

紫外線遮断剤用単分散球状酸化セリウムナノ粒子の 低環境負荷な製造法の開発

千葉大学 工学部物質工学科

上 川 直 文

Cerium (IV) oxide (CeO_2) is an n-type semiconductor and an oxygen ion conductor. It has many applications, such as in solid oxide fuel cells and oxygen sensors. Furthermore, the use of CeO_2 to shield materials from ultraviolet light has been intensively investigated. For these applications, regulation of the particle size distribution and the morphology are important issues. Furthermore, the processes by which CeO_2 particles are prepared must be as simple as possible. Here, we have reported that polyethylene glycol (PEG HO-($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) $_n$ -H) can be used as a solvent for inorganic salts, with the ether oxygen in the PEG acting as a base. In this research, the novel preparation method of CeO_2 fine particles were developed by using PEG solution of cerium nitrate hydrate.

Cerium oxide (CeO_2) nanoparticles were obtained by heating a polyethylene glycol solution (PEG) of cerium nitrate hydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) at 383 K for 3h. When the PEG whose molecular weight was 20000, was used for the preparation, the monodispersed CeO_2 , whose particle size was *ca.* 102 nm, was obtained. When the mixture of PEG20000 and ethylene glycol (EG) was used to prepare the PEG solution of cerium nitrate hydrate, the average particle size increased from 102 nm to 660 nm with an increase in the EG content of the solution. In order to investigate the formation mechanism of CeO_2 , UV-VIS spectra and FT-IR spectra of the PEG solution of cerium nitrate hydrate were measured. According to the FT-IR spectra, the strength of hydrogen bond of water molecules in the PEG solutions was stronger than that of the pure water. Furthermore, the coordination strength of EG to cerium ion was stronger than that of PEG20000. These facts affected the hydration and oxolation process to form CeO_2 particles from the aquo complex of cerium ion.

1. 緒 言

日焼け止めとして様々な紫外線遮断材料・サンスクリーニング剤が用いられてきた。また、近年のオゾン層破壊による地上への有害紫外線照射量の増加による皮膚障害の増加、そして様々な化学物質の影響による光線過敏症の問題など有害紫外線の皮膚に与える影響が問題となっており、有害紫外線が皮膚に与えるダメージを防止するためにも紫外線遮断材料の重要性が高まっている¹⁻³⁾。

紫外線遮断材料に要求される機能は、単に紫外線を吸収するのみでなく、その効果の安定性と持続性を有しかつ生体に対する安全性を有していなければならない。また、皮膚に塗布した場合における色調の問題など紫外線防止材料として様々な観点から最適な特性を有する材料を開発して行かなければならない。今現在、以上の様な要求を満たす材料として酸化セリウム (CeO_2) が注目されている。そして更に、 CeO_2 の持つ機能を有効に活用した材料を開発するには、粒径と形態の揃った特に球状の CeO_2 粒子を合成する方法を開発する必要がある。また、この合成法は環境負荷の低いものでなければならない。

近年、低エネルギーな無機微粒子合成プロセスとして水溶液を用いた様々な合成法が報告されている。 CeO_2 においても、水酸化セリウム ($\text{Ce}(\text{OH})_3$) の水熱処理による CeO_2 粒子の調製法、ヒドラジン法、尿素を用いた均一沈殿法など様々な合成法が報告されている⁴⁻⁶⁾。しかし、これらの合成法においても、ナノレベルの粒径を有する CeO_2 粒子を効率よく合成し、粒子形態を制御するなど研究すべき課題が残されている。

