

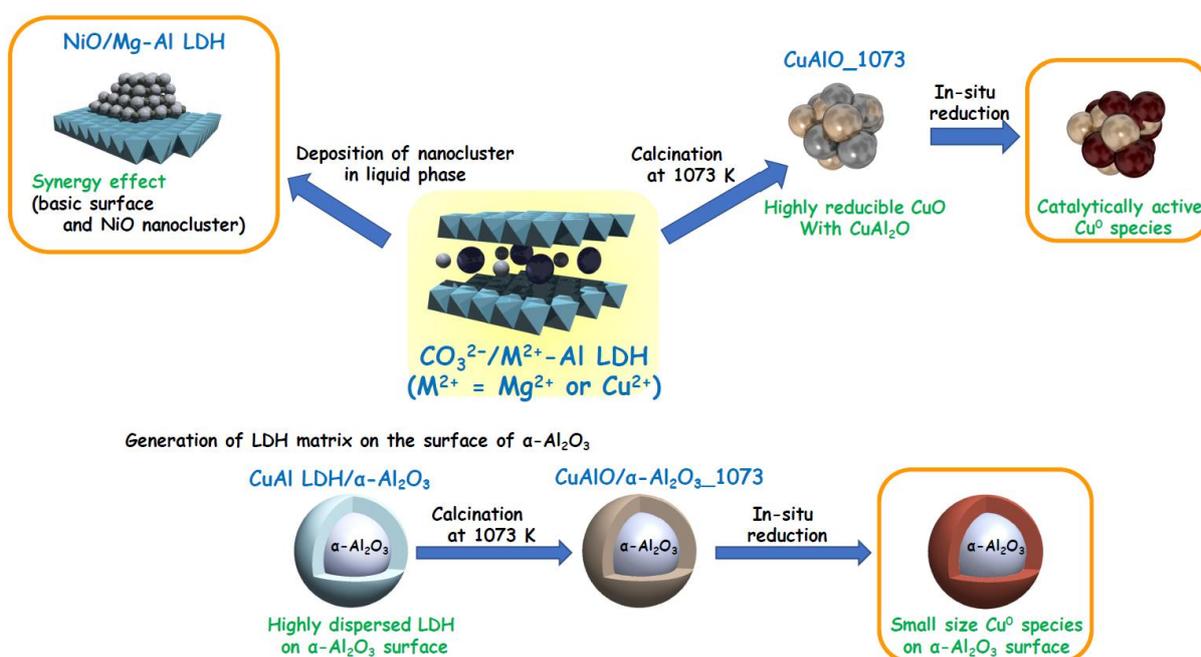
Accounts of Materials & Surface Research

Application of layered double hydroxide into high-performance heterogeneous catalysts: Use as a catalyst support and creation of novel catalytically active species

Takayoshi Hara, Nobuyuki Ichikuni

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University
1-33, Yayoi, Inage, Chiba 263-8522, Japan
Ichikuni@faculty.chiba-u.jp

Layered double hydroxides (LDHs), $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ (A^{n-} : interlayer anion, $0 < x < 1$), are known as Brønsted basic materials with a layered structure consisting of positive metal hydroxide nanosheets and inter-gallery spaces bearing water and anion moieties to balance the electronic charge. In the oxidative alcohol dehydrogenation with molecular oxygen, the synergy effect between basic surface of Mg-Al LDH and NiO nanocluster for substrate activation are demonstrated. Also, CuO species synthesized by high temperature calcination of Cu-Al LDH acts as an effective heterogeneous catalyst for selective hydrogenation of furfural with formic acid as a hydrogen donor and acceptorless dehydrogenation of various alcohols. To create a highly dispersed CuO by the calcination of LDH, a carbonate-intercalated CuAl LDH on an α -Al₂O₃ surface (CuAl LDH@ α -Al₂O₃) was successfully synthesized by a simple coprecipitation method. After calcination of CuAl LDH@ α -Al₂O₃ at 1073 K, highly reducible CuO and stable and unreactive CuAl₂O₄ in the catalyst matrix. In the case of 2 wt% Cu loading, the catalytic 1-phenyl ethanol dehydrogenation under inert atmosphere smoothly proceeded with a TON value of 163.



Keyword: Layered double hydroxide, catalysis, XAFS, time-resolved synchrotron XRD, alcohol dehydrogenation

Takayoshi Hara is an associate professor at Chiba University. He received his Dr. Eng. from Osaka University in 2006. He worked at Chiba University as an assistant professor from 2006 to 2016. His current research mainly focuses on development of functional materials using inorganic ion exchangers.



Nobuyuki Ichikuni is a professor at Chiba University. He received his Dr. Sci. from the University of Tokyo in 1994. His career at Chiba University has been started after his graduation at that time. He interested in the developing nanosized base metal catalysts and the characterization by using XAFS spectroscopy.



層状複水酸化物の固体触媒への応用:担体としての利用と新規活性構造の創出

原孝佳, 一國伸之

千葉大学大学院工学研究院共生応用化学コース

1. 層状複水酸化物とは何か

「触媒」は、物質とエネルギーの変換を掌るマエストロの役割を果たす重要なキーマテリアルである。パワフルなモノづくりを先導するのみならず、物質科学の学理を追求し、真のグリーン・イノベーションを創造するには、目的とする物質変換反応に応じて配位環境や電子状態、局所構造を精密に制御し、目的生成物を選択的かつスマートに合成できる触媒活性種を設計する触媒指針が必要不可欠である。触媒活性種の原子レベルでの精密設計は、有機金属化合物に代表される錯体触媒では既に達成されているが、反応操作およびプロセスの簡略化を見込むと、固体材料の特性を活かした不均一系触媒の開発が望ましい。層状構造を有する無機イオン交換体は、イオン交換反応を駆使することにより、基本層と層間イオン種とのホスト・ゲスト相互作用に基づき、層間内を舞台とした組成や構造の制御・設計がナノレベルで可能である。一般組成式が $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O$ ($0 < x < 1$)で表される層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide; LDH)は、Brucite 型の八面体水酸化物ナノシートで構成された基本層、アニオンと水酸化物からなる中間層が交互に積層した層状構造を有する不定比化合物として知られている¹⁾。基本層を構成する 2 価金属カチオン (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} など) の一部が 3 価金属カチオン (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} など) と同形置換しているため、水酸化物ナノシートは正に帯電しており、電荷を補償するために層間内に n 価アニオン (OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} など) が取り込まれている (Figure 1)²⁾。LDH は水溶液中にて常温・常圧で合成可能であり、基本層を構成するカチオン種の組み合わせや組成比をコント

