

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350073

研究課題名(和文) 高活性二酸化炭素水素化触媒の創製とその実用化に向けた検討

研究課題名(英文) Preparation of highly-active CO₂ methanation catalysts and investigation of their practical use

研究代表者

阿部 孝之 (ABE, TAKAYUKI)

富山大学・水素同位体科学研究センター・教授

研究者番号：90241546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：地球温暖化の主因とされる二酸化炭素(CO₂)の排出量削減と新たなエネルギー源の創成を両立するCO₂水素化反応(CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O)は多角バレルスパッタリング法で調製したRu担持TiO₂触媒を用いることで低温化する。本研究では、CO₂水素化反応を最も低温化する担持金属種と担体の組合せを検討した。また、第一原理計算から、反応の低温化はRuのナノ粒子化による2つの素反応(CO + H → CHO、CH₃ + H → CH₄)のエネルギー障壁の低下に起因すると推測された。さらに、本反応の実用化に向けて、装置の改良による触媒収率の向上や大型装置による触媒の大量調製も検討した。

研究成果の概要(英文)：Temperature of CO₂ methanation reaction (CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O) can be decreased using a catalyst (TiO₂-supported Ru: Ru/TiO₂) prepared by the polygonal barrel-sputtering method. This finding is useful to solve global warming. In this study, effects of the deposited metals and the supports on the CO₂ methanation reaction were investigated. The density functional theory indicated that the energy barriers of the reaction steps such as CO + H → CHO and CH₃ + H → CH₄ decreased by the deposition of the smaller Ru particles, resulting in the low temperature of the CO₂ methanation reaction. Furthermore, we remodeled the polygonal barrel-sputtering system, allowing the increase in the catalyst yield. It should be noted that even though the Ru/TiO₂ catalysts were prepared by a large scale polygonal barrel-sputtering unit, the physical and catalytic properties of the prepared catalysts were similar to those prepared by the laboratory scale unit.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学、環境関連化学

キーワード：環境 二酸化炭素 触媒

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化現象が世界規模の環境問題として懸念されており、その主因とされる二酸化炭素 (CO₂) の排出量削減が求められている。日本における CO₂ 総排出量は 2008 年度実績で 12.8 億トンであり、その内産業排ガス (産業 + 電力) 部門の CO₂ 排出量は 7.6 億トンと全体の 60% を占めている。運輸や民生各部門も温暖化対策としての CO₂ 削減に邁進する中、産業界 (産業 + 電力部門) では環境保全と経済発展とを両立させるため、エネルギー需要の変革、新規製造プロセスや燃焼システムの開発、再生可能エネルギーの使用、エネルギーの低炭素化等の努力を日々行っている。また政府も、環境税や排出権取引の導入による間接的な CO₂ 削減策の検討を本格化している。しかし、これらは CO₂ の排出そのものを抑制する方策であり、エネルギー構造や産業構造の劇的で急速な変化が望めない現状では、経済活動で排出された CO₂ を固定化・除去する技術も必要不可欠である。

現在、排出された CO₂ の固定技術として CCS (CO₂ 分離回収・地中貯留システム) が研究・開発中である。しかし本技術は、地震が多発する我が国において、CO₂ 漏洩等の安全性に問題がある。また、CO₂ の有用物質への変換固定化も CO₂ 削減の有力な手法であるが、現在、提案されている電気化学的、光化学的手法による CO₂ 還元固定化法は、電力の使用や低い反応効率が問題となっており、実用化に向けたハードルが高い。

一方、固体触媒を用いた気相直接水素化反応 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) は、CO₂ から有機物質 (メタン) への変換が可能であり、CO₂ の削減だけでなく、その有効利用を見据えた魅力的な手法である。しかし既存の方法 (ウェットプロセス) で調製した触媒を用いた場合、反応時に高温あるいは高圧が必須であり、多量のエネルギー投入が必要である。これに対し、我々が独自に開発した「多角バ

