

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02074

研究課題名(和文)金触媒の動的活性構造の解析

研究課題名(英文)Analysis of the catalytically active and dynamic structures in gold catalysts

研究代表者

竹田 精治 (Takeda, Seiji)

大阪大学・ナノサイエンスデザイン教育研究センター・特任教授

研究者番号：70163409

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,770,000円

研究成果の概要(和文)：金触媒による一酸化炭素の室温酸化のメカニズムについて環境制御・その場透過電子顕微鏡観察・解析および第一原理解析をおこなった。その結果、ポーラス金触媒(内部にスポンジ状の空洞をもつ金薄膜)では、反応ガス中および酸素雰囲気中で不純物の銀が金表面に数原子コラムサイズの酸化物Ag₂Oクラスターを自己形成すること、および、このクラスターの原子的構造は酸素雰囲気中では安定だが反応ガス中では時間とともに揺らぐことを明らかにした。ポーラス金触媒は、金ナノ粒子触媒(金ナノ粒子を金属酸化物に担持した触媒)の逆触媒であり、金触媒において触媒活性な原子的構造の本質は金と金属酸化物の界面であると統一的に示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

触媒能のメカニズムが原子・分子スケールで解明できれば試行錯誤ではなく学術的なアプローチによって新規触媒の開発および既存の触媒の改良が可能となり社会的意義は大きい。そのためには、触媒として機能している実環境下で触媒能を発現する原子的構造を解明することが必須である。本研究は、金触媒においては実環境下で触媒活性となる原子的構造が生成して、さらにこの活性構造は時間とともに揺らいでいることを初めて実証した。金触媒における触媒能のメカニズムを解明する上で重要な成果であり学術的な価値は高く社会的にも意義深い。

研究成果の概要(英文)：Applying environmental in-situ transmission electron microscopy, we pursued the mechanism of gold catalysts at the oxidation of carbon monoxide at room temperature, combined with ab initio electronic computation. For a thin foil of nanoporous gold catalyst that includes numerous pores of nanometer in size, we found that Ag atoms of impurity on the surface of pores were oxidized to form a few atomic columns of silver oxide Ag₂O spontaneously in both reaction and pure oxygen environments. In the reaction environment the atomic columns were structurally fluctuated, while in the pure oxygen environment the atomic columns were stabler. This result indicated that the nanoporous gold catalyst can be regarded as a reverse catalyst of the well-known supported nanoparticulate gold catalyst. It was concluded that the catalytically active atomic structure of gold catalyst can be structurally unified as the interfacial structure between gold and metal oxide.

研究分野：電子顕微鏡、固体構造

キーワード：触媒 金触媒 透過電子顕微鏡 環境制御 活性構造 一酸化炭素の低温酸化

1. 研究開始当初の背景

代表的な不活性金属である金が触媒活性を示す。春田正毅らの金ナノ粒子触媒の発見が契機となり、金の触媒能のメカニズムについて多くの基礎研究が国際的に行われてきた。本研究開始当初においては、金触媒とは、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)に加えて、内部にスポンジ状の空洞をもつ金薄膜(ナノポーラス金触媒)などの報告があり、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た。金の触媒能は本当に別々の複雑な原子的構造が発現しているのだろうか?金を含む最小の原子的構造があるのではないかと?などの金の触媒能についての本質的な疑問が未解明であった。一方で、研究代表者らの金ナノ粒子触媒についての従来の研究から反応環境下においては触媒表面の活性領域に動的に変化する原子的構造が現れることが示唆されており、反応環境下での金触媒表面における動的な構造についての研究が待たれていた。

