

令和 6 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(開拓)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K20558

研究課題名(和文) 単一原子触媒表面における光化学反応の単一分子レベル解析

研究課題名(英文) Real-space investigation of photochemical reactions on single-atom catalyst surfaces

研究代表者

数間 恵弥子(Kazuma, Emiko)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：50633864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて酸化チタン(TiO₂)を母体とする単一原子触媒のモデル表面における研究を目的とした。そのためSTM測定が可能なTiO₂表面を作製する必要があり、光触媒として多用されるアナターゼ型TiO₂薄膜をパルスレーザー堆積法により開発した。本研究ではこれまで報告のないアナターゼTiO₂薄膜とペロブスカイトのヘテロ構造において、PLD法によりTiO₂薄膜がエピタキシャル成長するための材料と成膜条件を見出した。CaRuO₃(CRO)上に成長した数オングストロームの厚さのTiO₂薄膜のRMS粗さは79.51 pmでありSTM測定に適した表面を作製することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、光化学反応を誘起する単一原子触媒における触媒作用の機構解明に向けて、原子レベルの空間分解能をもつ走査型トンネル顕微鏡を用いて、触媒表面を詳細に研究するためのモデル表面を開発することに成功した。特にこれまで報告のないアナターゼTiO₂薄膜とペロブスカイトのヘテロ構造において、TiO₂薄膜がエピタキシャル成長するための材料と成膜条件を見出した。本研究の成果は、酸化物のヘテロ構造におけるエピタキシャル成長に関する基礎的知見を提供するだけでなく、光触媒反応の実空間研究を可能にするモデル表面を開発できたことで、今後の研究の進展により光触媒反応の微視的理解が進むと期待される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to investigate single-atom catalysis based on a titanium dioxide (TiO₂) model surface using scanning tunneling microscopy (STM). Thin films of anatase TiO₂, which have been used as photocatalysts, were developed by pulsed laser deposition. In this study, we found materials and optimized deposition conditions for epitaxial growth of TiO₂ thin films by PLD method in the heterostructure of anatase TiO₂ thin film and perovskite. We fabricated a few angstroms thick TiO₂ film grown on CaRuO₃ (CRO) surface with the RMS roughness of 79.51 pm for real-space study using STM.

研究分野：表面化学

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 単一原子触媒 光化学反応 単一分子反応

1. 研究開始当初の背景

近年、新たな触媒材料として注目される単一原子触媒とは、酸化物などに金属原子が分散して取り込まれた触媒で高い反応性を示す。さらに、金属原子が反応の活性点としてだけでなく、反応の選択性を決定する因子としても働くと考えられている。これまで単一原子触媒は、CO 酸化、CO₂還元、水性ガスシフト反応をはじめとする熱反応に適用されてきたが、ごく最近では光化学反応を誘起する単一原子触媒の開発も徐々に進められている。これまでの研究では、触媒作製法の探索や反応性の評価が中心であった。一方で、なぜ単一原子触媒が高い反応性と選択性を有するのかという機構に関わる基本的な理解が得られていない。既往研究では、周囲の担体とは異なる単一金属上の局所的な電子状態が、特異な触媒作用をもたらすことが示唆されているが、実験的に証明されてはいない。さらに、単一原子触媒の触媒作用は単一金属原子ではなく、共存するクラスターやナノ粒子上にある活性点に由来するといった論争も展開されている。また、単一原子触媒における光化学反応の機構については、ほとんど未解明である。単一原子触媒の触媒機構が未解明な理由として、分析手法の限界があげられる。主な手法として透過電子顕微鏡 (TEM) により触媒中の単一原子の存在を確認しているが、電子状態および反応解析には、空間分解能をもたない X 線吸収分光、赤外分光が用いられてきた。このように、単一原子触媒の反応は単一金属原子上で起こると考えられているにもかかわらず、空間分解能がない計測手法の平均的な応答に基づき議論が展開されてきた。今後、単一原子触媒におけるブレイクスルーをもたらすには、触媒機構の解明は必須であり、活性点の局所電子状態解析と反応の実空間観測・解析が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究は、光化学反応を誘起する単一原子触媒における触媒作用の機構解明に向けて、原子レベルの空間分解能をもつ走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、触媒表面の活性点である単一金属原子の電子状態評価ならびに単一分子の光化学反応を実空間で観測・解析することを目指す。これにより単一原子触媒中の単一金属原子がどのように反応に寄与するのかといった基礎的知見の獲得が期待される。これらの達成には、STM 計測のために求められる原子レベルに平滑な導電性表面の開発が必要不可欠である。本研究では単一原子触媒表面をモデル化して取り扱い、STM 計測に必要な高度に制御された表面の作製を行い表面構造と物性の評価を行う。