ロールすることで多様な材料設計が可能な機能性無機材料である。また、層間アニオンは交換可能であり、そのアニオン交換能はイオン交換樹脂に匹敵することから、古くから吸着剤としての応用も行われてきた³⁾。

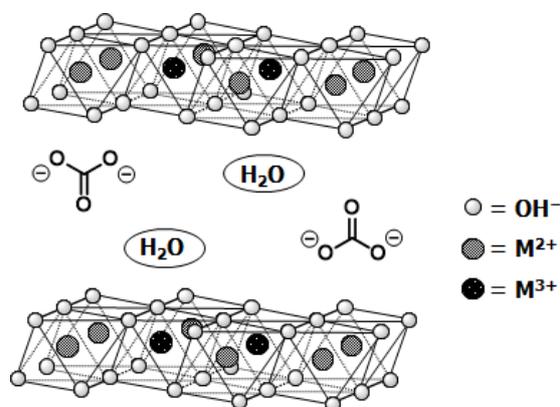


Figure 1. Schematic image of $CO_3^{2-}/M^{2+}_mM^{3+}$ layered double hydroxide (LDH). m is the molar ratio of M^{2+}/M^{3+} in preparation.

本稿では、これら LDH を基盤とした固体触媒への応用について概説し、その有用性について紹介したい。また、これら触媒の構造解析に、X 線吸収分光法 (X-ray absorption fine structure; XAFS) および X 線回折法 (X-ray diffraction; XRD) が効果的に活用されているかについても紹介したい。

2. LDH の触媒への活用

LDH を基盤とする触媒設計は、i) 基本層の金属カチオン比に依存した塩基性強度の制御、ii) 層間内への触媒活性種の導入、iii) 錯体種や金属ナノ粒子の安定担持、と大きく分類できる⁴⁾。一方で、LDH を前駆体として焼成熟分解すると、安定な酸化物ナノ粒子複合体が得られ⁵⁾、耐熱性の高い触媒材料として利用可能である。ここでは、 Mg^{2+} - Al^{3+} で基本層が構成される

CO₃²⁻/Mg₃Al-LDH が触媒反応を協奏的にアシストする担体としての利用例, CO₃²⁻/Cu_mAl LDH を高温で焼成熱分解することで合成した酸化銅ナノ粒子複合体 (Cu_mAlO) を触媒活性種として用いる触媒設計, および, 反応に不活性なアルミナ担体上に LDH 前駆体を高分散担持することによる高活性化の手法について述べる.

2-1. 担体としての LDH の活用

卑金属元素の一つである Ni は, 埋蔵量が豊富で比較的安価であり, また多くの反応に活性を示すことから, 貴金属を代替する触媒材料として期待されている. 酸化物としても Ni は, エタンの酸化的脱水素反応⁶⁾, メタンの CO リフォーミング反応⁷⁾などに活性を示すことが知られている. しかしながら, NiO 自体の触媒活性は貴金属と比肩しうるものではなく, 改善の余地があった. 我々は, Au や Pd などに見られるナノクラスター化による特異機能の発現^{8,9)}が NiO にも有効で, NiO 粒子サイズの微細化によるチオフェンの酸化的カップリング反応活性の発現を見出した¹⁰⁾. また, 活性炭上にコロイド法を用いて構築した NiO ナノ粒子 (*col* NiO/AC) が, 1-phenylethanol の酸化的脱水素反応に高い活性を示すことを見出した (Table 2-1).

Table 2-1. Results of 1-phenylethanol oxidative dehydrogenation reaction

Catalyst	Conversion (%) ^a	Yield (%) ^{a, b}
<i>col</i> NiO/AC	89	83
<i>col</i> NiO/SiO ₂	6	3
<i>col</i> NiO/Al ₂ O ₃	8	3
AC	99	4

NiO catalyst (0.10 g, S/C ratio = 12), 1-phenylethanol (1 mmol), *p*-xylene (5 mL), 423 K, air atmosphere (0.1 MPa), 24 h.

^a Determined by GC using an internal standard technique.

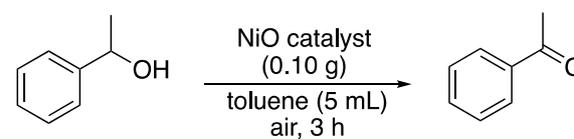
^b Acetophenone yield.

この反応系では, 1-phenylethanol の水酸基が NiO に配位し, 活性炭上に生成したペルオキシ型の酸素ラジカルが α-H を引き抜いた後に β-H が引き抜かれて acetophenone が生成すると結論づけられた¹¹⁾. この過程における β-H の引き抜きを NiO 以外に担わせることで触媒活性の向上を期待した.

担体として, シリカ (SiO₂), アルミナ (Al₂O₃),

マグネシア (MgO) および LDH としてハイドロタルサイト (CO₃²⁻/Mg₃Al-LDH, HT) を用い, polyvinylpyrrolidone (PVP) を保護基とした Ni ナノクラスターを合成し, 担体上に担持した後に室温での空気への露出により酸化物へと転換した. 得られた触媒を 1-phenylethanol から acetophenone への酸化反応に応用したところ Table 2-2 に示すような結果が得られた¹²⁾.

Table 2-2. Yield of acetophenone for oxidative dehydrogenation of 1-phenylethanol



Entry	Catalyst	Yield (%) ^a
1	<i>col</i> NiO/HT	32
2 ^b	<i>col</i> NiO/SiO ₂	3
3 ^b	<i>col</i> NiO/Al ₂ O ₃	15
4 ^b	<i>col</i> NiO/MgO	12
5	HT	0

NiO catalyst (S/C ratio = 12), 1-phenylethanol (1 mmol), 343 K, air atmosphere (0.1 MPa)

^a Determined by GC using an internal standard technique.

^b Reaction temperature: 373 K.

シリカ担体と比べ, アルミナやマグネシアで高い活性が得られた (entries 2-4) ことから, 塩基性担体が本反応系で有効に機能していることが示された. しかし, Mg:Al = 3:1 の組成をもつハイドロタルサイトを担体としたところ, 反応温度を 373 K から 343 K に下げたにも関わらず, アルミナやマグネシア単独を担体としたときよりも高い活性が得られることがわかった (entries 1, and 3-4). この触媒において Ni 種がどのような局所構造を有しているかを検討するために, Ni K-edge XAFS を測定した. ナノサイズ化した NiO 種を担体上に担持したため, Ni-O-M (M = Mg or Al) 構造が多く生成していることが期待される. そこで, ハイドロタルサイト中のカチオンの一部を Ni で置換した *inc* Ni-HT を合成し, 構造を比較した. ハイドロタルサイト中には Mg と Al が存在しており, Ni-O-Mg と Ni-O-Al の両方の配位構造が存在する中で EXAFS による解析は適切ではないと考えられるため, XANES 領域による組成分析を試みた.

