

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H00367

研究課題名(和文) 超高感度全反射蛍光XAFSの開発と燃料電池白金触媒の合金効果機構の解明

研究課題名(英文) Application of Ultra Highly Sensitive PTRF-XAFS to Pt Alloy Nanoparticle Fuel Cell Catalysts

研究代表者

朝倉 清高 (Asakura, Kiyotaka)

北海道大学・触媒科学研究所・教授

研究者番号：60175164

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,600,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池白金触媒を合金化すると高活性化する。この高活性化の要因が、電荷移動なのか、構造変化なのかを調べることを目的に、偏光全反射蛍光X線吸収微細構造分光(PTRF-XAFS)法の超高感度化とAu単結晶基板上にPdを複数層載せ、その上にPtを展開し、電荷移動量、Pt-Ptの結合距離とPt活性の関連を調べた。Pdの膜厚を原子レベルでコントロールした薄膜作成に成功し、その結合距離と膜厚との関連を得た。また、Ptを1原子状に展開することにも成功した。BCLA(Bent Crystal Laue Analyzer)分光器を用いてPTRF-XAFS法の超高感度化を実現し、その限界を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Au上にPtやPdなどをLayer-by-Layerに制御して載せる手法は、まだ確立していなかったが、本研究により電流量を制御することで、PdをLayer-by-Layerに載せられることを明らかにした。またPbによるSLRR法でPtを1原子状にPd薄膜上に載せることができることを明らかにした。これは、薄膜構造を制御する新しい手法として提案した。こうした薄膜制御法は今後の燃料電池開発研究に重要な指針を与え、燃料電池の社会実装を加速する。一方、偏光全反射蛍光XAFSの高精度化を実現し、その溶液応用への限界を示すことができた。偏光全反射蛍光XAFS法の発展に寄与した。

研究成果の概要(英文)：Fuel cell Pt catalysts are highly activated when alloyed. To investigate whether charge transfer or structural change is the cause of this high activity, we have developed a polarized total reflection fluorescence (PTRF)-XAFS(X-ray absorption fine structure) method with ultra-high sensitivity using a crystal monochromator called as BCLA(Bent crystal Laue Analyzer). However, we found that there was interference of Au Raman signal generated in the presence of solution that hindered the Pt XAFS measurements. We successfully created Pd thin films deposited on Au(111) with atomically controlled film thickness. We found that the Pd-Pd bond length depended on the Pd film thickness in the influence of the substrate Au-Au bond distance. We also succeeded in depositing a monoatomic Pt film on the Pd films obtained above by surface limited redox replacement (SLRR) of Pb as sacrifice reagent. The finding will contribute the development of fuel cell catalysts.

研究分野：物理化学

キーワード：X線吸収分光 燃料電池 構造解明 operando サラサーチ PtAuナノ粒子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

燃料電池は水素 ( $H_2$ ) と酸素 ( $O_2$ ) から水 ( $H_2O$ ) を作る反応時に解放される自由エネルギーを電力に変換する近未来の動力源であり、 $CO_2$  を発生しないクリーンな動力源と考えられている。燃料電池では、 $H_2$  や  $O_2$  を電極上で反応させ、電子を取り出しており、この反応には触媒が使われる。特にカソードで  $O_2$  を活性化する酸素還元反応 (ORR) が全体の反応の律速となっていて、Pt ナノ粒子が触媒として使われるが、Pt が高価であることから燃料電池普及の妨げになっている。このため、Pt ナノ粒子の高活性化、長寿命化が急務の課題である。Pt の使用量を減らすために Pt 合金触媒 (PtM 合金触媒;  $M=Au, Fe, Co, Ni$ ) が用いられ、ORR 活性を向上させている。XAFS (X-ray Absorption Fine Structure : X 線吸収微細構造) は X 線吸収原子の 1 次元局所構造情報を与え、結晶でなくてもその物質の構造解析ができる手法である。化学プロセスがおこっている最中の Operando 解析が可能な方法である。XAFS 法は、燃料電池のカソード極に使われる触媒の構造を燃料電池作動中に解析する手法としても用いられる。PtM 合金触媒に対して XAFS 法による構造解析が行われている。その結果 Pt-Pt 結合距離と活性は相関があることが分かったが、系が複雑なため、構造の詳細は未だに明らかになっていない。そこで、構造のよく規定された平坦炭素表面 (HOPG) や単結晶金属を用いたモデル表面を構築し、合金の構造を明らかにして、燃料電池触媒の構造と活性相関を得ることを着想した。しかしながら、HOPG などの平坦基板の表面積が極端に小さいため、通常の XAFS 法で構造解析をすることが難しい。すなわち、超高感度表面 XAFS 法の開発が必要である。われわれはこれまでに偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS) 法を開発してきたが、溶液が存在する場合、溶液からの強い散乱 X 線が発生して、XAFS が測定できなくなる。そこで、BCLA (Bent Crystal Laue Analyzer) という X 線分光器を作成し、散乱 X 線を除去して高感度化を実現した超高感度 XAFS 法 (BCLA+PTRF-XAFS) の開発に取り組んだ。この手法を用いて、基板上に展開した Pt ナノ粒子の構造を研究した。

