

補助事業番号 2024M-467
補助事業名 2024年度 電子顕微鏡を用いた有機溶媒環境下における触媒ナノ粒子・
表面リガンドのナノレベル観察技術の開発 補助事業
補助事業者名 東京農工大学大学院工学研究院先端物理工学部門箕田研究室 清水俊樹

1 研究の概要

本研究では、炭素原子を多層積層させた炭素膜を用いることで、独自の液体セルを開発し、加速電圧200 kVの条件下で有機溶媒中の金属触媒の様子を透過電子顕微鏡を用いてナノレベル観察を行うことに挑戦する。具体的には、光触媒として用いられている酸化チタンナノ粒子の表面にリガンド(鎖状の配位子)を修飾したものをターゲットとして研究を行う。触媒の効率を考える上で触媒ナノ粒子の分散性や安定性が非常に重要である。そのリガンドの長さによって安定性が変わることが知られているが、それを実際にナノレベルで直接観察された例はない。有機溶媒中で触媒ナノ粒子やリガンドがどのような状態で分散しているかを直接見ることができれば、触媒効率をさらに向上させるような知見を得ることができると考えられる。どの触媒ナノ粒子にもこの観察技術は応用が可能なので、研究が進めば触媒をベースとする化学産業に大きな貢献をすることができる。

2 研究の目的と背景

私たちの身の回りには衣服などの合成繊維、化粧品や洗剤、食品添加物、医薬品など化合物を有機合成することによって作られる化学製品であふれている。このような化学反応を使った技術が進展していくことで、より便利で住みやすい社会が形成される。化学反応の効率を上げる上で不可欠なのが触媒である。触媒は主に金属系の物質が用いられることが多く、有機溶媒中で様々な化学反応を促進させることができるため、世界中で長年研究されている。その一つの解析手法として、電子顕微鏡がある。透過電子顕微鏡技術の発展により、現在ではナノレベルで触媒の構造を直接観察することができ、そこから得られた情報をもとに触媒の性能の向上を図ることも可能である。しかしながら、一般的な電子顕微鏡装置内は、高真空に保つ必要があり、液体試料を入れても、試料がすぐに蒸発してしまうため、液体環境下における試料のナノレベル観察は困難であった。そこで開発されたのが液体セル法と呼ばれる、窒化ケイ素膜やグラフェン膜で液体試料を挟み込むことで、真空環境下でも液体試料を保持しつつ、電子線は透過可能なため、像出することができる技術である。ただし、この技術にも課題がいくつかあり、電子線によって膜が帯電することにより分解能に限界があったり、透過電子顕微鏡の加速電圧として一般的に用いられている100~200 kVの条件下では膜自体が壊れてしまったりして、ナノレベルでの触媒粒子の液中観察が行えていなかった。

そこで本研究では、炭素膜を用いることで、独自の液体セルを作製し、一般的な透過電子顕微鏡の加速電圧の条件下でも安定して有機溶媒中の試料をナノレベルで観察できる技術の開発を目的として行う。有機溶媒中の金属触媒ナノ粒子をその場観察することで、分散性やリガンド等の触媒の知見を深めることも重要な目的である。

3 研究内容

(1) 真空炭素蒸着装置の改善 (<https://web.tuat.ac.jp/~minoda-lab/achievement.html>)

本研究の鍵となるのが、炭素膜を用いた液体セルの作製である。精密な炭素膜を蒸着するために、真空蒸着装置に新しく膜厚測定システム(膜厚計と冷却水循環装置)を導入した(図1左)。これにより、オングストロームレベルでの膜厚制御が可能になった。



図1 本研究で導入した膜厚測定システム

(2) 液体セルの開発 (<https://web.tuat.ac.jp/~minoda-lab/achievement.html>)

本研究ではリガンド付き触媒ナノ粒子分散液を炭素膜で挟み込むことで新たに液体セルを作製した。スペーサー膜としてプラスチック膜を用いた。有機溶媒を用いた場合も溶けることなくうまく内包できることが本研究により明らかになった。

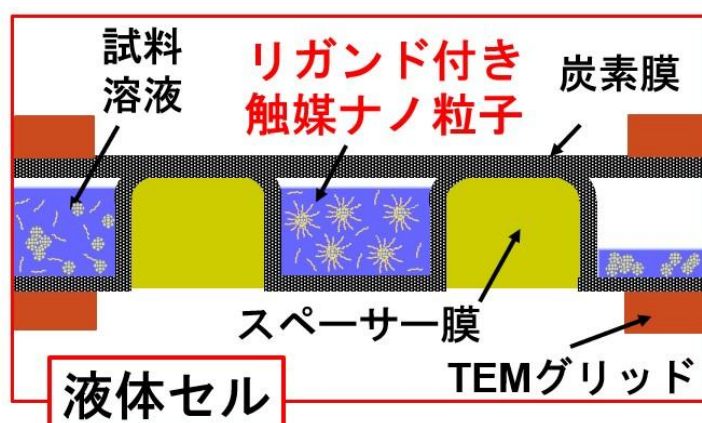


図2 本研究で開発した液体セル

(3) 透過電子顕微鏡観察 (<https://web.tuat.ac.jp/~minoda-lab/achievement.html>)

本研究ではトルエン溶媒中のリガンド付き酸化チタンナノ粒子(東京農工大学農学研究院岡田研究室より試料提供)分散液を炭素膜で挟み込むことで液体セルを作製し、透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。図3に示したように、有機溶媒環境下での触媒ナノ粒子の様子を直接可視化することに成功した。図3(右)の高倍率TEM画像からナノ粒子由来の結晶性(格子縞)も確認できた。さらに興味深いことに、ナノ粒子の周りに白いコントラストがあることが本研究により明らかになった。これが今のところ、リガンド由来の構造が見えているのではないかと考えている。

