

「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

我々は、環境触媒設計に寄与できる基礎的な概念や知見を得ることを目的に、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、その表面に精密に再現させ、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触媒設計に結びつける。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。

平成 18 年度は、前年に引き続き、環境ナノ触媒材料開発の指針となりうる知見を得るため、1) 単結晶酸化物表面を利用した新規ナノ金属クラスターの調製、キャラクターゼーションおよび触媒作用の研究、2) ナノ～メソ領域における金属酸化物表面上の Au の表面・界面構造と物性、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の研究を実施した。

## 2. 研究実施内容

(2-1) 単結晶酸化物表面を利用した新規ナノ金属クラスターの調製、キャラクターゼーションおよび触媒作用の研究

(2-1-1) 単結晶酸化物表面における吸着サイトとその構造

これまで必ずしも統一的な見解にまで達してない単結晶酸化物表面における金属種の構造や吸着サイトなどについて、独自に開発した偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS) 法と STM 法を含む様々な既存の表面分析手法を用い、金属種の固定化反応を支配する原理について基礎的指針となる知見を得ることに成功した。

前年度まで、STM 法により Ni の成長過程を追跡し、TiO<sub>2</sub> (110) 表面では、自己規制(セルフレギュレーティド)クラスター形成様式という新しい現象を見出した(Surf. Sci., 2006,

600, L117)。平成 18 年度は、①その構造を PTRF-XAFS により詳細に検討し、この特異な成長が Ni クラスタと担体との境界面における構造、すなわち、担体の表面酸素とクラスタの境界面の Ni との結合様式に由来することを明らかにした。また、②入射 X 線と試料との角度を細かく変化させながら全反射条件で XAFS 測定を行う角度分解全反射蛍光 XAFS 法 (ARTRF-XAFS) を確立し、TiO<sub>2</sub>(110) 上に形成された Au 種について検討を行った(図 1)。その結果、解析の途中であるが TiO<sub>2</sub>(110) 上に形成された Au 種は 1 nm 程度の対称構造を有していることがわかった。さらに、Au-Au 結合距離がバルク構造に比べ 0.1 nm も短いことがわかった。今後、担体の表面酸素とクラスタの境界面の Au との結合様式について詳細な解析を行う。さらに、CO や O<sub>2</sub> 雰囲気下における Au 表面金属種の構造について検討する。

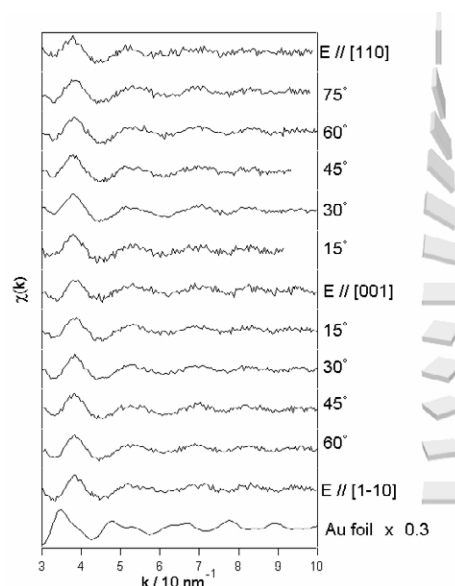


図 1 Au/TiO<sub>2</sub>(110) の ARTRF-XAFS spectra

一方、HREELS-LEED-XPS 総合表面解析装置を用いて、酸化物表面における有機分子の吸着原理を明らかにするため、③TiO<sub>2</sub> (110) 表面への無水酢酸の吸着過程を追跡した。その結果、有機化合物と TiO<sub>2</sub> (110) の吸着が、酸-塩基相互作用により理解できることを明らかにするとともに (Surf. Sci., 2007 in press)、有機物修飾を利用した新しい金属構築法を提案した (Chem. Phys. Lett., 2007, 433, p. 345)。

### (2-1-2) 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したい。前年度は反応装置の感度および安定性を向上させ、大気圧に近い条件で触媒表面の反応挙動解析を実現させる装置を完成させた。

