





新規な金属ナノ粒子の原子分解能状態解析と新たな触媒機能性の開発

京都大学 草田 康平,小林 浩和,北川 宏 九州大学 鳥山 誉亮,山本 知一,松村 晶



(左から)京都大学 草田康平,小林浩和,北川宏



(左から)九州大学山本知一,鳥山誉亮,松村晶



金属ナノ粒子はその体積に対して大きな比表面積を有 するため、反応触媒として広く使用されている.特に白 金をはじめとする白金族貴金属のナノ粒子は、様々な化 学合成や環境汚染物質の分解、燃料電池の電極反応など 多彩な反応において高い触媒活性を示す.そのため、白 金族金属ナノ粒子は、これからの持続的発展が可能な科 学文明社会に不可欠な存在の一つになっている.例えば、 Pd は燃料電池の電極触媒や排ガス浄化触媒(三元触媒) に実用されている [1][2].しかしながら、これらの用途で 使用される Pd 触媒は CO が存在すると触媒能が低下して しまうという問題を抱えている [3].すなわち、燃料電池 スタック反応で重要な役割を果たす触媒に CO が付着して 化学反応を妨げてしまい (CO による「被毒」)、燃料電池

スタックは次第に発電できなくなる. それを防ぐために は、燃料電池スタックに送り込まれる水素ガス中の CO 濃 度を10ppm(0.001%)以下に保たなければならず、燃料 電池の長時間駆動のためには CO の除去が不可欠である. Pdより原子番号で2つ前にあるRuは、表面上でCOと O2を反応させて CO2に変換する最も高い性能を有する金 属触媒であり [4], 例えば家庭用燃料電池コージェネレー ションシステム「エネファーム」において、CO 被毒を防 ぐ CO 除去触媒として使用されている. エネファームは 2009年から販売を開始してまだ7年しか経過しておら ず、短くとも 10 年以上の耐用年数を実現するには CO 除 去触媒の性能と安定性も重要である.一方,原子番号で Ru と Pd の間にある Rh も CO 酸化反応や NO_x 還元反応等 に高い活性を示すことから,最も有用な自動車の排ガス 浄化触媒(三元触媒)として使用されている [5]. しかし、 これらの白金族金属は稀少かつ高価であり、将来的にそ

の需要とともに使用量を拡大させていくことはできない. そのため、その使用量を削減する新たな代替物質の開発 や、限られた資源をより有効に活用するための機能性や 耐久性の向上など、様々な観点から貴金属ナノ粒子に関 する研究が精力的に行われている.

金属ナノ粒子を作製する方法は、トップダウン法とボ トムアップ法に大別される. トップダウン法は大きな物 質を微細加工によりナノスケールまで小さくする方法で あり,ボトムアップ法は原子や分子を組み立ててナノス ケールまで成長させていく方法である. ボトムアップ法 の一手法である液相還元法は、溶液中で金属イオンを還 元して原子を粒子状に凝集させると同時に、添加したポ リマーや界面活性剤などの保護剤によりその成長をコン トロールしてナノメートルサイズの微粒子を作製する手 法である.液相還元法では合成条件を変えることにより, 図1に示すように、立方体や八面体等に形状を制御した り[6]、ある金属粒子をコアとしてその周囲に別の金属 を被覆したコアシェル合金を作製することも可能である [7]. さらには、大きなバルク状態では互いに混合しない 元素同士が固溶した合金ナノ粒子を合成することも可能 である.筆者らは、このような特徴を有する液相還元法 を活用して、バルクでは得ることのできない構造や相を 有する様々な金属や合金のナノ粒子の合成と、それらの 新たな機能性の発現を目指した研究を進めている. Pd は 水素を多量に吸蔵することでもよく知られているが、周 期表において Pd の両隣に位置する Rh と Ag は水素を吸 蔵することはできない. 筆者らは, バルクでは 2000℃以 上の液相でさえ混和しない水と油のような合金系である Rh と Ag[8] をナノ粒子にすることで固溶することに世界

で初めて成功し, Ag と Rh が 1:1 で固溶した合金が Pd と同様に水素吸蔵能を発現することを見いだした [9]. Pd が示す水素吸蔵能はその電子構造と密接に関係している と考えられている [10][11]. すなわち, Ag と Rh の元素 が融合して新たな電子構造を造り,それぞれにない新規 の物性・機能を発現することに成功した. 筆者らは,こ の Ag-Rh 合金の成果を基に同様のコンセプトで様々なナ ノ合金粒子の創製と新たな機能性の探索を進めてきてい る. この本稿では,最近特に注力して研究を進めている Ru を含む金属ナノ粒子に関する成果を紹介する [12][13] [14].

