

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2011～2015

課題番号：23510149

研究課題名(和文) その場観察による金属ナノ粒子の活性起因の解明および応用展開

研究課題名(英文) Investigation of catalytic characteristics of metal nano-particles using in situ observation techniques.

研究代表者

GALIF KUTLUK (Galif, Kutluk)

広島大学・放射光科学研究センター・特任准教授

研究者番号：00444711

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：Smナノ粒子について走査トンネル顕微鏡による構造解析とトンネル分光による構造解析による電子構造解析を実施した。観測の結果、0.2nm以下では非金属的な振る舞いをするのに対して、0.3nm以上では金属的なバンド構造を示すことを確認した。固体では、d、f電子がフェルミレベル近傍に非占有状態をもつが、ナノ粒子になるとフェルミレベルの上の状態密度は消失する。局在性の高い電子軌道が原子構造の変化に対応し変化する様子を観測できた。

研究成果の概要(英文)：Structure of Sm nano particle was measured by scanning tunneling microscopy (STM). While Sm nano particle less than 0.2nm shows nonmetallic characteristics, the particle greater than 0.3nm shows metallic characteristics in the STS spectrum. For Sm bulk crystal the its d,f electronic states near the Fermi level have empty states, these empty states on the Fermi level is not observed in the nano particle. We have observed the localized electronic states are sensitive to the change of local atomic structures.

研究分野：表面科学

キーワード：ナノ粒子 電子分光 走査トンネル顕微鏡 局在電子 薄膜

1. 研究開始当初の背景

(1) 地球環境保全の高まりと自動車産業の課題

地球環境保全の観点から、炭酸ガス排出削減のため、自動車産業においては電気自動車 (EV) やハイブリッド (HEV) 自動車の開発に取り組んでいる。自動車からの汚染のほとんどが始動最初の5分の間、“コールドスタート”に排出される。これは現行の三元触媒 (Rh, Pd, Pt) の成分である Pt そして Pd ナノ粒子による浄化触媒は 200 以下では不活性である。

TiO₂およびMgOのような酸化物の表面に担持した金や銀ナノ粒子によるナノ触媒が特に注目を浴びている。その活性メカニズムが未解決でありながらも 1~5 nm 粒径の Au ナノ粒子が 200 以下でも CO の参加反応に高い活性効果を示している。一方で、Au ナノ粒子からなるナノ触媒がこの数年来最も広く研究されている系であるにもかかわらず、その活性サイトの構造の解明は論争中である。Au ナノ粒子の排ガス (CO, HC) に対する選択的参加活性には酸素分子 (O₂) の解離・吸着が不可欠とされているが、その活性発露の起因に、このようなサイズの Au ナノ粒子がどのように関わっているかをはっきりさせることが重要である。

2. 研究の目的

Au ナノ粒子の活性の起因の究明には、その表面状態そして粒子のサイズ分布が深く関わっていることはいうまでもないが、統一した見解を得るためには、同じ方法で異なる粒径のナノ粒子を精度よく創製する必要がある。化学合成法は非常にシャープな粒径分布を持つナノ粒子の創製に成功しているが、その合成過程に由来する P, Cl などの元素による汚染を完全に断ち切ることが難しい。

本研究では担持基板 (TiO₂, MgO など) を替えてその異なる粒径の金および銀ナノ粒子電子構造およびその活性特性を調べることが目的としている。

3. 研究の方法

(1) ナノ粒子サンプルの創製

ガス中蒸発法は高純度希ガス (He, Ar 等) 雰囲気の中で金属を蒸発させてナノ粒子を形成するものである。金属種 (Pd, Pt, Rd, Cu, Au) に対しガス中蒸発法は 1~7nm 粒径のナノ粒子形成に有効であると確認できた。

