

透過電子顕微鏡による固体触媒材料の高分解能観察

固体触媒材料の開発には触媒の構造と性能との関係を明らかにすることが重要であり、触媒の構造を直接観察できる透過電子顕微鏡は有効な手法である。本稿では高分解能透過電子顕微鏡法および走査透過電子顕微鏡法の特徴について、触媒材料（ゼオライト、金属粒子およびヘテロポリ酸塩）の観察を例に解説する。

日吉 範人

1 はじめに

透過電子顕微鏡（transmission electron microscopy, TEM）は、像観察や電子回折を通して試料の形態や構造の解析を行う装置であり、さらに、エネルギー分散型 X 線分光法（energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS）や電子エネルギー損失分光法（electron energy loss spectroscopy, EELS）などの各種分光法と組み合わせることで組成分析や化学状態解析も可能である。TEM では様々な情報が得られることからその応用範囲は広く、無機材料、金属材料、高分子材料や生体物質などの評価に広い分野で使用されてきた。TEM の装置、測定手法および解析法の発展は著しく、今後もその利用は拡大すると思われる。

TEM による構造評価が有効な材料に固体触媒がある。固体触媒は、化学品製造、エネルギー変換、排ガス浄化などの広い分野で化学反応を迅速かつ選択的に進行させるために使用されており、また、現在課題となっているカーボンニュートラルの実現に向けて新規触媒材料の開発が盛んに行われている。固体触媒の開発には、固体触媒の構造と性能の関係を明らかにすることが重要であり、触媒性能を左右する触媒活性成分や欠陥構造を原子レベルで直接観察できる TEM は、固体触媒の研究には欠かせない手法となりつつある。

近年、固体触媒材料を原子レベルで観察する際に、従来の高分解能透過電子顕微鏡法（high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM）に加え、走査透過電子顕微鏡法（scanning transmission electron microscopy, STEM）が適用される例が増えてきた。それぞれ長所短所があり、試料と観察目的に合った方法を選択するために、これらの特徴を知っておくことは有用である。本稿では、固体触媒材料の高分解能観察を例に、

HRTEM や STEM の特徴について解説する。

2 HRTEM による観察

2.1 高分解能像が形成される過程

図 1 に HRTEM において高分解能像が形成される過程を示す。HRTEM では平行に近い電子線を試料の観察領域に同時に照射する。試料に入射した電子は、試料を透過する際に直進する電子（ここでは透過波とする）と散乱電子に分かれる。試料が結晶性物質の場合、Bragg の条件を満たす方向に回折波が生じ、対物レンズの後焦点面で、回折の方向と角度ごとに電子が収束し回折パターンが形成される。さらに像面において、透過波と回折波が干渉することによって高分解能像が形成される。回折パターンの中央の明るいスポットは透過波によるものであり、中央のスポットと回折スポットとの距離は回折を起こした結晶面の面間隔の逆数に比例する。面間隔の狭い結晶面からは中心から離れた位置に回折スポットが生じ、像面で周期の短い格子縞が生じる。面間隔の広い結晶面ではこの逆となる。このように生じた様々な周期と方向の格子縞が重なり合い、高分解能像が形成される。

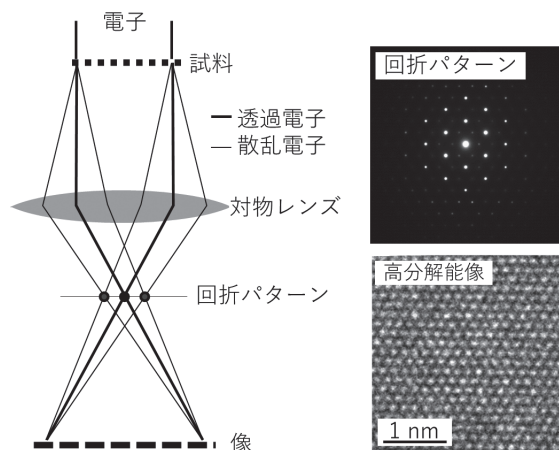


図 1 通常の TEM における高分解能像の形成過程（図中の回折パターンと高分解能像は金薄膜を試料として取得）

High-resolution Observation of Solid Catalysts Using Transmission Electron Microscopy.

