

Cs-TEMによる高分解能構造解析～触媒分野への適用～

1. 概要

自動車用排ガス処理触媒から採取した触媒粉体について、球面収差補正走査透過電子顕微鏡(Cs-STEM)を用い、微小領域の観察・分析、結晶構造解析によって評価した分析事例をご紹介します。

2. 事例1;Cs-STEMによる触媒粉体のSTEM/SEM同一視野観察

●触媒粉体粒子の微細組織観察

当社のCs-STEMは、二次電子(SE)および反射電子(BSE)検出器を搭載しており、透過像による内部情報に加えて表面情報も同時に取得できます。これにより、同一視野で内部と表面を対応付け、粒子の重なり・形状・内部構造を一貫して評価することが可能です。

■ 試料;触媒粉体

■ 評価方法;同一視野でBF-STEM像、HAADF-STEM像、および SE+BSE像 を取得

■ 観察結果

STEM像(BF-STEM、HAADF-STEM)によると、軽元素を主体とする比較的粗大な粒子に対して、重元素を主体とする比較的微細な粒子の付着が確認できる一方で、粒子の形状や重なりに関する情報は十分ではなく、組織としての解釈に限界があることが分かります。同一視野のSE+BSE複合像により、粒子本来の凹凸等の形状が可視化され、組織としての解釈を深めることが可能です。

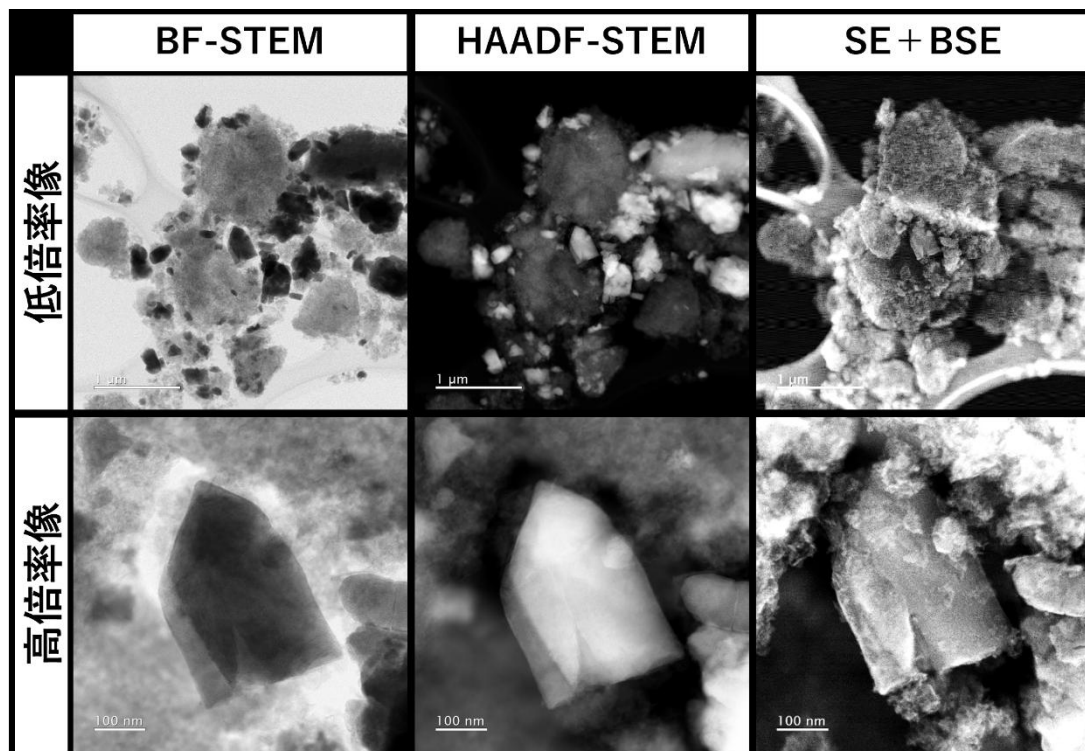


図1 各手法で取得されたSTEM像およびSE-BSE (COMPO) 複合像

◇各種検出信号より取得される情報

観察方法	検出信号	取得情報
BF-STEM	透過電子	試料内部構造、格子欠陥
HAADF-STEM	高角散乱電子	元素分布、重元素の位置 (Zコントラスト)
SE-BSE	二次電子-反射電子	表面形態 (粗さ、凹凸)、重元素の位置 (Zコントラスト)



