

[https://shingi.jst.go.jp/kobetsu/chiba-u/2016\\_chiba-u.html](https://shingi.jst.go.jp/kobetsu/chiba-u/2016_chiba-u.html)

February 28, 2017, 10:00–10:25

JST東京本部別館1階ホール（東京・市ヶ谷）

平成28年度 千葉大学新技術説明会

# チタン-銅-有機ハイブリッド細孔性結晶の発明 と一酸化炭素(CO)選択酸化への応用

千葉大学 大学院理学研究科

准教授 泉 康雄



# 本講演の内容

## (A) 本技術の学術的内容

1. 背景（一酸化炭素）
2. 従来技術（CO選択酸化触媒）
3. 概要
4. 触媒の合成法
5. 反応試験結果
6. 推定作用機構

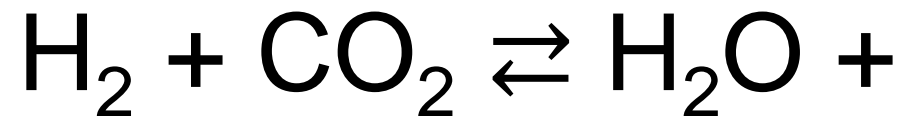
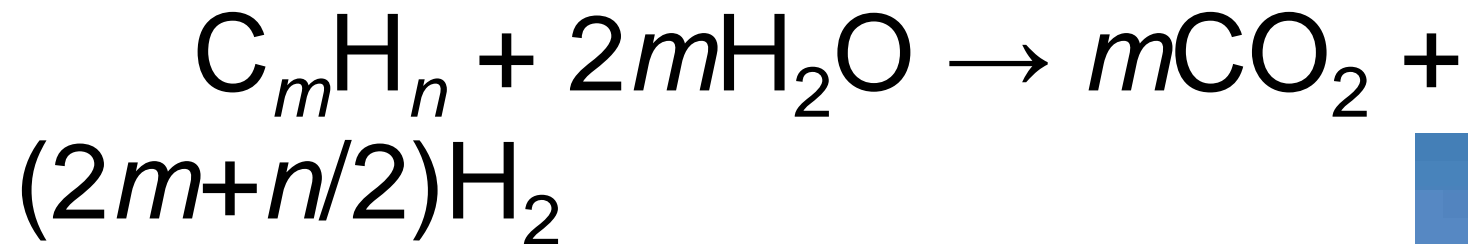
## (B) 本技術の実用的位置付け

1. 従来技術
2. 本技術と従来技術の比較
3. 本技術の特徴
4. 想定される用途
5. 実用化に向けた課題
6. 企業への期待
7. 本技術に関する知的財産権
8. 産学連携の経歴
9. お問い合わせ先

謝辞

# 一酸化炭素 (CO) の発生

化石資源（石油、天然ガス） $C_mH_n$ から水素 $H_2$ を得る場合、化学平衡により必ずCOが含まれる。



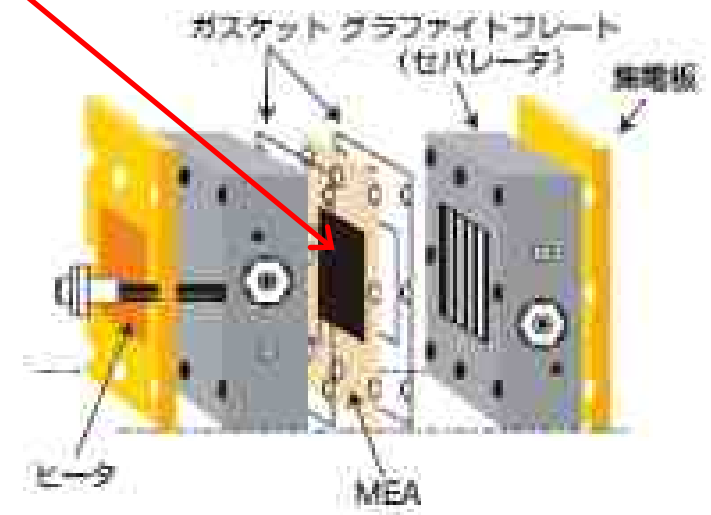
コスモエンジニアリングのウェブサイト  
[www.cosmoeng.co.jp/service/ctg02/hydrogen/steampeforming.htm](http://www.cosmoeng.co.jp/service/ctg02/hydrogen/steampeforming.htm)

# CO酸化触媒

COは微量でも、燃料電池中の白金触媒に強く結合して失活させる。H<sub>2</sub>はそのままに、微量COを酸化して除去する技術が必要である（Preferred oxidation; PROX）。



東陽テクニカのウェブサイト  
[www.toyo.co.jp/material/products/detail/EFC.html](http://www.toyo.co.jp/material/products/detail/EFC.html)



# CO酸化触媒 (例1)

Au/TiO<sub>2</sub>触媒 (あるいは別の金属酸化物担体)

