

論文

バレルスパッタリング法で調製した Ru/ α -Al₂O₃ による CO₂ の水素化反応

田口 明, 谷澤昌昭, 赤丸悟士, 阿部孝之

富山大学水素同位体科学研究センター

930-8555 富山市五福 3190

Study on the Hydrogenation of CO₂ over α -Al₂O₃ Supported Ru Nanoparticles Prepared by the Barrel-Sputtering Method

Akira Taguchi, Masaaki Tanizawa, Satoshi Akamaru, Takayuki Abe

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555

(Received December 26, 2008; Accepted February 23, 2009)

Abstract

Catalytic hydrogenation of CO₂ over α -Al₂O₃ supported Ru nanoparticles (Ru/Al₂O₃) prepared by “barrel-sputtering” and conventional “wet impregnation” methods was investigated. Highly dispersed Ru nanoparticles were obtained by using the barrel-sputtering method. The mean particle diameter of Ru nanoparticles increased from ca. 5.5 to ca. 13.2 nm with an increase in the amount of Ru loaded. On the other hand, Ru particles were agglomerated when the impregnation method was used. Mean particle diameter of resultant Ru particles was 13.4 nm. Both catalysts showed selective methane production by hydrogenation of CO₂, and Ru/Al₂O₃ prepared by the barrel-sputtering method exhibited higher activity than that of Ru/Al₂O₃ prepared by the wet impregnation method. The turnover number (TON) of methane formation linearly decreased with an increase in the mean diameter of Ru nanoparticles.

1 緒言

バレルスパッタリング法は溶媒を必要としない乾式の粉体表面修飾法である。これまでセラミックスや PMMA ポリマーなどの粉体表面や、ボルト、ナットなどの工業製品の表面に様々な金属膜, あるいは金属酸化物膜のスパッタ成膜を報告している[1-6]。一方, 本手法による粉体修飾において, スパッタ修飾の極めて初期の段階では, 粉末担体上にナノ粒子を構築可能であることが明らかとなっている[7-9]。本

手法で得られるナノ粒子は極めて均一な粒子径分布を有し, かつ高分散に担持されることから, 水素化反応などの不均一触媒への応用が期待される。

CO₂ は地球温暖化ガスの一つであり, 排出量の削減が急務となっている。CO₂ の水素化による還元固定化(メタン化)は Ni や Ru 等の金属ナノ粒子を触媒とし, 熱力学的にも有利な反応 (CO₂(g) + 4H₂O(g) → CH₄(g) + 2H₂O(l), ΔG = -132.4 kJ/mol, ΔH = -259.9 kJ/mol) である。そこで本研究ではα-Al₂O₃ 粉末表面にバレルスパッタリング法, 及び含浸法で構築した Ru ナノ粒子 (Ru/Al₂O₃) について, CO₂ 水素化反応活性を評価した。

2 実験

2.1 試料調製

2.1.1 バレルスパッタリング法

Ru/Al₂O₃ は当センターで開発した多角バレルスパッタリング装置[1,2]を用いて調製した。スパッタリングターゲットには金属 Ru (50 × 100 mm, 99.9%), 担体には 180 °C で一昼夜以上乾燥したα-Al₂O₃ (住友化学工業; AA-18, 粒子径; 18 μm) を用いた。スパッタリング修飾は既報[1,2,7-9]に従い, 次の手順で行った。真空チャンバー内に設置した六角バレル内に試料を充填後, 真空チャンバー内を 8.0 × 10⁻⁴ Pa 以下まで真空排気した。続いて高純度 Ar ガス (99.995 %) を 23 sccm (0.8 Pa) 導入し, 所定の RF 出力, 時間でスパッタ修飾を行なった。スパッタリング終了後, チャンバー内に N₂ ガスを導入し, 大気圧に到達後, 試料を回収した。なお本研究ではスパッタ修飾時に, バレルに振幅; ±75°, 動作速度; 14 秒/回の揺動運動を与えた。本研究で調製した試料の調製条件を表 1 に示す。各試料の ICP 測定の結果, Ru 担持量は表 1 のように求められた。以下, 各調製試料を BS-Ru (x) と略記する。ここで, x は ICP 測定より求めた Ru 担持量を表す。

