

立教大学学術推進特別重点資金 (立教 S F R)
 大学院生研究
 2014年度研究成果報告書

研究科名	立教大学大学院	理学	研究科	化学	専攻
研究代表者 (2015年3月現在のものを記入)	在籍研究科・専攻・学年		氏名		
	理学研究科・化学専攻・修士2年		杉崎 裕一 印		
指導教員	所属・職名		氏名		
	立教大学・理学部・化学科		枝元 一之 印		
自然・人文・社会の別	自然 ・ 人文 ・ 社会		個人・共同の別	個人 ・ 共同 名	
研究課題	遷移金属化合物表面の機能性探査				
研究組織 (2015年3月現在のものを記入)	在籍研究科・専攻・学年		氏名		
	理学研究科・化学専攻・修士2年		杉崎 裕一		
	理学研究科・化学専攻・修士2年		石田 周平		
	理学研究科・化学専攻・修士2年		中村 卓哉		
研究期間	2014 年度				
研究経費	(支出金額) 500,000 円 / (採択金額) 500,000 円				

研究の概要 (200~300字で記入、図・グラフ等は使用しないこと。)

遷移金属化合物($\text{TiO}_2/\text{Ag}(110)$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}(0001)$ そして $\text{TiO}_x/\text{Cu}(100)$)の化学的性質や物性に密接に関与する電子状態に対して、光電子分光(PES)とオージェ電子分光(AES)により占有準位の測定を、X線吸収端近傍微細構造(NEXAFS)により非占有準位の測定を、そして低速電子回折(LEED)により周期構造の観察を行った。

- ① $(1 \times 1)\text{TiO}_2/\text{Ag}(110)$ の合成方法を確立し、LEED、NEXAFS、PESよりそれが二次元特有の構造(レピドクロサイト)をもつ可能性を見出した。
- ② $\text{Cu}(100)$ 上の TiO と Ti_2O_3 が薄膜の共存する合成方法を確立した。
- ③ AES および PES のピーク解析より、 $\text{Fe}_2\text{P}(0001)$ の電子状態を解明し、 $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ との比較により触媒作用におけるリガンド効果の重要性を解明した。

キーワード (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[電子状態] [光電子分光] [機能性物質]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)**【背景】**① 「Ag(110)上に合成した(1×1)TiO₂超薄膜の電子状態」

酸化チタンの光触媒の活性向上に向けた研究が数多く行われているが、その中でも2次元ナノシート型酸化チタンは、3次元酸化チタンより高活性を示す可能性が高く、注目を浴びている。しかしながら、単結晶として2次元ナノシート酸化チタンは合成されていないため電子状態は明らかとなっていない。そこで、2次元ナノシート型酸化チタンが単結晶と成長すると期待される、Ag(110)上に酸化チタンを合成し、その電子状態を明らかにすることを目標として研究を行った。

② 「Cu(100)上におけるTi酸化物の合成」

上記の様にTiO₂は機能性物質として幅広く研究されているが、Ti酸化物の中でも亜酸化物であるTiOは大気中での合成が困難なことから研究例が少ない。そのため、TiOがどのような物性を持つのかに興味を持たれている。そこでTiOと格子の整合性があり、また、加熱温度を比較的高く設定できることから、Cu(100)をTiOの合成の基板として選択しTi酸化物の合成を行った。

③ 「遷移金属リン化物のP偏析」

原油中に含まれる硫黄や窒素は、そのまま燃料として用いると、酸性雨の原因となるSO_xやNO_xを形成する。遷移金属リン化物は、原油中に含まれる硫黄や窒素を取り除く次世代型触媒として注目を浴びている。触媒反応は触媒表面で生じるため、遷移金属リン化物の表面電子状態が触媒反応に関わっている。遷移金属リン化物は加熱により表面にP原子が偏析することが知られており、P偏析に伴う電子状態の変化について研究を行った。

【成果】① Ag(110)上に合成した(1×1)TiO₂超薄膜の電子状態

Ag(110)上に合成したTiO₂超薄膜に関して、周期構造観察をLEEDにより観察し、非占有準位の電子状態についてNEXAFSを用いて測定を行った。5.0×10⁻⁶ Torrの酸素雰囲気下でTi原子を活性蒸着することによりTiO₂超薄膜を合成した。合成後、試料を加熱する前はLEEDからはバックグラウンドのみを観測し、周期構造を持たないTiO₂を観察した。この周期構造のないTiO₂超薄膜は、NEXAFSによるTiL端2p→Ti3d励起に伴う吸収スペクトルにより、Ti2pL₂端のe_gピーク強度からアモルファスを形成していることを明らかにした。このアモルファスなTiO₂を300~600℃の範囲で加熱すると、300℃から下地のAg(110)の周期構造と一致した(1×1)周期を観測した。この下地と一致した(1×1)周期構造は、AESシグナルを用いた膜厚の評価から、加熱前後で500℃までは膜厚が減少しなかった。このことは、500℃までは加熱により下地と一致した構造のTiO₂が合成されていることを示している。500℃で30分加熱した際の(1×1)TiO₂/Ag(110)のNEXAFSは、0-K端およびTi-L端ともにスペクトル形状が3次元結晶のアナターゼ型に似たスペクトルを観測した。これは(1×1)TiO₂は局所的には、アナターゼ型と同様に六配位八面体であることを示す結果である。一方、長距離構造はアナターゼ型に似た薄膜特有の結晶構造を形成していることをNEXAFSから明らかにした。しかしながら、下地のAg(110)と一致した(1×1)周期構造はアナターゼ型では、格子定数の観点からは観測されえない。2次元ナノシート型酸化チタンは、アナターゼ型の親類構造として報告例があり、NEXAFSの結果がアナターゼ型に似た結果を示したことは、(1×1)TiO₂が2次元ナノシート型構造を形成している可能性があることを示している。

