

Title	触媒化学のための高分解能・環境制御TEM法の開発
Author(s)	竹田, 精治
Citation	大阪大学低温センターだより. 159 P.9-P.14
Issue Date	2012-10
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/23331
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

触媒化学のための 高分解能・環境制御TEM法の開発

産業科学研究所・産業科学ナノテクノロジーセンター

竹田 精治（内線8430）

E-mail: takeda@sanken.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

現在の科学・技術は、たくさんの異なる実験技術・手法が駆使されて発展している。そのなかで「観察（Observation）」とは、良く知られた物理学の教科書にもあるように「実験の結果自体が実験から導かれる結論となっている実験」^[1]である。だから観察を特に他の実験と区別することは無いのだが、顕微鏡や望遠鏡を使って何かが見えてしまうので観察はどちらかという易しい作業と漠然と思われている方も多いと思う。

大分前から、「透過電子顕微鏡法を化学の分野でもっと役立てることはできないだろうか。」と考えてきた。しかし、化学は精密精緻に構築された実証的な学問であって素人が思いつきで取り組むには敷居が高く、また物理学の実験家としては、ささやかでも新しいアイデアを盛り込んだ自作の実験装置を作らなくては本質的に新しい実験（観察）結果を得ることはできないと思っていた。幸運なことに、気体中で化学反応を促進している触媒を高い空間分解能で観察できる装置（試料環境を制御することが可能な透過電子顕微鏡、略してE-TEM）の開発を約8年前頃から大阪大学において主導する機会をいただいた。この高空間分解能タイプのE-TEMによれば、現在では気体分子が固体触媒の表面と相互作用するなど原子スケールでの新しい現象を見いだすことも可能となっている。

さて、E-TEMという顕微鏡があれば確かに誰でもそれなりの観察（実験）結果を得ることができる。だが、触媒の化学としても意義のある新しい研究成果を導くためには、まず、観察中に起こる高エネルギー電子による触媒の損傷は避けられるか？、複雑な微細組織をもつ実触媒において活性な部分（金属粒子）をどのように識別するのか？などなど困難な課題が立ちはだかっていた。この課題は、実験（観察）結果を多数、蓄積して理論的な考察も加えて解析することで解決できたと考えている。つまり、「観察された現象の裏側に潜む学理」を明らかにする必要があったのである。これを基礎としてE-TEMによる金ナノ粒子触媒の原子構造的解析に取り組んだ。もし、得られた研究成果に何らかの意義があるとすれば、その多くは、どこにもお手本がない実験（観察）と解析を担当した大阪大学の若い共同研究者の文字通り、血のにじむような努力の賜物である。その内容は是非、彼らの原著論文^[2,3,4,5]を参照していただきたいと思う。

音速程度の早さで触媒表面に飛来する気体分子の動きまでは観察できないが、E-TEM法によって現在では触媒の表面で起こっていることを原子スケールで実証的に示す道筋がつけられた。触媒の化学にまた一つ役に立つ顕微鏡法が加わったのでは、と思っている。さて、低温センターのユーザーのみなさんには高分解能E-TEM法自体があまりなじみがない実験技術・手法と思う。そこで、ここでは実験技術・手法としてのE-TEM法を中心に紹介させていただきたい。

2. 環境制御タイプの透過電子顕微鏡 (E-TEM)

ドイツのルスカ博士の透過電子顕微鏡の発明の直後から、わが国では産官学連携のプロジェクトとして透過電子顕微鏡の開発が推進されてきた。日本で最初の透過電子顕微鏡が菅田英治助教授（大阪大学工学部：当時）によって開発され、商用第一号機は日立製作所によって開発・販売された。国際的には、現在ではカーボンナノチューブの発見者として著名な飯島澄男博士（当時：アリゾナ州立大学、現在：名城大学・教授）が1970年代からパイオニア的な透過電子顕微鏡の実験研究を行い、結晶格子の直接観察に成功し、さらに透過電子顕微鏡法によって原子および結晶格子の中の点状欠陥が観察できる可能性を明示した^[6]。1980年代後半には透過電子顕微鏡像を理論的に数値計算（シミュレーション）する手法もほぼ確立され、1990年代前半には結晶内部にあるサイズが数ナノメートルの微小な格子欠陥の原子配列を透過電子顕微鏡法によって解析できることが示された^[7]。現在、標準的な透過電子顕微鏡の画像解析を固体物理・化学の理論計算によって検証する手法はこの研究で確立されたと言えよう。その後、長い時間を経て、2000年以降には透過電子顕微鏡の磁場レンズにつきまとう球面収差を補正する技術がドイツのRose教授らによって確立されたことで、文字通り原子を直接観察することが可能となった。この間、ルスカ博士により発明された透過電子顕微鏡の概念を超えた技術である電子ホログラフィーが外村彰博士によって開発・実用化され、彼らの実験によって初めて20世紀に構築された量子物理学の根幹の一つがわが国で実証されたことも決して忘れてはならない。

さて、透過電子顕微鏡観察のための試料は、上記の研究も含めて高真空中に保持するのが普通なのだが、橋本初次郎教授（当時：京都工業繊維大学、後に大阪大学工学部教授）らが日本電子（株）と共同で行った酸素雰囲気下での亜鉛酸化物の成長その場観察^[8]は当時としては画期的な業績であり、E-TEMの源流の1つである。その後、E-TEMは欧米を中心に10年間に多くて数台の頻度で試験的な装置が開発されてきたが単発に終わってしまった。2000年に入ってから、FEI Company社（フィリップス社の電子光学部門が前身）から第一世代および第2世代のE-TEMが開発され市販されるようになった。両世代のE-TEMのプロトタイプは、筆者の研究プロジェクトが一つの契機となって開発されたもので、大阪大学では、第1世代のE-TEMのプロトタイプが2005年末に稼働を開始し、引き続き第2世代のE-TEMのプロトタイプは2010年前半に稼働を開始した^[9]。第1世代のE-TEMは主にカーボンナノチューブの成長解析^[10,11]に使用され、第2世代のE-TEMは主に金属ナノ粒子触媒の機構解析^[2,5,12]に使用され現在に至っている。

E-TEMに気体を導入するためには、超高真空の電界放射型電子銃を含む透過電子顕微鏡の鏡筒内を真空に保ちながら、同時に試料周辺のみガス導入する技術が必要である。そのために、FEI

Company社がもっていた差動排気方式の真空排気系の技術をベースにして改良を加え、一方で原子スケールでの高分解観察を実現させるために、差動排気のための絞りを可動式にする等の独自の機構を備えた環境セルを第一世代のE-TEMのために開発・導入した。このユニークな機構は自動化され第2世代のE-TEMにも引き続き導入された。さらに、E-TEMのベースマシンは電界放射型電子銃を搭載した高価な透過電子顕微鏡であるので、ガスを導入しないときには高機能の分析・透過電子顕微鏡としても利用できるようにも配慮がなされている。そのために電子エネルギー損失分光に加えて、高感度のx線元素分析も可能となっている。

筆者がE-TEMに関わるようになった2000年前半の段階では、E-TEMの操作は、透過電子顕微鏡本体の操作、ガス供給およびガス排気の操作がそれぞれ別系統となっており、オペレータの負担は極めて大きかった。E-TEMを科学・技術分野で広く役に立つ実験装置とするためには目新しい一枚の観察像が撮影できるだけでは不十分である。観察の再現性が確認できることは当然のこととして、さまざまなガスを切り替えて、その分圧も変化させて観察データを蓄積できる等の系統的な実験が可能な装置とすることが重要である。遠い道のりではあったが、FEI Company社の尽力で第一世代のE-TEMでは、ガス供給とガス排気の操作の大部分が1つのコントロールボックスの操作で可能となり、第二世代のE-TEMでは透過電子顕微鏡本体の操作も含むほぼ全ての操作が同じソフトウェア上で行えるようになり、E-TEMの操作は著しく容易になった。

また、E-TEMは大学院生、学生も利用する実験装置であるので安全面でも出来る限りの配慮をしてきた。ガスの高圧ポンペは、E-TEM観察室とは別室に設置した常時負圧のシリンダーキャビネットに格納している。シリンダーキャビネットから伸びるガス配管の接続部分の近くには各種ガスに対応したガスセンサーを配置して、万一ガスの漏洩があったときには、シリンダーキャビネット内で自動的にガス供給が停止するように設計されている。この他にも考えられる限りの安全対策を施している。最近市販が開始されたE-TEMには、この安全対策の相当部分があらかじめ組み込まれている。

