

NATIONAL  
INSTITUTE FOR  
MATERIALS  
SCIENCE

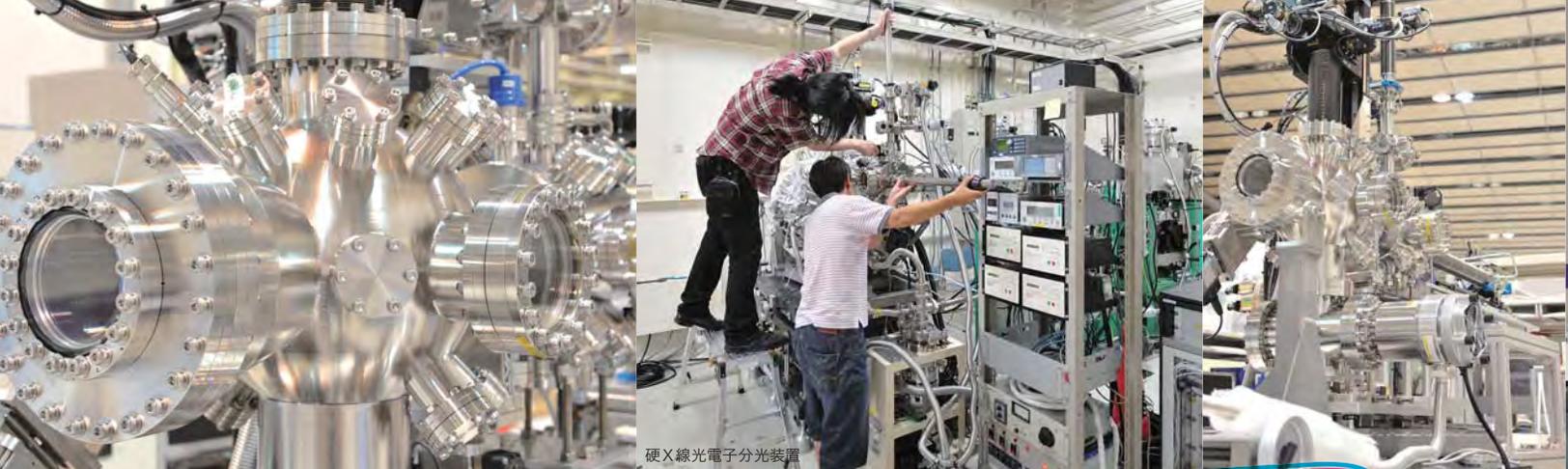
# NIMS NOW

No. 8  
2011 OCTOBER

## NIMS@ SPring-8

物質探索と構造解析に光を





硬X線光電子分光装置

# NIMS@SPr

## 物質探索と構造解析に光を。

兵庫県播磨科学公園都市にある世界最大級の第3世代放射光施設、SPring-8。

53本稼働中のビームラインのひとつ、BL15XUが、NIMS高輝度放射光ステーションだ。

そこで放射光を用いたふたつの実験がおこなわれている。

電子構造解析をおこなう硬X線光電子分光。

結晶構造をより精密に解析できる粉末X線回折。

どちらも物質探索・構造解析をより高度におこなう重要な実験だ。

放射光という「夢の光」を用いて、

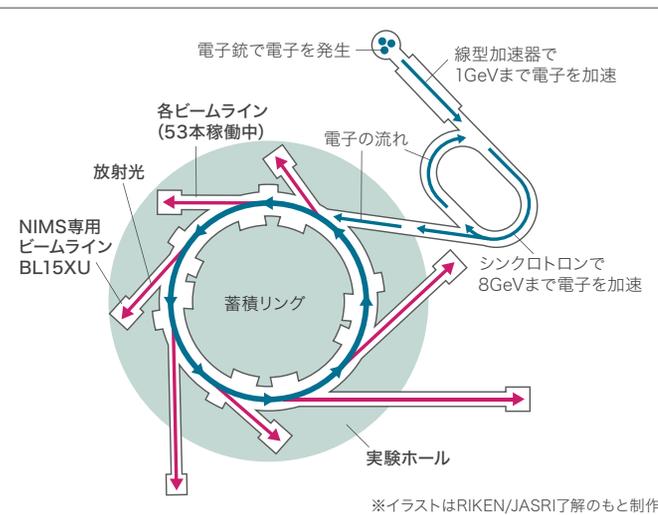
NIMSはSPring-8で新材料の未来を切り拓いている。



高分解能粉末X線回折装置



# ing-8



## 放射光とは

電子を光速近くまで加速した際、その軌道から角度をつけて曲がった時に生じる光。SPring-8(Super Photon ring 8 GeVに由来)では円形軌道の施設(蓄積リング)に電子を周回させ、磁石によって進路を蛇行させ、放射光を発生させている。また、磁石の配列などにより、生じるX線のエネルギー分布や強度が決まる。放射光はビームラインと呼ばれる取り出し口から各種実験機器へと導かれ、試料に照射される。



高輝度放射光ステーションのメンバー

# 構造解析の最先端:高輝度放射光ステーション

中核機能部門高輝度放射光ステーション  
ステーション長  
坂田修身

先端的共通技術部門極限計測ユニット表面化学分析グループ  
中核機能部門高輝度放射光ステーション  
吉川英樹

中核機能部門高輝度放射光ステーション  
田中雅彦

## 物質、材料の開発における 構造解析の重要性

新しい機能をもった物質を開発するとき、通常は次のようなプロセスです。作製、あるいは、合成した試料について、その力学的、化学的、あるいは、電磁気学的な物性をまず計測します。さらに、形状や構造を解析・評価し、その結果を作製、合成条件にフィードバックします。このプロセスを繰り返す、ねらう機能を発揮する物質を創成することを目指します。また、コンピューターの性能が近年飛躍的に向上し構造と機能の関係をシミュレートできるようになりました。つまり、機能計測、構造解析、および計算科学の連携によって、新規機能物質が効率よく創成できるのです(図1)。

## 構造解析: X線と物質の相互作用

X線は物質中の原子の周りの電子と相互作用します。その相互作用の結果、例えば、透過、回折、非弾性散乱、吸収、蛍光、光電子などが生じます。その強度の空間分布、方向分布、あるいは、エネルギー分布などを測定すると、試料の形状、原子サイズでの配列、元素の濃度、電子状態や電子の束縛エネルギーなどを知ることができ、X線をプローブ(探針)として用いて、構造を解析できます。

電子ビームと電子との相互作用に比べX線ビームと電子の相互作用は弱いため、対象となる物質の周辺環境にあまり依存しないこと、比較的物質の内部に侵入することなどの特徴があります。

X線は波でもあり粒子でもあります。波の回折現象を利用し、その強度の方向による分

布を調べることで物質中の原子の並び方を知ることができます。また、粒子性から生じる光電効果により、原子に束縛されている電子をたたき出します。たたき出された電子の運動エネルギーを測定すると、入射X線のエネルギーとの差から電子の束縛エネルギーを調べられます。このエネルギー分布や角度依存性を精密に調べることで、物質中の電子状態や化学結合状態を解明できます。