本研究者は、水溶性有機高分子であるポリエチレングリコール (PEG, HO ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) $_n$ H) が無機塩を溶解する性質があることに注目した。そして、PEG を溶媒として用いる無機合成反応について検討を行ってきた^{7,8)}。本研究では、PEG 分子中に存在するエーテル酸素が塩基として作用することに着目した。ここで、セリウム塩の PEG 溶液を加熱処理することで PEG が溶媒としてだけでなく塩基としても作用することで溶液中で均一な粒子生成が起こり粒径の均一性の高い粒子が得られると期待される。さらに、溶媒として用いる PEG の分子量により粒子の成長速度が制御可能であり、それによって粒径や粒子形態の制御が可能であると考えられる。本研究では PEG を溶媒かつ沈澱剤として用いる新しい溶液プロセスにより CeO_2 粒子を合成する方法について検討した。

2. 実 験

2.1 CeO_2 微粒子の合成

平均分子量 1000 の PEG (PEG1000) 10.0g をビーカーに秤取り 80℃ で融解した後、硝酸セリウム 6 水和物 (Ce



Development of Spherical CeO_2 Particles for UV Shield Material with Low Environmental Load Process.

Naofumi Uekawa

Faculty of Engineering, Chiba University

(NO₃)₃·6H₂O) 5.0g を加え攪拌し溶解した。得られた透明で均一な硝酸セリウム水和物の PEG 溶液を油浴中 110℃、3h 静置し加熱処理することで沈殿物が生成した。そこで、この沈殿物を分離するために、加熱処理が終わった後の PEG 溶液を蒸留水 100ml 中に分散した後、未反応の PEG 及びセリウム塩を溶解し、遠心分離により得られた沈殿物を分離した。この沈殿物を 75℃、6h 乾燥し粉体を得た。

以上の調製法を、モノマーであるエチレングリコール (EG)、平均分子量 7500 の PEG (PEG7500)、平均分子量 20000 の PEG (PEG20000) を用いて同様の操作により合成を行った。また、EG と PEG20000 の混合溶液を用いても同様の方法で調製を行った。

2.2 キャラクターゼーション

得られた粉体について、XRD (BRUKER AXS MXP18VAHF, Cu Kα 40kV, 200mA) による結晶構造及び結晶化度の検討をおこなった。また、FE-SEM (JEOL JSM-6330) により粒子の形態及び粒径の検討を行った。さらに、77K での窒素吸着等温線測定により BET 比表面積を求め細孔構造を調べた。次に、PEG 溶液からの CeO₂ 粒子の生成過程について検討するために、硝酸セリウム水和物の PEG 溶液の FT-IR (JASCO FT/IR-350) スペクト

ルおよび UV-VIS (HITACHI U2000A) スペクトルの測定を行った。

3. 結果・考察

3.1 硝酸セリウム水和物の PEG 溶液からの球状 CeO₂ 粒子の析出現象

Fig. 1 に硝酸セリウム水和物の PEG 溶液から得られた生成物の XRD パターンを示す。溶媒として EG, PEG1000, PEG7500, PEG20000 を用いた場合すべてにおいて CeO₂ に帰属される回折ピークが得られた。これより、硝酸セリウム水和物の PEG 溶液を 110℃、3h 加熱処理するという非常に簡便な合成法により CeO₂ が得られる事がわかった。また、原料である硝酸セリウム水和物中の Ce イオンは 3 価であるが溶液中に共存する硝酸イオンによって酸化され Ce⁴⁺ が生成し CeO₂ が得られたと考えられる。また、水溶液中での CeO₂ 粒子の生成は通常塩基性条件下で起こるが、PEG 溶液を用いた場合新たに溶液に塩基を添加することなく CeO₂ が生成した。これは PEG が塩基として作用したことを示している。

Fig. 2 は得られた CeO₂ 粒子の FE-SEM 像である。Fig. 2 (a) より、エチレングリコール (EG) を用いた場合は、粒径が 50nm 以下の微細な粒子が不規則に強く凝集した構造が見られた。また Fig. 2 (b) より、PEG1000 を

