

多様な天然炭素資源の活用に資する革新的触媒と創出技術  
2015年度採択研究代表者

2019年度  
実績報告書

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. 研究成果の概要

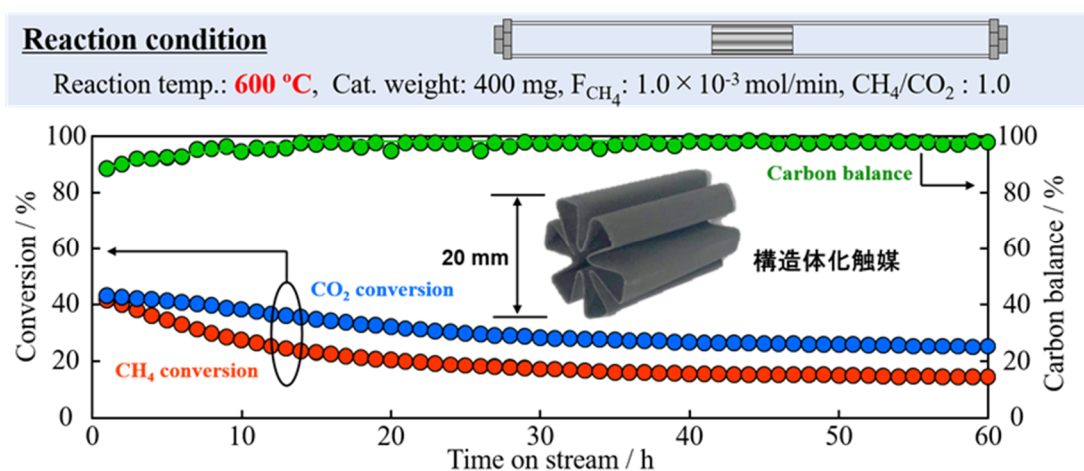
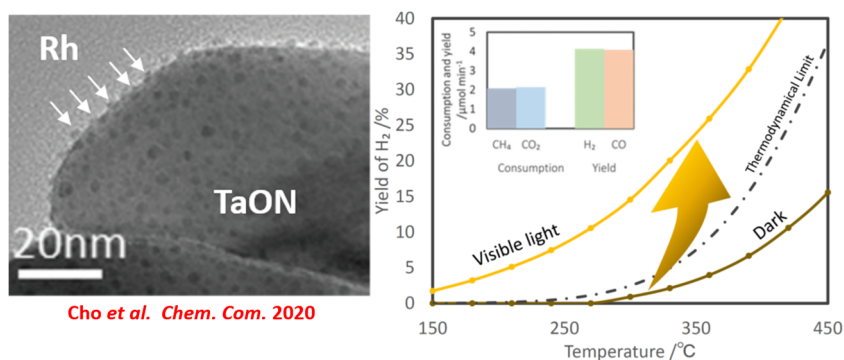


図1 . Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒粉末からの Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 構造体化触媒 (Structured Catalyst) の製造プロトコル (上) および DRM 触媒特性 (下)。左軸に CH<sub>4</sub> 転換率 (赤) および CO<sub>2</sub> 転換率 (青) を、横軸に反応開始後経過時間を示す。右軸は反応前後の炭素収支 (緑) に対応する。(福原グループ)

Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 根留触媒粉末を成型金属箔表面に均一に分散・固着させることにより、熱伝導と気体輸送に優れる「Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 構造体化触媒」を構築し、メタンドライリフォーミング (DRM:  $CH_4+CO_2=2CO+2H_2$ ) の低温 (600) ・安定駆動を実証した (図1)。Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 構造体化触媒は、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 未満) の DRM を産業化する社会実装への重要な一歩である。

図2 . Rh/TaON 触媒 (左) と光触媒 DRM 特性 (右)。暗所 (Dark) と可視光照射 (Visible Light) 下の生成ガス中水素分率を試料温度の関数として示す。挿入図に光照射下の CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 消費・CO/H<sub>2</sub> 生成量を示す (宮内グループ)。