## なぜ高輝度放射光・X線を 構造解析プローブとして利用するのか

これらの測定では、元々、アルミニウム、クロム、銅、モリブデン、銀、タングステンなどの金属ターゲットに加速した電子をぶつけて発生するX線を利用してきました。その金属ターゲットに応じて異なるエネルギー分布が生じますが、そのうち、もっとも強度の大きいエネルギーをふつう用います。現在でも、大学や会社の研究室ではこのように発生させたX線を使っています。

しかし、より精密に物質を調べるには、入射X線がより平行であること、かつ、エネルギー幅がより小さいことが必要になります。加えて、ナノ構造のような超微細な試料を調べるには、強いX線が必要となります。

また、用いるX線のエネルギーを自由に変わられば、たたき出せる光電子の束縛エネルギーの範囲が広がったり、蛍光を発生する対象となる元素の種類が多くなったりして調べられることが格段に増えます。さらに、磁気特性を調べるのに、X線の電場の振動方向(偏光)をコントロールできると便利です。

このような要請があり、新しいX線源とし

て「放射光」が開発されました。光速近くまで加速され、ほぼ円形軌道を周回している電子が磁石によって進路を曲げられたり蛇行させられたりして、放射光は生じます。その磁石の配列の仕方によって、生じるX線のエネルギー分布や強度が決まります。

放射光施設は世界中にたくさんあります。そのうち、SPring-8は電子軌道の大きさ、電子の加速エネルギーの点から世界最大です。SPring-8ではX線を用いた先端的な種々の方法を駆使し、半導体、金属、無機物、有機物、たんぱく質などの固体や液体の物質やナノ構造が調べられています。このように、放射光は物質、材料研究における必須のツールとなっています。

## NIMS高輝度放射光ステーション

SPring-8は、国内外の研究者が利用可能な共用ビームラインと専用施設のビームラインとから成ります(各X線源から試料を調べる装置をビームラインと呼びます)。

NIMSの高輝度放射光ステーションでは専用ビームラインのBL15XU(以下、NIMSビームライン)を利用しています(図2)。旧無機材料研究所によって1999年に建設が始まり、2001年からNIMSの物質・材料研究に利用されています。原子配列と電子状態を解析するため、当初は1.2~20keVの放射光を利用し、高分解能光電子顕微鏡、角度分解光電子分光装置、粉末回折計を用いた研究を主なターゲットとしていました。

現在では、硬X線光電子分光法と粉末回折法とを用い、電子状態、バンド構造、化学結合状態、試料の結晶構造、電子密度空間

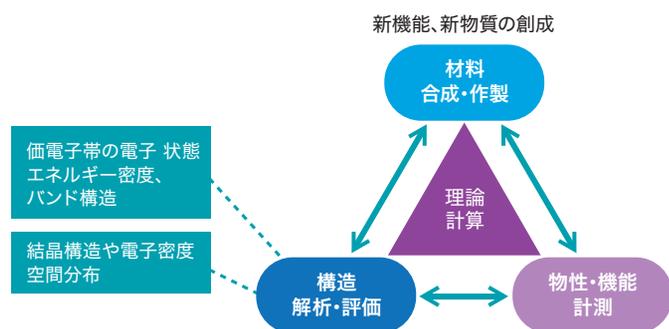


図1 新機能、新物質の創成には機能計測、構造解析・評価と理論計算による機能予測が不可欠。

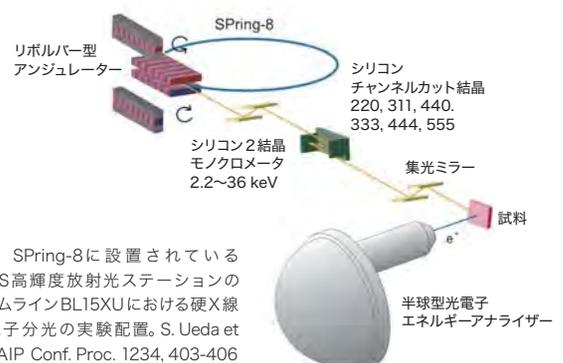


図2 SPring-8に設置されているNIMS高輝度放射光ステーションのビームラインBL15XUにおける硬X線光電子分光の実験配置。S. Ueda et al., AIP Conf. Proc. 1234, 403-406 (2010)

分布、および、原子配列構造を解析しています。高輝度単色X線の入射エネルギーは2.2~36keVの範囲が利用でき、とくに6~20 keVの範囲がよく使われています。

今後は、硬X線光電子分光法と粉末回折法を用いて同じ試料を測定して、総合的に構造を理解することを目指します。さらに、入射X線の偏光制御性やパルス性をいかした測定も展開します。

## 硬X線光電子分光法で調べられていること

硬X線光電子分光法では硬X線によって励起された光電子のエネルギー分布や角度分布を測定し、試料の約20 nmまでの深さの化学結合状態ならびに電子構造を非破壊で解析できます。エネルギー分解能は入射X線と光電子エネルギーアナライザー検出器の性能で決まります。6keVの光電子の検出時に最高60meVのエネルギー分解能を得ています。角度分解能は、検出器の性能で実質決まり、0.2~0.3°です。先述のように、従来の光電子分光法では原子層レベルの表面に敏感ですが、硬X線を用いることで数10nmレベルまでの深部の情報を得られる特徴があります。この数10 nmが実際の機能を支配することが多いのです。

具体的には、ナノ多層構造を持つ半導体素子膜の断層解析、ナノ粒子やナノチューブ等の3次元ナノ構造を持つ物質の解析、最表面と

深部の基板との間の物質輸送が特性を支配する実用触媒の解析などに有効です(図3)。

他の特殊な用法としては上部電極を付けた半導体実用デバイスです。電圧を印加したデバイス動作状態での光電分光測定も可能となり、金属/絶縁膜/半導体の各界面の動的な電子構造を解析しています。また、試料を30 Kにすることで、固体の真のバンド分散を決定することに最近成功しました。ほかにも、電池や触媒などに適用するため、試料の雰囲気必ずしも真空としなくてもよい環境セルも定期的に利用できるよう目指しています。

## 粉末回折法でわかること

粉末回折法を用いると粉末状の結晶試料から生じる回折ピークの位置や強度を測定でき、試料の中の原子配列(結晶構造)を解析することができます。NIMSビームラインにある、2軸の粉末回折計の特徴は、試料一検出器間の距離が955mmと大型で回折計の角度分解能が高いことです。加えて入射X線が高い平行性を持ちますので、その粉末回折計を用いると極めて高い角度分解能で測定できます。一定の角度範囲にある回折X線を同時に記録できるX線検出器を併用して、世界有数の高分解能データを短時間に測定することを実現しています。

この高分解能という特徴はこれまでは解明できなかった結晶構造の決定を可能にし

ました。例えばRE(OH)<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>·0.8H<sub>2</sub>O (RE(希土類元素): Eu, Tb, etc.)という化学組成をもった物質の結晶構造は複雑な層状です。この結晶では、実験室系でのX線回折では回折線のオーバーラップが大きく、これまで原子位置の決定には成功していませんでした。NIMSビームラインでの測定ではその高分解能性を活かし、各回折ピークを良好に分離して観測することができ、この物質の結晶構造をはじめ決定することに成功しました。