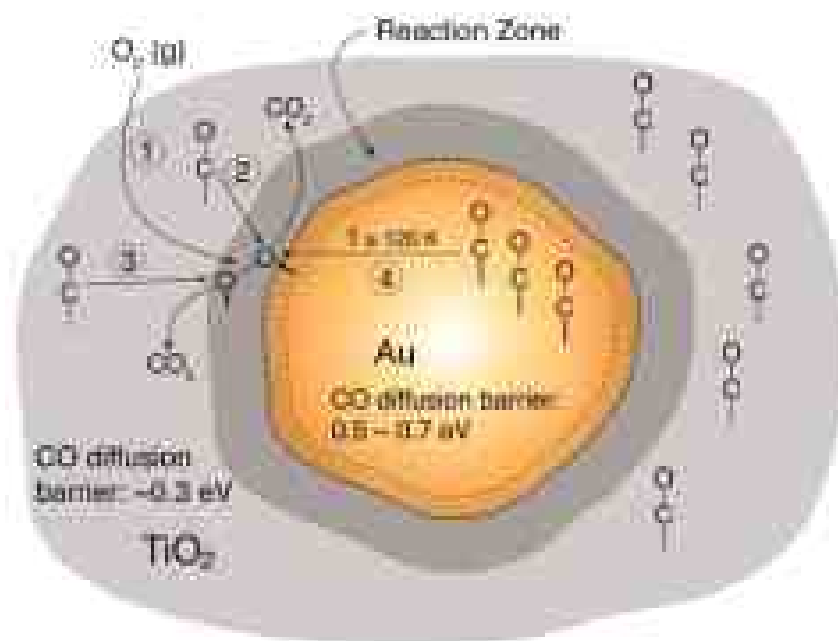
CO酸化活性は非常に高いが、PROX選択性は低い。

Au表面のCOが、AuとTiO<sub>2</sub>との界面のO<sub>2</sub>と反応

“Recent advances in the preferential thermal/photo-oxidation (PROX) of carbon monoxide: noble versus inexpensive metals and their reaction mechanisms”,

Y. Yoshida and Y. Izumi, *Catalysis Surveys from Asia*, **20**(3), 141–166 (2016), DOI: 10.1007/s10563-016-9216-8

120 K以下の実験により、 $\text{TiO}_2$ 上のCOが界面の $\text{O}_2$ と反応するという説もあり



“Recent advances in the preferential thermal/photo-oxidation (PROX) of carbon monoxide: noble versus inexpensive metals and their reaction mechanisms”,  
Y. Yoshida and Y. Izumi, *Catalysis Surveys from Asia*, **20**(3), 141–166 (2016), DOI: 10.1007/s10563-016-9216-8

# CO酸化触媒 (例2)

---

## CuO/CeO<sub>2</sub>触媒

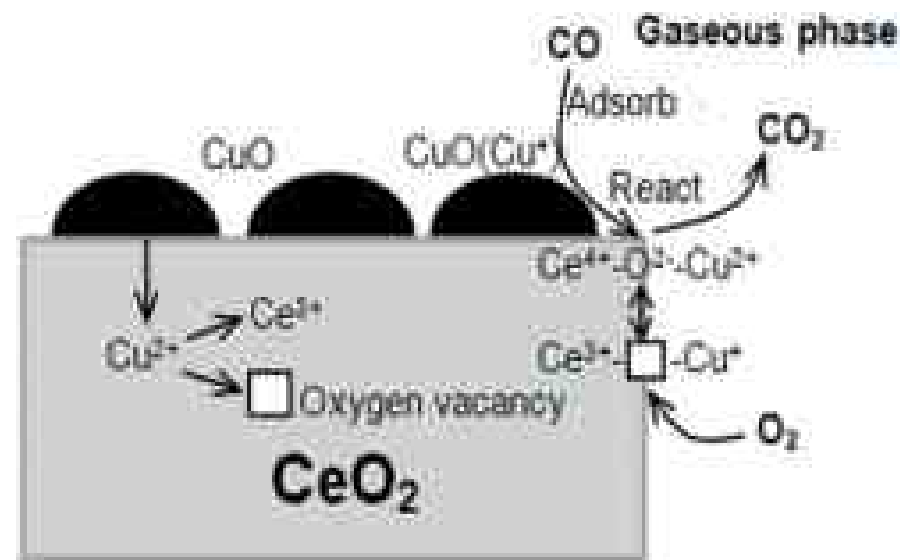
PROX高選択的だが、CO酸化活性は貴金属に準じる。

Ce<sup>4+</sup>およびCu<sup>2+</sup>の酸化還元を利用

“Recent advances in the preferential thermal/photo-oxidation (PROX) of carbon monoxide: noble versus inexpensive metals and their reaction mechanisms”,  
Y. Yoshida and Y. Izumi, *Catalysis Surveys from Asia*, **20**(3), 141–166 (2016), DOI: 10.1007/s10563-016-9216-8

まず表面OがCOと反応、あとでO<sub>2</sub>が欠陥を埋める。

Cuの代わりにCo, Niを、Ceの代わりにMn, Feを用いる組み合わせも検討されている。



“Recent advances in the preferential thermal/photo-oxidation (PROX) of carbon monoxide: noble versus inexpensive metals and their reaction mechanisms”,

