

研究終了報告書

「触媒設計に向けた In-situ TEM 観察による活性点の微視的解明」

研究期間： 2017 年 10 月～2021 年 3 月

(新型コロナウイルス感染症の影響を受け 2021 年 9 月まで延長)

研究者： 橋本 綾子

1. 研究のねらい

触媒は、近年、地球規模の環境問題やエネルギー問題の解決策として脚光を浴びており、革新的な触媒の登場によりメタンや低級アルカンから有用化学品へ直接転換させることも期待されている。しかし、それらの研究・開発は、触媒材料探索を主眼に置き、絨毯爆撃的な研究方法が取られていることが多い。このような中、触媒の活性を格段に上げるには、触媒現象を根本的に理解し、そこから設計指針を生み出す必要がある。そのようなアプローチには先端的な計測技術を利用することが有効だと考え、我々は透過型電子顕微鏡(TEM)による材料の構造解析だけでなく、観察手法やシステムの開発に取り組んできた。TEM は、原子分解能での静的な構造観察と動的な挙動観察、さらに、分析装置を取り付けることで、元素や化学結合状態の分析を併せて行うことができる。しかしながら、通常の TEM 観察は真空中、室温となるので、触媒が使用される環境を TEM 内に形成させるには in-situ 観察システムが必要である。本研究では、観察試料を TEM 内に挿入する際に使う試料ホルダーを利用して、実働環境下でのメタン転換触媒の構造や触媒反応の素過程を微視的に in-situ 観察により解明することを目指す。

まずは、メタン転換触媒の in-situ TEM 観察のために、試料ホルダーを中心としたシステムを構築する。TEM 試料ホルダーは TEM 本体とは独立しているため、開発や改造が容易である。その試料ホルダーに、一般的に TEM 本体に組み込まれる差動排気機構を内蔵させることで、ガス雰囲気形成を行う。一方、試料加熱は、微細加工技術を用いて作られたヒーターチップを利用し、局所的に高温まで加熱できるようにする。

次に、構築したシステムを用いて、触媒の構造や触媒反応の素過程を in-situ 観察する。試料としては、結晶面や表面構造が規定された触媒をモデル材料として準備して、観察する。また、触媒材料合成研究者と連携をしながら、新たに開発されたメタン転換触媒を調べる。高分解能な TEM 観察だけでなく、電子エネルギー損失分光(EELS)による化学分析も in-situ で行う。反応中の構造、結合状態、生成物を分析し、表面構造と触媒反応の関係について基礎的な知見を得ながら、メタン転換触媒の活性点の特定、反応メカニズムや劣化メカニズムを考察する。

2. 研究成果

(1)概要

本研究では、まず、メタン変換触媒の in-situ 観察に最適な TEM 試料ホルダーシステムを構築し、ガス雰囲気中で加熱をしながら触媒試料を観察できるようにした。試料をオフィスで挟み込み、試料近傍の空間に反応ガスを導入することで差動排気効果を生じさせ、試料近傍の圧力を TEM 本体より高くする。加熱は、微細加工技術を利用したヒーターチップにより行う。今までに開発した試料ホルダーをベースにしながら、ピエゾ駆動バルブやシーリングなどに改良を加えることで、収差補正機構付き TEM 内で約 20 Pa のガス雰囲気での in-situ 観察を行

うことに成功した。また、高分解能な TEM 観察とともに、EELS による組成や化学結合状態の分析を in-situ で行えるようになった。

本 in-situ TEM 観察用の試料ホルダーシステムを用いて、いくつかのメタン転換触媒を in-situ 観察した。1つ目は、CREST の阿部チームで開発されたナノ相分離触媒 Ni#YO_x で、ドライリフォーミング (DRM: CH₄+CO₂→2CO+2H₂) に優れた活性を長時間示す。In-situ 観察結果から、ナノ相分離領域が DRM 反応下でも構造が安定であることが分かった。また、EELS スペクトルの詳細な解析結果と触媒反応評価結果と合わせて、ナノ相分離触媒 Ni#YO_x の DRM 反応の素過程を考察した。2つ目は、in-situ 観察で構造変化の生じやすい Ni に注目し、Ni 粒子を Al₂O₃ に担持させた Ni/Al₂O₃ を観察した。触媒活性点の解明の手掛かりとしてコーキングを調べた。DRM ガス雰囲気中で一度、加熱した後、ガス導入をやめて真空中で観察をしたところ、Ni 粒子に固溶されたカーボンが Ni 表面から析出したと考えられる現象を捉えることに成功した。現在も、追加で in-situ 観察を続けており、Ni 粒子の原子レベルでの構造変化を調べている。3つ目は、表面構造が規定される触媒として、メタンカップリング反応 (OCM: 2CH₄+O₂→C₂H₄+2H₂O) の活性に優れた MgO 粒子を選んだ。

