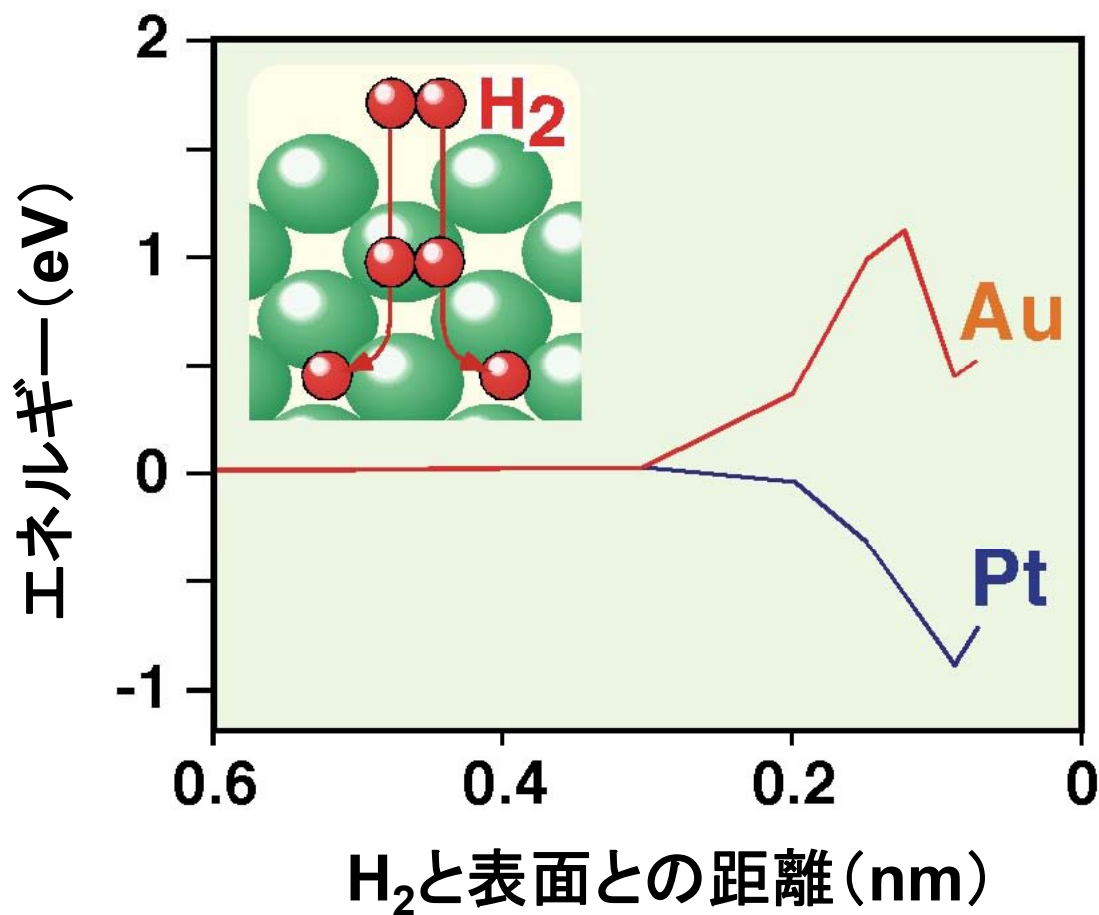


金ナノ粒子における触媒作用の 発現メカニズム

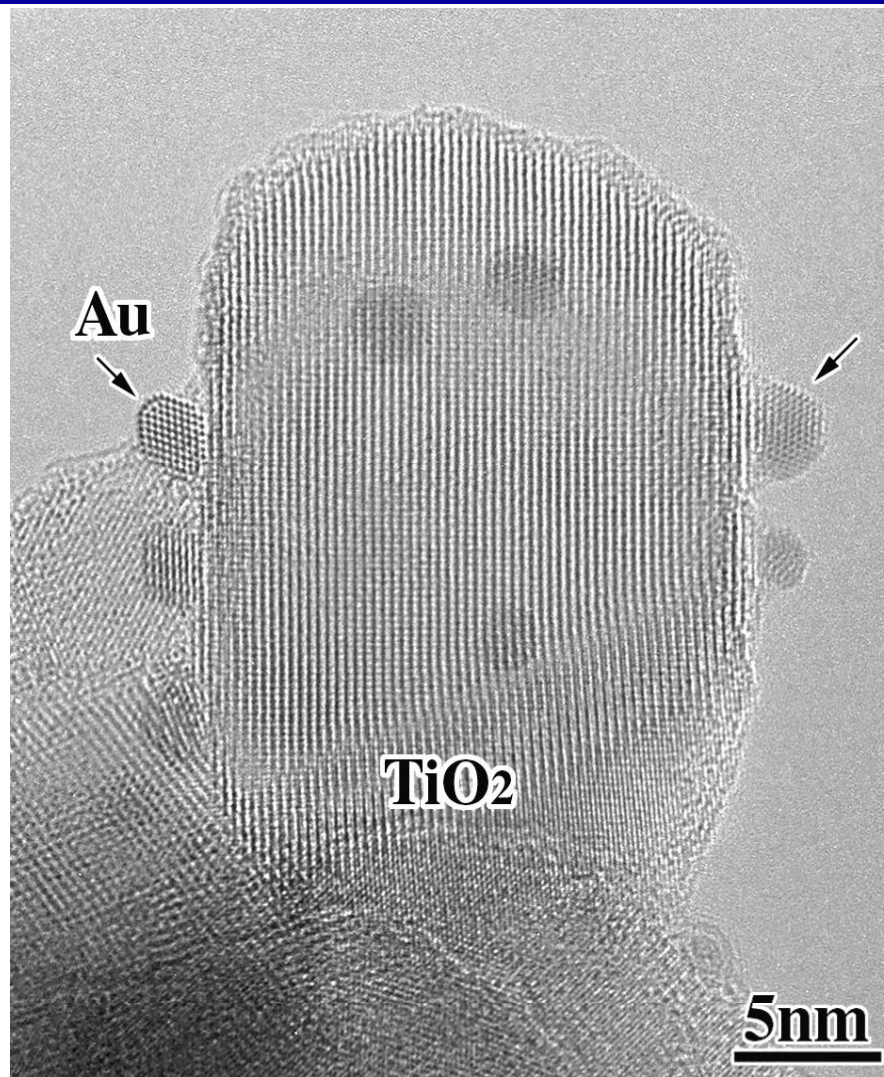
産業技術総合研究所
環境化学技術研究部門

藤谷忠博

Pt表面では、水素分子は不安定 → 水素は解離する
Au表面では、水素分子は安定 → 水素は解離しない

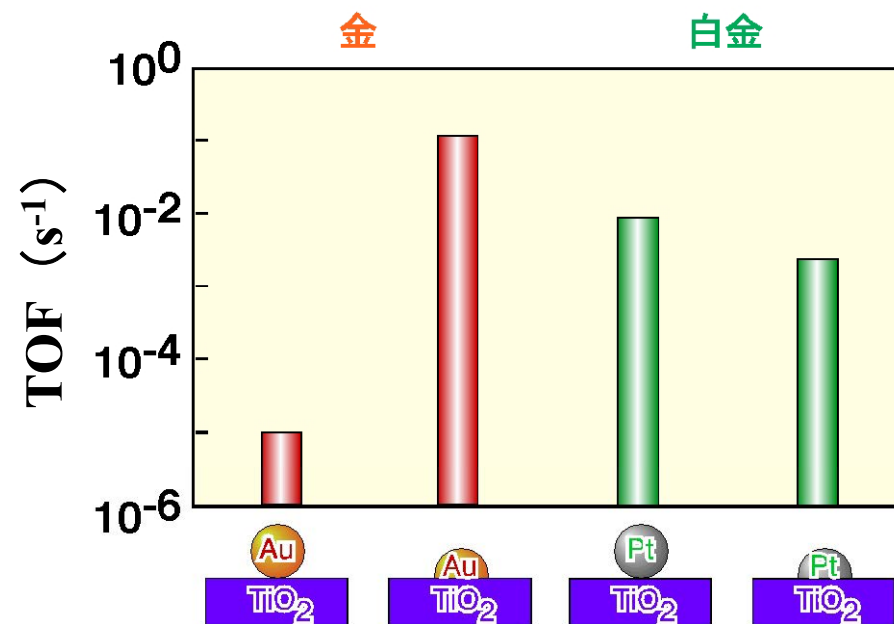
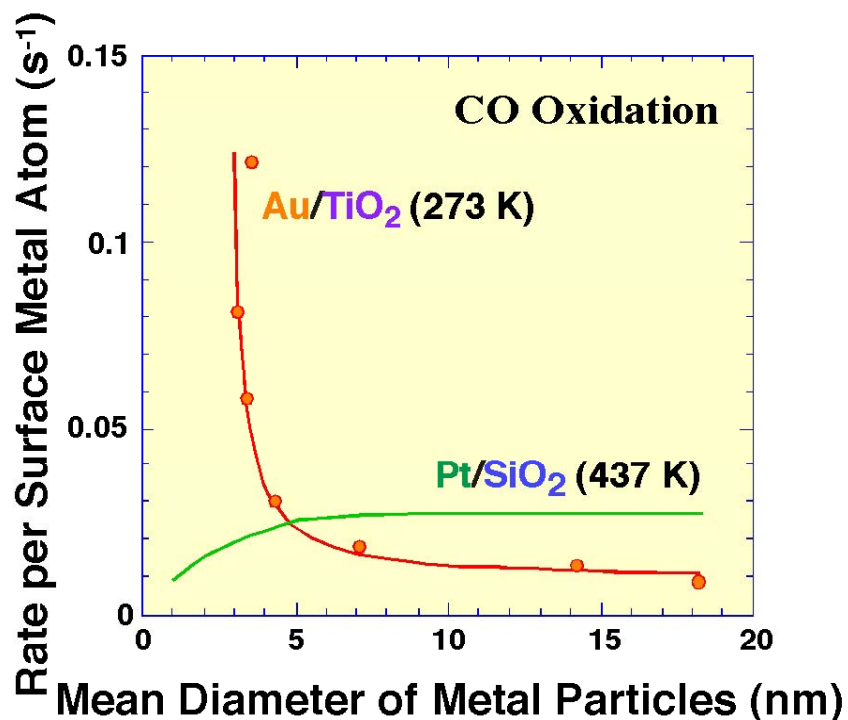


Hammer and Nørskov, Nature 376, 238-240, 1995.



