

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360322
 研究課題名（和文） 金属/酸化物ナノヘテロ界面の雰囲気依存構造変化のメカニズムに関する研究
 研究課題名（英文） Basic study on the mechanism of environment-dependent structural changes of metal/oxide nano-hetero interfaces
 研究代表者
 香山 正憲 (KOHYAMA MASANORI)
 独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・上席研究員
 研究者番号：60344157

研究成果の概要：金属/酸化物ナノヘテロ界面系の雰囲気依存構造変化のメカニズムを電子顕微鏡観察、表面科学観察、第一原理計算の連携で検討した。CeO₂上のAuナノ粒子が電顕観察のオン・オフに対応して縮小・回復を繰り返す現象について、HAADF-STEM法観察と第一原理計算から、CeO₂表面の酸素vacancyによる拡散Au原子のトラップとリリース、及びAu/CeO₂界面のストイキオメトリ変化から説明できることが示された。また、ケルビンフォース顕微鏡でAu/酸化物系の表面電位分布測定が可能であり、界面相互作用の解析に有効であることが示された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2007年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：ヘテロ界面、金ナノ触媒、電子顕微鏡、第一原理計算、ケルビンフォース顕微鏡、セリア、HAADF-STEM

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子が酸化物など無機物質表面に接合した金属/無機ナノヘテロ界面系は、特異な触媒機能や電子的機能が発現し、環境触媒や電極触媒など環境エネルギー分野での応用が期待される。機能発現のメカニズムは、ヘテロ界面効果やナノサイズ効果が考えられるが、詳細は未解明である。

当該グループは、Au/CeO₂触媒の透過電顕(TEM)観察で電子線照射や雰囲気に応じてCeO₂上のAu粒子の大きさや形状がサイクリックに変化する現象を発見した(図1)。具体的

には、①電顕観察中に比較的小さなAu粒子がlayer-by-layerで上層から消失、②Au一原子層はその場に残留、③電顕観察をやめ、チャンバー内に放置後、観察を再開すると、消失した同じ場所にAuナノ粒子が回復している、④Auナノ粒子の消失と回復は、電子線照射によるCeO₂の酸化・還元状態、つまり酸素vacancyの生成と回復に対応している。

雰囲気依存構造変化は、金属/無機ナノヘテロ界面系の特徴の一つであり、触媒機能に密に関係すると考えられ、この現象の解明の意義は大きい。

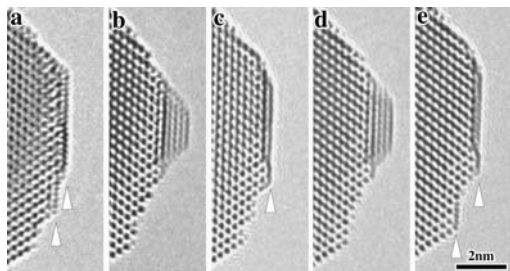


図 1. Au/CeO₂系の雰囲気依存構造変化。TEM観察中にAu粒子が消失(a)、観察を中断後、再開すると同じ場所にAu粒子が回復(b)、観察を続けると消失、一原子層は残留(c)、観察中断後再び回復(d)、観察続けると消失(e)。

2. 研究の目的

金属ナノ粒子が酸化物に担持した系の雰囲気依存構造変化のメカニズムを、電子顕微鏡観察・表面科学手法・第一原理計算の三つの連携により検討する。特にAu/CeO₂系について、担体の酸化・還元状態(酸素vacancy濃度)の変化、表面・界面のストイキオメトリの変化、界面のAu-基板相互作用等に注目して分析を進める。また、雰囲気依存構造変化と触媒機能の関係について考察する。

3. 研究の方法

酸化物の粒子や多結晶に Au 粒子を担持させた系に HAADF-STEM (high-angle annular dark-field - scanning transmission electron microscopy) 法や TEM 法の電顕観察、ケルビンフォース顕微鏡 (KFM) 等の表面科学手法、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算を適用する。三つの手法の連携により原子・電子構造を解析し、雰囲気依存構造変化の機構を検討する。

