

平成21年6月26日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19310066

研究課題名（和文） 原子間力顕微鏡を用いたセリア上の水性ガスシフト反応の解明

研究課題名（英文） Unveiling the water-gas shift reaction on ceria using atomic force microscopy

研究代表者

クスタンセ オスカル（CUSTANCE OSCAR）

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・グループリーダー

研究者番号：00444555

研究成果の概要： 大量の水素ガスを生成するため、CO分子と水分子との化学反応を研究した。原子間力顕微鏡を用いて、絶縁性材料（セリア）表面における水分子と金属原子とを個々に操作することにより、工業的に関連する化学反応を原子レベルで研究した。原子間力顕微鏡法は原子スケールで絶縁性表面を探索し、相互作用させ得る唯一の方法である。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2008年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目： ナノ構造科学

キーワード：セリア、酸化セリウム、水分子、原子操作、分子操作、欠陥識別、原子間力顕微鏡、水性ガスシフト反応

1. 研究開始当初の背景

セリアは、産業応用における多大なポテンシャルを有する材料であり、環境・エネルギーに関する諸課題における重要な影響力を有している。それらの産業応用の一つは水素の大量合成である。水性ガスシフト反応（WGS： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）のエンハンスメントによる水素の大量生産である。ここでは、セリアは貴金属のテンプレートの役割を果たし、水分子の解離を増大させることにより水素の生成に導く。

最近、セリア表面上の金ナノ粒子はWGS反応における最も効率の高い触媒であるこ

とが明らかになった（Angew. Chem. Int. 46, 1329 (2007), Science 318, 1757 (2007)）。これらの研究にもかかわらず、この触媒システムにおけるセリアと金の果たす役割、なぜ金が劇的に反応をエンハンスするのか？、水分子の還元のアノレベルでのメカニズム、は現時点では全く解明されていない。

2. 研究の目的

本プロジェクトでは、水素大量製造のための水性ガスシフト反応の効率を最適化することを目指し、セリア（CeO₂）表面におけるアノスケールでの化学反応を研究した。セリア

は絶縁性材料であるため、本研究を遂行するために原子間力顕微鏡を用いた。本手法により、絶縁性表面を原子スケールで研究することが可能になる。

セリア-金触媒における WGS 反応エンハンスメントに関係する原子プロセスの基礎を解明し、本プロセスにおける金の役割を明らかにするため、CeO₂(111) 表面における金原子の存在下における個々の水分子の解離 (WGS 反応における最も関連するプロセス) の解明と生成に集中した。

3. 研究の方法

原子間力顕微鏡 (AFM) はセリア表面上における化学反応を解明する最適なツールである。本手法により、絶縁性表面を原子分解能でイメージングできる。最近発見された AFM の能力である個々の原子・分子の操作や、探針表面原子間相互作用の定量による単一原子化学識別を応用した。最初に裸の CeO₂(111) 表面を観察し、第一原理計算の結果と AFM 像とを比較することにより、真因性の欠陥を同定した。さらに、水分子と金原子を別々に CeO₂(111) 表面に蒸着し、これらの吸着子を原子レベルで近接操作する可能性を研究した。最後に、水分子の解離を研究するために、同一表面にて、原子操作を行うことにより、これら水分子/金原子を結合させた。

4. 研究成果

(1) ダイナミックモード原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、CeO₂(111) 表面を観察し、表面欠陥の分類を行った。そして原子間力顕微鏡凹凸像とそれと同時に測定されたエネルギー散逸量の像によって、表面下の第三層に形成された酸素欠陥の位置を同定し、さらに高濃度欠陥が存在する試料において、欠陥の間に弱い相互作用が働いていることを見出した。

(2) CeO₂(111) 表面上の吸着子の研究も行った。具体的には、CeO₂(111) 表面上に吸着した水分子の振る舞いを室温と 10K の間の温度で観察した。そしてダイナミックモード原子間力顕微鏡を用いて、個々の水分子を制御よく操作することに成功した。これにより CeO₂(111) 表面上の水分子などの吸着物に関する情報を多く得ることができた。

(3) 装置開発検出系を改良することにより AFM の分解能を向上させた。現在、カンチレバーのダイナミクスを検出するために用いている光学干渉計の感度を向上させた。

