# 科学研究費助成事業

研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 0 日現在 機関番号: 13901 研究種目: 基盤研究(B)(一般) 研究期間: 2014~2016 課題番号: 26288005 研究課題名(和文)硬X線XAFSイメージング分光による固体触媒ミクロ構造と反応性の可視化 研究課題名(英文)Hard X-ray XAFS Imaging for The Visualization of Heterogeneous Solid Catalysts 研究代表者 唯 美津木 (TADA, Mizuki)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・教授

研究者番号:70396810

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文):固体触媒の空間構造を可視化する手法として、X線吸収微細構造法とイメージング手法を組み合わせたイメージングXAFS法を立ち上げ、固体触媒材料の2次元/3次元XAFS構造解析を行った。極細X線ビームを用いた走査型顕微XAFS法により、自動車排ガス浄化に用いられるCe-Zr酸化物について、酸素吸蔵・放出過程における粒子内部のCe価数をイメージングすることに成功した。酸化物粒子内の酸素拡散の様子が可視化され、酸素吸蔵と放出過程で異なる反応様式で反応が進行することが分かった。また、結像型イメージングXAFS法やCT-XAFS法を立ち上げ、樹状型酸化鉄結晶の相転移過程や電極触媒の3次元分布を可視化した。

研究成果の概要(英文):XAFS imaging techniques combining X-ray absorption fine structure and imaging techniques have been developed to visualize the spatial structures of heterogeneous catalysts. Scanning nano-XAFS using focused X-ray nanobeam was applied to Ce-Zr mixed oxide solid-solution particles for automobile exhausting processes. The distribution of Ce oxidation states in the Ce-Zr mixed oxide particles was imaged for their oxygen storage and release processes, showing different reaction modes for the oxygen storage and release processes. We also developed imaging XAFS using a zone plate and CT-XAFS and applied them to visualize the phase transitions of iron oxide crystals and the distribution of electrocatalysts.

研究分野: 無機化学

キーワード: 固体触媒 XAFS 可視化 イメージング 不均質性 顕微分光



#### 1.研究開始当初の背景

化成品合成、燃料電池発電など、様々な物 質変換・エネルギー変換に汎用されている不 均一系固体触媒は、その構造に基づく優れた 触媒特性を示す物質群である。酸化物をはじ めとした固体触媒材料の多くは、高温での安 定性、高い触媒活性を示し、その構造と触媒 性能の相関が研究されている。しかしながら、 固体材料は様々な空間スケールで不均質性 を内在する材料であり、固体触媒における触 媒活性種の空間分布、組成、その電子状態や 配位構造などの局所構造の違い、ドメイン構 造などを直接明らかにすることは様々な分 光法が発展した今日においても依然として 難しい課題である。これらの構造パラメータ は、固体触媒材料の不均質性を表すだけでな く、その反応様式や特性の違いにも影響して おり、その解明は触媒反応特性の理解におい ても重要である。

典型的な固体触媒材料は、長周期の結晶構 造を有さない材料であることが多く、X 線結 晶構造解析による構造解析はできない。結晶 性の物質でなくても局所構造の解析が可能 なX線吸収微細構造法 (XAFS法)が固体触 媒材料の局所構造解析には汎用されている が、一般的な XAFS 測定では、mm サイズの X線ビームを用いた測定がなされており、照 射ビーム径に含まれる試料の平均構造情報 が得られる。このため、µm~nm スケールの 空間オーダーで、固体触媒材料の局所構造の 空間分布を得るには、イメージング計測法と XAFS 分光法を合わせたイメージング XAFS 法が必要である。顕微鏡計測は、高い分解能 で固体材料の構造情報が得られる手法の-つであるが、化学情報の欠如や測定環境の制 限などの観点から、触媒反応が進行している その場 (in situ) における計測が困難である 場合も多い。これに対し、硬 X 線 XAFS は、 硬X線の高い透過力を利用して、in situ 環境 における計測ができる観点からも、イメージ ングへの展開が求められていた。

