

80 kV-1 MV 電子顕微鏡を用いた不均一触媒材料の研究

Electron Microscopic Study of Heterogeneous Catalysts with 80 kV-1 MV Accelerating Voltage

吉田 健太^{a, b, c}, 荒井 重勇^c, 齋藤 晃^c, 田中 信夫^{a, c}

Kenta Yoshida, Shigeo Arai, Koh Saitoh and Nobuo Tanaka

^aJFCCナノ構造研究所^bヨーク大学化学専攻^c名古屋大学エコトピア科学研究所

要旨 不均一触媒材料において、ナノ構造に起因する触媒反応メカニズムを正しく理解するためには、触媒ナノ粒子の結晶構造、触媒ナノ粒子と酸化物粒子担体界面などの原子レベルの構造に加えて、担体表面上の触媒ナノ粒子の分散性や担体のサイズ・形態などのサブミクロンオーダーの構造まで正確に評価・測定する必要がある。本研究では、このような触媒構造評価のために透過電子のエネルギーを 80 keV-1 MeV と変えた電子顕微鏡観察法を紹介する。

キーワード：触媒，球面収差補正，超高压電子顕微鏡，3次元，その場観察

1. はじめに

数ナノメートルにサイズ制御した金や白金 (Au, Pt) などの貴金属を酸化物担体に分散した不均一系触媒は、非常に高い比表面積と量子サイズ効果に起因する特異な触媒活性から、自動車排ガスの浄化、燃料電池電極触媒や水素分離膜への応用など、次世代の環境保全技術として盛んに研究が進められている。1993年、春田らが世界に先駆けて、Au ナノ粒子を金属酸化物に分散・固定化させると有毒な一酸化炭素を、低温においても無害な二酸化炭素に完全酸化できることを報告すると¹⁾、走査トンネル顕微鏡 (STM)²⁾ や透過電子顕微鏡³⁾、走査透過電子顕微鏡 (STEM)⁴⁾ など実空間の構造解析法によって、高活性な Au 金属ナノ粒子のサイズと構造についての先駆的報告がなされた。2008年には Herzog らによって、実触媒 (粉体) である金担持酸化鉄 (以下 Au/FeOx) の球面収差補正走査透過電子顕微鏡 (AC-STEM) による原子レベルの逐次観察が達成され、CO 酸化反応では、およそ 10 個の Au 原子からなる Au bilayer cluster ($d = 0.5 \sim 0.8$ nm) が初期活性を支配していることが報告された⁵⁾。今後、Pt および Pt alloy についても、これらの原子レベル構造解析によって、酸化物上に担持された Pt ナノクラスターについて革新的な知見が発見されていくことは間違いない。

しかし、触媒材料解析に電子顕微鏡を利用する場合、我々は電子顕微鏡分野の価値基準とは異なった研究方向のベクトルを意識する必要があると思われる。なぜなら、図 1 に示されるように、不均一触媒材料では、触媒ナノ粒子、酸化物

粒子担体およびハニカムやモノリスを構成する半導体基板などが複合化された複雑な反応場で、触媒反応が進行するからである。

電子顕微鏡をはじめ多くの表面科学的な構造解析手法が明らかにして来たように、触媒ナノ粒子の結晶構造、触媒ナノ粒子と酸化物粒子担体界面における電子励起状態、およびこれが誘起する非断熱的な過程が、触媒反応プロセスであることに相違は無い。ただし、反応選択性や耐久性を制御しなければならない有機合成・環境浄化等の工業触媒プロセスにおいては、担体表面上の触媒ナノ粒子の分散性や担体のサイズ・形態などサブミクロンオーダーの構造に関する情報も、前述の原子構造と同等以上に重要となる。

本研究では、触媒分野で必要とされている Å から μメートルオーダーの幅広いスケールでの実空間構造解析を実現するために、電子線エネルギーを 80 keV-1 MeV と変える透過電子顕微鏡法を利用した不均一触媒のナノ構造評価法を開発した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

アナターゼ型二酸化チタン (石原産業; anatase TiO₂, 150 nmφ) 粒子上に白金ナノ粒子を光電析した⁶⁾。反応溶液である 1 wt% に調製した H₂PtCl₆ 水溶液には、疎水性常温イオン液体 N,N,N-Trimethyl-N-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (TMPA TFSI) を加え、固体-液体界面近傍での金属イオンの拡散速度と濃度を制御した。

