

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286021

研究課題名(和文) 外部磁場に応答する相分離型新奇コアシェル触媒ナノ粒子の創製

研究課題名(英文) Fabrication of novel two-phase magnetic nanoparticles with core-shell structures for catalytic applications

研究代表者

佐藤 和久 (Sato, Kazuhisa)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授

研究者番号：70314424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,900,000円

研究成果の概要(和文)：方位配向Au/Coナノ粒子を作製し、コアシェル構造の形成とその熱的安定性について、走査透過電子顕微鏡による原子分解能観察、電子エネルギー損失分光法、電子線トモグラフィーを用いて研究を行った。コアシェル構造は粒径に依存し、11 nm以上でCoシェルが、それ以下でAuシェルが形成された。また、粒径低下とともにAuシェル粒子の割合が増加し、最大65%に達した。このとき、Auシェル構造形成は520 Kでのナノ粒子成長中に進行すること、Auシェル構造は800 Kでの熱処理に対しても安定であることが判明した。作製したAuシェル構造ナノ粒子を用いて、その磁気特性と光触媒活性評価を行った。

研究成果の概要(英文)：We have studied formation and stability of core-shell structures in epitaxial Au/Co nanoparticles (NPs) by using atomic-resolution scanning transmission electron microscopy together with electron energy loss spectroscopy and electron tomography. As the particle size reduces, number of NPs having Au-shell increases and their frequency of occurrence reached 65%. Au segregation proceeds during particle growth at 520 K. The core-shell structure formation is size-dependent; the critical diameter dividing the Au-shell and the Co-shell structures is about 11 nm, below which the Au-shell is stable. After annealing at 800 K for 3.6 ks, Au-shell NPs were conserved while the Co-shell NPs changed to two-phase structures with a planar interface separating Au and Co. Surface-segregation-induced phase separation in small NPs will be responsible for the Au-shell formation. Magnetic properties and photocatalytic activity were also evaluated.

研究分野：材料科学、電子顕微鏡学

キーワード：コアシェル 相分離 ナノ粒子 磁性 触媒 RHEED エピタキシャル成長 STEM

### 1. 研究開始当初の背景

ナノメーターサイズの貴金属粒子は、合成化学薬品の製造や自動車の排ガス分解における触媒活性の観点から、これまでに数多くの研究が行われてきた。特に、TiO<sub>2</sub>担体上に分散した粒径 2nm 程度の金(Au)ナノ粒子は、一酸化炭素(CO)の酸化において室温でも高活性な触媒作用を示し、固体高分子型燃料電池用の水素燃料の精製や空気浄化などへの応用が大いに注目されている [M. Haruta, *Catal. Today*, **36** (1997) 153]。このとき、表面構成原子の割合が 40% 超であり、この高い比表面積が優れた触媒活性の主因である。換言すれば、表面付近の Au のみが触媒活性に寄与していることになる。したがって、例えばナノ粒子のコア/シェル化により、Au 使用量を大幅に低減することができれば、省コスト化の観点から工業的に大いに意味があると言える。

研究代表者らは、コバルト(Co)と Au とを組み合わせた Co-Au 磁性ナノ粒子の電子顕微鏡観察を進める中で、Co と Au が相分離し、Au シェル/Co コアからなるコア/シェル構造が形成されることを見出した。この Au シェル/Co コアナノ粒子では、Co 粒子の表面を約 1nm 厚さの Au シェル層が薄く覆っていることから、Au 表面層による触媒活性の発現が期待できる。このとき、コア/シェル構造の採用により Au 使用量も大幅に低減できる。また、コアが強磁性元素である Co で構成されていることから、フレーク状の TiO<sub>2</sub> 担体上に Au/Co ナノ粒子を担持した場合には、磁場によるナノ粒子の分離・回収が原理的に可能であり、担体は磁性物質である必要は無い。Au シェルは Co の酸化防止にも有効である。さらに、Au/Co 界面に起因した Co の磁気モーメント増大や、磁気特性の Au シェル厚さ依存性の発現が期待される。したがって、触媒だけでなく磁性の観点からもシェル厚さ制御が重要な技術的要素と言える。

研究代表者は、規則合金ナノ粒子の創製と構造・磁性評価を行ってきたが [Sato et al. *Advances in Imaging & Electron Physics* **170** (2012) 165-225]、規則化と相分離は表裏の関係にあり、これまでの研究の延長線上に、相分離を利用した金属系ナノ構造の創成と新奇機能発現を目指す本研究の着想を得た。