2.1.2 含浸法

RuCl₃·3H₂O (0.1293 g, Acros, 特級) を純水に溶解し, 全量を 0.8 mL とした。この溶液をα-Al₂O₃ (5.0

Table 1 Summary of the sample preparation and their characterization

	Preparation conditions	Amount of Ru loaded [wt%]	Mean particle diameter [nm]
BS-Ru (0.16)	100 W, 15 min	0.16	5.5
BS-Ru (0.97)	100 W, 95 min	0.97	10.6
BS-Ru (4.95)	200 W, 240 min	4.95	13.2
IW-Ru (1.38)	Incipient wetness	1.38	13.4

g)に攪拌しながら全量添加し、スラリー状とした。十分均一に攪拌後、80 °Cで16 h乾燥し、続いて350 °C、8 h、空气中で焼成した(昇温速度;2 °C/min)。得られた前駆体を H₂/Ar ガス中(30 mL/min)、300 °C、2 h還元した。Ru 担持量は ICP 測定より 1.38 wt%と見積もられた。得られた含浸試料を IW-Ru(1.38)と略記する。

2. 2 物性評価

調製した試料は誘導結合プラズマ発光分析(ICP;PerkinElmer, Optima 3000XL), 電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM; JEOL, JSM-6701F), 及びエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS; JEOL, JED-2300)を用いて評価した。

2. 3 CO₂水素化反応

CO₂の水素化反応は固定床流通式反応装置にて、パイレックス製ガラス反応管(内径 11 mm)を用いて行った。反応に用いる触媒量は 1.0 g とした。ここで触媒は、調製した各 Ru/Al₂O₃を触媒中の Ru 量が 0.16 g となるように適宜 α -Al₂O₃で希釈した。反応ガスには CO₂(9.93 %)/Ar ガス(10.1 mL/min), 及び H₂(4.06 mL/min)から成る混合ガス(CO₂/H₂=1/4, v/v)を用いた。生成物は活性炭カラム, TCD 検出器付きガスクロマトグラフ(GC)で分析した。

反応は以下の手順で行った。触媒を反応管に充填後、室温, Ar ガス流通下で空気, 及び H₂O 等の脱離物が認められなくなるまで系内を置換した。続いて反応ガスに切り替え, 15 分後の流出ガスを GC で分析した。分析終了後, 流通ガスを Ar に切り替え, 反応温度を昇温速度 4 °C/min で 60°C に昇温した。この温度で脱離物が認められないことを確認し, 反応ガスに切り替え生成物を分析した。以下, 同様の手順で 10 もしくは 20°C ずつ反応温度を上昇し, 300°C まで活性評価を行った。生成物は CH₄, H₂O であり, C₂H₆, CH₃OH, CO の生成は認められなかった。

メタン収率, 及びターンオーバー数(TON)はそれぞれ以下の式から算出した。なお, 表面 Ru 原子数($N_{\text{Ru,atom,cat}}$)は, 反応に用いた触媒(1.0g)に含まれる Ru ナノ粒子の表面原子数を表す。また, 本実験における CO₂ 供給量は 1448 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ である。

$$\text{メタン収率 (\%)} = \frac{\text{生成したCH}_4\text{の分子数}}{\text{供給したCO}_2\text{の分子数}} \times 100$$

$$\text{TON (s}^{-1}\text{)} = \frac{\text{生成したCH}_4\text{の分子数}}{N_{\text{Ru,atom,cat}} \times \text{時間 (s)}}$$

$N_{\text{Ru,atom,cat}}$ は, FE-SEM 観察から求めた Ru ナノ粒子の平均粒子径 $D(\text{nm})$ から次の様に算出した。Ru

