

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 24 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630280

研究課題名(和文) エネルギーフィルタ環境TEM による触媒表面ガス吸着/反応可視化

研究課題名(英文) Visualizing adsorption/reaction of gas molecules on catalytic surface by energy-filtering environmental TEM

研究代表者

武藤 俊介 (Muto, Shunsuke)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

研究者番号：20209985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、名古屋大学に設置された反応科学超高压走査透過型電子顕微鏡を用いて、自動車排気ガス浄化触媒であるセラミックス担持金属微粒子表面に吸着するガス分子の可視化を行い、実際の化学反応活性点を明らかにすることを目的とした。

新しい合金系触媒であるSiO₂担持Au-Ni微粒子に実際にエネルギーフィルタースペクトラムイメージング法を適用し、NO及びCO分子の吸着の様子をコントラストとして可視化することに成功した。また得られたデータに多変量解析を適用し、ガスのスペクトルを分離し、吸着ガス種の同定についても技術確立をおこなった。現在論文を執筆中である。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to visualize gas molecules adsorbed on a ceramics-supporting fine metal particle surface, using the Reaction Science Ultra-High Voltage Scanning Transmission Electron Microscope in Nagoya University and to identify the reaction active site.

We applied an energy-filtering spectral imaging technique to Au-Ni bimetallic fine particles supported by SiO₂ and were successful in visualizing NO and CO gas adsorption on their surface. In addition, we applied a multivariate analysis to the obtained data, resolving the spectrum of the gas molecules for identifying which gas specie is actually adsorbed. A research paper reporting the results above is now in preparation.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：微粒子触媒 電子顕微鏡 電子分光

1. 研究開始当初の背景

自動車排気ガス浄化に代表されるガス化学反応を促進する触媒として、セラミックス担持貴金属微粒子が頻りに用いられる。近年ではコストダウンと資源戦略に対応するために貴金属の低減または代替が材料科学に課せられた一つの重要課題となっている。

透過電子顕微鏡 (TEM) 分野では、その空間分解能を生かし、ガス環境セルによる原子レベル観察が続々と生み出されている一方、実材料のガス反応条件での微粒子 / セラミックス系の **化学状態変化の測定** には特に放射光を使ったその場測定が優位に立っている。触媒によるガス反応のミクロなメカニズム理解のために、ここで捉えられた化学状態変化がミクロな観点で「どこで」起こっているかを特定することは、TEM 分析に課されるべき課題である。しかし例えば放射光による X 線吸収分光 (XAFS) と等価な情報を与える電子エネルギー損失分光 (EELS) によって、金属粒子表面やそれらと担持セラミックスとの界面の状態変化を可視化した成功事例は未だほとんど報告されていない。これは TEM の宿命と言うべき高エネルギー電子による大きな場の擾乱の影響を避けるために、ほとんどの反応その場観察は低ドーズ条件下で行われている一方、EELS 分析のためには通常高輝度の収束電子線によって試料上を走査する必要があるため、**電子照射前後で明らかに微粒子の構造は変化しており、従って貴金属の状態変化を知るための内殻励起吸収端を十分な S/N 比で測定することが困難なためである。**

2. 研究の目的

本研究の目的は、**名古屋大学の反応科学超高压走査透過型電子顕微鏡 (RS-HVSTEM) を用いて金属触媒表面のガス反応 (吸着、解離など) のナノメートルレベルでのその場可視化を試みることである。**以下に示すように 100Pa 程度のガス圧下で軽元素ガス分子の電子エネルギー損失スペクトル (EELS) は 5-20eV の領域に特徴的な微細構造を示すことを我々は見いだした。この大きな強度を持つスペクトルを使ったエネルギーフィルター像によってガス分子を可視化する事を着想した。これまで環境 TEM における触媒反応のミクロ可視化としてまさしく待ち望まれてきた、**反応活性点の明快な特定とそのダイナミックな可視化**という課題に切り込む。

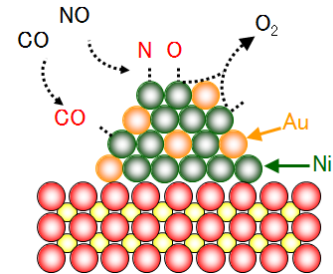
3. 研究の方法

- (1) TEM 内ガス反応の確認のための反応ガスその場質量分析システムの開発・テスト
- (2) EELS と多変量スペクトル分解を利用したガス中反応における電子状態の可視化法の確立。
- (3) エネルギーフィルターを用いたガス分子吸着状態の可視化の試み、(4) ガス環境下での化学反応のダイナミック観察、の順で進行す

る。貴金属低減のための候補材料としての自動車排気ガス浄化触媒 (NO、N₂還元反応) としての酸化物セラミックス担持 Au-Ni 系微粒子における界面電子状態と反応ガス分子の可視化を試みる。

(4) 第一原理計算による Au-Ni 系における元素協奏効果の確認：合金化による元素協奏効果であると予測されている。

すなわち、Ni 原子に NO ガスが乖離吸着し、窒素ガスとして排出されても酸素によって Ni が酸化された時点で反応が停止してしまう。このとき Au から Ni への電荷移動によって高温では Ni の還元が促され、触媒反応が継続して進行するというメカニズムである。そこで第一原理電子状態計算によってモデル系を用いてこの効果を確認することを試みた。



4. 研究成果

新しい合金系触媒である SiO₂ 担持 Au-Ni 微粒子のガス中その場観察を実施した。図 1 に示すように、温度の上昇下降に伴って、Ni の酸化還元が可逆的に起こり、NO 転換レートと強い相関を持っていることが明確になった。すなわちガスの解離吸着によって NiO が微粒子表面に形成されるが、高温で NiO は金属 Ni に還元されるという可逆的な触媒反応を継続できることがわかった。このように卑金属と貴金属の合金によって効果的な触媒反応を起こすことがわかり、貴金属使用量低減を図ることが可能なことを示した。

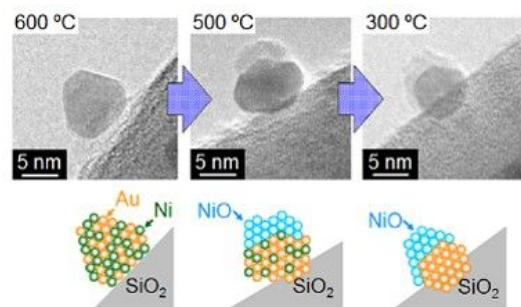


図 1 Au-Ni 微粒子のガス中その場観察の結果 (上段) とその模式図 (下段)。

次に電子顕微鏡内に各種ガスを導入し、所定の圧力で実際にどのような EELS スペクトルが取得できるかを試みた。図 2 に示すように、導入ガスがそれぞれ特徴的な EELS スペクトルで検出できることがわかる。金属表面に吸着するガス分子の数を投影した場合、周囲のガス分子より多いと見積もられるため、この手法でガス分子が可視化できることが

予想された。

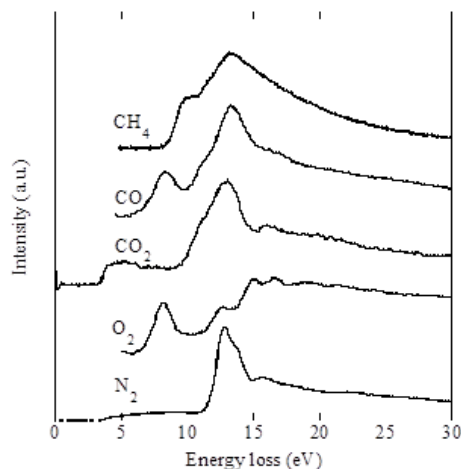


図 2 反応科学超高压電子顕微鏡において各種ガスを導入して取得した EELS スペクトル。

そこで実際にエネルギーフィルタースペクトラムイメージング法を適用し、NO 及び CO 分子の吸着の様子をコントラストとして可視化することに成功した(図 3)。また得られたデータに多変量解析を適用し、ガスのスペクトルを分離し、吸着ガス種の同定についても技術確立をおこなった。また Au-Ni 系における第一原理電子状態計算を行い、Au 原子から Ni 原子へ電子移動する傾向が見られ、高温では Au が Ni を還元することがわかった。