HAADF-STEM法では、ナノサイズに絞った電子ビームを走査し、個々の原子や原子列の散乱波から直に結像するため、元素種や原子列の位置を直接に同定できる。KFMは、原子間力顕微鏡と同様に走査プローブ顕微鏡 (SPM) の一種で、試料の表面形状と表面電位 (探針と表面間の仕事関数差=接触電位差) の分布像が得られる。CeO₂など絶縁体も扱える。第一原理計算では、Au/CeO₂系をPAW (projector augmented wave) 法で扱う。産総研独自ソフトQMAS (Quantum MAterials Simulator) を使用し、Ceの 4fバンドをDFT+*U*法で扱った。

4. 研究成果

(1) 電子顕微鏡観察

①Au/CeO₂系の温度上昇の効果

Au/CeO₂系の雰囲気依存構造変化について、温度上昇の効果と雰囲気効果の区別を明確にするため、加熱ホルダーを用いて加熱中のAu/CeO₂系その場TEM観察を行った。加熱中にAu粒子の移動は観察されず、小さな粒子が

消失し、大きな粒子が成長する様子(オストワルト成長)が観察された。これは、Au原子の比較的自由的な拡散と表面エネルギー利得から説明できる。しかし、Ag/C系他グループの結果と比較して、加熱中にAuは小さくなるとCeO₂基板上で平板状になる傾向が観察された。これは界面のAu原子がCeO₂表面に強く結合していることを意味する。また、水素雰囲気加熱では、Au粒子のオストワルト成長が抑制された(図2)。還元雰囲気下でCeO₂表面の酸素vacancyがAu原子の拡散を抑制するためと考えられる。この結果は、雰囲気依存構造変化の機構と関係している。

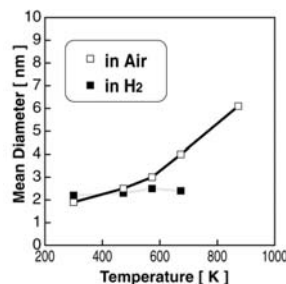


図 2. Au/CeO₂系の高温加熱によるAu粒子成長挙動の観察。水素雰囲気下で成長が抑制。

②Au/CeO₂界面構造のHAADF-STEM観察

CeO₂表面上のAuナノ粒子のHAADF-STEM観察を初めて行い、Au/CeO₂界面の原子列の詳細観察に成功した(図3)。通常のTEM像では干渉効果で詳細な原子位置の同定は困難だが、HAADF-STEM像ではAuとCeの原子列が強いコントラストで観察でき、位置の同定が可能となる。酸素原子は原子番号が小さいためコントラストが弱く、位置の同定は難しい。

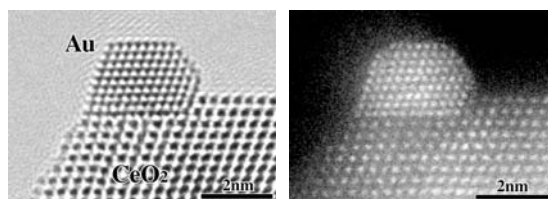


図 3. Au/CeO₂界面のTEM像(左)と同じ粒子のHAADF-STEM像(右)。HAADF-STEM像の明るい点はAuとCeの[1-10]原子列。

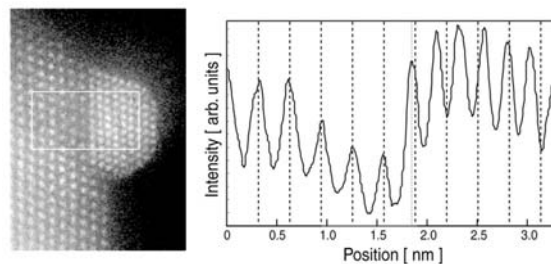


図 4. Au/CeO₂界面のHAADF-STEM像からの原子層間隔の決定。CeとAuの各原子層位置が像強度の積分からわかる。

界面は急峻で、二結晶がfccの同じ方位になる優先関係(111) $[1-10]_{\text{Au}} \parallel (111)[1-10]_{\text{CeO}_2}$ が存在する。二結晶の立方格子定数比3:4に対応して、4:3の周期の界面構造が観察される。図4に示すように界面のAu-Ce原子層間隔は0.27nmであった。これは、Au(111)、CeO₂(111)の各層間隔0.235nm、0.312nmの平均より少し小さい。

