

令和元年5月21日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02299

研究課題名(和文) 格子欠陥(ナノ双晶)とバルク金属触媒の活性起源

研究課題名(英文) Lattice defects (nano-twin) and origin of activity for bulk metallic catalysts

研究代表者

蔡安邦(Tsai, Anpang)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90225681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 30,900,000円

研究成果の概要(和文)：従来不活性のAuは、ナノ粒子化することによりCO酸化に対し高い活性を示すことでその触媒起源について様々な視点で議論がなされてきた。本研究ではバルク型のポーラスAuにおいても高い低温CO酸化活性を示す新しい起源を発見した。ポーラスAuのリガメント上にナノスケールでかつ高密度の双晶が存在することを確認した。理論計算によると、双晶境界に存在する原子は通常表面原子に比べて、配位数(=6)が小さく特異な活性サイトになり得る。双晶は面欠陥のために双晶境界が必ず表面に突き出て多数の活性点を形成する。これらのサイトでは酸素とCOの吸着エネルギーが低くなっており、触媒活性サイトになることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

双晶は金属材料中では敬遠される格子欠陥であるが、触媒作用において活性点を作り出すサイトになる。双晶は金属ではよく知られているが、触媒化学分野では全く知られない。しかし、この双晶が触媒に多く活性サイトを形成することは、触媒活性の起源に新しい概念を与えている。金属と触媒の両分野において新しい境界分野を形成することで大いに学術的意義が存在する。また、表面積の小さなバルク金属であっても、大量の双晶を導入することで高い触媒活性を達成するという、高活性のバルク金属触媒の開発に新しい指針を与えており、現実の有害ガス除去の触媒開発に拍車がかかることで社会的深い意義をもっている。

研究成果の概要(英文)：We have proposed a new mechanism for creation of catalytically active sites in porous Au. The existence of low-coordinated atomic sites on the surface is essential for understanding the catalytic activity of nanostructured Au. Samples of porous Au prepared by leaching Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibit high catalytic activity towards CO oxidation. The presence of quite common nano-twins in the fcc lattice of porous Au significantly correlates with the catalytic activity. On the {211} surfaces of porous Au the twin boundaries can form chains of atoms with coordination number CN=6, which is denoted as W-chains. In contrast to the usually considered isolated low-coordinated active sites in Au as the corners of nanoparticles or the kinks on stepped of surfaces the W-chains form long rows of active Au sites. DFT calculations show that on the W-chains O<sub>2</sub> chemisorbs and activated.

研究分野：工学

キーワード：格子欠陥 ナノ双晶 配位数 CO酸化 触媒活性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

従来、担持系触媒を主とした触媒分野において、金属はナノ粒子化することで初めて触媒活性を示すと一般に認識されている。金(Au)は貴金属中でも最も安定な元素であり、酸化せず一般の塩や酸にも溶けない。Auは安定で酸化しないため、粒子同士は凝縮粗大化しやすく、ナノ粒子化が難しいとされていた。しかし、1987年Harutaらは、Auのナノ粒子を酸化物の上に担持させることに成功し、Auナノ粒子がCO酸化反応( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ )に高い触媒活性を示すことを発見した。その後、Au触媒の起源はナノ粒子効果とAuナノ粒子/担体間の相互作用の二つで議論されてきた。この概念が国内外の触媒分野において定説となっている。

一方、応募者らは、金属学という視点から担体を用いない金属触媒を作製し、その触媒活性を評価すると同時に活性種となる金属の組織と電子構造を系統的に調べてきた。その結果、 $\text{Cu}_3\text{Au}$ のリーチング(脱合金化)で作製したポーラスAuは、表面積( $<10\text{m}^2/\text{g}$ )が小さいにもかかわらず、Auナノ粒子担持触媒より高い触媒活性(反応に消費されたCOの分率で表示)を示すことを発見した。このポーラスAuにはナノAu粒子も担体も存在しないバルクAu触媒である。ポーラスAuにはナノ粒子と担体は存在しないが、断面TEM明視野像にはポーラスAuの内部に強い格子歪みを反映したコントラストが観測される。この歪みは、リーチング過程で生じたある種の格子欠陥に由来すると考えられる。ここで、格子欠陥とは触媒分野で活性サイトと言われている表面のステップやキックではなく、金属分野で双晶や格子欠陥と呼ばれる2次元の欠陥を指している。上記のポーラスAuが500℃で熱処理を施すことで、その活性が大きく低下した。この熱処理に伴い、AuのX線回折ピークがかなり鋭くなったことから、熱処理によって格子欠陥が大きく減少したと推察される。これらの結果から、従来で考えられている“ナノ粒子”と“金属/担体の相互作用”と異なるメカニズムで触媒活性が発現することを示唆している。このことは、このメカニズムを導入することで、バルク金属触媒に高い触媒活性を発現させることを示している。

