

《解 説》

# 原子間力顕微鏡(AFM)による ゼオライトの表面形態観察と構造解析

小宮山 政 晴

山梨大学教育学部化学教室

原子間力顕微鏡 (AFM) による天然ゼオライト 6 種類の表面観察例を紹介した。これらはいずれも原子レベルに近い分解能を達成しているが、得られた像の解釈には議論がある。空気中および種々の液体中での観察結果から、吸着も含めてこれら天然ゼオライトの表面構造について考察した。

## 1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (STM) およびそれから派生した原子間力顕微鏡 (AFM) などの種々の走査プローブ顕微鏡 (SPM) は、測定雰囲気を選ばずに高分解能で表面凹凸像を観測できるという特異な性能を有している。SPM によれば試料によっては容易に原子像を観察できるため、特に表面科学の分野で活発な研究が展開されてきた。

図 1<sup>1)</sup> に示すように、SPM は基本的には鋭い探針の先端で試料の表面をなぞるタイプの顕微鏡である。探針の移動にはピエゾ素子を用いている。現在では圧電定数 1 nm/V 程度のピエゾ素子が市販されているため、探針の位置を 1/100 nm 以下の精度で制御するのはさほど難しくない。これが、SPM が電子顕微鏡のようなレンズ系もない簡便な装置で原子分解能を達成できる一つの理由である。より広い領域の観察には、圧電定数の大きなピエゾ素子を用いればよい。現在市販の SPM では 100 μm 程度までの観察が可能なピエゾ素子も使用されている。

さて、このようにして試料表面の凹凸を測定するには、試料表面に対する針の相対位置を正確に知る必要がある。これは探針と試料表面との間の距離に敏感な物理量の検出によって行われており、この検出物理量の種類によって種々の SPM が開発されている。これを表 1 にまとめた。SPM の種類により観察可能な試料系が異なることがわかる。本稿でとりあげるゼオライトは導電性を有しないため、STM による表面観察は不可能で、AFM による観察が行われている。

AFM はその発表以来いくつかの方法が開発されてきたが、現在主流となっているのは図 2<sup>2)</sup> に示すようなもので、カンチレバーとよばれる探針とてことを一体化したものの脊にレーザー光をあて、試料-針間の原子間力によるカンチレバーのたわみがなくなるように試料-探針間距離を調節しながら XY 方向に走査して試料の表面凹凸像を得る。STM 同様種々の試料で原子分解能が達成されている。以下これまでに報告された AFM によるゼオライトの観

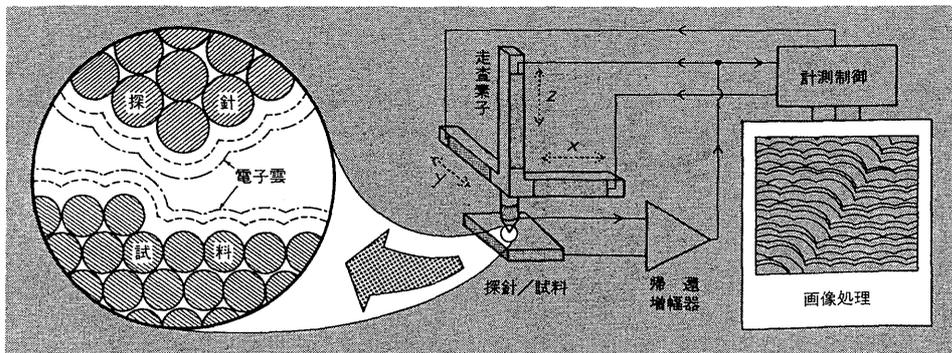
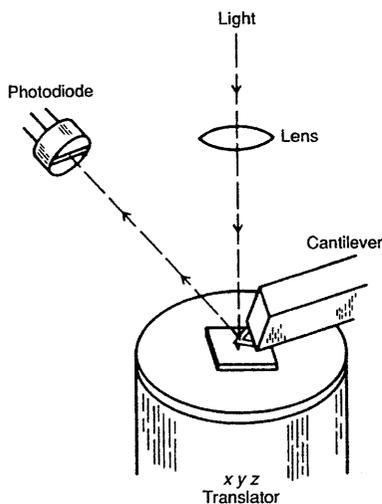


