

様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20750167

研究課題名（和文）2次元ナノ反応場を利用した高機能性セリアナノシート触媒の開発

研究課題名（英文）Development of functional ceria nanosheets catalyst using two dimensional reaction field

研究代表者

中川 敬三 (NAKAGAWA KEIZO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：60423555

研究成果の概要（和文）：

炭酸イオンを含む溶液中において界面活性剤を利用した水熱合成法により様々な形状を持つセリア (CeO_2) ナノ粒子の合成を行い、新規機能性セリア触媒の開発を行った。界面活性剤の種類によってロッド状、ワイヤー状、シート状の炭酸セリウム化合物が得られ、それらを空気焼成するとそれぞれの形状を保持したセリアナノ粒子が得られた。形状制御されたセリアナノ粒子（ナノロッド、ナノワイヤー、ナノシート等）は O_2 パルス吸着の結果より酸素貯蔵量が増加していることが明らかとなった。これらのセリアナノ粒子のカーボンブラックを用いた炭素燃焼反応を行ったところ、参照触媒である JRC-CEO-1 (触媒学会より提供) と比較するとより低温でカーボンブラックを燃焼させることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

Novel functional ceria (CeO_2) nanoparticles with different morphology in hydrothermal solution including carbonate ion have been developed. Cerium carbonate with nanowires, nanorods, nanosheets morphology has been successfully synthesized using surfactants. Their morphologies were sustained after thermal decomposition-oxidation to ceria. Each ceria nanoparticles synthesized using surfactant exhibited higher oxygen storage capacity than ceria nanoparticles synthesized without surfactants. These ceria nanoparticles showed superior activity for the carbon combustion than JRC-CEO-1.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：無機合成, 触媒

1. 研究開始当初の背景

(1) セリアは高い酸素イオン伝導性、酸素貯蔵能など特異な性質を持つため、固体電解質、太陽電池、燃料電池の電極材料、自動車用排ガス浄化触媒（三元触媒）など幅広く応用されており、科学技術的に優れた重要な材料である。セリアの触媒反応性は結晶面に依存することが報告されている。

セリアを触媒材料として用いる場合に重要な点は、ナノサイズの形状によって結晶構造や表面特性が大きく変化することである。これまでの実験的、理論的な解析により、セリアの反応性はその表面構造に依存し、「表面エネルギーの低い(111)面が最も安定であることから、(111)面の成長を抑え、他の不安定な結晶面が多く露出したセリアナノ粒子ほど、高活性な触媒材料となることが報告されている。しかしながら、セリアは cubic 結晶構造を形成するため形状を制御するのは困難である。

(2) 炭酸セリウム化合物を熱分解したセリア合成が報告されている。炭酸セリウム化合物は hexagonal 結晶などセリアと異なった結晶構造を形成するため比較的形状制御しやすいことが報告されている。そこでこれら炭酸セリウム化合物をテンプレートとして用いることで様々な形状のセリア粒子を得ることができる。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、界面活性剤を利用した水熱合成によりセリアナノ粒子の合成を行い、炭酸イオンと界面活性剤の添加効果について検討した。

(2) 得られたセリアナノ粒子の酸素吸着能を評価するため酸素パルス測定を測定した。また触媒性能を評価するためカーボンブラックを用いた炭素燃焼特性を評価した。

3. 研究の方法

(1) 界面活性剤を利用した水熱合成法を用いてセリアナノ粒子の合成を行った。出発原料として $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、界面活性剤としてラウリルアミン(LA)、トリエタノールアミン(TEOA)等を用いた。溶液中の pH を $(NH_4)_2CO_3$ または NH_4OH を用いて 10 に調節した後、オートクレーブ中で $100^\circ C$ 24h、及び $140^\circ C$ 96h 熟成させた。得られた反応物を洗浄・乾燥後、 $550^\circ C$ 2h 空気焼成することで目的の試料を得た。

(2) 得られたセリアナノ粒子の特性を調べるため、酸素パルス法による酸素吸着量を測定した。また触媒反応には熱重量(TG)分析装置を用いた炭素燃焼反応を行った。焼成後のセリア試料とカーボンブラックを重量比 4:1 で混合し、窒素雰囲気下、 $300^\circ C$ まで 1h 前処理した後、空気流通下、 $200^\circ C$ から $5^\circ C \cdot min^{-1}$ で昇温させた。カーボンブラックの燃焼開始温度(T_i)、終了温度(T_c)、カーボンブラックが 50%燃焼した中間温度(T_{50})を評価した。

4. 研究成果

(1) 界面活性剤に TEOA を、pH 調整に炭酸イオンを含む $(NH_4)_2CO_3$ を用いた場合、乾燥後において水酸化炭酸セリウムなどの数種類の結晶ピークが出現し、直径が 50 - 600nm、長さ約 $20 \mu m$ のワイヤー状粒子が形成した。

TEOA は水分子から OH イオンを放出させやすく、炭酸イオンと反応が進行することで水酸化炭酸セリウムなど数種類の炭酸セリウム化合物が形成したと考えられる。また界面活性剤の種類を変えることにより形状が変化し、ロッド状、シート状の炭酸セリウム化合物のナノ粒子が得られる結果となった。

