

原子間マルチインタラクションを利用した高活性な CO₂水素化触媒

京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点 佐藤 勝俊

1. 緒言

二酸化炭素 (CO₂) は主要な温室効果ガスの一つであり、大気中の濃度の増加による平均気温や海面の上昇などが懸念されている。そのため、CO₂の排出量を削減することが求められているが、新興国のエネルギー需要の増加などの理由から、排出量の抜本的な削減は困難である。そこで、CO₂を資源として用いることで、CO₂の排出対策を「出さない」から「使って減らす」へとパラダイムシフトさせ、排出量を根本的に減少させる方法が検討されている。近年、太陽光や風力といった再生可能エネルギーの利用技術が急速に発展しており、特に太陽電池によって発電されるグリーン電力はその価格が劇的に低下している。そのため、これらのグリーン電力を利用し、水の電解によって生産したカーボンフリー水素によってCO₂を還元、資源化し、化成品や燃料として利用するプロセスに期待が集まっている^[1]。

本研究ではCO₂の資源化プロセスとして、CO₂の水素化によるメタン (CH₄) の製造に注目した^[2]。メタンは燃料や水素キャリアとしての利用が期待されており、生成したメタンを使用、CO₂を再回収することで、実質的にカーボンフリーなエネルギーシステムを構築することも可能である。CO₂のメタン化反応は熱力学平衡的には100°C程度で100%のCO₂を転化することが可能であるが、それ以上の高温では熱力学的平衡の制約によりCH₄収率は徐々に低下してしまう (Fig.1)。そのため、熱力学平衡の制約が小さな低温域で高いメタン生成活性を示す高活性な触媒の開発が求められてきた。

CO₂のメタン化反応では、CO₂ → CO → CH₄というステップを経てCO₂が還元・水素化される。CO₂の活性化は担体上で、COのメタン化は活性金属上で主に進行する。特に金属上での反応中間体 (CO) の水素化は重要なステップであるが、従来の触媒では低温域での活性が充分でない。我々は、低温で高いCH₄収率を示すことが期待されるRu系の触媒に着目し、さらにCOを補足・活性化する特殊な構造の活性点を開発することでこの問題を解決することができるのではないかと考えた。

我々はこれまでの研究で、酸化プラセ

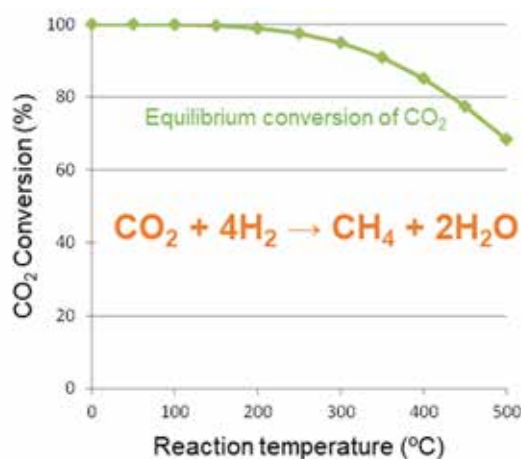


Fig.1 Equilibrium conversion of CO₂ in CO₂ methanation reaction at 0.1MPa

オジム (Pr_2O_3) 上に金属のアモルファスナノレイヤーを形成させることで、金属原子が多点的に水素と窒素分子を補足し、電子を注入して活性化することが可能なサイトを構築することによって、世界最高レベルの窒素分子の水素化能（アンモニア合成）を持つ触媒を開発することに成功している (Fig.2) [3]. そこで、この特殊構造を利用した「原子のマルチインタラクション」のコンセプトに基づき、ナノレイヤー構造の担持金属触媒を創生することによって、低温域での CO_2 メタン化が可能な高活性触媒を開発することを目標とした。

本件研究ではまず、 $\text{Ru}/\text{Pr}_2\text{O}_3$ の解析を詳細におこない、ナノレイヤー構造形成メカニズムを明らかにすることを試みた。更にこの知見に基づいて種々の担持 Ru 触媒を調製し、高活性触媒の開発を試みた。

