

カーボンニュートラル社会に貢献する金属3Dプリンター製触媒反応管



研究ノート

森 浩 亮*

Metal 3D printed catalytic reactors that contribute to a carbon-neutral society

Key Words: Self-catalytic reactor, Metal 3D printer, Carbon dioxide

はじめに

2050年のカーボンニュートラル実現を目指した次世代触媒の開発においては、触媒機能の向上は言うまでもなく、触媒・設備の低コスト化、プラントの小型化、省エネルギー化に向けて新たな触媒開発技術の提案が不可欠である。アカデミック・企業を問わず新しい触媒の開発には最適な触媒反応環境を提供する触媒反応器の設計も重要な検討事項であるが、現在の触媒研究は主に活性と耐久性を向上させることに焦点が当てられており、実用触媒の活性に大きく影響する流体の流れ、熱伝導、物質移動などの反応器特性は軽視される傾向にあるため、基礎研究と応用研究に大きなギャップがある。

本稿では、金属3D積層造形技術(AM)の触媒開発への応用について紹介する。本手法では、触媒と反応器を一つに統合した金属製自己触媒反応管(Self-Catalytic Reactor: SCR)の作製が可能であり、触媒性能と幾何学的特性の関係を明らかにできる¹⁾。さらに、高い機械的強度、熱伝導性に加え、AMプロセスのスキャンストラテジーによる結晶方位・組織制御を駆使することで、従来の金属製・セラミクス製反応器では成しえない触媒性能のカスタム制御の可能性を秘めており、次世代の触媒設計法として期待できる。

金属3D積層造形法を利用した触媒開発の特徴

最も代表的な粉末床溶融結合法(Powder Bed Fusion: PBF)は熱源を用いて選択的に原料粉末を溶解・凝固させる方法であり、電子ビームを熱源とする電子ビーム溶融結合(Electron Beam Powder Bed fusion: EB-PBF)とレーザービームを熱源とするレーザービーム溶融結合(Laser Beam Powder Bed fusion: L-PBF)が主に使用されている。まずリコーターにより原料粉末を掃引し、金属粉末床に電子ビーム/レーザービームを二次元スライスデータに基づき照射することで、照射部分のみを溶解・凝固させる。これを各層ごとに繰り返し二次元構造体を積み上げることで三次元構造体を作製する手法である(図1)。

金属3D積層造形法では、型の製造を介さずにCADデータから部材を製造できる、従来加工法では困難な複雑形状部材を製造できる、真空中あるいは不活性ガス中で造形を行うため酸化や不純物混入を抑制できるなどの特徴を有する。加えて、高い凝固速度($10^3 \sim 10^8$ K/s)や電子ビーム/レーザービーム照射条件(走査速度、走査方向、強度)により、単結晶や多結晶などの結晶組織、異方性の制御法としても他にはない特徴を有している。既に構造材料や生体材料分野において広く研究開発が進んでいるが、触媒材料への応用においても以下のようなインパクトが期待できる。

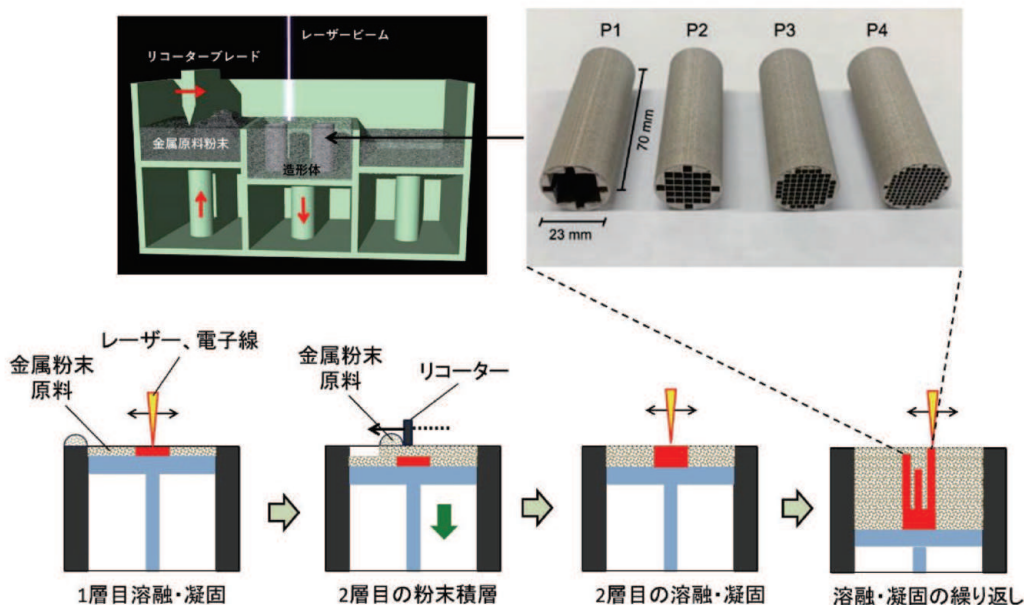
- 触媒機能×反応管(自己触媒反応管): 金属製反応管は触媒機能と反応管機能を兼ね備えた自己触媒反応器を開発できる。
- 優れた設計柔軟性に基づく反応流体制御: 流体シミュレーションに基づき、強度の高い金属においても緻密な3D形状を自在に造形できる。
- 高温強度、高い熱伝導性を利用した省エネ化: 従



