

# ガス環境下における自動車触媒ナノ粒子のオペランドTEM観察

## Operando TEM observation of automotive catalyst nanoparticles under reaction gas environment

- ユーザー氏名 田中 展望 / Hiromochi Tanaka、菅沼 拓也 / Takuya Suganuma (トヨタ自動車株式会社 / Toyota Motor Corp.)  
樋口 哲夫 / Tetsuo Higuchi (日本電子株式会社 / JEOL Ltd.)、武藤 俊介 / Shunsuke Muto (名古屋大学 / Nagoya Univ.)
- 実施機関担当者 武藤 俊介 / Shunsuke Muto、樋口 公孝 / Kimitaka Higuchi、荒井 重勇 / Shigeo Arai (名古屋大学 / Nagoya Univ.)

Key words

HVEM, Environmental cell, Catalyst, Operando observation

### 概要 / Overview

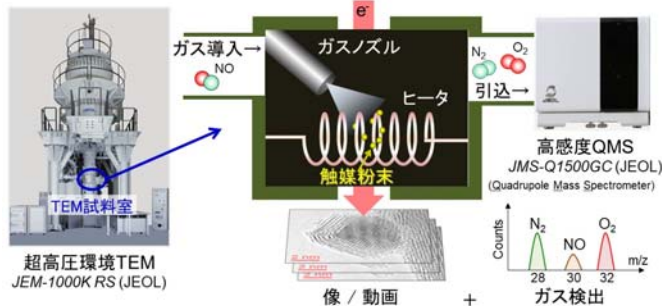
名古屋大学は、反応科学超高压電子顕微鏡(RS-HVEM)内でガス環境その場実験におけるガス組成変化を直接ガスクロマトグラフ質量分析器(GC-QMS)で捉える技術を日本電子と共同開発した。本課題ではトヨタ自動車にて合成された自動車排ガス浄化触媒を用い、反応条件下の触媒構造変化をその場観察した結果、ガス浄化を直接検出しつつその時の触媒表面の振る舞いを原子レベルで捉えることに成功した。

High-Voltage Electron Microscope Laboratory of Nagoya University and JEOL together have implemented a combination of a high sensitivity gas chromatograph-quadrupole mass spectrometer (GC-QMS) with a Reaction Science High-Voltage Transmission Electron Microscope (RS-HVTEM) for live detections of consumption and emission of reaction gases associated with chemical reactions. The present program successfully realized concurrent detection of atomic-resolution structural changes and reaction gas emissions associated with the catalytic reaction of automotive exhaustive gas purification under an operating condition.

### 超高压電子顕微鏡のガス環境システム

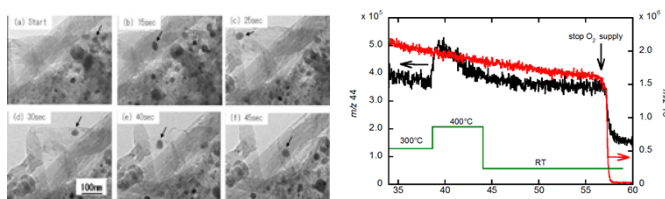
Gas environmental cell system of the high-voltage TEM

- 触媒と反応したガスはGC-QMSに真空ポンプで引き込まれ、電子顕微鏡観察と同時にガス分析が出来る。  
The gas species are guided to GC-QMS, which allows concurrent TEM observation and gas analysis.



ガス環境実験時の排出ガス検出システムの全体図

- 酸素ガス(O<sub>2</sub>)中のパラジウム(Pd)微粒子によるカーボンナノチューブ(CNT)の燃焼過程を観察。O<sub>2</sub>ガス圧約15Pa、試料温度約400°C。  
TEM image snapshots of moving Pd nanoparticles dispersed on CNTs and heated to 400°C in O<sub>2</sub> atmosphere.



TEM像 (矢印の粒子はPd)

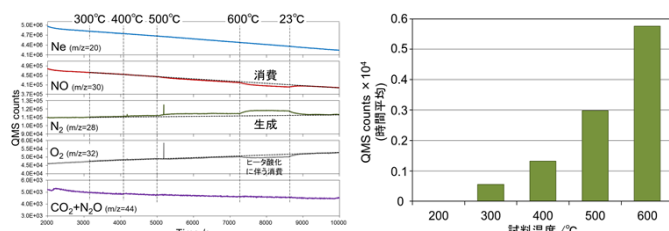
試料温度変化に伴う検出ガスの挙動  
縦軸：GC-QMSカウント数、横軸：時間  
黒線：CO<sub>2</sub>、赤線：O<sub>2</sub>、緑線：温度

### Rh微粒子触媒によるNOガス浄化

Reduction of NO gas by ZrO<sub>2</sub>-supported Rh nanoparticles

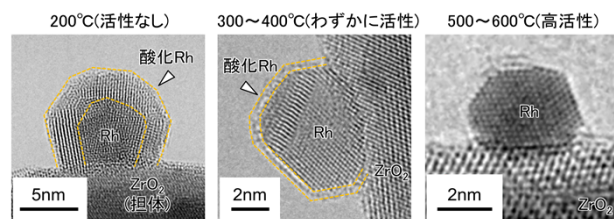
- ジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)粉末にロジウム(Rh)微粒子を担持した触媒を、Ne 99vol.%、NO 1vol.%の混合ガス(ガス圧約30Pa)中に保持し、加熱しつつTEM観察とガス分析を実施した。試料温度300°C以上からNOが減少し始め、NO還元浄化によって生成されるN<sub>2</sub>のQMSカウント数が上昇した。NO浄化活性とRh表面構造の関係が初めて明らかになった。

The ZrO<sub>2</sub>-supported Rh nanoparticles were exposed to a 30Pa mixture gas of 99vol.% Ne & 1vol.% NO. The QMS counts of NO and N<sub>2</sub> started respectively decreasing and increasing above 300°C. The present system thereby revealed relationship between catalytic activities and structural changes of Rh.



各ガス種のGC-QMSカウント数の経時変化

各試料温度におけるN<sub>2</sub>生成量のGC-QMSカウント数



比較の厚い酸化Rh膜が形成される

酸化Rh膜が還元され単分子相当の厚さになる

金属Rhが露出する一部酸化Rhが出現と収縮を繰り返す

各温度でのRh微粒子のTEM像

Contact

武藤俊介、山本剛久、荒井重勇、樋口公孝 (名古屋大学 微細構造解析PF)  
E-mail : nanoplat@nagoya-microscopy.jp Tel : 052-789-3632

