

## 貴金属担持触媒の3D 元素マップ

広島県立総合技術研究所 田辺 栄司  
東北大学先端電子顕微鏡センター 西嶋 雅彦

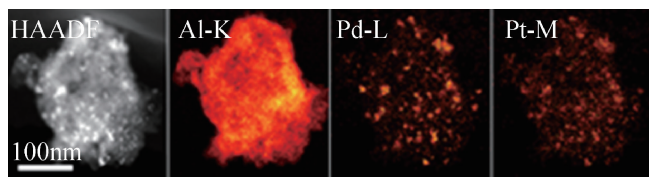


Fig. 1 Pd·Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の HAADF 像と STEM-EDS 元素マップ, 連続傾斜像の1枚(収束角25.1 mrad, 傾斜角+20°).

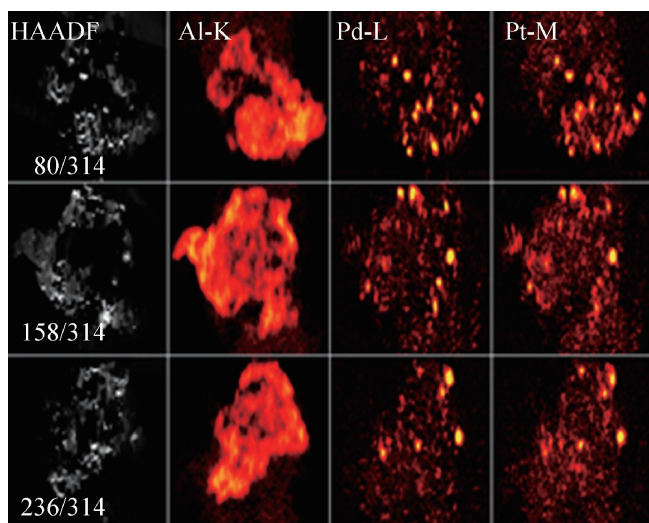


Fig. 2 HAADF 像と STEM-EDS 元素マップトモグラフィーの断層像, HAADF 像左下の数字は全314 Slice 中の断層像を切り出した位置を示す(Fig. 3 の高さ方向に相当).

排ガスの浄化, 燃料電池や化学工業プロセス等で使用されている担持触媒は, アルミナ, シルコニア等の酸化物や炭素系担体上に Rh, Pd, Pt 等の貴金属ナノ粒子を担持した構造で, 担持貴金属のサイズや分布が触媒機能や耐久性に大きく影響している. 複数相の担持金属・担体からなる触媒の解析には, 従来から2次元の STEM-EDS 元素マップが使用されてきた. 近年, 大面積・複数(2又は4台)のシリコンドリフト検出器(SDD)の搭載によって STEM-EDS 元素マップの試料傾斜方向・角度の制約がなくなるとともに検出感度が増大し, ISER 法<sup>(1)(2)</sup>によってトモグラフィーに必要な連続傾斜像の枚数も大幅に削減されたことから, 合計数時間の露光で3次元の元素マップの撮影が可能になった.

Pd と Pt をアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に担持した排ガス浄化触媒の HAADF 像と STEM-EDS 元素マップを Fig. 1 に示す. 試料傾斜角-50°~+60°, 10°間隔, 各1,000~1,500秒の露光

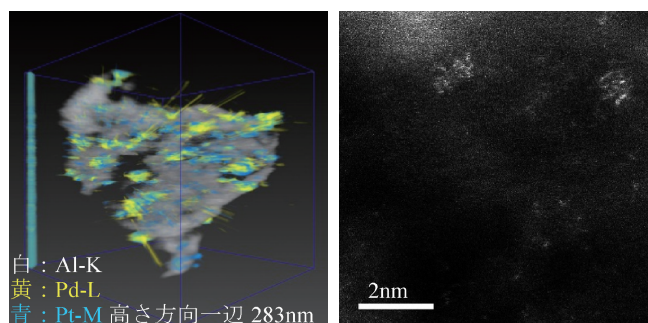


Fig. 3 STEM-EDS 元素マップトモグラフィーの VR 像.

Fig. 5 高分解能 HAADF 像.

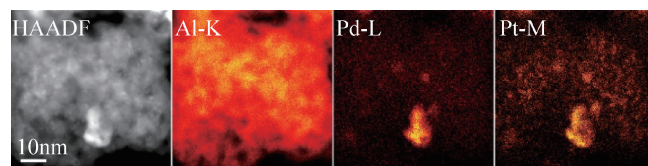


Fig. 4 HAADF 像と STEM-EDS 元素マップ.

時間で連続傾斜像を撮影し, まず回転中心の導出が容易な HAADF 像に対して ISER 法1,000ループの3次元再構成計算を行った. それを各元素マップに適用し, Fig. 2 の断層像(Slice)とそれを半透明立体的に表現した Fig. 3 の VR (Volume Rendering) 像を得た.

断層像では Pd と Pt が一致しているように見えるが, より高倍の2次元の元素マップ Fig. 4 では, Pd と Pt の分布が異なる粒子も確認された. Fig. 4 等と Fig. 2 の比較から, 3次元の空間分解能は10 nm 程度と推定される. また, 蛍光・吸収の効果は考慮しない ROI マップを使用したため, 真の分布を反映していない可能性がある. 一方, Fig. 5 の高分解能 HAADF 像には単原子又は原子十数個のサイズの輝点が見られ, より高分解能での触媒解析の必要性が示唆された.

本研究は, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(東北大学微細構造解析プラットフォーム)の支援を受けて実施されました.

### 文 献

- (1) 波多 聡, 光原昌寿, 中島英治, 池田賢一, 佐藤和久, 村山光宏, 工藤博幸, 宮崎伸介, 古河弘光: 日本結晶学会誌, **57** (2015), 276-284.
- (2) H. Kudo: Microscopy, **63**, suppl\_1, (2014), i15-i15.  
(2018年8月17日受理)[doi:10.2320/materia.57.617]

STEM-EDS Tomography of Supported Noble Metal Catalysts; Eishi Tanabe and Masahiko Nishijima  
Keywords: STEM-EDS(scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy), tomography, catalyst  
TEM specimen preparation: dispersion  
TEM-utilized: FEI Titan G<sup>2</sup> 60-300 Probe Corrector (300 kV) with Super X EDS Detector (30 mm<sup>2</sup>×4, 0.7Sr)  
3D reconstruction software utilized: SYSTEM IN FRONTIER INC. TEMography COMPOSER, VISUALIZER-kai