

金微粒子触媒の電子顕微鏡観察

TEM Study on Au Nano-Particle Catalysts

秋田 知樹^a, 田中 真悟^a, 田中 孝治^a, 香山 正憲^a, 春田 正毅^b
Tomoki Akita, Shingo Tanaka, Koji Tanaka, Masanori Kohyama and Masatake Haruta

^a産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門

^b首都大学東京都市環境科学研究科

要 旨 金微粒子触媒ではその粒子サイズに依存して触媒特性が大きく変わることが知られている。これまでの研究から担体との界面の構造に大きく依存していることが示唆されており、金触媒の触媒機能発現メカニズムを明らかにするにはその構造を原子レベルで明らかにする必要がある。そこで、様々な電子顕微鏡手法を用いて、金微粒子の微細構造について観察を行った結果について紹介する。

キーワード：触媒，微粒子，金，界面，金属酸化物

1. はじめに

化学的に安定な金もナノサイズの微粒子にして、金属酸化物に担持すると高い触媒活性が発現することが知られている¹⁻³⁾。近年ではさらに精密にサイズを制御することが可能となっており、構成原子数までも制御する試みがなされている⁴⁾。そのような触媒材料に対して、構造解析を行うにはより高い空間分解能と検出感度で評価することが求められている。近年、収差補正 S/TEM により酸化物担体上の金単原子の観察も可能になってきた⁵⁾。これまで TEM では見えないサイズの金が存在し、触媒活性を担っているのではと指摘されることもあったが、そのような疑問に直接答えられる時代に入った。2 原子高さの金が活性であるとの説や⁶⁾、原子状の金が活性であるとの説もあるが⁷⁾、例えば CO 酸化では大きな発熱反応 (283.7 kJ/mol) であるために触媒反応中に長時間安定に存在することは困難であると思われる。一方で、水素-重水素の交換反応で接合界面が活性であることを示す実験結果が報告されている⁸⁾。これまでの様々な研究から金微粒子と担体との接合界面が活性点であることが予想されており、界面の構造を原子スケールで明らかにしていくことは重要な課題である。

2. 金触媒の電子顕微鏡観察

低温での CO 酸化反応に高い活性を示す触媒では、金がナノサイズで金属酸化物に担持された構造になっていることは TEM によって見出されている⁹⁾。それ以前にも金を金属酸化物に担持する試みがあったが、一般に広く用いられている

触媒調製法 (含浸法など) では金は粗大粒子となり、高い触媒活性を得ることができなかった。共沈法や析出沈殿法により金のナノ粒子を酸化物に「担持」することができ、高い触媒活性が見出された。図 1 に示したように、含浸法で作成

