

戦略的創造研究推進事業
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「環境保全のためのナノ構造制御触媒および新材料の創成」

研究課題「高機能規整酸化物表面創生」

研究終了報告書

研究期間 平成14年11月～平成19年3月

研究代表者：田 旺帝
(北海道大学触媒化学研究センター、准教授
平成19年9月1日より国際基督教大学理学科、上級准教授)

1 研究実施の概要

【研究構想】

理想的な環境ナノ触媒材料とは、環境に負荷を強いることなく100%の選択性と、100%の転化率をもつ材料でなければならない。代表的な触媒の一つである担持金属触媒はあらゆる化学産業で利用されており、また、環境への負荷を表す E-factor(副生成物/目的生成物の比)も比較的に低い、ゼロまでには至っていない。こうした既存の触媒材料をさらに高度化することは、新たな触媒材料設計とともに重要でかつ緊急な課題である。しかし、いまだに何がどのようにして反応を進行させるのかについて必ずしも十分な説明が得られていない。そのため、触媒の開発は「経験と試行錯誤のつぼから生まれる」とまで言われている。しかし、触媒設計に有効な基礎的なデータがあれば、理想的な触媒材料が早く実現できる可能性が高い。そこで、我々は複雑な表面構造をもつ実触媒の代わりに、構造がはっきりした単結晶金属酸化物表面を用い、触媒反応に関わる因子を取り出し、精密に再現させ、原子スケールで構造や反応をみる表面科学的方法論によりこれまでにない精密でかつ定量化した基礎的知見を蓄積する研究構想に至った。

【研究実施における目標】

担持金属触媒の触媒活性を支配する因子としては、活性点と呼ばれる表面金属種が形成されるまでの過程、すなわち、吸着サイト、金属種のモルフォロジー、構造や電子状態、担体効果、あるいはアルカリ金属の添加や有機分子の吸着構造など様々なものがある。従って、環境触媒の設計に新しいコンセプトをもたらすにはこれらの原理、すなわち、**金属酸化物表面における化学反応の原理解明**について明確な知見が必要となる。これを達成する方法として、これまでに細孔構造を有する複雑系の実触媒による研究が多く行われてきた。しかし、支配因子の細部を明確に理解することは大変難しく、また明確な結論までには至っていない。一方、実用触媒を直接扱う代わりに、触媒活性や活性サイト構造を支配する重要な部分を取り出し、構造が原子レベル規定されている単結晶金属酸化物表面上に精密に実現させ、原子スケールで表面構造や反応を解析する表面科学的な方法論がある。しかし、そのほとんどが絶縁性であるため、電子線を中心とした従来の表面分析手法の適用は難しく、表面科学的な研究がほとんど進んでいない。さらに、その上に高分散した金属クラスターを原子・分子レベルでキャラクタリゼーション、計測することは近年まで困難であり、研究目標を達成するには、**金属酸化物表面に適した新たなナノ表面分析手法の開発**も必要である。そこで、本研究では以下に示す2つの研究を実施した。

① 金属酸化物表面における化学反応の原理解明

表面構造が規定されている単結晶酸化物表面上に制御された金属原子～ナノクラスターを作成し、走査プローブ顕微鏡によりモルフォロジーや吸着サイトを明らかにし、さらに、これまで困難だった単結晶酸化物表面上に高分散した金属クラスターの構造を独自で開発した偏光全反射蛍光 XAFS 法によりサブÅの分解能で決定する。また、高分解能電子エネルギー損失分光により吸着種の同定、反応メカニズムも明らかにする。

② 金属酸化物表面に適した新たなナノ表面分析手法の開発

○ ケルビンプローブ顕微鏡を用いた界面電荷移動の計測評価

固体表面の局所的な仕事関数を計測できるケルビンプローブ顕微鏡を用いて酸化物表面に吸着した遷移金属原子～ナノサイズクラスターの電荷移動を局所仕事関数の変化として計測する。これまで XPS による多数粒子の平均として求めていた電荷移動量を単一粒子ごとに計測評価することを目指す。

○ 新規ナノ領域化学マッピング法の開発

酸化物表面に構築したナノ構造体を直接的に元素・化学分析できる、X線を利用した2種類のナノ領域化学マッピング法を開発する。in situ で元素同定や化学状態の分析が可能な新しい顕微分光法としてラボ型エネルギー選別 X線光電子放出顕微鏡(in lab EXPEEM)を実現させる。また、既存の走査プローブ顕微鏡では難しい元素・化学分析を可能にする X線支援非接触原子間力顕微鏡(XANAM)の開発にチャレンジする。

【研究実施体制】

本チームにおける参加グループは、①金属酸化物表面における化学反応の原理解明の研究を行う北海道大学触媒化学研究センターの田グループ（平成19年9月1日より国際基督教大学理学科）と②ケルビンプローブ顕微鏡を用いた界面電荷移動の計測評価を行う神戸大学理学部の大西グループ、そして③新規ナノ領域化学マッピング法の開発の開発を担当する北海道大学触媒化学研究センターの鈴木グループの3つのグループである。

【成果とその意義】

①金属酸化物表面における化学反応の原理解明

酸化物表面に形成される活性点の構造や物性から、“活性点は酸化物のどこで形成され、なぜそこなのか”という触媒設計におけるもっとも基礎的な疑問に明確な知見を与えた。二酸化チタンやアルミナの単結晶酸化物表面における銅、ニッケルの吸着構造を精密に決定し、金属種は酸化物の表面酸素のダングリングボンドと2つ以上の結合をつくり安定することがわかった。これまでの表面科学の常識は、むしろカチオンのダングリングボンドと金属が結合をつくることであり、本結果は、この常識に再考を促す重要な知見である。また、その結合構造は担体の表面構造をつよく反映していることも明らかにした。これは結合方向を規定することによってナノ構造の制御ができるという意味で、重要な触媒設計コンセプトを提案した。

さらに、金属と酸化物表面との境界面構造についても新たな知見を与えた。ニッケルナノクラスター/二酸化チタン($\text{TiO}_2(110)$)において、ニッケル(Ni)クラスターはある大きさを持ち、その大きさが一定のまま、その個数が増えるという自己規制的なクラスター構造を形成し、しかもその表面構造は歪んだ Ni(110)表面を有していることを見出した。そして、その歪みは担体と Ni クラスターの境界面における多数の Ni-O 結合に由来することを明らかにし、これらが担体相互作用の因子の一つであることを明示した。また、有機金属錯体を用いたり、金属に配位できる S などの配位子をもつ有機物で修飾した酸化物表面を用いると表面金属種の構造が制御できることも見出した。こうした世界に類をみない精密かつ総合的な研究成果は環境触媒のみならず様々なナノ材料の設計に新しいコンセプトをもたらした。

②金属酸化物表面に適した新たなナノ表面分析手法の開発

○ケルビンプローブ顕微鏡を用いた界面電荷移動の計測評価

ナトリウム原子・白金原子・白金ナノ粒子と二酸化チタンの界面でおきる電荷移動を、ケルビンプローブ顕微鏡を用いて、個々の原子あるいはナノ粒子ごとに計測できることを実証した。さらに、触媒表面でおきる化学反応が誘起した白金粒子/二酸化チタン界面の電荷移動を検出することにも成功した。これらの成果は、ケルビンプローブ顕微鏡が新しい触媒評価の方法論となりうることを明示している。電子分光法に代表される巨視的な電荷移動計測法を補完することによって、環境ナノ触媒の設計と評価に資することが期待される。これまで応用物理分野で発展し、主として電子デバイスの計測評価に利用されてきた手法を、触媒計測に利用する発想は世界に類をみない。

○新規ナノ領域化学マッピング法の開発

酸化物表面に構築したナノ構造体を直接的に元素・化学分析できる、X 線を利用した2種類のナノ領域化学マッピング法を開発した。まず、ラボ型エネルギー選別 X 線光電子放出顕微鏡では新規に開発した多極子 Wien filter 型エネルギー分析器(特願 2005-93241 号、)により空間分解能(100 nm)やエネルギー分解能(0.5 eV)を達成し、酸化物タンタル表面における金ナノ領域の表面元素・化学マッピング像の取得に成功した。これまでに電子線を用いた化学マッピング法はあるが、絶縁体や試料ダメージを受けやすい有機分子などには適用が容易でない。その点、本手法は試料制限が少なくまた試料ダメージもない、また、XPS のような豊富な情報もあり、化学分析はオージェ分光法や蛍光法よりも多くの情報量を有する。一方、X 線非接触原子間力顕微鏡では Si(111)における Au ナノ領域で 2 次元での元素識別の画像化に成功し、新たなナノ領域化学マッピング法として特許出願(特願 2004-126099、PCT/JP2004/019092)した。今後、空間分解

能、エネルギー分解能、測定時間などについてさらに高度化できれば、環境ナノ触媒材料だけでなく有機分子などのソフトマテリアル材料設計に大きな知見を与えることができる。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

代表的な触媒の一つである担持金属触媒はあらゆる化学産業で利用されており、また、環境への負荷も比較的に低い。こうした優れた既存の触媒材料をさらに高度化できる知見が得られ蓄積できれば、環境触媒の設計に新しいコンセプトをもたらすことになる。そのためには担持金属触媒の触媒活性を支配する様々な因子、すなわち、金属種の吸着サイト、モルフォロジー、構造や電子状態、担体効果、あるいはアルカリ金属の添加や有機分子の吸着構造などについて明確な知見が必要となる。これを達成する方法として、これまでに細孔構造を有する複雑系の実触媒による研究が多く行われてきたが支配因子の細部を明確に理解するまでには至っていない。そこで、我々は、多様で複雑な表面構造をもつ粉末の実用触媒の代わりに、原子オーダーで表面構造が規定された単結晶酸化物表面を研究対象とし、触媒活性や活性サイト構造を支配する重要な部分をその表面上に精密に実現させ、原子スケールで表面構造や反応を解析する表面科学的な方法論により、環境触媒設計に寄与できる基礎的な概念や知見を得ることを目的に、①金属酸化物表面における様々な化学反応の原理解明研究を軸足にしなが、②金属酸化物表面に適した新規ナノ領域化学マッピング法の開発にも挑戦した。

研究開始から2年目までは、②の金属酸化物表面に適した新たなナノ表面分析手法の開発を重点的に推進した。まず、大西グループは、環境触媒の設計に新しいコンセプトをもたらす分析評価技術として「ケルビンプローブ顕微鏡を用いた界面電荷移動の計測評価」を推進した。触媒設計には古くから電気陰性度が異なるナノ粒子-酸化物担体-助触媒を共存させるために三者のあいだで生じる電荷移動を利用して遷移金属ナノ粒子を電子過剰あるいは電子欠乏状態に導き、粒子表面でおきる触媒反応をチューニングする添加効果がある。アルカリ金属助触媒による反応促進効果やハロゲン元素による被毒効果はその代表例である。これまでに触媒表面の電荷移動を計測する手段としてX線光電子分光が用いられた。しかし、巨視的分光法であるため、計測される化学シフトは多数粒子の平均値となり、活性点である直径数ナノメートルの単一金属粒子ごとに化学シフトを測ることは難しい。そこで、大西グループでは、固体表面の局所的な仕事関数を計測できるケルビンプローブ顕微鏡を用いて酸化物表面に吸着した遷移金属原子～ナノサイズクラスターの電荷移動を局所仕事関数の変化として計測できる可能性を見出した。

鈴木グループでは、新規ナノ領域化学マッピング法として、X線を利用した2種類のナノ領域化学マッピング法、「ラボ型エネルギー選別型 X線光電子放出顕微鏡(in lab EXPEEM)と、X線支援原子間力顕微鏡(XANAM)の開発」を重点的に推進した。固体触媒を制御するために重要な表面化学過程のメカニズム解明には表面に吸着する化学種の拡散や構造変化の様子を観察する化学イメージング法の開発が必要となる。この目標を達成するため、まず、in lab EXPEEM法では、手法の核となる多極子 Wien filter 型エネルギー分析器の設計と作成に取り組んだ。一方、XANAMでは試料に特定の元素の吸収端付近の放射光 X線を照射することで、その元素の内殻電子を励起させ、引力相互作用になんらかの摂動を起こすことで、原子スケールで元素や化学状態の情報が取得できるよう装置を試作し、表面元素・化学マッピング像の取得にチャレンジした。

一方、「金属酸化物表面における様々な化学反応の原理解明」を担当した田グループでは、二酸化チタンや酸化アルミナの単結晶表面に金属蒸着や有機金属錯体による単原子からナノクラスターを調製し、独自に開発した偏光全反射蛍光 XAFS法 (PTRF-XAFS) をさらに改良しながら、酸化物表面に形成された表面金属種の構造解明に取り組んだ。また、酸化物表面における有機分子の吸着および反応挙動の情報が得られるよう表面総合分析装置(高分解能電子エネルギー損失分析分光器、XPS、電子線回折)の立ち上げと調整を行い、二酸化チタン単結晶表面における酢酸、無水酢酸などの吸着構造の解明を行った。

研究実施2年目以降から終了までは、本チームが重点的に検討してきた単結晶金属酸化物表面である $\text{TiO}_2(110)$ をキーマテリアルとして取り上げ、この表面における Cu, Ni, Au, Pt

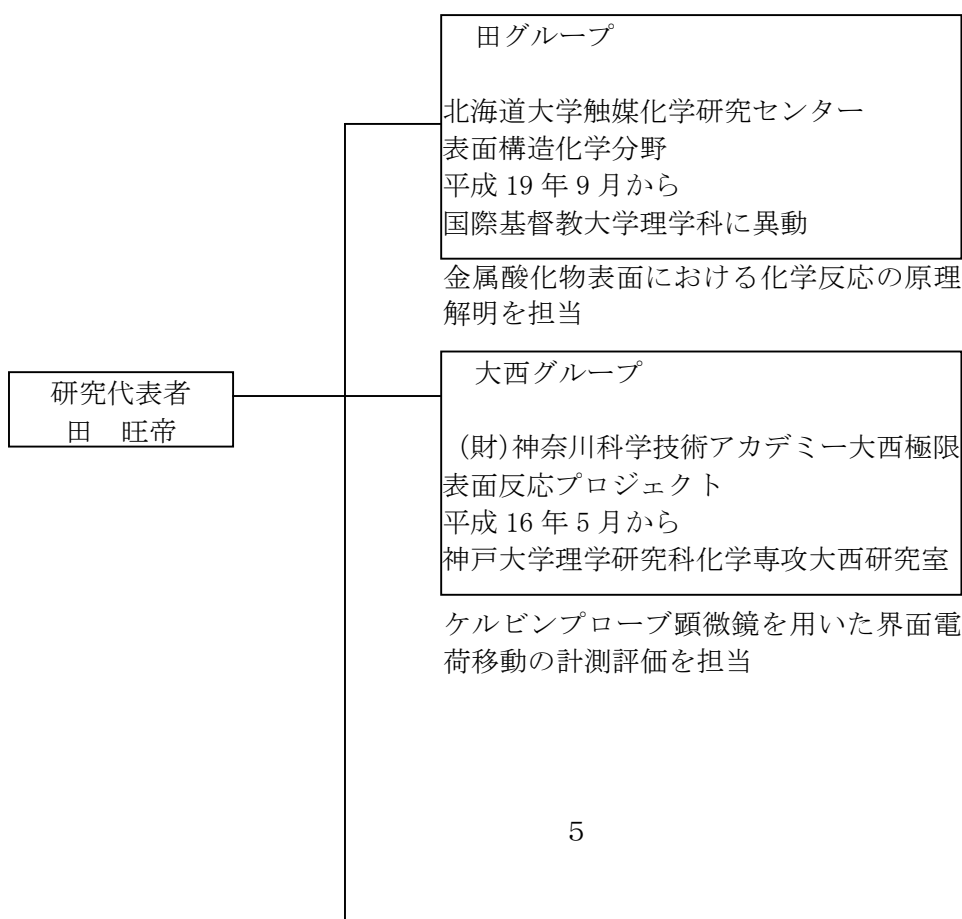
などの金属種や有機分子の構造や物性について、既存の表面分析手法に加え、各グループが独自に開発した表面分析手法により、金属酸化物表面における様々な化学反応の原理解明を軸足にした研究を推進した。

まず、田グループでは、走査プローブ顕微鏡 (STM)、偏光全反射蛍光 XAFS 法 (PTRF-XAFS)、高分解能電子エネルギー損失分析分光器 (HREELS) により、モルフォロジー、吸着サイト、化学結合、吸着種同定などの精密キャラクタリゼーションを行った。その結果、金属種は酸化物の表面酸素のダングリングボンドと金属が2つ以上の結合をつくるということで安定することを明らかにした。また、金属と酸化物表面との境界面についても新たな知見を与えた。ニッケルナノクラスター/二酸化チタン界面において、ニッケルクラスターはある大きさを持ち、その大きさが一定のまま、その個数が増えるという自己規制的なクラスター構造を形成し、しかもその表面構造は歪んだ Ni(110)表面を有していることを見出した。そして、その歪みの原因は担体と Ni クラスターの境界面における多数の Ni-O 結合に由来することを明らかにし、こられが担体相互作用の因子の一つであることを明らかにした。さらに、中間評価での総括・アドバイザーの提案を取り入れ、こられの Ni クラスター一つ一つについて、大西グループが開発したケルビンプローブ顕微鏡を用いた界面電荷移動の計測評価法により、金属クラスターから酸化物表面へと電荷が移動する物性情報を得ることに成功した。こうしたかつてない精密・総合的な結果は、ファインチューニングな活性点構造の構築を実現させる新しいコンセプトになる。

一方、鈴木グループは新規ナノ領域化学マッピング法を実用に向けさらなる改良を行った。まず、in lab EXPEEM では、多極子 Wien filter 型エネルギー分析器をさらに高感度化させ、空間分解能(100 nm)やエネルギー分解能(0.5 eV)を達成し、酸化物タンタル表面における金ナノ領域の表面元素・化学マッピング像の取得に成功した。次に、XANAM では装置改良により空間分解能の向上や検出シグナルの安定性を実現させ、Si(111)における Au ナノ領域で2次元での元素識別の画像化に成功した。

こうして、田チームは5年間の研究期間で触媒活性を支配する様々な因子についてこれまでにない精密かつ総合的な構造や物性を与えることができた。また、今後の触媒やナノ材料開発に新しいコンセプトをもたらす可能性を秘めた新規な表面分析・計測・評価手法を開発した。

(2)実施体制



鈴木グループ

北海道大学触媒化学研究センター

表面構造化学分野

*平成 19 年 9 月 1 日より、田の異動のため、田グループ（北大）を田グループ（国際基督教大学）と鈴木グループ（北大）に再編成

酸化物表面の新規ナノ領域化学マッピング法の開発を担当

3 研究実施内容及び成果

3.1 金属酸化物表面における化学反応の原理解明(北海道大学触媒化学研究センターと国際基督教大学理学科 田グループ)

3.1.1 金属酸化物表面における金属種の吸着サイトとその構造

(1)研究実施内容及び成果

① 酸化物表面における金属種の吸着サイトとその構造

活性点の形成には、金属-酸化物相互作用が重要であることも知られている。これを明らかにするためには、活性点が形成されるもっとも初期の段階、すなわち、金属種がまず酸化物表面のどこで安定化される吸着サイトであるかとその構造を知ることが重要となる。そこで、我々は、単結晶金属酸化物表面に存在すると考えられるステップや酸素欠陥などの表面ディフェクトと同程度の極超微量の金属種を導入し($\sim 10^{13}$ atoms/cm²)、これらの吸着サイトとその構造の解明を行った。具体的には、COやアルケンの水素化反応や光触媒として活用されている担持 Ni 触媒のモデルとして、Al₂O₃(0001)、TiO₂(110)単結晶酸化物表面上に Ni を金属蒸着法で導入し、形成された Ni の単原子吸着構造を偏光全反射蛍光 XAFS 法により決定した。

まず、Al₂O₃(0001)表面に Ni (2×10^{13} atoms/cm²) を導入し、PTRF-XAFS 法より検討した。その結果、Ni の第一配位は酸素であり、Ni 原子は Al₂O₃(0001)表面上の Al³⁺でなく O²⁻と結合を作ることがわかった。さらに、詳細に調べると Ni 単原子は表面酸素の Three-fold hollow サイトに吸着することがわかった(*Chem, Phys. Lett.*, **384**, 134-138(2004))。しかも、この吸着位置は、Al₂O₃(0001)表面が成長する際に、表面に突きだした酸素のダングリングボンドが吸着サイトであることを明らかにした(図1)。

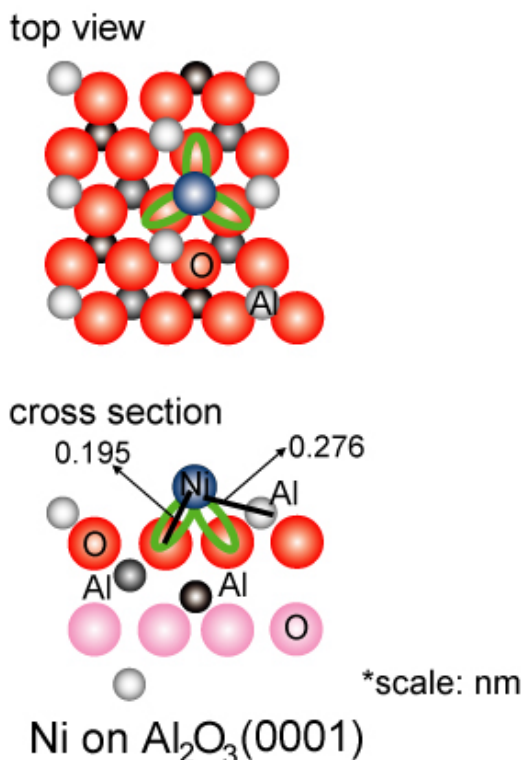


図1 PTRF-XAFS 法より決定した Al₂O₃(0001)上の Ni 種の表面構造。

次に、TiO₂(110)にも Al₂O₃(001)と同量の Ni を導入し、PTRF-XAFS 法より検討した。しかし、この量では TiO₂(110)表面上の Ni はナノクラスターに成長していることがわかった。そこで、Ni の量を 1×10^{13} atoms/cm² に減らし、PTRF-XAFS 法より検討した。その結果、Ni の第一配位は酸素であり、Ni 原子は TiO₂(110)表面上の Ti⁴⁺でなく O²⁻と結合を作ることがわかった。さらに詳細に調べると、Ni 単原子は TiO₂(110)表面の [1 $\bar{1}$ n]ステップサ

イトに吸着することがわかった(*Chem. Phys. Lett.* **421**, 27 (2006))。ここも酸素のダングリングボンドが突き出ている。すなわち、金属は、酸素のダングリングボンドと安定な結合を作ること明らかにした。さらにその構造を詳細に調べると図に示す2種類のNi-O結合距離の比はTiO₂の2種類のTi-O結合距離の比と同じであることから、吸着サイトの構造が担体である酸化物表面の構造を反映していることが示唆される。現在の表面科学の常識は、むしろカチオンのダングリングボンドと金属が結合をつくるということであり、本実験結果は、この常識に再考を促す重要な知見である。また、金属種は担体の表面酸素と結合し、その結合は結合の方向が整った共有結合であることを示した。これは、結合方向を規定することでナノ構造の制御ができる意味で、触媒設計の重要な知見となる。

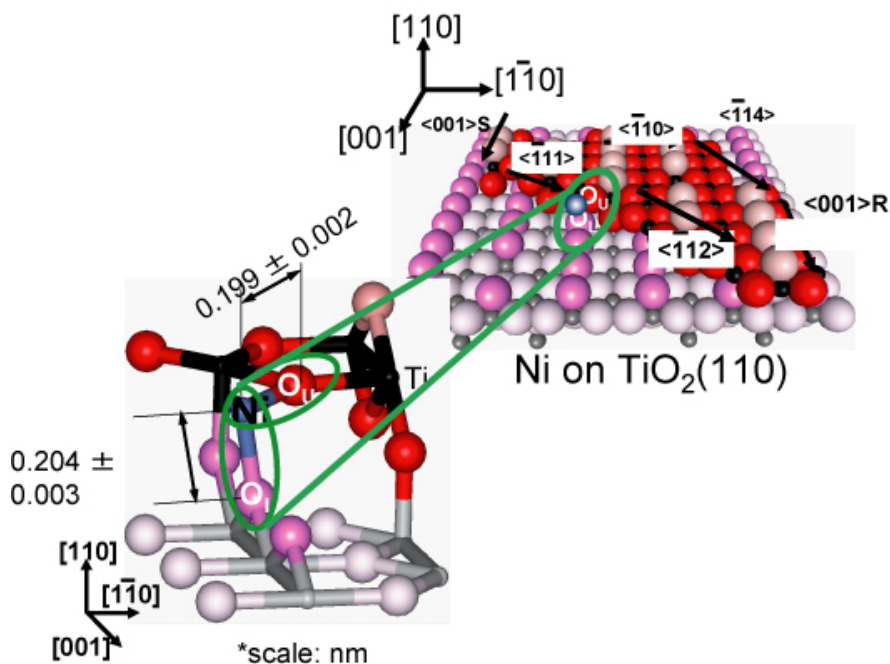
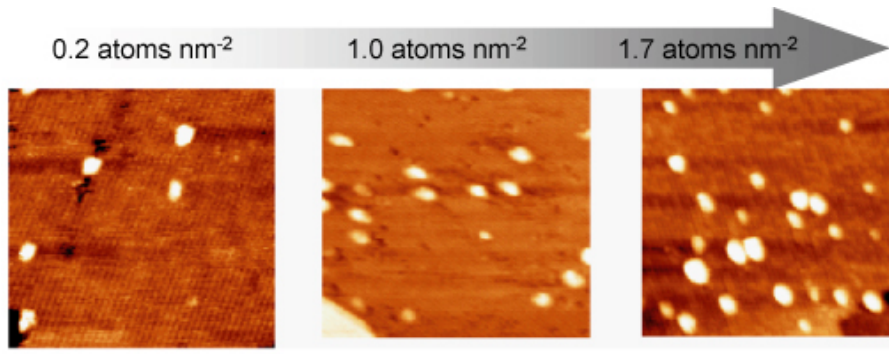


