

論文

多角バレルスパッタリング法を用いて調製した Ru–Ni/TiO₂触媒のCO₂メタン化反応特性

井上 光浩¹⁾、島 明日香²⁾、宮崎 かほり¹⁾、専光寺 旭洋²⁾、
オマール メンドーサ²⁾、魯 保旺¹⁾、曾根 理嗣²⁾、阿部 孝之¹⁾

1) 富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

2) 宇宙航空研究開発機構
〒168-8522 東京都調布市深大寺東町 7-44-1
〒252-5210 神奈川県相模原市中央区由野台 3-1-1

CO₂ Methanation Performance of a Ru–Ni/TiO₂ Catalyst Prepared by the Polygonal Barrel-Sputtering Method

Mitsuhiro Inoue,¹⁾ Asuka Shima,²⁾ Kaori Miyazaki,¹⁾ Teruhiro Senkoji,²⁾
Omar Mendoza,²⁾ Baowang Lu,¹⁾ Yoshitsugu Sone,²⁾ Takayuki Abe¹⁾

- 1) Hydrogen isotope research center, Organization for promotion of research,
University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan
- 2) Japan Aerospace Exploration Agency,
Jindaiji Higashi-machi 7-44-1, Chofu, Tokyo 182-8522, Japan
Yoshinodai 3-1-1, Chuo-ku, Sagamihara, Kanagawa 252-5210, Japan

(Received April 14, 2017; accepted July 11, 2017)

Abstract

A TiO₂-supported Ru–Ni alloy (Ru–Ni/TiO₂) catalyst (atomic ratio of Ru:Ni = 50:50) for the CO₂ methanation reaction was prepared by the polygonal barrel-sputtering method. Sputtering was performed with an area ratio of the Ru and Ni targets of 1:1, Ar gas pressure of 0.8 Pa, and AC power of the radiofrequency power supply of 100 W without heating. As a result, the Ru–Ni alloy nanoparticles were

highly dispersed on the TiO₂ particles used as the support. The particle sizes were distributed between 1 and 5 nm (average size: 2.5 nm), which is similar to the size distribution of a Ru/TiO₂ sample prepared by the same method in our previous study. However, the CO₂ methanation performance of Ru-Ni/TiO₂ is not as high as that of the above-mentioned Ru/TiO₂ sample. This might be because of the lower catalytic activity of Ni than Ru.

1. 緒言

近年、地球温暖化に起因する様々な環境問題が世界中で頻発している。その主因として、二酸化炭素 (CO₂) が挙げられており、2015 年 12 月には CO₂ 排出量削減に関する新たな枠組みとして「パリ協定」が制定された。このことに関し、我が国は「CO₂ に代表される温室効果ガスの排出量を 2030 年までに 2013 年度比で 26%、2050 年には 80%削減する」という目標を掲げ、パリ協定の批准を目指している。これは、これまで目標としていた「低炭素社会」から更に進んだ「脱炭素社会」への転換を示唆している。

上記の背景から、最近、CO₂ 排出量削減に関する検討が活発化している。その中でも CO₂ メタン化反応 (CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O) は CO₂ を原料として天然ガス・都市ガスであるメタン (CH₄) を合成することから、CO₂ 排出量の削減に貢献するだけでなく、CO₂ の資源化を可能にする魅力的な反応である。それ故、この反応を利用したシステムが注目されており、例えば、ドイツアウトディ社における「Power to gas system」の試験運転や天然ガス田における CO₂ メタン化反応のベンチスケール実証試験が行われている。しかし、これまでに報告されている触媒では 300~400°C 程度の反応温度が必要であり [1-5]、加熱による新たな CO₂ 排出が問題視されている。

そこで我々は、CO₂ メタン化反応の低温化を目指し、触媒の高性能化を検討した。その結果、触媒調製法として独自に開発したドライの微粒子表面修飾法である「多角バレルスパッタリング法 [6-18]」を用いることにより、従来触媒より反応温度を 200°C 以上低温化できる Ru 担持 TiO₂ (Ru/TiO₂) 触媒を見出した [12,13]。この結果から、本触媒を用いれば、工場等で無駄に捨てられている国内総電力消費量の約 1.25 倍に相当する中低温領域の排熱 (約 1 kW) の利用が可能となり、CO₂ フリーの CO₂ メタン化システムが期待できる。

