

環境 TEM による触媒解析

Environmental TEM Analysis for Catalysts

木 下 圭 介

Keisuke Kishita

トヨタ自動車株式会社 材料技術統括部 材料解析室

要 旨 自動車の排気ガスの浄化触媒に代表される気体との反応を有する触媒材料の開発において、気体雰囲気下および加熱下における材料挙動を捉えることは非常に重要である。一方で昨今、気体-加熱雰囲気下での反応過程を捉える技術として環境制御 TEM (Environmental TEM) の開発が様々な研究者によりなされている。本稿では、我々の環境 TEM の特徴を説明し、この装置を用いた触媒解析の適用例として、燃料電池材料と排気ガス浄化触媒の解析結果を紹介する。

キーワード：環境 TEM, 触媒, ガス雰囲気, 加熱

1. はじめに

近年の自動車材料開発において、電池材料・排気ガス浄化触媒など多くの材料で原子レベルでの材料制御と創製がなされており、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた材料解析は不可欠といえる。

一般に TEM を材料解析に適用する場合、材料の変化点前後 (例えば劣化前後) の試料を観察、比較し材料の変化メカニズムを推定する。これに対し、材料の劣化変化過程を時系列で捉える、いわゆるその場観察は材料開発を加速する有効な手法である。特に自動車材料においては、排気ガス浄化触媒・燃料電池触媒を代表として多くの材料がガス雰囲気下および加熱下で使用されており、気体雰囲気および加熱下でのその場解析を可能とする環境制御 TEM^{1,2)} は非常に重要な技術といえる。

そこで我々は環境制御 TEM 技術を確立³⁾ し、種々の材料解析への適用を行っている。本稿ではその装置の特徴と触媒材料の解析の一例として、白金担持カーボン⁴⁾ および酸化物担体上白金⁵⁾ の観察結果を紹介する。

2. 環境制御 TEM

環境制御 TEM の研究はこれまで他の研究者にて様々な手法で開発されており、その技術は急速に発展している⁶⁾。

環境制御 TEM には、カーボン薄膜などの薄い隔膜を利用して気体を試料周辺に閉じこめる隔膜型と試料室に導入されたガスを上下のオリフィスと真空ポンプにより試料室全体のガス環境を保持する差動排気型の大きく二つの方式が存在す

る。我々の装置は差動排気型環境制御 TEM であり、日立ハイテック製 H-9500 を基本とし、市販装置より鏡筒の排気段数を 3 段階増やすことで鏡筒内の排気能力を高めている。装置外観を図 1 に示す。

本装置により、温度 1200°C 以上、試料室ガス圧力数 Pa 程度 (試料近傍は 100 Pa 程度) までの環境制御が可能である³⁾。

今回我々は、高温および気体雰囲気下においても像安定性が高く、また各種材料の比較検証のため気体雰囲気条件の再現性や安定性を有した技術を開発した。本技術の特徴を 2.1, 2.2 で示す。

2.1 試料ホルダの開発 (像安定性の確保)⁷⁾

環境制御 TEM に用いる試料ホルダの外観写真を図 2 で示す。図において、観察試料は加熱部であるタングステン製ワイヤヒータ上に粉末試料を塗布し、反応ガスはガス導入ノズルより導入される。

本ホルダはヒータの熱容量が小さく、加熱時の熱ドリフトが小さいことを特徴としている。また加熱により僅かにヒータの撓みが発生するが、対物レンズの垂直磁場と加熱のためのヒータ内の水平電流から生じるローレンツ力により、撓み方向

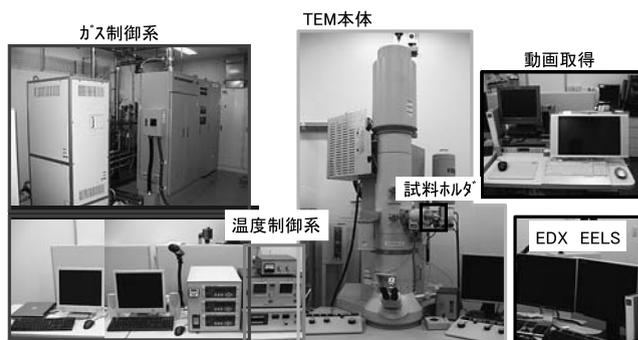


図 1 環境制御 TEM 装置外観

〒 471-8572 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
TEL: 0565-72-6861; FAX: 0565-72-6888
E-mail: kishita@keisuke.tec.toyota.co.jp
2010 年 12 月 7 日受付

