触媒担体のための TiO₂ 多孔質ゲルの開発

飯村 健次*, 春山 寛紀, 佐藤根 大士, 鈴木 道隆

Preparation of TiO₂ Porous Gel for the Application as Catalytic Support

Kenji Iimura*, Hiroki Haruyama, Hiroshi Satone and Michitaka Suzuki

Received 22 August 2016; Accepted 1 November 2016

Xerogels of large specific surface area have been successfully prepared by optimizing sol-gel process without any templates. It was found that the optimum solvent to obtain gels of large specific surface area is 1-propanol and the optimum molar ratio of solvent to alkoxide is 10. It was also clarified that the consecutive addition of water to reaction system by introducing humidified air is critical to specific surface area and that with humidified air the less initial content of water can provide gel of larger specific surface area. Consequently silica gel with specific surface area of 1869 m²/g could be obtained. Titania gel with specific surface area of 597 m²/g was successfully prepared by using ammonium acetate as catalyst together with above mentioned strategy.

Obtained titania gel was used as support material of Ni nanoparticle and the catalytic activity was tested then compared with commercially available non-porous titania fine particle and commercially available silica gel. As a result, the significance of catalyst-support interaction and improvement of loading amount of catalyst nanoparticles attributed to porosity were confirmed.

Keywords: Silica, Titania, Sol-gel, Catalyst, Support material.

1. 緒 言

触媒は、種々の化学工業で用いられており、触媒を利用しない化学合成はないといえるほどに私たちの生活に身近で、なくてはならない重要な物質である。触媒の比表面積を大きくし、活性点を多く稼ぐためにはできるだけ微細である事が望ましいが、触媒が微細になればなるほど取り扱いが困難になるため、ハンドリング向上のため触媒を支持する担体の存在も必要不可欠となる。従来の担体にはその化学的な安定性からアルミナやシリカが用いられてきた。しかし、触媒金属-担体相互作用により触媒能が向上することが見出されたことから[1], チタニアやセリア, あるいはペロブスカイト型酸化物を担体とすることに注目が集まっている[2-4]。一般に担体は、単位質量あたりにより多くの触媒を担持することが必要であり、比表面積が大きいことが望ましい。高比表面積化のアプローチとして、先に述べたとおり担体粒子を微細化することが挙げられるが、ハンドリング性や触媒粒子を保持する能力の観点から多孔質化することがより有

効であるといえる。多孔質化の手法として、界面活性剤等を用いたテンプレート法が報告されており[5,6], ゲルの生成過程において鑄型となる界面活性剤の棒状ミセル等を含有させ、熱処理によって高分子界面活性剤を焼き飛ばすことで細孔を形成するものである。制御された形状の孔を形成することが可能であり、非常に有用な手法ではあるが、使用する界面活性剤が高価であり、焼成による有機物除去工程を必要とする多段プロセスとなることからコスト面で問題が有る。そこで本研究では、テンプレートを用いず、ゾル-ゲルプロセスの最適化によりどの程度の高比表面積化が可能かを検討する目的で、ゾル-ゲル合成実験に一般的に用いられる反応系であり、反応が遅く制御がしやすいシリカを対象として実験を行った。また、同様の手法が他のアルコキシドにも適用可能であるかを検討することを目的に、本論文の主題である触媒担体として期待される系でありながら高比表面積ゲルの報告が少ないチタニアについても合成を試みた。

チタニアを触媒担体として用いることは、エタノールの水蒸気改質反応において、上述したように触媒-担体間の相互作用により触媒性能が飛躍的に向上することから、大きな注目を集めている。再生可能資源の一つであるバイオエタノールはメタノール等の他のアルコール類と比較して低毒性で運搬や使用時の安全性が高い特徴をもつ。現在可食な材料以外のバイオマスを原料とする動きが進められており、今後その供給量は増えると思

兵庫県立大学 大学院工学研究科 化学工学専攻
(〒 671-2201 兵庫県姫路市書写 2167)
Department of Chemical Engineering, Graduate School of
Engineering, University of Hyogo
(2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2201, Japan)
* Corresponding Author iimura@eng.u-hyogo.ac.jp

