

戦略的創造研究推進事業 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」
研究課題「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」

研究終了報告書

研究期間 2017年 10月～2022年 3月

研究代表者：松村 晶
(国立高等専門学校機構・
久留米工業高等専門学校、校長)

§1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、世界最高水準の原子分解能電子顕微鏡 (TEM) その場実験環境を整備し、それを主軸にして放射光分光分析、触媒反応過程の理論計算ならびに理論から予測される新たなナノ触媒の合成と触媒活性評価を組み合わせることで、メタン転換過程の原子・分子レベルの原理解明を進め、新たな革新的メタン転換触媒の開発に取り組んだ。

その場計測を担当する松村グループでは、大気圧までの触媒ガス反応雰囲気での原子分解能その場 TEM 観察と反応ガス分析を可能にする実験設備を整備した。そして代表的なメタン転換触媒である担持型 Ni 触媒のドライリフォーミング反応雰囲気中での触媒の構造・状態変化のその場計測を進めた。その結果、Ni 触媒では 300 °C 付近の比較的低温でもメタンの分解が進んで、そのために Ni ナノ粒子が炭素との固溶体を形成して結晶構造が *fcc* から *hcp* に構造相転移することが動的挙動として初めて明らかになった。さらに、CeO₂ に担持した Ni 触媒をメタンドライリフォーミング反応に供したところ、Ni 触媒周辺で担体中の Ce が 4 価から 3 価に還元されることが明らかとなり、ドライリフォーミング反応の反応中心では強い還元雰囲気になることが実験的に明らかにされた。理論解析を担当する中西グループの第一原理計算により、Ni 触媒粒子の表面ステップを貴金属で修飾することによりコーキングが抑制されることが示され、Ni 表面のテラス部でのガス分子反応も含めてメタンドライリフォーミング反応の微視的速度論を展開したところ、表面を貴金属で修飾することによって反応効率が大きく上がることが示された。そのコンセプトに基づき触媒創生の瓜田グループは、Au 修飾 Ni 基触媒や表面方位を制御した Ni 触媒の開発を進め、Au 修飾 Ni 基触媒では炭素析出が大幅におさえられることが実験的にも確認された。さらに本領域の他研究チームが開発した新規触媒についても原子レベルでの構造、状態を高分解能電子顕微鏡解析で解明して、それらの活性原理の解明に貢献した。

本研究で構築した原子分解能電子顕微鏡やシンクロトン放射光によるガス反応その場観察システムは、文科省マテリアル先端リサーチインフラ事業 (ARIM) によって国内外の研究者に広く利用開放される予定である。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. Ni 触媒ナノ粒子上のコーキング過程の前駆現象を解明

概要： 環境 TEM による Ni ナノ粒子触媒上のメタン分解過程の原子分解能その場観察により、Ni ナノ粒子触媒では 300 °C 付近の温度でメタンの分解が起こり、六方晶の炭素固溶体 NiC_x が形成され、粒子形状が著しく変化することを初めて明らかにした。400 °C 以上に温度が上昇すると六方晶 NiC_x の表面にグラファイト層が生成して粒子全体がグラファイトに覆われるコーキングが生ずる。

2. CeO₂ ナノ粒子の原子スケールでの還元挙動の解明

概要： 様々な触媒反応において触媒担体として用いられる CeO₂ ナノ粒子について、ガスセルホルダーを用いて各温度で水素還元処理を行った直後に電子損失エネルギー分光 (EELS) によりスペクトラムイメージング測定を行うことにより、それぞれの反応条件における Ce³⁺/Ce⁴⁺ の分布状態の原子スケールでの可視化およびスペクトル変化を明らかにした。

3. メタン改質触媒の耐コーキング被毒のマテリアルデザイン

概要: Ni の平滑(111)表面、(111)表面ステップ、ならびに Ru(0001)表面におけるメタン分解反応の特性を、第一原理計算によって解明し、Ni(111)ステップはメタン分子から原子状炭素まで分解するのに対して、Ni の平滑(111)表面や Ru 表面では CH*までの分解に止まることを明らかにして、Ni 触媒で顕著なコーキング被毒が Ru では抑制される電子論的起源が解明された。この結果から Ni の表面ステップの触媒活性をブロックせず、耐コーキング被毒のマテリアルデザイン法を提案した。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. 反応ガス雰囲気中に置かれた触媒のオペランド原子分解能観察手法の確立

概要: MEMS 隔壁型ガスセルホルダーに大気圧の反応ガスを流通させ、触媒反応を質量分析器とガスクロマトグラフ装置で追跡しながら、その場電子顕微鏡観察およびエネルギー分散型 X 線分光、電子損失分光による状態解析を原子分解能で行える装置および技術を確認した。開発した手法は、メタン変換反応のみならず、さまざまな触媒反応に応用可能であり、今後の触媒開発に大きく寄与すると期待される。既にいくつかの大学、企業からガス雰囲気その場観察の相談を受けている。

2. 低温におけるコーキング抑制の可能性

概要: 上記のようにメタンガス雰囲気での高分解能電子顕微鏡観察から、Ni ナノ粒子触媒は 300°C付近の低い温度で十分にメタン分子を分解する高い活性を有しており、かつ分解によって生じた炭素原子は Ni 粒子に溶け込んで六方晶の炭素固溶体を形成することが世界で初めて明らかになった。このことは、Ni 触媒で 300°C付近の低温で表面コーキングによる活性劣化を抑えたメタン変換反応を実現する可能性を示唆する知見である。