平成 18 年度は、その装置を用いリソグラフィ法で精密に形、間隔、大きさを制御した VSbO<sub>4</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> モデル触媒の反応挙動の詳細を検討した。その結果、図 2 に示すようにアクロレインの生成量が、Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の線幅に依存し、変化するという興味深い結果を得た。これは、マイクロオーダーというメゾスコピック領域のサイズにより、触媒反応が制御できることを示唆しており、新しい触媒反応制御手法として期

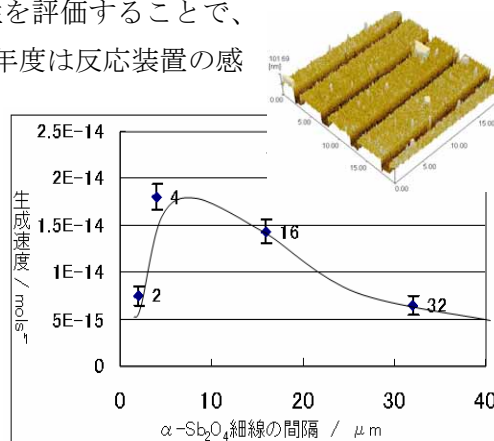


図 2 リソグラフィ法で作製した VSbO<sub>4</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> モデル触媒のアクロレイン生成速度と α-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 細線間隔 (反応温度 400°C, 0.1 Torr (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> (3:1)))

待できる。

### (2-1-3) 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。前年度に引き続き平成18年度も、そのモデル触媒としてNi<sub>2</sub>P(0001)を用い、LEED、STMで検討し、その表面構造および清浄化メカニズムを明らかにした(*Surface and Interface Analysis* **38**, 1611 (2006))。さらに、高速XAFS法により、Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>の還元プロセス中の構造変化および反応中の構造変化について検討した。その結果、還元反応中ではNiが部分的に還元を受け、酸素が抜けると共に、Ni<sub>2</sub>Pが形成されることを明らかにした。また、反応中ではSがNi<sub>2</sub>Pに取り込まれ、新たな活性点を形成することをin-situ EXAFS法により明らかにした。(Journal of Catalysis **241**, 20-24 (2006).)

### (2-2) ナノ～メソ領域における金属酸化物表面上のAuの表面・界面構造と物性

酸化物表面に担持したAuの微粒子は、COを低温で酸化することで重要な触媒の一つになっている。そのメカニズムとしては、様々なことが言われているが、金属と酸化物との境界面が重要な役割を果たしていると考えられる。そこで、金属と酸化物との相互作用を直接観測するのにふさわしいin-situの顕微鏡法として、EXPEEM(エネルギー選別X線光電子顕微鏡法)を用いて、Auの低温酸化活性の要因について検討した。

平成18年度は金属と酸化物との相互作用を明らかにすることを目的に①Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>におけるAuの熱処理過程をEXPEEM法により追跡した。この結果、600 K-700 Kという比較的低温で、TaがAuの中に溶け込んでいく様子を捉えることに成功した。また、この状態のAuは水素吸着に対して活性が高く、Taとの合金化により新たなAuの活性化状態が出現したと考えられる。

一方、原子レベルでの空間分解能をもつ元素マッピングの実現を目的に開発を進めている新たな顕微鏡法であるX線支援非接触原子間力顕微鏡法(XANAM)では、これまでAu/Si基板試料で、定点測定によりAu試料のAu L<sub>3</sub>線吸収端において探針-試料間相互作用が変化することを見出した。平成18年度は、探針-試料間相互作用を2次元に捉えることに成功した。今後はこれをAuアイランド/Si系に適用することで、AuとSiの元素識別像の取得、到達空間分解能の検討を進める。

### (2-3) 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

#### (2-3-1) ケルビンプローブ顕微鏡を用いた触媒電荷移動の評価

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。これまで巨視的分光法で多数粒子の平均値としてしか計測できなかった移動電荷量を、ひとつひとつのナノ粒子ごとに計測することを目標とする。

