

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21073

研究課題名（和文）金属酸化物/貴金属ナノ粒子系における触媒活性点および劣化現象の解明

研究課題名（英文）Catalytic degradation mechanism of noble metal nanoparticles on metal oxides

研究代表者

石川 亮（Ishikawa, Ryo）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任准教授

研究者番号：20734156

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：還元雰囲気下での触媒劣化機構を明らかにするため、原子レベルで平坦かつ清浄なTiO<sub>2</sub> (110)基板にPtナノ粒子を真空蒸着した。還元雰囲気である電子顕微鏡中において加熱することにより、Ptナノ粒子の成長に加え、Pt-Tiナノ粒子の形成およびPt-Tiナノ粒子がTiO<sub>2</sub> (110)基板に侵入することが明らかとなった。加熱によりPtナノ粒子の表面がTiO<sub>x</sub>により被覆されることが報告されているが、EELSを行ったところ、酸化物被覆は確認されなかった。以上のことより、触媒劣化はPt-Tiの合金化に伴う界面接合状態の変化およびTiO<sub>2</sub> (110)基板への侵入による活性点の被覆であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

弱い還元雰囲気（高真空）ではあるものの、加熱によりPtナノ粒子の挙動を原子レベルで初めて明らかにした。また、ナノ粒子の合金化や基板への侵入は直接観察による報告例はなく、学術的にも重要な結果である。得られた結果を基礎として、合金化や基板への侵入を抑制した系を考えることにより、新たな触媒設計が可能となり、社会的貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the degradation mechanism of catalytic activity in Pt-nanoparticles (NPs) on TiO<sub>2</sub> (110) substrate using atomic-resolution scanning transmission electron microscopy combined with in-situ heating in the electron microscope. We found that the Pt-NPs were grown by heating, transforming the NPs into Pt-Ti intermetallic NPs. Furthermore, the Pt-Ti intermetallic NPs were embedded into the TiO<sub>2</sub> (110) substrate. It has been reported that the surface of Pt-NP is covered with TiO<sub>x</sub> thin film by heating. However, there was no oxide coverage in the electron energy-loss spectroscopy. It is therefore revealed that the catalyst degradation is caused by (1) a change in the interfacial bonding state due to the alloying of Pt-Ti, and (2) the coverage of active sites by the intrusion of the TiO<sub>2</sub> (110) substrate.

研究分野：材料工学

キーワード：貴金属ナノ触媒 原子分解能電子顕微鏡法

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金はバルク状態では極めて安定であり触媒不活性にも関わらず、金属酸化物に担持した金ナノ粒子は大きな触媒活性を示すことが80年代後半に発見された(H. Haruta, J. Catal., (1989)). 有害な一酸化炭素の酸化や脱硫化等の排ガス処理として実用化されたものの、高温で排ガス処理を行うと触媒性能が急激に劣化することが大きな課題となっている。これまでの様々な研究の結果、劣化原因として、(1) ナノ粒子の凝集化(粗大化)および担持基板に含まれる遷移金属との合金化、(2) ナノ粒子が遷移金属の酸化皮膜に覆われるカプセル化、(3) ナノ粒子の担持基板への埋め込みなどの現象が間接的な実験結果に基づき予想されてきた。どの現象も触媒活性との関連性が十分に見込まれるものの、統一的な見解には至っていない。これは一重に決定的な実験証拠が提示されていないことに起因する。したがって、触媒の劣化機構を明らかにするには、貴金属ナノ粒子と金属酸化物とのナノ界面を原子スケールで直接観察することが解決の糸口へと繋がると思われる。

### 2. 研究の目的

本研究では、原子分解能を有する走査透過型電子顕微鏡(STEM)により高温・還元雰囲気下で‘その場観察’を行うことにより、貴金属ナノ粒子と金属酸化物の界面原子構造変化を直接観察する。得られた原子レベルでの実験結果に基づき、触媒の活性点および劣化機構を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

上述の触媒劣化現象における混乱は、明確に定義されていない実験条件下(基板の結晶方位、蒸着する温度や雰囲気)で実施されていないことに問題があると考えられる。本研究では最も研究されてきた二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を用い、原子レベルで平坦な  $\text{TiO}_2(110)$  基板上に超高真空中( $<10^{-7}$  Pa)で蒸着した貴金属ナノ粒子系を取り扱う。準備した試料を電子顕微鏡へ搬送し、室温から800°Cの温度範囲(真空加熱)でのその場観察を行う。

