

8 貴金属担持触媒の3次元元素マップ

田邊栄司

STEM-EDS Tomography of Pd, Pt/Al₂O₃ catalyst

TANABE Eishi

Aluminum oxides supported Pd and Pt metals, exhaust gas cleaning catalyst were observed by STEM-EDS tomography and high resolution HAADF-STEM (z-contrast imaging). 300kV Cs corrected field emission transmission electron microscope (TEM), FEI Titan G² 60-300 Cubed Probe Corrector and 30mm² x 4 Silicon Drift Detectors (SDD), BRUKER super X EDS system were employed. All the metal particles contained both Pd and Pt. The distribution of Pd and Pt were different at some large size metal particles. High density distribution of single metal atoms and clusters with a few dozens of metal atoms were observed.

キーワード：TEM, STEM, EDS, 球面収差補正, トモグラフィー, 触媒

1 緒 言

排ガスの浄化, 燃料電池や工業プロセスで使用されている担持触媒は, アルミナ, ジルコニア等の酸化物担体上に Rh, Pd, Pt 等の貴金属ナノ粒子を担持した構造で, 主に担持貴金属のサイズ・分布, 貴金属と担体の界面構造, 表面の化学状態に着目して, 触媒反応との関連が研究されてきた^{1) - 3)}。複数の貴金属が複数の酸化物に担持された立体構造を持つ触媒も多いが, 透過電子顕微鏡 (TEM) の機構上の制約によって, 担体と担持貴金属の元素分布の解析は2次元の STEM-EDS 元素マップが中心で, 3次元マップはほとんど行われてこなかった。

本報ではPdとPtをアルミナ (Al₂O₃) に担持した模式触媒の3次元元素マップの撮影解析手法, 結果及びそれに伴って得られた微細構造の知見を報告する。

2 実験方法

2.1 STEM-EDS 連続傾斜像撮影

東北大学先端電子顕微鏡センターの FEI 製 Titan G² 60-300 Cubed Probe Corrector を加速電圧 300kV で使用し, ホルダー傾斜角 -50° ~ +60° の STEM-EDS 元素マップを, 10° 間隔, 撮影時間約 1,500 秒 (傾斜角 -10° 及び +10°) 又は約 1,000 秒 (その他の傾斜角) で撮影した。約 13,000 秒の撮影後も電子線照射による顕著な損傷, 変形及び汚染は見られなかった。

本装置は (1) 収束レンズに CEOS 製球面収差 Cs 補正機を搭載しているため, STEM 像の空間分解能が高い, (2) 対物レンズ周りに 90° 間隔で4方向に 30mm² の SDD 検出器を配置した BRUKER 製 super X EDS システムを

搭載しているため, X 線を検出する立体角が大きく, 試料ホルダーをいずれの方向に傾斜させた場合でも, 高感度・高計数率に EDS スペクトルを測定可能, (3) トモグラフィーに必要な ±60° の傾斜が可能, (4) 装置全体が外箱に覆われ, 室外から遠隔操作するため, 外乱の影響が著しく低い, (5) 試料ステージが非常に安定しており, 傾斜角変更後のドリフトも極めて短時間に低減し, 撮影中もほとんどドリフトが発生しないという特長を持っている。ひろしま産学共同研究拠点の日本電子(株)製 JEM-3000F との性能の比較を表1に示した。

なお, ソフトウェアライセンスのため自動撮影は行えず, 試料の傾斜・移動・フォーカスは手動調整し, ROI のマップデータを 16bit Tiff 形式で出力した。

表1 透過電子顕微鏡の機能比較

メーカー	FEI	日本電子(株)
形式	Titan G ² 60-300	JEM-3000F
所在地	東北大学先端電子顕微鏡センター	ひろしま産学共同研究拠点
常用加速電圧	60~300kV 変更可	297kV 固定
TEM 分解能	1.30Å	格子 1.02Å
STEM 分解能	0.7Å	最高 1.36Å ⁴⁾
EDS 検出器	SDD30mm ² x 4 基	SSD30mm ² x 1 基
傾斜方向	±傾斜に対応	+傾斜のみ測定可
立体角	0.70Sr	0.13Sr
最大傾斜角	±60°	±90°
球面収差補正	収束レンズ	無
連続傾斜撮影	手動	自動
操作方法	遠隔	蛍光板直視
試料移動	ピエゾ素子	モータ

2.2 3次元再構成

まず、元素マップと同時に撮影した HAADF 像（高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡像，High-Angle Annular Dark-Field scanning transmission electron microscopy）に対して（株）システムインフロンティア製 3 次元再構成ソフトウェア Composer「築」Ver. 3.12.9.0 を使用し、回転中心軸の導出及び ISER（Iterative SEries Reduction）法 1,000 ループの 3 次元再構成を行い、その結果をバッチ処理で各元素マップに適用した⁵⁾。一般に担持触媒の明視野 TEM 像では、貴金属が像のマーカになるため中心軸導出が容易であるが、HAADF 像では合焦範囲が数 nm と狭いため、像の相似性を利用した自動演算が適用できず、手で回転中心軸を導出した。断層像及び VR (Volume Rendering) 像への変換には可視化ソフトウェア Visualizer-kai「視改」Ver. 1.8.7.0 を使用した⁶⁾。

3 結果及び考察

3.1 STEM-EDS トモグラフィー

図 1 に傾斜角 +20°、16 万倍の 2 次元の STEM-EDS 元素マップ、図 2 に 3 次元再構成データから等間隔に 3 つの断面を取り出した断層像、図 3 に疑似 3 次元的に表示した VR 像を示した。いずれの像も明るさとコントラストの調整以外の画像処理を行っていない。

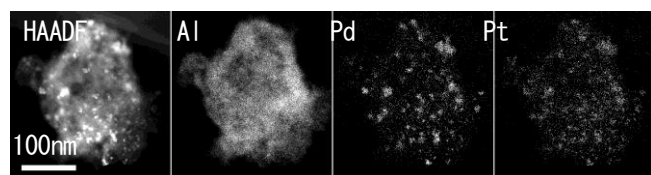


図 1 STEM-EDS 元素マップ（傾斜角 +20°）

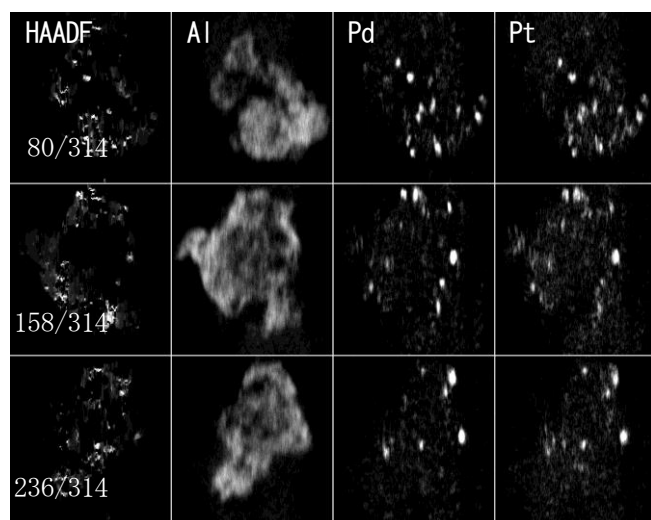


図 2 元素マップトモグラフィーの断層像（*/314 は全 314 枚の断層像中の位置）

図 1、図 2 及び図 3、いずれでも Pd と Pt の分布がほぼ一致していることが分かる。図 1 の +20° の他、-50° ~ +60° のすべての傾斜角の元素マップにおいて、Pd と Pt はともにほぼ球形をしていたが、図 2 の Pd と Pt は断層像マップでは一方向に伸びた形状をしている。これは、連続傾斜像撮影時の真の回転中心と再構成計算のために導出した回転中心に差があったことが原因だと推定される。また、図 3 で見られる Pd と Pt から直線状に伸びたアーティファクトは、中心軸の差異に加え、

