

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「多様な天然資源の活用に資する革新的
触媒と創出技術」

研究課題「高効率メタン転換へのナノ相分離触媒
の創成」

研究終了報告書

研究期間 2015年12月～2021年3月
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)

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)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本プロジェクトの目的は、燃料や化成品につながる合成ガス(一酸化炭素+水素)を、メタンと二酸化炭素を原資として利用し、従来技術の壁を破る600°C以下の低温領域において高効率かつ長期間安定的に製造する「低温 DRM(Dry Reforming of Methane)触媒」の開発である。具体的には、均質な前駆体合金への雰囲気処理によって得られるナノ相分離構造を活性点とする低温 DRM 触媒の設計と構築、ならびに、各種その場観測技術を駆使した触媒機能発現機構の分析を推し進めた。

本プロジェクトでは、物質・材料研究機構の材料開発グループ(阿部 G)東北大学 WPI-AIMR(研究後半期より高知工科大学へ移籍)の材料ナノ構造評価グループ(藤田 G)、東京工業大学の光プローブ触媒機能評価・創発グループ(宮内 G)が密接に連携して研究を遂行してきた。研究開始当初、阿部 G と藤田 G は共同で、狙いとする低温 DRM 触媒活物質の探索に取り組んだ。総計 100 種を超える異なった組み合わせの合金に対し、DRM 触媒活性評価を実施した。その結果、ニッケルとイットリウム、およびニッケルとランタノイド族金属からなる合金の雰囲気処理によって得られるニッケル・酸化物ナノコンポジット材料が、600°C以下の低温領域において 100 時間を超える安定的 DRM 活性を発揮することを見出した。これを受け、阿部 G は材料合成・材料評価と DRM 触媒機能の定量評価を集中的に進めるとともに、藤田 G は高性能電子顕微鏡による材料ナノ構造観測を、宮内 G は光プローブ分析技術を駆使した反応その場分析をそれぞれ行い、結果を阿部 G にフィードバックした。ナノ構造の同定と DRM 触媒機能定量評価にまる1年半を費やした末、切れ目のないひとつながりのナノ細線状ニッケル相と酸化イットリウム相の絡み合いからなる組みひも状のナノ構造を備えた新規ナノ相分離触媒: Ni#Y₂O₃(ニッケル・ハッシュ・イットリア)の開発に成功、450°C・1300 時間にわたる長期間安定・低温 DRM 駆動を実証した。

研究中盤、藤田 G による名古屋大超高圧電子顕微鏡観測に加え、反応その場電子顕微鏡観測を強みとするさきがけ「革新的触媒」橋本研究者、同じく雰囲気制御電子顕微鏡を主力とする本 CREST・松村 G との協働研究が開始されるにおよび、Ni#Y₂O₃の DRM 触媒機能が、ナノ細線状のニッケル-イットリア相の絡み合いによる金属-セラミックス界面の位相幾何学(トポロジー)的な不動化と、不動化された界面を介した金属表面から酸素欠損イットリアへの炭素原子拡散と酸化促進に帰せられることが明らかにされた。金属-セラミックス界面の不動化による触媒機能向上は、伝統的な担持触媒には存在しない全く新奇の材料設計戦略であって、メタン転換を代表とする高難度触媒開発におけるブレイクスルーにつながる可能性がある。

研究後半は、Ni#Y₂O₃ 触媒の社会実装可能性(フィジビリティスタディ:FS)を突き詰めるべく、本プロジェクトで藤田 G が導入したアトマイザー装置を駆使した前駆体合金の微細化と多孔質化による低温 DRM 触媒活性の改良を図るとともに、反応工学の専門家である福原教授をチームに迎え、直径 1 インチ級反応器による FS が開始された。FS と並行して、それまで主として反応中間体の検出と同定に用いられてきた宮内 G の光プローブ反応その場評価装置を利用し、光エネルギー供与による DRM 反応駆動への挑戦が始められた。いくつかの試みののち、酸化ストロンチウム担持ロジウムナノ粒子(Rh/SrTiO₃)が、光子のみをエネルギー源として利用し、熱力学平衡値を大幅に上回る DRM 触媒活性を示す(光触媒 DRM)ことが世界で初めて見いだされた。さらに、Ni#Y₂O₃ 開発を通じて得られた材料設計のノウハウを駆使し、Rh-Ce 前駆体合金から Rh#CeO₂ ナノ相分離材料を合成。Rh#CeO₂において、Rh/SrTiO₃をさらに 30%上回る世界最高性能の光触媒 DRM を実現した。光触媒 DRM は、燃料を一切消費することなくメタンと二酸化炭素を資源化できることから、カーボンリサイクルへの切り札になる可能性がある。

