

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02743

研究課題名（和文）能動変調型・環境TEMによる『純』反応ダイナミクスのオペランド観察技術の開発

研究課題名（英文）Development of Active-modulation Environmental TEM technique for Operando Observations of "Pure" Dynamics of Chemical Reactions

研究代表者

川崎 忠寛 (Kawasaki, Tadahiro)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・主任研究員

研究者番号：10372533

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、電子顕微鏡その場観察において、これまで原理的に避けられなかった電子線照射の影響を除去し、反応現象そのものによって起こる純粋な変化・挙動を直接に観察できる“能動変調型・環境電子顕微鏡”の新規開発検討を実施した。さらに、それを用いてガス雰囲気下での貴金属ナノ粒子触媒の原子レベル反応場の直視定量解析や、リチウムイオン電池、燃料電池など電解液中での電池反応の定量的な現象解析への応用を試行し、広く普及しうる革新的手法を確立を指向した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で確立を指向した技術を応用することで、触媒や電池反応の挙動の観察結果を、電子線の効果を考慮することなくそのまま議論することが可能となる。それによって、例えば、単一粒子ごとの触媒活性を定量化し、構造との因果関係を明らかにしたり、電池電極表面でのデンドライト核生成や成長と電極構造との関係性を定量的に解明できる。これらの知見は各種材料の性能向上や新機能発現のための設計指針を示すものとなる。さらに本手法は様々な環境変調に応用可能であり、多岐に渡る機能性材料で『純粋』な解析が実現できるという広範な波及効果が期待される。それは学术界のみならず産業界にも大きく貢献するものと言える。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the development of a new "active modulation type environmental electron microscope" that can directly observe pure changes and behaviors caused by the reaction phenomena themselves by eliminating the effects of electron irradiation, which has been unavoidable in principle in in-situ electron microscopic observation.

The research group investigated the development of a new "active modulation type environmental electron microscope" that can directly observe pure changes and behaviors caused by reaction phenomena themselves, eliminating the effects of electron irradiation that have been unavoidable in principle. Furthermore, we tried to apply it to direct quantitative analysis of the atomic-level reaction field of noble metal nanoparticle catalysts in a gas atmosphere and quantitative analysis of battery reactions in electrolyte solutions for lithium-ion batteries and fuel cells, aiming to establish an innovative method that can be widely used.

研究分野：電子顕微鏡学

キーワード：電子顕微鏡 ダイナミクス オペランド 環境制御 その場観察

1. 研究開始当初の背景

近年の世界に於ける喫緊の課題として、環境問題・エネルギー問題が挙げられる。これらを解決するために、様々な環境浄化触媒の開発、高性能な蓄電池、燃料電池の開発などが大型の国家プロジェクトとして強力に推進されている。このような先進材料開発において、反応機構を理解すること、性能向上・劣化のメカニズムを解明することは、開発指針を直接明示しうる極めて重要な研究と言える。上述した触媒反応や電池反応は、いずれも材料の表面や界面のナノサイズ、原子サイズの局所領域での反応プロセスが全体の性能を左右すると言っても過言ではない。このため、その解析に際しては「**原子レベルの空間分解能**」を持ち、かつガス中・液中など「**材料の実働環境下での観察**」が可能であることが肝要となる。

それが実現できるのが「環境電子顕微鏡」技術であり、ガス中での触媒反応[1]や電解液中での電池反応[2]など多くの応用研究がなされている。申請者もこれまで、大気圧ガス雰囲気での触媒反応や、液体中での微粒子挙動の直視観察が可能な“**環境セル電子顕微鏡システム**”を開発して、金ナノ触媒の反応サイトの可視化を世界初で成功させる（下図 1、業績[2,3,9]等）などの成果を挙げている。これらは科研費を含めた種々の研究予算（後述のこれまで受けた研究費[1, 3, 4, 5, 8]等）の援助を受け推進してきたものである。

