

学 位 論 文 題 名

Study on Surface Structures and Interfacial
Phenomena of Zeolite and Related Materials
by Atomic Force Microscopy

(原子間力顕微鏡を用いたゼオライト類の表面構造と
その界面現象に関する研究)

学位論文内容の要旨

触媒、吸着剤、電子材料などの材料の機能発現において、その表面・界面における科学が、本質的な重要な役割を演じている。従って、これらの材料の機能向上には、材料の表面構造の観察や界面で起こる物理的・化学的な現象の解明が必要不可欠であり、機能発現のその場観察や実用材料の現象解明が急務となっている。

近年、固体の表面解析手法は飛躍的に進歩しつつある。しかしながら、上記の「その場観察」や「実用材料解析」の技術としては、十分とはいえない。例えば、固体表面解析の主流である電子分光法では、原子・分子レベルでの表面・界面構造へのアプローチが可能だが、基本的に真空中の固体表面の構造解析に適したもので、大気中や液体中の固体表面の情報を得ることは不可能である。また、走査型トンネル顕微鏡では、測定環境の制約はないが、導電性試料しか解析できないという制約がある。しかしながら、1986年に開発された原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy; AFM)は、真空中、大気中、液中などあらゆる環境で観察が可能となえ、絶縁性物質も解析でき、しかも高分解能観察も可能とすることから、材料の表面界面の「その場観察」や「実用材料解析」を可能とする分析技術として期待されている。しかしながら、試料の固定の困難さに加え、試料形状や測定条件、測定雰囲気などにより、AFM 像が大きく影響され、真の表面構造を表す像を得ることが難しいことや、たとえ像が得られたとしてもその解釈が難しいなど、AFM 観察には多くの問題点があった。

本研究では、AFM を表面・界面現象の解析手段とする上で障害となっている、これら問題点の解決に努め、次いで、触媒、吸着剤、電子材料などとして、学問的にも産業的にも興味を持たれているゼオライトや粘土化合物の表面構造のその場観察を行い、結晶成長、溶解、吸着など、表面・界面特有の様々な物理的・化学的現象の解明を行った。

第1章には、本研究の背景と目的を述べた。

第2章には、AFM による表面構造観察に関する従来の実験的な問題点と、その具体的な解決方法を記述した。本技術を基礎として、ゼオライト表面のナノ構造観察や界面現象の解明を試みた。

第3章では、ゼオライト外表面原子配列の観察結果と、ゼオライト表面AFM像の原子分解能を決定する因子に関する検討結果について述べた。従来、AFM によって、ゼオラ

イト表面の原子オーダーの規則構造が観察されても、結晶構造から予想される配列と一致しない、あるいは同じ面でも異なる規則構造が得られるなど、AFM によるゼオライト表面の観察結果の解釈は困難なものだった。この問題を解決すべく、構造の異なるゼオライト表面を観察し、測定条件と観察像の相関性を詳細に検討した。天然モルデナイト(100)面や天然ヒューランダイト(010)面のように細孔のない表面の原子レベルの観察では、表面水酸基の配列と考えられる規則構造が観察された。一方、両ゼオライトの細孔を持つ面の観察では細孔によってできた表面凹凸構造の規則性が観察された。このようなAFM像と表面構造の相関性から、表面構造がAFMの分解能を決定する重要な因子であることが分かった。また、掃引速度も正しい表面構造を得るための重要な因子であることを明らかにした。

第4章では、形状選択性触媒として重要な役割を担う、モルデナイトの細孔構造について述べた。針状のモルデナイト結晶の端面を観察出来るように、微小な針状結晶を基板に垂直に固定する方法を検討、確立して、細孔配列の AFM 観察を行った。溝構造や、表面は原料成分と思われる物質で一面覆われているなど、表面微細構造を明らかにした。AFM探針で表面を掃引し、この表面被覆物質を剥ぎ取った表面の高分解能観察により、初めてモルデナイトの酸素12員環細孔配列構造の観察に成功した。深い溝構造や酸素12員環細孔が表面被覆物で覆われているなどAFM観察で明らかとなった表面情報と触媒性能との相関性を考察し、モルデナイトの形状選択性発現に関する新しい機構を提案した。

第5章では、ゼオライトの結晶成長機構について述べた。結晶成長機構を反映した微細構造をAFMで詳細に観察することにより、合成ゼオライトの一つである LTA の結晶成長機構を解明した。従来の分析手法では、このような微細構造を捉えることが難しく、結晶成長機構の解明が困難であった。本研究では LTA ゼオライトの第二次構造単位である”二重四員環”の高さのステップ構造を捉えることが出来、二重四員環がつながって出来たシートが結晶成長の単位であることを明らかにした。また、ステップ構造とバルク構造モデルとの比較考察から原子配列の異なる二種類のテラスが存在することを明らかにした。これらの情報は、ゼオライト結晶のデザインや触媒をはじめとする機能性発現とその向上を考える上で重要な知見と位置づけられる。

第6章では、ゼオライトの溶解機構について記述した。溶解により、時々刻々変化する表面の観察は、固体の溶解機構の解明にとって有用な情報を提供する。従来、溶解する固体表面のその場観察の適切な手段がなかった。本研究では、測定雰囲気制限がないという特徴に注目して、AFMを分析手段に取り込んだ。酸及びアルカリ水溶液中で溶解するゼオライト(天然ヒューランダイト)の表面を AFM 観察し、最表面のアルミノシリケートがバルクに向かって一層一層溶けていく特異的溶解の様子を明らかにした。この特異的溶解は、ゼオライトの細孔構造に起因するもので、ゼオライトに共通するものと結論した。

