

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390078

研究課題名(和文) ストロボ環境電子顕微鏡による触媒ナノ反応場の直視解析

研究課題名(英文) Direct visualization of active reaction sites on catalyst surfaces with stroboscopic environmental TEM

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・研究員

研究者番号：10372533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ガス中反応を可視化する「ストロボ環境電子顕微鏡システム」を新規開発し、金ナノ粒子触媒の「ナノ反応場」を直視解析・特定することを目指した。装置開発では、ストロボ化は技術的・予算的に困難な点が認められたため見送ったが、ガス同入出用の同軸管型試料ホルダを新規開発し、ガスの混合供給システムを完成させた。また、それを用いた金ナノ触媒の観察では、プロピレンの選択酸化に注目し、触媒反応で生じるプロピレンオキシドを電子顕微鏡像として直接捉えることで反応場を可視化し、反応サイトが界面周囲であることを明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to determine directly the active reaction sites on the nanoparticulate catalyst surfaces by using a stroboscopic environmental transmission electron microscopy (ETEM) enabling to in-situ observations of materials even in gaseous environments. We have successfully developed a new specimen holder having a co-axial structure, and also a gas-mixing system, though fabrication of a stroboscopic illumination system had to be deferred due to technical and financial problems. The developed ETEM have realized in-situ observations of nanoparticulate gold catalysts supported on TiO<sub>2</sub> anatase during a propene epoxidation reaction. As a result, it was observed that the reaction products of a propene oxide appear as a liquid form at around the Au/TiO<sub>2</sub> interfaces just in a reaction condition. Therefore, we can successfully conclude that the reaction sites of the gold catalysts are the perimeter of the interface between the gold and the TiO<sub>2</sub> substrate.

研究分野：電子顕微鏡学、応用物理学

キーワード：環境電子顕微鏡(ETEM) 金ナノ触媒 反応サイト 可視化 隔膜 環境セル

### 1. 研究開始当初の背景

Pt をはじめとした金属微粒子触媒は工業的に非常に有効な材料で、種々の高分子材料の選択生成や有害ガスの分解、燃料電池電極としてなど幅広く活用されている。なかでも Au は、バルク状態では化学的に不活性に関わらず、ナノ・サイズの超微粒子にすることで従来の貴金属触媒を上回る極めて高い触媒作用を示すことが発見されている。例えば、上記の高分子生成は従来、数 100 の高温化でしか進行しなかったが、ナノ Au 触媒では“室温下”で行うことが可能で、その他にも新規な反応経路が創出されていることから、今後の産業界への寄与が期待されているナノ材料のひとつである。ただ一方で、その活性発現機構は未だほとんど明らかになっていないのが現状である。触媒性能の改質・改善には原理の解明が必須であること、さらに従来にはない特異な反応性の解析には学術的意義も大きいことから、化学分野や材料分野に身を置く研究者が注目している研究対象である。

本触媒に対するこれまでのアプローチは、(a)様々な条件下での反応性能の化学的評価。(b)電子顕微鏡 (TEM、STEM、SEM) や表面解析手法などを用いたナノ構造解析などが主であった。しかし(a)の場合では多量の触媒粒子の平均情報しか得られない、(b)の場合、触媒粒子は真空中で表面は清浄であるなど理想的条件下にあり触媒が本来動作している状況では解析されていない、といった問題点があった。(b)の課題を解決すべく近年精力的に研究されているのが試料付近に反応ガスを導入して観察が可能な(c)環境型電子顕微鏡 (ETEM、ESTEM) によるその場解析である。申請者もこれまで、Au 触媒の構造が反応中に激しく変化する様子をリアルタイムで観察することに成功しており、学术论文や招待講演などで発表を行ってきた。

しかしながら、我々を含めた世界の電子顕微鏡関連の研究により得られている成果は、真空下での触媒表面・界面の原子構造の解明、あるいはガス雰囲気下での粒子形状の変化あるいは表面・界面構造などに留まっており、触媒活性と関連する直接的な知見を得ることは出来ていなかった。

