

《解 説》

ゼオライトの電子顕微鏡観察

寺 崎 治

東北大学理学部物理

走査電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) によるゼオライトの結晶外形, 表面構造, 微細構造観察の現状を概観した。SEM 像として FAU 単結晶の表面に見られる双晶欠陥の跡, LTA 単結晶の成長外形の観察例を示した。また, TEM 像としては, LTL の面欠陥, MFI の対称要素, FAU の結晶成長表面ステップや双晶および脱アルミニウムの影響を示す高分解能像を示した。

1. はじめに

天然鉱物を研究する上で組成, 密度, 硬度, 色, 結晶の外形などは極めて基礎的な情報である。この中で, 結晶の示す外形からその対称性 (構造のミクロな対称である並進等が観測されないので点群に相当) を議論することは X 線で構造解析がなされるずっと以前から行われてきた。黄鉄鉱の例を挙げる。この結晶は様々な外形を示し, その中で立方体を示す場合には, $\{100\}$ 面内に見える一方向に走る筋から $\langle 100 \rangle$ は 4 回軸ではなく 2 回軸, $\langle 111 \rangle$ が 3 回軸であることが判る。従って, 点群 $m\bar{3}$ に属する立方晶と判定出来たのはよく知られたことである。

ところで, ゼオライト結晶の外形を知るのに最近では光学顕微鏡より走査電子顕微鏡 (SEM) が使用されることが多くなって来ている。それには, SEM の操作と試料調製の簡便性, 焦点深度の深さ, 合成される結晶の一次粒子径が小さいため高倍率が要求されること等が理由として考えられる。更に, 最近では低加速電圧で結晶表面の微細構造, 巨視的形態以上の観察が可能になってきた。他方で, 比較的大きい良質の結晶が合成されるようになってきたので光学的対称性を示すコノスコープや表面の勾配の情報を与える微分干渉顕微鏡等を含む光学顕微鏡が少し見直されても良いように思える。

一般に物質の構造は二点で散乱された波の干渉効果 (回折) を利用して研究され, X 線回折, 中性子回折, 電子線回折法等がある。ゼオライトの場合には小さい一次結晶粒からなるので, 粉末による X 線回折, 中性子回折法を用いることが多い。一方, 透過電子顕微鏡 (TEM) を用いれば電子回折図形のみならず透過像も単結晶の情報として得られ, 現状では

TEM 観察はゼオライトの微細構造研究に最も有効な実験手法といえる。これまで X 線粉末回折図形から構造が議論されている研究の幾つか (例えば MEL (ZSM-11 型)) が微細構造の上から再検討を迫られることになるかと私は考えている。

本稿では “ゼオライトのキャラクタリゼーション” 手法としての SEM 法および TEM 法の簡単な説明と例題を挙げながら, これらが極めて有力な手段であることを示すことを試みる。

2. SEM 像

SEM 像とは (入射=一次) 電子を試料上で走査させ出てくる熾光, 特性 X 線の強度, 反応電子あるいは二次電子またはオージェ電子の電流密度を場所の関数として同期記録した像のことである。通常二次電子像が用いられることが多いので以下ではこの場合に限って議論する。

像のコントラストは

- ① 表面の立体構造 (トポロジー)
- ② 原子番号 (Z コントラスト)
- ③ 表面の静電場, 磁場
- ④ 結晶の導電性
- ⑤ 結晶方位

によって変化することを頭に入れて置くことは実験結果の解釈や計画に有効であろう。最近では原子レベルの表面の情報を引き出すため, エネルギー広がり狭い二次電子だけで, あるいは, 試料にバイアスをかけて結像させる試みもなされている。