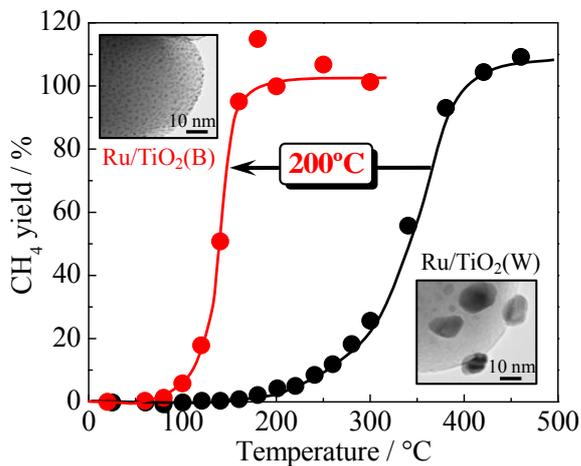


図1 Ru/TiO₂ 試料を用いた CO₂ 水素化反応結果 (多角バレルスパッタリング法調製試料: Ru/TiO₂(B)、ウェットプロセス (含浸法) 調製試料: Ru/TiO₂(W)) 挿入図: Ru/TiO₂(B) と Ru/TiO₂(W) の TEM 像

レルスパッタリング法」で CO₂ 水素化反応用触媒の一つである Ru 担持 TiO₂ (Ru/TiO₂) 触媒を調製すると、ウェットプロセス (含浸法) で調製した触媒より反応を約 200 低温化できる (図 1)。それ故、少ない投入エネルギー (低温・常圧のマイルドな条件下) で CO₂ を直接水素化でき、本触媒は環境問題・資源問題の解決に有用である。

2. 研究の目的

ウェットプロセスで調製した触媒を用いた CO₂ 水素化反応の研究は既に数多く行われているが、ドライプロセスであるスパッタリング法により金属ナノ粒子を担体微粒子表面に担持した触媒を用いた研究は報告されていない。また、図 1 に示したような高い触媒活性も既存の研究では報告されていない。さらに、触媒の物性を両者で比較 (TEM 使用) したところ、多角バレルスパッタリング法で調製した試料では担持された Ru 粒子の粒径は約 2~3 nm (図 1 挿入図) であり、かつ粒径分布も狭く単分散系に近いことがわかった。これは焼成・還元処理が必要である含浸試料 (粒径分布は 5~20 nm) とは明らかに異なっている。既に我々は電極触媒の研究において、ウェットプロセスとドライプロセスで調製された触媒の物性・特性が異なることを報告している。それ故、CO₂ 水素化反応においても多角バレルスパッタリング法で調製した触媒の活性が極めて高いことは単なる偶然ではない。そこで本研究では、多角バレルスパッタリング法を用いて、低温 (室温~200)・常圧で動作する CO₂ 気相水素化触媒を創製するとともに、その詳細な反応機構 (従来触媒との差異) を解明することを目的とした。さらに、新規触媒の大規模実用化に向けた基礎的な検討も行った。

3. 研究の方法

(1) CO₂ 水素化反応用触媒の最適化

CO₂ 水素化反応に対し、既存の報告を参考にして最も活性が高い担持金属種と担体のスクリーニングを行う。

(2) 反応機構の解明

背景で述べたように、多角バレルスパッタリング法で調製した Ru/TiO₂ 触媒は含浸法で調製した触媒より反応を 200 低温化する。また、この反応の活性化エネルギーは低温側で 60~70 kJ/mol、高温側では 40 kJ/mol と変化していた。含浸法で調製された触媒では、60~70 kJ/mol と見積もられ、他の報告でも同様な値が示されている。これらの結果は、多角バレルスパッタリング法で調製した Ru/TiO₂ 触媒における反応機構が含浸触媒と異なる可能性を示唆している。そこで本項目では、第一原理計算により、詳細な反応機構を解明し、本触媒による CO₂ 水素化反応の低温化因子を明らかにする。

(3) CO₂水素化反応の実用化に向けた検討
CO₂水素化反応の実用化に対する現状の課題として、触媒調製時の収率が低い(約50%)ことが挙げられる。これは、バレルからの担体の「こぼれ」が主な原因である。そこで、既存の装置の改良を行い、収率の向上を目指す。

