

**平成29年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書**  
**〔追跡評価用〕**

平成29年4月21日現在

<b>研究代表者 氏名</b>	竹田 精治	<b>所属研究機関・ 部局・職 (研究期間終了時)</b>	大阪大学・産業科学研究所・教授
<b>研究課題名</b>	金属ナノ触媒粒子による気体反応メカニズムの原子・電子構造的解析		
<b>課題番号</b>	19001005	<b>研究期間</b>	平成19年度～平成23年度
<b>研究組織 (研究期間終了時)</b>	研究代表者 竹田 精治（大阪大学・産業科学研究所・教授） 研究分担者 田中 孝治（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） 春田 正毅（首都大学東京大学院・都市環境科学研究科・教授）		

**【補助金交付額】（研究期間全体）（直接経費）：** 481,700 千円

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)～(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

本特別推進研究では、春田らが発見した金ナノ粒子触媒に加えて白金ナノ粒子触媒を主な研究対象として、反応環境下で原子スケール観察を可能とさせる環境制御・透過電子顕微鏡(ETEM)を開発して原子構造解析と第一原理計算と連携した電子状態の解明を行った。研究分担者として春田らは本研究のために特別に調製された高活性な金ナノ粒子触媒および白金ナノ粒子触媒を提供し、研究分担者田中および香山正憲(産業技術総合研究所)らは第一原理解析によってETEM解析と密接に連携した。この成果を発展させるために、研究期間終了後に研究代表者は以下の研究を進めてきた。

#### (1) ETEM法の触媒化学への応用

国内のみならず海外の触媒化学の研究者とも共同研究を進めて、さまざまな固体触媒の研究にETEM解析が有効であることが明らかになった。特推追跡-3-3【研究期間終了後に発表した論文】欄に記載した論文のうち主要な2件を以下に示す。

WGS Catalysis and In Situ Studies of  $\text{CoO}_{1-x}$ ,  $\text{PtCo}_n/\text{Co}_3\text{O}_4$ , and  $\text{Pt}_m\text{Co}_m/\text{CoO}_{1-x}$  Nanorod Catalysts, S. Zhang et al., *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8283-8293. 引用数 39

Catalysis and In Situ Studies of  $\text{Rh}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanorods in Reduction of NO with  $\text{H}_2$ , L. Wang et al., *ACS Catal.* 3 (2013) 1011-1019. 引用数 40

#### (2) ETEMにより高速反応を観察するための技術開発\*3

反応環境下での原子スケールその場観察をさらに発展させるためには、観察技術として、1) 時間分解能の向上と2) 電子線照射効果の定量解析を可能とする装置開発が必要であった。そのために、Li二次電池を対象とした技術・機器開発プログラムによって位相ロックTEM要素技術を新規に開発した。

Detecting Dynamic Responses of Materials and Devices under an Alternating Electric Potential by Phase-Locked Transmission Electron Microscopy, K. Soma, S. Konings, R. Aso, N. Kamiuchi, G. Kobayashi, H. Yoshida and S. Takeda, *Ultramicroscopy* (2017年)。この要素技術によって、ETEM像の撮影を精密に制御することが可能となり、触媒化学への応用も進めている

#### (3) 電場下で気体分子と相互作用する金属表面の原子スケール動的解析\*2

本特別推進研究によって、気体分子と金属表面の相互作用を原子スケールで可視化することが可能となり、さらに発展させるために「電場下で」気体分子と金属表面の相互作用を原子スケールで動的に観察した。その結果、金属種と気体種の組み合わせに応じて金属表面にはさまざまな励起が誘起されることを明らかにした。

#### (4) 金触媒の動的活性構造の解析\*1

金触媒は、春田らが発見した金ナノ粒子を金属酸化物に担持した触媒(金ナノ粒子触媒)、内部にスポンジ状の空洞をもつ金薄膜(ポーラス金触媒)、二原子層の金を金属酸化物に積層させた構造(金二原子層触媒)、担体上の金原子1個(金カチオン触媒)にまで現在広がっている。それぞれ原子的構造は異なり、さらに触媒として作用する化学反応ごとに異なる触媒メカニズムが提案されている。本研究では、金触媒の原子的構造を統一的に解明して、本質的に活性な金触媒の動的な構造単位を決定することを目的として研究を進めている。上記(2)、(3)で行った要素技術開発のアドバンスも生かして現在、研究を進めている。

