

令和 3 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15439

研究課題名(和文)窒素ドーピングにより高密度に分散したPt単原子の3次元原子配置の特定

研究課題名(英文)Characterization of atomic structure of single Pt atoms on N-doped graphene

研究代表者

山崎 憲慈 (Yamazaki, Kenji)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：10732985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェン上に白金(Pt)単原子を形成する場合、グラフェンを窒素ドーピングすることによってPt原子が凝集することを抑制することをこれまで示してきたが、グラフェン上でのPtとNの原子構造は明らかになっていないため、凝集を抑制するメカニズムはわかっていなかった。本研究では収差補正走査透過型顕微鏡(STEM)を用いた電子エネルギー損失分光(EELS)マッピングを行い、窒素ドーピンググラフェンのステップエッジ上Pt単原子の原子配置を明らかにした。さらに得られた原子配置をを基に第一原理計算を行い、結合の安定性等を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単原子触媒の化学反応活性の高さは吸着構造に大きく影響する。これまでにグラフェン上のPt単原子の多くがグラフェンのステップエッジに多く吸着し、ステップエッジでの原子配置を明らかにしたが、より単原子が安定に存在する窒素ドーピンググラフェンの原子配置を明らかにした例はこれまでなかった。本研究では収差補正走査透過型顕微鏡(STEM)を用いた電子エネルギー損失分光(EELS)マッピングによって窒素ドーピンググラフェン上のPt単原子の原子配置を始めて明らかにし、理論計算によって吸着構造の電子状態を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Single-atom catalysts are attracting attention due to their superior catalytic activity and cost. Nitrogen (N) enhances the stability of single platinum (Pt) atoms on graphene because Pt atoms dispersed by plasma sputtering in an N₂ atmosphere are less likely to aggregate. However, the atomic structure of Pt and N on graphene has not been clarified. Here, we experimentally revealed the atomic arrangement of Pt, N, and carbon (C) by scanning transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy. Pt and N atoms were adsorbed near the step edge of nanographene stacked on single-layer pristine graphene, rather than on the terrace. DFT calculation using the experimental structure confirmed that the single Pt atom has high stability because N strengthens the bond between Pt and C at the step edge. In addition to a large decrease in the population of Pt 5d_{xy}-orbital, an increase in the population of 5d_{yz}-orbital was observed.

研究分野：表面科学

キーワード：金属単原子 単原子触媒 TEM グラフェン 単原子スパッタリング

1. 研究開始当初の背景

バルク固体では触媒作用を持たないとされていた金 (Au) がナノ粒子化すると触媒作用を示す (春田ゴールド) ことを代表に、金属ナノ粒子はバルクとは異なる性質を示すことが知られている。ナノ粒子は極限まで微細化すると単原子となるが、孤立した金属単原子の分散体は“単原子触媒”として次世代の触媒材料として注目が集まっている。触媒材料の多くは貴金属であり、使用量をいかに減らすかは産業応用上非常に重要である。申請者は図 1 に示すようにプラズマスパッタリングによるグラフェン表面への白金 (Pt) 単原子の分散手法を開発した。単原子同士は互いに凝集し易くナノ粒子化してしまうが、図 2 に示すように単層グラフェン上 (図 2 (B) に赤色で配置) の「ナノグラフェン」 (緑色で配置) に吸着し、ステップエッジでの結合によって Pt 単原子 (白色で配置) が安定して存在していることを明らかにした。「ナノグラフェン」はこれまでグラフェン表面に存在する不純物 (コンタミネーション) として扱われており、特定の原子構造をもたない「ハイドロカーボン」と認識されてきたが、グラフェン上のコンタミネーションが五員環、七員環、八員環を含む「ナノグラフェン」で構成されていることを明らかにし、責任著者として論文発表した。さらに、スパッタリング中に窒素を添加することで、単原子の形成率が向上することを報告している。さらに、単原子化に窒素が貢献することは他の作製法でも報告されているが、グラフェン上での窒素の原子配置が明らかでなく、Pt 単原子の主な吸着サイトであるナノグラフェンに原子レベルでどのように窒素が作用しているかは不明であった。透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) は収差補正技術の発達によって原子分解能で実像を取得可能な装置であり、エネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDS), 電子エネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) と組み合わせ、構造と元素を特定可能な分析顕微鏡としても発展している。しかし、グラフェンに吸着したナノグラフェン周辺の構造をターゲットに原子分解能イメージングを行った例はない。これまで産業利用されてきたナノ粒子触媒の設計開発は試行錯誤による経験的な開発が中心であったが、単原子触媒の分野では単原子の種類と単原子周辺の構造を仮定して、各構造で酸素還元、酸素発生、水素発生反応に対する貴金属単原子触媒の活性を非経験的手法によって評価する新しい触媒材料開発手法が提案されている。このことから、作製した触媒材料の活性だけでなく、これから開発される触媒材料に向けても構造解析の重要性は増しており、これまで以上に単原子周辺の 3 次元構造を原子分解能で明らかにすることがきわめて重要になっている。

