

収差補正 TEM によるゼオライトカウンターカチオンの直接観察

非営利・一般財団法人 ファインセラミックスセンター 吉田 要
京都大学化学研究所 倉田 博基



(左から) 一般財団法人 ファインセラミックスセンター 吉田 要, 京都大学化学研究所 倉田 博基



1. はじめに

収差補正電子顕微鏡を用い、これまで困難であったゼオライト内のカウンターカチオンの直接観察を行った。高分解能観察からは回折法では得ることが困難な非周期構造に関する情報を得ることができ、本技術は触媒、有害元素の捕集、分子ふるいなどといったゼオライトの様々な応用において重要な知見を与えるものと期待される。ここでは特にセシウムカチオンの吸着サイトについて解析を行った成果 [1][2] をご紹介する。



2. ゼオライトとは

ゼオライトは天然鉱石や合成物として得られるアルミノシリケートの一種であり、結晶内に規則的なナノ細孔を有している。またゼオライト内の規則的な細孔はシリカを基本とした共有結合によって構築されるが、シリコン骨格の一部は価数の低いアルミに置き換えることで骨格内に陰イオン性部位を形成している。そのため骨格内に形成された陰イオン性部位の電荷を補償する形で細孔内にはカウンターカチオンを含むこととなり、カチオン交換能を有する。こうしたイオン交換能によってゼオライトは機能性元素などを粒内に容易に保持させることが

可能となり、それにより自動車触媒などへの展開もなされている。



3. 高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 観察法

3.1 ゼオライト観察と電子線損傷

電子顕微鏡は光速近くまで加速された非常に波長の短い電子線を光源として利用するため、原子スケール観察において回折限界による制約を受けない。一方で波長が非常に短い X 線なども可視光に代わる光源としてその利用が古くから試みられているが、それらを集光可能なレンズの形成が容易ではないため、顕微鏡法として利用は限定されてしまっている。つまり電子顕微鏡法は原子スケールで構造観察を行えるほぼ唯一の手法ともいえる。しかしその反面、電子顕微鏡を用いる際には試料が電子線との強い相互作用によって大なり小なり損傷を受けているということには留意する必要がある。金属材料などでは電子線損傷が問題になることは稀であるが、多孔性の共有結合結晶であるゼオライトは電子線への耐性が非常に低く電子線損傷が常に問題となる [3]。例えば高倍率な観察ほど試料にはより高密度な電子線が照射されるため、観察可能な最大倍率は試料の耐性によって自ずと決定される。電子線損傷のメカニズムは非常に複雑である

ために加速電圧や試料温度などの観察条件に応じて複雑に変化するが、電子線損傷を抑える上で最も肝要なことは試料に注入される電子線の総量をとにかく抑えることである。像取得にかかる部分の電子線量は高感度な記録媒体によりある程度減らす事も可能であり、場合によっては適正露光以下で撮影した像に適宜画像処理を加えるといったことも行う。しかし現実問題として視野探し・試料傾斜合わせ・フォーカス合わせなどといった段階での電子線照射は無視できないことから、観察の可否は装置の性能以上にオペレーターの手際にも大きく影響を受ける。

3.2 収差補正電子顕微鏡 (AC-HRTEM)

3.2.1 HRTEM 法の原理

ここではまず基本的な HRTEM 法の原理を示すが、単純化のために試料を弱位相物体として取り扱う。弱位相物体近似とは電子線が試料を通過する際に電子波の振幅は変化せず原子カラムのポテンシャルによって位相のみが僅かに変化するというものであり、非常に試料が薄い場合でのみ成り立つ。このような僅かに受ける位相変化によって試料出射面では透過波と $\pi/2$ の位相差をもつ散乱波とが生じる。このようにして試料から出射する透過波と散乱波はレンズの集光作用によって像面で収束されるが、理想光学系（無収差）では結像される電子線の干渉パターン（像）は倍率を無視すれば出射電子波動関数がほぼそのまま再現され、振幅一定で位置によって位相が異なる干渉パターン（像）が形成される。しかし電子検出器で検出されるのは強度（振幅の二乗）分布のみであることから、結局は何も観察されないということになる。これに対して位相変化を像コントラストとして捉えるためにレンズ収差を仮想的な位相板として利用する方法を考えたのが Scherzer である [4]。まずレンズによる位相変化量 χ は空間周波数 u の関数で表され、寄与が小さ

