

強制薄膜式リアクターを用いた酸化セリウムナノ粒子の形状の制御

吉住 真衣^{1,2*}, 荒木 加永子¹, 榎村 眞一¹, 村田 秀信³, 中平 敦^{2,4}

Synthesis of Shape-Controlled Cerium Oxide Nanoparticles by Forced Thin-Film Type Reactor

Mai Yoshizumi^{1,2*}, Kaeko Araki¹, Masakazu Enomura¹, Hidenobu Murata³ and Atsushi Nakahira^{2,4}

Received 18 September 2024; Accepted 2 December 2024

Cerium oxide nanoparticles were synthesized using the Forced Thin-Film Type Reactor (FTFR). The precipitation solution was changed from aqueous sodium hydroxide to ammonia solutions. By adjusting the mixing ratio of trivalent and tetravalent cerium ions in the solutions and varying the cerium ion concentration, the shape of the particles varied from spherical to truncated octahedron and irregular shape to cuboidal to truncated octahedral. It was estimated that the change in particle shape could be attributed to the difference in the concentration of dissolved oxygen and hydroxide ion in each solution.

Keywords: Cerium oxide, Nanoparticles, Particle size control, Particle shape, Forced thin-film type reactor.

1. 緒言

酸化セリウム (CeO_2) はガラスとの化学的親和性や紫外線吸収能、酸素の吸蔵放出能やイオン伝導性といった特性を持つことから、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 用の研磨剤、化粧品や建材などの紫外線遮断材料、排ガス浄化触媒用酸素吸蔵材料や燃料電池の固体電解質として研究が進められている[1–4]。また、粒子径や粒子の結晶性、形状、表面状態などといった粒子の性状により、上記のCMPの研磨性や酸素吸蔵放出量などに違いが見られることから、さまざまな方法で酸化セリウムナノ粒子の合成が行われ、その特性が研究されている[5–8]。

酸化セリウムナノ粒子の合成は、沈殿法[9]、水熱合成法[10]、ゾルゲル法[11]、逆ミセル法[12]といった種々の

合成法のほか、マイクロ波を用いた合成[13]や超臨界流体中での合成[14]なども試みられている。この中で沈殿法や水熱合成は装置や手順がシンプルであり、生産プロセスとして適している。そのため、これらの合成法では合成時のpHや温度、系内の酸素濃度を変化させ、得られる粒子がどのように変化するか研究されてきた。たとえば、Morrisらによって、硝酸セリウム(III)水溶液にアンモニア水溶液を加えた析出反応では立方体状の粒子が生成し、混合順を入れ替えてアンモニア水溶液に硝酸セリウム(III)水溶液を加えた析出反応では、切頂八面体状の粒子が生成することが報告されている[15]。一方、Chenらは硝酸セリウム(III)水溶液にアンモニア水溶液を加える析出反応で合成された粒子であっても反応時の温度によって立方体状の粒子だけでなく、切頂八面体状の粒子が生成すること、反応時の酸素濃度の変更によってロッド状の粒子が生成する場合があることを報告している[16]。上記の結果のように、系内のpHや酸素濃度が粒子の形状に与える影響は大きい。そのため、目的の粒子径、粒子形状をもつ酸化セリウムナノ粒子を合成するうえで、反応時の濃度分布による局所的なpHの変化や熱分布、反応途中の生成核の影響を小さくする方法が求められている。

そこで本研究では上記の問題を解決すべく、マイクロリアクターの一種である強制薄膜式リアクター (FTFR) による合成法に注目した。マイクロリアクターとは、幅が1 mm以下の微小空間で連続的に化学反応を行う装置であり、バッチ法や連続槽型反応器などのほかの反応装置と比べてスケール効果による分子拡散効果が大きく、エネルギー効率、反応速度に優れている[17]。一般的に知

1 エム・テック株式会社
(〒594-1144 大阪府和泉市テクノステージ2-2-16)
M Technique Co., Ltd.

(2-2-16 Techno Stage, Izumi, Osaka 594-1144, Japan)
2 大阪府立大学大学院 工学研究科
(〒599-8531 大阪府堺市中央区学園町1-1)
Osaka Prefecture University
(1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan)

3 一般財団法人 ファインセラミックスセンター
(〒456-8587 愛知県名古屋市中区熱田区六野2-4-1)
Japan Fine Ceramics Center
(2-4-1 Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya, Aichi 456-8587, Japan)

4 大阪公立大学大学院 工学研究科
(〒599-8531 大阪府堺市中央区学園町1-1)
Osaka Metropolitan University
(1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan)

* Corresponding Author yoshizumi.mai@m-technique.co.jp

られている Y 型やチャンネル型などのマイクロリアクターは反応部が数百 μm 程度のチューブや溝からなるのに対し、FTFR の反応部は 2 枚の円環状のディスク面間に流体との圧力バランスによって形成される薄膜からなる微小すき間であり、幅が 1~30 μm 程度とさらに小さい。このことにより、FTFR ではビーカーや反応釜を用いるバッチ法や一般的なマイクロリアクターよりも、拡散による濃度分布などの影響を小さくすることができる。さらに 2 枚のディスクのうち一方が回転することにより、局所的な速度勾配が生じることで、混合時の拡散をより促進することができ、反応液が内側から外側に流れる流路拡大効果により、析出固体の閉塞などによる流量変動や反応系内の圧力上昇の影響も小さくすることができる。

