

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18901

研究課題名（和文）溶液セル透過型電子顕微鏡における高温高压環境の実現可能性の検証

研究課題名（英文）Verification of feasibility of high temperature and high pressure environment in liquid-cell transmission electron microscopy

研究代表者

山崎 智也（Yamazaki, Tomoya）

北海道大学・低温科学研究所・准教授

研究者番号：50735032

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：透過電子顕微鏡（TEM）では、観察試料は通常高真空環境にさらされる。これを溶液セルを用いることで克服し、大気圧以上の圧力環境で溶液試料の観察が可能性かを検証した。グラフェンを用いた溶液セルは、高温高压環境の実現に期待されたが、水を内包することが困難であった。この要因がグラフェンに潜在的に存在する結晶欠陥にあると考え、この解決策を示した。アモルファス窒化ケイ素薄膜を用いた溶液セルでは、高压環境の作製は困難と考えられてきたが、高压で生成する物質の観察に成功し、高压環境での観察が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで透過電子顕微鏡（TEM）では、高压環境下での試料の観察が困難であった。これは、TEMでは電子をプローブとして扱うための高真空環境が必要であるということも一因として挙げられる。本研究では、少なくとも、大気圧の数十倍の圧力環境でTEM観察が可能であることを示し、TEMで可能な観察条件を拡張した。これはクラスレートハイドレートといったエネルギー、カーボンニュートラルに関連する材料の生成過程の観察へ応用できる。

研究成果の概要（英文）：In transmission electron microscope (TEM), the sample is normally exposed to a high vacuum environment. Here we examined the possibility of observing liquid samples by TEM under higher pressure environments than atmospheric pressure by using liquid cells. A liquid cell using graphene, which was expected to create high temperature and high pressure environments, had difficulty encapsulating water. This may be attributed to crystal defects potentially present in graphene and the possible solution to address this issue was presented. Although it was not considered to fabricate high pressure environments in liquid cell using amorphous silicon nitride membrane, we succeeded in observing materials formed under high pressure. This demonstrated that it is possible to perform observations under high-pressure environments by TEM.

研究分野：結晶成長

キーワード：溶液セル 透過電子顕微鏡法 グラフェン アモルファス窒化ケイ素 クラスレートハイドレート 高压環境 氷 環境セル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

溶液セル透過型電子顕微鏡法 (Liquid cell transmission electron microscopy, LC-TEM) は、電子ビームを透過できる薄膜 (グラフェンやアモルファスの窒化ケイ素) を観察窓として有する溶液セルを用いて、溶液試料を透過型電子顕微鏡 (TEM) でその場観察できる手法である。本手法を用いて、常温常圧環境における溶液からの結晶化過程を明らかにする研究がさかに行われている。

一方、溶液セル内部の環境はバルクとは異なることも指摘されている。特に、グラフェンを用いた溶液セル (グラフェンセル) は、2 層のグラフェン間に働くファンデルワールス力によって、挟み込んだ溶液試料に高い圧力がかかることが報告されている (K. S. Vasu et al., Nat. Commun. 7, 12168, 2016.)。また、この圧力は試料の厚みに依存し、数 nm の厚みで約 1 GPa になると見積もられている (E. Khestanova et al., Nat. Commun. 7, 12587, 2016.)。このような事実は、厚みを制御することで、溶液セル内部の圧力を制御して実験を行えることを示唆する。また、グラフェンは大気中で 500 まで耐える (H. Y. Nan et al., J. Raman Spectrosc. 44, 1018, 2013.) ことから、グラフェンセルは高温高压セルとして用いることができると期待される。

また、本研究を進めていく過程で、実はアモルファス窒化ケイ素薄膜を用いた場合でも、大気圧よりも 1 桁大きい圧力環境を実現できることを示唆する結果が得られた。そのため、こちらのタイプの溶液セルに関しても、高压環境の実現可能性について検討する余地が生まれた。このタイプの溶液セルはグラフェンを用いたものと比較して取り扱いしやすいため、より容易に高压実験が行える可能性がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、グラフェンセルを用いることで透過型電子顕微鏡を用いた高温高压実験が可能であるかを検証することが当初の目的であった。また、アモルファス窒化ケイ素薄膜を用いた溶液セルにおいても、高压環境での実験が可能かの検討を行った。

