

博士論文

高温高圧水を用いた金属酸化物微粒子合成における
サイズ・形態の高度制御

織田 耕彦

目次

1. 緒言	1
1.1 ナノ粒子の応用と展開.....	1
1.2 ナノ粒子の合成設計.....	2
1.2.1 古典的核生成理論.....	3
1.2.2 Lamer の法則.....	4
1.2.3 Wolf の理論と成長形.....	6
1.3 液相法・気相法によるナノ粒子の合成と制御.....	7
1.4 高温高压水を利用したナノ粒子の合成と制御.....	9
1.4.1 高温高压水の諸物性.....	10
1.4.2 高温高压水中での金属酸化物生成速度.....	12
1.4.3 高温高压水中での金属酸化物溶解度.....	13
1.4.4 超臨界水熱合成法における混合状態の研究.....	16
1.4.5 高温高压水を利用した反応制御.....	17
1.5 ナノ粒子の合成法と超臨界水熱合成法.....	20
1.6 本研究の目的.....	21
1.7 本論文の構成.....	22
2. 実験手法	30
2.1 試薬.....	30
2.2 連続水熱合成装置.....	31
2.3 二段連続水熱合成装置.....	32
2.4 分析手法.....	34
2.4.1 X線回折法.....	34
2.4.2 透過型電子顕微鏡.....	35
2.4.3 誘導結合プラズマ発光分光法.....	36
2.4.4 誘導結合プラズマ質量分析法.....	37
2.4.5 熱重量示差熱分析.....	37
2.5 平衡計算による溶存化学種の推定.....	38

3. 粒子のサイズ制御に向けた二段フロー法の開発	42
3.1 緒言.....	42
3.2 二段フロー法を用いた CeO_2 の合成と制御.....	45
3.2.1 過飽和度の高度制御に向けた超臨界水・亜臨界水の共利用	46
3.2.2 前駆体濃度に着目した過飽和度制御	52
3.2.3 成長シミュレーションと核生成・結晶成長挙動	54
3.2.4 二段フロー法における核生成・結晶成長メカニズム	56
3.2.5 合成粒子の結晶性評価	57
3.2.6 粒子形態の発現機構	62
3.2.7 合成粒子のサイズ・分布に対する混合条件の影響	64
3.3 二段フロー法を用いた ZnO の合成と制御.....	67
3.4 結言.....	69
4. 粒子の形態制御に向けた添加剤の利用	104
4.1 緒言.....	104
4.2 KOH 添加による ZnO ナノ粒子の合成と制御.....	105
4.2.1 KOH 添加によるサイズ・形態の制御	106
4.2.2 異方的な成長速度の速度論解析	109
4.2.3 ZnO ナノ粒子の成長メカニズムの推定	111
4.2.4 ZnO ナノ粒子の溶解性に関する検討	115
4.3 NH_3 添加による ZnO ナノ粒子の合成と制御.....	116
4.3.1 NH_3 添加によるサイズ・形態の制御.....	116
4.3.2 異方的な成長速度の速度論解析及び成長メカニズムの推定	117
4.4 結言.....	120
5. 総括と今後の展望	146
5.1 総括.....	146
5.2 今後の展望.....	148
参考文献	149
業績リスト	158
謝辞	

1. 緒言

1.1 ナノ粒子の応用と展開

近年、バルク体とは異なる物理化学特性を示すナノ粒子(1-100 nm)に注目が集まり、種々の分野で応用が期待されている。その対象となるナノ粒子の種類も多岐にわたるが、金属、金属酸化物、カルゴゲナイド材料(周期表 16 族に属する S, Se, Te を含む化合物)はその応用面の重要性から特に注目を集めている。中でも金属酸化物ナノ粒子は、高い熱的・化学的安定性を有する半導体ナノ粒子であることから、触媒、光触媒、電気・電子材料、光学材料、磁性材料、エネルギー変換材料など幅広い応用が期待されている。

一方で、これら高機能材料群への応用展開を図るうえでは、合成ナノ粒子の物理化学特性を決定づけるサイズ・形態・分散性・結晶構造(結晶性・組成・構造)を狭い分布で高度に制御することが求められる。サイズの制御はもちろんこと、粒子の形態制御によるナノ粒子の特性向上も図られている。例えば、粒子形態を制御することで、触媒・光触媒特性の向上[1-3]、電気・電子輸送特性の高度制御[4]、光学デバイスの性能向上[5]などを目指した取り組みも為されている。また、ナノ粒子は高い比表面積に起因して、大きな界面自由エネルギーを有することから、容易に凝集してしまう。従って、生成したナノ粒子が分散媒体中で安定できるように分散性を付与することもナノ粒子のハンドリング性を向上させる上で必要となることが多い[6]。加えて、ナノ粒子は結晶としての性質を利用した応用展開がその多くを占めるため、結晶性がよく、また構造や組成を任意に制御することも求められる。

このように、ナノ粒子は多岐に渡る制御が求められるが、中でもサイズ・形態の分布を制御することは重要な位置を占める。ナノ粒子はサイズ・形態に対する物理化学特性の依存性が大きいため、任意のサイズ・形態に制御するだけでなく、狭い分布で合成することの重要性がより一層高い。特に、半導体センサー、光学素子、電気・電子素子といった精密な制御が求められる高機能材料として利用を図る場合では、より均一なサイズ・形態を持つナノ粒子を精度よく合成する必要がある、一つの閾値として単分散ナノ粒子(変動係数 0.1-0.12 以下)であることも提唱されている。また、セラミックス材料などとしても既に 200 nm の膜厚を有する積層セラミックコンデンサ(BaTiO_3)が社会導入されているなど、今後は更なる薄層化が進むと考えられる。このとき、膜を形成するナノ粒子の粒径分布が大きければ、任意の膜厚への制御が困難となるため、分布制御に対する要求も高まってくるのが伺える。

1.2 ナノ粒子の合成設計

ナノ粒子の合成方法はこれまでに数多く報告されており、現在もなお、より高精度なサイズ・分布・形態の制御を目指して、盛んに開発されている。ナノ粒子の合成法は大まかに分けて、粉碎・剥離といった物理的な力を粒子に加えて細分化するトップダウン法と何らかの相変化を利用するボトムアップ法がある。代表的なトップダウン法である固相法では、前駆体を混合のちに焼成し、その後ボールミル粉碎などを用いて粒径を整える。同手法は 1000°C以上の高温で焼成するため、非常に結晶性のよい粒子が得られるが、100 nm 以下のナノ粒子の合成は困難であり、また、粒径や形状の制御性も低いことが知られている。対して、ボトムアップ法はナノ粒子を構成する原子や分子が均一に溶解した状態から相変化により析出することを利用した手法であり、条件を精密に制御することで、数 nm から数 μm の範囲の粒子を合成することが可能である。

ボトムアップ法は大きく分けて、溶媒を用いない気相法と溶媒を用いる液相法があり、どちらも温度変化などによる物理的刺激あるいは化学反応を用いてモノマーの過飽和状態を形成させ、析出を生じさせる。ここでいうモノマーとは核生成や結晶成長に寄与する分子のことである。気相法は高温域を利用することから、結晶性のよい粒子が得られ、また大きな過飽和度を得られることからナノ粒子の合成が可能である。一方で、気相法では粒子のブラウン運動が激しく、容易に凝集してしまうことから、ナノ粒子のサイズ・形態の制御は一般に困難とされている。液相法は溶媒効果によって凝集が抑制されるだけでなく、各種無機系・有機系添加剤を溶解分散させることが可能であることから、サイズ・形態に対して高い制御性を持ち得る。ただし、液相法は低温反応であるため、合成粒子の結晶性が総じて低く、結晶性を上げるための焼成や溶媒除去など後段の工程が必要となることが多い。また過飽和度が低いため、サブミクロン粒子(100-1000 nm)からマイクロ粒子になりやすく、ナノ粒子を得るためには粒子の成長を抑制する添加剤が必要となる場合も多い。以上のような特徴を持つ液相法・気相法であるが、何れの手法でも晶析現象(核生成・結晶成長・オストワルド成長・凝集)の制御が粒子のサイズ・形態・分布・結晶構造を制御する上で鍵となると考えられる。以下では前述の現象について重要だと提唱されている概念及びモデルについて述べる。

1.2.1 古典的核生成理論

ナノ粒子は過飽和状態から核の形成とその成長の二つの過程を経て生成するが、ここでは核生成を取り扱った古典的核生成理論[7]について説明する。半径 r の球状の結晶核が生成する過程を考えると、その駆動力は溶液中に存在する元素と固体中に存在する元素の化学ポテンシャルの差であり、熱力学的に以下の式で記述される。

$$\Delta\mu = \mu_l - \mu_s = -RT \ln \frac{C}{C_{sol}} \quad \text{式(1-1)}$$

液体中、固体中での化学ポテンシャルが μ_l 、 μ_s であり、 R は気体定数、 T は絶対温度、 C はモノマー濃度、 C_{sol} は溶解度、 C/C_{sol} が過飽和度である。このとき、元素が溶液中に溶解している場合と結晶核が形成した場合とでギブスエネルギーの差を考えると、その差は結晶バルクの自由エネルギーと固液界面での界面エネルギーであるから以下の式が導かれる。

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 n_s \Delta\mu + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{式(1-2)}$$

ここで、 r は形成した結晶核の半径、 n_s はモル数、 γ は単位面積当たりの界面エネルギーである。右辺の第一項は過飽和溶液から結晶核が析出することによる自由エネルギーの減少を示し、第二項は核生成により形成された表面による界面自由エネルギーの増大を示す。式(1-1)を式(1-2)に代入すると、以下の式が導かれる。

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 n_s RT \ln \frac{C}{C_{sol}} + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{式(1-3)}$$

このとき、過飽和度 C/C_{sol} を一定すると、結晶核の析出に伴う系の自由エネルギー変化 $\Delta G(r)$ は半径 r に対して、ある点 r_c (臨界半径) で極大を持つ関数であり (Figure 1-1 参照)、この時の核を臨界核と呼ぶ。 r_c を超える場合には核は大きくなる方向が安定であり、 r_c より小さい場合には核は小さくなる方向が安定である。すなわち、 r_c 以下の微小核は過飽和状態との間で平衡関係が成り立っておりクラスタの生成と消滅を繰り返すが、ひとたび r_c 以上の核が生成されるとその核は成長を続ける。式(1-3)を微分することで臨界半径 r_c とその時のエネルギー障壁 ΔG_c は以下のように得られる。

$$r_c = \frac{2\gamma}{n_s RT \ln \frac{C}{C_{sol}}}$$

式(1-4)

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3n_s^2 R^2 T^2 \left(\ln \frac{C}{C_{sol}}\right)^2}$$

式(1-5)

ここで、核生成頻度 J は臨界核に一個の原子が加わる確率 J_0 を用いて以下のように書くことができる。

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right)$$

式(1-6)

ここで、 J_0 を一定とみなすと、過飽和度 C/C_{sol} に対する核生成頻度 J は Figure1-2 のように示される。この図から分かるように、過飽和度が 1 を上回っても、ある程度までは核生成を起こさず、ある領域から急激に核生成頻度が増大することが分かる。この閾値周辺はしばしば核生成濃度と呼ばれ、それより低い過飽和領域は準安定域、それより高い過飽和領域は不安定域と呼ばれている。

1.2.2 Lamer の法則

前項では核生成について述べたが、ここではより包括的に核生成とその後の粒子成長及びそれらと過飽和度との関係について述べる。Figure1-3 にナノ粒子の合成反応の開始により生成したモノマー濃度の時間変化を示す(Lamer diagram[8])。ここでいうモノマーとは核生成や結晶成長に寄与する分子のことであり、例えば水中での酸化物合成ではアクア水酸基錯体などがモノマーに相当する。反応時間と共にモノマー濃度は増大し、過飽和度は高くなるが、領域I(準安定域)では核生成は生じない。しかし、過飽和度が臨界核生成濃度を超えると(領域II: 不安定域)、急激に微小な核が形成される。前項で述べたように臨界半径を超えた核は成長し続けるが、その成長のことを結晶成長と呼ぶ。この核生成及び結晶成長によって、モノマー濃度が徐々に減少し、やがて過飽和度が核生成濃度以下になると(領域III: 準安定域)、新たな核生成は生じず結晶成長のみが生じる

ようになる。これ以後、ナノ粒子の個数は増加せず、その粒径の増大のみが起こり、モノマー濃度はやがてその物質の溶解度と等しくなる[9]。

このメカニズムにあるように粒子密度は生成した核の密度によって決定され、個々の核の結晶成長の程度によってナノ粒子の粒径がおおよそ決まる。10 nm を超える粒子であった場合、臨界半径の大きさは 1-2 nm であることを想定すると[10]、最終的な粒径に対する臨界半径の寄与は極めて小さく、また核生成に消費されるモノマー濃度もごくわずかである。従って、核生成に消費されるモノマー濃度を 0 とした時の粒径 d は物質収支から以下のように表すことができる。

$$d = \left(\frac{6MC}{\pi\rho N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{式(1-7)}$$

ここで、 M は物質質量、 ρ は密度である。上式から粒径 d は単位溶媒体積当たりの核の個数 N の 1/3 乗に反比例し、析出するモノマー分子濃度 C の 1/3 乗に比例することがわかる。このことは、同濃度条件で合成したとき、核の個数が増えると 1 粒子当たりに消費される原料が飛躍的に少なくなるため、粒子成長を大きく抑制できることを示している。

ここまでは過飽和度と粒子サイズの関係について述べたが、続いて過飽和度とサイズ分布の関係について説明する。不安点域(領域II)では核生成が生じるが、同時にその粒子の成長(結晶成長)も生じる。不安定域に滞在する時間が長くなると、不安定域に入った直後の粒子は結晶成長することで大きくなるが、不安定域を脱出する直前に生成した核は生成直後のため、他の成長した核とのサイズが異なる(Figure1-4 参照)。これが粒径分布の起源であり、これを抑制するためには核生成と結晶成長が併発する不安定域を可能な限り短く、かつ不安定期と準安定期(結晶成長のみ生じる)を明確に分離することが求められる。一方で、粒径が小さくなるにつれ、分布制御の困難性が増すことも広く知られている。仮に粒子数を同じと仮定すると粒子の成長に必要な原料量が粒径の 3 乗に比例して増加する。これは粒径が小さければ、少ない原量で粒子は成長してしまうが、粒径がある程度大きくなると、少ない原量ではほとんど成長しないことを意味している。このように、粒径が小さくなるほど、わずかな核生成時間のずれが粒径に大きく寄与し、粒径分布の制御は難しくなる。

ここまでの話は均一性の高い反応場にのみ適用される。反応場の不均一性が強く過飽和度が反応器内で分布を持っている場合はある場所では核生成が生じるが、ある場所では生じないことになるため、粒径分布は増大する傾向になる。また、粒子の凝集は不規

則なものであるため、凝集が生じることでも粒径分布は一般的に増大することが知られている。

続いて、モノマー濃度がその物質の溶解度と等しくなる領域IVについて言及する。領域IVは Lamer diagram では記述されていないが、オストワルド成長による粒子の成長期である。オストワルド成長とはより小さい粒子が溶解・消滅し、より大きい粒子上で再析出することで、粒子数を減らしながら、粒子径が増大する現象である。オストワルド成長の駆動力は粒子表面近傍で平衡溶質濃度がその粒径に依存することに起因する。以下に粒径と粒子界面における平衡溶質濃度の関係を表した Gibbs-Thomson[11]の式を示す。

$$C(r) = C_e(\infty) \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{RT r} \right)$$

式(1-8)

ここで、 γ は単位面積当たりの界面エネルギー、 V_m は析出粒子のモル体積、 R は気体定数、 T は絶対温度である。また、 $C(r)$ および $C_e(\infty)$ は、それぞれ半径が r と ∞ の析出粒子の界面における溶質の平衡濃度である。この式は、析出物の粒径 r によってその界面で平衡する溶質濃度が異なり、粒子径が小さいほど平衡濃度が高いことを意味している。このことを模式的に Figure1-5 に示す。ある半径 R_c (臨界径と呼ぶ)より小さい粒子は界面の平衡溶質濃度が反応場の溶質濃度より大きいため物質は反応場へと流入していく。一方で、 R_c 以上の粒径を持つ粒子は界面の平衡溶質濃度が反応場の溶質濃度より小さいため、逆に反応場から溶質が供給される。このようなメカニズムに基づいて、小粒子は溶解・消滅し、大粒子は成長していく。

1.2.3 Wolf の理論と成長形

非晶質粒子はテンプレートを用いない限り、その成長が等方的であるために一般に球状となる。一方で、結晶粒子は原子や分子の規則的な配列によって出来上がっており、表面に露出した原子の配列も結晶方位によって異なることから、外形もそれに大きく影響を受ける[12]。Gibbs の全表面エネルギー最小の考えに基づいて、立てられた Wolf の理論は、多角形の結晶の外形を説明するのによく用いられる[13]。同理論では、粒子の形は結晶粒子の全表面エネルギーが最小となるように決まるとしており、その形態は平

平衡形と呼ばれている。平衡形とは全表面エネルギーが最小となるときの最終的な粒子の形態である。一方で、粒子形態は平衡形に至るまでに時々刻々と変化するが、その形態のことを総括して成長形と呼ぶ[13]。また成長形は各結晶面の成長速度の比と時間によって決まると考えられている[14]。Figure1-6 に成長形における球状モデル粒子の異方的な成長を示す。球状モデル粒子は六方晶構造を想定し、図中の数字は各結晶面の成長速度の比率を表している。この図から分かるように、成長速度の比率の違いによって、結晶粒子の形態が時々刻々と変化していることが分かる。このとき、成長速度の比率は内在的な要因(バルク結晶の原子配列や表面エネルギー)だけでなく、外在的な要因(溶媒が表面に与える作用、共存物の存在、過飽和度の大小など)にも強く影響を受けると考えられている。Donnay-Harker の理論[15]や PBC(Periodic Bond Chain)理論[16-18]は結晶粒子における成長速度の異方性を面間距離や結晶原子同士の結合エネルギーを以て説明しているが、何れも内在的な要因についての理論であり、未だ外在的な要因についての統一かつ定量的な解釈は得られていない。

1.3 液相法・気相法によるナノ粒子の合成と制御

1.2 節ではナノ粒子の合成設計について述べたが、ここではボトムアップの手法である気相法・液相法について紹介する。代表的な気相法には化学気相蒸着法(Chemical vapor deposition, CVD 法)[19]、火炎法[20]、噴霧熱分解法[21]などがある。CVD 法はガス状の原料を供給し、分解や酸化などの化学反応を経て、粒子を合成する。出発原料の分解反応の速度や蒸気圧に過飽和度が大きく依存する。噴霧熱分解法は熱反応場に液滴を吹き込んで、溶液を蒸発・分解させることで微粒子を得る手法であり、液滴径や反応場の圧力によって粒子径が制御されている。火炎法は CVD 法や噴霧熱分解法と同様に原料ガスの分解によって粒子を合成する手法であるが、反応場に燃焼場を利用している点に特徴があり、結晶性に優れたナノ粒子の合成が可能である。上記何れの手法においても、不規則な粒子の合体による二次粒子生成が問題として挙げられており、その問題を解決すべく、プラズマ反応場を利用した手法も開発されている。CVD 法の場合は特にプラズマ CVD 法[22]と呼ばれているが、同手法はプラズマ電場で原料を揮発させることで、合成粒子を帯電させている。結果として、核生成段階から生成した粒子間に静電反発力

が働き、凝集を抑止できるという利点を有する。ただし、プロセスは複雑であり、また合成量も非常に少ないものとなっている。

代表的な液相法には沈殿法[23]、ゾルゲル法[24]、ソルボサーマル法[25]などが挙げられる。沈殿法は金属塩を水溶液中に溶解させておき、そこに塩基あるいはキレート剤などの沈殿剤を加えて、固体を析出させる手法である。pH 変化やキレート剤添加による溶解度の変化によって過飽和状態が形成されており、利用する塩基やキレート剤の種類によって過飽和度が調整される。合成操作が比較的容易であり、組成や構造の均一な粒子が得られるが、サイズや形態の制御性は一般に低いことが知られている。ゾルゲル法ではアルコキシド等の加水分解によってゾルが形成され、ゾル同士の凝集やゾルへ溶液から原料が供給されていく過程で、ゲルが形成されていく。アルコールなどを用いた加水分解速度の制御やアンモニアなどを用いた溶解度調整によって過飽和度が調節されており、サイズや形態に対して高い制御性を有する手法である。ただし、合成に数日要する場合が多く、合成コストが大きくなりやすいといった特徴も有する。ソルボサーマル法とは後に記述する水熱合成法の溶媒である水を、様々な溶媒へ拡張した手法である。水以外の溶媒として、主にアルコールやグリコールといった有機溶媒が利用されており、有機溶媒の持つ多様な物性や反応性を活用することで、生成物に多様性を与えることに成功している。特に、メタノールなどの低級アルコール溶媒はフロー法への展開も為されている[26]。

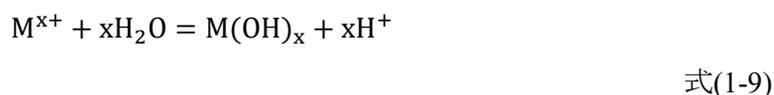
ナノ粒子のサイズ・分布を精密制御可能な液相法として、Lamer の報告に基づいたホットソープ法[27,28]やシード媒介成長法[29,30]が知られている。ホットソープ法は界面活性剤となる長鎖の高温有機溶媒を利用した手法の総称であり、高沸点の長鎖アルキルホスフィン類や長鎖カルボン酸類などを溶媒として用いる。主にカルゴゲナイド材料の合成を対象とした手法であるが、近年では長鎖のエーテルを酸化剤として用いることで、一部の系で金属酸化物の合成も可能としている[31]。代表例の一つであるホットインジェクション法[27]では有機金属試薬を高温有機溶媒中(200–350°C)へ急速投入する。有機金属試薬が急速熱分解することで、高い過飽和度が得られ、急速な核生成が引き起こされる。同時に、有機金属試薬は有機溶媒と錯体を形成することで系内にモノマーとして貯蔵され、核生成後の均等な結晶成長を引き起こす。この急速な核生成プロセスとその後の形成核の均等な結晶成長によってナノ粒子を合成しつつも、そのサイズ・分布を高度に制御することを可能としている。また、ホットソープ法の一つである加熱法[28,31]は前駆体の急速投入は用いないものの、昇温速度を制御することで、先ほど述べた機構を実現し、サイズ・分布の制御へと繋げている。このように、ホットソープ法は

サイズ分布の精密制御手法として知られているが、長鎖の有機溶媒・界面活性剤を多種多量に使用することから、高コスト・高環境リスクの手法でもある。

シード媒介成長法もサイズ・分布を高度に制御可能な手法として知られている。シード媒介成長法は独立した手法ではなく、これまで述べた液相法と組み合わせて用いられる。同手法は予め合成したシード粒子を用いることで核生成プロセスと結晶成長プロセスを別個に行うことを目的とした手法であり、核生成期と結晶成長期の分離という観点で高い精度を有している。しかしながら、核生成と結晶成長を行う溶媒が別個であるために、合成したシードのろ過・乾燥工程での凝集が問題となりやすい。再分散には多くのエネルギーを要するだけでなく、あるサイズ以下の粒子(シングルナノ粒子など)では事実上再分散は困難となる。

1.4 高温高压水を利用したナノ粒子の合成と制御

高温高压水を利用した金属酸化物の合成法の一つとして水熱合成法がある。水熱合成法は高温高压水中で金属イオンが水と反応することで水酸化物を形成し、それが脱水縮合することで金属酸化物の析出を生じさせる(式(1-9)(1-10))手法である。



同手法は水を溶媒として用いるため環境調和性が高く、また加圧することで高温域を利用可能としていることから結晶性の良い酸化物粒子が得られる。加えて、高温高压水は動粘度が低く、拡散係数も大きいことから均一性の高い反応場を提供しやすい。更に、反応器の種類や利用する温度・圧力領域によって得られる酸化物の特性が大きく変化することも顕著な特徴である。

従来型の水熱合成法はバッチ型反応器で亜臨界水を主に反応場として用いる。同手法はバッチ型反応器を用いるために殆どの場合には拡散律速条件であり、また亜臨界水中では金属酸化物の溶解度も高い。こういった特徴から、従来型の水熱合成法は結晶成長主体の手法として、主に単結晶の育成(SiO₂[32]や ZnO[33])やサブミクロン粒子の合成に利用されてきた。一方で、1992年に初めて提案された超臨界水熱合成法[34]はフロー型反

反応器で超臨界水を反応場として用いており、核生成主体の合成法として注目を集めている。超臨界水は誘電率が非常に低いため、酸化物生成速度が極めて大きい一方でその溶解度が低いため、大きな過飽和度が得られる反応場である。加えて、フロー型反応器で超臨界水と原料を急速混合することで反応律速条件の達成を可能としている。こういった特徴から、超臨界水熱合成法は核生成優位の手法として考えられており、狭い分布を有するナノ粒子の合成に適している。このように、高温高压水の金属酸化物合成場としてのユニークな点は温度領域が 100–150°C異なるだけで、過飽和度が大きく変化し、その変化に基づいて合成対象が単結晶からナノ粒子へとある意味正反対に切り替わることだと考えられる。このような亜臨界水から超臨界水にかけての興味深い特徴は高温高压水の物性と強く関わっており、以下ではその物性について言及する。

1.4.1 高温高压水の諸物性

高温高压水は温度操作によってその物性(密度、誘電率、イオン積)が大幅かつ連続的に変化する。Figure 1-7 と Figure 1-8 に圧力 30 MPa における水密度、比誘電率、イオン積の温度依存性を示す。水密度には Wagner et al.の報告値[35]、比誘電率の計算には Johnson and Norton の式[36]、イオン積の計算には Marshall et al.[37]の式を用いた。Figure 1-7 から分かるように、水密度は温度増大と共に緩やかに減少し、臨界点近傍で急激に減少する。そのような密度変化が比誘電率やイオン積の温度依存性にも大きく影響を与えている。

比誘電率は常温において 80 程度であるが、温度上昇と共に減少し、臨界点を超えると無極性溶媒に匹敵するほど低い値を取る。このような比誘電率の大幅な変化が金属イオンの安定性引いては金属酸化物の生成速度・溶解度と密接に関わっている。通常、金属イオンは非極性溶媒中や気相中では不安定であるが、極性溶媒中では溶媒和によって安定化される。イオンの溶媒和エネルギーを表すボルンの式[38]は以下のように表される。

$$\Delta G_{solv} = -\frac{N_A z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$$

式(1-11)

ΔG_{solv} は溶媒和によるエネルギーの利得を表しており、 N_A はアボガドロ定数、 z はイオンの価数、 e は電荷素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r_e は有効イオン半径、 ϵ_r は溶媒の比誘電率

である。この式の右辺の係数はイオンの種類によって決まる定数項であり、 $(1-1/\epsilon_r)$ が比誘電率に対する溶媒和エネルギーの変化を示す項である。ここで、Figure1-9 に圧力 30 MPa における $(1-1/\epsilon_r)$ の温度依存性を示す。この結果から分かるように、 $(1-1/\epsilon_r)$ は 350°C 程度までは緩やかに減少するが、臨界点近傍で急激に減少することがわかる。このことは、溶媒和によってイオンが得られるエネルギーの利得が超臨界水中で極めて小さくなり、イオンが不安定化することを意味する。このイオンの不安定化が超臨界水中における金属酸化物生成速度の増大や金属酸化物溶解度の低下に大きく寄与するが、その詳細は次項にて述べる。

Figure1-8 より、イオン積は常温において 1.0×10^{-14} 程度であるが、温度上昇と共に増大し 250°C 程度で極大値 1.0×10^{-11} 程度を取る。その後、更に温度が上昇するとイオン積は減少し、超臨界水中では非常に低い値を取ることがわかる。金属酸化物が水中に溶解するとき、その化学種は主にはイオン性の錯体であり、溶解反応はプロトンや水酸化物イオンが担うとされている。従って、イオン積の増大は溶解度の増大に寄与し、逆にイオン積の減少は溶解度の減少に寄与する。つまりは、イオン積の観点から観ても、亜臨界水中は溶解度が大きくなりやすく、また超臨界水中は溶解度が低い値を取りやすいことを示している。

Figure1-10 に圧力 30 MPa における粘度と動粘度の温度依存性を示す。動粘度は、流体の流動性を示す輸送物性であるが、流体の粘度を密度によって除した値として定義される。Figure1-10 から明らかなように亜臨界水及び臨界点近傍の超臨界水では動粘度が非常に低い値である。常温下で高密度な状態や 600°C 近い気体状の状態に比べて 1 桁ほど小さい値である。これらのことは亜臨界水及び臨界点近傍の超臨界水がマクロ混合に優位であり、均一性の高い反応場を提供しやすいことを意味している。連続水熱合成法における混合度の指標としてレイノルズ数($Re = Du/\nu$ 、 D : 内径、 u : 流速、 ν : 動粘度)は度々用いられるが、亜臨界水あるいは臨界点近傍の超臨界水を利用した場合、 Re 数基準にして、常温水より 10 倍程度の値が得られ、混合を担保しやすいことが伺える。

1.4.2 高温高压水中での金属酸化物生成速度

1.2 節では過飽和度制御の重要性について述べたが、金属酸化物の合成反応場において過飽和度を定める主要な因子は前駆体からの金属酸化物生成速度と金属酸化物溶解度だと考えられている。ここでは、前節で述べた高温高压水の諸物性と金属酸化物生成速度との関係について述べる。

臨界点近傍で密度と誘電率が低下すると、溶解しているイオンは不安定化する。不安定化したイオンは幾つかの素過程を経て酸化物を生成するが、それぞれの素過程について考慮するのは複雑である。従って、各素過程の総和を用いて、より単純に誘電率の寄与だけを用いて、酸化物の生成速度を議論する機会が多い。以下に誘電率の寄与を考慮に入れた Born-type のイオンの水熱反応速度式を示す[39]。

$$\ln k = \ln a_r + \frac{E_r}{RT} + \frac{\Psi}{RT} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_r} \right)$$

