

松村 晶

九州大学大学院工学研究院
教授

原子分解能その場観察解析に基づく触媒機能の原理解明と革新的触媒創製

§ 1. 研究実施体制

(1)「松村」グループ

- ① 研究代表者：松村 晶（九州大学大学院工学研究院 教授）
- ② 研究項目：メタン転換触媒反応過程の高分解能その場実験解析
 - ・ガス環境その場原子分解能電子顕微鏡解析
 - ・ガス雰囲気下での放射光 X 線吸収分光 (XAFS) 解析

(2)「中西」グループ

- ① 主たる共同研究者：中西 寛（明石工業高等専門学校専攻科 教授）
- ② 研究項目：メタン転換反応における触媒表面状態と反応過程の理論解析
 - ・触媒表面でのメタン活性種の安定性を支配する原理の理論的研究
 - ・触媒表面でのメタン活性触媒作用の反応機構の理論的研究

(3)「瓜田」グループ

- ① 主たる共同研究者：瓜田 幸幾（長崎大学大学院工学研究科 助教）
- ② 研究項目：新規メタン転換触媒創製と活性評価
 - ・金属・合金触媒の設計と創製
 - ・触媒活性評価

§ 2. 研究実施の概要

触媒反応は、触媒表面の局所的な領域において反応物、生成物が関与して物質の状態がダイナミックに変化する現象であり、高度な触媒を設計するためには、まず触媒反応過程を支配する原理・因子を解明する必要がある。本研究では、メタン転換触媒を対象として世界最高水準の分解能を誇る原子分解能電子顕微鏡 (TEM) を用いて、実ガス雰囲気中で触媒が示す構造・状態変化をリアルタイムで解明することを主軸に、放射光分光分析、理論計算、ナノ触媒の合成・評価に取り組む。そのような包括的アプローチによりメタン転換触媒反応を支配する原理・因子を解明し、その知見をもとに新しい革新的メタン転換触媒の開発に取り組む。プロジェクト初年度である今年度 (H29 年度) は、代表的なメタン転換触媒である Ni 触媒を対象としてその場計測および理論計算を実施した。各グループの研究実施概要は、以下のとおりである。

・その場計測グループ (松村グループ)

今年度は、差動排気型ガス雰囲気試料室を有する環境 TEM (FEI Titan ETEM) にメタンを導入するためのガスラインを整備し、含浸法により作製した SiO₂ 担持 Ni/NiO ナノ粒子触媒についてガス雰囲気下での昇温その場 TEM 観察を実施した。純粋なメタンガスを用いた場合 20 Pa 以上のメタン圧力、700 °C 以上の温度でメタンの分解に伴うカーボン析出が観察された。放射光での構造解析では、2D イメージングシステムを新規に導入し、計測環境を構築した。標準 Ni メッシュを用いた評価実験及び K 吸収端付近での吸収度の変調が検出可能であるかを検証した。さらに 3 次元構造解析へ展開のため、CT 法の計測システムの構築も行い、SiO₂ 担持 NiO ナノ粒子触媒の 2 次粒子の分布状態を観察した。

・理論解析グループ (中西グループ)

触媒表面でのメタン活性種の安定性を明らかにすることを目的として、第一原理計算により Ni および Ru 表面でのメタン活性種の吸着安定サイトおよび吸着エネルギーを求め、各状態のメタン活性種および触媒の表面原子構造、電子状態を解析した。Ni の場合には平坦な表面よりも原子ステップをもつ表面での水素解離能が高く、ステップ上の C 原子はサブ表面の Ni 原子とも結合しており、この結合が炭素析出の一因であることを明らかにした。サブ表面の Ni 原子を Ir、Pt、Au 等で置換し、炭素原子とサブ表面原子との結合を弱めることで、CH 種を安定化させコーキング被毒を抑制できることを理論的に予測した。また Ni 表面でのドライリフォーミング反応のそれぞれの素反応の理論解析にも取り組み、素反応の活性化障壁およびエネルギーダイアグラムを求めた。

・触媒創製評価グループ (瓜田グループ)

その場観察によりメタン転換触媒反応の原理を解明するためには、触媒ナノ粒子のサイズ・形状などを制御し、その場観察に適したサンプルを作製する必要がある。そこで今年度は、Ni ナノ粒子合成時のキャッピング剤および還元剤を検討し、形態制御した Ni ナノ粒子の合成および NiAu 合金ナノ粒子の合成に試みた。キャッピング剤および還元剤としてオレイルアミンを用いた場合に均一なサイズおよび形状を有する Ni ナノ粒子が得られ、その合成条件を明らかにした。

[T1] R.L. Arevalo, S.M. Aspera, M.C. Escaño, H. Nakanishi, H. Kasai, "Tuning methane decomposition on stepped Ni surface: The role of subsurface atoms in catalyst design", *Scientific Reports*, vol.7, 13963 (2017).