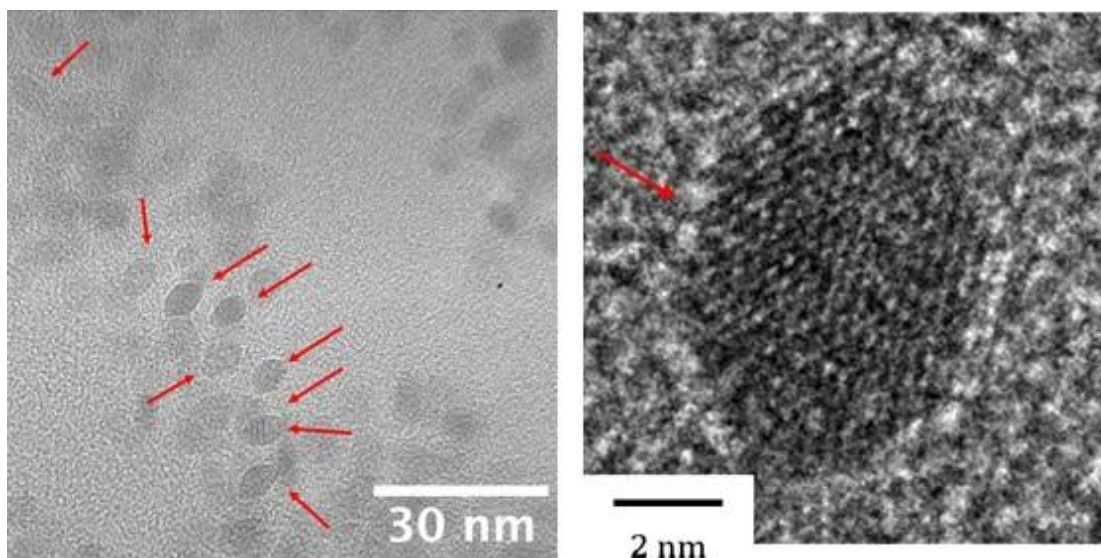


図3 リガンド(赤矢印)付き酸化チタンナノ粒子のTEM画像

(4) 透過電子顕微鏡画像解析 (<https://web.tuat.ac.jp/~minoda-lab/achievement.html>)

図3に示したTEM画像の解析から、従来想定していた図4(左)に示すようなイソギンチャクのようにリガンド分子がついているわけではなく、図4(右)のようなナノ粒子表面にへばりついた構造をしている可能性が示唆された。

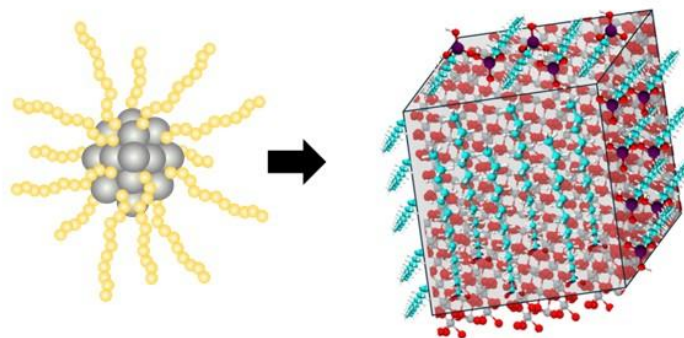


図4 リガンド付き酸化チタンナノ粒子のモデル

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究は、リガンド付き触媒ナノ粒子の液中構造をナノスケールかつリアルタイムで観察し、その理解を深めることで社会に貢献することが可能である。従来の触媒研究は、主に巨視的な性能評価に依存していたが、ナノレベルでの理解が進むことで、より効率的な触媒の開発が可能となり、化学産業全体に恩恵をもたらす。最終的には、医薬品や衣料品などの化学製品をより安価に生産できるようになり、その結果として社会全体がその恩恵を享受することが期待される。本研究では、従来の水中環境での観察にとどまらず、有機溶媒中でのナノ材料の観察を実現した。この技術は、触媒に限らず他のナノ材料全般にも応用可能であり、物理学、化学、生物学、工学など多方面で波及効果が見込まれる。さらに、この技術が最大限に活用されれば、触媒の性能向上や新たな触媒の設計が進み、化学産業の発展に寄与する。また、ナノスケールでの観察技術は、他の材料研究にも革新をもたらし、技術開発の加速が期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究はこれまで真空中、水中における透過電子顕微鏡観察を行ってきた中で、新しく有機溶媒中という応用範囲が格段に広がる液中環境の可視化を達成したものである。これにより、有機溶媒中で機能するナノ材料や生じる物理的・化学的現象をナノレベルで研究することが可能になったことを意味する。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

論文成果：表面と真空「化学反応を映像で“観る”時代へ：高速原子分解能電子顕微鏡が拓く映像分子科学」清水俊樹、原野幸治、中村栄一、MBA技術部会特集号(8月予定)

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

該当なし

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの

該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 東京農工大学大学院（トウキョウノウコウダイガクダイガクイン）

住 所： 〒184-8588

東京都小金井市中町2-24-16

担 当 者： 助教 清水 俊樹（シミズ トシキ）

担 当 部 署： 工学研究院先端物理工学部門箕田研究室

（コウガクケンキュウインセンタンプツリコウガクブモンミノダケンキュウシツ）

E - m a i l : tshimizu@go.tuat.ac.jp

U R L : <https://web.tuat.ac.jp/~minoda-lab/index.html>