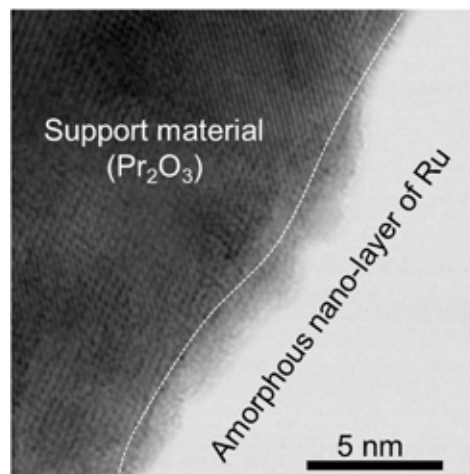
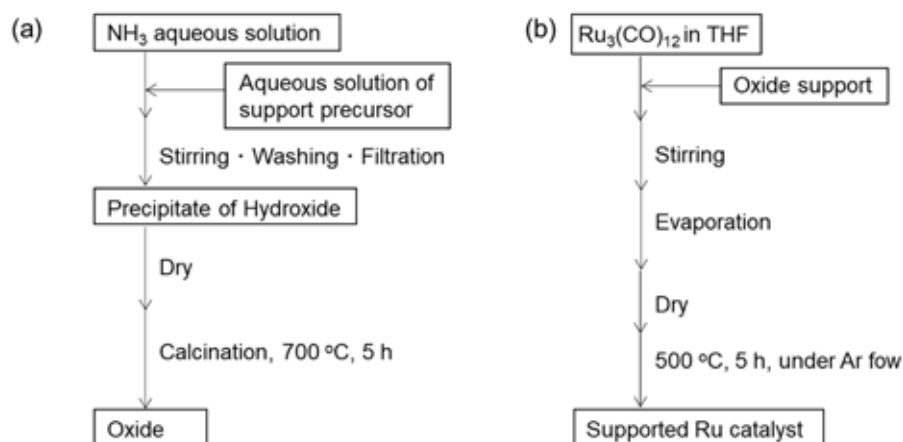


Fig.2 STEM image of amorphous nano-layer of Ru over Pr_2O_3 support

2. 実験方法

2. 1 触媒の調製

$\text{Ru}/\text{Pr}_2\text{O}_3$ は研究室内で調製した Pr_6O_{11} 担体に Ru を担持することで調製した。Scheme1 に調製手順の詳細を示す。前駆体となる硝酸 Pr 水溶液を調製し、これを NH_3 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_6O_{11} を調製した。研究後半で使用



Scheme 1 Detail procedures of catalyst preparation

(a) Preparation of oxide support material, and (b) Loading of Ru

した各種の複合希土類酸化物も、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。Scheme 1b に手順の詳細を示す。Ru の担持量が 5 wt% になるよう、前駆体である $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 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、懸濁液を攪拌した後、エバポレーターを用いて THF を取り除き、 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 CO 配位子を除去した。

2. 2 触媒活性の評価

本研究における活性測定には Fig.3a に示す常圧の固定床流通式反応装置を用いた。反応管前後の部分は副生する水が凝縮しない様にヒーターによって加熱されている。反応管にはインコネル製のものを用い、Fig.3b に示すような状態で、石英ウールを用いて触媒を固定した。CO₂ 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 を用いて行った。

活性化処理として、反応管内で触媒に 500°C , 30min の H₂ 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 H₂ を除いた。活性化処理後、Ar でパ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、反応ガスは CO₂ : H₂ = 5 : 20 (ml min⁻¹)、重量空間速度は 10,000 mL g⁻¹ h⁻¹ となる様に供給した。