そこで本研究では、ガス中反応をその場観察できるシステムを開発し、それを用いて触媒反応が起こる場の特定という、反応メカニズムを解明するための直接的な証拠を得ることを試みた。

### 2. 研究の目的

本研究は『ガス中反応を可視化するストロボ環境電子顕微鏡システムを新規開発し、金ナノ粒子触媒の「ナノ反応場」を直視解析・特定すること』を目的とし、広く普及しうる革新的手法を確立することでナノ物性における新たな知見を得ることを目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 装置開発

本研究では、比較的高い圧力(約 0.5 気圧程度)のガス雰囲気を実現するため、差動排気型の環境電子顕微鏡 (ETEM) ではなく、隔膜型を採用する必要がある。市販の隔膜型試料ホルダもあるが、高額であり(例えば数千万円)、かつガス・コンダクタンスも良くないため、独自の装置開発を行った。

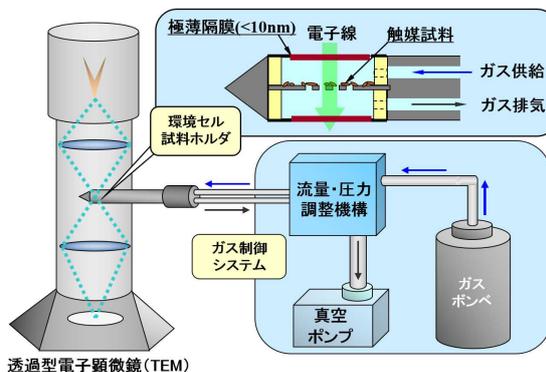
#### (2) 触媒反応その場観察

本研究の目的である反応サイトの可視化を実現するために、酸化チタン  $TiO_2$  上に担持された金触媒が活性を示す、プロピレンの選択酸化反応 ( $C_3H_6 + O_2 (+H_2O) \rightarrow C_3H_6O$ ) を利用した。本反応で生成されるプロピレンオキシド (PO) は、蒸気圧が比較的低く、室温で 0.5 気圧程度である。このため、周囲の圧力がこの値よりも大きければ、PO は液体として存在することになる。すなわち、その条件下では、原料となる混合ガスから液体の生成物が得られることになる。電子顕微鏡で観察する場合、気体分子は密度が低く像コントラストには表れないが、液体であれば観察が可能であると考えられる。よって、上述の環境を電子顕微鏡内に再現することが出来れば、触媒反応で PO が発生する様子を直接的に観察できると考えた。

### 4. 研究成果

#### (1) 装置開発

本研究で開発した環境電子顕微鏡 (ETEM) の模式図(図 1)および外観写真(図 2)を示す。試料ホルダが特殊で、先端の試料セット部に広めの空間(環境セルと呼ぶ)が設けられていて、そこに 2 本の配管が接続されている。この配管はガスの導入と排気用であり、ホルダ軸を通して電頭の外部にあるガス制御系に接続される。環境セルの上下には、導入したガスが電子顕微鏡の真空中に漏れ出さないよう隔膜を設けてシールする。一方、観察時には電子線がこの隔膜を透過して試料に照射されるため、十分に極薄(10nm 以下)でなければならない。この隔膜が最重要パーツであり、本システムが隔膜型 ETEM と呼ばれる所以である。



透過型電子顕微鏡 (TEM)

図 1. 隔膜型の環境電子顕微鏡の模式図

ガス配管については、図 2 に示すような同軸型構造を新たに考案した。従来型のように 2 本の配管を並列配置するのではなく、一方を他方の内部に通した入れ子状の構造にすることでホルダ軸内の空間を有効活用し、従来の 10 倍のガス・コンダクタンスを実現した。また、ガス制御システムは、混合ガスの分圧をコントロールできる機構に改造を行い、上述の原料ガス  $C_3H_6 + O_2 + H_2O$  をスムーズに導入できるようにした。さらに、排気後のガス成分分析を実施するために、質量分析器(Q-mass)を設置している。

