

# 希土類元素をドーピングした三次元階層構造を有する CeO<sub>2</sub>の形状制御と特性分析

著者	徐 斌
発行年	2016-03-25
学位授与番号	17104甲工第415号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10228/5659">http://hdl.handle.net/10228/5659</a>

氏名	徐 斌 (中国)
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	工博甲第 4 1 5 号
学位授与の日付	平成 2 8 年 3 月 2 5 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	希土類元素をドーピングした三次元階層構造を有する CeO <sub>2</sub> の形状制御と特性分析
論文審査委員	主 査 教 授 横野 照尚 " 柘植 顕彦 " 出口 博之 准教授 坪田 敏樹

## 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

n 型半導体である酸化セリウム化合物は触媒、燃料電池、光学フィルム、研磨材料、ガスセンサー他など広範な応用範囲があるため、近年多くの注目を集めている。酸化セリウム化合物が、これらの広範な応用用途へ展開される理由は、原子磁気距離が大きく、その電子エネルギーレベルが非常に高いことや、セリウムの 4f 軌道の電子が、種々の元素と反応性が高く多原子価をとり、多重配位化合物を形成するためである。特にこれらの化合物は、酸化還元、酸素吸蔵材料、水素生成触媒、燃料電池の固体導電性材料などに使用されている。

酸化セリウムは、格子定数  $a=5.41134 \text{ \AA}$  の螢石結晶構造を有し、層間にカチオンとアニオンが八面体構造で充填された面心立方格子構造のユニットセルを持っている。それぞれのセリウムカチオンは、8 個の近接酸素アニオンが配位している。一方、それぞれの酸素アニオンは、4 つの近接セリウムカチオンに配位している。そのため、多くの八面体欠陥の形成によって電子の伝導性を発現すると考えられている。

純相酸化セリウム化合物の形状や露出結晶面の制御する合成法を開発が、近年活発に行われている。例えば、量子サイズ効果を発現させるために酸化セリウム化合物の粒子サイズをナノメートルレベルまで微粒子化させることで、吸収端波長のブルーシフトと共にバンドギャップを増大させたりすることで、酸化セリウム化合物の上述した有用な様々な特性を制御することが可能となる。酸化セリウムナノ粒子の開発は、このような物理化学特性の制御のみならず、化学的特性の制御も行える可能性がある。これらの技術の応用利用の多くにおいて、触媒活性がその粒子の形状やサイズによって大きく影響を受けることが知られている。事実、酸化セリウムもナノレベルに微粒子化することで、触媒活性が大きく向上することが明らかになっている。また、このような粒子サイズ依

存性は、電気伝導性の特性制御にも有効であることが報告されている。これらの結果は、酸化セリウムナノ材料の合成において、そのナノ粒子の形状制御技術の開発が極めて重要であることを示している。

本博士論文では、酸化セリウムの光触媒性能の制御に大きな影響を及ぼすと考えられる酸素欠陥濃度の制御を2種類の方法によって開発した成果をまとめている。第1の方法は、酸化セリウムの形状と粒子サイズの制御を行う方法論の確立である。第2の方法は、酸化セリウムの結晶格子内への希土類元素ドーピング技術の開発である。これらの成果をまとめた博士論文は、4章から構成されている。

第1章では、多孔性楕形酸化セリウムの形状制御と特性評価について検討を行った結果をまとめている。3次元階層構造を有する楕形酸化セリウムナノ粒子を合成する最適条件を明らかにすると共に、実験条件を様々変化させることによって楕形酸化セリウムナノ粒子構造の生成機構について述べている。多孔性楕形酸化セリウムナノ粒子は、高い酸素欠陥濃度と加工性口型構造による結晶子サイズの微粒子化によって、光触媒活性が大きく向上することを章何した。

第2章ではイットリウムドーブ多孔性楕形酸化セリウムナノ粒子の合成条件の最適化と触媒活性についてまとめている。イットリウムをドーパントとして多孔性楕形酸化セリウムナノ粒子の格子内に導入し、酸素欠陥濃度を更に向上させた。イットリウム濃度と光触媒活性の相関性について詳細に検討を行った。最適なイットリウムのドーピング濃度が  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  と  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  の比が 1:0.1 で有ることを明らかにした。

第3章では、階層構造を有するヤマアラシ型イットリウムドーブ酸化セリウムナノ粒子の水熱合成による合成条件の最適化について検討した。出発物質の酸化セリウム八面体ナノロッドの合成最適条件は、0.47 mM  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、0.747 mmol  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  と反応温度 200°C、反応時間 24 時間であった。階層構造を有するヤマアラシ型イットリウムドーブ酸化セリウムナノ粒子は、従来の粒子に比べて光触媒活性が大きく向上した。光触媒活性は、イットリウムドーピングによる酸化セリウムナノ粒子の形状と酸素欠陥濃度と密接に関係があることを明らかにした。

第4章では、球状構造を有するイットリウムドーブ酸化セリウムナノ粒子の合成と光触媒活性評価について検討している。ポリスチレンマイクロ粒子を添加して水熱合成をすることで中空状のイットリウムドーブ酸化セリウムを合成する方法について議論した。一方、イットリウムをドーブしたものとしていないものについて八面体酸化セリウムナノ粒子と球状ナノ粒子で光触媒活性を比較した結果について検討している。

本研究では酸化セリウムの光触媒性能に大きな影響を及ぼすと考えられる酸素欠陥濃度の制御法について研究した結果をまとめた。その結果、光触媒活性は、酸素欠陥濃度、粒子径状、結晶子サイズに大きな影響を受けることを明らかにした。

## 学位論文審査の結果の要旨

上記の論文に対して審査を行い、本研究の酸素欠陥生成機構、酸素欠陥による光触媒活性向上の動作機構などについて種々の質問がなされたが、いずれも適切な回答がなされた。

以上により、論文調査及び最終試験の結果に基づき、審査委員会において慎重に審査した結果、本論文が、博士（工学）の学位に十分値するものであると判断した。