

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05143

研究課題名(和文) ナノレベル均一混合複合金属酸化物多孔体の単工程ソルボサーマル合成

研究課題名(英文) One-step solvothermal synthesis of homogeneously mixed composite metal oxides in nano-level

研究代表者

小廣 和哉 (Kobiro, Kazuya)

高知工科大学・環境理工学群・教授

研究者番号：60170370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：複合化が困難とされる複数の金属酸化物を数ナノレベルで均一混合した複合酸化物多孔体の単工程合成法開発を目的とした。Al₂O₃-ZrO₂、SiO₂-ZrO₂、MgO-CeO₂、Y₂O₃-CeO₂を合成し、これらのNi触媒がCH₄ドライリフォーミング反応で優れた炭素析出抑制効果を示した。また、V₂O₅-TiO₂、Nb₂O₅-TiO₂、Ta₂O₅-TiO₂を合成し、これらのRu触媒が高いCO₂メタン化反応触媒であることを示した。さらに、Al₂O₃-CeO₂、SiO₂-CeO₂、Y₂O₃-CeO₂、ZrO₂-CeO₂を合成し、これらのPd触媒がCH₄酸化反応に高い活性を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複合化が困難とされる複数の金属酸化物を数ナノレベルで均一混合した複合酸化物多孔体の単工程合成法を開発した。有機溶媒を反応溶媒とし、金属アルコキシドあるいは金属硝酸塩を酸化物の金属源に、カルボン酸あるいはオリゴエチレングリコールを添加剤に、アルコールあるいはニトリルを反応溶媒にする高効率の球状多孔体のワンポット一段階反応を開発した。この合成手法の確立を受けて複合酸化物多孔体を担体とする各種担持貴金属ナノ触媒の開発に成功した。それらは、CO₂メタン化触媒、CH₄ドライリフォーミング触媒、CH₄酸化触媒として優れた性能を示した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study was to develop single-step synthesis of porous composite oxides, where several metal oxides being difficult to composite at the nano-level are homogeneously mixed. Al₂O₃-ZrO₂, SiO₂-ZrO₂, MgO-CeO₂, and Y₂O₃-CeO₂ were prepared. These Ni catalysts showed excellent inhibition of carbon deposition in the CH₄ dry reforming reaction. V₂O₅-TiO₂, Nb₂O₅-TiO₂, and Ta₂O₅-TiO₂ were also synthesized, and these Ru catalysts were shown to be highly effective catalysts for CO₂ methanation. Furthermore, Al₂O₃-CeO₂, SiO₂-CeO₂, Y₂O₃-CeO₂, and ZrO₂-CeO₂ were successfully synthesized. Pd/SiO₂-CeO₂ catalyst was found to be highly active in the CH₄ oxidation.

研究分野：構造ナノ化学

キーワード：複合酸化物多孔体 ソルボサーマル反応 単工程反応 担持貴金属触媒

1. 研究開始当初の背景

近年、水熱合成に代表される高温高圧反応の長足の進歩に伴い、様々なナノ粒子が比較的低温で合成可能となった。これに伴い粒子合成のみならず、大表面積、規則細孔、中空構造等を有するナノ粒子集合体の合成が容易になった。一方、水の代わりに有機溶媒を用いる反応はソルボサーマル反応と呼ばれ、反応に用いる金属化合物、添加剤、有機溶媒、加熱条件の組合せにより、例えば還元性あるいは酸性反応条件、結晶核の生成のタイミング、結晶の成長速度、生成粒子の溶解度等を制御することで、多種多様なナノ粒子やナノ粒子集合体の迅速かつ精密合成が可能になっている。我々はこのソルボサーマル反応に着目し、(金属)酸化物である SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 CeO_2 等の表面ナノ凹凸構造を有する単分散球状多孔体の単工程合成を達成している(図1, 2)。

一方、複数の酸化物からなる複合酸化物においては、例えば ZrO_2 - CeO_2 のように類縁の結晶格子を有する組合せであれば固溶可能であるため、容易に原子レベルで混じり合った複合酸化物となり得る。しかし、 SiO_2 - TiO_2 に代表される結晶構造が全く異なる酸化物同士では、大きなドメイン構造を有する物理混合は可能であっても、互いを原子レベルあるいはナノメートルレベルで均一に複合することは極めて困難であるとされてきた。

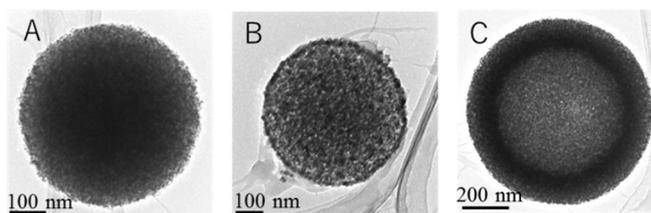


図1 . 球状多孔質 TiO_2 ナノ粒子の形状制御。A, 中実粒子、B、殻の薄い中空多孔体(殻厚約 20 nm)、C、殻の厚い中空多孔体(殻厚約 140 nm)の TEM 画像。

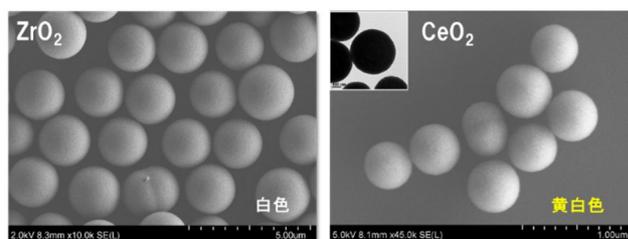


図2 . 左から ZrO_2 、 CeO_2 中実球状多孔体の SEM 画像。

2. 研究の目的

新たな反応触媒、触媒担体、固体強酸触媒、あるいは電極材料として期待される、 SiO_2 - ZrO_2 、 TiO_2 - ZrO_2 、 SiO_2 - CeO_2 、 TiO_2 - CeO_2 、 Fe_2O_3 - CeO_2 、 Nb_2O_5 - TiO_2 、 Ta_2O_5 - TiO_2 等の原子レベルあるいはナノメートルレベルでの均一複合球状多孔体が合成できれば、新たな形状と物性を有する複合酸化物多孔体としての基礎研究および応用研究が一気に加速されると考えられる。

本研究課題では次の三つの研究を行う。

高温耐性触媒担体としての SiO_2 - ZrO_2 、 SiO_2 - CeO_2 、 TiO_2 - CeO_2 のソルボサーマル合成。

固体強酸触媒としての V_2O_5 - TiO_2 、 Nb_2O_5 - TiO_2 、 Ta_2O_5 - TiO_2 のソルボサーマル合成。

Al_2O_3 - CeO_2 、 SiO_2 - CeO_2 、 Y_2O_3 - CeO_2 、 ZrO_2 - CeO_2 の二種類の酸化物からなる複合酸化物ナノ粒子多孔体のソルボサーマル合成。

これらの複合酸化物において、不定形あるいは大きなドメイン構造を有する複合体は既に報告されている。しかし、原子レベルあるいは数ナノメートルレベルでの均一混合物でかつ、サブミクロンサイズの球状多孔体合成に関する報告例はない。ソルボサーマル合成により複数の(金属)酸化物をナノレベルで均一混合するには、原料となる複数の金属化合物の加水分解速度、結晶核生成時間、結晶成長速度等の諸条件を一定の範囲内に収める必要がある。通常、これらは金属化合物の種類によって大きく異なるため、早く生成・成長するものと、遅れて生成・成長するものを、数ナノメートルレベルで均一に混合することは極めて難しいとされている。そのため、原子レベルあるいは数ナノメートルレベルでの均一混合物でかつ、50 ~ 数百 nm の単分散球状多孔体の合成を目的とした。

3. 研究の方法

研究目的を実現するために、以下に述べる三つの手法を組み合わせ、単工程反応でソルボサーマル合成する。

- (i) キレート効果のある添加剤による早期加水分解性の金属化合物の加水分解速度の遅延
キレート効果のある配位子と金属塩を組み合わせることで、異なる金属化合物の加水分解速度の差を小さくする。
- (ii) 反応開始および核成長の時間差を少なくするための急速加熱(> 500 /min)
通常のアートクレープの反応では、室温から 300 まで加熱するには約1時間の時間が必要である。ゆっくり(5 /min)と加熱されて行く途中で、それぞれの(金属)化合物の加水分解反応が異なる反応温度で進行するため、結果として均一混合物を得ることは難しい。そこで、30 秒以内で室温から 300 まで加熱できる急速加熱法を採用し、反応および核生成の時間差を小さくし、反応および核生成の開始タイミングを揃えることで均一複合酸化物生成を目指す。

