

研究報告書

「金属—強誘電体界面で実現する新形態触媒デザイン」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 狩野 旬

1. 研究のねらい

研究者は、強誘電体表面に 4 ナノメートルという極小サイズの卑金属ナノ粒子が酸化せずに界面接合していること、そしてこの金属ナノ粒子には貴金属触媒と同様の炭化水素から水素ガス生成を示す触媒効果があることを見いだした。

課題提案時に考えた原理は、金属ナノ粒子—強誘電体界面に熱駆動する極少な電気回路が形成されることで、(テーマ A)常誘電相において強誘電体表面層でコヒーレントに大きく揺らぐ電気双極子(分極揺らぎ)が、界面接合した金属ナノ粒子の電位ポテンシャルを揺動させる特有な電子状態を実現させる、(テーマ B)同時に、近接する物質(ガス)に酸化還元反応を促す触媒作用を発現させる、と言うものである。

本研究では、強誘電体が持つワイドギャップ半導体特性とコヒーレントな分極揺らぎ現象に着目した、誘電体を母体とした革新的な触媒デザインスキームの構築を試みる。そのために上記 2 つのテーマの解明を目指し研究を行う。

最終的には、この一連の新物性理解を徹底的に解明し深化させ、誘電体触媒実用化の方向性を開拓することで、新しい誘電体を母体とする新しいデザインスキームに基づいて上記の固定観念を覆した、さまざまな新形態触媒を適材適所に合わせて設計していくことを目標とする。

2. 研究成果

(1) 概要

強誘電体は典型的な絶縁体と捉えられてきたが、(テーマ A)大きなバンドギャップを持つ極性半導体としての理解が可能であり電気分極をもつため特異なバンド構造を有すること、さらに(テーマ A')隣接する金属の電子状態を変調させることができること、を本研究により明らかにした。

テーマ A については、まずは光反射測定と紫外光源光電子収量法(PYS)の組み合わせで、バンド構造を真空準位からの絶対深さ位置を定量的に求める手法を低キャリア濃度物質でも実現させ、イオン欠損型の半導体物性を明らかにした(*J. Appl. Phys.*, **120**, 154101 (2016))。さらに強誘電体の単結晶薄膜に対し Spring-8 BL47XU で角度分解 X 線光電子分光(HAXPES)を実施し、試料奥から表面層に向かって原子軌道が傾斜していることを発見した。放射光 X 線を用いた HAXPES 装置は汎用性の高いものではあるが、BL47XU には唯一広角対物レンズを用いているため、超高分解の深さ方向スキャンが可能である。そのために、おそらくこの発見は世界初であろう。

テーマ A' については、金属—強誘電体接合系における、金属電子状態の解明を目指した。さきがけ研究において、強誘電体に担持された金属は特異な触媒活性があることを示すことが

最終目標である。特異な活性が出るエビデンスとして、担持金属の電子状態を X 線吸収微細構造(XAFS)で直接観測することに成功した。強誘電体 BaTiO₃に担持された Pd は 4 価状態を発現させる。本来 Pd⁴⁺は不安定な高価数状態であるが、電気分極の電界効果により発現するものと考えられる。

テーマ B については、従来の触媒化学に立脚した議論を徹底的に行った。さきがけ採択時の成果として、エタノール改質実験で得られた強誘電性相転移温度 T_c 以上での触媒作用の特異な温度依存性が、強誘電性アシストによる活性であると当初は考えていた。しかし通常の触媒活性は複数の効果が重畳しており、強誘電性由来の活性のみを評価することは難しい。たとえば、酸化物担体に含まれる酸素が反応に寄与している可能性がある。酸素吸蔵放出能 (Oxygen storage capacity: OSC)は CeO₂などで報告されているが BaTiO₃では詳細はわかっていない。そこで今回は酸化還元雰囲気中での OSC 効果を熱天秤で直接観測することで、金属担持させた BTO の OSC について考察した。その結果、BaTiO₃には OSC 効果があることがわかったが、OSC 効果を抑制させた系においても特異な温度依存性が発現することがわかった。テーマ B の詳細については非公開成果も含まれるため、ここでは成果の一部を紹介するに留める。