これらの研究背景を踏まえ、本研究では高 輝度放射光源を利用して、構造イメージング 手法と XAFS 分光法を組み合わせたイメー ジング XAFS 計測法を確立し、固体触媒の in situ イメージング XAFS 計測を行うことを 目的とした。非破壊の in situ イメージング XAFS 計測を通じて、固体触媒材料の不均質 性、空間構造を明らかにすることで、触媒活 性種の空間分布や反応様式を可視化するこ とを目指した。

2.研究の目的

本研究では、SPring-8の高輝度放射光源を 利用して、X線集光ナノビームを用いた走査 型顕微 XAFS 計測、ゾーンプレートを用いた 結像型顕微 XAFS 計測、PC 上で3次元像の 再構成計算を行う CT-XAFS 計測等を立ち上 げ、反応条件における in situ イメージング XAFS 計測を可能にすることを目的とした。 更に、測定によって得られたイメージング XAFS データの解析方法を立ち上げ、2 次元、 3 次元の空間情報を可視化できる解析手法を 整備することを目的とした。

測定対象には、自動車排ガス浄化の触媒で ある三元触媒系において極めて重要な役割 を果たす Ce-Zr 酸化物固溶体材料や、酸化鉄 触媒粒子を選定し、イメージング XAFS 計測 に適した測定試料の調製を確立した。これら の試料におけるイメージング XAFS 解析結 果を基に、固体触媒材料中の反応性の可視化 を検討した。

### 3.研究の方法

 In situ イメージング XAFS 法の開発 硬X線を用いたイメージング XAFS 法と して、(a) X 線ナノビームを用いた走査型顕 微 XAFS、(b) 結像素子を用いた結像型顕 微 XAFS、(c) コンピューターによる再構 成計算に基づくトモグラフィーXAFS 法、 ラミノグラフィーXAFS 法などの測定法が ある。本研究では、これらのイメージング XAFS 計測法として、以下の開発・整備を 行った。

(a)は、Kirk-Partick Baez ミラーと呼ば れる楕円型の鏡面ミラーを集光素子として 用い、極細のX線を作成し、それを試料に 照射しながら、ピエゾステージ等に載せた 試料を2次元的に走査することによって、 各点における XAFS スペクトルを得る手法 である。比較的簡単な光学配置で2次元デ ータが得られる反面、空間分解能は KB ミ ラーで集光する X 線のビーム径に依存し、 現状では 100 nm オーダーの空間分解能に なる。本研究では、100 nm オーダーに集 光した硬 X 線ビームを用い、試料のドリフ トを低減しながら試料のスキャン幅を細か くとることによって、µm サイズの酸化物 粒子内部の元素の化学状態の2次元分布を 可視化することを検討した。

(b)では、フレネルゾーンプレートを用いた結像型イメージングXAFS計測法を新たに立ち上げることを目指した。XAFS計測に必要なエネルギー範囲のスキャン時に生じるフレネルゾーンプレートの色収差を補正し、50 nmの空間分解能を有した2次元結像型イメージングXAFSデータの取得を検討した。また、そのデータ解析に必要な上下左右のズレ及び計測画像の拡大率をなしたうで、そのが一クの取得を検討した。また、結像型イメージングXAFSを用いて、合成した樹状型酸化鉄結晶粒子における相転移・劣化過程における酸化鉄結晶相の空間分布の計

## 測・評価を行った。

(c)では、試料を3次元的に回転させなが ら、各回転角度で透過像を撮像し、一連の 透過像群をPC上で再構成計算することに よって、試料の3次元像を得るコンピュー ティッドトモグラフィー(CT)法とXAFS 分光法を組み合わせたCT-XAFS法を立ち 上げ、そのデータ解析プログラムを立ち上 げた。

- 4.研究成果
- 2次元走査型顕微 XAFS 法による Ce2Zr2Ox酸化物固溶体内の酸素吸蔵・ 放出過程の反応様式の可視化

自動車の排ガス浄化システムでは、NOx 等の還元と炭化水素、一酸化炭素などの酸 化反応を同時に進行させることが必要であ り、系中の酸素量の制御が極めて重要にな っている。この鍵物質として、Ceのレドッ クスを利用した酸素吸蔵・放出能を有する Ce 系酸化物材料が担体材料として用いら れており、その中でも Ce と Zr が規則配列 した Ce2Zr2Ox 酸化物固溶体粒子は、バル ク量論に近い酸素吸蔵・放出を起こすこと が知られている。Pt, Pd 等の金属微粒子を 担持すると還元による酸素放出過程が促進 されるが、酸素吸蔵・放出過程において、 Ce2Zr2Ox 粒子内部でどのように Ce の価数 変化が進行し、バルク内部を酸素拡散が伝 搬するのか、その詳細を空間的に明らかに した研究はなかった。

