

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14534

研究課題名（和文）超高真空～準大気圧をつなぐ環境制御型AFMの開発と光触媒表面の欠陥の影響の検証

研究課題名（英文）Development of environment controlled AFM from ultra-high vacuum to ambient pressure and Investigation of surface defect effect

研究代表者

勝部 大樹 (Daiki, Katsube)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・研究員

研究者番号：00831083

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、光触媒表面の水吸着について原子レベルの表面構造と水吸着の関係を理解するために、原子分解能観測中に水分子の曝露が可能な実験系の構築と水吸着の原子分解能観測を行った。ルチル型TiO₂(110)-(1×2)表面においては特定の欠陥に水分子が吸着しない原因を解析した。アナターゼ型TiO₂(101)表面では、局所構造と関係なく、ランダムに水分子が吸着することがわかった。また、SrTiO₃(100)-(13×13)表面では特定の構造に水吸着することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で構築した実験系は、材料表面における水吸着の原子スケール観測を可能にした。これは、水の吸着が関わる現象（光触媒反応や酸化反応）の理解に貢献できる。また、光触媒表面の水分子吸着挙動の理解は、光触媒反応素過程の理解を進展させ、表面設計による光触媒効率向上のための材料設計指針の構築への道を拓くものである。

研究成果の概要（英文）：To understand the relationship between the water adsorption and surface structure, we constructed the ultra-high vacuum scanning probe microscopy with a water molecules dosing system, and investigated the water adsorption on rutile TiO₂(110)-(1×2) surface, anatase TiO₂(101) surface, and SrTiO₃(100)-(13×13) surface. The water adsorption behavior on each surface was analyzed by scanning tunneling microscopy and non-contact atomic force microscopy. We revealed the structure and charge state of the line defect on rutile TiO₂(110)-(1×2) surface and the behavior of water adsorption on anatase TiO₂(101) surface and SrTiO₃(100)-(13×13) surface.

研究分野：表面科学

キーワード：原子間力顕微鏡 走査トンネル顕微鏡 光触媒 水吸着

1. 研究開始当初の背景

光触媒反応を利用した水の酸化還元により酸素と水素を取り出すことができる光触媒材料はエネルギー変換材料として盛んに研究されている。一般的に、光触媒単体では反応効率が悪い。そのため、高効率化の指針として、「光誘起キャリア(電子・正孔)の生成」「電子と正孔の空間的分離」「表面へのキャリアの移動」といった生成キャリアの有効利用が材料設計指針となっている。しかし、これはバルク固体の光物性に基礎を置くものであり、高効率化のブレークスルーには、光触媒と水との界面における反応活性点という表面界面の知見に基づく材料設計指針が望まれる。

これまでに行われてきた光触媒の反応場である TiO_2 表面における原子レベルの研究では、表面に局在する欠陥が活性サイトであるといった報告がなされている[S. Wendt, et al., Phys. Rev. Lett. 96, 066107 (2006)., Y. Wang, et al., Nat. Commun. 4, 2214 (2013).]。一方、実環境に近い条件における研究[H. Hussain, et al., Nat. Mater. 16, 461 (2017).]では、これらの原子レベルの表面欠陥の反応性への寄与はあまり検討されていない。そのため、「理想的条件下(超高真空)における欠陥が活性である」といった知見と「実環境に近い(準大気圧～大気圧環境下)条件における表面の反応性」の知見にはギャップがある。

2. 研究の目的

光触媒材料表面の欠陥と光触媒反応の関係性、特に水吸着反応との関係を明らかにするため、超高真空から準大気圧まで雰囲気制御が可能な環境制御型走査プローブ顕微鏡(SPM)を開発し、原子レベルで光触媒表面、水分子の吸着、吸着した水分子が構成する水膜と光触媒界面を観測し、その構造を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、下記の研究を行った。

水吸着観測のための実験系の構築

水分子の導入と圧力制御のために、ターボ分子ポンプ稼働環境下で表面の観測が可能な実験系の構築を行った。

光触媒表面への水吸着の観測

構築した実験系を用いて、光触媒表面における水分子の吸着を観測した。また、構築した実験系での観測と並行して、初期吸着の理解のために、極低温走査トンネル顕微鏡(LT-STM)による表面の水分子吸着の観察を行った。

4. 研究成果

水吸着観測のための実験系の構築

研究開始前は除振機構に改良を施すことで水分子の排気系の振動環境下でも原子分解能計測が可能な系を構築予定であったが、SPM ユニットのメンテナンスと調整を行うことで、ターボ分子ポンプとドライポンプ稼働環境下でもノイズが乗りにくいことがわかった。そのため、水分子導入機構とターボ分子ポンプ、ドライポンプを接続することで、実験系を構築した。また、構築した実験系の性能評価のために、ターボ分子ポンプとドライポンプ稼働環境下での $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ 、ルチル型 $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ の原子分解能計測を行った。ターボ分子ポンプとドライポンプ