#### (5) その場TEM観察法の発展のための国際的研究グループへの協力

米国NISTで開催されたその場TEM観察法についてのワークショップにおいて、電子線照射の効果を定量的に評価することが今後も触媒化学、化学、材料科学への応用において必須であることを示し、ワークショップの議論をまとめた学術専門誌のレビュー論文に寄与した。

Current Status and Future Directions for In Situ Transmission Electron Microscopy, M. L. Taheri, E. A. Stach, I. Arslan, P. A. Crozier, B. C. Kabius, T. LaGrange, A. M. Minor, S. Takeda, M. Tanase, J. B. Wagner, R. Sharma, *Ultramicroscopy* 170 (2016) 86-95.

\*1, \*2, \*3: 特推追跡-2-3 (3) 研究費の取得状況(研究代表者として取得したもののみ)の項目1, 2, 3にそれぞれ対応する。

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など（研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。）

論文発表：36編（うち10編を特推追跡-3-3【研究期間終了後に発表した論文】欄に記載。）

国際会議等への招待講演：以下に海外開催の主要な学会での招待講演をまとめた。

2017年

1. New aspects of environmental TEM in catalyst chemistry, S. Takeda, R. Aso, N. Kamiuchi, H. Yoshida and K. Soma, 253rd ACS National Meeting, San Francisco, USA, April 4, 2017.
2. New aspects in applying environmental TEM to catalyst chemistry, S. Takeda, N. Kamiuchi, R. Aso, K. Soma and H. Yoshida, MRS, Spring meeting 2017, Phoenix Convention Center, Phoenix, USA, April 19, 2017.

2016年

1. Aberration corrected ETEM study on the effect of moisture on catalysts in gases, S. Takeda, The 4th International Symposium on Advanced Electron Microscopy for Catalysis (EMCat2016), The Harnack-House of the MPG, Berlin, Germany, January 27-29, 2016.
2. In Situ Environmental TEM study of Materials Processes at the Atomic Scale Using a Cs Corrector, S. Takeda, N. Kamiuchi, R. Aso, K. Soma, H. Yoshida, MRS Spring meeting 2016, Phoenix Convention Center, Phoenix, USA, March 28-April 1, 2016.

2015年

1. Environmental TEM for catalyst materials using a spherical aberration corrector, S. Takeda, The Third Conference on Frontiers of Aberration Corrected Electron Microscopy (PICO 2015), Kasteel Vaalsbroek, The Netherlands, April 22, 2015.
2. Toward quantitative in situ TEM of materials and devices in gases and liquids at the atomic scale, S. Takeda, H. Yoshida, K. Soma, Microscopy & Microanalysis 2015 Meeting (M&M2015) Swann Memorial Symposium, Oregon Convention Center, Portland, USA, August 4, 2015.
3. In-situ dynamic environmental TEM of energy conversion processes at the atomic scale, S. Takeda, Microscopy Conference 2015 (MC2015), Georg-August-University Göttingen, Göttingen, Germany, September 9, 2015.
4. Environmental TEM Study of Gold and Platinum Nanoparticulate Catalysts, H. Yoshida, Y. Kuwauchi, H. Omote, S. Takeda, AVS 62nd International Symposium & Exhibition (AVS 62), San Jose Convention Center, San Jose, USA, October 20, 2015. Others: 3 for international conferences.

2014年

1. Catalytically active atomic-structures in metal nanoparticulate catalysts studied by quantitative environmental TEM, S. Takeda, H. Yoshida and K. Soma, 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, USA, August 14, 2014.
2. Quantitative Environmental TEM in Gold Nanoparticulate Catalysts, S. Takeda, The 3rd International Symposium on Advanced Electron Microscopy for Catalysis, Seon Monastery, Germany, September 5, 2014. Others: 3 for international conferences.

2013年

2. Quantitative High-Resolution ETEM of Nanoparticulate Catalysts in Gases, S. Takeda, Microscopy and Microanalysis 2013 (M&M2013), Pre-Meeting Congress: Opportunities, Challenges and Outlook for In-situ Experiments in Liquids and Gases using Electron-Optical Instruments, Indiana Convention Center, Indianapolis, USA, August 4, 2013.
2. Atomic-resolution environmental transmission electron microscopy for quantitative in-situ microscopy in catalyst chemistry, S. Takeda, 22nd International Congress on X-ray Optics and Microanalysis (ICXOM22), Hamburg, Germany, September 5, 2013. (Keynote)
3. Environmental TEM for quantitative in-situ microscopy in catalyst chemistry at the atomic scale, S. Takeda and H. Yoshida, 246th ACS National Meeting & Exposition, Indianapolis, Indiana, USA, September 10, 2013. Others: 7 for international conferences.

