

先端研究基盤共用促進事業（先端研究設備プラットフォームプログラム）

## 顕微イメージングソリューションプラットフォーム

### 利用報告書

報告日 2024/3/25

北海道大学創成研究機構長 殿

下記の通り利用結果を報告します。

● **利用課題名** Title of experiment

電子線ホログラフィーによるゼオライト MFI の表面電場観察  
Observation of surface electric field in zeolite MFI by electron holography

● **申請者情報** Applicant

機関名：上海科学技術大学/ ShanghaiTech University  
部署名：物質科学院/ School of Physical Science & Technology (SPST)  
代表者：寺崎 治 特聘教授

● **利用期間** Experimental period

2023/4/01 ~ 2024/3/31

● **利用装置** Equipment

- ホログラフィー電子顕微鏡/ Holography TEM  
(九州大学/ Kyushu University) 委託分析 Contract Analysis
- 原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡/ Atomic resolution holography electron microscope  
(日立製作所/ Hitachi, Ltd.) 委託分析 Contract Analysis

● **利用分野** field

ナノテクノロジー・物質・材料 Nanotechnology and Materials

● **利用目的** purpose

ゼオライト MFI 中の Si 原子の一部を Fe 原子に置換することで、メタンの酸化反応やプロパンの脱水素化反応への触媒活性が向上することが知られている。本課題では Fe 置換と触媒活性の関係を理解するため、置換 Fe 原子が作る電位/電場の計測を目指す。

It is well known that substitution of some Si atoms in zeolite MFI framework to Fe atoms enhances the catalytic activity for several chemical reactions such as methane oxidation and propane dehydrogenation. In this work, to understand the origin of enhanced catalytic activity, we explore electromagnetic potentials generated by replaced Fe atoms in zeolite MFI by electron holography.

## ●利用結果 results

実験に使用したゼオライトは MFI-type骨格構造を有する  $\text{SiO}_2$  組成の Silicalite-1 である。TEM 観察試料は、ゼオライト粉末をエタノール溶媒に超音波処理によって分散させ、分散液をカーボン支持膜付き TEM グリッドに滴下することで作製した。また、ゼオライト MFI 粒子の表面にコンタミネーション（以下、単にコンタミと記述する）が付着していると、ナノチャネルの開口部が露出している表面近傍での漏れ電場の観察が困難となってしまう。そのため、ゼオライト MFI 粉末の分散液を TEM グリッドに滴下した後、大気中で 15 min、さらに真空中で  $150^\circ\text{C}$  に上げて 60 min の加熱処理を施すことでコンタミ除去を試みた。本年度はまず、ゼオライト MFI のチャネル周辺の電場分布を観察するための条件検討に取り組んだ。加速電圧は TEM 観察、電子線ホログラフィーともに 300 kV とし、ゼオライト MFI のチャネル（約 0.5 nm）以下の空間分解能を達成するため、干渉縞のピッチは 0.09 nm とした。また、電子線照射によるダメージを抑制するため、照射電流密度  $0.35 \text{ A/cm}^2$  で電子線ホログラムを収集した。

観察に用いたゼオライト MFI 粒子の外観を Figure 1 (a) に示す。一部小さな粒子が重なっているものの、粒子表面には付着物がほとんど見られず、清浄な表面が露出している。Fig. 1 (a) 中に示した円の領域から取得した HRTEM 像を Fig. 1 (b) に示す。FFT スポットの解析から電子線の入射方位は  $[-103]$  方位であると決定でき、表面に露出しているファセット面のうち右側が (010) 面、左側が (301) 面であることがわかる。HRTEM 像中に示したゼオライト MFI の結晶構造モデルを見ると、 $[010]$  方向に伸びているストレートチャネルの開口部が (010) 面に露出していることがわかる。同様に  $[010]$  方向に伸びているジグザグチャネルの開口部が (301) 面に露出している。(301) 面の近傍における電位分布を電子線ホログラフィーで観察した結果を Figure 2 に示す。露光時間 1 s で取得した電子線ホログラム (Fig. 2 (a)) を見ると、ゼオライト MFI のジグザグチャネルの周期に対応する 1.0 nm の格子縞が見られる。このホログラム 1 枚を用いて再生した位相像 (Fig. 2 (b)) では多くのノイズや位相の飛びが含まれているが、20 枚の位相像を積算・平均化した Figs. 2 (c) (d) では明瞭なチャネルの格子縞が確認できる。また、粒子の表面付近ではチャネルの格子縞が薄れているが、これは電子線照射によるダメージが原因と考えられる。他にも、粒子表面近くの真空領域には漏れ電場と思われる位相勾配が観察されている。この漏れ電場はチャネルの構造に対応せず一様となっており、本結果からチャネルの構造と電位分布の対応を議論することはできなかった。そのため、今後の実験では、電子線照射によるダメージを抑えた状態で電子線ホログラフィー観察を実施することが重要となる。

次年度以降の実験でゼオライトの電子線照射によるダメージを抑制するには、①加速電圧を高くする、②照射電流密度を低減するなどの手法が挙げられる。①の加速電圧を高くする方法については、九大装置だけでは対応が難しいため、日立製作所保有の超高圧ホログラフィー電子顕微鏡を活用する方針である。②の照射電流密度を低減する方法では、ライブ画像が暗いためにデータ収集中にフォーカスや非点収差を補正することが困難になってしまう課題がある。そのため、ホログラムの取得時ではなく、位相再生の過程でフォーカスおよび残留収差を補正する手法を検討している。本手法の条件出しや実解析への適用についても、同様に日立製作所のチームと共同で取り組む予定である。

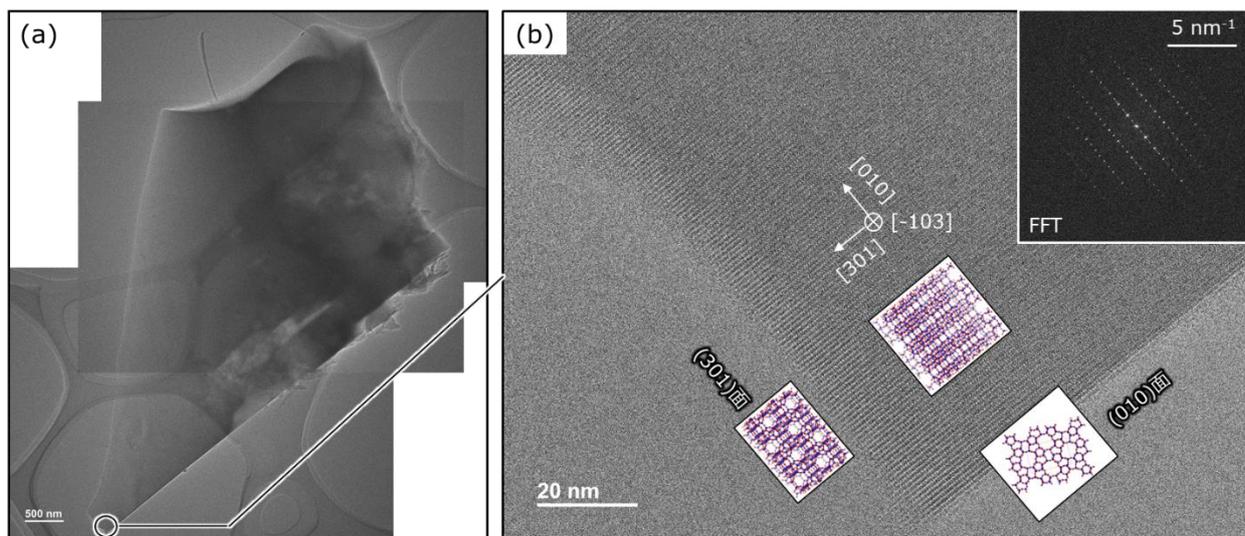


Figure 1 ゼオライト MFI 粒子の (a) 外観および (b) 円で示した領域から取得した HRTEM 像.

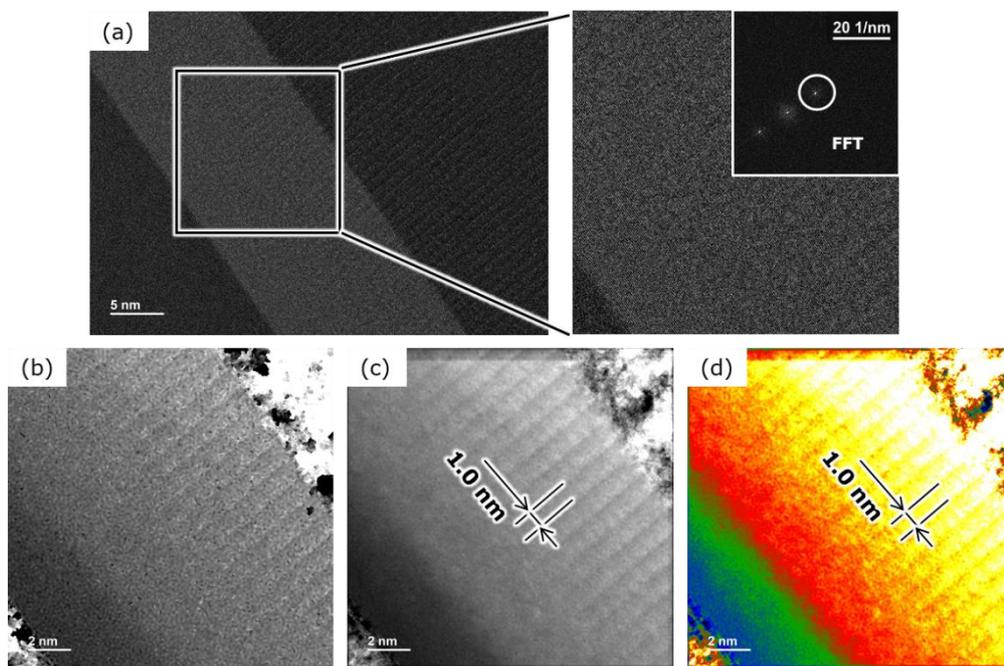


Figure 2 ゼオライト MFI 粒子の (301) 面近傍における電子線ホログラフィー結果. (a) 露光時間 1 s で取得した電子線ホログラムおよび (b) その位相再生像. (c) 露光時間 1 s の位相像を 20 枚積算した位相像および (d) そのカラー表示像.

● **成果公開について** publication of results

本利用報告書を 2024 年 4 月に公開する

This report will be made public in April 2024.

- 受付番号 : C23P0009-D, F
- 受理日 : 2024 年 4 月 8 日
- 受付担当者 : 葛西、阿部