透過型電子顕微鏡による酸化セリウムナノ粒子の 3次元形態解析

Three-dimensional morphological characterization of CeO₂
nanoparticles by transmission electron microscopy

05103

研究者 九州大学大学院工学研究院材料工学部門

准教授 金子賢治 Kenji Kaneko

Colloidal cerium oxide (CeO₂) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis were characterized by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and three-dimensional electron tomography (3D-ET). The HRTEM images showed that the CeO₂ particles were slightly truncated revealing {220} facets. 3D-ET revealed that the CeO₂ nanoparticles exposed predominantly {200} cubic facets. The nanoparticles were truncated at the corners exposing {111} octahedral facets and at the edges {220} dodecahedral facets. Furthermore, 3D-ET revealed the presence of some tetragonal-shaped CeO₂ nanoparticles.

研究目的

固体酸化物形燃料電池 (Solid oxide fuel cell : SOFC) は高いエネルギー変換効率と環境適合性を持つことから、今世紀の新しい低公害の電力発電として注目を集めている¹⁻⁴⁾。SOFCの実用化のために、酸素イオン導電性酸化物として固体電解質に利用されている酸化セリウム (CeO₂) の合成法に関心が寄せられている⁵⁾。また、CeO₂は様々な電極触媒に用いられており、電極触媒やメタノールから水素を直接生成させる時の触媒等としても利用されている。触媒活性を向上させるためには、①高い比表面積、②高い触媒活性を有する表面、を持つナノ結晶を作製することが重要となる⁶⁻⁸⁾。CeO₂は格子定数が0.543nmとなり、螢石構造を有していることから、すべての面が {111} に囲まれている正八面体が再安定な形状となる。しかし、触媒活性の観点からは低次元 {111} や {220}、{200} の中で一番エネルギー的に不安定な {200} に囲まれている立方体状が好ましい。

CeO₂ナノ結晶の作製法として、沈殿法⁹⁾ や尿素分

解法¹⁰⁾、燃焼法¹¹⁾、熱分解法¹²⁾、噴霧熱分解法¹³⁾、マイクロエマルジョン法¹⁴⁾ や電気化学的合成¹⁵⁾ などが過去に報告されている。これらの手法により作製されたCeO₂ナノ粒子は正八面体をとる傾向が強いため、最近では、表面修飾により形態をコントロールする水熱合成法による方法がナノ結晶の作製に用いられつつある¹⁶⁾。

2. 実験方法

2.1 試料作成

CeO₂ナノ粒子作製の過程としては、最初に0.1mol/lのCe(NO₃)₃ 100mlに0.3mol/lのNaOHを100ml加え、6時間混合することによりCeO₂ナノ結晶の前駆体を作製した。その後、遠心分離機を用いて前駆体のみを取り出し、蒸留水を用い数回洗浄を行った。そして、前駆体を耐圧容器の中に入れ、CeO₂ナノ結晶の成長に異方性をもたせるためにデカン酸を0.05-1.00g加え、温度を400℃に上げ、10分間、水熱合成反応を行い、室温で水に入れた。反応が終わった後、ヘキサンを3

ml加えて有機物が配位しているナノ粒子を抽出させ、溶解度を低下させる働きがあるエタノールを10ml加えることによって CeO_2 ナノ結晶を沈殿させ、遠心分離機により目的物を取り出した。そして、得られた CeO_2 ナノ結晶を有機溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) に再溶解させ、完全に分散させた。TEM観察用試料は、THFに分散している CeO_2 ナノ結晶をマイクログリッド上に垂らし、乾燥させたものを用いた。

2.2 TEM観察

今回、超臨界水熱合成法で得られた CeO_2 ナノ粒子の構造と形態の解析を高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) と3次元電子線トモグラフィ法 (3D-ET) を用いて行った。また、 CeO_2 ナノ粒子の表面の終端を調査するため、イメージシミュレーションを行った。

CeO_2 ナノ結晶の構造と形態の解析は、球面収差補正装置を搭載したTEM (TITAN80-300, FEI, The Netherlands) を用い加速電圧300kVで行った。3D-ET観察はTEM内で高傾斜が可能な試料ホルダー (E. A. Fischione Instruments Inc., U.S.A.) とHAADF検出器と走査機能を備えたTEM (TECNAI-F20, FEI, The Netherlands) を用いて加速電圧200kVで行った。3D-ETのデータ取得は電子線に対して単軸に試料を傾斜させて行った。 -70° から 74° まで連続的に 2° 毎で試料を傾斜しHAADF-STEM像の撮影を行い、計73枚の写真を取得した。特に高角度に散乱された電子はHAADF検出器で集められ、その信号強度はおおよそ Z^2 に比例する (Z は原子番号) ことから、

図1 低倍によるTEM観察像

HAADF-STEM像は別名Zコントラスト像と呼ばれている。取得した傾斜像は、Inspect 3D (FEI, The Netherlands) を用い相互相関関数により空間的にアライメントを行い、SIRTにより再構築を行った。再構築された像の可視化には、AMIRA4.0を用いた。

HRTEM像のシミュレーションはJEMSを用いて行った。ブロッホ波とマルチスライスシミュレーションの両方に対して、電子線方向に垂直な面のナノ粒子のアスペクト比は1と想定した。シミュレーションで用いる全てのTEMパラメータは実験で用いたパラメータと同じものである。

