

## 隔膜型環境セル電子顕微鏡によるナノ金触媒その場観察

## In-situ Observation of Nano-Particulate Gold Catalysts by Closed-Type Environmental Transmission Electron Microscope

川崎 忠寛<sup>a, d, \*</sup>, 村瀬 弘樹<sup>a</sup>, 今枝 紀裕<sup>a</sup>, 崔 子鵬<sup>a</sup>, 美浦 拓也<sup>a</sup>, 松谷 貴臣<sup>b</sup>, 丹司 敬義<sup>c, d</sup>  
Tadahiro Kawasaki, Hiroki Murase, Norihiro Imaeda, Cui Zipeng, Takuya Miura, Takaomi Matsutani and Takayoshi Tanji

<sup>a</sup>名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻

<sup>b</sup>近畿大学理工学部電気電子工学科

<sup>c</sup>名古屋大学エコトピア科学研究所

<sup>d</sup>ナノ材料科学環境拠点 (GREEN)

\*現所属：一般財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所

**要 旨** 触媒試料が実際に動作している環境下でその場観察が可能な隔膜型の環境セル電子顕微鏡を開発した。ガス導入機構を備えた環境セル試料ホルダーを改良し、同軸型の配管構造にすることで従来の10倍のコンダクタンスを実現した。試料周囲に導入したガスを閉じ込めるための隔膜として、アモルファス・カーボンと窒化シリコンを組み合わせた2層膜を独自開発し、高耐圧性、低電子線損傷の隔膜を得た。応用研究として、ナノ金触媒のプロピレンからプロピレンオキシドへの選択酸化反応その場観察を行ない、金と酸化チタンの接合界面周囲に反応生成物が現れることを見出した。この結果は、金/担体界面が反応場であるということを示唆するものである。

キーワード：環境電子顕微鏡，隔膜，金ナノ粒子，触媒，プロピレン

## 1. はじめに

様々な材料の研究開発において、透過型電子顕微鏡 (TEM) は非常に重要な解析手段のひとつである。通常、TEMの試料は高真空下 ( $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Pa 程度) に置かれるが、触媒材料などの場合、周囲の環境によって構造が変化する可能性があるため、それらが実際に使用される環境下での観察が望まれる。このような要求を満たすため、1960年初頭から環境制御型電子顕微鏡 (Environmental Transmission Electron Microscope; ETEM) の開発が始められ<sup>1~5)</sup>、近年ではガス雰囲気や液中でのその場観察が数多く報告されるようになってきている<sup>6~15)</sup>。ETEMには大きく分けて2つのタイプがある。1つが『解放型』と呼ばれるもので、TEM本体の電子線通路に数ヶ所の作動排気系を追加設置することで、試料室にガスを導入しながら電子銃部の真空を維持できる機構となっている<sup>6~11)</sup>。このタイプでは、種々の試料ホルダー (加熱、冷却、電圧印加ホルダーなど) が基本的にそのまま使用できるため幅広い応用研究が実施可能であるが、試料室のガス圧力は $\sim 10^3$  Pa程度までに限定される。もう一方のETEMは『隔膜型』と呼ばれる

タイプで、配管を内蔵した特殊 TEM 試料ホルダーを用いることで、真空外から試料部分にガスや液体を導入出することが可能である<sup>12~16)</sup>。試料周囲に導入されたガス等は、隔膜と呼ばれる厚さ数10 nm以下の薄膜でシールされており、周囲に拡散しないようになっている。このタイプの場合、観察時に隔膜での電子線散乱が避けられず、少なからず分解能が劣化するという欠点がある。一方で、隔膜によって真空と試料とは分離されているため、大気圧あるいはそれ以上の圧力のガスや液体を導入することも可能である。すなわち、材料の実使用環境により近い状況での観察が実現できるのが最大の特長である。また、電子顕微鏡本体の大幅な改良を必要とせず、システムの導入が比較的容易なのもメリットと言えよう。