れる。エタノールの水蒸気改質反応においては、以下の反応で水素を得る事ができる[7,8]。

エタノールは、水蒸気と反応して合成ガス（一酸化炭素および水素）に転換された後、水性ガスシフト反応及びメタネーション反応が進行する。この反応は大きな吸熱反応であり、熱力学平衡の制約から 700 K～1200 K 程度の高温で反応する必要がある[7,8]。触媒担体も、このような温度範囲での使用が可能な熱的安定性を必要とする。触媒には比較的安価で C-C 結合の解離能力に優れるとされ、エタノール水蒸気改質反応の研究によく用いられる Ni を担持触媒として用い、担体である多孔体の組成がエタノールの転化率に及ぼす影響を比較検討した。

2. 実験方法

2.1 シリカゲルの調製法

本研究で使用される全ての化学試薬は分析等級であり、購入時のまま精製することなく使用した。また、特に断らない限りキシダ化学株式会社製のものをを用いた。ゾル-ゲル法による高比表面積化にあたり、シリカゲルを対象とし最適条件を検討した。一般に、金属アルコキシドを出発原料とするゾル-ゲルプロセスでは、反応促進のために触媒が用いられる。酸を用いる場合とアンモニアを代表とする塩基を使用する場合があります。酸触媒を用いた場合、反応性は低く生成するシロキサンポリマーは直鎖状に近い構造となり、密度が低く水や溶媒を内部に多く含んだゲルを形成する。一方、塩基性触媒では、3 次元性と緻密性の高いゲルを形成しやすく内部に水や溶媒を取り込みにくいことが報告されている[9,10]。本研究では、高比表面積のゲルを対象とするため、水や溶媒を内包しやすい酸触媒を採用した。酸には塩酸を、アルコキシドにはテトラエトキシシラン (TEOS) を用いた。[HCl]/[TEOS]比が 0.01 を下回ると得られる乾燥ゲルは粒子構造をもたず、[HCl]/[TEOS]比が大きいほどゲルを構成する粒子の粒子径が大きくなるとされる[9,10]。本研究では調製溶液中の[HCl]/[TEOS]を 0.025 で一定とした。

手順は以下のとおりである。出発原料として、溶媒アルコール、テトラエトキシシランおよび 36 mass% の濃塩酸を混合・攪拌し、所定のモル比となるように溶媒アルコール-TEOS-H₂O-HCl 系溶液を調製した。なお水に関しては塩酸中に含まれる水を考慮し不足分を追加した。この溶液を Fig. 1 に示すとおりに、調湿空気をエアポンプにより流量 200 mL/min の流量で反応容器に導入することで、液面から逐次的に水の供給を行った。調湿には KCl 飽和水溶液を用いており、相対湿度は 85% である。この時、反応温度は室温とした。溶媒アルコール種の比表面積におよぼす影響を検討するため、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールの各溶媒について TEOS に対するモル比を変え実験を行った。本研究において検討した加湿空気の流通による水の逐次供給は、初期の水

Fig. 1 Schematic of experimental setup of sol-gel synthesis with humidified air supply

分量を低減することを狙ったものである。水はアルコキシドの加水分解過程において求核的に攻撃する反応基質となるため、濃度が低いほど加水分解反応速度は遅く粒子の成長が抑制されるはずであり、その結果比表面積が増大を期待できるものと考えた。水の供給方法について、一般的なゾル-ゲルプロセスとの比較を行うため、加湿空気の導入を行わず、初期[TEOS]/[H₂O]=2 とし 70°C 還流下で同様の実験を行った。(Control-E, Control-P) ここで、温度を 70°C としたのは、加湿空気の導入を行わない場合常温ではゲル化が進行しないためである。検討を行ったシリカ系ゲルの合成条件を Table 1 に示す。

得られたゲルをエージングのためにエタノール中に浸漬し、50°C で約 1 週間静置した。また、途中ウォッシングのためエタノールを 5 回交換した。こうして得られた液相置換シリカ湿潤ゲルについて、空气中で 10°C/h の昇温速度で 120°C まで昇温し、そのまま 24 h 乾燥させる事で乾燥ゲルとした。

