

## $\alpha$ -二酸化マンガン表面構造のAFM観察<sup>†</sup>

松岡 修・山本貞明・深田 功・芦田芳憲

本多忠敏・山本直一\*

三井東圧化学(株)総合研究所 ☎247 横浜市栄区笠岡町 1190  
\*京都大学大学院人間・環境学研究所 ☎606-01 京都市左京区吉田近衛町

(1995年3月1日受付, 1995年5月9日掲載決定)

### Imaging the Surface of $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Powder by using an Atomic Force Microscope

Osamu MATSUOKA, Sadaaki YAMAMOTO,  
Isao FUKADA, Yoshinori ASHIDA,  
Tadatoshi HONDA and Naoichi YAMAMOTO\*

Central Research Institute, Mitsui Toatsu Chemicals Inc.  
Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama 247

\*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University  
Yoshida-Konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-01

(Received March 1, 1995 : Accepted May 9, 1995)

Atomic force microscope (AFM) was used to determine the atomic configuration and topography of the surfaces of KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> powders containing K ions. By affixing a powder to mica, we successfully determined the first surface structure of KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> powder. The low-resolution imaging showed that the powder has needle-like crystallites, and the high-resolution imaging revealed that the powder surface has a "faceted" structure. Periodicities on the faceted plane that correspond to the configuration of surface OH groups and bridging O atoms of the (110) plane was found by the atomic-scale imaging. The close agreement between the images and the bulk structure suggests that the (110) surface of KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> is a termination of the bulk structure without reconstruction.

#### 1. はじめに

本研究においてわれわれは、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて K イオンを含んだ  $\alpha$ -二酸化マンガン (KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>) 微粒子触媒の、ナノスケールの表面微細構造と最表面原子配列の観察に成功した。

AFM は表面分析機器として用いられるようになって以来、原子レベルの表面情報を得るための有力な表面分析手法として表面情報を必要とする多くの研究分野で用いられてきた。触媒開発は表面情報を必要とする代表的な研究分野であるが、これまで実用触媒の表面構造の

解析に AFM を用いた報告は少ない<sup>2)</sup>。コンタクトモードの AFM では探針が触れても試料が動かないように固定されていなければならない。この測定条件が多くの場合形態が粉体であり AFM 測定に十分な強度で固定することが困難な実用触媒の表面観察を難しいものとしていたからである。しかしながら最近では、試料の固定方法が工夫され粉体試料の表面構造も AFM により観察されるようになってきている<sup>2,3)</sup>。

今回われわれは、AFM を用いて  $\alpha$ -二酸化マンガン粉体の表面構造を調べた。二酸化マンガンを選んだのはつぎの二つの理由による：1. 触媒材料として、性能向上のためには表面構造情報が必要とされる、2. AFM 像解釈のレファレンスとなるバルク結晶構

<sup>†</sup> 第14回表面科学講演大会 (1994年11月30日~12月2日) にて発表

造が既知であることなどによる。電池材料に代表されるように広く工業材料として用いられている二酸化マンガンは化学工業分野においては酸化剤として、あるいはまた酸化反応<sup>4)</sup>や水和反応<sup>5)</sup>などの触媒として知られている。その表面構造を知ることは反応機構や劣化機構の解明につながり高性能触媒を開発するうえで必要となっている。しかし二酸化マンガンは粉体であるため表面解析に通常用いられる高・低速電子線回折、低角度X線回折などの分析法の適用は困難である。そこで、AFMを用いれば原子レベルの表面構造の知見が得られると期待された。 $\alpha$ -二酸化マンガン粉体は針状結晶であり、Fig. 1に示すように結晶構成の基本単位である $MnO_6$ 八面体が3次元的につながり結晶の長軸方向にのびた大きな空間(トンネル)をもった構造(ホランダイト構造)をしている<sup>6)</sup>。トンネル内には金属陽イオンを含んでいる。このようによくわかったバルク結晶構造との比較により得られた像の解釈は容易に行えると期待される。

問題は粉体であるため上述のようにAFM観察は困難

なことである。そこで試料の固定化の検討を行った結果、へき開直後のマイカ表面にAFM観察に十分な強度で $\alpha$ -二酸化マンガン固定できることを見出し、その表面構造を観察することができた。得られたAFM観察像の解析は高分解能電子顕微鏡(HRTEM)による粒子形態、バルク原子配列などの情報を参考に行い、反応機構を理解するうえで有用なナノレベルの微細構造を明らかにできた。