### 2. 研究の目的

本研究では、TiO<sub>2</sub> 基板上に担持した Au シェル/Co コア粒子における“Au/Co 及び Au/TiO<sub>2</sub> 界面制御”に着目し、原子分解能ならびに 3 次元イメージングを基軸として、(1)Au/Co 粒子作製と Au シェル厚さ制御、(2)Au/Co 及び Au/TiO<sub>2</sub> 界面構造解析、(3)CO 酸化活性試験と赤外吸収分光による触媒機能評価、(4)コアシェル構造の 3 次元可視化、(5)Au シェル厚さ制御による Co 粒子の磁気特性向上、(6)Au シェル層の熱的安定性の解明について系統的に研究を行い、新奇な磁場応

答型触媒ナノ粒子を創製するとともに、金属系ナノ粒子における相分離と相安定性を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

Au/Co ナノ粒子は電子ビーム蒸着法を用いて NaCl(001)基板上に Au Co Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の逐次蒸着により作製した。比較のため、Co Au の順に積層した試料も作製した。成膜チャンバーの真空度は  $9 \times 10^{-7}$  Pa、蒸着基板温度は 520 K である。作製した試料の一部を真空炉中で熱処理した(800 K-3.6 ks)。また、平成 26 年度に反射高速電子回折装置を導入し、以降の TiO<sub>2</sub>(110)基板への試料作製に供した。

作製した試料の原子的構造は、走査透過電子顕微鏡(STEM, FEI TITAN<sup>3</sup> 60-300)を用いて観察した。局所領域での組成分析と状態分析には、200 kV-STEM(JEOL JEM-ARM200F)を用いた。また、磁化測定には超伝導量子干渉デバイス磁力計(Quantum Design MPMS-XL)を用いた。

### 4. 研究成果

#### 4.1 Au シェル構造の形成と微細組織・熱安定性の評価

図 1(a)に Au Co の順に積層した試料の制限視野電子回折図形を示す。面心立方構造の Au と Co が cube-on-cube の方位関係で NaCl 基板上にエピタキシャル成長していることがわかる。図 1(b)に Au シェル/Co コアナノ粒子の HAADF-STEM 像を示す。Z コントラストにより Au シェルが明瞭に観察される。多数の粒子について観察した結果、Au/Co 界面は整合または部分整合であることが判明した。これは Au と Co のエピタキシャル成長に起因する。また、Co コア部分にも明るいコントラストを有する粒子が存在することが判明した(図 1(c)矢印)。本観察の結果、Au Co の順に積層した試料において、Au シェル粒子が多数観察され、その観察頻度は最大 65% であった。これは、粒子成長中に Au が粒子表面部に析出していることを示している。

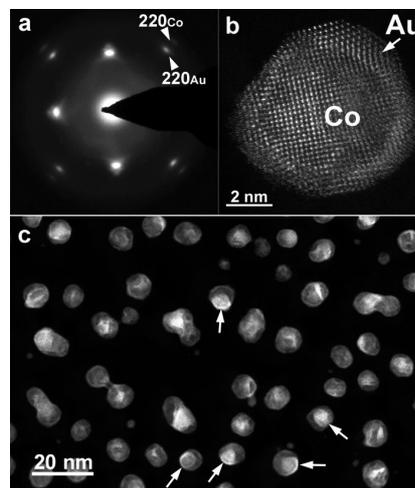


図 1(a) SAED 図形、(b) Au シェルナノ粒子の例、(c) ナノ粒子組織の HAADF-STEM 像。

図 2 に STEM-EDX による線分析結果を示す。(a)は Au シェル/Co コア粒子(粒径 8 nm)、(b)は Co シェル/Au コア粒子(粒径 13 nm)について得られた結果であり、いずれも Au Co の順に蒸着した。それぞれ左上に分析した粒子の HAADF-STEM 像を示す。詳細な観察・分析の結果、粒径低下に伴い、Au シェル粒子が形成される傾向が見られた。

