んだ種々の LDHs が得られる。総じて、これらの金属はいずれも毒性が低く、安価で且つ環境に優しい。これらの多種類の金属イオンは、構造中に原子レベルでほぼ規則的に高分散して配置され、隣接した原子間には強い相互作用が発現する。従って、これを利用すると、触媒原料としては極めて多様な選択が可能となる。

事実、これらの LDHs およびその焼成により得られる複合酸化物は、酸・塩基ばかりでなく、酸化・還元触媒活性をも示し、さらには還元処理により得られる Ni、Cu 等の金属ナノ粒子担持触媒、さらには必要に応じて微量の貴金属を添加した多元金属系触媒を含めて、極めて多様な触媒の合成と種々の反応への利用が可能である⁶⁻¹²⁾。

4. なぜ LDHs か？ 前駆体からの触媒調製

筆者は今まで、複合金属酸化物触媒あるいは担持金属触媒の調製において、構造中に活性金属種と担体成分を含む前駆体から出発して、これを焼成あるいは、さらに還元処理する手法を検討してきた。その目的は、均質な前駆体からの触媒調製により、異種の金属種あるいは金属酸化物種の間、さらには担体との間の相互作用を強めることにある。その結果、例えば貴金属代替等を含めて、新規な触媒活性を発現させ、且つ金属種の高分散により触媒活性と耐久性とを向上させることができる。具体的には、“ソフト・ケミストリー”の手法を参考にしつつ、ウェットな条件下でクエン酸法によりペロブスカイトを合成し、あるいは共沈法により LDHs を合成して、触媒の前駆体として用いた。

まず、担持 Ni 触媒の調製を目的として、CaTi(Ni)O_{3-δ} あるいは SrTi(Ni)O_{3-δ} 等のペロブスカイトを前駆体として用いた。ペロブスカイト中の Ti⁴⁺ サイトに固溶した Ni²⁺ イオン種を還元し、表面に Ni 金属ナノ粒子として析出させた。担体と強く相互作用し、且つ高分散の担持 Ni 触媒を調製することを意図したもので、“固相晶析法” (Solid Phase Crystallization) と命名した⁷⁾。得られた触媒を、メタンの酸化二酸化、燃焼、酸化的改質、CO₂ 改質、あるいはエタンの酸化脱水素反応などに用い、その高い活性と耐久性とを確認することができた。しかし、この系の触媒ではペロブスカイトの比表面積が小さく、且つその Ti⁴⁺ サイトへの Ni²⁺ の固溶量が小さいため、十分な活性-構造相関の解析を進めることができず、次のステップへの展開が困難であった。

そこで、構造中により多量に、且つ多種類の金属を含み、得られる焼成体が多孔質・大比表面積の LDHs を前駆体として選択した。ここ 20 数年の間は、Mg(X)-Al LDH (X = Ni, Cu, Fe, Co, Zn, etc.) および Zn(Cu)-Al LDH を前駆体とし、これをそのまま、あるいは焼成し、またさらに還元して触媒として用いた⁸⁾。Mg(X)-Al LDH で用いた添加金属種 X は、多くの場合、LDH 構造中に取り込まれ、また焼成後も Mg(X,Al)O ペリクレーズとして、やはり構造中に固溶して取り込まれているものが多い。この Mg 系触媒を、液相でのアルコール類の選択酸化、フェノール類あるいはシュウ酸等の水中の難分解性有機物の酸化分解、気相でのエチルベンゼンの脱水素に用い、さらに還元してメタン、プロパン等の炭化水素の酸化的改質および水蒸気改質反応に用いた。また、Zn(Cu,X)-Al LDH (X = Mg, Pt) を焼成・還元して得られる Cu/Zn(Al)O 触媒は、メタノールの水蒸気改質および水性ガスシフト (WGS) 反応等に用いた。これらの触媒について、高い活性と耐久性とを確認すると同時に、いくつかの特筆すべき興味ある結果を得た^{9,10)}。

特に、Mg(Ni)-Al LDH を焼成・還元して得られる Ni/Mg(Al)O 触媒は、メタンの水蒸気改質反応において、高い活性を示すと同時に、これに極微量の貴金属のドーピングすることにより、活性 Ni 金属種が反応開始時に自己活性化し、さらに反応中に自己再生することが分かった⁹⁾。その他の反応においても、触媒調製時に Mg(Al)O の再水和現象を利用することにより、触媒活性が向上することを認めた¹⁰⁾。

これらの結果を含め、その他の実用的にも興味ある触媒反応についての研究例をまとめ総説として発表した¹¹⁾。

5. “柔構造” Pt-Ni/Mg(Al)O 触媒の水蒸気改質活性

筆者のこれまでの研究の中で、特筆すべき研究成果の一つは“柔構造”の Pt-Ni/Mg(Al)O 触媒の調製・開発である⁹⁾。Pt の代わりに、Ru あるいは Rh 等の貴金属を用いてもよい。

まず、Mg(Ni)-Al LDH を 900°C で焼成して得られる Mg(Ni,Al)O ペリクレーズは、還元処理によって表面に高分散の Ni 金属ナノ粒子 (粒子径 < 10 nm) を生成する。成形した Ni_{0.5}/Mg_{2.5}(Al)O 触媒 (Ni 担持量 16 wt%、原子組成は共沈時の原料液中のもの) は、触媒量 20 cc (17.3 g)、GHSV = 2,500 h⁻¹、800 °C、600 時間のメタン水蒸気改質定常反応の実機テストにおいて、市販の FCR (12 wt% Ni/α-Al₂O₃) 触媒よりも高い活性を示し、反応中、ほとんど劣化することなく熱力学的平衡値のメタン転化率を維持した。これに対して、FCR 触媒は、Ni 金属粒子のシンタリングによる顕著な劣化を示した⁹⁾。