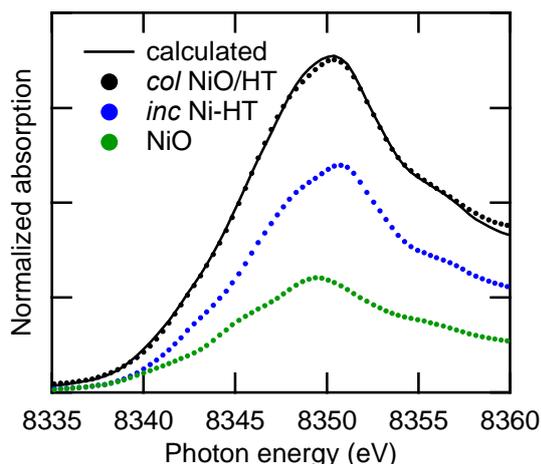
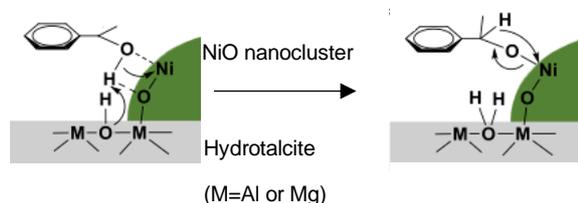


Figure 2-1. Linear combination fitting of Ni K-edge XANES for *col* NiO/HT with NiO and *inc* Ni-HT. Fitting range: 8336-8358 eV.

Ni K-edge XANES 領域でのフィッティングを行った¹³⁾ところ、*col* NiO/HT 中の Ni は 65.1% の *inc* Ni-HT と 34.9% の NiO で精度良く再現できた (**Figure 2-1**). ナノサイズ化した Ni 種を担持したために、小さな NiO 粒子が HT 上に広く展開されており、そのために組み込み型の Ni-HT の寄与が多くなったものと考えられる。この結果から、HT と NiO の界面領域が多く存在しており、このために触媒反応が効果的に進行したものと考えられる。

このとき、1-phenylethanol の水酸基が NiO ナノクラスターに吸着し、担体であるハイドロタルサイトがルイス塩基として作用して O-H を開裂させる。その後、Ni が α -H を引き抜き、acetophenone が生成するというメカニズムが提唱された (**Scheme 2-1**).



Scheme 2-1. Proposed reaction mechanism for oxidative dehydrogenation of 1-phenylethanol on hydrotalcite supported NiO nanocluster catalyst.

ハイドロタルサイトを担体として NiO ナノクラスターを担持することで、担体の塩基性が最大限に発揮され、高活性な酸化的脱水素触媒として

機能させることに成功した例である¹²⁾.

2-2. LDH を用いた酸化物ナノ粒子複合体の創生

Cu 種は、水素化反応あるいは脱水素化反応に対して高い反応性を有する触媒活性種となりうるため、基本層ナノシートが Cu^{2+} と Al^{3+} で構成された Cu^{2+} - Al^{3+} LDH の焼成熱分解による触媒設計は古くから注目されてきた¹⁴⁾. Cu^{2+} - Al^{3+} LDH を空気中低温で焼成することでサイズの均一な CuO 種が形成されることが知られている。我々は、 Cu^{2+} と Al^{3+} で構成される炭酸アニオン導入型 LDH, $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cu}_m\text{Al}$ LDH (m : 仕込み Cu/Al 比) を高温、特に 1073 K で焼成することで容易に Cu^0 種へと還元できる高分散化 CuO 種が固体マトリックス内に構築できることを見出した¹⁵⁾.

一般的なアルカリ共沈法¹⁶⁾にて、仕込み Cu/Al 比 m を変えて炭酸アニオンを導入した $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cu}_m\text{Al}$ LDH を合成した。

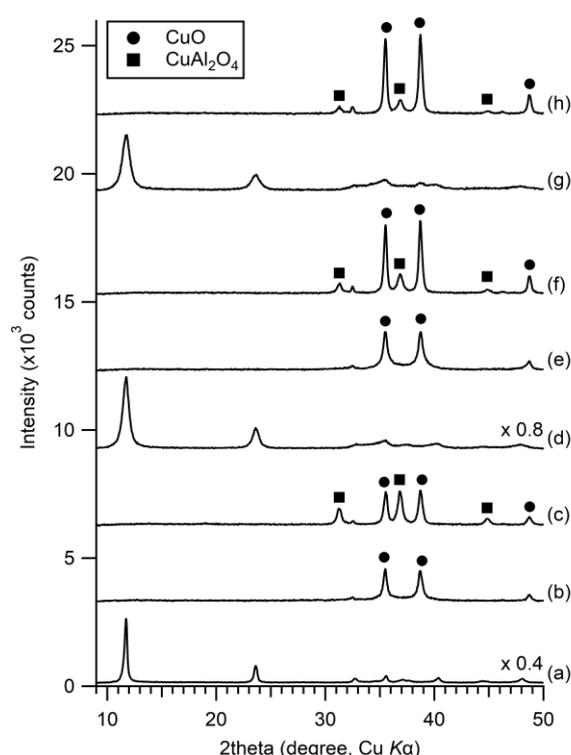


Figure 2-2. XRD profiles for (a) $\text{CO}_3^{2-}/\text{CuAl}$ LDH, (b) CuAlO_{923} , (c) CuAlO_{1073} , (d) $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cu}_2\text{Al}$ LDH, (e) $\text{Cu}_2\text{AlO}_{923}$, (f) $\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$, (g) $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cu}_3\text{Al}$ LDH, and (h) $\text{Cu}_3\text{AlO}_{1073}$.

