

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286054

研究課題名(和文)金微粒子触媒における電気伝導特性と触媒反応機構の研究

研究課題名(英文)Study of electric conductivity and the catalytic mechanism in the gold catalysts

研究代表者

秋田 知樹 (Akita, Tomoki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・研究グループ付

研究者番号：80356344

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：金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、触媒活性評価と電気伝導の関係を調べ電子顕微鏡観察と計算科学により構造解析を行った。Au/SnO<sub>2</sub>触媒において高い触媒活性を見出し、触媒活性と電気伝導性との間に相関があることを明らかにした。金酸化鉄触媒、金チタン酸ストロンチウム触媒において触媒活性が金微粒子の周縁部の長さに比例することを明らかにした。高分解能電子顕微鏡観察では金酸化物担体界面の酸素の原子カラムを含めて観察することに成功した。計算科学では金酸化チタンの系において酸素の吸着が構造に依存することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of clarifying the relations between the structure of the catalyst in the gold fine particles and catalytic activity, structure analyses were carried out by electron microscopy and theoretical calculation with the investigations of the catalytic activity and electric conductivity.

We found high catalytic activity in Au/SnO<sub>2</sub> catalyst and clarified that there was a relation between catalytic activity and electric conductivity. We also found that catalytic activity was proportional to the length of the periphery of gold on iron oxide catalyst and on strontium titanate catalyst. The interface structure was observed by the high-resolution electron microscopy including atom columns of oxygen. It was made clear that adsorption of oxygen depended on the structure in gold - titanium oxide system by the theoretical calculation.

研究分野：応用物理学

キーワード：表面・界面 電子顕微鏡 計算科学 触媒 ナノ材料

### 1. 研究開始当初の背景

触媒材料開発では環境負荷低減のための、グリーンサステナブルケミストリー (GSC) とともに高効率化、シンプル化による省エネルギーでの反応を目指した研究開発が盛んに行われている。

本研究で対象とする金微粒子触媒は特に低温で様々な反応に対して高い触媒活性を示すことに特徴があり、省エネルギー化に向けた応用が期待されている。金微粒子触媒の応用が進む一方で、基礎研究では、バルクでは不活性な金がなぜ触媒活性を示すのかという根源的な問題が解決されずに残されている。近年、CO の酸化反応、水素の解離反応において、金微粒子と酸化物担体の接合界面が活性点となっていることが明らかになった。また我々はこれまでに、独自の in-situ 電気伝導測定によって、CO 酸化反応中に金微粒子触媒の電気伝導性が大きく上昇する現象を見出している。これらの事実は即ち、金/酸化物ナノヘテロ界面の電気伝導特性の解明が、触媒機能の理解に必要であることを示している。

### 2. 研究の目的

本研究では、金微粒子触媒の CO 酸化反応を研究対象とする。金微粒子触媒については、過去の研究から金微粒子と酸化物担体との接合界面が活性点であることが示され、高い触媒機能の発現には酸化物担体の酸素欠陥が酸素の活性化に対して重要な役割を担っていると考えられている。しかし、酸素活性化の具体的なメカニズムについては未だに明らかになっていない。

本研究では、酸化物担体の電気伝導性によって酸素欠陥の評価を行い、微細構造解析の結果と合わせることで、酸素欠陥の構造と機能とを解明し、金微粒子触媒の触媒活性発現メカニズムを明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

金微粒子触媒の CO 酸化反応のメカニズムについて、酸素の活性化に着目して研究を進める。実触媒での活性測定、モデル構造の活性測定、及びそれぞれに対する電気伝導測定によって酸化物担体の酸素欠陥を評価して、金微粒子触媒における酸素欠陥の役割を明らかにする。また、添加元素効果の観点から酸素の活性化機構を検討し、酸素の活性化メカニズムの一般原理を探る。

これらマクロな触媒特性を評価すると共に、電子顕微鏡によるミクロな微細構造解析により、酸素を含めた金微粒子/酸化物担体ナノヘテロ界面の構造を明らかにし、第一原理計算とともに構造と電子状態を明らかにして、金触媒の活性発現メカニズムの全容を明らかにする。

### 4. 研究成果

#### (1) 触媒活性評価

触媒電気伝導測定に先行し、還元され易さの

異なる 11 種類の金属酸化物を担体として金微粒子触媒を作製し、触媒活性との相関を調べた。その結果、担体の酸素 1 モル当たりの標準生成エネルギーが触媒活性とよく相関することが明らかになった。また、作製した触媒のうち Au/SnO<sub>2</sub> が特に良い活性を示した。代表的な酸化物半導体であり、センサーや電極材料として広く用いられている SnO<sub>2</sub> については、金触媒の代表的な調製法である析出沈殿法では作製できないため Au 触媒の担体としての報告例がほとんどなかったが、今回、試料作製法として固相混合法を適用したことで、高活性な Au/SnO<sub>2</sub> 触媒を作製することができた。