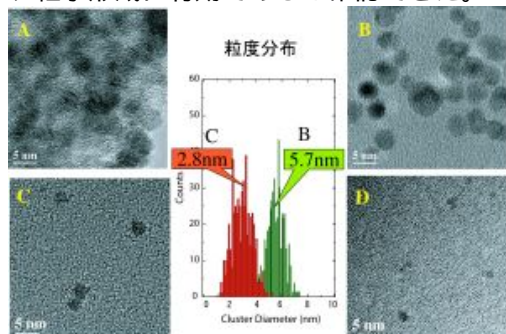


図1 ガス中蒸着法による Pd ナノ粒子 TEM 像

図1は micro grid に分散・附着している 2~5nm 粒径の Pd ナノ粒子の TEM 像を示す。

(2) ナノ粒子の電子構造解析

光電子の運動エネルギーが 50~100eV 域ではその光電子の固体表面における平均自由行程が僅かに 2~5Å しかなく、1000eV では 20 Å にもなる。入射光のエネルギーを変えながら光電子分光を行うことによりナノ粒子表面の原子から核に向かって深さ方向分析が可能となる。2.0nm 粒径の金ナノ粒子に対する光電子分光測定結果からその有効性が確かめた。Au ナノ粒子に対して光電子分光 (UPS, XPS) 測定を行ってサイズ効果の粒径依存性を定量的に決定する。

(3) in situ 実験システムの整備

光電子分光装置 (シエンタ社 ESCA300) に既存のガス中蒸発装置とクリーンな加熱に適している赤外線加熱機構を組み込み、in situ で形成したモデル触媒サンプルと排ガス (CO, NO, HC) の反応を異なる温度の条件下で観察して、そこで起きている排ガスのナノ粒子表面への吸着・解離、拡散、脱離現象を光電子分光法 (XPS, UPS) と四重極質量分析器 (Q-Mass) を併用することによりその場 (in situ) 観察ができるようにした。

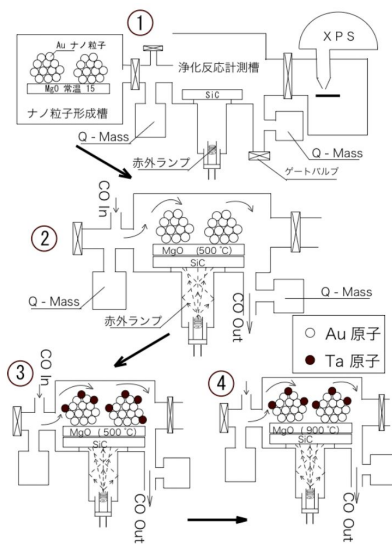


図2 In situ 実験システム



図3 ESCA300 X線高電子分光装置

その実験システムの概略図と測定の流れを図2に示す。

(4) 低温走査トンネル顕微鏡によるナノ粒

子の原子構造および電子構造計測

金属ナノ粒子の原子構造を観測する手法には、透過電子顕微鏡（TEM）と走査トンネル顕微鏡（STM 図4）がある。

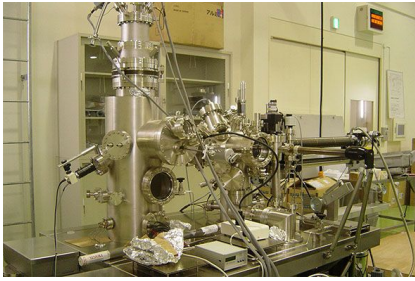


図4 低温走査トンネル顕微鏡



図5 放射光科学研究センターBL7

4. 研究成果

(1) Au ナノ粒子の創製とSTM観測

HOPG上にAuナノクラスターを真空蒸着法により創製し、走査トンネル顕微鏡（STM）を用いて実空間像を観測し、ナノ粒子の分布の様子、およびナノ粒子の粒径や形状について調査した。Auナノ粒子は超高真空中で創製されるが創製条件を記録後、大気中に取り出し、待機中で原子間力顕微鏡（AFM）による表面形状観測を行った（図6）。その解析結果を図6～図8に示す。

