

オレイン酸修飾沈殿法を用いたセリアナノ結晶の水熱合成

小林克敏・羽田政明・小澤正邦

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Hydrothermal Synthesis of Ceria Nanocrystals with Oleate-modified Precipitation Technique

Katsutoshi Kobayashi, Masaaki Haneda, Masakuni Ozawa

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

Monodispersed ceria nanocrystals have been synthesized by an oleate-modified precipitation method combined with a hydrothermal treatment at 200°C. TEM observation indicated that ceria nanoparticles with low-crystallinity were produced by synthesis at room temperature, which were crystallized by subsequent heat treatment to form ceria nanocrystals. Produced ceria nanocrystals were well dispersed in a nonpolar solvent and were hardly agglomerated. TEM observation and Raman spectroscopy clarified that the size of ceria nanocrystals was in the range of 2-6 nm. Interparticle distance of ceria nanocrystals two-dimensionally aligned was in the range of 1.5-4 nm, which corresponds to the exclusive distance of oleic chains. Oleate-modified ceria nanocrystals exhibited strong fluorescence by green-laser excitation. Fluorescent behavior of ceria nanocrystals indicated that oleate detachment from the ceria surface and particle growth of ceria nanocrystals could be induced by laser irradiation.

Keywords: Ceria nanocrystals, Oleate modification, Hydrothermal treatment, Raman spectroscopy

1. 緒言

近年、無機材料ナノ結晶の合成および形態制御が大きな注目を集めている。なかでも、希土類元素を含んだ無機材料ナノ結晶は、その結晶サイズおよび形状に応じて特異な電気的特性や光学・磁気特性を示すため、希土類元素含有ナノ結晶の形態制御は、現在の先端材料分野において最重要課題の一つとなっている。希土類化合物であるセリア(二酸化セリウム・CeO₂)は、自動車用三元触媒¹⁾や紫外線遮蔽剤²⁾、研磨剤³⁾などに利用されているほか、固体酸化物形燃料電池の電解質材料⁴⁾や太陽電池⁵⁾などへの応用も提案されており、産業上重要な材料となっている。セリアをナノ結晶として用いることにより、各種デバイスの軽量化・高性能化が期待できるため、学术界だけでなく産業界においてもセリアナノ結晶の合成と形態制御は関心が高い。

ナノ結晶の実用化においては、簡便で環境適合性の高い合成法の確立が必要不可欠である。現在までに、より高品質な無機材料ナノ結晶合成に向けて、ソルボサーマル・水熱処理法⁶⁾、ゾル-ゲル法⁷⁾、熱分解法⁸⁾などの様々な合成法が研究されている。しかし、産業上の利用においては、より簡便な水熱合成法が依然として最も有力な

合成方法である。

一般に、ナノ結晶の構造制御においては、形成途中の結晶核を安定化させるとともに、形成された一次粒子同士の凝集を阻害するために、長いアルキル鎖を有する有機物を保護剤(安定化剤)として添加することが多い。ナノ結晶形成時に有機物保護剤を加えることにより、ナノ結晶は保護剤で被覆され、その表面には疎水層が形成される。このようにして得られる有機物修飾ナノ結晶は、特有の光学特性を示す材料としても期待されている。近年では、ナノ結晶の新たな応用としてアップコンバージョン蛍光体としての研究も進められている⁹⁾。保護剤としては、環境適合性が高く、実用上も有力なオレイン酸が注目されている。これまでにも、水溶液中・有機溶媒中においてオレイン酸を用いたセリアナノ結晶合成が報告されている¹⁰⁾⁻¹³⁾。なかでも、Taniguchiらはオレイン酸を保護剤として水熱合成を行うことで、合成温度に応じてセリアナノ結晶のサイズが変化することを報告している¹¹⁾。一方、現在まで、本合成法におけるナノ結晶の成長過程に関する検討は十分には行われていない。また、合成時に被覆した保護剤の除去過程に関する検討は、現在まで全くなされていない。

本研究では、オレイン酸修飾沈殿法を用いたナノ結晶水熱合成における結晶成長過程に注目して、サイズ制御されたセリアナノ結晶合成を試みた。得られたナノ結晶の形態は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察およびラマン分光分析法を用いて解析した。また、セリアナノ結晶表面にレーザー照射を行うことによりオレイン酸分子の除去を試み、その際の脱離挙動に関して蛍光測定を通して検討を行った。