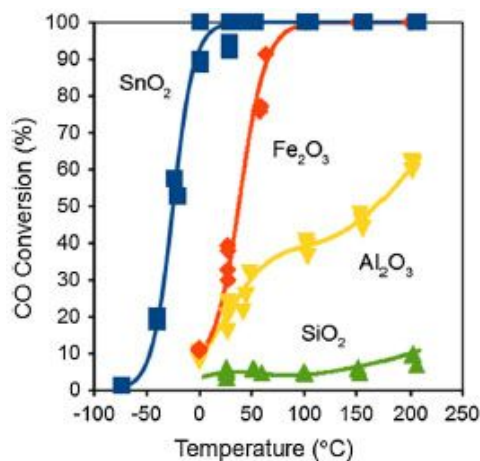


図1 固相混合法により作成した Au/SnO<sub>2</sub> 触媒の CO 酸化活性

また、Au/SnO<sub>2</sub> 触媒を対象として触媒電気伝導測定を行った。粉末触媒をリング電極に塗布して電気伝導を測定したところ、室温でも反応ガス中での電気伝導の上昇が確認でき、Au/SnO<sub>2</sub> 触媒においても触媒活性と電気伝導性との間に相関があることが明らかになった。さらに、SSRM (走査型広がり抵抗顕微鏡) による局所活性評価の可能性を検証するために、ガス中での触媒粒子の電気抵抗変化を測定した。その結果、SSRM で測定される電気抵抗変化はリング電極で測定したマクロな電気抵抗測定の結果と定性的に一致しており、SSRM による局所活性測定が可能であることを示唆するものであった。

複数の金属錯体を用いて同時固相混合法を適用することで、複数の金属を任意の担体に担持することが可能になり、Au-Ag のような合金ナノ粒子を液相を使用せず、簡便に作成することができた。また、Au 単体を SiO<sub>2</sub> のような不活性な担体に担持しても高い触媒活性は観られないが、同時固相混合法により Au-Ag 合金粒子として SiO<sub>2</sub> に担持すると高い触媒活性を示すことが分かった。このことから Au に近接する Ag が低温での CO 酸化反応において酸素の活性化をサポートしているものと推察され、還元性の酸化物担体と類似の役割を担っていることが示唆された。

## (2) 電子顕微鏡による構造解析

酸化物担体として、スピネル構造を持つ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を用いた場合にも低温で高い触媒活性を示すことを見出した。CO 酸化活性の反応速度測定と、電子顕微鏡による粒子径分布の評価から接合界面の長さを測定し、粒子周辺部の長さあたりの反応速度を評価して、その速度が一定であることを見出し、金粒子の周縁部が活性点であることを明らかにした。また高分解能電子顕微鏡を用いて界面構造を詳細に調べ、高分解能 TEM 観察から金と酸化鉄には  $\text{Au}(111)//\text{Fe}_2\text{O}_3(111)$  となる優先結晶方位関係があり、ADF-STEM(環状暗視野走査透過型電子顕微鏡法)、ABF-STEM(環状明視野走査透過電子顕微鏡法) 観察から酸素を含めた  $\text{Au}(111)-\text{Fe}_2\text{O}_3(111)$  界面の原子レベルの構造について明らかにし、 $\text{Au}(111)/\text{Fe}_2\text{O}_3(111)$  界面では金原子と鉄原子が直接接する Au-Fe 界面を形成していることを明らかにした。本研究成果はカーディフで開催された Gold 2015 においてポスター賞を受賞した。

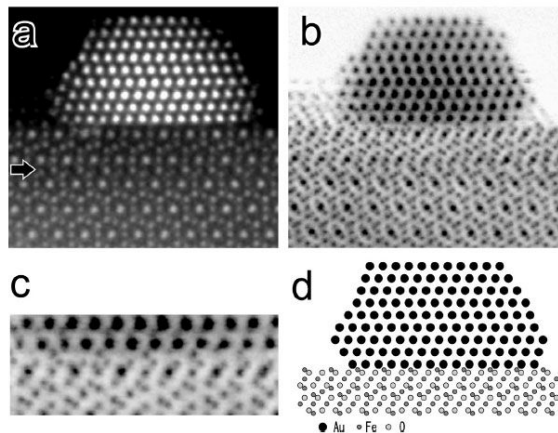


図2 Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  触媒の ADF-STEM 像 (a)、ABF-STEM 像 (b)、界面の拡大像 (c)、モデル構造

