

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656031

研究課題名(和文) 金ナノ粒子触媒の膨張する界面の活性メカニズムの解明

研究課題名(英文) Catalytic Activity of Expanded Interface between Gold Nanoparticle and Titania Substrate

研究代表者

田中 崇之 (TANAKA, Takayuki)

東京工業大学・量子ナノエレクトロニクス研究センター・助教

研究者番号：10367120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：チタニア基板に担持された直径4nm以下の金ナノ粒子(金/チタニア)の触媒活性機構を解明するため、吸着分子の反応過程や余剰電子の供給源について研究した。余剰電子の供給源とされる格子間チタンを収差補正透過電子顕微鏡で直接観察し、金/チタニアの界面周縁に格子間チタンが集積していることを明らかにした。金/チタニアで酸素暴露時におこる界面膨張の報告は、この格子間チタンと酸素分子の反応で膨張界面を形成すると考えるとよく説明できる。さらにガス雰囲気で取得したカソードルミネッセンススペクトルに基づき、金/チタニアで形成される膨張界面に含まれる共鳴電子状態(超酸化物)がCO酸化反応を促進するモデルを提案した。

研究成果の概要(英文)：We have studied catalysis of gold nanoparticles on TiO₂ (Au/TiO₂). We directly observed interstitial Ti ion, which has been proposed as a source of an excess electron for O₂ activation. Interstitials exist at an interface and/or perimeter of Au/TiO₂, whereas they are deficient in a peripheral region of the gold nanoparticles. The interstitials concentrated into the Au/TiO₂ interface are consistent with the previous report of the growth of Au/TiO₂ interface in O₂ exposure, because interstitials react adsorbed O₂ to form Ti(1-x)O₂ structure, x>0. The interstitial ions at the perimeter/interface of Au/TiO₂ are a promising candidate of a source of an excess electron for O₂ activation in CO oxidation catalysis. Based on cathode luminescence spectra of Au/TiO₂ taken in CO, O₂ and CO+O₂, we proposed a model that superoxide of Ti(1-x)O₂ promotes CO oxidation catalysis.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：分科(応用物理学・工学基礎)・細目(薄膜・表面界面物性)

キーワード：ナノ粒子触媒 表面界面物理学 触媒環境科学 透過電子顕微鏡 電子エネルギー損失分光法 カソードルミネッセンス分光 余剰電子

1. 研究開始当初の背景

(1) 金ナノ粒子触媒は低温でCO酸化反応(2CO+O₂→2CO₂)の活性を持つ特長がある。この触媒の活性は、余剰電子の供給により酸素分子が活性化して発現することが定説になってきているが、吸着分子の反応過程や余剰電子の供給源については現在でも決着がしていない。

(2) 提案者は、金ナノ粒子を担持したチタニア(金/チタニア)を酸素雰囲気中で“その場”観察し、金ナノ粒子とチタニア基板の界面が膨張することを見出した。格子間チタンイオンの界面への移動が余剰電子の供給を増強し、界面活性が生じるのではないかと考えるに至った。

2. 研究の目的

金属ナノ粒子触媒基板の金属イオンの移動による気体反応サイクルの促進メカニズムを探る。

3. 研究の方法

(1) 収差補正電子顕微鏡で格子間チタンイオンの一つ一つを観察して濃度分布情報を取得し、格子間チタンイオンから酸素分子への電子移動の有無をエネルギー準位の変化で捉える。

(2) チタニア(TiO₂)基板に担持された直径4nm以下の金ナノ粒子における金/チタニア界面でガス吸着時に誘起される構造や電子状態の変化を、環境電子顕微鏡による“その場”観察と“その場”カソードルミネッセンス(CL)分光で研究する。

4. 研究成果

(1) 収差補正電子顕微鏡を使用して、TiO₂結晶内や金/チタニア近傍の格子間チタンイオンを直接観察した。図1(a)はチタニア基板表面のTEM像である。TiO₂(001)の最表面にある格子間チタンイオンが見える。このように格子間チタンイオンの有無が明瞭に観察され、さらに輝点の強度を解析することで奥行き方向にある格子間チタンイオンの数も決定できる。

