

令和元年6月5日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H05966

研究課題名（和文）歪み多重双晶粒子を反応場とする白金サブナノクラスター触媒の創製

研究課題名（英文）Synthesis of Pt nanocluster catalysts on strained multiple twin particles

研究代表者

吉田 健太 (Yoshida, Kenta)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：10581118

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 17,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、白金（Pt）を1nm以下のサブナノクラスター（Sub-Nano Cluster: SNC）に超微細化し、および、反応中SNCの粒成長を抑制することで新しいナノ構造化触媒の設計実用化を行った。具体的には、Au-MTPのサブナノ・ポケットにPt-SNCを正確に入れる電気化学的試料作製法を開発した。また、Au（原子番号79）とPt(78)を区別して三次元サブナノ構造を定量評価するための「三次元位置・組成ゆらぎ解析法」をアトムプローブトモグラフィーを透過電子顕微鏡を組み合わせることで確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、白金触媒の微細化の限界を打破し白金使用量の2桁削減を達成することを目指した。比較的、駆動温度の低い固体高分子型燃料電池触媒としての応用では、概ね目標を達成できた。また、本研究で開発した「三次元位置・組成ゆらぎ解析法」は触媒分野のみならず、Si半導体への炭素やホウ素ドーパントの打ち込み状態、原子炉材料・核融合材料に中性子が照射されることで生じる照射欠陥周囲のひずみおよび化学組成のゆらぎ解析などに応用されてきている。これらはすべて、サブナノスケールのクラスター解析であり、本研究課題で蓄積された知見が広く材料科学分野に貢献しているといえる。

研究成果の概要（英文）：We explored stable surface structures on multiple twin gold nanoparticles for achieving downsizing of platinum sub-nano-cluster catalysts. In order to distinguish gold and platinum in real space, a novel three-dimensional strain analysis was also developed based on atom-probe tomography and transmission electron microscopy.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：電子顕微鏡 アトムプローブ ナノクラスター 触媒 その場 格子ひずみ

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

超微細化した 1nm 以下の白金サブナノクラスター（以下、Pt-SNC）が有する膨大な表面を触媒材料として実用化するためには、Pt-SNC の分散性・均質性の制御と共に、反応中に動き回る Pt-SNC の粒成長を抑制するナノ構造が必要不可欠である。しかし、現在の白金触媒開発では、白金使用量の 1 桁削減という直近の目標に達するために有効な多孔質ナノ構造および多層粒子ナノ構造の研究開発が優先され、Pt-SNC を安定化させるための未知のナノ構造探索は理論的にも実験的にも全く進んでいない。

近年、最先端の収差補正電子顕微鏡を用いて、金多重双晶粒子（以下、Au-MTP）{111}面に10%を超える格子歪みを有するサブナノ・ポケットが存在することを発見した。そして、そのサブナノ・ポケットは極めて高い一酸化炭素(CO)分子吸着特性（歪み 10%で-2.72 eV、15%→-6.40 eV）を有し、反応場となることを証明した [Nano Lett., (2012); 業績 21] (図 1 参照)。また応募者は、サブナノ・ポケットの大量合成法も開発した [特許第 5085353 号; 業績 25]。歪み Au-MTP 反応場の大量合成法・評価法を確立することができた。

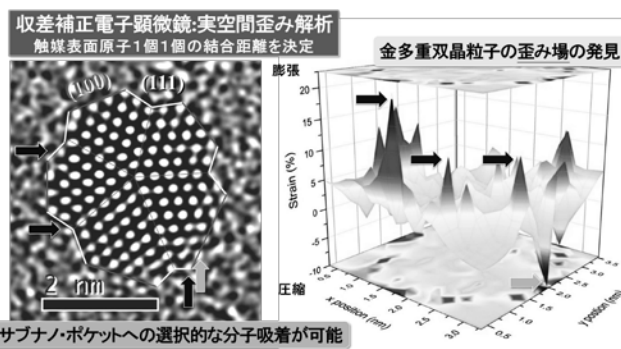


図 1: サブナノ・ポケット（歪み Au-MTP {111} 面、黒矢印）および{100}面（灰矢印）の三次元歪み解析

しかしながら、このサブナノ・ポケットに Pt-SNC を安定化し、触媒材料として実用化するために、以下の二つの課題を解決しなければならない。

【1】サブナノ・ポケットに正確に Pt-SNC を入れる試料作製法の確立

・・・複雑な立体形状を有する Au-MTP の特定表面に均質な Pt-SNC を生み出す方法は、これまでに報告が無かったが、我々独自の調査で有力な電解質と白金イオン種の組み合わせが見つかった。

