(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/203959 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/10 (2006.01) *C01B 32/40* (2017.01)
B01J 23/83 (2006.01) *C01G 25/00* (2006.01)
B01J 27/224 (2006.01) *C01G 49/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/011495

(22) 国際出願日： 2024年3月22日(22.03.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-047485 2023年3月24日(24.03.2023) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 仲尾 健一 (**NAKAO, Kenichi**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 滝沢 昂嗣 (**TAKIZAWA, Koji**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 秦 理沙 (**HATA, Risa**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 張 錦良 (**CHOU, Kinryou**); 〒1058566 東京都港区虎ノ門２－１０－４ 積水化学工業株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼橋 照央 (**TAKAHASHI, Teruo**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 大西 里絵 (**OONISHI, Rie**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ＩＰＸ (**IPX PATENT PARTNERS**); 〒1070052 東京都港区赤坂八丁目５番３４号 ＴＯＤＡ ＢＵＩＬＤＩＮＧ 青山５階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** REDUCING AGENT, AND METHOD FOR PRODUCING GAS

(54) 発明の名称： 還元剤およびガスの製造方法

(57) **Abstract:** [Problem] To provide: a reducing agent which can be used stably for a long period in reactions at high temperatures; and a method for producing a gas using the reducing agent. [Solution] According to one aspect of the present invention, there is provided a reducing agent with which carbon dioxide is reduced to produce a valuable carbon substance. The reducing agent comprises an oxygen carrier having oxygen ion conductivity and containing at least two metal elements selected from metal elements belonging to Group 3 or Group 4 on the periodic table including lanthanoid elements and actinoid elements. The oxygen carrier has electroconductivity of 1×10^{-7} S/cm or more at a temperature of 700 ° C under a pure oxygen atmosphere. When the reducing agent is subjected to an X-ray diffraction measurement in the measurement range of 10 ° to 90.5 ° inclusive, the full width at half maximum of all of peaks observed in an X-ray diffraction profile is less than 1.5°.

(57) 要約：【課題】高温での反応において、長期にわたって安定的に使用可能な還元剤、およびかかる還元剤を使用したガスの製造方法を提供する。【解決手段】本発明の一態様によれば、二酸化炭素を還元して炭素有価物を生成する還元剤が提供される。この還元剤は、ランタノイドおよびアクチノイドを含む周期表の第３族、もしくは第４族に属する金属元素のうちの少なくとも２種を含む酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有する。酸素キャリアは、７００℃の温度において、純酸素雰囲気下で１×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上の電気伝導率を有し、かつ当該還元剤に対して測定範囲１０°以上９０．５°以下の範囲におけるＸ線回折測定を行ったとき、Ｘ線回折プロファイルにおいて観察される全てのピークの半値全幅が１．５°未満である。

WO 2024/203959 A1

［続葉有］

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 還元剤およびガスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、還元剤およびガスの製造方法に関し、より詳しくは、例えば、ケミカルループ法に利用可能な還元剤、およびかかる還元剤を使用したガスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、温室効果ガスの一種である二酸化炭素は、その大気中の濃度が上昇を続けている。大気中の二酸化炭素の濃度の上昇は、地球温暖化を助長する。したがって、大気中に放出される二酸化炭素を回収することは重要であり、さらに回収した二酸化炭素を炭素有価物に変換して再利用できれば、炭素循環社会を実現することができる。

従来、二酸化炭素から一酸化炭素を製造する方法として、逆水性ガスシフト反応を利用した方法が知られている。しかしながら、この従来の逆水性ガスシフト反応は、生成物である一酸化炭素と水とが系内に共存するため、化学平衡の制約により二酸化炭素の一酸化炭素への変換効率（収率）が低くなるという点で問題があった。

[0003] そこで、上記問題を解決するため、ケミカルループ法を利用して二酸化炭素から一酸化炭素の変換（合成）が行われる。ここで言うケミカルループ法とは、上記逆水性ガスシフト反応を、水素による還元反応と、二酸化炭素からの一酸化炭素の生成反応との２つの反応に分割し、これらの反応を酸素キャリア（例えば、金属酸化物：MO_x）によって橋渡しさせるという方法である（下記式参照）。

$$H_2 + MO_x \rightarrow H_2O + MO_{x-1}$$

$$CO_2 + MO_{x-1} \rightarrow CO + MO_x$$

なお、上記式中、MO_{x-1}は、金属酸化物の一部または全部が還元された状態を示す。

[0004] かかるケミカルルーピング法では、それぞれの反応時には、逆反応の基質である水および一酸化炭素が共存しないため、逆水性ガスシフト反応の化学平衡よりも高い二酸化炭素の一酸化炭素への転換効率を得られる可能性がある。

このケミカルルーピング法では、従来、酸素キャリアに形成された酸素欠損を介して、二酸化炭素を一酸化炭素へ変換する反応を６５０℃以下の温度条件で行っている（特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：Ｉｎｄ．Ｅｎｇ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｓ．２０１３，５２，８４１６－８４２６

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らの検討によれば、水素により酸素キャリアの結晶構造中に酸素欠損を生じさせる反応は吸熱反応であるため、この酸素欠損を効率よく生成させるためには、上記反応をより高温で行うのがよいことが判明した。しかしながら、これまで、酸素欠損を生じさせる反応の高温領域（６５０℃を上回る温度）での転化率および安定性に関する検討は不十分であった。

本発明では上記事情に鑑み、高温での反応において、長期にわたって安定的に使用可能な還元剤、およびかかる還元剤を使用したガスの製造方法を提供することとした。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様によれば、二酸化炭素を還元して炭素有価物を生成する還元剤が提供される。この還元剤は、ランタノイドおよびアクチノイドを含む周期表の第３族、もしくは第４族に属する金属元素のうちの少なくとも２種を含む酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有する。酸素キャリアは、７００℃の温度において、純酸素雰囲気下で１×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上の電

気伝導率を有し、かつ当該還元剤に対して測定範囲１０°以上９０．５°以下の範囲におけるＸ線回折測定を行ったとき、Ｘ線回折プロファイルにおいて観察される全てのピークの半値全幅が１．５°未満である。

[0008] かかる態様によれば、高温での反応において、長期にわたって安定的に使用可能な還元剤を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１（ａ）は、酸素キャリアと副化合物とが独立して存在する還元剤のＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定により得られる画像の一例であり、図１（ｂ）は、図１（ａ）中の白線線上における各元素のマッピングをラインプロファイル化したグラフである。

[図2]図２（ａ）は、酸素キャリアと副化合物とが固溶している還元剤のＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定により得られる画像の一例であり、図２（ｂ）は、図２（ａ）中の白線線上における各元素のマッピングをラインプロファイル化したグラフである。

[図3]図３は、酸素分圧の変化による電気伝導率の変化の一例を示すグラフである。

[図4]図４は、実施例２で得られた還元剤のＸ線回折プロファイルである。

[図5]図５は、実施例４で得られた還元剤のＸ線回折プロファイルである。

[図6]図６は、実施例５で得られた還元剤のＸ線回折プロファイルである。

[図7]図７は、実施例６で得られた還元剤のＸ線回折プロファイルである。

[図8]図８は、比較例２で得られた還元剤のＸ線回折プロファイルである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の還元剤およびガスの製造方法について、好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

［還元剤］

本実施形態の還元剤は、二酸化炭素を含む原料ガスを還元剤と接触させること（原料ガスに還元剤を作用させること）により、二酸化炭素を還元して一酸化炭素（炭素有価物）を含む生成ガスを製造する際に使用される（すな

わち、本実施形態のガスの製造方法に使用される）。また、二酸化炭素との接触により酸化された還元剤は、水素（還元物質）を含む還元ガスと接触させることにより還元（再生）され得る。

この際、好ましくは、本実施形態の還元剤を充填した反応管（反応容器）内に、原料ガスおよび還元ガスを交互に通過させることにより、還元剤による二酸化炭素の一酸化炭素への変換と、還元ガスによる酸化状態の還元剤の再生とが行われる。

[0011] 本実施形態の還元剤は、酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有する。

ここで、酸素キャリアとは、可逆的な酸素欠損を生じ得る化合物であり、それ自体から還元により酸素元素が欠損するが、酸素元素が欠損した状態（還元状態）で、二酸化炭素と接触すると、二酸化炭素から酸素元素を奪い取って還元する作用を示す化合物のことを言う。

本実施形態における酸素キャリアは、ランタノイドおよびアクチノイドを含む周期表の第３族、もしくは第４族に属する金属元素のうちの少なくとも２種を含んでいる。かかる酸素キャリアでは、２種以上の金属元素を含むことにより結晶格子に歪みが生じており、相手物質（例えば、二酸化炭素、水素）との間での酸素元素の授受が円滑になされる。このため、二酸化炭素からの一酸化炭素への変換効率（または、二酸化炭素転化率とも記載する。）、および水素からの水への変換効率（または、水素転化率とも記載する。）を高めることができる。

なお、二酸化転化率および水素添加率は、それぞれ実施例に記載の方法により求めることができる。

[0012] 酸素キャリアは、７００℃の温度において、純酸素雰囲気下で１×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上の電気伝導率を有している。かかる電気電導度を有する酸素キャリアを含有する還元剤であれば、酸素キャリア内での酸素イオンの移動速度を十分に高め得るため、還元ガスとの接触により酸素元素が効率よく離脱して、酸素欠損が円滑に誘発されるとともに、この誘発された酸素欠損によ

り、二酸化炭素から酸素元素を奪い取り易くなる。７００℃の温度における純酸素雰囲気下での電気伝導率は、１×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上であればよいが、１×１０$^{-6}$Ｓ／ｃｍ以上であることが好ましく、１×１０$^{-5}$Ｓ／ｃｍ以上であることがより好ましく、１×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍ以上であることがさらに好ましい。なお、７００℃の温度における純酸素雰囲気下での電気伝導率は、１×１０$^{-1}$Ｓ／ｃｍ以下であってもよく、１×１０$^{-2}$Ｓ／ｃｍ以下であってもよい。なお、本明細書において、純酸素雰囲気下とは、酸素濃度が９９体積％以上の条件を意図するものである。

[0013] また、本実施形態の還元剤は、この還元剤に対して測定範囲１０°以上９０．５°以下の範囲におけるＸ線回折測定を行ったとき、Ｘ線回折プロファイルにおいて観察される全てのピークの半値全幅が１．５°未満である。この場合、酸素キャリアにおいて、結晶格子が十分に成長していることを示し、結晶としての安定性が高いことを意味する。したがって、かかる還元剤は、長期間使用しても、その性能を維持することができる。全てのピークの半値全幅は、１．５°未満であればよいが、１．２５°以下であることが好ましく、１°以下であることがより好ましい。なお、ピークの半値全幅は、０．１°以上であることが好ましく、０．５°以上であることがより好ましい。また、前記Ｘ線回折測定される還元剤は５０ｍｇ程度の質量があれば精度よく測定が可能である。

なお、電気伝導率の測定およびＸ線回折測定のタイミングは、いずれも還元剤をガスとの反応に使用する前である。

[0014] 本実施形態の還元剤は、さらに、周期表の第６族～第１４族に属する元素を含むことが好ましい。周期表の第６族～第１４族に含まれる元素は、例えば、インジウム（Ｉｎ）、錫（Ｓｎ）、テクネチウム（Ｔｃ）、銀（Ａｇ）等であってもよいし、後述で例示する元素であってもよい。