図2(a)は同様に観察した金/チタニアのTEM像である。図2(b)は、図2(a)からバックグラウンドを除去した像である。格子間チタンの輝点が観察され、輝点の強度は格子間チタンの数に対応する。マルチスライス法によるTEM像のシミュレーションと比較することで、奥行き方向の格子間チタンの数 *m* は決定された。格子間チタンイオンは金粒子の周辺で減少した格子間チタン欠損領域(Interstitial deficient zone)がある一方で、界面周縁(perimeter)に格子間チタンイオンが集まっているのがわかる。

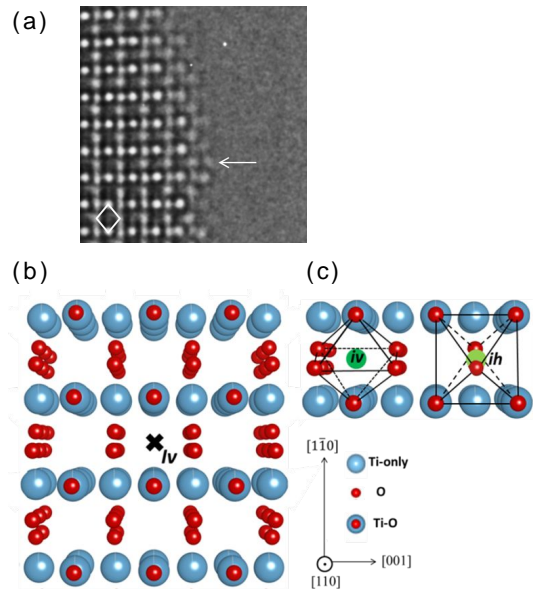


図1 (a) [110]方向から観察したチタニア基板のTEM像。原子が輝点で見えるフォーカス条件で観察した。図中に示す菱形の中心が格子間サイトである。矢印で示した格子間サイトに輝点が見える (b) [110]方向から観察したTiO₂(ルチル型)の結晶モデル。Xで示した位置が格子間サイト(iv)である。(c) 格子間チタンイオン(iv, ih)の構造モデル

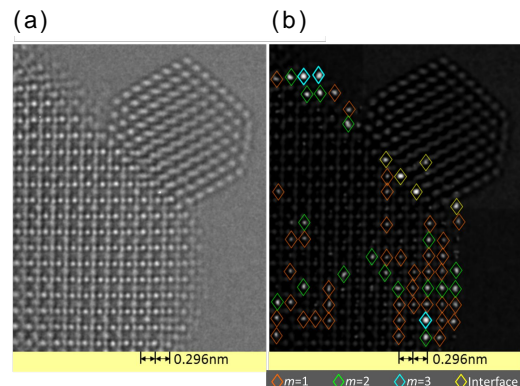


図2 (a) 金/チタニアのTEM像。図1(a)と同じ結晶方位から同じフォーカス条件で観察した。(b) 図2(a)からバックグラウンドを除去した像。輝点が見える位置を菱形で示した。輝点の強度の弱い方からオレンジ、緑、青で色分けした。金とチタニアが重なる領域の輝点を黄色の菱形で示した

図3はTEM像から解析した金/チタニア(a)とチタニア表面(b)の格子間Tiイオンの濃度分布である。図3(b)で示すように、格子間チタンイオンはチタニアの結晶端に集まっている様子が見える。一方で、図3(a)では金粒子の周辺で格子間チタン欠損領域が存在する。他方で、図2(b)で示したように、金/チタニアの界面周縁部(perimeter)には格子間チタンイオンが存在する。