次いで、Ni_{0.5}/Mg_{2.5}(Al)O に極微量の Pt 等の貴金属をドーピングすることにより、さらに優れた触媒活性が得られた。種々の活性試験の結果、この触媒は家庭用燃料電池のための水素製造用改質器への使用に十分に

耐え得ることが分かった。家庭用燃料電池は“Daily start-up and shut-down” (DSS) と称する作動条件下で運転される。即ち、昼間は運転するが、安全を保つために、夜間は運転を停止する。作動時の高温 (~700 °C) と停止時の低温との間の急激な温度変化と、作動時のメタン・スチーム雰囲気と停止時のスチーム・パージ雰囲気との間の急激な環境変化に耐えながら、活性を維持しなければならない。この極めて厳しい条件下では、市販の FCR、Ni/Mg(Al)O および Ni/γ-Al₂O₃ 等の触媒は、Ni が容易に酸化されて急速に劣化したが、極微量の貴金属をドーブした Ni/Mg(Al)O 触媒は十分な耐久性を示した。例えば、成形した 0.1 wt% Pt-Ni_{0.5}/Mg_{2.5}(Al)O 触媒は、触媒量 20 cc (17.3 g)、GHSV = 650 h⁻¹、700 °C でのメタン水蒸気改質反応の DSS 実機テストで、FCR 触媒よりも約 20% 高い初期活性を示し、且つ運転停止-再開サイクル 650 回以上の長時間に渡って高い活性を維持した。さらに、同じ条件下の定常反応では、活性が 1,800 時間以上持続し、推定値ではあるが、約 10,000 時間の触媒寿命が得られた⁹⁾。

DSS 運転中の触媒の自己再生能を検討するため、Ru ドープ量の異なる Ru-Ni_{0.5}/Mg_{2.5}(Al)O 触媒を用いて、700 °C でメタン水蒸気改質反応の模擬 DSS 運転を行った (図 4)。この模擬実験では、定常反応中 90

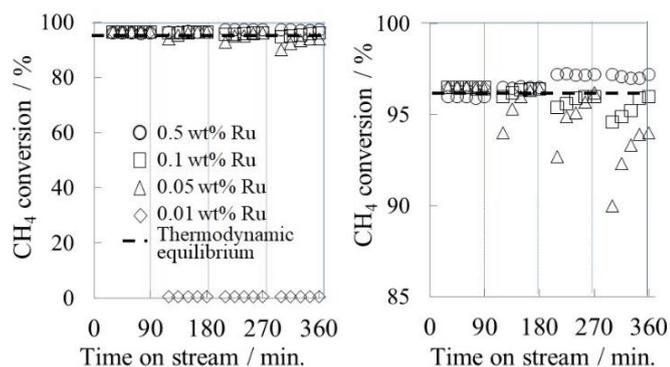


図 4 模擬DSS運転中のRu-Ni_{0.5}/Mg_{2.5}(Al)O触媒の自己再生⁹⁾

分毎に運転停止-再開のサイクルを反復し、運転停止時にはスチームでパージしながら温度を 700 °C から 200 °C にまで下げた。次いで、700 °C まで昇温して運転を再開したところ、再開直後には Ni の酸化劣化によるメタン転化率の低下が認められた。しかし、Ru をドーブした触媒では、運転中にメタン転化率は徐々に回復して、元の値に戻り、触媒活性種が再生していることが分かった。Ru ドープ量については、0.05 wt% の極微量でも自己再生が認められたが、0.01 wt% 以下では第 1 回のスチーム・パージで完全に失活し、活性の回復は認められなかった。

6. “柔構造” Pt-Ni/Mg(Al)O 触媒の自己活性化と自己再生機構

さらに、0.5wt%Pt-Ni_{0.5}/Mg_{2.5}(Al)O 触媒を用いて、XRD、H₂-TPR、TEM、EXAFS 等により、反応開始時の自己活性化と DSS スチーム・パージ前後の Pt-Ni