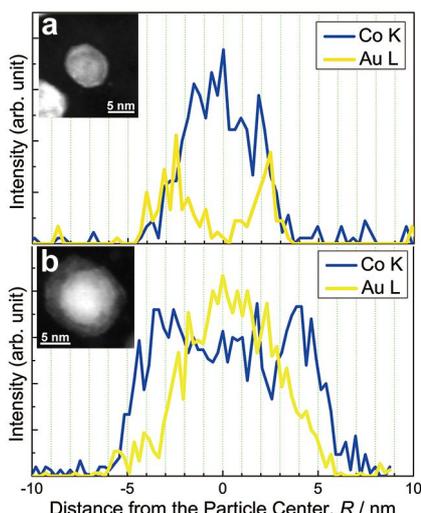


図 2. STEM-EDX 線分析結果。(a) Au シェル、(b) Co シェル粒子。

積層順序 Co Au で蒸着したナノ粒子においても、粒径 10 nm 以下で Au シェル粒子が多数観察された。そこで、Au シェルが粒子表面全体を覆っているかどうか、STEM-EELS を用いて検証した。図 3(a)に Au シェル粒子の断面模式図を、図 3(b)の HAADF-STEM 像に分析箇所を示す。粒子中心部からは Co、Au とともに検出された(図 3(c)、(e))。一方、シェル部分では Au は検出されたが(図 3(f))、Co は Co は検出されなかった(図 3(d))。以上の結果、Au シェルが粒子表面を覆っていることが判明した。

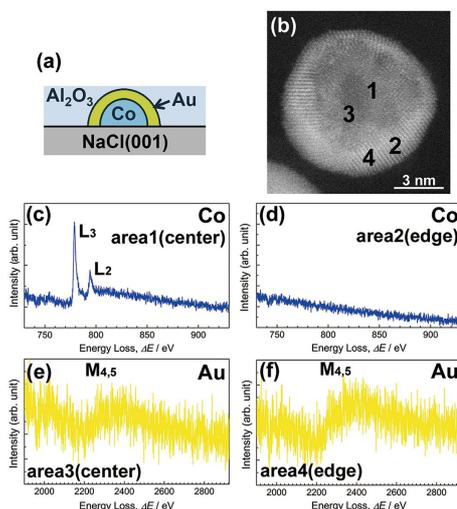


図 3. (a) Au シェル粒子の断面模式図、(b) EELS により分析した Au シェル粒子の HAADF-STEM 像、(c-f) STEM-EELS 分析結果。Co-L エッジ (c, d)、Au-M エッジ (e, f)。

図 4 は粒子形態の粒径依存性を表すヒストグラムを示す。黄色が Au シェル、オレンジは Au シェルで粒子中央部にも Au のコントラストを有する粒子(図 1(c)矢印に相当)、青色は Co シェル、灰色はコアシェル以外の形態を有する粒子で凝集した粒子を含む。粒径の小さい粒子において、Au シェルが形成されることがわかる。Au シェルと Co シェルを分ける臨界粒径は約 11 nm であることが判明した。

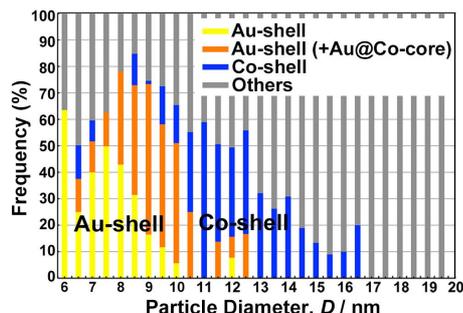


図 4. 粒子形態を表す粒径分布ヒストグラム

続いて、コアシェル構造の熱安定性を調べる目的で熱処理を行った。その結果、800 K-3.6 ks 熱処理後においても、Au シェル構造は観察され、Au シェルは 800 K での熱処理に対しても安定であることが明らかとなった。一方、Co シェル構造は熱処理により消失し、Au 粒子と Co 粒子の 2 相に分離した粒子が形成された。すなわち、Co シェル構造は蒸着時に形成される準安定構造であることが判明した。いずれの場合も、Au と Co との間の方位関係は熱処理後も保持されていた。