2. 研究の目的

本研究は Pt 単原子化を促進する窒素の効果を明らかにするため、Pt 単原子周辺の炭素、窒素の 3 次元原子配置を示すことが目的であった。清浄なグラフェンのテラスに埋め込まれた窒素周辺に吸着した金属単原子の原子分解能イメージングは複数の金属種で報告があるが、Pt については報告されていない。また CVD 成長させたグラフェン表面に多く存在するステップエッジ構造に注目し、ステップエッジにアンカーされた Pt 原子の原子配置を明らかにするのは申請者の研究が初めてである。

3. 研究の方法

研究目的を達成するために下記の 2 点を重点的に行う。

ナノグラフェン周辺にドーピングされた窒素の量と原子配置を明らかにする

窒素ドーピングによって変調されたナノグラフェンの電子状態を明らかにする

課題を解決するため、原子分解能電子エネルギー損失分光 (EELS) マッピングによってグラフェン表面での窒素のドーピング位置を特定する。窒素雰囲気中でのプラズマスパッタリングによってグラフェンに窒素がドーピングされていることは X 線光電子分光 (XPS) 測定により明らかにしているが原子配置は明らかではない。本研究課題ではまず窒素のドーピング構造を原子分解能で明らかにする。これまでにナノグラフェンとのステップエッジが Pt 単原子の主な吸着

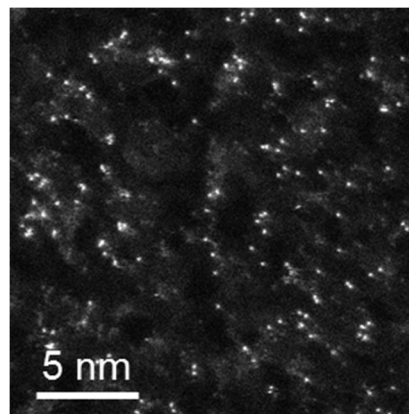


図 1. グラフェン上の Pt 単原子分散体

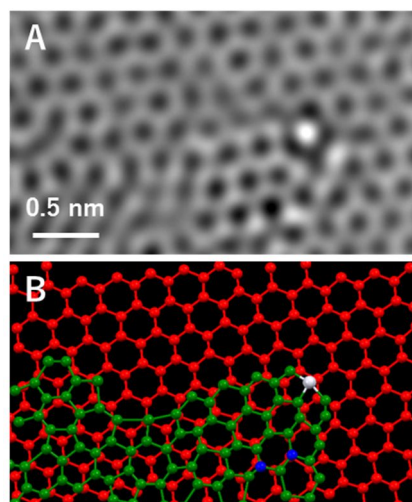


図 2. (A) グラフェンのステップエッジに吸着した Pt 単原子の TEM 像 (B) TEM 像から明らかにした原子配置

サイトであることを示してきたため、ナノグラフェン周辺にドーピングされた窒素に注目して窒素の原子配置を解析する。窒素の原子配置が明らかになった後に、ナノグラフェンを構成する炭素原子の電子状態の変化との関係を明らかにし、課題を解決する。炭素原子の結合状態によって EELS スペクトルのピーク形状、ピーク位置が変化するため、ドーピングした窒素原子周辺の炭素原子それぞれについて図 3 に示すような個別の EELS スペクトルを取得する。窒素がドーピングされていないナノグラフェンの EELS スペクトルを比較することで、窒素原子 1 つがどのようにナノグラフェンの電子状態を変調させるかを観測する。ドーピング位置による影響の違いについても知見を得て、Pt 単原子化への作用機序を明らかにする。STEM 観察は TEM 観察に比べて 1 枚の実像を得るために数倍～数十倍の時間を要するため、電子線照射の影響が大きく原子分解能イメージングが難しいことも想定されるため、STEM-EELS マッピングによるイメージングの他、TEM 観察結果による構造解析も併用する。

