

2014年2月14日



東北大学



報道機関 各位

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR)

ナノポーラス触媒の劣化メカニズムを原子レベルで解明 — 結晶欠陥の導入で劣化抑制、高性能化へ指針 —

東北大学原子分子材料科学高等研究機構の藤田武志准教授、陳明偉教授らと名古屋大学の超高圧電子顕微鏡施設の共同研究グループは、自動車の排気ガスの浄化触媒として有望なナノポーラス触媒^{注1)}において、孔が拡大して劣化していくメカニズムを明らかにすると同時に、欠陥をあらかじめ導入することで劣化速度が抑えられる現象を原子レベルで解明いたしました。

自動車排ガス触媒は、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触媒^{注2)}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、全体の大きさが5nm以上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。ナノポーラス触媒は、ナノサイズの無数の孔があいた素材であるため、触媒自体のサイズの影響を受けにくく、ナノ粒子触媒に代わるものとして展開が期待されています。しかし、時間とともに孔のサイズが大きくなって性能が劣化する現象が見られ、その劣化メカニズムの詳細は分かっていませんでした。本研究グループでは独自の超高圧電子顕微鏡^{注3)}を用い、原子レベルで劣化過程を観察しました。その結果、表面拡散^{注4)}によってナノ構造が粗大化していくこと、面欠陥(双晶)^{注5)}がその粗大化過程を有効に阻害してくれることを原子レベルで初めて示しました。今回の研究成果は、ナノ粒子触媒に代わる自動車排ガス触媒の創出や、面欠陥を恣意的に導入することによる触媒の高性能化につながることを期待され、非常に重要な成果と言えます。

本研究は、2014年2月7日、米科学誌「Nano Letters」オンライン版に Just Accepted 論文として掲載されました。

【本件に関する問い合わせ先】

(研究内容について)

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 准教授 藤田武志 TEL: 022-217-5990

(報道担当)

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 広報・アウトリーチオフィス 中道康文 TEL: 022-217-6146

【研究の背景】

自動車用排ガス触媒は、排気ガスから汚染物質を取り除き、空気を浄化するための重要な物質であり、昨今排出ガス規制が厳しくなるなか、さらなる高性能化が求められています。現状では、さまざまなナノサイズの粒子を用いた不均一系触媒（ナノ粒子と助触媒^{注6}）の複合体）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、触媒活性がほとんどなくなるという問題があり、抜本的な解決策が求められています。

そんななか、近年見出された機能性材料である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あり、かつ助触媒を必要としないため材料の組み合わせを選ばないなど、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を持っています。一方、ナノ粒子触媒と違ってサイズの影響を受けにくいものの、構造の粗大化によって性能が劣化していくことは分かっていました。しかし、その劣化メカニズムについて、未だ十分に解明されてはいませんでした。

そこで本研究では、我々のグループはガス環境セルを備えた特殊な超高压電子顕微鏡を用いることで、粗大化（劣化）過程をその場観察し、原子レベルで明らかにすることを試みました。

【研究の内容】

本研究では、ナノポーラス触媒として代表的なナノポーラス金を用いました。この触媒は、室温でCO浄化反応であるCO酸化反応（ $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ）が起こる有望な触媒です。この触媒は、図1のように反応時間にもなると、組織が粗大化して劣化していきます。