## 3. 研究の方法

過去の多くの文献で行われている手法でのグラフェンセルは、細孔をもつ炭素膜にグラフェンを転写し、この膜を用いて水溶液をサンドイッチして作製したり、水溶液の液面に浮いたグラフェン (free-standing グラフェン) を TEM グリッドで掬ったりすることで作製する。まず、これまでのグラフェンセルの作製方法で純水を試料として TEM 観察を行った (実験)。この結果、水がすでに蒸発していると考えられる観察結果しか得られなかった。この要因として、グラフェンに点欠陥などの結晶欠陥が潜在的に生成していると考えられ、そのような欠陥から溶液試料が流出してしまうことが考えられる。結晶欠陥の生成状態を調べるため、銅箔上に生成させたグラフェンのグラフェン側をエッチング液にさらし、グラフェンの欠陥からエッチング液が侵入して銅箔が溶解するかを走査電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) で調べた (実験)。また、溶液の流出を少なくし、効率的なセル作製が行えるように、片側をアモルファス窒化ケイ素薄膜とする溶液セルを設計した。この溶液セルでは溶液の厚みが制御できるように、窒化ケイ素薄膜に井戸型の未貫通穴を設置した (マイクロウェル)。この未貫通穴に溶液を充填させ、グラフェンで封をすることで溶液セルを作製し、これを TEM 観察した (実験)。また、グラフェンの点欠陥を、Atomic Layer Deposition (ALD) によって塞ぐことを試みた (実験)。

窒化ケイ素薄膜を用いた溶液セルでは、試料冷却 TEM ホルダーの先端部に溶液セルを組み込めるようにし、溶液セルを冷却できる実験系を構築した。この手法により純水を試料として溶液セルの冷却実験を行った (実験)。

## 4. 研究成果

グラフェンセルでは、グラフェンに内包された溶液を確かめる方法として、電子ビーム照射による水の放射線分解に起因する水溶液からの気泡の発生がある。この方法では、発生した気泡が溶液中を動くように観察されるため、視覚的に分かりやすく、溶液が存在する間接的な証拠としてよく提示される。そのような気泡が観察されない場所は、基本的に内包した試料は存在せずグラフェンと基板しか存在しない。これまでの方法でグラフェンセルを作製して観察したところ (実験) 純水をグラフェン同士でサンドイッチするタイプのセルでは気泡の生成がほとんど観察されなかった。また、Free-standing グラフェンで TEM グリッドを掬って作製したセルでは、気泡の生成を確認した。この溶液セルを冷却して水が凍るかを確かめたところ、得られた電子回折パターンは、氷ではなく硫酸アンモニウム結晶であることが判明した。エネルギー分散型

X 線分光法によって元素分析も行ったが、硫酸アンモニウムに由来する硫黄のシグナルを検出した。この結果は、このようなグラフェンセルの作製から観察までの過程で水がセル外部に流出していることを示唆する。これはグラフェンセルに塩化セリウム溶液を封じ込めた際に、その水溶液濃度が極端に高くなる現象と同様である (M. F. Crook et al., J. Am. Chem. Soc. 145, 6648, 2023.) と考えられる。このように、従来の方法では、グラフェンセルに内包する水溶液の濃度は、初期濃度が保障されない可能性が非常に高いことが分かった。このような流出の要因の一つとして、グラフェンに潜在的に存在する結晶欠陥の存在が挙げられる。実験<sub>7</sub>では、このような結晶欠陥をエッチングと SEM で検出した。銅グラフェンのグラフェン側をエッチング液にさらすと、グラフェンに欠陥が存在する場所のみ銅がエッチングされる。エッチングされた銅の分布を SEM で観察し、その分布を明らかにした。

未貫通穴を備えたマイクロウェルを用いた溶液セルは (実験<sub>8</sub>) エッチング液を水に置換した free-standing グラフェンをマイクロウェルで掬うことで作製した。観察では、マイクロウェルの井戸の壁に沿ったごく一部の限られた場所で、試料と考えられる高いコントラストの部分が観察された。また、この部分からは電子ビームの照射により気泡の生成、及び、重心移動を伴う気泡の動きが観察された。水が内包されているかを、氷を観察することから確かめるため、このグラフェンセルを冷却して試料の電子回折図形を取得した。この電子回折図形を解析したところ、観察していたのは水 (氷) ではなく、エッチング液由来の硫酸アンモニウムであることが判明した。エネルギー分散型 X 線分光法で元素分析を行ったところ、硫黄も検出された。これはグラフェンにエッチング液が残留しやすいことを示唆する。また、従来考えられていたよりもグラフェンを用いた溶液セルに液体を封入することが困難であることが分かった。

このような溶液セルからの液体の流出の一因として、グラフェンに潜在的に存在する点欠陥が挙げられる。このような点欠陥を ALD で塞ぐことを試みた (実験<sub>9</sub>)。ALD では、アルミナやハフニアなどの酸化膜を作製するが、グラフェンの点欠陥などに酸化剤の水が選択的に吸着することで、点欠陥に酸化粒子を選択的に作製できる。今回はアルミナ、ハフニア、チタニアの 3 種類の酸化粒子を用いてグラフェンの点欠陥を塞ぐ試みを行った。アルミナに関してはグラフェン上に酸化粒子が偏在して観察され、グラフェンの欠陥を塞いでいることが示唆される。ハフニア、チタニアに関しては、酸化粒子が膜全体に堆積していたり、まったく堆積していなかったりと、選択的な堆積は観察することができなかった。この要因として ALD のプロセスのサイクル数が多すぎたり、少なすぎたりしたことが考えられ、最適なサイクル数を導くことが必要である。

窒化ケイ素薄膜を用いた溶液セルでは、純水を試料として溶液セルを作製し、ペルチェ式冷却 TEM ホルダーで溶液セルを冷却して TEM 観察を行った (実験<sub>10</sub>)。試料溶液を冷却すると水が結晶化して六方晶氷が生成した。この氷の層に比較的強い電子ビームを照射し続けて電子回折図形を取得したところ、六方晶氷には見られない位置に電子回折スポットが出現した。このようなスポットに対応する面間隔で特徴的なものは、10、6 Å であった。今回の実験条件で、これらに対応する面間隔をもつ化合物には、クラスレートハイドレートが挙げられる。クラスレートハイドレートは水がかご状の構造をつくり、その中に気体などの分子を内包した結晶である。内包する分子によって生成する温度圧力条件は変化するものの、一般的に低温高圧環境で生成するため、クラスレートハイドレートの生成は溶液セル内部が高圧環境になっていることを示唆する。水分子が放射線分解すると水素分子、酸素分子が生成することから、内包する気体をこれらの気体分子であると仮定した場合、今回の実験温度でこれらのクラスレートハイドレートが生成するために必要な圧力はそれぞれ 100 MPa、8 MPa 以上である。そのため、少なくともよりマイルドな条件である酸素分子を内包したクラスレートハイドレートが生成していると考えられる。このことは、溶液セル内部の圧力条件が大気圧の数十倍の圧力環境にもなることを示している。この圧力環境は電子ビームの照射による水分子の放射線分解によって、水分子から水素分子、酸素分子が生成することに起因すると考えられる。これは窒化ケイ素薄膜を用いた溶液セルでは、その内部がこのような高い圧力環境になることは考えられておらず、想定外の成果であった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Yamazaki Tomoya, Kouchi Akira, Murata Ken-ichiro, Katsuno Hiroyasu, Nada Hiroki, Hama Tetsuya, Kimura Yuki   | 4. 巻<br>527               |
| 2. 論文標題<br>In situ cryogenic transmission electron microscopy observation on the formation of hydrogen-ordered hexagonal ices and its astrophysical implications | 5. 発行年<br>2023年           |
| 3. 雑誌名<br>Monthly Notices of the Royal Astronomical Society  | 6. 最初と最後の頁<br>2858 ~ 2868 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1093/mnras/stad3401   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-                 |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Yamazaki Tomoya, Yashima Yuga, Katsuno Hiroyasu, Miyazaki Hiroya, Gondo Takashi, Kimura Yuki   | 4. 巻<br>29                |
| 2. 論文標題<br>In Situ Transmission Electron Microscopy Study of Bubble Behavior Near the Surface of Ice Crystals by Using a Liquid Cell With a Peltier Cooling Holder | 5. 発行年<br>2023年           |
| 3. 雑誌名<br>Microscopy and Microanalysis   | 6. 最初と最後の頁<br>1940 ~ 1949 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1093/micmic/ozad112   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                 |