我々は、この Ce2Zr2Ox 酸化物固溶体粒 子を SiN 薄膜基板上に高分散担持させ、走 査型顕微 XAFS で検出できるミクロンサイ ズの市販 Pt 微粒子を分散担持させた試料 を調製し、100 nm オーダーの集光 X 線ビ ームを用いた走査型顕微 XAFS 計測により、 酸素吸蔵・放出過程における Ce2Zr2Ox 粒 子内部の Ce 価数の空間分布を可視化する ことを検討した。100 µm 毎に Pt のグリッ ドを入れた SiN 薄膜基板を用い、その表面 に Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 粒子と Pt 粒子を分散担持した。 SEM 観察から、薄膜基板上における Ce2Zr2Ox粒子とPt 粒子の位置を明らかに し、Pt 粒子と接地している Ce2Zr2Ox 粒子 および Pt 粒子と接地していない Ce2Zr2Ox 粒子を選定した。位置関係を明らかにした 試料を in situ 顕微 XAFS 測定用セルに封 入し、内部を不活性ガスに置換して Ce LIII 端走査型顕微 XAFS 計測を行い、測定後、 セル内部で必要な反応操作を行った後、同 視野で顕微 XAFS 計測を行うことによって、 同一粒子に対して、酸素吸蔵・放出過程に おける Ce の価数変化の空間分布を取得し た。

SPring-8 の BL36XU, BL39XU ビーム ラインにて、KB ミラーを用いて 409 (h) ×154 (v) nm に集光した硬 X 線ビーム (Ce Lm 端エネルギー)を用い、in situ 顕 微 XAFS 測定セルに封入した薄膜基板担持 試料の走査型顕微 XAFS 測定を行った。顕 微 XANES スペクトルの解析のためには、 試料のドリフトを極力抑えることが必要で あることが分かったため、チラーの循環冷 却水温度を精密に制御することによって、 試料ドリフトを抑制し、2 次元走査測定を 可能にした。

Ce L 蛍光 X 線と Pt L 蛍光 X 線の 2 次元マッピングを取得し、Ce2Zr2Ox粒子と Pt 粒子の位置関係、それぞれの粒子形状を SEM 像と比較したところ、いずれも SEM で観察された位置関係、粒子形状をイメー ジングできていることが分かり、X線ナノ ビームを用いた本顕微計測が十分な空間分 解能とコントラストを有していることを確 認した。次に、エネルギーを変化させ、Ce LIII 端の吸収端前 (5.7000 keV)、Ce<sup>3+</sup>に由 来する吸収ピーク位置 (5.7302 keV)、Ce4+ に由来する吸収ピーク位置 (5.7410 keV)、 Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>の等吸収点 (5.7697 keV)におい て、蛍光X線マッピングを取得したところ、 いずれも Ce LIII 端の XANES 強度と対応 した明瞭な画像コントラストが得られ、試 料の価数変化に応じた強度の変化も観察さ れた。

そこで、Ce<sup>3+</sup>と Ce<sup>4+</sup>の XANES ピーク強 度比が試料中に含まれる Ce<sup>3+</sup>と Ce<sup>4+</sup>の量 の比と比例関係にあることを利用して、得 られた 2 次元マッピング像から Ce2Zr2Ox 粒子中の各点における Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>の存在比 率を算出した。測定は、同一粒子に対し、 423 K で酸素吸蔵させた試料(酸素吸蔵は 完結しない),573 K で酸素吸蔵させた試料 (酸素吸蔵が完結) 423 K で酸素放出させ た試料(酸素放出は完結しない) 573 K で 酸素放出させた試料(酸素放出が完結)の 4 つに対して行い、1つの反応条件の顕微 XAFS 測定が終了後、XAFS セル内で粒子 を反応させ、次の反応条件の試料の測定を 実施した。得られた一連の顕微 XAFS 計測 では、Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 粒子内部の各点において、 十分な S/N 比を有した Ce LIII 端 XANES スペクトルが得られ、粒子内における Ce 価数の2次元分布が得られた。