(4) 人工 Au ナノクラスター創製のための、4K の CeO₂(111) 表面における Au 原子の蒸着・操作の研究を行った。まず、表面に微小被覆率の Au を蒸着し、次に、AFM のために開発した原子操作ツールを用いて Au 原子を操作し、

よく定義された密度と形状を有する Au ナノクラスターを創製した。

(5) Au ナノクラスター存在下の CeO₂(111) 表面 (4K) における個々の水分子の高分解能観察を行った。

Au ナノクラスターを人工的に創製した後、単一水分子を AFM 操作して、Au ナノクラスターへ近づけた。この目的は、Au クラスターの原子密度を単一 Au 原子から数十原子のサイズまで変化させて、系統的にプロセスを観察することにより、水分子の分解プロセスがどのようにして起こるのかについて明らかにすることである。

(6) Au ナノクラスターの存在下 (4K) において、H₂O と CO 分子の共吸着による分子スケールでの水性ガスシフト反応の創製と計測評価を行った。

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 10 件)

- ① Y. Sugimoto, P. Pou, Ó. Custance, P. Jelinek, M. Abe, R. Perez and S. Morita, “Complex Patterning by Vertical Interchange Atom Manipulation Using Atomic Force Microscopy”, *Science*, Vol. 322, Issue 5900, 413-417, 2008 査読有
- ② 森田清三, 杉本宜昭, 大藪範昭, オスカル・クスタンセ, 阿部真之, 「フォースカーブによる元素識別とフォース・マップング」, *表面科学*, Vol. 29, No. 4, 214-220, 2008 査読有
- ③ Ó. Custance and S. Morita, “How to Move an Atom”, *Science*, Vol. 319, 1051-1052, 2008 査読有
- ④ Y. Sugimoto, S. Innami, M. Abe, Ó. Custance and S. Morita, “Dynamic force spectroscopy using cantilever higher flexural modes”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, 093120-1-3, 2007 査読有
- ⑤ S. Torbrugge, M. Reichling, A. Ishiyama, S. Morita and Ó. Custance, “Evidence of subsurface oxygen vacancy ordering on reduced CeO₂(111)”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 99, 056101-1-4, 2007 査読有
- ⑥ Y. Sugimoto, P. Jelinek, P. Pou, M. Abe, S. Morita, R. Pérez, and Ó. Custance, “Mechanism for room-temperature single-atom lateral manipulations on semiconductors using dynamic force microscopy”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 98, No. 10, 106104-1-4, 2007 査読有
- ⑦ 杉本宜昭, 阿部真之, Ó. Custance, 森

田清三,「AFM による個々の原子の元素同定」, 固体物理, 走査プローブ顕微鏡で見る固体物理, V. 物性イメージング, Vol.42, 11, 775-783, 2007 査読有

- ⑧ 森田清三, 杉本宜昭, Ó. Custance, 阿部真之, 「AFM による原子操作と複素ナノ構造体組立」, 顕微鏡, Vol.42, No.2, 100-105, 2007 査読有
- ⑨ I. Brihuega, Ó. Custance, M. M. Ugeda and J. M. Gomez-Rodriguez, "Defects in the (Root3xRoot3) \leftrightarrow (3X3) phase transition in the Pb/Si(111) system", Phys. Rev. B 75, 155411 (2007) 査読有
- ⑩ Yoshiaki Sugimoto, Pablo Pou, Masayuki Abe, Pavel Jelinek, Ruben Perez, Seizo Morita and Oscar Custance, "Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy", Nature 446, 64 (2007) 査読有

[学会発表] (計 35 件)

- ① Oscar Custance "Applications of AFM for atomic manipulation and spectroscopy", APS Physics - March Meeting, 2009, Mar, 16, 2009, Pittsburgh, USA
- ② S. Morita, Y. Sugimoto, Ó. Custance, M. Abe, P. Pou, P. Jelinek and R. Pérez, "Toward Atom-by-Atom Assembly of Composite Nanostructures Based on Atomic Force Microscopy", 21st Intl. Microprocesses and Nanotechnology Conference, Oct. 27-30, 2008, Fukuoka, Japan
- ③ S. Morita, Y. Sugimoto, Ó. Custance, M. Abe, P. Pou, P. Jelinek and R. Pérez, "Atomic Tool for Nanofabrication Based on Atomic Force Microscopy", 55th AVS Intl. Symposium, Oct. 21, 2008, Boston, USA.
- ④ Y. Sugimoto, P. Pou, Ó. Custance, P. Jelinek, M. Abe, R. Perez and S. Morita, "Single atom manipulation at room temperature", 4th Handai Nanoscience and technology Intl. Symposium, Sep. 29 -Oct.1, 2008, Suita, Japan
- ⑤ S. Sadewasser, Ó. Custance, Y. Sugimoto, M. Abe and S. Morita, "Distinct short-range electrostatic interaction on Si and substitutional Pb atoms at the Si(111) -(7x7) surface", 11th Intl. Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, Sep. 15-19, 2008, Madrid, Spain
- ⑥ P. Pou, Y. Sugimoto, Ó. Custance, P. Jelinek, M. Abe, S. Morita and R. Perez,

"Unveiling the atomic processes during the manipulation of single atoms at semiconductor surfaces using the FM-AFM in the repulsive regime", 11th Intl. Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, Sep. 15-19, 2008, Madrid, Spain

- ⑦ S. Torbrügge, Ó. Custance, S. Morita and M. Reichling, "Characterizing reactivity of water molecules on CeO₂(111) using atomic force microscopy", 11th Intl. Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, Sep. 15-19, 2008, Madrid, Spain
- ⑧ Ó. Custance, Y. Sugimoto, M. Abe and S. Morita, "Force spectroscopy using cantilever higher flexural modes", 11th Intl. Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, Sep. 15-19, 2008, Madrid, Spain
- ⑨ S. Morita, Y. Sugimoto, Ó. Custance and M. Abe, "Atom-by-Atom Chemical Identification and Following Manipulation on Semiconductor Surfaces Toward Nanostructuring at Room Temperature", the 14th Intl. Conference on Solid Films and Surfaces, July1, 2008, Dublin, Ireland
- ⑩ Ó. Custance, "Single-atom chemical identification using dynamic force spectroscopy", XI-th Symposium on Surface Physics, June, 30, 2008, Prague Czech Republic
- ⑪ Ó. Custance, "Manipulation and chemical identification of individual atoms by dynamic force microscopy", Frontiers in Nanoscience: Spectroscopy at the nanometer scale, April, 20, 2008, Stuttgart, Germany
- ⑫ Y. Sugimoto, M. Abe, Ó. Custance, S. Morita, P. Pou, P. Jelinek and R. Pérez, "Room Temperature Atomic Manipulation Using Dynamic Force Microscopy", The 15th Intl. Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Dec. 6-8, 2007, Atagawa, Japan
- ⑬ T. Namikawa, K. Miki, Y. Sugimoto, Ó. Custance, M. Abe and S. Morita, "Atom Identification by Dynamic Force Mapping", The 15th Intl. Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Dec. 6-8, 2007, Atagawa, Japan
- ⑭ S. Morita, Y. Sugimoto, Ó. Custance, M. Abe, P. Pou, P. Jelinek and R. Pérez, "Atom-by-Atom Chemical Identification and Following Atom