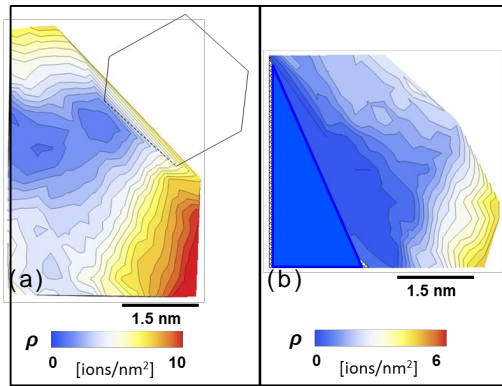


図3 TEM像から解析した格子間Tiイオンの濃度分布。(a) 金/チタニア。六角形は金粒子の位置を示す。(b) チタニアのTEM像。図2(b)の黄色の格子間チタンイオンの輝点は解析から除いている。

このように格子間チタンは金/チタニアの界面周縁に集合するので、酸素ガスが導入されたときには、AuとTiO₂の界面にTiとOの化合物(Ti_{1-x}O₂, x > 0)が成長するという報告を良く説明できる。さらに、EELS計測では成長したTi_{1-x}O₂相の酸素がO^{y-}イオン(y < 1.5)となっていることが示されたので、酸素ガスで被爆されたAu/TiO₂周縁にはO₂^{y-}イオン(y = 0.5)が生成されるというシナリオとも整合する。

(2) 金/チタニアをCOガス単独で被爆させたときのCO分子の振る舞いを“その場”観察した。COガス導入前にはなかったアモルファス被膜が金ナノ粒子を包み込むように形成されていくことが見出された。このアモルファス被膜は格子状の構造は観察されない。酸素雰囲気ではその場観察される膨張界面(Ti_{1-x}O₂相)ではチタニア基板と接続する歪んだ格子状構造が観察される。アモルファス被膜と膨張界面は、構造、組成が異なる別の物質と考えられる。COガスの単独被爆で観察されるアモルファス被膜の組成はわかっていないが、CO分子膜、C分子膜、Cを含んだ化合物などが考えられる。阪大グループの報告では、分圧比でAir:CO=99:1のCO混合ガスを導入した場合に低い電子線照射である限り膨張界面に類似した構造は観察されないと報告している。一方、CO+AirのようにO₂を混合したガスの導入実験ではアモルファス被膜の報告例はない。アモルファス被膜は、O₂を混合せずにCOを単独導入した効果と考えられる。

(3) CO酸化触媒である金/チタニア₂をO₂ガスに被爆させたときには膨張界面が形成され、COガスに被爆させたときにはAu粒子を覆う2分子層ほどのアモルファス被膜が作られることが“その場”観察された。これらの吸着によってTiO₂結晶のギャップ近くに起こる状態変化はカソードルミネ

ッセンス(CL)分光で調べられる。そこで電子顕微鏡内にCO, O₂, CO+O₂ガスを導入し、Au/TiO₂試料からのカソードルミネッセンス(CL)分光スペクトル変化を観測した。CO導入前後では変化が殆どない。O₂やCO+O₂導入では、350nmと385nm付近に新しいCLピークが現れる。これらの発光はTiO₂のギャップエネルギー(3.0eV)よりも高いエネルギーをもつので、伝導帯(CB)下端よりも少し高いエネルギー状態から価電子帯(VB)上端への電子遷移により出射している。以後はTiO₂表面にO₂分子が吸着してTi-O₂⁻結合ないしTi-O₂⁻-Au結合を形成するという吸着モデルに基づいて、CLスペクトルを考察する。吸着したO₂分子や負に帯電したO₂⁻イオンの電子状態は、それぞれギャップの外側にある。このO₂⁻イオンの状態は、TiO₂伝導電子と共鳴状態をつくる。CL光は、共鳴状態の電子がVB帯上に遷移する際に出射されたものと考えられる。このようにCL分光の結果を説明するTiとO₂⁻結合モデルは、Tiと結合したO₂⁻がCV底近くに共鳴電子状態を形成することを示唆する。一方、COガス導入で殆どCL変化が無いという実験結果は、COガスがTiO₂表面では吸着相をつくらないという“その場”観察結果と矛盾しない。O₂やO₂+COガス導入した金/チタニアのCL分光は、Tiと結合したO₂⁻がCV底近くに共鳴電子状態を形成することを示唆した。“その場”観察で金/チタニア界面周縁に形成される膨張界面(Tiは3価であり、Oは-1/2価に近いイオン価)で確認したO₂⁻イオンも、したがって、CV底近くに共鳴電子状態をつくっている筈である。それら共鳴電子O₂⁻は、Ti³⁺ Ti⁴⁺+e⁻, O₂+e⁻ O₂⁻で生成され、CO酸化反応は2CO+O₂⁻ CO₂+e⁻が進行し、Ti⁴⁺+e⁻ Ti³⁺でサイクルが完結する(図4を参照)。