2.2 電子顕微鏡による構造評価

白金ナノ粒子担持酸化チタン (Pt/TiO₂) の原子レベルの構造解析を実現するために、球面収差補正 (走査) 透過電子

^a 〒456-8587 名古屋市熱田区六野二丁目4-1

TEL: 052-889-1666; FAX: 052-871-3599

2010年12月8日受付

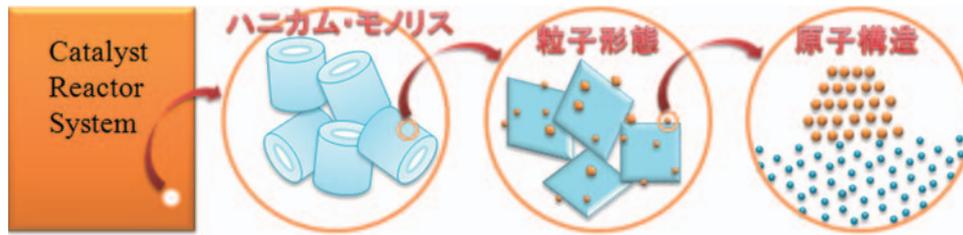


図1 触媒プロセスに関わる実用触媒中の nm ~ μm の構造体

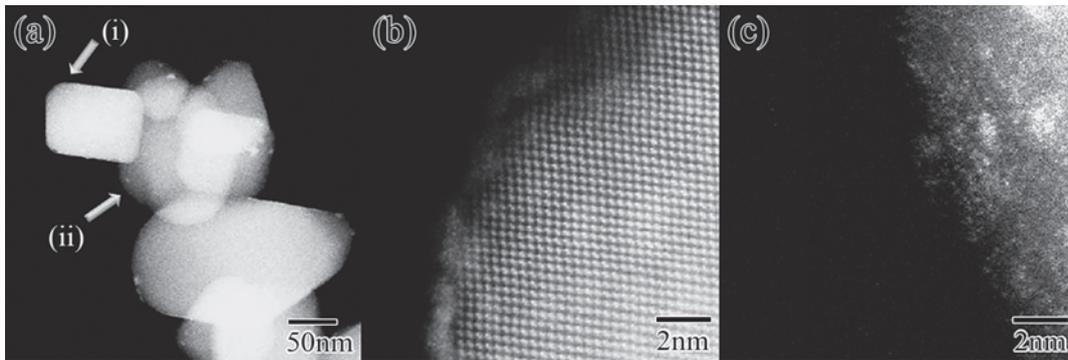


図2 Pt/TiO₂ の AC-STEM 像 (b) と (c) は地点 (i) および (ii) で撮影した高倍率電子顕微鏡像

顕微鏡 (AC-TEM/STEM, JEOL, double aberration-corrected JEM-2200FS with 200 kV) および球面収差補正環境制御型透過電子顕微鏡 (AC-ETEM, FEI, Titan ETEM with 80 and 300 kV) を用いた。TiO₂ 粒子表面上の Pt ナノ粒子の分散性は極低温 3 次元走査透過電子顕微鏡 (Cryo-HAADF-STEM Tomography, FEI, Tecnai G2 Polara) を用いて定量した。TiO₂ 粒子の構造安定性は環境制御型超高圧電子顕微鏡 (Ultra High-Voltage ETEM, JEOL, JEM-1000K RS) の有する 1000 keV の高エネルギー電子線を使って評価した。