3. 触媒化学におけるE-TEM法の課題

固体触媒の研究にE-TEM法を適用するときに避け難い課題を列挙すると以下ようになる。

(1) 高い空間分解能を備えて安定に稼働するE-TEM

この課題は前項で紹介したように新しいE-TEMが開発されてほぼ解決できたと考えている。

(2) 電子照射効果

触媒による化学反応は、触媒や気体分子間に1 eVよりはるかに小さいエネルギーのやりとりで進行していく。一方で、E-TEMでは100 keV程度の高エネルギー電子を触媒に照射して観察しなくてはならない。電子照射効果を出来る限り取り除くのは大きな課題であった。

この課題を解決するために、電子照射による影響をあらかじめ系統的に調べておく必要があった。桑内らは^[5]電子線照射に非常に弱い(壊れやすい)触媒として良く知られていたAu/TiO₂を対象に、さまざまなガス中で電子線強度と電子線量を系統的に変化させて、触媒の構造と化学組成をE-TEM法および電子線エネルギー損失分光法によって研究した。その結果、電子線照射による損傷

が顕在化しない観察条件を見いだすことに成功した。この研究は通常の触媒であれば、余裕をもってE-TEM観察が可能であることを示している。

さらに、固体触媒表面に吸着した気体分子は高エネルギー電子の照射によって脱離する。その機構は、高エネルギー電子と原子核とのクーロン相互作用、高エネルギー電子による分子のイオン化など電子系の励起によると考えられている。さらに、高エネルギー電子の照射によって触媒の温度が上昇すれば、熱的な脱離も無視できない。また、化学反応自体で気体分子は当然、消費される。さらに気体分子自体の電子線照射による分解もあり得る。吉田らは、以上の効果を全て考察することで初めて実際に化学反応が進行している触媒表面を適切なE-TEM観察条件下で観察できると結論できた^[2,4]。

(3) 実用触媒の不均一性

触媒化学で大量に合成される触媒は、超高真空中で基礎研究用に作成される触媒（モデル触媒と呼ばれる）とは異なり、原子スケールでは不均一なものであるが活性は高い。このような不均一な触媒構造の中で、活性に寄与しているのは一部なのか、あるいは全体なのかをまず明らかにしなくては、E-TEMによる高分解能観察も意味がない。高倍率で単一の触媒粒子を観察するだけでは余りにも荒っぽい。

内山ら^[4]は、さまざまな分圧の混合気体の中で、実用触媒を観察したのだが、活性を担っていると考えられていた金属ナノ粒子は全てが同じように振る舞うのではないことを見いだした。そこで、筆者らは金属ナノ粒子の形状を数値的に表示する方法をまず考案し、ガスの種類や分圧に応じて変化する金属ナノ粒子の形態を統計的に処理した^[3,4]。その結果、多数派の金属ナノ粒子はガスの種類や分圧に応じて系統的に形態を変えていくことを見いだした。さらに、この形態変化を触媒活性と関連づけることができた。このような基礎データがあれば、高倍率で高分解能観察している目の前の1つの触媒粒子が多数派に属しており、よって活性に直接寄与していると確信をもって観察を進めることができる^[2]のである。

(4) 圧力ギャップ

固体触媒による気体の化学反応の多くは大気圧程度のガスの中で促進される。一方で、E-TEMでも最近では大気圧を超える観察が可能となっているが、原子を直視する高精度な観察のためには、1000 Pa以下のガス圧にしておくことが望ましい。私たちが観察した固体触媒のうちで、金ナノ粒子触媒は低いガス圧でもその活性がリニアにガス分圧に比例することが知られており、このような活性データのある触媒では圧力ギャップが実質的に克服できる。

(5) 温度ギャップ

開発されたE-TEMの試料室は、通常のTEM用の試料ホルダーがそのまま使用できる設計となっている。高温のガス中での試料ホルダーの耐性には十分に注意が必要だが、1000 程度以下であれば観察は可能と考えている。先に紹介した金ナノ粒子触媒では室温でも高い活性があるために室温での観察によって温度ギャップは克服できている。

4 . E-TEM法による金ナノ粒子触媒の原子・電子構造的解析

化学的に不活性な金属の代表である金をナノ粒子として金属酸化物に担持すると、室温以下でも一酸化炭素の酸化反応を促進する触媒となることを春田正毅博士（当時：大阪工業技術試験所、現：首都大学東京・教授）が発見した。この金ナノ粒子については現在でも膨大な研究が続けられ、世界中で注目的になっている。試料は析出沈殿法で調製されており、CO転化率は室温で100%である。試料は室温で高い触媒活性を示す^[2-5]。特別に調製した金ナノ粒子触媒を春田教授にご提供いただき、さらに触媒化学の立場から貴重なご議論をいただいたことがE-TEMによる研究を実りのあるものにした、と考えている。