図4 金/チタニアのCO酸化反応モデル

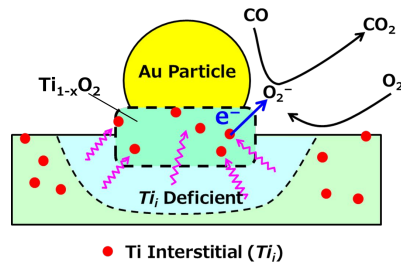


図4 金/チタニアのCO酸化反応モデル

(4) 本研究結果をまとめると、“その場”観察と“その場”CL分光は金/チタニア界面周縁に形成される膨張界面で共鳴電子状態O₂⁻を形成し、CO酸化反応を促進すると考えられる。

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)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Takayuki Tanaka, Ami Sumiya, Hidetaka Sawada, Yukihito Kondo, Kunio Takayanagi, “Direct observation of interstitial titanium ions in TiO₂ substrate with gold nanoparticle”, Surface Science vol. 619, pp. 39-43, 2014, 査読有 (DOI:10.1016/j.susc.2013.06.017).

T. Tanaka, N. Yamamoto, K. Takayanagi, “TEM Imaging and Cathode Luminescence Spectroscopy of CO Oxidation Catalyst of Gold Nanoparticle on TiO₂ in CO and O₂ Environments”, Proceedings of Electron Microscopy and Analysis Group Conference 2013, (2013) 56. 査読無

T. Tanaka, N. Yamamoto, K. Takayanagi, “Cathode Luminescence Spectroscopy of Gold Nanoparticle Catalyst in Gas Environments” Microscopy and Microanalysis 19 (Suppl. 2) 1708-1709 (2013). 査読無

T. Harumoto, T. Sannomiya, Y. Matsukawa, S. Muraishi, J. Shi, Y. Nakamura, H. Sawada, T. Tanaka, Y. Tanishiro, K. Takayanagi, “Controlled polarity of sputter-deposited aluminum nitride on metals observed by aberration corrected scanning transmission electron microscopy”, J. Appl. Phys. Vol. 113, pp. 084306, 2013, 査読有 (DOI:10.1063/1.4792942).

高柳邦夫、大島義文、李小淵、田中崇之、谷城康真「収差補正電子顕微鏡と表面・界面科学」表面科学 vol. 34, No. 5, pp. 226-233, 2013, 査読有, (DOI:10.1380/jssj.34.226).

T. Tanaka, A. Sumiya, K. Takayanagi, “Direct Observation of Interstitial Titanium Ions in the CO Oxidation Model Catalyst Au/TiO₂” Microscopy and Microanalysis 18 (Suppl. 2) (2012) 1300-1301. 査読無

T. Tanaka, K. Sano, A. Sumiya, M. Ando, K. Takayanagi, “Catalytic mediation by Ti-deficient Ti_{1-x}O₂ pillars at a gold nanoparticle-TiO₂ boundary”, Proceedings of 6th International Conference on Gold Science, Technology and Applications (2012) IC-04. 査読無

T. Tanaka, N. Yamamoto, K. Takayanagi, “Cathode Luminescence Spectroscopy of Gold Nanoparticle Catalyst in CO and O₂ Environments” Proceedings of American Physical Society (2013). 査読無

大島義文、谷城康真、田中崇之、高柳邦

夫 “球面収差補正透過型電子顕微鏡法を用いたアトミックスケールでの構造解析”, 日本結晶学会誌 vol. 54 (3), pp.159-165 (2012). 査読有. (DOI:10.5940/jcrsj.54.159)

〔学会発表〕(計 14 件)

田中崇之、山本直紀、高柳邦夫, “金ナノ粒子触媒の O₂, CO ガス雰囲気における構造変化の TEM 観察”, 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学, 2014 年 3 月 28 日.