前記周期表の第６族～第１４族に属する元素は、周期表の第８族～第１２族に属する元素を含むことがより好ましく、鉄（Ｆｅ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、ガリウム（Ｇａ）、ケイ素（Ｓｉ）を含むこ

とがさらに好ましい。これらの元素は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。また、酸素キャリアは、７００℃の温度において、純酸素雰囲気下での電気伝導率をσＡ［Ｓ／ｃｍ］とし、一酸化炭素を１容量％で含有するアルゴンガス雰囲気下での電気伝導率をσＢ［Ｓ／ｃｍ］としたとき、σＢ／σＡは８５未満であることが好ましい。この場合、図３に示すように、異なる酸素分圧の雰囲気下での酸素キャリアの電気伝導率の差が小さいことを示し、酸素キャリアの反応性変化が小さいことを意味する。したがって、かかる酸素キャリアを含有する還元剤は、長期間使用しても、安定的に存在し、その性能を維持することができる。

σＢ／σＡは８５未満であればよいが、８０以下であることが好ましく、６０以下であることがより好ましい。なお、σＢ／σＡは１０以上であってもよく、２０以上であってもよい。

[0015] 本実施形態の還元剤は、周期表の第６族～第１４族に属する元素を、これを含む副化合物として含有することが好ましい。

副化合物としては、例えば、酸化物、窒化物、酸窒化物、炭化物、等が挙げられる。副化合物の一例としては、例えば、ＮｉＯ、Fe_2O_3、ＳｉＣ等が挙げられる。これらの副化合物を使用することにより、還元剤の二酸化炭素転化率および水素転化率の維持時間を十分に長くすることができる。これらの中でも、副化合物としては、酸化物が好ましい。酸化物は、酸素キャリアとの親和性が高いため、還元剤全体としての機械的強度を高めることができる。また、酸化物中の酸素元素の一部を酸素イオンとして利用することができるため、還元剤の二酸化炭素転化率および水素転化率の維持効果に優れる。

[0016] この還元剤に対して走査透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型Ｘ線分光（ＳＴＥＭ－ＥＤＳ）測定を行ったとき、図１に示すように、酸素キャリアと副化合物とが個別に観察され、副化合物は、粒子の形態で酸素キャリアに接していることが好ましい。これにより、副化合物によって活性化された水素元素が酸素キャリア内で円滑に移動するスピルオーバー効果が発揮される。

このため、酸素キャリアの結晶格子内の酸素元素と水素元素との反応性を十分に高めることができる。その結果、還元剤の二酸化炭素転化率および水素転化率をより向上させることができる。

なお、酸素キャリアと副化合物とが固溶している場合、図２に示すように、個別に観察することができない。

[0017] また、この還元剤に対してＸ線回折測定を行ったとき、Ｘ線回折プロファイルにおいて観察される酸素キャリアに由来するピークおよび副化合物に由来するピークは、それぞれ酸素キャリア単独および副化合物単独に対してＸ線回折測定を行ったときのＸ線回折プロファイルにおいて観察されるピークに対して、２θで０．３°未満シフトしていることが好ましい。これは、酸素キャリアと副化合物との固溶が抑制され、それらの粒子が個別に（独立して）存在していることを意味している。このため、かかる還元剤では、酸素キャリアの作用と副化合物の作用とがバランスよく発揮される。このシフト量は、０．２５°以下であることがより好ましく、０．２°以下であることがさらに好ましく、０．１５°以下であることが特に好ましい。なお、シフト量は、０．０５°以上であってもよく、０．１°以上であってもよい。

[0018] また、副化合物の粒子の平均粒径は、１ｎｍ以上１０μｍ以下であることが好ましく、３ｎｍ以上８μｍ以下であるであることがより好ましく、５ｎｍ以上６μｍ以下であることがさらに好ましい。これにより、副化合物の粒子と酸素キャリアとの間に形成される界面の面積が増え、副化合物によって活性化された水素元素が酸素キャリアにより円滑に移動することができる。このため、酸素キャリアの結晶格子内の酸素元素と水素元素との反応性を十分に高めることができる。

なお、粒子の平均粒径は、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置（例えば、株式会社堀場製作所製、「Ｐａｒｔｉｃａ　ＬＡ－９６０」）により体積基準の粒子径分布のデータを取得し、そのデータを処理することにより求めることができる。測定は、通常、湿式で行われる。

[0019] 上述したように、酸素キャリアでは、各金属元素が十分に固溶することに

より、その結晶構造が安定化して耐熱温度も高まっていると考えられる。その結果、本実施形態の還元剤は、６５０℃を上回る高温においても使用することができる。

さらに、６５０℃を上回る高温では、酸素キャリアを構成する金属元素が合金化し、安定した結晶構造をとり易いため、還元剤の酸化還元を繰り返しても初期活性を維持し易い。

[0020] 還元剤の充填密度は、４ｇ／ｍＬ以下であることが好ましく、０．５ｇ／ｍＬ以上３ｇ／ｍＬ以下であることがより好ましく、１ｇ／ｍＬ以上２．５ｇ／ｍＬ以下であることがさらに好ましい。この充填密度が低過ぎると、ガスの通過速度が速くなり過ぎ、還元剤と原料ガスおよび還元ガスとが接触する時間が減少する。その結果、還元剤による二酸化炭素転化率および水素転化率が低下し易い。一方、この充填密度が高過ぎると、ガスの通過速度が遅くなり過ぎ、反応が進行し難くなったり、生成ガスを製造するのに長時間を要するようになったりする。

[0021] 還元剤の細孔容積は、０．１ｃｍ^3／ｇ以上であることが好ましく、１ｃｍ^3／ｇ以上３０ｃｍ^3／ｇ以下であることがより好ましく、５ｃｍ^3／ｇ以上２０ｃｍ^3／ｇ以下であることがさらに好ましい。この細孔容積が小さ過ぎると、原料ガスおよび還元ガスが還元剤の内部にまで入り難くなる。その結果、還元剤と原料ガスおよび還元ガスとの接触面積が減少し、還元剤による二酸化炭素転化率および水素転化率が低下し易い。一方、この細孔容積の上限値を超えて大きくしても、それ以上の効果の増大が期待できず、還元剤の種類によっては機械的強度が低下する傾向を示す。

[0022] 還元剤の形状としては、特に限定されないが、例えば、粒状が好ましい。粒状であれば、還元剤の充填密度を上記範囲に調整し易い。

ここで、粒状とは、粉末状、粒子状、塊状、ペレット状等を含む概念であり、その形態も球状、板状、多角状、破砕状、柱状、針状、鱗片状等のいずれでもよい。

還元剤の平均粒径は、１μｍ以上５ｍｍ以下であることが好ましく、１０

μｍ以上１ｍｍ以下であることがより好ましく、２０μｍ以上０．５ｍｍ以下であることがさらに好ましい。かかる平均粒径を有する還元剤であれば、その充填密度を上記範囲に調整し易い。

[0023] なお、本明細書において、平均粒径とは、電子顕微鏡で観察される一視野中の任意の２００個の還元剤の粒径の平均値を意味する。この際、「粒径」とは、還元剤の輪郭線上の２点間の距離のうち最大の長さを意味する。なお、還元剤が柱状である場合、その端面の輪郭線上の２点間の距離のうち最大の長さを「粒径」とする。また、平均粒径は、例えば、塊状等であり、一次粒子が凝集している場合には、二次粒子の平均粒径を意味する。

還元剤のＢＥＴ比表面積は、１m^2／ｇ以上５００m^2／ｇ以下であることが好ましく、３m^2／ｇ以上４５０m^2／ｇ以下であることがより好ましく、５m^2／ｇ以上４００m^2／ｇ以下であることがさらに好ましい。ＢＥＴ比表面積が上記範囲内であることで、還元剤の二酸化炭素転化率および水素転化率を向上させ易くなる。

なお、ＢＥＴ比表面積は、ＢＥＴ法（好ましくはＢＥＴ多点法）に従って、動的定圧法による低温ガス吸着法により求めることができる。

[0024] また、本実施形態では、酸素キャリアにおいて各金属元素が安定的に固溶されているため、低温（４００℃程度）～高温（８５０℃程度）の広い範囲において、還元剤の酸素容量を高い状態に維持することができる。すなわち、本実施形態の還元剤は、広い温度範囲で二酸化炭素を一酸化炭素へ効率よく変換することができ、水素を含む還元ガスによって効率的に還元されることができる。

還元剤に含まれる酸素キャリアの４００℃における酸素容量は、０．１質量％以上４０質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以上３０質量％以下であることがより好ましい。還元剤に含まれる酸素キャリアの低温における酸素容量が上記範囲であれば、実稼働時の温度（６５０℃を上回る温度）においても酸素容量が十分に高いことを意味しており、二酸化炭素転化率および水素転化率が極めて高い還元剤であると言える。

[0025] ［還元剤の製造方法］

次に、還元剤の製造方法について説明する。

還元剤の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、ゾルーゲル法、共沈法、固相法、水熱合成法等が挙げられる。

還元剤は、一例として、例えば、次のようにして製造することができる。まず、還元剤を構成する金属元素の塩を水に溶解して水溶液を調製する。次いで、この水溶液をゲル化した後、乾燥および焼成する。すなわち、本実施形態の還元剤は、いわゆるゾルーゲル法により、容易かつ確実に製造することができる。

なお、水溶液の調整には、例えば、クエン酸、酢酸、リンゴ酸、酒石酸、塩酸、硝酸またはこれらの混合物等で酸性に調整した酸性水を用いてもよい。

[0026] 金属元素の塩としては、例えば、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、水酸化物、炭酸塩またはこれらの複合物等が挙げられるが、これらの中でも硝酸塩であることが好ましい。また、金属元素の塩には、必要に応じて、水和物を使用してもよい。

ゲルの乾燥は、好ましくは２０℃以上２００℃以下、より好ましくは５０℃以上１５０℃以下の温度で、好ましくは０．５時間以上２０時間以下、より好ましくは１時間以上１５時間以下の時間で行うとよい。このように乾燥することで、ゲルを均一に乾燥させることができる。

[0027] ゲルの焼成は、好ましくは３００℃以上１２００℃以下、より好ましくは７００℃以上１０００℃以下での温度で、好ましくは１時間以上２４時間以下、より好ましくは１．５時間以上２０時間以下の時間で行うとよい。ゲルは、焼成により、好ましくは酸化物となるが、上記焼成条件での焼成により還元剤に容易に変換され得る。また、上記焼成条件で焼成すれば、還元剤の過度の粒子成長を防ぐこともできる。

上記焼成温度に到達するまでは、昇温速度１℃／分以上２０℃／分以下、好ましくは昇温速度２℃／分以上１０℃／分以下で昇温するとよい。これに

より、還元剤の粒子の成長を促進させるとともに、結晶（粒子）の割れを回避することもできる。

[0028] また、還元剤は、次のようにして製造することもできる。

まず、還元剤を構成する金属元素のそれぞれを含む酸化物を混合しつつ粉砕する。粉砕には、例えば、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル、ハンマーミル、ロッドミル等を使用することができる。また、この粉砕は、乾式または湿式のいずれで行ってもよい。

