

資源鉱物を原料とする高機能性環境浄化素材の開発

研究代表者 山崎 淳司
(創造理工学部 環境資源工学科 教授)

1. 研究課題

本プロジェクト研究では、各種産業プロセスから大量に排出される鉱物質廃棄物や未利用の天然鉱物資源と、現実的なコストおよびマスパフォーマンスで投入可能な無機原料組み合わせにより、新規の環境調和型の高機能性素材を創製し実用化を目指す。具体的には、これらを原料として既存のイオン選択性や分配係数、触媒活性と異なる（または補完する）物性を有する規則的メソ細孔質材料を開発し、さらにこれらの材料を効果的に用いることで、低コストで現実的な新規の土壌、排水、生活空間環境の浄化技術を提案する。さらに、本研究から2次的に発生することが予想されている物質の有効利用や、さらに他素材とハイブリッド化してさらに高機能性素材を作成するための原料とすることを検討するなど、極力環境に低負荷で省エネルギーの資源循環プロセスを提案することにより、地球環境および生活環境に調和した持続的な社会発展へ要素技術の確立に資することを研究課題としている。

2. 主な研究成果

2.1 酸化ニッケルナノ粒子担持アルミノケイ酸塩ポリマー触媒の調製とメタン分解活性

メタンは二酸化炭素に次いで地球温暖化に及ぼす影響が大きな温室効果ガスであり、湿地や水田から、あるいは家畜及び天然ガスの生産やバイオマス燃焼など、その放出源は多岐にわたる。2021年11月に行われた国連気候変動枠組条約第26回締約国会議（COP26）では、地球温暖化の原因となっているメタンの排出削減目標に、100以上の国と地域が合意している。その一方で、メタンの分解により発生する水素や一酸化炭素は、化学工業の分野における貴重な資源となっており、アンモニアやメタノールなどの製造に使用されている。また、近年では次世代エネルギーの一つである水素製造の原料とした研究も多数なされている。そのため、効率よくメタン分解反応を促進するグリーンな触媒の開発が積極的に行われており、例えばゼオライト系では、高Si/Al比のY型ゼオライトを使用した高活性触媒が報告されている。

本研究では、天然資源鉱物を主原料として作製したメソポーラスなアルミノケイ酸塩ポリマー硬化体に酸化ニッケルのナノ微粒子を分散担持させた複合体触媒を調製し、メタンの触媒分解活性について調べた。

まず、内モンゴル産カオリナイトから適当な焼成条件で製造されるメタカオリン粉体に、シリカゲル（東ソー（株）製 Nipsil）、水酸化ナトリウム溶液を混合、混練して成型し、80℃で8時間養生してSi/Al比が1.30のアルミノケイ酸塩ポリマー硬化体を作製した。これを $\phi 75 \mu\text{m}$ 以下に粉砕し、0.1M硝酸による処理でH型とした。そしてAHFS（ケイフッ化アンモニウム）処理によって、Si/Al比が19.1、細孔径分布が2.5~4.1 nmにピークを示し、比表面積が約1460 cm²/gのメソポーラスなアルミノケイ酸塩ポリマー粉体を作製した。これを、硫酸ニッケルまたは硫酸鉄水溶液

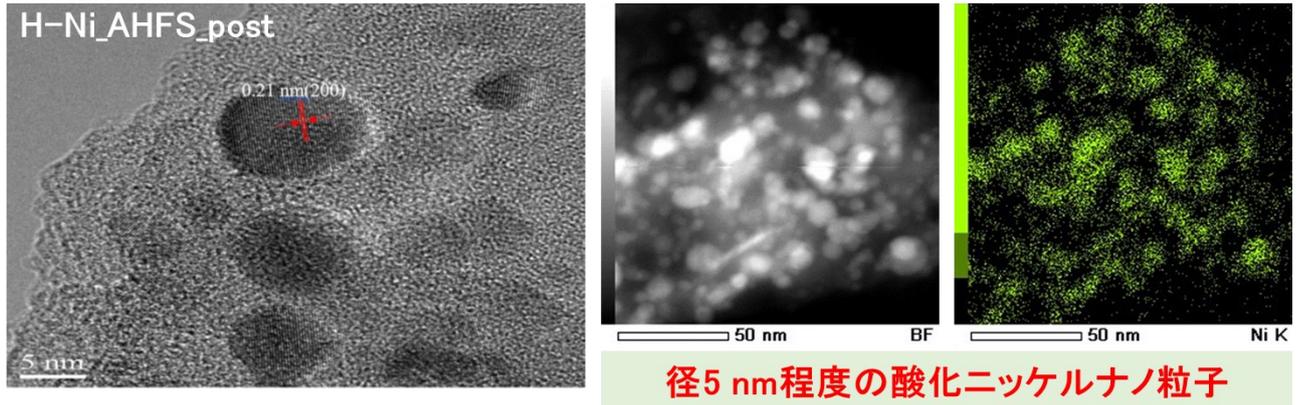


図1 酸化ニッケルナノ粒子担持アルミノケイ酸塩ポリマーの TEM-STEM-EDS 像 (左より、明視野像、暗視野像、Ni 元素マッピング)

中に分散し、強く攪拌しながらアンモニア溶液を滴下して金属水酸化物を共沈させ、洗浄した後、約 550 °C で焼成することによって金属酸化物の粒子をケイ酸塩ポリマー粉体上に分散担持させた (以下、H-Ni_AHFS_post)。得られた生成物は、アルミノケイ酸塩ポリマー上に約 5 nm 径の酸化ニッケルナノ粒子が分散担持されていることがわかる (図 1)。

各種の方法で調製した酸化鉄、酸化ニッケル、およびそれらのナノ粒子を担持したアルミノケイ酸塩ポリマーについて、メタンガスの連続供給系での分解活性を、ガスクロマトグラフによって調べたところ、試料 H-Ni_AHFS_post が最も低温かつ高効率でメタンを触媒分解し、水素が発生することがわかった (図 2 (上))。また、試料 H-Ni_AHFS_post のメタンガス分解反応は、反応初期の分解効率の上昇するフェーズから、安定して分解反応が進行するフェーズに移行することがわかった (図 2 (下))。

本研究において調製した一連の触媒試料のうちで、最も良好なメタン分解活性を示した試料 H-Ni_AHFS_post の反応初期の分解効率が上昇するフェーズについて、反応機構の解析を試みた。

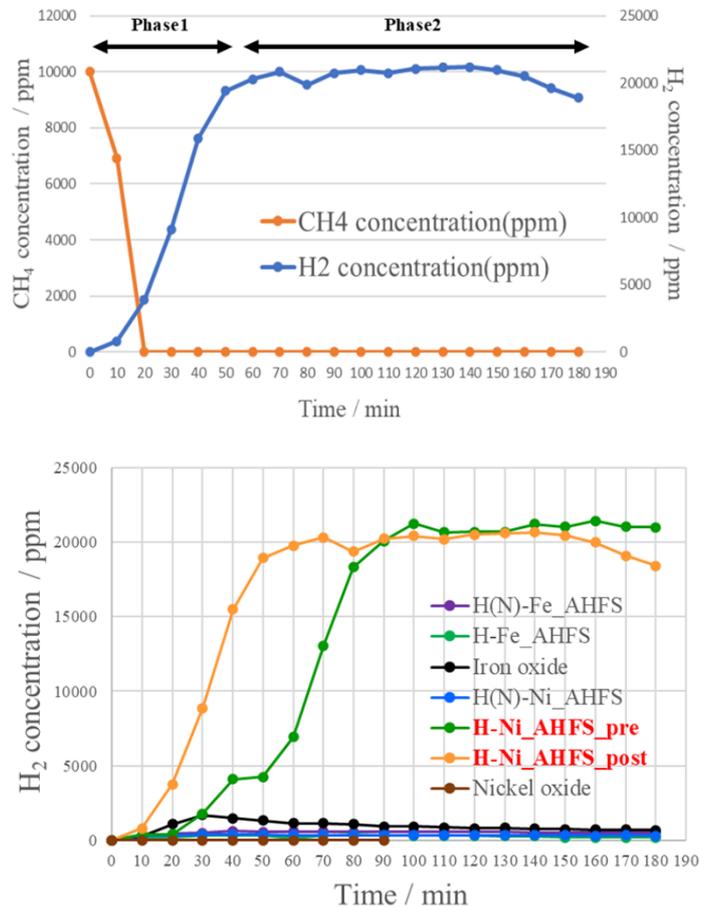


図2 各種触媒のメタン分解挙動 (上図) と試料 H-Ni_AHFS_post の触媒反応によるメタン/水素量の時間変化 (下図)

この初期反応フェーズについて、反応温度に対するメタン分解率の曲線は、

$$r = N \times \ln \eta_{CH_4}$$

※ N = メタンのモル流量

※ η_{CH_4} = メタンの分解率

で表され、アレニウスプロット

$$\ln(r) = -\frac{E}{RT} + \ln r_0$$

が直線（一次）に載ること、さらにこの反応フェーズにおいて、酸化ニッケルの還元化が認められたことから、試料 H-Ni_AHFS_post のメタン分解反応初期フェーズは、金属酸化物触媒の格子酸素原子が触媒反応に寄与する Mars-van Krevelen 機構(M-K 機構) に従っていることを示唆すると考えられた。

以上より、メソポーラスなアルミノケイ酸塩ポリマー硬化体に酸化ニッケルのナノ微粒子を分散担持させた複合体触媒は、メタンガスを高効率で分解し、水素を生産するのに有効な触媒のひとつであることが示された。

3. 共同研究者

安井 万奈（理工学総合研究所 客員次席研究員）

本郷 照久（理工学総合研究所 招聘研究員）

松井 良夫（理工学総合研究所 招聘研究員）

4. 研究業績

4.1 学術論文

T. Kadota, T. Hongo, Y. Matsui, A. Yamazaki, “Preparation of geopolymer forms/iron oxides or nickel oxides composite catalysts and their evaluation of decomposition activity of methane”（投稿準備中）

4.2 総説・著書

4.3 招待講演

4.4 受賞・表彰

4.5 学会および社会的活動

日本粘土学会 会長

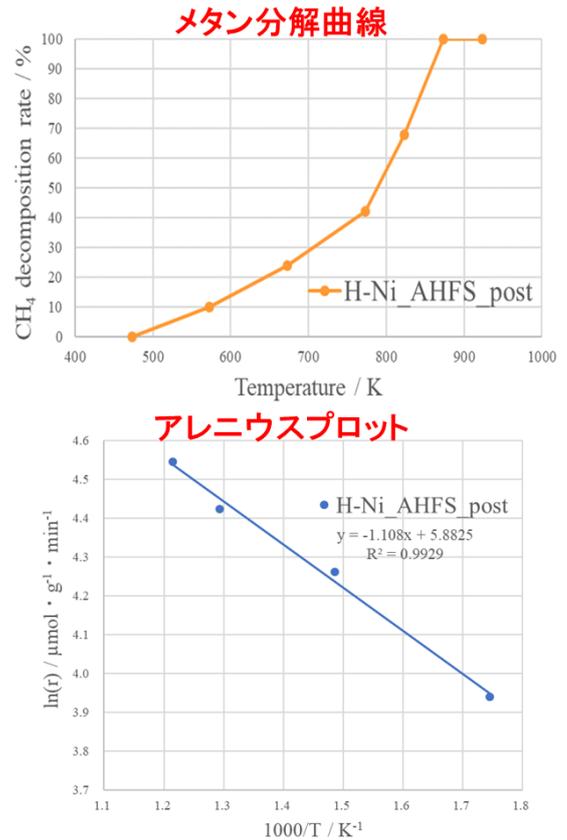


図3 試料 H-Ni_AHFS_post のメタン分解反応初期フェーズの反応温度に対するメタン分解曲線（上図）とアレニウスプロット（下図）

無機マテリアル学会 理事
日本ゼオライト学会 編集委員

5. 研究活動の課題と展望

高活性でレアメタルやレアアース等の金属を使わずに、グリーンに調整できるメタン分解・水素製造触媒の需要は、環境浄化用途のみならず元素戦略上でもますます重要性が高まっていくと推測できる。また基本的に、天然に大量に賦存しながらほとんど未利用または低付加価値利用にとどまっている資源鉱物を主原料とし、安価で簡易かつグリーンな反応で大量製造できるプロセスの構築は、社会実装の上で必要不可欠である。この課題を先行して解決するために、国内外の対象となる原料資源鉱物（工業プロセスからの排出物質、未利用ケイ酸塩質鉱物など）の探索をさらに進めていく必要がある。さらに次のプロジェクト研究では、当該の資源鉱物の探索と循環システムの構築研究の継続を基盤として、より高度で現実的な環境浄化・制御システムと SDGs を実現するためのマテリアルフロー技術の開発研究を実施する準備を行っている。