

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5392812号
(P5392812)

(45) 発行日 平成26年1月22日(2014.1.22)

(24) 登録日 平成25年10月25日(2013.10.25)

(51) Int. Cl.		F I	
B O 1 J	23/46	(2006.01)	B O 1 J 23/46 3 O 1 M
B O 1 J	37/02	(2006.01)	B O 1 J 37/02 3 O 1 P
C O 7 C	1/12	(2006.01)	C O 7 C 1/12
C O 7 C	9/04	(2006.01)	C O 7 C 9/04
C O 7 B	61/00	(2006.01)	C O 7 B 61/00 3 O 0

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-278243 (P2008-278243)	(73) 特許権者	305060567
(22) 出願日	平成20年10月29日(2008.10.29)		国立大学法人富山大学
(65) 公開番号	特開2009-131835 (P2009-131835A)		富山県富山市五福3190
(43) 公開日	平成21年6月18日(2009.6.18)	(74) 代理人	100110858
審査請求日	平成23年10月7日(2011.10.7)		弁理士 柳瀬 睦肇
(31) 優先権主張番号	特願2007-282290 (P2007-282290)	(74) 代理人	100100413
(32) 優先日	平成19年10月30日(2007.10.30)		弁理士 渡部 温
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	阿部 孝之
			富山県富山市五福3190 富山大学水素 同位体科学研究センター内
		(72) 発明者	田口 明
			富山県富山市五福3190 富山大学水素 同位体科学研究センター内
		審査官	山口 俊樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粉末状の担体にナノ粒子が分散担持された二酸化炭素の水素還元用触媒であって、前記ナノ粒子のうち90%以上は粒径が10nm未満の粒子であり、前記ナノ粒子は、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pd、Ag、Ir及びPtからなる群から選択される少なくとも一の金属粒子であることを特徴とする二酸化炭素の水素還元用触媒。

【請求項2】

内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転又は振り子動作させることにより、該真空容器内の粉末状の担体を攪拌、回転あるいは振り子動作させながらスパッタリングを行うことで、該粉末状の担体の表面にナノ粒子が分散担持された二酸化炭素の水素還元用触媒であって、

前記ナノ粒子は、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pd、Ag、Ir及びPtからなる群から選択される少なくとも一の金属粒子であることを特徴とする二酸化炭素の水素還元用触媒。

【請求項3】

請求項2において、前記ナノ粒子のうち90%以上は粒径が10nm未満の粒子であることを特徴とする二酸化炭素の水素還元用触媒。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか一項において、前記粉末状の担体は、その径が0.1~30

10

20

μmであり、その材料がアルミナ、シリカ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、ニオブア、シリカ-アルミナ、ゼオライト、リン酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも一の酸化物、あるいは前記少なくとも一の酸化物を含む材料からなることを特徴とする二酸化炭素の水素還元用触媒。

【請求項5】

請求項2又は3において、前記スパッタリングを行う際の前記担体の温度が室温～200の範囲であることを特徴とする二酸化炭素の水素還元用触媒。

【請求項6】

請求項1乃至5のいずれか一項において、前記水素還元用触媒は、メタン、メタノール又は一酸化炭素の製造に活性を示す触媒であることを特徴とする二酸化炭素の水素還元用触媒。

10

【請求項7】

二酸化炭素と水素を含有するガスを触媒に接触させて前記二酸化炭素を還元する二酸化炭素の水素還元方法において、

前記触媒は、粉末状の担体にナノ粒子が分散担持されたものであり、

前記ナノ粒子のうち90%以上は粒径が10nm未満の粒子であり、

前記ナノ粒子は、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pd、Ag、Ir及びPtからなる群から選択される少なくとも一の金属粒子であることを特徴とする二酸化炭素の水素還元方法。

【請求項8】

20

請求項7において、前記二酸化炭素を還元する際は、大気圧下で且つ200以下の温度において還元反応を行うことを特徴とする二酸化炭素の水素還元方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低温で動作する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に関するものである。特に、大気圧下で且つ200以下で二酸化炭素を高い転化率で水素化する触媒及びその触媒を用いた二酸化炭素の水素還元方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

30

大気中の二酸化炭素(CO₂)濃度は、産業革命以前の約280ppmから1994年には358ppmにまで増加してきた。このCO₂の増加は大部分が人間の活動、特に化石燃料の燃焼などに由来すると考えられている。これにより引き起こされる気候変動は地球上の全生態系に大きな影響を与えることが危惧されている。

【0003】

CO₂の排出抑制のために種々の技術が検討されている。CO₂の排出抑制には、燃料転換、省エネルギー、自然エネルギーの使用など、CO₂排出量そのものを抑える方法と、大気中のCO₂や発電所、製鉄所、化学工場などから排出されるCO₂を固定する方法の二つの方法がある。しかしながら、省エネルギーなどによる排出量削減のみではCO₂増加を抑制するには不十分であることから、生物の利用や化学的・物理的手法を利用し生成した二酸化炭素を積極的に固定化あるいは他の物質へ変換する技術が必要である。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

CO₂の固定化技術として、分離回収、地中貯留、海洋隔離、大規模植林などが検討されている(表1参照)。しかしながら、これらの技術はコスト、エネルギー効率、反応率・速度等の問題点があり、実用化までには至っていない。

【0005】

【表 1】

CO₂の分離回収と隔離 (RITE)

項目	手法	問題点
分離回収	・化学吸収 ・膜分離 ・物理吸収・吸着	分離コスト高 (4200 円/t-CO ₂ →1000 円/t-CO ₂) 分離膜の選択性低
地中貯留	・帯水層貯留 ・石油・ガス増進回収 ・枯渇油・ガス層貯留 ・炭素固定	分離技術が必要, システムコスト高 (7300 円/t-CO ₂) CO ₂ 地中挙動の理解 影響評価, 安全性
海洋隔離	・溶解希釈・深海層貯留隔離	影響評価, 安全性
大規模植林 微生物機能, パイ オマス		持続可能な森林管理技術 光合成能力向上技術などによる植物固定量の増大 (吸収速度, 成長速度) 乾燥地域など, 植林可能面積の増大

10

<http://www.rite.or.jp/Japanese/kenki/koubo/map2006/h17yoyaku.pdf>

20

【0006】

化学的な反応を利用したCO₂固定化技術には、炭酸塩固定、光化学還元法、電気化学法、直接分解、高分子合成、触媒水素化が知られているものの、反応効率、エネルギー消費の問題から、実用化への有効な手法とは現時点では言えない(表2参照)。

【0007】

【表 2】

化学的方法によるCO₂固定化・隔離

手法	適用例	問題点
炭酸塩固定	アルカリ土類金属炭酸塩	アルカリ土類金属 (Ca) の製造に多大なエネルギー消費
光化学還元法	Co 錯体, Re 錯体, Ru 錯体による還元 半導体光触媒	錯体の寿命 (反応効率が低い) 変換効率が低い
電気化学法	金属陰極	変換効率が低い, エネルギー消費大
直接分解	プラズマ分解 CH ₄ 改質	電力消費によるCO ₂ 削減効率の低下 反応効率, 熱効率が低い。
高分子合成	共重合, 縮合重合 超臨界CO ₂	生成物の需要が低い。
触媒水素化	メタノール合成	エネルギー消費が大きい

