

## Ni サブナノ粒子の精密合成とメタン活性化挙動の解明

(科学大化生研<sup>1</sup>・東大院理<sup>2</sup>・東大生研<sup>3</sup>・東大院工<sup>4</sup>) ○菊地 優真<sup>1</sup>・森合 達也<sup>1</sup>・吉田 将隆<sup>1</sup>・Augie Atqa<sup>2</sup>・塚本 孝政<sup>3,4</sup>・今岡 享稔<sup>1</sup>・山元 公寿<sup>1</sup>

Precision synthesis of nickel sub-nanoparticles and investigation of their methane activation behavior (<sup>1</sup>*Lab. Chem. Life Sci., Institute of Science Tokyo*, <sup>2</sup>*Graduate School of Science, The University of Tokyo*, <sup>3</sup>*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*, <sup>4</sup>*Faculty of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yuma Kikuchi,<sup>1</sup> Tatsuya Moriai,<sup>1</sup> Masataka Yoshida,<sup>1</sup> Atqa Augie,<sup>2</sup> Takamasa Tsukamoto,<sup>3,4</sup> Takane Imaoka,<sup>1</sup> Kimihisa Yamamoto,<sup>1</sup>

Sub-nanoparticles (SNPs) with a diameter of about 1 nm have unique geometric structures and reactivity depending on the atomicity. In this work, we succeeded in the precise synthesis of Ni SNPs with various atomicity by the template method using the original dendrimer<sup>1)</sup>. We subsequently applied the Ni SNPs as the catalysts in the non-oxidation coupling reaction of methane (NOCM), resulting that they demonstrated high catalytic performance compared to that of Ni bulk and nanoparticles. In addition, XANES and EXAFS spectral changes during the NOCM using Ni SNPs were observed through in-situ measurements (Fig. 1). It suggests that the reaction behavior of Ni SNPs depended on the atomicity.

**Keywords :** Sub-nanoparticle; Nickel; Methane; Non-Oxidative Coupling; XAFS

粒径約 1 nm 程度のサブナノ粒子は、核数に依存した幾何構造や反応性を示す。本研究では、当研究室が独自に開発した dendrimer 鑄型法<sup>1)</sup>を採用することで、核数の異なる Ni サブナノ粒子の精密合成に成功した。また、これらをメタンの非酸化カップリング (NOCM) 反応に触媒として応用したところ、Ni バルク体や Ni ナノ粒子と比較して、非常に高い活性を示した。さらに、in-situ XAFS 解析からは、NOCM 反応の進行に伴う XANES・EXAFS スペクトルの変化を確認した (Fig. 1)。XANES スペクトルにおけるホワイトラインの変化は、Ni 原子とメタンもしくは反応中間体との結合に由来するものだと考えられる。また、これらの変化度が核数によって大きく異なったため、反応中における Ni サブナノ粒子の反応挙動が核数毎に異なることが示唆された。

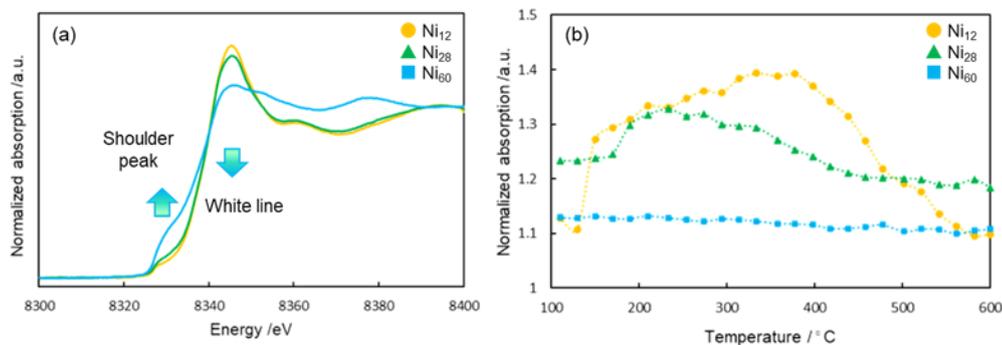


Fig. 1. (a) Ni K-edge normalized XANES spectra in NOCM at 300°C and (b) the transition of adsorption on white line of Ni<sub>12</sub>, Ni<sub>28</sub> and Ni<sub>60</sub> during NOCM reaction.

1) T. Moriai *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23051–23055.