金を5 nm以下のナノ粒子として酸化チタンなどに分散・固定化すると
パラジウムや白金触媒にはないユニークな触媒特性を発現

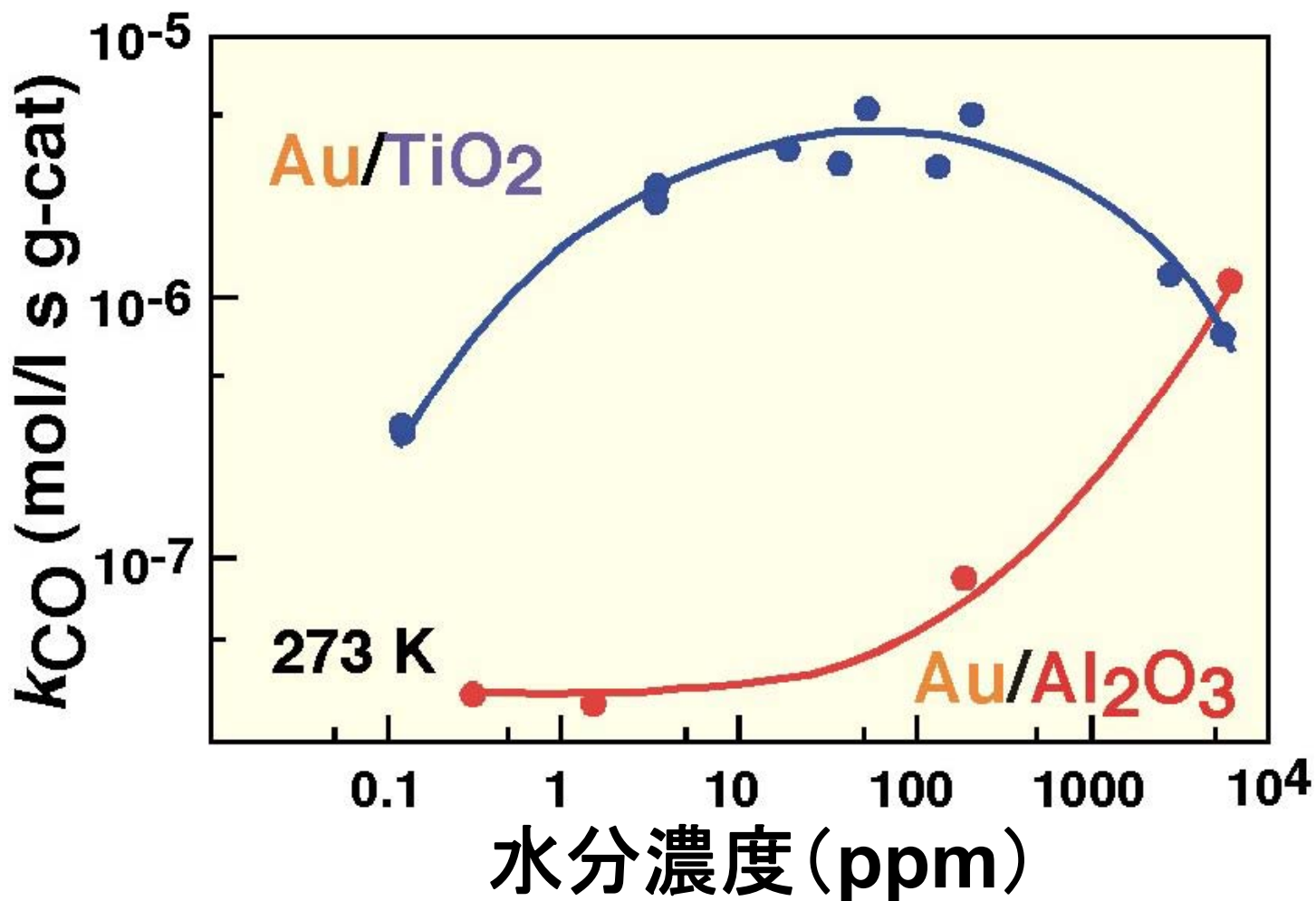
Haruta, Tsubota, Kobayashi, Kageyama, Genet, Delmon, J. Catal. 144, 175-192, 1993.



Haruta, *CATTECH*, 6,102-115, 2002.

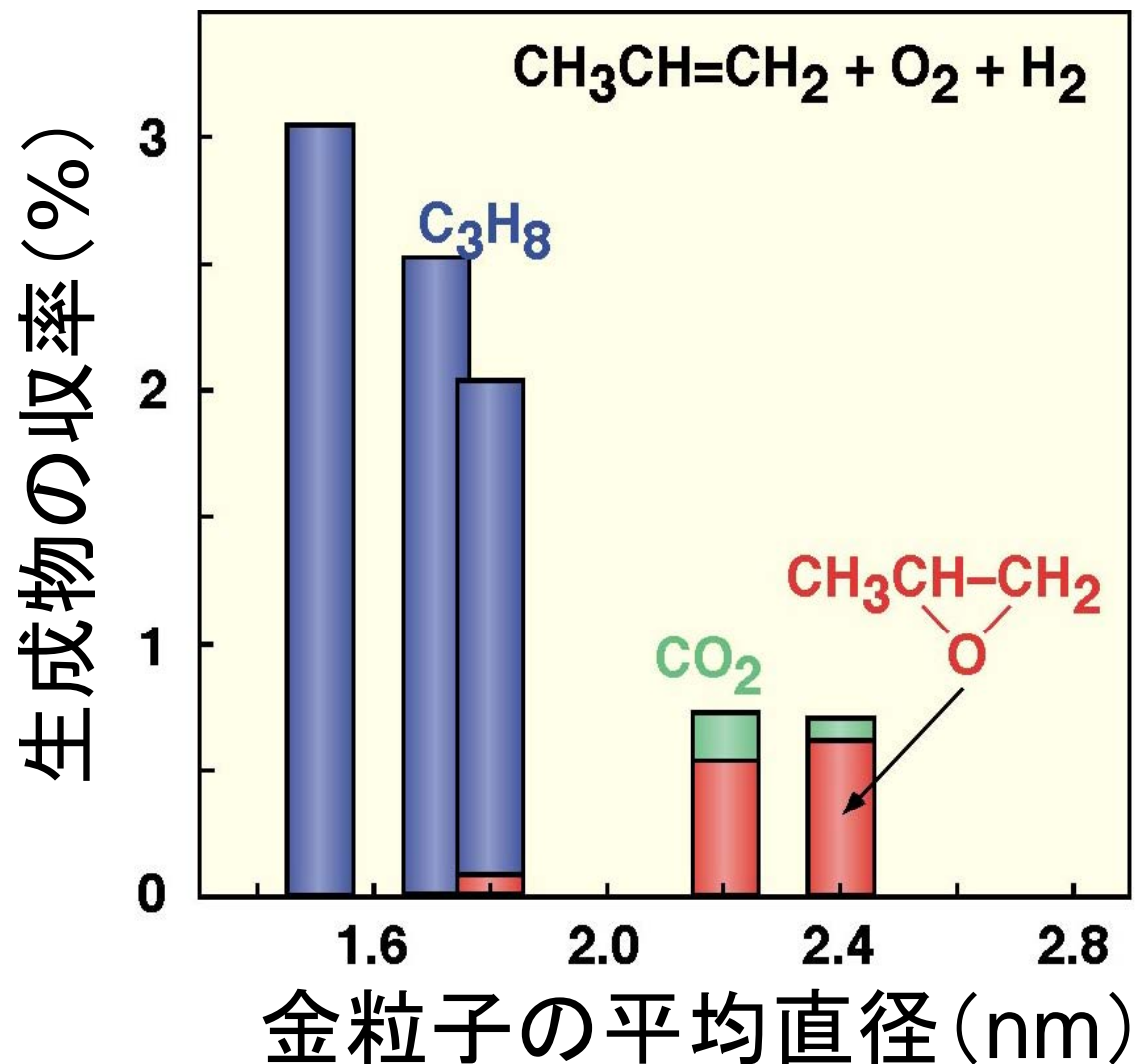
CO酸化反応は、

- ① 金粒子サイズに依存
- ② 金と担体との接合界面で進行



少量の水が一酸化炭素の酸化活性を促進

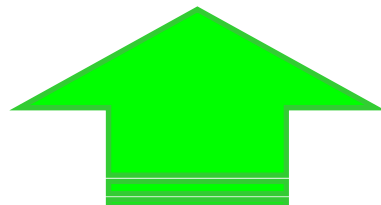
Date, Okumura, Tsubota, Haruta, Angew. Chem. Int. Ed. 43, 2129-2132, 2004.



水素化 < 2 nm < 酸化

Haruta, The Chemical Record, 3, 75-87, 2003.

1. 低温活性：一酸化炭素酸化反応
2. 高選択性：酸化反応，水素化反応
3. 水の共存効果



- 担体種類の選択
- 金と担体の強い相互作用
- 金粒子のサイズ

検討内容

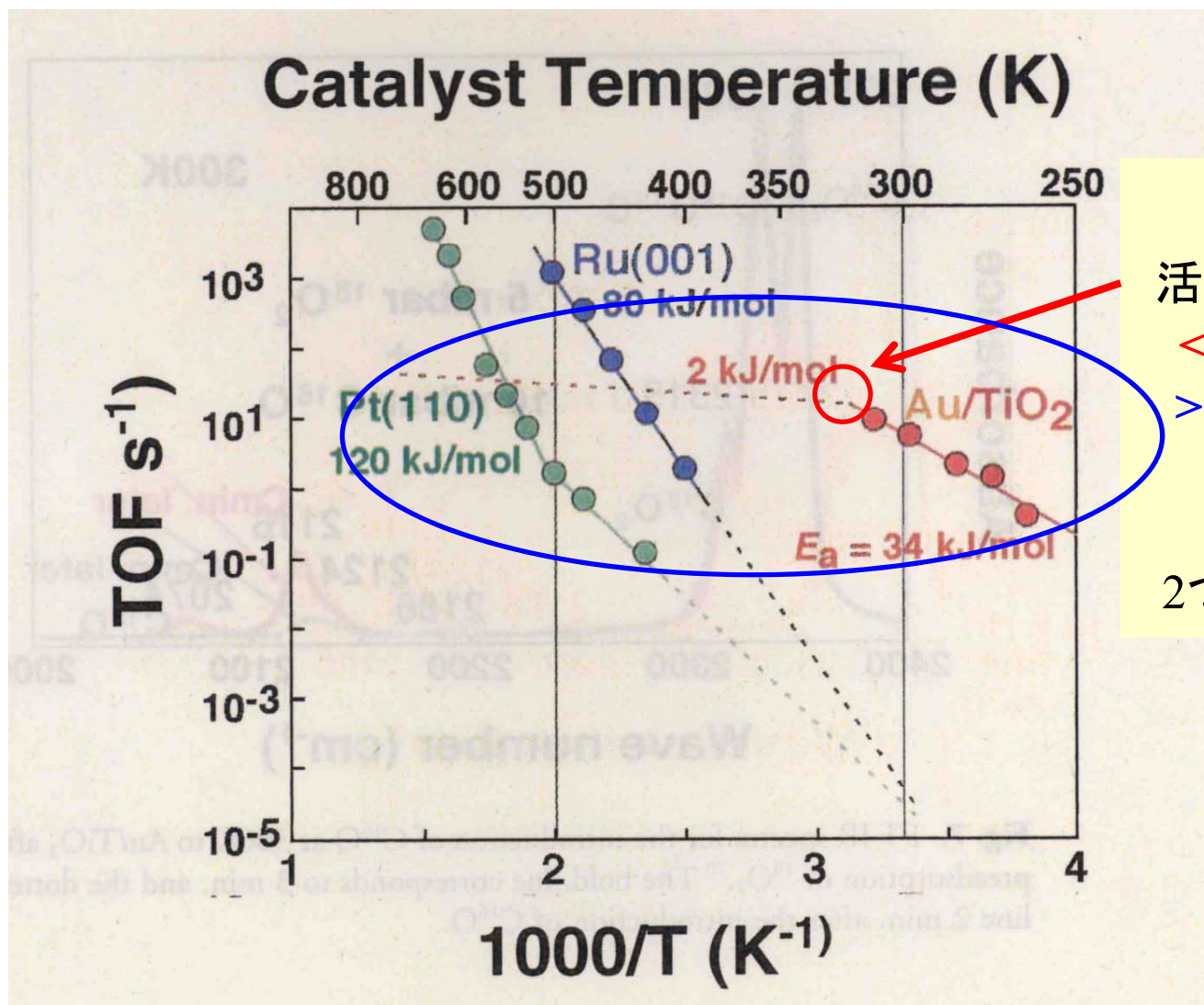
- Auクラスターのサイズ効果
- Auクラスターの活性点
- 水の役割・反応機構

触媒

- Au/TiO₂(110)モデル触媒
- Au(111), TiO₂/Au(111)

