

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	界面活性剤を用いた水熱法による機能性セラミックナノ粒子の形状・サイズ制御
Title(English)	Shape- and size- control of functional ceramic nanoparticles synthesized by hydrothermal method using surfactant
著者(和文)	牧之瀬佑旗
Author(English)	Yuki Makinose
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10189号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:松下 伸広,川路 均,富田 育義,稲木 信介,平山 雅章
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10189号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

学位論文の要約

論文題目： Shape- and size- control of functional ceramic nanoparticles synthesized by hydrothermal method using surfactant

(界面活性剤を用いた水熱法による機能性セラミックナノ粒子の形状・サイズ制御)

本論文ではオレイン酸被覆水熱成長法を用いてセリアおよび酸化鉄ナノ粒子の形態・形状を制御するとともにメカニズムの解明や作製した粒子の応用研究、新規水熱合成法の開発を行った。

近年、粒子の凝集を防止する有機酸を被覆したナノ粒子が盛んに研究され、その合成方法にも様々なものが検討されている。この様な中、有機溶媒や焼成が不要な環境負荷の低い合成法として、亜臨界水熱合成を用いる"オレイン酸被覆水熱成長法(OMHT 法)"が開発された。この合成法は、オレイン酸塩と金属塩からなるオレイン酸金属錯体を水熱処理するプロセスであり、金属塩の種類を変えることによって様々なナノ粒子の合成が可能である。本研究では、この合成法を用いてセリアおよび酸化鉄ナノ粒子の形状・形態およびサイズ制御を試み、様々な考察・解析を通してその合成メカニズムの解明ならびに応用研究に向けたプロセスの開発に取り組んだ。

まずは酸化セリウム(セリア)のナノ粒子の形態・形状制御ならびに合成メカニズムを明らかにした。次に、セリアナノ粒子同士が配向・接合する現象(オリエンテッドアタッチメント: OA)についての検証と解析を行い、起こりうる OA のパターンや OA による異方性粒子成長に関する知見をまとめた。さらには、OMHT 法により作製されるセリアナノ粒子の応用研究という位置づけで、新規固体酸化物形燃料電池用の電解質材料として期待される炭酸塩被覆サマリウムドープセリア(SDC)複合体にオレイン酸被覆水熱成長法によって作製した SDC ナノ粒子を用いた。この結果、同複合体により高いイオン導電性が実現できたことから、OMHT 法によるナノ粒子ならびにナノ構造が無機-有機複合材料として有用であることを示すことに成功した。また、OMHT 法の合成条件を最適化する過程の中で、オレイン酸鉄錯体とアンモニア水を直接反応させてなるゲル状物質を水熱処理する「オレイン酸ゲル水熱成長法」の有用性を見だし、従来は達成できなかった特定結晶面が露出したマグネタイト・ヘマタイトナノ粒子を作製することにも成功した。

本論文は7章から成り、以下に各章毎にその要点を記す。

Chapter 1 Introduction

Chapter 1 ではナノ粒子の歴史的背景や材料に関して説明した上で、水熱合成法およびオレイン酸被覆水熱成長法について述べると共に、粒子形態・形状・サイズを制御する意義やその評価法について概説した。

セリアは蛍石形結晶構造を有する希土類酸化物で、古くは研磨剤として用いられてきた。近年では触媒としての研究や他のイオンをドープすることによる酸素欠損を利用してイオン導電体として研究がなされている。主要な酸化鉄化合物であるマグネタイトやヘマタイトはそれぞれ磁気材料、光触媒材料などの用途で盛んに研究がなされている。これらのナノ粒子の主要な合成法として報告されている水熱合成法には超臨界と亜臨界の領域が存在し、それぞれの利点や欠点があることや内部でのナノ粒子の成長機構について説明した上で、亜臨界領域での水熱合成法であるオレイン酸被覆水熱成長法(OMHT 法)について説明した。これはオレイン酸イオンと金属溶液を組み合わせた手法であり、様々な原料を用いることで多種多様なナノ粒子を作製することができる。その後、析出結晶面・形態制御の意義および特性評価の要となる高速フーリエ変換(FFT)について概説し、本研究の目的である OMHT 法を用いた析出結晶面制御やメカニズムの解明、新規水熱合成法の開発についても触れた上で、本論文の章構成について説明した。

Chapter 2 Facet control of ceria nanoparticle using sodium oleate

Chapter 2 では、OMHT 法を用いてオレイン酸イオンとセリウムイオンの比率([Ole/Ce])を調整することに

より析出結晶面の制御を試みた。また、析出した{100}および{111}の安定性について考察し、{100}にオレイン酸イオンが吸着し安定化するモデルを考え、オレイン酸イオン存在下での{100}面が析出する理由について説明した。

セリアの主要な析出面である{100}および{111}は高い触媒活性と高い安定性をそれぞれ持つ結晶面として知られている。オレイン酸イオンが存在する場合{100}面が出やすくなることは既に報告されているが、オレイン酸イオンとセリウムイオンの比率([Ole/Ce])を少なくすることで{111}が析出するという報告はなされていない。結晶面の安定性から考えて、この方法で析出結晶面を制御できる可能性が非常に高いと考えた。作製したナノ粒子の高分解能の TEM 像(HRTEM) を元に FFT 解析した結果から、オレイン酸の比率が高い場合([Ole/Ce]>1/2)には主に{100}に囲まれたキューブ状のナノ粒子、低い場合([Ole/Ce]<1/4)には主に{111}に囲まれた多角状のナノ粒子が合成できることを明らかにした。また、それぞれの結晶面について断面方向から見た電荷密度バランスを考慮すると、{100}が{111}に比べ偏りの大きい不安定な面であり、これを安定化させるためにはオレイン酸イオンが上下対称に配置することが好都合であることを示した。このモデルにより、オレイン酸イオンが多数存在する場合には{100}が安定析出することを説明した。

