

研究種目：特別推進研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19001005

研究課題名（和文）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

研究課題名（英文）Atomistic and electronic structural analysis of the catalyst mechanism of metal nanoparticles in gases

研究代表者

竹田 精治 (TAKEDA SEIJI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70163409

研究分野：理工系（工学）

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：金触媒、白金触媒、環境制御型透過電子顕微鏡、第一原理計算

## 1. 研究計画の概要

### (1) 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、触媒科学、燃料電池などのエネルギー、環境、ナノテクノロジーに関わる分野において重要な材料の一つである。特に、酸化物に担持された金などの金属ナノ粒子が触媒として機能することは良く知られている。しかし、その触媒メカニズムは未解明である。本研究開始当初に、透過電子顕微鏡（以下、電顕）観察や計算科学的な検証が行われていたが、反応ガスを含まない系に限られており、実条件下での触媒特性を説明しているかどうかは疑問であった。従って、実際に触媒として機能している条件下での解析が必要であった。気体中の金属ナノ粒子を原子スケールでその場観察できる可能性のある計測装置は、電顕以外にはないが、気体圧力を十分に高めて、原子スケールで高分解能観察を実現させることはできなかった。

### (2) 研究の目的

酸化物に担持された金属ナノ粒子が、気体中で触媒として機能している状態で原子スケールその場観察して、触媒化学的測定と考察、さらに第一原理計算による解析を加えることで、金属ナノ粒子の触媒メカニズムを原子構造的・電子構造的に解明する。

触媒化学、電顕、第一原理計算の専門家が分担・連携して研究を推進する。

○触媒化学：春田正毅（首都大学東京）他。

○電顕：竹田精治、河野日出夫、市川聡（阪大）、秋田知樹、田中孝治（産総研）、大野裕（東北大）。

○第一原理計算：香山正憲、田中真悟（産

総研）。

### (3) 研究の方法

① 研究対象とする触媒は、電顕観察が容易で、かつ触媒化学的に素性が明らかなものを特別に調製する。その場観察で得られる情報が実際に触媒として機能中のものであることを明らかにするために、触媒機能の触媒化学的測定も行なう。

② 球面収差を補正した高分解能の環境制御型透過電子顕微鏡（ETEM）を導入して、触媒として機能中の金属ナノ粒子の表面および担体との接合界面を原子スケールでその場観察する。第一原理計算による解析と触媒化学的考察を加えて、触媒作用の発現メカニズムを推定する。

③ さらに、金属ナノ粒子の基本的特性（反応分子の触媒表面での吸着挙動および反応動力学的解析）の解析を行い、触媒反応のメカニズムを解明する。

## 2. 研究の進捗状況

### (1) 収差補正ETEMの開発に成功

研究代表者らが以前に開発した高分解能・高圧力タイプの環境セルを、収差補正された電顕に組み込んで、気体中で実環境にある金属ナノ粒子触媒を原子スケールで観察できる新規な収差補正ETEMを、当初計画通り、平成21年度に大阪大学に導入した。空間分解能と到達圧力について既存のETEMより優れた性能を発揮しており、今後、本研究の主力実験装置として期待できる。

(2) 単結晶微粒子に担持した金ナノ粒子の触媒作用機構の解明

単結晶CeO<sub>2</sub>微粒子に白金と金を粒子径2-50 nmの範囲で制御して分散・固定することにより、室温でのCO酸化に対する触媒活性(TOF, turnover frequency, 表面露出金属原子1個当たりの1秒間の反応分子数)が金属粒子径にどのように依存するかを世界で初めて系統的に調べた。その結果、白金は粒子径が小さくなるとTOFが低下、一方金は増大するという対照的なサイズ依存性があることを明確にした。

### (3) 金属ナノ粒子触媒の電子構造の解析

金触媒として最も良く知られたAu/TiO<sub>2</sub>触媒の接合界面について、界面周縁のエッジに着目した第一原理計算を他に先駆けて行なった。TEM解析の結果を参考に、多様な接合界面構造モデルを構築して、このエッジ付近の安定原子配列、電子構造等の解析を進めた。その結果、界面ストイキオメトリの変化により、Ti-rich構造でのAu-Tiボンド、O-rich構造でのAu-OボンドなどエッジにはAu原子の異常な電子状態が現れる可能性があること、どの界面でもエッジにあるAu原子は反応性が高く、TiO<sub>2</sub>表面の架橋酸素原子と緩いAu-O結合を形成しやすいことを示した。以上は、今後、本研究において周縁部の触媒活性を考察するための土台となる重要な成果である。

### (4) 気体雰囲気中での金属ナノ粒子の系統的な形態変化を発見

収差補正ETEMの導入に備えて、通常型のETEMを利用して各種触媒試料の準備観察を続けてきたが、金属ナノ粒子触媒が各種気体中で系統的に形態を変化させる現象を見いだした。

以上のように、順調に研究が進行している。

## 3. 現在までの達成度

### ①当初の計画以上に進展している。

(理由) 計画通りに進行している(2. 研究の進捗状況 ①、③に記載)が、現時点でも、予想をはるかに超える奥行きがある新しい発見(2. 研究の進捗状況 ②、④に記載)があり、触媒メカニズムの解明ができると自動車産業、化学産業に非常に大きなインパクトを与えると期待される。また、白金と金ではサイズ効果が全く逆であるという現象が見つかっており、科学的にも興味深い。

## 4. 今後の研究の推進方策

(1) 触媒調製と触媒化学的測定は従来通り、着実に進める。さらに、COとO<sub>2</sub>の吸着特性と吸着構造、反応次数、活性化エネルギーを求めるとともに、反応速度式から反応機構を推定する。このようにして反応経路および律速段階の確度を高めた上で、ETEMで行なうべき観察実験の具体的計画を立案する。

(2) 収差補正TEMの導入によって、原子構造的解析を、これまでの準備研究の成果を基に、系統的かつ定量的に進展させる。得られた結果を触媒調製にフィードバックすると共に、触媒化学的に考察し、さらに、第一原理計算と連携して、触媒メカニズムを原子レベルで解明する。

(3) 原子構造的解析に、電子エネルギー損失分光等および第一原理解析が連携することで、当初の計画通り、金属ナノ粒子の触媒メカニズムの電子構造的解明も目指す。

## 5. 代表的な研究成果

(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11件)

① Hongqing Shi, Masanori Kohyama, Shingo Tanaka, Seiji Takeda, Structure and Stability of Au rods on TiO<sub>2</sub>(110) Surfaces by First-principles Calculations, Physical Review **B80**, 155413-1-155413-10 (2009) 査読有。

② Y. Yu, T. Takei, H. Ohashi, H. He, X. Zhang, M. Haruta, Pretreatment of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at Moderate Temperature for CO Oxidation at -80°C, Journal of Catalysis, **267**, 121-128 (2009) 査読有。

③ S. Shimada, T. Takei, T. Akita, S. Takeda, M. Haruta, Influence of the Preparation Methods for Pt/CeO<sub>2</sub> and Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts in CO Oxidation, Studies on Surface Science and Catalysis, in press, (2010) 査読有。

他 8 件。

[学会発表] (計37件)

① 酸化セリウムに担持した白金と金のナノ粒子の高分解能環境TEM観察  
吉田秀人, 竹田精治, 内山徹也, 栗内康文, 河野日出夫, 秋田知樹, 田中真悟, 香山正憲, 島田悟史, 春田正毅  
第105回触媒討論会、2010年3月24日、京都テレサ

② Structure, stability and molecular adsorption of Au-Rod/TiO<sub>2</sub>(110) systems by first-principles calculation, Hongqing Shi, 香山正憲、田中真悟、竹田精治  
MRS 2009 Fall Meeting、2009年12月2日、米国・ボストン

③ Atomic scale in-situ observation of metal nanoparticle catalysts by environmental transmission electron microscopy, S. Takeda, H. Yoshida, T. Uchiyama, H. Kohno, S. Ichikawa, The Twelfth Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science、2009年9月30日、ハウステンボス、長崎。

他 3 4 件。

[図書] (計1件)

① 金ナノテクノロジーその基礎と応用、春田正毅 (監修) (株) シーエムシー出版、2009年3月、1-345頁。