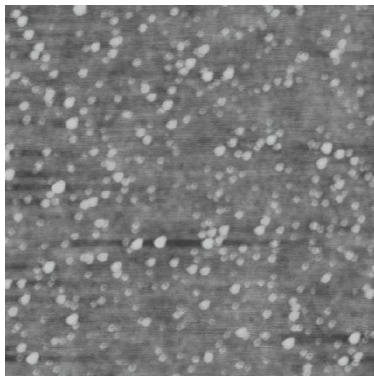


図6 Auナノ粒子の原子間力顕微鏡像

AFMは、垂直方向の空間分解能に比べ水平面での空間分解能は低下する。そのため、粒子が垂直方向に積み上がらないで孤立して存在する低分散状態から徐々に分散度を高め、粒子の変化を観察した。

低・高分散およびエッジの画像から、画像にマーカーを入れた箇所の垂直距離の計測結果は、約2.5nmか5nm程度を示し、低分散では2.5nmの粒子が多く、高分散では5nmが多く見られる。

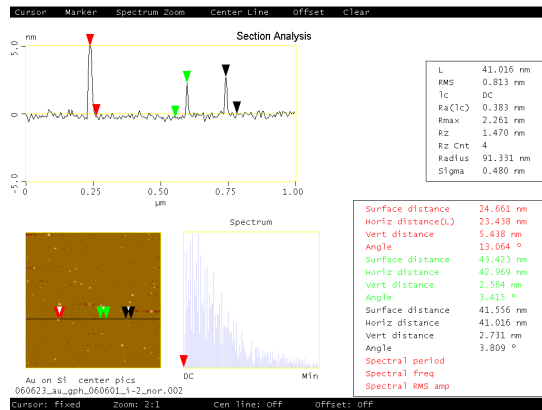


図7 AFM像とその解析結果（低分散）

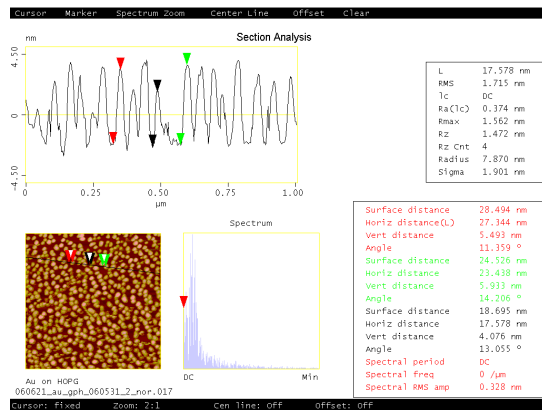


図8 AFM像とその解析結果（高分散）

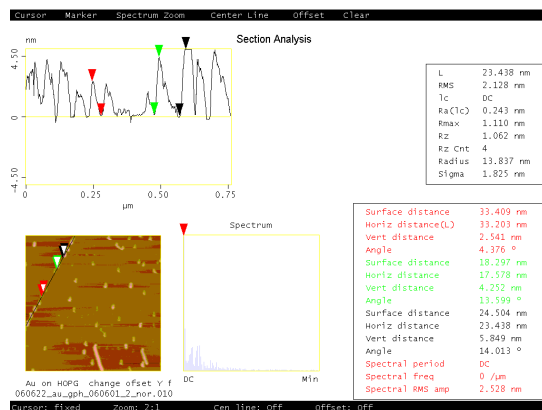


図9 AFM像とその解析結果（エッジのある表面）

グラファイトの総のエッジには、吸着したAuナノ粒子が高い密度で整列している様子が見られ、粒子の高さは5nm近傍の大きさが多く、低分散時においてもエッジには多くの粒子が凝集し重なり合った状態が形成されていることが推察できる。

