

セリア及びその前駆体粒子の水熱合成

Hydrothermal Synthesis of Ceria and Its Precursor Particles

平野正典*, 加藤悦朗*

Masanori HIRANO and Etsuro KATO

ABSTRACT Fine particles of ceria and its precursor were obtained from solutions of cerium salts in the presence of urea by heating under hydrothermal conditions at 120 to 180°C. The effects of the nature of the starting cerium (Ce(III) or Ce(IV)) salts, the concentration of urea, and hydrothermal treatment temperature on the composition, morphology, the crystal phase and crystallite size of synthesized particles were investigated. Ultra-fine CeO₂ particles were hydrothermally synthesized from 0.1 mol·dm⁻³ cerium (IV) salts and their crystallite size was decreased from 20 to 10 nm with increasing urea concentration from 2 times to 8 times that of the Ce⁴⁺ ion. On the other hand, two types of carbonate particles were formed from cerium (III) salts, and their crystal phase also significantly depended on the concentration of urea and treatment temperature. It changed gradually from orthorhombic to hexagonal with increasing urea concentration and treatment temperature.

1. 緒言

希土類元素中最も多量に存在する元素である Ce(IV)の酸化物 (CeO₂, セリア) は, ZrO₂ や Bi₂O₃ と同様に酸素イオン伝導性を示し, またその結晶構造は立方晶系の蛍石型であって, ZrO₂ や Bi₂O₃ と異なり室温から融点まで安定であるという特徴を有する. 希土類元素は一般に III 価として化合物を作るが, Ce および Tb は IV 価陽イオンになりやすく, Ce だけは IV 価としてもかなり多数の化合物を作る. CeO₂ は Gd₂O₃ のような 3 価または 2 価の陽イオンを固溶させ, 酸素イオン伝導体として燃料電池の固体電解質や自動車排ガス 3 元触媒担体への応用が検討されている. また眼鏡用, 精密用ガラスの研磨剤, 釉薬成分として, さらに紫外線遮蔽ガラスへの添加物, 焼結助剤, ZrO₂ の安定化剤等の用途がある. CeO₂ 微粒子及びその前駆体の液相からの合成に関する研究については, 尿素^{1)・2)}, あるいは(CH₂)₆N₄ (HMT)³⁾ を用いた均一沈殿法, 共沈法^{4)・5)}, 水熱合成法^{6)・9)} 等の報告例がある. 多くの 3 価ランタニドイオンに関し, Matijevic ら¹⁾ は尿素を使用した均一沈殿物

について調べ, Gd, Tb, Sm, Eu は非晶質の塩基性炭酸塩として, また Ce は結晶性の塩基性炭酸塩として生成することを報告している. Chen ら³⁾ は, 硝酸セリウム(III)から均一沈殿法により調製した CeO₂ 微粒子の焼結特性に関して, 尿素を用いた場合と (CH₂)₆N₄ を用いた場合の生成物を比較検討している. Zhou ら⁷⁾ は硝酸セリウム(III)を出発原料に用い, 300°C, 10MPa の水熱条件下で調製した CeO₂ 微粒子, 及び Y₂O₃ を添加した CeO₂ 微粒子の合成について報告している. 生成する粒子の性状は, これらのいずれの方法においてもその合成条件に大きく依存している. 著者⁸⁾ は, 硝酸セリウム(III), 硫酸セリウム(IV)あるいは硫酸四アンモニウムセリウム(IV)から, 過剰の NH₃ 水が存在する水熱条件下で生成・成長する CeO₂ 微粒子の結晶子径に及ぼすセリウム塩の種類, 溶液濃度, 水熱処理温度, 水熱処理時間の影響を調べ, その成長機構について検討し, セリウム(IV)塩からは微細な CeO₂ 粒子が生成することを示した⁹⁾.

本研究では, セリウム塩水溶液に尿素を加えた水溶液を水熱処理し, 生成するセリア及びその前駆体の粒子径, 形態, 結晶相に及ぼす合成条件の影響について検討した.