なお、ここで紹介する研究成果の多くは、JST・戦略的 創造研究推進事業 CREST「元素戦略を基軸とする物質・ 材料の革新的機能の創出」研究領域(研究総括:玉尾皓 平京都大学名誉教授)における研究課題「元素間融合を 基軸とする新機能性物質・材料の開発」(研究代表者:北 川宏)と、それを継続発展させる同事業 ACCEL 研究課題 「元素間融合を基軸とする物質開発と応用展開」(研究代 表者:北川宏)によるものであり、その研究遂行にあたっ て文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業・ 微細構造解析プラットフォームにより九州大学超顕微解 析研究センターの電子顕微鏡研究施設を利用した。



図2に見られるように、Ru, Rh, Pd は周期表上で順 に並んでおり、これらは様々な反応の触媒として広く用



図2 周期律表と Pd, Ru の構造的性質.



図3 液相還元法による PdRu 合金ナノ粒子の合成.

いられている. この中で Rh は特に稀少な元素の一つで, 2016年10月時点で約2,600円/グラムと非常に高価で ある. 一方, Ru と Pd はそれぞれ約180円/グラム,約 2,000円/グラムと, Rh に比べると安価であり,前述の Ag-Rh 合金と同様に Pd-Ru 固溶合金ができて,周期律表 でその間にある Rh に似た性質を示すことになれば『元素 戦略』[15]の観点からも有用である. しかし, Ru と Pd は,安定な結晶構造がそれぞれ最密六方格子(*hcp*)と面 心立方格子(*fcc*)と異なっており,それらの2元合金系 平衡状態図は包晶系で,1000℃以上の高温まで Ru リッ チの *hcp* 相と Pd リッチの *fcc* 相の2 相領域が広がってお り [10],広い組成範囲で固溶合金を創製することはでき ていなかった.

そこで、筆者らは液相還元法によって、保護剤 に poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)(PVP)を、還元剤に triethylene glycolを使用して Pd-Ru 合金ナノ粒子の作製 に取り組んだ [13]. 図3に示すように、金属組成を調整 した Pd 塩と Ru 塩の混合水溶液を、加熱した還元剤溶液 にゆっくりと加えることによりナノ粒子は生成される. 一般に、それぞれの金属イオンは異なる還元ポテンシャ ルを有しており、Pd イオンは Ru イオンに比べて容易に 還元される.そのため穏やかな反応条件では、その還元 速度の違いによって固溶状態を得ることはできない.筆 者らは両イオンが十分早く還元される条件として、両金 属イオンの還元速度の差をほぼ無くすよう努めた.

図4は、Pd:Ru = 1:1の組成で得られたナノ粒子の 高分解能TEM像である. 粒径が約10nmのナノ粒子となっ ているが、その内部はさらに細かなグレインに分かれて いる.内部の原子構造をよく見ると、fccの{111}面の ABC 積層を示す領域や hcp に対応する2面周期の積層の 領域が確認され、両構造がナノスケールで混在している. 還元反応によってまずこのような2nm程度のfccとhcp の結晶子が生成して、それらが集合してナノ粒子になっ ているものと考えられる.

図5 に, Pd_{0.5}Ru_{0.5} 組成のナノ粒子の HAADF-STEM 像 と XEDS による元素マップを示す.**図**5 (b) (c) (d) の Pd と Ru の固有 X 線による元素マッピングでは,多少の 局所的な濃淡が見られるが両元素ともに粒子内の全域に



図4 Pd_{0.5}Ru_{0.5} 合金ナノ粒子の高分解能電子顕微鏡像.

