

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656414

研究課題名(和文)原子分解能3次元電子線トモグラフィ法の確立

研究課題名(英文)Establishment of atomically resolved electron tomography

研究代表者

金子 賢治 (Kaneko, Kenji)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30336002

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：走査型透過型電子顕微鏡とエネルギーフィルタリング透過型電子顕微鏡を用いた電子線トモグラフィ法により、高空間分解能でゾルゲル法を用いて作製したTiO<sub>2</sub>-SBA-15-Au中の金ナノ粒子の分散状態を高空間分解能で解明した。特にTiO<sub>2</sub>を添加することでメソポーラスシリカ中にAuナノ粒子を効率よく導入できることを示した。更には、Auナノ粒子のサイズ分布を明らかにし、高分解能STEM観察やエネルギーフィルタリング観察からTiO<sub>2</sub>微粒子上に金ナノ粒子が担持されていることを示した。

研究成果の概要(英文)：TiO<sub>2</sub>-SBA-15 and TiO<sub>2</sub>-SBA-15-AuNP nanocomposites were synthesized by sol-gel method and microstructural characterizations of them were carried out by combination of scanning transmission electron microscopy and computed tomography. It has been proposed that there would be some correlation between the location of Au nanoparticles and TiO<sub>2</sub>, due to the strong interaction between the AuNPs and TiO<sub>2</sub>. The location of TiO<sub>2</sub> and Au were clearly visualized in three-dimension by the combination of energy-filtering TEM and computed tomography revealed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：透過型電子顕微鏡 電子線トモグラフィ法

### 1. 研究開始当初の背景

一般に試料内部の情報をサブナノスケールの空間分解能で得るためには、透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による微構造解析が用いられている。材料本来のマクロ特性が立体的に扱われているにも関わらず、TEM や STEM を用いて得られる原子分解能の情報の多くは、装置の構造上、二次元の透過像や投影像であることから、原子オーダーの空間分解能で立体的な情報を得る手法の確立が望まれていた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、結晶性を有するナノ構造体の原子配列を三次元的に可視化するものである。具体的には TEM や STEM を用い、立方晶であれば幾つかの低指数帯の方位、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$  や  $\langle 111 \rangle$ 、から原子分解能で二次元像を得、それらの像から原子位置を特定し、立体的に可視化することが目的である。

### 3. 研究の方法

試料厚みと原子分解能の像コントラストが線形に比例する厚みが必須であることから、粒径を約 10 nm 未満に抑える必要がある。このため、観察対象としてメソポーラスシリカに担持した金ナノ粒子や、カーボンマイクログリッドに担持したセリアナノ粒子を選択した。

それぞれの低指数帯の方位から、高空間分解能で厚み方向の情報を含む二次元像を原子番号コントラスト法やエネルギーフィルター法を用いて取得した。装置は収差補正装置を装着している日本電子社製の ARM-200F や FEI 社製の TITAN 80 - 300 である。各方位から得られた「厚み」に敏感な像コントラストから、高空間分解能で立体的な原子モデルの再構築を試みた。

また、エネルギーフィルタリング透過型電子顕微鏡と連続傾斜を要する電子線トモグラフィ法を適用し、組成情報を反映した三次元ナノ再構築像を得ることも試みた。

### 4. 研究成果

#### 4.1 金ナノ粒子の場合

従来、触媒作用の向上を目的として金ナノ粒子を酸化物に担持する場合、合成の熱処理過程や触媒反応中に金ナノ粒子が移動、合体し肥大化することが知られている。この肥大化現象はゼオライトに代表されるメソポーラスシリカ等を用いる等により、回避することは可能である。しかし、完全に肥大化を避けることは不可能であり、肥大化に伴い触媒作用が低下してしまうため、金ナノ粒子の移動や拡散を遮る手段が望まれていた。

そこでゾルゲル法を用いてメソポーラスシリカ (SBA-15) 中に金ナノ粒子の移動を防ぐアンカーポイントとしての効果を期待してアナターゼ型チタニアナノ粒子を埋め込み、金ナノ粒子-チタニアナノ粒子-メソポ

