

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760022

研究課題名(和文) ナノ金触媒における原子レベル反応場の動的解析

研究課題名(英文) Dynamical Analysis of Reaction Sites of Nano-particulate Gold Catalyst

研究代表者

川崎 忠寛 (KAWASAKI TADAHIRO)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10372533

研究成果の概要：

本研究は、ナノサイズの金超微粒子に見られる非常に高い触媒活性の発現機構を解明することを目指し、同触媒が反応している状況を“その場”で電子顕微鏡観察することにより、反応中の挙動を明らかにしようとするものである。そのために、通常、真空中に置かれる電子顕微鏡試料を反応ガス雰囲気にするための装置を開発し、動的観察を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	0	2,500,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,300,000	240,000	3,540,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎／薄膜・表面界面物性

キーワード：電子顕微鏡、触媒反応、動的観察、原子構造解析

1. 研究開始当初の背景

金はバルク状態では不活性な材料であるが、ナノ・サイズの超微粒子にすることで白金など従来の貴金属触媒を上回る極めて高い触媒作用を示す。このナノ金触媒は工業的に有効な材料だが、一方でその活性発現機構は未だほとんど明らかになっていないのが現状である。触媒性能の改質・改善には原理の解明が必須であること、さらに従来にはない特異な反応性の解析には学術的意義も大

きいことから、化学分野や材料分野に身を置く世界中の研究者が注目している研究対象である。しかし、“触媒の動作環境”で“反応場”を解析するところまでは至っていない。

2. 研究の目的

そこで、本研究では“ナノ・ラボラトリ電子顕微鏡システム”を独自開発し、これを用いて『ナノ金触媒の反応場における原子構造の動的変化を明らかにし、本触媒の活性メカニズムを解き明かすこと』を目的とした。

3. 研究の方法

ナノ金触媒の反応中その場観察のために、特殊機能を備えた透過型電子顕微鏡システムを独自に開発する。さらに、環境セル部の上下に設置される隔膜の極薄化・高耐圧化のための製作技術の確立を目指す。最終的にシステム全体の特性評価を行い、改良を加えて完成まで導く。

触媒試料には、酸化チタン基板に分散・固定されたナノ金微粒子を用いる。反応ガスはCO(1%)と空気の混合気体で、触媒による酸化反応が起こる。ガス圧は真空計にてチェックしながら流量計および圧力調整器で調節する。水蒸気は恒温槽の温度で制御し、導入のON/OFFを行って差異を調べる。特に金粒子の表面原子の運動と金/酸化チタン界面の原子配列変化の2つを重点的に解析する。酸化チタンの原子配列は、動力学的電子散乱シミュレーション(マルチスライス法)を補助的に使用して決定する。

4. 研究成果

(1) 触媒試料をガス雰囲気にてできる試料ホルダ、そこにガスを送り排出するためのユニット、カーボン隔膜を作製するための装置、これらを高性能化するために、新たに装置開発した。(下図1)

(2) カーボン製の隔膜で2気圧以上の差圧下での破れない高耐圧性を持つものを作製することに成功した。また、その原因が均一な原子構造に由来するものであることを明らかにした。

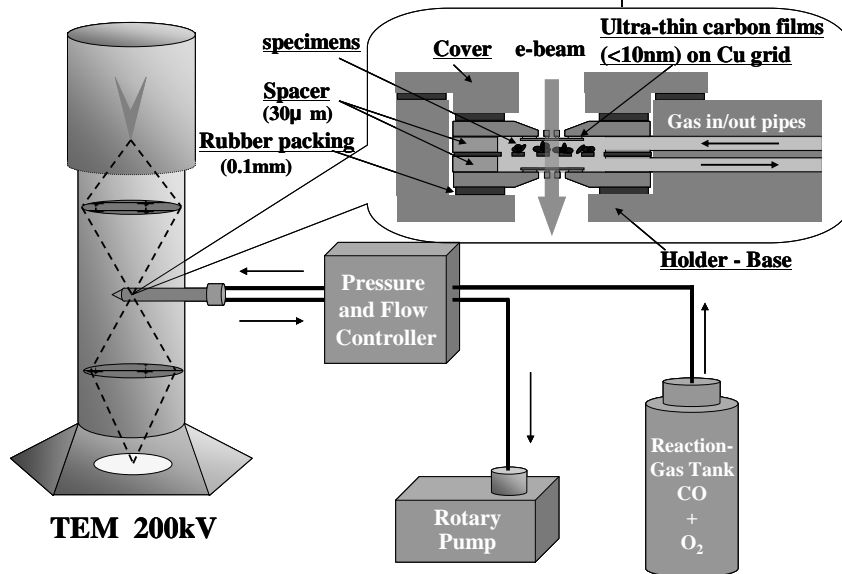


図1. 開発した触媒反応その場観察電子顕微鏡装置

(3) 従来のカーボン蒸着膜の上に、非晶質BN膜を高周波マグネトロンスパッタリングでコーティングすることで、これまでより電子線による侵食・開孔を従来の約30倍抑制することに成功した。(本手法は特許出願中)

(4) 反応ガスであるCO、O₂を含んだガスでは金ナノ粒子は激しく構造変化を起こすことを初めて発見した。このとき、構造変化するのは粒子上部のみであり、基板との接合部分はほとんど変化していないことも明らかにした。(下図2)

(5) 非反応ガスであるN₂を導入した場合の金ナノ粒子の観察を行ったところ、真空中と変わらない程度の変化しか起こらなかった。この結果から、触媒反応が構造変化を誘発していることが明らかになった。