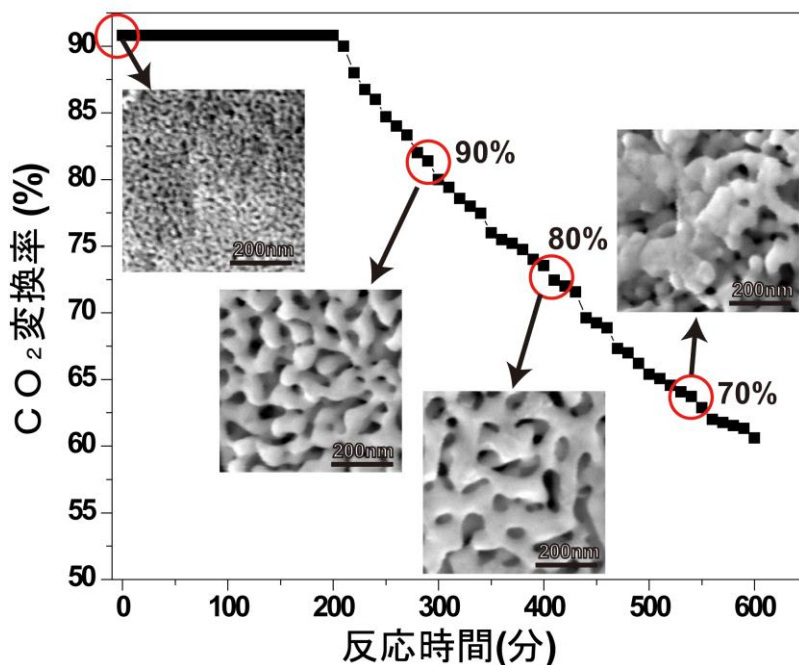


図1 CO酸化反応時間に対して、ナノポーラス構造の粗大化を観察したもの。挿入図はそれぞれの変換率に対応した走査顕微鏡像。

図1からは、構造の粗大化が触媒の劣化に繋がる主原因であることはわかりますが、実際どのような過程で粗大化していくのかは明らかではありません。そこで、ガス環境セル

を備えた独自の超高圧電子顕微鏡を用いることで、CO酸化反応が起こっているその場を原子レベルで観察しました。図2は、孔の粗大化過程を追って観察したものです。

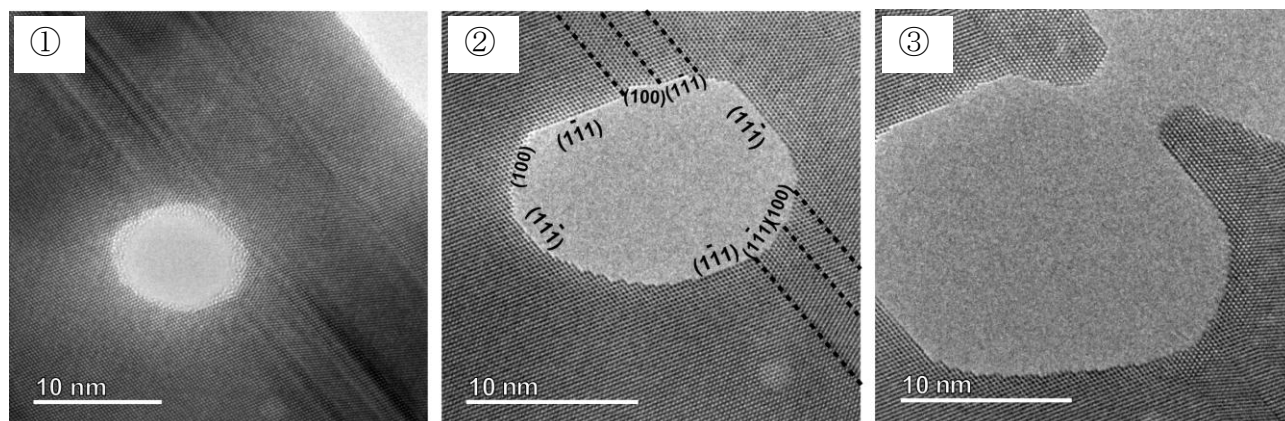


図2 ナノ孔の反応時間経過を観察したもの。①反応前 ②反応中盤（表面の結晶方位と双晶（点線）を示している） ③反応終盤（最後に孔が繋がる）

この詳細な観察のなかで、1、表面拡散をともなって粗大化が起こっていること、2、面欠陥として知られる双晶がそのピン留めに有効に作用することが分かりました。図3はその様子を撮ったものです。双晶の3重点（赤丸）でピン留めされ、これがなくなると表面拡散がすばやく引き起こされます。この双晶のピン留めのために、孔が均一に拡大せず、すこし横長になっています（図2②）。双晶がない所はこのようなピン留め効果は観察されませんでした。

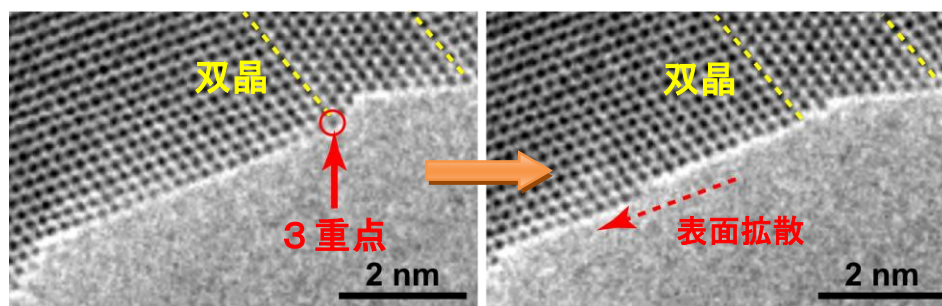


図3 双晶の3重点によるピンニング過程の観察

3重点がなくなると表面拡散が素早く起こり、孔が少しずつ拡大していく。

本成果は、ナノポーラス触媒の劣化過程を原子レベルで初めて明らかにした結果であり、また、結晶欠陥によるピン留め効果は、ナノ構造の安定化に寄与するため、ナノポーラス触媒だけでなく不均一系触媒全般に適用できる重要な材料設計指針であり、恣意的に導入することによって触媒のさらなる高性能化が期待できます。詳細な結果は、米科学誌「Nano Letters」に Just Accepted 論文として掲載されており、近日中に正式掲載される予定です。

本研究の超高圧電子顕微鏡観察は名古屋大学の「文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 微細構造解析プラットフォーム」の支援を受けました。

【用語解説】

(注1) ナノポーラス触媒

ナノサイズの細孔がランダムにつながったスポンジ構造を持った触媒 (図4 参照)。

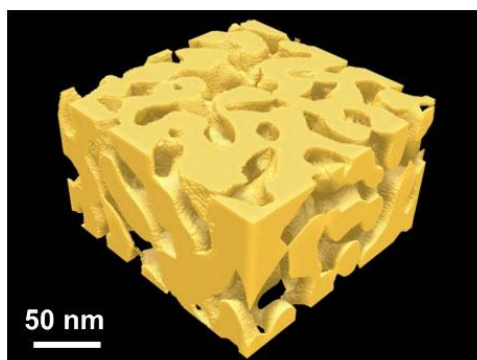


図4 ナノポーラス金属の3次元立体図。

(注2) 不均一系触媒

触媒 (しよくばい) とは、特定の化学反応の反応速度を速める物質で、固体のまま直接利用できる触媒を、不均一系触媒という。

(注3) 超高压電子顕微鏡

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

ガス雰囲気下での観察が可能である。

(注4) 表面拡散

結晶表面で原子が移動する拡散のこと。

(注5) 面欠陥 (双晶)

面欠陥とは、面状の広がりを持った2次元的な原子配列の幾何学的な乱れを良い、双晶とは、面欠陥の一種で特定の面や軸に関して対称となるような原子配列を持つ境界を指す。

(注6) 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。

【論文情報】

T. Fujita, T. Tokunaga, L. Zhang, D. W. Li, L. Y. Chen, S. Arai, Y. Yamamoto, A. Hirata, N. Tanaka, Y. Ding, M. W. Chen “Atomic Observation of Catalysis-Induced Nanopore Coarsening of Nanoporous Gold” *Nano Letters* (2014) in press. <http://dx.doi.org/10.1021/nl403895s>

【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) 准教授

TEL: 022-217-5990

E-MAIL: tfujita@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

<報道担当>

中道康文(ナカミチ ヤスフミ)

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR) 広報・アウトリーチオフィス

Tel: 022-217-6146

Email: outreach@wpi-aimr.tohoku.ac.jp