

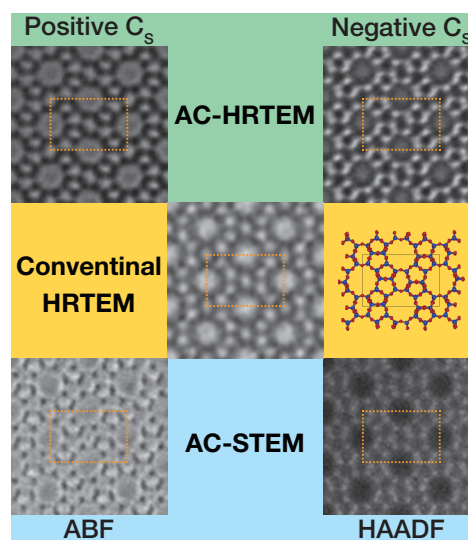
Accounts of Materials & Surface Research

Atomic-scale imaging of zeolites with transmission electron microscopy

Kaname Yoshida*

Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center
2-4-11 Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya Aichi 456-8587, Japan
kaname_yoshida@jfcc.or.jp

Zeolites consist of covalently bonded aluminosilicate frameworks with regularly arranged nanocavities and weakly bound counter cations. Such structural feature brings us various applications of zeolites. Therefore, structural information in atomic scale is very important for optimization of zeolites. High-resolution (HR) transmission electron microscopy (TEM) has proven as a powerful technique for direct imaging of atomic structures. With recent advances in electron optical techniques, very high spatial resolution of sub-Å scale has been achieved by an aberration correction (AC) technique. After the realization of the AC-technique, scanning transmission electron microscope (STEM) has been developed remarkably. But high-resolution TEM and STEM (S/TEM) imaging of zeolites had been severely restricted, due to the electron irradiation damage. Electron irradiation conditions are quite different between STEM and TEM. Therefore, optimum optical conditions should be reconsidered for high-resolution imaging of zeolites. While the electron irradiation damage is still unavoidable, spatial resolution and quality of S/TEM images of zeolites have been much improved as developing of hardware such as high-sensitive cameras. Here, I will show the data acquired with AC-S/TEM under various conditions especially for counter-cation imaging.



Keyword: Zeolites, Structural analysis, Transmission electron microscopy, Counter-cations

Kaname Yoshida received his Doctorate in Science from Kyoto University in 2001. He was a postdoctoral researcher in National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) (2001-2003) and Kyoto University (2003-2010). He moved to Japan Fine Ceramics Center (JFCC) in 2010. He is a researcher in Nanostructures Research laboratory of JFCC. His main research interest are electron microscopic imaging and analysis of electron sensitive materials, such as porous materials, organic molecules and polymers.



電子顕微鏡によるゼオライトの原子スケール構造観察

吉田 要

(一財)ファインセラミックスセンター

1. ゼオライトの特徴

多孔性アルミノシリケートの一種であるゼオライトは、その特異な構造的特徴により一般的なセラミックスとは異なる性質を有する。ゼオライトは SiO_4 四面体を基本骨格とする共有結合結晶であり、結晶構造として規定されたナノ細孔を形成する。また共有結合骨格の一部は価数の異なるアルミナに置き換わることで陰イオン性部位が形成されており、電気的中性の要件により細孔内にはカウンターカチオンが含まれている。ゼオライトはこうした構造的特徴により分子篩効果やカチオン交換特性を有することとなり、吸着材や固体酸触媒など広範な分野において応用がなされている¹⁻⁴⁾。Figure 1 にはゼオライトの構造と応用を模式的に示した。

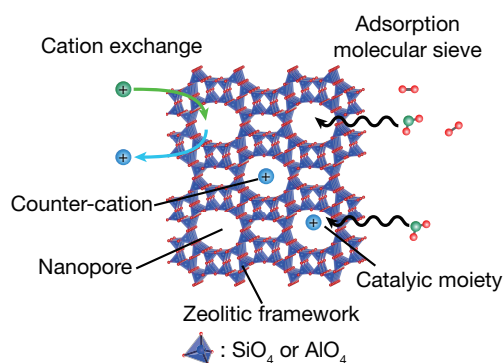


Figure 1. A schematic model of MOR-type zeolite and applications

特に分子篩効果は規定された細孔径による特性であり、構造が直接的に関与した性質であるといえる。このようにゼオライトの応用展開を進める上ではナノスケールでの構造情報が特に重要であり、構造解析手法が大きな役割を果たしてきている。ゼオライトは天然鉱物として産出されるほか、人工的に合成することも可能であり、多くの構造タイプが報告されている。International Zeolite Association では

