

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成14年度採択研究代表者

田 旺帝

(北海道大学触媒化学研究センター 助教授)

「高機能規整酸化物表面創生」

1. 研究実施の概要

本研究の目標は酸化物表面における原子・分子レベルの化学プロセスを規定し、物理・化学的特性を制御することで、well-defined 酸化物表面における金属錯体の精密合成法の手がかりを見出すことにある。酸化物表面は、多様な物質系をその表面で安定化させ、その表面に新たな化学システムを構築することで触媒、センサー、半導体デバイス、燃料電池、高温超伝導体、染料そして化粧品など様々な分野に応用されている。しかしながら、酸化物単結晶表面はその表面の作成が難しい、また絶縁性であるため、従来の酸化物表面解析手法が適用できず、ほとんど表面科学的な研究が進んでいないのが現状である。そこで、本研究グループは酸化物表面研究に適した新たな手法を開発するとともにそれらを用い、酸化物表面上に新規表面物質を構築することで環境にやさしい高機能触媒開発に結びつける。また、ここで開発される新しいナノ分析手法は新たなナノテクノロジーとしての応用が期待される。

2. 研究実施内容

○ 研究目的：本研究の目的は、酸化物表面との相互作用を利用して、高機能触媒性能をもつ新規表面物質を精密に設計することにある。そこで、本プロジェクトでは酸化物単結晶表面を用いて、新規表面物質を構築し、もって環境保全のための高機能触媒開発に結びつける。そのためには、酸化物表面の原子レベルキャラクタリゼーションを行うとともに新規表面物質を作成するための金属、金属クラスターと酸化物表面との相互作用解明の研究が必要である。しかし、酸化物単結晶表面は絶縁性であるため、従来の酸化物表面解析手法が適用しにくく、ほとんど表面科学的な研究が進んでいない。そこで、田チームでは、この難題を解決するべく、表面ナノキャラクタリゼーション法開発のため以下の研究に取り組んだ。また環境保全を目指して、精密に設計された表面構築し、高機能触媒開発にも取り組んでいる。

1) 偏光全反射蛍光EXAFS法による酸化物表面上の金属種の三次元構造解析

本プロジェクトのひとつの目的は、酸化物表面との相互作用を利用して、高機能触媒性能をもつ新規表面物質を精密に設計することにある。一方、担持金属触媒において、金属

または金属酸化物は、酸化物担体との相互作用により、特異な反応性をもつ活性構造を形成することが知られている。従って、原子・分子レベルで新たな表面物質をつくるためには金属と酸化物との相互作用を解明する必要がある。偏光全反射蛍光XAFS法（PTRF-XAFS）は放射光の偏光依存特性をフルに活かすことで、well-defined された酸化物単結晶表面上の活性点の立体構造や配向の情報を与える。これまでに、Cu有機錯体をTiO₂(110)表面に載せ、363 Kという低温で還元すると、Cu₃構造が形成することを見いだした。これを、水素下で473Kまで昇温すると、プリズム型をしたCu₆が生成することをPTRF-XAFSで捉えることに成功した。この構造は、Cu(110)構造とよく対応しており、Cu(110)薄膜生成の機構解明につながる重要な発見である。また、本研究では、水素化反応に高活性を示すチタニア担持Ni触媒のモデルとして、NiをTiO₂(110)上に担持し、活性点と担体との相互作用に関する構造情報をPTRF-XAFSにより検討した。その結果、TiO₂(110)上には単原子状のNiと共にクラスターが存在することがわかった。これらは、α-Al₂O₃(0001)上に0.1ML以下のNiを担持した場合、Niは単原子のみ存在するという結果とは異なる。このようなNi原子-酸化物担体との相互作用と触媒活性の相関の解明は、より優れた触媒設計に展開できると期待される。現在、TiO₂(110)表面にNiをつけ形成したクラスターの構造の解析を行っている。