$\text{CO}_3^{2-}/\text{Cu}_m\text{Al}$ LDH を空気流通下、TK まで 10

K/min で比例昇温しながら焼成熱分解することで、 Cu_mAlO_T 触媒を合成した。各触媒の XRD プロファイルを図 2-2 に示す。 $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cu}_m\text{Al}$ LDH には、 11.7° および 23.6° に (003) および (006) 由来の強い回折ピークが確認できたことから、明確な層状構造が形成しており¹⁷⁾、積層方向の面間隔は 0.75 nm であった (Figures 2-2(a), (d) and (g))。一方、1073 K で焼成熱分解処理を施した $\text{Cu}_m\text{AlO}_{1073}$ 触媒では LDH の層状構造は消失し、CuO およびスピネル型の CuAl_2O_4 で構成されていることがわかった (Figures 2-2(c), (f) and (h))¹⁸⁾。

$\text{Cu}_x\text{AlO}_{1073}$ 触媒の Cu K-edge XANES スペクトルは、CuO と CuAl_2O_4 の線形結合で良くフィッティングできた¹³⁾。例えば、 $\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$ 触媒では、CuO (81.2%) と CuAl_2O_4 (18.8%) (Figure 2-3)、 CuAlO_{1073} 触媒では 54.5% の CuO と 45.5% の CuAl_2O_4 、 $\text{Cu}_3\text{AlO}_{1073}$ 触媒では 86.4% の CuO と 13.6% の CuAl_2O_4 の組成比であると算出され、仕込み Cu/Al 割合が大きい LDH を焼成熱分解することで CuO 含有量の大きな触媒が得られることがわかった。

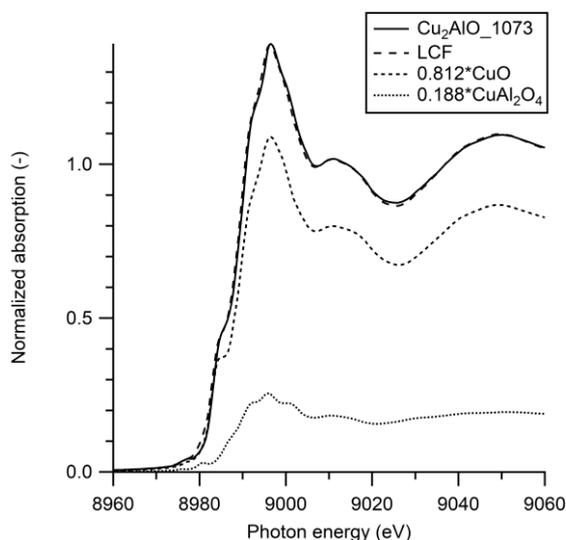
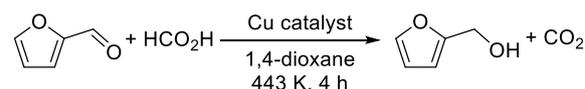


Figure 2-3. Result of linear combination fitting of Cu K-edge XANES of $\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$ catalyst. Fitting range: 8970–9030 eV.

合成した $\text{Cu}_m\text{AlO}_{1073}$ 触媒は、バイオマス資源から豊富に得られるフルフラールを基質に用いると、ギ酸 (HCOOH) を水素源とする水素

化反応を効率良く進行させ、フルフリルアルコールが選択的に得られた¹⁵⁾。例えば、1,4-dioxane 溶媒中、市販の Cu 触媒と比較して高い活性・選択性を示し、中でも $\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$ 触媒を用いた際に定量的な反応が進行した (Table 2-3)。 $\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$ 触媒を用いた反応において、反応開始初期に溶液が薄青色に呈色し、誘導期が存在した。また、反応後の XRD では Cu^0 種の生成と未反応の CuAl_2O_4 種に由来する回折ピークが確認された (Figure 2-4) ことから、 $\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$ 触媒マトリックス中の CuO 種がギ酸と反応して $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ -1,4-dioxane 種として溶出¹⁹⁾し、還元されて Cu^0 へと形態変化したと考えられる。

Table 2-3. Results of hydrogenation of furfural with formic acid as a hydrogen donor^a



Entry	Cu catalyst	Conv. (%) ^b	Yield (%) ^b
1	CuAlO_{1073}	73	64
2	$\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$	>99	>99
3 ^c	$\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$	66	63
4 ^c	$\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$	16	15
5	$\text{Cu}_3\text{AlO}_{1073}$	94	94
6	CuO	36	17
7	CuAl_2O_4	trace	n.d.
8	CuO + CuAl_2O_4	8	8
9	Cu^0 powder	n.d.	n.d.

^a Cu catalyst (0.05 g), furfural (1 mmol), HCO_2H (4 mmol), 1,4-dioxane (3 mL), 443 K. ^b Determined by GC using an internal standard technique. ^c Reaction time of 2 h.

CuAl_2O_4 はギ酸による還元を受けず、触媒活性を示さなかった (entry 7) ことから、*in situ* で生成した Cu^0 種が触媒活性種であると考えられる。一方、923 K で焼成熱分解した $\text{Cu}_2\text{AlO}_{923}$ 触媒の XRD では、 CuAl_2O_4 相に由来するピークは確認されず (Figure 2-2(e))、触媒活性も低かった (Table 2-3, entries 3 and 4)。また、CuO と CuAl_2O_4 との物理混合物を触媒に用いても反応はほとんど進行しなかった (entry 8) ことから、LDH を高温で焼成熱分解する過程で生成した CuAl_2O_4 種と共存する CuO 種はギ酸による還元性が極めて高いといえる。これまでに報告され

たギ酸存在下での Cu^0 触媒による水素化反応では、523 K 以上での水素還元による触媒の活性化²⁰⁾や Cs などの助触媒の添加²¹⁾が必要であったが、本触媒ではギ酸が還元剤兼水素源として有効に利用できるため、利用価値が高いといえる。

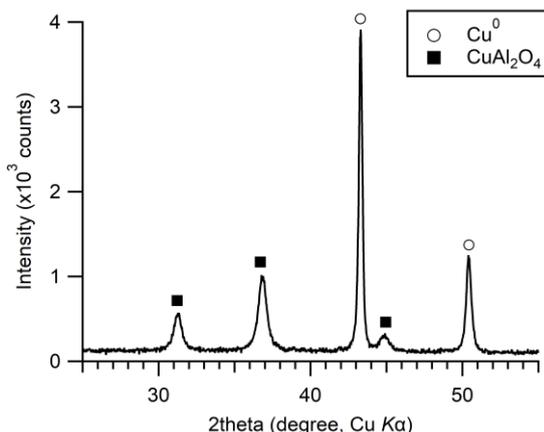
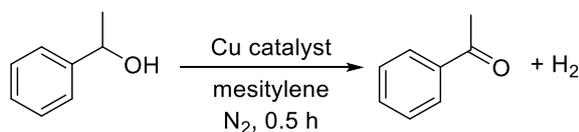


Figure 2-4. XRD profile for recovered $\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$ catalyst after the reaction of furfural hydrogenation.