2. 実験方法

2.1 セリアナノ粒子合成

試薬は全て市販品を精製せずに使用した。原料溶液としては、7 mmol の硝酸二アンモニウムセリウムおよび 7 mmol のオレイン酸カリウムを、それぞれ 30 mL の蒸留水に溶解することで、セリウム塩水溶液およびオレイン酸塩水溶液を調製した。室温でセリウム塩水溶液中にオレイン酸塩水溶液を強く攪拌しながら加え、さらに 25 wt% のアンモニア水を 10 mL 添加することでセリアを生成・沈殿させた。アンモニア水添加によって得られたセリアナノ粒子の一部は、水熱処理を行わずに取り分けておき、別途比較分析に用いるため、蒸留水で洗浄した後、真空凍結乾燥を行った。

2.2 セリアナノ結晶の水熱合成

上述のセリウム塩、オレイン酸塩、アンモニアの混合溶液を入れたテフロン容器をステンレス製の加圧容器内に入れ、500 rpm で攪拌しながら 200℃ で 6 時間水熱処理を行った。その後、室温まで自然冷却し、試料を回収した。

2.3 セリアナノ結晶の洗浄および分離

反応後の溶液を 3000 rpm で 30 分間遠心分離することでセリアナノ結晶を沈殿させた。蒸留水で洗浄した後、沈殿物を 90℃ で 24 時間、大気中で乾燥した。乾燥後の試料は、精製処理を行わず分析に用いた。試料の一部は無極性溶媒であるトルエン中に分散させて分析に用いた。

2.4 試料の分析・観察

合成したナノ粒子は Si 無反射試料台に配置し、波長 0.15418 nm の Cu-K α 線を出力 40mA、40kV で用いて X 線回折 (XRD; MiniFlex II, リガク) 分析を行った。波長 532 nm の Nd:YVO₄ レーザーを出力 11 mW で用いて、ラマン分光分析装置 (NRS3100, JASCO) でラマン分光分析を行った。セリアナノ結晶を分散させたトルエン溶液をガラス試料台に滴下・乾燥を繰り返すことで、試料を琥珀色の膜状に成形し、ラマン分光分析に用いた。各スペクトルはレーザー照射下で散乱光を 5 秒間積算することで得た。形態観察には透過型電子顕微鏡

(TEM; JEM2100, JEOL) を 200 kV で用いた。試料は、セリアナノ粒子を含むトルエン溶液を室温でカーボン支持膜上に滴下乾燥して作製した。ナノ粒子の元素分析は TEM に付属されたエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (EDX) を用いて行った。

3. 結果と考察

セリウム塩水溶液をオレイン酸塩水溶液と混合することにより、セリウムのオレイン酸錯体を含む淡黄色の油脂状固体が形成される。アンモニア水添加によって油脂状固体は淡い褐色に変化し、さらに過剰にアンモニア水を加えることで灰白色の微粒子の沈殿が得られる。この過程はセリウムに配位したオレイン酸基が水酸基に置き換えられることに対応すると考えられる。室温で洗浄・乾燥を行った後、沈殿粒子の X 線回折測定を行ったところ、強くブロードニングした CeO₂ 由来の回折線が観測され、結晶性の低いセリアナノ粒子の形成が示唆された。一方、オキシ水酸化物などの反応中間体に帰属される回折線は観測されなかった。乾燥後の沈殿粒子はトルエン中に良く分散した。この分散液を Cu グリッド上に滴下・乾燥して TEM 観察を行った (Fig. 1-a)。輪郭のはっきりしない直径 10 nm 程度のナノ粒子がグリッド上に分散している様子が観察できる。EDX 分析により、ナノ粒子中に Ce が含まれることが確認されている。なお、TEM 観察では粒子の結晶性は確認できなかった。過去の研究で、同様の合成方法を用いて CeO₂ を室温で合成した後、90℃ で加熱・乾燥を行った場合において 2.2 nm のセリアナノ結晶が形成されていることから¹¹⁾、室温合成時には結晶性の低い構造のみが形成され、その後の熱処理によって結晶化が進むことが考察される。

そこで、この結晶化プロセスを明らかにするために、室温合成後の CeO₂ ナノ粒子の水熱処理を行い、観察および分析を行った。200℃ で 6 時間水熱処理を行った後のナノ粒子の TEM 像を Fig. 1-b に示す。輪郭が明確な直径 2-6 nm 程度の粒子の形成が確認できる。また、高倍率観察で得られた格子像から、個々の粒子が単結晶であるセリアナノ結晶となっていることが分かった。

