

「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

本研究の目標は環境ナノ触媒材料の開発を目指して、構造が整った酸化物単結晶表面上に新規な金属ナノクラスター種を形成し、新規に開発した表面分析手法を用いてその構造と触媒物性との相関や反応メカニズムを原子・分子レベルで明らかにし、更なる環境触媒材料開発に向けた設計指針を得ることにある。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。特に今年度は、**新しい光電子顕微鏡用の超高感度電子エネルギー分析器の開発に成功した**。この技術は今後顕微鏡分野や電子分光分野で広く応用が期待されるものである。

2. 研究実施内容

環境触媒材料開発に向けた設計指針を得るため、酸化物表面に適した表面研究手法開発、表面ナノクラスターの構築とそれらを用いた構造と触媒作用の相関、反応メカニズムを明らかにする基礎研究を行う。

1) 単結晶酸化物表面を利用した新規金属ナノクラスターの調製、キャラクタリゼーションおよび触媒作用の研究。

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走査型トンネル顕微鏡 (STM) と偏光全反射蛍光 XAFS 法 (PTRF-XAFS) により検討した。その結果、Niが α -Al₂O₃(0001)上では単原子として存在する担持量でも、TiO₂(110)上ではNiクラスターとして存在することがわかった。さらに、詳しく担持量と表面構造との相関を検討した結果、 α -Al₂O₃(0001)の場合よりNi量を一桁以下まで減らすとTiO₂(110)上でも単原子状のNiが形成できることがわかった。さらに、詳しく検討してみると図1に示すように、Ni単原子の吸着サイトはTiO₂(110)の表面構造上で、次のカチオン (Ti⁴⁺) が来る場所であることがわかった。このようにNi原子-酸化物担体との相互作用の解明は、より優れた触媒設計に展開できると期待される。現在、それらの構造と触媒活性との相関についての研究を進めている。

一方、酸化物上の化学反応を追跡するには、振動分光法が有力である。そこで、酸化

物表面のように絶縁性の試料にも適用できるHREELS(高分解能電子エネルギー損失分析分光器)を用い、酸化物表面上における化学反応を追跡する。前年度は、立ち上げ及び調整を行い、目標とする1次電子線のエネルギーが1 meVで10 pAという高感度・高分解能を達成した。しかし、反応ガスの導入やXPS, UPS, LEED等の他の分析装置を立ち上げにより、分解能が落ちることがわかった。原因分析の結果、高分解能を維持するには分光器の部分において、 1×10^{-8} Pa以下の超高真空領域を常に維持することが必須であることがわかった。そこで、本年度は新たに分光器部分を真空中に隔離するための改造(排気機構の強化、シャッター機構の取り付け)と調整を行い、目標とした 1×10^{-8} Pa以下の超高真空領域を常に維持することに成功した。現在、NO_x分解反応に活性を示すチタニア担持Cu触媒のモデルとして、CuをTiO₂(110)上に担持し、表面構造や吸着種の同定をする研究を進めている。

2) 酸化物表面に適した新たな表面分析手法の開発

触媒活性サイトについて、金属と担体である酸化物界面とが重要な役割を果たしていると考えられている。そこで、金属と酸化物界面との相互作用を直接観測するのにふさわしいin-situの顕微鏡法を開発し、触媒活性の要因を明らかにする。現在ある表面顕微鏡法の代表は電子顕微鏡および走査探針顕微鏡である。前者は、電子線によるダメージによりin-situ測定に向いているとは言い難い。後者は、化学分析能が低い。そこで、こうしたin-situでかつ化学分析可能な新しい顕微分光法の開発も同時に行う必要がある。われわれは、新しい発想に基づいた当研究グループのオリジナルな手法であるX線を併用したナノ～メソ領域化学マッピング法、XANAM(X線支援非接触原子間力顕微鏡: X-ray Aided Non-contact Atomic force Microscopy)とEXPEEM(エネルギー選別X線光電子顕微鏡法: Energy-selected X-ray Photoemission Electron Microscopy)を開発しつつある。XANAMでは、X線入射により変化したカンチレ