酸素吸蔵過程では、Ce2Zr2Ox 粒子内部の Ce酸化数の分布が明瞭なコントラストで 観察され、酸素吸蔵による Ce<sup>3+</sup>から Ce<sup>4+</sup> への酸化が、担持した Pt 粒子の位置とは 無関係に進行していることがわかった。 423 K での反応後は、粒子内部に価数の分 布が観察され、573 K での反応で酸化が完 結した。また、Pt が接地していない粒子で も粒子内の Ce が完全に 4+に変わっており、 酸素吸蔵過程は表面に担持した Pt とは無 関係に、Ce2Zr2Ox 粒子の不均質性に応じて、 固溶体粒子表面から反応が始まり、バルク 内部を酸素拡散が伝搬していくことを示唆

## している。

一方、酸素放出過程では、Ce<sup>4+</sup>から Ce<sup>3+</sup> への価数変化は、Pt が接地した箇所から進 行していく様子が観察された。423 K での 還元過程では、Pt の接地位置のみで Ce の 価数変化が見られ、573 K まで反応温度を 上げると、粒子全体に Ce の還元が広がる 様子が可視化された。また、Pt が接地して いない Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub>粒子では、423 K の反応 では Ce の還元がほとんど進行しておらず、 573 K に反応温度を上げても、還元が完結 しなかった。これらの結果は、Ce の還元に よる酸素放出は、Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub>粒子単独でも進 行するが、Pt を触媒として進行しているこ とを示唆している。

ー連の走査型顕微 XAFS 計測で、 Ce2Zr2Ox粒子1粒子内部のCeの価数分布 とその変化を初めて可視化することに成功 した。また、一連の酸素吸蔵・放出過程の 解析から、担持された Pt が両過程に与え る影響、反応様式の違いを解明した。これ らの結果は、担持された金属触媒が複合酸 化物粒子の個々の反応性を補いながら、粒 子集合体全体の酸素吸蔵・放出過程を促進 していることを示しており、金属触媒の担 持方法がその反応性に大きく影響すること も示唆された。

 (2) 結像型イメージング XAFS 法の開発と 樹状型酸化鉄結晶の相転移イメージン グ

酸化鉄は、NO<sub>x</sub>の還元等、様々な反応に 活性を示す材料であり、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> などの複数の量論組成を有する結晶 系を持っている。我々は、比較的大きな結 晶粒子を形成し、イメージング XAFS で可 視化できる程度の構造異方性を有した樹状 型酸化鉄結晶に注目し、その酸化還元サイ クルにおける相転移や構造劣化が進行する 様子を結像型イメージング XAFS 法で可視 化することを検討した。

K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]の水熱合成から得られた 2-5  $\mu$ m サイズの粒径で、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶相 を持つ樹状型酸化鉄結晶(a)を合成し、これ を 623 K で水素還元し、続いて 523 K で酸 化して、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶相を持つ樹状型酸 化鉄結晶(b)を得た。これを 483 K までの温 度で還元(c)、酸化(d)して、相転移させ、酸 化還元サイクル各段階での樹状型酸化鉄結 晶を SiN 薄膜基板上に高分散担持した試 料基板を調製した。

SPring-8 の BL32B2、BL37XU ビーム ラインにて、結像イメージング XAFS 計測 系の開発を行った。Si(111)モノクロメータ により Fe K 端付近(7.0-7.2 keV)で単色化 し、コンデンサキャピラリーまたはコンデ ンサーゾーンプレートにて 100  $\mu$ m サイ ズに集光した X 線を試料に照射して、透過 した X 線をフレネルゾーンプレートにより 結像し、その実像をX線カメラで撮像した。 入射 X 線を変化させ、その都度フレネルゾ ーンプレートから発生する色収差を補正し ながら、連続撮影を行い、XAFS 領域のデ ータ計測を行った。開発した画像レジスト レーションプログラムにより、画像補正を 行うと、各入射 X 線エネルギーでの撮影画 像を一致させることができ、これらをエネ ルギー軸に対して連結することによって、 最高 50 nm の空間分解能を有する Fe K 端 空間分解 XANES スペクトルを取得するこ とができた。