Y. Yoshida and Y. Izumi, *Catalysis Surveys from Asia*, **20**(3), 141–166 (2016), DOI: 10.1007/s10563-016-9216-8



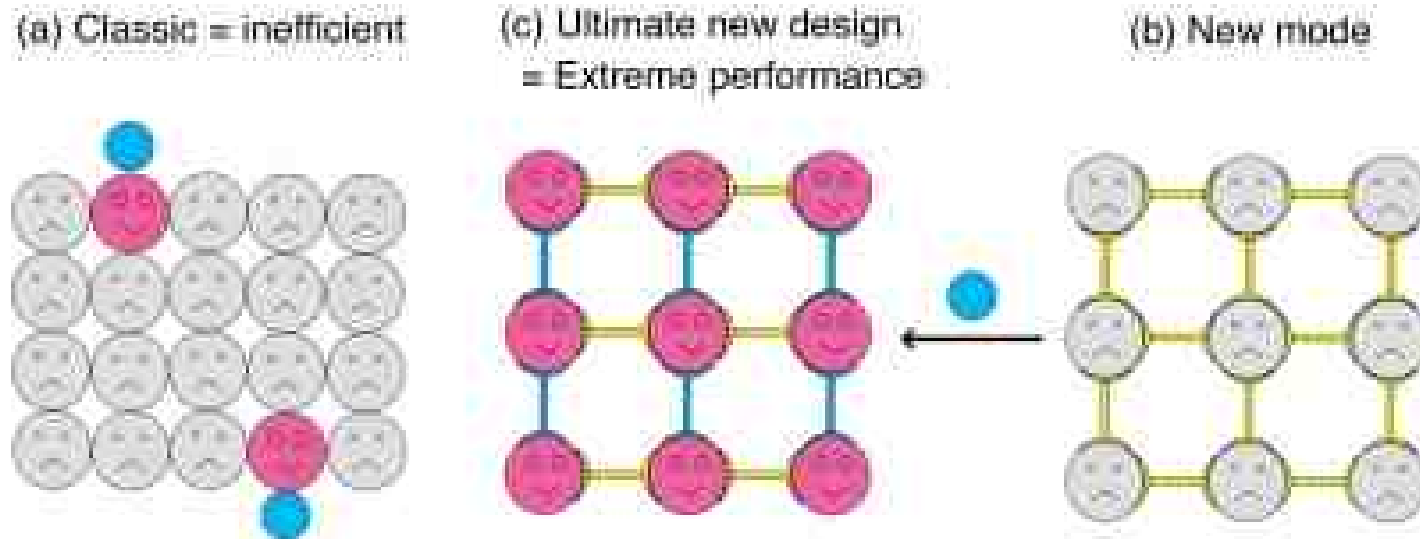
## 本技術の概要

チタン(Ti)-銅(Cu)-有機ハイブリッド細孔性結晶ができることを見出した。

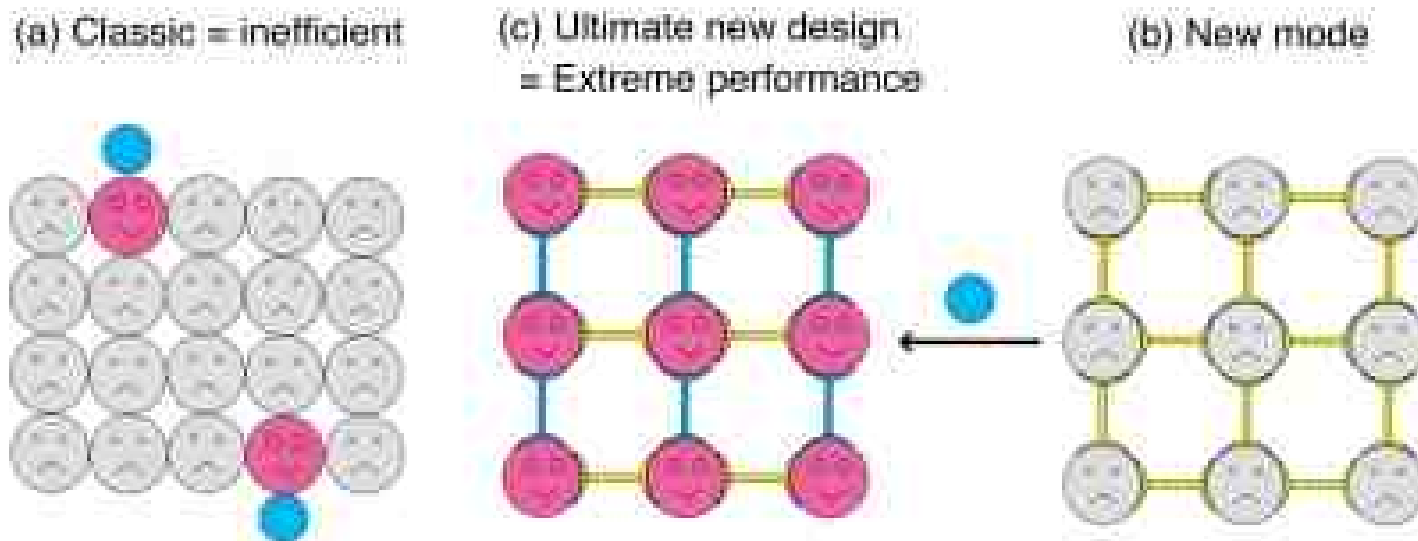
Ti-O-Cuが結合することで、不均一系触媒の界面サイトを結晶構造の一部に取り込んだモデルになっている。

CO PROXで、従来最高活性のCuO-CeO<sub>2</sub>触媒を凌ぐ活性が示され、水素精製用に特許申請

# CO酸化触媒 (本技術)



- a 従来技術のAu/TiO<sub>2</sub>およびCuO-CeO<sub>2</sub> (青丸：AuやCuO、灰丸：担体、赤丸：活性な界面)
- b 関連技術の有機無機ハイブリッド細孔性結晶 (灰丸：無機、黄コネクター：有機)



