

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17839

研究課題名(和文)表面合金ナノ粒子の精密調製と触媒特性に関する研究

研究課題名(英文)Well defined preparation of metal alloy catalysts

研究代表者

有賀 寛子(Ariga, Hiroko)

北海道大学・触媒科学研究所・助教

研究者番号：90570911

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：担持合金ナノ粒子の触媒特性を原子・分子レベルで解明することは、新規高性能触媒を設計するための基礎となる重要な研究課題の一つである。担持合金ナノ粒子の触媒活性は、合金ナノ粒子の粒径・内部構造・電子状態、金属ナノ粒子と担体の相互作用、担体の表面構造など、多くの要因が絡み合って創出される。このような現象を原子レベルで理解するには、原子レベルで構造が既知である単結晶表面上に、触媒の活性点構造をモデル化することが有効である。本研究では、配位不飽和Tiが配列し、触媒担体表面として期待されるTiO₂(110)-1x2表面構造をサブの分解能で明らかとした。また、TiO₂の新しい欠陥構造も明らかとした。

研究成果の概要(英文)：Improvement of next generation catalysts requires understanding catalytic properties of already exist catalyst in atomic level. Catalytic property of metal alloy heterogeneous catalysts depends on various factors including size, internal structure and electronic properties. One approach to understand the complicated property is to make system simple. For case of catalyst, utilizing atomically well defined single crystal surface as catalyst support will be good solution. The present research experimentally revealed the surface structure of TiO₂(110)-1x2 structure, which is known to expose low coordinated Ti species. The catalyst supported by the low coordinated structure is expected to show specific catalysis. The new type of defect structure in TiO₂ is also revealed.

研究分野：触媒科学

キーワード：二酸化チタン 表面 触媒 単結晶

1. 研究開始当初の背景

担持合金ナノ粒子の触媒特性を原子・分子レベルで解明することは、新規高性能触媒を設計するための基礎となる重要な研究課題の一つである。担持合金ナノ粒子の触媒活性は、合金ナノ粒子の粒径・内部構造・電子状態のみならず、金属ナノ粒子と担体の相互作用、担体の表面構造など、多くの要因が絡み合って創出される現象であり、さらに、通常、固体触媒は粉体であり、担持した金属ナノ粒子の粒径制御が難しく、広いサイズ分布を持つことや、担体の構造が複雑であるなど活性点構造の不均一性や反応場環境の複雑さから、触媒反応メカニズムを原子・分子レベルで理解することが非常に困難である。CuPd ナノ粒子触媒(数 nm オーダー)は、燃料電池に適用可能な水性ガスシフト触媒や水中の硝酸イオンを分解する環境触媒など幅広い性能を持った多機能触媒であるため、その高性能化が望まれているが、上述の理由からその触媒活性を発現する要因の詳細がわかっていないため、改良の指針を立てるのが困難となっている。このような問題に対し、我々は、“触媒の活性点構造”を単結晶上に均一にモデル化し、クリーンな環境である超高真空下で、走査顕微鏡(STM, AFM)や光電子分光法(XPS)などの表面科学的手法を駆使することにより、原子・分子レベルでの触媒の表面構造が与える反応特性の違いを明らかにしてきた。具体的には、TiO₂ 上での光触媒反応が Ti の配位不飽和サイトで選択的に進行すること (Ariga et al. *Microscopy and Microanalysis*, 2004)や、表面構造を制御することにより TiO₂ 上で特異な可視光反応が進行することを見出した (Ariga et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2009)。

さらに、我々は、より実用触媒に近い環境でのモデル触媒作製を試みた。一般的に超高真空下で作製された担持金属モデル触媒は、担体である金属酸化物上に金属蒸着により 0 価の状態を金属を担持する手法が取られるが、我々は自ら作成した装置を用いることで、液相での金属担持を試みた。超高真空下での金属蒸着では金属酸化物の酸素欠陥に核を形成して金属粒子が成長すると報告されているが、実用触媒の作製法は“析出沈殿法”、“イオン交換法”、“含浸担持法”、“固定化法”が知られており、これらの手法では液相で担体表面の水酸基や酸素点と金属イオンや金属ナノクラスターとの間に強い化学結合を形成することで不要な金属の拡散を抑制して、高活性な金属ナノ粒子を形成している。実際、この自作の装置を用い、液相での析出沈殿法により FeO、Fe₃O₄ 上に成長させた Pd ナノ粒子は、超高真空下で金属蒸着した Pd ナノ粒子より、熱的に安定であり、より実用触媒と同様の性質を持つことを示した (Wang, Ariga et al. *Journal of Catalysis*, 2012)。