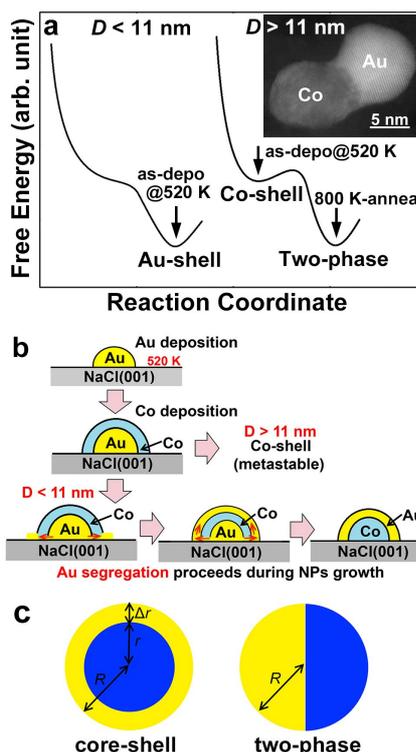


図 5. (a) コアシェル構造と自由エネルギー曲線の模式図、(b) Au の表面析出メカニズムを表す模式図、(c) コアシェルと二相分離構造の模式図。

図 5(a)に STEM 観察と熱処理実験結果に基づいて描いた自由エネルギー曲線の模式図を示す。粒径 11 nm 以下では、Au シェル構造が安定であり、蒸着時に形成された Au シェルは熱処理後も保持される。一方、粒径 11 nm 以上では蒸着直後の段階では Co シェル構造が支配的であり、800 K での熱処理により 2 相分離構造へと形態が変化する。すなわち、Co シェル構造は準安定構造である。図 5(a)右上に 2 相分離粒子の例を示す。

図 5(b)に Au シェル構造形成メカニズムを表す模式図を示す。逐次蒸着により Au/Co の順に蒸着すると Co シェルが形成され、粒径が大きい(>11 nm)場合には、準安定構造となる。一方、粒径が小さい場合(< 11 nm)には、ナノ粒子成長中に Au コアから Au/NaCl 界面を経由して粒子表面への Au の拡散が生じ、Au シェル構造が形成されると推察される。

Au シェル構造形成の駆動力は Au と Co の表面自由エネルギー差と考えられる ( $\gamma^{\text{Au}} = 1.61\text{--}1.71 \text{ J/m}^2$ ,  $\gamma^{\text{Co}} = 3.23 \text{ J/m}^2$ )。STEM 観察結果に基づき、コアシェル構造におけるコアのサイズを粒径の 80%と見積もり、ナノ粒子の表面自由エネルギーと、Au/Co 間での界面自由エネルギー ( $\gamma^{\text{Au/Co}}$ )のみを考慮して、図 5(c)に示す 2 種類の相分離構造について自由エネルギー差を計算した。その結果、 $\gamma^{\text{Au/Co}} < 2 \text{ J/m}^2$  のとき、Au シェル構造が安定という結果が得られた。部分整合界面における界面自由エネルギーは  $0.2\text{--}0.5 \text{ J/m}^2$  の程度であることから、この条件は容易に満たされる。粒径が大きい場合には、表面自由エネルギーの全 Gibbs 自由エネルギーへの寄与は小さくなり、熱処理により 2 相分離構造が形成されると考えられる。この傾向は、バルクの Au-Co 合金における平衡状態図(共晶系)と符合する。

#### 4.2 コアシェル構造の 3 次元解析

電子線トモグラフィーによるコアシェル構造の 3 次元観察を試みた。300 kV-STEM を用いて HAADF-STEM 連続傾斜像を取得し、WBP 法を用いて 3 次元再構成を行った。図 6 は Co シェル/Au コアナノ粒子における 3 次元再構成結果を示す。再構成領域は  $59 \text{ nm} \times 93 \text{ nm} \times 22 \text{ nm}$  である。矢印で示すように、部分的にコアシェル構造が再構成されているが、明瞭ではない。これは Au コアに対して Co シェルのコントラストが低いことによると考えられる。

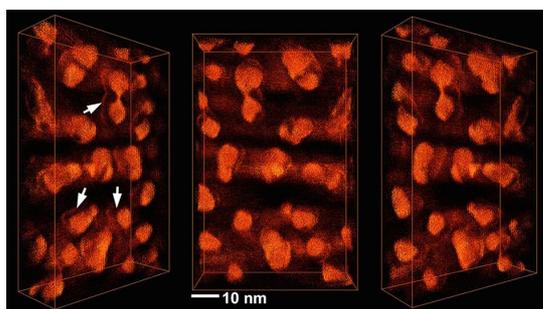


図 6. Co シェルナノ粒子の 3 次元再構成結果。

図 7 に Au シェル/Co コアナノ粒子の 3 次元再構成結果を示す。再構成領域は  $90 \text{ nm} \times 90 \text{ nm} \times 14 \text{ nm}$  である。Au シェル構造では、HAADF-STEM 像においてシェル部分のコントラストを明瞭に得ることが可能であり、3 次元再構成結果においても、コアシェルコントラストが多数観察される。このように、電子線トモグラフィーによる 3 次元再構成からもコアシェル構造の形成を捉えることができた。

