

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02195

研究課題名(和文) 超高感度局在場可視化技術創出による触媒機能発現機構解明と高機能触媒の開発

研究課題名(英文) Exploration of high-efficiency catalyst and elucidation of its reaction mechanism through development of ultra-high-sensitive visualization method of local electric field

研究代表者

藤田 淳一 (FUJITA, Jun-ichi)

筑波大学・数理工学系・教授

研究者番号：10361320

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、1keV領域での低加速走査型電子顕微鏡をベースとした作動増幅型の超高感度の電子線偏向角度検出機構を開発し、10 μ Radの電子線偏向角と0.1V/ μ mの局在電場を検出しうる超高感度局在場検出技術を創出した。グラフェン担持体や触媒微粒子体上の局在電荷の発現や移動をリアルタイムに可視化計測して、担持体の結晶構造、触媒構造やサイズに依存した触媒機能発現機構の解明に向けて研究を展開した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we developed an ultra-sensitive electron beam deflection angle detection system using 1 keV of low electron acceleration SEM system combined with differential amplifier. The maximum sensitivity of the beam deflection angle was 10 μ Rad and a localized electric field of 0.1 V / μ m was visualized. We have conducted research to elucidate the catalytic reaction mechanism from the viewpoint of the localized charge depending on the crystal structure and its size.

研究分野：ナノ物性計測

キーワード：低加速電子線 Rutherford散乱 偏向 局在場 可視化 触媒 電化局在 走査透過電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

触媒機能とは自発的に進行する化学反応速度を増加させる機能である。原料ガスの吸着離脱や表面反応は、触媒と反応生成物との間の化学結合の変化であるが、この反応機構の解明には微視的スケールにおける電子の授受つまり担持体および触媒表面での電子状態の理解が必要である。

電位が印可された表面は帯電し、その局所的な静電場によって表面電子状態や表面構造が変化し触媒機能が発現すると考えられるからである。特に、数ナノメートルの貴金属クラスターが有用な触媒作用を示すことは多くの研究によって既知の事実として扱われているが、貴金属クラスターのサイズ、幾何学的構造、構成原子種、担持体の結晶学的構造、化学組成比、更には固体表面温度、溶媒種など周辺環境等の僅かな違いに強く依存して触媒活性が大きく変化する。したがって貴金属クラスター触媒の機能発現過程は未だに解明されたとは言えず、明確な貴金属触媒設計指針も得られてはいない。

これら多くの課題が残る触媒作用の根源的理解において、特に表面の局在電荷状態が重要である。例えば、固体酸で知られるアルミナは、 Al^{3+} と O^{2-} が交互に三次元的に連なった構造を持つ。しかしその表面では不連続な結合点が多く形成され、末端に水酸基(-OH)が配位したり、 H_2O が配位して O^- が形成されたもの、 Al^+ の配位不飽和による Al^+ が形成されたものなどが多数存在する。このような表面の配位不飽和点は特異的に高い電荷を帯びて、触媒の活性点として機能しやすい。同様に、グラフェン担持体の欠陥部位に結合した水酸基や塩基も強く帯電し、活性点として機能している。さらに、貴金属は超微粒子化することにより、様々な触媒活性が発現する。貴金属超微粒子自体の電荷分極はサイズに依存して大きな負の表面電荷を持つが、これらの触媒活性は担持される触媒担体の構造によって大きく変化することが知られている。つまり、高活性の触媒機能を実現するためには、ナノレベルでの担持体表面と貴金属クラスター間の相互作用の制御が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、当研究代表者等が開発してきた局在場検出技術を元に、作動増幅型の超高感度の電子線偏向角度検出機構を開発し、超高感度局在場検出技術を用いて、グラフェン担持体や触媒微粒子体上の局在電荷の発現や移動をリアルタイムに可視化計測して、担持体の結晶構造、触媒構造やサイズに依存した触媒機能発現機構を解明する。さらに、電子顕微鏡内への局所ガス導入機構を平行して開発し、燃料ガスの酸化還元反応に伴う表面電荷分布や特異点移動の可視化計測から、微視的触媒反応過程を解明する。微視的触媒反