(2) Au ナノ粒子の透過電子顕微鏡観測

HOPG上へAuナノクラスターを真空蒸着法により創製した条件とまったく同じ条件で、マイクログリッドにクラスターを蒸着し透過電子顕微鏡によりAuナノ粒子の構造を直接観測した。

図10(a)は、マイクログリッド表面のAuナノクラスターの像である。図10(b)は、Auナノ粒子の部分を拡大し、スケールを入れたものである。

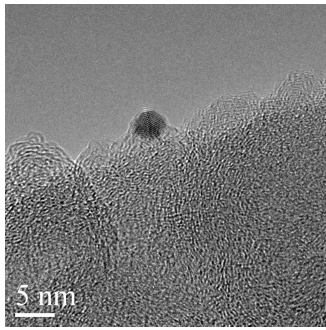


図 10 (a) Au ナノ粒子の透過電子顕微鏡写真
Au ナノクラスターの透過電子が縞模様を映し出しており, Au 原子の配列によるものと解釈できる。面間隔を写真から計測すると, 2.5 , 1.7 などの間隔が算出されるが, 形状についての詳しい解析が必要となる。

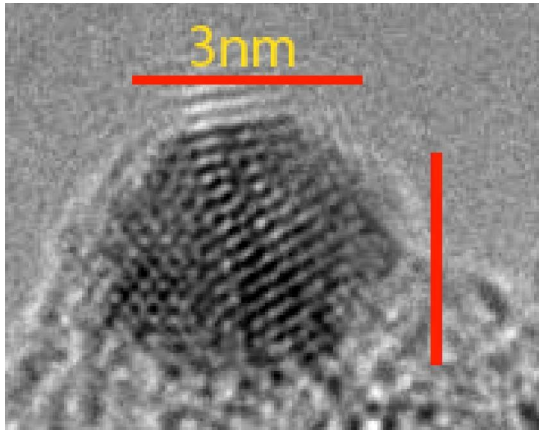


図 10 (a) Au ナノ粒子の透過電子顕微鏡写真 (拡大)

(3) Au ナノ粒子の光電子分光スペクトル

ナノ粒子の粒径が 2nm, 4.7nm の場合, および Au 薄膜の 3 つの形態について, 金の 4f 内殻高電子スペクトルを X 線 (1458eV) および紫外線 (21.2eV) で計測した結果を示す。図 11 (a) は Au 薄膜の光電子分光スペクトルである。図 11 (b) は, HOPG 上に吸着させた Au ナノ粒子の光電子分光スペクトルで, 粒径が Au ナノ粒子の粒径が 4.7nm についての結果である。UPS は薄膜に比べ, 約 0.2eV 低エネルギー側にシフトしている。一方 XPS は, 高エネルギー側にシフトしている。図 11 (c) は, TaN 基盤の上の Au ナノ粒子 (2.1nm) の光電子分光スペクトルである。図 11 (b) 同様に XPS, UPS でのシフトが観測される。また, USP スペクトルには 89eV, 86eV 近傍に構造が見られ, 化学シフト成分が観測されている。そのシフト量は高エネルギー側に約 1.8eV である。XPS ではこの構造に対応するものが顕著に見られず, ナノ粒子表面の寄与が大きいと推察できる。図 11 (d) は, 基板を SiO₂ (石英) にした場合の UPS である。ここでは, 化学シフト成分が見られない。薄膜の場合に比べ, 若干高エネルギー側にピークがシフトしている。図 11 (c) および図 11 (d) の比較から, UPS に見られる化学シフト成分は基板との相互作用による成分が UPS で強調されて観測されていると理解できる。UPS での高結

合エネルギー側のシフトは, Au ナノ粒子の表面原子と TaN 基板原子との間で化学結合を形成していることが原因と推察される。XPS ではバルク敏感な性質をもつため, この結合に寄与する原子数が表面の基板側に限定されていることから, 相対的に弱く, 観測しにくいものと考えられる。

