慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	磁鉄鉱表面の触媒機能の解明を目指した原子レベル構造物性解析
Sub Title	Atomic scale investigation of magnetite surfaces towards understanding of its catalytic properties
Author	清水, 智子(Shimizu, Tomoko K.)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2020
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2019.)
JaLC DOI	
Abstract	触媒機能を有する表面を高空間分解能で観察し、ガス吸着や反応の挙動を理解する目的で、昨年度から継続して走査型トンネル顕微鏡(STM)の立上げを行った。2年目となる本年度は、建物振動の影響を受けずにSTM測定が実施できるよう空気ばね式除振台を導入し、装置をその上に設置した。結果、数ヘルツ程度の低周波数領域のノイズが除去され、原子分解能でSTM像を得ることが可能となった。この確認作業には、STMの標準試料とされるグラファイトHOPGと金Au(111)表面を用いた。 本研究でターゲットとしている酸化鉄の一種である磁鉄鉱の試料は、自然単結晶であるため個体差が大きい。昨年度使用したものとは別の単結晶を異なるメーカーから購入し、超高真空下で試料を清浄化した。試料全域で清浄表面が達成されていることを確かめるため、まず低速電子線回折(LEED)の実験を行った（物質・材料研究機構にて実施）。酸素原子の配列に対して鉄原子が2倍の周期を持って配列するという構造モデルとよく一致する6回対称性を有する回折パターンを得た。その表面をSTMにより観察したところ、酸素に対して4面体位置に配置する鉄原子が周期的に並ぶ様子が見られた。さらに表面には吸着物が多く存在していることも明らかとなった。これは、超高真空容器内に残る水分子が吸着した結果と考えられる。先行研究の理論計算結果と吸着サイトの比較から、鉄原子サイトに吸着したものは水とヒドロキシ、酸素サイトに吸着したものは水素と予測される。この予測の立証手段としては、水分子を故意に真空容器内に導入し増加する吸着種を特定する、O-H振動エネルギーに相当する450 meV程度のトンネル電子をSTM探針から吸着物に注入し反応の様子を捉えるといった方法が挙げられる。これらの実験に必要なガス導入バルブの取り付けは済んだため、今後の研究で水性ガスシフト反応における磁鉄鉱の触媒としての役割を明らかにできるものと期待される。 We have set up a scanning tunneling microscope (STM) since last year in order to understand the adsorption and reaction mechanisms of gas molecules on catalytic surfaces through high spatial resolution observations. This fiscal year as the second year of the project, we installed an air-spring type vibration damping table, on which the whole instrument was mounted. That reduced the noise in the low-frequency range of several Hz, and atomic resolution STM images were successfully obtained. We used two standard samples for the confirmation of atomic resolution: graphite HOPG and gold Au(111) surfaces. The sample of our target material, magnetite, one of the iron oxides, is a naturally grown single crystal, and thus the quality varies crystal by crystal. We purchased a new single crystal from a different manufacturer from the one we used last year, and cleaned the crystal in ultra-high vacuum. In order to confirm the surface cleanliness over the entire region, we first performed low energy electron diffraction (LEED) experiments at National Institute for Materials Science. The obtained diffraction pattern showed 6-fold symmetry that agrees very well with the structural model, where iron atoms are arranged with a period of twice the lattice of oxygen atoms. STM observations on the same surface resolved periodically arranged iron atoms at the tetrahedral sites of oxygen lattice. Furthermore, the acquired images showed that the surface contained many adsorbates, which are probably caused by the adsorption of residual water molecules in the ultra-high vacuum chamber. Based on the comparison of experimentally derived adsorption sites with earlier theoretical calculations, the adsorbates on top of iron sites are expected to be water and hydroxy, and the one on oxygen sites be hydrogen. A few useful methods to prove these assignments include intentional dose of water molecules into the vacuum chamber, and investigation of tunneling electron-induced reactions by exciting O-H vibrational mode at the energy of 450 meV. We have already attached a gas dosing valve necessary for these experiments. It is expected to clarify the catalytic role of magnetite for the water-gas shift reaction in future experiments.
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2019000007-20190222

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって

保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

2019年度　学事振興資金（個人研究）研究成果実績報告書

2020年3月24日

研究代表者	所属	理工学部	職名	准教授	補助額	500 （特B）千円
	氏名	清水 智子	氏名（英語）	Tomoko K. Shimizu		

研究課題（日本語）

磁鉄鉱表面の触媒機能の解明を目指した原子レベル構造物性解析

研究課題（英訳）

Atomic scale investigation of magnetite surfaces towards understanding of its catalytic properties

