

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14465

研究課題名(和文) 二酸化炭素の水素化反応に用いる新規な多成分系ナノ合金触媒の開発

研究課題名(英文) CO₂ hydrogenation on multicomponent alloy catalysts

研究代表者

小林 靖和 (Kobayashi, Yasukazu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：80735506

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：高比表面積な合金粉末を得るために、溶融塩中でCaH₂を還元剤に用いるオリジナルな合成手法を確立した。得られた合金粉末は、Ni₂TiAl, TiFe, FeAl, CrMnFeCoNi, AlCoCrFeNi(V), TiNiSi, CaPt₂, YIr₂等であり、単一の結晶構造からなる合金であり、かつ、~100m²/gほどの比較的大きな比表面積を有していることが確認された。続いて、得られた合金粉末の水素化活性を評価した結果、従来の担持触媒と比較して、活性化エネルギーの低下や活性向上がみられ、合金触媒のユニークな特性が観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TiやAl, Yなどの酸化されやすい金属を含む合金の高表面積化は、チャレンジングな課題である。従来法においては、2000 ほどの高温溶融混合後に急冷や室温付近での溶出処理によりナノ粒子や多孔質体を得る。本研究では、従来法とは異なり高温合成環境を必要とせず、溶融塩中でCaH₂還元剤を用いることで酸化物前駆体の低温還元(600 付近)により高表面積合金粉末を得る新規な合成手法を確立した。従来と異なるアプローチの可能性を示したことは学術的意義や社会的意義が高いと思われる。

研究成果の概要(英文)：In order to obtain alloy powders with high surface areas, we established an original synthesis method using CaH₂ as a reducing agent in molten salt. The obtained alloy powders were Ni₂TiAl, TiFe, FeAl, CrMnFeCoNi, AlCoCrFeNi(V), TiNiSi, CaPt₂, YIr₂, etc., and were confirmed to be alloys with a single crystal structure by XRD measurements. From the results of N₂ adsorption experiments, it was confirmed that the BET surface area of these alloy powders is ~100m²/g, which is a relatively large surface area. Subsequently, the hydrogenation activity of the obtained alloy powders was evaluated in CO₂ hydrogenation, CO hydrogenation, and liquid-phase organic synthesis reactions. As a result, compared with conventional supported catalysts, a decrease in activation energy and an improvement in activity (TOF) were observed, and thus unique characteristics of alloy catalysts were observed.

研究分野：触媒化学、材料化学

キーワード：多成分系合金 ナノ粒子 不均一系触媒 水素化反応 金属間化合物 ハイエントロピー合金 溶融塩 水素化物

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガスの一つである二酸化炭素の大気中濃度上昇による地球温暖化が懸念されている。そのため二酸化炭素の再資源化技術の発達と確立が近年ますます国際的に望まれており、本申請では二酸化炭素の触媒の水素化反応に注目した研究を推進した。さまざまな二酸化炭素水素化反応が検討されているが、本研究では申請者が強みとする気相不均一系反応であるメタノール合成、メタン合成、 C_xH_y (FT 軽油) 合成に焦点を合わせて研究を推進する計画であった。メタノール合成と FT 合成においては合成ガス (CO と H_2) を原料とする研究が古くからなされており、反応に有効な活性金属は Cu や Fe など比較的特定されている。メタン合成においても FT 合成に類似する点が多いことから Ni や Ru などを活性金属とする触媒開発が進められてきた。本研究では、合成ガス中の CO と異なり非常に安定な CO_2 を原料に用いた水素化反応を扱うことから、「 CO_2 活性化」が最も重要な課題となる。従来の研究において、安定で活性金属との相互作用が弱い CO_2 を活性化させるために、 CO_2 との相互作用が強い塩基性金属の酸化物 (MgO , ZrO_2 , TiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 など) を担体として用いる触媒調製指針がとられている。すなわち、酸化物担体上は、「 CO_2 活性場」として機能していると考えられる。一方で、活性化された CO_2 と H_2 が反応して $C_xH_yO_z$ が生成する反応場は、合成ガスを原料とする反応と同様であると考えられ、つまり、活性金属上が「 $C_xH_yO_z$ 合成場」として機能していると言える。そこで本研究では、この「 CO_2 活性場」と「 $C_xH_yO_z$ 合成場」の物理的な距離を最短にして反応が効率的に進行するために活性金属と塩基性金属が隣接する合金触媒の開発を行った。

