

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成 25 年 4 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：特別推進研究

研究期間：2007～2012

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・産業科学研究所・教授

研究者番号：70163409

研究成果の概要（和文）：化学的に不活性な金をナノ粒子として特定の金属酸化物に担持すると室温以下で一酸化炭素を酸化させる触媒となる。本研究では環境制御・透過電子顕微鏡解析、触媒化学および第一原理解析を密接に連携させることで、活性状態での金ナノ粒子の形態および表面構造、一酸化炭素の吸着サイトおよび酸素の活性サイトについて原子構造的・電子構造的に解析した。さらに 金属ナノ粒子触媒表面に吸着した気体分子の可視化技術も開拓した。

研究成果の概要（英文）：Gold acts as catalyst for CO oxidation even below room temperature when it is supported on specific metal oxides in the form of nanoparticles. Having combined atomic resolution environmental transmission electron microscopy, catalyst chemistry and *ab-initio* computation, we performed the atomistic and electronic analyses on the morphology and the atomistic structure of gold nanoparticles, the adsorption sites of CO and the activation sites of O<sub>2</sub> at the reaction conditions. Furthermore, we succeeded in visualizing gas molecules that were adsorbed in metal nanoparticles at the reaction conditions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	63,400,000	19,020,000	82,420,000
2008年度	57,300,000	17,190,000	74,490,000
2009年度	317,500,000	95,250,000	412,750,000
2010年度	23,700,000	7,110,000	30,810,000
2011年度	19,800,000	5,940,000	25,740,000
総計	481,700,000	144,510,000	626,210,000

研究代表者の専門分野：固体構造、電子顕微鏡

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、環境制御TEM、低温酸化、ナノ粒子、可視化、一酸化炭素、その場観察、Operando Study

## 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。本研究開始当初には、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。したが

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金ナノ粒子触媒の発見者である春田正毅教授の研究室で特別に調製する。試料は室温でCOの酸化に高い触媒活性を示す。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) 収差補正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な考察を加えて、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）の解析を行い、触媒反応のメカニズムを解明する

## 4. 研究成果

本研究では ETEM 解析、触媒化学的解析、第一原理解析が密接に連携して以下の成果を挙げた。特に ETEM による定量的・系統的な観察と解析によって実環境下での構造が解明されたことで、従来の金属ナノ粒子触媒についての仮説が裏付けられ、さらに触媒メカニズムが原子構造的・電子構造的に明らかとなってきた。以下に、研究成果をまとめる。

(1) ETEM観察用金属ナノ粒子触媒の調製と作用機構の解明（主な発表論文 [9]）

担体として特性の異なる3種類の金属酸化物、すなわち絶縁性で不活性な酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ )、n型半導体性の酸化チタン ( $TiO_2$ )、酸素吸放出性の酸化セリウム ( $CeO_2$ ) を選び、含浸法、析出沈殿法、固相混合法で白金または金をナノ粒子にして分散・固定した。その結果、白金では1-200 nm、金では2-50 nmの広い範囲で平均粒子径を制御することができた。30°Cでの一酸化炭素 (CO) 酸化反応のTOF (Turnover frequency、表面露出金属原子1個あたりの反応速度と定義する) を比べると、白金に対して金は約3桁高いことがわかった (図1参照)。

次に、上記の各種触媒について見かけの活性化エネルギーおよび反応次数を求め、担体、触媒金属の種類と粒子直径との関係を押さえた上で、ETEM観察を詳細に行う試料を抽出した。

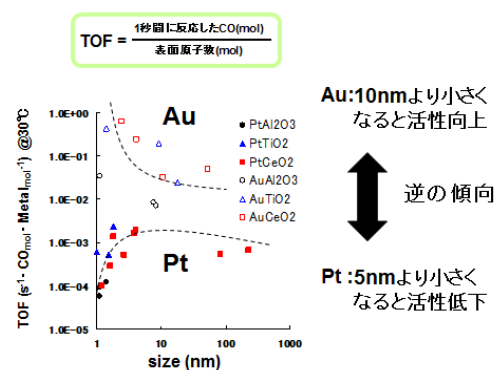


図1 CO酸化のTOFと金属粒子径との関係。

(2) 収差補正・高分解能 ETEM の開発  
（主な発表論文 [2], [5]）

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・高分解能ETEMを、当初計画通り、平成21年度に大阪大学に導入した。この時点で空間分解能と到達圧力については既存ETEMより優れた性能を発揮した、さらに雰囲気制御技術も以前に比べて格段に精密・高度になった。その後、本研究の主力実験装置として稼働した。

