



平成24年8月10日
 科学技術振興機構（JST）
 Tel：03-5214-8404（広報課）
 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構
 Tel：022-217-6146（アウトリーチオフィス）

ナノサイズの孔を持つ金属の触媒活性機構を原子レベルで解明 新たな触媒設計に指針

ポイント

- 従来の「ナノ粒子触媒」は活性機構が不明で設計指針が立たず、量産化やコストに限界
- 多孔質のナノポーラス金属触媒に着目し最先端顕微鏡で触媒活性の起源を初めて解明
- ナノ粒子の欠点を克服し、新機能性材料の高反応収率大量生産が期待される

JST 課題達成型基礎研究の一環として、東北大学 原子分子材料科学高等研究機構（AIMR）の藤田 武志 准教授は、「ナノポーラス金属」の触媒機構を原子レベルで初めて明らかにし、新たな触媒設計に道を開きました。

現在、化学工業分野では、さまざまなナノメートル（nm：10億分の1m）サイズの粒子を用いた不均一系（固体）触媒^{注1}が主流ですが、使用過程でナノ粒子同士が合体してしまい、5nm以上のサイズになると触媒活性がほとんどなくなるという問題がありました。ところが、触媒の活性機構が不明なため、触媒活性延命の設計指針が立たず、さらに均一ナノ粒子の製造は複雑で量産が難しく高コストであり、反応に必要な助触媒^{注2}との相性で材料を選ぶ必要があるなどの課題がありました。

そこで今回、ナノポーラス金属（スポンジ状にナノサイズの多孔が空いた金属）の触媒が、従来のナノ粒子触媒と同等の機能を持ち、細孔のサイズが30nm程度でも優れた触媒活性を保つことに着目し、触媒活性の起源の解明に挑みました。

藤田准教授は、高分解能を持つ球面収差補正装置^{注3}を搭載した透過電子顕微鏡や世界に1台のガス環境セルを備えた超高圧電子顕微鏡^{注4}を駆使し、ナノポーラス触媒の原子が反応時に動く様子をリアルタイムで観察することに成功しました。その結果、触媒活性は触媒表面の「原子ステップ」と呼ばれる原子レベルの段差と、それと同じ位置に生じる歪みによって起こること、そして触媒表面がファセット化^{注5}すると活性が落ちることが分かり、触媒活性反応の起源から終わりまでの一連のメカニズムを解明しました。さらに、ファセット化しない合金設計を行い、実際に触媒活性の低下を押さえたナノポーラス金属の作製にも成功しました。

今回の成果によって、ナノポーラス触媒の活性を維持する材料設計に具体的な指針を得ることができました。さらに、ナノポーラス触媒は、合金の腐食のみで作製できるため、量産に適しており合金設計も容易で、助触媒を必要としないため材料の組み合わせを選ばず、また目に見える大きさのため体内に取り込む危険性もないため、既存のナノ粒子触媒の抱える多くの課題を一挙に克服できる可能性があります。

今後は、ナノポーラス金属触媒の高反応収率・高耐久性を追究することで、ナノ粒子触媒に代わる自動車排ガス触媒の創出など、さまざまな新機能性材料への展開が期待されます。

本研究成果は、2012年8月12日（英国時間）に「Nature Materials」のオンライン速報版で公開されます。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）

研究領域：「新物質科学と元素戦略」

（研究総括：細野 秀雄 東京工業大学 フロンティア研究センター／応用セラミックス 研究所 教授）

研究課題名：「ユビキタス元素を用いた革新的ナノポーラス複合材料とデバイスの創成」

研究者：藤田 武志（東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 准教授）

研究実施場所：東北大学 原子分子材料科学高等研究機構

研究期間：平成23年10月～平成27年3月

この研究領域では、グリーン・イノベーションに資するべく、革新的な機能物質や材料の創成と計算科学や先端計測に立脚した新物質・材料科学の確立を目指します。

<研究の背景と経緯>

ナノポーラス材料としては、これまでゼオライトやシリカゲルをはじめとする微細空孔を持つ無機酸化物系材料を、吸着材、イオン交換材、触媒などとして広く利用してきましたが、細孔のサイズを自在に制御することは困難でした。また、細孔が小さく表面積が大きければ必ずしも良いわけではなく、伝導性も応用には重要な因子となっています。これに対し、ナノスケールの細孔を持つ「ナノポーラス金属」は、脱合金化過程において合金薄膜に対する脱成分腐食条件を調節したり、合金の金属の存在比率を変化させることにより、細孔サイズの制御が可能で、5 nmから100 nmのナノ細孔を任意に作製できます。

