

委託研究「水素取扱技術の安全性・信頼性を高める疎水性貴金属触媒の開発」
(研究開発テーマ：放射線・放射線場を用いた材料科学技術の開発)
研究成果報告概要

研究開発の概要

(研究実施期間) 平成30年度～令和3年度

(目的) 既存の疎水化触媒技術を援用し、触媒性能の向上を目標とした触媒母材の組成制御技術によって、青森産出材料を用いた触媒製造技術を確立し、青森産出材料を用いた触媒の適用性検討を実施する。青森産出材料である天然鉱物ベントナイトはその組成から触媒母材となる潜在性を秘めている。ベントナイトの天然鉱物故の含有成分の不確定性を考慮し、成分の不確定性が触媒の疎水性や触媒能に与える影響を量子科学センターの研究設備を用いて定量化し、実用化に向けたデータを取得する。

(必要性) 次世代のエネルギー源として「水素」に期待が集まる中、水素安全取扱技術の信頼性を高めることは次世代技術の成立には不可欠である。量研が開発した疎水性貴金属触媒技術を援用した低温水素酸化法の実現とその応用技術は、来る水素社会に対する安全対策となり、未来社会に大きく貢献すると考える。青森県特産の天然鉱物の特性を融合させた触媒は一般化学産業などにおいて新たな化学反応のブレークスルーとなる可能性があると考え、青森産出材料を用いた実用的な触媒を創製することに挑戦するものである。

(新規性) 無機材料を担体とした高疎水性触媒は世界的に類例がなく、令和二年度には本技術の独創性と幅広い工業利用への可能性に対して令和二年度触媒工業協会技術賞を受賞した。明確な新規性の存在については既に3つの特許に纏められている。

(独創性) 本委託研究では上記の疎水性触媒の開発で精査されていなかった触媒の母材である無機多孔材料に着目し、従来の触媒製造において触媒性能向上のために化学処理で付与していた表面酸性度を青森県特産の天然鉱物ベントナイトが有する固体酸の効果に置き換え、触媒能力を大幅に向上させることに挑戦し成功した。

(有用性) 本技術は原子力分野の水素酸化処理要求をはじめ、酸化反応に係る一般化学産業など幅広い適用可能性を有する。

研究成果

青森特産天然鉱物「ベントナイト」を触媒母材とする疎水性触媒の創製

- ・従来の触媒製造にて注目度が低かった触媒の母材となる多孔性無機材料が触媒活性に与える影響を研究の焦点とし、特に固体酸の特性を有する無機材料が触媒の活性を向上させる可能性に着目した。
- ・固体酸を有する無機材料として青森特産の天然鉱物であるベントナイトを候補材料とした。
- ・従来の触媒において母材となるシリカやアルミナは工業的に製造され、その品質は均一である。対してベントナイトは天然鉱物のため、含有成分に不確定性がある。ベントナイトの固体酸の特徴を維持しつつ、ベントナイトの含有成分の不確定性を緩和させるために疎水性ゼオライトの添加を図った。
- ・ベントナイト触媒は従来の疎水性触媒の製造において、薬剤による化学処理にて発現させていた、「表面酸性度の調整」をベントナイトの固体酸の効果に置き換え、「疎水度の調整」を添加するゼオライトの主成分であるシリカ成分とアルミナ成分の比率調整による疎水度の制御に置き換えている。
- ・従来の触媒製造では貴金属の粒子径は触媒母材となる多孔性無機材料の孔径に依存していたが、本研究で開発した孔径に依存しない貴金属粒子径の制御法を組み入れ、触媒反応を妨害するガス種の影響を受けにくくし、触媒にて反応させるガス種に最適な貴金属粒子径に制御した。
- ・上記の工夫を組み入れたベントナイト触媒の創製に成功。ベントナイト触媒の作製手法を確立した。

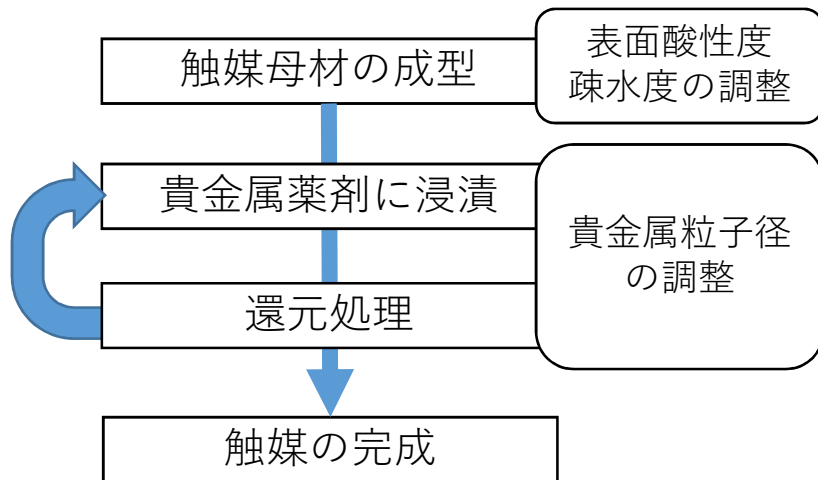


図1 ベントナイト触媒の製造法

表1 従来の疎水性触媒との相違点

	従来の市販 疎水性触媒	ベントナイト触 媒
表面酸性度 の調整	薬剤処理	ベントナイトの 固体酸＋疎水性 ゼオライトの固 体酸
疎水度の調 整	シラン薬剤 処理	疎水性ゼオライ トの添加
被毒ガス影 響の緩和	疎水基の効果	貴金属粒子径の 調整

研究成果 青森発の触媒の実現を目指して

「ベントナイト」触媒による高効率な室温水素酸化の実現

- ・次世代のエネルギー源として「水素」に期待が集まる中、水素安全取扱技術の信頼性を高めることは次世代技術の成立には不可欠である。室温で確実に水素を酸化できる触媒の実現と、その触媒を活用した応用技術は、来る水素社会に対する安全対策となり、未来社会に大きく貢献すると考える。
- ・ベントナイト触媒の性能評価として室温水素酸化反応に着目した。
- ・室温水素酸化反応の触媒による違いを明確とするため、効率的な触媒反応が特に困難な条件である低濃度水素の室温酸化を評価対象とした。
- ・前頁に紹介した創意工夫を加えた白金担持ベントナイト触媒（最新版, 図2）の低濃度水素酸化性能につき、図3に示す。図3の最右の結果が白金担持ベントナイト触媒（改）の水素酸化性能であり、昨年度の試作品であった白金担持ベントナイト触媒の水素酸化反応率58%を大きく凌ぐ、高精度ガスクロマトグラフ（島津製作所製GC-2010plus-BID）において未反応の水素ガスが検知できないレベルである99.9%以上を示した。この性能の差は反応工学の指標である総括反応速度の比較では極めて大きな差であり、市販の水素酸化触媒（白金アルミナ触媒）と比較した場合は、特にその性能の違いは歴然となった。



図2 白金担持ベントナイト触媒の外観

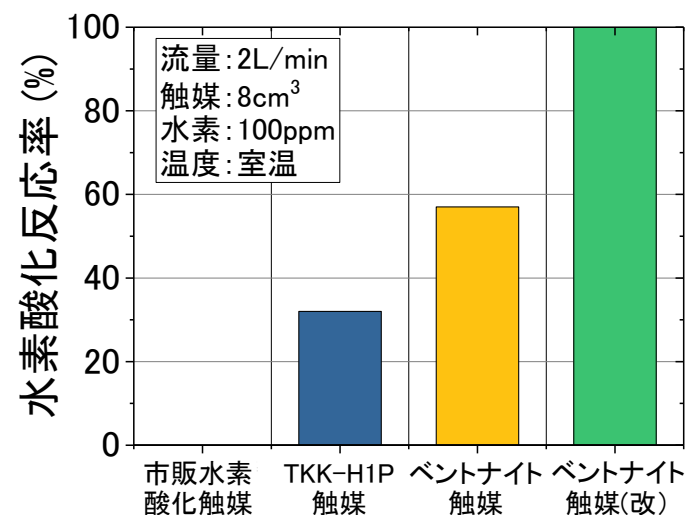


図3 ベントナイト触媒の高触媒活性の評価例

研究成果 青森発の触媒の実現を目指して

「ベントナイト」触媒による植物ホルモン「エチレングス」の室温酸化処理の実現へ

- ・ベントナイト触媒の魅力を高めるためには、本触媒が水素の酸化以外の多様な触媒反応に適用可能であることを示す必要がある。
- ・触媒を用いた化学反応として代表例は炭化水素ガスの酸化であり、エチレングスの酸化はその典型例である。
- ・エチレングスは図4に示す通り、「植物ホルモン」として有名な物質である。植物自体が分泌するエチレングスにより果実の組織である細胞壁の分解に関わる酵素の合成を誘導することで、果実を色付け・柔らかくし成熟した状態に導く。リンゴやバナナ等は特にエチレングスの影響が大きいクリマクテリック果実である。また、野菜や果物は収穫後も自ら分泌するエチレングスにより老化が進行することが知られている。
- ・上記のエチレングスの作用を抑制するために、従来は高二酸化炭素、低酸素の条件下での雰囲気制御(CA)貯蔵やエチレン吸収剤などが用いられる。
- ・エチレングスを室温分解する触媒は報告例が限られており、それらの触媒は疎水性ではないので、空気中の水蒸気やエチレングスの酸化で生じる水蒸気により反応の持続が阻害される。対して、ベントナイト触媒はエチレングスの触媒表面への選択的吸着性を触媒に付与し、また疎水性を有するため、通常触媒では不可能な極微量のエチレングスの分解が高反応率で可能であることを示した(図5)。