3. 白金ナノ粒子担持酸化チタンの原子レベルの構造解析

図 2 には Pt/TiO₂ の AC-HAADF-STEM 像を示す。矢印 (i) で示されるような On-Bragg 条件を満たす粒子の上では、アナターゼ TiO₂ の結晶構造像に重なって直径 2 nm 以下の Pt 粒子のコントラストが得られた。粒子と真空との界面近傍では奥行き方向にあるアナターゼ TiO₂ の {101} 面上に析出した Pt 粒子のコントラストが外殻のように見えた。この層厚は 1.42 nm と見積られ、Pt ナノ粒子がのっぺりとしたドーム状の形態をとっていることが示唆された。また、矢印 (ii) で示されるような Off-Bragg 条件の像では単原子やナノクラスターに起因すると考えられるコントラストが観察された。本研究で使用したアナターゼ TiO₂ の平均粒径は 150 nm であり対象とする Pt クラスターよりも 100 倍以上大きい。また焼結後、溶液法により Pt クラスターを担持しているため、表面には数ナノメートルオーダーのラフネスが存在すると考えられる。このような粉体試料の凸凹した表面上で、Pt 単原子やクラスターの存在を検証することは非常に困難である。

そこで、次に本研究では AC-TEM を用いて Off-Bragg 観察条件での Pt/TiO₂ 表面を精査した (図 3)。その結果、真空と

の界面から 5 nm という、非常に TiO₂ 担体の薄い領域には限定されたが、Pt ナノクラスターの結晶性を示す構造像が得られた。矢印で示される粒子は直径 1 nm 以下のクラスターサイズであり、Pt/TiO₂ 中に Pt クラスターが存在することを明らかにした⁷⁾。

次に、200 keV の電子線を利用して原子構造を観察した Pt/TiO₂ を、加速電圧 80 kV および 300 kV の球面収差補正電子顕微鏡で観察した結果を図 4 に示す。80 keV の電子線を利用した場合、担体である酸化チタンの方角に関わらず、Pt ナノ粒子の格子像を選択的に観察できることが分かった。図 4 (a) 中には約 1 nm の Pt 粒子の周期構造 Pt(111), $d = 0.23$ nm および Pt(200), $d = 0.23$ nm と表面に吸着したイオン液体に起因するアモルファス構造が鮮明に観察できた。一方、300 keV の電子線を利用した場合、TiO₂ の結晶構造を優先的に観察することができた。