*愛知工業大学 応用化学科 (豊田市)

2. 実験方法

2.1 試料の調製

0.1 mol・dm⁻³の塩化セリウム(III) (CeCl₃・7H₂O), 硫酸セリウム(III) (Ce₂(SO₄)₃・8H₂O), 硝酸セリウム(III) (Ce(NO₃)₃・6H₂O), 硫酸セリウム(IV) (Ce(SO₄)₂・4H₂O), 硫酸四アンモニウムセリウム(IV) (Ce(NH₄)₄(SO₄)₄・2H₂O)の各水溶液に所定の濃度の尿素(CO(NH₂)₂)を加え, 溶解させた後, ステンレス製圧力容器に収めたテフロン製容器に水溶液を入れ, 密封後, 容器を回転させながら 110~180°Cで5時間加熱保持した. 水熱処理生成物は, 遠心分離, 水洗し, 60°Cで乾燥後, 300~900°Cで仮焼を行った.

2.2 測定

水熱処理により生成した固体粒子の形態は, 透過型電子顕微鏡(日本電子製, JEM-200-2010, 加速電圧 200KV)により観察した. また合成粉末の比表面積は窒素ガスの吸着による B.E.T. 法 (QUANTACHROME 社製, QUANTASORB) により測定した. 固体生成物の結晶相は X線回折 (Cu Kα線) により同定し, CeO₂ 微粒子の結晶子径は(220)回折ピークを用いて計算した.

3. 結果および考察

3.1 III価セリウム塩からの炭酸塩粒子の生成

0.3 mol・dm⁻³の尿素の存在下, 0.1 mol・dm⁻³の各種 III 価セリウム塩水溶液を 180°C, 5 時間水熱処理し得られた固体生成物の X線回折パターンを図 1 に示す. 硝酸セリウム(III)あるいは塩化セリウム(III)水溶液 (Ce³⁺: 0.1 mol・dm⁻³) から得られた生成物は, 鉱物 Ancylicite¹⁰⁾に関連する斜方晶の Ce₂O(CO₃)・2H₂O¹¹⁾であるのに対し, 硫酸セリウム(III)水溶液 (Ce³⁺: 0.2 mol・dm⁻³) からは Bastnaesite 構造の六方晶 Ce(OH)CO₃ が生成し, 斜方晶 Ce₂O(CO₃)・2H₂O の生成は少量であった.

斜方晶の(011)面のピークと六方晶の(002)面のピーク強度比を用いて, 出発の硫酸セリウム(III)水溶液中の尿素濃度と, 生成するセリウムの炭酸塩の結晶相との関係を図 2 に示す. 水溶液中の尿素濃度の増大に伴い六方晶 Ce(OH)CO₃ 量が増えることが分かる.

図 3 は生成する六方晶 Ce(OH)CO₃ の割合に及ぼす水熱処理温度の影響を示したもので, 水熱処理温度の上昇と共に六方晶が増大している. Ce₂O(CO₃)・2H₂O の生成は, 尿素の分解により生じた炭酸イオンとの反応により次のように記述できる.

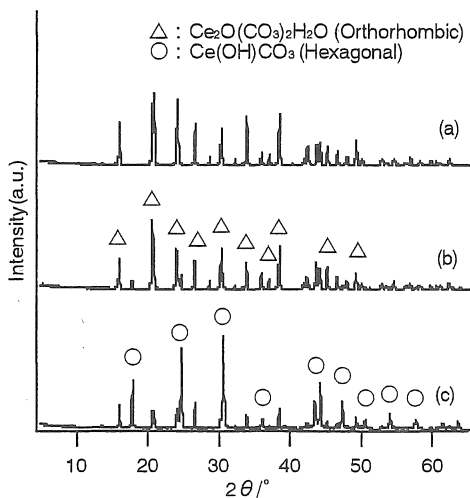
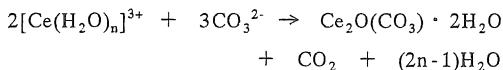


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of particles prepared from (a) 0.1 mol・dm⁻³ CeCl₃・7H₂O solution, (b) 0.1 mol・dm⁻³ Ce(NO₃)₃・6H₂O solution, and (c) 0.1 mol・dm⁻³ Ce₂(SO₄)₃・8H₂O solution in the presence of 0.3 mol・dm⁻³ urea under hydrothermal conditions at 180°C for 5h.