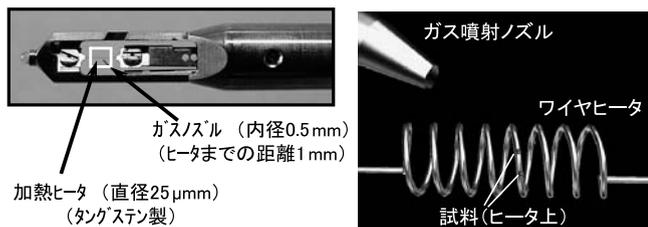


図2 試料ホルダ (ホルダ先端拡大写真, 試料部模式図)

が常に同一の水平方向であり、フォーカス (画像焦点) 変化の少ない安定した観察を達成する。また、ノズルから導入されるガスは試料近傍の局所的な範囲に高い圧力分布を有し、試料室や鏡筒全体へのガス圧力の上昇を抑えることが出来る⁸⁾。

2.2 ガス導入装置の開発 (気体雰囲気中の再現性・安定性の確保)³⁾

気体導入は酸化、還元、不活性の各種ガス (O_2 /Air/ NO / H_2 / CO / N_2 /Ar/He など) を任意に導入し、またガス種の切替えが可能なガス導入制御装置を開発した。ガス導入の制御はガス流入量のみではなく、導入前ガスの圧力を制御する機構とした。導入前ガス圧力は大気圧 (10^5 Pa) よりも低い圧力 ($10^2 \sim 10^4$ Pa) に制御し、この導入前ガス圧力と TEM 試料室との圧力平衡を利用することで、気体の圧力条件は常に一定に保つことが可能である。また、高い条件再現性も有しており、実験毎の試料室圧力誤差は数%以下で再現する。

本開発装置により、酸化—還元 の各々雰囲気下での材料の組織変化を捉えることを可能である。次項で本技術を触媒解析へ適用した一例を示す。

3. 触媒解析の適用

3.1 白金担持カーボン白金の解析

燃料電池の電極で用いられる白金担持カーボンの解析例を示す⁴⁾。本材料は白金凝集の酸化劣化が材料開発の課題とし

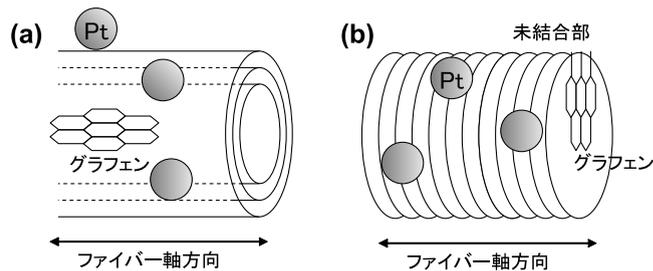


図3 グラファイトナノファイバー模式図 (a) Ribbon-type GNF (b) Platelet-type GNF

て挙げられるが (参照論文 9, 10), 今回、特徴的な2種のカーボンに白金を担持し、環境制御 TEM を用いて酸素雰囲気中での挙動を観察し比較を行った。

試料はグラフェンの積層構造が特徴的な2種のグラファイトナノファイバー (GNF: Graphite Nano Fiber) を用いた。これら GNF の模式図を図3に示す。

垂直配向型 GNF (Ribbon-type GNF) はグラフェン面が支配的な構造である。一方、平面配向型 GNF (Platelet-type GNF) はグラフェン端面のダングリッドボンド (炭素の未結合部) が支配的な構造である。Ribbon-type GNF はグラファイト面上での酸化劣化および白金の挙動を、一方 Platelet-type GNF はグラファイト端面や欠陥部などのダングリッドボンドの酸化劣化および白金挙動を捉えるのにそれぞれ適しているものと推定した。このときの温度は 300°C であり、気体雰囲気は酸素 10^{-3} Pa (試料室圧力) で観察を行った。観察結果を図4および図5で示す。

まず初期状態 (加熱前) は同等の白金粒子径であることを確認しており、図4 (a) および図5 (a) はそれぞれ 300°C の加熱のみを行った酸素導入前の観察結果である。図4 (a) の粗大な白金粒子は白金粒子の凝集粗大化により得られたものであり、これは Chou らの結果と一致する¹¹⁾。図4 (a) およ