### 同軸型 環境セル試料ホルダ

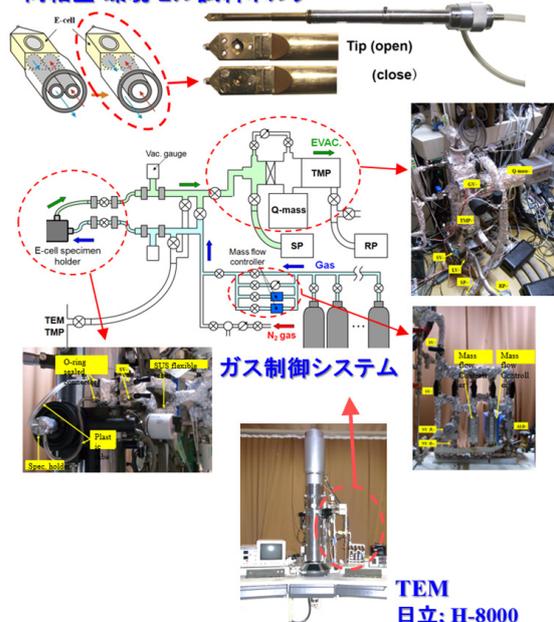


図 2. 開発した環境電子顕微鏡の外観

### (2) 触媒反応その場観察

図 3 にその場観察した動画からピックアップした電子顕微鏡像を示す。いずれの像に於いても中央の黒い粒が金、その下部が基板の酸化チタンである。(a)はプロピレン( $C_3H_6$ )を除くガスが導入されている状況で、このとき触媒反応は起こっていない。そのため、像中の触媒表面には何も生じていない。すなわち、反応生成物である PO がない、さらにコンタミネーションの付着もないことが確認できた。そこに、(b)プロピレンを追加して導入を開始する。ここで触媒反応が開始される。その結果、矢印で示す部分に何か像コントラストが発生していることが捉えられた。このコントラストは定常的ではなく、消失・発生を繰り返し、発生したのも経時的に揺らぐ様子が観察された。通常のコンタミネーションであれば、このような傾向は見られない(蓄積され続ける)ことから、触媒反応による生成物であると考えられる。その後、(c)ガス導入を停止し、環境セルの内部を真空排気したところ、生成物のコントラストは消失し、再び現れることはなかった。この生成物が PO であることを検証するために、排気ガスの質量