3. 研究の方法

本研究では、STM を用いて単一原子触媒の構造と電子状態ならびに触媒表面上における反応解析を実現するため、単一原子触媒モデル表面の作製にエキシマレーザー ($\lambda = 248 \text{ nm}$) を用いたパルスレーザー堆積法を用いた。パルスレーザー堆積 (PLD) 装置による表面作製の検討を行った。表面構造観察と評価は大気中での原子間力顕微鏡 (AFM) 観察および超高真空極低温 STM を用いて行った。STM 観測では、PLD で作製した試料表面を大気に曝さないようにするため、真空を保ったまま搬送できるトランスファーベッセルを使用した。

4. 研究成果

(1) パルスレーザー堆積 (PLD) 法による触媒モデル表面の開発

本研究では、STM を使用して TiO₂ を母体とする単一原子触媒のモデル表面を研究するため、STM 測定が可能な TiO₂ 表面を作製する必要がある。特に光触媒として多用されるアナターゼ型 TiO₂ の単結晶基板は、作製法が確立されておらず市販されていない。このため、アナターゼ型 TiO₂ の単結晶基板を用いる場合には天然結晶から切り出した基板が用いられ STM 研究の報告は少ない。一方、ルチル型 TiO₂ の単結晶は市販されていることから、STM 研究は数多くあるものの、STM 計測に必要な導電性を確保するために Nb などの金属がドーピングされた基板や酸素欠陥が多く存在する基板が用いられ、実用の光触媒の状態とはかけ離れている状況にあると考えられる。このため、本研究では導電性基板上にアナターゼ TiO₂ 薄膜を作製し、STM 計測に最適な表面を開発する。

本研究では薄膜再生法として PLD 法を用いた。PLD 法は真空中で基板表面上に薄膜を作製する手法で、作製する対象物質のターゲットに UV 領域の高強度短パルスレーザーを照射することで、ターゲット表面を瞬時に蒸発、気化させて基板上に堆積させることにより薄膜を得る。PLD 法の利点として、高融点物質の成膜が容易であることから酸化物の成膜が可能であり、さらにターゲットと薄膜の成分元素のずれが少ないことが挙げられる。

TiO₂ は絶縁体であることから STM を用いて TiO₂ 表面上の単一原子触媒反応を研究するためには、TiO₂ 薄膜の下地に金属あるいは導電性酸化物層が必要である。エピタキシャル TiO₂ とペロブスカイトのヘテロ構造は、これまでほとんど研究されておらず知見がないため、本研究では、まず最適な下地層を検討する必要がある。金属酸化物デバイスの中では、ルテニウム型ペロブスカイト金属酸化物やマンガン系酸化物が下部電極として広く用いられている。TiO₂ との格子不

整合を伴う構造特性を考慮し、アナターゼ型 TiO_2 の格子定数とほぼ同程度である CaRuO_3 (CRO) ($a = 3.86 \text{ \AA}$) と SrRuO_3 (SRO) ($a = 3.93 \text{ \AA}$) の 2 種類の金属酸化物を下地層として用いた。

CRO と SRO の金属酸化物層を作製するために、それぞれ格子不整合の少ない NdGaO_3 (NGO) と SrTiO_3 (STO) の異なる単結晶基板を用いた。CRO と SRO はそれぞれ、 100 mTorr の O_2 雰囲気下で 500°C および 700°C で成長させた。作製した CRO と SRO の上に TiO_2 薄膜をそれぞれ 1 mTorr の O_2 雰囲気下で 500°C および 700°C で成膜した。