本 $\text{Cu}_m\text{AlO}_{1073}$ 触媒を、酸化剤を使用しない 1-phenylethanol の単純脱水素反応に応用した結果²²⁾を **Table 2-4** に示す。 CuAlO_{1073} 触媒は、メシチレン溶媒中、423 K において水素生成を伴う acetophenone への脱水素反応に有効に機能した (**entry 1**)。

Table 2-4. Dehydrogenation of 1-phenylethanol with various Cu catalyst^a

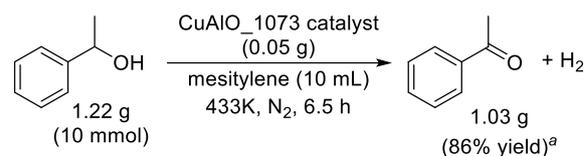


Entry	Cu catalyst	Temp. (K)	Conv. (%) ^b	Yield (%) ^b
1	CuAlO_{1073}	423	96	93
2	CuAlO_{923}	433	n.d.	n.d.
3	$\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$	423	8	5
4	$\text{Cu}_3\text{AlO}_{1073}$	423	n.d.	n.d.
5 ^c	CuO	433	7	7
6 ^c	CuAl_2O_4	433	trace	trace
7 ^c	Cu^0 powder	433	n.d.	n.d.

^a Cu catalyst (0.025 g), 1-phenylethanol (1 mmol), mesitylene (3 mL), N_2 , 0.5 h. ^b Determined by GC using an internal standard technique. ^c Cu catalyst (0.05 g).

$\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$ および $\text{Cu}_3\text{AlO}_{1073}$ 触媒、および市販の Cu 触媒は、同様の条件下にて反応をほとんど進行させることはできなかった (**entries 3-7**)。

本 CuAlO_{1073} 触媒は、1-phenylethanol から acetophenone を合成する際、グラムスケールでの反応も良好に進行させることができた (**Scheme 2-2**)。



Scheme 2-2. Dehydrogenation of 1-phenylethanol in a gram scale.

CuAlO_{1073} 触媒を用いた反応でも同様に、初期段階で誘導期が確認され、反応後の触媒の XRD では Cu^0 種の生成を示すパターンが得られた。また、生成物と等量の水素ガスが得られたことから、反応形式が単純脱水素反応であることも確認された。本反応系において、 $\text{Cu}_m\text{AlO}_{1073}$ 触媒の活性を比較したところ、 Cu/Al 比 x が大きくなると触媒活性はほとんど発現せず、触媒マトリックス中の CuO は基質兼還元剤として機能するアルコールによって還元されなかった。このことは、真の触媒活性種である Cu^0 種が生成しないことを示唆している。

各種 $\text{Cu}_m\text{AlO}_{1073}$ 触媒中の CuO 種の還元性を明らかにするため、 H_2 -昇温還元 (TPR) 測定を行ったところ、 CuAlO_{1073} 触媒において Cu^{2+} の還元ピーク温度が最も低くなった (**Figures 2-5(a), (c), and (d)**) ことから、 CuAlO_{1073} 触媒中の CuO 種が最も高分散化されていることが示唆された²³⁾。上述のように、 CuAlO_{1073} 触媒マトリックス中の Cu 種の割合は $\text{CuO}/\text{CuAl}_2\text{O}_4 = 54.5/45.5$ であったため、層状 LDH の焼成熱分解過程で CuAl_2O_4 種が多量に同時生成することで高分散化された CuO 種が形成されたと考えられる。一方、 CuAl_2O_4 が共存しない 923 K で焼成熱分解した CuAlO_{923} 触媒 (**Figure 2-2(b)**) の還元ピークは高温側にシフトした (**Figure 2-5(b)**) ことから、LDH の低温での焼成熱分解で生成する CuO 種は還元しに

くことがわかった。以上の結果から、 CuAl_2O_4 種が共存する高分散化 CuO 種をアルコールにより還元することで、脱水素反応に有効な Cu^0 種を容易に創成できることが示された。

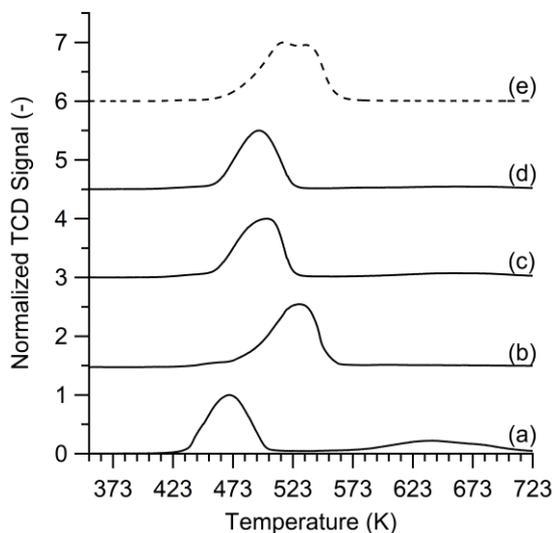


Figure 2-5. Results of H_2 -TPR for (a) CuAlO_{1073} , (b) CuAlO_{923} , (c) $\text{Cu}_2\text{AlO}_{1073}$, (d) $\text{Cu}_3\text{AlO}_{1073}$, and (e) purchased bulk CuO .

3. LDH 由来の酸化物ナノ粒子複合体の高分散微細化

これまでに得られた知見を基に、触媒反応に不活性な支持体表面に高分散担持した LDH を前駆体に用い、焼成熟分解することで高活性な CuO 種が得られると考えた。LDH の高分散担持は、 SiO_2 担持 Mg-Al LDH²⁴⁾ や Al_2O_3 担持 Mg-Al LDH²⁵⁾、酸化グラフェン担持 Zn-Fe LDH²⁶⁾ などが知られている。我々は、市販の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の表面に高分散化 LDH を構築し、高温で焼成熟分解することで合成した高分散化 CuO 種が、アルコールにより容易に還元され、脱水素反応に高い触媒活性を示すことを見出した²⁷⁾。

アルカリ共沈法にて $\text{CO}_3^{2-}/\text{CuAl}$ LDH を合成する際、溶液中に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を共存させることで $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 $\text{CO}_3^{2-}/\text{CuAl}$ LDH ($\text{CO}_3^{2-}/\text{CuAl}$ LDH@ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を合成し、1073 K で焼成することで $\text{CuAlO}@\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3_{1073}$ 触媒を合成した。Cu 担持量を 1.85 mmol/g として合成した 1.85_ $\text{CO}_3^{2-}/\text{CuAl}$ LDH@ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の XRD パターンには、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に由来する回折に加え、LDH

層構造由来の回折も確認できた (**Figure 2-6(a)**)。焼成熟分解後の 1.85_ $\text{CuAlO}@\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3_{1073}$ 触媒では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のほか、 CuO と CuAl_2O_4 相の生成を示すピークがそれぞれ確認できた (**Figure 2-6(b)**)。