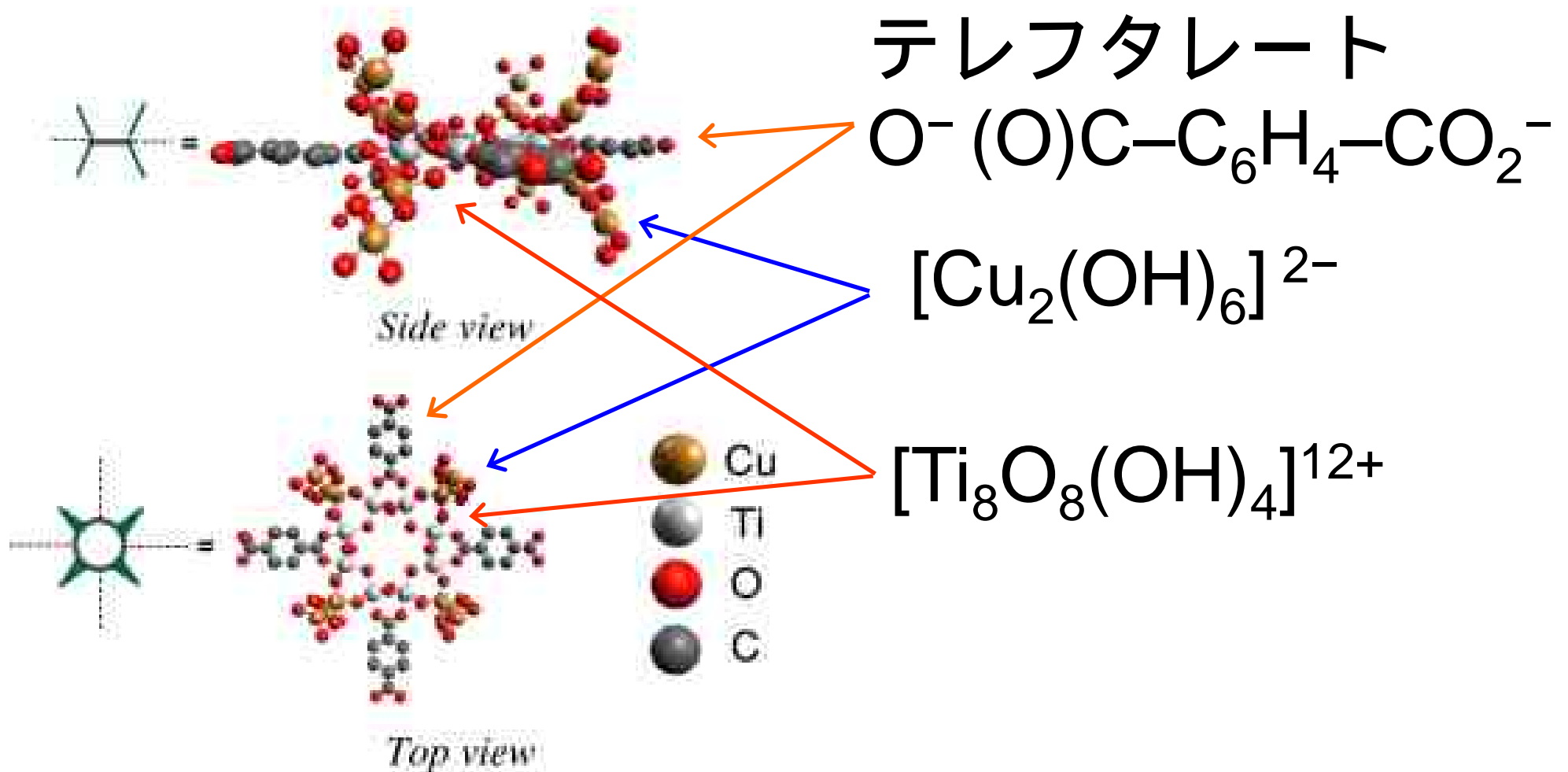
c 本技術（黄コネクター：有機、青コネクター：無機(Cu)、赤丸：担体相当の無機(Ti)は全て活性）

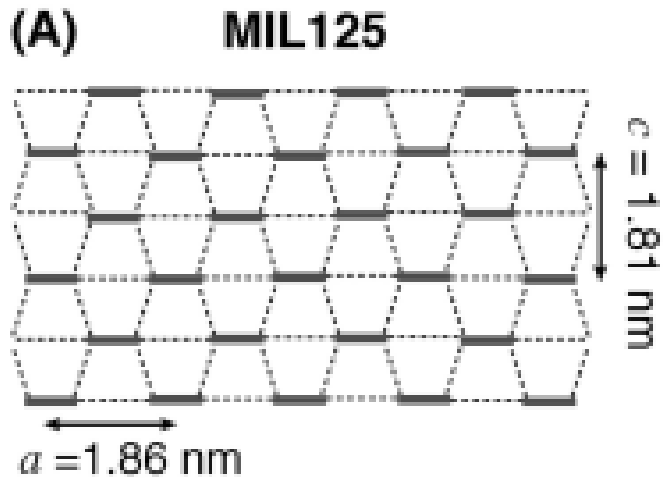
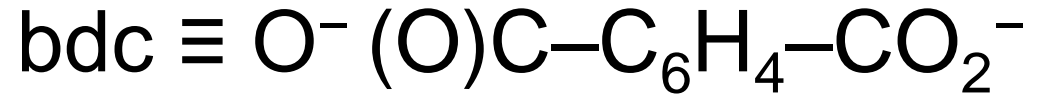
"Binary metal (Ti, Cu) oxyhydroxy-organic (terephthalate) framework: an interface model nanocatalyst for hydrogen purification",

Y. Yoshida and Y. Izumi, *Journal of Catalysis*, **332**, 1-12 (2015). DOI: 10.1016/j.jcat.2015.09.007

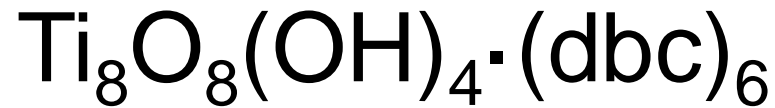
# CO酸化触媒 (合成法)

Coordination to  $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4]^{12+}$  cluster