図 1 SPM の基本構造<sup>1)</sup>

表1 走査プローブ顕微鏡SPMの分類

装置	検出物理量	対象試料系
走査型トンネル顕微鏡 STM (Scanning Tunneling Microscope)	トンネル電流	導電体
原子間力顕微鏡 AFM (Atomic Force Microscope)	原子間力	限定なし
磁気力顕微鏡 MFM (Magnetic Force Microscope)	磁気力	磁性体
摩擦力顕微鏡 FFM (Frictional Force Microscope)	摩擦力	限定なし
バリスティック電子放射顕微鏡 BEEM (Ballistic Electron Emission Microscope)	トンネル電流	金属/半導体 界面
走査型近接視野光学顕微鏡 SNOM (Scanning Near-field Optical Microscope)	トンネル電流 +光	限定なし
走査型イオン伝導顕微鏡 SICM (Scanning Ion Conductance Microscope)	イオン電流	水溶液中

(注：主要なものだけをまとめた。これ以外にも相当数のSPMが開発されている。  
点線の上側は現在一般に市販されているものである。)

図2 AFMの基本構造<sup>2)</sup>

察例をまとめて紹介する。

## 2. 試料の形態と調製

SPMでは装置の構造と取り扱いが比較的簡単である(我々の研究室ではSTMによるグラファイト原子像の観察は卒論学生が装置に習熟するために与える最初の仕事である)ため、適切な試料調製が研究の成否を分けることが多い。前記のSPMの原理からして、ふわふわな粉体や探針に引きずられてしまうような柔らかい物体が測定対象として難しいことは容易に想像できる。ゼオライト等に関しては次

の2種類の試料形態の観察が報告されている。

### 2.1 天然ゼオライト結晶

粉末が難しければ大きな多結晶または単結晶体をというのは当然の帰結であるが、ゼオライトの場合SPM観察に使用できるような人工の大きな結晶は知られていない。そこで天然のゼオライト結晶がAFM観察に用いられている。クリノプロライト<sup>2)</sup>、スコレサイト<sup>3)</sup>、フォージャサイト<sup>3)</sup>、スティルバイト<sup>3, 4)</sup>、シャバサイト<sup>4)</sup>、ヒューランダイト<sup>4, 5)</sup>が、水中<sup>2)</sup>、アルコール中<sup>2)</sup>、電解質溶液中<sup>2, 3)</sup>、空气中<sup>3~6)</sup>で観察されている。液体中での観察例が多いのは、一般に液体中の方がAFM観察が安定していて容易であることによるものであろう。

### 2.2 天然粉末

天然の粉末をAFM観察したという報告が一報だけある<sup>6)</sup>。試料は層状粘土鉱物(モンモリロナイトおよびイライト)で、粉末を濃い水懸濁液にしてステンレス板またはマイラーフィルム上に塗布し、乾燥させたものを試料としている。この場合には粉末粒子間に水分が残り、その表面張力によって粉末が相互に固定されているのではないかと推測される。

### 3. 天然ゼオライトのAFM観察像

本稿で紹介するゼオライトのAFM観察像はいずれも原子サイズに近い分解能を達成している。多くの場合得られた像を二次元フーリエ変換して得た周期性はX線回折による構造パラメータと1割程度の

誤差内で一致しているが、観察された構造の解釈にはいくつかあり、シリケートまたはアルミネートの四面体構造が一つの点として見えているとするもの、SiまたはAlに結合している表面水酸基が見えているとするもの、また酸素環が全体として一つの点に結像しているとするものがある。いずれの場合も後述するように表面の吸着物との関係が明確ではないため、現在のところいずれが正しいかの判断は難しい。以下ゼオライトの種類ごとにAFM観察結果を列記する。

### 3.1 クリノプチロライト

クリノプチロライトは最も早くにAFM観察されたゼオライトである。図3<sup>2)</sup>Aはこのゼオライトの(010)面の結晶構造をシリケートおよびアルミネートの四面体構造を単位として示したものである。Bはこの面の純水中でのAFM像で、右上に結晶構造