ナノ粒子の重量 $W_{\text{Ru,nanoparticle}}$ (g), 及び表面積 $S.A._{\text{Ru,nanoparticle}}$ (m^2) は, 金属 Ru の密度 ρ_{Ru} (12.14 g/cm^3) [10]から,

$$W_{\text{Ru,nanoparticle}} = \rho_{\text{Ru}} \times \frac{1}{6} \pi D^3 \times 10^{-21}$$

$$S.A._{\text{Ru,nanoparticle}} = \pi D^2 \times 10^{-18}$$

で表される。本反応で用いる触媒 (1.0 g) に含まれる Ru 量は 0.16 g であることから, 触媒に含まれるナノ粒子の個数は,

$$N_{\text{Ru,nanoparticles}} = \frac{0.16}{W_{\text{Ru,nanoparticle}}}$$

である。したがって, 触媒 1.0 g に含まれる Ru の全表面積 $S.A._{\text{Ru,cat.}}$ (m^2) は,

$$S.A._{\text{Ru,cat.}} = N_{\text{Ru,nanoparticles}} \times S.A._{\text{Ru,nanoparticle}}$$

で表される。一方, 金属 Ru (六方晶, $a_0=0.27058 \text{ nm}$) の単位格子における (001) 面の原子配列から, Ru の最密充填密度は 0.1739×10^{20} (個/ m^2) と見積もられる。したがって, 触媒 1.0 g に含まれる Ru ナノ粒子の表面 Ru 原子数 $N_{\text{Ru,atom,cat.}}$ (個/g-cat.) は,

$$N_{\text{Ru,atom,cat.}} = S.A._{\text{Ru,cat.}} \times 0.1739 \times 10^{20}$$

から求められる。

3 結果

3.1 試料調製

バレルスパッタリング法, 及び含浸法で調製した Ru/ Al_2O_3 の SEM-EDS 測定の結果, バレルスパッタリング法で調製した試料では Ru が Al_2O_3 表面に均一に分散していた。これに対し, 含浸法から得られた試料では Al_2O_3 粉末の稜, 角に Ru が偏在することが明らかとなった。調製した Ru/ Al_2O_3 の表面形態の FE-SEM 観察像を図 1 に示す。BS-Ru(0.16) の FE-SEM 写真 (図 1(A)) では, 約 6 nm の円形～長円形の Ru ナノ粒子の存在が観察される。図 1(A) では Al_2O_3 表面に塊状物も見られるが, その表面にも, 約 6 nm のナノ粒子が認められる。別途観察した未修飾 Al_2O_3 の表面観察では, Al_2O_3 表面に 20~100 nm の平板状の欠片が観察された。このことから, 図 1(A) に見られる塊状物は, 試料調製中に混入した不純物や Ru の凝集体ではなく, Ru ナノ粒子が担持された Al_2O_3 の欠片と考えられる。 Al_2O_3 表面に生成した Ru ナノ粒子の粒子径分布 ($n=250$) を図 1(A) に示した。平均粒子径は約 5.5 nm と見積もられた (表 1)。またナノ粒子の 90% 以上が粒子径 3.3~8.4 nm に分布し, 均一な粒子径を有することが示された。

BS-Ru(0.97), BS-Ru(4.95) の Ru ナノ粒子の平均粒子径は, 担持量の増大とともに約 10.6, 及び約 13.2 nm と増大し, 粒子成長が示唆された (図 1(B, C)) [7]。これは, 担持量の増大とともに粒子径分布