特に、本 ETEM を利用することで活性中の触媒表面に吸着した気体分子を直接観察することに成功した

(3) 金ナノ粒子触媒の電子線照射効果  
（主な発表論文 [4]）

ETEM法では観察中に試料に常に高エネルギーの電子線が照射される。照射強度  $\phi$  ( $Acm^{-2}$ ) と照射線量  $D$  ( $A s cm^{-2}$ ) が許容値を超えると試料には非可逆的な構造変化が生じてしまうこともある。そのためETEM法を触媒化学に適用するとき、電子線照射の影響を充分に考慮しておく必要があった。

そこで本研究では、まず $\phi$ 、 $D$ を系統的に変化させて電子線照射下の構造観察データを整理した。そこから未照射(すなわち、 $\phi=D=0$ )でのintrinsicな触媒構造を推定することが可能であると考えた。最も良く知られた金ナノ粒子触媒だが電子線照射に対して極めて脆弱であることが良く知られているAu/TiO<sub>2</sub>について、 $\phi$ 、 $D$ および雰囲気等を系統的に変化させて観察された構造をStructure Evolution Diagramとして整理した(図2)。その結果、金ナノ粒子触媒においても適切な $\phi$ 、 $D$ の範囲で(未照射の)活性な触媒構造を導き出すことが可能となった(図3)。

このStructure Evolution Diagramは我々の知る限り本研究において初めて提案された、雰囲気中の触媒における電子照射効果の解析法である。

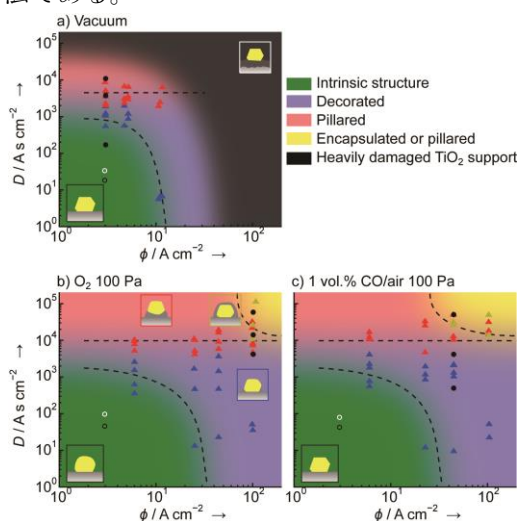


図2 金ナノ粒子触媒 (Au/TiO<sub>2</sub>) の電子線照射効果 (Structure Evolution Diagram) [4]。

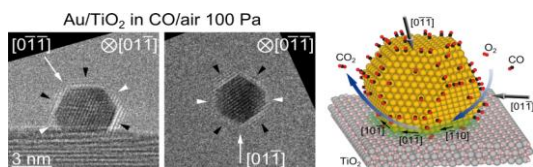


図3 金ナノ粒子触媒 (Au/TiO<sub>2</sub>) の活性構造 [4]。

#### (4) 実触媒へのETEM法の適用 (主な発表論文 [6], [8])

金ナノ粒子触媒などの実触媒において、触媒活性と触媒の原子的構造を関連付けることは極めて重要な課題であった。しかし、金ナノ粒子触媒に限らず、一般の金属ナノ粒子触媒を電顕で観察すると、ナノ粒子およびその担体との異相界面の構造は原子スケールでは1つ1つ全て異なっている。

