

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710131

研究課題名(和文)セリアナノシートおよびセリア層状体の構築による超活性触媒の開発

研究課題名(英文)Synthesis of Ceria Nanosheets and Layered Ceria with Ultrahigh Catalytic Properties

研究代表者

谷口 貴章(Taniguchi, Takaaki)

熊本大学・自然科学研究科・助教

研究者番号：50583415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではセリアナノシートの合成とその触媒応用を目指した研究である。まず、界面活性剤(ドデシル硫酸)を用いた水溶液プロセスによりセリアナノシートとドデシル硫酸からなるナノシート層状体の合成に初めて成功した。また、層状体をホルムアミド中で超音波処理することにより単層ナノシートへの剥離にも成功した。触媒機能については、ナノシート層状体では層間イオンの置換等を行ったが良好な触媒活性は得られなかった。一方で、セリアナノシート層状体は強い紫発光を示すことを発見し、ナノシートと層間有機分子との界面で界面機能性が発現することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this project, we aimed to synthesize ceria nanosheets with high catalytic activity. Using dodecyl sulfate (DS) in a solution synthetic method, we could obtain novel layered materials composed of ceria nanosheets and DS interlayers. Monolayer nanosheets could be obtained by ultrasonic exfoliation of the layered materials in formamide. On catalytic activity, we could not obtain high catalytic activity, though we tried to interlayer ion exchange. Conventionally nonluminescent ceria yields intense UV photoluminescence with an internal quantum yield (QY) of 59% when self-organized into a nanosheet lamellar architecture with DS bilayers. The origin of luminescence exist at the organic/inorganic interfaces, where surface Ce<sup>3+</sup> ions of ceria nanosheet layers graft with DS anions to activate radiative 5d to 4f transition.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学/ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：セリア ナノシート 触媒 発光

### 1. 研究開始当初の背景

セリア系材料は  $Ce^{4+}$  /  $Ce^{3+}$  に伴う酸化還元特性を有しており、CO や  $NO_x$  等排ガス浄化触媒として用いることができる。さらに、近年、セリアナノ結晶がバルクと比べ格段に優れた触媒特性を有することから、セリアナノ結晶をもちいた高機能触媒材料の作製が精力的に行われている。セリアナノ結晶では、サイズの減少に伴う比表面積の増大に加えて、格子酸素の表面拡散が触媒反応に不要になることも特性向上に大きく寄与する。したがって、構成イオンのほとんどが最表面に位置するセリアナノシートを合成すれば、比表面積が非常に大きいと同時に、極めて高触媒活性であることが期待される。しがしながら、世界的に見ても、未だセリアシングルナノシートの合成は成功していなかった。

### 2. 研究の目的

層状ナノシートは分子スケールの厚みを持つ宿主層（無機ナノシート層）とゲスト層（アニオン）から構成される層状化合物であり、代表例としては層状複合水酸化物（Layered Double Hydroxide; 以下、LDH）が挙げられる。LDH はその層間に様々な無機・無機アニオンを取り込むことができるため、有害物質の除去やドラッグデリバリーへの応用が期待されている。ここで、このような層状化合物の層間に CO や  $NO_x$  等の有害ガスを取り込むだけでなく、さらに層間での触媒反応を用いて、より低毒な  $CO_2$  等にすることが可能であれば有用な触媒材料として機能すると考えられる。しかし、LDH 等でよく知られている遷移金属水酸化物ナノシート層はそれ自体では触媒活性に乏しいため、このような応用には適さない。

以上の背景と観点から、本研究では、まず溶液プロセスにより未だ成功していないセリアシングルナノシートの合成を行い、それ自身の触媒活性の評価を目的とした。続いてセリアナノシートと様々なサイズと官能基を有する有機アニオンおよび銅イオン、酸化銅ナノ粒子から新規層状体を構築し、セリアナノシートの触媒活性に加えて高選択性と高耐久性を兼ね備えた超活性触媒の開発を目指した。

### 3. 研究の方法

- ・溶液プロセスによるセリアシングルナノシートの合成新規溶液プロセスである静電自己組織的析出法（ESD 法、次ページ参照）を用いて単位格子の厚さ（約 0.5nm）を有するセリアシングルナノシートを合成した。
- ・キャラクターゼーションと触媒活性評価
- ・セリアシングルナノシートと層間分子からなるセリア層状体の合成

層状構造の安定性、すなわち触媒耐久性はゲストアニオンの分子長（層間距離、アルキル鎖の疎水性相互作用）と官能基（セリアナノシート層との静電的相互作用）により制御

可能であるか検討した。

### 4. 研究成果

界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム:DS）を用いた水溶液プロセスにより、セリアナノシート層状体の合成に成功した。層間分子としてDS（ $C_{12}H_{25}SO_4^-$ ）と同様に硫酸を官能基として持ちアルキル鎖長の異なるヘキシル硫酸（ $C_6H_{13}SO_4^-$ ）オクチル硫酸（ $C_8H_{17}SO_4^-$ ）デシル硫酸（ $C_{10}H_{21}SO_4^-$ ）及びオレイン酸（ $C_{18}H_{33}O_2^-$ ）、ステアリン酸（ $C_{18}H_{35}O_2^-$ ）等のカルボン酸官能基をもつ有機アニオンからなる層状体の合成も試みた。ナノシート層状体は得られなかった。得られた層状体について、透過型電子顕微鏡を用いてその構造を詳細に評価した結果、ナノシート層はホタル石型  $CeO_2$  構造を有しており、またその厚さは 1.5nm 程度であることが確認された。この厚さはホタル石型の単位格子およそ 3 層分である。我々が合成の目的としている格子一層厚みのナノシートよりは厚いが、この程度の薄さを有する酸化セリウムナノシートの合成は報告されていない。また、セリアナノシートは単結晶ではなくナノサイズのグレインを有する多結晶体であることも明らかにした。これは反応中間物である水酸化セリウムの分解により酸化物が生成したことを意味している。酸化セリウム層状体の発光スペクトルの解析上記の酸化セ

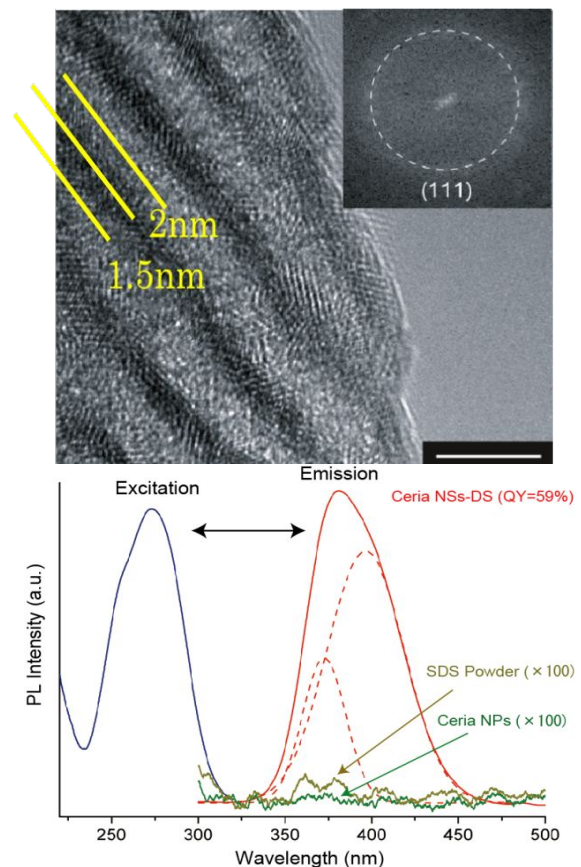


図1 酸化セリウム層状体のTEM像と酸化セリウム層状体の発光

リウム層状体の発光特性の解析を行ったところ、層状体は非常に強い紫外発光を示すことを明らかにした。発光スペクトル解析から、 $Ce^{3+}$ の5d - 4f遷移により発光が得られていることが明らかになった。通常、酸化セリウムは欠陥由来の微弱な発光しか示さないため、層状構造自体が発光に大きく寄与していると考えられた。それを実証するために、XPS、FT-IR等によりナノシート・界面活性剤界面の電子状態・結合状態を評価したところ、界面には高濃度で $Ce^{3+}$ が存在しており、それらは界面活性剤のスルホン基と共有結合していることを明らかにした。したがってナノシート界面はナノシート内部や、バルク体の表面と全く異なった状態であり、界面に位置する $Ce^{3+}$ は消光の原因となる欠陥やOH基と相互作用しないため、発光過程を活性化したと結論づけた。

触媒活性について評価したところ、層状構造が触媒動作温度(200°C程度)で壊れ、ナノ結晶が生成した。したがって、ナノシートとしての活性ではなく、よく報告されているナノ結晶としての触媒活性しか得られなかった。このことから、熱・化学的安定性がナノシートを触媒として応用するにあたり問題となることが明らかとなった。一方で、本研究を通して、ナノシート層状体ではナノシートと層間種との界面で機能が発現するという新コンセプトが得られた。そこで、本研究では、セリア以外のナノシート層状体の界面機能について研究した。