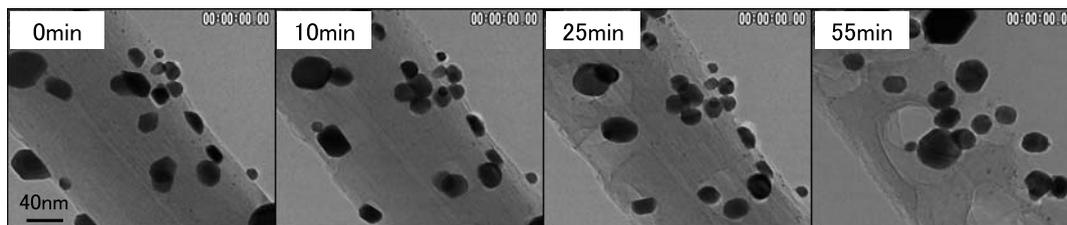


図4 Platelet-type GNF のその場観察結果 (300°C , $O_2 10^{-3}$ Pa)

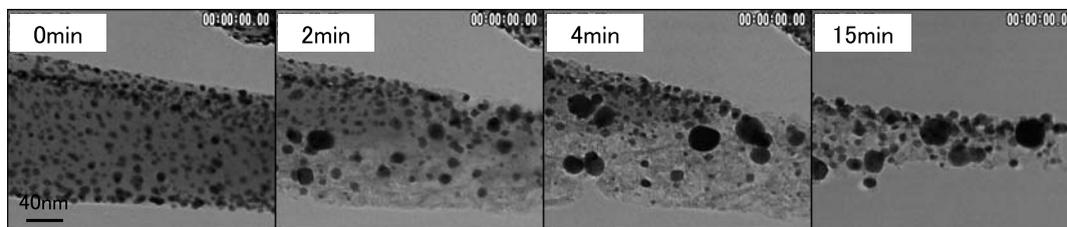


図5 Ribbon-type GNF のその場観察結果 (300°C , $O_2 10^{-3}$ Pa)

び図5(a)の加熱のみの観察結果から、白金はグラフェン面上を容易に移動すること、一方ダングリングボンドで安定に存在することが明らかとなった。

次に酸素導入時の挙動を比較する(図4(b)–(d)および図5(b)–(d))。Ribbon-type GNFの場合、白金粒子の変化は少なく、またカーボンの消失も非常に緩やかで、この視野においては1時間程度の観察ではカーボン構造が崩壊することは無かった。一方、Platelet-type GNFの場合、酸素導入時の変化は非常に激しく、酸素導入と同時に白金粒子が移動と凝集を繰り返し、これとともにカーボンの消失も非常に早くなされ、Ribbon-type GNFと同一直径の本視野において酸素導入後15分程度と非常に短時間でカーボンの構造は完全に崩壊した。

以上の結果から、白金はグラフェン面上よりも端面や欠陥部のダングリングボンドに安定に存在するが、酸素雰囲気においては白金の存在するダングリングボンド部が起点となり容易に消失することが明らかとなった。

これら観察で得られた材料挙動について、分子シミュレーションによる解析を行った(計算ソフト:密度汎関数計算プログラムDMol3(Materials Studio))。計算モデルを図6に示す。

グラフェンの計算モデルの各サイト(欠陥サイト、端面サイト、清浄表面サイト)について、白金原子の移動し易さを白金の吸着エネルギーで、またカーボンの酸化され易さを炭素への酸素分子および酸素原子(白金によって解離された場合を想定)の吸着エネルギーで計算した。結果を表1、表2に示す。

表1で白金の移動し易さに注目すると、ダングリングボンド部である欠陥サイトおよび端面サイトで強固な吸着を形成することが明らかである。なおグラフェン上白金の拡散障壁は極めて低い0.1 eV程度の計算結果であったことから、白金はグラフェン上を容易に移動しダングリングボンド部に安定に存在する。これは先の実験結果と定性的に良い一致を示している。

一方表2より、欠陥部、端面部は酸素分子の解離吸着を比較的容易に起こすため、酸化され易いことが推定できる。本計算結果も前項の実験結果と良い一致を示している。なお、白金(111)面の表面での同様の酸素分子および酸素原子の吸着エネルギーを計算すると、酸素分子吸着で0.56 eV、酸

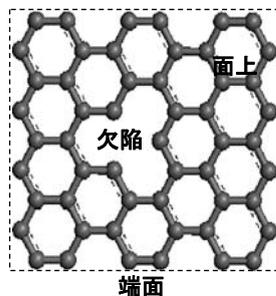


図6 白金担持カーボンの計算モデル図

素原子で1.0 eVである。つまり白金で解離された酸素原子は、白金表面にとどまるよりもその周囲のグラフェンに吸着し易く、したがって白金周辺のグラフェンが酸化されやすいことが推定される。

以上、環境制御TEMによる観察結果と計算結果は一致しており、ダングリングボンド部位(欠陥部、端面部)は、白金が担持され易く安定に存在するが、一方で酸化もされ易いことが明らかとなった。カーボンの耐酸化性能と白金の触媒活性を維持(白金の凝集を回避)するためには、耐酸化性の高いグラフェンの面が支配的なカーボンに対して、酸処理などで欠陥を導入し白金を適度に分散させることが望ましいと推定される。