代表的なナノポーラス金属は、30 nm程度の細孔がランダムにつながったスポンジ構造をしています(図1)。ナノポーラス金属はひとつながりで、柔軟なネットワーク構造を持っており、金属が持つ良好な電気伝導を生かすことが可能で、これまで培われてきた電気化学技術との相性が良く、ここ10年はナノサイエンスの材料開発の流れと相まって、触媒などの機能性材料として利用しようという試みがなされています。

一方で、化学物質を大量に生産する化学工業分野では、反応装置が簡便なこと、生成物の分離回収が容易であること、耐久性が高いなどの理由から、さまざまなナノ粒子を酸化物などの固体に固定したナノ粒子触媒が触媒研究の主流となっています(図2)。ところが、ナノ粒子の触媒活性については、使用過程で、ナノ粒子同士が合体して5 nm以上のサイズになると活性がほとんどなくなってしまうという問題がありました。触媒反応には、その理由を解明するために行われた直接観測の例がありますが、微小な粒子であるため、反応の際に必要な助触媒の影響などにより、その詳細なメカニズムについては明確になっておらず、触媒活性延命のための設計指針を立てることが困難でした。さらに、触媒反応は表面で進行するため、効率向上に表面積を大きくするには、均一なナノサイズの粒子を大量に製造する必要がありますが、その製造過程は複雑であり、量産が難しく、かつ高コストであること、助触媒との相性で材料を選ばなければならないこと、また、ナノ粒子は目に見えないため、取り扱いが困難で、使用過程などで体内へ取り込むことによる人体へのリスクがあります。

これに対し、ナノポーラス金属は孔サイズが30 nm程度の大きさでも優れた触媒特性を持っており、大量生産も可能で、助触媒も必要なく、ナノ粒子の欠点を全て克服し得る新たな機能性材料です。ところが、このナノポーラス触媒に関しても、材料設計に必須の「触媒活性」に関わる研究はこれまで手つかずで、そのメカニズムは大きな謎に包まれていました。

<研究の内容>

今回、ナノ粒子ではなく、孔サイズが30 nm以上でも触媒活性を持つナノポーラス金属(金: Au)の触媒に着目し、高性能な電子顕微鏡2台を使用して観察を行いました。

まず、球面収差補正装置を2つ搭載した透過電子顕微鏡を用いて、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM)^{注6)}で約1 Å(10⁻¹⁰m)まで電子線を細くしぼり、原子構造を詳細に観察したところ、ナノポーラス金属の高密度な原子レベルの段差(原子ステップ)の正確な可視化に成功し、孔の周りに

数多くのステップが存在していることが分かりました(図3)。このような場所は、触媒の活性点であることが知られており、重要な因子は「ステップの数密度」であることを明らかにするとともに、「ステップ幅」から数密度を計算するための式を提案しました。そして、孔サイズが30 nm以上でも原子ステップの数密度が極めて高く、これが触媒活性の起源となっていることを明らかにしました。

また、球面収差補正装置によって、ナノポーラス金属表面近くの表面歪みを正確に評価することができました。表面近くの歪みを可視化すると、表面に沿って歪みが確認できます(図4)。そして、この表面歪みは、原子ステップによって引き起こされることが第一原理計算によって明らかになりました。表面歪みも触媒活性を起こすに当たり有効であることが知られています。すなわち、ナノポーラス金属の全ての表面において、「原子ステップ」と「表面歪み」によって触媒活性が起こることが分かりました。

ここまでの電子顕微鏡観察では、試料は真空中に置かれており、不活性な状態での観察にとどまっていた。しかしながら、触媒活性中の様子を観察することはメカニズムを推察する上で不可欠です。本研究では、さらに世界に1台しかないガス環境セルを備えている超高圧電子顕微鏡を用いて、最も触媒反応で研究されている一酸化炭素の酸化反応($\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)を原子レベルで観察しました。図5は反応前と反応中の触媒表面近くの観察例です。反応前に、表面はなだらかな曲線になっています。これは原子ステップが多数あるためです。しかし、触媒反応が始まると、全ての表面で特定の結晶面のみが現れるようになり、平坦な部分がより強調された表面構造になりました(ファセット化)。