③Au/CeO₂系の構造変化のHAADF-STEM像連続観察

従来のAu/CeO₂系の構造変化のその場観察はTEM法で行ってきたが、HAADF-STEM法で実行できれば、原子のダイナミックな挙動や構造変化過程の詳細情報が得られるはずである。もちろん、電子線照射の様子も異なり、電子ビームのスキャン時間(8秒程度)を超える時間分解能は無理である。今回、HAADF-STEM像の連続観察で、構造変化の様子を探ることに初めて成功した(図5)。

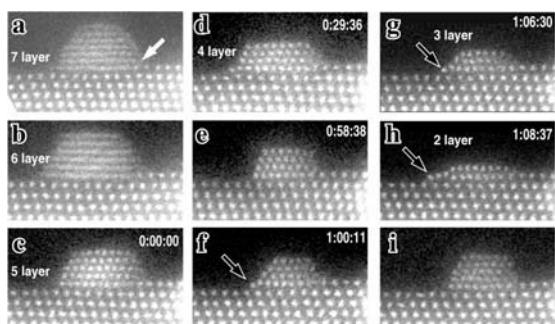


図5. Au/CeO₂系の雰囲気依存構造変化過程のHAADF-STEM像連続観察。時刻はa→b→cは10分~20分程度の間隔、cを0:00:00として、dが0:29:36、eが0:58:38、fが1:00:11、gが1:06:30、hが1:08:37。iは観察を中断して15分後に再開した時の同じ粒子の像。

図5のaの矢印は、Au粒子がCeO₂表面のステップに架かっていることを示す。dまでにAu(111)層が四原子層まで減じた後、d→eで横方向のサイズが減り、その後、e→hで10分間のうちに四原子層から二原子層になっている。上の方の原子層から消失していることが明らかで、Auの表面拡散が起きていると言える。一方、f、g、hの図中の矢印は、周縁部のはみ出している原子列を示す。図6に図5のdとhの拡大図とモデル図を示す。周縁部のはみ出している原子列は、Au粒子表面から拡散してきた原子が滞在している、或いは上のAu原子が拡散してなくなり、底面のAu原子列の残留したもの、と解釈できる。興味深いことは、これら周縁部の原子列は、本体のAu粒子から離れて少し下がった位置に存在していることである。後述の第一原理計算と比較すると、これらのAu原子は0終端の通常表面ではなく、0の抜けたCe終端表面に存在し

ている可能性がある。観察中に生じた酸素vacancyが周縁部に集まるためである。

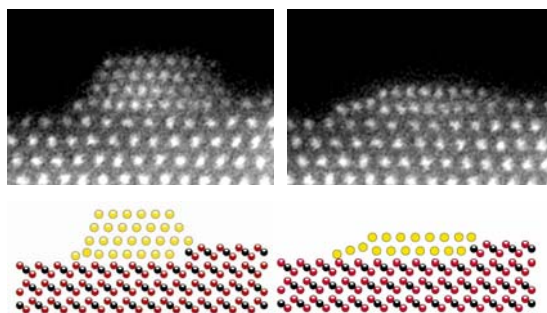


図6. Au/CeO₂系の構造変化過程のHAADF-STEM像。図5のdとhの拡大図とモデル図。Au粒子の左端の原子列がはみ出して、CeO₂方向に低い位置にある。ほとんどののはみ出した原子列に同様の特徴が観察される。