我々の研究グループでは世界で初めて酸化亜鉛ナノシート/DS層状体の合成に成功しており、この層状体の特性を評価した。まず、紫外可視吸収分光から、酸化亜鉛ナノシートでは吸収のブルーシフトを観察した。これはナノシートの厚さは1.5nmであるため、二次元量子閉じ込め効果が発現したと解釈できる。光電流測定では、バルク体と同様にn型半導体的な光電流の電位依存性を示した。我々はZnOナノシート層状体の磁性についても詳細に評価した。その結果、酸化亜鉛ナノシートが強磁性を示すことを見いだした。近年、酸化亜鉛ナノ構造体では欠陥等の存在により、 $Co^{3+}$ 等の磁性イオンのドーピング無しで強磁性を発現することが報告されているが、その磁化は非常に微弱であり、反磁性のバックグラウンドシグナルの方がむしろ強い。一方、酸化亜鉛ナノシートの飽和磁化は $10^{-2}$  emu程度であり、比較サンプルとして合成したマイクロロッドに比べて数10倍強い飽和磁化を示した。酸化亜鉛結晶の表面欠陥が磁性の起源となると考えられており、酸化亜鉛ナノシートでは表面近傍に位置する亜鉛や酸素イオンが多く存在するために、表面磁性効果が増強したと考えられる。さらに、DSをドデシルリン酸に置換した場合、飽和磁化が1/10程度に弱まることも明らかにした。このことは酸化亜鉛層と有機層のインタラクションに界面磁性が強く依存すること意味

する。発光スペクトル解析から、DS層状体で最も強く現れる[1価にチャージした酸素欠陥]に起因する発光バンドが、層間イオン交換により弱まり[2価にチャージした酸素欠陥]による発光が相対的に強くなることが明らかになった。前者の欠陥が磁性の起源であると仮定すると、イオン交換により界面欠陥種の相対濃度が変化し、飽和磁化が減少した解釈することができる。

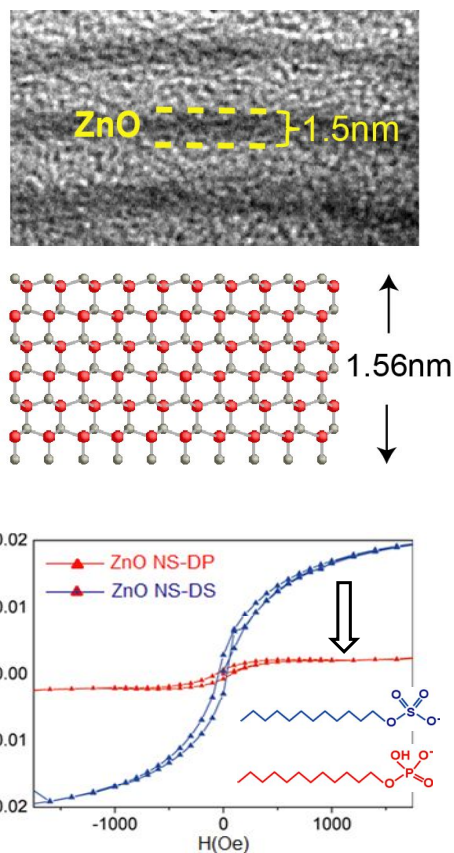


図2 酸化亜鉛層状体のTEM像と磁性

## 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5件)

Asami Funatsu, Takaaki Taniguchi, et al.

“Nd<sup>3+</sup>-doped perovskite nanosheets with NIR luminescence”, Materials Letters, 査読有り, 114巻, 2014年, 29-33頁  
DOIコード10.1016/j.matlet.2013.09.090

Asami Funatsu, Michio Koinuma, Takaaki Taniguchi, et al.

“Mass production of titanium oxide (Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>) nanosheets using a soft, solution process”, RSC Advances, 査読有り, 3巻, 44号, 2013年, 21343-21346頁

DOIコード10.1039/c3ra43730b

Takaaki Taniguchi, Kazuhiro Yamaguchi, et al.

“Enhanced and engineered d<sup>0</sup> ferromagnetism in molecularly-thin zinc oxide nanosheets”,  
Advanced Functional Materials,  
査読有り、23巻、25号、2013年、  
3140-3145頁  
DOIコード 10.1002/adfm.201202704  
Takaaki Taniguchi, Makoto  
Echikawa, et al.  
“Ce-surfactant lamellar assemblies with  
strong UV/visible emission and  
controlled nanostructures”,  
Journal of Materials Chemistry,  
査読有り、22巻、38号、2012年、  
20358-20362頁  
DOIコード 10.1039/c2jm33265e  
Takaaki Taniguchi, Yuki Sonoda, et al.  
(以下6名、鯉沼7番目、松本8番目),  
“Intense photoluminescence from  
ceria-based nanoscale lamellar hybrid”,  
ACS Applied Materials and Interfaces,  
査読有り、4巻、2号、2012年、  
1010-1015頁  
DOIコード 10.1021/am201613z