この(1×1)TiO₂の価電子帯光電子分光スペクトルは、3次元酸化チタンの価電子帯光電子分光スペクトルと比べて価電子帯の幅が約1.5eV狭まって観測された。これは酸化チタンを2次元ナノシート型にしたことによりサイズ効果が生じた結果、電子状態が変化したものと考えられる。2次元酸化チタンに対する理論計算の結果を支持する結果が得られ、実験的に初めてこのような結果を明らかにした。

今後は、この(1×1)TiO₂ナノシートがどのような結晶構造を形成しているのかを明らかにするため、走査トンネル顕微鏡(STM)による表面構造の観察を行う予定である。

研究成果の概要 つづき

②Cu(100)上におけるTi酸化物の合成

TiOの合成は2種類の条件で行った。1つ目は、 5.0×10^{-9} Torrの酸素雰囲気下で、もう1つは 2.0×10^{-9} Torrの酸素雰囲気下で、それぞれTi原子を20分活性蒸着させ、試料を500℃で30分加熱した。前者を薄膜A、後者を薄膜Bとする。両薄膜に対して、光電子分光によりTi3p内殻準位の電子状態を観測した。薄膜Aは2種類の成分にスペクトルを分離され、薄膜Bは3種類の成分に分離された。薄膜Aの2成分は、それぞれ Ti^{3+} と Ti^{4+} のピーク位置と一致したことから、 5.0×10^{-9} Torrでは Ti_2O_3 および TiO_2 が共存するTi酸化物が合成できることがわかった。薄膜Bの3成分はそれぞれ、 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} の成分と帰属される準位にピークを観測した。このことから、TiO、 Ti_2O_3 、 TiO_2 が共存する薄膜の合成に成功した。薄膜Bに対して、共鳴光電子分光により電子状態を測定したところ、次の2点の知見が得られた。1つ目は、7eV由来に観測されるO2pピークは入射光エネルギーに対してシフトが観測されなかった。このことから、O2pピークは、始状態が表面垂直成分方向の分散を持たないことを明らかにした。2つ目は、Fermi準位近傍に観測されるピークである。このピークは、入射光に対してピーク強度の増減が観測された。そこで、Fermi準位近傍のピーク強度の積分強度を入射光のエネルギーの関数としてプロットしたところ、入射光50eVにて極大となった。この光のエネルギーは、Ti3p→3d励起閾値近傍のエネルギー領域であることが知られており、薄膜Bにおいても、 TiO_2 やTiOと同様の性質をもつことがわかった。また、角度分解光電子分光を薄膜AおよびBに対して行った。薄膜Aおよび薄膜Bともに、Fermi準位においてクリアなカットオフが観測された。このことから、薄膜Aおよび薄膜Bは共に金属的性質を持つ物質であることを明らかにした。

③「遷移金属リン化物のP偏析」

$Fe_2P(0001)$ の加熱温度変化に伴うP偏析の解析と角度分解光電子分光によるバンド構造の観測を行った。 $Fe_2P(0001)$ 清浄面を Ar^+ スパッタリングし、その後240~530℃まで25℃刻みで30分加熱した際のオージェ電子分光(AES)を測定した。AESスペクトルによるP/Feの強度比を測定し、P原子の偏析を測定したところ以下の様になった。

(1)加熱温度240~400℃までは、P/Fe強度比は減少した。

(2)400~500℃まではP/Fe強度比が増加した。

(1)および(2)の様に強度が1度下がった後に、再び強度が増加することは、同じ遷移金属リン化物である $Ni_2P(0001)$ では観測されておらず、 $Fe_2P(0001)$ に固有の現象を明らかにした。また、光電子分光により測定した価電子帯構造は、加熱温度に応じて結合エネルギー1~2eVのスペクトル形状が変化した。これは加熱によりP原子の偏析が生じたことに起因すると考えられる。しかし、角度分解光電子分光による $Fe_2P(0001)$ の表面バンド構造は、周期的なバンド分散を示さなかった。このことから、表面に偏析したP原子は周期構造を形成していないことが分かった。

また、水素化脱硫反応(HDS)および水素化脱窒素反応(HDN)に対して高活性な Ni_2P では、P原子の偏析に伴ってフェルミ準位直下のバンドが高結合エネルギー側へシフトする。 Ni_2P はHDSおよびHDN反応に対してP原子が偏析することで、Ni原子の被毒を押さえることで高い活性を示すと考えられている。フェルミ準位直下のバンドのシフトはP原子の偏析によって生じているとすれば、これが被毒を抑えていることに伴って生じるバンドの変化である。しかし、 $Fe_2P(0001)$ ではP原子の偏析に伴ってそのような変化は観測されなかった。そのため、 Ni_2P とは異なりFe原子がHDSおよびHDN反応で被毒するため、触媒活性が低いと考えられる。

研究発表 (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)

1. Y. Sugizaki, S. Ishida, Y. Kakefuda, K. Edamoto, M. Matsunami, T. Hajiri, S. Kimura, "Soft X-ray photoelectron spectroscopy study of $\text{Fe}_2\text{P}(0001)$ ", Surface Science, 624, 21-24.
2. Shuhei Ishida, Yuichi Sugizaki, Takuya Nakamura, Kazuyuki Edamoto, Masaharu Matsunami, Tetsuya Hajiri, Shinichi Kimura "Electronic Structure of $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ Studied by Resonant Photoelectron Spectroscopy" e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 13, 93-98.

②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)

なし

③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)

なし

④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

④-① 国際学会

1. "The electronic structure of a $(1 \times 1)\text{TiO}_2$ ultrathin film on $\text{Ag}(110)$: LEED, PES, and NEXAFS study" Y. Sugizaki, S. Ishida, T. Nakamura, T. Chikaba, S. Yoshikawa, M. Seimiya, A. Tanimoto, Y. Kakefuda, K. Edamoto and K. Ozawa, international symposium on surface science
2. "Change in the surface electric structure of $\text{Fe}_2\text{P}(0001)$ induced by P segregation" S. Ishida, Y. Sugizaki, T. Nakamura, K. Edamoto

④-② 国内学会

1. 「光電子分光およびX線吸収端近傍微細構造による $\text{Ag}(110)$ 上の TiO_2 超薄膜の評価」 杉崎裕一, 枝元一之, 掛札洋平, 小澤健一, 間瀬一彦, 第10回放射光表面科学研究部会顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム
2. 「 $\text{Ag}(110)$ 上に合成した TiO_2 超薄膜の電子状態: X線吸収端近傍微細構造」 杉崎裕一, 中村卓哉, 石田周平, 枝元一之, 掛札洋平, 小澤健一, 間瀬一彦, 第75回応用物理学会 春季学術講演会
3. 「 $\text{Ag}(110)$ に合成した $(1 \times 1)\text{TiO}_2$ 超薄膜の電子状態」 杉崎裕一, 石田周平, 中村卓哉, 枝元一之, 掛札洋平, 小澤健一, 間瀬一彦, 近葉善, 清宮真由, 谷本彩, 第34回表面科学学術講演会
4. 「遷移金属リン化合物単結晶表面の電子状態」 石田周平, 杉崎裕一, 中村卓哉, 掛札洋平, 枝元一之, 第34回表面科学学術講演会
5. 「 $\text{Ag}(110)$ 上に合成した $(1 \times 1)\text{TiO}_2$ 超薄膜の電子状態」 杉崎裕一, 枝元一之, 小澤健一, 間瀬一彦, 第28回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
6. 「NEXAFSによる $\text{Ag}(110)$ 上に合成した $(1 \times 1)\text{TiO}_2$ 超薄膜の電子状態」 杉崎裕一, 石田周平, 中村卓哉, 枝元一之, 小澤健一, 第3回物構研サイエンスフェスタ
7. 「遷移金属リン化合物単結晶表面の電子状態」 石田周平, 杉崎裕一, 中村卓哉, 山口祐太, 滝川早紀, 枝元一之, 第3回物構研サイエンスフェスタ
8. 「 $\text{Ag}(100)$ 上におけるV酸化物薄膜の合成と軟X線分光による評価」 中村卓哉, 杉崎裕一, 石田周平, 吉川峻策, 近葉善, 枝元一之, 第3回物構研サイエンスフェスタ
9. 「NEXAFSによる $\text{Ag}(110)$ 上に合成した $(1 \times 1)\text{TiO}_2$ 超薄膜」 杉崎裕一, 石田周平, 中村卓哉, 枝元一之, 小澤健一, 日本化学会第95回春季年会2015
10. 「 $\text{Ag}(100)$ 上におけるV酸化物薄膜の合成」 中村卓哉, 杉崎裕一, 石田周平, 近葉善, 吉川峻策, 枝元一之, 日本化学会第95回春季年会2015
11. 「P偏析に伴う $\text{Fe}_2\text{P}(0001)$ 面の表面電子状態変化」 石田周平, 杉崎裕一, 中村卓哉, 山口祐太, 滝川早紀, 枝元一之, 日本化学会第95回春季年会2015

④-③ 研究報告書の印刷

1. "Ag(110)における $(1 \times 1)\text{TiO}_2$ 薄膜の電子状態" 杉崎裕一, 石田周平, 中村卓哉, 枝元一之, 小澤健一, Photon Factory Activity Report 2013 #31 (2014) B.