高分解能-短時間測定は、構造変化の追跡にも有効です。1,3,5- Trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) ラジカルという紫外線の照射によって結晶構造が変わる物質の構造変化を追跡する実験では、照射で生まれる新しい相(光誘起相)からの微弱な回折ピークの強度変化を観測できたことで光誘起相の構造が決定できました。

さらに、高い分解能性は地球科学の分野にも利用範囲が広がっています。探査機はやぶさによって小惑星イトカワから回収された微粒子には、斜長石という鉱物が含まれていました。微粒子中に一緒に存在している他の鉱物からの回折線と、斜長石からの回折線とを明瞭に分離して捉えました。その回折線の位置から斜長石の生成温度が判明し、小惑星イトカワの熱履歴を決定することに成功しています。

1) 波長分布ともいえる。X線はエネルギー  $E_p$  keVで、波長  $\lambda$  をオングストロームの単位で表す場合もある。その関係は  $\lambda = 12.4/E_p$ 。

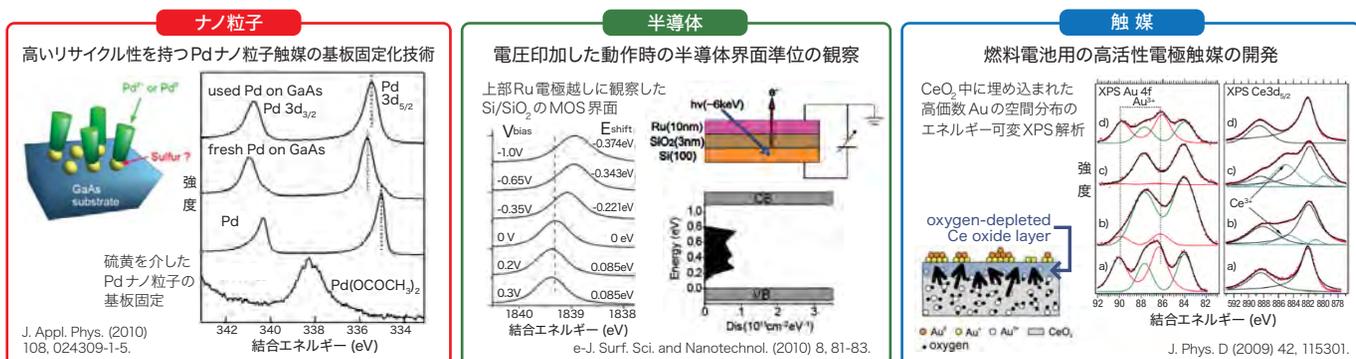


図3 NIMS高輝度放射光ステーションにおける硬X線光電子分光の適用例

**さかた おさみ** 博士(工学)。1987年3月東京工業大学大学院総合理工学研究科材料科学専攻修士課程修了。東京工業大学工業材料研究所(後に応用セラミックス研究所に改組)助手、Northwestern大学Department of Materials Science and Engineering助手、高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門主幹研究員を経て、2011年4月からNIMS中核機能部門高輝度放射光ステーション長。/  
**よしかわ ひでき** 博士(工学)。1992年3月大阪大学大学院工学研究科修了。日本学術振興会特別研究員、NEC基礎研究所を経て、1995年12月無機材料研究所入所。現在、NIMS極限計測ユニット表面化学分析グループ主幹研究員。高輝度放射光ステーション併任。/  
**たなか まさひこ** 博士(理学)。1992年3月東京工業大学大学院理学系研究科修了。高エネルギー加速器研究機構(現)助手を経て2004年12月NIMS入所。現在、中核機能部門高輝度放射光ステーション首席エンジニア。

# 電子デバイスの高度化に向けた SPring-8 放射光の利用

環境・エネルギー材料部門 部門長  
大橋直樹

## 光電子分光法で電子を捉える

物質は、原子核と電子で構成される原子の集合体であり、物質の性質は電子の運動によって支配されます。したがって、物質を知るには電子の運動を知る必要があります。

問題は、非常に小さく、かつ、動き回る電子を見ることが不可能なことです。しかし、物質中の個々の電子のエネルギーを知ること、電子の運動の様子を推測することは可能なのです。

その電子のエネルギーを知るための分析方法が、X線光電子分光法です。

## 表面が見えない表面分析法

X線光電子分光法は、一般に、物質の表面から僅かに約1nm程度までの深さに存在する電子の情報しか得られず、「表面分析法」に分類されます。原子の大きさが約0.1nmですから、物質の表面に水や炭酸ガスの分子が吸着しただけで、本来測定したい物質からの情報が大きく損なわれます。

言い換えると、X線光電子分光法は、物質の表面と吸着分子の相互作用が重要となる触媒などの研究では、大きな威力を発揮するといえます。

しかし、我々の研究において知りたいのは、物質そのものです。ここで紹介する、放射光を利用した硬X線光電子分光法は、その常識を覆す、極表面が見えにくい分析法です。

放射光で得られる高エネルギーのX線(硬X線)を用いることで、10nm程度の深さまでの電子の状態を見ることができます。すると、もし、表面に吸着分子があったとしても、図1に示すとおり、十分に高い感度で物質そのものを見ることが可能になるのです。

## 欠陥が見える、原子配列が見える

我々は、硬X線光電子分光を用いて、半導体や誘電体の構造や性質を調べています。

例えば、発光ダイオードなどの材料となる窒化ガリウムに代表されるウルツ鉱型結晶の半導体は、結晶のc軸に垂直な表面の一方が陰イオン、他方が陽イオンで終端された、裏・表のある結晶です。その裏表が素子の特性に大きく影響します。

さて、そのウルツ鉱型半導体の価電子帯のX線光電子分光スペクトルを図に示します(図2)。硬X線光電子分光では、表面吸着の影響が少ないため、ここに見られる4本のスペクトルの違いは、吸着などの影響による

ものではなく、明らかに物質そのものの性質、すなわち、裏・表の違いであると結論づけられます。言い換えると、光電子分光で、明らかに結晶の裏表を判別することが可能になったということです。<sup>1,2)</sup>

また、硬X線を使った光電子回折を用いると、まさに、原子の並びの情報を得ることもできます。<sup>3)</sup>

さらに、放射光を用いることで、高感度な測定が可能となり、図3に示すように半導体中に形成された欠陥の様子(ギャップ内準位)も捉えられています。<sup>4)</sup>

このように、放射光を利用した「奥まで見える」硬X線光電子分光は、極表面分析と位置づけられていたX線光電子分光を、バルクに敏感な電子状態分析手段に発展させたものであり、材料や素子の開発における重要なツールとなってきているのです。

### 引用文献

1. Ohashi et al., Appl. Phys. Lett. 94, 122102 (2009)
2. Adachi et al., Thin Sol. Films. 19, 5875 (2011)
3. Williams et al., Surf. Sci. 605,1336 (2011)
4. Li et al., Appl. Phys. Lett. 98, #082101 (2011)

