

新材料開発に貢献する環境電顕その場観察

In situ TEM Techniques in the Development of New Materials

上野 武夫

Takeo Kamino

山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター

キーワード：環境電顕，その場観察，複合ナノ材料，ガス反応，電子線照射損傷

今年、5月11日～13日、幕張国際会議場で開催された第70回記念学術講演会のその場観察研究部会も協力してオーガナイズしたセッション「環境・エネルギー分野に貢献する新たなその場観察の展開」では合計23件の発表があった。また、他の「金属」、「ナノ材料」、「表面・界面」のセッションでも合わせて7件のその場観察に関する発表があった。液体セルの開発およびその応用に関する発表も3件を数えた。いずれも昨年に比べ大幅に増加している。この背景のひとつとして、環境・エネルギー関連材料分野における解析ニーズの変化があげられる。現在、種々の電池関連材料開発の分野では合成直後の材料とサイクルテスト後の材料についてそれぞれ構造と組成を解析し、その解析結果を参考にテスト中に起きた現象を推測、その推測や経験をもとに材料の合成条件や合成方法に改良を加えるという方法で材料開発を行っている。しかし、この分野では材料の複合化、微細化、新規材料の採用などが急速に進み、材料の構造や組成の変化も複雑になり、従来の常識では理解困難な現象が増加している。これが各種電極触媒材料の劣化過程の解明に環境電顕が多く用いられるようになった要因である。また、最近の環境電顕は操作性や安定性が大幅に向上し、目的に合った雰囲気や温度で材料を合成、その合成メカニズムを詳細に解析することも比較的簡単に行えるようになった。このことも環境電顕ニーズ増大の原動力となっている。筆者は、「100°Cで乾燥、300°Cで結晶化」の熱処理が最適と代々言われてきたナノ結晶粒子が実は100°Cで十分に結晶化する、という事実を環境電顕を用いた実験で確かめたことがある。このこと以外にも従来、その分野では誰も疑わない常識となっていた合成条件、合成メカニズム、劣化メカニズムなどが、実は通説通りではなかった、という話は少なくない。まさに、「Seeing is believing」であり、環境電顕を用いたその場観察は、わずかな構造や組成の変化がその電気化学的特性に大きな影響を与えるエネルギー関連複合ナノ材料の開発に不可欠な手法となりつつある。

本誌では、第46巻1号(2011年)で「触媒化学への(S)TEM技術の応用」について特集した。ほとんどの論文は環境電顕を用いた金属ナノ粒子触媒のその場観察に関するもので、高温ガス雰囲気における金属ナノ粒子の挙動を原子レベルの高い分解能でリアルタイムで観察できる装置と手法が詳しく紹介された。これらの論文はそれまで「環境電顕」や「その場観察」は無縁の世界と思っていた電気化学分野の複合ナノ材料開発研究者にツールとしての電顕を受け容れてもらうきっかけとなり、解析ニーズが一気に高まったことはいうまでもない。

今回の特集では、現在最も世の中で注目され、世界各国が競争して取り組んでいる、水素燃料、貴金属ナノ粒子触媒、高機能

性金属ナノ粒子および、環境電顕を用いたその場観察手法の4つのテーマについて現在最もアクティブに研究を進めている先生方に最新の研究成果をご紹介頂いた。九州大学、ファインセラミックスセンターの研究グループ(ご執筆：九州大学松田先生)は、燃料電池の重要な燃料である水素の吸蔵反応をその場観察するための装置開発と実際の材料への応用例についてご紹介頂いた。水素ガス雰囲気中における水素吸蔵合金の水素化を明瞭にとらえている。いよいよ発売が決まった燃料電池自動車の普及を促進するタイムリーで実用性の高い研究成果である。

北海道大学と名古屋大学の研究グループ(ご執筆：名古屋大学 成島隆先生)には導電性インクペースト用として注目されている金属ナノ粒子の環境電顕を用いたその場観察により、金属の酸化を防ぎながら焼結を進行させる条件を把握したことをご紹介頂いた。実際の材料合成に即活用できる環境電顕ならではの、これも極めて実用性に富んだ貴重な研究成果である。名古屋大学と近畿大学の研究グループ(ご執筆：名古屋大学(現JFCC)川崎忠寛先生)には、隔膜型環境セルの開発とその応用例についてご報告頂いた。種々のガス雰囲気中における金属酸化物担体上の金属ナノ粒子の挙動を観察し、ナノ粒子/担体界面が反応場であることを見出した例をご紹介頂いた。貴金属ナノ粒子触媒の開発を行っている研究者にとって極めて有益な情報である。日本自動車研究所、山梨大学、日立ハイテックの研究グループ(ご執筆：日立ハイテック:矢口紀恵先生)には、主に環境電顕を用いたエネルギー関連複合ナノ材料その場観察における注意点をまとめて頂いた。最近の環境電顕は原子レベルの高分解能像が容易に得られるようになってきているが、化学的に合成されたエネルギー関連複合ナノ材料にはわずかな量の電子線照射でも容易にその構造を変化させるものが多いので、特に長時間の電子線照射が必要なその場観察では十分配慮する必要があることをあえて付け加えておきたい。

環境電顕は通常の分析電顕とは異なった特殊な機能を有する装置で、特殊な使い方が必要な装置に位置づけられている。高真空環境が必要な電子銃を有する電顕の試料室に比較的高い圧力の気体を導入することを考えれば確かに特殊な使い方ではあるが、最近の高い真空排気技術は十分それを可能にしているし、今後さらに操作性が向上し、エネルギー関連ナノ材料に関わる種々のプロセス解析ツールとしてその応用が拡大することは明らかである。現在のところ環境電顕の試料室は、一部の装置を除き、まだ実環境には到達していない。しかし、実環境より低い圧力であるからこそ材料の微細構造変化を高い空間分解能で観察できることが環境電顕の特徴であることを忘れてはならない。