図2 PTRF-XAFS 法より決定した TiO₂(110)上の Ni 種の表面構造。

② 金属-酸化物の境界面構造とその物性

担持金属触媒の活性に重要な因子の一つとして金属と酸化物との境界面が重要な役割を果たしていると考えられる。しかし、その構造や物性については必ずしも明確な結論が得られてない。そこで、我々は①で得られた知見を元に TiO₂(110)単結晶表面に形成される Ni クラスターの表面構造と担体との境界面構造を走査トンネル顕微鏡 (STM) と偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS) 法により、これまでにない高い精度で解明した。さらに、ケルビンプローブフォース顕微鏡により (大西グループ) ナノ粒子ひとつひとつについて電荷移動の計測を行った。

まず、Ni の被覆率を増やすと、それらの Ni が核となり、Ni クラスターが成長することを明らかにした。STM 結果の解析から、Ni 種はある大きさを持つ Ni クラスターとして TiO₂(110)のテラス上に形成され、その大きさが一定のまま、その個数が増えるという自己規制(セルフレギュレーティド)クラスター形成を示すことを見出した。また、Ni クラスターの大きさは、[001]方位に 1.8 nm、[110]方向に 1.4 nm であり、厚みは[110]方位で 0.38 nm の原子1層構造であることがわかった(図 3)(*Surf. Sci.* **600**,L117-121(2006))。



30 nm x 30 nm with bias voltage = +2.5 V, and tunneling current = 0.2 nA

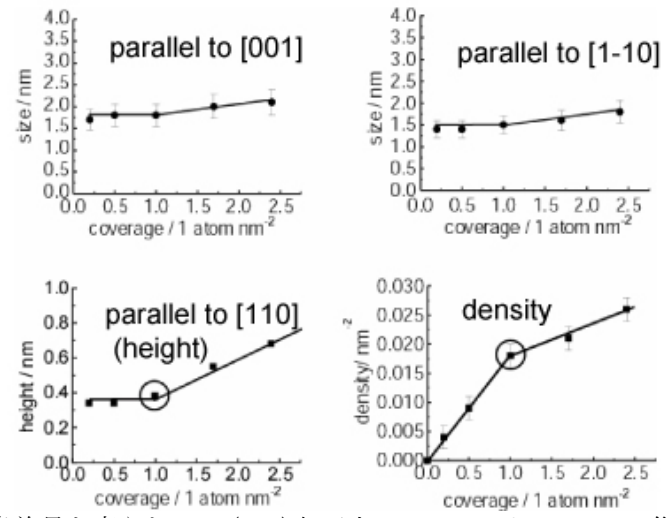


図3 蒸着量を変えた TiO₂(110)表面上の Ni クラスターの STM 像と大きさの評価

さらに、PTRF-XAFS 法より Ni クラスターと TiO₂ 表面との結合様式を検討した結果、形成された Ni クラスターは歪んだ Ni(110)表面を有しており、その歪みは担体と Ni クラスターの境界面における多数の Ni-O 結合に由来することがわかった(図 4)。より詳細な解析から自己規制クラスター形成の原因は、Ni クラスターと TiO₂ との相互作用にあることを明らかにした。

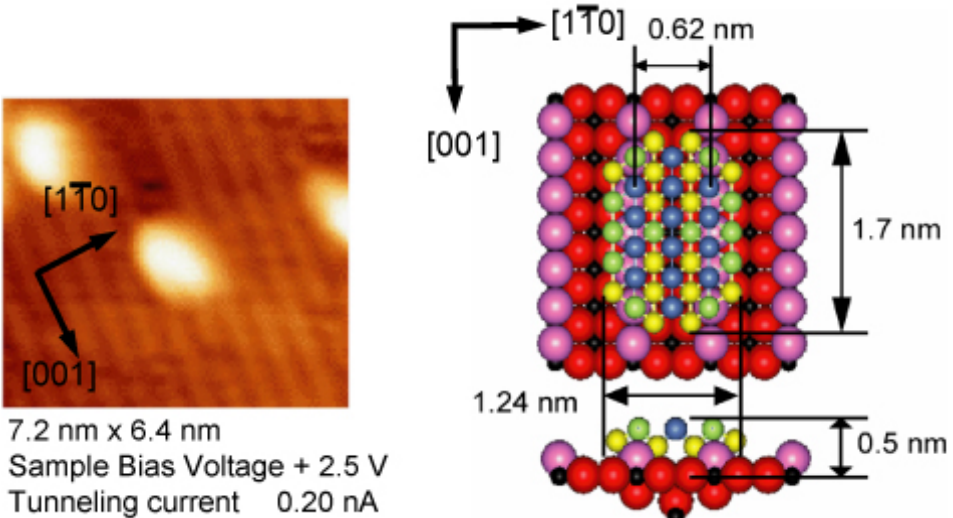


図 4. Ni/TiO₂(110)の(a) STM 像、(b)PTRF-XAFS 法より決定した表面構造。担時金属

次に、このNiクラスターの物性についてケルビンプローブフォース顕微鏡により(大西グループ)ナノ粒子ひとつひとつについて電荷移動の計測を行った。その結果、仕事関数はNiクラスター上において周囲のTiO₂基板上に比較して減少していることがわかった(図5)。これらの結果からは、NiクラスターからTiO₂表面に電荷が移動していることが考えられる。

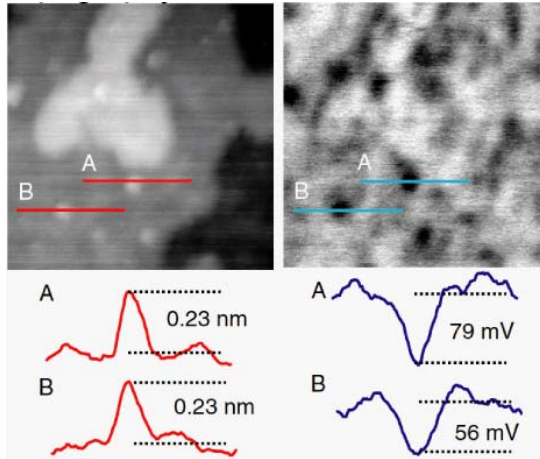


図5 Niを真空蒸着したTiO₂(110)表面 (a)NC-AFMモードで観測した凹凸像と(b)別個所をKFMモードで観測した仕事関数像。

一方、反応条件下における酸化物表面における活性点の構造についても検討を進めた。具体的には、COを低温で酸化することであり、重要な触媒の一つであるTiO₂担持Au触媒を対象にした。単結晶TiO₂(110)上に金ナノクラスターを形成させ、X線と試料との角度を細かく変化させながら全反射条件でXAFS測定を行う角度分解全反射蛍光XAFS法(ARTRF-XAFS)を新たに開発し、TiO₂(110)上に形成されたAu種について検討を行った(図6)。その結果、解析の途中であるがTiO₂(110)上に形成されたAu種は1 nm程度で扁平な構造を有していることがわかった。さらに、Au-Au結合距離がバルク構造に比べ0.1 nmも短い。今後、担体の表面酸素とクラスターの境界面のAuとの結合様式について詳細な解析を行い、さらに、COやO₂雰囲気下におけるAu表面金属種の構造が解明できれば、反応メカニズムを明確にできる。

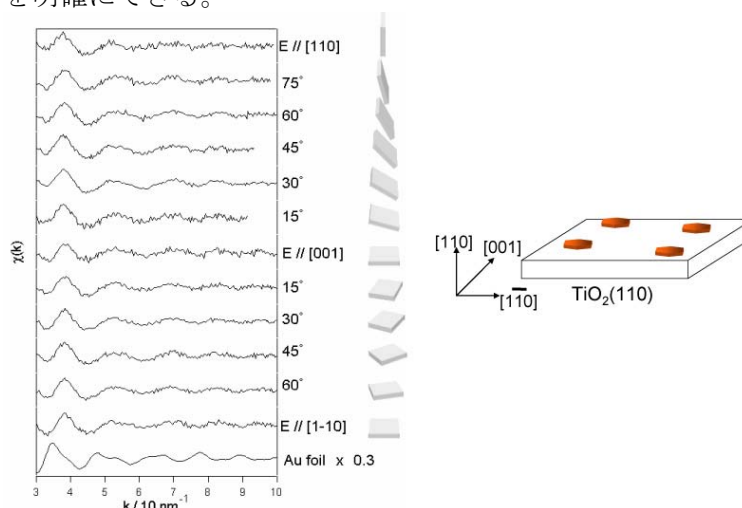


図6 角度分解全反射蛍光XAFS法により得られたTiO₂(110)上のAuナノクラスターのEXAFSスペクトルと考えられるモデル構造

以上の結果から、酸化物表面に形成される活性点、すなわち、金属種ナノクラスターは担体の表面酸素と多くの金属-酸素の結合をつくりかつ担体表面構造を反映した表面構造を形成することを明らかにした。これは、担体表面構造を制御することで活性点の設計ができる新しいコンセプトをもたらす。さらに、形成された金属ナノクラスターは担体表面に電荷が移動していることの知見は、助触媒などで電子過剰あるいは電子欠乏状態にみちびき活性点表面でおきる触媒反応をファインチューニングできる知見として利用できる。こうした精密かつ総合的な研究の例は他になく、ここで得られた知見は環境ナノ触媒材料のみならず他のナノ材料の設計において重要な指針となる。

(2)研究成果の今後期待される効果

酸化物表面に形成される活性点の構造や物性から、“活性点は酸化物のどこで形成され、なぜそこなのか”という触媒設計におけるもっとも基礎的な疑問に明確な知見を与えた。まず、酸化物の表面酸素のダングリングボンドと金属が結合することを明示した。現在の表面科学の常識は、むしろカチオンのダングリングボンドと金属が結合をつくるということであり、本実験結果は、この常識に再考を促す重要な知見である。また、金属種は担体の表面酸素と結合し、その結合は結合の方向が整った共有結合であることを明らかにした。これは、結合方向を規定することでナノ構造の制御ができるという意味で、触媒設計の重要な知見となる。

次に、酸化物表面の金属種ナノクラスターは担体の表面酸素と多くの金属-酸素の結合をつくり、しかも担体表面構造を反映した表面構造を形成することを明らかにした。これは、担体表面構造を制御することで活性点の設計ができる新しいコンセプトをもたらす。

3. 1. 2 有機金属錯体、修飾酸化物表面による表面金属種の構造制御

(1)研究実施内容及び成果

担持金属触媒の調製において、金属種を酸化物表面にいかにか高分散させるかは重要な課題の一つである。また、単結晶酸化物表面を担体のモデルとして用いる表面化学的方法論による研究でも、金属種を大きいクラスターとして凝集させることなく、高分散させることが触媒活性の支配因子をより精密に理解する上で重要である。表面化学的研究では一般的に金属蒸着法により単結晶酸化物表面に金属種を形成させるが、Cu のように相互作用が弱い金属種は大きな微粒子として成長してしまうことが他の STM による研究により知られている。そこで、我々は実触媒の調製法である CVD 法を用いて単結晶酸化物表面上で金属種を高分散させ、その構造について偏光全反射蛍光 XAFS 法により検討した。具体的には、メタノールの水素化反応や NO_x触媒として有効な酸化チタン担持銅触媒のモデルとして、Cu の有機金属錯体 (Cu(DPM)₂) を TiO₂(110)表面に載せ、363 K という低温で還元すると、Cu₃ 構造が形成することを見いだした(図7)(*J.Phys.Chem.B* **107**, 12917-12929 (2003))。

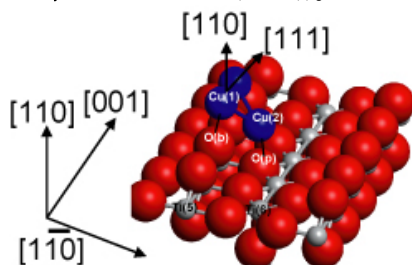


図7 有機金属錯体 (Cu(DPM)₂) を TiO₂(110)表面に載せ、363 K という低温で還元することで形成された Cu₃ 構造

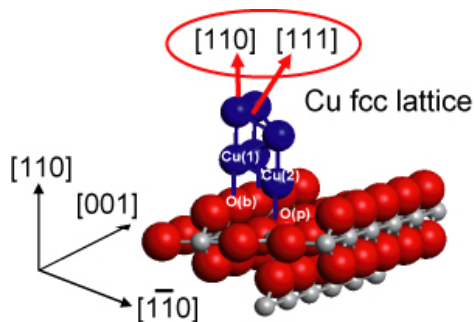


図8 473 K昇温還元により形成されたプリズム型をした Cu_6 構造

さらに、これを水素下で 473K まで昇温すると、プリズム型をした Cu_6 が生成(図8)することを PTRF-XAFS で捉えることに成功した。さらに、詳細な解析の結果この構造は、 $\text{Cu}(110)$ 構造とよく対応しており、 $\text{Cu}(110)$ 薄膜生成の機構解明につながる重要な発見である。

一方、実触媒調製法の一つに、担体である酸化物を有機分子で修飾して金属種を高分散する方法がある。また、上述の CVD 法での結果から、有機金属錯体のリガンドである有機分子が金属種が高分散した構造を安定化させる上で重要な役割を果たしていることがわかっている。これに着目し、我々は、単結晶酸化物表面を予め様々な有機分子で修飾し、その修飾表面と金属種とを反応させることで、金属種を高分散することに挑戦した。まずは、 TiO_2 (110)表面をチオフェンカルボン酸(TCA)などSなど金属種と結合しうる配位子をもつものと、酢酸、無水酢酸や安息香酸のようにメチル基やベンゼン環など金属との相互作用の弱いもので修飾した TiO_2 (110)表面に金属蒸着法により Cu を載せ、これらの構造を偏光全反射蛍光 XAFS 法で検討した。その結果、金属種と結合しうる配位子をもつ TCA では、金属を高分散できるが、酢酸や安息香酸のようにメチル基やベンゼン環など金属との相互作用の弱いもので置き換えると、クラスター化しやすくなることを見出した(*Chem. Phys. Lett.* **433**,345-349(2007))。ところが、無水酢酸を TiO_2 (110)表面に吸着させ、金属の分散性を調べたところ、予想に反して、金属が単原子状に高分散することを見出した(図9)。そこで、HREELS-LEED-XPS 総合表面解析装置を用いて、酸化物表面における有機分子の吸着原理を明らかにするため、 TiO_2 (110)表面への無水酢酸の吸着過程を追跡した。その結果、有機化合物と TiO_2 (110)の吸着が、酸-塩基相互作用により理解できることを明らかにするとともに(*Surf. Sci.* 601(8), 1822 (2007))、無水酢酸の特異な吸着構造とともに TiO_2 (110)表面のブリッジ酸素と解離吸着した CH_3CO^+ とが相互作用をすることで、金属種の拡散を抑えていることがわかった(論文投稿中)。

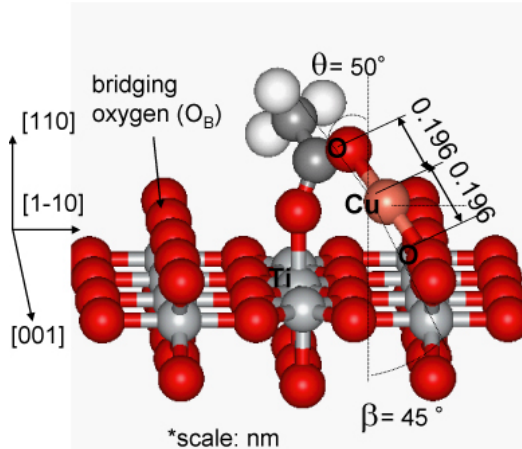


図9無水酢酸修飾 TiO_2 (110)に形成された Cu 種構造。

(2)研究成果の今後期待される効果

有機金属錯体及び修飾酸化物表面を用いることで、酸化物表面における金属種の構造制御に関わる新しい知見を得ることに成功した。ここで得られた結果、すなわち、有機金属錯体のリガンドや修飾酸化物表面の有機分子の吸着構造や物性が金属種の高分散に深く関わっていることがわかった。こうした知見は酸化物表面における金属種の高分散のみならず、機能性を有する有機金属錯体を酸化物表面に安定化させる研究にも適用可能であるから、化学的に機能化した酸化物単結晶表面の構築法として広く利用可能である。

3.1.3 リン化合物表面の構造と物性

(1) 研究実施内容及び成果

ガソリン、ジェット燃料、ディーゼル油などの輸送燃料に含まれる硫黄分の規制が年々高まっている中、担持ニッケルリン化合物触媒は軽油の水素化脱硫反応に高い活性を示し、今後の深度脱硫触媒として注目されている。これまでに、通常の実験ガス雰囲気下(高压高温) XAFS 法による研究は行われている。しかし、反応ガスのみ触媒活性は液状の Feedstock (オイル) が共存する実触媒反応条件の結果をうまく再現できないことが知られており、必ずしも明確な結論が得られているとは言えない。そこで我々は、その構造を調べるために、実触媒とモデルによる研究を実施した。まず、実触媒である担持ニッケルリン化合物触媒の反応中における構造と物性情報を得るため、新たに液状高压高温流通式反応 XAFS セル(図 10)を作成し(特願 2004-356564 号)、反応条件下で触媒活性種構造を検討した結果、活性構造と仮定されてきた NiSP 構造が反応中存在することをはじめて実証し、その Ni-S 結合距離を求めることに成功した。

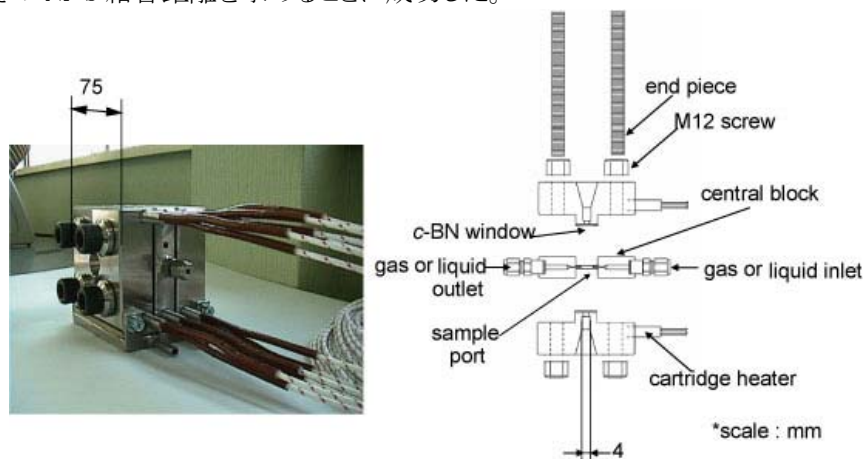


図 10 in situ 液状高压高温流通式反応 XAFS セル

図 11 は反応前後における operando EXAFS の差スペクトル(直線)と解析結果(点線)を示す。これまで、NiSP が活性種と考えられてきた。詳細な解析の結果、反応中では S が Ni₂P に取り込まれ、反応中に安定に存在する NiSP 活性種を見出すことに成功し反応中間体メカニズムで仮定された中間体種の存在を in-situ EXAFS 法により明らかにした (Journal of Catalysis **241**, 20-24 (2006).)。

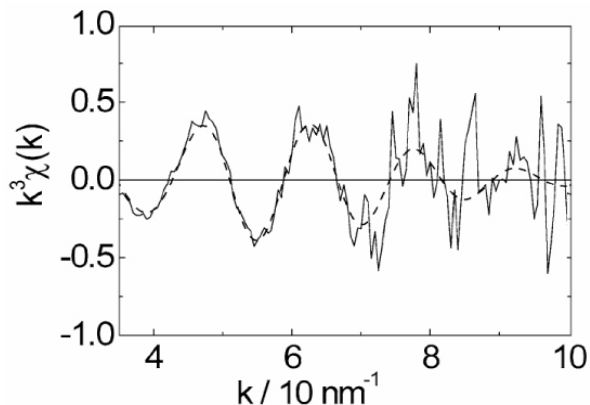


図 11 は反応前後における operando EXAFS の差スペクトル(直線)と解析結果(点線)。

さらに、そのモデル触媒として単結晶 $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ を用い、LEED で検討しその表面構造を明らかにし、STM では表面 P が STM で観測されることを見出した(図 12) (Chem.Lett. 35,90(2006))。これにより担時リン化触媒の反応メカニズムや反応における表面 P の役割の解明の道がひらけた。

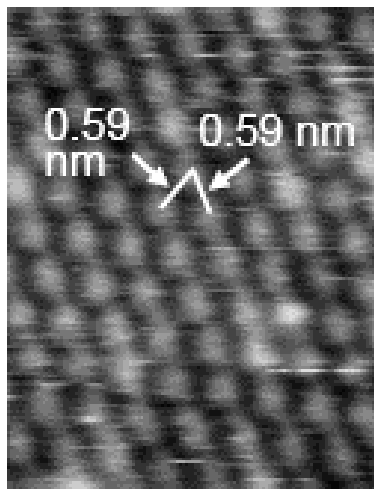


図 12 $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ 単結晶表面の STM 像。

(2) 研究成果の今後期待される効果

実触媒とモデルによる総合的な研究を行った。本研究で実証された in-situ 高温高压 XAFS cell は実触媒の活性点の解明のみならず厳しい反応条件を要求する他の研究分野へ適用可能である。さらに、単結晶 $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ の表面構造が明らかになったことは触媒における反応メカニズムを解明できる入り口となる。今後、 $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ 表面にチオフェンを吸着させ、STM、HREELS、TDS により活性種の構造や吸着種を特定できれば、新たな触媒設計に寄与できる知見が得られる。

3. 1. 4 パルス反応装置による単結晶表面の反応解析

(1) 研究実施内容及び成果

大気圧に近い条件で、モデル触媒表面の反応性を評価することで、反応メカニズムや制御因子を明らかにしたい。そのため、われわれはモデル触媒の反応評価法として有効であるパルス反応装置を自作し(図 13)、半導体製造法であるリソグラフィ法で精密に形、間隔、大きさを制御した $\text{VSbO}_4/\text{Sb}_2\text{O}_4$ モデル触媒の反応挙動の詳細を検討した。その結果、図 14 に示すようにアクロレインの生成量が、 Sb_2O_4 の線幅に依存し、変化するという興味深い結果を得た。これは、マイクロオーダーというメゾスコピック領域のサイズにより、触媒反応が制御できることを示唆しており、新しい触媒反応制御手法として期待できる。

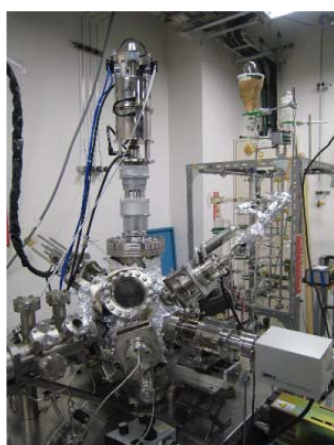


図 13 パルス反応装置

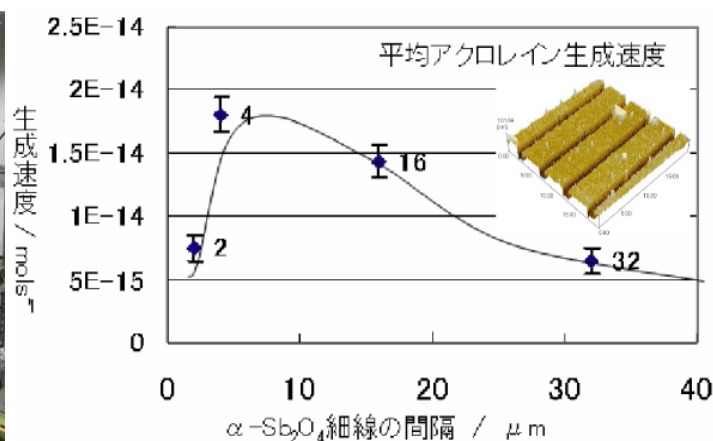


図 14 リソグラフィ法で作製した $\text{VSbO}_4/\text{Sb}_2\text{O}_4$ モデル触媒のアクロレイン生成速度と $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 細線間隔 (反応温度 400°C , 0.1 Torr ($\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2(3:1)$))

