

17 電子線トモグラフィーによる金属担持触媒の3D解析

田邊栄司, 佐々木憲吾, 舟木敬二, 伊藤幸一

3 Dimensional Observation of Carbon fiber supported Pt catalysts by Electron Tomography

TANABE Eishi, SASAKI Kengo, FUNAKI Keiji and ITOH Koichi

Electron tomography is the most popular method of 3 dimensional (3D) imaging in nanometer scales. Carbon fiber supported Pt catalysts were observed by electron tomography. The catalysts were researched for Polymer-Electrolyte Fuel Cells. The 3D dispersion of Pt was observed clearly. The object aperture made artifacts on the 3D images. And missing angle restricted the visual angle.

キーワード：電子線トモグラフィー, 透過電子顕微鏡, 燃料電池

1 緒言

2000年以降に急速な技術的進展を遂げた電子線トモグラフィー(以下、「電子線CT」と略す)は、従来の電子線ホログラフィーやステレオ観察に代わって、空間分解能ナノメートルオーダーでの3次元観察手法の主役となりつつある。透過電子顕微鏡(以下、「TEM」と略す)に対するハードウェア的な改造をほとんど必要とせず、試料に対する制限も少ないため、電池、触媒から生物試料まで広範囲な試料の形態観察に応用されている。また、ウルトラミクロトームによって厚さ20nm前後の連続切片を作製・TEM像を撮影・再構成するマイクロスライス法に比べても、トータルの所要時間が短く、熟練を要しないといったメリットが大きい。

本稿では燃料電池電極材料用のカーボンファイバー担持Pt触媒の観察事例を通して、電子線トモグラフィーの特徴を紹介する。

2 特徴と実験方法

2.1 電子線トモグラフィーの特徴

マイクロフォーカスX線と電子線CTの仕様を表1にまとめた。X線は生産技術アカデミーの島津製作所(株)製のMTT225、電子線は広島県産業科学技術研究所の日本電子(株)製のJEM-3000Fに基づいている。

試料を回転・傾斜させながら、X線CTではX線透視像を、電子線CTでは低倍TEM像を撮影し、ソフトウェアによって3次元像(以下、「CT像」と略す)を再構成する手法であり、原理的には共通している。なお、試料の回転にTEMのサイドエントリーホルダーのX軸の傾斜機構を使用するため、電子線CTではX線CTの「回転」に相当する用語として「傾斜」が使われ、撮影された低倍TEM像は「連続傾斜像」と呼ばれている。

マイクロフォーカスX線CTの空間分解能は焦点サイ

表1 X線及び電子線CTの仕様

光源	X線	電子線
空間分解能	4 μ m	1nm
雰囲気	大気中	高真空 10 ⁻⁵ Pa
透過力	鉄 10mm / 225kV	珪酸 1 μ m / 300kV
試料サイズ	125mm ϕ × 100mmH	10 μ m ³
撮影枚数	600~3,600枚	120~160枚
回転角	360° 回転	±60°~±80° 傾斜
回転中心	固定	一定せず

ズに対応し、10~0.1 μ mの範囲で、装置に依存している。これに対して、電子線CTではTEM像の振幅コントラスト成分を利用して3次元像を再構成するため、格子像等の位相コントラスト成分の影響が大きくなる1nmが空間分解能の原理的な限界になっている。

2.2 実験方法

燃料電池電極材料として開発されているカーボンファイバー担持Pt触媒¹⁻³⁾及びPtを担持しないカーボンファイバーを観察した。TEM用試料はサンプル少量をバイアル瓶にとって、エチルアルコールを加え、超音波洗浄器を使って分散、上澄み液を応研商事(株)製マイクログリッドタイプAに滴下して作製した。

