

平成 29 年 11 月 28 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870273

研究課題名(和文) 固体酸化物直接電解による新規なセラミックスナノ結晶合成法の開発

研究課題名(英文) Investigation of noble synthetic method of ceramic nanocrystals

研究代表者

小林 克敏 (KOBAYASHI, Katsutoshi)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

研究者番号：80626010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体酸化物の直接電解反応を利用した電気化学的な酸化物ナノ結晶合成法について検討を行った。特に、産業上重要なセラミックス材料であるセリアに着目し、従来法では困難であった反応過程での積極的な構造制御を行える新たなナノ結晶合成法の開発を試みた。

研究成果の概要(英文)：Electrochemical fabrication of ceramic nanocrystals has been investigated with the aid of direct electrolytic reaction of insulate metal oxide. In particular, development of noble preparation method of ceria nanocrystals has been challenged.

研究分野：界面化学・電気化学

キーワード：セリア ナノ結晶 複合触媒 直接電解

1. 研究開始当初の背景

セリウム(4価)酸化物であるセリア(CeO_2)は、自動車用三元触媒の助触媒や固体酸化物型燃料電池(SOFC)の固体電解質、紫外線遮断フィルター、ガラス研磨剤など、幅広い分野で応用されており、工学・産業上きわめて重要な材料となっている。なかでも固体電解質や助触媒への応用においては CeO_2 の形態が性能に大きく影響するため、多くの研究者によって CeO_2 の形態制御に関する研究が精力的に行われている。特に、近年のナノ結晶合成技術の向上に伴い合成可能となった、シングルナノメートルサイズで結晶構造が制御された CeO_2 ナノ結晶が、産学両分野で注目を集めている。

CeO_2 ナノ結晶合成に従来用いられている代表的な手法としては、水熱合成法、ソルボサーマル法、ゾル-ゲル法、熱分解法などが研究されている。本研究開始にあたり、有機物保護剤修飾法を利用した水熱合成法を用いることで、液組成・保護剤・水熱条件・時間等をパラメータとすることでナノ結晶のサイズおよび結晶面をある程度制御できることを確認している。しかしながら、従来法では、合成時に高温高压(200、10気圧程度)を必要とするうえ、 CeO_2 ナノ結晶の形成過程を含めた合成条件の制御には限界がある。

また、そのままでは異方性を持った構造や膜構造などへの積極的な形態制御は極めて難しいと考えられる。そのため、今後、機能性の高いナノ材料を作製するにはより制御性の高い直接的なナノ結晶合成法が不可欠であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、産学両面から重要な材料であるセリアナノ結晶に着目し、その形態制御性の向上を目指して新規なナノ結晶合成法の開発を目的とした。特に、液相でのナノ結晶合成において電気化学的に合成条件を制御する手法を確立することで、従来法では不可能であった反応過程への積極的なアプローチが可能になり、また、多様なセラミックス材料への展開も可能になると期待できる点が特長である。

とくに、粒子の形態および酸素空孔を制御した CeO_2 ナノ結晶合成法の開発に取り組むことで、他の方法とは異なる性質のナノ粒子を合成する。また、作製したナノ結晶およびナノ粒子の工学的応用をめざし、その膜、分散形態の制御をめざす。また、できれば他のセラミックスナノ結晶合成への応用の可能性についても併せて検討してゆく。

3. 研究の方法

研究方法として、まず、水熱法によってナノ粒子を作製し、X線回折および分光測定による反応中間体の分析を行い、反応過程の考察を行った。その後、ナノ結晶態への影響が大きいと考えられる表面修飾材の影響について検討した。また、触媒材料への応用の検討として、貴金属との複合体作製を試みた。電場の影響を考えたナノ結晶付着法の検討、直接電解法によるセリアナノ結晶合成法の結果、修飾材の影響と貴金属との複合化の検討、反応中間体の分析を順次検討した。内容については方法と結果とあわせて以下の章で説明する。

4. 研究成果

(1) 電場の影響を考えたナノ結晶付着法の検討

セリアナノ結晶の電解合成については、研究例が不十分なために基本的な知見が乏しく、基礎的な検討を行うことが不可欠である。電場の下で、溶液中分散 CeO_2 ナノ粒子をシリコン基板上への付着させることができた。 CeO_2 との形態の比較を行い、結晶性および保護剤との結合状態についてはXRDおよびIR・ラマン分光により分析した。