(2) 詳細

(テーマ A) 強誘電体のバンド構造の可視化

強誘電体は典型的な絶縁体と捉えられてきたが、(A1)大きなバンドギャップを持つ極性半導体としての理解が可能であり接合する金属の電子状態を変調可能であること、さらに(A2)電気分極をもつため特異なバンド構造を有すること、を本研究により明らかにした。

(A1)については光反射測定と PYS の組み合わせで、バンド構造を真空準位からの絶対深さを定量的に求める手法を低キャリア濃度物質でも実現させ、イオン欠損型の半導体物性を図 1 のように明らかにした(*J. Appl. Phys.*, **120**, 154101 (2016))。

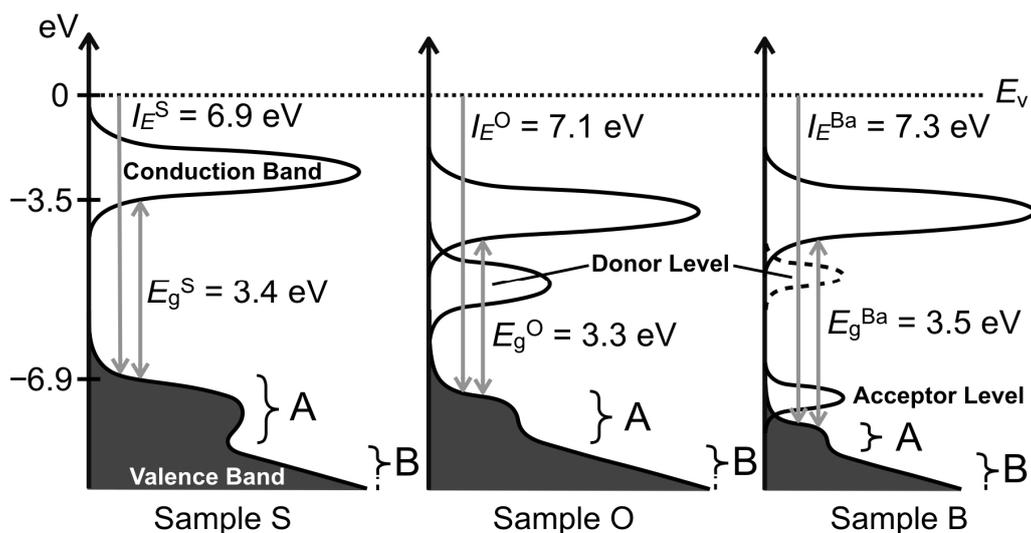


図 1 PYS と光反射法により求めた BaTiO₃ のバンド構造。sample S, O, B はそれぞれ未処理、

酸素欠損処理, Ba 欠損処理させた BaTiO₃。

実験試料として強誘電体 BaTiO₃を選んだ。セラミックチップコンデンサー(MLCC)の原料としてファインなナノ粒子を容易に準備できるからである。今まで、絶縁体試料のバンド構造を定量的に評価することはキャリア濃度が低いため難しかった。そこで研究者は、光電子収量率を向上させた新しい紫外光 PYS 装置を開発し、BaTiO₃の価電子帯上端準位を直接測定することに成功した。別途光反射率測定からバンドギャップ E_g を求めることで BaTiO₃ のバンド構造を真空準位からの絶対深さで定量的に表現することができた。図 1 に示すように、酸素欠陥を施した BaTiO₃ はドナー準位が形成され、伝導帯が深い準位にシフトすることがわかった。これは酸素欠損により O 2p 軌道の密度が減少したことに起因する。また Ba 欠損を施した BaTiO₃ は E_g が大きくなった。Ba 欠損に伴いカウンター的に酸素欠損が導入されるため、ドナー・アクセプター準位の形成が抑制されることに起因する。Si などの従来のイオン置換型半導体とは異なりイオン欠陥型半導体は、カチオン欠陥がドナー・アクセプター準位の形成を制御していることがわかった。これは、酸化物半導体で電子デバイスを作成する場合の新しい指針になり、一連の物理現象を定量的に評価する手法も同時に確立させたことになる。