ゼオライトは基本的に絶縁体に属する。従って, ゼオライトを金属微粒子でコートして導電性を得ればこれまでのように高加速電圧で大まかな形態の観

察は充分可能である。しかし、より良質のゼオライトの合成とその方法の探索にはより微細な構造観察が必要となる。ところで、二次電子数と一次(入射)電子数の比は加速電圧に依存し、それが1に比べて小さいと絶縁体試料ではいわゆるチャージアップの問題が生じる。一方、加速電圧を下げると(特に2~3kV以下)その比が1に近づき、試料が絶縁体でもその影響が少なくなることが知られている。したがって低加速電圧で観察すれば、ゼオライト試料表面を金属粒子でコートする必要がないかあるいは少量で済むようになる。更に、入射電子の侵入深さが浅くなるので試料の表面情報がより忠実に反映された微細な凹凸構造が観察可能となるが、低加速電圧では分解能の低下がこれまでの問題点であった。しかし、最近では高輝度の電界放出型電子線源(FE)が実用的になり、1kVの加速電圧でも3nmの分解能が得られるまでになっている。

ここでSEMの分解能を考えてみる。それは基本的にビーム径 d によって与えられ、電子銃の試料面での見かけの大きさ d_0 、球面収差、色収差、回折収差によるビーム広がりを d_s 、 d_c 、 d_d とし、各々が独立事象であるから

$$d = (d_0^2 + d_s^2 + d_c^2 + d_d^2)^{1/2}$$

で与えられる。

$$\text{ただし } d_0 = (2/\pi\alpha) \cdot (I_p/B)^{1/2}$$

$$d_s = 0.5 C_s \alpha^3$$

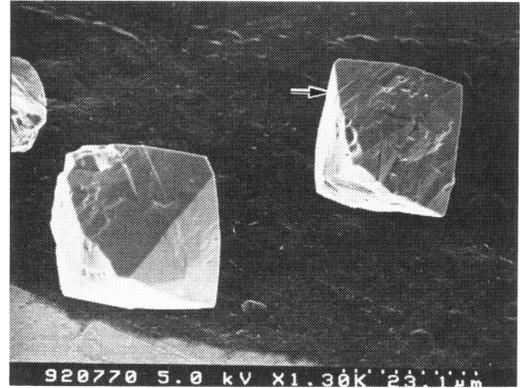
$$d_c = 0.5 C_c (\Delta V/V) \alpha$$

$$d_d = 0.61 \lambda / \alpha$$

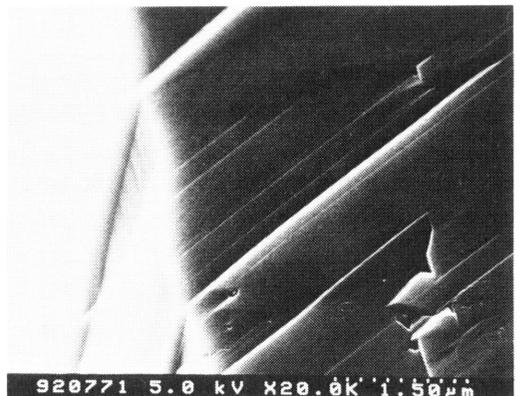
である。ここで電子銃の輝度 B (加速電圧 V に比例)、プローブ電流 I_p 、ビーム開き角 α 、球面収差係数 C_s 、色収差係数 C_c 、電子の波長 λ 、電子ビームのエネルギー幅 ΔV である。代表的な各々の値を表1に示す。分解能 d は20~30kVの高加速電圧では d_s と d_d でほぼ決まり、一方、5kV以下の低加速電圧では d_c と d_d でほぼ決まる。これらのことから高分解能の条件として、電子源として輝度が高くエネルギー幅が小さく、対物レンズの球面、色収差の小さいこと

表1 各種電子銃の特性

	W-filament	LaB ₆	FE
電子源の大きさ	~30 μm	~10 μm	~50 \AA
輝度 B ($\text{A}/\text{cm}^2 \cdot \text{sr}$)	~ $5 \cdot 10^4$	~ $5 \cdot 10^6$	~ 10^9
電子ビームのエネルギー幅 4V (eV)	~2	~2	0.2~0.3
C_s ~20mm (アウトレンズ型)	~2.5mm (インレンズ型)		
C_c ~10mm (アウトレンズ型)	~2.0mm (インレンズ型)		



