

今後の触媒開発に大きく貢献！

～自動車排気ガス浄化触媒の原子レベルオペランド計測*¹・観察に成功～

名古屋大学未来材料・システム研究所の 武藤 俊介 教授、同研究所超高圧電子顕微鏡施設の 荒井 重勇 特任准教授、トヨタ自動車(株)及び日本電子(株)の研究グループは、当施設所有の反応科学超高圧走査透過型電子顕微鏡² に四重極質量分析装置³ を組み合わせることによって、電子顕微鏡内で自動車の排気ガス浄化触媒の酸化還元反応の様子を原子レベルで記録すると同時に、触媒反応で生成・転換されるガスを実時間で検出することに初めて成功しました。

2050 年初頭においても、ハイブリッド車、プラグインハイブリッド車を中心に、ガソリンエンジンを搭載した車は、全世界の新車販売の過半数を占めると予想されており、より優れた環境性能を実現するため、排気ガスに含まれる一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)及び窒素酸化物(NO_x)を浄化する触媒の重要性は益々高くなっています。排気ガス浄化触媒は、一般に素焼きの陶器(セラミックス)の表面に金属のナノ粒子を分散させたものであり、使用する金属の種類やセラミックスの組み合わせによって触媒性能が大きく変わります。本研究では、浄化が難しい NO の分解・浄化に注目し、NO ガス中でのロジウム(Rh)ナノ粒子の触媒反応中の構造変化を実時間・原子レベルで記録すると共に、質量分析によって、そこで実際に分解／生成されているガスを同時に検出する新しい装置を開発しました。

武藤教授らのグループでは、名古屋大学未来材料・システム研究所超高圧電子顕微鏡施設が所有している反応ガス中観察の可能な超高圧電子顕微鏡に、高感度の質量分析装置機を組み合わせることで、従来の環境電子顕微鏡による観察手法の持つ欠点を克服し、実際の化学反応が顕微鏡内で起きていることを証明しつつ構造変化を追うことを可能にしました。本手法には、今後の触媒開発に大きく貢献する様々な応用成果が期待されます。

この研究成果は、2018 年 8 月 7 日にパシフィコ横浜で開催される第 8 回先進触媒科学技術に関する東京国際会議(TOCAT8:会期 2018 年 8 月 5 日～10 日)及び 2018 年 9 月 11 日にシドニーで開催される第 19 回国際顕微鏡学会(IMC19:会期 2018 年 9 月 9 日～14 日)にて発表されます。

【ポイント】

名古屋大学未来材料・システム研究所の 武藤 俊介 教授、同研究所超高压電子顕微鏡施設の 荒井 重勇 特任准教授、トヨタ自動車（株）及び日本電子（株）の研究グループは、当施設所有の反応科学超高压走査透過型電子顕微鏡（RS-HVSTEM）に四重極質量分析装置（QMS）を組み合わせることによって、電子顕微鏡内で自動車の排気ガス浄化触媒の酸化還元反応の様子を原子レベルで記録すると同時に触媒反応で生成・転換されるガスを実時間で検出することに初めて成功しました。

2050 年には、ハイブリッド車、プラグインハイブリッド車を中心に、エンジンを搭載した車は、全世界の新車販売の過半数を占めると予想されており、より優れた環境性能を実現するため、排気ガスに含まれる一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）及び窒素酸化物（NO_x）を浄化する触媒の重要性は益々高くなっています。排気ガス浄化触媒は、一般に素焼きの陶器（セラミックス）の表面に金属のナノ粒子を分散させたものであり、使用する金属の種類やセラミックスの組み合わせによって触媒性能が大きく変わります。本研究では、浄化が難しい NO の分解・浄化に注目し、NO ガス中でのロジウム（Rh）ナノ粒子の触媒反応中の構造変化を実時間・原子レベルで記録すると共に、質量分析によってそこで実際に分解／生成されているガスを同時に検出する新しい装置を開発しました。

武藤教授らのグループでは、名古屋大学未来材料・システム研究所超高压電子顕微鏡施設が所有している反応ガス中観察の可能な超高压電子顕微鏡[1]に高感度の質量分析装置を組み合わせることで、従来の環境電子顕微鏡による観察手法の持つ欠点を克服し、実際の化学反応が顕微鏡内で起きていることを証明しつつ構造変化を追うことを可能にしました[2]。本手法には、今後の触媒開発に大きく貢献する様々な応用成果が期待されます。