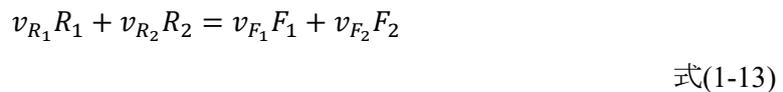
式(1-12)

ここで、 k は金属酸化物の生成速度係数(イオンの消失速度係数)、 a_r は頻度因子、 E_r は活性化エネルギー、 Ψ は反応系に依存する定数、 $(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_r)$ が誘電率の寄与項である。右辺の第 1 項と第 2 項がアレニウスの式に相当し、第 3 項がその反応速度に対する誘電率の寄与を示している。 $(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_r)$ は誘電率の低下と共に少しずつ小さくなるが、臨界点近傍に近づくまでは変化は小さい。ところが、臨界点近傍以上で誘電率が 10 以下程度になると、この項は急激に小さくなる。これは溶解しているイオンが急激に不安定化することで反応速度が増大することを意味している。実際に、液相での反応速度のアレニウスプロットがほぼ直線関係であるのに対し、臨界点以上で極めて大きくなることも報告されている[40,41]。これらのことは亜臨界水から超臨界水にかけて、温度の寄与と誘電率の寄与の両面において、酸化物の生成速度が増大し、過飽和度の増大に大きく寄与することを意味している。

1.4.3 高温高压水中での金属酸化物溶解度

金属酸化物の溶解度は高温高压水の温度に依存して大幅に変化し、これまでに実験による計測や熱力学に基づいた推算が図られてきた。ここでは、溶解度の温度依存性を理解する上で重要となる反応平衡について述べた後、各種推算モデルを概観し、最後に実測値について述べる。

金属酸化物の水への溶解は主には水・プロトン・水酸化物イオンを反応物とした相平衡として捉えられるが、そのような化学平衡は以下のように記述される。



ここで、 R は反応物、 F は生成物であり、 v_R と v_F はそれぞれ反応物と生成物の化学量論係数である。このような化学平衡が成り立つための条件は反応ギブスエネルギーが0となることであり、個々の化学ポテンシャル μ を用いて以下のように表される。

$$\Delta G_r = (v_{F_1}\mu_{F_1} + v_{F_2}\mu_{F_2}) - (v_{R_1}\mu_{R_1} + v_{R_2}\mu_{R_2}) = 0 \quad \text{式(1-14)}$$

式(1-14)が成り立つとき、式(1-13)に記述されている反応物から生成物への反応と生成物から反応物への逆反応の速度が等しくなっており、平衡状態として取り扱える。このとき、平衡定数 K は以下のように書ける。

$$K = \frac{(\gamma_{F_1}C_{F_1})^{v_{F_1}}(\gamma_{F_2}C_{F_2})^{v_{F_2}}}{(\gamma_{R_1}C_{R_1})^{v_{R_1}}(\gamma_{R_2}C_{R_2})^{v_{R_2}}} \quad \text{式(1-15)}$$

ここで、 γ は活量係数、 C は濃度であり、平衡定数 K は反応物と生成物の活量($\gamma \times C$)の積の比として与えられる。

各化学種の平衡濃度を知るためには、平衡定数 K の値・活量係数 γ が既知であればよい。後は、平衡定数と活量係数が既知となった式(1-15)を物質収支式と電荷保存則の方程式と連立させれば、未知変数(各化学種の平衡濃度)の数に対して方程式の数が十分となるため、各化学種の平衡濃度を算出できる。多数の化学種及び化学平衡を想定する場合も基本はこの拡張である。また、金属酸化物の溶解度は溶存している化学種の平衡濃度の総和として取り扱われる。

続いて、平衡定数 K の推算モデルについて言及する。高温高压水中における平衡定数 K の推算モデルとしては Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF)モデル[42]、修正 HKF モデル

[43]、Sue-Adschiri-Arai(SAA)モデル[44]が知られている。何れのモデルも高温高压水の温度・圧力変化に伴う平衡定数 K の変化に対して、反応エンタルピーの寄与、静電的相互作用の寄与、非静電的相互作用の寄与を考慮している。HKF モデルや修正 HKF モデルは高温高压水中の広範囲(25–1000 °C、0.1–500 MPa)を対象にし、かつ推算例も豊富な信頼性の高いモデルである。ただし、高温高压水の中でも特に高密度な状態を対象としたモデルであるため、低密度である臨界点近傍の超臨界水・亜臨界水の推算には適さないとされている。また、推算には基本熱力学データ(標準ギブスエネルギー、反応エンタルピー、エントロピー、定圧比熱)以外にも既存データの乏しい部分モル体積を必要とするため、推算可能な系が限定される側面もある。一方で、SAA モデルは、修正 HKF モデルに基づいて開発されたが、修正 HKF モデルの非静電項の寄与が小さいことに着目し、部分モル体積を用いない定式化をすることで汎用性を高めている。また、SAA モデルは修正 HKF モデルの静電項について臨界点近傍で再評価することで推算精度を高めており、臨界点近傍の無機塩の平衡定数を良好に推算可能としている[44]。以上のことより本研究では以下に示す SAA モデルを平衡定数 K の推算に用いた。

$$\ln K_{T,\rho} = \ln K_{Tr,\rho r} - \frac{\Delta H_{T,\rho r}^{\circ} + \beta(1 - \rho^*)^2 + \alpha \Delta \omega_{Tr,\rho r} Tr \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{Tr} \right) - \frac{\Delta \omega_{T,\rho}}{RT} \left(\frac{1}{\varepsilon_{T,\rho}} - 1 \right) + \frac{\Delta \omega_{Tr,\rho r}}{RT} \left(\frac{1}{\varepsilon_{Tr,\rho r}} - 1 \right)}{R}$$

式(1-16)

ここで、 $K_{T,\rho}$ は温度 T 、密度 ρ における平衡定数、 $K_{Tr,\rho r}$ は標準状態($T = 25^{\circ}\text{C}$ 、 $\rho = 1.0 \text{ g/cm}^3$)での平衡定数、 $\Delta H_{T,\rho r}^{\circ}$ は反応エンタルピー(標準状態の定圧比熱 ΔC_p より決定)、 β は密度依存性を示す定数、 α は温度依存性を示す定数、 $\Delta \omega_{Tr,\rho r}$ は標準ボルン係数(有効イオン半径によって決定)、 T は温度、 Tr は標準状態での温度、 $\Delta \omega_{T,\rho}$ はボルン係数(有効イオン半径と g 関数によって決定)、 g 関数はボルン係数の温度・密度依存性を示したフイッティング関数、 $\varepsilon_{T,\rho}$ は比誘電率、 $\varepsilon_{Tr,\rho r}$ は標準状態での比誘電率である。右辺の第2項は温度・密度変化による非静電的な平衡定数のシフトを記述しており、第3項と第4項は温度・密度変化による静電的な平衡定数のシフトを記述している。

イオンの活量係数 γ の推算には高温高压水の広い範囲(0–600 °C、0.1–500 MPa)を対象にした extended-Debye-Huckel の式[45]を用いた。活量係数の推算式としては他にも Lencka et al.が提案する推算モデル[46]や Davies 修正 Debye-Huckel の式[47]などがあるが、その利用には任意性がある。以下に extended-Debye-Huckel の式を示す。

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|A_r\sqrt{I}}{1 + aB_r\sqrt{I}} + b_r I$$

式(1-17)

γ_{\pm} はイオンの活量係数であり、 z はイオンの価数、 I はイオン移動度であり、イオンの質量モル濃度を m_i として以下の式で表される。

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

式(1-18)

また、 A_r と B_r は温度・密度・誘電率に依存した関数であり、以下のように記述される。

$$A_r = \frac{1.824 \times 10^6 \rho^{0.5}}{(\epsilon T)^{1.5}}$$

式(1-19)

$$B_r = \frac{50.29 \times 10^8 \rho^{0.5}}{(\epsilon T)^{0.5}}$$

式(1-20)

a は定数 3.5×10^{-8} 、 b_r は定数 0.03 である。上記推算モデルを用いて活量係数 γ が推算可能である。

このように、平衡定数 K と活量係数 γ が分かれば各化学種の平衡濃度ひいては溶解度を算出できるが、溶解度を直接推算も可能な Density-model[48–50]もある。Density-modelは推算式が簡易的で取り扱いやすいことが利点であるが、高精度の推算には溶解度の実測に基づいたフィッティングパラメーターが必要である。逆に言えば、溶解度の実測値さえあれば、高精度な溶解度の算出が可能である。しかし、超臨界水中における酸化物溶解度の実測データは乏しいため、平衡定数 K と活量係数 γ の推算値を用いて溶解度が推算することが多い。

続いて、Baes et al.の報告[51]に準じて化学平衡(Table1-1 参照)を想定し、ZnO 溶解度を推算した結果について述べる。平衡定数 K の算出には SAA モデルを用い、イオンの活量係数 γ の算出には extended-Debye-Huckel の式を用いた。なお、溶解度 S は以下のように定義した。

$$S = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$$

式(1-21)

このとき、Zn イオンの配位数は 4 であり、より正確に表記するならば ZnOH^+ は $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})^+$ のようになるが、慣例により水和水の記述は省いている。Figure1-11 に圧力 30 MPa での ZnO 溶解度の温度依存性を示す。常温から温度上昇と共に溶解度は増大し、温度 250°C 程度で極大値を持ったあと、臨界点に近づくにつれ急減し、超臨界水中で極小値を持つことが分かる。温度 250°C までの溶解度の増大は主にはイオン積の増大によるイオン性化学種の濃度が増大したことによるものである。対して、温度 250°C を超えると、イオン積は減少し、また誘電率の寄与によって平衡定数も酸化物生成側にシフトするため、イオン性の化学種濃度は顕著に減少する。その結果、超臨界領域では非イオン性化学種が主体となり、溶解度は極小値を持つ。このような現象は実測でも確かめられており、Sue et al.[50] は CuO と PbO の溶解度、Li et al.[52] は SiO_2 の溶解度の温度依存性を報告している。何れの報告でも、亜臨界水中で溶解度は極大値を示しており、臨界点に近づくにつれ溶解度が急減している。これらの結果は亜臨界水中では溶解度が高く低過飽和な反応場が形成されやすい反面、超臨界水中では溶解度が低く、高過飽和な反応場が形成されやすいことを意味している。

以上のことより、亜臨界水に比べ、超臨界水中では金属酸化物生成速度、溶解度の両面において高過飽和な反応場が形成されやすいことが分かる。また、このような議論はよく超臨界水のナノ粒子合成反応場としての優位性を説くためになされる。しかし、見方を変えてみると前述のことは亜臨界水から超臨界水にかけて、酸化物合成における過飽和度を大幅に操作出来ると捉えることもできる。このような溶媒物性に依存した過飽和度の大幅な変化が報告されているのは高温高压水のみであり、高温高压水を合成反応場として見たときの興味深い特徴である。また、他の高温高压溶媒(e.g.メタノールやエタノール)と比較したときも、溶媒物性の温度変化が水の場合特に大きいことを加味すると、高温高压水が過飽和度を操作する上で好適な溶媒であると考えられる。

1.4.4 超臨界水熱合成法における混合状態の研究

1.4 節の最初で述べたように、超臨界水熱合成法の大きな特徴は、フロー型反応器で原料と熱水を急速混合させることで昇温過程の影響を排除し、大きな過飽和度を与える点である。超臨界水中では金属イオンの反応速度が非常に速く、 Re 数 4000 以上の乱流場であっても、流動状態が均質化するまでに遷移域が生じ、拡散律速条件となりやすい。超臨界水の優位性を生かすためには、昇温速度が水熱反応の反応速度に対して十分に大

きい反応律速条件での合成が重要となる。このような観点の下、混合状態の把握を大きなテーマとして、これまでに実験的あるいは計算的な様々な検討が為されてきた。

混合度の一つの指標として、Kawasaki et al.[53]は NiO を合成対象とし、その平均粒径と Re 数(T字型混合器内)との関係を報告している。また、Sue et al.[54]は AlOOH, NiO, CeO₂, Co₃O₄, Fe₂O₃, ZrO₂ を合成対象とし、その平均粒径と混合器に接続した流路内の Re 数(同内径の T字型混合器を利用)との関係を報告している。どちらにおいても、 Re 数の増大に伴い、平均粒径は減少し、前者は Re 数 50000 以上、後者は Re 数 40000 以上とすればほぼ同じ粒径になる(反応律速)と報告している。これらの報告は混合器内での Re 数はもちろんのこと、混合器に接続した流路内における Re 数も反応律速条件を達成するために重要であることを意味している。

また、 Re 数以外にも、混合させる方向[53]や混合器の形状によっても、混合速度や閉塞リスクが変化することは知られており、より良質な混合を達成するために、これまでに T字型[55]を始めとして、旋回流型[56]、中心衝突型[57]、向流型[58]などの各種混合器が開発されてきた。他方、混合状態を詳細に理解することを目的として、Computational Fluid Dynamic (CFD)シミュレーション[53,59–61]による検討も盛んに行われており、混合部における昇温速度や温度分布などが各タイプの混合器によって計算されている。近年では、より直接的に混合状態を把握すべく、中性子線を用いた流体の可視化についての検討も進められている[62]。

1.4.5 高温高压水を利用した反応制御

超臨界水熱合成法で得られる粒子のサイズ・分布は前項で述べた混合条件に大きく依存することから、種々の混合検討が進められてきた。具体的には良質な混合の担保引いては核生成優位の反応場を作り出すことを目的とした研究が進められ、そのような反応場ではより小さくより分布の狭いナノ粒子が合成される。混合が不十分の場合、拡散律速条件となり、サイズ・分布が増大するだけでなく、正確な反応機構の把握も困難となる[56]。

温度・圧力条件を変化させることで、粒子のサイズ・形態・結晶系を制御する検討も為されている。ZnO[63]、CeO₂[64]、Co₃O₄[65]を始めとした多数の系で温度・圧力条件に依存して過飽和度が増加し、異なるサイズを有する粒子が合成されている。一方で、過飽和度と結晶構造という観点では、高過飽和度環境下で水が結晶中に取り込まれやす

いことを示唆する結果も提出されている[66]。また、温度・圧力条件に依存して組成や結晶構造が変化する場合もある。例えば $\text{AlOOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の合成系では、水密度の減少に伴って AlOOH の脱水縮合反応が優位に進行することで Al_2O_3 へと組成を変化させることが報告されている[67]。また、 BaTiO_3 の合成系では、水密度の減少に伴って結晶構造が立方晶から正方晶へ変化するという興味深い結果も得られている[68]。加えて、温度・圧力条件と共に共存する錯体種が変化する場合もあり、 AlOOH の合成系では錯体種の変化に起因したとされる粒子形態変化も報告されている[69]。具体的には、正に帯電した $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ は負に帯電した結晶面に吸着しやすくその面の成長に寄与しやすいが、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は電荷を持たないため全ての面に等しく吸着すると考察している。

塩基を利用した pH 調整によって過飽和度を制御する検討も行われている。溶解度は pH に大きく依存するため、pH 調整を通じて過飽和度を制御することが可能であり、粒子サイズの制御へと繋げることが出来る[70,71]。特に、 ZnO [72]、 NiO [66]、 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ [73] は塩基を添加することで溶解度が顕著に減少する金属種であるため、塩基添加は粒子のサイズ・分布を減少させるだけでなく、収率の良い合成にも繋がる。一方で、 OH^- の対イオンである陽イオンが合成粒子の表面に吸着し、粒子成長を抑制するという報告も挙げられている[74]。同報告では、 ZnO の合成系に対して KOH を添加したとき、 K^+ イオンが棒状 ZnO の長軸方向の結晶面に優先吸着し、その結果、同結晶面の成長が抑制されることで形態が棒状から球状へと変化したと述べている。また、複合酸化物の析出条件も pH に大きく依存することが知られており、例えば BaTiO_3 [75] は中性から塩基性で析出し、 BaZrO_3 [76] は塩基性環境下でのみ析出することが報告されている。

平衡論的な制御だけでなく、速度論的にサイズ・組成・構造を制御することも行われている。超臨界水熱合成法は核生成・結晶成長が多くの金属種で 1 s 以内に終了し、かつ溶解再析出が生じにくいという特徴を有する。このため、速度論的にサイズを制御することが可能な金属種は限られるが、 CuO 、 NiO などは超臨界水中でも比較的な酸化物生成速度が遅いことから反応時間を調整することで、粒子サイズをある程度制御することが可能な系である[77]。また、複合酸化物では溶解物質の析出速度の差を利用することで、組成や構造を時間制御することにも成功している[76,78]。例えば、 BaZrO_3 [76] の合成系では Ba 欠損を含む BaZrO_3 、 NiFeO_4 [78] の合成系では Fe_2O_3 が反応初期で形成され、その後、時間経過と共に不足成分が酸化物中に取り込まれていくことが報告されている。

表面吸着性のある有機分子を超臨界水中に共存させることで、粒子のサイズ・形態・分散性の制御に繋げる取り組みも積極的に為されている[79]。水熱合成法に限らず、液

相法全般で有機分子はよく用いられるが、超臨界水中では有機物と無機物が均一相を形成し、高濃度の有機分子を利用可能である。また、従来の低温域での有機分子利用では、有機分子の吸着が物理的なものになりやすいが、高温反応場である超臨界水中では、酸化物表面と有機分子間での化学的な結合の形成が促進される。こういった特徴から、超臨界水中での微粒子合成における有機分子利用は「in-situ 有機修飾法」と呼ばれている。有機分子が結晶成長を抑制することでサイズ減少[80]に寄与するだけでなく、その効果に異方性があることから形態制御[81]にも利用されている。また、金属酸化物表面が有機分子に覆われることで、有機溶媒への分散性が付与されるため、ナノ粒子のハンドリング性向上にも寄与する[82]。有機分子の官能基の種類[83]や炭素鎖の長さ[84]を変えることで、有機分子の被覆量やサイズ・形態に可変性を与えることも可能である。また、高濃度の有機分子を共存させた場合では、単分散ナノ粒子の合成も報告されている[85]。一方で、顕著なサイズ・分散性の変化が報告されているのは高濃度の有機分子を利用可能なバッチ型の反応装置が中心である。この場合、昇温過程で水相と有機相が均一相を形成するが、その時に核生成・結晶成長も生じ得る。昇温過程での核生成・結晶成長の制御は容易ではなく、ナノ粒子のサイズ・分布を予測することには困難が伴う。流通式では、昇温過程の影響を排除した高い時間制御性を実現できるが、有機分子の利用が低濃度であることが多く、サイズ・分布・分散性を顕著に向上させたという報告はあまりされていない[82,86,87]。

サイズ・分布・形態の制御を目指した種々の取り組みが為されている一方で、それらが合成対象となる金属種に強く依存することも知られている。Sue et al.は ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 $AlOOH/Al_2O_3$ を対象に結晶成長終了時点での粒子サイズと溶解度(過飽和度)の関係を報告しているが、個々の金属種の持つ溶解度によって粒子サイズが概ね決まることが示されている[66]。また、サイズ分布(変動係数)も合成対象となる金属種の溶解度に強く影響を受けることが報告されている[77]。例えば、 Fe_2O_3 は溶解度が低く非常に大きな過飽和度を得られる金属種であるため核生成主体となり、合成される粒子の変動係数は 0.25 程度となる。一方で、 NiO は溶解度が高く結晶成長が併発しやすい金属種であるため、混合が十分であっても、合成粒子は 0.4–0.5 程度の比較的大きい変動係数を有する。

1.5 ナノ粒子の合成法と超臨界水熱合成法

1.3 節と 1.4 節で各粒子合成法と高温高圧水を利用した粒子合成法の特徴について述べた。ここでは、ナノ粒子合成法としての超臨界水熱合成法の位置づけを整理する。ナノ粒子合成法としての望ましい姿は、「ナノ粒子の合成が容易であること」は勿論であるが、結晶性のよい粒子の合成が可能であることもよく求められる。ナノ粒子は界面自由エネルギーが大きく、高温焼成で容易に凝結することから、焼成を用いた結晶化ではサイズ・形態の制御性が著しく低下し得る。従って、金属酸化物ナノ粒子の形成過程で結晶化が進行し、「焼成を用いることなく高結晶性粒子が得られること」が望ましいと考えられている。また、有機物を使用した粒子合成では、処理流体からの粒子分離にエタノールなどの分離溶剤を用いる必要があり、その再利用には蒸留等を通じて多くのエネルギーが消費される。従って、低コスト・低環境負荷の粒子合成という観点で、「有機溶媒・界面活性剤の使用量低減」も求められている。一方で、金属酸化物ナノ粒子の応用は多岐に渡るが、用途に応じた粒子の高機能化には「サイズ・分布・形態の高い制御性」も必要である。

これら四つの軸について、超臨界水熱合成法とその他の微粒子合成法の一般的な特徴と位置づけについて述べる。ただし、各手法で得られる粒子のサイズオーダーや各手法を用いたときのサイズ・分布・形態制御性は、金属種、界面活性剤の有無、反応器のデザインなどに応じて多様に変化するため、大枠として位置づけを整理する。なお、今回の比較では、ゼオライト、メソポーラスシリカ、逆ミセルといったテンプレートを用いた合成手法(不均一反応場を利用した手法)は対象とせず、均一反応場を利用した手法を対象とする。また、析出の駆動力として、電場、磁場、超音波などの特殊な外力を用いている手法も比較が困難であるため除く。なお、これらのテンプレート法及び特殊な外力を用いた手法は、条件に応じて非常に精度のよい合成が出来る一方で合成量が少ないという特徴を有する。従って、次に述べる均一熱反応場を利用した合成法とは合成量の多寡引いては合成コストという点で差別化されると考えられる。

Figure 1-12 (a)に主要な粒子合成法の反応条件を示す。超臨界水熱合成法の際立った特徴として、液相法の中で反応時間が極めて短く、有機溶媒も使用しないという点が挙げられる。また、温度条件としては、気相法に比べれば比較的低温であるが、液相法の中では非常に高い温度域である。これは超臨界水熱合成法が粒子のその場結晶化を進行させる上で優位であることを示している。Figure 1-12 (b)に各合成法より得られる粒子のサイズオーダーと各手法で要する有機物の使用量を示す。固相法・共沈法ではナノ粒子の

合成及びそのサイズ・分布制御が困難であり、水熱合成法や化学析出法は一般にサブミクロン粒子からマイクロ粒子を対象とした合成手法である。従って、ナノ粒子の合成法としては、気相法、ゾルゲル法、超臨界水熱合成法、ホットソープ法などが挙げられる。この内、超臨界水熱合成法以外の液相法(ゾルゲル法・ホットソープ法など)は有機溶媒・界面活性剤を使用する、あるいはナノ粒子合成に界面活性剤を度々使用する手法群である。従って、液相法としての超臨界水熱合成法の顕著な優位性は界面活性剤による粒子成長抑制を用いずに、数 nm から数十 nm の粒子を合成できる点にあると考えられる。Figure1-12 (c)に各合成法のサイズ・分布・形態制御性と有機物の使用量を示す。気相法では凝集による二次粒子生成問題があり、液相法に比べサイズ・分布の制御性は一般的に劣るとされている。また、ホットソープ法は非常に精度よくサイズ・分布・形態を制御することが可能な手法であるが、その反面、高コスト・高環境リスクな長鎖の有機溶媒・界面活性剤を多種多量に使用するという側面を有する。ゾルゲル法は工程や制御パラメーターが多く、各工程・各パラメーターの最適化によって高い制御性を発揮することが可能な手法である。また、ゾルゲル法と超臨界水熱合成法の共通した特徴として、界面活性剤の使用量に応じたサイズ・分布・形態の制御性向上が挙げられる。

以上のように、超臨界水熱合成法は有機溶媒・界面活性剤を使用することなく、結晶性のよいナノ粒子の合成が可能という優位性を有する。また、高い制御性を有するゾルゲル法やホットソープ法を概観したとき、有機物の使用量に応じてサイズ・分布・形態の制御性が向上するという傾向があり、この傾向は超臨界水熱合成法にも概ね適用される。一方で、超臨界水熱合成法の優位性を生かすという観点において、あるいは低コスト・低環境負荷の合成という観点において、有機溶媒・界面活性剤の使用量を低減することも求められる。従って、界面活性剤を使用しないサイズ・分布・形態の制御性向上が、ナノ粒子合成法としての超臨界水熱合成法が目指すべき一つの方向だと考えられる。

1.6 本研究の目的

1.5 節より、界面活性剤を使用しないサイズ・分布・形態の制御性向上が超臨界水熱合成法の一つの目標であると考えられた。そして、超臨界水熱合成法ではサイズ・分布の制御を目指した種々の取り組みが為されてきた。特に、混合部設計の最適化、pH 調整による溶解度操作、温度圧力操作といった高過飽和度の達成を目的とした研究、あるいは有機修飾剤の利用による結晶成長抑制を目的とした研究が積極的に行われてきた。

これらは何れも核生成優位の反応場を利用したサイズ・分布制御の研究であり、如何に小さく、如何に分布の狭い粒子を合成するかに主眼を置いたものであった。一方で、核生成優位の超臨界水熱反応場では、多くの金属種において1 s以内に核生成・結晶成長が終了すること[66,77]、対象となる金属種の溶解度によって核生成・結晶成長終了時点での粒子サイズが概ね決まること[66]、核生成・結晶成長終了後の溶解再析出が生じにくいこと[41]なども報告されている。これらの報告は超臨界水熱合成法によるサイズ制御の困難性を暗に示している。また、超臨界水熱合成法で得られるナノ粒子の分布は、金属種にも依存するが、最適化条件においても、変動係数基準にして0.25–0.40が概ね下限であることが示唆されている[53,59,64,66,71,77,78,88]。これらの既存研究に対して、本研究で着目した「核生成優位と結晶成長優位の反応場の共利用」は界面活性剤を使用しないサイズ・分布の制御性向上を実現させる可能性がある。そこで、第三章ではサイズ・分布の高度制御を目的として、前述の機構を組み込んだ新規高温高压二段フロー法の開発に取り組んだ。特に、亜臨界水から超臨界水にかけての過飽和度の操作性に着目し、前段と後段で核生成と結晶成長を独立に制御できる可能性を模索した。

また、超臨界水熱合成法を用いた形態制御という側面では、これまで種々の異方性を有する粒子が合成され、また幾つかの系ではその異方性の制御にも成功してきた。ただし、平衡形での制御が中心であり、ナノ粒子を合成しつつその形態を制御することを考えると、成長形での制御も求められる形の一つである。加えて、形態の積極的な制御という観点では、界面活性剤が利用される場合が多く、界面活性剤フリーで形態制御性を向上させることがより望ましいと考えられる。そこで第四章では、非有機系添加剤を利用した成長形での粒子形態制御を目的として、各種添加効果の検討を行った。同時に、速度論解析と平衡論的な検討を組み合わせることで、成長形での形態制御因子の解明にも取り組んだ。

1.7 本論文の構成

Figure1-13に本論文の構成を示す。第二章では本研究で用いた合成、分析、計算の手法及び条件について記述した。第三章では二段フロー法を用いた金属酸化物の合成検討及びサイズ・分布の制御性について記述した。第四章では形態の制御に向けた各種添加効果の影響とその背景にある制御因子について検討した結果を述べる。第五章では第三章と第四章の内容を総括すると共に、二段フロー法及び各種添加剤を用いたより高度なサイズ・形態の制御可能性について展望を述べる。

Table1-1 推算で想定した化学平衡

(1) $\text{ZnO(s)} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$K_1 = \frac{[\text{Zn}^{2+}]\gamma_{z=2}}{[\text{H}^+]^2\gamma_{z=1}^2}$
(2) $\text{ZnO(s)} + \text{H}^+ = \text{ZnOH}^+$	$K_2 = \frac{[\text{ZnOH}^+]}{[\text{H}^+]}$
(3) $\text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn(OH)}_2(\text{aq})$	$K_3 = [\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})]$
(4) $\text{ZnO(s)} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn(OH)}_3^- + \text{H}^+$	$K_4 = [\text{Zn(OH)}_3^-][\text{H}^+]\gamma_{z=1}^2$
(5) $\text{ZnO(s)} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$K_5 = [\text{Zn(OH)}_4^{2-}][\text{H}^+]^2\gamma_{z=2}\gamma_{z=1}^2$
(10) $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]\gamma_{z=1}^2$

