



本記事は, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 秀でた利用成果について紹介するものです.

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 令和元年度秀でた利用成果 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 〜触媒開発に大きく貢献する研究開発手法〜

トヨタ自動車株式会社 田中 展望氏,日本電子株式会社 樋口 哲夫氏,名古屋大学 未来材料・シス テム研究所 武藤 俊介氏,名古屋大学微細構造解析プラットフォーム 荒井 重勇氏に聞く

文部科学省ナノテクノロジープラット フォーム (NPJ) 事業 [1] は, 最先端ナノ テクノロジー装置を有する 25 研究法人 が、全国の産学官の研究者へそれら装置 と使用上のノウハウを提供することに拠 り、イノベーションにつながる研究成果 の創出を目指している. NPJ は微細構造 解析,微細加工,分子・物質合成の3つ のプラットフォーム (PF) から構成され, 1,000を超える最先端のナノテクノロ ジー 設備を保有している.利用件数は年 間 3.000 件を超え、その中から、NPI は 毎年、特に優れた成果を上げた数件の研 究課題を「秀でた利用成果」として表彰 してきた. 令和元年度は4件が表彰され, その内の「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」が最 優秀賞に選ばれた [2]. ユーザーは、トヨ タ自動車株式会社第2材料技術部 材料創 生・解析室 主任 田中 展望 (たなか ひろ



左から樋口 哲夫氏,荒井 重勇氏,武藤 俊介氏,田中 展望氏. 菅沼 拓也氏(上左),樋口 公孝氏(上右)

もち)氏,トヨタ自動車株式会社 東富士研究所 先端材料技術部 部付 先進触媒グループ 菅沼 拓也 (すがぬま たく や)氏,日本電子株式会社 科学・計測機器営業本部 SI 販促室 MS グループ 技術担当 樋口 哲夫 (ひぐち てつお)氏, 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 施設長 教授 武藤 俊介 (むとう しゅんすけ)氏であり, 支援機関担当者は,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 施設長 教授 武藤 俊介 (むとう しゅんすけ)氏,名古屋大学微細構造解析プラットフォーム 未来材料・システム研究所 超高圧電子顕微鏡施設 技 術職員 樋口 公孝 (ひぐち きみたか)氏,同施設 特任准教授 荒井 重勇 (あらい しげお)氏である.そこで,どの ような新しい研究設備を構築し,どのような工夫をしてどのような成果が得られたのかを知るべく,関係の方々に nanotech 2020 展示会場の一室にお集まりいただきお話を伺った.



今回の受賞は、 ①名古屋大学、トヨタ自動車及び日本電子の研究グ ループが、 ②反応科学超高圧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、

③電子顕微鏡内で,自動車の排気ガス浄化触媒モデル 材が浄化反応活性を示す時の様子を原子レベルで観 察すると同時に, ④触媒反応で消費・生成するガスを実時間で定量的に 検出することに初めて成功したこと

に対するものであり,その内容の詳細は次章以下に紹介 するが,その前にそれぞれの研究グループの歴史的背景 に触れておく.

1.1 名古屋大学微細構造解析プラットフォーム

1) 微細構造解析プラットフォームの概要[3]

名古屋大学微細構造解析プラットフォーム(名大微細構造解析 PF)は「高性能電子顕微鏡による反応科学・ナノ材料科学研究支援拠点」と呼称し,名大の超高圧電子 顕微鏡施設で事業を行っている.百万ボルトの超高圧電 子線により様々な環境下の試料を観察できる反応科学超 高圧電子顕微鏡(図1)による支援を中心に,4台の走査 透過電子顕微鏡(SEM)の各1台を保有している.これに加 えて,電子顕微鏡観察に用いる試料の作製装置を用意し ている.これらを総合して,極微小元素分析,三次元立 体観察,ガス中その場観察,極低温観察を可能とし,支 援項目の多様化による PF 利用拡大が可能となっている.

2) 反応科学超高圧電子顕微鏡の構成と機能

反応科学超高圧電子顕微鏡(RS-HVSTEM)は,自動車の排ガス浄化用触媒の材料開発や燃料電池・リチウム電池の化学反応の観察,がん細胞の3次元構造解析などで









図2 反応科学超高圧電子顕微鏡試料室の構造

威力を発揮することを期待して,日本電子 (JEOL)と共 同開発し,2008-9年に建設され,2010年より共用に至っ た.