活性種の再生に伴う構造変化を詳細に追跡して、その自己活性化と自己再生機構を考察した (図 5)。まず、

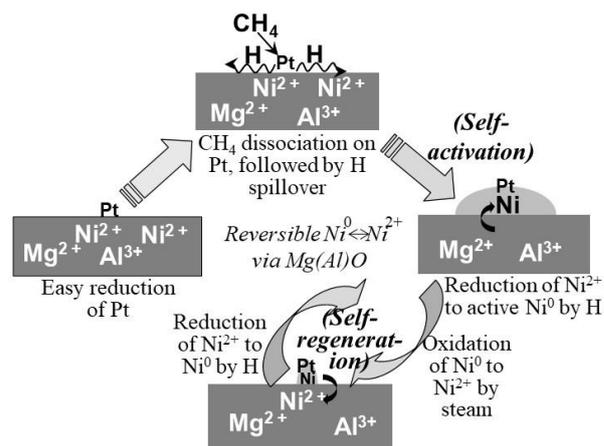


図 5 Pt-Ni/Mg(Al)O触媒の自己活性化と自己再生機構⁹⁾

還元前処理をしなくても、反応条件下で Mg(Ni,Al)O 中の Ni²⁺が水素により速やかに Ni⁰に還元されて自己活性化 (Self-activation) する。さらに、反応中にシンタリングにより成長した Ni 金属粒子は、担体と接する粒子界面でスチームにより酸化されて (Ni⁰ → Ni²⁺)、担体 Mg(Al)O ペリクレーヌ構造中に固溶して取り込まれる。逆に、Ni を取り込んで生成した Mg(Ni²⁺,Al)O 粒子の表面では、Ni²⁺が水素により還元され Ni 金属ナノ粒子が析出する (Ni²⁺ → Ni⁰)。つまり、改質反応中に、スチームと水素による Ni⁰/Mg(Al)O ↔ Mg(Ni²⁺,Al)O の可逆的な酸化・還元サイクルを経て、成長した Ni 金属粒子は再分散され、結果として触媒表面に活性な Ni 金属ナノ粒子 (粒子径 ≈ 5 nm) が自己再生 (Self-regeneration) する。Ni の分散度は Ni_{0.5}/Mg_{2.5}(Al)O および 0.1wt%Pt-Ni_{0.5}/Mg_{2.5}(Al)O 上でそれぞれ 13.1 および 20.6%と、Pt ドープにより Ni が触媒表面でさらに高分散していることが分かる。このとき、炭化水素の C-H 結合の解離により生成し、Pt を経て触媒表面にスピルオーバーする水素が、Ni の自己活性化に、さらに活性 Ni 種の自己再生に大きく寄与すると考えられる。ここで、Pt をドーブしなければ自己再生は起こらないこと、即ちこの触媒における微量貴金属種の重要性に注意する必要がある。なお、自己活性化に対する貴金属ドーブの効果は Pt > Rh >> Ru の序列となり、Ru では 0.50wt%までドーブ量を上げて自己活性化は認められなかった。また、自己再生および改質活性への効果は Rh ≈ Pt > Ru の序列となり、それぞれの価格 (Rh > Pt > Ru) を考慮した上で、ドーブ貴金属として Pt を選ぶのが妥当と考えられた。

Mg²⁺と Ni²⁺とはイオン半径がそれぞれ 0.72 および 0.69 Å と近く、その氧化物 MgO と NiO はいずれも立法晶系で、Mg/Ni の全組成に渡って固溶体 (Mg(Ni)O) を作る。H₂-TPR 測定結果では、900 °C で焼成・調製した Mg(Ni)O の Ni²⁺の還元には 1000 °C 以上の高温を要するが、同じく 900 °C で焼成・調製し

た $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$ の Ni^{2+} はより低温の $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ で還元される。 Mg^{2+} サイトの一部を Al^{3+} で置換した $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ の XRD パターンは、 MgO 結晶とほぼ一致するが、純粋な MgO 結晶に比べて回折ピークの半値幅が大きくなる。つまり、 Al^{3+} の置換によって MgO の岩塩型構造の結晶系が乱れて、 Ni^{2+} の格子間拡散が容易になり、このことが可逆的な $\text{Ni}^0/\text{Mg}(\text{Al})\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}(\text{Ni}^{2+},\text{Al})\text{O}$ の酸化・還元を容易にしているのであろう。

以上の研究成果は注目され、例えば、“燃料電池及び関連するナノテクノロジー”の日本側の成果の一つとしても選ばれ、2007年度の日米二国間の NSF-MEXT 7th Joint Symposium on Nanotechnology: Fuel Cells and Related Nanotechnology¹²⁾での発表をはじめ、幾つかの場所で依頼されて発表している。

ところで、従来からの合成ガス製造用水蒸気改質反応には、 $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の触媒が用いられるが、その十分に大きい機械的強度からは、“剛構造”の改質触媒と言える。これに対して、この $\text{Pt-Ni}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 触媒はダイナミックな可逆的酸化・還元機構により、高い活性と耐久性を示す“柔構造”の改質触媒と言えよう。この“剛構造”と“柔構造”とは、周知のとおり建築様式で使われている用語であるが、触媒の場合にも“柔構造”はあり得るのではないだろうか。民生用の触媒プロセスでは、従来の化学品製造プロセスとは全く異なる厳しい使用条件が課せられることが多い。このような条件下での触媒設計には、今までとは異なる発想も必要と考える。但し、この $\text{Pt-Ni}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 触媒の実用化に際しての問題点は、その機械的強度の欠如にある。剛直な多孔質担体あるいはハニカム等のモノリス型担体上に、この“柔構造”触媒を担持することが出来れば、この弱点を克服できるであろう。また、この際には、触媒が担体から剥離しないように、しっかりと担持する工夫が必須である。

7. “柔構造” $\text{Pt-Ni}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 触媒上の Pt-Ni 活性点構造について

既に述べたように、活性試験に用いた $0.1\text{wt}\%\text{Pt-Ni}_{0.5}/\text{Mg}_{2.5}(\text{Al})\text{O}$ 触媒の Ni 担持量は $16\text{ wt}\%$ 、 Pt ドープ量は $0.1\text{ wt}\%$ であり、両金属の密度を考慮したときの金属原子比は $\text{Pt}/\text{Ni} = 2.5 \times 10^{-3}$ である。この触媒では、 Ni は全てが触媒表層に現れているわけではないので、表面の有効な活性種での Pt/Ni 原子比はもう少し大きくなる。それにしても、 Ni に対して原子比で $1/1,000$ 程度の極微量の Pt が長時間、有効に働いているのは驚異的とも言える。この点については、この触媒の放射光分析を担当した(現)首都大学東京の宍戸哲也教授が、かつて触媒研究の大御所である某教授から、 Pt-Ni 活性種の安定性について疑問を呈されたとのことである。但し、この極めて小さい Pt/Ni 原子比の数値は通常の化学品合成用の水素化触媒では見られないが、改質触媒に限って言えばさほど驚くべき数値ではない。メタンの水蒸気改質あるいは酸化的改質用の $\text{Pt-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒での Pt/Ni 原子比は $2\sim 4 \times 10^{-3}$

