

2022 年度  
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	石川 亮
研究機関名	東京大学
所属部署名	工学系研究科
役職名	特任准教授
研究課題名	3次元・ダイナミック原子分解能電子顕微鏡法の開発
研究実施期間	2022年4月1日～2023年3月31日

### 研究成果の概要

酸化物基板に担持された貴金属ナノ粒子は、排気ガスの浄化や様々な化学合成における触媒材料として産業的に重要な物質系である。本年度は、 $\text{TiO}_2(110)$  基板に担持した Pt ナノ粒子の高温下における劣化機構を明らかにするため、原子分解能を有する電子顕微鏡法により直接観察を行い、立体構造と触媒活性の関連性を明らかにすることを目的とした。Pt ナノ触媒は、粒径や基板との結晶方位関係に加え、立体構造が触媒活性に大きな影響を与える。Pt ナノ触媒の表面・稜・頂点では、配位数や結合角がバルクとは大きく異なるため、触媒活性点になると考えられている。このような、局所領域の構造が加熱時にどのように変化するかを明らかにすることで、触媒劣化機構を明らかにすることが可能となる。室温から  $700^\circ\text{C}$  の温度領域において、電子顕微鏡中で真空加熱を行い、熱履歴による原子構造変化を追跡した。その結果、温度の上昇に伴い、 $400^\circ\text{C}$  近傍で  $\text{TiO}_2(110)$  基板と整合度の高い界面を形成することが明らかとなった。しかし、更なる温度の上昇に伴い、Pt ナノ粒子の粗大化が進むと、整合性が低下し、様々な方位関係が形成された。また、Pt の凝集による粗大化だけでなく、基板に含まれる Ti と反応し、Pt-Ti 金属間化合物となるナノ粒子の形成が原子分解能観察により初めて明らかとなった。断面方向からの観察により、Pt-Ti の形成過程では、Pt ナノ粒子が  $\text{TiO}_2$  基板に埋め込まれていく様子が観察された。Pt ナノ粒子と基板との間に元々存在していた 3 相界面が加熱により消失し、触媒活性が大幅に低下することが原子レベルでの観察により明らかとなった。このように、複数方向からの観察に基づいた 3 次元構造解析が有効であることが明らかとなった。