(A2)については、強誘電体の BaTiO₃ 単結晶薄膜に対し HAXPES 実験を実施し、図 2 に示すように試料奥から表面層に向かって原子軌道が傾斜していることを発見した。放射光 X 線を用いた HAXPES 装置は汎用性の高いものではあるが、BL47XU には唯一広角対物レンズを用いているため、超高分解の深さ方向スキャンが可能である。

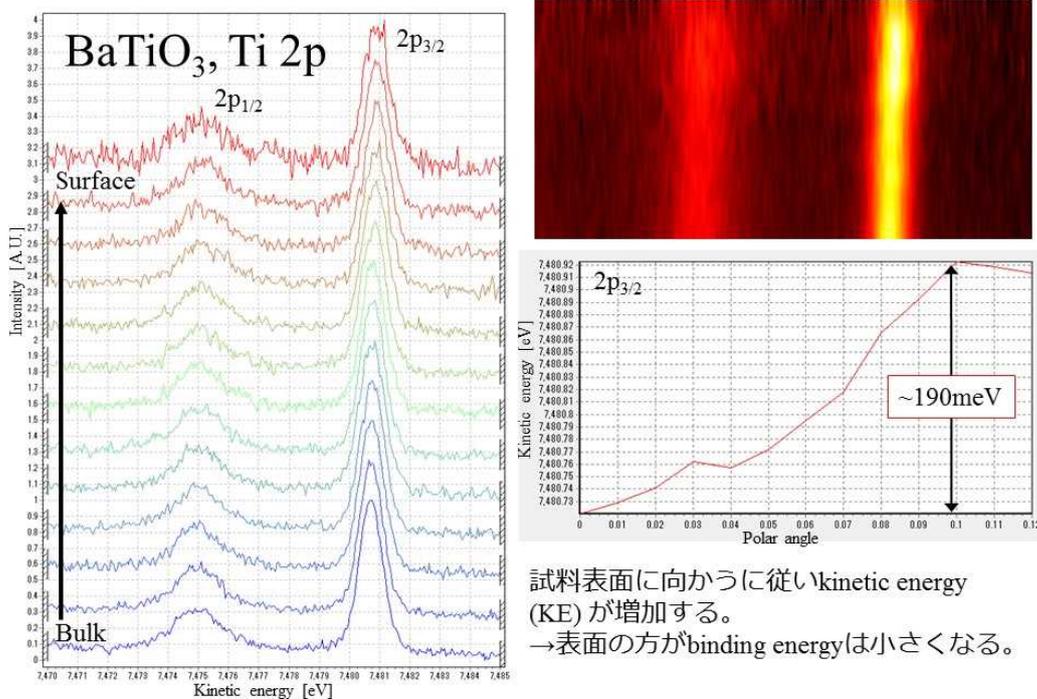


図 2 HAXPES 実験により得られた BaTiO₃ 単結晶薄膜の Ti 2p 軌道の光電子分光スペクトルの深さ依存性。

バンド傾斜は長らく強誘電体に特徴的な現象であると捉えられており、傾斜効果を利用した電子デバイスはここ数年強誘電体トンネル接合系(FTJ)として提案されている。それにもかかわらず直接的に実証されていないなかった。実証されなかった理由として、深さ方向に高分解スキャンが可能な HAXPES 装置がなかったこと、良質な単結晶薄膜の合成が困難であったことが挙げられる。前者については、試料もしくは検出器を入射・散乱角に対し回転させることによる角度分解測定が従来の方式でも可能だが、機械的に光学系を回転させるため、深さ方向の情報の大部分が失われてしまう。いっぽう研究者の共同研究者は $\pm 30^\circ$ の立体角を持つX線対物レンズをアナライザー直前(試料直後)に配置させ、機械的にstaticな測定系を実現させた(*J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **190**, 180, 2013)。さらに角度ごとのXPS信号を有限要素法により解析することで、オングストローム刻みの分解で信号を分離すること手法を確立させた。良質な単結晶薄膜の合成については、パルスレーザー堆積法(PLD)を駆使することで5nm厚でも分極配向させた試料を合成することができた。この実験により、強誘電体のバンド構造は自身の電気分極により傾斜していることが実験的に確認された。これにより、FTJ構造を利用した電力off時でもデータ保存が可能で高速動作する不揮発性メモリの開発が加速される。

(テーマA') 金属—強誘電体接合系における、金属電子状態の解明

後述するように、強誘電体に担持された金属は特異な触媒活性があることを示しつつある。特異な活性が出るエビデンスとして、担持金属の電子状態をXAFSで直接観測することに成功した。強誘電体BaTiO₃に担持されたPdは4価状態を発現させる。Pd⁴⁺は不安定な高価数状態であるが、電気分極の電界効果により発現するものと考えられる。

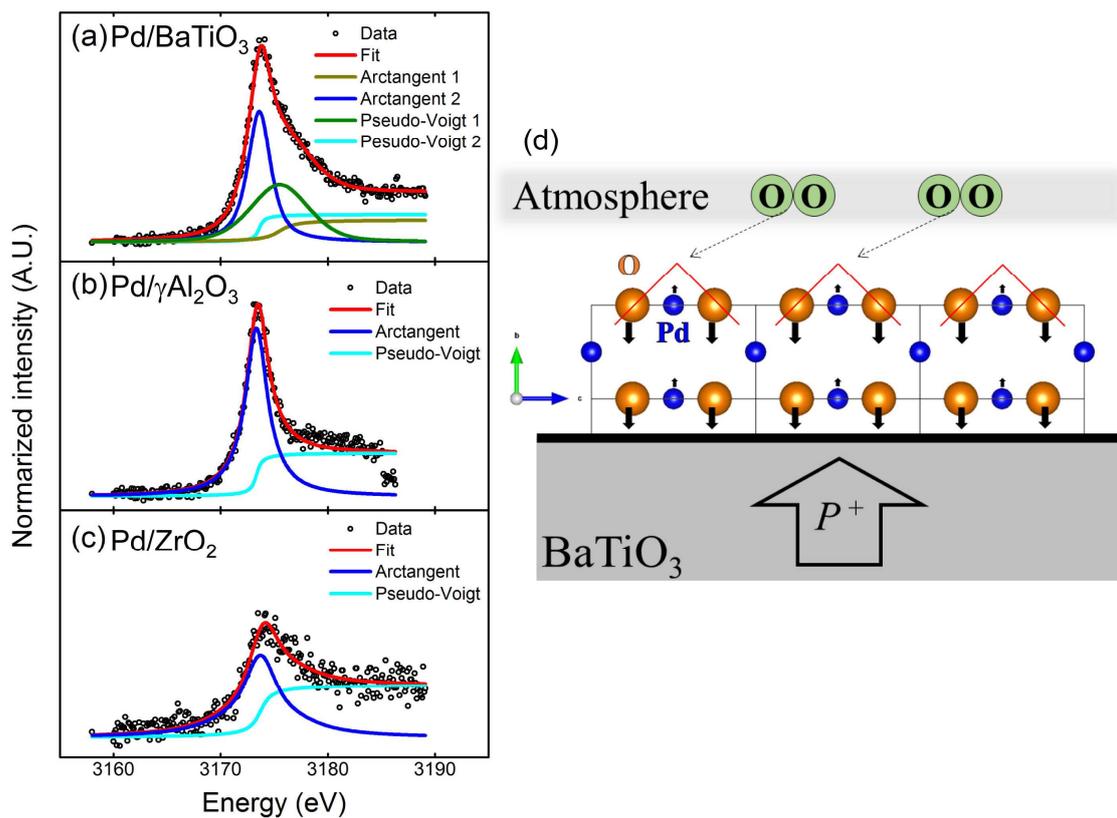


図 3 (a)–(c)強誘電体 BaTiO₃ とリファレンス用に γ -Al₂O₃ と ZrO₂ に担持された Pd ナノ粒子の L3 端 XAFS スペクトルとその解析結果。(d)Pd⁴⁺発現メカニズムをモデル化したもの。

