

「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

触媒設計に便利な基礎的なデータがあれば、環境にやさしくオンデマンドな究極の触媒が早く実現できる。我々は、複雑な表面構造をもつ実触媒の代わりに、構造が規定されている単結晶酸化物表面を研究対象とし、触媒反応を左右する因子を取り出し、精密に再現させ、原子レベルで構造や物性の情報が得られる表面科学的方法論より、これまでにない**精密でかつ定量化した基礎的知見を蓄積**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研究に取り組んでいる。さらに、表面の作成が難しく、また絶縁性であるため従来の酸化物表面解析手法の適用が難しい**酸化物表面の研究に適した新たな表面分析手法を開発**するとともにそれらを用い環境にやさしい高機能触媒開発に結びつける。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。

本年度は、これまでの表面研究手法開発から表面ナノクラスターの構築およびそれを用いた構造と触媒作用の相関、反応メカニズム研究へと軸足を移し、環境ナノ触媒材料開発の指針となる知見を得るため、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とその精密キャラクタリゼーションをおこない、2) ナノ～メソ領域における金属酸化物表面上の Au の表面・境界面構造と物性を調べる全く新しい手法を開発し、さらに3) 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を実施した。

2. 研究実施内容

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

1-1) 酸化物表面上金属種の吸着構造と物性

COやアルケンの水素化反応、光触媒として活用されている担持Ni触媒のモデルとして、Niを蒸着した二酸化チタン (TiO_2) 単結晶表面に形成されるNiクラスターの表面構造を走査トンネル顕微鏡 (STM) と偏光全反射蛍光XAFS (PTRF-XAFS) 法により、これまでにない高精度でNi種表面構造を解明した。STMからは原子スケールで $\text{TiO}_2(110)$ 表面のNiクラスター

一の大きさ、その形、そして位置や分布の情報が得られる。一方、PTRF-XAFS法はSTMからは得ることの難しい表面上に高分散した金属の3次元立体表面構造情報をサブÅの分解能で与える画期的な手法である。これらの総合的かつ精密な情報より、形成されたNi種の構造や電子状態を基に、金属と酸化物表面がどのように相互作用しているかを明らかにする。

前年度はTiO₂(110)上に形成されたNi単原子の表面構造をPTRF-XAFS法により構造決定した

(*Chem. Phys. Lett.* **421**, 27 (2006))。本年度は、TiO₂(110)上に形成されたNiクラスターの表面構造をSTMとPTRF-XAFS法により精密に検討した。詳細なSTM結果の解析から、ある大きさを持つNiクラスターがTiO₂(110)のテラス上に形成され、その大きさが一定のまま、その個数が増えるという自己規制(セルフレギュレーティド)クラスター形成を示すことを見出した。Niクラスターの大きさは、[001]方位に1.8 nm、[1 $\bar{1}$ 0]方向に1.4 nmであり、厚みは[110]方位で0.38 nmで原子1層分に相当することがわかった(図1(a))。さらに、PTRF-XAFS法よりNiクラスターとTiO₂表面との結合様式を検討した結果、形成されたNiクラスターは歪んだNi(110)表面を有しており、その歪みは担体とNiクラスターの境界面における多数のNi-O結合(0.24 nm)に由来することがわかった(図1(b))。さらに、より詳細な解析から自己規制クラスター形成の原因は、NiクラスターとTiO₂との相互作用にあることを明らかにした。また、酸化物表面を有機分子で修飾し、その表面を反応場として用いることで新たな表面金属種構造の制御の可能性を見出した。清浄なTiO₂(110)表面に金属蒸着法でCuを導入すると、数nm程度のCuクラスターが形成される。一方、Cu原子と配位しうる酸素を有する無水酢酸でTiO₂(110)表面を修飾し、さらに金属蒸着法でCuを導入し反応させると、清浄TiO₂(110)表面では得られない新たなCu単原子種構造が形成されることをPTRF-XAFS法により確認した。

1-2) パルス反応装置による単結晶表面の反応解析

大気圧に近い条件で、モデル触媒表面の反応性を評価することで、反応メカニズムや制御因子を明らかにする。本年度は、モデル触媒の反応評価法として有効であるパルス反応装置を自作し、リソグラフィ法で作製したVSbO₄/Sb₂O₄のモデル触媒で反応挙動を検討した。(Bull. Chem. Soc. Japan, **78**, 435 (2005).) 今後は、大気圧に近い条件で反応挙動解析ができるよう質量分析器の感度および安定性を向上させ、VSbO₄/Sb₂O₄に加えAu/TiO₂(110)などのモデル触媒表面の反応挙動解析を試みる。

