

解説

## 環境電子顕微鏡 (ETEM) による反応挙動その場観察

川崎 忠寛<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 一般財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所

〒 456-8587 愛知県名古屋市熱田区六野 2-4-1

\*t\_kawasaki@jfcc.or.jp

(2019年11月6日受理; 2020年1月28日掲載決定)

環境電子顕微鏡 (Environmental Transmission Electron Microscopy; ETEM) は、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた動的観察手法のひとつである。通常の TEM では、電子ビームの残留ガス分子による散乱を抑制するため、試料は真空下に置かれることになる。これに対して、ETEM では、ガス雰囲気や液中など材料が実際に動作する状況下における状態を直接観察することが可能である。本稿では、2つのタイプの ETEM についてその原理や特徴を概説する。また、応用研究の例として、金ナノ触媒反応のガス雰囲気下その場観察、およびグラフェンを用いた液中観察の結果を示す。

## In-situ Observations of Reactions with Environmental Transmission Electron Microscopy

Tadahiro Kawasaki<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center,

2-4-1 Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya 456-8687, Japan

\*t\_kawasaki@jfcc.or.jp

(Received: November 6, 2019; Accepted: January 28, 2020)

ETEM is a dynamic observation technique based on transmission electron microscopy (TEM). In normal TEMs, specimens are set under vacuum condition because electron scattering by air molecules must be minimized. In contrast, ETEM enables to observe specimens immersed in gas or liquid environments. Therefore, ETEM can reveal nature of materials under the conditions in which they are formed or utilized, for example, catalysts in gas, battery electrodes in liquid electrolyte, and so on. This paper describes principles and features of two types of the ETEM, and also demonstrates effectiveness of this technique by introducing application results on gas reaction of gold nanoparticulate catalyst and high-resolution imaging in liquid environment.

### 1. はじめに

透過型電子顕微鏡 (TEM) は材料の非常に重要な解析手段のひとつである。通常、TEM の試料は高真空下 ( $10^{-4}$ ~ $10^{-6}$  Pa 程度) に置かれるが、触媒材料などの場合、周囲の環境によって構造が変化する可能性があるため、それらが実際に使用される環境下での観察が望まれる。このような要求を満たすた

め、1960年初頭から環境制御型電子顕微鏡 (Environmental Transmission Electron Microscope; ETEM) の開発が始められ [1-5]、近年ではガス雰囲気や液中でのその場観察が数多く報告されるようになってきている [6-15]。一般的な電子顕微鏡の内部は、電子ビームの直進を阻害しないよう高真空に保たれており、試料室も真空となっている。このため、上

述したような気・液雰囲気電子顕微鏡内部に実現するために、ETEMは特殊な機構を備えている。その機構には大きく分けて2つのタイプがある。1つが『開放型』と呼ばれるもので、TEM本体の電子線通路に数カ所の作動排気系を追加設置することで、試料室にガスを導入しながら電子銃部の真空を維持できる機構となっている [6-11]。もう一方のETEMは『隔膜型』と呼ばれるタイプで、配管を内蔵した特殊TEM試料ホルダーを用いることで、真空外から試料部分にガスや液体を導入出することが可能である [12-16]。試料周囲に導入されたガス等は、隔膜と呼ばれる厚さ数10nm以下の薄膜でシールされており、周囲に拡散しないようになっている。

本稿では、上記の2つのタイプのETEMについて詳述するとともに、応用研究の例としてナノ粒子金触媒のプロピレン酸化反応その場観察を行った結果について述べる。

## 2. 環境電子顕微鏡の原理と特徴

前述のとおり、ETEMは(a)開放型(差動排気型)と(b)隔膜型の2種類に分類される (Fig. 1)。

開放型では、電子線経路の途中(特に試料室の上下)に、電子線を通すための小孔を有する遮蔽板(オリフィス)を取り付けることで、経路に沿ったガスの拡散を抑制する。更に小孔から漏れるガスを追加のポンプで排気する差動排気系を構築することで、試料室にガスを導入しても、その周囲を真空に保つことが可能となる。導入できるガスの圧力は差動排気能力に依るため、比較的高圧( $\sim 10^3$  Pa以上)の環境を実現するためには、差動排気系を多段に重ね

る、個々の排気速度を上げる等が必要である。前述のとおり、ETEMは(a)開放型(差動排気型)と(b)隔膜型の2種類に分類される (Fig. 1)。

開放型では、電子線経路の途中(特に試料室の上下)に、電子線を通すための小孔を有する遮蔽板(オリフィス)を取り付けることで、経路に沿ったガスの拡散を抑制する。更に小孔から漏れるガスを追加のポンプで排気する差動排気系を構築することで、試料室にガスを導入しても、その周囲を真空に保つことが可能となる。導入できるガスの圧力は差動排気能力に依るため、比較的高圧( $\sim 10^3$  Pa以上)の環境を実現するためには、差動排気系を多段に重ねる、個々の排気速度を上げる等が必要である。

