

透過電子顕微鏡 (TEM) 観察による 連晶ゼオライトの構造解析

中 村 和 人*¹
菊 地 さより*¹

The Structural Analysis of the Intergrowth Zeolite by Transmission Electron Microscopy

Kazuto NAKAMURA
Sayori KIKUCHI

The transmission electron microscope (TEM) is capable of high-resolution observation, allowing it to analyze of the crystal structure of ceramics.

In newly synthesized AFX/CHA intergrowth zeolites, direct evidence that intergrowth structures exist had yet to be obtained, because zeolites are electron-beam-sensitive material by electron dose. Therefore, we attempted to observe intergrowth structures by investigating sample preparation methods and low-dose TEM methods.

As a result, we were able to observe structures of alternately stacked AFX/CHA using the FE-TEM equipped with the high sensitive camera, and confirm the presence of AFX/CHA intergrowth zeolites.

1. はじめに

透過電子顕微鏡 (TEM) は、高電圧で加速された電子線を試料に透過させ、蛍光板や CCD カメラ上に拡大像を投影することで、 μm オーダーから原子レベルまでの極微小領域を観察することができる装置である。TEM 観察は、セラミックス材料の結晶構造解析¹⁾、薄膜の構造解析²⁾、樹脂材料の相分離構造解析などに応用されてきた。

TEM では、電子線が透過する厚さ (100nm 程度) に試料を薄片化した後に観察を行う。そのため、試料形態や観察目的に合わせて①試料加工条件、②観察条件を検討する必要がある。

今回観察対象とした AFX/CHA 連晶ゼオライトは、配向性の高い粉末のため観察方向が限定され、ま

た、電子線に敏感で観察中に試料変質が起こるなど、TEM 観察の難易度が高い試料である。このような試料に対しては、試料の向きを制御し、かつ、電子線照射量を低減させて観察することが有効である。そこで、連晶構造を観察可能な試料作製法、および、電子線照射量を抑えた観察法を構築し、TEM 観察により連晶構造の存在を確認した。

2. 連晶ゼオライトの結晶構造

連晶ゼオライトは、複数種類のゼオライトが連続的に接合した構造を持っている³⁾。例えば、AFX 型ゼオライトと CHA 型ゼオライトは、細孔配列は異なるが骨格構造が似ているために、連続的に接合することができると考えられている (Fig. 1)。

AFX/CHA 連晶ゼオライトでは、XRD 測定およ

*1 (株)東ソー分析センター 東京事業部 解析グループ

びDIFFaXによる解析によって、AFXとCHAが存在し存在比が8:2であることは確認されたが、AFXとCHAが連続的に接合している証拠は得られていなかった。ゼオライトの合成検討や性能評価のためには結晶構造を正確に把握することが重要である。そこで、AFX/CHA連晶ゼオライトの結晶構造を可視化し、連晶構造の存在を確認することを目的としてTEM観察を行った⁴⁾。

3. 試料作製法の検討

AFX/CHA連晶ゼオライト粉末は、円盤状の形状であり (Fig. 2)、広い面の法線方向はc軸方向を向いている。従って、円盤の広い面からの観察 (Fig. 3のa方向)ではAFXとCHAが重なった状態での観察となってしまう、連晶構造を捉えることはできない。一方、円盤側面からの観察 (Fig. 3のb方向)では、AFXとCHAの境界を識別することができ、AFX/CHAの接合の様子を確認できると予想される。

