

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
主席研究員

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・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点 主席研究員)
- 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・触媒特性発現機構解明

後期遷移元素と前期遷移元素、ランタノイドまたはアルカリ土類元素からなる合金前駆体に雰囲気処理を施すことにより、金属と酸化物または炭化物からなる「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、異なった反応ガス条件・温度・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、金属熔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)」それぞれの低温ドライリフォーミング(LT-DRM: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$; 反応温度 < 500°C)触媒特性(メタン転換率・反応選択性・材料安定性など)を、固定床式反応装置によって定量評価する。

(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、反応カインテ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、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 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構 准教授/
2018年5月現在・高知工科大学環境理工学群マテリアル工学分野 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と LT-DRM 特性評価

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・高比表面積化を行う。前年度までにナノポーラス化に成功した Ni-Y 系材料に対し、FID/BID 検出器装着ガスクロマトグラフを用いた LT-DRM 触媒評価を行う。

・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。必要に応じて、雰囲気制御型超高压電子顕微鏡(名古屋大学所有機器)を駆使し、LT-DRM 雰囲気におけるナノ相分離触媒材料の反応その場観察を実施する。

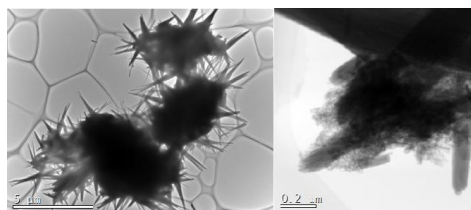
・酸化物触媒材料の探索

本研究の究極目的として掲げる DRM 反応経路でのメタン/オレフィンまたは長鎖炭化水素直接変換触媒の創生に向け、酸化物触媒の探索を行う。具体的には、メタン部分酸化カップリングに対して優れた触媒機能を発揮することが知られているアルカリ土類酸化物を中心とした物質探索を進める。特にエタンやエチレンなど、炭素-炭素結合を有する小型炭化水素の生成に注目する。詳細な触媒特性評価は、阿部グループが担当する。

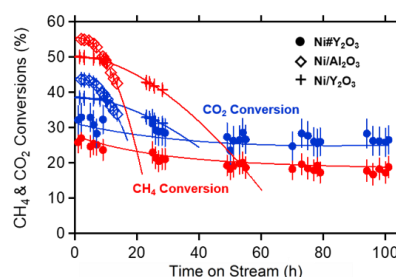
§ 2. 研究実施の概要

触媒活性に優れた後期遷移元素(ニッケル)と酸素や炭素に高い親和性を備える金属元素(前期遷移元素、アルカリ土類元素、ランタン族元素または典型元素)で構成される合金前駆体の雰囲気処理によって得られるナノ相分離材料を活性中心として利用することにより、低温メタンドライリフォーミング(LT-DRM: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$; リフォーミング温度 < 500°C)への高度触媒機能の創発ならびに触媒機能発現機構の一部解明に成功した。

具体的には、第一に、NiY 合金前駆体への一酸化炭素・酸素混合雰囲気(CO/O₂ 雰囲気)処理または NiYAl 合金前駆体への選択腐食処理によって得られるニッケル・酸化イットリウム複合材料(図1)において、従来の担持ニッケル触媒と比較して飛躍的に優れた長時間安定 LT-DRM 触媒機能を樹立した(論文投稿準備中)。特に、CO/O₂ 雰囲気処理ニッケル・酸化イットリウム複合材料において、合金前駆体の組成制御により、DRM 反応に期待される理想化学量論比(CH_4 消費率:CO₂消費率:CO生成率:H₂生成率=1:1:2:2)に近づいており、本研究が最終目的のひとつに据える LT-DRM・Fischer-Tropsch ハイブリッド反応によるメタン/長鎖炭化水素直接変換へのマイルストーンである。(図2;ニッケル・酸化イットリウム複合材料は Ni # Y₂O₃、Ni/Al₂O₃と Ni/Y₂O₃は担時触媒試料に対



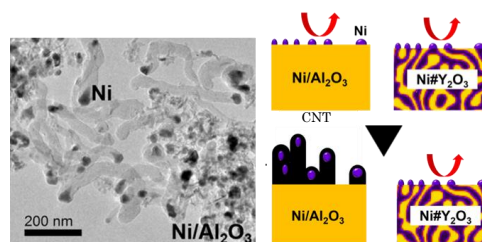
(図1) ナノポーラス NiY の透過電子顕微鏡像. 針状の Y₂O₃相とポーラス状 Ni 組織から構成される.



(図2)Ni#Y₂O₃ の LT-DRM 特性. Ni/Al₂O₃ および Ni/Y₂O₃ の LT-DRM 特性を参照として示す.

応)

第二に、雰囲気制御超高压電子顕微鏡を駆使した LT-DRM 雰囲気その場観測により、反応中の担持触媒材料においては、担持金属ナノ粒子が担持材料表面からしばしば剥離し、直径の数倍にあたる距離を這いまわる(マイグレート)こと、さらに、マイグレートする金属ナノ粒子が活性中心となって多壁型カーボンナノチューブの析出が促進されることを、世界にさきがけて見出した。カーボンナノチューブによる触媒表面の被覆と反応ガス流通の阻害によって、担持触媒(Ni/Al₂O₃、Ni/Y₂O₃)の触媒活性が反応開始後すみやかに減殺されるのに対し、ニッケル・酸化イットリウムナノ相分離触媒(Ni # Y₂O₃、Ni # Al₂O₃)は、ナノ細線状の金属ニッケル相と酸化イットリウム相や酸化アルミニウム相があたかも植物の根のように互いに絡み合った特殊なナノ構造を備えているため、金属相のマイグレーションとこれにともなうカーボンナノチューブ析出が抑止され、結果として、安定的な LT-DRM 特性を長時間にわたって発揮することができる(図3)。材料のトポロジーをナノスケールで制御することによって触媒性能の向上を図ろうとする試みはこれまでに類



(図3) 担持触媒上のカーボンナノチューブ析出(左)と根留触媒のカーボン析出抑止機構(右).

を見ないことから、本研究では、従来の担持触媒:Supported Catalysts に対し、あらたに、根留触媒:Rooted Catalysts なる材料概念の提唱を行うに至った。