開放型の長所は、①高空間分解能観察が可能である。本方式では電子線を阻害するものが比較的少ない(ガス分子の量が少なく、隔膜も無い)ためである。②試料ホルダーに自由度がある。本方式では試料ホルダーには手を加える必要が無いため、従来通りの各種ホルダーをそのまま利用することが出来る。即ち、2軸傾斜・加熱・冷却・電圧印加・応力変形などをガス雰囲気下で実施することが可能である。一方で、問題点もある。①得られる試料環境に制限がある。上述した通り、導入できるガス圧力は差動排気能力で制限を受けるため、現状の装置では数Pa $\sim 10^4$  Paのオーダーであり、真の実環境(大気圧雰囲気など)を再現することは難しい。また、液体の導入は不可能である(湿分を含んだガスは可能)。②コストが比較的高い。本方式ではTEM本体に特殊機能を具備するために導入コストは高くなる。またガス供給・排気系の多岐のパーツやその制御系が

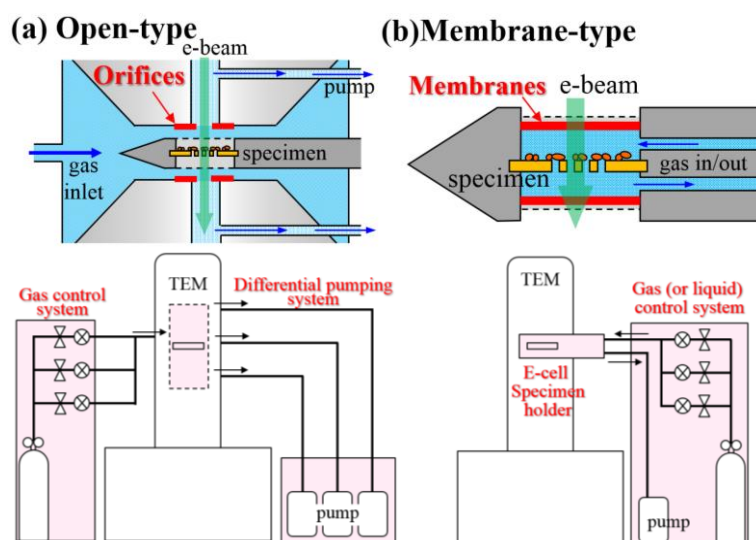


Fig. 1. Schematic illustrations of two types of environmental TEM (color online).

トラブルを起こすリスクがあり, メンテナンス費用なども嵩む可能性がある。

隔膜型では, TEM 本体は通常の仕様だが, 試料ホルダーに改造を施した特殊なものを用いる。ホルダー軸の内部に単一[17], あるいは複数本の管を配置して, それらを通してホルダー外部から先端付近の試料部にガスや液の導入出を行う。試料の上下には, 電子線は通すが種々分子はシールできる隔膜を取り付けて, 導入したガス・液を閉じ込めることが可能となっている。隔膜の一方は試料支持膜を兼ねるのが一般的である。本方式では, 以下に示すように隔膜の性質に注意が必要である。電子顕微鏡の保守という観点から隔膜の破損によるガス・液の放出を防ぐ必要があり, 十分な機械的強度(耐圧力)および化学的な耐性(耐電子線・耐化学反応)を有する材質が求められる。加えて, 高画質・高分解能のためには可能な限り膜厚は薄い方がよい。このような条件を満たす隔膜として, 過去には非晶質カーボン等の蒸着膜[2-5]が, 最近では MEMS 技術を応用して作製した非晶質の窒化シリコン膜[14]が主流となっている。後者のタイプは, 隔膜上に電極や配線をパターンニングすることで, 電極上の試料への通電や電圧印加が可能である。隔膜の厚さは, ガス導入の場合で 10~20 nm 程度(大気圧以上の高圧の際は数 10 nm 以上), 液体では 20~50 nm 以上を用いるのが一般的である。これより薄い膜を使用することはもちろん可能であるが, 膜破損のリスクが大きくなる。

隔膜型の長所は以下の 2 点である。①幅広い試料環境を実現できる。上述の通り, 高圧ガス雰囲気[18]や液中[19]など実環境に近い条件をホルダー内部に再現することが可能である。②開放型より低コストである。特殊ホルダー一式の導入のみで, TEM 本体には手を加えないため比較的安価である。短所としては, ①高空間分解能の実現は難しい。この方式では電子線は, 隔膜(上下合わせて数 10 nm 厚)を透過せねばならず, それによる電子散乱の影響で分解能・コントラスト等の劣化が避けられない。ただし, それらを薄くすることで液中においても結晶格子縞の観察を実現することも可能である[20]。②試料ホルダーに制限がある。上述のとおり試料は 2 枚の隔膜でサンドイッチする必要があるため, その間の空間に組み込める機構は限定される。今のところ MEMS 膜上の配線などによる加熱と電圧印加は可能である。