一方、上記した高性能触媒において、反応を 100°C 程度にまで低温化すれば、お湯や地熱等の利用が可能となる。これは、工場近傍に制限されている本反応の適用範囲を都市部や温泉地域などにも拡大できる可能性を秘める。

この点に関し、Ru/TiO₂ 触媒では担持した Ru 粒子サイズの減少とともに反応が低温化することが明らかとなっている [12,13]。つまり、担持金属の粒子径を更に小さくすれば、反応の低温化が期待できる。そこで本研究では担持金属サイズの減少を目指し、Ru より活性が低い [12]、原子サイズが小さく、且つ、上記した天然ガス田における CO₂ メタン化反応ベンチスケールテストで性能評価が行われている Ni [1,3,4] との合金化を検討するとともに、これを TiO₂ 微粒子に担持した Ru-Ni/TiO₂ 触媒を調製し、その特性を評価した。

2. 実験

2.1 試料の調製

試料の調製には、担体として Ru-Ni 合金の調製条件では SiO₂ ガラス板 (2.2 × 2.2 cm、および 2.6 × 7.6 cm、松浪ガラス)、触媒調製では TiO₂ 微粒子 (ST-41、平均粒径: 300 nm、石原産業) を用いた。ターゲットには Ru と Ni 板 (25 × 100 mm、豊島製作所) を同時に使用し、合金組成が 50:50 at.% になるようにターゲット面積比を調整した。面積比は Ru、あるいは Ni ターゲット (50 × 100 mm、豊島製作所) を用いてガラス板上に調製した試料から求めたスパッタリング速度比を基に決定した。

試料の調製は以下のように行った[10,12,13]。担体を 8 角バレルに投入し、真空チャンバー内に導入した。ターゲットは下向きに設置し、ロータリーポンプ、油拡散ポンプを用いてチャンバー内を真空排気した。圧力が 8.0×10^{-4} Pa 以下に達した後、Ar ガス (純度: 99.9999%) をチャンバー内に供給し、スパッタリングを行った (加熱なし)。この時、バレルはガラス板を用いた場合は固定、TiO₂ 微粒子を用いた場合は振り子動作 (振幅: $\pm 75^\circ$ 、速度: 4.3 rpm) させた。スパッタリング後、N₂ ガス (純度: 99.99%) を真空チャンバーに導入し、大気圧に戻してから試料を取り出した。

2.2 物性評価

試料の合金化は X 線回折 (XRD: X'pert, Philips) で評価した (線源: Cu K α 、管電圧、電流: 45 kV、40 mA)。ピーク位置は参照試料として用いた Si 粉末 (純度: 99.999%、200 メッシュ、フルウチ化学) の 220 ピーク ($2\theta = 47.30^\circ$) を基準にして求めた[10]。合金組成、および TiO₂ 微粒子上に担持した Ru 量は蛍光 X 線分析 (XRF: PW2300/00、Philips) で測定し、担持量測定における検量線は Ru 粉末 (純度: 99.98%、田中貴金属) を用いて作成した。金属の担持状態は透過電子顕微鏡 (TEM: JEM-2100、JEOL) で観察した (加速電圧: 200 kV)。

2.3 触媒性能評価

触媒性能は宇宙航空研究開発機構 (JAXA) で行われている手法に従い、固定床流通式により以下のように評価した (Figure 1) [16,17]。調製した Ru-Ni/TiO₂ 触媒 (1 g) をガラスウール (2 g) に分散させた試料を反応管 (内径: 2

cm、触媒層高: 3 cm) に充填した。続いて、純 CO₂ ガス (10 ml/min) と純 H₂ ガス (40 ml/min) を混合したガス (CO₂/H₂ = 1/4 (vol./vol.)) を反応管に導入するとともに、マントルヒーターを用いて所定の温度まで加熱した。反応管出口のガスは生成水をトラップで除去した後、熱伝導度検出器 (TCD) を装備したガスク