存在していることがわかる.詳しく元素の分布を調べる ために、図5(e)の粒子について、白矢印で示す範囲に 沿って線分析を行った結果を図5(f)に示す. PdとRu の強度プロファイルがほぼ一致して、粒子の内部におい て半円の円弧状を描いている. 円弧状のプロファイルは 電子線入射方向での粒子の厚さ変化を反映しており、図5 (f) は Pd と Ru が粒子内部でほぼ同じ割合で固溶した状 態にあることを明確に示している.図5(f)の縦軸に着 目すると、固有 X 線シグナルが最大で 100 カウント程度 得ることができており、プロファイルの信号ノイズによ る強度変動が小さく抑えられている.九州大学は. 電子 顕微鏡メーカーに強く働きかけて世界に先駆けて有感面 積 100mm²の透過電子顕微鏡用の XEDS 検出器を開発し [16], 収差補正高分解能電子顕微鏡に搭載した. これに よって TEM-XEDS の信号検出感度が従来の標準と比べて 5倍程度も向上し、このようなナノ粒子の局所組成に関す る定量解析の可能性が大きく拓かれた. 100mm²クラス の高感度 XEDS 検出器は昨今急速に普及してきているが、 ナノテクノロジー・プラットフォーム事業によって,研 究の早い段階から世界に類がない最先端の装置を活用で きたことが、研究を加速して世界を先導する成果を生み 出す原動力になった.

図7に、様々なPdとRuの混合比で得られたナノ粒子のHAADF-STEM像と元素マッピングを示す.PdあるいはRuの組成が10 at%に希薄になっても両元素ともに粒子形状に対応したマッピングが得られており、広い組成範囲にわたってPdとRuがほぼ均質に固溶した合金ナノ粒子が得られている.HAADF-STEM像では、粒子の外形がPdリッチ側では多面体的であるのに対して、Ruリッチ側は金平糖のような細かな表面凹凸をもつ形状に変化している.これは、次に示すように、結晶構造がPdリッチ側ではfcc構造が、Ruリッチ側ではhcp構造がそれぞれ支配的になることによる.

図8(a)に、得られた Pd_{1x}Ru_x ナノ粒子の粉末 X 線回 折プロファイルを示す.純 Pd から 30 at%Ru までは、*fcc* のパターンを示しているのに対して、Ru 組成が 70 at% 以上になると *hcp* のパターンに変化しており、等組成の 50 at% では両方が重なったのプロファイルが得られてい る.この結果は、先に示した図4の高分解能 TEM 像の観 察結果や、図7 で見られたナノ粒子の外形変化とよく対 応している.これらの X 線回折プロファイルのリートベ ルト解析から求めた結晶の格子定数を図8(b)に示す. *fcc* と *hcp* はともに最密充填構造であり、*fcc* の格子定数 は *hcp* の a 軸の長さの√2倍と対比較できる.図8(b)



図 5 Pd_{0.5}Ru_{0.5} 合金ナノ粒子の状態観察. (a) HAADF-STEM 像, (b) Pd-L 線のマッピング, (c) Ru-L 線のマッピング, (d) Pd-L と Pd-L の重ね合わせ, (e) 線分析, (f) Pd-L と Pd-L の強度プロファイル.



図6 本研究で活用した収差補正高分解能走査・透過電子顕微鏡.JEM-ARM200F(左) とACCELARM(右).JEM-ARM200Fは、有感面積が100mm²の大口径シリコンドリ フトX線検出器を世界で初めて搭載した.ACCELARMは高次の球面収差まで補正す る新しい補正器を搭載した1号機であり、30,60,80,120,200kVで収差補正が なされており、観察対象に合わせて加速電圧を設定して高分解能観察・解析が可能で ある.また上記の大口径SDDを2機搭載している.一連の研究成果を眺めて見ると、 この5年間で原子構造・状態解析の精度が格段に向上していることに気づかされる.

が示すように、PdとRuの組成比とともに格子定数がほ ぼ線形に変化しており、いわゆるベガード則(Vegard's law)が成立している.このことからも、全組成にわたっ てPdとRuが原子レベルで固溶した合金相が形成してい ることが明らかとなった.