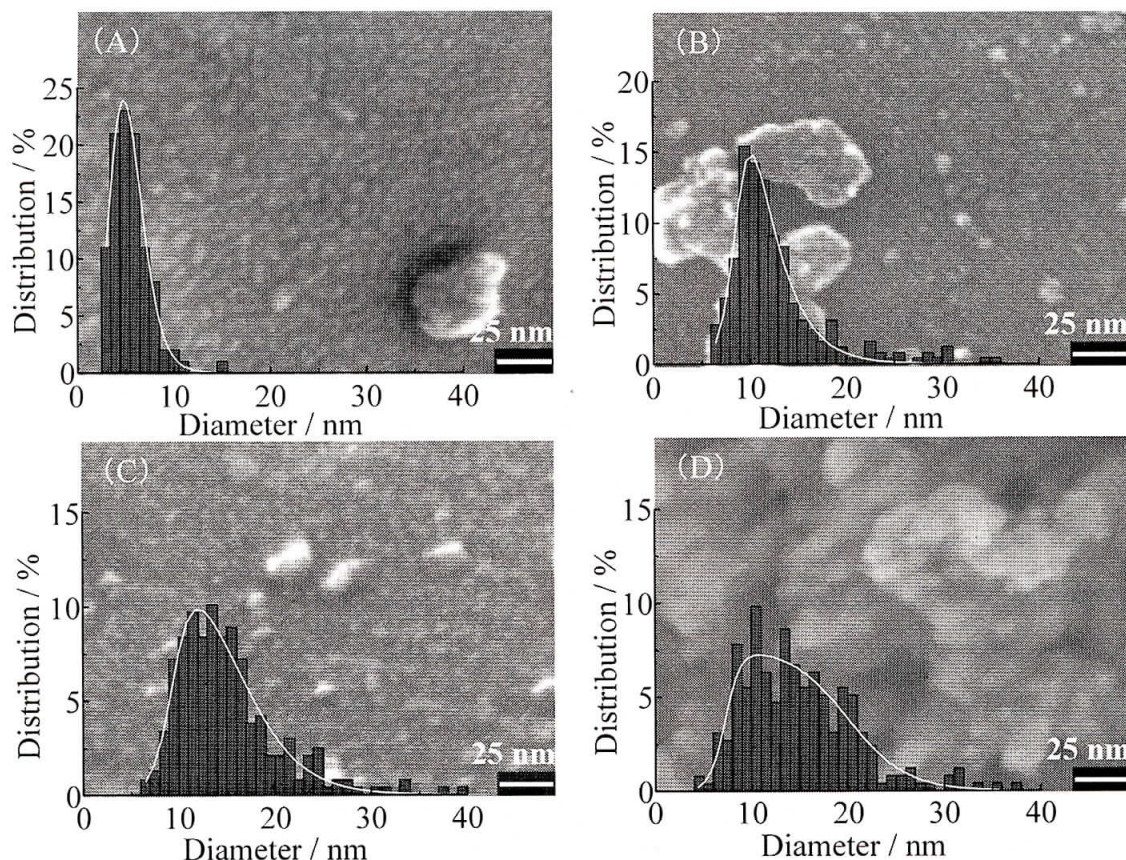


Figure 1. FE-SEM images of (A) BS-Ru(0.16), (B) BS-Ru(0.97), (C) BS-Ru(4.95) and (D) IW-Ru(1.38). Particle size distribution was overdrawn.

が幅広くなることから支持される。一方、含浸法で調製した IW-Ru(1.38) (図 1(D)) の平均粒子径は約 13.4 nm と見積もられたが、同程度の担持量である BS-Ru(0.97) と比較して、著しい凝集が確認できる。これらの結果から、乾式表面修飾法であるバレルスパッタリング法は、均一な粒子径を持つナノ粒子を高分散で担持可能であることが明らかである[7,8]。

3.2 CO₂の水素化反応活性

調製した各試料を用いて CO₂ の水素化反応を行った。図 2 に各反応温度におけるメタンの収率を示す。BS-Ru(0.16) では 140 °C からメタンの生成が認められた。メタン収率は温度の上昇に伴い増大し、300 °C において約 100 % に到達した。メタン生成温度は担持量が増えるにつれて 170 °C (BS-Ru(0.97)), 200 °C (BS-Ru(4.95)) と高温にシフトした。また、これら触媒においてもメタン収率は反応温度が高くなるにつれて増大した。300 °C におけるメタン収率はそれぞれ 42.2 %, 10.6 % であった。一方、IW-Ru(1.38) ではメタン生成は 220 °C から観察され、300 °C におけるメタン収率は 6.3 % であった。

