

機関番号：12102

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009 ~ 2010

課題番号：21760023

研究課題名 (和文) グラファイト表面と金属錯体分子との界面相互作用の解明

研究課題名 (英文) Interface interaction between graphite surface and metal-complex molecule

研究代表者

近藤 剛弘 (KONDO Takahiro)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教

研究者番号：70373305

研究成果の概要 (和文)：

鉄クラスターを基にして鉄カルボニル錯体分子をグラファイト表面のテラス上に高分散させて形成させた。加熱をすると鉄カルボニル錯体分子は脱離をせずに表面で分解し、200~350 K において一酸化炭素を放出することが明らかとなった。一酸化炭素の脱離温度は単結晶の鉄表面の場合 (450 K) に比べて約100 Kも低い。これはグラファイトとカルボニル錯体分子との相互作用に起因していると考えられ、特異な一酸化炭素の脱離過程が本研究により明らかとなった。

研究成果の概要 (英文)：

Iron-carbonyl molecules are deposited with high-dispersion on the graphite surface. By heating the surface, Iron carbonyl molecules are found to dissociate on the surface to CO and Fe and not to desorb molecularly from the surface. The product CO molecules desorb from the surface at 200-350 K which is significantly lower than reported desorption temperature of CO from Fe single crystal. The small CO adsorption energy has been ascribed to the interface interaction between iron-carbonyl molecules and the graphite surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 薄膜・表面界面物性

キーワード：表面

1. 研究開始当初の背景

我々はこれまで、グラファイト表面上における白金微粒子が、2~3 nmサイズで扁平構造を形成すると、触媒活性を一桁以上変化させる現象や一酸化炭素の吸着エネルギーを30%近く激減させるという異常な現象を起こすことを明らかにしてきた。このような特異な物性は、金属と炭素とで構成される分子性化合物の金属錯体の働きとして考えると理解しやすいと我々は考えている。このことは金属錯体分子とグラファイト表面の相互作用をうまく利用することで新しい物性を発現する可能性があることを示唆している。しかしながらグラファイト表面と金属錯体分子との界面相互作用に関する表面科学的手法に基づく基礎科学研究は極めて少ない。

2. 研究の目的

本研究では単純構造を持つ金属錯体分子とグラファイト表面に焦点を絞り、我々がこれまでに培ってきた表面科学的手法を駆使してその界面相互作用を詳細に明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

単純構造を持つ金属錯体分子として鉄カルボニル錯体に着目し、超高真空中で 650 K のグラファイト表面に鉄原子を真空蒸着させた後、一酸化炭素を導入することで鉄カルボニル錯体分子の形成を行った。カルボニル錯体形成の詳細なメカニズムを解明するため、鉄微粒子の蒸着時に超音速ヘリウム原子線散乱法を用いて表面形態の変化をリアルタイムでモニタリングした。超音速ヘリウム原子線の入射エネルギーは表面を非破壊且つ無擾乱に計測可能とする 63 meV の低エネルギーに設定した。極低温走査トンネル顕微鏡を用いて表面の構造をさらに詳細に解析した。鉄カルボニル錯体分子を堆積させたグラファイト表面を加熱させ、加熱に伴う表面形態変化および脱離種の解析をそれぞれ超音速ヘリウム原子線散乱法および昇温脱離計測法で行った。

4. 研究成果

表面温度 650 K のグラファイトに鉄原子を真空蒸着させた後、極低温走査トンネル顕微鏡で表面形状を観測した結果を図 1 に示す。直径 20~ 40 nm 及び数 nm の輝点が確認できる。これは鉄原子により構成された鉄の微粒子であると考えられる。図中に矢印で示したように下地のグラファイト層が鉄微粒子によって削られたような跡が確認できる。これ

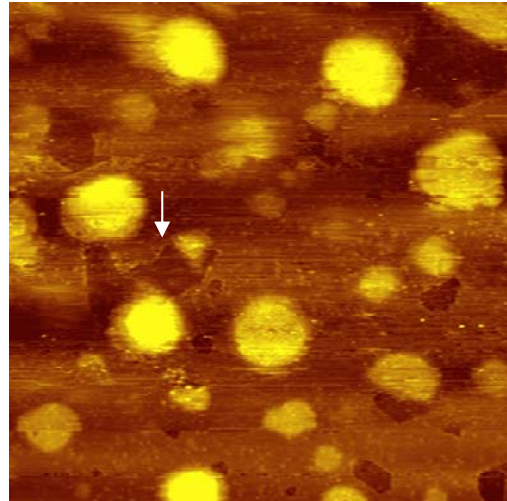


図 1 表面温度 650 K のグラファイトに鉄を真空蒸着させた試料の走査トンネル顕微鏡像 (サイズ: 200 × 200 nm², トンネル電流: 100 pA, サンプルバイアス: -0.5V)

