

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25390035

研究課題名(和文) グラフェン上への触媒単原子・クラスターの合成と電子顕微鏡を用いた解析

研究課題名(英文) Transmission electron microscopy analysis of catalytic clusters and atoms on graphene layers

研究代表者

橋本 綾子 (Hashimoto, Ayako)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主任研究員

研究者番号：30327689

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)： 貴金属触媒は工業的に重要性が高いが、希少で高価であるため、使用量の低減化技術が研究されている。本研究では、燃料電池の触媒として使用される白金-カーボン系材料に注目し、真空中加熱により、白金ナノ粒子をクラスター、単原子に微細化させた。加熱温度や時間などの条件を変えて試料を作製し、TEM観察により、微細化の最適条件を探索した。また、触媒反応過程の理解を深めるために、触媒その場TEM観察に向けた、ガス雰囲気加熱ができるTEM試料ホルダーを開発した。さらに、これを利用して、作製したグラフェン上の白金ナノ粒子のその場観察を行い、ガス雰囲気高温下でのナノ粒子の構造や挙動について調べた。

研究成果の概要(英文)： Noble metal catalysts are often used in various industries as nanoparticles dispersed on support materials because they are very rare and therefore expensive. In this study, we studied Pt-carbon based catalysts by TEM, which are used as an electrode of a fuel cell. We synthesized clusters and single atoms on graphene layers from Pt nanocolloids by heating in a vacuum. We searched for the optimum conditions to form them by changing some conditions such as heating temperature, time and so forth. In addition, we developed a TEM specimen holder system which could heat a specimen in a gas atmosphere for in-situ observation of such catalytic materials. Furthermore, we performed in-situ observation of the synthesized Pt nanoparticles on graphene using the specimen holder system and investigates the structures and behavior of the nanoparticles under a gas atmosphere at high temperature.

研究分野：電子顕微鏡学

キーワード：透過型電子顕微鏡 触媒ナノ粒子 その場観察 カーボン担持体

1. 研究開始当初の背景

昨今の地球規模の環境問題やエネルギー問題の解決策として、触媒技術が注目されている。触媒は、従来から石油化学、ガス精製、食品、薬品分野において、反応の促進という重要な役割を担ってきた。中でも、貴金属触媒は、石油精製、ファインケミカル、排ガス処理などの広範囲な分野で使用され、益々、工業的重要性が認識されている。しかし、資源として非常に希少で高価であるため、使用量を低減化させる技術、貴金属に替わる触媒の開発、さらに貴金属を含有した使用済み触媒の回収精製技術などの研究や開発が盛んに行われている。触媒の使用量を低減化させる技術として、比表面積を大きくする微細化がある。そのため、触媒をナノ粒子化、クラスター化させて、担持体に分散させることがしばしば行われている。例えば、固体高分子形燃料電池の電極触媒材料には、白金やルテニウムなどが使用されているが、一般的には1~10 nmの微粒子としてカーボンブラックなどに担持されて使われている。また、担持体をカーボンナノチューブやグラフェンなどに変えたり、担持プロセス・条件を変えることで、数 nmのナノ粒子を分散させることも可能となっている[1]。最近では、他の触媒系ではあるが、触媒を単原子化させても、触媒機能は損なわれず、その上、触媒活性が向上したとの報告もある[2]。さらに、原子レベルまで微細化することで、触媒活性が向上するだけでなく、特異な触媒活性も報告されている[3]。

