

研究報告書

「ゼオライト骨格中ヘテロ原子の直接観察とサイト制御」

研究タイプ: 通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 阪本 康弘

1. 研究のねらい

規則性ミクロ多孔質材料であるゼオライトの骨格中ヘテロ原子は、規則的に配列したものの以外その正確な位置は明らかにされておらず、ゼオライトの触媒利用など、活性サイトの精密制御が必要な系において大きな課題となっている。その原因のひとつとして原子分解能で局所構造の実像観察が可能な電子顕微鏡法が、ゼオライトの電子線照射によるダメージのため、十分機能を発揮していないことにある。

一方、最先端の収差補正走査透過電子顕微鏡(AC-STEM)法により sub-Å の超高分解能で材料のイメージングが近年可能となってきた。この方法は、通常の TEM 法と像形成の原理が異なるうえ、対物レンズの影響が無く試料厚さの影響を受けにくいいため、得られる画像の解釈が直感的で容易である。また、さまざまな角度に散乱された電子を選択的に検出器で受けることにより、原子番号に依存したイメージングができるという利点もある(重元素を選択的にイメージングする高角度散乱暗視野 STEM(STEM-HAADF)法や軽元素のイメージングが可能な環状明視野 STEM(ABF-STEM)法がある)。

本研究課題では、sub-Å の超高分解能をもつ AC-STEM 法と申請者がこれまで培ってきた規則性多孔質材料の構造評価に関する経験と知識を用いゼオライト骨格を構成する T 原子(Si 原子等)直接観察を試みるとともに、Si 原子以外のヘテロ原子(Al、Ti、Sn 原子等)を選択的に原子分解能イメージングし、その位置と分布を世界で初めて同定することを目的とする。また、ヘテロ原子位置と合成手法や条件との関係を明らかにしその制御方法を検討する。

本研究課題は、ゼオライト骨格を構成するヘテロ原子を“真に”原子レベルで選択的にイメージングしようという挑戦的な提案である。この試みが達成されることによって、高効率で高性能なゼオライト触媒の開発が可能になり、長年の課題であった骨格中の Al 原子の分布が解明されるだけでなく、新規ゼオライトの構造決定やゼオライト分離膜の配向性の評価など応用上重要な評価技術に革新をもたらすと考えられる。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究課題では、ゼオライト骨格中ヘテロ原子の選択的原子分解能イメージングとその分布の解明を目指し以下のテーマで進めた。研究テーマ A と B の結果を踏まえ、研究テーマ C 「不規則分布したヘテロ原子の選択的イメージング」を最終目的とした。

(研究テーマ A) ゼオライト骨格中 T 原子の原子分解能イメージング

本研究テーマでは、CHA 型ゼオライトの AC-STEM 観察を行った。骨格を構成する 8 員環メインチャネルとともに、高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)観察では困難な 4 員環を構成

する T 原子をイメージングすることができた。

(研究テーマ B) 規則配列したヘテロ原子の選択的イメージング

本研究テーマでは、LTA 型ゼオライト骨格中に規則配列した Si 原子(原子番号 14)と Al 原子(原子番号 13)をイメージングすることを試みた。STEM-HAADF 像のフーリエ回折図形に Si と Al 原子の違いを反映した 531 反射が観察されたことから、STEM-HAADF 像に Si と Al 原子の違いが反映されていることが明らかになった。

(研究テーマ C) 不規則分布したヘテロ原子の選択的イメージング

本研究テーマでは、*BEA 型、MFI 型、CON 型ゼオライト骨格中の Sn 原子(*BEA 型、MFI 型)や Zn 原子(CON 型)のイメージングを AC-STEM 法により行った。Sn 原子は比較的大きな原子番号(50)をもつためゼオライト骨格中に明るい輝点として観察された。また、Zn 原子(原子番号 30)は、一部の原子カラム(例えば T6 サイト)で他の等価な原子カラムよりもそのプロファイルが大きく、Zn 原子を含んだ原子カラムであることを示唆していることが明らかになった。(5. 主な研究成果リスト文献3)