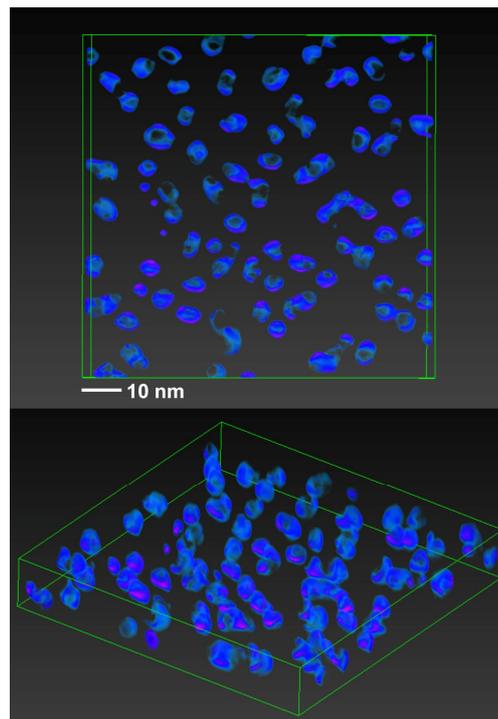


図 7. Au シェルナノ粒子の 3 次元再構成結果。

#### 4.3 Au シェルナノ粒子の磁気的性質

図 8 に平均粒径 11 nm の Au/Co ナノ粒子 (Au シェル構造含有率: 50%)の磁化曲線(a)と磁化の温度依存性(ZFCFC 曲線)(b)を示す。外部磁場は試料薄膜面内方向に印加した。測定温度 300 K で 20 Oe、10 K で 630 Oe の保磁力が得られた。磁気的にソフトな fcc-Co をナノ粒子化したことにより、室温では磁化の熱擾乱の影響が顕著に現れている。ブロック温度は約 220 K であることが ZFCFC 曲線からわかる。

図 9 に平均粒径 8 nm の Au/Co ナノ粒子 (Au シェル構造含有率: 65%)の磁化曲線(a)と磁化の温度依存性(ZFCFC 曲線)(b)を示す。保磁力は 300 K で 100 Oe、10 K で 280 Oe であり、ブロック温度は 40 K に低下している。室温での保磁力は平均粒径 11 nm の試料と比較して増加したが、これはナノ粒子の面密度や粒子間距離の相違に起因すると考えられる。すなわち、粒径低下による熱擾乱の増加による保磁力低下よりも、粒子間での磁気双極子相互作用による保磁力増加への寄与の方が大きいと推察される。本測定の結果、粒径低下に伴い Au シェル粒子の割合が増加し、Co 粒子のサイズが減少することから、ブロック温