### 4. 研究成果

図1に示すように、真空蒸着したPtナノ粒子は結晶性が低く、 $\text{TiO}_2(110)$ 基板との間に有意な方位関係は形成されない。しかし、温度の上昇に伴い、Ptナノ粒子は格子を示すようになる。特に、500°Cで加熱すると、Ptナノ粒子は(100)、(110)積層が優先して粒成長することが分かる。さらに、700°Cまで加熱すると、2-3 nmまで粒成長する。対応するフーリエ変換像からPt基本格子の2倍周期を示すことが明らかとなった。この2倍周期の起源を明らかにするため、700°Cにおいて加熱時間の異なるナノ粒子を観察した。図2に示すように、700°Cで2時間以上加熱すると、Pt原子コラムのコントラストが周期的に変化していることが明らかとなった。したがって、Ptよりも軽い金属と合金化している可能性があり、基板に含まれるTiと予想される。Tiの有無を明らかにするため、電子エネルギー損失分光法による解析を行った。その結果、確かにPt-Ti合金ナノ粒子が形成されていることが明らかとなった。さらに、断面方向からの観察を併用することにより、Pt-Ti合金ナノ粒子が $\text{TiO}_2$ 基板に侵入していることも合わせて明らかとなった。

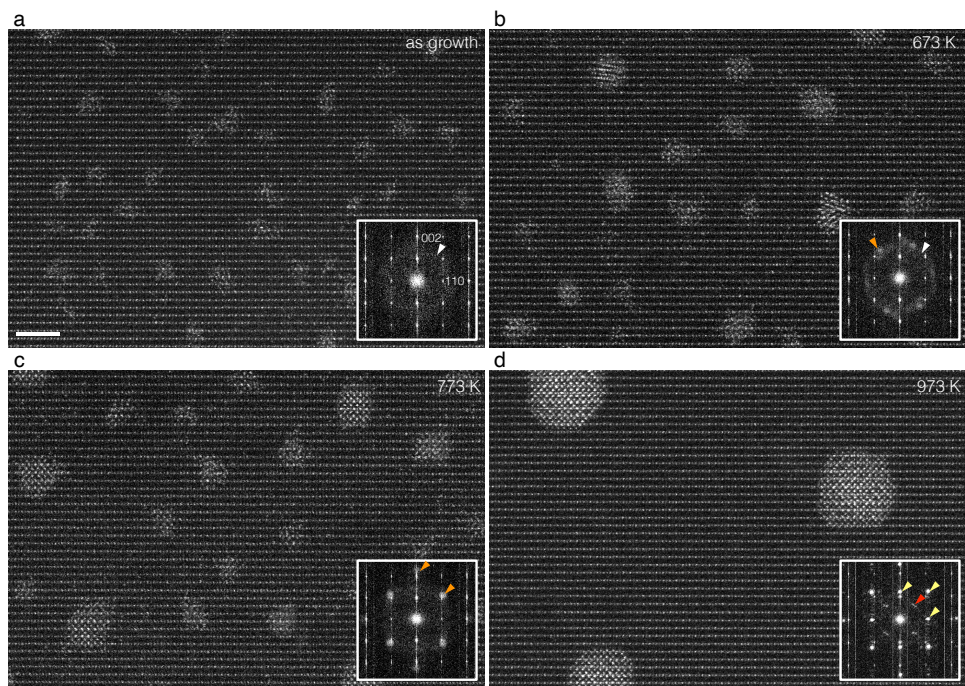


図1 環状暗視野法による TiO<sub>2</sub> (110) 基板上における Pt ナノ粒子の直接観察 (左下はフーリエ変換像). 電子顕微鏡中での加熱温度は(a) 室温, (b) 673 K, (c) 773 K, (d) 973 K.