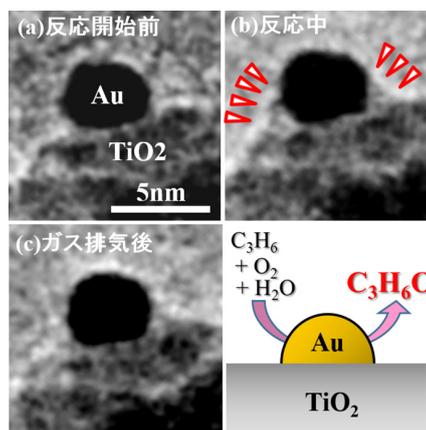


図 3. ガス中 in-situ 観察した電顕像

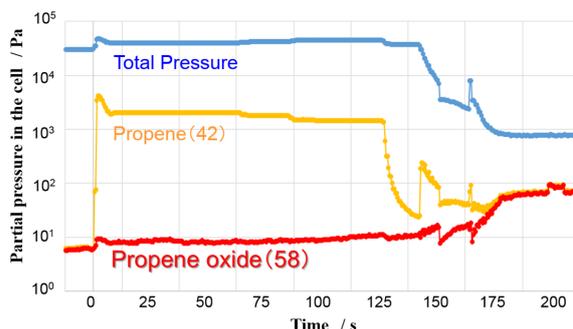


図 4. 排気ガスの質量分析結果

分析を実施した。図 4 は各ガス分圧の経時変化を表すグラフである。プロピレン(黄色)の導入開始時点をも 0 秒とした。そのタイミングで、PO(赤色)も増量している。また 125 秒頃にプロピレンの供給停止、140 秒頃から真空排気を開始したところ、PO の大幅な増大が起こった。これは触媒表面の至る所に付着していた PO が、周囲圧力が蒸気圧以下になったことで、一斉に揮発して排気ガスとして検出されたためだと解釈出来る。このことから、その場観察中に現れた反応生成物は PO であると言える。

以上の実験結果から、本触媒の反応サイトは、生成物が発生した場所、すなわち金と酸化チタンの接合界面周囲であると結論される(図 5)。この結果は、すでに化学分野の研究から予測されていた反応モデルのひとつと合致しており、そのモデルの妥当性を証明する成果であると言える。

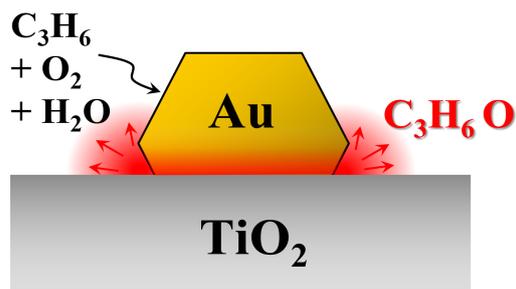


図 5. 本研究で結論された反応サイト

5 . 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11件)

- [1] T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi and K. Uosaki, "In situ x-ray photoelectron spectroscopy for electrochemical reactions in ordinary solvents", *Applied Physics Letters* **103**, 111605, (2013) 査読有
- [2] T. Matsutani, K. Yamasaki, H. Tsutsui, T. Kawasaki, "Amorphous SiCN diaphragm for transmission electron microscope with environmental-cell fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Vacuum* **88**, 83-87, (2013) 査読有
- [3] T. Kawasaki, N. Imaeda, H. Murase, K. Yamasaki, T. Matsutani and T. Tanji, "In-situ TEM observation of gold particles in water using an environmental liquid cell", *AMTC Letter* **4**, 74-75, (2014) 査読無
- [4] T. Matsutani, T. Kawasaki, T. Kodama, M. Hisaka, Y. Takai and T. Ikuta, "Development of focused ion beam system attached to floating type low energy ion gun for surface finishing", *Vacuum* **110**, 228-231, (2014) 査読有
- [5] T. Ishida, T. Kawasaki, T. Tanji, T. Kodama, T. Matsutani, K. Ogai and T. Ikuta, "Phase reconstruction in annular bright-field scanning transmission electron microscopy", *Microscopy* **64**, 69-76, (2015) 査読有
- [6] T. Ishida, T. Kawasaki, T. Tanji and T. Ikuta, "Quantitative evaluation of annular bright-field phase images in STEM", *Microscopy* **64**(2), 121-128, (2015) 査読有
- [7] K. Yamasaki, T. Matsutani, N. Imaeda, T. Kawasaki, "Development of magnetic-field and pulsed-plasma-enhanced chemical vapor deposition method to fabricate amorphous silicon carbonitride diaphragm for environmental-cell transmission electron microscope", *Vacuum*, **122**, 332-336, (2015) 査読有
- [8] T. Matsutani, K. Yamasaki, N. Imaeda, T. Kawasaki, "Amorphous silicon carbonitride diaphragm for environmental-cell transmission electron microscope fabricated by low-energy ion beam induced chemical vapor deposition", *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B*, **365**, 150-154, (2015) 査読有
- [9] T. Matsutani, K. Yamasaki, S. Muro, M. Murano, R. Kosako and T. Kawasaki, "Nitrogen plasma irradiation effect of amorphous silicon carbonitride diaphragm for environmental-cell transmission electron microscopy", *Advances in Applied Plasma Science* **10**, 108, (2015) 査読有
- [10] T. Kawasaki, T. Ishida, Y. Takai, Y. Ogawa, M. Tomita, T. Matsutani, T. Kodama, T. Ikuta, "Development of Electron Optical Device for Correction of Spherical Aberration in High-resolution Scanning / Transmission Electron Microscopes", *Proc. of 35 th Annual Nano Testing Symposium*, 55-59, (2015) 査読有
- [11] T. Kawasaki, K. Yoshida, and T. Tanji,

"Visualization of Reaction Site of Functional Material by Environmental TEM", *AMTC Letter* **5**, 52-53, (2016) 査読有

[学会発表](計 19件)

- [1] T. Kawasaki, Z. Cui, N. Imaeda and T. Tanji, "Development of SiN-coated Carbon Membranes for Environmental-cell Window", *M&M 2013* (Indianapolis, USA) (7 Aug. 2013)
- [2] T. Kawasaki, N. Imaeda, A. Ito and T. Tanji, "Development of C/SiN hybrid E-cell membranes and application to in-situ observations of gold nano-particulate catalyst", in *9th ALC* (Hawaii, USA) (3 Dec. 2013)
- [3] T. Kawasaki, N. Imaeda, A. Ito, K. Yamasaki, T. Matsutani and T. Tanji, "Development of a-C/SiN hybrid diaphragms for in-situ observations of gas/liquid phases with E-cell transmission electron microscope", in *ISETS '13* (Nagoya, Japan) (14 Dec. 2013)
- [4] T. Kawasaki, T. Ishida, T. Matsutani, T. Kodama, K. Ogai, T. Ikuta and T. Tanji, "Experiments on focal depth extension of aberration-corrected scanning transmission electron microscope with annular aperture", in *ISETS '13* (Nagoya, Japan) (14 Dec. 2013)
- [5] T. Kawasaki, N. Imaeda, H. Murase, K. Yamasaki, T. Matsutani and T. Tanji, "In-situ TEM Observation of Gold Particles in Water using Environmental Liquid Cell", in *AMTC4* (Hamamatsu, Japan) (9 May 2014)
- [6] T. Kawasaki, N. Imaeda, H. Murase, K. Yamasaki, T. Matsutani and T. Tanji, "Dynamic Observation of Gold Particles in Water by Environmental-cell TEM", in *IMC '14* (Prague, Czech) (11 Sep. 2014)
- [7] T. Kawasaki, K. Yoshida, T. Ishida and T. Tanji, "Environmental TEM analysis of gold nanoparticulate catalyst supported on TiO<sub>2</sub>", in *ISETS'15* (Nagoya, Japan) (28 Dec. 2015)
- [8] T. Kawasaki and T. Ishida, "Visualization of light-element atomic columns by hollow-cone illumination TEM", in *ALC 15* (Matsue, JAPAN) (27 Oct. 2015)
- [9] T. Kawasaki, K. Yoshida, T. Ishida and T. Tanji, "Visualization of Active Site on Gold Nanoparticulate Catalyst by Windowed Environmental TEM", in *NIMS Conference 2015* (Tsukuba, Japan) (15 July. 2015)
- [10] T. Kawasaki, N. Imaeda, T. Ishida, T. Matsutani and T. Tanji, "Dynamic Observation of Colloidal Particle Motion in Water Droplets by Liquid Environmental TEM", in *NIMS Conference 2015* (Tsukuba, Japan) (15 July. 2015)
- [11] T. Kawasaki, H. Murase, K. Yoshida and T. Tanji, "In-situ ETEM observation of propene epoxidation by gold nanoparticles supported on anatase TiO<sub>2</sub>", in *M&M 2015* (Portland, USA) (3 Aug. 2015)

[12] 川崎忠寛、村瀬弘樹、今枝紀裕、松谷貴臣、丹司敬義、“環境電子顕微鏡用による金ナノ触媒のプロピレン選択酸化反応その場観察”、第75回応用物理学学会学術講演会(北海道、2014年9月19日)

[13] 川崎忠寛、石田高史、丹司敬義、“ホローコーン TEM による軽元素カラムの可視化”、第62回応用物理学関係連合講演会(東海大学湘南キャンパス、平塚、2015年3月13日)

[14] 川崎忠寛、村瀬弘樹、吉田要、丹司敬義、“隔膜型 ETEM による金ナノ触媒のプロピレン酸化反応その場観察”、日本顕微鏡学会第71回学術講演会(京都国際会館、京都、2015年5月14日)

[15] 川崎忠寛、石田高史、児玉哲司、丹司敬義、生田孝、“円環絞りと環状アレイ検出器を用いた位相 STEM 法”、ナノテスト学会第6回電子線応用技術研究会、(大阪大学、吹田市、2015年6月5日)招待講演

[16] 川崎忠寛、“Environmental TEM observation of Au/TiO<sub>2</sub> catalyst to visualize active site”(資料は英語)、第10回ナノ材料科学環境拠点シンポジウム(NIMS 並木地区、つくば、2015年6月25日)

[17] 川崎忠寛、石田高史、丹司敬義、“液体セル ETEM による液滴挙動の観察”、第76回応用物理学学会秋季学術講演会(名古屋国際会議場、名古屋、2015年9月15日)

[18] 川崎忠寛、吉田要、石田高史、丹司敬義、“金ナノ触媒における反応サイトの可視化”、第76回応用物理学学会秋季学術講演会(名古屋国際会議場、名古屋、2015年9月15日)

[19] 川崎忠寛、“ガス中・液中電子顕微鏡その場観察技術”、日本表面科学会第87回表面科学研究会平成27年度中部表面科学シンポジウム(名城大学 名駅サテライト、名古屋、2016年1月23日)招待講演

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 荷電粒子ビーム用電磁レンズの球面収差補正装置

発明者: 川崎忠寛、丹司敬義、生田孝

権利者: 名古屋大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-090241

出願年月日: 平成 27 年 4 月 27 日

国内外の別: 国内

名称: 荷電粒子ビーム用電磁レンズの球面収差補正装置

発明者: 川崎忠寛、丹司敬義、生田孝

権利者: 名古屋大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2016/053691

出願年月日: 2016 年 2 月 8 日

国内外の別: 国外

取得状況(計 1 件)

名称: 電子顕微鏡用試料ホルダ

発明者: 川崎忠寛

権利者: JST

種類: 特許

番号: 特許第 5437612 号

取得年月日: 平成 25 年 12 月 20 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

受賞

[1] 平成 26 年度 GREEN 拠点賞 先進賞; 触媒反応下における表面・界面の実時間 TEM 観察”, 川崎忠寛

[2] 第 76 回 応用物理学学会 秋季学術講演会 Poster Award, 2015 年 9 月、“金ナノ粒子触媒における反応サイトの可視化”, 川崎忠寛, 吉田要, 石田高史、丹司敬義

[3] 2015 年度(第 46 回)大倉和親記念財団研究助成, “環境電子顕微鏡による金/酸化チタン触媒反応サイトの可視化”, 川崎忠寛

[4] Best Presentation Award in APMC11, “Visualization of Active Reaction Sites on Gold Nanoparticulate Catalysts”, T. Kawasaki, K. Yoshida, T. Ishida and T. Tanji,

プレス発表

中部経済新聞(2016年3月2日 16面掲載)

“ナノレベルで金の化学反応可視化”

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川崎 忠寛(KAWASAKI, Tadahi ro)

一般財団法人ファインセラミックセンター・ナノ構造研究所・上級研究員

研究者番号: 10372533

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: