

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06863

研究課題名(和文) 収差補正電子顕微鏡を用いたヘテロポリ酸触媒のキャラクタリゼーションと設計

研究課題名(英文) Characterization and design of heteropoly acid catalysts using aberration-corrected transmission scanning electron microscopy

研究代表者

日吉 範人 (Hiyoshi, Norihito)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：50415733

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、種々のヘテロポリ酸集合体の収差補正走査透過電子顕微鏡による原子分解能観察に成功し、固体ヘテロポリ酸触媒の構造評価に収差補正走査透過電子顕微鏡が利用可能であることを示した。また、触媒材料開発を目的としてヘテロポリ酸分子の集積構造制御を試み、ケギン型ヘテロポリ酸ナノシートという新規な材料の合成に成功した。さらに、電子顕微鏡による評価技術を利用して、得られたナノシートの詳細な構造解析に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヘテロポリ酸分子の直接観察が可能となったことにより、固体ヘテロポリ酸触媒のより詳細な構造評価が可能となった。これにより、高効率な固体ヘテロポリ酸触媒の開発が加速されると期待できる。また、電子顕微鏡による直接観察は、ナノ材料の構造評価に特に有効である。本研究の成果によって、ヘテロポリ酸分子の配列を制御した新規なナノ材料の開発が加速されると期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we succeeded in observing various heteropoly acid assemblies at the atomic level by aberration-corrected transmission scanning electron microscopy (STEM), and show that STEM can be used for characterization of solid heteropoly acid catalysts. In addition, to develop catalytic materials, we tried to control the arrangement of heteropoly acid molecules and succeeded in synthesizing novel Keggin-type heteropoly acid nanosheets. Furthermore, we succeeded in detailed structural analysis of the nanosheets using STEM.

研究分野：触媒化学

キーワード：ヘテロポリ酸 電子顕微鏡 触媒 ナノシート

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ヘテロポリ酸は、ケギン構造等の規定された構造を有する酸化物クラスターであり、種々の酸触媒反応や酸化反応に高い活性を示すことが知られている。ヘテロポリ化合物(ヘテロポリ酸やその塩)は結晶化あるいは担体上へ固定化により固体触媒として商業プロセスにおいても利用されているが、固体触媒中のヘテロポリ酸分子の集積構造を制御することより、さらなる性能向上が期待できる。

ヘテロポリ酸分子の集積構造を制御し、触媒活性点を精密設計するためには、まず、集積構造の評価手法が必要となる。透過電子顕微鏡法(TEM)および走査透過電子顕微鏡法(STEM)は、ヘテロポリ酸の局所的な集積構造の評価法として期待できる。近年、球面収差補正器が開発されたことによりTEMおよびSTEMの分解能が格段に向上し、固体表面や固体界面を原子レベルで詳細に観察することが可能となった。しかし、ヘテロポリ化合物では電子線損傷による構造崩壊が問題となる。触媒活性に影響するヘテロポリ化合物結晶の欠陥あるいは担体上の集積構造を原子レベルで直接的に観察するためには、撮影条件や観察手法(観察条件と手順、試料調製法)の最適化が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、ヘテロポリ酸分子の集積体の詳細な構造評価を可能とするために、収差補正電子顕微鏡によるヘテロポリ酸の観察技術を確認すること、さらに、顕微鏡観察技術を利用してヘテロポリ酸分子の集積制御法を開発することを目的とした。特に、固体触媒として有効なケギン型ヘテロポリ酸のセシウム塩の合成において、二次元的にヘテロポリ酸分子を集積させることができれば活性点の露出の多い高性能な固体触媒の開発につながると考え、ケギン型ヘテロポリ酸のセシウム塩のナノシートの合成を試みた。

3. 研究の方法

(1) ヘテロポリ化合物の電子顕微鏡観察

種々のヘテロポリ化合物の構造観察には、STEM用の収差補正器を有する電子顕微鏡(ARM200F、日本電子)を用い、加速電圧200 kVで環状暗視野(Annular dark field, ADF)STEM像および高分解TEM像を得た。

(2) ケギン型ヘテロポリ酸塩ナノシートの合成

ケギン型ヘテロポリ酸のセシウム塩は立方晶構造を有しているため、等方的な結晶成長が進行しやすい。従ってケギン型ヘテロポリ酸とセシウム化合物を水溶液中で反応させることで得られる塩の結晶は多面体となる。本研究では、ヘテロポリ酸分子が二次元的に集積したナノシートを合成するために、疎水性のアルキル基を有するアルキルアミンを原料溶液中に添加し、気液界面で結晶成長させることを検討した。具体的には、ケイタングステン酸($H_4SiW_{12}O_{40}$)塩化セシウム、n-オクチルアミンおよび塩酸の混合水溶液をシャーレ中で静置することによりケギン型ヘテロポリ酸塩ナノシートの合成を試みた。

4. 研究成果

(1) 種々のヘテロポリ酸化合物の高分解能観察[1,2]

-ケギン型ポリオキソメタレート($[-VMo_{9.4}V_{2.6}O_{40}]$ 、 $[-CoMo_{12}O_{40}]$)をビルディングユニットとする多孔体の原子分解能観察に成功した。また、そのTEM観察では、原子位置とコントラストが一致する構造像の取得に成功した。さらに、プレイスラー型ポリオキソメタレートの高分解能STEM像の撮影にも成功した。観察条件と手順を最適化することで、種々のヘテロポリ酸化合物の原子レベルでの構造評価にSTEMが利用可能となることを示した。

(2) ケギン型ヘテロポリ酸塩ナノシートの合成と構造評価[3]

ケイタングステン酸($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)塩化セシウム($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)、n-オクチルアミン($0.7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)および塩酸($0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)を含む水溶液を298 Kで16時間静置し、その水面を光学顕微鏡の反射法で撮影したところ、三次元的に成長した凝集粒子の他に薄膜の生成を示唆する画像が得られた(図1a)。水面の生成物をガラス板に付着させ、光学顕微鏡の位相差法で観察すると、コントラストの良い画像が得られ、この観察手法により長さ $10 \mu\text{m}$ 、幅 $5 \mu\text{m}$ 程度の木の葉状の形態をした薄膜が生成していることが明らかとなった(図1b)。木の葉状の薄膜をカーボン薄膜(厚さ 10 nm 程度)を張ったTEMグリッド(Quantifoil®)に付着させ、STEM観察を行ったところ(図1c)、木の葉状の薄膜からの信号強度はカーボン薄膜からの信号強度と同等であり、木の葉状の薄膜がナノメートルオーダーの厚さを有することがわかった。薄膜の厚さを調べるために、薄膜を樹脂包埋し、ウルトラマイクロトームで薄膜断面を露出させた切片を作成した。その試料を用いた断面観察により、得られた薄膜は 5 nm 以下の厚さを有するナノシートであることがわかった(図1d)。図1eにナノシート断面の高分解能像を示す。ナノシートはケイタングステン酸アニオンの二分子が積層した二層構造を有することが分かった。この二層構造は、ケギン型ヘテロポリ酸のセシウム塩の立方晶構造から(110)面に平行に一単位格子分を切り出した構造に相当する(図1f)。

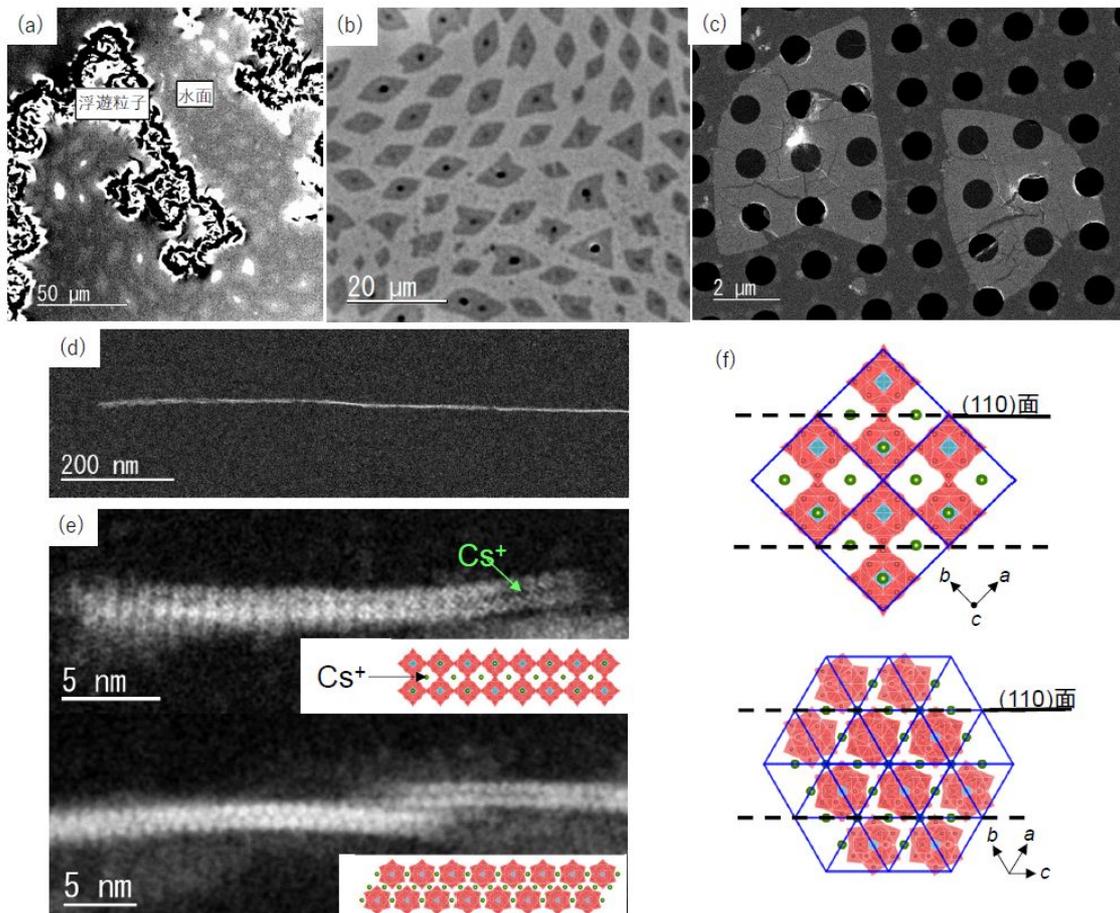


図1 (a) 水溶液水面の光学顕微鏡像(反射法)。(b)水溶液水面の生成物の光学顕微鏡像(位相差法)。(c)カーボン薄膜上に付着させた生成物のSTEM像。(d)生成物の断面のSTEM像。(e)生成物の断面の高分解STEM像。(f)立方晶 $\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の結晶構造。

ナノシートの構造をより詳細に調べるために、露出面に垂直な方向から高分解能観察を行った。立方晶構造を有するケギン型ヘテロポリ酸セシウム塩の(110)面の原子位置に対応するスポットが観察された。そのコントラストから、二層構造よりケギンアニオンが欠損した部分や、ケギンアニオンが3層以上積層した部分があることがわかった。ケギンアニオンとその真上(または真下)のセシウムカチオンが同時に欠損するか、或いは、一層目と二層目のケギンアニオンが連続して欠損すれば、ナノシートを貫通する細孔ができる。しかし、ケギンアニオンの欠損部分にはセシウムカチオンのスポットが観察され、また、ナノシートを傾斜して観察した結果、一層目と二層目の連続したアニオン欠損が認められないことから、ナノシートを貫通する細孔は無いと考えられる。立方晶構造を有する $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ のセシウム塩結晶では、電荷を中性に保つためにケギンアニオンサイトの四分の一が欠損となることが知られている。一方、本研究で得られたナノシートではアニオンの欠損が少なく、より密にケギンアニオンが充填されていることから、バルクの結晶と異なる物性を示すことが期待される。

ナノシートの耐熱性を調べるために、真空中537 Kまで加熱したナノシートのSTEM観察を行い、加熱後もナノシートの形態と結晶構造が保たれていることを確認した。また、空气中573 Kまで加熱してもナノシートの形態が保たれることを光学顕微鏡で確認した。これまでに、有機分子を用いてヘテロポリ酸を配列させた薄膜が知られているが、薄膜の構造が有機分子で維持されているため、耐熱性に問題がある。本研究で得られたナノシートは無機物のみで構造が維持されているため、高い耐熱性を有する利点がある。この特性は触媒等への応用において特に重要となる。

ナノシートの合成時に副生する三次元的に成長した凝集粒子(図1a)の構造をSTEMにより調べた。その結果、凝集粒子は上記のナノシートがさらに積層した新規な層状化合物であることがわかった(図3)。また、凝集粒子のエネルギー分散型X線分析では窒素が検出されたことから、この層状化合物の層間にはn-オクチルアミンが層間挿入されていることが示唆された。この層状化合物を層剥離できれば、より効率的にナノシートが合成できると期待できる。