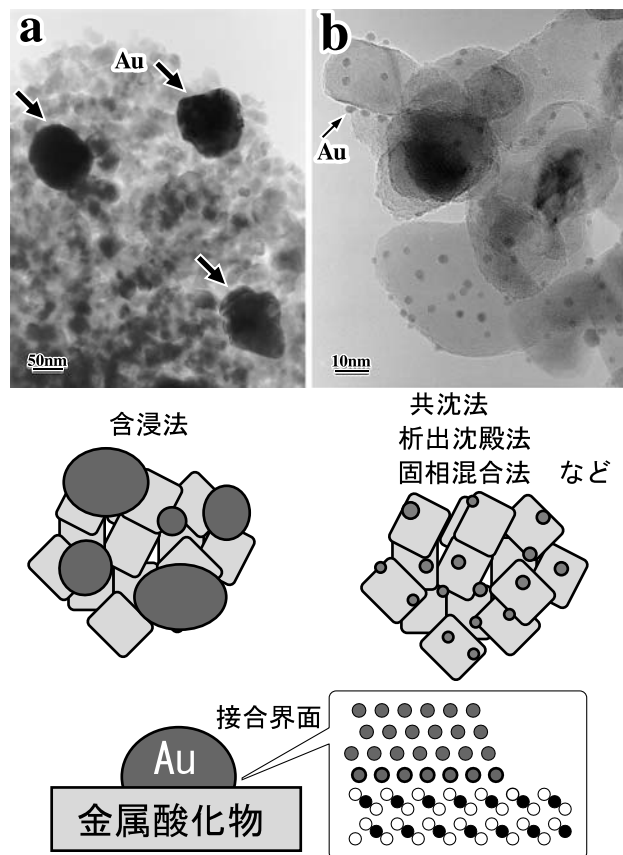


図 1 含浸法 (a) と析出沈殿法 (b) で作成した Au/TiO₂ 触媒の TEM 像とその模式図

^a 〒 563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31

E-mail: t-akita@aist.go.jp

2010 年 12 月 11 日受付

した試料では金粒子と担体酸化物のサイズが同程度か担体粒子よりも大きく、金微粒子と担体粒子が「混合」したものになっており構造は全く異なる様相を呈している。金微粒子が十分に小さく酸化物に担持され、活性点となる接合界面の総量が大きくなり、高い触媒活性が発現するものと考えられる。

触媒調製において、金の前駆体を金属に還元するために、触媒を焼成するが、金触媒では金は酸化物のほうが不安定であるため、大気中で焼成されることが多い。焼成は金の粒子径の制御にも重要な調製工程である。図2はTiO₂に析出沈殿法で金微粒子を担持し、それぞれの温度で焼成したときの金微粒子のサイズ変化を示している。TEM観察は逐次、試料を大気中でそれぞれの温度で焼成した後にいった。焼成前には1 nm程度の粒子が多数観察されているが、焼成温度と共に粒子が大きく成長していることがわかる。金の還元と、触媒の安定性を考慮して、通常は573–673 Kで焼成した試料

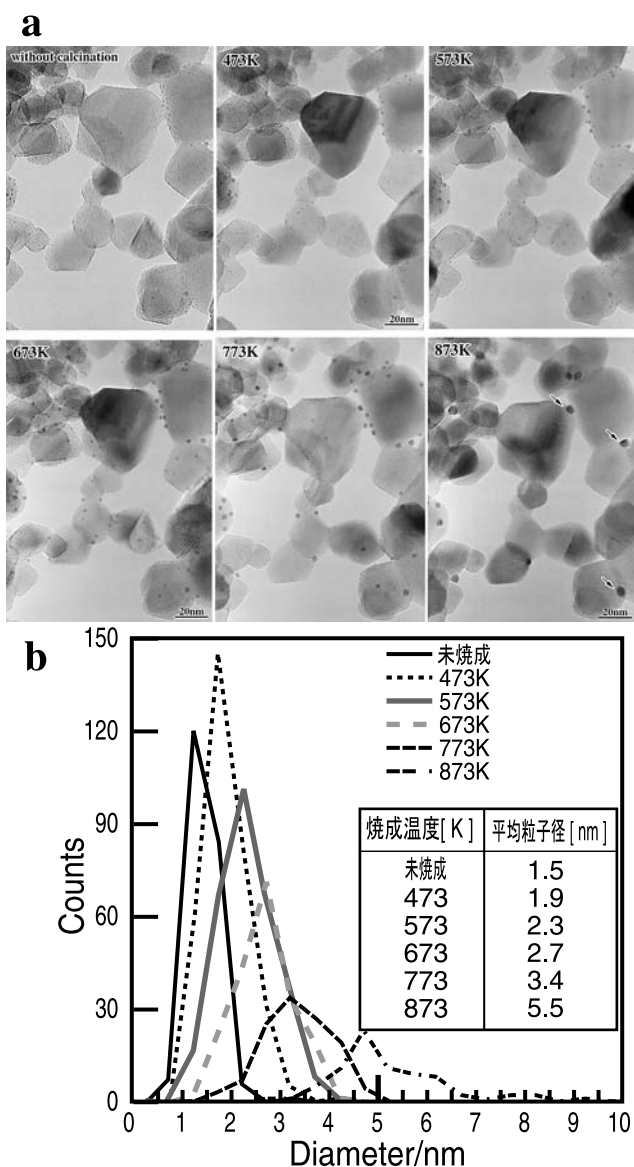


図2 大気中で各温度で焼成したAu/TiO₂触媒のTEM像(a)と粒子径分布(b)

