

2015年5月11日
東京大学大学院工学系研究科

チタニア界面の構造変化を原子レベルで解明 —酸素の孔の形成—

1. 発表者： 幾原雄一（東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構 教授）

2. 発表のポイント：

◆どのような成果を出したのか

幅が 0.1nm 以下のチタニア[注 1]界面の酸素の状態を、はじめて原子レベルで明らかにした。

◆新規性（何が新しいのか）

超高分解能走査透過電子顕微鏡法と理論計算を併用した新規な解析手法によって、チタニア界面の酸素原子の離脱着状態と界面原子構造の相関性を明らかにした。

◆社会的意義／将来の展望

最適な触媒材料を設計するための設計指針（作製温度、作製雰囲気など）を得ることができる。

3. 発表概要

東京大学大学院工学系研究科附属総合研究機構の幾原雄一教授（財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所、東北大学原子分子材料科学高等研究機構兼任）、柴田直哉准教授らの研究グループは、東北大学原子分子材料科学高等研究機構の王中長准教授らと共同で、超高分解能走査透過電子顕微鏡[注 2]による観察と理論計算を駆使した新しい手法を用いて、チタニア界面における酸素の挙動が界面の微視的原子構造変化を誘発することを世界に先駆けて明らかにしました。本成果は、触媒や太陽電池材料の特性を決定付けるチタニアの界面（0.1nm 以下の幅）において、これまで観察が不可能とされてきた酸素原子の挙動を原子レベルで解明した画期的な研究成果です。今後チタニアなど触媒材料関連のナノテクノロジー研究の推進に拍車がかかることが期待されます。

本研究は、文部科学省の GRENE 先進事業環境分野プロジェクトならびに構造材料元素戦略拠点の一環として行われました。2015年5月11日（英國時間）に英國科

学誌「Nature Communications (ネイチャーコミュニケーションズ)」のオンライン版に掲載されます。

4. 発表内容

チタニア（酸化チタン： TiO_2 ）[注1]は、触媒や太陽電池の材料として広く用いられていますが、機能発現に直結する界面の酸素の状態についてはこれまで不明でした。界面の酸素の挙動は触媒や太陽電池の性能と直結を決定付けますので、その構造を明らかにすることが必要とされていました。

今回、東京大学の幾原教授と柴田准教授らは、東北大学原子分子材料科学高等研究機構の王准教授と共同で、超高分解能走査透過電子顕微鏡[注2]によるチタニア界面の原子直接観察と理論計算を駆使することで、0.1nm幅の界面の酸素の状態の直接観察に成功しました。図(a)は酸素雰囲気下において界面の超高分解能透過電子顕微鏡像であり、強く光る点はチタンと酸素の原子カラム[注3]、弱く光る点はチタン原子のカラムに相当します。界面では、点線で示すように多角形の構造が観察できます。この像をもとに理論計算して得られた原子構造を図(b)に示します。図(b)中の大きな丸はチタン原子、小さな丸は酸素原子を表します。図(b)より分かるように、多角形の中には酸素原子が多数配置しています。一方、還元下（真空中（低酸素分圧））で加熱すると、同じ界面であるにも関わらず、界面から酸素が抜けて界面の多角形の構造自体が変化することが分かりました。還元した場合の界面の超高分解能走査透過電子顕微鏡像を図(c)に示します。これにより、最初の多角形は二つの小さな異なる形の多角形に変化し、その原子配列は図(d)に示すようになります。すなわち、多角形の中には酸素が存在しないことが分かります。この現象は可逆的に生じ、空気中と真空中（低酸素分圧）それぞれ図(b)と図(d)に示した構造をとります。これより、界面から酸素が抜ける場合、界面の原子構造自体も変化（構造相変態）していることを原子レベルではじめて明らかにしました。

今回得られた知見は、チタニアを触媒や太陽電池として用いる場合に、使用・作製する酸素分圧を制御した雰囲気を考慮して材料設計を行う必要があることを示しており、酸素分圧を適切に選ぶことにより最適酸素量の界面が形成できることを意味しています。

本成果は、球面収差補正[注4]を用いた超高分解能走査透過電子顕微鏡法による最先端観察技術と理論計算を組み合わせることによってはじめて実現しました。すなわちこの観察技術は、走査透過電子顕微鏡のレンズに球面収差補正[注4]を行うことで1オングストローム以下の分解能を達成すると共に、理論計算を用いて雰囲気（酸素分圧）に依存する安定構造を決定することによってはじめて可能となります。本成果は、今後のチタニア触媒などエネルギー関連材料のナノテクノロジー・材料開発における研究のブレークスルーになることが期待されます。

本成果は、2015年5月11日付(英国時間)で英国科学誌「Nature Communications(ネイチャー・コミュニケーションズ)」オンライン版で公開されます。尚、本研究の一部は文部科学省の GENE 先進事業環境分野「低炭素社会の実現に向けた人材育成ネットワークの構築と先進環境材料・デバイス創製」および構造材料元素戦略研究拠点(ESISM)事業の一環として実施されました。

5. 発表雑誌

雑誌名: 「Nature Communications」(5月11日 電子版)