田中崇之、山本直紀、高柳邦夫, “(注目講演)ガス雰囲気における金ナノ粒子触媒の TEM 動画観察”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 2014 年 3 月 19 日.

T. Tanaka, N. Yamamoto, K. Takayanagi, “Low-temperature CO Oxidation Catalysis of Au/TiO₂ and Cathodoluminescence of Plasmonic Structures”, MANA seminar, NIMS, 2013 年 12 月 18 日.

田中崇之、山本直紀、高柳邦夫, “金ナノ粒子触媒のガス雰囲気における TEM 観察とカソードルミネッセンス分光”, 2013 年物理学会秋季大会, 徳島大学, 2013 年 9 月 28 日.

田中崇之、山本直紀、高柳邦夫, “金ナノ粒子触媒のガス雰囲気における TEM 観察とカソードルミネッセンス分光”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学, 2013 年 9 月 18 日.

T. Tanaka, N. Yamamoto, K. Takayanagi, “TEM Imaging and Cathode Luminescence Spectroscopy of CO Oxidation Catalyst of Gold Nanoparticle on TiO₂ in CO and O₂ Environments”, Electron Microscopy and Analysis Group Conference 2013, York University, 2013 年 9 月 5 日.

T. Tanaka, N. Yamamoto, K. Takayanagi, “Cathode Luminescence Spectroscopy of Gold Nanoparticle Catalyst in Gas Environments”, Microscopy and Microanalysis 2013, Indianapolis Convention Center, 2013 年 8 月 6 日.

田中崇之、山本直紀、高柳邦夫, “金ナノ粒子触媒のガス雰囲気カソードルミネッセンス分光”, 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 2013 年 5 月 20 日, ホテル阪急エキスポパーク.

田中崇之、山本直紀、高柳邦夫 “金ナノ粒子触媒のカソードルミネッセンス分光”, 日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学、2013 年 3 月 26 日

Takayuki Tanaka, Naoki Yamamoto, Kunio Takayanagi: Cathode Luminescence Spectroscopy of Gold Nanoparticle Catalyst in CO and O₂ Environments; APS March Meeting 2013, Baltimore Convention Center (USA), Mar.20.2013

田中崇之、炭屋亜美、高柳邦夫、“低温 CO 酸化触媒 Au/TiO₂ における格子間 Ti イオンの直接 TEM 観察”、第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛大学・松山大学、2012 年 9 月 14 日

田中崇之、佐野健太郎、炭屋亜美、安藤雅文、高柳邦夫、“低温 CO 酸化触媒 Au/TiO₂ 界面に成長する Ti_{1-x}O₂ ピラー”、第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛大学・松山大学、2012 年 9 月 12 日

Takayuki Tanaka, Kentaro Sano, Ami Sumiya, Masafumi Ando, Kunio Takayanagi: Catalytic mediation by Ti-deficient Ti_{1-x}O₂ pillars at a gold nanoparticle-TiO₂ boundary; Proc. 6th Int. Conf. on Gold Sci. Keio Plaza Hotel (Japan), Sep.6.2012

田中崇之、炭屋亜美、高柳邦夫、“低温 CO 酸化触媒 Au/TiO₂ における格子間 Ti イオンの直接 TEM 観察”、日本顕微鏡学会、第 67 回学術講演会、つくば国際会議場、2012 年 5 月 14 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 崇之 (TANAKA, Takayuki)

東京工業大学・量子ナノエレクトロニクスセンター・助教

研究者番号：10367120