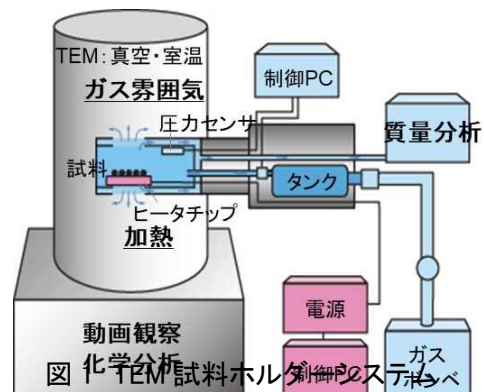
新型コロナウイルス感染症の影響を受け 6 ヶ月間研究期間を延長し、ex-situ、in-situ 観察を行った。Ex-situ 観察では、様々な雰囲気下、温度で実験を行ったが、OCM 条件 (OCM ガス雰囲気、800°C) の時のみ、粒子の表面がアモルファス化し、丸みを帯びた構造体に変化することが分かった。これは、OCM 反応で生じた水分によるものと考えられる。In-situ 観察では、電子線照射の影響が非常に大きいことが分かり、観察条件を再検討して実験を行っている。

(2) 詳細

研究項目1 In-situ観察システムの構築

メタン転換触媒の in-situ 観察のために、試料ホルダーを独自に開発し、システムを構築した。触媒反応場として、ガス雰囲気下で触媒を加熱できるようにした。TEM 内にガス雰囲気を形成するには、TEM 本体そのものと試料ホルダーを利用する方式がある。本研究では、開発や改造が容易であること、既存の TEM を利用できるという利点から、サイドエントリータイプの試料ホルダーを利用した。また、一般に TEM 本体方式で用いられる差動排気機構を試料ホルダーに組み込んだ。これにより、取得画像のバックグラウンドの原因となるガス層の厚さを薄くすることができ、また、窓材を用いないので、EELS 測定においてもバックグラウンドの少ないスペクトルの取得が期待できる。今まで、我々は、このような方式の試料ホルダーシステムを開発し、約 1 Pa までのガス雰囲気での TEM 観察を行ってきた。本研究では、そのホルダーをベースにしながら、差動排気機構のオリフィスを 2 段にすることで、ガス雰囲気の圧力を向上させることを目指した。

図1に示すように、TEM 試料ホルダー内では、試料を小さな穴の開いたオリフィスで上下から挟み込み、試料近傍に空間を作った。そこへ少量の反応ガスを流し込み、試料近傍の空間だけを TEM 本体の圧力より高く保持する。試料近傍の圧力を測定するため、微小な真空計を設置した。本研究では既存の真空計コントローラーを



改造し、0.01～1000 Paまで測定範囲を拡大した。一方、試料の加熱については、微細加工技術により作製されたヒーターチップを用い、～1000 °Cまでの加熱ができるようにした。局所的な加熱のため、熱ドリフトなどが少なく、ガス雰囲気中、高温下でも原子レベルの観察が期待できる。

今まで開発した試料ホルダーは、ピエゾ駆動によるガス流量調整用のバルブの開閉が不安定であったので、本研究で製作する試料ホルダーでは、バルブの構造や材質を再検討した。それらによりバルブ開閉が安定し、より高真空が求められる収差補正機構付きTEM (JEM-ARM200F、JEOL Ltd.)に組み込むことができた。その結果、高分解能なTEM観察とともに、EELSによる組成や化学結合状態の分析をin-situで行えるようになった。

