

令和 2 年 5 月 14 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18974

研究課題名（和文）微分位相顕微法を用いた触媒反応過程の原子分解能観察

研究課題名（英文）Direct imaging of catalytic process by differential phase contrast

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） 4,800,000 円

研究成果の概要（和文）：走査透過型電子顕微鏡と分割型検出器を用いることにより、単層グラフェン中の炭素原子一つから成る原子電場の空間分布の観察に成功した。また、不純物原子であるシリコン単原子が形成する原子電場は、配位環境の対称性を反映することが直接観察より明らかとなった。さらに、グラフェン端ではダングリングボンドの形成により、真空側に向かう強い電場が形成されるために、カチオンがトラップされることが明らかとなった。以上より、ナノスケールでの欠陥が触媒活性に重要な役割を果たしてい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

触媒に代表される化学反応においては、材料中の局所的な原子配列に加え、電場あるいは電子密度分布の空間的な分布を観察する必要がある。平均情報として観察する手法は多く存在しているが、原子スケールでの電場・電荷密度分布を得る手法は確立されていないのが現状である。本研究により、グラフェン中の不純物原子や欠陥構造における電場構造の直接観察が可能となったことから、多岐に渡るナノテクノロジーの分野において様々な応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：We have successfully observed the atomistic electric fields of single carbon atoms in a monolayer graphene by using our segmented-type detector in the scanning transmission electron microscopy. We have also identified that the atomistic electric fields of single Si dopants in a monolayer graphene is strongly depending on the local symmetry at the located atomic sites. Since dangling bonds are formed at the graphene edge, electric fields are enhanced towards a vacuum that enables to capture cations at the graphene edge. On the basis of our direct observations of atomistic electric fields, we conclude that nano-scale atomistic defects play important roles to enhance the catalytic reactions.

研究分野：材料工学

キーワード：微分位相コントラスト法 グラフェン 原子電場

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

今世紀に入り、収差補正レンズが実用化され、原子分解能での電子顕微鏡観察は日常的に利用されるようになった。特に、0.1 nm 以下まで収束した電子プローブを走査し、試料を透過した電子で結像する走査透過型電子顕微鏡 (STEM) は、環状暗視野法や電子エネルギー損失分光 (EELS) を組み合わせた原子・電子構造解析により、多くの固体物理・化学、材料科学の問題を解決してきた。最近、当該研究グループでは従来の環状検出器を角度方向に多分割した検出器の開発を行っており、従来の原子構造に加え原子電場や電荷密度分布の取得が期待されている。環状検出器では全方位角方向への積分により角度情報が失われるが、分割型検出器 (微分位相顕微鏡法) では近似的に角度情報を保持したベクトル像が取得できる。分割型検出器により取得したベクトル像の数学的な演算により、環状暗視野像 (原子像) と同時に原子電場像 ( $\mathbf{E}$ ) やその発散 ( $\nabla \cdot \mathbf{E}$ ) である電荷密度分布が原理的には得られることになる。しかしながら、電子を用いた結像法であるがゆえ、試料中での多重回折のために原子電場像の定量解析は難しい。特に、現在発展中の顕微法であるため、真に電場情報が取得できるかについては議論的となることが予想される。したがって、多重回折のない極めて薄くかつ軽い元素から構成されている材料での検証実験が必要であり、単層あるいは数層グラフェンは最適な材料である。

### 2. 研究の目的

本研究では、微分位相コントラスト法を用いてグラフェンエッジと不純物単原子間の化学反応を原子分解能で観察し、不純物原子を介した触媒反応によるグラフェンの分解・成長過程を明らかにすることを目的とする。具体的には、当該研究グループで開発を進めている分割型検出器を組み込んだ走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により、局所の原子電場や電子密度分布の直接観察を目指す。これに付随して、我々の分割型検出器では同時に多数の方位角度情報を保持した原子分解能像の取得できるため、これら原子像間の数学的演算により静電ポテンシャル再生などの新たな結像手法の開発も行う。

### 3. 研究の方法

最も広く利用されている環状暗視野像では、原子の位置情報に加え元素種の識別が可能である (重元素は明るいコントラスト)。しかし、化学反応を支配する電場や電子密度分布などの情報は取得できない。当該研究グループで開発を行っている分割型検出器では (N. Shibata, *Nature Physics*, 2012)、試料により散乱された電子波の微小な運動量変位を低角散乱領域 (透過ディスク) において検出する ( $x$  方向であれば右と左の検出器の信号差分 (微分))。これにより原子分解能での電場 ( $\mathbf{E}$ ) および電場の発散 ( $\nabla \cdot \mathbf{E}$ ) から電荷密度分布が取得できる可能性がある。これらの手法は電子を用いるがゆえ、以下の問題がある。すなわち、電子は物質との相互作用が大きいため、5 nm 以下の極めて薄い試料でも多重回折を起こす。したがって、得られる電場が定量的には不正確となり、電場を基に演算して得られる電荷密度分布や静電ポテンシャルは更に不正確となる。

