

11 多孔質三元触媒粒子の STEM-EDS 三次元元素マップ

田辺栄司

STEM-EDS Tomography of Porous Three-Way Catalyst

TANABE Eishi

Porous three-way catalyst particles synthesized via spray drying for enhanced CO conversion were carried out three-dimensional elemental mapping analysis by only one JEOL detector STEM-EDS tomography. The maps from -70° to 80° in 10° interval were reconstructed by ISER (Iterative Series Reduction). The reconstructed 3D maps have less artifacts by missing angle compared with reconstructed the maps from -50° to 60° in 10° interval by 4 equivalent angle detector Bruker Super-X EDS system. And there is no significant inference by diffraction contrast.

キーワード：トモグラフィ、透過走査電子顕微鏡法、三元触媒

1 緒 言

1 基だけのエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) の Peltier 冷却 60mm^2 ウィンドレス SDD 検出器を搭載した透過電子顕微鏡 (TEM) JEM-3000F (加速電圧: 297kV) を使用して、多孔質 $\text{Pt}/\text{CeO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 三元触媒の STEM-EDS トモグラフィ三次元元素マップを撮影・三次元再構成した結果を報告する。

触媒開発にとって、担体と担持金属のサイズ・分布の解析は必須の項目である。担持金属のサイズは 10nm 未満であるため、一般に透過電子顕微鏡 (TEM) 又はそれに付属する機能である走査透過電子顕微鏡法 (STEM) が使用される。自動車の排ガス浄化用三元触媒は担体に CeO_2 等の希土類酸化物を含むため、担持金属との電子密度差が小さく TEM/STEM 明視野像の明暗、すなわち、振幅コントラストによって担持金属と担体を識別することは困難である。2018 年に東北大学先端電子顕微鏡センター (当時) の Bruker Super-X EDS システム、すなわち 4 基の 30mm^2 液体窒素冷却 SDD 検出器を等方的に配置した FEI (当時) 製 TitanG2 Cubed 60-300 を使用した $\text{Pt} \cdot \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の元素マップを報告¹⁾したが、すべての傾斜角で有効な元素マップが得られたものの、対物レンズのギャップが狭いため、最大傾斜角が $\pm 60^{\circ}$ に制限された上、正方形の Cu メッシュを使用したため、メッシュ端の影が現れて $-50 \sim +60^{\circ}$ のみの撮影になり、ミッシングアングル由来のアーチファクトが生じた。今回使用した、ひろしま産学共同研究拠点の TEM は対物レンズのギャップが広い、機構上は $\pm 90^{\circ}$ 傾斜可能で、かつ影が出にくいトモグラフィ用の縦長スリットの Cu メ

ッシュを使用し、ミッシングアングルの低減を図った。

2 実験方法

2.1 試料

試料はテンプレート材の PMMA (381nm) と三元触媒ナノ粒子 ($9.8 \pm 2.6\text{nm}$, Pd: $1.26\text{wt}\%$; Rh: $0.21\text{wt}\%$; CeO_2 : $18.4\text{wt}\%$; ZrO_2 : $26.2\text{wt}\%$; Al_2O_3 : $47.82\text{wt}\%$; La_2O_3 : $1.81\text{wt}\%$; Nd_2O_3 : $2.0\text{wt}\%$; La: $1.48\text{wt}\%$) を各 $1\text{wt}\%$ 含むコロイドを窒素気流中で噴霧乾燥し、 $900^{\circ}\text{C}/1$ 時間熱処理することで合成された粒子で、図 1 に SEM 像を、図 2 に細孔のサイズ分布を示した通り、平均細孔径 $\text{Dp}330\text{nm}$ の多孔質となっていた。そのエチルアルコール分散液を、 60° 傾斜時に約 $155\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ の視野が確保されている応研商事(株)マイクログリッド NL-C2035 に滴下乾燥させて TEM/STEM 用試料を作製した。