図 5 にはマルチスライスによる像シミュレーションを示

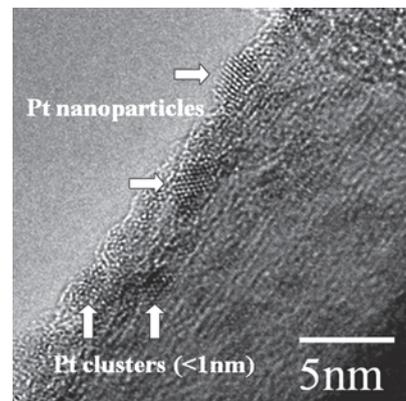


図3 晶帯軸から外れた入射の TiO₂ 粒子担体からの AC-TEM 像

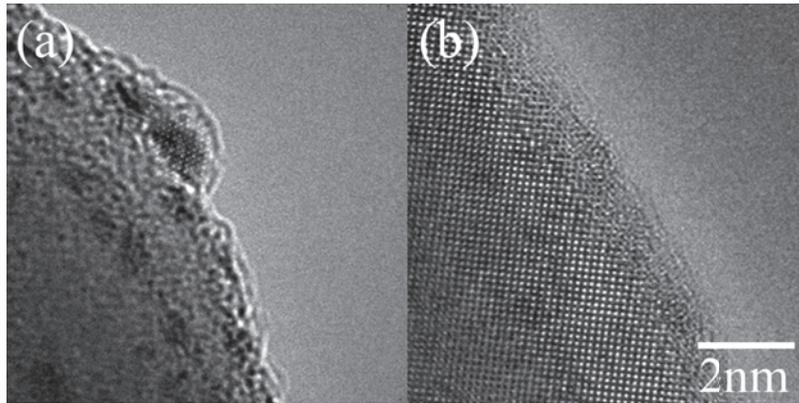


図4 (a) 加速電圧 80 kV の AC-TEM 像, (b) 加速電圧 300 kV の AC-TEM 像

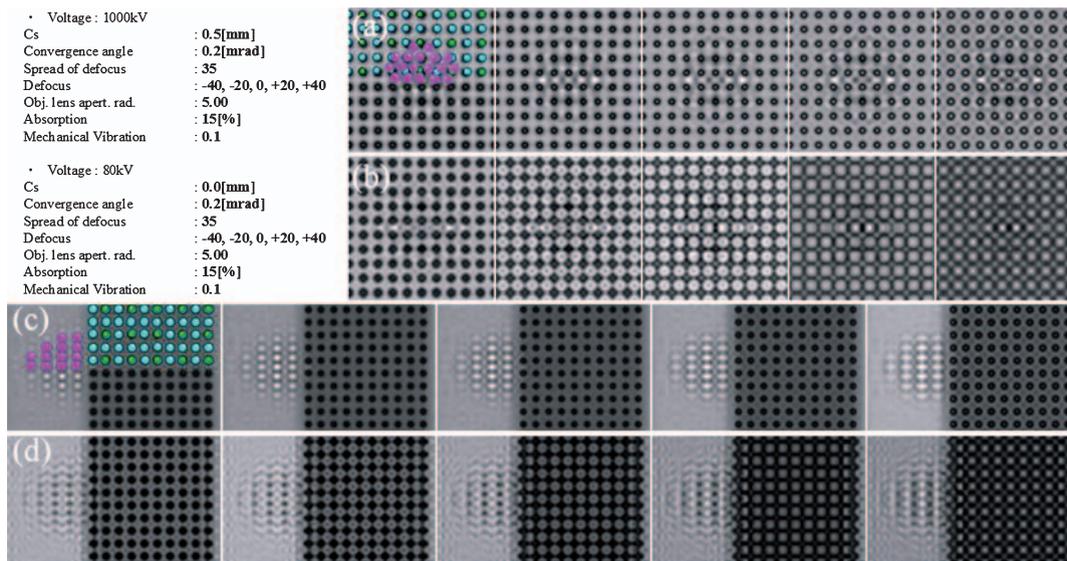


図5 Pt/TiO₂ の AC-TEM (80 kV) と Ultra High-Voltage-TEM (1 MV) 像のマルチスライスシミュレーション

す。厚さ方向に 47.6 nm のアナターゼ TiO₂ の上面と側面 (Z = 23.8 nm) に Pt 粒子を付けたモデルを用いた。図 5 (a), (c) および図 5 (b), (d) はそれぞれ加速電圧 80 kV の球面収差補正透過電子顕微鏡および 1 MV 透過電子顕微鏡の plan-view および cross section のシミュレーション像である。このシミュレーションは非弾性散乱電子による格子像のボケを再現することはできないが、図 5 (c), (d) に示されるような Pt 粒子の格子像を結像する上では球面収差補正が非常に有効であり、厚さ方向に 47.6 nm の急峻な界面においても原子構造が観察できる可能性を示唆している。位相コントラストの結像理論を考慮すると、AC-TEM を利用することで 100 nm ~ 300 nm の結晶上に担持されたナノ粒子であれば、FeO⁸⁾ や CuO⁹⁾ などの酸化物触媒粒子においても同様の傾向が期待できるだろう。

ただし、球面収差補正技術を使った高分解能観察ではフォーカス深度 $\Delta Z = \lambda/\theta^2$ を犠牲にしていることに注意する必要がある。つまり、ナノ粒子の存在する高さが大きく異なる実用触媒粒子の原子構造解析には、対物絞りを入れない通常の AC-TEM 像では、非常に困難となっている。今後、正

確なナノ粒子の結晶構造評価のために、透過能・分解能・フォーカス深度を総合的に調整した高分解能結像法を検討する必要がある。

4. 白金ナノ粒子担持酸化チタンのサブミクロンオーダーの構造解析

高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法 (HAADF-STEM) トモグラフィーは、ナノ材料科学において、非常に有効な 3 次元構造解析法であることが知られている^{10,11)}。我々も、HAADF-STEM トモグラフィーと物質を分類する閾値を使う定量解析プログラム¹²⁾ を組み合わせて、TiO₂ 光触媒^{13,14)}、水素分離膜¹⁵⁾、春田触媒¹⁶⁾ などの 3 次元形態を定量解析してきた。我々の研究グループでは角度依存する電子散乱過程を考慮し¹⁷⁾、結晶性無機材料の電子線トモグラフィーにおいては、熱散漫散乱電子を積極的に利用する HAADF-STEM 法によって回折コントラストやモアレ縞などの干渉項を最小化することが有用であることを認識した。また、電子線トモグラフィーに必要な連続傾斜像を測定する間、試料温度を 8 K 程度に液体 He 冷却をする極低温電子顕微鏡を主軸とした