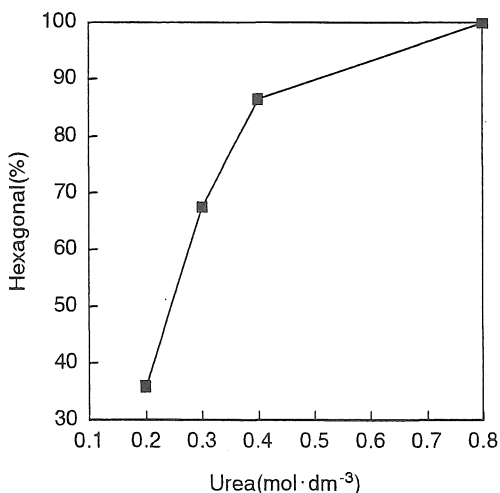


Fig. 2. Effect of urea concentration on the proportion of hexagonal cerium carbonate prepared from 0.1 mol・dm⁻³ Ce₂(SO₄)₃・8H₂O solution in the presence of urea under hydrothermal conditions at 180°C for 5h.

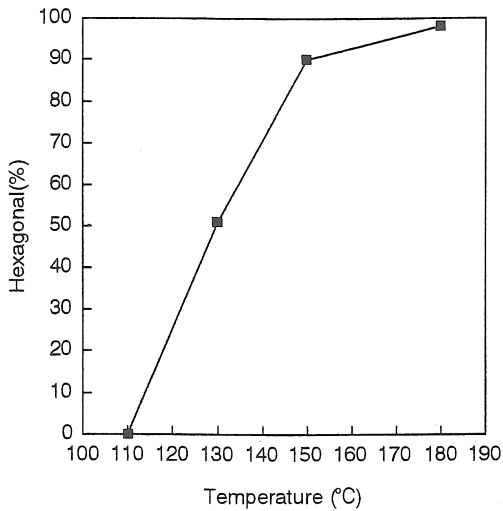


Fig. 3. Effect of treatment temperature on the proportion of hexagonal cerium carbonate prepared from $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution in the presence of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ urea under hydrothermal conditions for 5h.

水熱処理温度が高くなると、炭酸塩を生成する前にセリウムイオンは弱い加水分解を受けやすくなると共に、高温高圧下では対称性の高い六方晶の $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ が生成しやすくなるのではないかと考えられる。

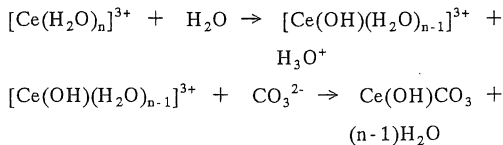


図4に生成した炭酸セリウム粒子のTEM写真を示す。生成した2種類の炭酸塩の形態は大きく異なっていた。六方晶 $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ は $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の比較的微細で丸味を帯びている粒子であるのに対し、斜方晶 $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は棒状に大きく成長した粗大な粒子であった。

3. 2 IV価セリウム塩からの CeO_2 微粒子の生成

アンモニア水を用いて水熱処理を行うと、III価セリウム塩とIV価セリウム塩の場合で粒径に大きな差があるものの、いずれの場合も CeO_2 微粒子が生成する⁸⁾。尿素を使用した場合には、分解により酸性溶液中では CO_2 と NH_4^+ イオンが、中性あるいは塩基性溶液中では CO_3^{2-} イオンとアンモニアが生成し共存する条件下、III価セリウム塩からは水酸化物ではなく炭酸塩が生成する。そこでIV価セリウム塩を用いてIII価セリウム塩の場合と比較検討を行った。