- Manipulation”, 2nd Intl. Workshop on Materials Science and Nano-Engineering organized by 21st Century COE Program at Osaka University “Core Research and Advanced Education Center for Materials Science and Nano-Engineering”, Dec. 1-5, 2007, Awaji, Japan.
- ⑮ T. Namikawa, K. Miki, Y. Sugimoto, Ó. Custance, M. Abe and S. Morita, “Potential mapping using non-contact atomic force microscopy”, 2nd Intl. Workshop on Materials Science and Nano-Engineering, Dec. 1-5, 2007, Awaji, Japan
- ⑯ Y. Yamada, S. Sadewasser, Y. Sugimoto, Ó. Custance and S. Morita, “Characterization of the electrostatic interaction on substitutional Pb atoms at the Si(111)-(7x7) surface using low temperature dynamic force microscopy”, 2nd Intl. Workshop on Materials Science and Nano-Engineering, Dec. 1-5, 2007, Awaji, Japan.
- ⑰ Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, Ó. Custance, R. Pérez and S. Morita, “Atom-by-Atom Chemical Identification and Following Atom Manipulation Toward Cound Nanostructuring”, The 9th Intl. Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Nov. 11-15, 2007, Tokyo, Japan
- ⑱ 杉本宜昭, 院南誠嗣, 阿部真之, クスダンセ・オスカル, 森田清三, 「高次共振モード原子間力顕微鏡によるフォーススペクトロスコピー」, 第 27 回表面科学講演大会, (2007 年 11 月 1 日-3 日, 東京大学生産技術研究所 (駒場) コンベンションホール)
- ⑲ Y. Sugimoto, M. Abe, Ó. Custance, S. Morita, P. Jelinek, P. Pou and R. Pérez, “Mechanism for room-temperature single-atom lateral manipulations on semiconductors using dynamic force microscopy”, 2nd Intl. Symposium on Atomic Technologies (ISAT-2), Oct. 1-2, 2007, Awaji, Japan
- ⑳ T. Namikawa, Y. Sugimoto, Ó. Custance, M. Abe and S. Morita, “Tip-surface interaction potential mapping at room-temperature using non-contact atomic force microscopy”, ISAT-2, Oct. 1-2, 2007, Awaji, Japan
- ㉑ Y. Yamada, S. Sadewasser, Y. Sugimoto, Ó. Custance and S. Morita, “Characterization of the electrostatic interaction on substitutional Pb atoms at the Si(111)-(7x7) surface using low temperature dynamic force microscopy”, ISAT-2, Oct. 1-2, 2007, Awaji, Japan
- ㉒ Y. Sugimoto, M. Abe, Ó. Custance, S. Morita, P. Jelinek, P. Pou and R. Pérez, “Room temperature lateral atom manipulations on semiconductors using dynamic force microscopy”, Handai Nanoscience and Nanotechnology Intl. Symposium 2007, Sep. 26-28, 2007, Osaka, Japan
- ㉓ Y. Yamada, S. Sadewasser, Y. Sugimoto, Ó. Custance and S. Morita, “Characterization of the electrostatic interaction on substitutional Pb atoms at the Si(111)-(7x7) surface using low temperature dynamic force microscopy”, Handai Nanoscience and Nanotechnology Intl. Symposium 2007, Sep. 26-28, 2007, Osaka, Japan
- ㉔ T. Namikawa, Y. Sugimoto, Ó. Custance, M. Abe and S. Morita, “Potential mapping at room-temperature using dynamic force microscopy”, Handai Nanoscience and Nanotechnology Intl. Symposium 2007, Sep. 26-28, 2007, Osaka, Japan
- ㉕ S. Torbrugge, M. Reichling, S. Morita and Ó. Custance, “Evidence of Subsurface Oxygen Vacancy Ordering on Reduced CeO₂(111)”, The 10th Intl. Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM 2007), Sep. 16-20, 2007, Antalya, Turkey
- ㉖ Y. Yamada, S. Sadewasser, Y. Sugimoto, Ó. Custance and S. Morita, “Characterization of the electrostatic interaction on substitutional Pb atoms at the Si(111)-(7x7) surface using low temperature dynamic force microscopy”, NC-AFM 2007, Sep. 16-20, 2007, Antalya, Turkey
- ㉗ S. Morita, Y. Sugimoto, Ó. Custance, and M. Abe, “Toward atom-by-atom assembly of complex nanostructures at room temperature based on AFM”, The 10th Asia Pacific Physics Conference, Aug. 21-24, 2007, Pohang, Korea
- ㉘ Ó. Custance, “Force spectroscopy and single atom chemical identification”, Workshop on atomic/molecular

manipulation and spectroscopy using scanning probe techniques, Organized by The 21st Century COE Program “Core Research and Advanced Education Center for Materials Science and Nano Engineering”, Aug. 1-2, 2007, Osaka