RS-HVSTEM は、図1の仕様にあるように、①透過電子 が結像する像を観察する透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM), ②電子線を走査して試料原 子から散乱された電子によって構成される像を観察する 走査透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM), ③透過した電子線のエネルギーを 測定する電子エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS), ④ 3D 観察,および⑤各種ガス環 境下でのその場観察の機能を備えている.ここでは本稿 の主題に関係する各種ガス環境下でのその場観察の機能 を,試料室の構成を示す図2を用いて説明する.

- ①上(a)がガスを導入しない通常の観察時,下(b) はガス環境下での観察時である.
- ②青色で示した空間が高真空(10⁶ Pa台)に差動排 気している部分で,鏡筒の上方から加速された電子 線ビームが入射して,試料を透過して下方の検出系 に出射する.
- ③試料は,試料ホルダー(白色)に搭載されて,図の 右側から電顕試料室に挿入される.
- ④オレンジ色の部分がガス導入機構で、図の左側から ガスを試料室に導入する。
- ⑤通常観察時は,ガス導入機構は光軸から抜いておく. ガス導入機構先端にはノズルがあり,試料近くまで ノズルを寄せてガスを試料に吹き付ける.
- ⑥黄色で示した部分が、ガス環境の範囲である、差動 排気により、電子ビームに対する真空度を落とすこ となく、ガスは最大 1.3 × 10⁴ Pa (約 0.1 気圧)ま で保持できる.
- ⑦また、試料ホルダーには加熱等の付加機構もある.

これにより各種ガス環境下での温度変化による試料の 構造変化を観察することができる. この RS-HVSTEM を 利用した数々の研究成果が, NanotechJapan Bulletin に紹 介されている [4][5][6][7][8].

このように、RS-HVSTEM はユニークな装置として、特 に外部機関・民間利用で活躍しているが、弱点がある. RS-HVSTEM での分析手段である電子エネルギー損失分光 (EELS)の微量元素に対する感度はおよそ1原子%が限 度である、即ち分析感度が悪いということである. とこ ろで、広く分析技術一般に目を転じてみると高感度な分 析手法がある.中でも質量分析(MS)をベースとする手 法の検出感度は一般にppm あるいは ppb オーダーである.

RS-HVSTEMの開発からその活用を中心となって推進 している武藤氏は、「上記の弱点を克服するため、RS-HVSTEMの製造メーカである日本電子(株)と共同でこ の RS-HVSTEM に高感度の四重極質量分析計(QMS)を 結合し、TEM 内化学反応に伴う触媒の挙動観察と同時に 反応ガスの消費・生成を検出する "RS-HVSTEM – QMS システム"の開発」にその活路を見出した.

1.2 日本電子

"「創造と開発」で,常に世界最高の技術に挑戦し製品 を通じて科学の進歩と社会の発展に貢献する"を経営理念 として,透過型電子顕微鏡,走査型電子顕微鏡をはじめ 多くの研究開発用の装置を世界各国に輸出している.令 和元年(2019年)には設立70周年を迎え,連結売上で 1000億円を越す科学機器,半導体関連装置,医療検査機 器を含む総合的な先端技術会社に成長している.会社設 立以来,上記のように数々の装置を開発してきた.その なかで,昭和38年(1963年)に高分解能質量分析計を 世に送りだした日本電子は,質量分析計の老舗でもある.

図3は高感度四重極質量分析計(QMS, JMS-Q1500GC)[9]である.本装置は "RS-HVSTEM – QMS シ ステム"の開発に応えるポテンシャルを保有していた.