## 2. 実 験

### 2.1 試料調製

$\alpha$ -二酸化マンガン粉体は文献<sup>7)</sup>に従い合成し、これを超純水(18M $\Omega$ ·cm, TORAYPURELV-08 "TORAY")で洗浄し110°Cで乾燥した後、AFM観察が容易な大きさにするために80°Cの超純水中で10日間熟成したものをを用いた。得られた $\alpha$ -二酸化マンガンはX線回折と化学分析によりKイオンを含む $KMn_8O_{16}$ (鉱物名: Cryptomelan, 14/M)であることが確認された。BET比表面積は123m<sup>2</sup>/gであった。AFM観察用の試料は、 $KMn_8O_{16}$ 粉体をエタノール中に超音波分散し、その溶液をへき開直後のマイカ表面上に滴下・乾燥することで調製した。またHRTEM観察用の試料は、超音波分散液をCuメッシュ上に支持したカーボンマイクログリッドに滴下・乾燥することで調製した。

### 2.2 AFM 観察

Digital Instruments(Santa Barbara, CA)社製Nano-Scope IIIaを用い大気中、コンタクトモードで行った。用いた探針はバネ定数0.38の $Si_3N_4$ マイクロカンチレバー(Nanoprobe)である。力は $10^{-8}$ Nのオーダーで掃引速度は20~40Hzである。

### 2.3 HRTEM 観察

日本電子製高分解能分析電子顕微鏡JEM-2010を用い、加速電圧200kVにて形態観察、電子線回折、高分解能観察を行った。高分解能観察は構造像が得られるような条件<sup>8)</sup>で行った。得られた高分解能像は、結晶学的データ<sup>9)</sup>から得られる構造モデルと計算機シミュレーション像と比較して構造像であることを確認した。シミュレーションはマルチスライス法<sup>9)</sup>により球面収差係数 $C_s=0.5$ mm, 電子線照射角0.5mrad, 色収差2nm, 対物絞り5nm<sup>-1</sup>, アンダーフォーカス量31nm, 試料厚みは[001]方向で1.14nm(ユニットセル4個分), [011]方向で1.97nm(ユニットセル2個分), の条件で行った。なお、本試料および測定条件では軽元素である酸素原子は見えていない。

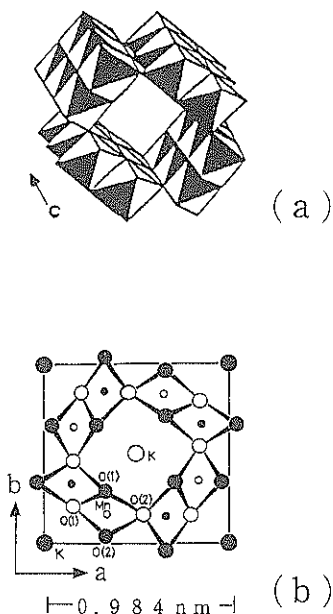


Fig. 1 Structure of  $KMn_8O_{16}$ .

(a) Schematic drawing of the 2 $\times$ 2 tunnel structure of  $KMn_8O_{16}$ . Each octahedron represents a Mn atom surrounded by six O atoms. The notation of the 2 $\times$ 2 refers to the width of the octahedral chains around the central tunnels. The K ions are accommodated in the tunnels. (b) The (001) projection of the  $KMn_8O_{16}$ . Open circles indicate atoms at  $Z=0.0$  and solid circles those at  $Z=0.5$ .

### 3. 結 果

#### 3.1 HRTEM による粒子形態などの予備観察

Fig. 2 a, b は  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  粉体粒子の形態を示す。合成した  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  粒子は針状であり Fig. 2 a 中に示した電子線回折像より針状晶の長軸が C 軸方向であることがわかる。粉体は C 軸方向に著しく成長した針状晶が束状になった形態をしている。結晶サイズは数千~数万 nm $\times$ 数百 nm $\times$ 数十 nm である。

Fig. 2 c, d は構造像である。黒点配列はマンガン原子の配列に対応している。 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  に特徴的なホランダイト構造に対応したマンガン原子配列と大きな空間(トンネル)が明瞭に見えている。[001] 方向(針状晶の断面方向)からの観察では、トンネル内に存在する K イオンに起因すると考えられるコントラストが認められる(Fig. 2 c)。このように二酸化マンガんに特徴的なホランダイト構造

