

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：82626
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22560664
 研究課題名（和文） 精密構造制御されたAu-酸化物ハイブリッドナノ粒子の生成と触媒作用の研究
 研究課題名（英文） Generation of precisely structure-controlled Au-oxide hybrid nanoparticles and their catalytic activities
 研究代表者
 古賀 健司 (KOGA KENJI)
 独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員
 研究者番号：30356969

研究成果の概要（和文）：

Cu-Au 合金ナノ粒子の気相中熱酸化によって生成された、精密構造制御された2種類のAu-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子について、閉鎖循環反応装置によるCO酸化触媒活性の定量測定を行った。その結果、Cu₂O に対して相対的にAuが小さい目玉型形態を示す粒子よりも、Auが相対的に大きいドングリ型形態の粒子の方が、著しく高い触媒活性を示し、触媒活性と構造形態との強い相関を示す予備的な結果を初めて得ることができた。

研究成果の概要（英文）：

CO oxidation catalytic activities by precisely structure-controlled Au-Cu₂O hybrid nanoparticles with different morphologies (eye-ball-type and acorn-type) were measured using a closed recirculation reaction system. We observed the acorn-type particles showed much higher catalytic activities than the eye-ball type, suggesting that the morphology of hybrid nanoparticles is strongly influences their catalytic activity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：ヘテロ接合・触媒・複合ナノ粒子・電子顕微鏡・金ナノ粒子・構造制御

1. 研究開始当初の背景

貴金属担持酸化触媒は、ナノスケールのPt, Rh, Auなどの貴金属粒子がチタニア、アルミナ、シリカなどの酸化物上に担持された複合物質であり、化学物質合成、排ガス浄化など工業的な重要物質の1つである。それらの触媒作用は、担持酸化物のみならず貴金属粒子のサイズ・形状・分散度・結晶構造・表面組成・表面原子の電子状態などが、お互い相関を持ちつつ密接に関与していると言われ

てきた。しかしながら、これまでに貴金属粒子のサイズ・構造形態・酸化物との界面構造などを実際に精密に制御し、この問題へアプローチした研究は少数に留まっていた。

代表的な貴金属であるAuナノ粒子は、通常のfcc単結晶を示す形態である面取り8面体(T0)の他に、ナノサイズ領域に特有な正20面体(Ih)と5角10面体(Dh)を加えた3種類の形態を示す。内部構造の異なる3種類の粒子形態は、それぞれ表面構造も異なるため、

触媒活性等の表面反応が異なる可能性が指摘されてきた。しかしながら、Au 粒子構造形態の触媒作用への影響を調べた研究は少数例(D. A. H. Cunningham *et al.*, *J. Catal.* 177 巻, 1 頁, 1998 年; C. Mohr, *et al.*, *J. Catal.* 213 巻, 86 頁, 2003 年)に留まり、構造制御手法の欠落によって明瞭な結果が得られていなかった。

研究代表者は、ガス中蒸発法で生成した Au ナノ粒子について、気相熱処理実験を系統的・統計的に行い、粒子サイズ・温度、安定構造形態の定量的な関係を解明したことで、構造制御手法を確立させた (K. Koga & K. Sugawara, *Surf. Sci.* 529 巻, 23 頁, 2003 年; K. Koga *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 92 巻, 115507-1 頁, 2004 年。さらに近年、ガス中蒸発法で生成した Au-Cu 合金ナノ粒子の気相中高温酸化によって、Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子を生成し、Au と Cu₂O および界面接合構造を含めた全体の構造制御を行うことにも成功した (K. Koga and D. Zubia, *J. Phys. Chem. C* 112 巻, 2079 頁, 2008 年; K. Koga *et al.* 未発表)。

以上の研究背景のとおり、従来において非常に数多く行われてきた貴金属触媒の研究において、貴金属粒子の異種構造形態の生成制御技術や、貴金属-酸化物複合構造を 1 つの複合ナノ粒子として構造制御を施す技術などによって、モデル触媒を作成し、ナノレベル構造と触媒活性発現との直接的な相関関係に踏み込んだ研究はほとんど無かった。