このように, 開放型と隔膜型は長所・短所が互い

に相補的であり, 観察対象や要求する試料雰囲気によっていずれかを用いる。開放型の ETEM はガス中での高分解能観察に適しており, 隔膜型 ETEM は液中や大気圧雰囲気を含む実環境観察に適した方式だと言える。

### 3. 環境電子顕微鏡によるナノ金触媒のプロピレン酸化反応その場観察

金はバルク状態では触媒作用をほとんど示さないが, ナノメートルサイズにして金属酸化物上に担持することで非常に高い触媒活性を発現することが首都大学東京の春田らによって発見された[21]。この触媒が活性を示すのは CO 酸化反応や NO<sub>x</sub> 分解反応など多岐に渡るが, 担体の種類によって変化するという特性がある[22]。その中で, 我々はアナターゼ構造の酸化チタン上に金を担持した際に発現するプロピレン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)の酸化反応[23-25]に着目した。上記条件に調製された金触媒は, プロピレンオキシド(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O; 以下, PO)を選択的に一段で生成することが可能である(それ以外の条件では CO<sub>2</sub>にまで酸化が進んでしまう)。この PO は蒸気圧が比較的低い(室温下で約 5×10<sup>4</sup> Pa)ため, 周囲の圧力がそれ以上であれば液体状態で触媒表面に残存することになる。気体分子を電子顕微鏡で観察するのは非常に困難であるが[11], 液体であれば像コントラストとして捉えやすい。そこで我々は, 環境電子顕微鏡を用い, セル内を蒸気圧以上に保ちながらプロピレン酸化反応をその場観察することで, 生じた PO の位置から反応場を特定できないかと考えた。

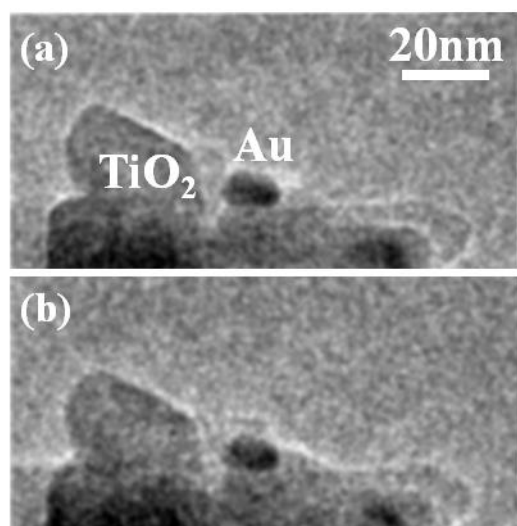
実験には加速電圧 200 kV の TEM (Hitachi, H8000)を用い, 電子線が触媒反応に与える影響を極力抑えるために照射電流密度を十分低くした (Table 1)。環境セルに導入したガスは, 主原料であるプロピレン, 酸素, 水[24]に加えて, セル内圧力を高くするために窒素ガス(触媒反応には寄与しない)の割合を多く配合した。

**Table 1.** Experimental conditions for in-situ observations of propene oxidation on gold catalyst.

Specimen	Au / TiO <sub>2</sub> anatase (gold: 1wt%)
TEM	H-8000 (200 kV ; Hitachi High Tech)
e-beam	0.02A/cm <sup>2</sup> (density on specimen)
Camera	CCD camera (2 - 5 frame/s)
Gas species	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (30%) + O <sub>2</sub> (15%) + N <sub>2</sub> (55%) (including a little amount of H <sub>2</sub> O and CO)
Membrane	Amorphous carbon (8.6 nm) + SiN (2.0 nm)
Gas thickness	60 μm (30 μm each at upper and lower of specimen)

