

平成 21 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006 年 ～ 2008 年
 課題番号：18310072
 研究課題名（和文） 酸化チタンの光触媒効果による有機分子の分解過程の
 原子レベルでの解析
 研究課題名（英文） Scanning atom probe analyses of photocatalytic decomposition
 process of organic molecules on titanium oxide surface
 研究代表者
 谷口 昌宏 (TANIGUCHI MASAHIRO)
 金沢工業大学・バイオ・化学部・教授
 研究者番号：30250418

研究成果の概要：

走査型アトムプローブ(Scanning Atom Probe, SAP)の特性を活かすことで酸化チタンによる有機分子の分解を個々の原子のレベルで解析する事に成功した。また、金属状態のチタンの表面に生成する酸化膜も酸化チタンの純粋な試料と同様に有機分子の光分解活性を示すことを見出した。また、有機分子が解析出来るという利点を生かして、生体分子の分析を試み、いくつかのアミノ酸を構成する原子群を直接検出する事に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2007年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：走査型アトムプローブ、光励起触媒、酸化チタン、炭素材料、
 カーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバー、クラスターイオン

1. 研究開始当初の背景

酸化チタンの光触媒効果による汚染物質の解離・分解は環境問題の解決に大きく貢献すると期待されている。しかし、一口に酸化チタンと言っても、組成と構造は多彩であり、電気的性質にしても金属電導性から半導体、更に絶縁体に近い物までである。また、化学的性質にしても、水溶性の物がある一方、酸に不溶の物までである。ところで、これらの酸化チタンの内、どの酸化チタンがどの汚染物質にどのような条件下でどのように働きかけるのか、どの有機材料がどのように解離・分

解するのかを直接的に原子レベルの視点で詳細に調べた研究例は乏しい。

この現状に対して、代表研究者らは、試料を構成する個々の原子を同定出来る、また、構成原子の内強く結合した複数原子からなるクラスターを逐一検出出来る唯一の装置として知られている、走査型アトムプローブ(Scanning Atom Probe, SAP)の特性を生かして、有機分子が酸化チタンによりどのように解離するのかを個々の分子のレベルで直接的に調べる事を着想した。

2. 研究の目的

SAP の特性は個々の原子を検出同定することのみにあるのではなく、物資を構成する原子間の結合状態を調べられる点にもある。例えば、金属材料を分析すると、個々の原子が単一のイオンとして検出されるが、有機・生体分子を分析すると、強く結合した原子群のイオン（クラスターイオン）が検出され、分子を構成する原子間の結合の強さが、調べられる事になる。例えば、ポリピロールを分析すると、硫黄原子と強く結合した4炭素原子からなるピロール単体のイオンが検出される。

このような特性を生かして、有機分子が酸化チタンによりどのように分解するのかを明らかにするのが本研究の目的である。

3. 研究の方法

SAP の試料は針状なので、タングステンの針先に酸化チタンを付着させるか、チタンの針先を空気中で酸化させたものを下地として用いた。これらの下地の上に、有機分子を付着させて分析をした。SAP による分析では、試料にパルス幅が5ナノ秒のNd:YAG レーザー光を照射して、表面原子を光励起電界蒸発させた。レーザー光の波長は YAG レーザーの2倍波と3倍波を用いた。

更に、生体分子の分析も試みた。この場合、金属や酸化チタンの上に付着させると、触媒効果により分解する恐れがあるので、非金属下地を用いた。そこで、様々な下地が候補に挙がったが、最適と考えられたのが高純度の単層のカーボンナノチューブ(Single Walled Carbon Nanotube, SWCNT)である。このSWCNT の小さな綿ボール状の物をタングステンの針先に付着させ、そのボールを生体分子を溶かした液に浸し、分子を炭素繊維の網目の中に吸い取らせた。

4. 研究成果

- (1) 酸化チタンによる有機分子の分解：テトラブチルアンモニウム(TBA)を対象(反応物)として、タングステン上に付着した酸化チタンによる分解をしらべたところ、分解作用は顕著ではなく、明確な成果は得られなかった。しかし、チタンの針を大気中で酸化させ、その上に付着させたTBAは完全に分解したが、単体の窒素原子が検出される事は無く、少数の炭素と水素原子とのクラスターとして検出された。
- (2) SWCNT の分析：米国 Rice University の Nanotech Laboratory より供給されたSWCNT(単層カーボンナノチューブ)は極めて純度が高く、殆ど全ての炭素原子が C^{2+} または C^{+} として検出されたので、これをアトムプローブ分析の際の下地

(担体)として用いると、その上に付着させた生体分子から生じるフラグメントイオンとの判別はきわめて容易であり、生体分子を分析する際の下地として最適である事が明らかにされた。