30

40

【0008】

水素化触媒を利用してCO₂をメタンやメタノールに変換する水素化反応では、一般に、高温(300~400程度)、常圧~10気圧程度の反応条件、言わばエネルギー導入が必要であり、また、このような条件下でも反応率(転化率)がそれほど高くない。従って、CO₂の固定化法として積極的に研究開発が進んでいない。

【0009】

このような背景の中、水素化によるCO₂固定化に向け、よりマイルドな条件(大気圧、

50

200 以下)で高い活性を発現する触媒が開発できれば工業的、環境的、エネルギー的インパクトは極めて大きい。

【0010】

本発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、大気圧下で且つ200 以下の反応温度で二酸化炭素を高い転化率・選択率で水素化できる触媒及びその触媒を用いた二酸化炭素の水素還元方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため、本発明に係る二酸化炭素の水素還元用触媒は、粉末状の担体にナノ粒子が高分散担持された二酸化炭素の水素還元用触媒であって、

前記ナノ粒子のうち90%以上は粒径が10nm未満の粒子であり、

前記ナノ粒子は、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt及びAuからなる群から選択される少なくとも一の金属粒子又は該金属粒子を含む材料粒子であることを特徴とする。

【0012】

上記本発明に係る二酸化炭素の水素還元用触媒によれば、ナノ粒子のうち90%以上は粒径が10nm未満の粒子とすることにより、大気圧下で且つ200 以下の反応温度で二酸化炭素を高い転化率・選択率で水素化できる触媒を得ることができる。

【0013】

本発明に係る二酸化炭素の水素還元用触媒は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転又は振り子動作させることにより、該真空容器内の粉末状の担体を攪拌、回転あるいは振り子動作させながらスパッタリングを行うことで、該粉末状の担体の表面にナノ粒子が高分散担持された二酸化炭素の水素還元用触媒であって、

前記ナノ粒子は、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt及びAuからなる群から選択される少なくとも一の金属粒子又は該金属粒子を含む材料粒子であることを特徴とする。

【0014】

上記本発明に係る二酸化炭素の水素還元用触媒によれば、真空容器を回転あるいは振り子動作させながらスパッタリングを行うことで、粉末状の担体に粒径の小さいナノ粒子を高分散担持することができる。それにより、大気圧下で且つ200 以下の反応温度で二酸化炭素を高い転化率で水素化できる触媒を得ることができる。

【0015】

また、本発明に係る二酸化炭素の水素還元用触媒において、前記粉末状の担体は、その径が0.1~30µmであり、その材料がアルミナ、シリカ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、ニオブア、シリカ-アルミナ、ゼオライト、リン酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも一の酸化物、あるいは前記少なくとも一の酸化物を含む材料からなることが好ましい。

【0016】

また、本発明に係る二酸化炭素の水素還元用触媒において、前記スパッタリングを行う際の前記担体の温度が室温~200 の範囲であることが好ましい。

また、本発明に係る二酸化炭素の水素還元用触媒において、前記還元反应用触媒は、メタン、メタノール又は一酸化炭素の製造に活性を示す触媒であることが好ましい。

【0017】

本発明に係る二酸化炭素の水素還元方法は、二酸化炭素と水素を含有するガスを触媒に接触させて前記二酸化炭素を還元する二酸化炭素の水素還元方法において、

前記触媒は、粉末状の担体にナノ粒子が高分散担持されたものであり、

前記ナノ粒子のうち90%以上は粒径が10nm未満の粒子であり、

前記ナノ粒子は、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt及びAuからなる群から選択される少なくとも一の金属粒子又は該金属粒子を含む材料粒子で

10

20

30

40

50

あることを特徴とする。

【0018】

本発明に係る二酸化炭素の水素還元方法は、二酸化炭素と水素を含有するガスを触媒に接触させて前記二酸化炭素を還元する二酸化炭素の水素還元方法において、

前記触媒は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転又は振り子動作させることにより、該真空容器内の粉末状の担体を攪拌、回転あるいは振り子動作させながらスパッタリングを行うことで、該粉末状の担体の表面にナノ粒子が高分散担持されたものであり、

前記ナノ粒子は、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt及びAuからなる群から選択される少なくとも一の金属粒子又は該金属粒子を含む材料粒子であることを特徴とする。

10

【0019】

また、本発明に係る二酸化炭素の水素還元方法において、前記二酸化炭素を還元する際は、大気圧下で且つ200以下の温度において還元反応を行うことが好ましい。

【発明の効果】

【0020】

以上説明したように本発明によれば、大気圧下で且つ200以下の反応温度で二酸化炭素を高い転化率・選択率で水素化できる触媒及びその触媒を用いた二酸化炭素の水素還元方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0021】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図1は、本発明に係る実施の形態による多角パレルスパッタ装置の概略を示す構成図である。この多角パレルスパッタ装置は、粉末状の担体（例えば微粒子）の表面に、該微粒子より粒径の小さいナノ粒子（ここでのナノ粒子とは粒径がnmオーダーの粒子をいう）を乾式法であるスパッタリング法で分散担持させるための装置である。

【0022】

多角パレルスパッタ装置は、粉末状の担体（粉体試料）3にナノ粒子を高分散担持させる真空容器1を有しており、この真空容器1は直径200mmの円筒部1aとその内部に設置された断面が多角形のパレル（例えば、六角型パレル）1bとを備えている。ここで示す断面は、重力方向に対して略平行な断面である。なお、本実施の形態では、六角形のパレル1bを用いているが、これに限定されるものではなく、六角形以外の多角形のパレルを用いることも可能である。

30

【0023】

真空容器1には回転機構（図示せず）が設けられており、この回転機構により六角型パレル1bを矢印のように回転又は振り子動作させることで該六角型パレル1b内の粉末状の担体（粉体試料）3を攪拌、回転あるいは振り子動作させながら担持処理を行うものである。前記回転機構により六角型パレルを振り子動作又は回転させる際の回転軸は、ほぼ水平方向（重力方向に対して垂直方向）に平行な軸である。また、真空容器1内には円筒の中心軸上にスパッタリングターゲット2が配置されており、このターゲット2は角度を自由に換えられるように構成されている。これにより、六角型パレル1bを振り子動作又は回転させながら担持処理を行う時、ターゲット2を粉体試料3の位置する方向に向けることができ、それによってスパッタ効率を上げることが可能となる。なお、本実施の形態のスパッタリングターゲット2は、例えば、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt及びAuからなる群から選択される少なくとも一の金属又は該金属を含む材料からなるターゲットを用いる。

40

【0024】

真空容器1には配管4の一端が接続されており、この配管4の他端には第1バルブ12の一方側が接続されている。第1バルブ12の他方側は配管5の一端が接続されており、配管5の他端はターボ分子ポンプ（TMP）10の吸気側に接続されている。ターボ分子

50

ポンプ10の排気側は配管6の一端に接続されており、配管6の他端は第2バルブ13の一方側に接続されている。第2バルブ13の他方側は配管7の一端に接続されており、配管7の他端はポンプ(RP)11に接続されている。また、配管4は配管8の一端に接続されており、配管8の他端は第3バルブ14の一方側に接続されている。第3バルブ14の他方側は配管9の一端に接続されており、配管9の他端は配管7に接続されている。

【0025】

本装置は、真空容器1内の粉体試料3を加熱するためのヒータ17を備えている。また、本装置は、真空容器1内の粉体試料3に振動を加えるためのバイブレータ18を備えている。また、本装置は、真空容器1の内部圧力を測定する圧力計19を備えている。また、本装置は、真空容器1内に窒素ガスを導入する窒素ガス導入機構15を備えていると共に真空容器1内にアルゴンガスを導入するアルゴンガス導入機構16を備えている。また、本装置は、ターゲット2と六角型バレル1bとの間に高周波を印加する高周波印加機構(図示せず)を備えている。

10

【0026】

上記実施の形態によれば、六角型バレルを振り子動作又は回転させることで粉末状の担体自体を攪拌、混合でき、更にバレルを六角型とすることにより、粉末状の担体を重力により定期的に落下させ、バレル壁面に衝突させることができる。このため、攪拌効率を飛躍的に向上させることができ、粉体を扱う時にしばしば問題となる水分や静電気力による粉体の凝集を防ぐことができる。つまり振り子動作や回転動作により攪拌と、凝集した粉末状の担体の粉碎を同時かつ効果的に行うことができる。したがって、粉末状の担体に、粒径がnmオーダーのナノ粒子を担持することが可能となる。具体的には、粒径が30 μ m以下の担体でもその表面にナノ粒子を担持することが可能となる。なお、担体に担持させるものを薄膜ではなくナノ粒子にすることは、スパッタリング条件(例えば、スパッタリング時間、ACパワー等)を適切な条件とすることで可能となる。

20

【0027】

また、本実施の形態では、真空容器1の外側にヒータ17を取り付けており、このヒータ17により六角型バレル1bを200℃まで加熱することができる。このため、真空容器1の内部を真空にする際、ヒータ17で六角型バレルを加熱することにより、該六角型バレル内の水分を気化させ排気することができる。したがって、粉体を扱う時に問題となる水を六角型バレル内から除去することができるため、粉体の凝集をより効果的に防ぐことができる。また、粉末状の担体にナノ粒子を担持又は被覆する際、ヒータ17で六角型バレルを加熱することにより、スパッタリングを行う際の粉末状の担体3の温度を200℃まで加熱することができる。

30

【0028】

また、本実施の形態では、真空容器1の外側にバイブレータ18を取り付けており、このバイブレータ18により六角型バレル内の粉体3に振動を加えることができる。これにより、粉体を扱う時に問題となる凝集(この場合はバレル壁面への凝集・付着)をより効果的に防ぐことが可能となる。

【0029】

尚、上記実施の形態では、バイブレータ18により六角型バレル内の粉体3に振動を加えているが、バイブレータ18の代わりに、又は、バイブレータ18に加えて、六角型バレル内に種々の形状を有する補助部材(例えば棒状部材)を収容した状態で該六角型バレルを振り子動作または回転させることにより、粉体3に振動を加えることも可能である。これにより、粉体を扱う時に問題となる凝集・付着をより効果的に防ぐことが可能となる。

40

【0030】

(実施例1) BS-Ru-0.16 / - Al₂O₃

図1に示す多角バレルスパッタ装置を用いて粉末状の担体3にナノ粒子を担持することにより、水素による二酸化炭素の還元反应用触媒を作製する方法について説明する。

【0031】

50

まず、六角型バレル 1 b 内に 12.0g の γ - Al_2O_3 からなる粉末状の担体（粉体試料）3 を導入する。この担体 3 の粒径は 18 μm である。また、ターゲット 2 には Ru を用いた。

【0032】

次いで、ターボ分子ポンプ 10 を用いて六角型バレル 1 b 内を 9.0×10^{-4} Pa 以下に減圧した。その後、アルゴンガス供給機構 16 により六角型バレル 1 b 内に Ar ガスを導入する。この際の六角型バレル内の圧力は 1.0 Pa である。そして、回転機構により六角型バレル 1 b を角度 75°、4.2 rpm で振り子動作させることで、六角型バレル内の凝集した粉体試料（ γ - Al_2O_3 ）3 を攪拌、粉砕させた。その際、ターゲットは粉体試料の位置する方向に向けられる。その後、バレルを振り子動作させたまま、RF 発振器などの高周波印加機構によりターゲット 2 と六角型バレル 1 b との間に 100 W の高周波を印加することで、粉体試料 3 の表面に Ru ナノ粒子を室温で 15 分間スパッタリングにより高分散担持させる。

10

【0033】

このようにして粉末状の担体 3 の表面にナノ粒子を高分散担持することができる。これにより得られたナノ粒子が担持された粉末状の担体は、水素による二酸化炭素の還元反応用触媒となる。この還元反応用触媒は、メタン、メタノール、一酸化炭素の製造に活性を示す触媒である。

【0034】

ICP 測定より粉末状の担体 3 への Ru 担持量は 0.16 wt% と見積もられた。図 2 に調製した試料の低倍率 FE-SEM 写真、及び対応する領域における Ru 元素の EDS マッピング写真を示す。図 2 によれば、 γ - Al_2O_3 表面全面にわたって Ru 元素が分布していることが分かる。

20

【0035】

図 3 に調製した試料の高倍率 FE-SEM 写真を示した。 γ - Al_2O_3 表面には Ru ナノ粒子が高分散で担持されていることが確認される。

【0036】

図 4 は、図 3 に示した調製試料に担持された Ru ナノ粒子の粒度分布を示す図である。Ru ナノ粒子の平均粒子径は約 5.5 nm であり、全粒子の 90% 以上が粒子径 3 nm 以上 10 nm 未満の間に存在している。従って、粒子径のそろった Ru ナノ粒子が高分散担持されていることが確認された。

30

【0037】

（実施例 2）BS-Ru-5.0 / γ - Al_2O_3

RF 高周波出力 200 W、スパッタリング時間を 4 時間とする以外は実施例 1 と同様の方法により試料調製を行った。ICP 測定より Ru 担持量は 4.95 wt% と見積もられた。高倍率 FE-SEM 観察から Ru 微粒子の平均粒子径を求めたところ 9.8 nm であった。

【0038】

（比較例 1）IW-Ru-0.16 / γ - Al_2O_3

[Frigyes Solymosi, Andras Erdohelyi, Maria Kocsis,

Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1, 77 (1981) 1003.]