### 2. 研究の目的

本研究では、基板上に展開したナノクラスターの構造を調べるために、超高感度 XAFS (BCLA+PTRF-XAFS) 法を開発し、超高感度 XAFS 法を単結晶表面に展開した PtM 合金モデル燃料電池触媒の構造解明に適用して、電気化学反応条件下の PtM 合金薄膜の構造を決定し、ORR 活性との相関を得て、合金化による Pt の高活性化要因を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、BCLA (Bent Crystal Laue Analyzer; 図 1) 分光器を用いた超高感度 PTRF-XAFS (polarization dependent total reflection fluorescence X-ray absorption fine structure) 法の開発に取り組んだ。また、新しい解析法であるサラサーチ XAFS 解析法を Python コードで作成した。一方、モデル触媒系として構造がよく規定される Au(111) 単結晶表面に平坦な Pd 薄膜を層数を制御しながら電気化学的手法で積層した。さらにその上に Pt を Surface Limited Redox Replacement (SLRR) 法で、展開した。

### 4. 研究の成果

#### 4.1. 超高感度 PTRF-XAFS の開発

本研究では、PTRF-XAFS の超高感度化が一つの目標である。

PTRF-XAFS とは、透過力が大きく元来表面敏感でない XAFS 法の表面感度を上げるため、平坦な表面を用いて、すれすれ入射させることで全反射を起こさせ、物質内部への浸透力を低減させ、蛍光法により XAFS 信号を得て、吸収原子まわりの局所構造を得る手法である。平坦な単結晶を用いていることから、放射光のように、直線偏光した X 線を用いると、3 次

元構造解析が可能である。しかし、溶液が共存する場合、全反射条件では、X線が溶液中、長い距離を通過しないといけないことから、溶液による吸収と溶液からのX線の散乱により、表面感度が著しく悪化するという難問があった。分光結晶を用いることでエネルギーの異なる散乱X線と蛍光X線を分離することができる。そこで図1に示すBCLA分光器を作製した。これを用いてPtAuナノ粒子をアークプラズマ銃でHOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite)上に作製し、溶液存在下でPtAuのXAFSを測定した。<sup>1</sup>このときに、Ptの周期表で隣に位置するAuの蛍光X線が重なって現れ、測定範囲が限られる。分光結晶を用いることで、Auの蛍光X線を除去することができ、十分な範囲の測定をすることができ、BCLAを用いたRange-Extended XAFSを世界で初めて実現した。<sup>2</sup>BCLAを用いた手法には一つの問題点が存在する。すなわち、BCLAには焦点が存在し、その焦点と発光点が重なっていることが必要である。一方、PTRF-XAFS法では、すれすれ入射をするために、そのX線は長いフットプリントをもつ。したがって、発光点が一部しか使えない恐れがある。そこで、Si単結晶平面を均一にログスパイラル形状に曲げることで、焦点を線として並べ、焦点線を形成し、この焦点線とX線が作るフットプリントを重ねる。これによりBCLA分光器全面でPtの蛍光X線を受けことができ、高感度化が実現できる。実際に図2に示すようなシステムを作り、高感度化を検証した。その結果、図3に示すように、1ML PtをAu(111)表面にのせた超薄層の測定ができ、超高感度化に成功した。しかし、以下の点に問題があり、今後改善が必要である。