2012年

1. In situ ETEM characterization of the growth of carbon nanotubes from nanoparticle catalysts, S. Takeda, Y. Kohigashi, H. Yoshida and H. Kohno, 2012 MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, April 10, 2012.
2. Operando Structural Study of Supported Gold Nanoparticulate Catalysts by Quantitative Environmental Transmission Electron Microscopy, S. Takeda, H. Yoshida, Y. Kuwauchi, K. Sun, M. Kohyama, M. Haruta, T. Akita, T. Uchiyama, Microscopy & Microanalysis 2012 Meeting (M&M2012), Phoenix, USA, August 1, 2012. Others: 6 for international conferences.

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

### (3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

#### 1. 基盤研究（A）平成 28 年度～平成 30 年度

「金触媒の動的活性構造の解析」、研究代表者：竹田精治

研究経費（直接経費）33,800 千円

#### 2. 基盤研究(A) 平成 25 年度～平成 27 年度

「気体分子と相互作用するナノギャップ電極の原子スケール動的解析」、研究代表者：竹田精治

研究経費（直接経費）36,700 千円

#### 3. JST 先端計測分析 技術・機器開発プログラム 平成 24 年度～平成 25 年度

「Li 二次電池マイクロ界面のイオン拡散時間応答の可視化技術の開発」、研究代表者：竹田精治

研究経費（直接経費）74,900 千円

### (4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

1. 本特別推進研究は、日本発の貴重な金ナノ粒子触媒を主要な研究対象として、反応環境において原子スケール・その場観察を可能とする ETEM を開発して、第一原理計算とも連携させて、金ナノ粒子触媒の原子・電子構造的な機構解明を行った。この研究成果は、特推追跡-3-1 「2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況」から明らかのように、この数年間（2014～2016 年）に触媒化学および化学分野を中心に大きな影響を与えており、反応環境下における 原子スケール・リアルタイム ETEM 法を、今後の当該分野の学術の進展に貢献できる標準的な研究手法として確立させたと考えている。

2. 金ナノ粒子触媒による室温での一酸化炭素の酸化反応環境下において、金ナノ粒子の表面は一酸化炭素と相互作用することで部分的に表面再構成を引き起こし、一酸化炭素の被覆率を部分的に向上させ、一方で、酸素の活性化は金ナノ粒子と担体（ $\text{CeO}_2$  および  $\text{TiO}_2$ ）で促進されていることを明らかにして、金ナノ粒子触媒の触媒能の本質的な起源が接合界面にあることを実証的できた。今後、この研究成果を基盤として、金ナノ粒子触媒の研究が、他の研究グループも加わり、さらに発展する 見込みとなっている。

#### 3. 本特別推進研究の初期の段階で発表した白金ナノ粒子触媒についての論文、

Temperature-Dependent Change in Shape of Platinum Nanoparticles Supported on  $\text{CeO}_2$  during Catalytic Reactions, H. Yoshida et al, *Appl. Phys. Express* 4 (2011) 065001/1-3. において、担持された白金ナノ粒子の形状が、CO の酸化反応における触媒能に応じて変化することを実験的に示した。この成果は、触媒化学的カロリメトリーにおける時間変化に、白金ナノ粒子の形状の動的変化を対応させた興味深い論文、

Visualization of oscillatory behaviour of Pt nanoparticles catalysing CO oxidation, S. B. Vendelbo et al., *Nature Mat.* 13, 884-890 (2014))

において、解析のために本質的に必須の基礎データとして 活用されている。

4. 本特別推進研究のために開発された ETEM 装置の主要構成部分が、結果的に、ETEM 装置としては世界で初めて市販化され、現在では欧米、アジアの各国に導入されて多くの研究者が利用できるようになった。原子スケール ETEM 法の普及に貢献できた、と考えている。ただし、本特別推進研究のために開発された ETEM 装置は、基本性能をさらに向上させる特殊機構を備え、これは市販化されないので現時点でも装置としてのアドバンテージを維持している。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 学界への貢献の状況（学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等）