を触媒として使用することが多い。773–873 Kまで焼成すると金粒子は大きく成長し、多くの粒子がTiO₂粒子間の接合部分に担持されていることがわかる。これは金の拡散領域が一つのTiO₂粒子サイズ(20–50 nm)以上になり、幾何学的に粒子が動きにくい構造の位置に担持されるようになっている。

3. 界面構造のHAADF-STEM観察

3.1 Au/TiO₂の構造

実際の触媒材料は非常に複雑な構造を有しているため、その構造的特徴の一般性を見出すことが困難である。そこで、単結晶基板を用いたモデル構造を用いて詳細な構造観察を試みた。ルチル型TiO₂の単結晶基板に金微粒子を真空蒸着により担持したモデル構造を作製し、観察を行った。図3は大気中でそれぞれの温度で焼成した後の同一視野のHAADF-STEM像である。473 Kで焼成した試料では黒矢印で示した小さな金粒子が見られているが、573 Kでの焼成後には見えなくなっている。また573 K焼成試料では白矢印の粒子は673 Kでの焼成後に小さくなっており、873 Kでの焼成後には見えなくなっている。各金微粒子は位置がほぼ同じであり粒子の移動が見られない。このことから金微粒子の成長はオストワルト成長によるものであると考えられる。焼成過程について、水素雰囲気中で焼成することにより、金粒子の成長が抑制されることを見出されている。これは第一原理計算による金原子の安定構造について、ストストイキオメトリックな表面よりも酸素欠陥表面に金粒子が安定に存在できるとの結果¹⁰⁾と矛盾しない。これらの結果より、TiO₂に対して安定で粒子径の小さな金を担持するには水素中での焼成により金の前駆体の還元を行い、その後、酸素雰囲気中でより低温で加熱することにより、粒子径の小さい高活性な触媒を得ることができるものと考えられる。

また、HAADF-STEMによるProfile-view法により界面付近の観察を試みた¹¹⁾。図4は得られたAu-TiO₂界面のHAADF-STEM像である。Au-TiO₂(110)の系では優先方位関係を見出すことは困難であるが、ここではAu(111)/TiO₂(110)となる方位関係が見られている。界面は平坦で、混合層の形成など大きな構造の乱れは認められない。界面構造を議論するうえで酸素の存在は重要であるが、HAADF-STEM像では酸素カラムを直接観察することができていない。界面でのTi原子