度が大幅に低下することが明らかとなった。また、800 K-3.6 ks の熱処理を行うと、保磁力、ブロック温度ともわずかに増加した。

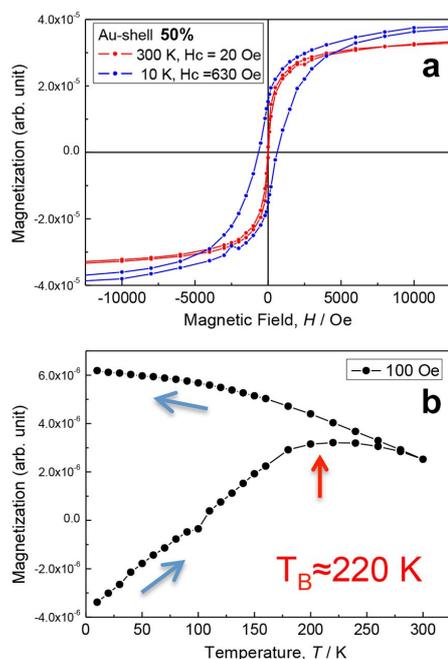


図8. Au/Co ナノ粒子分散膜の磁化曲線(a)とZFCFC曲線(b)。平均粒径 11 nm。

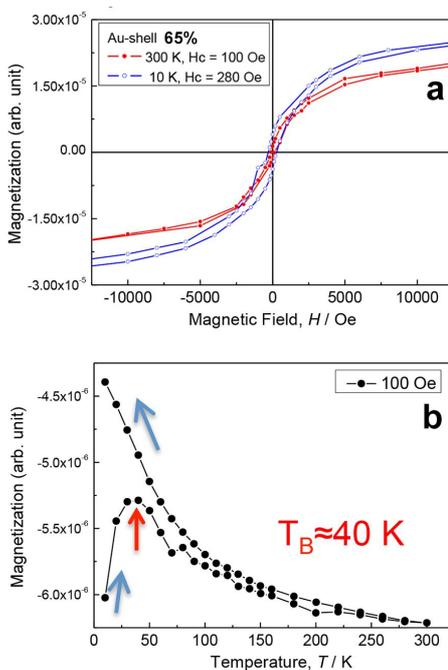


図9. Au/Co ナノ粒子分散膜の磁化曲線(a)とZFCFC曲線(b)。平均粒径 8 nm。

#### 4.4 Au/Co ナノ粒子の光触媒活性評価

TiO<sub>2</sub>(110)基板上に成膜した Au/Co ナノ粒子を用いて、紫外線照射下でエチレン、アセトアルデヒドの分解を試みた。その結果、CO<sub>2</sub> 発生量、エチレン減少量、アセトアルデヒド減少量いずれにおいても、その変化量は小さく、Au シェル構造ナノ粒子担持 TiO<sub>2</sub>(110)の光触媒活性は低いことが判明した。本研究で

は、成膜時に基板を 10<sup>-6</sup> Pa オーダーの真空中で 520 K に加熱していることから、ナノ粒子担持過程での基板表面の状態変化が低活性の要因と推察される。光触媒活性試験にご協力頂いた東北大学 水越克彰 准教授に厚く御礼申し上げます。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

1. K. Sato, Y. Matsushima, and T. J. Konno, Surface-segregation-induced phase separation in epitaxial Au/Co nanoparticles: Formation and stability of core-shell structures, *AIP Advances* **7** (2017) 065309 1-6 【査読有】 10.1063/1.4986905
2. K. Sato and H. Yasuda, Fluctuation of long-range order in Co-Pt alloy nanoparticles revealed by time-resolved electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.* **110** (2017) 153101 1-4 【査読有】 10.1063/1.4980077
3. K. Sato and S. Abe, Nanocrystal growth and morphology of PbTeSe-ZnSe composite thin films prepared by one-step synthesis method, *J. Appl. Phys.* **120** (2016) 155301 1-6 【査読有】 10.1063/1.4964874
4. K. Sato, P. Sharma, Y. Zhang, K. Takenaka, A. Makino, *AIP Advances*, Crystallization induced ordering of hard magnetic L1<sub>0</sub> phase in melt-spun FeNi-based ribbons, **6** (2016) 055218 1-9 【査読有】 10.1063/1.4952968
5. K. Sato, Y. Matsushima, and T. J. Konno, Synthesis and characterization of Au/Co core-shell nanoparticles, *Microscopy*, **64** (2015) i43 【査読有】 10.1093/jmicro/dfv137
6. K. Sato, K. Takenaka, A. Makino, and Y. Hirotsu, *AIP Advances*, **5** (2016) 067166 1-5 【査読有】 10.1063/1.4923329
7. K. Sato, K. Takenaka, A. Makino, and Y. Hirotsu, Structural heterogeneity of the melt-spun (Fe, Co)-Si-B-P-Cu alloy with excellent soft magnetic properties, *Physics Procedia*, **75** (2015) 1376-1380 【査読有】 10.1063/j.phpro.2015.12.154
8. K. Sato and T. J. Konno, Atomic ordering and phase separation in magnetic alloy nanoparticles, *Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Microscopy Congress* (2014) 2151-2152 【査読有】
9. K. Sato, T. Kosaka, and T. J. Konno, Low-temperature synthesis of oriented CoPtCu-MgO and CoFePt-Ag-SiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films by rf-magnetron sputtering, *J. Ceramic Soc. Jpn.* **122** (2014) 317-321 【査読有】 10.2109/jcersj2.122.317
10. K. Sato, M. Mizuguchi, J. -G. Kang, M. Ishimaru, K. Takanashi, and T. J. Konno, Atomic structure imaging of Co clusters in Co-C granular thin films by high-resolution transmission electron microscopy, *AMTC Letters*, **4** (2014) 162-163 【査読有】

