



分野：工学系

キーワード：、金属 3D プリンティング、触媒材料、二酸化炭素の資源化学プロセス、SDGs

二酸化炭素をメタンにほぼ 100%変換できる「金属製自己触媒反応器」 ～レーザー金属3D プリンティングで

高活性・高選択性・高温耐久性の次世代触媒を作製～

【研究成果のポイント】

- ◆ レーザー金属3Dプリンティング(AM)技術と電気化学的表面処理を組み合わせることで、ニッケル(Ni)を基盤とした金属製自己触媒反応器の作製に成功した。
- ◆ これは、二酸化炭素(CO₂)を原料とし、化学工業で有用なメタン(CH₄)の製造反応に高い活性と100%近い選択性を示す触媒として機能する。
- ◆ 従来のセラミクス製反応器に不可欠な触媒層の充填ステップが不要となり、均一な温度分布、高温での高耐久性も示す。
- ◆ レーザー金属AMプロセスのスキャンストラテジーにより触媒性能を制御できる可能性を示した。

❖ 概要

大阪大学大学院工学研究科の森浩亮准教授、大学院生のKIM Hyojinさん(博士後期課程2年)、中野貴由教授、山下弘巳教授らの研究グループは、温室効果ガスの二酸化炭素(CO₂)を有用なメタン(CH₄)にほぼ100%の選択性で変換できる金属製自己触媒反応器の作製に、レーザー金属3Dプリンティング(AM)技術と電気化学的表面処理を組み合わせることで成功しました。

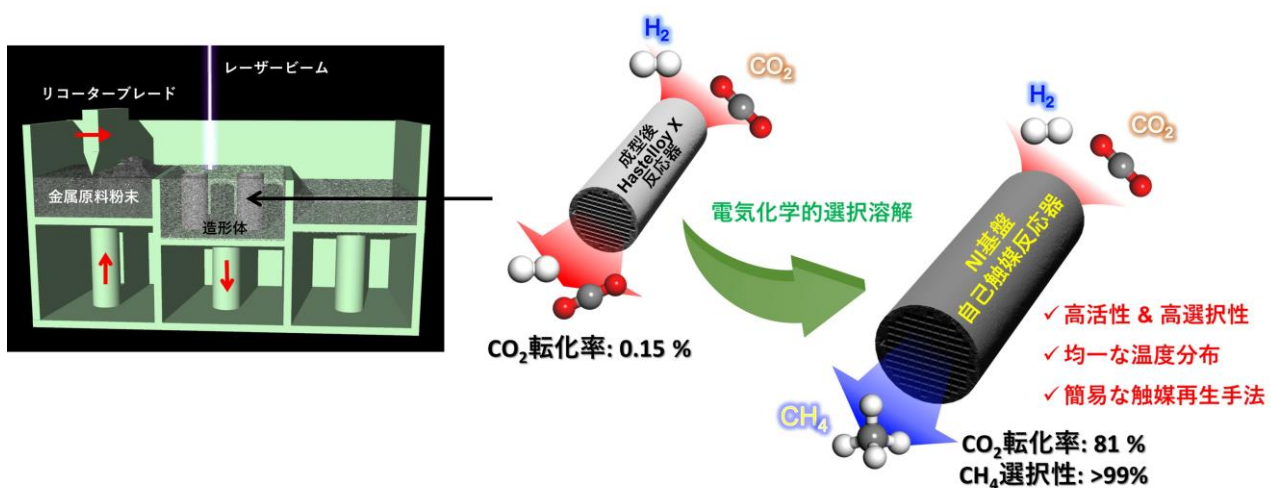


図1. レーザービーム粉末床融合結合法 (LB-PBF)の概略図と作製した自己触媒反応管

既存の粉末状金属ナノ粒子^{※1}担持触媒は様々な触媒反応に利用されますが、表面エネルギーが高いため、過酷な環境下では凝集や表面構造の変化が起こり失活してしまいます。一方でセラミクス製のハニカム触