本田らは、FTFR を用いた貧溶媒晶析法にて銅フタロシアニンの晶析を行った結果、数 nm から 10 nm の粒子を合成できることを示した[18]。さらに前川らの研究にて、FTFR を用いて銀銅合金ナノ粒子を合成した結果、平衡状態図にて通常固溶しない割合である Ag:Cu = 50:50, 70:30, 85:15 mol% の固溶体ナノ粒子を合成できることを示した[19]。そのため、われわれは先行研究にて FTFR による合成法と既存のバッチ法で酸化セリウムナノ粒子を合成し、それぞれのプロセスの比較とそれらが粒子に与える影響を調査した。その結果として、原料溶液中の 3 価および 4 価のセリウムイオンのモル濃度比を変更することで、酸化セリウムナノ粒子の粒子径を制御できることを明らかにした。また、FTFR を用いた合成法では、バッチ法に比べて粒子径の分布が狭い酸化セリウムナノ粒子を合成できること明らかにした[20]。この結果は、実際の酸化セリウム合成反応において濃度分布の影響を低減できることを示している。

酸化セリウムの合成において、セリウム原料の種類や価数、析出試薬の違いによって粒子径や粒子形状が変化することがわかっている[21]が、混合時の濃度分布などの影響による pH や酸素濃度の変化といった拡散の影響が少ない条件での考察はなかった。そこで本研究では、FTFR を用いて析出試薬を水酸化ナトリウム水溶液から

アンモニア水溶液に変更することにより酸化セリウムナノ粒子を合成し、得られる粒子から拡散反応が制御された条件における粒子径や粒子形状の考察を行った。

2. 実験装置および実験方法

2.1 試薬

原料溶液には硝酸セリウム(III)六水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 富士フイルム和光純薬, 和光特級) と硝酸二アンモニウムセリウム(IV) ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, キシダ化学, 特級) を用いた。析出溶液にはアンモニア水 (関東化学, 特級) を用いた。溶媒はイオン交換水を用いた。すべての試薬は、精製を行わずに用いた。

2.2 酸化セリウムナノ粒子の作製

原料溶液として Table 1 に示した比率と濃度の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ をイオン交換水に加え溶解した。析出溶液として、アンモニア水をイオン交換水に加え希釈した。溶解および希釈はともに高速攪拌型乳化分散機 (エム・テック CLEARMIX) を用いて実施した。酸化セリウムナノ粒子の合成に使用した FTFR (エム・テック ULREA SS-11) は先行研究[20]と同じものであり、模式図と反応部の構造を Fig. 1, Fig. 2 に示す。ディスクの中央部に設けられた流体の投入口からディスク面間に導入される流体 A を原料溶液、反応部の固定ディスクに円環状に設けられた流体の投入口からディスク面間に導入される流体 B を析出溶液とした。また流体 A および流体 B は、反応部に導入される直前に、熱交換器によって目的の温度に調節して送液した。実験装置には流体 A を温度 125°C にて 150 mL/min で送液し、流体 B を温度 70°C にて混合液の pH が 6~9 になるように流量を変更し送液した。ディスク回転数は 2250 rpm で実施した。ディスク面間より排出された混合液はベッセルを経由しビーカー内に回収した。合成方法の検証として、セリウムイオン濃度が 4.6×10^{-2} mol/L の条件については従来のバッチ法でも合成を行った。50 mL の密閉容器に原料溶液 30 mL, 析出溶液を pH 7 になるまで滴下し、定温乾燥機で 120°C, 4 時間加熱した。

Table 1 Experimental conditions synthesized by FTFR and batch methods

| Synthesis method | Mixing ratio [mol%] | | Cerium ion concentration [mol/L] | Base | Fluid B concentration [mol/L] | pH | | | |
|------------------|---------------------|------------------|----------------------------------|-----------------|-------------------------------|---------|---------|---------|------|
| | Ce ³⁺ | Ce ⁴⁺ | | | | Fluid A | Fluid B | Mixture | |
| EX. 1 | 0 | 100 | | | | 2.04 | | 7.84 | |
| EX. 2 | 50 | 50 | 4.6×10^{-2} | | 7.0×10^{-1} | 2.23 | 11.85 | 8.70 | |
| EX. 3 | FTFR | | | NH ₃ | | 5.07 | | 7.16 | |
| EX. 4 | | 100 | 4.6×10^{-3} | | 7.0×10^{-2} | 5.86 | 11.62 | 8.98 | |
| EX. 5 | | | 4.6×10^{-4} | | 7.0×10^{-3} | 6.26 | 11.16 | 7.53 | |
| EX. 6 | | 0 | 100 | | | 2.04 | | 7.50 | |
| EX. 7 | Batch | 50 | 50 | | 7.0×10^{-1} | 2.23 | 11.85 | 7.52 | |
| EX. 8 | | 100 | 0 | | | 5.07 | | 8.02 | |
| RF. 1 | | 0 | 100 | | | 2.04 | | 7.68 | [20] |
| RF. 2 | FTFR | 50 | 50 | | 7.0×10^{-1} | 2.23 | 13.82 | 6.55 | [20] |
| RF. 3 | | 100 | 0 | NaOH | | 5.07 | | 6.14 | [20] |