図 3(a)–(c)に強誘電体 BaTiO₃ とリファレンス用に γ -Al₂O₃ と ZrO₂ に担持された Pd ナノ粒子の L3 端 XAFS スペクトルとその解析結果を示す。BaTiO₃ のみに高エネルギー側にテイルを引く吸収端が観測されており、実際に 2 つの擬 Voigt 関数を組み合わせないと一意に解析できなかった。結晶場分裂の可能性についても検討したが、現実的なスピン配列におけるエネルギーシフト量が大きすぎるため純粋に価数シフトの効果だけを考えればよいことがわかった。その結果、BaTiO₃ のみに Pd が 4 価状態をとることがわかった。Pd⁴⁺ は本来不安定であり、その形成起源を BaTiO₃ がもつ電気分極の効果によるものであることを結論つけることに成功した。図 3(d) に示すように電気分極が作る電場中に Pd, O 原子が晒されることによりカチオンである Pd とアニオンである O 原子は互いに逆向きに相対変位する。その結果、PdO 粒子表面層はジグザグ構造をとり O と平面配位していた Pd 原子が元の Pd–O 配位面から上部へシフトする。その結果、外気の O 原子と配位することで 4 配位から 6 配位状態へ変化し結果的に Pd⁴⁺ が実現する。なお Pd 原子に対する酸素の吸着エネルギーは分極効果により小さくなることが第一原理計算から予測されており(*Phys. Rev. Lett.*, **98**, 166101, 2007), その結果と研究者の実験結果は矛盾しない。この成果は、強誘電体の電気分極が隣接する金属の電子状態を制御可能であることを実証した初めての例であり、強誘電体を担体に用いた新しい金属ナノ触媒が実現可能であることを基礎的に示している。

テーマ A2 と A' については、さきがけ研究者共同 FS (増額 500 千円) にも関わる成果である。FS は 2016 年 10 月開始だが、共同研究者である日隈聡士研究者とは予備実験を実施してお

り、すでに上記のような成果が出ている。今後は、A2 については分極反転させた状態、分極が揺らぐ常誘電相温度域での HAXPES 実験を共同で実施し、予備実験で得られた成果を確実なものとしたい。

(テーマ B) 強誘電体に担持された金属は特異な触媒活性を示すことの証明

エタノール改質実験で得られた T_c 以上での触媒作用の特異な温度依存性が、強誘電性アシストによる活性であると当初は考えていた。しかし通常の触媒活性は複数の効果が重畳しており、強誘電性由来の活性のみを評価することは難しい。たとえば、酸化物担体に含まれる酸素が反応に寄与している可能性がある。OSC は CeO_2 などでは報告されているが $BaTiO_3$ では詳細はわかっていない。そこで今回は酸化還元雰囲気中での OSC 効果を熱天秤で直接観測することで、金属担持させた $BaTiO_3$ の OSC について熱天秤で酸化還元中の質量の増減を観測した。その結果、 $BaTiO_3$ にも CeO_2 に匹敵する OSC があり、OSC による酸素放出は温度に対して単調ではないことが判明した(図 4)。