このようにして得られた Pd-Ru 合金のナノ粒子の触媒 としての可能性であるが、図9に、 γ -Al₂O₃に担持した Pd_{0.5}Ru_{0.5} 合金のナノ粒子による CO 酸化反応転換率の温 度依存性を、関連する他のナノ粒子と比較して示す. CO から CO₂ への転換率が 50% となる温度 T_{50} を比較すると、 Pd ナノ粒子が 195°C, Ru ナノ粒子ならびに Rh ナノ粒子, さらに Pd ナノ粒子と Ru ナノ粒子を 1:1 の割合で物理的 に混合した場合がそれぞれ 165°Cである.一方,これら に対し, Pd_{0.5}Ru_{0.5} 合金の T_{50} は 125°Cとこの中で最も低 い.すなわち,CO酸化反応の触媒として広く用いられて いる Ru ナノ粒子や Rh ナノ粒子よりも T_{50} が 40°Cも低く, Pd_{0.5}Ru_{0.5} 固溶合金は非常に高い活性を有することが明ら かになった.Ru ナノ粒子と Pd ナノ粒子の物理混合と比 べて高い触媒活性を示すことから,Pd と Ru が原子レベ ルで固溶したことにより電子状態が大きく変化している



図7 様々な組成の Pd_{1-x}Ru_x 合金ナノ粒子の HAADF-STEM 像と元素マッピング. (a) Pd_{0.9}Ru_{0.1}, (b) Pd_{0.7}Ru_{0.3}, (c) Pd_{0.3}Ru_{0.7}, (d) Pd_{0.1}Ru_{0.9}.



図8 様々な組成の Pd_{1-x}Ru_x 合金ナノ粒子の粉末 X 線回折プロファイル(a) と格子定数(b) [13].



図9 γ-Al₂O₃に担持したナノ粒子のCO転換率の温度依存性[13]. ● Pd₀₅Ru₀₅合金, ×純 Ru, ■純 Rh, ▼純 Pd, ▲純 Ru と純 Pd の物理混合.

ことが示唆される.

先に述べたように、稀少で高価な Rh は NO_x 還元反応 等にも高い活性を示すことから、有力な自動車の排ガス 浄化触媒(三元触媒)として使用されている.上記のナ ノ粒子を触媒として NO_x 還元反応についても作用させた ところ、Pd_{0.5}Ru_{0.5} 合金ナノ粒子は Rh ナノ粒子と同等か それより優れた活性を示した [14].併せて、第一原理計 算により電子状態を解析したところ、Pd_{0.5}Ru_{0.5} 合金のそ れは純 Pd や純 Ru の場合とは大きく異なり、Rh に似た状 態密度を有していることが明らかとなった [14].すなわ ち、原子番号で2つ隣りの Pd と Ru を原子レベルで融合 させたことによって、その間にある Rh と同様な電子状態 が人工的に作り出されたことになる.

ここで作り出された Pd-Ru 固溶状態は, もちろん非平 衡状態であるために構造的な安定性は高くない. 本研究 結果でもってすぐに Pd-Ru 合金ナノ粒子で Rh を代替えす ることはできない. しかし, このような元素間の融合で 新たな機能が創出できることが実験だけでなく理論も含 めて具体的に示されたことは, 今後の研究の指針を明確 に与えるものとして非常に大きな意義を有する. 筆者ら は, この成果を基に, さらに第3元素の添加などにより 安定な Pd-Ru 固溶合金の創出や新たな機能の発現を目指 して, 元素間融合による材料実用化の可能性を明らかに する研究を展開している.



Ru ナノ粒子は,先に述べたように CO 酸化触媒能に優れており,燃料電池などにおいて CO 除去触媒として使用されているとともに,水蒸気改質反応や炭化水素の水

素化反応などにおいても有用な触媒である[17]. これら の反応は触媒粒子の表面で生じているため,表面状態は 触媒活性を左右する重要な因子の一つである. すなわち, 粒子のサイズだけでなく形状なども制御して活性な結晶 面を多く露出させることによって,触媒活性を高めると ともに貴金属の使用量の削減や耐久性の向上にも繋げる ことが期待できる. ここでは,Ruの結晶構造を制御して 触媒能を向上させることに成功した例[12]を紹介する.