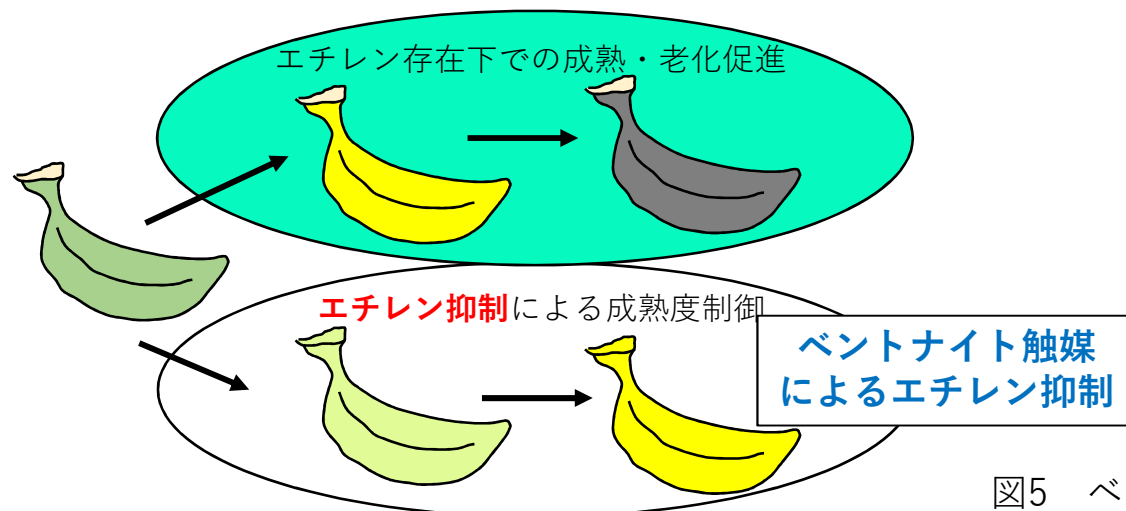


図4 植物ホルモン・エチレングスの影響

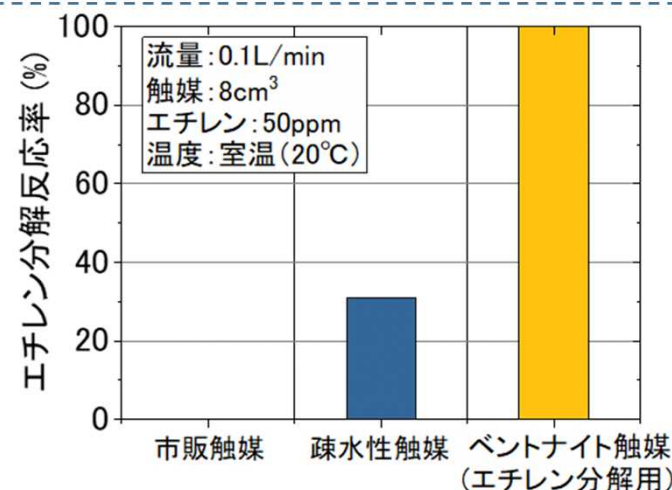


図5 ベントナイト触媒のエチレン分解反応の評価例
市販触媒で不可能であるエチレングスの室温分解が可能

研究発表

1) 岩井、枝尾：「核融合施設火災時のトリチウム除去システムの性能確保に関する研究」
日本原子力学会2018年秋の大会

2) Y. Iwai, Y. Edao et al., “IMPORTANCE OF PROMOTING COMBUSTION OF HYDROCARBONS BY DETRITIATION SYSTEM IN AN EVENT OF FIRE AT NUCLEAR FUSION FACILITY”,
TOFE-2018, American Nuclear Society

上記以降は多くの創意工夫を含む触媒技術の開発であったため、新規性を喪失させないため、学会等での成果公表は控えた。

研究会等の開催

多くの創意工夫を含む触媒技術の開発であったため、新規性を喪失させないため、研究会の主催や研究会での情報交換は控えた。

発表論文

1) Y. Iwai, Y. Edao et al., “IMPORTANCE OF PROMOTING COMBUSTION OF HYDROCARBONS BY DETRITIATION SYSTEM IN AN EVENT OF FIRE AT NUCLEAR FUSION FACILITY”,
Fusion Science and Technology, 75, 399-404, 2019

多くの創意工夫を含む触媒技術の開発であったため、新規性を喪失させないため、以降の論文公表は控えた。

青森県内への波及効果

青森県量子科学センターの支援の下、当方が持つ技術と興味を持っていただけるオリジナリティある研究開発をおこなっている青森県企業とのマッチングを積極的に図り、日本砥研㈱から提供いただいたベントナイトの特徴を生かす新たな触媒製造法を考案し、今回の成果に到達した。今後も本技術に興味を持っていただける企業と共同で「青森発の新しい技術の創製」につなげていきたいと考える。