2.2 HRTEMの特徴—Y型ゼオライトの観察を例として—

高分解能像に影響を与える因子として、①照射電子線に対する結晶の方位、②試料の厚さ、③対物レンズの焦点、④電子照射による試料損傷などがある。ここでは、Y型ゼオライトのHRTEM観察を例に、高分解能像に影響する因子について述べる。ゼオライトは結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、中でもY型ゼオライトは石油精製過程で得られる重質油をガソリンに変換する流動接触分解（fluid catalytic cracking, FCC）プロセスの触媒として使用されるなど、工業的に重要なゼオライトの一つである。図2に示すように、Y型ゼオライトは SiO_4 および AlO_4 四面体によって形成される2種のビルディングユニット（sodおよびd6r）が六員環を

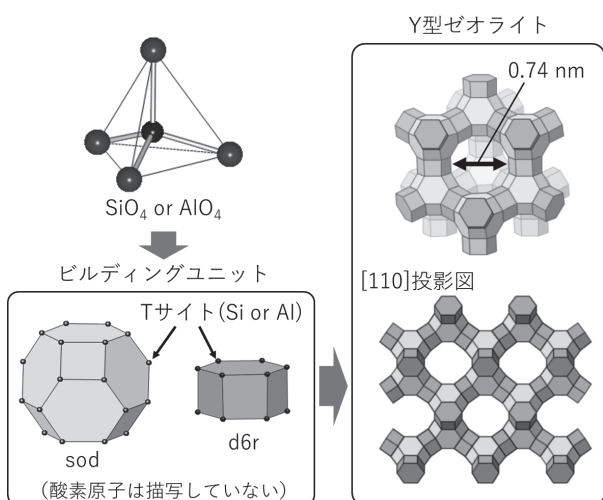


図2 Y型ゼオライトの構造

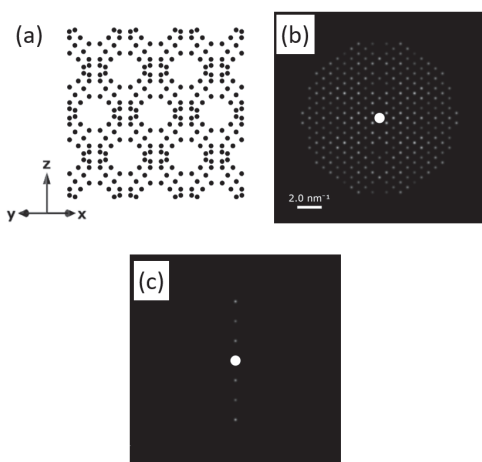


図3 (a) [110] 方向に投影したY型ゼオライトのTサイト(SiあるいはAl)の位置。黒点は[110]方向(紙面に対して垂直方向)にTサイトが重なった原子カラムの位置である。(b) Y型ゼオライトの[110]照射の電子回折パターンのシミュレーション。(c) (b)からz軸を回転軸として結晶を3°回転させた場合の電子回折パターンのシミュレーション

共有して交互に連結した構造を有しており、細孔口径0.74 nmのゼオライトの中でも大きな細孔を有する特徴を持つ。

① 照射電子線に対する結晶方位の影響

結晶性物質の結晶構造を観察する場合、入射電子線の方向に、結晶の低指数方向を合わせることが重要となる。図3(a)に示すように、立方晶構造を有するY型ゼオライトでは[110]方向(紙面に垂直方向)にTサイト(SiあるいはAlの位置)が一行に並んでいることから、[110]方向が高分解能観察に適した入射方向の一つである。結晶の方位合わせは、サンプルを任意の方向に傾斜できる二軸試料ホルダを用い、電子顕微鏡を回折モードにして回折パターンを観察しながら行う。この際、目的の方位の電子回折パターンをあらかじめシミュレーションしておくことが望ましい。結晶方位が低指数方向に合った場合、多数の回折スポットが現れる(Y型ゼオライトの[110]入射の場合は図3(b)のようなパターンが現れる)。低指数方向より方位がずれると回折スポットの数は少なくなる。例えば、図3(c)に示すように、Y型ゼオライトの結晶を[110]入射からz軸を回転軸に回転させていくと、00lに指数付けされる一列のスポットを残して、他の回折スポットが消える。このような回折パターンの状態で得られる高分解能像は、一方向にしか格子縞がない像となる。