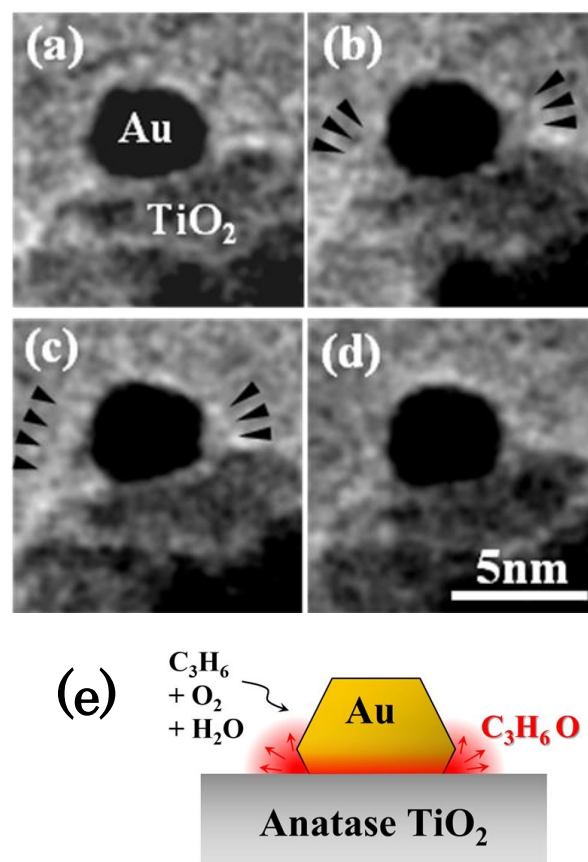
プロピレンのような炭化水素分子は, TEM 観察時に電子線により乖離してコンタミネーションの原因となる場合が多い. そこでまず, プロピレンのみを  $6 \times 10^2$  Pa の圧力で導入しながら電子線を 5 分間照射し, その前後での触媒表面の状態を比較した. Fig. 2(a)が電子線照射前, (b)が照射後のガス中 TEM 像である. ここで, 像中央の暗コントラストの粒子が金 (粒径は約 10 nm) で, その下部の酸化チタン (長径約 50 nm, 短径約 20 nm の矩形) の上に担持された状態である. (a)と(b)を見比べると, 電子線照射の前後で両者に明瞭な差異は見られないことから, 本実験条件下ではプロピレンによってコンタミネーションは生じないことが確認された. また, プロピレンを除いたガス雰囲気下 ( $O_2 + N_2$  および水分等) においても, 触媒表面には汚染等の変化が現れないことは事前に検証している.

Fig. 3 にナノ金触媒のプロピレン酸化反応その場 TEM 観察結果を示す. それぞれは動画中からピックアップした像である. 像中央の黒い粒子が金, その下部が酸化チタン担体の一部である. 本実験では, TEM の対物レンズを正焦点から意図的に少しずらし, アンダーフォーカス条件で像を撮影している. そのため, 物体の外側にはデフォーカスに伴って明コントラスト (フレネルフリッジ) が生じ, 物体のエッジが強調される条件となっている. (a)は  $O_2$  と  $N_2$  を  $3.2 \times 10^4$  Pa の圧力で導入した状態での TEM 像で, 触媒反応が起こっていないため, 金あるいは酸



**Fig. 2.** TEM images of gold nanoparticle catalysts in the gaseous environment before catalytic reactions. Almost no differences are found between images taken (a) at just starting electron beam irradiation and (b) after 5 minutes, indicating that electron beam generates no contamination on the specimen.

化チタン表面には何も現れていない. そこにプロピレンを追加導入し全圧  $4.5 \times 10^4$  Pa となった状態が (b) と (c) である. これらを見ると, 金と酸化チタンの接合部周辺に触媒反応による生成物と思しき像コントラストが現れている. 上述のように, ダーフォーカス条件では物体のエッジに明コントラストが生じるため, そこに物体 (この場合はプロピレンオキサイド) があることが明確になる. このコントラストは定常的ではなく, 数秒ごとに出現/消滅が起っていた. その後, すべてのガス供給をストップし, 排気のみを行っている状態で撮られたのが (d) の像で, 接合部分に見られたコントラストが消失しているのが分かる. 図 5 の結果も合わせると, (b),(c) の像中に現れたのはコンタミネーションやガス中水分の付着, あるいは酸化チタンが構造変化したもので



**Fig. 3.** TEM images taken in-situ in the gaseous environment; (a) in gaseous environment of oxide and nitrogen (before starting reaction), (b) in producing propene oxide by adding propene of  $4.5 \times 10^4$  Pa to (a), (c) after 30 seconds from (b), and (d) in vacuum condition after evacuating gases. Catalytic reaction product appear at the perimeter of gold and  $TiO_2$  support as shown by arrow heads in (b) and (c). (e) Schematic illustration of catalytic reaction model of propene oxide formation. (color online)

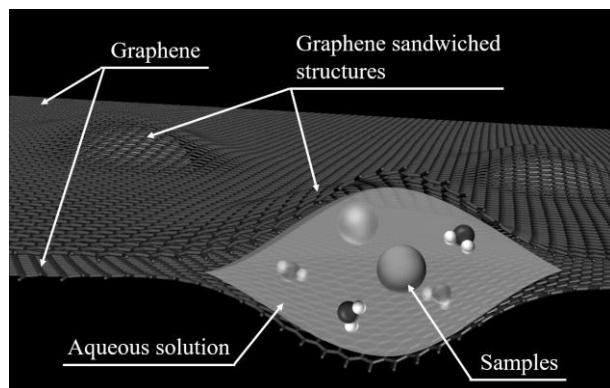


Fig. 4. Schematic illustration of a graphene sandwich method.