- (3) ポリチオフェンの分析：関東学院大学で電気化学的に電極上に生成されたポリチオフェンの薄膜を基板から剥離し、その薄膜の小片を微細加工などの手法を用いずにそのまま分析する事に成功した。これはSAPの試料適用範囲が広いことを示す例である。薄膜試料からはチオフェンモノマーの他、複数モノマーからなるクラスターイオンを検出したが、モノマー数のマジックナンバーを特定するには至っていない。
- (4) メチオニン等をSWCNTに保持させて分析し、COOHや CH_3 などアミノ酸を構成する原子群を検出した。その際、生体分子のフラグメントイオンには、同一質量で様々な原子の組み合わせが考えられるので、イオンの同定には極めて慎重を要する事が分かった。例えば、 CH_2 の質量14.015 amuと、Nの質量14.003 amuとの質量差は0.012 amuであって、現有のSAPの質量分解能 $m/\Delta m=1000$ では判別出来ない。従って、より質量分解能の高いSAPの開発が求められる。
- (5) 研究成果により導かれる将来計画：現在のSAPは試料面上の数ナノメートルの範囲を分析していて、他のフラグメントイオンの脱離方位が少しでも横方向に逸れると検出出来ないという欠点がある。そこで、同一分子から電界蒸発したイオンを総合的に分析するには、試料のより広い領域を分析することと同時に、より広い角度範囲でのイオン検出を行うことで、フラグメントイオンがどのように飛散するのかを明らかにする必要もある。このためには、イオン取込み角度は狭い代わりに質量分解能の高いリフレクトロン型SAPと、質量分解能では劣るもののイオン取込み角度が広い位置感知型イオン検出器の双方の利点を兼ね備えた複合型SAPが考案された。この型の位置感知型イオン検出器は従来型の2方向の遅延回路から成るのではなく、渦巻状の1本の遅延回路が位置感知器として用いられる。このため、位置感知器の中央に穴を開け、そこを通り抜けたイオンはリフレクトロンにより高質量分解能で検出・同定出来る事になる。リフレクトロン型と位置感知型イオン検出器を備えた新しい型のSAPの開発が将来計画として浮かび上がって来たのも本研究の成果である。(特許出願済み)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- 1) H. Sato, A. Yamagishi, “Metal Ion Sensing by Luminescence from an Ion-exchange Adduct of Clay and Cationic Cyclo-metallated Iridium (III) Complex”, Chemistry Letters, 査読有, 38, 2009, pp. 1415.
- 2) M. Ashizawa, A. Yamagishi, “Syntheses and Photophysical Properties of Optical-active Blue-phosphorescent Iridium Complexes bearing Asymmetric Tridentate Ligand”, Dalton Transactions, 査読有, 2009, pp.1700-1702.
- 3) O. Nishikawa, M. Taniguchi, “A New Approach for the Mass Analysis of Biomolecules at Atomic Level Utilizing the Scanning Atom Probe”, Microscopy and Microanalysis, 査読有, 14, 2008, pp. 1244-1245.
- 4) O. Nishikawa, M. Taniguchi, “Study of Characteristic Fragmentation of Nanocarbon by the Scanning Atom Probe”, Journal of Vacuum Science and Technology A, 査読有, 26, 2008, pp.1074-1078.
- 5) O. Nishikawa, M. Taniguchi, “Scanning Atom Probe Study of Graphite Nanofibers”, Journal of Vacuum Science and Technology B, 査読有, 26, 2008, pp. 735-737.
- 6) A. Tolstoguzov, O. Nishikawa, M. Taniguchi, “Study on Imidazolium-based Ionic Liquids with Scanning Atom Probe and Knudsen Effusion Mass Spectrometry”, Surface and Interface Analysis, 査読有, 40, 2008, pp.1614-1618.
- 7) M. Taniguchi, O. Nishikawa, and M. Ushirozawa, “Study of Graphite Nanofibers by the Scanning Atom Probe”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有, 6, 2008, pp. 41-44.
- 8) O. Nishikawa, M. Taniguchi and M. Ushirozawa, “Scanning atom probe study of graphite nanofibers”, Journal of Vacuum Science & Technology B, 査読有, 26・2, 2008, pp. 735-737.

9) M. Taniguchi, O. Nishikawa, S. Komata, S. Watanabe, A. Yamagishi and T. Sasaki Study of Molecular Reaction on Titanium Oxide by the Scanning Atom Probe e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有, 4 2006 521-527

10) O. Nishikawa, M. Taniguchi, S. Watanabe, A. Yamagishi and T. Sasaki, “Scanning Atom Probe Study of Dissociation of Organic Molecules on Titanium Oxide”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.45. No 3B, 2006, pp. 1892-1896.