11. 佐藤和久, 今野豊彦, 弘津禎彦, 強磁性  $L1_0$  型規則合金ナノ粒子の原子的構造と相変態, まてりあ, **53** (2014) 471-478【査読有】10.2320/materia.53.471

〔学会発表〕(計 15 件)

1. 佐藤和久, 保田英洋, 合金ナノ粒子における電子照射誘起規則化過程の 1/400 秒スケール観察, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪, 2017 年 3 月
2. K. Sato, In-situ HVEM observation of atomic ordering in alloy nanoparticles using a direct detection camera, Workshop on High-Resolution Quantitative Measurements (2016 年度 日本顕微鏡学会超高分解能顕微鏡法分科会研究会), 三浦, 2017 年 2 月【招待講演】
3. 佐藤和久, 透過電子顕微鏡法によるナノ磁性材料の原子的構造評価, 日本顕微鏡学会関西支部平成 28 年度特別講演会, 宇治, 2016 年 10 月【招待講演】
4. K. Sato and H. Yasuda, In situ UHVEM observation of atomic ordering in magnetic nanoparticles using a direct detection camera, The 16<sup>th</sup> European Microscopy Congress, Lyon, 2016 年 8 月
5. 佐藤和久, 保田英洋, ナノ粒子における規則化過程の超高压電子顕微鏡その場加熱観察, 日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会, 仙台, 2016 年 6 月
6. 佐藤和久, 今野豊彦, 電子線トモグラフィの材料科学分野における応用, 日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会, 仙台, 2016 年 6 月【シンポジウム講演】
7. 佐藤和久, 先端電子顕微鏡法による機能性ナノ材料の原子的構造評価, 日本金属学会中国四国支部第 124 回金属物性研究会, 高松, 2016 年 1 月【招待講演】
8. K. Sato, Y. Matsushima, and T. J. Konno, Synthesis and characterization of epitaxial Au/Co core-shell nanoparticles, The 2<sup>nd</sup> East-Asia Microscopy Conference, Himeji, 2015 年 11 月
9. K. Sato, Y. Matsushima, and T. J. Konno, Synthesis and characterization of epitaxial Co/Au nanoparticles with core-shell structures, Workshop of Tohoku University and SCK/CEN at Tokyo, Tokyo, 2015 年 10 月
10. 佐藤和久, 先端電子顕微鏡法によるナノ磁性材料の原子的構造評価, 大阪大学超高压電子顕微鏡センターコロキウム, 吹田, 2015 年 3 月【招待講演】
11. 松島佑太, 佐藤和久, 今野豊彦, 方位配向 Au/Co 複合ナノ粒子の創製と相分離組織の解明, 日本金属学会東北支部第十三回研究発表大会, 盛岡, 2014 年 12 月【ポスター賞受賞】
12. 松島佑太, 佐藤和久, 今野豊彦, Fabrication and characterization of epitaxial

core-shell Au/Co nanoparticles, 日本顕微鏡学会第 58 回シンポジウム, 福岡, 2014 年 11 月

13. 松島佑太, 佐藤和久, 今野豊彦, 方位配向 Au/Co 複合ナノ粒子の相分離構造に及ぼす粒径と熱処理の影響, 日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回)講演大会, 名古屋, 2014 年 9 月
14. K. Sato and T. J. Konno, Atomic ordering and phase separation in magnetic alloy nanoparticles, 18<sup>th</sup> International Microscopy Congress (IMC2014), Prague (Czech Republic), 2014 年 9 月【招待講演】
15. 佐藤和久, 松島佑太, 今野豊彦, Synthesis and characterization of Au/Co nanoparticles with core-shell structures, 日本顕微鏡学会第 70 回記念講演会, 千葉, 2014 年 5 月

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.uhvem.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 和久 (SATO KAZUHISA)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授

研究者番号 : 70314424

### (2) 研究分担者

木口 賢紀 (KIGUCHI TAKANORI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号 : 70311660