応機構の知見を元に、理論解析と触媒活性度計測を行い、触媒担持体や触媒微粒子の構造を最適化して、高活性触媒機能を実証するとともに、次世代純炭素系触媒の実現に向けて技術開発を推進した。また、本研究では、金属触媒微粒子表面での触媒機能解析の過程で、液体金属ガリウム中で発現する、ほぼ室温でのグラフェン合成機構を見出したので、これについても本報告の最後に記述する。

3. 研究の方法

本研究では、電子ビームに対する微細摂動振動と作動位相検出を応用した超高感度局在場検出機構を開発し、透過走査電子顕微鏡(STEM)を用いた局在場の高感度可視化計測技術を開発した。また、電子顕微鏡筒内への作動排気型ガス供給機構を開発し、この開発技術を用いてグラフェン担持体の形状と、触媒金属微粒子表面の局所的な構造に依存した局在電荷の発現機構解明を継続している。さらにガスの吸着脱離に伴うグラフェン担持体と触媒金属微粒子との間の電荷授受のダイナミクスを解明していく。これらの知見をもとに実際の触媒活性との対応を調べ、触媒機能設計の指針を得るとともに、新たな高機能触媒を開発した。

4. 研究成果

4.1 高感度局在場検出技術の創出

図1に低加速電子線のRutherford散乱による可視化装置の概略を示す。図1に示すように、先鋭な金属プローブを電界中に置くと、その先端には周囲の電界による電位勾配を打ち消すように見かけの虚像電荷が現れて、強い局在電場が形成される。プローブ先端近傍を通過する電子線は、プローブ先端の見かけの電荷によるクーロン散乱を受けて軌道が曲がる。無限遠方から飛んできた粒子は中心力場を通過する際にその軌道を曲げ再び無限遠方へ飛び去る。この時に描く軌道が双曲線であり、クーロン力による荷電粒子の散乱を一般にRutherford散乱と呼ばれる。図1(a)に示すように、無限遠での双曲線接線と中心電荷との距離(衝突係数)を b 、中心電荷を q 、電子質量を m 、電子速度を v_0 とすると、散乱角 θ は、

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{eq}{4\pi\epsilon_0 mbv_0^2}$$

と近似できる。プローブ先端の点電荷からの衝突係数 b の位置での電場強度は、

$$E_b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q'}{b^2}$$

である。5 kV以下の電子線の速度は光速の1%程であり、非相対論の領域で議論することができる。従って、電子線のエネルギーは簡単に、 $eV = m v^2/2$ と表わせる。つまり、プローブ先端から b だけ離れた位置の電界強

度は、さらに散乱角 θ は非常に小さいために、

$$E_b = \frac{mv^2}{eb} \tan \frac{\theta}{2} = \frac{2V_{Acc}}{b} \tan \frac{\theta}{2} \approx \frac{V_{Acc} d}{bL} \quad (2)$$

と表すことができる。局在场近傍を通過した電子線は、図 1(b)に示すように、衝突係数 b に依存した双曲線軌跡となり、点 b 位置での局在场強度に応じた散乱角 θ で散乱され検出器に到達する。ここで、高感度可視化の技術的テクニックとして、半導体検出器をビーム中心軸に対してオフセットを与え、散乱距離 d を小さく設定している。

図 1(c)には、円環状の半導体検出器 (HARDF-STEM 検出器)出力を用いて描かれた局在场可視化画像の例と、FEM シミュレーションで得られる針状プローブ先端近傍での等電場強度等高線図、さらに電子線の散乱方向の模式図を示している。可視化画像では、黄色の等高線で示されるようなプローブ先端を中心とした円形の等検出強度マップが得られる。つまり、この黄色の等高線上の点 A、B、C を通過した電子線は検出器に対して同一の入射電子量を与えていることになる。