次に、粉砕後の塊状物を粉砕した後、焼成する。この焼成は、好ましくは３００℃以上１２００℃以下、より好ましくは７００℃以上１０００℃以下での温度で、好ましくは１時間以上２４時間以下、より好ましくは１．５時間以上２０時間以下の時間で行うとよい。

その後、焼成した塊状物を上記と同様に粉砕することにより、還元剤を得ることができる。

なお、副化合物を含有する還元剤は、副化合物を上記水溶液に添加することにより製造するようにしてもよく、副化合物を上記酸化物に混合することにより製造するようにしてもよいが、前者が好ましい。

[0029] ［還元剤の使用方法］

本実施形態の還元剤は、上述したように、例えば、ケミカルルーピング法で利用することができる。また、本実施形態の還元剤は、上述したように、接触により二酸化炭素を還元して一酸化炭素（炭素有価物）を生成する用途に使用することができる。

より具体的には、二酸化炭素の還元反応と、還元剤の還元反応とを行うとよく、還元剤は、二酸化炭素の還元反応と還元剤の還元反応との間で循環するように使用することが好ましい。なお、還元剤の還元反応では、他の還元物質を含む還元ガスを使用する。

[0030] また、本実施形態の還元剤は、いわゆる逆水性ガスシフト反応に使用することが好ましい。逆水性ガスシフト反応とは、二酸化炭素と水素とから、一酸化炭素と水とを生成する反応である。逆水性ガスシフト反応は、ケミカル

ルーピング法を適用する場合、還元剤の還元反応（第１プロセス）と二酸化炭素の還元反応（第２プロセス）とに分割して行われ、還元剤の還元反応が下記式（Ａ）で示す反応となり、二酸化炭素の還元反応が下記式（Ｂ）で示す反応となる。

[0031] H_2（ガス） ＋ MO_x（固体） → H_2O（ガス） ＋ MO_{x-1}（固体） （Ａ）

CO_2（ガス） ＋ MO_{x-1}（固体） → ＣＯ（ガス） ＋ MO_x（固体） （Ｂ）

なお、式（Ａ）および（Ｂ）において、ｘは、通常２である。

すなわち、還元剤の還元反応では、還元物質の一種である水素が酸化されて水が生成される。また、二酸化炭素の還元反応では、二酸化炭素が還元されて炭素有価物の一種である一酸化炭素が生成される。

[0032] 還元剤の還元反応における反応温度（還元剤の還元ガスとの接触温度）は、還元反応が進行できる温度であればよいが、６５０℃を上回る温度であることが好ましく、７００℃以上であることがより好ましく、７５０℃以上であることがさらに好ましく、８００℃以上であることが特に好ましい。かかる温度範囲で、効率的な還元剤の還元反応を進行させることができる。

この反応温度の上限は、１０５０℃以下であることが好ましく、１０００℃以下であることがより好ましく、９５０℃以下であることがさらに好ましく、９００℃以下であることが特に好ましく、８５０℃以下であることが最も好ましい。反応温度の上限を上記範囲に設定することにより、経済性の向上を図ることができる。

なお、下限値と上限値とは、任意に組み合わせて、反応温度の範囲を規定することができる。

[0033] また、還元剤の還元反応の際、酸化状態の還元剤に接触させる水素（還元ガス）の量は、還元剤１ｇに対して１ｍｍｏｌ以上５０ｍｍｏｌ以下であることが好ましく、２．５ｍｍｏｌ以上３５ｍｍｏｌ以下であることがより好ましく、５ｍｍｏｌ以上２０ｍｍｏｌ以下であることがさらに好ましい。本

実施形態の還元剤は、酸素元素の出入りが円滑になされるため、水素利用率が高い。したがって、本実施形態の還元剤は、少量の水素で十分に還元（再生）される。よって、水素の生成に必要なエネルギーを減少させること、ひいてはエネルギーを得る際に発生する二酸化炭素の削減にも寄与する。

なお、水素利用率（％）は、還元剤１ｇに接触させた水素投入量（モル数）に対する生成した一酸化炭素の量（モル数）の比率を１００分率で表した値である。

[0034] また、二酸化炭素の還元反応における反応温度（還元剤の二酸化炭素との接触温度）は、６５０℃を上回る温度であることが好ましく、７００℃以上であることがより好ましく、７５０℃以上であることがさらに好ましく、８００℃以上であることが特に好ましい。かかる温度範囲で、効率的な二酸化炭素の還元反応を進行させることができる。

この反応温度の上限は、１０５０℃以下であることが好ましく、１０００℃以下であることがより好ましく、９５０℃以下であることがさらに好ましく、９００℃以下であることが特に好ましく、８５０℃以下であることが最も好ましい。還元剤は、低温下でも高い効率で二酸化炭素の一酸化炭素への還元反応を行うことができるので、二酸化炭素の還元反応を比較的低温に設定することができる。また、反応温度の上限を上記範囲に設定することにより、廃熱活用が容易になるばかりでなく、更なる経済性の向上を図ることができる。

なお、下限値と上限値とは、任意に組み合わせて、反応温度の範囲を規定することができる。

[0035] また、二酸化炭素の還元反応の際、還元剤に接触させる二酸化炭素の量は、還元剤１ｇに対して１ｍｍｏｌ以上５０ｍｍｏｌ以下であることが好ましく、２．５ｍｍｏｌ以上３０ｍｍｏｌ以下であることがより好ましく、５ｍｍｏｌ以上２０ｍｍｏｌ以下であることがさらに好ましい。本実施形態の還元剤は、酸素元素の出入りが円滑になされる。このため、本実施形態の還元剤は、二酸化炭素転化率が高く（したがって、一酸化炭素の生成量が多く）

、かかる観点からも、二酸化炭素の削減に寄与する。一方、水素を含む還元ガスによって効率的に還元反応が行われるため、少ない水素量により還元剤を再生することができる。

本実施形態の還元剤における上記一酸化炭素の生成量は、還元剤１ｇに対して０．３ｍｍｏｌ以上１ｍｍｏｌ以下程度であることが好ましい。

[0036] なお、本実施形態では、二酸化炭素の還元反応で得られる還元物（炭素有価物）は、一酸化炭素を含むが、一酸化炭素以外の他の物質を含んでもよく、一酸化炭素と他の物質との混合物であってもよい。他の物質の具体例としては、例えば、メタンが挙げられる。上記二酸化炭素の還元反応で得られた一酸化炭素等の還元物は、さらに微生物発酵等により有機物質等に変換されることが好ましい。微生物発酵としては、嫌気性発酵が挙げられる。得られる有機物質としては、メタノール、エタノール、酢酸、ブタノール、これらの誘導体、またはこれらの混合物、イソプレン等のＣ５以上の化合物等が挙げられる。

さらに、一酸化炭素等の還元物は、金属酸化物等により、従来石油化学により合成される炭化水素、アルコールを含むＣ１からＣ２０までの化合物に変換されてもよい。得られる具体的な化合物としては、メタン、エタン、プロピレン、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトアルデヒド、ジエチルエーテル、酢酸、酪酸、炭酸ジエチル、ブタジエン等が挙げられる。

[0037] ［還元剤の特性］

本実施形態の還元剤は、次のような特性を有することが好ましい。

すなわち、流路内に圧力計を配置した内径８ｍｍのステンレス鋼製の反応管内に、還元剤を４０ｃｍの高さで充填し、濃度１００体積％の窒素ガスを３０ｍＬ／分で通過させたとき、１０分間での圧力上昇が０．０３ＭＰａＧ以下であることが好ましく、０．０１ＭＰａＧ以下であることがより好ましい。

かかる特性を示す還元剤は、充填密度および細孔容積が上記範囲を満たすと判断することができ、二酸化炭素転化率および水素転化率を十分に高める

ことができる。

[0038] 以上のような実施形態によれば、高温での反応において、長期にわたって安定的に使用可能な還元剤、およびこの還元剤を使用したガスの製造方法を提供することができる。

本実施形態の還元剤は、高温での使用に耐え得るため、高温でのケミカルルーピング反応により、二酸化炭素から一酸化炭素（炭素有価物）へのより効率のよい変換が可能となる。

さらに、次に記載の各態様で提供されてもよい。

[0039] （１）二酸化炭素を還元して炭素有価物を生成する還元剤であって、ランタノイドおよびアクチノイドを含む周期表の第３族、もしくは第４族に属する金属元素のうちの少なくとも２種を含む酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有し、前記酸素キャリアは、７００℃の温度において、純酸素雰囲気下で１×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上の電気伝導率を有し、かつ当該還元剤に対して測定範囲１０°以上９０．５°以下の範囲におけるＸ線回折測定を行ったとき、Ｘ線回折プロファイルにおいて観察される全てのピークの半値全幅が１．５°未満である、還元剤。

[0040] （２）上記（１）に記載の還元剤において、さらに、周期表の第６族～第１４族に属する元素を含み、前記酸素キャリアは、７００℃の温度において、純酸素雰囲気下での電気伝導率をσＡ［Ｓ／ｃｍ］とし、一酸化炭素を１容量％で含有するアルゴンガス雰囲気下での電気伝導率をσＢ［Ｓ／ｃｍ］としたとき、σＢ／σＡが８５未満である、還元剤。

[0041] （３）上記（２）に記載の還元剤において、さらに、周期表の第６族～第１４族に属する元素を含む副化合物を含有し、当該還元剤に対して走査透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型Ｘ線分光（ＳＴＥＭ－ＥＤＳ）測定を行ったとき、前記酸素キャリアと前記副化合物とが個別に観察され、かつ前記副化合物は、粒子の形態で前記酸素キャリアと接している、還元剤。

[0042] （４）上記（３）に記載の還元剤において、当該還元剤に対してＸ線回折測定を行ったとき、Ｘ線回折プロファイルにおいて観察される前記酸素キャリ

アに由来するピークおよび前記副化合物に由来するピークは、それぞれ前記酸素キャリア単独および前記副化合物単独に対してＸ線回折測定を行ったときのＸ線回折プロファイルにおいて観察されるピークに対して、２θで０．３°未満シフトしている、還元剤。

[0043] （５）上記（３）又は（４）に記載の還元剤において、前記副化合物の粒子の平均粒径は、１ｎｍ以上１０μｍ以下である、還元剤。

[0044] （６）上記（１）～（５）のいずれか１つに記載の還元剤において、前記二酸化炭素との反応は、６５０℃を上回る温度で行われる、還元剤。

[0045] （７）上記（１）～（６）のいずれか１つに記載の還元剤において、前記二酸化炭素により酸化された前記還元剤は、水素を含む還元ガスにより還元される、還元剤。

[0046] （８）上記（７）に記載の還元剤において、前記水素を含む還元ガスとの反応は、６５０℃を上回る温度で行われる、還元剤。

[0047] （９）二酸化炭素を含む原料ガスに還元剤を作用させることにより、前記二酸化炭素を還元して炭素有価物を含む生成ガスを製造するガスの製造方法であって、前記還元剤は、ランタノイドおよびアクチノイドを含む周期表の第３族、もしくは第４族に属する金属元素のうちの少なくとも２種を含み、酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有し、前記酸素キャリアは、７００℃の温度において、純酸素雰囲気下で１×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上の電気伝導率を有し、かつ当該還元剤に対して測定範囲１０°以上９０．５°以下の範囲におけるＸ線回折測定を行ったとき、Ｘ線回折プロファイルにおいて観察される全てのピークの半値全幅が１．５°未満である、ガスの製造方法。

