

阿部 英樹

物質・材料研究機構環境・エネルギー材料部門
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. 研究成果の概要

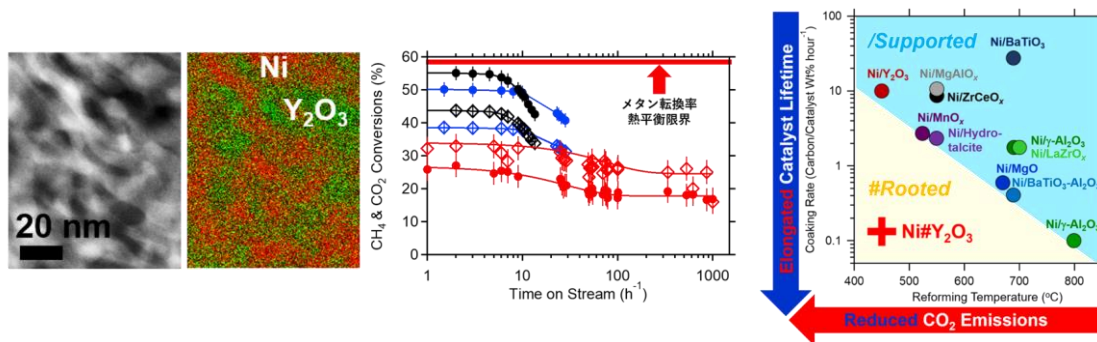


図1. Ni#Y₂O₃ の透過電子顕微鏡像(左)、DRM 触媒特性(中央)、および従来型担持触媒(Ni/担持材料) との特性比較(縦軸:コーキング(炭素析出)特性;横軸:リフォーミング温度)。中央図は、縦軸に CH₄ 転換率(●)および CO₂ 転換率(◇)を、横軸に反応開始後経過時間を示す。Ni#Y₂O₃、Ni/Y₂O₃ および Ni/Al₂O₃ における各転換率をそれぞれ赤、青および黒色で表示。

ニッケル(Ni)・イットリウム(Y)合金前駆体(NiY)に雰囲気処理(CO+1/2O₂ 気流中加熱)を施すことにより、極細線状の金属 Ni と酸化物 Y₂O₃ が組みひものように絡み合う特殊なナノ相分離構造を備えた「根留触媒(Rooted Catalyst):Ni#Y₂O₃」を創成(図1左)。Ni#Y₂O₃ 根留触媒において、メタンドライリフォーミング(DRM: CH₄+CO₂=2CO+2H₂)の低温・長時間安定駆動(リフォーミング温度:450 °C;1000 時間<駆動時間)を実証した(図1中央;特許申請済; *Chem.Sci.*, 2019, 10, 3701-3705.)。Ni#Y₂O₃ は、従来型の担持触媒(Supported Catalysts)では実現困難とされていた低温(<600 °C)ドライリフォーミング産業実装へのブレイクスルーである(図1右)。

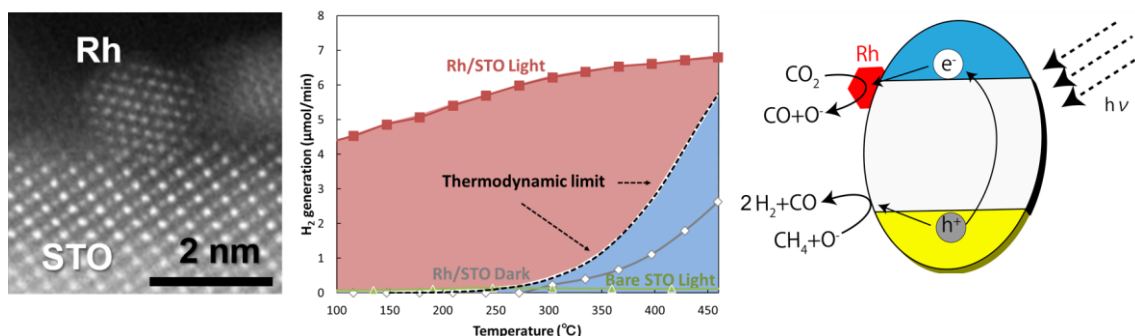


図2. Rh/STO の透過電子顕微鏡像(左)、光触媒 DRM 特性(Rh/STO Light)と熱触媒 DRM 特性(Rh/STO Dark)の比較(中央)、および、光触媒 DRM 発現機構(右)。