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究ではリソグラフィ法で精密に形、間隔、大きさを制御したモデル触媒で、しかも、大気圧に近い条件で反応性を評価できることを実証した。これは、単に表面科学と実触媒研究の溝を埋めるだけでなく、新たな触媒評価法として広く利用可能である。

3. 2 ケルビンプローブ顕微鏡による触媒電荷移動計測 (神奈川科学技術アカデミーと神戸大学 大西グループ)

3. 2. 1 ケルビンプローブ顕微鏡による触媒電荷移動計測

(1)研究実施内容及び成果

①吸着ナトリウム原子から二酸化チタンへの電荷移動

まず、酸化物担体へ電子が流れ込むことが確実な金属ナトリウムを真空蒸着して、期待される電子移動を KFM で検出できるかどうかを確かめた (Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 4647 (2004))。現在の顕微鏡技術では仕事関数マップを高い分解能で描くためには試料は平坦でなければならない。走査中の探針が急な凹凸に遭遇すると顕微鏡動作が不安定になるためである。モデル担体としてルチル型二酸化チタンの (110) 単結晶表面を使用した。 TiO_2 (110) 表面の構造を図 1 (a) に示す。表面から突きだした酸素原子が [001] 方位にそって原子列をつくり、その中間に配位不飽和な Ti^{4+} イオンが列をなす。これまでの研究から真空蒸着した金属ナトリウムは単原子としてチタン原子列の上に原子状に分散して吸着することがわかっている。cm サイズの結晶試料の巨視的な仕事関数はナトリウム蒸着によって最大 3.4 eV 減少し、ナトリウム原子→酸化物担体方向の顕著な電子移動が結論されている。図 1 (b) の顕微鏡凹凸像には原子状に分散して吸着したナトリウムが点像として捉えられている。画面左上から右下へ等間隔で走る淡い白線は、基板表面から突きだした酸素原子列である。どのナトリウム原子も酸素原子列に挟まれた位置にあり、吸着サイトがチタン原子列の上であることを確認できる。この同じ表面の仕事関数像を図 1 (c) に示す。ナトリウム原子の上空で計測した仕事関数は、周囲に比べて $0.2\sim 0.3 \text{ eV}$ 小さくなっている。これは図 1 のモデルに示したように、KFM が単一ナトリウム原子から酸化物担体へ移動した電荷を、静電場の変化として検出したものと考えてよい。

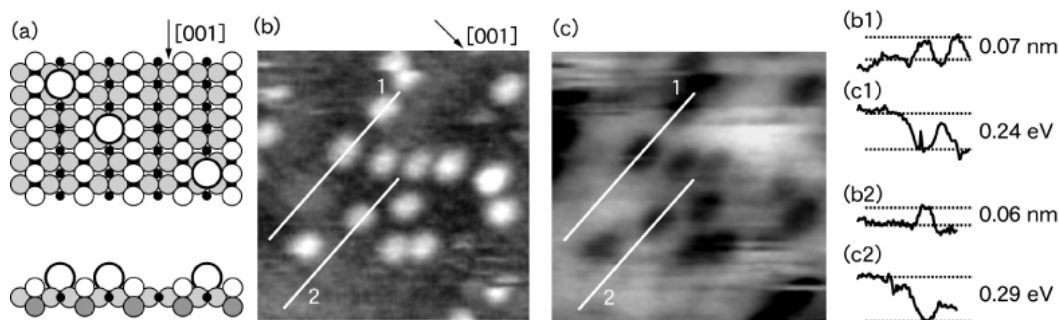


図1 金属ナトリウムを真空蒸着した二酸化チタン単結晶(110)面 (a)構造モデル、チタン原子を黒球、酸素原子を白球、ナトリウム原子を大きな白球で表した。少量のナトリウムを蒸着した表面を KFM で観察した (b)凹凸像と(c)仕事関数像。画像サイズ: $10 \times 10 \text{ nm}^2$, Δf : -79 Hz, 探針の振動振幅: 5.8 nm。(b)では表面から突き出た部分を白く(c)では仕事関数の大きな部分を白くあらわす。直線 1, 2 にそって計測した凹凸断面図と仕事関数断面図を右に示す。

②白金原子から二酸化チタンへの電荷移動

つづいて、高い触媒活性をもつ遷移金属の代表として白金を二酸化チタン結晶面に真空蒸着して観察した(J. Phys. Chem. B, **110**, 13453 (2006))。図 2 (a)は凹凸像だけを測る NC-AFM で計測した顕微鏡画像である。二酸化チタン(110)面にはしる酸素原子列が凸部(画像では白線)として観察されることは図 1 (b)と同様である。原子サイズの点像が 43 個認められる。蒸着時間とともに点像は数を増したのでこれを原子状に分散した白金に帰属する。大部分の白金原子は、図 1 (b)のナトリウム原子と同様に、チタン原子列上に吸着している。ところが、 Δ でマークした 3 個の白金原子は酸素原子列の上に位置している。真空中で作成した二酸化チタン結晶表面には 3%程度の酸素原子点欠陥が存在することを考えると、これらの白金原子は酸素原子欠陥に嵌り込んでいると解釈できる。

図 2 (b)は同じ表面の別の場所を KFM で測定した仕事関数像である。白金原子は黒点として現れており仕事関数が周囲より小さい。仕事関数の減り幅は 0.2 eV 程度で、図 1 (c)ナトリウム原子に匹敵する減少量である。顕微鏡を操作する際のパラメーターが異なるため、図 1 (c)と図 2 (b)の仕事関数変化を直接比較することはできないが、白金原子から二酸化チタンへ相当量の電子が供与されていると解釈できる。図 2 (b)でもう一つ注目すべきことは酸素原子欠陥に嵌り込んだ白金原子(断面図に \blacktriangle 印で示した)の仕事関数が、チタン原子列上の白金原子に比べて 0.4 eV 小さいことである。酸素原子点欠陥が白金から二酸化チタンへの電子供与を促進することになる。欠陥に嵌り込んだ白金原子は 2 個の Ti^{3+} イオンと隣接するのに対して、チタン原子列上の白金原子は Ti^{4+} イオン 1 個に配位する。この違いによって電荷移動量が変化することを示している。

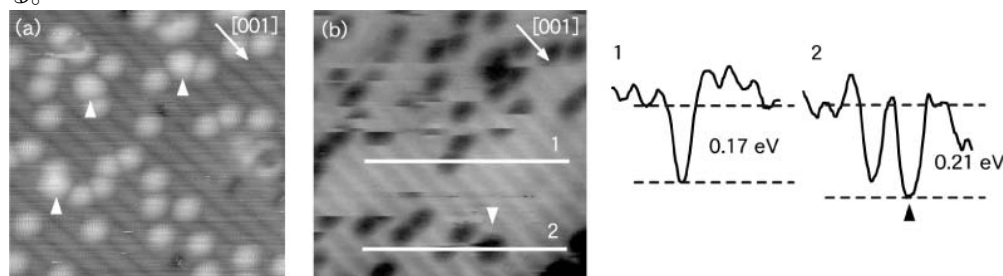


図 2 白金原子を真空蒸着した二酸化チタン単結晶(110)面 (a)NC-AFM モードで観測した凹凸像と(b)別個所を KFM モードで観測した仕事関数像。画像サイズはともに $10 \times 10 \text{ nm}^2$ 。(a)では表面から突き出た部分を白く(b)では仕事関数の大きな部分を

白く表した。直線 1, 2 にそって計測した仕事関数断面図を右に示した。

③白金ナノ粒子から二酸化チタンへの電荷移動

図 3(a)は白金ナノ粒子を蒸着した $\text{TiO}_2(110)$ 表面の凹凸像(a)である(J. Phys. Chem. B, **110**, 17584 (2006))。テラスおよびステップに粒径 1~3 nm の白金粒子が吸着している。仕事関数像(b)では明るい部分は仕事関数が高い部分であり、両画像から白金粒子上で仕事関数が減少することがわかる。仕事関数の減少は表面に上向きの電気双極子が形成されたことを示し、Pt 粒子から TiO_2 基板へ電子が移動したことを意味する。(c)と(d)は各粒子上での仕事関数減少を、粒子の底面積(すなわち粒子と表面の接触面積)、あるいは、粒子高さに対してプロットした図である。両図を比較すると、仕事関数減少は接触面積とよい相関を示し、二酸化チタン表面との接触面積が増えるほど Pt 粒子上での仕事関数は減少することがわかる。粒子-表面間の電子移動量が単位接触面積あたり一定であると仮定して求めた静電ポテンシャルは、仕事関数変化の実測値と矛盾しなかった。また、テラス上の白金粒子と、ステップ上の白金粒子による仕事関数減少に有意な差はみられなかった。これは、白金から二酸化チタン表面への電子移動量が表面構造に鈍感なことを示唆している。

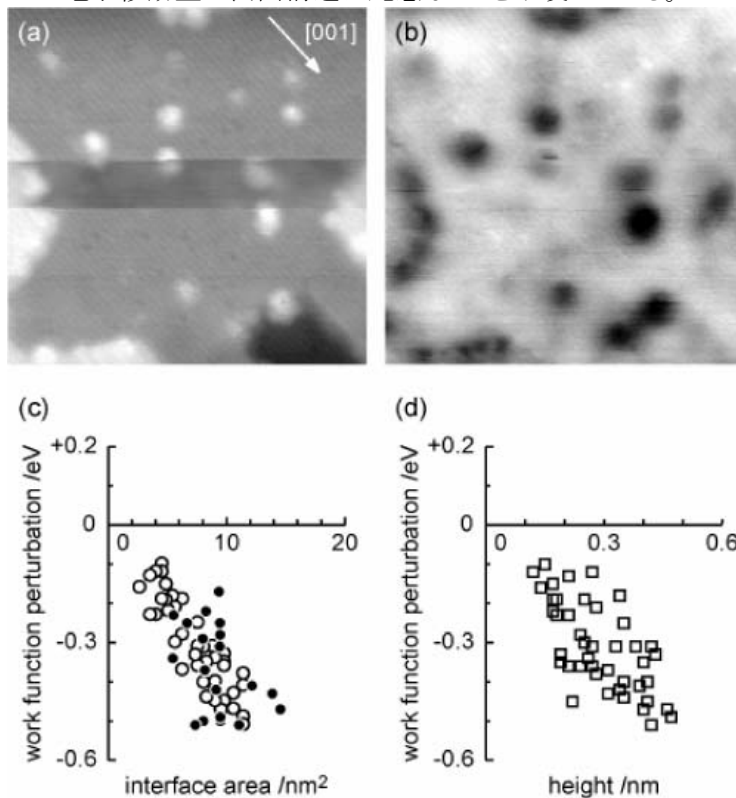


図 3. 白金原子を真空蒸着した二酸化チタン単結晶(110)面。凹凸像を(a)に、仕事関数像を(b)に示す。(a)では表面から突き出た部分を白く(b)では仕事関数の大きな部分を白く表した。画像サイズ: $30 \times 30 \text{ nm}^2$ 。白金粒子による仕事関数現象を(c)粒子底面積と(d)粒子高さに対してプロットした。(c)で○はテラス上に吸着した粒子を、●はステップ上に吸着した粒子をあらわす。

④表面化学反応にともなう電荷移動の検出

触媒表面でおきる化学反応が、貴金属ナノ粒子と酸化物担体のあいだの電荷移動を引き起こすことをケルビンプローブ顕微鏡を用いて検証した(Nanotechnology, **18**, 084007 (2007))。白金ナノ粒子を蒸着した二酸化チタン表面に有機化合物(トリメチル酢酸アニオン)を吸着させて紫外光を照射し、光化学反応によって有機物を分解した。

光励起によって等しい個数の正孔と電子が二酸化チタン中に励起され、トリメチル酢酸アニオン分子を分解するために正孔一個が消費される。二酸化チタン中に残存した電子は白金粒子に移動すると期待できる。光反応前後の白金/二酸化チタン表面をケルビンプローブ顕微鏡で計測して+0.1 eV の仕事関数増を検出した。二酸化チタンから白金ナノ粒子への電子移動によって期待される方向に仕事関数が変化した(図4)。暗中で観察された白金ナノ粒子から二酸化チタンへの移動と逆方向の電子移動である。表面化学反応が誘起する触媒界面の電荷移動を、ケルビンプローブ顕微鏡によって計測できることを実証することができた。

ケルビンプローブ顕微鏡による助触媒への電荷移動の検出

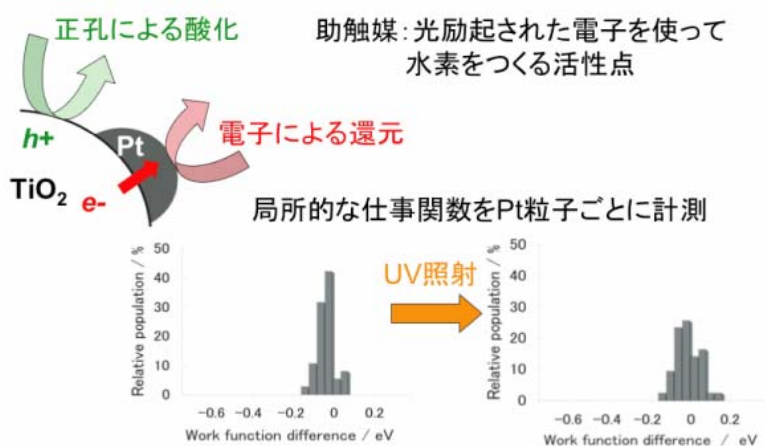


図4 光触媒反応にともなう電子移動の検出

(2)研究成果の今後期待される効果

ナトリウム原子・白金原子・白金ナノ粒子と二酸化チタンの界面でおきる電荷移動を、ケルビンプローブ顕微鏡を用いて、個々の原子あるいはナノ粒子ごとに計測できることを実証した。さらに、触媒表面でおきる化学反応が誘起した白金粒子/二酸化チタン界面の電荷移動を検出することにも成功した。これらの成果は、ケルビンプローブ顕微鏡が新しい触媒評価の方法論となりうることを明示している。電子分光法に代表される巨視的な電荷移動計測法を補完することによって、環境ナノ触媒の設計と評価に資することが期待される。これまで応用物理分野で発展し、主として電子デバイスの計測評価に利用されてきた手法を、触媒計測に利用する発想は世界に類をみない。

3. 2. 2 原子レベルで画像解析可能な金属錯体/二酸化チタン表面の構築と評価

(1)研究実施内容及び成果

金属酸化物表面に化学的に固定化した遷移金属錯体は太陽電池・電極など多様なデバイスの材料として有望であり、また、触媒反応活性点のモデルとしても重要である。現在のプローブ顕微鏡技術を用いて原子分子分解能の画像計測をおこなうためには、cm サイズの板状試料が必要である。原子レベルで平坦な単結晶表面を真空中で作成しても、有機配位子をもつ金属錯体の多くは熱的に不安定で真空蒸着することができない。この困難を解決するために、超高真空中で作成した二酸化チタン単結晶面を稠密な有機単分子膜で保護して大気中に取り出し、錯体溶液に浸漬して錯体分子を固定化する方法を確立した(特願 2004-001100)。

この方法を用いて、可視光を吸収するルテニウム錯体(通称N3)を二酸化チタン単結晶表面に化学吸着させた太陽電池モデルを作成した。図5に示すように走査トンネル顕微鏡下で単一N3分子を明瞭に識別できた(J. Phys. Chem. B, 110, 4751

(2006))。

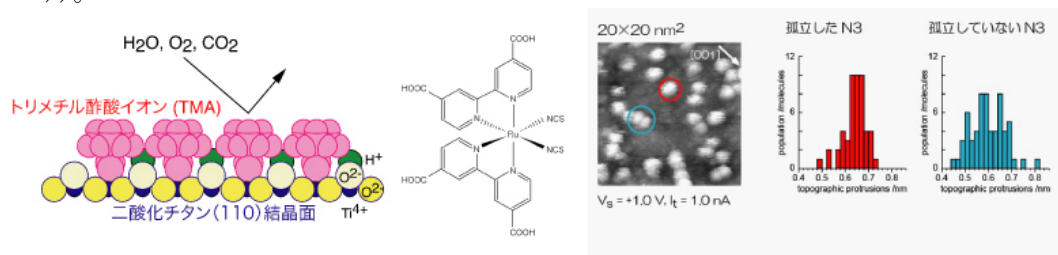


図 5 二酸化チタン単結晶を錯体溶液に浸漬して吸着させた N3 分子の走査トンネル顕微鏡像と画像から計測した分子高さの分布

(2)研究成果の今後期待される効果

本手法は太陽電池用ルテニウム錯体以外の金属錯体にも適用可能であるから、化学的に機能化した酸化物単結晶表面の構築法として広く利用可能である。

3. 2. 3 一気圧ガス中での非接触原子間力顕微鏡を用いた原子分解能観察

(1)研究実施内容及び成果

非接触原子間力顕微鏡法(非接触 AFM)は絶縁性酸化物を原子分解能観察できるプローブ顕微鏡である。その発展形であるケルビンプローブ顕微鏡が触媒電荷移動の計測に有効なことを 3.1 で示した。非接触 AFM とケルビンプローブ顕微鏡はともに、非接触探針を装着したマイクロメーターサイズの板バネを 300 kHz 程度で振動させながら試料表面に接近させて、数十 Hz の振動数変化を検出することで探針-試料間にはたらく pN オーダーの微弱力を計測する。触媒反応の実動条件である濃密な気体や液体中では、媒質による粘性抵抗によって力の検出感度が低下するため、原子分解能観察は不可能と考えられてきたがこの通説をくつがえす結果を得た(J. Phys. Chem. B, **108**, 15735 (2004))。

真空中で作成した二酸化チタン単結晶表面(a)を真空中(b)と一気圧の窒素ガス中で観察した凹凸像を図 6 に示す。どちらの凹凸像においても[001]方向にはしる酸素原子列を識別できる。酸素原子列の間隔は 0.65 nm である。さらに、酸素原子欠陥に帰属できる暗点を確認できる。

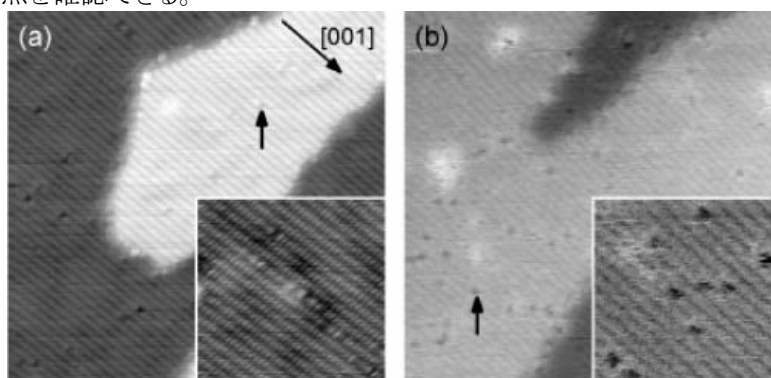


図 6 (a)真空中と(b)一気圧窒素ガス中で計測した二酸化チタン(110)表面の非接触 AFM 画像。画像サイズ:30x30 nm²。一部を右下に拡大して示す。

(2)研究成果の今後期待される効果

大気圧中および液体中で非接触 AFM を動作させる開発研究において日本は世界を完全にリードする立場にある。本研究はその一端をになうものである。

3. 3 新規ナノ領域化学マッピング法の開発(北海道大学触媒化学研究センター 鈴木グループ)

3. 3. 1 ラボ型エネルギー選別 X 線光電子放出顕微鏡 in-lab. EXPEEM の開発

(1)研究実施内容及び成果

光電子顕微鏡 (PEEM) は、光を照射し、飛び出す電子を用いて、結像拡大することで、物質の動的画像化をする手法である。しかしながら、化学識別性が小さい。そこで、PEEM と X 線光電子分光装置を組み合わせることで、化学的なマッピングをしながら、表面の情報を得る手法の開発を行った。すなわち、X 線を用いることで、内殻光電子を励起して、表面から外部に取り出させる。このときに、電子の持つ運動エネルギーは、含まれる元素の種類や化学状態により変化するので、この運動エネルギーを分析して、画像化することで、元素の種類や化学状態の分布をナノオーダーで知ることができる。この手法をわれわれは EXPEEM (Energy-filtered X-ray photoemission electron microscopy) と呼ぶ。この方法は、従来、放射光のような大きな加速器を必要とした。又単純に XPS と PEEM を組み合わせただけから、XPS で通常使われる半球型エネルギー分析器をそのままのせたため、光軸が曲がってしまい、電子顕微鏡の調整には不向きであるという欠点がある。

そこで、われわれは、図 1 に示すような Wien filter 型エネルギー分析器を用いた EXPEEM 装置を作製した。さらに、X 線としては超高輝度回転対陰極 X 線源を作製した。図 2 に新たに開発した Wien filter 型エネルギー分析器の結果を示す。その実験を行った物である。サンプルは Ta 上に 25 ミクロン間隔で Au のドメインを蒸着した物である。(1)は、Wien 条件のみを満たした物であり、収差補正を行っていない。(2)は、2 次収差を行っており、画像がかなりはっきりしている。(3)は 3 次収差を行った。現状では、2 次収差の補正を行えば、十分であるが、将来高分解能測定を行うためには、3 次収差補正を進めていく必要があると考えられる。Wien filter では、このように、像を見ながら、収差補正を高次まで施すことが可能であり、他の多くのエネルギー分析器にない特徴といえる。次に Au と Ta の光電子を用いて結像を行った。Au の $4f_{5/2}$ のピークエネルギーに Wien filter をあわせて、結像を行うと図 3(a) の様な像を得ることができる。Au の領域のみが明るくなっている。一方、 $Ta_{4f_{5/2}}$ を用いて結像すると今度は Au 領域が暗くなる。これは、周りにある Ta からの光電子が Au の光電子よりも多くなったためであり、Ta の光電子による選別像の取得ができたことを示している。(Rev.Sci.Instrum 2007, 78, 063710.; Surf.Sci., In Press; Solid State Electronics, in press.)。

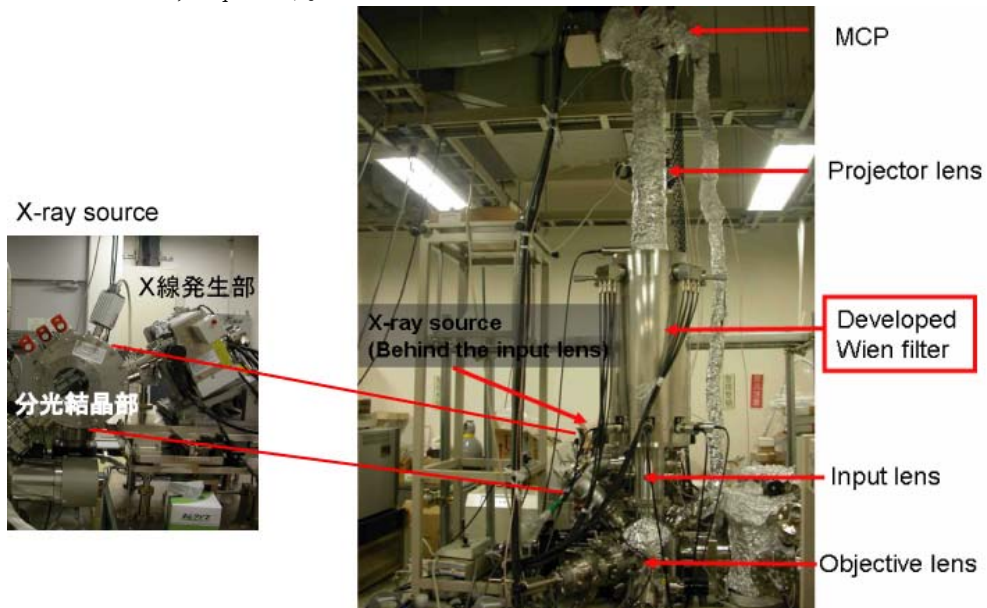


図1 Wien filter 型エネルギー分析器を用いた実験室 EXPEEM 装置と超高輝度回転対陰極 X 線源

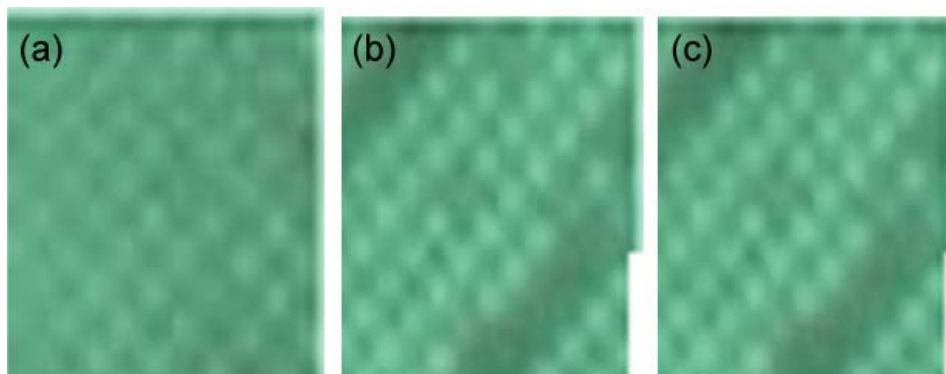


図2 Wien filter の3つの異なる収差条件で結像した。(a) Orthogonal 条件 (b) 2次収差補正 (c) 3次収差補正

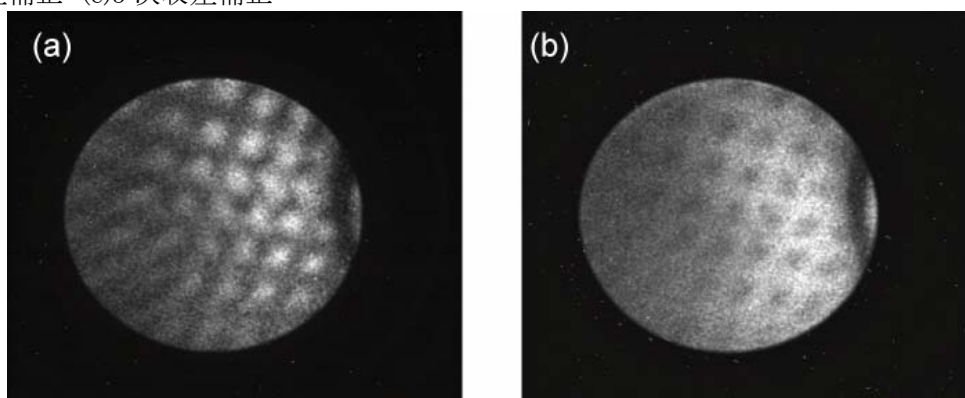


図3 Au Ta の選別像 Au $3f_{7/2}$ (a)および Ta $3f_{7/2}$ (b)を用いて結像した EXPEEM (視野 175 μm)