前年度までに、代表的な触媒材料である白金ナノ粒子あるいは、典型的な助触媒元素で

あるナトリウムを二酸化チタン表面に蒸着してケルビンプローブ顕微鏡で計測し白金ナノ粒子→二酸化チタン、ナトリウム原子→二酸化チタン方向の電子移動を検出した。平成18年度には、触媒表面でおきる化学反応が、貴金属ナノ粒子-酸化物担体の電荷移動を引き起こすことを検証した。白金ナノ粒子を蒸着した二酸化チタン表面に有機化合物（トリメチル酢酸アニオン）を吸着させて紫外光を照射し、光化学反応によって有機物を分解した。この反応の過程で二酸化チタンから白金ナノ粒子への電子移動（暗中共とは逆方向の電子移動）が起きることを見いだした。ケルビンプローブ顕微鏡が触媒電荷移動の計測評価に有効な手法であることを実証する成果である。

### (2-3-2) ケルビンプローブ顕微鏡を用いた金属錯体-半導体電荷移動の評価

半導体表面に化学的に固定化した遷移金属錯体は、多様な機能をもったデバイスの材料として有望である。昨年度までに、超高真空中で作成した二酸化チタン単結晶面を有機単分子膜で保護することで、大気中での溶液浸漬による錯体分子の固定化する方法を確立した(図3)。

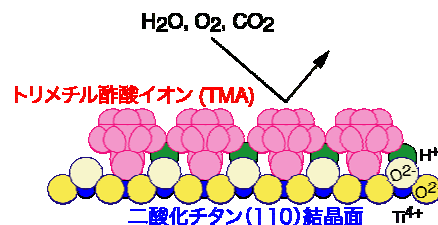


図3 大気に暴露しても壊れない保護単分子膜。

平成18年度はこの方法を用いて、可視光を吸収するルテニウム錯体(通称N3)(図4)を二酸化チタン単結晶表面に化学吸着させた太陽電池モデルを作成した。可視光照射が引き起こす電荷移動(単一色素分子→二酸化チタン方向の電子注入)をケルビンプローブ顕微鏡で検出したい。吸着位置や周辺環境の異なる色素分子は異なる電荷注入効率を有するはずであり、個々の色素分子の注入効率を計測評価することが目標である。これまでに図5に示すような走査トンネル顕微鏡(STM)像を取得しており、単一N3分子を明瞭に顕微鏡下で識別できることを確認した。

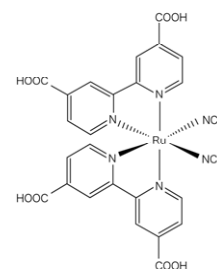


図4 可視光を吸収するルテニウム錯体(通称N3)。

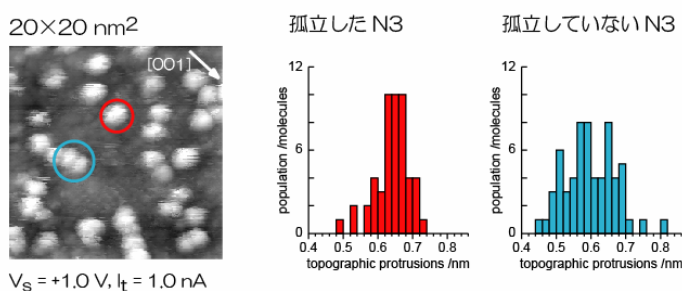


図5 二酸化チタン単結晶表面上ルテニウム錯体のSTM像。

### 3. 研究実施体制

#### (1) 「田」グループ

##### ①研究者名

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

- ・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
- ・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)

#### (2) 「大西」グループ

##### ①研究者名

大西 洋 (神戸大学 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の評価
- ・ケルビンプローブ顕微鏡を用いた金属錯体-半導体電荷移動の評価