を鮮明に観察したのは、これが初めてと思われる。図中、太い矢印は結晶中に存在する欠陥を示す。HRTEM 観察では電子線透過率が高いよう試料は十分に薄い必要があるため、ここで用いた試料は AFM 用の試料に比べ 1/100~1/10 のサイズの結晶粒子ではあるが、Fig. 2 c からこれら結晶粒子の側表面は主に [110] と [100] の面で構成されていることがわかる。Fig. 2 d では、この (100) 表面上の 1/2 単位格子のステップの存在が見られる。また Fig. 2 c, d は表面には欠陥やステップが存在するものの、マンガン原子配列はバルク構造の終端となっており表面再構成は生じていないことを示唆している。

#### 3.2 AFM 観察

へき開直後のマイカ表面に固定した  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  の AFM 観察像を Fig. 3, Fig. 4 に示す。Fig. 3 a は  $5.5 \times 5.5 \mu\text{m}$  スキャンの像である。単分散(図中矢印 A)と凝集した(図中矢印 B)分散状態の異なる  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  針状晶が見ら

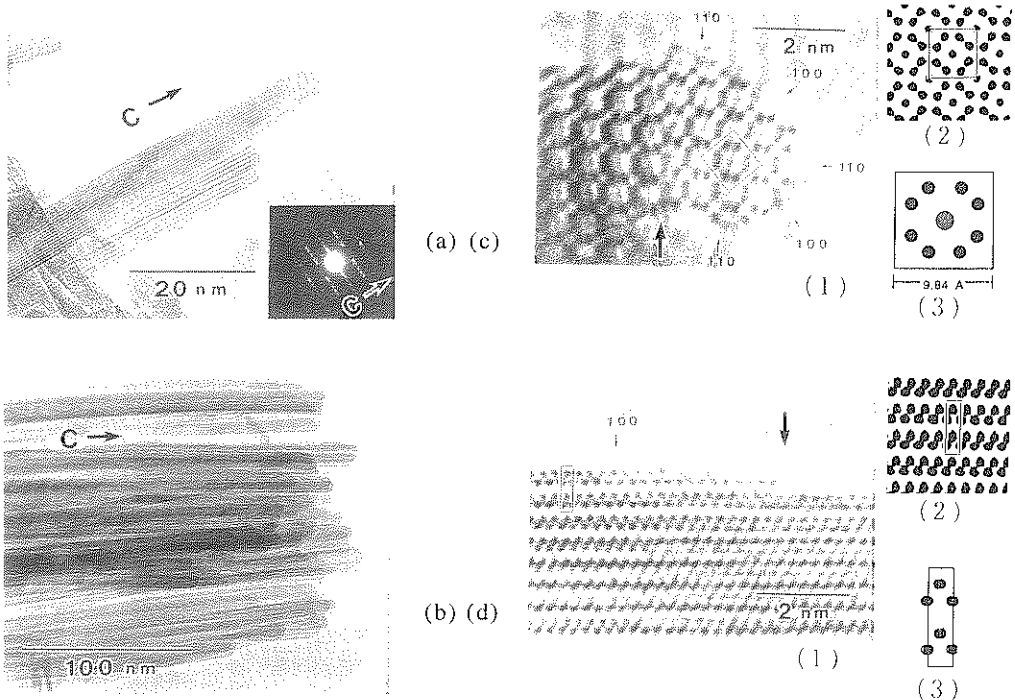
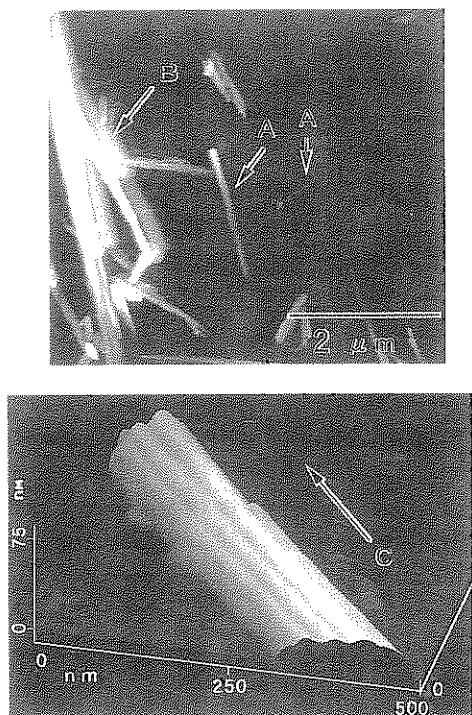


Fig. 2 HRTEM images of  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  fine particle.