もちろん、この限りではない。例えば、金属元素を含むとは、単体の金属元素として単に含むだけでなく、２種以上の金属元素が合金状態になっていてもよいし、金属元素が化合物状態になっていてもよい。ここで、化合物とは、酸化物や窒化物、塩化物や硫化物や硝酸塩を含む塩等、種々の状態を含むものである。

[0048] 既述のとおり、本発明に係る種々の実施形態を説明したが、これらは、例

として提示したものであり、発明の範囲を何ら限定するものではない。当該新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。当該実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

[0049] 例えば、本発明の還元剤およびガスの製造方法は、上記実施形態に対して、他の任意の追加の構成を有していてもよく、同様の機能を発揮する任意の構成と置換されていてよく、一部の構成が省略されていてもよい。

上記実施形態では、還元ガスとして水素を含むガスを代表に説明したが、還元ガスには、還元物質として、水素に代えてまたは水素に加えて、炭化水素（例えば、メタン、エタン、アセチレン等）およびアンモニアから選択される少なくとも１種を含むガスを使用することもできる。

実施例

[0050] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

１．還元剤の材料の準備

還元剤の材料として、以下の化合物を準備した。

（酸素キャリアの前駆体）

・硝酸セリウム（ＩＩＩ）六水和物（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９８．０％）

・硝酸ジルコニウム二水和物（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９７．０％）

・硝酸サマリウム六水和物（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９９．５％）

・硝酸銅（ＩＩ）三水和物（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９９．０％）

・硝酸鉄（ＩＩＩ）九水和物（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９９．９％）

・硝酸ランタン（ＩＩＩ）六水和物（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９９．９％）

（副化合物）

・炭化ケイ素（株式会社高純度化学研究所製、純度：９９．０％）

・酸化ニッケル（ＩＩ）（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９９．９％）

[0051] ２．還元剤の製造

（実施例１）

まず、硝酸セリウム（ＩＩＩ）六水和物と、硝酸ジルコニウム二水和物とを、それぞれ所定量を計量した。

次いで、６．０６ｇのクエン酸（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９９．５％）を計量し、９６ｍＬの脱イオン水に溶解してクエン酸水溶液を得た。その後、上記前駆体（硝酸金属塩）を、攪拌しつつクエン酸水溶液に室温で添加して、前駆体水溶液を調製した。なお、前駆体水溶液中におけるＣｅ：Ｚｒ（モル比）を、０．９：０．１とした。

３０分経過後、２．１５ｇのエチレングリコール（富士フイルム和光純薬工業株式会社製、純度：９９．５％）を前駆体水溶液に添加し、温度を８０℃に上昇させた。

[0052] 粘性のゲルが形成されるまで、連続して撹拌しつつ、８０℃の温度を維持した。その後、ゲルを乾燥炉へ移動させた。

ゲルの乾燥は、１２０℃、５時間で行った。

生成された有機および無機化合物の膨潤した塊状物を粉砕し、大気雰囲気下で、室温から４５０℃まで８℃／分の速度で昇温した後、４５０℃で４時間焼成した。その後、さらに９５０℃まで８℃／分の速度で昇温した後、９５０℃で８時間焼成した。

最後に、焼成した塊状物を機械的に細かく粉砕して、目的とする酸素キャリア単独で構成される還元剤を得た。なお、還元剤は粒状であった。

反応管への充填を容易にするため、または［還元剤の特性］の項で記載し

た圧力上昇の要件を満たすため、必要に応じて還元剤を打錠したものを試験に用いた。

[0053] （実施例２～６および比較例１～２）

使用する酸素キャリアの前駆体の種類および量の変更、および／または副化合物の追加を行うこと以外は、実施例１と同様にして、酸素キャリア単独または酸素キャリアと副化合物とで構成される還元剤を製造した。なお、副化合物は、粒子の状態で前駆体水溶液に添加した。また、得られた還元剤は粒状であった。

[0054] ２．測定および評価

２－１．Ｘ線回折測定

Ｘ線回折測定を行う前に、還元剤のサンプル調製を行った。

まず、１００ｍｇ程度の還元剤を乳鉢に計り取り、乳棒を用いて磨り潰した。その後、還元剤を試料板の試料充填部の穴に均一に充填し、試料板の表面と還元剤による表面が同一面になるように調整した。

Ｘ線回折測定には、Ｘ線回折装置（ＰＡＮａｎａｌｙｔｉｃａｌ製、「Ａｅｒｉｓ」）を使用し、集中法により測定を実施した。対陰極には、セラミック管球を用い、ＣｕＫαの特性Ｘ線（Ｋα１の波長（λ）＝１．５４０５６Å（０．１５４０５６ｎｍ）、Ｋα２の波長（λ）＝１．５４４３９Å（０．１５４４３９ｎｍ）、Ｋα２の比率＝０．５０００）を回折に使用した。

回折計は、発散スリットを１／２°、発散縦制限スリットを１０ｍｍ、散乱スリットを２°、受光スリット０．１５ｍｍに設定した。ゴニオメーター半径は１４５ｍｍであった。

[0055] その後、管電圧４０ｋＶ、管電流を１５ｍＡの条件で、調製した還元剤のサンプルに対してＸ線を照射した。なお、ゴニオメーターの走査角度を１０°以上９０．５°以下の範囲に設定し、走査速度３．５°／分、測定ステップ０．０１に設定して測定を行った。測定は、大気中、室温で行った。測定終了後、Ｋα１およびＫα２の分離処理を経ずに得られたデータの解析を行

った。

データの解析には、ソフトウェア（ＰＡＮａｎａｌｙｔｉｃａｌ製、Ｈｉｇｈ　Ｓｃｏｒｅ）を用いた。なお、この際、ベースラインの判別が難しい場合は、前記ソフトウェアを用いて補正してもよい。回折ピークの強度が最も高い値を頂点とし、このときの最大ピーク値の１／２強度の２点間の間隔を半値全幅とした。

[0056] ２－２．ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定

還元剤をエタノール超音波分散の上、グリッドに滴下し、乾燥後、ＳＴＥＭにて観察およびＥＤＳ分析を実施（マッピング→ラインプロファイル化）した。ラインプロファイルは、ＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定の元素マッピングで観測された酸素キャリアと副化合物との界面と交わるように線を引きそのライン上のある点における各元素のカウント数をプロットした。

・本測定で使用したＳＴＥＭ－ＥＤＳ装置のメーカーおよび型番

ＳＴＥＭ：日立（ＨＤ－２７００）　ＳＴＥＭ－ＥＤＳ：ＥＤＡＸ（ＴＥＡＭ）

・パラメーター

加速電圧：２００ｋＶ

ＥＤＳマッピング分解能：２５６×２００　Ｄｗｅｌｌ：２００

[0057] ２－３．粒度分布測定（湿式）

粒度分布測定には、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置（堀場製作所製、「Ｐａｒｔｉｃａ　ＬＡ－９６０」）を使用し、湿式フローセルにて実施した。

フローセルは合成石英製、光源には半導体レーザ（６５０ｎｍ）５ｍＷおよびＬＥＤ（４０５ｎｍ）３ｍＷ、検出器にはリング状シリコンフォトダイオードを使用した。

なお、測定は、温度２５℃、湿度２０％において、約１０ｍｇの還元剤を約１８０ｍＬの精製水（ｐＨ６．８以上７．２以下）に分散させた分散液に対して行った。

測定は、少なくとも３回行い、各粒度分布測定によって得られた粒子径の中央値を相加平均させ平均粒径とした。

[0058] ２－４．酸素キャリアの電気伝導率測定

電気伝導率を測定する前にサンプルの調整を行った。酸素キャリアを１３００℃で焼成することで焼結体を作製し、その焼結体を直方体に切り出し、Ｐｔペーストで白金電極と接続した。

電気伝導率測定は、Ａ＆Ｄ７４６１Ｐデジモル、北斗電工ガルバノスタットＨＡ１０１を使用し、直流４端子伝導率を測定した。なお、測定温度は７００℃とし、純酸素雰囲気（O_2高純度（９９．９体積%）ガス雰囲気）下、および一酸化炭素含有雰囲気（一酸化炭素を１容量%で含有するアルゴンガス雰囲気）下において行った。なお、純酸素雰囲気下で測定される電気伝導率を「σＡ」とし、一酸化炭素含有雰囲気下で測定される電気伝導率を「σＢ」とした。

データの解析には、ソフトウェア（Ｍｉｃｒｏｓｏｆｔ製、「Ｅｘｃｅｌ」）を用いた。

なお、副化合物を含まない還元剤の場合、酸素キャリアにみからなる還元剤をそのまま電気伝導率測定に使用し、一方、副化合物を含む還元剤の場合、前駆体水溶液に副化合物を添加することなく、上記と同様にして、別途、酸素キャリアを製造し、この酸素キャリアを電気伝導率測定に使用した。

[0059] ２－５．二酸化炭素転化率測定および水素転化率測定

固定床流通式反応装置と、反応装置に直結する四重極型質量分析計とを備える迅速触媒評価システムを用いて、以下の手順により還元剤による一酸化炭素の生成量を測定した。

具体的には、内径６ｍｍの石英反応管を用意し、粉末状の還元剤を充填量が５００．０ｍｇになるように充填した。

[0060] 次いで、５ｍＬ／分の流量でヘリウムガスを流しつつ、１５℃／分の昇温速度で８５０℃に昇温させ、温度安定化のため同じ温度で５分間加熱した。次に、還元剤を賦活化するために、水素ガス（還元ガス）を流量５ｍＬ／分

で２０分間流して還元剤の還元反応（第１プロセス）を実施して、還元剤を還元した。このとき、排出口から排出されるガスには、水蒸気が含まれていた。

その後、ガス交換のために、ヘリウムガスを流量５ｍＬ／分で１０分間流した後、二酸化炭素ガスを流量５ｍＬ／分で２０分間流して、二酸化炭素の還元反応（第２プロセス）を実施して、二酸化炭素ガス（原料ガス）を還元した。このとき、排出口から排出される生成ガスには、一酸化炭素が含まれていた。

[0061] 次に、本試験のため、以下のプロセスを行った。

まず、ガス交換のために、ヘリウムガスを流量５ｍＬ／分で１０分間流した。

次に、水素ガス（還元ガス）を流量５ｍＬ／分で７分間流して還元剤の還元反応（第１プロセス）を実施して、還元剤を還元した。このとき、排出口から排出されるガスには、水蒸気が含まれていた。

[0062] その後、ガス交換のために、ヘリウムガスを流量５ｍＬ／分で５分間流した後、二酸化炭素ガスを流量５ｍＬ／分で７分間流して、二酸化炭素の還元反応（第２プロセス）を実施して、二酸化炭素ガス（原料ガス）を還元した。このとき、排出口から排出される生成ガスには、一酸化炭素が含まれていた。

なお、以上のプロセスでは、いずれのガスを流す際にも、還元剤の温度を８５０℃に維持するとともに、大気圧条件で行った。

[0063] 転化率は、二酸化炭素ガス（原料ガス）を流通させ始めた後に、単位秒あたりの一酸化炭素の生成量が０ｍｍｏｌ以上となってから、四重極型質量分析計で検出される信号をもとに算出した次式の値が８０を下回るまでの期間計算した。この期間計算された値の平均値を二酸化炭素転化率として規定した。なお、一酸化炭素の生成量が０ｍｍｏｌ以下の領域は、転化率の計算に使用しないこととした。

二酸化炭素転化率［％］＝（単位秒あたりの一酸化炭素の検出量）÷（単

位秒あたりの一酸化炭素の検出量＋単位秒あたりの二酸化炭素の検出量）×１００

水素転化率［％］＝（二酸化炭素転化率８０％以上の範囲における一酸化炭素の検出量［ｍｍｏｌ］）÷（水素流量［ｍＬ／ｍｉｎ］×水素の流通時間［ｍｉｎ］÷標準状態における気体１ｍｏｌの体積［ｍＬ／ｍｍｏｌ］）×１００

[0064] ２－６．二酸化炭素転化量相対値測定

固定床流通式反応装置と、反応装置に直結するとＮＤＩＲ（ＳＩＣＫ製ＧＭＳ８１０）を備える触媒評価システムを用いて、以下の手順により還元剤による一酸化炭素の生成量を測定した。

具体的には、内径７ｍｍの石英反応管を用意し、長径３ｍｍに成型した円柱状の還元剤を充填量が９ｇ以上１６ｇ以下（充填高さ１２ｃｍ以上１５ｃｍ以下）になるように充填した。次いで、１００ｍＬ／分の流量で窒素ガスを流しつつ、１５℃／分の昇温速度で８５０℃に昇温させ、温度安定化のため同じ温度で５分間加熱した。

[0065] ２－６－１．寿命サイクル

次に、本試験のため、以下のプロセスを行った。

まず、還元剤を賦活化するために、水素ガス（還元ガス）を流量１００ｍＬ／分で４分間流して還元剤の還元反応（第１プロセス）を実施して、還元剤を還元した。このとき、排出口から排出されるガスには、水蒸気が含まれていた。

その後、二酸化炭素ガスを流量１００ｍＬ／分で４分間流して、二酸化炭素の還元反応（第２プロセス）を実施して、二酸化炭素ガス（原料ガス）を還元した。このとき、排出口から排出される生成ガスには、一酸化炭素が含まれていた。

なお、以上のプロセスでは、いずれのガスを流す際にも、還元剤の温度を８５０℃に維持するとともに、大気圧条件で行った

[0066] 以上のプロセスを１サイクルとし、１０００サイクルごとに、次の項「２

－６－２．測定サイクル」で説明する方法に従って、１０００サイクルごとの一酸化炭素生成量を算出した。

[0067] ２－６－２．測定サイクル

まず、水素ガス（還元ガス）を流量１００ｍＬ／分で４分間流して還元剤の還元反応（第１プロセス）を実施して、還元剤を還元した。このとき、排出口から排出されるガスには、水蒸気が含まれていた。

その後、ガス交換のために、窒素ガスを流量１００ｍＬ／分で５分間流した後、二酸化炭素ガスを流量１００ｍＬ／分で４分間流して、二酸化炭素の還元反応（第２プロセス）を実施して、二酸化炭素ガス（原料ガス）を還元した。このとき、排出口から排出される生成ガスには、一酸化炭素が含まれていた。

なお、以上のプロセスでは、いずれのガスを流す際にも、還元剤の温度を８５０℃に維持するとともに、大気圧条件で行った。

[0068] 各サイクルにおける一酸化炭素生成量は、二酸化炭素ガス（原料ガス）を流通させ始めた後、ＮＤＩＲ（非分散型赤外線）で検出された一酸化炭素の濃度が２．０％以上となってから測量を開始した。ＮＤＩＲで検出される一酸化炭素濃度を５．０秒ごとに記録し、この期間に記録された一酸化炭素濃度から区分求積法により一酸化炭素生成量を算出した。なお、一酸化炭素の濃度が２．０％未満の領域は、一酸化炭素生成量の計算に使用しないこととした

また、二酸化炭素転化量相対値については、次式に基づいて算出した。

二酸化炭素転化量相対値＝（各サイクルにおける一酸化炭素生成量）÷（１サイクル目における一酸化炭素生成量）×１００

[0069] これらの結果を、以下の表１に示す。なお、評価の欄の◎は最も好ましいことを示し、〇は好ましいこと示し、×は好ましくなかったことを示している。

[表1]

表 1

	酸素キャリア	副化合物	酸素キャリアの電気伝導率 [S/cm]			CO_2 転化率	H_2 転化率	CO_2 転化量相対値		評価
			σB	σA	比			1 サイクル目	5000 サイクル目	
実 1	$Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$	—	$10^{-1.69}$	$10^{-2.49}$	$10^{0.79}$ (6.23 倍)	88.56	5.02	100	121	○
実 2	$Ce_{0.7}Zr_{0.17}Sm_{0.04}Cu_{0.04}Fe_{0.04}O_x$	—	$10^{-4.24}$	$10^{-5.56}$	$10^{1.32}$ (21.0 倍)	87.16	5.21	100	111	○
実 3	$Ce_{0.76}Zr_{0.05}Fe_{0.04}O_x$	—	$10^{-3.78}$	$10^{-5.06}$	$10^{1.28}$ (19.4 倍)	89.52	4.2	100	90.34	○
実 4	$Ce_{0.76}Zr_{0.05}Fe_{0.04}O_x$	SiC	$10^{-3.78}$	$10^{-5.06}$	$10^{1.28}$ (19.4 倍)	90.11	4.52	100	92.56	○
実 5	$Ce_{0.9}Zr_{0.07}La_{0.03}O_x$	—	$10^{-4.36}$	$10^{-6.27}$	$10^{1.91}$ (48.9 倍)	90.34	5.49	100	100	○
実 6	$Ce_{0.9}Zr_{0.07}La_{0.03}O_x$	NiO	$10^{-4.36}$	$10^{-6.27}$	$10^{1.91}$ (48.9 倍)	91.42	6.03	100	101	◎
比 1	$Ce_{0.4}Zr_{0.6}O_2$	—	$10^{-1.49}$	$10^{-4.19}$	$10^{2.70}$ (501.1 倍)	93.8	6.04	100	59.04	×
比 2	$Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$	—	$10^{-1.41}$	$10^{-3.35}$	$10^{1.96}$ (87.0 倍)	85.8	7.28	100	87.72	×

[0070] なお、各実施例で得られた還元剤のＸ線回折プロファイルにおいて観察される全てのピークの半値全幅は、１．５°未満である。これに対して、各比較例で得られた還元剤のＸ線回折プロファイルにおいて観察される少なくとも１本のピークの半値全幅は、１．５°以上である。

実施例２、４、５、６及び比較例２で得られた還元剤のＸ線回折プロファイルを、それぞれ図４～図８に示す。

また、各実施例で得られた還元剤のＸ線回折プロファイルにおいて観察される酸素キャリアに由来するピークおよび副化合物に由来するピークは、それぞれ酸素キャリア単独および副化合物単独に対してＸ線回折測定を行ったときのＸ線回折プロファイルにおいて観察されるピークに対して、２θで０．３°未満シフトしている。

さらに、実施例４及び６で得られた還元剤に対してＳＴＥＭ－ＥＤＳ測定を行うと、図１に示す画像と同様の画像が得られる。

請求の範囲

[請求項1] 二酸化炭素を還元して炭素有価物を生成する還元剤であって、

ランタノイドおよびアクチノイドを含む周期表の第３族、もしくは第４族に属する金属元素のうちの少なくとも２種を含む酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有し、

前記酸素キャリアは、７００℃の温度において、純酸素雰囲気下で１×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上の電気伝導率を有し、かつ当該還元剤に対して測定範囲１０°以上９０．５°以下の範囲におけるＸ線回折測定を行ったとき、Ｘ線回折プロファイルにおいて観察される全てのピークの半値全幅が１．５°未満である、還元剤。

[請求項2] 請求項１に記載の還元剤において、

さらに、周期表の第６族～第１４族に属する元素を含み、

前記酸素キャリアは、７００℃の温度において、純酸素雰囲気下での電気伝導率をσＡ［Ｓ／ｃｍ］とし、一酸化炭素を１容量％で含有するアルゴンガス雰囲気下での電気伝導率をσＢ［Ｓ／ｃｍ］としたとき、σＢ／σＡが８５未満である、還元剤。

[請求項3] 請求項２に記載の還元剤において、

さらに、周期表の第６族～第１４族に属する元素を含む副化合物を含有し、

当該還元剤に対して走査透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型Ｘ線分光（ＳＴＥＭ－ＥＤＳ）測定を行ったとき、前記酸素キャリアと前記副化合物とが個別に観察され、かつ前記副化合物は、粒子の形態で前記酸素キャリアと接している、還元剤。

[請求項4] 請求項３に記載の還元剤において、

当該還元剤に対してＸ線回折測定を行ったとき、Ｘ線回折プロファイルにおいて観察される前記酸素キャリアに由来するピークおよび前記副化合物に由来するピークは、それぞれ前記酸素キャリア単独および前記副化合物単独に対してＸ線回折測定を行ったときのＸ線回折プ

ロファイルにおいて観察されるピークに対して、２θで０．３°未満シフトしている、還元剤。

[請求項5] 請求項３又は請求項４に記載の還元剤において、

前記副化合物の粒子の平均粒径は、１ｎｍ以上１０μｍ以下である、還元剤。

[請求項6] 請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の還元剤において、

前記二酸化炭素との反応は、６５０℃を上回る温度で行われる、還元剤。

[請求項7] 請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の還元剤において、

前記二酸化炭素により酸化された前記還元剤は、水素を含む還元ガスにより還元される、還元剤。

[請求項8] 請求項７に記載の還元剤において、

前記水素を含む還元ガスとの反応は、６５０℃を上回る温度で行われる、還元剤。

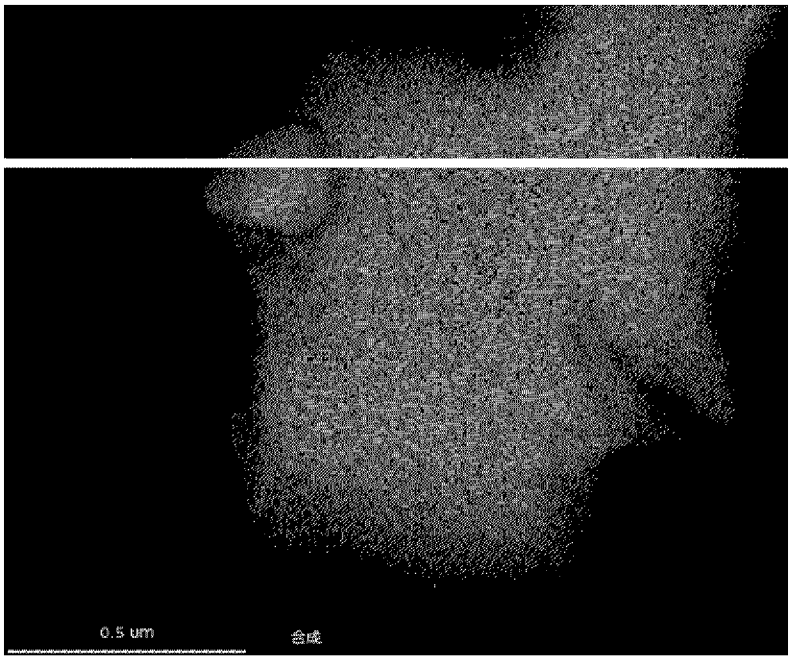
[請求項9] 二酸化炭素を含む原料ガスに還元剤を作用させることにより、前記二酸化炭素を還元して炭素有価物を含む生成ガスを製造するガスの製造方法であって、