ペロブスカイト構造を持つ  $\text{SrTiO}_3$  担体を用いた  $\text{Au}/\text{SrTiO}_3$  (STO) 触媒においても CO 酸化に対する活性を確認し、この系に関しても触媒活性と金微粒子周縁部の長さの関係を評価し、 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  触媒と同様に触媒活性が金粒子の周縁部の長さに比例していることを明らかにした。ここで用いた STO 担体は、 $\langle 100 \rangle$  面からなる立方体状のナノ粒子を用いた。金と STO 結晶の間には  $\text{Au}(001)//\text{STO}(001)$  となる優先結晶方位関係があり、界面の微細構造は電子線照射の影響を受けて変化していることが分かり、STO 表面の酸素欠陥構造に依存していることが示唆された。また、STO 上の金粒子の結晶格子の長さを詳細に調べ、界面付近では金の結晶格子が縮んでいるのに対して、粒子の外側では膨張している傾向が見られた。これは金の結晶格子が担体の STO の結晶格子の影響を強く受けていることを示唆している。

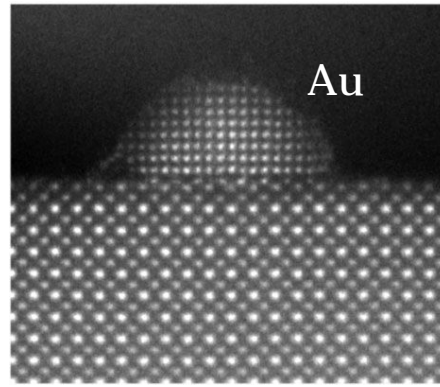


図3  $\text{Au}/\text{SrTiO}_3$  触媒の ADF-STEM 像

また、 $\text{Au}/\text{CeO}_2$  界面について ABF-STEM と ADF-STEM による観察を行い、界面の酸素原子カラムの観察条件について検討した。電子線照射による酸素脱離の影響を低減するため、低い電流の電子プローブを用いて、高いスキャンレートでの STEM 観察により連続画像を取得し、位置補正を行って積算画像を構築することによって SN の良い画像を取得することができた。その結果、図 4 に示すように  $\text{Au}/\text{CeO}_2(111)$  界面において酸素の存在を示唆する観察像を取得することができた。このような ABF-STEM による観察と、像シミュレーションと合わせて、 $\text{Au}/\text{CeO}_2$  界面において界面に酸素が存在することを示した。

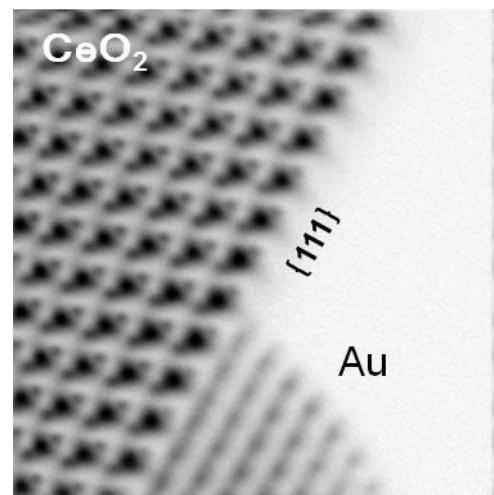


図4  $\text{Au}-\text{CeO}_2$  界面の ABF-STEM 像

金微粒子の内部ポテンシャルが粒子径に依存して変化することが報告されているが、粒子そのもののサイズ効果が界面の効果なのか、その詳細を明らかにするために、酸化物単結晶モデル試料に担持された金について電子線ホログラフィーによる測定を行った。これまで空間分解能の観点から 300 kV での測定が行われてきたが、位相変化量を精度良く検出するために 60 kV の低加速での測定条件を検討し、空間分解能は 300 kV での測定に比較すると制限されるものの、位相変化量を感度よく測定することができた。図 5 に示すように単結晶  $\text{TiO}_2$  基板に担持した金微粒

子について粒子径に対する内部ポテンシャルの変化を測定したが、明瞭な変化を得ることはできなかった。今後、多くの金粒子に対して測定を行い、統計的な解析を行うとともに位相測定の精度をさらに向上させる必要がある。