反応

- CO酸化反応



Au/TiO₂触媒

活性化エネルギーが異なる

< 310 K 34 kJ/mol

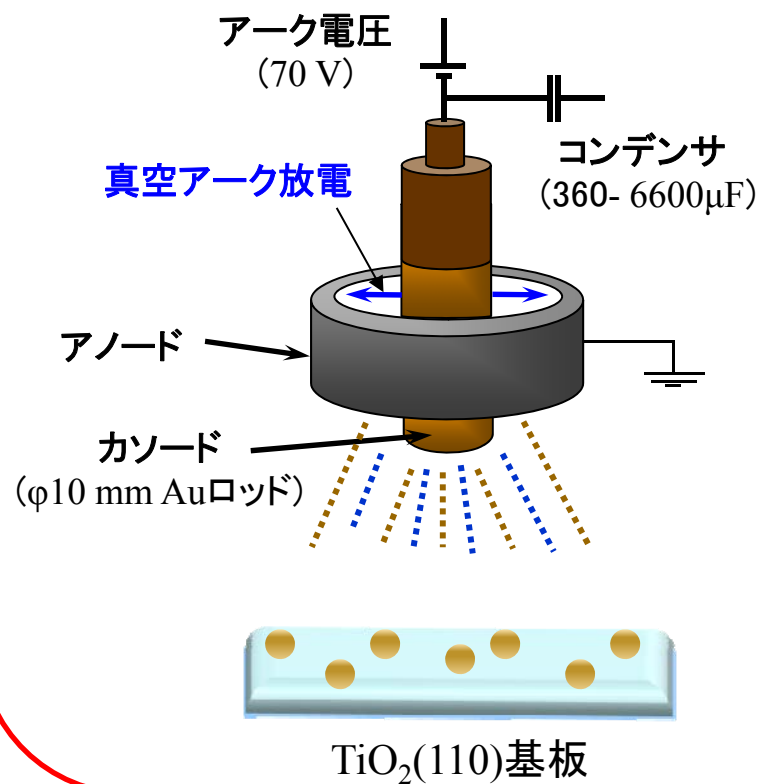
> 310 K 2 kJ/mol

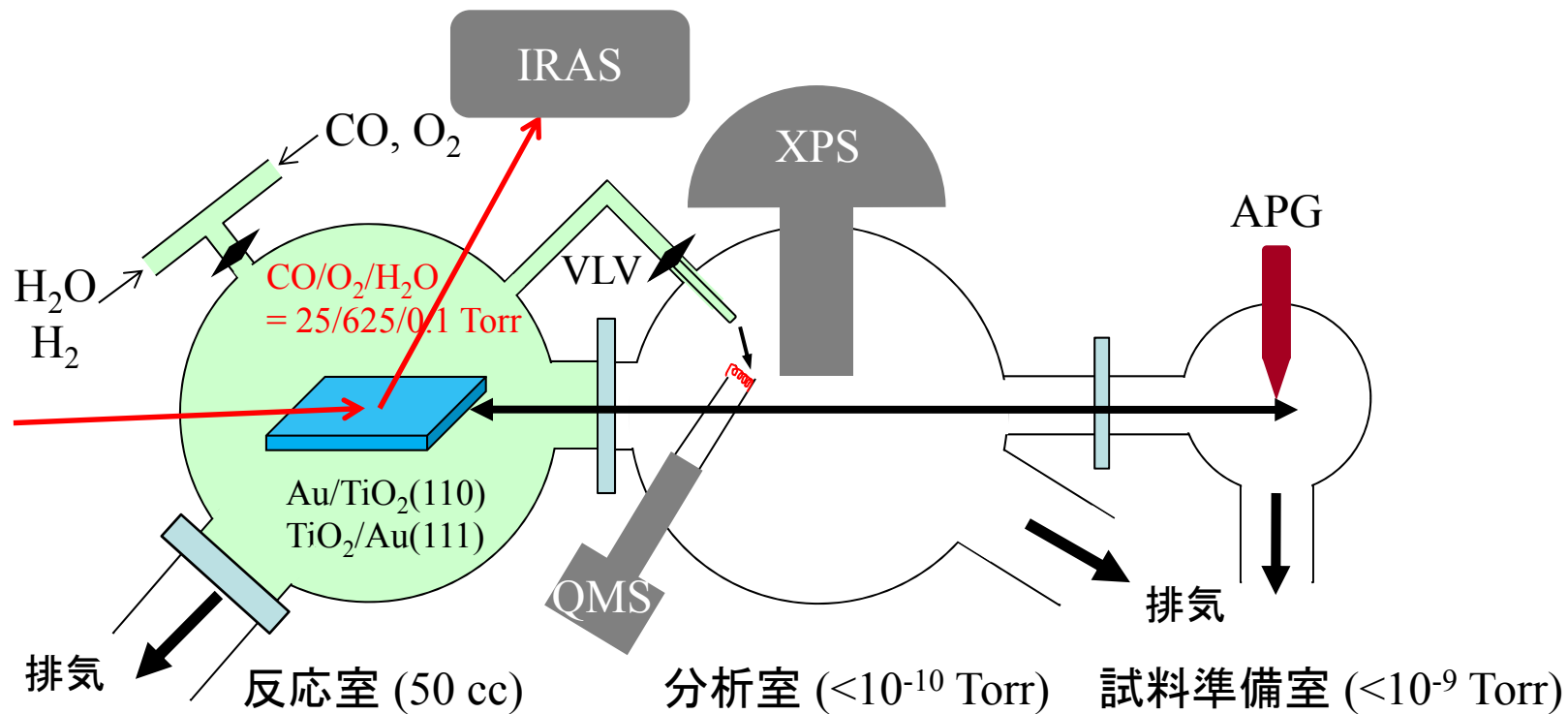
2つの異なる活性点が存在

Haruta, *The Chemical Record*, 3, 75-87, 2003.

TiO₂(110)単結晶基板(8 x 8 x 0.5 mm)へAu蒸着アーク電圧: 70 V, コンデンサ: 360 μ F-6600 μ F, 温度: 300 K, 圧力: 10⁻⁹ Torr

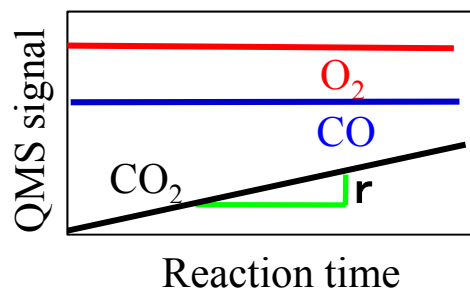
同軸型真空アーク蒸着器 (APG)

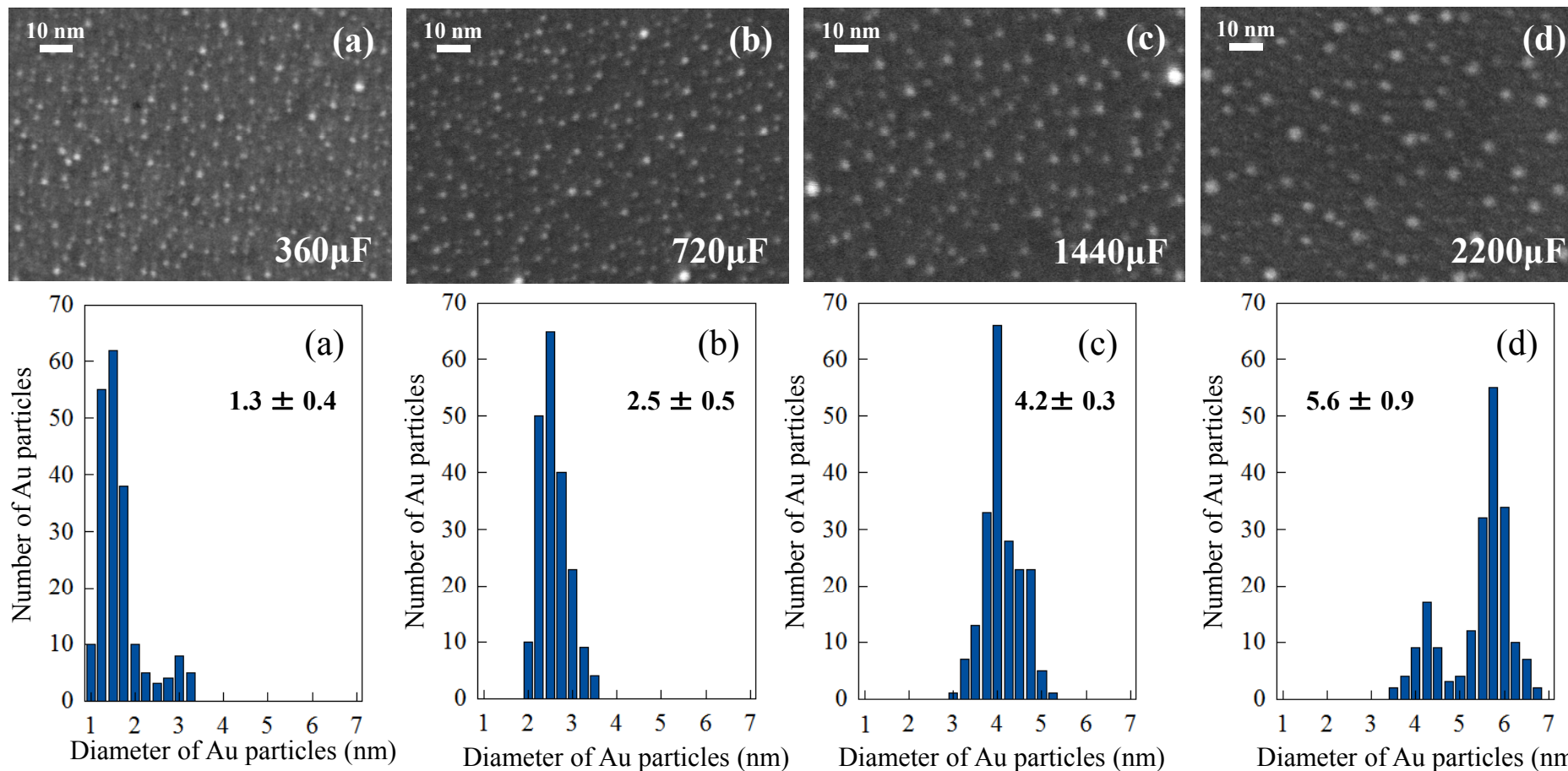




CO酸化反応

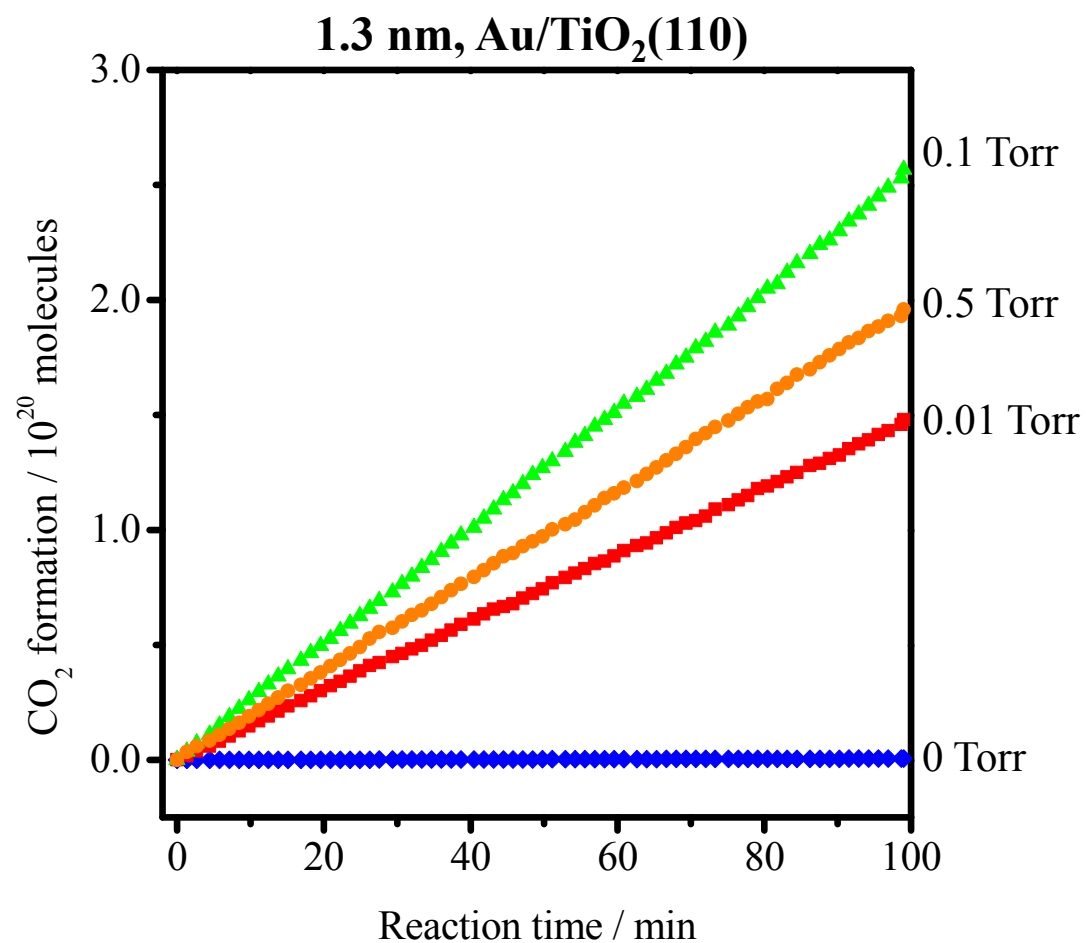
动力学解析



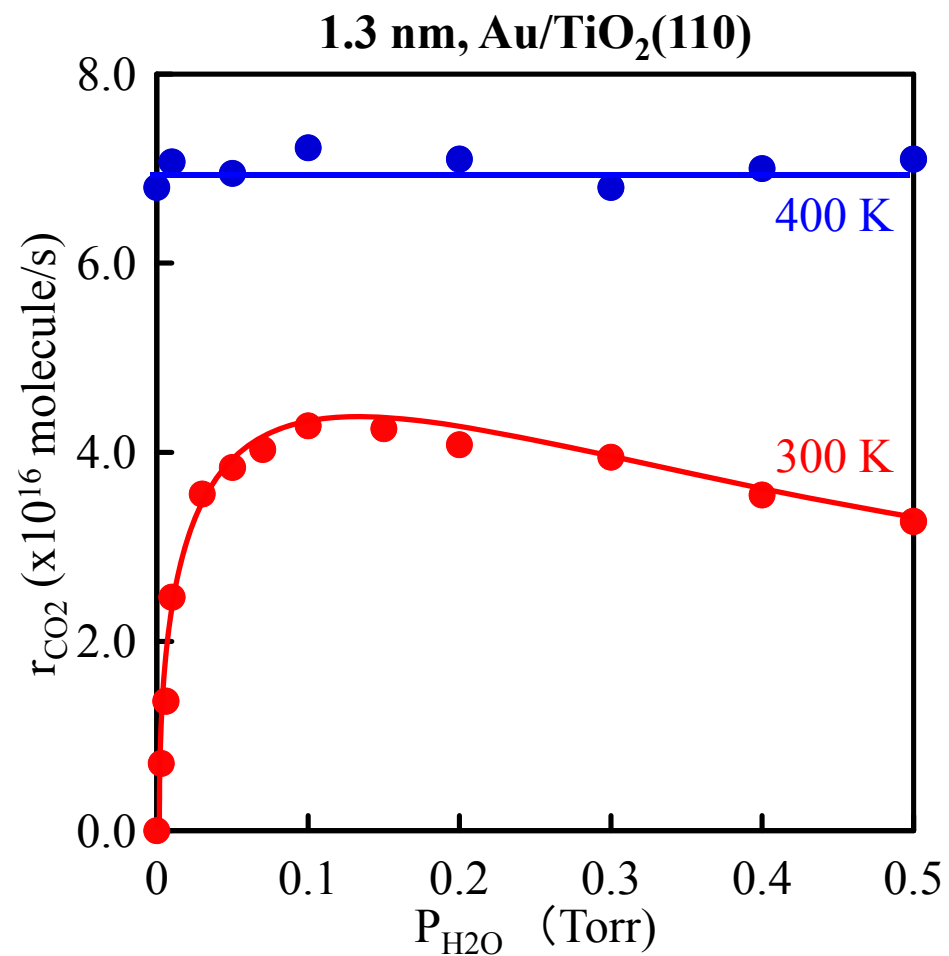


アーク電圧: 70 V, 300 K, 10⁻⁹ Torr, Au=1 ML

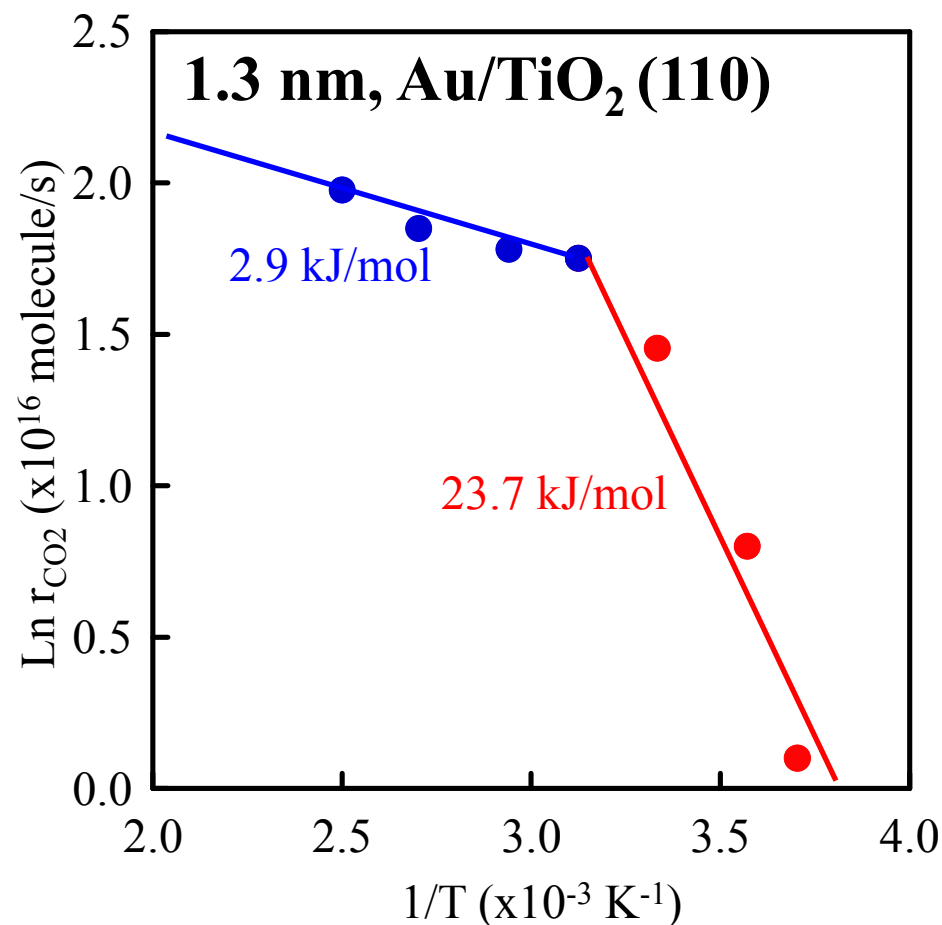
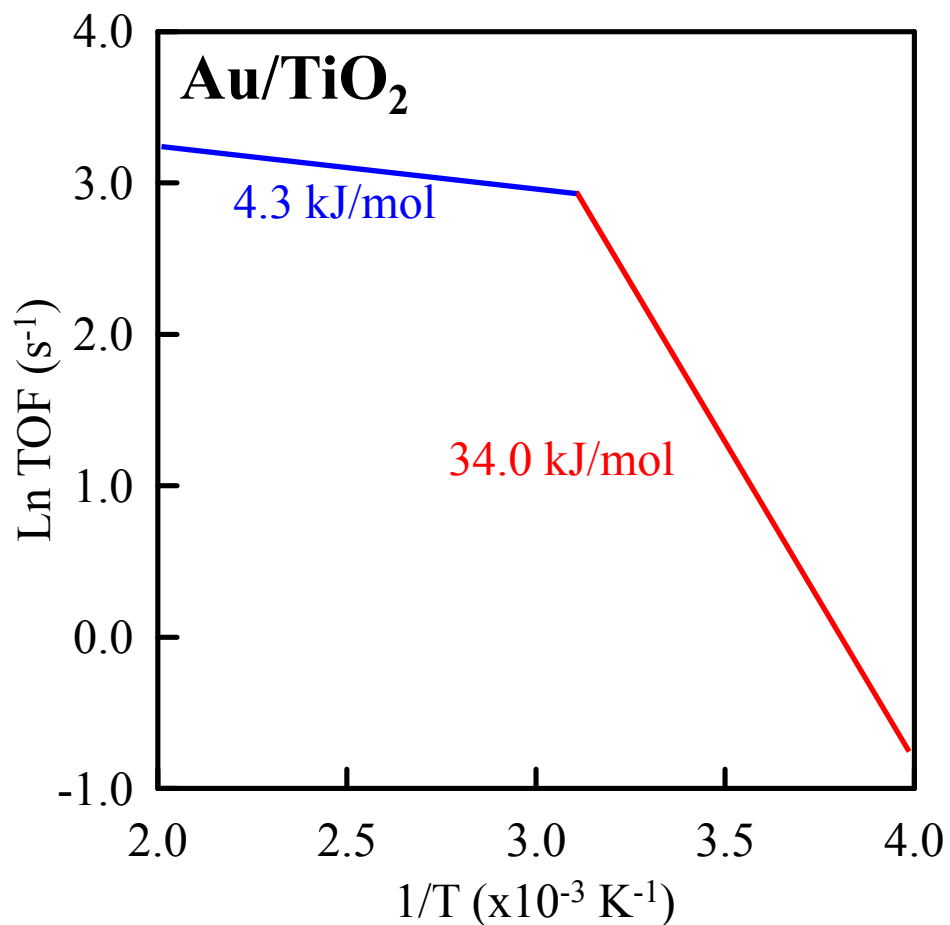
Fujitani, Nakamura, Akita, Okumura, Haruta, Angew. Chem. Int. Ed. 48, 7862-7866, 2009.



300 K, CO: 25 Torr, O₂: 625 Torr, H₂O: 0-0.5 Torr



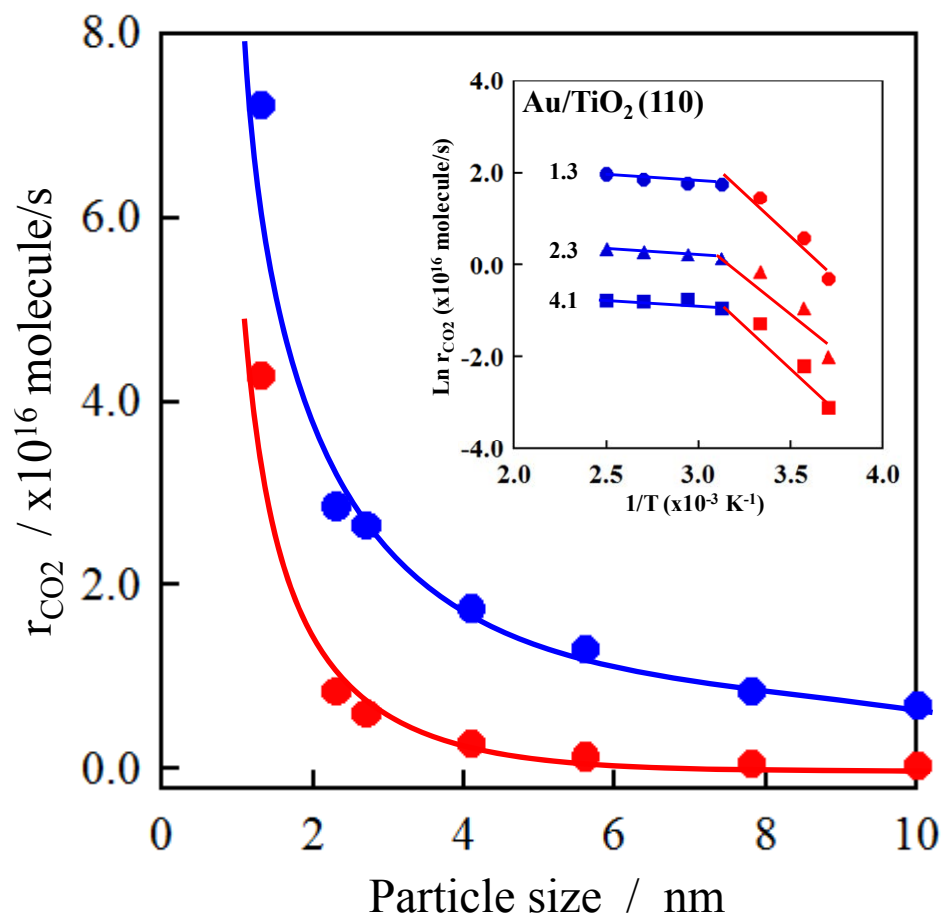
● : 300K, CO: 25Torr, O₂: 625Torr
 ● : 400K, CO: 25Torr, O₂: 625Torr



M. Haruta, The Chemical Record, 3, 75-87 (2003).

CO: 25Torr, O₂: 625Torr, H₂O: 0.1 Torr, Reaction temp.: 270 - 400 K

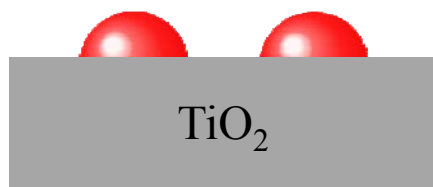
Au/TiO₂ (111)表面は, Au/TiO₂触媒の良いモデル



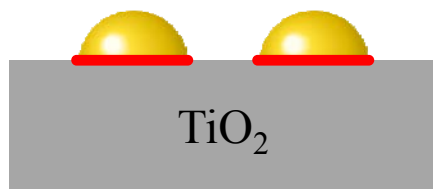
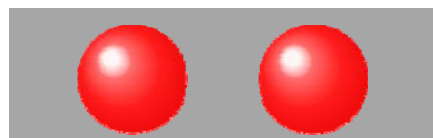
- : 300K, CO: 25Torr, O₂: 625Torr, H₂O: 0.1 Torr
- : 400K, CO: 25Torr, O₂: 625Torr, H₂O: 0.1 Torr

活性化エネルギーは変化無し → 金のサイズが違っても活性点は同じ

① サイズ効果なし, ② 活性点当たりの活性(TOF)は一定

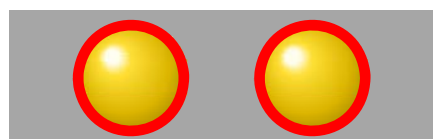


TOF-S: by normalizing the number of CO₂ molecules formed per second to the total number of exposed Au atoms at the gold particles.