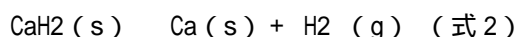
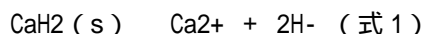
2. 研究の目的

温室効果ガスの一つである二酸化炭素の大気中濃度上昇による地球温暖化が懸念されている。そのため二酸化炭素の再資源化技術の発達と確立が近年ますます国際的に望まれており、本申請では二酸化炭素の水素化反応に用いる新規な多成分系ナノ合金触媒の開発を目的にする。具体的な反応としては、二酸化炭素水素化によるメタン合成やメタノール合成、FT 合成を想定しており、これらの反応において触媒活性を示すことが知られている Ni や Cu , Fe , Ru などの活性金属を含む多成分系ナノ合金触媒の開発を行う。

3. 研究の方法

本研究でターゲットとするナノ構造合金を得るために、熱力学的に安定な難還元性金属酸化物 (Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , V_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 など) を含む複合酸化物前駆体を以下の手順により還元・合金化した。複合酸化物前駆体は 500 焼成のゾル-ゲル法あるいは含浸法で調製した。調製した複合酸化物前駆体、還元剤の CaH_2 、加熱により溶融塩になる塩化物を室温で物理混合したものを、 Ar あるいは H_2 流通下 360 ~ 600 で加熱処理をすることにより、合金と不純物 ($LiCl$, CaH_2 , CaO など) の混合物を得た。還元剤として用いた CaH_2 は禁水性化合物であるが、室温大気下で安定な粉末であり、比較的安全に取り扱える還元剤である。溶融塩源として用いた $LiCl$ あるいは混合溶融塩源の $LiCl-CaCl_2$ と $LiCl-KCl$ の融点はそれぞれ 605, 470, 355 付近であり、これらは加熱により融解し溶融塩となる。不純物は、 NH_4Cl 水溶液洗浄により完全に除去されることを、元素分析により確認している。

合金を得るために溶融塩中で金属酸化物を還元する必要がある。しかし、本研究で対象とする金属元素の還元電位は非常に低く、従来的高温 H_2 還元処理では複合金属酸化物前駆体を還元することは難しい。筆者らが着目した溶融塩中 CaH_2 の強力な還元作用は、1 つ目として、溶融塩への溶解によるヒドリドイオン (H^-) の生成 (式 1) に起因する。ヒドリドイオンの還元電位は -2.2 V であり、この値は Zn や Si , V , Ti , Zr , Al の値よりも低い。そのため、これらの元素の酸化物は、溶融塩中に溶解したヒドリドイオンによって理論的には還元される。また、2 つ目に、 CaH_2 は 600 付近で熱分解することから、600 の溶融塩中では金属 Ca が生成すると考えられる (式 2)。 Ca の還元電位は -2.9 V と非常に低い。つまり、600 で加熱処理をすることで、 Y_2O_3 や La_2O_3 といった希土類金属酸化物でさえも還元することが可能となる。X 線回折を用いて還元後のサンプルの結晶構造を解析したところ、酸化物は消失し、合金が形成されていることを確認できている。