2.2 チタニアゲルの調製法

本節ではチタニアゲルの調製法ならびに条件について述べる。実験手順は 2.1 節で述べた加湿空気導入を併用したゾル-ゲルプロセスと同様である。金属アルコキシドとしてチタンテトライソプロポキシド (TTIP) を用いアルコール-TTIP-H₂O-HCl 系溶液を調製した。合成条件を Table 2 に示す。

触媒種が比表面積に及ぼす影響を検討するため、近年注目が高い塩触媒[11,12]として酢酸アンモニウムを用いた系について同様に実験を行い、比較検討を行った。具体的には、使用する 1-プロパノールの半量に所定量の蒸留水および酢酸アンモニウムを混合した溶液を、60°C で数分間攪拌し、酢酸アンモニウムが溶媒に溶けた事を確認した後、TTIP の 1-プロパノール溶液に添加する。最適化のために Table 2 に併記する条件で実験を行った。

2.3 エタノール水蒸気改質反応試験

2.3.1 Ni 担持法

作製したチタニアゲルと市販のシリカゲル（富士シリシア化学株式会社製）および酸化チタン P25（日本アエロジル株式会社製）を担体として用い、触媒金属として Ni を担持した。担体への触媒の担持は、含浸法を用いて行った。まず、各担体試料 1 g を 0.5 M 硝酸ニッケル水溶液 8 g に浸漬し、80°C で 2 h 静置した。この試料を蒸発乾固後、空气中で 400°C、3 h 焼成する事で NiO 担持

Table 1 Preparation condition of SiO₂ gel and specific surface area

Sample Name	Humidified air	Solvent	Molar ratio to TEOS [-]		S.S.A. [m ² /g]
			Solvent	H ₂ O	
Control-E	×	Ethanol	10	2	398
Control-P	×	1-Propanol	10	2	985
Si-E	○	Ethanol	10	0.1	1445
Si-P	○	1-Propanol	10	0.1	1869
Si-B	○	1-Butanol	10	0.1	1569

Table 2 Preparation condition of TiO₂ gel and specific surface area

Sample Name	Catalyst	Solvent	Molar ratio to TTIP [-]			S.S.A. [m ² /g]
			Solvent	H ₂ O	Catalyst	
Ti-E-HCl	HCl	Ethanol	10	2	0.025	211
Ti-P-HCl	HCl	1-Propanol	10	2	0.025	382
Ti-P-AAc-1	NH ₄ COOH	1-Propanol	10	0.5	0.5	597
Ti-P-AAc-2	NH ₄ COOH	1-Propanol	10	0.5	1	557
Ti-P-AAc-3	NH ₄ COOH	1-Propanol	10	1	0.5	440
Ti-P-AAc-4	NH ₄ COOH	1-Propanol	10	1	1	103

Fig. 2 Schematic of experimental setup of catalytic activity test

物を得た。その後水素気流（200 mL/min）中で 400°C、2 h の水素還元処理により Ni 担持触媒を得た。実際の担持量については、Ni 担持試料を 65%濃硝酸に浸漬し、50°C で 24 h 静置する事で Ni 成分を溶出させ、得られた溶出液を蒸発乾固後 10 mL の 1 mol%硝酸水溶液中に再溶解し、紫外-可視分光光度計（V-650, 日本分光）により波長 401 nm における吸光度のピーク値を測定した。得られた測定値から濃度既知の硝酸ニッケル水溶液（0.05 M, 0.1 M, 0.5 M）で別途作成した検量線を用い担持量を算出した。

2.3.2 触媒反応活性試験

触媒反応活性試験の実験装置概略図を Fig. 2 に示す。セラミクス電気管状炉（アサヒ理化製作所, ARF-50KC）に内径 20 mm のアルミナ反応管を設置し、調製した担持粒子 0.2 g をアルミナポートにのせて反応管の中央に設置した。窒素ガスを 200 mL/min で約 10 min の間流通させた状態で 400°C まで昇温し、温度が一定となった後、反応原料ガスを供給した。反応原料ガスは、エタノール：水が質量比で 1:10 となるよう混合したエタノール水溶液に、キャリアガスである窒素ガスをバブリングし気化さ