1.3 トヨタ自動車

自動車業界は 100 年に一度の大変革時代に入っている. 「コネクテッド」,「自動化」,「シェアリング」,「電動化」 をキーワード (CASE) に技術革新が急速に進んでいる. これらの技術革新のうちの「電動化」に関して,トヨタ は 1997 年に第一世代のハイブリッド車 (HV), 2014 年 には燃料電池車 (FCV) を発売した.HV はガソリンエン ジン,燃料タンク,駆動モータ,制御用の CPU,昇圧コ ンバータ・インバータなどのパワー素子を搭載したイン テリジェントパワーモジュール,二次電池を搭載してい る.HV 技術は様々な電動車両にも共通して利用可能なコ ア技術で,概念的には HV の電池容量を増やして外部充 電機能を追加すればプラグインハイブリッド車 (PHV)に, PHV からエンジンと燃料タンクを取り除くと電気自動車 (EV) に,HV のエンジンと燃料タンクを燃料電池と水素 タンクに置き換えれば FCV になると考えることができる.

図4に示すように、世界車両生産台数に占めるエンジン車の割合は現在90%を超えるが、次第に電動車両の生産が増し、2050年にはHVとPHVが60%以上を占め、エンジン車、EV(図ではBEVと表示)とFCVが40%弱になるとみられている。HVとPHVはエンジンを搭載しているから、電動化が進む2050年になってもエンジン搭載車は運行している自動車の過半数以上を占めると予測されている。したがって、排ガス浄化は将来的にも重要な課題になると考えられる。

排出ガスの主な成分は窒素酸化物 (NO_x),一酸化炭素 (CO),炭化水素 (HC など)の3成分で,触媒を用いる 化学反応で窒素 (N₂),炭酸ガス (CO₂),水 (H₂O) に変 換して排気ガスを浄化している.トヨタ自動車は,1969



図 3 四重極質量分析計(日本電子製 JMS-Q1500GC)



年に触媒の研究を始め 1977 年に量産車両とし世界初の 三元触媒を実用化した [10]. 1973 年の規制から約 40 年 間で排出量規制値は約 50 倍厳しくなり,今では浄化率 99%以上が求められるようになっている(図 5). 触媒の 性能向上はこれからも大切な研究開発課題である.トヨ タ自動車は,名大微細構造解析 PF との共同研究により, 触媒上での浄化作用のメカニズム究明から,この課題に 取り組んでいる.



2.1 RS-HVSTEM - QMS システム構成[11]

JEM-1000K RS のガス環境セルに QMS(日本電子製 JMS-Q1500GC)を設置したブロック図を図6に示す.ガ ス環境セルは差動排気型で,電子ビーム通路である上下 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6の黄色部に示すようにガス環境セル 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.図7 は本システムの 外観写真である.切り替えバルブ V1,V2 は JEM-1000K RS のガス環境セルの背後に設置され,長さ約 2m のライ ナーチューブによって QMS に連結される.QMS の ON/



図 6 HVSTEM-QMS システムの模式図. (OL P. P.: 対物レンズポールピース; TMP:ターボ分子ポンプ; Scroll P:スクロールポンプ)



図7 HVSTEM-QMS システムの外観写真 ((左) JEM1000K RS RS-HVSTEM 操作室の正面写真.(右) 同システムの右後方写真. 図中(a) 試料ホルダー挿入室,(b) JMS-Q1500GC QMS,(c) QMS 制御 PC)

OFF, データ取得及びスペクトル表示はすべて PC 上の専 用ソフトウェアによって制御される.実際の実験におい て, TEM 内部のガス環境セル内で起る触媒反応に伴って 生成放出されるガス種を QMS で定量的に正確に捉えるた めには、反応前に既にガス環境セルおよび配管内に存在 していたバックグラウンドガス (O₂, N₂, CO₂, Ar, H₂O 及び炭化水素ガスなど)を除去・低減させる工夫が極め て重要である.

2.2 RS-HVSTEM - QMS システムの動作検証実験: O₂ 雰囲気下での Pd 微粒子触媒によるカーボンナノ チューブ燃焼実験 [11]

本システムのテストとして,酸素雰囲気下での Pd 微粒

子触媒によるカーボンナノチューブ(CNT)の酸化(燃 焼)実験を行った.図8(左)にTEM像の連続写真を示 す。図中の矢印の先がPd粒子、その周辺の薄い像がカー ボンナノチューブである.環境セル中に約15PaのO₂ガ スを導入し,徐々に試料温度を上げていったときの選択 イオンモニタリング(Selected Ion Monitoring: SIM)チャー トを図8(右)に示す.m/z16(mは質量,zは電価数 であり,m/z16はO₂の二価イオン,図中赤線,右側目盛) およびm/z44(CO₂,図中黒線,左側目盛)をモニター した.ヒーター(フィラメント)で試料の温度を徐々に 上げていくと,400℃を超えた時点でPd微粒子があたか もCNTを食べながら動き回るように動き出す.この動き 出しから殆ど遅滞なくm/z44(CO₂)の増加が観察される. しばらくCO₂の発生は増加するが,徐々にその量は飽和