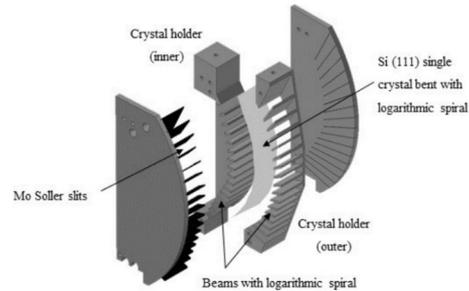


図1 BCLAの概念図(Si(111)を挟むようにBeam(梁をログスパイラル形状に削ってある。)

(1) Auの吸収端で急激に屈折率が変化するためにDipが現れ、その補正が必要となる。  
 (2) 溶液が存在するOperando測定の場合には、Auの蛍光X線のRaman線があるエネルギー以上でPtの蛍光X線と重なり、除去が難しくなる。これを解決するには液層厚を極力下げることがわかった。

- (1) Auの吸収端で急激に屈折率が変化するためにDipが現れ、その補正が必要となる。
- (2) 溶液が存在するOperando測定の場合には、Auの蛍光X線のRaman線があるエネルギー以上でPtの蛍光X線と重なり、除去が難しくなる。これを解決するには液層厚を極力下げることがわかった。

#### 4.2 PtAuナノ粒子の異常結合距離短縮現象

このBCLAを用いて、アークプラズマ(APD)法でHOPG上に展開した1ML PtAuナノ粒子のXAFSによる観察を行った。その結果、コアにPtAu合金核が存在し、その周りをPtが覆うコアシェル構造であることを明らかにした。さらに、この構造では、Pt-Ptが短縮しているだけでなく、Au-Au結合がPt-Pt結合と同じ長さになっていることを見いだした。Au-Au結合はPt-Pt結合に比べて、大体0.1長い。すなわち、PtAuナノ粒子でのAu-Au結合の短縮は異常である。電位をあげて表面のPtを溶解させ、コアを形成していたPtAu合金ナノ粒子を表面に露出させると、この異常な

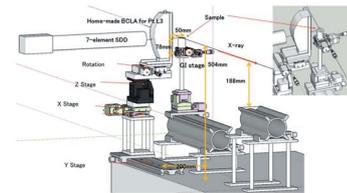


図2 BCLA+PTRFXAFS測定装置<sup>1</sup>

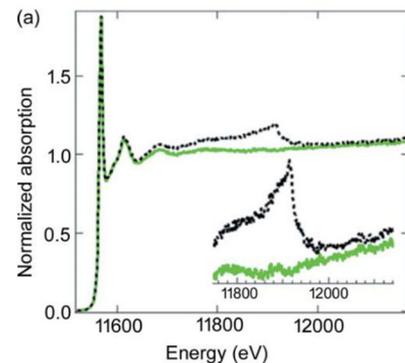


図3 Pt/Au(111)のBCLA-PTRF-XAFSの結果 緑色は除去後の結果

短縮が解消されたことから、外側を覆う Pt シェルの表面張力と格子の歪み緩和のために短縮したものと解釈した。この成果は米国科学会雑誌 JPCCC に発表した。<sup>3</sup> 一方、液層還元(LR)法で調製した Pt ナノクラスターは、APD 法で調製したもの比べて、高電位に対しても安定であることが分かった。これは、温和な条件で Pt を還元する LR 法では、Pt 表面が滑らかなのに対して、APD 法では高エネルギープラズマを使うため、凸凹した表面ができ、それが起点になって溶出が早くなると結論した。<sup>4</sup>

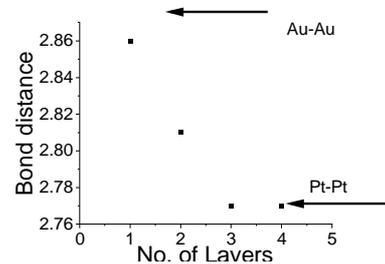


図4 層数と Pt-Pt 結合距離の関係

#### 4 3 . サラサーチ XAFS 解析法の開発

合金系を扱うときに、フィッティングパラメータが増えるため、正確な結果を得ることが難しい場合がある。そこで、広いパラメータスペースを隈無く探索し、事前等確率原理を適用して、統計的に処理をして妥当な構造パラメータを得ることができるサラサーチ法<sup>5</sup>を開発した。この手法を用いて、通常の解析法で構造を決定することが難しかった MoO<sub>3</sub> の妥当な構造として 3 種類の可能性があることを示し、<sup>6</sup> WO<sub>3</sub> 光触媒の単寿命中間体の構造確定を行った。<sup>7</sup> PtRu 燃料電池アノード触媒の構造解析に成功した。<sup>8</sup> さらにこの手法は、経験によらない XAFS 解析法として、広まることが期待される。<sup>9</sup>