このように、触媒活性の向上や新規の触媒活性の発現を目指した研究・開発では、新規材料や構造体の探索、合成プロセス・条件の改良などが盛んに行われている。しかし、最近では、触媒材料の構造や触媒反応過程に関する理解を深めるため、触媒材料の構造を解析・分析することも重要になってきている。しかしながら、クラスターや単原子の状態までに微細化された触媒材料を直接的に調べる方法は、原子間力顕微鏡や走査トンネル顕微鏡、透過型電子顕微鏡(TEM)などに限られている。走査トンネル顕微鏡を用いた研究では、白金ナノ粒子とグラファイトの間で起こるPt-C混成軌道の形成が、触媒活性の向上や特異な触媒特性の発現に寄与していることが示唆されている[4]。TEMを用いた研究では、走査トンネル顕微鏡などと比較して、より実用材料に近い形状や状態での触媒材料の観察がなされている[5]。申請者らも、TEMの鏡筒内(真空)で、グラフェン上に分散させた白金ナノコロイドの加熱実験を行い、グラフェン上に多数の白金単原子やクラスターが生成することを報告した。このように、触媒反応の原理、反応過程、作動メカニズム、劣化過程についての基礎的な理解のために、各種計測手法を用いて触媒-担持体の構造を解析しようという試みは増えてきている。

2. 研究の目的

申請者らは、これまで、計測手法としてTEMを用いて、ナノ粒子やクラスター化された触媒

の構造を解析してきた。本研究では、燃料電池の触媒として使用される白金-カーボン系材料に注目し、真空加熱法でカーボン担持体に白金ナノ粒子、クラスター、単原子を担持させ、その構造をTEMで詳細に解析した。白金コロイド溶液とグラフェンフレークの混合溶液を用意し、TEM内の真空で加熱をして、試料を作製した。まずは、コロイドの希釈率や加熱温度、加熱時間などを変えて試料を作製し、TEMで微細化状態を観察することで、各条件の影響を調べた。最終的に、微細化させた試料の最適条件を探索した。

次に、触媒反応過程の基礎的な理解を深めるために、触媒のその場観察用のTEM試料ホルダーを開発し、白金-カーボン系触媒のその場TEM観察を行った。触媒反応や劣化のメカニズムを解明するためには、触媒反応中の構造や挙動を調べる必要がある。しかし、通常のTEM観察では、真空、室温下での観察となる。そのため、TEMの鏡体内に触媒反応環境を形成させるには、特別なシステムが必要となる。そこで、現在、TEM試料ホルダーを利用して、ガス雰囲気中で加熱ができるTEM試料ホルダーシステムを開発した。また、これを利用して、作製した白金-カーボン系材料のその場観察を行い、ガス雰囲気高温下での白金ナノ粒子の構造や挙動について調べた。

3. 研究の方法

(1) 白金ナノ粒子-クラスター-原子のグラフェン上への分散

貴金属触媒の使用量低減のために、真空加熱法により白金ナノ粒子の微細化を行った。高配向性熱分解黒鉛をスコッチテープ法により剥離し、得られたグラフェンフレークをさらにエタノール中で超音波により粉砕させた。市販の白金ナノコロイド溶液(Pt TMA, Tanaka Kikinzoku Hanbai K.K., Japan)をエタノールで希釈し、分散させた。剥離させたグラファイトと希釈したナノコロイド溶液を混合し、さらに超音波により分散させた。観察目的により、TEM観察用の孔付きアモルファス支持膜グリッドまたは加熱専用チップ(Aduro E-chip, Protochips, USA)に混合溶液を適量、滴下した。十分に乾燥させた後、TEM内真空下(2×10^{-5} Pa)、または、同等の真空度を到達できる真空チャンバー内で、200~800 °Cまで加熱した。TEM内での真空加熱には、加熱専用の試料ホルダー(Aduro, Protochips, UAS)を用いた。

白金コロイド溶液の希釈率、超音波分散の時間、加熱温度、加熱時間などを変えて、試料を作製し、真空中加熱による白金ナノ粒子の微細化状態をTEMにより観察した。用いたTEMは、JEM-ARM200F(JEOL Ltd., Japan)で、加速電圧120 kVで観察した。

(2) ガス雰囲気加熱試料ホルダーシステムの開発

ガス雰囲気、高温下でのグラフェン上の白金ナノ粒子の動的な挙動を調べるために、ガ

ス雰囲気加熱TEM試料ホルダーシステムを開発した。本研究では、目標とする試料近傍ガス圧力を数Paとし、差動排気方式を採用した。TEMの時間分解能は、一般に0.1 s程度と言われ、早い挙動を捉えることができないため、圧力を低くすることで、反応速度を遅くすることを狙った。また、差動排気方式は、高い圧力は保持できないが、隔膜方式のような窓材がないため、高分解能観察を望める。

