

10 ナノ粒子及び機能性材料の解析技術開発（第2報）

セリウム - ネオジウム酸化物の EELS 解析

田辺栄司, 國府田由紀*, 住田弘祐*, 森下勇樹, 本多正英

Microstructure of nano particles and functional materials (2nd Report)
Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) of Cerium Neodymium Oxides

TANABE Eishi, KODA Yuki*, SUMIDA Hirotsuke*, MORISHITA Yuuki, HONDA Masahide

Cerium oxide (CeO_2) has been used in the automobile three-way catalyst because of the function to keep oxygen density. In this study, to clarify the structural change by composition and heat treatments of the cerium-neodymium oxides ($\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_y$), the microstructure and EELS spectra were investigated. $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_y$ ($x=0, 0.1, 0.3$ and 0.5) were synthesized by coprecipitation reaction with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ as starting materials. After drying they were calcined in air at 600°C for 2 h. Heat treatment condition was at 800°C and $1,000^\circ\text{C}$ for 2h in air. It was confirmed that each crystal of image was cubic structure ($a=5.4 \sim 5.5 \text{ \AA}$) by the selected area electron diffraction. The crystal size of CeO_2 is larger than that of $\text{Ce}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{O}_y$. Crystal size of $\text{Ce}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{O}_y$ was increased by the heating. The EELS spectra of CeO_2 greatly changes by the heating, and the addition of the neodymium decreases the changes of EELS spectra by the heating.

キーワード：3元触媒，酸化セリウム，透過電子顕微鏡，EELS，制限視野電子回折

1 緒 言

自動車用三元触媒は，有害な窒素酸化物の還元と炭化水素および一酸化炭素の酸化を同時に行い，無害な窒素，酸素および二酸化炭素に転化する機能を持つ。この機能を維持するには，排ガス中の酸素濃度を一定に保つことが重要となる。一般的に三元触媒のサポート剤として酸化セリウムが使用されている。



これは，セリウムの酸化還元電位が 1.61eV と非常に低いため，酸化セリウムは (1) の反応式の通り容易に価数が増加し，リーン雰囲気では Ce^{4+} となって酸素を貯蔵し，リッチ雰囲気では Ce^{3+} となって酸素を放出し，排ガス中の酸素濃度を一定に保つはたらきを持つためである。しかしながら酸化セリウムは耐熱性が低いため，他元素添加による複合酸化物化などにより耐熱性向上が図られている。

透過電子顕微鏡（以下，TEM）の分析機能の1つである電子エネルギー損失分光（以下，EELS）は X 線吸収微細構造（以下，XAFS）における X 線吸収端近傍構造（以下，XANES）に対応したスペクトルを得て，価数や化学状態を解析する測定手法である。EELS は XAFS とは異なり Spring8 のような大規模放射光源を利用する必要がなく， 1nm 前後の微小領域でも測定可能で，同時に結晶・アモルファス構造に対応した TEM の

高分解能像と電子回折像を測定できるといった優れた特徴がある。

自動車用触媒の EELS 解析では，これまでに荒井，武藤ら^{1,2)}がセリウム - ジルコニウム酸化物系において，セリウムの中間的な価数の存在を確認している。本研究では酸化セリウムにネオジウムを添加したセリウム - ネオジウム酸化物系での，大気中加熱による状態変化の EELS スペクトルの解析例を報告する。

2 実験方法

2.1 試料作製

セリウム-ネオジウム酸化物 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_y$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) は共沈法によって，硝酸セリウム及び硝酸ネオジウムから合成し，乾燥の後，大気中 600°C 2 時間の焼成処理を行った。これらをもとに大気中 800°C 及び $1,000^\circ\text{C}$ 2 時間の加熱処理を行い，未処理（以下，fresh）の試料を加えて各組成 3 種類の試料を作製した。本報告ではネオジウム添加の効果が明瞭で，分相が生じていない $x=0.3$ のネオジウム添加試料と $x=0$ の酸化セリウム単独の試料を比較検討した。

TEM 用薄片試料は，酸化物微粉末を少量のアセトンとともにバイアル瓶に入れ，超音波洗浄器で分散させた後，銅製メッシュで支持膜のない応研商事(株)マイクログリッドタイプ A（特製品）に滴下し，作製した。