はなく、触媒反応によって生じた物質と考えられる。

反応雰囲気その場観察中、排気側経路に設けている質量分析器によるガス分析も同時に行っていた。PO に相当する質量数のガス分圧はプロピレンを導入すると3倍以上に増加した。また、ガス供給をやめてセル内の圧力が蒸気圧以下に下がると、PO 分圧はそこからさらに約5倍（トータルで反応前の15倍）上昇した。これは、ガス雰囲気下では生成したPO が触媒表面に堆積しており、ガスがなくなり周囲圧力が下がると気化して排気側に流れたためであると考えられる。この結果は、TEM 観察された生成物がPO であることを示唆するものである。以上の結果から、反応生成物は金と酸化チタンの接合界面周囲で発生していることから、そこがナノ金触媒の反応場だと考えられる。これは春田らによって提唱されている反応モデルとも一致する結果である[21]。ただし、生成物がPO かどうかはEELS等の局所領域分析が可能な手法を用いて同定を行う必要がある。

#### 4. グラフェンを用いた新しい隔膜型 ETEM

第2節に、隔膜型 ETEM の欠点として空間分解能が良くないことを挙げたが、これを克服する新しい技術が最近開発された。分解能向上には隔膜と液層を薄くすることが肝要である。そこで原子1層という究極の極薄膜である単層グラフェンを隔膜とし、2枚のグラフェン・シートで液体（および試料）を挟み込んでパッキングするのが“グラフェン・サンドイッチ”と呼ばれる方法である (Fig. 4) [25-27]。この手法は、隔膜が極薄であるだけでなく、ファンデルワールス力で密接するグラフェン層間に取り込める液量が少量のため、液層も非常に薄くなる（数10nm以下；通常の液体 ETEM では数100nm～数 $\mu\text{m}$ ）。これによって、液中でありながら原子分解能での観察を実現している。さらに、液体試料をパックしたグラフェン・サンドイッチは上述した特殊な試料ホルダーに搭載する必要はなく、一般的な金属メッシュに載せて汎用の試料ホルダーで観察できるため非常に簡便な手法と言える。ただし、現状では電極・配線のパターンニングや、液の循環（配管を通したフロー）は出来ない。また、グラフェンが電子ビームで破損しないように、電子線の加速電圧は基本的には80 kV以下に限定される。

本手法の応用としては、液中での電子線誘起結晶成長の動的観察[25]やリチウム化反応[26]といった無機材料の諸現象解析が主であったが、最近タンパク質などの微小有機物の観察へも応用されつつある。結晶化が困難なタンパク質の構造解析にはクライオ TEM が用いられているが、試料を氷の中に閉じ込めて支持しているため、氷層での電子線散乱・氷分子像の重畳などが起こり、特に微小なタンパク質の場合、十分な精度・分解能での解析は大変難しかった。これに対し、GLC では薄く且つ流動している液中に試料を置くため、上記の問題が発生しな

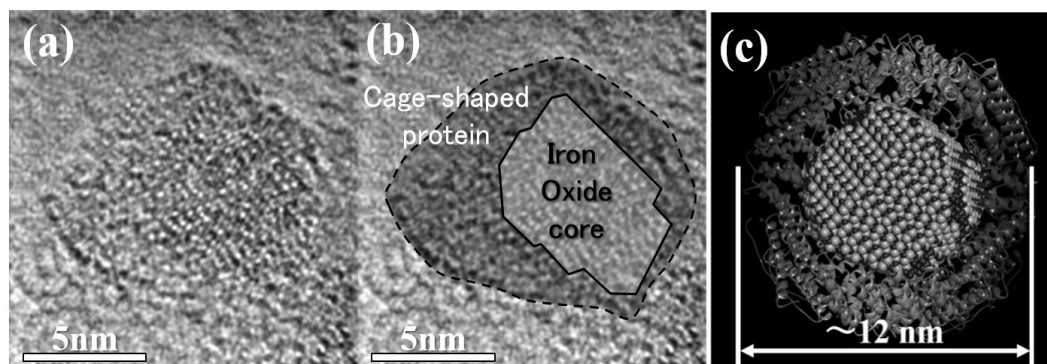


Fig. 5. High-resolution TEM observation of a ferritin particle with the graphene sandwich method. (a) Observed TEM image, (b) its structural explanation and (c) structural model of a ferritin.