このファセット化がより顕著に表れるのは、表面が不安定な面(結晶面方位(110)面)を向いているところでした。図6は、もともと平らであった不安定面が安定((111)面)に変化してファセット化した様子であり、表面がギザギザの状態になっています。これらの直接観測により、ファセット化は、触媒反応に何らかの悪影響を及ぼす要因ではないかということが推察されました。

そこで、今度は触媒特性がさらに優れた銀を多く含むように合金設計を行ったナノポーラス金属で同様の観察を行いました。すると、銀を少なく含んでいた場合には触媒反応中、不安定だった面((110)面)が安定になっている様子を電子顕微鏡像が示し(図7)、銀を多く含むように設計することで、触媒反応に由来する表面原子の再配列は少し見られるものの、ファセット化は全く観察されず、原子ステップの数は反応前に比べてほとんど変わらないことが分かりました。すなわち、触媒反応に特有の現象であるファセット化が、触媒活性の失われる原因になっており、それを防ぐように合金設計を行うことでファセット化が押さえられ、触媒特性が向上することが明らかになりました。

本研究における、初の原子レベルの触媒活性の起源や活性が失われる一連のメカニズムの解明によって、ナノポーラス触媒の材料設計に具体的な指針を得ることができました。さらに、ナノポーラス金属は、合金の腐食のみでできるため、その製造工程が非常に単純で大量生産に適しており、助触媒を必要としないため材料の組み合わせを選ばず、合金設計が簡単で、目に見える大きさのため加工など材料の取り扱いが容易かつ体内に取り込む危険性もないという利点があり、既存のナノ粒子触媒の抱える多くの課題を一挙に克服できる可能性があります。

<今後の展開>

今回、ナノポーラス触媒の活性の機構が解明できたことにより、今後は、ナノ粒子触媒に代わる、より安定な構造と高活性を追究した、「大量生産可能」・「合金設計が容易」・「材料の組み合わせを選ばない」ナノポーラス金属の材料設計が可能となります。さらに今回の成果で得られた知見をもとに、経済的に効率の良い、ナノポーラス金属・複合材に取り組んでいます。例えば、将来的には、現在、白金・パラジウム・ロジウム・イリジウムを主成分とするナノ粒子触媒が使われている自動車排気ガス浄化に、ナノポーラス金属触媒の適当なものが置き換えられる可能性があります。今後は、ナノポーラス金属の特有なナノ構造を活用した新しい機能材料開拓の展開ができます。

<付記>

本研究成果は、一部、陳明偉 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 教授 (JST 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究(CREST)「エネルギー高効率利用のための相界面科学」研究領域 (研究総括: 笠木 伸英 (科学技術振興機構 研究開発戦略センター 上席フェロー) における研究課題「界面科学に基づく次世代エネルギーへのナノポーラス複合材料開発」研究者)の支援を受けて行われました。