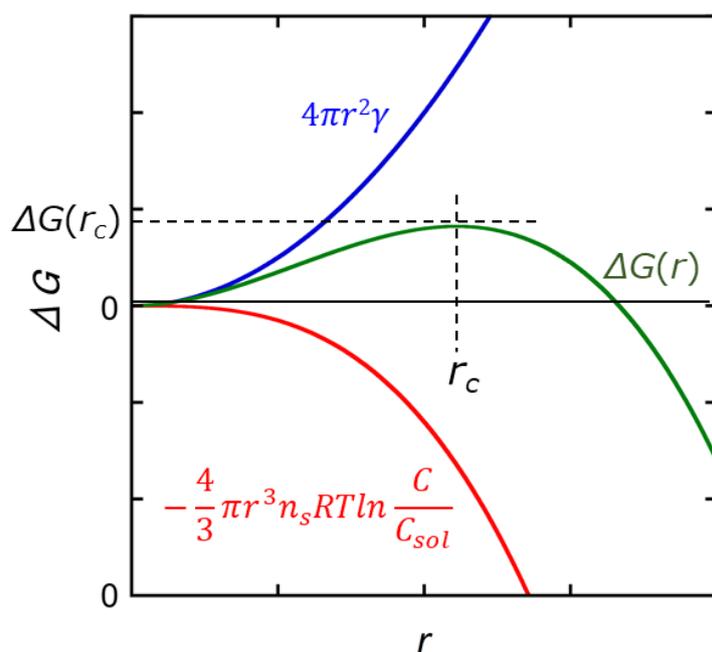


Figure1-1 半径 r に対する核生成自由エネルギーの変化

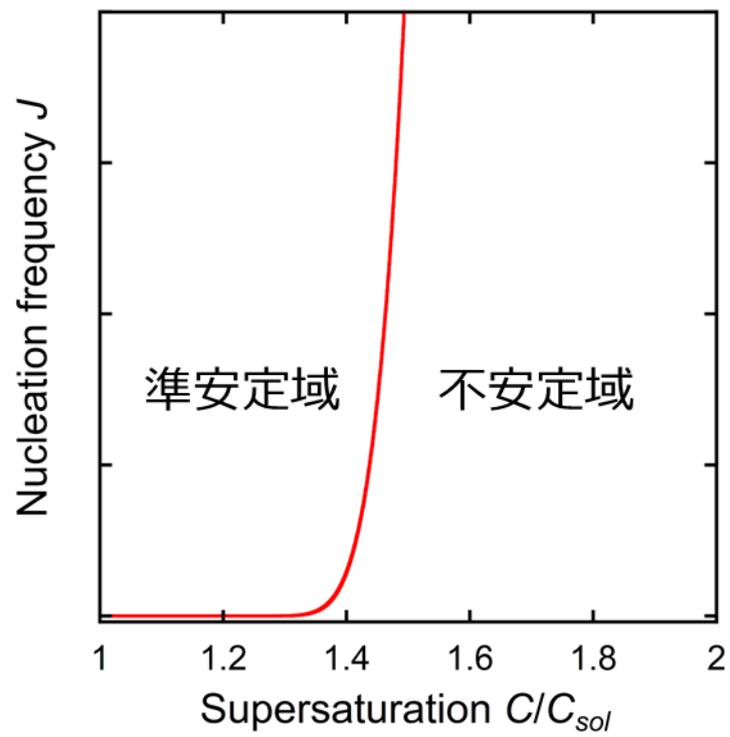


Figure1-2 過飽和度と核生成頻度の関係

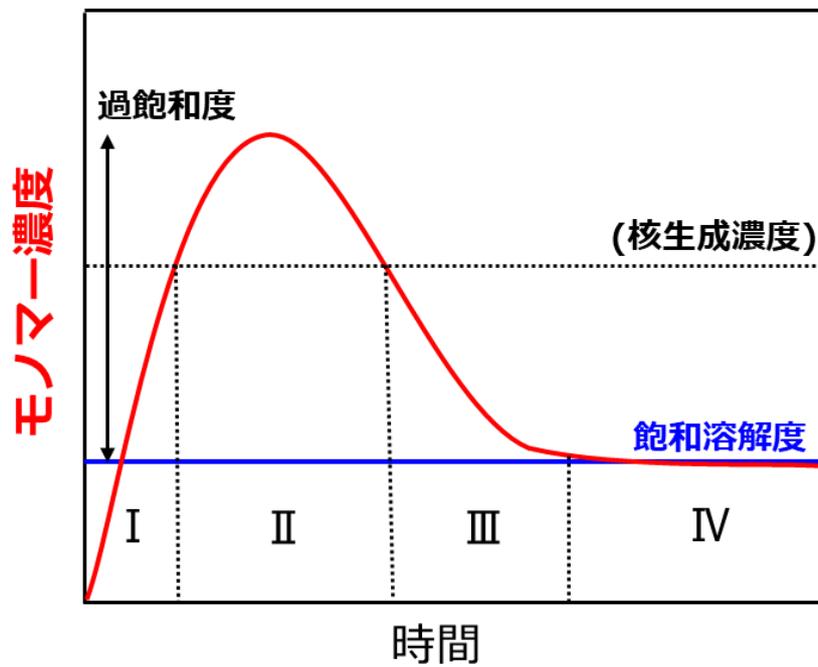


Figure1-3 Lamer diagram

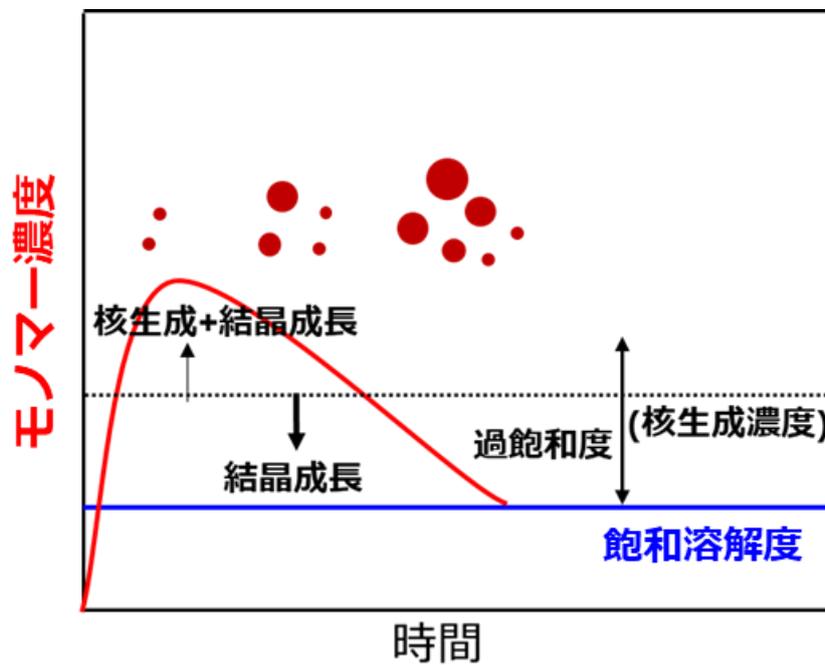


Figure1-4 核生成・結晶成長と粒径分布の関係

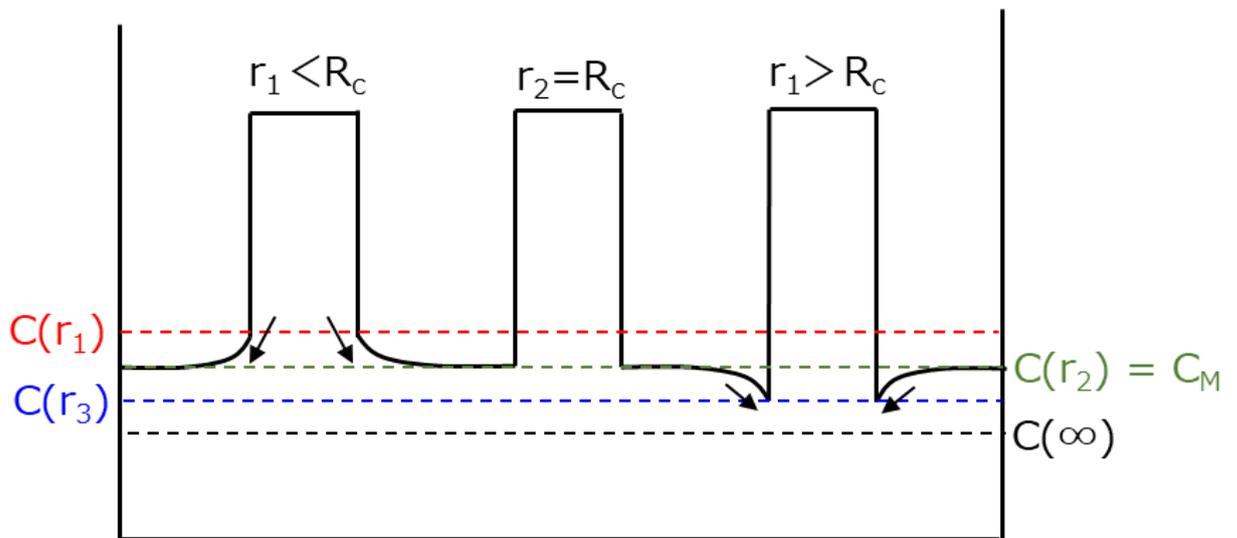


Figure1-5 オストワルド成長と平衡溶質濃度

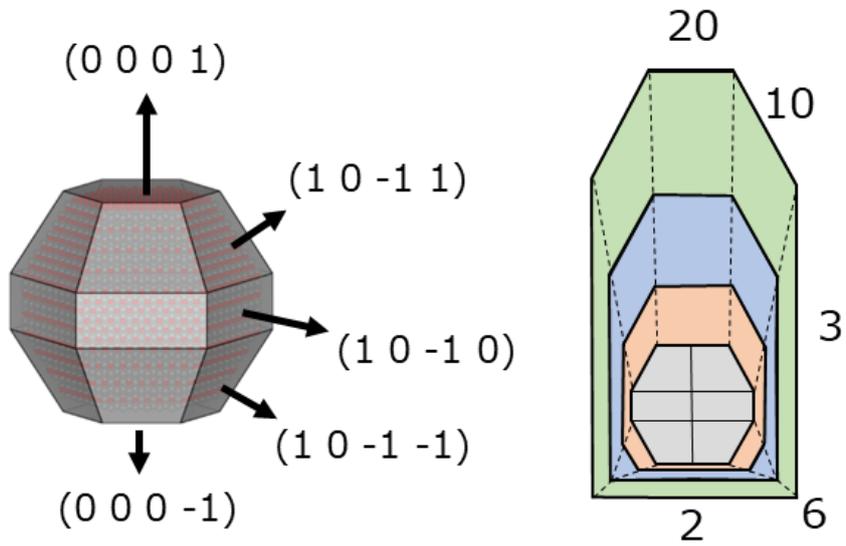


Figure1-6 成長形における粒子形態変化

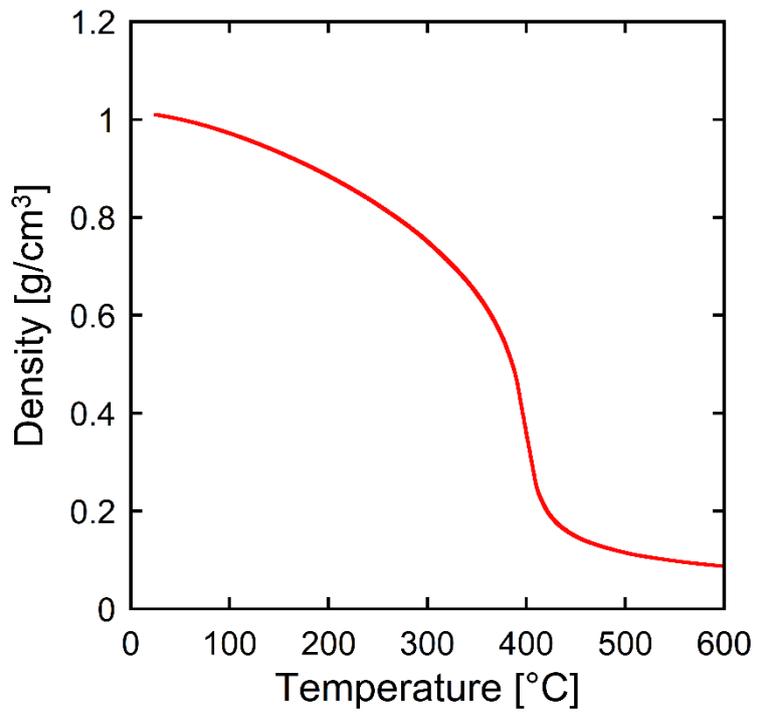


Figure1-7 圧力 30 MPa における水密度の温度依存性[35]

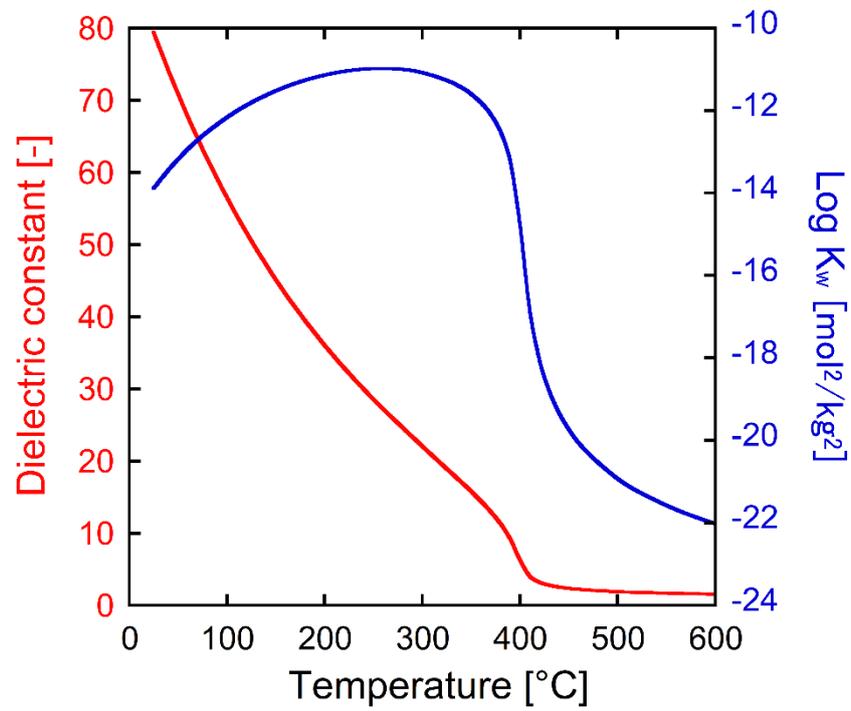


Figure1-8 圧力 30 MPa における比誘電率、イオン積の温度依存性[36,37]

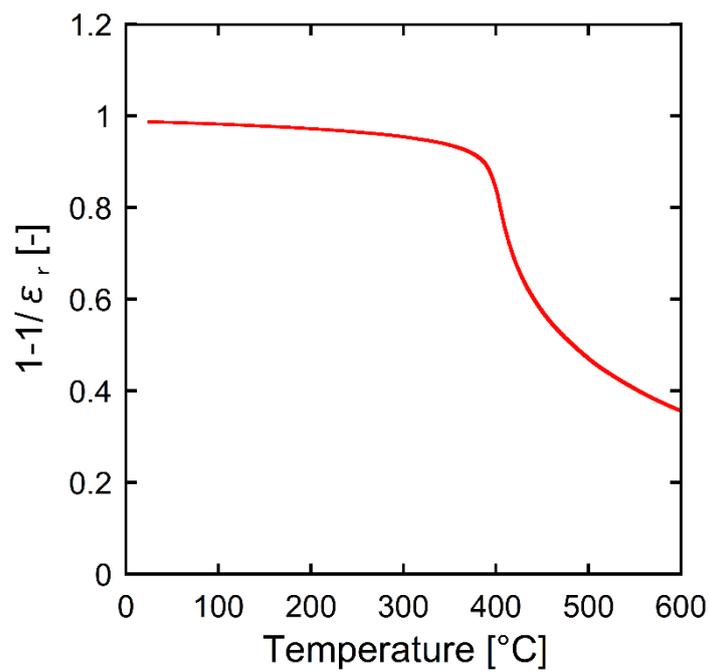


Figure1-9 圧力 30 MPa における(1-1/ε_r)の温度依存性

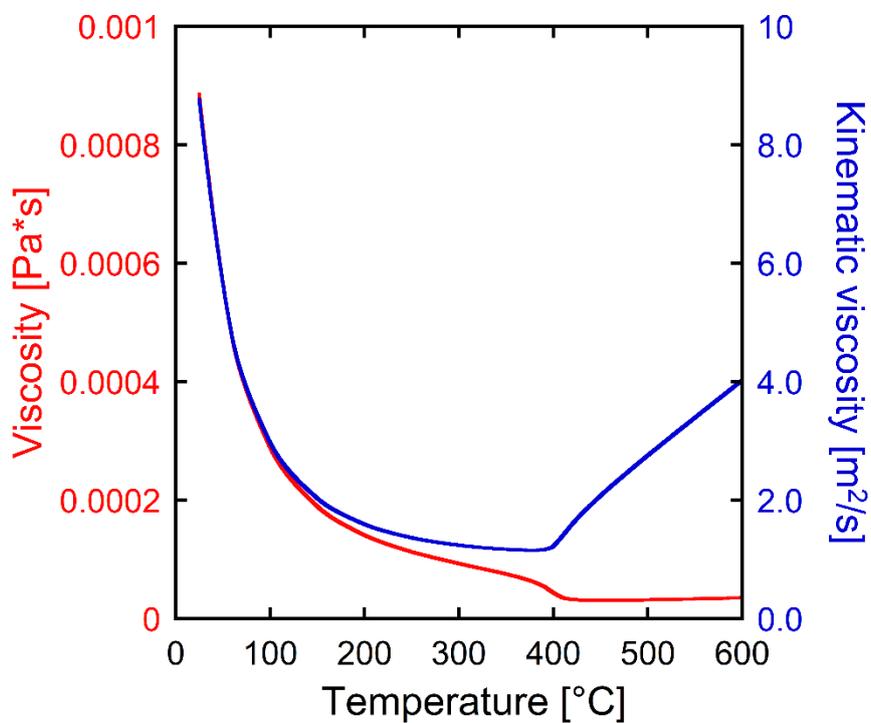


Figure1-10 圧力 30 MPa における粘度と動粘度の温度依存性

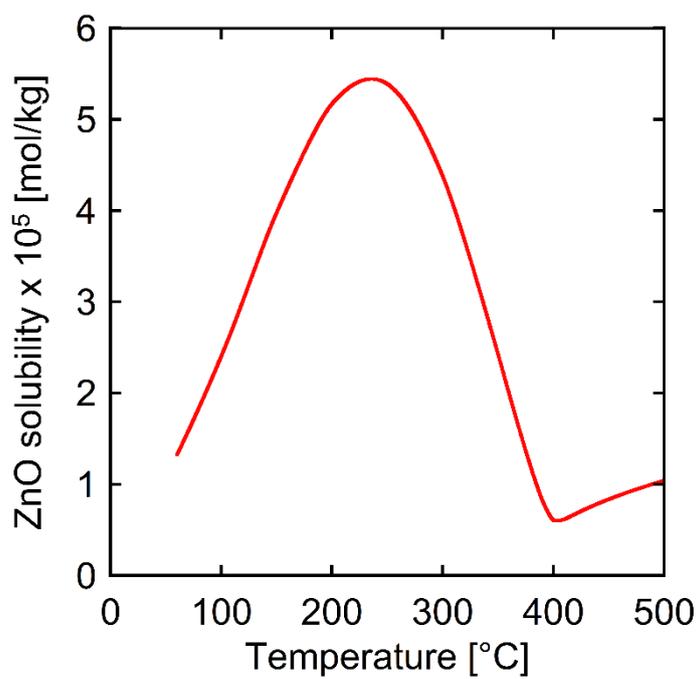


Figure1-11 圧力 30 MPa における ZnO 溶解度の温度依存性

(a)

Synthesis method	Conditions				
	Temperature	Times	Organic solvent	Organic surfactant	Calcination
Solid	> 800°C	hr-days	unnecessary	No use	Use
Gas	800-1400°C	ms-s	unnecessary	No use	No use
Precipitation	> 600°C	hr-days	unnecessary	No use	Use
Chemical deposition	25-100°C	min-hr	unnecessary	Depend on case	Depend on case
Sol-gel	100-250°C	hr-days	Depend on case	Depend on case	Depend on case
Hydrothermal	100-350°C	hr-days	unnecessary	Depend on case	Depend on case
Solvothermal	100-300°C	hr-days	necessary	Depend on case	Depend on case
Hot soap	200-350°C	min-hr	necessary	Use	No use
Supercritical hydrothermal	400°C	ms-s	unnecessary	Depend on case	No use

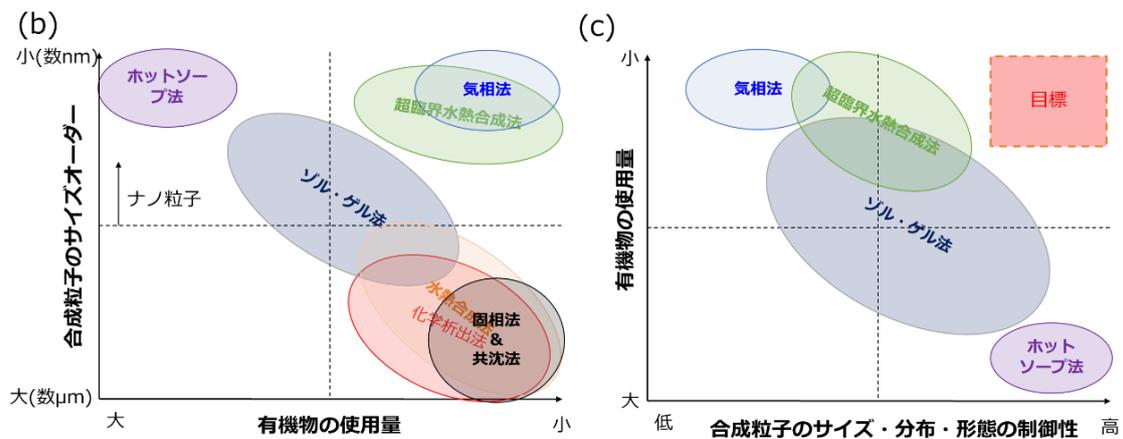


Figure1-12 超臨界水熱合成法とその他の微粒子合成法の一般的な特徴と位置づけ

(a) 合成条件の比較、(b) 合成粒子のサイズオーダー × 有機物使用量

(c) 合成粒子のサイズ・分布・形態の制御性 × 有機物使用量

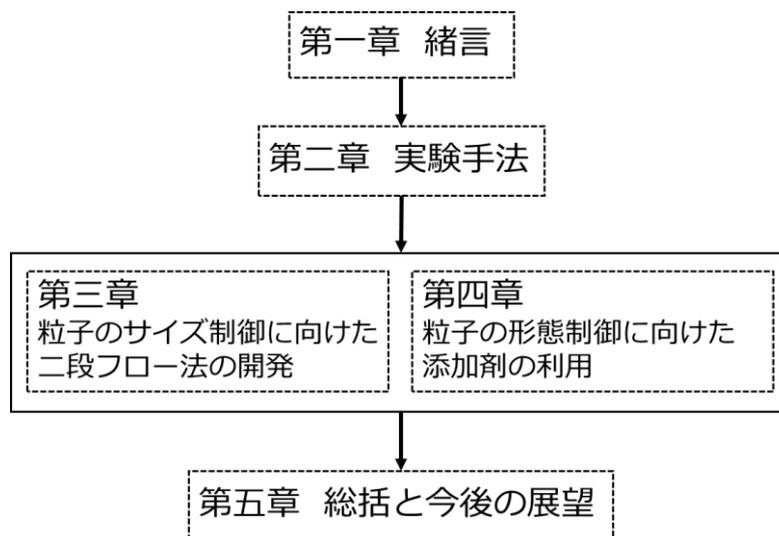


Figure1-13 本論文の構成

2. 実験手法

2.1 試薬

実験において、以下の試薬を用いた。

・水

蒸留水 アクエリアス (RFD240HA, ADVANTEC 製)により精製

・水熱合成原料

Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 富士フィルム和光純薬製

Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 富士フィルム和光純薬製

KOH (顆粒状) 富士フィルム和光純薬製

アンモニア水 (28% w/w) 富士フィルム和光純薬製

・洗浄及び後処理用

HNO₃ 富士フィルム和光純薬製

NaNO₃ 富士フィルム和光純薬製

・分析用

ICP 標準液

ICP multi-element standard solution IV (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn をそれぞれ 1000 mg/L 含有) メルク製

2.2 連続水熱合成装置

Figure2-1に示す連続水熱装置を用いて超臨界水熱合成を行った。HPLCポンプ(JASCO製, PU-2086 と PU-980)を用いて、硝酸亜鉛水溶液(10 g/min)と塩基水溶液(10 g/min)をそれぞれ供給し、T字型ユニオン内(内径: 1.3 mm)で混合した。また、高圧定量ポンプ(日本精密製, NP-KX-500)を用いて、蒸留水をそれぞれ 40 g/min 供給したのち、環状電気炉を用いて昇温した。原料溶液と昇温水を旋回流混合器(杉山商事製, 内径: 0.8 mm)内で合流させることで反応を行い、旋回流混合器には 1/16 インチのチューブ(内径: 1.0 mm)を接続した。反応温度は反応器後部の内部温度とみなし、400°Cとなるよう予熱温度を調整した。冷却システムには蒸留水の供給(30 g/min)及び二重冷却管を用い、冷却を通じて反応を終了させた。なお、二重管冷却器の設計としては外筒に外径 1/2 インチ、内筒に外径 1/4 インチのチューブを用いた。また、背圧弁(Go 社製、BP66-112865)を用いて反応圧力を制御し、背圧弁手前の圧力計の計測値が 30 MPa となるようにした。配管には全て SUS316 製を用いた。

予熱水と原料溶液の混合には旋回流混合器(Figure2-2 参照)を用いたが、同混合器は主流路(内径: 0.8 mm)を通じて送られる原料溶液を二つの副流路(内径: 0.5 mm)を通じて供給される予熱水と急速混合させる装置である。副流路は主流路に対して、60° の角度を以て接続されており、接続部は主流路に対して中心から少しズレた場所に配置されている。これにより、混合器内で旋回流が生じるため、壁面における不均一核生成が抑止され、混合部の閉塞リスクを抑えることが出来る。また、同内径を有する従来の T 字型混合器に比べて良質な混合が得られ、迅速な原料溶液の昇温・均一化を可能とすることから、より分布が狭くかつ小さいナノ粒子を合成しやすい[56]。なお、主流路でのレイノルズ数(Re)は 400°C条件で 60600 であり、Kawasaki et al. [53]が報告している T 字型ユニオン内での反応律速条件($Re > 50000$)は満たしている。また、旋回流混合器に接続した流路(内径: 1 mm)内での Re 数は 48500 であり、Sue et al. [54]の報告する接続流路内での反応律速条件($Re > 40000$)も満たしている。

反応後の粒子懸濁液はニトロセルロースフィルタ(Millipore 社製、孔径: 25 nm、VSWP14250)を用いて加圧ろ過(約 0.2 MPa)したのち、2 L の蒸留水で洗浄した。その後、生成物を真空乾燥機内(ヤマト社製、ADP-31)で約 24 h 乾燥させることで固体を回収した。

2.3 二段連続水熱合成装置

Figure2-3 に本研究で制作した新規二段連続水熱合成装置の模式図を示す。Figure2-3 (b)、(c)、(d)、(e)、(f)に示す反応部と反応部出口に位置した二重冷却器を除き、装置の基本設計は前節で述べた連続水熱合成装置と同様である。本装置はいくつかの反応システムを用いているが、何れにおいても、ポンプ流量と反応管の内径を一定とし、反応管の長さを変化させることで滞留時間を制御した。また、何れの反応条件でも、反応部全体において、レイノルズ数が 4000 を超えるように設計することで、乱流混合引いては反応場の均一性を担保した。以下、各反応システムにおける設計概略について述べたのち、特筆すべき設計の詳細について言及する。

・単段フローシステム

従来型の単段フローシステムでは、1/16 インチチューブ(内径：1.0 mm)を反応器として用いた。反応温度は反応器後部の内部温度をモニタリングすることで測定し、400°C となるように予熱温度を調整した。なお、同設計は二段フローシステムにおける 1 段目の設計と同様である。

・二段フローシステム(温度制御無し)

二段フローシステム(温度制御無し)では、HPLC ポンプを用いて、蒸留水、金属前駆体水溶液、塩基水溶液を総流量 5 g/min となるように供給した。供給前駆体水溶液は 1/16 インチ T 字ユニオン(内径：1.3 mm)を用いて、1 段目を經由した反応溶液と混合した。混合部出口側には外径 1/16 インチの管(内径：1.0 mm, 長さ：30 mm)を接続し、その後反応管(外径：1/4 インチ, 内径：4.35 mm)へと接続した。熱電対を反応管入口と出口の内部に挿入し、内部温度をモニタリングした。このとき、入口と出口の温度差は 5°C 以内に収まっていることを確認し、その平均温度を反応温度とした。

・二段フローシステム(温度制御付き)

二段フローシステム(温度制御付き)では、1 段目の後に二重冷却管を設置することで前段と後段の反応温度を別個に制御した。この二重冷却管の詳細な設計については後述する。1/16 インチ T 字ユニオン(内径：1.3 mm)あるいは 1/8 インチ T 字ユニオン(内径：2.3 mm)を用いて、供給溶液と 1 段目を經由した溶液を混合した。1/16 インチ T 字ユニオンを混合部に用いた場合は、出口側に外径 1/16 インチの管(内径：1.0 mm, 長さ：30

mm)を接続し、その後反応管(外径：1/4 インチ、内径：4.35 mm)へと接続した。また、1/8 インチ T 字ユニオンを用いた場合は、出口側に外径 1/8 インチの管(内径：2.3 mm, 長さ：30 mm)を接続し、その後同様の反応管へと接続した。何れの条件でも入口と出口の温度差は5°C以内に収まっていることを確認し、その平均温度を反応温度とした。

・二重管冷却部の設計(温度制御設計)

二段フローシステム(温度制御付き)においては、1 段目と 2 段目の温度を別個に制御するために、Figure2-4 に示す三つの二重管冷却器を用いた。一つ目(Figure2-4 (a))は外筒に 1/2 インチ用クロスユニオン、内筒に 1/8 インチチューブ(内径：2.17 mm)を用いており、同冷却器を用いて 2 段目の反応温度を 275°Cに制御した。二つ目(Figure2-4 (b))は外筒に 3/8 インチ用クロスユニオン、内筒に 1/8 インチチューブ(内径：2.17 mm)を用いており、同冷却器を用いて 2 段目の反応温度を 300°Cに制御した。三つ目(Figure2-4 (c))は T 字ユニオンを二つ接続した二重管冷却器であり、外筒に 3/8 インチチューブ(内径：7.525 mm)、内筒に 1/8 インチチューブ(内径：2.17 mm)を用いている。同冷却器を用いて、2 段目の反応温度を 198°Cに制御した。なお、同種の冷却器を用いた場合でも、各実験に応じて 2 段目の温度は若干ズレが生じるが、予熱温度を微調整することで、2 段目の温度を調整した。予熱温度を微調整した場合、1 段目の温度も若干変化するが、何れの実験条件でも $400 \pm 5^\circ\text{C}$ 以内に収まっていることは確認している。また、二重冷却管の冷却水流量は最大とし、そのときの流量は約 10600 mL/min である。