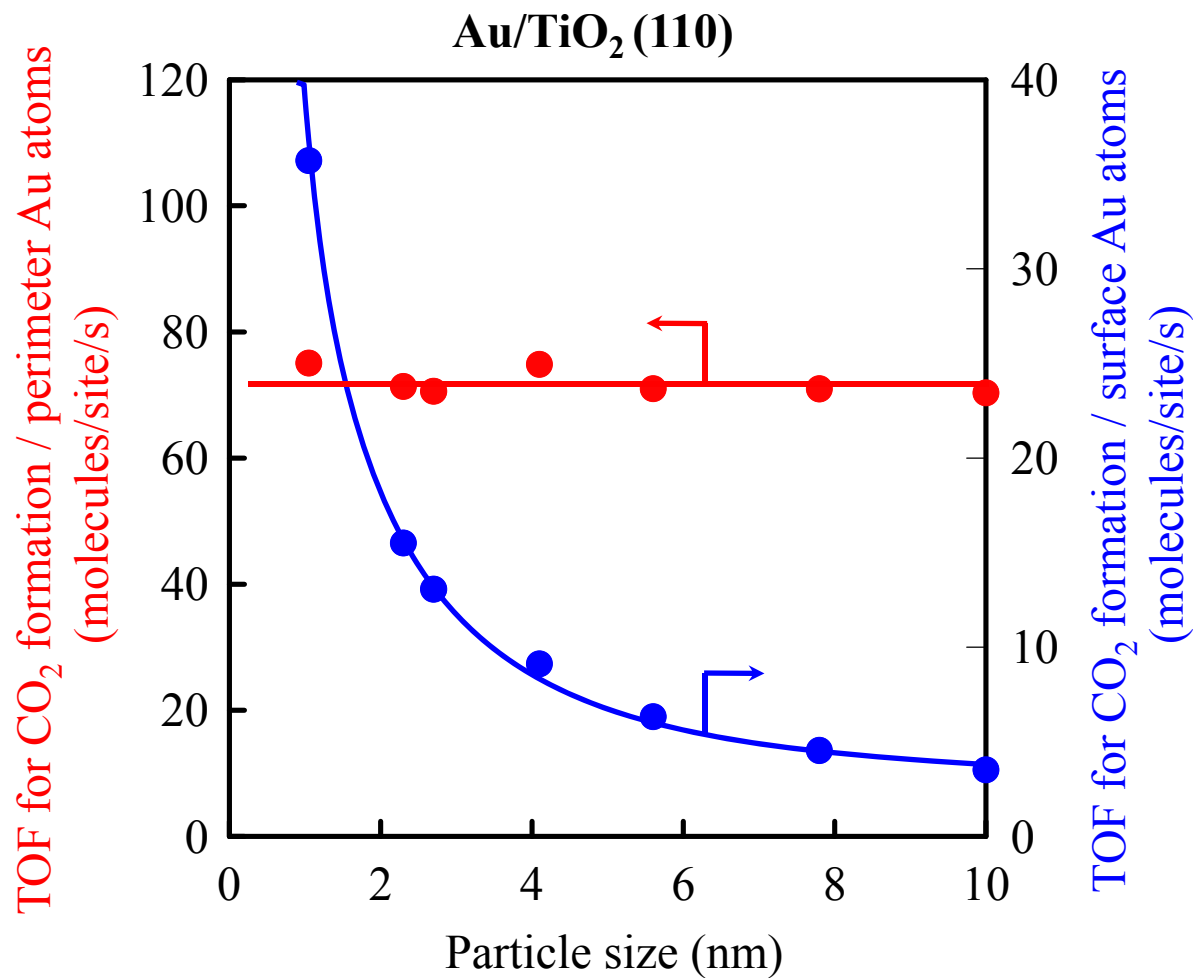


TOF-P: by normalizing the number of CO₂ molecules formed per second to the total number of gold atoms at the perimeter interfaces.

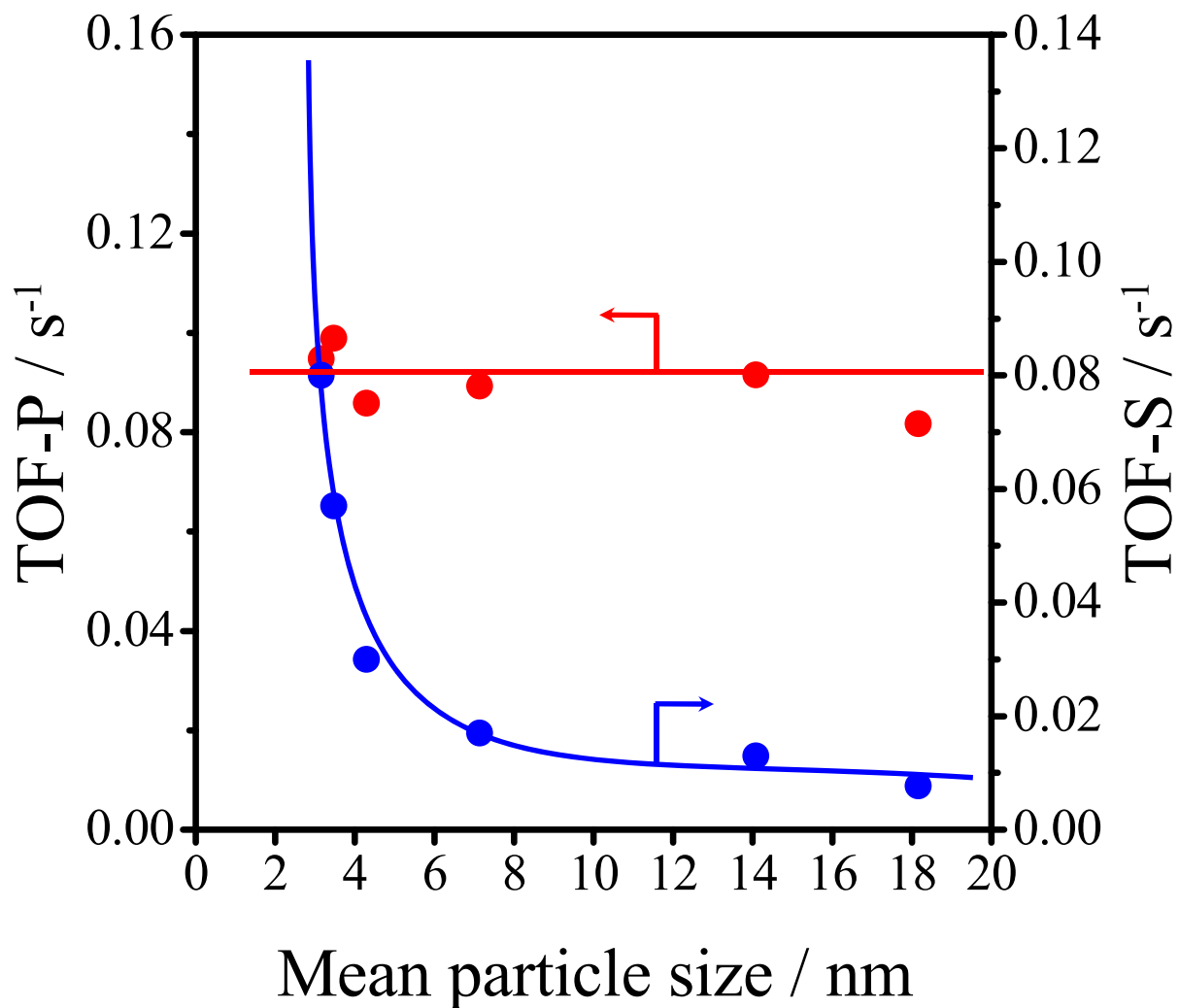
The number of gold atoms at the interfaces was estimated from the perimeter length of the particles and the gold interatomic distance.