4. 研究成果

(1) CO₂水素化反応用触媒の最適化

CO₂水素化反応の低温化に対して、触媒に担持される金属種(Ru、Co、Ni、Fe)の影響を担体にα-Al₂O₃微粒子(粒径: 3 μm)を用いて検討した。いずれの試料にも金属ナノ粒子(粒径分布: 約2~15 nm、平均粒径: 約8 nm)が担持されていたが、触媒活性には差が現れ、CH₄生成温度はRuにおいて最も低下した。一方、担体については、アナターゼ(粒径: 0.2 μm)、およびルチル型TiO₂(7 μm)、ZrO₂(1.5~4 μm)、α-Al₂O₃(3 μm)、γ-Al₂O₃(1.5 μm)、SiO₂(6 μm)、MgO(2 μm)にRuを担持し、その影響を評価した。その結果、アナターゼ型TiO₂を用いた場合に、CH₄生成温度が最も低下した。

(2) 反応機構の解明

CO₂水素化反応におけるCH₄の生成開始温度は、図2に示すように、Ruナノ粒子サイズが6 nm以下になると徐々に低下する。それと同時に、TOF数(表面積を考慮した反応速度)はRu粒径が6 nm以下になると急激に増加する。つまり、図2の結果は多角バレルスパッタリング法で調製したRu/TiO₂による反応の低温化が表面積の違いではなく、Ruのナノ粒子化に影響することを示唆している。これらの知見に基づき、密度汎関数理論に基づいた第一原理計算によりRuクラスター担持TiO₂触媒のスラブモデルを構築することで以下の反応経路を見出した。まずCO₂はRuクラスター上に吸着し、COとOに乖離する。CO₂吸着のエネルギー障壁はバルクRu表面上より低く、Ruクラスター上でのCO₂吸着が容易となることが示唆される。乖離したCOは水素化を繰り返す、その後、OHを

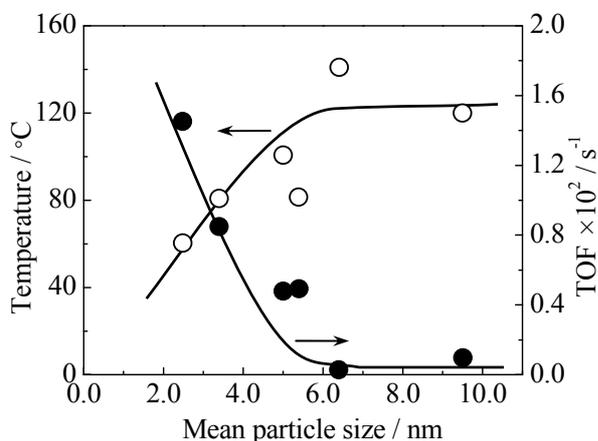


図2 Ru粒径とCH₄生成開始温度、TOFの関係

切り離すことでCH₂を生成する。このCH₂が水素化を更に繰り返すことでCH₄が生成する。なお、反応経路全体の中でCO + HCHO、およびCH₃ + H → CH₄の二つの素反応が高いエネルギー障壁を持つ。しかし、Ruナノ粒子上におけるこれらのエネルギー障壁の値はバルクRu表面上と比べて大きく低下していた。つまり、CO₂メタン化反応の低温化は上記した2つの素反応のエネルギー障壁の低下に起因すると考えられる。

(3) CO₂水素化反応の実用化に向けた検討

従来のバレルはターゲット電極を挿入するため側面が開放されていた。そこで、バレル側面の一方を塞ぎ、他方にスプリングで押し付けられる飛散板を設置した。その結果、50%程度であった収率は90%以上に増加できた。また、本検討では試料の連続調製を目的として、微粒子を予備排気できる装置を設置するとともに真空でも微粒子材料を導入できる新たな機構も考案した。なお、Ru/TiO₂触媒の調製に関しては、Ru担持量とターゲット角度の関係を検討し、ターゲット角度を0°から20°、45°に変えるとRu担持量は徐々に低下することが明らかとなった。

CO₂水素化反応の実用化に関し、容量にしてラボスケールの10倍である大型化多角バレルスパッタリング装置を用いて触媒の大量調製も検討した。試料はTiO₂微粒子を6角バレルに25 g投入し、真空引き後、ターゲット角度を20°、直流電源出力を250 Wに設定し、バレルを±90°で振り子動作させながら、間欠でスパッタリングを4時間(全処理時間: 12時間)行うことで調製した。その結果、Ruは3.1 wt.%担持され、Ruナノ粒子のサイズはラボスケールで調製した試料と同等の約2~3 nmであった。また、CO₂水素化反応の低温化は本触媒でも発現し、その性能もラボスケールで調製した試料と同等であった。

なお、CO₂水素化反応を工場等で行う場合、大量にCO₂が供給される。このことから、本反応の実用化においては、大流量でCO₂を供給しても反応の低温化を維持できる触媒が必要である。このことに関し、Ru/TiO₂をSiC多孔体に固定化したRu/TiO₂-SiC触媒を用いることでラボベースの150倍以上のCO₂供給でも反応の低温化を実現できる知見を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

Satoshi Akamaru, Tomomi Shimazaki, Momoji Kubo, Takayuki Abe, "Density functional theory analysis of methanation reaction of CO₂ on Ru nanoparticle supported on TiO₂ (101)", *Applied Catalysis A: General*, **470** (2014) 405-411, 査読有 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.016>

Asuka Shima, Masato Sakurai, Yoshisugu

Sone, Mitsuru Ohnishi, Akiko Yoneda, Takayuki Abe, “Development of the sabatier reaction catalyst for practical space systems”, *International Journal of Microgravity Science Application*, **30** (2013) 86–93, 査読有

http://www.jasma.info/wp/wp-content/uploads/2011/04/2013_p086.pdf#search='Int.+J.+Microgravity+Sci.+Appl.+Vol.+30+No.+2+2013+%2886%E2%80%9393%29'

Takayuki Abe, “Application of plasma technologies to particle surface treatment systems and preparation of functionalized particle materials”, *Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Japan*, **32** (2012) 1–8, 査読有

http://www.hrc.u-toyama.ac.jp/action/annual/annual_report32-1.pdf

阿部孝之, 「プラズマ技術を用いた新しい微粒子表面修飾・改質法」, *Electrochemistry*, **80** (2012) 1017–1021, 査読有

<http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.80.1017>

Asuka Shima, Masato Sakurai, Yoshitsugu Sone, Mitsuru Ohnishi, Takayuki Abe, “Development of a CO₂ reduction catalyst for the Sabatier reaction”, *42nd International Conference on Environmental Systems*, (2012) AIAA 2012-3552, 査読有
doi: 10.2514/6.2012-3552

(<http://arc.aiaa.org/doi/pdf/10.2514/6.2012-3552>)

阿部孝之, 井上光浩, 「多角パレルスパッタリング法を用いた新しい表面修飾法」, *表面技術*, **62** (2012) 94–98, 査読無
https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/62/12/62_676/_pdf

T. Shimazaki, S. Akamaru, T. Abe, M. Kubo, “Theoretical study on reaction analysis of Ru/TiO₂ catalyst based on density functional theory (DFT): CO₂ molecule in a bent form”, *Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Japan*, **31** (2011) 1–5, 査読有

http://www.hrc.u-toyama.ac.jp/action/annual/annual_report31-1.pdf

〔学会発表〕(計2件)

阿部孝之, 「新しい微粒子表面の修飾・改質法とその応用」, 第43回材料研究会研究発表会(招待講演), 平成25年10月2日, 富山大学工学部(富山市)

阿部孝之, 「多角パレルスパッタリング技術とその応用」, スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会(SP部会)第133回定例研究会(招待講演), 平成25年5月23日, 石川県政記念 しいのき迎賓館

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 「二酸化炭素の水素還元方法」

発明者: 阿部孝之, 田口明

権利者: 国立大学法人富山大学

種類: 特許

番号: 特許出願 2013-46880 号

出願年月日: 平成25年3月8日

国内外の別: 国内

取得状況(計1件)

名称: 「二酸化炭素の水素還元用触媒及び二酸化炭素の水素還元方法」

発明者: 阿部孝之, 田口明

権利者: 国立大学法人富山大学

種類: 特許

番号: 特許 5392812 号

取得年月日: 平成25年10月25日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 孝之 (ABE Takayuki)

富山大学・水素同位体科学研究センター・教授

研究者番号: 23350073