(a) The inset shows an electron diffraction pattern. The long axis of this particle is parallel to c-axis of the crystal. (b) This image shows a bunching structure of  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  fine particle. (c) (1) Structure image of a  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  taken with an incident electron beam parallel to [001] direction. The edges of the particle show surface profile image. The arrow indicates planar defect. A unit cell is outlined. (2) Calculated image. A unit cell is outlined. (3) Projected structure model. The full and hatched circles indicate Mn and K atoms, respectively. (d) (1) Structure image of a  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  taken with an incident electron beam parallel to [011] direction. The edge of the particle shows surface profile image. The arrow indicates surface defect on (100) plane. A unit cell is outlined. (2) Calculated image. A unit cell is outlined. (3) Projected structure model. The full circles indicate Mn atoms.

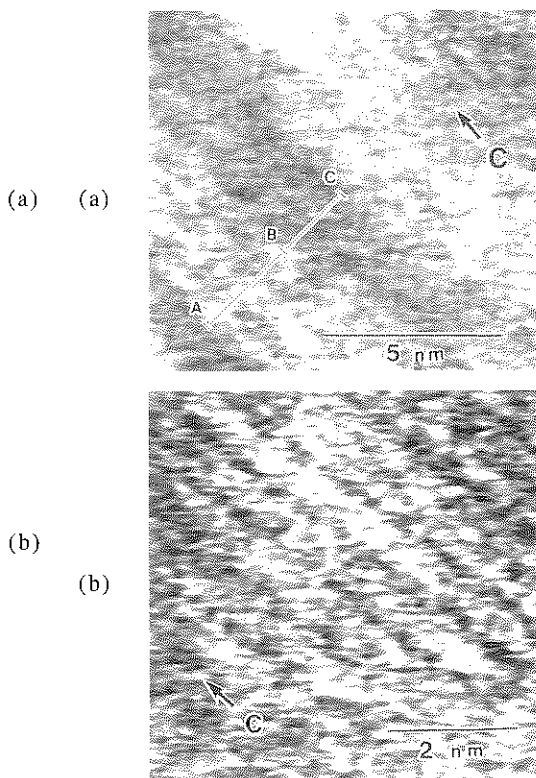


**Fig. 3** AFM images of  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  in powder form affixed to mica.

- (a) Well-isolated particles indicated by arrows (A) give reproducible images.  
 (b) The surface of  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  shows a faceted structure (perspective view).

れる。凝集部の観察では安定な像が得られがたく再現性がなかった。これに対し単分散した針状品の観察では安定な像が再現性よく得られた。へき開後エタノールや水で洗浄したマイカ表面に乗せた試料では安定な像は得られなかった。

Fig. 3 b は Fig. 3 a 中の単分散した針状品の 3 次元像である。 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  針状品表面がファセット状の構造をもつことを示している。さらに、このファセット面を拡大して観察すると Fig. 4 a に示すように C 軸方向に沿った高低差約 0.2~0.3nm 程度の山と谷 (図中 AB と BC で示す明暗の帯) が見られる。さらに、明るく見えている山の部分を拡大すると Fig. 4 b に見られるように畝構造が観察される。さらに、この面を拡大して観察すると、Fig. 5 a に示すように畝の間隔は 0.28nm (図中 AB) と、0.45nm (図中 BC) であることがわかる。さらに各畝は 0.26nm 間隔 (図中 DE) の点列からなっている。また、間隔が 0.28nm の畝 (図中 AB) は高さの異なる列 (高低差はおおよそ 0.03~0.05nm 程度) からなっている。Fig. 5 c の 3 次元像では、1 本の畝が高さの異なる二つ