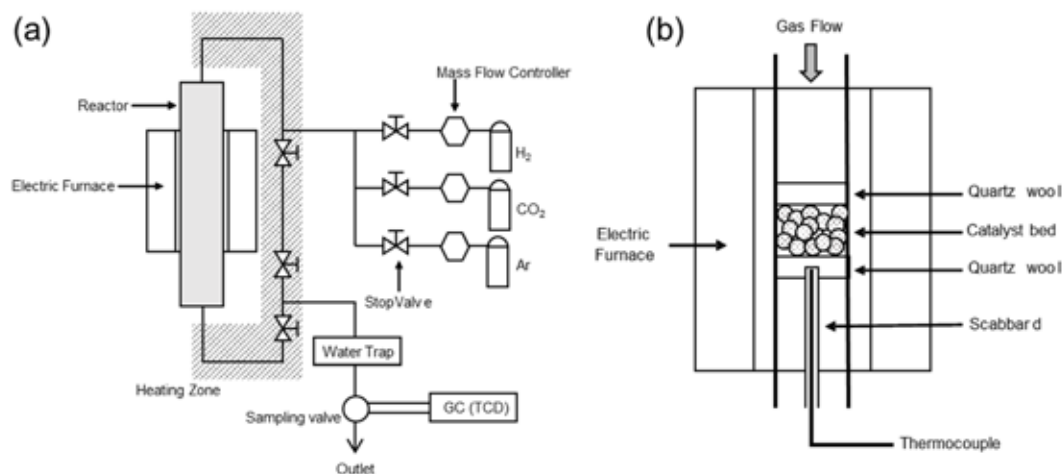


Fig.3 Schematic representation of the setup for catalytic activity test (a) and the catalyst bed (b)

2. 3 キャラクターゼーションの方法

キャラクターゼーションとして、STEM-EDX による触媒表面状態の観察と、XRD によ

る構造解析等を実施した。Ru/Pr₂O₃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。

3. 結果と考察

3. 1 ナノレイヤー構造の形成メカニズムの検討

Ru/Pr₂O₃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するため、調製プロセスの各過程における触媒構造の変化を解析した。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比較するため、STEM-EDX 観察を行った。結果を Fig.4 に示す。HAADF 像からは Ru の担持形態を判別するのは困難であったが、EDX による元素マッピングからは、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。この結果から、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。

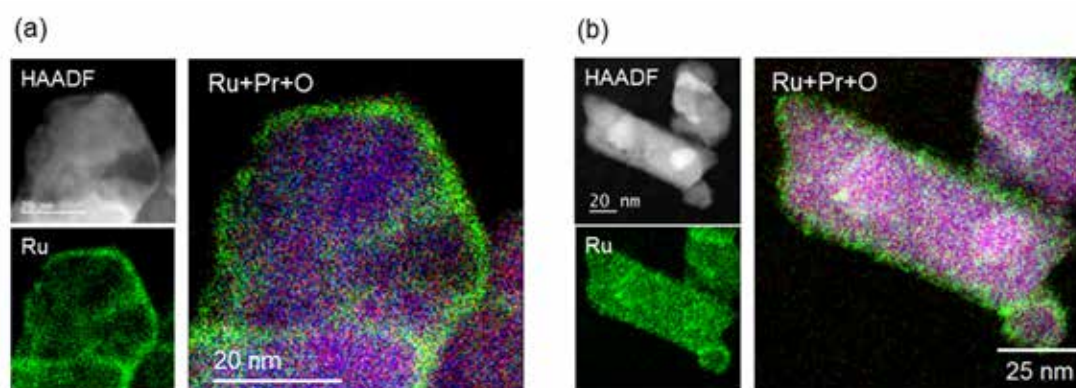


Fig.4 STEM observation and EDX map for Pr₂O₃ supported Ru catalyst
(a) after treatment under Ar, (b) after reduction at 500°C

次に、XRD を用いた触媒の構造解析を行った (Fig.5)。Ru 前駆体担持前の担体は+4 価の Pr が多く含まれた Pr₆O₁₁ の状態であったが、Ru₃(CO)₁₂ 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、Pr(OH)₃へと変化していき、最終的に水素還元によって Pr₂O₃まで還元されていく様子が明らかとなった。これは、Pr₆O₁₁ と Ru 前駆体に含まれる CO 配位子や溶媒、さらにその不純物等が反応することで、各過程において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、カチオンの価数変化が容易なために表面の反応性が高いという Pr₆O₁₁ の性質に由来すると考えられる。