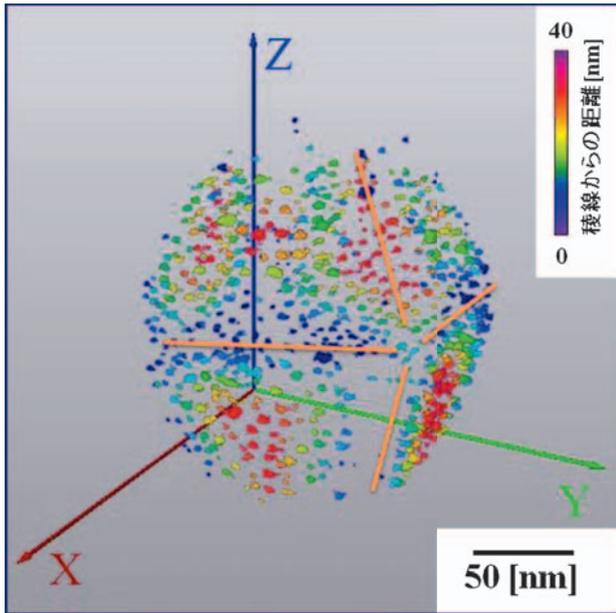


図6 Pt/TiO₂の3次元再構成像

3次元トモグラフィー法を確立した。図6にはPt/TiO₂の極低温 HAADF-STEM トモグラフィー測定の結果を示す。ここでは酸化チタン八面体粒子の形態をパラメータとして白金粒子を分類し、色を付けて描画している。特定の結晶面に堆積した白金粒子を、稜からの距離で分類し、サイズ・表面積・密度・最近接粒子間距離を定量することが可能になっている。

さらに、我々の研究グループでは超高压電子線の有する透過能を利用した新しい形態観察・定量法の開発に挑戦している。図7には図2(a)に示したAC-HAADF-STEM像(200 keV)と対応する視野で測定されたAC-TEM (200 keV) および Ultra High-Voltage TEM 像 (1 MeV) を示す。通常、透過電子顕微鏡を用いて厚い試料を観察する場合には、電子平均自由行程 Λ を考慮する必要がある。200 keV の電子エネルギーにおけるプラズモン散乱の平均自由行程 Λ_p は、100–150 nm

程度である¹⁸⁾。そのため、図7(a)に示されるような、トモグラフィーの回転軸に対し垂直方向の試料厚さが200 nm以下となるような試料位置を観察する必要があった。しかし、電子エネルギーを1 MeVにすることで、前述の Λ_p は200–300 nmに増加する。このため、図7(b)に示されるような複数のTiO₂粒子が接合する界面を正確に視覚化し、TiO₂粒子の表面・界面を区別してPtナノ粒子を定量することが可能になった。

次に、図8にはアナターゼTiO₂[1,1,1]入射のPt/TiO₂のUltra High-Voltage TEM像を示す。トモグラフィーによって、黒矢印(i)および(ii)で示される2地点における、酸化チタン八面体粒子の投影方向への厚さはそれぞれ13 nm、258 nmと大きく異なる。このようなナノ構造体をほぼ同一のフォーカス条件で結像したことによって、白矢印に示されるような階段状の表面構造が明らかになった。このような、アナターゼ{101}面から成る数ナノメートルのステップ構造の全体が観察されたのは本研究がはじめてである。このPt/TiO₂を光触媒として利用する場合、“ナノステップ”が光励起した電子と正孔の拡散過程を支配していると考えられており、この観察は触媒機構のより詳しい理解に役立つだろう。

最後に、図9にはPt/TiO₂の還元過程のUltra High-Voltage TEM その場観察を示す。矢印で示す位置では、表面拡散したPtナノ粒子の合体による粒成長に加えて、TiO₂担体粒子の構造も大きく変化しているのが見て取れる。このような3次元的な酸化物粒子担体の表面構造と触媒ナノ粒子の位置関係を同時に測定するには、現状、超高压電子顕微鏡が最も有効であると言える。

5. おわりに

本研究では、不均一触媒材料に存在するオングストロームからサブミクロンオーダーの構造について、白金ナノ粒子担持酸化チタンを例に電子顕微鏡を利用した構造評価法を紹介した。我々の研究グループでは、電子線エネルギーを

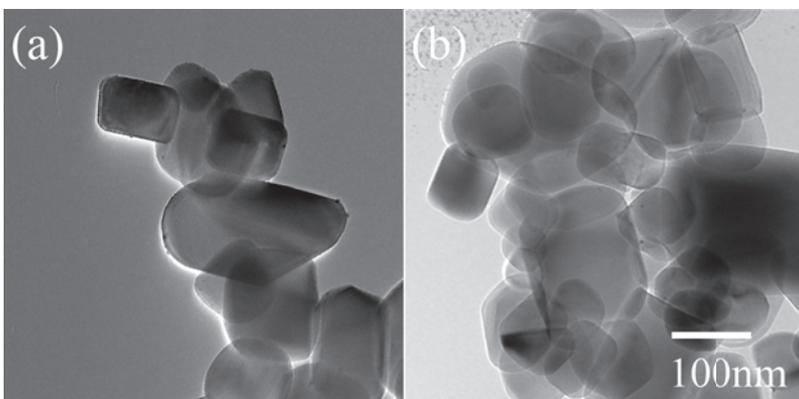


図7

図7(左) Pt/TiO₂の(a) AC-TEM (200 kV) 像と(b) Ultra High-Voltage-TEM (1 MV) 像

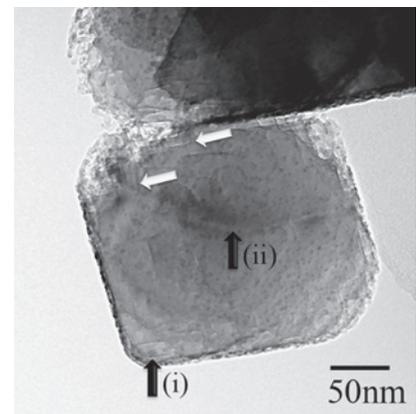


図8

図8(右) Pt/TiO₂のUltra High-Voltage-TEM (1 MV), [111]入射

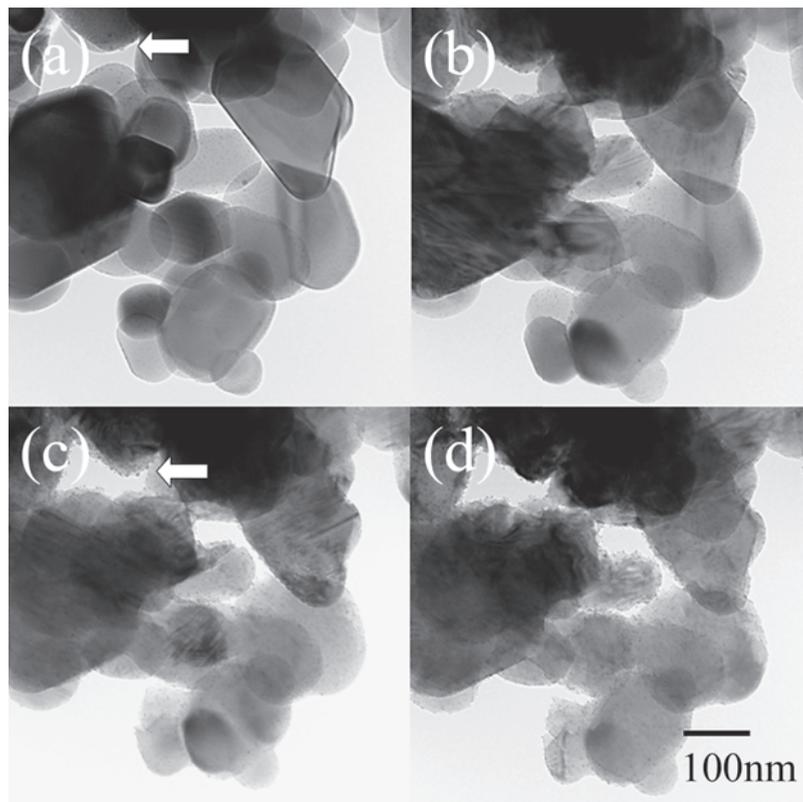


図9 劣化過程のその場電子顕微鏡観察

80 keV–1 MeV と変えることで、原子レベルの結晶構造から担体表面上の触媒ナノ粒子の分散性や担体のサイズ・形態などサブミクロンオーダーの構造まで観察・定量することができる。そして、これらの実用触媒のナノ構造評価法は中間電圧と超高電圧のガス環境制御型透過電子顕微鏡を使って構築したものである。つまり、本研究で確立した触媒材料のナノ構造評価法は、気相中の反応プロセスにおいて触媒材料に生じた3次元的な構造の変化を定量するのに大きく貢献していくことが予想できる。

謝 辞

200 kV 環境制御型電子顕微鏡を貸して下さった York 大学・York-Jeol Nanocentre, Pratiba L. Gai 教授に深く感謝します。80–300 kV 環境制御型電子顕微鏡をお貸し頂いた FEI Company および Anna Carlsson 博士, Joerg R. Jinschek 博士, Debbie J. Stokes 博士に感謝します。

文 献

- 1) Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M.J. and Delmon, B.: *J. Catal.*, **144**, 175–192 (1993)
- 2) Chen, M.S. and Goodman, D.W.: *Science*, **306**, 252–255 (2004)
- 3) Akita, T., Tanaka, K., Tsubota, S. and Haruta, M.: *J. Electron Microsc.*, **49**, 657–662 (2000)
- 4) Shibata, N., Goto, A., Choi, S.Y., Mizoguchi, T., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Science*, **322**, 570–573 (2004)
- 5) Herzing, A.A., Kiely, C.J., Carley, A.F., Landon, P. and Huchings G.J.:

- Science*, **321**, 1331–1335 (2008)
- 6) Yoshida, K. *et al.*: Japan patent 2008-019023