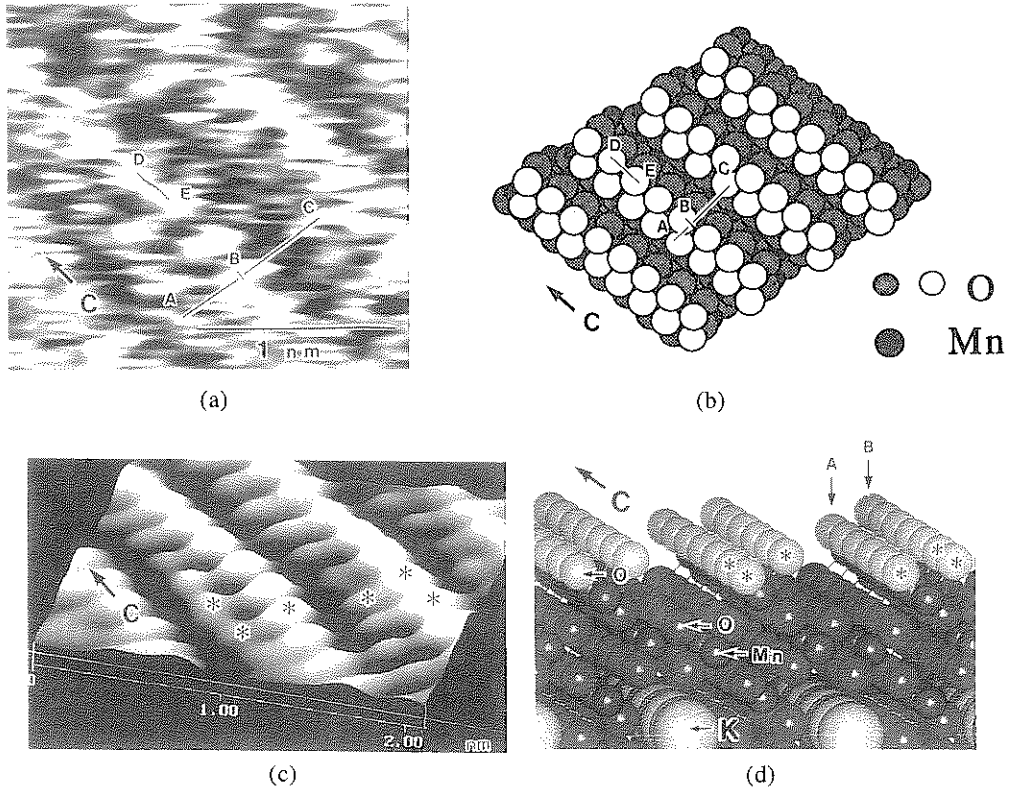
**Fig. 4** AFM images of the facet plane of  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  in powder form.

- (a) The image shows bright (AB) and dark (BC) area parallel to c-axis of the crystal. In the bright area (AB), many lines along to c-axis of the crystal are visible.  
 (b) Image obtained by zooming in on the bright region (AB). The image shows ridge structure.

の列からなることが明確に見られる。これらの像は再現性良く観察されること、スキャン速度と観察位置を変えても同一の像が得られること、さらにスキャン方向の回転に対応して像が回転することなどから、得られた像は粒子の表面構造を示す像であると考えられる。Fig. 5 c の 3 次元像については見やすいように FFT 処理を行ったが、その他のデータについては画像処理は行っていない。

#### 4. 考 察

へき開直後のマイカ表面に単分散した針状品で再現性良く観察できたことは、単分散状態の針状品は探針が接触しても動かないほど十分な強度で固定されていることを示す。水などで洗浄したマイカ表面では安定な像が得



**Fig. 5** Atomic-scale image of the surface of  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  in powder form. (a) The image shows periodicities which agree with structure model of the (110) surface. (b) Structure model of the (110) surface (top view). This model is reproduced from crystallographic data<sup>9)</sup>. Surface oxygens are left unsaturated in this model. (c) Perspective view of (a). (d) Perspective view of (b). The arrow(A) and arrow(B) indicate saturated oxygens and unsaturated oxygens, respectively.

られないことは、その表面では固定化強度が不十分で  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  が採針により“掃かれてしまう”ことを意味する。へき開直後のマイカ表面で固定化される理由として、表面の電荷などの影響が考えられるが現在のところ正確な理由は不明である。

Fig. 3 b に示すように  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  粉体の表面はファセット状の構造をもつことが AFM 観察で明らかとなった。比較的大きな結晶子サイズをもっているにもかかわらず  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  粉体の比表面積が  $123\text{m}^2/\text{g}$  と大きいのは、このようなファセット状構造にも関係があるのかもしれない。HRTEM 観察においては表面のファセット構造はわかりがたく、さらに Fig. 4 a に示したようなファセット面の凹凸はわからない。これは AFM が微細粒子のナノレベルの微細構造を明らかにするうえで優れていることを示し、多くの場合微細粒子からなる実用触媒の表面微細構造の解明に威力を発揮することを示唆している。

