

令和元年5月28日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03814

研究課題名(和文) 活性サイト原子分解能イメージング顕微鏡の開発

研究課題名(英文) Development of Active Site Atomic Resolution Microscopy

研究代表者

尾張 真則 (OWARI, Masanori)

東京大学・環境安全研究センター・教授

研究者番号：70160950

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体表面触媒反応の活性サイトを特定し、その原子配列を決定することを目指して、アトムプローブ顕微鏡と電界イオン顕微鏡の原理に基づき原子分解能で表面反応を観察し表面下の原子構造を解析できる「活性サイト原子分解能イメージング顕微鏡(Active Site Atomic Resolution Microscopy: ASARM)」の開発研究を行った。原子配列を特定してある白金表面で残留水素が雰囲気酸素により酸化される反応について、活性サイトの二次元分布を観察することに成功し、高指数面の反応活性が高いことを示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

白金は酸化還元触媒として広く用いられている。しかし、触媒反応がどのような原子並びの部分で進行するのかを特定することは容易ではない。本研究では、直接表面原子像を観察できる電界イオン顕微鏡と、個々の原子の種類を特定できるアトムプローブ顕微鏡を組み合わせることで、反応が起こる場所を特定し、その原子並びを解析する手法の開発を行った。これにより、固体表面触媒反応への理解が深まるばかりでなく、新しい高性能触媒設計の指針を与えることが可能となった。

研究成果の概要(英文)：Aiming to determine active sites of solid surface catalytic reactions and to clarify their atomic arrangement of the catalyst surface, development research of "Active Site Atomic Resolution Microscopy: ASARM" was performed. Its basic concept was the combination of Field Ion Microscope for the active site determination and Atom Probe Microscopy for the atomic arrangement determination. On the atomically defined Pt surface, distribution of active sites for oxidation reaction of residual hydrogen by introduced oxygen was successfully observed. From the results high index planes were shown to have higher catalytic activity.

研究分野：マイクロ・ナノ材料分析学

キーワード：アトムプローブ顕微鏡 活性サイト 原子分解能

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

固体表面触媒反応は固体表面の特定の原子配列部分(活性サイト)において進行すると広く信じられている。活性サイトの構造を明らかにすることができれば、触媒機構の解明のみならず、特定の反応に適した原子配列を設計することが可能となり、物質変換に革命の変革をもたらすこととなる。これまで様々な手法を用いて活性サイトの分布や構造を明らかにすることが試みられてきたが、活性サイトをキャラクタライズするための部分的情報が得られるものの、活性サイトの全体像をイメージすることはいまだ実現していない。

### 2. 研究の目的

本研究は、活性サイトの構造を原子レベルで特定できる手法を新たに開発し、物質変換技術に新しい風を吹き込むことを目的とした。活性サイトのキャラクタリゼーションは、反応が進行していることを検出する機能、その活性サイトの位置を原子レベル分解能で特定する機能、その部分の原子配列を元素情報を伴って観察する機能を複合化することにより実現できると考えられた。本研究では、原子レベル空間分解能を有する電界イオン顕微鏡(FIM)と放出されるイオンを同定し、かつ三次元原子配列を再構築可能なアトムプローブ顕微鏡(APT)に着目し、その実現を目指した。

### 3. 研究の方法

(1) 反応ガス導入機構の製作:既設のFIM-APT装置に触媒反応を行わせる反応ガスを導入するための機構を新たに製作して組み入れた。装置の内部は超高真空であり、ヘリウム冷凍機のコールドヘッドもあるため、試料のごく近傍からガスを噴射し、直近に真空ポンプを設置することにより、装置内全体の圧力上昇を可能な限り少なくした。

(2) 試料温度の制御:触媒反応は温度に敏感であるため、ヘリウム冷凍機の運転を停止してからの時間の関数として試料ホルダーの温度変化を測定した。この結果を試料温度の推定に用いた。

(3) 白金表面の触媒反応の観測:[111]方向の白金線を電解研磨後収束イオンビームで整形し、真空中で電界蒸発を繰り返すことにより先端曲率半径40nm程度の針状試料を作製した。この試料に対し、He-FIMによる原子配列観察、残留水素の電界イオン化質量分析を行った後、 $O_2$ ガスを導入して60Kから210Kの温度範囲で酸化反応を観測した。

### 4. 研究成果

(1) He-FIMにより観察した試料先端の像を図1に示す。白金の表面原子配列が明瞭に観察され、数多くの結晶面の位置を決定することができた。 $\langle 111 \rangle$ 極と $\langle 131 \rangle$ 極の間に観察される原子列の数から試料先端の曲率半径が約40nmであることが求められた。また、この曲率半径と試料への印加電圧から、試料表面の電界強度を算出することができる。この試料に対して、以下の実験を行った。

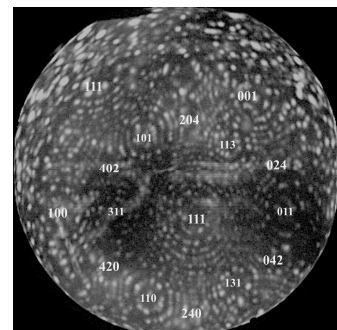


図1. 白金針状試料のHe-FIM像  
試料温度:60K、印加電圧:8.6kV、  
He分圧:  $10^{-5}$ Pa .