二重管冷却器の設計に際して、二重円筒モデルを用いた熱伝導計算も行ったが、熱伝導計算より導かれる温度と実測した温度には乖離が生じた。この乖離は、冷却長が非常に短く、非理想的な部分が大きかったためだと考えられる。例えば非理想性の一つとして、二重管冷却部の両端では供給冷却水の流れが淀むため、中心部との温度分布が生じることなどが考えられる。従って、本研究では熱伝導計算の結果はあくまで目安として用いることに留め、最終的には試作と昇温試験を繰り返すことで、前述の二重管冷却器の設計を確定させた。

迅速な冷却を達成するために、内筒に 1/16 インチチューブ(内径：1.0 mm)、外筒に 1/4 インチ用クロス管あるいは 1/4 インチチューブ(内径：3.05 mm)を用いた二重管冷却器も試作した。蒸留水のみを供給した場合は、問題なく 1 段目と 2 段目の温度を別個に制御することに成功した。しかし、原料(硝酸セリウムあるいは硝酸亜鉛)を供給した予備実験では、供給後 1~2 分後に二重管冷却器出口の温度(T2, Figure2-3 参照)が運転時間と共に 10~40°C増大する現象が観測され、安定的な実験が困難であった。1 段目で生成さ

れた粒子が二重冷却管の内筒である 1/16 インチチューブの内壁に付着することで、熱伝導効率の低下あるいは冷却時間の減少を引き起こしたと考えられる。この結果を踏まえ、前述の 1/8 インチチューブを内筒に用いた二重管冷却器を採用した。なお、1/8 インチチューブを用いた二重管冷却器では、原料供給に伴う温度(T2)の上昇は観測されず、安定的な温度制御が可能であった。

本装置では、反応部に位置している二重管冷却器と反応部出口に位置した二重管冷却器の冷却条件を可能な限り揃えるため、反応部出口に位置した二重管冷却器の設計として、外筒に外径 1/2 インチチューブ(内径：9.4 mm)、内筒に外径 1/8 インチのチューブ(内径：2.17 mm)を用いた。

粒子懸濁液からの粒子回収は基本的に 2.2 節に記載した手順に従った。ただし、CeO₂ 粒子の回収に際しては前処理を行った。CeO₂ 粒子懸濁液のろ過には孔径 25 nm を有するニトロセルロースフィルタを使用した。合成した粒子は 25 nm より小さく、また分散性に優れていたため(ほぼ透明)、ニトロセルロースフィルタの孔内に合成粒子が侵入し、回収が困難であった。そのため、凝集剤として粒子懸濁液に NaNO₃ を添加した。その際、粒子懸濁液中の NaNO₃ 濃度が約 0.1 mol/kg となるように溶液を調整した。ZnO については、フィルタ孔内への合成粒子の侵入が確認されなかったため、NaNO₃ の添加は行っていない。また、CeO₂ ナノ粒子及び ZnO ナノ粒子の双方において、ろ液中にナノ粒子が混入していないことは TEM から確認している。

2.4 分析手法

2.4.1 X 線回折法

X 線回折装置(X-ray diffraction, XRD) (Rigaku 製, SmartLab)を用いて、合成粒子の結晶構造解析を行った。X 線源には CuK α 線($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)を用いて、ブラッグブレンターノ式の回折系によって測定を行った。測定条件は走査速度: 4 degree/min、スリット: 2/3、走査範囲: 10–90 degree、ステップ幅 : 0.02 degree、ゴニオメーターの半径 : 300 mm である。得られた XRD パターンから、結晶構造の同定及び結晶子サイズの算出を行った。結晶子サイズの算出には以下に示すシェラーの式を用いた。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

式(2-1)

ここで、 D は結晶子サイズ、 K は形状因子と呼ばれる定数、 λ は X 線の波長、 β は装置による回折線の広がりを補正したあとのピークの半値全幅、 θ は回折角である。形状因子 K の値としては 0.84882 を用いたが、このときに定義される結晶子サイズは球状結晶粒の体積加重平均直径である。また、 β は結晶粒が有限であることによる半値全幅のひろがりを意味し、実測の半値全幅 β_{obs} と装置による半値全幅の広がり b を含んだものである。従って、以下の式を用いて補正した。

$$\beta = \beta_{obs} - b$$

式(2-2)

本研究では、結晶子サイズが十分に大きいシリコン標準試料を用いて装置による半値全幅のひろがり b を算出した。Figure2-5 にシリコン標準試料における半値全幅の回折角依存性を示す。同図における半値全幅が装置による半値全幅の広がり b に相当する。

2.4.2 透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM) (日本電子社製、JEOL-2100) を用いて、ナノ粒子の解析を行った。加速電圧は 200 V, 真空度は 4.0×10^{-5} Pa から 1.0×10^{-4} Pa の範囲で測定を行った。

測定サンプルは、合成粒子をエタノールに超音波分散させた後に、銅製のマイクログリッド(日本電子社製)に滴下し、乾燥させることで作成した。その際、滴下する分散液が少し白濁する程度を目安とした。明視野像(以後 TEM 像と呼称する)を取得する場合の露光時間は粒子のサイズ・TEM の状態に応じて 0.5–2 s とした。TEM 像のコントラストの差異を目視で観察し、粒子境界を判定することで粒子サイズを算出したが、その際には画像解析ソフト imageJ も用いた。また平均粒子サイズの算出において、3.2 項、3.3 項及び 4.2 項の合成検討では粒子を約 200 カウントし、4.3 項の合成検討では粒子を約 100 カウントした。なお、粒子サイズの分布を表す変動係数(coefficient of variance: C.V.) は以下で定義される。

$$\text{Coefficient of variance} = \frac{\text{Standard deviation of size}}{\text{Average size}}$$

式(2-3)

TEM 電子線回折像は、制限視野回折法によって取得した。具体的にはグリット上で孤立した粒子を対象に、制限視野絞りを調整することで照射される電子線を対象粒子に制限した。その後、ゴニオメーターをフットパネルで操作することで、電子線の照射角度と対象粒子の結晶方位を一致させた。TEM 電子線回折像の取得における露光時間は 5.4 s、DIFF 長は 100 cm、カメラ長は 976.57 mm として、イメージングプレートに記録した。TEM 電子回折像から各結晶方位の面間隔を算出する際には以下の式を用いた。

$$R \times d = \lambda \times L$$

式(2-4)

ここで、 d が面間隔、 R が回折写真の実寸大での距離、 L がカメラ長、 λ が入射電子の波長であり、波長は加速電圧から 0.025079 Å と算出される。TEM 電子線回折像は画像編集ソフト gimp2.10 を用いて編集したものも含むが、編集内容は画像反転のみに留めた。また、結晶方位解析には結晶方位シミュレーションソフト ReciPro も併用した。

TEM 高分解能像は二通りの方法で取得した。一つ目は結晶方位を制限視野回折法によって一致させたのち、回折像から明視野像に切り替え、高分解能像を撮影した。棒状 ZnO ナノ粒子の高分解能像は全てこの方法で撮影した。一方で、球状 ZnO ナノ粒子あるいは CeO₂ ナノ粒子の場合は制限視野回折による結晶方位調整は経ずに、直接高分解能像を撮影した。

2.4.3 誘導結合プラズマ発光分光法

誘導結合プラズマ発光分光装置 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)(HORIBA 製, JY138KH-ULTRACE)を用いて、回収ろ液に残存した Zn の濃度を測定した。また、別の ICP-AES(Shimadzu 製, ICPS-7500)を用いて、回収ろ液に残存した Ce 濃度を測定した。先ほど述べたように CeO₂ 合成においては、凝集剤として NaNO₃ を添加したが、ICP-AES 測定において Na イオンが干渉し、Ce 濃度の定量分析が困難であった。そこで、幾つかの CeO₂ 合成実験は、NaNO₃ を含む粒子回収用と NaNO₃ を含まないろ液回収用の計二回を行い、ろ液回収用の実験で得られたろ液中の Ce 濃度を測定した。ICP-AES 測定では、検量線の直線性が担保されるのは概ね 25 ppm 以下であるため、回収サンプルの希釈を交えながら測定した。なお、Zn 及び Ce 転化率の算出には以下の式を用いた。

$$X = \left(1 - \frac{F_{effluent} C_{effluent}}{F_{feed} C_{feed}} \right) \times 100$$

式(2-5)

ここで、 X は Zn 及び Ce の転化率であり、 F は質量流量、 C は ICP-AES で測定したろ液中の残存 Zn 及び Ce 濃度である。なお、式(2-5)は誘導結合プラズマ質量分析法(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP-MS)(島津製作所製, ICPM-8500)を用いた転化率算出にも用いた。

2.4.4 誘導結合プラズマ質量分析法

ICP-MS を用いて、回収ろ液に残存した Zn 濃度を測定した。ICP-MS 測定では、検量線の直線性が担保されるのは概ね 0.15 ppm 以下であるため、回収サンプルの希釈を交えながら測定した。ただし、 NH_3 を含む Zn 水溶液は希釈に伴う NH_3 濃度の減少がアンミン亜鉛錯体からの固体析出を引き起こす可能性が想定されたため、 HNO_3 で pH を約 1 程度に調整したサンプルを ICP-MS で測定した。

2.4.5 熱重量示差熱分析

熱重量示差熱分析装置 (ThermoGravimeter-Differential Thermal Analyzer, TG-DTA)(Rigaku 製, Thermo Plus Evo II/HA)を用いて、合成粒子の熱重量変化を測定した。台座にはアルミナパン、測定重量は約 10 mg とし、Air 雰囲気下で測定した。ガス流量は Ar : 100 mL/min、Air : 50 mL/min である。CeO₂ の熱重量分析においては、常温から 100°C までの昇温速度は 5 °C/min, 100°Cでの保持時間は 15 min, 100°Cから 600°Cまでの昇温速度は 10 °C/min、600°Cでの保持時間は 10 min である。同昇温プロファイルは物理吸着水による重量変化を減じて、表面水酸基量と結晶水の総和を議論するために設定した。また ZnO の熱重量分析においては、保持時間は設定せず、常温から 530°Cまで 10 °C/min で昇温した。ZnO は 100°C以下でも水酸化物から酸化物への相変化が生じる系であり、昇温設定による物理吸着水の除去は困難であるため、同昇温プロファイルとした。

2.5 平衡計算による溶存化学種の推定

本研究では超臨界水中における溶存 Zn 種の KOH 濃度依存性を明らかにすべく、平衡計算を行った Table2-1 に示す化学平衡式と質量保存則・電荷保存則の方程式を解くことで、各溶存 Zn 種の平衡濃度を算出した。平衡定数の推算には SAA モデル[44]を用い、推算に必要な熱力学データは、Shock et al.[89]、Wagman et al.[90]及び Benzeth et al.[91]の論文から引用した。イオンの活量係数の推算には extended-Debye-Huckel の式[45]を用いた。その際、慣例に従い、固相と水の活量は 1 とした。全ての計算には、Wagner et al.[35]の報告する水密度を用い、誘電率は Jonson and Norton の式[36]を用いて計算した。また、イオン積は Marshall et al.[37]の報告に基づき計算した。得られた非線形方程式は方程式解法ソフト EquatranG に内蔵されているニュートン法を用いて解いた。

Table2-1 推算で想定した化学平衡

(1) $\text{ZnO(s)} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$K_1 = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \gamma_{z=2}}{[\text{H}^+]^2 \gamma_{z=1}^2}$
(2) $\text{ZnO(s)} + \text{H}^+ = \text{ZnOH}^+$	$K_2 = \frac{[\text{ZnOH}^+]}{[\text{H}^+]}$
(3) $\text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn(OH)}_2(\text{aq})$	$K_3 = [\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})]$
(4) $\text{ZnO(s)} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn(OH)}_3^- + \text{H}^+$	$K_4 = [\text{Zn(OH)}_3^-][\text{H}^+] \gamma_{z=1}^2$
(5) $\text{ZnO(s)} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$K_5 = [\text{Zn(OH)}_4^{2-}][\text{H}^+]^2 \gamma_{z=2} \gamma_{z=1}^2$
(6) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NO}_3^- = \text{Zn(NO}_3)_2(\text{aq})$	$K_6 = \frac{[\text{Zn(NO}_3)_2(\text{aq})]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NO}_3^-]^2 \gamma_{z=2} \gamma_{z=1}^2}$
(7) $\text{HNO}_3(\text{aq}) = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	$K_7 = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-] \gamma_{z=1}^2}{[\text{HNO}_3(\text{aq})]}$
(8) $\text{KOH}(\text{aq}) = \text{K}^+ + \text{OH}^-$	$K_8 = \frac{[\text{K}^+][\text{OH}^-] \gamma_{z=1}^2}{[\text{KOH}(\text{aq})]}$
(9) $\text{KNO}_3(\text{aq}) = \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$	$K_9 = \frac{[\text{K}^+][\text{NO}_3^-] \gamma_{z=1}^2}{[\text{KNO}_3(\text{aq})]}$
(10) $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \gamma_{z=1}^2$

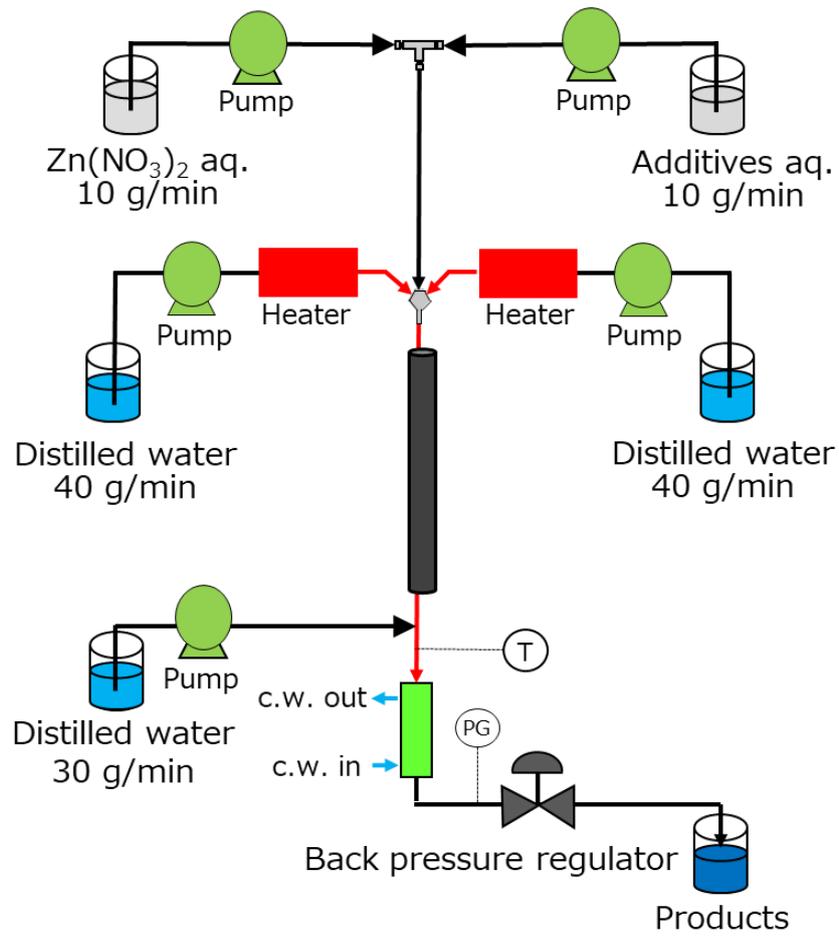


Figure2-1 連続水熱合成装置の模式図

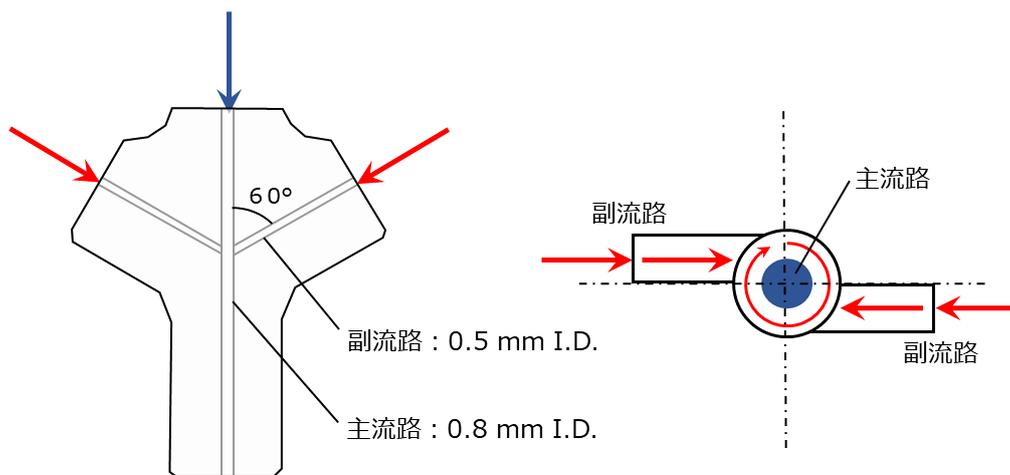


Figure2-2 旋回流混合器の模式図

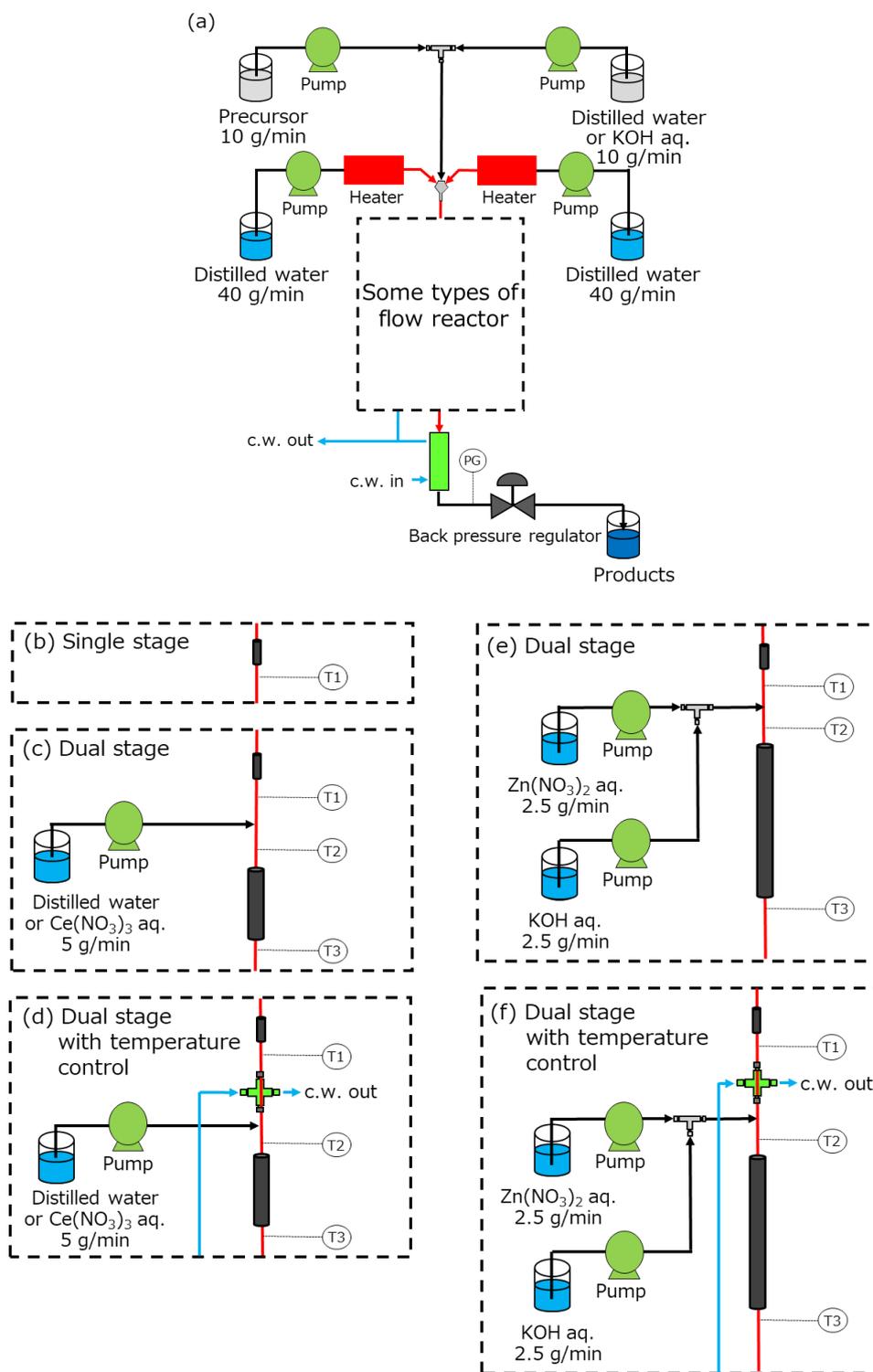


Figure2-3 二段連続水熱合成装置の模式図

- (a) 共通フロー、(b) 単段フローシステム、(c) CeO_2 合成用二段フローシステム、
 (d) CeO_2 合成用二段フローシステム(温度制御付き)、
 (e) ZnO 合成用二段フローシステム、(f) ZnO 合成用二段フローシステム(温度制御付き)

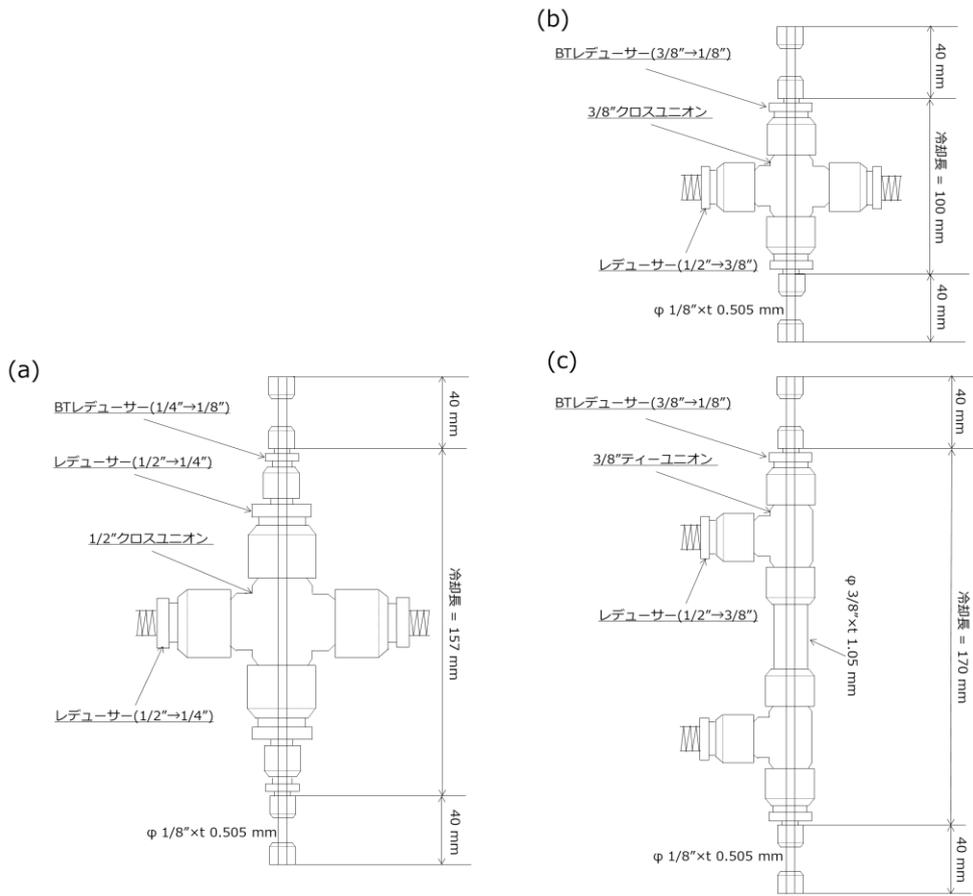


Figure2-4 二重冷却管設計図(二段フローシステムにおける温度制御用)
 (a) 1/2”クロス型冷却器、(b) 3/8”クロス型冷却器、(c) 3/8”ティー型冷却器

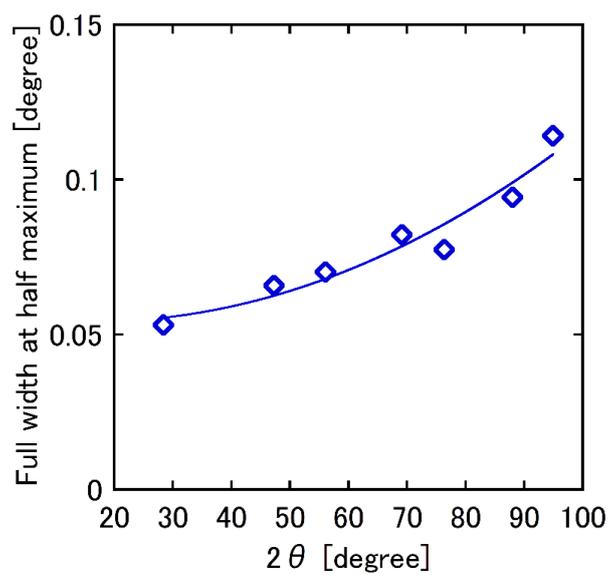


Figure2-5 シリコン標準試料における半値全幅の回折角依存性

3. 粒子のサイズ制御に向けた 二段フロー法の開発

3.1 緒言

本章では、粒子サイズ・分布の高度制御を目指し、新規二段フロー法の開発に取り組んだ。ナノ粒子のサイズ・分布を高度に制御できる手法としては、Lamer の報告に基づいたホットインジェクション法[27]やシード媒介成長法[29,30]が知られている。ホットインジェクション法は有機金属試薬を高温有機溶媒中(200–350°C)へ急速投入する手法であり、急速な核生成プロセスとその後の形成核の均等な結晶成長によってナノ粒子を合成しつつも、そのサイズ・分布を高度に制御することを可能としている。同手法は過飽和度の制御という観点で、急速な核生成と均等な結晶成長がサイズ・分布の高度制御に重要であることを示している。シード媒介成長法は予め合成したシード粒子を用いることで核生成プロセスと結晶成長プロセスを別個に行うことを目的とした手法であり、核生成期と結晶成長期の分離という観点で高い精度を有している。言い換えれば、シード粒子を用いることで、結晶成長のみ生じる過飽和領域(準安定域)で過飽和度を操作することが可能となり、均等な結晶成長機構に基づいて、サイズ・分布の制御に繋げることが出来る。

Lamer diagram あるいはホットインジェクション法・シード媒介成長法に基づく、ナノ粒子のサイズ・分布の高度制御に向けては、「急速な核生成と形成核の均等な結晶成長」が重要だと考えられる。また、これらを満たすためには「核生成期と結晶成長期の明確な分離」をしつつ、「急速な核生成」と「結晶成長期における核生成併発の回避」を同時に行うことが望ましい。また、反応場の均一性もサイズ・分布の制御に向けた重要な因子であり、「核生成期、結晶成長期双方において均一な反応場を提供すること」が重要だと考えられる。

以上の指針を元に、本章では新規高温高圧二段フロー法の開発に取り組んだ。従来からある連続水熱合成法と比較したときの、本手法の特徴は「前駆体の二段供給プロセス」と「超臨界水・亜臨界水の共利用」という点にある。前駆体の二段供給によって核生成を担う反応場(前段)と結晶成長を担う反応場(後段)を分割し、核生成と結晶成長を独立に制御することで、より高度なサイズ・分布の制御に繋がることが期待される。このとき、前段ではより小さく分布の狭いナノ粒子を得るために、「高い過飽和度で急激な核生成」に優位な反応場が望ましいが、後段は結晶成長を担うため、「低い過飽和度で核

生成の併発が抑制」される反応場が望ましい。このように、前段と後段で二つの相反する反応場を想定したときに、本研究では超臨界水から亜臨界水にかけての過飽和度の操作性に着目した。超臨界水は、酸化物の生成速度が極めて大きい一方でその溶解度が低いことから、過飽和度が高い核生成優位な反応場である。対して、亜臨界水は、酸化物の生成速度が小さい一方でその溶解度が高いことから、過飽和度が低い結晶成長優位な反応場である。従って、前段と後段にそれぞれ超臨界水と亜臨界水を使い分けることで、過飽和度の高度制御が可能となり得り、サイズ・分布のより精密な制御に繋がる可能性がある。特に、2段目に亜臨界水を用いることで、均等な結晶成長機構が実現する可能性がある。均等な結晶成長機構とは、反応場に存在する個々の粒子に均等な過飽和度が与えられることで、反応場から粒子への単位面積当たりの物質流速が全て等しくなる現象である。この現象下では、個々の粒子のサイズが等しく増大するため、分布の幅(標準偏差)を一定としたまま、平均サイズのみが大粒子側へシフトし、その結果、変動係数は減少する。しかしながら、均等な結晶成長機構が実現するためには、「低い過飽和反応場で結晶成長のみ生じること(核生成の併発が生じないこと)」、「過飽和度分布の無い均一反応場であること」、「反応場で粒子が凝集状態ではなく、分散状態であること」などが条件として挙げられる。この観点で、高温高压水は動粘度が低く、拡散係数も大きいことから、マクロ混合・ミクロ混合の双方に優位であり、均一反応場を担保しやすいと言える。加えて、フロー型反応器はバッチ型反応器に比べ、流体の混合に優れていることから、均一反応場を提供する上で好適な反応器デザインである。更に、亜臨界水は200–300°Cという高温反応場でありながらも高い水密度を有することから、粒子のブラウン運動抑制ひいては粒子の凝集を抑制する効果が期待される。