は一部のグラファイト炭素が鉄微粒子の触媒作用によって燃焼したことを示唆している。この表面に 160 K で一酸化炭素 (CO) 分子を導入し、昇温脱離計測を行った結果を図 2(a)に示す。鉄カルボニル錯体の脱離は観測されず、一酸化炭素の脱離ピークのみが約 250 K に観測された。単結晶 Fe(001)では約 450 K と 750 K に大きな CO 脱離ピークを持つことが知られているが(Moon, et al., Surf. Sci. 184 (1987) 90.), 観測された CO の脱離ピークはいずれにも該当せずに低い脱離温度であることが分かる。Redhead 式 (P. A. Redhead, Vacuum, 12 (1962) 203.) を用いて CO の吸着エネルギーを見積もると約 70 k J/mol となり、単結晶 Fe の場合に見積もられる 110 k J/mol よりも約 36%の吸着エネルギーが低減したことが分かる。これは単純に CO が鉄のアイランドに吸着して加熱により脱離しただけではなく、単結晶の鉄表面では見られないような特異な相互作用が鉄原子とグラファイトの間に発現していることを示している。昇温脱離計測と同時に行った図 2(b)のヘリウム原子線反射強度測定を見ることで、一連の過程が鉄カルボニル錯体分子の形成と加熱によって引き起こされる分解に伴う脱離であることが示唆された。すなわちグラファイト表面上で、まず鉄カルボニル錯体分子が形成し、その後、グラファイトと鉄カルボニル錯体分子との特異な界面相互作用により鉄カルボニル錯体分子が分子状では脱離をせずに 200~350 K において分解して一酸化炭素を放出することが示唆された。以下で具体的に説明する。

図 2(b)のヘリウム原子線反射強度測定では、温度の増加とともに変化するヘリウム原子

線の反射強度をモニターした結果を示している。例えば清浄なグラファイト表面 (pristine HOPG) の場合、図 2(b)に示すようにヘリウム原子線の鏡面反射強度は温度の増加とともに指数関数的に減少する。温度増加によってグラファイトの格子振動が増大し、ヘリウム原子線が散漫散乱するようになるからである。表面に Fe を堆積させた後、CO を吸着させると、図 2(b)で“1st (CO/Fe/HOPG)”として示したように 160 K でのヘリウムの鏡面反射強度が清浄 HOPG に比べて約 1 ケタも減少する。これは CO が Fe 原子と結合して鉄カルボニル錯体分子を形成し表面上で高分散したことを示唆している。つまり、鉄カルボニル錯体が表面で高分散した為、表面の見かけの凹凸が増大し、ヘリウムが散漫散乱するようになり反射強度の減少を引き起こしたと考えられる。表面