(2) 超高真空下で試料に高電圧を印加し、さらにパルスレーザーを照射することによりレーザーパルスに同期して放出される水素イオンの飛行時間型質量スペクトルを測定した。図2に異なる電界強度における質量スペクトルを示す。 $H_2^+$

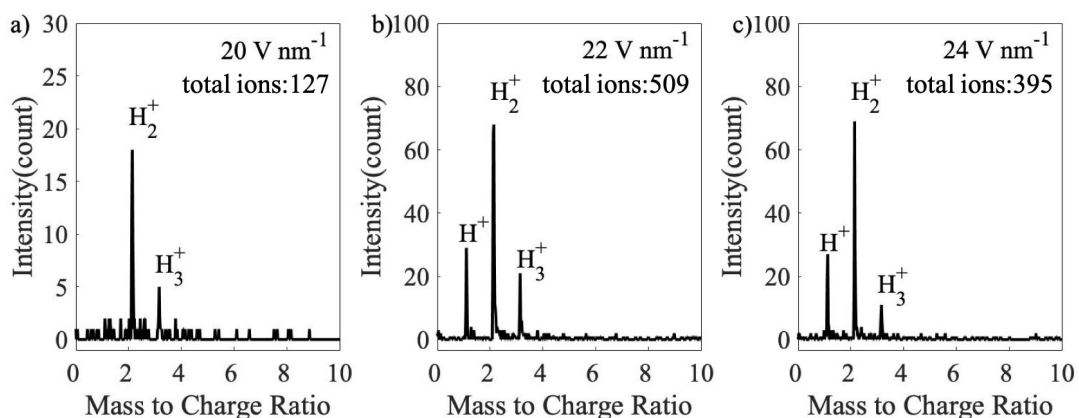


図2. 残留水素に由来するイオンの質量スペクトル  
試料温度:60K、残留ガス圧力:  $10^{-8}$ Pa、レーザーパワー:2.5nJ/pulse .

と  $H_3^+$  は比較的低い電界強度から現れているが、 $H^+$  は電界強度を高くすることで現れ始めた。いずれにしても、 $H_2^+$  が常に最も強く観測されている。水素の起源としては超高真空中の主たる残留ガスである  $H_2$  と白金中に吸蔵されている  $H$  の二通りが考えられる。 $H^+$  は  $H_2^+$  が  $H$  と  $H^+$  に開裂したか、表面の原子状水素が直接イオン化することにより生成したと考えられる。 $H_3^+$  は  $H_2$  に  $H^+$  が付加したものであると考えられる。

(3) 白金表面での残留水素と吸着酸素の反応を調べるため、 $O_2$  ガスを導入し、さまざまな試料温度で観測された質量スペクトルを図3に示す。イオン化トリガーには電圧パルスを用いた。60Kにおいては $O_2^+$ のみが観測され、この温度では酸化反応は進行しないことが示された。135Kに昇温すると $H_2O^+$ ピークが出現し、残留水素の酸化が起こっていることが示された。さらに昇温すると $H_3O^+$ と $O^+$ が出現し、 $H_2O$ に $H^+$ が付加する反応と $O_2$ の解離反応も起こることが示された。また、 $O_2^+$ に対する( $H_2O^+ + H_3O^+$ )の比が大きくなることも示された。これらの結果から、酸化反応が進行するためにはある程度以上の温度が必要であること、温度上昇とともに反応が加速されることがわかった。