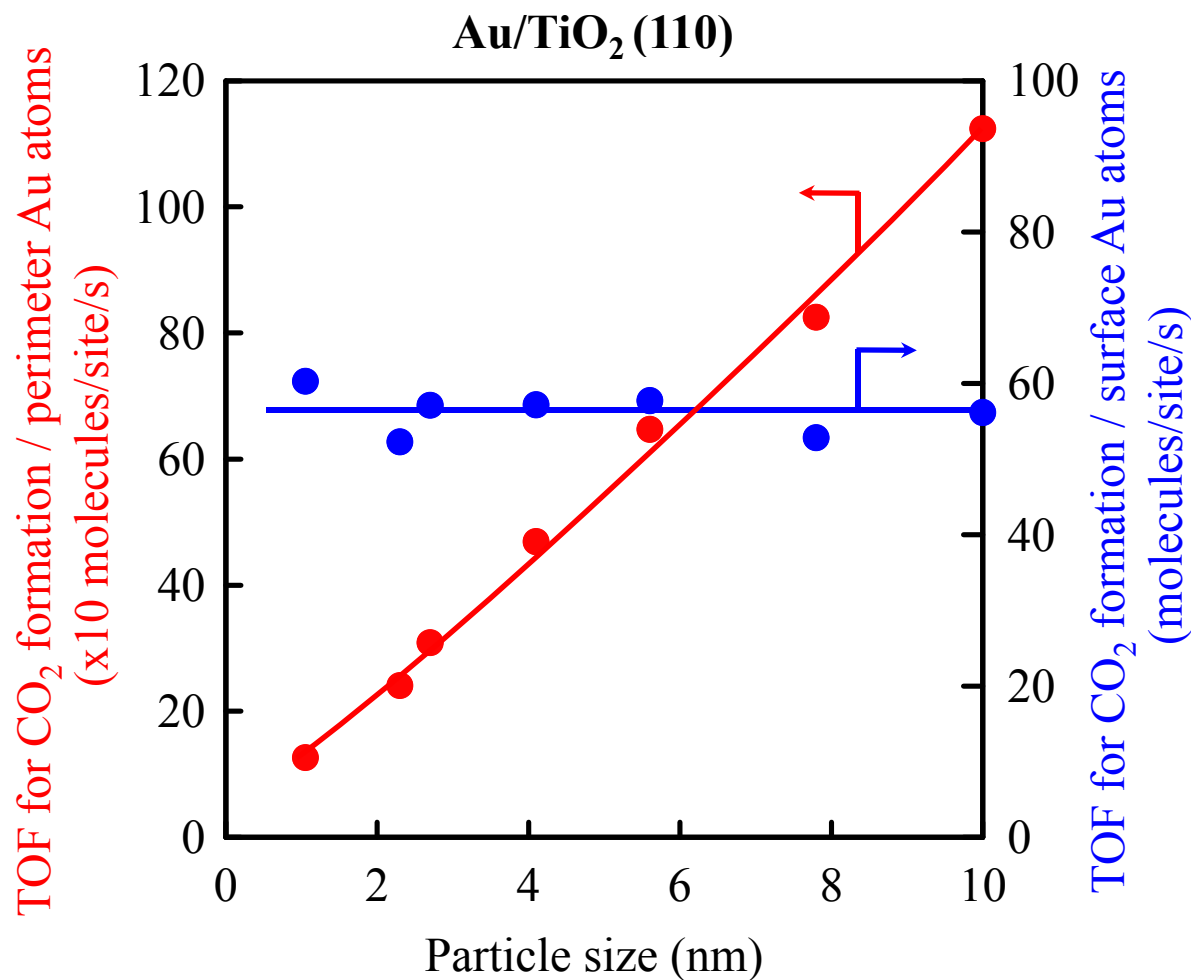
TOF-S, TOF-P vs Au particle size



活性点は, AuとTiO₂の接合界面

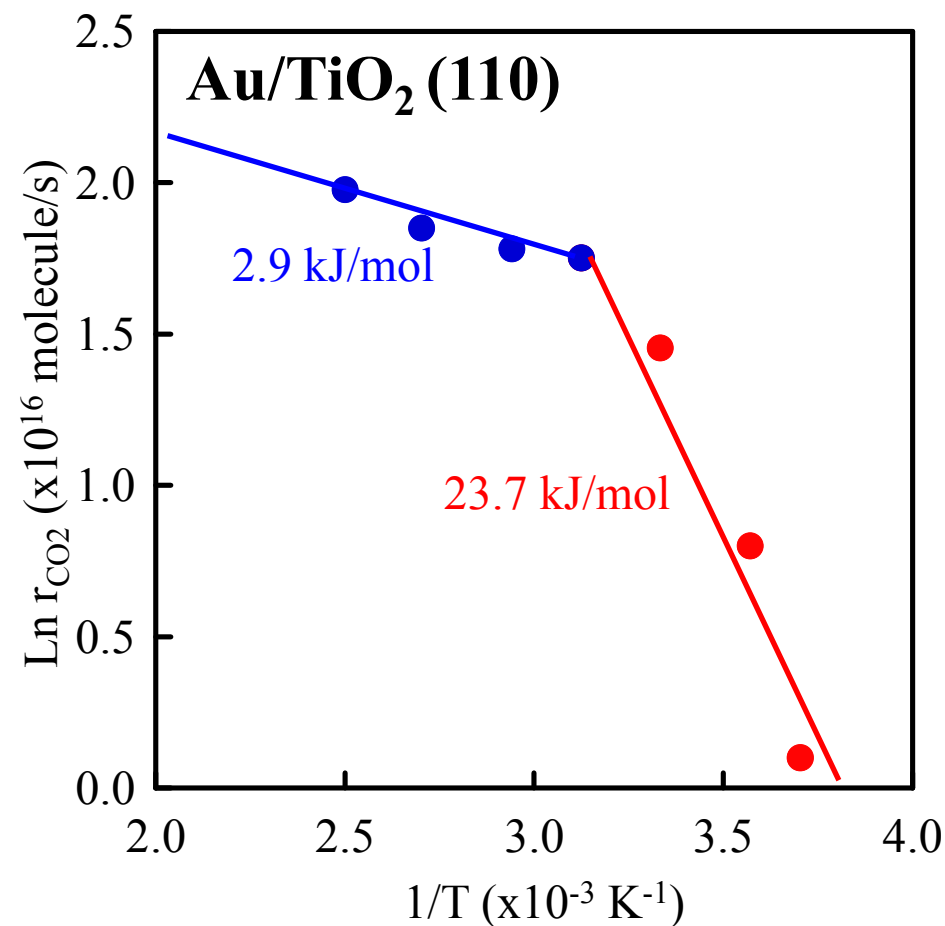


Au/TiO₂粉体触媒: サイズ効果ではなく接合界面が活性点



活性点は, Au表面

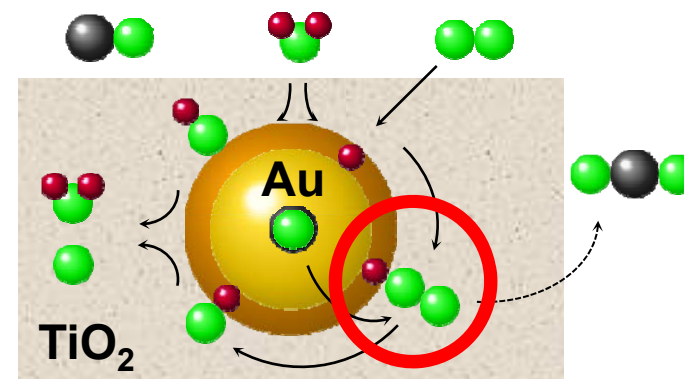
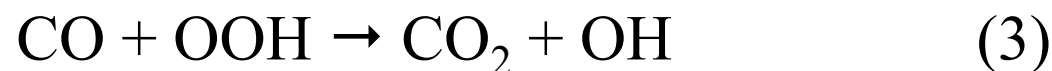
反応温度によって活性点異なる



反応温度で活性点が変わる

- 低温: Au-TiO₂ 接合界面 (水が必須)
- 高温: Au 金属表面

Au-TiO₂接合界面が活性点(Au^{δ+}-O^{δ-}-Ti) H₂Oが必須



Low temperature (< 320 K)

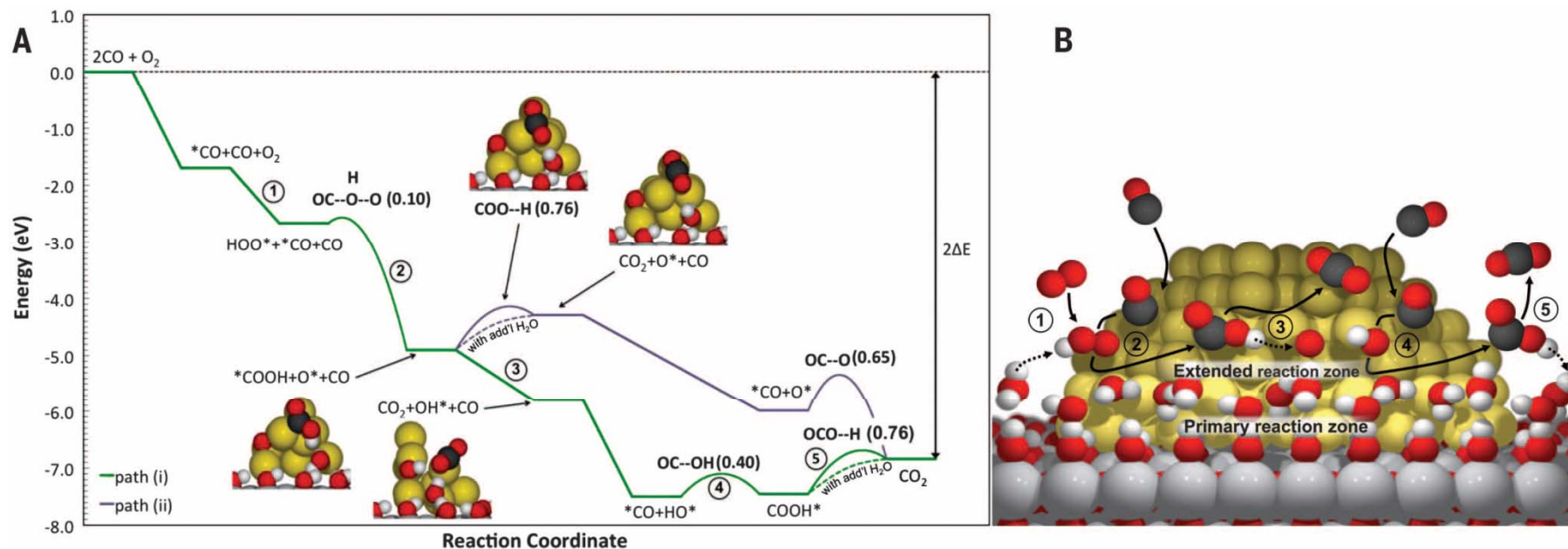
* Bongiorno, A.; Landman, U. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 106102-1-4.

Lee, S.; Molina, L. M.; López, M. J.; Alonso, J. A.; Hammer, B.; Lee, B.; Seifert, S.; Winans, R. E.; Elam, J. W.; Pellin, M. J.; Vajda, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1467-1471.

Huang, J.; Akita, T.; Faye, J.; Fujitani, T.; Takei, T.; Haruta, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7862-78566.

Du, Y.; Deskins N. A.; Zhang Z.; Dohnálek Z.; Dupuis M.; Lyubinetsky I. *Phys. Rev. Lett.* **2009. *102*, 096102-1-4.

Fujitani, Nakamura, Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 10144-10147, 2011.



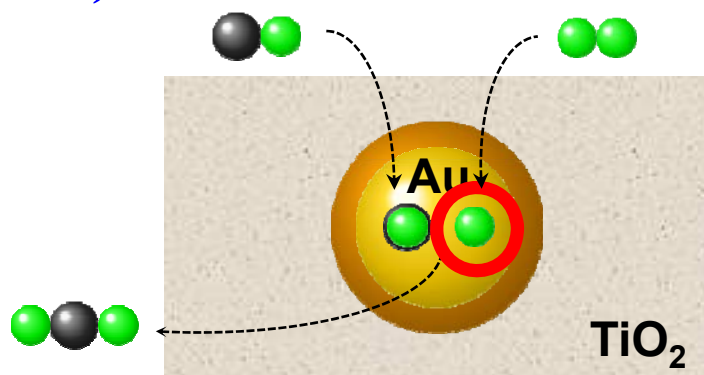
- ① $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$
- ② $\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HOO}$
- ③ $\text{HOO} + \text{CO} \rightarrow \text{COOH} + \text{O}$
- ④ $\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$
- ⑤ $\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH}$
- ⑥ $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{COOH}$
- ⑦ $\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$
- ⑧ $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Saavedra, Doan, Pursell, Grabow, Chandler, Science, 345, 1599-1602, 2014.

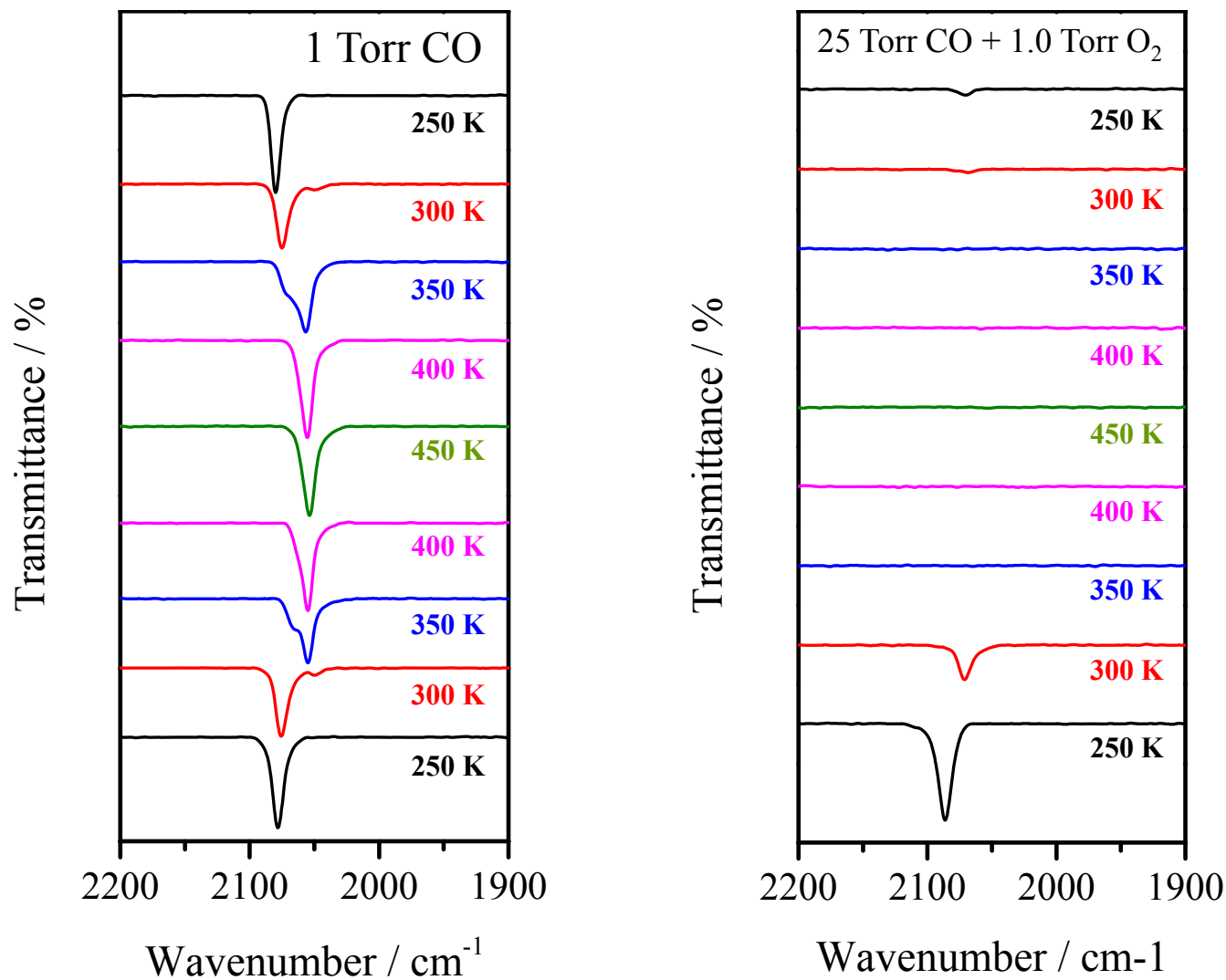
Surface	CO ₂ formation rate (x10 ¹⁶ molecules/s)		TOF (molecules/site/s) ^{c)}		Ea (kJ/mol)
	300 K ^{a)}	400 K ^{b)}	300 K ^{c)}	400 K ^{d)}	> 350 K
Au(111)	> 0.05	6.7	0.0	48.2	5.2
Au(100)	> 0.05	6.4	0.0	52.5	4.5
TiO ₂ (110)	0.0	0.0	0.0	0.0	—
Au/TiO ₂ (110) ^{e)}	4.3	7.2	73.7	47.8	2.9

a) CO: 25Torr, O₂: 625Torr, H₂O: 0.1 Torr, b) CO: 25Torr, O₂: 625Torr, c) CO₂ formation / perimeter Au atoms, d) CO₂ formation / surface Au atoms
 e) Au: 1.3 nm, 1 ML

Au/TiO₂(110)のKineticはAu単結晶と一致 → 活性点は金属Au

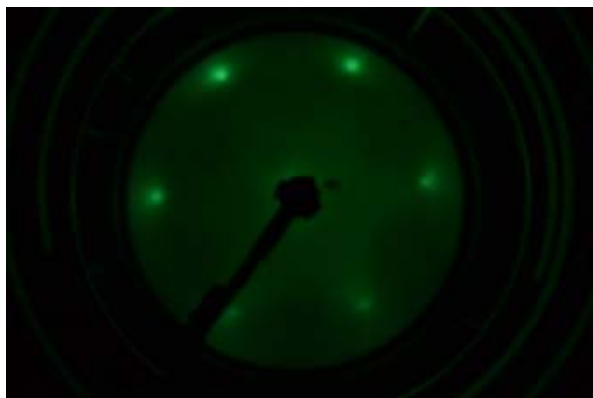


High temperature (> 320 K)



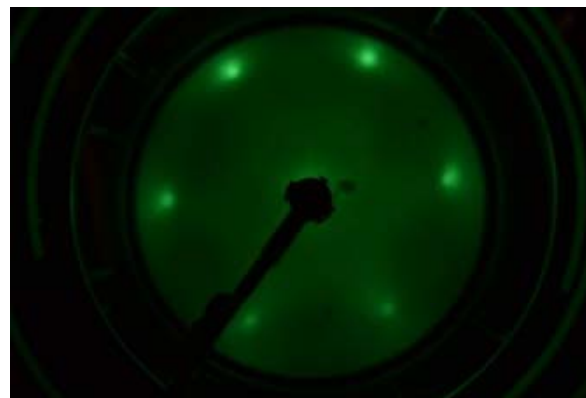
酸素が共存(反応雰囲気下)するとCO吸着ピークが消出

25 Torr CO at 450 K



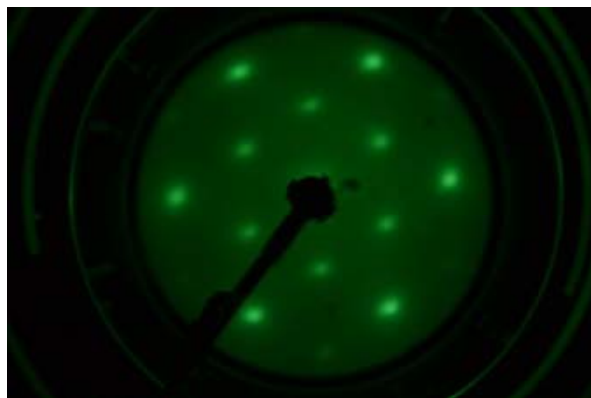
(1×1)

1 Torr O₂ at 450 K



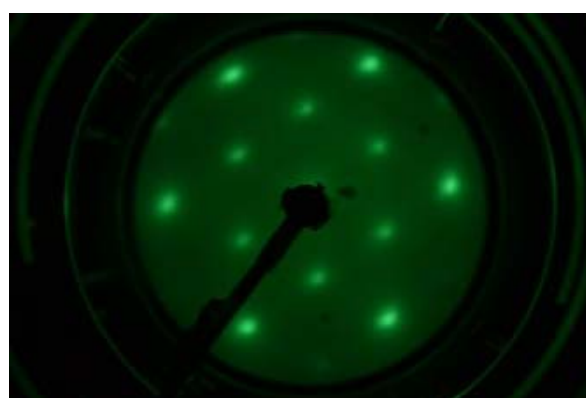
(1×1)

25 Torr CO + 0.1 Torr O₂ at 450 K



$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

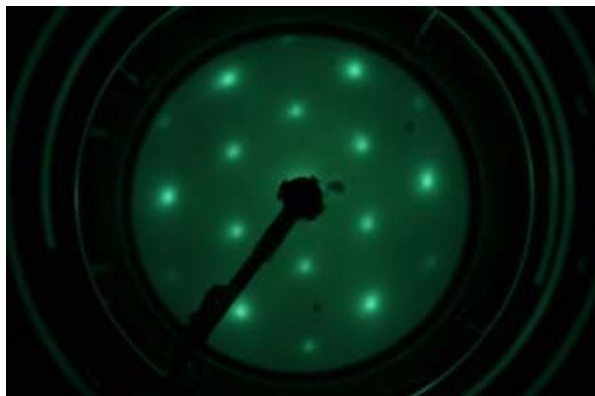
25 Torr CO + 1.0 Torr O₂ at 450 K



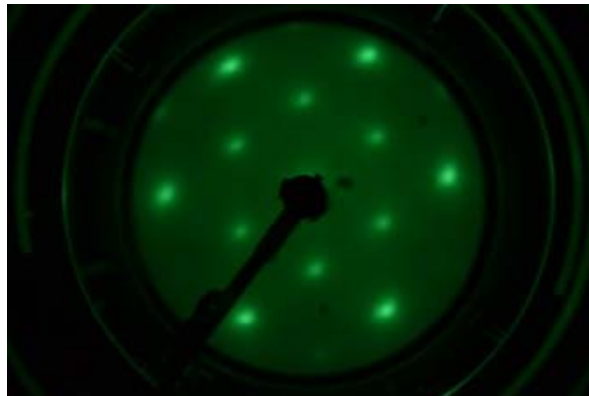
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

After 25 Torr CO + 0.1 Torr O₂ exposure

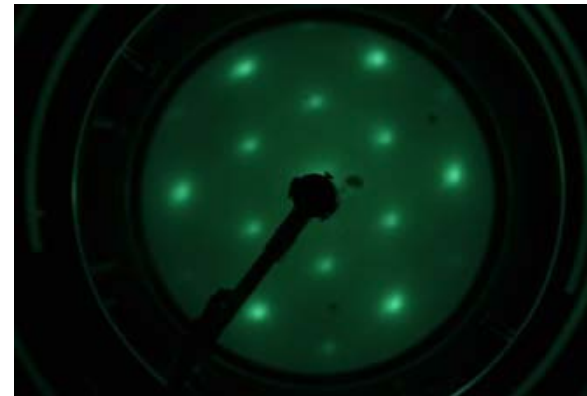
450 K



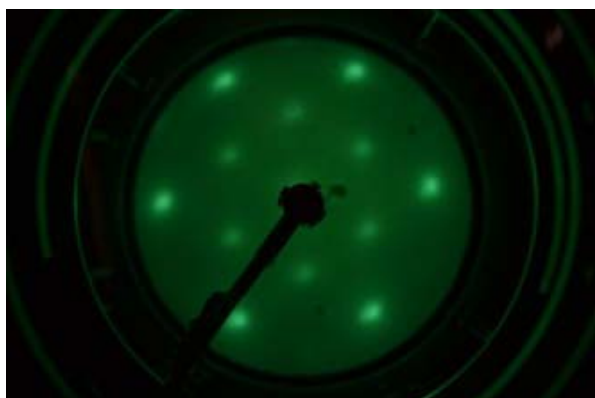
400 K



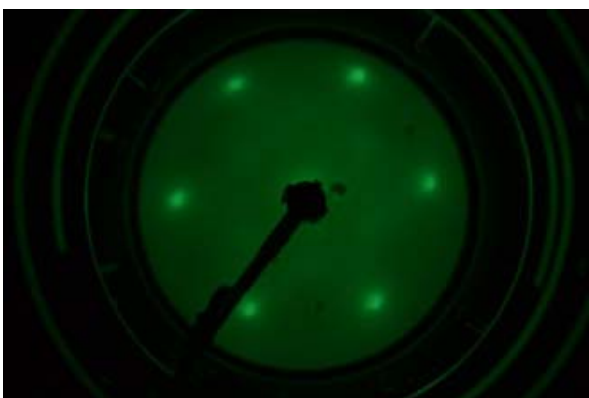
370 K



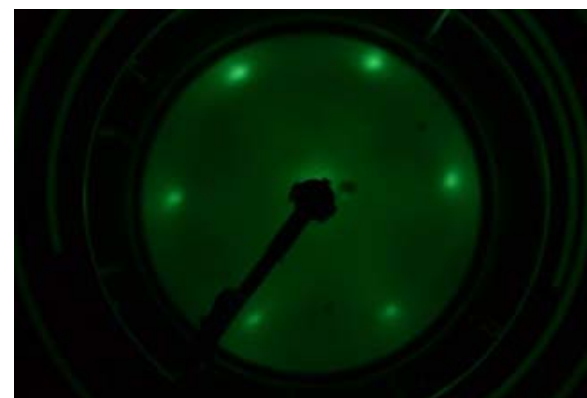
320 K



300 K

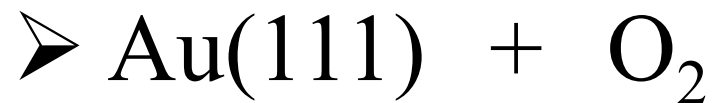


270 K



320 K以上で $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ が観察

($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° 構造

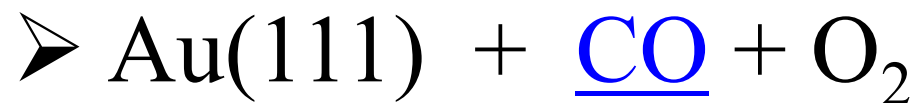


(O₂ > 1 bar, 1070 K)

Appl. Phys. Lett. 66, 935-937, 1995.