2. 研究の目的

Au 担持酸化物触媒の最も基礎的な触媒反応である CO 酸化機構 ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$) について、従来の研究において様々な構造的要因が重要視されてきた。これまでの研究においては、触媒活性機構解明に向け、表面科学手法を用いたモデル触媒による実験、理論的アプローチ、第一原理計算等が数多く行われてきた。しかしながら、触媒試料は実用触媒も含め一般的に粉末状態であり、そのような現実に近い状態で機構解明に臨んだ研究はほとんど存在しない。触媒粉末を構成する 1 つ 1 つの粒子について、どのような構造が触媒活性に関係しているのかを実験的に解明することこそが、現実の触媒の機構の核心に迫るアプローチである。しかしながら、一般の触媒試料中の Au ナノ粒子の構造形態および Au/酸化物界面構造は、各々の粒子について非常に不均一であり、どのような構造や環境が触媒活性に最も寄与しているのかについて明らかにすることは、非常に困難である。そこで我々は、以下の 3 点について原子レベルでの構造制御を行うことを目指した。1 つは、個々の Au ナノ粒子の構造形態制御であり、もう 1 つは、Au/酸化物界面構造の制御であり、最後

に、酸化物粒子のサイズ制御である。これら 3 種類の構造因子を個々の粒子単位で制御することによる「モデル粉末触媒」の作成ができれば、構造因子と触媒活性データとの相関を定量的に得ることが可能となる。以上のように、本研究の目的は、原子レベルで構造制御を施した粉末状態において、様々な構造パラメータと触媒活性との相関データを取得し、触媒活性の構造的要因を実験的に解明することにある。

3. 研究の方法

(1) ガス中蒸発法によって Au と卑金属との合金ナノ粒子を気相中に生成させ、気相中で熱酸化させることによって、高度に構造制御された Au-酸化物ハイブリッドナノ粒子を生成させる。その際、Au と卑金属との組成を変化させることによって、Au と酸化物とのサイズ、接合界面構造などの構造パラメータを変化させて、CO 酸化触媒活性との相関を調べる。構造形態の詳細な観察と解析には、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いる。

(2) ガス中蒸発法と気相熱処理法によって、異種構造形態の Au ナノ粒子を制御させて気相中に生成させ、SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ 等の酸化物粒子表面上に担持させることで、Au ナノ粒子の構造のみを変化させた試料を作成し、CO 酸化触媒活性との相関を調べる。

4. 研究成果

(1) Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子の CO 酸化触媒活性の構造形態因子の解明

① Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子の生成とキャラクタリゼーション

Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子は、ガス中蒸発法で生成した Cu-Au 合金ナノ粒子を気相中で熱酸化させることによって作成した。装置内へ流入速度 0.4 L/min でヘリウムを導入し、油回転ポンプによって装置内の圧力を 2 kPa の減圧に保った。炭素と熱分解窒化ホウ素 (p-BN) の二重坩堝内に Cu-46at.%Au インゴットを設置し、高周波加熱によって 1200 °C で加熱した。以上の実験条件より Cu-4at.%Au 合金ナノ粒子がヘリウム中に生成された。ここで、ナノ粒子の Au 含有率が原料インゴットよりも減少したのは、Au の蒸気圧が Cu の蒸気圧よりも低いことに起因する。生成した合金ナノ粒子は、ヘリウムガスに加えられた、流入速度 0.2 L/min の酸素ガスとともに、1100 °C に加熱された石英管内へと運ばれ、高温熱酸化処理された。処理時間は 0.1 秒程度である。酸化後に生成した Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子は、捕集器内に設置した非晶質炭素膜上に希薄に自然付着させ、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察のための試料となった。詳細な高分解能 TEM 観察と解析により、Au 部