* Kohsuke MORI

1975年7月生まれ
大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成
専攻博士後期課程 (2003年)
現在、大阪大学大学院 工学研究科 マテリ
アル生産科学工学専攻 教授 博士(工
学)
TEL: 06-6879-7460
FAX: 06-6105-5029
E-mail: mori@mat.eng.osaka-u.ac.jp

図1 金属3Dプリンターを利用した触媒反応管造形



来のセラミクス製反応管に比べ耐久性が高く均一な温度分布を提供できる。

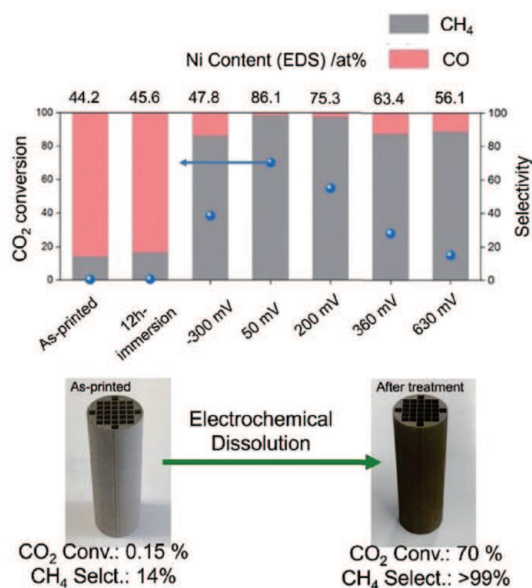
- ナノ・マイクロスケールでの結晶組織と配向性の制御：急速過熱・冷却を誘導するレーザー走査条件の最適化による結晶方位・組織制御に基づき触媒性能をカスタム制御できる。
- 表面改質の柔軟性：脱合金、電気化学的処理、有機修飾を駆使した特異表面反応場の創成。

Ni基自己触媒反応管によるCO₂メタン化反応

CO₂のメタン化、いわゆるサバティエ反応 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = -165.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 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る。

我々は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、排気管などに広く使用されているHastelloy Xを原料に用い、L-PBF法により触媒反応管を造形した²⁾。造形したままの反応管はその表面がCr、Fe、Moの酸化被膜で覆われておりCO₂のメタン化に活性を示さない。しかしながらNaOH水溶液中50mVの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金属を表面に露出し、300℃におけるCO₂のメタン化反応において、転化率が飛躍的に向上し100%近いメタン選択性を示す(図2)。さらに、72時間使用後もほとんど活性低下は見られず高い耐久性を示すだけでなく、NaOH水溶液に浸すという簡便な処理でガルバニック腐食メカニズムにより表面の

図2 異なる印可電圧で造形した触媒反応管のCO₂転化率とメタン選択性

再構築が起こり、触媒活性が向上するというユニークな現象を見出した。

一般的な金属加工法である鋳造法では、凝固速度が低いため組織制御が難しく、不均一で多結晶様組織になり易いが、金属3D積層造形では凝固速度が高く均一な単結晶様組織が形成され易いだけでなく、前述したように造形パラメーターやスキャンストラテジーにより従来の金属加工法では成しえない原子レベルでの結晶方位・組織制御が可能である。Hastelloy Xを原料に用いた触媒反応管では、EBSD測定においてより大きな結晶粒が観察されたXYスキャン試料で、Xスキャンよりも高い触媒活性を示した。これはXYスキャン試料でより選択的な金属の溶出が起こり、緻密な活性Niが生成したためと考えられる。