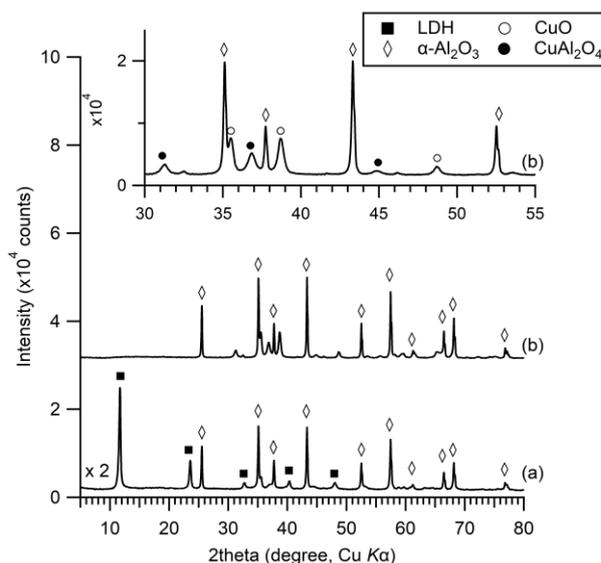


Figure 2-6. XRD profile for (a) 1.85_ CuAl LDH@ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and (b) 1.85_ $\text{CuAlO}@\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3_{1073}$.

1.85_ $\text{CuAlO}@\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3_{1073}$ 触媒の Cu K -edge XANES スペクトルは、 CuO (57.1%) と CuAl_2O_4 (15.1%) に加え、もとの $\text{CO}_3^{2-}/\text{CuAl}$ LDH (27.8%) で良く再現できた (**Figure 2-7**)。

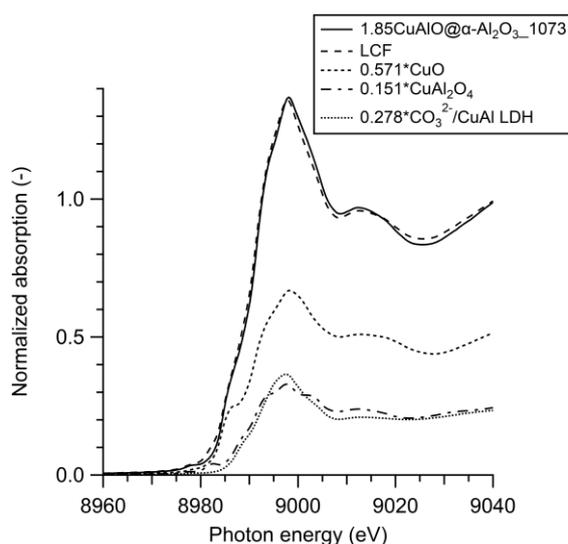


Figure 2-7. Result of linear combination fitting of Cu K -edge XANES of 1.85_ $\text{CuAlO}@\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3_{1073}$ catalyst. Fitting range: 8970-9030 eV.

上述のとおり、 α - Al_2O_3 に担持していない CuAlO_1073 触媒の Cu 種組成は CuO および CuAl_2O_4 で再現できたことから、 α - Al_2O_3 担体上の LDH は耐熱性が高いことが示唆される。比例昇温過程の構造変化を追跡するため、時間分解放射光 XRD (temperature-programmed synchrotron XRD; *tp*-SXRD) 測定²⁸⁾を行った。SPRING-8 の BL02B2 にて、10 K/min で 1073 K まで比例昇温して LDH の焼成熱分解を行いながら、10 秒毎に回折プロファイルを集積し、概ね 2 K 毎の構造変化を追跡した。*tp*-SXRD の 2D マッピングを **Figure 2-8** に示す。 $\text{CO}_3^{2-}/\text{CuAl}$ LDH の焼成熱分解過程では、LDH の (003) および (006) 面に由来するピークは 433 K で消失し、層状構造が崩壊することがわかった (**Figure 2-8(a)**)。

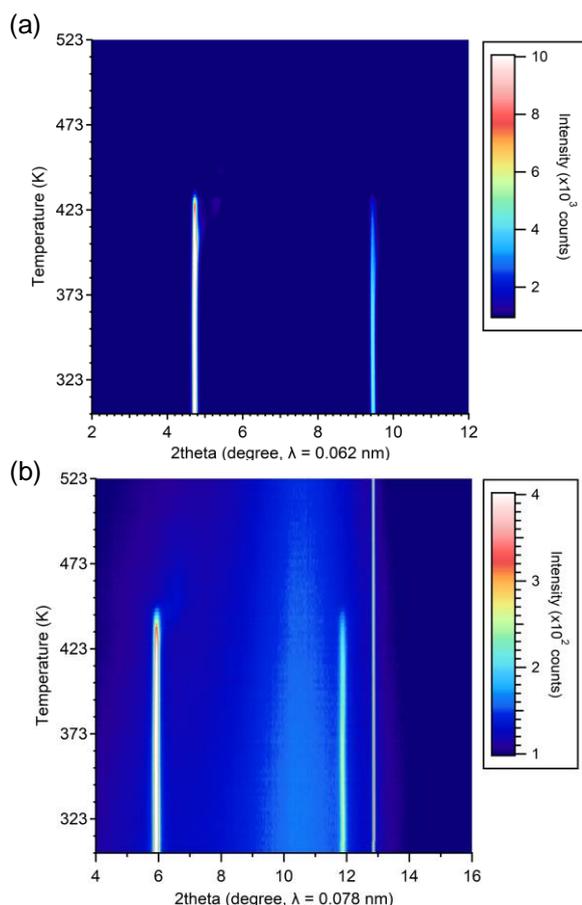


Figure 2-8. 2D mapping of the *in situ* *tp*-SXRD profile: (a) $\text{CO}_3^{2-}/\text{CuAl}$ LDH ($\lambda = 0.062$ nm) and (b) $1.85\text{-CO}_3^{2-}/\text{CuAl}$ LDH@ α - Al_2O_3 ($\lambda = 0.078$ nm). Heating rate was 10 K/min.