(2) 詳細

(研究テーマ A) ゼオライト骨格中 T 原子の原子分解能イメージング

CHA 型ゼオライト骨格の AC-STEM 観察

CHA 型ゼオライト骨格の AC-STEM 観察および HRTEM 観察を行った。HRTEM 像(図 1b)ではメインチャンネル(8 員環)のみ明るいコントラストとして観察されているが、AC-STEM 像(図 1a)では 4 員環を構成する T 原子がイメージングできた。また、このゼオライトが積層欠陥をもちその ED 図形(図 1c)には対応するストリークが観察された。

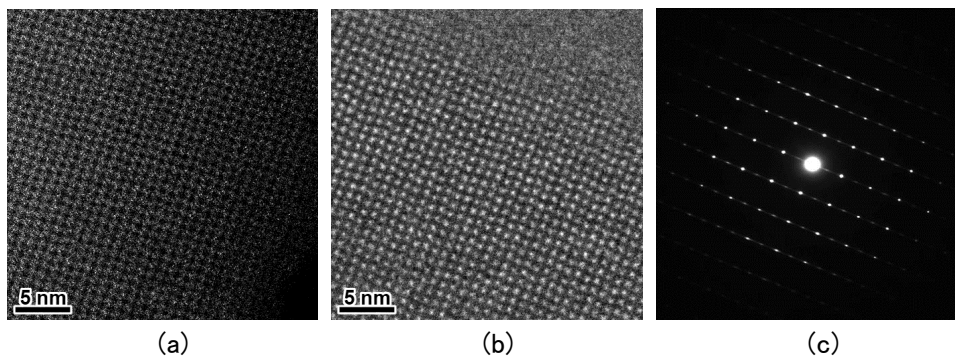


図 1. CHA 型ゼオライトの(a)AC-STEM 像, (b)HRTEM 像, (c)ED 図形。

(研究テーマ B) 規則配列したヘテロ原子の選択的イメージング

LTA 型ゼオライト骨格の AC-STEM 観察

LTA 型ゼオライトは Si と Al 原子が交互に配列した骨格構造をもち空間群は $Fm\bar{3}c$ である。本課題では、STEM-HAADF 法により LTA 骨格中の Si と Al 原子をイメージングすることを試みた。図 2 に LTA 型ゼオライトの STEM-HAADF 像とそのフーリエ回折図形を示す。Si と Al 原子の違いを反映した 531 反射がフーリエ回折図形に観察され(図 2 右中の矢印の反射)、STEM-HAADF 像に Si と Al 原子が異なった原子としてイメージングされていることを示唆している。

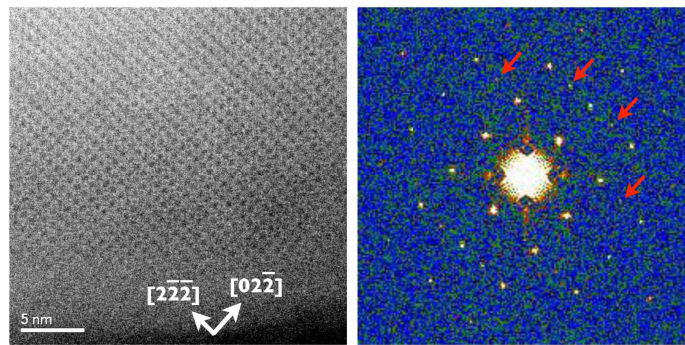


図 2 LTA 型ゼオライトの HAADF-STEM 像(左)とそのフーリエ回折図形(右).

(研究テーマ C) 不規則分布したヘテロ原子の選択的イメージング

*BEA 型ゼオライト骨格中 Sn 原子の AC-STEM 観察

上記の条件で撮影した STEM-HAADF 像を図 3 に示す。*BEA 型ゼオライトがもつ 12 員環メインチャンネルが明瞭に観察され、各 T 原子が分解できていることがわかる。骨格中の一部は、その近傍の T 原子サイトより明るい輝点として観察され、その原子カラムに Sn 原子が存在していると考えられる。(5. 主な研究成果リスト文献3)

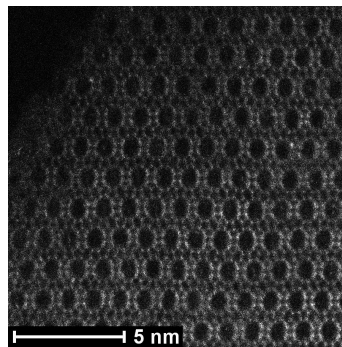


図 3 Sn 含有*BEA 型ゼオライトの HAADF-STEM 像.

MFI 型ゼオライト骨格中 Sn 原子の AC-STEM 観察

MFI 型ゼオライト骨格中 Sn 原子(原子番号 50)の直接観察を目的とし、数十 μm サイズの試料(Si/Sn=50, 400, 東京工業大学科学技術創成研究院 横井博士より提供)の AC-STEM 観察を行った(図 4 左, [010]入射)。その結果、ジグザグチャンネルのみに面した T6 サイト(図 4 右の緑のサイト)に Sn 原子による明るいコントラストが観察された。ただし他のサイト(残りの 11 個の T サイト)にもその近傍の原子カラムよりも明るいコントラストが観察されている部分があることから、今後、サイト依存性を定量的に評価する必要がある。また、[100]入射の AC-STEM 像を同様に評価することにより、電子線入射方向の複数サイトの重なりを考慮したヘテロ原子サイトの同定が可能となることがわかった。

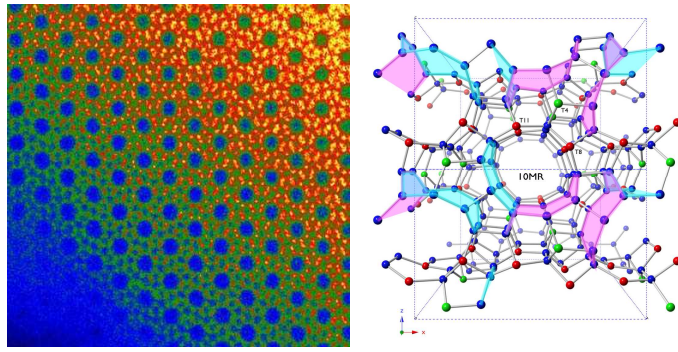


図 4. Sn-MFI の AC-STEM 像(左)および骨格構造モデル(右) とともに[010]入射

CON 型ゼオライト骨格中 Zn 原子の AC-STEM 観察

CON 型ゼオライト骨格中 Zn 原子(原子番号 30)の直接観察を AC-STEM 法により試みた。CON 型骨格は 10 員環と 12 員環のストレートチャンネルからなり 6 つの独立な T サイトをもつ。また、T6 サイトのみ 12 員環チャンネルのみに面している(図 5 左)。

AC-STEM 観察の結果、Zn-CON ゼオライト(Si/Zn=200, Si/B=25)を原子分解能でイメージングすることができた(図 5 中, [001]入射)。T6 サイトを含む原子カラムを含んだラインプロファイルを図 5 右に示す。一部の原子カラムで他のカラムよりも明るいコントラストが観察され、この原子カラムに含まれる Zn 原子によるためと考えられる(図 5 右の左から 4 つ目)。

また、CON 型ゼオライトを[010]入射から観察することにより各原子カラムが単一サイトとして観察できることから、今後は[010]入射の AC-STEM 観察を試みる(これまででも試みたが原子分解能で観察することができなかった)。

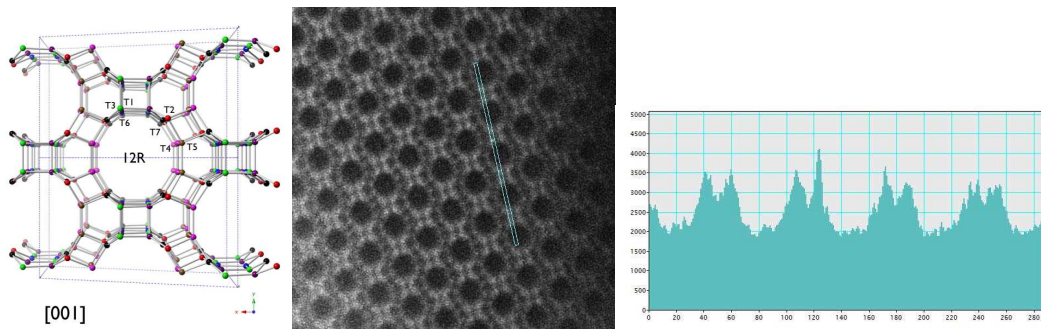


図 5. Zn-CON ゼオライトの骨格構造モデル(左)および AC-STEM 像(中) [001]入射、4 員環上のラインプロファイル(右)

3. 今後の展開

現在のゼオライト触媒の開発は、合成と触媒性能評価の繰り返しによる経験則に頼っているため、ゼオライト骨格中のどのナノ空間で、どの活性サイトが、どのように触媒性能に関与しているのかあきらかになっていない。本研究課題によってゼオライト骨格中活性サイトの直接観察が可能になることによって、高効率で高性能なゼオライト触媒の開発が可能になる。特に

近年、ゼオライト骨格中活性サイトの制御と同定に関する報告が多数ありその重要性が指摘されているが、局所構造から中・長距離秩序をもつ構造までを実空間で評価した例はなく、本研究で用いる原子分解能イメージング(AC-STEM)法による活性サイトの直接観察によって、現在のゼオライト触媒の開発に直ちに大きな影響を与えると考える。また、STEM像の定量的解析が可能なり一枚の高分解能像から活性サイトの三次元分布を明らかにすることができれば、ゼオライトを始め多くの電子線照射ダメージを受けやすい試料(多孔性配位高分子(PCP/MOF)や水酸基をもつ粘土鉱物)に関して同様の手法を適用できる可能性がある。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

sub-Åの空間分解能をもつ最先端のAC-STEM法を用い電子線照射ダメージの大きいゼオライト骨格中ヘテロ原子(Sn原子等)の直接観察を試み、同手法のゼオライトへの適用が可能であることを明らかにするとともに、骨格構造とヘテロ原子を原子分解能でイメージングできたことは評価に値する。ただし、観察は比較的原子番号の大きいヘテロ原子(Sn原子等)に限られ、AlやTiなどのSi原子と原子番号の近いヘテロ原子サイトの同定には至らず今後の課題となった。

プロジェクトを進める上で観察に適した良質なゼオライト試料が必要であったこと、収差補正電子顕微鏡を用いた観察の難易度が高く、多くの手間と時間がかかり、all-or-nothing的な点もあったため予定通りに進まなかったこともあるが、今後の展開への道筋を示すことはできたと考える。

今後、高角度散乱暗視野STEM(STEM-HAADF)像からヘテロ原子の構造情報の定量解析やエネルギー分散型X線元素分析(EDS)法との組み合わせによるヘテロ原子の同定を進めたい。また、負Cs高分解能TEM(n-CsHRTEM)法を用いたヘテロ原子の直接観察と構造解析をErnst Ruska-Center(Juelich, Germany)のRafal Dunin-Borkowski教授、Lothar Houben博士との共同研究のもと進める予定である。

国際強化支援で訪問した3研究室のうち、Ernst Ruska-CenterおよびMainz大とはその後共同研究をすすめた。特に、Mainz大Kolb教授とは未知構造をもつマイクロ多孔質材料の構造を明らかにすることができた。ここで用いたAutomated electron diffraction tomographyと呼ばれる手法はマイクロ多孔質材料をはじめ単結晶X線解析ができないあらゆる極微小結晶への適用が可能であり、今回の結果は国内外に大きなインパクトを与えるものと考えられる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

ゼオライトにある不規則、かつ微量ヘテロ原子(Sn)の直接観察は特筆すべき成果です。方法論の確立が主要な研究テーマで、論文を量産できるタイプの研究ではないと思いますが、一流のジャーナルへの投稿を進め、このユニークな研究成果を世界的に周知し優れた材料を呼び込むことを期待しています。一方、本研究で得られたゼオライト構造と触媒能、またその他物性との相関も共同研究等を通して明らかにしていくことが望まれます。