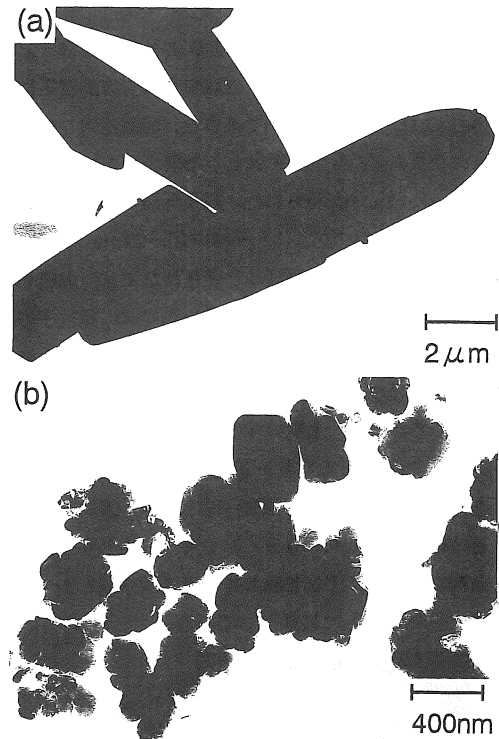


Fig. 4. TEM photographs of particles prepared from $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution in the presence of (a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ urea and (b) $0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ urea under hydrothermal conditions at 180°C for 5h.

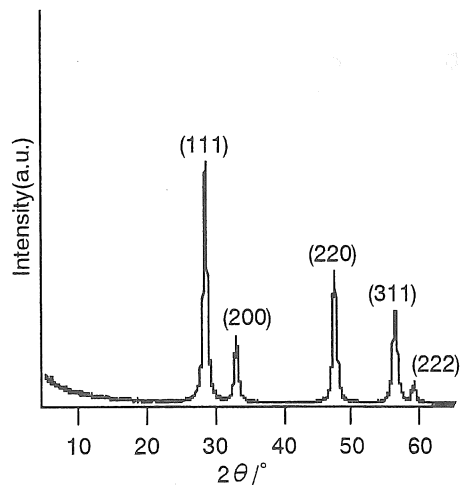


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of CeO_2 particles prepared from $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution in the presence of $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ urea under hydrothermal conditions at 180°C for 5h.

$0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の尿素の存在下、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の硫酸セリウム(IV)水溶液を 180°C 、5時間水熱処理し得られた固体生成物のX線回折パターンを図5に示す。

また図6に $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の尿素の存在下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の硫酸セリウム(IV)水溶液より生成した CeO_2 粒子の TEM 写真を示す. 生成粒子は立方晶蛍石型構造の CeO_2 でしかも微細であった. 硫酸四アンモニウムセリウム(IV)を出発物質とした場合においても同様な CeO_2 微粒子が得られた. 粒子形態は立方体状あるいは八面体状であり, 粒子径は $10 \sim 25 \text{ nm}$ の範囲にあった. また TEM 観察より得られた CeO_2 微粒子の粒子径と X線回折ピークより求めた CeO_2 微粒子の結晶子径がほぼ一致していることから, 生成粒子は単結晶粒子であると考えられる. これらの粒子は微細ではあるが, 同一濃度の IV 価セリウム塩に過剰なアンモニア水を加えて同一温度, 同一時間の水熱処理を行い合成した CeO_2 微粒子の粒子径 (約 3 nm)⁹⁾ と比較すると粗大である. むしろ III 価セリウム塩に過剰なアンモニア水を加えて水熱処理生成した CeO_2 微粒子の粒子径⁸⁾ に類似している.

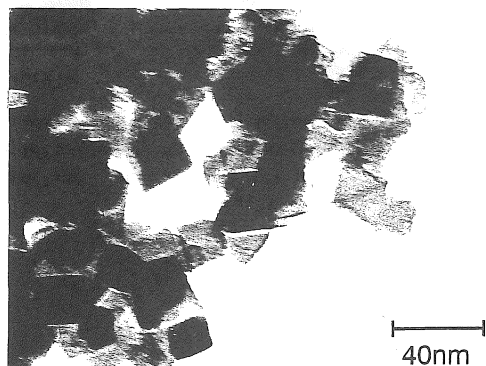
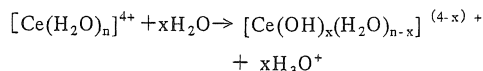
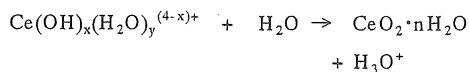


Fig. 6. TEM photographs of CeO_2 particles prepared from $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution in the presence of $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ urea under hydrothermal conditions at 180°C for 5h.