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>山崎智也、木村勇気                          |
| 2. 発表標題<br>環境セル中における電子ビーム照射によるクラスレートハイドレートの生成 |
| 3. 学会等名<br>日本顕微鏡学会第79回学術講演会                   |
| 4. 発表年<br>2023年                               |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>山崎智也、屋嶋悠河、勝野弘康、宮崎裕也、権堂貴志、木村勇気    |
| 2. 発表標題<br>溶液セルとペルチェ式冷却TEMホルダーを用いた氷結晶のその場観察 |
| 3. 学会等名<br>日本顕微鏡学会第79回学術講演会                 |
| 4. 発表年<br>2023年                             |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Tomoya Yamazaki, Yuga Yashima, Hiroyasu Katsuno, Hiroya Miyazaki, Takashi Gondo, Yuki Kimura |
| 2. 発表標題<br>In situ observation of ice crystals using a Peltier cooling TEM holder and a liquid cell     |
| 3. 学会等名<br>日本地球惑星科学連合2023年大会  |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Tomoya Yamazaki, Akira Kouchi, Ken-ichiro Murata, Hiroyasu Katsuno, Hiroki Nada, Tetsuya Hama, Yuki Kimura                     |
| 2. 発表標題<br>Ultra-High Vacuum Cryogenic Transmission Electron Microscopy of Ices Indicates the Possible formation of Hydrogen-Ordered Ices |
| 3. 学会等名<br>15th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2023) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Tomoya Yamazaki, Yuga Yashima, Hiroyasu Katsuno, Hiroya Miyazaki, Takashi Gondo, Yuki Kimura |
| 2. 発表標題<br>Liquid-Cell Transmission Electron Microscopy of ice crystals and bubble behaviors in the ice |
| 3. 学会等名<br>15th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2023) (国際学会)          |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>山崎智也、内田努、木村勇気                        |
| 2. 発表標題<br>環境セル透過型電子顕微鏡におけるクラスレートハイドレートの生成とその成因 |
| 3. 学会等名<br>第52回結晶成長国内会議 (JCCG-52)               |
| 4. 発表年<br>2023年                                 |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Tomoya Yamazaki, Akira Kouchi, Ken-ichiro Murata, Hiroyasu Katsuno, Hiroki Nada, Tetsuya Hama, Yuki Kimura  |
| 2. 発表標題<br>In situ cryogenic transmission electron microscopy observation on the formation of hydrogen-ordered hexagonal ices and its astrophysical implications |
| 3. 学会等名<br>Workshop on Interstellar Matter 2023 (ISM-2023) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>屋嶋悠河、山崎智也、木村勇気             |
| 2. 発表標題<br>氷核生成のTEM観察に向けたグラフェン溶液セルの作製 |
| 3. 学会等名<br>日本顕微鏡学会第79回学術講演会           |
| 4. 発表年<br>2023年                       |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Y. Yashima, T. Yamazaki, Y. Kimura   |
| 2. 発表標題<br>Fabrication of Graphene Liquid Cell for TEM Observation of Ice Nucleation in Water |
| 3. 学会等名<br>IAMNano 2023 (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>屋嶋悠河、山崎智也、木村勇気                   |
| 2. 発表標題<br>欠陥を被覆したグラフェン溶液セルを用いた氷のTEM直接観察の試み |
| 3. 学会等名<br>第52回結晶成長国内会議                     |
| 4. 発表年<br>2023年                             |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>屋嶋悠河, 山崎智也, 木村勇氣                  |
| 2. 発表標題<br>グラフェン溶液セルを用いた氷のTEM直接観察と電子線照射の影響評価 |
| 3. 学会等名<br>JCCG-51                           |
| 4. 発表年<br>2022年                              |

|                                    |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>山崎智也, 木村勇氣              |
| 2. 発表標題<br>溶液セルTEMにおける結晶化条件制御方法の検討 |
| 3. 学会等名<br>日本顕微鏡学会 第77回学術講演会       |
| 4. 発表年<br>2021年                    |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|