200 種以上ものゼオライト骨格構造がこれまでにデータベース化⁵⁾されており、3 つのアルファベットをもちいた表記により分類されている。

2. ゼオライトの構造解析手法

原子スケール構造解析手法としては X 線回折法が最も一般的であり、様々なゼオライトの構造タイプを明らかにしてきた⁶⁻⁸⁾。しかし回折法は平均的な周期構造を基本としているため、欠陥や表面構造などといった局所構造に関する情報を得ることが非常に困難である。特に骨格内アルミナサイトは必ずしも周期的な配置とはならず、それに対するカウンターカチオンの位置も周期性を持たないことが多い。そのため細孔内のカチオン位置までが解析された例⁹⁻¹¹⁾は非常に限られたものとなっている。それに対して原子スケール直接観察が可能な電子顕微鏡装置での高分解能観察法は局所構造解析において非常に強力な手法であると考えられる。特に球面収差補正技術の確立といった大きな技術革新によって電子顕微鏡の空間分解能は Figure 2 に示すように飛躍的に向上しており、今後のより大きな展開も期待されるようになってきている^{12,13)}。しかし一方で、電子線への耐性が低いゼオライトにおいては電子線損傷の問題が不可避であり、その解析レベルが大きく制限されることが大きな課題である¹⁴⁻¹⁶⁾。そうした課題が残されているものの近年ではカメラなどの検出感度の向上などもあり、ゼオライトの原子スケール構造観察例が徐々に報告されてきている。本稿では最近の成果も交えつつ、いくつかの観察手法についてそれぞれの特徴を踏まえゼオライトの電子顕微鏡観察法の有効性について解説する。

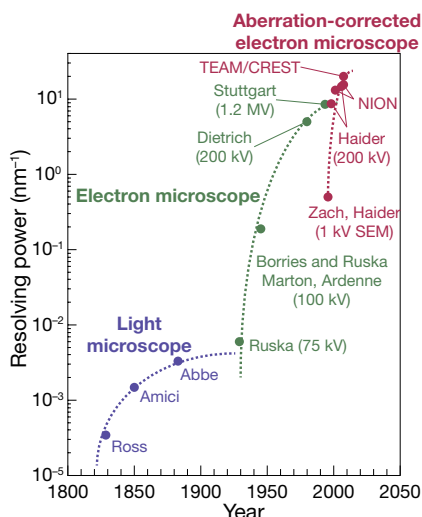


Figure 2. History of spatial resolution as advances of microscopic hardware.

3. 収差補正技術と観察手法

電子顕微鏡は光源として高エネルギーの電子線が用いられており、複数の電磁石がレンズとして機能している。光軸に対して対称となる磁場レンズは必ず正の球面収差係数を有することが原理的に知られており、それが従来の電子顕微鏡の空間分解能を制限していた。これに対し複数の多極子レンズを精密に組み合わせた組レンズの場合では負の球面収差(凹レンズ)を形成することが可能であり、それにより電子顕微鏡の球面収差を打ち消すことが可能となった。球面収差補正技術を模式的に Figure 3 に示した。正の球面収差とは左図に示すような光軸から離れた入射線ほど短く焦点を結ぶ収差である。

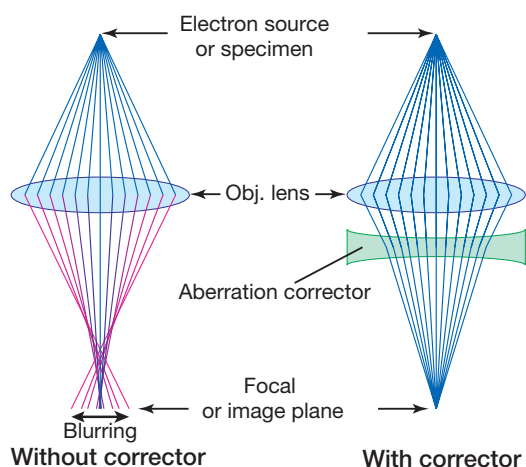


Figure 3. A schematic diagram of spherical aberration correction technique.