2. 研究の目的

気体中の固体構造を原子スケールでin-situ観察(その場観察)できる環境制御・透過電子顕微鏡法(E-TEM)を活用して、金触媒が触媒活性を現す典型的な化学反応である室温での一酸化炭素の酸化反応において、活性領域における金原子、担体を構成する原子および気体分子の協同的動的な構造変化を原子スケールかつ高い時間分解能でのE-TEM観察から解明する。観察から得られた構造データは第一原理計算からその正当性について検証する。金ナノ粒子触媒では金ナノ粒子と金属酸化物担体の間の電荷移動が触媒活性に関与することも示唆されていた。電位差を制御できる新規なナノ接合モデル金触媒をE-TEM内で作製することも目的の一つとした。以上より金の触媒能についての統一的な描像を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

金触媒(金ナノ粒子触媒(Au/CeO₂))、ナノポーラス金触媒(平均ポア径約 30nm)を対象として、反応ガス(CO/air)、参照のための単分子ガス(N₂, O₂, CO)中で原子スケールE-TEMその場観察を行う。対物レンズの球面収差補正器、電子銃のモノクロメーターおよび高感度TEMカメラを装備したE-TEMを利用して空間分解能:0.1nm、時間分解能:0.04s(25fps)の精度でその場観察を行う。反応環境下での活性領域の観察のために最適なその場観察条件(電子の加速電圧、電子線強度、電子線量、結像条件)を最初に確立する。引き続き、高感度TEMカメラによって得られる画像データから活性領域での金原子の変位および移動を定量的に解析する。解析によって得られた原子的構造の安定性は第一原理計算によるエネルギー計算によって検証する。

4. 研究成果

金触媒の触媒能のメカニズムについては従来から多くの研究が行われている。E-TEM観察・解析と第一原理計算解析によって、一酸化炭素の室温酸化における金ナノ粒子触媒の触媒活性な原子的構造は、金ナノ粒子と金属酸化物担体の異相界面の周囲であると結論されていた(図1)。さらに、反応環境下において、この異相界面周囲の原子的構造は時間とともに揺らぐことも強く示唆されていた。さらに、触媒のE-TEM観察・解析においては電子線照射による影響を評価するためにハードウェアと手法の開発研究が必要である。また、触媒による化学反応は本質的に電子が関与する現象であり、金触媒においては、以下に述べるナノポーラス金触媒も含めて、金と金属酸化物間の電荷移動(電子移動)が起こるはずである。この電荷移動を人為的に誘起させるために両端に電位差を印加できる金ナノ接合モデル触媒の作製法の研究も行った。

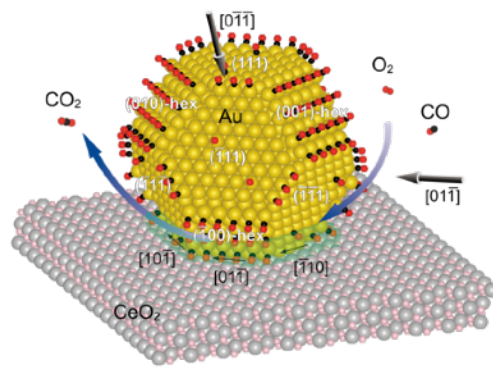


図1. 反応環境下の金ナノ粒子触媒の原子的構造モデル。

金触媒として近年、関心を集めているナノポーラス金触媒について、高感度TEMカメラを使用して高い時間分解能での原子スケールE-TEM観察・解析を行い第一原理計算解析と連携して一酸化炭素の室温酸化における活性な原子的構造の同定とその動的な挙動を解明した。ポーラス金触媒は、ナノ粒子触媒の調製とは異なり金を含む合金の熱処理と化学処理によって作製する。詳しくは本研究の主要な成果(文献1)を参照していただきたいが、まず銀を含む金合金のインゴットをプラズマアーク溶解法で作製して、次に希ガス雰囲気中で高温での熱処理を加えると、合金の熱平衡状態図にまとめられているように、いわゆる2相がインゴット内部で共存した合金微細構造を形成する。ここで2相とは、金過多の相と銀過多の相である。この熱処理後にインゴットを薄膜化させて、銀過多の部分だけを化学的に溶解させると、金過多の相だけが残存して、ナノメートルサイズのポアのある、いわゆるナノポーラス金触媒を得ることができる(図2)。金ナノ粒子触媒における金ナノ粒子と対比すると、ナノポーラス金触媒は作製