のものが多く¹³⁾、 Ni 触媒上の改質反応に対しては Pt のドープ効果は極めて顕著である。しかし、これらの Al_2O_3 担持 Pt-Ni 触媒では活性種の自己活性化が認められるケースは少なく、自己再生に至っては全く認められていない。

Pt-Ni 活性点に関して、宍戸教授が $0.5\text{wt}\%\text{Pt-Ni}_{0.5}/\text{Mg}_{2.5}(\text{Al})\text{O}$ 触媒の EXAFS を Spring-8 の BL01 B1 を使って測定し、その結果に基づいて推論した触媒活性点の構造を図6に示す。この図は Spring-8

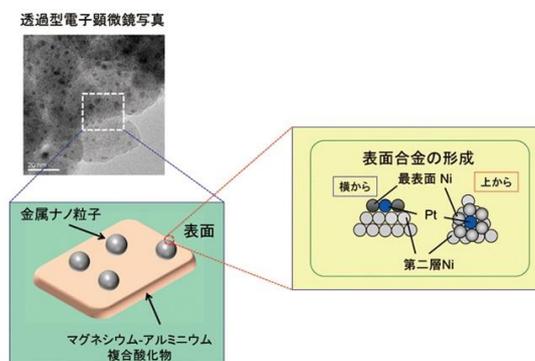


図6 放射光分析による $0.5\text{ wt}\%\text{Pt-Ni}_{0.5}/\text{Mg}_{2.5}(\text{Al})\text{O}$ 触媒の活性点構造

NEWS 77号(2014年11月号)から借用したものである。得られた結論は、以下の通りである。即ち、「添加した Pt は Ni 金属粒子の表面で合金を形成し、安定化している。結果として、触媒の構造は変化しにくくなり、安定性が高まる。即ち、触媒寿命が延びる。」というものであった。文献からも、 Pt が Ni 金属粒子の表層に局在して、活性に寄与するケースが報告されているが、それにしてもこの“柔構造”触媒での有効な Pt 量は極めて小さい。 Pt と Ni とは合金を作っているが、何故 Pt が長期間 Ni 粒子表層に留まっているのか、この Pt が Ni 粒子の表層に局在する構造が熱力学的に安定であるとの報告もあるが⁹⁾、さらなる詳細な検討が必要であろう。 $\text{Mg}(\text{Ni})\text{-Al LDH}$ を焼成して得た $\text{Ni}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 触媒は、含浸担持した $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒とは明らかに異なる担体効果を示す。例えば、前述のダイナミックな可逆的酸化・還元サイクル $\text{Ni}^0/\text{Mg}(\text{Al})\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}(\text{Ni}^{2+},\text{Al})\text{O}$ が影響している可能性も考えられる。 Ni は $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$ として一部担体中に残り、表面の Ni 金属は比較的少量なのかもしれない。このように、 $\text{Pt-Ni}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 触媒については、活性点構造の詳細等について未だ不明な点もあるが、いずれにしても、高活性且つ高耐久性であり、しかも高価な Pt の使用量を極めて小さく抑えられる点で、実用的には極めて重要な結果である。

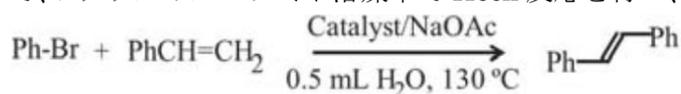
8. LDHs ナノシート触媒の可能性

固体触媒の活性はその表面積が大きいほど、また結晶構造のエッジ、コーナーあるいは欠陥など配位不飽和サイトが表面に多いほど高くなる。LDHs ナノシート触媒においては、ナノシート合成時の細分化により増加する配位不飽和サイトに加えて、層剥離により現

れる極限的に巨大な表面積により触媒活性は飛躍的に向上する筈である。

液相反応においては、LDHs ナノシートはその巨大な表面積と活性点の高分散性により、偽均一系触媒とも言える高い活性を示し、また反応後の分離・再使用も容易になると期待される。しかし、層剥離に用いる溶媒あるいは条件は限られており、得られたナノシートの単離が困難なことが多く、その触媒活性の検討例は未だ数が限られる。

幾つかの例を次に示す。グリシン (Gly) を層間イオンとする Mg(Pd)-Al-Gly LDH はホルムアミド(FA) 中で層剥離されるが、得られたコロイド FA 溶液中からのナノシートの単離は困難である。そこで、ナノシートのコロイド FA 溶液を、そのまま触媒として用いて、ジメチルホルムアミド溶媒中で Heck 反応を行い、