[学会発表](計13件)

船津麻美、「酸化グラフェン/金属酸化物  
ナノシート複合化材料の合成」、日本化  
学会第94春季年会(2014)、平成26年3月29  
日、愛知県名古屋千種区、名古屋大学  
東山キャンパス  
Mohamad Zainul Asrori, “Iron atoms  
permeation phenomenon of graphene  
oxide interfaces”,  
1st International Symposium on  
Graphene Oxide,  
平成26年3月13日、熊本県熊本市、  
熊本大学工学部百周年記念館  
Mohamad Zainul Asrori, “Diffusion of  
Fe into graphene oxide interfaces”,  
5th International Conference on Recent  
Progress in Graphene Research  
(RPGR2013),  
平成25年9月11日、東京都目黒区、  
東京工業大学大岡山キャンパス蔵前会館  
立石光、「酸化グラフェン 鉄フタロシア  
ニンハイブリッド酸素還元触媒の作製」  
平成25年9月4日、長野県長野市、  
信州大学長野(工学)キャンパス  
Takaaki Taniguchi, “Synthesis and  
Magnetic Properties of Iron Oxide-  
based Nanoscale Lamellar Hybrid”,  
The 11th International Conference on  
Ferrites (ICF11),  
平成25年4月16日、沖縄県宜野湾市、  
沖縄コンベンションセンター  
Kazuto Hatakeyama, “Photochemical  
Production of Nanopores and Proton  
Conduction in Graphene Oxide  
Nanosheets”,

The 5th International Workshop on  
Advanced Electrochemical  
Power Sources (WAEPS-5),  
平成24年11月17日、熊本県熊本市、  
熊本大学黒髪南キャンパス  
Hikaru Tateishi, “Fabrication of  
multifunctional graphene oxide  
electrodes by anodic oxidation method”,  
The 5th International Workshop on  
Advanced Electrochemical  
Power Sources (WAEPS-5),  
平成24年11月17日、熊本県熊本市、  
熊本大学黒髪南キャンパス  
船津麻美、「金属酸化物系発光ナノシ  
ートの作製検討及び特性評価」  
平成24年11月10日、佐賀県佐賀市、  
佐賀大学本庄キャンパス  
Kazuto Hatakeyama, “Reaction of graphene  
oxide in photoreduction process”,  
The 7th International Student  
Conference on Advanced Science and  
Technologies (ICAST) Seoul 2012,  
平成24年10月29日、大韓民国  
ソウル特別市、ソウル市立大  
Hikaru Tateishi, “Fabrication of  
multifunctional graphene oxide electrodes  
by anodic oxidation method”,  
The 7th International Student  
Conference on Advanced Science and  
Technologies (ICAST) Seoul 2012,  
平成24年10月29日、大韓民国  
ソウル特別市、ソウル市立大  
亀井雄樹, “光反応による酸化グラフェン  
でのナノポア生成”,  
日本化学会秋季事業 第2回CSJ化学  
フェスタ(2012),  
平成24年10月17日、東京都目黒区、  
東京工業大学大岡山キャンパス  
ソウル特別市、ソウル市立大  
岡澤祐輝, “ソフト溶液プロセスを用いた  
層状酸化チタン酸の作製”,  
第49回化学関連支部合同九州大会,  
平成24年6月30日、福岡県北九州市、  
北九州国際会議場  
越川誠, “希土類-界面活性剤ハイブリッド  
蛍光体の合成と再組織化によるナノ構造化”,  
第49回化学関連支部合同九州大会,  
平成24年6月30日、福岡県北九州市、  
北九州国際会議場

[産業財産権]

出願状況(計1件)  
名称:層状セリウム化合物蛍光体及びその製  
造方法  
発明者:谷口貴章、松本泰道、園田優樹  
権利者:同上  
種類:特許  
番号:特開2012-255064号  
出願年月日:平成25年10月15日  
国内外の別:国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷口 貴章 (TANIGUCHI TAKAAKI)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・助教  
研究者番号：50583415

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

立石 光 (TATEISHI HIKARU) (H23-H25)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
畠山 一翔 (HATAKEYAMA KAZUTO)  
(H23-H25)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
船津 麻美 (FUNATSU ASAMI) (H23-H25)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
緒方 盟子 (OGATA CHIKAKO) (H24)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
越川 誠 (ECHIKAWA MAKOTO) (H24)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
古賀 光太郎 (KOGA KOTARO) (H24)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
亀井 雄樹 (KAMEI YUKI) (H24-H25)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
渡辺 裕祐 (WATANABE YUSUKE) (H23)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生