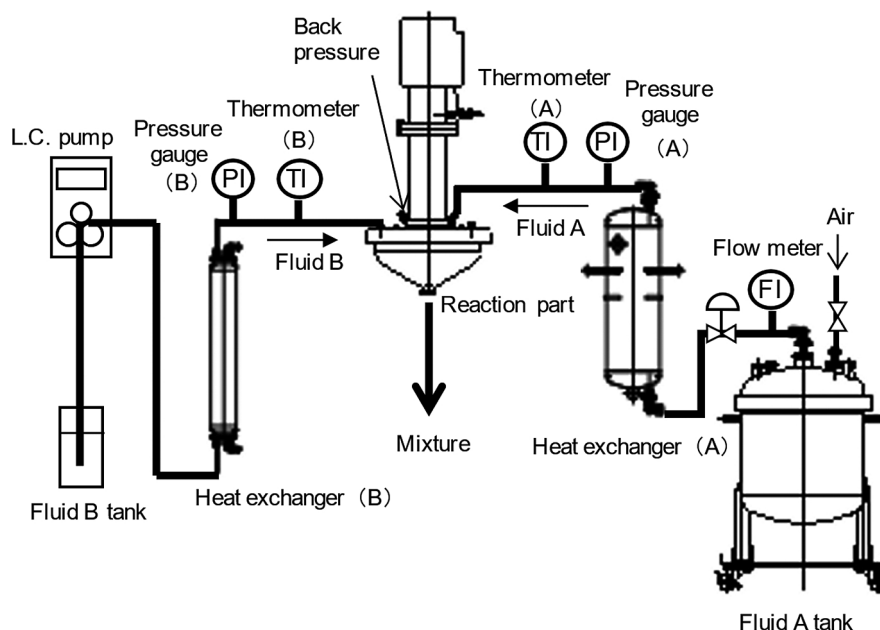


Fig. 1 Schematic diagram of FTFR

© M. Yoshizumi, K. Araki, M. Enomura, H. Murata, A. Nakahira, Synthesis of size-controlled cerium oxide nanoparticles by forced thin-film type reactor, J. Soc. Mater. Sci., Japan 73 (2024)

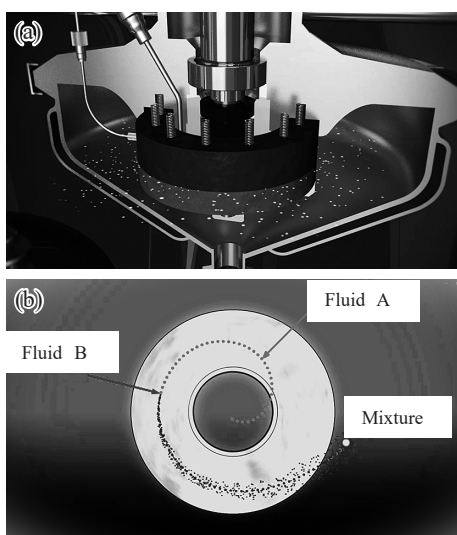


Fig. 2 (a) Illustration of reaction part from the outside and (b) pattern diagram of the reaction flow between the two disks

© M. Yoshizumi, K. Araki, M. Enomura, H. Murata, A. Nakahira, Synthesis of size-controlled cerium oxide nanoparticles by forced thin-film type reactor, J. Soc. Mater. Sci., Japan 73 (2024)

2.3 粒子の洗浄方法

得られた酸化セリウムナノ粒子を含む合成後の混合液は、デカンテーション後にイオン交換水を加え、遠心分離機（久保田商事，高速冷却遠心機 7000）を用いて、26800 G、30 分の遠心分離を行い、酸化セリウムナノ粒子を沈降させて上澄み液を除去した。その後、イオン交換水による洗浄と遠心分離を繰り返し 2 回行うことで酸化セリウム粒子を洗浄した。最終的に得られた酸化セリウムナノ粒子のウェットケーキの一部を乾燥させて乾燥粉体とした。

2.4 試料の評価方法

pH 測定は、pH メーター（堀場アドバンスドテクノ，D-51）を用いて実施した。合成前の流体 A および流体 B，合成後の吐出液である酸化セリウム粒子を含む混合液の pH を室温で測定した。溶存酸素計（ハック・ウルトラ，LDO-HQ30d）を用いて合成前の流体 A，流体 B の溶存酸素量を測定した。得られたウェットケーキをイオン交換水に加え，超音波分散機（ヒールッシャー，UP200S）にて 5 分超音波照射し，得られた分散液を支持膜付きグリッドに滴下し，大気下にて風乾したものを電子顕微鏡観察試料とした。電子顕微鏡観察は，透過型電子顕微鏡（TEM，日本電子，JEM-2100）を使用し，観察時の加速電圧を 200 kV とした。個数平均一次粒子径 (D) は，任意の 100 個の粒子について定方向最大径を測定した結果の平均値を示した。また，結晶方位の観察に走査透過型電子顕微鏡（STEM，日本電子，JEM-ARM200F）を用いた。得られた乾燥粉体を粉末 X 線回折（XRD）測定用試料とした。XRD 測定は粉末 X 線回折測定装置（マルバーンパナリティカル，EMPYREAN）を使用した。測定条件は，光学系に Bragg-BrentanoHD，検出器に PIXcel1D を使用し，発散スリット $1/4^\circ$ ，散乱防止スリット 7.5 mm，ソーラーズスリット 0.04° ，管電圧 45 kV，管電流 40 mA，走査速度 $3.2^\circ/\text{min}$ である。また解析には HighScore Plus ソフトウェア[22]を用いて， $2\theta = 28.5^\circ$ の $\{111\}$ からのピークにて Scherrer の式 Eq. (1) より結晶子径を算出した。ここで， d は結晶子径 (nm)， K は Scherrer 定数， λ は X 線の波長 (nm)， B は回折線幅 (rad)， θ はブラッグ角 ($^\circ$) である。Scherrer 定数は $K = 0.9$ として計算した。X 線源には銅の $K\alpha$ 線を使用し， $\lambda = 0.15406$ nm として計算した。