3.2 酸化物担体上白金の解析

排気ガス浄化触媒はガス浄化能を有する貴金属とその貴金属粒子の凝集粗大化を抑制するための酸化物担体により構成される。

酸化物担体上の貴金属は、貴金属と担体の相互作用により様々な現象(粒子の凝集粗大化、分散など)が起こる。これら現象はX線回折(XRD)を始め種々の分析手法によりそのメカニズムが推定されているが、特に材料の実働環境下でのその場解析は、効率的に材料の開発指針を得る上で有効である。

長井らはX線吸収分光(XAFS)を用いた分析により^{12,13)}、セリア(CeO₂)系上白金の酸化および還元雰囲気における貴金属粒子の挙動を推定している。具体的には、酸化雰囲気下において白金とセリウムが強い相互作用を示し、さらに酸化および還元雰囲気下を交互に繰り返すin-situ XAFS測定によりPt L₃-edgeのXANES強度から、白金の分散・微細化を捉えている。

今回、この酸化および還元雰囲気の繰り返し雰囲気下におけるセリア上白金の現象をTEM観察にて捉えることを目的とし、環境制御TEMを用いた観察を行った⁵⁾。

セリア担体に担持された白金の挙動の観察結果を図7に示す。観察温度は750°Cであり、酸化雰囲気と還元雰囲気を10分程度おきに繰り返し、その場観察を行った。このときの酸素導入圧力は1 Pa(試料室圧力)であり、今回還元雰囲気は積極的なガス導入は行わず装置の真空状態を還元雰囲気と仮定した。

表1 Pt原子の吸着エネルギー(eV)

	面上	欠陥	端面
Pt原子	2.7	8.9	4~9

表2 各種ガスの吸着エネルギー(eV)

	面上	欠陥	端面
酸素分子	吸着しない	4.0 (解離吸着)	9.6 (解離吸着)
酸素原子*	2.7	—	—

*白金によって解離された場合を想定

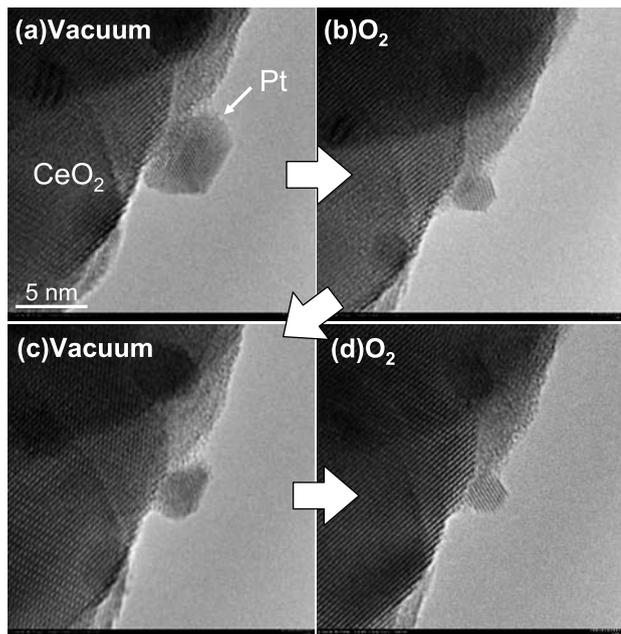


図7 セリア担体上白金のその場観察結果(高倍率)(750°C, O₂ 1 Pa)

酸素導入前の加熱のみの還元状態で5 nm程度の白金粒子を確認し、酸素導入により粒子がその径が小さくなる様子(分散と推定)を捉えた。その後の還元雰囲気により粒子が粗大化(分散白金の凝集)し、再度、酸化雰囲気下で粒子径が小さくなる様子を捉えた。この現象は再現性があり、酸化還元の繰り返しにより徐々にそのサイズを減少させている。これは長井らの結果(酸化雰囲気下での担体相互作用による白金の分散と微細化)に一致する。

酸化雰囲気下で減少する白金粒子の行方は、畑中らが示す収差補正STEMを用いたセリア担体上白金の観察が示す様に¹⁴⁾セリア担体表面への分散などが推定される。

また図8には同様の観察を低倍率で行った結果を示す。低倍率観察において複数の粒子を同時に観察すると、図7と同様の白金粒子の粗大化と微細化(消失)が認められる一方で、情態が変化しない粒子も存在していることが確認できる。このような局所的な状態の差異が捉えられるのはTEMの最大の特徴であり、これら挙動の異なる粒子の物理的な違いを明確にし、貴金属粒子の変化メカニズムを解明することで材料開発指針を与えることが可能である。