2) ケルビンプローブフォース顕微鏡による原子スケール空間分解能の酸化物表面測定

触媒活性を向上させる方法として、アルカリ金属が助触媒としてしばしば用いられる。これは、アルカリ金属から触媒中の遷移金属へ移動した電子が吸着分子の解離を促進させるためと考えられている。これまでに、触媒表面における電子移動はX線光電子分光法などにより観測されている。しかし、触媒表面の電子状態の変化がどの程度の範囲で渡り、どの程度の大きさで変化を与えるのかはわかっていない。そのため、触媒表面における局所的な電子状態の変化と触媒活性との相関の解明は、より優れた触媒設計に有効なパラメータになると期待できる。本研究では、導電性固体表面の局所的な仕事関数を計測できるケルビンプローブフォース顕微鏡法（KPFM）を用いて、Na原子を蒸着したTiO₂(110)面の仕事関数を原子スケール空間分解能で観測した。KPFMは非接触型原子間力顕微鏡（NC-AFM）の応用測定法であり、各測定点で探針-試料間の接触電位差を検出することで仕事関数の相対分布像を取得する。仕事関数はNa吸着原子上において周囲のTiO₂基板上に比較して0.2 eV小さいことがわかった。また、Na原子の吸着によるTiO₂表面の仕事関数の減少はNa原子近傍の数nmに及ぶことがわかった。

3) X線支援非接触原子間力顕微鏡装置の開発

原子レベルでその表面構造を観測しながら化学状態を知ることは新規表面構造を合成する上で不可欠な技術である。これまでに、表面構造についてはSTM(走査トンネル顕微鏡)やNC-AFM(非接触-原子間力顕微鏡)法により原子オーダーの空間分解能が達成されている。しかし、表面構造がどのような元素で構成されているかまたどのような化学状態であるかといった情報をSTMやNC-AFM法から直接得ることは困難である。そこで、本プロジェクトではこれらの難点を補った新しい原子レベルでの化学状態マッピング法の開発に取り組ん

でいる。その試みとして、本研究ではXANAM (X線支援非接触原子間力顕微鏡) 法の可能性について研究を進めた。NC-AFM法は、分子間力を検出し表面構造を画像化するが、原子分解能を持つ場合、カンチレバー探針先端と試料表面との共有結合力が重要であると言われている。そこで、我々は、これらの原子にX線を入射させ、内殻電子を励起させ、この探針先端と表面との相互作用を直接制御することでNC-AFMの画像に変化を与え、画像中の化学種を同定できると考え、実験に取り組んだ。その結果、X線入射によりカンチレバー先端と試料表面間相互作用に僅かな変化を観測することに成功した。これはナノ空間に局在した電場空間のX線励起による新しい電子・光干渉の形態の一つではないかと考えており、現在、詳細な実験結果の検討を行っている。

4) in-lab EXPEEM法の開発

放射光を利用しない元素選別顕微鏡像を開発している。元素選別能を持つXPS (X線光電子分光装置) と電子放出顕微鏡であるPEEM (光電子放出顕微鏡) を組み合わせたもので、EXPEEM (エネルギー選別光電子放出顕微鏡) と名付けている。現状では、感度が不十分であるため、放射光を用いて、測定を行っており、100 nmオーダーの空間分解能と、0.5eV程度のエネルギー分解能を達成した。現在高感度、高分解能を有する多極子Wien filter型エネルギー分析器を開発し、放射光を用いないin-lab EXPEEMを立ち上げている。

5) CVDを用いたTiO₂アナターゼ結晶性薄膜の作成

光触媒として重要であるが、単結晶を得にくい TiO₂アナターゼ結晶性薄膜の作成を行っている。従来PVDやMBEでTiO₂アナターゼ結晶性薄膜は作成されているが、薄膜の結晶サイズが小さく、4x1に構造相転移を起こすため、アナターゼの(1x1)構造を知ることができない。そこで、結晶性で(1x1)構造を有するアナターゼ型結晶性薄膜構築のため、CVD法を用いて調製を試みている。作成条件(蒸着温度、蒸着速度、圧力)等を変化させ、配向したアナターゼ微結晶(数マイクロン〜数10マイクロン)を得ることができた。現在、大きな大きさを持つ結晶の成長を目指して、さらに条件の精密化を行っている。