本稿では、我々が開発を行ってきた隔膜型のシステムについて概説し、その応用としてナノ粒子金触媒のプロピレン酸化反応その場観察を行った結果について述べる。

## 2. 隔膜型環境セル電子顕微鏡の開発

### 2.1. 装置の概要

隔膜型環境セル電子顕微鏡の模式図を図1に示す。通常のLaB<sub>6</sub>電子源を搭載した透過型電子顕微鏡をベースに、“環境セル試料ホルダー”および“ガス導入出ユニット”を組み合わせた構成である<sup>15,16)</sup>。前者は、先端に環境セルと呼ばれ

<sup>a, c</sup> 〒464-8603 名古屋市千種区不老町1

E-mail: kawasaki@esi.nagoya-u.ac.jp

2014年4月6日受付

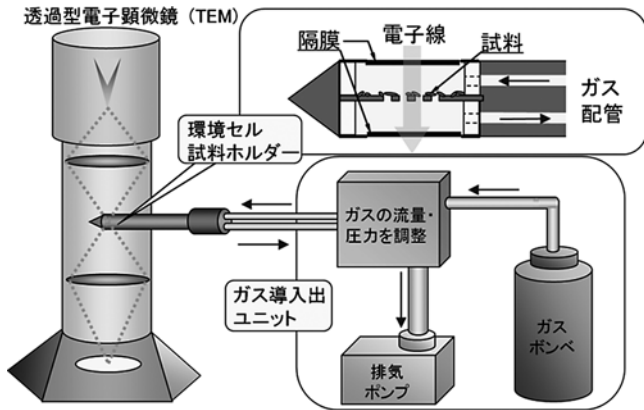


図1 隔膜型環境セル電子顕微鏡の装置模式図

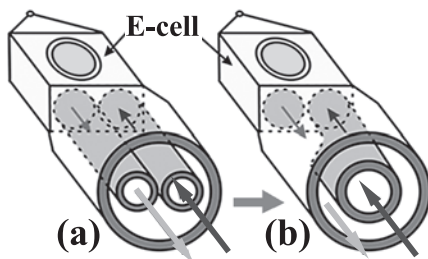


図2 環境セル試料ホルダーの構造模式図  
(a) 通常の2配管構造, (b) 新規開発した同軸配置構造

る触媒試料を入れる空間が設けられた試料ホルダーで、外部から接続されたパイプを通じてガスが導入・排気される機構となっている。試料周囲のガスが漏れ出さないようにセル上下に厚さ 10 nm の極薄膜をセットしてシールする。この隔膜には、大気圧ガスを導入しても破れない耐圧性と観察時の電子線散乱を抑える極薄性という、相反する2つの性能を具備していることが求められる。この環境セル試料ホルダーにガスを供給・排気するための装置がガス導入出ユニットである。ポンペから供給されるガス圧力・流量の制御、および排気速度制御を担っている。

## 2.2. 同軸型環境セル試料ホルダー

上述のように、環境セル試料ホルダーでガスを導入・排気するためには、少なくともそれぞれ一本ずつ計2系統の配管が必要である。しかし、図2(a)のように2本のパイプをホルダー軸に通すと、空間的な制限からその内径は1 mmφ程度になってしまう。そこで導入用パイプ1本のみを軸中心に設置し、その周囲の空間を使って排気を行う同軸型のホルダーを新規開発した(図2(b))<sup>17)</sup>。この場合、導入パイプの内径を3倍以上に拡張でき、ガス流路のコンダクタンスは約10倍に、セル内排気時の到達真空度が1桁以上向上、またガス導入時の圧力制御の応答速度が約10倍に改善された。この結果、反応前の残留ガスの影響は大きく低減され、さらにガス圧力制御が非常に精度良く実施できるようになった。