Press Release

媒も工業的に利用されていますが、それ自身は触媒機能をもたないため、金属ナノ粒子の担持は不可欠です。また、触媒層に温度分布が生じやすく、特に発熱反応ではホットスポットにより反応の熱暴走・触媒活性の低下が起こり、反応の制御が困難でした。この課題を克服するため、研究グループは高温強度、熱伝導性に優れた金属材料に着目しました。レーザー金属 AM プロセス^{※2}でチャンネル構造を付与し、電気化学的表面処理により触媒機能を示す活性金属を表面に露出させることで、触媒機能と反応管としての機能を併せ持った金属製の自己触媒反応器(SCR: Self Catalytic Reactor)を作製しました。

今回、原料に用いた Hastelloy X は Ni-Cr-Fe-Mo などを主成分とした固溶強化型合金であり、高温強度、耐酸化性に優れ、宇宙航空用途、産業のガスタービンエンジン燃焼室、排気管などに良く使用されています。レーザー金属 AM プロセスで作製した反応管は触媒機能を示しませんが、最適な印可電圧のもとで電気化学的表面処理を施すと、触媒作用を示す Ni 金属を表面に露出させることができます。触媒性能を、環境・エネルギー分野で切望されている二酸化炭素(CO₂)の資源化反応^{※3}にて評価したところ、100%近い選択性でメタン(CH₄)が得られました。また、400℃で数日間利用しても活性が変化しない極めて高い耐久性を示しただけでなく、NaOH 水溶液に浸すという簡便な処理で自己溶解メカニズムにより表面の再構築が起こり、触媒活性が向上するという極めて特殊な現象も見出しました。さらに本研究では、レーザー金属 AM プロセスのスキャンストラテジーにより、結晶方位が変化し、それにより触媒性能が変化することを示しました。

今回開発した金属製の自己触媒反応器は、レーザー金属 AM プロセスを利用することで多様な触媒プロセスに最適な構造を提案できる、過酷な環境下においても安定性が高く触媒の交換が容易なバルク状であるなど、実用化触媒に不可欠な基盤要素を兼ね備えています。また、CO₂資源化反応において、実用触媒に資する優れた性能を示しました。今後、レーザー金属 AM プロセスによる多結晶から単結晶へのマイクロオーダーでの結晶方位・組織制御を駆使することで、触媒性能のカスタム制御の可能性を秘めています。

本件研究成果は、[カーボンニュートラルを指向した触媒分野のみならず、レーザー金属 AM 技術を基盤とした先進的なマテリアルサイエンス分野へも多大な波及効果をもたらすことが期待されます。](#)

本研究成果は、Wiley 誌「Advanced Functional Materials (アドバンスド ファンクショナル マテリアルズ)」(オンライン)に、6月21日(水)に公開されました。

❖ 研究の背景

CO₂のメタン化、いわゆるサバティエ反応(CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O、ΔH = -165.0 kJ mol⁻¹)は、高密度でエネルギーを貯蔵する方法としてだけでなく、CO₂を無毒で豊富な C1 原料として利用することで大気中の CO₂削減を指向したカーボン ニュートラル サイクルを実現する手法としても有望視されています。安定性の高い CO₂のメタン化には大量のエネルギー投入が必要であるため、一般に活性化エネルギーを下げ変換を促進するために信頼性の高い触媒開発が近年活発に研究されています。さらに現状では、粉末状の金属ナノ粒子担持触媒を充填した反応器が用いられているが、化学プラントの省エネルギー化に向けて新たな触媒形状を提案する必要があります。

❖ 研究の内容

高温強度、熱伝導性に優れた金属材料に着目し、レーザー金属 AM プロセスでチャンネル構造を付与し、触媒機能を示す活性金属をその表面に電気化学的表面処理により露出させることで、触媒機能と反応管としての機能を併せ持った金属製の自己触媒反応器(SCR: Self Catalytic Reactor)を作製した。作製した SCR は、二酸化炭素のメタン化反応において、従来のセラミクス製反応器に Ni ナノ粒子を担持した触媒に比べ