Chapter 3 Ceria nanoparticles synthesized by hydrothermal method using sodium stearate

Chapter 3 ではオレイン酸イオンと類似の構造を持つステアリン酸ナトリウムを用いてセリアナノ粒子水熱合成を行い、オレイン酸イオンとの僅かな違いが粒子の形状に影響を与えることを示した。粒子の形状や形態を制御する上で結合部分以外の影響を考慮するには、類似の化学組成を持つ化合物(ここではステアリン酸ナトリウム)を用いてオレイン酸塩と比較することが重要である。本章ではステアリン酸ナトリウムを用いて、Chapter 2 と同様の手法によってセリアナノ粒子の形態制御を試み、その結果を比較した。ステアリン酸ナトリウムは常温の水に殆ど溶解せず、これまでと同じ手法で合成することが困難であるという問題点があったが、粉末を直接金属塩と反応させることにより問題を回避した。ステアリン酸ナトリウムを用いた場合はオレイン酸ナトリウムを用いた場合と異なり粒子の析出面が変化せず、キューブ状のまま粒子が成長することを示した。その理由はステアリン酸イオンがオレイン酸イオンより強く{100}に結合することにあると考え、シミュレーションによる検証を行った。より詳細な検証を必要とする結果だが、規定した条件内でステアリン酸イオンが{100}に結合し安定化するエネルギーはオレイン酸イオンよりも高いことを示した。

Chapter 4 Oriented attachment study of ceria nanoparticles

Chapter 4 では、セリアナノ粒子が粒子同士の配向面を揃えて接合・成長するオリエンテッドアタッチメント(OA)のパターン化や特異的な OA による結晶の異方的成長に関して観察・解析を行った。Chapter 2 で作製したセリアナノ粒子はオレイン酸イオン比が低い時、隣接した粒子と接合し成長する傾向が見られた。このナノ粒子はいくつかの結晶面が析出していることから、セリアナノ粒子の各結晶面の OA の起こり易さについて考察を行った。基本的に OA による粒子成長は、系全体のエネルギーを低減する様な成長によることを示した上で、OMHT 法による[Ole/Ce]=1/4 および 1/8 の比率で作製したセリアナノ粒子の TEM 像の解析からは、{111}および{100}同士が OA すること、{100}同士の接合が 1/8 でのみ生じるなど、[Ole/Ce]による配向面制御の可能性を示した。またその原因について、オレイン酸イオンが結合している擬八面体状セリアナノ粒子モデルに基づいて、オレイン酸イオンが極端に少ない条件下では、{100}同士の接合が見られること、[Ole/Ce]比の調整により OA が制御できる可能性を示した。また、特異的な OA として{111}および鏡面对称な{111}面による OA が多数観察され、OA 制御により新たなナノ構造を持つ粒子が合成できる可能性も示した。

Chapter 5 Synthesis of Sm doped ceria-carbonate composite and the ionic conductivity measurement for electrolyte of solid oxide fuel cell working at intermediate temperature

Chapter 5 では OMHT 法で合成した SDC ナノ粒子を用いて、中温域で動作可能な電解質である炭酸塩被覆サマリウムドープセリア(SDC)複合体を作製した。

近年注目されている固体酸化燃料電池では、500°C から 300°C 程度の中温域にて動作可能な電解質を求めて盛んに研究が行われている。この中で、炭酸塩被覆 SDC 複合体(SCC)は炭酸塩と SDC の界面によるイオン導電率の加速によって高い導電率を実現できる材料として近年多数報告されており、複合体中の界面が反応に寄与しているのであれば、OMHT 法によって作製する微小で且つ結晶性が高いナノ粒子の利用が効果的であると考えた。そこで OMHT 法で合成した SDC ナノ粒子を用いた SCC を作製し、イオン導電率評価を行った。Li₂CO₃、Na₂CO₃ 複合炭酸塩を用いた LiNa-SCC は Na₂CO₃ 炭酸塩のみを用いた Na-SCC や他の報告例と比べて高い導電率を示し、ナノ粒子のサイズが既存の方法より小さいにもかかわらずイオン導電性の高い材料が合成できていることから、微小なサイズでの結晶性を向上させる方法として OMHT 法が有用な方法であることを示した。

Chapter 6 Development of new hydrothermal method for controlling exposed facet of iron oxide nanoparticles

Chapter 6 ではオレイン酸-鉄錯体とアンモニア水との反応物を用いた水熱合成法:オレイン酸ゲル水熱成長法を開発し、従来では達成出来なかった特定結晶面が析出した酸化鉄ナノ粒子の作製に成功した。

マグネタイトやヘマタイトの形態制御は多数の報告例があるにもかかわらず、OMHT 法によるマグネタイトナノ粒子は多面体状だった。本章では OMHT 法の作製条件を検証する中でオレイン酸-鉄錯体がアンモニア水と反応しにくいことを発見し、オレイン酸-鉄錯体とアンモニア水を重点的に反応させた後に原料液を戻す合成法であるオレイン酸ゲル水熱成長法(OGHT 法)を新規溶液プロセスとして提案した。出発原料を塩化鉄の二価および三価を用いた OGHT 法により、非常に分散性の高い擬キューブ状のマグネタイトナノ粒子、プレート状マグネタイトや菱面体状のヘマタイトナノ粒子などを作製することに成功した。このような効果が現れるメカニズムについては未だ不明な点が多いが、オレイン酸-鉄錯体とアンモニア水が反応することによる脱水縮合反応の促進が OMHT 法において配向面成長の鍵となると考えている。

Chapter 7 General conclusions

Chapter 7 では、本論文で得られた結果の総括を行った。