図1にシステムの概略図と開発した試料ホルダーの外観写真を示す。TEM試料ホルダーの先端部分は、試料の上下をオリフィスプレートで挟み込み、半密封空間を作った。その中に、試料加熱用ヒーターチップ、ガス導入のためのガスノズル、試料近傍圧力を測定する圧力センサーを設置した。オリフィスで空間を仕切ること、差動排気効果が生まれ、試料近傍圧力をTEMの鏡筒よりも高く保持することができる。試料は、ヒーターチップに、コロイド混合溶液を滴下することで、チップ内の孔付きカーボン支持膜に分散させた。MEMS技術で作られたチップに通電することで、非常に局所的に加熱ができ、熱ドリフトが小さく、また、加熱速度が非常に早いことが期待される。用いたTEMは、JEM-2000 (JEOL Ltd., Japan) で、加速電圧は80または200 kVで観察した。

4. 研究成果

(1) 白金ナノ粒子-クラスター-原子のグラフェン上への分散

条件を変えながら、白金ナノコロイド溶液とグラフェンの混合液を真空中で加熱し、白金ナノ粒子の微細化状態をTEMにより調べた。希釈率は小さい方、つまり、コロイド溶液の濃度が高い方が、当然ながら、グラフェン上のナノ粒子の量は増える。しかし、コロイドは凝集しやすく、濃度が高いと、グラフェン上でナノ粒子が凝集している箇所が増えた。そして、そのような凝集個所のナノ粒子は、加熱をすると融合し、粗大化するだけで、クラスターなどへの微細化は見られなかった。そこで、その後は、最適な溶液濃度で実験を行った。

次に、白金コロイド溶液と剥離グラフェンフレークの混合溶液を分散させる超音波処理の時

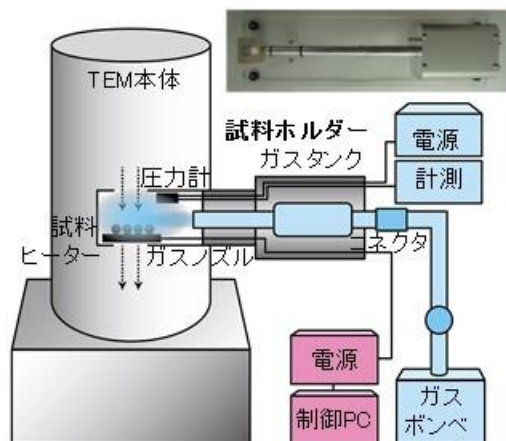


図1 ガス雰囲気加熱試料ホルダーシステム

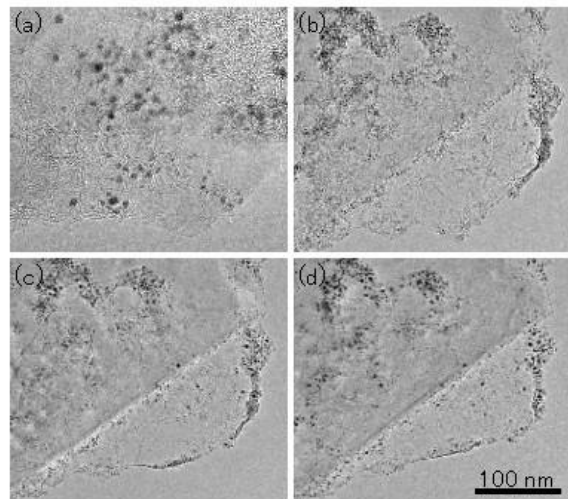


図2 グラフェン上に分散させた白金コロイド
(a) 200 °C (b) 400 °C (c) 600 °C (d) 800 °C

間も数分から数時間と変えて試料を作製し、加熱後に、観察をした。超音波処理の時間が長い方が、単原子が多く観察された。しかし、時間単位で変化させないと、微細化の差異は見られなかった。一方、超音波処理は、グラフェンにも影響を与え、剥離を促すだけでなく、グラフェンに欠陥を生じさせるとも言われ、微細化のための長時間の分散は、本研究には適さないと考えた。

