科学研究費助成事業

研究成果報告書

今和 2 年 6 月 3 0 日現在

機関番号: 17401 研究種目: 基盤研究(A)(一般) 研究期間: 2016~2019 課題番号: 16H02418 研究課題名(和文)イオン性溶融ナノ液膜触媒の開発と応用

研究課題名(英文)Development and Application of Ionic Molten Phase Liquid Layer Catalysts

研究代表者

町田 正人 (Machida, Masato)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・教授

研究者番号:70211563

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 33,800,000 円

研究成果の概要(和文):低融点の溶融塩を活性相とする新規な「イオン性溶融ナノ液膜触媒」を設計し、環境 およびエネルギーに関わる触媒反応に応用した。融体表面および内部の構造を解析して、ナノスケールの液膜と して多孔性物質の細孔壁に被覆した構造を有する構造を明らかにした。反応速度の気相分圧依存性や活性化エネ ルギーを調べ、溶融状態が反応速度に及ぼす影響を明らかにするとともに、劣化機構を解析して耐久性を改善し た。

研究成果の学術的意義や社会的意義 触媒科学は石油化学、高分子合成、食品製造、エネルギー生産、環境保全など今日の社会を支える基盤的な技術 を生み出してきた。新しい機能をもつ触媒物質の開発はその最も基本的な要素である。本研究では低融点の溶融 塩の性質と構造を活用した新規な「イオン性溶融ナノ液膜触媒」を設計し、不均一系触媒と均一系触媒の長所を 併せもつ新機能を発現させた。

研究成果の概要(英文):Low-melting point molten phases supported on porous materials have been developed as novel catalysts for environmental protection and energy production. Characterization of their surface and bulk structures revealed that the melting phase formed highly dispersed nanometric thin layers spreading over the mesoporous wall of porous supports. Kinetic analyses suggested the role of molten surface in the catalytic cycles and the deactivation mechanism, which provided useful information for improving catalyst durability.

研究分野: 触媒化学

キーワード: 触媒 融体 多孔体 貴金属代替

様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

1.研究開始当初の背景

カチオンとアニオンからなる塩で溶融状態にあるものを溶融塩という。溶融塩は金属製錬、電 気分解、電池・燃料電池、電解液、蓄熱材・熱媒体などの幅広い用途がある。一方、触媒として は、硫酸合成用の SO2酸化触媒に用いられるアルカリ金属添加 V205のように、工業的に成功した 例があるが、利用は限定されている。基礎研究としては液体金属の触媒作用が検討されたが、際 立った触媒性能は報告されていない。多様な組成の融体が存在するにも関わらず、研究例が少な いのは、融液の保持方法、揮散性、腐食性などの実用的課題のためではなく、融体の分子レベル での構造が十分には解明されておらず、触媒作用を発現させるための物質設計・制御法が未成熟 であることが大きな原因である。本研究では、複合オキソ酸アニオンと金属カチオンからなる溶 融塩をナノ液膜として細孔壁に被覆した構造を有する新規なイオン性溶融ナノ液膜触媒を開発 した。

2.研究の目的

低融点の溶融塩をナノスケールの液膜として多孔性物質の細孔壁に被覆した構造を有する、 新規なイオン性溶融ナノ液膜触媒を設計する。反応に伴う融体表面および内部の局所構造を解 析して、触媒作用を解明するとともに、環境およびエネルギーに関わる触媒反応に応用する。こ れらに研究によって、既存の固体触媒、分子触媒とは一線を画する第三の触媒物質カテゴリーを 創出し、その学術的体系化を図ることを目的とした。

3.研究の方法

研究項目 融体触媒のスクリーニング、 液膜触媒の設計および調製、 構造・物性解析、 触媒反応開発、および 反応機構解析について検討した。 では熱力学的状態図をもとに融体触 媒組成の候補を抽出した。 では多孔質担体に液膜を担持した触媒を調製し、構造および物性 を解析した。 では融体液膜担持触媒を種々の触媒反応への適用を検討するとともに、 では、 反応分子の溶解を促進するための物性制御法を確立して反応機構や劣化機構の解析を行った。

4.研究成果

(1)イオン性溶融ナノ液膜触媒の設計

溶融塩中のイオンは水溶液中のイオンとは異なり、周囲に水分子が配位しないために、イオン 間の距離が近く、クーロン相互作用が非常に強い。したがってイオン性が強いほど揮散性は低く 融体の安定性は高い。特定の分子を溶解できるので、金属イオンへの配位、錯化、酸塩基・酸化 還元相互作用により、融体内で高効率・選択的な物質変換が可能である。このような融体内部で の反応は、高活性なイオン種が利用できる上に、気相の他成分の影響を受けることが少ない。活 性サイトが固体表面に限定される従来の不均一系触媒とは異なり、むしろ均一系触媒と類似す る。しかし、多孔体の細孔壁面に融体が濡れ拡がったナノスケールの厚さの液膜(ナノ液膜)と することで、疑似的に固体として取り扱うことができるため、生成物分離、再生利用、ハンドリ ング等、不均一系触媒に特有の優位性が期待できる。

本研究ではバナジン酸塩(融点400 ~)、ホウ酸塩(450 ~)、硝酸塩(230 ~)などの融体を用いた。いずれも反応雰囲気で融解すれば、その比表面積は小さくなる。例えば、CuV₂O₆(Cu-V)のBET比表面積(S_{BET})は非常に低く(1 $m^2 g^{-1}$)、活性向上には多孔質担体への高分散担持が必要である。担体としては融体との反応性が少ないメソポーラスシリカ(SiO₂)を用いた。Cu-V/SiO₂はSiO₂にCu(NO₃)2とNH4VO₃を逐次含浸して合成した。融体を多孔担体の細孔に浸透させ、細孔壁をナノ液膜で均一に被覆する。バナジン酸塩の融体に対する濡れ性を制御して、メソポーラスSiO₂細孔に高速かつ均一に浸透させてナノ液膜を調製した。

Cu-Vの融点(~600)以上で加熱すると、融解に伴う構造変化を生じる。加熱後の XRD、細 孔分布および TEM の変化を調べた。XRD よりメソポーラス SiO₂の周期構造を示す 2 ~1°(*d*~ 9 nm)の回折線が消失し、細孔分布では約 8 nm のピークが消失すると同時に、20~100 nm のマ クロ孔が増大した。TEM でも規則的メソ孔の消失とともに不規則なマクロ孔の発達が観察された。 調製後にメソ孔内および外表面に析出していた Cu-V 酸化物粒子は融解後には消失した。その分 布を HAADF-STEM および X 線マッピングによって解析したところ、マクロ孔表面に Cu-V 酸化物 層が均一に拡がっており、 Raman スペクトルより主に Cu-V であることを確認した。

以上の結果をもとにマクロ孔形成過程を提案した(図1)。Cu-Vが融解し、メソ孔内に浸透する。この融体にSiO2が溶解・再析出することによってメソ孔骨格が数10~100 nmのマクロ孔骨格に変換される。この構造変化によってSuetは約400 m²g⁻¹から20 m²g⁻¹へと減少する。しかしながらマクロ孔の壁面をCu-V酸化物薄層(厚み約2 nm)が被覆することで、Cu-Vの有効表面積が増大し、高分散な活性相となる。この手法をもとに細孔壁と融体との界面エネルギーならびに担体の細孔構造を制御して、多様なナノ液膜と多孔質担体との組み合わせで、イオン性溶融ナノ



図1 担持融体触媒 Cu-V/SiO2のメソ孔からマクロ孔への構造変換機構.

(2)反応探索

イオン性溶融ナノ液膜触媒が有効な反応を探索した。最も顕著な活性はバナジン酸塩融体を 用いた SO₃分解で認められた。バナジン酸塩は融点以上で高い SO₃分解活性を発現する。融解の 有無と触媒活性との相関に着目すると、Cu-V系に比べて融点が低いアルカリ金属(A)を含むバナ ジン酸塩がより低温から高活性を示した。担持触媒 A-V/SiO₂(A=Cs, K)の活性は A/V 比が増加す るに伴って向上し、A/V=1(A:V:Si=1:1:12)において極大を示した。しかし、A/V>1では活性は 逆に低下した。強塩基性の Cs および K は SO₃ との親和性が高いため、活性の向上は SO₃吸着の促 進に起因すると考えられる。一方、A/V 比の増加とともに融体生成量が増加して SiO₂担体の細孔 骨格を侵食するため、比表面積は減少する。すなわち、A/V 比の増加は SO₃の吸着促進と比表面 積低下の相反する効果をもたらす。また、低融点のバナジン酸塩融体は高い蒸気圧を示すため、 触媒成分の揮散が劣化要因になる。触媒を 750 で熱処理すると Cu-V 系では触媒活性が向上す るのに対して、Cs-V 系では低下した。

規則性メソ細孔を有するSiO2に種々の元素(M)のバナジン酸塩を担持した試料によるC3Ha脱水 素反応を試みた。M=アルカリおよびアルカリ土類金属では低活性であった。M=遷移金属および希 土類金属では V/KIT-6 と同様、脱水素反応(C₃H₈ C₃H₆+H₂)が主に進行した。ただし、高温域 (>650)ではクラッキング等の副反応の進行が顕著となった。一方、M=Co、Ni、Mo については Calla 分解反応(Calla) 3C + 4H2)が進行した。この他、ホウ酸(B2O3)は共有結合性の BO3 平面三角形 を基本骨格とする網目状の非晶質構造から構成され、その融点(約450)は他の金属酸化物と 比べて極めて低い。各種の金属と B203 とを多孔質 Si02 担体上に担持することで、溶融液膜を調 製した。Ag-B/SiO₂は200 ~ 500 でH2と速やかに反応し、金属Agを生成した。また、硝酸 ナトリウム(NaNO₃)および硝酸カリウム(KNO₃)の融点はそれぞれ 307 、336 であるが、それ らを混合することでその融点は230 とさらに低くなる。Ptと KNO3-NaNO3 とを多孔質担体上に 担持することで、溶融液膜が形成された。H2 に対する反応性を調べたところ、Pt の存在下では 活性化されたH2が硝酸イオンを還元することを見出した。

Catalyst	Phase	Partial order ^a		Ea	
-		m	п	/kJ mol⁻¹	
K-V/SiO ₂	molten	0.45 ^b	-0.10 ^b	89 ^d	
Cs-V/SiO ₂	molten	0.55 b	-0.11 ^b	91 ^d	
Cu-V/SiO ₂	molten	0.42 ^c	-0.17 ^c	123 ^{<i>e</i>}	
	solid	0.29 b	-0.15 ^b	160 ^d	

表1 担持バナジン酸塩による SO₃分解の速度解析結果.

^a Rate = $k p_{S0_3}^m p_{0_2}^n$. ^b Measured at 600 . ^c Measured at 650 . ^d Measured at 500 ~ 640 . ^e Measured at 650 ~ 730 .

(3)溶融バナジン酸塩担持融体触媒の SO3 分解特性

前項の反応探索の結果、バナジン酸塩系融体触媒は濃厚な硫酸蒸気中でも安定で、比較対象として検討した担持 Pt 触媒に匹敵する SO₃分解活性を示した。中でも 600 程度以下の比較的低融点を示す組成が特に高活性である。表 1 に示す速度解析の結果によると、Cu-V は固相に比べて融体の方が SO₃分解の活性化エネルギーが低い。SO₃分解速度の SO₃分圧依存性を調べたところ、融体では 0.42 次で、固相の 0.29 次に比べて高い。これは低融点であることに加えて、融体への SO₃の溶解し易さを反映すると考えられる。一方、Cs-V では 0.55 次(600)で、Cu-V 系(0.29 次)に比べて高い値を示した。これはバナジン酸塩融体への SO₃の溶解のし易さを反映している。

融体中での触媒作用を図2に模式的に示した。融体 は[VO4]の四面体ユニットと1価の金属イオン(M-[0]) とから構成される。しかし、反応雰囲気で気相の SO₃ は融体表面の M-[0] に吸着し、M-[S04] として溶解する ので、融体中には[V04]と[S04]の複合オキソ酸アニオ ンが存在する。この状態で[SO4]はM-[0]の酸化還元作 用を受け、SO2を放出する。続いて M-[20]は 1/202を 放出し、M-[0]として融体表面に移動して触媒サイク ルが完了する。通常の固体触媒では、表面が SO3 との 反応によって硫酸塩化して劣化するのに対して、融体 は硫酸塩を速やかに溶解するため、融体表面が直ちに 再生され高活性が持続する。この例のように、(i)反 応分子が融体に溶解して、(ii)融体内の化学種と強く 相互作用するという条件を満たせば、多様な組成・構 造をもつ融体による物質変換を促進できると考えら れる。

(4)溶融バナジン酸塩担持融体触媒の耐久性

Cs-V/Si02を用いて 600 で SO3分解の連続反応試 験を行った(図 3)。反応時間 100 h までは顕著な活性 低下は見られなかったが、その後緩やかに活性が低下 し、500 h 後には約 15~20%の劣化を生じた。(1)式で 定義される劣化速度定数 kg としていくつかの値を仮 定して劣化曲線を描き(図 3 の破線)、実際の劣化挙動 と比較した。得られた劣化速度は単純なべき乗則方程 式を適用して解析した。活性点の濃度は反応時間に依 存して変化する残存活性点数のべき乗で表され、劣化 速度は反応に含まれる化学種には依存しないと仮定 する。

$$-r_d = -\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} = k_d a^d \tag{1}$$