法から明らかのように不純物の銀を含んでおり、その触媒能のメカニズムについては多くの仮説が提唱されていた（文献1参照）。

原子スケールin-situ E-TEM観察および第一原理解析の結果、一酸化炭素の室温酸化において、この触媒の表面において原子の移動をとまなうダイナミクスが初めて観察された（図3）。最適の観察条件のもとで撮影されたE-TEM観察像から表面金原子コラムの変位および移動を時間の関数として定量的に解析して、さらに第一原理計算からさまざまな表面の原子的構造モデルの安定性を検討した結果から、{110}晶癖面において、この触媒に不純物として残留する銀原子が表面に露頭して反応ガスに含まれる酸素によって酸化され、その結果としてナノポア表面が触媒として機能すると結論された。この結果は、ナノポーラス金触媒は反応環境下で活性構造が自己形成される特異な触媒であることを意味する。さらに、本質的な活性構造は銀酸化物（AgO）のクラスターとそれを担持している金過多のナノポア表面であり、よってナノポーラス金触媒は金ナノ粒子触媒の逆触媒と結論された（図1および図3（c）を参照）。金ナノ粒子触媒とナノポーラス金触媒は、いずれも一酸化炭素の室温酸化については金と金属酸化物の界面をもつ触媒であると統一的に考えることができる。本研究成果は国内外で学術的に大きな関心を集めている金触媒の触媒メカニズムの解明に大きく貢献すると考えられる。

この他に、金ナノ粒子触媒における電子線照射効果を、透過電子顕微鏡における位相ロック観察・測定装置（文献2）の電子線照射機能に加えて高感度TEMカメラを利用して検証した。今後のE-TEM法による高い時間分解能における触媒観察のための指針を得た。さらに気体中で動作中の金属ナノギャップにおいては、極めて高速に電極間を移動するトンネル電子が電極表面に緩慢ではあるが原子的構造の変化を誘起する（文献3）が、この結果を利用して金ナノ接合モデル触媒の作製法の研究をおこなった。

