



高草木 達

(北海道大学触媒化学研究センター表面構造化学研究部門)

### <研究タイトル>

「単結晶表面上に構築した金属ナノ構造体の高分解能計測と表面化学プロセスの原子レベル観察」

### <研究内容>

固体表面では産業上重要な様々な表面化学プロセスが進行し、代表例として触媒作用や、電析などの電極プロセスがある。こうした表面化学プロセスの特性を大きく決定づけているのが、固体表面上の金属ナノ構造体である。従って表面化学プロセスを原子レベルで厳密に理解するには、構造の規定された単結晶表面上で、プロセスのキーとなる金属ナノ構造体を精密調製し、高分解能計測手法によって幾何・電子構造を詳細に評価する必要がある。我々は走査型トンネル顕微鏡や放射光を用いた回折法・分光法を駆使し、触媒反応や電極プロセスに関連した種々の金属ナノ構造体に関して、幾何・電子構造を明らかにし、また反応や電極プロセスをリアルタイム追跡することで機構や実化学プロセスとの関連を明確にしてきた。以下に3つの研究例を述べる。

#### (1) 担持金属触媒における金属/酸化物相互作用の原子レベル構造解析と反応特性

担持金属触媒において、酸化物担体は金属ナノ粒子を安定化させるだけでなく、担持された金属と物理的、化学的相互作用をもち、金属ナノ粒子の構造や電子状態を変化させると言われているが、その金属-担体効果を直接観察することは難しい。原因の一つとして、金属ナノ粒子のサイズや形状が不均一なことが挙げられる。我々は  $\text{MeCpPtMe}_3$  錯体を用いて、均一な Pt ナノ粒子を作ること成功した。高温還元条件下で作成した比較的均一なナノ粒子では、図1に示すような特殊なナノ構造を有する Pt ナノ粒子の存在を確認した。原子分解能 STM および STS を測定し、Ti と Pt からなる複合酸化物ナノ粒子であると結論した (図1 (b))。これまで  $\text{TiO}_2$  担持 Pt 触媒では、高温還元処理によって特異な触媒特性を示す SMSI (strong metal-support interaction) 現象が知られていたが、本成果は、その原因化合物の構造を原子レベルで直接とらえたものである。

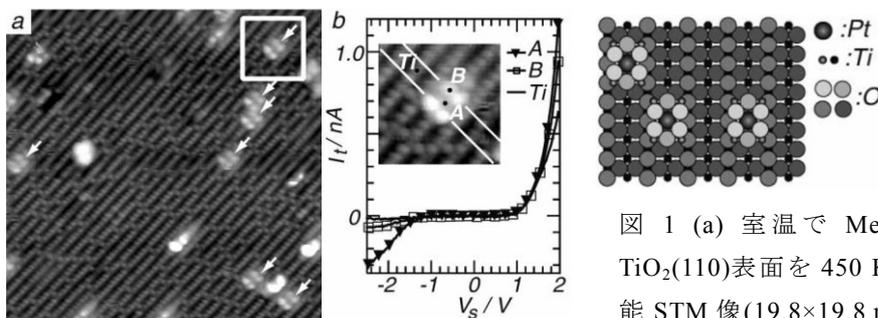


図1 (a) 室温で  $\text{MeCpPtMe}_3$  錯体を吸着後、 $\text{TiO}_2(110)$ 表面を 450 K で 1 時間加熱後の高分解能 STM 像 ( $19.8 \times 19.8 \text{ nm}^2$ ). (b) 走査トンネル分光 (STS) による粒子の原子種決定と構造モデル.

また担持金属触媒において、吸着種を介した動的な金属/酸化物相互作用として、金属表面から吸着種が担体に流れ出すスピルオーバー現象が知られているが、個々の吸着種を直接“見た”例はない。我々はリアルタイム STM 観察に挑戦し、Pt ナノ粒子のふちで生成したメトキシ種が TiO<sub>2</sub> 表面へ拡散していく様子を、世界で初めて観測することに成功し、担持金属触媒の物質の流れと反応性に関して新たな知見を与えた。

## (2) 電析による異種金属層成長過程のリアルタイム原子レベル観察と機構の解明

電析プロセスには電子移動、脱溶媒和、相転移、核形成、結晶成長等の複雑なステップが含まれ、その原子レベルでの理解と制御は基礎化学的にも工業的にも重要である。再構成した Au(111) 表面上での Ag 電析について動的過程の STM 連続観察に成功し、Ag は再構成 Au 表面の積層欠陥サイトに選択的に核形成・成長し、筋状の Ag ナノ細線が形成されることを見出した (図 2)。また電極電位によって、一層または二層高さの Ag 細線が形成されることを明らかにした。本結果は、従来報告されている超高真空下での真空蒸着の結果とは異なっており、析出金属の形状や成長様式が、単純に基板との組み合わせのみで決まるのではなく、環境 (真空や電気化学環境下) や条件 (電極電位の差) に大きく影響されることを、原子レベルで明確に示した成果である。

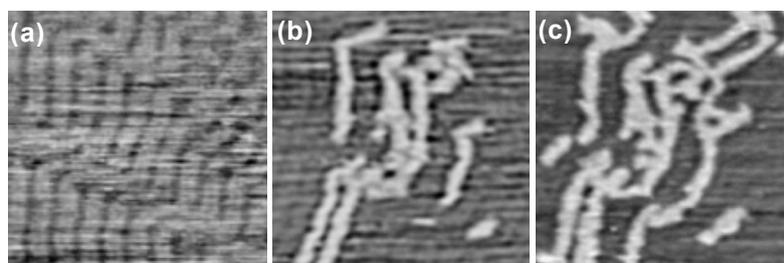


図 2 硫酸溶液中 Ag 電析過程の連続 STM 観察(70 × 70 nm<sup>2</sup>) .

- (a) Ag<sup>+</sup>導入前 (再構成 Au(111))
- (b) Ag<sup>+</sup>導入後 3 分  
(溶液内 Ag<sup>+</sup>濃度 ~2 μM)
- (c) Ag<sup>+</sup>導入後 30 分

## (成果 3) 放射光利用 X 線技術による表面金属ナノ構造の三次元精密解析と制御

金属は酸化物上で拡散・凝集しやすいため、単原子をはじめとした 1 nm 以下のサイズの微量金属ナノ構造体を均一かつ大量に構築することは困難だが、酸化物表面をあらかじめ金属と強く相互作用する官能基を有する有機分子で修飾してから金属を導入することで、金属を単原子分散化できることを見出し、その三次元構造を放射光利用偏光全反射蛍光 XAFS 法により精密決定した (図 3)。分子として *o*-メルカプト安息香酸 (*o*-MBA) を用いることで TiO<sub>2</sub> 表面上において Au を単原子分散化することに成功した。これをビルディングブロックとし、金属導入量を変えることで、ダイマーやトライマーなどの作成も期待でき、微小金属ナノ構造体の制御へと繋がる可能性がある。また本手法は Cu など他の金属にも適用できる。Au はサイズにより、異なる CO 触媒反応活性を示すが、こうした 1 nm 以下の微小金属構造の反応特性についてはこれまで実験的にほとんど検討されていないため、現在検討を行っている。

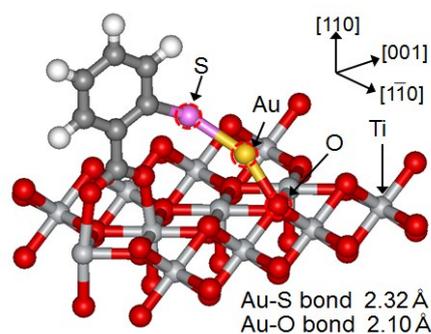


図 3 Au/*o*-MBA/TiO<sub>2</sub>(110)の三次元構造.

今回の日本化学会北海道支部奨励賞の受賞は大きな励みとなりました。今後も“界面ナノ構造と機能の相関”の解明を目指し、努力を重ねていきたいと思っております。本研究は岩澤康裕教授 (電気通信大学)、魚崎浩平教授 (物質・材料研究機構)、朝倉清高教授 (北海道大学) の御指導の下に行われました。上記の先生方に加え、ご協力・ご助言いただいた学内外の先生方、実際に実験を一緒に行なっていただいた学生、研究員の皆様に深く感謝を申し上げます。