ロジウム(Rh³⁺)ドーパチタン酸ストロンチウム(Rh:STO; Rh 含有率~30 mol%)に雰囲気処理(CH₄+CO₂気流中紫外光照射)を施すことにより、STO 粒子表面にナノ粒子状の金属 Rh が析出・分散した形態を持つ「Rh/STO 触媒」を創成した(図2)。紫外光照射下の Rh/STO において、CH₄ 熱触媒転換率の上限値(図中 Thermodynamic Limit と破線で表示)を大幅に超えた CH₄ 転換率 が実現される「光触媒 DRM」現象を、世界で初めて見出した(特許申請済;論文査読・改訂中)。光触媒 DRM は、天然ガスの主成分であり、また主要な温室効果ガスでもある CH₄と CO₂の、太陽光エネルギーによる資源化を可能にすることから、脱・炭素社会へ向けた究極の「維持可能炭素 マネジメント」へのブレイクスルーを果たすものと見込まれる。

【代表的な原著論文】

1. Shusaku Shoji, Xiaobo Peng*, Tsubasa Imai, Paskalis Sahaya Murphin Kumar, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Tomoharu Tokunaga, Shigeo Arai, Shigenori Ueda, Ayako Hashimoto, Noritatsu Tsubaki, Masahiro Miyauchi, Takeshi Fujita*, and Hideki Abe*, "Topologically Immobilized Catalysis Centre for Long-term Stable Carbon Dioxide Reforming of Methane", *Chem.Sci.*, **10**, 3701–3705, 2019.
2. Singgih Wibowo, Akira Yamaguchi, Shusaku Shoji, Takeshi Fujita, Hideki Abe, Masahiro Miyauchi*, "Photo-assisted Dry Reforming of Methane over Strontium Titanate", *Chemistry Letters*, **47**, 935–937, 2018.
3. T. Fujita, X. Peng, A. Yamaguchi, Y. Cho, Y. Z. Zhang, K. Higuchi, Y. Yamamoto, T. Tokunaga, S. Arai, M. Miyauchi, H. Abe,* "Nanoporous Nickel Composite Catalyst for the Dry Reforming of Methane", *ACS Omega*, **3**, 16651–16657, 2018.

§ 2. 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 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・触媒機能定量・触媒機能発現機構解明

後期遷移元素と、前期遷移元素／ランタノイド／もしく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／もしくは炭化物からなる「ナノ相分離触媒材料」を創成。ドライリフォーミング(DRM: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$)触媒機能(メタン転換率・反応選択性・材料安定性)を、固定床式反応装置によって定量評価する。宮内グループ、藤田グループ、ならびにCREST/PRESTO 革新触媒領域・反応その場観測チームとの連携によって、ナノ相分離触媒におけるメタン転換機能発現機構の解明に挑むとともに、本年度よりあらたに参画した福原グループとの連携により、ナノ相分離触媒の構造体化と工業実装可能性(フィジビリティ)評価を推し進める。

(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 触媒活物質に対し、独自開発の光導入型触媒反応評価装置を駆使して、表面吸着種の同定・定量を行う。また、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。更に、DRM 触媒反応の更なる低温化に向けて、光エネルギー供与による DRM 反応駆動を試みる。具体的には、光励起半導体と DRM 触媒活物質をハイブリッド化し、光照射のみによって DRM 反応駆動が可能な革新的「DRM 光触媒」の創成に挑む。

(3) 藤田グループ

① 主たる共同研究者:藤田 武志(高知工科大学環境理工学群 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 DRM 特性評価

阿部グループによって見出された高活性 DRM 触媒合金前駆体のナノポーラス化・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 系触媒材料、および Ni-Mg 系触媒材料に対し、FID/BID 検出器装着ガスクロマトグラフによる DRM 触媒機能評価を行う。

・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)を駆使し、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

本研究が究極の目的として掲げる DRM 反応経由でのメタン／オレフィンまたは長鎖炭化水素直接変換触媒の創生へ向け、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 (C_2H_6) やエチレン (C_2H_4) 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。

(4) 福原グループ

① 主たる共同研究者：福原 長寿(静岡大学大学院総合科学技術研究科 教授)

② 研究項目：ナノ相分離触媒構造体化および触媒特性評価

阿部グループ／藤田グループによって創成された $Ni\#Y_2O_3$ を代表とする高活性 DRM 触媒活物質の、産業実装へ向けたフィジビリティ評価を行なう。現実の工業プロセス条件を模した「実反応雰囲気」における DRM 触媒機能の長時間定量評価を実施、実用触媒としてのフィジビリティを確立する。具体的には、(阿部グループ／藤田グループ) から供与される粉末状 DRM 触媒材料をハニカム支持体などに分散・固定することによって、「構造体化ナノ相分離触媒」を創成。実反応雰囲気 DRM 触媒機能評価を実施する。