前記還元剤は、ランタノイドおよびアクチノイドを含む周期表の第３族、もしくは第４族に属する金属元素のうちの少なくとも２種を含み、酸素イオン伝導性を備える酸素キャリアを含有し、

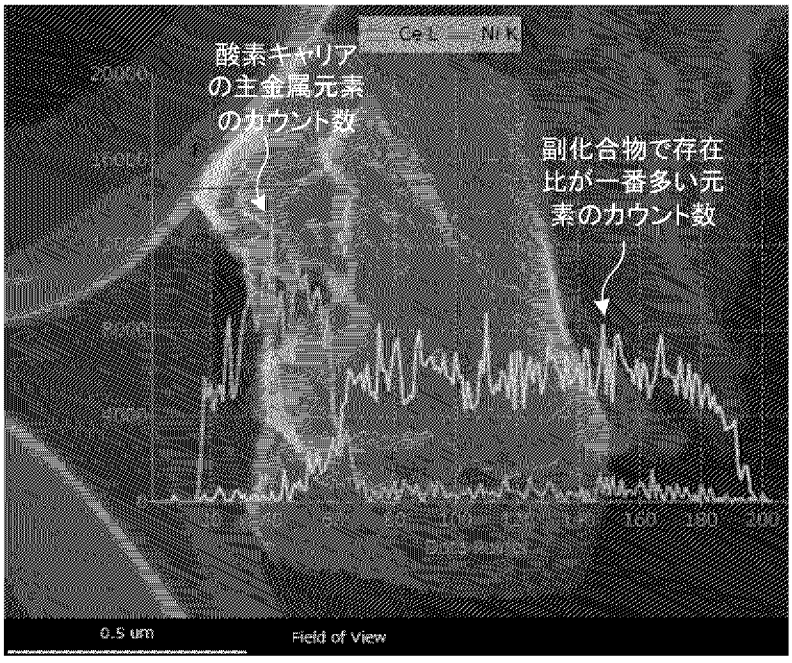
前記酸素キャリアは、７００℃の温度において、純酸素雰囲気下で１×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上の電気伝導率を有し、かつ当該還元剤に対して測定範囲１０°以上９０．５°以下の範囲におけるＸ線回折測定を行ったとき、Ｘ線回折プロファイルにおいて観察される全てのピークの半値全幅が１．５°未満である、ガスの製造方法。

[図1]

(a)

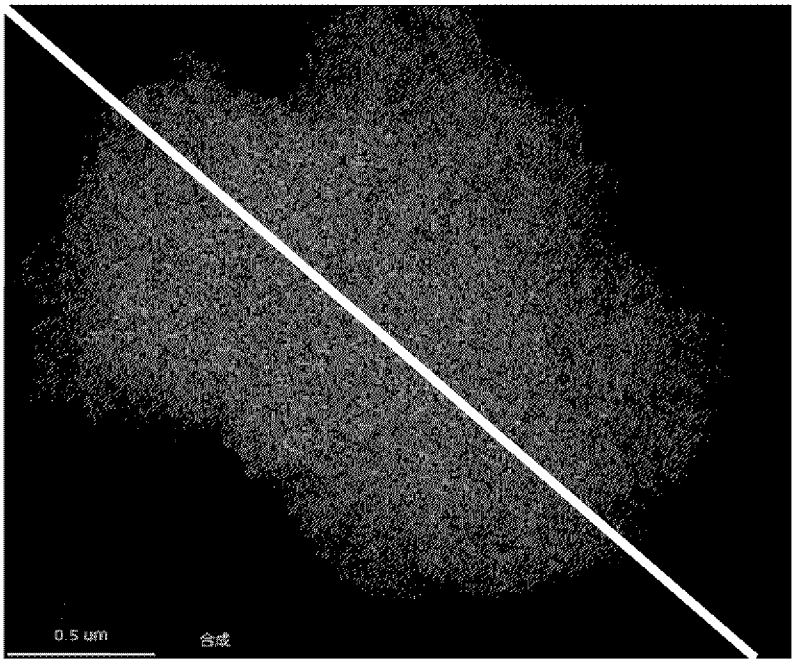

0.5 um
合成

(b)

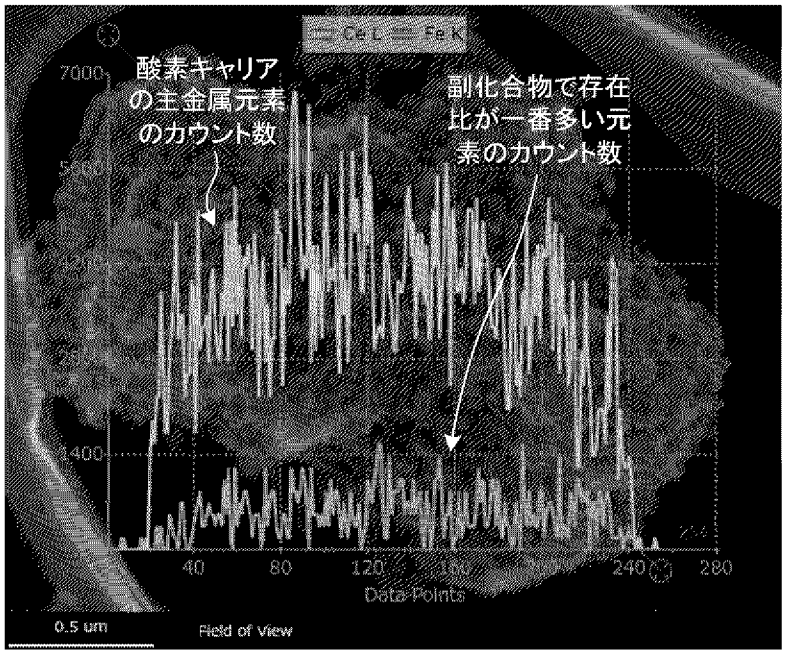

Ce L
Ni K
酸素キャリアの主金属元素のカウント数
副化合物で存在比が一番多い元素のカウント数
0.5 um
Field of view

[図2]

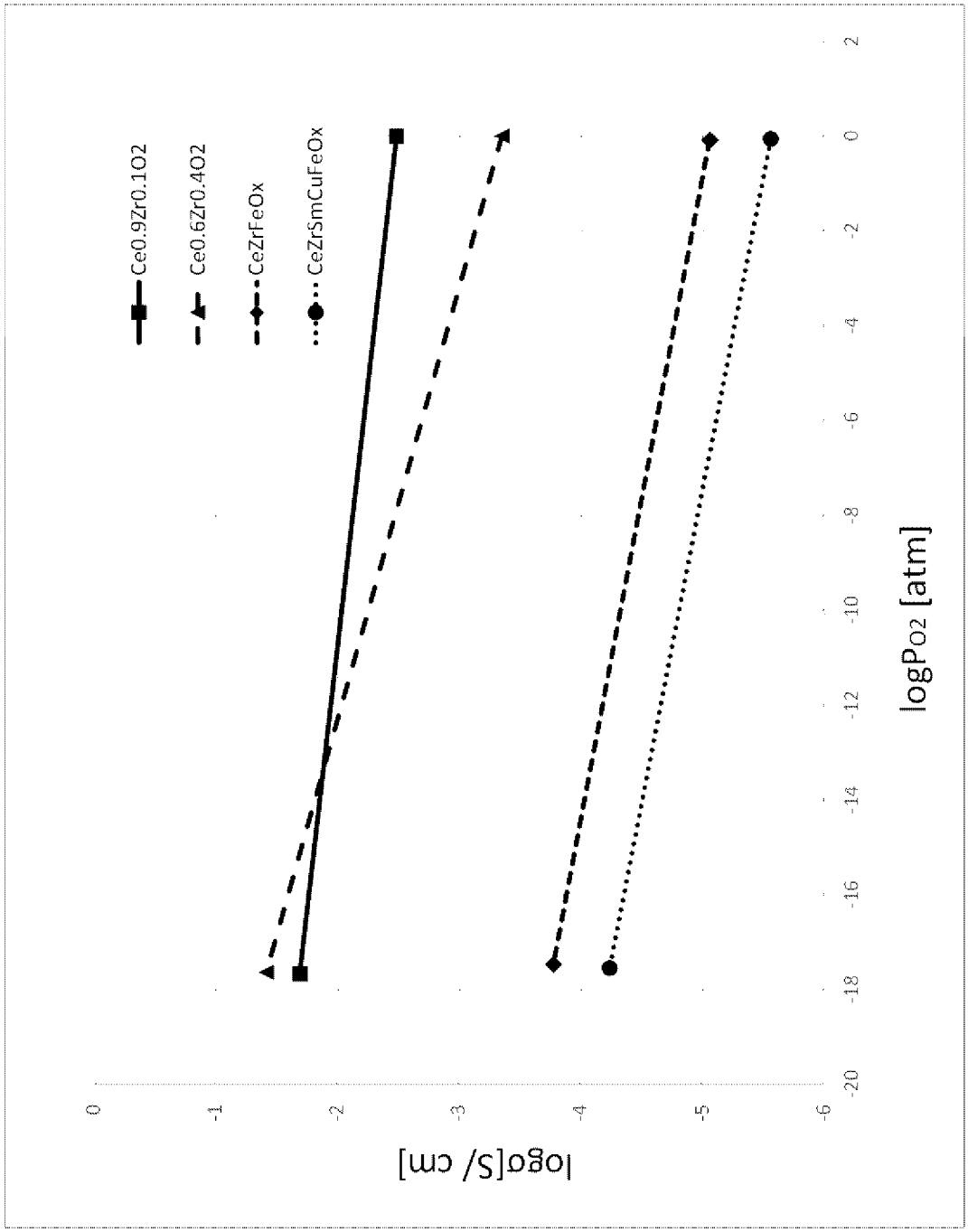
(a)


0.5 um
合成

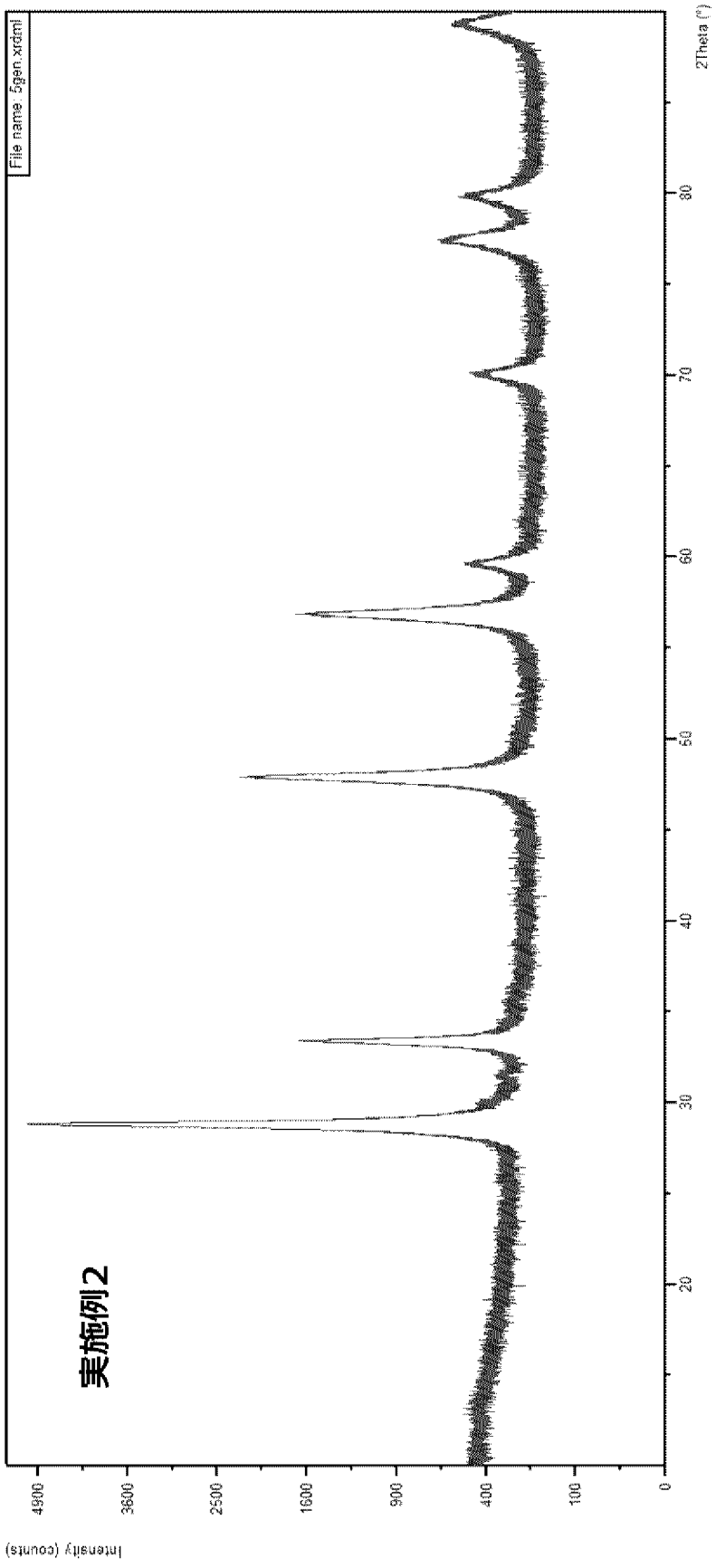
(b)


Ce L
Fe K
酸素キャリアの主金属元素のカウント数
副化合物で存在比が一番多い元素のカウント数
7000
1400
40
80
120
240
280
Data Points
0.5 um
Field of View

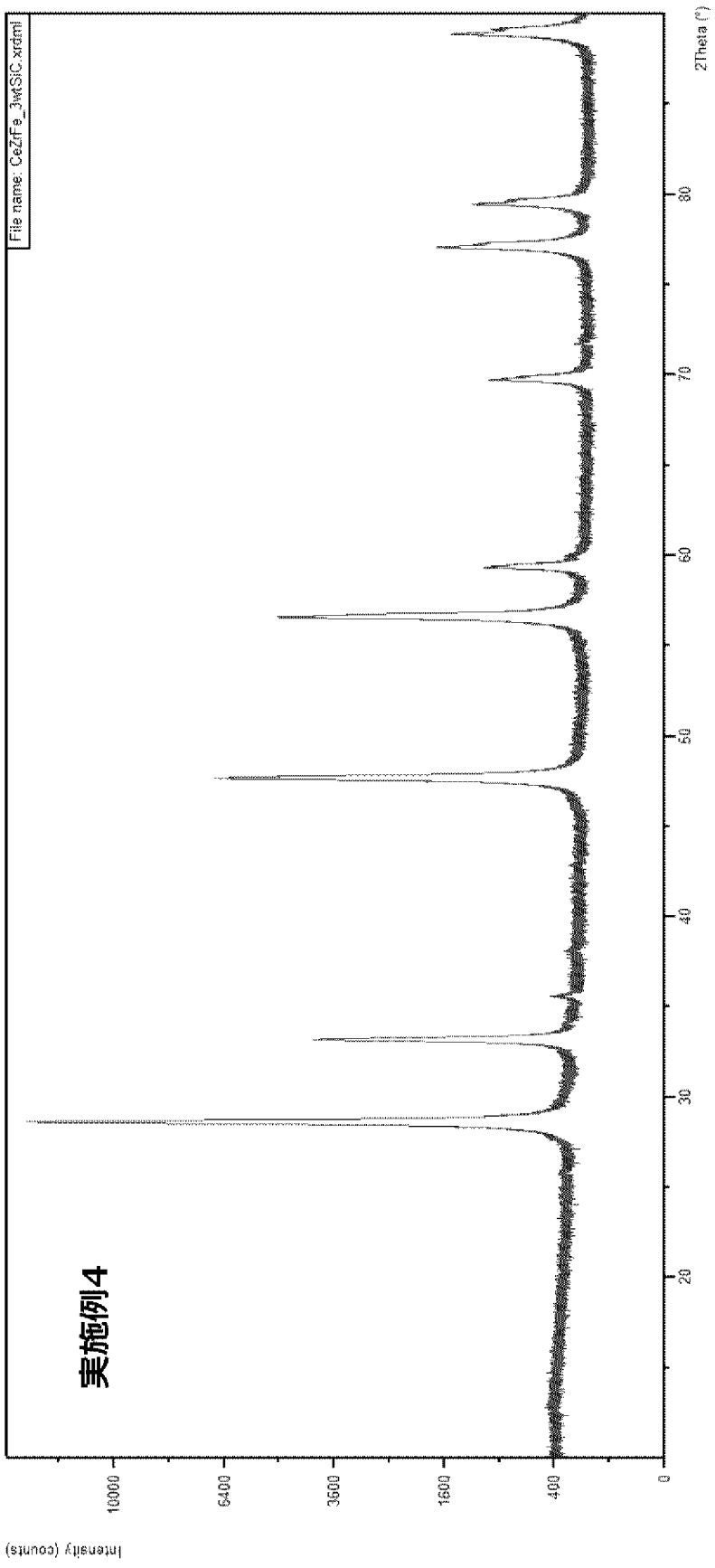
[図3]


Ce0.9Zr0.1O2
Ce0.6Zr0.4O2
CeZrFeOx
CeZrSmCuFeOx
logσ[S/ cm]
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
logPO2 [atm]
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
-16
-18
-20

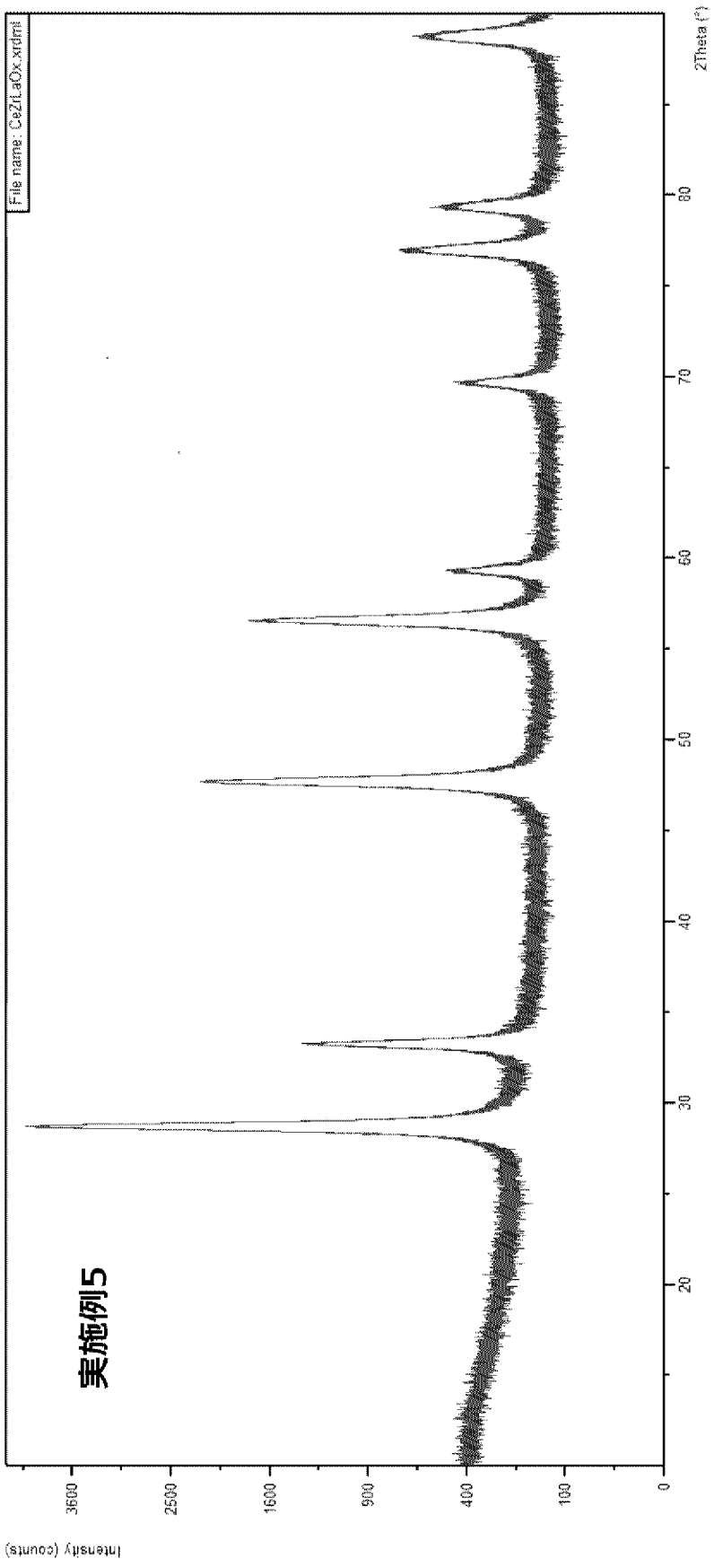
[図4]


File name: Egen.xrdml
実施例2
Intensity (counts)
4900
3600
2500
1600
900
400
100
0
2Theta (°)
20
30
40
50
60
70
80