*マツダ株式会社技術研究所

2.2 観察・測定方法

TEM 観察及び EELS 測定には 90° ポストコラム型エネルギーフィルター (Gatan 社 GIF-2000) を装備した日本電子株製 JEM-3000F ショットキー型静電界放射透過電子顕微鏡 (加速電圧 297kV) を使用した。EELS スペクトルのエネルギー分解能はゼロロスピークの半価幅の実測値で 1.1~1.2eV, 像の格子分解能は 0.1nm, 制限視野電子回折のカメラ定数は 1.97cm² であった。

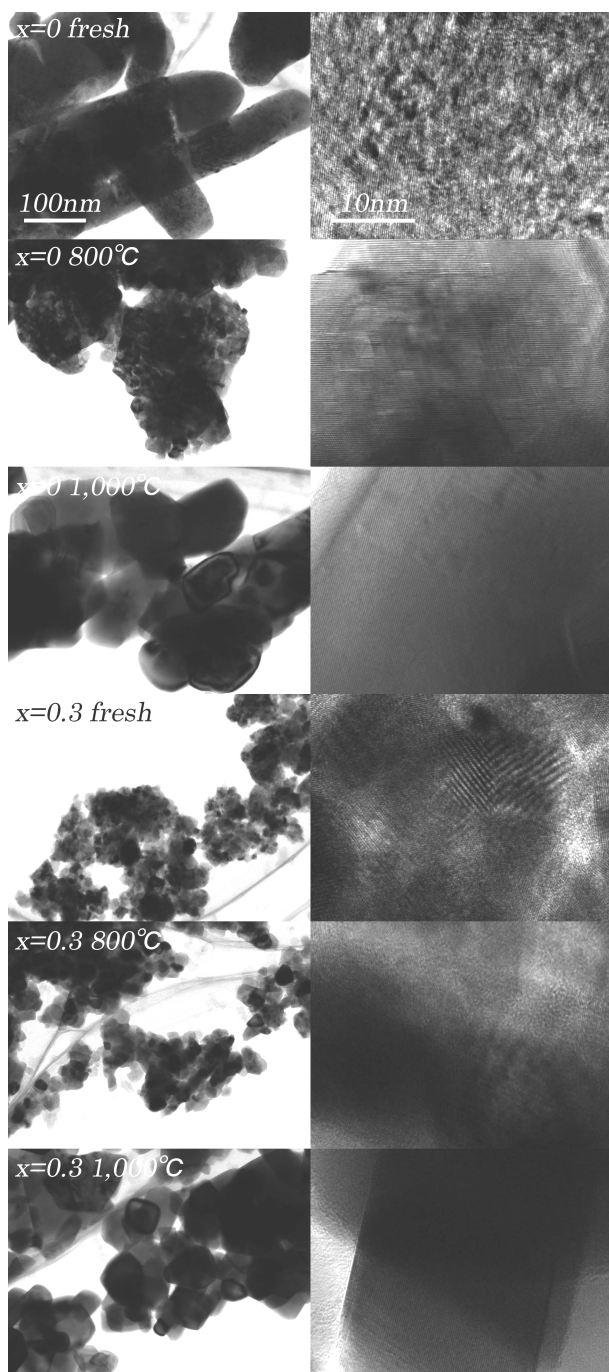


図1 各試料の低倍 TEM 像 (左, 直接倍率 25,000 倍) とゼロロス像 (右, エネルギースリット幅 E=10 eV)

観察時の電子線照射による EELS スペクトルの変化を防ぐため, 電子線の照射量を低減し, EELS 測定は高分解能観察を始めとするその他すべての観察測定の前に行った。また, 各スペクトルは個別の測定位置でゼロロスピークを基準に校正した。

なお, 本文中の図 1~3 に使用した TEM 像, 制限視野電子回折及び EELS スペクトルは, いずれもほぼ同一位置から得られたものである。

3 結果及び考察

3.1 TEM 観察

図 1 に各試料の典型的な直接倍率 2 万 5 千倍の低倍 TEM 像とゼロロス像を示した。ゼロロス像はポストコラム型エネルギーフィルターを利用し, エネルギー幅 E=10eV のエネルギースリットによって非弾性散乱電子を除去した高分解能像で, 低倍 TEM 像の中央付近を約 14 倍に拡大したものである。