Heck反応

100%の収率と偽均一系触媒ともいえるほぼ 10,000 の高い TOF 値が得られている¹⁴⁾。水中で層剥離した Co-Al LDH のコロイド水溶液を、そのまま触媒として用い、200 °C、2.4 MPa で合成ガスからの FT 反応を行うと、アセトアルデヒドが高選択率で得られる¹⁵⁾。また、FA 中で層剥離し、水中にコロイド状態で分散させた Mg₂-Al LDH ナノシート上に Au のナノ粒子を高密度 (12.6g Au/1g LDH) で担持した触媒は NaBH₄ による p-ニトロフェノールの水素化に高活性を示すと云う¹⁶⁾。但し、後者の論文では層剥離並びに触媒反応の条件が詳細には記載されていないので、ナノシート触媒としての評価が難しい。

通常、層剥離に用いる極性の高い溶媒中から、LDHs ナノシートを単離するのは容易では無い。これは溶媒を除去して乾燥する段階で、ナノシートが再積層して層状の LDHs に戻るからである。水中で層剥離した後に、アセトン等の水と完全に溶解し合う有機溶媒を加えて徐々に乾燥すると、再積層を抑えてナノシートのままで LDHs を固体状態で単離することが出来る (AMOST 法)¹⁷⁾。例えば、ホウ酸 ([B₄O₅(OH)₄]²⁻) を層間イオンとする Mg₃-Al および Zn₂-Al LDH を AMOST 法により乾燥すると、比表面積~450 m²g⁻¹ および細孔容積~2 cc g⁻¹ のふわふわした綿状の固体が得られる。これは LDHs ナノシートが固体として単離された最初の例である。但し、このナノシートは水などの極性の溶媒中に置くと、直ちに再積層して層状の LDHs に戻るため、その後の扱いについてはさらに工夫を要する。

層剥離により得られるナノシートは、溶液中にコロイド状態で存在するので、コロイド溶液のまま、このナノシートを適当な支持体上に吸着・担持させて分離することが出来ればよい。

例えば、共沈法で調製した Mg₃-Al LDH の結晶粒子を FA 溶媒中で層剥離すると、ナノシートのコロイ

ド FA 溶液が得られる。この溶液中のナノシートを、ポリエチレンイミンなどの高分子で前処理した Si ウェハ上に吸着・担持させて測定した AFM 写真を図 7 に示す¹⁸⁾。分析の結果では、[Mg_{0.65}Al_{0.33}(OH)₂][(CO₃)_{0.17}·0.5H₂O] の構造のナノシートが担持されていることが分かった。

ナノシートを担持した触媒を液相反応に用いた例としては、次のような電極

触媒調製に関する報告がある。水中で層剥離した Ni-Fe または Ni-Co LDH のコロイド溶液から、ガラス状炭素電極上に担持させた LDH 触媒は、陽極上での水の 4 電子酸化による酸素発生に対して IrO₂ 触媒よりも高い活性を示す¹⁹⁾。また、Ni-Al LDH を FA 中で層剥離して得られるナノシートを、ガラス状炭素電極上に担持させた LDH 触媒は、エタノール燃料電池の陽極触媒としてエタノールの酸化に高い活性を示す²⁰⁾。

9. ナノシートの効率的合成法

ナノシートを気相反応に用いるには、その単離に続いて、機械的強度を付与するために、適当な支持体上に担持する必要がある。

まず、担持に耐え得る大きさのナノシートを合成する必要があるが、これには十分に成長した LDHs 結晶を用いて層剥離を行うのが良い。グラフェン等のナノシートと積層して機能材料を調製するときには、大きさは特に重要となる。触媒の場合にも、十分に成長したナノシートを用いることにより、well-defined な LDHs 担持触媒の調製ができる。これにより、その LDHs 構造の詳細を検討し、その活性との相関を明らかにすることが容易になる。

LDHs 結晶を成長させるには、原料金属塩水溶液から共沈させる際に、尿素あるいはヘキサメチレンテトラミンなどの OH⁻徐放性の塩基を用いて、ゆっくり結晶を析出させるのが良い。例えば、CoCl₂·6H₂O と AlCl₃·9H₂O を原料とし、尿素を共沈剤として、97 °C で 2 日間かけて加熱・還流しながらゆっくり沈殿させると、直径~4 μm、厚さ~30 nm の六角板状の Co-Al CO₃ LDH の結晶が得られる (図 8)²¹⁾。

但し、この CO₃²⁻陰イオンはその負電荷が大きいため、LDHs の層間で酸化陽イオン層と強く引き合うので層剥離が困難となる。従って、CO₃²⁻をより小さい負電荷の NO₃⁻、Cl⁻等の陰イオンに交換して層剥離を行うのが良い。

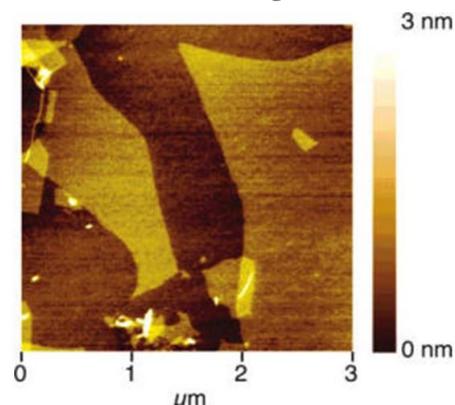


図 7 [Mg_{0.65}Al_{0.33}(OH)₂][(CO₃)_{0.17}·0.5H₂O] ナノシートの AFM 像¹⁸⁾

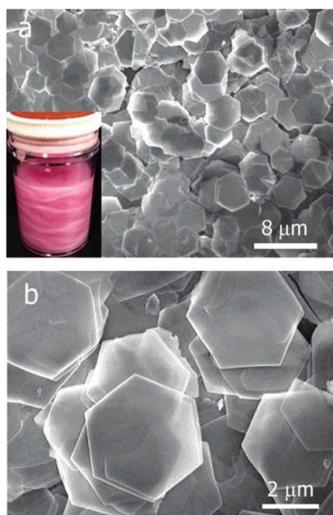


図8 結晶成長したCo-Al-CO₃ LDHのSEM像とその懸濁水溶液（ボトル中）²¹⁾

この層剥離についても多くの検討が行われ、FAの他に、各種の低級脂肪酸、アルコール等種々の溶媒が有効であり、さらに、より扱いやすい水中でも層剥離ができることが分かっている。例えば、オートクレーブを用いて、