図8 検証実験:O2雰囲気下でのPd 微粒子触媒によるカーボンナノチューブ燃焼

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.通常炭素は酸素雰囲気中で 約 800[°]C程度まで加熱しないと燃焼(CO₂ 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 O₂ との結合による CO₂ 発生が 200~ 400[°]Cの低温から始まる.

図8右のグラフのデータを用いて,化学反応速度論的 解析が可能である[11].詳細は省略するが,温度やガス 圧の変化に対するパラメータ評価によって反応定数や活 性化エネルギーを求めることも可能となる.これらのデー タは同時に得られている TEM 像に記録された構造変化の 頻度などと比較して論じることができる.即ち,真の触 媒動作条件下で原子レベルでの構造変化観察と触媒活性 の測定を同時に行うオペランド観測が実現できた.

以上のオペランド観察可能の成果を広く世間に知って もらい,活用して欲しいと考えた.そのために,実用上 インパクトのある課題に取り組みその成果を発表しよう ではないかということで,次章に取り上げる自動車排ガ ス浄化触媒のオペランド観察を,トヨタ自動車と共同研 究をすることにした.



3.1 実験の構成と手順

排ガス中のNOの浄化を取り上げることにした.NOは, 排ガスの中で浄化が比較的難しいガス種である.実験条 件・手順は以下の通り:

- (1)使用触媒:担体 ZrO₂ 粉末上に担持された Rh 微粒子
- (2) 想定浄化反応式: $2NO \rightarrow N_2+O_2$

(3)実験装置配置と実験手順:図9(図6の環境セル領 域を拡大し、模式的に表示)



①ワイヤーヒータ線に Rh/ZrO2 粉末触媒を塗布

- ②ガス噴射ノズルより Ne (99vol.%), NO (1vol.%) の混合ガス(ガス圧約 30Pa)を導入し, 触媒に触れ反応したガスを QMS に吸引
- ③電子ビーム(1000kV)を触媒に照射し,透過電子 顕微鏡像を動画撮影(分解能 0.2nm)
- ④ワイヤーヒータに電流を流し,触媒を昇温(室温~ 600℃)
- ⑤触媒の温度変化に伴う原子レベル高分解能電子顕微 鏡像とQMS検出ガス種を定量的に同時観測・計測

3.2 実験結果

(1) 触媒温度 室温~200℃: 触媒表面は厚い Rh 酸化物 (RhO_x) で覆われ, 触媒活は無い (図 10, 200℃の場合).
(2) 触媒温度 300~600℃: 昇温と共に N2の生成量が増加する (図 11).

同時に触媒表面は、サブ秒の時間スケールで、"RhO_x ⇔ Rh" の変化を繰り返す(図 12,500℃以上の場合).

(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測される)

(3) NOの消費量と N₂の生成量の経時変化を定量的に計測(図 13)

(初期反応速度のアレニウスプロットによって 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 とができる.実際に算出された反応の活性化エネルギー は,NOの直接化学接合切断による分解に要するエネル ギーに比べて一桁小さく,このことも本実験が実際の触 媒反応をとらえていることを示唆している)

(4) Rh/ZrO₂ 粉末触媒による NO 浄化反応モデルが示された(図14).(①反応ガス NO_x が触媒 Rh 表面に吸着し、
 ②それが N と O に解離し、③さらにそれらがそれぞれに会合して N₂ と O₂ になり脱離する)



図10 低温(200℃)における触媒の表面状態



図 11 試料温度 200 ~ 600℃における N2 生成量



図 12 500℃以上で見られた触媒の表面状態変化の例



図 14 Rh/ZrO₂ 粉末触媒による NO 浄化反応モデル

3.3 実験結果の意義と残された課題及び今後の展開

1) 意義

開発した RS-HVSTEM - QMS システムで、NO ガスが N₂ ガスに転換される際の触媒粒子の原子像と排出される ガスの両方の変化を世界で初めて実時間で捉えることに 成功した.

