

研 究 報 告 書

「ナノ金触媒の反応中における表面・界面構造変化の直視解析」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：川崎 忠寛

1. 研究のねらい

金はバルク状態では不活性な材料であるが、ナノ・サイズの超微粒子にして酸化チタンなどの金属酸化物上に固定すると、白金など従来の貴金属触媒を上回る極めて高い触媒作用を示すことが発見されている。この触媒では、金粒子の表面のみならず基板との接合界面の構造も非常に重要で、透過型電子顕微鏡(TEM)での原子構造解析も行われている。しかし、通常のTEM試料は真空中におかれるため、得られた構造情報は反応中のそれとは異なっていることも考えられる。そこで本研究では、TEM試料室に反応ガスが導入可能な“環境セル電子顕微鏡”を開発し、ナノ分解能で金微粒子表面・界面での触媒反応を直視観察することを目的とした。

2. 研究成果

1) 環境セル電子顕微鏡システムの開発

研究者が独自に開発した“環境セル電子顕微鏡”の模式図を図1に示す。ベース装置である透過型電子顕微鏡(H-8000; 加速電圧 200kV)に、新規開発した“環境セル試料ホルダー”および“ガス導入出ユニット”を組み合わせることで、ガス反応中その場観察を実現した。前者は、先端に環境セルと呼ばれる小さなガス室を設けており、その中に触媒試料をセットする。セルには外部からパイプを通して反応ガスが導入され、触媒試料上で化学反応したのち、もう一方のパイプから排気される機構とした。このとき、ガスが漏れ出さないように、セルの上下に“隔膜”と呼ばれる極薄のカーボン膜をセットしガスをシールする。この隔膜が本装置のキーであり、大気圧ガスを導入しても破れない耐圧性能と、観察用の電子線が散乱にくい極薄性という相反する2つの性能を具備していることが求められる。この環境セル試料ホルダーにガスを供給・排気するための装置がガス導入出ユニットである。ガスポンペに接続されたパネルでガス圧力・流量を任意にコントロール可能となっている。完成した装置で、0.1Pa～大気圧までの反応ガスを導入し、触媒試料の実使用環境を電子顕微鏡内に実現することに成功した。

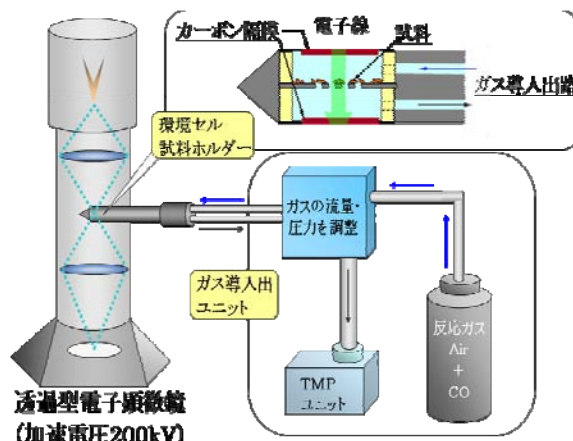


図1. 環境セル電子顕微鏡の模式図

2) 同軸型環境セル試料ホルダーの開発

上で述べたように、試料には外部からガスを導入し、反応後排気する。そのためには導入出2系統のガスパイプが必要であるが、次項図2(a)のように2本のパイプをホルダー軸に通すと、その径は1mm程度に制限されてしまう。そこで導入用パイプ1本のみを軸中心に設置し、その周囲の空間を使って排気を行う同軸型のホルダーを新規開発した(図2(b))。これにより、ガスコンダクタンスは約10倍になり、ガス導入前の到達真空度が1桁以上向上、また圧力変化の応答時間が1/10程度に改善された。この結果、反応前の残留ガ