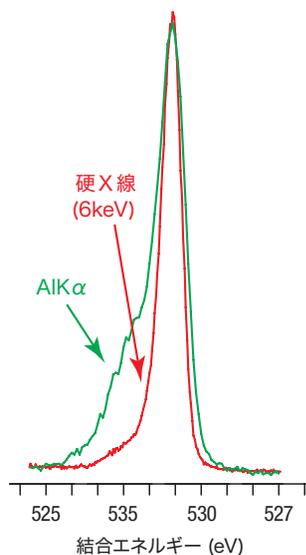


図1 酸化物の酸素1s

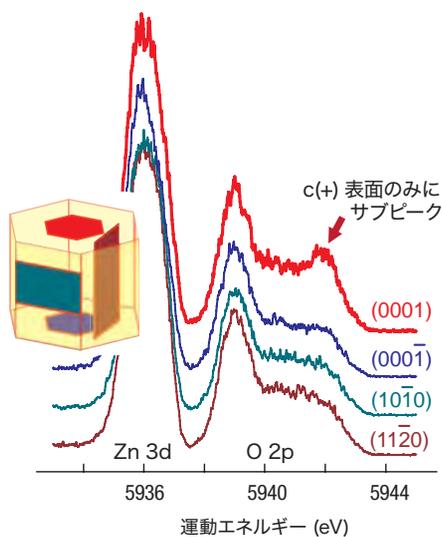


図2 極性半導体の価電子帯のXPS

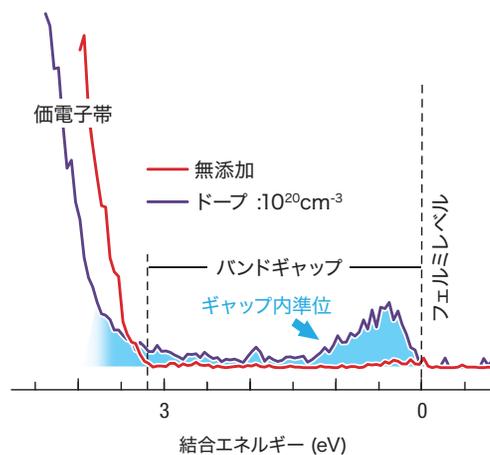


図3 高濃度ドーブしたZnOで観測されたギャップ内準位

# 硬X線光電子分光を活用した燃料電池用電極内“異種・異質界面”の設計

環境・エネルギー材料部門 電池材料ユニット 燃料電池材料グループリーダー  
 中核機能部門 ナノ材料科学環境研究拠点 電池分野 ヘテロ界面設計グループ GREENリーダー  
**森 利之**

先端の共通技術部門 極限計測ユニット  
 表面化学分析グループ  
 中核機能部門 高輝度放射光ステーション  
**吉川英樹**

中核機能部門 高輝度放射光ステーション  
 リサーチアドバイザー  
**小林啓介**

MANA- ナノマテリアル分野 ナノエレクトロニクス材料ユニット  
 半導体デバイス材料グループ MANA 研究者  
 中核機能部門 高輝度放射光ステーション  
**山下良之**

Department of Surface and Plasma Science,  
 Charles University in Prague, チェコ共和国、教授  
**ウラディミール マトリン**

NIMS-北大連係大学院博士課程後期学生  
**府金慶介 戸ヶ崎 寛孝**

先端の共通技術部門 量子ビームユニット  
 中性子散乱グループ  
 中核機能部門 高輝度放射光ステーション  
**上田茂典**

## 燃料電池の性能向上を狙う新規電極

東日本大震災を機に、減災効果の高い社会をつくるため、中央集約的な電力供給の他に、系統電源機能が一時的に停止しても社会への影響を少なくできる、分散電源社会形成の重要性が再認識されています。燃料電池は、起動時に系統電源からの電力を必要としますが、発電後は自立運転ができる、分散電源社会形成に役立つ発電デバイスです。

私たちはこれまで、白金電極表面を、3nm程度の厚みをもつセリア膜により部分的に覆った電極を作製し、燃料電池性能の向上が可能であることを紹介しました<sup>1)</sup>。この電極の性能を高める目的で、SPring-8内、NIMS専用の高輝度放射光ステーションの光電子分光装置を活用した研究をおこなっていますので、その成果の一部を紹介します。

## 電極の界面構造を硬X線光電子分光法で解析

SPring-8の硬X線光電子分光法で研究をおこなうメリットに、光電子のプロープの深さを大きくできることがあります。高い励起エネルギーで光電子スペクトルを測定することで、金属と酸化物からなる界面構造を詳しく解析することができます。

私たちが作製した電極は、図1(a)の透過電子顕微鏡観察結果及び制限視野電子回折パターンから分かるように、非晶質で、多孔質なCe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とした膜(膜厚:3nm程度)が、白金粒子を覆う形態をとります(図1(b))。

この異種・異質な界面の特徴を明確にする目的で、導電性基板上にセリア膜を作製し、その上に白金微粒子を担持したモデル電極触媒試料表面について、軟X線光電子分光法(光電子のプロープ深さ:最表面から5nm、図1(c)上図)と硬X線光電子分光法(光電子のプロープ深さ:最表面から15nm、

図1(c)下図)を利用して、より詳しい界面の解析をおこないました。

どちらにも、白金-酸素-セリウムの結合をもつ界面が確認され、光電子のプロープ深さを考慮して図1(d)に示すような、非晶質・多孔質Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と結晶質・緻密白金間の“異種・異質界面”構造が形成されていると考えました。この“異種・異質界面”の膜厚や化学組成を調整することで、電極性能や安定性が向上する結果も得られています。

以上のように、私たちは、金属と酸化物間の異種・異質界面の観察結果をもとに、電極の高性能化・長寿命化に取り組んでいます。

NIMSでは、独自解析技術として「その場合光電子分光法」の開発もおこなっていますので、これら先端解析技術を駆使することで、燃料電池材料研究において、新たなブレークスルーが可能になると期待しています。

(参考文献)  
 1. NIMS NOW, Vol.10(10), p.7(2010).

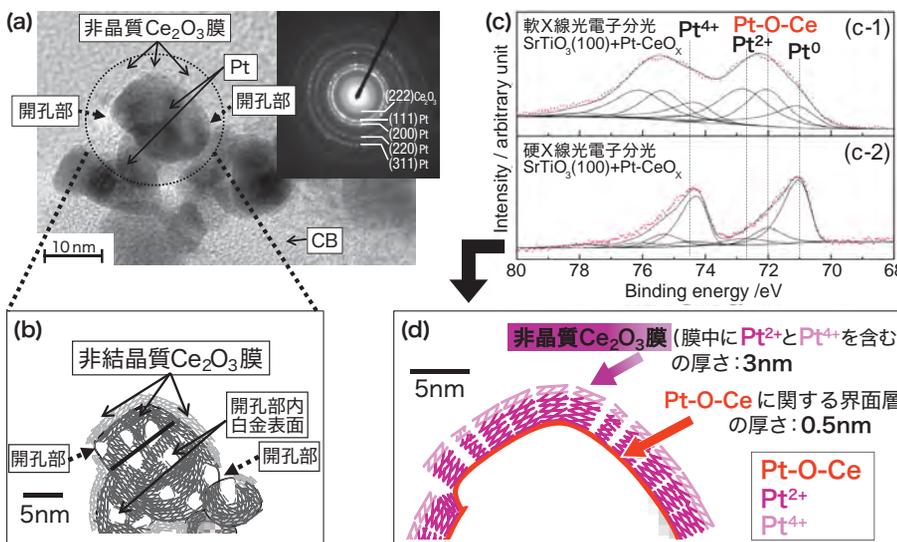


図1  
 白金粒子をCe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とした膜(膜厚:3nm程度)が覆っている新規作成した電極(a)と透過電子顕微鏡図(b)