本課題で対象とするグラフェンは炭素原子一層から成るため多重回折はなく、微分位相顕微鏡法を適応するには理想的な材料である。グラフェン端はその形状により、異なる電子状態が提唱されており、ジグザグエッジでは電荷密度が増大することが理論的に指摘されている。したがって、グラフェン端における触媒反応が進む原子構造と電場・電荷密度分布をリアルタイムで観察することができれば、化学反応を理解できる可能性がある。

### 4. 研究成果

#### 4-1. 単層グラフェンの原子電場構造

単層グラフェンには原子空孔、不純物原子など構造欠陥が多く含まれている。これらの構造欠陥に形成された原子電場を明らかにするため、16分割型検出器による微分位相コントラスト法による観察を行った。単層グラフェンは電子線に弱いため、80 kV の低加速電圧下での実験を実施した。また、炭素単原子の電子線散乱能が低いため、同一領域から取得した 30-60 セットの像を重ね合わせることで信号ノイズ比を向上させた。図 1 に単層グラフェンから得られた、(b) 環状暗視

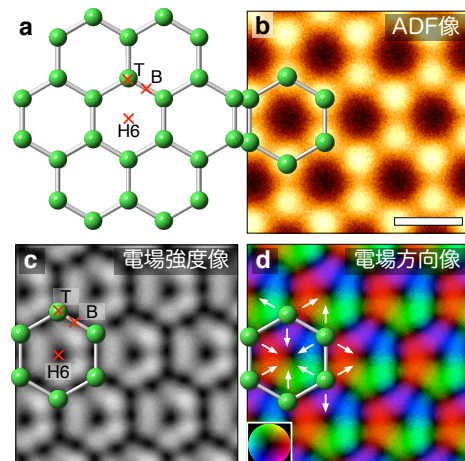


図 1. (a) 単層グラフェンの構造モデル、(b) ADF 像、(c) 電場強度像、(d) 電場方向像。

野像, (c) 電場強度像, (d) 電場方向像を示す. 環状暗視野像では原子位置が明るい輝点として観察される. 一方, 再生された電場像では, 原子位置 (T サイト) が暗点で結像される. 原子は中心 (原子核) から周囲の電子雲に向かう電場を形成するが, 観察方向に投影すると電場が相殺されるため, T サイトでは暗点として結像される. その他にも, B サイトや H6 サイトも暗点として観察された. B サイトでは隣接する2つの炭素原子は反対向きに同じ大きさの原子電場を有するため, 相殺される. H6 サイトも同様に, 周囲の6つの原子電場の重ね合わせにより打ち消される. グラフェンは共有結合性が強い材料であるため, このような複雑な電場構造を形成することが明らかとなった.

#### 4-2. グラフェン端の電場構造

グラフェン中には不純物に加え, 空孔などのトポロジカルな欠陥も多く形成される. グラフェン端では共有結合が切れるため, ダングリングボンドが形成され, 触媒活性が高いと考えられる. 電子線照射によりナノサイズのホール(穴)を作製できるが, グラフェン端は不安定であるため, 本研究では二層グラフェンを用いた. 図2に(a)環状暗視野像, (b) 電場強度像, (c) 電場方向像を示す. 環状暗視野像より中央にホールが形成されていることが分かる. このグラフェン端の電場強度を計測すると, バルクの領域よりも20%程度電場が増大していることが分かる. さらに, その電場方向に注目すると, 穴の中央に向かう電場が形成されていることが分かる. グラフェン端には内部へ向かう強い電場が形成されるため, 表面を拡散してきたカチオンは端にトラップされることが分かる. このように, グラフェンホールはナノサイズの活性な反応場であることが, 原子分解能での電場構造解析から明らかとなった.

