

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24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686008

研究課題名（和文） 金微粒子触媒における微細構造と触媒機能に関する研究

研究課題名（英文） Study on the fine structures and catalytic properties of Au nano-particle catalysts.

研究代表者

秋田 知樹（AKITA TOMOKI）

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：80356344

研究成果の概要（和文）：貴金属微粒子触媒における触媒の構造と活性の関係を明らかにすることを目的に、モデル粉末触媒試料を作製して活性評価を行い、電子顕微鏡観察を行った。酸化物基板を用いたモデル触媒を作製して金微粒子と酸化物担体との界面構造を観察し、収差補正電子顕微鏡による観察から Au/NiO 界面で酸素を確認することができた。また、ガス導入による電子顕微鏡観察において Pt 粒子の可逆的な変化を観察し、温度による影響などを調べた。

研究成果の概要（英文）：In order to elucidate the relation between structure and catalytic property, TEM observations and activity measurements were carried out for the model powder catalysts. The model structure using metal oxide substrate was also observed by TEM, and aberration corrected TEM revealed the oxygen atomic layer exist between Au and NiO substrate. In-situ TEM observations in gas atmosphere were also carried out for the Pt nano-particle and reversible structure changes were observed by introducing gases in the various temperature conditions.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 5,200,000 | 1,560,000 | 6,760,000 |
| 2010年度 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |
| 2011年度 | 3,200,000 | 960,000 | 4,160,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 12,100,000 | 3,630,000 | 15,730,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：電子顕微鏡 触媒 微粒子 界面

1. 研究開始当初の背景

金微粒子を金属酸化物担体に担持した触媒では、金微粒子の粒子径に依存した触媒特性の変化（粒子径効果）や金属酸化物担体の種類に依存した触媒特性の変化（担体効果）が見られる。バルクでは触媒活性を持たない金が触媒機能を発現するメカニズムを理解するには、これらの効果を明らかにす

ることが必要であるが、それぞれの効果を明確に説明するには至っていない。これは精密な構造解析と、その機能の測定を両立させることが、困難であるからである。「粒子径効果」の本質と「担体との相互作用」が及ぼす影響を明らかにすることにより、触媒機能のメカニズムを明らかにできるものと考えられる。粒子径効果に対して非金属的なバン

ド構造を持ち始める 2 原子層の金が最も活性であるとの報告もあるが、近年この結果に対して否定的な説も出てきており、粒子径効果に対する結論も再び混沌とした状況になっている。触媒材料の構造解析のひとつとして電子顕微鏡 (TEM) は有力な手法である。原子スケールで構造を明らかにできることに加え、実用粉末触媒をそのまま観察できることは大きな利点である。

我々はこれまでに Au/CeO₂ 触媒において金微粒子が酸化・還元により構造が変化する現象などを見出した。ここでは電子線照射による金微粒子の構造変化が観察されているが、このような構造変化が触媒作用とどのように関係しているかは明らかになっていない。触媒の微細構造と触媒作用との関係を明確にしていくことが重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究では金を中心とした貴金属微粒子担持触媒材料における触媒機能解明を目指して新たな電子顕微鏡観察手法の開発を行い触媒構造の変化を原子スケールで観察しその触媒作用との関係を明らかにすることと触媒機能を担うとされている金属 - 酸化物界面の構造を原子レベルで調べることを目的とする。

3. 研究の方法

析出沈殿法、固相混合法を用いて、電子顕微鏡に適したサイズの酸化物担体を用いて触媒試料を調整し、固定床流通式触媒活性測定装置を用いて CO 酸化反応に対する触媒活性の評価を行った。構造解析には走査型電子顕微鏡と透過型電子顕微鏡を用いた観察を行った。ガス導入による構造変化のその場観察には独自に透過型電子顕微鏡 (Hitachi H-9000NAR) に四重極質量分析器とガス導入バルブを取り付けた電子顕微鏡を用いた。また金微粒子と酸化物界面の構造を観察するために酸化物基板を用いたモデル触媒を作製し、高分解能 TEM、HAADF-STEM 法 (JEOL JEM-3000F) により観察を行った。さらに収差補正機能をもつ電子顕微鏡 (FEI Titan3 G2 60-300) を用いて TEM, HAADF-STEM 観察を行った。