金属 Ru の結晶構造は前節で述べたように hcp が安定で ある. 我々は化学的還元法による Ru ナノ粒子の生成にお いて,使用する金属前駆体と還元剤の種類を変えること によってその結晶構造を制御することに成功した. すな わち, Ru(acac)₃を金属前駆体, triethylene glycolを還元 剤として使用すると fcc 構造を有する Ru ナノ粒子が,そ れらに RuCl₃•nH₂O と ethylene glycolを使用すると従来 の hcp 構造の Ru ナノ粒子が作製できる. この新規の fcc 構造は準安定相であるが,温度可変粉末 X 線回折を行っ たところ,図 10 で示すように 450℃でも fcc 構造は保持 されており,比較的安定な構造であることが明らかとなっ た.

このようにして作り分けられた fcc 構造と hcp 構造の Ru ナノ粒子を高分解能電子顕微鏡で観察した例を図 11 に示す. hcp の粒子は単結晶状態で,外形は hcp の [001] 方向に成長した樽状を呈している.一方,fcc のナノ粒子 は,他の貴金属ナノ粒子でもよく観察される多重双晶を 含む 10 面体形状をしている.このほかに,20 面体形状 をした fcc ナノ粒子もよく観察されている.図12 は,観 察中の試料ドリフトの影響を抑えて撮影した fcc 構造を有 する粒子の原子分解能 STEM-HAADF 像である.得られた STEM-HAADF 像は,表面が {111} 面のみで覆われた多重 双晶の正 20 面体を仮定した原子配列の投影モデルとほぼ 一致している.このように最新の試料ドリフト補正法に



図 10 fcc-Ru ナノ粒子の各温度における X 線回折プロファイル [12].



図 11 *hcp*-Ru ナノ粒子(a)と *fcc*-Ru ナノ粒子(b)の高分解能電子顕微鏡像 [12] と原子モデル.



図 12 fcc-Ru ナノ粒子の HAADF-STEM 原子分解能像(左)と正 20 面体粒子モデル(右).



図 13 hcp-Ru ナノ粒子と fcc-Ru ナノ粒子の CO 酸化転換率の T₅₀ の平均粒径依存性 [12].

よって,高い分解能で非常に細かな原子配列を直接明ら かにすることができる.

fcc 構造と従来の hcp 構造の Ru ナノ粒子を γ-Al₂O₃ に 担持して、それぞれの CO 酸化触媒能を評価した結果を 図13に示す.ここでは、50%のCOがCO2へと変換さ れる温度 T₅₀を粒子の平均サイズに対してプロットしてい る. 触媒活性が高いほど、より低い温度で反応が進むの で T₅₀の値も低下する.通常の hcp 構造の粒子では,粒 径が大きくなるにつれて T₅₀ は上昇しており活性が低下し ている.これは、サイズの増加と共に比表面積が減少し ていることによると理解できる.一方,新規のfcc構造の 粒子では粒径が大きくなるにつれて逆に活性が高くなる という,極めて特異な傾向を示している. 粒径 3nm 以上 の*fcc*-Ruは 2nm の*hcp*-Ruよりも高い活性を有している. 図11,図12に見られたように、結晶構造の違いにより 表面に露出している結晶面が異なることが触媒活性に影 響を与えていることが考えられるが、それだけでは一般 とは逆のサイズ依存性は説明できない. 格子欠陥構造や 粒子形状がサイズによって変わっている可能性も含めて. さらに詳しい電子顕微鏡観察による構造・状態解析と第 一原理計算による理論検討などを現在進めている.

このように,新たに合成に成功した*fcc*-Ruのナノ粒子 は従来の金属ナノ粒子にない特異な性質と既存性能を凌 ぐ高い触媒活性を示しており,それらの原理解明に根ざ した更なる研究展開により画期的な触媒材料の実用化が 大きく期待される.