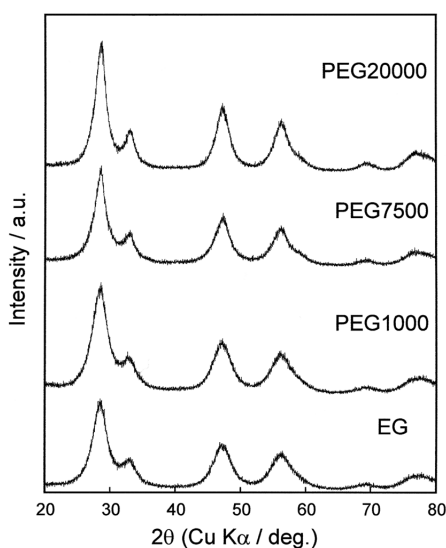


Fig.1 The XRD patterns of the powders prepared by heating the PEG solution of cerium nitrate hydrate.

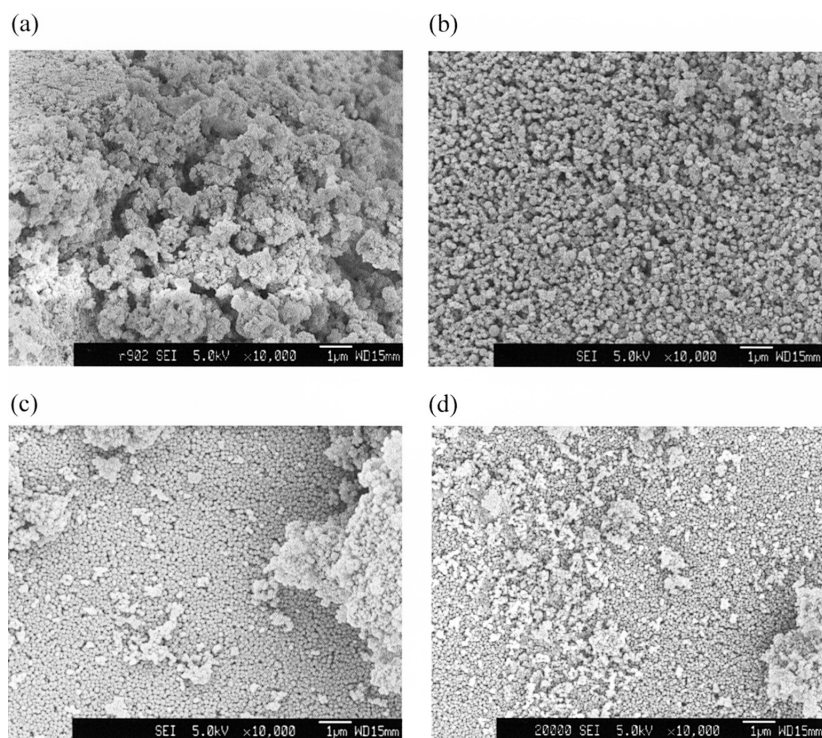


Fig.2 The FE-SEM images of the obtained CeO₂ particles from the PEG solution of cerium nitrate hydrate. The PEGs used for preparing PEG solution were : (a)EG, (b) PEG1000, (c)PEG7500, and (d)PEG20000.

用いた場合は粒径が 40nm から 300nm の球状粒子が得られる事がわかった。さらに、Fig. 2 (c), (d)より、PEG7500, PEG20000 を用いた場合、それぞれ平均粒径が 140nm と 105nm の粒径が比較的揃った球状 CeO₂ 粒子が得られる事がわかった。以上より、分子量が 1000 以上の PEG を用いることによって球状に近い形態を有する CeO₂ 粒子が得られる事が明らかとなった。この様に PEG 分子量によって粒子形態が変化したのは PEG 溶液中での CeO₂ 核発生頻度と粒子成長速度が PEG 分子量により影響を受けたためであると考えられる。また、本反応は主に水溶性化合物のみ用いられており、揮発性の高い有機溶媒を一切用いていないことから環境負荷の点からも好ましい合成法であるといえる。

