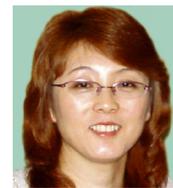


原子間力顕微鏡による単一原子触媒反応： 酸化チタン表面上の金原子によるCO酸化反応

工学研究科 物理学系専攻

准教授 李 艶君

Researchmap <https://researchmap.jp/liyanjun50379137>



研究の概要

金属酸化物表面での一酸化炭素酸化の単一原子触媒作用は、温室効果ガスのリサイクルにとって極めて重要である、しかし、その原子スケールでのメカニズムはまだ解明されていない。本研究では、原子間力顕微鏡 (AFM)・ケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM) を利用して、酸化されたルチル型酸化チタン (TiO_2) 表面上に単一金原子 (Au) を正負両方向に帯電させることで、一酸化炭素 (CO) の酸化反応が著しく促進されることを示す。中性の金原子には一酸化炭素の吸着は見られない。更に、吸着した単一金原子の酸化還元状態、一酸化炭素吸着形状、および AFM 探針による一酸化炭素吸着/脱着を完全に制御できる。帯電した単一金原子上で、一酸化炭素と隣接する酸素原子との間の Eley-Rideal 酸化反応が、原子間力顕微鏡の探針によって活性化される。本研究結果は、電子または正孔の吸着後の一酸化炭素酸化における金の二重活性が、光触媒反応においても重要な要素であることを示唆している。

研究の背景と結果

金属酸化物表面における単一原子触媒の卓越した触媒特性に関する研究は、不均一系触媒の新たなフロンティアとなりつつある。均一な単一原子触媒は、大きな被覆率と高いアスペクト比によって高い活性と選択性を達成し、原子スケール触媒反応の基礎的理解に大きな可能性を与える。また、単一原子触媒の概念は、局所的な帯電の効果や究極的な空間限界における幾何学的効果など、様々な複雑な触媒反応の起源を解明するためにも用いられてきた。単一金原子は、様々な触媒反応において、従来の金系触媒では前例のない役割を果たす可能性がある。しかし、単一原子触媒の原子スケールの物理的起源については、いまだに激しい議論が続いている。特に、金ナノ粒子の触媒性能は、単一原子の金触媒とは異なる可能性がある。重要なミッシングリンクは、活性部位の局所環境と電荷状態を原子レベルの分解能で直接プローブし、理解する能力である。

以下の5種類の研究結果を得た。1) 原子間力顕微鏡 / ケルビンプローブ力顕微鏡を用いて、酸化ルチル TiO_2 表面上の Au_1 に正負両方の帯電をさせると、 CO の吸着が著しく促進されることが出来た (図1)。一方、中性の Au_1 (Au_1^0) では CO の吸着は観察されなかった。2) CO 吸着について、 Au_1 への2つの異なる CO 吸着形状が同定された (図2)。吸着した Au_1 の酸化還元状態、 CO 吸着形状、および AFM 探針による CO 吸着/脱着を完全に制御できた。3) 帯電した Au_1 (Au_1^- と Au_1^+) 上で、 CO と隣接する酸素原子との間の Eley-Rideal 酸化反応が、AFM 探針によって活性化されることが分かった。4) 原子間力顕微鏡 / ケルビンプローブ力顕微鏡法を用いて金属酸化物表面上の貴金属にバイアス電圧を加えることにより電荷状態を操作することができた (図1)。電荷状態の操作により帯電した貴金属原子が一酸化炭素の吸着の鍵となり、かつ電場を加えることにより触媒反応にできた (図3)。

研究の意義と将来展望

金属酸化物表面上の貴金属原子による酸化反応を原子分解能で観測することができるため、本技術を採用すれば、新しいナノ触媒材料のための設計・評価が格段に高度化する。このため本技術は今後、画期的な光触媒材料や太陽電池材料を実現するための新しい基盤技術になると期待される。