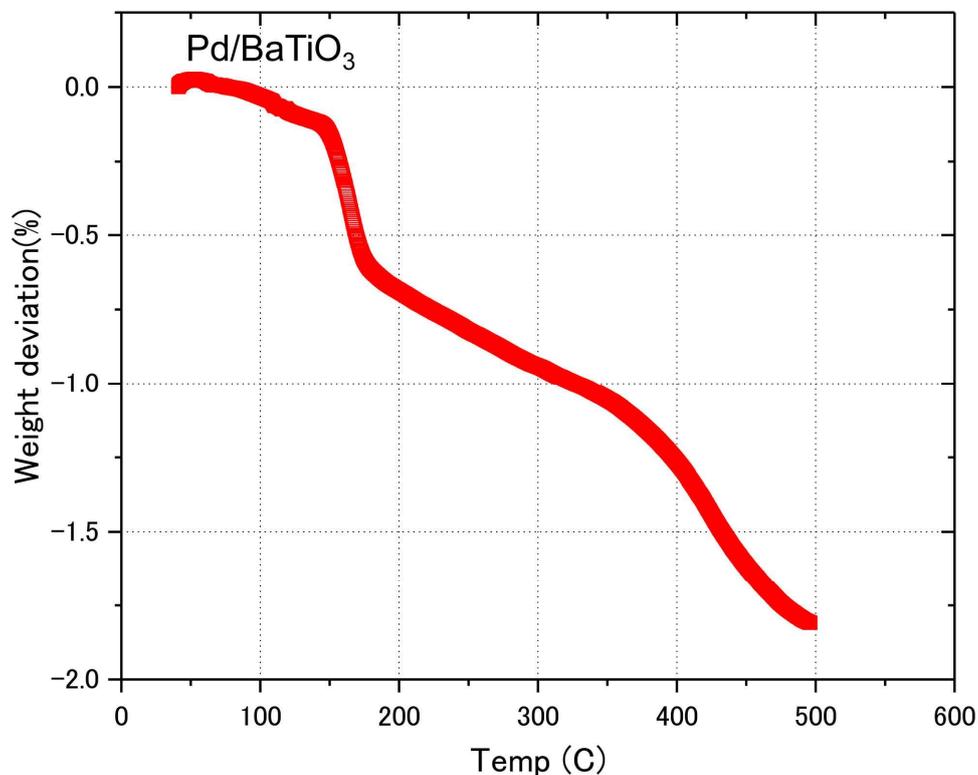


図 4 水素ガス雰囲気中での Pd/BaTiO₃ の質量変化の温度依存性。

先行研究で得られていた特異な温度依存性は OSC によって発現していた可能性がある。しかし検討を進めることで、予め還元処理を施した試料については、OSC が触媒化学反応に寄与しない程度に十分抑制可能であることがわかった。図 5 に酸化・還元処理をそれぞれ施した Pd/BaTiO₃ の水素—重水素交換反応実験結果を示す。