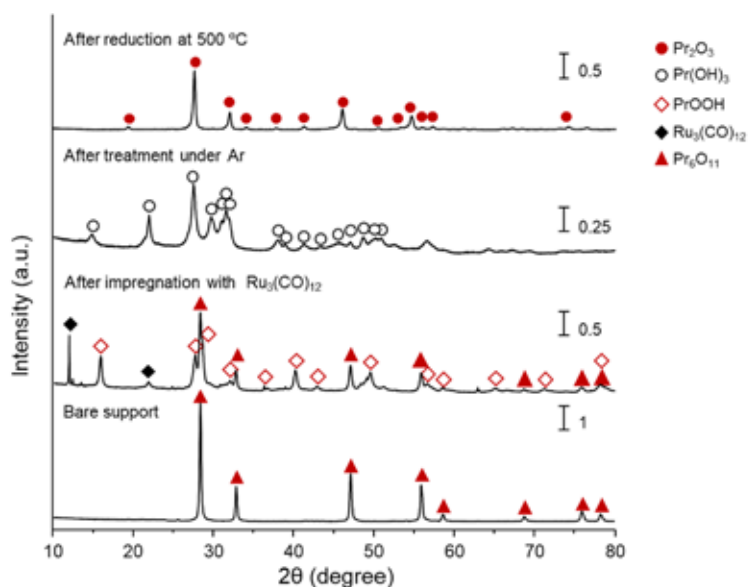
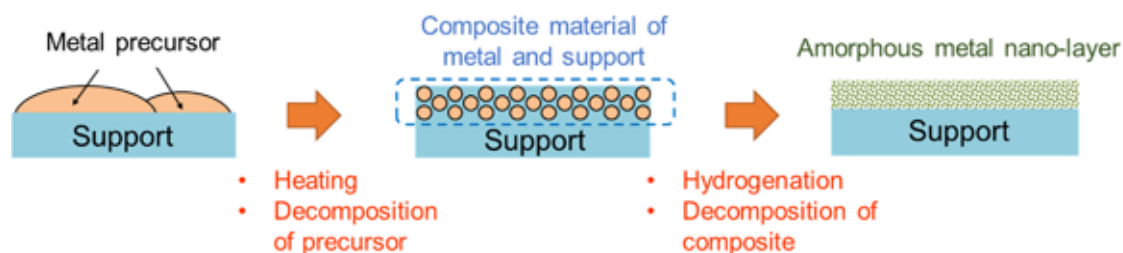


Fig.5 XRD patterns of Pr oxide support and Ru/LaPr₂O₃ in each step of catalyst preparation

以上の結果を踏まえ、Pr₂O₃担体上にRuのナノレイヤー構造が形成されるメカニズムを推定した (Scheme 2)。XRDから示唆された通り、含浸、担持の過程でRu前駆体はPr₆O₁₁と反応して複合化合物層を形成する。このような複合化合物を形成することによって、Ru種と担体との間に強い相互作用がはたらくと考えられる。通常の触媒では担持金属種と担体の相互作用が弱いため金属種が還元される過程で凝集してナノ粒子を形成するが、Ru/Pr₂O₃では複合化合物の形成によって強い相互作用が発現し、還元処理時による金属種の凝集が抑制されることによって、担体上にレイヤー状に析出したものと推定した。



Scheme 2 Schematic illustration of the possible mechanism for formation of Ru amorphous nano-layer over Ru/Pr₂O₃

3. 2 CO₂メタン化活性評価

調製したナノレイヤー型Ru/Pr₂O₃の触媒活性を評価するため、高活性なRu系CO₂メタン化触媒として知られているRu/TiO₂をベンチマークとし、Fig.3に示した固定床流通

式の装置を用いた実験を行った。CO₂転化率を Fig.6a に、CH₄選択率を Fig.6b に示す。その結果、Ru/Pr₂O₃は Ru/TiO₂と比べて高い触媒活性を示し、より低温から CO₂をメタン化することが可能であった。このことから、アモルファス状のナノレイヤー構造は高性能な CO₂活性化サイトとして有望であることが確認できた。また、Fig.6b に示した様に、Ru/Pr₂O₃では反応中に CO 等の副生物は生成せず、非常に優れた CH₄選択率を示すことが明らかとなった。ただし、Ru/TiO₂においても副生物はほとんど観測されておらず、これはむしろ担持金属である Ru の効果であると考えられる。以上の様に従来型の触媒と比べた Ru/Pr₂O₃の優位性は示唆されたが、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。そのため、さらなる触媒の探索を行うことにした。

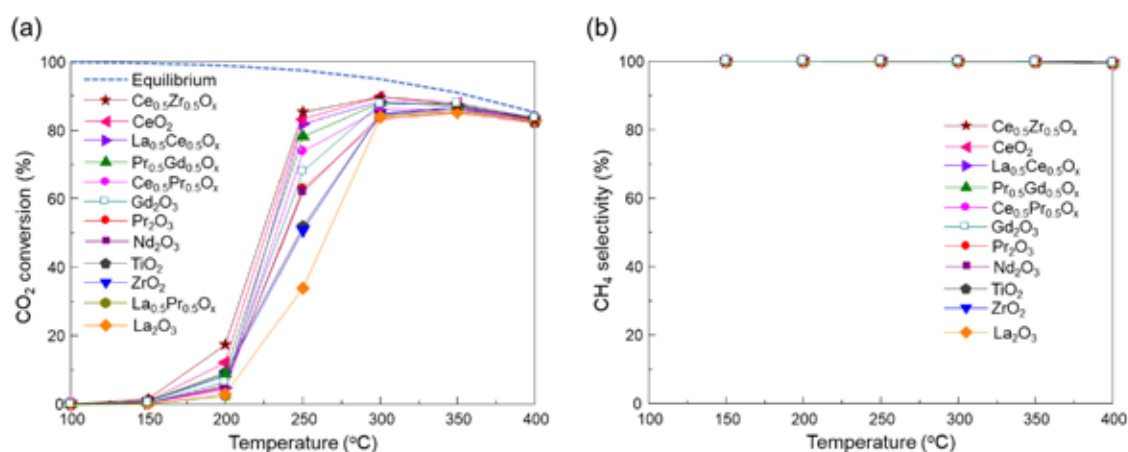


Fig.6 Schematic illustration of the possible mechanism for formation of Ru amorphous nano-layer over Ru/Pr₂O₃

3.1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 Ru 前駆体と担体との間で複合化合物を形成させ、強い相互作用を発現させることがキーステップである。このためには価数変化が可能なカチオンを含んだ、表面反応性の高い酸化物を担体に用いることが有効であると考えられる。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 CO₂メタン化活性を比較した。結果を Ru/Pr₂O₃, Ru/TiO₂とあわせて Fig.6a, b に示している。その結果、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 CO₂メタン化活性を示し、特に Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.75}は 250°C で約 90%という CO₂転化率と高い CH₄収率を示すことがわかった。しかしながら、この Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂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 程度の極めて微細なナノ粒子として担持されており、しかも担体表面に広く分散していることが分かった (Fig.7)。過度な凝集は抑制されているものの、Ru がこの様な構造をとったのは Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.75}が Pr₆O₁₁

と比べると化学的に安定であり、ナノレイヤーの構築に十分な相互作用が発現しなかったためであると推察される。一方で、このようなナノ粒子ライクな構造であっても高い触媒性能が得られたことは、Ruのみならず担体部分の物理化学的性質も触媒設計上の重要な要素となり得ることを示唆している。

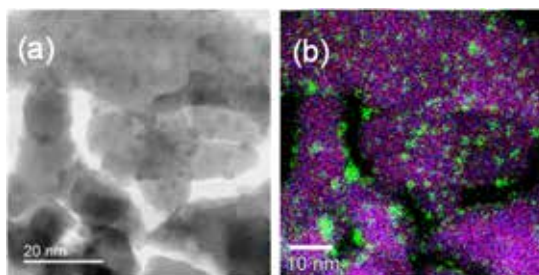


Fig.7 STEM observation and EDX map for Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.75}