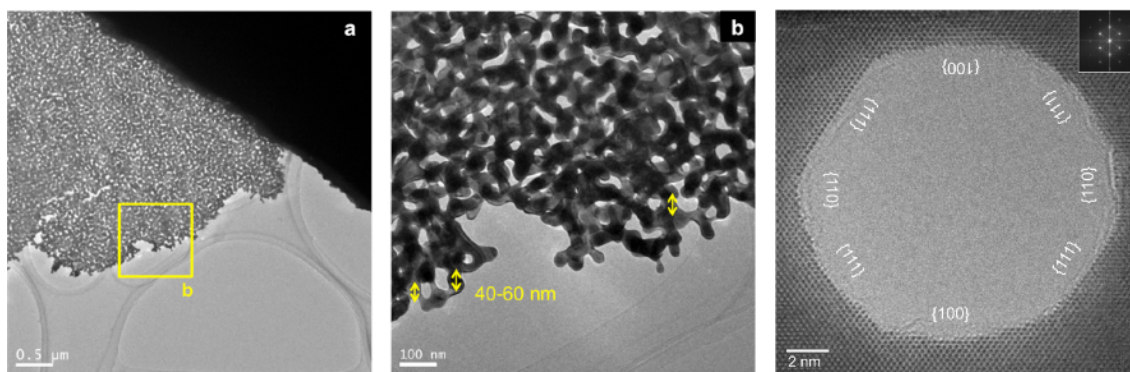


図2. ナノポーラス金触媒。TEM像の倍率を（a）、（b）、（c）の順に上げている。一つのポアは面心立方（fcc）構造である金の晶癖面で囲まれている。

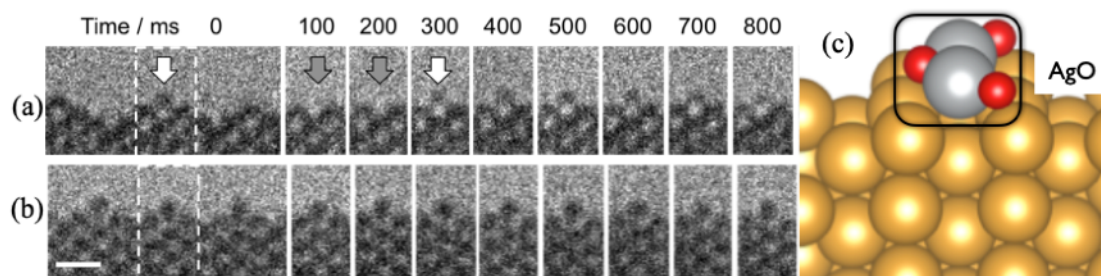


図3（a）反応環境下（1 vol%CO/air）および（b）純酸素中でのポア表面の原子スケールE-TEMその場観察。純酸素中では表面は比較的安定しているが反応環境下では原子コラム単位で原子的構造が時間とともに変化する。（c）活性構造モデル。不純物の銀原子がポア表面に露頭して酸化する。反応環境下では銀酸化物の酸素は一酸化炭素との化学反応のために解離する。表面の銀原子は酸化と還元を繰り返し、そのためにその位置が時間とともに変動する（（a））。スケールバーは0.5nm。

文献

1. N. Kamiuchi et al., Nature Communications (2018) DOI: 10.1038/s41467-018-04412-4
2. K. Soma et al., Ultramicroscopy (2017) DOI: 10.1016/j.ultramic.2017.04.018
3. R. Aso et al., Angewandte Chemie Int. Ed. (2019) DOI: 10.1002/anie.201907679

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Keju Sun, Masanori Kohyama, Shingo Tanaka, Seiji Takeda	4. 巻 121
2. 論文標題 Reaction Mechanism of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Au/TiO ₂ Catalysts	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 12178-12187
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.7b02400	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Mitra L. Taheri, Eric A. Stach, Ilke Arslan, P. A. Crozier, Bernd C. Kabijs, Thomas LaGrange, Andrew M. Minor, Seiji Takeda, Mihaela Tanase, Jakob B. Wagner, Renu Sharma	4. 巻 170
2. 論文標題 Current status and future directions for in situ transmission electron microscopy	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 86-95
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ultramic.2016.08.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kentaro Soma, Stan Konings, Ryotaro Aso, Naoto Kamiuchi, Genki Kobayashi, Hideto Yoshida, Seiji Takeda	4. 巻 181
2. 論文標題 Detecting dynamic responses of materials and devices under an alternating electric potential by phase-locked transmission electron microscopy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 27-41
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ultramic.2017.04.018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Sun Keju, Kohyama Masanori, Tanaka Shingo, Takeda Seiji	4. 巻 121
2. 論文標題 Reaction Mechanism of the Low-Temperature Water?Gas Shift Reaction on Au/TiO ₂ Catalysts	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12178 ~ 12187
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.7b02400	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kamiuchi Naoto, Sun Keju, Aso Ryotaro, Tane Masakazu, Tamaoka Takehiro, Yoshida Hideto, Takeda Seiji	4. 巻 9
2. 論文標題 Self-activated surface dynamics in gold catalysts under reaction environments	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-04412-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Albrecht Wiebke, van de Glind Arjen, Yoshida Hideto, Isozaki Yusuke, Imhof Arnout, van Blaaderen Alfons, de Jongh Petra E., de Jong Krijn P., Zecevic Jovana, Takeda Seiji	4. 巻 193
2. 論文標題 Impact of the electron beam on the thermal stability of gold nanorods studied by environmental transmission electron microscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 97 ~ 103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2018.05.006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Aso Ryotaro, Ogawa Yohei, Tamaoka Takehiro, Yoshida Hideto, Takeda Seiji	4. 巻 58
2. 論文標題 Visualizing Progressive Atomic Change in the Metal Surface Structure Made by Ultrafast Electronic Interactions in an Ambient Environment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 16028 ~ 16032
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201907679	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Seiji Takeda, Naoto Kamiuchi, Ryotaro Aso, Kentro Soma, Hideto Yoshida
2. 発表標題 In Situ Environmental TEM study of Materials Processes at the Atomic Scale Using a Cs Corrector
3. 学会等名 2016 MRS Spring meeting, March 28 - April 1, 2016, Phoenix, Arizona, USA. (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1 . 発表者名 Seiji Takeda, Hideto Yoshida, Tetsuya Uchiyama
2 . 発表標題 Recent Advancement of Environmental TEM for Material Process Characterization
3 . 学会等名 Microscopy & Microanalysis 2016 Meeting, July 24-28, 2016, Columbus, Ohio, USA. (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2016年