連続傾斜像の撮影には日本電子(株)製JEM-3000F透過電子顕微鏡(加速電圧297kV)とそれに付属したGatan MSC794 マルチスキャンCCDカメラ(1,024×1,024画素)を使用し、CTのための連続傾斜像撮影、3次元像再構成及び立体表示のソフトウェアはそれぞれ(株)システムインフロンティア製のRecorder Ver. 2.32.5.1, Composer Ver. 3.0.18.0及びVisualizer-Kai Ver. 1.5.4.0を使用した。連続傾斜像の撮影条件は傾斜角-60°~+60°, 撮影ステップ1°で、試料ドリフトやフォーカス量は原則とし自動調整によって追跡したが、一定の像質が得られるように適宜手動での調整を加えた。撮影に要した時間は1視野約2時間であった。

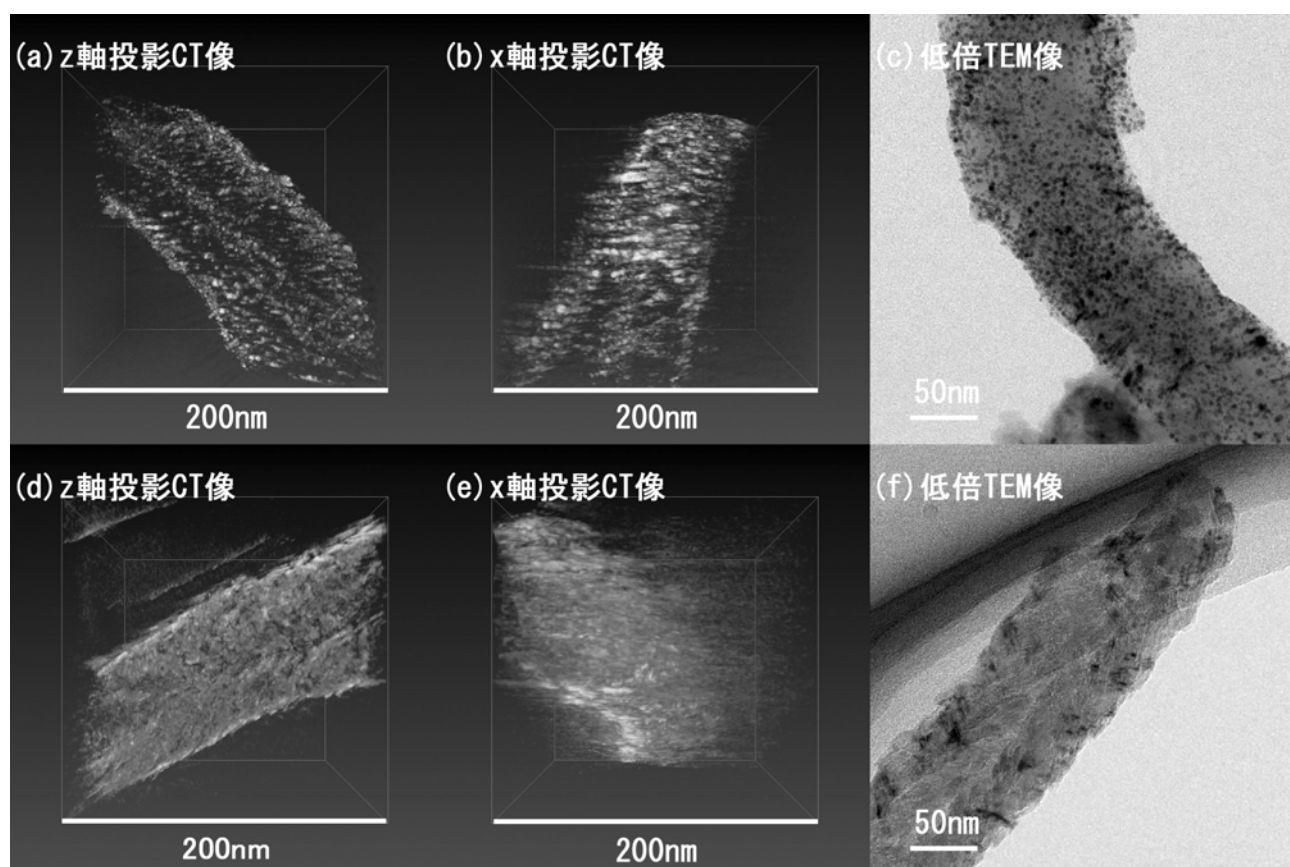


図 1 z・x 軸投影電子線 CT 像のボリュームレンダリング法による表示及びそれに対応した低倍 TEM 像。(a), (b), (c)カーボンファイバー担持 Pt 触媒, (d), (e), (f)カーボンファイバーのみ。(f)の左上に見える膜は試料を載せているマイクログリッド。