他の研究者のレビュー論文などでの主な引用状況を以下にまとめる。ここで論文番号は、【研究期間中に発表した論文】欄の番号に対応している。

①「竹田らは収差補正 ETEM を利用して、セリアに担持された金ナノ粒子に一酸化炭素が吸着したときに引き起こされる現象を研究した。（中略）桑内（筆頭著者、大学院生）らは Au/TiO<sub>2</sub> 触媒の電子線照射効果を系統的に研究した。（中略）この研究は、化学反応における真の現象と触媒構造を ETEM 法で解明したいとき、その限界を把握する重要性を示した好例である。（論文 3（被引用数 138）を引用、同 Fig. 1 を転載および論文 2（被引用数 52）を引用、同 Fig. 3 を転載。）」

“Electron Microscopy of Solid Catalysts - Transforming from a Challenge to a Toolbox”, D. S. Su, B. Zhang, and R. Schlögl, *Chem. Rev.*, 115 (2015) 2818-2882（化学系代表的レビュー誌）

②「最近、CO の酸化反応サイトは金ナノ粒子と担体の間の界面の周辺であることが示された。（論文 2 を引用、同 Fig. 4 を転載）」。

“Anisotropic Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Applications, and Toxicity”, N. Li, P. Zhao, and D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 1756-1789（化学系代表的雑誌、レビュー）。

③「その場 TEM 法の進歩は（中略）原子スケールでの多くの新しい現象の発見をもたらした。（中略）その場 ETEM 法によって可能となる制御された環境下での固体と気体の相互作用の観察は、不均一触媒の評価に多大な寄与をしている。（中略）活性サイト、構造変化、などに新しい視点を与えた。収差補正 ETEM による最近の金触媒の観察では再構成した表面に吸着した気体分子も可視化された。（論文 3 を上記の各行で引用、同 Fig. 1, Fig. 2 を再編集して転載。）」

“Frontiers of in situ electron microscopy”, H. Zheng, Y. S. Meng, and Y. Zhu, Guest Editors, *MRS* (米国材料科学会) *Bulletin*, 40 (2015) 12-18.（材料系代表的学会誌、特集号 Guest Editors の前書き）

④「竹田らは、一酸化炭素と酸素の混合ガス中で CeO<sub>2</sub> に担持された金粒子を研究した。（中略）この結果は酸素に比べて CO の化学的吸着エネルギーはるかに大きいことを示唆している。」「同研究グループは、最近、収差補正 ETEM を利用して、（中略）この研究によって、ナノ粒子表面に吸着した分子を直接、観察できるエキサイティングな可能性が切り拓かれた。（論文 3 を上記各行で引用、同 Fig. 1 を転載。）」

“In situ and operando transmission electron microscopy of catalytic materials” P. A. Crozier and T. W. Hansen, *MRS* (米国材料科学会) *Bulletin*, 40 (2015) 38-45.（材料系代表的学会誌、特集号解説）

⑤「金の姿がほのかに見えてきた。室温でも活性な金触媒 Au/ TiO<sub>2</sub> の構造はどうなっているのか？これまでの電子顕微鏡法では強い電子ビームによる損傷で本当に活性な構造を観察しているのか、が明らかでなかった。ETEM によって今や反応環境下での触媒が観察できるようになった、と桑内（筆頭著者、大学院生）らが報告した（以下略）。（論文 2 を引用）」

“Editors’ Choice” *Science*, 337 (2012).

⑥「竹田の研究グループは CeO<sub>2</sub> 上の金粒子を一酸化炭素 and/or 酸素中で研究した。彼らは形態因子を定義することで金粒子の形状をより定量的に同定して一酸化炭素と酸素の分圧の関数として表示した（論文 4（被引用数 60） Fig. 2 を転載）。（中略）同じグループは、収差補正された ETEM によって室温で 1%vol. CO/air (0.34Torr) の雰囲気中で、金の形状を研究した。彼らは、CO がある場合に、(100) 最表面層は約 0.5 Å ほど外側に変位することを見いだした（論文 3 Fig1 を転載）。この再構成によって (100) ファセットには CO が高密度で吸着できる。FEI Titan ETEM を 80 kV で使用することで、軽元素の検出感度を向上させ、このモードで、彼らは金表面に吸着した CO 分子として矛盾なく説明できる像コントラストを得ることに成功した。（論文 3 を引用、Fig. 2 を転載）。「さらに、彼らは金ナノ粒子のセリア基板上での微小移動を観察して、金ナノ粒子がセリア基板上に緩く束縛されていることを示唆した。（論文 Stepwise Displacement of Catalytically Active Gold Nanoparticles on Cerium Oxide, Y. Kuwauchi, S. Takeda, H. Yoshida, K. Sun, M. Haruta and H. Kohno, *Nano Lett.* 13 (2013) 3073-3077（引用数 22）を引用）」この他に、本研究成果である Pt/CeO<sub>2</sub> の ETEM 解析（論文 6）の詳しい紹介および Fig. 2, 3 を転載している。