4. 研究成果

(1) 触媒調製と活性評価

従来の触媒材料では触媒活性を優先するため、電子顕微鏡の観察には不向きな構造を持つものが多かった。本研究では電子顕微鏡での微細構造観察を目的としているために、担体とする酸化物を比表面積が小さく、粒子サイズが大きいものを用い、金微粒子と担体の界面の観察に適した試料を作製し、触媒活性の評価も行った。結果としてみかけの触媒

活性は低下するが、構造評価と触媒活性評価を両立させた試料を作製することができた。図 1 に固相混合法 (SG)、析出沈殿法 (DP) で作製した Au/NiO、Au/Fe₂O₃、Au/SrTiO₃ 触媒の CO 酸化反応に対する触媒活性を示している。1 vol% の CO を含む混合ガスを反応ガスとし、反応温度に対する CO の転化率を示している。ここでは従来、共沈法で作製されていた Au/NiO、Au/Fe₂O₃ 触媒とこれまで、あまり検討されていなかった Au/SrTiO₃ を作製した。いずれも 50 m²/g 前後の高比表面積担体を用いた Au 触媒の活性には及ばないものの、100 以下での触媒活性が見られている。担体の粒子サイズは通常用いられる担体の 5~10 倍あることが TEM 観察より確認されている。エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) により、このような担体を用いた場合には、触媒調製時に仕込んだ金が十分に担体に担持されず、担持量が大幅に低下することが確認されている。

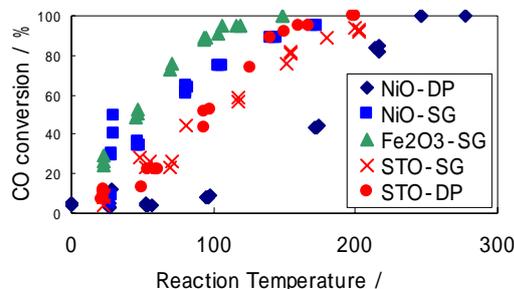


図 1 各種の酸化物に担持した金微粒子触媒の CO 酸化活性

(2) 電子顕微鏡観察

粉末触媒の観察

図 2 は固相混合法で作製した Au/NiO 触媒の高分解能 TEM 像と HAADF-STEM 像である。半球状の Au 微粒子が広い界面領域をもって担持されており、ここでは Au(111)[-110] // NiO(111)[1-10] の方位関係が見られ、他の酸化物担体と比べると比較的強い接着エネルギーを持っているものと思われる。このようにモデル触媒試料を用いることで活性評価とともに、界面の構造を原子スケール

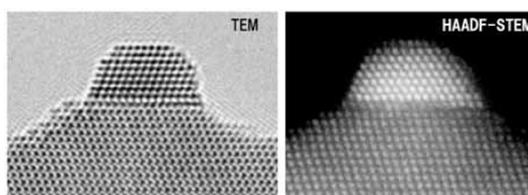


図 2 固相混合法で作製した Au/NiO 触媒の高分解能 TEM 像と HAADF-STEM 像

ルで観察することができている。界面の普遍的な特徴を見出すためには、多くの粒子に関して観察する必要があり、更なるモデル化が必要である。

モデル触媒の観察

金微粒子と酸化物担体の界面を原子スケールで観察するために多結晶NiO基板を用いたモデル触媒構造を作製し、その構造を高分解能TEM、HAADF-STEM法により観察を行った。多結晶NiOを3mmのディスクに打ち抜き100 μm 以下の厚みに研磨して、表面を機械研磨、イオン研磨によって薄片化して、基板として用いた。Au微粒子は真空蒸着法により担持した。高分解能TEM観察により、NiO(111)面に真空蒸着した金微粒子の方位関係について、76枚の高分解能TEM像から303個の金粒子の方位関係を調べた結果、Au(111)[1-10]//NiO(111)[1-10]の関係をj持って担持されているものが、44%、Au(111)[-110]//NiO(111)[1-10]が18%であり、その他の方位をもつものが37%であった。この結果から、Au(111)[1-10]//NiO(111)[1-10]または、Au(111)[-110]//NiO(111)[1-10]となる優先方位関係があることがわかる。Au、NiOの格子定数はそれぞれ、0.4078nmと0.4168nmで格子ミスマッチは2%程度である。