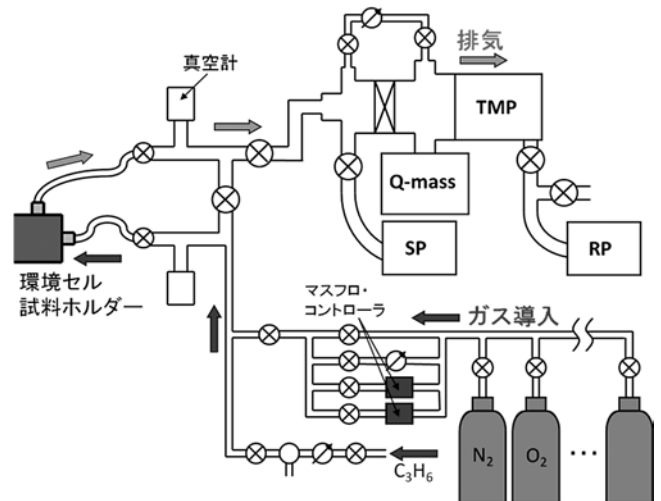


図3 製作したガス制御系の模式図

## 2.3. ガス制御系

図3は、我々が作製したガス導入出ユニットの模式図である。ポンペから供給される各種ガス ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $He$ ,  $Ar$ ,  $C_3H_6$ , etc) は、マス・フローコントローラ等で流量制御され試料ホルダーに導入される。最大流量の異なる複数のラインを適宜選択することで、幅広いレンジでの流量制御が可能である ( $10^{-2} \sim 10^3$  sccm)。セル内の圧力は、ガス導入側・排気側に備えられた真空計(コールドカソード・ゲージとキャパシタンス・ゲージ; 測定範囲  $10^{-6}$  Pa ~ 大気圧) の表示値から換算する。排気系には高排気速度のターボ分子ポンプと低速のスクロールポンプを備えており、所望の圧力によって切り替えて使用する。また、四重極型質量分析計(Q-mass)により排気ガスの成分分析が行える。各配管には内径1.0インチのためのパイプを可能な限り使用した。その配管は振動防止のため複数箇所TEM本体に固定されており、それによって真空下では格子分解能が確保されていることを確認している。本装置を用いることでセル内圧力を  $10^1 \sim 10^5$  Pa 以上とし、触媒試料の実使用環境を電子顕微鏡内に再現できる。本装置はすべて自分達の手で作製したもので、市販装置のように自動制御機能はないため操作性には劣るが、各種改造・改良を随時追加できる拡張性は高いものと自負している。また、ブラックボックス化していないため、学生への教育的側面からもメリットがあると考えている。

## 2.4. カーボン/窒化シリコン隔膜

上述したように隔膜型ETEMにおいて隔膜は非常に重要なパーツのひとつである。それは、隔膜には環境セル内外の圧力差でも破れない耐圧性と、隔膜での電子線散乱を出来るだけ抑えるための極薄性という、相反する2つの性能が要求されるからである。その他、電子線照射に対して安定であること、非晶質膜であることなどの性質も必要である。現在では、MEMS技術を応用して作製した窒化シリコン(以下、SiN)隔膜が広く使用されているが、我々のグループではアモルファス・カーボンをベース材料とし、その表面をアモルファス

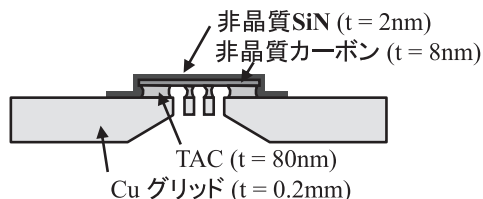


図4 カーボン/窒化シリコン隔膜の断面模式図

SiN で覆ったカーボン/窒化シリコン 2 層隔膜を独自開発して使用している。図 4 に隔膜の断面模式図を示す。この隔膜の特長は、導電性のカーボンを用いることで電子線照射によるチャージアップを極力抑えることが可能な点である。

カーボン膜の作製には日本大学の石川らが開発した隔膜作製法<sup>18)</sup>を応用した。また、SiN 成膜にはパルスレーザー堆積法 (PLD) を用いた。その手順は以下の通りである。

①ガラスプレート上に厚さ 80 nm 程度のトリアセチルセルロース (TAC) 膜をスピコート成膜する。②その上に厚さ 8 nm のカーボンを真空蒸着する。③ TAC /カーボン膜に切れ目を入れて水面剥離する。④環境セル用の Cu グリッド (電子線透過窓  $\phi 100 \mu\text{m} \times 7$  孔) に切断膜を貼り付ける。⑤気体・液体と接触する面側に厚さ 2 nm の SiN を PLD で成膜する。⑥最後に、1-2 ジクロロエタンとアセトンの混合液で電子線透過窓部分の TAC をエッチングする。

手順①の TAC は親水性で水面剥離を容易にするだけでなく、カーボン膜と Cu グリッドの間でクッションのような役割を果たして隔膜の高耐圧化に寄与するものである。手順②の真空蒸着では、蒸着源 (カーボンロッド) からガラスプレート基板までをステンレス製の筒で覆うことにより、筒の内壁面で反射したカーボンも膜形成に寄与させる<sup>15)</sup>。これにより隔膜の耐圧性は大幅に向上した。例えば、厚さ 8 nm のカーボン膜に 2 気圧差以上の圧力を継続的に加えたとき、破損しないものが歩留まり 70% 程度で作製可能となった (通常の蒸着法であれば 0%)。手順⑤の PLD では、多結晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ターゲットに Nd:YAG レーザーを照射し、水晶振動子で膜厚をモニターしながら成膜を行った<sup>19)</sup>。カーボンのみで構成された隔膜の場合、ガス雰囲気下で電子線を照射すると、カーボン膜がガス分子と反応してエッチングが起こり開孔してしまう。これを抑制するために SiN をコーティングしており、同一視野に 1 時間にわたり電子線照射をしても破損しない耐電子線安定性が得られている。

隔膜の厚さは、大気圧下での観察に用いる場合、上記のようにアモルファス・カーボン膜が 8 nm、SiN 層が 2 nm で合計 10 nm とした。導入するガス圧力が低い場合にはカーボン膜を薄くすることが可能である。一方、SiN 膜については少なくとも 1.5 nm 以上の厚さ必要であることが分かっている。これより薄い場合、最表面は酸化シリコンや窒化炭素が主で所望の SiN にならないため、電子線照射により隔膜は損傷してしまう<sup>20)</sup>。

### 3. ナノ金触媒のプロピレン酸化反応その場観察

金はバルク状態では触媒作用をほとんど示さないが、ナノメートルサイズにして金属酸化物上に担持することで非常に高い触媒活性を発現することが首都大学東京の春田らによって発見された<sup>21)</sup>。この触媒が活性を示すのは CO 酸化反応や NOx 分解反応など多岐に渡るが、担体の種類によって変化するという特性がある<sup>22)</sup>。その中で、我々はアナターゼ構造の酸化チタン上に金を担持した際に発現するプロピレン ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) の酸化反応<sup>23~25)</sup>に着目した。上記条件に調製された金触媒は、プロピレンオキシド ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ; 以下、PO) を選択的に一段で生成することが可能である (それ以外の条件では  $\text{CO}_2$  にまで酸化が進んでしまう)。この PO は蒸気圧が比較的低い (室温下で約  $5 \times 10^4 \text{ Pa}$ ) ため、周囲の圧力がそれ以上であれば液体状態で触媒表面に残存することになる。気体分子を電子顕微鏡で観察するのは非常に困難であるが<sup>11)</sup>、液体であれば像コントラストとして捉えやすい。そこで我々は、環境セル電子顕微鏡を用い、セル内を蒸気圧以上に保ちながらプロピレン酸化反応をその場観察することで、生じた PO の位置から反応場を特定できないかと考えた。

表 1 にその場観察の実験条件を示す。加速電圧 200 kV の TEM を用い、電子線が触媒反応に与える影響を極力抑えるために照射電流密度を十分低くした。環境セルに導入したガスは、主原料であるプロピレン、酸素、水<sup>24)</sup>に加えて、セル内圧力を高くするために窒素ガス (触媒反応には寄与しない) の割合を多く配合した。

プロピレンのような炭化水素分子は、TEM 観察時に電子線により乖離してコンタミネーションの原因となる場合が多い。そこでまず、プロピレンのみを  $6 \times 10^2 \text{ Pa}$  の圧力で導入しながら電子線を 5 分間照射し、その前後での触媒表面の状態を比較した (ガス以外の条件は表 1 のまま)。図 5 (a) が電子線照射前、(b) が照射後のガス中 TEM 像である。両者に明瞭な差異は見られないことから、本実験条件下ではプロピレンによってコンタミネーションは生じないことが確認された。また、プロピレンを除いたガス雰囲気下 ( $\text{O}_2 + \text{N}_2$  および水分等) においても、触媒表面には汚染等の変化が現れないことは事前に検証している。