まず図 1(c)において、プローブ軸先端近傍の点 A に形成されている局在场は軸方向 (X 方向) 成分のみで構成され、点 A を過した一次電子ビームはプローブ軸方向 (X 方向) に散乱されて、検出器上の点 A' に到達する。一方で、散乱位置の点 B および点 C の電場は X 成分と Y 成分で構成されるが、点 A、B、C のいずれの位置でも X 電場成分は等しい。つまり、点 B を通過した電子線は X 方向には同一の距離を散乱され B' に、また、点 C を通過した電線は、やはり同一の X 方向の散乱を受けて C' に到達した。ただし、A、B、C 各点における Y 方向の電場強度は異なるので、検出器上では異なる位置に到達する。すなわち、プローブ先端を中心とする円環領域上は、局在场の y 成分が等しいために、電子ビームは同一の y 方向への散乱偏向を受けて、同一の直線状検出器エッジ上に到達する。つまり本来は直線の検出器エッジが、SEM 画像の中では円環状に投影されることになる。言い換えれば、局在场の分布に対して、検出器エッジの鉛直方向に対する電場ベクトルの方向余弦が等しくなるような図形が描画される。

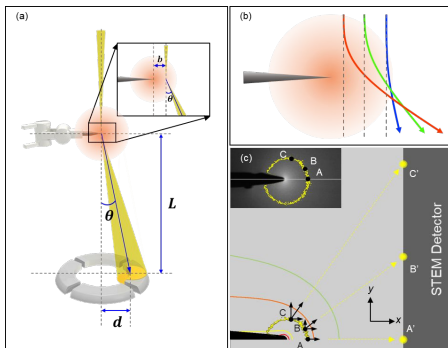


図 1.局在场可視化原理

このような、実験原理に基づく局在场可視化の空間分解能を向上させるためには、SEM の対物レンズを強く励磁し、すなわち、ワーク距離を可能な限り短くする必要がある。しかし、逆に強励磁を行うと、電子線の集束が強くなり、検出器面での電子線の広がりが大きくなる。本研究では、この散乱電子線の検出器面上での広がりを考慮し、電子線散乱角の同定を行った。図 2 では、プローブに -50V の電位を印加し、3keV の電子線を用いて局在场可視化を行っている。検出器出力から得られる可視化像は図 2 (a)に示すようなグレースケール像である。軸上の黄色いラインで輝度をグラフ化すると図 2 (b)となる。プローブで電子線が遮られた場合を輝度ゼロに、プローブ直上近傍では電子線は強く散乱され、全電子線が検出器に捕獲されるので、この領域での輝度を 255 とする。すると、輝度 125 (50%) は、散乱電子線の半分が検出器に到達したことになり、この位置を電子線中心が検出器エッジに到達したと考える事ができる。すなわち、輝度 50%の領域を塗り分けると、プローブ先端を中心とした半径 b 円形領域が出現し、この領域境界での X 方向へ電場成分が等しい 15V/um の電場強度を持つことになる。

また、電子線加速電圧 V を変化させると、図 2(d)に示すように、得られる可視化像が変化し、加速電圧 V に対応する局在场等高線を得る事ができる。一方で、図 2(e)に示すように、電子線のビーム広がりをガウシアン分布で近似すれば、輝度から電子線中心位置を推定する事ができ、(d)と同様に、電場強度分布の等高線マップを得る事ができる。図 2 (d, e)ともに、軸上での電場強度分布は FEM シミュレーションと良く一致するものの、分布図の y 方向上部ではシミュレーションの分布形状からずれてくる。これは、検出器エッジが有限の曲率を持つためである。FEM シミュレーションでは、無限遠まで直線の検出器エッジを仮定しているが、実際には検出器エッジは有限の曲率を持つためである。つまり、第 2 象限内での検出されない位置で、検出器エッジ曲率のために、電線が検出器に到達し、電界を生じているように描画されてしまう事に起因する。

