

## N-2

**超臨界二酸化炭素水素化用球状中空ルテニウム-シリカ複合触媒の調製**  
**Preparation of hollow spheres of ruthenium-silica composite catalyst for supercritical**  
**carbon dioxide hydrogenation**

○榎本亮太<sup>1</sup>, 梅垣哲士<sup>2</sup>, 小嶋芳行<sup>2</sup>\*Ryota Enomoto<sup>1</sup>, Tetsuo Umegaki<sup>2</sup>, Yoshiyuki Kojima<sup>2</sup>

Abstract: Ruthenium-based catalyst is one of the highly active catalysts for carbon dioxide hydrogenation reaction. The morphological effect of nickel based catalyst including composite catalyst on their activity was reported. However, the preparation of ruthenium based catalyst have not reported that the morphology and the catalytic activity was not clear. In this study, at first we synthesized the ruthenium-silica composite spheres by using the sol-gel method. Farther, the hollow ruthenium-silica spheres was made by in-situ synthesized that the effects of some conditions synthesized their catalytic form.

## 1. 緒言

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を水素化し資源化することは CO<sub>2</sub> の排出量を抑える手段として有効とされている。ルテニウムは CO<sub>2</sub> の水素化に対して高い触媒活性を示すことが報告されている。しかし、ルテニウムを高温下で水素化触媒として用いた場合、粒子が凝集してしまう。この問題に対して当研究グループではルテニウムとシリカを複合化することによりルテニウム粒子の分散を試みた。また、形態制御を行うにあたり球状中空体に着目した。球状中空体は均質な形状をもつため形態が活性に与える影響を解明しやすい。また、球の外表面だけでなく、内面を反応場として利用できるため、高い活性が期待できる。先行研究では犠牲層としてポリスチレン(PS)を用いて、球状中空ルテニウム-シリカ (Ru-SiO<sub>2</sub>) 複合触媒の調製を行った。しかし、PS を完全に除去することができず、PS 残さによる活性の低下が懸念された。そこで本研究では犠牲層を用いない球状中空 Ru-SiO<sub>2</sub> 複合触媒の調製方法について検討を行う。球状シリカを形成する方法にテトラエトキシシラン (TEOS)、水およびリジンやアルギニンなどの塩基性アミノ酸を含有する塩基性条件(pH 9~10)で、TEOS の加水分解および縮合反応により球状シリカを得る方法がある<sup>[1]</sup>。また、Ni-SiO<sub>2</sub> 複合触媒において、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH<sub>4</sub>) とアンモニアボラン (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) を用いた水素発生をともなう液相還元法により、球状中空体を形成することが報告されている<sup>[2]</sup>。この 2 つの方法を組み合わせることで、犠牲層の除去を必要とせず球状中空 Ru-SiO<sub>2</sub> 触媒を調製することが期待できる。本研究では調製条件が球状中空 Ru-SiO<sub>2</sub> 触媒の形態に与える影響について検討を行った。

## 2. 方法

塩化ルテニウム水和物 Ru / (Ru + Si) = 0.1~0.5 mol%, エタノール 84.6 cm<sup>3</sup>, 純水 20.7 cm<sup>3</sup>, L(+)-アルギニン 0.39 g および TEOS 5.54 cm<sup>3</sup> を混合し、温度 70°C で 3 h 攪拌することで、前駆体である球状 Ru-SiO<sub>2</sub> 触媒を得た。この前駆体 0.025 g に NaBH<sub>4</sub> 0.005 g, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> 0.028 g および純水 5 cm<sup>3</sup> を加え温度 40~70°C で攪拌し、前駆体内部で水素を発生させることで球状中空 Ru-SiO<sub>2</sub> 触媒を得た。得られた試料のキャラクタリゼーションは、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて行った。

