

# 球面収差補正装置とモノクロメーターを用いた透過電子顕微鏡法による酸化物ナノシートの構造解析

大和田, めぐみ

<https://doi.org/10.15017/1500678>

---

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 大和田 めぐみ

論 文 名 : 球面収差補正装置とモノクロメーターを用いた透過電子顕微鏡法による  
酸化物ナノシートの構造解析

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

酸化物ナノシートは、サブマイクロメートル程度の広がりを持つ二次元単結晶で、光触媒作用等の様々な機能を有するナノ材料として注目されている。酸化物ナノシートは、ソフト化学の手法により、層状化合物を水溶液中で剥離して合成され、平均的な結晶構造や単層剥離については、X線回折法や原子間力顕微鏡法等により確認されている。一方で、酸化物ナノシートにおける原子欠陥等の局所構造については明らかになっていない。局所構造は、結晶の安定性や電子状態に関係するため、その評価は重要である。透過電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy: TEM) は、材料の局所構造を直接観察する手法として有効であり、近年グラフェン等の二次元物質は、高分解能 TEM による構造解析が進展している。しかし、酸化物ナノシートでは、試料調製の難しさや、観察中に発生する電子線損傷、および TEM 像におけるコントラストの低さから、TEM による原子レベルでの結晶構造解析は十分に行われていなかった。本研究では、酸化物ナノシートの TEM 観察における問題点を改善し、酸化物ナノシートの原子欠陥やドーパントを含む結晶構造を、高分解能 TEM を中心とした手法により評価することを第一の目的とした。また、電子線照射は材料の構造変化を誘起させる方法の一つとしても知られており、電子顕微鏡を用いた電子線照射は、構造変化をその場観察できる利点を持つ。新規ナノシートの創製を視野に入れ、酸化物ナノシートへの二次処理として TEM による電子線照射を行い、結晶構造変化を定量解析することを本研究の第二の目的とした。

本論文は、5つの章により構成される。第1章では初めに、酸化物ナノシートの合成法や物性と、既に報告されている結晶構造評価について概観する。次に、酸化物ナノシートにおける局所構造の評価法として提唱する、球面収差補正装置とモノクロメーターを使用した TEM について述べる。

第2章では、酸化物ナノシートの原子レベルでの結晶構造解析および構造変化誘起において必要となる、TEM 試料の調製法を検討する。水溶液中に分散するコロイドとして合成される酸化物ナノシートは、乾燥させると複数のナノシートが積層し、原子レベルでの TEM 観察では問題となる。本研究では、ナノシートが重ならないよう、ナノシート溶液を TEM グリッドに滴下する試料調製法を確立した。また、酸化物ナノシートは有機分子に覆われたコロイドとして合成されるため、有機分子が原子レベルでの高分解能観察の妨げになる。本研究では酸化チタンナノシートを試料とし、その光触媒作用を利用して有機分子の分解を行った。TEM 試料を清浄化するための、ランプ照射条件を検討した。

第3章では、高分解能 TEM および電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS) により、酸化チタンナノシート ( $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ ) を計測し、局所構造を解析した結果について述べる。本研究では電子線損傷を低減するため、加速電圧を 80 kV の低加速に設定し、

低い照射電子ドーズ量にて観察を行った。低加速、低ドーズ量観察でも、高い空間分解能やコントラストを得るために、球面収差補正装置とモノクロメーターを使用した。計測した TEM 像から、Ti 欠陥がナノシート中に散在する様子が初めて明らかとなった。また、Ti 欠陥に隣接する酸素原子が欠損していることも TEM 像の定量解析から分かった。電子線照射により、特定の酸素原子が脱離しやすいことが示唆され、酸化チタンの還元や劣化にも関連する知見が得られた。Ti<sub>0.87</sub>O<sub>2</sub> ナノシートと平均的に同じ結晶構造を持つと考えられる、Fe あるいは Co を置換した酸化チタンナノシート (Ti<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>, Ti<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>) については、モノクロメーターを用いた高エネルギー分解能 EELS による計測を中心に行い、スペクトルの微細構造を比較した。

第 4 章では、酸化物ナノシートへの二次処理として、TEM による電子線照射を行い、誘起された構造を、高分解能 TEM、電子回折、EELS により解析した結果について述べる。酸化チタンナノシートに電子線照射を行った結果、酸素脱離と共に規則的に構造変化することが明らかとなった。ルチル型酸化チタンの還元相として知られるマグネリ相を参考に構築した、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノシートの構造モデルが実験値をよく再現した。既存の酸化チタンナノシートに二次処理を施すことにより、新たな構造を持つ還元ナノシートが得られることが示唆された。また、Fe、Co を置換した酸化チタンナノシートにおける電子線照射による変化を、EELS を中心とした方法により計測した結果、酸素脱離と共に Ti<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> では Fe<sup>3+</sup>から Fe<sup>2+</sup>への選択的な還元が生じた。一方で、Ti<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> ナノシートでは、Ti<sup>4+</sup>の還元が EELS により示された。ドーパントの種類により、酸化物ナノシートの還元過程が異なることが明らかとなった。

第 5 章では、本研究で得られた結果をまとめ、その波及効果と今後の課題について述べる。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。  
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワープロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。  
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」  
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。