

客員所員を経験して

筑波大学数理物質系 教授 中村 潤児

2013年度の客員所員を1年間担当させて頂きました。私は、30年近く前に、物性研の国内留学制度で正味2年間お世話になりました。当時の六本木にあった物性研宿舎に住み込み、研究生活を謳歌していました。私にとって、物性研は、研究に没頭できる理想郷のようなところでした。当時の表面物性部門はたいへん活気に溢れ刺激的でした。貯水用のプールで泳いだことも懐かしく思い出されます。今回、物性研に戻ってきたような感じがして、懐かしさと同時にいろいろと励まされるところもありました。

昨年度は、ナノスケール物性研究部門の吉信淳教授にお世話になりました。吉信先生とは、JSTのACT-Cプロジェクトで現在共同研究を活発に行っています。プロジェクトの目標は、二酸化炭素を燃料・化学原料として重要なメタノールに室温で転換する触媒を、学理主導で設計することです。Cu/ZnO触媒を使うと523Kでメタノールに転換することができますが、室温で働く触媒システムを構築できればメタノール製造のエネルギーを大幅に削減できます。チャレンジングなテーマですが、これは夢ではなく、表面科学と計算科学との密接な連携による学理主導の触媒設計により可能になると考えています。

学理主導の触媒設計とは、メカニズムや表面素過程を詳細に調べ、それらを再構築して活性触媒を予測するというものです。触媒表面は大変複雑であり、多くの素過程が同時に進行し、複数の触媒成分が存在し、反応条件によって表面構造や速度論が複雑に変化します。したがって、単結晶表面などのモデル触媒を使った表面科学実験が、学理の実験面で必要不可欠です。さらに計算科学では、素過程の速度論的・電子的情報を集積して、大規模高速シミュレーションによって触媒を設計します。コンピュータの登場によって、触媒開発は新たな時代に突入すると予想されますが、その先駆けを目指すものです。その目標のために表面科学、計算科学、触媒調製の研究者からなる研究組織をつくりました。表面科学では、吉信グループが放射光を用いた最先端表面科学研究を進めます。電子理論は、既に私とメタノール合成の共同研究をしてきた大阪大学の森川教授のグループが担当し、超並列量子シミュレーションによる触媒デザインを行なっています。私は、表面科学(特に反応ダイナミクス研究)とナノカーボンを用いた触媒設計の融合研究を推進しています。

最近の成果をひとつ紹介したいと思います。これまでの我々の研究で、CO₂分子がCu表面上での原子状水素と直接反応して、ホルメート(HCOO)を生成するという反応機構が示唆されました。これはEley-Rideal型反応機構(以下、ER機構)と呼ばれ、その存在はほとんど知られていません。通常の表面反応機構は、表面と熱平衡にある吸着種どうしが衝突して会合反応をするLangmuir-Hinshelwood機構です。ER機構の特徴は熱的非平衡的な反応である点です。通常の触媒反応では、触媒も反応ガスもすべて熱的平衡状態で反応が進行します。もし、このER機構が正しければ触媒反応に必要な振動エネルギーや並進エネルギーを選択的に供給することにより効率的に反応を進行させることができます。ACT-Cプロジェクトの研究では、原子状水素を吸着させたCu(111)表面を150Kに冷却し、その表面に並進および振動エネルギーを励起したCO₂分子線を衝突させたところ、予想通りホルメートが生成することが確認されました。すなわち、表面が低温であってもCO₂にのみエネルギーを供給すれば反応が進行することを世界で初めて実験的に観測しました。さらに、第一原理計算結果は実験結果をよく説明し、i) CO₂が表面水素に接近するために並進エネルギーが必要なこと、ii) 接近後にO-C-O軸が屈曲し、活性化障壁の40%程度は振動エネルギーを要すること、iii) CO₂が直接水素原子をアタックすることを示しました。これはstate-to-state chemistryを触媒反応で展開できることを意味します。現在、この反応ダイナミクスを詳細に調べていますが、同時に、応用として、新しいタイプのエネルギー選別型反応器を試作してメタノール合成を低温で実施することを目指しています。

本プロジェクトではCu表面におけるCO₂の解離に関する理解が進み、83KでCO₂がCuのステップ表面で解離することを見出し(吉信グループ)、CO₂解離の構造依存性を第一原理計算で調べました(森川グループ)。最近、雰囲気光電子分光システムがSPRING-8 BL07LSU(東大ビームライン)に納品され、組立・調整作業、性能達成の確認をし、20 mbar 窒素ガス雰囲気中で光電子分光スペクトルの測定に成功しました。反応雰囲気下で精密表面解析の準備が整いました。触媒開発では、グラフェン担持触媒の研究が進んでいます。ACT-Cプロジェクトは3年目に入るところですが、学理主導の触媒開発に手応えを感じているところです。