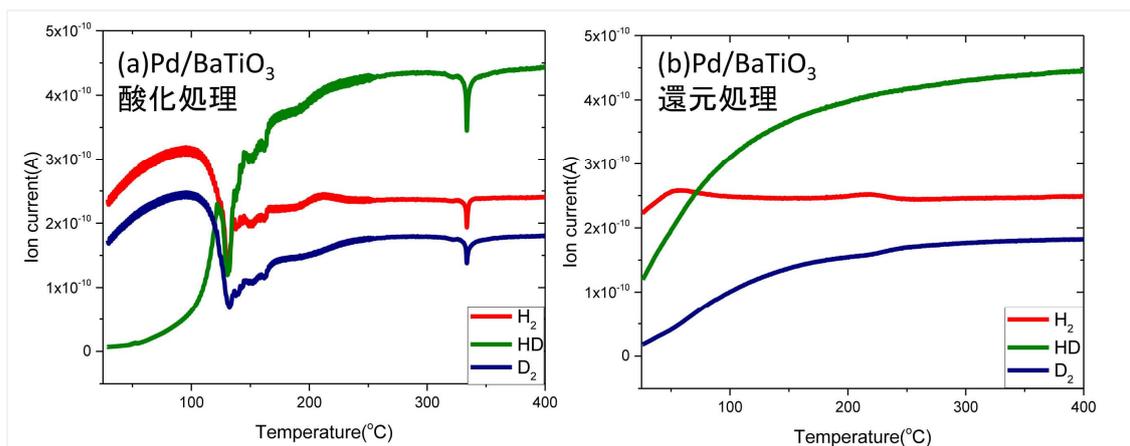


図5 Pd/BaTiO₃における水素—重水素交換反応の温度依存性。(a)事前に酸化処理を施したものの。(b)事前に還元処理を施したものの。

図5(a)は酸化処理を施しているためOSCにより特異な触媒活性の温度依存性を示す。いっぽう、図5(b)のように還元処理を施すことでOSCを抑制させた試料においては、特異な温度依存性を示さないことがわかった。我々は別の反応機構においてBaTiO₃を担体にした試料についてのみ、酸化・還元どちらの処理を施しても特異な温度依存性を示すことを明らかにしている。この結果は、OSCでは説明できない特異な温度依存性を示す効果がある種の反応系においてはBaTiO₃にはあることを間接的に示している。水素—重水素交換反応については、2016年上期の増額申請(2,646千円)により実施達成できた。

3. 今後の展開

強誘電体に隣接する金属は、電気分極が形成する電場中にさらされるため、電子状態を変調させることが実験的に明らかにされた。この現象を利用した電子デバイスはすでに欧米で不揮発性メモリとして実用化研究が進められている。いっぽう探択者は、電子デバイスではなく触媒として利用させたい。テーマA'で示した構造体を使った新触媒の開発をすでに進めており、Pd⁴⁺で起こる特異な化学反応を促進させる触媒ができつつある。通常の熱活性で化学反応を促進させる触媒ではない、エネルギーを有効利用した強誘電体を用いた新形態触媒が出来つつあると考えている。しかしテーマBについての証明が間接的なものであり、真に強誘電体が関与する触媒作用は実現できていないと結論付けられてしまう。今後はさらに、非公開の成果とあわせて検討を進めていく。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

強誘電性がアシストする触媒作用の実証を目指して研究を行ってきたが、研究期間中での実現はできなかった。当初強誘電性由来だと考えていた特異なN字温度依存性は、強誘電体担体の酸素吸蔵放出能検証、担持金属表面の被覆率変化観測などで強誘電性効果を使わなくても解釈が可能であることが判明した。このように触媒作用を直接実証することは現時点

ではできていないが、視点を変えて強誘電性効果による担持金属の電子状態異常、金属の電子状態一部が変調可能な強誘電体の特徴的な半導体物性の解明を行い一定の成果が得られた。特に、強誘電性によって隣接する金属の電子状態が変わること、強誘電体自身の電子状態も変わること、を実験的に示すことができたのは大きな成果であると考えている。最近、強誘電体により電子状態を変調された Pd が新しい触媒活性を示すことを発見した。特異な温度依存性を強誘電性に結びつける研究テーマについては、まだ道半ばである。引き続き研究を進めていくので、今後も逐一報告する機会を与えて欲しい。そして、その成果も今後追加させて欲しい。

研究実施体制及び研究費執行状況は計画通りで推進できた。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)は、企業との共同研究が並走し、さきがけ研究成果を大いに反映させることができた。2017 年度からの自動車排ガス浄化触媒の開発の設計指針に、研究者の成果を取り組んでもらえるため、社会的に良い影響を速やかに与えることができたと考えている。