第7章では、固液界面における分子の吸着及び会合現象について述べた。シアニン色素は、マイカ/色素水溶液界面で、特異な光学機能を有する「J会合体」を形成することが知られているが、その構造はほとんど明らかにされていなかった。マイカ/色素水溶液界面でのシアニン色素の会合体形成を直接観察した。その結果、J会合体は、従来二次元構造であると考えられていたが実は三次元的な島構造を持つことが分かった。また、この島構造は異方性を持ち、その理由は、シアニン色素分子とマイカ基板表面のアニオンサイトとのエピタキシャルな相互作用により、J会合体の核形成と成長が起きているためであることを明らかにした。さらに、J会合体の内部構造や会合体構造の制御因子について言及した。

第8章では、本研究を総括し、今後の展望について言及した。

以上、ゼオライトや粘土化合物の細孔配列、溶解・成長過程、及びその表面での分子の吸着・会合現象など、従来法では得ることの困難だった情報を、AFM によって捉えることが出来た。これらの情報は、表面・界面の物理的・化学的な現象の理解に繋がり、材料の表面・界面を精密に制御し、目的の材料をテーラーメイドにデザインするために、基礎的かつ重要な知見である。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	喜多村	昇
副 査	教 授	魚 崎	浩 平
副 査	教 授	日 夏	幸 雄
副 査	教 授	市 川	勝

学 位 論 文 題 名

Study on Surface Structures and Interfacial Phenomena of Zeolite and Related Materials by Atomic Force Microscopy

(原子間力顕微鏡を用いたゼオライト類の表面構造と
その界面現象に関する研究)

触媒、吸着剤、電子材料などの材料の機能発現において、表面・界面における科学が本質的に重要な役割を演じている。従って、これらの材料の機能向上には、材料の表面構造の観察や界面で起こる物理的・化学的な現象の解明が必要不可欠である。近年、固体の表面解析手法は飛躍的に進歩しつつあるが、材料の「その場観察」の技術としては十分とはいえない。例えば、固体表面解析の主流である電子分光法では、原子・分子レベルでの表面・界面構造解析へのアプローチが可能であるが、大気中や液体中の固体表面の情報を得ることは不可能である。また、走査型トンネル顕微鏡では測定環境の制約はないが、導電性試料しか解析できない。一方、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) は真空中、大気中、液中などあらゆる環境で観察が可能で、絶縁性物質も解析できるため、高分解能観察で材料の表面・界面の「その場観察」や「実用材料解析」が可能となる。本研究では、学問的にも産業的にも興味を持たれているゼオライトや粘土化合物の表面構造のAFMによる「その場観察」を行い、結晶成長、溶解、吸着など、表面・界面特有のいくつかの物理的・化学的現象の解明を行った。

これまでAFMによってゼオライト表面の原子オーダーの規則構造が観察されてきたが、結晶構造から予想される配列と一致しない、あるいは同じ面でも異なる規則構造が得られるなど、AFMによるゼオライト表面の観察結果の解釈は困難なものであった。この問題を解決するため、構造の異なるゼオライト表面を観察し、測定条件と観察像の相関性を詳細に検討した。天然モルデナイト (100) 面や天然ヒューランダイト (010) 面のように細孔のない表面の原子レベルの観察では、表面水酸基の配列と考えられる規則構造が

観察された。一方、両ゼオライトの細孔を持つ面の観察では細孔によってできた表面凹凸構造の規則性が観察された。このようなAFM像と表面構造の相関性から、表面構造がAFMの分解能を決定する重要な因子であることを明らかにした。また、正確な表面構造を得るには掃引速度も重要な因子であることを明らかにした。

さらに、形状選択性触媒として重要な役割を担うモルデナイトの細孔構造について研究を行った。モルデナイト結晶の端面を観察出来るように、微小な針状結晶を基板に垂直に固定する方法を確立し、細孔配列のAFM観察を行った。溝構造が見られるとともに、表面は原料成分と思われる物質で一面覆われているなど、表面微細構造を明らかにした。AFM探針で表面を掃引し、この被覆物質を剥ぎ取った表面の高分解能観察により、モルデナイトの酸素12員環細孔配列構造の観察に初めて成功した。また、ゼオライトの結晶成長機構についても論じている。結晶成長機構を反映した微細構造をAFMで詳細に観察することにより、合成ゼオライトの一つであるLTAの結晶成長機構を解明した。即ち、LTAゼオライトの第二次構造単位である”二重四員環”の高さのステップ構造を捉えることに成功し、二重四員環がつながって出来たシートが結晶成長の単位であることを明らかにした。また、ステップ構造とバルク構造モデルとの比較考察から原子配列の異なる二種類のテラスが存在することを明らかにした。ゼオライトの溶解機構についても検討を行っている。酸及びアルカリ水溶液中で溶解するゼオライト（天然ヒューランダイト）の表面をAFM観察し、最表面のアルミノシリケートがバルクに向かって一層一層溶けていく特異的溶解の様子を明らかにした。この特異的溶解は、ゼオライトの細孔構造に起因するもので、ゼオライトに共通するものと結論した。その他、AFMを駆使してマイカ／色素水溶液界面における特異な光学機能を有する「J会合体」の構造に関する知見を得ることにも成功している。

これを要するに、著者はゼオライトや粘土化合物の細孔配列、溶解・成長過程、及びその表面での分子の吸着・会合現象など、従来法では得ることの困難だった情報を、AFMによって捉えることに成功した。これらの情報は、表面・界面の物理的・化学的な現象の理解に繋がり、材料の表面・界面を精密に制御し、目的材料をテーラーメイドにデザインするための基礎的かつ重要な知見であり、関連分野の研究の進展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。