

称号及び氏名 博士（工学） 吉住 真衣

学位授与の日付 2025年3月31日

論文名 「強制薄膜式リアクターを用いた酸化セリウム  
ナノ粒子の合成に関する研究」

論文審査委員 主査 中平 敦  
副査 金野 泰幸  
副査 大野 工司

## 論文要旨

近年、新たな付加価値を持つ材料の開発が求められており、これらを達成する手段の一つとして物質のナノ粒子化がある。ナノ粒子化によって性能を維持しつつ使用量の低減や光の波長よりも小さいことによる透明化といったサイズによる利点の他、比表面積が増大することによってバルク体とは電子状態が変化することによる融点降下やイオン伝導性といった物性の変化といった利点もあり、これは量子サイズ効果と呼ばれている。一方でナノ粒子はその大きな比表面積から活性が高いため取り扱いが困難であり、目的の粒子の合成やその制御は極めて重要な技術となる。

微粒子の作製方法は、材料を粉砕し微粒子化するブレイクダウン法、化学反応や晶析など方法で微粒子を析出させるビルドアップ法に大別される。このうち、ブレイクダウン法は、粒子が小さいほど粉砕に必要なエネルギーが強くなること、粉砕のエネルギーにより粒子の一部が異なる組成に変化し特性が得られない場合があること等の理由により、近年はブレイクダウン法からビルドアップ法への転換が進んでいる。ビルドアップ法は粒子の生成操作の違いで気相法、液相法、固相法に大きく分類され、大掛かりな装置が必要ではないこと、様々な反応を利用することで種々の形態のナノ粒子を合成できることから、液相法によるナノ粒子の合成が広く利用されている。

しかしながら、ビーカーやタンク等で反応を行う一般的な液相合成法であるバッチ法は、反応系内で必ず濃度や温度の分布が発生するため、均一な生成物を得ることが難しい。例えば、「物質A+物質B→物質X」という反応を行う場合、容器内の物質Aを攪拌しながら物質Bを加えると

いう操作を行う。このとき、物質 B の添加初期と終了時点で容器内の物質 B の濃度は異なり、析出反応の場合は初期の未析出の状態と析出物生成後でも系内の状態は異なる。これらの液相からの粒子の生成に関しては LaMer ダイアグラムに示される核の発生とその後の粒子成長によって説明されるが、原料の投入速度や拡散速度が遅い等の影響で核生成時間が長かったり、核生成が断続的に起こったりすると成長した粒子と核が混在するため、粒子が不均一になってしまう。そのため、均一粒子を合成したい場合は、核発生期と核成長期を分離することが望ましく、短時間のうちに核発生期を終了させなければならない。また、粒子の粗大化を防ぐにはオストワルド熟成等も防止する必要がある。上記のような粒子の不均一性や粗大化といった問題点は工業上非常に大きく、バッチ法によるナノ粒子の合成は系内の希薄化や結晶成長防止剤の添加等、反応が高コスト化、複雑化する傾向にある。

近年、これらの問題を解決するためにマイクロリアクターが研究されている。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、Y 型やチャンネル型等が知られている。ある空間に存在する液体を拡散によって混合する場合、Fick の第 2 法則から反応部の空間が小さいほど、拡散時間は短くなることが知られている。これはスケール効果とも呼ばれ、マイクロリアクターはバッチ法や連続槽型反応器などの他の反応装置と比べて、分子拡散効果が高く、エネルギー効率、反応速度に優れている。反応液が微量であるため、発熱や爆発の危険を伴う反応でも危険性が少ない等の利点があり、高価な試薬の使用量を節約できるため、研究室での初期検討では優れている。しかしながら、マイクロリアクターで実施されている反応例として、有機反応や乳化の例は多いが、析出反応への適用例はほとんど見られない。固体の析出や気体の発生で流路が詰まってしまうため、適用できる反応例が限られているのが現状である。また、処理量を増やしたい場合に装置を大きくすることができないため、スケールアップではなく反応装置の数を増やすナンバリングアップを行う必要があるといった欠点もある。

強制薄膜式リアクター (FTFR) はこれらのマイクロリアクターの欠点を改善するために開発された。一般的なマイクロリアクターの反応部は 50-500  $\mu\text{m}$  程度のチューブや溝のいわゆる一次的な線状構造であるのに対し、FTFR の反応部は 2 枚の円板状のディスク間に薄膜流体により形成された 1-30  $\mu\text{m}$  微小隙間であり、2 次元的な面状構造となっている。反応部の隙間は一般的なマイクロリアクターよりもさらに小さいため、より拡散性に優れている。また、反応はディスクの中心部に設けられた導入部から投入される原料流体 A がディスクの中心から外側に向かう途中で、一方のディスクに円環状に設けられた 10-20  $\mu\text{m}$  の導入部から投入される原料流体 B と 2 枚のディスク面間で連続的に混合されることにより行われ、一方のディスクが回転することにより、ディスク面間の拡散をより促進することができる。反応液が中心部から外側に流れることにより流路が拡大するため、析出固体によって流路が閉塞しないことから、マイクロリアクターでは難しい析出反応にも使用することができる。またディスク径を大きくすることでディスク面間の微小隙間を保ったまま処理量を増やすことができるため、反応場の状態を変化させず容易にスケールアップすることが可能であり、マイクロリアクターの欠点を解消できる装置となっている。

今まで、FTFR を用いた例として貧溶媒晶析法にて有機顔料の晶析が行われている。また、合金ナノ粒子を合成例として、平衡状態図にて通常固溶しない割合である AgCu 固溶体ナノ粒子を合成できることが報告されている。これらの結果から、実際の析出反応において FTFR が適用可能であること、拡散反応が制御された条件での合成が可能であり、固溶材料や合金などの異なる成分の複合材料の合成に優れることを示している。本研究ではこの利点を生かし、今まで FTFR によってほとんど実施されていなかった酸化物ナノ粒子の合成を試みることにし、希土類酸化物の一つである酸化セリウムに注目した。

酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) は希土類酸化物の一つであり、酸素の吸蔵放出能やイオン伝導性、紫外線吸収能、ガラスとの化学的親和性といった性質を有するため、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 用の研磨剤や排ガス浄化触媒用酸素吸蔵材料、燃料電池の固体電解質、紫外線遮断材料として研究されている。これらの特性は、粒子径や粒子の結晶性、形状、表面状態等といった粒子の性状により違いが見られることから、様々な方法で  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子化が試みられており、

その特性が研究されてきた。酸化物の合成方法は種々の方法が知られているが、中和析出法による水熱合成法が前駆体合成、直接合成ともにナノ粒子の合成法として有望である。しかしながら、セリウムは他の希土類と異なり、溶液中で安定的に3価と4価の酸化状態をとる元素であり、 $\text{CeO}_2$ も熱や周囲の酸素分圧、機械的圧力などによって価数が3価と4価の間で可逆的に変化する性質を持つ。その結果、 $\text{CeO}_2$ ナノ粒子を合成する際の析出反応の進行は、核生成時の拡散の影響だけでなく、中間体の水酸化物の脱水反応、酸化反応にも影響を受ける。そのため、通常の合成方法ではこれらが生成粒子の不均一性に繋がっている。

以上に述べた課題を鑑み、本論文では強制薄膜式リアクター (FTFR) を用いた  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の合成法を提案した。FTFR による合成により、原料同士の瞬時混合および拡散を行うことができるため、反応中の系内状況の変化による不均一性を小さくすることができる。

また、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の合成において、粒子の形態を制御する合成法を提案した。バッチ法による合成では制御が難しい反応中の pH の変動や添加速度、拡散条件を FTFR によって制御できる。合成条件の精密な制御は今まで混在した様々な形態の粒子を作り分けることが可能になる。

さらに、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の合成において、析出速度が異なる他元素種を混合した条件における均一合成法を提案した。FTFR を用いた合成による、反応速度の向上は不均一な核生成を抑制し、他元素の偏析を低減することができる。

本論文の構成は次のとおりである。

第一章では、研究の背景や目的とともに本論文の概要について述べた。

第二章では、FTFR を用いた  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の合成法を示し、基本的な研究方針を示した。FTFR の合成時の諸条件が粒子にどのような変化を与えるかをまとめて合成条件の最適化を行い、従来のバッチ法による粒子と比較を行った。

第三章では、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の合成において、粒子径を制御する方法を提案した。反応時の温度、pH、価数の異なるセリウム原料を混合することによる粒子径制御方法を見出した。温度変更による粒子径制御は低温合成時に粒子の結晶度が低くなる結果となったが、価数混合条件による粒子径制御方法は、pH の影響による粒子変化の影響を小さくできることから、酸化セリウムナノ粒子の合成方法において新たな手段となりうる。従来のバッチ法による合成では析出速度の異なる原料では核生成が不均一になり、精密な粒子径制御は難しかったため、FTFR による拡散速度上昇の効果は大きい。価数混合条件による粒子径の制御は析出反応の中間生成物である水酸化セリウムの溶解度が異なることを利用することを示した。

第四章では、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の合成において、粒子形状を制御する方法を提案した。価数混合条件において析出試薬を変更することで粒子径と形状を制御し、得られた粒子の原子分解能電子顕微鏡観察から結晶構造と結晶面を分析し、析出反応の機構と形態の関係について示した。

第五章では、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の合成において、析出速度が異なる他元素種を混合した条件における均一合成法を提案した。Al を添加した  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子は、Al 化合物が  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の表面に非晶質のクラスター状に均一に析出したことによって、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の熱的安定性が向上することを示し、他元素混合条件の有用性を示した。

第六章では結論として以上の章の総括を行った。

## 審査結果の要旨

本論文では FTFR によるスケールアップ生産技術の開発を目標に、酸化セリウムナノ粒子を対象に合成を実施し、粒子径・形態制御技術の開発を目標とした。特に本論文では以下の知見が得られた。

(1) FTFR により 酸化セリウムナノ粒子の合成を種々因子で検討し、FTFR の合成時の諸条件が粒子にどのような変化を与えるかを種々検討し、合成条件の最適化を行うことで FTFR の基本的な合成方針を明らかにし、工業的生産技術プロセスの基礎を確立した。

(2) FTFR による酸化セリウムナノ粒子合成において、価数混合条件による粒子径制御方法は酸化セ

リウムナノ粒子の合成方法に有効な新規合成手法となりうることを明らかにした。また、アルカリ原料を制御することでナノ粒子化と同時に多様な形状を有する酸化セリウムナノ粒子の合成に成功した。

(3) 酸化セリウムナノ粒子の応用展開の一つとして、熱的に安定な酸化セリウムナノ粒子合成に向け、Al 化合物添加が有効であることを示し、特に析出速度が異なる他元素種を混合した条件における均一合成に **FTFR** が極めて有効であることを明らかにした。粒子径制御・形態制御、更に他元素種添加制御に、本 **FTFR** が有効であることを示し、量産化合成に向けて重要な知見が得られた。

このように **FTFR** において、酸化セリウムナノ粒子の粒子径・形態の制御が可能な量産技術の開発技術を確立し、さらに析出速度が異なる他元素種を混合する際の均一合成に本 **FTFR** が極めて有効であることを示した。以上の諸成果は **FTFR** を工業的にさらに普及させるために重要な成果であり、今後のナノ粒子合成の研究においても大きく貢献する。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。