(2) 表面科学手法

走査プローブ顕微鏡(SPM)によりCeO₂表面の酸素vacancyや吸着したAu原子、Au粒子の原子・電子構造を探ることが期待される。しかし、CeO₂は絶縁性であるため通常のトンネル顕微鏡の適用は容易でない。そこでケルビンフォース顕微鏡(KFM)を導入した。一方、CeO₂試料についてSPM観察が可能なサイズの平坦試料を得ることが現状では困難であることが判明したため、KFMの金属/酸化物ナノヘテロ界面系への適用性の検討を目的に、Au/TiO₂系への適用を行った。

KFM観察は超高真空走査プローブ顕微鏡システム(日本電子製JSTM4500、到達圧力:5x10⁻⁸Pa)にて行った。KFMでは導電性カンチレバー(Ptコート)を用い、表面形状と表面電位とを同時に測定する。高感度・高分解能測定が可能な非接触モードにて探針-試料間相互作用の検出を行った。

図7はAu/TiO₂系の形状像と表面電位像である。形状像の白い輝点がAuナノ粒子である。Auナノ粒子は平均高さが約0.5nmと非常に小さく、表面全体に広く分布していた。基板がAr⁺スパッターアニール処理により強く還元されているためである。表面電位像を見ると、例えば図中矢印のAuナノ粒子のポテンシャルは暗く観察されており、Auナノ粒子の電位がTiO₂基板に比べて低いことがわかる。これはTiO₂からAuへの電子移動を意味し、バルクの仕事関数の関係(Au:5.4eV、TiO₂:5.3eV)と一致する。

粒子サイズと表面電位には相関が見られ、大きな粒子ほど表面電位が低いという関係が観察された。図8はAuナノ粒子の高さと表面電位の関係を示す。粒子サイズの増加に伴い表面電位が低くなる(よりマイナスにシフトする)関係が明瞭にわかる。粒子/基板界面を半径R、間隔dの二枚の円盤と見なす

と、表面電位 V から電荷移動量が見積もられる (A. Sasahara et al., J. Phys. Chem. B 2006, 17584)。図 8 のデータから見積もると、界面 Au 一原子当たり 0.0023 電子となり、粒子の形状を半球としても 0.0063 電子/Au 原子と極めて小さい。

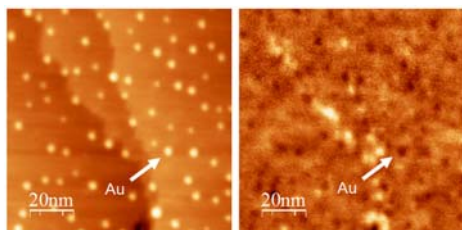


図 7. Au/TiO₂系のKFM観察像。左は形状図、右は表面電位像。

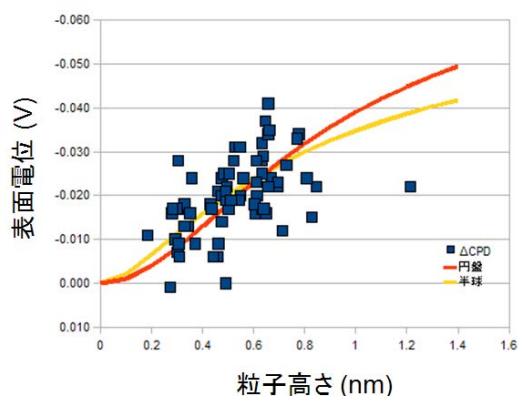


図 8. Au/TiO₂系のKFM観察におけるAuナノ粒子のサイズと表面電位の関係。縦軸は上がマイナス。

これらの結果は、接触電位差が Au ナノ粒子の電荷密度に与える影響が限定的であることを示唆する。高さ 0.4nm 以下の Au 粒子では量子サイズ効果が予想されるが、KFM からは量子サイズ効果による電子移動の増加は認められず、従来の STM の結果と合わせると、むしろ電子移動の減少が予測される。

(3) 第一原理計算

PAW法計算でCe-4f電子にLDA+ U 法を適用する手法で、CeO₂とCe₂O₃の完全結晶の安定構造とエネルギー、電子構造が良好に再現できることを確認した (図 9)。