- (iii) 溶媒と添加剤の反応による遅延「水」発生
 金属化合物の加水分解による金属酸化物のソルボサーマル合成には「水」が必要である。「含水」溶媒を用いるのが一般的な手法であるが、アルコキシドのような非常に加水分解されやすい金属化合物であれば、含水溶媒に触れたとたんに金属水酸化物が生成する。そこで、上昇中のある温度で系中に「水」が一気に発生する仕組みを、添加剤であるカルボン酸と反応溶媒のアルコールの縮合反応で実現する。

4. 研究成果

- 1) メタノールを反応媒体とするソルボサーマル法による、テンプレートを全く用いない、複合酸化物ナノ粒子多孔体の単工程一段階合成の反応条件を精査した。高温耐性触媒担体として実用するには、表面積が大きいこと二次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下で揃っていることが複合多孔体に要求される。これを実現するため、原料金属化合物の分解速度を決定する反応溶媒、反応前駆体濃度、反応温度、反応圧力、加熱速度、反応溶液の酸性度、添加剤等の諸条件を系統的に調べた。その結果、金属源に硝酸塩あるいはアルコキシドを、添加剤にグリコール系添加剤あるいはアセチルアセトンを用いるソルボサーマル反応が最適であることを見出した。これにより、高温耐性触媒担体としての $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ のサブミクロンサイズ球状多孔体の単工程ソルボサーマル合成法を確立した。特に、得られた $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ サブミクロンサイズ球状多孔体は高い耐熱性を示すことが明らかとなった(図3)。
- 2) TiO_2 アナターゼ結晶格子中に、Ti よりも原子価の一つ大きい5族元素を導入すれば、結晶格子中に酸素欠損が生じる。この5族元素ドーパ TiO_2 を触媒担体とする目的で、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 、および $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 複合球状多孔体の一段階ソルボサーマル合成法を完成した。
- 3) メタンドライリフォーミング反応 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) の触媒能向上を目的に、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 球状多孔体担持 Ni 触媒の粒径を $100 \sim 200 \text{ nm}$ 程度に縮小することに成功した。また、 CO_2 吸着能の向上を目的に塩基性の MgO を含む MgO-ZrO_2 複合球状多孔体担持 Ni 触媒、耐熱性向上を目的に $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 複合球状多孔体担持 Ni 触媒も合成した。これらを触媒とするメタンドライリフォーミング反応において、粒径の小さい $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 球状多孔体担持 Ni 触媒と粒径の小さい $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 複合球状多孔体担持 Ni 触媒が共に優れた触媒であること、および際立った炭素析出耐性を示すこと(図4)を明らかにした。

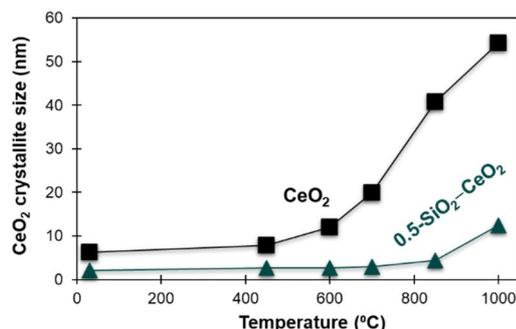


図3. $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ 複合体の耐熱性。 $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ 複合体は 800°C でも CeO_2 の結晶子が全く大きくならない。

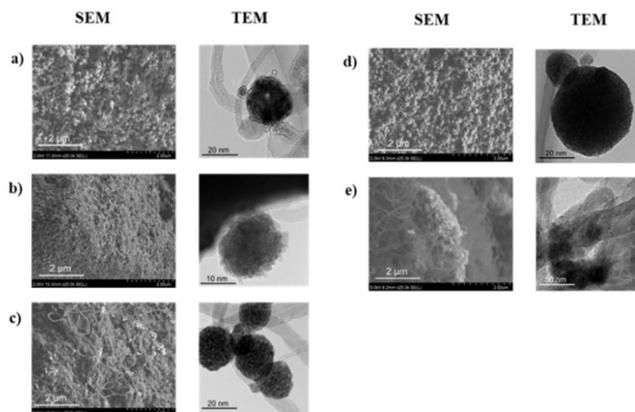


図4. メタンドライリフォーミング反応後の触媒の SEM および TEM 画像。 a) mini-Ni@ ZrO_2 , b) mini-Ni@ $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, c) mini-Ni@ MgO-ZrO_2 , d) mini-Ni@ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, e) U-Ni/ ZrO_2 。 a), c), e) ではチューブ様炭素が析出しているが, b), d) では炭素析出が見られない。

