

固体触媒解析における電子顕微鏡技術の進歩

1. 電子顕微鏡技術

固体触媒の研究開発において、電子顕微鏡は、無くてはならない分析装置の一つとなっている。走査型電子顕微鏡 (SEM) は、電子線を試料表面に当てた際に発生する二次電子や反射電子を検出し、試料表面の形態観察や構成元素の原子番号に依存したコントラストの像を得ることができる。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) は、試料中を透過した電子線を検出することで、試料内部の構造を観察することができる。最近では、球面収差補正装置を搭載した原子分解能 TEM が利用可能となり、HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) 検出器を備えた走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察で、担体上に担持された貴金属単原子の観察も可能となっている¹⁾。SEM と (S)TEM、いずれも EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) 検出器を使用することで、観察領域における試料の組成分析・元素マッピングができる。

2. ガス雰囲気下での TEM 観察

通常の TEM は、鏡筒内部など電子線が通る箇所が高真空に排気されている必要がある。そのため、試料室も高真空下に置かれることが一般的で、試料の観察環境と実際の触媒の作動雰囲気との間に圧力の大きなギャップがあった。この問題点を解決するために、試料を特殊なセル内に入れて観察するなど、種々の測定上の工夫が行われてきたが、近年では、

環境制御 TEM (Environmental-TEM) によるガス雰囲気下でのその場 (in-situ) 観察が検討されている。

ETEM による先駆的な触媒解析の例として、Topsoe 社における検討が挙げられる²⁾。Topsoe 社は、メタノール合成の工業触媒として用いられる Cu/ZnO 系触媒のモデル触媒として ZnO に酢酸銅を含浸担持した試料を、ETEM 内で水素還元し、生成した Cu 粒子を観察した。220°C で、1.5 mbar の水素雰囲気下と、1.5 mbar の水素/水蒸気=3/1 雰囲気下、5 mbar の水素/一酸化炭素=95/5 雰囲気下で、Cu 粒子の形状が変化することを報告している。

最近の例では、一般財団法人ファイナセラミックスセンター、国立大学法人名古屋大学、株式会社日立ハイテクノロジーズによる触媒担持型のディーゼルパーティキュレートフィルター (DPF) による捕集粒状物質 (PM) の燃焼過程の観察などが挙げられる³⁾。PM を模したカーボンナノチューブ (CNT) に白金触媒を担持し、1 Pa (=0.01 mbar) と 4 Pa (=0.04 mbar) で白金触媒による CNT 浸食方向が変化することが報告されている。

1) *Nature Communications* **11**, 1020 (2020)

DOI :10.1038/s41467-019-14216-9

2) *Science* **295**(5562), 2053-2055 (2002)

DOI: 10.1126/science.1069325

3) *ChemCatChem* **10**(10), 2205-2209 (2018)

DOI: 10.1002/cctc.201701799

文責 住友化学 米本 哲郎