ここで、 r_{d} および k_{d} は劣化速度および劣化の速度 定数、d は劣化速度の次数を示す。相対活性(a)は劣 化触媒の反応速度(r_{t})と調製後の触媒の反応速度 (r_{0})との比で表す。この解析法は劣化がシンタリング や揮散に依存し、複雑な相互作用の変化が無視できる 場合に適用できる。(1)式を t = 0、a = 1およびd = 2の条件で積分すると式(2)を得る。

(2)

$$(1 - a)/a = k_{d} t$$

反応開始後 100 h 程度は k_d=5×10⁻⁵の小さな値の曲線 に沿って活性が低下するが,その後はこの曲線から外 れ,より大きな k_d値の曲線へと漸近する挙動が認め られた。これは劣化機構が単純ではなく,初期の誘導 期とその後の加速期それぞれで劣化要因が異なるこ とを示唆している。耐久試験後の触媒層の組成分析に よると,触媒層上部ほど金属成分(Cs, V)の濃度が低 下しており,反応雰囲気にさらされる上部から活性成 分の揮散が開始すると考えられる(図3下図)。蒸発し た成分は析出と蒸発を繰り返しながら触媒層下部へ と移動するが,この間は触媒層全体としての成分量は 一定に保持されるために劣化はわずかで,これが誘導



図 2 バナジン酸塩融体触媒による S0₃分解反応の概念図.



図 3 Cs-V/SiO₂ 触媒の触媒劣化速度 解析 劣化速度定数 k_d = (a)5 × 10⁻⁵, (b) 1.0 × 10⁻⁴, (c) 2 × 10⁻⁴, (d) 5 × 10⁻⁴ h⁻¹(d = 2).



図 4 Cs-V/SiO2 触媒の SO3 分解活性 耐久性に及ぼすガス供給方向の反転 効果(600 ,13.7% SO3,17.6% H2O, N2 バランス,WHSV=11 g-H2SO4 (gcat)⁻¹ h⁻¹).

期に相当する。これに対して,誘導期を超えると触媒層下端から活性成分が離脱し始め,劣化が 加速する。反応100h以降の急激な活性低下は加速期に相当すると考えられる。

上述のような劣化機構の場合,ガス供給方向を反転させて,活性成分の触媒層からの離脱を抑えることができれば,有効な劣化抑制法になると考えられる。そこで反応100h毎に触媒層に対するガス供給方向を反転しながら600 で1,000hの耐久試験を行った。反転しない場合のCs-V系の結果と合わせて図4に示す。初期の100hでは反転の効果はほとんど認められなかったが,それ以降では,ガス供給方向を反転させた触媒は反転しない触媒と比べ劣化が少なく,1,000hの劣化率を10%未満にまで低減できた。

5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件(うち査読付論文 10件 / うち国際共著 6件 / うちオープンアクセス 1件)

1.者者名	4.奁
Nur, Alam S. M. Matsukawa, Takayuki Ikematsu, Asuka Machida, Masato	1
2 . 論文標題 Stability of Molten-Phase Cs-V-O Catalysts for SO3 Decomposition in Solar Thermochemical Water Splitting	5 . 発行年 2018年
3 . 雑誌名	6 . 最初と最後の頁
ACS Applied Energy Materials	2041-2047
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acsaem.8b00145	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	該当する

1.者者名	4 . 春
S.M. Nur, Alam Yamashita, Hiroaki Matsukawa, Takayuki Kawada, Takahiro Machida, Masato	264
2 . 論文標題 Catalytic SO3 Decomposition Activity and Stability of Supported Molten Vanadate Catalysts for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles	5 . 発行年 2018年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
Ceramic Transactions	235-244
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
なし	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	該当する