論文タイトル: Atomistic Mechanisms of Nonstoichiometry-Induced Twin Boundary Structural Transformation in Titanium Dioxide

著者: Rong Sun, Zhongchang Wang, Mitsuhiro Saito, Naoya Shibata & Yuichi Ikuhara

DOI番号: doi:10.1038/ncomms8120

アブストラクトURL:

<http://www.nature.com/ncomms/2015/150511/ncomms8120/full/ncomms8120.html>

6. 注意事項

7. 問い合わせ先

東京大学大学院工学系研究科附属 総合研究機構

教授 幾原 雄一 (イクハラ ユイチ)

東京大学大学院工学系研究科附属 総合研究機構

准教授 柴田 直哉 (シバタ ナオヤ)

8. 用語解説

注1 チタニア

二酸化チタン (TiO₂) のことをいう。触媒や太陽電池の材料として有望な材料。実用化もされている。

注2 超高分解能走査透過型電子顕微鏡 (S TEM)

0.1ナノメートル(1オングストローム)以下程度まで細く収束させた電子線を試料上で走査し、試料により透過散乱された電子線の強度で、試料中の原子位置を直接観察する装置

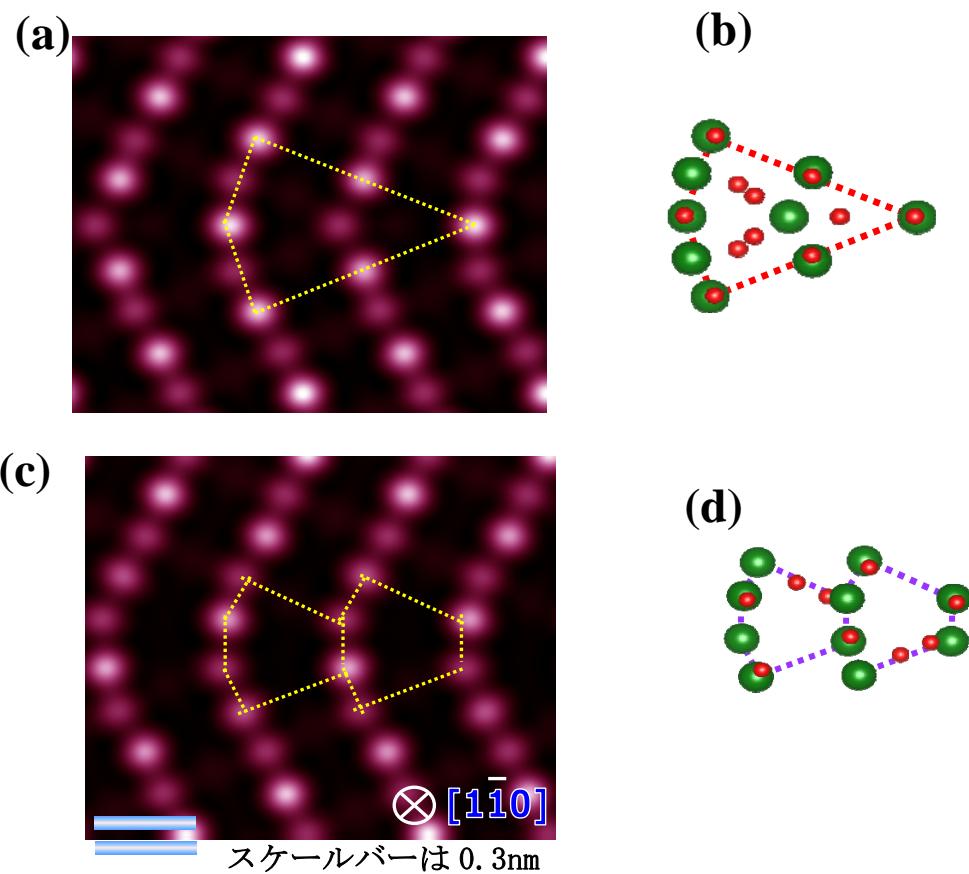
注3 原子カラム

結晶内では原子は周期的に配列している。これをある特定の方位から観察すると、重なった原子列が明るい輝点として観察される。この重なった原子列のことを原子カラムという。

注4 球面収差補正

電子顕微鏡で用いられる磁界レンズには必ず球面収差が存在する。磁界レンズは凸レンズの作用しかないが、近年その収差を補正するために多極子によって凹レンズの作用を実現する装置が開発され、これによって球面収差補正を行うことが可能となった。

9. 添付資料（図）



- 図(a)：酸素雰囲気下においてチタニア界面の超高分解能走査透過電子顕微鏡像
 図(b)：酸素雰囲気下においてチタニア界面の走査透過電子顕微鏡像をもとに理論計算して得られた原子構造（大きな丸はチタン原子、小さな丸は酸素原子）
 図(c)：還元雰囲気下においてチタニア界面の超高分解能走査透過電子顕微鏡像
 図(d)：還元雰囲気下においてチタニア界面の走査透過電子顕微鏡像をもとに理論計算して得られた原子構造（大きな丸はチタン原子、小さな丸は酸素原子）