### 2. 研究の目的

本研究では、上記のバルク金属触媒の触媒活性の発現メカニズムを解明することで、従来の担持系触媒にない高活性・高耐熱の触媒の設計に資する。これを踏まえて本研究では以下の目標を掲げている。

- (1) AuおよびCu含有金属間化合物のリーチングによる高活性バルク金属触媒の作製。
- (2) 高触媒活性の発現とリーチングで導入された格子欠陥(積層欠陥、双晶)との相関解明。
- (3) 高活性をもたらした格子欠陥に基づくモデリングによるバルク金属触媒の活性サイトの特定。
- (4) 活性サイトの視点から担持系触媒とバルク触媒との比較・検討をし、格子欠陥の導入による活性向上の実現。

### 3. 研究の方法

本研究はポーラス金属に内蔵する格子欠陥のTEMによる解明と触媒活性の発現起源への理解のほかに、新しい融合分野を形成にも目指している。金属学、固体物理学と触媒化学の学問および手法を持ち寄って取り組むので、研究チーム全体は各分野の専門家から構成する。研究内容によって試料調製・触媒評価、微細組織解析および計算・シミュレーションの3つのグループに分けて連携しながら研究を進める。

#### (1) 試料の調製と評価

本研究ではCu, Au, Ptを含む2元金属間化合物を前駆体として用い、その作製法が下記になる。金属間化合物( $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{Al}_2\text{Au}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ag}$ ,  $\text{Al}_2\text{Cu}$ 等)の組成になるように配合し、雰囲気制御されたアーク炉を用いて溶解・合金化した後、適宜な熱処理を施すことによって、金属間化合物の均一化と単相化を図る。得られた金属間化合物を種々の水溶液にてリーチングを行い、これをバルク金属触媒とする。リーチング速度によって形成された格子欠陥が異なるので、水溶液はNaOH, HClと $\text{HNO}_3$ の三種類を用い、残留溶質の有無、形成された欠陥と触媒活性を総合的に調査・検討する。前駆体とバルク触媒金属の評価には粉末X線, SEM, 放射光X線, XPSおよびBET表面積測定装置を用いる。

#### (2) 触媒特性評価

本研究では、バルク金属触媒を創製すると同時に触媒活性が試料の格子欠陥の状態を反映する。用いる金属種はAu, CuとPtなので、触媒反応はCO酸化反応( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ )とメタノール水蒸気改質反応( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ )を基本とする。

#### (3) TEMによる触媒試料の断面観察

観察試料の作製にはバルク金属触媒の両面から樹脂で固定し、イオンミリングを用いてスライスするが、アーティファクトを避けるため、試料を冷却しながらミリングを行う。このような断面試料から、表面とバルクの情報を同時に得ることは本研究の特徴の一つである。

#### (4) 格子欠陥の観点からのバルク金属触媒の活性点の評価

TEM観察と放射光X線から格子欠陥の種類とサイズ(ドメイン)を決定し、表面エネルギーの高い活性サイトを見積もる。また、シミュレーションによって、リーチング過程で形成される格子欠陥の種類を調べ、観察結果と比較して検討する。

#### 4. 研究成果

本研究の主な成果を以下に項目ごとにまとめる。

(1) Al<sub>2</sub>Au を前駆体として 10%の NaOH 水溶液でリーチングを施して、得られたポーラス Au について、透過電顕では多数のナノ双晶が観測された。放射光 X 線回折測定では、ピーク幅を解析した結果、(200)および(400)ピークが極端にブロードになっていることが分かった。ナノ双晶のモデル構造を作成し回折ピークを解析した結果、実験で観測された(200)および(400)ピークの広がりが再現され、X 線回折のピーク解析によりナノ双晶を見積もれることが分かった。

(2) ポーラス Au のリガメントに双晶が形成される際、双晶が表面に突き出て、リガメントの表面に凹凸が現れる。表面に突き出る(凸)原子列の配位数は7となる。表面でV字溝(凹)の部分で構造緩和のために新たな Au の原子チェーンが形成されることは、エネルギー計算で分かった。このチェーンにある Au 原子の配位数は6となり、このチェーンを W-Chain と呼ぶ。

(3) 汎関数密度法の計算により、ステップ、キンクおよび W-Chain にある原子の O<sub>2</sub> の吸着エネルギーを計算したところ、W-Chain プリージサイトだけに O<sub>2</sub> が吸着することが分かった。一方、CO はどのサイトにも吸着することから、この W-Chain で O<sub>2</sub> が吸着することで、CO 酸化反応の活性サイトである。

(4) ポーラス Au においてアセチレンの水素化にも高い活性を示すことを発見した。水素化反応に触媒活性を示すことは、水素分子を吸着解離する能力を有することを意味する。本研究で作製したポーラス Au はアセチレンの水素化において Au ナノ粒子や Au-Ag から作製されたポーラス Au に比べて圧倒的に高い活性を示した。

(5) アセチレンの水素化に高い活性を示すのに、水素分子の解離吸着する能力が必要となる。これまで CN(配位数)=6 のサイトにおいて水素分子を解離吸着する能力を示さない。そこで、W-chain の端に存在する原子を考慮すると、CN=5 のサイトが新たに現れる。さらに汎関数密度法の計算によりこれら CN=5 のサイトを計算したところ、水素分子を吸着解離することができることを明らかにした。これより、本研究で開発した高密度ナノ双晶を有するポーラス Au は、従来の Au ナノ粒子やポーラス Au がない活性サイトを有することが明らかとなった。

(6) 双晶境界が触媒の活性サイトの役割を果たしている。そこで、本研究で開発したポーラス Au の活性サイトを見積もって、通常の Au ナノ粒子と比較した。ポーラス Au の活性サイトの密度は 0.1 sites/nm<sup>2</sup> に対して 4nm の Au 粒子の密度は 0.24sites/nm<sup>2</sup> となっている。ポーラス Au の活性サイトはナノ Au 粒子と同程度であることがわかった。

(7) 同様に Al<sub>2</sub>Cu から作製されたポーラス Cu のリガメントにおいても、さらに高密度(2nm 間隔)のナノ双晶が存在することが確認された。これらのポーラス Cu には極めて高い酸化能力を示している。ポーラス Cu が大気中に露出するとすかさず酸化されてしまうので、触媒反応に供与するができない。また、エネルギー計算により、W-chain サイトは酸化の核になることが明らかになった。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)

- (1) Effects of Cu oxidation states on the catalysis of NO +CO and N<sub>2</sub>O+CO reactions, H. Iwamoto, S. Kameoka, Y. Xu, C. Nishimura, A.P. Tsai, *J. Phys. Chem. Solids*, **125**(2019)64-73. 査読あり, 10.1016/j.jpcs.2018.10.013
- (2) Highly Selective Semi-hydrogenation of Acetylene over Porous Au with Twin Boundary Defects, S. Kameoka, M. Krajci, A.P. Tsai, *Appl. Catal.* **A569**(2019)101-109. 査読あり, 10.1016/j.apcata.2018.10.027
- (3) Probing Single Pt atoms in Complex Intermetallic Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, T. Yamada, T. Kojima, E. Abe, S. Kameoka, Y. Murakami, P. Gille, A.P. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.* **140**(2018)3838-3841. 査読あり, 10.1021/jacs.7b13658
- (4) Fast Oxidation of Porous Cu Induced by Nano-Twinning, K. Nishimoto, M. Krajci, T. Sakurai, H. Iwamoto, M. Onoda, C. Nishimura, J.T. Tsai, S.F. Wang, S. Kameoka, A.P. Tsai, *Inorg. Chem.* **57**(2018)2908-2916. 査読あり, 10.1021/acs.inorgchem.7b03225
- (5) Intermetallic : A Pseudoelement for Catalysis, A.P. Tsai, S. Kameoka, K. Nozawa, M. Shimoda, Y. Ishii, *Acc. Chem. Res.*, **50**(2017)2879-2885. 査読あり, 10.1021/acs.accounts.7b00476

- (6) Understanding the Catalytic Activity of Nanoporous Gold: Role of Twinning in FCC Lattice, M. Krajci, S. Kameoka, A.P. Tsai, *J. Chem. Phys.*, **147**(2017)044713 査読あり, 10.1063/1.4994701
- (7) Twinning in fcc lattice creates low-coordinated catalytically active sites in porous gold, M. Krajci, S. Kameoka, A.P. Tsai, *J. Chem. Phys.*, **145**(2016)084703. 査読あり, 10.1063/1.4961508.

〔学会発表〕(計 8 件)

- (1) 蔡 安邦, 亀岡 聡, Marian Krajci  
「金の触媒作用における新しいメカニズムの提案 ナノ双晶の役割」  
第119回触媒討論会, 首都大東京, 2017.3.22.
- (2) A.P. Tsai  
“The role of twinning defects on catalysis in Au and Cu”  
Pre-conference of TOCAT8, Japan, Sapporo (2018.8.3.).
- (3) S. Kameoka, M. Krajci, A.P. Tsai  
“Highly catalytic performance of porous gold with twin boundary defects”  
Gold 2018, France, Paris (2018.7.16.).

〔図書〕(計 0 件)

## 6 . 研究組織

### (1) 研究分担者

野澤和生(Nozawa Kazuki)

鹿児島大学・理工学域理学系・准教授  
研究者番号：00448763

亀岡 聡(Kameoka Satoshi)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号：60312823

西本 一恵(Nishimoto Kazue)

東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：10586168

寺内正己(Terauchi Masumi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：30192652

青野祐美(Aono Masami)

防衛大学校・電気情報学群・准教授  
研究者番号：80531988

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。