40

0.023g の $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を約 10 ミリリットルの純水に完全に溶解させる。得られた溶液に 5.0g の γ - Al_2O_3 を含浸し、十分攪拌した後に 80°C で約 16 時間乾燥させる。その後、空气中で昇温速度：2°C / 分で 350°C まで加熱し、この温度で 8 時間焼成した。続いて試料を H_2 流通下で 300°C、2 時間還元処理した。ここで得られた試料の Ru の担持量は 0.16 wt% に相当する。

【0039】

図 5 に調製した試料の低倍率 FE-SEM 写真、及び対応する領域における Ru 元素の EDS マッピング写真を示す。EDS 写真より、Ru が γ - Al_2O_3 表面に偏在していることが確認された。

【0040】

50

図6に調製した試料の高倍率FE-SEM写真を示した。 α -Al₂O₃表面のRu粒子は凝集し、結晶粒を形成していることが確認された。

【0041】

図7は図6に示した調製試料に担持されたRu微粒子の粒度分布を示す図である。Ru微粒子の平均粒子径は約15.7nmであった。また、粒子径は7~40nmと非常に広範囲に及んでいる。この事から、含浸法で調製するRu担持 α -Al₂O₃はRu粒子の凝集が避けられず、かつ粒子径の制御が不可能であることが分かった。

【0042】

(比較例2) IW-Ru-5.0/ α -Al₂O₃

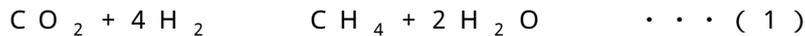
RuCl₃・3H₂Oの使用量を0.63gとした以外は、比較例1と同様の操作によって試料を得た。高倍率FE-SEM観察によってRu粒子の平均粒子径を求めたところ14.9nmであり、粒子径は7~40nmと非常に広範囲に及んでいた。比較例1, 2から含浸法ではRuの粒子径の制御が困難であることが確認された。

【0043】

(実施例3) CO₂水素還元反応速度

CO₂の水素還元反応はパイレックス(登録商標)ガラス製固定床流通式反応装置を用いて行った。実施例1, 2及び比較例1, 2それぞれで調製した触媒約1.0gを内径10mmのガラス反応管に充填する。Ar気流中で系内の空気を置換した。引き続き、ガスをCO₂(7.0%)/H₂(28.2%)/Ar(バランス)に切り換え、ガス流速14.2ミリリットル/分で反応ガスを導入した。室温から250℃まで順次昇温し、下記式(1)のような反応をさせ、所定温度でサンプリングを行った。生成物の分析はオンラインガスクロマトグラフにより行った。生成物は主にCH₄、H₂Oであった。

【0044】



【0045】

表3にSEM観察から求めたRu平均粒子径、水素還元反応に用いた触媒量(1.0g)、及び担持量から求めたRuナノ粒子の表面積と、Ruナノ粒子を球と仮定して算出したRu表面原子数を算出し、各反応温度における単位時間あたりのCH₄生成量からターンオーバー数を求めた結果を示した。

【0046】

【表3】

実施例1, 2及び比較例1, 2のRu平均粒子径、及びCO₂水素還元反応におけるCH₄生成速度(ターンオーバー数)

		Ru平均粒子径	CH ₄ 生成のターンオーバー数 [s ⁻¹]			
		[nm]	60℃	100℃	160℃	200℃
BS-Ru-0.16/ α -Al ₂ O ₃	実施例1	5.5	0	0	2.1×10 ⁻³	1.3×10 ⁻²
BS-Ru-5.0/ α -Al ₂ O ₃	実施例2	9.8	0	7.2×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻³	5.6×10 ⁻³
IW-Ru-0.16/ α -Al ₂ O ₃	比較例1	15.7	0	0	0	0
IW-Ru-5.0/ α -Al ₂ O ₃	比較例2	14.9	0	0	0	1.0×10 ⁻⁴
BS-Co-2.5/ α -Al ₂ O ₃	参考例1	9.4 (Co 平均 粒子径)	0	0	1.8×10 ⁻³	5.8×10 ⁻³
BS-Ni-1.4/ α -Al ₂ O ₃	参考例2	8.9 (Ni 平均 粒子径)	0	0	9.0×10 ⁻⁴	5.7×10 ⁻³

【0047】

実施例1, 2と比較例1, 2のターンオーバー数を比較すると、明らかな反応速度の向上が見られる。表面積の違いを考慮して比較例の触媒量を3倍に増やしてターンオーバー

10

20

30

40

50

数を求めても明らかに実施例の試料の方が反応速度が大きかった。これはRuのナノ粒子化によりRuナノ粒子の表面上での真の反応速度が変化していることに起因する。この反応速度の増大については現状では以下のように考えている。

【0048】

上記実施例では、担体に担持された全Ruナノ粒子の90%以上が10nm未満の粒子径を有し、且つ担体に高分散されて担持している。このため、担体表面に担持されたRuナノ粒子の相互間隔を非常に小さいものとし、且つこのような非常に小さい相互間隔を担体の表面全体に形成することができる。そして、担持されたRuナノ粒子上で式(1)の反応が生じる。この反応は反応熱が発生する発熱反応であるため、発生した熱が、近くにあるRuナノ粒子に伝わると考えられ、その結果、この近くにあるRuナノ粒子と伝わった熱とによって上記式(1)の反応が促進されると考えられる。このように上記式(1)の反応が連鎖的に起こることで、200 という低温でも表3に示すようにCH₄生成速度であるターンオーバー数を大きくすることができたものと考えられる。

言い換えれば、担体に担持された全Ruナノ粒子の90%以上が10nm未満の粒子径を有し、且つ担体に高分散されて担持させることが本発明のCO₂還元低温化をもたらしたと考えている。なお、RuのかわりにCoやNiを - Al₂O₃ に担持した試料(BS-Co-2.5/ -Al₂O₃やBS-Ni-1.4/ -Al₂O₃)のCO₂還元速度もRu担持試料と同等の結果が得られている(表3参照)。

【0049】

(実施例4) BS-Ru-0.75/TiO₂-1

TiO₂(3.0g, 粒子径0.2 μm以下, TiO₂-1)を用い、RF高周波出力100W、スパッタリング時間を25分とする以外は実施例1と同様の方法により試料調製を行った。ICP測定によりTiO₂-1へのRu担持量は0.75wt%と見積もられた。

【0050】

図8(A), (B)に実施例4で調製した試料(BS-Ru-0.75/TiO₂-1)のTEM写真を示す。図8によれば、TiO₂-1表面全体にわたってRu粒子が分布していることが分かる。なお、バレルを回転させずに調製した試料のTEM写真を図8(C)に示す。Ruが担持されていない担体がほとんどであり、また少量担持されたRu粒子の粒径も10nm~20nmと大きいことがわかる。この事は、高分散担持の触媒形成にはバレルを回転できる本バレルスパッタリング法の使用が不可欠であることを示している。