表 1 プロピレン選択酸化反応その場観察の実験条件

試料	Au/TiO <sub>2</sub> アナターゼ (金担時量 1wt%)
TEM	H-8000 (200 kV; 日立ハイテクノロジーズ)
電流密度	0.02 A/cm <sup>2</sup> (試料面上換算)
動画撮影	冷却式 CCD カメラ (2 ~ 5 frame/s)
導入ガス	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (30%) + O <sub>2</sub> (15%) + N <sub>2</sub> (55%) (上記に加え H <sub>2</sub> O および CO を含む)
隔膜	カーボン (8.6 nm) + SiN (2.0 nm)
ガス層厚	60 $\mu\text{m}$ (試料上下に 30 $\mu\text{m}$ ずつ)

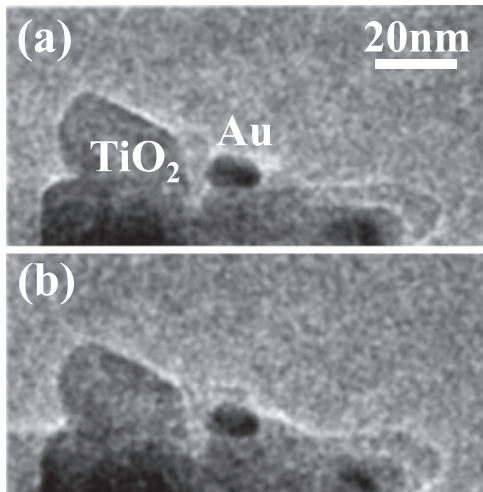


図5 プロピレンガス雰囲気下でのナノ金触媒その場 TEM 観察像  
(a) 電子線照射開始直後と (b) 5 分間の照射後で変化はなく、  
コンタミネーションは発生していない。

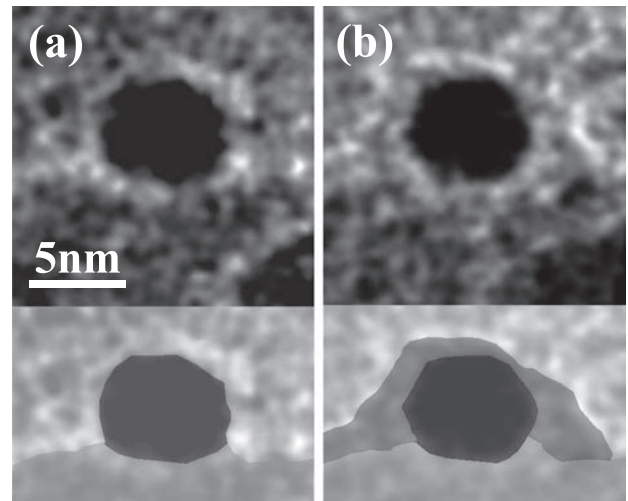


図7 プロピレン選択酸化反応前後のナノ金触媒表面の変化  
(a) 酸素・窒素ガス雰囲気 (b) プロピレンを  $6 \times 10^4$  Pa まで  
導入したことで反応生成物が現れ、金粒子表面を覆っている。