[学会発表] (計 14 件)

- 1) 西川治, 谷口昌宏, 早坂健, 石田龍平, 角崎頭一, 神戸裕晃, 竹村進, 加藤ひとし, 「走査型アトムプローブによるポリチオフェンの原子レベルの分析」第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009 年 3 月 30 日) 茨城県つくば市
- 2) 山岸皓彦「粘土-イリジウム錯体付加物からの発光を用いたキラルセンシング」第 89 回日本化学会第 8 9 回春季年会 2009 年 3 月 23 日 日本大学 (東京都)
- 3) O. Nishikawa, M. Taniguchi, “Atomic Level Analysis of Non-metallic Specimens by the Scanning Atom Probe”, 4th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia, 2008 年 10 月 29 日 島根県松江市
- 4) O. Nishikawa, M. Taniguchi, “Quantitative Evaluation of Carbon Nano Tubes by the Scanning Atom Probe”, AVS (American Vacuum Society) 55th International Symposium & Exhibition, October 19-24, 2008, Boston, USA.
- 5) 谷口昌宏, 西川治, 竹谷慎介, 田中慎哉, 「走査型アトムプローブ (3D-SAP) による CNT の分析」第 2 回分子科学討論会、2008 年 9 月 27 日、福岡県福岡市
- 6) 西川治, 谷口昌宏 「走査型アトムプローブによるカーボンナノチューブの原子レベルでの組成評価」第 69 回応用物理学学術講演会、2008 年 9 月 2 日 愛知県名古屋市
- 7) O. Nishikawa, “Scanning atom Probe Study of Characteristic Fragmentation of Biomolecules”, International Conference on Nanoscience Technology 2008, July

20-25, 2008, Keystone, Colorado, USA.

8) M. Taniguchi, O. Nishikawa, S. Taktani, S. Tanaka, M. Ushirozawa, "Carbon Material Analysis by using the Scanning Atom Probe", The 10th Int. Symposium on SIMS and Related Tech. Based on Ion-Solid Interactions (SISS-10), 2008年7月17日 成蹊大学(東京都武蔵野市)

9) M. Taniguchi, O. Nishikawa, S. Takeuchi, S. Tanaka, "Characterization of carbon nanotubes by the scanning atom probe", The 51st International Field Emission Symposium, June 29 - July 4, 2008, Rouen, France

10) O. Nishikawa, M. Taniguchi, S. Taketani, S. Tanaka, "Atomic Level Evaluation of Carbon Nanotubes by the Scanning Atom Probe", 21st International Vacuum Nanoelectronics Conference, July 13-17, 2008 Wroclaw, Poland

11) M. Taniguchi, O. Nishikawa, M. Ushirozawa, "Scanning atom probe study of graphite nanofibres", Atom Probe Workshop 2007, 2007年6月 Gothenburg, Sweden

12) 谷口昌宏, 長谷川優太, 西川治, 後沢瑞芳「走査型アトムプローブによるグラファイトナノファイバーの分析」第1回分子科学討論会 2007年9月 仙台市

13) M. Taniguchi, O. Nishikawa, M. Ushirozawa, "Study of graphite nanofibers by the scanning atom probe", 6th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '07, 2007年10月30日 金沢市

14) A. Tolstoguzov, U. Bardi, O. Nishikawa, M. Taniguchi, "Study on Imidazolium-based Ionic Liquids with Scanning Atom Probe and Knudsen Effusion Mass Spectrometry", 6th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '07, 2007年10月30日 金沢市

〔図書〕(計 1件)

谷口昌宏(日本化学会編、分担執筆)、丸善、「第5版実験化学講座24」pp.233-256。(「3.11 FEM, FIM, アトムプローブ」を担当)。

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2件)

①名称: 試料及び電極ホルダユニット、位置調整台、並びに試料及び電極の装置への組付方法

発明者: 尾張真則, 野島雅, 谷口昌宏, 間山憲仁, 足立達哉

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2007-279318

取得年月日: 2007年10月26日、公開中

国内外の別: 国内のみ、外国出願無し

②名称: 分析装置及び分析方法

発明者: 西川治

権利者: 学校法人 金沢工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2008-145033

取得年月日: 2008年6月2日、公開中

国内外の別: 国内のみ、外国出願無し

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

西川・谷口研究室ホームページ
<http://www2.kanazawa-it.ac.jp/nanotech/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷口 昌宏 (TANIGUCHI MASAHIRO)

金沢工業大学・バイオ・化学部・教授

研究者番号: 30250418

(2) 研究分担者

西川 治 (NISHIKAWA OSAMU)

金沢工業大学・バイオ・化学部・教授

研究者番号: 10108235

山岸 皓彦 (YAMAGISHI AKIHIKO)

お茶の水女子大学・理学部・客員教授

研究者番号: 70001865

(3) 連携研究者

なし