

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. 研究成果の概要

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、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、世界最高水準の原子分解能電子顕微鏡(TEM)その場観察を主軸に、放射光分光分析、理論計算、ナノ触媒の合成・触媒活性評価を行い、メタン転換触媒反応を支配する原理・因子を解明し、革新的メタン転換触媒の開発に取り組む。2 年目にあたる 2018 年度は、計測環境の整備を進めるとともに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。研究成果の概要を以下に述べる。

### ・その場計測グループ(松村グループ)

差動排気型ガス雰囲気試料室を有する環境 TEM を用いて酸化物担持 Ni ナノ粒子触媒のメタンガス雰囲気中での原子分解能観察を実施した。Ni 上でメタンガス分解によって生じた炭素原子が金属 Ni に固溶することで六方晶の Ni 炭化物が形成され、その後に Ni 炭化物の(0001)面上にグラファイトの(0001)面が生成することを明らかにした。また MEMS 隔壁型ガスセルホルダーとガス分析システムを導入し、大気圧のガス環境下でその場観察ができる環境を構築するとともに、大気圧ガス雰囲気下でのナノ粒子の原子分解能 TEM/STEM 観察が可能であることを確認した。

放射光ビームラインでは、昨年度に導入した X 線吸収分光(XAFS)イメージングシステムを用いてガス雰囲気処理の異なる酸化物担持 Ni 触媒の XAFS トモグラフィー解析を行い、3 次元再構成像から局所的な Ni ナノ粒子の分布状態や化学状態変化を捉えることに成功した。

### ・理論解析グループ(中西グループ)

天然ガス(メタン)と二酸化炭素から、有用な合成ガス(水素と一酸化炭素の混合ガス)を作り出すドライフォーミング触媒反応について第一原理計算とキネティック・モンテカルロ法による計算

機シミュレーションを行い、NiとRu表面での活性種生成過程の活性化エネルギーや温度依存性などに関する定量的知見を得た。これらの知見は、効率的な(安価、高活性、長寿命)な新規触媒をデザインする今後の展開に対して重要である。

・触媒創製評価グループ(瓜田グループ)

TEM その場観察に適したサイズ・形状を有したNi触媒/SiO<sub>2</sub>担体を作製した。プロセス条件の検討を行い、(111)面が優先的に露出した20 nm程度のナノプレート状のNi粒子(Ni<sub>NP</sub>)を高収率で得ることを可能にした。さらにNi<sub>NP</sub>の表面を部分的にAuで修飾したNi(Au)粒子も作製した。SiO<sub>2</sub>担体は中空構造のナノロッドとして、通常の担体と比較してTEM像におけるSiO<sub>2</sub>のコントラストを低減してNi触媒の鮮明な電子顕微鏡観察を可能にした。これらによって作製した触媒について、形状未制御のNiO/SiO<sub>2</sub>を還元して得たNi/SiO<sub>2</sub>触媒とのメタン分解反応の比較を行ったところ、表面ステップ部位の少ないNi<sub>NP</sub>は形状未制御の触媒よりカーボンの析出を伴う反応が抑えられ、さらにAu修飾のNi(Au)では全く反応が確認されなかった。以上の反応性の違いは、昨年度の中西グループの理論計算結果によって予測されており、理論との良い対応が得られた。

【代表的な原著論文】

- ・ Ryan Lacdao Arevalo, Susan Menez Aspera, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, Susumu Yamaguchi, Koichiro Asazawa, "Adsorption of carbohydrazide on Au (111) and Au<sub>3</sub>Ni (111) surfaces", *Catalysis Letters*, **148** (2018), No.4, 1073-1079.
- ・ Ayaka Sato, Shuhei Ogo, Keigo Kamata, Yuna Takeno, Tomohiro Yabe, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Michikazu Harac and Yasushi Sekine, "Ambient-temperature oxidative coupling of methane in an electric field by a cerium phosphate nanorod catalyst", *Chemical Communications*, **55** (2019), 4019-4022.
- ・ Ryan Lacdao Arevalo, Susan Meñez Aspera, Hiroshi Nakanishi, "Sulfation of a PdO (101) methane oxidation catalyst: mechanism revealed by first principles calculations", *Catalysis Science & Technology*, **9** (2019), 232-240.

## § 2. 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 (研究機関別)

- 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
    - (1) 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
    - (2) 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
  - ・モデル触媒 (Ni(Au)@Ni) の合成
  - ・その場観察に適した担体 (SiO<sub>2</sub>) の合成
  - ・メタン分解能の評価