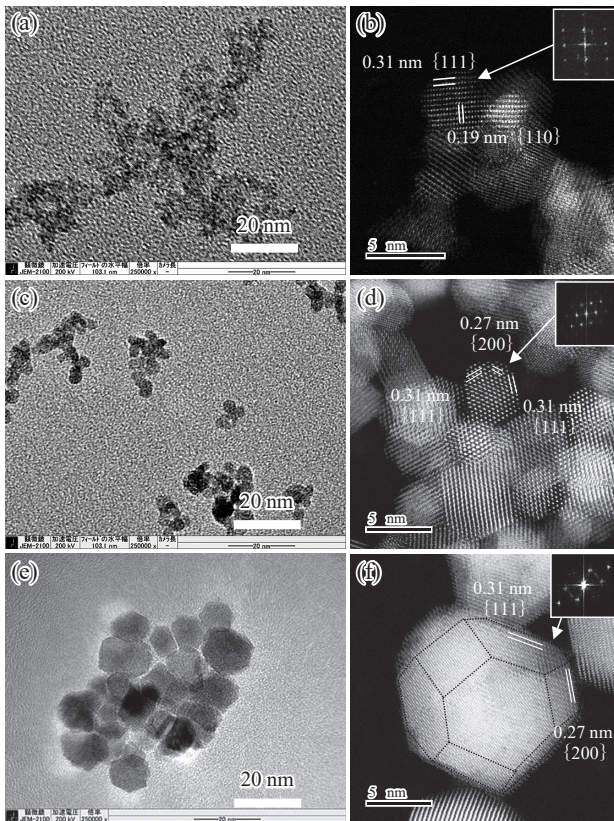


Fig. 3 (a, c, e) TEM images and (b, d, f) HAADF-STEM images of CeO₂ nanoparticles synthesized by FTFR and precipitated in aqueous ammonia solution from Ce³⁺:Ce⁴⁺ = 0:100 mol% (EX. 1), 50:50 mol% (EX. 2) and 100:0 mol% (EX. 3), respectively. The insets and the arrows in the HAADF-STEM images indicate the FFT patterns of a particle and the particles of interest

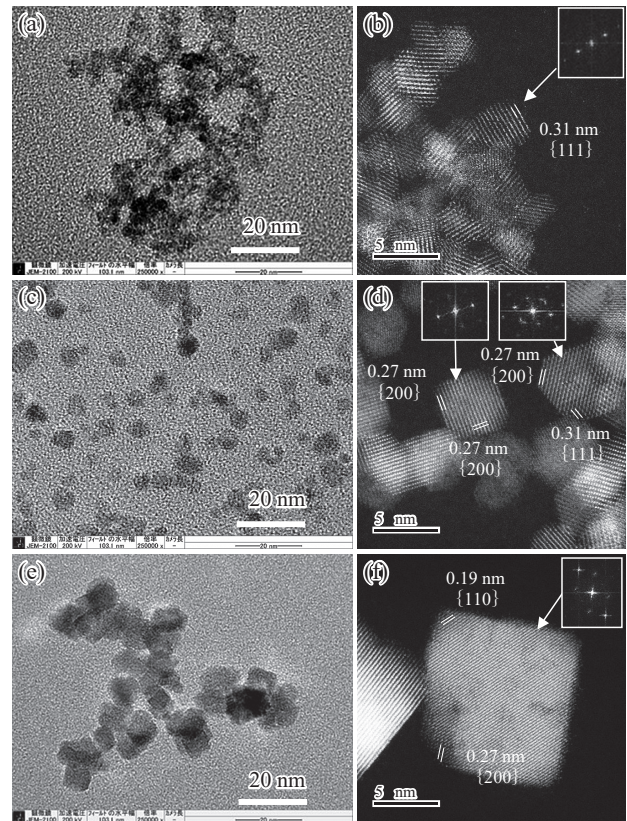


Fig. 4 (a, c, e) TEM images and (b, d, f) HAADF-STEM images of CeO₂ nanoparticles synthesized by FTFR and precipitated in aqueous sodium hydroxide solution from Ce³⁺:Ce⁴⁺ = 0:100 mol% (RF. 1), Ce³⁺:Ce⁴⁺ = 50:50 mol% (RF. 2) and Ce³⁺:Ce⁴⁺ = 100:0 mol% (RF. 3), respectively. The insets and the arrows in the HAADF-STEM images indicate the FFT patterns of a particle and the particles of interest

$$d = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

3. 実験結果および考察

EX. 1~3にて3価と4価のセリウムイオンのモル濃度比を変更した条件を実施した。FTFRとバッチ法による各サンプルの合成条件をTable 1に、EX. 1~3のTEM像をFig. 3(a), (c), (e), HAADF-STEM像および矢印で示した粒子の高速フーリエ変換 (FFT) パターンをFig. 3(b), (d), (f)に示す。セリウムイオンのモル濃度比の違いにより、生成する粒子径や形状に違いが見られ、原料溶液中3価のセリウムイオンの濃度が濃いほうが、粒子径が大きくなる様子が確認された。粒子の形状はEX. 1のおよそ球状の粒子からEX. 2, EX. 3へと粒子が成長し、切頂八面体状の粒子に変化している様子が確認された。先行研究[20]にて水酸化ナトリウム水溶液を析出溶液に用いた条件RF. 1~3のTEM像をFig. 4(a), (c), (e), HAADF-STEM像および矢印で示した粒子のFFTパターンをFig. 4(b), (d), (f)に示す。粒子の形状がRF. 1のおよそ球形から粒子が成長するに従い、RF. 2では球、切頂八面体状、立方体状の混在した状態、RF. 3では立方体状の粒子に変化した。先行研究において推察した水酸化ナト