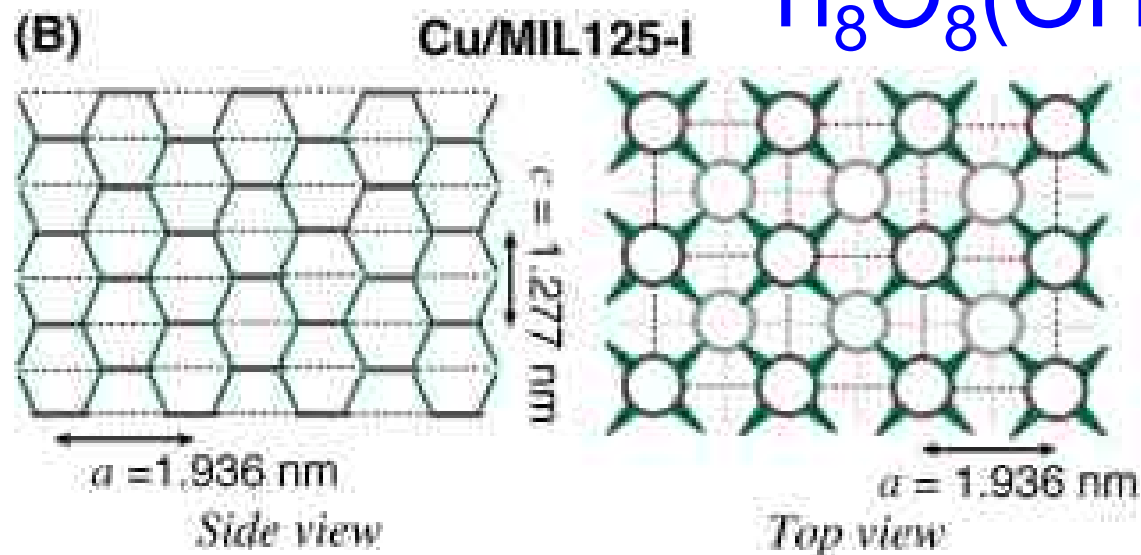


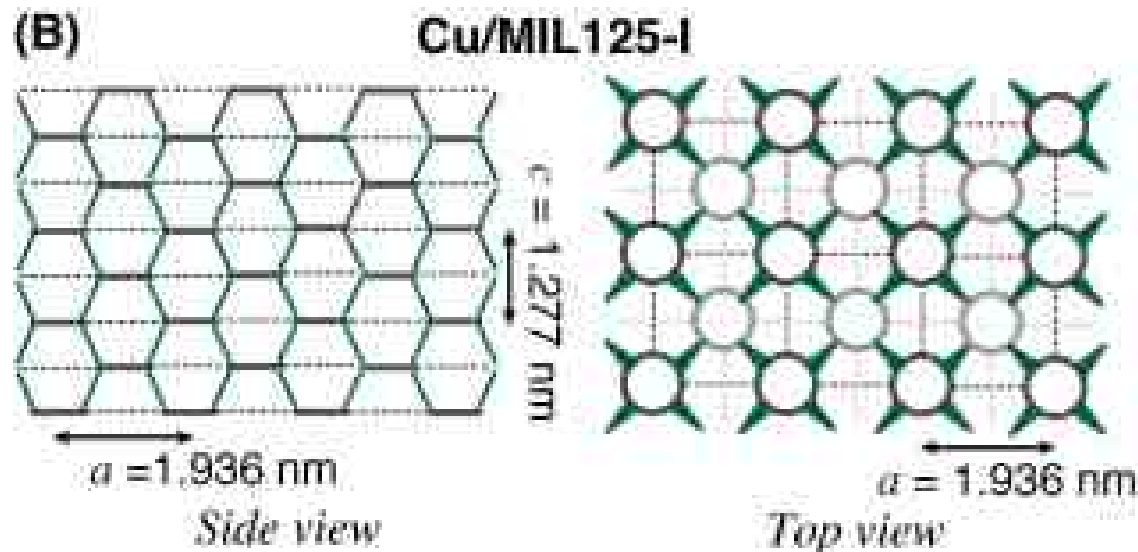


有機無機ハイブリッド細孔性結晶  
MOF

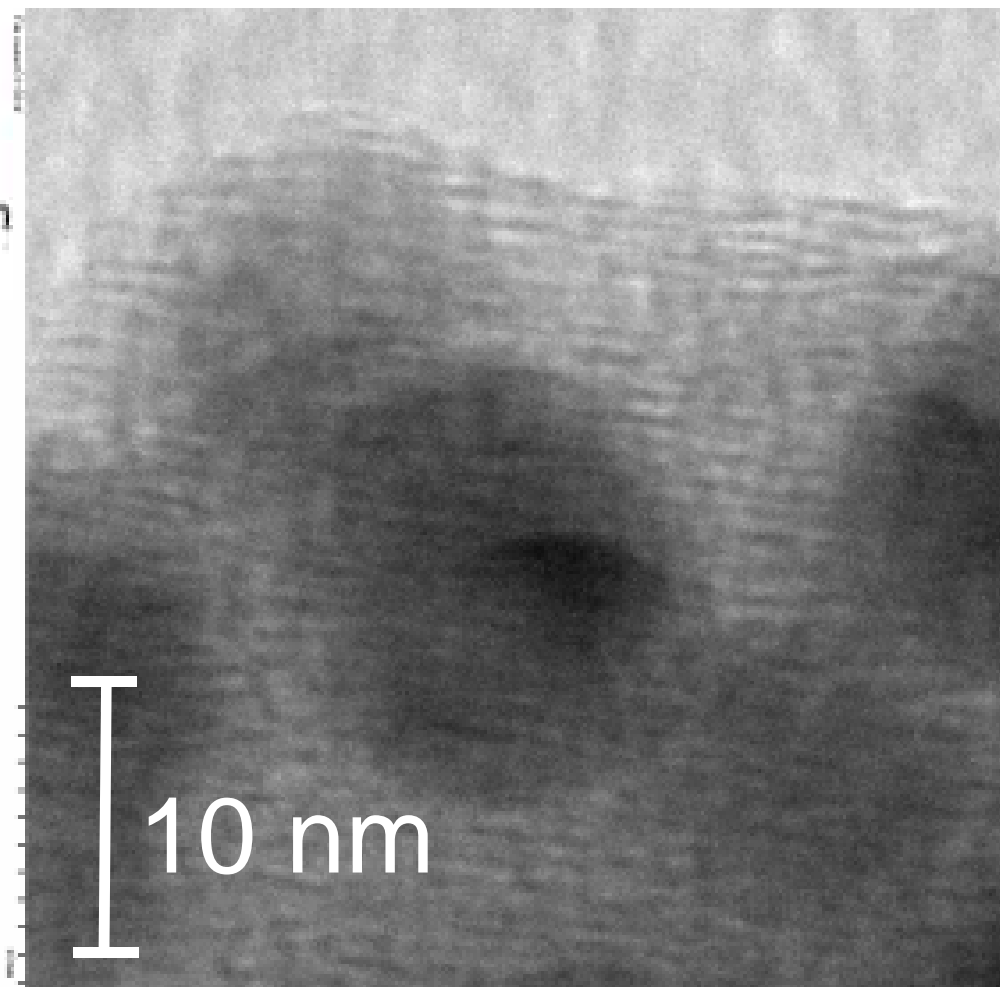


Binary MOF



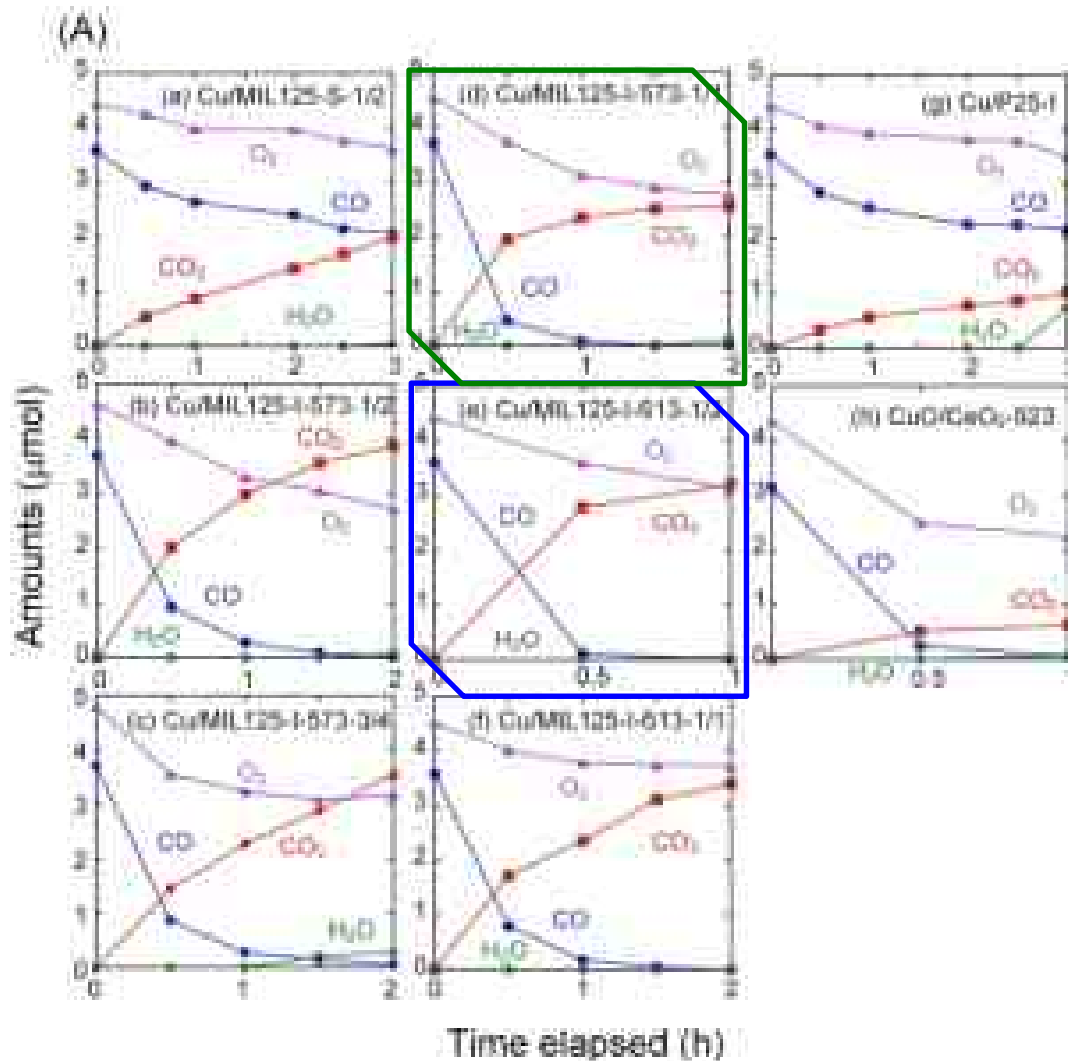


High-resolution transmission electron microscopy



$ab$ 面の積層（層間隔  
0.639 nm）が見えている。