本研究では、金ナノ粒子触媒を対象として系統的に反応ガス (COとO<sub>2</sub>) の分圧を変化させた雰囲気中で多数の金ナノ粒子のETEM観察

を行い、金ナノ粒子の構造(形状)を数値化し、さらに統計的処理を施すことでこの課題を解決した。すなわち、多数(75%以上)の金ナノ粒子がCOとO<sub>2</sub>の分圧に応じて、系統的に形態を変化させることを見いだした(図4)。このMorphology Phase Diagramから系統的に形態変化する多数派の金ナノ粒子が触媒活性に寄与していると結論できた。

なお、Morphology Phase Diagramは我々の知る限り本研究において初めて提案された雰囲気中の触媒構造の解析法である。

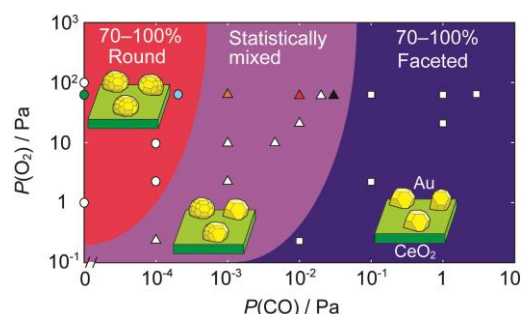


図4 金ナノ粒子触媒 (Au/CeO<sub>2</sub>) のMorphology Phase Diagram [6]。

#### (5) 活性中の金ナノ粒子触媒構造 (主な発表論文、[5], [6])

活性中の金ナノ粒子触媒の表面構造を原子スケールで解明した。この成果は前項で示した電子線照射効果および実触媒における構造不均一性を定量的にETEM法で解析できたために可能となった。

図5に金ナノ粒子をCeO<sub>2</sub>上に担持したAu/CeO<sub>2</sub>触媒の、反応雰囲気中(CO/air)、酸素中、真空中における典型的なETEM像を示す。反応雰囲気中では金ナノ粒子の表面は{111}および{100}ファセットに囲まれた多面体構造を保つことが分かる。Morphology Phase Diagram(図4)から、反応雰囲気中にこの構造は、O<sub>2</sub>分圧よりもおよそ2桁以上低圧のCOによって決定されていることが分かる。

一方、酸素雰囲気では、金ナノ粒子表面は平坦なファセットでなく時間的に変化する荒れた表面となり、金ナノ粒子は全体として丸みを帯びた形状に変化する(図5)。この現象は、Morphology Phase Diagram(図4)にまとめたように、酸素分圧が高い雰囲気中でのAu/CeO<sub>2</sub>触媒において再現性良く観察される。一方で、触媒活性の低い炭化チタン上に担持された金ナノ粒子の形状は酸素中でも丸くならないことも観察された。つまり、金ナノ粒子とCeO<sub>2</sub>の界面がMorphology Phase Diagram(図4)に見られる系統的な形状変化の原因であることを意味している。以上より、電子線照射の影響も一部にはあるとは考えられるが、金ナノ粒子とCeO<sub>2</sub>の異相

界面の周辺 (perimeter interface) が酸素分子を活性化するサイトであり、その結果として生成した例えば原子状酸素が金ナノ粒子表面を荒れた表面に変化させたと結論した。すなわち、図5はCO酸化反応にとって重要な酸素の解離反応に対し、perimeter interfaceが活性サイトになっていることを示す最初の直接観察である。また、この観察は、化学的に安定な金表面が酸化する過程を初めてその場観察したと見なすこともできる。

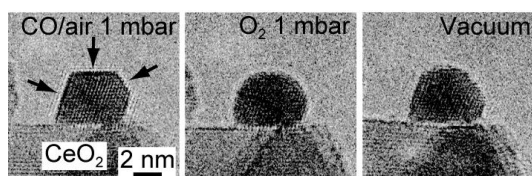


図5 金ナノ粒子触媒 (Au/CeO<sub>2</sub>) の (a) 反応雰囲気 (CO/air) 中、(b) 酸素中、(c) 真空中の ETEM 像 [6]。

反応雰囲気中の金ナノ粒子はファセットによって囲まれた多面体形態となるが、この形態はCOによって安定化される。従来からCOの吸着サイトについて議論がなされていたが本研究によって活性中の金ナノ粒子の{100}ファセットはCOの吸着によって原子配列が再構成することを見いだした (図6)。