電顕で観察されたAu(111)/CeO₂(111)界面の(1×1)構造モデルの第一原理計算を行った。Au一原子層のみを積層させたモデルで、ストイキオメトリックなO終端界面とO原子の抜けたCe終端界面を扱った。Au原子のCeO₂(111)上の相対併進として三種類を扱った。O終端界面ではO原子のon-top (T1) サイト、Ce終端界面ではhexagonal (H3) サイトが最安定であった (図 10)。各々のAu-Ce原子層間隔は、0.31nm、0.21nmである。Ce終端界

面の方が間隔が小さいことは、図 6 の周縁部のAu原子列がCe終端表面や酸素vacancyと関係するという説と合致する。

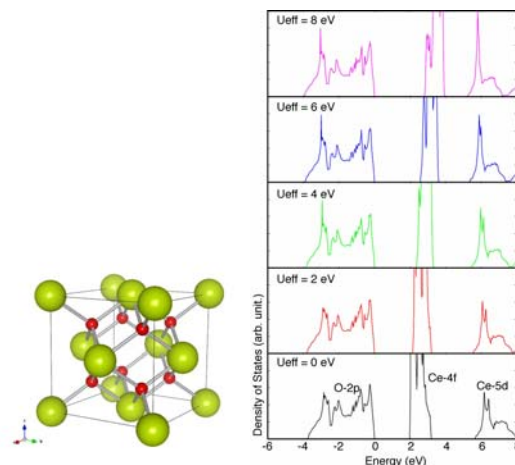


図 9. CeO₂の結晶構造 (緑: Ce, 赤: O) とバンド構造 (状態密度)。 U の値を様々に変えて計算。表面・界面には $U=5$ eVを使用。

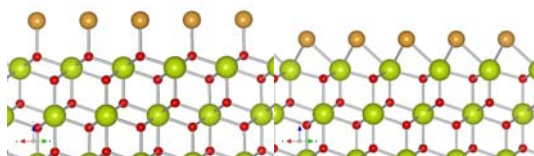


図 10. Au(111)/CeO₂(111)界面の(1×1)構造モデルの安定構造。Au一原子層を積層させた構造で、O終端界面(左)とCe終端界面(右)。

雰囲気依存効果として、酸素の化学ポテンシャルの関数として各界面・表面系の自由エネルギー ($F=E_{\text{tot}}-\sum n_i \mu_i$, n_i と μ_i は*i*-th元素の原子数と化学ポテンシャル) を計算した (図 11)。通常雰囲気ではO終端の界面・表面が安定、酸素poor雰囲気ではCe終端が安定。

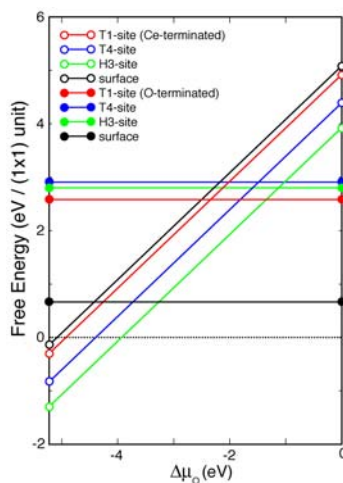


図 11. Au(111)/CeO₂(111)界面の(1×1)構造モデルの自由エネルギー。Au一原子層を積層

させた界面で、0終端とCe終端で各々三種の積層位置を計算。CeO₂表面の計算も実行。自由エネルギーは酸素の化学ポテンシャル μ_0 の関数で表せる。右端が酸素rich極限、左端が酸素poor極限、横軸の値は酸素rich極限からの μ_0 の低下値。0終端系は水平直線、Ce終端系は右上がりの直線。両種の直線の交点が μ_0 を下げた場合に0終端→Ce終端の遷移の起きる化学ポテンシャル値。CeO₂表面よりもAu/CeO₂界面の方が遷移が容易。