3.2 硝酸セリウム水和物の EG-PEG 混合溶液からの CeO₂ 粒子の析出現象

前節でも述べたが、Fig. 2 より EG 溶液から得られた

CeO₂ 粒子と PEG20000 溶液から得られた CeO₂ 粒子はまったく異なった粒子形態を有していた。そこで、これらの異なる特性を有する EG と PEG20000 の混合物を溶媒として用いた場合にどのような CeO₂ 粒子が得られるかを検討した。Fig. 3 は、EG - PEG20000 混合物を溶媒として用いて得られた CeO₂ 粒子の FE-SEM 像である。調製に用いた EG - PEG20000 混合溶液中の EG 含有割合 (EG/(EG+PEG20000) 重量比) が 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 の時、得られた CeO₂ 粒子の平均粒径は 0.14 μ m, 0.27 μ m, 0.52 μ m, 0.66 μ m であった。この様に、硝酸セリウム水和物溶液中の EG 含有割合が増加するに従い得られる粒子の粒径が増加し、EG 含有割合によって粒径が制御可能である事がわかった。

3.3 硝酸セリウム水和物の PEG 溶液のキャラクターゼーションと CeO₂ 粒子生成機構

酸化セリウム粒子の粒子形態や粒径をより精密にコント

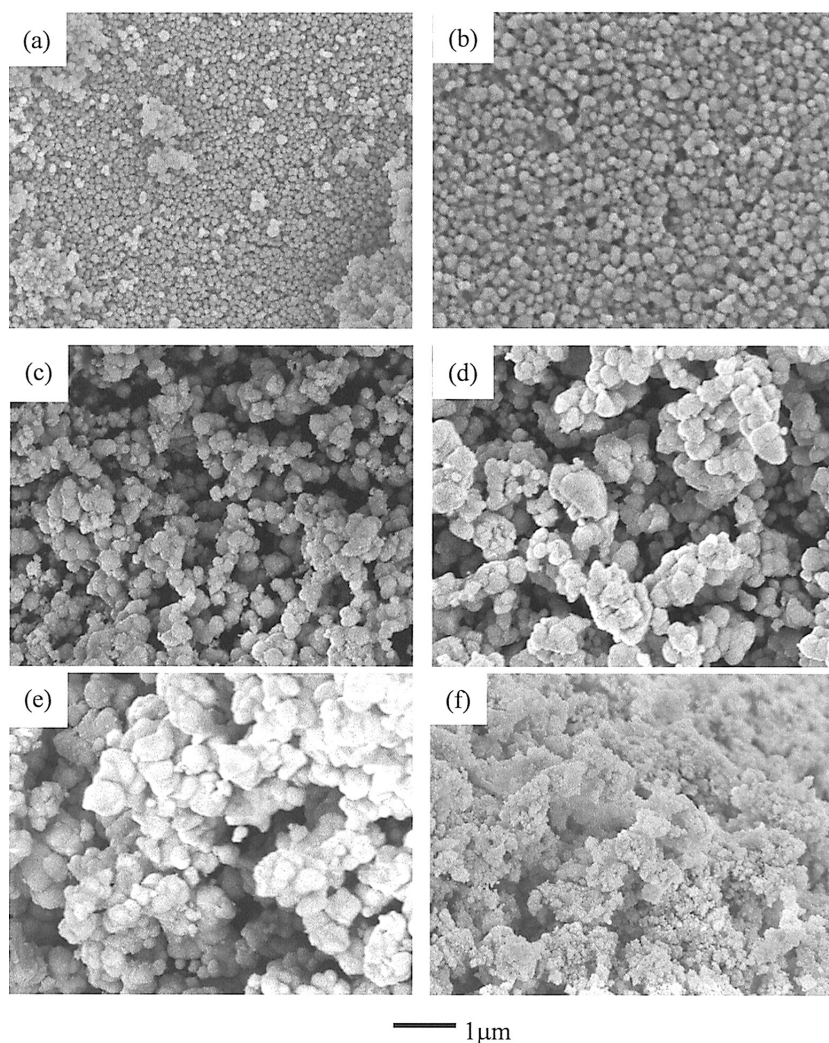


Fig.3 The FE-SEM images of the CeO₂ particles prepared by heating the PEG solution of cerium nitrate hydrate at 383K for 3h. The weight ratios EG/(EG+PEG20000) of the PEG solution were (a) 0 (PEG20000), (b) 0.05, (c) 0.1, (d) 0.2, (e) 0.5, and (f) 1 (EG).