しかしながら、上記研究を実施する中で、電顕観察時に照射される**電子線が触媒反応に影響を及ぼす**こと（ガス分子・液分子の分解やイオン化など[3]）が原理的に避けられず、観察結果から“**純粋な**”**反応のみの物性解析**を行うのは非常に困難であることが明らかとなってきた。そこで申請者は、**反応と像観察とを時間的に分離し交互に行う**ことで上記の問題を解決できる事を着想した。例えばガス中反応の場合、まず、電子線を照射しない状態で反応ガスをパルス的に試料に導入し反応を起こす。次に無ガス時に電子線を当て像を撮影する。これを高速に繰り返すことで、**ストロボ撮影のように反応による構造変化を動的に捉えることができるはずだ**と考えた。このように、**電子線と試料環境の両方に能動的な変調を加え**、同期して像撮影する新たな観察手法を“**能動変調型・環境電子顕微鏡法**”と名付け、その要素技術開発と各種化学反応解析への応用を推進している。先行研究（基盤研究（C）；H25～27年度）では要素開発の一部（電子線のパルス化装置）に着手して図 1 に示す成果を挙げている。本心聖火台では、これを拡張してシステム化し、ガス中や電解液中の電池反応等のその場観察に応用することを目指す。

[1] S. Takeda et al., *Microscopy* **62** (2013) 193

[3] P. Abellan et al., *Nano Lett.* **14** (2014) 1293

[2] M. Holtz et al., *Nano Lett.* **14** (2014) 1453

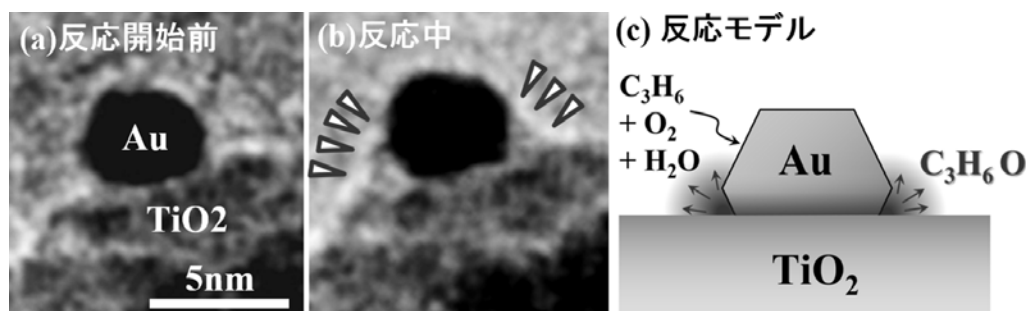


図 1. 反応中の金ナノ触媒の電子顕微鏡像と解明された反応モデル

(a) 反応前の表面はクリーンだが

(b) 反応中には矢印部に反応生成物が生成していることから

(c) モデル図のように金と基板の界面周囲が反応場所と判明した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、『電子顕微鏡**その場観察**において、これまで原理的に避けられなかった**電子線照射**の影響を除去し、**反応現象そのもの**によって起こる**純粋な変化・挙動**を直接に観察できる**“能動変調型・環境電子顕微鏡”**を新規開発すること。および、それを用いてガス雰囲気下での貴金属ナノ粒子触媒の**原子レベル反応場の直視定量解析**や、リチウムイオン電池、燃料電池など電解液中での**電池反応の定量的な現象解析**を行い、**反応メカニズムを解明**すること』であり、広く普及しうる革新的手法を確立すると共に、ナノ構造物性における新知見を得ることを目指す。

3. 研究の方法

(1) 申請者が考案した“能動変調型・環境電子顕微鏡”の**要素技術開発、システム化**を実施する。

本技術は、下図 2 のように①ガス導入を止めた状態で電子線を照射して像撮影し、②電子線 OFF 時にガス導入することで触媒反応を起こさせる。この①と②を交互に高速に繰り返すことで、電子線の影響を受けていない『純粋な』触媒反応情報を得ることが出来る手法である。電池反応の観察に応用する場合には、ガスの ON/OFF に替わって、正負極に印加する電圧の ON/OFF を交互に行う。

(2) **最初の応用研究**として、これまで経験のある**金ナノ粒子触媒の反応挙動**を解析する。触媒反応によって生じる表面・界面の原子構造の変化、生成物の発生場・発生量を原子レベルで定量的に解像・計測する。これを様々な条件下（ガス圧、微粒子サイズ、担体種類など）で実施することで**高活性の構造的因子**を見いだす。さらに、通常の電子線照射下での実験結果と比較することで、本提案の能動変調機能の有効性を評価する。