ここで、一般的な試料調整法である粉末分散法の場合、試料台上で円盤状粉末は広い面を向けて並びやす

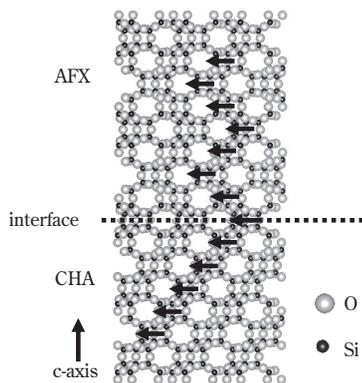


Fig. 1 Crystal structure of the AFX/CHA intergrowth zeolite

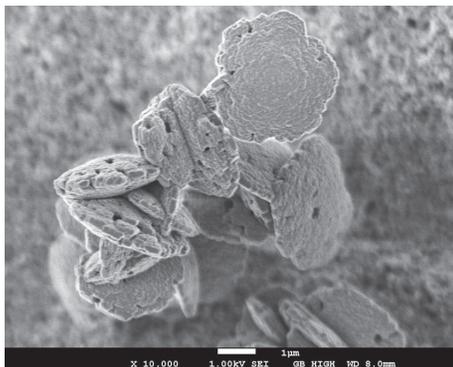


Fig. 2 The SEM image of the AFX/CHA intergrowth zeolite

い (Fig. 4)。その結果、Fig. 3のa方向からのTEM観察しか行うことができなかった。六角形の対称性を持つ格子像が得られた (Fig. 5) が、この像は [001] 入射観察に相当すると考えられ、粉末分散法ではAFXとCHAを区別することは困難であることが確認された。

そこで、試料粉末の樹脂包埋を行った。円盤状粉末を樹脂と混合し硬化させることによって、円盤がランダムな方向を向いて固定される (Fig. 6a)。その後、集束イオンビーム (FIB) 装置により包埋試料の一部をスライス加工し薄片化した (Fig. 6b)。最後に、加工ダメージの除去と超薄片化のためにアルゴンイオンミリングによる仕上げ加工を行った。

このようにして作製した薄片の中から、円盤の側面

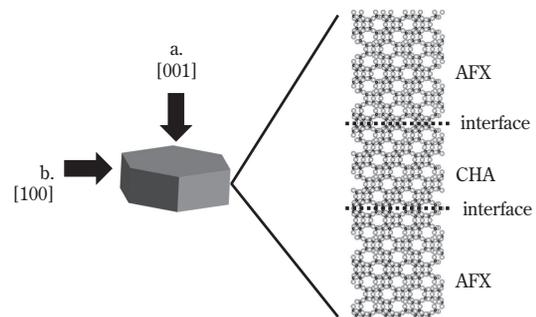


Fig. 3 Internal structure of particles of the AFX/CHA intergrowth zeolite

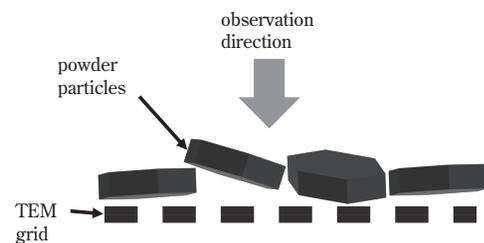


Fig. 4 A diagram of the powder dispersion method for TEM observation

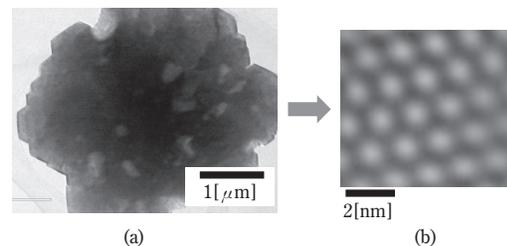


Fig. 5 TEM images of the intergrowth zeolite by the powder dispersion method (a) the low-magnification image (b) the FFT filtered HRTEM image

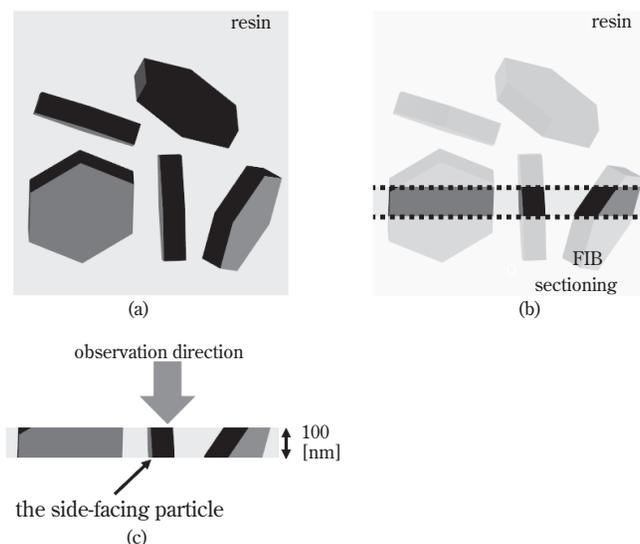


Fig. 6 A diagram of FIB sectioning of resin-embedded particles
 (a) Fixed particles with random orientation
 (b) FIB sectioning of the embedded sample
 (c) Observation of the side-facing particle