予備真空排気チャンバーを用いて、2段の差動排気効果について測定実験を行った。しかし、若干のガス雰囲気圧力の向上は見られたものの、期待するような差動排気効果は得られなかった。改良を行ったものの、排気ラインのコンダクタンスがまだ小さく、さらにポンプによる排気が十分でなかったことが起因していると考えられる。それに代わって、シーリングを再検討することでガス圧力の向上が見られた。試料ホルダー先端部にOリングを設置し、シーリングを高めたところ、先端部分とチャンバー間のコンダクタンスが2桁小さくすることができた。真空チャンバーを用いた測定実験による結果から、差動排気効果が向上したことで、TEM内では最大約20 Paまでのガス雰囲気を形成できると見積もられた。実際、収差補正機構付きTEMでも約15 Paでの像観察やEELS分析を行うことができた。当初の計画の2段のオリフィスによる著しい効果は見られなかったが、シーリングの再検討により、試料近傍のガスの圧力を1桁以上向上させることに成功した。

研究項目2 触媒 TEM 試料の検討・作製

構築したin-situ観察システムを用いて観察する触媒を調整し、TEM試料作製を行った。TEMで観察をするためには、電子線が透過するように薄くしたTEM観察用試料を作製する必要がある。微細な粉末であれば懸濁法、バルクであれば収束イオンビーム(FIB)で加工する方法などが一般的に使われる。In-situ観察のためには、元の形態・形状をなるべく維持したままにTEM試料を作製したかったため、我々がこれまでに培った試料作製技術や表面の清浄化技術を駆使した。また、微細加工で作られたヒーターチップは非常に薄くて脆いメンブレンがついており、その一部分だけに試料を乗せなければならない。そのため、観察に先立ち、まずは所望のTEM試料をヒーターチップに乗せる方法や条件を模索した。

次の項で述べるように、具体的な触媒としては、モデル材料となる結晶面や表面構造が規定された触媒、従来型の担持触媒を調整、準備した。また、さきがけやCRESTの触媒材料合成研究者と連携をし、新たに開発されたメタン転換触媒を観察した。高分解能なTEM観察とともに、EELSによる化学分析も行い、触媒反応中の構造、結合状態を解析した。

研究項目3 In-situ観察による触媒活性点の解明

初めにin-situ観察をしたメタン転換触媒は、CRESTの阿部チームで開発されたナノ相分離触媒Ni#YO_xである。Ni-Y合金を酸化することによりナノメートルレベルでNiとYO_xに相分離させたもので、メタン転換反応の1つであるDRM反応に対し優れた触媒活性を発揮する。コーキングによる失活が少なく、長時間、DRM反応が続くことが分かった。20～50 μmの粉末である

が、この粉末形状をなるべく維持したまま観察するため、集束イオンビーム(FIB)法を駆使して、TEM試料をヒーターチップに乗せた。

ナノ相分離触媒Ni#YOxを0.3 PaのCH₄とCO₂の混合ガス中で、450、550、650 °Cと温度を変えながら、DRM反応環境下で走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察とEELS分析を行った。ガス雰囲気中で温度を高くしていくと、表面に析出したNi相は大きく形状を変えたが、マトリックスのY₂O₃やナノ相分離したNi#YOx相は、形状をほとんど変えなかった(図2)。

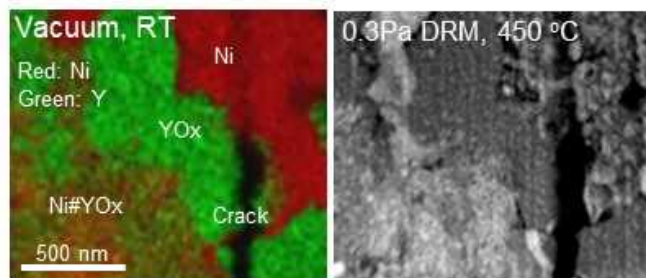


図2 (左)Ni#YOxの真空、室温下でのEDSマップ
(右)DRM環境下での暗視野STEM写真

EELSのNiスペクトルでも著しいエネルギーシフトは見られなかった。また、8時間のin-situ観察では、コーキングは確認できなかった。これらの結果は、本メタン転換触媒が反応下でも構造が安定であることを示し、触媒反応が長時間持続することを裏付けるものである。EELSスペクトルを詳細に解析し、粉末の表面付近のNi相、Y₂O₃相、ナノ相分離領域の各相における化学結合状態の変化を調べた。表面付近のNi相は観察前から大気に触れていたため酸化し、内部のナノ相分離領域中のNiは金属的であることが確認できた。そこに、ガスを導入し、温度を上げていくと、DRM環境下ではどちらのNi相も還元されていくことが分かった。また、これに合わせ、DRM環境下での構造の安定性の差異、触媒反応評価などから、ナノ相分離触媒Ni#YOxのDRM反応の素過程を考察した。