こうした収差補正技術 (Aberration corrected: AC) を適用して行う原子スケール観察手法としては、主に高分解能透過電子顕微鏡 (High-resolution transmission electron microscopy: HRTEM) 法と走査透過電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscopy: STEM) 法の 2 種類がある。両観察手法の比較を模式的に Figure 4 に示す。

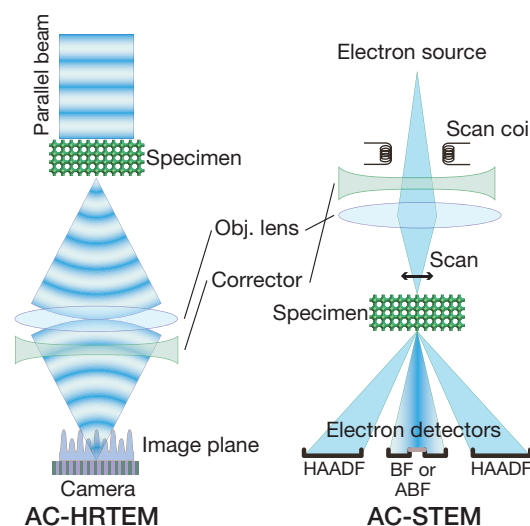


Figure 4. Schematic diagrams of two high-resolution imaging methods with aberration correction.

HRTEM 法では干渉性の平行電子線照射し、拡大された干渉パターンとして像を得るのに対して、STEM 法では原子スケールに収束した電子プローブをサンプル上で走査し各点からの散乱電子強度によるラスタ像となる。一見両手法は全く異なる手法であるようにみえるが、STEM 法における明視野像では HRTEM 法と等価な干渉像を与えることとなり、像コントラストは HRTEM 像と同様に複雑に変化する。これに対して、ほぼ非干渉性の像を与える環状明視野 (Annular bright field: ABF) 法^{17,18)}や高角度散乱暗視野 (High-angle annular dark field: HAADF) 法¹⁹⁻²¹⁾による像は比較的容易に解釈を行うことが可能である。後節で述べるが、こうした検出器に応じた STEM 観察法は対象とする元素種に応じて選択することが重要であり、重元素種では HAADF-STEM 観察、非常に軽い元素種では ABF-STEM 観察がそれぞれ有効に機能す

る。一方で AC-HRTEM 法による結像では、像コントラストが光学条件やサンプル厚に応じて複雑に変化するため、原子位置に対応した構造像を得られる条件が非常に限られており、像解釈を行う場合にはシミュレーションとの比較が必須である^{22,23)}。また光学パラメータの符号を反転させた場合、干渉パターン（位相コントラスト）も反転しネガポジ反転した像が得られる²⁴⁻²⁶⁾。例えば負の球面収差係数とオーバーフォーカスの組み合わせ（Negative C_s imaging: NCSI）ではネガ像（正の位相コントラスト）、正の球面収差係数とアンダーフォーカスの組み合わせ（Positive C_s imaging: PCSI）ではポジ像（負の位相コントラスト）が得られる。

4. ゼオライト観察における電子線照射損傷

既に述べた様にゼオライトは電子線照射に対して耐性が低いため、電子顕微鏡観察時に大きな課題となる。Figure 5 には MFI 型ゼオライトの電子線照射損傷過程の HRTEM 像¹⁴⁾を示した。

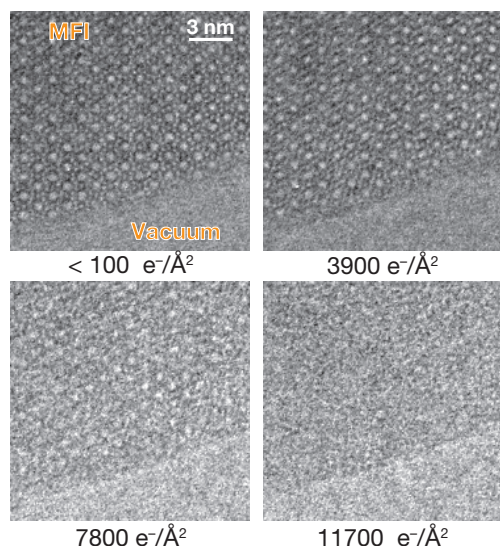


Figure 5. Damaging process of MFI zeolite under 300keV beam irradiation. Each number below the image indicates electron dose.

非常に少ない電子線照射密度においてはゼオライトの結晶構造が維持され、規則的な細孔チャンネルが観察されているが、照射密度が上昇するにつれて非晶質化が進行

し規則構造が消失している。こうした損傷があるために、ゼオライトの電子顕微鏡観察では照射可能な電子線量に制限があり解析レベルも耐性に応じて限定される。結像に必要な電子線照射密度は観察の拡大率とともに上昇するため試料の耐性に応じて限界となる観察倍率が決まることとなる。また場合によっては、得られた画像の像質を画像処理技術の適用で向上することも行われる。近年では新たな画像処理技術の開発も盛んに行われているが、結晶像の周期性を利用したランダムノイズの除去が古くから用いられている。Figure 6 には周期構造を利用した2通りのランダムノイズ除去法を示した。