を向いている粒子を探して TEM 観察を行った (Fig. 6c)。その結果、円盤断面の形状をした粒子が観察された (Fig. 7)。この粒子について、電子線回折図形を取得し (Fig. 8a)、AFX[100] 入射のシミュレーションパターン (Fig. 8b) と比較したところ面間隔が一致した。従って、Fig. 7 の粒子は AFX[100] 入射に相当する方位であると考えられ、樹脂包埋-FIB 法により AFX/CHA 連晶ゼオライトの AFX 領域と CHA 領域を区別可能な方向からの観察が可能であることが確認された。

なお、回折図形の c^* 軸方向にストリーク (回折スポットの一定方向への伸び) が観察されていることから、 c 軸方向に結晶構造の乱れが存在すると考えられる。連晶構造は c 軸方向の構造の乱れとみなすことができるため、このストリークは連晶構造を反映していると予想される。

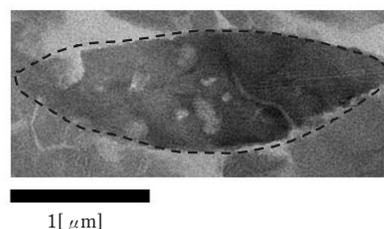


Fig. 7 A TEM image of the thin FIB prepared sample of the AFX/CHA intergrowth zeolite

4. 連晶構造の観察

連晶構造の直接観察のために、電子線照射の影響を低減した状態でのナノメートルオーダーの高倍率観察法を検討した。

電子顕微鏡は FE-TEM (JEM-2100F; JEOL) を使用し、加速電圧 200kV での観察を行った。撮影装置

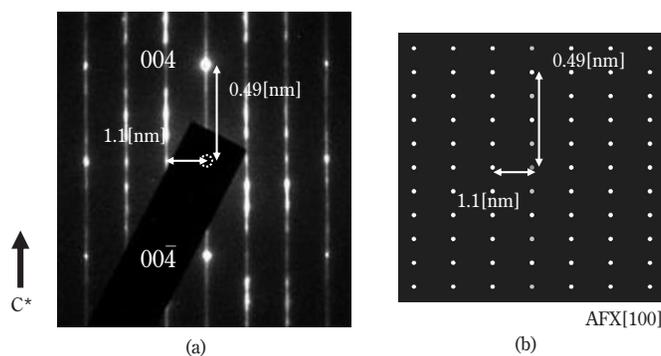


Fig. 8 Electron beam diffraction patterns
 (a) the observed pattern (b) the simulated pattern of AFX[100]

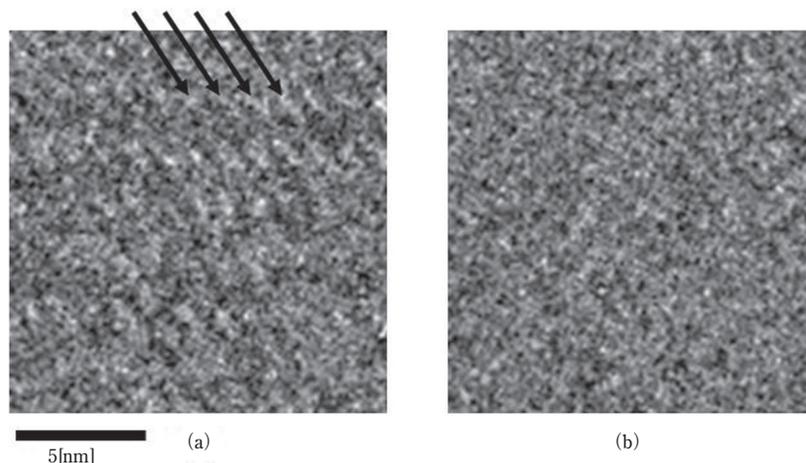


Fig. 9 HRTEM images of the AFX/CHA intergrowth zeolite
(a) just after the irradiation of the electron beam
(b) a few seconds after