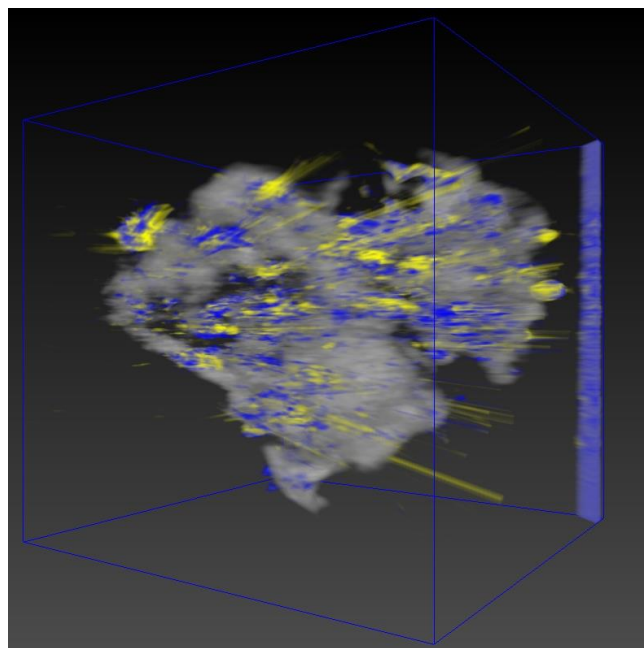


図 3 元素マップトモグラフィーの VR 像（グレー：アルミナ担体，黄：Pd，青：Pt）

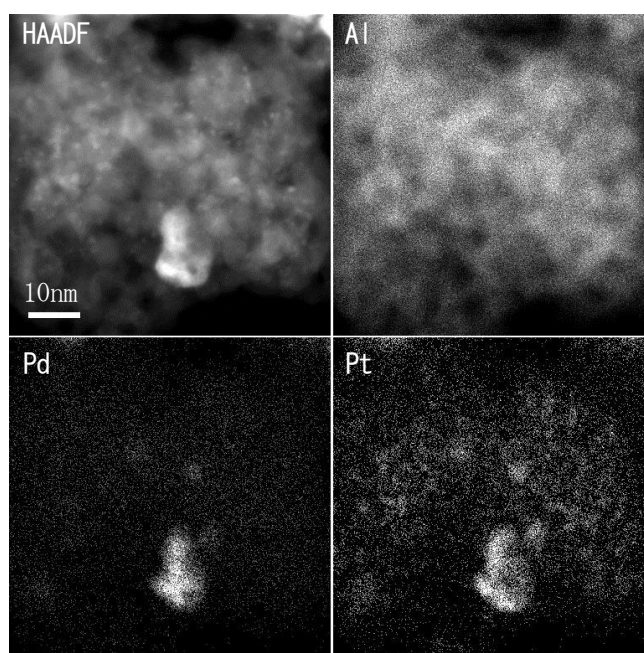


図 4 91 万倍の STEM-EDS 元素マップ（傾斜角 +60°）

-50° ~ +60° の 110° , すなわち 360° 中 220° しか撮影できず, 計 140° のミッシングアングルが生じたことも原因であると考えられる。

3.2 高分解能 HAADF 像

図4に傾斜角+60° , 91万倍の STEM-EDS 元素マップを示した。中央下に見られる 10nm 超の粒子の中の Pd と Pt の分布が異なっていることが分かる。また, HAADF 像に Pd 又は Pt と推定される数 nm の白い粒子が多数見られるものの, それらは Pd と Pt のマップに現れていない。

図5に 510万倍の HAADF 像を示した。HAADF 像は非弾性散乱電子だけを環状検出器で測定した STEM 像で, 同一厚さであれば像の明るさが原子番号に比例することから, z コントラスト像とも呼ばれる。このため, 像の白い点1つずつはアルミナに比べて原子番号の大きな Pd 又は Pt の1原子であると考えられる。単原子とともに原子 10 数個のクラスターが高密度に分布しており, これが図4の 91万倍の HAADF 像では数 nm の粒子として見えていたものと推定される。また, このクラスターを構成する原子数が少なかったことは, 元素マップにおいて, 数 nm の粒子の位置に Pd と Pt がともに見られなかった結果と対応している。

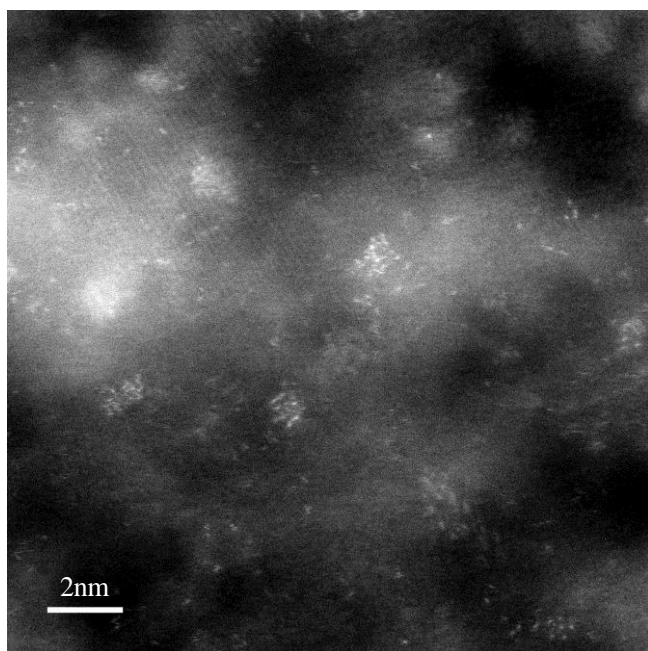


図5 510万倍の HAADF 像 (傾斜角 0°)

4 結 言

今回の観察の結果は次の通りであった。

- 3次元元素マップに現れたすべての粒子から Pd と Pt が同時に検出された。
- サイズ 10 数 nm の大きな粒子において, 内部の Pd と Pt の分布の異なるものが存在した。
- Pd 又は Pt の単原子や原子 10 数個のクラスターが高密度に存在することが確認された。

謝辞

本研究は, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (東北大学微細構造解析プラットフォーム) の支援を受けて実施されました。また, 連続傾斜像の撮影及びご指導, 貴重なご示唆をいただいた東北大学先端電子顕微鏡センターナノテク支援室の西嶋雅彦特任准教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) K. Takehira : Applied Clay Science 136 (2017) : 112.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.012>
- 2) 宍戸他 : Journal of the Petroleum Institute 58.6 (2015) : 353.
<https://doi.org/10.1627/jpi.58.353n>
- 3) S. Takenaka 他 : The Journal of Physical Chemistry B(2004), 108(23), 7656.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00244-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00244-6)
- 4) M. Kawasaki : private communications
- 5) 金子他 : 顕微鏡 45.2 (2010) : 109.
http://microscopy.or.jp/jsm/wp-content/uploads/publication/kenbikyoku/45_2/pdf/45-2-109.pdf
- 6) R. A. Drebin 他 : ACM Siggraph Computer Graphics, Vol. 22. No. 4. ACM, 1988.
https://webpages.uncc.edu/krs/courses/6010/medvis/pubs/drebin_sigg88.pdf