#### 4 4 . Au(111)上の Pt 自発吸着層の構造

SLRR 法は、Au(111)表面などに、Pt を均一に一原子層状展開する手法である。この方法では、最初に Cu を Underpotential Deposition(UPD)で表面に載せて、ガルバニック置換で、Pt を還元担持する。しかし、Au 上に存在するすべてが金属状の Pt ではなく、PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> が自発吸着する。そこで、Cu を UPD せずに、直接 PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> と反応をさせるとどうなるか調べたところ、平面型の PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> が Au(111)表面に平行に存在することが分かった。

#### 4 - 5 . Au(111)上の Pt 一原子薄膜の構造

上記の SLRR 法で作成した Pt 種 (Pt 薄膜および PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> を還元すると Pt の 19 個からなる Pt<sub>1</sub> 原子状ナノクラスターが得られることを見いだした。その構造は、Pt-Pt の結合距離が Au-Au の結合距離の影響を受けて 0.1 Å 伸びていることを見いだした。

#### 4 - 6 . Au(111)上の Pd 薄層構造

Pd を 1 原子層状に積層し、その構造の変化を調べた 1 層目は UPD で、2 層目以降は電位をコントロールしながら、1 層ずつ積んだ。層数は XPS (X 線光電子分光法) で確認した。また、平坦性については、AFM で確認した。電気量から求めた層数と平坦な薄膜が形成されたと仮定して Pd の XPS 強度から計算した層数とがほぼ一致した。また、AFM でもほぼ平坦な薄膜であることが確認された。しかしながら、ところどころ 1 原子層高さの穴が生じていることが分かった。この穴の原因については、現在検討中である。

In situ XAFS 測定を PF-AR ビームライン NW10A で行った。その結果、Pd-Pd は 1 層では Au の影響で伸びているが、2 層以降少しずつ短くなり、3 層目ではほぼ本来の Pd - Pd 結合距離を回復することが分かった。その結果を図 4 に示す。以上の結果より、Pd 薄膜を 1 層ずつ積層し、その構造のコントロールをすることができることを示した。

#### 4 - 7 . Au(111)上 Pd への Pt の展開

Pt をこの 1 ML Pd 薄膜上に載せる試みをした。最初に Cu を用いた SLRR 法で Pt を載せようとしたが、十分につけることができなかった。そこで、Pb を用いた SLRR に切り替えると Pt を 1 原子層状につけることに成功し、図 5 に示す XAFS を測定することがで

きた。

#### 4 - 8 . 総括

本研究により、1 原子層程度平坦基板上に展開した金属種を溶液共存下のオペランド環境下で測定可能である高感度 PTRF-XAFS 法の開発に成功し、その限界を明らかにした。これを HOPG や Au 基板上に展開した Pt や Pd 薄膜に応用し、表面の新規現象を明らかにすることができた。こうした知見は燃料電池だけでなく、様々な電池化学プロセスの理解に役立ち、電池開発を加速することが期待される。

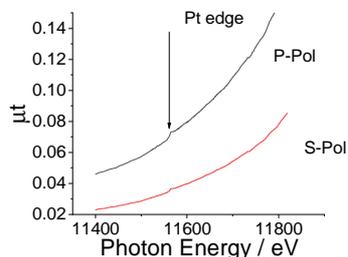


図 5 Pt/Pd 1 ML/Au(111)