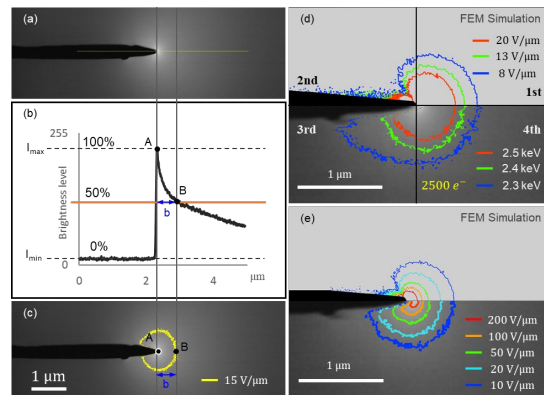


図 2.局在场可視化の実例

次に、カーボンナノチューブ (CNT) のフォレスト試料を用いて CNT 先端部に現れる局在場の可視化を試みた結果を図 3 に示す。この例では、電子加速電圧を 3 keV として 60000 倍での観測を行っている。図 3 (a) は試料に対する通常の SEM 像であり、CNT は白いコントラスト、つまり試料表面からの 2 次電子像として描画されている。一方で、図 3 (b) は半導体検出器からの出力を投影したものであり、CNT は明視野 STEM 画像に特有の黒いコントラスト (影) として映し出されている。CNT 先端には白い領域が観測され、この領域を通過した電子線が検出器に到達して、明領域を形成している。ここに見られるように、複数の CNT の先端の帯電状態が同時に観測される。また、(c) に示す CNT 先端での局在場を 60000 倍に拡大して撮影したのが (d) の画像である。明領域の最外周部では約 $6 \text{ V}/\mu\text{m}$ の電界強度となっており、この画像を作り出す局在電荷は電子約 600 個であると推定される。この局在場可視化では、CNT の軸方向と検出器エッジとが直角に向き合っていないために、局在場の分布が CNT に対して左右非対称になっている。つまり、CNT 軸から時計周りに数度回転した軸方向の等電場強度をマッピングしているためである。

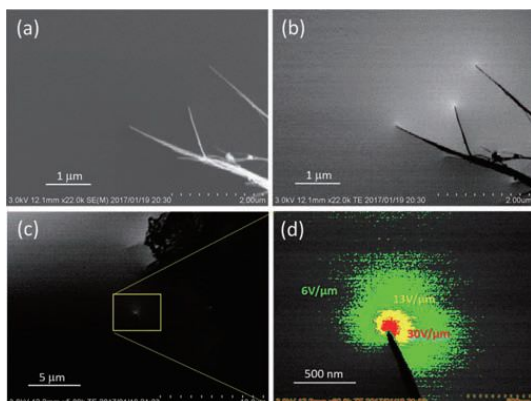


図 3. CNT 先端に誘起された局在場

局在場の高感度検出技術の目的の一つが触媒反応機構にかかる電子と電場の局在状態をその場で計測可視化する事である。現在、局所排気機構による準環境 STEM の中での触媒機能中の金属微粒子の状態を継続研究中であるが、やはり、ガスによる電子線散乱が極めて大きく、さらなる改善に苦労している。一方で、炭素系担持体 (CNT) に付着した金微粒子に関して、興味深い現象を観測した [文献 (1)]。図 4 (a) は 5keV 電子線を用い、10 万倍の倍率で CNT に担持された金微粒子の通常の SEM 像である。特に照射電子線によるチャージアップは見られない。この試料に -2V の電位を与えたところ、金微粒子近傍には明瞭な局在場が観測され、微粒子表面から 20nm の距離で $550\text{V}/\mu\text{m}$ の局在場が形成されていると推定される。バイアス電位をゼロに

戻せば、金微粒子表面からの局在場は消失するために、この STEM 像からも照射電子線によって CNT がチャージアップしているわけではない。CNT と金微粒子界面でのバリアで電荷移動が制限されいる可能性もあるが、このような金微粒子の近傍に見られる局所的な電荷局在が、金属微粒子表面での触媒活性に強く関与している可能性がある。