3 結果及び考察

3.1 結果

図 1(a), (b), (c)にカーボンファイバー担持 Pt 触媒, (d), (e), (f)にカーボンファイバーのみの電子線 CT 像のボリュームレンダリング法による表示及び低倍 TEM 像を示した。ボリュームレンダリング法⁴⁾は、3次元のデータから、対象物内部の密度を可視化した2次元画像を生成する表現手法で、医療用 CT では特に多用されている。電子線 CT は低倍 TEM 像をもとに3次元再構成されるため、材料の原子散乱因子の分布、すなわち電子密度が可視化される。同じ濃度では原子番号が大きくなるほど、同じ組成では濃度が高くなるほど、電子密度は高くなり、電子線 CT ではより白く、低倍 TEM 像ではより黒く表現される。

(a), (b)の白い粒子と(c)の黒い粒子が担持されている Pt ナノ粒子に対応している。(c)の低倍 TEM 像では Pt 粒子のサイズや2次元分布を正確に表現しているが、粒子がファイバー内部にあるのか、表面にあるのかを判断することはできない。これに対して(a), (b)の CT 像は鮮明さではやや劣るものの、Pt 粒子がカーボンファイバ

一の表面と中央の空洞に分布していることが分かる。一方、(d), (e)の白さが濃い領域はアーティファクト(偽像)、(f)の黒い粒子は歪みコントラストだと考えられる。歪みコントラストは傾斜によって明暗が反転するため、偽像に直接対応するものではないと考えられる。(f)の低倍 TEM 像ではカーボンファイバーがマイクログリッドと同一面上に存在するように見えるが、(d), (e)の CT 像からは空間的に離れていることが分かる。なお、図中の z 軸は試料の厚さ方向、x 軸は回転軸にほぼ一致している。

3.2 電子線トモグラフィーの像質低下の原因

X 線 CT では所定の校正作業さえ行えば、X 線源に十分な透過力がある限り、ほぼ間違いなく目的とした CT 像を得ることができる。一方、電子線 CT では原理的な制約によって、所定の操作を行ったとしても像質が著しく低下したり、偽像を生じる場合がある。ここでは代表的な像質低下や偽像の原因を事例とともに紹介する。