低倍 TEM 像から x=0 の酸化セリウム単体試料の粒子サイズが, x=0.3 のネोजウム添加試料より大きいことが分かる。また, 両組成とも 800 で形態が変化し, 1,000 で粒子サイズが成長していることが分かる。また, ゼロス像から x=0 では加熱によって結晶性が高くなり, x=0.3 では加熱による結晶成長していることが分かる。

3.2 制限視野電子回折

図 2 に各試料の制限視野電子回折像を示した。いずれも同一直径の制限視野絞りを使用しており, 回折に寄与した試料面積はほぼ同じと考えられる。

酸化セリウム単体の x=0 fresh では回折スポットが広がるとともに, デバイシェラー環が見られている。これは試料が厚く, 結晶性が低いことを示している。800 では明瞭な回折スポットが多くなり, 1,000 では減少している。このことは加熱による結晶性の向上と結晶成長を示している。

ネोजウム添加した x=0.3 は一様に明瞭な回折スポットが見られ, fresh, 800, 1,000 の順に回折スポットが減少している。このことは加熱による結晶成長を示している。

また, 回折スポットの解析によって, すべての試料が格子定数 5.4~5.5 の立方晶であることが確認された。

3.3 EELS スペクトル解析

図 3 に各試料の O-K Edge 近傍の, 図 4 に Ce-M Edge 近傍の EELS スペクトルを示した。各スペクトル

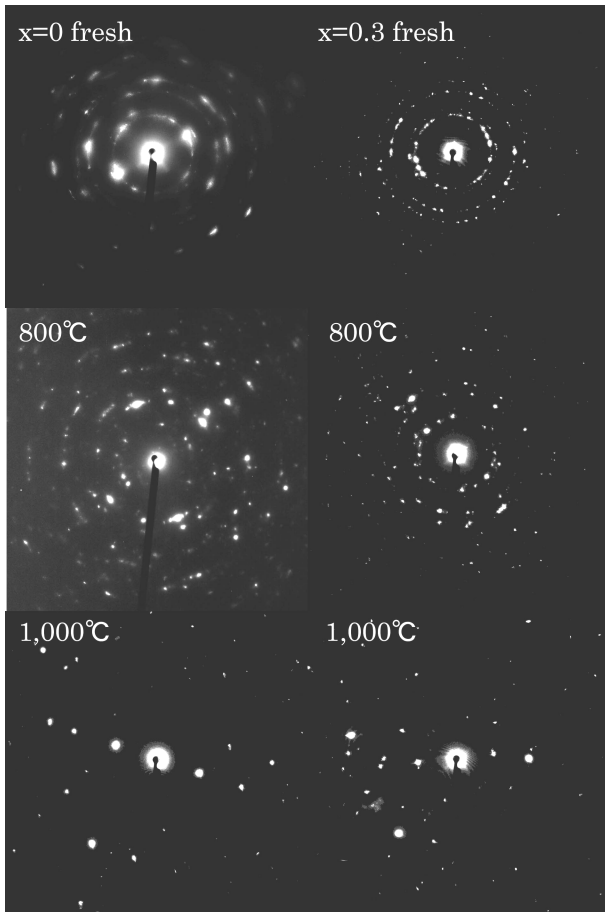


図2 各試料の制限視野電子回折像