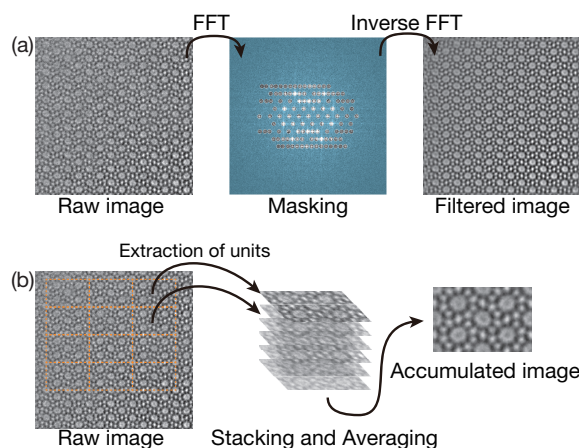


Figure 6. Two ways for noise reduction. (a) Filtering based on the Fast Fourier transformation and (b) accumulation of periodic images.

ただし周期構造を利用した画像処理では情報の平均化が避けられないため、ある程度局所構造情報が失われるなど適用における注意が必要である。以上の点を踏まえ次節からは収差補正技術を用いた実際の観察事例を紹介する。特に明記がない限り観察は全て 200 keV の電子線で行われたものである。また本報告で示す全ての積算像は基本周期分平行移動した5枚の抽出画像を積算した平均像となっている。

5. ゼオライト骨格の高分解能観察

ここではまずゼオライト骨格の観察事例

を紹介する。Figure 7 には 4 種類の結像モードで観察した MFI 型ゼオライト (Si/Al 比: 1800、カチオン: H^+) の高分解能像を示す²²⁾。このゼオライトはアルミニウムサイトの比率が極端に少なくカチオンもプロトンとなっているため、S/TEM 観察においてはカチオンの存在を無視することができる。また高分解能観察を行うためには試料厚が数 nm である必要があり、結晶粒は粉砕法により薄片化したものを観察している。

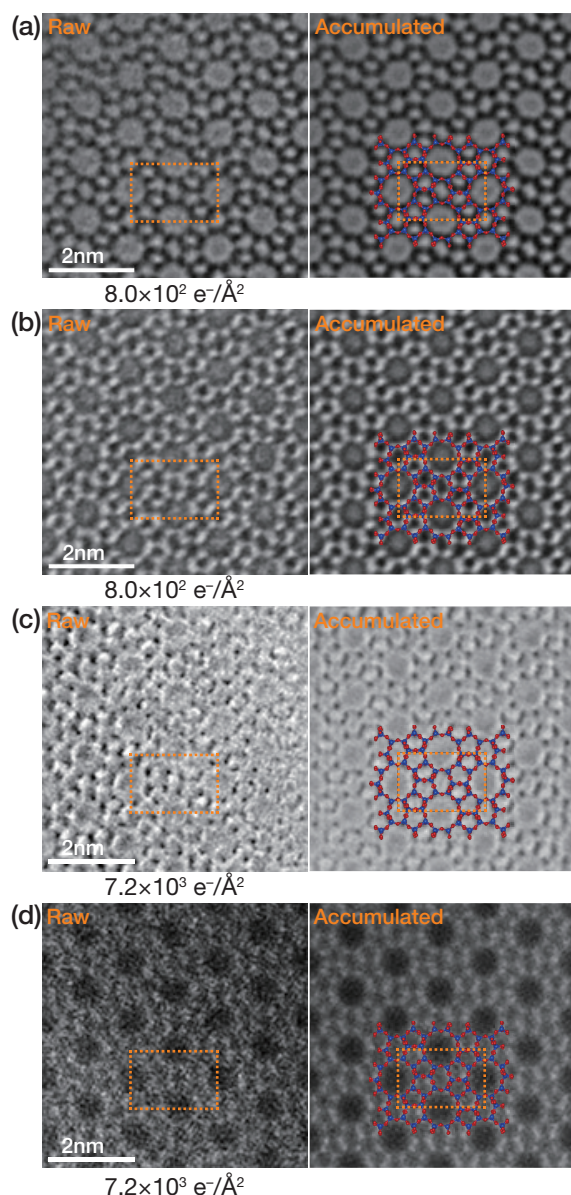


Figure 7. Raw and accumulated images of MFI zeolite. (a) AC-HRTEM imaging (PCSI), (b) AC-HRTEM imaging (NCSI), (c) ABF-STEM imaging and (d) HAADF-STEM imaging.

