

多様な天然炭素資源の活用を資する革新的触媒と創出技術
2017年度採択研究代表者

2021年度 年次報告書

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

(1) その場計測グループ(松村グループ)

シリカ担持 Ni 触媒とセリア担持 Ni 触媒のメタンドライリフォーミング(DRM)反応におけるその場観察を中心に研究を進め、それぞれのガス雰囲気における Ni ナノ粒子の酸化状態を明らかにした。またゾルゲル法により合成した遷移金属を含むペロブスカイト型の酸化物を水素還元することで、酸化物表面に Ni 金属ナノ粒子を析出させた Ni/LaMn_yNi_{1-y}O₃ 触媒の合成に成功した。

放射光ビームラインを用いて、Ru/Al₂O₃ 触媒試料の DRM 反応における Ru L 吸収端に着目したその場 XAFS 実験を実施した。同時に計測した試料通過後のガス質量分析で DRM 反応の進行が確認された 425 °C 以上の温度において、Ru L 吸収端の微細構造に大きな変化が見られ、Ru の化学状態の変化と DRM 反応が同時進行することが明らかになった。

(2) 理論解析グループ(中西グループ)

Ni 表面の原子ステップでのメタン分解反応からテラス部での酸化反応につながる一連の DRM 反応に焦点をあて、第一原理計算により求めた活性化エネルギーなどのパラメーターを用いたキネティックモンテカルロ反応シミュレーションを実施した。DRM 反応では CH₄ 分解の活性サイトにおいて CO₂ と CH₄ の吸着が競合するとともに、メタンの分解反応では吸着水素の表面拡散が重要であることが明らかになった。

(3) 触媒創製評価グループ(瓜田グループ)

理論解析グループによってなされた触媒設計に基づき、Au ナノ粒子(NP)の表面を Ni で覆った Au@Ni NP の合成法の最適化を行い、これまでよりも簡便かつ多量に Ni 層の厚みが異なる Au@Ni NP の合成を可能にした。一方、その場計測グループにおけるその場計測の結果と既存の触媒反応評価法で得られた結果の関係を明確にすべく、DRM 活性試験の評価法の構築・モデル触媒の創製を進めた。

§ 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/超顕微解析研究センター 教授/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
 - ・ 電子線ホログラフィーによる触媒活性点周辺の電磁場解析
 - ・ 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 准教授)
- ② 研究項目: 新規メタン転換触媒創製と活性評価
 - ・ モデル触媒 (結晶面制御 Ni、AuNi 合金) の合成
 - ・ メタン改質能の評価
 - ・ その場計測解析結果と既存の触媒反応解析結果の関係解明

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Boosting reverse water-gas shift reaction activity of Pt nanoparticles through light doping of W”, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 9, No. 28, pp. 15613-15617 (2021).
- 2) “Coadsorption of Hydrazine and OH on the Ni(211) Surface: A DFT Study”, *Surface Science*, Vol. 712, No. 121931, pp. 1-9 (2021).
- 3) “Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde over a Silica-Supported Cobalt Single-Atom Catalyst”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 126, No. 4, pp. 1785-1792, (2022).
- 4) “Charge partitioning by intertwined metal-oxide nano-architectural networks for the photocatalytic dry reforming of methane”, *Chem Catalysis*, Vol. 2, No. 2, pp. 321-329, (2022).