

|         |   |
|---------|---|
| 1. 氏名   | 岸本 史直                                   |
| 2. 所属機関 | 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻                 |
| 3. 研究題目 | 高選択的CO <sub>2</sub> 転換を実現する天然由来の高機能触媒開発 |

4. 研究の目的:

カーボンニュートラル社会創生に向けて、大気中の二酸化炭素と、再生可能エネルギーを用いて製造したグリーン水素を利用して、燃料や化成品などの様々な有用化成品を合成するプロセスが望まれている。このプロセスを実現するためには、CO<sub>2</sub>を効率的に活性化・反応させる固体触媒の開発が必要不可欠である。特に、高い転換率での反応運転条件において、CO<sub>2</sub>の活性化・反応効率が低下してしまうことが課題となっている。この反応効率の低下は、主に副生成物である水分子の影響が大きい。

本研究では、天然に豊富に存在する天然粘土鉱物が有する水吸着能に着目した。天然粘土鉱物を、CO<sub>2</sub>を活性化する金属触媒とナノレベルで混合することで、CO<sub>2</sub>の活性化・反応を阻害する水分子を金属触媒表面から取り除くことで、高い転換率でも効率的なCO<sub>2</sub>転換を実現することを目的とした。このナノレベルの混合方法については、高次構造化によってナノ空間を創出した天然粘土鉱物に対して、金属ナノ粒子を導入する方法によって実現した。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

本研究では、金属触媒が導入されたモンモリロナイト層間の Å オーダー空間制御が不可欠である。空間制御のためには「柱(ピラー)」が必要である。申請者は、Fig. 1 に示す 3 通りの手法を提案する。

- 金属触媒の直接ピラー化:**層間に導入した金属カチオンの還元焼成によって生じる金属触媒をピラーとして用いる。還元温度の操作によって金属粒径を精密に制御する。最も簡便な方法。
- カーボンピラー導入:**層間に金属カチオンとともにアルキルアンモニウムを導入して還元焼成し、アルキルアンモニウムの炭化によって生じるカーボンをピラーとする。アルキルアンモニウムの炭素鎖長によって Å オーダーでの空間制御が一番期待できる方法。
- 金属酸化物ピラー導入:**予め層間空間をSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのピラーで設計したのち、金属カチオンを導入して還元焼成する。既報が多く最も実現可能性が高い方法。

これらの各種手法を駆使して、モンモリロナイトの精密な層間ナノ空間に金属触媒を導入する。金属種としては、代表的なCO<sub>2</sub>転換触媒であるRuナノ粒子を導入して触媒活性試験を行う。

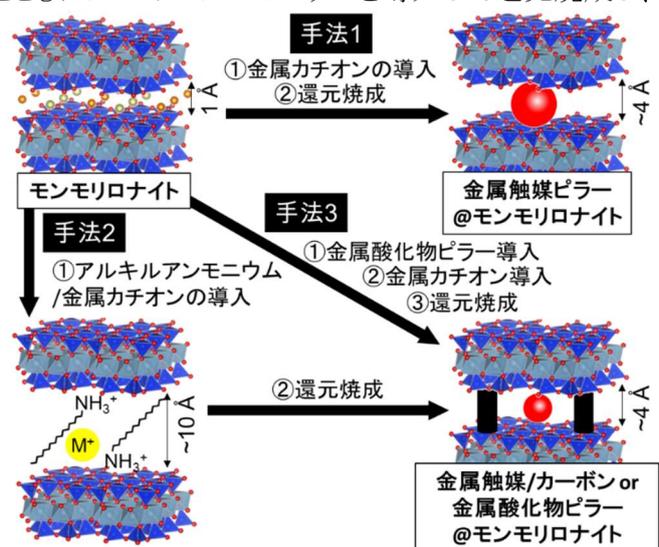


Fig. 1 金属@モンモリロナイトの合成戦略

## 6. 研究の成果と結論、今後の課題:

Fig. 1 の手法 3 を用いて、Co-Si-O ピラーを導入したモンモリロナイトに、0.1 ~ 0.5 wt % の Ru イオンを導入し、水素処理を施すことで層間に金属ナノ粒子を形成した。ピラー導入時に、テンプレートとして使用したアルキルアンモニウム分子のアルキル鎖長を炭素数 8 から 12、18 と変化させてナノ空間の制御を行った。得られた触媒をそれぞれ、0.1 wt% Ru/pillared (C8) MMT、0.5 wt% Ru/pillared (C12) MMT、0.5 wt% Ru/pillared (C18) MMT と表記する。Fig.2(a-c)にそれぞれの触媒の TEM 像を示す。モンモリロナイトの層状構造に帰属される縞状部位と、層間に導入されたと考えられる Ru ナノ粒子の像が観察された。複数のナノ粒子をピックアップして粒径ヒストグラムを作製したところ、0.1 wt% Ru/pillared (C8) MMT では平均粒径 2.2 nm、0.5 wt% Ru/pillared (C12) MMT では平均粒径 2.3 nm、0.5 wt% Ru/pillared (C18) MMT では平均粒径 2.5 nm となり、テンプレート分子の大きさに対応して粒径が大きくなった。これは、層間に Ru ナノ粒子が閉じ込められていることの間接的な証拠である。

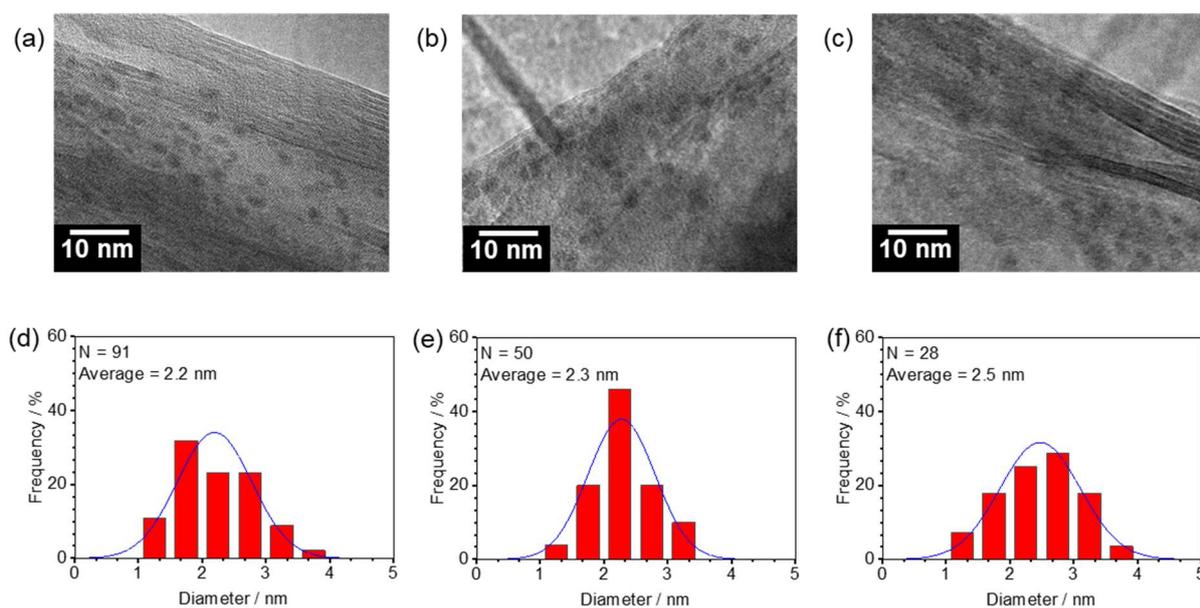


Fig. 2 TEM image of (a) 0.1 wt% Ru/pillared (C<sub>8</sub>) MMT, (b) 0.5 wt% Ru/pillared (C<sub>12</sub>) MMT, and (c) 0.5 wt% Ru/pillared (C<sub>18</sub>) MMT, and (d)(e)(f) histograms of Ru particle size in each, respectively.

開発した触媒および、対照サンプルとして準備した Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒と Ru/MCM-41 (メソポーラスシリカ) を用いた CO<sub>2</sub> 水素化反応の結果を Fig. 3 に示す。開発した触媒は、高い CO<sub>2</sub> 転化率においても高い CO<sub>2</sub> 転換速度および CH<sub>4</sub> 生成速度を示した。一方で、対照サンプルは CO<sub>2</sub> 転化率の上昇とともに著しい CO<sub>2</sub> 転換速度並びに CH<sub>4</sub> 生成速度の低下が見られた。この速度低下の要因が、副生する水分子による反応阻害の影響であることを、水分圧依存測定から明らかにした。今回開発した触媒は、モンモリロナイトの酸点によって水分子が効率的に反応系外に取り出され、水分子による反応阻害を受けにくかったと結論できる。

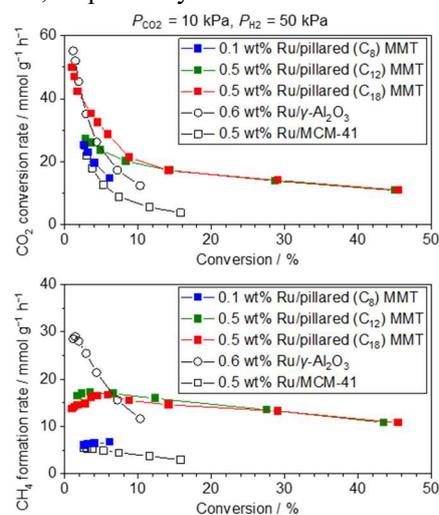


Fig. 3. CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> formation rate over various catalysts.

## 7. 成果の価値

### 7.1\_学術的価値:

通常の担持金属触媒表面においては、副生成物である水分子の反応阻害影響は、触媒表面での吸脱着平衡に決定される。一方で本研究では、メソ多孔性の高次ナノ構造を設計することで、水分子による反応阻害影響を意図的に低減させることに成功しており、CO<sub>2</sub>水素化反応の本質的な課題を解決するものとして学術的価値が高いといえる。

### 7.2\_社会的価値:

我々の生活にとって燃料や含炭素材料は必要不可欠であり、これらを CO<sub>2</sub> から製造するためのプロセス開発は、社会的価値の高い研究であるといえる。

また、本研究では、高効率な CO<sub>2</sub> 転換反応を開発するにあたって、地球上に非常に豊富な粘土鉱物を利活用することで、低環境負荷かつ大量製造可能な CO<sub>2</sub> 資源化触媒の開発することからも、社会的価値が高いといえる。

### 7.3\_研究成果:

#### ・「研究論文(原著)」

F. Kishimoto, T. Saito, Y. Seki, K. Takanabe, Ru nanoparticles confined in mesoporous pillared montmorillonite for product inhibition free CO<sub>2</sub> methanation, *under preparation*.

#### ・「国際会議発表」

T. Saito, F. Kishimoto, K. Takanabe, Kinetics of CO<sub>2</sub> methanation over Ru clusters confined in slit-shaped mesopores of cobalt-silicate pillared clay, TOCAT 9 Postsymposium, 2022 年 8 月

#### ・「特許」

なし

#### ・「受賞」

T. Saito, F. Kishimoto, K. Takanabe, Best presentation award, TOCAT 9 Postsymposium, 2022 年度