# 試験結果1



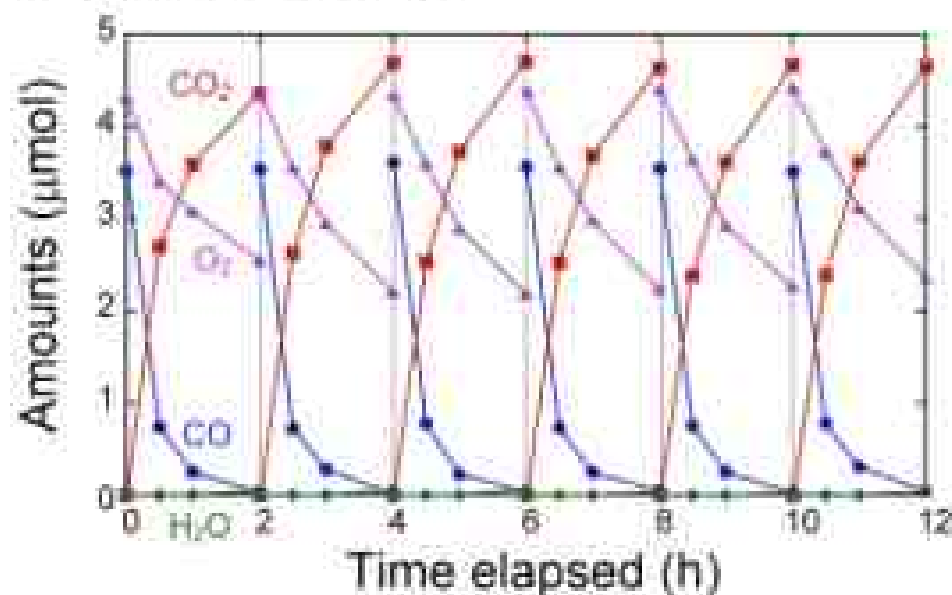
CO 63 Pa, O<sub>2</sub> 76 Pa,  
H<sub>2</sub> 6.3 kPa, 323 K, 触  
媒50 mgにて閉鎖系反  
応試験

573 K, Cu/Ti =  
1/1 ; Cu/Ti = 1/2, 613 K  
で合成

Ti<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>·(dbc)<sub>2</sub>·[Cu<sub>2</sub>  
(OH)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>が特にCO