ここで、合成指針を得る上で参考にしたホットインジェクション法やシード媒介成長法と二段フロー法の相違点について述べる。ホットインジェクション法は核生成・結晶プロセスを高い精度で制御できる手法であるが、その制御のために比較的長い反応時間と多種多量の有機溶媒・界面活性剤を用いる。このため、高コスト・高環境リスクのサイズ・分布の制御手法として知られている。この点で二段フロー法は、環境調和性が高くかつ秒オーダーで反応が進行する高温高压水を溶媒として用いるため、低コスト・低環境リスクな精密制御へと繋がる可能性がある。また、シード媒介成長法は核生成と結晶成長を担う溶媒が別個であるために、合成したシードのろ過・乾燥工程での凝集が問題となりやすい。再分散には多くのエネルギーを要するだけでなく、あるサイズ以下の粒子(シングルナノ粒子など)では事実上再分散が困難となる。一方で、二段フロー法で

はワンフローでの核生成・結晶成長の分離を目指しており、ろ過・乾燥工程によるシード粒子の凝集などが生じえない。従って、シード粒子の合成過程が二段フロー法における1段目(核生成反応場)に相当するが、同過程における利用可能なサイズ下限なども生じにくいと考えられる。

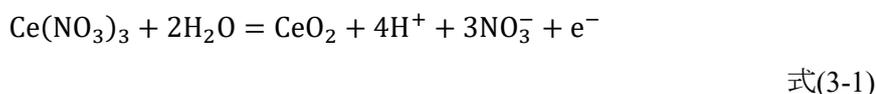
近年ホットソープ法の分野では、二段フローリアクターを利用した核生成プロセスと結晶成長プロセスの分離に関する研究が報告され始めている。Pan et al.は、量子ドットのサイズ・分布制御に向けて高温有機溶媒を二段フロー反応場に用いた手法を提案している[92]。彼らは前段を高温域、後段を低温域に設定することで有機金属試薬(前駆体)の熱分解速度(酸化物合成における酸化物生成速度に相当)を前段・後段で調整している。その結果、前段で高過飽和度による急速な核生成、後段で低過飽和度による均等な結晶成長を達成しており、単段合成するよりサイズ・分布の制御性を向上させている。これは二段フローリアクターを利用した核生成反応場と結晶成長反応場の分離がサイズ・分布の制御に有効であることを示している。一方で、Pan et al.の報告する手法と本手法では、合成対象及び溶媒以外にも、過飽和度の操作機構において相違点がある。従来研究では有機金属試薬の熱分解速度を反応温度で操作しているが、本手法では反応温度だけでなく水物性(誘電率)の寄与も利用して酸化物生成速度の操作を試みている。加えて、本手法は水物性の変化に基づいた溶解度操作引いては過飽和度操作を企図している。従って、過飽和度の操作に溶媒物性の変化も利用している点が本手法の顕著な独自性だと考えられる。

ここで、連続水熱合成法での前駆体の二段供給に関する検討を紹介する。例えば、Hellstern et al.[93]はコアシェルナノ構造の合成を目指した二段供給プロセスを開発している。同プロセスでは一段目でコアとなる粒子を水熱合成したあとに、コアを含む混合液を一度常温まで冷却する。その後、シェルとなる物質を供給及び混合したあとに二段目で再加熱を行う。亜臨界水の範囲ではあるが、1段目と2段目の温度を可変させる検討も行っている[94,95]。Zielke et al.[60]も同様にコアシェル構造の形成を目指した二段供給プロセスの検討を行っている。同検討では、1段目、2段目で共に超臨界水を反応場として用いており、1段目で超臨界水熱合成したコア粒子にダイレクトでシェル前駆体を供給することで、コアシェル構造の形成を企図した。しかし、2段目ではシェル前駆体による均一核生成の併発も多くみられ、またコアの被覆も不完全なものであった。他には、冷却部あるいは回収時における合成粒子の再溶解を防ぐことを目的として、超臨界反応場と冷却部に挟まれた区間に塩基源を供給する検討などがある[96]。

以上のようにこれまで報告されている高温高压水を用いた前駆体の二段供給プロセスは主にコアシェルナノ粒子の合成を企図としたものであり、サイズ・分布の制御を目指した二段供給プロセスの検討は報告されていない。また、超臨界水・亜臨界水を各々用いた単段合成は多く報告されているが、前段と後段で超臨界水と亜臨界水を使い分けるといった合成戦略は新たなものである。以上の背景を踏まえ、本章では粒子サイズ・分布の高度制御に向けた新規高温高压二段フロー法の開発に取り組んだ。

3.2 二段フロー法を用いた CeO₂ の合成と制御

本節では、高温高压二段フロー法(以下二段フロー法と呼称)を用いたサイズ・分布の高度制御の可能性を検証すべく、CeO₂ ナノ粒子の合成をモデル反応とした検討を行った。CeO₂ は超臨界水・亜臨界水中で共に単相で生成されるため、超臨界水と亜臨界水を共利用した新規手法によるサイズ・分布制御の可能性を検討する上で好適だと考えられる。また、超臨界水・亜臨界水を利用した単段フロー合成の報告例が豊富であり、合成条件(温度、反応時間、混合条件など)の設定が比較的容易である。例えば、Aoki et al.は CeO₂ の連続水熱合成において、超臨界水中では核生成・結晶成長がごく短い時間(<0.1 s)で終了するが、亜臨界水中では比較的長い時間(<1 min)で終了することを報告している[64]。また、CeO₂ は、ZnO、NiO といった物質と異なり、塩基添加を行うことなく収率よく合成することが出来るため、超臨界水と亜臨界水の比較検討に適している。出発物質には Ce(NO₃)₃ を用いたが、同出発物質を用いるとき、CeO₂ の形成反応は量論的に以下のように記述される。



上式にあるように、Ce(NO₃)₃(III価)から CeO₂(IV価)を合成する反応は、少なくとも酸塩基反応(Ce イオンの加水分解反応)、酸化還元反応(被酸化側:Ce イオン, 被還元側:水)、脱水縮合反応の三つを量論的に含む複合反応である。CeO₂ の合成には Figure2-3 に示す装置を用い、反応器のデザインとしては Figure2-3(b)、(c)、(d)を用いた。Table3-1 に CeO₂ の合成条件を一括して示す。圧力条件は全ての合成において、30 MPa である。単段フロー法における、Ce(NO₃)₃ の供給濃度は 1.0 mM (反応場濃度:0.1 mM)、反応温度は 400°C、滞留時間は 0.068 s 一定とした。また、単段フロー法での合成条件が二段フロー法にお

ける1段目の合成条件になるようにした。2段目の反応温度(T_s)は391°Cあるいは275°Cであり、2段目への $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の供給濃度($C_{f,s}$)は0–200 mM(反応場濃度: 0–9.52 mM)とした。2段目混合部には1/16インチT字ユニオン(内径: 1.3 mm)を用い、滞留時間は0.30–5.62 sの範囲とした。また、合成粒子の平均サイズはTEMを用いて約200粒子の最大径を測定することで算出した。

3.2.1 過飽和度の高度制御に向けた 超臨界水・亜臨界水の共利用

本項では、超臨界水・亜臨界水の共利用による過飽和度の制御によって、合成粒子のサイズ・分布を高度に制御出来る可能性について検討した。Table3-2に二段フロー法による CeO_2 ナノ粒子の合成条件及び合成結果を一括して示す。Figure3-1に単段フロー法及び二段フロー法によって合成した粒子のXRDパターンと参照プロファイルを示す。参照プロファイルとしてはICSD(Inorganic Crystal Structure Database): 72155にある螢石型構造を有する立方晶 $\text{CeO}_2(\text{IV})$ のピークパターンを引用した。なお、 $C_{f,s} = 0 \text{ mM}$ という表記は二段目に蒸留水のみを供給した条件に相当する。参照プロファイルと単段フロー法で合成した粒子のピーク位置が一致していることから合成した粒子は螢石型構造を有する $\text{CeO}_2(\text{IV})$ であることが確認された。同構造は立方晶であり、空間群はFm-3mに属している。また、 $C_{f,s} = 0 \text{ mM}$, $T_s = 275^\circ\text{C}$ 、 $C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_s = 391^\circ\text{C}$ 、 $C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_s = 275^\circ\text{C}$ 条件の何れもピーク位置に大きな変化は見られなかった。このことは、二段供給あるいは温度制御に関わらず、単相の螢石型 CeO_2 が合成されていることを示している。また、 CeO_2 の全合成条件で単相の螢石型 CeO_2 が合成されていることはXRDより確認している。一方で、単段フロー合成及び蒸留水供給条件での二段フロー合成に比べ、前駆体供給条件での二段フロー合成ではピーク強度が増しており、またピーク幅が狭くなっている。一般に、ピーク強度の増大は合成粒子の結晶性が増大していることを示唆する結果である。ただし、ナノオーダーで結晶子サイズ(粒子サイズ)が増大するとき、ピーク強度の低下要因である結晶境界が少なくなるため、XRDに現れるピーク強度は増大する。ここで、Figure3-1のピーク幅に着目すると、二段目に前駆体を供給することで合成した粒子は、単段合成した粒子あるいは二段合成(蒸留水供給条件)した粒子よりピーク幅が狭くなっている。このピーク幅の減少は結晶子サイズの増大を意味している。従って、XRDパターンのみからでは、ピーク強度の増大要因が、結晶子サイズ(粒子サ

イズ)の増大であるか、正味のバルク結晶性の増大であるかは判断がつかない。これらについての詳細な議論は 3.2.5 項で行う。

Figure3-2 に単段フロー法で合成した粒子の明視野像と高分解能像を示す。合成粒子の形態は球状であり、 $5.5 \pm 1.8 \text{ nm}$ (C.V. = 0.32)と非常に小さいサイズと比較的狭い分布を有していた。また、高分解能 TEM 像で明瞭な原子像が観察されたことから、合成粒子は単結晶性を有していることが分かる。更に、回収ろ液中の Ce 濃度を ICP-AES で測定したところ、残存 Ce は検出されなかった。このことは、0.068 s 時点での Ce 前駆体の転化率は 1.0 であり、供給した $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ による核生成や結晶成長は同反応時間内ではほぼ終了していることを意味している。また、本研究と同圧力条件下で、Aoki et al.[64]は単段フロー法による CeO_2 の合成検討を行っており、亜臨界水から超臨界水にかけての核生成・結晶成長終了時点での粒子サイズを比較している。その結果、 300°C で 40 nm 程度の CeO_2 粒子が合成されており、 400°C では 5–8 nm 程度の CeO_2 粒子が合成されている。彼らの報告する 400°C での CeO_2 粒子のサイズは本研究で得られた CeO_2 粒子のサイズと概ね一致している。従って、本研究で亜臨界水による単段フロー合成を行う場合も、超臨界条件に比べて粒子サイズが増大すると予想される。このため、本研究における単段フロー法での合成検討は超臨界条件(400°C , 0.068 s, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度 1.0 mM)で固定とした。

Figure3-3 に 2 段目に蒸留水を供給した条件($C_{f,s} = 0 \text{ mM}$)で合成した粒子の TEM 像を示す。超臨界水中(391°C)、亜臨界水中(275°C)で共に、粒子の形態は球状であった。また、そのサイズはそれぞれ $5.6 \pm 1.9 \text{ nm}$ (C.V. = 0.33)と $5.1 \pm 1.7 \text{ nm}$ (C.V. = 0.34)であり、単段フロー法で合成した粒子と比べ、大きなサイズ・変動係数の変化はなかった。2 段目に蒸留水を供給した条件は、単段フロー法で反応時間を延ばした条件に相当すると考えられる。従って、前述の結果は仮に単段フロー法で反応時間を長くしても粒子サイズ・分布の制御は困難であることを示している。また、前述の結果は単段フロー法で得られた粒子($5.5 \pm 1.8 \text{ nm}$, C.V. = 0.32)を、1 段目を經由して 2 段目に送られる粒子として、近似してよいことを示している。

続いて、Figure3-4 に超臨界水(2 段目)へ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を供給することで合成した粒子の TEM 像を示す。0.30 s、5.05 s 時点で共に球状と八面体状が混在しているが、主要形態は球状であった。また、単段フロー法で合成した粒子に比べ、明らかにサイズが増大していることが分かる。このとき、0.30 s、5.05 s 時点での粒子サイズ・変動係数はそれぞれ $11.1 \pm 5.0 \text{ nm}$ (C.V. = 0.45)、 $11.4 \pm 5.1 \text{ nm}$ (C.V. = 0.45)であり、単段フローで合成した粒子に比べ、変動係数も増大している。これらの結果は 2 段目に前駆体を供給すること

で、粒子サイズに可変性を与えられるものの、超臨界水を利用した場合には、粒子サイズが概ね一意に決まり、サイズ制御が難しいことを示唆している。更に、粒子サイズの増大と共に変動係数も増大していることから、分布の制御には特に困難な側面が強いと考えられる。

一方で、1 段目と 2 段目の間に冷却部を設け、亜臨界水とした反応場に $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を供給した場合には異なる結果が得られた。Figure3-5 に亜臨界水とした 2 段目に $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を供給することで合成した粒子の TEM 像を示す。Figure3-5 (a)、(b)、(c) はそれぞれ滞留時間 0.56 s、1.26 s、4.20 s で合成した粒子の TEM 像であるが、明らかに滞留時間と共に粒子サイズが増大している。このとき、粒子サイズと変動係数は、短い時間から $10.1 \pm 2.6 \text{ nm}$ (C.V. = 0.26)、 $14.6 \pm 3.0 \text{ nm}$ (C.V. = 0.21)、 $16.6 \pm 3.1 \text{ nm}$ (C.V. = 0.19) であり、時間と共に粒子サイズがなだらかに増大していることが示されている。また、粒子サイズの増大に伴って、変動係数も減少していることが分かった。これらの結果は、2 段目に亜臨界水を利用することで、粒子サイズを高い精度で制御可能であるということを示している。また、超臨界水を反応場とした場合と比べると、サイズの制御範囲が拡張されていることが分かる。加えて、粒子サイズの増大と共に変動係数が減少していることから、粒子サイズをある程度任意の大きさへと制御しつつも、その分布も減少させることが可能であることが分かった。因みに 0.56 s、1.26 s、4.20 s 条件での変動係数はそれぞれ 0.26、0.21、0.19 であったが、現在報告されている超臨界水熱合成法による変動係数の下限は概ね 0.25–0.40(合成対象に応じて変化)である。そのことを踏まえると、本研究では非常に分布の狭い粒子の合成に成功しており、かつその分布を高い精度で制御することに成功したと言える。なお、 $C_{d,s} = 20 \text{ mM}$ 、 $T_s = 275^\circ\text{C}$ で合成した粒子の主要な形態は何れの滞留時間でも八面体状であるが、粒子サイズは球状の場合と同様に最大径として定義している。八面体状の粒子が得られた要因については、3.2.6 項で詳細に議論を進める。

続いて、Figure3-6 から Figure3-8 に単段フロー法、超臨界水(2 段目)への $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給条件、亜臨界水(2 段目)への $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給条件で合成した粒子のサイズ分布とその対数正規分布曲線を示す。対数正規分布曲線は各条件で得られた粒子の対数平均サイズと対数標準偏差から作図した。また、粒子サイズは必ず正の値となるが、正規分布では負の値も取り得るため、対数正規分布を採用した。Figure3-6 より、単段フロー法で合成した粒子は狭い分布を有し、かつ対数正規分布曲線とも良好に一致する結果であった。続いて、2 段目に超臨界水を用いた場合(Figure3-7 参照)に着目すると、0.30 s、5.05 s 条件

で共に広い分布幅を有していることが分かる。また、0.30 s、5.05 s で平均サイズはそれぞれ 11.1 nm と 11.4 nm であるが、分布図を見てみると平均サイズから大きく外れた粒子が目立つ。これらのことは、1 段目から送られる粒子の成長・2 段目での核の形成・2 段目で形成した核の成長が 2 段目で同時進行していることを示唆している。一方で、反応場に亜臨界水を用いた場合(Figure3-8 参照)では、平均サイズは短い時間から 10.1 nm、14.6 nm、16.6 nm であるが平均サイズから大きく外れた粒子は無く、分布幅も狭いものであった。更に興味深いことに、滞留時間の増大と共に分布のピークはより大きなサイズの方へとシフトしているが、その際に分布幅(標準偏差)は概ね同じ間隔を保っていることが分かる。Figure3-9 に示すような均等な結晶成長機構では、反応場に存在する個々の粒子に均等な過飽和度が与えられるため、反応場から個々の粒子への単位面積当たりの物質流速が等しくなる。物質流速が等しい時、個々の粒子のサイズは等しく増大するため、巨視的には分布の幅(標準偏差)や形状を一定としたまま、平均サイズのみが大粒子側へシフトする。このことは平均サイズの増大と共に変動係数(標準偏差/平均サイズ)が減少することを意味している。従って、Figure3-8 に示す結果は、2 段目の反応場を亜臨界水としたとき、1 段目から 2 段目に送られた粒子が均等に結晶成長していること、更には均等な結晶成長機構に基づいて平均サイズ・変動係数が制御されていることを傍証的に示している。また、均等な結晶成長機構が実現するためには、均一反応場であることや粒子が反応場で分散状態であることが必要である。これは、反応器内で過飽和度分布が生じると粒子が均等に成長することが困難であるためであり、また、粒子が凝集状態であると個々の粒子に対する物質流速が等しくならないためである。従って、均等な結晶成長機構が生じているということは反応場の均一性が十分に担保されていることや反応場で粒子が分散状態にあることを逆説的に示している。一方で、本検討で合成した粒子の TEM 像の多くでは粒子が可逆凝集した状態で観察されている。濃縮工程であるろ過・乾燥過程や TEM 測定試料準備段階で可逆凝集したと考えられる。

ここで、Figure3-6 と Figure3-8 を比較してみると、単段フロー合成に比べ、亜臨界条件で二段フロー合成した粒子の方がやや広い分布幅(標準偏差)を有していることが分かる。この差異は、球状(単段)と八面体状(2 段：亜臨界水)で粒子サイズの定義が異なるためだと考えられた。粒子サイズは最大径として定義しており、球状では最大径は直径となる。一方で、八面体形状を有する粒子では、最大径は八面体状粒子の対角にある頂点を結んだ長さに相当する。従って、八面体形状の粒子サイズは同体積を有する球状粒子のサイズより必ず大きくなる。ここで、本研究で得られた八面体形状を有する粒子を

正八面体粒子と見做すと、球状粒子へと体積換算したときの球状相当直径を表す式は以下になる。

$$V_{oct} = \frac{1}{4} S_{oct}^3 = \frac{\pi}{6} D_e^3 = V_{sp} \quad \text{式(3-2)}$$

$$D_e = 0.7816 \times S_{oct} \quad \text{式(3-3)}$$

V_{oct} と V_{sp} はそれぞれ正八面体粒子と球状粒子の体積である。 S_{oct} は正八面体粒子の最大径であり、 D_e は体積換算で球状粒子と正八面体粒子を等しくしたときの直径(球状相当直径)である。式(3-3)に示すように、球状相当直径は正八面体粒子のサイズを 0.7816 倍した値であることが分かる。この換算をカウントした約 200 粒子に適用すると、全粒子のサイズが 0.7816 倍となるため、平均サイズ・標準偏差共に 0.7816 倍となる。これは、八面体状粒子のサイズを球状に規格化すると、八面体状粒子の分布幅が 0.7816 倍になることを意味している。Figure3-10 に単段フロー法及び二段フロー法(2 段目：亜臨界条件)で合成した粒子の球状相当直径分布とその対数正規分布曲線を示す。なお、球状粒子には式(3-3)による換算は適用していない。単段フロー法に比べ、二段フロー法ではやや分布の幅が増大しているが、その増大は小さく、0–4.20 s の時間域で均等な結晶成長が進行していること支持している。このように、粒子形態に依存したサイズ定義の差異を考慮すれば、単段フロー法と二段フロー法(2 段目：亜臨界条件)で合成した粒子の分布幅の差を説明出来る。一方で、二段フロー法(2 段目：亜臨界条件)で得られた粒子が完全な正八面体状ではない(ほぼ正八面体であるが)ということ を考慮すると、式(3-3)による球状規格化も完全に正しいとは言いきれない。このため、本章では TEM 像より直接測定した最大径(生データ)を粒子サイズとして定義し、球状相当直径を用いた比較は必要となしにのみ行うこととした。一方で、変動係数については式(3-3)による換算の有無とは関係なく同値であるため、形態に依らず統一的に評価可能であると考えられた。

Figure3-11、Figure3-12 に各合成条件における平均サイズ・変動係数の時間依存性を示す。なお、単段フロー法によって合成した粒子のサイズ・変動係数は図中の 0 s に記載した。Figure3-11 から、蒸留水供給条件($T_S = 391^\circ\text{C}$ or 275°C)では、粒子の平均サイズが温度に関わらず滞留時間に対して概ね一定であることが分かる。また、ICP-AES による単段フロー合成(図中の 0 s)での Ce 前駆体の転化率は 1.0 であった。これらの結果は、1 段目に供給した $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ による核生成や結晶成長は 1 段目でほぼ終了しており、また

5 s 前後の反応時間ではオストワルド成長や凝集・合体がほぼ生じていないことを示している。

$C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_S = 391^\circ\text{C}$ では、粒子サイズが反応初期で大きく増大しているが、その後は滞留時間に対して一定の値を取っている。このとき、 $C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_S = 391^\circ\text{C}$ 条件の変動係数に着目すると、粒子サイズの増大と共に変動係数も増大していることが分かる。0.30 s までに生じる粒子サイズの増大は、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の供給によって形成された過飽和な反応場において、1 段目から 2 段目に送られた粒子が結晶成長していることを示唆している。また、変動係数も増大していることから、結晶成長と共に高い頻度で核生成も併発していると考えられる。更に、0.30 s から 5.05 s にかけて、粒子サイズは変化しなかった。また、ICP-AES を用いて、同条件($C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_S = 391^\circ\text{C}$)で得られたろ液中の Ce 濃度を測定したが、Ce は検出されなかった。これらのことは、核生成及び結晶成長が 0.30 s 以内の極短い時間で終了していることを示している。従って、超臨界水中では、2 段目に供給した $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ から酸化物が形成される反応が非常に速く進行し、大きな過飽和度を有する反応場が形成されることで、核生成と結晶成長が併発したと考えられる。その結果、粒子サイズは増大するものの、変動係数も増大したと推察される。

続いて、 $C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_S = 275^\circ\text{C}$ 条件に着目すると、粒子サイズは滞留時間と共に緩やかに増大し、4.20 s までの間にその増大は概ね止まっている。このとき、変動係数は滞留時間に対して徐々に減少していることが分かる。粒子サイズの増大は 1 段目から 2 段目に送られた粒子が結晶成長していることを示している。また、粒子サイズの増大が徐々に進行していることから、超臨界水と比べ長い時間スケールで結晶成長が進行していることが示されている。加えて、粒子サイズの増大に伴って、変動係数が減少していることから、核生成の併発があまり生じていないと考えられる。従って、亜臨界水中では $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ から酸化物が形成される反応の進行速度が遅く、低い過飽和度を有する反応場が形成されることで、結晶成長主体になったと考えられる。また、一般に、金属酸化物溶解度は亜臨界水中で極大値を示し、超臨界水中で非常に低い値をとる。このため、亜臨界水中で結晶成長主体になった要因あるいは超臨界水中で核生成が高い頻度で生じた要因として、溶解度の温度変化が寄与した可能性も十分ある。ただし、 CeO_2 は溶解度の推算に必要な熱力学データが揃っていないため、溶解度の温度依存性についての情報は得られなかった。

3.2.2 前駆体濃度に着目した過飽和度制御

前項では超臨界水・亜臨界水の共利用によって、合成粒子のサイズ・分布をより高度に制御出来る可能性について検討した。その結果、2段目に亜臨界水を利用することで、粒子のサイズと分布を高い精度で制御できることが分かった。そこで本節では、2段目の反応場に亜臨界水を用いて、そこに供給する前駆体濃度をパラメーターとした合成検討を行った。二段目に供給する前駆体は1段目から送られる粒子の成長を担うため、その濃度を操作することで粒子サイズをより大幅に制御できる可能性がある。また、均等な成長機構においては、粒子サイズの増大に伴い変動係数は減少するため、変動係数の制御範囲も拡張される可能性がある。本検討における、1段目の合成条件は前項の条件と同様である。また、2段目の反応温度(T_S)は275°Cで固定とし、2段目への $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度($C_{f,s}$)は20–200 mM(反応場濃度：0.952–9.52 mM)、滞留時間は0.56–4.20 sの範囲とした。

Figure3-13に $C_{f,s} = 40$ mMで合成した粒子のTEM像を示す。Figure3-13 (a)、(b)、(c)はそれぞれ滞留時間0.56 s、1.26 s、4.20 sで合成した粒子のTEM像であるが、滞留時間と共に粒子サイズが増大していることが分かる。このとき、粒子サイズと変動係数は、短い時間から 14.7 ± 3.1 nm (C.V. = 0.21)、 16.5 ± 2.9 nm (C.V. = 0.18)、 20.5 ± 2.9 nm (C.V. = 0.14)であり、時間と共に粒子サイズが緩やかに増大している。同時に、粒子サイズの増大に伴って、変動係数は減少していき、4.20 s条件で0.14の値を記録した。これらの結果は供給前駆体濃度を操作することで、非常に狭い分布を有する粒子を制御して合成することが可能であることを示している。続いて、Figure3-14に $C_{f,s} = 60$ mMで合成した粒子のTEM像を示す。粒子サイズと変動係数は、短い時間から 15.0 ± 3.6 nm (C.V. = 0.24)、 17.4 ± 4.0 nm (C.V. = 0.23)、 21.6 ± 4.2 nm (C.V. = 0.19)である。滞留時間の増大と共に粒子サイズは増大する一方で変動係数は減少しており、 $C_{f,s} = 40$ mMの場合と同様の時間依存性である。

Figure3-15に各 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度における平均サイズの時間変化を示し、Figure3-16に各 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度における変動係数の時間変化を示す。何れの濃度条件においても、粒子サイズは滞留時間と共に増大する傾向であり、その増大は4.20 sまでに終了している。また、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度に着目すると、粒子サイズは $C_{f,s} = 20$ mMから $C_{f,s} = 40$ mMにかけてある程度増大し、 $C_{f,s} = 40$ mMから $C_{f,s} = 60$ mMにかけて僅かに増大している。この結果は、供給前駆体濃度を操作することで、粒子の成長量ひいては粒子サイズの制御範囲をある程度拡張できるものの、その制御にはある濃度以上で制限が生

じる可能性を示している。このとき、変動係数は何れの濃度条件においても、滞留時間と共に緩やかに減少する傾向である。しかし、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度に着目すると、変動係数は $C_{f,s}=40 \text{ mM} < C_{f,s}=20 \text{ mM} \ \& \ C_{f,s}=60 \text{ mM}$ と極小値を有する傾向である。これらの結果は、供給前駆体濃度を操作することで、変動係数の制御範囲もある程度拡張可能であるものの、その制御にもある濃度以上で制限が掛かる可能性を示している。

Figure3-17 に示す標準偏差に着目すると、 $C_{f,s}=20 \text{ mM} \ \& \ C_{f,s}=40 \text{ mM} < C_{f,s}=60 \text{ mM}$ の関係である。2 段目で核生成が生じると、1 段目から送られた粒子の成長と新たな微小核の形成が 2 段目で同時進行するため、標準偏差引いては変動係数が増大すると考えられる。従って、前述の結果は、 $C_{f,s}=60 \text{ mM}$ 条件では結晶成長が主体であるものの核生成も併発したことを示唆している。また、標準偏差の $C_{f,s}=20 \text{ mM} \ \& \ C_{f,s}=40 \text{ mM} < C_{f,s}=60 \text{ mM}$ の関係が反応初期で既に生じていることから、核生成の併発は反応初期で生じたと考えられた。続いて、Figure3-18 に $C_{f,s}=200 \text{ mM}$, 4.20 s 条件で合成した粒子の TEM 像を示す。同条件の粒子サイズと変動係数は $29.9 \pm 9.3 \text{ nm}$ (C.V. = 0.31) であった。 $C_{f,s}=60 \text{ mM}$ 条件に比べ、粒子サイズは大きく増大しているが標準偏差も大きく増大し、その結果変動係数が増大している。従って、ある供給前駆体濃度以上では、濃度増大と共に核生成頻度が大きく増大し、その結果、形成された微小核が分布の増大に寄与すると考えられる。ここで、粒子の成長が終了していると考えられる 4.20 s 条件でのサイズ分布図とその対数正規分布曲線を Figure3-19 に示す。Figure3-19 (a)、(b)、(c)、(d) は供給前駆体濃度がそれぞれ 20 mM, 40 mM, 60 mM, 200 mM のときのサイズ分布図である。20 mM、40 mM に比べ、60 mM では粒子サイズの分布が比較的ブロードになっていることが分かる。更に、200 mM では分布幅が大きく増大し、非常に多分散な粒子が合成されている。以上の結果より、ある供給前駆体濃度以上では、濃度増大と共に核生成頻度が大きく増大し、その結果、形成された微小核が分布の増大に寄与すると考えられる。

前駆体濃度の増大と共に酸化物生成速度は増大し、過飽和度は増大する。このため、ある前駆体濃度以上では、過飽和度が核生成濃度を超え、その結果核生成が生じたと考えられる。また、反応初期で生じた要因として、前駆体は時間と共に消費されるため、反応初期が最も酸化物生成速度が大きくなりやすいことが挙げられる。加えて、反応初期では粒子の総表面積が小さいことも支配要因の一つとして考えられる。粒子の総表面積が小さいと、反応場で過飽和状態にある酸化物(モノマーと呼んでもよい)が結晶成長に消費される速度は遅くなるため、反応場の酸化物濃度が核生成濃度を超えやすくなると推察される。