“Atomic-Scale Observations of Catalyst Structures under Reaction Conditions and during Catalysis” F. Tao and P. A. Crozier, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 3487-3539.（化学系代表的レビュー誌）

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況（続き）

(2) 論文引用状況（上位10報程度を記述してください。）

## 【研究期間中に発表した論文】

No	論文名・著者名・発行年・ページ数等	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Theoretical study of atomic oxygen on gold surface by Hückel theory and DFT calculations, K. Sun, M. Kohyama, S. Tanaka and <u>S. Takeda</u> , <i>J. Phys. Chem.</i> A116 (2012) 9568-9573. 査読有	金触媒での酸素の吸着挙動を理解するため、様々な Au 表面への酸素吸着の第一原理計算を行い、表面 Au 原子を挟んで酸素原子が O-Au-O の配位構造を形成すれば特別に安定であることを見出した。	15
2	Intrinsic Catalytic Structure of Gold Nanoparticles Supported on TiO <sub>2</sub> , Y. Kuwauchi, H. Yoshida, T. Akita, M. Haruta and <u>S. Takeda</u> , <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 51 (2012) 7729-7733. 査読有	金ナノ粒子触媒 Au/TiO <sub>2</sub> の反応環境下での活性な原子の構造を ETEM 法によって解析した。さらに、電子線照射に脆弱な本触媒の最適な ETEM 観察条件を系統的な観察実験から明らかにした。	52
3	Visualizing Gas Molecules Interacting with Supported Nanoparticulate Catalysts at Reaction Conditions, H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J. R. Jinschek, K. Sun, S. Takeda, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta and <u>S. Takeda</u> <i>Science</i> , 335 (2012) 317-319. 査読有	反応環境下での金ナノ粒子触媒 Au/CeO <sub>2</sub> を球面収差補正された ETEM によって観察して、金ナノ粒子表面の {100} フェースにおいては、第一原理計算と連携して、一酸化炭素分子と相互作用することで表面再構成構造が誘起され、その上に吸着した一酸化炭素分子として説明できる ETEM 像コントラストを初めて得られた。	138
4	Systematic Morphology Changes of Gold Nanoparticles Supported on CeO <sub>2</sub> during CO Oxidation, T. Uchiyama, H. Yoshida, Y. Kuwauchi, S. Ichikawa, S. Shimada, M. Haruta, and <u>S. Takeda</u> , <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 50 (2011) 10157-10160. 査読有	金ナノ粒子触媒 Au/CeO <sub>2</sub> の金ナノ粒子の形状を一酸化炭素と酸素分圧を系統的に変化させて、定量的で統計処理も施された Morphology Diagram としてまとめた。形状変化は可逆的であり、また再現性も確認できた。形状変化と触媒活性の相関も強く示唆された。	60
5	A theoretical study of CO adsorption on gold by Hückel theory and density functional theory calculations, K. Sun, M. Kohyama, S. Takeda and <u>S. Takeda</u> , <i>J. Comput. Chem.</i> 32 (2011) 3276-3282. 査読有	CO 分子の Au 表面吸着の機構を電子構造から解析した。表面 Au 原子の電子状態と CO の吸着性が、表面 Au 原子の周囲や下方の近接 Au 原子の存在に顕著に依存して変化することが見いだされ、Au ナノ粒子や特定の表面で吸着性が増す可能性が示された。	9
6	Temperature-Dependent Change in Shape of Platinum Nanoparticles Supported on CeO <sub>2</sub> during Catalytic Reactions, H. Yoshida, K. Matsuura, Y. Kuwauchi, H. Kohno, S. Shimada, M. Haruta and <u>S. Takeda</u> , <i>Appl. Phys. Express</i> 4 (2011) 065001/1-3. 査読有	CeO <sub>2</sub> に担持された白金ナノ粒子の形状変化に着目して、形状の新規な定量的評価法によって、反応温度、触媒活性および白金ナノ粒子の形状に相関があることを明らかにした。	21
7	Influence of the Preparation Methods for Pt/CeO <sub>2</sub> and Au/CeO <sub>2</sub> Catalysts in CO oxidation, S. Shimada, T. Takei, T. Akita, <u>S. Takeda</u> , M. Haruta, <i>Stud. Surf. Sci. Catal.</i> 175 (2010) 837-847. 査読有	金ナノ粒子触媒 (Au/CeO <sub>2</sub> ) と白金ナノ粒子触媒 (Pt/CeO <sub>2</sub> ) の調製法と CO 酸化反応の活性との関係を議論した。なお、本触媒試料は、本特別推進研究のために調製された。	14
8	Structure and stability of Au rods on TiO <sub>2</sub> (110) surfaces by first-principles calculations, H. Shi, M. Kohyama, S. Takeda and <u>S. Takeda</u> , <i>Phys. Rev. B</i> 80 (2009) 155413/1-10. 査読有	TiO <sub>2</sub> 表面に Au 粒子が担持した系の界面や perimeter の原子配列、電子状態を理解するため、Au ロッドが表面に接合した、より現実的な構造の第一原理計算を行った。様々な stoichiometry や相対併進を入れた界面を扱うことで全体的な特徴を明らかにした。	17
9			
10			