独創的アイデアの提示や分かり易い研究成果報告など、プレゼンスキルの向上も重要です。国内外の有力な研究者との連携をさらに密にして、触媒反応場の設計、触媒活性と構造の関係性の明確化等につなげていくことを期待しています。また、研究の性格上、装置と海外の専門研究者との連携に頼る部分もあるように見えました。研究者本人の寄与が絶大となるような立場での連携、自分の創意工夫をもっと注入しながらの研究であることが分かるように研究を進めると更なる強みになると思います。

独自の顕微鏡観察技術をさらに確固たるものとして、実在材料への展開を進めることで、社会・産業界への波及効果も大きくなると期待されます。本研究の知見を触媒設計に活かすことにより、触媒化学を通じて社会に波及するものと思います。

困難な課題にチャレンジして成果を出したことは研究者の飛躍の証だと思います。反面、成果の情報発信については物足りなさを感じ、とても勿体なく思います。何がオリジナルで何がオリジナルでないか、その価値は、などを充分考え抜くことによって、優れたプレゼン、優れた論文を可能とし、一流研究者としての更なる飛躍に繋がるものと思います。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Sakamoto, Y. Kuroda, S. Toko, T. Ikeda, T. Matsui, K. Kuroda, "Electron Microscopy Study of Binary Nanocolloidal Crystals with ico-AB13 Structure Made of Monodisperse Silica Nanoparticles", Journal of Physical Chemistry C, 118 (2014) 15004-15010.
2. Y. Sakamoto, "Defect structures in Frank-Kasper type square-triangle tiling of multimodal cage-type mesoporous silicas", Special issue "Soft quasicrystals" Journal of Physics: Condensed Matter, Submitted. (Invited paper)
3. Y. Sakamoto, R. Otomo, A. Mayoral, T. Yokoi, "Direct observation of Sn atoms in zeolite beta framework", in preparation.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) 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)

国際会議(招待講演)

1. 阪本康弘, 電子顕微鏡法による規則性多孔質材料の構造解析と今後の展開, 日本顕微鏡学会第 59 回シンポジウム「今こそ形態学—顕微鏡, その始まりから最先端へ—」, 帝京平成大学, 東京, 2016.
2. 阪本康弘, ゼオライトの超高分解能 STEM 観察, 2015 年度ゼオライトフォーラム & 第 18 回規則性多孔体セミナー「新規な多孔体物質と観測手法」, 東京工業大学, 東京, 2015.
3. Y. Sakamoto, Binary Nanocolloidal Crystals: Preparation, Characterization, and Applications, 2015 International Conference on Nanospace Materials, Taipei, Taiwan, 2015.
4. Y. Sakamoto, Aperiodic Crystals at the Mesoscale, 23rd Congress and General Assembly of the IUCr (IUCr 2014), Montreal, Canada, 2014.

5. **Y. Sakamoto**, Electron Microscopy for Characterisation of Porous Materials, Asian International Symposium - Inorganic chemistry -, Nagoya University, 2014.

著作物

1. **阪本康弘**, 透過電子顕微鏡法を用いたメソスケール構造解析, 「ナノ空間材料ハンドブック」, エヌ・ティー・エス (2016).
2. **阪本康弘**, 22 章「電子顕微鏡法による規則性多孔質材料の評価」, 粉粒体/多孔質材料の計測とデータの解釈/使い方, S&T 出版 (2015).
3. A. Mayoral, **Y. Sakamoto**, I. Diaz, Chapter 4: Zolites and mesoporous crystals under the electron microscope, Advanced transmission electron microscopy: Application to nanomaterials, Springer (2015).
4. **阪本康弘**, 電子顕微鏡法を用いたメソ構造物質の三次元構造解析, 顕微鏡, vol.49, No.1, 40 (2014).
5. **阪本康弘**, 電子顕微鏡法を用いた規則性多孔質材料の評価, 触媒, vol.56, No.2, 120 (2014).