

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  
2017年度採択研究代表者

2019年度 実績報告書
-----------------

松村 晶

九州大学大学院工学研究院／超顕微解析研究センター  
教授・センター長

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。3年目にあたる本年度は、メタン転換触媒であるNi触媒を中心にガス雰囲気でのその場観察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)

環境TEMを用いて酸化物担持Niナノ粒子触媒上のメタン分解反応に伴う炭素析出過程について原子分解能観察を実施した。本年度は、Niナノ粒子上でのメタン分解により生じた炭素がNi中に固溶し、Niの結晶構造が六方晶系に変化する過程を詳細に調べ、中西グループと連携して炭素固溶に伴う炭化物の形成過程を原子スケールで明らかにした。また大気圧ガス反応雰囲気その場TEM実験を行うために、MEMS隔壁式ガスホルダーを用いるTEM室にシリンダキャビネットや配管工事を行い、大気圧のガス反応雰囲気で原子分解能TEM観察が行える環境を整備した。MEMS隔壁式ガスホルダーを用いて酸化物担持Ni触媒について大気圧のメタンおよび二酸化炭素の1:1混合ガスによるドライフォーミング反応環境下でのその場観察を実施し、触媒上の炭素析出をTEM内で確認することに成功した。

放射光ビームラインでは、メタン触媒反応後の酸化物担持Ni触媒のビーズについて2DのXAFSイメージング解析を行い、ビーズの表面と内部でNiの酸化状態が異なることを明らかにすると共に、ガス雰囲気中でその場XAFSイメージング測定を行うためのガラスセルを開発した。

### ・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)

瓜田グループでは、中西グループによるAu添加によるコーキング抑制及びNi結晶のステップサイトからのコーキング発生予測を元に、サイズ制御されたAuNi合金ナノ粒子、サイズ及び結晶面が制御されたNiナノ粒子の合成を行い、加えて電子顕微鏡によるその場観察に適した形状・サイズを持つ担体の合成を試みた。また、CH<sub>4</sub>のドライフォーミング(DR)反応における触媒活性を向上させる構造因子(異種元素の導入効果や担体効果)の探索を実施した。AuNiナノ粒子については、粒径12nm程度のAuコアNiシェルのコアシェル型粒子

の合成法を確立した。また、ガルバニ置換反応による AuNi 固溶合金ナノ粒子合成の可能性を示した。Ni ナノ粒子については、20 nm 程度の(111)面が優先的に析出したナノプレート及び多面体ナノ粒子の合成法を確立し、(100)面析出についても面制御が可能であることを示した。TiO<sub>2</sub>担体は、収量が低いもののルチル・アナターゼ型の直径 20 nm、長さが 50 ~ 300 nm のナノロッドを作製することに成功した。DR 反応評価より、Ni ナノ粒子中の残存酸素 (NiO 成分)、(111)面制御によりコーキング量が抑制されることが明らかとなった。AuNi 固溶合金ナノ粒子は、500°C以上で水素収率が低下しており、コーキングが本温度以上でコーキングが進行したと考えられる。また、SiO<sub>2</sub>担体及び TiO<sub>2</sub>担体を用いた Ni ナノ粒子触媒の DR 反応の比較から、水素収率は SiO<sub>2</sub>系に対して TiO<sub>2</sub>系担体が高いことが示唆された。

#### 【代表的な原著論文】

- Ryan Lacdao Arevalo, Susan Meñez Aspera, Roland Emerito Otadoy, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, “Adsorption of CH<sub>4</sub> and SO<sub>2</sub> on Unsupported Pd<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O(101) Surface”, *Catalysis Letters*, **150** (2020), 1870–1877.
- 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, Masahiro Miyauchi, “Photocatalytic uphill conversion of natural gas beyond the limitation of thermal reaction systems”, *Nature Catalysis* volume 3 (2020), 148–153.
- Junko Matsuda, Tomokazu Yamamoto, Shinji Takahashi, Hiroshi Nakanishi, Kazunari Sasaki and Syo Matsumura, “In situ TEM Investigation of Microstructural Changes in Ni Catalysts Heated in a Methane Atmosphere”, 投稿中

## § 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  
超顕微解析研究センター、センター長)
- 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
  - (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、准教授)
- ② 研究項目
  - ・モデル触媒 (結晶面制御 Ni、AuNi 合金) の合成
  - ・その場観察に適した担体 (TiO<sub>2</sub>) の合成
  - ・メタン改質能の評価