## 【研究期間終了後に発表した論文】

No	論文名・著者名・発行年・ページ数等	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Stepwise Displacement of Catalytically Active Gold Nanoparticles on Cerium Oxide Y. Kuwauchi, <u>S. Takeda</u> , H. Yoshida, Keju Sun, M. Haruta and H. Kohno <i>Nano Lett.</i> 13 (2013) 3073-3077. 査読有	CeO <sub>2</sub> に担持された金ナノ粒子の活性環境下での微小運動 (0.1nm 以下) を ETEM 法で観察して、その起源を触媒活性と電子線照射により影響として解析した。その結果、金ナノ粒子は、CeO <sub>2</sub> 担体に緩く束縛されていると結論され、接続界面での今後の電子状態解明に手がかりを与えた。	22
2	Restructuring Transition Metal Oxide Nanorods for 100% Selectivity in Reduction of Nitric Oxide with Carbon Monoxide, S. Zhang, J. Shan, Y. Zhu, L. Nguyen, W. Huang, H. Yoshida, <u>S. Takeda</u> , and F. F. Tao, <i>Nano Lett.</i> 13 (2013) 3310-3314. 査読有	NO の CO による還元反応 (N <sub>2</sub> 合成反応) 環境下において、触媒である Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ナノロッドが CoO <sub>1-x</sub> ナノロッドに変化していることを、xps および ETEM 法により明らかにした。CoO <sub>1-x</sub> が N <sub>2</sub> 合成反応の高い選択性に寄与していると結論された。	22
3	WGS Catalysis and In Situ Studies of CoO <sub>1-x</sub> , PtCo <sub>n</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , and Pt <sub>m</sub> Co <sub>m</sub> /CoO <sub>1-x</sub> Nanorod Catalysts S. Zhang, J. Shan, Y. Zhu, A. I. Frenkel, A. Patlolla, W. Huang, S. J. Yoon, L. Wang, H. Yoshida, <u>S. Takeda</u> and F. F. Tao <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 135 (2013) 8283-8293. 査読有	水性ガスシフト反応環境下における Pt 担持 Co 酸化物ナノロッドの構造と触媒活性の関係を解明した。低温では Pt <sub>1</sub> Co <sub>n</sub> クラスタが Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 上に担持されているが、高温では Pt <sub>m</sub> Co <sub>m</sub> クラスタが CoO <sub>1-x</sub> が上に担持された構造に変化する。Pt <sub>m</sub> Co <sub>m</sub> クラスタと CoO <sub>1-x</sub> の表面酸素空孔が高い触媒活性の起源であると結論付けた。	39
4	Direct O <sub>2</sub> activation on gold/metal-oxide catalysts through unique double linear O-Au-O structure, K. Sun, M. Kohyama, S. Tanaka and <u>S. Takeda</u> , <i>ChemCatChem</i> 5 (2013) 2217-2222 (2013). 査読有	金触媒での酸素分子解離について、酸化物表面に Au 粒子が接合した perimeter で、吸着酸素と酸化物表面の酸素とで O-Au-O 構造ができることで解離する機構を提案し、モデル構造の第一原理計算から障壁エネルギーが低いことを実証した。	12
5	Atomic-resolution environmental TEM for quantitative in-situ microscopy in materials science, <u>S. Takeda</u> and H. Yoshida, <i>Microscopy</i> 62 (2013) 193-203 (Review). 査読有	原子スケール分解能の球面収差補正された ETEM の開発と金ナノ粒子触媒研究へ応用した観察を超えた定量的解析法を解説した。	17