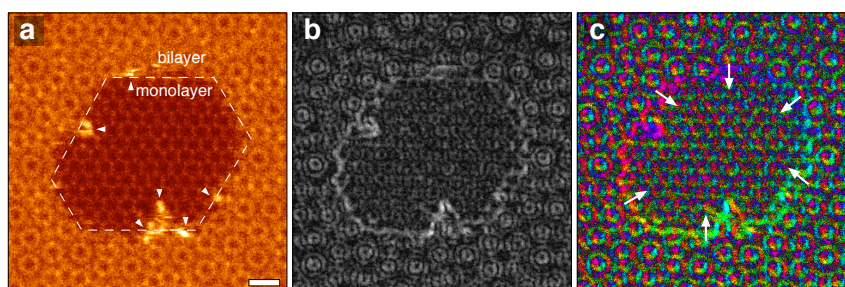


図2. 二層グラフェンから得られた(a) ADF像, (b) 電場強度像, (c) 電場方向像.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 10件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 G. Sanchez-Santolino N. R. Lugg T. Seki R. Ishikawa S. D. Findlay Y. Kohno Y. Kanitani S. Tanaka S. Tomiya Y. Ikuhara N. Shibata	4. 巻 12
2. 論文標題 Probing the Internal Atomic Charge Density Distributions in Real Space	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 8875-8881
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.8b03712	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 S. D. Findlay T. Seki G. Sanchez-Santolino Y. Kohno Y. Ikuhara N. Shibata	4. 巻 9
2. 論文標題 Direct electric field imaging of graphene defects	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-06387-8	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 H. G. Brown R. Ishikawa G. Sanchez-Santolino N. Shibata Y. Ikuhara L. J. Allen S. D. Findlay	4. 巻 197
2. 論文標題 Large angle illumination enabling accurate structure reconstruction from thick samples in scanning transmission electron microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 112-121
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 石川亮 田中利空 柴田直哉 幾原雄一	4. 巻 57
2. 論文標題 DigitalMicrographによる電子顕微鏡の簡単な制御および画像解析	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 あたりあ	6. 最初と最後の頁 584-588
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.57.584	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 Liu Xingmin, Yu Zhaoju, Ishikawa Ryo, Chen Lingqi, Liu Xiaofei, Yin Xiaowei, Ikuhara Yuichi, Riedel Ralf	4. 巻 130
2. 論文標題 Single-source-precursor derived RGO/CNTs-SiCN ceramic nanocomposite with ultra-high electromagnetic shielding effectiveness	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 83 ~ 93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.031">https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.031</a>	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 Shibata Naoya, Seki Takehito, Sanchez-Santolino Gabriel, Findlay Scott D., Kohno Yuji, Matsumoto Takao, Ishikawa Ryo, Ikuhara Yuichi	4. 巻 8
2. 論文標題 Electric field imaging of single atoms	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 15631
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="http://dx.doi.org/10.1038/ncomms15631">http://dx.doi.org/10.1038/ncomms15631</a>	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 Sasano Shun, Ishikawa Ryo, Sugiyama Issei, Higashi Takuma, Kimura Teiichi, Ikuhara Yumi H., Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 10
2. 論文標題 Relative Li-ion mobility mapping in Li <sub>0.33</sub> La <sub>0.56</sub> TiO <sub>3</sub> polycrystalline by electron backscatter diffraction and electrochemical strain microscopy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 61102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="http://stacks.iop.org/1882-0786/10/i=6/a=061102">http://stacks.iop.org/1882-0786/10/i=6/a=061102</a>	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 Gao Peng, Zhang Zhangyuan, Li Mingqiang, Ishikawa Ryo, Feng Bin, Liu Heng-Jui, Huang Yen-Lin, Shibata Naoya, Ma Xiumei, Chen Shulin, Zhang Jingmin, Liu Kaihui, Wang En-Ge, Yu Dapeng, Liao Lei, Chu Ying-Hao, Ikuhara Yuichi	4. 巻 8
2. 論文標題 Possible absence of critical thickness and size effect in ultrathin perovskite ferroelectric films	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 15549 ~ 15549
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.1038/ncomms15549	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 Kim Dae-wook, Shiiba Hiromasa, Zetsu Nobuyuki, Yamada Tetsuya, Kimijima Takeshi, S?nchez-Santolino Gabriel, Ishikawa Ryo, Ikuhara Yuichi, Teshima Katsuya	4. 巻 9
2. 論文標題 Full picture discovery for mixed-fluorine anion effects on high-voltage spinel lithium nickel manganese oxide cathodes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 NPG Asia Materials	6. 最初と最後の頁 e398 ~ e398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.1038/am.2017.90	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 Liu Xingmin, Yu Zhaoju, Ishikawa Ryo, Chen Lingqi, Yin Xiaowei, Ikuhara Yuichi, Riedel Ralf	4. 巻 5
2. 論文標題 Single-source-precursor synthesis and electromagnetic properties of novel RGO?SiCN ceramic nanocomposites	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 7950 ~ 7960
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7tc00395a	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 Ishikawa Ryo, Shimbo YOichi, Sugiyama Issei, Lugg Nathan R., Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 96
2. 論文標題 Room-temperature dilute ferromagnetic dislocations in Sr1-xMnxTiO3-delta	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 24440
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.96.024440	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 Mishra Rohan, Ishikawa Ryo, Lupini Andrew R., Pennycook Stephen J.	4. 巻 42