## 試験結果2

(B) Cu/MIL125-I-613-1/2



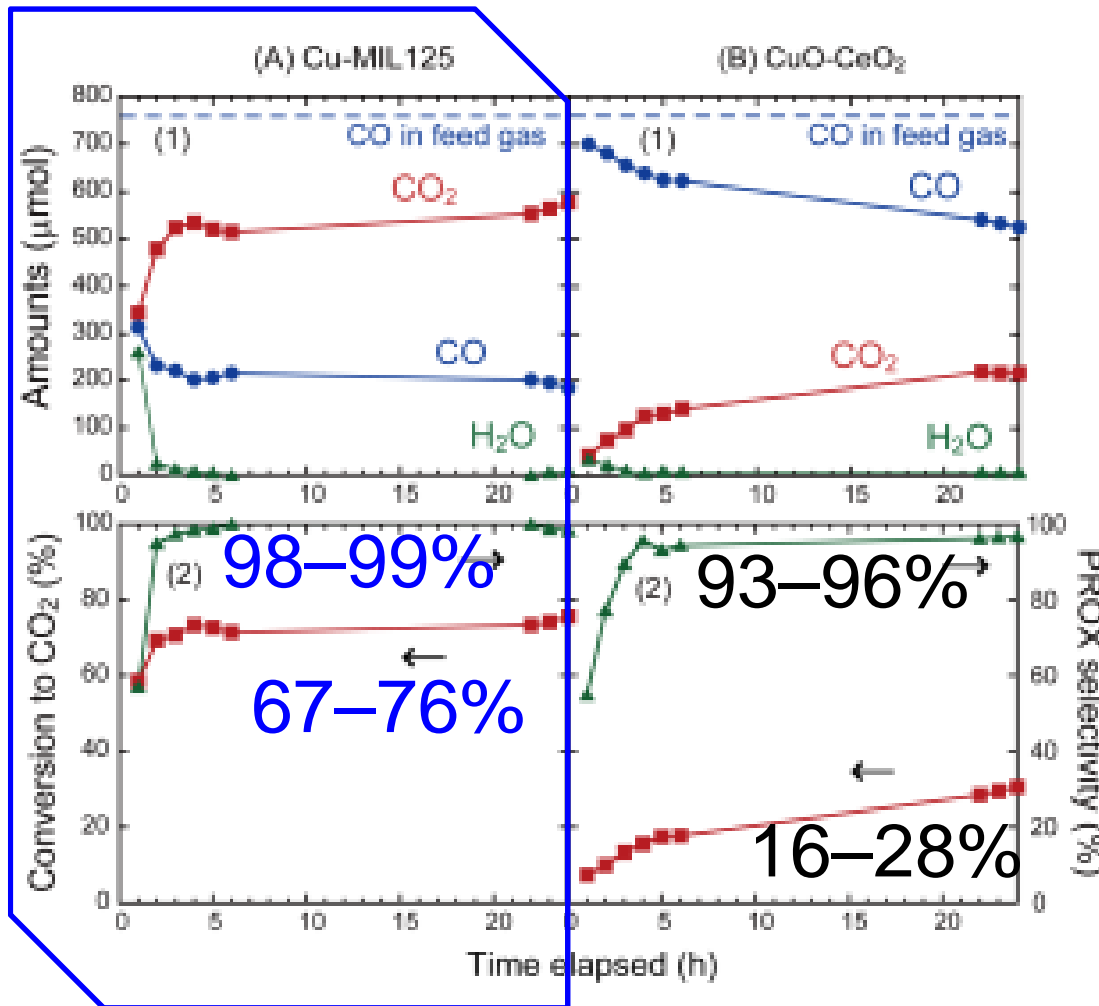
Cu/Ti = 1/2, 613 Kで合成した

Ti<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>·(dbc)<sub>2</sub>·[Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>で繰り返し反応試験

6回で失活無し



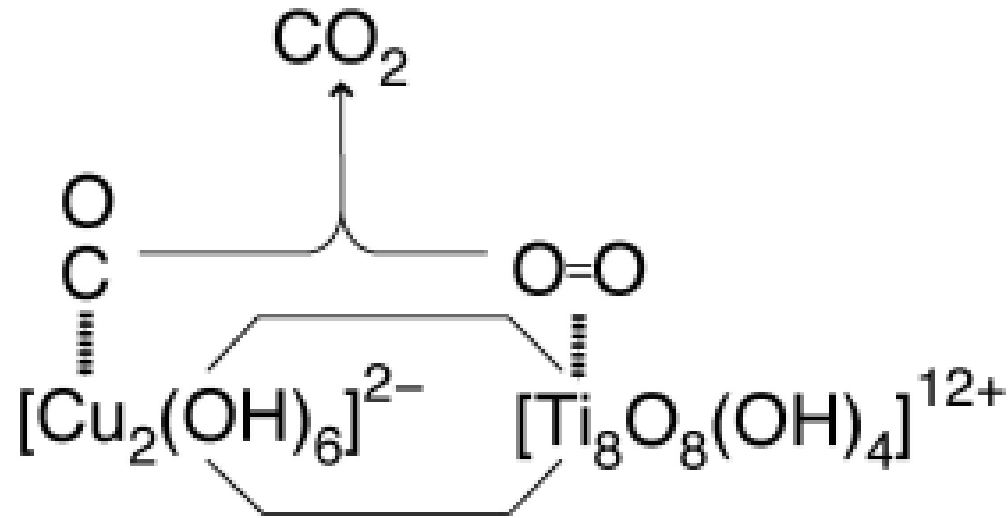
# 試験結果3



微量O<sub>2</sub>雰囲気の前処理後、CO 0.5 kPa, O<sub>2</sub> 0.5 kPa, H<sub>2</sub> 51 kPa, 323 K, 触媒 100 mgにて流通系反応試験

Cu/Ti = 1/2, 613 Kで合成したTi<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>·(dbc)<sub>2</sub>·[Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>は、CuO-CeO<sub>2</sub>よりもCO PROX高活性、高選択的