本実験で最適と考えた希釈率、超音波分散時間で作製した白金ナノ粒子-グラフェン試料を、TEM真空内で加熱試料ホルダーを用いて加熱した。図2に、200~800 °Cと加熱温度を変えて作製した試料のTEM写真を示す。なお、各温度での加熱時間は2~3時間とした。分散状態の変化を調べるため、同一領域を観察したが、電子線照射の影響を極力軽減するため、観察時以外は電子線を照射させないようにした。図2が示すように、400 °C以上で白金の単原子が観察され、加熱温度が高くなるほど、クラスター、単原子の数は増えていった。また、600 °C以上で、グラフェン上に付着していたアモルファスカーボン成分が除去され、グラフェン表面の清浄化が進んだ。元々、白金コロイドは有機物系の保護材に覆われており、さらに、グラフェン上にはアモルファスカーボン成分が付着しているため、加熱前のナノ粒子は、これらのカーボン成分に埋もれたように存在していた。しかし、グラフェン表面が清浄化されると、ナノ粒子、さらには、クラスター、単原子はグラフェン上を移動しやすくなった。また、グラフェンも、TEM内の真空度では、800 °Cくらいから酸化され、徐々に変形していった。

加熱時間に関しても、30分~24時間と変えながら、試料をTEM観察した。長時間加熱すると、グラフェンのエッジや穴に存在する単原子が増えた。クラスターや単原子は、グラフェン上を移動し、エッジに付着すると、安定化したと考えられる。

(2) 開発したガス雰囲気加熱試料ホルダーシステムの動作確認

ガス雰囲気高温下での触媒のその場観察をするために、差動排気方式のガス雰囲気加熱TEM試料ホルダーシステムを開発した。まずは、差動排気効果を確認するため、到達圧力が 9×10^{-5} Paの予備実験用真空チャンバーで実験を行った。空気を導入して、試料近傍圧力を圧力センサーで、真空チャンバー圧力をピラニーおよびペニング真空計で測定した。試料近傍圧力を1 Paに保持したとき、真空チャンバーの圧力は、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Paオーダーとなった。このように、明らかな差動排気効果が認められ、また、オリフィスのサイズを小さくする方が、その効果は大きいことを確認した。

次に、真空チャンバーの排気モデルを作成し、予備実験結果から、試料ホルダーシステムのコンダクタンスを計算した。さらに、このコンダクタンスを利用して、TEM内での差動排気効果を見積もった。その結果、小さいオリフィスを用いれば、TEM内で、試料近傍圧力1 Paのガス雰囲気を形成させ、観察することが可能であることが示唆された。

そこで、実際に、TEM内に開発した試料ホルダーを挿入し、差動排気効果を測定した。見積もり結果通り、試料近傍圧力を1 Paになるように空気を導入すると、TEMの鏡筒内の圧力は、 1×10^{-4} Pa以下となり、TEM観察も可能であることを確認した。したがって、本研究で開発したガス雰囲気加熱試料ホルダーを用いることで、目標とした1 Pa程度の圧力のガス雰囲気を試料近傍に形成させることが可能であることを示すことができた。

(3) グラフェン上白金ナノ粒子のガス雰囲気加熱下でのその場観察

(2)で開発した試料ホルダーシステムを利用して、(1)で作製したグラフェン上の白金ナノ粒子を0.5 Pa空気雰囲気中で、200~800 °Cに加熱しながら、ナノ粒子の構造や挙動をその場観察した。

図3に、0.5 Pa空気雰囲気、室温で撮影したアモルファスカーボン上の白金ナノ粒子のTEM写真を示す。ナノ粒子の白金の格子縞が観察できた。また、高温下でも、格子縞を観察した。このことより、開発したシステムが安定性し、高分解能観察も可能であることを確認した。