リウム水溶液を析出溶液に用いた合成条件における結晶の成長形態を、本研究で改めて明確に確認することができた。

粒子径および粒子形状が変化する要因を考察するため、EX. 4, EX. 5にて3価の硝酸セリウムを原料に用いて原料濃度を変更して合成を行った。TEM像をFig. 5(a), (c), HAADF-STEM像および矢印で示した粒子のFFTパターンをFig. 5(b), (d)に示す。原料濃度の違いにより粒子の形状が大きく変化することが確認された。上記で実施した 4.6×10^{-2} mol/Lの条件では切頂八面体状の粒子が確認されたのに対し、原料濃度を十分の一に変更した 4.6×10^{-3} mol/Lの条件ではおよそ立方体状の粒子が確認された。原料濃度を百分の一に変更した 4.6×10^{-4} mol/Lの条件では、TEM, STEMにて観察された粒子と結晶子径の大きさの比較から、凝集体ではなく複数の粒子が結合したような結晶面が明確でない粒子が確認された。これらのEX. 4, EX. 5で見られた粒子形状は原料濃度を薄くした結果、結晶成長速度が遅くなったことによる影響で生成したと考えられる。

合成方法の比較のため、EX. 6, EX. 7, EX. 8にてバッチ法で合成した。TEMおよびSTEMで確認された粒子

の形状および粒子径を **Table 2** に示す。バッチ法で合成した粒子は FTFR のものよりも粒子径が大きくなり、EX. 6, EX. 7 では FTFR では見られないロッド状の粒子が混在していることが確認された。また、FTFR で合成した粒子よりも TEM 観察で確認される一次粒子径から算出した変動係数 CV が大きくなった。これは析出溶液に水酸化ナトリウム水溶液を用いて合成した先行研究と同様の傾向であった[20]。ロッド状の酸化セリウム粒子は六方晶の 3 価の水酸化セリウムが *c* 軸方向に粒子成長し、その後酸化して酸化セリウムに変化し生成していると考えられる。セリウムの Pourbaix 図[23,24]にて 3 価の水酸化セリウムが安定であるのは高 pH 域であるため、バッチ

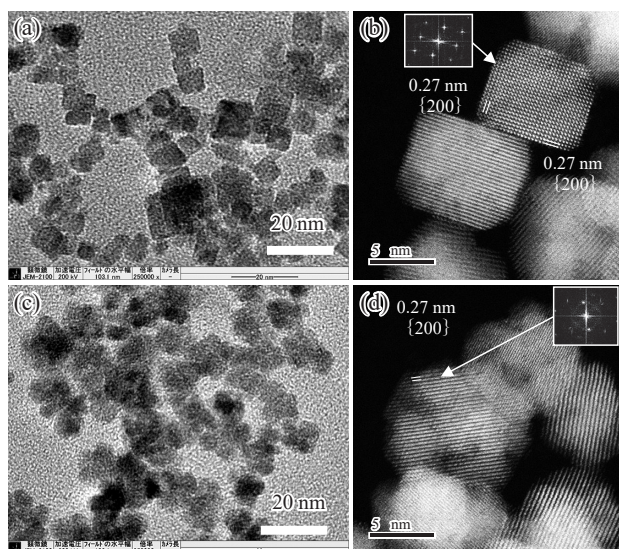


Fig. 5 (a, c) TEM images and (b, d) HAADF-STEM images of CeO₂ nanoparticles synthesized by FTFR and precipitated in aqueous ammonia solution from Ce³⁺ = 4.6×10⁻³ mol/L (EX. 4) and Ce³⁺ = 4.6×10⁻⁴ mol/L (EX. 5), respectively. The insets and the arrows in the HAADF-STEM images indicate the FFT patterns of a particle and the particles of interest

チ法で実施した条件では混合時に局所的に pH が高くなったことによりロッド状粒子が混在したと考えられる。

得られた試料の XRD 測定を実施した。**Fig. 6** に示す XRD パターンからはいずれの条件で合成した試料もすべて立方晶の CeO₂ の回折パターンのみが確認された。XRD 測定にて得られた結晶子径およびに粒子径に対する結晶子径 *d/D* を **Table 2** に示す。Scherrer の式より算出した結晶子径 *d* は粒子径 *D* とおおむね一致しており、原料溶液中のセリウムイオンのモル濃度比については 3 価のモル濃度比が高いほうが結晶子径は大きくなり、原料濃度の違いでは結晶子径に有意な差は見られなかった。

粒子径の変化が 3 価と 4 価のセリウムイオンのモル濃度比を変更することで起こったことから、中間生成物の水酸化セリウムの溶解度が異なることによって、結晶核の生成量に違いが出たことが粒子径変化の原因であると考えられるが[20]、原料濃度の違いで粒子径が大きく変化しなかったこと、析出溶液の違いによって粒子の形状

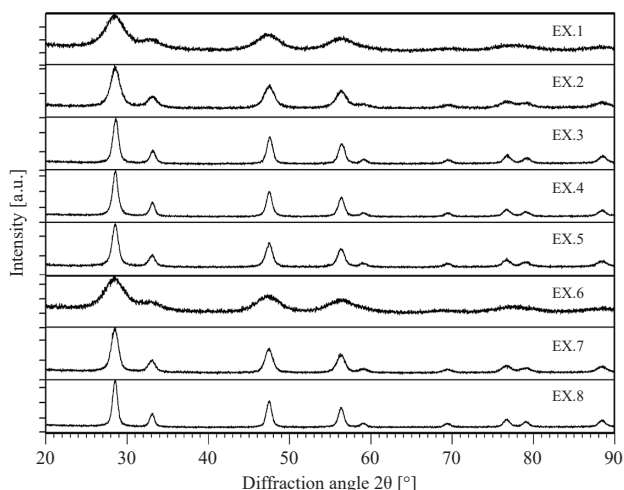


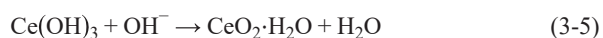
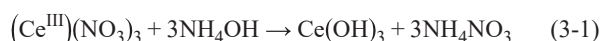
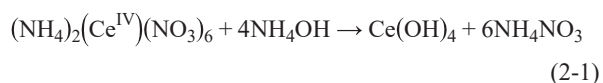
Fig. 6 X-ray diffraction patterns of CeO₂ nanoparticles synthesized by FTFR and batch method measured with Cu-Kα radiation