6	Catalysis and In Situ Studies of Rh1/Co3O4 Nanorods in Reduction of NO with H2 L. Wang, S. Zhang, Y. Zhu, A. Patlolla, J. Shan, H. Yoshida, <u>S. Takeda</u> , A. I. Frenkel, and F.F.Tao <i>ACS Catal.</i> 3 (2013) 1011-1019. 査読有	H <sub>2</sub> による NO の還元反応環境下における Rh 担持 Co 酸化物ナノロッドの構造と触媒活性の関係を解明した。低温では Rh 単原子が Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 上に担持されているが、高温では RhCo <sub>n</sub> クラスタが Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 上に担持された構造に変化し、高い触媒活性と N <sub>2</sub> 合成選択率を示した。	40
7	A Study on the Mechanism for H <sub>2</sub> Dissociation on Au/TiO <sub>2</sub> Catalysts K. Sun, M. Kohyama, S. Tanaka, and <u>S. Takeda</u> <i>J. Phys. Chem. C</i> 118 (2014) 1611-1617. 査読有	Au/TiO <sub>2</sub> 触媒での H <sub>2</sub> 分子の解離機構について、TiO <sub>2</sub> 表面に Au 粒子が接合した系の第一原理計算から、H <sub>2</sub> 分子が perimeter で TiO <sub>2</sub> 表面の酸素と Au との間に O-H-H-Au の bridge 状に吸着すれば低い障壁エネルギーで解離が起こりうることを示された。	12
8	Oxidation and Reduction Processes of Platinum Nanoparticles Observed at the Atomic Scale by Environmental Transmission Electron Microscopy H. Yoshida, H. Omote, and <u>S. Takeda</u> <i>Nanoscale</i> 6 (2014) 13113-13118. 査読有	白金ナノ粒子の表面酸化に及ぼす因子を系統的に ETEM 法で研究した。その結果、電子線照射と水蒸気が、還元ガス (一酸化炭素) と酸素と同様に大きな影響を与えることを明らかにした。	6
9	Environmental transmission electron microscopy for catalyst materials using a spherical aberration corrector <u>S. Takeda</u> , Y. Kuwauchi, and H. Yoshida, <i>Ultramicroscopy</i> 151 (2015) 178-190. 査読有	これまでの ETEM を概説した後で、原子スケール分解能の球面収差補正された ETEM の性能を報告した。金ナノ粒子触媒研究へ応用をまとめ、今後、期待される「観察を超えた定量的 ETEM 解析法」について説明した。	3
10	Rational Concept for Reducing Growth Temperature in Vapor-Liquid-Solid Process of Metal Oxide Nanowires Z. Zhu, M. Suzuki, K. Nagashima, H. Yoshida, M. Kanai, G. Meng, H. Anzai, F. Zhuge, Y. He, M. Boudot, <u>S. Takeda</u> , and T. Yanagida <i>Nano Lett.</i> 16 (2016) 7495-7502. 査読有	金属酸化物ナノワイヤの VLS 成長の、合成温度と原料フラックス依存を詳細に調べた。その結果、従来よりも低温で金属酸化物ナノワイヤを合成することに成功した。	6

### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

#### (1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません。）

本研究は、モデルではなく実用性能を確認した金ナノ粒子触媒について、その常温触媒特性の発現機構を直接、ETEMで観測したものであり、有毒な一酸化炭素の酸化・無害化反応に関する反応機構を明らかにした。担体となる卑金属酸化物の役割や金ナノ粒子の寸法効果に関する理解が可能となり、化成品（高分子の原料など）の革新的製造プラントの商業運転が日本や中国で始まってきた。有害な原料を使わない、有毒物質を排出しない、欲しいものだけを選択的に合成するなど、シンプルな化学プロセスの実用化の波の引き金になったのが本研究であり、その社会的意義は大きいと考えられる。