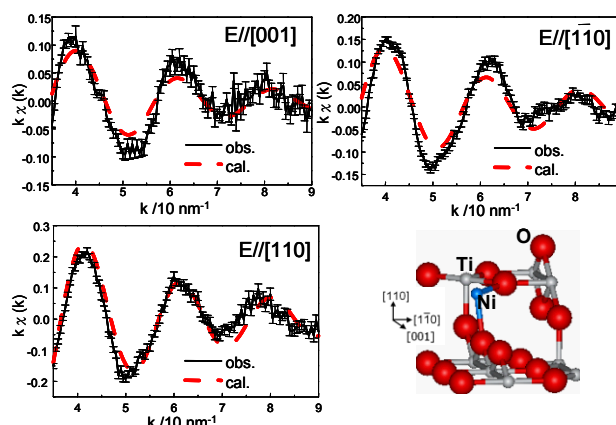


図1 PTRF-XAFS spectra of Ni on TiO₂(110) and a proposed model structure.

* E: 電場ベクトル。

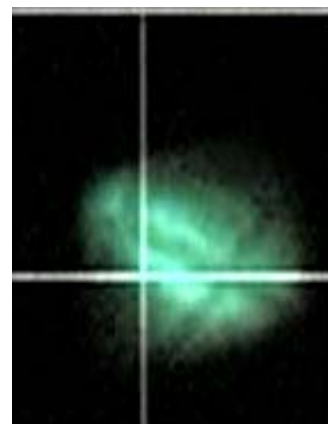


図2世界で初めて実験室系装置のWien filterを用いて観測されたエネルギー選別型光電子顕微鏡像Taの基板上に十文字に走る傷を画像化したもの。測定はリアルタイム(30 ms)で可能であり、空間分解能は5 μ mであり、エネルギー分解能は0.3 eVである。

バー先端と試料表面間相互作用の変化による表面元素・化学マッピング像を取得した。また、EXPEEMは新設計の超高感度Wien filterアナライザーを試作した。現在、XANAMではより高空間分解能の表面元素・化学マッピング像の取得のため装置改良を行っている。一方、EXPEEMでは試作したWien filterアナライザーを調整した結果、まだ不十分ではあるが、これまでは超強力な放射光でしか測定する事ができなかったエネルギーを選別したX線光電子顕微鏡像を通常の実験室レベルX線源でもとることに成功した。しかもリアルタイムで像の取得ができた。従来数分以上データの蓄積が必要であったことを考えると、数百倍〜数千倍の感度向上に匹敵する。これは、新型のWien filterを使うことにより、Wien filter内に形成される電磁場を微妙に調整して、これまでの電子エネルギー分析器では不可能だった高次の収差を除去することができたためである。（特許出願）こうした高感度化を実現することでいよいよナノレベルの化学分析が可能な実用的光電子放出顕微鏡への道を開くことができた。今後、精密に光軸やレンズ条件を合わせることで、さらに高感度、高分解能化に取り組む。

3) ケルビンプローブ顕微鏡による電荷移動計測

プローブ顕微鏡を利用して、担持貴金属粒子-酸化物担体間の電荷移動を検出する新しい触媒評価法を開拓しつつある。ケルビンプローブ顕微鏡(KFM)は固体表面の仕事関数をナノスケールの分解能でマッピングする機能をもつ。この顕微鏡を使って、金属微粒子から金属酸化物基板へ移動する電荷量を単一粒子ごとに計測する。これまでXPSによる結合エネルギーシフトから多数粒子の平均として求めていた電荷移動量を個別計測できることとなり、担持金属触媒の計測評価技術として大きな意味をもつ。

