

発表題目

Homogeneous Precipitation of Ceria Nanoparticles Induced by UV Light Irradiation

第 27 回日韓国際セラミックスセミナー

1. 国際会議の概要

東アジアの国々の中のセラミックスの技術的交換による科学技術の進展を目的とする。対象とされるトピックは構造用セラミックス、電子セラミックス、ナノ材料、エネルギー材料、薄膜、ガラス、バイオセラミックスなどである。講義およびプレゼンテーションを通じて、様々なセラミックスの先端技術を共有し、韓国と日本で多数の研究グループ間の協力を強くすることを目標としている。従って、セミナーの参加者が情報の交換と普及のために励むことが最も実りがあり、有益なことである。

2. 発表内容と成果

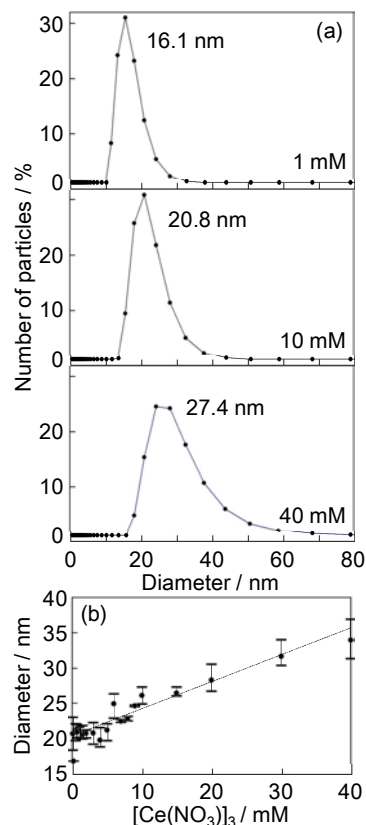
セリアナノ粒子は触媒・研磨剤、紫外線遮蔽材、あるいはイオン伝導性セラミックスの低温焼結用前駆体など多様な用途を有している。近年、セリアナノ結晶が持つ欠陥構造に基づく酸素緩衝能を利用した細胞内活性酸素の消去（抗酸化活性）など生化学的な応用が報告され、新たな応用が展開してきている。このような利用法では粒径制御されたセリアナノ粒子が水系溶媒に安定に分散したゾル状態で供給されるのが pH および濃度制御性の観点から望ましいと考えられる。本研究ではこれらの要求を満たす新規な水系セリアゾルの作製法を提案する。無色透明の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液への紫外光照射により溶液の外観にはいかなる変化も確認されなかったが、反応溶液はレーザー光を散乱し光反応による微粒子の生成が示唆された。紫外光照射後の 100 mM $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液から回収した生成微粒子のラマンスペクトルおよびエックス線回折パターンによりより蛍石型 CeO_2 結晶の生成を確認した。均一光反応系における CeO_2 生成機構は次のように推測される。硝酸イオンが光還元される過程で中間体ヒドロキシルラジカルを形成する。ヒドロキシルラジカルは強い酸化剤として振る舞い、 Ce^{3+} を酸化して CeO_2 を形成する。全体として硝酸イオンが亜硝酸イオンに光還元される過程で Ce^{3+} を酸化して CeO_2 が生じるのである。この推定機構の妥当性は反応溶液中における亜硝酸イオンの検出および反応進行に伴う pH 減少によって確かめられた。生成セリア粒子の平均粒径および粒径分布を DLS により測定した。本反応系では反応温度 (10~40 °C) および溶存ガス種 (N_2 , O_2 , air) はセリア粒径に影響を及ぼさなかった。Fig. 1(a)に紫外光照射 (2 h) で得られたセリアの粒径分布を示している。セリアの粒径分布曲線は単一のピークから構成され、数十 nm の単分散セリアナノ粒子が形成することを確認した。セリアナノ粒子の平均粒径に及ぼす $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の初期濃度の影響を調査した (Fig. 1(b))。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 初濃度に対して平均粒径は直線的に増加し濃度によって粒径制御が可能であった。

• We developed a novel photochemical technique for preparation of ceria (CeO_2) nanoparticles in simple aqueous solution containing only $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Under UV light illumination, the hydroxyl radicals produced by photooxidation of nitrate ions could oxidize Ce^{3+} to tetravalent state ($\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$), then CeO_2 nuclei were formed through deprotonation. Since the photo-oxidation process homogeneously occurs over the entire solution due to high optical transmittance of the solvent, the particle size distribution becomes relatively narrow and the mean diameter can be easily controlled by adjusting the initial concentration of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. The prepared CeO_2 nanoparticles were potent against oxidative polymerization of phenolic derivatives at room temperature.

3. 今後の展望と感想

研究面では、今後、本光反応によりセリアを作製する際の課題である収率の向上を目指す。また、光反応により、セリアだけでなく他の金属酸化物も生成可能であることを確認するために、 $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ と NaNO_3 混合溶液に光照射し、 Pr_6O_{11} (酸化プラセオジウム) を作製することを試みる。応用としては、生体利用の可能性の拡大として活性酸素の一種であるスーパーオキシドアニオンラジカルの捕捉能を検討する。

本学会では、酸化物の生物的应用について多くのことを学ぶことができた。それにより、本実験において独自の方法で作製されたセリアの可能性と、その応用について広い視野で考えるきっかけとなった。他の国の人が集まる国際会議で興味を引くには大きなアピールポイントが必要であることを感じた。そしてそれを伝え、討論をするためのツールとして英語の重要性を感じた。



(a) Particle size distributions in 1, 10, and 40 mM $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ solutions after UV irradiation for 2 h at 283 K, (b) effect of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ concentration on mean diameter of CeO_2 nanoparticles, where the reaction period and temperature were fixed to 2 h and 283 K, respectively.