この研究成果は、2018 年 8 月 7 日にパシフィコ横浜で開催される第 8 回先進触媒科学技術に関する東京国際会議（TOCAT8：会期 2018 年 8 月 5 日～10 日）及び 2018 年 9 月 11 日にシドニーで開催される第 19 回国際顕微鏡学会（IMC19：会期 2018 年 9 月 9 日～14 日）にて発表されます。

【背景】

実際の自動車に搭載されている排気ガス浄化触媒では、白金、パラジウム、ロジウムなどの金属微粒子の表面に排気ガスに含まれる CO、HC、NO_x が吸着、酸化還元反応^{*4}により浄化されます。より高性能な触媒開発のためには、実際の酸化還元反応が金属微粒子のどこで、いつ、どのように起きているかを明らかにすることが重要です。金属微粒子は数～数十ナノメートルという小さなサイズのため、実際にガス環境下で化学反応が起こっている様子を観察するためには、ガス環境セル^{*5}と呼ばれる特殊な仕組みを搭載した電子顕微鏡が必要になります。名古屋大学未来材料・システム研究所超高压電子顕微鏡施設では、世界で唯一のガス環境セルを搭載した超高压電子顕微鏡を日本電子（株）と共同開発（反応科学超高压走査透過型電子顕微鏡（RS-HVSTEM）と命名）し、

これまで様々なガス中での化学反応に伴う構造変化を原子分解能で観察してきました。しかし、一般に電子顕微鏡で用いられる蛍光 X 線分光^{*6}や電子エネルギー損失分光^{*7}による元素分析法の感度では、実際に起こっている化学反応に伴う分子の生成・転換を直接検知することは困難でした。また、固体に比べ反応に寄与しているガスの密度は大変小さく、像として観察することも容易ではありません。そこで、日本電子（株）と共同で、高感度の四重極質量分析装置（QMS）をこの顕微鏡のガス環境セル部分に接続し、反応するガス分子や反応の結果生成したガス分子の検出及び分子種特定が可能となる複合装置を開発しました（図 1）。

この装置の実際の触媒反応への最初の応用として、トヨタ自動車（株）と共同研究を行っている NO ガス浄化のモデル触媒であるジルコニア（ZrO₂）担持金属 Rh 微粒子系において、触媒反応時の Rh 微粒子の構造変化を原子分解能で実時間記録すると共に、NO 分子の分解及び N₂、O₂ ガスへの転換を QMS で同時に検知することに成功しました。

【研究の内容】

触媒が殆ど機能しない 200℃以下で、NO ガス中（本実験で使用したガスは 99%Ne-1%NO、試料付近ガス圧は 30Pa）では、Rh 微粒子の表面は酸化膜で覆われており、温度が上昇するにしたがって Rh 表面が還元され酸化膜層の厚さが減少します。およそ 300℃以上の温度で QMS において NO の消費と N₂ の生成が同時に捉えられます。このとき、Rh 微粒子の表面では、フラットな結晶面上で酸化膜層の生成・消滅が繰り返し起こり、隣接する低次結晶面が接続する稜部分では激しい原子列の動きが観察されます（図 2）。また、段階的な温度上昇によって、そのたびに触媒反応に伴う反応ガス生成・消費が促進され、次いで、そのガス生成が定常状態に達する様子が捉えられ（図 3）、その初期反応速度のアレニウスプロット^{*8}によって NO ガス分解及び N₂ ガス生成に伴う活性化エネルギーを評価することができます。実際に算出された反応の活性化エネルギーは、NO の直接化学結合切断による分解に要するエネルギーに比べ桁小さく、このことも本研究が実際の触媒反応を捉えていることを示唆しています。

【成果の意義】

今回の実験は、複雑な触媒反応に伴う主要な要素過程を電子顕微鏡内で詳細に観察するために、実際に自動車に搭載されている排気ガス浄化触媒コンバーターのおかれている環境に比べ、単一の反応ガスのみを導入し、かつ、その分圧が非常に小さい模擬モデル系で行われています。本研究で開発したシステムによって、これまでのように単に構造変化の動的観察から化学反応の過程を推測するだけでなく、実際にどのような反応が起きているかを同時に確認することが可能となり、構造変化とガス反応過程を直接定量的に結びつける解析へと発展させることができます。このことによって、これまで想像の域を超えることが難しかった現実の触媒反応のミクロな機構が解明され、更に高性能

の触媒材料開発にとって重要な指針を与えることが期待されます。

ここで紹介した研究は、文部科学省科学研究費助成事業新学術領域研究（課題番号 25106004）、同基盤研究 A（課題番号 26249096）ならびに文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援を受けました。

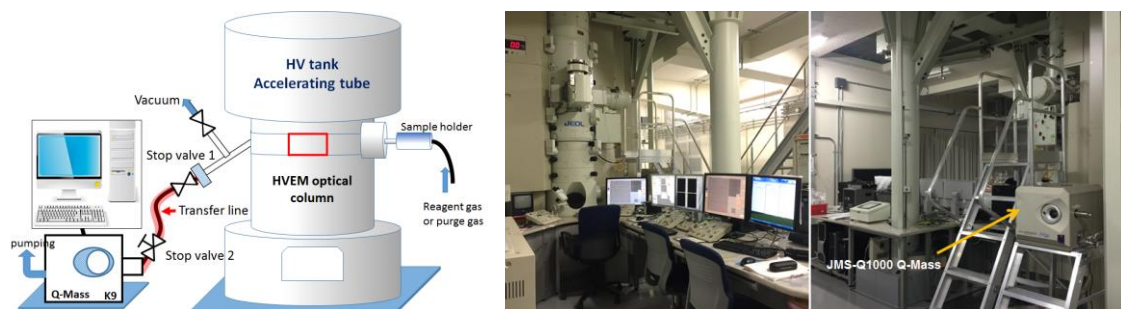


図 1 (左) 今回開発した RS-HVSTEM-QMS システムのブロックダイアグラム
(右) 実際の装置写真

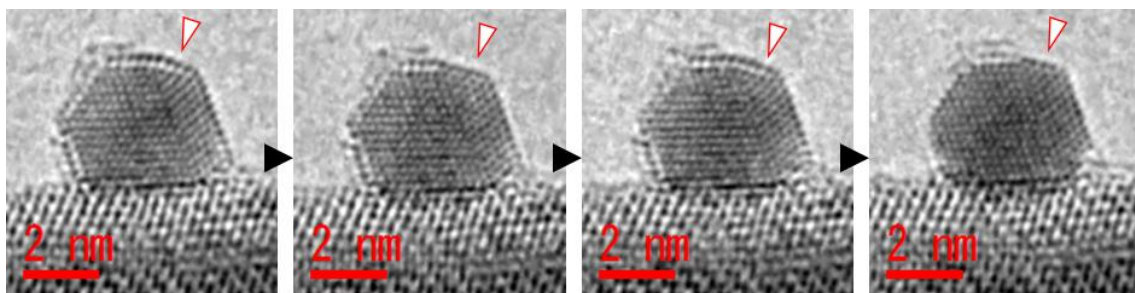


図 2 99%Ne-1%NO ガス中（ガス圧：30Pa、観察温度 500℃）の ZrO_2 担持 Rh ナノ粒子の表面構造変化の様子（ビデオ録画から抜粋したもの）。図内の白矢印に注目。

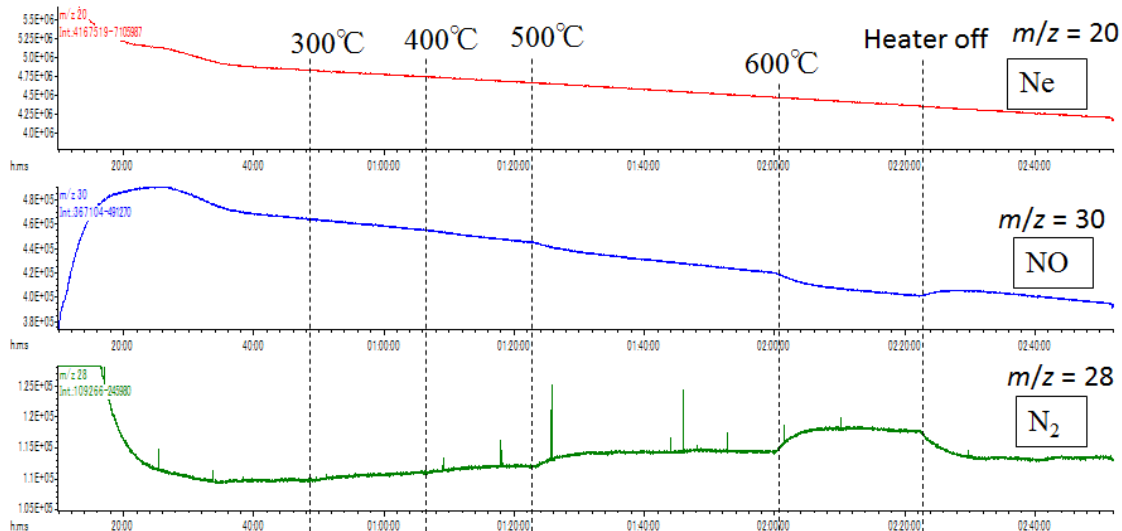


図 3 QMS スペクトル: 横軸は時間。各温度で NO の減少と同時に N_2 の増加が観測される。

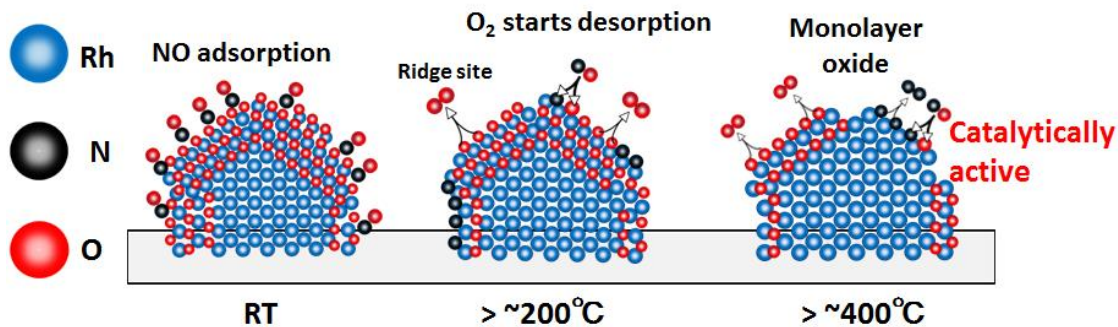


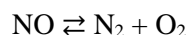
図4 実験結果から推測されるロジウム触媒による酸化還元反応の模式図

【用語説明】

- *1 オペランド計測：触媒やデバイスが実際に動作していることを確認しつつ分析を行う手法のことをいう。「オペランド *Operando*」という言葉はラテン語で“working”、“operating”という意味を持つ。特に触媒研究の分野では以前から使用されていたより広義な意味を持つ「*In situ*(その場)」に対して、「真の触媒動作条件下で分光学的評価と触媒活性・選択性の測定を同時に行う手法」と定義されている(M.A. Bañares、*Catalysis Today* 100、71 (2005).)。近年このような動作中の触媒やデバイスを直接観る「オペランド観測」が一大トレンドとなっており、そのための新たな装置開発において世界中でしのぎを削っている。
- *2 反応科学超高压走査透過型電子顕微鏡 (RS-HVSTEM)：名古屋大学未来材料・システム研究所超高压電子顕微鏡施設に設置され、2010年より稼働している加速電圧1MVの大型電子顕微鏡。日本電子(株)と共同開発したガス環境セル、電子ビーム走査機能、ポストコラム型電子エネルギー損失分光器を備えていることが特徴。特に試料室にガスを導入し化学反応を直接原子分解能で観察できる大型顕微鏡として世界で唯一の装置である。
- *3 四重極質量分析装置 (QMS)：原子、分子等の化学物質をイオン化し、生成したイオンをその質量によって分離、測定する装置を質量分析計という。質量分析計自体は試料導入部、イオン化部 (イオン源)、質量分離部 (アナライザー)、検出部 (検出器)、真空排気部 (真空ポンプ)、装置制御部・データ処理部 (データシステム) 等から成るが、アナライザーには種々の型式があり、その一つが四重極形で、四重極形アナライザーを持つ質量分析計が四重極形質量分析装置 (QMS) である。低い加速電圧で四重極ロッドに沿ってイオンを四重極電場に入射すると、イオンは上下、左右方向に振動しながら進むが、電圧を変化させるとある瞬間には特定の m/z (質量/イオン価数比) 値のイオンのみが安定な振動運動をして四重極を通り抜け検出器に到達する。一方、その他の m/z 値を持つイオンは振幅が大きくなり発散して電極に衝突してしまう。特定の m/z 値のイオンのみを通すことから QMS はマスフィルター

