

阿部 英樹

物質・材料研究機構
主幹研究員

高効率メタン転換へのナノ相分離触媒の創成

§ 1. 研究実施体制

(1) 阿部グループ

① 研究代表者:阿部 英樹
(物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 環境再生材料ユニット 主幹研究員)

② 研究項目

・物質探索・熱触媒特性評価

後期遷移元素(Fe、Co、N、Cu)と前期遷移元素または典型金属元素(Ti、Zr、Hf、In など)からなる合金材料の、ドライリフォーミング反応($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$)に対する熱触媒特性を評価した。具体的には、(1)阿部グループによって合成された粉末合金試料、および(2)藤田グループによって合成されたナノポーラス合金試料(以下(3)を参照)のドライリフォーミング触媒活性を、循環式バッチ反応装置を用いて評価した。

・材料キャラクタリゼーション

ドライリフォーミング反応前後の合金試料の結晶構造および化学状態を、X線回折(XRD)および硬X線光電子分光(HAXPES)によって評価した。

(2) 宮内グループ

① 主たる共同研究者:宮内 雅浩 (東京工業大学 大学院理工学研究科 准教授)

② 研究項目

・触媒反応評価系の構築

加熱拡散反射装置を導入し、粉末状の触媒表面の吸着種を赤外分光で評価し、かつ、反応の結果生成するガスの種類や濃度をマイクロガスクロマトグラフで計測する評価系を構築した。この評価系においては、ヒーター加熱に加え可視光照射加熱も可能なデザインを採用した。

(3) 藤田グループ

① 主たる共同研究者： 藤田 武志（東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 准教授）

② 研究項目

・ナノポーラス金属触媒の作製

阿部グループによって発見された高触媒活性合金を中心に、異なった組成のナノポーラス合金を合成した。具体的には、Ni と Hf、Zr、Sc、Co、Y、La、Sc、Ca や In からなる前駆体合金インゴットをアーク熔解や真空熔解にて作製し、その後、インゴットを切り出して、液体急冷法でリボン材を作製し、適切な酸溶液中で脱成分腐食することで、Ni と添加元素を含んだナノポーラス合金試料を作製した。

・ナノ構造分析

阿部グループにより合成された合金試料のドライリフォーミング反応後のナノ組織をエネルギー分散分析器(EDS) および電子線エネルギー損失分光器(EELS)が装備された走査型透過電子顕微鏡(STEM)によって分析した。

・触媒反応評価系の構築

FID（水素炎イオン化検出器）・**BID**（バリア放電イオン化検出器） 装備ガスクロマトグラフによる固定床流通式触媒反応分析システムの立ち上げを完了した。

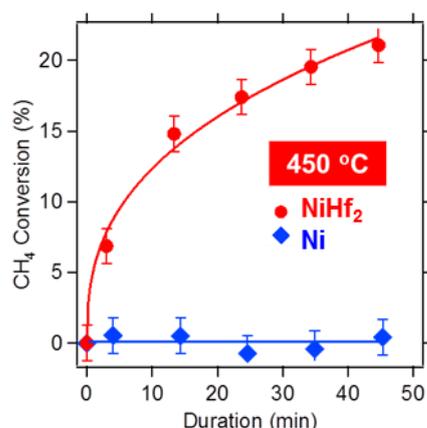
§ 2. 研究実施の概要

【実験】

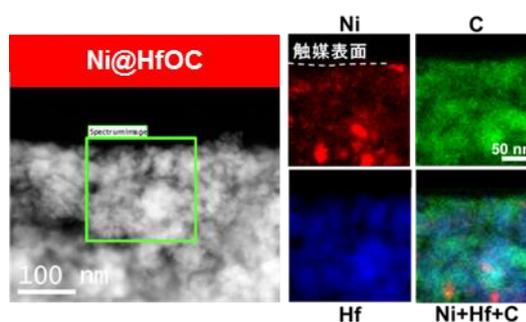
新規・超高活性メタン転換触媒活物質の発見を目的として、後期遷移元素 (Fe、Co、Ni、Cu) と前期遷移元素または典型金属元素 (Ti、Zr、Hf、In など) からなる合金材料の、ドライフォーミング反応 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) に対する熱触媒特性を評価した。具体的には、アーク熔解もしくは真空熔解によって合成した合金試料を機械粉碎もしくは脱成分腐食により細粉末化して得られた試験試料に対し、300°Cから900°Cの温度領域において、循環式バッチ反応装置または固定床流通式反応装置によるドライフォーミング触媒活性評価を行った。反応前後の試料に対しては、XRD、STEM および HAXPES による材料分析を行った。

【結果】

Ni と Hf からなる2元合金: NiHf_2 が、従来の Ni 触媒が触媒機能を示さない 500°C 以下の低温領域において、有意のドライフォーミング活性を発揮することを見出した (図1)。材料分析の結果、 NiHf_2 合金は、ドライフォーミング反応雰囲気中において、金属 Ni^0 と酸化炭化ハフニウム HfO_xC_y ($x \sim 2$) からなるナノ相分離構造: Ni@HfOC に転換されることが明らかになった (図2)。



(図1) NiHf_2 合金と金属Niのドライフォーミング触媒活性。



(図2) ナノ相分離構造: Ni@HfOC の元素マッピング像。

材料分析の結果から、 NiHf_2 合金のメタン転換触媒活性は、合金相そのものではなく、合金相を前駆体として反応雰囲気中で自発的に形成されるナノ相分離構造: Ni@HfOC に帰属されるものと結論した。 Ni@HfOC においては、材料表面に露頭したナノ粒子状 (< 10 nm) の金属 Ni がメタン分解に対する活性中心として機能するとともに、メタン分解に伴って生成する炭素ラジカル種を HfO_x 相が炭酸化合物 (HfOC) の形成を介して吸収・除去する結果、固体炭素析出による Ni 表面の失活 (コーキング) が抑制され、優れた低温メタン転換触媒活性が発揮されるものと考えられる。