Ru担持型Ti基反応管による低温CO₂メタン化反応

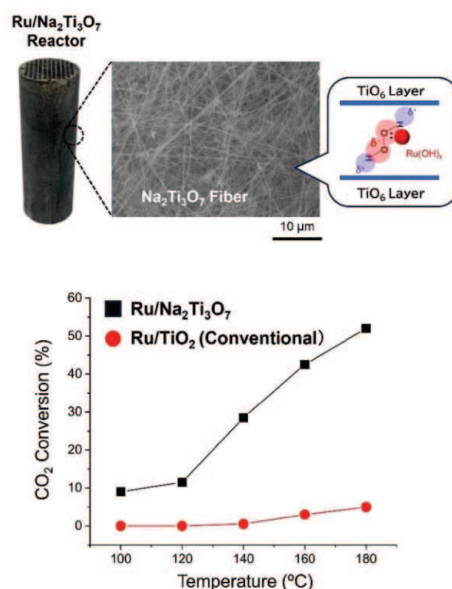
安定性の高いCO₂のメタン化には大量のエネルギー投入が必要であるため、一般に活性化エネルギーを下げ変換を促進するために信頼性の高い触媒開発が近年活発に研究されている。一方で、発熱反応であるため、反応の進行に伴い高転化率では熱マネジメントが難しく、高温域では平衡論的制約から吸熱反応の逆水性ガスシフト反応(CO₂ + H₂ → CO + H₂O, ΔH = 42.1 kJ·mol⁻¹)が優先して進行してしまうことが課題となっている。そのため、低温域で高いCO₂転化率、CH₄選択性を示す触媒の開発が不可欠である。

我々は、層状化合物のNa₂Ti₃O₇層間のNaイオンをRuイオンで交換した触媒が、1気圧140°Cという低温においてCO₂水素化反応を進行させ、ほぼ100%の選択性でメタンが得られるだけでなく、72時間後も殆ど活性が低下しないことも見出した³⁾。従来のRu触媒を用いて同等の活性を達成するには、20気圧の加圧が必要であるのに対して、本触媒は1気圧化で高活性・高選択性を示す非常に優れた特徴をもつ。さらに、XAFS、XRD、XPS等のその場観察実験を通して高活性なRu活性種の微細構造について詳細な調査を行ったところ、負に帯電した(Ti₃O₇)²⁻層が低酸化状態のRuⁿ⁺ (0 < n < 4+)種の生成と安定化を促進し、大気圧の穏やかな条件下でのCO₂活性化を可能とするという重要な知見を得た。

この高活性な粉末状触媒の局所構造を触媒反応

管構造にて再現するため、Ti-6Al-4Vを原料とし、L-PBFにより造形した3D触媒反応管に酸化処理、NaOH中での水熱処理を施すことで、表面にNa₂Ti₃O₇ナノファイバーを形成させた。このNa₂Ti₃O₇ナノファイバーは粉末状Na₂Ti₃O₇と同様にイオン交換能を有するため、Ruイオンをイオン交換により導入することが可能である。さらにCO₂メタン化反応において粉末触媒と同様の低温活性が発現する触媒反応管となることを明らかにした(図3)。

図3 Ru/Na₂Ti₃O₇反応管のSEM像とRu種の局所構造、およびCO₂転化率の比較



おわりに

AM技術の触媒材料分野での活用例は発展途上であるが、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る。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新しい学理の構築も期待できる。

参考文献

- 1) H.-J. Kim, K. Mori, T. Nakano, H. Yamashita, Advances in metal 3D printing technology for tailored self-catalytic reactor design, ChemCatChem, 16 (2024) e202301380.

- 2) H.-J. Kim, K. Mori, T. Nakano, H. Yamashita, Robust self-catalytic reactor for CO₂ methanation fabricated by metal 3D printing and selective electrochemical dissolution, *Adv. Funct. Mater.*, **33** (2023) 2303994.
- 3) H.-J. Kim, K. Mori, S. Ichikawa, T. Nakano, H. Yamashita, Layered Na₂Ti₃O₇-supported Ru catalyst for ambient CO₂ methanation, *Nat. Commun.*, **16** (2025) 2697.