Table 2 Particle size and crystallite of synthesized cerium oxide nanoparticles

| | Particle shape | TEM particle size | TEM coefficient of variation | Crystallite size | <i>d/D</i> |
|-------|-------------------------------------|-------------------|------------------------------|------------------|------------|
| | | <i>D</i> [nm] | CV [%] | <i>d</i> [nm] | |
| EX. 1 | spherical | 2.9 | 20.8 | 2.8 | 0.97 |
| EX. 2 | truncated octahedron | 7.0 | 13.2 | 6.8 | 0.97 |
| EX. 3 | truncated octahedron | 11.8 | 22.1 | 11.2 | 0.95 |
| EX. 4 | cube | 12.5 | 13.2 | 11.8 | 0.94 |
| EX. 5 | agglomerative | 12.8 | 20.8 | 10.1 | 0.79 |
| EX. 6 | spherical rod | 3.6 | 27.4 | 2.9 | 0.80 |
| EX. 7 | spherical rod | 8.9 | 34.2 | 8.5 | 0.96 |
| EX. 8 | truncated octahedron | 14.2 | 25.6 | 13.0 | 0.92 |
| RF. 1 | spherical | 3.0 | 10.0 | 3.0 | 1.00 [20] |
| RF. 2 | spherical truncated octahedron cube | 5.8 | 22.4 | 5.8 | 1.00 [20] |
| RF. 3 | cube | 14.6 | 18.5 | 14.5 | 0.99 [20] |

が変化したことは結晶核の生成量の違いでは説明できない。そこで溶解度の違いによる析出速度と反応過程および結晶構造から考察する。

原料のセリウム化合物より酸化セリウムが生成する際に想定される反応を次の Eq. (2-1), (2-2), (3-1)~(3-5) に示す。酸化セリウムは4価がもっとも安定であるため、原料のセリウム化合物が4価の場合は、Eq. (2-1), (2-2) のようにアンモニアとの反応によって水酸化物が析出した後に、そのまま脱水反応により CeO_2 が生成していると考えられる。一方、原料のセリウム化合物が3価の場合、Eq. (3-2)~(3-5) のように水酸化物の析出後に脱水反応と酸化反応がともに起こりうると考えられる。つまり、原料に3価のセリウム化合物を用いた場合に、析出時の脱水反応と酸化反応の進行速度が実験条件の違いで異なっていたため、優先的に表れる結晶面が変化し、粒子の形状が変化したと考えられる。



粒子の結晶成長は粒子全体の表面エネルギーが低くなるように起こる。各結晶面の中で表面エネルギーに差がある場合、表面エネルギーが高い結晶面の面積が粒子全体で小さく、表面エネルギーが低い結晶面の面積が大きくなる[25]。最終的な粒子形状は各結晶面の粒子半径との比表面エネルギーが一定になるように成長した結果となるため[26]、粒子生成時の条件により異方性のある粒子が生成する。酸化セリウムの場合は最終生成物の酸化セリウムだけでなく、中間生成物である水酸化セリウムの状態(3価の水酸化セリウムは六方晶系, 4価の水酸化セリウムおよび酸化セリウムは立方晶系[27])も大きく粒子の形状に関与していると考えられる。

今回実施した条件において、原料が4価のセリウム化合物である EX. 1, EX. 6 ではほかの条件よりも粒子径が小さく、球状の粒子が確認された。これは中間生成物の4価の水酸化セリウムの溶解度が3価よりも低く、析出速度が速く核生成量が多くなり、粒子径が小さくなったため、結晶面ごとの比表面エネルギーの差が小さくなったことから、異方性の少ない球状の粒子が生成したと考えられる。

今回、FTFR を用いて行った実験や先行研究[20]では、合成時の pH が6~8 と中性域であった。3価の水酸化セリウムが安定であるのは高 pH 域であるため[23,24], 3価の水酸化セリウムがロッド状に成長する前に酸化反応や

Table 3 Dissolved oxygen in raw material solutions

| | concentration [mol/L] | LDO [mol/L] |
|---------|-----------------------|----------------------|
| Fluid A | 4.6×10^{-4} | 2.5×10^{-4} |
| | 4.6×10^{-3} | 2.6×10^{-4} |
| | 4.6×10^{-2} | 2.7×10^{-4} |
| Fluid B | 7.0×10^{-3} | 2.6×10^{-4} |
| | 7.0×10^{-2} | 2.6×10^{-4} |
| | 7.0×10^{-1} | 2.8×10^{-4} |

脱水反応が進行し、4価の水酸化セリウムまたは酸化セリウムになったことによって立方体状、切頂八面体状の粒子が生成したと考えられる。Chen らから酸素濃度の変更によって粒子形状がロッド状から切頂八面体に変化することが報告されており[16], FTFR では混合後まで系内が密閉であることから、流体 A, B 中の酸素量が粒子形状に影響を与えていると推測される。**Table 3** にそれぞれの原料溶液、析出溶液の溶存酸素濃度を示す。溶液中の溶存酸素濃度は $2.5 \times 10^{-4} \sim 2.8 \times 10^{-4}$ mol/L とほぼ大気圧と平衡状態にある場合の飽和濃度であった。3価の水酸化セリウムが酸素により酸化および脱水されて4価の酸化セリウムになる反応式は Eq. (3-4) であり、3価の水酸化セリウム 1 mol に対し最終的には 1/4 mol の酸素が必要である。