酸窒化タンタル (TaON) 微粒子表面にロジウムナノ粒子を分散・担持させることによって、Rh/TaON 触媒を創成した (図2)。Rh/TaON 触媒は、可視光 (400 nm < 波長) 照射下において、熱力学的平衡から算出される DRM 転換率や水素発生率 (Thermodynamical Limit) を大きく上回る可視光敏感光触媒 DRM 機能を世界で初めて実現した (Chem. Comm. 2020)。可視光敏感 DRM 光触媒は、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 CH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> を太陽光エネルギーにより資源化することを可能にし、究極の炭素リサイクルへ道を開くことが期待できる。

【代表的な原著論文】

1. Shusaku Shoji, Xiaobo Peng, Akira Yamaguchi, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara, Yohei Cho, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Min-Wen Yu, Satoshi Ishii, Takeshi Fujita\*, Hideki Abe\* and Masahiro Miyauchi\*, Photocatalytic uphill conversion of natural gas beyond the limitation of thermal reaction system. *Nature Catalysis*, 3, 148–153(2020).
2. Yohei Cho, Shusaku Shoji, Akira Yamaguchi, T. Hoshina, Takeshi Fujita, Hideki Abe, Masahiro Miyauchi\*, Visible-light-driven dry reforming of methane using semiconductor-supported catalyst; *Chem. Commun.*, 56, 4611-4614 (2020).
3. Abdillah Sani Bin Mohd Najib, Xiabo Peng\*, Ayako Hashimoto, Shusaku Shoji, Takayuki Iida, Yunxing Bai and Hideki Abe\*, Mesoporous Rh emerging from nanophase-separated Rh-Y alloy. *Chem. Asian J.*, 14, 2802-2805(2019).
4. Y. Zhang, Yohei Cho, Akira Yamaguchi, Xiaobo Peng, Masahiro Miyauchi, Hideki Abe, Takeshi Fujita\*, CO<sub>2</sub> oxidative coupling of methane using an earth-abundant CaO-based catalyst; *Scientific Reports*, 9, 1-8 (2019).

## § 2 . 研究実施体制

### (1) 阿部グループ

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)

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 革新的触媒領域とさきがけ革新触媒領域の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

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)

研究項目: 異種エネルギー投入による高性能化

#### ・光触媒 DRM 反応機構の解明

光触媒 DRM 反応では光励起した電子正孔対が反応に関わっていて、電子が二酸化炭素を還元し、正孔がメタンを酸化する。酸化還元反応をつなぐメディエーターを明らかにすることが、この反応の全容をつかむため、そして、更なる高活性化のための指針を立てるうえで重要である。同位体を使ったメディエーターの追跡を行い、結晶格子内におけるイオンの役割を明らかにする。

#### ・光触媒 DRM の可視光化

これまでは紫外線でしか起こらなかった DRM 反応を可視光で機能させるべく、光触媒のバンドギャップの狭窄を検討する。具体的には酸化物に窒素イオンをドーピングして価電子帯上端を負の方向にシフトさせることでバンドを狭窄させ、可視光照射で DRM 反応が進行する光触媒を実現する。

### (3) 藤田グループ

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)

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低温高活性 DRM 触媒:  $\text{Ni} \# \text{Y}_2\text{O}_3$  のナノポーラス化・高比表面積化を行う。前年度から本年度にかけてナノポーラス化に成功した  $\text{Ni} \# \text{MgO}$  触媒材料の作製技術を援用・拡張し、低温活性と長寿命特性を兼ね備えたナノポーラス  $\text{Ni} \# \text{Y}_2\text{O}_3$  の創成に挑む。

#### ・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。

#### (4) 福原グループ

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)

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  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$  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 触媒材料を金属箔支持体表面に分散・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。