(a)



(b)

図1 FAU単結晶のSEM像(a)とその高倍率像(b)

が求められる。フィラメントがFEであればLaB₆の場合の1/10の加速電圧(V)でも同じ分解能が得られる。

SEMのもう一つの特徴である焦点深度 F_{SEM} が

$$F_{SEM} = d / \tan \alpha \sim d / \alpha, (\alpha \sim 10^{-3} \text{ rad.})$$
 で与えられ、光学顕微鏡の焦点深度 F_{OM} に比べて大きい。 F_{SEM}/F_{OM} の比の値は1 μm の分解能で~100、0.5 μm では~1000、更に高分解能になると一層大きくなり、SEMの優位性は著しいものとなる。

図1は我々が合成したFAU単結晶を5kVで無蒸着で撮影したSEM像である低倍像(a)とその右側の粒子の矢印付近の高倍像(b)である。高倍像から多数の双晶が{111}に<110>に平行な跡を残していることが判る。FAUは結晶性が良い程熱的に安定で、その良否は簡便には結晶外形が{111}からなるきれいな正八面体を示して

いるかどうかで判定出来る。

3. 結晶の外形は何を伝えているか？

結晶の外形には成長形と平衡形とがある。結晶の成長形とは結晶成長速度が異方的であることにより定まる形で、結果として成長速度の遅い面で囲まれた多面体になる。この成長速度は過飽和度や温度等の成長条件に敏感に左右されるので厄介である。この条件把握の困難さがゼオライトを合成してみた素人であることを痛感させられる点である。一方、平衡形とは熱平衡状態の体積一定下で実現する形であり、結晶の全表面エネルギー（エントロピー項が無視出来ない温度では全表面自由エネルギー）を最小にする条件で決められる。この条件から有名で簡単なウルフの定理

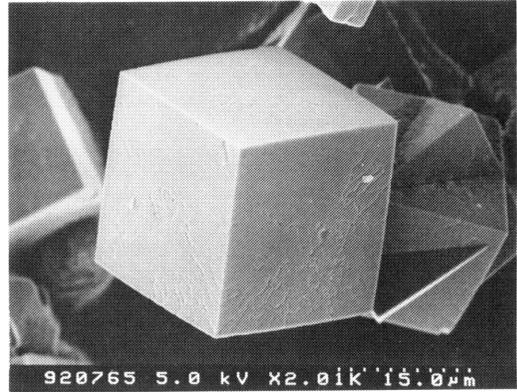
$$r_n / h_n = \text{一定}$$

が導かれる。ここで結晶内のある点(ウルフ点)から n で指定される面までの距離 h_n 、その単位面積当りの表面エネルギー r_n である。 r_n は単純にはある面 n で結晶を分割した時切るボンドの単位面積当りのエネルギーで見積れるであろう。

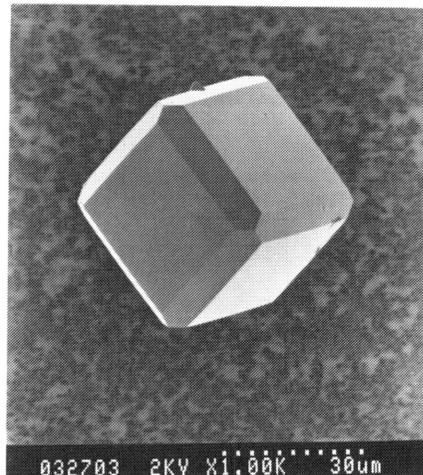
LTAは空間群 $Fm\bar{3}c$ に属する。合成したLTAの結晶が示す外形は通常 $\{100\}$ からなる立方体型(図2a)であるが、その他に $\{110\}$ からなる面が顔を出す事(図2b)がある。どうも後者の方が結晶質が良さそうであり、前者では多数の“転位”が観察されることが多い。これは上の単純な見積りで予測出来る平衡形が $\{110\}$ を主な外表面とすることに関係しており、過飽和度が低い程結晶成長速度が遅く、結晶性はより高くなると同時に外形は平衡形に近くなるとすれば理解できる。