作製した金属酸化物層と TiO_2 薄膜の結晶性を調べるため、X 線回折を行った。図 1(a) と (b) は通常の θ - 2θ スキャンとロックング (θ - ω) スキャンである。図 1(a) は、CRO と SRO の両方において成膜したアナターゼ $\text{TiO}_2(004)$ のピークが明瞭に表れている。興味深いことに、CRO 上の TiO_2 は 44° 付近で弱い強度でピークが観測され、これは少量のルチル型 TiO_2 相が形成した可能性を示唆している。図 1(b) に示す各薄膜の半値幅 (FWHM) から、 TiO_2/CRO の方が TiO_2/SRO よりもシャープなロックングカーブを示すことが明らかとなり、最終的に、高品質なエピタキシャル TiO_2 薄膜を得ることができた。

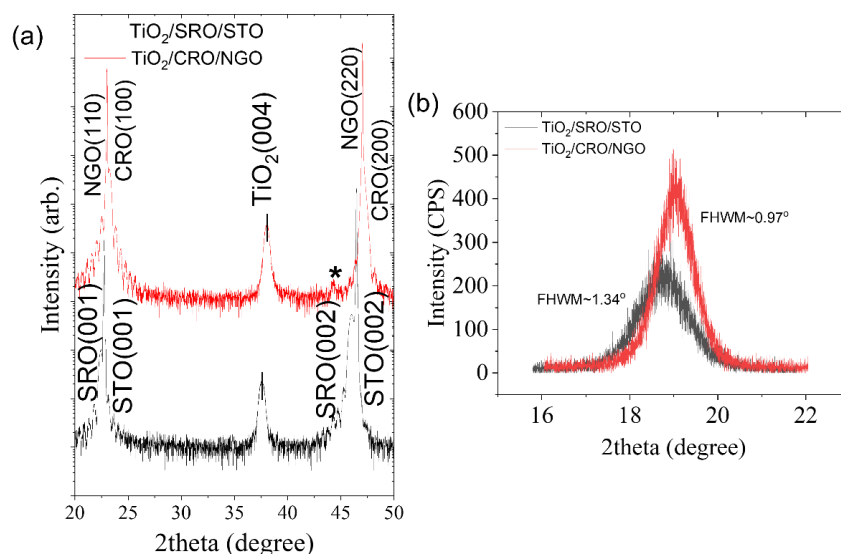


図 1 TiO_2/CRO および TiO_2/SRO の X 線回折 (a) 通常の θ - 2θ スキャン (b) ロッキング (θ - ω) スキャン

(2) PLD 法により作製した触媒モデル表面の最適化

STM を用いて TiO_2 を母体とする単一原子触媒のモデル表面における反応を研究するためには、 TiO_2 の表面構造を原子レベルで平坦化することが重要である。原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、平坦な表面を得るための薄膜の成長条件を最適化した。図 2 は、CRO と SRO の下部電極表面の AFM 像である。どちらの膜もステップテラス構造を示し、二乗平均平方根 (RMS) 粗さは CRO が 112.7 pm 、SRO が 136.8 nm であった。

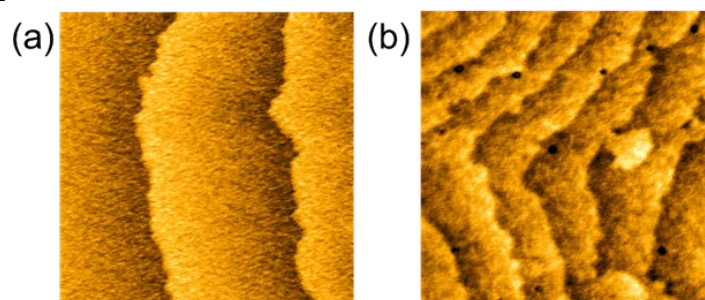


図 2 (a) CRO 膜と (b) SRO 膜の表面の AFM 像 (スキャンサイズ $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)。RMS 粗さはそれぞれ (a) 112.7 pm と (b) 136.8 pm 。