また、誘電体研究のコミュニティは従来非常に閉じられたものであった。研究者の研究活動により他の領域との橋渡しがされ、新しいネットワークを構築することができた。他領域の研究者との共同研究が始まりつつあるだけでなく、従来の誘電体メーカーにも新しい応用を展開させる機会を与えつつある。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、強誘電体表面の卑金属ナノ粒子が酸化することなく表面に接合し、貴金属触媒と同様の炭化水素分解反応に触媒効果を示す系を見出したことから、強誘電体担体のバンド構造の分極ゆらぎにより、卑金属ナノ粒子の電子ポテンシャルが変化することで触媒作用が生じるという挑戦的な仮説を立て、その実証を試みるものである。炭化水素分解反応を再現し、その解析から触媒作用のメカニズムの解明にアプローチしたが、残念ながら反応が担体の強誘電性に依存することを再現できず、当初の研究目的は現時点では達成されていない。しかし、その研究過程において、強誘電性担体自身の半導体物性に関する新たな知見やナノ金属粒子の原子価に関する新たな知見を得ることが出来た。今後は、得られた新たな知見の基礎的なデータ取得を積み重ねつつ、解析をすすめて、そこから新たな展開が生まれることに期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. N. Oshime, J. Kano *et al.*, "Quantitative study of band structure in BaTiO₃ particles with vacant ionic sites," *J. Appl. Phys.*, **120**, 154101 (2016)
2. T. Fujii, J. Kano *et al.*, "Structural, magnetic, and optical properties of YbFe₂O₄ films deposited by spin coating," *AIP advances*, **6**, 085213(8 p), 2016

3. K. Fujiwara, J. Kano <i>et al.</i> , "Possible charge order structure of stoichiometric YbFe ₂ O ₄ ," <i>Ferroelectrics</i> , 2016 (in press)
4. N. Ikeda, T. Nagata, J. Kano, and S. Mori, "Present status of the experimental aspect of RFe ₂ O ₄ study," <i>J. Phys.:Condens. Matter.</i> , 27 , 053201(19 p), 2015
5. J. Kano <i>et al.</i> , "Valence instability of iron oxide ultrafine particles on ferroelectrics studied by Mössbauer spectroscopy," <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 53 , 05FB24, 2014

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. 狩野旬,「強誘電性が関与する触媒作用」セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム 2016 年 9 月 9 日, 広島大学
2. 狩野旬,「強誘電体の電気分極揺らぎがアシストする触媒作用」第 8 回 EnMaCh 拠点形成講演会 2015 年 7 月 14 日, 熊本大学
3. 狩野旬,「強誘電性分極揺らぎにアシストされる触媒作用」第 283 回応用セラミックス研究所講演会(第 4 回材料構造講演会), 2015 年 1 月 23 日,東京工業大学応用セラミックス研究所
4. 狩野旬,「金属-強誘電体相界面下での触媒作用」第 55 回真空に関する連合講演会, 2014 年 11 月 18 日, 大阪府立大学
5. 狩野旬,「金属-強誘電体界面接合を使った新しい触媒設計」第 7 回先進コーティング PF 勉強会, 2014 年 8 月 4 日, 産総研つくば東
6. 狩野旬,「金属-強誘電体界面で実現する新形態触媒デザイン」三井金属鉱業株式会社機能材料研究所講演会, 2014 年 5 月 27 日, 三井金属鉱業株式会社, 機能材料研究所
7. 狩野旬「金属-強誘電体界面で発現する触媒作用」2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 20 日, 青山学院大学相模原キャンパス

受賞

1. T. Yoshida, 2016 Joint RCBJSF-IWRF conference, Young Scientist Award
2. 吉田右 XAFS 夏の学校 2015 ポスター賞

6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:

相手先分類	相手先名称	形態	概要
企業	A 社	共同研究	非公開
企業	B 社	試料提供	非公開

企業	C社	意見交換	非公開
----	----	------	-----

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

毎月開催の研究会では、他の研究者の研究取り組みについてよく理解することができ、自身の研究にも反映させることができた。また総括、アドバイザーの厳しい指導内容を良く理解することができ、自身の研究に反映させることができた。結果的に、自分の研究内容を的確に伝える技術力、研究計画力が養われた。またちょっとやさしくと厳しいことを言われても、気にしない強い心をもつことができた。

(3)さがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

研究を推進する上で、何がボトルネックなのか、を明確に描けることが大切だと学んだ。描けない内は研究の進め方が不十分であり、おそらく何も具体的な成果は得られないだろう。ボトルネックを掴んだ上で、具体的な解決策を提示すること、研究期間中にそれを繰り返し実践したことが良かった。