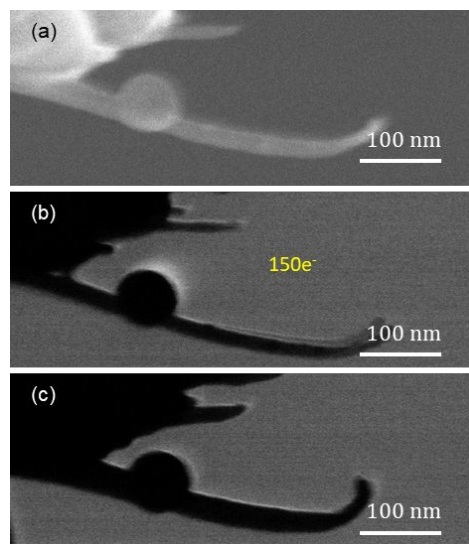


図 4. CNT 担持金族触媒微粒子上の電荷局在

4.2 液体 Ga 触媒による室温グラフェン形成
液体金属 Ga の触媒作用を調査中に、偶然にもメタンが液体 Ga 中に溶け込み、グラフェン核の周囲でのエッジ成長は、ほぼ室温の低温環境でもエッジ成長が進行する事を見出した。液体 Ga 触媒と基板との固液界面でのグラフェン成長では、低温でもガリウム表面で炭化水素が分解される触媒反応が進行すること、さらに分解生成された炭素が界面のグラフェン成長端まで輸送され、グラフェンのエッジ成長が継続することを見いだした。[雑誌論文(5)] Ga と基板との界面におけるグラフェン成長の模式図を図 5(a) に示す。反応管内に設置された基板 (サファイヤ) の上にはガリウムの液滴が設置されている。グラフェン核の原料となるのは炭素同位体 ^{13}C -メタン ($^{13}\text{CH}_4$) である。(b) に示すようにガスがガリウム表面に到達すると、メタンは分解され、炭化水素の原料が液体 Ga 中を拡散し、基板との界面に凝集する。Ga 中を拡散した炭素によって初期のグラフェン核が形成される。グラフェン核形成の後に、新鮮な Ga に乗せ換えて低温合成温度にセットし、再度原料ガスを供給してグラフェンの低温合成を行った (protocol A)。一方で、核形成後の Ga 液滴を液体窒素で固化させ、ポリカーボネートの上に乗せ換える。この状態でグラフェンエッジ成長を行うと、図 5(c) の示すように、室温近傍でのプラスチック上へ直接グラフェン成長・転写が実現する。

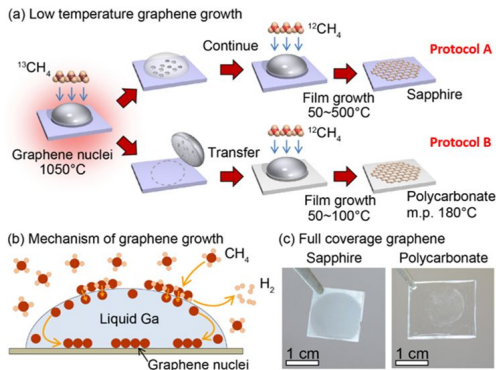


図 5. 室温グラフェン成長模式図

これらの試料のラマンマップを図 6(a)に、また典型的なラマンスペクトルを(b)に、さらに室温(50 °C)で成長させたグラフェンのラマンマップを(c)に示す。

ラマンスペクトル(d)から、成長したグラフェンはほぼ単層グラフェンであり、 1350cm^{-1} に現れる欠陥由来のDピーク強度が低く、高品質グラフェンが成長していることがわかる。この図6のSEM像において黒いコントラストで現れているのは、実は図6(e)に示すような六角形のグラフェンのスパイラル成長核である。次に、低温合成で得られたグラフェンのラマンマッピングにおいて(b)は2D/G比を、(c)はG/D比による色分けとなっている。つまり、全体が赤であれば膜全面に渡って高い2D/G比を持ち、膜面全体が単層グラフェンであることを示す。また、全体が青であることは、膜全面にわたってDピークが小さく欠陥が少ない高品位グラフェン膜であることがわかる。これらのラマンマッピングは $80\mu\text{m}$ 角で計測しているので、少なくとも $80\mu\text{m}$ 角の範囲においては高品位グラフェンが得られていることになる。また、温度依存のラマンピークからも、 400°C での合成温度でもほぼ単層の高品位グラフェンが得られていることがわかる。

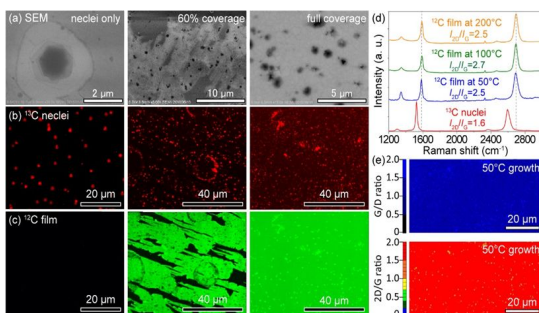


図 6. Raman マッピング

このような低温合成で得られたグラフェン膜の高分解能 TEM 像を図 7 に示す。図 7(a)と(b)は制限視野法によるグラフェン膜のドメイン構造を示したものである。ドメイン自体は、1ミクロン~数ミクロンのサイズとなっている。これは、初期の核密度が比較的高

いたために単結晶グラフェンが数ミクロン成長後にドメイン同時がぶつかり合い、粒界を形成したものと考えられる。グラフェンの格子構造はラマン散乱スペクトルからも示唆されるように非常に高品質であり、HR-TEM 像においてもきれいな六員環格子像が観測される。また、粒界では六員環格子の整合性が乱れ、五員環と七員環によって粒界員が形成されていることがわかる。

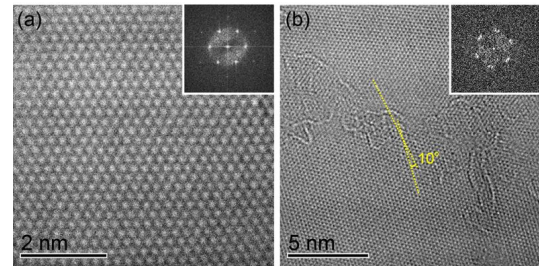


図 7. HR-TEM 像

図 8 には、グラフェン成長速度から見積もった活性化エネルギーを示す。 400°C 以上の高温領域では、他の合成手法での報告値とほぼ同じ約 0.6eV であるものの低温領域では 0.1eV 程度と低くなり、これが室温合成実現の起源となっている。メタンが液体 Ga に固溶過程、つまりガス状態か液中での分散状態への遷移でエンタルピーを得し、見かけの成長活性化エネルギーを低減させていると思われる。さらに液体 Ga 触媒との近接距離揺らぎが原子状炭素生成確率を増やし、室温でのグラフェン合成に寄与していると想定される。

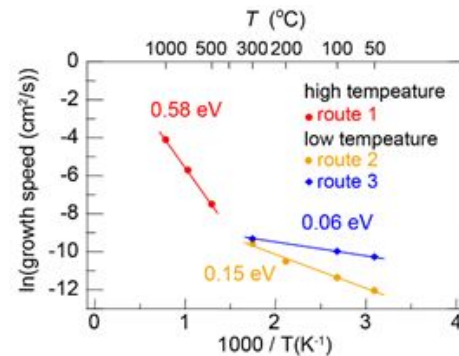


図 8. グラフェン成長の活性化エネルギー

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

- (1) S. Jeong, Y. Ito, G. Edwards, J. Fujita, High-sensitivity visualization of localized electric fields using low-energy electron beam deflection, Jpn. J. Appl. Phys., 2018, 57, 065201. DOI: 10.7567/JJAP.57.065201
- (2) Y. Ito, T. Ohto, D. Hojo, M. Wakisaka, Y. Nagata, C. Linghan, K. Hu, M. Izumi, J. Fujita, T. Adschiri, Cooperation between

holey graphene and NiMo alloy for hydrogen evolution in acidic electrolyte, ACS Catal. 2018, 8, 3579-3586.
DOI: 10.1021/acscatal.7b04091