い。また、動的挙動の解析にも有用である。その応用例として、Fig. 5 にフェリチン粒子の液中観察 TEM 像を示す[28]。フェリチンは生体内で鉄を貯蔵するためのタンパク質であり、鎖状高分子が中空かご構造を形成しており、その内部に鉄粒子を内包することが出来る。大きさは 10nm 程度と小さいため、従来法で撮影した単一画像では内部の鉄は見えなくても、周囲を取り巻くかご形構造の直視は非常に難しかった。これに対し、Fig. 5 では中央の鉄コアを包むタンパク質由来部分が明瞭に観察されている。現状では、観察時の電子線照射の影響で本来の構造が保たれていない可能性があるが、低ダメージ観察を行うことで詳細な構造を動的に捉える事が可能になると期待されている。

#### 4.まとめ

本稿では、各種材料を動作環境に近い状況で観察できる環境電子顕微鏡技術に付いて詳述した。特に、より実環境に近い条件が実現可能な“隔膜型”の環境電子顕微鏡を用いた応用研究例を紹介した。

ナノ金触媒のプロピレン酸化反応その場観察を行った結果、プロピレンオキサイドと考えられる生成物が金と酸化チタンの接合界面周囲に現れた。この結果は、接合界面の周囲がナノ金触媒の反応場であるということを示唆するものである。

また、隔膜型の環境電子顕微鏡の弱点である、隔膜による電子線散乱に伴う分解能劣化を解決できるグラフィック・サンドイッチ法を開発した。本手法を用いることで、フェリチンの高分解能観察に成功した。

環境電子顕微鏡は、再現できる環境をより現実に近づけるために現在も技術開発が進められている。特に、MEMS 技術の進歩により、複雑な機構を微小なシリコンチップ上に構築することができるようになったのが大きく寄与している。それを試料ホルダー先端に搭載することで、試料に対して様々な刺激(加熱, 冷却, 電圧印加, 引っ張り, 圧縮など)を与えながら、その挙動を直接観察し、かつ刺激の大きさを計測することも可能となってきた。そのような技術発展により、様々な物理現象をナノあるいは原子レベルで可視化することが出来つつあり、将来の材料開発に大きく貢献するものと期待されている。

#### 5. 参考文献

[ 1 ] H. Hashimoto, *J. Electron Microsc.* **9**, 130 (1960).

- [ 2 ] H. G. Heide, *Die Naturwissenschaften* **14**, 313 (1960).
- [ 3 ] H. G. Heide, *J. Cell Biol.* **13**, 147 (1962).
- [ 4 ] A. Fukami, K. Fukushima, A. Ishikawa and K. Ohi, *Proc. 45th Annual Meeting of the Electron Microsc. Soc. America*, 142 (1987).
- [ 5 ] A. Ishikawa, K. Fukushima and A. Fukami, *J. Electron Microsc.* **38**, 316 (1989).
- [ 6 ] R. Sharma, *Miscrosc. Microanal.* **7**, 494 (2001).
- [ 7 ] P. A. Crozier, R. Wang and R. Sharma, *Ultramicroscopy* **108**, 1432 (2008).
- [ 8 ] P. L. Gai and E. D. Boyes, *Microsc. Res. Tech.* **72**, 153 (2009).
- [ 9 ] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen and H. Topsøe, *Science* **295**, 2053 (2002).
- [ 10 ] S. Takeda and H. Yoshida, *Microscopy* **62**, 193 (2013).
- [ 11 ] H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J. R. Jinschek, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta, and S. Takeda, *Science* **335**, 317 (2012).
- [ 12 ] T. L. Daulton, B. J. Little, K. Lowe and J. Jones-Meehan, *Miscrosc. Microanal.* **7**, 470 (2001).
- [ 13 ] S. Giorgio, S. S. Joao, S. Nitsche, D. Chaudanson, G. Sitja and C. R. Henry, *Ultramicroscopy* **106**, 503 (2006).
- [ 14 ] J. F. Creemer, S. Helveg, G. H. Hoveling, S. Ullmann, A. M. Molenbroek, P. M. Sarro and H. W. Zandbergen, *Ultramicroscopy* **108**, 993 (2008).
- [ 15 ] K. Ueda, T. Kawasaki, H. Hasegawa, T. Tanji and M. Ichihashi, *Surf. Interface Anal.* **40**, 1725 (2008).
- [ 16 ] T. Kawasaki, K. Ueda, M. Ichihashi and T. Tanji, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 101101 (2009).
- [ 17 ] 川崎忠寛, 特許第 5437612 号 (Dec. 2013).
- [ 18 ] T. Kawasaki, T. Miura, Z. Cui, H. Tsutsui, T. Matsutani and T. Tanji, *Microsc. Microanal.* **17**(s2), 534 (2011).
- [ 19 ] N. Jonge, F. M. Ross, *Nat. Nanotech* **6**, 695 (2011).
- [ 20 ] H. G. Liao, D. Zhrebetsky, H. Xin, C. Czarnik, P. Ercius, H. Elmlund, M. Pan, L. Wang, and H. Zheng, *Science* **345**, 916 (2014).
- [ 21 ] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima, *J. Catal.* **115**, 301 (1989).
- [ 22 ] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda and Y. Nakahara, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **63**, 695 (1991).
- [ 23 ] T. Hayashi, K. Tanaka and M. Haruta, *J. Catal.* **178**,

566 (1998).