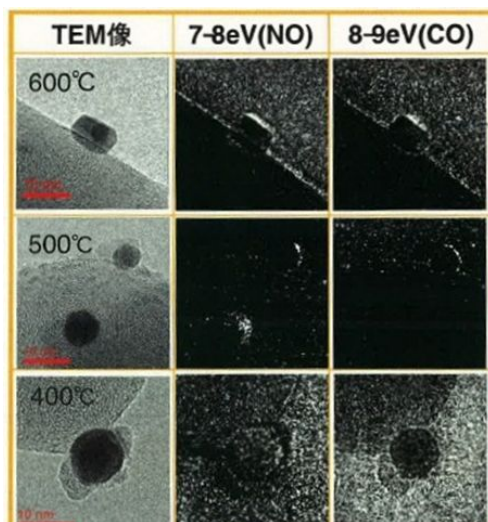


図 3 Ar 希釈 NO-CO ガス環境下でのガス可視化の試みの結果。高温で NO および CO が異なる形で微粒子表面で吸着している様子がわかる。

本研究により、触媒反応その場観察において吸着ガスの場所と種類を同定するための技術的基盤が確立した。また第一原理計算による金属クラスターへのガス吸着のモデルシミュレーションにも着手し、当初予測と矛盾の無い結果が得られている。年度途中で装置の故障のため実験結果が限られたもの

となってしまったが、今後実験・理論両面において本研究を加速させ、多数の観察を行い、反応活性点を明らかにすることが課題である。

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 2 件)

N.Tanaka, J. Usukura, M. Kusunoki, Y. Saito, K. Sasaki, T. Tanji, S. Muto, S. Arai, "Development of an environmental high voltage electron microscope and its application to nano and bio-materials", *Journal of Physics: Conference Series*, **522**, 12008-1-4, (2014) (査読有)

A. H. Tavabi, S. Muto, T. Tanji, R. E. Dunin-Borkowski, "In situ study of anode reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Microscopy and Microanalysis*, **19**, S2, 494-495 (2013) (査読有)

[学会発表](計 5 件)

S. Muto, "New era (?) of ultra-high voltage analytical S/TEM", New Movements of Electron Microscopy for the Next Generation Nagoya 2015, 名古屋大学, Mar. 5, 2015

C. Wu, S. Muto, K. Tatsumi, Y. Sakurabayashi, H. Tanaka, H. Hirata, S. Shirakawa, "Chemical state analysis of ceramics-supported Au-Ni fine particle catalyst", International Symposium Eco Topia Science, ISETS'13, Nagoya University, Dec. 13-15, 2013

武藤俊介, "ナノスケール触媒観察への SEM の可能性", 日本顕微鏡学会「SEM の物理学」分科会合宿討論会, ラフォーレ琵琶湖, Sep. 11-12, 2014

呉健民, 武藤俊介, 巽一徹, 櫻林靖哲, 田中展望, 平田裕人, 白川翔吾, "セラミックス担持 Au-Ni 微粒子触媒の科学状態分析", 2013 年日本金属学会秋期講演大会, 金沢大学角間キャンパス, 2013 年 9 月 17 日 - 19 日

呉健民, 武藤俊介, 巽一徹, 櫻林靖哲, 田中展望, 平田裕人, 白川翔吾, "セラミックス担持 Au-Ni 微粒子触媒の化学状態分析", 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, ホテル阪急エキスポパーク, 2013 年 5 月 20 日 - 22 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://emu.nucl.nagoya-u.ac.jp/service.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

武藤 俊介 (MUTO, Shunsuke)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

研究者番号：20209985

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

荒井 重勇 (ARAI, Shigeo)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・特任

准教授

山本 悠太

名古屋大学・エコトピア科学研究所・技術

職員

樋口 公孝

名古屋大学・エコトピア科学研究所・技術

職員