

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 4 月 30 日現在

機関番号：13901  
 研究種目：挑戦的研究（萌芽）  
 研究期間：2019～2020  
 課題番号：19K22102  
 研究課題名（和文）質量分析機 - 反応科学TEMによる新しい原子レベル触媒反応オペランド測定法の開発  
  
 研究課題名（英文）Development of novel operando catalytic reaction measurement system by atomic-level TEM observation and mass spectroscopy  
  
 研究代表者  
 武藤 俊介（MUTO, Shunsuke）  
  
 名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授  
  
 研究者番号：20209985  
 交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、ガス化学反応をリアルタイム原子レベル観察でその場観察すると同時に反応に關与する供給ガス及び生成ガスを検出する新たなオペランド測定システムを構築し、反応活性点の特定とそのダイナミクスの解明を目指すものである。  
 反応科学超高圧電子顕微鏡のガス環境セル排気ラインに四重極質量分析計およびガスクロマトグラフシステムを設置した。具体的応用事例として、自動車排気ガス浄化でも困難とされている窒素酸化物還元のためのモデル触媒であるZrO<sub>2</sub>担持Rh微粒子を用い、温度上昇に伴う微粒子表面の原子分解能TEM観察と酸化還元反応生成ガスの検出が実際に可能なことを示し、その詳細な過程の解析に成功した。

## 研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、S/TEM観察技術において最もホットな分野の一つが実際のデバイスの実動作条件を電子顕微鏡（TEM）内で再現して高空間分解能でそのダイナミクスを捉える「オペランド測定」である。TEM技術は、実空間での高い空間分解能において材料科学分野の他の実験手法を圧倒するが、標準分析装置の元素分析感度は1原子%程度である。そこで、ガス環境セルを設置した本学反応科学超高圧TEMに質量分析装置を設置し、実際に原子レベルでの構造変化観察と同時に微量反応生成ガスの検出に成功した。おそらく世界で初めて自動車排気ガス浄化触媒反応のダイナミクスを画像とスペクトルで同時に捉えることができ、反応機構の解明に寄与した。

研究成果の概要（英文）：The aim of the present study is to develop a new operando measurement system and thereby clarify the chemical reaction mechanisms by concurrent real-time atomic-level structural observation and detection of supply and product gases associated with the reactions. A quadrupole mass spectrometer with gas chromatography attached was implemented to the Reaction Science High-Voltage TEM system equipped with a gas-environmental cell. For the application example, Rh fine metallic particles supported by ZrO<sub>2</sub> were used as a model catalyst for purifying nitrogen oxides. The developed system was confirmed to actually detect the consumption of the supply gas and the product gas emission at the same time when the structural changes of particle surfaces were observed in atomic resolution with increasing temperature.

研究分野：ナノ材料物性解析

キーワード：金属微粒子触媒 高分解能電子顕微鏡 質量分析 オペランド計測 その場観察 反応活性点 自動車排気ガス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在、S/TEM 観察技術において最もホットな分野の一つが「その場観察」であり、中でも実際のデバイスの実動作条件を TEM 内で再現して高空間分解能でそのダイナミクスを捉える「オペランド測定」を行うべく世界中の研究機関がしのぎを削っている状態である。TEM 技術は、実空間での高い空間分解能において材料科学分野の他の実験手法を圧倒するが、EDX、EELS などの標準分析装置の元素分析感度はせいぜい 1 原子%である。このため、**ガス環境セルを設置した本学反応科学 HVSTEM には、その名前を真に具現する高感度分析装置の導入が望まれていた。**この組み合わせは、RS-HVSTEM 導入時当初から想定されており、どのような排気ラインが最も効果的かという数年かの実機及び予備テストを経て、ようやく実際に反応生成ガスの検出が可能な段階にまで漕ぎ着けた。セラミックス担持金属微粒子触媒開発における最も大きな課題は、実際の反応活性点(表面の特定のサイト、粒子/セラミックス界面?)の明確な特定である。既に原子レベル TEM 像で、構造変化のダイナミクスは捉えられている。あとは、そこで実際に所望の反応が起こっているか検証すること、分子の吸着脱離が起こっている場所を「見る」ことに尽きる。

システム及び測定原理としては単純であるが、実際に TEM 内で生じる反応に伴う微量な生成ガスを解析可能な S/N 比で検出することは容易ではない。**欧米の主な研究機関におけるガス環境専用 S/TEM ではしばしば質量分析装置を実装しているが、実際に触媒反応による生成ガス種を観察と同時に検出した例は未だにないことからその挑戦性が窺える。**

### 2. 研究の目的

上記を踏まえ、**本研究の目的は、ガス化学反応、特に表面触媒反応をリアルタイム原子レベル観察でその場観察すると同時に反応に関与する供給ガス及び生成ガスを検出する新たなオペランド測定システムを構築し、セラミックス担持金属微粒子触媒反応研究における議論の中心の一つである反応活性点の特定とそのダイナミクスの解明を目指すものである。**この実現のために、実際に触媒反応の観察に実績を持つ名古屋大学超高压電子顕微鏡施設所有の日本電子製・反応科学超高压走査透過型電子顕微鏡(RS-HVSTEM)に高感度四重極質量分析計(QMS)を装着して原子分解能で触媒粒子を観察すると同時にガス分子を検出するのみならず、観察データにインフォマティクス技法応用によって表面ガス吸着分子のイメージングを行う。

### 3. 研究の方法

#### (1)RS-HVSTEM-QMS システムの構築

反応で生成されるガス種の濃度はきわめて小さいため、如何にして外部環境から導入されるバックグラウンド強度を下げ、ガスセル内ガス種を効率よく QMS に引き入れることが出来るかが鍵となった。

#### (2)モデル酸化還元反応でのガス検出テスト

システム動作テストとして、これまで実際に化学反応その場観察してきたカーボンナノチューブ(CNT)上に散布した Pd 微粒子による酸素雰囲気中炭素燃焼(酸化過程)及び Rh 酸化物の加熱による金属化(還元反応)を実施し、TEM 観察による組織変化と同時に生成ガス放出( $\text{CO}_2$  または  $\text{O}_2$ ) が検出されることを確認。

#### (3)実触媒における反応その場オペランド観察の実施

試料として、自動車排気ガス浄化のためのモデル触媒である  $\text{ZrO}_2$  担持 Rh 微粒子を用い、 $\text{NO}$  ( $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ ) または  $\text{CO}$  ガス ( $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ ) 中で温度上昇に伴う微粒子表面の原子分解能 TEM 観察と酸化還元反応生成ガスの検出を行う。各温度における反応生成ガスの QMS によって得られる放出曲線は、反応速度論方程式によってそのキネティクスを解析する事ができ、異なる温度でのデータから反応の活性化エネルギーを算出する。

#### (4)インフォマティクス技法による表面吸着分子のイメージングおよび活性点の特定

触媒反応は、ある一定の温度毎で定常状態となる。このときに得られる原子分解能像のビデオ記録データセットに当研究グループで開発した機械学習法を適用して、表面原子レベル像と対応したガス種の特定と吸着サイトマッピングを行い、反応活性点を明らかにする。

### 4. 研究成果

#### (1)RS-HVSTEM-QMS システムの構築

図 1 に示すように RE-HVSTEM のガス環境セル排気ラインに電磁バルブを介して QMS(JMS-Q1500)を設置した。本装置では、ガス中観察に伴う反応生成物による試料室汚染を防ぐために、ガス環境セルはガス中観察の際にのみ対物レンズポールピースギャップ間に挿入され、通常の真空観察時では引き抜かれた状態になるよう設計されている。ガス環境セルは差動排気型で、電子通路である上下のオリフィスを通じて環境セルから鏡筒への漏洩ガスを排気している。図 1 の黄色部に示すようにガスセルの排気ラインを分岐させ、通常排気と QMS 動作モードを V1、V2 の二つのバルブの切り替えによって実現している。QMS モードでは V1 を閉め、V2 を開けてガス環境セル内のガス分子を QMS へ導入する。

#### (2)モデル酸化還元反応でのガス検出テスト

図 2 に TEM 像のビデオ動画からの抜粋を示す。通常炭素は酸素雰囲気中で約 800 程度まで

加熱しないと燃焼 (CO<sub>2</sub> 発生) しない。しかし Pd 微粒子などの酸化促進触媒が存在するとき、Pd 粒子表面で炭素と O<sub>2</sub> との結合による CO<sub>2</sub> 発生が 200~400 の低温から始まる。

環境セル中に約 15 Pa の O<sub>2</sub> ガスを導入し、TEM 内への酸素導入から約 30 分後にガスセル内の酸素圧力が安定したことを  $m/z$  16 SIM 図で確認し、ヒーター (フィラメント) の温度を徐々に上げていくと、400 を超えた時点で Pd 微粒子が動き出す。この動き出しから殆ど遅滞なく  $m/z$  44 の増加が観察される。しばらく CO<sub>2</sub> の発生は増加するが、徐々にその量は飽和した後減少に転じ、Pd 粒子の動きが鈍くなる様子と連動して  $m/z$  44 放出も停止する。

本システムの応用可能性を実際の興味ある事例へと拡張するためにはさらに微量の放出ガスを検出しなければならない。そこで簡単な還元反応として Rh 微粒子の表面酸化膜が真空中加熱で金属化する際に放出される酸素を検出することを試みた。試料として ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子に担持された Rh 微粒子を使用した。驚くべきことに、 $m/z$  32 の SIM 曲線は気体放出の兆しを全く示さない。それに対し、 $m/z$  44 が温度上昇と連動して明確なガス放出を示す。すなわち放出された原子状酸素は即座に CO<sub>2</sub> に転換されていることを示唆する。酸素は大気を構成する主な成分であるので、それに由来する様々なバックグラウンドレベルを考慮すると、TEM 内に導入した微量の試料から放出される酸素を検出することは常に困難であることが示唆された。

### (3) 実触媒における反応その場オペランド観察の実施

モデル触媒 (Rh/ZrO<sub>2</sub>) 粉末をタングステンヒータに直接塗布する加熱ホルダを用いた。模擬ガス (Ne 希釈 NO ガス: 99% Ne / 1% NO) を導入しながら試料温度を変化させ、触媒粒子の挙動を格子像レベルの高倍率、高分解能にて観察する。試料形状は粉末状。大きさ 100 nm 程度のセラミックス (ジルコニア ZrO<sub>2</sub>) 粒子上に大きさ数 nm 程度の貴金属 (ロジウム等) 粒子が担持されている。

QMS で得られた二つのスペクトルデータを図 4 左に、同条件で Rh のみを除いた状態でのブランク実験データを図 4 右に示す。希釈ガスとして導入した Ne の変化は一定にも関わらず NO は昇温毎に減少しており、かつブランク実験では Ne と NO は同じ挙動をしているので、左図は触媒反応をとらえており、連動して N<sub>2</sub> も NO 減少と同時に増加しているため NO の分解により N<sub>2</sub> が生成されたと考えられる。

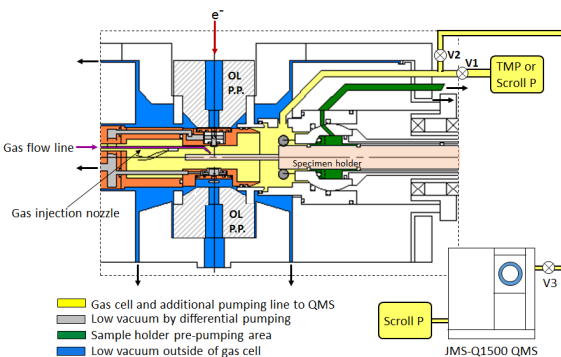
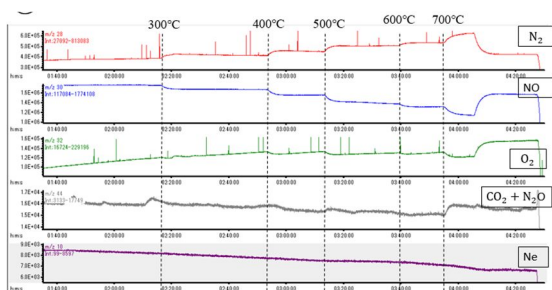


図 1 RS-HVSTEM 試料室付近のガス環境セル挿入時の模式図。ガスセル排気ラインに二つのバルブ (V1, V2) を介して QMS と通常排気を切り替える。

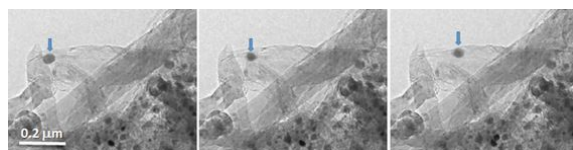


図 2 酸素雰囲気中 (約 15 Pa, 400 °C) CNT 上の Pd 微粒子の TEM 像ビデオからの抜粋 (1 秒間隔)。CNT の燃焼によって矢印で示した Pd 粒子が動いている様子がわかる。

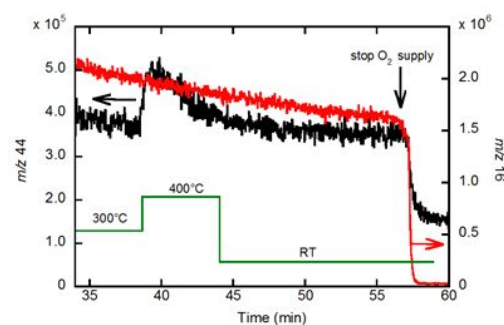


図 3 酸素雰囲気中 (約 15 Pa) Pd 微粒子による CNT 燃焼実験における  $m/z$  44 (黒線: CO<sub>2</sub>) 及び 16 (赤線: 二価 ( $\alpha = 2$ ) O<sub>2</sub>) の QMS-SIM チャート抜粋。緑線が試料温度履歴を表す。

### ブランクテスト

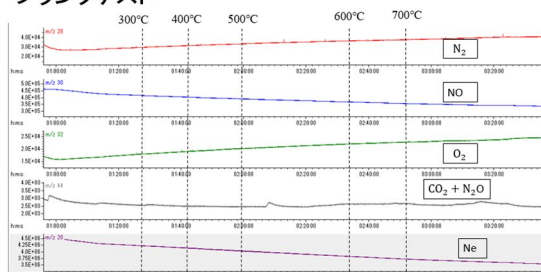


図 4 (左) Rh/ZrO<sub>2</sub> 系における各イオンのマスペクトル。(右) ブランク試料 (Rh 微粒子無し) でのマスペクトル (縦軸: カウント数、横軸: 計測時間)



ガス反応時の Rh 微粒子の構造変化を原子分解能で捉えた TEM 像のビデオ画像抜粋の一例を図 5 に示す。Rh 微粒子の酸化皮膜がダイナミックに生成消滅を繰り返していることが見られる。したがって本研究での一連の実験は Operando 測定であることが検証されたと考えられる。

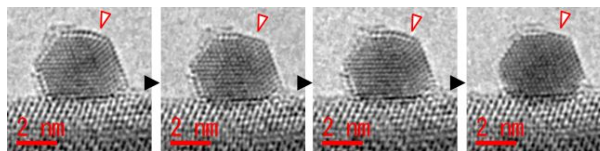
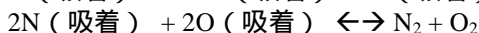


図 5 NO ガス中 600 °C での Rh/ZrO<sub>2</sub> モデル触媒の高分解能 TEM 像。

次に図 4 で得られた NO の消費と N<sub>2</sub> の生成初期においてこれが一次反応であると近似し、反応活性化エネルギーの導出を試みた。実験的に N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> は検出されていないので、



のような過程を考えることにする。形式的に反応速度方程式を書き下すと：

$$\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = -k_1 C_{\text{NO}} + k_2 C_{\text{NOad}} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{\text{NOad}}}{dt} = k_1 C_{\text{NO}} - k_2 C_{\text{NOad}} - k_3 C_{\text{NOad}} + k_4 C_{\text{N}} C_{\text{O}} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{\text{Nad(Oad)}}}{dt} = k_3 C_{\text{NOad}} - k_4 C_{\text{Nad}} C_{\text{Oad}} - k_5 C_{\text{Nad}} C_{\text{Oad}} + k_6 C_{\text{N}_2} C_{\text{O}_2} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{\text{N}_2(\text{O}_2)}}{dt} = k_5 C_{\text{Nad}} C_{\text{Oad}} - k_6 C_{\text{N}_2} C_{\text{O}_2} \quad (4)$$

実験的に得られているのは C<sub>NO</sub> と C<sub>N<sub>2</sub></sub> だけなので、(1)及び(4)式に注目する。

(1)式では、金属粒子表面に吸着する NO は定常状態になっていると思われ、C<sub>NOad</sub> を定数とみて良い。したがって反応初期では解くことができ、

$$\therefore C_{\text{NO}} \cong A - k_1 t \quad (5)$$

の形になる。A は温度に依存する定数である。

次に(4)式を解くには簡単な一次反応に還元することが必要なので、(2)、(3)式で表される途中の反応は速やかに進んで定常状態になるという仮定をして、各温度では  $\frac{dC_{\text{Nad(Oad)}}}{dt} = 0$  であると考ええる。そうすると吸着 N 濃度は定数となり、反応初期では(10)式は(3)式と同じ形になるので

$$\therefore C_{\text{N}_2(\text{O}_2)} \cong A k_5 t \quad (6)$$

で与えられる。ただし一旦脱離した N<sub>2</sub> または O<sub>2</sub> がそのままもう一度解離吸着することは殆ど無いと考え、反応定数 k<sub>6</sub> は非常に小さいとしてこの項を無視している。

以上から、NO 及び N<sub>2</sub> の各温度における初期変化を直線近似して傾きを求め、その傾きをアレニウスプロットすれば、NO 分解（または吸着）と N<sub>2</sub> 脱離の活性化エネルギーが求められることになる。注意すべきは、NO 直接分解と対照的に、触媒反応の場合はそれぞれ得られる活性化エネルギーの値が異なるはずである、ということである。

この解析によって得られた NO 解離（吸着）及び N<sub>2</sub> 脱離反応の活性化エネルギーはそれぞれおよそ 32 kJ/mol, 54 kJ/mol と求められ、確かに直接分解（320 kJ/mol）に比べ遙かに小さい値を持っている。また Rh<sub>6</sub> クラスタに NO が高温で連続的に吸着する活性化エネルギーが理論計算によって 31 kJ/mol と見積もられており、今回の実験で求められた値は妥当なオーダーであると考えられる。

#### (4)インフォマティクス技法による表面吸着分子のイメージングおよび活性点の特定

特に原子レベルの構造変化の様子が明瞭に捉えられている 600°C での挙動（図 5 参照）を詳細に解析することを試みた。バルクで fcc 構造をとる Rh 微粒子は基本的に表面エネルギーの小さい {111} 面と {100} 面に囲まれた接頭八面体の形状をしている。図 5 の微粒子はそれに加え、右側に双晶構造が形成されている。今担持セラミックス ZrO<sub>2</sub> の影響を無視すると、{111} 面、{100} 面、及びその接続した稜線部、さらに双晶接続の稜線部を一つの粒子で同時に見ることができる。そこで図 5 に対応するようなモデル構造（図 6 に示す）を作り、各表面におけるガス吸着モデルを基に高分解能 TEM 像を理論計算して実験と比較することを行った。電子入射方向はすべて Rh[110] に平行である。

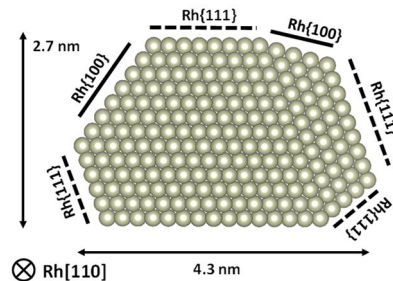


図 6 Rh 微粒子のモデル構造。右側に接続している結晶は双晶関係にある。

次に図 5 のビデオ画像から微粒子を認識して追尾し、表面が FCC 金属構造でない部分を機械学習法によって抽出した後、図 6 のモデル構造に基づき、表面酸化膜、吸着ガス分子などの配置を仮定して像計算を行い、微粒子表面の時間変化に対応する各コマにおける構造変化を決定した結果を図 7 に示す。このように Rh 微粒子表面では、表面酸化膜における NO 分子の吸着及び乖離・再結合による窒素ガス、酸素ガスへの変換と、表面酸化物が高温で還元し金属表面が露出して起こる NO

乖離吸着・分解が交互に繰り返しながら触媒反応が起こることが明らかになった。今後この二つの反応を速度論的に分離し、統一的に反応カインेटクスを明らかにすることが目標となる。

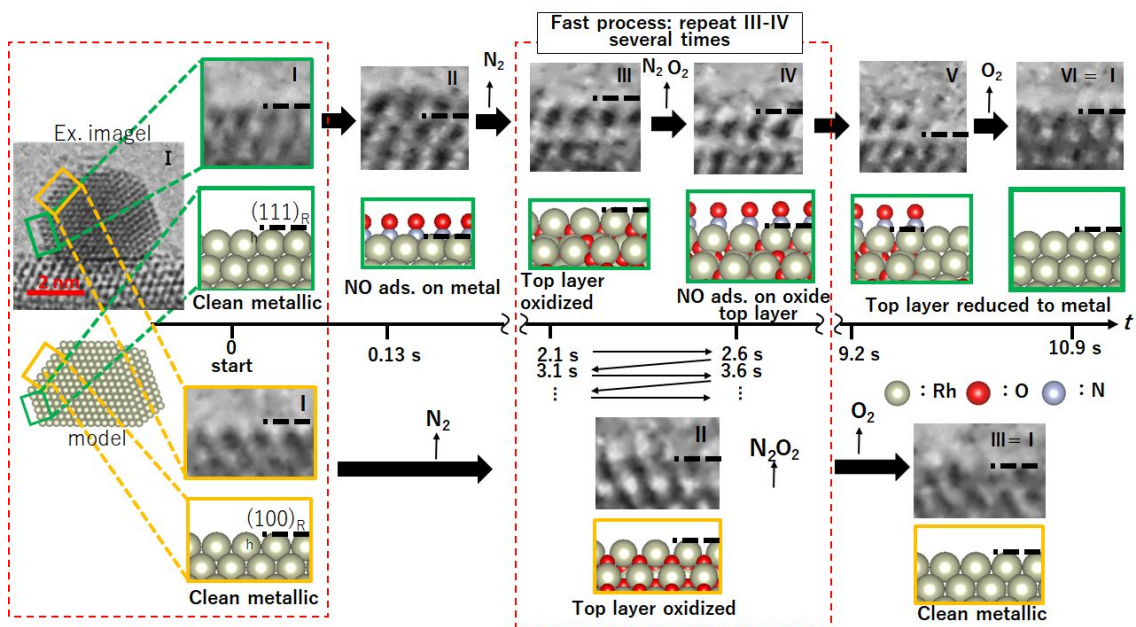


図7 ビデオ記録データから抜粋した微粒子表面の各部分の像解析をした結果得られた表面触媒反応の構造モデル。NO分子の吸着は像コントラストとして可視化できている。

<引用文献>

Tanaka N, Usukura J, Kusunoki M, Saito Y, Sasaki K, Tanji T, Muto S, and Arai S (2013) Development of an environmental high-voltage electron microscope for reaction science. *Microscopy* 62:205-215.

Yoshida K, Arai S, Matsumoto H, Shirai M, and Tanaka N (2018) Catalytic Etching of Multi-Walled Carbon Nanotubes Controlled by Oxygen Gas Pressure. *Chem. Cat. Chem.* 10:2205-2209.

岩本正和：燃料協会誌，第69巻第3号（1990）159-164。

Tawaraya, Y. et al, *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119 (31), pp 8461–8468

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Shunsuke Muto, Shigeo Arai, Tetsuo Higuchi, Koji Orita, Shigemasa Ohta, Hiromochi Tanaka, Takuya Suganuma, Masaya Ibe, and Hirohito Hirata	4. 巻 68
2. 論文標題 Environmental high-voltage S/TEM combined with a quadrupole mass spectrometer for concurrent in situ structural characterization and detection of product gas molecules associated with chemical reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 185-188
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/jmicro/dfy141	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 武藤 俊介、荒井 重勇、樋口 哲夫、大田 繁正、折田 浩二	4. 巻 51
2. 論文標題 反応科学超高压電子顕微鏡と四重極 質量分析計による新しいオペランド 測定システム開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本電子news	6. 最初と最後の頁 5-9
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 無
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 Shunsuke Muto, Shigeo Arai, Tetsuo Higuchi, Shigemasa Ohta, and Koji Orita	4. 巻 54
2. 論文標題 Development of New Operando Measurement System by Combining Reaction-Science High-Voltage Electron Microscopy and Quadrupole Mass Spectrometry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 JEOL News	6. 最初と最後の頁 25-29
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 無
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 Fabrizio Gaulandris, Simonsen Soren B. , Jakob B. Wagner, Kristian Molhave, Shunsuke Muto and Luise T. Kuhn	4. 巻 26
2. 論文標題 Methods for Calibration of Specimen Temperature During In Situ Transmission Electron Microscopy Experiments	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microscopy and Microanalysis	6. 最初と最後の頁 3-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1017/S1431927619015344	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

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 折田浩二、田中展望、菅沼拓也、井部将也、岩崎正興、平田裕人、荒井重勇、樋口哲夫、武藤俊介
2. 発表標題 Rh系ナノ粒子モデル触媒によるNO還元に伴う構造変化のオペランド測定
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中展望、菅沼拓也、折田浩二、井部将也、岩崎正興、平田裕人、荒井重勇、武藤俊介
2. 発表標題 気相オペランドTEMを用いたNOx浄化触媒の動的観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武藤俊介
2. 発表標題 名古屋大学反応科学超高圧走査透過電子顕微鏡の新展開
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武藤俊介
2. 発表標題 反応科学超高圧走査透過電子顕微鏡の最前線
3. 学会等名 ナノプロープテクノロジー第167委員会第94回研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前出淳志, 田中展望, 菅沼拓也, 荒井重勇, 樋口哲夫, 武藤俊介
2. 発表標題 質量分析計搭載反応科学超高压電子顕微鏡によるRh/ZrO <sub>2</sub> 系自動車排気ガス浄化モデル触媒のNO還元反応オペランド計測
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期第167回講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業・令和元年度・秀でた利用成果  <a href="https://www.nanonet.go.jp/pages/seika_selection/2020_SeikaSelection_1.pdf">https://www.nanonet.go.jp/pages/seika_selection/2020_SeikaSelection_1.pdf</a>          名古屋大学微細構造解析プラットフォームが、文部科学省「秀でた利用成果」最優秀賞を受賞！  <a href="http://www.imass.nagoya-u.ac.jp/documents/pressrelease.20191218.pdf">http://www.imass.nagoya-u.ac.jp/documents/pressrelease.20191218.pdf</a></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
研究協力者	荒井 重勇  (Arai Shigeo)		
研究協力者	樋口 哲夫  (Higuchi Tetsuo)		

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
---------	---------