ロールするためには硝酸セリウム水和物の PEG 溶液の加熱処理による CeO_2 粒子の生成機構について詳しく検討し理解する必要がある。一般に溶液中で CeO_2 結晶の核が生成した後粒子が成長し、さらにその表面に新たな結晶核が発生して粒成長する過程を繰り返して球状粒子の生成が起こったものと考えられる。 CeO_2 粒子表面での核発生は、溶液からの核発生と比べてより容易に起こるものと推測される。そして、溶液から直接 CeO_2 核が発生する頻度が粒子径などに大きな影響を与えると考えられる。そこで硝酸セリウム水和物の PEG 溶液中の Ce イオンの存在状態について FT-IR および UV-VIS スペクトル測定によって検討した。

Fig. 4 は硝酸セリウム水和物の PEG 溶液の FT-IR スペクトルである。Fig. 4 (a), (b) に示した硝酸セリウム水和物の EG 溶液および PEG20000 溶液に見られる 3400cm^{-1} 付近の吸収は、水素結合した OH 基によるものである。Fig. 4 (b), (c) に見られる 2800cm^{-1} 付近の吸収は CH_2 基の伸縮振動によるものである。また、Fig. 4 (b), (c) に見られる 1600cm^{-1} 付近の吸収は H_2O の変角振動によるものである。さらに Fig. 4 (a) - (c) に見られる 1400cm^{-1} 付近および 1113cm^{-1} の吸収はそれぞれ CH_2 基の変角振動と C-O-C エーテル結合の伸縮振動によるものである⁹⁾。

水溶液から CeO_2 粒子が生成する場合、溶液中に存在するアコイオン ($\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$) が脱水縮合反応を起こしながら CeO_2 核を生成し粒子の成長が起こると考えられる^{9, 10)} したがって硝酸セリウム水和物の PEG 溶液中での H_2O 分子の存在状態が CeO_2 粒子生成過程に重要な影響を及ぼすと考えられる。したがって、PEG 溶液中の H_2O の存在状態について検討する必要がある。ここで、OH 伸縮

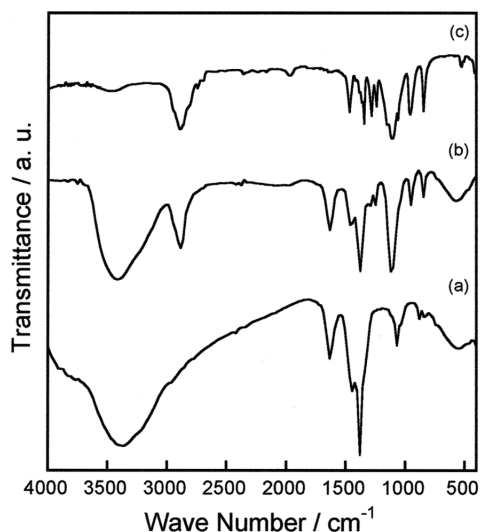


Fig.4 The FT-IR spectra of the PEG solution of cerium nitrate hydrate. (a) EG solution, (b) PEG20000 solution, and (c) pure PEG20000.

振動の吸収ピーク位置は水素結合の強さが強くなるほど低波数側へシフトすることが知られている¹¹⁾。Fig. 4 (b), (c) に示された FT-IR スペクトルから PEG20000 溶液と EG 溶液の吸収ピーク位置は、 3413cm^{-1} と 3363cm^{-1} であった。水素結合した OH 基は硝酸セリウム水和物の結晶水および EG、PEG20000 分子の分子末端に存在する水酸基に由来する。これより、EG 溶液中の H_2O 分子は PEG20000 溶液中に存在する H_2O 分子より強い水素結合相互作用をしている事がわかる。また、EG 溶液および PEG20000 溶液の吸収波数位置は、純粋な液体状態の H_2O の場合の吸収ピーク位置である 3450cm^{-1} よりも低波数側であった¹¹⁾。これは PEG 溶液中での H_2O 分子は通常の液体の H_2O 分子より強い水素結合相互作用有している事を示している。Table 1 は EG-PEG20000 混合溶液の FT-IR スペクトルから求めた OH 伸縮振動による吸収ピーク位置と溶液中の EG 含有割合の関係である。EG 含有割合が増加するにしたがって吸収ピーク位置は低波数側へシフトしている。これより、EG 含有割合が増加すると EG-PEG20000 混合溶液中に存在する H_2O 分子間の水素結合が強くなることがわかった。この様な水素結合相互作用によってアコ錯体中の H_2O 分子が解離しやすくなりヒドロキソ錯体が生成することで CeO_2 核が生成すると考えられる。そしてこの様なプロセスによって塩基を加えることなく CeO_2 粒子が生成したと考えられる。

Table 1 Peak position of the FT-IR absorption bands corresponds to the stretching vibration of the hydrogen-bonded OH group in PEG solution of cerium nitrate hydrate.

EG/(EG+PEG20000)	0	0.1	0.2	0.5	1
Peak position of H_2O n1,3	3413cm^{-1}	3402cm^{-1}	3400cm^{-1}	3389cm^{-1}	3363cm^{-1}

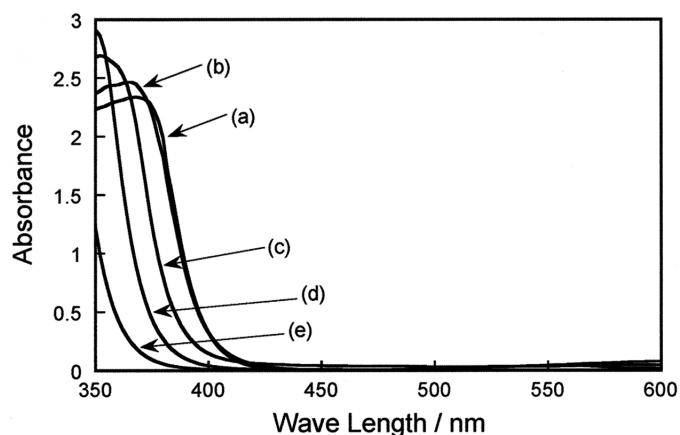


Fig.5 The UV-VIS absorption spectra of the PEG solutions of cerium nitrate hydrate. The weight ratios EG/(EG+PEG20000) of the PEG solutions were : (a) 0 (PEG20000), (b) 0.2, (c) 0.5, (d) 1 (EG), and (e) aqueous solution of cerium solution of cerium nitrate hydrate..

次に、PEGとCeイオンの相互作用について検討するために硝酸セリウム水和物のPEG溶液のUV-VIS吸収スペクトルを測定した。この結果をFig. 5に示す。波長400nm以下での強い吸収CeイオンとO²⁻イオン間の電荷移動吸収によるものである。そして、EG-PEG20000混合溶液中のEG含有割合が増加するとその吸収端は短波長側へシフトすることがわかった。この事実は、PEG20000よりEGの方がより強くCeイオンに配位することを表している¹²⁾。そして、EGおよびPEG20000のCeイオンへの配位は、溶液中でのアコ錯体およびヒドロキシ錯体の脱水縮合反応によるCeO₂核の生成および粒成長を抑制する。従って、Ceイオンにより強く配位するEG溶液から得られたCeO₂粒子は非常に微細な粒子が強く凝集した構造を有したと考えられる。また、PEGのCeイオンへの配位は、CeO₂表面での核発生より溶液からのCeO₂核生成に大きな影響を与える。従って、EG-PEG20000溶液を用いた場合EG含有割合が増加すると溶液からのCeO₂核の発生頻度が低下し、その事によって得られた粒子の粒径の変化が増加したと考えられる。以上を踏まえ、PEG溶液からのCeO₂粒子の生成過程についてFig. 6に模式的にまとめた。