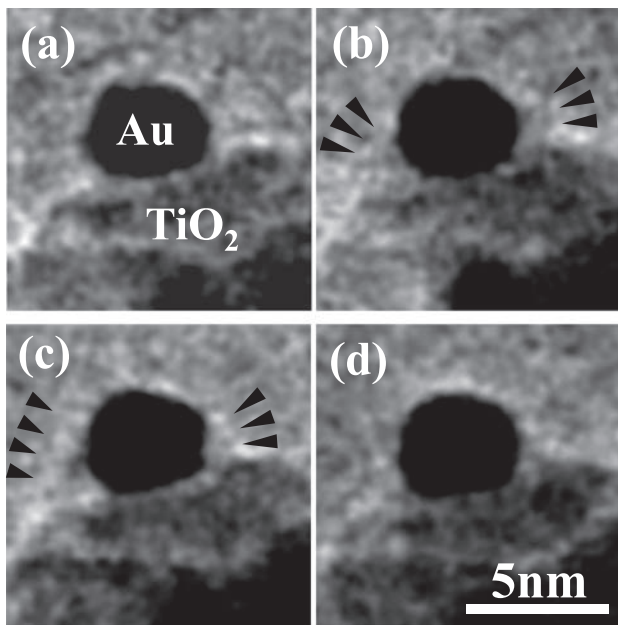


図6 プロピレン選択酸化反応のガス雰囲気下での TEM 観察像  
(a) 酸素・窒素ガス雰囲気, (b) (a) にプロピレンを  $4.5 \times 10^4$  Pa  
まで追加導入した状態, (c) (b) から 30 秒程度経過した状態, (d)  
ガス供給を止めセル内を排気した状態. (b) と (c) の矢印で  
示す部分に生成物と考えられるコントラストが発生している。

図6にナノ金触媒のプロピレン酸化反応その場 TEM 観察結果を示す。それぞれは動画の中からピックアップした像である。(a)は $O_2$ と $N_2$ を $3.2 \times 10^4$  Paの圧力で導入した状態でのTEM像で、金あるいは酸化チタン表面には何も現れていない。そこにプロピレンを追加導入し全圧 $4.5 \times 10^4$  Paとなった状態が(b)と(c)である。これらを見ると、金と酸化チタンの接合部周辺に触媒反応による生成物と思いき像コントラストが現れている(各像中の黒矢印で示す部分)。このコ

ントラストは定常的ではなく、数秒ごとに出現/消滅が起こっていた。その後、すべてのガス供給をストップし、排気のみを行っている状態で撮られたのが(d)の像で、接合部分に見られたコントラストが消失しているのが分かる。図5の結果も合わせると、(b)、(c)の像中に現れたのはコンタミネーションやガス中水分の付着、あるいは酸化チタンが構造変化したものではなく、触媒反応によって生じた物質と考えられる。

図7は別のナノ金粒子を観察した結果で、それぞれ(a) $O_2 + N_2$ 雰囲気, (b)(a)にプロピレンを追加して(全圧 $6 \times 10^4$  Pa)3分程度経過後のTEM像である。各像の下には金、酸化チタン、生成物を区別するため色分けをした模式図を付加している。(b)を見ると、図6の場合と比べると生成物の量が多く金粒子全体を覆っている。これは、セル内の圧力が図6の場合よりも高いため、生成したPOが気化しにくいためと考えられる。

反応雰囲気その場観察中、排気側経路に設けているQ-mass(図3参照)によるガス分析も同時に行っていた。POに相当する質量数のガス分圧はプロピレンを導入すると3倍以上に増加した。また、ガス供給をやめてセル内の圧力が蒸気圧以下に下がると、PO分圧はそこからさらに約5倍上昇した。これは、ガス雰囲気下では生成したPOが触媒表面に堆積しており、ガスがなくなり周囲圧力が下がると気化して排気側に流れたためであると考えられる。この結果は、TEM観察された生成物がPOであることを示唆するものである。

以上の結果から、反応生成物は金と酸化チタンの接合界面周囲で発生しており、そこがナノ金触媒の反応場だと考えられる。これは春田らによって提唱されている反応モデルとも一致する結果である<sup>21)</sup>。ただし、生成物がPOかどうかはEELS等の局所領域分析が可能な手法を用いて同定を行う必要がある。

#### 4. まとめ

本研究では、触媒試料を実環境に近い状況で観察できる隔膜型の環境セル電子顕微鏡を開発した。特に重要なパーツである隔膜については、異なる特性を有する2つの材料（カーボン・窒化シリコン）を組み合わせたハイブリッド膜を独自開発し、耐圧力、耐電子線について高い性能を有するものを得ることが出来た。それらを用いてナノ金触媒のプロピレン酸化反応その場観察を行った結果、POと考えられる生成物が金と酸化チタンの接合界面周囲に現れた。この結果は、そこがナノ金触媒の反応場であるということを示唆するものである。

今後は、雰囲気中のガス圧力、各成分の分圧比、金の粒子径、担体の構造・種類などの条件を変えた際に、生成物の現れ方がどう変化するかを調べる。また分析手法を駆使して生成物の解析を行うことで、このナノ金触媒の反応メカニズム解明に迫れるものと考えている。

#### 5. 謝 辞

本研究は、科研費 基盤研究C (#25390078)の一環として行われたものである。また、ナノ金触媒の試料は、産業技術総合研究所 秋田知樹博士らよりご提供いただきました。ここに深甚の謝意を表します。

#### 文 献

- 1) Hashimoto, H.: *J. Electron Microsc.*, **9**, 130 (1960)
- 2) Heide, H.G.: *Die Naturwissenschaften*, **14**, 313 (1960)
- 3) Heide, H.G.: *J. Cell Biol.*, **13**, 147 (1962)
- 4) Fukami, A., Fukushima, K., Ishikawa, A. and Ohi, K.: Proc. 45th Annual Meeting of the Electron Microsc. Soc. America, 142 (1987)
- 5) Ishikawa, A., Fukushima, K. and Fukami, A.: *J. Electron Microsc.*, **38**, 316 (1989)
- 6) Sharma, R.: *Miscrosc. Microanal.*, **7**, 494 (2001)
- 7) Crozier, P.A., Wang, R. and Sharma, R.: *Ultramicroscopy*, **108**, 1432 (2008)
- 8) Gai, P.L. and Boyes, E.D.: *Microsc. Res. Tech.*, **72**, 153 (2009)
- 9) Hansen, P.L., Wagner, J.B., Helveg, S., Rostrup-Nielsen, J.R., Clausen, B.S. and Topsoe, H.: *Science*, **295**, 2053 (2002)
- 10) Takeda, S. and Yoshida, H.: *Microscopy*, **62**, 193 (2013)
- 11) Yoshida, H., Kuwauchi, Y., Jinschek, J.R., Sun, K., Tanaka, S., Kohyama, M., Shimada, S., Haruta, M. and Takeda, S.: *Science*, **335**, 317 (2012)
- 12) Daulton, T.L., Little, B.J., Lowe, K. and Jones-Meehan, J.: *Miscrosc. Microanal.*, **7**, 470 (2001)
- 13) Giorgio, S., Joao, S.S., Nitsche, S., Chaudanson, D., Sitja, G. and Henry, C.R.: *Ultramicroscopy*, **106**, 503 (2006)
- 14) Creemer, J.F., Helveg, S., Hoveling, G.H., Ullmann, S., Molenbroek, A.M., Sarro, P.M. and Zandbergen, H.W.: *Ultramicroscopy*, **108**, 993 (2008)
- 15) Ueda, K., Kawasaki, T., Hasegawa, H., Tanji, T. and Ichihashi, M.: *Surf. Interface Anal.*, **40**, 1725 (2008)
- 16) Kawasaki, T., Ueda, K., Ichihashi, M. and Tanji, T.: *Rev. Sci. Instr.*, **80**, 101101 1-22 (2009)
- 17) 川崎忠寛：特許第 5437612 号 (Dec. 2013)
- 18) 石川 晃, 小西博巳：日本電子顕微鏡学会第 56 回学術講演会予稿集, 33 (2000)
- 19) Kawasaki, T., Miura, T., Cui, Z., Tsutsui, H., Matsutani, T. and Tanji, T.: *Microsc. Microanal.*, **17**(suppl.2), 534 (2011)
- 20) Kawasaki, T., Cui, Z., Imaeda, N. and Tanji, T.: *Microsc. Microanal.*, **19**(suppl.2), 510 (2013)
- 21) Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T. and Iijima, S.: *J. Catal.*, **115**, 301 (1989)
- 22) Tsubota, S., Haruta, M., Kobayashi, T., Ueda, A. and Nakahara, Y.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **63**, 695 (1991)
- 23) Hayashi, T., Tanaka, K. and Haruta, M.: *J. Catal.*, **178**, 566 (1998)
- 24) Ojeda, M. and Iglesia, E.: *Chem. Commun.*, 325 (2009)
- 25) Huang, J., Takei, T., Ohashi, H. and Haruta, M.: *Appl. Catal. A*, **435-436**, 115 (2012)