2. 研究の目的

本研究では、上述したような我々の作製した装置を使った金属ナノ粒子研究を更に発展させ、表面構造が原子レベルで既にわかっている単結晶 TiO₂(110)表面上に CuPd ナノ粒子を“析出含浸法”で担持し、表面科学的手法・理論計算を複合的に用い、原子レベルで構造とそれに起因する触媒特性を明らかにする。

3. 研究の方法

担体として、rutile 型 TiO₂ 単結晶を用い、超高真空中で、スパッタリングとアニーリングのサイクルを繰り返すことで清浄化し、TiO₂(110)-1x2 構造を得た。TiO₂(110)-1x2 構造解析は、高エネルギー加速器研究所の高強度陽電子源を用いた全反射高速陽電子回折法 (TRHEPT) により行った。また、TiO₂ の欠陥構造解析は、ミュオンスピン緩和法と回転法を用い、Riken-RAL 及び KEK-JPARC にて測定した。

4. 研究成果

当初は、原子レベルで表面構造の規定された単結晶を担体として用い、雰囲気制御下で合金を担持することにより原子レベルで構造が制御された合金触媒を作成することを目標としていたが、既知であるとされていた単結晶表面構造に対して新しい構造モデルが報告されたため、単結晶の構造について再検討していく中で、下記に示すような重要な成果が得られた。

(1) TiO₂(110)-1x2 構造の原子レベル解明

TiO₂ を高温処理すると(110)表面上に(1x2)構造が形成される。この表面上には配位不飽和な Ti 原子が配列しており、活性な触媒種を形成すると考えている。この原子レベルの構造は、大西、岩澤教授らによって、added row model が提唱されており、このモデルでは Ti³⁺ が対称性よく配列している (H. Onishi and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, 1994, **313**, L783)。しかし、本研究の申請後、Wang, Oganov らによって added row model が歪み、対称性が崩れた構造が最安定構造であると理論計算の結果を元に提案された (Q. Wang, A. R. Oganov, Q. Zhu and X. F. Zhou, *Phys. Rev. Lett.*, 2014, **113**, 266101)。本研究では、担体の構造が原子レベルで明らかであることが前提であるため、この実験手法を用いて、この構造を明らかとすることとした。これまで、どの手法も表面第 1 層に敏感な手法でないため、また、サブオングストロームの精度がないため、本研究では、表面第 1 層の構造を解析できる手法である、全反射高速陽電子回折法 (TRHEPT) をこの系に適用し、その構造が、“非対称 added row model”であることを明らかにし、この構造座

標をサブオングストロームの精度で示した。(図1)表面の非対称構造は半導体等ではよく知られるが、酸化物表面で発見したのは初めてである。また、陽電子が酸化物表面の構造を原子レベルで解明できることを初めて示した。

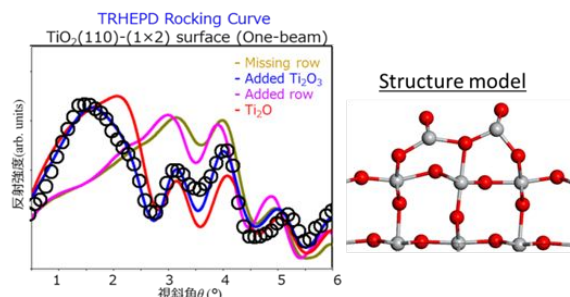


Fig. 1 The spectra of TiO_2 reconstructed surface (dot) and simulated spectrum for various structure models (line).

(2) 還元 TiO_2 の欠陥構造の解明

ミュオンは水素と同じ電荷を持った量子であるため、物質中で水素の軽い同位体として振る舞う。また、平均 $2.2 \mu\text{s}$ で崩壊するため、崩壊の時に放出される陽電子を用いて、物質内でのミュオン(つまり水素)の分布や電子状態を知ることができる。本研究では、 TiO_2 の欠陥構造をこのミュオンを使った分光法により明らかとした。 TiO_2 欠陥には水素が安定化するということが理論計算で予測されているため、ミュオンをプローブとして TiO_2 の欠陥を観測できないかと考えた。ミュオンを使った実験によると、欠陥の有無によりミュオンの緩和スペクトルに有意な違いがでた(図2)。欠陥が存在するスペクトルについて、2 spin state model を使って、解析したところ、酸素欠陥には、水素が2個安定化する構造を準安定構造として持つことが初めて、わかった。理論計算を合わせることで、この状態は band gap 内に特異なエネルギー準位を持つことが示された。このような特異な電子状態は、表面に形成する金属触媒の電子状態に寄与する重要な要因と考えられる。ミュオンを用いた分光法は、これまで化学の分野にほとんど用いられてこなかった。本研究では、これまで知られていなかった欠陥構造を明らかとするのみでなく、ミュオン・スピン緩和・回転法が、化学の分野においても有効であることを示した。