4. TEMによる研究の歴史

1955年英国ケンブリッジのMenterが初めてTEMを用い結晶格子縞の観察を行った。その後暫くおいてオーストラリア(CSIRO)のSandersがWadsleyと共にブロック構造酸化物の格子像の観察を行いその手法の有用性を改めて示した。次いで当時米国のアリゾナ大にいた飯島氏(現NEC)が高分解能電子顕微鏡(HREM)像として発展定着させたものである。Menterは当時の電子顕微鏡の分解能が低いことを考慮し単位胞の大きな結晶(珍しい天然鉱物FAUとフタロシアニン)を用い実験を行った。また、Sanders氏は周知の通り電子顕微鏡による著名なゼオライト研究者である(1989年死去)。結晶



(a)



(b)

図2 異なった外形を示すLTA単結晶のSEM像(a, b)

格子像、構造像の発見者および中興者が共にゼオライトに興味の対象としたのは偶然であろうか。その後1980年代にケンブリッジのThomasグループ(Bursill, Audier, Millward等)がHREMを用いたゼオライト微細構造の研究を始めた。しかしこのグループもThomasがRoyal Institutionに移るとほぼ同時に消滅し、現在この種の研究グループは細々と続けている我々(大砂, Alfredsson)位であろうか。

5. HREM像の具体例

紙幅に限られているので、いくつかの例を挙げそれらを個別的に説明する。最初の例はPt-LTL系触媒として最近注目されているLTLをチャンネルに平行なc-軸から観たHREM像(図3)である。図中

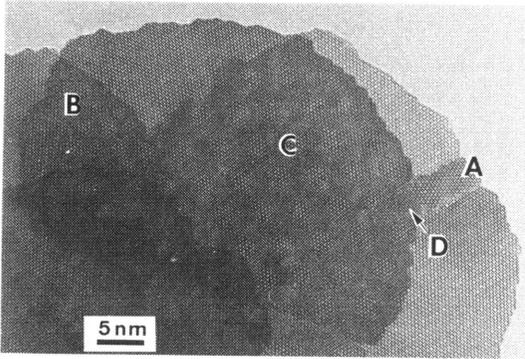


図3 LTLの高分解能電子顕微鏡像,
c-軸入射, 400 kV

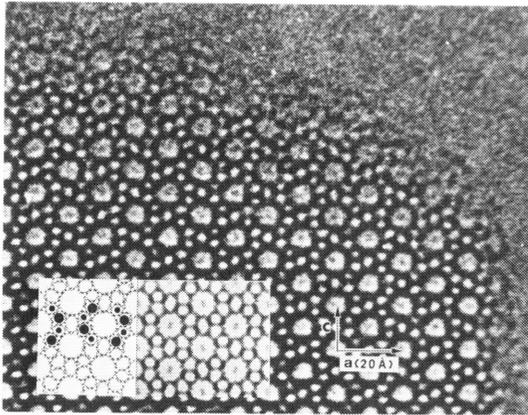


図4 MFIの高分解能電子顕微鏡像,
b-軸入射, 400 kV

のAでは約 30° 回転した結晶粒が貫入している。B, Cは二つの結晶がc-軸の周りに各々 10° と 4° 回転して重なった領域に相当している。これらの場合の回転角は任意で、したがって重なり境界には結晶学的関係はない。一方、Dではその回転角は約 32° に固定され二つの結晶はいわゆる coincidence boundary を形成することになり、チャンネルの $1/13$ だけが有効に作用する。

