

## 温室効果ガスを有用な化学原料に転換 ～低温活性で長寿命な組みひも状の触媒を創成～

### ポイント

- メタンと二酸化炭素から化学原料を製造するには高温過程が必要で燃料消費が問題だった。
- 低温活性で長寿命な触媒を創成し、プロセスの低温化を実現した。
- 天然ガスの有効利用と地球温暖化抑止への突破口として期待される。

JST 戦略的創造研究推進事業において、物質・材料研究機構の阿部 英樹 主席研究員、高知工科大学の藤田 武志 教授、東京工業大学の宮内 雅浩 教授らの研究グループは、物質・材料研究機構の橋本 綾子 主任研究員と共同で、金属・セラミックス複合材料のナノ相分離構造<sup>注1)</sup>のトポロジー<sup>注2)</sup>を操ることにより、メタン ( $\text{CH}_4$ ) と二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) から有用な合成ガス<sup>注3)</sup> (一酸化炭素と水素の混合ガス) を製造するメタンドライリフォーミング (DRM) <sup>注4)</sup> に対して優れた低温触媒活性と長寿命特性を発揮する触媒材料の創成に成功しました。

メタンは、天然ガスの主成分であると同時に主要な温室効果ガスでもあります。DRMは、メタンと二酸化炭素を化学原料に転換することができるため、天然ガスの有効利用と地球温暖化抑止の観点から注目されています。しかし、低温 (600度未満) で特に顕著なコーキング<sup>注5)</sup> (副生成物としてすすが出ること) による触媒反応装置の栓塞を避けるため、現状のDRMは800度超の高温過程を必要とします。そのため、主に燃料消費や装置寿命の問題から、工業規模での実用化には至っていません。

研究グループは、金属相のニッケル (Ni) と酸化物相のイットリア (酸化イットリウム、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) がナノ繊維状で組みひものように互いに絡み合う特殊なトポロジーを備えた「根留触媒 (Rooted Catalysts) <sup>注6)</sup>」を創成し、 $\text{Ni} \# \text{Y}_2\text{O}_3$  (ニッケル・ハッシュタグ・イットリア) と名付けました。 $\text{Ni} \# \text{Y}_2\text{O}_3$ の触媒活性中心<sup>注7)</sup>であるNiは、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 内部に広く根を張り巡らしているため、粒子マイグレーション<sup>注8)</sup>に伴う失活を受けにくいという特性があります。この根留触媒により、従来の触媒材料では困難とされていた低温領域 (500度未満) において、コーキングを効果的に抑止し、長時間 (1,000時間以上) 安定的にDRMを駆動することに成功しました。

本成果は、天然ガスの有効利用と温室効果ガス低減への突破口となりえます。シェールガスなどの非在来型化石燃料の市場拡大や新興国の経済成長に伴って、今後も温室効果ガスの排出が続き、地球規模の気候変動は苛烈化が進むと予測されています。これに対し、開発した触媒は大きな抑止力を発揮すると期待されます。

本研究結果は、2019年2月22日 (英国時間) に国際科学誌「Chemical Science」のオンライン版で正式に公開され、後日出版される号の表紙を飾る予定です。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 チーム型研究（CREST）

研究領域：「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」

（研究総括：上田 渉 神奈川大学 教授）

研究課題名：「高効率メタン転換へのナノ相分離触媒の創成」

研究代表者：阿部 英樹（物質・材料研究機構 主席研究員）

研究期間：2015年10月～2021年3月

戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）

研究領域：「革新的触媒の科学と創製」（研究総括：北川 宏 京都大学 教授）

研究課題名：「触媒設計に向けた In-situ TEM観察による活性点の微視的解明」

研究者：橋本 綾子（物質・材料研究機構 主任研究員）

研究期間：2017年10月～2021年3月

## <研究の背景と経緯>

一酸化炭素と水素の混合ガスは、これを出発点として合成ガソリンやアルコールなどさまざまな化学製品が合成される化学原料として知られています。従来、木炭や石炭を高温で水蒸気改質することによって生成されてきました。これを、メタンと二酸化炭素の混合ガスから合成するメタンドライリフォーミング（DRM）が、天然ガスの高効率利用と地球温暖化抑止の観点から、近年注目されています。