2. 論文標題 Single-atom dynamics in scanning transmission electron microscopy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 MRS Bulletin	6. 最初と最後の頁 644 ~ 652
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/mrs.2017.187	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 Seki Takehito, Sanchez-Santolino Gabriel, Ishikawa Ryo, Findlay Scott D., Ikuhara Yuichi, Shibata Naoya	4. 巻 182
2. 論文標題 Quantitative electric field mapping in thin specimens using a segmented detector: Revisiting the transfer function for differential phase contrast	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 258 ~ 263
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.07.013">https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.07.013</a>	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 Gao Peng, Kumamoto Akihito, Ishikawa Ryo, Lugg Nathan, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 184
2. 論文標題 Picometer-scale atom position analysis in annular bright-field STEM imaging	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 177 ~ 187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.09.001">https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.09.001</a>	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 Morishita Shigeyuki, Ishikawa Ryo, Kohno Yuji, Sawada Hidetaka, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 122
2. 論文標題 Attainment of 40.5 pm spatial resolution using 300 kV scanning transmission electron microscope equipped with fifth-order aberration corrector	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 46-50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1093/jmicro/dfx122">https://doi.org/10.1093/jmicro/dfx122</a>	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 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 R. Ishikawa
2. 発表標題 Advanced electron microscopy for spinel related materials
3. 学会等名 9th International Workshop on Spinel Nitrides and Related Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Ishikawa N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 Surface and Electric Field Imaging by Newly Designed Atomic-Resolution STEM
3. 学会等名 Microscopy & Microanalysis 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石川亮 S. Findlay 関岳人 G. Sanchez-Santolino 河野祐二 幾原雄一 柴田直哉
2. 発表標題 グラフェン欠陥における原子分解能電場観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第74回学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Ishikawa S. Findlay T. Seki G. Sanchez-Santolino Y. Kohno Y. Ikuhara N. Shibata
2. 発表標題 Electric field imaging of atomistic defects in graphene
3. 学会等名 International Workshop of Ultra High-Resolution on Microscopy 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川亮 S. Findlay 関岳人 G. Sanchez-Santolino 河野祐二 幾原雄一 柴田直哉
2. 発表標題 グラフェン欠陥における原子分解能電場解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2019年 年会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 石川亮
2. 発表標題 先端電子顕微鏡法による材料の局所構造解析
3. 学会等名 第2回情報計測インフォマティクス(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ishikawa Ryo, Pennycook S.J., Lupini A.R., Findlay S.D., Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 Three-Dimensional Point Defect Analysis by Large-angle Illumination STEM
3. 学会等名 日本顕微鏡学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ishikawa Ryo, Sasano Shun, Higashi Takuma, Kimura Teiichi, Ikuhara Yumi, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 Grain boundary atomic structure and lithium ionic conductivity in (La,Li)TiO <sub>3</sub> solid state electrolyte
3. 学会等名 12th Pacific Rim Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ishikawa Ryo, Pennycook S.J., Lupini A.R., Findlay S.D., Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 Three-Dimensional Point Defect Imaging by Large-angle Illumination STEM
3. 学会等名 Microscopy and Microanalysis 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ishikawa Ryo, Higashi Takuma, Sasano Shun, Kimura Teiichi, Ikuhara Yumi, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 The local structure and chemistry in solid state electrolytes
3. 学会等名 The 15th International Conference on Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ishikawa Ryo, Taniguchi Takashi, Norimasa Nishiyama, Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 Atomic Structures of Luminescent Centres in Nitrides
3. 学会等名 ISNT 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石川亮
2. 発表標題 原子分解能顕微鏡法を用いたセラミックス材料解析
3. 学会等名 124委員会 第153回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ishikawa Ryo, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi
2. 発表標題 Atomic structures of dislocation and surface in oxide materials
3. 学会等名 The 3rd East-Asia Microscopy Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石川亮
2. 発表標題 原子分解能STEM 法を用いた点欠陥構造解析の新展開
3. 学会等名 第12回日本フラックス成長研究発表会(招待講演)
4. 発表年 2017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
連携研究者	柴田 直哉  (Shibata Naoya)  (10376501)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授    (12601)	