

透過型分析電子顕微鏡 JEM-2010

宮尾 敏広*, 内藤 周弐**

Transmission Electron Microscope JEM-2010

Toshihiro Miyao*, Shuichi Naito**

1. はじめに

本装置は日本電子株式会社製の透過型分析電子顕微鏡であり、23号館が完成した翌年の平成12年にハイテク・リサーチ・センタープロジェクトの大型装置として工学研究所内に設置された。通常の電子顕微鏡像や電子線回折像の観察に加えて、エネルギー分散型X線分光装置によって極微小領域のX線分析も可能で、現在工学部の多くの研究室によって利用されている。本稿ではこの装置の特徴と最近の研究成果を紹介する。

2. 本装置の特徴

JEM-2010は国内では最も普及している透過型電子顕微鏡の一つである。TEM像は、フィルムやCCDカメラ等の観察媒体に到達した電子の空間密度分布を白黒のコントラストとして映し出すことによって得られる。分解能が高く歪みの少ないTEM像を得るために、対物レンズが最も重要な部分であり、試料やEDS検出器、アンチコンタミネーションのためのACD等が配置された非常に込み入った構造をしている。したがって対物レンズの構造は目的に応じて最適化される必要があり、ハイレゾリューション構成の装置は分解能を主眼においた構成であり、ハイコントラストは主に生体用、ハイチルトは電子線回折に重きを置いた材料分析用とそれぞれ用途が異なっている。本学に導入した顕微鏡はハイレゾリューション構成で理論分解能0.194nm、微小プローブ系0.5nmが得られ、原子配列を直視しつつ、極微小領域X線分析、極微小領域電子線回折、収束電子線回折が可能で、より精密な構造解析が可能である。

本装置には走査型透過電子顕微鏡 (STEM) モードも装備さ

れている。これは微小に絞った電子線プローブを走査して像観察を行うものであるが、このモードを用いることによって、電子線が透過しにくい試料の観察や、走査と同時にX線分析を行うことによって試料のX線マッピングを行うことができる。電子顕微鏡観察中に観察者を困らせる現象の一つに試料のドリフトが挙げられるが、本装置に装備されたThermoNoran社製のEDS検出器とVantageシステムは、試料形状を記憶することによって、X線マッピング中に試料の移動を自動的に追尾してドリフト補正を行うことが可能である。図1に本装置の外観を示す。鏡塔の左側にあるPCがEDS用の端末、右側にあるモニターはSTEM観察用である。通常の顕微鏡操作は真ん中の蛍光版と鏡塔右下の小さなプラズマディスプレイに映し出される情報を覗き見ながら行う。(数年前にモデルチェンジした最新型のTEMはWindowsマシンとなっている。)



図1 透過型電子顕微鏡 JEM-2010

我々の研究室は「触媒ナノ化学研究室」であり、固体触媒のナノ構造の観察は必須であり、当研究室の触媒研究にはJEM-2010が日夜貢献している。次節では我々の最近の成果を簡単に紹介する。

3. 透過型電子顕微鏡を用いた固体触媒の観察

3. 1. ナノ構造触媒の観察

当研究室では貴金属超微粒子を内包したシリカやチタニア等の中空酸化ナノ構造体を調製しその吸着・触媒作用を研究している¹²⁾。我々が鋳型として用いている金属アンミン錯体は、その結晶表面上で金属アルコキシドを選択的に加水分解する性質を有している。したがってこれらの金属アンミン錯体を鋳型としてケイ素アルコキシドやチタンアルコキシドなどを加水分解した後に加熱処理を加えると、外側にアルコキシドの加水分解から生じた酸化物の外殻を残して金属アンミン錯体が分解し、金属超微粒子を内包した酸化ナノチューブやナノカプセルを作ることができる。図2に白金アンミン錯体を鋳型として調製した白金シリカナノチューブのTEM像を示す。この白金シリカナノチューブは、直径100-200 nm、長さ数 μm の高いアスペクト比を有する中空ナノ構造体であり、シリカ外殻の内部の中空中に数nmから数10 nmの金属超微粒子を含んでいる。また高倍率で観察することによって、外殻の壁の中にも1-2 nmの非常に微細な金属微粒子が存在することが分かる。この壁中の微細な金属粒子が特異な触媒活性の発現に寄与しているものと考えられる。このように観察対象の粒子に多元分布が存在しているような系はTEMが最も威力を発揮する対象であり、他の分析手法ではなかなか正確な評価を行うことができない。