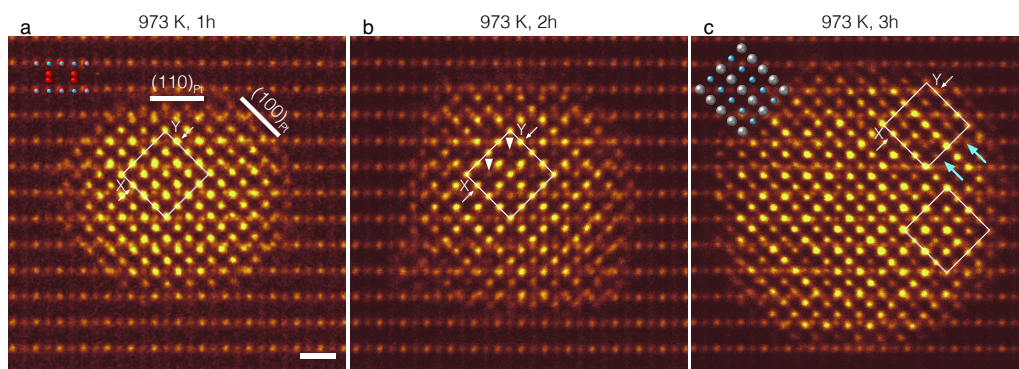


図2 環状暗視野法による 700°Cで加熱した Pt ナノ粒子の直接観察. 加熱時間は(a) 1h, (b) 2h, (c) 3h である.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 8件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 B. Han R. Zhu X. Li M. Wu R. Ishikawa B. Feng X. Bai Y. Ikuhara P. Gao	4. 巻 126
2. 論文標題 Two-Dimensional Room-Temperature Giant Antiferrodistortive SrTiO <sub>3</sub> at a Grain Boundary	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 225702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.126.225702	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 該当する
1. 著者名 R. Ishikawa R. Tanaka K. Kawahara N. Shibata Y. Ikuhara	4. 巻 15
2. 論文標題 Atomic-Resolution Topographic Imaging of Crystal Surfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 9186-9193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.1c02907	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 R. Ishikawa R. Tanaka S. Morishita Y. Kohno H. Sawada T. Sasaki M. Ichikawa M. Hasegawa N. Shibata Y. Ikuhara	4. 巻 222
2. 論文標題 Automated geometric aberration correction for large-angle illumination STEM	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 113215
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2021.113215	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 K. Kawahara R. Ishikawa K. Nakayama N. Shibata Y. Ikuhara	4. 巻 483
2. 論文標題 Room temperature fluoride ion conductivity in defective $\text{La}_{1-x}\text{KSb}_x\text{F}_{4-3x}$ polycrystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 229173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2020.229173	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 S. Sasano R. Ishikawa G. Sanzez-Santolino H. Ohta N. Shibata Y. Ikuhara	4. 巻 21
2. 論文標題 Atomistic origin of Li-ion conductivity reduction at (Li <sub>3</sub> xLa <sub>2</sub> /3)TiO <sub>3</sub> grain boundary	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 6282-6288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.1c02174	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 該当する

1. 著者名 G. Schusteritsch R. Ishikawa A.R. ElmasImane K. Inoue K.P. McKenna Y. Ikuhara C.J. Pickard	4. 巻 21
2. 論文標題 Anatase-like Grain Boundary Structure in Rutile Titanium Dioxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 2745-2751
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.0c04564	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 該当する

1. 著者名 Wei Jiake Feng Bin Ishikawa Ryo Yokoi Tatsuya Matsunaga Katsuyuki Shibata Naoya Ikuhara Yuichi	4. 巻 20
2. 論文標題 Direct imaging of atomistic grain boundary migration	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Materials	6. 最初と最後の頁 951 ~ 955
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41563-020-00879-z	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 H. Yamahara B. Feng M. Seki M. Adachi M. Sarker T. Takeda M. Kobayashi R. Ishikawa Y. Ikuhara Y. Cho H. Tabata	4. 巻 2
2. 論文標題 Flexoelectric nanodomains in rare-earth iron garnet thin films under strain gradient	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 95
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-021-00199-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Q. Zheng T. Feng J.A. Hachtel R. Ishikawa Y. Cheng L. Daemen J. Xing J.C. Idrobo J. Yan N. Shibata Y. Ikuhara B.C. Sales S.T. Pantelides M. Chi	4. 巻 7
2. 論文標題 Direct visualization of anionic electrons in an electride reveals inhomogeneities	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eabe6819
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abe6819	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 J. Zhu R. Osuga R. Ishikawa N. Shibata Y. Ikuhara J.N. Kondo M. Ogura J. Yu T. Wakihara Z. Liu T. Okubo	4. 巻 59
2. 論文標題 Ultrafast Encapsulation of Metal Nanoclusters into MFI Zeolite in the Course of Its Crystallization: Catalytic Application for Propane Dehydrogenation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 19669-19674
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202007044	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 該当する