3. 結果および考察

図1は、非晶質カーボン上に分散した典型的な CeO_2 ナノ粒子のTEM像を示している。結晶は主に $[001]$ 方向に配向しており、格子縞は $\{200\}$ 面に対応している。多くの CeO_2 ナノ粒子の見掛けのアスペクト比は1に近い値である。しかし、幾つかのナノ粒子は $[110]$ 方向に配向しているためか、若しくはナノ粒子の形態が立方体であるためか、見掛け上のアスペクト比は1.4となっている。

HRTEM像 (図2a) からは CeO_2 ナノ粒子の表面の $\{001\}$ が平滑であり、正方形の角が切り落とされている (つまり立方体の辺が切り落とされている) 箇所では、 $\{220\}$ 面が形成されていることが分かる。ブロッホ波とマルチスライスシミュレーションによるイメー

図2 球面収差補正電顕により取得した高分解能像 (図中にシミュレーション像も含む)

ジシミュレーションの結果（図2b）はHRTEM像と非常に良く一致し、 CeO_2 の（200）表面がCe原子で終端していることが判明した。

従来のTEM法による CeO_2 ナノ結晶の2次元観察像（図1）からは、正方形の角の切り落とされている箇所を正確に判断することは不可能である。しかし、3次元再構築像の結果（図3）からは隅に $\{111\}$ 面が存在することが確認された。

CeO_2 ナノ結晶の形態は、HRTEM像より、エッジに $\{220\}$ 面が形成され図4（a-c）に示される形状を予測することは可能であるが、最終的には、図5の形状であることが判明した。

CeO_2 はCeの二元酸化物であり、螢石構造をとり、1個の Ce^{4+} カチオンを8個の最隣接 O^{2-} アニオンが立方体の隅に配置されるように囲み、 O^{2-} アニオンは4つの Ce^{4+} が作る4面体に囲まれている。 CeO_2 ナノ結晶の場合には、有機配位子が配位エントロピーを増加させ、立方体に $\{220\}$ 面と $\{111\}$ 面を形成させる要因となると考えられ、この結果 CeO_2 ナノ結晶は水熱合成法により核から成長し $\{220\}$ 面と $\{111\}$ 面を持つ立方体や直方体が多く作製されることが推測される。

4. 結論

高分解能像からはセリア粒子が $\{200\}$ 面と $\{220\}$ 面からなることが、3次元再構築像からは $\{200\}$ 面と $\{111\}$ 面からなることが判った。これらの結果を踏まえ、セリア粒子は切頂立方八面体（もしくは切頂直方八面体）で有ると考えられる。

材料の特性と構造のナノスケール解析は、ナノテクノロジーやナノサイエンスの分野で極めて重要な役割を果たしている。これまでに、2次元のTEM像によるナノスケール材料の解析を行った論文が多く投稿されてきているが、2次元像からは真の3次元形態を正確に反映することは出来ず、3次元的な物理的性質と関連付けることは困難であった。よって、3次元のナノスケール材料の解析には2次元情報と3次元情報の双方が重要である。

参考文献

- 1) Inaba, H.; Tagawa, H. *Solid State Ionics* **1996**, 83, 1-16.

図3 3次元再構築像

図4 高分解能像から予測されるナノ粒子の形状

図5 指数付けした面方位像

- 2) Arai, H.; Kunisaki, T.; Shimizu, Y.; Seiyama, T. *Solid State Ionics* **1986**, 20, 241-248.
- 3) Yahiro, H.; Eguchi, K.; Arai, H. *Solid State Ionics* **1989**, 36, 71-75.
- 4) Mogensen, M.; Sammes, N.; Tompett, G. A. *Solid State Ionics* **2000**, 129, 63-94.
- 5) Mo, L.; Zheng, X.; Yeh, C-T. *Chem. Commun.* **2004**, 1426-1427.
- 6) Sayle, T. X. T.; Parker, S. C.; Catlow, C. R. A. *Surf. Sci.* **1994**, 316, 329-336.
- 7) Yu, J. C.; Zhang, L.; Lin, J. J. *Colloid Interface Sci.* **2003**, 260, 240-243.
- 8) Wang, Z. L.; Feng, X. D. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 13563-13566.
- 9) Fierro, J. L. G.; Mendioroz, S.; Olivan, A. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, 100, 303-310.
- 10) Matijevic, E.; Hsu, W. P. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 118, 506-523.
- 11) Varma, H. K.; Mukundan, P.; Warriar, K. G. K.; Damodaran, A. D. *J. Mater. Sci. Lett.* **1990**, 9, 377-379.
- 12) Guillou, N.; Auffredic, J. P.; Louer, D. *J. Solid State Chem.* **1995**, 115, 295-298.
- 13) Okuyama, K.; Lenggoro, I. W. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 537-547.
- 14) Masui, T.; Fujiwara, K.; Machida, K.; Adachi, G.; Sakata, T.; Mori, H. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2197-2204.
- 15) Zhou, Y.; Phillips, R. J.; Switzer, J. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, 78, 981-985.
- 16) Zhang, J.; Ohara, S.; Umetsu, M.; Naka, T.; Hatakeyama, Y.; Adschiri, T. *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 203-206.