

「革新的触媒の科学と創製」
平成 29 年度採択研究者

2018 年度
実績報告書

橋本 綾子

物質・材料研究機構
主任研究員／
筑波大学大学院数理物質科学研究科
准教授

触媒設計に向けた In-situ TEM 観察により活性点の微視的解明

§ 1. 研究成果の概要

透過型電子顕微鏡 (TEM) は、触媒の構造や挙動を原子レベルで観察・分析できる計測手法の一つである。しかし、電子を用いるため、通常、真空中、室温での観察となる。そこで、本研究では、触媒反応中の環境を顕微鏡内に形成させるため、顕微鏡本体とは独立した TEM 試料ホルダーシステムを構築する。さらに、それを用いてメタンからメタノールを合成する触媒をガス雰囲気中で加熱しながら in-situ 観察・分析を行うことにより、触媒の活性点に関する知見を得ることを目指す。

図1に示すように、本 in-situ 観察用 TEM 試料ホルダーでは、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る。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顕微鏡本体の圧力より高く保持する。今まで、 ~ 1 Pa の空気、 O_2 、 H_2 、 N_2 などの雰囲気中で観察を行ってきた。一方、試料の加熱については、微細加工技術を利用して作られたヒーターチップを用い、 ~ 1000 °C までの加熱状態での観察を行った。本年度は、収差補正機構付き TEM (JEM-ARM200F, JEOL Ltd.) に挿入して、高分解能な TEM 観察だけでなく、電子エネルギー損失分光法による組成や化学結合状態を分析した。

構築した in-situ 観察用 TEM 試料ホルダーで、CREST で開発したナノ相分離触媒 ($Ni\#YO_x$) を観察した。この触媒は、Ni と YO_x が数十 nm のオーダーで混合したもので、メタン転換反応の一つであるドライリフォーミング反応において高い活性を示す。この触媒を $CH_4 + CO_2$ で加熱し in-situ 観察したところ、混合していない Ni 領域は変形をしたのに対し、ナノ相分離領域はほとんど形状を変えず、また、触媒反応を阻害するコーキング現象も確認できなかった。この結果

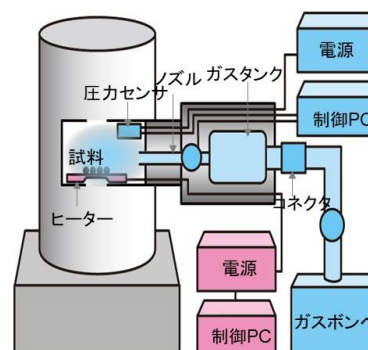


図 1 TEM 試料ホルダーシステム

は、本触媒の反応が長時間持続することを裏付けるものである[1]。

参考文献

[1] S. Shoji, et al., Chemical Science, 10 (2019) 3071.

§ 2. 研究実施体制

- ① 研究者: 橋本綾子
(物質・材料研究機構 主任研究員／筑波大学大学院数理物質科学研究科 准教授)
- ② 研究項目
 - ・in-situ 観察用 TEM 試料ホルダーの構築
 - ・TEM による触媒材料解析