第二の例はb-軸入射のMFI(ZSM-5)のHREM像(図4)である。この像は完全結晶に相当しており、10員環の主チャンネルは勿論のこと、6員環と二種類の大きさの異なる5員環の全てがきれいに見える。計算像および骨格の投影図を挿入して示した。二種類の5員環(骨格図において大小の黒丸で区別した)の幾何学的配列から、この結晶がチャンネルの中心を通るb-c面が鏡面対称(MELに相当)ではなく、

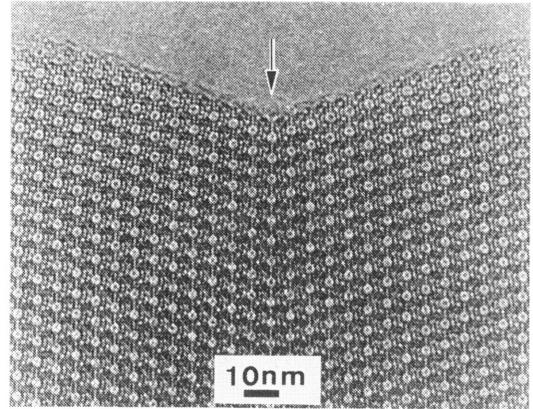


図5 FAUの双晶の高分解能電子顕微鏡像,
 $\langle 110 \rangle$ 入射, 400 kV

チャンネルおよび6員環の中心に2回軸を有するMFIであることが明瞭に読み取れる。チャンネルの中心に見える黒いコントラストは電子光学的理由による偽のコントラストである。その詳細は文献を参照いただきたい^{1~3)}。

第三の例はFAUの双晶を示す $\langle 110 \rangle$ 入射のHREM像(図5)である。矢印の位置に双晶面があり、左右が鏡面対称になっている。この像から、双晶面の位置に局部的にEMT(六方FAUに相当)が形成されていることが判る。双晶面を有する結晶では片側が $\langle 110 \rangle$ 入射の回折条件を正確に満たすと他方がそれから外れる場合が多い。しかし、この像は結晶が良質であるため両側ともその条件をほぼ正確に満たしている珍しい例である。この場合も分解能が高いため第二の例と同様に偽の黒いコントラストがチャンネル中心に現われている。

結晶成長の過程を考える上で原子スケールでの表面構造観察は重要である。第四の例はFAU結晶の表面構造を示すHREM像(図6 a, b)である。通常メノウ乳鉢で砕いた粉末試料をグリッドに分散させてのせ観察するが、この場合は結晶は砕かず合成されたままの状態成長表面を観察した。図のa, bは同一試料で厚さが異なる二カ所の拡大像で、それに適合する計算像を挿入して示した。この計算は両者とも図6 cのIに相当する表面、即ち二重6員環が取り除かれ不完全な β -cageが表面を形成しているモデルに基づいている。同様に、表面が完全な二重6員環で構成されている図6 cのIIに相当するHREM像も観測されている。これらの観察からFAUの二重6員環が結晶成長において重要な構造単位の

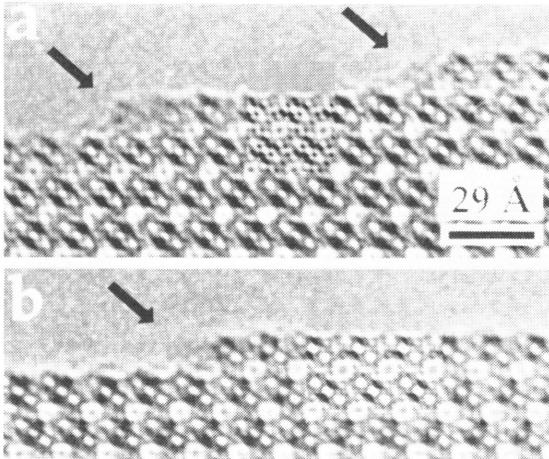


図6 FAUの表面構造を示す高分解能電子顕微鏡像(a, b), $\langle 110 \rangle$ 入射, 400 kV. 計算に用いた表面構造モデル(c)