DRMはこれまで、コーキングを避けるために高温条件下（800度超）で行われてきましたが、燃料消費量が多いため実用化には至っていません。そこで、プロセスの低温化（600度未満）が求められていました（図1）。

DRMの主反応（ $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ）は、特に低温領域（600度未満）において炭素析出反応（ $2\text{CO} = \text{固体炭素} + \text{CO}_2$  および  $\text{CH}_4 = \text{固体炭素} + 2\text{H}_2$ ）と強く競合します。析出した固体炭素は触媒の失活と原料ガス気流の閉塞をもたらし、結果として生産効率が下がり、反応装置が劣化します。炭素析出を抑えることは、低温活性・長寿命DRM触媒の開発における最重要課題の1つでした。

これまでの研究では、セラミックス粒子または多孔体の表面に金属微粒子を分散、担持させた複合材料（担持触媒）に対して、化学組成、粒子または細孔のサイズ、あるいは晶癖（結晶の形状）を調整し、金属-セラミックス界面における析出炭素分解・除去機能を強化することが図られてきました。しかし、表面に担持した金属微粒子が凝集して、金属-セラミックス界面の面積が減ってしまい、長時間安定的に炭素析出を抑えることは実現していませんでした。

## <研究の内容>

本研究では、担持触媒を開発する従来の考え方とは異なり、DRM触媒材料におけるナノ相分離構造のトポロジー（位相幾何学的絡み合い）を制御することによって、望みの触媒機能（低温活性と炭素析出抑制）を実現しました。

研究グループは、合金を前駆体として、混合ガス中加熱処理によって金属と酸化物がナ

ノスケールで相分離することを促進し、金属相と酸化物相とが繊維状で組みひものように絡み合う特殊なナノ相分離構造をした「根留触媒 (Rooted Catalysts)」を独自に創成しました (図2)。具体的には、ニッケル・イットリウム合金を前駆体として、一酸化炭素・酸素混合ガス中で加熱処理することにより、極細繊維状のニッケル (Ni) 相と極細繊維状のイットリア ( $Y_2O_3$ ) 相の組みひもからなる根状の組織が  $Y_2O_3$  粒子内部深くに張り巡らされ、しかも表面のそこかしこから露頭しているという、独特のトポロジーを持った根留触媒「Ni# $Y_2O_3$  (ニッケル・ハッシュタグ・イットリア)」を作製しました (図3)。

従来触媒材料では困難だった低温領域 (500度未満) において、この根留触媒は長時間 (1,000時間以上) 安定的にDRMを駆動したことから、低温活性で長寿命な触媒としての効果を確認しました。

根留触媒は、金属相と酸化物相とがナノ繊維状で組みひものように互いに絡み合う特殊なトポロジーによって、触媒反応における粒子マイグレーションや熱凝集が抑止され、高活性な金属-セラミックス界面が保持されると考えられます。その結果、炭素析出を抑える機能と低温でのDRM触媒活性を、長時間にわたり安定的に発揮します (図4、5)。

### <今後の展開>

本成果は、天然ガスの利用効率向上と温室効果ガス低減への突破口となりえます。シェールガス<sup>注9)</sup>などの非在来型化石燃料の市場拡大や新興国の経済成長に伴って、地球規模の気候変動は今後も進むと予想されています。開発した触媒は、これに対して大きな抑止力を発揮すると期待されます。

また、複雑なトポロジーを持つ根留触媒材料のナノ相分離構造を解明できれば、材料のナノ構造をトポロジー制御することによる新しい触媒機能の創発が期待されます。本研究で実現した、合金を前駆体とした混合ガス中加熱処理による金属・酸化物ナノ相分離構造の自発形成は、独創無比の材料創成プロセスともいえます。研究グループは今後、この新しい概念をさらに開拓することを目指します。