次に、in-situ観察で構造変化の生じたNiに注目し、Al₂O₃粉末にNiナノ粒子を担持させたNi/Al₂O₃を準備した。これは従来の担持型触媒で、ナノ相分離触媒と同様にDRMに対する触媒活性が見られることが報告されている。ナノ相分離触媒に比べてコーキングが起こりやすいため、触媒活性点の解明の手掛かりとしてコーキング現象をIn-situ観察により調べた。NiとCH₄の反応ではNiにカーボンが固溶し、析出していくことが知られている。DRMガス雰囲気中で350 °Cに一度、加熱した後、ガス導入をやめて真空中で350 °C、450 °Cで観察をした。ガス供給を停止したにも関わらず、ファセットを有するNi粒子からアモルファス成分の物質が析出する様子が捉えられた。また、EELS分析によりこの析出成分はカーボンであることを確認した。さらに、表面をグラフェンで覆われたNi粒子において、グラフェンとNi粒子の間に新たなグラフェン層が形成される様子も確認できた。これらは、ガス雰囲気中での加熱によってNi粒子に固溶されたカーボンがNi表面から析出したと考えられる。現在も、追加でin-situ観察を続けており、Ni粒子の形状変化を捉えた動画やEELSスペクトルを解析し、原子レベルでのNi粒子の構造変化を調べている。また、反応ガスをCH₄のみに変えて、in-situ TEM観察およびEELS分析を行った。DRMガス雰囲気下での観察結果と比較して、現在、DRM反応におけるCO₂ガスの役割について考察している。

さらに、表面構造が規定される触媒としてMgO粒子の試料作製およびex-situ観察に取り組んでいる。MgOは、OCM反応の活性に優れた触媒の一つである。当初、購入した試薬を観察したが、マグネシウムリボンを加熱して発生する煙に含まれるMgO粒子が最も清浄な(100)面が現れることが分かった。適当な時間、浸水させることで、MgO粒子表面が溶解し

て、(110)、(111)面が露出することが報告されている。この方法を用いて、我々も(100)、(110)面を有する MgO 粒子をヒーターチップに乗せることができた。

しかしながら、浸水させた MgO 粒子を用いた実験は再現性が乏しいことがわかり、新型コロナウイルス感染症の影響により延長した 6 ヶ間の研究期間では、マグネシウムリボンの加熱で生成させた立方体の MgO 粒子を利用して、ex-situ、in-situ 観察を行った。Ex-situ 観察では、OCM 混合ガス、真空中、CH₄、O₂のみなどの各種雰囲気下で、温度を変えて実験し、その後、TEM で構造を観察した。OCM 条件(OCM ガス雰囲気、800°C)の時のみ、粒子の表面がアモルファス化し、丸みを帯びた構造体に変化することが分かった。これは、OCM 反応で生じた水分による影響と考えられる。その他の条件では、最表面に微小な方位の異なる MgO 粒子が形成されている箇所が見つかったが、全体としては(100)面から成る立方体の構造を呈していた。Ex-situ 実験の結果を踏まえ、In-situ 観察を行ったが、予想よりはるかに低温から構造変化が現れた。電子線照射の影響により反応が促進させられたものと考えられ、In-situ 観察条件を再検討し、実験を行っている。

3. 今後の展開

本研究で、収差補正機構付き TEM 内で約 20 Pa のガス雰囲気での in-situ 観察を行うことができる試料ホルダーシステムを構築した。これを用いることで、高分解能な TEM/STEM 観察、EELS による組成や化学結合状態の分析を in-situ で行えるようになった。現在、観察中および解析中の担持型 Ni/Al₂O₃ 触媒や MgO モデル触媒については引き続き研究を進め、反応下での微細な構造や組成、結合状態を調べることで、活性点の追究や反応メカニズムの解明に務める。その際には、温度だけでなく、ガスの種類を変えることで、混合ガスの各成分の役割を理解することを目指す。また、触媒の調整を行い、担体やドープの影響も含めて、考察することも検討している。