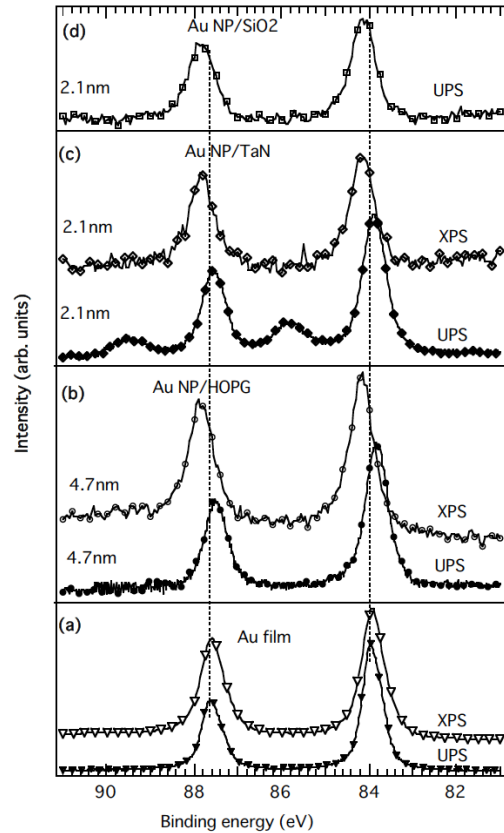


図 11 Au ナノ粒子の光電子分光スペクトル
(4) 光電子分光スペクトルの創製法依存性

Au ナノ粒子の創製方法には アークプラズマ法 コロイド法 ガス中蒸着法 について光電子分光スペクトルの相違を確認した。各々の製法で作成された Au ナノ粒子の画像を図 12 に示す。

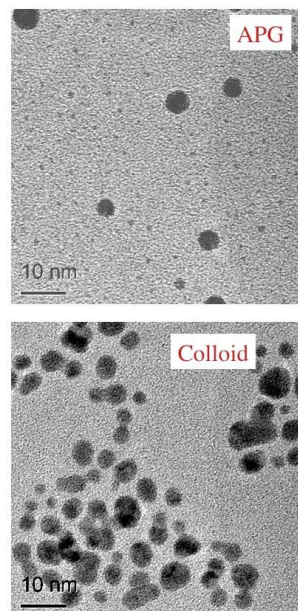


図 12 (a) アークプラズマ法 (APG) による画像, (b) コロイド法による画像

アークプラズマ法では比較的微小な粒径の粒子が多く生成されている。一方コロイド法では、大きな粒子が目立つ。これらの創製法による粒径分布を見るために、AFM による画像分析を実施した (図 13)。

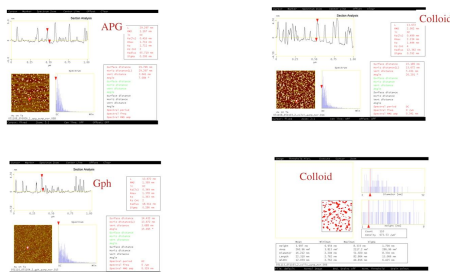


図 13 (a)アークプラズマ法, (b)ガス中蒸着法

図 14 (a)コロイド法, (b)コロイド法

アークプラズマ法は、粒径が 1.5nm 近辺の粒子を創製するのに適している。コロイド法でナノクラスターをスピンコーターで一層付けることができる。アークプラズマ法の場合、低分散状態では小さなクラスターが生成されていたが、高分散の状態では 3.6nm 程度の大きなクラスターに成長している。コロイド法では粒径 4 ~ 5 nm 程度のクラスターがアイランドを形成して分布しているように見える。各製法で作成された Au ナノ粒子の化学的な性質のちがいを XPS 測定した。その結果を図 14 に示す。