が稼働している振動環境下において、図 1 に示すように広範囲(100×100 nm² 以上)像と狭範囲(15×15 nm² 以下)のどちらのスケールにおいても、安定かつ明瞭に Si(111)-(7×7)表面の原子、および、ルチル型 TiO₂(110)-(1×1)表面の周期列構造が観測できていることが確認できる。

光触媒表面への水吸着の観測

光触媒のモデル表面の一種であるルチル型 TiO₂(110)-(1×2)表面への水吸着観測を行った。ルチル型 TiO₂(110)-(1×2)表面は周期列間の架橋構造や線状欠陥など様々な局所構造を有する。これら局所構造ごとの水吸着を STM 観測したところ、先行研究[1]で報告されている通り、水吸着により架橋構造が変化すること、周期列上に輝点として観測される傾向にあること

ことが確認できた。また、線状欠陥には顕著な変化が見られなかったことから水分子が吸着しない傾向にあることがわかった。加えて、表面の局所接触電位差評価と第一原理計算と実験結果の比較から、線状欠陥の構造と電荷状態を解析することで、線状欠陥に水分子が吸着しない傾向の理由を明らかにした。一方で、架橋構造への水分子の吸着に関しては、線状欠陥や周期列とは電荷状態が異なっていることが実験的に観測されているものの再現性も含めて解析を進めている段階である。

上記の研究と並行して進めていた LT-STM による光触媒表面への水吸着の観測では、in-situ での水分子の曝露が困難であることから、パルスバルブを用いることで、原子レベルで同一箇所において、水吸着前後の光触媒表面の原子スケール観測を行った。試料には、実用材料であるアナターゼ型 TiO₂の最安定面である(101)表面と SrTiO₃(100)-(√13×√13)表面を用いた。アナターゼ型 TiO₂(101)表面の水吸着前後の STM 像を比較すると、表面に輝点のように見える吸着物が増えていることが確認できた。また、これらの水分子の吸着挙動について、再現性の確認と解析を行ったところ、表面の酸素欠陥やステップエッジなどの局所構造とは関連がなく、アナターゼ型 TiO₂(101)表面上にランダムに吸着する傾向にあることがわかった。SrTiO₃(100)-(√13×√13)表面における水吸着では、表面に元々局在している欠陥と水分子の見た目が似ているため、解析が困難であった。そのため、試料作製時の酸素アニールの温度と酸素分圧を調整することにより、表面上における欠陥密度を低減させることで水分子の吸着を観測可能にした。こちらについても、パルスバルブを用いて、水分子の吸着前後における変化を解析した。その結果、SrTiO₃(100)-(√13×√13)表面の周期構造の特定の箇所に水分子が吸着する傾向にあることを明らかにした。今後、アナターゼ型 TiO₂(101)表面、および、SrTiO₃(100)-(√13×√13)表面の水分子に関しては、電子注入や光照射により誘起した光触媒反応の解析を行っていく予定である。

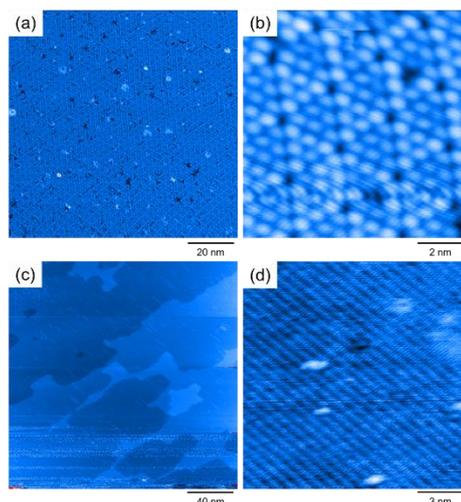


図 1. ポンプ稼働環境下における (a,b)Si(111)-(7×7)表面と (c,d)ルチル型 TiO₂(110)-(1×1)表面の STM 像。

参考文献

- [1] P. Maksymovich, et al., Chem. Phys. Lett. **382**, 270-276 (2003).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Katsube Daiki, Shimizu Ryota, Sugimoto Yoshiaki, Hitosugi Taro, Abe Masayuki	4. 巻 122
2. 論文標題 Identification of OH groups on SrTiO ₃ (100)-(13×13)-R33.7° reconstructed surface by non-contact atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 71602
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0139493	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 -