は CCD カメラ (OriusSC1000; Gatan) を使用し、作製した試料について、[100] 方向からの観察を行った。観察開始直後には不明瞭な格子像が観察されたが、AFX のジグザグの細孔配列に相当する構造は観察されなかった (Fig. 9a)。数秒後には格子像が観察できなくなった (Fig. 9b)。

高倍率観察 (高密度電子線照射) により、試料が短時間でアモルファス化したと考えられ、本装置での連晶ゼオライトの観察は困難と判断した。

そこで、より低い電子線照射量での観察が可能と予想される高感度カメラ⁵⁾ 付属 FE-TEM 装置の使用を検討した。物質材料研究機構に設置の FE-TEM (JEM-ARM200F; JEOL) を使用し、加速電圧 200kV で収差補正機能を有効にして観察を行った。撮影装置は高

感度 CCD カメラ (OneView; Gatan) を使用し、低電子線照射量 ($1\text{pA}/\text{cm}^2$ 未満) で、高倍率観察を行った。その結果、明瞭な格子像が観察された。格子像は数秒程度の間観察可能であった。

格子像を拡大して表示すると、AFX の存在領域と考えられるジグザグ構造および CHA の存在領域と考えられる直線状の構造が確認された (Fig. 10)。ジグザグ構造と直線状構造が連続的に接合している様子も確認されたため、この観察結果は AFX と CHA が連晶構造を形成している証拠と考えられる。

5. まとめ

電子線照射により構造が壊れやすい連晶ゼオライトの連晶構造を可視化するために、高感度カメラ付属 FE-TEM による低電子線照射量観察を行った。

円盤状粉末の側面からの観察を行うために樹脂包埋-FIB 法を採用し、低電子線照射量での観察を行ったところ、AFX/CHA が交互に積層している構造を確認することができ、AFX/CHA 連晶ゼオライトの存在を確認することができた。

本手法は近年増加している電子線照射に敏感な試料の構造解析に応用可能であり、さまざまな材料への適用が期待される。

6. 謝 辞

本研究の一部は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として物質・材料研究機構微細構造解析プラットフォームの支援を受け、また、

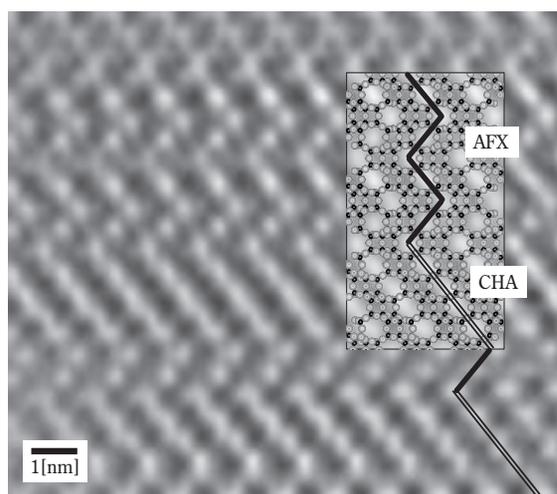


Fig. 10 The FFT filtered HRTEM image of AFX/CHA intergrowth domain with the high-sensitivity CCD camera

Gatan 社 OneView + DENS solutions in-situ ホルダー
特別利用プログラムにより測定を実施いたしました。

参考文献

- 1) I. Yamashita, Y. Machida, S. Yamauchi, TOSOH
Research & Technology Review, 60, 69 (2016)
- 2) 内海健太郎、飯草仁志、東ソー研究・技術報告、
49、45 (2005)
- 3) Y. Sasaki, Y. Yoshida, C. A.J. Fisher, T. Ikeda, K.
Itabashi, T. Okubo, Micropor. Mesopor. Mater,
225, 210 (2016)
- 4) Y. Naraki, K. Ariga, K. Nakamura, K. Okushita, T.
Sano, Micropor. Mesopor. Mater, Available online:
doi:10.1016/j.micromeso.2017.04.004 (2017)
- 5) A. L. Koh, S. Wang, C. Ataca, J. C. Grossman, R.
Sinclair, J. H. Warner, Nano Lett., 16, 1210 (2016)