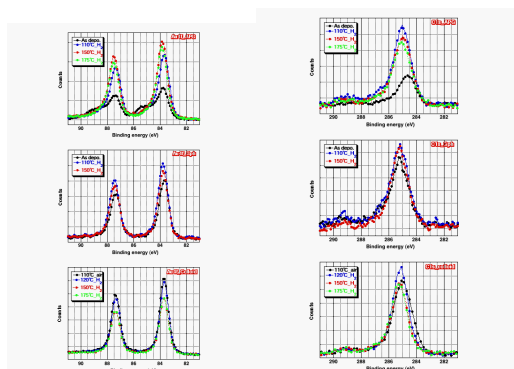


図 15 Au 4f スペクトル。水素ガスでの還元環境下でのスペクトル。

図 16 炭素 1s スペクトル。(a)アークプラズマ法, (b)ガス中蒸着法, (c)コロイド法。

図 15 は Au ナノ粒子の 4f 内殻 XPS スペクトルを水素雰囲気中で熱処理し、スペクトルの変化を調べた結果である。図 15(a)アークプラズマ放電法で作成された Au ナノ粒子の場合、常温で蒸着後は、高結合エネルギー側に構造が見られる。水素雰囲気中で 100 以上に加熱すると金属 Au 4f XPS スペクトルとなった。図 15 (b) はガス中蒸着法によるスペクトルである。室温での蒸着後から金属 Au

のスペクトルが見られ、清浄状態に近いことがわかる。図 15 (c) はコロイド法による Au ナノ粒子のスペクトルである。作成直後からスペクトルに大きな変化はなく、清浄な状態を維持しているように見える。図 16 は炭素 1s スペクトルを表している。図 16 (a) はアークプラズマ法によるもので、蒸着直後と水素処理とで大きな変化が見られる。(b) ガス中蒸着法および (c) コロイド法ともに水素処理の効果は大きく現れていない。

(5) Au ナノ粒子の化学特性評価

ガスを流しながら, Au ナノ粒子の触媒作用をガスの成分変化を質量分析器でモニターしながら観測すると, 115 以上でスペクトルの変化が現れ, 酸素が減少し, CO₂ が生成されていることがわかる。炭化物が燃焼する反応が促進されているものと想定される。

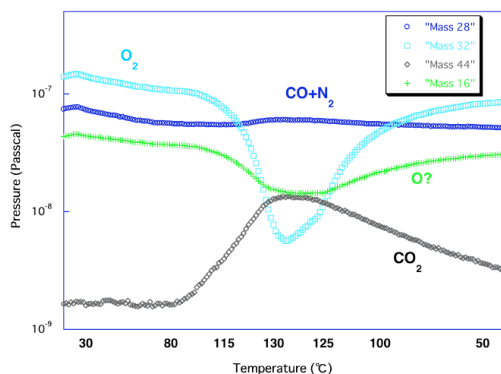


図 17 一酸化炭素(CO)および酸素(O₂)導入雰囲気における, Au モデル触媒の CO の CO₂ への酸化反応の温度依存性を示すスペクトル

(6) 希土類金属ナノ粒子の創製と電子構造

超高真空中で HOPG 基盤に Sm クラスターを蒸着し、クラスターの形状と局所電子構造を低温 STM で計測した。

Sm ナノクラスターの成長の様子と Sm ナノ粒子の局所部分の電子構造を STM および STS で測定している。

Sm への蒸着膜厚を 0.3 けた増大させ、最終的には 20 まで増大させ成長の様子を観察したところ、初期においては 2 nm 程度のクラスターが生成され、それが花びらのように凝集し、面状に広がるについて平坦な部分が形成され島状成長していく。最終的には面上に成長するが、その過程においても、垂直方向に積みあがる粒子も存在し、層状に成長はしていない。極低温での STS を計測することで、クラスターの形状に合わせた電子構造を観測することに成功した。これら一連の結果を図 18 ~ 19 に示す。