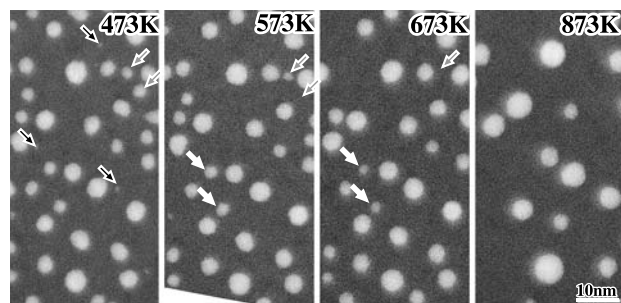


図3 TiO₂単結晶基板に担持した金微粒子の焼成による構造変化

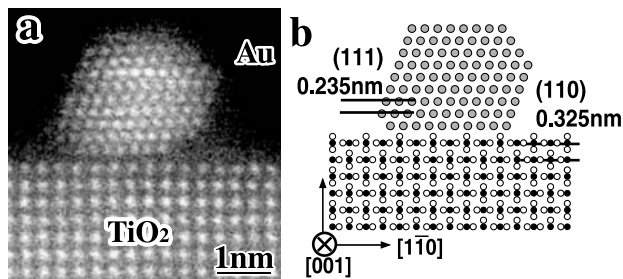


図4 TiO₂(110)面に担持されたAu微粒子のProfile-view HAADF-STEM像とその模式図

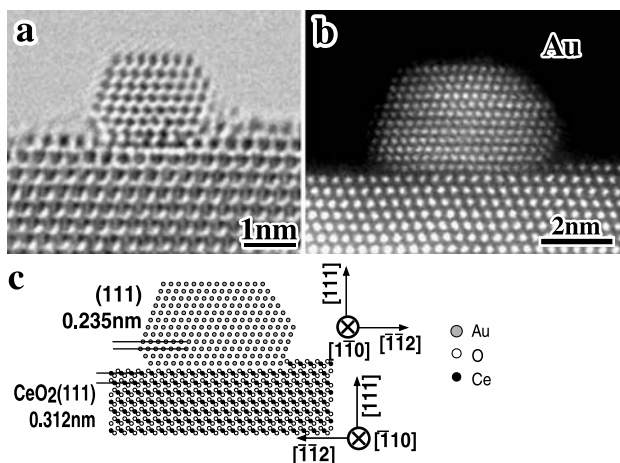


図5 CeO₂(111)面に担持された金微粒子のTEM像 (a), HAADF-STEM像 (b) と模式図 (c)

層と金原子層の距離を評価した結果、0.33 nmであった。計算結果との比較から¹⁰⁾、ここで観察されている金粒子はストイキオメトリックなTiO₂(110)表面に担持されているものと考えられる。

3.2 Au/CeO₂の構造

Au/CeO₂触媒は低温での水性ガスシフト反応に高い触媒活性が見られる¹²⁻¹⁴⁾ことで、多くの研究成果が報告されている。このAu/CeO₂触媒についても、粉末触媒と多結晶基板を用いた構造解析を行った^{15,16)}。図5は多結晶CeO₂基板に真空蒸着により金微粒子を担持したモデル構造のTEM, HAADF-STEM像である。Auは酸化セリウムに対してAu(111)/CeO₂(111)となる方位関係で担持されているものが多数観察される。Au/CeO₂界面についてもその原子間距離を評価した結果、0.28 ± 0.01 nmであることがわかった。この距離はCeO₂(111)表面の酸素欠陥表面に担持されているものと考えられる。またAu/CeO₂では電子顕微鏡の観察中に電子線照射により、金微粒子の形状が変化することを見出しているが¹⁶⁾、STEM観察においても同様の構造変化が観察されている。図6はその変化の一部を示すHAADF-STEM像である。金微粒子は2次元状に広がった構造になっており、2原子高さの粒子となっている。これは電子線照射により金原子の拡散が促進されることと、CeO₂表面に酸素欠陥が多数導入されることにより、金とのぬれ性が変化(接着エネルギー

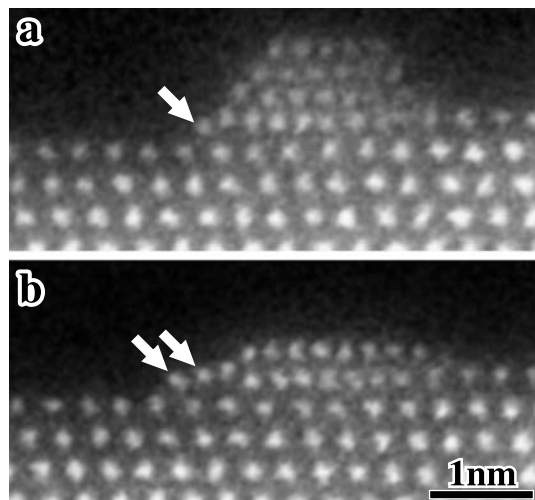


図6 CeO₂(111)面上の金微粒子の電子線照射による構造変化を示すHAADF-STEM像

が変化)したことによるものと考えられる。また図6では矢印で示したように界面周縁部に金原子カラムの乱れが見られる。金触媒では界面周縁部が活性点と考えられているため、直接原子レベルで構造の特徴を見出せたことは重要である。