このファセット面に見られる畝構造 (Fig. 5 a) の間隔

は、 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  針状晶の側表面 ([001] 面に垂直な面) を構成する結晶面の中で (110) 面の酸素原子配列の間隔 (Fig. 5 b の  $AB=0.26\text{nm}$ ,  $BC=0.50\text{nm}$ ) に近い。さらに、畝中に見られる点列の間隔も酸素原子の間隔 (Fig. 5 b 中の  $DE=0.28\text{nm}$ ) と一致する。この原子像と結晶面の原子間距離の一致から、観測しているファセット面上の明るく見えている部分は (110) 面であり Fig. 5 a は (110) 面上の配位不飽和酸素と 2 個のマンガン原子に架橋した飽和酸素を見ていると考えられる (Fig. 5 b, d)。観察するファセット面を変えても、あるいは他の結晶粒子を観察しても (110) 面に対応した像が高い頻度で得られる。これらは側表面に [110] の面が出ているという HRTEM 観察結果からも支持される。この (110) ファセット面は表面原子間距離がバルク構造から推定される値と良い一致を示すことから、表面再構成は生じていないように思われる。Fig. 2 d の HRTEM 像においても、表面マンガン原子を含めて規則性に変化が見られないことは、表面

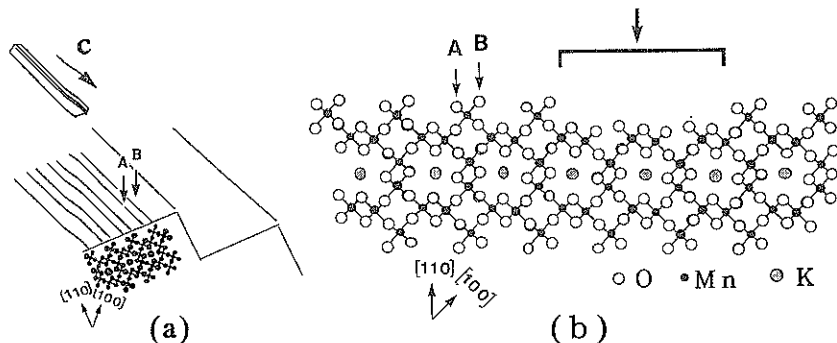


Fig. 6 The surface structure model of  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ .  
 (a) Faceted structure of  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  surface. (b) Surface oxygens(A) and surface OH groups(B) on the (110) surface. The arrow indicates a region corresponding to the dark area(BC) in Fig. 4(a).

の再構成が生じていないことを支持している。 $\alpha$ -二酸化マンガンとは結晶系が異なるものの、同じ遷移金属酸化物である二酸化チタン表面において、不安定面はファセット構造をとるが安定面はバルク構造の終端が再現され再構成が生じていないことが知られている<sup>10)</sup>。このような事実も、二酸化マンガン表面がファセット状の構造をとること、ファセット面はバルク構造終端であり再構成は生じていないという観察結果の妥当性を支持していると考ええる。

Fig. 5 c に示すように間隔 0.28nm (図中 AB) の酸素列に対応する畝は高さの異なる列として見えている。Fig. 5 d の構造モデルに示すように配位不飽和酸素は飽和酸素に比べていくぶん高く、このような不飽和酸素は大気中では水素で終端されているとすると、高いほうの列はバルク (110) 面の表面水酸基列を、低いほうの列はマンガン原子に架橋した飽和酸素の列を見ているのであろうと考えられる。また Fig. 4 a の高低差約 0.2~0.3nm 程度の山と谷はファセット面が 0.2~0.3nm 程度の凹凸をもっていることを示している。明るい山の部分が (110) 面の飽和酸素と配位不飽和酸素を見ていることと、この高低差が O-Mn-O の 1 個分の長さにほぼ等しいことから、暗い谷の部分は山の部分に対応する面から O-Mn-O がとれてできた表面と考えられる (Fig. 6 a 矢印部)。

以上の結果から考えられる  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  の表面微細構造と原子配列を、モデル図として Fig. 6 に示した。

## 5. まとめ

へき開直後のマイカ上に固定化することで  $\alpha$ -二酸化マンガン ( $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ ) 微粒子触媒の AFM 観察に成功し、その表面微細構造と原子配列を初めて明らかにすることができた。表面に見られたファセット状の構造は、 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  を高表面積をもった粒子としている一つの要