3.2.3 成長シミュレーションと核生成・結晶成長挙動

前項より、二段目に亜臨界水を用いた場合においても、ある前駆体濃度以上では、核生成と結晶成長が併発することが示唆されてきた。本項では、核生成と結晶成長が併発する過飽和領域をより正確に検証すべく、物質収支に基づいたナノ粒子の成長シミュレーションを実施した。3.2.1 項より、CeO₂の連続水熱合成において、5 s 前後の反応時間では温度に関わらずオストワルド成長や凝集・合体がほぼ生じないことが確認されている。従って、同成長シミュレーションでは、核生成・結晶成長のみを粒子の生成・成長現象として想定した。

まず、1 段目に供給した Ce 前駆体と出口粒子の間での物質収支から式(3-4)のように 1 段目出口での粒子数を算出する式が導かれる。

$$N_{out,F} = \frac{M_s C_{in,F} X_F}{\rho_s V_{av,F}} \quad \text{式(3-4)}$$

省略形について説明すると、 N は単位溶媒質量当たりの粒子数、 M は CeO₂の物質量、 ρ は CeO₂の密度、 V は合成粒子の体積、 C は Ce 前駆体の質量モル濃度、 X は Ce 前駆体の転化率、 Q が反応部での質量流量である。添え字については、 s (小文字)は固体、 in は反応部入口、 out は反応部出口、 F (大文字)は 1 段目、 S (大文字)は 2 段目であることを意味している。ここで、単段フロー合成で回収されたる液中の Ce 濃度を ICP-AES によって測定したところ、Ce は検出されなかったことから、1 段目での Ce 前駆体の転化率(X_F)は 1.0 である。従って、物質収支から 1 段目出口での粒子数($N_{out,F}$)は 2.01×10^{16} number/kg-H₂O と算出される($M_s, \rho_s, C_{in,F}$ は既知であり、 $V_{av,F}$ は TEM 像から算出した)。なお、粒子体積は粒子形態を球状と見做して算出し、かつ、平均値は個々の粒子体積から算出した。

2 段目での物質収支(1 段目から 2 段目に送られる粒子、2 段目に供給した前駆体、2 段目出口での粒子)は以下のように記述される。

$$N_{out,S} \times V_{av,S} - \left(N_{out,F} \cdot \frac{Q_S}{Q_F} \right) \times V_{av,F} = \frac{M_s}{\rho_s} \cdot C_{in,S} X_S \quad \text{式(3-5)}$$

ここで、2 段目では核生成が生じない($N_{out,S} = N_{out,F} \times Q_F/Q_S$)、かつ 2 段目に供給した Ce 前駆体が全て酸化物になる($X_S = 1.0$)ことを仮定したとき、物質収支から以下のように理論上の最大粒子体積が算出される($V_{av,S} \rightarrow V_{av,limit}$)。

$$V_{av,limit} = V_{av,F} + \frac{Q_S}{Q_F} \cdot \frac{M_S}{\rho_S} \cdot \frac{C_{in,S}}{N_{out,F}}$$

式(3-6)

この理論上の粒子体積は2段目で核生成が生じず、結晶成長のみ生じるときの体積である。

Figure3-20 に各 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度における平均粒子体積の実験値と最大粒子体積の理論値との関係を示す。平均粒子体積(実験値)は個々の粒子体積の平均である。粒子体積算出においては、粒子形態を単段フロー合成した場合で球状、二段フロー合成(匝)した場合で正八面体状と見做した。正八面体形状の体積は最大径を3乗し、4で除すことで算出される(式(3-2)参照)。Figure3-20 より、20 mM、40 mM 条件では滞留時間の増大と共に、平均粒子体積(実験値)が最大体積(理論値)に漸近する挙動を示している。この結果は、核生成の併発が生じないという仮定の妥当性言い換えれば、20 mM、40 mM 条件では核生成が併発しない理想的な結晶成長が進行しているということを強く支持している。一方 60 mM 条件では、反応後期においても、平均粒子体積(実験値)は最大体積(理論値)より有意に小さい値を取っていることが分かる。2 段目において、核生成が併発すると1粒子当たりの体積成長量は減少するはずである。従って、この結果は、ある前駆体濃度(60 mM)以上で核生成が併発することをサポートするものである。加えて、前駆体濃度 200 mM 条件での最大粒子体積(理論値)は $1.20 \times 10^4 \text{ nm}^3$ であるのに対して、平均粒子体積(実験値)は $8.81 \times 10^3 \text{ nm}^3$ であり、最大体積より顕著に小さい。これらのことは、ある前駆体濃度を閾値として、核生成が生じ、それ以上の濃度では核生成頻度が濃度増大と共に大きく増大することを示唆している。

3.2.4 二段フロー法における核生成・結晶成長メカニズム

同項では 3.2.1 項から 3.2.3 項までの検討を通じて推定された、二段フロー法における核生成・結晶成長メカニズムについて述べる。Figure3-21 に二段フロー法における核生成・結晶成長挙動の模式図を示す。

Figure3-21 (a)に示すように超臨界水中では金属酸化物生成速度が極めて大きい一方で、その溶解度が低い。このため、超臨界水を核生成反応場(1 段目)として用いたとき、高過飽和度の反応場が形成され、極短い時間(<0.1 s)で急速な核生成が生じる。そのような超臨界水の特徴は、超臨界水を結晶成長反応場(2 段目)に用いたときにも適用される。従って、超臨界水を成長反応場として用いるとき、結晶成長だけでなく核生成も高い頻度で生じ、その結果分布は増大する。一方で、Figure 3-21 (b)に示すように、結晶成長反応場(2 段目)に亜臨界水を用いるとき、金属酸化物の生成速度は顕著に低くなる一方で金属酸化物の溶解度は高くなる。このため、比較的長い時間スケール(<4.2 s)で結晶成長が支配的に進行し、核生成反応場より送られた微小粒子が均等に成長する。この均等な結晶成長が粒子サイズと変動係数の制御を可能とする。更に、均等な結晶成長機構の下では、Figure3-21 (c)に示すように供給前駆体濃度を増大させることで、サイズと変動係数の制御範囲をある程度拡張させることも可能である。一方で、結晶成長反応場(2 段目)に供給する前駆体濃度の増大は酸化物生成速度の増大、引いては過飽和度も増大させる。このため、ある前駆体濃度以上では、過飽和度が核生成濃度を上回り、核生成と結晶成長の併発が生じ、その結果分布は増大する。以上のような二段フロー法における、操作条件(反応温度・反応時間・前駆体濃度)に依存した核生成・結晶成長挙動が推定された。

3.2.5 合成粒子の結晶性評価

3.2.1 から 3.2.3 項までの検討を通じて、二段フロー法を用いることで CeO_2 のサイズ・分布を高精度に制御が出来ることが明らかになってきた。二段フロー法はサイズ・分布の精密制御に向けて開発した手法であり、一定の目標は達成されたと言える。一方で、合成粒子を実際に応用する際には、サイズ・分布だけでなく、結晶性のよい粒子であることも求められる。そこで、本項では二段フロー法で合成した CeO_2 粒子の結晶性について議論を進める。

Figure3-22 に各 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度における結晶子サイズの時間変化を示す。なお、結晶子サイズの算出には立方晶蛍石型構造を有する CeO_2 の(2 0 0)面を用いた。何れの濃度条件においても結晶子サイズは滞留時間と共に増大する傾向を取っている。このことは、1 段目から送られた結晶粒子が 2 段目で結晶性を維持しつつ成長していることを意味している。一方で、結晶子サイズの時間変化と平均サイズの時間変化(Figure3-15 参照)を比較したとき、単段フロー法で合成した粒子(0.0 s 条件として図中に記載)を除いて、結晶子サイズが全て 0.8 倍程度小さいことが示されている。これは Scherrer 式によって算出された結晶子サイズと TEM 像から測定した粒子サイズの定義が異なるためだと考えられた。本研究では、シェラー式の形状因子 K を 0.84882 と置いているが、この場合に算出される結晶子サイズは球状結晶粒子の体積加重平均直径である。一方、本章では粒子の形態に依らず、全て最大径として粒子サイズを算出している。球状粒子の場合、最大径は球の直径であり、それが粒子サイズとなる。この場合の粒子サイズと球状粒子の体積加重平均直径は同義であり、事実、単段フロー法で合成した球状粒子では平均サイズと結晶子サイズが良好な一致を見せている。一方で、二段目に $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を供給することで合成された粒子は何れも八面体形状を有する粒子であり、この場合に定義されるサイズは八面体状粒子の対角にある頂点を結んだ長さに相当する。従って、八面体形状の粒子サイズは球状への体積換算されている結晶子サイズよりは必ず大きくなる。ここで、本研究で得られた八面体形状を有する粒子を正八面体粒子と見做すと、球状粒子へと体積換算したときの球状相当直径は式(3-3)より算出される。

Figure3-23 に各 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度における球状相当直径の時間変化を示す。ただし、単段フロー法で合成した粒子は球状であるため、換算は適用していない。Figure3-22 と Figure3-23 を比較すると何れの合成条件においても、結晶子サイズと球状相当直径が良好に一致していることが分かる。この結果は、1 段目で合成された粒子が 2 段目で単結晶性を維持しつつ、結晶成長していることを示唆している。

金属酸化物の水熱合成において、合成粒子の結晶性を低下させる主要因はバルク内部に取り込まれた結晶水の存在である。言い換えれば、水熱合成において、結晶水の含有量は不純物の含有量と同義と見做され、結晶水の含有量が結晶性の指標として度々用いられる。今回の系は $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ と水のみであり、バルク内部に不純物として混入し得る添加剤は用いていない。従って、同研究においても、バルク内部に含まれた結晶水の量を結晶性の指標として捉えられると考えられる。バルク内部の結晶水含有量は熱重量分析を用いて、よく算出される。具体的には 100°C で温度を保持することで金属酸化物ナノ粒子に物理吸着した水を脱離させたのちに 600°C まで昇温し、 100°C から 600°C までの熱重量変化を結晶水の量と見做している[66,77]。ただし、 100°C から 600°C にかけての温度域では表面水酸基の脱水縮合も生じるため、前述の算出法は表面水酸基量を見逃した結晶水の算出方法であり、疑問が残る。サブミクロンオーダーやマイクロオーダーの粒子であれば、表面積が小さいため、熱重量変化における表面水酸基量の寄与も小さいと考えられるが、ナノオーダーの粒子は表面積が大きいため、表面水酸基量が有意に熱重量変化に影響を与え得る。そこで、今回の解析ではより厳密に、 100°C から 600°C にかけての熱重量変化を結晶水と表面水酸基量の総和と見做す。

Figure3-24 に合成した CeO_2 ナノ粒子の熱重量変化の一例(二段フロー合成, $C_{f,s} = 20$ mM, $T_S = 275^\circ\text{C}$, 0.56 s)を示す。常温から 100°C までの昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 100°C での保持時間は 15 min, 100°C から 600°C までの昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 600°C での保持時間は 10 min である。常温から 100°C までの重量変化はナノ粒子表面に物理吸着した水の量を示している。また、 100°C で 15 min 保持することで、重量変化は生じなくなっており、このことは物理吸着水の脱離がほぼ終了していることを意味している。なお、設定した保持時間 15 min と図中の保持時間が対応していないように見えるが、これは装置の応答性に由来するものである。 100°C から昇温すると 130°C 程度で重量減少が生じ始めるが、これは結晶水の放出や表面水酸基の脱水縮合が生じる温度に対応している。また、金属酸化物ナノ粒子の構成要素を考えたとき、重量減少を生じさせる主な要素は物理吸着水・結晶水・表面水酸基の三つである。従って、 100°C から 600°C にかけての重量減少率は結晶水量と表面水酸基量の総和を示していると考えられる。このことに基づき、各合成条件における重量減少率(結晶水と表面水酸基量の総和) W_{loss} を以下の式で算出した。

$$W_{loss} = \frac{W_{100} - W_{600}}{W_{25}} \times 100$$

式(3-7)

ここで、 W_{25} は投入重量、 W_{100} は 100°Cでの重量、 W_{600} は 600°Cでの重量を表している。なお、 CeO_2 の全ての熱重量測定において、Figure3-24 に示すように明確に物理吸着水の脱離が行われていることは確認している。

Figure3-25 に単段フロー法及び前駆体供給条件での二段フロー法($T_S = 391^\circ\text{C}$ or $T_S = 275^\circ\text{C}$)で合成した粒子の重量減少率の時間変化を示す。2 段目の温度に関わらず、単段フロー法に比べ、二段フロー法で合成した粒子は重量減少率が小さいことが分かる。この結果は 2 段目の温度に関わらず、単段フロー合成に比べ二段フロー合成した粒子の方が表面水酸基量・結晶水量の総和が小さいことを意味している。2 段目超臨界条件では、反応初期で重量減少率が大きく低下し、その後は顕著な変化は見られない。一方で、2 段目亜臨界条件では概ね滞留時間の増大と共に重量減少率が小さくなる傾向である。このため、超臨界条件と亜臨界条件を比較すると、反応初期では重量減少率は超臨界条件 > 亜臨界条件の関係ではあるものの、反応後期では顕著な差は生じなかった。従って、反応後期では 2 段目の温度に関わらず、表面水酸基量と結晶水の総和に温度に依存した顕著な変化はないと考えられる。また、この TG 結果は、 $C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_S = 391^\circ\text{C}$, 5.05 s、 $C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_S = 275^\circ\text{C}$, 4.20 s 条件での XRD のピーク強度 (Figure3-1 参照)が同程度であることも矛盾しない結果である。

Figure3-26 に単段フロー法及び二段フロー法($T_S = 275^\circ\text{C}$)で合成した粒子の重量減少率の時間変化を示す。蒸留水供給条件($C_{f,s} = 0 \text{ mM}$)では、滞留時間と共に重量減少率はほぼ一定あるいは若干増大という結果であった。一方で、前駆体供給条件では、前駆体濃度に関わらず、単段フロー法に比べ二段フロー法($T_S = 275^\circ\text{C}$)で合成した粒子の方が重量減少率は小さい。また、データにばらつきはあるものの、何れの前駆体濃度でも概ね滞留時間の増大と共に重量減少率が小さくなる傾向である。同結果は、前駆体を 2 段目に供給することで、結晶水・表面水酸基の含有量が減少することを意味している。

この重量減少率の変化要因が結晶水であるのか、表面水酸基であるのかについて検討すべく、各条件で合成した粒子の比表面積を算出した。比表面積は各粒子の面積(TEM)の平均から算出し、その際、粒子形態は単段フロー法で球状、二段フロー法で正八面体状とした。Figure3-27 に単段フロー法及び二段フロー法($T_S = 275^\circ\text{C}$)で合成した粒子の比表面積と重量減少率の相関を示す。重量減少率(結晶水・表面水酸基量)は概ね比表面積に比例して増大している。比表面積の増大に比例して表面水酸基量も増大するため、同結果は先ほど述べた重量減少率(結晶水・表面水酸基量)の変化が主に表面水酸基量の変化に起因していることを支持する結果である。また、比表面積減少方向に対して重量減少率を外挿すると、比表面積 0 で重量減少率はほぼ 0 であることが示されている。従っ

て、単段フロー合成(超臨界条件)、二段フロー合成(1 段目：超臨界条件+2 段目：亜臨界条件)のどちらにおいても、熱重量減少率を生み出す主因子は、結晶水ではなく表面水酸基であると考えられる。

本研究では、実際に表面水酸基の存在がナノ粒子の熱重量減少率に影響を与え得るオーダーなのかを理論的にも検証すべく、理論上の表面水酸基による重量減少率を算出した。算出においては、露出面積の最も大きい CeO_2 の(1 1 1)面を用いた。なお、(1 1 1)面が最も露出していることは、TEM の高分解能像より確認されており、詳細については 3.2.6 項を参照されたい。Figure3-28 に CeO_2 の結晶構造及び(1 1 1)方位に沿った原子層モデルを示す。まず、単位格子中で (1 1 1)面が放出する水分子の数 $N_{\text{H}_2\text{O}, \text{lattice}}$ は以下の式で記述される。

$$N_{\text{H}_2\text{O}, \text{lattice}} = \left(\frac{N_{\text{OH}, \text{lattice}, \text{max}} \times \theta_{\text{OH}}}{S_{\text{lattice}}} \right) \times \frac{1}{2}$$

式(3-8)

ここで、 $N_{\text{OH}, \text{lattice}, \text{max}}$ は単位格子中の(1 1 1)面での最大 OH 基数、 θ_{OH} は OH 基の被覆率、 S_{lattice} は(1 1 1)面の格子面積である。Figure 3-28 に示すように(1 1 1)方位は Ce 原子層と O 原子層によって構成されており、単位格子当たりの Ce 原子数は 4 である。この内、最表面での電荷保障を考えると、Ce 原子(IV価)の総電荷は+16 であり、この内 1/2 は Ce 原子層の下層に位置する O 原子によって電荷保障されている。従って、最表面の Ce 原子に対して電荷保障が完全に成り立つ条件を考えると、単位格子当たりの OH 基は 8 つ必要であり、脱水縮合によって放出される水分子の数は 4 である。この放出水の数は(1 1 1)面の最表面が完全に OH 基に被覆($\theta = 1.0$)されている場合に相当する。(1 1 1)面の単位格子面積は 0.1908 nm^2 であることから、単位面積当たりに放出する水の数最大で $20.964 \text{ number/nm}^2$ となる。また、表面水酸基による重量減少率 W_{OH} は以下の式で記述される。

$$W_{\text{OH}} = \left\{ N_{\text{H}_2\text{O}, \text{lattice}} \times \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A} (S_p \times W_{25}) \right\} \div W_{25} \times 100$$

式(3-9)

ここで、 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ は水の物質質量、 N_A はアボガドロ定数、 S_p は比表面積、 W_{25} は投入重量である。

Figure3-29 に単段フロー法及び二段フロー法($T_s = 275^\circ\text{C}$)で合成した粒子の比表面積と重量減少率の相関及び表面水酸基による理論重量減少率の変化を示す。表面水酸基による重量減少率は概ね実験値と近いオーダーで比表面積に比例して増大していることが

分かる。この結果は、表面水酸基の存在がナノ粒子の熱重量減少率に大きく影響を与えるオーダーであることを示している。また、被覆率 $\theta = 0.5$ 程度のとき、表面水酸基量のみで重量減少率の変化を説明できることも分かった。以上の結果は、単段フロー合成(超臨界条件)、二段フロー合成(1 段目：超臨界条件+2 段目：亜臨界条件)のどちらにおいても、重量減少率を生み出す主要因は表面水酸基であり、結晶水はほぼ取り込まれていないことを支持している。言い換えれば、単段フロー合成及び二段フロー合成で共に結晶水をほぼ含まない高結晶性の粒子が合成されていると考えられる。

ここまでの TG 結果に基づいて、Figure3-1 の XRD パターンに着目する。単段フロー合成した粒子に比べ、二段フロー合成(前駆体供給)した粒子はピーク強度が増大したが、その要因が粒子サイズ(結晶子サイズ)の増大であるか、正味のバルク結晶性の増大であるかは判断がつかないと 3.2.1 項で述べた。一方で、TG 解析の結果、単段・二段共に結晶水が取り込まれていない(バルク結晶性に優位な変化はない)ことが支持された。かつ、Figure3-22 は結晶子サイズが二段フロー合成(2 段目：亜臨界条件)で、滞留時間と共に増大していることを示している。従って、XRD 強度の増大を引き起こした主因子は結晶子サイズ(粒子サイズ)の増大であると考えられる。

従来の解析法では、100°Cから 600°Cまでの熱重量変化を結晶水の量と見做していたが、今回の結果はその解析法に対しての問題提起にも繋がり得るものである。これまでは表面水酸基量を 0 と見做して結晶水量を算出してきたが、CeO₂ の場合は表面水酸基量が重量減少率を生み出す主要因であることが、今回の結果より支持された。一般に、水中で合成した金属酸化物の表面は水酸基に被覆されており、他の金属酸化物の TG 測定を行う場合も表面水酸基が重量減少率に大きく影響を与える可能性がある。

因みに、表面を被覆している水酸基が最大量に達し得ない要因には種々挙げられる。例えば、CeO₂(IV価)の表面 Ce 原子は Ce(III価)を取りやすいことが報告されており、Ce(III価)では表面水酸基量も電荷保障に基づけば減少する。また、表面電荷保障が完全に成り立っておらず、表面が正に帯電している(Ce イオンが表面に露出している)可能性もある。加えて、得られた粒子表面が完全に水酸基になっておらず、一部格子状酸素(Ce-O-Ce)になっていることも考えられる。このような要因により、表面水酸基量の被覆率が小さくなれば、Figure3-29 中の表面水酸基による理論重量減少率の傾きも比例して小さくなる。

3.2.6 粒子形態の発現機構

本項では 3.2.1 項で述べた 1 段目から 2 段目にかけての粒子形態の変化について議論を進める。Table3-3 に二段フロー法($C_{f,s}=20\text{ mM}$, $T_s=391^\circ\text{C}$ or 275°C)を用いて合成した粒子の各滞留時間における主要な形態を示す。なお、単段フロー法で合成した粒子は単結晶性を有する球状である。また、蒸留水供給条件での二段フロー法($C_{f,s}=0\text{ mM}$, $T_s=391^\circ\text{C}$ or 275°C)で合成した粒子は滞留時間・温度に依存せず球状であった。また Table3-3 より、 $C_{f,s}=20\text{ mM}$, $T_s=391^\circ\text{C}$ では何れの滞留時間でも球状メインで八面体状が混在しており、 $C_{f,s}=20\text{ mM}$, $T_s=275^\circ\text{C}$ では何れの滞留時間でも粒子形態は八面体状が主要形態であった。Figure3-30 に $C_{f,s}=20\text{ mM}$, $T_s=275^\circ\text{C}$, 4.20 s で合成した粒子の高分解能像を示す。高分解能像から八面体状粒子の原子配列が観察出来るが、この原子配列から各方位における面間隔を算出した。その結果、ファセットを有する方位の面間隔は 0.31 nm であり、頂点を有する方位の面間隔は 0.27 nm であった。蛍石型 $\text{CeO}_2(\text{IV})$ の(111)と(200)の面間隔はそれぞれ 0.312 nm と 0.271 nm であり、これらの結果はファセットを有する方位が(111)、頂点を有する方位が(200)に相当することを示している。従って、合成された八面体状粒子の優先露出面は(111)面である。

Figure3-31 に二段フロー法における CeO_2 粒子の形態変化モデルを示す。水熱合成において、 CeO_2 粒子は(111)面を優先露出させた八面体状になりやすい[85]。 CeO_2 粒子の(100)面は表面自由エネルギーが高く成長速度が大きい一方で、(111)面はエネルギー的に安定であり成長速度が遅いことが知られている。(100)面と(111)面は隣り合った面であるが、Figure1-6 に示すように、隣り合った面の成長速度の速い方は粒子の成長と共に次第に頂点が形成されていく。一方で、成長速度の遅い面は粒子の成長と共に次第に露出面積を増大させる。このように、粒子形態は結晶方位に依存した成長速度の異方性とその成長の程度によって変化していく。従って、 $C_{f,s}=20\text{ mM}$, $T_s=275^\circ\text{C}$ では、2 段目に送られた結晶性粒子の(111)面が(100)面に対して優先的に成長する(成長速度が速い)ことで、八面体状粒子になったと考えられる(Figure3-31(b)参照)。

ここで、 $C_{f,s}=20\text{ mM}$, $T_s=391^\circ\text{C}$ 条件で合成した粒子に着目すると、何れの滞留時間でも、球状が多く八面体状も混在という結果であった(Table3-3 参照)。 $C_{f,s}=20\text{ mM}$, $T_s=275^\circ\text{C}$ と $C_{f,s}=20\text{ mM}$, $T_s=391^\circ\text{C}$ のどちらの条件においても粒子は成長しているのにも関わらず、亜臨界水中では八面体状の粒子が得られ、超臨界水中では球状の粒子が多く得られている。特に、 $T_s=275^\circ\text{C}$, 0.56 s 条件で合成した粒子は超臨界条件で合成した粒子よりサイズが小さいにもかかわらず、八面体状まで成長している。一般に、表面自

由エネルギー最小の観点から、粒子サイズが減少するほど球状粒子が生成されやすくなる。従って、このような粒子形態の差を生み出す要因は、粒子サイズ起因ではなく、反応場の環境に起因したものだと考えられる。具体的には超臨界水中と亜臨界水中における酸化物生成速度の差によって、粒子成長の過程ひいては粒子形態に差が生じたと考えられた。

まず、粒子形態発現の駆動力は、各結晶面の表面自由エネルギーの差である。従って、表面が結晶化していること、言い換えれば結晶内部の原子配列を表面が反映していることが形態発現の条件となる。ただし、表面が結晶化状態であっても、表面の配位不飽和な結合あるいは反応場環境もあり、内部の原子配列と表面原子配列は多くの場合同一とはならない。続いて、溶質からの結晶成長が生じる反応場においては、結晶成長が終了するまで、表面への溶質の供給は連続的に生じる。従って、表面が結晶化状態を維持(原子配列を保つ)ためには、供給される溶質の逐次的な結晶化(表面結晶化)が必要となる。ここで、超臨界水中・亜臨界水中での酸化物生成速度に着目すると、これまでの実験結果より、亜臨界水に比べて超臨界水中では酸化物生成速度が顕著に大きいことが示されている。このことは、超臨界水中の方が表面への溶質供給速度が顕著に大きいことを意味している。従って、超臨界水中では表面への溶質供給速度がその表面結晶化速度を上回ることで、極短い成長の瞬間における最表面が非晶質となり、その結果、球状粒子が主に生成されたと推察される(Figure3-31 (a)参照)。対して、亜臨界水中では、表面への溶質供給速度に対して結晶化速度が十分に大きいため、成長過程において表面結晶化状態が維持され、その結果異方成長が可能となり、八面体状になったと考えられる(Figure3-31 (b)参照)。なお、「極短い成長の瞬間における最表面が非晶質」という考察は3.2.5 項の表面水酸基の議論とは時間フェーズが若干異なる。3.2.5 項での議論は *ex-situ* で取り出した粒子の評価であるが、ここで議論している表面非晶質とは、形態から推察された、極短い時間のみ適用される表面状態のことである。つまり、超臨界水中では一時的に最表面が非晶質になる時間域は存在するが、*ex-situ* での評価時点では結晶化が進行していると考えている。

3.2.7 合成粒子のサイズ・分布に対する混合条件の影響

本項では、二段フロー法における 2 段目の混合条件が合成粒子のサイズ・分布に与える影響について検討した。これまでに、単段フロー法を対象にした混合部のレイノルズ数(Re_{mix})と粒子サイズの関係についての検討は幾つか為されており[53,54,97]、また、 CeO_2 の合成についても、超臨界水・亜臨界水中の双方における Re_{mix} と粒子サイズの関係が報告されている[64]。ただし、単段フロー法では前駆体と熱水の混合を考えるが、二段フロー法においては、2 段目に供給した前駆体と 1 段目から送られる粒子の良好な接触を考える必要があり、その混合十分条件は単段フロー法とは異なる可能性がある。従って、本研究では、二段フロー法における 2 段目混合器のサイズが合成粒子のサイズ・分布に与える影響を検討した。

1 段目の合成条件は、 $Ce(NO_3)_3$ 供給濃度 1.0 mM、反応温度 $400 \pm 3^\circ C$ 、滞留時間 0.068 s 一定とした。Table3-4 に 2 段目における混合条件及び合成条件を一括して示す。二段目に用いた混合器は、1/16 インチ用 T 字ユニオン(Swagelok 社製、内径: 1.3 mm)(1/16" 混合器)と 1/8 インチ用 T 字ユニオン(Swagelok 社製、内径: 2.3 mm)(1/8" 混合器)である。1/16" 混合器を用いた場合の Re_{mix} は 17700 であり、1/8" 混合器を用いた場合の Re_{mix} は 10000 である。このとき、1/16" 混合器と 1/8" 混合器に接続される流路の内径はそれぞれ 1.0 mm と 2.3 mm であり、 Re は 23000 と 10600 に相当する。なお、2 段目の混合形式としては、1 段目から送られた熱水の進行方向に対して、側方から常温の前駆体水溶液を衝突させる形を採用している。2 段目の合成条件は反応温度 $275^\circ C$ 、圧力 30 MPa とし、滞留時間は 1.26 s と 4.20 s、 $Ce(NO_3)_3$ 供給濃度は 20–60 mM の範囲とした。なお、混合部設計の差異によって、1/8" 混合器を用いた場合に約 0.02 s の滞留時間の増大が生じる。ただし、その増大がサイズ・分布に与える影響は微小だと考えられるので、1/16" 混合器、1/8" 混合器を用いた場合の滞留時間は同一と見做した。

Figure3-32 に各混合器における $Ce(NO_3)_3$ 供給濃度と平均サイズの関係を示す。Figure3-32 (a)が滞留時間 1.26 s 条件での結果であるが、どちらの混合器を用いた場合でも、粒子サイズは $Ce(NO_3)_3$ 供給濃度の増大と共に増加している。これは、 $Ce(NO_3)_3$ 供給濃度の増大に伴い、同滞留時間での粒子成長量が増加していることを示している。同様の傾向が、滞留時間 4.20 s 条件で合成した粒子についても見られる(Figure3-32(b)参照)。また、Figure3-32(a)と Figure3-32(b)を全体的に比較してみる。同濃度条件、同混合条件では、何れの条件においても 1.26 s より 4.20 s 条件で合成した粒子の方が大きい平均サイ