4. 総括

本研究では、溶媒かつ塩基として作用することのできるポリエチレングリコール(PEG)に注目して新しいCeO₂微粒子の合成法について検討を行った。溶媒分子に塩基としての機能を持たせることによって、溶液内で非常に高い均一性を保持したまま核発生と粒成長を起こさせることが可能になった。この結果、硝酸セリウム水和物のPEG溶液を110℃で加熱処理するという非常に簡便なプロセスによって粒径の揃ったCeO₂球状粒子の調製が可能になった。さらに、溶媒としてEGとPEG20000の混合溶液を用い、EG含有割合を変えることでCeO₂粒子の粒径制御が可能であることが明らかとなった。本研究において、現在まで無機合成反応の溶媒としてまったく用いられることなかったPEGに注目することによって、非常に簡便で環境負荷の低い合成条件及び方法で形態および粒径のコントロールされたCeO₂微粒子を得る方法を開発することが出来た。今後の研究の展開により、より粒径の小さな10nm～20nmレベルの粒径を有するCeO₂ナノ粒子の調製と応用法の開発について検討していく。

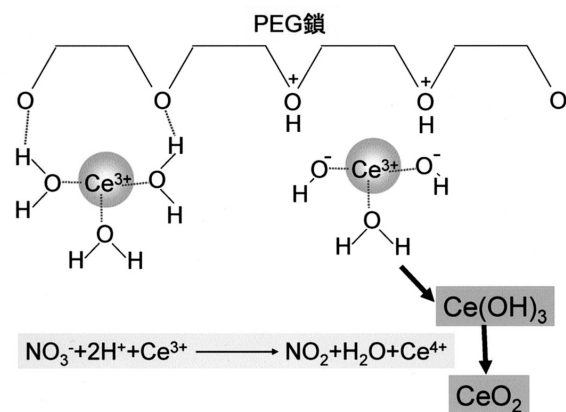


Fig.6 Schematic representation of CeO₂ formation in the PEG solution of cerium nitrate hydrate.

(参考文献)

- 1) H. Inaba and H. Tagawa, Solid State Ionics, 83, 1 (1996).
- 2) S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, K. Tahira, S. Yoshida, R. Li, S. Yin, and T. Sato, Int. J. Inorg. Mater., 3, 1003 (2001).
- 3) R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, and T. Sato, Mater. Chem. Phys., 75, 39 (2002).
- 4) M. Hirano and E. Kato, J. Am. Ceram. Soc., 79, 777 (1996).
- 5) X. Yang and M. N. Rahaman, J. Eur. Ceram. Soc., 17, 525 (1997).
- 6) P.-L. Chen and I.-W. Chen, J. Am. Ceram. Soc., 76, 1577 (1993).
- 7) N. Uekawa, M. Endo, K. Kakegawa, and Y. Sasaki, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 5485 (2000).
- 8) N. Uekawa, T. Sukegawa, K. Kakegawa, and Y. Sasaki, J. Am. Ceram. Soc., 85, 329 (2002)
- 9) J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, Prog. Solid St. Chem., 18, 259 (1988).
- 10) J. P. Jolivet, Metal Oxide Chemistry and Synthesis (Jhonn Wiley & Sons: New York, U. S. A., 2000), Chap. 5.
- 11) K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (John Wiley & Sons: New York U. S. A., 1986), Chap. 2, pp. 115.
- 12) N. _zer, Solar Energy Materials & Solar Cells, 68, 391 (2001).