Electron dose amounts for acquisitions are indicated below the respective images.

Fig. 7 に示す観察像は単斜晶 MFI 型²⁷⁾ゼオライトのストレート細孔に沿った投影像となっており、幾分ノージーながらすべての観察法においてナノ細孔の配列が十分に結像されている。特に画像処理を加えた像で見た場合、旧来の HRTEM 観察では結像できていなかった骨格内の微細構造までが原子スケールで結像できるようになっている。ちなみに像コントラストと構造の対応関係は結像モードに応じて異なっており、PCSI 観察と ABF-STEM 観察では原子位置が暗く、NCSI 観察と HAADF-STEM 観察では原子位置が明るく結像されている。ここで Fig. 7(c), (d) に示す AC-STEM 観察生画像は AC-HRTEM 観察に比べてノージーなものとなっているが、これは照射量あたりのシグナル検出効率の違いによるものである。

前節でも述べたが周期構造を利用した画像処理ではある範囲で構造情報が平均化されるため、欠陥構造などの解析には可能な限り生画像から解析を行うことが重要となる。Figure 8 には FAU 型ゼオライト²⁸⁾ (Si/Al 比: 220、カチオン: H^+) 内に形成された双晶構造の観察例を示した。

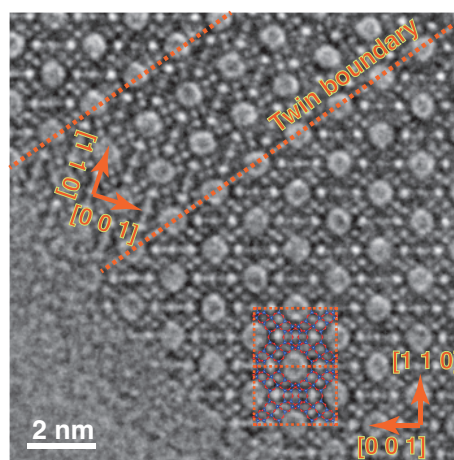


Figure 8. AC-HRTEM image (PCSI) of twin boundaries in FAU zeolite.

立方晶 FAU 型構造は{111}面で双晶界面

を形成することが多く、Fig. 8 で示す FAU 型[110]投影像では{111}面に対して対称的に形成された双晶界面を明瞭に観察することができる。こうした欠陥を含む構造解析において顕微鏡学的手法はもっとも効果を発揮する。

6. 細孔内カウンターカチオンの観察

骨格構造の観察に続いてここでは A 型ゼオライト (LTA 型構造) 内に保持された 2 種類のカチオンの観察事例を紹介する。Figure 9 には NaA 型ゼオライト (Si/Al 比: 1、カチオン: Na^+) 内にイオン交換法により一部の Na^+ を Cs^+ に交換したサンプル (以下 CsA) の高分解能観察像²⁹⁾を示す。

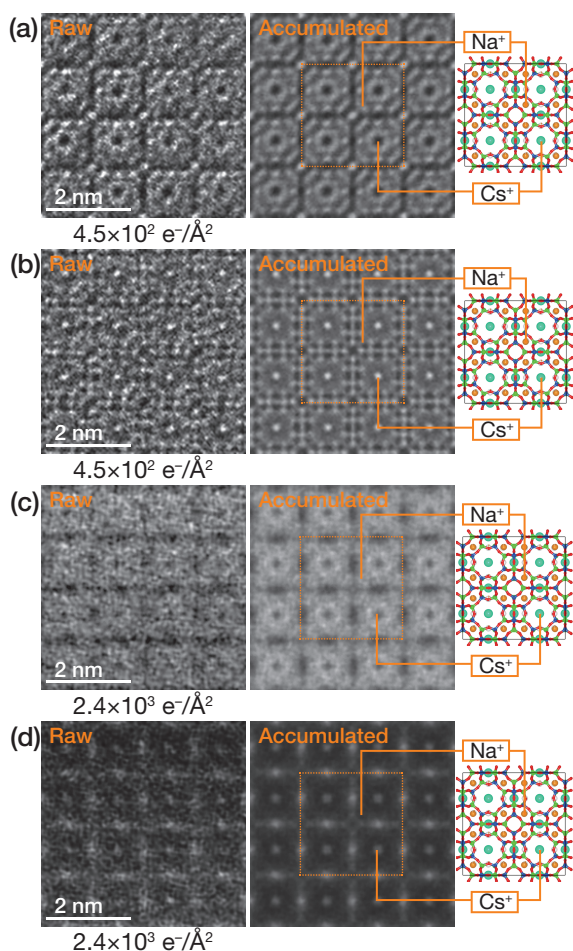


Figure 9. Raw and accumulated images of CsA zeolite (a) AC-HRTEM imaging (PCSI), (b) AC-HRTEM imaging (NCSI), (c) ABF-STEM imaging and (d) HAADF-STEM imaging. Electron dose amounts for acquisitions are

indicated below the respective images.

