

補助事業番号 2019M-137
補助事業名 2019年度 多孔体担持ナノレベル分散貴金属ナノ粒子触媒の単工程ソルボ
サーマル合成法の開発 補助事業
補助事業者名 高知工科大学 環境理工学群 有機-無機ハイブリッド材料化学研究室
主任教授 小廣和哉

1 研究の概要

本研究では、貴金属ナノ粒子を担体表面に従来のように物理的・化学的に保持するのではなく、触媒担体多孔体を構成する 5 nm以下の一次粒子と貴金属ナノ粒子の極微小ドメインが均一分散した構造体を用いることで、担持触媒のシンタリング課題を解決することを目的とした。そこで「多孔質担体のソルボサーマル合成時に貴金属塩を共存させ、担体となる金属酸化物生成と同時に貴金属ナノ粒子を発生させると同時に、担体一次粒子に分散・固定する」という新たな担持触媒調製法を確立した。貴金属にはCO₂のメタン化反応触媒であるRuや、資源的・価格的に有利なFe、Co、Niを選んだ。これらの金属を触媒ナノ粒子として担持することで、量産化に対応可能なTiO₂およびZrO₂多孔体担持貴金属触媒を得た。得られたTiO₂およびZrO₂多孔体担持貴金属触媒を用い二酸化炭素の水素によるメタン化反応を行ったところ、従来法である含浸法により調製した触媒と比較し、両者とも優れ低温活性と高温耐性を有することを明らかにした。

2 研究の目的と背景

我々は、高温・高圧アルコールを反応場とするソルボサーマル反応による金属酸化物多孔体の単工程合成を確立している。例えば、TiO₂構造体は、極めて微細(5 nm程度)なTiO₂単結晶一次粒子が無数に集まった球状多孔体である。その比表面積は400 m²/gを超え、貴金属ナノ粒子の保持に最適な触媒担体として理想的な表面凹凸形状をしている。高い耐熱性が期待できるZrO₂多孔体(比表面積>300 m²/g) や酸素吸蔵能を有するCeO₂ 多孔体(比表面積>150 m²/g)の合成技術も確立済みである。この表面ナノ凹凸構造は、固相合成やメカノケミカル合成のような激しい反応条件や通常のゾル-ゲル反応では実現困難である。また、工業化に向けたパイロットプラントによる大量合成試験にも成功しており(生産量TiO₂ 500 g/1日、ZrO₂ 300 g/1日)、実用化への準備段階が着実に進んでいる。

実際に、TiO₂多孔体の持つ表面ナノ凹凸空隙にAuナノ粒子を担持したナノ凹凸TiO₂多孔体担持Au触媒を、多量の発熱を伴うCO酸化反応の触媒に用いたところ、同程度の比表面積を持つ市販品TiO₂に担持した市販品TiO₂担持Au触媒と比較して、明確な低温活性と、長期に亘る高温耐性を示すことを明らかにしている(*ChemCatChem*, 2018)。しかし触媒担持には熟練の技術と数段階に亘るプロセスを必要とし、より簡便で単純な貴金属触媒複合化手法が望まれる。

そこで、本研究では低温活性とシンタリング耐性を兼備する貴金属複合化触媒の極めて単純な合成手法の開発を目的とした。具体的には、含浸法やスパッタリング法のように担体表面に貴金属ナノ粒子を物理的・化学的に保持するのではなく、触媒担体多孔体の合成時に貴金属ナノ粒

子を同時発生させ、5 nm以下の担体一次粒子の中にあるいは一次粒子の粒界に貴金属ナノ粒子の1 nm以下の極微小ドメインが均一分散した多孔体の創出を目的とした。担体粒子核と貴金属粒子核の発生および成長のタイミングを一致させるためには、独自に開発した急速加熱ソルボサーマル反応を用いた。得られた触媒を用い、CO₂からの合成メタン製造の低温プロセス化・高効率化に貢献することを最終目的とした。

3 研究内容

(1) 多孔体担持貴金属触媒の一段階合成法の確立

チタン化合物およびジルコニウム化合物を酸化物多孔体の前駆体とし、Fe、Co、Cu、Ni、Ruの塩を金属ナノ粒子源に用いる一段階ソルボサーマル反応により、貴金属ナノ粒子が酸化物多孔体に高分散に固定された担持触媒を合成した。