(3) 開発手法を、燃料電池触媒、Li イオン電池をはじめとした種々2 次電池の**電解液中の反応解析**に応用展開する。上述の通り、その場合には**電極への印加電圧に変調**を加えながら、電圧 OFF 時に像観察することで、電子線の影響と電池反応とを切り離れた解析が実現できる。これにより、**電極材料の溶解・析出挙動、膨張や収縮**などのナノサイズ変化を可視化・定量化し、反応状態（印加電圧・発生電流）との相関を見いだすことで、**劣化機構や性能向上因子**を特定する。

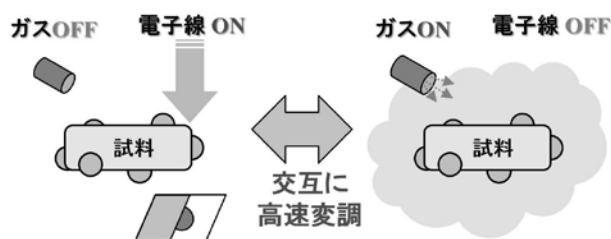


図 2. 能動変調型・環境 TEM 法の概念図

電子線照射とガス反応を、別々に交互に実施することで、両方の効果が混在しない状態で動的な観察が可能になる。

4. 研究成果

●能動変調型・環境電子顕微鏡の要素技術開発検討

電子線照射と環境変調をそれぞれ制御する機能を有する電子顕微鏡装置を創出するため、図 3 の模式図に示す 4 つの要素技術を開発してベースの TEM 装置(日立ハイテク H9500)に組み込むことを検討した。

① 電子線をパルス化して試料照射できる“パルス電子銃”

TEM の収束絞り部分を改造し、平板電極に高電圧（～1kV）を印加して電子線を偏向できる機構を検討した。これに電圧供給する高電圧源は下記④のコンピュータで同期変調できる機構とする。目標性能は想定している時間分解能が得られるよう最小パルス幅 1m 秒、最大周波数 100Hz とし、理論計算を行った。

② 反応ガスをパルス状に噴射する“パルスガス導入機構”

ガスをパルス状に試料に導入するため、ガス導入用試料ホルダを開発した。TEM用の試料ホルダ内部にガスの導入/排出機構を具備し、ガス中その場観察が可能であることを実験的に検証し、その機能を確認した。ガスのパルス化については、バルブにより発生する振動が大きく目標とした時間分解能で稼働させるのは困難であることが判明した。

③ 試料の高速温度変調および液体導入ができる“MEMSチップ試料ホルダ”

触媒反応では温度制御も重要なポイントである。ガス導入と同期して電子線 ON 時には加熱を OFF に、電子線が OFF になった際に加熱 ON にする。このため、試料の高速加熱(100°C/ms 以上)と冷却を切り替えられる試料ホルダを開発する。SiN 膜に通電加熱用の微細配線を MEMS 技術でパターンニングした熱容量の小さい試料支持膜を取り付けられる機構とする。また、電池反応観察にも利用できるよう、液体の導入機構も併せて具備した構造を検討した。

④ 上記の各要素と動画撮影用のカメラを制御する“同期制御システム”

制御システムは装置メーカーの協力を仰ぎながら申請者が独自に開発する。汎用アプリケーション (LabView 等) をベースに、各部のタイミングを調整しながら制御できるソフトウェアを検討した。

●能動変調型・環境電子顕微鏡のシステム化

前述の要素技術を組み合わせ、以下の要領で同期変調しながら像撮影できるように装置全体のシステム化を検討した。

図 4 に示すように電子線、ガス

(必要ならば試料加熱)、撮像の3つを、各々タイミングをずらして ON/OFF する。一例として、

ガス反応により粒径が肥大化する触媒材料を想定した場合、電子線 OFF・ガス ON の時だけ粒が成長し、その際には電子線の影響を受けていない。一方で電子線 ON・ガス OFF 時は、粒子に変化がなく定常状態で撮像 ON (TEM 像記録) となる。この一連の画像を観ると粒子が徐々に肥大化していく様子を動画像として得ることが可能となるはずである。この例は不可逆な構造変化の場合だが、可逆的な反応挙動に適用する場合は各々の変調タイミングをずらすことで変形過程を動的に記録することが出来るものと分った。