図3はNiO(111)面に担持した金微粒子の高分解能TEM像とHAADF-STEM像である。HAADF-STEM像からAu原子層とNi原子層の層間距離を直接測定した。図4は各粒子からえられた層間距離を示している。平均値は0.32nmであった。得られた値から、NiO担体

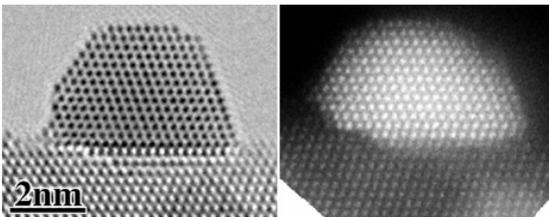


図3 NiO基板に担持した金微粒子の高分解能TEM像とHAADF-STEM像

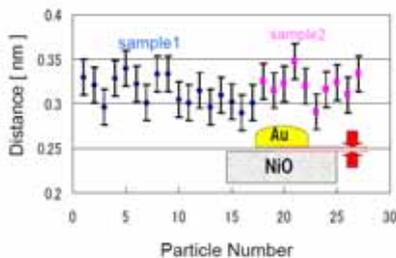


図4 HAADF-STEM像から得たAu-Ni原子間距離

とAu微粒子界面には酸素が存在することが示唆された。

また、バルク同士の界面の構造を観察するために、試料の加熱温度を600として金微粒子を10nm以上にjしてその界面の観察を行ったが、同様の結晶方位関係が観察された。図5はAu-NiO界面の高分解能TEM像である、粒子サイズが大きいにも係わらず、整合性の良い界面が形成されていることがわかる。AuとNiOの格子定数からは44層でミスフィット転位が入ることが予想されるが、図5では80層で2つの転位が確認できる。

酸化チタンや酸化セリウムに10nm以上の大きな金粒子を担持すると、金微粒子が球状になるが、これは金そのものの凝集エネルギーが大きいためであると考えられ、NiO上では接着エネルギーがTiO₂(0.45J/m²)や、CeO₂(1.28J/m²)より大きいものと考えられる。

HAADF-STEM観察からは界面での原子カラムのコントラストが乱れた領域が多数観察されることがわかった。これはNiO表面が荒れているか、金とNiが界面層で原子レベルで混ざっているものと考えられる。

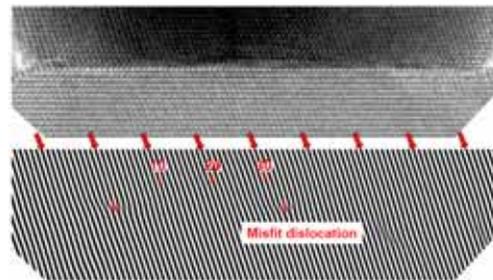


図5 15nm以上のサイズのAu粒子におけるAu/NiO界面の高分解能TEM像

(3)ガス導入における触媒構造のその場TEM観察

多結晶CeO₂基板を用いて、Pt粒子を真空蒸着法により担持したモデル触媒構造を作製した。Pt-CeO₂の系でもPtはCeO₂に対してPt(111)[-110]//CeO₂(111)[-110]となる方位関係を持つものが多数観察された。作製した試料を用いて、酸素と一酸化炭素を導入したときのPt微粒子の構造変化についてその場TEM観察した。これまでのその場TEM観察から、固相混合法により作製したPt/CeO₂粉末触媒において、酸素導入によるPt粒子の酸化とCOによる還元が可逆的に起こることが観察されていたが、ここで作製したモデル触媒においても同様の変化が確認された。図6は $\sim 10^{-3}$ Paの酸素、COを導入時のPt粒子の構造変化を示すTEM像である。各画像はVTRで記録した動画のスナップショットである。観察方位はCeO₂に対して<110>入射となっている。いずれの像もCeO₂(111)面上に担持