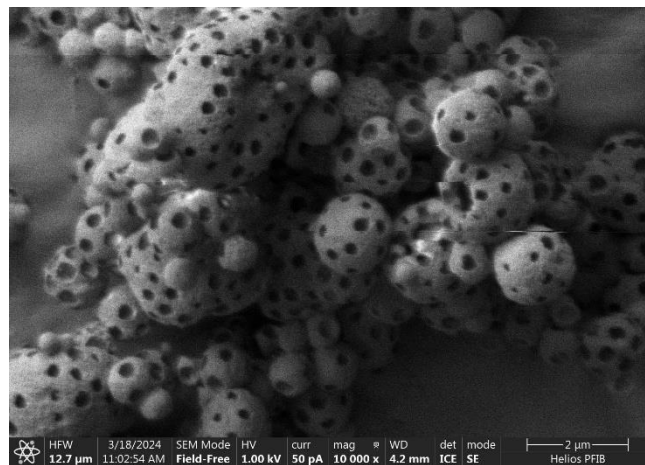


図 1 多孔質三元触媒粒子の SEM 像

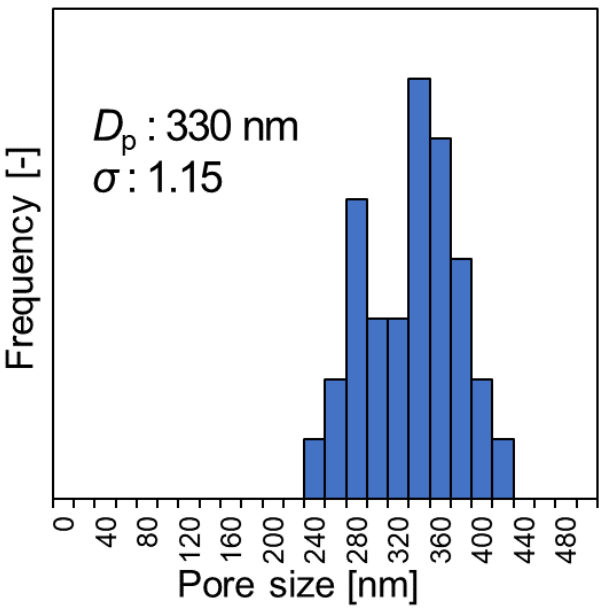


図2 細孔のサイズ分布

2.2 連続傾斜像の撮影

今回 2024 年と前回 2018 年の試料・装置・撮影条件を表 1 に、今回撮影した粒子の明視野 STEM 像を図 3 に示した。日本電子(株)製 60mm² ウィンドレス SDD 検出器は 2021 年に従来の立体角 0.13Sr で設計された Noran 製 (1998 年当時) 30mm² SSD 検出器 (立体角 0.13Sr) から換装されたもので、できる限り試料に近づけるように現地で調整されたため立体角は不詳である。

-80° 及び+89.6° でも Cu メッシュの影に入ることな

表 1 連続傾斜像撮影の試料・装置・撮影条件の比較

メーカー	日本電子(株)	FEI Titan G ²
形式	JEM-3000F	Cubed 60-300 東
所在地	ひろしま産学共同研究拠点	北大学先端電子顕微鏡センター
撮影年月	2024 年 3 月	2018 年 3 月
試料	球状多孔質 Pd・Rh 三元触媒	不定形多孔質 Pd・Pt/Al ₂ O ₃
グリッド孔	200×350 μm	130×130 μm
加速電圧	297kV	300kV
EDS 検出器	SDD60mm ² x 1 基	SDD30mm ² x 4 基
立体角	立体角不詳	0.70Sr
最大傾斜角	±90°	±60°
球面収差補正	無	収束レンズ
STEM 像	明視野 (BF)	HAADF
撮影角度範囲	-70° ~+80°	-50° ~+60°
間隔	10°	10°
不使用角度	-20°	無 (全使用)
中心軸導出	Al-K マップ	HAADF 像

く BF-STEM 像の撮影は可能であったが、不感時間 (DT) が 80%を超えたため、EDS マップの撮影はできなかった。また、-20° は X 線の取出方向がホルダー厚みの影に入るため、検出感度が著しく低下した。このため、中心軸の導出には使用したものの、再構成のデータからは除外した。

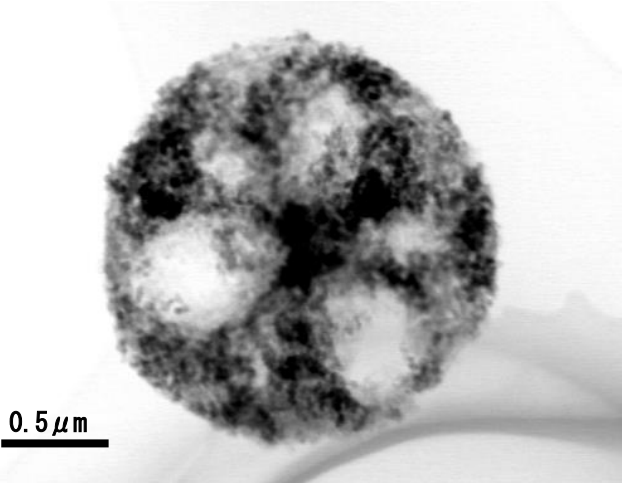


図3 今回撮影した粒子の明視野 STEM 像 (傾斜角 0°)