### 4. 研究成果の発表等

#### (1) 論文発表(原著論文)

- S. Suzuki, Y. Koike, K. Fujikawa, M. M. Nakamura, W.-J. Chun, M. Nomura and K. Asakura, "An Approach to Nano-Chemical Analysis through NC-AFM Technique ". *Topic in Catal.* **117**,80(2006).
- M.G. Moula, S. Suzuki, W.J. Chun, S.T. Oyama, K. Asakura and S. Otani, "Surface Structures of Ni<sub>2</sub>P (0001) - Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Low-energy Electron Diffraction (LEED) Characterizations". *Surface and Interface Analysis.* **38**,1611(2006).
- K.K. Bando, T. Kawai, K. Asakura, T. Matusi, L. Le Bihan, H. Yasuda, Y. Yoshimura and S.T. Oyama, "In-situ XAFS measurement of Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during hydrotreatment of model oil". *Catal. Today.* **111**,199(2006).
- K. Fujikawa, S. Suzuki, Y. Koike, W.-J. Chun and K. Asakura, "Self-Regulated Ni Cluster Formation on the TiO<sub>2</sub>(110) Terrace Studied Using Scanning Tunneling Microscopy". *Surf. Sci.* **600**,L117-121(2006) (Perspective article from Surface Science).

- T. Kawai, K.K. Bando, Y.K. Lee, S.T. Oyama, W.J. Chun and K. Asakura, "EXAFS measurements of a working catalyst in the liquid phase: An in situ study of a Ni<sub>2</sub>P hydrodesulfurization catalyst". *J.Catal.* **241**,20-24(2006).
- W. J. Chun, Y. Koike, K. Ijima, K. Fujikawa, H. Ashima, M. Nomura, Y. Iwasawa and K. Asakura, "Preparation of atomically dispersed Cu species on a TiO<sub>2</sub>(110) surface premodified with an organic compound". *Chem.Phys.Lett.* **433**,345-349(2007).
- T. Kawai, K.K. Bando, Y.-K. Lee, S.T. Oyama, W.-J. Chun and K. Asakura, "In Situ EXAFS Studies on Ni<sub>2</sub>P Hydrodesulfurization Catalysts in the Presence of High Pressure and High Temperature Oil". *AIP Conference Proceedings.* **882**(1),616(2007).
- C. Pang, A. Sasahara, H. Onishi, Q. Chen, G. Thornton, "Noncontact Atomic Force Microscopy Imaging of Water Dissociation Products on TiO<sub>2</sub>(110)" , *Physical Review B*, **74**, 073411(2006).
- C. Pang, O. Bikondoa, D. S. Humphrey, A. C. Papageorgiou, G. Cabailh, R. Ithnin, Q. Chen, C. A. Murny, H. Onishi, G. Thornton, "Tailored TiO<sub>2</sub>(110) Surfaces and Their Reactivity" , *Nanotechnology*, **17**, 5397-5405(2006).
- C. Pang, A. Sasahara, H. Onishi, " Scanning Tunnelling Microscopy Study of Ammonia Adsorbed on TiO<sub>2</sub>(110)" , *Nanotechnology*, **18**, 044003-7(2006).
- Akira Sasahara, Chi Pang, Hiroshi Onishi, "Probe Microscope Observation of Pt Atoms Deposited on TiO<sub>2</sub>(110)-(1×1) Surface", *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 13453-13457 (2006).
- Akira Sasahara, Chi Pang, Hiroshi Onishi, " Local Work Function of Pt Clusters Vacuum-deposited on a TiO<sub>2</sub> Surface", *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 17584-17588 (2006).
- Kumiko Hiehata, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, "Work Function Analysis of Pt/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst by Kelvin Probe Force Microscope", *Nanotechnology*, **18**, 084007-13(2007).
- T. Naito, H. Sugawara, T. Inabe, T. Miyamoto, H. Niimi and K. Asakura, "Photochemical fabrication of molecular devices". *J.Non-crystalline solids.* **352**,2628(2006).
- T. Naito, H. Sugawara, T. Inabe, T. Miyamoto, H. Niimi and K. Asakura, "Photochemical method of device fabrication starting from molecular crystals". *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* **455**,311-316(2006).
- T. Naito, H. Sugawara, T. Inabe, Y. Kitajima, T. Miyamoto, H. Niimi and K. Asakura, "Photochemical control of dark conductivity - A new approach to devices based on molecular crystals". *Journal of Low Temperature Physics.* **142**(3-4),383-386(2006).

## (2) 特許出願

平成 18 年度特許出願 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 4 件)