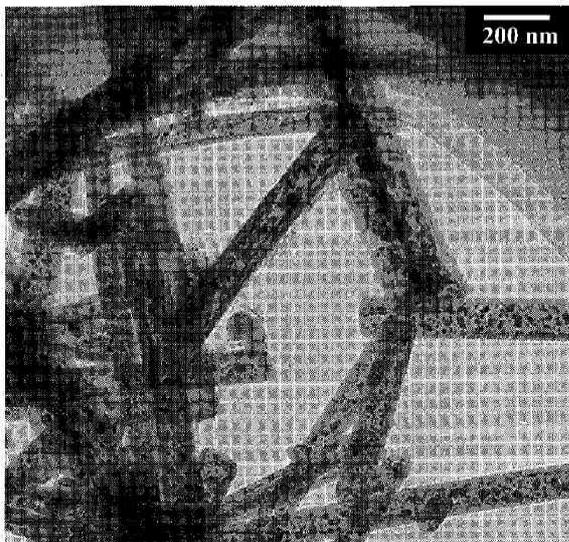


図2 白金シリカナノチューブのTEM像

シリカナノ構造体の形状は鋳型の金属アンミン錯体の結晶形状を反映する。図3にそれぞれパラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウムのアンミン塩化物錯体を鋳型として調製したシリカナノ構造体のTEM像を示す。パラジウム-シリカはチューブ状となり、他はカプセル状になっている。どのナノ構造体も、白金の場合と同様に内部に金属ナノ結晶を含み、壁中にも1-2 nmの金属を含んでいる。これらの金属シリカナノ構造体は特異的なガスの選択吸着能を有している。水素や一酸化炭素、エチレンやプロピレン等の吸着量を測定してみると、高温で加熱処理を加えたナノ構造体は水素の吸着量だけが際立って大きいことが分かる。外殻のシリカ壁に水素は透過するが窒素分子やCO分子などは透過しないウルトラマイクロ孔が生じるためと考えられる。このウルトラマイクロ孔は前駆体のアルコキシドの加水分解と縮合の過程で生じるものと考えられる。

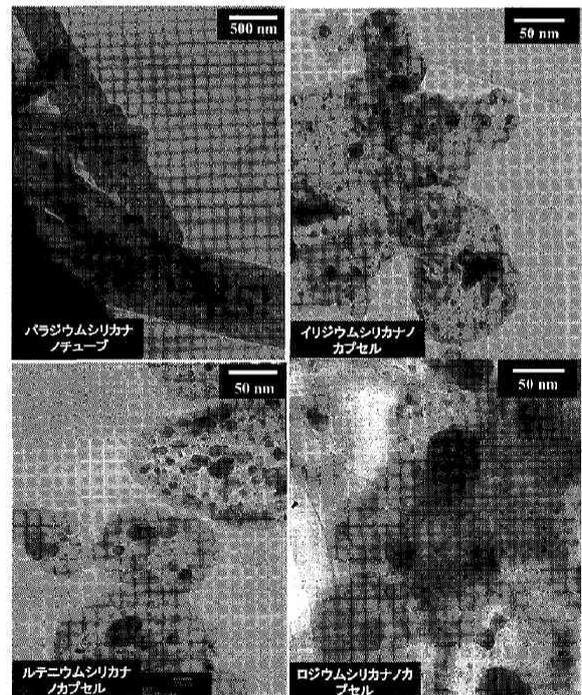


図3 種々の金属シリカナノ構造体のTEM像

次に、逆ミセル法を用いて調製した球状の中空ナノ粒子のTEM観察結果を紹介する。逆ミセル法は有機相中で両親媒性分子が作る自己集合組織であり、内部にナノサイズの水相を含んでいる。この水相をナノサイズの反応器として利用すると、通常的手法では合成できない合金や複合酸化物、極めて単分散性に優れた超微粒子などの合成が可能となるため近年注目されている。

我々は、金属アンミン錯体水溶液を逆ミセル中に添加

した後にケイ素アルコキシドの加水分解を行うと、平均直径 50 nm の極めて単分散性に優れた中空ナノ粒子が合成できることを見出した。この中空は逆ミセル中で金属アンミン錯体が析出することによって生じるものと考えられる。図4にイリジウムアンミン錯体を用いて調製したイリジウム-シリカ中空ナノ粒子の TEM 像を示す。TEM 観察のために通常のコロジオン膜貼り付けメッシュの上に試料を載せると、ナノ粒子の単分散性が高いために粒子同士がヘキサゴナルに配列する。中空のサイズは約 8 nm で、その中に 1-2 nm 前後のイリジウムクラスターが複数個入っている。TEM 観察中に電子ビームを照射すると、このイリジウムクラスターが鼠のようにチョロチョロと中空中を動き回る様を観察することができる。このイリジウム-シリカ中空ナノ粒子の水素吸着特性を検討した結果、常温でイリジウムの化学量論の数倍の水素を吸着する特異な性質があることを見出された。現在我々は、中空中のイリジウムクラスター上で解離した水素のスピルオーバー現象がこの過剰な水素吸蔵に関係していると考えている。

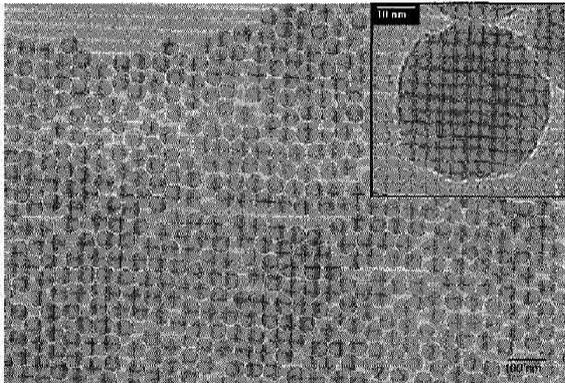


図4 イリジウム-シリカ中空粒子の TEM 像

3. 2. 担持金属触媒の TEM 観察

不均一触媒の分野では、反応速度定数の決定に電子顕微鏡観察により得られる表面原子数は不可欠であり、この情報無くしては国際学術誌への掲載はおぼつかない状況にある。酸化物等の担体に担持された金属の粒子径や表面原子数を見積もる方法は化学吸着法やX線回折法等他にも挙げられるが、これらが平均的な情報を与えるのに対して TEM 観察から得られる情報は局所的である。それ故に平均的な値に近づけるためには相当数の試料を観察する必要がある。しかし結晶性に乏しい数ナノメートル以下の金属の構造解析には TEM は欠かせないツールである。

図5に Pd-Re/TiO₂ 触媒の TEM 像を示す。この触媒は一酸化炭素の水性ガスシフト反応に高活性を示し、

TiO₂ 担体上の Re 種の分散状態の解明が研究上の重要な課題であった⁹⁾。TEM 観察によって Re 種はその一部が Pd と合金化し、残りは担体上に高分散することが明らかとなった。図5の TEM 像からは金属原子の配列が直接観察でき、金属表面に 2 原子ずつのステップが存在する様が明瞭に観察できる。

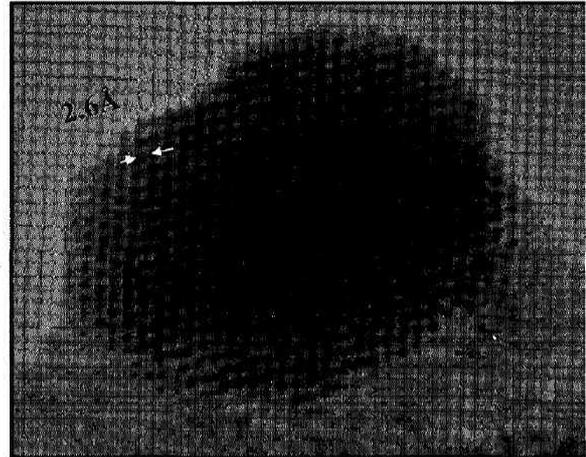


図5 Pd-Re/TiO₂ 触媒の TEM 像

図6にチタニアに担持した Pt-Ru 触媒の TEM 像を示す。この触媒はメタノールの液相改質反応に対して非常に高活性を示す触媒である。メタノールの液相改質反応は従来直接メタノール型燃料電池の電極反応として検討されてきた。我々はこの反応が適当な触媒上では温和な条件下でも進行することから、コンパクトな高純度水素製造プロセスとして着目し検討を進めてきた。気相で行われるメタノールの水蒸気改質反応は、従来から水素および合成ガスの製造のために研究されているが、我々の検討によって従来提唱されている気相の水蒸気改質反応と液相改質反応は全く反応機構が異なることが明らかとなった。

Pt-Ru はチタニア以外の他の塩基性酸化物に担持しても活性を示すが、特に TiO₂ に担持されたものは特異的に優れた活性を示す。TiO₂ に担持された Pt-Ru 粒子の表面を注意深く観察すると、金属が 2-3 原子層の薄い酸化物膜で被覆されていることが分かる。これは SMSI (Strong Metal Support Interaction) と呼ばれ、一部還元された低原子価の酸化物（ここではチタニア）が蒸気圧を持つために金属表面を移動し被覆する現象である。この現象は当初は担体酸化物と金属の化合であると考えられていたが¹⁰⁾、TEM 観察によって初めて金属表面が酸化物で被覆されて起こる現象であることが証明された。我々のメタノールの液相改質反応においては SMSI が触媒活性を促進することが見出されている。これらの知見から新規