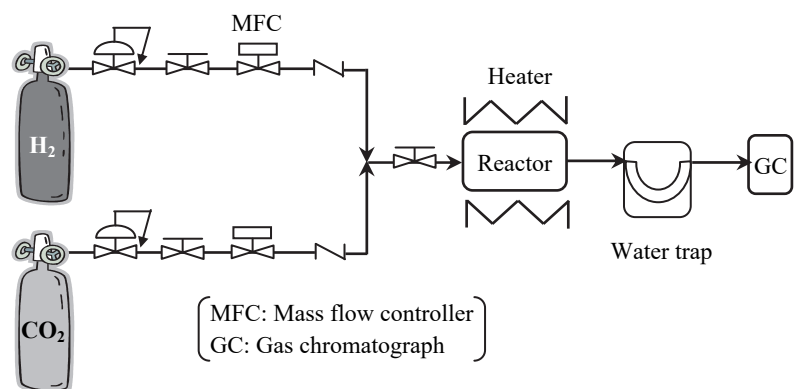


Figure 1 Schematic diagram of CO₂ methanation reactor [16,17].

ロマトグラフ装置 (GC-2014、島津製作所) で成分を分析した。この測定では、カラム、およびキャリアガスに Shincarbon-ST (信和化工)、Ar ガス (220 kPa で供給) を使用し、ガス注入温度、カラム温度、検出器温度は、いずれも 180°C に設定した。

3. 結果

3.1 スパッタリング条件の検討

50:50 at.%合金調製時のターゲット面積比を検討するために、Ru と Ni のスパッタリング速度を SiO₂ ガラス板を用いて測定した。その結果を Figure 2 に示す (Ar ガス圧: 0.8 Pa、高周波出力: 200 W)。いずれもスパッタリング量と処理時間には直線関係が得られ、傾きからスパッタリング速度は Ru: 0.29 $\mu\text{g}/\text{min}$ (2.89 nmol/min)、Ni: 0.16 $\mu\text{g}/\text{min}$ (2.85 nmol/min) と求まった。この結果から、ターゲット面積比を 1:1 に決定した。

合金化は、Ar ガス圧: 0.8 Pa、高周波出力: 100 W の条件で検討した。Figure 3(A)は $2\theta = 34 \sim 50^\circ$ で得られた調製試料 (以降、Ru+Ni/glass と表記) の XRD パターンを示す。この図には、Ru、あるいは Ni のみをスパッタリングした試料の結果も載せている (Figure 3(B): Ru/glass、Figure 3(C): Ni/glass)。Ru+Ni/glass には 3 本の回折ピークが $2\theta = 39.20^\circ$ 、 42.29° 、 44.85° に認められた。これを六方細密充填構造 (HCP) (PDF No 00-006-0663) の Ru/glass、および面心立方格子構造 (FCC) (PDF No 00-004-0850) の Ni/glass のパターンと比較すると、形状がブロード化しているとともに配向性の違いによりピーク強度比も変化しているものの、Ru+Ni/glass の結果は Ru/glass に類似する。しかし、ピーク位置は高角度側にシフトし、格子定数 ($a = 2.588 \text{ \AA}$ 、 $b = 1.494 \text{ \AA}$) も Ru の文献値 ($a = 2.607 \text{ \AA}$ 、 $b = 1.498 \text{ \AA}$) [19] より減少していた。これらは Ru の結晶格子に Ni が溶解し、Ru-Ni 合金が形成されたとことを明示している。なお、XRF 測定から、Ru+Ni/glass の Ru:Ni 比は 43.8:56.2 at.% と求まった。この結果から、上記したスパッタリング条件で 50:50 at.% に近い組成の Ru-Ni 合金が調製できることがわかった。

3.2 Ru-Ni/TiO₂ の物性と触媒性能評価

続いて、担体に TiO₂ 微粒子を用いて、上記の条件で 40 分間スパッタリングすることにより Ru-Ni/TiO₂ 試料を調製した。Figure 4 は調製試料の TEM 像を示す (Ru 担持量: 0.4 wt.%)。灰色の

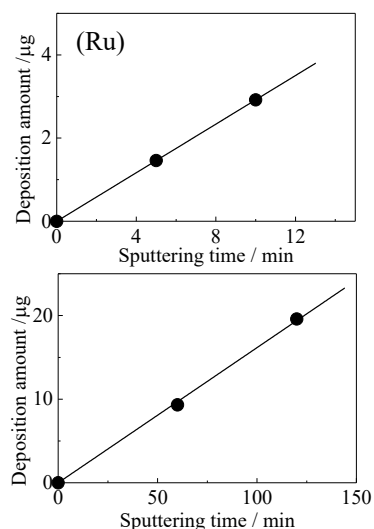


Figure 2 Ru and Ni deposition amounts versus sputtering time.

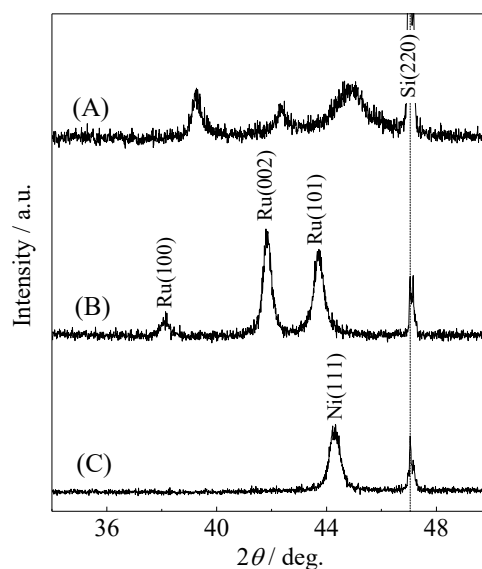


Figure 3 XRD patterns of (A) Ru+Ni/glass, (B) Ru/glass, and (C) Ni/glass (reference peak: Si(220), $2\theta = 47.30^\circ$).

TiO₂ 微粒子上に黒点で表される Ru-Ni ナノ粒子が観測された。粒子サイズは 1~5 nm に分布し、平均粒径は 2.5 nm と見積もられた (測定粒子数[n]=97)。上記した粒度分布や平均粒子は、含浸法で調製した Ru/TiO₂ 触媒の文献値 (粒度分布: 1.4~29.0 nm、平均粒径: 9.5 nm) [12,13]より、均一、且つ、微細であった。しかし、多角バレルスパッタリング法で調製した Ru/TiO₂ 試料 (粒度分布: 0.7~7.5 nm、平均粒径: 2.5 nm) [12,13]と大きな違いはなく、期待していた合金化による担持金属の微細化は認められなかった。

Ru-Ni/TiO₂ の触媒性能は Figure 5(A)に示した。180°C付近からメタン生成が認められ、その収率は 240°Cで 8.8%であった。この性能は担持金属の粒径が同等であったにも関わらず、以前報告した Ru/TiO₂ (Ru 担持量: 0.8 wt.%, Figure 5(B)) [16]や市販の Ru/Al₂O₃ 触媒 (Ru 担持量: 0.8 wt.%, NE ケムキャット, Figure 5(C)) [16]より低い。この点に関し、Ni の CO₂ メタン化反応活性は Ru より低いことが明らかにされている[11]。つまり、本研究で調製した Ru-Ni/TiO₂ においては Ni の触媒性能が強く表れ、その結果、CO₂ メタン化反応活性が低下したと考えられる。従って、更に反応を低温化するには合金組成の最適化を検討するとともに、担持金属の微細化に寄与し、且つ、触媒性能を低下させないスパッタリング材料の選定等も行う必要がある。

4. まとめ

本研究では、担持金属の微細化を目指し、Ru より原子サイズの小さい Ni との合金化を検討した。その結果、多角バレルスパッタリング法で調製した Ru-Ni/TiO₂ 試料には 1~5 nm の粒径を持つ合金ナノ粒子が高分散に担持されていた。しかし、この粒径は以前報告した Ru/TiO₂ 触媒と同等であり、合金化による粒子サイズの減少効果は認められなかった。なお、触媒性能に関しては Ru/TiO₂ 触媒ほど高くなく、この結果は Ni の触媒活性が強く反映されたことに起因すると考えられる。

謝辞

本研究は、JST・CREST の支援を受けたものである (JPMJCR1442)。

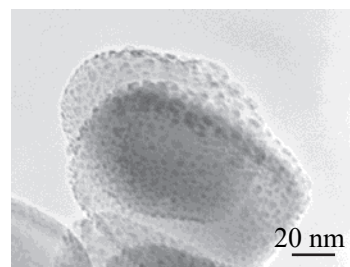


Figure 4 TEM image of the prepared Ru-Ni/TiO₂ sample (Ru deposition amount: 0.4 wt.%).

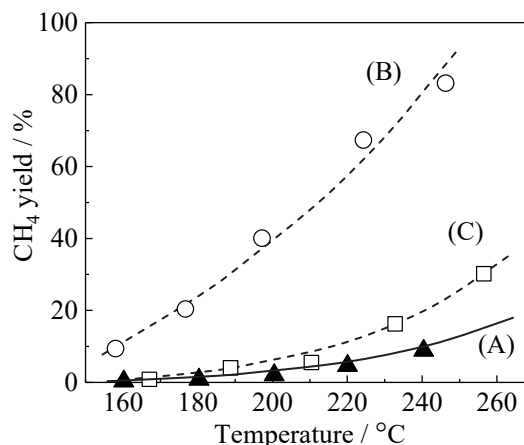


Figure 5 CO₂ methanation performance of (A) Ru-Ni/TiO₂, (B) Ru/TiO₂, and (C) commercial Ru/Al₂O₃ samples ((B) and (C) data were referred from our previous report [16]).

References

- [1] F.-W. Chang, T.-J. Hsiao, S.-W. Chung and J.-J. Lo, *Appl. Catal. A Gen.* **164** (1997) 225.
- [2] V. Jiménez, P. Sánchez, P. Panagiotopoulou, J. L. Valverde and A. Romero, *Appl. Catal. A Gen.* **390** (2010) 35.
- [3] H. Takano, K. Izumiya, N. Kumagai and K. Hashimoto, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 8171.
- [4] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda and R. Kikuchi, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 5527.
- [5] G. Garbarino, D. Bellotti, E. Finocchio, L. Magistri and G. Busca, *Catal. Today* **277** (2016) 21.
- [6] 阿部孝之, 富山大学水素同位体科学研究センター研究報告 **32** (2012) 1.
- [7] T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.* **377** (2004) 194.
- [8] T. Abe, S. Higashide, M. Inoue and S. Akamaru, *Plasma Chem. Plasma Process* **27** (2007) 799.
- [9] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara and T. Abe, *J. Alloys Compd.* **441** (2007) 162.
- [10] M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone and T. Abe, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 1479.
- [11] A. Taguchi, M. Inoue, C. Hiromi, M. Tanizawa, T. Kitami and T. Abe, *Vacuum* **83** (2009) 575.
- [12] 谷澤昌昭「平成 20 年度修士論文」
- [13] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 315.
- [14] C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi and T. Abe, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8438.
- [15] A. Shima, M. Sakurai, Y. Sone, M. Ohnishi and T. Abe, 42nd International Conference on Environmental Systems (2012) AIAA 2012-3552.
- [16] A. Shima, M. Sakurai, Y. Sone, M. Ohnishi, A. Yoneda and T. Abe, *Int. J. Microgravity Sci. Appl.* **30** (2013) 86.
- [17] 島明日香, 桜井誠人, 曾根理嗣, 大西充, 米田晶子, 阿部孝之, *混相流* **27** (2013) 411.
- [18] S. Akamaru, T. Shimazaki, M. Kubo and T. Abe, *Appl. Catal. A Gen.* **470** (2014) 405.
- [19] F. Lange, U. Armbruster and A. Martin, *Energy Technol.* **3** (2012) 55.