せて反応管に導入した。反応原料は W/F が一定となるように供給した。ここで W は触媒質量 [g] を、 F は反応原料ガス中のエタノールのモル流量 [mol/h] であり、 W/F は触媒に対する負荷の程度を表す接触時間として定義される。 W/F の計算式を以下に示す。

$$W/F = \frac{0.2 \cdot L}{\rho Q \cdot C_0 \cdot \frac{1}{M_w}} = 0.16 \frac{L}{Q \cdot C_0} \quad (1)$$

ここで、 L [-] は触媒の担体に対する質量含有率を、 Q [m³/h] はガス流量を、 C_0 [-] は入口エタノール質量分率を、 ρ [kg/m³] はガスの密度を、 M_w [kg/mol] はエタノールのモル質量をそれぞれ表わす。実際には ρ は水・エタノールを含んだガスの密度であるが、実験に用いたエタノール質量分率は最大で 0.02 であることから、窒素ガスの密度 1.25 kg/m³ を用いた。また、 $M_w = 46.07 \times 10^{-3}$ kg/mol をエタノールの物性値として用いた。実験では、 $W/F = 11.1$ となるように流量 Q を調整して供給した。入口および出口ガスをテドラーバッグにて回収し、気体採取器（GV-100, ガステック）、およびエタノール気体検知管（NO.112：測定濃度範囲 0.01～7.5%, ガステック）を用

いエタノール質量分率 C_0 ならびに C を測定した。触媒性能の指標として、以下の式を用いて求めたエタノール転化率によって比較を行った。

$$\text{エタノール転化率 [\%]} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

2.4 物性評価

作製したキセロゲルについて、比表面積を窒素吸着式比表面積測定装置 (BEL SORP mini, 日本ベル) を用いて測定した。比表面積を測定するにあたり、ゲルは全て 120°C で吸着水分を除去する前処理乾燥工程を 2 時間行ったのち測定した。シリカゲルについては 200°C から 900°C まで、チタニアゲルについては 200°C から 500°C までの温度範囲で焼成した時の、比表面積の変化について検討を行った。

チタニアゲルについては、結晶相転移温度を測定するため示差走査型熱天秤 (TG8120, Rigaku) を用いて熱重量/示差熱分析 (TG/DTA) を、昇温速度 100°C/h で常温から 800°C までの範囲で行った。また、300°C、400°C、500°C で熱処理したチタニアゲルを X 線回折装置 (Mini Flex II 型, Rigaku) を用いてスキャン速度 0.1 deg/min、サンプリング幅 0.02 deg で $2\theta = 30 \sim 70^\circ$ の範囲で測定を行った。含浸処理による NiO の生成ならびに還元処理による Ni の生成についても同条件で X 線回折装置を用い確認を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 シリカゲル系

加湿空気を導入した系において溶媒として 1-プロパノールを用いたときの、比表面積と TEOS に対する溶媒モル比との関係を Fig. 3 に示す。溶媒量の増加とともに比表面積は増加するが、溶媒量が金属アルコキシドの 10 倍モル以上では比表面積はほぼ一定となった。溶媒量が金属アルコキシドの 10 倍モル量の時、本研究における最大の比表面積である 1869 m²/g の比表面積が得られた。他のアルコールについても同様の傾向が見られたため、以後用いる溶媒量は断らない限り金属アルコキシドの 10 倍モル量とする。各種溶媒アルコールを用い得られたゲルの比表面積を Table 1 に併記して示す。当初、溶媒アルコールの側鎖が長くなるにつれ、キセロゲル中に抱き込まれた溶媒分子が大きいこと細孔容積が大きく、また溶媒の沸点も大きくなることから乾燥による収縮が抑えられ、比表面積は増大するものと考えていたが、明確な傾向は見られず、実験を行った範囲では、1-プロパノールを用いたとき最も比表面積が大きくなることが分かった。液相置換後の湿潤ゲル内には、水、エタノールおよび合成時に使用した溶媒アルコールが残留している。エージングの過程で、これらはエタノールと置換されると考えられるが、分子が大きくなるにつれ置換しにくくなるのが 1-ブタノールで比表面積が低下した要因と考えている。このことは、細孔径分布を用いて評価するべきであるが、細孔直径はいずれの条件においても 1.6 nm~3.1 nm

Fig. 3 Specific surface area of ● silica and ▲ titania as a function of molar ratio of 1-propanol to alkoxide

Fig. 4 Specific surface area of ● synthesized silica and ▲ commercially available silica as a function of heat treatment temperature

であり用いたアルコールによって差異は見られず、定量的な評価を行うことができなかった。本研究では、比表面積を中心に議論を進めるが、細孔径は触媒担持過程においても大きな影響を与えることが考えられるため、細孔径分布の定量的な評価は今後検討すべき大きな課題であるといえる。

加湿空気の導入は比表面積に大きな影響を与えることが明らかとなった。加湿空気の導入を行わない一般的な手法で作製した試料 Control-E ならびに Control-P では、いずれも加湿空気を導入した系と比較して比表面積は大幅に低下しており、溶媒として 1-プロパノールを用いたゲルの比表面積 985 m²/g は、加湿空気導入系と比較して約 1/2 にとどまった。以上のように初期の水分量を低減し、加湿空気により反応に必要な水を逐次的に供給する手法は、加水分解反応を抑制し、一次粒子径を低減することが可能であることが示唆され、比表面積の向上に極めて有効であることが分かった。

触媒担体としての使用を想定した時、キセロゲルは比較的高温条件で使用される。そこで今回作製した Sample Si-P と富士シリシア化学製のシリカゲルについて焼成温度と比表面積の関係を Fig. 4 に示す。なお、富士シリシア化学製のシリカゲルの比表面積は前処理乾燥工程のみで焼成を行わない場合 1342 m²/g であった。焼成条件は所定温度まで 3 h かけて昇温後、3 h 保持し自然放冷する

ものとした。各試料について、比表面積は焼成温度の上昇とともにおおむね直線的に低下することがわかった。

3.2 チタニアゲル系

前節で得られた知見をもとにチタニアゲルの作製を行った。1-プロパノール添加量と比表面積の関係を Fig. 3 に併記示す。溶媒の量に対する依存性はシリカゲルの時と比較的類似しているが、添加量がモル比で 10 倍量の時に比表面積は最大となり、添加量が多くなると低下する傾向が顕著に見られた。得られた比表面積の最大値 382 m²/g であった。エタノール溶媒についても TTIP に対し 10 倍モル量での合成を行ったところ、211 m²/g となり、シリカゲルと同様に 1-プロパノールがより優れた溶媒であることが確認された。

シリカと比較してチタニアゲルが小さな比表面積となった要因として、加水分解反応速度の違いが挙げられる。pH 7 における金属エトキシド M(OEt)₄ の加水分解速度定数は M = Si では $5 \times 10^{-9} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、M = Ti では $1 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と報告されており、約 20 万倍もの差がある[13]。加水分解反応速度の増加は 1 次粒子径の増大を招き、結果として比表面積は低下する。より大きな比表面積を達成するためには加水分解反応を抑制し重縮合反応を促進する必要がある。本研究では、酸触媒と塩基触媒を共存させる新しい概念である塩触媒に着目し[11,12]、弱酸弱塩基の塩である酢酸アンモニウム (NH₄Ac) を触媒として用い検討を行った。また初期導入水分添加量についてもその影響を比較した。実験結果を Table 2 に併記して示す。塩触媒である酢酸アンモニウムを用いた場合、より酢酸アンモニウムが少なく、初期導入水分量がより少ない系において比表面積は向上することがわかった。結果として、[1-Propanol]:[TTIP]:[H₂O]:[NH₄Ac] = 10:1:0.5:0.5 の系において検討した条件の範囲内では最大の 597 m²/g の比表面積を有するチタニアゲルを得る事ができた。

得られたチタニアゲルの TG-DTA 測定の結果を Fig. 5 に示す。約 400°C 付近までの TG 曲線の低下は、ゲル内の残留物の熱分解による質量損失であると考えられる。また、DTA 曲線の 400°C における発熱ピークにより、作製したチタニアゲルが 400°C において結晶相転移したと考えられる。同じ試料を 300°C、400°C、および 500°C で焼成した時の XRD 回折パターンを Fig. 6 に示す。TG-DTA 測定の結果と合わせて、300°C においてはアモルファスであったチタニアゲルが、400°C においてアナターゼ相のピークを示す事が分かる。さらに 500°C まで焼成することで、400°C 時よりアナターゼ相の結晶性が向上する事が分かる。

これまでの検討から、合成したチタニアゲルが 400°C 以上の焼成によりアナターゼ相となることが分かった。しかしながら、前節にも示したとおり、高温での焼成は孔の閉塞による比表面積の低下を招くため、ゲルの多孔体としての熱的な安定性を知ることは極めて重要である。Fig. 7 に Sample Ti-P-AAc-1 (597 m²/g as prepared) の比表面積と焼成温度の関係を示す。焼成条件は前節と同様で

Fig. 5 Result of TG/DTA analysis of prepared TiO₂ gel

Fig. 6 XRD patterns of TiO₂ gel calcinated at varied temperature

Fig. 7 Specific surface area of TiO₂ gel as a function of heat treatment temperature

ある。図より 500°C での焼成では急激に比表面積が低下することが分かる。このことから、本手法で合成したチタニアゲルにおいては、400°C での焼成および使用が最も望ましいと結論付けられる。

3.3 エタノール水蒸気改質反応試験

3.3.1 Ni 担持

Fig. 8 (a), (b) にシリカゲルおよびチタニアゲルへの Ni 担持後の試料の XRD パターンを示す。水素還元処理の前後において、NiO に由来する $2\theta = 37^\circ, 43^\circ$ のピークが消失し、Ni に由来する $2\theta = 44^\circ, 51^\circ$ のピークが現れており金属 Ni の担持を確認した。Table 3 に、本研究において作製したチタニアゲル (Sample Ti-P-AAc-1), P25, お

Fig. 8 XRD patterns of Ni impregnated (a) commercially available silica and (b) titania gel Ti-P-AAc-1 before and after hydrogen reduction

Table 3 Loading amount of Ni and ethanol conversion

Sample Name	S.S.A. as prepared [m ² /g]	S.S.A. with Ni [m ² /g]	L [-]	Q [m ³ /h]	C ₀ [-]	Ethanol conversion [%]	Specific conversion rate [g-Et./ (g-cat. · h)]
Ti-P-AAc-1	597	190	0.018	1.2×10 ⁻³	0.010	90	3.75
P25	67.0	65.1	0.011	3.66×10 ⁻⁴	0.020	90	3.74
Commercially available SiO ₂	1342	486	0.015	7.08×10 ⁻⁴	0.015	26	1.11

よび市販シリカゲルの触媒粒子担持前後の比表面積および実担持量測定結果を示す。比表面積の測定結果におけるチタニアゲルおよびシリカゲルの比表面積の低下は、熱処理による閉孔ならびに担持触媒粒子による孔の閉塞のためであると考えられる。一方で P25 では、超微粒子である P25 の表面に Ni が付着した状態であると推察でき、比表面積に大きな変化はなかったものと考えられる。Ni の実担持量に関しては、P25 が 1.1 mass% と明らかに低く、またチタニアゲル Sample Ti-P-AAc-1 では、市販のシリカゲルと比べて担持前の比表面積は 1/3 程度であるにもかかわらず、担持量は上回る結果となった。この要因についても細孔径の影響が考えられるが、現時点では定量的な評価は難しく、今後の検討課題としたい。

3.3.2 エタノール改質反応活性

エタノール水蒸気改質実験におけるエタノールの転化率の測定結果を Table 3 に併記して示す。市販のシリカゲルのエタノール転化率が 26% であったのに対し、本研究における多孔質 TiO₂ Sample Ti-P-AAc-1 および P25 を担体としたとき、ともに 90% であった。これは触媒-担体の相互作用の影響を示しチタニア担体の優位性を示すものである。Table 3 に併記した単位触媒質量、単位時間当たりの処理量を比較するとチタニア系では 3.75 および 3.74 g-エタノール/g-触媒/h とほとんど同じであるのに対し、シリカゲルでは 1.11 g-エタノール/g-触媒/h と 1/3 以下であることが分かりチタニア担体系の優位性を示すことができた。同一濃度、同一流量で操作する場合を考えると、P25 に対し、Sample Ti-P-AAc-1 では 1.64 倍の触媒

