

平成 22 年 6 月 23 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008 ~ 2009

課題番号：20760440

研究課題名(和文) 金/ペロブスカイト結晶ナノ・ヘテロ触媒の界面構造解析

研究課題名(英文) Interface characterization of Au/Perovskite nano-hetero catalysts

研究代表者

市川 聡 (ICHIKAWA SATOSHI)

大阪大学・ナノサイエンスデザイン教育研究センター・特任准教授

研究者番号：80403137

研究成果の概要(和文):

SrTiO₃単結晶を TEM 観察用にイオン研磨によって薄片化した後, Au を真空蒸着によって担持し, Au/SrTiO₃ モデルナノヘテロ触媒を作製し, 高分解能電子顕微鏡による界面構造解析, 電子線ホログラフィー法による平均内部ポテンシャルの評価を行った. 格子ミスマッチは Au/TiC の 6.1% と比べて小さいにもかかわらず, エピタキシャルな関係にある Au ナノ粒子は見られなかった. また, サイズの小さい金粒子では, Au/TiO₂, Au/TiC 系と同様に平均内部ポテンシャルが 35V 以上となりバルクでの値 (21-23V) と比べて大きな値となることがわかった.

研究成果の概要(英文):

We made Au/SrTiO₃ nano-hetero catalysts by the vacuum evaporation method (VE) in order to create new nano-hetero interfaces and characterized in nano-scale by high resolution electron microscopy (HREM) and electron holography. Au particles with the size over 2nm were deposited on SrTiO₃ (001) and (011) planes with no orientation relationship in spite of the small mismatch of lattice constant. The mean inner potential of the Au nano particles on SrTiO₃ also exhibit the size dependence. When the size of Au particle is smaller than 4nm, the mean inner potential of Au increased gradually as the size decreases. When the size is smaller than 3nm, the mean inner potential of the Au is over 35V.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：ナノ結晶材料学、電子顕微鏡学

科研費の分科・細目：工学・金属物性

キーワード：ナノ粒子触媒、電子顕微鏡、電子線ホログラフィー、金触媒

1. 研究開始当初の背景

貴金属担持触媒は燃料電池の電極触媒などのクリーンエネルギー分野や自動車の排ガス触媒などの環境分野などでも重要なキーテクノロジーを担っている。その起源に着目すると、(i)ナノ粒子の表面自体が活性なもの、(ii)特定の無機物上に担持されることにより機能発現するものと大別できる。前者の代表は白金で、後者の代表は金である。金触媒に関しては、担体とのヘテロ界面での相互作用および金属ナノ粒子のサイズ効果が、触媒機能発現および触媒活性のサイズ依存性の鍵になっていると考えられているが、それらのメカニズムは未解明である。近年当該申請者は、金/チタニア系触媒における金ナノ粒子の平均内部ポテンシャルが金粒子サイズに強く依存して変化すること、そのサイズ依存性は、金/炭酸化チタン界面のストイキオメトリによって挙動が異なることを見いだした。これらは、(1)サイズ減少に伴って二酸化チタン上の金粒子の電子状態がバルクとは大きく変化すること、(2)界面での電荷移動等の強い相互作用があることを強く示唆している。一方、金の面心立方晶と類似した結晶構造を有する炭化チタンを担体としたモデル触媒において、炭化チタンの非極性面である(001)面上に担持された金ナノ粒子は、格子定数が約 6% 異なるにも関わらず、(002)[010]Au//[(002)[010]TiC な方位関係を有し、コヒーレントな界面を形成することが見いだされた。また界面近傍で金ナノ粒子と炭化チタン担体の双方で格子ミスマッチの緩和をしていることが観察されている。これらのことより、金/炭化チタン系では強固な界面を形成することが予測され、そのナノ・ヘテロ界面の効果、さらにコヒーレントな界面を形成することで金ナノ粒子内に導入される格子歪みにより、特異な電子状態が現れ、新たな触媒作用が期待される。さらに金の平均内部ポテンシャルの粒子サイズ依存性は、チタンリッチなチタニア上に担持したものと類似した挙動を示すことから、金粒子は炭化チタンのチタンと強く結合していることが推測される。