【0051】

図9は図8に示した調製試料(BS-Ru-0.75/TiO₂-1)に担持されたRuナノ粒子の粒度分布を示す図である。Ruナノ粒子の平均粒径は約2.5nmであり、全粒子の約90%が粒子径5nm以下に存在している。したがって、粒子径のそろったRuナノ粒子が担持されていることが確認された。

【0052】

(実施例5) BS-Ru-0.49/TiO₂-2

TiO₂(3.0g, 粒子径7 μm以下, TiO₂-2)を用い、RF高周波出力100W、スパッタリング時間を50分とする以外は実施例1と同様の方法により試料調製を行った。ICP測定によりTiO₂-2へのRu担持量は0.49wt%と見積もられた。

【0053】

(比較例3) IW-Ru-0.70/TiO₂-1

0.1293gのRuCl₃・3H₂Oを約5ミリリットルの純水に完全に溶解させる。得られた溶液に5.0gのTiO₂を含浸し、十分攪拌した後に80 で約16時間乾燥させる。その後、空气中で昇温速度: 2 /分で350 まで加熱し、この温度で8時間焼成した。続いて試料をH₂流通下で400 、2時間還元処理した。ICP測定よりRu担持量は0.70 wt%と見積もられた。

【0054】

図10(A), (B)に調製した試料(IW-Ru-0.70/TiO₂-1)のTEM写真を示した。

【0055】

10

20

30

40

50

図11は図10に示した比較例3の調製試料(IW-Ru-0.70/TiO₂-1)に担持されたRuナノ粒子の粒度分布を示す図である。Ruナノ粒子の平均粒子径は約9.5 nmであった。また、粒子径は2~28 nmと非常に広範囲に及んでいる。このことから、含浸法で調製するRu担持TiO₂-1はRu粒子の成長が避けられず、かつ粒子径の制御が不可能であることが明らかである。

【0056】

(実施例6)CO₂水素還元反応

実施例4, 5及び比較例3で得た試料を用い、実施例3の手法において大気圧下で、室温~200の範囲におけるCO₂の水素化反応を行った。実施例4, 5及び比較例3それぞれで調製した触媒約1.0 gを内径10 mmのガラス反応管に充填する。Ar気流中で系内の空気を置換した。引き続き、ガスをCO₂(7.0%)/H₂(28.2%)/Ar(バランス)に切り換え、ガス流量14.2ミリリットル/分で反応ガスを導入し、室温から200まで順次昇温した。

【0057】

図12は、実施例4, 5及び比較例3で得た試料によるメタン化反応を行った結果を示す図である。

図12に示すように、比較例3におけるメタン生成は120から認められた。一方、実施例4におけるメタン生成は60から認められた。実施例4におけるメタン生成温度は実施例3におけるそれに対し60低温側にシフトしていることが確認された。メタン生成の低温化は触媒表面へのCO₂吸着の低温化を意味する。実際に赤外吸収スペクトルの結果からRu上に吸着したCO種あるいはCHO種の存在が60付近から認められた。この事は、CO₂のCOへの解離吸着及びその後の水素化が低温化していることを示す。この低温化については粒径が非常に小さいRuナノ粒子のナノ効果によると現在考えている。また、実施例4では反応温度160においてCO₂転化率は100%に達した。また、実施例5におけるメタン生成は100から認められ、実施例3におけるそれに対し20低温側にシフトしていることが確認された。また、実施例5では、反応温度200においてCO₂転化率は100%に達した。尚、メタンへの選択率は100%であった。

【0058】

図12の結果より、バレルスパッタリング法で調製した試料では、200以下におけるCO₂の水素還元にも有効であることが確認された。

【0059】

TEM観察から求めたRuの平均粒子径、水素還元反応に用いた触媒量(1.0 g)、及び担持量から求めたRuナノ粒子の表面積と、Ruナノ粒子を球と仮定して算出したRu表面原子数をまとめた。このRu表面原子数と、各反応温度における単位時間あたりのCH₄生成量からターンオーバー数(CH₄生成量(個)/Ru表面原子数(個))を求めたものを表4に示した。

【0060】

【表4】

実施例3及び比較例3のRu平均粒子径、及びCO₂水素還元反応におけるCH₄生成速度(ターンオーバー数)

		Ru 平均 粒子径 [nm]	CH ₄ 生成のターンオーバー数 [s ⁻¹]			
			60°C	100°C	160°C	200°C
BS-Ru-0.75/TiO ₂ -1	実施 例4	2.5	4.6 × 10 ⁻⁵	8.8 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻²	1.5 × 10 ⁻²
IW-Ru-0.70/TiO ₂ -1	比較 例3	9.5	0.0	0.0	1.0 × 10 ⁻³	2.7 × 10 ⁻³

【0061】

表4の結果においても表3の結果と同様にターンオーバー数の向上が確認された。また、 Al_2O_3 担体より TiO_2 担体の方が触媒特性が向上しており、担体による活性の影響があることもわかった。

【0062】

(実施例7) CO_2 水素還元反応

実施例4で得た試料を用い、実施例3の手法において、反応ガス(CO_2 (7.0%)/ H_2 (28.2%)/Ar(バランス))の流速を10.5, 14.2, 29.0, 69.6ミリリットル/分で反応ガスを流し、各流速において室温~200の範囲における CO_2 の水素化反応を行った。

【0063】

図13は、実施例4で得た試料を用いて反応ガス流速を変化させてメタン化反応を行った結果を示す図である。

図13に示すように、反応ガス流速10.5ミリリットル/分、14.2ミリリットル/分、29.0ミリリットル/分、69.6ミリリットル/分それぞれにおいて、メタン(CH_4)生成温度はそれぞれ60、60、60、80であり、ほとんど変化が認められなかった。

【0064】

また、図12, 13の結果より、バレルスパッタリング法で調製した試料では、メタン化反応は比較的低温で反応が進行することに特徴があるが、100~200の範囲では反応温度の上昇に伴って収率が著しく向上することが分かる。

【0065】

(実施例8)

実施例4で得た試料を用い、反応温度80、140、180における触媒活性の経時変化を観察した。反応装置、反応ガス組成は実施例5と同様である。

【0066】

図14に80、140、180それぞれにおける CO_2 転化率の時間変化を示した。各温度とも反応時間24時間後も CO_2 転化率は一定であった。図14の結果より、バレルスパッタリング法で調製した試料では、 CO_2 の水素還元において活性劣化を示さず、長寿命であることが確認された。以上の結果から、多角バレルスパッタリング法を用いてナノ金属担持触媒を調製し、その触媒を用いることで CO_2 の水素還元が大きく低温化することを世界で初めて見出した。また、その理由について「ナノ領域での効果」が関与していることを示した。

【0067】

(参考例3)