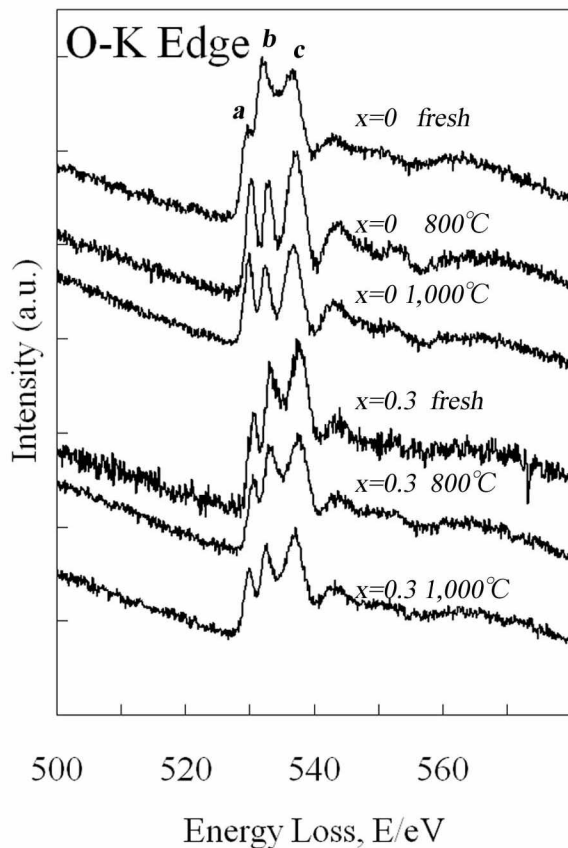


図3 各試料のO-K Edge EELS スペクトル

はグラフ範囲内最高のピークトップ強度を基準に規格化している。

図3のO-K Edgeにはa, b, cの記号を付けた530, 532, 536eVの3つのピークがある。酸化セリウム単体のx=0では加熱によってピークaが増加し、ピークbが減少している。ネोजウム添加したx=0.3ではピークa, b, cの強度関係及び形態に変化は見られない。また、すべての試料でエネルギーシフトは確認できなかった。

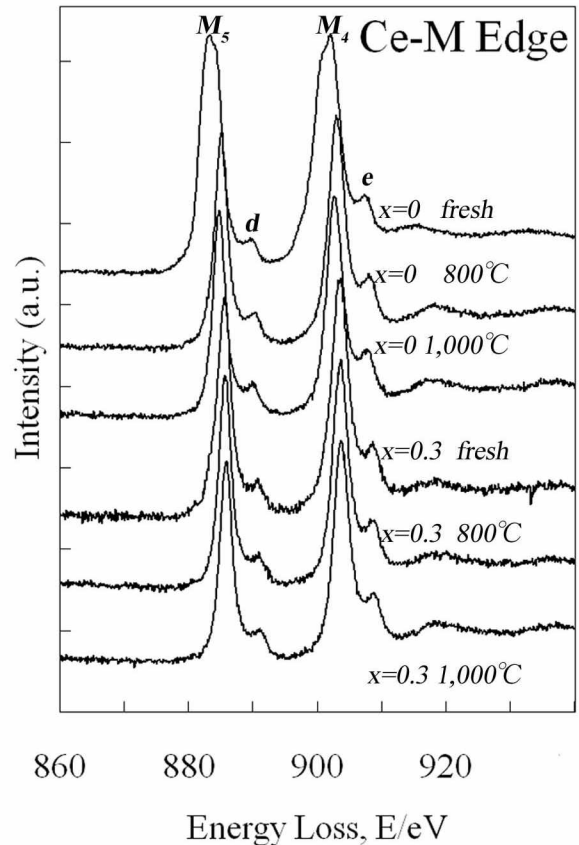


図4 各試料のCe-M Edge EELS スペクトル

図4のCe-M EdgeにはM₅, M₄ピークとともに、各ピークから6eV高エネルギー側にd, eの記号を付けたピークが存在する。各スペクトルは酸化セリウム単体未処理のx=0 fresh以外は、顕著な差異がない。x=0 freshは他のスペクトルに比べて各ピークの中心が3eV低エネルギー側に存在するとともに、ピーク自体が広がっている。このエネルギーシフトから酸化セリウム単体未処理の試料が3価、その他の試料が4価であると考えられる。

図5に木本, 石塚^{3,4)}が開発したDeConvoEELSソフトウェアによるx=0 freshのCe-M Edgeのピーク分離例を示した。試料を透過した電子にはゼロロスピークを作る透過及び弾性散乱成分とともに、その10~100分の1の強度のプラズモンと呼ばれる価電子に関連した非