<参考図>

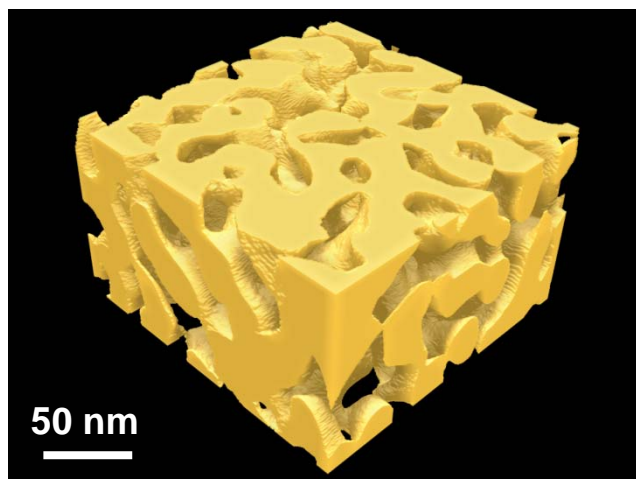


図1 ナノポーラス金属の3次元像

代表的なナノポーラス金属の3次元立体図。

30 nm程度の細孔がランダムにつながったスポンジ構造を持っている。

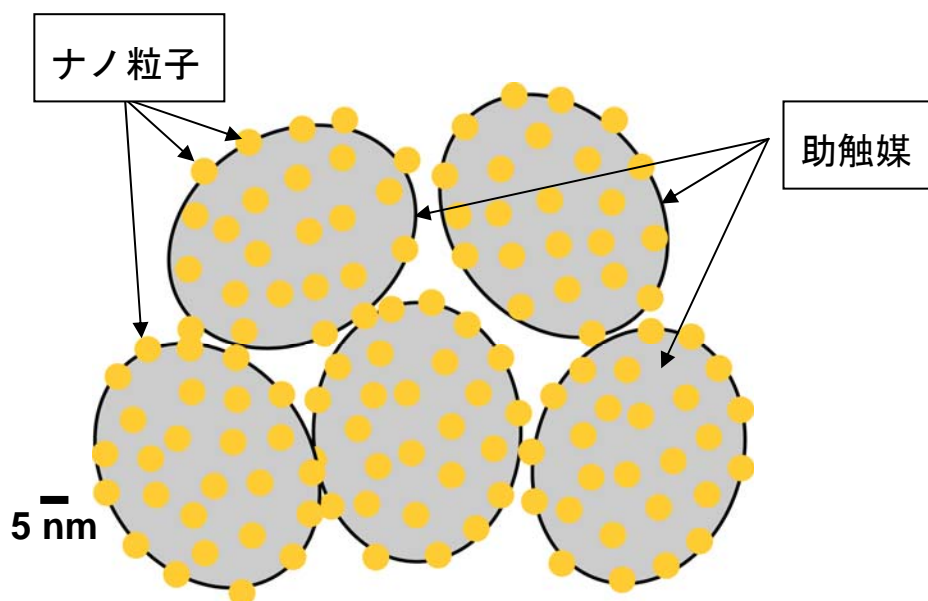


図2 ナノ粒子触媒の模式図

大きな助触媒（酸化物など）の粒子表面にナノ粒子が分散している。

助触媒はナノ粒子の触媒反応に不可欠だが、その影響もあって、ナノ粒子触媒の活性機構は明らかになっておらず、また助触媒との相性でナノ粒子の材料を選ばなければならないという制限があった。

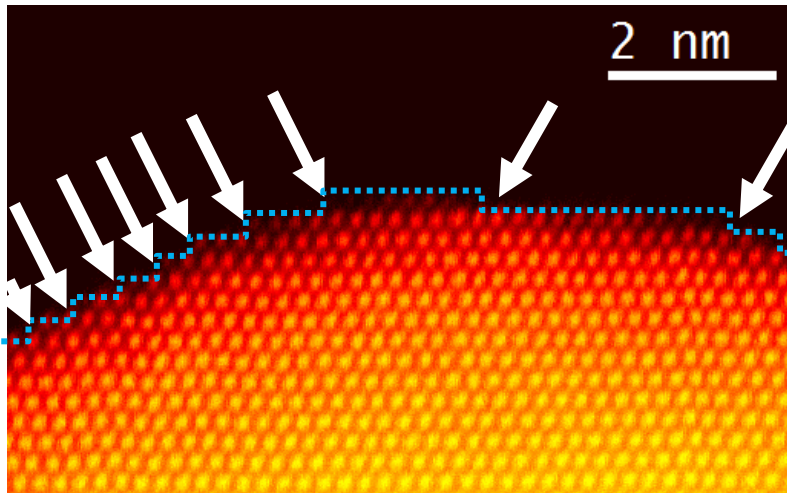


図3 ナノポーラス金属の走査電子顕微鏡像

細孔の周りに沿って数多くの原子ステップが存在する。矢印は走査電子顕微鏡の明度によって観察された原子レベルの各段差を示しており、全体として階段状になっていることが分かる。このような場所は、触媒の活性点であることが知られている。