ズを有している。これは濃度条件や混合条件に依らず、1.26 s から 4.20 s にかけて粒子の成長が進行していることを示している。

ここで、 $C_{f,s} = 20 \text{ mM}$ 条件について着目すると、どちらの滞留時間においても、混合器のサイズに応じた粒子サイズの変化はほぼ見られない。このことは $C_{f,s} = 20 \text{ mM}$ 条件では、 $Re_{mix} = 10000$ (1/8"混合器)以上で混合が十分であり、粒子のサイズにほぼ影響を与えないことを示している。一方で、 $C_{f,s} = 40 \text{ mM}$, 60 mM 条件に着目すると、1/8"混合器を用いた方がやや小さい粒子が得られる傾向であった。これらの結果は、 $C_{f,s} = 40 \text{ mM}$, 60 mM 条件では、 $Re_{mix} = 10000$ (1/8"混合器)以上であっても混合が不十分であり、粒子サイズに影響を与える可能性を示唆している。通常の単段フロー法では混合が不十分の場合、粒子サイズは増大する傾向を取ることが知られている。一方、二段フロー法では、混合が不十分だと予想される 1/8"混合器において逆に粒子サイズが減少する傾向を取ることが明らかとなった。

このような現象は、混合器内で粒子を含む熱水と常温の前駆体水溶液が均質化されるまでの不均一な状態下で生じる核生成の影響だと考えられる。2 段目での混合が不十分であれば、熱水と前駆体水溶液が均質化されるまでの時間が長くなる。不均一な状態下では、前駆体と 1 段目から送られる粒子表面の良好な接触が得られないことから、前駆体から生成された酸化物が結晶成長に消費されることなく、核生成に消費されやすい。核の個数が増加すると、1 粒子当たり消費される原料が少なくなるので粒子サイズは減少するはずである。以上のことをより定量的に検証すべく、物質収支に基づいた成長シミュレーションを実施した。成長シミュレーションは 3.2.3 項に記載した手法と同様であり、物質収支から理論上の最大体積を算出するものである。詳細については、3.2.3 項を参照されたい。Figure3-33 に $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度に対する平均粒子体積の実験値(4.20 s, 1/8"混合器 or 1/16"混合器)と最大粒子体積の理論値を示す。平均粒子体積の実験値は粒子形態を正八面体状と見做し、各粒子の体積から算出した。 $C_{f,s} = 20 \text{ mM}$ 条件では、粒子体積(実験値)は 2 段目の混合器サイズによらず、最大体積(理論値)を示す直線状にほぼ乗っている。この結果は、1/8"混合器、1/16"混合器の双方において、核生成がほぼ生じていないということを示唆している。つまり、流体が均質化されるまでの時間にも、流体が均質化されたのちにも核生成が生じていないことを支持する結果である。一方で、 $C_{f,s} = 40 \text{ mM}$, 60 mM 条件に着目すると、粒子体積(実験値)と最大体積(理論値)の差は 1/16"混合器 < 1/8"混合器である。核の個数の増加に伴い、粒子体積が小さくなることを考えると、これらの結果は 1/8"混合器内で流体が均質化するまでの時間に核生成が生じたことを示唆している。特に、 $C_{f,s} = 60 \text{ mM}$ は 1/16"混合器を用いた場合でも核生成が生じ

ていることが支持されている条件であるが、今回の検討より 1/8”混合器を用いることで更に多くの核生成が生じることが推察された。

ここまでの結果より、 $C_{f,s} = 20 \text{ mM}$ では混合器のサイズによらず核生成がほぼ生じていないと考えられる。一方で、 $C_{f,s} = 40 \text{ mM}, 60 \text{ mM}$ では 1/8”混合器内において、流体が均質化するまでの時間に核生成が生じたことを示唆する結果が得られている。このような差異は前駆体濃度の増大に伴う酸化物生成速度の増大によって生じたと考えられる。 $C_{f,s} = 40 \text{ mM}, 60 \text{ mM}$ では酸化物生成速度が増大することから、核生成濃度以上の過飽和度に達するまでの時間が短くなることが予想され、流体が均質化されるより早く核生成が生じた可能性がある。

Figure3-34 に各混合器における $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度と変動係数の関係を示す。変動係数については、1/8”混合器と 1/16”混合器を比べたとき、有意な傾向は得られなかった。混合条件が変動係数に与える影響は複雑であると予想される。混合部の不均一な状態で核生成が生じると、1 粒子当たりの成長量は減少するため、その面では変動係数は増大しやすい。また、前段から送られる粒子の平均サイズと混合部の不均一な状態で生じた粒子のサイズが大きく異なる場合も変動係数の増大に寄与すると考えられる。一方で、前段から送られる粒子の平均サイズと混合部の不均一な状態で生じた粒子のサイズがほぼ等しい場合は、逆に変動係数の減少に寄与すると思われる。また、 $C_{f,s} = 60 \text{ mM}$ は、混合器に依らず核生成と結晶成長が併発することが示唆されている(3.2.2 項参照)条件であるが、このような条件では混合部で核生成が生じた方が変動係数は減少する可能性もある。混合器のサイズが変動係数に影響を与え得ることは分かったが、その因子としては多数の可能性が考えられる。

以上の検討より、2 段目の混合条件(1/8”混合器及び 1/16”混合器)が合成粒子のサイズ・分布に影響を与え得ることが分かった。特に、サイズについては、混合条件が独立にサイズに影響を与えるわけではなく、前駆体濃度とも関わって影響を与えることが示された。また、通常の単段フロー法では混合が不十分の場合、粒子サイズは増大する傾向を取るが、二段フロー法では逆に粒子サイズが減少する傾向を取ることが明らかとなった。また、その要因としては混合部での核生成の可能性が強く、核生成が生じるか否かは前駆体濃度や混合条件に大きく依存していることが示唆された。加えて、既往報告では 300°C での CeO_2 の単段フロー合成において、 $Re_{mix} = 4000$ 以上で混合十分であることが示されている[64]が、本研究では $Re_{mix} = 10000$ 以上でも混合の影響があることが明らかとなった。今回の検討を通じて、単段フロー法とは異なる混合設計指針の獲得が必要であることが示され、また設計指針の確立に向けた幾つかの知見が得られた。

3.3 二段フロー法を用いた ZnO の合成と制御

本節では、二段フロー法を用いた ZnO の合成検討を行った。ZnO は酸性下で非常に溶解度が高く、収率よく合成するためには塩基の添加が必要とされる金属種である。加えて、水熱合成場において、サイズ・形態・構造の自由度が非常に大きい金属種でもあり、制御して合成することが非常に難しい系として知られている。従って、ZnO をモデルとした合成検討を行うことで、二段フロー法の他の金属種への展開を考える上での課題を抽出できる可能性がある。

出発物質には $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を用い、合成には Figure2-3 に示す装置を用いた。その際反応器のデザインとしては Figure2-3(b)、(e)、(f)を用いた。なお、Figure2-3(e)、(f)において、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ と KOH は 1/16 インチ T 字ユニオンを用いて事前に混合しているが、反応部に供給されるまでの滞留時間を 60 s とした。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ のゾルをある程度成長させることを狙い、同滞留時間とした。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ゾル径の増大に伴い、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶解からの ZnO 析出の速度が減少すること(酸化物生成速度の低下)を期待した。Table3-5 に ZnO の合成条件を一括して示す。単段フロー合成における、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 供給濃度は 5.0 mM、KOH 供給濃度は 8.33 mM、反応温度は 400°C、滞留時間は 0.068 s 一定とした。また、前節と同様に単段フロー法での合成条件が二段フロー法における 1 段目の合成条件となるようにした。2 段目の反応温度(T_2)は 394°C、300°C、198°Cの何れかであり、1 段目と 2 段目の間にある二重冷却管の長さを変えることで制御した。394°C、300°C、198°Cにおける滞留時間はそれぞれ 1.52 s、2.72 s、3.21 s である。反応部には同体積を有する反応管を使用したため、水密度変化によって、滞留時間は変化している。2 段目への $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 供給濃度は 200 mM、KOH 供給濃度は 333.3 mM とした。1 段目を経由した反応溶液と 2 段目へ供給した前駆体溶液の混合部には 1/16 インチ T 字ユニオン(内径：1.3 mm)を用いた。

Figure3-35 に単段フロー法及び二段フロー法で合成した粒子の XRD パターンと参照プロファイルを示す。参照プロファイルとしては ICSD : 154486 にある六方晶ウルツ鉱型 ZnO のピークパターンを引用した。参照プロファイルと合成粒子のピークが同一の角度に表れており、全ピークが六方晶ウルツ鉱型 ZnO に帰属された。このことは、六方晶ウルツ鉱型 ZnO が合成粒子の主相であることを示している。続いて、Figure3-36 に単段フロー法で合成した粒子の明視野像と高分解能像を示す。明視野像より、得られたナノ粒子の主要な形態は球状であることが分かった。このとき、合成粒子のサイズと変動係数は、 $19.0 \pm 7.4 \text{ nm}$ (C.V. = 0.39)であった。また、高分解能像で明瞭な原子像が観察されたことから、合成粒子は単結晶性を有していることが明らかとなった。

続いて、二段フロー法で合成した粒子について言及する。Figure3-37、Figure3-38、Figure3-39 に $T_S=394^\circ\text{C}$ 、 $T_S=300^\circ\text{C}$ 、 $T_S=198^\circ\text{C}$ で合成した粒子の TEM 像を示す。何れの温度条件でも主要な粒子形態は球状であった。ただし、 $T_S=300^\circ\text{C}$ では、数は少ないものの粗大なダブルコーン型の粒子も観察された(Figure3-38(b)の右下参照)。また、Figure3-38 (a)にもダブルコーン型に近い形状の粒子が散見されている。このダブルコーン型粒子は閃亜鉛鉱型の構造を有する双晶 ZnO だと考えられたが[9,98]、孤立して存在せず、制限視野回折法による結晶構造の同定には至らなかった。また、XRD 測定に閃亜鉛鉱型に属するピークは現れていないが、これはウルツ鉱型に対する割合が顕著に少なかったためだと考えられる。

粒子のコントラストに着目すると、温度減少と共に粒子に白い斑点が目立つようになり、全体的にぼやけて観察される傾向が見られる。これらの結果は、温度減少に伴う結晶構造の崩れや含水率の増大の可能性を示唆している。そこで、各条件で合成した粒子に対して熱重量示差熱分析を行った。Figure3-40 に単段フロー法及び二段フロー法で合成した粒子の熱重量減少率を示す。同図より、 530°C での重量減少率が $T_S=394^\circ\text{C} < T_S=300^\circ\text{C} < T_S=198^\circ\text{C}$ の関係を取っていることが分かる。この結果から、2 段目の反応温度の減少に伴って、ZnO 粒子の含水量(表面吸着水・表面水酸基・結晶水)が増大することが明らかとなった。

$T_S=394^\circ\text{C}$ と $T_S=300^\circ\text{C}$ で合成した粒子のサイズ・変動係数は、 $55.8 \pm 18.3 \text{ nm}$ (C.V. = 0.33)、 $37.6 \pm 15.5 \text{ nm}$ (C.V. = 0.41)であった。なお、 $T_S=198^\circ\text{C}$ で合成した粒子は粒子同士の境界が曖昧であり、正確な粒子サイズの算出は困難であった。また、粒子サイズは形状に依らず最大径として定義した。どちらの温度条件でも、単段フロー法で合成した粒子に比べ、粒子サイズは増大している。変動係数は $T_S=394^\circ\text{C}$ でやや減少、 $T_S=300^\circ\text{C}$ でやや増大の傾向を取っている。粒子サイズの増大は2 段目に供給した前駆体によって粒子が成長したためだと考えられる。一方で、何れの温度条件でも変動係数の変化量は粒子サイズの増大に対して小さいものであった。このことは、どちらの温度条件でも比較的高い頻度で核生成が起きていることを示唆している。また、変動係数は $T_S=394^\circ\text{C} < T_S=300^\circ\text{C}$ の関係を取っているが、この関係は $T_S=300^\circ\text{C}$ で生成された粗大なダブルコーン型粒子が変動係数の増大に寄与したためである。

以上の検討より、二段フロー法を用いて ZnO 粒子のサイズ・分布に可変性を与えられることが示された。一方で、更なる制御には温度・圧力領域に依存した結晶構造の制御も重要であることが示唆された。

3.4 結言

本章では、合成粒子のサイズ・分布の高度制御を目指し、新規高温高圧二段フロー法の開発に取り組んだ。特に、超臨界水から亜臨界水にかけての過飽和度の操作性に着目し、前段と後段で核生成と結晶成長を独立に制御できる可能性を模索した。

3.2 節では制御可能性の検証を目的として、 CeO_2 ナノ粒子の合成をモデル反応とした検討を行った。Figure3-41 に 3.2 節の検討を通じて得られた実験結果及び推定された機構の要約を示す。前段と後段で超臨界水と亜臨界水を使い分けることでナノ粒子のサイズと変動係数を高い精度で制御可能であることが実証された。また、2 段目に供給する前駆体濃度を操作することで、サイズと変動係数の制御範囲を拡張することに成功した。このとき、サイズの制御範囲は 5.5 nm から 21.6 nm であり、変動係数の制御範囲は 0.32 から 0.14 であった。また、これらの制御機構が 1 段目から送られる粒子の均等な結晶成長であることを傍証的に示した。更に、物質収支に基づいたナノ粒子の成長シミュレーションを実施することで、ある前駆体濃度以下において、核生成併発の無い理想的な結晶成長が進行していることが支持された。加えて、XRD 解析及び TG 解析を詳細に行うことで、1 段目から 2 段目にかけて、 CeO_2 粒子が単結晶性を維持して結晶成長しており、結晶水もほぼ含まない高結晶な状態であることが推定された。

3.3 節では他の金属種への展開に向けた課題の抽出を目的として、 ZnO ナノ粒子の合成をモデル反応とした検討を行った。その結果、 ZnO においても、二段フロー法によって粒子サイズに可変性を与えられることが分かった。一方で、合成粒子の解析を通じて、更なる高度制御には温度・圧力領域に依存した結晶構造の制御も重要であることが示唆された。

3.2.7 項では、二段フロー法の 2 段目の混合条件が合成粒子のサイズ・分布に与える影響を検討した。その結果、混合が不十分のとき、通常の単段フロー法では粒子サイズは増大する傾向を取るが、二段フロー法では逆に減少する傾向を取ることが明らかとなった。また、その要因として混合部での核生成の可能性が強く、核生成が生じるか否かは前駆体濃度や混合条件に大きく依存していることが示唆された。

Table 3-1 単段フロー法及び二段フロー法による CeO₂ の合成条件

Reaction stage	Conditions	Single stage	Dual stage	Dual stage with temp. control*
First stage	Temperature [°C]	400±3		
	Residence time [s]	0.068		
	Ce feeding conc. [mM]	1.0		
Second stage	Temperature [°C]	-	391±4	275±3
	Residence time [s]	-	0.30–5.05	0.56–5.62
	Ce feeding conc. [mM]†	-	0–20	0–200
common	Pressure [MPa]	30±0.3		
Reactor design		Figure2-3 (b)	Figure2-3 (c)	Figure2-3 (d)

*temp. = temperature, †conc. = concentration

Table3-2 二段フロー法による CeO₂ ナノ粒子の合成条件及び合成結果

Run no.	Reaction conditions of second stage				TEM results			XRD results	TG results
	Mixing	Feed materials	Temperature [°C]	Residence time ^a [s]	Mean particle size [nm]	Standard deviation [nm]	Coefficient of variance [-]	Crystallite size [nm]	Weight loss [%]
1 ^b	—	—	—	—	5.5	1.8	0.32	5.6	4.1
2			391	1.54	5.6	2.0	0.35	—	—
3	1/16"	Distilled water	391	5.05	5.6	1.9	0.33	—	—
4			275	1.90	5.3	1.7	0.32	3.5	4.4
5			275	5.62	5.1	1.7	0.34	3.5	4.8
6			391	0.30	11.1	5.0	0.45	13.7	1.2
7	1/16"	20 mM Ce(NO ₃) ₃ aq.	391	1.54	11.4	4.6	0.40	12.0	1.0
8			391	5.05	11.4	5.1	0.45	12.4	1.1
9			275	0.56	10.1	2.6	0.26	8.2	2.7
10	1/16"	20 mM Ce(NO ₃) ₃ aq.	275	1.26	14.6	3.0	0.21	11.3	1.2
11			275	2.65	16.7	2.9	0.17	12.6	1.5
12			275	4.20	16.6	3.1	0.19	12.5	1.4
13			275	0.56	14.7	3.1	0.21	11.8	2.4
14	1/16"	40 mM Ce(NO ₃) ₃ aq.	275	1.26	16.5	2.9	0.18	11.5	1.1
15			275	2.65	20.3	3.3	0.16	15.9	1.5
16			275	4.20	20.5	2.9	0.14	15.1	1.2
17			275	0.56	15.0	3.6	0.24	11.2	1.3
18	1/16"	60 mM Ce(NO ₃) ₃ aq.	275	1.26	17.4	4.0	0.23	13.2	2.4
19			275	2.65	21.1	4.2	0.20	15.1	1.4
20			275	4.20	21.6	4.2	0.19	16.6	1.1
21	1/16"	200 mM Ce(NO ₃) ₃ aq.	275	4.20	29.9	9.3	0.31	—	—
22			275	1.26	14.8	3.4	0.23	—	—
23			275	4.20	16.6	3.1	0.19	—	—
24	1/8"	40 mM Ce(NO ₃) ₃ aq.	275	1.26	15.2	3.1	0.20	—	—
25			275	4.20	18.9	3.2	0.17	—	—
26			275	1.26	16.8	3.3	0.20	—	—
27			275	4.20	20.1	3.8	0.19	—	—

^a 2 段目混合部から二重冷却管までの反応管体積より算出^b 単段フロー合成(400°C、0.068 s、C_f = 1.0 mM)

Table3-3 二段フロー法を用いて合成した粒子の各滞留時間における主要な形態
($C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_S = 391^\circ\text{C}$ or 275°C)

Second reaction stage							
Residence time [s]	0.30	0.56	1.26	1.54	2.65	4.20	5.05
$C_{f,s} = 20 \text{ mM}$ $T_S = 391^\circ\text{C}$	Sphere & Octahedral			Sphere & Octahedral			Sphere & Octahedral
$C_{f,s} = 20 \text{ mM}$ $T_S = 275^\circ\text{C}$		Octahedral	Octahedral		Octahedral	Octahedral	

Table3-4 2 段目における混合条件及び合成条件

Conditions		Second reaction stage in dual stage system			
Mixer conditions	Mixer type	1/16" tee-union		1/8" tee-union	
	Inner diameter [mm]	1.30		2.30	
	Re_{mix} [-]	17700		10000	
Mixer connected tube conditions	Inner diameter [mm]	1.00		2.17	
	Length [mm]	30		30	
	Re [-]	23000		10600	
Reaction conditions common	Temperature [$^\circ\text{C}$]	275 \pm 3			
	Residence time [s]	1.26	4.20	1.26	4.20
	Ce feeding conc. [mM] [†]	20-60	20-60	20-60	20-60
	Pressure [MPa]	30 \pm 0.3			
Reactor design		Figure2-3 (d)			

[†]conc. = concentration

Table3-5 単段フロー法及び二段フロー法による ZnO の合成条件

Reaction stage	Conditions	Single stage	Dual stage	Dual stage with temperature control	
First stage	Temperature [°C]	400±5			
	Residence time [s]	0.068			
	Zn feeding conc.* [mM]	5.0			
	KOH feeding conc. [mM]	8.33			
	KOH conc. /Zn conc. [-]	5/3			
Second stage	Temperature [°C]	-	394±4	300±5	198±4
	Residence time [s]	-	1.52	2.72	3.21
	Zn feeding conc. [mM]	200			
	KOH feeding conc. [mM]	333.3			
	KOH conc. /Zn conc. [-]	5/3			
common	Pressure [MPa]	30±0.5			
	Reactor design	Figure2-3 (b)	Figure2-3 (e)	Figure2-3 (f)	

*conc. = concentration

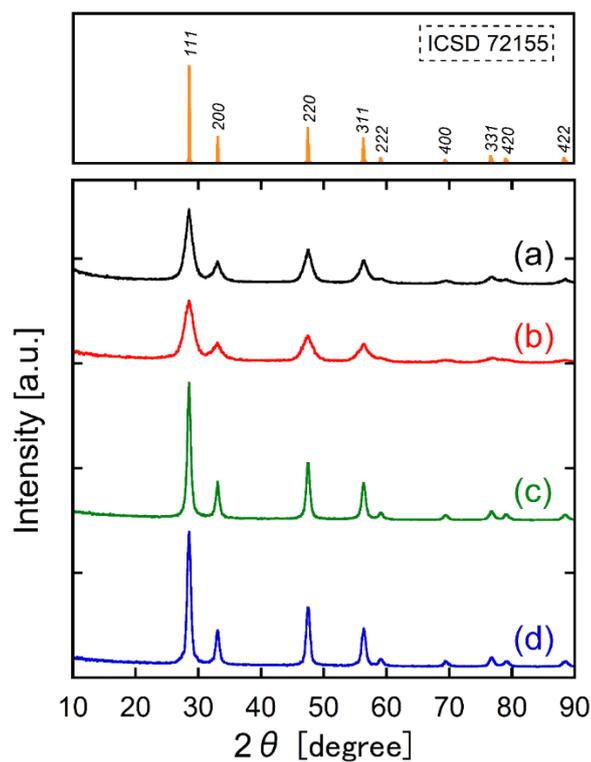


Figure3-1 単段フロー法及び二段フロー法で合成した粒子の XRD パターン
 (a) 単段フロー合成、(b) 二段フロー合成 ($C_{f,s} = 0$ mM, $T_S = 275^\circ\text{C}$, 5.62 s)、
 (c) 二段フロー合成 ($C_{f,s} = 20$ mM, $T_S = 391^\circ\text{C}$, 5.05 s)、
 (d) 二段フロー合成 ($C_{f,s} = 20$ mM, $T_S = 275^\circ\text{C}$, 4.20 s)

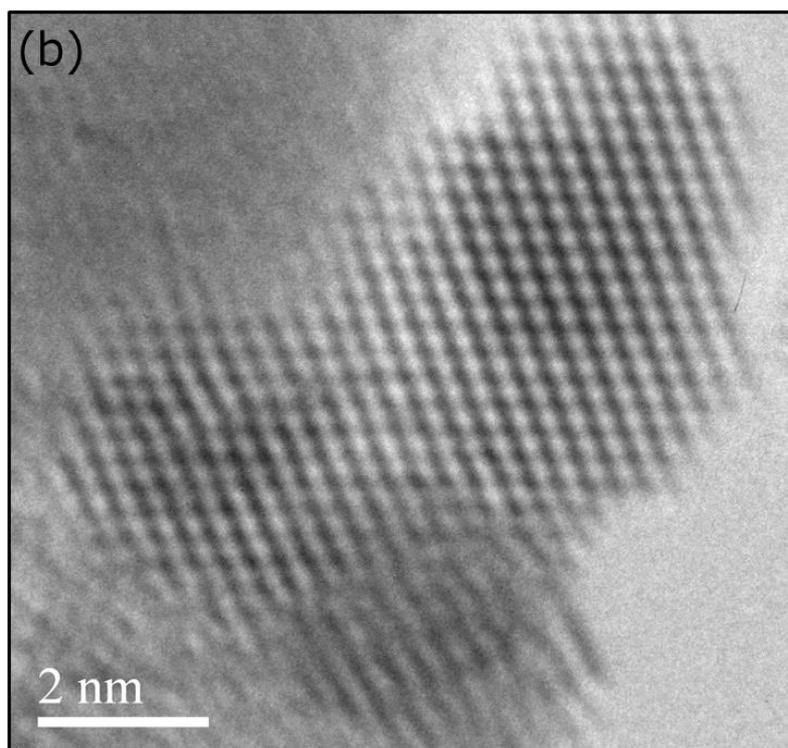
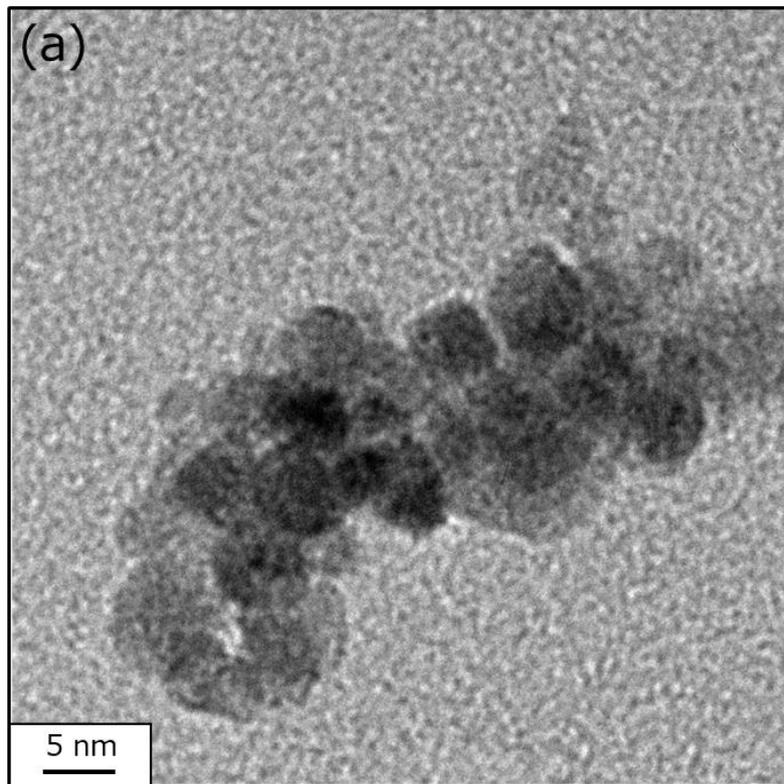


Figure3-2 単段フロー法で合成した粒子の TEM 像

(a) 明視野像、(b) 高分解能像

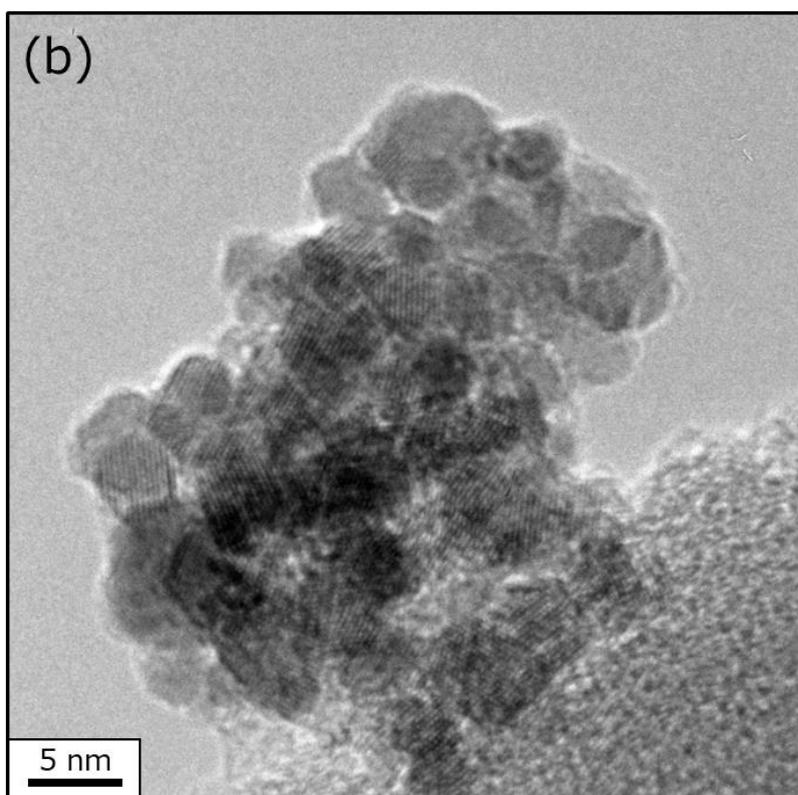
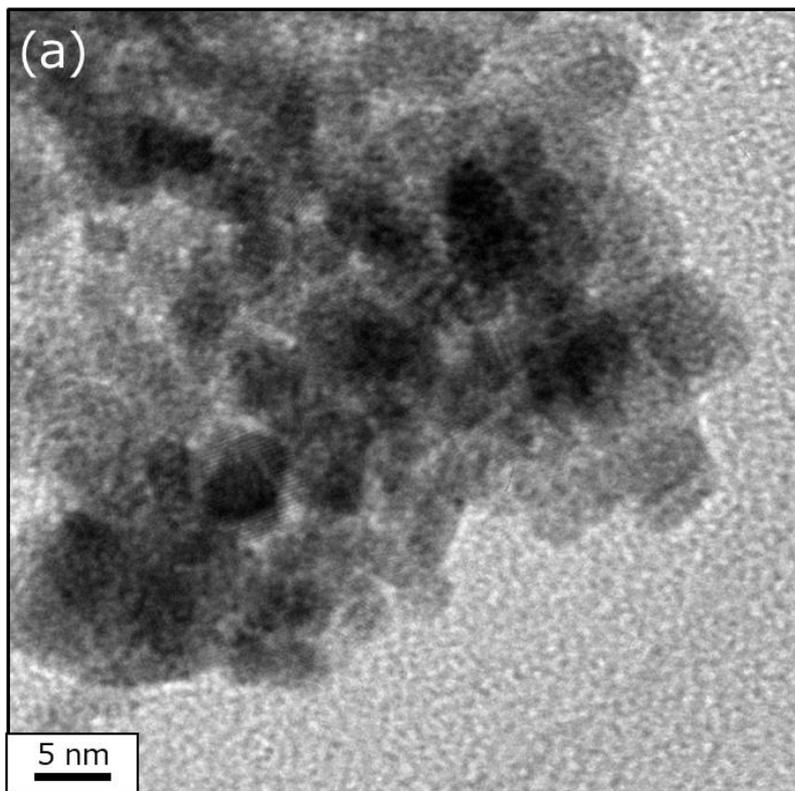


Figure3-3 2 段目に蒸留水を供給した条件($C_{f,s} = 0$ mM)で合成した粒子の TEM 像
(a) $T_S = 391^\circ\text{C}$, 5.05 s、(b) $T_S = 275^\circ\text{C}$, 5.62 s