い高次の収差を無視すればデフォーカス量 Δf と球面収差 C_3 により (1) 式のように記述される。

$$\chi(u) = \pi \Delta f \lambda u^2 + \frac{\pi}{2} C_3 \lambda^3 u^4 \quad (1)$$

ここで Δf はアンダーフォーカス側を負の値としている。これを被関数とした \sin 関数は位相コントラスト伝達関数 (PCTF) と呼ばれ、位相コントラストのつき方を表す関数として便利である。

$$\text{PCTF}(u) = \sin\left(\pi \Delta f \lambda u^2 + \frac{\pi}{2} C_3 \lambda^3 u^4\right) \quad (2)$$

理想的な位相板の条件とは散乱波のみに $+\pi/2$ (同位相側) もしくは $-\pi/2$ (逆位相側) の位相を付加するものであり、Scherzer は任意の球面収差に対してできる限り広い周波数域でこのような位相変調をあたえるようなデフォーカス設定 Δf_{Sch} を考案し、式 (3) の様に示した。

$$\Delta f_{\text{Sch}} = \begin{cases} -\sqrt{\frac{4}{3}|C_3|}\lambda & (C_3 > 0) \\ \sqrt{\frac{4}{3}|C_3|}\lambda & (C_3 < 0) \end{cases} \quad (3)$$

ただしここでは新たに負の C_3 へも適用を拡張している。図 1 には例として典型的な 200kV TEM ($C_3=+0.5\text{mm}$) の Scherzer 条件での PCTF を示した。

この光学条件では空間周波数 $\sim 5\text{nm}^{-1}$ まではほぼ理想的な位相板と働くが、それ以上では位相コントラストが大きく振動してしまっていることがわかる。そのため $\sim 5\text{nm}^{-1}$ 以上の成分は結像に寄与しないように対物絞りでカットされ、空間分解能が 0.2nm に制限されるということになる。球面収差係数はレンズ設計によりある程度小さくすることは可能であったが、構造上の制約により 200kV の場合でサブミリメートル程度が実質上の限界となっていた。

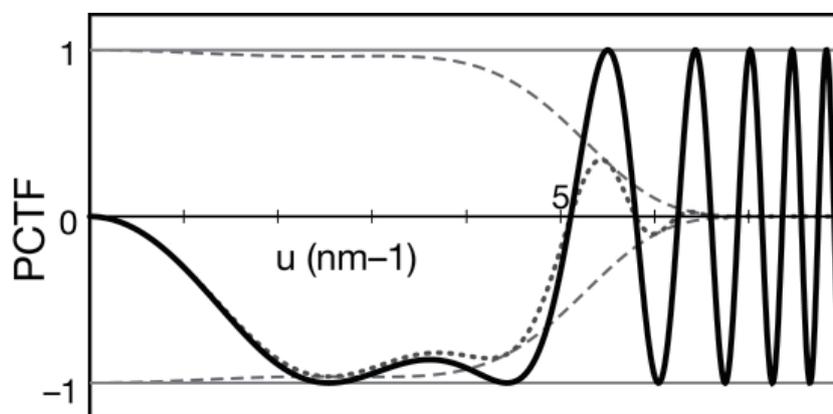


図1 200kV TEM ($C_3=+0.5\text{mm}$, $\Delta f=-41\text{nm}$) の PCTF (実線: PCTF, 破線: 包絡関数, 点線: 減衰を含めた PCTF)

3.2.2 最適球面収差の設定

近年球面収差補正技術が確立したことにより、それまではほぼ頭打ちとなっていた電子顕微鏡の空間分解能は飛躍的に向上した [5]。球面収差補正装置とは非軸対称の多極子レンズを組み合わせた磁場レンズであり、それにより形成される負の球面収差によって対物レンズの正の球面収差を打消すというものである。図2には収差補正の原理を幾何光学的模式図として示した。

収差補正装置を用いることによって球面収差をゼロにすることも可能であるが、HRTEM法における位相コントラスト形成には収差による位相変調を利用することが避けられない。そのためAC-HRTEM法ではデフォーカスとともに球面収差係数も可変可能なパラメータの一つとし