4. 研究成果

本研究では、水素化反応への応用に向けた新規な合金触媒の開発を行った。高表面積な合金粉末を得るために、溶融塩中で CaH_2 を還元剤に用いるオリジナルな合成手法を確立した。得られた合金粉末は、 Ni_2TiAl , TiFe , TiCo , TiNi , FeAl , AlCoCrFeNiV , CrMnFeCoNi , TiNiSi , CaPt_2 , YIr_2 等であり、XRD 測定により単一の結晶構造からなる合金であることが確認された。 N_2 吸着実験の結果より、これらの合金粉末の BET 表面積は $\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ ほどであり、比較的大きな表面積を有していることが確認された。SEM-/TEM-EDX によるミクロな領域での元素組成・分布を確認したところ、均一な元素分布が観測された。ナノサイズのもルフォロジーの存在が観測された。これらの結果より、開発した合成手法の性能と汎用性が実証された。続いて、得られた合金粉末のいくつかの触媒活性を、 CO_2 水素化による CH_4 合成、 CO 水素化による CH_4 合成、液相有機合成の CO 活性化反応、ニトロフェノールの水素化において評価した。その結果、従来の触媒と比較して、活性化エネルギーの低下や活性 (TOF) 向上がみられ、合金触媒にユニークな特性が得られた。関連成果として、研究全期間を通して 14 報の査読付き英字学術論文を報告した。一件の国内特許を申請した。一件の招待講演を行った。一件の論文賞を受賞した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 14件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kobayashi Yasukazu, Tada Shohei, Kondo Masaru, Fujiwara Kakeru, Mizoguchi Hiroshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Intermetallic YIr ₂ nanoparticles with negatively charged Ir active sites for catalytic hydrogenation of cyclohexanone to cyclohexanol	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 3088 ~ 3093
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cy00198e	査読の有無 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. 著者名 Kobayashi Yasukazu, Tada Shohei, Kondo Masaru, Fujiwara Kakeru, Mizoguchi Hiroshi	4. 巻 58
2. 論文標題 Superior catalytic performance of intermetallic CaPt ₂ nanoparticles supported on titanium group oxides in hydrogenation of ketones to alcohols	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4795 ~ 4798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC07135A	査読の有無 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. 著者名 Kobayashi Yasukazu, Suzuki Daisuke, Yokoyama Shota, Shoji Ryo	4. 巻 47
2. 論文標題 Molten salt synthesis of high-entropy alloy AlCoCrFeNi ₄ nanoparticles for the catalytic hydrogenation of p-nitrophenol by NaBH ₄	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 3722 ~ 3732
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2021.10.260	査読の有無 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. 著者名 Kobayashi Yasukazu, Tada Shohei, Mizoguchi Hiroshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Chemical route to prepare nickel supported on intermetallic Ti ₆ Si ₇ Ni ₁₆ nanoparticles catalyzing CO methanation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 16533 ~ 16542
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NR03102C	査読の有無 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. 著者名 Kobayashi Yasukazu, Teah Heng Yi, Hanada Nobuko	4. 巻 316
2. 論文標題 Environmentally friendly chemical synthesis of intermetallic iron aluminide submicrometer particles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Cleaner Production	6. 最初と最後の頁 128264 ~ 128264
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jclepro.2021.128264	査読の有無 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. 著者名 Kobayashi Yasukazu, Teah Heng Yi, Hanada Nobuko	4. 巻 3
2. 論文標題 Chemical synthesis of unique intermetallic TiFe nanostructures originating from the morphology of oxide precursors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 5284 ~ 5291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NA00251A	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 該当する