結像 X 線イメージと、事前に光学顕微鏡 で撮像したイメージを比較すると、基板上 の試料座標と形状は一致しており、結像 X 線イメージが十分な分解能とコントラスト を有していることを確認した。FeK端のエ ネルギーで入射X線を変化させた際の連続 撮影画像データを、画像補正後、連結させ ると、 20-50 µm の視野、75 x 75 nm<sup>2</sup> の 空間分解能で、試料粒子全域の Fe K 端 XANES スペクトルを得ることができた。 (a)-(d)の試料における XANES スペクトル の違いを比較した所、それぞれ試料組成に 応じた Fe K端 XANES スペクトルの形状 を反映しており、開発した結像型イメージ ング XAFS 法が、基板上の酸化鉄結晶粒子 に対して、広視野・空間分解で、その結晶 相(Feの化学状態)の違いを可視化できて いることを明らかにした。

#### (3) CT-XAFS イメージングの開発

トモグラフィー (CT) 法は、3 次元形状 を有する試料を光軸に対して回転させなが ら、各回転角における透過像を撮像し、そ れを再構成計算することによって、試料の 3 次元像を得る手法であり、3 次元構造分 析の手法として広く用いられている。我々 は、この CT 像を撮像する X 線のエネルギ ーを可変にし、XAFS スペクトルのエネル ギー領域の CT 像を撮像し、それらを再構 成計算することによって、CT によって得 られた 3 次元構造情報から、測定対象元素 の量や酸化状態、局所構造などの構造パラ メータを 3 次元的に抽出する CT-XAFS イ メージング法の開発を行った。

測定する各 X 線エネルギーについて、透 過光の強度 Io(E)を測定し、その後、測定試 料を回転させながら、各回転角に対する透 過像 I(E)を2次元検出器で撮像した。撮像 した透過像群のデータ解析方法を検討し、 低計算コストでの再構成が可能な計算方法 を確立した。まず、得られた透過像のデー タセットをから(x, y, z)各点における X 線 吸収量µt を計算した。その後、再構成計算 前の透過像において XANES 領域のカーブ フィッティング解析を行い、測定元素の量 に比例する吸収端のエッジジャンプ量、酸 化数と相関のある XANES ピーク強度等の パラメータを得た。最後に得られたパラメ ータを再構成計算することで、構造解析に 必要な各パラメータの3次元分布を得るプ ログラムを開発した。このプログラムを用 いて、電極触媒材料の3次元再構成解析を 行い、Pt 触媒の3次元空間分布、酸化数分 布を可視化することができた。

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3件)

- 1) <u>石黒志,松井公佑,唯美津木</u>,"走査型 顕微 XAFS 法を用いた固体触媒のイメー ジング",*触媒*,**59**,69-75 (2017)(査 読有).
- H. Matsui, N. Ishiguro, K. Enomoto, O. Sekizawa, T. Uruga, and <u>M. Tada</u>, "Imaging of Oxygen Diffusion in Individual Platinum/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> Catalyst Particles During Oxygen Storage and Release", Angew. Chem. Int. Ed., 55, 12022-12025 (2016) (査読有).
- <u>松井公佑</u>,<u>唯美津木</u>,"空間分解 XAFS に よる不均一系固体触媒のイメージング解 析", *J. Vac. Soc. Jpn.*, **59**, 307-314 (2016) (査読無).

〔学会発表〕(計21件)