ナノ結晶の投影像は主として六角形を示しており、{111} 面で構成される八面体結晶の頂部が {200} 面で切り取られた構造をしていることが示唆される¹⁴⁾⁻¹⁶⁾。一方、{200} 面で構成される立方体結晶に対応する正方形の投影像は確認できない。一般に、有機物修飾されたセリアナノ結晶においては、[100] 方向の結晶成長が、他の方位と比較して強く抑制されることが知られている¹⁶⁾。今回合成した試料において {111} 面が一部残っていることから、200℃ で 6 時間の水熱処理条件では、立方体結晶化プロセスの途中であったことが示唆される。

Fig. 1-b において、個々の粒子が 1.5-4 nm 程度の間隔をとって配列している様子が観察できる。これは、ナ

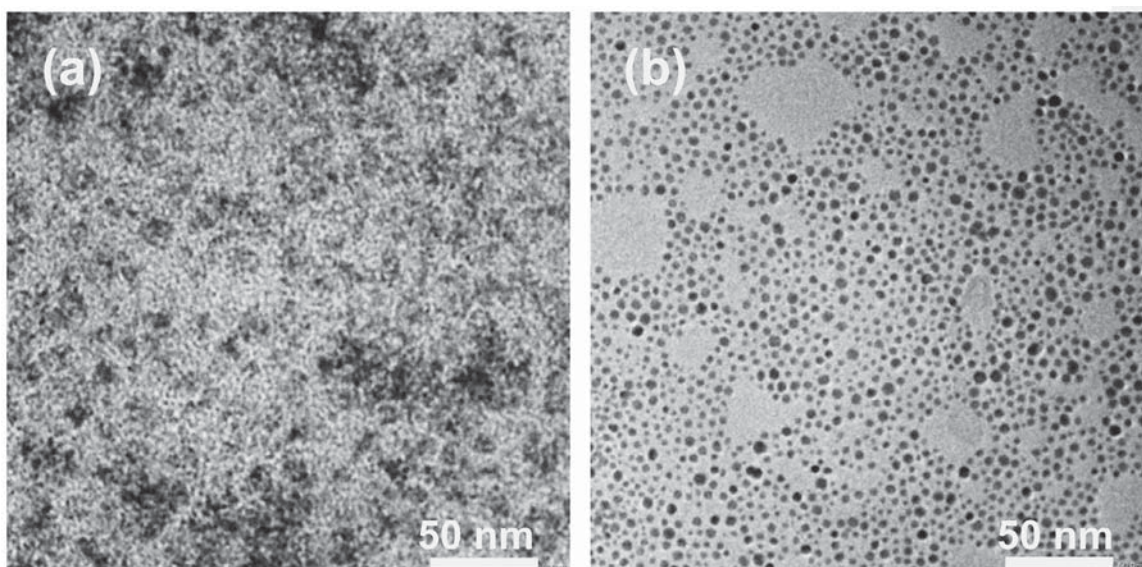


Fig. 1. Low-magnification TEM images of (a) CeO₂ nanoparticles prepared at room temperature and (b) CeO₂ nanocrystals synthesized with a hydrothermal treatment at 200°C for 6 hours.

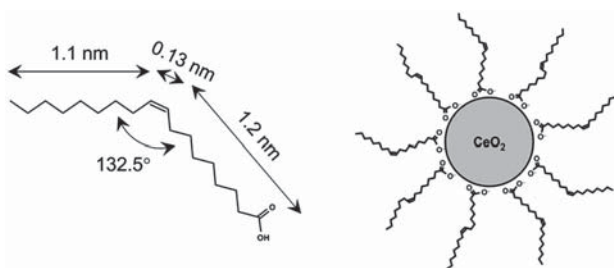


Fig. 2. Structural formula of oleic acid (left) and two-dimensional schematic drawing of an oleate-modified CeO₂ nanoparticle (right).