Cs-TEMによる高分解能構造解析～触媒分野への適用～

3.事例2;Cs-STEM搭載EDS検出器による粉体粒子の元素マッピング

●粉体粒子の高空間分解能な元素分布測定

事例1で組織観察を行った触媒粉体粒子について、STEM-EDS元素マップ測定により高空間分解能な元素分布評価を行うことで、HAADF-STEM像では特定されなかった元素分布から触媒粒子の構造的評価を進められます。

- 試料;事例1にて観察した触媒粉体
- 評価方法;EDS元素マッピング
- 観察結果;

触媒粉体粒子のSTEM-EDS元素マップで赤色で示された粒子は、基材表面に触媒粉体を担持させるためのウォッシュコート層に対応するアルミナ粒子と考えられます。

一方、アルミナ粒子の周囲に分布する緑色の粒子は、酸素貯蔵機能を有し、触媒活性の安定化に寄与することが知られているセリウム酸化物粒子に対応していると推察されます。

さらに、アルミナ粒子およびセリウム酸化物粒子の双方において、全体的に青色粒子が重なって分布していることから、極微細なプラチナ粒子がこれらの酸化物粒子に対して広く分散する形で担持されていることが示唆されました。

このようなPtの分散状態は、触媒活性に直接影響を与える重要な要素であり、有用な知見となります。

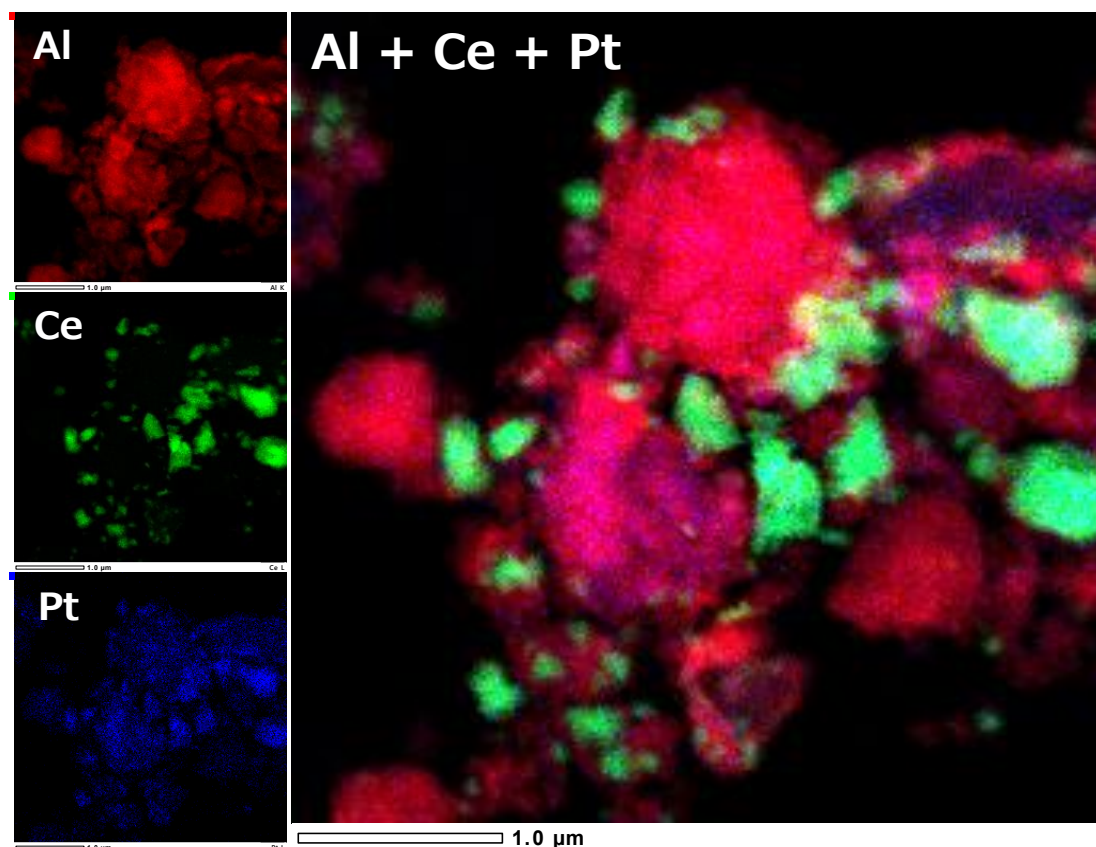


図2 触媒粉体より取得したSTEM-EDS元素マップ



Cs-TEMによる高分解能構造解析～触媒分野への適用～

4. 事例3;Cs-TEMによる触媒粒子の原子スケール構造解析・評価

●粉体粒子の結晶構造解析・成分同定

Cs-STEMを用いて試料の微細構造や組織、構成元素分布を原子スケールで明らかにし、品質や劣化・不具合要因の解明に資する情報を取得することができます。特に、従来の分析手法では把握が困難なナノメートル～原子レベルの構造・組成評価を可能とし、研究開発およびトラブル解析への活用が期待できます。

事例2で触媒粒子上に存在が示唆されたPt粒子の所在とその形態について、HAADF-STEM像観察+FFTスペクトル解析+EDS分析の一連評価により、詳細を明らかにします。

■ 試料;事例1にて観察した触媒粉体

■ 評価方法;Cs-TEMによるHAADF-STEM像観察+FFTスペクトル解析+EDS分析

1)HAADF-STEM像観察	原子分解能の高分解能観察、HAADF-STEMの原子番号依存のZコントラストを用いて、重元素を強調した構造観察
2)FFT(高速フーリエ変換)解析	高分解能像にFFT解析を適用することで、結晶構造、格子間隔、方位情報などを定量的に評価
3)EDS分析	観察されたナノ粒子に対してEDS分析を行い、組成情報を取得
4)複合解析による総合評価	HAADF-STEM像、FFT解析、EDS分析を組み合わせ、微細組織の形態・結晶構造・元素分布を多角的に評価

■ 観察結果;

下図に、Al酸化物上に担持された微細粒子のHAADF-STEM像を示します。

HAADF-STEM像において、Al酸化物と比較して顕著に高輝度を示す粒子は、事例2で触媒粉体粒子全体にみられたPt粒子であることが示唆されます。中央に観察される粒子の周期構造はFFTスペクトルを解析した結果、粒子はPtであることが確認されました。さらに、EDS分析においてRhのピークも検出されたことから、本粒子はPt-Rh固溶体を形成していることが示唆されました。

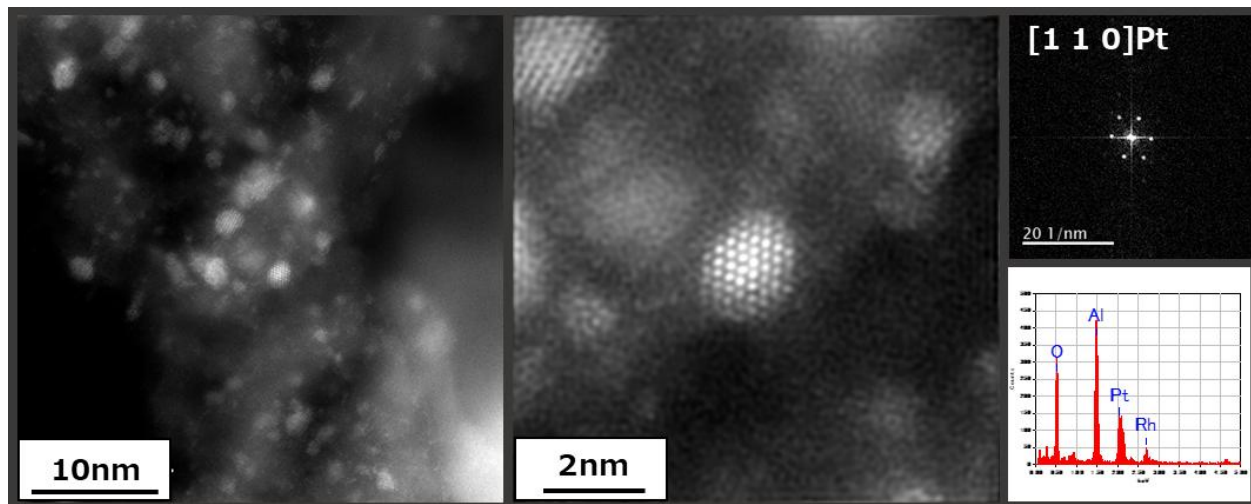


図3 HAADF-STEM像および中央粒子より取得したFFTスペクトルとそのEDS分析結果