(2) 研究成果の今後期待される効果

ナノ化学顕微鏡である新型 EXPEEM を開発し、化学選別像の取得に成功した。EXPEEM は、元素分析能を有し、ナノオーダーの空間分解能を持つ分析装置として、幅広い応用が期待される。これまでに低電子線ダメージの SEM が開発されつつあるものの、X 線は電子線源と比べて、格段とダメージが小さい。また、XPS の豊富な情報もあり、化学分析はオージェ分光法や蛍光法よりも多くの情報量を有する。さらに、絶縁体サンプルに対しても測定が容易である点も特徴の一つと考えられる。こうした特徴は、酸化物のみならず電子ではダメージの大きな有機物を含むナノ材料研究における評価への応用が期待できる。

3. 3. 2 X 線非接触原子間力顕微鏡 XANAM の開発

(1) 研究実施内容及び成果

走査プローブ顕微鏡 (SPM) は半導体、触媒、センサー、バイオなど多岐にわたる分野に広く応用され、ナノレベルでの表面構造や形態観察に役立てられている。しかしながら、観測された物体の元素種などの化学状態に関して直接決定することが難しく、走査プローブ顕微鏡の長年の懸案になっている。そこで、我々は放射光 X 線と NC-AFM とを組み合わせた元素分析 SPM 法の開発に挑戦した。この手法をわれわれは X 線支援非接触原子間力顕微鏡法 (X-ray Aided Noncontact Atomic Force Microscopy; XANAM) という。

図4に示すようにこの手法は非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) 探針先端と表面との間に形成される原子間力を内殻電子の励起により制御するという方法であり、局所ポテンシャルに依存することから、高い空間分解能が期待される。そこで、我々は高い原子間力選別感度を得られるよう S/N の高い装置を開発し、その基礎であるスペクトルの取得およびフォースカーブの X 線エネルギー依存性について検討し、空間分解能は高くないものの 2 次元画像の取得

に成功した。

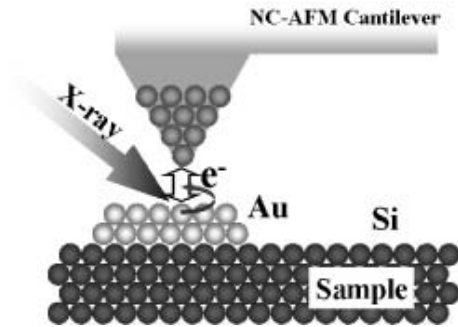


図4 XANAM 法の概念図

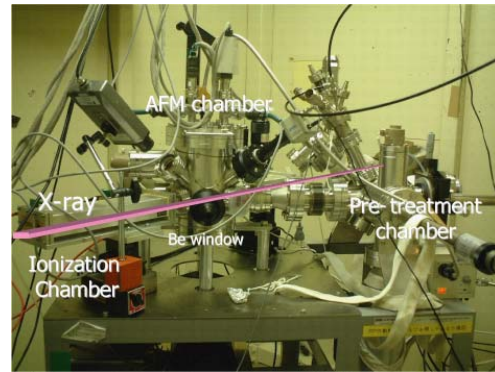


図5 XANAM 装置

図5に自作した XANAM 装置を示す。装置は①超高真空到達可能な試料導入室・兼試料処理室、②超高真空到達可能な XANAM 測定室、③NC-AFM 制御コントローラ、④放射光 X 線光軸に対する AFM ステージ位置調整機構で構成されている。実験は高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所、放射光研究施設にて自作した装置を用いて行った。試料は Si(111)表面にリソグラフィ法により Au アイランドを作成したものである。

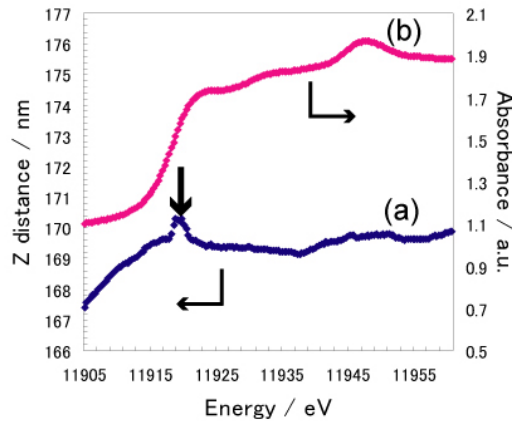


図6 Au/Si(111)試料に X 線を入射した時の (a) Au 領域での力場測定結果(左縦軸:力場変化に対する Z 方位の応答)。 (b) Au L_3 吸収スペクトル(右縦軸)。

図6に Au L_3 吸収端の前後の X 線エネルギーによる引力相互作用の応答有無を Au と Si 表面について調べた結果を示す。図6(a)に金アイランド上にカンチレバーを固定し、測定した結果を示す。図6(b)は、比較として X 線透過法にて測定した Au 薄膜の Au L_3 X 線吸収端スペクトルである。これらを比較するとちょうど X 線吸収端のエネルギー付近において Z 応答信号の上に凸の応答が現れていることがわかった。一方、シリコン領域の上にカンチレバーを固定し、測定すると凸の応答は現れない。つまり、元素分析 SPM の可能性が見出されたことを示唆する(Chem. Lett., **33**,636(2004), Catal. Today, **117**,80-83(2006), 特願 2004-126099 号, PCT/JP2004/019092)。

さらに、連続的にフォースカーブを測定し、X 線エネルギーでどのように変化するか観察した。フォースカーブは、NC-AFM における力場相互作用の成分を理論解析する上で欠かせない。その結果を図7に示す。図7に左横軸に X 線エネルギー、右横軸に表面-探針間距離、縦軸に Δf とした結果を示す。このフォースカーブ測定でも図6と同様に Δf の距離依存性は Au L_3 吸収端を境にして変化する事が見いだされた。一方、同様の測定を Si 表面に対しても同様のフォースカーブの X 線エネルギー依存性を測定したが、このような変化は観測されなかった。ここで得られたフォースカーブ成分解析が進めば XANAM の動作原理が解明できる(論文投稿中)。

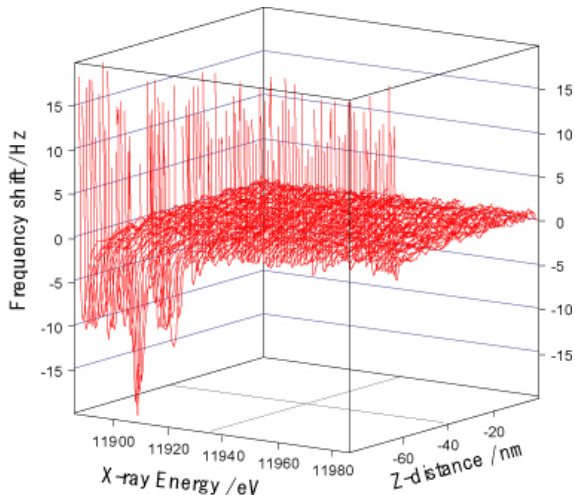


図7 Au/Si全面蒸着表面で測定した入射X線エネルギーに対するフォースカーブの変化。個々のフォースカーブは3本の平均値よりなる。データの取得は、Constant Excitationモードによる動作で行った($f_0=91.0$ kHz, アプローチ初期値: $\Delta f=1$ Hz $A=1.0$ nm)。

最後に Au ナノ領域で、化学マッピングを実施した。これまでの測定から、Au 表面で Au L_3 吸収端前後で、力応答が変化することがわかったので、Au 領域をナノレベルで観察しつつ、X線エネルギーを吸収端前後で繰り返し掃印し応答を2次元的に画像化できると期待された。その結果を図8に示す。図8(a)はX線エネルギーを吸収端前後で繰り返し掃印したAu表面のNC-AFM像、図8(b)は通常のNC-AFM像である。両図を比較すると、左図にはX線エネルギー吸収端位置に縞状の応答が観測されている事がわかる。我々はこれにより画像中のX線掃印に対する応答の有無を利用し、2次元での元素識別ができるXANAM法を開発した。

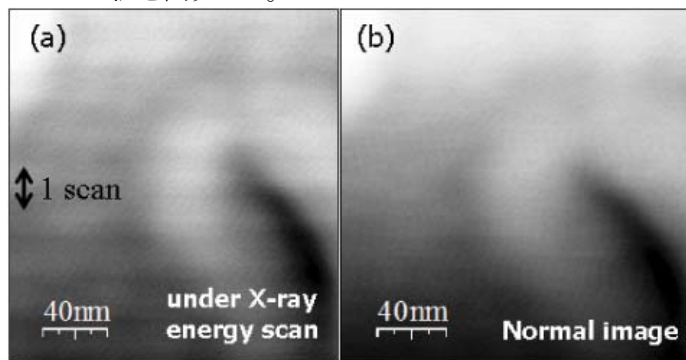


図8 (a) 11893-11948 eV 間でX線エネルギー掃印を8回繰り返しつつ測定したAu/Si全面蒸着表面のNC-AFM像。NC-AFM像はAFMプローブを下から上に、左から右に動かして観測した。図中の両矢印の長さがエネルギー掃印1回に要した時間に相当する。両矢印の幅の周期で右図(b)にはないZ信号応答が二次元的に観測された。画像の濃淡が変化する応答位置は、ちょうどAu吸収端エネルギー付近を掃印したタイミングに相当する。(b)通常のNC-AFM像(200x200 nm², $f_0=101.68$ kHz, $\Delta f=5$ Hz $A=1.0$ nm)。

(2)研究成果の今後期待される効果

ナノ化学顕微鏡である新型XANAMを開発し、X線エネルギーと力の相互作用の関係を詳細に検討しつつ、ナノ領域での元素情報の二次元的取得に成功した。まだ、十分ではないが、今後さらなる原子間力選別感度とS/N比の向上ができれば、環境触媒材料だけでなく、ナノサイエンス全体に劇的なインパクトを与えると期待される。

4 研究参加者

① 田グループ(金属酸化物表面における化学反応の原理解明の研究)

鈴木グループ(新規ナノ領域化学マッピング法の開発の研究)

*平成19年9月より田グループ(国際基督教大学)と鈴木グループ(北大)に組織再編

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
田 旺帝	北海道大学触媒化学研究センター→国際基督教大学理学部	助教授→准教授→上級准教授	研究総括	平成14年11月～平成20年3月
朝倉 清高	北海道大学触媒化学研究センター	教授	EXPEEM(エネルギー選別 X 線光電子顕微鏡法)の開発	平成14年11月～平成17年3月
野村 昌治	高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所、放射光研究施設	教授	XANAM(X線支援非接触原子間力顕微鏡)の開発	平成15年4月～平成20年3月
鈴木 秀士	北海道大学触媒化学研究センター	助手→助教	XANAM(X線支援非接触原子間力顕微鏡)の開発 平成19年9月より分担項目の総括	平成14年11月～平成20年3月
芦間 英典	北海道大学触媒化学研究センター→国際基督教大学理学部	CREST 研究員	偏光全反射蛍光 XAFS 測定、電子損失エネルギー分光(HREELS)測定	平成15年4月～平成20年3月
新美 大伸	北海道大学触媒化学研究センター	博士研究員→CREST 研究員	EXPEEM(エネルギー選別 X 線光電子顕微鏡法)の開発	平成14年11月～平成19年8月
Md. Golam Moula	北海道大学触媒化学研究センター	日本学術振興会海外特別研究員	リン化合物表面の構造と物性、STMによるNi ₂ P(0001)観察	平成17年4月～平成18年10月
河合 寿秀	北海道大学触媒化学研究センター→原子力研究所→JASRI	博士研究員	in situ 高温高圧 XAFS cell の開発及び測定、リン化合物表面の構造と物性	平成14年11月～平成16年3月
野村 朋子	北海道大学触媒化学研究センター	CREST 技術員	SEM, AFM 測定、試料	平成15年4月～平成16年3月
河西 純子	北海道大学触媒化学研究センター	チーム事務員	事務・経理担当	平成14年11月～平成16年3月

中川 賀士美	北海道大学触媒化学研究センター	チーム事務員	事務・経理担当	平成16年4月～平成19年8月
小池 裕一郎	北海道大学触媒化学研究センター→高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所、放射光研究施設	大学院生→博士研究員	偏光全反射蛍光 XAFS 測定、Quick-XAFS の開発、リン化合物表面の構造と物性	平成14年11月～平成20年3月
藤川 敬介	北海道大学工学研究科工学部	大学院生	偏光全反射蛍光 XAFS 測定、STM による酸化物表面の観察、DFT 計算	平成16年4月～平成20年3月
木下 久美子	北海道大学工学研究科工学部	大学院生	STM による酸化物表面の観察、XANAM (X 線支援非接触原子間力顕微鏡) の開発	平成17年4月～平成20年3月
堤 哲也	北海道大学工学研究科工学部	大学院生	EXPEEM(エネルギー選別 X 線光電子顕微鏡法) の開発	平成15年4月～平成17年3月
佐藤 慎祐	北海道大学工学研究科工学部	大学院生	XAFS 測定及び解析プログラムの開発	平成15年4月～平成17年3月
松平 宣明	北海道大学工学研究科工学部	大学院生	パルス反応装置による単結晶表面の反応解析	平成16年4月～平成18年3月
宮本 剛志	北海道大学工学研究科工学部	大学院生	EXPEEM(エネルギー選別 X 線光電子顕微鏡法) の開発	平成17年4月～平成20年3月
中村 元弘	北海道大学工学研究科工学部	大学院生	パルス反応装置による単結晶表面の反応解析、XANAM (X 線支援非接触原子間力顕微鏡) の開発	平成17年4月～平成19年3月
渡辺 直樹	北海道大学工学研究科工学部	大学院生	偏光全反射蛍光 XAFS 測定	平成18年4月～平成20年3月
計良 舞	北海道大学工学研究科工学部	大学院生	電子損失エネルギー分光 (HREELS) 測定	平成18年4月～平成19年3月
中川 雄太	北海道大学工学研究科工学部	大学院生	リン化合物表面の構造と物性、STM による Ni2P(0001) 観察	平成19年4月～平成20年3月
和田 敬広	北海道大学工学研究科工学部	大学院生	パルス反応装置による単結晶表面の反応解析	平成19年4月～平成20年3月

舘野 剛介	株式会社花王	研究員	偏光全反射蛍光 XAFS 測定	平成17年12月～ 平成19年3月
-------	--------	-----	--------------------	----------------------

② 大西グループ(ケルビンプローブ顕微鏡を用いた界面電荷移動の計測評価の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
大西 洋	神奈川科学技術アカデミー →神戸大学理学研究科	研究室長 →教授	分担項目の総括	平成14年11月～ 平成20年3月
石橋孝章	神奈川科学技術アカデミー	副室長	規整酸化物表面の分光計測	平成14年11月～ 平成16年3月
上塚 洋	神奈川科学技術アカデミー	研究員	規整酸化物表面のSTM観察	平成14年11月～ 平成16年3月
笹原 亮	神奈川科学技術アカデミー →神戸大学理学研究科	研究員 →CREST 研究員	規整酸化物表面の原子間力顕微鏡観察	平成14年11月～ 平成20年3月
山方 啓	神奈川科学技術アカデミー	研究員	規整酸化物表面の赤外分光	平成14年11月～ 平成16年3月
Chi Lun Pang	日本学術振興会	海外特別研究員	規整酸化物表面の走査トンネル顕微鏡観察	平成16年4月～ 平成17年10月
松原健二	神戸大学自然科学研究科	大学院生	燃料電池触媒モデルの顕微鏡観察	平成17年4月～ 平成18年3月
池田俊達	神戸大学自然科学研究科	大学院生	規整酸化物表面の赤外分光	平成17年4月～ 平成18年3月
池田昌稔	神戸大学自然科学研究科	大学院生	規整酸化物表面の走査トンネル顕微鏡観察	平成17年4月～ 平成19年3月
稗圃久美子	神戸大学自然科学研究科	大学院生	規整酸化物表面の原子間力顕微鏡観察	平成17年4月～ 平成20年3月
安尾真明	神戸大学自然科学研究科	大学院生	規整酸化物表面の走査トンネル顕微鏡観察	平成17年4月～ 平成20年3月
丸山規司	神戸大学理学研究科	大学院生	規整酸化物表面の振動分光計測	平成18年4月～ 平成20年3月
武内奈穂	神戸大学理学研究科	大学院生	規整酸化物表面の電子分光計測	平成18年4月～ 平成20年3月

5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
越川孝範(大阪電気通信大学総合電子工学専攻、教授)	精密表面材料研究会・田チーム共催シ	北海道大学触媒化学研究センター	2004年1月10日

	ンポジウム		
有賀哲也(京都大学理学研究科化学専攻、教授)	精密表面材料研究会・田チーム共催シンポジウム	北海道大学触媒化学研究センター	2004年1月10日
H.H.Rotermund (Fritz-Habor-Institute der Max Plank Gesellschaft Berlin, Professor)	精密表面材料研究会・田チーム共催シンポジウム	北海道大学触媒化学研究センター	2004年1月10日
Hans-Joachim Freund (Fritz-Haber-Institute of the Max-Planck-Society, Department of Chemical Physics・Professor)	科学技術振興機構(JST)領域横断国際シンポジウムでの講演	慶應義塾大学、三田キャンパス、東京	2005年9月24～25日

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内誌0件、国際誌65件) 【JSTがAcknowledgeされているもののみ】

1. Tanizawa, Y., Shido, T., Iwasawa, Y., Nomura, M., Chun, W.-J., and Asakura, K.
“Three-dimensional local structure analysis of Cu species on TiO₂(110) Surface studied by polarization-dependent total reflection fluorescence X-ray absorption fine structure (PTRF-XAFS)”, *J.Phys.Chem.B* **107**, 12917-12929 (2003).
2. Suzuki, S., Ohminami, Y., Tsutsumi, T., Shoaib, M. M., Ichikawa, M. and Asakura, K.:
“The first observation of a non-contact AFM image of MoO₃(010) on an atomic level”,
Chem.Lett., **32**, 1098-1099 (2003).
3. Kawai, T., Sato, S., Chun, W.-J., Asakura, K., Bando, K. K., Matsui, T., Yoshimura, Y., Kubota, T., Okamoto, Y., Lee, Y.-K. and Oyama, S. T., “In situ XAFS studies on the structure of nickel phosphide catalyst supported on K-USY”, *Chem.Lett.*, **32**, 956-957(2003).
4. Hiroshi Uetsuka, Satoshi Ikeda, Yu-ichi Harada, Sakama, Hiroshi Onishi, Sakashita, Atomic force microscope observation of MoS₂ particles synthesized on mica, MoS₂, and graphite, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 1, 80-83, 2003.
5. Ijima, K., Saito, Y., Koike, Y., Asakura, K., Chun, W-J., Tanizawa, Y., Shido, T., Iwasawa Y. and Nomura, M., “A local structure of low coverage Ni species on the α -Al₂O₃(0001) surface- a polarization Dependent XAFS studies”, *Chem,Phys.Lett.*, **384**, 134-138(2004).
6. Hiroshi Uetsuka, Yu-ichi Harada, Hiroshi Sakama, Hiroshi Onishi, Yukio Sakashita, Microscope Observation of MoS₂ Nanoparticles Synthesized on Rutile TiO₂ Single Crystals, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 2, 32-37, 2004.
7. Akira Sasahara, Hiroshi Uetsuka, Hiroshi Onishi, Individual Na Adatoms on TiO₂ (110)-(1x1) Surface Observed by Kelvin Probe Force Microscope, *Japanese Journal of Applied Physics* 43, 4647-4650, 2004.
8. Hiroshi Uetsuka, Michael A. Henderson, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, Formate Adsorbed on the (111) Surface of Rutile TiO₂, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 13706-13710, 2004.
9. Akira Sasahara, Shin-ichi Kitamura, Hiroshi Uetsuka, Hiroshi Onishi, Oxygen-atom Vacancies Imaged by a Noncontact Atomic Force Microscope Operated in an Atmospheric Pressure of N₂ Gas, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 15735-15737, 2004.
10. Hiroshi Uetsuka, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, Topography of the Rutile TiO₂ (110) Surface Exposed to Water and Organic Solvents, *Langmuir* 20, 4782-4783, 2004.
11. Hideyuki Yasufuku, Yusuke Ohminami, Tetsuya Tsutsumi, Hironobu Niimi, Nobuaki Matsudaira, Kiyotaka Asakura, Makoto Kato, Yuji Sakai, Yoshinori Kitajima, Yasuhiro Iwasawa, "Observation of Element-Specific Energy-Filtered X-Ray Photoemission Electron Microscopy Images of Au on Ta Using a Wien Filter Type Energy Analyzer", *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(11A), 2004.
12. Shushi Suzuki, Yuichiro Koike, Keisuke Fujikawa, Wang-Jae Chun, Masaharu Nomura,