本稿では、筆者らが主としてJST-CREST、JST-ACCEL により展開している、新規ナノ粒子の合成とその新たな 機能性の開発に関する研究成果の一部を紹介した.これ

らの成果を得るにあたって, 収差補正機能を有する最先 端の原子分解能走査・透過電子顕微鏡による構造・状態 解析は非常に重要な役割を演じている.物質の機能発現 機構の理解のために、最近では第一原理計算による理論 解析が盛んに行われているが、研究対象とする物質の精 緻な構造・状態の知見なくして正確で信頼性の高い理論 計算は成立しない.特にここで紹介したナノメートルサ イズの金属粒子については、現在では丸ごと第一原理 計算が可能になってきており[18],ますます電子顕微 鏡解析の重要性が高まっている. 平成 25 年度に九州大 学に設置された、収差補正電子顕微鏡 JEM-ARM200F ACCELARM (図6右)は、新規開発の球面収差補正器を 内蔵した最先端装置であり、30~200kVの広い加速電 圧での原子分解能解析を可能にした. それによって, ナ ノ粒子も含めて様々物質・材料について、これまでにな い高い精度の構造・状態解析の可能性を切り拓いている. そのため、筆者らのグループの他にも国内外の大学・企 業によるナノ粒子に関する利用課題がここで実施されて いる. このように、ナノテクノロジープラットフォーム 事業は、従来にない最先端の解析研究を、必要としてい る様々な研究分野に速やかに波及させて新たな先端研究 の展開を可能にしかつ強力に加速しており、もはや我が 国の最先端研究の発展になくてはならない研究インフラ である.



- L. Xiao, L. Zhuang, Y. Liu, J. Lu, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 602, (2009).
- [2] M. A. Newton, C. Belver-Coldeira, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, *Nat. Mater.*, 6, 528, (2007).
- [3] N. E. Schultz, B. E. Gherman, C. J. Cramer, D. G. J.

Truhlar, Phys. Chem. B, 110, 24030, (2006).

- [4] M. Bowker, Chem. Soc. Rev., 37, 2204, (2008).
- [5] M. E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, J. Y. Park, Y. Li, H. Bluhm, K. M. Bratlie, T. Zhang, G. A. Somorjai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8893, (2008).
- [6] Y. Xiong, Y. Xia, Adv, Mater., 19, 3385, (2007).
- [7] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.*, 108, 845, (2008).
- T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian,
 L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams; ASM* International: Materials Park, OH, (1996).
- [9] K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15896, (2010).
- [10] D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, E. N. Economou, L. L. Boyer, *Phys. Rev. B*, **17**, 141, (1978).
- [11] A. K. M. Fazle Kibria, Y. Sakamoto, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25, 853, (2000).
- [12] K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, N., Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota, H. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc., 135, 5493, (2013).

- [13] K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 1864, (2014).
- [14] K. Sato, H. Tomonaga, T. Yamamoto, S. Matsumura,
 N. D. B. Zulkifli, T. Ishimoto, M. Koyama, K. Kusada,
 H. Kobayashi, H. Kitagawa, K. Nagaoka, *Scientific Reports*, 6, 28265, (2016).
- [15] E. Nakamura, K. Sato, Nat. Mater., 10, 158 (2011).
- [16] I. Ohnishi, E. Okunishi, K. Yamazaki, N. Aota, K. Miyatake, M. Nakanishi, Y. Ohkuma, Y. Kondo, K. Yasunaga, S. Toh, S. Matsumura, *Microsc. Microanal.*, **17** (Suppl.2), 22, (2011).
- [17] H. C. Lee, Y. Potapova, D. Lee, *J. Power Sources*, 216, 256, (2012).
- [18] T. Ishimoto, M. Koyama, J. Phys. Chem. Lett., 7, 736, (2016).

(京都大学大学院理学研究科化学専攻 草田康平)



【お問い合わせ】 微細構造解析プラットフォーム 九州大学 超顕微解析研究センター ☎ 092 - 802 - 3489 E-mail nano_hvem@hvem.kyushu-u.ac.jp

ホームページ http://nanoplat.hvem.kyushu-u.ac.jp/