E-TEM観察から、酸化セリウム結晶に金ナノ粒子を担持した触媒（Au/CeO₂）を一酸化炭素酸化反応環境下で観察し、先に紹介したように観察データの定量的^[3]・統計的^[4]な解析を行うことで、その触媒メカニズムの解明につながる重要な知見が得られた^[4]。すなわち金ナノ粒子と酸化物が界面を形成することで触媒活性が現れることが直接的に示され、さらに観察結果は界面周辺部において酸素分子が室温でも活性種に変化することを強く示唆する。球面収差補正された対物レンズを備える最新E-TEMによる観察から、活性中の金ナノ粒子表面では一酸化炭素分子の吸着によって金原子配列に再構成が生じること見いだされた^[2]。一方、Sun,香山らは第一原理計算によって触媒構造と吸着構造の電子論的考察^[13-15]進めた。以上より、金ナノ粒子触媒における活性構造については従来から諸説あるのだが、(1) CO分子の「吸着サイト」は再構成構造をふくむ金表面であり、(2) 酸素分子が室温で活性化してCOを酸化する「活性サイト」は金ナノ粒子と酸化物担体の界面周辺であることを触媒として機能する環境下でのその場観察によって初めて実証できた^[2-5]と考えている。

5 . おわりに

活性中の触媒の原子配列を解析することも可能な高分解能タイプの E-TEMが開発され、触媒化学にE-TEM法を適用するための課題の多くが解決可能であることを示した。特に金ナノ粒子触媒については課題のほぼ全てを解決することができ、その触媒機構の解明にE-TEMによるその場観察が大きく貢献したことを紹介した。

最新のE-TEMは、1) 物質ができあがる過程および2) 物質が機能を発揮しているところをその場で原子スケールで観察できるために次第に普及しつつある。物質を研究している多くの方にとって興味をもっていただける装置・手法となってきたのでは、と思う。大阪大学に源流の1つがあり、最近発展しているE-TEMを今後、活用される方がますます増えることを期待している。

本研究は、科学研究費補助金・特別推進研究「金属ナノ触媒粒子による気体反応メカニズムの原子・電子構造的解析」(2007 - 2012年度, 課題番号: 19001005) により行われた。春田正毅教授: 首都大学東京、香山正憲教授: 産業技術総合研究所関西センター、吉田秀人博士: 大阪大学らの共同研究者各位にはここに記して深く感謝する。

参考文献

- [1] F. Reif , 統計物理 (パーケレー物理学コース第 5 巻)(久保亮五訳) 1967.
- [2] H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J. R. Jinschek, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta and S. Takeda, *Science* 335 (2012) 317.
- [3] H. Yoshida, K. Matsuura, Y. Kuwauchi, H. Kohno, S. Shimada, M. Haruta and S.Takeda, *Appl. Phys. Express* 4 (2011) 065001.
- [4] T. Uchiyama, H. Yoshida, Y. Kuwauchi, S. Ichikawa, S. Shimada, M. Haruta, and S. Takeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 10157.
- [5] T. Kuwauchi, H. Yoshida, T. Akita, M. Haruta and S. Takeda. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 7729.
- [6] S. Iijima, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 5891.
- [7] S. Takeda, M. Kohyama and K. Ibe, *Philos. Mag. A* 70 (1994) 287-312.
- [8] H. Hashimoto, T. Naiki, T. Eto and K. Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 7 (1968) 946.
- [9] S. Takeda, H. Yoshida and S. Kujawa, Proc. 17th International Microscopy Congress, edited by G. Solorzano and W. de Souza, 2010, p. 290.
- [10] H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, and Y. Homma, *Nano Lett.* 8 (2008) 2082.
- [11] H. Yoshida, H. Kohno and S. Takeda, *Micron* 43 (2012) 1176.
- [12] 竹田 精治 , 吉田 秀人、触媒 53 (2011) 235.
- [13] K. Sun, M. Kohyama, S. Tanaka and S. Takeda, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 3276.
- [14] H. Shi, M. Kohyama, S. Tanaka and S. Takeda, *Phys. Rev.* **B** 80 (2009) 155413.
- [15] K. Sun, M. Kohyama, S. Tanaka and S. Takeda, *J. Phys. Chem.* **A** (2012) in press.