- (3) K. Hu, S. Jeong, M. Wakisaka, J. Fujita, Y. Ito, Bottom-Up Synthesis of Porous NiMo Alloy for Hydrogen Evolution Reaction, Metals, 2018, 8, 83.
DOI: 10.3390/met8020083
- (4) J. Fujita, Visualization of Localized Field using deflection of Low-Energy Electron Beam with SEM/STEM, J. Vac.Soc.Jpn.60,397-405 (2017).
[tutorial paper]
DOI: 10.3131/jvsj2.60.397
- (5) J. Fujita, T. Hiyama, A. Hirukawa, T. Kondo, J. Nakamura, S. Ito, R. Araki, Y. Ito, M. Takeguchi, & W. W. Pai, Near room temperature chemical vapor deposition of graphene with diluted methane and molten gallium catalys, Scientific Reports, 7, 12371 (2017).
DOI: 10.1038/s41598-017-12380-w
- (6) Y. Kubo, A. Mizoguchi, and J. Fujita, High-resolution identification of chemical states in individual metal clusters in an insulating amorphous polymer, Analytical Chemistry 88, 5225-5233 (2016).
DOI: 10.1021/acs.analchem.6b00305
- (7) J. Fujita, M. Tachi, N. Ito, K. Murakami, and M. Takeguchi, Graphitic cage transformation by electron-beam -induced catalysis with alkali-halide nanocrystals, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 055102 (2016).
DOI: 10.7567/JJAP.55.055102
- (8) K. Murakami, S. Tanaka, A. Miyashita, M. Nagao, Y. Nemoto, M. Takeguchi, and J. Fujita, Graphene-oxide-semiconductor planar-type electron emission device" Appl. Phys. Lett., 108, 083506 (2016).
DOI: 10.1063/1.4942885
- (9) T. Hiyama, K. Murakami, T. Kuwajima, M. Takeguchi, and J. Fujita, Low-temperature growth of graphene using interfacial catalysis of molten gallium and diluted methane chemical vapor deposition, Appl. Phys. Express, 8, 095102 (2015).
DOI: 10.7567/APEX.8.095102

〔学会発表〕(計 6件)

- (1) J. Fujita, T. Hiyama, A. Hirukawa, T. Kondo, J. Nakamura, S. Ito, M. Takeguchi, Woei Wu Pai, Near Room Temperature Graphene-Edge Growth with Diluted Methane Cvd and Molten Gallium Catalys, 2-AVS-2, PSROC2017, Jan.16- Jan.18, TamKang Univ., Taiwann, Invited
- (2) S. Jeong, G. Edwards and J. Fujita, High sensitive visualization of localized electric

field using low energy electron beam deflection,

EIPBN conference, 2017 May 30 - June 2, Disney Colorado Spring Resort, FL., USA.

- (3) 菊池 優、鄭 サムエル、伊藤 良一、藤田 淳一, オフセット HAADF-STEM による局在電場可視化, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2018 年 3 月 20 日, 20p-B303-3
- (4) 鄭サムエル、菊池優、伊藤良一、藤田淳一, 低加速電子線偏向を用いた局在電界の可視化, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2018 年 3 月 20 日, 20p-B303-2
- (5) 鄭サムエル、Gary Edwards、藤田淳一, 低加速電子線偏向を用いた高感度局在電界可視化, パシフィコ横浜, 2017 年 3 月 14 日, 14p-424-5
- (6) 蛭川彩夏、荒木稜佑、藤田淳一、液体ガリウム触媒を用いた低温におけるグラフェンエッジ成長, 朱鷺メッセ, 2016 年 9 月 13 日, 13p-P5-26

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~nanofab/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤田淳一 (FUJITA, Jun-ichi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号 : 10361320

(2)研究分担者

竹口雅樹 (TAKEGUCHI, Masaki)

物質・材料研究機構・技術開発・共用部

門電子顕微鏡ステーション・ステーション長

研究者番号 : 30354327

産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス部門・研究員

村上勝久 (MURAKAMI, Katsuhisa)

研究者番号 : 20403123

産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス部門・研究員

小川真一 (OGAWA, Shinichi)

研究者番号 : 00590085