

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05248

研究課題名（和文）その場TEM観察による熱触媒法における炭素触媒の構造変化の解明

研究課題名（英文）In-situ TEM Observation of Structural Changes of Carbon Catalysts

研究代表者

橋本 綾子（HASHIMOTO, Ayako）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・マテリアル基盤研究センター・主幹研究員

研究者番号：30327689

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、透過型電子顕微鏡（TEM）を活用し、クリーンな水素製造方法として注目される熱触媒法における炭素触媒の構造変化を明らかにすることを目的とする。

開発した差動排気型ガス雰囲気加熱TEM試料ホルダーを用い、圧力20 Pa、温度1000 までの環境を作った。真空チャンバーを併用したex-situ実験を行い、メタン中の加熱前後に同一視野を観察することで、カーボンブラックの構造変化を捉えた。黒鉛化が確認でき、反応時間とともに進んだ。しかし、一部のカーボンブラックでは、袋状のグラフェン層が表面に形成されることが分かった。比較のため、Niナノ粒子触媒ではその場観察も実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、水素製造には、主に化石燃料を水蒸気改質させる方法がとられている。しかしながら、よりクリーンなエネルギーを求めて、化石燃料に替わる素材、水蒸気改質法に替わる生成方法が国内外を問わず、盛んに研究・開発されている。炭素触媒を用いた熱触媒法による水素生成はその一つである。

炭素触媒の水素生成についても多数の研究がされているが、その多くは触媒特性評価が中心となっており、構造評価について行っている例は少ない。そこで、本研究は構造変化をTEMで捉えることを目的とし、炭素触媒の反応過程や劣化過程に関する知見を深める。

研究成果の概要（英文）： In this study, we aimed to reveal the structural changes of carbon catalysts in the thermo-catalytic process by using transmission electron microscopy (TEM), which is attracting attention as one of clean hydrogen production methods.

Our developed differential pumping-type gas environmental heating TEM specimen holder allow us to observe a specimen in gas phase with -20 Pa pressure at -1000 °C. The ex-situ experiments were performed with a vacuum chamber, and the structural changes of carbon black were captured by observing the same regions before and after heating in methane gas. Graphitization was observed and progressed with reaction time. However, a balloon-like graphene layers were found to form on the surface of some carbon blacks. For comparison, in-situ observations were also performed for the Ni nanoparticle catalyst.

研究分野：透過型電子顕微鏡

キーワード：透過型電子顕微鏡 触媒 炭素

## 1. 研究開始当初の背景

次世代のエネルギー資源としての水素は、利用時に CO<sub>2</sub> を排出せずクリーンであること、多様な資源から製造できることが大きな利点である。その水素を製造する方法としては、水の電気分解、バイオマスからの製造、工場などの排出ガスの精製、石油や天然ガスなどの化石燃料からの製造がある。現在、主流となっているのは化石燃料から水素を取り出す方法で、その多くは、高温下で水蒸気と反応させることでガスを発生させる水蒸気改質が用いられている。昨今は、化石燃料ではなく、植物やゴミから生まれるメタンガスやメタノールなどのバイオマスを原料とする製造をはじめとする代替的な製造技術が研究されている。

このような中、メタンからの水素製造法として熱触媒法が注目されている。触媒を使わない分解には ~1200°C の高温が必要とされるが、熱触媒法では 850 ~ 900°C で分解を行うことができる。今まで触媒としては金属が研究されてきたが、反応させると炭素が堆積し、不活性化するため、寿命に問題がある。それに対する対応策として、触媒としての炭素に期待が集まっている。燃料の柔軟性、硫黄被毒に対する非感受性、高温に対する耐性、炭素の種類による表面積と多孔性の調整など、炭素触媒には他には見られない特長がある[1]。他の触媒と同様に、炭素触媒においても、触媒特性評価とともに、触媒反応前後での構造解析が行われ、構造が変化することが報告されている。炭素は結合状態により、アモルファス、グラファイト、ダイヤモンドなどの構造を呈し、触媒としてはカーボンブラック、活性炭、グラファイトなどが利用されている。このような炭素の多様な構造は、X 線回折法、X 線光電子分光法、ラマン分光法、電子顕微鏡などを用いて解析される。しかしながら、X 線回折法などによる解析結果と電子顕微鏡を用いた観察結果では異なる等、炭素触媒の構造が触媒特性に与える影響はまだ十分に理解されていない。また、電子顕微鏡は局所的な観察が行えるという利点を持つが、今まで原子レベルで構造解析された例はほとんどない。炭素を熱触媒法における触媒として利用するためには、触媒反応中の炭素触媒の構造変化を十分に理解し、触媒反応メカニズムを解明することが必要不可欠である。