STS スペクトルから、粒子の大きさが大きくなるとフェルミレベルでの信号が増大し金属的になることがわかる。形状の特徴に合わせて占有電子構造と非占有電子構造に特徴的な構造を示すことがわかった。島状クラスターのエッジ部分の STS スペクトルと小さなクラスターのスペクトルが類似している。

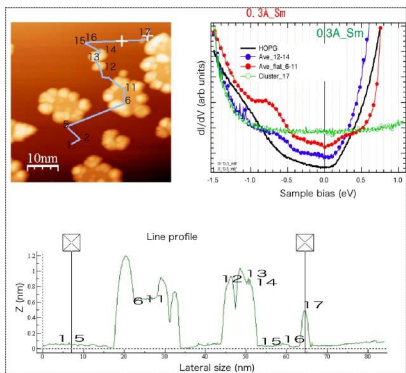


図 18 (a)Sm クラスタ(膜厚 0.3)の STM 像と STS スペクトル。

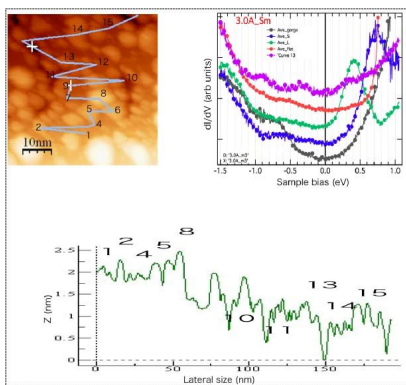


図 18 (b)Sm クラスタ(膜厚 3.0)の STM 像と STS スペクトル。

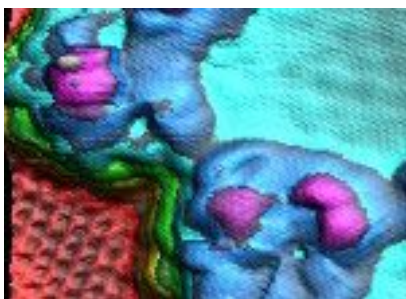


図 19 Sm クラスタの立体構造 (STM 像) 層状に成長するごとに色分けして表現。下地のハニカムは HOPG 基板を表す。

Sm は原子、あるいは低次元状態では 2 価 ($4f^66s^2$)、そして固体状態では 3 価 $4f^5(5d6s)^3$ 状態にある。HOPG 表面に Sm を超高真空中蒸着して、その粒径を 0.1~10nm の範囲内で制御してその電子状態が粒径とどのように係わっているかを STM/STS 用いて計測を行った結果、0.2nm 以下では非金属的な振る舞いするのにたいして、0.3nm 以上では金属的なバンド構造を示すことを確認した。

固体状態では d, f 電子が Fermi 近傍非占有状態密度を持つのに対して、Sm ナノ粒子の場合は Fermi エネルギー近傍では状態密度は観測されない。d, f 電子構造が Sm の形状に依存して変化していることが分かった。

5 . 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 3 件)

1) Electronic structure of supported metal nanoparticles, G. Kutluk, M. Nakatake, H. Sumida, H. Namatame, M. Taniguchi, AIP Conf. Proc, Vol. 1234, 923-926 (2010) 査読あり

2) Electronic structure of self-assembled Sm nanostructure on HOPG studied by in-situ photoemission spectroscopy and scanning probe microscopy, G. Kutluk, M. Nakatake, H. Sumida, H. Namatame, M. Taniguchi, Surf. Interface Anal., s13470, (2010) 査読あり

3) Rh(PVP) ナノ粒子表面に吸着した硫化ジメチルの XPS および NEXAFS 解析、丹羽悠登、小川智史、Galif Kutluk, 八木伸也、電気学会論文誌 C, IEEJ Trans. EIS, Vol. 130, No. 10, 1751 -1755(2010) 査読あり

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

アーリップ・クトルク (GALIF KUTLUK)
広島大学・放射光科学研究センター・
特任准教授
研究者番号 : 00444711