次に、0.5 Pa空気雰囲気中で、800 °Cまで加熱温度を変えながら、グラフェン上の白金ナノ粒子の挙動を観察した。200 °Cでは、ナノ粒子はほ

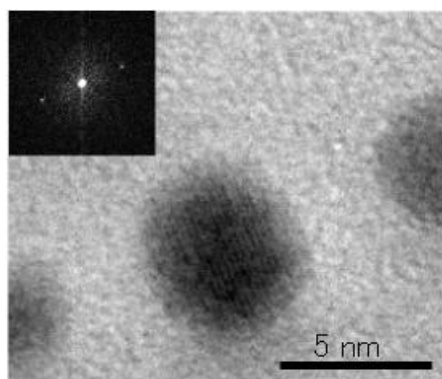


図3 0.5Pa空気、室温での白金ナノ粒子

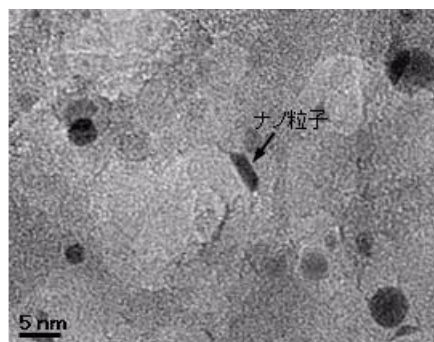


図4 白金ナノ粒子のグラフェンエッチング (0.5Pa空気、800°C)

んど変化を示さなかったが、試料を高温にすると、白金粒子はグラフェン上を動き回り、近隣の粒子と融合し、粗大化するものもあった。

また、400 °Cを超えたあたりからグラフェン上を移動しながら、グラフェンを酸化エッチングする様子を捉えることができた。なお、空気を導入前では、400 °Cに加熱中でも、このような現象は見られなかった。この酸化エッチングは、チャネリングと呼ばれ、グラファイトでは古くから知られている現象であるが、近年、グラフェンのナノパターンニングへの応用が期待され、注目されている。400 °Cでは、チャネリングを起こすナノ粒子は少なく、その動きも遅いが、温度が上がるにつれて、多数のナノ粒子がグラフェンをエッチングし、チャネリングの速度も大きくなった。図4は、800 °Cで加熱中のグラフェン上の白金ナノ粒子のその場TEM写真である。図中、矢印で示すように、粒子は大きく形を変えながら、グラフェン上を動きながら、エッチングを起こすことがその場観察により明らかになった。

今後、白金だけでなく、他の触媒ナノ粒子についても、開発した試料ホルダーシステムを用いて、その場観察を行い、ガス雰囲気高温下での触媒ナノ粒子の構造や挙動について調べていきたい。

参考文献

- [1] 例えば T. Yoshitake et al., Physica B 323 (2002) 124., T. Matsumoto et al., Chem. Commu. (2004) 840.
- [2] B. Qiao et al., Nature Chem. 3 (2011) 634.
- [3] J. Oh et al. J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 463.
- [4] T. Kondo et al., Phys. Rev. B 80 (2009) 233408.
- [5] T. Yaguchi et al., J. Electron Microsc. 61 (2012) 199.
- [6] A. Hashimoto and M. Takeguchi, J. Electron Microsc. 61 (2012) 409.

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 5 件)

- (1) Emi Kano, Dmitry G. Kvashnin, Seiji Sakai, Leonid A. Chernozatonskii, Pavel B. Sorokin, Ayako Hashimoto and Masaki