4. 研究成果

まず、EELS を使用して、Pt および N の主要な吸着サイトを調査した。広範囲の EELS マッピングを取得することにより、Pt と N の両方が主にナノグラフェンに吸着されていると結論付けられた。そのため、ナノグラフェン周辺の構造に注目して原子配置を試みた。まず、STEM 強度を詳細に分析することにより C 原子の配置を求めた。図 3a に示すように、1 層目の C 原子は六員環の中心位置に基づいて配置した。C 原子は、3 つの隣接した六員環の中心を頂点とする黄色の三角形の重心に配置した。STEM-EELS 計測を行った領域では、電子線回折パターンで一次のスポットが二次のスポットに比べて強い強度を持つことから、グラフェンは単層かつ単結晶だったことを確かめている。この結果から、ナノグラフェンで覆われた領域の C 原子は、図 3a で配置されたグラフェンの結晶方位と格子定数の平均を拡張することによって配置した。図 3b は、配置された 1 層目グラフェンと STEM 強度のカラーマップを示している。これらはよく一致している。ナノグラフェンの STEM 強度は、z 方向に重なる 1 層目と 2 層目の C 原子の合計である。2 層目の C 原子が 1 層目の C 原子と垂直に重なっている場合に強度が最大となり、x 方向、y 方向にずれると強度が弱くなる。また、ナノグラフェンには多くの五員環および七員環、その他の欠陥や歪みがあることが分かっている。今回の測定では、1 層目グラフェンの C 原子の STEM 強度の標準偏差は 6% であり、垂直構成を分析するのに十分な精度だった。

図 3c は、ナノグラフェンの C 原子の配置方法を示している。最初に、C 原子をナノグラフェン領域の強度ピークに配置した。これらはすべて、1 層目の C 原子の真上または 1 ピクセル (0.6 Å) 以内にあった。したがって、これらのピークと同じ強度 (1.7~2.25) の位置では、2 つの C 原子が垂直に積み重なっていた。この強度は図 3c に黄色で示され、ナノ