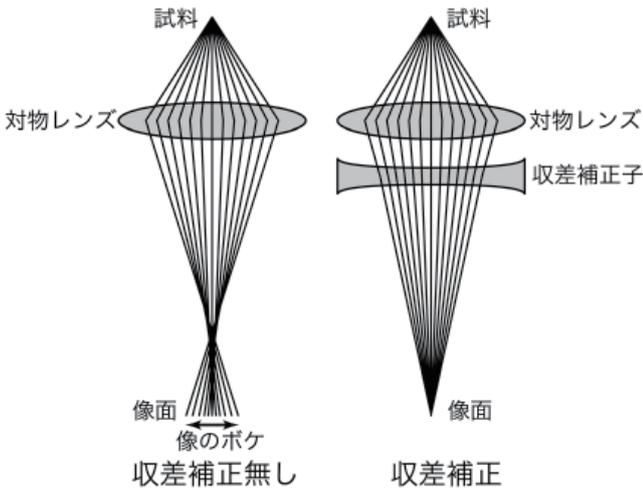


図2 球面収差補正の原理

て最適化が必要となる。それに対してLentzenらは情報限界 g_{\max} を基準とした球面収差の最適設定を提案した [6]。情報限界とはHRTEM像形成において可干渉性を示す最大空間周波数である。Lentzenはこのような情報限界までの周波数に対しての位相変調と最小錯乱円を両立させる球面収差の設定を最適収差 $C_{3,\text{opt}}$ とした。以下この観察条件をLentzen's C_3 モードとよぶこととし、情報限界と電子線波長 λ から求められる $C_{3,\text{opt}}$ を (4) 式に示した。

$$C_{3,\text{opt}} = \pm \frac{64}{27} \frac{1}{\lambda^3 g_{\max}^4} \quad (4)$$

Lentzen's C_3 モードにおける最適デフォーカスは求めた $C_{3,\text{opt}}$ に対するSherzerデフォーカスとなり、その条件下では散乱波の非局在化が最小で十分な位相コントラストを得ることができる。

図3にはLentzen's C_3 モードと球面収差ゼロモードにおけるPCTFを示し、表1にはそのときの錯乱円半径をまとめた。

それぞれのモードにおける錯乱円半径は十分に小さく、高角度の散乱波においても像のにじみは問題にならないことがわかる。散乱波のにじみは界面や表面などといった非周期部分で強く影響が現れるので、界面などの精密な構造解析ではどちらのモードとも有効に機能する。しかし一方で小さなデフォーカスを利用するZero C_3 モードでは低周波数領域においてその絶対値が低下していることがPCTFからは見てとることができる。低周波数成分の像コントラストは比較的大きな周期構造をもつゼオライトでは重要であり、空間分解能を低下させることなくゼオライトの十分な像コントラストを得るにはZero C_3 モードではなく、Lentzen's C_3 モードが有効であると考えられる。