図4は方位調整を行わずに撮影したY型ゼオライトの高分解能像の一例である。この像では結像に関与する回折波が少ないため一方向の格子縞しか見ることができない。一方、図5(a)は[110]入射に方位合わせを行ったY型ゼオライトの高分解能像¹⁾である。方位合わせを行った像からは細孔の配列など結晶構造に関する情報が得られる。高分解能像を高速フーリエ変換(fast fourier transform, FFT)することにより、回折パターンと類似したFFTパターンが得られ、高分解能像がどのような周期性を有しているかわかる(図5(b))。高分解能観察の目的の一つに結晶の欠陥構造の評価があり、結晶方位合わせを行って得た像からはより詳細な欠陥構造に関する情報が得られる(図6)。

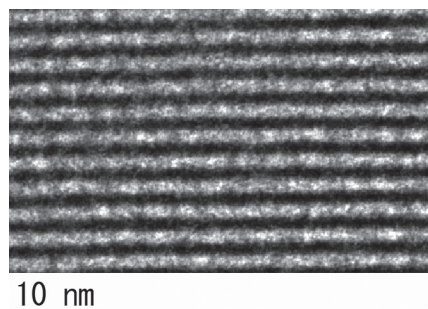


図4 方位調整を行わずに撮影したY型ゼオライトのHRTEM像の一例

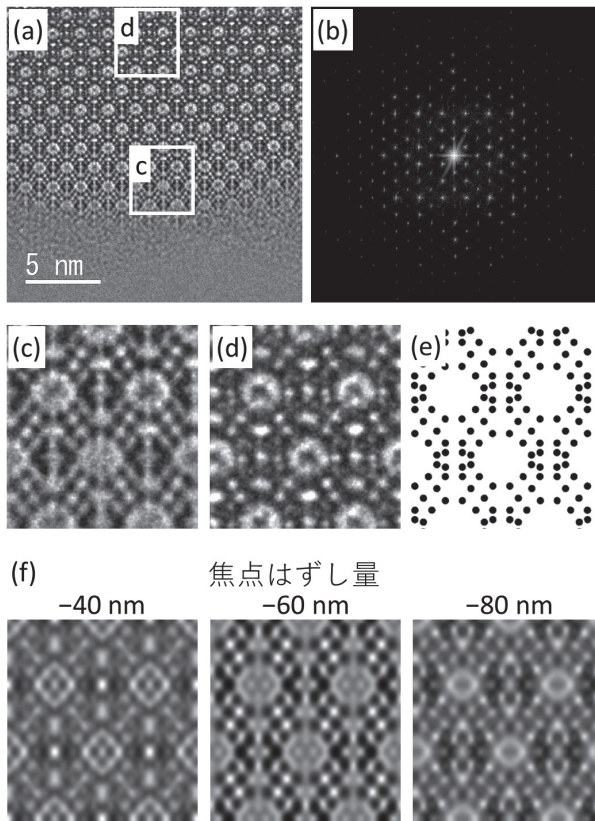


図5 (a) Y型ゼオライトの [110] 入射の HRTEM 像¹⁾。加速電圧 200 kV, 球面収差係数 $C_s = 1 \text{ mm}$ の電子顕微鏡で撮影。(b) HRTEM 像 (a) の高速フーリエ変換。(c), (b) HRTEM 像 (a) の領域 c および d の拡大像。結晶の厚さは $c < d$ である。(e) HRTEM 像 (c) および (d) の Si (or Al) の位置。(f) Y型ゼオライトの [110] 入射のシミュレーション像。加速電圧 200 kV, 球面収差係数 $C_s = 1 \text{ mm}$, 結晶の厚を 7 nm (単位格子 2 つ分の厚さ) として計算

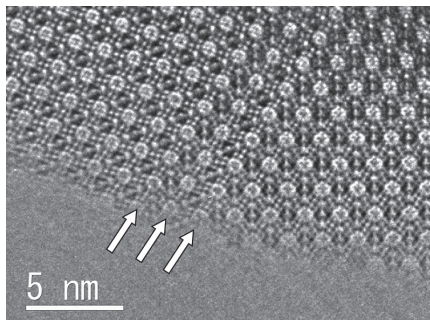


図6 Y型ゼオライトの双晶界面 (白矢印)

② 試料の厚さの影響

図5 (a) の高分解能像は Y 型ゼオライト粒子の縁を撮影したものであり、像の上部に向かうほど結晶が厚くなっている。結晶の薄い部分の拡大像 (図5 (c)) は Si あるいは Al の位置 (図5 (e)) に対応する場所に黒いスポットが認められ、結晶構造を反映した像となっている。一方、結晶の厚い部分の拡大像 (図5 (d)) は原子

位置とコントラストが対応していない。これは、結晶が厚い部分では、電子が試料中を透過する際の多重回折の影響が大きくなるためと考えられる。電子回折では試料の厚さにより回折スポットの強度が大きく変化し、したがって回折波の干渉により形成される高分解能像も試料厚さの影響を受ける。HRTEM で結晶構造を反映した構造像を得が得られるのは、多重散乱の影響の少ない薄い部分のみである。

③ 対物レンズの焦点の影響

電子顕微鏡では電磁レンズである対物レンズに流す電流量で焦点距離を調整できる。焦点距離を変化させると透過波と回折波の干渉にも影響し像のコントラストが変化する。原子位置に対応したコントラストを得るには、試料に焦点があった状態からの焦点はずし量を次式で与えられるシェルツァー・フォーカス ($\Delta f_{\text{Scherzer}}$) に設定するのが良いとされている。

$$\Delta f_{\text{Scherzer}} = -\sqrt{\frac{3}{4} C_s \lambda}$$

ここで、 C_s は対物レンズの球面収差係数であり、 λ は加速電圧で決まる電子波の波長である (加速電圧 200 kV では 2.51 pm)。図5 (f) は異なった焦点はずし量で計算した Y 型ゼオライトのシミュレーション像であるが、シェルツァー・フォーカスである焦点はずし量 -60 nm の像では T サイトの位置 (図5 (e)) に暗いスポットがあり、結晶構造と対応したコントラストが計算される (この像は実際に得られた図5 (c) の像と対応している)。一方、焦点はずし量が -40 nm や -80 nm ではコントラストが実際の原子配列に対応しておらず、特に焦点はずし量 -80 nm の像では T サイトの一部が明るいスポットとなっておりコントラストが反転していることがわかる。この例に示すように、HRTEM で原子位置を反映した像を得るためには、微妙な焦点の設定が必要となる。実際の HRTEM 観察では焦点の影響や先に述べた試料の厚さの影響により、原子位置を反映した像が得られることが少ない。結晶構造を同定するためには焦点や厚さを変化させた場合の像のシミュレーションを行い、実際に得られた像と比較することが必要となる。

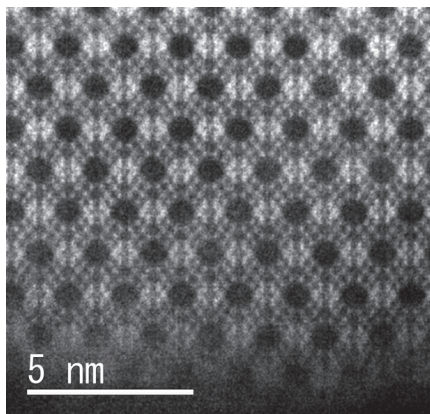
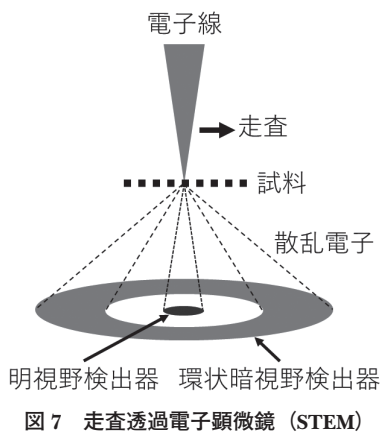
④ 電子照射による試料損傷について