(比較試料: Graetzel試料の調製)

既にGratzelらによって類似した触媒の CO_2 水素化触媒の報告例がある(K.Ravindranathan Thampi, John Kiwi, Michael Gratzel, Nature 327 (1987) 506.)。ここではその触媒との差異を調べた。触媒の調製法は上記論文に従って、下記の手順で行った。

0.2048 gの $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ を200 mLの0.1M HClに完全に溶解させ一晩静置する。この溶液に1.996 gの TiO_2 を加え、0.1M KOHでpH 4.5に調整する。その後、溶液を60に加熱し、0.1M KOHを用いて溶液のpHを4.5に保持したまま5時間攪拌する。さらに溶液を沸騰しながら溶媒を蒸発させ、得られた固体を170で20時間、続けて375で18時間焼成する。得られた固体を200 mLの純水に加え懸濁し、11時間攪拌させた後、濾過・水洗する。この操作を5回繰り返した後、得られた固体を110で一晩乾燥した。続いて試料を H_2 流通下で220、1時間還元してRu/ TiO_2 -Gを得た。ここで得られた試料のRu担持量は3.60 wt%に相当する。TEM観察よりRuの平均粒子径は5.2 nmと見積もられた。

【0068】

(実施例9)

(温度変化)

図15は、多角バレルスパッタリング法を用いて調製したTiO₂担体上のRu担持量0.75 wt%試料 (BS-Ru-0.75/TiO₂-1) (1.0 g)、及びRu/TiO₂-G試料0.21 gを未担持TiO₂ 0.79 gで希釈した試料について、各反応温度におけるCO₂メタン化反応結果を示す。なお、図12の温度依存性を示した図より温度範囲を広く取っている。さらに図12に示した含浸法で調製した試料 (IW-Ru-0.70/TiO₂-1) (1.0 g) も一緒に図示した。IW-Ru-0.70/TiO₂-1、Ru/TiO₂-Gではそれぞれ120、80 からメタン生成が認められた。これに対し、BS-Ru-0.75/TiO₂-1ではメタン生成は60 から認められ、IW-Ru-0.70/TiO₂-1、Ru/TiO₂-Gよりもそれぞれ60、20 低温にシフトしていることが明らかである。また、IW-Ru-0.70/TiO₂-1、Ru/TiO₂-Gでは反応温度380、240 においてCO₂収率は100%に達するに対し、BS-Ru-0.75/TiO₂-1では160 と80~220 低温にシフトしている。このことはIW-Ru-0.70/TiO₂-1あるいはRu/TiO₂-Gよりバレルスパッタリングで調製した試料の方が活性が高いことを示している。

10

【0069】

(実施例10)

(バッチ)

内容積およそ35 mLの反応管に実施例9と同量の触媒を充填し、室温(25)あるいは40 で所定時間反応を行った(図16)。所定時間反応後、生成物をガスクロマトグラフで分析し、CH₄生成量を見積もった。IW-Ru-0.70/TiO₂-1では反応温度25 および40 においてCH₄の生成は認められなかった。一方、Ru/TiO₂-Gでは25 、1時間からCH₄の生成が確認でき、その生成速度は0.002 μmol/min・gと見積もられた。また、反応温度40 では、生成速度は0.01 μmol/min・gであった。これに対し、BS-Ru-0.75/TiO₂-1では、25 、5 20 分においてCH₄の生成が確認され、生成速度は0.04 μmol/min・gであった。また、40 における生成速度は0.11 μmol/min・gであった。

【0070】

(実施例11)

(粒子径依存)

BS-Ru-0.75/TiO₂-1の粒子径(平均粒子径2.5 nm)を変化させた試料を下記の方法で調製した。

BS-Ru-0.75/TiO₂-1をH₂ガス流通下で500 、3時間加熱処理した。処理試料のTEM観察よりRuの平均粒子径は3.4 nmと見積もられた。

BS-Ru-0.75/TiO₂-1をH₂ガス流通下で700 、3時間加熱処理した。処理試料のTEM観察よりRuの平均粒子径は5.0 nmと見積もられた。

30

BS-Ru-0.75/TiO₂-1をH₂ガス流通下で800 、3時間加熱処理した。処理試料のTEM観察よりRuの平均粒子径は6.4 nmと見積もられた。

【0071】

(実施例12)

図17は各Ruを担持したTiO₂触媒についてRuの平均粒子径によるメタン生成開始温度の変化を示したものである。Ru平均粒子径がおよそ6 nm以上ではメタン生成開始温度はおよそ120 でほぼ一定であるが、6 nm以下ではメタン生成開始温度は直線的に低下することがわかる。一方、160 における単位時間あたりのメタン生成速度(TON、生成したCH₄分子数/表面Ru原子数)は、Ru平均粒子径がおよそ6 nm以上では0.1×10²(s⁻¹)でほぼ一定であるのに対し、6 nm以下では直線的に増大することがわかる。これより明らかにRuナノ粒子によるナノ効果が6 nm以下で発現しているといえる。

40

【0072】

尚、本発明は上記実施の形態及び上記実施例に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することが可能である。例えば、粉末状の担体にナノ粒子を高分散担持する条件を適宜変更することも可能である。また、粉末状の担体としては、例えば、カーボン、あるいはアルミナ、シリカ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、ニオブア、シリカ-アルミナ、ゼオライト、リン酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも一の酸化物、あるいは前記少なくとも一の酸化物を含む材料からなるものを用いることも可能である。また、粉末状の担体に担持又は被覆されるナノ粒子は、例えば、Fe、

50

Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt及びAuからなる群から選択される少なくとも一の金属粒子又は該金属粒子を含む材料粒子であっても良い。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】本発明に係る実施の形態による多角パレルスPUTTA装置の概略を示す構成図である。

【図2】調製した試料の低倍率FE-SEM写真、及び対応する領域におけるRu元素のEDSマッピング写真である。

【図3】調製した試料の高倍率FE-SEM写真である。

【図4】図3に示した調製試料に担持されたRu微粒子の粒度分布を示す図である。

10

【図5】調製した試料の低倍率FE-SEM写真、及び対応する領域におけるRu元素のEDSマッピング写真である。

【図6】調製した試料の高倍率FE-SEM写真である。

【図7】図6に示した調製試料に担持されたRu微粒子の粒度分布を示す図である。

【図8】(A)、(B)は、実施例4で調製した試料(BS-Ru-0.75/TiO₂-1)のTEM写真であり、(C)はパレルを回転せずに調製した試料のTEM写真である。