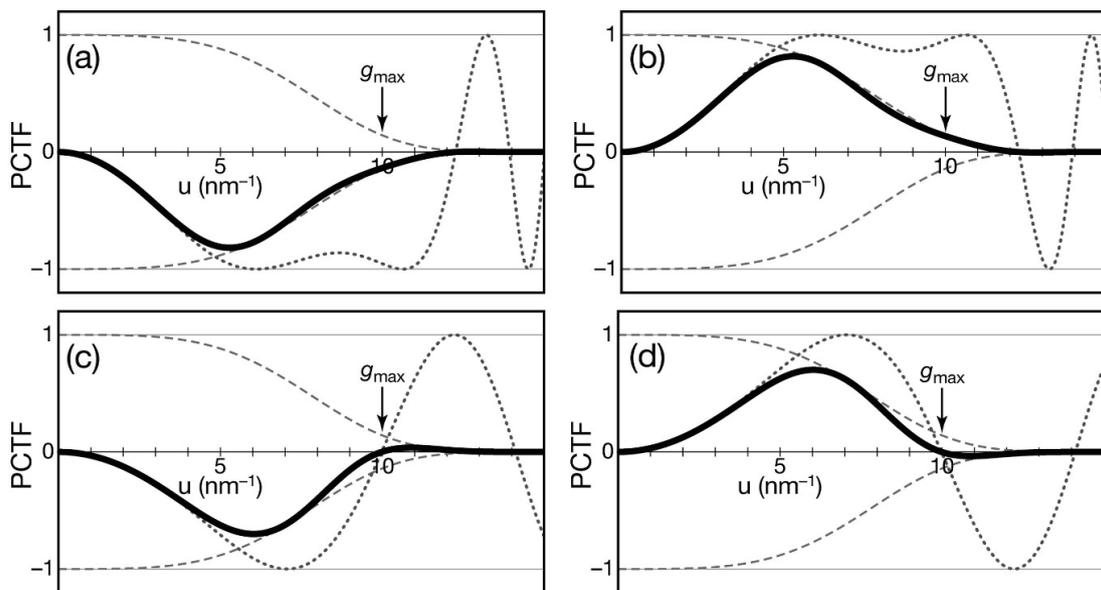


図3 200kV TEM ($g_{\max}=10\text{nm}^{-1}$) のPCTF
 (a) $C_3=+15\ \mu\text{m}$, $\Delta f=-7\text{nm}$, (b) $C_3=-15\ \mu\text{m}$, $\Delta f=+7\text{nm}$, (c) $C_3=0\ \mu\text{m}$, $\Delta f=-4\text{nm}$, (d) $C_3=0\ \mu\text{m}$, $\Delta f=+4\text{nm}$
 (実線: 減衰を含めたPCTF, 破線: 包絡関数, 点線: PCTF)

表1 200kV TEM ($g_{\max}=10\text{nm}^{-1}$) の光学設定と錯乱円半径

	球面収差係数	デフォーカス	錯乱円半径
Lentzen's C ₃	±15 μm	±7.1 nm	0.059 nm
Zero C ₃	0 μm	±4.0 nm	0.10 nm

3.2.3 正球面収差モードと負球面収差モード

収差補正技術を用いた場合、これまでは不可能であった負の球面収差というものも実現可能である。既述したように負の球面収差を用いた場合、正のデフォーカスつまりオーバーフォーカスが最適値となり PCTF の符号は反転する。PCTF が正の値となる場合、像のコントラストは反転し、原子カラム位置が明るいコントラストとして結像される [7][8]。このようなイメージングモードは負球面収差 (NCS) イメージングと呼ばれ、逆に正球面収差とアンダーフォーカスによるイメージングは正球面収差 (PCS) イメージングと呼ぶ。図3で示したようにこれら PCTF を比較すると符号が反転しているのみであることから、単純にコントラストが反転した像が得られるだけのようにも思われる。しかし実際の観察では弱位相物体近似は完全には成り立たず、位相コントラストに加えて振幅コントラストの寄与も考慮する必要がある。透過する電子線の振幅は電子チャネリング効果によって原子カラム位置で増加する。振幅コントラストはどちらのモードにおいても原子カラム位置で明るいコントラストを与えるよう寄与するため、NCS イメージではそれらが重畳した状況では相乗的にコントラストがエンハンスされることとなる。またチャネリングによる振幅の増加は原子カラム位置に局在化しているため、NCS イメージで得られる像コントラストは非常にシャープなものとなる。



4. ゼオライト内カチオンの直接観察

4.1 ゼオライトによる放射性核種の捕集

2011年の震災によって原子力発電所での事故が起きて以降、¹³⁷Csなどの放射性物質による環境汚染が日本における大きな社会問題となっている。特に損傷した炉心冷却のために生じ続けている高濃度汚染水の処理が喫緊の課題ともなっている。現在のところ多孔性セラミックスであるゼオライトが放射性核種の有効な吸着剤として注目され、実際に稼動する循環注水冷却システムの吸着塔において利用されている。しかし高濃度汚染水の大部分はNa⁺が大量に含まれる海水系であることから、高効率な吸着剤としてはより高い元素選択性が求められてい

る。実際ある種のゼオライトでは高いCs吸着選択性を示すことが知られているが、そのメカニズムについては未だ不明な部分も多い。汚染水処理システムを今後長期にわたって継続していくためにはより効率的で高機能な吸着剤の開発が不可欠となっており、そのためにはゼオライト内でのイオン交換・吸着機構の深い理解が重要となる。そこでわれわれはゼオライト内に捕捉されたCsカチオンに注目し、その原子スケール構造解析を試みることにした。

4.2 NaA型ゼオライトによるCs⁺吸着

我々はCs吸着実験を行うにあたり、数ある構造タイプの中から最もシンプルな骨格構造を有するA型ゼオライトをモデル材料として選択した。骨格構造に含まれるアルミナの比率はゼオライトの骨格構造によって異なるが、本研究で用いたA型ゼオライトのSi/Al比は1でありSiとAlの原子数比は同じである。またイオン交換を行う前駆体となるNaAゼオライトはA型ゼオライト内にカウンターカチオンとしてNa⁺を含んだものとなっており、その構造(立方晶, a=2.4555nm)を図4に示した。

シンプルな骨格構造のNaAゼオライトではあるが、それでもNaサイトは3種類存在しており、特にそのうちの2種類が重要と考えられる。ここではまず6員環面内および8員環面内の2種類のサイトをそれぞれNa1およびNa2と呼ぶこととする。Na1の占有率はほぼ1でありユニットセルあたり64個のNaを含むこととなる。それに対してNa2サイトは8員環中心から少しずれた位置での等価な4つのサイトからなるが、占有率はおおよそ1/4であることから、実際には4つのサイトのいずれかにNa⁺が非局在化して存在することとなりユニットセルあたりでは24個分となる。一方でαケージと呼ばれる骨格部分の細孔内部でのNa3サイトも存在するがNa⁺の占有率としては0.066と低いものとなっている。市販NaAゼオライトの粉末を非放射性塩化セシウム水溶液中(7.5mmol/L)、室温で12時間保持することによりイオン交換を行なった。イオン交換後のゼオライトに含まれるカウンターカチオンの組成はエネルギー分散型X線分光器を装備した走査型電子顕微鏡により確認した。その後ゼオライト結晶粉末は瑪瑙乳鉢で粉碎・薄片化し、それをマイクログリッド上に保持することにより透過型電子顕微鏡用試料とした。

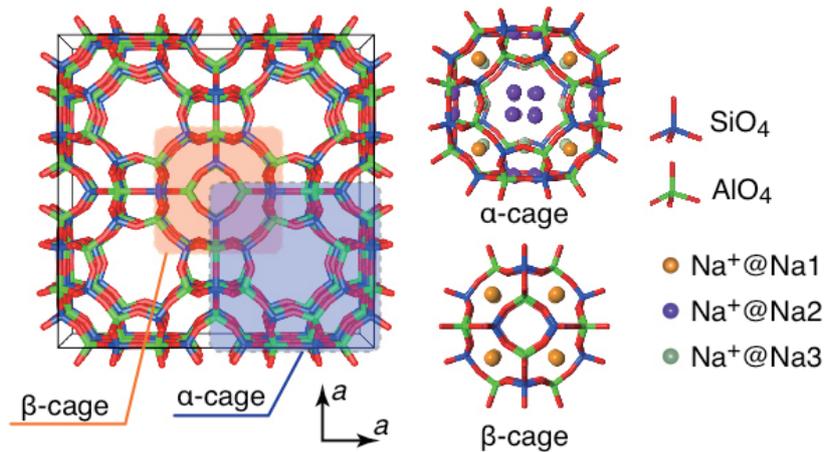


図4 NaA ゼオライトの結晶構造とNa サイト

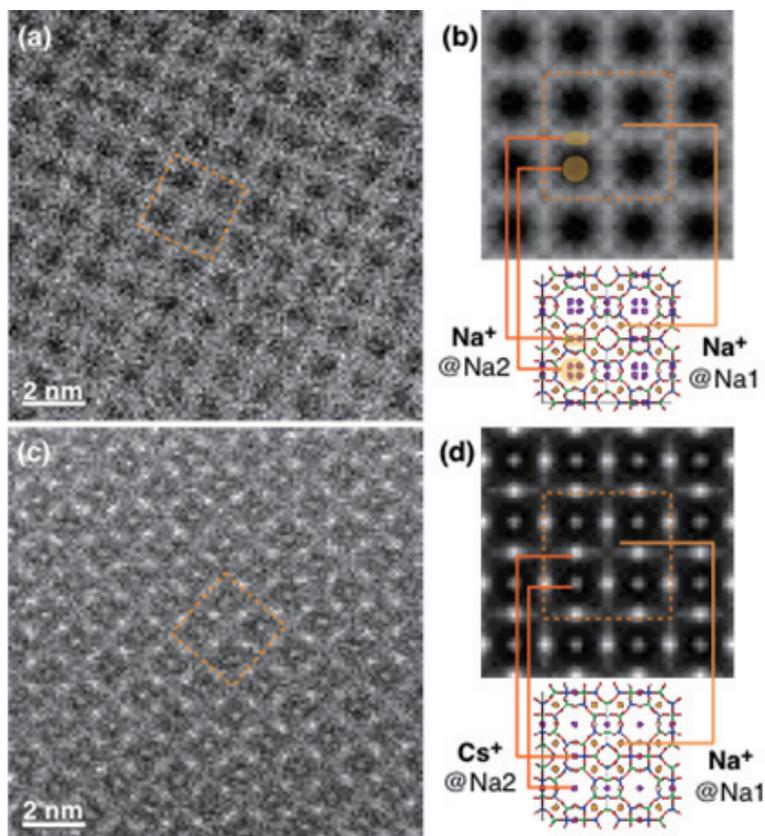


図5 HAADF-STEM 像
(a) NaA 実験像, (b) 画像処理後のNaA 像, (c) Cs 吸着 NaA 実験像, (d) 画像処理後のCs 吸着 NaA 像



5. 観察結果

5.1 高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡 (HAADF-STEM) 観察

EDX-FE-SEM によるCs 吸着量の測定からは、もともと含まれるNa⁺のおよそ30%がCs⁺に交換されていることを確認した。イオン交換において有効に働く吸着サイトを明らかにする目的から、まずNaA およびCs 吸着NaA

ゼオライトのHAADF-STEM 観察を行った。HAADF-STEM 観察ではおおよそ原子番号の2乗に比例したコントラストが得られるため像解釈が容易となる。図5 (a, c) には得られたHAADF-STEM 像の生画像を示している。

ゼオライトは電子線に対する耐性が低く照射電子線量が制限されるため、画像のS/N比は非常に低いものとなっている。しかし適切な画像フィルターを適用することにより、図5 (b, d) に示すような明瞭な像を得ることができた。図5 (d) に示すCs⁺吸着ゼオライトのHAADF-STEM 像では若干低いコントラストで観察される骨格構

造像に加えてコントラストの強いドット像が観察される。これは原子番号の大きい Cs⁺ カラムのコントラストに対応するものであり、Cs⁺ は 3 種類あるサイトのうちの Na2 サイト（8 員環中心）においてイオン交換されていることを示している。またその他 2 種類のサイトでは強いコントラストは生じないことから、それらのサイトでは Na⁺ はイオン交換されず保持されていることがわかる。そこから求められる Na⁺/Cs⁺ 比は 8/3 であり、EDX-FE-SEM の組成分析の結果ともほぼ一致している。

5.2 AC-HRTEM 観察

次に骨格構造と Cs⁺ イオンのより詳細な位置関係を明らかにする目的から、同様な試料において AC-HRTEM 観察を行った。AC-HRTEM 観察の光学条件としては NCS イメージング条件を適用した。本研究における観察の球面収差係数は装置の情報限界を 10nm⁻¹ とした場合の Lentzen の最適値として -15 μm に設定した。図 6 (a, c) には NaA および Cs 吸着 NaA ゼオライトの NCS 像を示した。

HAADF-STEM の場合と同様に生画像の S/N 比は低いものであるが、フィルタリング処理を行うと非常にスムーズな像を得ることができ、ゼオライト骨格の微細構造までもがシャープに結像されていることが確認される。図 6

(d) に示す NCS 像から、Na2 サイトに吸着された Cs⁺ は Na⁺ と比較してより 8 員環の中心に局在化していることがわかる。図 7 には Na2 サイトにおける Cs⁺ の吸着形態を変化させた場合のシミュレーション像を示すが、実像とこれらを比較すると Cs⁺ は 8 員環の中心に完全に局在化していることが確認することができる。

また実際に得られる NCS 像において骨格構造と重なって観察される Cs⁺ のコントラストは大きく欠落し、像シミュレーションとは一致していないことがわかる。その原因については未だ明らかとはなっていないが、熱散漫散乱による出射波の振幅低下が原因であると我々は推測している。NCS イメージングは正の位相コントラストに対して振幅コントラストが付加的に働く条件下での観察法であるが、投影ポテンシャルが非常に高いカラム位置では熱散漫散乱など吸収の効果によって原子カラム直下での振幅が大きく減少し NCS イメージコントラストを低下させているものと推測している。これらのコントラストの定量的な評価には吸収などの効果を取り込んだより精密なシミュレーションとの比較が必要になると考えられる。一方で NaA ゼオライトの 8 員環内で非局在化した Na⁺ の場合では投影ポテンシャルがぼけて非常に低くなるために像コントラストは非常にわずかなものとなり、今回の観察において 8 員環内の Na⁺ を直接的に像としてと

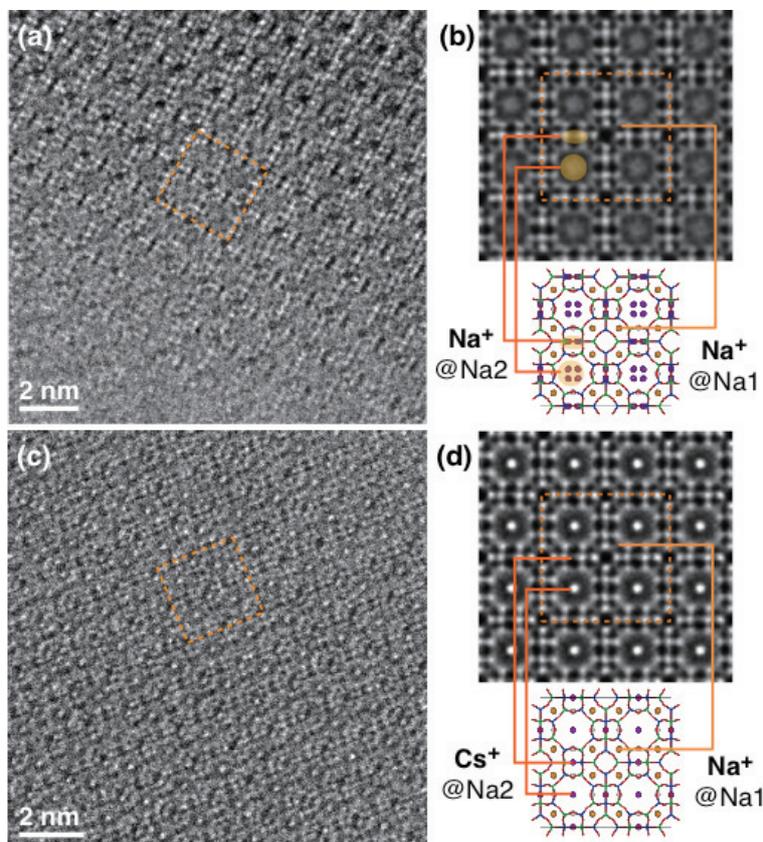


図 6 AC-HRTEM 像
(a) NaA 実験像, (b) 画像処理後の NaA 像, (c) Cs 吸着 NaA 実験像, (d) 画像処理後の Cs 吸着 NaA 像