1 . 発表者名 Seiji Takeda, Ryotaro Aso, Naoto Kamiuchi, Hideto Yoshida, Kentaro Soma
2 . 発表標題 New aspects of environmental TEM in catalyst chemistry
3 . 学会等名 253rd ACS National Meeting & Exposition, April 2-6, 2017, San Francisco, USA. (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 Seiji Takeda, Naoto Kamiuchi, Ryotaro Aso, Kentaro Soma, Hideto Yoshida
2 . 発表標題 New Aspects in Applying Environmental TEM to Catalyst Chemistry
3 . 学会等名 2017 MRS Spring Meeting, April 17- 21, 2017, Phoenix, Arizona, USA. (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 Seiji Takeda, Hideto Yoshida, Naoto Kamiuchi, Takehiro Tamaoka, Ryotaro Aso
2 . 発表標題 Time resolved and atomic resolution environmental TEM of metal surface in gas environment
3 . 学会等名 256th ACS National Meeting & Exposition, August 19-23, 2018, Boston, MA, USA. (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 Seiji Takeda, Kentaro Soma, Ryotaro Aso, Naoto Kamiuchi, Hideto Yoshida
2. 発表標題 Phase-Locked Transmission Electron Microscopy for Detecting Dynamic Responses of Heterogeneous Materials and Electrochemical Devices under an Alternating Electric Potential
3. 学会等名 Microscopy & Microanalysis 2018, August 5-9, 2018, Baltimore, Maryland USA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Seiji Takeda, Naoto Kamiuchi, TakehiroTmaoka, Ryotaro Aso, Hideto Yoshida
2. 発表標題 In Situ Characterization of Metal Surface Dynamics in Reaction Gas by Atomic Scale and Millisecond Resolution Environmental TEM
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit, November 25 - 30, 2018, Boston, Massachusetts, USA. (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Seiji Takeda, Naoto Kamiuchi, Ryotaro Aso, Hideto Yoshida, Takehiro Tamaoka
2. 発表標題 Atomic Dynamics of Noble Metal Surface in Gases Revealed by Time Resolved Environmental Transmission Electron Microscopy
3. 学会等名 AVS 66th International Symposium & Exhibition, Oct. 20-25, 2019, Columbus, OH, USA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	吉田 秀人 (Yoshida Hideto) (00452425)	大阪大学・産業科学研究所・准教授 (14401)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	神内 直人 (Kamiuchi Naoto) (00626012)	大阪大学・産業科学研究所・助教 (14401)	
連携研究者	麻生 亮太郎 (Aso Ryotaro) (40735362)	大阪大学・産業科学研究所・助教 (14401)	
連携研究者	香山 正憲 (Kohyama Masanori) (60344157)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域 電池技術研究部門・首席研究員 (82626)	