昨年度は金属原子から触媒担体へ電子が流入するモデル触媒系としてNa/TiO₂表面を観察した。本年度は、担持金属触媒のモデルとしてPtをTiO₂(110)単結晶表面に真空蒸着し、電子移動に由来する仕事関数変化を観察した。その結果、図3 (a) は凹凸像だけを測る非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)で計測した顕微鏡画像である。大部分のPt原子はTi原子列上に吸着しているが、△でマークした3個のPt原子はTiO₂(110)単結晶表面に存在する酸素原子欠陥にはまり込んでいることがわかった。また、同じ表面の別の場所をケルビンプローブ顕微鏡(KFM)で測定した仕事関数像(図3 (b))から、Pt原子は黒点として現れており仕事関数が周囲より小さく、仕事関数の減り幅は0.2 eV程度でNa原子に匹敵する減少量であることがわかった。現在、Pt原子からTiO₂(110)への電子供与について詳細な検討を行っている。また、酸素原子欠陥に嵌入したPt原子(断面図の▲印)の仕事関数が、Ti原

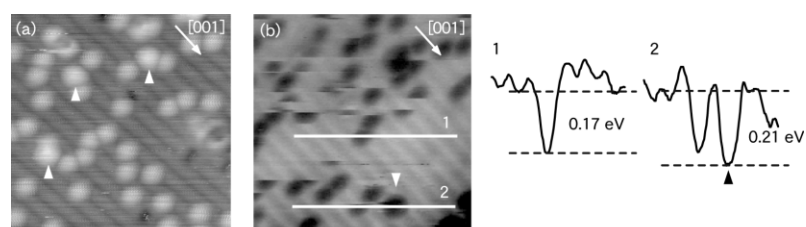


図3 Ptを真空蒸着したTiO₂(110)単結晶表面の(a) NC-AFM image (10x10 nm²), (b) KFM image (10x10 nm²), (c) 直線1, 2にそって計測した仕事関数断面図.

子移動に由来する仕事関数変化を観察した。その結果、図3 (a) は凹凸像だけを測る非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)で計測した顕微鏡画像である。大部分のPt原子はTi原子列上に吸着しているが、△でマークした3個のPt原子はTiO₂(110)単結晶表面に存在する酸素原子欠陥にはまり込んでいることがわかった。また、同じ表面の別の場所をケルビンプローブ顕微鏡(KFM)で測定した仕事関数像(図3 (b))から、Pt原子は黒点として現れており仕事関数が周囲より小さく、仕事関数の減り幅は0.2 eV程度でNa原子に匹敵する減少量であることがわかった。現在、Pt原子からTiO₂(110)への電子供与について詳細な検討を行っている。また、酸素原子欠陥に嵌入したPt原子(断面図の▲印)の仕事関数が、Ti原

子列上のPt原子に比べて0.4 eV小さい注目すべき結果も得られた (図3 (b))。今後、これらの違いを詳細に考察し、触媒活性との相関について検討する。

3. 研究実施体制

田 グループ

- ① 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)
- ② 研究項目：
 - a. 単結晶酸化物表面を利用した新規金属ナノクラスターの調製、キャラクターゼーションおよび触媒作用の研究
 - b. 酸化物表面に適した新たな表面分析手法の開発

大西 グループ

- ① 研究分担グループ長：大西 洋 (神戸大学 理学部、教授)
- ② 研究項目：ケルビンプローブ顕微鏡を用いた触媒電荷移動解析

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

- Sasahara, H. Uetsuka and H. Onishi, "Individual Na Adatoms on $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ Surface Observed by Kelvin Probe Force Microscope", Japanese Journal of Applied Physics, 43, p. 4647-4650, 2004.
- H. Uetsuka, Y.-i. Harada, H. Sakama, H. Onishi and Y. Sakashita, "Microscope Observation of MoS_2 Nanoparticles Synthesized on Rutile TiO_2 Single crystals, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology", 2, p. 32-37, 2004.
- H. Uetsuka, A. Sasahara and H. Onishi, "Topography of the Rutile $\text{TiO}_2(110)$ Surface Exposed to Water and Organic Solvents", Langmuir, 20, p. 4782-4783, 2004.
- H. Uetsuka, M. A. Henderson, A. Sasahara and H. Onishi, "Formate Adsorbed on the (111) Surface of Rutile TiO_2 ", The Journal of Physical Chemistry B, 108, p. 13706-13710, 2004.
- A. Sasahara, S. Kitamura, H. Uetsuka and H. Onishi, "Oxygen-atom Vacancies Imaged by a Noncontact Atomic Force Microscope Operated in an Atmospheric Pressure of N_2 Gas", Journal of Physical Chemistry B, 108, p. 15735-15737, 2004.
- H. Sakama, S. Saeki, A. Ono, N. Ichikawa, A. Tanokura, H. Uetsuka and H. Onishi, " CO_2 Sensing Properties of La-loaded SnO_2 Thin Films Prepared by