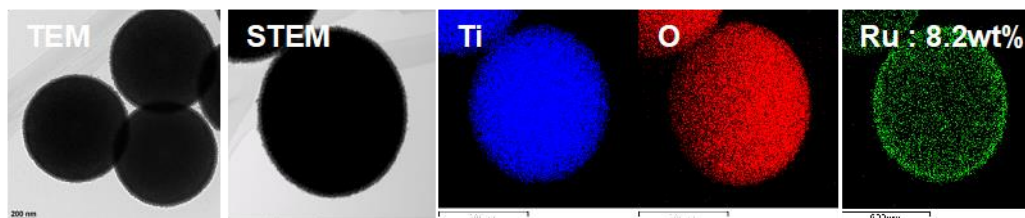


図1. TiO₂多孔体担持Ru触媒のTEMおよびSTEM/EDX画像

(2) 二酸化炭素の水素によるメタン化反応触媒への応用

TiO₂多孔体担持貴金属触媒を用い二酸化炭素の水素によるメタン化反応を行ったところ、従来法である含浸法により調製した触媒と比較し、両者とも優れ低温活性と高温耐性を有することを明らかにした。

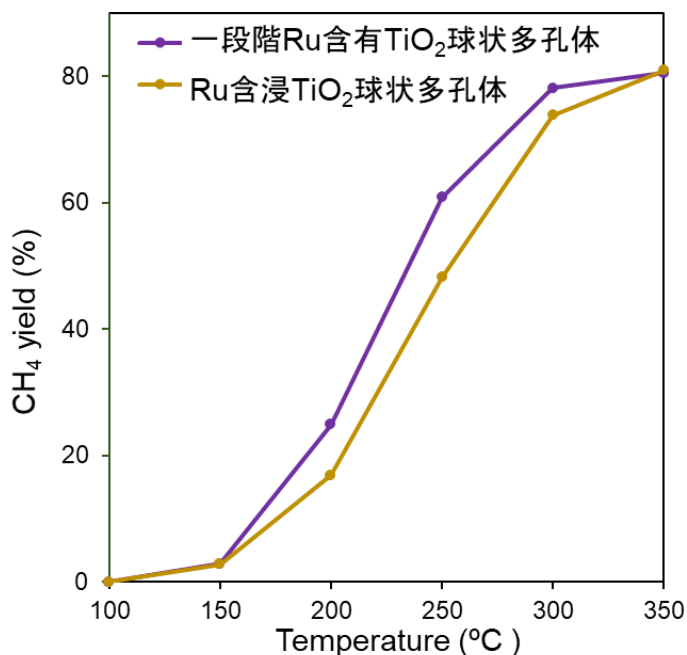


図2. TiO₂多孔体担持Ru触媒によるメタンの還元反応

4 本研究が実社会にどう活かされるか一展望

表面ナノ凹凸を有する金属酸化物多孔体に貴金属ナノ粒子を担持した新規複合ナノ粒子触媒の一段階合成法を完成した。この担持触媒を得るには、まず、表面ナノ凹凸を有する金属酸化物多孔体の大量合成技術が必要不可欠である。現在、高知工科大学では回分式反応装置を用いているため、一日当たり1gの生産量しか確保できない。そこで、中規模の生産を確保できる連続装置の開発を試みる。今後、使用量が増えたならばさらにスケールアップしたパイロットプラントを用いて表面ナノ凹凸を有する金属酸化物多孔体を生産することになる。このことは、地域産業創出となるとともに、製造を担当するための人材育成へと繋がる。

また、この複合貴金属ナノ粒子触媒を二酸化炭素の還元を用いることにより、閉鎖空間での二酸化炭素再利用や、地球温暖化をもたらす大気中の二酸化炭素の再燃料化等、新規で大規模な利用が視野に入ってくる。これは化石燃料の使用量低下に直結し、経済的・社会的な大きな波及効果となり得る。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究の遂行により、触媒化学の研究分野における新たな知見が得られた。このことは、我が国の科学技術イノベーションの更なる推進、とりわけ地域イノベーション創出に向けた新たな機運の一助となるものと期待する。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

現在準備中である。

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

高知化学シンポジウム 2019 要旨

P-11 「ソルボサーマル法による担持金属触媒の一段階合成」

P-56 「TiO₂担持 Ru 触媒の新規一段階ソルボサーマル合成」

化学工学会第85年会 要旨

PE309 「ソルボサーマル法を用いたRu金属含有TiO₂球状多孔体の一段階合成」

(2) (1)以外で当事業において作成したもの

ありません

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 高知工科大学 環境理工学群 (カンキョウリコウガクケン)

住 所: 〒782-8502

高知県香美市土佐山田町宮ノ口185

担 当 者: 主任教授 小廣和哉 (コヒロカズヤ)

担 当 部 署: 研究連携部研究支援課 (ケンキウレンケイブケンキウシエンカ)

E - m a i l: renkei@ml.kochi-tech.ac.jp

U R L: <http://www.env.kochi-tech.ac.jp/kobiro/external>