6) 酸化物単結晶表面上の新規活性点の構築と振動分光による研究

精密に制御された表面活性点を酸化物表面に構築することが本研究のもう一つの狙いである。その主たるターゲットとしてCu表面錯体を作る研究を行っている。すなわち、CuをCVDで表面の特定サイトに吸着させ、Cu₂、Cu₃といった特定構造を構築した後、適当なリガンドと反応させ、新しい表面活性錯体を作る。これを実現するため、1) で述べたPTRF-XAFSで表面のCu骨格の立体構造を調べると同時に、新たに錯体のリガンド構造を振動分光法で調べる。この二つの情報は相補的なもので有る。そのため、本年度は高分解能、高感度をもつHREELS (高分解電子エネルギー損失分光) 装置を導入し、立ち上げ調整を行った。その結果、1次電子線のエネルギーが1 meVで10pAという高感度高分解能を達成した。さらに、性能評価としてTiO₂(110)上のHCOOHのHREELSスペクトル取得等を行っている。

3. 研究実施体制

田 グループ

○ 研究分担グループ長：田 旺帝（北海道大学触媒化学研究センター、助教授）

○ 研究項目：

- ① X線全反射ナノ領域顕微分光法の開発
- ② 偏光全反射蛍光XAFSの高速化
- ③ HREELSによる酸化物表面測定法の構築
- ④ STM・AFMによる原子レベルでの酸化物表面構造の観測
- ⑤ Well-definedな単結晶表面の作製とキャラクターゼーション
- ⑥ 金属、金属クラスターと酸化物表面との相互作用解明研究

大西 グループ

○ 研究分担グループ長：大西 洋（（財）神奈川科学技術アカデミー 極限表面反応プロジェクト室長）

○ 研究項目：

- ① 水に浸漬した二酸化チタン基板のin-situ走査トンネル顕微鏡解析
- ② マルチプレックス和周波分光法の開発および二酸化チタン表面に吸着したカルボン酸イオンの振動分光
- ③ ケルビンプローブ顕微鏡による吸着分子静電ポテンシャルの単一分子計測

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

(国内)

- 大西 洋、“プローブ顕微鏡でみたアナターゼとルチル”，触媒，**45** 603-608 (2003) .

(国外)

- H. Uetsuka, S. Ikeda, Y. Harada, H. Sakama, H. Onishi and Y. Sakashita, “Atomic force microscope observation of MoS₂ particles synthesized on mica, MoS₂, and graphite” , *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **1**, 80-83 (2003).
- H. Uetsuka, Y. Harada, H. Sakama, H. Onishi and Y. Sakashita, “Microscope Observation of MoS₂ Nanoparticles Synthesized on Rutile TiO₂ Single crystals” , *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **2**, 32-37(2004)
- Tanizawa, Y., Shido, T., Iwasawa, Y., Nomura, M., Chun, W.-J., and Asakura, K. “Three-dimensional local structure analysis of Cu species on TiO₂(110) Surface studied by polarization-dependent total reflection fluorescence X-

ray absorption fine structure (PTRF-XAFS)”, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12917-12929 (2003)

- Suzuki, S., Ohminami, Y., Tsutsumi, T., Shoaib, M. M., Ichikawa, M. and Asakura, K.: “The first observation of a non-contact AFM image of MoO₃(010) on an atomic level”, *Chem. Lett.*, **32**, 1098-1099 (2003).
- Kawai, T., Sato, S., Chun, W.-J., Asakura, K., Bando, K. K., Matsui, T., Yoshimura, Y., Kubota, T., Okamoto, Y., Lee, Y.-K. and Oyama, S. T., “In situ XAFS studies on the structure of nickel phosphide catalyst supported on K-USY”, *Chem. Lett.*, **32**, 956-957(2003).
- Oyama, S.T., Wang, X., Lee, Y.-K. and Chun, W.-J., “Active phase of Ni₂P/SiO₂ in hydroprocessing reactions”, *J. Catal.*, **221**, 263-273 (2004)
- Ijima, K., Saito, Y., Koike, Y., Asakura, K., Chun, W.-J., Tanizawa, Y., Shido, T., Iwasawa Y. and Nomura, M., “A local structure of low coverage Ni species on the α -Al₂O₃(0001) surface- a polarization Dependent XAFS studies”, *Chem, Phys. Lett.*, **384**, 134-138(2004)

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：1件（CREST研究期間累積件数：1件）