これらの試料を $550^\circ C$ で空気焼成を行ったところ結晶構造は CeO_2 へと変化した。これらの形状を観察したところ、Fig. 1 の SEM 像や TEM 像に示されるようにワイヤー状粒子が観察された。空気焼成により水酸化炭酸セリウムが分解、酸化され、形状を維持したまま CeO_2 へと結晶構造が変化したと考えられる。

さらに XRD 測定において、 CeO_2 (JCPDS file, 340394) よりも (220) に対する相対強度比が高いことがわかり、[110] 方向に結晶成長した CeO_2 ナノワイヤーであると考えられる。一方、界面活性剤を加えず合成した場合はキュービック状粒子であったことから、TEOA などの界面活性剤はセリアの形状制御に有効であることが明らかとなった。

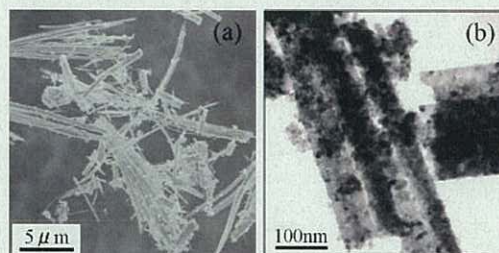


Fig. 1 空気焼成後に得られたセリアナノワイヤーの (a) SEM 像と (b) TEM 像。

(2) Table. 1 に CeO₂ ナノワイヤーと触媒学会が推薦するセリアの参照触媒 JRC-CEO-1 の比表面積, 及びカーボンブラック燃焼試験結果を示す. CeO₂ ナノワイヤーは比表面積が JRC-CEO-1 よりも低かったが, T_i, T₅₀, T_c のいずれにおいても JRC-CEO-1 よりもカーボンブラックを低温で燃焼することが出来た. さらに酸素パルス法により酸素貯蔵量を測定した結果, セリアナノワイヤーは JRC-CEO-1 よりも高い値を示した.

水酸化炭酸セリウムから CeO₂ への熱変換により酸素欠陥が形成され易く, またワイヤー形状に制御され反応性の高い結晶面 {110} が出現したことにより酸素貯蔵量が増加したと考えられる. 同様にロッド状やシート状のセリアナノ粒子においても比較的低温で燃焼するという結果が得られた.

以上の結果より, 本研究で得られたセリアナノ粒子は高い炭素燃焼活性を示すことがわかった.

Table. 1 参照触媒 JRC-CEO-1 と CeO₂ ナノワイヤーの比表面積とカーボンブラック燃焼反応の結果.

サンプル名	比表面積 / m ² · g ⁻¹	燃焼温度 / °C		
		T _i	T ₅₀	T _c
JRC-CEO-1	96	429	496	527
CeO ₂ ナノワイヤー	40	423	472	493

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Keizo Nakagawa, Yusuke Tanimoto, Tetsuya Okayama, Ken-Ichiro Sotowa, Shigeru Sugiyama, Sakae Takenaka, Masahiro Kishida, “Sintering Resistance and Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Covered with a Microporous Silica Layer using Methyltriethoxysilane”, *Catalysis Letters*, 査読有, Vol. 136, No. 1-2, pp. 71-76, 2010.
- ② Keizo Nakagawa, Toshimasa Ogata, Ken-Ichiro Sotowa, Shigeru Sugiyama and Motonari Adachi, “Control of Morphology and Surface Property of Flaky Layered Titanate Nanosheets using Surfactant in Hydrothermal Solution”, *International Journal of Modern Physics B*, 査読有, Vol. 24, No. 12-13, in press, 2010.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 尾方 敏匡, 中川 敬三, 外輪 健一郎, 杉山 茂, “アミン系界面活性剤を用いた水熱合成法によるセリアナノワイヤーの調製と炭素燃焼特性”, 第 105 回触媒討論会(触媒討論会 A), 2010 年 3 月 24 日.
- ② Toshimasa Ogata, Keizo Nakagawa, Ken-Ichiro Sotowa and Shigeru Sugiyama, “Preparation of Ceria Nanoparticles Using Surfactant Assisted Method and Their Combustion Properties of Carbon”, *22th Symposium on Chemical Engineering, Kyushu-Taejon/Chungnam*, Daejeon, Dec 5th. 2009.
- ③ 尾方 敏匡, 中川 敬三, 外輪 健一郎, 杉山 茂, “界面活性剤を利用した水熱合成法によるセリアナノ粒子の合成と炭酸イオン添加効果”, 化学工学会第 41 回秋季大会, 2009 年 9 月 16 日.
- ④ 尾方 敏匡, 中川 敬三, 外輪 健一郎, 杉山 茂, “炭酸セリウムを前駆体としたセリアナノワイヤーの合成と炭素燃焼活性”, 化学工学会第 3 回中四国若手 CE 合宿, 2009 年 8 月 6 日.
- ⑤ 尾方 敏匡, 中川 敬三, 外輪 健一郎, 杉山 茂, “界面活性剤を利用した異なる形状を持つセリアナノ粒子の調製と炭素燃焼特性”, 触媒学会第 3 回触媒道場, 2009 年 7 月 3 日.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 薄片様層状化合物

発明者: 中川 敬三, 杉山 茂, 外輪 健一郎

権利者: 国立大学法人徳島大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-208349

出願年月日: 2009 年 9 月 9 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://pub2.db.tokushima-u.ac.jp/ERD/person/155080/profile-ja.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中川 敬三 (KEIZO NAKAGAWA)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研
究部・講師
研究者番号：60423555