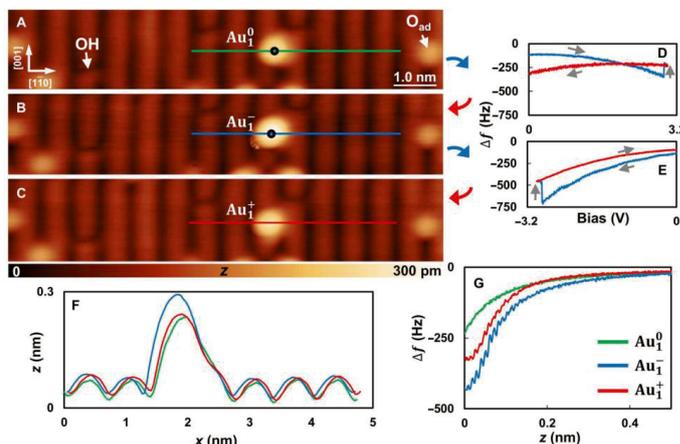


図1 酸化ルチル $\text{TiO}_2(110)$ 表面上の単一 Au 原子の電荷操作。(A-C) Au_1^0 , Au_1^- と Au_1^+ の AFM 像。(D-E) 周波数シフトの電圧依存性。(F) Au_1^- , Au_1^- と Au_1^+ の高さ。(G) Au_1^0 , Au_1^- と Au_1^+ の周波数シフトの探針試料距離依存性。

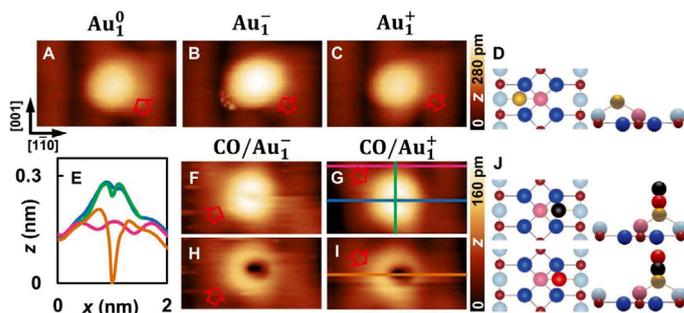


図2 (A-C) Au_1^0 , Au_1^- と Au_1^+ の AFM 像。(F-I) CO 吸着した Au_1^- と Au_1^+ の AFM 像 (F と G: ピーン形、H と I: ドーナツ形)。(D と J) Au_1 吸着したと Au_1 上に CO 吸着した $\text{TiO}_2(110)$ 表面のモデル。(E) ピーン形 (緑と青の線) とドーナツ形 (オレンジの線) の CO 吸着した Au_1^+ の高さ。

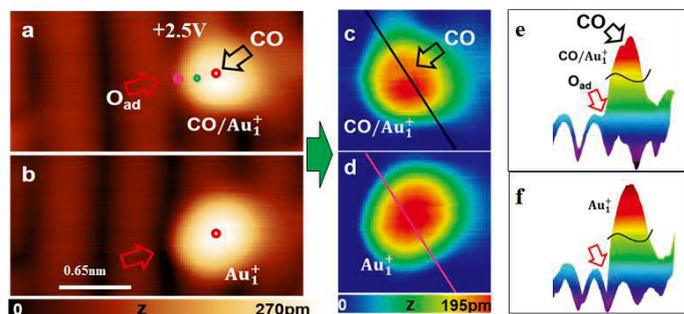


図3 Eley-Rideal メカニズムに基づく単原子触媒反応。(a) 電界印加前と (b) 印加後の CO/Au_1^+ 酸化ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面の AFM 像。(c) 反応前の CO/Au_1^+ と (d) 反応後の Au_1^+ のコントラスト強調画像。(e-f) (c) と (d) の対応するラインプロファイル。

特許	
論文	Adachi, Yuuki; Štich, Ivan; Li, Yanjun et al. Tip-activated single-atom catalysis: CO oxidation on Au adatom on oxidized rutile TiO_2 surface. <i>Science Advances</i> . 2023, 9(39), eadi4799. doi:10.1126/sciadv.adi4799 Adachi, Yuuki; Štichs, Ivan, Li, Yanjun et al. Mechanocatalysis of CO to CO_2 on TiO_2 surface controlled at atomic scale. <i>Nano Research</i> . 2024, 17, 5826-5834. doi:10.1007/s12274-024-6539-z Adachi, Yuuki; Sugawara, Yasuhiro; Li, Yanjun. Probing CO on a rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface using atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy. <i>Nano research</i> . 2022, 15(3), 1909-1915. doi: 10.1007/s12274-021-3809-x
参考URL	http://nanophysics.ap.eng.osaka-u.ac.jp/liyanjun/
キーワード	原子間力顕微鏡 (AFM)、ケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM)、酸化チタン (TiO_2)、単一金原子 (Au_1)、単一原子触媒 (SAC)、CO 酸化反応