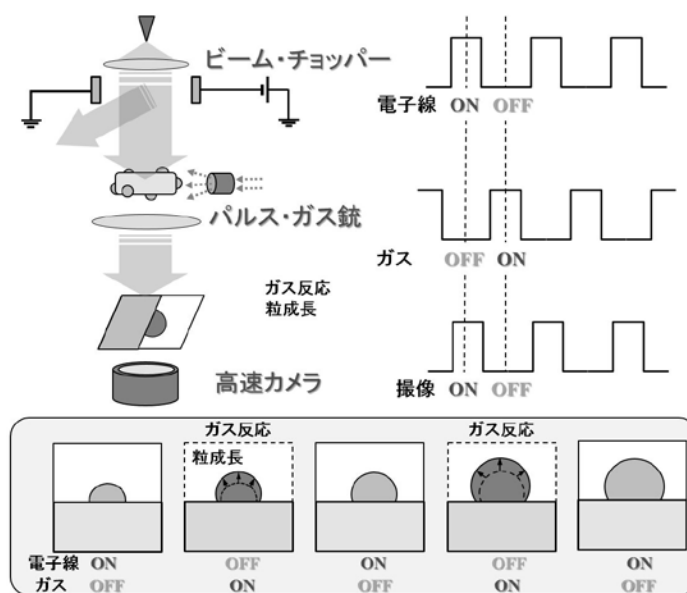


図 4. 能動変調型・環境 TEM の駆動モード

●能動変調型・環境電子顕微鏡による貴金属ナノ粒子触媒反応その場観察

開発装置の応用研究として、まずガス中での触媒反応のその場観察を行った。触媒試料には、図 5 に示すような酸化チタン基板上に固定された金ナノ粒子を用いた。導入ガスはプロピレン、酸素、水素の混合気体で、触媒による選択酸化反応が起こる。ガス雰囲気下での観察により、反

応過程での金の表面・金／酸化チタン界面の構造変化、および反応生成物（プロピレンオキシド；PO）の発生箇所を解析した。ここで得られる知見は化学実験のように多量の触媒の平均情報ではなく、単一粒子ごと測定された触媒活性に相当するもので、粒子サイズ・表面構造・担体との接合状態などとの相関を明らかにした。

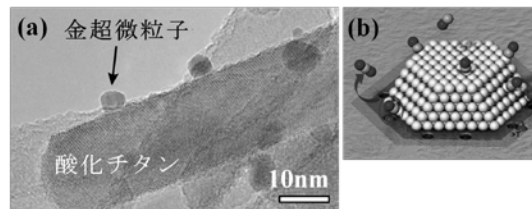


図 5. 金ナノ粒子触媒の(a)構造と(b)モデル図

●燃料電池・2次電池反応のその場観察への応用

更なる応用として、燃料電池 Pt 触媒の液中(酸)での現象解析や、リチウムイオン電池・リチウム空気電池の反応中その場観察への展開を検討した。これらは図 6 のように液中での反応観察となるため、液体封入+電圧印加が可能な試料ホルダが必要となる。これは前述した MEMS チップ試料ホルダで実施できるよう開発段階から機能を具備させておく。電池反応の電圧制御はポテンショ／ガルバナスタットを用いてサイクリックボルタンメトリ計測を行った。ここでは特に電池性能の劣化原因と考えられている、活物質粒子の肥大化や溶解、構造破壊が起こる状況を動的に直視観察した。その挙動と反応状態との相関を見いだすことで劣化機構や性能向上因子を検討した。

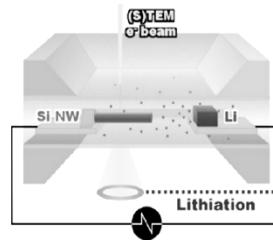


図 6. 電解液中の電池反応観察の模式図 (リチウムイオン電池の場合)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Matsutani Takaomi, Murano Masanori, Kawasaki Tadahiro | 4. 巻 344 |
| 2. 論文標題 Surface modification of triacetylcellulose by low-energy nitrogen ions for diaphragm of environmental cell transmission electron microscope | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology | 6. 最初と最後の頁 58～61 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.surfcoat.2018.02.092 | 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 Murano Masanori, Matsutani Takaomi, Kawasaki Tadahiro | 4. 巻 158 |
| 2. 論文標題 Effect of pulse parameter change on a-SiCN diaphragms for environmental cells fabricated by magnetic-field- and pulsed-plasma-enhanced chemical vapor deposition | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Vacuum | 6. 最初と最後の頁 60-64 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.vacuum.2019.03.043 | 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 佐々木祐生、川崎忠寛 | 4. 巻 57 |
| 2. 論文標題 グラフェンサンドイッチによる超高圧雰囲気電子顕微鏡観察法 | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 まてりあ | 6. 最初と最後の頁 610-610 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/materia.57.610 | 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 Takaomi Matsutani, Masanori Murano, Tadahiro Kawasaki | 4. 巻 344 |
| 2. 論文標題 Surface modification of triacetylcellulose by low-energy nitrogen ions for | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Surface & Coatings Technology | 6. 最初と最後の頁 58-61 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.surfcoat.2018.02.092 | 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9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 川崎忠寛 |
| 2. 発表標題 環境電子顕微鏡による液中ガス中その場観察 |
| 3. 学会等名 JFEスチール講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 川崎忠寛、吉田竜視、加藤丈晴、野間口恒典、本村俊一、西中健一、揚村寿英、富田正弘、生田孝 |
| 2. 発表標題 汎用SEM用の電界型収差補正器の開発 |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tadahiro Kawasaki, Ryuji Yoshida, Takeharu Kato ¹ , Tsunenori Nomaguchi, Shunichi Motomura, Kenichi Nishinaka, Toshihide Agemura, Masahiro Tomita, and Takashi Ikuta |
| 2. 発表標題 Spherical Aberration Correction for SEMs with Electrostatic-type compact Cs-corrector |
| 3. 学会等名 Microscopy & Microanalysis 2018 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shinya Nagashima, Toshihiro Ikai, Yuki Sasaki, Kaname Yoshida, Tadahiro Kawasaki, Tatsuya Hatanaka, Hisao Kato, Keisuke Kishita |
| 2. 発表標題 Atomic-level Observation of Platinum Dissolution and Reprecipitation Using Liquid Electrochemical TEM |
| 3. 学会等名 Microscopy & Microanalysis 2018 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 T. Kawasaki, Y. Sasaki, M. Saitoh, A. Kuwabara, Y. Ukyo, Y. Ikuhara |
| 2. 発表標題 Operando TEM Observations of Zn Electrodeposition Reaction with Liquid ETEM |
| 3. 学会等名 International Congress on Microscopy (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Y. Sasaki, T. Kawasaki, M. Koshino, C. Sato, and K. Suenaga |
| 2. 発表標題 In-situ observation of individual Ferritin molecules in Graphene sandwiched structure |
| 3. 学会等名 Microscopy & Microanalysis 2017 (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 川崎忠寛 |
| 2. 発表標題 環境電子顕微鏡による金ナノ粒子触媒の反応サイト可視化 |
| 3. 学会等名 JACI 先端科学・材料技術部会 高選択性反応分科会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yuki Sasaki, Tadairo Kawasaki, Masanori Koshino, Chikara Sato, and Kazutomo Suenaga |
| 2. 発表標題 In-situ observation of ferritin in graphene sandwiched structure |
| 3. 学会等名 ICMaSS2017 (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 川崎忠寛, 佐々木祐生, 西藤哲史, 桑原彰秀, 右京良雄, 幾原雄一 |
| 2. 発表標題 環境電子顕微鏡による亜鉛電析反応その場観察 |
| 3. 学会等名 第58回 電池討論会 |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計3件

| | |
|---------------------|------------------|
| 1. 著者名 川崎忠寛、他 | 4. 発行年 2019年 |
| 2. 出版社 エヌ・ティー・エス | 5. 総ページ数 1095 |
| 3. 書名 最新実用真空技術総覧 | |

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 T. Kawasaki, et al. | 4. 発行年 2018年 |
| 2. 出版社 Springer | 5. 総ページ数 853 |
| 3. 書名 Compendium of Surface and Interface Analysis | |

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 Tadahiro Kawasaki | 4. 発行年 2018年 |
| 2. 出版社 Springer Singapore | 5. 総ページ数 853 |
| 3. 書名 Compendium of Surface and Interface Analysis | |

〔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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|

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 |
|---------|---------|