4) 結晶系が異なる、あるいはイオンサイズが異なるため、複合化が困難とされている複数の金属酸化物を5 nm以下のナノレベルで均一混合した複合酸化物ナノ粒子多孔体の単工程合成法の開発を目的に、非プロトン性の代表的な極性溶媒であるアセトニトリルを反応媒体とするソルボサーマル単工程一段階合成手法を開発した。CeO₂結晶は主にCe⁴⁺(イオン径0.11 nm)から構成されている。しかし、CeO₂の結晶粒径が数nmレベルに小さくなると、イオン径の大きいCe³⁺(0.13 nm)を多く含むナノ結晶が得られる。ここに、イオン径の小さいSi⁴⁺(0.03 nm)、Al³⁺(0.04 nm)、Y³⁺(0.09 nm)、Zr⁴⁺(0.09 nm)を導入することで、格子歪とそれに伴う格子欠損(Ce³⁺)の発生が期待できる。そこで、これまでに開発した一段階ソルボサーマル反応を改良し、アセトニトリルを溶媒とする新たな反応条件を開拓した。その結果、Al₂O₃-CeO₂、SiO₂-CeO₂、Y₂O₃-CeO₂、ZrO₂-CeO₂の二種類の酸化物からなる複合酸化物ナノ粒子多孔体が容易に得られる合成法を完成した。これらの複合CeO₂多孔体は多量のCe³⁺を含むとともに、極めて大きい酸素吸蔵能を示した(>500 μmol-O/g)。さらに、これら複合酸化物を触媒担体とするPd触媒に導き、メタン酸化反応にこれら触媒を用いたところ、Pd/SiO₂-CeO₂は標準CeO₂担体から得られたPd/CeO₂と比較し、200も低い低温活性を示す酸化触媒であることを明らかにした(図5)。

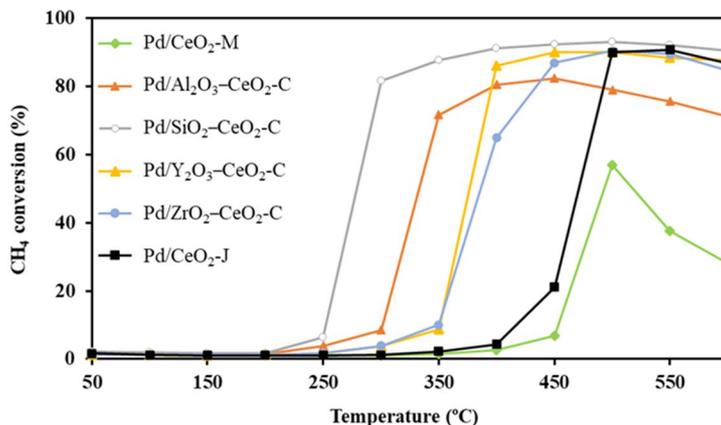


図5 . Pd/CeO₂系触媒によるメタン酸化反応におけるメタン転化率の温度依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Meiliefiana Meiliefiana, Nakayashiki Tsuzumi, Yamamoto Emi, Hayashi Kahoko, Ohtani Masataka, Kobiro Kazuya	4. 巻 17
2. 論文標題 One-Step Solvothermal Synthesis of Ni Nanoparticle Catalysts Embedded in ZrO ₂ Porous Spheres to Suppress Carbon Deposition in Low-Temperature Dry Reforming of Methane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale Research Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s11671-022-03683-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山本絵美、カン凱、大谷政孝、小廣和哉
2. 発表標題 ZrO ₂ 表面ナノ凹凸多孔体を担体に用いた高活性担持金属触媒の開発
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Meiliefiana、小廣和哉、大谷政孝
2. 発表標題 One-Step Solvothermal Synthesis of Ni Catalysts Supported on ZrO ₂ -Based Porous Spheres and Their Catalytic Activity for Dry Reforming of Methane
3. 学会等名 2021年日本化学会中国四国子大会高知大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究分担者	大谷 政孝 (Ohtani Masataka) (20585004)	高知工科大学・環境理工学群・准教授 (26402)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究 分 担 者	K a n K a i (Kan Kai) (80756263)	高知工科大学・環境理工学群・助教 (P D) (26402)	削除：2021年6月4日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関