スの影響は大きく低減され、さらにガス圧力制御が非常に精度良く実施できるようになった。

3) カーボン隔膜作製とSiNコーティング技術の確立

試料ホルダーにおいて環境セル内にガスを閉じ込める隔膜は、軽元素で導電性を持ち、非晶質構造であるカーボンを母材としている。本研究ではカーボン真空蒸着法に改良を加え、蒸着源から基板までをステンレス円筒で覆い、蒸発したカーボン原子を円筒壁面で反射させる手法を開発した。この方法を用いた結果、従来 20nm 以上の厚さがなければ大気圧差に耐えられなかったカーボン膜が、8nm という極薄でありながら2気圧差でも破れない高耐圧性を有する隔膜を作製することに成功した。

一方、カーボン膜は酸素含有ガス中での電子線照射によって容易に侵食・開孔するという問題点があった(図3(a))。そこで、耐酸化性のあるSiNをカーボン膜上にコーティングすることで開孔の抑制を図った。SiNはパルスレーザー蒸着法(PLD法)を用い、 Si_3N_4 をターゲットにしカーボン膜上に堆積させた。SiNを厚さ2nmコーティングした膜の場合、図3(b)に示すように、ガス中での電子線照射という先程と同じ条件下においても破損することなく、ガス漏れがない状態での観察が可能となった。

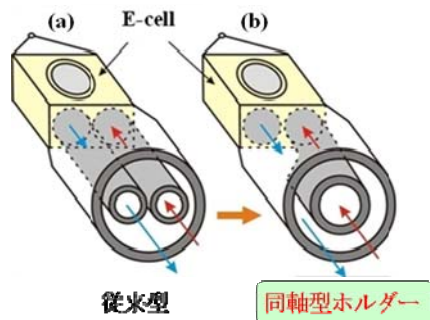


図2. 同軸型試料ホルダーの模式図

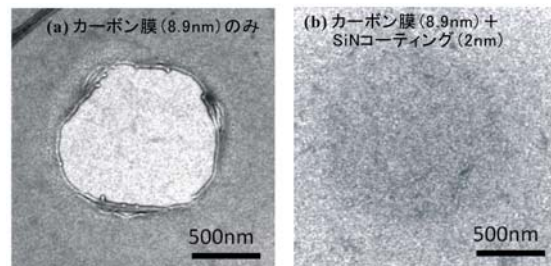


図3. 隔膜への電子線照射ダメージ

4) ナノ金触媒のガス中その場観察

図4にナノ金触媒のCO酸化反応中の挙動を示すTEM像の一例を示す。反応ガスは、擬似乾燥空気にCOを1%混合したもので、圧力は約1200Paとした結果である。図中央の黒い粒子が金であり、下方半分が酸化チタン担体である。(a)~(g)と時間の経過とともに金粒子の形状が変化している様子が捉えられている。この変化は、反応ガス圧力が高いほど、また金粒子のサイズが小さいほど顕著であった。これらの結果は、ナノ粒子化に伴う金の融点降下(~950K)の影響で、CO酸化で生じる反応熱でも容易に構造揺らぎが発生するためであると考えられる。

一方、金と酸化チタン担体との接合部分にほとんど変化は観察されていないことから、両者の間に強い結合があることが示唆される。

これらの構造情報は、従来のTEM観察では得られないものであり、反応中その場観察による大きな成果である。

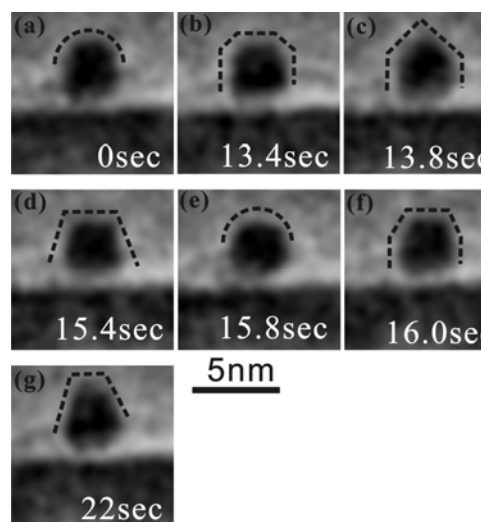


図4. CO酸化反応その場観察結果

3. 今後の展開

これまでの研究で、触媒の実動作環境を再現するガス雰囲気その場観察システムを完成させることが出来た。これを応用することで、ナノ金触媒における反応生成物(プロピレンオキシドなど)を可視化することが可能となるはずである。それによって本触媒における反応場を特定し、さらには生成物の増加速度から反応速度を見積り、様々な反応条件との相関を調べることで、このナノ金触媒の反応メカニズム解明に迫れるものと考えている。

また、電子顕微鏡観察においては不可避であった、化学反応自体への電子線照射効果の除去手法を検討する。周期パルス的なガス導入および電子線照射機構を開発して両者の位相を半周期ずらすことで、反応と観察を交互に別々に行えるシステムの開発を進めていく予定である。

4. 自己評価

さきがけ研究において、他にはないオリジナルなガス反応観察用の電子顕微鏡システムを作り上げることが出来た。環境セル試料ホルダーは度重なる改良の末、ガスコンダクタンスが非常に高いものを完成させた。また、ガスシールのための隔膜については、独自技術の確立の結果、世界のどのグループよりも高性能な薄膜を作製することが出来るようになり、メーカーや研究機関からも高い評価を頂き、現在も複数の共同研究を継続中である。

一方で、3年半の研究機関のほとんどを上記の装置開発・要素技術開発に費やしてしまい、目標としていたナノ金触媒のその場観察について十分な結果が得られたとは言い難い。大気圧ガス雰囲気という、触媒が実際に使われる状況下でのその場観察に成功した点は良いが、ガス種/圧力/金の粒子径/担体の種類などの条件の違いによる系統的な調査を進めることが出来なかったため、当初の目的であった触媒反応機構解明へのアプローチまで至らなかった点は残念である。ただ、装置は当初想定していた性能まで到達できたため、今後はその場観察実験を鋭意推進し、触媒化学へのアプローチを積極的に行っていく所存である。

5. 研究総括の見解

触媒反応下と同等の気相圧力下で電子顕微鏡観察をするための「環境セル電子顕微鏡」を開発した。反応ガスを循環するシステムの開発および、顕微鏡中の真空環境との仕切りとなる薄膜材料の開発を種々の工夫を凝らし成功したことは高く評価できる。これにより、大気圧の1/100程度の圧力下に置かれた試料の電子顕微鏡観察を成功している。装置開発に当初予定を越える時間はかかったが、最終的に装置を完成させることができたことで、当初目標としていた「実働条件下」での触媒とその担体の構造解析が可能となったことは喜ばしい。今後本研究の成果である装置を使い、気相条件により触媒形態および反応効率がどう影響されるかなど、触媒科学の根源にかかる研究が進むことに大いに期待するところである。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. <u>T. Kawasaki</u> , T. Miura and T. Tanji, <i>AMTC Letters</i> 2 (2010) 82
2. <u>T. Kawasaki</u> , K. Ueda, M. Ichihashi and T. Tanji, <i>Rev. Sci. Inst.</i> 80 (2009) 113701
3. H. Tsutsui, T. Matsutani, <u>T. Kawasaki</u> , <i>Appl. Plasma Sci.</i> 7 (2009) 273
4. K. Ueda, <u>T. Kawasaki</u> , H. Hasegawa, T. Tanji and M. Ichihashi, <i>Surf. Int. Anal.</i> 40 (2008) 1725

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件

発 明 者: 川崎忠寛、上田浩大、丹司敬義

発明の名称: 薄膜形成方法、電子顕微鏡用試料ホルダおよびその形成方法
出願人: JST
出願日: 2008/3/10

発明者: 川崎忠寛
発明の名称: 電子顕微鏡用試料ホルダ
出願人: JST
出願日: 2008/9/3

(3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

招待講演

1. “In-situ TEM Observation of Nano-particulate Gold Catalysts under Reaction Gas and Non-reaction Gas Environments”, *11th International Conference on Advanced Materials*, Rio de Janeiro, Brazil, 24 Sept. 2009.

受賞

1. 顕微鏡学会 優秀ポスター賞 “収差補正 TEM 位相像による金／酸化チタン界面構造の解析” 2008年5月