水素化反応活性をメタン生成のターンオーバー数(TON)から評価した。図 3 に各反応温度における

TONを用いたArrheniusプロットを示す。反応温度の上昇に伴い, Arrheniusプロットの傾きが徐々に緩やかになり, 反応系に拡散律速過程が生じることが示唆される。そこで, Arrheniusプロットで直線関係が得られる温度領域において活性化エネルギー(E_a)を算出した。表2にArrheniusプロットが得られる温度範囲とその E_a をまとめた。バレルスパ

ッターリング法で調製した各触媒の E_a は75.6–77.2 kJ/molと見積もられた。これらの値は, 含浸触媒(89.6 kJ/mol), 及び文献値(70.3 kJ/mol (Ru; 0.5 wt%) [11], 67.4 kJ/mol (5 wt%) [12], 79.9 kJ/mol (3.8 wt%) [13])とよく一致している。

図4には, 本研究で調製したRu/Al₂O₃について, Ruナノ粒子径と220°CにおけるTONを示した。粒子径が小さくなるにつれてTONが直線的に増大することから, 水素化反応活性は粒子径に依存することが伺える。また, 図4ではバレルスパッターリング法, 湿式法で調製した触媒の水素化反応活性に明確な差異が認められなかった。これらの結果から本反応がstructure-insensitive反応であることが示唆される。また, CO₂水素化によるメタン生成は, (i)触媒金属の表面に生成するC種(CO, CHO等)の水素化によるメタン生成, 及び(ii)CO₂からH₂によるOの引き抜きとH₂Oの脱離, が主な素反応過程となっている。CO水素化によるメタン生成活性(i)は金属粒子径の減少に伴い, 活性が直線的に減少することが知られている[14]。したがって, 図4に見られる微粒子化による活性の向上は, H₂Oの生成, 脱離活性の向上(ii)に起因すると考えられる[13]。

Table 2 Activation energy for hydrogenation of CO₂ over Ru/Al₂O₃ catalysts prepared.

	Mean particle diameter [nm]	Temperature range [°C]	E_a [kJ/mol]
BS-Ru(0.16)	5.5	150–220	77.2
BS-Ru(0.97)	10.6	180–260	77.2
BS-Ru(4.95)	13.2	210–300	75.6
IW-Ru(1.38)	13.4	240–300	89.6

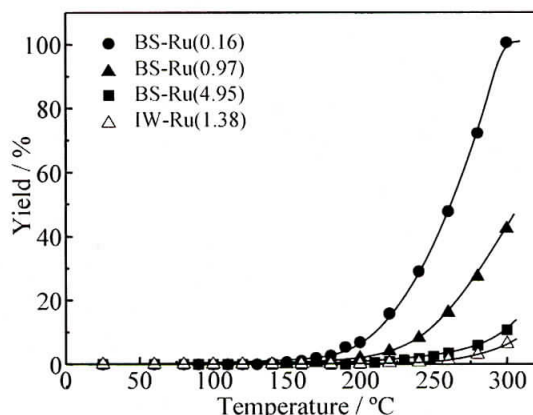


Figure 2. Change of the methane yield as a function of the reaction temperature.

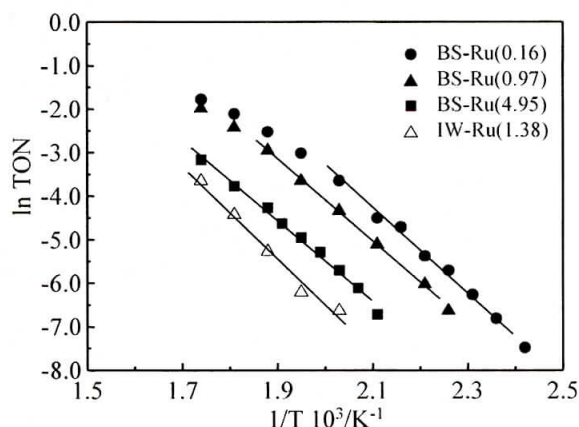


Figure 3. Arrhenius plot for the hydrogenation of CO₂ over Ru/Al₂O₃ catalysts prepared.

一方、CO₂の水素化反応では、担体によって反応活性が大きく異なることが報告されている[15]。バレルスパッタリング法を用い本論文で記した α -Al₂O₃の他、TiO₂、SiO₂、ZrO₂、MgO表面にRuナノ粒子を担持しCO₂の水素化反応活性を評価したところ、Ru/TiO₂において、メタン生成温度の著しい低温化が観測されている[16]。

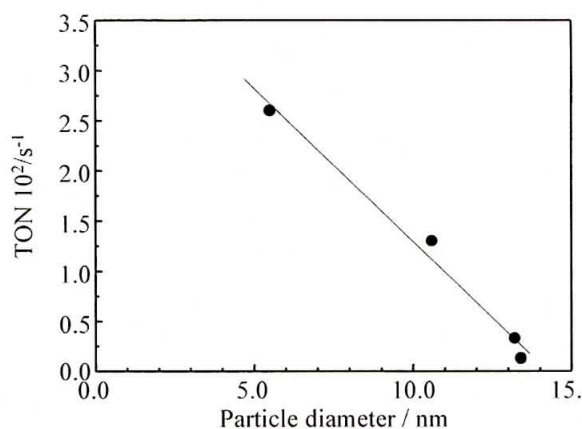


Figure 4. Relation between TON of methane formation at 220 °C and particle diameter of Ru.

4 まとめ

乾式表面修飾法であるバレルスパッタリング法、および湿式表面修飾法である含浸法を用い、 α -Al₂O₃担持Ruナノ粒子の調製とCO₂水素化反応活性の評価を行った。バレルスパッタリング法で得られたRuナノ粒子は担体表面に高分散に担持され、その平均粒子径は担持量の増加に伴い約5.5 nm(0.16 wt%)から約10.6 nm(0.97 wt%)、約13.2 nm(4.95 wt%)と増大した。一方、含浸法で調製したRu粒子(1.38 wt%)は著しく凝集し、平均粒子径は13.4 nmと見積もられた。これら調製したRu/Al₂O₃のCO₂の水素化反応では、反応活性はRuナノ粒子径の減少に伴い直線的に増大することを示した。

参考文献

- [1] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, J. Alloys Compd. 377 (2004) 194.
- [2] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, Y. Honda, J. Alloys Compd. 402 (2005) 227.
- [3] S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara, T. Abe, Thin Solid Films 513 (2006) 103.
- [4] T. Abe, H. Hamatani, S. Higashide, M. Hara, S. Akamaru, J. Alloys Compd. 441 (2007) 157.
- [5] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara, T. Abe, J. Alloys Compd. 441 (2007) 162.
- [6] A. Taguchi, T. Kitami, S. Akamaru, T. Abe, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 9512.
- [7] A. Taguchi, M. Inoue, C. Hiromi, M. Tanizawa, T. Kitami, T. Abe, Vacuum 83 (2009) 575.
- [8] M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone, T. Abe, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 1479.
- [9] M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi, T. Abe, Vacuum 83 (2009) 658.

- [10] D. R. Lide, H. V. Kehiaian, CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data, CRC Press, Florida, 1994.
- [11] P. J. Lunde, K. L. Kester, *J. Catal.*, 30 (1973) 423.
- [12] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, M. Kocsis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* 77 (1981) 1003.
- [13] M. R. Prairie, A. Renken, J. G. Highfield, K. Ravindranathan Thampi, M. Grätzel, *J. Catal.* 129 (1991) 130.
- [14] M. Che, C. O. Bennett, *Adv. Catal.* 36 (1998) 55.
- [15] G. A. Somorjai, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 23 (1981) 189.
- [16] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* in press (DOI: 10.1039/b817740f).