1. 著者名 KATSUBE Daiki, OHNO Shinya, INAMI Eiichi, YOSHIGOE Akitaka, ABE Masayuki	4. 巻 65
2. 論文標題 Restoration of Oxygen Vacancies on an Anatase TiO ₂ (001) Surface with Supersonic Seeded Oxygen Molecular Beam	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 526～530
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/vss.65.526	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Abe Masayuki, Katsube Daiki, Yamashita Hayato, Inami Eiichi, Custance Oscar	4. 巻 61
2. 論文標題 Method and Applications for New Material Science on Nanoscale Structures and Functions of Crystal Defect Cores	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materia Japan	6. 最初と最後の頁 645～650
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/materia.61.645	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Katsube Daiki, Ohno Shinya, Takayanagi Shuhei, Ojima Shoki, Maeda Motoyasu, Origuchi Naoki, Ogawa Arata, Ikeda Natsuki, Aoyagi Yoshihide, Kabutoya Yuito, Kyungmin Kim, Linfeng Hou, Fengxuan Li, Tsuda Yasutaka, Yoshida Hikaru, Nishi Shizuka, Sakamoto Tetsuya, Inami Eiichi, Yoshigoe Akitaka, Abe Masayuki	4. 巻 37
2. 論文標題 Oxidation of Anatase TiO ₂ (001) Surface Using Supersonic Seeded Oxygen Molecular Beam	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 12313～12317
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.1c01752	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14件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 勝部 大樹、横井 達矢、稲見 栄一、李 豊xuan、松永 克志、阿部 真之
2. 発表標題 非接触原子間力顕微鏡によるルチル型TiO ₂ (110)-(1×2)表面のline defectの研究
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Daiki Katsube, Tatsuya Yokoi, Eiichi Inami, Fengxuan Li, Katsuyuki Matsunaga, Masayuki Abe
2. 発表標題 Non-contact atomic force microscopy imaging of line defect on rutile TiO ₂ (110)-(1×2)
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Seiga Koga, Ahmed Mohamed Sayed Aly, Linfeng Hou, Daiki Katsube, Masayuki Abe, Eiichi Inami
2. 発表標題 Structural and electrical properties of lattice-work structure formed on a rutile TiO ₂ (001) surface studied by scanning probe microscopy
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Daiki Katsube, Tatsuya Yokoi, Eiichi Inami, Fengxuan Li, Katsuyuki Matsunaga, Masayuki Abe
2. 発表標題 Non-contact atomic force microscopy study of line defect on rutile TiO ₂ (110)-(1×2) reconstructed surface
3. 学会等名 Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Daiki Katsube, Yuji Kunisada, Masayuki Abe
2. 発表標題 NC-AFM imaging of anatase TiO ₂ (001)-(1×4) surface adsorbed water molecules at room temperature
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress IVC-22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝部 大樹
2. 発表標題 ルチル型TiO ₂ (110)-(1×2)表面の走査プローブ顕微鏡観測
3. 学会等名 832nd ASRCセミナー (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 勝部 大樹、阿部 真之
2. 発表標題 金属酸化物表面の高分解能AFM計測
3. 学会等名 金属酸化物表面の高分解能AFM計測 ”、実用顕微評価セミナー2022「電子顕微鏡の最前線と表面分析技術の革新」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝部 大樹
2. 発表標題 様々な金属酸化物表面の高分解能SPM観察
3. 学会等名 学振167ナノプローブテクノロジー委員会の第102回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 1. 勝部 大樹、大野 真也、金 庚民、津田 泰孝、稲見 栄一、吉越 章隆、阿部 真之
2. 発表標題 アナターゼ型TiO ₂ (001)表面への超音速N ₂ 分子線の照射
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 勝部大樹、大野真也、高柳周平、尾島章輝、前田元康、折口直紀、小川新、池田夏紀、青柳良英、甲谷唯人、Kim Kyungmin、侯林楓、李豊xuan、津田泰孝、吉田光、西静佳、坂本徹哉、稲見栄一、吉越章隆、阿部真之
2. 発表標題 超音速分子線を照射したアナターゼ型TiO ₂ (001)表面のX線光電子分光による評価
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daiki Katsube, Shinya Ohno, Shuhei Takayanagi, Shoki Ojima, Motoyasu Maeda, Naoki Origuchi, Arata Ogawa, Natsuki Ikeda, Yoshihide Aoyagi, Yuito Kabutoya, Kyugmin Kim, Linfeng Hou, Fengxuan Li, Yasutaka Tsuda, Hikaru Yoshida, Shizuka Nishi, Tetsuya Sakamoto, Eiichi Inami, Akitaka Yoshigoe, Masayuki Abe
2. 発表標題 X-ray photoelectron spectroscopy study of anatase TiO ₂ (001) using oxygen supersonic seeded molecular beam
3. 学会等名 International Symposium on Surface Science 9 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝部大樹、國貞雄治、阿部真之
2. 発表標題 水を室温吸着したアナターゼ型TiO ₂ (001)-(1×4)表面の原子間力顕微鏡解析
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 天木里奈、山下隼人、勝部大樹、稲見栄一、阿部真之
2. 発表標題 高速原子間力顕微鏡による光触媒材料上における脂質混合膜の分解過程の研究
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋季第169回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝部大樹、大野真也、高柳周平、尾島章輝、前田元康、折口直紀、小川新、池田夏紀、青柳良英、甲谷唯人、Kim Kyungmin、侯林楓、李豊xuan、津田泰孝、吉田光、西静佳、坂本徹哉、稲見栄一、吉越章隆、阿部真之
2. 発表標題 超音速酸素分子線を照射したアナターゼ型TiO ₂ (001)表面のX線光電子分光測定
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋季第169回講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------