本プロジェクトは、材料開発(阿部 G)と材料評価(藤田 G)、光プローブ評価・のちには光エネルギー供与触媒機能評価(宮内 G)の密接な連携を核として、福原 G の参画により基礎科学に留まることなく社会実装へ向けた取り組みへと成長・発展するとともに、革新的触媒領域の他チームを巻き込みながら、触媒科学の根幹にインパクトを与えうる新たな材料設計概念の創出を果たすことができた。得られた成果は、*Nature Catalysis*誌を筆頭とする一流国際学術誌に出版された。根幹的な成果に関しては、出版に先立ち、知財の確保が行われた。

なお本研究では、新型コロナウイルス感染症の影響を受け、研究機関を6カ月間延長(コロナ延長期間)した。この間、各研究Gにおいて、以下に列挙する通り、今後の研究展開へ向けた複数のブレークスルーが達成された。①**ナノ相分離構造のトポロジー制御(阿部G)**: 根留触媒のさらなる機能向上にむけて、触媒機能の源泉である金属-酸化物ヘテロ界面を任意に設計・制御する技術(ヘテロ界面制御技術)の開拓が必須である。コロナ延長期間において、阿部Gは、Ni#Y₂O₃と同じく前駆体合金の雰囲気処理によって得られるナノ相分離構造体のひとつ: Pt#CeO₂に研究リソースを集中。ナノ相分離現象を利用して根留触媒を設計・構築しようとする際、そのナノ組織のトポロジー(絡み合い構造)を支配する重要なパラメータのひとつが前駆体合金の雰囲気処理温度であることを突き止めた(*Appl. Phys. Lett.* 118, 054102 (2021); 10.1063/5.0033439)。②**光触媒メタン水蒸気改質の実証; 高圧光照射リアクタの開発(宮内G)**: 宮内Gは、コロナ延長期間において、本CRESTで発見された新しい触媒反応: 光触媒DRMの深化と拡張を推進。光子エネルギーによるメタン活性化と合成ガス製造が、DRMだけではなく水蒸気改質(SRM)においても可能であることを実証した(*Chem. Commun.*, 2021, 57, 8007-8010; 10.1039/D1CC02914B)。さらに、光触媒DRMの実証に用いられた光照射リアクタを高圧ガス仕様に改良、高圧ガス雰囲気下の光照射によってメタンと二酸化炭素から直接C2化合物を合成する「光触媒C1/C2転換」という史上初の試みへの挑戦を開始した。③**ナノポーラス超多元触媒の創製(藤田G)**: 根留触媒開発の過程において、反応場によって金属間化合物が生き物のようにナノ相分離状に変化しながら活性化していく様子が電子顕微鏡観察によって明らかとなった。エントロピーを極限まで増加させた超多元合金が、反応場に応じて自らの形態を自在に変えながら触媒機能を発現する「多能・万能触媒」になる可能性があるとの発想に基づき、有機化学合成・ガス反応・電極触媒用途に用いられるほぼすべての遷移金属(Cu, Co, Ni, Fe, Mo, Ti)と貴金属(Au, Ag, Ir, Pt, Pd, Ru, Rh)を含んだ14元素から構成される超多元ナノポーラス触媒の創製に成功した(*Chem. Sci.*, 2021, 12, 11306-11315; 10.1039/d1sc01981c; 特願2021-133953)。④**閉鎖循環型DRM反応によるメタンからの水素抽出(福原G; 阿部G・宮内G・藤田Gと協働)** 根留触媒: Ni#Y₂O₃の社会実装に向け、CREST阿部Tに民間企業を加えたチーム編成でNEDO先導研究「水素利用等先導研究開発事業/炭化水素等を活用した二酸化炭素を排出しない水素製造技術開発」に採択(2021年4月~; 研究題目: メタン活性化と炭素析出の反応場分離による水素製造)。コロナ延長期間中、福原Gは、NEDO研究の進捗をにらみながら、触媒活物質の構造体化とシステム設計に注力した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 反応その場電子顕微鏡によるコーキング発生機構の解明

概要: 雰囲気制御超高压透過型電子顕微鏡を駆使し、DRM 反応($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) 雰囲気中における酸化物担持金属ナノ粒子触媒の挙動を直接観測。炭化水素転換技術における普遍的かつ最大の課題: 固体炭素の析出と蓄積による触媒失活と反応ガス塞栓(コーキング)が、担持体表面から剥離し周囲を這い回る(粒子マイグレーション)金属ナノ粒子を成長点とするカーボンナノチューブの伸長によって引き起こされることを明らかにした。カーボンナノチューブの成長がマイグレートする金属ナノ粒子によって促進されることは報告されているが、粒子マイグレーションと担持触媒のコーキングとの関係を直接観測によって実証したのは、本研究が世界初である。

2. 根留触媒概念の創出

概要: 伝統的な担持触媒では、金属相とセラミックス相のヘテロ界面は単純な異相の貼り合わせに過ぎず、粒子マイグレーションによるコーキングや粒子凝集を避けられなかった。合金のナノ相分離現象を利用し、異相同士を植物の毛根のように絡み合わせる(この絡み合い構造を表現するにあたり、従来の担持触媒(金属/セラミックス)に対し「根留触媒(金属#セラミック

ス)」なる語を創出)ことにより、ヘテロ界面のトポロジー的不動化が可能であること、および、ヘテロ界面の不動化により粒子マイグレーションに起因する触媒機能の低下を抑制できることが明らかにされた。

3. 光触媒 DRM を介したイオニクスと触媒の融合

概要: 光子のみをエネルギー源とする DRM 反応: 光触媒 DRM を、チタン酸ストロンチウム担持ロジウム触媒 (Rh/STO) において、世界にさきがけて実現した。水を電子源としない乾式反応で、かつ、アップヒル反応を実現する光触媒は、これが世界初である。光触媒 DRM においては、金属表面と酸化物表面が CO₂ 還元と CH₄ 酸化に対する反応場としてそれぞれ一対一に対応しており (反応場分離)、かつ、CO₂ 還元によって生じた酸素原子がヘテロ界面を超えて酸化物格子中を拡散 (イオニクス)、最終的に CH₄ 酸化に使用されることを明らかにした。光触媒 DRM では、熱平衡状態での逆水性シフト反応 (CO₂+H₂=CO+H₂O) が起こらず、水分を含まない理想的な合成ガスを得ることができることから、反応場の分離とイオニクスが副反応との競合を避けるうえで決定的に重要であることが明らかになった。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. 低温活性長寿命 DRM 触媒: Ni#酸化物の創製

概要: 前駆体合金のナノ相分離を利用することによって、ナノ繊維状の金属 Ni 相と酸化物相の絡み合いからなる根留触媒: Ni#Y₂O₃ および Ni#MgO を創製した。開発した根留触媒は、いずれも、従来の技術限界を超える 450°C の低温領域において、コーキングを被ることなく、1000 時間を超える長期間にわたり安定的に DRM を駆動した。さらに、Ni#Y₂O₃ 粉末を星形成型アルミニウム箔にディップコートすることにより 1 インチ級直径 Ni#Y₂O₃ 構造体触媒を製造、低温から 600°C までの繰り返し温度プロセスおよび 600°C における 60 時間駆動における安定動作 (熱力学平衡値の 1/2 のメタン転換率) とコーキング耐性を実証した。従来の貴金属 (Ru または Rh) 触媒は、すぐれたコーキング耐性や長寿命、高度なメタン転換効率を実現する (JP 4738024 他多数) が、貴金属は希少かつ高価な「レアメタル」資源である。Ni#Y₂O₃ や Ni#MgO、高価・希少な貴金属を一切使用していない (Ni 価格 ~ 2 円 g⁻¹; Y 価格 ~ 30 円 g⁻¹; Mg 価格 ~ 1 円 g⁻¹; 貴金属価格 > 1000 円 g⁻¹)。

2. DRM 光触媒による光子エネルギー供与 GHG 資源化

概要: UV 照射下の Rh/STO 材料によって、光子エネルギーのみによる GHG (GreenHouseGas): CH₄ ならびに CO₂ の資源化が可能であることを世界で初めて実証 (光触媒 DRM)。また、可視光領域に吸収帯を持つ酸化窒化タンタルを担持体に利用することにより (Rh/TaON)、可視光照射下における光触媒 DRM を世界に先駆けて実現、太陽光を原資とした「ソーラー DRM」に道を開いた。さらに、Rh-Ce 前駆体合金から合成された Rh#CeO₂ 光触媒により、Rh/STO を 30% 上回る世界最高の光触媒 DRM 転換率と 100 時間以上活性低下を被らない高度な安定性を実現した。

< 代表的な論文 >

1. S. Shoji, X. Peng, T. Imai, P. S. MKumar, K. Higuchi, Y. Yamamoto, T. Tokunaga, S. Arai, S. Ueda, A. Hashimoto, N. Tsubaki, M. Miyauchi, T. Fujita,* and H. Abe*, "Topologically Immobilized Catalysis Centre for Long-term Stable Carbon Dioxide Reforming of Methane". *Chem.Sci.*, 10, 3701-3705, 2019 (表紙に採用)

概要: NiY 前駆体合金に雰囲気処理を施すことによって、ナノ繊維状 (太さ ~ 5 nm) 金属 Ni 相と酸化イットリウム相の絡み合いからなる根留触媒: Ni#Y₂O₃ を創製した。Ni#Y₂O₃ は、従来技術の壁を破る低温領域 (< 600°C) においてコーキングを被ることなく 1000 時間以上安定的に DRM を駆動した。反応その場透過電子顕微鏡観測により、Ni#Y₂O₃ の優れたコーキング耐性が、絡み合い構造によるヘテロ界面の不動化に帰せられることを明らかにした。

2. S. Shoji, X. Peng, A. Yamaguchi, R. Watanabe, C. Fukuhara, Y. Cho, T. Yamamoto, S. Matsumura, M. Yu, S. Ishii, T. Fujita*, H. Abe* and M. Miyauchi*, "Photocatalytic Uphill Conversion of Natural Gas beyond the Limitation of Thermal Reaction System". *Nature Catalysis*, 3, 148-153, 2020 (表紙に採用)

概要：チタン酸ストロンチウムにロジウムナノ粒子を分散担持した Rh/STO により、UV 照射による DRM 駆動（光触媒 DRM）に成功した。DRM 光触媒は、CO₂還元と CH₄酸化をそれぞれ Rh 表面と STO 表面が担い、その間を STO 内部に拡散する酸素イオンが結ぶ理想的な分離反応場を成していることを突き止めた。反応場分離のおかげで、光触媒 DRM は、通常の熱触媒が逃れられない熱平衡限界を大幅に超えた高い転換率に加え、熱触媒 DRM と競合する逆水性シフト反応を伴うことなく、結果、水分を一切含まない理想組成 (CO:H₂=1:1) の合成ガスを製造することができる。

3. H. Nishiguchi, A. S. B. M. Najib, X. Peng*, Y. Cho, A. Hashimoto, S. Ueda, T. Fujita, M. Miyauchi, H. Abe*, "Intertwined Nickel and Magnesium Oxide Rival Precious Metals for Catalytic Reforming of Greenhouse Gases", *Advanced Sustainable Systems*, 4, 20041, 2020(表紙に採用)

概要：NiMg₂ 前駆体合金に雰囲気処理を施すことによって、ナノ繊維状金属 Ni 相と酸化マグネシウム相の絡み合いからなる Ni#MgO を調製、これをギ酸溶液に浸潤して MgO 相を部分溶出することにより、高い比表面積 (50 m²g⁻¹<) と絡み合い構造を兼ね備えたナノポーラス Ni#MgO を創製した。ナノポーラス Ni#MgO は、貴金属やイットリウムなどのレアメタルを一切含まないにもかかわらず、Ni#Y₂O₃ 同様、低温領域 (<600°C) において、コーキングを被ることなく 1000 時間以上安定的に DRM を駆動した。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

(1) 阿部グループ

- ① 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
 - ・合金触媒活物質探索
 - ・ナノ相分離触媒材料の設計と構築
 - ・材料キャラクタリゼーション
 - ・触媒機能定量と触媒機能発現機構解明

(2) 宮内グループ

- ① 宮内 雅浩 (東京工業大学 物質理工学院 教授)
- ② 研究項目: 反応その場評価システムによる反応機構解明と異種エネルギー投入による高性能化
 - ・光導入型反応評価装置による表面吸着種の同定・定量
 - ・物質探索・触媒機能定量・触媒機能発現機構解明
 - ・光エネルギー駆動型メタン転換触媒の開拓と触媒機能発現機構解明

(3) 藤田グループ

- ① 藤田 武志(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
 - ・合金触媒活物質探索
 - ・ナノポーラス触媒の作製と触媒機能定量
 - ・材料微細構造観察
 - ・酸化物触媒活物質の探索

(4) 福原グループ

- ① 福原 長寿(静岡大学大学院総合科学技術研究科工学専攻 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
 - ・触媒機能定量
 - ・構造体化触媒設計と構築、性能評価

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

・開発されたNi#Y₂O₃根留触媒の社会実装を目的として、NEDO先導研究「水素利用等先導研究開発事業／炭化水素等を活用した二酸化炭素を排出しない水素製造技術開発」に採択(代表者: 阿部英樹 (NIMS) ; 2021~2023)。本CREST阿部T (阿部G・藤田G・福原G・宮内G) に2つの企業 (太陽鋳工株式会社・株式会社荏原製作所) を加えた産官学協働体制により、「メタン活性化と炭素析出の反応場分離による水素製造」なるテーマにて、メタン転換触媒技術の研究開発を深化・拡大。これに加え、JST共創の場支援プログラム「地域エネルギーによるカーボンニュートラルな食料生産コミュニティの形成拠点 (代表者: 石井一英 (北大) ; 2021~2023)」に参画 (阿部)。メタンと二酸化炭素からなる「バイオガス」からの水素製造と社会インフラ構築へ向けた研究・普及活動を展開中。