(a) STEM image, (b) EDX map

3. 3 担体のチューニング

Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.75}が優れたCO₂メタン化活性を示すことが明らかとなった。そこで、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。ここでは特に担体中に含まれるカチオンの組成に注目した。これは、価数変化が可能なCeと原則価数変化が起こらないZrの比率の変化によって、触媒表面の安定性とRu前駆体との相互作用を制御できるのではないかと考えたためである。各組成比の触媒について、200℃および250℃におけるCO₂転化率を比較した結果をFig.8に示す。図から明らかな様に、カチオンの組成はCO₂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。ただし、現時点は活性向上の原因が十分に明らかとなっていない。今後、ナノレイヤー構造の形成の有無を含め、カチオンの組成が触媒の表面構造や物理化学特性に与える影響を詳細に検討することで、活性向上の原因を明らかにすることを予定している。

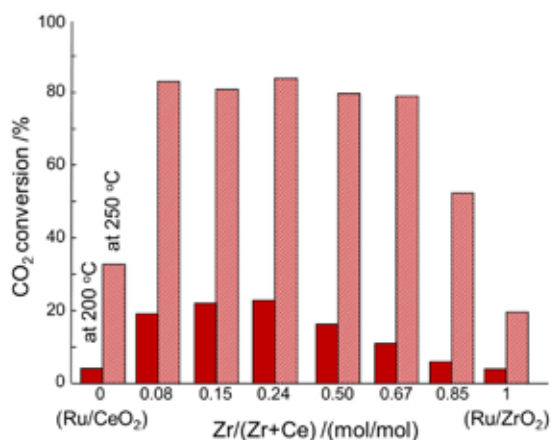


Fig.8 CO₂ conversion of Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.75}

4. まとめ

本研究ではCO₂の資源化を志向した高活性なCO₂メタン化触媒を開発することを目標に、原子間のマルチインタラクションの効果が期待できるナノレイヤー構造に注目し、ナノレイヤー構造の形成機構の解明と、その知見を用いた触媒の開発に取り組んだ。その結果、①Ruナノレイヤー構造の形成にはRu前駆体と担体の複合化合物の形成が重要であり、そのためには担体にある程度の不安定さが必要であること、②Ruナノレイヤーの構造は高性能なCO₂活性化サイトの候補となり得ること、③価数変化が可能なカチオン種を含ん

だ複合酸化が担体として有望であることを見出した。本研究では特に CO の水素化にとって重要な Ru のモルフォロジーを中心に触媒の特性、活性を考察したが、実験結果からは CO₂ が活性化される担体部分の特性も触媒活性に大きな影響を与えることが示唆された。そのため、Ru 部分の構造や担体の特性を精密にチューニングして相乗効果を引き出すことによって、CO₂ の利用、資源化プロセスの実現に資する、更に高活性な CO₂ メタン化触媒を構築することが期待できる。

謝辞

本件研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2017 年度技術研究助成の支援によって行われました。ここに記して謝意を表します。

外部発表

- K. Sato, T. Yamaguchi, K. Sato, K. Arimasu, K. Nagaoka, CO₂ conversion to CH₄ over cerium - zirconium composite oxide supported ruthenium catalyst (Poster presentation), APCAT-8, Thailand, 2019.
- 佐藤勝俊, 山口太一, 佐藤一磨, 有益昂平, 永岡勝俊, 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 (口頭発表), 第 39 回水素エネルギー協会大会, 2019.

参考文献

- [1] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2011) 3703-3727.
- [2] B. Miao, S.S.K. Ma, X. Wang, H. Su, S.H. Chan, Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation, *Catal. Sci. Technol.*, **6** (2016) 4048-4058.
- [3] K. Sato, K. Imamura, Y. Kawano, S. Miyahara, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Nagaoka, A low-crystalline ruthenium nano-layer supported on praseodymium oxide as an active catalyst for ammonia synthesis, *Chem. Sci.*, **8** (2017) 674-679.