固体触媒材料には電子照射に弱い材料も多く、ゼオライトはその代表的なものである。ゼオライトの場合、電子線を照射しすぎると非晶質化してしまい、本来の構造を観察できなくなる。電子線に弱い材料の観察時の工夫としては、視野探しや結晶方位の調整をできるだけ電子線照射の少ない (視野が暗い) 条件で行うことや、撮影時の倍率、電子線照射量 (明るさ) やカメラの露光時間等の条件をあらかじめ決めておくことなどが挙げられる。

3 STEMによる高分解能観察

3.1 STEMの概要

近年、固体触媒のキャラクタリゼーションにSTEMが用いられることが多くなってきた。その理由として、単一原子を観察できる高い分解能をもった球面収差補正STEMの装置が普及してきたこと、HRTEMより像の解釈が容易であること、EDSなどの元素分析装置と組み合わせることにより元素マッピングが可能であることなどが挙げられる。図7に示すように、STEMでは集束させた電子線を試料上で走査する。STEMでの電子線照射は走査電子顕微鏡(SEM)と類似しているが、SEMでは試料上方の反射電子や二次電子を検出するのに対し、STEMでは透過電子や散乱電子で結像し構造を観察する。透過電子を検出する明視野法(bright field (BF)-STEM)で得られる像は、基本的にはHRTEMと同じである。一方、散乱電子を検出する環状暗視野法(annular dark field (ADF)-STEM)では、HRTEMで問題となる焦点はずし量や試料厚さによるコントラストの反転が無い。また、散乱電子の検出角度を高角度に設定すると(high-angle annular dark field (HAADF)-STEM)、主に非弾性散乱電子を検出することとなり、原子番号の大き



球面収差補正器を搭載した加速電圧200 kVの電子顕微鏡で撮影。

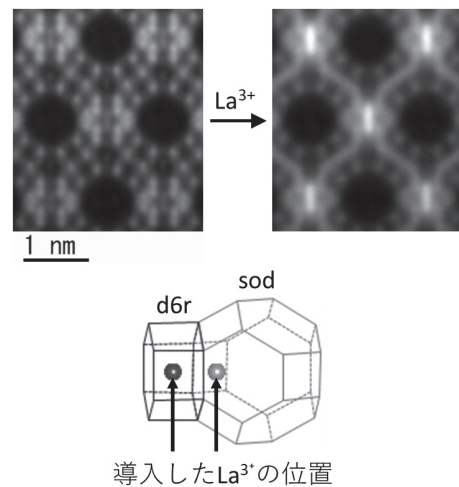
い元素種がより明るく強調された像(Zコントラスト像)が得られる。以下に種々の固体触媒材料(ゼオライト、金属微粒子、ヘテロポリ酸塩)にHAADF-STEM法を適用した観察例を紹介する。

3.2 STEMによる観察例

3.2.1 Y型ゼオライト

図8にY型ゼオライトをHAADF-STEM法で撮影した像¹⁾を示す(試料は図5のHRTEM像と同じである)。HAADF-STEM像では、Tサイトの位置が明るく観察され、ゼオライトの骨格構造が直感的に理解できる。HRTEM像では試料の厚みとともにコントラストが大きく変化するが、HAADF像では結晶が厚くなっても信号強度が大きくなる(明るくなる)だけでコントラストの反転などの大きな変化は見られない。また、焦点をずらしても像がぼけるだけである。