因であるとも考えられる。これらファセット面上には (110) 面のバルク構造の飽和酸素・不飽和酸素の配列にはほぼ等しい畝構造が見られた。表面であることを考えると、それぞれ表面酸素と水酸基の列であると推測される。またこのファセット面は 0.2~0.3nm 程度の高低差の凹凸をもつこともわかった。観察結果からは、表面の特異的な再構成は生じておらずバルク構造が再現されているようである。しかしながら今回得られた原子像はまだノイズが多い。表面酸素や水酸基の、より精密な位置解析を目的として現在さらに鮮明な像の観察を試みている。今回の実験で AFM が粉体状の実用触媒の微細構造の解析に有効なことを明らかにすることができた。一般に金属酸化物上の触媒反応において、表面原子の幾何学的配置やキック・ステップなどの局所構造が重要な役割をしているとされる<sup>11)</sup>。酸化反応や水和反応の活性サイト、あるいは活性向上・劣化抑制を目的とする添加成分のイオン交換サイトと考えられる表面水酸基や酸素原子の幾何学的配置に関する知見は、反応機構の解明および活性・寿命などの触媒性能向上につながるものとして興味をもたれる。今回得られた知見を基に研究の最終的な目標である触媒性能と構造の相関性の解明をめざし、今後は反応中の表面構造変化の観察などを展開する予定である。

## 謝 辞

AFM 観察にあたり多大なるご協力をいただいた株式会社東陽テクニカ宮澤節子氏と、さまざまなアドバイスをいただいたセイコー電子工業株式会社繁野雅次氏に感謝いたします。

## 文 献

- 1) G. Binnig, C. F. Quate and C. H. Gerber : *Phys. Rev. Lett.* **12**, 930 (1986).
- 2) a) M. L. Occelli, B. Drake and S. A. C. Gould : *J. Catal.* **142**, 337 (1993). b) M. L. Occelli and S. A. C. Gould : *Chemtech* **24** (1994).
- 3) a) H. Lindgreen, J. Garnaes, F. Besenbacher, E. Laegsgaard and I. Stensgaard : *Clay Miner.* **27**, 331 (1992). b) L. M. Spirko and W. J. Lnadis : *Analyst* **119**, 1935 (1994). c) G. Friedbacher, P. K. Hansma, E. Ramli and G. D. Stucky : *Science* **253**, 1261 (1991). d) 中野 寧, 杉山和夫, 竹内 康, 松田常雄 : *表面科学* **14**, 342 (1993).
- 4) F. Kapteijin, A. D. Van Langeveld, J. A. Moulijin, A. Andrei, M. A. Vuurman, A. M. Turek, J. M. Jehng and I. E. Wachs : *J. Catal.* **150**, 94 (1994) and references therein.
- 5) a) L. R. Haefel and H. J. Young : *Ind. Eng. Chem. Prog. Res. Develop.* **11**, 365 (1972). b) Twang-Ting Liu, Mei-Hsiu Shih, Hsiau-Wen Huang and Chia-Juei Hu : *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **715** (1988). c) M. J. Cook, E. J. Forbes and G. M. Khan : *Chem. Commun.* **121** (1966). d) H. Miura, K. Sugiyama, S. Kawakami, T. Aoyama and T. Matsuda : *Chem. Lett.* **183** (1982). e) K. Sugiyama, H. Miura, Y. Nakano, H. Sekiwa and T. Matsuda : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 2983 (1986).
- 6) J. E. Post, R. Von Dreele and P. Buseck : *Acta Cryst.* **B38**, 1056 (1982).
- 7) D. R. Merriell and C. C. Scalione : *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1982 (1921).
- 8) 堀内繁雄 : “高分解能電子顕微鏡” (共立出版, 1988).
- 9) V. J. Fanchon, E. Strobel and P. D. Tran-Qui : *Acta Cryst.* **B**, 162 (1986).
- 10) V. E. Henrich and P. A. Cox : “The Surface Science of Metal Oxides” (Cambridge University Press 1994); H. Onishi and Y. Iwasawa : *Surf. Sci.* **313**, L783 (1994).
- 11) 清山哲郎 : “金属酸化物とその触媒作用 無機化学的アプローチ” (講談社サイエンティフィク, 1985).