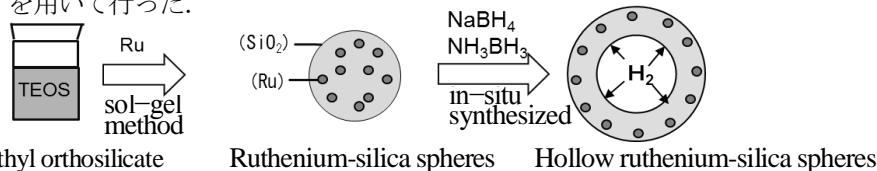


Figure 1. preparation process of hollow ruthenium-silica spheres

## 3. 結果

Figure 2 に各ルテニウム添加量で調製した球状 Ru-SiO<sub>2</sub> 触媒の結果を示す。いずれの試料においても球状が確認できた。しかし、ルテニウム添加量の違いに応じて球形、および粒径に違いがみられた。ルテニウム添加量 0.1 mol% で調製した試料では 1 μm 程度の球状体が得られた。ルテニウム添加量 0.3 mol% で調製した試料では粒径 1 μm 程度の球状体と 0.2 μm 程度の球状体の混在が確認された。ルテニウム添加量 0.5 mol% で調製した試料では 0.2 μm 程度の球状体が主と

1 : 日大理工・院 (前)・応化, 2 : 日大理工・教員・応化

して確認された。これは TEOS の加水分解および縮合反応における溶媒の pH 変化が原因と考えられる。塩化ルテニウムの添加量の応じて溶媒の pH は 8.7~9.6 の範囲で変化した。pH が変化したことで TEOS の加水分解および縮合反応速度に影響を与え、pH が高いものでは速やかに反応が進行し核を生成し、TEOS の大部分が核成長に消費され 1 μm 程度の球状体を生成。pH が低いものでは反応がゆるやかに進行し、TEOS の大部分が核の生成に消費されたため 0.2 μm 程度の球状体が生成したと考えられる。

ルテニウム添加量 0.1 mol% で調製した試料に関して温度 40°C~70°C にて NaBH<sub>4</sub> および NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> を用いて中空処理を行った。結果を Figure3 に示す。40°C および 60°C で中空処理を行った試料において形態に大きな変化はみられなかった。透過型電子顕微鏡による観察を行ったところ中空空間の存在が確認できた。70°C で中空処理を行った試料では崩壊した球状体から中空空間の存在が確認できた。水素発生をとまなう液相還元により球状体の内部に中空空間が形成されたことから、試料内部にルテニウムが存在していることが示唆された。

温度 70°C で中空処理を行った試料において温度 80°C、圧力 12.9 MPa の条件下で超臨界二酸化炭素の水素化を行った。超臨界二酸化炭素の水素化試験前後の球状中空 Ru-SiO<sub>2</sub> の SEM 像を Figure4 に示す。調製した試料は超臨界条件下における試験後、変わらず形態を維持していることが確認できた。またガスクロマトグラフィーを用いた分析によりギ酸の生成が確認できたことから、触媒の CO<sub>2</sub> の水素化に対する活性が確認できた。

#### 4. まとめ

本実験の結果より、球状 Ru-SiO<sub>2</sub> の調製においてルテニウムの添加量が試料の形態および粒径に影響を与えることが明らかとなった。これは、塩化ルテニウムにより、TEOS の加水分解および縮合反応における pH が変化した、TEOS が SiO<sub>2</sub> の核生成または核成長のどちらに主として消費されたかに起因するものである。NaBH<sub>4</sub> および NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> を用いた還元法により球状中空 Ru-SiO<sub>2</sub> 触媒の調製に成功した。超臨界条件下における試験を行った結果、中空 Ru-SiO<sub>2</sub> 触媒はギ酸への CO<sub>2</sub> 水素化活性を示し、試験後も変わらず形態を維持していることが確認できた。