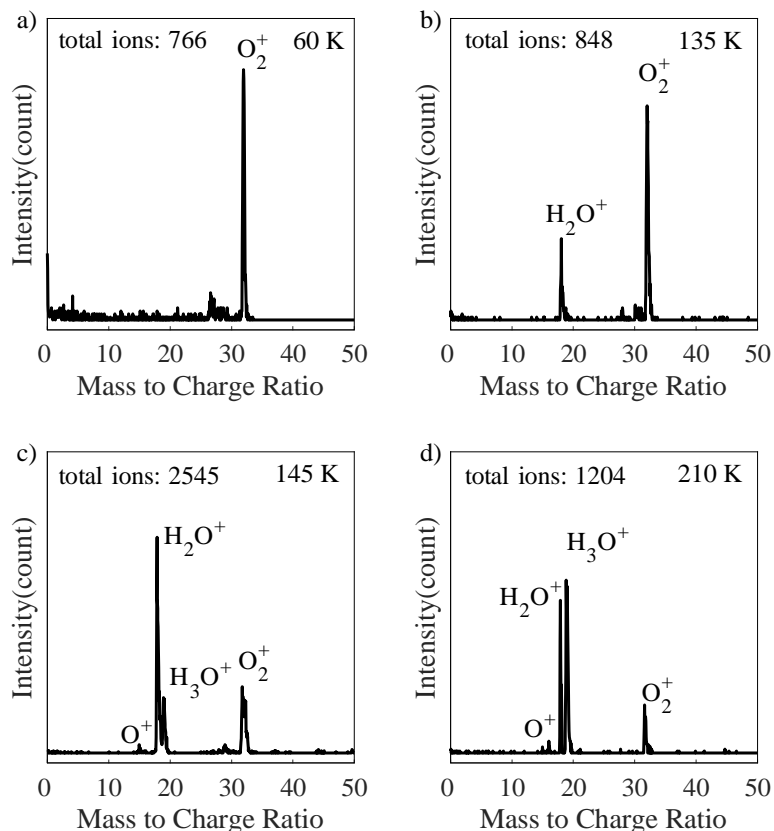


図3. 異なる温度における放出イオンの質量スペクトル  
酸素分圧： $10^{-5}$ Pa、印加電圧：約5kV、トリガーパルス電圧：1kV.

(4) 白金表面での残留水素の酸化反応の際放出される主要なイオンについて、APT測定を行った。図4に結果を示す。すべての像は図1のFIM像を取得した試料について、残留水素の酸化反応を行いながら同時に取得したものである。

{111}面付近からは $H_2O^+$ はほとんど検出されていない一方で、{240}面からは高い強度で $H_2O^+$ が検出されている。 $H_3O^+$ についても、{111}面における強度は他の領域と比べ非常に低いことがわかる。このことから、 $H_2O^+$ と $H_3O^+$ の生成に関しては、{240}や{113}などの{111}を取り囲んでいる面が高い触媒活性を持っていることが示された。fcc構造をとる白金の表面原子配列構造(図5)を見ると、{111}面は原子が密に並び、平坦な面となっているが、{240}面は原子密度が低く、でこぼこした面となっていることがわかる。このことが触媒活性と関係していると考えられる。

(5) 以上、本研究で製作した装置により表面原子配列を特定した試料に対して表面触媒反応を行わせ、活性の高い領域を特定することができるようになった。単体金属触媒については、この手法は活性サイトの特定にきわめて有効であると言える。一方、複数元素が混在する触媒については活性サイトを特定したうえでその部分の、元素を識別したうえでの原子配列の特定を行う必要がある。本研究ではそこまでたどり着くことはできなかったが、本研究の成果を元にさらに研究を進めることで、近い将来幅広い触媒材料に対して活性サイトのキャラクタリゼーションが可能となることが期待される。