弾性散乱成分が含まれる。プラズモンは厚さに比例して増加し、EELS スペクトルのエネルギー分解能を低下させる。同ソフトウェアでは同一条件・同一位置でゼロロスからプラズモンにかけてのスペクトルを測定し、プラズモンを始めとするノイズ成分を計算に組み込んで本来のスペクトルを再現する。(1)は生データ、(2)は単純にプラズモンの効果を組み込んだスペクトル、(3)はRichardson-Lucy法(以下、RLA)によるピーク分離例、(4)はMaximum Entropy法(以下、MEM)によるピーク分離例を示している。本スペクトルの場合MEMによるピーク分離がもっとも良好で、 M_5 ピークが882と884eVに、 M_4 ピークが900と902eVに分離した。このことは酸化セリウム単体未処理の試料に2つの価数が存在する可能性を示唆している。⁵⁾

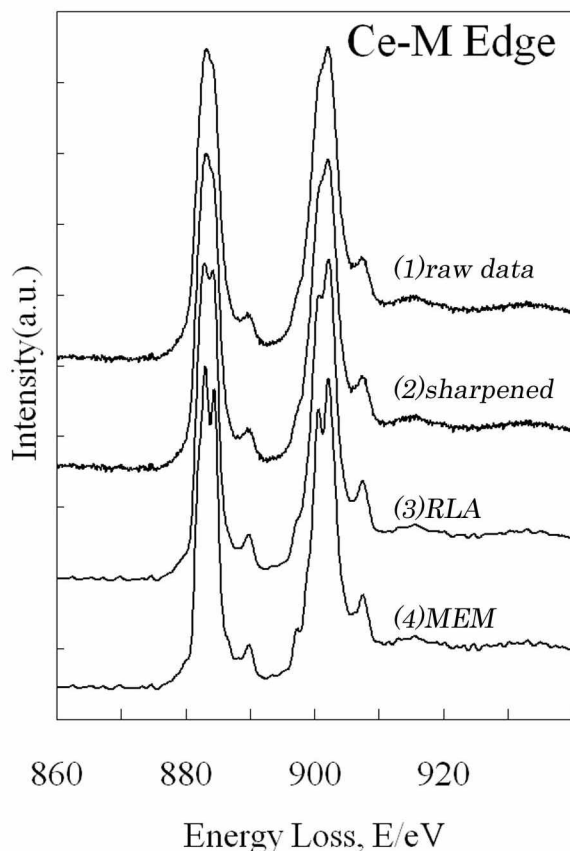


図5 ピーク分離を行ったx=0 freshのCe-M Edge EELSスペクトル

各EELSスペクトルは酸化セリウム単体の試料では800の加熱によって化学状態の顕著な変化があるのに

対し、ネोजウム添加された試料では有意な変化が認められないことを示唆している。

4 結 言

TEM及びEELSによるセリウム-ネोजウム系酸化物の解析結果は以下の通りまとめられる。

(1)加熱によって酸化セリウム単体の試料では結晶性の向上と結晶成長が、ネोजウム添加した試料では結晶成長が生じる。

(2)酸化セリウム単体の試料では800の加熱によって化学状態が顕著に変化するが、ネोजウム添加された試料では1,000の加熱でも有意な変化は確認できない。

(3)未加熱の酸化セリウムは2種類の価数を持つ結晶が混合されている可能性がある。

(1)は通常のTEM観察である低倍TEM像、高分解能像及び制限視野電子回折像からの、(2)及び(3)はEELSスペクトル解析から得られた結論である。本報告では各試料の典型的なEELSスペクトルの比較を目的に、多数の結晶が存在する数10nmの領域のEELSスペクトルを測定したが、個別の結晶毎のEELSスペクトル測定も可能である。EELSはnmオーダーの領域の価数や化学状態の解析が可能な唯一の手段であり、典型元素⁶⁾、 $^{22}\text{Ti} \sim ^{29}\text{Cu}$ の遷移金属及びランタノイドに対して有効性が高い。自動車用触媒に限らず触媒材料全般、結晶学的手法での解析が困難なアモルファス等の状態解析に広く応用できる。

文 献

- 1)荒井他：日本金属学会誌，68(2004)，264-268
- 2)Arai et al：Solid State Communications 135(2005)，664-667
- 3)Kimoto et al：J. Microscopy，208(2002)，224-228
- 4)石塚：顕微鏡，39(2004)，204-206
- 5)Tanabe et al：Proc. IMC16 in printing
- 6)田辺他：日本金属学会誌，69(2005)，113-120