1. Wakisaka, Y.; Asakura, K., et al., Bent Crystal Laue Analyser Combined with Total Reflection Fluorescence X-Ray Absorption Fine Structure (BCLA + TRF-XRF) and Its Application to Surface Studies. *J.Synch. Rad.* **2020**, *27*, 1618-1625.
2. Feiten, F. E.; Asakura, K. et al., Model Building Analysis – a Novel Method for Statistical Evaluation of Pt L<sub>3</sub>-Edge EXAFS Data to Unravel the Structure of Pt-Alloy Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 18815-18823.
3. Hu, B.; Asakura, K. et al., Abnormal Metal Bond Distances in PtAu Alloy Nanoparticles: *in situ* Back-Illumination XAFS Investigations of the Structure of PtAu Nanoparticles on a Flat HOPG Substrate Prepared by Arc Plasma Deposition. *J.Phys.Chem.C* **2022**, *126*, 1006-1016.
4. Dong, K.; Asakura, K. et al., *in situ* Study on Structure of a Diluted Pt/HOPG Model Catalyst System Prepared by the Two-Phase Liquid Reduction Method Using a Novel BCLA/HERFD+BI-XAFS Method. *e-J Surf.Sci.Nanotech.* **2024**, *22*, 129-137.
5. Kido, D.; Asakura, K., Problems in EXAFS Analysis and Its Future Prospects. *Acc. Mater.Surf.Res.* **2020**, *5*, 148-170.
6. Kido, D.; Asakura, K., et al., Thorough Search Analysis of Extended X-Ray Absorption Fine Structure Data for Complex Molecules and Nanomaterials Applications. *e-J Surf.Sci.Nanotech.* **2020**, *18*, 249-261.
7. Kido, D., Asakura, K. et al., Metastable Structure of Photoexcited WO<sub>3</sub> Determined by the Pump-Probe Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Constrained Thorough Search Analysis. *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 1083-1086.
8. Kido, D.; Rahman, M. M.; Takeguchi, T.; Asakura, K., Constrained Thorough Search Analysis of Multi-Edge Exafs Spectra for Characterization of Bimetallic Nanoparticles. *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 538-541.
9. 城戸大貴; 木村正雄; 朝倉清高, 解析者の経験によらない EXAFS 解析への挑戦— Constrained Thorough Search 法の開発—. *表面と真空* **2023**, *66*, 399-404.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 11件）