Mg₂Al-Cl LDHを水中、100 °Cで16時間攪拌して水熱処理することにより層剥離することができる（図9）²²⁾。この時、

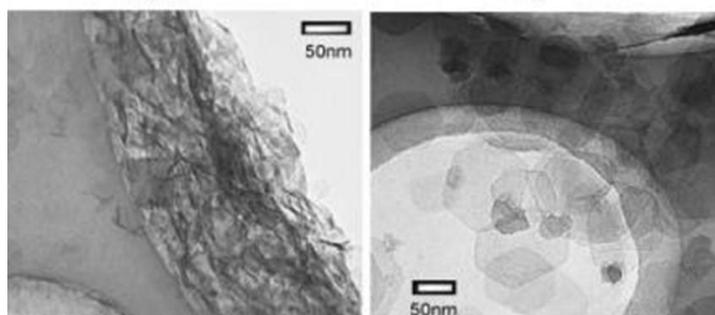


図9 Mg-Al-Cl-LDHのTEM像 (A) 50 °Cで16時間熟成後、20分超音波処理 (B) 100 °Cで16時間水熱処理²²⁾

通常の熟成-超音波処理では、横幅が50 nm程度の微結晶の集合体 (A) しか得られないが、100 °Cで水熱処理することにより、50~300 nmの範囲で適宜、横幅を制御しつつナノシート (B) を合成することができる。ここで得られたコロイド水溶液は数ヶ月の間、分離・沈降することなく安定である。

10. ナノシートの担持の試み-“柔構造” Pt-Ni/Mg (Al)O 触媒を例として

層剥離によるナノシートを担持した触媒の研究例は未だ極めて少なく、最近報告された以下の二つの例のみである。一つは、Mg₃-Al CO₃ LDHを水中で超音波処理して層剥離させ、水熱処理により還元型酸化グラフェン (rGO) と積層させて調製した LDH/rGO であり、これは塩基触媒としてアセトンのアルドール縮合に高い活性を示す²³⁾。他の一つでは、先ず、Mg₄-Al NO₃ LDHを23% FA水溶液中で層剥離し、得られたゲル状懸濁水溶液中にZrO₂を浸漬し、600°Cで焼成してMg (Al)O ナノ粒子をZrO₂上に担持する。さらに、これをNi(NO₃)₂水溶液中に浸漬して、乾燥、焼成、還元して調製したNi/Mg (Al)O/ZrO₂触媒は、CH₄のCO₂改質反応に対してNi/Mg (Al)OおよびNi/ZrO₂触媒よ

りも高い活性と耐久性とを示す²⁴⁾。しかし、いずれの場合にも、層剥離の手法並びにナノシートの生成の詳細なデータは示されず、次の積層・担持の工程に入っている。層剥離によるナノシートの生成と、担持工程を確認できる実験方法を選ぶべきであろう。LDHsの層剥離で生成したナノシートは、再積層してLDHsに戻り易いので、注意が必要である。このことは、機械的強度に欠け、剥離し易いMg (Al)Oを担体上にしつかり結合させるためにも重要である。

話題を今後の具体的な実験方針に戻す。図2にも示すように、ナノシートの合成に関しては、Mg-Al LDHの他にも多くのLDHsについて研究がなされている。これらを参考に、LDHsを構成する金属種および陰イオン種に応じて、適宜その層剥離手法を選ぶ必要がある。また、層剥離溶媒としては、後続する担持処理を考慮して、可能な限り水等の扱いの容易なものを選ぶのが良い。さらに、目的の担持触媒を調製する上で、担体との適合性を考慮する必要もある。

例えば、“柔構造” Pt-Ni/Mg (Al)O 触媒をナノシート担持により調製するには、文献情報に基づくと、概略、以下のような手順が考えられる。

- ① 担体として、多孔質あるいはハニカムのAl₂O₃あるいはMgAl₂O₄スピネル等を選ぶ。
- ② 巨大結晶のMg-Al LDHを合成し、水中で層剥離してMg-Al LDH ナノシートのコロイド水溶液を得る。
- ③ 担体上に②のコロイド水溶液をウォッシュ・コートしてMg-Al LDH ナノシートを担持する。
- ④ ③を焼成してMg (Al)O ペリクレーヌとし、さらにこれをNi²⁺水溶液に浸して、イオン交換・再水合によりMg²⁺(Ni²⁺)-Al³⁺ LDHとする。
- ⑤ ④を焼成し、さらにこれをPt塩水溶液中に浸漬して、極微量のPtをドーブし、焼成してPt-Ni/Mg (Al)O 触媒とする。

ここで、Niは最初からLDH構造中に置換したMg (Ni)-Al LDHを用いても良いが、極微量のPtは後でドーブするのが良い。Mg-Al LDHのAl₂O₃あるいはMgAl₂O₄スピネル上への担持に際しては、等電点などを考慮した担体表面の前処理あるいはウォッシュ・コート時の環境の調整が必要であろう。この段階で、図7に見られるように、ナノシートが二次元に伸びきった状態で担体上に吸着されれば、その後の焼成の過程で、ナノシートと担体の両者の表面に豊富に存在する水酸基の間の脱水反応で、両者の間に化学結合が生じ、強固な担持ができるはずである。因みに、筆者の触媒調製では前駆体のMg-Al LDHを900 °Cで5時間焼成して、Mg (Al)Oとして最後の脱水反応を完結している。必要な場合には、より長時間の高温焼成でMg (Al)Oの一部をMgAl₂O₄スピネルにして担体との結合を強化することもあり得る。

また、必ずしも、単層のナノシートである必要はな

く、触媒によっては複数層のナノシートを担持しても良い。特に、この Pt-Ni/Mg(Al)O 触媒の性能評価においては、その Mg(Al)O ペリクレーズ相を経ての可逆的 ($\text{Ni}^0 \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$) な Ni の酸化的取り込み・還元的析出作用 (図5) を考慮すると、複数層構造での検討が必要となるであろう。また、この酸化・還元機能を働かせるには、何層の積層構造が必要なのかについても、興味を持たれるところである。

11. その他の LDHs 系触媒について

この“柔構造” Pt-Ni/Mg(Al)O 触媒と類似の高性能触媒として、U. Olsbye により開発された、プロピレン合成用のプロパン脱水素触媒 Pt-Sn/Mg(Al)O が挙げられる^{9,11,25)}。この脱水素触媒は、UOP の Pt/Al₂O₃ 触媒よりも高活性かつ高耐久性であり、その後、さらに A.T. Bell らにより、Mg(X)-Al LDH (X = Zn, In, Ga, etc.) を用いての性能向上も検討されている²⁶⁾。この Pt-Sn/Mg(Al)O 触媒については、Oslo 大学、Linde、BASF 及び Statoil との共同研究で、既にプロセス化の検討も行われている。

また、筆者は、エチルベンゼンの脱水素によるスチレン合成のために、従来の FeO_x-K に代わる触媒として、LDHs 系の FeO_x/Mg(Al)O 触媒を提案した²⁷⁾。塩基成分としては、揮散し易い K の代わり Mg を用い、Al 成分は Mg(Al)O として FeO_x 活性種を高分散させて還元によるコーキング劣化を防ぎ、高活性と高耐久性をもたらす。この触媒は Co の添加により、さらに活性が向上し、スチームレスの反応条件下でも、コーキングを起こさずに高い活性と耐久性を示す。

以上の触媒はいずれも Mg(Al)O を担体としているが、その役割は活性種を高分散かつ安定化させ、同時に塩基として炭化水素のコーキングを防ぐことにある。しかし、いずれの触媒も、機械的強度に欠ける弱点を有し、これを解決するには、ナノシート担持型にして担体により強度を付与するのが有力な手法であろう。

LDHs を担持した触媒を調製するには、既に行われているように、共沈により担体上に LDHs を析出・担持する方法がより簡便である。この場合にも、析出する LDHs がナノシートとして得られる場合もあり、広義の意味で“ナノシート”の用語が使われている例が多い。この簡便法は、特に、複数の積層膜を合成して電極触媒として利用する研究で多いようであり、一つの研究手法ではあろうが、厳密さを欠くのでここでは除外した。また、LDHs の層間に巨大な有機分子錯体を挿入して、層間を利用する触媒反応でも“ナノシート”の用語が用いられる例があるが、これも本稿からは除外した。

本試案では、敢えて LDHs を層剥離してナノシートを別途合成し、担持する方法をとることにした。現在、Mg-Al LDH 以外にも、触媒能を有する種々の LDHs (図1)^{6,8-11)}から層剥離によりナノシートが合成されつつある (図2)。今後も、この分野の研究は大

きく進展すると予想され、既に、グラフェン等の導電性の基盤上にナノシートを積層した系は電極触媒としての利用が検討されている。種々のナノシート、さらにその積層あるいは担持により得られる各種の試料は、well-defined な触媒として、基礎的研究はもちろん、実用化にも十分に活用できるであろう。

12. おわりに

圧倒的に多数のゼオライト系触媒の研究者に対して、LDHs 系の触媒に関する研究者は、我が国内では極め付きの少数派である。繰り返すが、触媒材料としての LDHs には多くの興味ある特性が認められる。筆者は、その特性を活かした触媒への応用研究の流れの中で、この“柔構造”の Pt-Ni/Mg(Al)O 触媒の調製に到達し^{9,12)}、その実用化を夢見てきた。既に述べたように、Pt-Ni 活性点の特異性、担体 Mg(Al)O の役割等、基礎的な解明を要する点も残っているが、まずは、“柔構造” Pt-Ni/Mg(Al)O 触媒製造に向けて、このナノシート担持手法の適用の妥当性を確かめて見たい。さらに、触媒能を有する種々の LDHs ナノシートが合成できれば、必要に応じて、その担持を試みるのが良い。一部の LDHs でもモノリス型担体へのウォッシュ・コートによる担持触媒化が実現すれば、それを突破口として、脱水素等の各種の化学品合成プロセス用反応器はもとより、民生用の燃料電池、廃水処理、廃ガス処理、空気清浄機等の小型でポータブルな反応器の開発への道が開けるであろう。