Ce^{4+} イオンは, その低い塩基性と高い電荷により通常強い水和作用を受け, 低い pH ($\text{pH}=1^{12)}$, $\text{pH}=3.0^{13)}$ においても水酸化物を形成しうる. 水和した Ce^{4+} イオンは H_2O 分子あるいは OH^- イオンと錯体を形成している.



これらは縮合し, 多核化すると共にいずれもが最終的な酸化物の前駆体となりうる. 水溶液中では極性分子である H_2O は水酸化物よりプロトンを取り去る傾向があり, 高温ではその傾向はより促進される.



$0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の尿素の存在下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の硫酸セリウム(IV)水溶液より生成する CeO_2 微粒子の結晶子径に及ぼす水熱処理温度の影響を図7に示す. より高い温度における水熱処理は, 溶解-析出機構による CeO_2 の結晶化と結晶成長を促進させる.

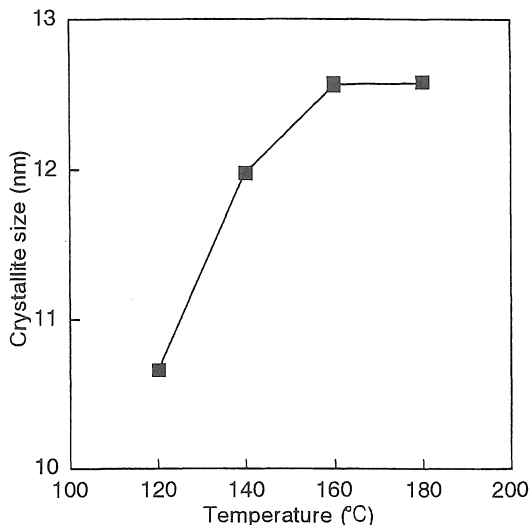


Fig. 7. Effect of hydrothermal treatment temperature on the crystallite size of CeO_2 precipitates prepared from $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution in the presence of $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ urea under hydrothermal conditions for 5h.

図8に生成する粒子形態に及ぼす尿素濃度の影響を TEM 写真を用いて示した. 尿素濃度の高い条件下で生成した CeO_2 の粒子径は図2と比較すると小さく, しかも丸みを帯びており結晶性も悪いことが分かる.

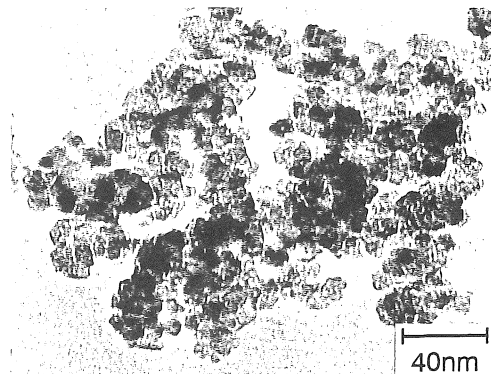


Fig. 8. TEM photographs of CeO_2 particles prepared from $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution in the presence of $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ urea under hydrothermal conditions at 180°C for 5h.

図9に生成するCeO₂微粒子の結晶子径に及ぼす尿素濃度の影響を示す。水熱処理後の水溶液のpHは尿素濃度0.2 mol·dm⁻³, 0.4 mol·dm⁻³の場合にそれぞれpH=2.7及びpH=7.8であった。尿素濃度の増大に伴い結晶子径は減少している。尿素濃度0.2 mol·dm⁻³の場合は、酸性溶液中での熱的な加水分解に対応しており、尿素無添加時と比較すれば水溶液のpHも上昇し、加水分解反応が進展しやすく拡散による溶質の供給も容易であるので、成長速度が速く十分に結晶成長すると考えられる。尿素濃度0.4 mol·dm⁻³の場合は尿素的分解により水酸化物が生成すると共に水酸化物は水熱条件下加熱により熟成され、酸化物への急速な結晶化と溶解-析出による結晶成長が生じると思われるが、酸性溶液中と比較すると溶液中の溶質濃度は低いと考えられるので、溶質の拡散による供給が不十分で成長速度が遅いことがその主な理由の一つと考えられる。