3.2.1 回転中心軸の導出誤差

X 線 CT では回転中心軸が機械的に一定で、校正作業によって厳密に決定されている。これに対して電子線 CT では、傾斜に伴って試料が大きくドリフトしないように

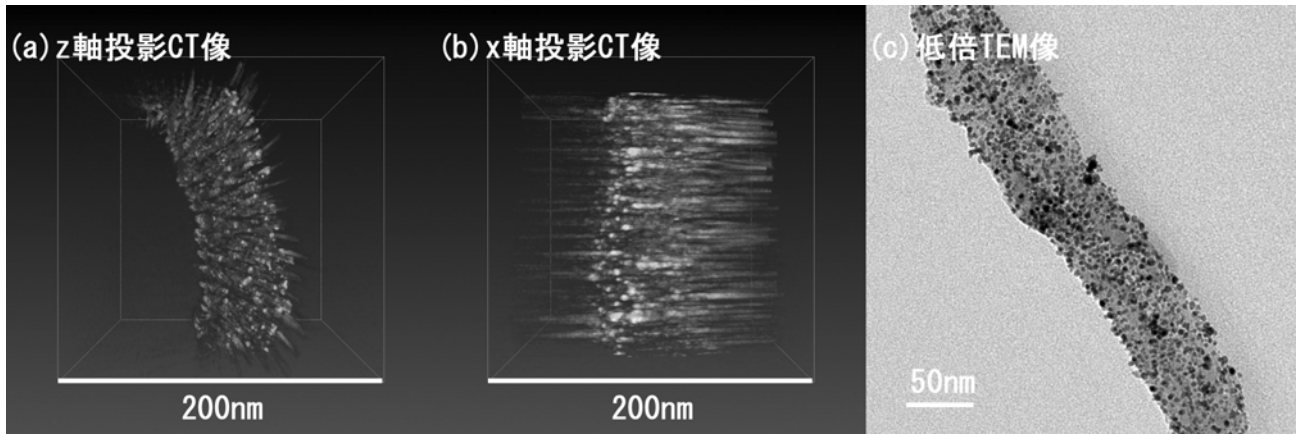


図2 対物絞りを1段入れて連続傾斜像を撮影したカーボンファイバー担持 Pt 触媒の z・x 軸投影電子線 CT 像のボリュームレンダリング法による表示及びほぼ対応した方位から観察した低倍 TEM 像。

試料高さを調整しているだけであり、回転中心軸自体の幾何学的な校正は行わず、連続傾斜像相互の類似性から、計算によって回転中心軸を導出している。このため、導出された中心軸と実際の中心軸の差が、そのまま CT 像の空間分解能に反映されてしまう。特に支持膜のコントラストを導出計算に使用できない、2 万倍以下の低倍領域では影響が顕著である。対策としては Au, Pt のような標識となるナノ粒子を、試料または支持膜に載せて、導出計算の精度を向上させる手法がある。図 1(a), (b) の CT 像では Pt ナノ粒子が標識となって中心軸の導出精度が向上している。このため、カーボンファイバーの僅かなコントラストに頼って中心軸を導出した (d), (e) に比べて像が明瞭になっている。

なお、コンデンサーオブジェクトブレンズを採用した 1990 年代以降の TEM では、試料高さによって倍率が増えるため、装置毎に規定された試料高さで撮影する必要がある。電子線 CT では試料のドリフトを抑えることを優先し、試料高さとレンズ電流量を任意に変更されてしまう。このために、装置の表示倍率と実際の倍率が異なり、正しいスケールが得られない。対策としては、規定された試料高さとレンズ電流量で別途撮影し、スケールの妥当性を判断する必要がある。

3.2.2 結晶性コントラスト

図 2 に対物絞りを 1 段入れて連続傾斜像を撮影した場合のカーボンファイバー担持 Pt 触媒のボリュームレンダリング表示及び低倍 TEM 像を示した。(a) では手前方向に、(b) では左右方向に Pt 粒子が伸びているかのように見える。(c) の TEM 像では粒子が球形をしていることから、これらが偽像だと分かる。一般に低倍 TEM 像では、対物絞りを 3 段階入れて結晶性コントラストを向上させる手法が取られているが、電子線の入射方位によってコントラストの反転が生じてしまう。このため、対物絞り 1 段でも偽像を生じ、2 段以上の絞りでは CT 像を再構成

できなくなる。

3.2.3 低コントラスト試料

図 3 に図 1(f) を拡大したカーボンファイバーの高分解能像を示した。グラファイト (002) 面の 3.4 \AA に対応した明瞭な格子縞が見られ、コーン状の構造であることが分かる。このことから、このファイバーには中央に僅かに空洞があるものの、ほとんど中実であると考えられる。

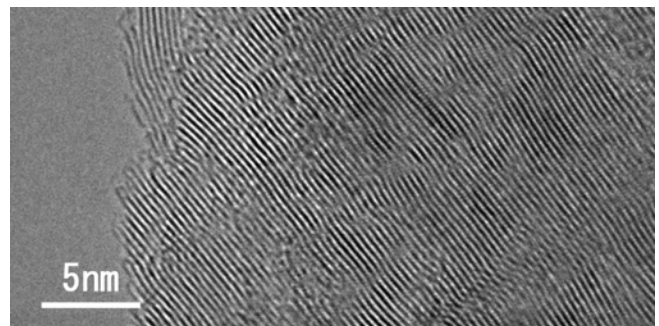


図3 Pt を担持していないカーボンファイバーの高分解能像。図 1(f) の部分拡大。

一方、図 1(d) ではボリュームレンダリング表示であるにも関わらず、偽像で表面のみが強調され、中空のチューブであると誤解を与える可能性がある。カーボンファイバーの構成元素が C のみであり、原子散乱因子が小さい。この偽像は、連続傾斜像において、カーボンファイバーそのもののコントラストが、フォーカスのずれによって生じた試料端のコントラストより、相対的に小さくなったことで生じたと考えられる。前述の通り対物絞りを入れることが困難なので、コントラストを向上させることはできない。

なお、図 1(c) の TEM 像ではカーボンファイバーと Pt 粒子ともに明瞭に確認できるのに対して、(a), (b) では Pt 粒子のみが表示されている。これは Pt と C の原子散乱因子が極端に異なり、階調が不足したことが原因である。カラー表示等の表現上の工夫によって解決できる。

3.2.4 ミッシングアングル

図4に図1(a), (b)と同一の電子線CT像のy軸投影のボリュームレンダリング表示を示した。Pt粒子がほぼ直交する2方位に伸びたように見える偽像が現れている。TEMの構造上、特殊な場合を除き、X線CTの360°回転に対応する±90°の連続傾斜像を撮影することはできない。本装置では±60°に制限されていて、回転角に換算して120°、全体の1/3の情報が失われている。このため、z軸投影のボリュームレンダリング像をy軸回転させた場合、全体の1/3から2/3の投影角度で像質が著しく低下する。

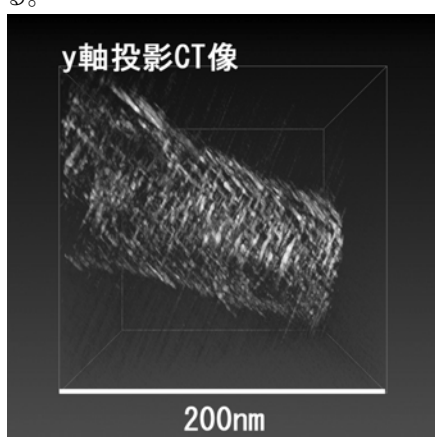


図4 カーボンファイバー担持Pt触媒のy軸投影電子線CT像のボリュームレンダリング法による表示。

唯一の対策は傾斜角を増やすことであり、JEM-3000Fでは試料傾斜の制御系統の交換によって、現行の±60°から±75～±80°程度まで増加させる予定である。これによってミッシングアングルの問題が大幅に解消されるものと期待される。

4 結 言

ナノメータスケールの3次元観察手法として、電子線CTは他の手法に比して格段に扱いやすく、特にナノコンポジット材料の解析には有効性が高い。一方で偽像を生じ、誤解を与える可能性がある。特に重要な注意事項をまとめると以下の通りになる。

- (1) スケールが正確ではない可能性がある。
- (2) 表面に現れた輝度の変化や直線状に伸びた形態は、偽像の可能性がある。
- (3) 撮影毎に空間分解能が異なる。

このため、3次元再構成前の連続傾斜像との対応を検討し、結果の妥当性を判断する必要がある。

なお、現在の電子線CT解析表示ソフトウェアには極めて充実した画像編集機能が付属しており、3次元空間で不必要な箇所を自由に切り取り、貼り付け、着色する

ことができる。便利である反面、外部測定機関等に依頼した場合、実在する重要な構造が切り取られたり、人工的な像が合成されてしまう可能性もある。外部に依頼した場合は、連続傾斜像とともに編集過程のデータも含めて妥当性を検討する必要がある。

試料を提供していただいた九州大学大学院工学研究院化学工学部門准教授の竹中壮先生には深く感謝いたします。

文 献

- 1) Sakae Takenaka 他 : Chem. Commun., 46(2010), 8950-8952
- 2) Sakae Takenaka 他 : Journal of Catalysis, 274(2010), 228-238
- 3) Sakae Takenaka 他 : Journal of Catalysis, 279(2011), 381-388
- 4) R. A. Drebin : SIGGRAPH'88 Proceedings, 65-74