役割を果たしていると結論できる。詳細は文献^{4,5)}を参照されたい。

最後の例は脱アルミ過程の観察である。この観察のためには

- ① きれいな結晶外形を示す結晶のきれいな表面,
- ② マイルドな脱アルミ処理,

の条件が必要である。15-crown-5 を鋳型に正八面体を示すFAU結晶を合成し, ammonium hexafluorosilicate 溶液で脱アルミ処理を行った試料のHREM像を図7に示す。ゼオライトよりも密度の高いアモルファス状の膜が元の結晶外形に沿って付着し, 同時に多くのメソポーアを形成している様子が原子スケールで示されている。これらの詳細は近く投稿予定の文献⁶⁾で議論する。

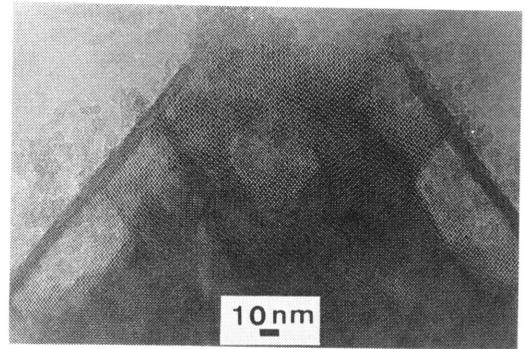


図7 脱アルミ処理を施したFAUの高分解能電子顕微鏡像, $\langle 110 \rangle$ 入射, 400 kV

6. おわりに

わが国はTEMおよびSEMのハードの分野で世界のトップにある。この利点を生かし, それらをゼオライトの微細構造研究に利用するソフト面での能力向上が我々に求められている。これまで残念ながら自前の装置を持たず, 多くの方の援助と協力を得て研究を進めてきた。その中で, 研究者間の共同と協力の重要性を感じており, 今後もゼオライト研究会会員との横の関係を深め研究を進めたい。尚一層のご協力をお願いしたい。

謝 辞

渡邊伝次郎教授, 故Sanders博士, Sir John M. Thomas, Prof. Sten Anderssonには激励, 討論, 援助をいただいた。大砂哲氏, Viveka Alfredssonに研究協力を, 野末泰夫氏には激励を, また中泉泰氏にSEMの現状を教えていただいた。記してこれらの方に感謝いたします。

文 献

- 1) 寺崎 治, 渡邊伝次郎, 津野勝重, 電子顕微鏡, **24**, 178 (1989).
- 2) V. Alfredsson, O. Terasaki and J.-O. Bovin, *J. Solid State Chem.*, **84**, 171 (1990).
- 3) V. Alfredsson, O. Terasaki and J.-O. Bovin, *J. Solid State Chem.*, **105**, 223 (1993).
- 4) V. Alfredsson, T. Ohsuna, O. Terasaki and J.-O. Bovin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1210 (1993).
- 5) T. Ohsuna, O. Terasaki, S. W. Carr, M. W. Anderson, V. Alfredsson, J.-O. Bovin and D. Watanabe, 投稿準備中.
- 6) T. Ohsuna, O. Terasaki, D. Watanabe, M. W. Anderson and S. W. Carr, 投稿準備中.

Electron Microscopic Observations of Zeolites

Osamu TERASAKI

Department of Physics, Faculty of Science, Tohoku University

Recent observations of fine structures of zeolites, by using SEM and TEM techniques, are reviewed by showing some examples. As for SEM images, traces of external surface twin planes in FAU single crystals and crystal morphologies of LTA single crystals are shown. Also, HREM images which disclose planar defects in LTL, symmetry elements of MFI, and for FAUs surface steps, twin planes and dealumination effects are shown.

Key words: Electron microscopy, Fine structures of zeolites, Defects, Dealumination, Surface steps.