3価のセリウムイオンのみを添加し、原料濃度が 4.6×10^{-4} mol/L である EX. 5 の条件では、溶液中の溶存酸素量から、反応に必要な酸素量以上の酸素が原料に対して溶解していたと考えられる。そのため、析出した核が成長する前に酸化したことにより、いくつかの酸化した核を巻き込みながら粒子成長したため、複数の粒子が結合し、どの結晶面が表面を構成しているのかが不明確な粒子となったのではないかと考えられる。

系内の酸素量が不足している条件では、Eq. (3-5) のように OH⁻ によって酸化が起こっていると考えられる。酸化、脱水反応後の生成物である酸化セリウムは立方晶であり、Maldonado らによる DFT+U 計算によると表面エネルギーがもっとも高い結晶面は {100}、もっとも低い結晶面は {111} である[28]。そのため、外的要因がなければセリウムイオンと水酸化物イオンがそのまま {111} フェセットに析出し、{111} に囲まれた八面体状の粒子がおもに生成すると考えられる。しかしながら、原料濃度が 4.6×10^{-2} mol/L の条件である EX. 2, EX. 3, EX. 8 では TEM 観察にて切頂八面体状の粒子、原料濃度が 4.6×10^{-3} mol/L の条件である EX. 4 では TEM 観察にて立方体状の粒子が確認された。切頂八面体状の粒子は {100}, {111} に囲まれると生成し、立方体状の粒子は {100} に囲まれると生成するため、これらの条件で生成した酸化セリウムナノ粒子の {100} の表面エネルギーが相対的に小さくなっていることが考えられる。本研究および先行研究の条件からそれぞれ比較すると、切頂八面体状の粒子が生成したのは析出試薬がアンモニア水溶液で原料濃度が 4.6×10^{-2} mol/L, 原料に3価の硝酸セリウムを用いた条件であり、立方体状の粒子が生成したのは析出試薬が

アンモニア水溶液で原料濃度が 4.6×10^{-3} mol/L の条件と先行研究の析出試薬に水酸化ナトリウム水溶液、原料に3 価の硝酸セリウムを用いた条件であった。水酸化ナトリウムの pK_a が 13, つまり pK_b はほぼ 1 であるのに対し, アンモニアの pK_b は水との反応により 4.8[29]であり, 水酸化ナトリウムよりも電離度が低くなる。そのため, 原料濃度が 4.6×10^{-2} mol/L と高い条件では OH⁻は微視的な反応時間中において不足していると考えられる。今回の条件において, 通常もっとも表面エネルギーが低い {111} が, 微視的な反応時間中に OH⁻が不足することで現れていることから, アンモニアから OH⁻が生成するに従って, 水酸化セリウムもしくは酸化セリウムが析出することで {111} が成長しており, これは反応律速であったと考えられる。一方, OH⁻がセリウムイオンに対して十分に存在している条件では, 水酸化セリウムもしくは酸化セリウムの析出よりも先に {100} と OH⁻の水素結合を介した相互作用が起こることで, {100} の表面エネルギーが相対的に小さくなり, {100} が成長したのではないかと推測される。酸化セリウムの結晶構造から {100} は酸素とセリウムが交互に配列する面であり, 最表面の酸素は電荷的に水素結合が起こりやすいと考えられる。つまり, 析出時に系内の OH⁻がセリウムイオンに対して十分に存在している条件では, OH⁻の水素結合を介した相互作用によって, {100} が成長したため立方体

状の粒子が生成し, OH⁻がセリウムイオンに対して不足している条件では {100}, {111} の成長が進み, 切頂八面体状の粒子が生成したと考えられる。

4. 結 言

本研究では FTFR (強制薄膜式リアクター) を用いて酸化セリウムナノ粒子を合成し, 析出試薬にアンモニア水溶液を使用した場合の粒子の評価を行った。得られた酸化セリウムナノ粒子は立方晶であり, 原料溶液中の 3 価と 4 価のセリウムイオンのモル濃度比を制御することにより粒子径と粒子形状が変化すること, さらに, 合成時の原料濃度変更することで粒子の形状が変化することが確認された。これらの粒子の変化は合成時の酸化および脱水反応の進行によるものであり, より詳細に析出, 酸化, 脱水反応の速度による粒子の状態を考察するには, 反応条件をさらに変更した研究を行って議論を行う必要があるが, 本研究は酸化セリウムの反応機構と粒子径, 粒子形状について多くの知見を与えるものである。さらに FTFR を用いた粒子合成にて, 粒子径の分布が狭い酸化セリウムナノ粒子が合成できたことは, 特に粒子合成において拡散反応が制御された条件にて, 粒子径や粒子形状を考察することが可能であることを示した。このことは, ほかの合成系などにも応用することができ, 今後の材料開発において有用であると考えられる。

Nomenclature

| | | | | | |
|-----|--------------------------|-------|-----------|---------------------|-------|
| B | : diffraction line width | [rad] | K | : Scherrer constant | [-] |
| D | : particle size | [nm] | θ | : Bragg angle | [rad] |
| d | : crystallite size | [nm] | λ | : X-ray wavelength | [nm] |

