

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 高機能規整酸化物表面創製

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

田 旺帝 (国際基督教大学、理学研究科)

共同研究者

大西 洋 (神戸大学、理学部)

鈴木 秀士 (北海道大学、触媒化学研究センター)

3. 研究内容及び成果

(田グループ)

### 3-1. 金属酸化物表面における化学反応の原理解明

酸化物表面に形成される活性点の構造や物性から、“活性点は酸化物のどこで形成され、なぜそこなのか”という触媒設計におけるもっとも基礎的な疑問に明確な知見を与えた。まず、酸化物の表面酸素のダングリングボンドと金属が結合することを明示した。現在の表面科学の常識は、むしろカチオンのダングリングボンドと金属が結合をつくるということであり、本実験結果は、この常識に再考を促す重要な知見である。また、金属種は担体の表面酸素と結合し、その結合は結合の方向が整った共有結合であることを明らかにした。これは、結合方向を規定することでナノ構造の制御ができる意味で、触媒設計の重要な知見となる。次に、酸化物表面の金属種ナノクラスターは担体の表面酸素と多くの金属 - 酸素の結合をつくり、しかも担体表面構造を反映した表面構造を形成することを明らかにした。これは、担体表面構造を制御することで活性点の設計ができる新しいコンセプトをもたらす。さらに、形成された金属ナノクラスターは担体表面に電荷が移動していることの知見は、助触媒などで電子過剰あるいは電子欠乏状態にみちびき活性点表面でおきる触媒反応をファインチューニングできる知見として利用できる。

### 3-2. 有機金属錯体、修飾酸化物表面による表面金属種の構造制御

担持金属触媒の調製において、金属種を酸化物表面にいかにか高分散させるかは重要な課題の一つである。また、単結晶酸化物表面を担体のモデルとして用いる表面化学的方法論による研究でも、金属種を大きいクラスターとして凝集させることなく、高分散させることが触媒活性の支配因子をより精密に理解する上で重要である。そこで、我々は実触媒の調製法である有機金属錯体及び修飾酸化物表面を用い、単結晶酸化物表面上で金属種を高分散させ、形成された表面金属種の構造や反応メカニズムについて 3-1 で確立させた精密キャラクタリゼーションにより検討した。その結果、有機金属錯体のリガンドや修飾酸化物表面の有機分子の吸着構造や物性が金属種の高分散に深く関わっていることがわかった。こうした知見は酸化物表面における金属種の高分散のみならず、機能性を有する有機金属錯体を酸化物表面に安定化させる研究にも適用可能であるので、化学的に機能化した酸化物単結晶表面の構築法として広く利用可能である。

### 3-3. リン化合物表面の構造と物性

担持ニッケル・リン化合物触媒は次世代の深度脱硫触媒の一つとして注目されている。これまでに、通常の反応ガス雰囲気下(高压高温) XAFS 法による研究は行われているが、反応ガスだけの触媒活性では液状の Feedstock(オイル)が共存する実触媒反応条件の結果をうまく再現できないことが知られており、必ずしも明確な結論が得られているとは言えない。そこで、我々は実触媒である担持ニッケルリン化合物触媒の反応中における構造と物性情報を得るため、新たに液状高压高温流通式反応 XAFS セル(特願 2004-356564 号)を作成し、これまで活性構造と仮定されてきた NiSP 構造が反応中存在することをはじめて実証し、その Ni-S 結合距離を求めることに成功した。本研究で実証された in-situ 高温高压 XAFS cell は実触媒の活性点の解明のみならず厳しい反応条件を要求する他の研究分野へ適用可能である。

(大西グループ)

### 3-4. ケルビンプローブ顕微鏡による触媒電荷移動計測

ナトリウム原子・白金原子・白金ナノ粒子と二酸化チタンの界面でおきる電荷移動を、ケルビンプローブ顕微鏡を用いて、個々の原子あるいはナノ粒子ごとに計測できることを実証した。さらに、触媒表面でおきる化学反応が誘起した白金粒子/二酸化チタン界面の電荷移動を検出することにも成功した。これらの成果は、ケルビンプローブ顕微鏡が新しい触媒評価の方法論となりうることを明示している。電子分光法に代表される巨視的な電

荷移動計測法を補完することによって、環境ナノ触媒の設計と評価に資することが期待される。これまで応用物理分野で発展し、主として電子デバイスの計測評価に利用されてきた手法を、触媒計測に利用する発想は世界に類をみない。

### 3-5. 原子レベルで画像解析可能な金属錯体/二酸化チタン表面の構築と評価

金属酸化物表面に化学的に固定化した遷移金属錯体は太陽電池・電極など多様なデバイスの材料として有望であり、また、触媒反応活性点のモデルとしても重要である。現在のプローブ顕微鏡技術を用いて原子分子分解能の画像計測をおこなうためには、cmサイズの板状試料が必要である。原子レベルで平坦な単結晶表面を真空中で作成しても、有機配位子をもつ金属錯体の多くは熱的に不安定で真空蒸着することができない。この困難を解決するために、超高真空中で作成した二酸化チタン単結晶面を稠密な有機単分子膜で保護して大気中に取り出し、錯体溶液に浸漬して錯体分子を固定化する方法を確立した。