１．研究成果実績の概要

触媒機能を有する表面を高空間分解能で観察し、ガス吸着や反応の挙動を理解する目的で、昨年度から継続して走査型トンネル顕微鏡(STM)の立上げを行った。2年目となる本年度は、建物振動の影響を受けずにSTM測定が実施できるよう空気ばね式除振台を導入し、装置をその上に設置した。結果、数ヘルツ程度の低周波数領域のノイズが除去され、原子分解能でSTM像を得ることが可能となった。この確認作業には、STMの標準試料とされるグラファイトHOPGと金Au(111)表面を用いた。
本研究でターゲットとしている酸化鉄の一種である磁鉄鉱の試料は、自然単結晶であるため個体差が大きい。昨年度使用したものとは別の単結晶を異なるメーカーから購入し、超高真空下で試料を清浄化した。試料全域で清浄表面が達成されていることを確かめるため、まず低速電子線回折(LEED)の実験を行った（物質・材料研究機構にて実施）。酸素原子の配列に対して鉄原子が2倍の周期を持って配列するという構造モデルとよく一致する6回対称性を有する回折パターンを得た。その表面をSTMにより観察したところ、酸素に対して4面体位置に配置する鉄原子が周期的に並ぶ様子が見られた。さらに表面には吸着物が多く存在していることも明らかとなった。これは、超高真空容器内に残る水分子が吸着した結果と考えられる。先行研究の理論計算結果と吸着サイトの比較から、鉄原子サイトに吸着したものは水とヒドロキシ、酸素サイトに吸着したものは水素と予測される。この予測の立証手段としては、水分子を故意に真空容器内に導入し増加する吸着種を特定する、O-H振動エネルギーに相当する450 meV程度のトンネル電子をSTM探針から吸着物に注入し反応の様子を捉えるといった方法が挙げられる。これらの実験に必要なガス導入バルブの取り付けは済んだため、今後の研究で水性ガスシフト反応における磁鉄鉱の触媒としての役割を明らかにできるものと期待される。

２．研究成果実績の概要（英訳）

We have set up a scanning tunneling microscope (STM) since last year in order to understand the adsorption and reaction mechanisms of gas molecules on catalytic surfaces through high spatial resolution observations. This fiscal year as the second year of the project, we installed an air-spring type vibration damping table, on which the whole instrument was mounted. That reduced the noise in the low-frequency range of several Hz, and atomic resolution STM images were successfully obtained. We used two standard samples for the confirmation of atomic resolution: graphite HOPG and gold Au(111) surfaces.
The sample of our target material, magnetite, one of the iron oxides, is a naturally grown single crystal, and thus the quality varies crystal by crystal. We purchased a new single crystal from a different manufacturer from the one we used last year, and cleaned the crystal in ultra-high vacuum. In order to confirm the surface cleanliness over the entire region, we first performed low energy electron diffraction (LEED) experiments at National Institute for Materials Science. The obtained diffraction pattern showed 6-fold symmetry that agrees very well with the structural model, where iron atoms are arranged with a period of twice the lattice of oxygen atoms. STM observations on the same surface resolved periodically arranged iron atoms at the tetrahedral sites of oxygen lattice. Furthermore, the acquired images showed that the surface contained many adsorbates, which are probably caused by the adsorption of residual water molecules in the ultra-high vacuum chamber. Based on the comparison of experimentally derived adsorption sites with earlier theoretical calculations, the adsorbates on top of iron sites are expected to be water and hydroxy, and the one on oxygen sites be hydrogen. A few useful methods to prove these assignments include intentional dose of water molecules into the vacuum chamber, and investigation of tunneling electron-induced reactions by exciting O-H vibrational mode at the energy of 450 meV. We have already attached a gas dosing valve necessary for these experiments. It is expected to clarify the catalytic role of magnetite for the water-gas shift reaction in future experiments.

３．本研究課題に関する発表

発表者氏名（著者・講演者）	発表課題名（著書名・演題）	発表学術誌名（著書発行所・講演学会）	学術誌発行年月（著書発行年月・講演年月）
Tomoko K. Shimizu	The beauty of water molecules revealed by low temperature STM	Lawrence Berkeley National Lab. Surface and Interface Science: From Vacuum to Operando	2019年9月13日