# 推定作用機構



Au/TiO<sub>2</sub>やCuO-CeO<sub>2</sub>の作用機構に類似して、**Cu-O-Ti界面**付近のO<sub>2</sub>がCu上のCOと反応すると推定

## 従来技術とその問題点(1)

すでに実用化されている従来技術には、  
CuO–CeO<sub>2</sub>触媒および担持Au触媒を用いた  
CO酸化作用が知られているが、

レアアースのCeおよび貴金属のAuが高  
価

の問題があり、水素エネルギーのコスト高  
の要因となっている。

## 従来技術とその問題点(2)

すでに実用化されている水素生成技術としては、圧力スイング法やPd膜分離も知られているが、

設備やコストの規模が大きく、初期投資が大きい

問題があり、工場・事業所以外でのパーソナルな適用はなされてこなかった。

# 本技術と従来技術との比較

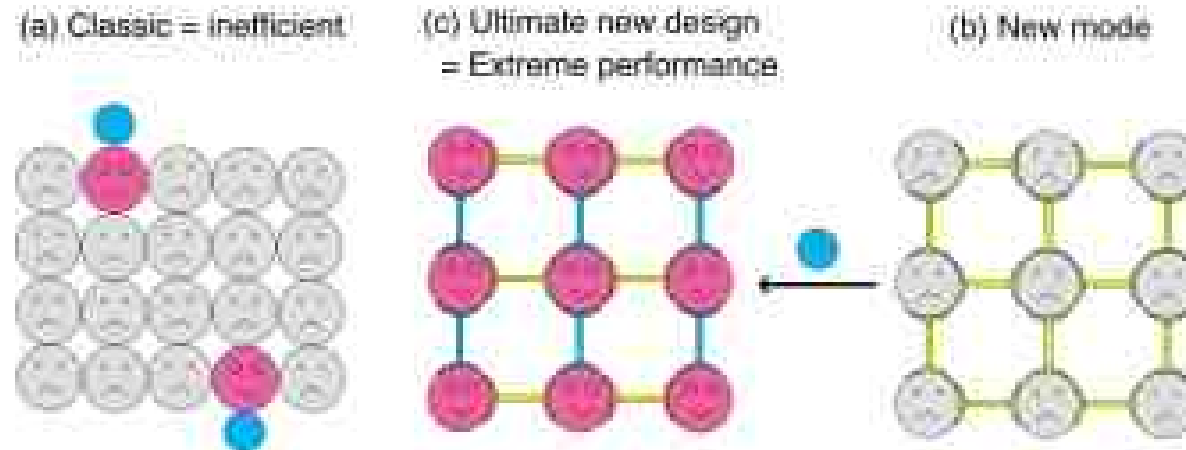
従来技術の問題点であった、触媒のコストおよび設備の規模が大きく初期投資が大きい問題を改良することに成功した。

TiおよびCuと、安価な材料から構成されるのが第一の長所となる。

結晶をベースにするので、複合物を用いるよりも再現性が得やすい。

本技術では触媒として広くパーソナルな用途展開が可能である。

# 本技術の特徴



安価な材料から構成されること

細孔性結晶を用いてCO選択酸化が可能であること

用途に応じて、適宜結晶構造をチューンして目的の作用を推進できること

## 想定される用途

本技術の特徴を生かすためには、パーソナルな用途の市場に適用すること、および事業所等での適用においても従来技術より安価な触媒として適用できるメリットがある。

家庭用燃料電池システムでのCO除去

水素供給ステーションでのCO除去

防毒マスク用

## 実用化に向けた課題

---

現在、 $H_2$ ガス中に含まれる0.5%のCOを、流通式反応で本触媒0.1 gにより除去するところまで開発済。しかし、**水蒸気等を含む各種実ガスでの除去性能**は未評価である。

また、本触媒は数日程度までは安定に作用することを開発済み。しかし、実用化に向けて**より長期間での安定性の評価**が必要である。



# 企業への期待

- 貴金属触媒並みのPROX活性の実現は、通常の研究室での研究で推進できる。
- 未解決の問題（実ガスでの試験、耐久試験）には、用途別の開発が必要。選択酸化の用途シーズ（アイデア）を持つ、企業との共同研究あるいはライセンスを希望。
- パーソナルな水素供給装置への組み込み、防毒マスク等の携行品への利用を検討している企業を希望。

# 本技術に関する知的財産権

---

- 発明の名称：一酸化炭素酸化用触媒及びこれを用いた一酸化炭素除去方法
- 出願番号：特願2016-004132
- 出願人：千葉大学
- 発明者：吉田祐介、泉 康雄

# 産学連携の経歴

- 2015年9月 特許出願（一酸化炭素酸化用触媒及びこれを用いた一酸化炭素除去方法）
- 2013–2015年度 日本学術振興会・特別研究員DC1「銅イオン吸着酸化亜鉛によるCO光PROX反応」（吉田祐介；課題番号25–489）にて研究
- 2010–2012年度 科学研究費補助金・基盤研究C「CO<sub>2</sub>還元およびCO選択酸化用光触媒の開発と選択分光による作用機構追跡」（課題番号22550117）にて研究
- 2009年度 科学技術振興機構 シーズ発掘試験研究「可視光応答金属ナノ粒子の規則細孔内構築と選択酸化触媒の開発」（課題番号04–078）にて研究

# お問い合わせ先

---

千葉大学産業連携研究推進ステーション

産学官連携コーディネーター

小柏 猛（おがしわたけし）

Phone 043-290-3565

FAX 043-290-3519

E-mail [ccrcu@faculty.chiba-u.jp](mailto:ccrcu@faculty.chiba-u.jp)

# 謝辞

---

日本学術振興会・特別研究員DC1（25-489）研究費  
科学研究費補助金・基盤研究C（22550117）  
科学技術振興機構 シーズ発掘試験研究（04-078）

吉田祐介博士（電気通信大学・助教）

吉羽真緒氏（千葉大学 大学院理学研究科 修士課程2年）

山崎隼一氏（千葉大学 理学部 卒業研究生）