## (鈴木グループ)

### 3-6. ラボ型エネルギー選別 X線光電子放出顕微鏡 in-lab. EXPEEM の開発

光電子顕微鏡(PEEM)は、光を照射し、飛び出す電子を用いて、結像拡大することで、物質の動的画像化をする手法である。しかしながら、化学識別性が小さい。そこで、PEEMとX線光電子分光装置を組み合わせることで、化学的なマッピングをしながら、表面の情報を得る手法の開発を行った。すなわち、X線を用いることで、内殻光電子を励起して、表面から外部に取り出させる。このときに、電子の持つ運動エネルギーは、含まれる元素の種類や化学状態により変化するので、この運動エネルギーを分析して、画像化できるナノ化学顕微鏡である新型 EXPEEM を開発し(特願 2005-93241 号)、元素の種類や化学状態の分布をナノオーダで検出することに成功した。これまでに低電子線ダメージの SEM が開発されつつあるものの、X線は電子線源と比べて、格段とダメージが小さい。また、XPS の豊富な情報もあり、化学分析はオージェ分光法や蛍光法よりも多くの情報量を有する。さらに、絶縁体サンプルに対しても測定が容易である点も特徴の一つと考えられる。こうした特徴は、酸化物のみならず電子ではダメージの大きな有機物を含むナノ材料研究における評価への応用が期待できる。

### 3-7. X線非接触原子間力顕微鏡 XANAM の開発

走査プローブ顕微鏡(SPM)はナノレベルでの表面構造や形態観察に役立てられている。しかしながら、観測された物体の元素種などの化学状態に関して直接決定することが難しく、走査プローブ顕微鏡の長年の懸案になっている。我々は放射光X線とNC-AFMとを組み合わせた元素分析SPM法、すなわち、X線支援非接触原子間力顕微鏡法(X-ray Aided Noncontact Atomic Force Microscopy; XANAM)を開発し(特願2004-126099号, PCT/JP2004/019092)、X線エネルギーと力の相互作用の関係を詳細に検討しつつ、ナノ領域での元素情報の二次元的取得に成功した。

**今後の展望:** 本プロジェクトのもとで、田チームは触媒を理解するための表面科学として精密かつ高感度で触媒表面を分析できる方法論に向け、大きな一歩を踏み出すことができた。田グループの「精密かつ総合的な表面分析技術」は大手化学会社の触媒開発部門と実触媒の反応メカニズム解明の共同研究が展開される。大西グループの「ケルビンプローブ顕微鏡による触媒電荷移動計測」は先端計測分析技術機器開発事業(JST)において分析機器メーカーと「大気中・液中で動作する原子分解能分析顕微鏡の開発」に展開しつつある。鈴木グループの「エネルギー選別型電子顕微鏡」は経産省地域コンソーシアム事業(北海道)で有機分子を用いるソフトマテリアルの評価方法として実用化研究が進行中である。

## 4. 事後評価結果

### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

	論文発表件数		学会発表件数				特許出願件数	
			口頭発表		ポスター発表		全 部	
	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	海外
チーム全体	0	55	118	39	5	36	4	2

論文発表は質量ともに十分であった。物質表面の基礎研究チームとしては、新たな表面分析機器の特許を出願するなど、権利化にも積極的であった。

### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

単結晶金属酸化物表面に適した新たなナノ表面分析手法の開発を行い、表面原子の物性計測に適用した。固体表面の基礎研究であるが、金属担持チタニア表面における電荷移動量の計測などは、学術的貢献も大き

いが、種々の触媒評価の手段として応用展開が期待できる。とくに、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顕微鏡を用いて酸化物表面に吸着した遷移金属原子～ナノサイズクラスターの電荷移動を局所仕事関数の変化として計測した。また、表面に吸着する化学種の拡散や構造変化の様子を観察できる新たなナノ化学マッピングへの挑戦として、in-labエネルギー選別X線光電子分光顕微鏡(EXPEEM)とX線支援原子間力顕微鏡(XANAM)を設計、製作した。今後は、金属薄膜、センサー、触媒などの分野への応用が期待される。全反射蛍光XAFS装置の高度化(表面高分散3次元構造解析)に本研究成果が寄与できるので、装置メーカーに対してライセンスの話がすすんでいる。

#### 4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

受賞者	大西 洋	授与機関	日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第167委員会	受賞日	2002年
賞の名称	ナノプローブテクノロジー賞				
受賞者	石橋孝章・大西洋	授与機関	日本表面科学会	受賞日	2003年
賞の名称	日本表面科学会技術賞				
受賞者	大西 洋	授与機関	矢崎科学技術振興記念財団	受賞日	2004年
賞の名称	矢崎学術奨励賞				
受賞者	H. Uetsuka, Y. Harada, H. Sakama, H. Onishi and Y. Sakashita	授与機関	e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	受賞日	2004年
賞の名称	Paper of The Year 2004 (Gold Prize)				
受賞者	小池 祐一郎	授与機関	日本 XAFS 研究会	受賞日	2005年
賞の名称	学生奨励賞会				
受賞者	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).	授与機関	Surface Science	受賞日	2006年
賞の名称	Perspective article				
受賞者	笹原亮、「Scanning Probe Microscope Study of Dye-sensitizedTiO <sub>2</sub> (110)」	授与機関	17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC17)(福岡)	受賞日	2007年
賞の名称	Paper Award				

#### 昇任・昇格など

- ・ 田 旺帝:北海道大学 准教授 国際基督教大学 上席准教授
- ・ 大西 洋:神奈川サイエンスパーク 神戸大学 教授