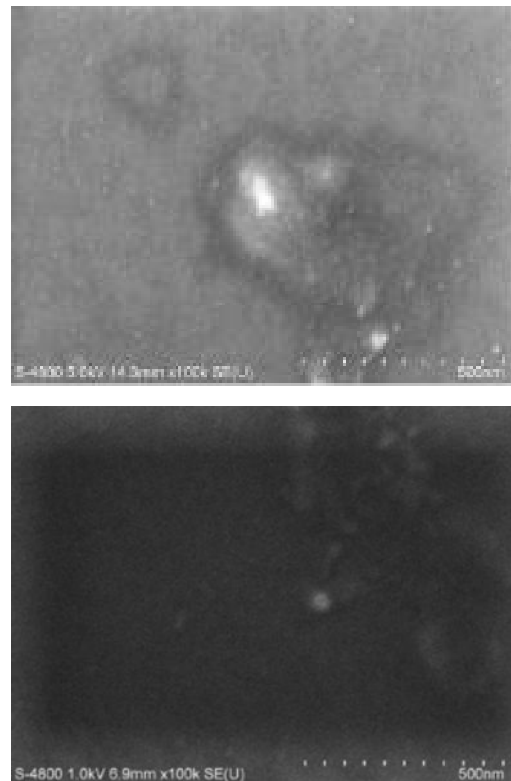


図1 CeO_2 ナノ粒子溶液からのシリコン基板上への付着実験後の電子顕微鏡像(FE-SEM)。上：広域での分散状態、下：粒子凝集体の形成の様子

図1に実験後の基板表面のSEM像を示す。ナノ粒子は分散状態を維持したまま付着し

ており、電場の影響は泳動現象で、粒子間には働かなかったと推察される。

(2) 直接電解法によるセリアナノ結晶合成法の結果

硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) 水溶液および硝酸二アンモニウムセリウム ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) 水溶液中において表面にナノ結晶を保持できる白金皿を接触型電極として用い、電気化学測定および陽分極を行い、電解前後における生成物の分析を行った。電解電位を変えて定電位電解を行うことで、沈殿生成に適した電解条件を探索し、酸化還元対の接触型電極上での電気化学反応に関して基礎的な知見の収集を行った。

(3) 修飾材の影響と貴金属との複合化の検討

セリウム塩水溶液に表面修飾材として種々のカルボン酸カリウムを添加し、生成物の形態変化について検討を行った。また、本検討で得られたセリアナノ結晶の応用の検討として、種々の形状を持つパラジウム触媒との複合化について検討した。

$\text{Ce}(\text{III})/\text{CeO}_2$ レドックス対の電気化学的挙動に関しては、Wang らが 2003 年にセリウム水溶液からの CeO_2 陽極析出に関して報告しているが、水酸化物・酸化物形成電位などの基礎的な知見については、今回の結果を支持する現象であると思われる。本研究では、より制御性の高い合成法として、電流・電位による制御が可能な電気化学的手法に着目した。しかし、液相からの CeO_2 電析においては、ナノ粒子集合体(膜)のような微細構造は得られなかった。

(4) 反応中間体の分析

本研究では、反応中間体の分析を通してセリア生成過程について知見を収集しようとしたが、分析データは十分には得られなかった。また、得られたセリアナノ結晶の応用の可能性を検討するために、作製したセリアナノ結晶と貴金属触媒との複合化についても検討を行ったが、活性等の十分な結果の収集にはいたっていないので省略する。

以上のように、本研究ではセリウム酸化物がシリコン基板上に析出する可能性を見出した。 CeO_2 系セラミックス材料は絶縁体で電場の影響が少ないと予想されたが、ある程度分極特性(表面)や伝導性(欠陥を含むナノ粒子)をもっていると思われ、電気化学的な作用を受けた。一般に液相から一旦析出したセラミックスは電気化学的に不活性となり、それ以上の形態制御は困難となる。しかし、現在までに高温反応系で提案されている接触型電極を用いた直接電解反応において、電極-絶縁体-液相の三相境界領域におい

て電気化学反応を連続的に進行できたと考えられる。

本手法を用いて、セリウム酸化物・水酸化物間の酸化還元反応を制御し、シリコン基板上に析出する可能性を見出した。これまで実現されなかった CeO_2 ナノ結晶の合成、高度な形態制御が可能になると期待できる。

なお、本手法については、特許の検討を行っていたが、活動状況変化のため出願しなかった。

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)

[学会発表](計7件)

- 1) Katsutoshi Kobayashi, Masaaki Haneda, Masakuni Ozawa; Hydrothermal Synthesis and Shape Control of Ceria Nanocrystals; International Symposium on EcoTopia Science 2015, 2015年11月27日, Nagoya
- 2) 小林克敏, 加藤聖崇, 羽田政明, 小澤正邦; カルボン酸修飾セリアナノ結晶の合成と複合触媒への応用; 材料シンポジウムワークショップ, 2015年10月14日, 京都
- 3) 小林克敏, 加藤志朗, 小澤正邦, 余語利信, 山浦真一; 金属ガラスを用いたパラジウム系複合触媒の合成; 日本材料学会第64回学術講演会, 2015年5月24日, 山形
- 4) Katsutoshi Kobayashi, Masakuni Ozawa, Toshinobu Yogo, Shin-ichi Yamaura; Electrochemical tuning of nanocrystal/porous metal composite structures using glassy alloys; 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 8th International Conference on Plasma-Nano Technology, 2015年3月27日, Nagoya
- 5) 小林克敏, 加藤聖崇, 羽田政明, 小澤正邦; セリアナノ結晶を用いたパラジウム複合触媒の合成; 日本セラミックス協会2015年年会, 2015年3月18日, 岡山
- 6) 小林克敏, 加藤聖崇, 羽田政明, 小澤正邦; セリアナノ結晶を用いた貴金属複合触媒の合成; 平成26年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2014年12月6日, 名古屋
- 7) Katsutoshi Kobayashi, Masakuni Ozawa, Toshinobu Yogo, Shin-ichi Yamaura; Electrochemical tuning of nanocrystal/porous metal composite structures from glassy alloys; The 5th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structural Metallic and Inorganic

Materials, 2014 年 11 月 19 日, Tokyo

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小林 克敏 (Katsutoshi Kobayashi)
名古屋大学・未来材料システム研究所・助教
研究者番号 : 80626010

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし