

課題番号	Q19E-03
課題名（和文）	CO2 還元を促進するヘテロ積層触媒の調整
課題名（英文）	heterostacked catalysts for CO2 reduction
研究代表者	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 工学部応用化学学科 准教授 氏名 望月 大
共同研究者	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 氏名

研究成果の概要（和文）

本研究課題では、LDH と TiO₂ という異種の金属酸化物層をナノメートルスケールで交互に積層した新奇ナノハイブリッド型二酸化炭素還元触媒の創出を目的としている。異種金属触媒材料実用化の一環として製造方法の検討を行ったコアシェル触媒において触媒層全体で異種金属同士の分布がよく一致していることから、コアシェル反応が触媒層全体で起こっていることがわかった。カーボン担持コアシェル触媒は従来の触媒に比べて 1.8 倍の質量活性を示した。

研究成果の概要（英文）

This research project aims to create a novel nanohybrid carbon dioxide reduction catalyst consisting of alternating layers of different metal oxides, LDH and TiO₂, on a nanometer scale. The distribution of dissimilar metals in the core-shell catalyst, whose production method was investigated as part of the practical application of dissimilar metal catalyst materials, is well matched throughout the catalyst layer, indicating that the core-shell reaction occurs throughout the catalyst layer. The carbon-supported core-shell catalyst showed 1.8 times higher mass activity than the conventional catalyst.

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の主な原因は化石燃料の使用量が増え続けていることである。2016年時点の世界の年間CO₂排出量は36.2 Gtでその約44%を占めるのは化石燃料を使用する発電所だ。これらの発電所からCO₂を回収することが効果的な方法となる。従来の方法ではアミン系溶媒を用いた溶媒回収がある。この方法は何十年も前から化学工業で広く使用されている技術であり、容易に導入できる。しかしアミンの劣化や機器の腐食などの欠点がある。そのため固体吸着剤を用いたCO₂回収はアミン吸収に代わる経済的な技術と考えられている。1)そこで注目されたのが人工光合成技術を有する光触媒である。

光触媒として用いられているのは半導体や金属錯体などであるが、その中で最もよく使用されているのはTiO₂である。TiO₂は光触媒であり表面反応であるため、光触媒を吸着剤のように表面積の大きな多孔体に固定化すると、対称物質を吸着によって吸い寄せ、それを光触媒で効率よく分解することができる。

2. 研究の目的

CO₂捕捉のために主にMgOとMg-Al LDHは研究されており、最大16.8 mmol/gの非常に高いCO₂容量を達成するように改良されている。LDHを用いる利点は、以下の3点が考えられる。①構成元素の多様性に基づく特性制御が容易、②LDH基本層の塩基性に起因したCO₂および水の吸着特性、③常温・常圧・簡易プロセスでの合成が可能である。

本研究課題では、LDHとTiO₂という異種の金属酸化物層をナノメートルスケールで交互に積層した新奇ナノハイブリッド型二酸化炭素還元触媒の創出を目的としている。具体的には、異種金属酸化物ナノシート交互積層体に、層間距離やその層間へ色素分子を導入することにより、電荷分離を制御し、この電荷分離制御を二酸化炭素還元触媒反応へ応用する。本手法では、異種の層状無

機酸化物が創出する空間を精密に制御することで、①反応基質捕捉・活性化部位、②電子注入部位、さらに③反応基質の拡散空間を持った反応場の提供を目指す。不均一触媒反応中の反応サイトの構造と電子状態の変化が触媒反応活性を支配するため。より活性高い触媒の開発には、反応中の反応サイトの構造や電子状態といった遷移状態の制御が必要である。以上の検討は、二酸化炭素還元触媒反応への礎となるのに加え、新奇ナノ材料創製に向けた新機軸を付与する可能性がある。

3. 研究の方法

まず、異種金属触媒材料実用化の一環としてコアシェル触媒の製造方法の検討を行った。コアシェル触媒として固体高分子形燃料電池の正極用の低量Pt触媒を連続的に製造するのに適した新しい方法を提案した。カーボン担持コアシェル触媒の触媒層は、Cuアンダーポテンシャル蒸着とそれに続く表面限定レドックス置換を用いて作製した。

一方、LDH-TiO₂交互積層体の合成として、いかの手順で実験を行った。TBA-TiO₂をホルムアミドに分散させ3500 rpmで20分遠心分離させた。これをNi-Al LDHナノシート分散液とAr雰囲気下で混合させた。3000 rpmで20分遠心分離させ、沈殿物をホルムアミドで洗浄、100℃で1日乾燥させNi-Al LDH/TiO₂ナノシート交互積層体を得た。

4. 研究成果

異種金属触媒材料実用化の一環として製造方法の検討を行ったコアシェル触媒において触媒層全体で異種金属同士の分布がよく一致していることから、コアシェル反応が触媒層全体で起きていることがわかった。カーボン担持コアシェル触媒は従来の触媒に比べて1.8倍の質量活性を示した。

また、一方でLDH-TiO₂交互積層体の合成においては、XRDパターンより、各物質のピークが

確認された。これにより LDH ナノシートが一部凝集し、Ni-Al LDH/TiO₂ 交互積層体が完全に合成されなかったことが確認された。この結果については、より条件を詳細に検討し、精密に作成することで交互積層体が得られると想定している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 2 件）

- ① Size Dependent Fast Li Ion Storage Based on Size Regulated TiO₂(B) Nanosheet Electrodes with Vertical, Horizontal and Random Alignment, Tomohiro YOSHIDA, Daisuke TAKIMOTO, Dai MOCHIZUKI, Wataru SUGIMOTO J. Electrochemical Soc. 2020 305-309.
- ② Direct preparation of core-shell platinum cathode in membrane electrode assembly catalyst layer for polymer electrolyte fuel cell, Hiroshi Fukunaga, Kazuhiro Kachi, Daisuke Takimoto, Dai Mochizuki, Wataru Sugimoto, 2020, International Journal of Hydrogen Energy, 14547-14551.