

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710110

研究課題名(和文) 3次元電子顕微鏡による光触媒反応における正孔と電子の拡散過程の研究

研究課題名(英文) Dynamic and 3D TEM study of diffusion process of photoexcited electron

研究代表者

吉田 健太 (Yoshida, Kenta)

名古屋大学・高等研究院(エコ)・助教

研究者番号：10581118

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：2012年度は、金ナノ粒子表面の触媒反応場としての可能性を探索した。デカヘドラル金多重双晶粒子{111}表面の局所歪みとCO吸着特性に関する論文を刊行した。また、高分解能電子顕微鏡その場観察を金多重双晶粒子および白金クラスターに応用し、金{111}表面の結晶成長と白金単原子の熱拡散をリアルタイムで視覚化することに成功した。得られた成果は、Nano Lett., Vol.12, pp.2027(2012)、J. Electron Microsc., Vol.61, pp.99(2012)および Chem. Cat. Chem., Vol.4, pp.1638(2012)等として公刊した。

研究成果の概要(英文)：During the academic year 2012-2013, Professor Kenta Yoshida explored catalytic potential of gold multiple twin particles. Relation between local strain of {111} surfaces of decahedral multiple twin particles and its CO adsorption properties were published. He has successfully applied high-resolution transmission electron microscopy to real-time visualisation of coalescence of the gold nanoparticle and thermal diffusion of platinum single atom. His publication during the academic year 2012-2013 were "On the Structural Origin of the Catalytic Properties of Inherently Strained Ultrasmall Decahedral Gold Nanoparticles", Nano Lett., Vol. 12, pp.2027(2012), "Direct observation of the initial process of Ostwald ripening using spherical aberration-corrected transmission electron microscopy", J. Electron Microsc., Vol.61, pp.99(2012) and "On the effect of atomic structure on the activity and deactivation of catalytic gold nanoparticles", Chem. Cat. Chem., Vol.4, pp.1638(2012).

研究分野：工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：光触媒 トモグラフィー 電子顕微鏡 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

1969年に本田・藤嶋らによって発見された光触媒による水の光分解は、半永久的な水素燃料の獲得という観点からも、十分な石油資源を持たない日本のエネルギー戦略上、非常に重要な次世代技術であるといえます。

しかし、これら最先端の光触媒材料では、光触媒粒子、金属助触媒粒子、半導体基板などがナノメートルオーダーで複合化された極めて複雑な反応場で、不均一触媒反応が進行しずします。このナノ構造化された複雑な反応場における電子励起状態、およびこれが誘起する非断熱的な過程を解明し制御することが、更なる高機能な光触媒物質の創生には必要不可欠であるといえます。

2. 研究の目的

そこで本研究では、反応場となる固液界面近傍で、金属イオンの拡散速度および濃度を制御して、その金属イオンを電子・正孔を補足するための指標(マーカー)として用いる独自の実験法を提案します。そして、透過電子顕微鏡を用いた3次元定量法によって光誘起されたキャリアの拡散過程を明らかにすることを目的とします。

3. 研究の方法

4. 研究成果

2012年度は、金ナノ粒子表面の触媒反応場としての可能性を探索した。デカヘドラル金多重双晶粒子{111}表面の局所歪みとCO吸着特性に関する論文を刊行した。また、高分解能電子顕微鏡その場観察を金多重双晶粒子および白金クラスターに応用し、金{111}表面の結晶成長と白金単原子の熱拡散をリアルタイムで視覚化することに成功した。得られた成果は、“On the Structural Origin of the Catalytic Properties of Inherently Strained Ultrasmall Decahedral Gold Nanoparticles”, *Nano Lett.*, Vol. 12, pp. 2027-2031 (2012)、“Direct observation of the initial process of Ostwald ripening using spherical aberration-corrected transmission electron microscopy”, *J. Electron Microsc.*, Vol. 61, pp. 99-103 (2012)、および“On the effect of atomic structure on the activity and deactivation of catalytic gold nanoparticles”, *Chem. Cat. Chem.*, Vol. 4, pp. 1638-1644 (2012)等として公刊した。2012年度では、工学院大学、自然科学研究機構大学、および名城大学で招待講演をした。2013年度は、白金ナノ粒子の触媒反応場としての可能性を探索した。立方晶白金ナノ粒子{111}表面および{200}表面の局所歪みや吸着単原子が水素、酸素、一酸化炭素分子の吸着によって変化する過程に関する論文を刊行した。また、高分解能電子顕微鏡その場観察をを実現するための新しい除振機構およびガス分子が電子線の伝播過程に及ぼす影響についての基礎研究を報告した。得られた成果は、“Dynamic environmental transmission

electron microscopy observation of deactivation processes of platinum electrode catalysts in a proton-exchange-membrane fuel cell”, *Nanotech.*, Vol. 4, pp. 065705 (2013)、“Key factors for the dynamic ETEM observation of single atoms”, *Microsc.*, Vol. 62, pp. 571-582 (2013)、および“Influence of total beam current on HRTEM image resolution in differentially pumped ETEM with nitrogen gas”, *Ultramicrosc.*, Vol. 124, pp. 46-51 (2013)等として公刊した。2013年度では、(一社)日本粉体工業技術会晶析分科会で招待講演をした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計11件)

1 K. Yoshida, T. Tominaga, T. Hanatani, A. Tagami, Y. Sasaki, J. Yamasaki, K. Saitoh and N. Tanaka,

“Key factors for the dynamic ETEM observation of single atoms”

Microsc., 62, 571-582 (2013)

K. Yoshida, Z. Xudong, A. N. Bright, K. Saitoh and N. Tanaka,

“Dynamic environmental transmission electron microscopy observation of deactivation processes of platinum electrode catalysts in a proton-exchange-membrane fuel cell”

Nanotech., 4, 065705 (2013)

R. Fleet, K. Yoshida, H. Kobayashi, Y. Kaneko, S. Matsuzaka, Y. Ohno, H. Ohno, S. Honda, J. Inoue and A. Hirohata,

“Correlating the interface structure to spin injection in abrupt Fe/GaAs(001) films”, *Physical Review B*, 87, 024401 (2013)

A. N. Bright, K. Yoshida and N. Tanaka, “Influence of total beam current on HRTEM image resolution in differentially pumped ETEM with nitrogen gas”, *Ultramicrosc.*, 124, 46-51 (2013)

Wataru Norimatsu, Takehiro Maruyama, Kenta Yoshida, Koichi Takase and Michiko Kusunoki,

“Transport Properties of Closely-Packed Carbon Nanotubes Film on SiC Tuned by Si-Doping”, *Appl. Phys. Express*, 5, 105102 (2012)

Michael J. Walsh, Kenta Yoshida, Mungo L. Pay, Pratibha L. Gai and Edward D. Boyes,

“On the Effect of Atomic Structure on the Activity and Deactivation of Catalytic Gold Nanoparticles”, *Chem. Cat. Chem.*, 4, 1638-1644 (2012)

Miguel López-Haro, José M. Cies, Susana Trasobares, José A. Pérez-Omil, Juan J. Delgado, Serafin Bernal, Pascale Bayle-Guillemaud, Odile Stéphan, Kenta Yoshida, Edward D. Boyes, Pratibha L. Gai and José J. Calvino,

“Imaging Nanostructural Modifications Induced

by Electronic Metal-Support Interaction Effects at Au||Cerium-Based Oxide Nanointerfaces”, ACS Nano, 6(8), (2012) 6812-6820.

K. Yoshida, A. Bright and N. Tanaka., “Direct observation of the initial process of Ostwald ripening using spherical aberration-corrected transmission electron microscopy.”,

J. Electron Microsc., 61(2), 99-103 Apr (2012)

Michael J. Walsh, Kenta Yoshida, Akihide Kuwabara, Mungo L. Pay, Pratibha L. Gai and Edward D. Boyes,

“On the Structural Origin of the Catalytic Properties of Inherently Strained Ultrasmall Decahedral Gold Nanoparticles”, Nano Lett., 12, 2027-2031 (2012)

L. R. Fleet, G. Cheglakov, K. Yoshida, V. K. Lazarov, T. Nakayama and A. Hirohata,

“Layer-by-layer crystallization of Co₂FeSi Heusler alloy thin films”,

J. Phys. D: Appl. Phys. 45 032001 (2012)

Alina M. Balu, Doris Dallinger, David Obermayer, Juan M. Campelo, Antonio A. Romero, Daniel Carmona, Francisco Balas, Kenta Yoshida, Pratibha L. Gai, Carolina Vargas, C. Oliver Kappe and Rafael Luque,

“Insights into the microwave-assisted preparation of supported iron oxide nanoparticles on silica-type mesoporous materials”, Green Chem., 14, 393-402 (2012)

〔学会発表〕(計 8 件)

招待講演

吉田健太,

“環境 TEM による実ガス中でのナノ粒子成長の原子レベルその場観察”, (一社)日本粉体工業技術協会 晶析分科会, 平成 25 年 8 月 2 日, 名古屋

吉田健太,

“燃料電池電極触媒劣化過程その場観察”, 環境制御型電子顕微鏡研究部会 第 3 回研究会, 平成 24 年 11 月 16 日, 名古屋

吉田健太,

“電子線トモグラフィを用いたナノ構造化触媒の定量解析”, 生理研研究会「電子顕微鏡機能イメージングの医学・生物学への応用」平成 24 年 10 月 24 日, 岡崎

K. Yoshida, X. Zhang, T. Ikai, H. Kato, T. Nagami, and A.N. Bright,

"Dynamic ETEM study; Influences of Reduction / Oxidation gas environments on migration speed of platinum nanoparticles on Ketjen Black EC ",

International Symposium on EcoTopia Science 2013, 13-15 Dec. 2013, Nagoya.

張 旭東, 吉田 健太, 齋藤 晃, 田中 信夫

「水素ガスがアモルファスカーボン膜担持した白金微粒子に及ぼす影響」

日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、2013

年 5 月 20 ~ 22 日、ホテル阪急エキスポパーク。

K. Yoshida, A.N. Bright, X. Zhang, S. Arai, K. Saitoh, and N. Tanaka,

"In-situ Environmental Transmission Electron Microscope study of platinum electrode catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells ",

International Symposium on Role of Electron Microscopy in Industry Toward Genuine Collaboration Between Academia and industry, 19-20 Jan. 2012, Nagoya.

K. Yoshida, A. Bright, X. Zhang, and N. Tanaka,

"Single Atom Behavior of Platinum on a Carbon Film Using Aberration Corrected In Situ ETEM imaging",

The 3rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3), 9-11 May. 2012, Gifu.

吉田健太、張旭東、Bright Alexander、田中 信夫

「燃料電池電極触媒の劣化過程のリアルタイム環境顕微鏡観察」、

日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会、2012 年 5 月 14 ~ 16 日、つくば国際会議場。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

HP:<http://sirius.cirse.nagoya-u.ac.jp/~kenta/kenta.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

吉田 健太 (YOSHIDA Kenta)
名古屋大学・高等研究院・特任助教

研究者番号：10581118