- [24] M. Ojeda and E. Iglesia, *Chem. Commun.* **325** (2009).
- [25] J. M. Yuk, J. Park, P. Ercius, K. Kim, D. J. Hellebusch, M. F. Crommie, J. Y. Lee, A. Zettl and A. P. Alivisatos, *Science* **336**, 61 (2012).
- [26] J. M. Yuk, H. K. Seo, J. W. Choi, and J. Y. Lee, *ACS Nano*, **8**, 7478 (2014).
- [27] Y. Sasaki, R. Kitaura, J. M. Yuk, A. Zettl and H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **650**, 107 (2016).
- [28] 佐々木祐生, 川崎忠寛, 越野雅至, 佐藤主税, 末永和知, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集, (2017).

## 査読コメント, 質疑応答

### 査読者 1 下村 勝 (静岡大学)

本論文では ETEM の現状に関する解説と, 金ナノ触媒及びグラフェン・サンドウィッチ法によるその場観察の結果について述べています. JSA 誌の解説記事として適切な内容であり, 以下の軽微な修正の後, 出版可能であると判断されます.

#### [査読者 1-1]

タイトルの「反応挙動」という意味で Fig. 3 は本論文の主要な結果であると思われませんが, 動画でないため「像コントラスト」の違いが見えにくくなっています. 黒矢印で示す部分ということで説明していただいているのですが, (b)や(c)では, むしろ白い部分が増えているように見えます. 生成物のポイントを正確に示す必要があるのではないかと思います. 特に, Fig. 3 において, 金微粒子周辺だけでなく,  $\text{TiO}_2$  付近のコントラストも変わっているように見えますので, どの構造を議論しているのか明確にしてくださいと, 読者はスムーズに理解ができると思います.

#### [著者]

今回の観察対象である液状プロピレンオキシドは軽元素で構成されていることから, そもそもコントラストが低いものです. そのため, 本研究では意図的にフォーカスを少しずらし物体の外側にフレネルフリッジが生じる条件にしています. そうすることで, 物体の端部が明コントラストになりエッジ強調されます. 例えば, Fig. 3(c)の矢印の先は, その明コントラストを指しており, そこが発生したプロピレンオキシドの端部であることを示しています. このような明コントラストは反応前の(a)や反応後の(d)には見られません.

$\text{TiO}_2$  付近のコントラスト変化については, 観察中の電子ビーム照射の影響により,  $\text{TiO}_2$  の位置・角度が微小変化したこと, 結晶構造がダメージにより少し壊れかけていることが影響していると判断しております. これは, Au/ $\text{TiO}_2$  試料の TEM 観察時にまま見られる現象です.

以上の点について, 本文にも明記するように修正いたしました. また, 視覚的に分かりやすいように, モデル図を新たに Fig. 3(e)として追加いたしました.

### 査読者 2 橋本 哲 (JFE テクノリサーチ)

本解説記事は, 実環境に近い条件で触媒反応を,

汎用透過電子顕微鏡 (TEM) を用いても解析できるようになってきたことを示す, 大変有意義な解説であり, 本誌に掲載すべきものです. 特に, 化学工業で有用な溶液中での触媒反応の解析が可能になってきた点は, 重要と思います.

#### [査読者 2-1]

TEM 像使っただけでも, 像解釈に馴染みがない読者 (本誌の読者は表面分析主体の方が多) の理解を進めるため, TEM 技術の研究者にとって自明な像の見方についても, 例えば, 画像のどこを見ればよいのかなど, 簡単に結構ですから, 加筆していただけませんか.

#### [著者]

TEM 像の解釈については, ご指摘頂いた点を踏まえて加筆を致しました. 特に, 像中での金粒子, および担体がどの部分に相当するのか, 発生したプロピレンオキサイドがどこを見れば分かるかといった点について加筆しました.

#### [査読者 2-2]

[P. 247 左コラム] “ガス・液層を透過せねばならず, 分解能・コントラストの低下が避けられない.” と記述されていますが, 開放型でも, この散乱については圧力が同じなら, 事情は同じと思います. これは, 隔膜型の方が導入圧力を高められるためであり, 同じ圧力なら, 電子が通過する部分が小さい隔膜型の方が有利なのではないでしょうか?

#### [著者]

ご指摘の通り, 同じガス圧力であれば開放型・隔膜型に依らず, ガスによる像劣化は同様に起こります. また, 開放型の方が, 隔膜型に比べて, ガス層の厚さ (電子ビームが通過するガス領域の距離) が小さい点が有利なものも仰る通りです.

ただし, 後者は隔膜による影響が重畳します. ガスと隔膜 (固体) の密度は3桁程度異なるため, 隔膜による像劣化は, ガスによる劣化の 1000 倍程度ということになります. したがって, ガス圧が低い (開放型のように低くせざるを得ない) 場合, ガスによる散乱の影響は相対的に小さくなり, 隔膜の有無が像質を大きく左右することになります.