1. 著者名 Kobayashi Yasukazu, Yamaoka Shohei, Yamaguchi Shunta, Hanada Nobuko, Tada Shohei, Kikuchi Ryuji	4. 巻 46
2. 論文標題 Low-temperature chemical synthesis of intermetallic TiFe nanoparticles for hydrogen absorption	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 22611 ~ 22617
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2021.04.083	査読の有無 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. 著者名 Kobayashi Yasukazu, Teah Heng Yi, Yokoyama Shota, Shoji Ryo, Hanada Nobuko	4. 巻 -
2. 論文標題 Environmentally friendly molten salt synthesis of high-entropy AlCoCrFeNi alloy powder with high catalytic hydrogenation activity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	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) 10.1016/j.ijhydene.2023.04.224	査読の有無 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. 著者名 Kobayashi Yasukazu, Yokoyama Shota, Shoji Ryo	4. 巻 13
2. 論文標題 Molten salt synthesis of CrMnFeNi alloy nanopowder passivated by TiO _x -ZrO _y shell used as a superior catalyst support in liquid-phase hydrogenation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 10790 ~ 10799
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3RA01797D	査読の有無 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. 著者名 Kobayashi Yasukazu, Nagaura Tomota, Alowasheer Azhar, Tada Shohei, Yamauchi Yusuke	4. 巻 29
2. 論文標題 Intermetallic Compound TiM (M=Co, Fe) with a Layered Structure Prepared by Deoxidizing Ilmenite type Oxides in Molten LiCl-CaH ₂ Mixtures	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry-A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202300194
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202300194	査読の有無 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. 著者名 Kobayashi Yasukazu, Yamaoka Shohei, Nakagawa Shinichiro, Hanada Nobuko	4. 巻 941
2. 論文標題 Molten-salt synthesis of manganese-doped intermetallic TiFe _x Mn(1-x) nanoparticles from oxide precursors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 168996 ~ 168996
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2023.168996	査読の有無 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. 著者名 Kobayashi Yasukazu, Yokoyama Shota, Shoji Ryo	4. 巻 15
2. 論文標題 Molten Salt Synthesis of Intermetallic Compound TiNi Nanopowder Passivated by TiO _x Shell Prepared from NiTiO ₃ for Catalytic Hydrogenation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 8536 ~ 8536
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15238536	査読の有無 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. 著者名 Kobayashi Yasukazu、Teah Heng Yi、Yokoyama Shota、Shoji Ryo、Hanada Nobuko	4. 巻 10
2. 論文標題 A Molten Salt Synthesis Method of the High-Entropy Alloy CrMnFeCoNi for High Catalytic Performance and Low Life Cycle GHG Emissions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 15046 ~ 15057
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.2c04007	査読の有無 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. 著者名 Kobayashi Yasukazu、Yokoyama Shota、Shoji Ryo	4. 巻 1
2. 論文標題 Core-Shell Multicomponent Alloys with High Specific Surface Areas Prepared by Molten Salt Synthesis for Catalytic Hydrogenation of p-Nitrophenol by NaBH ₄	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Engineering Materials	6. 最初と最後の頁 152 ~ 164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaenm.2c00028	査読の有無 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

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 横山祥汰, 庄司良, 小林靖和
2. 発表標題 ハイエントロピー合金触媒を用いた水環境汚染の浄化
3. 学会等名 化学工学会 第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林靖和, 多田昌平, 溝口拓, Heng Yi Teah, 山岡頌平, 花田信子, 横山祥汰, 庄司良, 菊地隆司
2. 発表標題 溶融塩ヒドリド還元法を用いた金属酸化物前駆体の直接還元による合金ナノ構造体の合成とその応用
3. 学会等名 2021合同WEB討論会~ 第41回水素エネルギー協会大会, 2021 HESS特別講演会, 第45回電解技術討論会 -ソーダ工業技術討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林 靖和, 多田昌平, 菊地隆司
2. 発表標題 高表面積なNi-Al系金属間化合物の化学合成とCO ₂ 活性化触媒反応への応用
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横山祥汰, 庄司良, 鈴木大輔, 小林靖和
2. 発表標題 酸化物前駆体の低温還元で得られたハイエントロピー合金触媒の水素化活性の評価
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林 靖和, 多田 昌平, 溝口 拓
2. 発表標題 一酸化炭素の水素化反応に用いるTi ₆ Si ₇ Ni ₁₆ 金属間化合物ナノ粒子担持ニッケル触媒の化学合成
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林 靖和, 宗宮 穰, 多田 昌平, 菊地 隆司
2. 発表標題 溶融塩中でCaH ₂ 還元剤を用いた金属間化合物ナノ粉末の低温合成
3. 学会等名 石油学会第70回研究発表会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横山祥汰, 庄司 良, 小林靖和
2. 発表標題 Hydrogenation Reaction of Azo-Dyes by High Entropy Alloy Catalysts
3. 学会等名 Water and Environment Technology Conference (WET) 2022-online (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ハイエントロピー合金の製造方法、ハイエントロピー合金の使用法、ハイエントロピー合金触媒、およびハイエントロピー合金	発明者 小林靖和	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-140779	出願年 2022年	国内・外国の別 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

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