ノ結晶表面の有機物修飾によってナノ結晶同士の接触が妨げられることによる。粒子間の距離は有機物保護剤のサイズで決定されることが知られている¹⁷⁾。本研究で保護剤として用いたオレイン酸の構造式およびオレイン酸修飾されたセリアナノ粒子の2次元モデルをFig.2に示す。屈曲したオレイン酸鎖による占有距離は約2 nmと見積もられる。オレイン酸修飾された粒子間の距離は、オレイン酸同士の嵌合がある場合で約2 nm、無い場合には約4 nmとなることが予測できるが、観察結果とほぼ一致している。

次にラマン分光分析を行った。緑色レーザー照射下におけるラマンスペクトル（積算時間5秒）の時間変化をFig. 3-aに示す。レーザー照射開始時に強い蛍光が観測され、照射時間に伴って蛍光が弱まる挙動が見られる。蛍光強度の時間変化を波長568.6 nm（波数シフト1200 cm⁻¹）の背景散乱強度を用いてプロットした結果をFig. 3-bに示す。

時間分解能を向上させるために、積算時間を1秒とした際の結果も同図中に示す。全体として、レーザー照射によりセリア表面のオレイン酸分子が焼失・脱離する

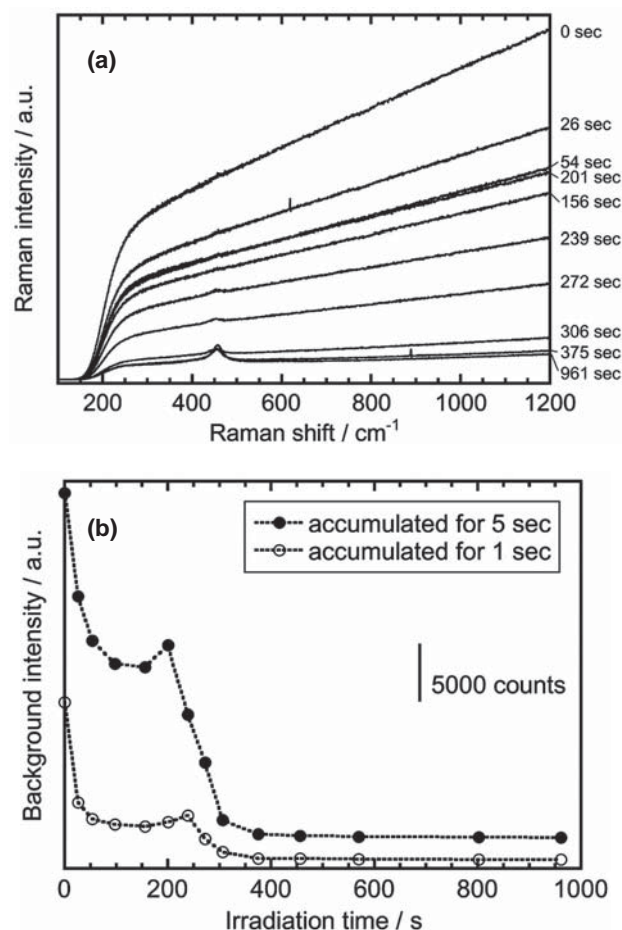


Fig. 3. Change of (a) Raman spectrum and (b) background Raman intensity at 1200 cm⁻¹ with the laser-irradiation total time for oleate-modified CeO₂ nanocrystals synthesized with a hydrothermal treatment at 200°C for 6 hours.

ことに伴うと考えられる蛍光の減衰が確認できる。一

方、レーザー照射後 200 秒前後においては、背景散乱強度が一時的に増加している。このことは、オレイン酸の脱離過程において蛍光が再活性化されていることを示唆している。この再活性化の機構については現時点では明らかではなく、更なる検討が必要とされる。照射後 375 秒以降では、蛍光はほぼ消光しており、セリアナノ結晶表面を被覆するオレイン酸分子の焼失もしくは脱離過程が完了したことを示している。レーザー照射後の試料表面を顕微鏡観察することで、実際に照射部がエッチングされている様子が確認された。また、レーザー照射 239 秒以降のスペクトルにおいては、 460 cm^{-1} 付近に CeO_2 の三重縮重ラマン活性モード (F_{2g} 対称種) に帰属される散乱ピークが見られるようになる¹⁸⁾。本測定で観測された散乱ピークは、サイズ効果により、 CeO_2 本来のピーク位置 (464 cm^{-1}) よりも低波数側に現れることが分かった¹⁹⁾。一方、レーザー照射時間を長くすることで、ピーク位置は高波数側にシフトし、半値幅 (FWHM) は狭くなる傾向が見られた。これは、レーザー照射によってセリア粒子の粒径が増大したことを示唆している。Table 1 に今回得られたラマンスペクトルの散乱ピーク位置と半値幅、及びそれらを用いて見積もられた試料の粒径¹⁹⁾を示す。ラマン分光分析で見積もられた粒径は TEM 観察の結果とほぼ一致しており、レーザー照射によって粒子の凝集・成長が引き起こされる過程を、レーザーラマン分光測定を通して in-situ で観測できたと考えられる。上述の結果から、レーザー照射によってナノ結晶表面からのオレイン酸分子の脱離が起これ、セリアナノ結晶の粒成長が引き起こされる過程を明らかにできた。

Table 1. Peak position and width of Raman spectra obtained in this study and estimated CeO_2 particle size.