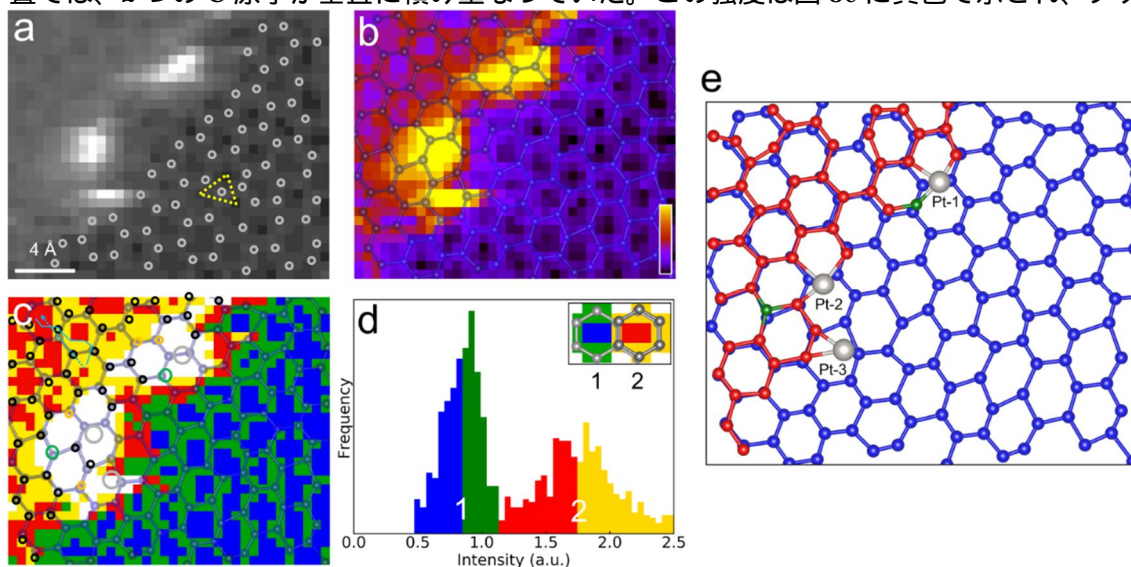


図 3. Pt, N, C の原子配置。(a) STEM 像強度から配列された 1 層目グラフェンの C 原子。C 原子は、3 つの隣接する 6 員環の中心を頂点とする黄色の三角形の重心に配置した。(b)(a) で配置した六員環の結晶方位と格子定数を拡張して配置された 1 層目グラフェン。カラーマップは STEM 像の強度に対応する。(c) ナノグラフェンの原子配置。カラーマップはヒストグラム (d) に対応する。黒とオレンジの円はナノグラフェンの C 原子であり、前者は青い矢印に沿った強度プロファイルに基づいて配置され、後者は C スペクトルの強度に基づいて配置された。緑と灰色の円はそれぞれ N 原子と Pt 原子。(d) STEM 強度ヒストグラム。強度は、C 原子が 1 に等しく、真空が 0 に等しいように正規化された。右上の概略図は、原子配置とカラーマップの対応を示している。(e) 原子配置。青、赤、緑、白は、それぞれ第 1 層の C 原子、ナノグラフェンの C 原子、N 原子、Pt 原子。

グラフェン領域の1層目のC原子の位置は全て黄色であった。つまり、1層目と2層目の重なり方は、すべてのC原子が垂直に積み重ねられたAAスタッキングであることがわかった。AAスタッキングは定常状態では不安定であると考えられているが、観察中にナノグラフェンが移動しているためこの状態をとっていると考えられる。1層目では、図3cに赤色で示す位置では、1層目と2層目の六員環の中心が垂直に重なり、強度は1.15~1.75と、1層目の六員環の中心の約2倍であった。これらのことから、図3dに示す図3cのSTEM強度カラーマップのヒストグラムは、1層目とナノグラフェンに対応する2つのピークに分離され、各ピークはさらに六員環の中心とC原子に分離されることが分かった。図3-3d右上の概略図は、カラーマップと原子配置の対応を示している。1層目と2層目における六員環の中心とC原子は、それぞれ青、緑、赤、黄色に対応した。これらの対応に基づいて、ナノグラフェン(黒丸)のC原子は図3cに示すように配置された。Pt単原子の周囲は図3-3cのカラーマップに白で示されているが、図3aの各Pt原子の異なる形状からわかるように、これらのPt単原子は観察中に移動し、その周辺の強度がナノグラフェンの強度よりも大きくなった。そのため、Pt単原子の周りのC原子は、個別に強度プロファイルに従って配置された。図3cでオレンジ色の円で示されている、これらの方法で配置できなかったC原子は、EELS Cスペクトルの強度から配置された。原子配置を図3eに示す。Pt-1は六員環と五員環の欠陥に結合し、Pt-1に隣接する1つのC原子がN原子に置き換わっていた。Pt-2も六員環と五員環の欠陥に結合し、Ptの2つ隣のC原子がN原子に置き換わっていた。Pt-3は、ステップエッジに面した六員環の2つのC原子に結合していた。N-1はPt-1から $1.7 \pm 0.6 \text{ \AA}$ の距離にあり、Ptに隣接してステップエッジに結合していた。N-2はPt-2から $3.3 \pm 0.6 \text{ \AA}$ 、Pt-3から $4.7 \pm 0.6 \text{ \AA}$ であり、ステップエッジエッジのわずかに内側に吸着された。