一方、 $1.85\text{-CO}_3^{2-}/\text{CuAl}$ LDH@ α - Al_2O_3 では 443 K 付近まで層状構造に由来する回折ピークが残存していた (**Figure 2-8(b)**)。

また、CuAlO_1073 と $1.85\text{-CuAlO}@\alpha$ - Al_2O_3 _1073 に存在する Cu 種の結晶子サイズを XRD プロファイルより算出したところ、CuAlO_1073 触媒では CuO (25.3 nm) および CuAl_2O_4 (16.6 nm) であったのに対し、 $1.85\text{-CuAlO}@\alpha$ - Al_2O_3 _1073 では CuO (21.9 nm) および CuAl_2O_4 (14.1 nm) と小さくなった。以上のことから、 α - Al_2O_3 表面と相互作用することにより LDH の耐熱性が向上し、サイズの小さな Cu 種が構築できたといえる。高温側の *tp*-SXRD プロファイル (**Figure 2-9**) から、 α - Al_2O_3 の回折に加え、CuO に由来する回折が 823 K 付近から徐々に出現し、昇温するにつれてピーク強度も上昇した。さらに、1073 K 付近から 18.3° に CuAl_2O_4 種由来の回折が見られた。以上の結果から、CuO や CuAl_2O_4 の生成は焼成温度に強く依存することが明らかとなった。

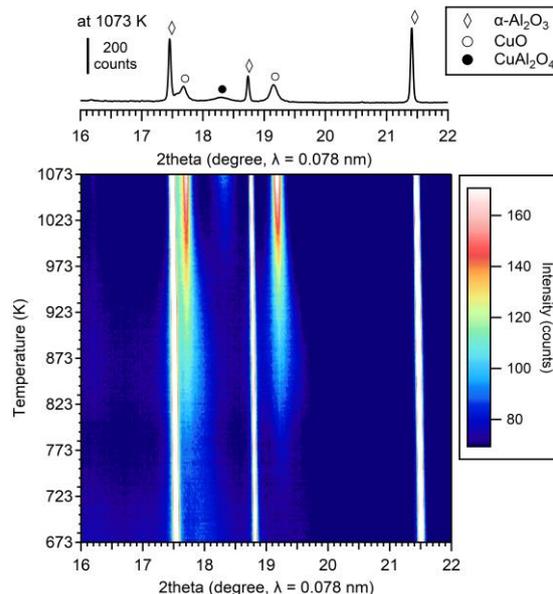
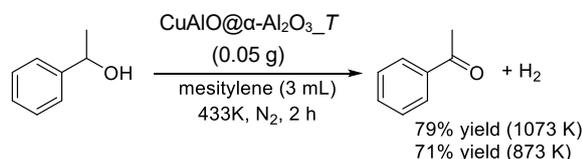


Figure 2-9. 2D mapping of the *in situ* *tp*-SXRD profile ($\lambda = 0.078$ nm) of $1.85\text{-CO}_3^{2-}/\text{CuAl}$ LDH@ α - Al_2O_3

合成した $1.85\text{-CuAlO}@\alpha$ - Al_2O_3 _1073 触媒は、担持しない CuAlO_1073 触媒と同様に、mesitylene 溶媒中、423 K において 1-

phenylethanol の水素生成を伴う脱水素反応に有効に機能した (Scheme 2-3). 特に, 焼成熱分解温度を 873 K に低下した触媒でも, 1073 K でのものと同等の触媒活性を示した.



Scheme 2-3. Dehydrogenation of 1-phenylethanol with $\text{CuAlO}@\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ calcined at different temperature. Reaction conditions: catalyst (0.05 g), 1-phenylethanol (1 mmol), mesitylene (3 mL), 433 K, N_2 , 2 h. Yields were determined by GC.

$1.85\text{-CO}_3^{2-}/\text{CuAl LDH}@ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の *tp*-SXRD では, 873 K では CuAl_2O_4 の明確な回折ピークは確認できないが, Cu *K*-edge XANES では CuO (58.1%), CuAl_2O_4 (6.7%), および $\text{CO}_3^{2-}/\text{CuAl LDH}$ (35.2%) で良く再現できた. 以上の結果から, 873 K での熱分解により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面で微小な CuAl_2O_4 種が共存することにより還元性の高い CuO 種が構築できたと考えられる. 担持していない $\text{CO}_3^{2-}/\text{CuAl LDH}$ では 973 K 焼成でも CuAl_2O_4 種は形成されなかったことを考慮すると, 微小サイズ LDH とアルミナ表面との相互作用によりスピネル種が形成しやすくなったと示唆される.

触媒マトリックス中に共存する CuAl_2O_4 種は還元に対して安定なため, 還元可能な Cu 種量を $\text{H}_2\text{-TPR}$ における水素消費量から定量したところ, $1.85\text{-CuAlO}@ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1073}$ 触媒では 2.4 mmol/g, $0.31\text{-CuAlO}@ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1073}$ 触媒では 0.29 mmol/g であった. この結果を基に, $0.31\text{-CuAlO}@ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1073}$ 触媒を用いた 1-phenylethanol の脱水素反応における還元可能な Cu 種量基準の TON は 163 に達した.

ベンジル型 1 級の benzylalcohol の脱水素反応に本 $0.31\text{-CuAlO}@ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1073}$ 触媒を用いたところ, Cu^0 種への還元は進行せず, 触媒活性は低かった. これは, 還元剤としての benzylalcohol が有効に機能していないことを意

味する (Table 2-5, entry 1).

Table 2-5. Acceptorless dehydrogenation with $0.31\text{-CuAlO}@ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1073}$ catalyst^a

Entry	Substrate	Product	Yield (%) ^b
1			7
2 ^c			68
3			87 ^d
4			89 ^d
5			3
6 ^c			68
7			98
8			7
9 ^c			33

^a $0.31\text{-CuAlO}@ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1073}$ catalyst (0.05 g), substrate (1 mmol), mesitylene (3 mL), 443 K, N_2 , 24 h. ^b Determined by GC using an internal standard technique. ^c Pre-reduced $0.31\text{-CuAlO}@ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1073}$ (0.05 g) with 1-phenylethanol was used as a catalyst. ^d Determined by HPLC using an internal standard technique.

一方, 1-phenylethanol の脱水素反応を行い, Cu^0 種を形成させた $0.31\text{-CuAlO}@ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1073}$ を用いて benzylalcohol の反応を行ったところ, 68%収率で benzaldehyde が得られた (entry 2). 直鎖脂肪族 2 級アルコールである 2-octanol や 2-heptanol, 環状脂肪族 2 級アルコールである cycloheptanol は基質兼還元剤として機能し, 対応するケトンが高収率で得られた (entries 3, 4, and 7). 一方, cyclohexanol や cyclooctanol では還元による活性種は生成せず (entries 5 and 8), 1-phenylethanol の脱水素反応で Cu^0 種を形成させた $0.31\text{-CuAlO}@ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1073}$ 触媒を用いることで対応するケトンが得られた (entries 6 and 9).