Irradiation time / s	Peak position / cm^{-1}	Peak width (FWHM) / cm^{-1}	Particle size ^a / nm
239	453.0	33.9	< 6.1
272	453.0	33.9	< 6.1
306	455.8	34.7	< 6.1
375	455.2	33.6	< 6.1
961	458.0	30.2	6.6

^a Particle size was estimated from position and width data obtained by the present Raman spectroscopy based on the results in Ref. 19.

4. まとめ

セリアナノ粒子を室温で合成した後、水熱処理を 200°C で行うことにより、2-6 nm 程度の単分散のオレイン酸修飾セリアナノ結晶を得ることができた。室温合成試料との比較から、合成後の熱処理によって結晶成長が促進されることを確認した。TEM 観察により、セリ

アナノ結晶が表面のオレイン酸分子サイズ相当の粒子間距離を保持しており、互いに凝集しにくい状態にあることが分かった。ラマン分光分析で見積もられた粒子サイズは TEM 観察結果とほぼ一致した。

本研究で得られたオレイン酸修飾セリアナノ結晶は、波長 532 nm のレーザー照射によって強い蛍光を示した。ラマンスペクトルの時間変化を観察することで、レーザー照射下におけるセリアナノ結晶表面からのオレイン酸分子の脱離挙動およびセリアナノ結晶の凝集過程を in-situ で観測することができた。

謝辞

本研究は NEDO 「希少金属代替材料開発プロジェクト」の成果であり、関係各位に謝意を表する。

References

- 1) R. Di Monte and J. Kaspar, *J. Mater. Chem.*, **15**, 633 (2005).
- 2) S. Tsunekawa, T. Fukuda and A. Kasuya, *J. Appl. Phys.*, **87**, 1318 (2000).
- 3) X.D. Feng, D.C. Sayle, Z.L. Wang, M.S. Paras, B. Santora, A.C. Sutorik, T.X.T. Sayle, Y. Yang, Y. Ding, X.D. Wang and Y.S. Her, *Science*, **312**, 1504 (2006).
- 4) E.P. Murray, T. Tsai and S.A. Barnett, *Nature*, **400**, 649 (1999).
- 5) A. Corma, P. Atienzar, H. Garcia and J.Y. C.-Ching, *Nature Mater.*, **3**, 394 (2004).
- 6) X. Wang and Y. Li, *Chem. Commun.*, 2901 (2007).
- 7) M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Buha, J. Polleux, J. Ba and N.J. Pinna, *Sol-Gel Sci. Technol.*, **40**, 259 (2006).
- 8) S.G. Kwon and T. Hyeon, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1696 (2008).
- 9) H. Deng, S. Yang, S. Xiao, H.-M. Gong and Q.-Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2032 (2008).
- 10) S. Yang and L. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9330 (2006).
- 11) T. Taniguchi, T. Watanabe, N. Sakamoto, N. Matsushita and M. Yoshimura, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 3725 (2008).
- 12) T.-D. Nguyen and T.-O. Do, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11204 (2009).
- 13) K. Kobayashi, M. Haneda and M. Ozawa, *Adv. Mater. Res.*, **463-464**, 1501 (2012).
- 14) Z.L. Wang and X. Feng, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13563 (2003).
- 15) F. Zhang, Q. Jin and S.-W. Chan, *J. Appl. Phys.*, **95**, 4319 (2004).
- 16) K. Kaneko, K. Inoue, B. Freitag, A.B. Hungria, P.A. Midgley, T.W. Hansen, J. Zhang, S. Ohara and T. Adschiri, *Nano Lett.*, **7**, 421 (2007).
- 17) A. Tanaka, H. Kamikubo, M. Kataoka, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Langmuir*, **27**, 105 (2011).

- 18) W.H. Weber, K.C. Hass and J.R. McBride, *Phys. Rev. B*, **48**, 178 (1993).
- 19) J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan and I.P. Herman, *Phys. Rev. B*, **64**, 245407 (2001).