HAADF-STEMは、軽元素からなる結晶に導入された重金属元素の可視化に有効である。ゼオライトを固体触媒として利用する場合、熱安定性の向上や触媒活性点の形成を目的として、イオン交換などで重金属元素をゼオライト中に導入することがある。ゼオライトに導入された重金属の位置や構造を明らかにするために、HAADF-STEM法による直接観察が試みられている。一例として図9に、Y型ゼオライトにLa³⁺イオン(原子番号57)をイオン交換で導入した場合のHAADF-STEM像の変化を示す¹⁾(一枚の像を複数に分割し重ね合わせることにより平均化したものである)。イオン交換前と比べ、明るく変化した箇所がLa³⁺イオンが存在するサイトである。ここに示した像のように、ゼオライトのTサイトと導入金属の両方が可視化された像を得ることができれば、



(左上)イオン交換前の像。図8のSTEM像を分割し、重ね合わせることにより平均化した像である。(右上)Laイオン交換後の像。同様の方法で平均化したものである。球面収差補正器を搭載した加速電圧200kVの電子顕微鏡で撮影。

ゼオライト中の重金属原子の位置を特定することができる。

3・2・2 バイメタル微粒子

触媒活性を有する金属微粒子をシリカ、アルミナ、活性炭などの高比表面積の担体上に固定化した担持金属触媒のキャラクタリゼーションにも HAADF-STEM は有効である。担体上の金属微粒子の粒子径分布測定には通常の TEM が利用されていたが、HAADF-STEM では原子番号の大きな元素を高感度に検出できるため、より小さな金属微粒子を観察すること可能で、通常の TEM では難しかった担体上に分散した単原子状の活性種も可視化できる。また、二種類以上の金属を活性成分とすることで触媒性能を向上させた多成分系の担持金属触媒の評価にも STEM 法が有効である。二種の金属で微粒子を形成させた場合、コアシェル構造、合金粒子、あるいは、成分ごとの粒子の形成が考えられるが、HAADF-STEM 像のコントラストや EDS などの元素分析装置と STEM を組み合わせた元素マッピングにより、これらを見分けることができる。

図 10 に二元系金属微粒子のコアシェル構造を HAADF-STEM 像のコントラストにより確認した例を示す²⁾。試料は、パラジウム（原子番号 46）の微粒子を塩化白金酸溶液で処理し、微粒子表面のパラジウムをガルバナニ置換反応によって白金（原子番号 78）に置換したものである。図 10 (a) の HAADF-STEM 像では、立方晶構造を有する Pd の [110] 入射により、電子線の入射方向に積み重なった原子の列（原子カラム）を観察している。粒子外層に明るい原子カラムが認められることから（図 10 (b) の矢印）、Pd 粒子外層の原子の一部が Pt に置換され、コアシェル構造が形成していることが確かめられる。

図 11 に、EDS-STEM により、合金微粒子の形成を確認した例を示す³⁾。試料は酸化チタンに金とパラジウムを担持した触媒である。HAADF-STEM 像のコントラストからは金属成分の分布が不明であるが、電子線を走査した際に発生する特性 X 線を測定する EDS を組み合わ

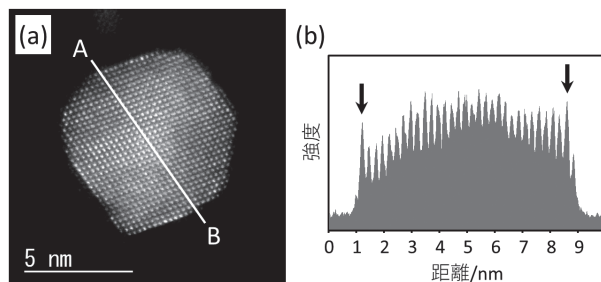


図 10 (a) Pd@Pt core-shell ナノ粒子の HAADF-STEM 像²⁾
(b) STEM 像 (a) 中の A 点から B 点までの強度プロファイル²⁾