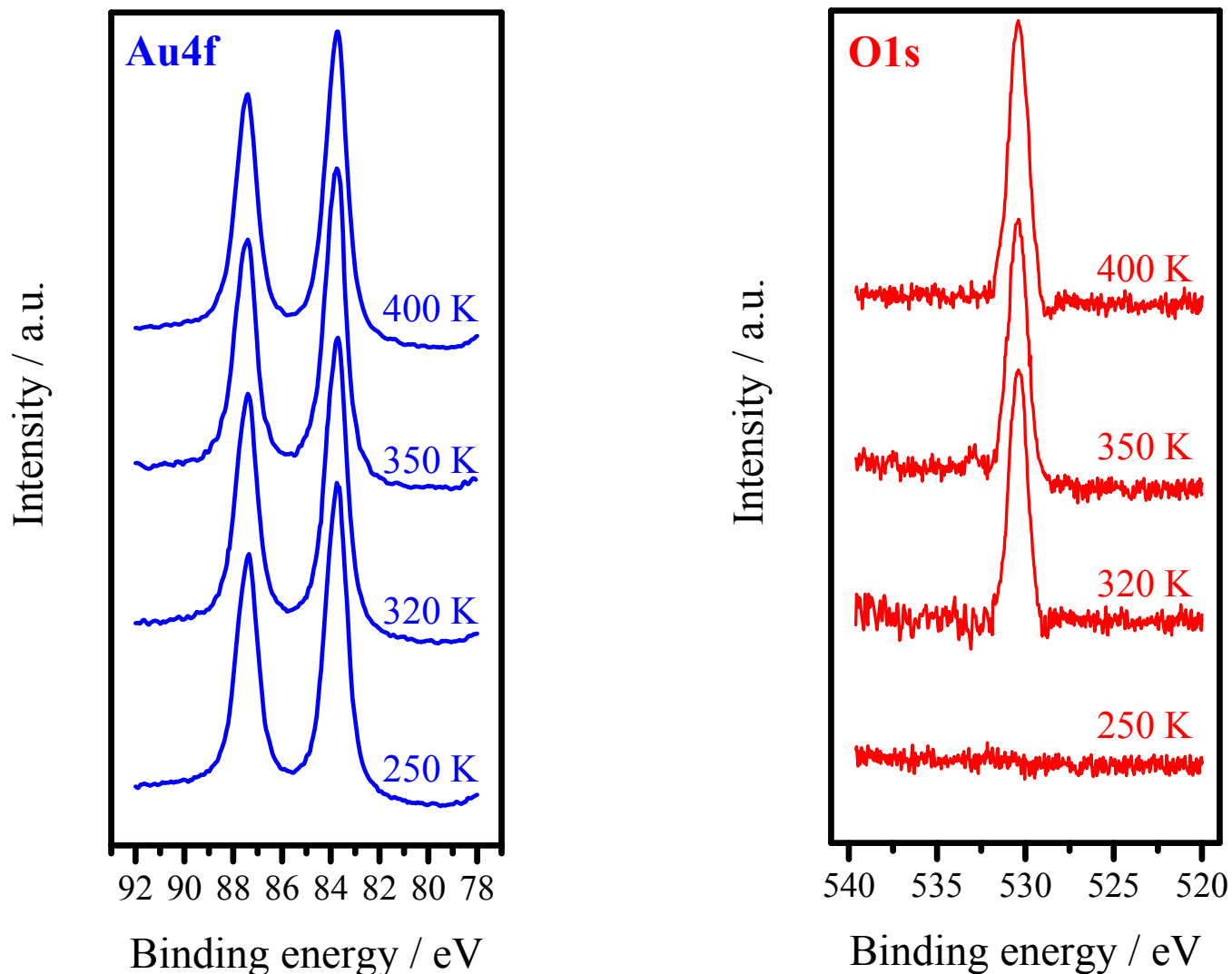
Surf. Sci. 355, 1-12, 1996.

Surf. Sci. 401, 469-475, 1998.



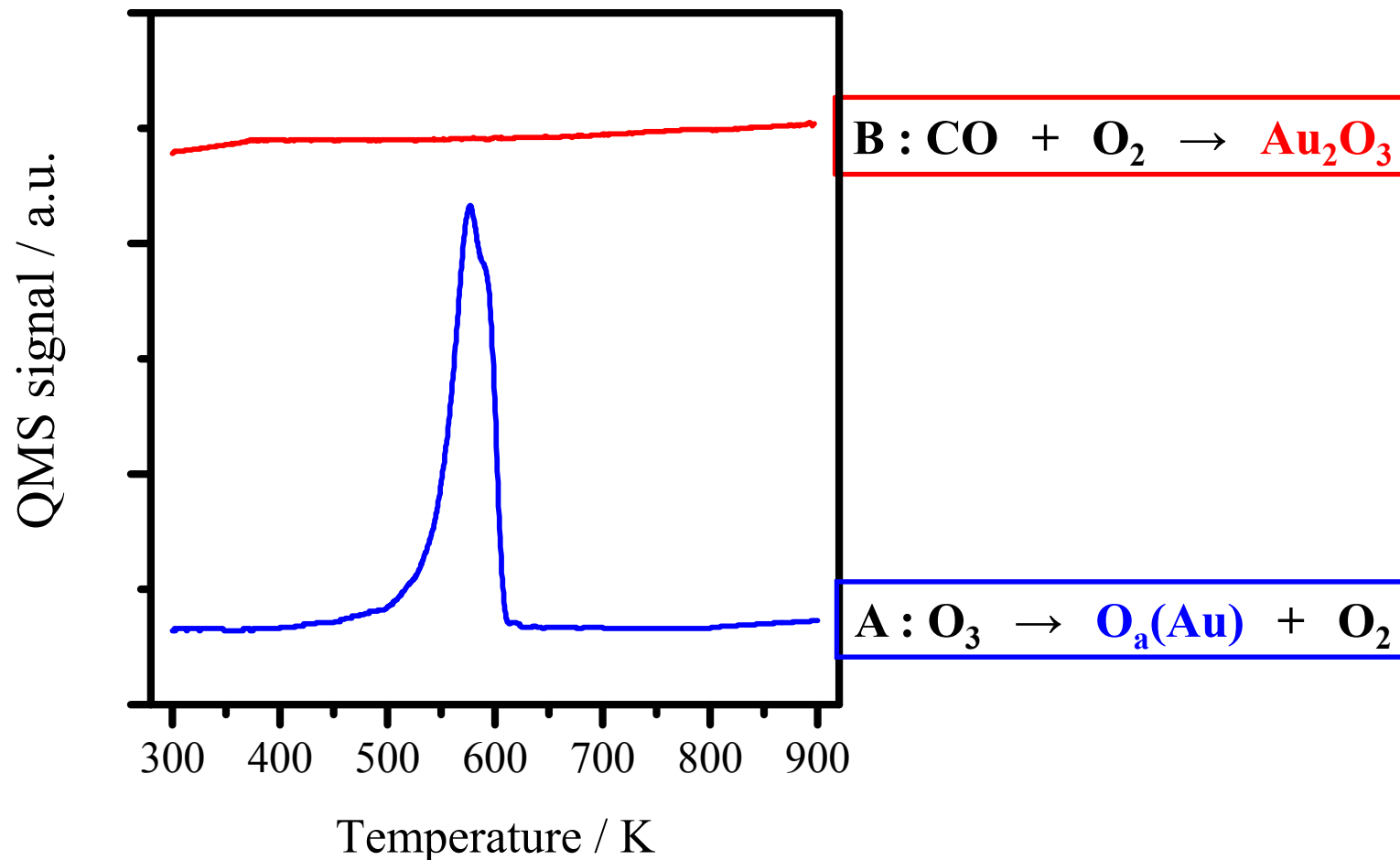
(CO > 10 Torr, O₂ > 0.1 Torr, > 320 K)

After 25 Torr CO + 0.1 Torr O₂ exposure at various temperature



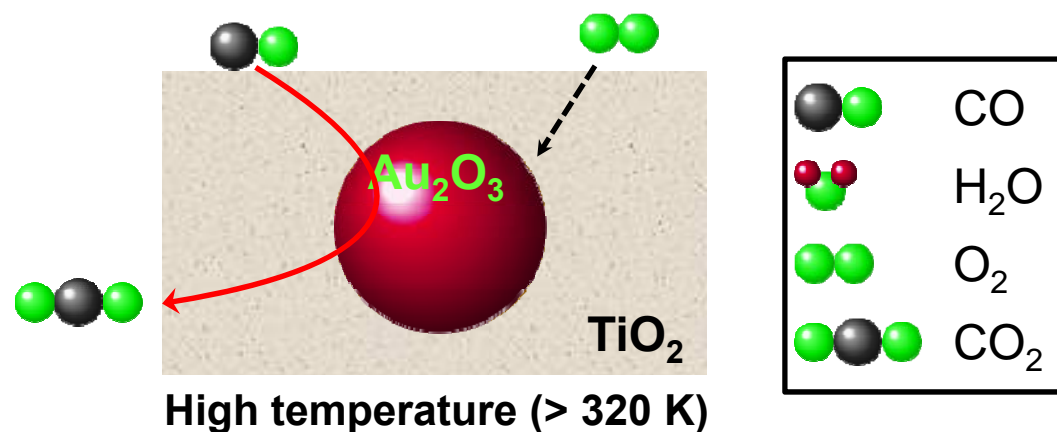
Au4f: 全く変化無し, O1s: 530.4 eV付近にピーク, 文献値からAu₂O₃の酸素のピークに帰属
酸素の被覆率は, 表面Au原子に対してほぼ1.5 → 1層のAu₂O₃膜を形成している可能性

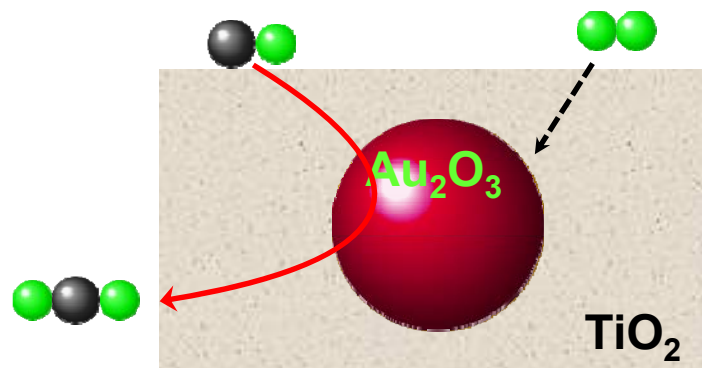
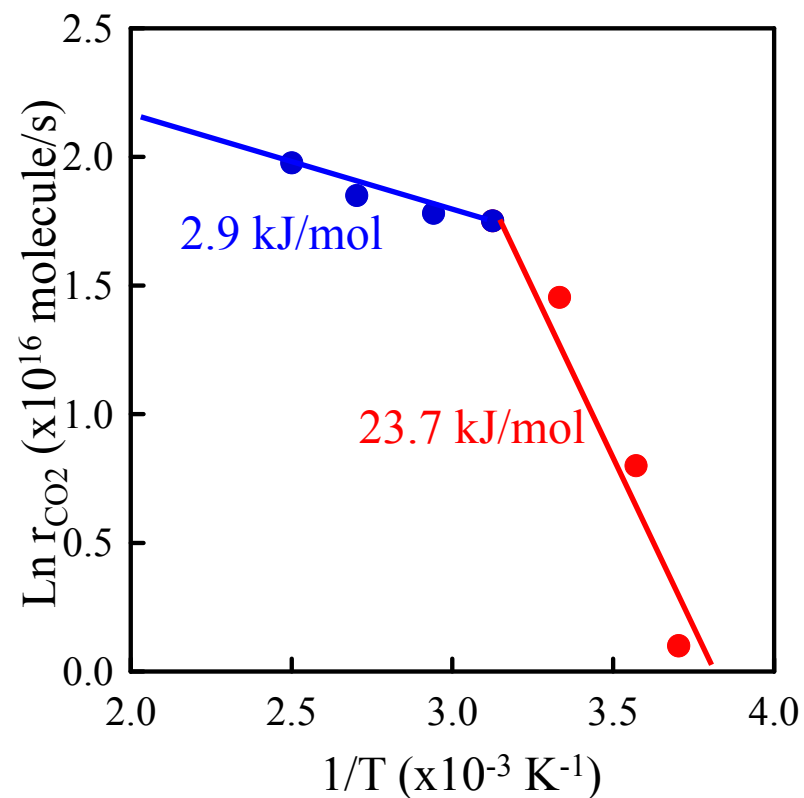
A: O₃ exposure surface, $\Theta_{\text{O}}=1.1$, B: After 25 Torr CO + 1 Torr O₂ exposure at 400 K



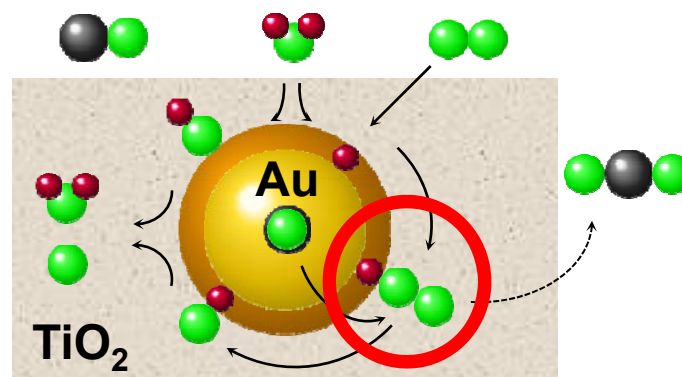
O₃からの原子状酸素は、580 K付近で脱離、CO + O₂からの酸素は脱離しない
表面の酸素は、原子状酸素ではなく、Au酸化物の酸素

- Au表面は，反応条件下で Au_2O_3 表面を形成
- COの吸着でAu表面が再構成
- Au_2O_3 は表面近傍に存在
- 反応中，Au表面にはCO吸着が認められない





High temperature (> 320 K)



Low temperature (< 320 K)

技術を社会へ
Integration for Innovation



独立行政法人
産業技術総合研究所

ご清聴ありがとうございました