ここでの構造変化は電子線照射によるものであるが、水性ガスシフト反応などでは大量の水素を含む還元雰囲気下での反応であるため、同様にCeO₂表面の還元が起きることが十分に想定されるし、CO酸化反応においても基板の酸素が反応に関与して引き抜かれる過程が想定されているため、電子線での還元ではあるが触媒反応のメカニズムを考察する上で重要な知見を与えている。

4. おわりに

触媒作用のメカニズムを明らかにするには、局所構造の解明と合わせて、触媒特性を関連付ける必要がある。マクロなレベルで触媒機能を発現する触媒材料であるが、原子スケールの局所構造との関係を一対一で結びつけることは容易ではない。金触媒の場合は比較的粒子径が良く制御され、その分布も狭く、粒子径の効果が顕著であり、触媒機能の詳細な解析をするには適した系であると言える。それでも実際の触媒材料の構造は複雑で、シンプルにモデル化することは困難である。電子顕微鏡では実材料に対しても原子スケールで観察することができ、多くの観察データを元にしてその結果から考えられるモデル構造について、表面科学手法、理論計算とともに詳細な解析を行い、触媒機能の本質に迫りたいと考えている。

謝辞

本研究の一部はJST-CREST「異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計」にて行われました。また御議論を賜りました産業技術総合研究所藤谷忠博博士、前田泰博士、大阪大学奥村光隆教授、岡崎一行博士に感謝いたします。

文 献

- 1) Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H. and Yamada, N.: *Chem. Lett.*, 405–408 (1987)
- 2) Haruta, M.: *Catal. Today*, **36**, 153–166 (1997)
- 3) Bond, G.C. and Thompson, D.T.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **41**, 319–388 (1999)
- 4) Liu, Y., Tsunoyam, H., Akita, T. and Tsukuda, T.: *Chem. Commun.*, **46**, 550–552 (2010)
- 5) Herzing, A.A., Kiely, C.J., Carley, A.F., Landon, P. and Hutchings, G.J.: *Science*, **321**, 1331–1335 (2008)
- 6) Valden, M., Lai, X. and Goodman, D.W.: *Science*, **281**, 1647–1650 (1998)
- 7) Deng, W., Jesus, J., Saltsburg, H. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *Applied Catalysis A: General*, **291**, 126–135 (2005)
- 8) Fujitani, T., Nakamura, I., Akita, T., Okumura, M. and Haruta, M.: *Angew. Chem. Int. Edit.*, **48**, 9515–9518 (2009)
- 9) Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T. and Iijima, S.: *J. Catal.*, **115**, 301–309 (1989)
- 10) Okazaki, K., Morikawa, Y., Tanaka, S., Tanaka, K. and Kohyama, M.: *Phys. Rev. B*, **69**, 235404 (2004)
- 11) Akita, T., Tanaka, K., Kohyama, M. and Haruta, M.: *Surf. Interface Anal.*, **40**, 1760–1763 (2008)
- 12) Fu, Q., Weber, A. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *Catal. Lett.*, **77**, 87–95 (2001)
- 13) Sakurai, H., Akita, T., Tsubota, S., Kiuchi, M. and Haruta, M.: *Appl Catal A General*, **291**, 179–187 (2005)
- 14) Burch, R.: *Phys Chem Chem Phys*, **8**, 5483–5500 (2006)
- 15) Akita, T., Tanaka, K. and Kohyama, M.: *J. Mater. Sci.*, **43**, 3917–3922 (2008)
- 16) Akita, T., Okumura, M., Tanaka, K., Kohyama, M. and Haruta, M.: *J. Mater. Sci.*, **40**, 3101–3106 (2005)