

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04835

研究課題名（和文）高いCO<sub>2</sub>メタン化活性を有する低結晶ルテニウム金属ナノレイヤー触媒の創成研究課題名（英文）Development of Highly Active CO<sub>2</sub> Methanation Catalyst Based on Low Crystalline Ruthenium Nanolayer

研究代表者

佐藤 勝俊（Sato, Katsutoshi）

名古屋大学・工学研究科・特任准教授

研究者番号：30586607

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、CO<sub>2</sub>の資源化を志向したメタン化反応に注目し、当研究グループで開発した「低結晶性Ruナノレイヤー」を基軸とした新規高活性触媒の開発に取り組んだ。Ruナノレイヤーの形成メカニズムを明らかにすると共に、これを利用した希土類酸化物担持触媒を開発した。さらに低温調製プロセスを利用することで金属および酸化物の過度な結晶化を抑制し、触媒活性を更に向上させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義  
再生可能エネルギー由来の水素等を利用したCO<sub>2</sub>の資源化に注目が集まっており、そのコア技術として触媒は重要な位置を占めている。本研究では、低結晶状態の金属及び酸化物が発現する化学的特性を利用することでCO<sub>2</sub>を活性化、転換する新たな活性点構造を提示することに成功した。本研究のさらなる進展によって実用的なCO<sub>2</sub>資源化プロセスの実現が期待できる。

研究成果の概要（英文）：We focused on the methane conversion reaction for CO<sub>2</sub> resources and developed a new highly active catalyst based on "low-crystalline Ru nanolayers". The low-temperature preparation process suppressed excessive crystallization of the metal and oxide and further improved the catalytic activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：CO<sub>2</sub>資源化 貴金属触媒 希土類酸化物 複合酸化物 水素化

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

世界的に温暖化ガスである二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の排出量削減が強く求められている。日本においても 2050 年カーボンニュートラル達成にむけた目標が掲げられているが、現行の技術の延長では削減の余力は小さく、CO<sub>2</sub> 排出量の劇的な削減は困難である。このような状況を打破するためには、技術革新によって、CO<sub>2</sub> を捕集し、資源化して利用するプロセスへのシフトが必要である。

メタンは CO<sub>2</sub> の水素化によって比較的容易に製造でき、燃料や工業原料として利用することができる。このため、実現可能性の高い有望な CO<sub>2</sub> 資源化プロセスの一つとして位置づけられており、産学で精力的な研究が進められている。CO<sub>2</sub> のメタン化は大きな発熱反応であり、熱力学的な制約により高温で CO<sub>2</sub> の理論変換効率 (CH<sub>4</sub> の収率) が低下する。そのため、90%以上の収率が得られる 300°C 以下の領域で、できるだけ低い温度から高い活性を示す触媒が必要となる。このため、低温域で高い活性を示す触媒の開発の努力が続けられてきた。

先行研究では CO<sub>2</sub> メタン化触媒として Ru、Rh、Ni 等が報告されており、特に Ru 系の触媒が比較的高い CO<sub>2</sub> 転化率と CH<sub>4</sub> 選択率を示すことが知られている。様々な Ru 系の触媒が報告されているものの、金属と担体との相互作用に注目したものが多く、活性点である Ru の構造自体について注目した研究例は少なく、学術的な知見はほとんど得られていない。例えば、粒子状の Ru 結晶が担体上で微細化した際に触媒活性が向上することが報告されている程度である (*Energy Environ. Sci.*, 2 (2009) 315)。

### 2. 研究の目的

以上の様な状況を打破し、より高活性な CO<sub>2</sub> メタン化触媒を開発するためには、金属自体の結晶構造にも目を向け、新しい設計指針へと展開する必要がある。

申請者らは最近の研究で、酸化プラセオジウム (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 担体にルテニウム (Ru) を担持した触媒が、従来知られていた高活性触媒よりも遥かに高いアンモニア合成活性を示すことを見出した (*Sato, et al. Chem. Sci.*, 8 (2017) 674)。またこの触媒は、従来の典型的な担持型の触媒とは異なり、Ru が結晶性の低いナノレベルの厚みのレイヤー (低結晶性ナノレイヤー) として存在していることを明らかにした。この様に、結晶性の構造ではなく、金属原子が無秩序に配置した状態が触媒としての機能を向上させる例はいくつか報告されている (たとえば、*Chem. Select*, 2 (2017), 4576)。申請者らの研究においても、配位不飽和な金属が多数露出した構造が N<sub>2</sub> の捕捉・解離過程を促進することで、触媒活性が大幅に向上していることが明らかになりつつある。