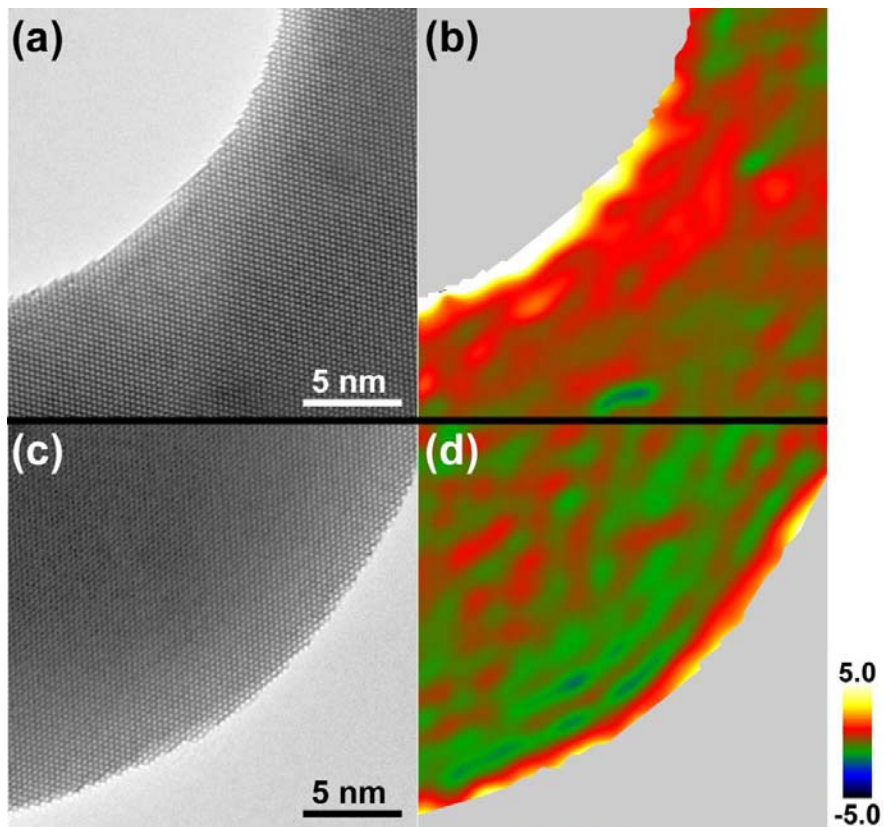


図4 触媒表面の歪みの透過電子顕微鏡像

表面に沿って歪みが確認でき、この歪みは原子ステップが引き起こすことが計算によって明らかになった。表面の歪みもまた、触媒活性を起こす因子である。

- (a) ナノポーラス金属の凹部分の透過電子顕微鏡像。
- (b) 歪みマップ ((a) から計算したもの)。
- (c) 凸部分の透過電子顕微鏡像。
- (d) 歪みマップ ((c) から計算したもの)。表面に沿って原子ステップと同じ位置に歪みが確認できる。色は歪みの度合を原子間の距離によって示している。

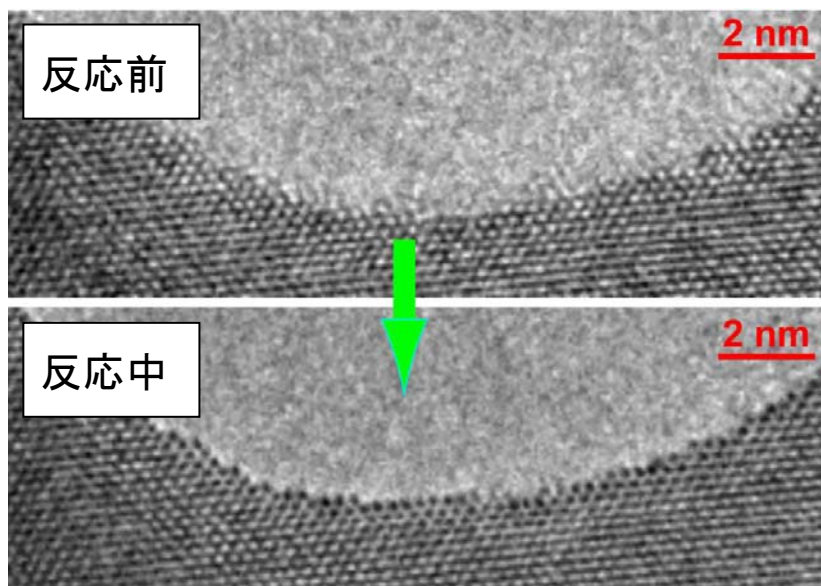


図5 同一箇所の触媒表面における反応前と反応中の透過電子顕微鏡像

反応前と反応中の金のナノポーラス金属触媒表面近くの観察例。反応前には原子ステップが多数あり、なだらかな曲線だった表面に触媒反応が始まると、全ての表面で特定の結晶面のみが現れるファセット化が起こり、ギザギザな構造になる。