<参考図>

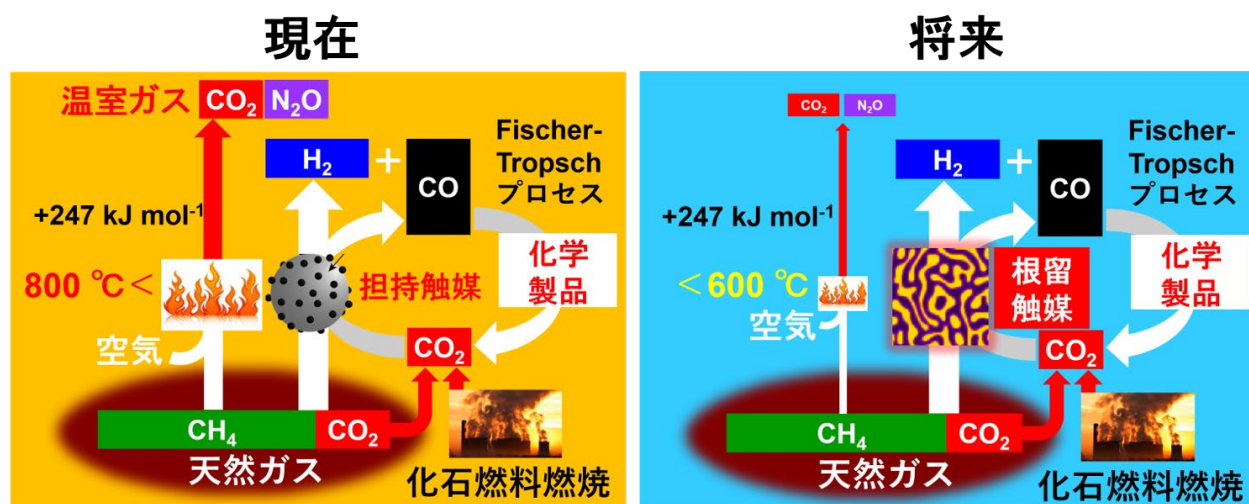


図1 メタンドライリフォーミングの現在（左）と本研究により実現される未来（右）触媒反応の低温化により、燃料消費と温室効果ガス低減を実現する。

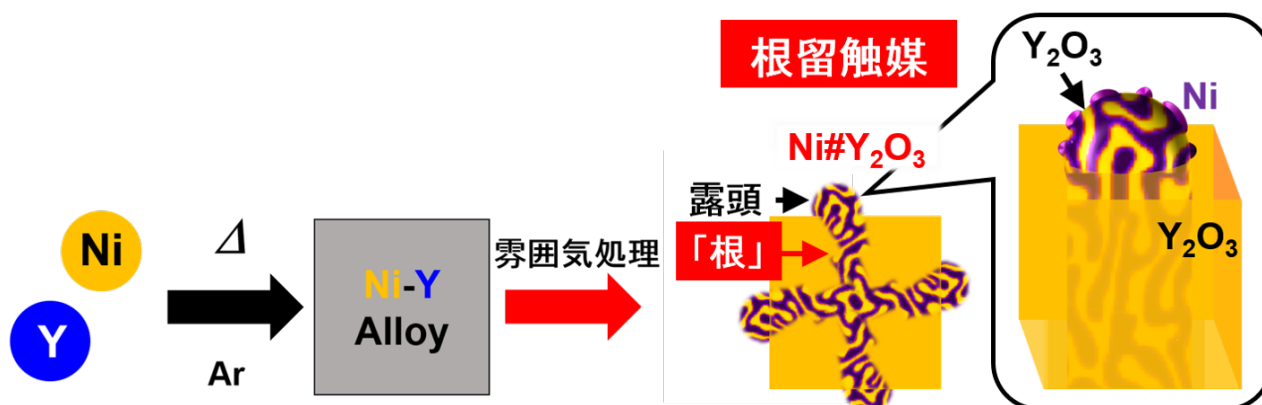


図2 根留触媒Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合成プロセス

金属ニッケルと金属イットリウムを高温で溶かし合わせ、ニッケル・イットリウム合金をつくる。ニッケル・イットリウム合金を昇温（～700度）下で一酸化炭素・酸素混合気流にさらすことにより、金属・酸化物ナノ相分離が促進され、根留触媒Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が得られる。酸素によってイットリウムがイットリア（酸化イットリウム）に変わる一方、一酸化炭素がニッケルを金属状態に保つ。