- Takeguchi, One-atom-thick 2D Copper Oxide Clusters on Graphene, *Nanoscale*, 査読有, 9巻, 2017, 3980-3985.
DOI:10.1039/C6NR06874J
- (2) Emi Kano, Ayako Hashimoto and Masaki Takeguchi, Opposite Effects of Cu and Pt Atoms on Graphene Edges, *Applied Physics Express*, 査読有, 10巻, 2017, 025104-1-025104-3.
DOI:10.7567/APEX.10.025104
- (3) Emi Kano, Ayako Hashimoto, Tomoaki Kaneko, Nobuo Tajima, Takahisa Ohno and Masaki Takeguchi, Interactions between C and Cu Atoms in Single-layer Graphene: Direct Observation and Modelling, *Nanoscale*, 査読有, 8巻, 2015, 529-535
DOI: 10.1039/C5NR05913E
- (4) Sachin M. Shinde, Emi Kano, Golap Kalita, Masaki Takeguchi, Ayako Hashimoto and Masaki Tanemura, Grain Structures of Nitrogen-doped Graphene Synthesized by Solid Source-based Chemical Vapor Deposition, *Carbon*, 査読有, 96巻, 2015, 448-453.
DoI:10.1016/j.carbon.2015.09.086
- (5) Emi Kano, Masaki Takeguchi, Jun-ichi Fujita and Ayako Hashimoto, Direct Observation of Pt-terminating Carbyne on Graphene, *Carbon*, 査読有, 80巻, 2014, 382-386.
DOI:10.1016/j.carbon.2014.08.077
- [学会発表](計 25 件)
- (1) Emi Kano, Ayako Hashimoto, and Masaki Takeguchi, Cu atoms at the edge of graphene, *Asian Graphene Forum*, 2017年3月11~16日、シンガポール(シンガポール).
- (2) 橋本綾子、秋元創、竹口雅樹、ガス雰囲気下加熱試料ホルダーシステムの開発Ⅱ、共用・計測 合同シンポジウム2016、2017年3月4日、独立行政法人 物質・材料研究機構(茨城県・つくば市).
- (3) 橋本綾子、その場TEM観察のための試料ホルダー、NIMS WEEK、2016年10月20~21日、東京国際フォーラム(東京都・千代田区).
- (4) 狩野絵美、橋本綾子、竹口雅樹、グラフェン上銅クラスターの高分解能STEM観察、Tsukuba Global Science Week、2016年9月17~19日、つくば国際会議場(茨城県・つくば市).
- (5) 秋元創、橋本綾子、竹口雅樹、関口隆史、ガス雰囲気下でのグラフェン-金属ナノ粒子のin-situ観察に向けたTEM試料ホルダーの開発、TIAナノグリーン・サマースクール、2016年8月29~31日、筑波大学(茨城県・つくば市).
- (6) 橋本綾子、狩野絵美、竹口雅樹、In-situ TEM observation of interactions of C-Cu atoms in a graphene layer、第13回ナノ材料科学環境拠点シンポジウム、2016年6月22日、独立行政法人 物質・材料研究機構(茨城県・つくば市).
- (7) Emi Kano, Dmitry G. Kvashnin, Pavel B. Sorokin, Leonid A. Chernozatonskii, Seiji Sakai, Pavel V. Avramov, Ayako Hashimoto, and Masaki Takeguchi, One-Atom-Thick Two Dimensional Copper Sheets on Graphene, *Microscopical Society of Canada*, 2016年6月7~10日、エドモントン(カナダ).
- (8) Emi Kano, Ayako Hashimoto, and Masaki Takeguchi, In-situ TEM observation of Cu-doped graphene, *The 2nd East-Asia Microscopy Conference*, 2015年11月24~27日、姫路商工会議所(兵庫県・姫路市).
- (9) Emi Kano, Ayako Hashimoto, and Masaki Takeguchi, Cu Atoms Reknit the Graphene Structures, *Microscopy and Microanalysis 2015*, 8月2~6日、ポートランド(アメリカ).
- (10) 狩野絵美、橋本綾子、竹口雅樹、In-situ TEM Observation of Cu Atoms in Graphene, *NIMS Conference 2015*, 2015年7月14~16日、つくば国際会議場(茨城県・つくば市).
- (11) 橋本綾子、In-situ TEM Observation of catalytic Pt Nanoparticles on Graphene Layers by a Gas Environmental Heating Specimen Holder、第10回ナノ材料科学環境拠点 シンポジウム、2015年6月25日、独立行政法人 物質・材料研究機構(茨城県・つくば市).
- (12) 狩野絵美、橋本綾子、竹口雅樹、グラフェン空孔欠陥中のCu原子の面内拡散その場TEM観察、日本顕微鏡学会第71回学術講演会(招待講演)、2015年5月13~15日、国立京都国際会館(京都府・京都市).
- (13) 橋本綾子、竹口雅樹、ガス雰囲気下加熱試料ホルダーを用いた金属ナノ粒子のその場観察、日本顕微鏡学会第71回学術講演会、2015年5月13~15日、国立京都国際会館(京都府・京都市).
- (14) 狩野絵美、橋本綾子、竹口雅樹、グラフェンのステップ成長のその場TEM観察、第62回応用物理学会春季学術講演会(招待講演)、2015年3月11~14日、東海大学 湘南キャンパス(神奈川県・平塚市).
- (15) 狩野絵美、橋本綾子、竹口雅樹、グラフェン上の金属原子のその場TEM観察、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014年9月17~20日、北海道大学札幌キャンパス(北海道・札幌市).
- (16) Emi Kano, Masaki Takeguchi and Ayako Hashimoto, Pt-terminating Carbyne Observed by Aberration-Corrected TEM, *18th International Microscopy Congress*, 2014年9月7~12日、プラハ(チェコスロバキア).
- (17) Ayako Hashimoto, Masaki Takeguchi, Development of a TEM specimen holder