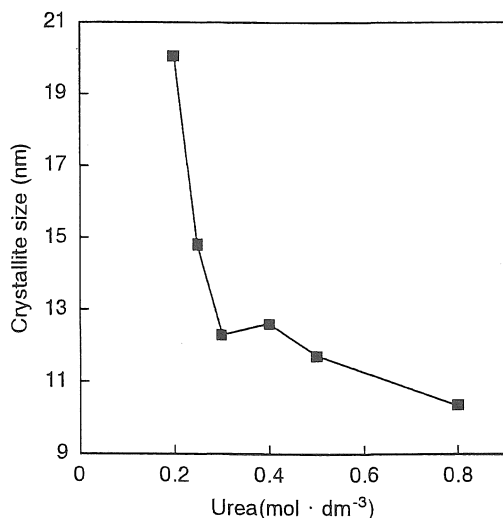


Fig. 9. Effect of urea concentration on the crystallite size of CeO₂ particles prepared from 0.1 mol·dm⁻³ Ce(SO₄)₂·4H₂O solution in the presence of urea under hydrothermal conditions at 180°C for 5h.

3. 3 生成粒子の加熱変化

III 価のセリウム塩から生成した2種類の炭酸塩粒子は、いずれも300°C以上の加熱によりCeO₂へ熱分解した。図10に塩化セリウム(III)より生成した斜方晶の炭酸塩粒子の仮焼温度と、分解により生成したCeO₂の比表面積及び結晶子径の関係を示す。炭酸塩の熱分解により生成したCeO₂は比表面積が大きく極

めて微粒であるので、熱処理温度の上昇に伴い急激に粒成長する。図11はIV 価のセリウム塩より水熱条件下で生成したCeO₂微粒子の結晶子径及び比表面積の変化を示したものである。500°C付近から結晶子径は徐々に増大し、600°C以上でその傾向はさらに顕著になり、比表面積も急激に減少した。III 価のセリウム塩から生成した炭酸塩の熱分解によるCeO₂微粒子とは対照的である。

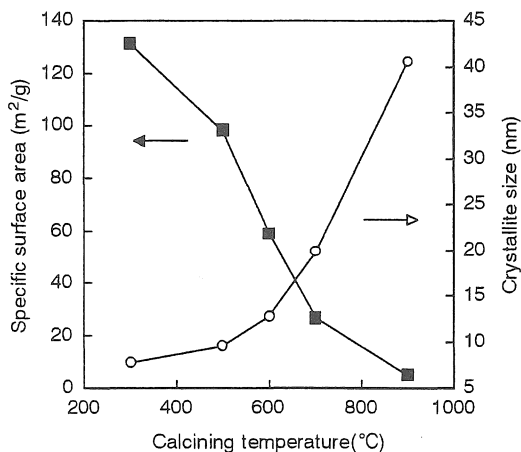


Fig. 10. Calcining temperature dependence of specific surface area and crystallite size of CeO₂ powder prepared from 0.1 mol·dm⁻³ CeCl₃·7H₂O solution in the presence of 0.2 mol·dm⁻³ urea under hydrothermal conditions at 180°C for 5h.

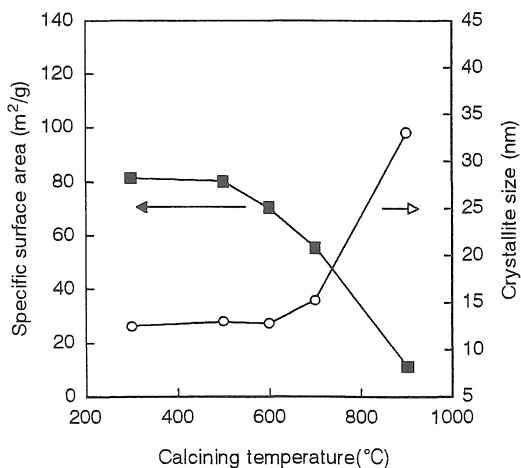


Fig. 11. Calcining temperature dependence of specific surface area and crystallite size of CeO₂ powder prepared from 0.1 mol·dm⁻³ Ce(SO₄)₂·4H₂O solution in the presence of 0.4 mol·dm⁻³ urea under hydrothermal conditions at 180°C for 5h.