この成果は、触媒浄化反応のメカニズムの理解に役立 ち、今後のより高性能な触媒開発手法につながろう.地 球環境に配慮したモビリティ社会実現に貢献する様々な 応用成果が期待される.

2)残された課題

武藤氏によれば、「触媒表面の構造・コントラスト変化 が具体的に何に対応するのか? これが今後国際学会等 で議論になるであろう」とのことである. 触媒表面のど のようなポジションに、ガスがどのように吸着し、その 吸着状態が時間と共にどのように変化し、そして触媒の どこから生成ガスが離脱するのかの見える化が要求され ることになるだろうと言うことである(図14の見える 化). このことについては、目下検証している段階である とのこと.

3) 今後の展開

今回の実験で,触媒構造の変化(RS-HVSTEMの観察) と触媒活性(QMSのデータ)とをヒモづけて考察できる ようになった.これをもって,今までになかった新しい より正確な浄化モデルが考えられる.また,触媒に加え た添加元素がどのような働きをするか,さらには実際の 反応が起こっているところでどのような物質が反応を阻 害するいわゆる被毒現象を起こすのかをオペランド観察 することによって,より良い触媒開発に繋がる発想が得 られるようになる.これがユーザーの田中氏にとって最 大の効果であると言う.

また,外部に向けては,RS-HVSTEM – QMS システム の機能・効用を周知するようにする(本稿はその具体的 一例である).そしてこのシステムを使いこなして,良 い研究をしてもらいたい.RS-HVSTEM で見えたものと QMS の計測値でそこで起こっていることを数値化し、化 学反応方程式を解くことによって定量的に反応機構を明 らかにするという,新しい発展につなげてほしいと武藤 氏は言われた.





図 15 実験風景 (左より) 樋口氏(日本電子),前出氏(名古屋大学学生), 石川氏(トヨタ自動車,菅沼氏の後任,立ち姿), 田中氏,武藤氏,荒井氏)

インタビューのはしばしに、このグループでの研究は 楽しく、また感動したとする場面の話があった.少々長 いが以下に紹介する.図15に実験風景を示す.

本研究の経緯をリーダの武藤氏は次のように語られた. 「電子顕微鏡は分析装置としては感度が悪い. 不純物とし ては通常1%以上ないと検出できない. QMS ははるかに 高い分析感度を持っており、これを電子顕微鏡と結合す ることが有効であることはわかっていた.しかし機が熟 し、OMSの専門家である日本電子の樋口氏に密にかかわっ てもらうまでに7~8年を要している.私自身は、原理 的には可能であるが実現にはさらに2~3年かかるだろ うと思っていた. ところが装置を実際に組み上げてカー ボンを燃やす実験をしてみると、像の動きとガス放出が まさしく同時に検出され、胸が躍るのを感じた. これな ら科学的にも意義のあるハードルの高いテーマに挑戦す るしかない. 自動車排ガス浄化触媒反応のオペランド観 察である.触媒のその場観察(直接観察)は、多くの場 合触媒反応の条件を電子顕微鏡の中で実現して、反応が 起こっているという仮定の下で触媒の構造変化のみを見 ていた.本当にそこで反応が起こっているのかどうかは ほとんど誰も確認していない. 今回, 触媒の姿を見なが ら実際に出てきた NO が還元されて N2 が出てきているこ とが QMS で確認されたとき、当たり前であるが、ああちゃ んと触媒が働いていると心から感動した. NO が還元され て N2 が出てくる,そしてそれに連動して触媒表面構造が 動いていることを実際に見た.実稼働下での観察,オペ ランド観察ができた.」

RS-HVSTEM と QMS という既にある装置を結合するだけ ではあるが、そこに用いられるガスは nL, 触媒は µgのオー ダーであり、反応物・生成物の定量的計測は極めて難し いと考えられた. 試料室や配管からのバックグラウンド ガスをどれだけ低減できるか、そして極々僅かな量の反 応ガスと生成ガスをバックグラウンドガスと区別して計 測できるかである.この計画に対し周辺からはそんなも のは無理と言われたが,実現できた.研究グループのチー ムワークが大変良かったからであると関係者は異口同音 に述べられた.様々な問題に直面したが,その都度関係 者が遠慮することなくああでもないこうでもない,こう すればよいのではないかと意見を出し合い,解決策を見 出した.物理屋である武藤氏,電気屋である荒井氏,化 学屋である樋口氏らをはじめ関係者がそれぞれ見解を述 べ解決策を編み出すことに成功した.