一方、ペロブスカイト結晶であるチタン酸ストロンチウムは立方晶のペロブスカイト構造であり、格子定数は $a=3.905$ で、金の格子定数 (4.078) と比べると、金よりも小さい。それ故、それぞれの面にコヒーレントに金ナノ粒子が担持される仮定すると、(001)面に担持された場合では界面近傍で金ナノ粒子に圧縮応力が働くことが期待される。

2. 研究の目的

本課題では、上記のような結晶学的異方性を有するチタン酸鉛やチタン酸バリウムなどの変位型ペロブスカイト結晶を担体として用い、真空プロセスによって金を担持し、モデル触媒を作製する。さらにその金ナノ粒子の形状、ナノ・ヘテロ界面の原子構造について、高分解能分析電子顕微鏡を用いた原子スケールでの構造解析を行い、金ナノ粒子と担体がエピタキシャルな界面を形成するか否か、また、格子定数の差による歪み緩和の様子について重点的に調べる。電子線ホログラフィー法を用いた金ナノ粒子の平均内部ポテンシャル測定を行い、そのサイズ依存性、面方位依存性、内部歪みとの関連について明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試料作製

単結晶および多結晶のバルクのチタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムを担体として真空プロセスで金を担持する。透過電子顕微鏡観察を前提に考えて、蒸着前に、単結晶担体を機械研磨およびイオン研磨で薄片化した後に貴金属の蒸着を行った。

(2) 高分解能法による金/ペロブスカイト結晶ナノ・ヘテロ界面の原子構造解析

上記の手法で作製した金/ペロブスカイト結晶ナノヘテロモデル触媒を、高分解能電子顕微鏡法で、担持された金ナノ粒子の粒子形状、担体との方位関係、界面近傍の歪み等について原子スケールで詳細に検討した。

(3) 電子線ホログラフィー法を用いた平均内部ポテンシャルの評価

電子線ホログラフィー法を用いてチタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムなどのペロブスカイト結晶担体上に担持した金ナノ粒子の平均内部ポテンシャルを測定し、金ナノ粒子サイズとの関係を調べ、既に行っている金/チタニア、金/炭化チタン、金/グラファイト等の系と比較検討した。

4. 研究成果

SrTiO₃<001>単結晶を TEM 観察用にイオン研磨によって薄片化した後、Au を真空蒸着によって担持して作製した Au/SrTiO₃ モデルナノヘテロ触媒を観察した結果、金の粒子径が

2nm よりも大きい場合 ,基板の SrTiO₃ とエピタキシャルな関係にある Au ナノ粒子は全く観察されなかった .

Au と SrTiO₃ の格子ミスマッチは約 4.3% SrTiO₃ 基板の方が大きい . Au/TiC の場合は , 6.1% とミスマッチの量は大きい , 大小関係は逆で , TiC 基板の方が大きい格子定数を有する .

このことは , Au ナノ粒子が格子ミスマッチを緩和する役割する場合 , Au/SrTiO₃ 系では Au 内部には圧縮ひずみ , Au/TiC 系では引っ張りひずみが負荷されることになる . レナードジョーンズのポテンシャルに代表されるように , 原子間距離が安定位置から短くなると急激にそのポテンシャルエネルギーは増大するが , 安定位置から長くなる場合は , 短くなる場合に比べてエネルギーの増加量は小さい . それ故 , Au/SrTiO₃ 系においては , コヒーレントな界面を形成した場合 , Au 粒子内に導入される圧縮ひずみが大きくなるので , コヒーレントな界面は形成せず , 特定の方位関係を有しないと考えられる .

同様に , BaTiO₃ 上に担持した場合も , 特定の方位関係は無く , ランダムな方位の界面を形成することがわかった .

一方 , さらにサイズの小さい 1nm 以下の領域では , 図 1 に示すような , Au(220) [001] // SrTiO₃(110) [001] なエピタキシャルな関係を有するものが観察された .

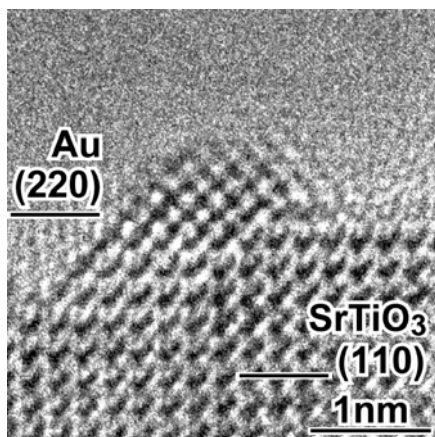


図 1 Au/SrTiO₃ の高分解能像

電子線ホログラフィー法を用いて , 様々な粒子サイズの Au ナノ粒子の平均内部ポテンシャルを計測した結果 , 他の系と同様に粒子サイズ依存性が見いだされた . 図 2 に示すような 3.8nm の粒子では , 平均内部ポテンシャルは 24V と計算され , バルクでの実験値 (21-23V) と差異はみられない . しかし , サイズの小さい 2.2nm の Au ナノ粒子では , Au/TiO₂ , Au/TiC 系と同様に平均内部ポテンシャルが 34 V となり (図 3) バルクでの値と比べて大きな値となることがわかった .

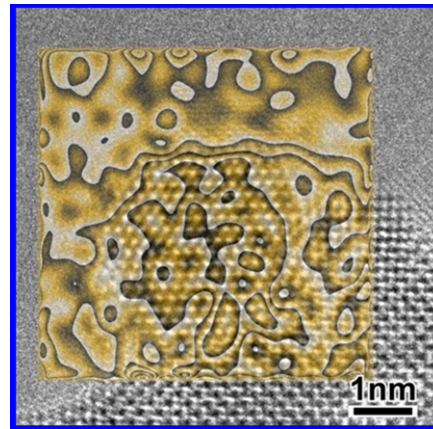


図 2 Au/SrTiO₃ の再生位相像 (3.8nm)

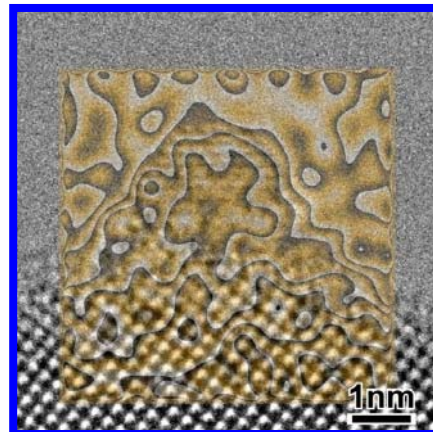


図 3 Au/SrTiO₃ の再生位相像 (2.2nm)

粒子径と平均内部ポテンシャルの関係を図 4 にまとめた . 粒子サイズが 3nm よりも小さくなると , 平均内部ポテンシャルは変化し始める . この傾向は , 析出沈殿法で作製した Au/TiO₂ 系の挙動に近い . このことは , SrTiO₃ の表面構造が低指数面の (001) 面も (110) 面も酸素リッチな状態で , 酸素リッチな作製条件の TiO₂ に近いことに起因すると考えられる .

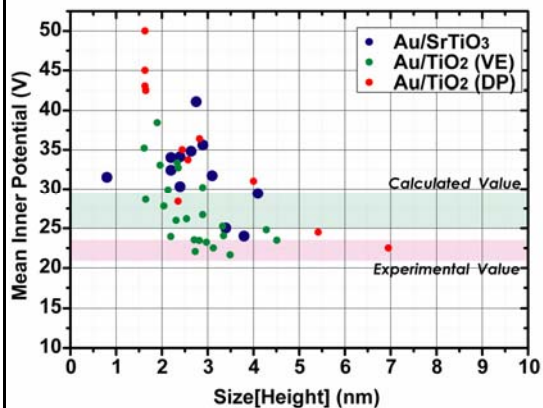


図 4 粒子径と平均内部ポテンシャルの関係

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計2件)

S. Ichikawa, S. Takeda, T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama, Electron holographic and HREM characterization of Au/SrTiO₃ nano-hetero catalysts, Materials Research Society 2009 fall meeting, 2009年11月30日, Boston(U.S.A)

市川 聡, 竹田精治, 秋田知樹, 田中孝治, 香山正憲, Au/SrTiO₃ ナノヘテロ触媒の界面構造評価、日本金属学会春季大会、2009年3月29日、東京工業大学(東京)

6. 研究組織

(1)研究代表者

市川 聡 (ICHIKAWA SATOSHI)
大阪大学・ナノサイエンスデザイン教育研究センター・特任准教授
研究者番号：80403137

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：