(c) 導電性基板上にセリア膜を作製し、その上に白金微粒子を担持したモデル電極触媒試料表面  
 軟X線光電子分光法解析結果(光電子のプロープ深さ:最表面から5nm、図1(c)上図)  
 硬X線光電子分光法解析結果(光電子のプロープ深さ:最表面から15nm、図1(c)下図)

(d) Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と結晶質・緻密白金間の“異種・異質界面”構造

もり としゆき 博士(工学)。1986年東洋曹達(株)、1997年無機材質研究所主任研究員、2002年NIMS主任研究員、2006年NIMSグループリーダーを経てから現職。北海道大学大学院総合化学院客員教授、クイーンズランド大学(オーストラリア)電子顕微鏡センター客員教授。

# 新しい触媒を放射光の粉末回折法で解析する

環境・エネルギー材料部門  
水素利用材料ユニット 合金触媒材料グループ  
許 亜

東北大学  
多元物質科学研究所  
亀岡 聡

環境・エネルギー材料部門 水素利用材料ユニット 合金触媒材料グループ  
東北大学 多元物質科学研究所  
蔡 安邦

中核機能部門  
高輝度放射光ステーション  
松下能孝

## ラボではできない構造解析研究

ラボレベルでの従来のX線管を用いた粉末回折法では、物質の構造変化、低体積率の物質相や残存金属種に関する回折ピークを明瞭に観測することが困難でした。これらは強い線源および空間分解能の高い大型回折カメラを用いることで、観測が容易に出来るようになります。

SPring-8でのNIMS・高輝度放射光ステーションのビームライン(BL15XU)はこれらの条件が充分満たされており、物質・材料の構造解析研究において非常に有効です。筆者らは、このビームラインの特長を生かし新奇な触媒の構造解析に現在取り組んでいます。

## Ni<sub>3</sub>Al基金属間化合物ナノ粒子触媒の構造解析に成功

Ni<sub>3</sub>Al基金属間化合物は優れた高温での機械的特性を持ち、高温構造材料として研究開発されてきました。

我々はNi<sub>3</sub>Alが、メタノール及びメタンから水素を製造する反応に対して高い触媒活性を示し、水素製造触媒材料として有望であることを見出しました。最近、触媒活性が高いナノ粒子触媒を得る目的で、真空アークプラズマ蒸着法でNi<sub>3</sub>Alナノ粒子の合成を試みました。

合成したナノ粒子の構造解析には、ラボXRDではNi<sub>3</sub>AlとNiの回折ピーク分離が明瞭ではなかったのですが、高分解能のNIMSビームラインの粉末X線回折装置を利用し、Ni<sub>3</sub>Al相をはじめ各含有相の同定に成功しました(図1 作製した2つの組成のナノ粒子試料のXRDプロファイル解析例)。

## SPring-8でしか得られなかったナノポーラスAu触媒の構造評価

これまでAuは触媒的に不活性と信じられてきましたが、ナノ粒子化することで極めてユニークな触媒機能を発現することもよく知られています。近年、筆者らは規則合金AuCu<sub>3</sub>(L1<sub>2</sub>)を前駆物質として硝酸でCuを選択的にリーチングし均一なポーラス構造を持ったAu組織を作製しました(図2(a))。このポーラスAuは、Auナノ粒子が担持されたAu/TiO<sub>2</sub>触媒に匹敵する高いCO酸化能を有することがわかりました(図2(c))。

しかし、この高い触媒の性能は単純にポーラス化による表面積の増大効果だけではうまく説明できませんでした。ちなみに、このポーラスAuに熱処理を施すと容易に組織形態が変化して活性がなくなります(図2(b), (c))。

そこで、これらの試料をNIMSビームライン

において粉末回折実験をおこなったところ、このポーラスAuはサイズのにはほぼバルクと見なせる(~100nm)にもかかわらず、Au(fcc)回折ピークのブロード化と高角側へのテーリングが観測されました(図3)。

この測定結果はAuがポーラス化されたことで特異なバルク(微結晶化と不均一歪み)と表面(ステップ, エッジなどの配位不飽和な活性Au原子サイト)構造を形成したことを強く示唆しています。

この結果で興味深いことは、Au触媒の活性発現にはAuのナノ粒子化(~3nm)あるいはAuナノ粒子と酸化担体間の接合界面の存在が必要十分条件であるという従来の認識では理解できない点です。

今後さらに詳細な検討が必要ですが、この知見は、ラボでの測定では到底得られなかったもので、Auの形態と触媒機能発現に関する本質的な問題を提起しています。

これからもSPring-8におけるNIMSビームラインならではの光を、物質・材料科学分野の研究者に与え続けてくれることを期待しています。

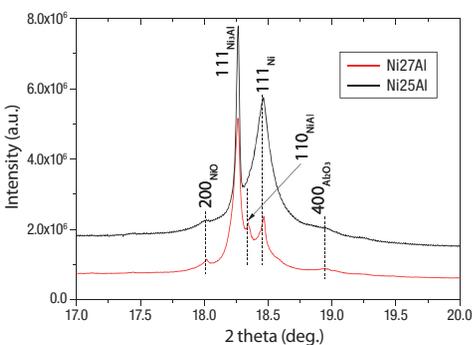


図1 放射光XRDによるナノ粒子触媒のNi<sub>3</sub>Al 111反射付近の解析結果(λ=0.65297Å @ BL15XU, SPring-8)

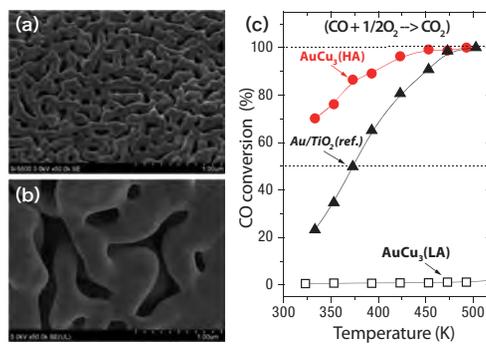


図2 規則合金AuCu<sub>3</sub>のリーチング処理後の走査型電子顕微鏡写真((a)高活性状態、(b)低活性状態)とCO酸化活性((c))

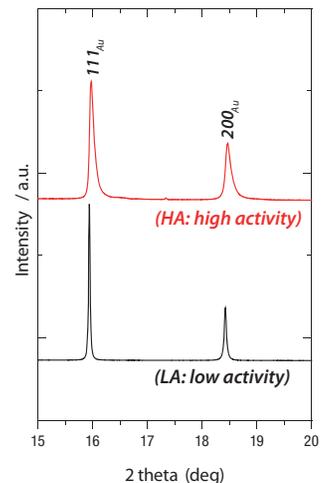


図3 活性の異なる規則合金AuCu<sub>3</sub>触媒の放射光XRDパターン比較(λ= 0.65297 Å @ BL15XU, SPring-8)

しゅや 博士(工学)。筑波大学大学院博士課程修了。2000年産業技術総合研究所NEDO研究員、2003年NIMS主任研究員、2005年同主幹研究員。/ かめおか さとし 博士(工学)。筑波大学大学院博士課程修了。1999年筑波大学物質工学系助手、2007年東北大学多元物質科学研究所准教授。/ さい あんぼう 博士(工学)。東北大学大学院博士課程修了。1990~1996年東北大学金属材料研究所、1996~2003年NIMS、2004年~東北大学多元物質科学研究所教授、2011年~合金触媒材料グループリーダー(併任) / まつした よしたか 博士(理学)。東京大学大学院博士課程修了。ミシガン州立大学、産業技術総合研究所、東京大学を経て、2006~2008年NIMSポスドク研究員、2008年同主幹エンジニア。

# 還元型チタン酸化物ナノ粒子の合成反応に粉末回折法で迫る

ICYS-MANA

MANA ナノグリーン分野 ナノ界面ユニット  
ナノ界面グループ

中核機能部門  
高輝度放射光ステーション

環境・エネルギー資源材料領域 超伝導物性ユニット  
強相関物性探索グループ

辻本吉廣

富中悟史

松下能孝

山浦一成

## チタン酸化物のさらなる可能性を求めて

二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を代表とするチタン酸化物群は、光触媒性能の観点から膨大な数の研究が世界中でおこなわれています。数ある光触媒物質の中でチタン酸化物が最も注目される理由は、チタンそのものが有する豊富な資源量・高い耐食性・低い環境負荷性にあります。特に資源が乏しい我が国において、ありふれた元素から高い価値を有する物質を創出することは急務です。

TiO<sub>2</sub>は非常に魅力的な物質ですが、紫外線照射下でないと光触媒性を示さないという弱点があります。金属陽イオンや、窒素などの陰イオンをTiO<sub>2</sub>にドープすることにより可視光下での光触媒性能を向上させることが可能ですが、触媒機能の安定性や効率はまだ不十分で、改良の余地が残っています。

一方、還元型チタン酸化物(例:Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、TiO<sub>2</sub>と同程度の耐食性を有しつつ、可視光領域において高い光吸収率を示します。そのため、光化学反応や光電気化学反応を利用する際の有効な材料と考えられています。さらに、TiO<sub>2</sub>と比べても電子伝導性が飛躍的に向上するため、電極材料や電子伝導材料としての応用が期待でき、実際、高効率な太陽電池の電極材料として用いる例が多数報告されています。

## 低温合成で還元型チタン酸化物のナノ構造化に成功

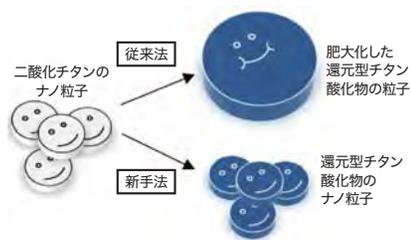


図1 従来法と本成果の比較。従来の高温処理を必要とする手法では、粒子成長が避けられない。新手法により可視光を吸収する還元型チタン酸化物のナノ粒子の合成に成功した

還元型チタン酸化物の特性を最大限に引き出すにはナノ構造化が必須ですが、粒子の形・サイズを自在に制御できるまでに研究がなされてきたTiO<sub>2</sub>とは対照的に、還元型チタン酸化物のナノ構造化の手法は全く確立していないのが現状でした。その理由は、還元相を得るためには強い還元雰囲気中で高温焼成することが必要で、その際に生ずる粒子の肥大化はどうしても避けることができないからです(図1)。実に単純な理由ですが、単純なゆえに厄介な問題です。

ここで我々がとった手法は、CaH<sub>2</sub>を還元剤とした低温固相還元法です。

CaH<sub>2</sub>は数百度の低温においても1000°C以上の水素ガスと同程度、もしくはそれ以上の還元力を示すため、熱による粒子成長を抑えた効率的な還元が可能となります。

正方晶系ルチル型TiO<sub>2</sub>ナノ粒子(20~30nm)を出発原料とし、CaH<sub>2</sub>と反応させたところ、期待通りナノ粒子構造を維持したまま、結晶構造が六方晶系のTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(還元相)を得ることに初めて成功しました(図2)。同じく正方晶系のアナターゼ型TiO<sub>2</sub>ナノ粒子を出発物質とした場合は粒子成長が起きてしまい、ルチルの時とは対照的な結果でした。

## 粉末回折法による反応機構の解明

我々は反応機構を解明するため、Spring-8・NIMSビームラインで放射光による粉末回折法による実験をおこないました。

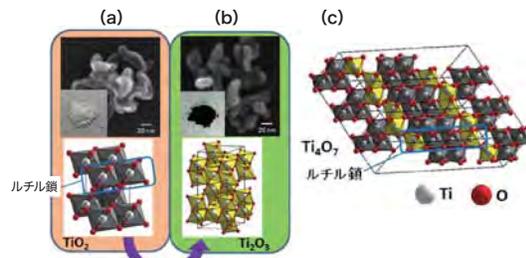


図2 (a) 出発物質のルチル型TiO<sub>2</sub>ナノ粒子と(b)得られた還元型チタン酸化物Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子の結晶構造。光学顕微鏡写真、走査型電子顕微鏡写真。(c) 中間相と考えられるTi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の結晶構造

X線回折ピークの幅が大きく広がり、強度が下がる傾向のあるナノ粒子の場合、放射光は回折パターンの詳細を調べる上で極めて有効な測定手段です。

還元時間を調節した試料を測定したところ、ルチルを出発物質とした場合Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に到る前駆物質であるTi<sub>4</sub>O<sub>7</sub>由来の主要ピークが中間相として観測できました(図3)。一方、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>ナノ粒子の場合には中間相は観測されませんでした。

Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>はルチル構造の一次元鎖がTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>構造に似た層で隔てられた構造を有しています(図2)。つまり、この構造の二面性が粒子の拡散を最小限に抑え、ルチルからTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へとナノ構造を維持した還元反応を可能にしたと言えます。

この低温固相還元法は極めて簡便にかつ安価なプロセスでおこなえるため、チタン酸化物に限らず他のナノ構造を有する酸化物への応用を含め、幅広くナノ材料の高機能化が図れると期待できます。

現在、さらなる反応機構の詳細、及び合成した還元相の特性をNIMSビームラインの硬X線光電子分光法も併用して検討しており、他では観測できない予想外の興味深い結果が得られています。今後もNIMSらしい基礎研究を、NIMSビームラインでの実験を通して展開していきます。

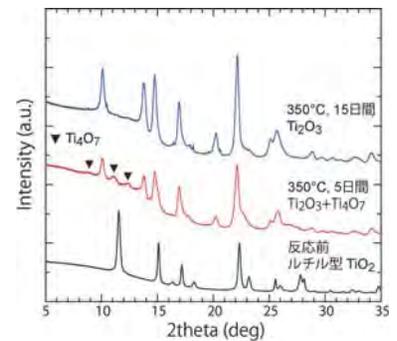


図3 室温で測定された放射光粉末X線回折パターン。下から出発物質ルチル型TiO<sub>2</sub>、350°C、5日間還元反応後の生成物質(Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)、350°C、15日間還元反応によって得られた還元型チタン酸化物Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