【2】Au-MTP/Pt-SNC 複合体の三次元位置・組成ゆらぎ解析法の確立

・・・従来評価法の問題は、透過電子顕微鏡測定では原子番号の近い金（原子番号 79）と白金（78）の区別ができないこと、および、電気化学測定ではサブナノ・ポケット中と外の白金の区別ができないことだが、アトムプローブトモグラフィー分析を用いれば組成・位置情報の不足を解決し、サブナノレベルの構造・元素分析が同時に実現できることがわかってきた。

2. 研究の目的

白金 (Pt) を 1nm 以下のサブナノクラスター (Sub-Nano Cluster: SNC) に超微細化し、触媒材料として実用化するためには、反応中 SNC の粒成長を抑制するための新しいナノ構造設計が必要不可欠である本研究では、Au-MTP のサブナノ・ポケットに Pt-SNC を正確に入れる試料作製法および Au (原子番号 79) と Pt(78)を区別して三次元サブナノ構造を定量評価するための「三次元位置・組成ゆらぎ解析法」を確立する。そして、微細化の限界を打破し白金使用量の 2 桁削減を達成することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、新規に導入するポテンシヨ・ガルバナスタッドを用いる電析法にて、(1) Pt-SNC/Au-MTP/チタン酸化物ナノ構造化触媒の合成を行う。次に、球面収差補正透過電子顕微鏡およびアトムプローブトモグラフィー分析装置による (2) 三次元位置ゆらぎ分析と (3) 組成ゆらぎ分析によって、Au-MTP サブナノ・ポケットに電析された Pt-SNC の位置・数密度、Au-MTP の格子歪み量、Au-MTP/チタン酸化物界面の酸素欠陥量を定量解析する。平成 29 年度以降は、原子レベルで精密定量解析された原子の種類・位置情報を利用して、(4) 理論計算に基づく触媒活性の予測を行うと共に、光電析による大量合成法を確立する。(図 2 参照)

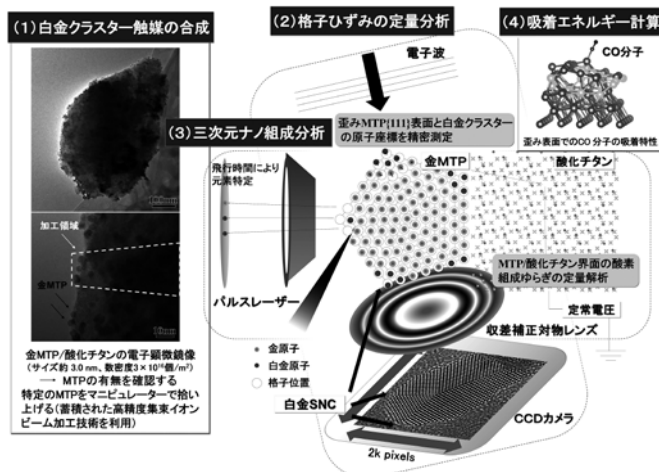


図 2: 本研究の実験手順の概略-(1) 試料作製, (2) 顕微観察, (3) 組成分析, (4) 理論計算

4. 研究成果

本研究では、白金 (Pt) を 1nm 以下のサブナノクラスター (Sub-Nano Cluster: SNC) に超微細化し、および、反応中 SNC の粒成長を抑制することで新しいナノ構造化触媒の設計実用化を行った。具体的には、Au-MTP のサブナノ・ポケットに Pt-SNC を正確に入れる試料作製法および Au (原子番号 79) と Pt (78) を区別して三次元サブナノ構造を定量評価するための「三次元位置・組成ゆらぎ解析法」を確立する。そして、微細化の限界を打破し白金使用量の 2 桁削減を達成することを目指した。

H28 年度は、酸化物担体上の多重双晶粒子表面に、白金サブナノクラスターを電析するための電気化学合成・分析装置を導入した。これまでに、Au-MTP が安定する -0.6 ~ -0.1V (標準水素電極基準) 電位制御範囲によって、白金クラスターを生成することを見出し、透過電子顕微鏡を用いた構造解析およびサイクリックボルタンメトリーを用いた活性表面積の評価を行った。また、イオン液体の炭化に必要な熱処理温度を決定するために、電子顕微鏡内での白金クラスター/イオン液体のその場加熱実験を行い、原子レベルでのクラスターリングを動的に捉えることに成功した。また、アルミ酸化物担体表面上の銀クラスターの活性主量の評価法を確立し、学術論文 (Top Catal., 59 (19), (2016), 1740-1747) として報告した。そして、本研究課題が着目する結晶格子のひずみの定量について、ウィークビーム走査透過電子顕微鏡法という選択的な回折電子のイメージング法を確立し、学術論文 (Microscopy, 66 (2), (2017), 120-130) として報告した。この結果は、専門誌において新しい格子ひずみの可視化法として評価され、表紙を飾った。