(6) COの酸化反応時に発生する反応熱を反応速度や金粒子径から見積もった。その結果、数100K/sの発熱が予想され、構造変化はその熱に起因する可能性が示唆された。

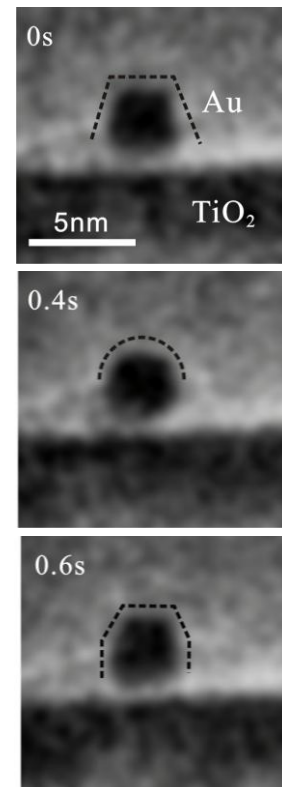


図2. CO酸化反応中の金ナノ粒子の形状変化

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 4 件)

① Kouta Ueda, Tadahiro Kawasaki, Hitoshi Hasegawa, Takayoshi Tanji and Mikio Ichihashi, “First Observation of Dynamic Shape Changes of a Gold Nano-particle Catalyst under Reaction Gas Environment by Transmission Electron Microscopy”, *Surface and Interface Analysis*, **40**, 1725-1727 (2008) 査読あり

② Tadahiro Kawasaki, Mikio Ichihashi, Takaomi Matsutani, Yoshihide Kimura and Takashi Ikuta, “Aberration Analysis of Cs-corrector System with Twin Hexapoles and Transfer Lens Doublet in Scanning Transmission Electron Microscope by Simple Ray Tracing Based on Geometrical Optics”, *Surface and Interface Analysis*, **40**, 1732-1735 (2008) 査読あり

③ Takaomi Matsutani, Masaki Taya, Takashi Ikuta, Tetsuya Fujimura, Hrihiko Inui, Takeo Tanaka, Ipei Shimizu, Yoshihide Kimura, Yoshizo Takai, Tadahiro Kawasaki, Mikio Ichihashi, “Evaluation of annular pupil for scanning transmission electron microscope formed by focused ion beam technique”, *Vacuum*, **83**, 201-204 (2008) 査読あり

④ 藤原誠、田中武雄、志水一平、松谷貴臣、日坂真樹、安江常夫、生田孝、田屋昌樹、木村吉秀、高井義造、川崎忠寛、市橋幹雄、“集束イオンビームを用いた電子光学系輪帯瞳用アパーチャの作製”、*真空 (J. Vac. Sco. Jpn)*、**50**, 639-643 (2007) 査読あり

[学会発表] (計 21 件)

① Tadahiro Kawasaki, Hitoshi Hasegawa and Takayoshi Tanji, “Dynamic Observation of Nano-particulate Gold Catalysts under Reaction and Non-reaction Conditions by Environmental-cell TEM”, *9th Asia-Pacific Microscopy Conference*,

(2008/11/6), Korea

② Tadahiro Kawasaki, Hitoshi Hasegawa, Kouta Ueda and Takayoshi Tanji, “In-situ Observation of Nano-particulate Gold Catalysts during Reaction by Closed-type Environmental-cell Transmission Electron Microscope”, *14th European Microscopy Congress 2008*, (2008/9/1), Germany

③ Tadahiro Kawasaki, Hitoshi Hasegawa, Kouta Ueda and Takayoshi Tanji, “In-situ Observation of Nano-particulate Gold Catalysts under Reaction and Non-reaction Gas Conditions”, *Microscopy and Microanalysis 2008*, (2008/8/3), USA

④ Tadahiro Kawasaki, Kouta Ueda, Hitoshi Hasegawa and Takayoshi Tanji, “Dynamic Observation of Gold Nano-particle Catalysts under Reaction Gas Environment by Transmission Electron Microscopy”, *International Symposium on EcoTopia Science 2007*”, (2007/11/24), JAPAN

⑤ Kouta Ueda, Tadahiro Kawasaki, Hitoshi Hasegawa, Takayoshi Tanji, and Mikio Ichihashi, “First Observation of Dynamic Shape Change of Gold Nano-particle Catalyst under Reaction Gas Environment by Transmission Electron Microscopy”, (2007/10/28) JAPAN

⑥ Tadahiro Kawasaki, Kouta Ueda, Hitoshi Hasegawa and Takayoshi Tanji, “In-situ Observation of Gold Nano-particle Catalysts under Reaction Gas Environment by High-Resolution Closed-type Environmental-Cell Transmission Electron Microscope”, (2007/9/25) PERU

⑦ Tadahiro Kawasaki, Kouta Ueda, Hitoshi Hasegawa, Takayoshi Tanji, and Mikio Ichihashi, “In-situ Observation of Gold Nano-particle Catalysts by High-Resolution Closed-type Environmental-Cell Transmission Electron Microscope”, (2007/8/6) USA

他、国内学会発表 14件

〔産業財産権〕

○出願状況（計2件）

①

名称：薄膜形成方法、電子顕微鏡用試料ホルダおよびその形成方法

発明者：川崎忠寛、上田浩大、丹司敬義

権利者：JST

種類：特許

番号：特願 2008-060306

出願年月日：平成 20 年 3 月 10 日

国内外の別：国内

②

名称：電子顕微鏡用試料ホルダ

発明者：川崎忠寛

権利者：JST

種類：特許

番号：特願 2008-226466

出願年月日：平成 20 年 9 月 3 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川崎 忠寛 (KAWASAKI TADAHIRO)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10372533