1. 著者名 K. Miura K. Fujiwara K. Nakayama R. Ishikawa N. Shibata A. Tsukazaki	4. 巻 1
2. 論文標題 Stabilization of a honeycomb lattice of IrO <sub>6</sub> octahedra by formation of ilmenite-type superlattices in MnTiO <sub>3</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 55
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-020-00059-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 S. Sasano R. Ishikawa K. Kawahara T. Kimura Y. Ikuhara N. Shibata Y. Ikuhara	4. 巻 116
2. 論文標題 Grain boundary Li-ion conductivity in (Li <sub>0.33</sub> La <sub>0.56</sub> )TiO <sub>3</sub> polycrystal	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 43901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2018.12.010	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 該当する

1. 著者名 J.T. Okada P.H.-L. Sit R. Ishikawa T. Ishikawa J. Chen K.S. Nakayama K. Maeda Y. Yokoyama Y. Watanabe P.-F. Paradis Y. Watanabe S. Nanao Y. Ikuhara K. Kimura S. Uda	4. 巻 116
2. 論文標題 Phase relation between supercooled liquid and amorphous silicon	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 93705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5129059	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 該当する

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Ishikawa Ryo Shibata Naoya Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 Three Dimensional Imaging by STEM depth sectionig
3. 学会等名 The Sixth Conference on Frontiers of Aberration Corrected Electron Microscopy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ishikawa Ryo Shibata Naoya Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 Three-dimensional and dynamic STEM imaging at atomic resolution
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第77回学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kawahara Kazuaki Ishikawa Ryo Nakayama Kei Shibata Naoya Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 Fluoride ion conductivity of potassium tetrafluoroantimonate (KSbF4)
3. 学会等名 The 14th Pacific Rim Conference of Ceramic and Glass Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kawahara Kazuaki Ishikawa Ryo Nakayama Kei Shibata Naoya Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 KSbF <sub>4</sub> のフッ化物イオン伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kawahara Kazuaki Ishikawa Ryo Shibata Naoya Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 Rb添加KSbF <sub>4</sub> (K <sub>1-x</sub> Rb <sub>x</sub> SbF <sub>4</sub> )のフッ化物イオン伝導
3. 学会等名 第62回 電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kawahara Kazuaki Ishikawa Ryo Shibata Naoya Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 Rb添加KSbF <sub>4</sub> のフッ化物イオン伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kawahara Kazuaki Ishikawa Ryo Shibata Naoya Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 Cs添加KSbF <sub>4</sub> (K <sub>1-x</sub> Cs <sub>x</sub> SbF <sub>4</sub> )のフッ化物イオン伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2022年年会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 Sasano Shun Ishikawa Ryo Ohta Hironichi Shibata Naoya Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 Li-ion conductivities, atomic and electronic structures of $(\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-\text{x}})\text{TiO}_3$ tilt grain boundaries
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 二塚 俊洋 石川 亮 柴田 直哉 幾原 雄一
2. 発表標題 Co-segregation mechanism of Ca/Si on $\{111\}$ grain boundary in $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 二塚 俊洋 石川 亮 柴田 直哉 幾原 雄一
2. 発表標題 - $\text{Al}_2\text{O}_3$ $\{111\}$ 粒界におけるCa/Si偏析機構の解明
3. 学会等名 日本金属学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川 亮
2. 発表標題 3次元電子顕微鏡法の開発と応用
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 学際的顕微研究領域若手研究部会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川 亮 柴田 直哉 幾原 雄一
2. 発表標題 機能コアにおける3次元構造解析
3. 学会等名 日本金属学会 2021年秋期講演大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 窪田 陸人 石川 亮 川原 一晃 柴田 直哉 幾原 雄一
2. 発表標題 SrTiO <sub>3</sub> (001)基板に担持された白金ナノ粒子の3次元原子構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第63回シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 R. Ishikawa
2. 発表標題 Advanced electron microscopy for point defects
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 R. Ishikawa
2. 発表標題 Recent progresses in atomic-resolution STEM
3. 学会等名 Seminar in Monash Centre for Electron Microscopy（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020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
---------	---------