図が挿入してある。このAFM像からは白い点が何に相当するのか判別しがたいが、著者らは各四面体構造が解像されたものとしている。

なお類似の物質として石英ガラス表面でシリケートの四面体構造をAFM観察したという報告<sup>7)</sup>がある。

### 3.2 スコレサイト

図4<sup>3)</sup>にスコレサイト(001)面の構造(左)とその空気中でのAFM像(右)を示した。いずれも単位胞を実線で示してある。この場合もクリノプチロライト同様白い点として観察されているのはシリケートおよびアルミネートの四面体構造であるとしている。この像は図3のクリノプチロライトに比べて分解能が高く、結晶構造との対応がより明瞭であるように見受けられる。

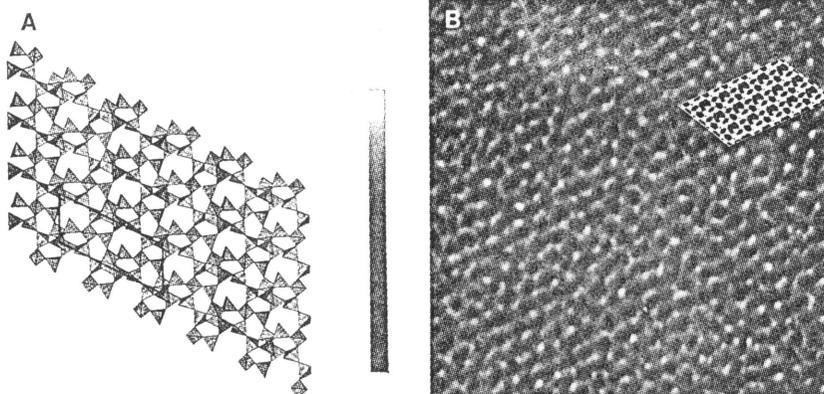


図3 クリノプチロライト(010)面の結晶構造図(A)とその純水中AFM像(B)<sup>2)</sup>  
B図の観察領域は16.7 nm×16.7 nm。B図右上には結晶構造図が挿入してある。

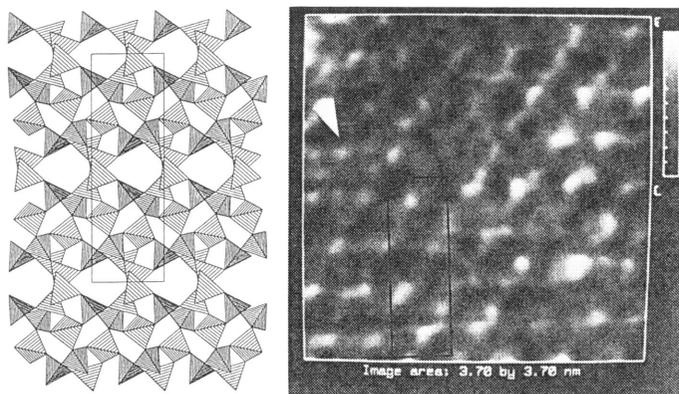


図4 スコレサイト(001)面の結晶構造(左)とその空気中AFM像(右)<sup>3)</sup>  
いずれの図にも単位胞を実線で示してある。AFM図の観察領域は3.7 nm×3.7 nm。

### 3.3 スティルバイト

図5<sup>3)</sup>は0.1M NaOH中で測定したスティルバイト(010)面の広領域像(左)と高分解能像(右)である。広領域像には天然スティルバイトに特有とされる“束状”構造がテラスの積重なりとして観察されている。右図はこのようなテラスの一つの高分解能像で、ここでも観察されているのは各四面体構造であるとしている。図中に酸素6員環の細孔部分を結んだ単位胞三つを実線で示してある。

### 3.4 フォージャサイトおよびシャバサイト

フォージャサイト(111)面<sup>3)</sup>およびシャバサイト劈解面<sup>4)</sup>の観察が試みられているが、結晶構造と比較できるような像は現在のところ得られていない。