量を担持させることができているため、処理可能なエタノール量も 1.64 倍となり 64% の性能向上ができた結論付けることができる。ただし、担持後の Sample Ti-P-AAc-1 の比表面積は依然 190 m²/g と大きいことから、現時点以上の担持量を得ることは十分可能であると考えられ、さらなる性能向上が期待できる。Ni 担持量に関する検討は今後の検討課題である。

4. 結 言

ゾル-ゲル法によるキセロゲル作製条件を種々に変化させ最適化を行う事で、テンプレートを用いない高比表面積化に成功した。反応溶液に添加する水分量および導入方法、溶媒の種類及び量について検討を行い、溶媒として 1-プロパノールを金属アルコキシドの 10 倍モル量導入するとこで大きな比表面積を得られることを明らかにした。また、水の添加量および添加法は比表面積により大きな影響を与え、初期水分導入量を減らし、加湿空気による水分の逐次的な供給を行う事で、最大で 1869 m²/g の比表面積を有するシリカゲルを作製することに成功した。また上述の方法に加え、酢酸アンモニウムを触媒として用いることで最大 597 m²/g の比表面積を有するチタニアゲルを作製することに成功した。また得られたチタニアゲルを触媒担体として用い、市販の多孔質シリカゲルおよび酸化チタン微粒子と担体性能の比較を行った。その結果、触媒-担体相互作用による材料の有意性および、高多孔性に由来する担持量向上の優位性を示す事ができた。

Nomenclature

C	: Mass fraction of ethanol at outlet	[-]	F	: Flow rate of fuel (Etahnol)	[mol/s]
C_0	: Mass fraction of ethanol at inlet	[-]	L	: Loading fraction of catalyst to support material	[-]

M_w : Molecular weight of ethanol	[kg/mol]	W : Catalyst mass	[kg]
Q : Gass flow rate	[m ³ /s]	ρ : Density of gas	[kg/m ³]

References

- [1] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Horsley, Strong interactions in supported-metal catalysts, *Science*, 211 (1981) 1121–1125.
- [2] J. L. Ye, Y. Q. Wang, Y. Liu, H. Wang, Steam reforming of ethanol over Ni/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6602–6611.
- [3] T. Saeki, H. Ohkita, N. Kakuta, T. Mizushima, Effect of metal oxide support and non-noble metal active species on catalytic steam reforming of ethanol for hydrogen production, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 58 (2015) 341–350.
- [4] T. Ohno, T. Masuda, T. Sugiura, S. Watanabe, T. Matsuda, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, Catalytic activity of the methane steam reforming process using chemical solution deposition derived barium titanate hollow particles with perovskite mono-phase, 51 (2014) 337–342.
- [5] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of the American Chemical Society*, 114 (1992) 10834–10843.
- [6] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications, *Chemistry of Materials*, 6 (1994) 2317–2326.
- [7] V. Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos, Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications, *Catalysis Today*, 75 (2002) 141–144.
- [8] K. Sato, A. Ito, K. Kawano, Y. Takita, K. Nagaoka, Oxidative steam reforming of ethanol over supported Ni catalysts at relatively low temperature, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 54 (2011) 331–337.
- [9] S. Sakka, *Sol-Gel Houno Kagaku*, Agune Shoufukan (1987).
- [10] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel science*, Academic Press (1990).
- [11] Y. Murakami, T. Matsumoto, Y. Yakasu, Salt catalysts containing basic anions and acidic cations for the sol-gel process of titanium alkoxide: controlling the kinetics and dimensionality of the resultant titanium oxide, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 1836–1840.
- [12] T. Matsumoto, Y. Murakami, Y. Takasu, Size control of titanium oxide sheets by regulating catalysis in a catalytic sol-gel process and their UV absorption properties, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 1916–1920.
- [13] J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-gel materials: chemistry and applications*, CRC-Press (2000) pp. 53–54.