ーラスシリカからなるナノ複合材料の合成を行った。金の前駆体には  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を用い、0.1 M NaOH を滴下し、pH を 6.5-7 に調整した後、析出沈殿法を用い  $\text{TiO}_2$ -SBA-15 の細孔内への Au ナノ粒子を担持した。

メソポーラスシリカの細孔内部に存在する約 3.0~5.0nm 径の金ナノ粒子とチタニアナノ粒子について STEM 及び TEM 原子分解能の二次元観察を行った。その結果、多くの金ナノ粒子が酸化チタニウム微結晶に接するように担持されていることが判明した。このことは、金ナノ粒子の酸化チタニウム微結晶への優先的吸着を示唆していた。

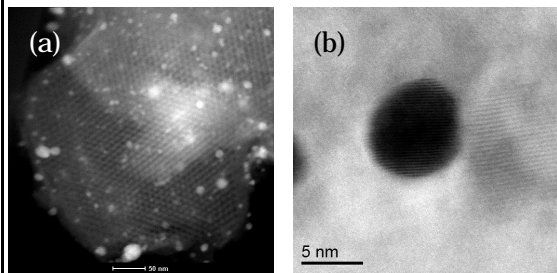


図 1 (a) メソポーラスシリカの細孔中のチタニアナノ粒子に吸着している金ナノ粒子 (~5 nm) (金) の様子。図 1 (b) 中央部に金ナノ粒子が、その右側にチタニアナノ粒子が存在している。

更に、エネルギーフィルタリング透過型電子顕微鏡と電子線トモグラフィ法を適用し、組成情報を反映した三次元ナノ情報を得、金ナノ粒子とチタニアナノ粒子の相関を解明することに成功した (図 2)。その結果、チタニアナノ粒子がメソポーラスシリカ中においてほぼランダムに存在していること、また細孔内で金ナノ粒子がチタニアナノ粒子に接して存在していることが判明した。

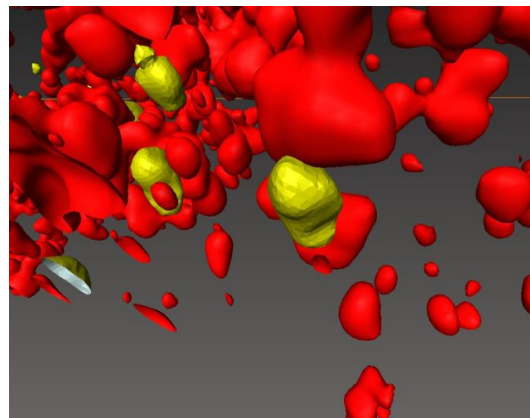


図 2 メソポーラスシリカ中のチタニアナノ粒子 (赤) に吸着している金ナノ粒子 (~5 nm) (金) の様子。

これらの成果は国際会議で発表 (EMSI2013、FEMMS2013、IUMRS-ICA2013)、また発表する予定 (IUMRS-ICA2014) である。

#### 4.2 セリアナノ粒子の場合

既に判明している結晶構造情報を元に、ナノ構造体中の原子位置情報を立体的にモデル化することが可能であると考え、形状から厚み方向等の原子数を外挿することにより、セリアナノ粒子の原子分解能三次元体を疑似的にはあるが再構築した。

<100>から観察した高分解能原子番号コントラスト像から、ほぼ立方体(Ceの原子数は縦29個、横28個)であることがわかる。また、画像の中心部と比べると四隅においてコントラストが減少していることが判明した(図3(a))。この減少は直接的に奥行き方向への原子数の減少に比例することから、電子線トモグラフィ法を用いて既に判明していた形状を参考に、原子配列モデルを構築した(図3(b)、未発表)。