つじもと よしひろ 博士(理学)。2009年京都大学大学院理学研究科修了。学術振興会特別研究員を経て、2010年よりMANAの若手国際研究センター ICYSに所属。遷移金属酸化物を中心とした新機能材料の開発に従事。/ とみなか さとし 博士(工学)。2009年早稲田大学理工学研究科修了。2010年NIMS入所(MANA研究者)。物理化学・電気化学を専門に燃料電池などのナノマテリアルの研究およびナノデバイスの開発に従事。/ まつした よしたか 博士(理学)。NIMS高輝度放射光ステーション主幹エンジニア。/ やまうら かずなり 博士(理学)。NIMS超伝導物性ユニット強相関物性探索グループ主幹研究者。

## Interview

## 解析対象がどんどんひろがる多様性を持つSPring-8。 ここでは多機関が連携することでよい結果を生む。



独立行政法人 理化学研究所 播磨研究所 所長  
石川哲也 氏

放射光施設の第3世代として、97年の供用開始以来大きな成果を出しているSPring-8。  
極短波の光によりあらゆるものを分子レベルで解析するという、物質探索・材料開発になくてはならない施設です。  
その運営をおこなう理化学研究所播磨研究所石川所長は、産業界との連携や多機関のコラボレーションが重要だと語られました。

— SPring-8とはどんなものと考えたらよいのでしょうか。

**石川:**二つの面があるんですが、一つは「大きな加速器」です。でもこれを説明していくとだんだんわかりにくくなります。もう一つは「大きなランプ」。つまり光を出す道具……目に見える光ではなくて、波長の短い光を出す光源なんです。言ってみればただそれだけのものなんです。

光はものを見るものですが、こまかいものを観察するためには光の波長を短くしていく

必要があります。光学顕微鏡ではミクロン単位のものしか見えないので、原子、分子を見るための極めて波長の短い光を出したい、それがSPring-8です。

— 極めてこまかいものを見るための道具ということですね。

**石川:**現在の産業技術では、突き詰めていくと原子や分子でできている物質のあいだを、電子がどう動いて全体が機能しているかを理解することにいきつきまます。そのための道具がSPring-8で、これを使ってなんでも見て、科学探究やものづくりに役立てようというわけです。同じ加速器でも、高エネルギー物理用加速器はターゲットとなる少数の素粒子探求のために使われましたが、SPring-8はみさかいなく何でも見ちゃうんです。したがって新しい対象がどんどんひろがっていく多様性をもっています。

— そうすると産業界からの参加もあるんでしょうね。

**石川:**20%ぐらいが産業界ですから、多いほうでしょうね。海外の場合は医療用にタンパクの構造解析をおこなうことが圧倒的に多いのですが、SPring-8ではいろんなことをやっています。たとえば、歯を修復するガムが売られていますが、その実態をSPring-8で観察することができたからです。また、少し値段の高いシャンプーがありますが、髪の毛をSPring-8で分析して、なくなったものを補給する成分が入れているんです。さらにSPring-8での観察をもとにつくられた排ガス触媒は、一億台以上の車に使われて地球をきれいになっています。

— すばらしいですね。そうだとすれば、NIMSも材料研究のために大いに使わせていただかなければいけませんね。

**石川:**そうです。NIMSはビームラインを一つお持ちですが、それだけでなく、他のラインも大いに利用していただきたいと思います。お互いに違うものを持ち寄ってコラボレーションするとよい結果を生むでしょう。材料開発に原子・分子のレベルを目指している限り、利用価値は大いにあります。またこれからは「さくら」と名付けたX線自由レーザーが使えるようになります。これはパルスレーザーなので一瞬が見えるという特徴があります。フェムト秒ですから、光がわずか3ミクロン動く距離です。これによって化学反応のコマ撮りが可能になります。やわらかくて動きまわっているタンパクがどうやって機能するかも、見えるようになるでしょう。

— 若い研究者の方々はいかがですか。

**石川:**責任をもたせればよくがんばりますね。こういうところでは、問題解決能力よりも問題発見能力が大事なのですがこうした能力が、教育によって効果をもたらすかどうかは疑問なのですが、SPring-8の環境は、問題があまりにもたくさん転がっているので、それが良い効果をもたらしているのかもしれない。■

インタビューー：餌取章男



**いしかわ てつや** 博士(工学)。1982年、東京大学大学院工学系研究科物理学専攻修了。高エネルギー物理学研究所助手、東京大学工学部助教授を経て、95年より理化学研究所主任研究員。SPring-8のビームライン建設を統括。現在は理化学研究所播磨研究所所長・放射光科学総合研究センター長を務める。06年からの5年間はX線自由電子レーザー計画推進本部推進統括役も務めていた。

# 化学的ハンダづけによる分子配線 単分子エレクトロニクス回路の実現に向けて

MANA ナノシステム分野 ナノシステム構築ユニット MANA ナノシステム分野 ナノシステム構築ユニット MANA 拠点長  
 ナノシステム構築グループ MANA 研究者 ナノシステム計算科学グループ グループリーダー  
 大川祐司 館山佳尚 青野正和

## 単分子デバイス実現に求められる 分子サイズの配線技術

コンピュータや携帯電話に使われているシリコンを基本とした電子デバイスは、微小化・高集積化することでその性能を飛躍的に向上させています。しかし、微小化による性能向上も遠からず限界に達することは明らかなので、数ナノメートル以下の分子サイズでも動作する、新しい概念に基づいた革新的デバイスの開発が求められています。

そうした次世代デバイスの有力候補として、個々の有機分子に整流やスイッチ等の機能を持たせる、単分子デバイスの研究が三十余年にもわたってすすめられていますが、実現にいたっていません。

大きな理由の一つは、有機単分子に電線を配線するための適切な方法がなかったことにあります。金属線を分子サイズまで細くする事は極めて困難ですので、金属線の代わりに電気を流す分子(導電性高分子)を用いて、一つ一つの有機分子に、導電性高分子を一本ずつ接続して配線する技術が求められていました。

## 有機単分子への電氣的配線を可能に

わたし達は以前、多数の有機分子がドミノ倒しのように次々と反応してつながり、長い分子の鎖(高分子)ができる化学反応(連鎖

重合反応)を、走査トンネル顕微鏡(STM)の探針を用いてナノメートルスケールで制御する方法を開発しました。

本研究ではこの方法をさらに発展させて、単分子の化学反応を制御できる新しい現象を見だし、個々の有機分子に導電性高分子を一本ずつ配線するという、化学的ハンダづけと名付けた技術を開発しました(図1)。

まず、ジアセチレン化合物分子が秩序正しく並んだ平坦な分子膜を作成します。ジアセチレン化合物分子は、重合すると導電性高分子であるポリジアセチレンとなるので、機能性有機分子間をつなぐ電線の役割を果たします。

