水熱合成法により生成した CeO_2 ナノ粒子の構造・形状解析

九州大学大学院工学研究院 金子 賢 治 北脇高太郎

日本エフイー・アイ株式会社 伊野家浩司

ケンブリッジ大学材料科学工学部 A. B. Hungria P. A. Midgley

東北大学多元物質科学研究所 張 静 大原 智 阿尻雅文

Fig. 1 (a) CeO_2 ナノ粒子の高分解能像[100]入射, (b) CeO_2 ナノ粒子の3次元再構築像, (c) モデル図.

近年, 固体酸化物形燃料電池 (Solid oxide fuel cell: SOFC) が注目を集めている. その理由としては, SOFC の高いエネルギー変換効率と環境適合性などがあげられ, 今世紀の新しい低公害の電力発電源として注目されている. SOFC の実用化のため, 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 (CeO_2) に関心が寄せられてきている. CeO_2 はこの他にも, 様々な触媒として用いられており, 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としても利用されている⁽¹⁾. 触媒活性を向上させる観点から, 高い表面積を持ち, 高い触媒活性を有する {100} を持つ CeO_2 ナノ粒子を作製することが重要となる. 実際には CeO_2 は螢石構造をとるため, 正八面体構造をとりやすく, {100} のみからなる立方体の CeO_2 ナノ粒子を作製することは困難である⁽²⁾.

電子線トモグラフィ (TEM-CT) 法では, 傾斜像を取得している時に多くの TEM パラメータ (イメージシフトや試料傾斜など) が制御されている. TEM-CT 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. 試料傾斜像は HAADF-STEM 像を用いて 70° から 74° まで 2° ステップで傾斜し撮影を行い, 計 73 枚の写真を取得した. 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). Z コントラスト法を用いた TEM-CT は (多) 結晶材料の研究を行う上で, 傾斜による回折コントラストの発生を低減することが可能であることから, 非常に有効である⁽³⁾.

水熱合成法により生成されたコロイド状の CeO_2 ナノ結晶を高分解能観察と TEM-CT により解析を行った. Fig. 1(a) に示すように, [100] 入射の高分解能観察の結果から, それぞれの面が {200} に囲まれていることが判明した. また, Fig. 1(b), (c) に示すように TEM-CT により CeO_2 ナノ結晶は {200} を多く有した立方体の形状をしており, 八面体の面に形成される {111} が隅に, 十二面体の面に形成される {220} がエッジの所に存在することが判明した.

文 献

- (1) L. Mo, X. Zheng and C-T. Yeh: Chem. Commun., (2004), 1426.
- (2) T. X. T. Sayle, S. C. Parker and C. R. A. Catlow: Surf. Sci., 316(1994), 329.
- (3) P. A. Midgley, M. Weyland: Ultramicroscopy, 96(2003), 413. (2007年7月23日受理)

Structural and Morphological Characterization of Cerium Oxide Nanocrystals Prepared by Hydrothermal Synthesis; Kenji Kaneko*, Kotarou Kitawaki*, Koji Inoke**, Ava B. Hungria***, Paul A. Midgley***, Jing Zhang****, Satoshi Ohara****, Tadafumi Adschiri**** (*Department of Material Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka, **FEI Company Japan Ltd., Tokyo, ***Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, UK, ****IMRAM, Tohoku University, Sendai, Japan)
Method: Cerium oxide was prepared by mixing 100 ml of 0.1 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ solution with 100 ml of 0.3 M NaOH and stirred for about 6 h
TEM-utilized: FEI TITAN 80-300 (300 kV) and FEI TECNAI-20 (200 kV).