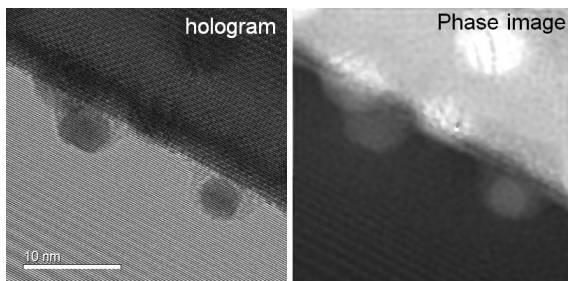


図5 電子線ホログラフィー法により得たTiO<sub>2</sub>基盤に担持した金微粒子の位相分布像

### (3) 計算科学による解析

計算では、金-酸化スズ界面での触媒活性に関する表面ストイキオメトリ・方位依存性や金のサイズ・形状効果との関連性を解明する為、TiO<sub>2</sub>(110)表面・界面を参考に、SnO<sub>2</sub>(110)-(1x1)表面に対して表面ストイキオメトリを考慮した表面構造から、表面上に金を積層することで積層界面モデルやナノロッド界面モデルを作成した。作成したモデルに対する第一原理計算の結果、表面オフストイキオメトリの条件において強い界面形成利得エネルギーを持つこと、界面での電荷再分布の傾向が変化すること、ナノロッドエッジ近傍と界面周縁部付近でのCO分子の吸着・反応エネルギーが異なること等が判明した。

Au-SnO<sub>2</sub>(110)界面での触媒活性に関する表面ストイキオメトリ依存性について検討をすすめ、SnO<sub>2</sub>(110)-(2x2)表面に対してAuナノロッドのモデルを作成し、ナノロッドエッジ付近や界面周縁部付近でのCO分子及びO<sub>2</sub>分子の吸着状態や両者の反応の素過程を調べた結果、オフストイキオメトリック表面において、特異的なO<sub>2</sub>分子の吸着及びCO分子と吸着O<sub>2</sub>分子との反応過程の存在を見出した。

Au/TiO<sub>2</sub>(anatase)触媒について、第一原理計算手法を用いて反応進行の重要な因子であるAu/anatase界面の詳細な電子状態の解明に取り組んだ。Au/anatase界面構造に関しては、走査透過型電子顕微鏡(STEM)像の解析から、Au(111)/TiO<sub>2</sub>(112)界面とAu(111)/TiO<sub>2</sub>(101)界面の2つが確認されている。一方、第一原理計算においてはAu/TiO<sub>2</sub>(101)に関しては比較的検討されているのに対し、Au/TiO<sub>2</sub>(112)に関しては全く検討されていない。そこで本研究では、Au原子/TiO<sub>2</sub>(112)界面の電子状態に着目して、その詳細について解明を目指した。

計算手法は、第一原理PAW法を用いた。また、交換相関関数としてはGGA-PBEを採用し

ている。サンプリングk点は、4x4x1メッシュを用いた。TiO<sub>2</sub>表面スラブの層数は15原子層である。

各吸着位置におけるエネルギーの比較から、4通りの吸着構造に大別できることがわかった。その4通りの吸着構造において、金原子の吸着前後の差電荷密度と軌道占有数の変化分(図6)を解析すると、次のような事がわかった。構造4の差電荷分布をみると、金と酸素が相互作用することによって分極に相当することが起こっている。具体的な描像としては、金と酸素の間の反結合的な相互作用が生まれることで、金と酸素のdz<sup>2</sup>やpzの各軌道から反結合相互作用を緩和するために電子が減少し、dxyやdx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>、pxやpy等の直行する面に分布を持つ軌道の電子が増加する。後者については、結合に似た相互作用が生じている可能性が示唆された。また、この相互作用により金はわずかに正電荷を帯びることで(TiやTi-O間の電子がわずかに増えている)、酸素との間に静電的な安定化を得ていると考えられる。このような酸素との相互作用による金のd軌道の分極は他の構造でも見られ、この分極はd軌道からs軌道、p軌道への電子の昇位を容易にしている。これは、s、p軌道との混成によりdxyやdx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>成分が関与する状態数が増えている事に対応しており、このs、p軌道への昇位が起こることで、金はTiへの配位結合をより強く起こすことが可能になる。金のd軌道はTiO<sub>2</sub>の伝導バンドよりもかなり低く位置しているため、Tiへの配位結合を実現するにはs、p軌道の電子が必要となるが、実際、s、p軌道への昇位電子数と吸着エネルギーの間には相関が見られ、構造1のときに最も強く配位結合が起こっていることが分かった。このようなd電子の昇位とTiへの配位で安定化するという事は、O-Au-Tiの角度が90度に近い方が吸着は安定になると考えられ、この角度に対しても吸着エネルギーは対応していることが確認できた。