1. 著者名 Kido Daiki, Wada Takahiro, Asakura Kiyotaka	4. 巻 21
2. 論文標題 Automatic Collection and Visualization of the Models Given by Thorough Search Analysis and Its Application to the MoO <sub>3</sub> ; EXAFS Analysis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 231 ~ 235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2023-026	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 Kido Daiki, Uemura Yohei, Wakisaka Yuki, Koide Akihiro, Uehara Hiromitsu, Niwa Yasuhiro, Nozawa Shunsuke, Ichiyangi Kohei, Fukaya Ryo, Adachi Shin-ichi, Sato Tokushi, Jenkins Harry, Yokoyama Toshihiko, Takakusagi Satoru, Hasegawa Jun-ya, Asakura Kiyotaka	4. 巻 51
2. 論文標題 Metastable Structure of Photoexcited WO <sub>3</sub> Determined by the Pump-probe Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Constrained Thorough Search Analysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1083 ~ 1086
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220381	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 Kido Daiki, Rahman Md. Mijanur, Takeguchi Tatsuya, Asakura Kiyotaka	4. 巻 51
2. 論文標題 Constrained Thorough Search Analysis of Multi-edge EXAFS Spectra for Characterization of Bimetallic Nanoparticles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 538 ~ 541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220090	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 Hu Bing, Bharate Bapurao, Jimenez Juan D., Lauterbach Jochen, Todoroki Naoto, Wadayama Toshimasa, Higashi Kotaro, Uruga Tomoya, Iwasawa Yasuhiro, Ariga-Miwa Hiroko, Takakusagi Satoru, Asakura Kiyotaka	4. 巻 126
2. 論文標題 Abnormal Metal Bond Distances in PtAu Alloy Nanoparticles: In Situ Back-Illumination XAFS Investigations of the Structure of PtAu Nanoparticles on a Flat HOPG Substrate Prepared by Arc Plasma Deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1006 ~ 1016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c08393	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 城戸大樹、竹口竜弥、朝倉清高	4. 巻 63
2. 論文標題 Constrained thorough search法を用いたEXAFS解析によるPtRu合金ナノ粒子触媒の構造解明	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 59 - 63
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Kido Daiki, Uemura Yohei, Wakisaka Yuki, Ariga-Miwa Hiroko, Takakuasgi Satoru, Asakura Kiyotaka	4. 巻 18
2. 論文標題 Thorough Search Analysis of Extended X-ray Absorption Fine Structure Data for Complex Molecules and Nanomaterials Applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 249 ~ 261
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2020.249	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 Daiki Kido and Kiyotaka Asakura *	4. 巻 5
2. 論文標題 Problems in EXAFS Analysis and its Future Prospects	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Accounts of Materials & Science Research	6. 最初と最後の頁 148-170
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Wakisaka Yuki, Hu Bing, Kido Daiki, Al Rashid Md. Harun, Chen Wenhan, Dong Kaiyue, Wada Takahiro, Bharate Bapurao, Yuan Quiyi, Mukai Shingo, Takeichi Yasuo, Takakusagi Satoru, Asakura Kiyotaka	4. 巻 27
2. 論文標題 Bent Crystal Laue Analyser Combined with Total Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure (BCLA + TRF-XAFS) and its Application to Surface Studies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Synchrotron Radiation	6. 最初と最後の頁 1618 ~ 1625
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600577520011170	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 Wakisaka Yuki, Uehara Hiromitsu, Yuan Qiuyi, Kido Daiki, Wada Takahiro, Uo Motohiro, Uemura Yohei, Yokoyama Toshihiko, Kamei Yutaro, Kuroda Seiichi, Ohira Akihiro, Takakusagi Satoru, Asakura Kiyotaka	4. 巻 2
2. 論文標題 Extracting the Local Electronic States of Pt Polycrystalline Films Surface under Electrochemical Conditions using Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electronic Structure	6. 最初と最後の頁 044003 ~ 044003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2516-1075/abd1ca	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 Dong Kaiyue, Hu Bing, Rashid Md Harun Al, Lu Bang, Miyabayashi Keiko, Higashi Kotaro, Uruga Tomoya, Iwasawa Yasuhiro, Kido Daiki, Takakusagi Satoru, Asakura Kiyotaka	4. 巻 22
2. 論文標題 In situ Study on Structure of a Diluted Pt/HOPG Model Catalyst System Prepared by the Two-phase Liquid Reduction Method Using a Novel BCLA/HERFD+BI-XAFS Method	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 129 ~ 137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejsnt.2024-004	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 Kim Cho Rong, Maeda Honoka, Lu Bang, Nakamura Yuto, Lin Yunli, Wakisaka Yuki, Kido Daiki, Asakura Kiyotaka, Takakusagi Satoru	4. 巻 53
2. 論文標題 Can Amine Ligands Atomically Disperse Cu Atoms on TiO <sub>2</sub> (110)? Cu Deposition on TiO <sub>2</sub> (110) Premodified with o-Anthranilic Acid	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/chemle/upad045	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 KIDO Daiki, KIMURA Masao, ASAKURA Kiyotaka	4. 巻 66
2. 論文標題 解析者の経験によらないIXAFS解析への挑戦? Constrained Thorough Search法の開発?	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 399 ~ 404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.66.399	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 -