上記の点から, 本文ではガス・液層による散乱については言及せず, “隔膜の存在によって像質が劣化する” という点に絞って記述することで, 開放型

との差異を明確にしております.

#### [査読者 2-3]

[p. 245 右コラム] 触媒反応によって生成した PO は, 液状で触媒表面に存在しているのですね.

その為かと思いますが, (おそらく担体の  $\text{TiO}_2$  や液状の PO の存在のため), Au に吸着している生成物のコントラストがどれなのか, よくわかりませんでした (例えば, (b) の右側真ん中の矢印の先には, 明るいコントラストが見られ, 左の真ん中の矢印の先には暗いコントラストが見えています. 逆に, (a) や (d) でも, 白い点状のコントラストが観察されています. ). おそらく, 動画では PO の生成・解離が良く判るとは思いますが, TEM 像に慣れていない読者が多いので, どこを見れば良いのか, もう少し, 加筆していただけませんか?

#### [著者]

ご指摘の通り, 触媒反応で生成した PO は, 液状で触媒表面の金/酸化チタン接合界面周囲に存在しています. これが Fig. 3 の像から読み取るのが困難である, という指摘をもう一方の査読者からも指摘頂きました. PO は軽元素で構成されているため像コントラストとしてはほとんど現れません. そこで, デフォーカスを大きめにすることで, 物体の端部に明コントラストが生じるようにすることでエッジ強調して PO の生成を像として捉えております. また, その旨を本文に追記いたしました. (詳細は査読者 1-1 への回答参照)

#### [査読者 2-4]

[p. 248 右コラム] “そこからさらに約 5 倍上昇した.” と書かれていますが, 5 倍の基準は最初の分圧でしょうか? それとも, 3 倍になった分圧の 5 倍, すなわち初期の 15 倍のいずれでしょうか?あるいは, ネットの PO 量 (妨害分を差し引いたプロピレン導入後の真の PO 増分) に対する 5 倍でしょうか?

#### [著者]

まずプロピレンを導入して反応が開始することで 3 倍に, その後, 周囲の圧力が下がることで揮発して検出される分が, そこから更に 5 倍ですので, トータルでは初期の 15 倍になっています. その旨を本文にも追記いたしました.



[査読者 2-5]

[P. 249 左コラム] “生成物が PO であるかどうかは EELS などによる同定が必要”と記述されています。ガス分析により反応生成物は PO と同定されているのにもかかわらず、あえて、TEM-EELS を取り上げていらっしゃいます。この部分に、書かれていない、川崎様の思いがある様に感じました。

そうでなければ結構ですが、取り上げた理由を、簡単に記述していただけますか？ 例えば、ガス分析のような分析では吸着・解離などの表面反応は見えていない、TEM 像だけでは、ナノレベルの分子種・電子状態などは、素人からも考えつきませんが、ご専門の立場から、簡単に示していただけませんか？

[著者]

仰るとおり、ガス分析により PO が発生していることは確認しております。しかし、あくまでも試料全体で PO が生成されているだけで、“今見ている”生成物が PO であることは証明できていません（視野外で PO が生成されていて、観察領域では別の物質が生じている可能性はゼロではない）。そのため、観察中に生じた物質を、局所的に分析することが必要だという意味で EELS 分析について言及いたしました。

その旨を本文中にも追記いたしました。

[査読者 2-6]

[P. 249 右コラム] “明瞭に観察されている。”と書かれています。たんぱく質がどれであるか、また Fe コアがどこに・どう見えているかを、簡単に、加筆していただけますか？

(高分解能構造像を含め、TEM 像を見慣れない読者が多いので、理解を進めるためです。中央の像が、解釈の結果と思います。)

また、右のモデル図で鉄コアの原子として、二種類の大きさの原子が描かれています。実は、異なる元素から構成されているのでしょうか？ それとも、見やすくするため、原子面の違いなどを示しているのでしょうか？ 後者なら特に記述していただく必要はありません。しかし、構造の特徴に起因する前者の場合、その違いを明示してください。

[著者]

コアは鉄ではなく酸化鉄です。そのため、モデル図のコアに色が異なる 2 種類の原子が含まれている

のは、それぞれ鉄原子と酸素原子に当たります。

[査読者 2-7]

微粒子のファセットの同定について、Fig. 5 のモデル図で、鉄コアの二つのファセット面とその境界の綾が示されています。1 方向から観察した投影像である TEM 像から、この様な立体構造どうやって決定されたのでしょうか？

[著者]

最後の微粒子のファセット同定についてですが、Fig. 5 右のモデル図は、左の TEM 像から得られたものではなく、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  結晶のシンプルな多面体粒子をモデルとして描いただけのものとなります。ご指摘のように、1 枚の TEM 像からモデルのような立体構造の情報を得ることはできません（多方向からの撮影像が必要です）。