な触媒の設計指針を得、現在更に高活性を有する触媒の開発を行っている。

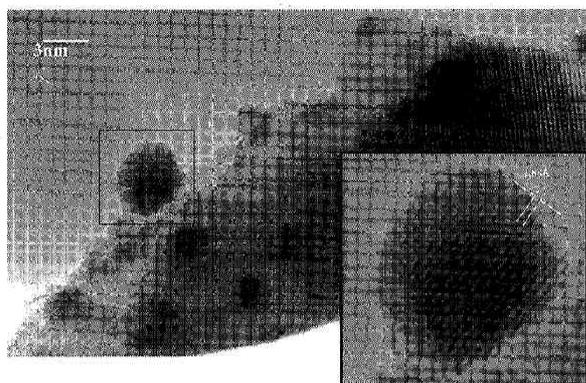


図6 Pt-Ru/TiO₂触媒のTEM像

3. 3. 炭素材料のTEM観察

カーボンナノチューブに代表される様にナノ構造を制御した新しい炭素材料は、新規な機能を有する電子デバイスや水素貯蔵材料への応用の可能性から様々な分野で精力的に研究開発が行われている。これらの炭素材料の多くの機能はグラフェン層の積層の仕方に強く依存するため、微細な構造評価が必須である。通常グラファイ構造の解析にはラマン分光法等が用いられているが、TEM観察ではグラフェン層の積み重なり様が直視できる利点がある。

酸化物に担持したNiやPd、Feなどの金属触媒上でメタンやアセチレン等の分解を行うと様々な形態のナノカーボンが生成する。図7に炭化水素の分解によって得られたナノカーボンのTEM像を示す。Ni/SiO₂を触媒として用いメタンの分解を行った場合、図7(a)に示す様に非常に長いカーボンナノファイバーが生成する。このカーボンナノファイバーをよく観察すると長軸方向に傾いてグラフェン層が積層したヘリングボーン型のグラファイトナノファイバーであることが分かる。ナノファイバーの先端を探し出して観察してみると、ニッケル結晶からファイバーが成長しており、これはメタン分解によって生成したカーボンがニッケル結晶中にいったん溶解し、結晶の反対側からグラフェンファイバーが伸びていくものと考えられる。これに対してPd/SiO₂触媒の場合(b)、分枝したカーボンナノファイバーが生成する。触媒のPd金属結晶の成長した平面(テラスと呼ばれる)からファイバーが生成することによってこの分枝構造が生成する。また、Fe/Al₂O₃触媒上でアセチレンの分解を行った場合は(c)、多層カーボンナノチューブが生成する。

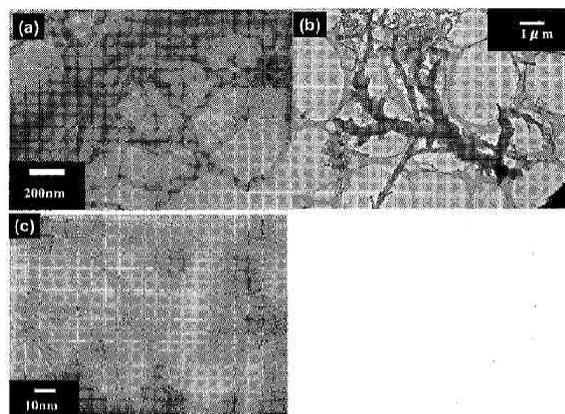


図7 カーボンナノ構造体のTEM像

以上見てきたように、高機能な固体触媒やナノ構造体の機能の多くはそのナノ構造に由来している。TEM観察はナノ材料の研究開発において、今後もますます重要なツールとして発展するものと思われる。

参考文献

- (1) S.Naito, M.Ue, S.Sakai and T.Miyao, "Unique adsorption behavior of H₂ and CO over group 8-10 metals encapsulated inside silica nanotubes and nanocapsules", *Chem. Comm.*, p.1563(2005).
- (2) T.Miyao, Y. Saito, S.Naito, "Preparation of alumina and silica-alumina nanotubes encapsulating platinum ultrafine particles." *J.Mater.Sci.Letters*, **22**, p.543(2003).
- (3) Toshihiro Miyao, Koji Minoshima and Shuichi Naito, "Remarkable Hydrogen Occlusion Ability of Hollow Ir-SiO₂ Nanoparticles Prepared by Reversed Micelle Techniques", *J.Mater.Chem.*, **15**, p.2268(2005).
- (4) Toshihiro Miyao, Masaya Yamauchi, Hiroaki Narita, and Shuichi Naito, "Remarkable Support Effect for Liquid Phase Methanol Reforming with Water over Supported Pt-Ru Catalysts", *Applied Catalysis A General*, **299**, p.285(2006).
- (5) Y.Sato, K.Terada, S.Hasegawa, T.Miyao and S.Naito, "Mechanistic Study of Water-gas-shift Reaction over TiO₂ Supported Pt-Re and Pd-Re Catalysts", *Appl.Catal.A General*, **296**, p.80(2005).
- (6) S.Tauster, S.Fang, and R.Garten, *J.Amer.Chem. Soc.*, **100** (1978) 170.