球面収差補正器を搭載した加速電圧 200 kV の電子顕微鏡で撮影。

せることで、金属微粒子の組成と元素分布を調べることができる。この場合には金とパラジウムの特性 X 線が同じ領域から検出できることから合金化が確認できる。

3・2・3 ヘテロポリ酸塩

ケギン型ヘテロポリ酸 ($H_nXM_{12}O_{40}$, X: Si, P など, M: Mo, W など) は、酸触媒反応や酸化反応に触媒作用を示す (図 12)。ケギン型ヘテロポリ酸のセシウム塩は、例えばメタクリル樹脂モノマーであるメタクリル酸の製造など、様々な反応の固体触媒として利用できる。ヘテロポリ酸のセシウム塩では結晶の欠陥構造が触媒性能を左右する細孔を生じるため、欠陥構造の評価が重要である。ヘテロポリ酸塩は電子線に弱いいため、これまで TEM での高分解能観察が欠陥構造の評価に有効な方法とされてこなかった。しかし、HAADF-STEM 法で観察条件の設定を適切に行えば高分解能観察が可能であることがわかってきた。図 13 に、多孔質のケイタングステン酸のセシウム塩 ($Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$) の細孔構造を可視化した例を示す⁴⁾。ケギン型ヘテロポリ酸のセシウム塩は立方晶構造であり、[111] 入射ではセシウムとケギンヘテロポリ酸の 12 個のタングステン原子が別々の

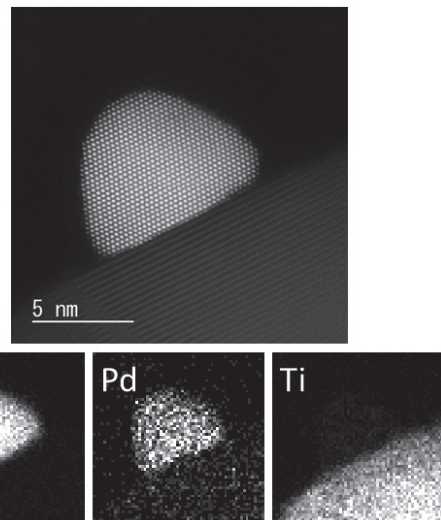


図 11 金とパラジウムを TiO_2 に担持した触媒の HAADF-STEM 像 (上段) と EDS 元素マップ (下段)
球面収差補正器を搭載した加速電圧 200 kV の電子顕微鏡で撮影。

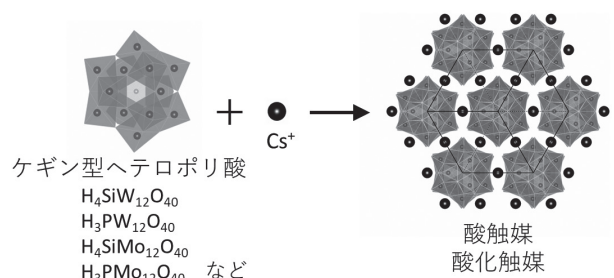


図 12 ケギン型ヘテロポリ酸のセシウム塩

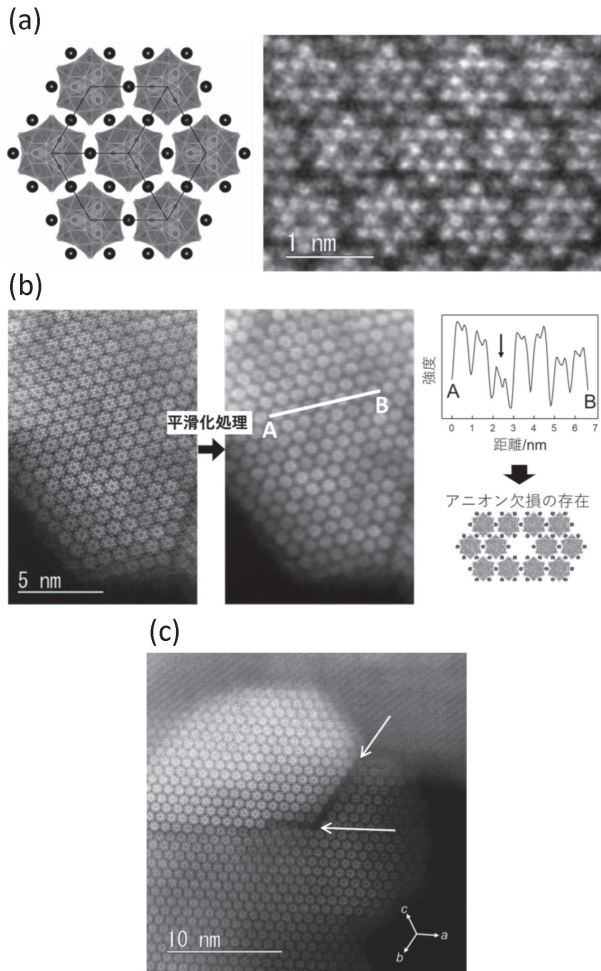


図 13 多孔質 $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の HAADF-STEM 像⁴⁾

(a) [111] 入射の高分解能像, (b) ケギンアニオンの欠損の存在を示す像, (c) {110} 面に水平なスリット状の欠陥。球面収差補正器を搭載した加速電圧 200 kV の電子顕微鏡で撮影。

原子カラムとして観察できる (図 13 (a)). [111] 入射でセシウム塩結晶を撮影し, ヘテロポリ酸の“分子カラム”が一つのスポットとして見えるように像にぼかしを入れると, ヘテロポリ酸のスポット明るさにむらがあることがわかる (図 13 (b)). これは結晶構造中にヘテロポリ酸アニオンの欠損構造があることを示している。また, {110} 面に平行にスリットが入った欠陥構造も観察された (図 13 (c)). これらの欠陥構造により細孔が形成されていると考えられる。

3.3 HRTEM と STEM の比較

以上で紹介した観察例のように, HAADF-STEM では

コントラストの反転がなく解釈が容易な像が得られることや, 組成の解析が可能であるなどの HRTEM にはない利点がある。一方, STEM では電子線を一点に集束し照射するため, 電子線に弱い試料の観察が HRTEM よりも難しい一面もある。また, STEM では HRTEM に比べ一枚の画像の取得に時間を要するため, 試料のドリフト (移動) の影響を受けやすい。結晶性物質の STEM 撮影中に試料が移動すると, 原子間の距離や結晶面のなす角度が不正確となるので注意が必要である。

4 おわりに

近年の電子顕微鏡装置は操作が容易となっており, 形態観察であれば経験が浅くても比較的簡単に (S) TEM 像を取得できる。しかし, 特に結晶性物質の原子レベルでの高分解能観察においては, 観察条件次第で得られる像が大きく異なることから, 情報をより多く引き出すためには適切な条件設定が必要となる。透過電子顕微鏡を利用したくても十分な観察時間を確保することができず, 観察を依頼することも多いと思われるが, 依頼測定を行う場合でも, 得られた像を適切に解釈するためには, 像に影響を与える因子を知っておくことは有用と思われる。本稿では, 触媒材料の (S) TEM 像の観察について具体例を挙げて解説したが, これから (S) TEM の観察に取り組む方や, 依頼分析を検討している方の参考になれば幸いである。

文 献

- 1) N. Hiyoshi, T. Ikeda, Y. Hasegawa, K. Sato : *Micropor. Mesopor. Mat.*, **311**, 110711 (2021).
- 2) M. Miyakawa, N. Hiyoshi, M. Nishioka, H. Koda, K. Sato, A. Miyazawa, T. M. Suzuki : *Nanoscale*, **6**, 8720 (2014).
- 3) N. Mimura, N. Hiyoshi, M. Date, T. Fujitani, F. Dumeignil : *Catal. Lett.*, **144**, 2167 (2014).
- 4) N. Hiyoshi, Y. Kamiya : *Chem. Commun.*, **51**, 9975 (2015).



日吉 範人 (HIYOSHI Norihito)

国立研究開発法人産業技術総合研究所材料・化学領域化学プロセス研究部門有機物質変換グループ (〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹 4-2-1 産総研東北センター)。北海道大学大学院地球環境科学研究科博士課程修了。博士 (地球環境科学)。《現在の研究テーマ》電子顕微鏡を用いた触媒キャラクタリゼーション。《趣味》釣り。E-mail : n-hiyoshi@aist.go.jp