A 型ゼオライトは MFI 型ゼオライトと比較して電子線への耐性が低いため、Fig. 9 に示すそれぞれの生画像はノージーではあるが、構造モデルとの対応から明らかのように、8 員環内の Cs^+ が十分に結像されている。また原子番号の大きな Cs^+ ではそれぞれの結像モードの違いが大きく現れており、得られる情報にも差が生じている。例えば原子番号の二乗に比例したコントラストを与える HAADF-STEM 観察では、Fig. 9(d) に示すように Cs^+ の位置がかなり強調され骨格構造のコントラストはほとんど消失している。それに対して Fig. 9(a), (b) の AC-HRTEM 像では骨格構造と Cs^+ 位置が同時に結像されている。今日の電子顕微鏡装置は分光法を併用することにより、原子スケールでの元素識別も可能となっているが、それにはより多くの電子線照射量が必要となる。そのため照射電子線量が制限されるゼオライトなどの解析においては、可能となる高分解能観察手法を複合的に用いて情報量を拡張することも重要となる。例えば、 Cs^+ に交換されず 6 員環内で存在しているはずの Na^+ は、NCSI 観察以外では Cs^+ の強いコントラストに埋もれてしまい観察できていないなどがある。

次に原子番号の小さいカチオンの観察事例として Figure 10 に NaA 型ゼオライトの高分解能観察像³⁰⁾を示した。NaA ゼオライトは CsA ゼオライトと比較してさらに電子線への耐性が低いため生画像は非常にノージーとなっており、特に Fig. 10 (c), (d) に示す AC-STEM 観察では大きくノイズに埋もれ生画像での構造判別は困難となっている。それに対して Fig. 10 (a), (b) の AC-HRTEM 観察では生画像でノージーであるものの、処理画像では骨格構造と 2 種類のサイトにおける Na^+ が明瞭に結像されている。NaA 型ゼオライトの内の Na^+ サイトが主に 2 種類存在しており、骨格を構成する 6 員環および 8 員環の中心にそれぞれ保持されている³¹⁾。ただし 8 員環の場合その内径が Na^+

のイオン半径より幾分大きいため、Na⁺は8員環の中心から少し骨格側にそれた位置で非局在化した状態で保持されている。そうした非局在化は像としても現れており、Fig. 10 (b)のNCSI像では8員環内にドーナツ状コントラストとしてNa⁺が結像されている。Fig. 11には10枚の像積算を行なったNaAゼオライトのNCSI拡大像を示した。

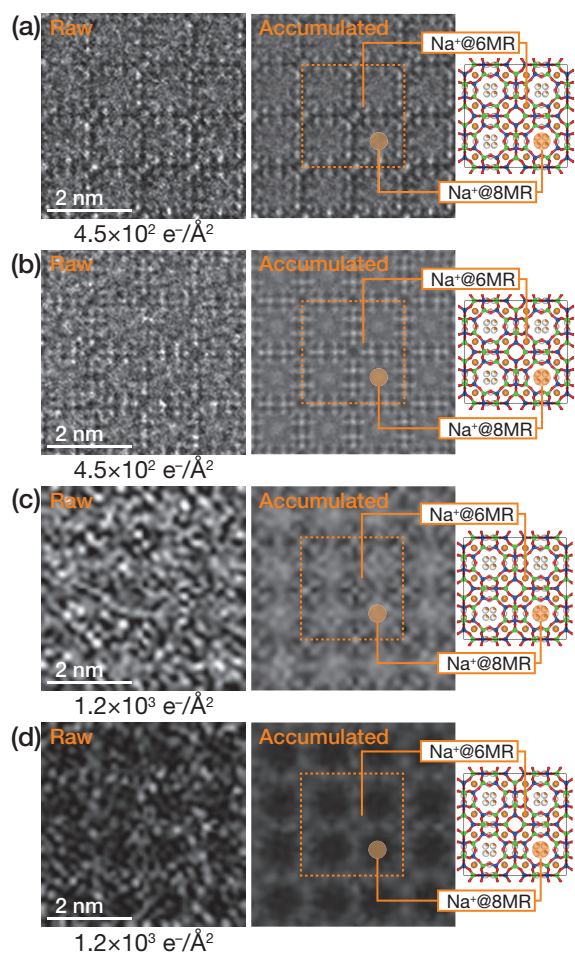


Figure 10. Raw and accumulated images of NaA zeolite (a) AC-HRTEM imaging (PCSI), (b) AC-HRTEM imaging (NCSI), (c) ABF-STEM imaging and (d) HAADF-STEM imaging. Electron dose amounts for acquisitions are indicated below the respective images.