- 1) <u>H. Matsui</u>, <u>N. Ishiguro</u>, K. Enomoto, T. Uruga, O. Sekizawa, and <u>M. Tada</u>, "Nano-XAFS Imaging of Oxygen Diffusion in Pt-Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> Particles during Oxygen Storage/Release", 253<sup>rd</sup> ACS National Meeting, 2017年4月2日 ~2017年4月6日,サンフランシスコ(米 国).
- <u>石黒志,松井公佑</u>,鈴木陽也,新田清文, 関澤央輝,寺田靖子,宇留賀朋哉,<u>唯美</u> <u>津木</u>,"結像顕微 XAFS 法による樹状型 Fe0<sub>x</sub>結晶粒子の化学状態イメージング", 第 97 回日本化学会春季年会,2017 年 3 月 16 日~2017 年 3 月 19 日,日吉.
- <u>松井公佑,石黒志</u>, 関澤央輝,宇留賀朋 哉,<u>唯美津木</u>, "走査型顕微 XAFS 法によ る Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 触媒粒子内の酸素拡販様式イ メージング",第 97 回日本化学会春季年 会,2017年3月16日~2017年3月19日, 日吉.
- 永瀬晶子,<u>黄秀兵</u>,横田元一,<u>邨次智</u>, <u>唯美津木</u>, "高い酸化還元能を有する新規 Ce-Cr-Rh系複合酸化物の調製とアルコー ル選択酸化",第97回日本化学会春季年 会 2017年3月16日~2017年3月19日, 日吉.
- 5) 鈴木陽也,<u>松井公佑</u>,<u>石黒志</u>,新田清文, 関澤央輝,宇留賀朋哉,寺田靖子,唯美

<u>津木</u>, "走査型顕微 XAFS 分光法による酸 化鉄結晶内酸素吸蔵・放出に伴う結晶相 分布変化の可視化", 第 97 回日本化学会 春季年会, 2017 年 3 月 16 日~2017 年 3 月 19 日,日吉.

- <u>唯美津木</u>, "XAFS イメージングによる固体触媒構造・反応の可視化"第30回日本放射光学会放射光科学合同シンポジウム(招待講演),2017年1月7日~2017年1月9日,神戸.
- 7) 広瀬真,下村啓,N. Burdet,<u>松井公佑</u>, <u>唯美津木</u>,高橋幸生,"硬X線タイコグラ フィーによる価数識別イメージング", 第 30 回日本放射光学会放射光科学合同 シンポジウム,2017年1月7日~2017年 1月9日,神戸.
- 8) <u>松井公佑,石黒志</u>,榎本香里, 関澤央輝, 宇留賀朋哉,<u>唯美津木</u>, "走査型顕微 XAFS 法による Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub>粒子内の酸素拡販 様式の可視化",第 30 回日本放射光学会 放射光科学合同シンポジウム,2017年1 月7日~2017年1月9日,神戸.
- <u>石黒志</u>,<u>松井公佑</u>,鈴木陽也, 関澤央輝, 新田清文,寺田靖子,宇留賀朋哉,<u>唯美</u> <u>津木</u>, "結像顕微 XAFS 法による樹状型 Fe0<sub>x</sub>粒子の化学状態イメージング",第 30回日本放射光学会放射光科学合同シン ポジウム,2017年1月7日~2017年1月 9日,神戸.
- 10) 鈴木陽也, <u>松井公佑, 石黒志</u>,新田清文, 関澤央輝,宇留賀朋哉,寺田靖子,<u>唯美</u> <u>津木</u>, "走査型顕微 XAFS 法による酸化鉄 粒子のレドックス能劣化過程における結 晶相分布の可視化",第 30 回日本放射光 学会放射光科学合同シンポジウム,2017 年1月7日~2017年1月9日,神戸.
- 11) <u>松井公佑</u>, <u>石黒志</u>, 榎本香里, 関澤央 輝, 宇留賀朋哉, <u>唯美津木</u>, "Pt/ Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub>触媒粒子の酸素吸蔵・放出サイク ルにおける酸素拡散様式イメージング解 析", 第19回 XAFS 討論会, 2016 年 9 月 3 日~2016 年 9 月 5 日,名古屋.
- 12) <u>M. Tada</u>, "In situ XAFS Imaging of Heterogeneous Catalyst", International Symposium of The Spectroscopical Society of Japan, "Advance Spectroscopy and Imaging with Nanoscale Resolution"(招待講演), 2016 年 5 月 25 日,大阪.
- 13) <u>松井公佑,石黒志</u>,榎本香里,関澤央輝, 宇留賀朋哉,<u>唯美津木</u>,"走査型顕微 XAFS法によるPt 接触 Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>触媒の酸化 還元反応下の粒子内 Ce 酸化状態分布イ メージング",第96回日本化学会春季年 会,2016年3月24日~2016年3月27日, 京都.
- 14) <u>唯美津木</u>, "イメージング XAFS による燃料電池電極触媒の可視化"第2回放射光 連携ワークショップ「空間階層構造の可 視化と物質科学研究」(招待講演), 2016

年2月18日,東京.