## 2. 研究の目的

炭素触媒は水素生成反応前後で構造が変化することが各種解析方法により報告されている。しかしながら、各種解析法特有の問題もあり、統一的な見解が得られていない[2,3]。本研究では、TEM 観察により、熱触媒法において炭素触媒の構造変化を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 炭素触媒

一般的に炭素触媒としてはカーボンブラック、活性炭、グラファイトなどが利用されている。TEM で観察するためには電子線を透過させるためにサンプルを 100 nm 以下にしなければならぬ。炭素粒子などはそのまま観察できるが、グラファイトは厚いため、薄片化した。また、構造変化を調べるにあたって、カーボンの付着、つまり、コンタミネーション問題が懸念される。そのため、細心の注意を払って、TEM 試料の作製を行った。

各種炭素の予備的な観察および文献調査により、本研究では主に市販のカーボンブラックを観察することにした。メタン分解反応が報告されている 2 種類のカーボンブラック、SB285 と SB805 (旭カーボン株式会社) を選定した[4,5]。市販品の仕様によると、平均粒子径および表面積は、それぞれ SB285 : 26 nm、77 m<sup>2</sup>/g、SB805 : 15 nm、209 m<sup>2</sup>/g である。本カーボンブラック粉末を専用のヒーターチップ (E-chips、Protochips) に乗せ、観察した。

### (2) TEM 観察

本観察には、我々が開発したガス雰囲気加熱 TEM 試料ホルダーシステムを用いた[6]。触媒が使用される環境の重要因子となる雰囲気と温度を制御できるようになっている。オリフィス (微細な穴) プレートを用いた差動排気の効果により、試料近傍の圧力を約 20 Pa までで保持できる。オリフィスを用いるため、市販の隔膜型ホルダーとは異なり、ノイズの少ない画像取得やバックグラウンドの少ない EELS 分析が可能である。本ホルダーはその場観察用であるが、後述の理由により、真空チャンバー内に挿入し、炭素触媒近傍にメタンガスを流し、圧力を保持した状態で加熱した。そのようにして反応させた触媒を TEM で観察した。ガス雰囲気、加熱時間などの反応条件を変えながら、反応前後で同一箇所の構造変化、具体的には結晶性、形態、形状などを収差補正機構付き TEM (JEM-ARM200F、JEOL) で観察した。

## 4. 研究成果

図 1 に、本研究で使用した 2 種類のカーボンブラックの TEM 写真を示す。SB285 は丸みを帯びた均一的な粒子であったが、SB805 は異形も観察された。粒子の大きさは SB285 の方が大きく、仕様の通り、表面積は SB805 の方が大きいと考えられる。また、高倍率で観察すると、どちらのカーボンブラックにもグラファイト層が多数見られた。

次に、炭素触媒試料をメタンガス中で加熱し、触媒の構造変化を調べた。当初は、その場観察を実施する予定だったが、その場観察中のコンタミネーション問題が解決できず、真空チャンバ

ーを用いた ex-situ 観察を中心に実験することとした。反応前後の触媒において、同一箇所を観察することで、触媒の構造変化を捉えた。

まずは真空中で 950°C、5 時間加熱した触媒を観察した。図 2 は、SB285 の反応前後の TEM 写真である。どちらのカーボンブラックも全体の形状はほとんど変化しないが、加熱によりグラファイト化が進んだことが分かった。

次に、メタンガスを流し、10 Pa の圧力を維持しながら加熱した。ここで、ガス中で 900°C 以上に加熱した場合、ヒーターチップの SiN 膜が破損することがあった。通電加熱を利用した本ヒーターでは、温度を一定にするために電流を制御している。真空中での加熱や他の触媒反応では見られないため、本メタン分解反応特有の現象が関与していると思われる。

次に、メタンガス中、950°C で加熱した後のカーボンブラックを観察した。真空加熱同様、グラファイト化が進んでいることが分かった。また、反応時間 2 時間と 5 時間を比較すると、反応時間とともにグラファイト化が進ん

でいた。高速フーリエ変換パターンによっても確認した。表面構造は、反応前は平滑であったのに対し、表面層だけ凹凸が形成されていた。さらに、SB805 においては、袋状のグラフェン層も表面に形成されたことが分かった(図 3)。本研究で観察した 2 種類のカーボンブラックは表面積が大きく異なる。Kameya らは、表面積に注目し、これらのカーボンブラックにおけるメタン分解反応の活性評価を報告している。表面積を考慮すると、異なる 2 つの触媒にも共通な点があることを発見している。しかし、2 種類のカーボンブラックで異なる点もある。本研究で観察されたような表面構造の変化が、触媒活性の差異に影響を及ぼしている可能性が示唆される。

比較のために、Ni ナノ粒子触媒をメタン中で加熱した。Ex-situ 実験とともに、本触媒ではその場観察も実施することができた。Ni 粒子の周りに多数のグラフェン層が形成され、粒子がカーボンで覆われることが分かった。同じメタン中の加熱でも、炭素触媒とは全く異なる構造変化をした。

## 参考文献

- [1] R. V. Wal and M. M. Nkiawet, J. Carbon Res., 6 (2020) 23.
- [2] J. Wang, et al., Fuel Process. Technol., 176 (2018) 85.
- [3] H. Nishii, et al., Appl. Surf. Sci. 473 (2019) 291.
- [4] Y. Kameya and K. Hanamura, Thermal. Sci. Eng. 20 (2012) 35.
- [5] Y. Kameya and K. Hanamura, Carbon, 50 (2012) 3503.
- [6] A. Hashimoto, et al., Microscopy, 70 (2021) 545.

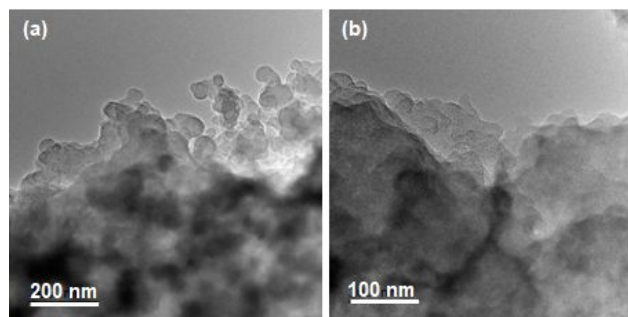


図 1 実験に用いたカーボンブラックの TEM 写真。(a) SB285、(b) SB805。

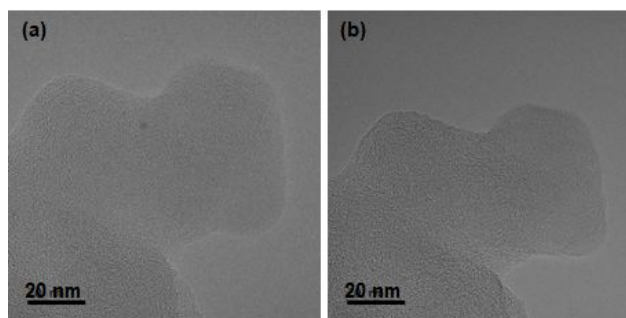


図 2 真空中で加熱したカーボンブラック SB285 の TEM 写真。(a) 加熱前、(b) 加熱後。

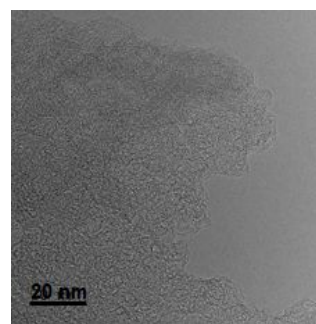


図 3 メタンガス中で加熱した後のカーボンブラック SB805 の TEM 写真。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 橋本綾子
2. 発表標題 触媒その場観察のためのTEM試料ホルダーの開発
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第64回シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹口雅樹、橋本綾子
2. 発表標題 NIMS 微細構造解析PF における実働環境その場TEM
3. 学会等名 NIMS微細構造解析プラットフォーム 地域セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------