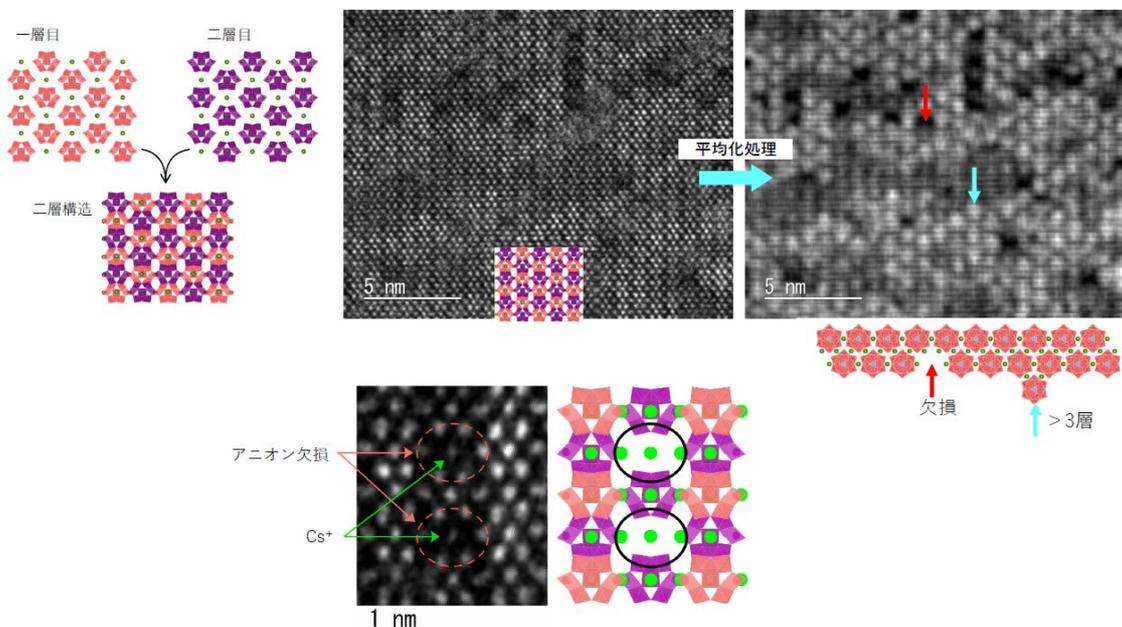


図2 ナノシートの二層構造モデルと露出面に垂直な方向から観察した高分解STEM像

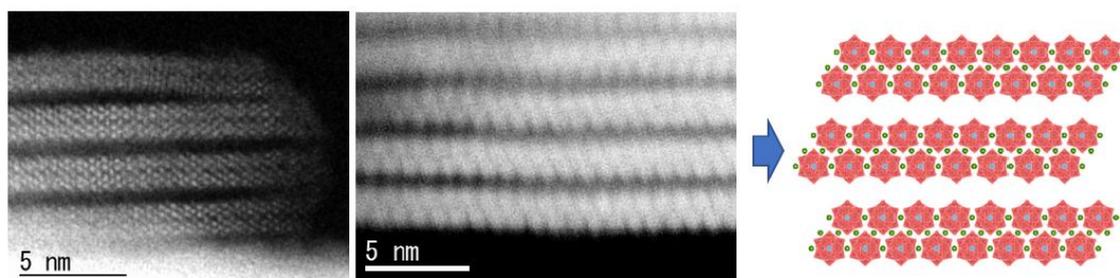


図3 層状化合物の高分解STEM像と構図モデル

<引用文献>

- [1] Igarashi et al., *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 2042-2049.
- [2] Hayashi et al., *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 11583-11592.
- [3] N. Hiyoshi, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 5217-5220.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

N. Hiyoshi, Keggin-type polyoxometalate nanosheets: synthesis and characterization via scanning transmission electron microscopy, *Chemical Communications*, 2018, 54, 5217-5220. DOI: 10.1039/c8cc02978d (査読有)

〔学会発表〕(計2件)

日吉 範人, 収差補正電子顕微鏡による触媒材料の構造観察, 平成30年度石油学会東北支部講演会, 2019年.

日吉 範人, Keggin-type polyoxometalate nanosheets: synthesis and characterization using aberration-corrected transmission electron microscopy, 平成30年度化学系学協会東北大会, 2018年.

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: ケギン型ヘテロポリ酸のアルカリ金属塩のナノシート及び粒子、並びにこれらの製造方法

発明者: 日吉 範人

権利者: 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号：2017-196586
出願年：2017
国内外の別： 国内