【図9】図8に示した調製試料(BS-Ru-0.75/TiO₂-1)に担持されたRuナノ粒子の粒度分布を示す図である。

【図10】(A)、(B)は、比較例3で調製した試料(IW-Ru-0.70/TiO₂-1)のTEM写真である。

20

【図11】図10に示した調製試料(IW-Ru-0.70/TiO₂-1)に担持されたRuナノ粒子の粒度分布を示す図である。

【図12】実施例4、5及び比較例3で得た試料によるメタン化反応を行った結果を示す図である。

【図13】実施例4で得た試料を用いて反応ガス流速を変化させてメタン化反応を行った結果を示す図である。

【図14】実施例4で得た試料を用い、反応温度80、140、180におけるCO₂転化率の時間変化を示す図である。

【図15】実施例9のRu担持TiO₂触媒のCO₂メタン化活性を示す図である。

【図16】バッチ式反応におけるCH₄生成量の経時変化を示す図である。

30

【図17】Ru平均粒子径とCH₄生成開始温度及び160におけるTONの関係をj示す図である。

【符号の説明】

【0074】

1 ... 真空容器

1 a ... 円筒部

1 b ... 六角型パレル

2 ... ターゲット

3 ... 微粒子(粉体試料)

4 ~ 9 ... 配管

40

10 ... ターボ分子ポンプ(TMP)

11 ... ポンプ(RP)

12 ~ 14 ... 第1 ~ 第3バルブ

15 ... 窒素ガス導入機構

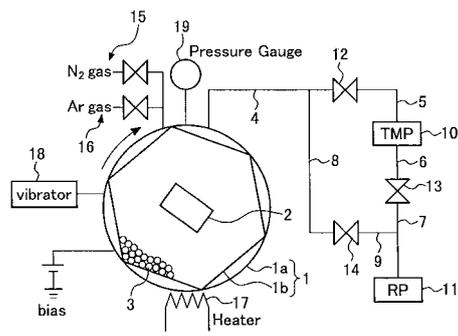
16 ... アルゴンガス導入機構

17 ... ヒータ

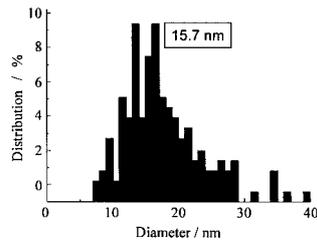
18 ... バイブレータ

19 ... 圧力計

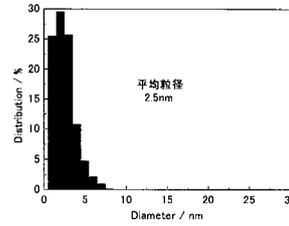
【 図 1 】



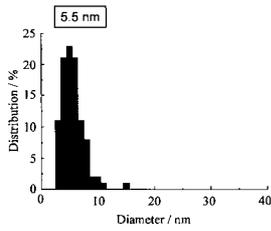
【 図 7 】



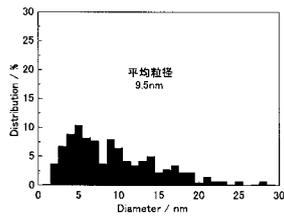
【 図 9 】



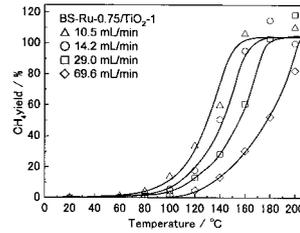
【 図 4 】



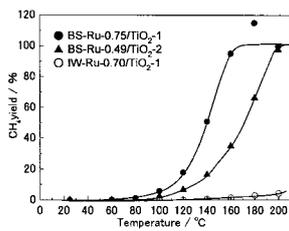
【 図 1 1 】



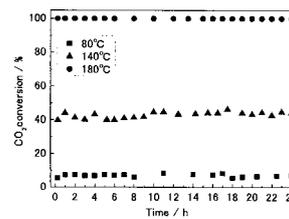
【 図 1 3 】



【 図 1 2 】

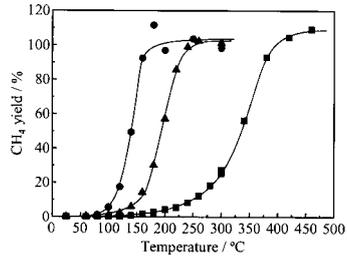


【 図 1 4 】



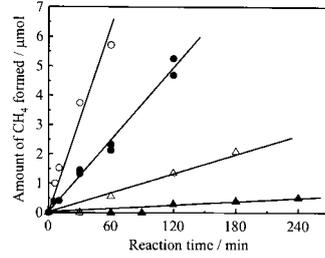
【 図 15 】

● BS-Ru-0.75/TiO₂-1, ▲ Ru/TiO₂-G, ■ IW-Ru-0.75/TiO₂-1



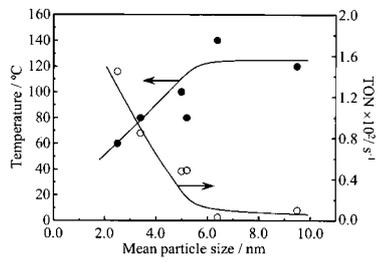
【 図 16 】

● BS-Ru-0.75/TiO₂-1, 25°C, ○ BS-Ru-0.75/TiO₂-1, 45°C, ▲ Ru/TiO₂-G, 25°C, △ Ru/TiO₂-G, 40°C

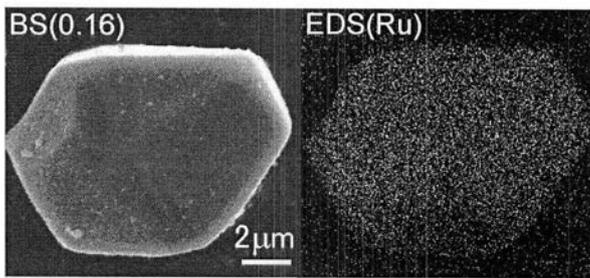


【 図 17 】

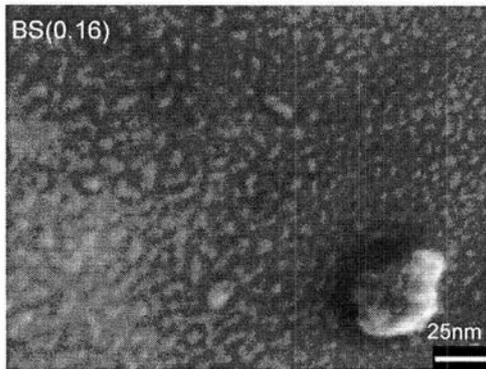
● CH₄生成開始温度, ○TONの関係



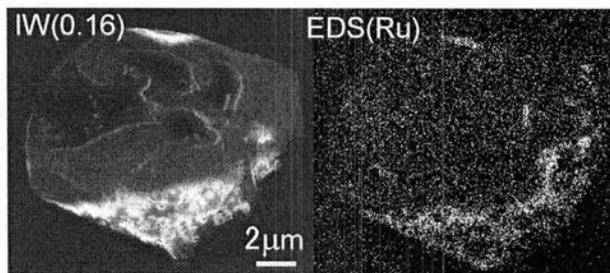
【 図 2 】



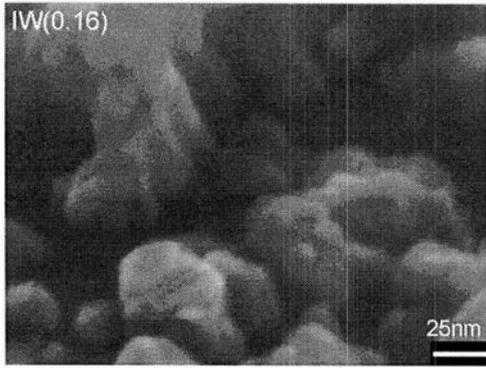
【 図 3 】



【 図 5 】

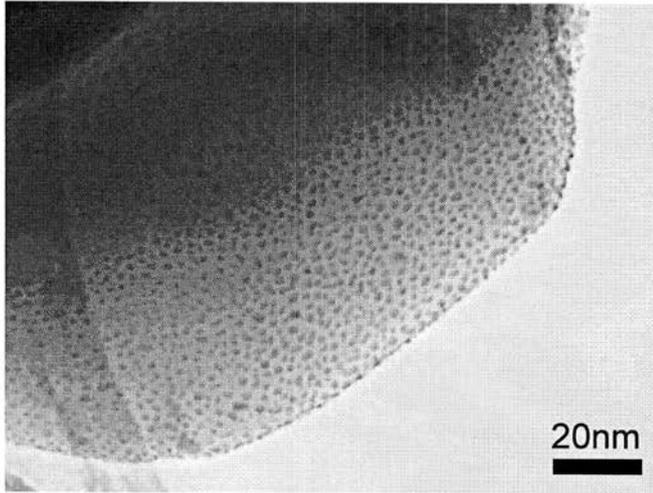


【 図 6 】

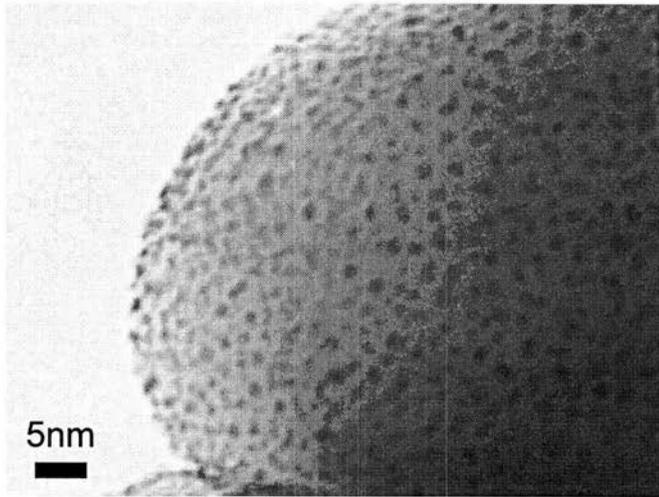


【 図 8 】

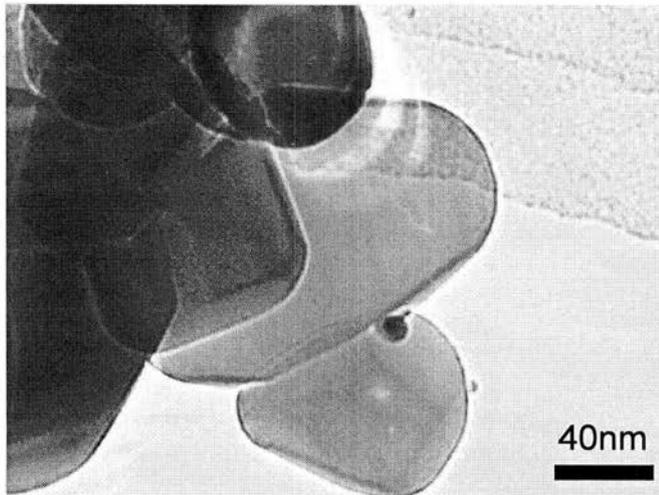
A



B

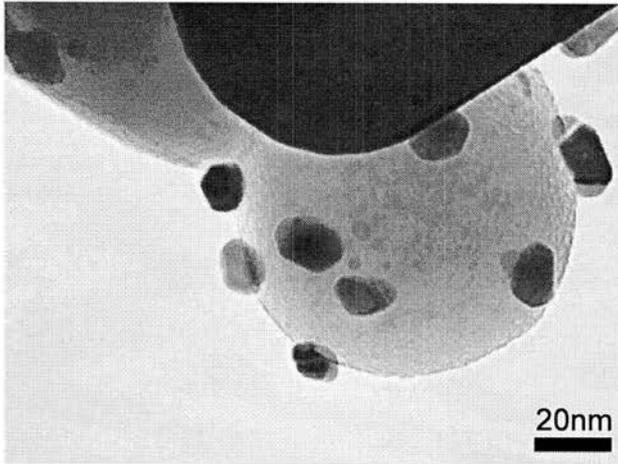


C

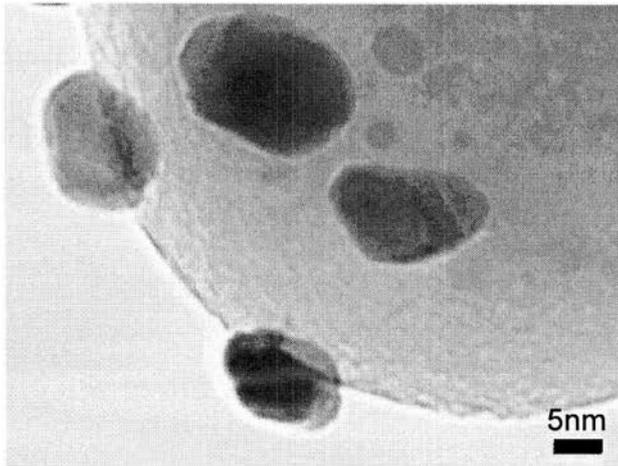


【 図 10 】

(A)



(B)



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-264297(JP,A)

特開平09-290158(JP,A)

特開平06-142513(JP,A)

特開平05-154383(JP,A)

K. R. THAMPI et al., Methanation and photo-methanation of carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure, *Nature*, Vol. 327, Pages 506-508 (1987)

鈴木伸一 他5名, CO₂リサイクルのためのアモルファス合金触媒, 第41回腐食防止討論会講演集, 1994年9月, Vol. 41, Pages 285-288

H. KUSAMA et al., Effect of Ce Additive on CO₂ Hydrogenation over Rh/SiO₂ Catalysts, *石油学会誌*, Vol. 44, No. 6, Pages 384-391 (2001)

P. RUTERANA et al., The structure of ruthenium supported on titania: a catalyst for low-temperature methanation of carbon dioxide, *Ultramicroscopy*, Vol. 34, Pages 66-72 (1990)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00-38/74

C07B31/00-63/04

C07C1/00-409/44

JSTPlus(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

JSTChina

CAplus(STN)