- system for catalytic materials、18th International Microscopy Congress、2014年9月7～12日、プラハ(チェコスロバキア).
- (18) Emi Kano, Ayako Hashimoto and Masaki Takeguchi、In-situ TEM Observation of Pt-terminating Carbyne on Graphene、Microscopy and Microanalysis 2014、2014年8月3～7日、ハートフォード(アメリカ).
- (19) 狩野絵美、橋本綾子、竹口雅樹、グラフェン上白金単原子の球面収差補正TEM観察、日本顕微鏡学会第70回学術講演会、2014年5月11～13日、幕張メッセ国際会議場(千葉県・千葉市).
- (20) 狩野絵美、橋本綾子、竹口雅樹、白金/グラフェン上での炭素原子鎖形成その場観察、日本顕微鏡学会第70回学術講演会、2014年5月11～13日、幕張メッセ国際会議場(千葉県・千葉市).
- (21) 橋本綾子、竹口雅樹、触媒材料観察のその場観察のためのTEM試料ホルダーシステムの開発、日本顕微鏡学会第70回学術講演会(招待講演)、2014年5月11～13日、幕張メッセ国際会議場(千葉県・千葉市).
- (22) 橋本綾子、竹口雅樹、ガス雰囲気下加熱試料ホルダーシステムの開発、共用・計測合同シンポジウム2014、2014年3月14日、独立行政法人 物質・材料研究機構(茨城県・つくば市).
- (23) 橋本綾子、三石和貴、環境・エネルギー材料の透過型電子顕微鏡観察のための試料ホルダーの開発、第74回応用物理学会秋季学術講演会(招待講演)、2013年9月16～20日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市).
- (24) Ayako Hashimoto、 and Masaki Takeguchi、Aberration-Corrected Microscopy Observation of the High Temperature Behavior of Pt Nanoparticles on Graphene Layers、Microscopy and Microanalysis 2013、2013年8月4～10日、インディアナポリス(アメリカ).
- (25) 橋本綾子、竹口雅樹、グラファイト上白金触媒のチャネリング現象の高温観察、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(大阪府・吹田市).

[図書](計 1 件)

- (1) 橋本綾子(触媒学会出版委員会編集)、触媒材料をより理解するための透過型電子顕微鏡技術の動向－観察環境の制御技術、触媒年鑑 触媒技術の動向と展望2014、2014年、65-74.

6. 研究組織

(1)研究代表者

橋本 綾子(HASHIMOTO AYAKO)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料
解析研究拠点・主任研究員

研究者番号:30327689