#### 5. 参考文献

- [1] R. Watanabe, T. Yokoi, E. Kobayashi, Y. Otsuka, A. Shimojima, T. Okubo, T. Tatsumi, "Extension of size of monodisperse silica nanospheres and their well-ordered assembly", *Journal of Colloid and Interface Science* 360 pp1-7 (2011)
- [2] T. Umegaki, Q. Xu, Y. Kojima, "In-situ synthesized spherical nickel-silica composite particles for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane", *Journal of Alloys and Compounds*, 580, S313-S316 (2013)

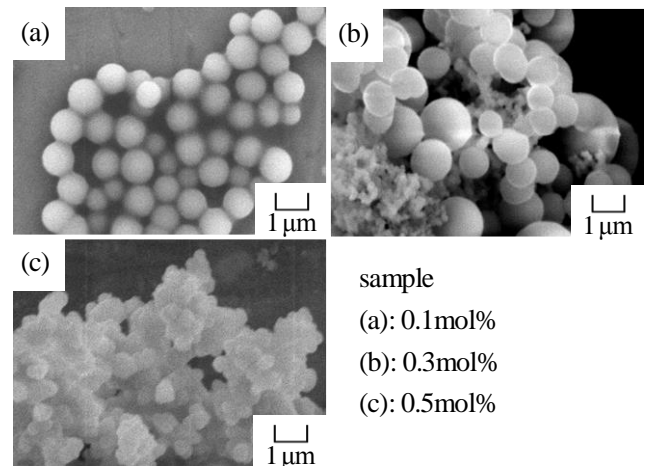


Figure2. SEM images of ruthenium-silica spheres prepared for various amount of ruthenium.

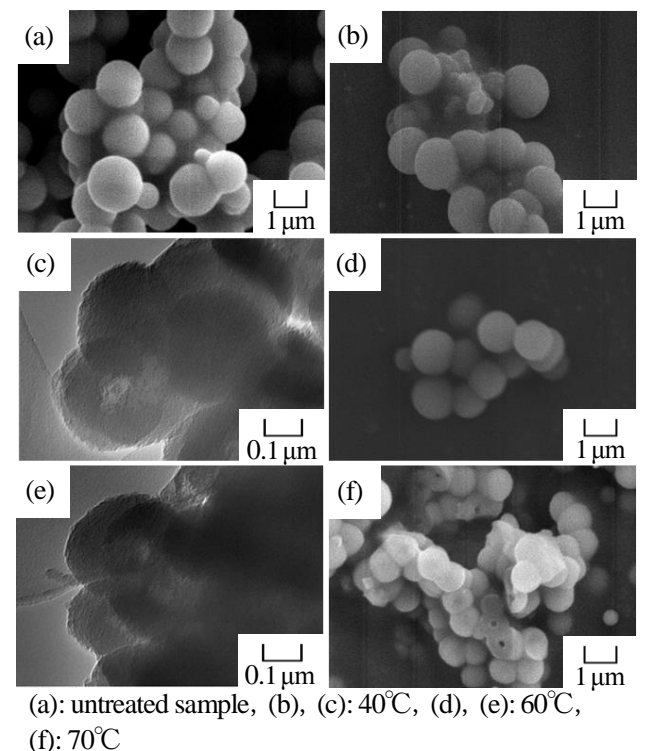


Figure3. SEM and TEM images of hollow ruthenium-silica spheres prepared for various temperature.

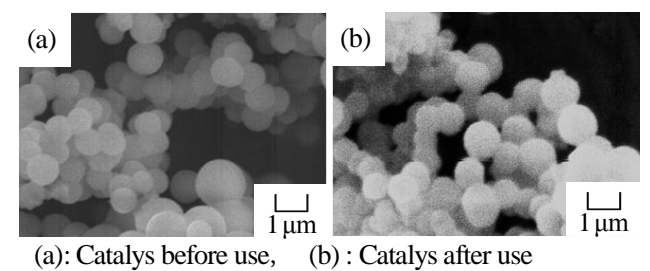


Figure4. SEM images of hollow ruthenium-silica spheres.