

層状セリウム化合物の作製

大学院自然科学研究科 前期課程 越川誠

助教 谷口貴章

前期課程 園田優樹

渡辺裕祐

教授 松本泰道

1. 目的

セリア(CeO_2)は、固体酸化燃料電池の電解質、酸素ガスセンサー、自動車触媒、化学的・物理的研磨剤、UV 遮蔽剤など、様々な範囲で使用されている。セリアのナノ結晶では、表面酸素欠陥による触媒活性の向上が報告されており、これまでにナノキューブ、ナノワイヤーなどの様々な形状のセリアナノ構造体の合成が行われてきた。最近、セリアナノシートの合成も報告されているが、ナノ粒子も同時に生成しているため、その収率は低い。従って、材料として応用することもできず、セリアナノシートの物理化学特性も不明である。本発表では、セリアナノシートをホスト層とする新規層状化合物を合成し、その物理化学特性を評価した。

2. 方法

0.1M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、0.1M SDS、2M HMT、イオン交換水を混ぜ、 90°C で6h 攪拌した。反応後、遠心分離により沈殿を回収した。沈殿物を水とエタノールで2回ずつ洗浄し、遠心分離(3000 rpm, 10 min)により回収し、室温で真空乾燥した。また、比較用のサンプルとして0.1 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と 0.1 M SDS、0.1 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と 2 M HMT を上記と同様の条件で作製した。

合成したサンプルは、ホルムアミド溶液中で分散させた。その溶液を遠心分離(3000 rpm, 10 min)により上澄みを回収した。評価はXRD、PL、TEM、TG、UV-vis 吸収スペクトル、FT-IR、XPS、Raman、AFM でおこなった。

3. 結果および検討

合成したサンプルは、XRD、IR より層間に DS^- が含まれている層状構造であることが分かった。TEM より板状形状を確認することができ、ラマン分光、SAED パターンから蛍石構造を有するホスト層 CeO_{2-x} であることが示された(Fig.1)。XPS から、層状セリアには Ce^{3+} が非常に多く存在しており、バルクのセリアとは異なった物理化学特性を持つことが期待される。UV-vis 吸収スペクトルより、層状化合物とセリアのバルク体を比較すると吸収スペクトルの形状が異なり、ナノシート特有の電子状態を持っていることが示された。また蛍光分光から、セリアのナノ結晶やバルク体では観察されない Ce^{3+} の ${}^2\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$, ${}^2\text{F}_{7/2}$ 由来の強い近紫外発光が確認された。さらに、AFM で約 1.5nm の一枚のナノシートを観察することができた。以上のように、本研究ではセリアナノシート層状体の高収率合成に成功し、その優れた蛍光特性を明らかにした。

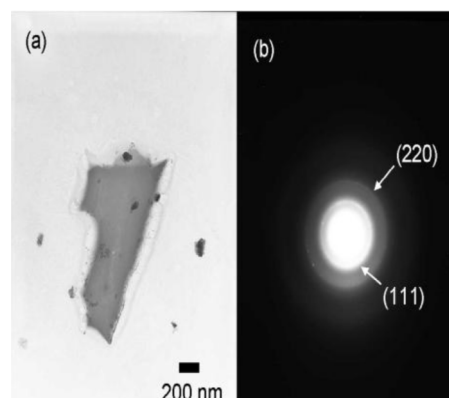


Fig. 1 (a)層状セリウム化合物 TEM 像 (b)SAED パターン

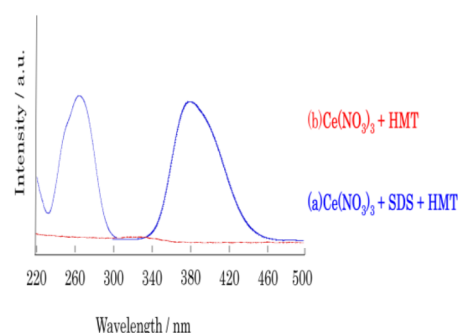


Fig. 2 層状セリウム化合物の励起・蛍光スペクトル