### 3.5 ヒューランダイト

図6<sup>5)</sup>は0.1M NaOH中でのヒューランダイト(010)面の広領域(左)および高分解能(右)AFM像である。広領域像から観察表面はステップの多い構造であることがわかる。高分解能像にはノイズが目

立つが明らかな周期性が見受けられ、これは図中に単位胞を示したようにa, c軸からなる面と考えることができる。ここで見られている白い点をSiおよびAl原子上の表面水酸基と考えて二次元フーリエ変換から求めたこの単位胞の大きさはバルクに比べて1~2割ほど大きく、著者らはこれを一種の表面再構成のためであると考えている。

クリノプロクロライトとヒューランダイトはいずれも単斜晶系に属し格子定数もほとんど等しいが、図3と図6のAFM像(いずれも(010)面を見ている)が互いに類似しているかどうかには議論の余地がありそうである。さらに我々もヒューランダイト劈解面の空气中AFM観察を試みており、6回対称に近い明瞭な周期構造を得ているが、これらの結果とは必ずしも一致していない。これらいくつかの理由は現在のところ明らかではないが、表面吸着物の影響(後述)およびAFM測定荷重やダブルチップによる原子像反転の可能性<sup>8)</sup>も含めて検討が必要であろう。

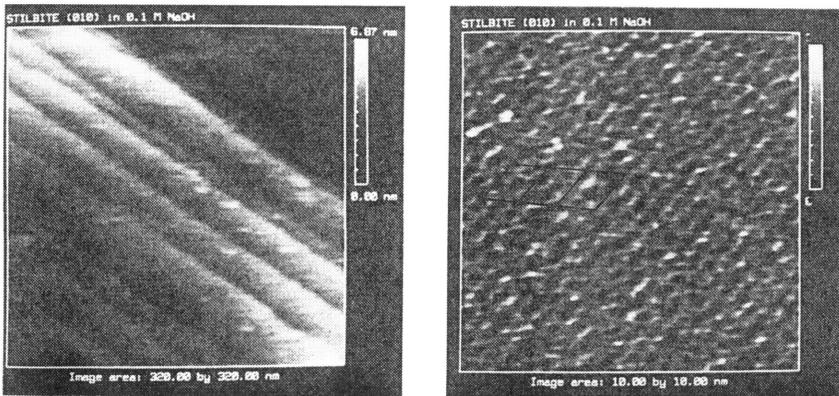


図5 0.1M NaOH中でのスティルバイト(010)面の広領域(左)および高分解能(右)AFM像<sup>3)</sup>  
広領域像は320nm×320nm, 高分解能は10nm×10nm。高分解能像中には単位胞3つが実線で示してある。

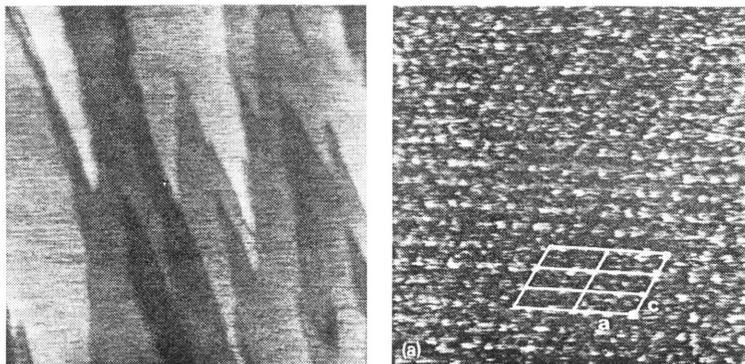


図6 0.1M NaOH中でのヒューランダイト(010)面の広領域(左)および高分解能(右)AFM像<sup>5)</sup>  
広領域像は1μm×1μm, 高分解能像は12.5nm×12.5nm。高分解能像には単位胞6つが記入してある。