- ②⑨ S. Morita, Y. Sugimoto, N. Oyabu, R. Nishi, I. Yi, Y. Seino, Ó. Custance, M. Abe, P. Pou, P. Jelinek, and R. Pérez, “Mechanical Atom Identification and Following Atom Manipulation for Assembling Compound Nanostructure”, ICYS-ICMR Summer School on Nanomaterials 2007, July 23-28, 2007, Tsukuba
- ③⑩ M. Abe, Y. Sugimoto, Ó. Custance and S. Morita, “Drift-compensated dataacquisition performed at room temperature with frequency modulation atomicforce microscopy”, 17th Intl. Vacuum Conference, July 2-6, 2007, Stockholm, Sweden
- ③⑪ Y. Sugimoto, P. Jelinek, P. Pou, Ó. Custance, M. Abe, R. Pérez and S. Morita, “Mechanical Atom Identification and Following Atom Manipulation for Assembling Compound Nanostructure”, Intl. Conference on Materials for Advanced Technologies 2007, July 1-6, 2007, Singapore
- ③⑫ 森田清三, 杉本宜昭, クスタンセ・オスカル, 阿部真之, 「原子間力顕微鏡を用いた原子識別・操作による複素ナノ構造体の組立」, (社)応用物理学会・日本光学会 微小光学研究グループ第 104 回微小光学研究会 (2007 年 5 月 29 日, 慶応義塾大学日吉キャンパス), 微小光学研究グループ機関誌 p.1-6.
- ③⑬ 杉本宜昭, 阿部真之, クスタンセ・オスカル, 森田清三, 「AFM を用いた力学的元素識別」, 日本顕微鏡学会第 6 3 回学術講演会, 2007 年 5 月 20 日-22 日, 朱鷺メッセ
- ③⑭ 杉本宜昭, 阿部真之, クスタンセ・オスカル, 森田清三, 「原子間力顕微鏡を用いた「交換型垂直原子操作」, 日本顕微鏡学会第 6 3 回学術講演会, 2007 年 5 月 20 日-22 日, 朱鷺メッセ
- ③⑮ 杉本宜昭, 阿部真之, クスタンセ・オスカル, 森田清三, 「AFM を用いた個々の原子の元素同定」, 日本真空協会関西支部、平成 19 年度第 2 回講演会・第 1 回研究会, 2007 年 5 月 10 日, 大阪大学吹田キャンパス

[図書] (計 1 件)

- ① Oscar Custance, Noriaki Oyabu, and

Sugimoto Yoshiaki “Force spectroscopy on semiconductor surfaces” Chap in “Non contact Atomic Force Microscopy vol. 2” 2009 年出版予定 (Springer)

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

- ① 名称: 原子力顕微鏡及びそれを用いた相互作用力測定方法
発明者: 大田昌弘, 大藪範昭, 阿部真之, Ó. Custance, 杉本宜昭, 森田清三
権利者: 株式会社島津製作所及び国立大学法人大阪大学
種類: PCT 全加盟国 (含・日本)
番号: PCT/JP2008/000001
出願年月日: 平成 20 年 1 月 7 日
国内外の別: 国外
- ② 名称: 探針位置制御装置及び方法
発明者: 阿部真之, 大田昌弘, 杉本宜昭, 森田健一, 大藪範昭, Ó. Custance, 森田清三
権利者: 株式会社島津製作所及び国立大学法人大阪大学
種類: 特願
番号: 20070050792
出願年月日: 平成 19 年 5 月 25 日
国内外の別: 国外
- ③ 名称: Probe position control system and method
発明者: 阿部真之, 大田昌弘, 杉本宜昭, 森田健一, 大藪範昭, Ó. Custance, 森田清三
権利者: 株式会社島津製作所及び国立大学法人大阪大学
種類: 特願
番号: 200710138848
出願年月日: 平成 19 年 5 月 24 日
国内外の別: 国外
- ④ 名称: Probe position control system and method
発明者: 阿部真之, 大田昌弘, 杉本宜昭, 森田健一, 大藪範昭, 森田清三, Ó. Custance
権利者: 株式会社島津製作所及び国立大学法人大阪大学
種類: 特願
番号: 11/802624
出願年月日: 平成 19 年 5 月 24 日
国内外の別: 国外

[その他]

受賞関連 (計 2 件)

- ① 平成 21 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 研究部門 受賞 2009 年 4 月 14 日 “室温原子間力顕微鏡による多元素系ナノ構造体操作組立の研究” 森田清三, 阿部真之, 杉本宜

昭, OscarCustance

- ② 2008 Foresight Institute Feynman Prize 最終選考 5 組にノミネート
"Mechanosynthesis, single atom manipulation, and atomic resolution dynamic force microscopy" Yoshiaki Sugimoto, Masayuki Abe, and Oscar Custance

6. 研究組織

(1) 研究代表者

クスタンセ オスカル (CUSTANCE Ó SCAR)
独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・グループリーダー
研究者番号：00444555

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし