

② 多 国 間 型

金ナノ粒子担持酸化チタンの触媒作用の研究

I 試験研究の全体計画

1. 研究の趣旨

固体触媒は20世紀初頭に登場した科学技術であり、アンモニア合成等の無機合成化学、石炭化学、石油化学の工業を発展させてきた。現在、その産業の舞台は従来の化学産業から環境産業へシフトしつつあり、環境浄化、環境調和プロセスへの応用が飛躍的に増大している。特に貴金属担持触媒は燃焼排ガス浄化用触媒や燃料電池の電極触媒として、時代の最先端の技術分野での応用が期待されている。この中でも金超微粒子担持触媒は大阪工業技術研究所で発見されたが、他の貴金属担持触媒には無い特異な触媒活性があることから、現在多くの研究機関、企業から注目を浴び、悪臭除去触媒として既に実用化されているだけでなく、プロピレンの選択酸化（特にエポキシ化）触媒などの実用触媒としての応用も数多く検討されている。このように革新的な触媒である金触媒も、その物性発現機構はいまだ詳細には明らかにされていない。もし金触媒表面での吸着機構や反応素過程が物理化学的手法による解析によって解明されれば、他の貴金属担持触媒の開発や改良にも役立つ多くの指導原理が得られる。そこで、金触媒の中でも実用的に優れた特性を有する代表的な金ナノ粒子担持酸化チタンをモデル系として、分子・原子レベルでの機能発現のメカニズムについて詳細な検討を行うことにした。この系は、金ナノ粒子および酸化チタンの各々が単独では目立った触媒特性が無いにもかかわらず、両者が複合されて初めて数々の優れた触媒特性が発現する点で、新しい触媒を開発するために必要な作業仮説、指導原理を得るためには最適なモデル系である。

この研究では、初年度に金ナノ粒子担持酸化チタン粉末状触媒の微細構造を精密制御するための手法を開発しCO酸化の反応機構の解明に着手するとともに、金ナノ粒子担持酸化チタンモデル触媒の調製を行う。そして2年目以降にはプロピレンのエポキシ化やNO分解の反応機構の詳細を明らかにし、実用化への道を拓くことを目指す。

2. 研究概要

1. 金の表面吸着及び触媒作用に対する寸法効果の解明

CO酸化反応に対して1 μ m \sim 40nmに粒径を制御した金微粉末を用い、粒径の減少により触媒活性(TOF; Turnover Frequency, 表面露出原子1個当たりの反応速度)が向上する度合いを定量的に把握する。

(1) 閉鎖循環式吸着・反応装置を用いた金微粉末の研究

閉鎖循環式装置を用いて、金微粉末上のCOおよび酸素分子の吸着量を明らかにした上で、金の粒径を40nmまで小さくすると、CO酸化のTOFがどの程度向上するかを定量的に明らかにする。この知見はこれまでは全く知られておらず、世界の触媒化学・表面科学の専門家に注目されると予想される。

(2) 金クラスターの理論研究

金クラスターの量子化学計算を実行するために、Au-Oを用いて基底関数を選択した上でDFT(密度汎関数法)計算を実行して、Au-O系の電子状態を解析する。その結果を用いて、金の価数変化と吸着現象の変化との相関を明らかにする。

2. 金/酸化チタン粉末状触媒のキャラクタリゼーションと性能向上

各種測定手法を用いて金ナノ粒子担持酸化チタン粉末状触媒上でのCO分子の吸着状態を解明するとともに、酸素分子の活性化プロセスを明らかにする。特に金ナノ粒子の形状、粒径、接合状態と、これらの特性との関係を明らかにし、触媒活性の向上を図る。

(1) 電子スピン共鳴法

電子スピン共鳴法(ESR)を用いて、Au/TiO₂(P-25)粉末触媒表面におけるO₂-等の吸着種を測定し、同触媒を用いたCO酸化における活性酸素種を直接的に同定した上で、活性酸素種の生成条件を明らかにする。

(2) 赤外分光法

CO, O₂, またはCO+O₂雰囲気中に露出したAu/TiO₂粉末触媒をフーリエ変換型赤外分光法(FT-IR)によって測定し、CO分子等の吸着状態を詳細に解析して、吸着サイト、金ナノ粒子の酸化状態等の情報を直接的に得る。これによってCO酸化反応における中間体を特定し、反応機構の解明を目指す。

(3) ラマン分光法

表面増感ラマン分光法(SERS)によって、Au/TiO₂粉末触媒を用いたプロピレン部分酸化反応に関わる表面吸着種の同定を行い、中間体を解明する。

(4) 高分解能電子顕微鏡法

原子識別まで可能な高分解能の電子顕微鏡観察を行って、Au-TiO₂接合界面の面配向性を明らかにし、金触媒の活性発現機構に関する知見を得ることによって、触媒調製の指針とする。また電子顕微鏡高分解能電子顕微鏡法(HR-TEM)と電子エネルギー損失分光法(EELS)を併用した、原子レベルでのAu/TiO₂触媒界面の構造解析手法を確立するため、既存の装置で基礎データを収集するとともに

に、サブÅ, サブ eV 領域での測定が可能な新型装置の開発設計を行う。

(5) メスbauer分光法

メスbauer分光法を用いて、酸化チタン (P-25) 粉末に担持した金の酸化状態を解析して、触媒中の金ナノ粒子の酸化数を決定する。これによって、触媒反応の活性点となりうる金ナノ粒子がどのような電子状態にあるかを明らかに出来るので、触媒反応機構解明に大きく寄与することが期待される。さらに金の酸化状態と CO 酸化活性との相関について検討する。

(6) 触媒性能の向上

調製法を変えることによって金ナノ粒子の粒径、形状、散布度や接合界面構造を制御した Au/TiO₂ 粉末触媒の CO 酸化反応に対する活性を測定し、最大 TOF を示す触媒の調製条件 (調製時の pH, 焼成温度, 担持量, 界面活性剤等の添加) を探る (TOF の 3 倍向上が目標)。ここで得た知見は、金を用いた他の触媒反応のみならず、他の貴金属触媒調製への指針となることが期待される。

3. モデル構造による触媒反応機構の実証

金を担持した酸化チタン単結晶表面 (実用触媒モデル) や、酸化チタンを担持した金単結晶表面 (逆担持モデル),

および金-チタン二元系表面 (金-酸化チタン接合界面モデル) の構造解析を原子レベルで行い、よく規定されたモデル構造を調整する。そのモデル構造と吸着分子との相互作用を調べることにより、触媒活性発現機構に対する仮説の証明を試みる。

(1) 実用触媒のモデル構造の特性の解析

Au/TiO₂ 実用触媒のモデル構造として、超高真空中で酸化チタン単結晶表面に金を蒸着し、走査トンネル顕微鏡 (STM) や低速電子回折 (LEED) を用いて、原子レベルでの構造解析を行い、金のナノ粒子がどのように形成されるかを確認する。

(2) 逆担持モデル構造の特性の解析

上記とは担持物質・基板の関係を逆転させて、金単結晶表面にチタンを酸素雰囲気下で蒸着し、STM や LEED を用いて、原子レベルでの構造解析を行い、酸化チタンのナノ粒子がどのように形成されるかを確認する。

(3) 金-酸化チタンの接合界面モデルの特性の解析

超高真空中でチタン単結晶表面に金を蒸着し、二元表面合金が形成されるか否かを調べるため、STM, LEED による構造解析を行う。この表面合金は、金-酸化チタン接合界面の、より単純なモデルとなることが期待される。

3. 年次計画

研究項目	12年度	13年度	14年度	15年度
1. 金の表面吸着及び触媒作用に対する寸法効果の解明	CO と酸素の吸着及び酸化反応に対するサイズ効果の解明 (40nm まで)			Au/TiO ₂ 触媒等のサイズ効果及び担体接合効果の解明 (1nm まで)
(1) 閉鎖循環式吸着・反応装置を用いた金微粉末の研究	金と酸素との相互作用			
(2) 金クラスターの理論研究	金クラスターの電子状態と CO と酸素吸着に関する DFT 計算 (原子数 1~3 個)			
2. 金/酸化チタン粉末状触媒のキャラクタリゼーションと性能向上	Au/TiO ₂ (P-25)の CO 酸化での活性酸素種の同定			
(1) 電子スピン共鳴法	Au/TiO ₂ (ルチル又はアナターセ型)の活性酸素種の同定			
(2) 赤外分光法	プロピレン部分酸化での活性酸素種の同定			
(3) ラマン分光法	Au/TiO ₂ 上での CO 吸着種の解析			
(4) 高分解能電子顕微鏡法	Au/TiO ₂ での反応中の CO 及び酸素の共吸着状態の解析			
(5) メスbauer分光法	金担持酸化チタン上での NO 吸着種の解析			
(6) 触媒性能の向上	同触媒上での NO 及び酸素の共吸着状態の解析			
	プロピレン部分酸化反応での吸着種同定の可能性の検討			
	反応条件下での吸着種の同定			
	反応条件下での反応中間体の同定			
	反応中間体の濃度変化の解析			
	Au-TiO ₂ 接合界面の配向性の観察			
	TEM, EELSによる Au-TiO ₂ の原子レベル構造の解析			
	モデル Au-TiO ₂ 系に対する構造解析			
	粉末 Au/TiO ₂ に対する界面構造の解析			
	サブ Å・サブ eV-TEM の設計			
	サブ Å・サブ eV-TEM の試作			
	同 TEM の試運転と基本性能確認			
	同 TEM による Au/TiO ₂ 界面構造の解析			
	P-25型チタニアに担持した金の酸化状態の解析			
	アナターセ型チタニアに担持した金の酸化状態の解析			
	ルチル型チタニアに担持した金の酸化状態の解析			
	チタノシリケート上に担持した金の酸化状態と触媒活性の検討			
	金ナノ粒子の散布度の制御			
	エポキシ化助触媒の探索 NO 解離条件の提案			
	エポキシ化活性劣化の解決 NO 分解の実現			
	エポキシ化収率の向上 NO 分解率の向上			

研 究 項 目	12 年 度	13 年 度	14 年 度	15 年 度
3. モデル構造による触媒反応機構の実証				
(1) 実用触媒のモデル構造の特性の解析	Au/TiO ₂ モデル触媒表面の調製	Au/TiO ₂ モデル触媒表面の金粒子の寸法制御	同モデルのCOに対する反応性の解析	同モデルのNO吸着特性と分解機構の検討
(2) 逆担持モデル構造の特性の解析	TiO ₂ /Au逆担持モデル触媒表面の調製	TiO ₂ /Au逆担持モデル触媒表面のTiO ₂ の寸法制御	同逆担持モデルのCOに対する反応性の解析	同逆担持モデルのNO吸着特性と分解機構の検討
(3) 金-酸化チタンの接合界面モデルの特性の解析	Au-Ti合金表面の調製	Au-Ti二元系の相図の完成	同合金モデルのCOに対する反応性の解析	同合金モデルのNO吸着特性と分解機構の検討
所 要 経 費 (合 計)	41 百万円			

II 平成12年度における実施体制

研 究 項 目	担 当 機 関	研究担当者
1. 金の表面吸着および触媒作用に対する寸法効果の解明		
(1) 閉鎖循環式吸着・反応装置を用いた金微粉末の研究	京都工芸繊維大学工芸学部	飯 塚 泰 雄
(2) 金クラスターの理論研究	大阪大学大学院理学研究科	山 口 兆
2. 金/酸化チタン粉末状触媒のキャラクターゼーションと性能向上		
(1) 電子スピン共鳴法	スペイン触媒・石油研究所	J. Soria, J. Conesa
(2) 赤外分光法	トリノ大学理学部化学科	F. Boccuzzi A. Chiorino
(3) ラマン分光法	ヴァージニア工科大学	T. S. Oyama
(4) 高分解能電子顕微鏡法	通商産業省工業技術院大阪工業技術研究所	田 中 孝 治 秋 田 知 樹
(5) メスbauer分光法	大阪大学大学院基礎工学研究科 京都大学原子炉実験室	那 須 三 郎 小 林 康 裕
(6) 触媒性能の向上	通商産業省工業技術院大阪工業技術研究所	春 田 正 毅 奥 村 光 隆 上 田 厚
3. モデル構造による触媒反応機構の実証		
(1) 実用触媒のモデル構造の特性の解析	通商産業省工業技術院大阪工業技術研究所	伊 達 正 和
(2) 逆担持モデル構造の特性の解析	南カルフォルニア大学	B. Koel
(3) 金-酸化チタン接合界面モデルの特性の解析	京都大学大学院理学研究科	有 賀 哲 也
4. 研究推進	科学技術庁科学技術振興局	

Ⅲ 研究推進委員会

委 員	所 属
○岩 澤 康 裕	東京大学 大学院理学系研究科教授
田 中 信 夫	名古屋大学 大学院工学研究科教授
寺 倉 清 之	通商産業省 工業技術院産業技術融合領域研究所首席研究官
堂 免 一 成	東京工業大学 資源化学研究所教授
板 東 義 雄	科学技術庁 無機材質研究所総合研究官
和 田 啓 輔	三菱化学(株) 取締役総合研究所長

(注：○は研究推進委員長)