実験により求めた構造におけるPt単原子の構造安定性と電子状態をDFT計算により解析した。図4aに示すPt-NとPt-Nの原子モデルは、図3eのPt-1とPt-2の構造を模倣している。Pt-Nの原子モデルでは、NはPtとは六員環の反対側に位置している。Pt-Cは、ドーピングされていないグラフェンのステップエッジに結合したPt単原子の吸着構造を示している。計算においては、1層目のグラフェンは2層目のPt原子の結合エネルギーに影響を与えないことが確認されているため、ナノグラフェンのみを用いて計算を行った。小さなスケールのナノグラフェンは、安定性が低く、反応性が低い可能性がある。安定性を向上させるために、ナノグラフェンのエッジを水素原子で終端し、C原子当たりの形成エネルギーを 0.96 eV から $\sim 0.00 \text{ eV}$ に減少させた。Pt原子の結合エネルギーを図4bに示す。結合エネルギーが小さいほど安定性が高くなる。安定性は、Pt-NでPtとNが隣接しているときに最も高かった。Pt-NとPt-Nにおいて、PtとNが1つ以上のC原子で分離されている場合、安定性は 1 eV と大きく低下するが、結合エネルギーはPtとNの間の距離だけに依存せず、Pt-NはNからの距離がより大きいPt-Nよりも数十meVとわずかに不安定だった。したがって、Nに隣接していないPtの安定性に影響を与える要因を明らかにするには、包括的で繊細な計算が必要である。ただし、PtとNが隣接しない場合の安定性向上のメカニズムも重要な問題であり、今後明らかにする必要がある。ステップエッジの典型的な吸着構造であるPt-Cと比較すると、PtとNが隣接したPt-Nははるかに安定性が高く、主要な吸着構造の1つと考えられる。

次に、NによるPt単原子の安定性向上の起源を調べるために、Pt-NとPt-CにおいてPt原子の詳細な電子状態を比較した。図3-4cおよび図4eの電荷密度は、両方のPt原子が3つの原子と結合を形成したことを示している。Pt-Nでは、白矢印で示すように、PtとNの間の結合が狭くなり、C1とPtの間の結合が厚くなった。これは、NがPtに強く結合するのではなく、C1とPtの間の結合を強化することによりPt単原子の安定性を高めたことを示している。PtとNの間の結合の狭まりは、PtとNが隣接している場合のみ観察された。図4dおよび図4fの局所状態密度(LDOS)も、NがPtとC1の間の結合を強化したことを示している。以前の研究で示されているように、ステップエッジでは、Pt 5d_{xy}軌道がC3と強く混成して結合を形成する(10)が、同じことがPt-Nでも見られた。表S6に示すフェルミエネルギーまで積分された結晶軌道ハミルトン占有数(ICOHP)からも、NはPt 5d_{xy}軌道とC3の結合にほとんど影響を与えなかったことが分かる。これに加えて、Pt-Nでは、図3-4dに示すように、Pt-Cと比較してPt 5d_{yz}軌道と重なるC1の軌道成分が明らかに増加した。

Pt原子の電子状態の変化を調査するために、Pt 5d軌道の占有数を調べた。孤立したPt原子と比較してステップエッジ(Pt-C)では占有数が大幅に減少した。このようにステップエッジでは、PtはCに電荷を与えて化学結合を形成する。同様に、Nドーピングステップエッジ(Pt-N_α、Pt-N_β、およびPt-N_γ)でも、5d_{xy}軌道の占有数は $1.1967 \sim 1.2252$ の範囲にまで減少し、化学結合を形成した。一方、5d_{yz}軌道の占有数はPt-N_β、Pt-N_γ、Pt-N_αの順にわずかに増加したが、これら5d_{yz}軌道の占有数は結合エネルギーと相関し、PtとNが隣接しているときに最も高い占有率を示した。このことから、N原子は5d_{yz}軌道の占有数を変化させることにより、C1との結合を強化し、Ptの安定性を向上させたと考えられる。5d_{yz}軌道以外の成分については、より詳細な分析が必要である