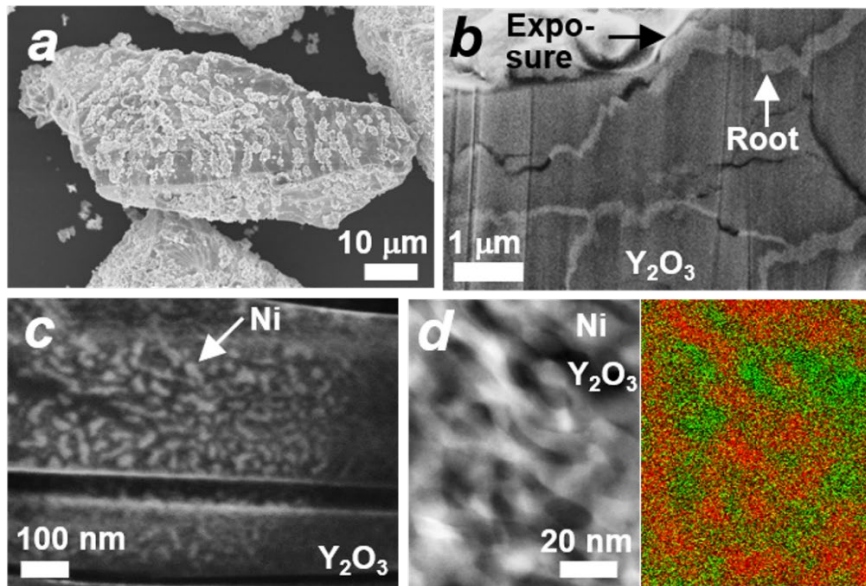


図3 根留触媒Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のマイクロ構造とナノ相分離構造

- a) Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の外見。走査電子顕微鏡像。
- b) Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の断面図。走査電子顕微鏡像。
- c) Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の断面図。走査電子顕微鏡による拡大像。
- d) Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子のナノ相分離構造。走査型透過電子顕微鏡による元素分布像。

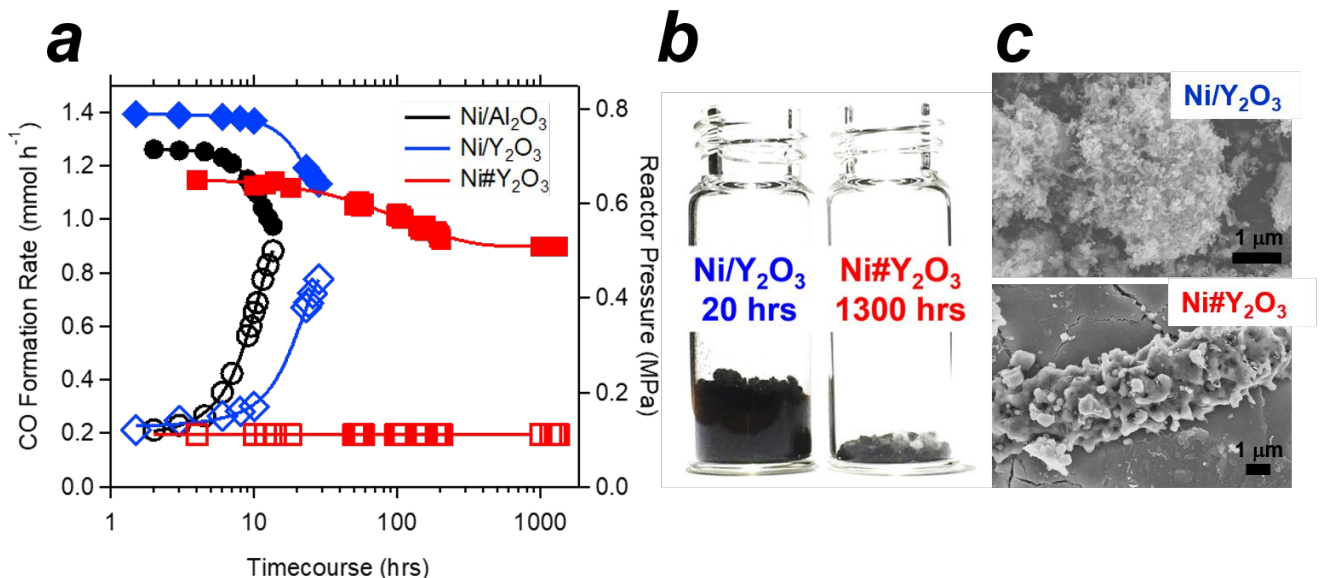


図4 根留触媒Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるメタンドライリフォーミング

- a) 従来型触媒（アルミナ担持ニッケル：Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とイットリア担持ニッケル：Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）および根留触媒Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるDRM反応の時間経過。活性を示す指標として縦軸に一酸化炭素生成率を、横軸に反応経過時間を示す。反応温度450度、ガス組成：メタン／二酸化炭素／アルゴンガス＝1／1／98。ガス流量：100立方センチメートル／分。触媒量：100ミリグラム。
- b) 反応後の触媒材料。反応開始20時間後のNi/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は大量のコッキングによって体積が100倍近く増えているのに対し、反応開始後1,300時間のNi#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は体積増がほとんど認められない。
- c) 反応開始6時間時点でのNi/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNi#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>それぞれの走査型電子顕微鏡像。Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>には大量の繊維状カーボン（カーボンナノチューブ：CNT）が生成しているのに対し、Ni#Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>には有意のCNT生成は認められない。

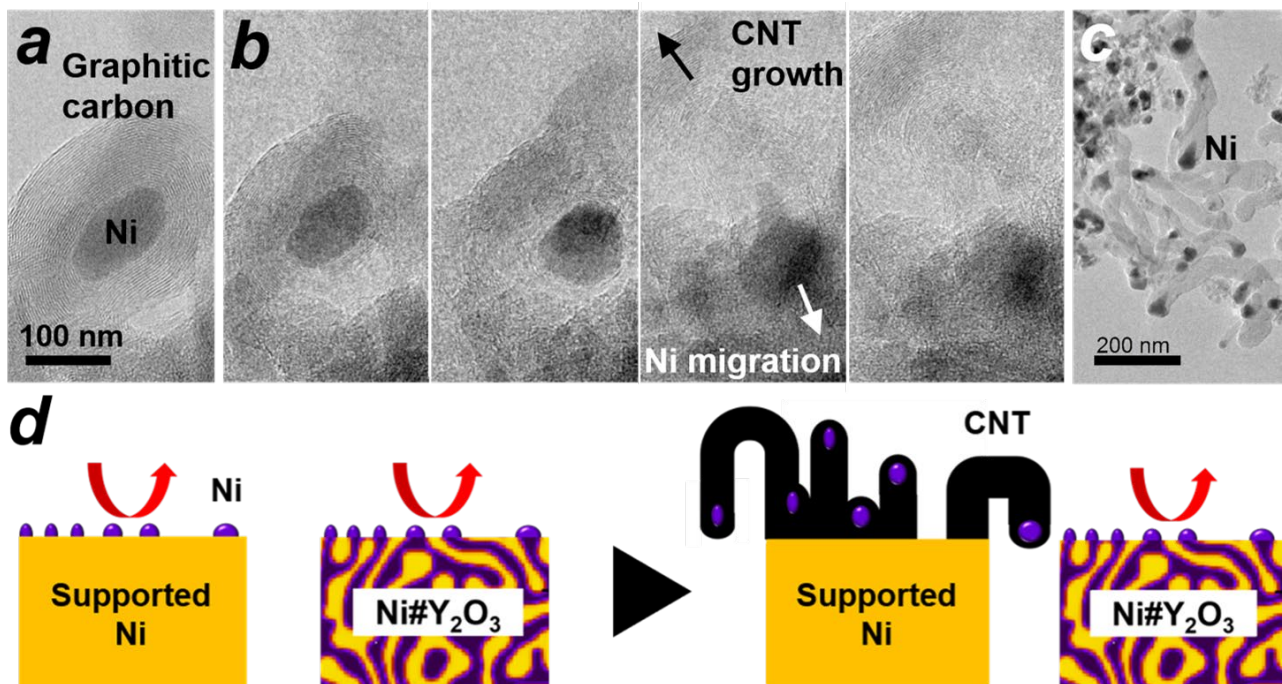


図5 根留触媒がコーキングを抑える仕組み

- a) 従来型触媒（アルミナ担持ニッケル： $Ni/Al_2O_3$ ）表面におけるCNT生成の反応その場透過電子顕微鏡観測像。
- b) 5秒おきのスナップショット。担持ニッケル粒子が材料表面をはい回り（マイグレーション）、マイグレーションの軌跡として、CNTが伸長していく。
- c) 最終的には、ニッケル粒子を頭部に含む、ミミズのような形態のCNTが多数成長する。
- d) 根留触媒 $Ni\#Y_2O_3$ は、担持触媒とは異なり、触媒活性中心（ニッケル）が酸化物相（ $Y_2O_3$ ）と絡み合っただポロジ的に固定化されているため、マイグレーションが起きず、その結果、CNTの伸長が阻害される。

### <用語解説>

#### 注1) ナノ相分離構造

いくつかの成分からなる物質が熱的に不安定な状態に置かれたときに発生する相分離構造のうち、特にそのサイズがマイクロメートル以下の構造を指す。

#### 注2) トポロジー

「位相幾何学」と訳される。辺の長さや角度など定量的な概念を幾何学的対象から排除してもなお残される、「かたちの本質（結ばれたひもと結ばれていないひもの比較など）」を議論する数学体系。メビウスの輪、クラインのつぼなどの概念が有名。

#### 注3) 合成ガス

一酸化炭素と水素からなる混合ガス。これを出発点として、合成ガソリンやアルコールなどさまざまな化学製品が合成される。従来、木炭や石炭を高温で水蒸気改質することによって生成されている。

#### 注4) メタンドライリフォーミング (DRM)

メタン転換反応の1つ。理想的な反応式は  $(\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + 2\text{CO})$ 。実際の反応条件下では、逆合成ガスシフト反応  $(\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO})$  など複数の反応が競合する。天然ガスの主成分であると同時に主要な温室効果ガスでもあるメタンと二酸化炭素を化学原料に転換することができるため、天然ガス有効利用と地球温暖化抑止の観点から注目されている。

#### 注5) コーキング

メタンやエタンなどを含むほとんどの炭化水素系反応に例外なく付随する、副生成物として固体炭素を析出する現象。特に低温領域 (600度未満) において顕著となる。甚だしい場合には反応装置の栓塞・破壊をもたらす。

#### 注6) 根留触媒 (Rooted Catalysts)

ナノ繊維状のニッケル (Ni) 金属相とイットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 酸化物相が組みひものように互いに絡み合う特殊なナノ構造を備えた触媒材料。従来の、金属粒子が酸化物表面に貼り付けられた構造を持つ材料とはトポロジー的に異なる。担持触媒は通常、金属/酸化物のように、スラッシュ (/ : 何かが何かの上に乗っているさまを表象) を用いることで短縮記号化される。根留触媒は、金属#酸化物のように、ハッシュタグ (# : 何かと何か) がひものように絡み合っているさまを表象) によって記号化した。

#### 注7) 触媒活性中心

所与の触媒反応に対し、中核的な作用を示す材料部位を指して「活性中心」と呼ぶ。担持触媒における金属微粒子表面・界面がこの名で呼ばれることが多い。対する担持体表面は、通常、活性中心とは呼称されない。

#### 注8) マイグレーション

与えられた表面上を、表面に対して大きさの小さい粒子状の実体が、加熱や電場印加によって広範囲にわたって小虫のようにはい回る現象を指す。実際の担持触媒では、担持されている金属微粒子がもともとの位置から粒子数十個分以上遠方までマイグレーションする可能性があることが知られている。

#### 注9) シェールガス

粘板岩層 (シェール) の隙間に貯留された、メタンやエタンを主成分とする化石燃料の1つ。存在自体は古くから知られていたが、この10年、技術の進歩により、特に北米を中心として、商業ベースでの採掘が可能になった。石油や天然ガス、石炭など従来の化石燃料と対比して、非従来の化石燃料の代表とされる。

#### <論文タイトル>

“Topologically Immobilized Catalysis Centre for Long-term Stable Carbon Dioxide Reforming of Methane”

(トポロジー的に固定された触媒活性中心による長時間安定ドライリフォーミング)

DOI : 10.1039/C8SC04965C

<お問い合わせ先>

<研究に関すること>

阿部 英樹 (アベ ヒデキ)

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 主席研究員

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

Tel : 029-860-4803

E-mail : ABE.Hideki@nims.go.jp

<JSTの事業に関すること>

中村 幹 (ナカムラ ツヨシ)

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

Tel : 03-3512-3524 Fax : 03-3222-2064

E-mail : crest@jst.go.jp

<報道担当>

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

Tel : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho@jst.go.jp

物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

Tel : 029-859-2026 Fax : 029-859-2017

E-mail : pressrelease@ml.nims.go.jp

高知工科大学 企画広報部

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 1 8 5

Tel : 0887-53-1080 Fax : 0887-57-2000

E-mail : kouhou@ml.kochi-tech.ac.jp

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-1 2-1

Tel : 03-5734-2975 Fax : 03-5734-3661

E-mail : media@jim.titech.ac.jp