されたPt粒子を観察したものである。二軸傾斜加熱試料ホルダーを用いて試料温度を変化させ、構造変化の様子を観察した結果、150℃以上では酸素導入による構造変化が観

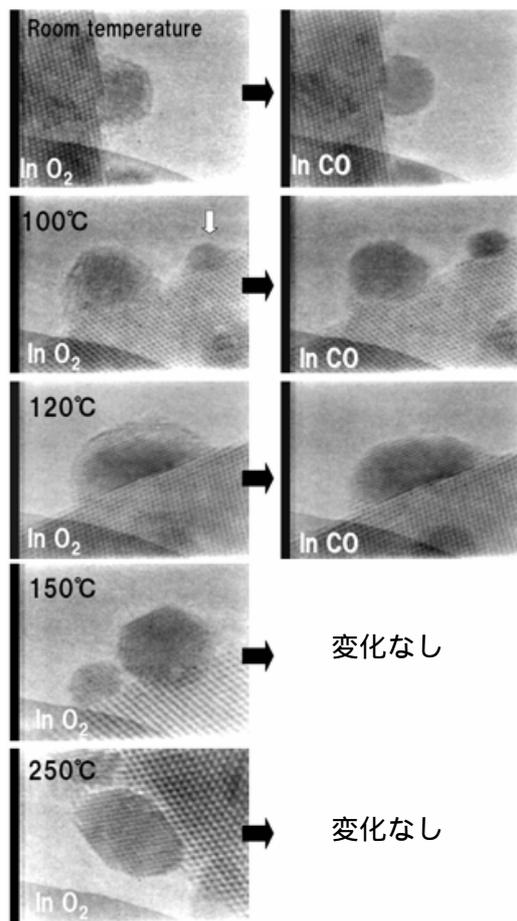


図6 ガス導入時のPt/CeO₂モデル触媒の構造変化を示すTEM像

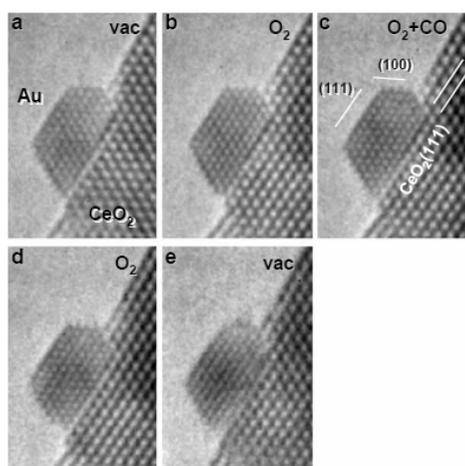


図7 ガス導入時のAu/CeO₂モデル触媒のTEM像。顕著な変化は見られない

察できなかった。またPtの格子像が得られたTEM像から粒子の酸素導入後とCOによる還元後の構造変化の粒子サイズを調べることで、電子線またはCOガスによりCeO₂がStrong Metal Support Interaction (SMSI)で粒子表面を覆っているのではなく、Pt自身が酸化されていることが確認できた。

CeO₂基板に担持した金微粒子についても観察を行ったが、Ptで見られたような構造変化は観察されなかった。これはAuでは酸化物を形成しにくい(酸化物の生成エンタルピーが正)ことと、COの吸着エネルギーが小さいため、10⁻³Pa程度では十分に吸着しないことが原因であり、金触媒の場合はガス導入に伴う構造変化を観察するには、高い圧力の反応ガスが必要である。

(4) 収差補正電子顕微鏡を用いた観察

界面の構造をさらに詳細に観察するために収差補正機能を有する透過型電子顕微鏡を用いて観察を行った。特に酸化物担体の場合には担体と金微粒子の界面に酸素が存在するかどうか、界面の電子状態が大きく影響することが知られており、その構造を明らかにすることは重要である。図8はAu/CeO₂モデル触媒の高分解能TEM像である。観察方位はCeO₂に対して<110>方位となっており、下段の図にCeO₂の結晶モデルを示している。酸素の原子カラムの位置にコントラストが確認できており、表面界面での酸素を直接観察できる可能性を示している。図9はAu/NiOから得た、高分解能TEM像とHAADF-STEM像である。収差が補正されているために金微粒子の表面構造や酸化物担体との界面構造が明瞭に観察されている。

ここでは矢印で示したように金微粒子周縁部に特徴的なコントラストが表れていることがわかる。対応する同一粒子から得られ

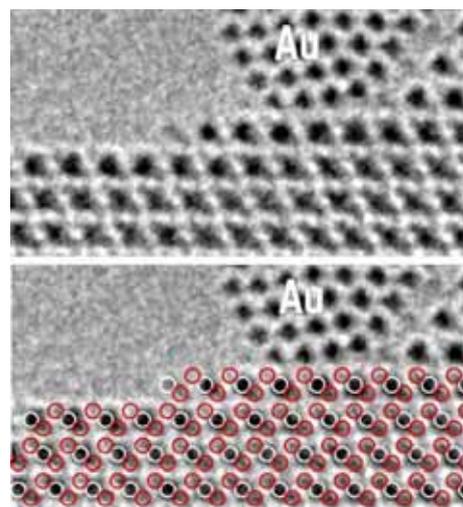


図8 収差補正TEMによるAu-CeO₂界面の観察。

た HAADF-STEM 像では明るいコントラストとして観察されており、金の原子カラムに対応しているものと思われ、金原子が層状に NiO(111)表面に広がっていることが考えられる。粒子の周縁部で特異な構造が形成されることが示唆されている。ただしこの構造は電子線照射の影響によるものとも考えられるので、更に詳細な観察が必要である。図 10 は Au/NiO 界面の高分解能 TEM 像を示しており、図 10b に対応する NiO の Ni (灰色) と酸素 (赤色) の位置を示しているが、TEM 像には NiO の酸素カラムに対応する位置にコントラストが見られ Au 微粒子との界面にもコントラストが確認できる。この観察結果から Au/NiO(111)界面には酸素原子層が存在するものと考えられる。

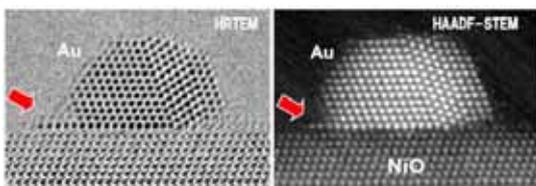


図 9 収差補正電子顕微鏡を用いた Au/NiO 界面の高分解能 TEM 像及び HAADF-STEM 像

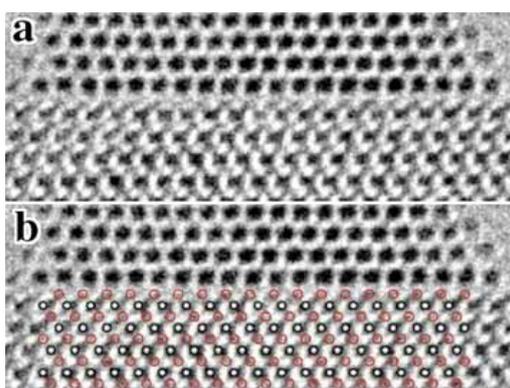


図 10 Au-NiO 界面の高分解能 TEM 像 (a)、対応する NiO の構造モデルを加えたもの(b)

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)

[雑誌論文](計 1 件)

T. Akita, S. Tanaka, K. Tanaka
M.Kohyama, TEM and STEM study of the Au nano-particles supported on cerium oxides, Materials Science Forum 査読有
vol.654-656, 2010, 2362-2365
DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2362

[学会発表](計 10 件)

秋田知樹, 田中真悟, 田中孝治, 香山正憲、

HRTEM and HAADF-STEM observation of the Au particle-NiO interface, 10th Asia-Pacific Microscopy Conference, 2012/2/8, Perth (Australia)

秋田知樹, 田中真悟, 田中孝治, 香山正憲、In-situ TEM observation of structure changes of Pt nano-particle on CeO₂, 10th Asia-Pacific Microscopy Conference, 2012/2/7, Perth (Australia)

秋田知樹, 田中真悟, 田中孝治, 香山正憲、ガス導入によるPt微粒子の構造変化その場 TEM観察、第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 8 月 30 日 山形大学 (山形県)

秋田知樹, 田中真悟, 田中孝治, 香山正憲、春田正毅、Analytical TEM study on Au catalysts supported on metal oxides, 17th International Microscopy Congress, 2010/09/22, Rio De Janeiro, Brazil 招待講演

秋田知樹, 田中真悟, 田中孝治, 香山正憲、酸化ニッケルに担持した金微粒子の電子顕微鏡観察、第 71 回応用物理学会学術講演会 2010/09/1、長崎大学

秋田知樹, 田中真悟, 田中孝治, 香山正憲、金 - 酸化ジルコニウム触媒の電子顕微鏡観察、2010 年春季応用物理学関連連合講演会、2010/3/19、東海大学 (神奈川県)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

秋田 知樹 (AKITA TOMOKI)

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 : 80356344