4. おわりに

高い像安定性と条件再現性・安定性を有した環境制御TEM技術を開発し、本技術を用いて、触媒材料の解析を行った結果を示した。白金担持カーボンにおいては酸化劣化メカニズムを解明し、酸化物担体上の白金についてはXAFSなどにより予測された白金粒子の変化過程を捉えることに成功した。

現在我々は触媒を中心とした種々の自動車材料解析へ本技術を適用し、新たな材料知見の創出に取り組んでいる。観察される種々の現象を詳細に解析するためには、EDX/EELS

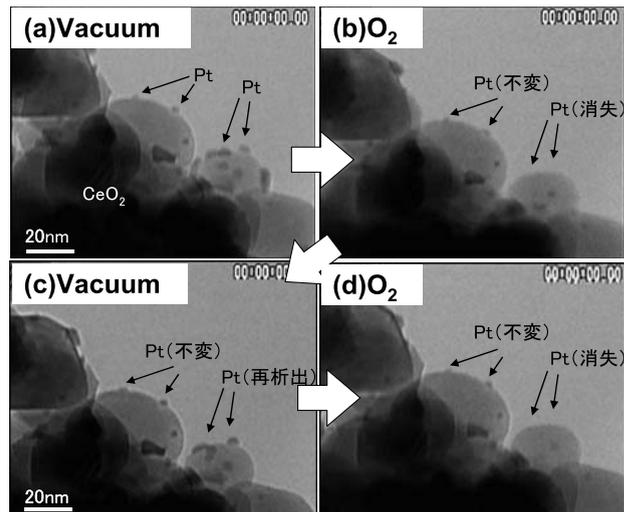


図8 セリア担体上白金のその場観察結果(低倍率)(750°C, O₂ 1 Pa)

などの分析機器の適用、理論解析も含めた現象解釈、さらに放射光分析などのバルク試料の解析などの各種解析の融合が不可欠であり、これらの総合的な解析により正確な材料メカニズムを解釈することが必要と考える。また新たなTEM技術の進歩(取得像の時間分解能向上、収差補正レンズの搭載)により、さらに高精度の解析の可能性も秘めている。

文 献

- Butler, E.P. and Hale, K.F.: Dynamic Experiments, Amsterdam, North Holland (1981)
- Gai, P. and Boyes, E.D.: Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis, Bristol, Institute of Physics Publishing (2003)
- Kishita, K., Sakai, H., Tanaka, H., Saka, H., Kuroda, K., Sakamoto, M., Watabe, A. and Kamino, T.: *J. Electron Microsc.*, **58**(6), 331-339 (2009)
- 田中展望, 木下圭介, 信原邦啓: 電池討論会講演要旨集, **50**, 340 (2009)
- Hirata, H., Kishita, K., Nagai, Y., Dohmae, K., Shinjoh, H. and Matsumoto, S.: *Catalysis Today* (in press) (2010)
- 顕微鏡: **43**(1), 3-23 (2008)
- Kamino, T., Yaguchi, T., Konno, M., Watabe, A., Marukawa, T., Mima, T., Kuroda, K., Saka, H., Arai, S., Makino, H., Suzuki, Y. and Kishita, K.: *J. Electron Microsc.*, **54**, 497-503 (2005)
- 渡部 明, 矢口紀恵, 上野武夫, 木股雅章, 吉田昌史: 日本顕微鏡学会第65回学術講演会要旨集, 37 (2009)
- Siroma, Z., Ishii, K., Yasuda, K., Inaba, M. and Tasaka, A.: *J. Power Sources*, **171**(2), 524-529 (2007)
- Siroma, Z., Tanaka, M., Yasuda, K., Tanimoto, K., Inaba, M. and Tasaka, A.: *Electrochemistry*, **75**(2), 258-260 (2007)
- Chou, J.-T. and Sasaki, K.: *Solid State Ionics*, **179**, 1405-1408 (2008)
- Nagai, Y., Dohmae, K., Ikeda, Y., Takagi, N., Tanabe, T., Hara, N., Guiler, G., Pascarelli, S., Newton, M.A., Kuno, O., Jiang, H., Shinjoh, H. and Matsumoto, S.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 9303-9306 (2008)
- 長井康貴: 触媒, **49**(7), 591-596 (2007)
- Hatanaka, M., Takahashi, N., Takahashi, N., Tanabe, T., Nagai, Y., Suda, A. and Shinjoh, H.: *Journal of Catalysis*, **266**, 182-190 (2009)