"電子顕微鏡の狭い試料室の中で,極々少量のμgオー ダーの触媒表面に,これまた極々少量のnLオーダーのガ スを接触させ,触媒反応を進行させる.触媒反応進行中 の触媒構造変化と反応ガスの変化量を同時に定量的に計 測する.そして,そこで起きた触媒反応を反応速度論的 に解析できる"新しく素晴らしいオペランド測定システ ム研究の話を伺い感動した.そのシステムの機能と効用 を紹介した本記事を読まれた読者が,我々のところでは このようなことで困っている,是非このRS-HVSTEM – QMS システムを使いたいという申し出が多く来て,問題 解決と共に新しい発見や進展につながることを期待した い.



- [1] 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム (NPJ) 事業 https://www.nanonet.go.jp/
- [2] 令和元年度「秀でた利用成果」 https://www.nanonet.go.jp/ntj/topics_ gov/?action=common_download_main&upload_ id=4582
- [3] 名古屋大学微細構造解析 PF H.P. https://nanoplat.nagoya-microscopy.jp/
- [4] 今井 健仁,荒井 重勇,他,「超高圧走査透過電子顕 微鏡で毛髪メラニン内部の 3D 構造が明らかに」, NanotechJapan Bulletin Vol. 7, No. 1 (2014) https://www.nanonet.go.jp/ntjb_pdf/ nanotechEXPRESS-16.pdf
- [5] 高橋 竜太、山本 剛久、他、「超高効率水素製造光触 媒を実現した新奇薄膜構造の発見とその構造解析」, 平成 28 年度「秀でた利用成果」, NanotechJapan Bulletin Vol. 10, No. 2 (2017) https://www.nanonet.go.jp/magazine/content/files/ mag_pdf/Exellent_pdf/MajorResults2017_1.pdf
- [6] 荒井 重勇,「反応科学超高圧電子顕微鏡による研究支援」,平成 28 年度「優秀技術賞」, NanotechJapan

Bulletin Vol. 10, No. 2 (2017) https://www.nanonet.go.jp/ntjb_pdf/Award_for_ technical_staff_2017-1.pdf

- [7] 樋口 公孝,「超高圧電子顕微鏡によるガス中その場 観察の研究支援」,平成 29 年度「若手技術奨励賞」, NanotechJapan Bulletin Vol. 11, No. 4 (2018) https://www.nanonet.go.jp/magazine/content/ files/mag_pdf/Staff_Aw_pdf/Award_for_technical_ staff_2018-4.pdf
- [8]「次世代半導体配線接合用高機能材料の開発」,平成 30年度「秀でた利用成果」,NanotechJapan Bulletin Vol. 12, No. 5(2019) https://www.nanonet.go.jp/magazine/content/files/ mag_pdf/Exellent_pdf/MajorResults2019_2.pdf
- [9] 四重極質量分析計(日本電子製 JMS-Q1500GC UltraQuadTM GC/MS)

https://www.jeol.co.jp/products/detail/JMS-Q1500GC.html

- [10] トヨタ自動車,三元触媒 https://www.toyota.co.jp/jpn/company/ history/75years/data/automotive_business/ products_technology/technology_development/ materials/details_window.html#supplement10
- [11] 武藤 俊介, 荒井 重勇, 樋口 哲夫, 大田 繁正, 折田 浩二,「反応科学超高圧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」, 日本 電子 news, Vol.51, No.1, pp.5-9(2019)

(図はすべて田中氏, 樋口氏 (日本電子), 武藤氏, 荒井 氏から提供されたものである.)

(真辺 俊勝)