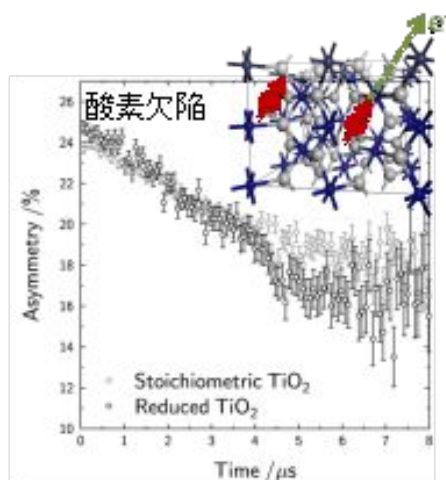


Fig. 2 The muon spin rotation spectra of TiO_2 with (dark circle) and without (bright circle) oxygen vacancy.

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 6件)

- (1) Mochizuki, I.; Ariga, H.; Fukaya, Y.; Wada, K.; Maekawa, M.; Kawasuso, A.; Shidara, T.; Asakura, K.; Hyodo, T. Structure determination of the rutile- $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ surface using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD). *Phys Chem Chem Phys.* **2016**, *18*, 7085-7092.
- (2) 有賀寛子, 朝倉清高, Rutile 型 TiO_2 のナノ構造と物性—ポスト結晶構造解析. 日本結晶学会誌, *57*, 41-46 (2015).
- (3) Ma, T.; Miyazaki, K.; Ariga, H.; Takakusagi, S.; Asakura, K. Investigation of the Cleanliness of Transferred Graphene: The First Step toward Its Application as a Window Material for Electron Microscopy and Spectroscopy. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1029-1035.
- (4) Murata, N.; Kobayashi, M.; Okada, Y.; Suzuki, T.; Nitani, H.; Niwa, Y.; Abe, H.; Wada, T.; Mukai, S.; Uehara, H.; Ariga, H.; Takakusagi, S.; and Asakura, K. A high-temperature in situ cell with a large solid angle for fluorescence X-ray absorption fine structure measurement. *Rev. Sci. Instrum.* **2015**, *86*, 034102.
- (5) H.H. Huang.; Wada, T.; Ariga, H.; Takakusagi, S.; Asakura, K.; Iwasawa, Y.; Controlling the inhomogeneity of solid catalysts at the mesoscopic scale. *Chem. Phys. Lett.*, in press, 2017.
- (6) Takakusagi, S.; Kunimoto, A.; N. Sirisit.; Uehara, H.; Ohba, T.; Uemuara, Y.; Wada, T.; Ariga, H.; W.-J. Chun.; Iwasawa, Y.; Asakura, K. A New Indicator for Single Metal Dispersion on a $\text{TiO}_2(110)$ Surface Premodified with a Mercapto Compound. *J. Phys. Chem. C.* **2016**, *120*, 15785-15791.

〔学会発表〕(計 3件)

- (1) Ariga, H.; Kido, D.; Shimomura, K.; Pang, A.; Torikai, E.; Nagamine, K. Asakura, K.: " μ SR measurements of Photocatalyst rutile TiO_2 single crystal" The 2015 International Chemical Congress of the Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA (2015/12/16)
- (2) Ariga, H.; Kido, D.; Shimomura, K.; Pang, A.; Torikai, E.; Nagamine, K.; Kadono, R.; Ishida, K.; Takakusagi, S.; Asakura, K.: " μ SR investigation of reduced TiO_2 single crystal" USMM & CMSI workshop, The University of Tokyo, Tokyo (2016/1/8)
- (3) Hyodo, T.; Mochizuki, I.; Fukaya, Y.; Wada, K.; Maekawa, M.; Kawasuso, A.; Shidara, T.; Ariga, H.; Asakura, K.; Ichimiya, A.: "An improved positron diffraction: total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD) and its applications" ECOSS, Barcelona, Spain (2015)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~q16691/index.html>

6 . 研究組織

研究代表者

有賀 寛子 (ARIGA, Hiroko)

北海道大学・触媒科学研究所・助教

研究者番号：90570911