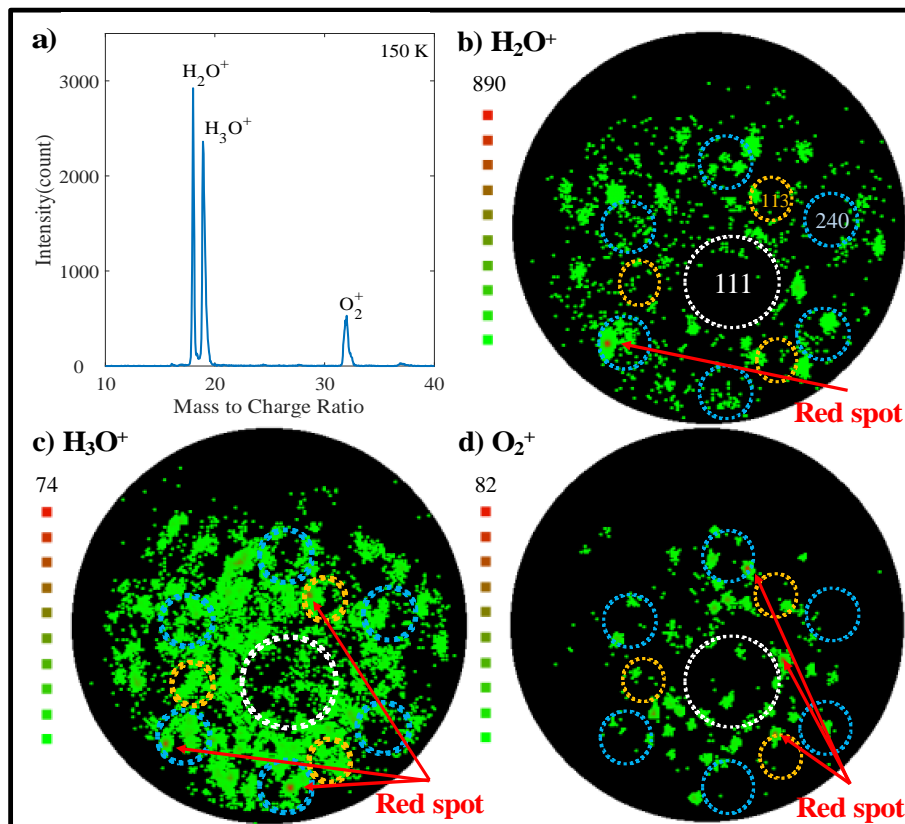


図4．放出イオンのアトムプローブ測定結果

a)質量スペクトル．b)H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>分布．c)H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>分布．d)O<sub>2</sub><sup>+</sup>分布．

試料温度：150K、酸素分圧：10<sup>-5</sup>Pa、印加電圧：2.5kV、トリガーパルス電圧：0.4kV、画素数：200×200．色は各イオンの画素あたりのカウント数を表す．黒を0、最大カウントを赤とし、10階調で表示．

b)～d)の破線丸は、白、青、橙がそれぞれ{111}、{240}、{113}面を示す．

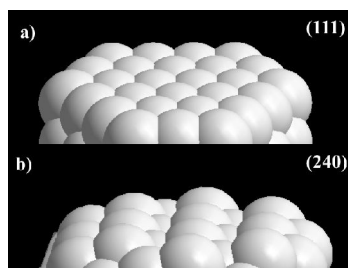


図5．白金結晶面の原子配列模型  
a)(111)面．b)(240)面．

## 5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

Sunwei Chen, Takumi Suzuki, Bunbunoshin Tomiyasu, Masanori Owari, The interaction of O<sub>2</sub> and residual H on Pt surface studied by field ion microscopy and in-situ surface atom probe, Journal of Surface Analysis, 査読有, 26, 1-8 (2019).

So-Hee Kang, Kohei Matsumura, Takeki Azuma, Bunbunoshin Tomiyasu, Masanori Owari, Angular distribution of sputtered particles in shave-off section processing with SDTrimSP, Journal of Surface Analysis, 査読有, 25, 165-171 (2019).

Yuto Takagi, So-Hee Kang, Kohei Matsumura, Takeki Azuma, Bunbunoshin Tomiyasu, Masanori Owari, Emission Trajectory Calculation of Ions from the Shave-off Cross Section for Realization of 3D Shave-off Method, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有, 16, 324-328 (2018).

So-Hee Kang, Yun Kim, Bunbunoshin Tomiyasu, Masanori Owari, Influence of the Shave-off Scan Speed on the Cross-Sectional Shape, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 査読有, 16, 214-217 (2018).

Yun Kim, Masanori Owari, Study of the Ionization in a Field Ion Microscope Using Pulsed-Laser, 査読有, 16, 190-192 (2018).

S.-H. Kang, M. Furushima, H. Asakura, A. Habib, Y. Kim, B. Tomiyasu, M. Owari, Analysis

of the Shape of Cross Sections Developed under Shave-off Condition Sputtering, Journal of Surface Analysis, 査読有, 24, 164-166 (2017).

A. Habib, H. Asakura, M. Furushima, S.-H. Kang, Y. Kim, B. Tomiyasu, M. Owari, Angular Distribution of Secondary Ions under FIB-Shave-off Condition toward Development of Three-Dimensional Secondary Ion Image System, Journal of Surface Analysis, 査読有, 24, 159-163 (2017).

[学会発表](計6件)

S-Hee Kang, Takeki Azuma, Kohei Matumura, Bunbunoshin Tomiyasu, Masanori Owari, Angular distribution of sputtered particles in shave-off section processing, 2018年度実用表面分析講演会 (2018).

松村康平, 姜 少熙, 富安文武乃進, 尾張真則, 三次元 Shave-off SIMS の実現に向けた二次イオン光学系の開発, 2018年度実用表面分析講演会 (2018).

江川卓也, 金 潤, 鈴木匠, 尾張真則, アトムプローブ装置を利用した触媒表面観察に関する研究, 2017年度実用表面分析講演会 (2017) (招待講演).

T. Egawa, Y. Kim, T. Suzuki, M. Owari, Observation of the Gas Adsorption on the Surface of Catalytic Materials by Atom Probe Tomography, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17 (2017).

Y. Takagi, S. Kang, K. Matsumura, T. Azuma, B. Tomiyasu, M. Owari, Emission trajectory calculation of ions from the Shave-off cross section for realization of 3D Shave-off method, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17 (2017).

Yun Kim, Yutaro Hirai, Masanori Owari, Study on the time difference of the field evaporation between the shadow and the irradiated sides in laser-triggered APT, 9th International Symposium on Practical Surface Analysis (2016).

## 6 . 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。