そこで本研究では、この配位不飽和金属が表面に豊富に存在する「低結晶ナノレイヤー構造」を基軸として、低結晶状態の金属や酸化物が発現する特性を利用し、CO<sub>2</sub> 由来の反応中間体を効率的に補足・活性化させる新たな活性点構造を構築することで、CO<sub>2</sub> を高効率にメタン化することが可能な新規高活性触媒を開発することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 3. 1 触媒調製

Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は研究室内で調製した Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 担体に Ru を担持することで調製した。硝酸 Pr を用いて前駆体水溶液を調製し、これを NH<sub>3</sub> 水溶液に滴下する逆沈殿法によって水酸化物の沈殿を得た。得られた沈殿を洗浄、濾過したのち乾燥して粉末状にし、これを空気流通下で焼成することで Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> を調製した。各種の希土類酸化物、および希土類複合酸化物についても、アンモニア水溶液に滴下する前駆体水溶液を目的の組成に応じて変更した以外は基本的に同様の手順によって調製した。

得られた担体に Ru を担持することで担持 Ru 触媒を調製した。出来あがりの Ru の担持量が 5 wt% になるように秤量した Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> をテトラヒドロフラン (THF) に溶解させた。この溶液に予備焼成を行った酸化物担体を投入し、懸濁液を十分に攪拌した後、エバポレーターを用いて THF を除去して、80°C で一晩乾燥させた。最後に 500°C、5 h、Ar 雰囲気下で加熱処理することでカルボニル配位子を除去した。

#### 3. 2 触媒活性の評価

本研究における活性測定には常圧の固定床流通式反応装置を用いた。反応管には内径 7 mm のインコネル製チューブを用い、中央部に石英ウールを用いて触媒を固定した。CO<sub>2</sub> の転化率および生成物の収率はオンラインで接続した GC-TCD を用いて求めた。

活性化処理として、反応管内で触媒に 500°C、30 min の H<sub>2</sub> 還元を行い、さらに同温度で Ar を流通させて触媒に物理吸着した H<sub>2</sub> を除いた。活性化処理後、触媒層を Ar でページしながら反応開始温度まで降温し、その後反応ガスを供給して反応を開始した。触媒重量は 150 mg とし、重量空間速度が 10,000 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> となるように、CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 5 : 20 (ml min<sup>-1</sup>) の混合ガスを触媒層に供給した。

### 3. 3 触媒のキャラクタリゼーション

キャラクタリゼーションとして、STEM-EDX による触媒表面状態の観察、XRD による構造解析、窒素吸着による比表面積測定、CO<sub>2</sub>をプローブに用いた昇温脱離プロファイル測定等を実施した。Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>については、触媒調製の各過程でサンプルの一部を分取して分析を行うことで、触媒構造の変化を解析した。

## 4. 研究成果

### 4. 1 低結晶ナノレイヤー構造の形成メカニズムの検討

触媒開発の指針とするため、Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>におけるナノレイヤー構造の形成メカニズムを詳細に検討した。まず、担体上にRuナノレイヤーが形成されるのがどのステップであるのかを明らかにするため、Ru前駆体を担持してAr雰囲気下で加熱処理（配位子除去）を行った後のサンプルと、還元処理後のサンプルをSTEM-EDX観察によって比較した。EDXによる元素マッピングから、いずれの過程のサンプルも担体の粒子表面にRuがナノレイヤー状に担持されている様子が観察できた。よってナノレイヤー構造が形成されるキーステップはカルボニル配位子の除去よりも前の段階にあることが明らかとなった。並行してXRDを用いた触媒の構造解析を行った。Ru前駆体担持前の担体はPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>が主相であったが前駆体の含浸、乾燥、Ar雰囲気での加熱という過程を経るにつれ、+3価のPrを多く含むPrOOHやPr(OH)<sub>3</sub>へと変化し、水素還元によってPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へと還元されていく様子が明らかとなった。これは、調製の各過程においてPrとRuの相互作用による様々な複合化合物が形成されたことを示唆している。この様な複合化合物の形成は、特にPrに特徴的な価数変化の容易さに起因すると考えられる。以上の結果から、含浸、担持の過程でRuがPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>と反応して複合化合物層を形成すること、この複合化合物層がもつRuとPrの強い相互作用によって還元処理時の金属種の凝集が抑制され、担体上に低結晶性ナノレイヤーとして析出したものと結論した。

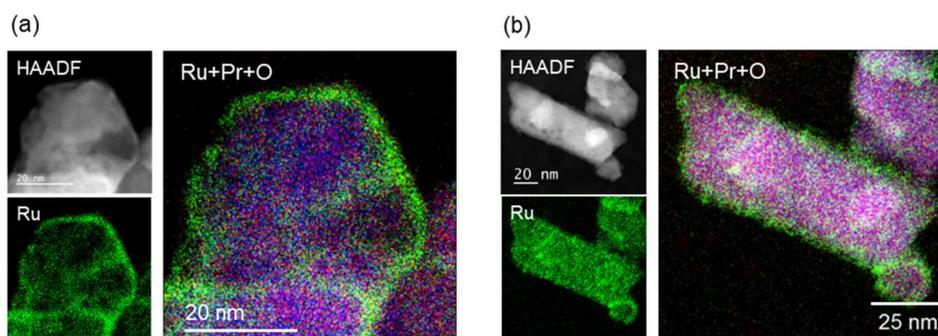


Fig. 1. STEM observation and EDX map for Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ru catalyst. (a) after treatment under Ar, (b) after reduction at 500 °C.

### 4. 2 希土類酸化物担持 Ru 触媒の CO<sub>2</sub>メタン化活性

調製したナノレイヤー型 Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の触媒活性を評価するため、Ru/TiO<sub>2</sub>をベンチマークとしたCO<sub>2</sub>メタン化実験を行った。その結果、Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はRu/TiO<sub>2</sub>と比べて高い触媒活性を示し、より低温からCO<sub>2</sub>をメタン化することが可能であることがわかった。この結果から、アモルファス状のナノレイヤー構造は高性能なCO<sub>2</sub>活性化サイトとして有望であることが確認できた。なお、Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は反応中にCO等の副生物を生成せず、非常に優れたCH<sub>4</sub>選択率を示すことが明らかとなった。以上の様に従来型の触媒と比べたRu/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の優位性は示唆されたものの、200~250°C付近での触媒活性は十分ではなく、一層の向上が必要であることがわかった。

4.1の検討で明らかになった通り、ナノレイヤー構造の形成には酸化物担体に含まれる価数変化が可能なカチオン種が重要な約和英を果たす。そこで、希土類を中心にCe、Pr、Tb等の価数変化が可能なカチオンを含む酸化物、および複合酸化物を調製し、これを用いた担持Ru触媒を調製してそのCO<sub>2</sub>メタン化活性を比較した。期待通り価数変化が可能なカチオン種を含む触媒の大半が高いCO<sub>2</sub>メタン化活性を示し、特にRu/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>1.75</sub>は250°Cで約90%というCO<sub>2</sub>転化率と高いCH<sub>4</sub>収率を示すことがわかった。しかしながら、このRu/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>をSTEM-EDXで分析したところ、Ruはナノレイヤーではなく直径2nm程度のナノ粒子として担持されていることがわかった。すなわち、触媒活性の向上にはRu構造制御とともに、酸化物担体の化学的特性を制御することも重要であることが示唆された。

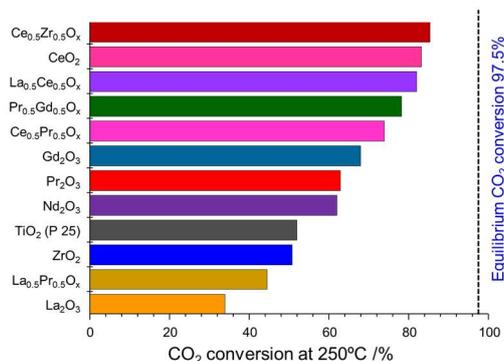


Fig. 2. CO<sub>2</sub> methanation activity over various supported Ru catalysts.

触媒活性のさらなる向上を目的に担体のチューニングを行うこととした。特に Ce と Zr の組成に注目して検討したところ、カチオンの組成比が CO<sub>2</sub> のメタン化活性に大きく影響し、より Ce がリッチな組成の場合に触媒活性が向上することが示唆された。種々のキャラクタリゼーションから、Ce リッチな組成では比表面積の上昇に伴う Ru 分散度（表面露出 Ru の割合）の向上と、塩基性度の上昇に伴う反応中間体（吸着 CO<sub>x</sub> 種）増加が観測され、触媒活性の向上に寄与することが明らかとなった。

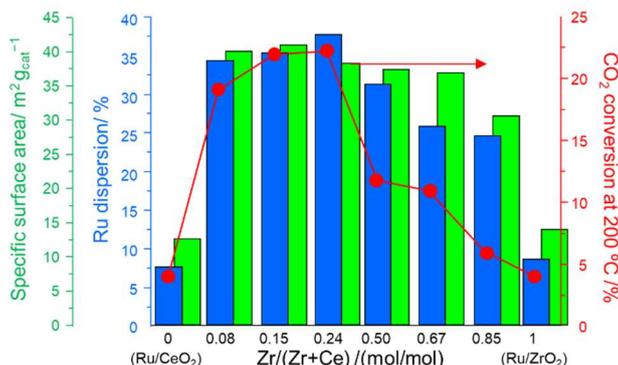


Fig. 3. Influence of Ce/Zr ratio on CO<sub>2</sub> methanation activity and physicochemical properties of Ce-Zr composite catalysts.

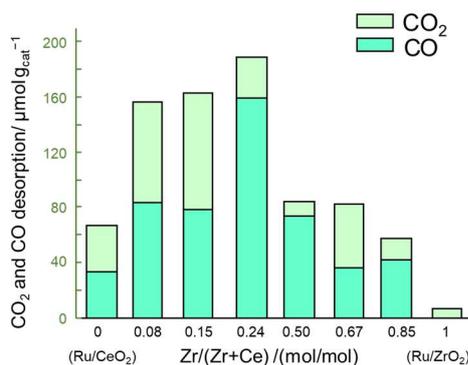


Fig. 4. Influence of Ce/Zr ratio on surface chemical property (basicity) of Ce-Zr composite catalysts.

#### 4. 3 低温プロセスによる触媒の調製と活性化の効果

4.2 の検討から、担持金属種の低結晶構造化がメタン化活性の向上に有効であること、酸化物担体のチューニングによって CO<sub>x</sub> 種の吸着状態が変化し、触媒性能に大きく影響を与えることがわかった。CO<sub>2</sub> の吸着は主に酸化物担体上の配位不飽和サイトでおきると考えられるため、金属主とともに酸化物担体の結晶化を抑制することで触媒活性のさらなる向上が期待できる。そこで、カチオン組成比の検討で最も優れた活性を示すことがわかった Ru/Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>x</sub> (以下、

CZ) の調製、活性化を低温域で行う事により、金属と担体双方の結晶化を抑制して触媒活性を一層向上させることを試みた。

800°C と 300°C の焼成温度で調製した CZ 担体を用いて触媒を調製し、さらにこれらの触媒に対する還元温度の影響の検討を行った。800°C 焼成 CZ を用いた触媒は還元処理温度の影響はほとんどなく、10%程度の CO<sub>2</sub> 転化率を示した。一方、担体の焼成温度を 300°C 低下させることで、還元処理温度が CO<sub>2</sub> 転化率に対して及ぼす影響が顕著になり、総じて、800°C 焼成 CZ の場合よりも高い活性を示すことがわかった。特に、200°C で還元処理した場合に最も高い CO<sub>2</sub> 転化率が得られたが、700°C で還元すると活性が著しく低下することが明らかになった。活性測定後の比表面積を測定した結果、800°C 焼成 CZ 担体と比べると、300°C 焼成 CZ 担体は反応後も概ね 80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 以上の高い比表面積を維持していた。一方、300°C 焼成 CZ 担体であっても 700°C で還元を行うと比表面積が著しく低下することが分かった。これは高温処理による触媒の焼結の影響だと考えられる。よって、300°C、500°C 還元においても担持金属の焼結が進んだことが活性低下の原因であると推察される。以上の結果から 300°C 焼成 CZ 担体を用い、低温還元を行うことで、触媒の焼結を抑制したことで、触媒の一層の高活性化を達成することができた。

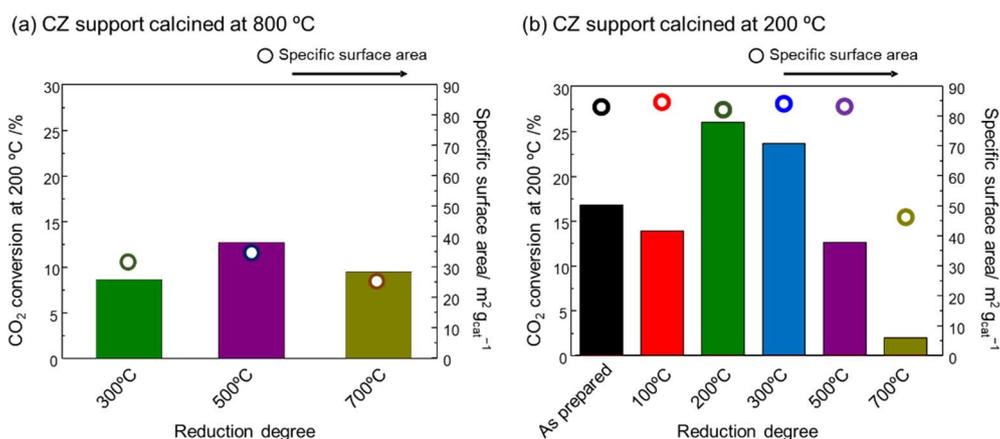


Fig. 5. Influence of calcination and reduction temperature on CO<sub>2</sub> methanation activity and physicochemical properties of Ce-Zr composite catalysts.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chaudhari Chandan, Sato Katsutoshi, Ogura Yuta, Miyahara Shin Ichiro, Nagaoka Katsutoshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Supported Nano layered Ruthenium Catalyzed Acceptorless Dehydrogenative Synthesis of 2 Substituted Quinolines and 1,8 Naphthyridines from 2 Aminoaryl Alcohols and Ketones	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 2198 ~ 2202
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201902311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Imamura Kazuya, Miyahara Shin-ichiro, Kawano Yukiko, Sato Katsutoshi, Nakasaka Yuta, Nagaoka Katsutoshi	4. 巻 105
2. 論文標題 Kinetics of ammonia synthesis over Ru/Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers	6. 最初と最後の頁 50 ~ 56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jtice.2019.10.006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sato Katsutoshi, Miyahara Shin-ichiro, Ogura Yuta, Tsujimaru Kotoko, Wada Yuichiro, Toriyama Takaaki, Yamamoto Tomokazu, Matsumura Syo, Nagaoka Katsutoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Surface Dynamics for Creating Highly Active Ru Sites for Ammonia Synthesis: Accumulation of a Low-Crystalline, Oxygen-Deficient Nanofraction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 2726 ~ 2734
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.9b06299	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ogura Yuta, Sato Katsutoshi, Miyahara Shin-ichiro, Kawano Yukiko, Toriyama Takaaki, Yamamoto Tomokazu, Matsumura Syo, Hosokawa Saburo, Nagaoka Katsutoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Efficient ammonia synthesis over a Ru/La <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> O <sub>1.75</sub> catalyst pre-reduced at high temperature	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 2230 ~ 2237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7sc05343f	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ogura Yuta, Tsujimaru Kotoko, Sato Katsutoshi, Miyahara Shin-ichiro, Toriyama Takaaki, Yamamoto Tomokazu, Matsumura Syo, Nagaoka Katsutoshi	4. 巻 6
2. 論文標題 Ru/La0.5Pr0.5Ox Catalyst for Low-Temperature Ammonia Synthesis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 17258 ~ 17266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.8b04683	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yu Lin, Sato Katsutoshi, Toriyama Takaaki, Yamamoto Tomokazu, Matsumura Syo, Nagaoka Katsutoshi	4. 巻 24
2. 論文標題 Influence of the Crystal Structure of Titanium Oxide on the Catalytic Activity of Rh/TiO <sub>2</sub> in Steam Reforming of Propane at Low Temperature	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 8742 ~ 8746
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201800936	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 佐藤勝俊
2. 発表標題 二酸化炭素のメタン化のための複合希土 類酸化物担持触媒の開発
3. 学会等名 第39回水素エネルギー協会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsutoshi Sato
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> conversion to CH <sub>4</sub> over cerium - zirconium composite oxide supported ruthenium catalys
3. 学会等名 APCAT-8 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤勝俊
2. 発表標題 希土類酸化物表面の反応性を利用した特殊構造の構築とキャラクターゼーション
3. 学会等名 2019 年度ナノ構造触媒研究会講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤勝俊
2. 発表標題 水素の高効率利用のための貴金属複合触媒の開発とそのキャラクターゼーション
3. 学会等名 水素エネルギー協会第 161 回定例研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Katsutoshi Sato, Taichi Yamaguchi, Katsutoshi Nagaoka
2. 発表標題 Development of Cerium-Zirconium Composite Oxide Supported Ruthenium Catalyst for CO <sub>2</sub> Methanation
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 樋口仁美, 佐藤勝俊, 山田博史, 永岡勝俊
2. 発表標題 二酸化炭素のメタン化のための複合希土類酸化物担持触媒の開発(2) 低温調製・活性化処理の効果
3. 学会等名 第41回水素エネルギー協会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 樋口仁美, 佐藤勝俊, 山田博史, 永岡勝俊
2. 発表標題 二酸化炭素のメタン化のためのRu担持ZrO <sub>2</sub> 触媒の開発と低温域における活性発現機構の検討
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Katsutoshi SATO, Hitomi HIGHCHI, Katsutoshi NAGAOKA
2. 発表標題 ZrO <sub>2</sub> oxide supported Ru catalyst for CO <sub>2</sub> methanation at low temperature
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関