- 15) 榎本香里, 石黒志, 松井公佑, 関澤央 輝, 宇留賀朋哉, <u>唯美津木</u>, "In situ 顕微 XAFS 法による Pt/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub>触媒粒子 界面の酸化還元反応下における化学状態 イメージング", 第 29 回日本放射光学会 放射光科学合同シンポジウム, 2016 年 1 月 9 日~2016 年 1 月 11 日, 柏.
- 16) <u>唯美津木</u>, " 時間・空間分解 XAFS 分光に よる固体高分子形燃料電池電極触媒のそ の場構造解析", 2015 年真空・表面科学 合同講演会(招待講演), 2015 年 12 月 1 日, つくば.
- 17) 新田清文, 宇留賀朋哉, 関澤央輝, 鈴木 基寛,河村直已,水牧仁一朗,<u>石黒志, 唯</u> <u>美津木</u>, "SPring-8 における新しい顕微 XAFS", PF研究会「X 線顕微分析の新展 開:STXM から硬 X 線複合分析まで」,2015 年10月2日, つくば.
- 18) <u>唯美津木</u>, "固体材料の元素可視化", 第 7 回岩澤コンファレンス「サステイナブ ル社会のための最先端触媒化学・表面科 学」(招待講演), 2015 年 9 月 28 日~2015 年 9 月 29 日,千葉.
- 19) 榎本香里, 石黒志, 松井公佑, S. Kityakarn, 関澤央輝, 宇留賀朋哉, <u>唯</u> <u>美津木</u>, "In situ 走査型顕微 XAFS 法に よる Pt 担持 Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub>粒子触媒の Ce 酸化 状態イメージング", 第 95 回日本化学 会春季年会, 2015 年 3 月 26 日~2015 年 3 月 29 日, 船橋.
- 20) 榎本香里, 石黒志, 松井公佑, S. Kityakarn, 関澤央輝, 宇留賀朋哉, <u>唯</u> <u>美津木</u>, "Insitu 走査型顕微 XAFS 法に よるPt 接触 Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>0<sub>x</sub>粒子の酸化状態イメ ージング", 第 28 回日本放射光学会放射 光科学合同シンポジウム, 2015 年 1 月 10 日~2015 年 1 月 12 日, 草津.
- 21) <u>唯美津木</u>, "空間分解 XAFS 計測による触 媒材料構造解析"第28回日本放射光学 会放射光科学合同シンポジウム(招待講 演),2015年1月10日~2015年1月12 日,草津.

〔図書〕(計1件)

- Eds. Y. Iwasawa, K. Asakura, <u>M. Tada</u>, "XAFS Techniques for Catalysis, Nanomaterials, and Surfaces", Springer, 2017.
- 〔産業財産権〕 出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

- 6.研究組織
- (1)研究代表者

唯 美津木(TADA, Mizuki)
 名古屋大学・物質科学国際研究センター・
 教授
 研究者番号:70396810

## (2)研究分担者

なし

#### (3)連携研究者

松井 公佑 (MATSUI, Hirosuke) 名古屋大学・大学院理学研究科・助教 研究者番号: 90754309

石黒 志 (ISHIGURO, Nozomu) 理化学研究所・放射光科学研究センター・ 研究員 研究者番号:20752455

黄 秀兵(HUANG, Xiubing)
 名古屋大学・物質科学国際研究センター・
 研究員

## (4)研究協力者

王 飛 (WANG, Fei) 名古屋大学・大学院理学研究科・大学院生

宮本 翔太(MIYAMOTO, Shota) 名古屋大学・大学院理学研究科・大学院生

榎本 香里(ENOMOTO, Kaori) 名古屋大学・大学院理学研究科・大学院生

鈴木 陽也(SUZUKI, Yoya) 名古屋大学・大学院理学研究科・大学院生

田口 将寛(TAGUCHI, Masahiro) 名古屋大学・大学院理学研究科・大学院生