3. 触媒表面での分子反応速度論的解析

概要: ガス分子の触媒表面での吸着・分解・脱離過程を、第一原理計算によるエネルギー準位解析に加えて、イジングモデルによる速度論的モンテカルロ計算を行うことで、触媒表面での原子・分子レベルの局所的反応速度論についての第一原理的な解析を可能にし、メタンのドライリフォーミング過程について温度やガス分圧依存性と共に触媒活性に有効に働く触媒表面状態を初めて明らかにした。この成果は、同過程を実現する高効率触媒の開発に原理的な大きな指針を与える。

< 代表的な論文 >

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

概要: Ni の(111)ステップでのメタン分解反応についての第一原理計算ソフトウェアである VASP を用いて一般勾配近似(GGA-PBE)、分散補正(Grimme DFT-D2)の下で密度汎関数理論(DFT)計算を行い、Ni の(111)ステップ上での CH*から C への乖離反応では炭素原子とステップ下のサブ表面 Ni 原子との結合が C の吸着構造を安定化させており、ステップのサブ表面 Ni 原子を Ir, Pt, Au などの貴金属で置き換えることにより CH*から C への生成反応を抑え、

コーキングを抑制できる可能性があることを示した。

2. J. Matsuda, T. Yamamoto, S. Takahashi, H. Nakanishi, K. Sasaki, S. Matsumura, “In-situ TEM Investigation of Microstructural Change in Ni Catalysis Heated in a Methane Atmosphere”, *ACS Applied Nano Materials*, **4**, 2, 2175-2182, (2021).

概要：環境 TEM を用いて Ni/MgO-Al₂O₃ 触媒について 30 Pa のメタン雰囲気です室温から昇温させながら原子分解能その場 TEM 観察を行った。300 °C付近の温度で Ni 上でのメタン分解により生じた炭素原子が固溶していくことにより、六方晶の炭素固溶体 NiC_x が形成され、その後 400 °C以上の温度で Ni 表面にグラファイトが生成することを明らかにした。また第一原理計算により Ni 中の固溶炭素濃度が 15 at%を超えると面心最密構造よりも六方晶の方がエネルギー的にも安定であることが確認された。

3. S. Shoji, X. Peng, A. Yamaguchi, R. Watanabe, C. Fukuhara, Y. Cho, T. Yamamoto, S. Matsumura, M. W. Yu, S. Ishii, T. Fujita, H. Abe, M. Miyauchi, “Photocatalytic uphill conversion of natural gas beyond the limitation of thermal reaction systems”, *Nature Catalysis*, **3**, 148-153, (2020).

概要：紫外線照射によって低温でメタンドライリフォーミング反応を効率良く進行させる新たな触媒 Rh/SrTiO₃ を開発した。紫外線励起によって形成される電子と正孔が、それぞれ担体の SrTiO₃ 表面上でのメタン分解と Rh 金属表面での CO₂ 還元を促進することが示された。このとき、SrTiO₃ の O²⁻格子イオンも反応に関わることも明らかとなった。高分解能電子顕微鏡観察によって担体並びに担持された Rh ナノ粒子の状態は反応に対して極めて安定であることが示された。この研究で明らかになった原理は様々な触媒の活性化に応用できることが期待される。

§2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「松村・吉岡」グループ

研究代表者: 松村 晶

(国立高等専門学校機構 久留米工業高等専門学校 校長)

主たる共同研究者 吉岡 聰 (九州大学 大学院工学研究院 助教)

研究項目

- ・ 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

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)

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

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)

研究項目

- ・ 原理解明に向けたモデル触媒 (結晶面制御、理論計算を基づく合金設計) の構築
- ・ 電子顕微鏡その場観察に最適化した担体の構築及び担体効果の検討
- ・ 実反応場におけるナノ粒子触媒の構造解析及び活性評価
- ・ 低温での利用を可能とする新規触媒の創製

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

本研究では直接の研究課題に加えて、CREST・さきがけ領域にまたがる様々な研究課題に対して、電子顕微鏡・シンクロトン放射光解析の基盤的な「触媒計測・評価チーム」として、計測・評価の視点から横断的な研究協力・支援を積極的に行ってきた。そのため領域内では、阿部チーム(物質・材料研究機構ならびに東京工業大学)、高橋チーム(北海道大学ならびに熊本大学)、鎌田教授(東工大)や小河博士(早稲田大学)、邨次博士(名古屋大学)と共同研究を進めた。

企業とは、メタン水蒸気改質に高い効率を示す Ni ナノ粒子触媒を商品化している戸田工業(株)の研究技術者である高橋真司氏に研究協力者に参加していただくことで、触媒創成や原子・分子レベルの反応原理と実反応との関連について、企業の立場から常に助言をいただくことができた。

本研究チームは、前述のように文科省マテリアル先端リサーチインフラ事業 (ARIM) に参画しており、国内外の産学官研究者とは、共同利用研究を通してさらに広く研究ネットワークを構築していくことになる。