触媒として活性な表面が原子スケールで観察できることは強い関心を引き起こし、化学系の国内企業への研究紹介などを積極的に行ってきた。本研究で示されたように気体雰囲気中で活性な固体触媒を原子スケールでリアルタイムに観察して、第一原理計算、触媒化学解析と連携することで、さまざまな触媒メカニズムの解明、さらに新しい触媒の設計や既知触媒の改良が今後進むことが期待される。

本特別推進研究の研究成果発表が契機となって、文部科学省検定教科書「新版理科の世界2」大日本図書に研究代表者の研究室で撮影した金の原子配列を示す電子顕微鏡像が掲載されるなど理科教育の現場においても研究成果が役だっていくことを願っている。



### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）

#### (2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況（助教やポスドク等の研究終了後の動向を記述してください。）

本研究で研究者として雇用された若手研究者は2名であった。この2名の最近までの動向を以下にまとめる。

**吉田 秀人**（本研究期間中の2010年4月までポスドク研究員、その後2010年5月以降は大阪大学・産業科学研究所・助教）

本特別推進研究での研究成果が評価され2013年7月に大阪大学・産業科学研究所・准教授に昇進した。

2014年3月にオランダ・ユトレヒト大学のInorganic Chemistry and Catalysisグループ（K. P. de Jong教授研究室）に滞在（1ヶ月間）して共同研究を開始しており、以下の論文を発表した。現在も引き続き共同研究を進めている。

On the Superior Activity and Selectivity of PtCo/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Fischer Tropsch Catalysts

J. H. den Otter, H. Yoshida, C. Ledesma, D. Chen, K. P. de Jong

J. Catal. 340 (2016) 270-275.

2015年12月からは、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業（さきがけ）の研究領域「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」に採択されて、熱電ナノ材料に関する研究を推進している。

大阪大学・産業科学研究所においても、本特別推進研究の研究代表者との共同研究に加えて、

Correlation of catalytic activity with the morphology change of supported Au nanoparticles

in gas, T. Uchiyama, H. Yoshida, and N. Kamiuchi, Surf. Sci. 659 (2017) 16-19.

を発表した。

本特別推進研究の期間を通して研究能力を向上させ、その後も独立した研究者としてのキャリアを着実に積み上げている。

**孫科挙 / Keju Sun**（本研究期間中はポスドク研究員）

本特別推進研究期間後は大阪大学・産業科学研究所・研究員を経て現在は燕山大学（中国）教授として在職中である。

現在に至るまで、一貫して、第一原理解析による触媒表面・界面での気体分子反応を研究している。

その主要な研究成果は、特推追跡-3-2【研究期間中に発表した論文】、特推追跡-3-3【研究期間終了後に発表した論文】に記載したが、これ以外の研究成果を以下にまとめる。

“Structures and stabilities of gold oxide films on gold surfaces in O<sub>2</sub> atmosphere”, K. Sun, M. Kohyama, S. Tanaka and S. Takeda, Surf. Sci. 628 (2014) 41-49.

酸素ガス雰囲気下での電顕観察で、Au粒子の表面facetが時間とともに変化する現象が見いだされた。酸素の吸着により、各表面エネルギーの相対関係が変化するためと考えられる。そこで、Au結晶の様々な表面（(111), (100), (110), (211), (221)）について、酸素雰囲気下での酸素原子の吸着やAu酸化膜形成の様々な構造について、第一原理計算を行い、自由エネルギーを雰囲気（酸素の化学ポテンシャル）の関数として求め、全体像を議論した。

“Understanding of the activity difference between nanogold and bulk gold by relativistic effects”, K. Sun, M. Kohyama, S. Tanaka, S. Takeda, *J. Energy Chem.* 24 (2015) 485-489. 査読有

Au, Agの単原子、クラスター、表面で、酸素原子との結合エネルギーの第一原理計算を行った。単原子や小さいクラスターではAuの方が酸素と強く結合するが、クラスターサイズが増え、表面になるとAgの方が強くなる。これらはAuの相対論効果によるd軌道の波動関数の広がりでも説明できる。AuとAgの触媒特性の違いも相対論効果と結論づけられた。