と呼ばれる。

- *4 酸化還元反応：酸化還元反応とは化学反応のうち、反応物から生成物が生ずる過程において、原子やイオンあるいは化合物間で電子の授受がある反応のことである。触媒反応は、ガスなどの分解、再結合による生成をもたらすが、例えば NO の分解



が起るとき、左向き矢印の反応は窒素が酸素と結びつくので窒素の酸化反応、右向きの反応は NO から酸素を奪うので NO の還元反応と呼ばれる。ただし化学反応では必ずしも酸素が関与するわけでは無いので、一般に電子を奪われることを酸化、その逆を還元という。

- *5 ガス環境セル：通常の電子顕微鏡では、試料室は高真空に保たれているが、観察のための電子を通しながら試料室外に導入ガスが漏れないような特殊な仕組みをガス環境セルという。ガス環境セルには、電子を透過する薄い隔膜でガスを閉じ込める隔壁タイプと、試料室上下に開いた小さな孔を通して電子が通過し、そこから漏れ出てくるガスを強力な真空ポンプで引いてそれ以上試料室外部へ漏れないようにする差動排気タイプがある。名古屋大学の RS-HVSTEM は後者のタイプである。
- *6 蛍光 X 線分光：試料に高エネルギーの電子を当てると、試料を構成している原子中の原子核のまわりを回っている電子が弾き出されるが、すぐに外側の軌道の電子がその孔を埋める。このときに軌道間のエネルギー差に対応する X 線が試料外部に放射される。この放射 X 線を蛍光 X 線と呼ぶ。蛍光 X 線のエネルギーは元素によって決まっているため、元素分析に用いられる。
- *7 電子エネルギー損失分光：電子が薄片試料を透過する際に原子との相互作用により失うエネルギーを測定することによって、物質の構成元素や電子構造を分析する手法。EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) と呼ばれる。
- *8 アレニウスプロット：アレニウスの式は、スウェーデンの科学者スヴァンテ・アレニウスによって提出されたある温度での化学反応の速度を予測する式である。アレニウスの式の対数を取り、温度の逆数を横軸にとって描いたグラフはアレニウスプロットと呼ばれる。この形式を用いて実測された反応速度とそのときの温度の逆数を片対数グラフにプロットすれば、化学反応の活性化エネルギーなどを実験的に求めることができる。

【論文情報】

論文タイトル：“Dynamic observations of surface behavior of Rh nanoparticles under reaction conditions by environmental transmission electron microscopy”

著者：Hiromochi Tanaka、Masaoki Iwasaki、Shigeo Arai、Hirohito Hirata、Shunsuke Muto

発表会議：The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8)、August 5-10、2018、Pacifico Yokohama、Yokohama、Japan

論文タイトル：“*In situ* detection of product gas molecules associated with catalytic reactions of fine metallic particles by environmental high-voltage TEM equipped with quadrupole mass spectrometer”

著者：Shunsuke Muto、Shigeo Arai、Tetsuo Higuchi and Shigemasa Ohta

発表会議：19th International Congress on Microscopy (IMC19)、September 9-14、2018、Sydney Convention Center、Sydney、Australia

参考文献

- [1] N. Tanaka、J. Usukura、M. Kusunoki、Y. Saito、K. Sasaki、T. Tanji、S. Muto and S. Arai、*Microscopy*、**62** (2013) 205
- [2] S. Muto、S. Arai、T. Higuchi and S. Ohta、Proc. 3rd East Asian Microscopy Conference、(EAMC3)、Nov. 7-10、2017、Busan、South Korea.