この分子膜上に、デバイス機能を持った有機分子を配置した後、STMの探針を用いてジアセチレン化合物分子膜に適切な電圧パルスを加えると、連鎖重合反応がはじまり、導電性ポリジアセチレン(図1の黄色い線)が自発的に成長します。連鎖重合反応が進行している時の末端は、化学的に極めて活性な状態にあるため、配置した有機分子に到達すると、有機分子と導電性高分子とが結合した構造が自動的にできあがります。

図2には、機能を持った有機分子としてフタロシアニンを用いて行った、化学的ハンダづけのデモンストレーションを示します。フタロシアニン分子とポリジアセチレンとが接続した構造は、共鳴トンネルダイオードとして機

能することが期待されます。

ジアセチレン化合物(10,12-ノナコサジエン酸)の分子膜に、フタロシアニンを少量蒸着すると、図2(a)のように、フタロシアニン分子が5つ並んだ構造が安定にできます。そこに化学的ハンダづけを二度行うことで、単一のフタロシアニン分子に二本の導電性ポリジアセチレンを配線することに成功しました。

また、様々な反応を仮定して第一原理理論計算を行った結果、導電性ポリジアセチレンがフタロシアニン分子に結合した時に最安定な構造になることを確認しました。また、そのときの最高被占順位(HOMO)の密度を求めると、結合部近辺で小さくなり、図2(b),(c)のようなSTM像でポリジアセチレンの高さが結合部近傍で低くなることと符合します。

本研究成果は、有機単分子への電氣的配線を可能にするもので、単分子エレクトロニクス回路の実現に向けた大きな一歩となるものです。単分子エレクトロニクス回路が実現すると、現在よりも小型、軽量で高性能な情報処理装置が実現され、消費電力や、必要な材料や設備を減らす可能性があるため、環境への負荷も低減されると期待できます。

※本研究を行うにあたり、MANAのS.K. Mandal博士、胡春平博士、長谷川剛主任研究者、J.K. Gimzewski サテライト主任研究者、バーゼル大学のS. Goedecker 教授、ユーリッヒ総合研究機構の塚本茂博士らの多大なる貢献をいただきました。ここに深謝の意を表します。

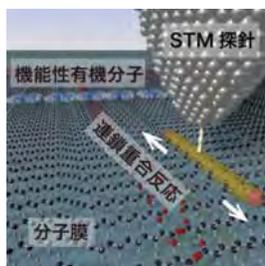


図1 化学的ハンダづけ法の模式図

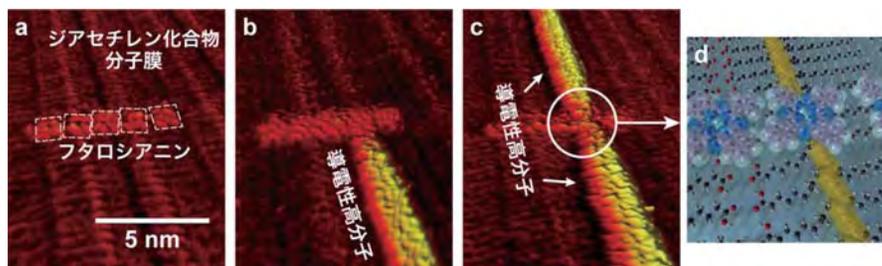


図2 機能性有機分子(フタロシアニン)への化学的ハンダづけのデモンストレーション。(a) ジアセチレン化合物分子膜上で、フタロシアニン分子(破線囲み内)が5つ並んだ構造のSTM像。(b, c) 一つのフタロシアニン分子に導電性高分子鎖をそれぞれ一本および二本接続した後のSTM像。(d) 接続部の模式図。



たてやま よしとか(左) 博士(理学)。1998年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。金属材料研究所研究員、ケンブリッジ大学客員研究員、東京大学物性研究所客員助教授、NIMS-MANA 独立研究者、JST さきがけ研究員などを経て、2011年から現職。/  
 おおかわ ゆうじ(中) 博士(理学)。1992年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。1992年東京大学物性研究所助手、1997年理化学研究所研究員、2002年NIMS 主幹研究員、2008年から現職。/  
 あおの まさかず(右) 工学博士。1972年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。無機材料研究所研究員、同主任研究員、理化学研究所主任研究員、大阪大学教授、NIMS ナノマテリアル研究所長などを経て、2007年から現職。

## NIMS NEWS

## 1 クロトー博士の楽しい科学教室開催!

9月17日(土)、ノーベル化学賞受賞者のハリー・クロトー博士を講師に迎え、小学校3、4年生とその保護者を対象とした科学教室が千現地区1階講堂で開催されました。MANA主催のこのプログラムは、親子で楽しみながら科学の世界に親しむことで、子どもたちに科学はおもしろいものと自然に認識してもらいたいと、クロトー博士が世界各国で実施しているものです。クロトー

博士の不思議で面白い授業を受けようと、今回は約50組の参加がありました。参加した子どもたちは、同時通訳機を通してクロトー博士の英語に熱心に聴き入り、みんなでバッキーボールを作成したり、博士に質問したり、活発に授業に取り組んでいました。



参加者の質問に答えるクロトー博士

## 2 東日本大震災復興イベント「子どもも大人もみんなで遊び隊」に出展

平成23年9月11日(日)に宮城県亘理郡山元町で、東日本大震災復興支援イベント「子どもも大人もみんなで遊び隊 ～鎮魂・復幸・支援感謝の集い～」が開催され、イベントの1コーナーを企画・運営したニフティ株式会社とともにNIMSも出展しました。NIMS広報室からは3名が現地に赴き、ニフティ株式会社が運営する『未来★

夢教室』のコーナーで「挑戦! 材料当てクイズ」や「フラレン模型作り」をおこないました。特に「材料当てクイズ」は、子供たちだけでなく多くの大人たちにも人気を博し、皆全問正解を目指して熱中していました。地元の方々が開催する多数の催しなどもあり、小雨が降るなかにも関わらずたくさんの来場者がイベントを満喫しました。



フラレン模型づくりを楽しむ参加者たち

## 3 NIMS使えるメールマガジン、創刊!

NIMSでは、物質・材料研究の最新情報をいち早くお伝えする『使える』メールマガジンを創刊いたします。主な内容(予定)としては、プレスリリース速報、物質・材料技術質問・受付コーナー、

各種イベント情報など。ほかにも「知られざる、NIMS研究者たち」「話題になった「あの研究」は今」などなど、NIMSのあらゆる情報を凝縮してお届けします。

登録は下記アドレスに空メールを送るだけ。ぜひご登録ください。

>> [mailmag@nims.go.jp](mailto:mailmag@nims.go.jp)



## 第11回NIMS フォーラム 開催間近!

NIMSフォーラムが、10月26日(水)、有楽町・東京国際フォーラムでおこなわれます。今回は特別講演として野辺継男氏(日産自動車(株))による特別講演のほか、NIMS/GREENの高田和典電池材料ユニット長による「全固体リチウム電池」と魚崎浩平ナノ界面ユニット長による

「固液界面構造の高分解能その場計測」がおこなわれます。ミニ講演も10講演、ポスターセッションも60枚以上と充実の内容です。入場は無料。ぜひお越しください。

>> <http://www.nims.go.jp/nimsforum/>



野辺継男氏