〔学会発表〕 計32件（うち招待講演 12件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Yang Chenghao、城戸 大貴、董 凱悦、富所 聡一、和田 敬広、増田 卓也、高草木 達、朝倉 清高
2. 発表標題 in situ-PTRF-XAFSによりAu(111)上に堆積した Pd超薄膜の構造と層数の関係
3. 学会等名 日本化学会代103回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 楊 成昊、朝倉清高
2. 発表標題 Study on the Relationship between the Bond Distance of Pd Deposited on Au(111) and the Number of Deposited Layers by in situ PTRF-XAFS
3. 学会等名 学際統合物質科学研究機構(IRCCS)成果報告会・産学ワークショップ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 董 凱悦、朝倉清高
2. 発表標題 Structure Investigation on HOPG Supported Pt Nanocluster - A Model Catalyst for Fuel Cell Electrode by in-situ BCLA / HERFD + BI-XAFS
3. 学会等名 学際統合物質科学研究機構(IRCCS)成果報告会・産学ワークショップ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 林 韵立、高草木 達、朝倉 清高
2. 発表標題 A new Challenge to EXAFS analysis by Micro Reverse Monte Carlo and its Application to PTRF-EXAFS Spectrum
3. 学会等名 放射光学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 朝倉清高
2. 発表標題 触媒を照らした放射光と触媒科学を生み出す次世代光源
3. 学会等名 放射光学会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hu Bing, 轟直人, 和田山智正, 東晃太郎, 宇留賀朋哉, 岩澤康裕, 三輪 (有賀) 寛子, 高草木達, ○朝倉清高
2. 発表標題 BCLA + BI-XAFS 法による PtAu ナノ粒子研究
3. 学会等名 第25回日本XAFS討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kaiyue Dong, Bing Hu, Rashid Al Md Harun, Keiko Miyabayashi, Kotaro Higashi, Tomoya Uruga, Yasuhiro Iwasawa, Satoru Takakusagi, Kiyotaka Asakura
2. 発表標題 Structure Investigation of Pt Nanoclusters Deposited on Flat Carbon Support; A Model Catalyst for Fuel Cell Electrode by in-situ BCLA / HERFD+BI-XAFS Method
3. 学会等名 IVC22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kiyotaka Asakura and Satoru Takakusagi
2. 発表標題 PTRF-XAFS Investigation on the 3-dimensional Structure of the Single-Atom Metal Dispersed on Single Crystal Oxides
3. 学会等名 American Chemical Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 朝倉 清高、Hu Bing、轟 直人、和田山 智正、東 晃太郎、宇留賀 朋哉、岩澤 康裕、三輪(有賀) 寛子、高草木 達
2. 発表標題 アークプラズム法で HOPG 上に作成した PtAu ナノ粒子の 異常な Au-Au 結合短縮について
3. 学会等名 触媒学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kiyotaka Asakura
2. 発表標題 Anormalous Au-Au Bond Distance Contraction in PtAu Nanoparticle
3. 学会等名 11 th International Iwasawa Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 朝倉清高、三輪寛子
2. 発表標題 水素社会を目指した触媒と量子ビーム
3. 学会等名 量子ビームサイエンスフェスタ(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 城戸 大貴, 上村 洋平, 脇坂 祐輝, 三輪(有賀) 寛子, 高草木 達, 朝倉 清高
2. 発表標題 Thorough Search法による複雑な分子およびナノ材 料における EXAFSI 解析
3. 学会等名 日本表面真空学会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kaiyue Dong, Bing Hu, Bang Lu, Md Harun Al Rashid, Satoru Takakusagi, Keiko Miyabayashi, Kotaro Higashi, Tomoya Uruga, Yasuhiro Iwasawa, Kiyotaka Asakura
2. 発表標題 Structure Investigation of Pt Nanoclusters Deposited on Flat Carbon Support : A Model Catalyst for Fuel Cell Electrode by Operando BCLA / HERFD+BI-XAFS Method
3. 学会等名 XAFS 2021 Virtual (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 城戸 大貴
2. 発表標題 Constrained Thorough Search法による複雑な構造をもつ物質のEXAFS解析
3. 学会等名 日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 朝倉清高
2. 発表標題 その場観察X線吸収微細構造 (XAFS)分光法の開発と触媒動的構造解明
3. 学会等名 日本化学会第101回春期年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kaiyue Dong
2. 発表標題 The Structure Investigation of Pt Nanoclusters on a Flat Carbon Support ; a Model Catalyst for Fuel Cell Electrode by Operando BCLA+BI-XAFS Method
3. 学会等名 表面真空学会 東北北海道支部会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 城戸大貴
2. 発表標題 Constrained thorough search法を用いたEXAFS解析による PtRu合金ナノ粒子触媒の構造解明
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Bing Hu
2. 発表標題 Spontaneous Deposition of Pt on Au(111)
3. 学会等名 統合物質機構 第4回国際シンポジウム(国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 城戸大貴
2. 発表標題 Constrained thorough search法による複雑な構造のEXAFS解析
3. 学会等名 日本放射光学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kaiyue Dong
2. 発表標題 Structure Study of Protected Platinum Nanoparticles Deposited on a Flat HOPG Surface by Bent Crystal Laue Analyzer Enhanced Back-Illuminated X-ray Absorption Fine Structure (BCLA+XAFS) Method.
3. 学会等名 日本放射光学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Bing Hu
2. 発表標題 Spontaneous Deposition of Pt on Au(111)
3. 学会等名 日本放射光学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 朝倉清高
2. 発表標題 PEEM (光電子顕微鏡) を利用した生き物の観測の可能性
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第63回シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 朝倉清高
2. 発表標題 BCLA+PTRF-XAFS による表面 Pt 種の構造決定
3. 学会等名 日本XAFS研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kaiyue Dong
2. 発表標題 The Investigation of Valence State and Structure Change of Platinum Nanoparticles Deposited on a Flat HOPG by a BCLA+BI-XAFS Method
3. 学会等名 触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kaiyue DONG, Daiki KIDO, Chenghao YANG, Bing HU, Soichi TOMIDOKORO, Satoru TAKAKUSAGI, and Kiyotaka ASAKURA, Takahiro WADA
2. 発表標題 In-situ PTRF-XAFS Application for Pt Model Catalyst Structure Investigation toward ORR
3. 学会等名 日本表面真空学会 東北・北海道支部 令和5年度学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 朝倉清高
2. 発表標題 メタデータ国際標準化の動き
3. 学会等名 日本放射光学会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Kiyotaka Asakura
2. 発表標題 XAFS Analysis on Bimetallic Particle Catalysts - Old but still Challenging Targets.
3. 学会等名 TU/e-ICAT Joint International Symposium on Catalysis: Advanced Technologies for Sustainable Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 富所聡一, Kaiyue DONG, Chenghao YANG, 和田敬広, 宇尾基弘, 城戸大貴, 木村正雄, 高草木達, 朝倉清高
2. 発表標題 PTRF-XAFS による Au(111)上の Pd 薄膜の安定性に関する研究
3. 学会等名 日本XAFS討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 朝倉清高
2. 発表標題 Bent Crystal Laue Analyzer Combined with Polarization-dependence Total Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure (BCLA-PTRF-XAFS) and its Application to Electrode Surface
3. 学会等名 ACS Fall meeting
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Dong, D. Kido, C. Yang, B. Hu, S. Tomidokoro, T. Wada, S. Takakusagi, K. Asakura
2. 発表標題 In-situ PTRF-XAFS Application for Pt Model Catalyst Structure Investigation toward ORR
3. 学会等名 Q2XAFS2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Asakura
2. 発表標題 The Structure and Catalysis of Single Crystal Metal Oxides and Other Compounds: How Can We Understand Its Complexity?
3. 学会等名 The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kiyotaka Asakura
2. 発表標題 In situ X-ray Absorption Fine Structure Studies on the Metal Particles on Flat Model Surfaces under the Electrochemical Conditions
3. 学会等名 International Conference on Sustainable Energy Materials, 2023 Sapporo (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