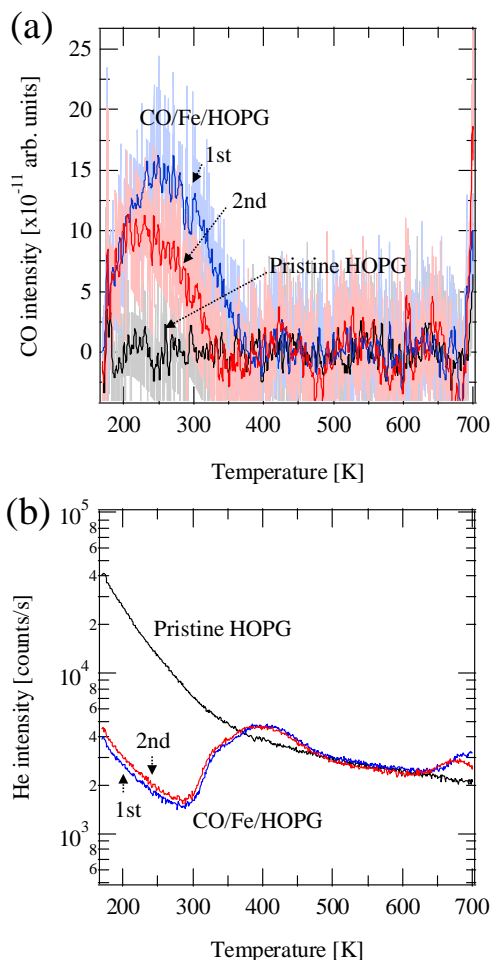


図 2 (a)一酸化炭素の昇温脱離計測, (b)ヘリウム原子線鏡面反射計測, a と b は同時に計測した。Pristine HOPG は清浄なグラファイト表面, CO/Fe/HOPG の 1st(青)と 2nd(赤)はそれぞれ表面温度 650 K のグラファイトに鉄を真空蒸着させた後 CO を 160 K で導入した試料で行った 1 回目及び 2 回目の結果。

温度の増加に伴い約 300 K までは強度が単調減少しているが CO 脱離が終わる 320 K 付近で強度が急激に増加していることが分かる。また、約 400 K においては清浄 HOPG でのヘリウム反射強度よりも高い強度が得られている。これらの結果は鉄カルボニル錯体分子が分解脱離した後、Fe 原子が凝集して平坦なアイランド構造を形成していることを示している(もし CO が単に Fe アイランドに吸着していたら、ヘリウムの反射強度は CO の脱離と共に増加するはずであるが脱離の後に強度の増加がみられているためカルボニル化による高分散と加熱による分解が起きているものと考えられる)。これらの一連の観測結果は“2nd”として図中に示すように加熱後に試料を冷却して再び計測を行うと再現されることが分かった。

図 3 に概念的にまとめたように、これらの現象はグラファイト上における鉄カルボニル錯体を介して CO についての一種の吸着脱離サイクルとして機能していることが分かった。鉄カルボニル錯体分子が分子状で脱離せず、分解して CO を放出している背景には鉄カルボニル錯体とグラファイトとの界面相互作用があるものと考えられる。すなわち中心金属である鉄原子がグラファイトの炭素と混成軌道を形成し、表面に比較的強く吸着すると同時に一酸化炭素との結合を弱めているものと考えられる。この結果、鉄カルボニル錯体分子が分子状で脱離をせずに分解し CO を比較的低い 250 K 付近で放出したものと考えられる。グラファイトは通常、化学反応に不活性な物質として認識されているが、実際には水素などと容易に結合し sp^3

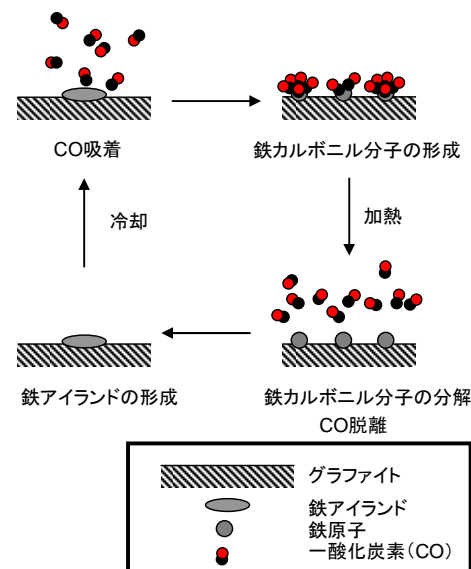


図 3 グラファイト表面上で見出された鉄カルボニル錯体の形成と分解のサイクルを表した模式図

構造を形成する。金属の場合も同じであり、我々は以前、白金とグラファイト平坦面に存在する炭素が混成軌道を形成する様子を走査トンネル顕微鏡を用いた分光解析から明らかにしている (T. Kondo, et al., Phys. Rev. B 80 (2009) 233408)。今回見られた鉄カルボニル錯体の場合、図 1 で示したように出発物質の鉄微粒子が形成した段階においてグラファイトの炭素が削り取られた箇所が多数存在しており、エッジ部分が多く露出している。すなわち sp^2 のシグマ結合ネットワークの破損部や π 共役の崩れが初めの段階で存在している。これらの部位は特に鉄カルボニル錯体分子と強く相互作用を引き起こしている可能性があると考えられる。

本研究ではグラファイト表面上における鉄カルボニル錯体の形成と分解に伴う一酸化炭素分子の吸着脱離サイクルを初めて見出した。なぜグラファイト表面上でこのような現象が起こるかの起源として中心金属の鉄とグラファイトとの特異な相互作用の存在を挙げた。今後は、このモデルを立証するために、グラファイトと鉄カルボニル錯体分子との相互作用について光電子分光を用いた電子状態解析が重要と考えられる。またグラファイトのエッジ部位や原子欠損部位が鉄カルボニル錯体分子との相互作用に関して、グラファイトテラス部位の場合と比べてどのように異なるかについてを詳しく調べることで、炭素と金属錯体分子を用いた新物質創成の鍵となる更なる知見が得られることが予想される。

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 2 件)

- (1) J. Oh, T. Kondo (corresponding author), K. Arakawa, Y. Saito, W. W. Hayes, J. R. Manson and J. Nakamura, Angular intensity distribution of a molecular oxygen beam scattered from a graphite surface, J. Phys. Chem. A (2011) 印刷中。(査読有)
- (2) J. Oh, T. Kondo (corresponding author), D. Hatake, Y. Honma, K. Arakawa, T. Machida and J. Nakamura, He and Ar beam scatterings from bare and defect induced graphite surfaces, J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 304008, 1-6。(査読有)

[学会発表] (計 10 件)

- (1) T. Kondo (招待講演): Molecular Beam Scattering from Solid Surfaces: The Effects on the Scattering of Molecular Anisotropy and Surface Electronic States, 1st

International Workshop on Scattering of Atoms and Molecules from Surfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel, 2010.10.26

- (2) 吳準杓, 畠大悟, 新川慶太郎, 鈴木哲也, 近藤剛弘, 中村潤児: グラファイト表面上の Fe クラスターの形状と CO 吸着, 第 106 回触媒討論会, 山梨大学甲府キャンパス (山梨), 2010.9.18
- (3) 新川慶太郎, 畠大悟, 吳準杓, 近藤剛弘, 中村潤児: グラファイト表面上の Fe クラスターの反応性と界面相互作用, 日本化学会第 90 春季年会(2010), 近畿大学 (大阪) 2010.3.28
- (4) 近藤剛弘 (招待講演): グラファイト上の Pt 添加および触媒機能. 材料機能ドライプロセス部会 第 82 回例会 カーボン系材料の最先端, 技術東京都立産業技術研究センター城南支所, (東京) 2010.1.21
- (5) 近藤剛弘, 吳準杓, 本間裕二郎, 畠大悟, 町田考洋, 新川慶太郎, 鈴木哲也, 中村潤児: 表面修飾したグラファイト表面での極低温 STS 計測と分子線散乱. 表面・界面スペクトロスコーピー2009, 定山溪 (北海道) 2009.12.4
- (6) 近藤剛弘 (招待講演): グラファイト表面上の単原子層 Pt 触媒, 第 50 回真空に関する連合講演会, 学習院大学百周年記念館 (東京目白) 2009.11.5.
- (7) 吳準杓, 近藤剛弘, 畠大悟, 本間裕二郎, 新川慶太郎, 町田考洋, 中村潤児: 表面修飾した HOPG 上における分子の衝突散乱ダイナミクス. 第 29 回表面科学 学術講演会, タワーホール船堀 (東京) 2009.10.29
- (8) 畠大悟, 吳準杓, 新川慶太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: 金属クラスターとグラファイト表面の界面相互作用の触媒特性への影響. 第 29 回表面科学 学術講演会, タワーホール船堀 (東京) 2009.10.27
- (9) 畠大悟, 吳準杓, 新川慶太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: HOPG 担持金属クラスターモデル触媒におけるグラファイト表面物性の影響. 第 104 回触媒討論会, 宮崎大学工学部 (宮崎) 2009.9.28
- (10) 吳準杓, 近藤剛弘, 畠大悟, 本間裕二郎, 新川慶太郎, 町田考洋, 中村潤児: HOPG の表面状態変化が及ぼす分子の衝突散乱

挙動への影響. 第 104 回触媒討論会, 宮
崎大学工学部 (宮崎) 2009.9.28

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 剛弘 (KONDO Takahiro)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教
研究者番号：70373305

(2) 研究協力者

中村 潤児 (NAKAMURA Junji)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
研究者番号：40227905