2.3 三次元再構成

Al-K のバックグラウンド除去及びピーク分離を行っていない ROI マップに対して、(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. 3.16.21.0 を使用し、回転中心軸の導出及び ISER (Iterative SErIES Reduction) 法 1,000 ループの三次元再構成を行い、その結果をバッチ処理で各元素マップに適用した。

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-evo「視」V1.3.29.0 を使用した。

3 結果及び考察

図 4 に今回 2024 年と前回 2018 年に撮影・再構成した三次元元素マップの Volume Rendering 表示を示した。再構成・可視化表示ソフトのバージョンと元素の配色は異なるが、いずれも閾値を決めて単色をあてはめているため、各元素の X 線強度による階調は表現されておらず、濃淡は厚さに対応している。

図 5 に今回の各元素の同一角度から投影した Volume Rendering 表示を示した。X 線強度に対応したグレースケール階調となっているので、明るさは厚さ・X 線強度の和に対応している。

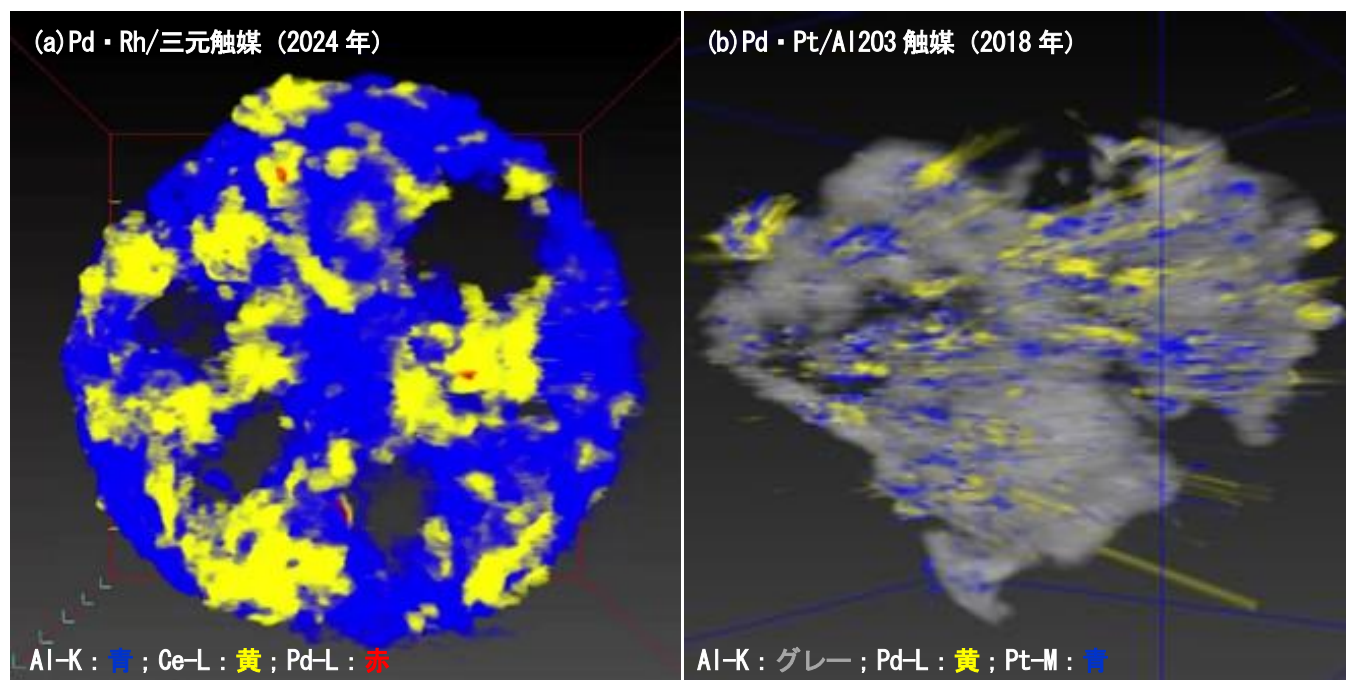


図4 再構成された STEM-EDS トモグラフィーの Volume Rendering 表示 (カラー合成無階調)