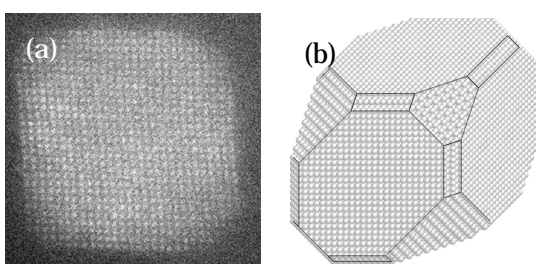


図3 走査型透過電子顕微鏡を用いて得られた高分解能原子番号コントラスト像(a)から外挿した原子配列モデル(b)。

#### 4.3 結論

本研究を通して、以下の条件を満たす試料や装置であれば原子分解能の三次元情報を得られることが判明した。

- 1) 容易に低指数帯からの観察が可能であること。立方晶など単純な既知の構造を有する単結晶材料。
- 2) 照射損傷が少なく、観察中に原子の拡散・移動が起らない試料。
- 3) 像強度が試料厚み方向の原子数に一原子オーダーで敏感。
- 4) 原子番号が大きく、試料を担持しているカーボングリッドからの寄与分を無視できる試料。
- 5) 収差補正装置を装着したTEMやSTEM。
- 6) 精密な回転や傾斜、かつ高傾斜が可能な試料ホルダー。
- 7) 深さ/厚み方向の分解能、特に単一原子の検出能、若しくは一原子に対する感度を備えている検出器。

また、エネルギーフィルター電子顕微鏡法や原子番号コントラスト法を高倍率で電子線トモグラフィ法と組み合わせることにより、ナノ粒子の形態だけでなく、それぞれのナノ粒子の分散・分布状態を立体的に可視化することに成功した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

T. Gondo, K. Kaneko, T. Nishiyama, K. Yamada, Zineb Saghi, Jonathan S. Barnard, Paul A. Midgley, “Microstructural Analysis of Au/TiO<sub>2</sub>-SBA-15 Nanocomposite”, Microscopy and Microanalysis, Accepted.

[学会発表](計8件)

T. Gondo, K. Kaneko, T. Nishiyama, K. Yamada, Zineb Saghi, Jonathan S. Barnard, Paul A. Midgley, “Microstructural Analysis of Au/TiO<sub>2</sub>-SBA-15 Nanocomposite”, Frontiers of Electron Microscopy for Materials Science, FEMMS 2013, Mantra Lorne, Victoria, Australia, September 8-15, 2013)

K. Kaneko, “Three-Dimensional Electron Tomography for Materials Science and Engineering”, International Conference on Electron Microscopy and XXXIV Annual Meeting of the Electron Microscope Society of India (ICEM-EMSI, Kolkata, India, July 3-5, 2013)

K. Kaneko, “Three-Dimensional Electron Tomography for Materials Science and Engineering”, The 14th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2013, IISc Bangalore, India, December 16-20, 2013)

T. Gondo, T. Nishiyama, K. Yamada, K. Kaneko, “Three-dimensional observation of Au/TiO<sub>2</sub>-mesoporous Silica”, The 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2012, Toyohashi, Japan, November 5-8, 2012)

権堂貴志, 西山武志, 山田和広, 金子賢治 “Au/TiO<sub>2</sub>-SBA-15の作製と細孔構造解析”第54回日本顕微鏡学会九州支部総会・学術講演会(豊泉荘(公立学校共済組合保養所)・大分, 2012年11月10日)

権堂貴志, 西山武志, 山田和広, 金子賢治 “TiO<sub>2</sub>添加メソポーラスシリカの作製と細孔構造解析”日本金属学会2012年秋期講演大会(第151回)(愛媛大学城北キャンパス・愛媛, 2012年9月17日-2012年9月19日)

権堂貴志, 金子賢治, 伊田進太郎, 石原達己 “SBA-15細孔構造へのTiO<sub>2</sub>添加量が及ぼす影響”日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部大会(北九州市国際会議場・福岡, 2012年6月9日)。

権堂貴志, 西山武志, 山田和広, 金子賢治  
“TiO<sub>2</sub>-SBA-15 細孔へのナノ粒子形成と微構造解析”日本金属学会 2012 年春期講演大会  
(第 152 回)(東京理科大学・東京, 2013 年 3  
月 27 日-2013 年 3 月 29 日) .

〔図書〕(計 1 件)

K. Kaneko, Y. Sakka and Y. Ishikawa, “TEM Characterization of Nanocomposite Materials” in a book series, Transmission Electron Microscopy Characterization of Nanomaterials, edited by Challa S.S.R. Kumar, Springer

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K001442/research.html>

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者 金子賢治

( Kenji Kaneko )

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号 : 30336002