

「革新的触媒の科学と創製」  
2017 年度採択研究者

2019 年度 実績報告書
------------------

橋本綾子

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点・電子顕微鏡ステーション・ナノ材料科学環境  
拠点 主任研究員／筑波大学大学院数理物質科学研究科 准教授

触媒設計に向けた In-situ TEM 観察により活性点の微視的解明

## § 1. 研究成果の概要

透過型電子顕微鏡(TEM)は、原子レベルで材料の構造を観察、分析できる手法で、触媒の研究でもしばしば利用されている。しかしながら、触媒反応を観察するin-situ観察・分析のためには、触媒反応環境を顕微鏡内に形成させる機構が必要である。本研究では、TEM試料ホルダーを中心にしたin-situ観察システムを構築してきた。それを用い、メタン転換触媒をガス雰囲気中で加熱しながらin-situ観察・分析を行うことにより、触媒の活性点に関する知見を得ることを目指す。

試料ホルダーシステムを用いて、メタン転換反応の一つであるドライリフォーミング反応(DRM:  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ )中のNi系触媒を観察した。 $\text{CH}_4$ と $\text{CO}_2$ の混合ガス(約0.3 Pa)を触媒近傍に導入し、450、550、650 °Cと温度を変ながら、TEMによるin-situ構造観察だけでなく、電子エネルギー損失分光法(EELS)を活用し、元素や化学結合状態のin-situ分析も行った。今年度は主に、CRESTで開発されたナノ相分離触媒(Ni#YO<sub>x</sub>)の観察し、その結果を考察した。この触媒は、NiとYO<sub>x</sub>相が数十nmのオーダーで分離したもので、DRMにおいて高い活性を示すことが報告されている[1]。

DRM条件下で、Ni相(粒子)、YO<sub>x</sub>(担体)、ナノ相分離Ni#YO<sub>x</sub>相領域における構造や化学結合状態の変化を調べた。反応前は、表面付近のNi粒子は大気に触れていたため酸化し、中央部分のナノ相分離相のNiは金属的であることが確認できた。そこに、ガスを導入し、温度を上げていくと、DRM環境下ではどちらのNi相も還元されていくことが分かった。また、DRM環境下でもナノ相分離相は構造が変化しないのに対し、Ni粒子は形状変化を起こすことも分かった。これらの観察結果や触媒反応評価から、ナノ相分離Ni#YO<sub>x</sub>のDRM反応の素過程を考察した。

### 参考文献

[1] S. Shoji, et al., Chemical Science, 10 (2019) 3071.