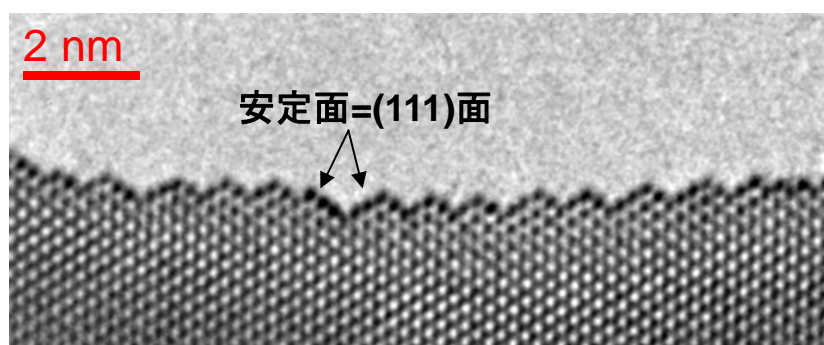


図6 ナノポーラス金属の表面が触媒活性中にファセット化した様子

図5の「反応中」のアップ。もともと、平らな原子ステップを形成し、触媒活性のあったナノポーラス金属表面の不安定面（ (110) 面）が安定面（ (111) 面）に変化し表面がギザギザになりファセット化（触媒活性を阻害）している。

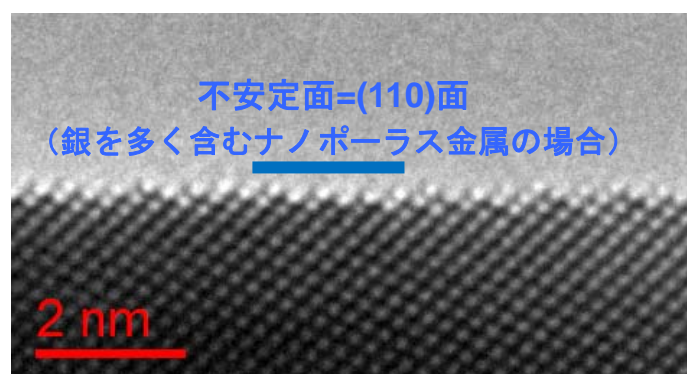


図7 銀を多く含むナノポーラス金属の触媒活性中の表面構造

金のナノポーラス金属では、図6のようにファセット化したがるが、銀を多く含む合金設計では不安定面（ (110) 面）が安定面（ (111) 面）に変化せず、ファセット化が押さえられ、原子ステップの数も「反応前」に比べてほとんど変わらずに触媒特性が向上することが証明された。

<用語解説>

注1) 不均一系(固体)触媒

触媒(しょくばい)とは、特定の化学反応の反応速度を速める物質で、固体のまま直接用いることができる触媒を、不均一系触媒という。

注2) 助触媒

触媒に少量加えることによって性能を向上させる物質。助触媒の役割は、活性サイトとして働いたり、電荷の蓄積により多電子反応を促進したり、電荷分離を促進するなどさまざまである。

注3) 球面収差補正装置

近年開発された補正装置によりレンズの球面収差をなくすことが可能となり、ビームを非常に小さい領域に集めることができるようになった。その結果として、高分解能の電子顕微鏡像を得ることが可能となっている。

注4) 超高圧電子顕微鏡

名古屋大学の超高圧電子顕微鏡施設に2010年に設置された「反応科学超高圧走査透過電子顕微鏡(JEM-1000K RS)」。

注5) ファセット化

ファセットとは一般には宝石などで見られる小さい平坦面を指す。ファセット化とは、平坦面になること。触媒反応においては、反応中に全ての表面で特定の結晶面のみが現れるようになり平坦な部分がより強調された表面構造になることをいう。

注6) 高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM)

走査透過電子顕微鏡法のうち、格子振動による熱散漫散乱によって高角度に非弾性散乱された電子を円環状の検出器で受け、この電子の積分強度をプローブ位置の関数として測定し、その強度を像として表示する手法。

<論文名>

“Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold”

(ナノポーラス金における高い触媒活性の原子的起源)

DOI: 10.1038/nmat3391

<お問い合わせ先>

<研究に関すること>

藤田 武志 (フジタ タケシ)

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR)

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

Tel : 022-217-5959 Fax : 022-217-5955

E-mail : tfujita@mpi-aimr.tohoku.ac.jp

<JSTの事業に関すること>

原口 亮治 (ハラグチ リョウジ)、木村 文治 (キムラ フミハル)、大阿久 裕美 (オオアク ヒロミ)

科学技術振興機構 戦略研究推進部

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

Tel : 03-3512-3525 Fax : 03-3222-2063

E-mail : presto@jst.go.jp