

## 1. 緒言

一般に、白金族や鉄族ナノ粒子は触媒材料、磁性材料、電池材料として利用されている。しかし、触媒材料として使用した際、発熱反応による移動・凝集から肥大化するため、劣化するという問題がある。この解決策として、これまで耐熱性に優れた金属酸化物を触媒担体とした研究が行われてきたが、この合成は多段階の工程が必要である。これに対し、我々は、金属アルコキシドを含む前駆体溶液のソルボサーマル反応により、表面に微細なナノ凹凸構造を有する金属酸化物多孔体の一段階合成に成功している<sup>(1)</sup>。この金属酸化物多孔体に金属ナノ粒子を担持することにより、ナノ凹凸構造に金属ナノ粒子が保持され、触媒として用いた場合金属ナノ粒子のシンタリングを遅延することを明らかにした<sup>(2)</sup>。このことから、金属ナノ粒子を表面だけでなく内部に埋め込むことで更なるシンタリング抑制効果と、金属分散性の向上が期待できると予想した。そこで本研究は、金属酸化物多孔体担持金属ナノ粒子の簡便な合成法を開発し、内部に埋め込まれた金属ナノ粒子の影響を発熱反応の一つである二酸化炭素のメタン化反応により評価することを目的とした。

## 2. 実験・結果

本研究では、金属アルコキシド、金属塩、添加剤、溶媒からなる前駆体溶液をソルボサーマル処理することにより金属ナノ粒子-金属酸化物多孔体をワンポット単工程で合成するソルボサーマル共同沈殿法を開発した。金属塩を変更することで、Ni-TiO<sub>2</sub>、Ru-TiO<sub>2</sub>、Co-TiO<sub>2</sub>、Cu-TiO<sub>2</sub>、Fe-TiO<sub>2</sub>、の組み合わせからなる金属ナノ粒子-金属酸化物多孔体を合成した。一例として、Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、安息香酸、メタノールからなる前駆体溶液を 300 °C で 10 分ソルボサーマル処理することにより、Ru-TiO<sub>2</sub> 多孔体を得た。SEM 観察結果より、この多孔体の粒径は約 600 nm であった(図 1a)。

また、STEM/EDX 測定より、Ru が仕込比と同じ 2 wt%複合できていることが分かった(図 1b)。このように、金属ナノ粒子-金属酸化物複合体の簡便な新規合成法を確立した。また、新規合成法により合成した Ru-TiO<sub>2</sub> 多孔体は、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> によるメタン化反応により、高い活性を示すと共に長時間の反応で、シンタリングの抑制と高温耐性を示した。

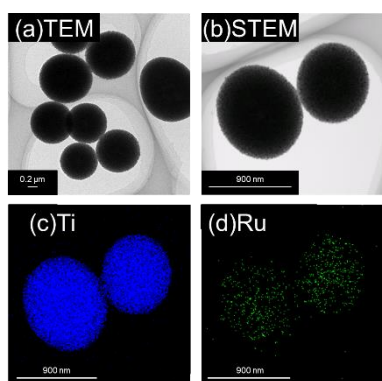


図 1. Ru-TiO<sub>2</sub> 多孔体

(a)TEM 画像、(b)STEM 画像  
(c)Ti の EDX、(d)Ru の EDX

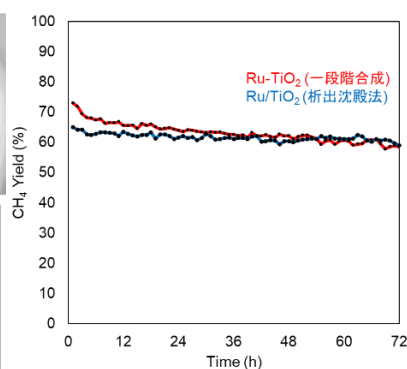


図 2. Ru-TiO<sub>2</sub> による耐久

テストの結果

温度 : 300 °C、時間 : 72 時間、  
反応ガス : CO<sub>2</sub> = 3 sccm、  
H<sub>2</sub> = 12 sccm、Ar = 45 sccm

文献

1) P. Wang, K. Kobiro, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 785–800.

2) F. Duriyasart, A. Irizawa, K. Hayashi, M. Ohtani, K. Kobiro, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3392–3396.