次に SRO と CRO の上に TiO_2 薄膜を成長させると、 TiO_2 の全体的なモルフォロジーが下層のモルフォロジーに決定的に影響することが判明した。CRO および SRO 膜の表面粗さにはエキシマレーザーの蛍光が重要であるため、レーザーのエネルギーを微調整し、最終的に CRO、SRO および TiO_2 の表面粗さが最適になる条件を見出した。

図 3 は CRO と SRO 上に成長した数オングストロームの厚さの TiO_2 薄膜の AFM 像である。 TiO_2/CRO と TiO_2/SRO の RMS 粗さは、それぞれ 79.51 pm と 109 pm であった。特に TiO_2/CRO は非常に平坦な表面粗さを示し、STM 測定に適していると考えられる。

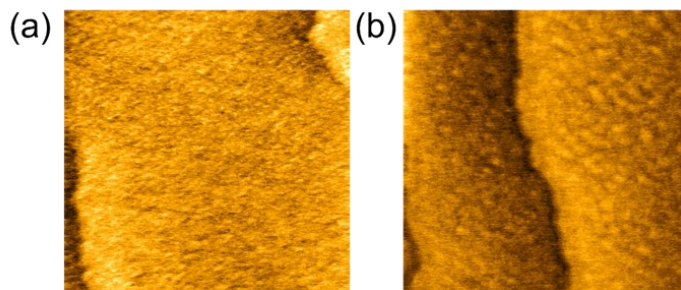


図 3 (a) TiO_2/CRO と (b) TiO_2/SRO の AFM 像 (スキャンサイズ 500 nm×500 nm)。RMS 粗さはそれぞれ(a) 79.51 pm と (b) 109 pm。

(3) PLD 法により作製した触媒モデル表面の評価

PLD で作製した試料表面の STM による構造観察は、試料を PLD 装置から STM に大気に暴露した状態で移動し、そのままの状態で行った。STM 像では表面に不純物に由来すると考えられるスクラッチが多く発生した。試料を加熱処理したすることで表面の清浄化が可能かどうか検討を行った結果、超高真空下での加熱では酸素欠陥が増え表面構造自体が変化してしまう様子が観察された。STM では原子レベルの構造は見られなかったものの、約 5K の低温下で安定して STM 測定が可能な程度に酸化チタン薄膜が導電性を確保していることが確認された。さらに、UV 照射による光キャリアの生成について照射下での I-V カーブを調べたところ、膜の作製条件によってはトンネル電流が著しく上昇する傾向が見られ、 TiO_2 の光励起による導電性の変化が確認された。

試料を大気に曝さず STM チャンバーに搬送できるトランスファーベッセルを使用し、PLD で作製直後の試料を STM 観察した結果、原子レベルで表面構造を観察することができた。また、当初の目的である単原子触媒の金属元素として、白金とパラジウムを原子レベルで真空蒸着する機構を作製した。蒸着テストのため、金属表面に蒸着を行い STM 観察により原子レベルで蒸着する条件を見出した。

以上の結果から、本研究ではこれまで報告のないアナターゼ TiO_2 薄膜とペロブスカイトのヘテロ構造において、PLD 法により TiO_2 薄膜がエピタキシャル成長するための材料と成膜条件を見出した。 CRO 上に成長した数オングストロームの厚さの TiO_2 薄膜の RMS 粗さは 79.51 pm であり STM 測定に適した表面を作製することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Lee Seung Ran, Kim Ansoon, Choi Seungwook, Ikeda Tokihiro, Kobayashi Tomohiro, Isoshima Takashi, Cho Sungwan, Kim Yousoo	4. 巻 219
2. 論文標題 Amorphous to Polycrystalline Phase Transition in La ₂ O ₃ Films Grown on a Silicon Substrate Forming Si Doped La ₂ O ₃ Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 physica status solidi (a)	6. 最初と最後の頁 2200318 ~ 2200318
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssa.202200318	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Seungran Lee
2. 発表標題 Amorphous to polycrystalline phase transition in La ₂ O ₃ films grown on a silicon substrate forming Si-doped La ₂ O ₃ films
3. 学会等名 American Physics Society March meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

http://www2.riken.jp/Kimlab/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	LEE SEUNGRAN (LEE SEUNGRAN) (50862174)	国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・研究員 (82401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関