H29 年度は、これまでに確立した「三次元位置・組成ゆらぎ解析」によって、白金のみならず、ニッケル、シリコン、マンガン系のナノクラスターにも応用し、クラスターが形成している位置は、ひずみが小さい部分に優先的に形成していることを世界で初めて明らかにした。これは、格子ひずみ (位置ゆらぎ) が原子の析出によって緩和されることを示しており、ひずみ場におけるクラスターの形成原理の深い理解に寄与するものと期待される。

また、イオン液体黒化のための熱処理温度・雰囲気透過電子顕微鏡内その場過熱法により最適化することに成功した。日英の研究者と共同で、真空から水素・酸素・窒素・一酸化炭素などガス環境を探索し、白金クラスターの表面拡散の原因となる炭化水素基の形成反応と炭素原子の酸化反応を同時に抑制可能な熱処理条件を見出した。

この条件は、現在、特許出願を計画している。

H30 年度は、これまでに超微細化に成功した Pt-SNC 粒成長機構解明し、表面積を持続可能な SNC および担体形状・反応温度・ガス分圧を探索するために、一酸化炭素・水素・酸素などのガス環境中で電子顕微鏡測定を行った。Pt-SNC の応用が期待される固体高分子型燃料電池反応を模擬した燃料および酸素極ガス中では、原子レベルの特徴的な表面構造が現れることを世界で初めて明らかにした。これは、格子ひずみ (位置ゆらぎ) がサブナノクラスターの触媒活性に強く影響することを示しており、ひずみ場におけるクラスターの機能発現原理の深い理解に寄与するものと期待される。

また、本研究で開発した原子レベルのその場加熱手法は、ナノ構造化触媒材料だけでなく金属・半導体の様々な材料欠陥の分析手法としての応用が進みつつあり、今後の他分野への波及効果が大いに期待できる。

この結果について、Nanotechnology 誌に発表するとともに、国際顕微鏡学会を含む 3 件の国際会議において招待講演を行った。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ①. [論] Radiation-hardening and nano-cluster formation in neutron-irradiated 9Cr2W low activation steels with different Si contents..[J. Nucl. Mater.,517,(2019),1-8]Y.F. Zhang, Q. Zhan, S. Onuki, A. Kimura, F.R. Wan, K. Yoshida, Y. Nagai
10.1016/j.jnucmat.2019.01.053 査読有
- ②. [論] Evaluation of spatial and temporal resolution on in situ annealing aberration-corrected transmission electron microscopy with proportional-integral-differential controller.[Microscopy,dfz010,(2019)]Yusuke Shimada, Kenta Yoshida, Koji Inoue, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Yasuyoshi Nagai, Toyohiko J. Konno
10.1093/jmicro/dfz010 査読有
- ③. [論] Influence of gas environment and heating on atomic structures of platinum nanoparticle catalysts for proton-exchange membrane fuel cells.[Nanotechnology,30,(2019),175701-1-175701-11]K. Yoshida, X. Zhang, Y. Shimada, Y. Nagai, T. Hiroshima, N. Tanaka, L. Lari, M.R. Ward, E.D. Boyes, P.L. Gai
10.1088/1361-6528/aafe1e 査読有
- ④. [論] Contribution of irradiation-induced defects to hardening of a low-copper reactor pressure vessel steel.[ACTA MATERIALIA,155,(2018),402-409]Shimodaira Masaki,

Toyama Takeshi, Yoshida Kenta, Inoue Koji, Ebisawa Naoki, Tomura Keiko, Yoshiie Toshimasa, Konstantinovic Milan J., Gerard Robert, Nagai Yasuyoshi

10.1016/j.actamat.2018.06.015 査読有

⑤. [総] 原子力材料評価のための最新ナノミクロ分析技術の新展開 第1回 3D-AP/ウィーク・ビーム STEM によるナノ組織解析.[A T O M O Σ,60,(2018),231-235]外山健, 吉田健太 査読有

⑥. [論] Weak-beam scanning transmission electron microscopy for quantitative dislocation density measurement in steels..[Microscopy,66(2),(2017),120-130]Kenta Yoshida, Masaki Shimodaira, Takeshi Toyama, Yasuo Shimizu, Koji Inoue, Toshimasa Yoshiie, Konstantinovic J. Milan, Robert Gerard, and Yasuyoshi Nagai

10.1093/jmicro/dfw111 査読有

⑦. [論] Reassessment of oxidation-induced amorphization and dissolution of Nb precipitates in Zr-Nb nuclear fuel cladding tubes.[Acta Materialia,127,(2017),153-164]Y. Matsukawa, S. Kitayama, K. Murakami, Y. Shinohara, K. Yoshida, H. Maeno, H.L. Yang, T. Toyama, K. Yasuda, H. Watanabe, A. Kimura, H. Muta, S. Yamanaka, Y.F. Li, Y. Satoh, S. Kano