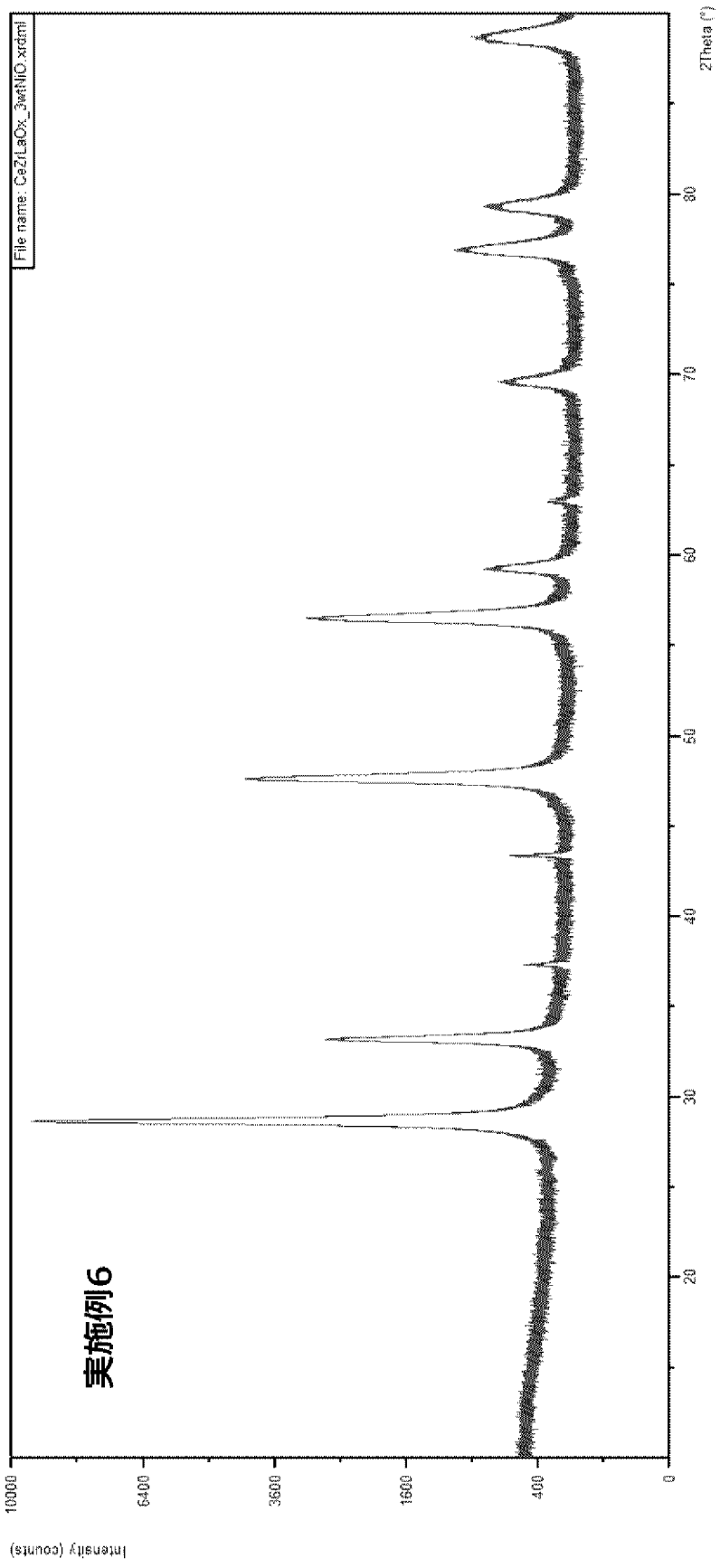
[図5]


File name: CeZrFe_3wtSiC.xrdml
実施例4
Intensity (counts)
10000
6400
3600
1600
400
0
20
30
40
50
60
70
80
2Theta (°)

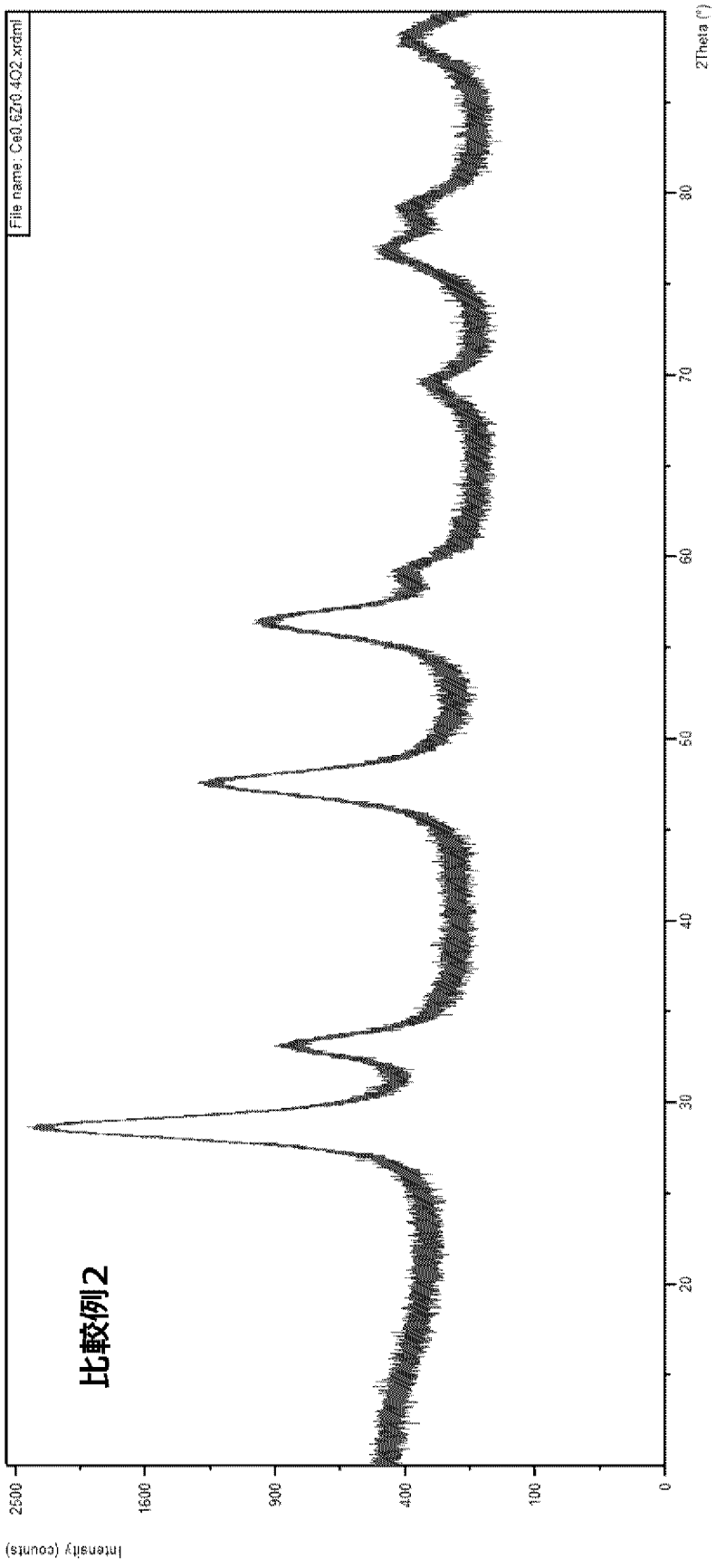
[図6]


File name: Ce2ZrLaOx.xrdml
実施例5
Intensity (counts)
3600
2500
1600
900
400
100
0
2Theta (°)
20
30
40
50
60
70
80

[図7]


File name: CeZrLaOx_3wtNiO.xrdml
実施例6
Intensity (counts)
10000
6400
3600
1600
400
0
20
30
40
50
60
70
80
2Theta (°)

[図8]


File name: Ce0.6Zr0.4O2.xrdml
比較例2
Intensity (counts)
2500
1600
900
400
100
0
20
30
40
50
60
70
80
2Theta (°)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/011495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/10(2006.01)i; ***B01J 23/83***(2006.01)i; ***B01J 27/224***(2006.01)i; ***C01B 32/40***(2017.01)i; ***C01G 25/00***(2006.01)i; ***C01G 49/00***(2006.01)i
FI: B01J23/10 M; C01B32/40; B01J23/83 M; B01J27/224 M; C01G25/00; C01G49/00 D

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/00-38/74; C01B32/40;C01G25/00-25/02,49/00-49/08;C09K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/192871 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 30 September 2021 (2021-09-30) claims 1-14, examples B1, B2	1-9
A	US 2021/0284540 A1 (UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC.) 16 September 2021 (2021-09-16) claims 1-19, example 2, fig. 1A-1D, 6	1-9
A	WO 2021/192872 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 30 September 2021 (2021-09-30) example A1	1-9
A	WO 2012/057162 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 03 May 2012 (2012-05-03) claims 1-15, examples	1-9
P, X	WO 2023/167288 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 07 September 2023 (2023-09-07) claims 1-14, examples 3, 5, 8	1-9

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 June 2024	**18 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/011495

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2023/167287 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 07 September 2023 (2023-09-07) claims 1-10, examples 2-4, 7	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/011495

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/192871 A1	30 September 2021	EP 4129920 A1 claims 1-14, examples B1, B2 US 2023/0330635 A1 CN 115335326 A	
US 2021/0284540 A1	16 September 2021	WO 2020/018740 A1	
WO 2021/192872 A1	30 September 2021	EP 4129473 A1 example A1 US 2023/0146921 A1 CN 115335148 A	
WO 2012/057162 A1	03 May 2012	EP 2634140 A1 claims 1-15, examples CN 103097289 A	
WO 2023/167288 A1	07 September 2023	(Family: none)	
WO 2023/167287 A1	07 September 2023	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/011495

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01J 23/10(2006.01)i; B01J 23/83(2006.01)i; B01J 27/224(2006.01)i; C01B 32/40(2017.01)i; C01G 25/00(2006.01)i; C01G 49/00(2006.01)i
FI: B01J23/10 M; C01B32/40; B01J23/83 M; B01J27/224 M; C01G25/00; C01G49/00 D

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01J21/00-38/74; C01B32/40;C01G25/00-25/02,49/00-49/08;C09K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2021/192871 A1 (積水化学工業株式会社) 30.09.2021 (2021-09-30) 請求項1-14,実施例B1,B2	1-9
A	US 2021/0284540 A1 (UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC.) 16.09.2021 (2021-09-16) 請求項1-19,実施例2,図1A-1D,6	1-9
A	WO 2021/192872 A1 (積水化学工業株式会社) 30.09.2021 (2021-09-30) 実施例A1	1-9
A	WO 2012/057162 A1 (三井金属鉱業株式会社) 03.05.2012 (2012-05-03) 請求項1-15,実施例	1-9
P, X	WO 2023/167288 A1 (積水化学工業株式会社) 07.09.2023 (2023-09-07) 請求項1-14,実施例3,5,8	1-9
P, X	WO 2023/167287 A1 (積水化学工業株式会社) 07.09.2023 (2023-09-07) 請求項1-10,実施例2-4,7	1-9

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
07.06.2024	18.06.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
安齋　美佐子 4Q 9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/011495

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/192871 A1	30.09.2021	EP 4129920 A1 請求項1-14,実施例B1,B2 US 2023/0330635 A1 CN 115335326 A	
US 2021/0284540 A1	16.09.2021	WO 2020/018740 A1	
WO 2021/192872 A1	30.09.2021	EP 4129473 A1 実施例A1 US 2023/0146921 A1 CN 115335148 A	
WO 2012/057162 A1	03.05.2012	EP 2634140 A1 請求項1-15,実施例 CN 103097289 A	
WO 2023/167288 A1	07.09.2023	（ファミリーなし）	
WO 2023/167287 A1	07.09.2023	（ファミリーなし）	