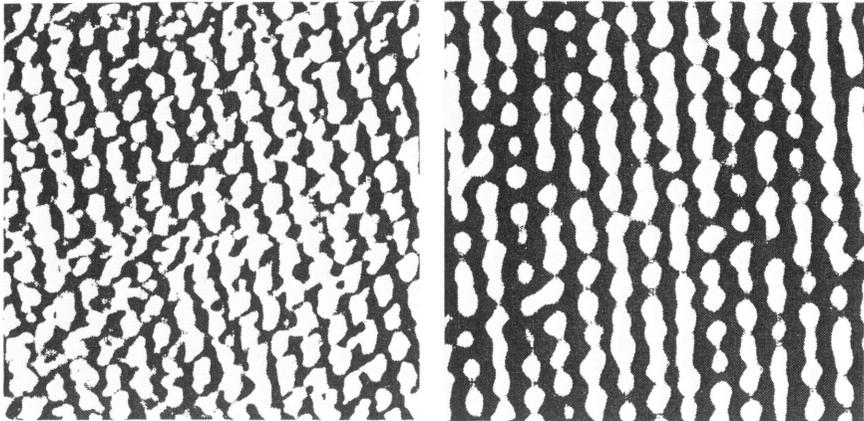


図7 Na置換したモンモリロナイト(左)およびイライト(右)の空气中AFM像<sup>6)</sup>  
 観察領域はいずれも 6.6 nm×6.6 nm。

3.7 層状粘土鉱物 (モンモリロナイトおよびイライト)

図7<sup>6)</sup>はNa置換したモンモリロナイト(左)およびイライト(右)の空气中AFM像である。これまでの試料と異なりこの両者は粉末の形態で観察されている。いずれの像も6回対称の周期構造が見られる。著者らはこれを表面シロキサン酸素イオン6個からなるリング(図8<sup>6)</sup>)が一つの点として見えているものとしている。この解釈によれば探針は実際に原子のある位置ではなくそれによって囲まれた中央部で最も斥力を受けていることになるが、それに関する説明はない。この場合も表面吸着物の影響と測定荷重による原子像反転の可能性を考慮して解釈する必要があるかも知れない。

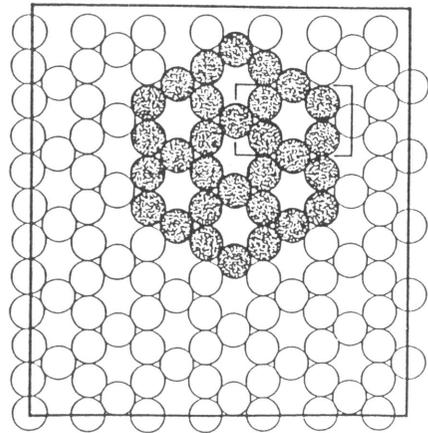


図8 2:1粘土鉱物基底面の酸素イオン配列<sup>6)</sup>

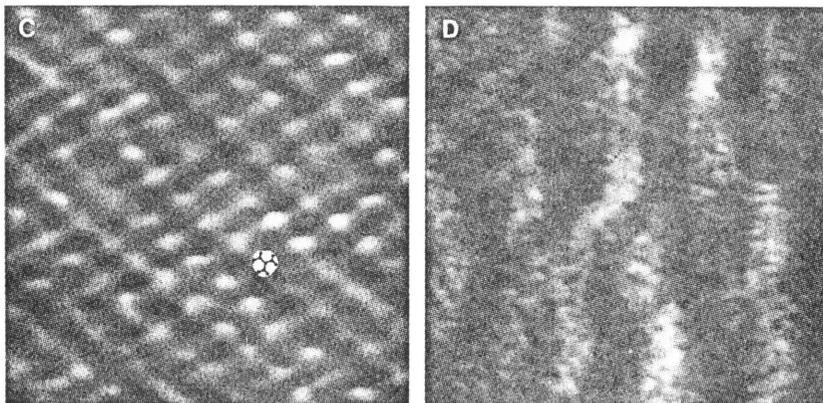


図9 tert-ブタノール中(左)および tert-ブチルアンモニウム水溶液中(右)でのクリノプチロライト表面のAFM像<sup>2)</sup>  
 左図は 8.35 nm×8.35 nm, 右図は 16.7 nm×16.7 nm。