1.著者名 Myagmarjav, Odtsetseg Iwatsuki, Jin Tanaka, Nobuyuki Noguchi, Hiroki Kamiji, Yu Ikuo, Ioka Kubo, Shinji Nomura, Mikihiro Yamaki, Tetsuya Sawada, Shinichi Tsuru, Toshinori Kanezashi, Masakoto Yu, Xin Machida, Masato et al.	4.巻 44
2.論文標題	5 . 発行年
Research and development on membrane IS process for hydrogen production using solar heat	2019年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
International Journal of Hydrogen Energy	19141-19152
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.132	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1.著者名	4.巻
町田正人	61
2 . 論文標題	5 . 発行年
ソーラー熱化学水素製造のためのS03分解触媒の開発	2019年
3. 雜誌名	6.最初と最後の貝
曲妓	97-102
104 (20)	01 102
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
+ + 1	±
	月
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1.著者名	4 . 巻
A.S.M. Nur, H. Yamashita, T. Matsukawa, T. Kawada, M. Machida	264
2.論文標題 Catalytic SO3 Decomposition Activity And Stability of Supported Molten Vanadate Catalysts For Solar Thermochemical Water Splitting Cycles	5 . 発行年 2018年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
Ceramic Transactions	235-244
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
なし	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	該当する
1.著者名	4.巻
A.S.M. Nur, T. Matsukawa, S. Hinokuma, E.Funada, S.Hinokuma, M.Machida	1
2 . 論文標題 Platinum Supported on Ta2O5 as a Stable SO3 Decomposition Catalyst for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles	5 . 発行年 2018年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
ACS Applied Energy Materials	744-750
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acsaem.7b00195	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	該当する
1.著者名	4.巻
A. S.M. Nur, T. Matsukawa, S. Hinokuma, M. Machida	2
2.論文標題 Catalytic SO3 Decomposition Activity and Stability of Pt Supported on Anatase TiO2 for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles	5 . 発行年 2017年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ACS Omega	7057-7065
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1021/acsomega.7b00955	査読の有無有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	該当する
1 . 著者名	4.巻
町田正人	42
2.論文標題	5 . 発行年
熱化学水素製造の実現に向けた触媒材料の開発状況	2017年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
水素エネルギー協会会誌	99-103
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし	 査読の有無 有
オープンアクセス	国際共著

1.著者名 A. S.M. Nur, T. Matsukawa, A. Ikematsu, M. Machida	4 <u>.</u> 巻 1
2.論文標題 Stability of Molten-phase Cs-V-O Catalysts for SO3 Decomposition in Solar Thermochemical	│ 5.発行年 2018年
Water Splitting 3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ACS Applied Energy Materials	2041-2047
	<u> </u>
10.1021/acsaem.8b00145	有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1	4
T.Kawada, M.Sueyoshi, T.Matsukawa, A.Ikematsu, M.Machida	55
2.論文標題 Catalytic SO3 Decomposition Activity and Stability of A-V/SiO2 (A = Na, K, Rb, and Cs) for Solar Thermochemical Water-Splitting Cycles	5 . 発行年 2016年
3.雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6.最初と最後の頁 11681-11688
掲載論文のDOT(テシタルオフシェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.6b03394	<u></u>
	国際共著 -
〔学会発表〕 計7件(うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)	
Masato Machida, Takahiro Kawada, Takayuki Matsukawa	
Catalytic SO3 Decomposition Activity and Stability of Supported Molten Vanadate Catalysts for S Splitting Cycles	Solar Thermochemical Water
PacRIM 2017(国際学会)	
4.発表年 2017年	
1. 発表者名	
木村智哉・S.M. Nur Alam・池松愛寿花・松川貴之・町田正人	
	_
2. 発表標題 ソーラー熱化学水素製造におけるバナジン酸塩系SO3分解触媒の耐久性	
3.学会等名	
第94回10子供連又前百回儿別10公 	
4 . 発表年 2017年	

1.発表者名

Takayuki Matsukawa, Masato Machida

2.発表標題

Catalytic SO3 Decomposition Activity and Stability of Pt Catalysts Supported on Anatase TiO2 for Solar Thermochemical Water Splitting Cycles

3 . 学会等名

Europacat 2017(国際学会)

4 . 発表年 2017年

1.発表者名 町田正人

2.発表標題 ソーラーISプロセスによる水素製造のための触媒開発

3 . 学会等名

第23回燃料電池シンポジウム(招待講演)

4.発表年 2016年

1.発表者名

松川貴之,川田貴宏,日隈聡士,町田正人

2.発表標題

ソーラーISプロセス用硫酸分解のための担持貴金属触媒の開発

3.学会等名第53回化学関連支部合同九州大会

4 . 発表年

2016年

1 . 発表者名 町田正人

2.発表標題

バナジン酸塩融体触媒とソーラー燃料合成

3 . 学会等名

第9回新機能無機物質探索研究センターシンポジウム(招待講演)

4 . 発表年 2016年

1.発表者名

松川貴之,川田貴宏,日隈聡士,町田正人

2.発表標題 ソーラーISプロセス用硫酸分解触媒の開発(15)貴金属触媒の耐久性

3 . 学会等名 第118回触媒討論会

4.発表年

2016年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 担持触媒、二酸化硫黄の生成方法、及び水素生成方法	発明者 町田正人	権利者 同左
産業財産権の種類、番号	出願年	国内・外国の別
特許、2017-157139	2017年	国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6.研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考