以上の計算と電顕観察の比較から、電顕観察のオン・オフによるAu/CeO₂系の構造変化の機構として、以下が示唆される。①電顕観察開始時にはAu/CeO₂界面は0終端。電子線でAu原子の表面拡散が活性化し、CeO₂中に酸素vacancyが形成される。高濃度のvacancyの存在は、EELS（電子線エネルギー損失分光）で確認されている。②酸素vacancyはCeO₂表面やAuとの界面に集まると推測される。CeO₂表面の酸素vacancyはAu粒子から拡散してきたAu原子をトラップすると推定され、Au粒子は小さくなる。③大量の酸素vacancyの存在は、酸素の化学ポテンシャルを実効的に下げ、図11からAu/CeO₂界面はCe終端の方が安定になる。Ce終端界面は、Au-Ceの界面結合が0終端界面に比べ格段に強い。Au粒子が消失してもAu一原子層は平面のまま残留することと合致する。④電顕観察をやめると図11で酸素richに近い雰囲気になり、酸素vacancyにトラップされたAu原子が表面に放出され、Au/CeO₂界面は0終端界面に戻る。

(4) まとめ

Au/CeO₂系の電顕観察と第一原理計算の結果を比較検討し、Au/CeO₂系の雰囲気依存構造変化のメカニズムの現実的なモデルを提案した。周縁部で酸素vacancyと関係したAu原子の特異な挙動が観察されたが、周縁部のAu原子や酸素の挙動は触媒反応との強い関連が推定され、今後の解明が重要である。KFM観察は金属/酸化物系の研究に適用できることが確認でき、今後の展開が期待される。

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)

- (1) 香山正憲, 秋田知樹, 前田泰, 田中真悟, 田中孝治, 岡崎一行, 吉川純, “ユビキタスエネルギーデバイス開発のための材料基礎解析—リチウムイオン電池正極材料, 燃料電池電極, 金触媒での展開—”, Synthesiology, 2, 42-50 (2009) (査読有)
- (2) T. Akita, K. Tanaka and M. Kohyama,

“TEM and HAADF-STEM study of the structure of Au nano-particles on CeO₂”, Journal of Materials Science, 43, 3917-3922 (2008) (査読有)

- (3) M. Kohyama, S. Tanaka, K. Okazaki-Maeda and T. Akita, “Theoretical studies of the atomic and electronic structures of nano-hetero metal/inorganic material interfaces in collaboration with electron microscopy observations”, Materials Transactions, 48, 675-683 (2007) (査読有)
- (4) T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama and M. Haruta, “Analytical TEM study on structural changes of Au particles on cerium oxide using a heating holder”, Catalysis Today, 122, 233-238 (2007) (査読有)

[学会発表] (計23件)

- (1) 市川聡, “Au/SrTiO₃ナノヘテロ触媒の界面構造評価”, 日本金属学会2009年春期大会, 2009/3/29, 東京工業大学
- (2) 香山正憲, “第一原理計算による金/酸化物ナノヘテロ触媒のメカニズムの研究”, 平成20年度触媒学会コンピュータの利用研究会講演会「理論計算によるクラスター・触媒の機能解明」, 2008/12/19, 大阪大学 (依頼)
- (3) 前田泰, “Au/TiO₂モデル触媒における粒子サイズと表面構造との関係”, 第28回表面科学学術講演会, 2008/11/5, 早稲田大学
- (4) T. Akita, “STEM Observation of Structure Changes of Au Nano-particle on CeO₂”, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2008/11/12, Waseda Univ., Tokyo
- (5) Y. Maeda, “STM Study of Au/TiO₂ Model Catalysts”, The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2008/11/12, Waseda Univ., Tokyo
- (6) 秋田知樹, “金微粒子触媒の電子顕微鏡観察”, 第1回触媒材料研究会, 2008/11/12, 一ノ関市
- (7) 香山正憲, “ユビキタスエネルギーデバイス開発のための材料基礎解析: 第一原理計算と電子顕微鏡観察の連携によるアプローチ”, 第4回ナノテクノロジーセンター研究会, 2008/11/11, 大阪大学 (依頼)
- (8) 秋田知樹, “酸化セリウムに担持した金