## 〔図書〕 計2件

1. 著者名 Asakura, K.; Kondoh, H.; Tada, M.; Iwasawa, Y.,	4. 発行年 2022年
2. 出版社 IUCr	5. 総ページ数 483
3. 書名 International Tables for Crystallography I	

1. 著者名 Iwasawa, Y.; Asakura, K.; Kondoh, H.; Tada, M.,	4. 発行年 2023年
2. 出版社 IUCr	5. 総ページ数 483
3. 書名 International Tables for Crystallography I	

## 〔産業財産権〕

## 〔その他〕

<p>燃料電池白金触媒の高活性化機構  <a href="https://sites.google.com/view/20h00367new/%E3%83%9B%E3%83%BC%E3%83%A0/2023%E5%B9%B4%E5%BA%A6%E6%9C%80%E7%B5%82">https://sites.google.com/view/20h00367new/%E3%83%9B%E3%83%BC%E3%83%A0/2023%E5%B9%B4%E5%BA%A6%E6%9C%80%E7%B5%82</a>  燃料電池白金触媒の高活性化機構  <a href="https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-20H00367/">https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-20H00367/</a>  燃料電池白金触媒の高活性化機構  <a href="https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-20H00367/">https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-20H00367/</a>  本プロジェクトに関連した博士学位取得者 2名  修士学位取得者 3名  受賞 日本化学会学術賞 (朝倉清高)  日本表面真空学会論文賞 (城戸大貴・朝倉清高)</p>
--

## 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
研究 分 担 者	和田 敬広  (Wada Takahiro)  (10632317)	東京医科歯科大学・大学院医歯学総合研究科・助教   (12602)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	三輪 寛子  (Miwa Hiroko)  (90570911)	電気通信大学・燃料電池・水素イノベーション研究センター・特任准教授   (12612)	削除：2022年10月13日
研究分担者	増田 卓也  (Masuda Takuya)  (20466460)	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・グループリーダー   (82108)	削除：2022年4月1日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関