Chen ら³⁾の報告によれば、硝酸セリウム(III)から $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ を用いて均一沈殿法により調製した CeO_2 微粒子の場合、 200°C 以下の仮焼温度では、結晶子径は本研究の水熱合成法により得られた CeO_2 微粒子とほぼ同じ約 10nm であり、 450°C 以下までは結晶子径の増大は緩やかで、 850°C の仮焼後に 60nm 付近まで増大している。Chen らの均一沈殿法による結果と、本研究の水熱合成法により得られた CeO_2 微粒子の熱処理変化はかなり類似した傾向を示した。

4. まとめ

尿素の存在下、種々のセリウム塩水溶液の水熱処理により生成するセリア及びその前駆体粒子の形態、結晶相、粒子径に及ぼす合成条件の影響、さらに生成粒子の熱処理に伴う変化について検討し、以下の結果を得た。

III 価のセリウム塩水溶液からは、粗大な棒状の斜方晶系、及び比較的微細な六方晶系の2種類の炭酸塩粒子が生成したが、水溶液中の尿素濃度の増大と水熱処理温度の上昇に伴い六方晶系粒子の生成割合は増大した。IV 価のセリウム塩水溶液からは、 $10\sim 25\text{nm}$ の微細な CeO_2 微粒子が生成した。尿素濃度の増大に伴う水溶液の pH 変化(酸性からアルカリ性への変化)に対応し、 CeO_2 微粒子の結晶子径は減少した。また炭酸塩の熱分解により生成する CeO_2 は、IV 価のセリウム塩水溶液から水熱条件下で生成した CeO_2 粒子と比較し、比表面積が大きく微粒であるので熱処理温度の上昇に伴い急激に粒成長した。

文献

- 1) E. Matijevic and W. P. Hsu, "Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Particles of Lanthanide Compounds : I. Gadolinium, Europium, Terbium, Samarium, and Cerium(III)," *J. Colloid Interface Sci.*, 118, 506-23 (1987).
- 2) M. Akinc and D. Sordelet, "Preparation of Yttrium, Lanthanum, Cerium, and Neodymium Basic Carbonate Particles by Homogeneous Precipitation" *Adv. Ceram. Mater.* 2 [3A] 232-38 (1987).
- 3) P. L. Chen, and I. W. Chen, "Reactive Cerium(IV) Oxide Powders by the Homogeneous Precipitation Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [6] 1577-83 (1993).
- 4) H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, and H. Arai, "High Temperature Fuel Cell with Ceria-Yttria Solid Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2077-81 (1988).
- 5) T. J. Kirk and J. Winnick, "A Hydrogen Sulfide Solid Oxide Fuel Cell Using Ceria-Based Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, 140, 3494-96 (1993).
- 6) E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, "Crystallization and Crystal Growth of CeO_2 under Hydrothermal Conditions," *J. Mater. Sci. Lett.*, 1, 461-462 (1982).
- 7) Y. C. Zhou and M. N. Rahaman, "Hydrothermal Synthesis and Sintering of Ultrafine CeO_2 Powders," *J. Mater. Res.*, 8 [7] 1680-86 (1993).
- 8) M. Hirano and E. Kato, "Hydrothermal Synthesis of Cerium(IV) Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [3] 777-80 (1996).
- 9) M. Hirano and E. Kato, "The Hydrothermal Synthesis of Ultrafine Cerium(IV) Oxide Powders," *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 1249-50 (1996).
- 10) Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), No. 44-0617.
- 11) JCPDS, No. 43-0602, No. 29-0384.
- 12) 掛川一幸, "実験化学講座 16 無機化合物" 日本化学会編, 丸善 (1995) p.43.
- 13) 鎌田仁, "分析化学 I" コロナ社 (1975) p.236.

(受理 平成11年3月20日)