Fig. 11(a)のシミュレーション像との比較をコントラストの強度プロファイルも含めて行くと、Fig. 11(b)で示すNCSI像では8員環内で非局在化したNa⁺が結像されていることがわかる。8員環内でも含まれない場合にも観察時の光学条件によっては円盤状コントラストが形成されるが、8員環

中心付近が窪んだコントラストを生じるのはドーナツ状に非局在化したカチオンが存在する時のみである。一方で6員環内のNa⁺は局在化して保持されているが、Fig. 11 (a), (b)の像ともに点ではなくストリーク形状として結像されている。これは近傍の骨格構造からのアーティファクトが重なったことによるものである。

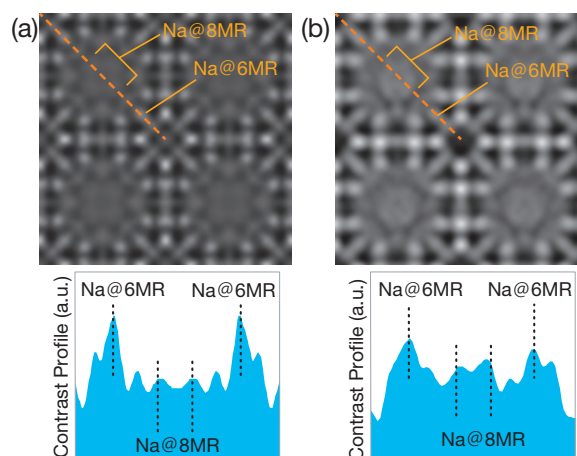


Figure 11. Comparison between (a) simulated image and (b) accumulated NCSI image (10 times) of NaA zeolite. Profiles of image contrast along the dashed lines in each image are indicated at the bottom.

こうした細孔内に生じるアーティファクトは像シミュレーションとの比較および別の投影方向の観察により確認することが可能である。

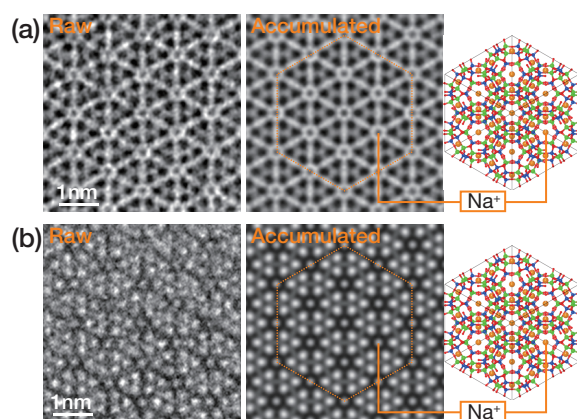


Figure 12. AC-HRTEM images of NaA zeolite projected along the [111] direction. (a) NCSI condition and (b) PCSI condition.

Figure 12には、立方晶 NaA 型ゼオライトの[111]投影 AC-HRTEM 像を示した。この

投影の場合、6員環はその法線方向からの観察となり、細孔内に形成される異方的アーティファクトが軽減される。そのため6員環内のNa⁺はドット形状として観察され、6員環の中心に局在化して保持されていることを明瞭に確認することができる。

7. まとめと今後の展開

以上に述べたように、電子光学の大きな発展により、以前では不可能であったゼオライトの原子分解能観察が可能となっている。特に細孔内のカチオン直接観察が可能になったことは非常に大きな進展であり、電子顕微鏡解析が今後のゼオライト応用開発においてより強力なツールとして用いられることが期待される。しかし一方で、真の局所構造解析を目指すためには、生画像の質の向上は必須であり、それに対する様々な試みも行われている。電子を直接カウントするCMOSカメラの開発などもその一環であり、カメラの高感度化が進められている³²⁾。装置性能の向上は日進月歩であり、それにとまって引き続き観察手法を最適化していくことがゼオライト観察の高度化において重要となる。例えばゼオライト細孔内へのカチオン交換をターゲットとした際には部分的に交換されたカチオンの分布などを直接解析することが可能となり、ゼオライトの物理解析において大きなインパクトとなりうる。一方で電子線照射損傷の課題は必ず含まれることから、構造解析では単一の手法ではなく、複数の手法による多面的な解析³³⁻³⁵⁾が今後も重要であると言える。

8. 謝辞

本研究の一部はJSPS 科研費JP20H05196 “機能コア”およびJST CREST JPMJCR1324の支援を受けたものである。

参考文献

1) S. L. Hailu, B. U. Nair, M. Redi-Abshiro, I. Diaz, M. Tessema, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 3319-3329.