References

- [1] C. M. Netzband, K. Dunn, Controlling the cerium oxidation state during silicon oxide CMP to improve material removal rate and roughness, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 9 (2020) Article number 044001.
- [2] R. Bansal, S. Nair, K. K. Pandey, UV resistant wood coating based on zinc oxide and cerium oxide dispersed linseed oil nano-emulsion, *Mater. Today Commun.* 30 (2022) Article number 103177.
- [3] Y. Shan, Y. Liu, Y. Li, W. Yang, A review on application of cerium-based oxides in gaseous pollutant purification, *Sep. Purif. Technol.* 250 (2020) Article number 117181.
- [4] T. Nitta, A. Nagata, Intermediate temperature operation of solid oxide fuel cell using gadolinia doped ceria electrolyte film, *J. Vac. Soc. Japan* 54 (2011) 478–480.
- [5] Y. Sampurno, F. Sudargho, Y. Zhuang, T. Ashizawa, H. Morishima, A. Philipossian, Effect of cerium oxide particle sizes in oxide chemical mechanical planarization, *Electrochem. solid-state lett.* 12 (2009) H191–H194.
- [6] K. Sakthiraj, B. Karthikeyan, Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles using different solvents for electrochemical applications, *Appl. Phys. A* 126 (2020) Article number 52.
- [7] M. Meiliefiana, T. Nakayashiki, K. Kobiro, Nitrothermal synthesis of CeO₂-based composite nanoparticles as Ru and Pd catalyst supports for CO₂ methanation and CH₄ oxidation, *J. Supercrit. Fluids* 201 (2023) Article number 106008.
- [8] L. Li, B. Zhu, J. Zhang, C. Yan, Y. Wu, Electrical properties of nanocube CeO₂ in advanced solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrog.* 43 (2018) 12909–12916.
- [9] O. S. Ivanova, T. O. Shekunova, V. K. Ivanov, A. B. Shcherbakov, A. L. Popov, G. A. Davydova, I. I. Selezneva, G. P. Kopitsa, Y. D. Tret'yakov, One-stage synthesis of ceria colloid solutions for biomedical use, *Dokl. Chem.* 437 (2011) 103–106.
- [10] M. Hirano, E. Kato, Hydrothermal synthesis of cerium (IV) oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 777–780.
- [11] L. Li, H. Yang, B. Moon, Z. Fu, C. Guo, J. Jeong, S. Yi, K. Jang, H. Lee, Photoluminescence properties of CeO₂:Eu³⁺ nanoparticles synthesized by a sol-gel method, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 610–617.
- [12] S. Sathyamurthy, K. Leonard, R. Dabestani, M. P. Paranthaman, Reverse micellar synthesis of cerium oxide nanoparticles, *Nanotechnology* 16 (2005) 1960–1964.
- [13] Y. Tao, F. H. Gong, H. Wang, H. P. Wu, G. L. Tao, Microwave-assisted preparation of cerium dioxide nanocubes, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 973–976.
- [14] A. Yoko, G. Seong, T. Tomai, T. Adschiri, Continuous flow synthesis of nanoparticles using supercritical water: Process design, surface control, and nanohybrid materials, *Kona* 37 (2020) 28–41.

- [15] V. Morris, P. G. Fleming, J. D. Holmes, M. A. Morris, Comparison of the preparation of cerium oxide nanocrystallites by forward (base to acid) and reverse (acid to base) precipitation, *Chem. Eng. Sci.* 91 (2013) 102–110.
- [16] H. Chen, H. Chang, Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method, *Ceram. Int.* 31 (2005) 795–802.
- [17] Y. Suzuki, Basis of microscale fluid flows, *J. Inst. Elec. Eng. Japan* 131 (2011) 283–286.
- [18] D. Honda, K. Kobayashi, Y. Sumoto, M. Maekawa, X. Zhang, Y. Ogata, M. Enomura, H. Sakai, M. Abe, Fabrication of copper phthalocyanine nanoparticles by forced thin film reactor, *J. Japan Soc. Colour Mater.* 82 (2009) 284–289.
- [19] M. Maekawa, D. Honda, M. Enomura, H. Sakai, M. Abe, Fabrication of silver-copper composition nano-particles by forced thin film reactor, *J. Japan Soc. Colour Mater.* 85 (2012) 229–234.
- [20] M. Yoshizumi, K. Araki, M. Enomura, H. Murata, A. Nakahira, Synthesis of size-controlled cerium oxide nanoparticles by forced thin-film type reactor, *J. Soc. Mater. Sci., Japan* 73 (2024) 480–485.
- [21] T. S. Cam, S. O. Omarov, M. I. Chebanenko, S. G. Izotova, V. I. Popkov, Recent progress in the synthesis of CeO₂-based nanocatalysts towards efficient oxidation of CO, *J. Sci-Adv. Mater. Dev.* 7 (2022) Article number 100399.
- [22] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, The high-score suite, *Powder Diffr.* 29 (2014) S13–S18.
- [23] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers (1974).
- [24] S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, J. O. Stoffer, The phase stability of cerium species in aqueous systems: I. E-pH diagram for the Ce-HClO₄-H₂O system, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C623–C630.
- [25] K. Kobayashi, N. Hayashi, *Solid State Organic Chemistry*, Kagaku-Dojin Publishing (2009) 49–50.
- [26] T. Sugimoto, Formation of monodispersed nano- and micro-particles controlled in size, shape, and internal structure, *Chem. Eng. Technol.* 26 (2003) 313–321.
- [27] G. Adachi, ed., *Science of Rare Earths*, Kagaku-Dojin Publishing (1999) 270–305.
- [28] P. Maldonado, J. R. A. Godinho, L. Z. Evins, P. M. Oppeneer, Ab initio prediction of surface stability of fluorite materials and experimental verification, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 6639–6650.
- [29] The Chemical Society of Japan, *Handbook of Chemistry: Pure Chemistry*, 6th ed. online chapter 11, Maruzen (2021).