1-3) リン化合物表面の構造と物性

シリカ担持ニッケルリン化合物触媒は軽油の水素化脱硫反応に高い活性を示し、今後の深度脱硫触媒として注目されている。そのモデル触媒としてNi₂P(0001)を用い、LEED、STM

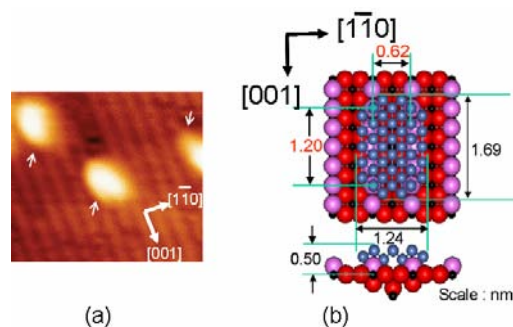


図 1. Ni/TiO₂(110)の(a) STMによる凹凸像、(b)PTRF-XAFS法より決定された表面構造。

で検討し、その表面構造を明らかにした(*Chem. Lett.* **35**, 90(2006))。今後は、 $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ 表面にチオフェンを吸着させ、STM、HREELS、TDS により活性種の構造や吸着種を特定する。

2) ナノ～メゾ領域における金属酸化物表面上の Au の表面・境界面構造と物性

触媒活性に重要な役割を果たしていると考えられている酸化物と金属クラスターとの境界面について、in-situ でかつ元素同定や化学状態の分析が可能な新しい顕微分光法として in-situ の EXPEEM(エネルギー選別 X 線光電子顕微鏡法)、XANAM (X 線支援非接触原子間力顕微鏡) を開発している。まず、EXPEEM では、対物レンズとその制御電源を導入し、高感度化に取り組んでいる(*Appl.Surf.Sci.* **241**,131-134(2005))。一方、XANAM では、NC-AFM 装置の改良とともに新規に SPM コントローラ(Nanosis 社)を導入し、分解能を格段に向上させた。(図 2 参照)今後、より高空間分解能の表面元素・化学マッピング像の取得を試みる。

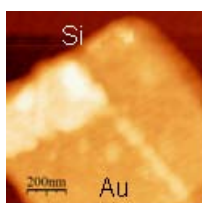


図 2 Si 上の Au のナノドメイン($800 \times 800 \text{ nm}^2$) の NC-AFM 像 (Nanosis 社製コントローラを使用)

3) 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

担持金属ナノ粒子と金属酸化物担体との間の電荷移動は触媒活性を支配する要因である。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できる走査プローブ顕微鏡(ケルビンプローブ顕微鏡(KPFM))を用い、単一粒子ごとに計測することで、担体効果や助触媒効果をナノ粒子ひとつひとつを選別して計測評価することが目標である。

昨年につき、モデル触媒として $\text{TiO}_2(110)$ 上に形成されたPt種についてKPFMにより電荷移動の計測を行った。図3はPtを蒸着した $\text{TiO}_2(110)$ 表面のKPFM像である。図3(a)は表面の凹凸像で、原子レベルで平坦な部分(テラス)と、高さの異なるテラス間の段状の部分(ステップ)に、粒径1～3 nmのPt粒子が観察された。図3(b)は(a)と同時に取得した仕事関数像で、仕事関数が相対的に大きい部分を明るく表した。両画像の比較から、Pt粒子上で仕

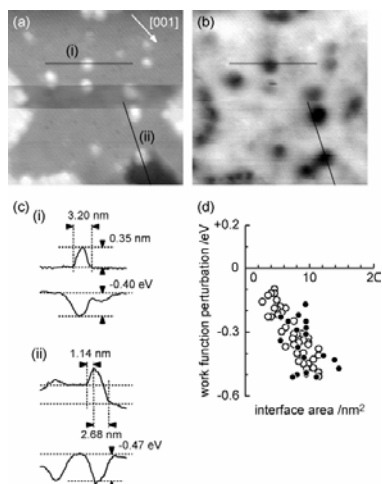


図 3. $\text{Pt}/\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ 表面の (a) 凹凸像と、(b) 同時に取得した仕事関数像。画像サイズ: $30 \times 30 \text{ nm}^2$ 、(c) 画像中の直線に沿った断面図。(d) Pt 微粒子- TiO_2 界面の面積と Pt 粒子上での仕事関数の変動分の相関。○: テラスに形成された Pt 粒子、●: ステップに形成された Pt 粒子像。

事関数が減少することがわかった（図3(c)-(d)）。局所的な仕事関数の減少が電気双極子によると考えると、Pt粒子の位置には表面に上向きの電気双極子が形成されたことになり、Pt粒子からTiO₂基板へ電子が移動したことを示す。ナノサイズのPt粒子をひとつひとつ見分けることができるプローブ顕微鏡の長所をいかして、ナノ粒子のサイズや形成位置が電荷移動におよぼす影響を明らかにする目途がたってきた段階にある。

3. 研究実施体制

(1)「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：

- 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
 - ① 酸化物表面上金属種の吸着構造と物性
 - ② 有機分子修飾酸化物表面を反応場とした新規表面金属種の構造制御
 - ③ パルス反応装置による単結晶表面の反応解析
 - ④ リン化物表面の構造と物性
- 2) ナノ～メソ領域における金属酸化物表面上の Au の表面・境界面構造と物性
 - ① in-lab エネルギー選別 X 線光電子分光顕微鏡 (EXPEEM)
 - ② X 線支援原子間力顕微鏡 (XANAM)

「大西」グループ

①研究分担グループ長：大西 洋（神戸大学理学部化学科、教授）

②研究項目：

- 1) ケルビンプローブ顕微鏡を用いた触媒電荷移動の評価
- 2) 機能性有機分子で修飾した金属酸化物単結晶表面の作成と評価

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- 小池 祐一郎、田 旺帝、朝倉 清高、“偏光全反射蛍光 XAFS 法を用いた表面金属種の三次元構造解析”、表面、43 号 8 巻 2006 年
- 小池 祐一郎、居島 薫、田 旺帝、藤川 敬介、芦間 英典、岩澤 康裕、朝倉 清高、“偏光全反射蛍光 XAFS を用いた単結晶酸化物表面における Ni 単原子の三次元吸着構造解析”、触媒 47 号 6 巻 p473 - 475 2005 年
- 笹原亮、大西洋、“走査プローブ顕微鏡を利用した触媒電荷移動の検出”，ペトロテック, 28, 254-258 (2005)
- 朝倉清高，“PF 研究会”硬 X 線を用いたダイナミック構造解析の可能性”の報告”，PF

News, **22**, 34(2005)

- W.J. Chun, Y. Koike, K. Ijima, H. Ashima, K. Fujikawa, K. Asakura and Y. Iwasawa, "Controlled Surface structure of Cu species by modified TiO₂(110) surface with chemisorbed acetic acid", PF activity Report. **22**,51(2005).
- S. Suzuki, Y. Koike, K. Fujikawa, M. Nomura, N. Matsudaira, W.-J. Chun, M. Nomura, and K. Asakura, "A Challenge to XANAM- a New Nanoscale Chemical Mapping Microscopy", Photon Factory Activity Report 2004, **22B**, 75, 2005.
- K.K. Bando, T. Kawai, K. Asakura, A. Takahashi, N. Hamakawa, J.J. Bravo Suarez, Y. Yoshimura and S.T. Oyama, "In-situ XAFS measurement of Pd-Pt/Al₂O₃ under HDS reaction conditions", PF activity Report. **22**,57(2005).
- S. Suzuki, Y. Koike, K. Fujikawa, N. Matsudaira, M. Nakamura, W.J. Chun, M. Nomura and K. Asakura, "A challenge to XANAM- a new nanoscale chemical mapping microscopy", PF activity Report. **22**,75(2005).
- T. Naito, Y. Kitajima, T. Miyamoto, H. Niimi and K. Asakura, "Chemical states of silver species in an organic charge transfer salt at different stages during UV-VIS illumination", PF activity Report. **22**,26(2005).
- Y. Koike, K. Ijima, K. Fujikawa, W.J. CHUN, K. Asakura and Y. Iwasawa, "A Surface Structure of Ni Species at a very low Coverage on a TiO₂(110) Surface by Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence EXAFS (PTRF-EXAFS)", PF activity report, **22**,52(2005).
- T. Tsutsumi, T.Kawasaki, T.Miyamaoto, H.Niimi, S.Suzuki, W.J.Chun, K.Asakura and Y. Iwasawa, "A Development of a New EXPEEM System (3) - Chemical Mapping of TaOx", PF activity report. **22**,53(2005)
- T.Kawai, K.K.Bando, S.T.Oyama, W.J.Chun, K.Asakura, " A new high pressure and high temperature cell for an operando EXAFS observation of hydrodesulfurization catalysts", PF activity report. **22**,19(2005)
- T. Kawai, S. Sato, W.J. Chun, K. Asakura, K.K. Bando, T. Matsui, Y. Yoshimura, T. Kubota, Y. Okamoto, Y.K. Lee and S.T. Oyama, "In situ X-ray absorption fine structure studies on the structure of Ni₂P supported on SiO₂", Physica Scripta. **T115**,822(2005).
- H. Niimi, M. Kato, M. Kudo, T. Kawasaki, W.J. Chun, S. Suzuki and K. Asakura, "Development of imaging energy analyzer using multipole Wien Filter", Appl.Surf.Sci., **241**,131(2005).
- K. Asakura, W.J. Chun, K. Tohji, Y. Sato and F. Watari, "XAFS studies on the local structures of Ni impurities in •-CNT", Chem. Lett. **34**,382(2005).
- Y. Ohminami, S. Suzuki, N. Matsudaira, T. Nomura, W.J. Chun, K. Ijima, K. Nakamura, K. Mukasa, M. Nagase and K. Asakura, "Preparation and characterization of a microfabricated