- 2) D. Liu, A. Bhan, M. Tsapatsis, S. Al Hashimi, *ACS Catal.*, **2011**, *1*, 7-11.
- 3) D. P. Serrano, R. A. Garsía, G. Vicente, M. Linares, D. Procházková, J. Cejka, *J. Catal.*, **2011**, *279*, 366-380.
- 4) J. F. Haw, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 5431.
- 5) Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, *Database of Zeolite Structures*: <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 6) Y. Luo, S. Smeets, Z. Wang, J. Sun, W. Yang, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 2184-2188.
- 7) T. Ikeda, S. Inagaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 19641-19648.
- 8) V. V. Narkhede, H. Gies, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 4339-4346.
- 9) M. Kong, Z. Li, T. Vogt, Y. Lee, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2016**, *221*, 253-263.
- 10) S. M. Seo, W. T. Lim, K. Seff, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2013**, *170*, 67-74.
- 11) U. Deka, I. Lezcano-Gonzalez, B. M. Weckhusen, A. M. Beale, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 413-427.
- 12) H. Rose, *Ultramicroscopy*, **1994**, *56*, 11-25.
- 13) D. A. Muller, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 263-270.
- 14) K. Yoshida, Y. Sasaki, *Microscopy*, **2013**, *62*, 369-375.
- 15) O. Ugurlu, J. Haus, A. A. Gunawan, M. G. Thomas, S. Maheshwari, M. Tsapatsis, K. A. Mikhoyan, *Phys. Rev. B*, **2011**, *83*, 113408(4).
- 16) S. X. Wang, L. M. Wang, R. C. Ewing, *J. Nucl. Mater.*, **2000**, *278*, 233-241.
- 17) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, 191913.
- 18) E. Okunishi, I. Ishikawa, H. Sawada, F.

- Hosokawa, M. Hori, Y. Kondo, *Microsc. Microanal.*, **2009**, *15*, 164-165.
- 19) S. J. Pennycook, D. E. Jesson, *Ultramicroscopy*, **1991**, *37*, 14-38.
- 20) S. J. Pennycook, *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 263A-272A.
- 21) S. J. Pennycook, D. E. Jesson, A. J. McGibbon, P. D. Nellist, *J. Electron Microsc.*, **1996**, *45*, 36-43.
- 22) K. Yoshida, Y. Sasaki, H. Kurata, *AIP Advances*, **2013**, *3*, 042113(9).
- 23) K. Yoshida, J. Biskupek, H. Kurata, U. Kaiser, *Ultramicroscopy*, **2015**, *159*, 73-80.
- 24) C. L. Jia, M. Lentzen, K. Urban, *Science*, **2003**, *299*, 870-873.
- 25) C. L. Jia, M. Lentzen, K. Urban, *Microsc. Microanal.*, **2004**, *10*, 174-184.
- 26) C. L. Jia, L. Houben, A. Thust, J. Barthel, *Ultramicroscopy*, **2010**, *110*, 500-505.
- 27) H. van Koningsveld, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Zeolites*, **1990**, *10*, 235-242.
- 28) Baur, W.H., *Am. Mineral.*, **1964**, *49*, 697-704.
- 29) K. Yoshida, K. Toyoura, K. Matsunaga, A. Nakahira, H. Kurata, Y. H. Ikuhara, Y. Sasaki, *Sci. Rep.*, **2013**, *3*, 2457(5).
- 30) K. Yoshida, K. Toyoura, K. Matsunaga, A. Nakahira, H. Kurata, Y. H. Ikuhara, Y. Sasaki, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2018**, *259*, 195-202.
- 31) J. J. Pluth, J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4704-4708.
- 32) G. McMullan, A. R. Faruqi, D. Clare, R. Henderson, *Ultramicroscopy*, **2014**, *147*, 156-163.
- 33) F. Gramm, C. Baerlocher, L. B. McCusker, S. J. Warrender, P. A. Wright, B. Han, S. B. Hong, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **2006**, *444*, 79-81.
- 34) C. Baerlocher, F. Gramm, L. Massuger, L. B. McCusker, Z. He, S. Hovmoller, X. Zou, *Science*, **2007**, *315*, 1113-1116.
- 35) L. B. McCusker, *Acta Cryst. A*, **1991**, *47*, 297-313.