- 微粒子のHAADF-STEM観察”，第102回触媒討論会，2008/9/26，名古屋大学
- (9) 香山正憲，“金属／無機ナノヘテロ界面の触媒機能：第一原理計算と電子顕微鏡観察によるアプローチ”，第102回触媒討論会，2008/9/26，名古屋大学（招待）
- (10) 前田泰，“走査トンネル顕微鏡によるAu/TiO₂モデル触媒の観察”，日本金属学会2008年秋期大会，2008/9/24，熊本大学
- (11) 秋田知樹，“酸化セリウムに担持した金微粒子における構造変化のHAADF-STEM観察”，日本金属学会2008年秋期大会，2008/9/24，熊本大学
- (12) 香山正憲，“ユビキタスエネルギーデバイス開発のための材料基礎解析：電顕観察と第一原理計算によるアプローチ”，日本金属学会2008年秋期大会，2008/9/24，熊本大学（依頼）
- (13) T. Akita, “TEM and STEM Observation of Au Nano-particles Supported on Metal Oxides”, ICC14 Pre-symposium, 2008/7/10, Kyoto
- (14) T. Akita, “STEM Study of Au Nano-particles Supported on Metal Oxides”, 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, 2008/6/30, Nagoya
- (15) M. Kohyama, “Theoretical and Experimental Studies of Metal/Inorganic Materials Interfaces for Energy and Environmental Applications”, 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, 2008/6/30, Nagoya（招待）
- (16) 秋田知樹，“金微粒子-酸化セリウム界面構造のSTEM観察”，日本顕微鏡学会第64回学術講演会，2008/5/23，京都市
- (17) 田中真悟，“第一原理PAW法によるAu/CeO₂(111)界面の原子・電子構造”，日本金属学会2008年春期大会，2008/3/27，武蔵野工業大学
- (18) 秋田知樹，“金微粒子-酸化セリウム界面構造の電子顕微鏡観察”，第68回応用物理学会学術講演会，2007/9/4，北海道大学
- (19) T. Akita, “TEM and STEM study of the Au nano-particles supported on metal oxides”, 2007 MRS Fall Meeting, 2007/11/28, Boston, USA
- (20) M. Kohyama, “Theoretical and Experimental Studies of Metal/Inorganic Material Interfaces toward the Design of Energy and Environmental Devices”, 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 2007/11/13, Shanghai, China（招待）
- (21) T. Akita, “Analytical TEM Observation of Gold Particles on Cerium Oxide Heated in Oxidative and Reductive Conditions”, The 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2007/11/8, Jeju, Republic of Korea
- (22) T. Akita, “TEM study of the structure of Au nano-particles on CeO₂”, XII International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, 2007/7/1, Bercelona, Spain
- (23) 秋田知樹，“電子顕微鏡による金微粒子触媒の構造解析”，先進セラミックス第124委員会，2007/5/17，東京大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

香山 正憲 (KOHYAMA MASANORI)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・上席研究員
研究者番号：60344157

(2) 研究分担者

前田 泰 (MAEDA YASUSHI)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・研究員
研究者番号：30357983

市川 聡 (ICHIKAWA SATOSHI)
大阪大学・学内共同利用施設等・特認助教
研究者番号：80403137

(3) 連携研究者

田中 孝治 (TANAKA KOJI)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・主任研究員
研究者番号：40357439

秋田 知樹 (AKITA TOMOKI)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・主任研究員
研究者番号：80356344

田中 真悟 (TANAKA SHINGO)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・研究員
研究者番号：50357448

石橋 章司 (ISHIBASHI SHOJI)
独立行政法人産業技術総合研究所・計算科学研究部門・グループ長
研究者番号：30356448

藤谷 忠博 (FUJITANI TADAHIRO)
独立行政法人産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門・グループ長
研究者番号：50190054