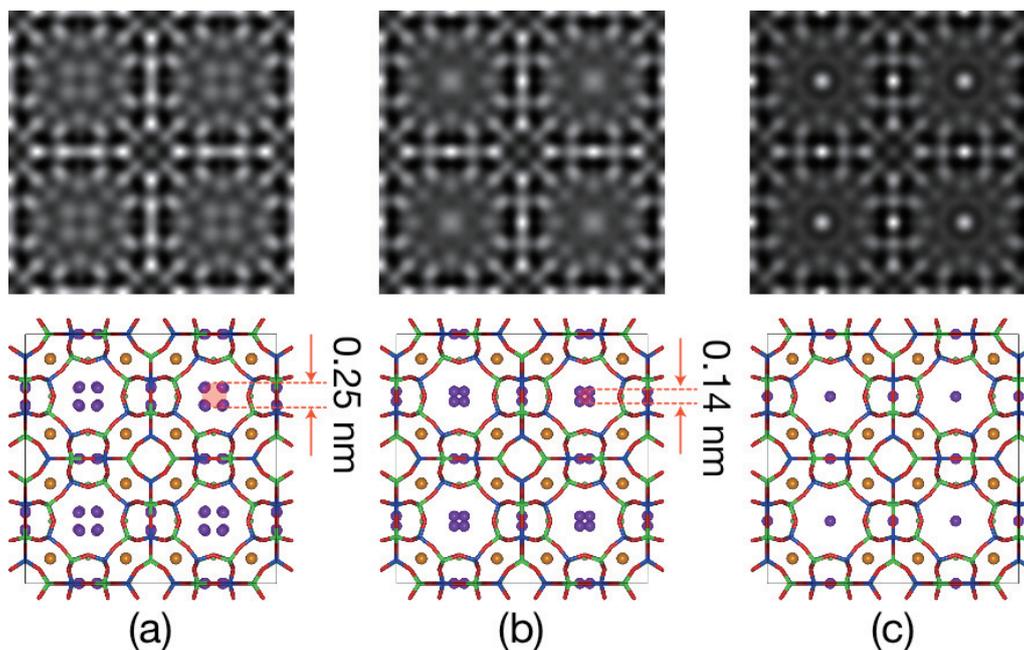


図7 Na-2 サイトで Cs 交換吸着した NaA ゼオライトの HRTEM 像シミュレーション。
 (a) 直径 0.25nm の範囲に非局在化したモデル, (b) 直径 0.14nm の範囲に非局在化したモデル, (c) 8 員環の中心に局在化下モデル

らえることが困難であった。

観察および像シミュレーションによる解析の結果、ゼオライト観察の高分解能化に AC-HRTEM 法 (NCS イメージモード) はゼオライト骨格のみならずカウンターカチオンの直接観察にも非常に有効であることが確認された。しかし一方で収差補正によりゼオライト観察像における位相コントラストは大きく低下しているため、微細構造を明瞭に可視化するためには画像処理が必須となってしまっている。そのため画像処理を必要としないより確かな像を取得することが今後の課題であろうと考えられ、そのような問題を解決するアプローチとしては像記録の高感度化と高コントラスト結像法の開発が有効である。高感度な記録媒体の開発という点では、電子を直接カウントすることが可能な CMOS 検出器なども近年市販化されていることから、今後更なるゼオライト観察の高度化が大きく期待されている。

また本稿では詳細についてはふれなかったが収差補正技術が確立して以降、HRTEM 法以上に走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 法が電子顕微鏡技術として大きく進展を果たしてきている。その理由としては非干渉性結像モードでの像解釈の容易さや分光装置などの相性の良さが挙げられ、そういった特徴からゼオライトにおいても有効な観察手法の一つとなり得る。しかし STEM 観察では収束された強烈な電子プローブが試料上を走査されるため、耐性が低いサンプルでは不利もしくは全く観察ができないといった場合も出てくる。つまり STEM 観察では電子線損傷によって対象試料が大きく限定されてしまう点を考慮すると、ゼオライト構造解析においては HRTEM

法の更なる発展が今後も重要となってくる。ただし両手法には電子線損傷以外でも多くの長所・短所があるため、試料の耐性によっては観察手法を目的に対してうまく合わせていくことが必要とされる。



6. 謝辞

本研究における Cs 吸着ゼオライトは大阪府立大学の中平敦教授よりご提供いただきました。本研究におきまして東京大学大学院の幾原雄一教授に有益なご助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。また本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (微細構造解析) の支援により京都大学で実施されました。



7. 参考文献

- [1] Yoshida, Kaname, Toyoura, Kazuaki, Matsunaga, Katsuyuki, Nakahira, Atsushi, Kurata, Hiroki, Ikuhara, Yumi H. and Sasaki, Yukichi, *Scientific Reports* **3**, 2457 (2013)
- [2] 吉田, 要, 豊浦, 和明, 松永, 克志, 倉田, 博基, 中平, 敦, 幾原, 裕美, 佐々木, 優吉, *顕微鏡* **49**, 138-141 (2014)
- [3] Yoshida, Kaname and Sasaki, Yukichi, *Microscopy* **62**, 369-375 (2013)

- [4] Scherzer, O., *Journal of Applied Physics* **20**, 20-29 (1949)
- [5] Rose, H., *Ultramicroscopy* **56**, 11-25 (1994)
- [6] Lentzen, M., Jahnen, B., Jia, C. L., Thust, A., Tillmann, K. and Urban, K., *Ultramicroscopy* **92**, 233-242 (2002)
- [7] Jia, C. L., Lentzen, M. and Urban, K., *Science* **299**, 870-873 (2003)
- [8] Yoshida, Kaname, Sasaki, Yukichi and Kurata, Hiroki, *AIP Advances* **3**, 042113 (2013)
- (非営利・一般財団法人 ファインセラミックスセンター
吉田 要)



Nanotechnology
Platform
KYOTO UNIVERSITY

【お問い合わせ】

微細構造解析プラットフォーム

京都大学

☎ 0774-38-3051

E-mail nanoplat@eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp

ホームページ

<http://tem.nanoplat.cpier.kyoto-u.ac.jp/>