

阿部 英樹

物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点  
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

(国立研究開発法人 物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点  
水素製造材料グループ 主幹研究員)

#### ② 研究項目: **高活性メタン転換触媒活物質の探索と触媒特性の定量**

・物質探索・触媒特性定量

後期遷移元素と前期遷移元素／ランタノイドからなる異なった組成・構造の合金前駆体を合成し、雰囲気中で加熱処理を施すことにより、金属・酸化物・炭化物を主成分とする「ナノ相分離触媒材料」を調整する。調整されたナノ相分離触媒材料に対し、異なった温度・反応ガス条件下・圧力において、メタン転換触媒特性評価を実施する。

具体的には、金属溶融法により合成された粉末状合金から得られる「バルク触媒(担当:阿部グループ)」、および脱成分腐食によって合成されたナノポーラス合金を前駆体とする「ナノポーラス触媒(担当:藤田グループ;以下(3)を参照)」それぞれのドライリフォーミング(DRM: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ )触媒特性(メタン転換率・反応選択性・材料安定性など)を、平成28年度導入の固定床式反応装置(×2台)とガス分析装置とを併用し、精密定量する。

・材料同定

ナノ相分離触媒および合金前駆体の化学組成、化学状態およびナノ構造を、X線回折(XRD)、硬X線光電子分光(HAXPES)および収束イオンビーム切削・走査型電子顕微鏡複合機(FIB-SEM)によって評価する。

## (2) 宮内グループ

① 主たる共同研究者: 宮内 雅浩 (国立大学法人 東京工業大学 物質理工学院 教授)

② 研究項目: **触媒反応その場評価システムによる反応機構解明**

・光導入型反応評価装置による表面吸着種の同定・定量

阿部グループおよび藤田グループによって創成される新規 DRM 触媒 (バルク触媒およびナノポーラス触媒) に対し、独自開発の光導入型触媒反応評価装置を駆使して、反応カインेटイクスの定量化および表面吸着種の同定・定量を行う。具体的には、抵抗加熱＋光照射加熱下の試料上の DRM 反応に対し、拡散反射型赤外分光器による反応中間体のその場観測と同時に、マイクロガスクロマトグラフによる反応生成物種類・濃度の精密定量を行う。これに加え、平成 28 年度新規導入の光導入型電子共鳴分光器を駆使し、DRM 反応に伴う反応中間体の同定・定量を実施する。

## (3) 藤田グループ

① 主たる共同研究者: 藤田 武志

(国立大学法人 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: **ナノポーラス触媒の創製と材料微細構造観察支援**

・ナノポーラス触媒の作製

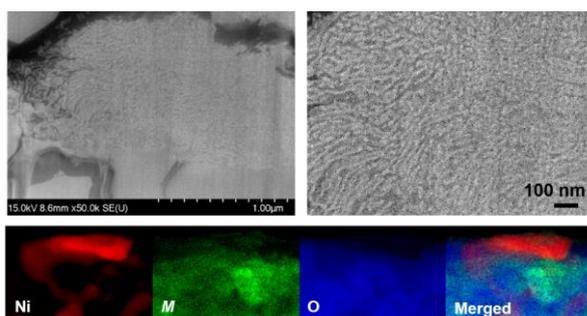
阿部グループによって発見された活性の高い合金材料のナノポーラス化・高比表面積化に取り組む。前年度では、Ni-Hf を含んだ合金前駆体を作製し、ナノポーラス化に成功した。引き続き本年度は、Hf の代わりに炭化物の生成エンタルピーが低い Zr や Sc などを含んだ前駆合金をアーク熔解や真空熔解にて作製し、その後、インゴットを切り出して、液体急冷法でリボン材を作製する。次に、適切な酸溶液中で脱成分腐食することで、Ni と Zr や Sc などを含んだナノポーラス金属材料を作製する。それらの試料に対しては、FID/BID 検出器装着ガスクロマトグラフを用いた DRM 触媒評価を行い、反応生成物の調査を行う。特に、有機物 (エタン、メタノール) の生成に注目する。異なった温度・圧力における詳細な触媒特性評価は、阿部グループが担当する。また、合金微粉末を効率的に作るためガスアトマイズ装置を立ち上げ、試料作製の効率化を図ることで、研究を加速する。

・材料微細構造観察

合金前駆体およびナノ相分離触媒の化学組成およびナノ組織を、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) を装備した走査型透過電子顕微鏡 (STEM) によって分析する。

## § 2. 研究実施の概要

後期遷移元素 (Fe、Co、Ni、Cu など) と前期遷移元素・典型金属元素ならびにランタノイド ( $M$ =Ti、Zr、Hf、Sc、In、La、Pr など) からなる粉末状合金前駆体を高温熔解からの機械粉碎または脱成分腐食によって合成し、雰囲気加熱によるナノ相分離材料の調整ならびに DRM 触媒特性の評価を行った。その結果、合金前駆体をメタン・二酸化炭素混合雰囲気中で加熱することによって得られた「ニッケル・酸化物ナノ相分離材料:  $Ni@MO_x$ 」(図1) が、純金属 Ni 触媒が有意の活性を示さない低温領域 (< 500°C) において優れた DRM 触媒特性を発揮することを見出した。さらに、 $NiM$  合金前駆体の脱成分腐食によってナノポーラス  $NiM$  材料の合成に成功した。これは上記  $Ni@MO_x$  と同様、金属 Ni と酸化物を主成分とするナノコンポジット相を構成しており、その意味で「高比表面積化  $Ni@MO_x$ 」とも呼ぶべき材料であるが、この材料が、優れた低温 DRM 触媒特性を長期 (100 時間<) にわたって安定的に発揮できることを実証した。



(図1) ナノ相分離触媒材料:  $Ni@MO_x$  の断面走査型電子顕微鏡像 (上) ならびに走査型透過電子顕微鏡による元素マッピング像 (下)。

$Ni@MO_x$  材料の優れた低温 DRM 活性と長時間安定性は、触媒材料表面に露頭した金属 Ni 組織がメタン分子の解離吸着を促進すると同時に、Ni 相表面に蓄積される炭素原子を周囲の  $MO_x$  相が吸収・分散し、重合炭素による活性点被覆と触媒失活 (コーキング) を抑制する結果発現したものと考えられる。

$Ni@MO_x$  材料は、①メタンならびに二酸化炭素の解離を高効率に促進する、②Fischer-Tropsch 合成原料として価値の高い  $H_2:CO = 1:1$  混合合成ガスを長時間安定的に生成するなどの優れた諸特性から、実用低温 DRM 触媒として有望であるだけでなく、従来困難とされてきた「メタン・二酸化炭素混合ガス⇒高付加価値炭素資源直接転換」の実現に向けたブレイクスルーを果たすものと期待される。

【関連成果】 T. Fujita and H. Abe *et al. Chem. Sci.* 8 (2017) 3374.