分(平均粒径 4 nm)と Cu₂O 部分(平均粒径 10 nm)は非対称的に結合し、両相の結晶学的方位は完全に一致し、ミスフィット転位が皆無なヘテロ接合が実現されていた。特に粒子の特徴としては、Au 部分の半分が Cu₂O 部分へ埋没し、全体として「目玉」の様な形態を示し、この種の形態の複合ナノ粒子の報告例は非常に少ない。この形態は、試料中の個々の粒子について非常に均一であり、金ナノ粒子/酸化物接合のモデル系として非常に有用である。

② Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子の大気圧流通系反応装置による CO 酸化触媒活性の評価

Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子の触媒活性測定用の試料を作成するために、バッファ粒子としてのシリカナノ粉末 (Sigma-Aldrich, 637238) の混合を試みた。このバッファ混合の理由は、個々のハイブリッドナノ粒子を孤立させた状態を作り出すためであるが、シリカを選択した理由は Au/SiO₂ の CO 酸化触媒活性が Au/Cu₂O に比較して非常に低いことが知られているためである。フラスコ内に装填したシリカ粉末に供給用チューブを接続し、それをハイブリッドナノ粒子が飛行する主ラインへ接続した。次に、粉末飛散用のヘリウムガスチューブをフラスコ内へ挿入した状態で、ヘリウムの流速を調節しながら、シリカ粉末をフラスコ内で飛散させ、シリカ粉末の主ラインへの供給速度をバルブにより調節した。しかしながら、主ライン内が減圧状態であるために、シリカ粉末の供給の制御は予想外に不安定となり、Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子とシリカ粉末をナノレベルで混合させることは容易ではなかった。不完全ながらも得られたバッファ粒子と Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子との混合試料について、大気圧流通系反応装置によって CO 酸化触媒活性を調べた結果、50%転化率が 215 °C を示す特性が得られた。アレニウスプロットにより既報の触媒と比較した結果、アルミナ担持金触媒などと同等の触媒性能を持つことがわかった。

③ Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子の減圧閉鎖循環反応装置による CO 酸化触媒活性の評価

研究分担者の所有する流通系反応装置を使用した Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子の触媒活性測定では、以下の2点の問題が生じた。1点は、試料量が多く得られない制約のために、流通系反応装置では数百°C の高温まで試料を加熱する必要があったが、これによりハイブリッドナノ粒子の融合の問題が生じた。シリカバッファ粒子がナノレベルで均一に介在しているなら、融合の問題は原理的に避

けることが可能であったが、混合状態が不均一であったために、反応終了後の試料では、オリジナルな粒子形態が部分的に失われていることが TEM 観察により明らかとなった。そこで、連携研究者の飯塚氏 (2012. 4. 18 より研究協力者へ変更) の所有する閉鎖循環反応装置による触媒活性評価に切り替えた。この手法では、反応ガスを数 10 torr の減圧に保ち、試料の存在する系を閉鎖空間として、系内のみでガスを循環させることで、触媒反応により発生した CO₂ ガスを液体窒素トラップにより捕集して、系内の圧力減少速度を定量的に測定する。この手法の大きな利点は、試料が微量な場合や、反応に乏しい場合でさえも、試料を高温に加熱すること無く、長時間の測定によって、触媒活性の定量データを得ることができることが可能であり、本研究の目的達成のために非常に合致した手法であった。Au ナノ粒子担持酸化物の CO 酸化の触媒機構については、「Au ナノ粒子の粒子径が 1~2nm 程度へサイズが減少するほど、急激に活性が高くなる」、「Au/酸化物の接合界面でのペリメータの長さに活性は比例する」などの結果が従来より出されている。そこで、Au と Cu₂O の体積比を変化させた2種の Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子を作成した。1つは Cu₂O に対して相対的に Au が小さい「目玉型」粒子 (金属元素中の Au の割合が 4at.%) であり、もう1つは Au が相対的に大きい「ドングリ型」粒子 (Au の割合が 32at.%) である。これらの粒子はバッファ粒子無しで、石英繊維フィルター上に堆積させた状態で測定試料とした。閉鎖循環反応装置を用いて CO 酸化触媒活性を測定した結果、「ドングリ型」粒子の試料の方が相対的に高い反応速度および低い活性化エネルギーを示した。一方、CO₃ 反応中間体の活性点への蓄積速度は「ドングリ型」粒子の方が相対的に速く、触媒活性の高さに強く相関していた。興味深いことに、「ドングリ型」粒子の Au の平均粒子径は 4 nm と、「目玉型」粒子の 2 nm よりも大きかった。以上の結果は、従来の報告にある、「Au のサイズが小さいほど触媒活性が高くなる」という結果には合致せず、触媒活性は、構造形態に大きく依存していることが強く示唆された。

④ 種々の問題点と今後の方針

以上の閉鎖循環反応装置での測定では、試料温度は最高でも 60 °C 程度と、粒子融合の問題を完全に回避できる温度領域のみでデータを得ることができることを確認した。しかしながら、産総研つくばセンター内の実験室で作成された試料を、反応装置が設置してある産総研関西センターへ送付し、そこで測定する場合に、試料は大気中で長時間保存される。そのような大気保存後の試料中の

Au-Cu₂O ハイブリッドナノ粒子は、大気中の微量水分と反応することで、Cu₂O の表面に OH 基が生成してしまう。また、様々なコンタミネーションにも曝される。これにより、触媒活性は非常に低くなってしまふことが実験的に明らかとなった。そのため、(1)-(3)の測定では、すべての試料について、減圧ヘリウム中 120 °C で脱水処理を行った。この処理温度は(1)-(2)の測定温度よりも低い、TEM により測定後の試料を調べた結果、粒子は部分的に融合していることがわかり、完全に粒子融合の問題を回避することができていないことがわかった。この問題を完全に排除するためには、試料を大気に曝さず、生成装置から閉鎖循環反応装置へ移設させることが必要不可欠となる。これを実現させるためには、生成装置と同じ部屋に新たに閉鎖循環反応装置を設置し、反応管中に直接粒子を捕集し、捕集後に反応管のコックを完全に閉めて、反応装置へ装着後に迅速に測定を開始するような体制が必要である。現在、そのような体制へ装置の設置、改造を行っている。今後、以上の新システムにより再度実験を行う予定である。しかしながら、以下の他の問題も判明した。近年、Au の表面に微量の Ag や Cu が存在することによって、酸化物に担持されていない状態であっても、CO 酸化触媒活性が発現することが報告された。そのために、(1)-(3)の実験で使われた粒子の Au 部分にどの程度 Cu が残存しているのかを調べる必要があったが、Au のサイズが非常に小さいために、電子回折や X 線回折から定量的に得ることは困難であった。それゆえ、得られた結果が、純粋に「形態効果」に因るものなのか、現時点では断定できない。そこで、Cu を 1~10% 含んだ同程度のサイズの Au-Cu ナノ粒子を生成し、その触媒活性を調べることで、「合金効果」の寄与を定量的に見積もる予定である。

(2) Au ナノ粒子の構造形態の CO 酸化触媒活性への構造形態因子の解明

3 種類の異なる形態の Au ナノ粒子の触媒活性の構造形態依存性を調べるためには、これらを、TiO₂、Al₂O₃ などの粉末粒子上に付着させなければならない、当初(1)-(2)のように、粉末粒子をライン内へ導入し混合捕集することを考えていたが、減圧下では非常に制御困難になることが明らかとなった。そのため、このテーマは先送りとなってしまったが、(1)-(4)での装置システムの改造によって、これら異種形態の Au ナノ粒子のみの触媒活性の定量測定が新たに可能となる。この場合、酸化物担体に接合されていない状態での触媒活性の評価となるが、そのような純粋な Au ナノ粒子の触媒活性の測定はほとんど例が無い上に、異種形態で活性に違いが出るかど

うかは全く未知領域である。今後はこの新たな課題について追及する予定である。

(3) その他の Au-酸化物ハイブリッドナノ粒子の生成とキャラクタリゼーション

① Au-SnO₂ ハイブリッドナノ粒子

(1)-(1)と同じ蒸発法による生成装置を使用し、Au-Sn 合金ナノ粒子をヘリウムガス中に生成し、気相中において酸素ガスにより約 0.1 秒間、700 °C で熱酸化させることによって、Au-SnO₂ ハイブリッドナノ粒子を得た。TEM 観察と電子回折により、Sn 酸化物は SnO₂ 相であることが確認された。

② Au-Al₂O₃ ハイブリッドナノ粒子

連携研究者の平澤氏の協力によって、合金ナノ粒子発生源として、レーザーアブレーション法による生成装置を用いた。装置内へ流入速度 0.5 L/min でヘリウムガスを導入し、油回転ポンプによって装置内の圧力を 1.6kPa の減圧に保った。Al-5at. %Au 合金のペレット (20 mm φ × 5 mm) を原料ターゲットとし、その表面へ Nd:YAG レーザーの第二高調波 (波長: 532 nm、出力: 90 mJ/pulse、繰り返し周波数: 10 Hz) を集光・照射することにより、ターゲット表面を瞬間的に蒸発させ、上記合金のナノ粒子の凝集体をヘリウムガス中に生成した。これら合金ナノ粒子凝集体はヘリウムガス流に乗って移動しつつ、予備加熱機構で焼結され孤立分散粒子化された後、流入速度 0.25 L/min の酸素ガスとともに、900 °C に加熱された石英管内へと運ばれ、高温酸化処理された。熱酸化処理時間は 0.01 秒程度である。以上により「目玉型」の Au-γ Al₂O₃ ハイブリッドナノ粒子が生成されたことが、TEM 観察と電子回折によって明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 古賀健司、Synthesis of structural well-controlled Au-Cu₂O composite NPs and their catalytic activity for CO oxidation、The 6th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications、2012 年 9 月 7 日、京王プラザホテル (東京都)
- ② 古賀健司、気相中熱処理法による金-酸化銅(I)へテロ接合ナノ粒子の生成と CO 酸化触媒活性、第 108 回触媒討論会、2011 年 9 月 21 日、北見工業大学 (北海道)
- ③ 古賀健司、金-酸化銅へテロ接合ナノ粒

子の生成と触媒活性、ナノ学会第9回大会、2011年6月2日、北海道大学学術交流会館（北海道）

- ④ 古賀健司、金一酸化銅複合ナノ粒子の生成と触媒作用、日本物理学会、2011年3月27日、新潟大学（新潟県）

〔産業財産権〕

○出願状況（計4件）

- ① 名称：立方体形又は四角柱形を有する岩塩型酸化物ナノ粒子と微細金属粒子との接合構造体、及び、その製造方法
発明者：古賀健司、平澤誠一
権利者：独立行政法人産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特願 2012-171339 号
出願年月日：24年8月1日
国内外の別：国内
- ② 名称：貴金属一酸化物接合ナノ粒子、及び、その高純度製造方法
発明者：古賀健司、平澤誠一、櫻井宏昭、越崎直人
権利者：独立行政法人産業技術総合研究所
種類：特許
番号：PCT/JP2012/052329(WIPO)
出願年月日：24年2月2日
国内外の別：外国
- ③ 名称：貴金属一酸化物接合ナノ粒子
発明者：古賀健司、櫻井宏昭、越崎直人
権利者：独立行政法人産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特願 2010-020993 号
出願年月日：23年2月2日
国内外の別：国内
- ④ 名称：貴金属一酸化物接合ナノ粒子の高純度製造方法
発明者：古賀健司、櫻井宏昭、越崎直人
権利者：独立行政法人産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特願 2010-020996 号
出願年月日：23年2月2日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古賀 健司 (KOGA KENJI)
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員
研究者番号：30356969

(2) 研究分担者

櫻井 宏昭 (SAKURAI HIROAKI)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・主任研究員
研究者番号：40357116

越崎 直人 (KOSHIKAZI NAOTO)
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員
研究者番号：40344197

(3) 連携研究者

平澤 誠一 (HIRASAWA MAKOTO)
独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・主任研究員
研究者番号：30321805

(4) 研究協力者

飯塚 泰雄 (IIZUKA YASUO)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門