3. まとめ

本稿では, LDH の表面塩基性を利用した反応基質の活性化, および焼成処理による新規活性種の構築について述べた. LDH の基本層を構成する金属カチオン比で表面塩基性を精密に制御可能であるため, 目的とする反応に適した化学的性質が設計可能である. また, 金

属カチオンの種類も多種多様に選択可能であることから、焼成プロセスを含めた綿密な触媒設計を施すことで、新規な反応性を示す触媒活性種が得られると期待される。今後、LDH をキーマテリアルとした新しいタイプの不均一系触媒を設計していきたい。

6. 謝辞

本稿で紹介した層状複水酸化物の固体触媒への応用に関する研究は、科学研究費補助金(23H02000, 19K05558, 17K06912, 26420784)の支援の下に行われた。放射光を利用した構造解析は、KEK-PF (2022G082, 2016G069)およびSPring-8 (2022B1643)で取得したデータを基に行った。また、島津省吾先生(千葉大学名誉教授)、多くの実験データの取得に尽力してくれた研究室学生諸君に深く感謝する。

参考文献

- 1) S. Miyata, T. Kumura, *Chem Lett.*, **1973**, 2, 843–848.
- 2) D. G. Evans, R. C. T. Slade, in “*Layered Double Hydroxide*”, Ed. X. Duan, D. G. Evans, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2006**, 119, 1–87.
- 3) S. Miyata, *Clay Clay Minerals* **1983**, 31, 305–311.
- 4) K. Kaneda, T. Mizugaki, *Green Chem.*, **2019**, 21, 1361–1389.
- 5) J. Feng, Y. He, Y. Liu, Y. Du, D. Li, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 5291–5319.
- 6) H. Zhu, H. Dong, P. Laveille, Y. Saih, J.-M. Basset, *Catal. Today*, **2014**, 228, 58–64.
- 7) L. Xu, H. Song, L. Chou, *Catal. Sci. Tech.*, **2011**, 1, 1032–1042.
- 8) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, **1987**, 16, 405–408.
- 9) K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10657–10666.
- 10) N. Ichikuni, O. Tsuchida, J. Naganuma, T. Hara, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, S. Shimazu, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **2012**, 37, 177–180.
- 11) T. Sasaki, F. Devred, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, T. Hara, S. Shimazu, N. Ichikuni, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, 92, 840–846.
- 12) T. Sasaki, N. Ichikuni, T. Hara, S. Shimazu, *Chem. Lett.*, **2019**, 48, 374–377.
- 13) B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **2005**, 12, 537–541.
- 14) a) T. Mizugaki, R. Arundhathi, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 729–731. b) R. V. Sharma, U. Das, R. Sammynaiken, A. K. Dalai, *Appl. Catal., A*, **2013**, 454, 127–136. c) H. Chen, H. Ruan, X. Lu, J. Fu, T. Langrish, X. Lu, *Mol. Catal.*, **2018**, 445, 94–101. d) X. Zhou, Z. Feng, W. Guo, J. Liu, R. Li, R. Chen, J. Huang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58, 3988–3993. e) M. M. Villaverde, N. M. Bertero, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Catal. Today*, **2013**, 213, 87–92. f) K. Yan, J. Liao, X. Wu, X. Xie, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 3853–3856. g) K. Yan, A. Chen, *Energy*, **2013**, 58, 357–363. h) J. Guo, G. Xu, Z. Han, Y. Zhang, Y. Fu, Q. Guo, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2014**, 2, 2259–2266. i) M. M. Villaverde, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Catal. Commun.*, **2015**, 58, 6–10. j) W. Li, G. Fan, L. Yang, F. Li, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 2337–2348. k) J. Zhang, J. Chen, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5, 5982–5993. l) Z. Zhang, Z. Pei, H. Chen, K. Chen, Z. Hou, X. Lu, P. Ouyang, J. Fu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57, 4225–4230.
- 15) E. Kurniawan, T. Hara, Y. Permana, T. Kojima, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2022**, 95, 121–128.
- 16) Y. Zhu, J. Rong, T. Zhang, J. Xu, Y. Dai, F. Qiu, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, 1, 284–292.
- 17) R. M. M. Santos, V. Briois, L. Martins, C. V. Santilli, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13, 26001–26012.
- 18) a) S. Nishimura, T. Shishido, K. Ebitani, K. Teramura, T. Tanaka, *Appl. Catal., A: Gen.*

- 2010, 387, 185–194. b) Q. Song, W. Liu, C. D. Bohn, R. N. Harper, E. Sivaniah, S. A. Scott, J. S. Dennis, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 288–298. c) K. Yan, J. Liao, X. Wu, X. Xie, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 3853–3856.
- 19) J. Du, J. Zhang, Y. Sun, W. Jia, Z. Si, H. Gao, X. Tang, X. Zeng, T. Lei, S. Liu, L. Lin, *J. Catal.*, **2018**, *368*, 69–78.
- 20) a) Z. Fu, Z. Wang, W. Lin, W. Song, S. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2017**, *547*, 248–255. b) J. Du, J. Zhang, Y. Sun, W. Jia, Z. Si, H. Gao, X. Tang, X. Zeng, T. Lei, S. Liu, L. Lin, *J. Catal.*, **2018**, *368*, 69–78. c) P. Nagaiah, P. Gidyonu, M. Ashokraju, M. V. Rao, P. Challa, D. R. Burri, S. R. R. Kamaraju, *ChemistrySelect*, **2019**, *4*, 145–151.
- 21) T. Wang, J. Du, Y. Sun, X. Tang, Z. J. Wei, X. Zeng, S. J. Liu, L. Lin, *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1186–1190.
- 22) E. Kurniawan, T. Hara, Y. Permana, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Chem. Lett.*, **2022**, *51*, 334–337.
- 23) J. Agrell, H. Brigersson, M. Boutonnet, I. Melian-Cabrera, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, **2003**, *219*, 389–403.
- 24) M. Shirotori, S. Nishimura, K. Ebitani, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 6947–6957.
- 25) K. Wu, Q. Ye, L. Wang, F. Meng, H. Dai, *J. CO₂ Util.*, **2022**, *60*, 101982.
- 26) P. Y. Motlagh, A. Khataee, A. Hassani, T. Sadeghi Rad, *J. Mol. Liq.*, **2020**, *302*, 112532.
- 27) F. Yusniyanti, T. Hara, K. Makishima, E. Kurniawan, T. Fujimura, R. Sasai, C. Moriyoshi, S. Kawaguchi, Y. Permana, N. Ichikuni, *Chem Asian J.*, **2023**, e202300727.
- 28) S. Kawaguchi, M. Takemoto, K. Osaka, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kubota, Y. Kuroiwa and K. Sugimoto, *Rev. Sci. Instrum.*, **2017**, *88*, 085111.