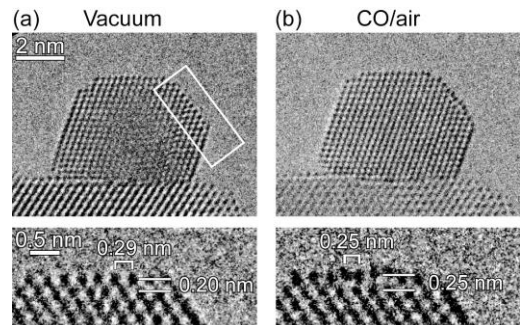


図6 反応環境下における金ナノ粒子表面構造の再構成 [5]。

#### (6) 活性中の金属ナノ粒子触媒表面に吸着した気体分子の直接観察

(主な発表論文 [5])

音速程度の速さで運動する気体分子をETEMで観察することは現状では不可能だが、活性中の触媒に吸着した気体分子を直接観察できれば金ナノ粒子触媒に限らず触媒のメカニズム解明に有用である。特に吸着サイトの決定に直接的に有効である。

本研究では気体分子を構成する軽元素 (炭素および酸素) のETEM像コントラストを強調するために、低加速電圧 (80 kV) において金ナノ粒子表面を観察した。その結果の一例を

図7に示す。反応雰囲気中 (CO/air) において{100}表面の構造が再構成しているが、さらにこの表面から外側に微弱なストリーク状のコントラストが伸びていることが確認できる。ストリーク状のコントラストは、金{100}再構成表面の金原子のon-topサイトに吸着したCO分子によるものであることが像シミュレーションと第一原理計算から示された。すなわち、CO分子が触媒表面の金原子と相互作用することで、その配列を組み替えさせて吸着していることを明らかにした。

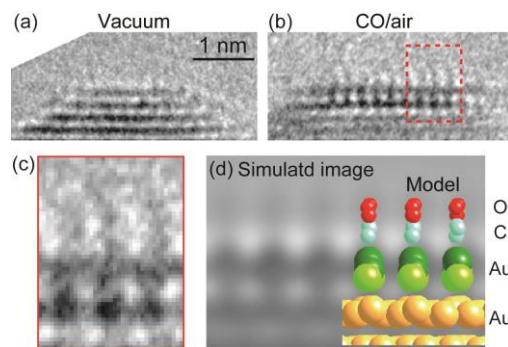


図7 活性中の金ナノ粒子 (Au/CeO<sub>2</sub>) の表面に吸着したCO分子の直接観察。(a)真空中、(b)反応環境下 (CO/air中) における金ナノ粒子表面の収差補正ETEM像。(b)中の赤枠部分の拡大像(c)。(d)シミュレーション像とそのモデル図 [5]。

#### (7) 金ナノ粒子触媒の原子・電子構造と分子挙動の第一原理解析

(主な発表論文 [1, 3, 7, 10])

金ナノ粒子触媒の学理を原子・電子構造的に明らかにする上で触媒化学、ETEM観察と連携した第一原理計算による解析は重要な役割を果たした。

各種ガス分子存在下の金ナノ粒子触媒の諸現象を理解するため、金表面や金/酸化物構造での分子の吸着・解離挙動の第一原理計算を行った。まず、金表面のCO分子吸着について、吸着エネルギーが、吸着する表面金原子の、周囲や下層の隣接金原子の位置に大きく影響されることを量子化学解析から見出し、詳細な第一原理計算から定量的に実証した (図8)。これは、金{100}表面がhexagonal構造に再構成した場合に、強い吸着エネルギーの場所が生じることを実証するもので、ETEM観察結果 (図6、図7) を裏づける。

次に、酸素分子の解離挙動として、酸化物表面に担持した金ナノ粒子のperimeterで、酸化物表面の酸素原子 (0s) に接するperimeterの金原子に、酸素分子 (0a) が吸着すると、特別に安定な0s-Au-0aの配位構造ができ、酸素分子が低いエネルギー障壁で解離する可能性が量子化学解析から示された (図9)。この可能性は、より現実的な金/酸化物モデル