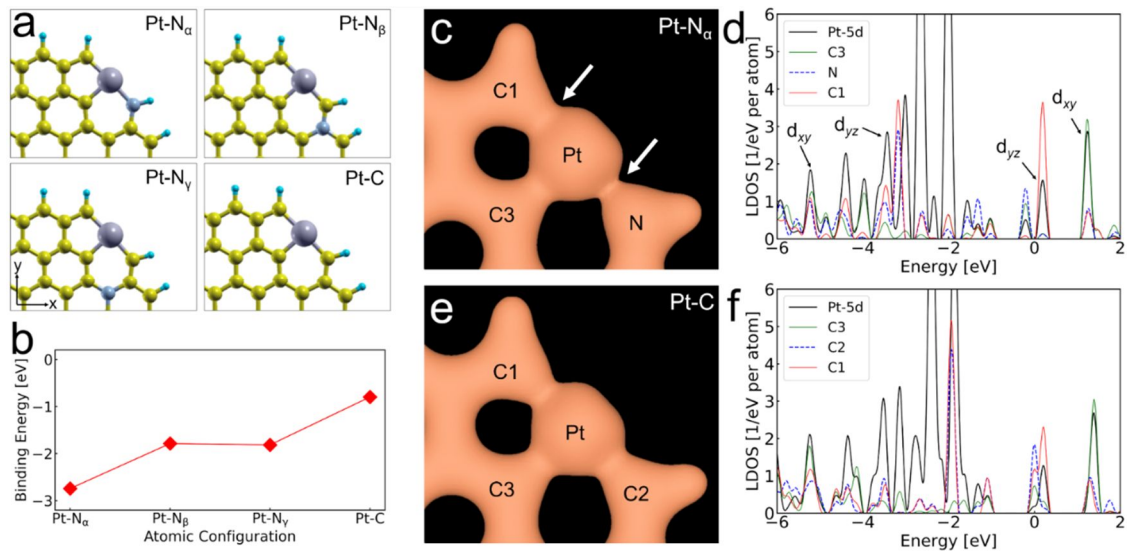


図 4. 構造安定性と局所電子状態。(a) 実験で得られた構造をモデル化し構造最適化された原子構造。水色、黄色、青、紫はそれぞれ水素 (H)、C、N、Pt 原子。(b) Pt 原子の結合エネルギー。Pt-N は、結合エネルギーが最も低く、安定性が最も高くなっていた。(c-f) Pt-N (c)、Pt-C (e) の Pt 原子の周りの電荷密度等値面、および Pt-N (d)、Pt-C (f) における Pt 5d 軌道と隣接する C および N 原子の局所状態密度 (LDOS)。ここでは、 $0.11 e / \text{Bohr}^3$ の等値面を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takahata Ryo, Yamazoe Seiji, Maehara Yosuke, Yamazaki Kenji, Takano Shinjiro, Kurashige Wataru, Negishi Yuichi, Gohara Kazutoshi, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 124
2. 論文標題 Electron Microscopic Observation of an Icosahedral Au ₁₃ Core in Au ₂₅ (SePh) ₁₈ and Reversible Isomerization between Icosahedral and Face-Centered Cubic Cores in Au ₁₄₄ (SC ₂ H ₄ Ph) ₆₀	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6907 ~ 6912
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Segawa Yuhiro, Yamazaki Kenji, Yamasaki Jun, Gohara Kazutoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Quasi-static 3D structure of graphene ripple measured using aberration-corrected TEM	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 5847 ~ 5856
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1nr00237f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugimoto Ryo, Segawa Yuhiro, Suzuta Akio, Kunisada Yuji, Uchida Tsutomu, Yamazaki Kenji, Gohara Kazutoshi	4. 巻 125
2. 論文標題 Single Pt Atoms on N-Doped Graphene: Atomic Structure and Local Electronic States	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2900 ~ 2906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c08811	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 K. Yamazaki, Y. Maehara, and K. Gohara
2. 発表標題 Atomic structure of Single Pt atoms anchored on nanographene
3. 学会等名 2019MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Gohara, K. Yamazaki
2. 発表標題 Single-atom dispersion of platinum on graphene using plasma sputtering
3. 学会等名 MRM2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Segawa, K. Yamazaki, K. Gohara
2. 発表標題 Spatiotemporal pattern of graphene ripple structure measured using aberration corrected TEM
3. 学会等名 MRM2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Suzuta, T. Uchida, K. Yamazaki, R.Sugimoto, K. Gohara
2. 発表標題 In-situ observation of the motion of single metal atoms on graphene using aberration corrected electron microscopy
3. 学会等名 MRM2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------