- and Kiyotaka Asakura, "A Possibility of XANAM (X-ray Aided Non-contact Atomic Force Microscopy)", *Chemistry Letters*, 33(5), p. 636-634, 2004.
13. Shinsuke Sato, Hironobu Niimi, Shushi Suzuki, Wang-Jae Chun, Katsumi Irokawa, Haruo Kuroda, and Kiyotaka Asakura, "Surface Reactions on MoO₃ Induced by Tunable Pulse Infrared Free Electron Laser", *Chemistry Letters*, 33(5), p. 558-559, 2004.
 14. W.-J. Chun, K. Ijima, Y. Ohminami, S. Suzuki and K. Asakura, "Theoretical Debye-Waller factors of α -MoO₃ estimated by an equation-of-motion method", *Journal of Synchrotron Radiation*, 11, p. 291-294, 2004.
 15. T. Naito, T. Inabe, N. Niimi and K. Asakura, "Light induced transformation of molecular materials into devices", *Advanced Materials*, 16, p. 18, 2004.
 16. S. T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee and W.-J. Chun, "Active Phase of Ni₂P/SiO₂ in hydroprocessing reactions", *J. Catal.*, 221, p. 263-273, 2004.
 17. H. Niimi, T. Tsutsumi, H. Matsudaira, T. Kawasaki, S. Suzuki, W. J. Chun, M. Kato, Y. Kitajima, Y. Iwasawa and K. Asakura, "Recent progresses in an energy filtered high energy XPEEM using a Wien filter type energy analyzer", *Appl. Surf. Sci.*, 237, p. 641-644, 2004.
 18. Chi Pang, Taka-aki Ishibashi, Hiroshi Onishi, Adsorption of Fluorescein Isothiocyanate Isomer-I (FITC-I) Dye on TiO₂ (110) from an Acetone Solution, *Japanese Journal of Applied Physics* 44, 5438-5442, 2005.
 19. Hiroshi Uetsuka, Satoshi Ikeda, Hiroshi Sakama, Yukio Sakashita, Hiroshi Onishi, AFM Topography of Nickel-Affected MoS₂ Model Catalysts, *Japanese Journal of Applied Physics* 44, 8116-8117, 2005.
 20. Akira Sasahara, Timothy C. Droubay, Scott A. Chambers, Hiroshi Uetsuka, Hiroshi Onishi, Topography of Anatase TiO₂ Film Synthesized on LaAlO₃(001), *Nanotechnology* 16, S18-S21, 2005.
 21. T. Kawai, S. Sato, W.J. Chun, K. Asakura, K.K. Bando, T. Matsui, Y. Yoshimura, T. Kubota, Y. Okamoto, Y.K. Lee and S.T. Oyama, "In situ X-ray absorption fine structure studies on the structure of Ni₂P supported on SiO₂", *Physica Scripta*. **T115**,822(2005).
 22. H. Niimi, M. Kato, M. Kudo, T. Kawasaki, W.J. Chun, S. Suzuki and K. Asakura, "Development of imaging energy analyzer using multipole Wien Filter", *Appl.Surf.Sci.*, **241**,131(2005).
 23. K. Asakura, W.J. Chun, K. Tohji, Y. Sato and F. Watari, "XAFS studies on the local structures of Ni impurities in a CNT", *Chem. Lett.* **34**,382(2005).
 24. Y. Ohminami, S. Suzuki, N. Matsudaira, T. Nomura, W.J. Chun, K. Ijima, K. Nakamura, K. Mukasa, M. Nagase and K. Asakura, "Preparation and characterization of a microfabricated oxide-on-oxide catalyst of α -Sb₂O₄/VSbO₄", *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **78**,435(2005).
 25. M. Uo, K. Asakura, A. Yokoyama, K. Tamura, Y. Totsuka, T. Akasaka and F. Watari, "Analysis of Titanium Dental Implants Surrounding Soft Tissue Using X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Analysis", *Chem.Lett.*, **34**,776(2005).
 26. K. Asakura, C.R. Bian, S. Suzuki., W.J. Chun, N. Watari, S. Ohnishi, P. Lu and N. Toshima, "XAFS study on the polymer protected CuPd bimetallic nanoparticles- a novel heterobond-philic structure", *Physica Scripta*, **T115**,781(2005).
 27. M. Ushiro, K. Asakura, K. Ohminami, S.I. Nagamatsu and T. Fujikawa, "Structure and Bonding of Trace Ni Catalyst in Carbon Nanotube Studied by Ni K-Edge XANES", *e-J.Surf.Sci.Nanotech.*, **3**,427 (2005).
 28. H. Chen, H.C. Peng, R.S. Liu, K. Asakura, C.L. Lee, J.F. Lee and S.F. Hu, "Controlling the shape and length of Au nanorods ", *J.Phys.Chem.B.* **109**,19553(2005).
 29. T. Naito, T. Inabe, H. Niimi and K. Asakura, "A new optical doping method toward molecular electronics", *Synthetic Metals.*, **152**,289(2005).
 30. Akira Sasahara, Chi Pang, Hiroshi Onishi, STM Observation of a Ruthenium Dye Adsorbed on a TiO₂(110) Surface, *Journal of Physical Chemistry B* 110, 4751-4755, 2006.
 31. Akira Sasahara, Chi Pang, Hiroshi Onishi, Probe Microscope Observation of Pt Atoms Deposited on TiO₂(110)-(1×1) Surface, *Journal of Physical Chemistry B* 110, 13453-13457, 2006.
 32. Akira Sasahara, Chi Lun Pang, Hiroshi Onishi, Local Work Function of Pt Clusters

- Vacuum-deposited on a TiO₂ Surface, *Journal of Physical Chemistry B* 110, 17584-17588, 2006.
33. Chi Lun Pang, O. Bikondoa, D. S. Humphrey, A. C. Papageorgiou, G. Cabailh, R. Ithnin, Q. Chen, C. A. Murn, Hiroshi Onishi, G. Thornton, Tailored TiO₂(110) Surfaces and Their Reactivity, *Nanotechnology* 17, 5397-5405, 2006.
 34. Chi Lun Pang, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, Scanning Tunneling Microscopy Study of Ammonia Adsorbed on TiO₂(110), *Nanotechnology* 18, 044003 (4 pages), 2006.
 35. Oier Bikondoa, Chi L. Pang, Roslinda Ithnin, Christopher A. Murn, Hiroshi Onishi, Geoff Thornton, Direct Visualization of Defect Mediated Dissociation of Water on TiO₂(110), *Nature Materials* 5, 189-192, 2006.
 36. C. Pang, A. Sasahara, H. Onishi, Q. Chen, G. Thornton, Noncontact Atomic Force Microscopy Imaging of Water Dissociation Products on TiO₂(110), *Physical Review B*, 74, 073411, 2006.
 37. Y. Koike, K. Ijima, W.J. Chun, H. Ashima, T. Yamamoto, K. Fujikawa, S. Suzuki, Y. Iwasawa, M. Nomura and K. Asakura, "Structure of low coverage Ni atoms on the TiO₂(110) surface-Polarization dependent Total-Reflection Fluorescence EXAFS study ", *Chem. Phys. Lett.* **421**,27(2006).
 38. M.G. Moula, S. Suzuki, W.J. Chun, S. Otani, S.T. Oyama and K. Asakura, "The first atomic scale observation of a Ni₂P(0001) single crystal surface", *Chem.Lett.* **35**,90(2006).
 39. M. Uo, K. Asakura, T. Kohgo and F. Watari, "Selenium Distribution in Human Soft Tissue determined by Using X-ray Scanning Analysis and XAFS analysis", *Chem. Lett.*, **35**,66(2006).
 40. R. Takamatsu, T. Miyazaki, K. Asakura, W.J. Chun and M. Nakano, "EXAFS studies on sorption of Cd ions on montmorillonite", *Chem.Lett.*, **35**(2),224(2006).
 41. S. Suzuki, Y. Koike, K. Fujikawa, M. M. Nakamura, W.-J. Chun, M. Nomura and K. Asakura, "An Approach to Nano-Chemical Analysis through NC-AFM Technique ". *Topic in Catal.* **117**,80(2006).
 42. M.G. Moula, S. Suzuki, W.J. Chun, S.T. Oyama, K. Asakura and S. Otani, "Surface Structures of Ni₂P (0001) - Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Low-energy Electron Diffraction (LEED) Characterizations". *Surface and Interface Analysis.* **38**,1611(2006).
 43. K.K. Bando, T. Kawai, K. Asakura, T. Matusi, L. Le Bihan, H. Yasuda, Y. Yoshimura and S.T. Oyama, "In-situ XAFS measurement of Pd-Pt/Al₂O₃ during hydrotreatment of model oil". *Catal. Today.* **111**,199(2006).
 44. K. Fujikawa, S. Suzuki, Y. Koike, W.-J. Chun and K. Asakura, "Self-Regulated Ni Cluster Formation on the TiO₂(110) Terrace Studied Using Scanning Tunneling Microscopy". *Surf. Sci.* **600**,L117-121(2006) (Perspective article from Surface Science).
 45. T. Kawai, K.K. Bando, Y.K. Lee, S.T. Oyama, W.J. Chun and K. Asakura, "EXAFS measurements of a working catalyst in the liquid phase: An in situ study of a Ni₂P hydrodesulfurization catalyst". *J.Catal.* **241**,20-24(2006).
 46. T. Naito, H. Sugawara, T. Inabe, T. Miyamoto, H. Niimi and K. Asakura, "Photochemical fabrication of molecular devices". *J.Non-crystalline solids.* **352**,2628(2006).
 47. T. Naito, H. Sugawara, T. Inabe, T. Miyamoto, H. Niimi and K. Asakura, "Photochemical method of device fabrication starting from molecular crystals". *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* **455**,311-316(2006).
 48. T. Naito, H. Sugawara, T. Inabe, Y. Kitajima, T. Miyamoto, H. Niimi and K. Asakura, "Photochemical control of dark conductivity - A new approach to devices based on molecular crystals". *Journal of Low Temperature Physics.* **142**(3-4),383-386(2006).
 49. S. Suzuki, M. Nakamura, K. Kinoshita, Y. Koike, K. Fujikawa, N. Matsudaira, W.-J. Chun, M. Nomura, and K. Asakura, "Improvement of the XANAM System and Acquisition of a Peak Signal with a High S/N ratio", *J. Phys. Conf. Ser.*, **61**, 1171-1121, 2007.
 50. H. Niimi, W.-J. Chun, S. Suzuki, K. Asakura, and M. Kato, "Aberration-Corrected Multipole Wien Filter for Energy-Filtered X-ray Photoemission Electron Microscopy (EXPEEM), *Rev. Sci. Int.*, **78**, 63710-63717, 2007.

51. W. J. Chun, Y. Koike, K. Ijima, K. Fujikawa, H. Ashima, M. Nomura, Y. Iwasawa and K. Asakura, "Preparation of atomically dispersed Cu species on a TiO₂(110) surface premodified with an organic compound". *Chem.Phys.Lett.* **433**,345-349(2007).
52. Ashima, Hidenori; Chun, Wang-Jae; Asakura, Kiyotaka, "Room-temperature-adsorption behavior of acetic anhydride on a TiO₂(1 1 0) surface". *Surface Science* 601(8), 1822-1830 (2007).
53. T. Kawai, K.K. Bando, Y.-K. Lee, S.T. Oyama, W.-J. Chun and K. Asakura, "In Situ EXAFS Studies on Ni₂P Hydrodesulfurization Catalysts in the Presence of High Pressure and High Temperature Oil". *AIP Conference Proceedings.* **882**(1),616(2007).
54. T. Miyamoto, H. Niimi, W.J. Chun, Y. Kitajima, H. Sugawara, T. Inabe, T. Naito and K. Asakura, *X-ray absorption near edge structure(XANES) studies of Ag species in Ag(DM)2 and its photochemical products.* *Chem. Lett.* **36**,1008-1009(2007).
55. A. Suzuki, Y. Inada, K. Asakura and M. Nomura, *Time-Resolved DXAFS Study of Adsorption and Release of Hydrogen on Pt/MCM-41.* *AIP Conference Proceedings.* **882**,675(2007).
56. T. Naito, H. Sugawara, T. Inabe, Y. Kitajima, T. Miyamoto, H. Niimi and K. Asakura, *UV-vis-Induced Vitrification of a Molecular Crystal.* *Advanced Functional Materials.* **17**,1663-1670(2007).
57. R. Niishiro, R. Konta, H. Kato, W.J. Chun, K. Asakura and A. Kudo, *Photocatalytic O-2 evolution of rhodium and antimony-codoped rutile-type TiO₂ under visible light irradiation.* *J.Phys.Chem.C.* **111**,17420-17426(2007).
58. H. Niimi, M. Kato, T. Kawasaki, T. Miyamoto, S. Suzuki, W.J. Chun, M. Kudo, N. Kawahara, M. Doi, K. Tsukamoto and K. Asakura, *Development of In-Lab Energy Filtered X-Ray Photoemission Electron Microscope Using Air-Core-Coil-Type Multipole Wien Filter.* *Surf.Sci.* **601**,4742-4747(2007).
59. T. Tsutsumi, T. Miyamoto, H. Niimi, Y. Kitajima, Y. Sakai, M. Kato, T. Naito and K. Asakura, *EXPEEM and its applications to surface and organic materials.* *Solid State Electronics.* **51**,1360-1366(2007).
60. Chi Lun Pang, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, Scanning Probe Microscopy Study of Ba Overlayers on TiO₂(110), *Journal of Physical Chemistry C* 111, 9221-9226,2007.
61. Kumiko Hiehata, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, Work Function Analysis of Pt/TiO₂ Photocatalyst by Kelvin Probe Force Microscope, *Nanotechnology* 18, 084007 (6 pages), 2007.
62. Scanning Probe Microscopy Study of Ba Overlayers on TiO₂ (110), *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 9221-9226, Chi Lun Pang, Akira Sasahara, Hiroshi Onish
63. T. Kawai, W.J. Chun, K. Asakura, Y. Koike, M. Nomura, K.K. Bando, S.T. Oyama and H. Sumiya, *Design of a high-temperature and high pressure liquid flow cell for XAFS measurements under catalytic reaction conditions.* *Rev.Sci.Instrum.* **79**,014101(2008).
64. Y. Koike, K. Fujikawa, S. Suzuki, W. Chun, -J., K. Ijima, M. Nomura, Y. Iwasawa and K. Asakura, *Origin of Self-Regulated Cluster Growth on the TiO₂ (110) Surface Studied using Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence XAFS.* *J.Phys.Chem. C*, **112**, 4667-4675(2008).
65. K. Kinoshita, G.H. Simon, T. Konig, M. Heyde, H.J. Freund, Y. Nakagawa, S. Suzuki, W. Chun, -J., S.T. Oyama, S. Otani and K. Asakura, *A Scanning Tunneling Microscopy Observation of (root3 x root3) R30 Reconstruction Ni₂P (0001).* *Jpn.J.Appl.Phys.* accepted (2008).

(2)その他の著作物（総説、書籍など）

1. 大西洋, プローブ顕微鏡でみたアナターゼとルチル, 触媒, 45, 603-608, 2003.
2. 大西洋, 原子間力顕微鏡を用いた有機化合物の単一分子化学分析, 工業材料, 52, 10-11, 2004.
3. 大西洋, 基礎編-表面構造-酸化物表面, 新訂版・表面科学の基礎と応用, (株)エヌティーエス, 東京, 2004, p. 49-51.

4. 大西洋, 基盤技術編-表面・界面の作成技術-酸化物表面, 新訂版・表面科学の基礎と応用, (株)エヌティーエス, 東京, 2004, p. 438-440.
5. 大西洋, 表面反応の現場検証をめざして, 未来材料, 4, 52-53, 2004.
6. 大西洋, 分子を感じるナノの力, 極微な力で拓くナノの世界. クバプロ, 東京, 2004, p. 82-90.
7. 笹原亮, C Pang, 大西洋, 白金単一原子およびクラスターから二酸化チタンへの電荷移動のケルビン力顕微鏡による観察, 触媒, 46, 489-491, 2004.
8. 大西洋, ナノテクノロジー総説-表面物性-表面構造, ナノマテリアルハンドブック, (株)エヌティーエス, 東京, 2005, p. 87-92.
9. 笹原亮, 大西洋, 走査プローブ顕微鏡を利用した触媒電荷移動の検出, ペトロテック 28, 254-258, 2005.
10. 大西洋, 固体触媒への応用, 走査型プローブ顕微鏡 最新技術と未来予測, 丸善, 東京, 2005, p. 153-158.
11. 小池 祐一郎, 居島 薫, 田 旺帝, 藤川 敬介, 芦間 英典, 岩澤 康裕, 朝倉 清高, "偏光全反射蛍光XAFSを用いた単結晶酸化物表面におけるNi単原子の三次元吸着構造解析", 触媒 47号6巻 p473 - 475 2005年
12. 朝倉清高, "PF研究会"硬X線を用いたダイナミック構造解析の可能性"の報告", PF News, 22, 34(2005)
13. 大西洋, SPM Characterization of Catalysts, Roadmap of Scanning Probe Microscopy, Springer, Berlin, 2006, p. 151-153.
14. 大西洋, 走査プローブ顕微鏡. 応用物理学会薄膜・表面物理分科会NEWS LETTER, 128, 42-46, 2006.
15. 笹原亮, 大西洋, 非接触型原子間力顕微鏡の触媒研究への応用(総合報告), 表面科学, 27, 348-353, 2006.
16. 小池裕一郎, 田旺帝, 朝倉清高 "偏光全反射蛍光XAFS法を用いた表面金属種の3次元構造解析—3 dimensional structure analysis of metal species by means of total reflection fluorescence XAFS". 表面. 43,595(2006).
17. 小池裕一郎, 居島薫, 藤川高志, 鈴木秀士, 野村昌治, 岩澤康裕, 田旺帝, 朝倉清高, "偏光全反射蛍光EXAFSによる金属単原子の三次元吸着構造解析". 表面科学. 27,414-419(2006).
18. 朝倉清高, "金触媒", in 触媒の劣化原因解明と防止対策, 村上雄一編: Tokyo.155(2006).
19. T.Naito, H.Sugawara, T.Inabe, T.Miyamoto, H.Niimi, K.Asakura, "Photochemical transormation of moelcuar cyrstals into device", Special Publication - Royal Society of Chemistry 2007, 306.
20. 大西洋, 走査プローブ顕微鏡を用いた触媒研究のロードマップ, 触媒年鑑2007, in press.
21. 大西洋, これからの触媒表面科学, 触媒 50 (2008) 6-9.

(3)学会発表(国際学会及び主要な国内学会発表)【JST が Acknowledge されているもののみ】

① 招待講演 (国内会議 36 件、国際会議 3 件)

1. 大西洋, 二酸化チタン単結晶に吸着したカルボン酸イオンと増感色素の光化学反応, 第92回触媒討論会, 徳島, 2003年9月.
2. 大西洋, 笹原亮, 金属酸化物表面のナノ力学, 日本表面科学会平成15年度講演大会シンポジウム「ナノ力学による表面科学の開拓」-原子間力顕微鏡の新たな応用展開-, 東京, 2003年11月.
3. 大西洋, 走査プローブ顕微鏡を用いたモデル触媒観察, 住友化学工業(株)講演会, 大阪, 2003年12月.
4. 田 旺帝:「偏光全反射蛍光XAFS法によるモデル触媒構造解析」,第43回オーロラセミナー ,上川(2003,7,21).
5. 大西洋, ケルビンプローブ顕微鏡による表面電荷移動の観察と触媒評価への応用, 触媒学会精密表面設計研究会・田CREST共催研究会, 札幌, 2004年1月.

6. 大西洋, レーザー分光とプローブ顕微鏡を用いた界面評価, 三井化学(株)触媒科学研究所講演会, 袖ヶ浦, 2004年3月.
7. Hiroshi Onishi, Sodium and Platinum Adatoms on TiO₂ (110) Observed by Kelvin Probe Microscope, Seminar at Pacific Northwest National Laboratory, リッチランド, 2004年9月.
8. 田 旺帝:「全反射蛍光XAFS法による活性点立体構造」,触媒学会精密表面材料設計研究会セミナー 表面ナノキャラクタリゼーションの最先端と触媒科学,札幌(2004, 1,10).
9. 田 旺帝,「新しい局所立体構造解析手法としてのPTRF-XAFSとそのナノテクノロジーへの応用」(依頼講演), ULVAC-PHI/OMICRON 技術セミナー (2004/4/5).
10. 田 旺帝,「FEFFのXAFS解析への利用」(依頼講演), 第4回 XAFS講習会(日本XAFS研究会) (2004/6/5).
11. 笹原亮, 大西洋, 一気圧窒素雰囲気中での原子分解能観察, 日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第167委員会第39回研究会「nc-AFMの新展開」, 横浜, 2005年7月.
12. 大西洋, プローブ顕微鏡とレーザー分光を用いた触媒反応研究, キャタリストリサーチ(株)講演会, 出水, 2005年7月.
13. 大西洋, ケルビンプローブ顕微鏡(KFM)-担持貴金属粒子-酸化物担体間の電荷移動過程の解明-, JSTナノ計測ワークショップ, 静岡, 2005年8月.
14. 笹原亮, 大西洋, 走査型ケルビンプローブによる触媒電荷移動の計測, 第66回応用物理学会学術講演会シンポジウム「急速に進歩・発展する高分解能AFM」, 徳島, 2005年9月.
15. 笹原亮, 大西洋, 二酸化チタン表面に吸着した白金のケルビン力顕微鏡による観察, 局所仕事関数研究会, 東京, 2005年12月.
16. 新美大伸 朝倉清高, “多極子ウィーンフィルターを用いたIN-LABエネルギー選別X線光電子放出顕微鏡”, マイクロビームアナリシス141委員会第120回研究会,淡路島夢舞台, (2005/6/10)
17. 朝倉清高, 新美大伸, 川崎貴博, 宮本剛志, 鈴木秀士, 田旺帝, 嘉藤誠, 工藤政都, “多極子Wien filter型EXPEEMの開発”, 日本顕微鏡学会第61回学術講演会, つくば, (2005/6/3)
18. 田 旺帝, “偏光全反射蛍光XAFS法を用いた表面金属種の三次元構造解”, (社)表面技術協会 第10回『ナノテク部会』研究会, 平成17(2005)年11月15日(火), 東京理科大学森戸記念館.
19. 大西洋, 二酸化チタン表面に吸着した有機分子のプローブ顕微鏡分析, JST先端計測機器開発事業「汎用SPMシミュレータ」研究会, 東京, 2006年3月.
20. 末岡和久, 長谷川修司, 富取正彦, 臼田宏治, 大西洋, 猪飼篤, 中嶋健, 田中秀吉, SPMによる材料・デバイスの評価, 春期第53回応用物理学関係連合講演会「走査プローブ顕微鏡のロードマップ」シンポジウム, 東京, 2006年3月.
21. 大西洋, 新世代の界面計測技術, 三井化学(株)マテリアルサイエンス研究所講演会, 袖ヶ浦, 2006年6月.
22. 田旺帝, “偏光全反射蛍光XAFS法を用いた表面金属種の三次元構造解析”, 触媒学会地区講演会 宮崎県厚生年金会館, 宮崎 2006年10月13日.
23. 朝倉清高, “Ni₂P表面の構造と触媒作用”, 表面科学会北海道東北支部大会, 岩手大学, 2007年3月14日
24. 朝倉清高, “XPEEMによるタンタル基板上的金とその吸着挙度”, 表面科学会放射光分科会シンポジウム, 東京大学, 2007年1月16日
25. 朝倉清高, “酸化物上の金属ナノ微粒子とガス吸着”, 金属学会春期大会, 千葉工大, 2007年3月29日
26. 朝倉清高, “酸化チタン(110)の上の金属微粒子の構造と成長様式”, 触媒学会北海道支部研究発表会, 札幌, 北海道大学, 2006年11月27日.
27. 新美大伸, 嘉藤誠, 川崎貴博, 宮本剛志, 中村元弘, 和田敬広, 鈴木秀士, 田旺帝, 工藤政都, 河原直樹, 堂井真, 塚本勝美, 朝倉清高, 実験室系EXPEEMを用いた表面化学マッピング, 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業「ナノ微粒子体内動態可視化法の開発」(H18-化学-一般-006), ルネッサンスリポート鳴門, (徳島県鳴門市), 2006年3月1日.

28. Hiroshi Onishi, Charge Transfer at Metal-TiO₂ Interfaces, The Fifth International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-V), レイクタホ, 2007年1月.
29. 笹原亮, 池田昌稔, 小出直城, 韓礼元, 大西洋, ケルビン顕微鏡を用いた局所仕事関数計測にもとづく色素分子-二酸化チタン間の電荷移動の考察, 局所仕事関数研究会, 東京, 2007年3月.
30. 大西洋, 吸着分子から固体表面への光励起電子移動のケルビンプローブ顕微鏡観察, 「汎用走査プローブ顕微鏡シミュレータ」研究会, 東京, 2007年8月.
31. 笹原亮, ケルビンプローブ顕微鏡による表面電荷移動の観察, 神戸大学自然科学先端融合研究環ナノエンジニアリング研究チーム材料物理コロキウム, 神戸, 2007年8月.
32. 鈴木秀士, 小池祐一郎, 木下久美子, 中村元弘, 藤川敬介, 田旺帝, 野村昌治, 朝倉清高, “表面ナノスケール元素分析を目指したX線支援非接触原子間力顕微鏡の開発” 東京大学物性研究所短期研究会「高輝度軟X線放射光が拓く物質科学の新たな地平」, p. 7, 2007.
33. S. Suzuki, M. Nakamura, K. Kinoshita, Y. Koike, K. Fujikawa, W.-J. Chun, M. Nomura, and K. Asakura, “XANAM—A New Chemically Sensitive NC-AFM Technique —”, 3rd International Workshop on Frontier Science and Technology of Nanoporous Systems(FSTNS3), Chiba, Japan, 2007年1月26日
34. 田 旺帝, 小池祐一郎, 藤川敬介, 居島薫, 鈴木秀士, 朝倉清高, 岩澤康裕, 酸化物表面における金属種の固定化原理とその制御, 第27回表面科学講演大会, 東京大学生産技術研究所(駒場), 2007/11/1-3, 2007
35. 走査プローブ顕微鏡を用いた色素吸着二酸化チタン表面の研究, 日本顕微鏡学会走査型プローブ顕微鏡分科会研究会「走査型プローブ顕微鏡で挑む未開拓領域」, 2008年3月, 笹原亮, 池田昌稔, 藤尾慶太, 小出直城, 韓礼元, 大西洋
36. 非線形光学分光とプローブ顕微鏡をもちいた固液界面の計測, 第53回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 2007年11月, 大西洋
37. 表面反応のその場観察, 第17回キャラクタリゼーション講習会「グリーンキャットシンポジウム」, 2007年11月, 大西洋.
38. ケルビンプローブ顕微鏡による表面電荷移動の観察, 神戸大学自然科学先端融合研究環ナノエンジニアリング研究チーム材料物理コロキウム, 2007年8月, 笹原亮.
39. 吸着分子から固体表面への光励起電子移動のケルビンプローブ顕微鏡観察, 「汎用走査プローブ顕微鏡シミュレータ」研究会, 2007年8月, 大西洋.

② 口頭発表 (国内会議 97 件、国際会議 36 件)

(国内)

1. 新美大伸、嘉藤誠、堤哲也、田 旺帝、鈴木秀士、朝倉清高:「多極子フィルター型イメージング光電子分光器の開発」, 第 64 回応用物理学学術講演会, 福岡大学(2003) 9 月.
2. 堤哲也、安福秀幸、新美大伸、松平宣明、田 旺帝、朝倉清高、嘉藤誠、境悠治、北島義典、岩澤康裕:「EXPEEM 法の開発と表面化学マッピングの可能性」, 第 92 回触媒討論会, 徳島(2003) 9 月.
3. 田 旺帝、居島薫、大南祐介、鈴木秀士、朝倉清高:「EM 法による単結晶 α -MoO₃ の温度変化偏光 EXAFS 解析」, 第 92 回触媒討論会, 徳島(2003) 9 月.
4. 鈴木秀士、大南祐介、堤哲也、M.M.M. Shoaib、朝倉清高:「NC-AFM による MoO₃(010)表面の原子レベル構造観察」, 第 92 回触媒討論会, 徳島(2003) 9 月.
5. 河合寿秀、佐藤慎祐、田 旺帝、朝倉清高、阪東恭子、井高史、葭村雄二、久保田岳志、岡本康昭、Yong-Kul Lee, S. Ted Oyama:「In situ XAFS を用いた Ni₂P/KUSY 触媒の脱硫反応条件下における構造研究」, 第 92 回触媒討論会, 徳島(2003)9 月.
6. 谷沢靖弘、田 旺帝、朝倉清高、紫藤貴文、岩澤康裕:「偏光全反射蛍光 XAFS 法による TiO₂(110)表面上の Cu クラスターの立体構造解析」, 第6回 XAFS 討論会, 千葉大学

- (2003)7月.
7. 小池祐一郎、居島 薫、藤川敬介、田 旺帝、朝倉清高、岩澤康裕:「偏光全反射蛍光 XAFS 法を用いた $\text{TiO}_2(110)$ 上の低担時量における Ni の三次元構造解析」, 第6回 XAFS 討論会,千葉大学(2003)7月.
 8. 藤川敬介、鈴木秀士、朝倉清高:「 $\text{TiO}_2(110)$ 表面上における Ni クラスターの STM 観察」, 第 23 回日本表面科学会,早稲田大学(2003). 11月.
 9. 松平宣明、大南祐介、堤哲也、鈴木秀士、田 旺帝、吉富敦司、武笠幸一、永瀬雅夫、朝倉清高:「表面規整された酸化物モデル触媒の作製」, 第 23 回日本表面科学会,早稲田大学(2003) 11月.
 10. 上塚洋、笹原亮、大西洋、液体水に暴露した $\text{TiO}_2(110)$ 表面の STM 観察, 春期第 50 回応用物理学関係連合講演会, 横浜, 2003年3月.
 11. 笹原亮、上塚洋、大西洋、ケルビン力顕微鏡による二酸化チタンの表面電位の高空間分解能観察, 日本化学会第 83 春季年会, 東京, 2003年3月.
 12. 笹原亮、上塚洋、大西洋、個々のナトリウム原子から二酸化チタン担体へ移動した電荷量の評価, 第 92 回触媒討論会, 徳島, 2003年9月.
 13. 田 旺帝:「全反射蛍光 XAFS 法による活性点立体構造」,触媒学会精密表面材料設計研究会セミナー 表面ナノキャラクタリゼーションの最先端と触媒科学,札幌(2004, 1,10).
 14. 朝倉清高、田 旺帝、鈴木 秀士:「XAFS によるナノクラスターの構造解析」,第3回ナノメディシン分野研究発表会,松島(2004).
 15. 朝倉清高、田 旺帝、鈴木秀士、新美大伸:「ナノクラスターキャラクタリゼーション手法の開発」,第4回ナノメディシン分野研究発表会,登別(2004).
 16. S. Ted Oyama、朝倉清高、葭村雄二、Chunshan Song、阪東恭子、Yong-Kul Lee、田 旺帝、河合寿秀:「輸送燃料用新規遷移金属燐化物脱硫触媒」, 第93回触媒討論会,大阪大学(2004)3月
 17. 田 旺帝、小池祐一郎、藤川敬介、居島 薫、芦間英典、朝倉清高、「有機分子で表面修飾した $\text{TiO}_2(110)$ 上の金属種表面構造」, 第 94 回触媒討論会(秋)(仙台)(2004/9/30).
 18. 鈴木秀士、小池祐一郎、藤川敬介、田 旺帝、野村昌治、朝倉清高、「ナノ X 線元素分析 NC-AFM への可能性」, 第 65 回応用物理学学会学術講演会. 2004.9 仙台市, 東北学院大.
 19. 鈴木秀士、小池裕一郎、藤川敬介、田 旺帝、野村昌治、朝倉清高、「X 線と NC-AFM による元素マッピング法の可能性」, 第 65 回応用物理学学会学術講演会. 2004.9 仙台市, 東北大学川内北キャンパス.
 20. 鈴木秀士、小池裕一郎、藤川敬介、田 旺帝、野村昌治、朝倉清高、「新しいナノ X 線分光法の可能性-ナノレベル固体表面元素マッピング法の開発」, XAFS 討論会 2004. 京都.
 21. 鈴木秀士、小池 祐一郎、藤川 敬介、田 旺帝、野村昌治、朝倉 清高、「X 線と NC-AFM による元素マッピング法への可能性」, 第 94 回触媒討論会(秋)(仙台)(2004/9/30).
 22. 朝倉清高、鈴木秀士、小池祐一郎、藤川敬介、田 旺帝、野村昌治、朝倉清高、「新しいナノ X 線分光法の可能性」, 第 7 回 XAFS 討論会(2004/7/29).
 23. 朝倉清高、「赤外自由電子レーザーを用いた固体表面の触媒反応制御の可能性」, 科研費学術研究「赤外自由電子レーザーの高性能化とそれを用いた光科学」成果報告会、2004、東京、東大理学部化学.
 24. 朝倉清高、「軟X線領域を利用した触媒科学の研究」, PF 研究会「PF 軟 X 線結晶分光領域の研究の展開」, 2004. つくば PF.
 25. 朝倉清高、「放射光を用いた X 線顕微分光と触媒化学—EXPEEM 法と XANAM 法」,

- JEOL User EPMA 表面分析 ユーザ Group Meeting. 2004. 東京.
26. 朝倉清高、「偏光全反射蛍光 XAFS による金属-担体相互作用の研究」、Spring-8 触媒評価研究会(第七回 XAFS 討論会. 2004. 京都大学)
 27. 朝倉清高、「EXAFS 法による超微粒子構造解析」、コロイドおよび界面討論会、2004. 山口東京理科大学.
 28. 朝倉清高、「あたらしい顕微法による化学マッピング法:触媒表面観察の可能性」、物性研短期研究会. 2004.(柏)
 29. 朝倉清高, 宇尾基弘, 赤坂司, 亙理文夫, 横山敦郎, 田村一央, 戸塚靖則、「蛍光 XAFS による歯科用金属インプラント周辺組織 おける金属種の構造 分析」、ナノメディシン H14-ナノ-O21 厚生科研費. 2004. 仙台 秋保温泉.
 30. 朝倉清高, 鈴木秀士, 新美大伸、「Wien filter 型 EXPEEM の可能性(触媒表面とエネルギー分析型 EXPEEM 法)」、第24回表面科学講演大会. 2004. (早稲田大学).
 31. 朝倉清高, 鈴木秀士, 新美大伸、「新しい顕微法 触媒表面観察の可能」、日本顕微鏡学会シンポジウム. 2004. 名古屋.
 32. 新美大伸, 嘉藤 誠, 川崎貴博, 堤 哲也, 鈴木秀士, 田 旺帝, 朝倉清高、「EXPEEM 用エネルギーアナライザーとしての収差補正された多極子型 Wien フィルタの設計」、LEEM-PEEM 研究会(2004/4/26).
 33. 河合寿秀, 田 旺帝, 朝倉清高, 阪東恭子, 葭村雄二, S. Ted Oyama, Yong-Kul Lee, 「Ni₂P 脱硫触媒の高温高压下 in-situ 測定」、第 7 回 XAFS 討論会(2004/7/30).
 34. 河合秀俊, S. Ted Oyama, 田旺帝, 朝倉清高, 阪東恭子, 葭村雄二, Yong-kul Lee, 「Ni₂P 脱硫触媒の高温高压下 in-situ XAFS 測定」、XAFS 討論会. 2004, 京都.
 35. 小池祐一郎, 居島薫, 藤川敬介, 田 旺帝, 朝倉清高, 岩澤康裕、「偏光全反射偏光 XAFS 法による TiO₂(110) 上での Ni クラスターの成長様式の検討」、第七回 XAFS 討論会. 2004. 京都大学.
 36. 小池祐一郎, 居島薫, 藤川敬介, 田 旺帝, 朝倉清高, 岩澤康裕、「偏光全反射蛍光 XAFS を用いた TiO₂(110) の Ni 初期吸着サイトの 検討」、表面科学. 2004. 早稲田大学.
 37. 藤川敬介, 鈴木秀士, 小池裕一郎, 田 旺帝 朝倉清高、「TiO₂(110) 上の Ni クラスターサブナノ構造の解明」、表面科学会. 東京、2004.
 38. 藤川敬介, 鈴木秀士, 小池裕一郎, 田 旺帝, 朝倉清高、「Ni subnanocluster structure on TiO₂(110)」、ICSPM 12th. 2004. 熱川.
 39. 藤川敬介, 鈴木秀士, 小池裕一郎, 田 旺帝, 朝倉清高、「Ni subnanocluster structure on TiO₂(110)」 in CRC 研究交流会」、北海道大学、札幌、2004.
 40. 佐藤慎祐, 新美大伸, 鈴木秀士、田 旺帝, 朝倉清高, 色川勝巳 黒田晴雄、「赤外自由電子レーザーにより、誘起される固体表面反応」、黒田シンポジウム. 2004. (東京).
 41. 佐藤慎祐, 新美大伸, 鈴木秀士, 田 旺帝, 色川勝巳, 黒田晴雄 朝倉清高、「赤外自由電子レーザーによる化学反応の制御」、第 65 回応用物理学会学術講演会. 2004. 仙台市, 東北大.
 42. 堤 哲也, 新美大伸, 松平宣明 川崎貴博, 朝倉清高, 安福秀幸, 嘉藤誠, 北島義典, 岩澤康裕、「Wien filter を用いた EXPEEM 法の現状と可能性」、東京大学物性研究所短期研究会 「LEEM/PEEM を用いた表面研究の新しい展開」、2004. 千葉県柏市.
 43. 松平宣明、大南祐介、堤 哲也、鈴木秀士、田 旺帝、吉富敦司、武笠幸一、永瀬雅夫、朝倉清高、「電子線リソグフィーによる VSbO₄ 微細加工触媒の反応」、第94回触媒討論会. 2004. 東北大.
 44. 石橋孝章, 大西洋, ルチル型 TiO₂(110) 面上の色素単分子膜の作製と電子振動二重共鳴 SFG 分光による評価, 日本化学会第 84 春季年会, 横浜, 2004 年 3 月.
 45. 笹原亮, Chi Lun Pang, 上塚洋, 大西洋, 二酸化チタン基板上に吸着させたナトリウム

- 原子から白金クラスターへの電荷移動のケルビン力顕微鏡による観察, 横浜, 日本化学会第 84 春季年会, 2004 年 3 月.
46. 笹原亮, Chi Pang, 大西洋, ケルビンプローブ顕微鏡による触媒モデル表面の局所電荷計測, 第 65 回応用物理学会学術講演会, 仙台, 2004 年 9 月.
 47. 笹原亮, Chi Pang, 大西洋, 白金単一原子およびクラスターから二酸化チタンへの電荷移動のケルビン力顕微鏡による観察, 第 94 回触媒討論会, 仙台, 2004 年 9 月.
 48. 朝倉清高, 佐藤慎祐, 田旺帝, 鈴木秀士, 色川勝巳, 黒田晴雄, "赤外自由電子レーザを用いた触媒反応制御の可能性", 第96回触媒討論会, 熊本, (2005/9/22)
 49. 鈴木あかね・稲田康宏・小池祐一郎・朝倉清高・岩澤康裕・野村昌治, "MCM-41 担持 Pt ナノクラスターの構造変化に関する研究". 第96回触媒討論会, 熊本, (2005/9/21)
 50. 小池祐一郎, 居島薫, 田 旺帝, 藤川敬介, 芦間英典, 朝倉清高, 岩澤康裕, "単結晶酸化物表面上での Ni 単原子の三次元吸着構造", 第 8 回 XAFS 討論会, 仙台, (2005/8/2)
 51. 芦間英典, 田旺帝 朝倉清高, "HREELS による有機分子修飾 TiO₂(110)表面に形成された Cu 種の構造解析". 第96回触媒討論会, 熊本, (2005/9/23)
 52. 宮本 剛志, 新美 大伸, 朝倉清高, 北島 義典, 菅原 英之, 稲辺 保, 内藤俊雄, "電荷移動錯体 Ag(DMe-DCNQI)₂の光誘起生成物のキャラクタリゼーション". 秋季第66 回応用物理学会、徳島大学、(2005/9/4)
 53. 朝倉清高, 新美大伸, 宮本剛志, "多極子 Wien filter EXPEEM の開発と表面触媒反応", PF 研究会, つくば, (2005/10/12)
 54. 中村元弘, 松平宣明, 鈴木秀士, 田旺帝, 朝倉清高, "電子線リソグラフィを用いて作成された表面規整 α -Sb₂O₄/VS₅O₄ 触媒の形成とその反応", 第96回触媒討論会, 熊本, (2005/9/22)
 55. 河合寿秀, 田旺帝, 阪東恭子, 朝倉清高, "高純度 c-BN X 線透過窓 - その高温高压反応 XAFS への応用", 第 8 回 XAFS 討論会, 仙台(2005/8/2)
 56. 鶴城真優子, 宇野泰絵, 朝倉清高, 藤川高志, "Ni Kedge XANES によるカーボンナノチューブに残留した Ni 触媒の構造解析", 第 8 回 XAFS 討論会, 仙台(2005/8/2)
 57. 鈴木あかね・稲田康宏・小池祐一郎・朝倉清高・岩澤康裕・野村昌治, "Pt/MCM-41 触媒の始祖一酸素の表面版に伴う構造速度論に関する研究", 第 8 回 XAFS 討論会, 仙台 (2005/8/2)
 58. 小池祐一郎, 居島薫, 藤川敬介, 芦間英典, 田旺帝, 朝倉清高 "偏光全反射蛍光 XAFS を用いた金属一酸化物相互作用の研究", 第 25 回表面科学会, 大宮(2005/11/18)
 59. 小池 祐一郎, 居島薫, 田 旺帝, 朝倉 清高, "偏光全反射蛍光 XAFS による単結晶酸化物表面上での Ni 単原子の三次元吸着構造解析", オーロラセミナー、洞爺湖、2005 年 7 月 25 日
 60. 小池 祐一郎, 鈴木 秀士, 中村 元弘, 藤川 敬介, 田 旺帝, 野村 昌治, 朝倉 清高, "X 線と非接触原子間力顕微鏡による表面元素マッピングの可能性", オーロラセミナー、洞爺湖、2005 年 7 月 25 日
 61. 小池祐一郎, 居島薫, 藤川敬介, 芦間英典, 田 旺帝, 朝倉清高, "偏光全反射蛍光 XAFS による金属一酸化物相互作用の研究", 第 19 回放射光学会, 名古屋大学, (2006/1/9).
 62. 菅原英之, 内藤俊雄, 稲辺保, 宮本剛志, 新美大伸 and 朝倉清高, "Ag(DMe-DCNQI)₂ の光照射や加熱によるアモルファス相の出現", 分子構造総合討論会 2005, 東京, (2005/9/27-30).
 63. 笹原亮, Chi Pang, 大西洋, 白金粒子-二酸化チタン基板間の電荷移動量の粒径依存性, 春期第 52 回応用物理学関係連合講演会, 埼玉, 2005 年 3 月.
 64. 笹原亮, Chi Pang, 大西洋, 二酸化チタン表面におけるナトリウム原子-白金微粒子間の

- 電荷移動のケルビン力顕微鏡による観察, 日本化学会第 85 春季年会, 横浜, 2005 年 3 月.
65. 笹原亮, Chui Pang, 池田昌稔, 池田俊達, 大西洋, 二酸化チタン基板に吸着した Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ 分子の走査トンネル顕微鏡による観察, 第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島, 2005 年 9 月.
 66. 芦間英典, 田旺帝, 朝倉清高, “なぜカルボン酸だけが TiO₂(110)表面上に室温で安定に吸着するのか?—無水カルボン酸を用いた研究”, 第 26 回表面科学講演大会, 大阪大学コンベンションセンター, 大阪 2006 年 11 月 7 日
 67. 芦間英典, 田旺帝, 朝倉清高, “HREELS による TiO₂(110)表面に解離吸着する有機分子の吸着構造の研究”, 第 98 回触媒討論会, 富山大学五福キャンパス, 2006 年 9 月 29 日
 68. 鈴木秀士, 中村元弘, 木下久美子, 小池祐一郎, 藤川敬介, 松平宣明, 田旺帝, 野村昌治, 朝倉清高, “放射光 X 線と NC-AFM による新しい元素分析法の開発”, 第 26 回表面科学講演大会, 大阪大学コンベンションセンター, 大阪 2006 年 11 月 6-9 日
 69. 新美大伸, 嘉藤誠, 川崎貴博, 宮本剛志, 鈴木秀士, 田旺帝, 工藤政都, 河原直樹, 堂井真, 塚本勝美, 朝倉清高, “空芯コイル型多極子 Wien フィルタを使った実験室系 X 線光電子放出顕微鏡の開発”, 「顕微ナノ材料科学」研究会, SPring-8, 2006 年 8 月 2 日
 70. 木下久美子, 鈴木秀士, 田旺帝, 朝倉清高, STM による TiO₂(110)表面の無水酢酸の吸着構造観察とその表面における金の挙動, 第 98 回触媒討論会 富山大学五福キャンパス, 富山 2006 年 9 月 29 日.
 71. 田旺帝, 渡辺直樹, 小池祐一郎, 芦間英典, 館野剛介, 居島 薫, 野村昌浩, 岩澤康裕, 朝倉清高, 角度分解全反射蛍光 XAFS 法による単結晶 TiO₂(110)表面上の Au 種の表面立体構造解析, 第 98 回触媒討論会 富山大学五福キャンパス, 富山 2006 年 9 月 29 日.
 72. 田旺帝, 小池祐一郎, 藤川敬介, 居島 薫, 芦間英典, 野村昌浩, 岩澤康裕, 朝倉清高, 有機分子修飾 TiO₂(110)表面を用いた Cu 種の表面構造制御, 第 9 回 XAFS 討論会 福岡大学, 福岡 2006 年 9 月 7 日.
 73. 館野剛介, 田旺帝, 朝倉清高, 参照触媒酸化セリウムの EXAFS 解析, 第 9 回 XAFS 討論会 福岡大学, 福岡 2006 年 9 月 9 日.
 74. 中村元弘, 松平宣明, 鈴木秀士, 田旺帝, 朝倉清高, “微細加工技術による薄膜型モデル触媒の作成とその反応活性の研究”, 第 26 回表面科学講演大会, 大阪大学コンベンションセンター, 大阪 2006 年 11 月 6-9 日
 75. 朝倉清高, X 線分光によるナノマテリアルのキャラクタリゼーション, ナノ微粒子体内動態可視化法の開発研究会発表会, 支笏湖, 2006 年 6 月 22 日
 76. 笹原亮, Chi Pang, 池田昌稔, 大西洋, 走査トンネル顕微鏡による N₃ 分子の観察, 日本化学会第 86 春季年会, 船橋, 2006 年 3 月.
 77. 池田昌稔, 笹原亮, 小出直城, 韓礼元, 大西洋, 二酸化チタン表面に吸着した色素分子の走査プローブ顕微鏡観察, 春期第 53 回応用物理学関係連合講演会, 東京, 2006 年 3 月.
 78. 安尾真明, 笹原亮, 大西洋, 二酸化チタン表面に吸着したアセトン分子の STM 観察と光反応, 第 67 回応用物理学会学術講演会, 草津, 2006 年 9 月.
 79. 笹原亮, Chi Pang, 大西洋, 白金ナノ粒子から二酸化チタン担体への電荷移動のプローブ顕微鏡による計測, 第 98 回触媒討論会, 富山, 2006 年 9 月.
 80. 笹原亮, 稗圃久美子, 大西洋, ケルビンプローブ顕微鏡を用いた Pt/TiO₂ モデル触媒の電荷移動計測, 第 26 回表面科学講演大会, 吹田, 2006 年 11 月.
 81. 大西洋, 「高次系機能解明のための先端化学計測法の新展開—複合プロセスの理解に向けて」パネルディスカッション, 日本化学会第 87 春季年会, 大阪, 2007 年 3 月.

82. 池田昌稔, 笹原亮, 小出直城, 韓礼元, 大西洋, 色素増感 TiO₂ 表面のプロープ顕微鏡観察, 第 26 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 東京, 2007 年 6 月.
83. 池田昌稔, 笹原亮, 小出直城, 韓礼元, 大西洋, 色素増感太陽電池材料のケルビンプロープ顕微鏡観察, 日本顕微鏡学会第 63 回学術講演会, 新潟, 2007 年 6 月.
84. 笹原亮, 稗圃久美子, 大西洋, 白金担持二酸化チタン表面における光励起電子移動のケルビン力顕微鏡による観察, 第 100 回触媒討論会, 札幌, 2007 年 9 月.
85. 小池 祐一郎, 阪東 恭子, 舘野 剛介, 田 旺帝, 稲田 康宏, S.Ted Oyama, 野村 昌治, 朝倉 清高, “QXAFS による Ni₂P 触媒の活性化過程に関する研究”第 10 回 XAFS 討論会” 札幌, 2007/07/25
86. 小池 祐一郎, 阪東 恭子, 舘野 剛介, 田 旺帝, 稲田 康宏, S.Ted Oyama, 野村 昌治, 朝倉 清高, “QXAFS による Ni₂P 触媒の活性化過程に関する研究”第 100 回触媒討論会”, 札幌, 2007/09/20
87. 田 旺帝, 小池祐一郎, 藤川敬介, 居島薫, 芦間英典, 岩澤康裕, 野村昌治, 朝倉清高, “無水酢酸修飾 TiO₂(110)表面を用いた Cu 種の表面構造制御”第 10 回 XAFS 討論会” 札幌, 2007/07/25
88. 朝倉清高, 小池祐一郎, 田旺帝, 小西範和, 高橋英志, 村松 淳司, 大野博信, “XAFS 法による液相還元法により調製された PdTe 触媒の構造研究”, “第 10 回 XAFS 討論会” 札幌, 2007/07/27
89. 鈴木秀士, M.G. Moula, 木下久美子, 宮本剛志, 中川雄太, S.T. Oyama, 大谷茂樹, 田旺帝, 朝倉清高, *STM* によるニッケルリン化合物単結晶面の触媒化学, 第 100 回触媒討論会, 札幌, 2007
90. 小西範和・高橋英志・村松淳司・大野博信・朝倉清高・田旺帝・小池祐一郎, *液相還元法による Pd 系合金ナノ粒子の構造解析*, 第 100 回触媒討論会, 札幌, 2007/9/17-20, 2007
91. 和田敬広, 中村元弘, 鈴木秀士, 田旺帝 and 朝倉清高, *電子線リソグラフィを用いた微細加工 α-Sb₂O₄/VSbO₄ 薄膜型モデル触媒の作製と反応*, 第 27 回表面科学会, 東京, 2007
92. 木下久美子, Georg Hermann Simon, Thomas Konig, Markus Heyde, Hans-Joachim Freund, 中川雄太, 鈴木秀士, 田旺帝, 朝倉清高, *低温 STM による Ni₂P(0001)表面の原子レベル観察*, 第 27 回 表面科学講演大会, 東京, 2007
93. 中川雄太, 木下久美子, 鈴木秀士, 田旺帝, 朝倉清高, *LEED 及び STM による Ni₂P(100)表面の観察*, 第 27 回表面科学講演大会, 東京, 2007
94. 宮本剛志, 鈴木秀士, 朝倉清高, 新美大伸, 嘉藤誠, *光電子放出顕微鏡による脱硫触媒 Ni₂P(0001)表面のその場観察*, 顕微鏡学会支部会, 札幌, 2007
95. Cr と Sb をドーブした TiO₂ 単結晶の作成, 春期第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008 年 3 月, 橘田晃宜, 野本知理, 笹原亮, 大西洋.
96. 色素増感電極モデルの作成とプロープ顕微鏡を用いた表面観察, 春期第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008 年 3 月, 藤尾慶太, 笹原亮, 小出直城, 韓礼元, 大西洋.
97. 大気に暴露した二酸化チタン表面の走査トンネル顕微鏡観察, 春期第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008 年 3 月, 笹原亮, 藤尾慶太, 小出直城, 韓礼元, 大西洋.

(国際)

1. Hiroshi Uetsuka, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, Compound-selective Recognition of Adsorbed Molecules on TiO₂ (110), The Third International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-3), タオス, 2003年1月.

2. Akira Sasahara, Hiroshi Uetsuka, Hiroshi Onishi, Kelvin probe force microscope observation of Na adatoms on TiO₂ (110), The 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 東伊豆, 2003年12月.
3. Kawai, T., Sato, S., Chun, W.-J., Asakura, K., Bando, K. K., Matsui, T., Yoshimura, Y., Kubota, T., Okamoto, Y., Lee, Y. K. and Oyama, S. T.: "In-situ x-ray absorption fine structure studies on the structures of Ni₂P in USY zeolite", 18th North American Meeting of Catalysis, Cancun(2003.6.1-6)
4. Asakura, K., Niimi, H., Tsutsumi, T., Matsudaira, H., Kawasaki, T., Suzuki, S. Chun, W-J., Kato, M., Kitajima, Y. and Iwasawa, Y.: "Recent progresses in an energy-filtered high energy x-ray photoemission electron microscopy using a wien filter type energy analyzer", ACSIN, Nara (2003.11.16-20)
5. Asakura, K., Chun, W-J. and Iwasawa, Y.: "Polarization-dependent XAFS studies on nano-structures on oxides", First JSPS-DST Symposium on Surfaces and Interfaces for Nanostructured Materials, Tokyo (2003.3.25-27)
6. Suzuki, S., Ohminami, Y., Tsutsumi, T., Shoaib, M.M., and Asakura, K.: "Non-contact AFM image of MoO₃(010)", 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa (2003.12.11-13)
7. Chi Pang, O. Bikondoa, R. Ithnin, C. A. Muryn, Hiroshi Onishi, Geoff Thornton, Spatially Controlled Desorption of Hydrogen from TiO₂ (110), The 12th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 東伊豆, 2004年12月.
8. Niimi, H., Kato, M., Kudo, M., Tsutsumi, T., Kawasaki, T., Suzuki, S., Chun, W-J. and Asakura, K.: "Development of imaging energy analyzer using multipole Wien filter", APF9, Tsukuba (2004.3.1-4)
9. Akira Sasahara, Chi Pang, Hiroshi Onishi, Platinum Particles on TiO₂ (110) Observed by Kelvin Probe Microscopy, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), ホノルル, 2005年12月.
10. Chi Pang, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, Scanning Probe Microscopy Studies of Oxide on Oxide Growth, 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM'05), 札幌, 2005年7月.
11. Akira Sasahara, Chi Pang, Hiroshi Onishi, Kelvin Probe Force Microscope Observation of Pt Clusters on TiO₂ Surfaces, 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM'05), 札幌, 2005年7月.
12. Chi Pang, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, Atomically Resolved MgO(100) Surfaces and Supported Earth Metals, Eighth International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM2005), バドエッセン, 2005年8月.
13. M.G. Moula, S. Suzuki, W.J. Chun, S. Otani, T. Oyama and K. Asakura, "A scanning tunneling microscope (STM) study of Ni₂P (0001)". STM2005. Sapporo (2005/7/3-8)
14. K. Fujikawa, S. Suzuki, Y. Koike, W.-J. Chun and K. Asakura, "STM studies on a Ni growth mechanism on TiO₂(110)", STM 2005, Sapporo (2005/7/3-8)
15. K. K. Bando, T.Kawai, K.Asakura,T.Matsui, Y.Yoshimura, S.T.Oyama,"In-situ XAFS analysis of Pd-Pt catalysts during hydrotreatment of model oil" The 10th Japan-Korea Seminar on Catalysis. Matsue, (2005/5/10-13)
16. K. Asakura, W.J. CHUN, M. Ushiro, K. Uno, T. Fujikawa, Y. Sato, K. Tohji and F. Watari, "A local structure of Ni impurity in CNT studied by XAFS and multiple scattering analysis", International Symposium on EcoTopia Science 2005, Nagoya, (2005/8/8-9).
17. M.G. Moula, S. Sato, H. Niimi, S. Suzuki, W.J. Chun and K. Asakura, "A possible control for the reaction pathways of C₂H₅OH oxidation reaction by using a tunable infrared laser ", The 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, (Sep. 29, 2005)
18. Y. Koike, K. Ijima, W.J. Chun and K. Asakura, "Polarization dependent Total-Reflection Fluorescence EXAFS-The interface structure between deposited metal and support-", The 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, (Sep. 29, 2005)
19. S. Suzuki, K. Fujikawa, M. Nakamura, Y. Koike, W.J. Chun and K. Asakura, "An Approach to nano-Chemical Analysis through NC-AFM Technique", The 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, (Sep. 29, 2005)

20. T. Naito, H. Sugawara, T. Inabe and H.N. T. Miyamoto, and K. Asakura, "Photochemical transformation of molecular crystals into devices" The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, (2005/12/15-20).
21. M. Doi, N. Kawahara, K. Tsukamoto, H. Niimi and K. Asakura, "Development of low power and high brilliant X-ray source system". 5th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, Hawaii, 2005. (Hawaii, USA, Dec. 4-9, 2005)
22. W.-J. Chun, "Structures of Highly Dispersed Metal Species on Metal Oxide Surfaces Investigated by Polarization Dependent Total Reflection Fluorescence Extended X-ray Absorption Fine Structure (PTRF-EXAFS)", JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties (JST-JIS-NDS), Keio University, Mita Tokyo, 2005(9/24/2005).
23. W.J. Chun and Y. Koike K. Ijima K. Fujikawa Y. Iwasawa K. Asakura, "Metal-oxide interface structure investigated by polarization dependent total reflection fluorescence extended X-ray absorption fine structure and STM", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii. U.S.A., 2005(12/16/2005)
24. M. Ushiro, K. Asakura, K. Ohminami, S.I. Nagamatsu and T. Fujikawa, "Structure and Bonding of Trace Ni Catalyst in Carbon Nanotube Studied by Ni K-Edge XANES", Symposium on Surface Science and Nanotechnology. Omiya (2005/11/14-17).
25. Akira Sasahara, Chi Pang, Hiroshi Onishi, Kelvin Probe Force Microscope Analysis of Pt clusters on TiO₂ surfaces, 9th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy (NCAFM2006), 神戸, 2006年7月.
26. Akira Sasahara, Kumiko Hiehata, Hiroshi Onishi, Platinum Atoms and Particles Interfaced with TiO₂(110): Imaging by A Scanning Kelvin Probe, The 16th International Microscopy Congress (IMC16), 札幌, 2006年9月.
27. Akira Sasahara, Masatoshi Ikeda, Naoki Koide, Liyuan Han, Hiroshi Onishi, SPM Analysis of Individual Dye Molecules on TiO₂(110), The 14th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 東伊豆, 2006年12月.
28. S. Suzuki, M. Nakamura, K. Kinoshita, Y. Koike, K. Fujikawa, W.-J. Chun, M. Nomura and K. Asakura, A specific signal of NC-AFM cantilever deflection on gold induced by synchrotron X-ray, International Conference on Nanoscience and Technology, Nano9 meets STM'06, Basel, Switzerland, 2006年8月4日
29. S. Suzuki, M. Nakamura, K. Kinoshita, Y. Koike, K. Fujikawa, W.-J. Chun, M. Nomura and K. Asakura, Acquisition of a Peak Signal with a High S/N ratio during XANAM measurement, 14th International colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, Japan, 2006年12月9日
30. K.Asakura,W.-J. Chun., T. Kawai, K.K- Bando, Y.-K. Lee, S.T. Oyama, Active Phase of Ni₂P Observed by an Operando XAFS, Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT5) Funabashi, Tokyo 2006 July 25-28.
31. H. Niimi, M. Kato, T. Kawasaki, T. Miyamoto, S. Suzuki, W.-J. Chun, M. Kudo, N. Kawahara, M. Doi, K. Tsukamoto and K. Asakura, The chemical mapping of surface by In-lab energy filtered X-ray photoelectron emission microscopy using air-core coil type multipole Wien filter, The 16th International Microscopy Congress, Sapporo, 2006年9月1日-8日
32. T. Tsutsumi, H.Niimi. T. Miyamoto, Y. Kitajima, M.Kat. Y. Sakai and K. Asakura, PEEM/EXPEEM Investigation of the Au on Ta Polycrystalline, LEEM-PEEM V, Himeji, 2006年10月15-19日
33. W.J. Chun, Y.; Koike, K.; Ijima, H.; Ashima, M.; Nomura, Y.; Iwasawa and K.; Asakura, Atomically-Dispersed Cu Species on a TiO₂(110) Surface Premodified with an Organic Compound, The 5th International Workshop on Oxide Surfaces, Granlibakken Conference Center, Lake Tahoe, CA, U.S.A. 2007 Jan. 10.
34. Masatoshi Ikeda, Akira Sasahara, Naoki Koide, Liyuan Han, Hiroshi Onishi, Scanning Probe Study of Dye-sensitized TiO₂(110) Surfaces, The Fifth International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-V), レイクタホ, 2007年1月.
35. Masatoshi Ikeda, Akira Sasahara, Naoki Koide, Liyuan Han, Hiroshi Onishi, Scanning Kelvin Probe Study of Dye-sensitized TiO₂(110), 10th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy (NCAFM2007), アンタリア, 2007年9月.

36. Akira Sasahara, Masatoshi Ikeda, Naoki Koide, Liyuan Han, Hiroshi Onishi, Scanning Probe Microscope Study of Dye-sensitized TiO₂(110), 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC17), 福岡, 2007年12月.
37. M.G. Moula, S. Sato, K. Irokawa, H. Niimi, S. Suzuki, W.J. Chun, K. Asakura and H. Kuroda, *Tunable Infrared Free Electron Laser -Induced Reaction on MoO₃*, The 5th Xiamen Workshop on Surface Science: China-Japan Symposium on Selective Oxidation Catalysis, Xiamen University, 2007

③ ポスター発表 (国内会議 10 件、国際会議 42 件)

(国内)

1. 芦間英典, 田旺帝, 朝倉清高, TiO₂表面上の有機物の安定吸着の原理解明とその表面設計指針, 第 17 回北海道大学触媒化学研究センター研究討論会, 北海道大学, 2007 年 1 月 10 日
2. 鈴木秀士, 中村元弘, 木下久美子, 小池祐一郎, 藤川敬介, 田旺帝, 野村昌治, 朝倉清高, ナノ化学マッピングへの挑戦 -XANAM-, 第 17 回北海道大学触媒化学研究センター研究討論会, 北海道大学, 2007 年 1 月 10 日
3. 新美大伸, 嘉藤誠, 川崎貴博, 宮本剛志, 鈴木秀士, 田旺帝, 工藤政都, 河原直樹, 堂井真, 塚本勝美, 朝倉清高, 実験室系 EXPEEM を用いた表面化学マッピング, 第 17 回北海道大学触媒化学研究センター研究討論会, 札幌、北海道大学, 2006 年 1 月 10 日
4. 安尾真明, 笹原亮, 大西洋, 二酸化チタン表面に吸着したアセトン分子光反応の走査トンネル顕微鏡観察, 第 23 回化学反応討論会, 神戸, 2007 年 6 月.
5. 鈴木秀士, 小池祐一郎, 木下久美子, 中村元弘, 藤川敬介, 田旺帝, 野村昌治, 朝倉清高, “ナノレベル元素分析プローブ顕微鏡の開発”, “第 10 回 XAFS 討論会” 札幌, 2007/07/27
6. 宮本剛士, 新美大伸, 鈴木秀士, 朝倉清高, *Ni₂P 触媒の PEEM 観察*, 分子科学研究所研究会 放射光と表面電子顕微鏡 —顕微ナノ材料科学の新しい進展—, 岡崎, 2007
7. 新美大伸, 川崎貴博, 嘉藤誠, 宮本剛志, 中村元弘, 和田敬広, 鈴木秀士, 田旺帝, 工藤政都, 河原直樹, 堂井真, 塚本勝美, 朝倉清高, *実験室系 EXPEEM による表面化学マッピング*, 分子科学研究所研究会、放射光と表面電子顕微鏡—顕微ナノ材料科学の新しい進展—, 岡崎, 2007/9/10-11, 2007
8. 鈴木秀士, 朝倉清高, *XANAM*, 分子科学研究所研究会、放射光と表面電子顕微鏡—顕微ナノ材料科学の新しい進展—, 岡崎, 2007/9/10-11, 2007
9. 木下久美子, G.H.Simon, T. Konig, M. Heyde, Hans-Joachim Freund, 鈴木秀士, 田旺帝, 朝倉清高 *極低温 STM による Ni₂P (0001) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°再構成表面の原子レベル観察*, 第 18 回北海道大学触媒化学研究センター研究討論会, 札幌, 2008
10. 田 旺帝, 渡辺直樹, 小池祐一郎, 芦間英典, 原 賢二, 舘野剛介, 居島 薫, 野村昌治, 岩澤康裕, 朝倉清高, *偏光全反射蛍光 XAFS 法による単結晶 TiO₂(110) 表面上の Au 種の表面立体構造解析*, 第 101 回触媒討論会、東京、2008/3/28-29

(国際)

1. Hiroshi Uetsuka, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, Liquid-water Treatment of Rutile TiO₂ (110)-(1x1) Surface, The Third International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-3), 札幌, 2003 年1月.
2. Akira Sasahara, Hiroshi Uetsuka, Hiroshi Onishi, Surface Potential Mapping of TiO₂ Surfaces by Kelvin Probe Force Microscopy, The Third International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-3), 札幌, 2003年1月.
3. Chun, W.-J., Bian, C.-R., Suzuki, S., Ping, L., Asakura, K.: “Heterobondphilic structure of the PVP-Stabilized Cu/Pd Nanoclusters”, XAFS12, Malmo (2003.6.22-27)

4. Chun, W.-J., Ijima, K., Asakura, K. and Iwasawa, K. : “Structure Analysis of Mo Oxides on Single Crystal Oxide Surfaces by Polarization-dependent Total Reflection Fluorescence XAFS (PTRF-XAFS)”, The 3rd International Workshop on Oxide Surfaces, Sapporo (2003.1.27-31)
5. Ijima, K., Koike, Y., Chun, W.-J., Asakura, K., Nomura, M., Tanizawa, Y., Shido, T. and Iwasawa, Y.: “Polarization dependent XAFS studies on a low coverage of Ni at the α -Al₂O₃(0001) Surface”, XAFS12,Malmo (2003.6.22-27)
6. Kawai, T., Sato, S., Chun, W.-J. , Asakura, K. , Bando, K. K., Yoshimura, Y. , Kubota, T., Okamoto, T., Lee, Y.-K. and Oyama, S. T.: “ In situ XAFS studies on the structure of Nickel phosphide hydrodesulfurization catalysis supported on USY Zeolite”, XAFS12,Malmo (2003.6.22-27)
7. Akira Sasahara, T. Droubay, S. A. Chambers, Hiroshi Uetsuka, Hiroshi Onishi, Topography of Anatase TiO₂ Films Synthesized on LaAlO₃(100), Seventh International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM2004), シアトル, 2004年9月.
8. Akira Sasahara, Hiroshi Uetsuka, Hiroshi Onishi, Constant Frequency-shift Topography of Atom Vacancies Obtained in One-atmospheric N₂, Seventh International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM2004), シアトル, 2004年9月.
9. Chi Pang, Taka-aki Ishibashi, Hiroshi Onishi, Adsorption of FITC-I Dye on TiO₂ (110) from an Acetone Solution, The 12th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 東伊豆, 2004年12月.
10. H. Ashima, W.J. Chun and K. Asakura, "HREELS studies about the behavior of the Cu species on the modified TiO₂(110) surfaces", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, 2005.
11. N. Niimi, M. Kato, T. Kawasaki, T. Miyamoto, S. Suzuki, W.-J. Chun, M. Kudo, N. Kawahara, M. Doui, K. Tsukamoto, K. Asakura, N.K. Kudo, Makoto Doui, Katsumi and K.A. Tsukamoto, "The chemical mapping of In-lab energy filtered X-ray photoelectron emission microscopy using coreless Multipole Wien filter". The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, (2005/12/15-20).
12. Md. G. Moula, W-J.Chun, S.T. Oyama, and K. Asakura. "Scanning Tunneling Microscope (STM) and Low-energy Electron Diffraction (LEED) Characterization of Ni₂P (0001)", 5th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, Hawaii, USA, (Dec. 4-9, 2005)
13. Koike Y., Chun W.J., Ashima H., Ijima K., Iwasawa Y., Asakura K., ”The structure control of Cu species by surface modification on TiO₂(110)”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, December (2005/12/17).
14. S. Suzuki, Y. Koike, K. Fujikawa, M. Nakamura, W.-J. Chun, M. Nomura, and K. Asakura, ”A trial for a nano-chemical analysis of a surface using a NC-AFM Probe”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, December 2005(2005/12/17).
15. K. Fujikawa, S. Suzuki, Y. Koike, W.- J. Chun, and K. Asakura, “STM Study about the Ni Growth Mode on a TiO₂(110) Surface”, JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties. (2005/09/24)
16. H. Niimi, T. Kawasaki, W-J. Chun, S. Suzuki, M. Kato, M. Kudo, and K.Asakura, “An Aberration-Corrected Multipole Wien Filter Energy Analyzer for EXPEEM”, JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties. (2005/09/24)
17. Chi Pang, Hiroshi Onishi, Study of the Adsorption of Ammonia on Rutile TiO₂ (110), 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM'05), 札幌, 2005年7月.
18. Akira Sasahara, Chi Pang, Hiroshi Onishi, STM Imaging of an Organometallic Compound Chemisorbed on TiO₂ (110), 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques (STM'05), 札幌, 2005年7月.
19. Akira Sasahara, Chi Pang, Hiroshi Onishi, Platinum Particles on TiO₂ (110) Observed by a Scanning Kelvin Probe, Eighth International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM2005), バドエッセン, 2005年8月.

20. Akira Sasahara, Chi Pang, Kenji Matsubara, Hiroshi Onishi, Work Function Measurement of Individual Pt Clusters by Kelvin Probe Force Microscope, JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties, 東京, 2005年9月.
21. Chi Pang, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, Non-contact atomic force microscopy-derived energetics of Ba metal nanocrystals supported on MgO(100), JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties, 東京, 2005年9月.
22. S. Suzuki, M. Nakamura, K. Kinoshita, Y. Koike, K. Fujikawa, W.-J. Chun, M. Nomura and K. Asakura, A Challenge to Develop Chemically sensitive NC-AFM, 5th International Symposium on Nanotechnology (JAPAN NANO 2007), Tokyo, Japan, 2007年2月20日
23. H. Niimi, M. Kato, T. Kawasaki, T. Miyamoto, S. Suzuki, W.-J. Chun, M. Kudo, N. Kawahara, M. Doi, K. Tsukamoto and K. Asakura, The chemical mapping of surface by In-lab energy filtered X-ray photoelectron emission microscopy using air-core coil type multipole Wien filter, The 16th International Microscopy Congress, Sapporo, 2006年10月15-19日
24. T.Kawai, S. Sato, K.K. Bando, W.-J. Chun, S.T. Oyama, Y.-K. Lee and K. Asakura, In situ EXAFS Studies on a Hydrodesulfurization Catalyst Ni₂P under the Real Working Conditions, XAFS 13 Stanford Univ., U.S.A. 2006 July 9-14.
25. Y. Koike, K.Ijima, W.-J. Chun, Y. Iwasawa, M. Nomura and K. Asakura, First Determination of the Adsorption Site of a Single Metal Atom on Oxide Surfaces m on Oxide Surfaces Polarization by Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence XAFS Dependent Total Reflection Fluorescence XAFS, XAFS 13 Stanford Univ., U.S.A. 2006 July 9-14.
26. K. Asakura, H. Niimi, T. Miyamoto, T. Tsutsumi, S. Suzuki, W. -J. Chun, Y. Koike, M. Nakamura and K. Kinoshita, Possibilities for in-situ Chemical Imaging in a Nano-Order Scale, Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT5) Funabashi, Tokyo 2006 July 25-28.
27. W. J. Chun, Y. Koike, K. Fujikawa, H. Ashima, S. Suzuki, K. Ijima, Y. Iwasawa and K. Asakura, Metal on Oxides-Chemical and Structural Aspects for their Interaction, Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT5) Funabashi, Tokyo 2006 July 25-28.
28. Md. G. Moula, S.; Chun, W. J.; Otani, S.; Oyama, S. T.; Asakura, K., A New Long Range Ordered Structure on Ni₂P (0001) in addition to the (1×1) structure, Surface Canada 2006 Queen's University, Kingston, Canada 2006 May 4-17.
29. Kumiko Hiehata, Akira Sasahara, Chi Pang, Hiroshi Onishi, The Local Work Function of a Pt/TiO₂ Photocatalyst Probed by Kelvin Force Microscopy, 9th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy (NCAFM2006), 神戸, 2006年7月.
30. Masatoshi Ikeda, Akira Sasahara, Naoki Koide, Liyuan Han, Hiroshi Onishi. SPM Observation of Ru(II) Complexes on Rutile TiO₂ (110), 9th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy (NCAFM2006), 神戸, 2006年7月.
31. Akira Sasahara, Chi Pang, Hiroshi Onishi, Local Work Function on Pt-Deposited TiO₂ Surface, Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT5), 東京, 2006年7月.
32. K. Fujikawa, W.J. Chun, S. Suzuki, Y. Koike and K. Asakura, STM Studies of Ni Clusters on a TiO₂(110) Surface With a Wide Terrace, The 5th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-V), Granlibakken Conference Center, Lake Tahoe, CA, U.S.A., Jan. 10 2007
33. S. Suzuki, M. Nakamura, K. Kinoshita, Y. Koike, K. Fujikawa, W.-J. Chun, M. Nomura, and K. Asakura, "A Challenge to Develop Chemically sensitive NC-AFM", *Abst. 5th International Symposium on Nanotechnology (JAPAN NANO 2007)*, p. 180, 2007.
34. Kumiko Hiehata, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, Chlorine-adsorbed TiO₂(110) Surfaces Observed with a Kelvin Probe Force Microscope, 10th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy (NCAFM2007), アンタリア, 2007年9月.
35. Yuichiro KOIKE, Kyoko K. BANDO, Gosuke TATENO, Wang-Jae CHUN, Yasuhiro INADA, S. Ted OYAMA, Masaharu NOMURA, Kiyotaka ASAKURA, "Study of Ni₂P Activation using in situ Quick XAFS", International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC 13) July 18, 2007 Berkeley

36. Yuichiro KOIKE, Keisuke FUJIKAWA, Wang-Jae CHUN, Shushi SUZUKI, Kaoru IJIMA, Masaharu NOMURA, Yasuhiro IWASAWA, Kiyotaka ASAKURA, "The Origin of Self-Regulated Ni Clusters Growth on TiO₂(110)", International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC 13)"July 18, 2007 Berkeley
37. K. Kinoshita, G.H.Simon, T. Konig, M. Heyde, H.-J. Freund, and S.Suzuki Y. Nakagawa, W.-J. Chun, S. T. Oyama, S. Otani, K. Asakura, *A STM observation of $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ reconstructed Ni₂P(0001)*, 15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy(ICSPM15), Atagawa, Japan, 2007
38. W.J. Chun, Y.Koike. S.Suzuki, K.Ijima, K.Fujikawa, H.Ashima, K. Kinoshita and K. Asakura, *The growth mechanism of metal clusters on TiO₂ surface*, Joint Symposium on Fundamental Aspects of Nanostructured Materials and Electrocatalysis, Sapporo, 2007
39. Takeshi Miyamoto, H.NiimiHideyuki Sugawara, Toshio Naito, and Kiyotaka Asakura, Photo-Tunable Conduction Change Mechanisms of Silver-Containing Molecular Conductors, Joint Symposium on Fundamental Aspects of Nanostructured Materials and Electrocatalysis, Hokkaido University, 2007.6.22.-6.23, P7
40. W.-J. Chun, Y.Koike. Shushi Suzuk and K. Asakura, *To prepare a highly dispersed metal on TiO₂(110) by the modification of surface*, 20th CRC INTERNATIONAL SYMPOSIUM on In-situ Characterization of Catalyst -Presence and Future Aspects, Sapporo, 2007
41. S. Suzuki, K.K. M. Nakamura, Y. Koike, K. Fujikawa, W.-J. Chun, M. Nomura and K. Asakura, *Development of a chemically sensitive NC-AFM - Improvement of Force Detection System -*, 20th CRC INTERNATIONAL SYMPOSIUM on In-situ Characterization of Catalyst -Presence and Future Aspects, Sapporo, 2007
42. N. Konishi, H.O. H. Takahashi, K. Takahashi, K. Asakura, Y. Koike, W.J. Chun, A. Muramatsu, *Synthesis and structural study of the Pd and Te complexes for the uniform and well-crystallized Pd₂₀Te₇ alloy nanoparticles*, Material Research Society, Chicago, 2007

(4)特許出願

①国内出願 (4件)

1. 「金属酸化物表面の機能化法及びその方法により機能化された金属酸化物」、大西洋; 石橋孝章、(財)神奈川科学技術アカデミー および(独)科学技術振興機構、2004年01月06日出願、特願2004-001100
2. 「量子線支援原子間力顕微法および量子線支援原子間力顕微鏡」、鈴木秀士・田旺帝・朝倉清高・野村昌治、独立行政法人科学技術振興機構、平成16年4月21日、特願2004-126099号
3. 「ウィーンフィルタ型エネルギーアナライザ及びエネルギー選別型電子顕微鏡」、新美大伸、朝倉清高、田旺帝、嘉藤誠、工藤政都、日本電子株式会社、平成17年3月2日、特願2005-93241号
4. 「X線透過窓、X線吸収微細構造測定用セルおよび反応システム」、朝倉清高、河合寿秀、阪東恭子、角谷均、田旺帝、国立大学法人北海道大学、住友電工株式会社、独立行政法人産業総合研究所、平成16年12月9日、特願2004-356564号

②海外出願 (2件)

1. 量子線支援原子間力顕微法および量子線支援原子間力顕微鏡」、鈴木秀士・田旺帝・朝倉清高・野村昌治、独立行政法人科学技術振興機構、平成16年12月21日、国際出願番号 PCT/JP2004/019092
2. T. Naito and K. Asakura, Electronically conductive organic material capable of being transformed to transparency and non-conductivity from exposure to light. US 60/840,255 2006/8/25

(5)受賞等

①受賞

1. 大西洋 矢崎科学技術振興記念財団 矢崎学術奨励賞「走査トンネル顕微鏡による

- 反応活性点の特定を基礎とした高機能光触媒の開発」(2004年)
2. H. Uetsuka, Y. Harada, H. Sakama, H. Onishi and Y. Sakashita, Microscope Observation of MoS₂ Nanoparticles Synthesized on Rutile TiO₂ Single crystals, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Paper of The Year 2004 (Gold Prize).
 3. 大西洋 応用物理学会 JJAP 編集貢献賞(2004年)
 4. 大西洋 日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第167委員会 ナノプローブテクノロジー賞「非接触原子間力顕微鏡による吸着分子の化学識別」(2002年)
 5. 小池 祐一郎、学生奨励賞会、第8回 XAFS 討論会、日本 XAFS 研究会、2005年8月3日
 6. K. Fujikawa, S. Suzuki, Y. Koike, W.-J. Chun and K. Asakura, "Self-Regulated Ni Cluster Formation on the TiO₂(110) Terrace Studied Using Scanning Tunneling Microscopy". *Surf. Sci.* **600**,L117-121(2006) (Perspective article from Surface Scienc
 7. 笹原亮、17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC17) (福岡)、Paper Award、「Scanning Probe Microscope Study of Dye-sensitizedTiO₂(110)」(2007) * (株) シャープとの共同研究
 8. 鈴木秀士 第57回 (平成19年度) 日本化学会進歩賞「元素分析走査プローブ顕微鏡の開発」

②新聞報道

③その他

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2004年1月10日	精密表面材料研究会・田チーム共催シンポジウムー表面キャラクターゼーションの最先端と触媒精密表面設計	北海道大学触媒科学研究センター4F会議室	25	近年、走査トンネル顕微鏡や電子放射顕微鏡に代表される顕微鏡法やレーザーや放射光を利用した振動分光、X線吸収分光法など、新しいキャラクターゼーションの手法を取り上げ、触媒の精密表面設計への応用を探る。
2005年9月24-25日	JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties (JST-JIS-NDS) 科学技術振興機構(JST)領域横断国際シンポジウム”ナノスケール表面デザイン基板の創成とその電子物性および触媒活性	慶應義塾大学、三田キャンパス内北館4階(〒108-8345東京都港区三田2-15-45)	50	The meeting is expected to benefit scientists working on surface science in novel electronic/catalytic properties as well as those in cluster science. The range of topics is dealing with surface science in novel electronic/catalytic properties and the properties of nanostructures as well as size-selected clusters.

8 研究成果の展開

(1)他の研究事業への展開

「ケルビンプローブ顕微鏡による触媒電荷移動計測」は非接触 AFM 技術の応用分野として注目され、先端計測分析技術機器開発事業 (JST) において (株) 島津製作所を中核機関として「大気中・液中で動作する原子分解能分析顕微鏡の開発」に展開した。また、(株) 三井化学・(株) 住友化学・トヨタ自動車 (株) の触媒開発部門とのあいだで共同研究を進めつつある。

「原子レベルで画像解析可能な金属錯体/二酸化チタン表面の構築と評価」は色素増感太陽電池材料の評価法として注目され、太陽光発電システム未来技術研究開発事業 (NEDO) において (株) シャープを中核機関として「高効率・集積型色素増感太陽電池モジュールの研究開発」に展開した。

「金属酸化物表面における化学反応の原理解明の研究」は総合的な表面分析技術が注目され、(株) 三菱化学の触媒開発部門とのあいだで実触媒の反応メカニズムを明らかにする共同研究を進めつつある。

(2) 実用化に向けた展開

偏光全反射蛍光 XAFS 測定装置は、JST と共同特許出願者であるムサシノエンジニアリングが市販している。

「新規ナノ領域化学マッピング法の開発の研究」では、開発したウィーンフィルタ型エネルギーナライザ及びエネルギー選別型電子顕微鏡が有機分子を用いるソフトマテリアルの評価方法として注目され、経産省 地域コンソーシアム事業で新型装置の実用化研究が展開している。

9 他チーム、他領域との活動とその効果

(1) 領域内の活動とその効果

御園生領域奥原チーム・山本チームとの共同研究を展開し、XAFS 法により PdCu 触媒やドンドリマー Pt クラスターの構造解明に取り組んだ。

(2) 領域横断的活動とその効果

2004 年 1 月に札幌でおこなわれた表面キャラクタリゼーションの最先端と触媒精密表面設計シンポジウムにおいて顕微鏡法やレーザや放射光を利用した振動分光、X 線吸収分光法など、新しいキャラクタリゼーションの手法について議論でき、新規表面分析手法の方向性が得られた。

2005 年 8 月に静岡でおこなわれた JST ナノ計測ワークショップにおいて多数のプローブ顕微鏡研究者、さらに複数の領域総括と議論する機会をえて研究の方向性に自信をもつことができた。

福山領域中嶋敦チームと共催で JST Joint International Symposium on Creation of Nanoscale Designed Surfaces and their Electronic and Catalytic Properties を 2005 年 9 月に東京で開催した。国内外からの参加者とのあいだで、ケルビンプローブ顕微鏡を用いた電荷移動計測の解釈について議論したことは、終盤をむかえた研究を効率よく進展させるうえで不可欠の刺激であった。

藤嶋領域工藤昭彦チームとの共同研究のなかで、光触媒反応にともなう白金ナノ粒子-二酸化チタン間の電荷移動を計測するアイデアが生まれた。また、XAFS 法により光触媒反

応中の構造変化について知見を与えることができた。

10 研究成果の今後の貢献について

(1) 科学技術の進歩が期待される成果

「金属酸化物表面に適した新たなナノ表面分析手法の開発」

固体表面の局所的な仕事関数を計測できるケルビンプローブ顕微鏡を用いて酸化物表面に吸着した遷移金属原子～ナノサイズクラスターの電荷移動を局所仕事関数の変化として計測した。これまで XPS による多数粒子の平均として求めていた電荷移動量が単一粒子ことに計測できるので、金属触媒の計測評価技術として大きな意味をもつ。光触媒のモデル系として $\text{TiO}_2(110)$ 担持 Pt ナノ粒子のひとつひとつについて電荷移動の計測に成功した (J. Phys. Chem. B, **2006**, 110, 17584.)。また、表面化学過程のメカニズム解明のために、表面に吸着する化学種の拡散や構造変化の様子を観察できる新たなナノ化学マッピングへの挑戦として、in-lab エネルギー選別 X 線光電子分光顕微鏡 (EXPEEM) (特願 2005-93241 号) と X 線支援原子間力顕微鏡 (XANAM) (特願 2004-126099 号) を設計、製作し、手法として可能性を発見し、特許出願した。今後、空間分解能、エネルギー分解能、測定時間などについてさらに高感度化ができると、新しいナノ材料計測評価法として様々な分野への応用が期待できる。

偏光全反射蛍光 XAFS 法は、長距離秩序を持たない金属種の表面 3 次元的構造をピコメートルオーダーで知ることができる唯一の手法である。今後、金属薄膜、センサー、触媒などの分野への応用が期待される。

(2) 社会・経済の発展が期待される成果

「非酸化物の表面科学と触媒作用」

ブタジエンのアセトキシ化反応として企業化されている担持 PdTe 触媒の反応メカニズム解明について企業との共同研究を進めている。Pd 単結晶表面に Te を導入し、規制表面構造を構築し、この表面構造について STM, HREELS, XPS, LEED などの手法を駆使して構造を明らかにし、その表面におけるブタジエンの吸着構造を明らかにしつつある。これにより得られる知見は新たな触媒設計への設計指針となりうる。

Ni_2P は、新規脱硫触媒として、期待されるが、その活性構造をえることができたことは、今後の触媒開発に重要な知見を与えた。

11 結び

【研究の目標等から見た達成度、得られた成果の意義、今後の研究の展開】

本プロジェクトは触媒活性を支配する様々な因子を原子・分子レベルで精密に明らかにすることで、理想的な環境ナノ触媒材料や化学プロセス開発・設計を促進する構想のもとに行われた。本チームは、1) 金属酸化物表面における化学反応の原理解明と、2) 金属酸化物表面に適した新たなナノ表面分析手法の開発を実施し、環境ナノ触媒材料のみならずナノサイエンスを進展させる重要で意義ある成果を上げ、国内外にその存在感を示すことができた。

まず、1) 金属酸化物表面における化学反応の原理解明については、触媒設計におけるもっとも基礎的な疑問、すなわち、“活性点は酸化物のどこで形成され、なぜそこなのか” に明確な知見を与えた。具体的には、金属種は酸化物の表面酸素のダングリングボンドと金属が2つ以上の結合をつくるということで安定することを明らかにした。また、金属と酸化物表面との境界面についても新たな知見を与えた。ニッケルナノクラスター/二酸化チタン界面において、ニッケルクラスターはある大きさを持ち、その大きさが一定のまま、その個数が増えるという自己規制的なクラスター構造を形成し、しかもその表面構造は歪んだ $\text{Ni}(110)$ 表面を有していることを見出した。そして、その歪みの原因は担体と Ni クラスターの境界面における多数の $\text{Ni}-\text{O}$ 結合に由来することを明らかにし、これが担体相互作用の因子の一つであることを明らかにした。また、有機金属錯

体や修飾酸化物表面を用いると表面金属種の構造が制御できることも見出した。こうした結果は、酸化物表面の構造を制御すればファインチューニングな活性点構造を構築できることを示唆する。

今後は、金、白金など担体表面と相互作用が弱いといわれている金属種の構造や物性を解明する。そして酸化物表面における有機物分解反応、CO 酸化反応を系統的に進めることで、反応特性と構造、物性の相関を調べ、環境触媒のみならず様々なナノ材料の設計に新しいコンセプトをもたらしたい。

次に、2) 金属酸化物表面に適した新たなナノ表面分析手法については、3つの新たな手法を開発することに成功した。まず、固体表面の局所的な仕事関数を計測できるケルビンプローブ顕微鏡を用い酸化物表面に吸着した遷移金属原子～ナノサイズクラスターの電荷移動を局所仕事関数の変化として計測できることを実証した。これまで XPS による多数粒子の平均として求めていた電荷移動量を単一粒子ごとに計測評価でき、新たなナノ材料の計測方法として高く評価できる。今後、遷移金属ナノ粒子-酸化物担体-アルカリ金属助触媒からなる三元系の電荷移動評価や電荷の定量的な評価を高め、有効なナノ材料評価法として仕上げたい

2つ目は、触媒表面の化学過程のメカニズム解明のために、表面に吸着する化学種の拡散や構造変化の様子を観察できる新たなナノ化学マッピング法として in-lab エネルギー選別 X 線光電子分光顕微鏡 (EXPEEM) (特願 2005-93241 号) を開発し、化学選別像の取得に成功した。EXPEEM は、元素分析能を有し、ナノオーダの空間分解能を持つ分析装置として、幅広い応用が期待される。X 線は電子線源と比べて、格段とダメージが小さい。また、XPS の豊富な情報もあり、化学分析はオージェ分光法や蛍光法よりも多くの情報量を有する。さらに、絶縁体サンプルに対しても測定が容易である点も特徴の一つである。こうした特徴は、酸化物のみならず電子ではダメージの大きな有機物を含むナノ材料の評価への応用が期待できる。

3つ目は X 線支援原子間力顕微鏡(XANAM)である。走査プローブ顕微鏡はナノレベルでの表面構造や形態観察に有効であるが、観測された物体の元素種などの化学状態に関して直接決定することが難しい。そこで、放射光 X 線と NC-AFM とを組み合わせた元素分析 SPM 法を設計・開発し、手法として大きな可能性を発見した (特願 2004-126099 号)。今後、空間分解能、エネルギー分解能、測定時間などが改善できれば、環境ナノ触媒材料だけでなく有機分子などのソフトマテリアル材料設計に大きな知見を与えることができる。

【プロジェクト運営について】

国内・国際の研究会を開催することで研究の促進を促し、併せて研究の進捗や相互理解を得ることができた。また、公開シンポジウムや学会を通じて企業と共同研究を行う機会にも恵まれた。学会活動も積極的に行い、研究成果が認められ若手研究者の受賞もあった。研究費は設備・消耗費・人件費などに適正に使われたと判断している。特に、設備費はこの分野の研究を行う上で必要なものを充実させることができ、欧米の研究機関に比べて遜色のない研究環境を構築することができた。これは今後の研究活動にも大いに役立つ。

人件費は3人のポストドクターを採用し、そのうちの一人は成果がみとめられ企業で研究開発を続けている。残りの二人は現在ポストドックとして活躍しているが、終了後は大学や企業での研究活動を目指している。また、研究を進める中で2人の課程博士が誕生し、それぞれの分野で活躍している。

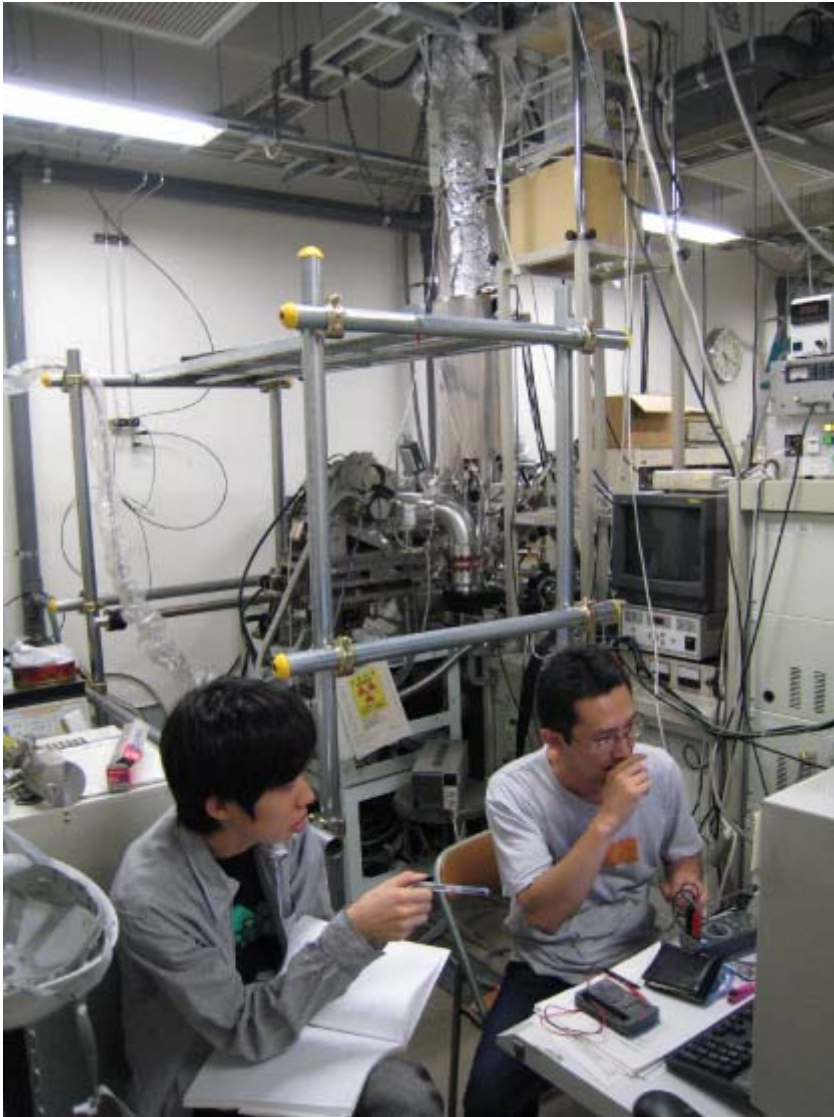
【戦略的創造研究推進事業に対する意見、要望】

まず、5年間研究を支援して頂いたことに感謝します。研究者にあまり負担をかけないそして柔軟性のある運営方針は他に類のない CREST だけのもっともよい特徴だと思われ、今後もし是非その方針を維持していただきたいと考えます。

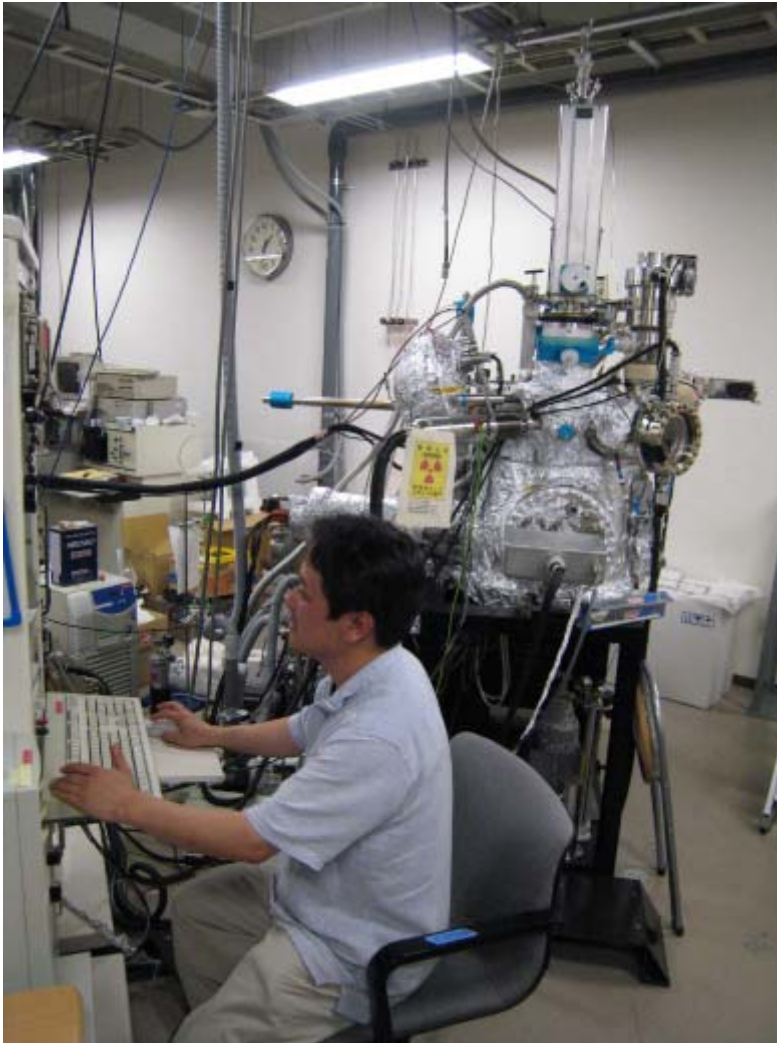
【写真】



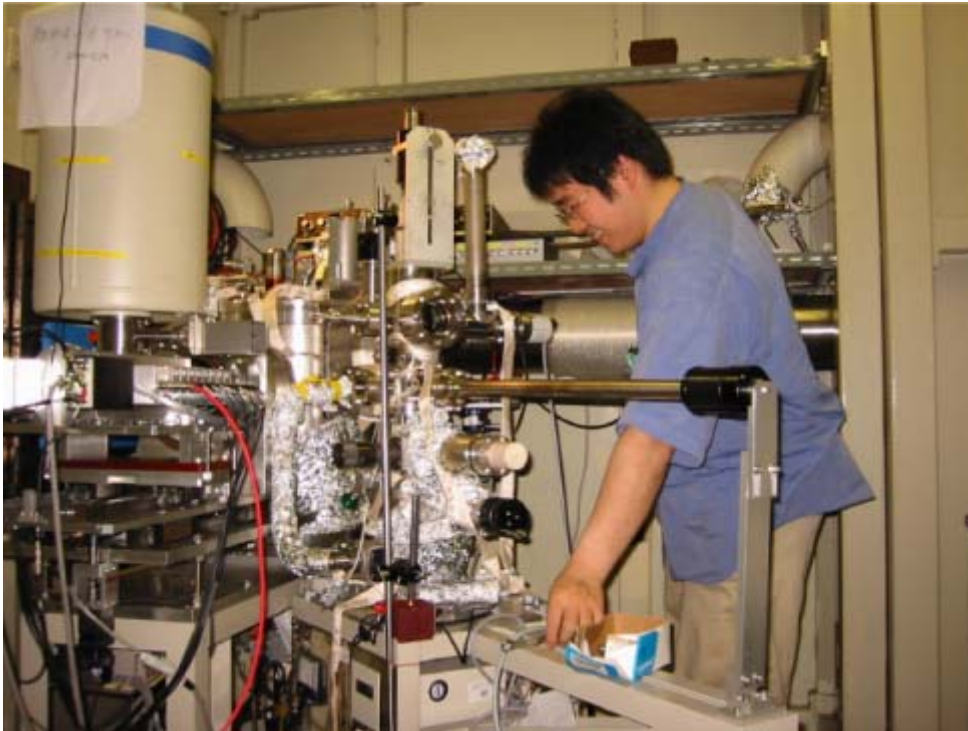
科学技術振興機構 (JST) 領域横断国際シンポジウム (2005年9月24-25日、慶応義塾大学、東京)



In lab EXPEEM装置を操作する新美CREST 研究員(右)と大学院生(北海道大学触媒化学研究センター)



HREELS 総合表面分析装置を操作する芦間 CREST 研究員(北海道大学触媒化学研究センター)



偏光全反射蛍光 XAFS 装置を操作する小池博士研究員(高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所、放射光研究施設)



XANAM 装置(高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所、放射光研究施設)
(左：X線防護ハッチ内部の装置、右：ハッチ外部の制御コンソール)



ケルビンプローブ顕微鏡を操作する笹原亮 CREST 研究員(神戸大学理学科)

12. 自己評価

本研究の目標は触媒活性を支配する様々な因子を原子・分子レベルで精密に明らかにすることで、理想的な環境ナノ触媒材料や化学プロセス開発・設計を促進することにある。この目標を達成させるため、1) 表面構造が規定されている単結晶酸化物表面を研究対象にし、既存の表面分析手法と独自に開発した精密キャラクタリゼーション手法を駆使し、金属酸化物表面における化学反応の原理解明を行いながら、2) 金属酸化物表面に適した新たなナノ表面分析手法として、①固体表面の局所的な仕事関数を計測できるケルビンプローブ顕微鏡を用いた界面電荷移動の計測評価を達成し、②in-situ かつ元素同定や化学状態の分析が可能な新しい顕微分光法として、in-situ の EXPEEM(エネルギー選別 X 線光電子顕微鏡法)と XANAM (X 線支援非接触原子間力顕微鏡) を開発した。

1)については、触媒活性を支配する因子らについてこれまでにない精密かつ総合的な構造や物性を与えることができた。この研究により、従来から誤って信じられていた金属種の吸着サイト、金属種と酸化物表面との境界面の構造を正し、金属種の成長過程、そして金属種構造の制御についての具体的かつ定量的な知見を得たことは、触媒材料のみならずナノ材料開発に重要な指針となる。また、酸化物表面における有機物分解反応、CO 酸化反応を系統的に進めることで、反応特性と構造、物性の相関を調べるためのモデル触媒系を提供できた。

2)の①については、酸化物表面に吸着した遷移金属原子～ナノサイズクラスターの電荷移動を局所仕事関数の変化として計測できることを実証した。これまで XPS による多数粒子の平均として求めていた電荷移動量を単一粒子ごとに計測評価でき、新たなナノ材料の計測方法として高く評価できる。

2)の②については、ナノ～メソ領域における金属と酸化物表面との境界面構造、化学状態、物性を調べる新たな手法として、in-lab エネルギー選別 X 線光電子分光顕微鏡(EXPEEM)と X 線支援原子間力顕微鏡(XANAM)を設計、製作し、ナノ領域表面イメージングに成功するとともに、特許出願した。こうした成果は、環境ナノ触媒材料だけでなく有機分子などのソフトマテリアル材料設計に不可欠な知見を与えることができるものと期待される。現在一原子の元素分析という大きな夢に向かって、さらに改良を進めている。