構造の第一原理計算から定量的に裏付けられた。これは、perimeter interfaceで酸素分子解離が起きる場合の一つの有力なメカニズムである。酸素ガス存在下のETEM観察で金ナノ粒子表面の酸化による構造変化が観察される現象や、CO低温酸化のメカニズムを説明するものである。

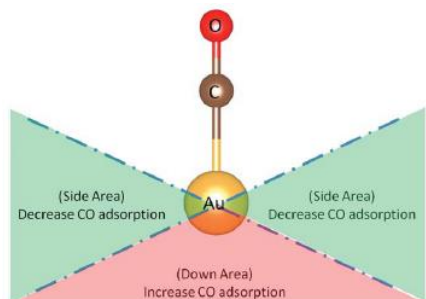


図8 金表面原子へのCO吸着に対する近接金原子の効果。近接金原子が直下の赤い領域にあるほど吸着エネルギーが増す[7]。

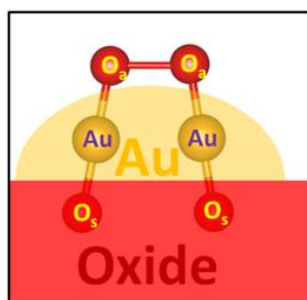


図9 酸化物表面に担持した金ナノ粒子のperimeterでの酸素分子解離のモデル[3]。

#### まとめ

実環境下での金ナノ粒子触媒の原子構造的・電子構造的な触媒メカニズムの解明が進められ、活性な触媒構造が原子スケールで明らかにされ、さらに触媒表面に吸着した気体分子の可視化も実現した。予想をはるかに超える奥行きがある新しい発見があり、従来、未確定であったCOの吸着サイト、酸素解離反応の活性サイトが実空間で解析された。この結果は、金ナノ粒子触媒においてはCO酸化がperimeter interfaceで起こるとする従来の春田らの仮説を強く裏付けている。

またETEMを触媒化学に適用する上での課題を解決できたために、ETEM観察による触媒メカニズムの解明への新たにルートが切り拓かれた。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。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計25件)

- ① K. Sun, M. Kohyama, S. Tanaka and S. Takeda, "Direct  $O_2$  activation on gold/metal-oxide catalysts through unique double linear O-Au-O structure", ChemCatChem (2013) accepted for publication. 査読有
- ② S. Takeda and H. Yoshida, "Atomic-resolution environmental TEM for quantitative in-situ microscopy in materials science", Microscopy **62** (2013) 193-203 (Review). 査読有
- ③ K. Sun, M. Kohyama, S. Tanaka and S. Takeda, "Theoretical study of atomic oxygen on gold surface by Hückel theory and DFT calculations", J. Phys. Chem. **A116** (2012) 9568-9573. 査読有
- ④ Y. Kuwauchi, H. Yoshida, T. Akita, M. Haruta and S. Takeda, "Intrinsic Catalytic Structure of Gold Nanoparticles Supported on  $TiO_2$ ", Angew. Chem. Int. Ed, **51** (2012) 7729-7733. 査読有
- ⑤ H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J. R. Jinschek, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta and S. Takeda, "Visualizing Gas Molecules Interacting with Supported Nanoparticulate Catalysts at Reaction Conditions", Science, **335** (2012) 317-319. 査読有
- ⑥ T. Uchiyama, H. Yoshida, Y. Kuwauchi, S. Ichikawa, S. Shimada, M. Haruta, and S. Takeda, "Systematic Morphology Changes of Gold Nanoparticles Supported on  $CeO_2$  during CO Oxidation", Angew. Chem. Int. Ed. **50** (2011) 10157-10160. 査読有
- ⑦ K. Sun, M. Kohyama, S. Tanaka and S. Takeda, "A theoretical study of CO adsorption on gold by Hückel theory and density functional theory calculations", J. Comput. Chem. **32** (2011) 3276-3282. 査読有
- ⑧ H. Yoshida, K. Matsuura, Y. Kuwauchi, H. Kohno, S. Shimada, M. Haruta and S. Takeda, "Temperature-Dependent Change in Shape of Platinum Nanoparticles Supported on  $CeO_2$  during Catalytic Reactions", Appl. Phys. Express **4** (2011) 065001/1-3. 査読有
- ⑨ S. Shimada, T. Takei, T. Akita, S. Takeda, M. Haruta, "Influence of the Preparation Methods for Pt/ $CeO_2$  and Au/ $CeO_2$  Catalysts in CO oxidation", Stud. Surf. Sci. Catal. **175** (2010)

837-847. 査読有

- ⑩ H. Shi, M. Kohyama, S. Tanaka and S. Takeda, “Structure and stability of Au rods on TiO<sub>2</sub>(110) surfaces by first-principles calculations”, Phys. Rev. B **80** (2009) 155413/1-10. 査読有

[学会発表] (計 116 件)

- ① S. Takeda, H. Yoshida, Y. Kuwauchi, K. Sun, M. Kohyama, M. Haruta, T. Akita, T. Uchiyama, “Operando Structure of Supported Gold Nanoparticulate Catalysts Studied by Environmental Transmission Electron Microscopy”, The 6th International Conference on GOLD 2012, Tokyo, Japan, September 6, 2012. (口頭講演)
- ② S. Takeda, H. Yoshida, Y. Kuwauchi, K. Sun, M. Kohyama, M. Haruta, T. Akita, T. Uchiyama, “Operando Structural Study of Supported Gold Nanoparticulate Catalysts by Quantitative Environmental Transmission Electron Microscopy”, Microscopy & Microanalysis 2012 Meeting, Phoenix, USA, August 1, 2012. (招待講演)
- ③ S. Takeda, H. Yoshida, Y. Kuwauchi, T. Uchiyama, T. Akita, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta. “In-situ structure analysis of gold nanoparticulate catalysts during CO oxidation”, 15th International Congress on Catalysis, Munich, Germany, July 6, 2012. (口頭講演)
- ④ M. Haruta, “The role of perimeter interfaces in the genesis of catalysis by gold nanoparticles”, Third International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, Gifu, Japan, May 10, 2012. (招待講演)
- ⑤ S. Takeda, H. Yoshida and Y. Kuwauchi, “Structure of supported nanoparticle catalysts at the working condition studied by environmental transmission electron microscopy”, Microscopy Conference 2011, Kiel, Germany, August 30, 2011. (招待講演)

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/nnf/topics/19001005report.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹田 精治 (TAKEDA SEIJI)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：70163409

### (2) 研究分担者

田中 孝治 (TANAKA KOJI)

(独) 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

研究者番号：40357439

春田 正毅 (HARUTA MASATAKE)

首都大学東京・都市環境科学研究所・教授

研究者番号：10357824

### (3) 連携研究者

河野 日出夫 (KOHNO HIDEO)

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：00273574

(平成 19 年度－22 年度まで分担者、平成 23 年度から連携研究者として参画)

大野 裕 (OHNO YUTAKA)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80243129

(平成 19 年度は分担者、平成 20 年度から連携研究者として参画)

市川 聡 (ICHIKAWA SATOSHI)

大阪大学・ナノサイエンスデザイン教育研究センター・特任准教授

研究者番号：80403137

(平成 19 年度は分担者、平成 20 年度から連携研究者として参画)

秋田 知樹 (AKITA TOMOKI)

(独) 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

研究者番号：80356344

(平成 19 年度は分担者、平成 20 年度から連携研究者として参画)

田中 真悟 (TANAKA SHINGO)

(独) 産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・研究員

研究者番号：50357448

(平成 19 年度は分担者、平成 20 年度から連携研究者として参画)

藤谷 忠博 (FUJITANI TADAHIRO)

(独) 産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門・グループ長

研究者番号：50190054

(平成 19 年度は分担者、平成 20 年度は連携研究者として参画)

香山 正憲 (KOHYAMA MASANORI)

(独) 産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・グループ長

研究者番号：60344157

(平成 21 年度－平成 23 年度)

吉田 秀人 (YOSHIDA HIDETO)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：00452425 (平成 23 年度)