10.1016/j.actamat.2017.01.032 査読有

⑧. [論] Atomic-Resolution HAADF-STEM Study of Ag/Al₂O₃ Catalysts for Borrowing-Hydrogen and Acceptorless Dehydrogenative Coupling Reactions of Alcohols.[TOPICS IN CATALYSIS,59(19-20),(2016),1740-1747]Yoshida, Kenta Kon, Kenichi Shimizu, Ken-ichi

10.1007/s11244-016-0695-7 査読有

⑨. [論] Strain Field in Ultrasmall Gold Nanoparticles Supported on Cerium-Based Mixed Oxides. Key Influence of the Support Redox State.[LANGMUIR,32(17),(2016),4313-4322]Lopez-Haro, Miguel Yoshida, Kenta del Rio, Eloy Perez-Omil, Jose A. Boyes, Edward D. Trasobares, Susana Zuo, Jian-Min Gai, Pratibha L. Calvino, Jose J.

10.1021/acs.langmuir.6b00758 査読有

[学会発表] (計 30 件) 以下、代表的な 7 件を示す

- ① . Yoshida K., Shimada Y., Nagai Y., Zhang X., Hiroyama T., Tanaka N., Lari L., Ward M. R. , Boyes E. D. , Gai P. L., “Dynamic AC-ETEM observation of deactivation processes of platinum electrode catalysts in a proton exchange membrane fuel cell,” 19th International Microscopy Congress (招待講演) 2018
- ② . Kenta Yoshida, Yasuyoshi Nagai, Xudong Zhang, Tomoki Hiroyama, Michael R Ward, Leonardo Lari, Edward D Boyes, Pratibha L Gai, “In-situ TEM observation of atomic structures of platinum electrode catalysts in a fuel cell environments”, International Conference on Condensed Matter and Material Science (招待講演) 2018
- ③ . Nagai Yasuyoshi, Yoshida Kenta, Shimodaira Masaki, Toyama Takeshi, Inoue Koji, Yoshiie Toshimasa, Konstantinovic Milan, Gerard Robert : “Key Designs on Weak-Beam Scanning Transmission Electron Microscopy for Atomic-Scale/,” International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (招待講演) 2018
- ④ . M. Shimodaira, T. Toyama, K. Yoshida, K. Inoue, Y. Nagai, T. Yoshiie, M. Konstantinovic, R. Gerard, “Hardening mechanism of a neutron irradiated reactor pressure vessel steel studied by APT, PAS and WB-STEM,” 2017 TMS Annual Meeting & Exhibition, Feb.26-Mar.2, 2017, San Diego, California, USA.
- ⑤ . 下平昌樹、吉田健太、井上耕治、外山健、永井康介、M. Konstantinovic, R. Gerard, 「中性子照射された原子炉圧力容器鋼中の転位と溶質原子クラスターの位置相関」、日本金属学会 2016 年秋期講演大会、2016 年 9 月 21～23 日、大阪大学。
- ⑥ . M. Shimodaira, K. Yoshida, T. Toyama, K. Inoue, M. Konstantinovic, R. Gerard and Y. Nagai: “Tomographic analysis on lattice defects and solute clusters in a RPV steel using combination of STEM/APT,” The 20th of the International Group on Radiation Damage Mechanisms, Santiago de Compostela, Spain, Oct. 15-20, 2017.
- ⑦ . 外山 健、吉田健太、井上耕治、海老澤直樹、畠山賢彦、永井康介：「WB-STEM 法および 3D-AP 法で調べた中性子照射 Fe-Cu-X (X=Mn, Ni, P) モデル合金の照射硬化機構」、日本金属学会 2018 年春期講演大会、2018 年 3 月 19～21 日、千葉工業大学。

[図書] (計 2 件)

- ①. [著] 触媒技術の動向と展望. [一般財団法人 触媒学会, (2016)]吉田健太, pp56-pp65
- ②. [著] Controlled Atmosphere Transmission Electron Microscopy. [Springer International Publishing, (2016)]Gai, Pratibha L. Boyes, Edward D. Yoshida, Kenta Hansen, Thomas ISBN978-3-319-22987-4, pp45-pp62

〔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：
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：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ：東北大学個人業績ページ

<http://db.tohoku.ac.jp/whois/view?1=ja&u=a70012795aa5e06d2a09adccf4f7f002&c=0>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：永井康介

ローマ字氏名：Nagai Yasuyoshi

研究者番号（8 桁）：10302209