

緒言: 金属酸化物はその剛直で高密度な構造ゆえ、一般に高い熱的・化学的安定性を持つ。その高い安定性のためバルク状態では不活性であるが、ナノ粒子化・多孔質化することにより様々な機能を付与することが可能である。ナノ粒子や多孔構造はゾルーゲル法、テンプレート法、自己集合法など様々な手法により合成できるが、その簡便な合成技術の確立および目的とする性質をもった材料の創出は非常に重要である。本研究では、機能性金属酸化物構造体の合成法として、液相合成法の一つであるソルボサーマル法に注目した。金属酸化物のソルボサーマル合成法は、金属源と添加剤を含む溶液を高温高压処理するものであり、使用する金属源、溶媒、添加剤、反応温度・時間など様々な条件を適切に設定することで、生成物のサイズ、形状、性質などを制御できる。この手法において生成物の物理的/化学的構造を制御するためには、特に反応中の金属イオンへの溶媒や添加剤の配位状態を考えることが重要である。水を溶媒とする最も一般的なソルボサーマル法は特に水熱合成法と呼ばれ、種々の金属酸化物合成に用いられている。しかし、水やアルコールのようなプロトン性溶媒を用いる反応では得難い性質や結晶構造の酸化物も存在する¹⁾。本研究ではそのような金属酸化物を得るためのアプローチとして、ほとんど報告例のない非プロトン性溶媒を用いるソルボサーマル法に注目した (Fig. 1)。

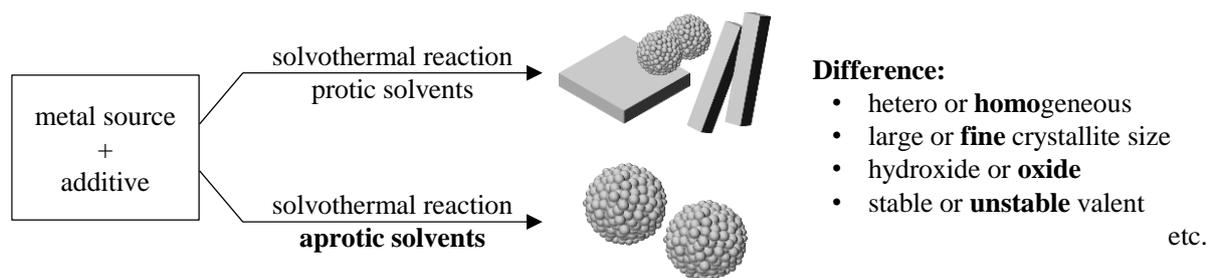


Fig. 1 Schematic image of the solvothermal reaction.

結果: 酸化セリウム (CeO_{2-x}) は $\text{CeO}_2(\text{IV})$ の結晶構造の Ce カチオンが +4 と +3 の可逆的な酸化数変化をするのに伴い、酸素を貯蔵・放出する特異な性質 (酸素貯蔵能) を持つ。 CeO_{2-x} における Ce^{3+} サイトは CeO_{2-x} 系触媒を高活性化する重要な要素とされているが、空気中でも容易に Ce^{4+} に酸化される低い安定性のため、 Ce^{3+} サイトの形成および長期間の保持は困難である。この課題に対して本研究では、反応系の還元性と微小な一次粒子が凝集して形成される二次粒子構造が、 Ce^{3+} サイトの形成と安定化を可能にすると考えた。反応条件を精査した結果、非プロトン性のアセトニトリルと還元性を持つトリエチレングリコールをそれぞれ溶媒と添加剤に使用し、球状二次構造を構築することによって、空気中でも安定な Ce^{3+} サイトを極めて高い割合で有する CeO_{2-x} 構造体を得た。また、参照触媒 CeO_2 との比較より、合成した CeO_{2-x} 構造体が高い比表面積 ($152 \text{ m}^2/\text{g}$) のため触媒金属を高分散に担持できると、多量の Ce^{3+} サイトを有するために優れた触媒活性と酸素貯蔵能を持つことも明らかにした。さらに、溶媒として水とアセトニトリルの混合物を用いることで反応系のプロトン濃度を変更することにより、得られる CeO_{2-x} 構造体の結晶子サイズの変化に伴う $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 比率の変更にも成功した。

また、異なる金属酸化物の非プロトン性溶媒ソルボサーマル合成についても発表する。