

【序論】近年、化石燃料の消費による大気中の CO₂ 濃度の増加に伴う地球温暖化問題により、CO₂ を資源化する反応の需要が高まっている。とりわけ Ni 触媒は資源的な利点から工業的利用が求められているものの、一般に Ru や Pd といった貴金属触媒と比較して触媒活性が劣る。一方、触媒担体の形状や表面特性は担持金属触媒の分散性や還元性、触媒活性等に大きく影響を及ぼす。これまでに我々は、高強度および熱安定性に優れた ZrO₂ ナノ粒子球状多孔体 (MARIMO) の合成法を確立している。特異な表面ナノ凹凸構造をもつ MARIMO を担体として利用することで触媒金属の高分散担持と粒子移動の抑制による耐シタリングが期待できる¹⁾。本研究では、ZrO₂ MARIMO 担体の利用により、CO₂ 資源化反応に対して優れた低温活性と耐久性を併せ持つ高活性 Ni 触媒の開発を目指した。また、高温反応に対応する触媒の開発を見据え、担体の熱安定性向上のため Y を複合した ZrO₂ MARIMO を担体に応用した結果についても報告する。

【結果と考察】含浸法を用い ZrO₂ MARIMO 担持 Ni (Ni/ZrO₂ MARIMO) 触媒を調製した。得られた粒子の TEM/EDX 分析より、Ni 金属は ZrO₂ MARIMO 表面に高い分散度で均一に担持されていた (図 1a)。まず、混合ガス (H₂:CO₂:Ar=4:1:10) を用いて CO₂ メタン化反応を 100~350 °C で行った (図 1b)。その結果、Ni/ZrO₂ MARIMO は、200~350 °C の温度範囲で Ni/市販品 ZrO₂ よりも高い活性を示した。さらに、Ni/ZrO₂ MARIMO は繰り返し反応後も Ni/市販品 ZrO₂ 触媒より高い Ni 金属分散度と触媒活性を維持した。次により高温下での担持 Ni 触媒の耐久性を評価するため、高温を必要とする CO₂ メタンドライリフォーミング (DRM) 反応を行った (図 2)。反応ガスに混合ガス (CO₂:CH₄:N₂=2:2:1) を用い 750 °C で 12 時間反応した。触媒に ZrO₂ MARIMO と Y 複合 ZrO₂ MARIMO の 2 種類を担体とした担持 Ni 触媒を用いた結果、Ni/Y 複合 ZrO₂ MARIMO 触媒は Y を複合していない触媒よりも H₂ および CO 生成率において高い触媒活性を維持した。反応後の触媒の TEM 観察および窒素吸脱着測定より、Y の複合により ZrO₂ MARIMO 担体の粒子成長を抑制し多孔質構造を維持することが分かった。さらに、H₂-TPD 測定より、Y 複合 ZrO₂ MARIMO 担体上の Ni は ZrO₂ MARIMO 担体上のものと比較し高い分散度を維持していた。

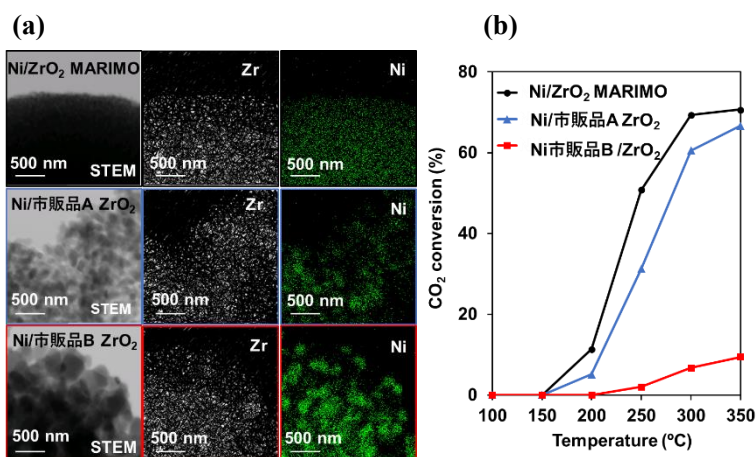


図 1. Ni/ZrO₂ 触媒の (a) STEM/EDX 画像, (b) CO₂ 転化率

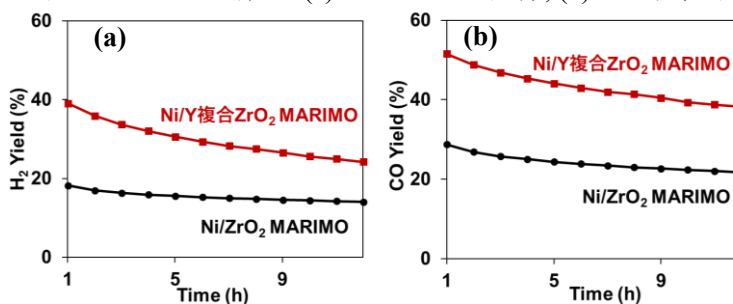


図 2. DRM 触媒活性: (a) H₂ 生成率, (b) CO 生成率

文献

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