なお、筆者は“柔構造” Pt-Ni/Mg(Al)O 触媒およびこれに関連する触媒については、ほとんど特許申請を行っていない。つくばでの産総研在職時代は別として、大学に移ってからは特許申請を避けて、論文発表に重きを置いてきた。この系の触媒については、既に企業等から幾つかの特許が申請されているようであるが、恐らくほとんどの特許に先行して、その基本的かつ学術的内容は筆者の発表論文の中で公知となっている筈である。

LDHs からの触媒調製の研究は数多く行われているが、残念ながら実用化された触媒は未だ認められない。国内には Mg-Al LDH のメーカーが数社あって、触媒を含めて機能材料開発にも興味をお持ちのようである。但し、Mg-Al 系を含めて LDHs の合成は比較的簡単なので、他の企業においても容易に取り掛かれる研究である。今までの筆者の研究経歴の中で、ここで取り上げた“柔構造” Pt-Ni/Mg(Al)O 触媒については、既にプロジェクト研究等で数社の企業の方々には知己を得ている。本稿で述べた試案について、特に企業の皆様からの忌憚りの無いご意見をお聞きしたいものである。

参考文献

- 1) 佐々木高義、海老名保男、*触媒* **56**, 180 (2014).
- 2) R. Ma, Z. Liu, L. Li, N. Iyi, T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3809 (2006).
- 3) T. Hibino, *Chem. Mater.*, **16**, 5482 (2004).

- 4) Q. Wang, D. O'Hare, *Chem. Rev.*, **112**, 4124 (2012).
- 5) J. Yu, Q. Wang, D. O'Hare, L. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 5950 (2017).
- 6) F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, **11**, 173 (1991).
- 7) K. Takehira, *Catal. Surv. Japan*, **6**, 19 (2002); K. Takehira et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **35**, 192 (1996); K. Takehira et al., *J. Catal.*, **207**, 307 (2002).
- 8) K. Takehira, T. Shishido, *Catal. Surv. Asia*, **11**, 1 (2007); K. Takehira et al., *J. Catal.*, **213**, 191 (2003); *ibid.*, **221**, 43 (2004); *ibid.*, **231**, 92 (2005).
- 9) 竹平勝臣、触媒 **55**, 388 (2013); K. Takehira et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3801 (2003); K. Takehira et al., *J. Catal.*, **250**, 299 (2007).
- 10) 竹平勝臣、触媒 **57**, 387 (2015); K. Takehira et al., *J. Mol. Catal. A*, **236**, 206 (2005); *ibid.*, **253**, 270 (2006); *ibid.*, **253**, 279 (2006).
- 11) K. Takehira, *Appl. Clay Sci.*, **136**, 112 (2017).
- 12) K. Takehira, *7th NSF-MEXT Joint Symposium on Nanotechnology: Fuel Cells and Related Nanotechnology*, Oct. 5~7, 2007; Washington DC. by R. F. Savinell and M. Watanabe.
- 13) K. Yoshida, N. Begum, S. Ito, K. Tomishige, *Appl. Catal. A*, **358**, 186 (2009); Ş. Özkara-Aydinoğlu, A.E. Aksoylu, *Chem. Eng. J.*, **215–216**, 542 (2013).
- 14) S. Liu, X. Jiang, G. Zhuo, *J. Mol. Catal. A*, **290**, 72 (2008).
- 15) M. Luo, S. Xu, Q. Gu, Z. Di, Q. Liu, Z. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.* **538**, 440 (2019).
- 16) H.R. Cho, Y.M. Kwon, Y.J. Lee, Y.A. Park, H.G. Ji, J.H. Lee, *Appl. Clay Sci.*, **156**, 187 (2018).
- 17) Q. Wang, D. O'Hare, *Chem. Commun.*, **49**, 6301 (2013).
- 18) L. Li, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **17**, 4386 (2005).
- 19) F. Song, X. Hu, *Nature Commun.*, **5**, 4477 (2014).
- 20) L. Xu, Z. Wang, X. Chen, Z. Qu, F. Li, W. Yang, *Electrochimica Acta*, **260**, 898 (2018).
- 21) Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4872 (2006).
- 22) Z.P. Xu, G.S. Stevenson, C.-Q. Lu, G.Q. (Max) Lu, P.F. Bartlett, P.P. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 36 (2006).
- 23) M.G. Álvarez, D. Tichit, F. Medina, J. Llorca, *Appl. Surf. Sci.*, **396**, 821 (2017).
- 24) A.P. Tathod, N. Hayek, D. Shpasser, D.S.A. Simakov, O.M. Gazit, *Appl. Catal. B*, **249**, 106 (2019).
- 25) D. Akporiaye, S. F. Jensen, U. Olsbye, F. Rohr, E. Rytter, M. Ronnekleiv, A. I. Spjelkavik, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4741 (2001).
- 26) P. Sun, G. Siddiqi, M. Chi, A. T. Bell, *J. Catal.*, **274**, 192 (2010).
- 27) K. Takehira et al., *Appl. Catal. A*, **288**, (2005) 220; *ibid.*, 407, 118 (2011).

以上の内容に関しては、筆者の思い込みも多々あると思います。ご疑問の点がありましたら、ご指摘頂ければ幸いです。ご興味をお持ちの方には、ここに示せなかった多数の文献等、詳細な情報をも喜んで提供いたします。

連絡先 : takehira@hiroshima-u.ac.jp
 satomit@ebony.plala.or.jp
 2020.03.01