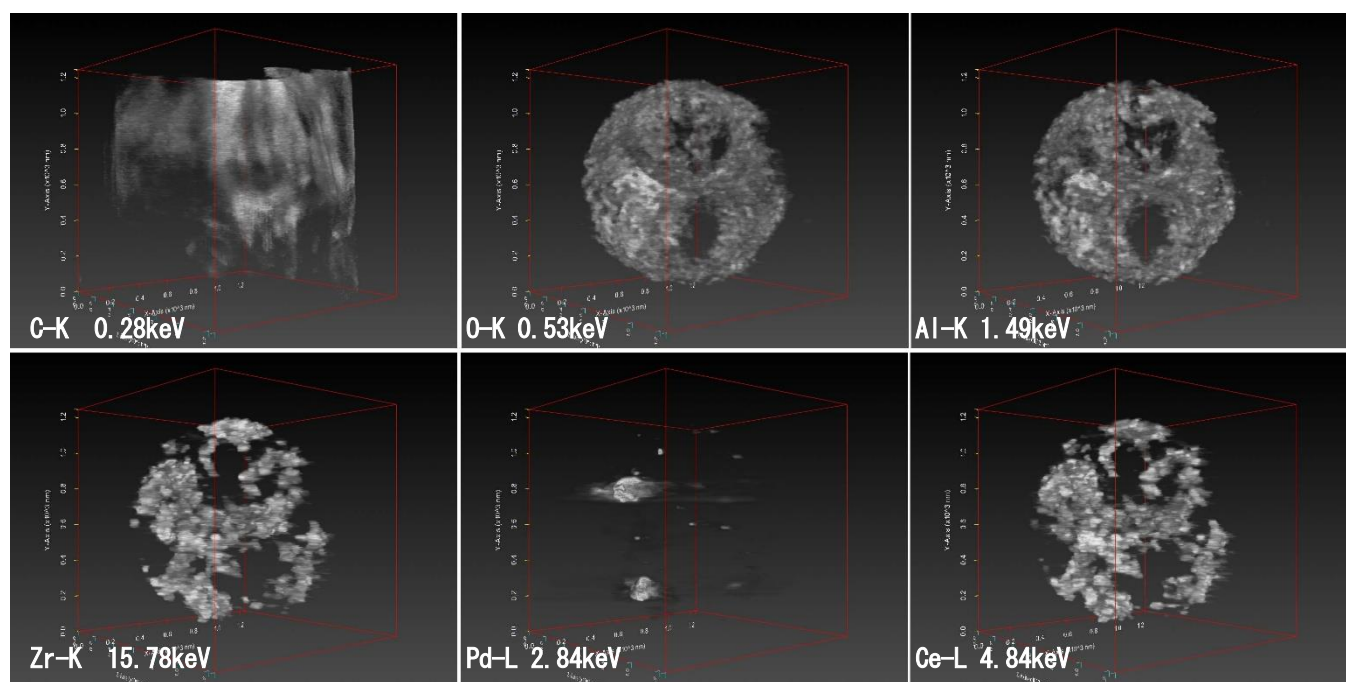


図5 Pd-Rh/三元触媒 (2024 年) 個別元素の STEM-EDS トモグラフィーの Volume Rendering 表示

図4の(b)の前回2018年撮影ではPd-LとPt-Mが線状に伸びていたアーチファクトが見られるのに対して、今回の撮影の(a)では見られない。これはミッシングアングル低減の効果だと考えられる。一方、図5のPd-Lの大きな粒子だけはアーチファクトと推定される、弱く広がった分布が見られた。この原因は不明である。なお、Pd粒子のサイズから推定して数nmの空間分解能が得られていると考えられる。

4 結 言

1基だけのEDS検出器であっても、数nmの分解能でアーチファクトの少ないSTEM-EDS トモグラフィーを撮影・再構成可能であることが確認された。

文 献

- 1) 田辺 栄司, 西嶋 雅彦, 貴金属担持触媒の3D元素マップ, まてりあ, 2018, 57巻, 12号, p. 617