- Sputtering", *Chemistry Letters*, 33, p. 1080-1081, 2004.
- T. Ishibashi, H. Uetsuka and H. Onishi, "An Ordered Retinoate Monolayer Prepared on Rutile $\text{TiO}_2(110)$ ", *Journal of Physical Chemistry B*, 108, p. 17166 -17170, 2004.
 - Hideyuki Yasufuku, Yusuke Ohminami, Tetsuya Tsutsumi, Hironobu Niimi, Nobuaki Matsudaira, Kiyotaka Asakura, Makoto Kato, Yuji Sakai, Yoshinori Kitajima, Yasuhiro Iwasawa, "Observation of Element-Specific Energy-Filtered X-Ray Photoemission Electron Microscopy Images of Au on Ta Using a Wien Filter Type Energy Analyzer", *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(11A), 2004.
 - Shushi Suzuki, Yuichiro Koike, Keisuke Fujikawa, Wang-Jae Chun, Masaharu Nomura, and Kiyotaka Asakura, "A Possibility of XANAM (X-ray Aided Non-contact Atomic Force Microscopy)", *Chemistry Letters*, 33(5), p. 636-634, 2004.
 - Shinsuke Sato, Hironobu Niimi, Shushi Suzuki, Wang-Jae Chun, Katsumi Irokawa, Haruo Kuroda, and Kiyotaka Asakura, "Surface Reactions on MoO_3 Induced by Tunable Pulse Infrared Free Electron Laser", *Chemistry Letters*, 33(5), p. 558-559, 2004.
 - W.-J. Chun, K. Ijima, Y. Ohminami, S. Suzuki and K. Asakura, "Theoretical Debye-Waller factors of $\alpha\text{-MoO}_3$ estimated by an equation-of-motion method", *Journal of Synchrotron Radiation*, 11, p. 291-294, 2004.
 - K. Ijima, Y. Koike, W.-J. Chun, Y. Satio, Y. Tanizawa, T. Shido, Y. Iwasawa, M. Nomura and K. Asakura, "A local structure of low coverage Ni species on the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface- a polarization Dependent XAFS studies", *Chem. Phys. Lett.*, 384, p. 134-138, 2004.
 - T. Naito, T. Inabe, N. Niimi and K. Asakura, "Light induced transformation of molecular materials into devices", *Advanced Materials*, 16, p. 18, 2004.
 - H. Yasufuku, Y. Ohminami, T. Tsutsumi, H. Niimi, N. Matsudaira, K. Asakura, M. Kato, Y. Sakai, Y. Kitajima and Y. Iwasawa, "Observation of element specific energy filtered X-ray Photoemission electron microscopy(EXPEEM) images of Au on Ta using a Wien filter type energy analyzer". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(11), p. 7682-7688, 2004.
 - S. T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee and W.-J. Chun, "Active Phase of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ in hydroprocessing reactions", *J. Catal.*, 221, p. 263-273, 2004.
 - H. Niimi, T. Tsutsumi, H. Matsudaira, T. Kawasaki, S. Suzuki, W. J. Chun, M. Kato, Y. Kitajima, Y. Iwasawa and K. Asakura, "Recent progresses in an energy filtered high energy XPEEM using a Wien filter type energy analyzer",

Appl. Surf. Sci., 237, p. 641-644, 2004.

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：5件（CREST研究期間累積件数：3件）