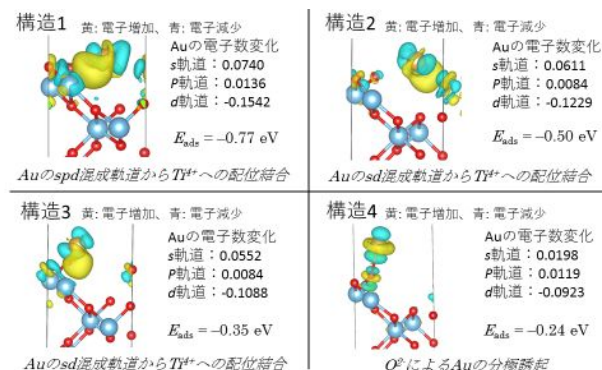


図6 構造1-4に対する差電荷密度と軌道占有数の変化分

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Y.Maeda, N.Taguchi, T.Akita,  
M.Kohyama

A Simultaneous Solid Grinding Method for  
the Preparation of Gold Catalysts

Catalysis Letters 146 (2016) 2376-2380

査読有 DOI 10.1007/s10562-016-1870-y

T.Akita, Y.Maeda, M.Kohyama

Low-temperature CO oxidation properties  
and TEM/STEM observation of Au/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
catalysts

Journal of Catalysis 324 (2015) 127-132

査読有 DOI:10.1016/j.jcat.2015.02.006

Y.Maeda, T.Akita, M.Kohyama,

High Activity of Gold/Tin-Dioxide  
Catalysts for Low-Temperature CO  
Oxidation: Application of a Reducible  
Metal Oxide to a Catalyst Support

Catalysis Letters 144(2014) 2086-2090

査読有 DOI : 10.1007/s10562-014-1376-4

〔学会発表〕(計 21 件)

1. 前田 泰, SSRM による局所触媒活性の評価、  
2016 真空・表面科学合同講演会、2016/12/1  
名古屋国際会議場、愛知県

2. 前田 泰、秋田 知樹、香山 正憲  
金ナノ粒子触媒における局所活性評価手法  
の開発 第 117 回触媒討論会  
2016/03/21 大阪府立大学、大阪府

3. 前田 泰、秋田 知樹、香山 正憲  
Low-temperature CO oxidation on Au/SnO<sub>2</sub>  
catalysts, Gold 2015  
2015/07/26 Cardiff City Hall, イギリス

4. 秋田 知樹、前田 泰、香山 正憲  
Catalytic performance and TEM/STEM  
observation of Au/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gold 2015、  
2015/07/26、Cardiff City Hall, イギリス

5. 秋田知樹、前田泰、香山正憲、金 - チタン  
酸ストロンチウム触媒の電子顕微鏡観察、第  
116 回触媒討論会 2015/09/16 三重大学

6. 金微粒子-酸化セリウム界面構造の STEM 観  
察  
秋田知樹、前田泰、田口昇、田中真悟、香山  
正憲、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会  
2015/09/13 名古屋国際会議場 愛知県

7. 前田 泰、飯塚泰雄、香山 正憲  
in-situ 電気伝導測定による金触媒の反応機  
構の解析、第 62 回応用物理学会春季学術講演  
会 2015/03/11 東海大学湘南キャンパス、神  
奈川県

8. 前田 泰、飯塚泰雄、香山 正憲、In-situ

Electrical Conductance Measurement of  
Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts、The 7th International  
Symposium on Surface Science 2014/11/04  
Matsue 島根県

9. 田中 真悟、前田 泰、香山 正憲、秋田 知  
樹、第一原理計算による酸化スズ表面・金-  
酸化スズ界面の原子・電子構造、日本物理学  
会 2014 年秋季大会、2014/9/8 中部大学 愛  
知県

出願状況 (計 1 件)

名称: 金属複合粒子担持触媒の製造方法およ  
び CO 酸化触媒

発明者: 前田泰、荒井富士子、深田千恵、秋  
田知樹、香山正憲

権利者: 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2014-239592

出願年月日: 2014/11/27

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

## 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・電池技  
術研究部門・研究グループ付

研究者番号: 80356344

(2) 研究分担者

前田泰 (MAEDA YASUSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・電池技  
術研究部門・主任研究員

研究者番号: 30357983

田中真悟 (SHINGO TANAKA)

独立行政法人産業技術総合研究所・電池技  
術研究部門・研究グループ長

研究者番号: 50357448

(3) 連携研究者

橋田晃宜 (KITTA MITSUNORI)

独立行政法人産業技術総合研究所・電池技  
術研究部門・研究員

研究者番号: 90586546