#### 4. ゼオライト表面への分子の吸着とナノ加工

クリノプロチロライト表面を異なる液体中で観察した例が報告されている。図9<sup>2)</sup>がそれで、左はtert-ブタノール中、右はtert-ブチルアンモニウム水溶液中でのAFM像である。これを図3の純水中での像と比較すると明らかな違いが見られる。著者らはこれを表面吸着物のためであるとし、図9(左)ではtert-ブタノール1分子が水酸基を8員環中に挿入して吸着した場合に相当する周期配列構造(図中に分子1個のC-O軸投影図が記してある)が、また図9(右)ではtert-ブチルアンモニウムカチオンのクラスターが観察されたものとしている。

図9のデータについては表面再構成のためではないかという指摘<sup>5)</sup>もあるが、このようなデータを見ると、水中観察はもとより空气中観察においても表面に強く吸着された水分子(たぶん下地のゼオライト構造に対応した周期構造をしているものと予想される)はAFMで観察されていないのかどうか気になるところである。上記いくつかの研究における像解釈の違いの原因の一つはこのようなところにあるのかも知れない。

文献<sup>2)</sup>の著者らはさらに、図9(右)に示したtert-ブチルアンモニウムカチオン吸着表面に探針で強い力を加えて図10に見られるような“x”という文字を書いている。このような構造生成の機構についての詳しい説明はないが、新しいバイオセンサー作成の方法になり得るものとしている。

#### 引用文献

- 1) 小野雅俊, 化学, **45**, 666 (1990).
- 2) A. L. Weisenhorn, J. E. MacDougall, S. A. C. Gould,

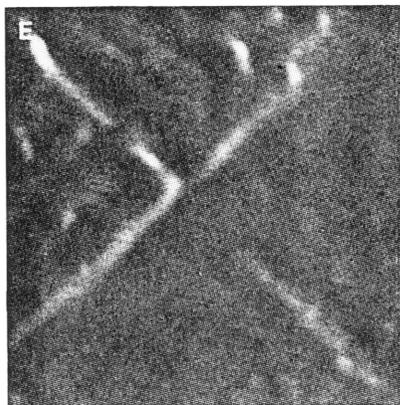


図10 tert-ブチルアンモニウムカチオンが吸着したクリノプロチロライト表面に探針で強い力を加えて“書いた”文字“x”のAFM像<sup>2)</sup>

観察領域 550 nm × 550 nm。

- S. D. Cox, W. S. Wise, J. Massie, P. Maivald, V. B. Elings, G. D. Stucky and P. K. Hansma, *Science*, **247**, 1330 (1990).
- 3) J. E. MacDougall, S. D. Cox, G. D. Stucky, A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma and W. S. Wise, *Zeolites*, **11**, 429 (1990).
- 4) 小宮山政晴他, 未発表データ。
- 5) L. Scandella, N. Kruse and R. Prins, *Surf. Sci. Lett.*, **281**, L331 (1993).
- 6) H. Hartman, G. Sposito, A. Yang, S. Manne, S. A. C. Gould and P. K. Hansma, *Clays Clay Mineral.*, **38**, 337 (1990).
- 7) H. Heinzelman, E. Meyer, P. Grutter, H.-R. Hidber, L. Rosenthaler and H.-J. Guntherodt, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 275 (1988).
- 8) F. Ohnesorge and G. Binnig, *Science*, **260**, 1451 (1993).

### Surface Observation and Structural Characterization of Zeolites by Atomic Force Microscopy

Masaharu KOMIYAMA

Department of Chemistry, Yamanashi University

Reports on surface observations of six natural zeolites by atomic force microscopy (AFM) were reviewed. All these works appear to have achieved atomistic resolution, although there seems to be some controversy as to the interpretation of the AFM images obtained. The surface structures of these natural zeolites, including the ones possibly caused by adsorption, were discussed in light of the AFM images obtained under various liquids as well as under ambient conditions.

Key words: Zeolite, Atomic force microscope, Surface structure, Adsorption.