- 7) Yoshida, K., Tanemura, S., Torimoto, T., Tanaka, N., Boyes, E.D. and Gai, P.L.: *J. Phys. Conf.*, **241**, 012047 (2010)
- 8) Arellano, C.G., Yoshida, K., Luque, R. and Gai, P.L.: *Green Chem.*, **12**, 1281–1287 (2010)
- 9) Yoshida, K., Arellano, C.G., Luque, R. and Gai, P.L.: *Appl. Catal. A-Gen*, **379**, 38–44 (2010)
- 10) Yamasaki, J., Tanaka, N., Baba, N., Kakibayashi, H. and Terasaki, O.: *Philos. Mag.*, **84**, 2819–2828 (2004)
- 11) Kaneko, K., Inoke, K., Freitag, B., Hungria, A.B., Midgley, P.A., Hansen, T.W., Zhang, J., Ohara, S. and Adschiri, T.: *Nano Lett.*, **7**, 421–425 (2007)
- 12) Sueda, S., Yoshida, K. and Tanaka, N.: *Ultramicrosc.*, **110**, 1120–1127 (2010)
- 13) Yoshida, K., Yamasaki, J. and Tanaka, N.: *J. Appl. Phys.*, **99**, 084908-1–084908-8 (2006)
- 14) Yoshida, K., Makihara, M., Tanaka, N., Aoyagi, S., Nishibori, E., Sakata, M., Boyes, E.D. and Gai, P.L.: *Microsc. Microanal.*, doi: 10.1017/S1431927610094419 (2010)
- 15) Yoshida, K., Ikuhara, Y.H., Takahashi, S., Hirayama, T., Saito, T., Sueda, S., Tanaka, N. and Gai, P.L.: *Nanotech.*, **20**, 315703 (2009)
- 16) Garrido, J.C.H., Yoshida, K., Gai, P.L., Boyes, E.D. Christensen C.H. and Midgley, P.A.: *Catal. Today*, **160**, 165–169 (2011)
- 17) 吉田健太, 末田昇吾, 田中信夫: *Ceramic Data Book*, **36**, 119–123 (2008)
- 18) Reimer, L.: *Transmission Electron microscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 162–169 (1985)