Press Release

高い活性・選択性を示しただけでなく、400°C で長時間利用しても、高い耐久性を示しました。さらに興味深いことに、NaOH 水溶液に浸すという簡便な処理で自己溶解メカニズムにより表面の再構築が起こり、触媒活性が向上するという極めて特殊な現象も見出しました。

❖ 本研究成果が社会に与える影響（本研究成果の意義）

今回開発した金属製の自己触媒反応器は、レーザー金属 AM プロセスを利用することで多様な触媒プロセスに最適な構造を提案できる、過酷な環境下においても安定性が高く触媒の交換が容易なバルク状であるなど、実用化触媒に不可欠な基盤要素を兼ね備えています。さらに本研究では、レーザー金属 AM プロセスによる多結晶から単結晶へのマイクロオーダーでの結晶方位・組織制御を駆使することで、触媒性能のカスタム制御の可能性を示しており、カーボンニュートラルを指向した触媒分野のみならず、レーザー金属 AM 技術を基盤とした先進的なマテリアルサイエンス分野へも多大な波及効果をもたらすことが期待されます。

❖ 特記事項

本研究成果は、2023年6月21日（水）にWiley誌Advanced Functional Materials（アドバンスト ファンクショナル マテリアルズ）」（オンライン）に掲載されました。

タイトル：“Robust self-catalytic reactor for CO₂ methanation fabricated by metal 3D printing and selective electrochemical dissolution”

著者名：Hyo-Jin Kim, Kohsuke Mori*, Takayoshi Nakano, Hiromi Yamashita

DOI：10.1002/adfm.202303994

なお、本研究は、大阪大学大学院工学研究科の異方性カスタム設計・AM 研究開発センターの支援のもと行われました。

❖ SDGs 目標



❖ 用語説明

※1 金属ナノ粒子

ナノメートル(nm)サイズの大きさをもつ粒子であり、触媒をはじめ、医薬品、電池など様々な製品に応用されています。触媒反応は触媒表面で起こるため、触媒粒子をナノサイズにまで小さくすると反応が大幅に促進されたり、触媒の量を減らすことが可能になります。

※2 金属 AM プロセス

金属積層造形(Additive Manufacturing: AM)技術は、電子ビームまたはレーザーにより必要な部分の金属粉末を溶解し、凝固させて金属部品を製作する技術である。複雑な形状や強度の高い金属などの難しい成形を可能にし、緻密な 3D 形状を造形することができるため、航空宇宙産業、自動車分野、医療分野等に幅広く適用されている。金属粉末を敷き詰め、熔融・凝固を繰り返すことで造形する手法をパウダーベッド方式という。

Press Release

※3 二酸化炭素 (CO₂) の資源化反応

温室効果ガスの二酸化炭素(CO₂)を炭素原料とし、水素(H₂)などと反応させることで、化学工業で有用な一酸化炭素(CO)やメタン(CH₄)、ギ酸(HCOOH)、メタノール(CH₃OH)などへと変換すること。

【森准教授のコメント】

レーザー金属 3D プリンティング(AM)技術の触媒材料分野での活用例は発展途上ですが、本研究で提案した電気化学的表面処理法などと組み合わせると、多種多様な金属材料をターゲットとできるため、産業界における今後の発展の基盤技術に成り得ます。一方で結晶方位・組織制御を駆使することで、触媒性能のカスタム制御の可能性を示しており学術的にも重要な知見を得るに至っています。したがって、産学の両研究者に興味を持っていただければ幸いです。

❖ 参考 URL

森浩亮 准教授 研究者総覧 URL <https://rd.iai.osaka-u.ac.jp/ja/c097a99a81f5db35.html>

❖ 本件に関する問い合わせ先

(研究に関すること)

大阪大学 大学院工学研究科 准教授 森 浩亮 (もり こうすけ)

TEL : 06-6879-7460 FAX: 06-6105-5029

E-mail: mori@mat.eng.osaka-u.ac.jp

(報道に関すること)

大阪大学 工学研究科 総務課 評価・広報係

TEL : 06-6879-7231 FAX: 06-6879-7210

E-mail: kou-soumu-hyoukakouhou@office.osaka-u.ac.jp