- oxide-on-oxide catalyst of $\bullet$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4/\text{VSbO}_4$ ", Bull.Chem.Soc.Jpn. **78**,435(2005).
- M. Uo, K. Asakura, A. Yokoyama, K. Tamura, Y. Totsuka, T. Akasaka and F. Watari, "Analysis of Titanium Dental Implants Surrounding Soft Tissue Using X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Analysis", Chem.Lett., **34**,776(2005).
 - K. Asakura, C.R. Bian, S. Suzuki., W.J. Chun, N. Watari, S. Ohnishi, P. Lu and N. Toshima, "XAFS study on the polymer protected CuPd bimetallic nanoparticles- a novel heterobond-philic structure", Physica Scripta, **T115**,781(2005).
 - M. Ushiro, K. Asakura, K. Ohminami, S.I. Nagamatsu and T. Fujikawa, "Structure and Bonding of Trace Ni Catalyst in Carbon Nanotube Studied by Ni K-Edge XANES", e-J.Surf.Sci.Nanotech., **3**,427 (2005).
 - H. Chen, H.C. Peng, R.S. Liu, K. Asakura, C.L. Lee, J.F. Lee and S.F. Hu, "Controlling the shape and length of Au nanorods ", J.Phys.Chem.B. **109**,19553(2005).
 - T. Naito, T. Inabe, H. Niimi and K. Asakura, "A new optical doping method toward molecular electronics", Synthetic Metals., **152**,289(2005).
 - Y. Koike, K. Ijima, W.J. Chun, H. Ashima, T. Yamamoto, K. Fujikawa, S. Suzuki, Y. Iwasawa, M. Nomura and K. Asakura, "Structure of low coverage Ni atoms on the $\text{TiO}_2(110)$ surface-Polarization dependent Total-Reflection Fluorescence EXAFS study ", Chem. Phys. Lett. **421**,27(2006).
 - M.G. Moula, S. Suzuki, W.J. Chun, S. Otani, S.T. Oyama and K. Asakura, "The first atomic scale observation of a $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ single crystal surface", Chem.Lett. **35**,90(2006).
 - M. Uo, K. Asakura, T. Kohgo and F. Watari, "Selenium Distribution in Human Soft Tissue determined by Using X-ray Scanning Analysis and XAFS analysis", Chem. Lett., **35**,66(2006).
 - R. Takamatsu, T. Miyazaki, K. Asakura, W.J. Chun and M. Nakano, "EXAFS studies on sorption of Cd ions on montmorillonite", Chem.Lett., **35**(2),224(2006).
 - Oier Bikondoa, Chi L. Pang, Roslinda Ithnin, Christopher A. Muryn, Hiroshi Onishi, Geoff Thornton, "Direct Visualization of Defect Mediated Dissociation of Water on $\text{TiO}_2(110)$ " Nature Materials, **5**, 189-192 (2006).
 - A. Sasahara, C. Pang, H. Onishi, "AFM Topography of Nickel-Affected MoS_2 Model Catalysts", Journal of Physical Chemistry B, **110**, 4751-4755 (2006).
 - Chi Pang, Taka-aki Ishibashi, Hiroshi Onishi, "Adsorption of Fluorescein Isothiocyanate Isomer-I (FITC-I) Dye on $\text{TiO}_2(110)$ from an Acetone Solution", Japanese Journal of Applied Physics, **44**, 5438-5442 (2005).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 1 件 (CREST 研究期間累積件数 : 4 件)