今後もこの試料ホルダーシステムを利用し、メタン転換触媒に限らず、様々な触媒に展開し、in-situ 観察により今までには得られなかった知見を得ていきたい。

4. 自己評価

メタン転換触媒の in-situ TEM 観察のために差動排気機構を組み込んだ試料ホルダーシステムを築いた。以前に開発した試料ホルダーをベースにしつつ、試料近傍のガス雰囲気の圧力を 15 Pa まで向上させることができ、in-situ 観察にも成功した。また、バルブなどの安定性が図れたことから、収差補正機構付き TEM に挿入することができ、高分解能な TEM/STEM 観察とともに、EELS による分析を行うことができた。しかし、実際の in-situ 観察に注力するため、当初の計画にあった2段の差動排気機構を取り入れなどの試料ホルダーシステムの調整が犠牲にしまったことが悔やまれる。しかしながら、結果として、本研究でホルダーシステムを構築したことで、in-situ 観察により得られる情報が格段に広がり、触媒観察には有効な手段であることを示すことができたと考える。

観察する触媒については当初の計画が十分とは言えなかったが、さきがけに参画して触媒研究者と交流することで、課題が見えてくるようになった。その結果、我々自身でモデル触媒や従来型の触媒を準備するとともに、他のさきがけ研究者や CREST のチームなどと連携し、開発された新規触媒の観察も行うことができた。共用装置の故障や利用制限、試料ホルダーシステム

のトラブルなどがあり、思うように in-situ 観察が行えなかったが、in-situ での TEM の高分解能な構造観察、STEM-EELS の局所分析により今まで得られなかった触媒の情報が得られたと思っている。今後、本観察方法が、メタン転換触媒に限らず様々な触媒に展開され、新規触媒の研究・開発に貢献することを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 3件

1. Shusaku Shoji, Xiaobo Peng, Tsubasa Imai, Paskalis S.M. Kumar, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Tomoharu Tokunaga, Shigeo Arai, Shigenori Ueda, Ayako Hashimoto, Noritatsu Tsubaki, Masahiro Miyauchi, Takeshi Fujita and Hideki Abe, " Topologically Immobilized Catalysis Centre for Long-term Stable Carbon Dioxide Reforming of Methane", Chemical Science, 2019, 10, 3701-3705.

Ni-Y 合金を酸化することによりナノメートルレベルで Ni と YO_x に相分離させ、ナノ相分離触媒 $Ni\#YO_x$ を創製した。この触媒は DRM 反応に優れた活性を示し、従来の触媒材料では困難だった低温で、長時間、安定的に反応が継続する長寿命な触媒である。In-situ TEM 観察では、DRM 環境下でもナノ相分離領域が安定であることを示した。

2. Ayako Hashimoto, Yutain Han, Hajime Akimoto, Ryo Hozumi and Masaki Takeguchi, "Development of a gas environmental heating specimen holder system using differential pumping", Microscopy, 2021 (online).

差動排気機構を TEM 試料ホルダーに取り付け、ガス雰囲気下で加熱しながら試料観察ができるシステムを構築した。差動排気効果を予備排気チャンバーで測定した後、最終的には収差補正機構付き TEM 内で約 15 Pa のガス雰囲気下で高分解能観察に成功した。※コロナ延長時の成果

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

<招待講演>

- ・橋本綾子, "ガス雰囲気高温下における触媒観察", 第43回日本顕微鏡学会関東支部講演会, 2019年3月, 東京.
- ・橋本綾子, "試料ホルダーを用いたその場 TEM 観察による触媒解析", 2019年日本表面真空学会学術講演会, 2019年10月, つくば.
- ・橋本綾子, "透過型電子顕微鏡を用いた触媒のその場観察", 第129回黒鉛化合物研究会, 2020年2月, 神戸.

他3件

<著作物>

- ・Ayako Hashimoto, (eds. Wey Yang Teoh, Atsushi Urakawa, Yun Hau Ng and Patrich Sit, "In Situ Transmission Electron Microscopy Observation of Gas/Solid and Liquid/Solid Interfaces", Heterogeneous Catalysts: Advanced Design, Characterization and Applications, WILEY-VCH, (2021) pp.253-262. ※コロナ延長時の成果

<プレスリリース>

・阿部英樹, 藤田武志, 宮内雅浩, 橋本綾子, 「温室効果ガスを有用な化学原料に転換 ～低温活性で長寿命な組みひも状の触媒を創成～」2019年2月, 毎日新聞・週刊ダイヤモンド・JETI・JST NEWS に関連記事掲載.

<国際学会>

・Ayako Hashimoto, Hajime Akimoto, Masaki Takeguchi, “Development of Gas Environmental Heating Specimen Holder System”, The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculation, June, 2019, Nagoya, Japan, AMTC Letters, 6, 108.

他1件