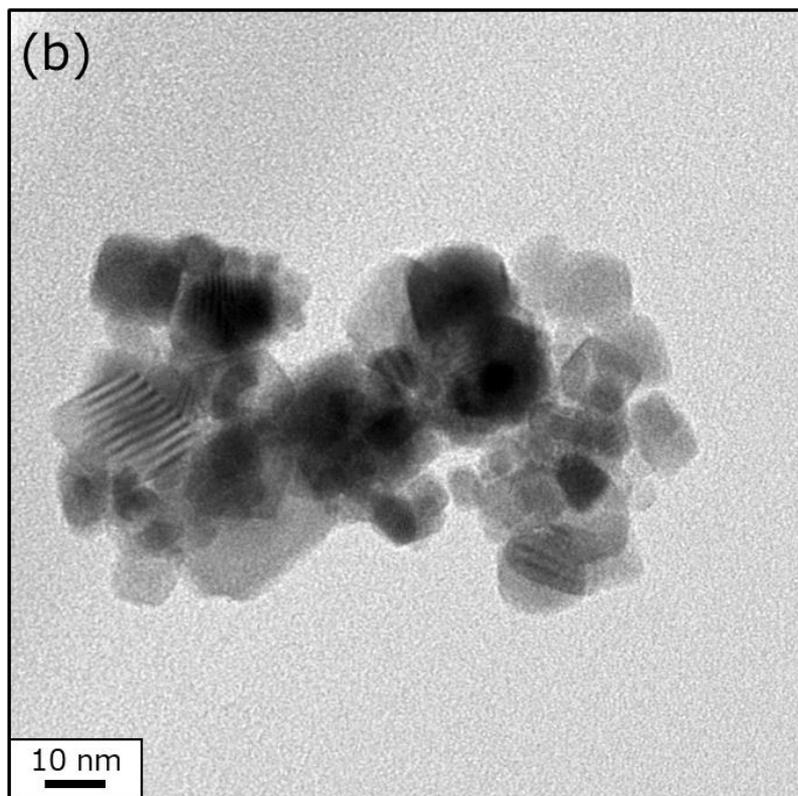
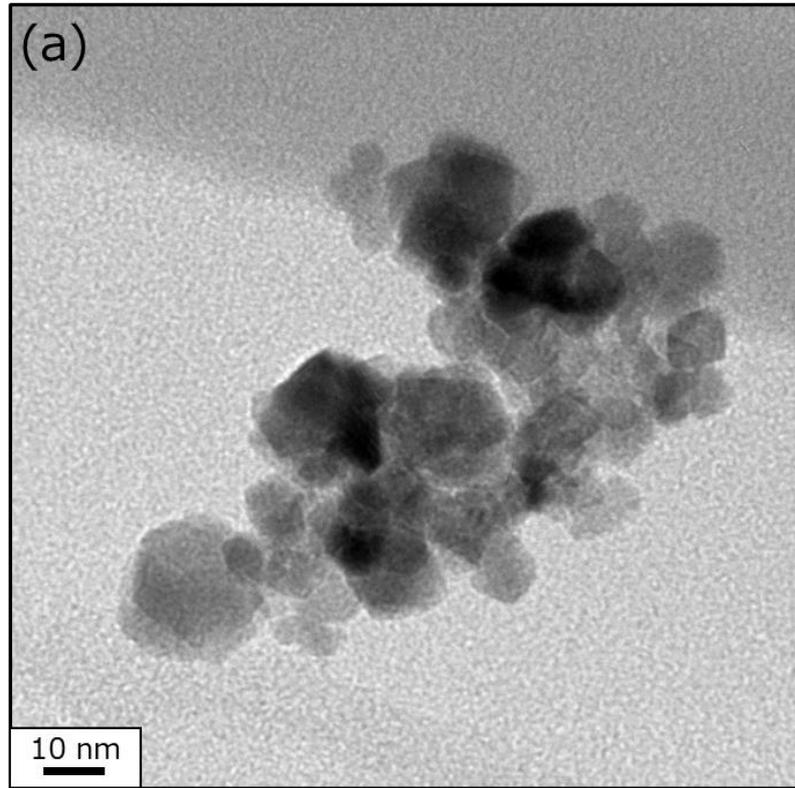
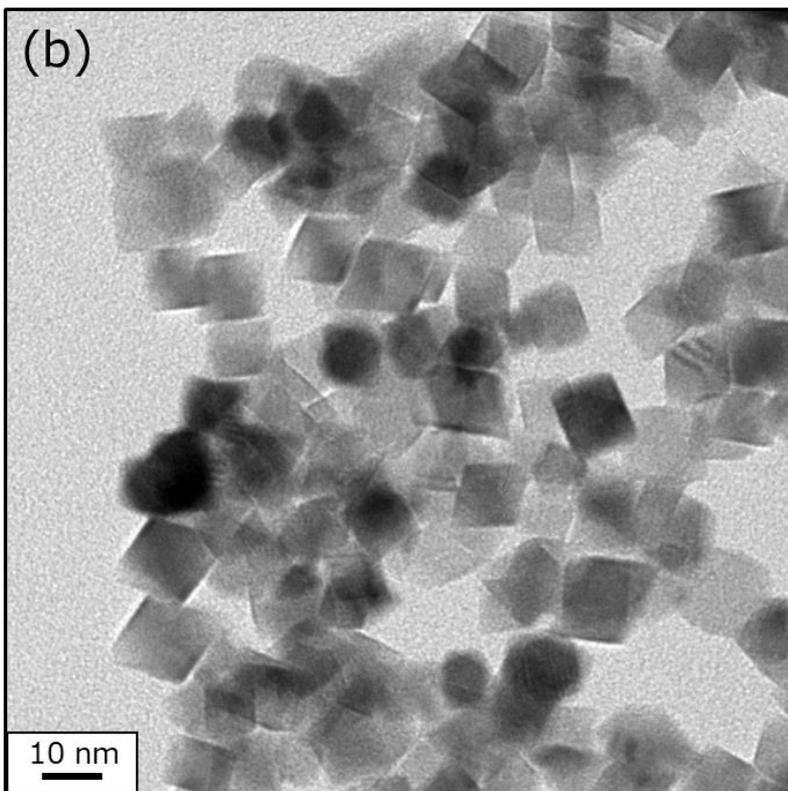
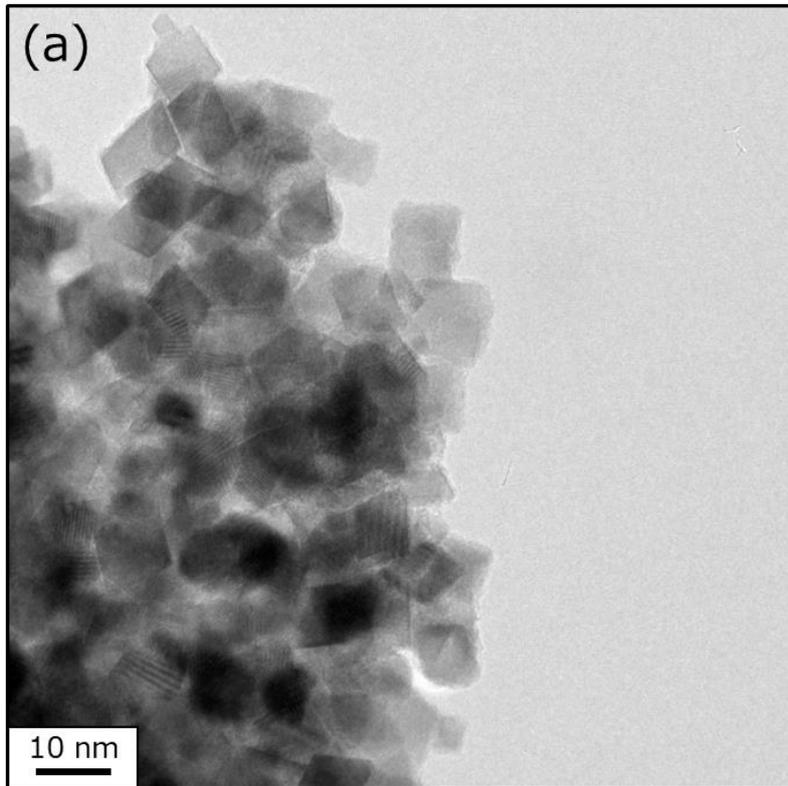


Figure3-4 超臨界水(2 段目)へ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給をすることで合成した粒子の TEM 像
($C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_S = 391^\circ\text{C}$) (a) 0.30 s、(b) 5.05 s



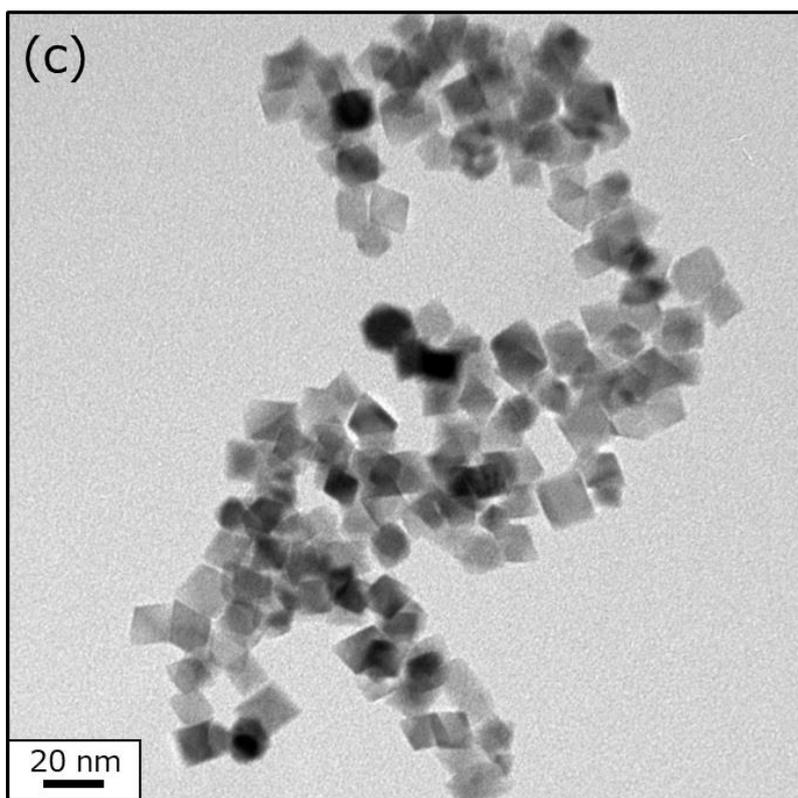


Figure3-5 亜臨界水(2 段目)へ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を供給することで合成した粒子の TEM 像
($C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_s = 275^\circ\text{C}$)
(a) 0.56 s、(b) 1.26 s、(c) 4.20 s

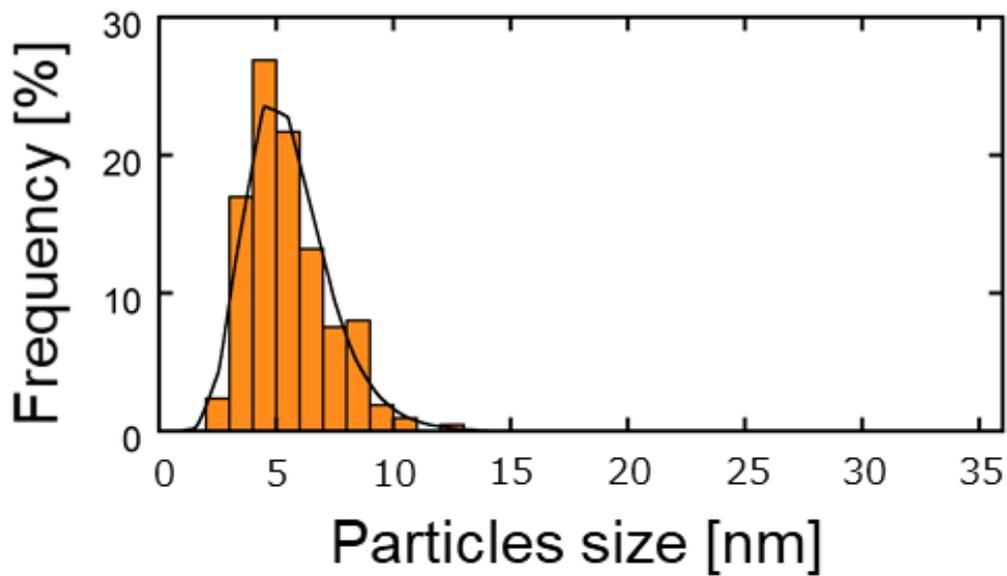


Figure3-6 単段フロー合成した粒子のサイズ分布とその対数分布曲線

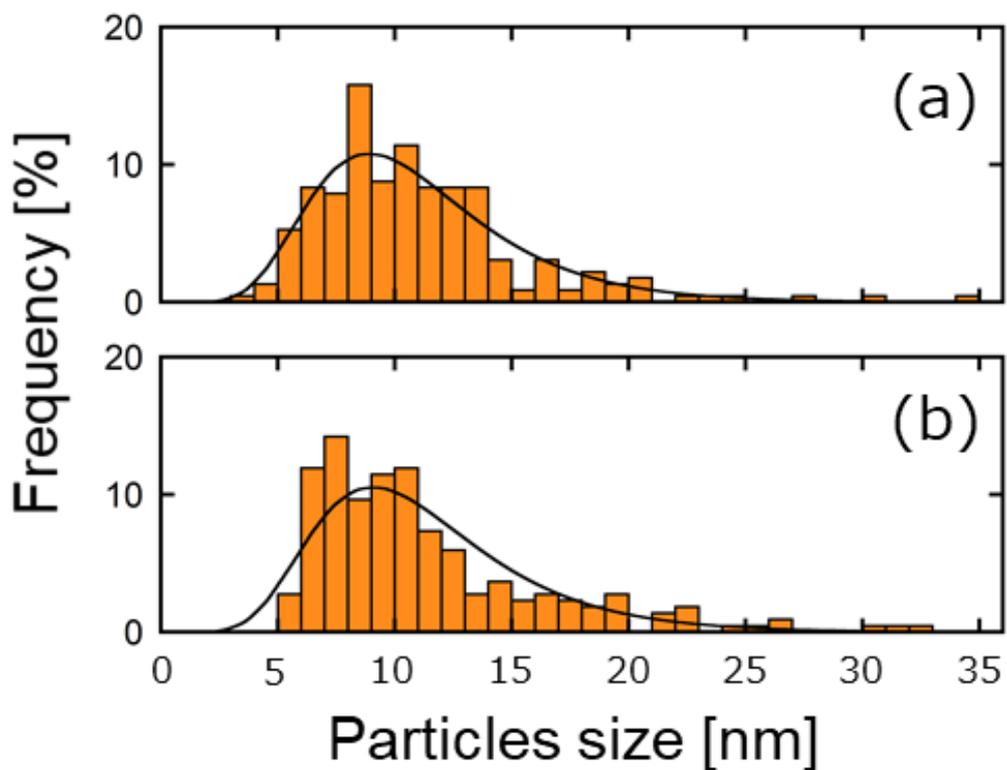


Figure3-7 超臨界水(2段目)へ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給をすることで合成した粒子のサイズ分布とその対数正規分布曲線 ($C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_s = 391^\circ\text{C}$)

(a) 0.30 s、(b) 5.05 s

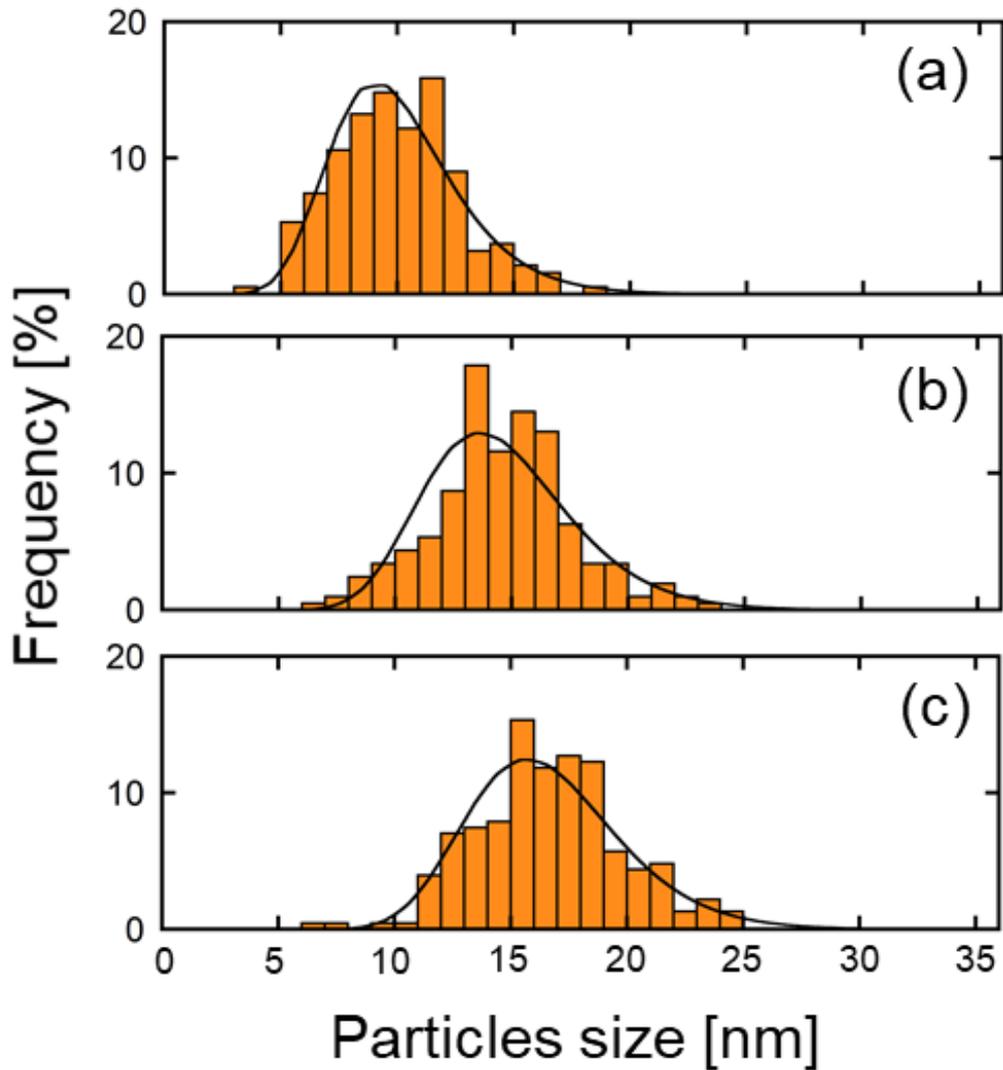


Figure3-8 亜臨界水(2 段目)へ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を供給することで合成した粒子のサイズ分布とその対数正規分布曲線 ($C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_S = 275^\circ\text{C}$)

(a) 0.56 s, (b) 1.26 s, (c) 4.20 s

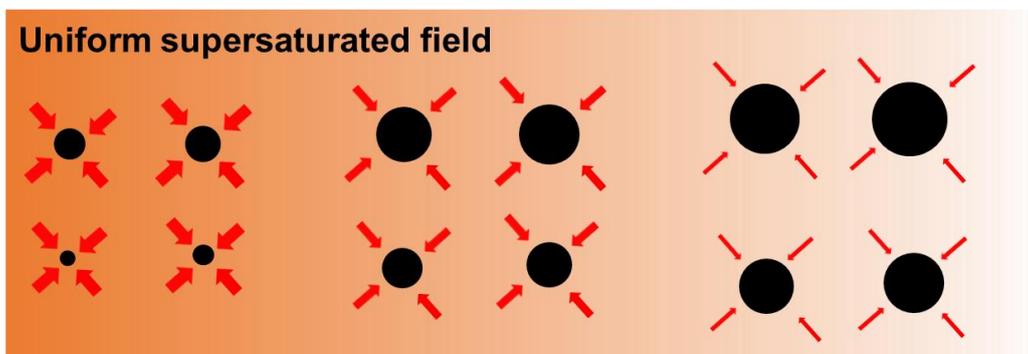


Figure3-9 均一過飽和反応場におけるナノ粒子の均等な結晶成長機構

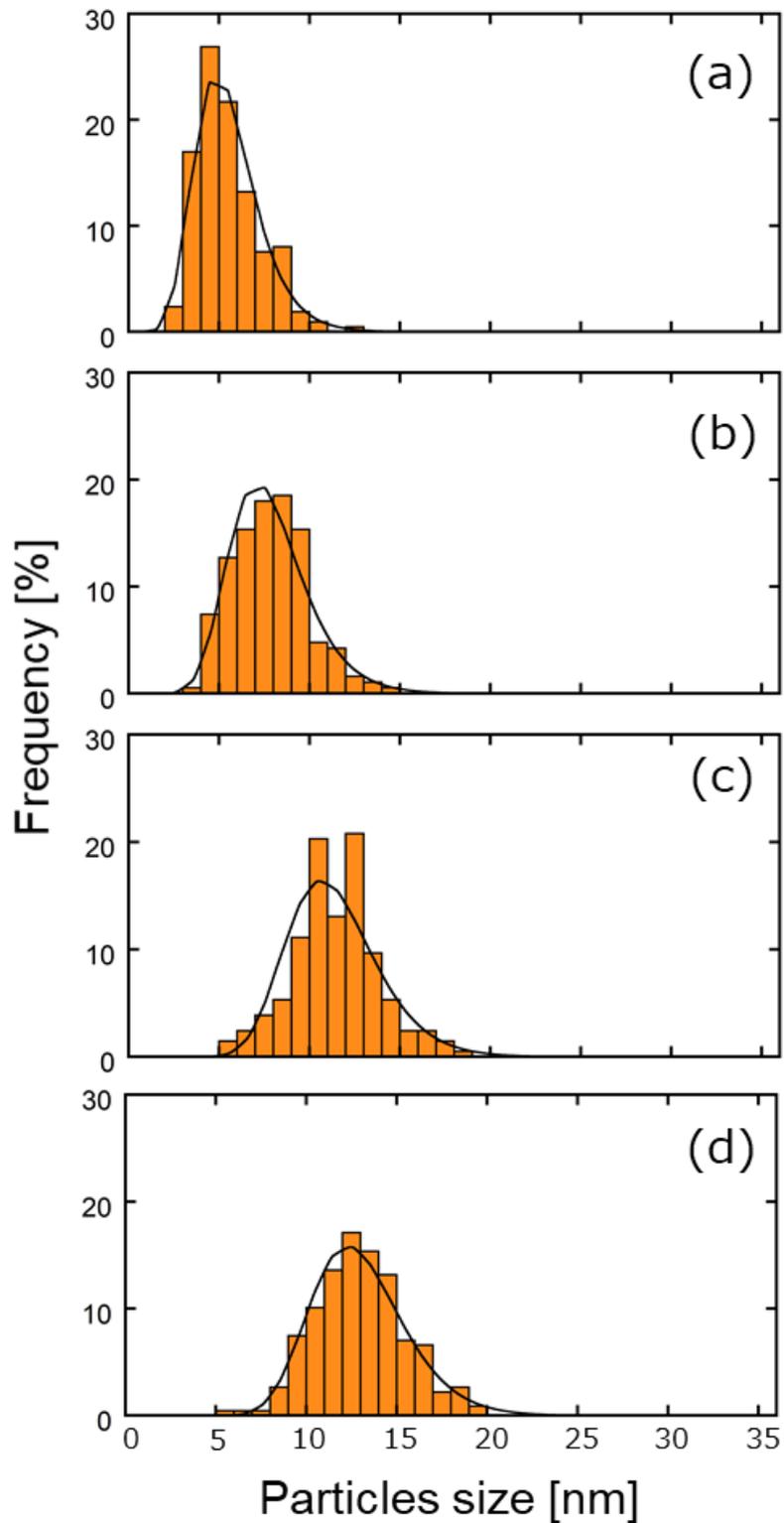


Figure3-10 単段フロー法及び二段フロー法($C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_s = 275^\circ\text{C}$)で合成した粒子の球状相当直径におけるサイズ分布とその対数正規分布曲線
 (a) 単段合成、(b) 二段合成-0.56 s、(c) 二段合成-1.26 s、(d) 二段合成-4.20 s

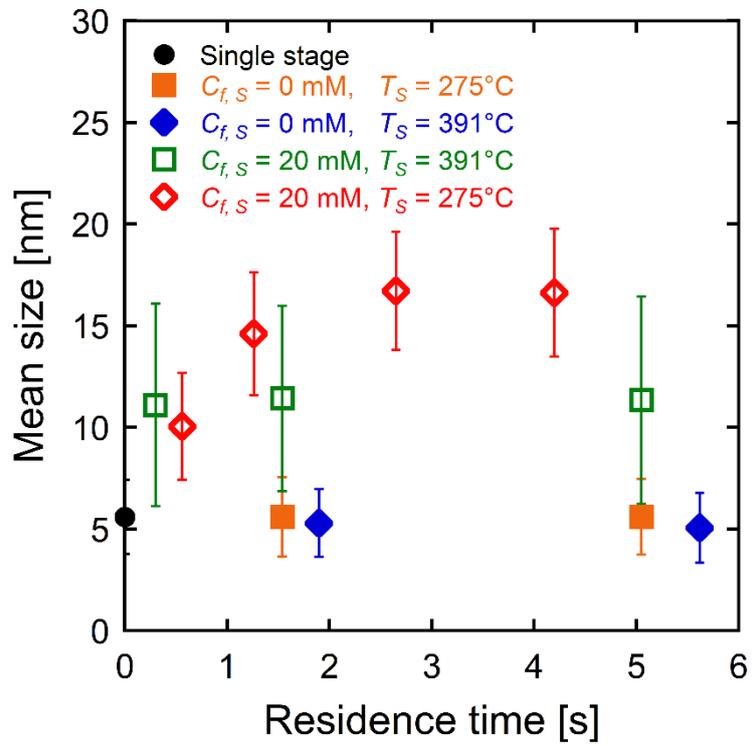


Figure3-11 各合成条件における平均サイズの時間依存性

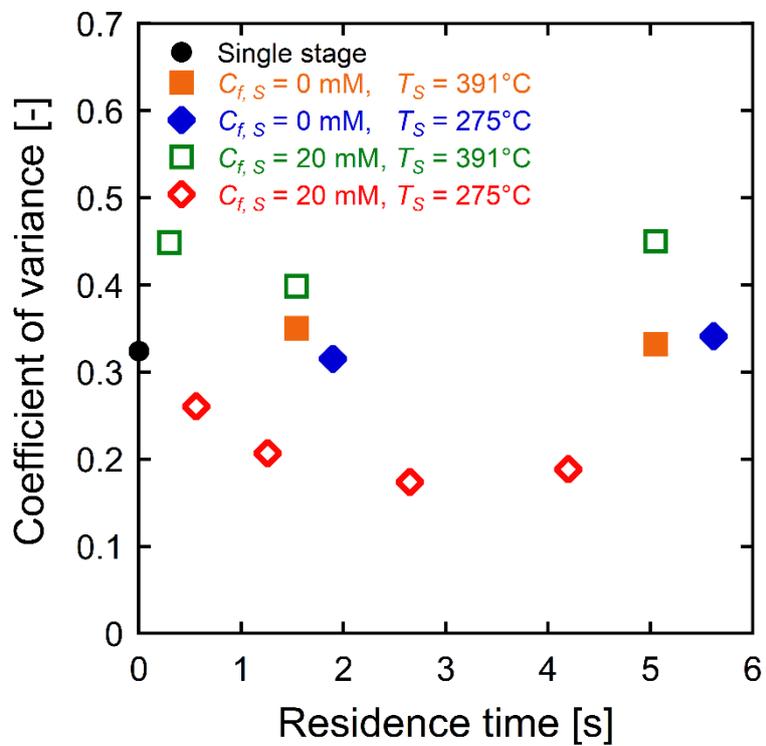
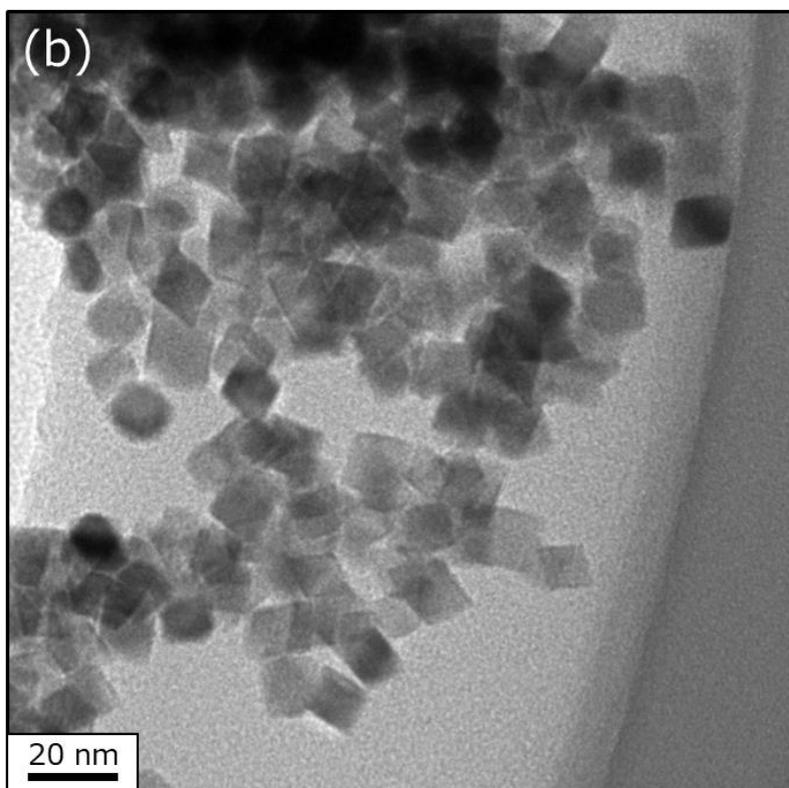
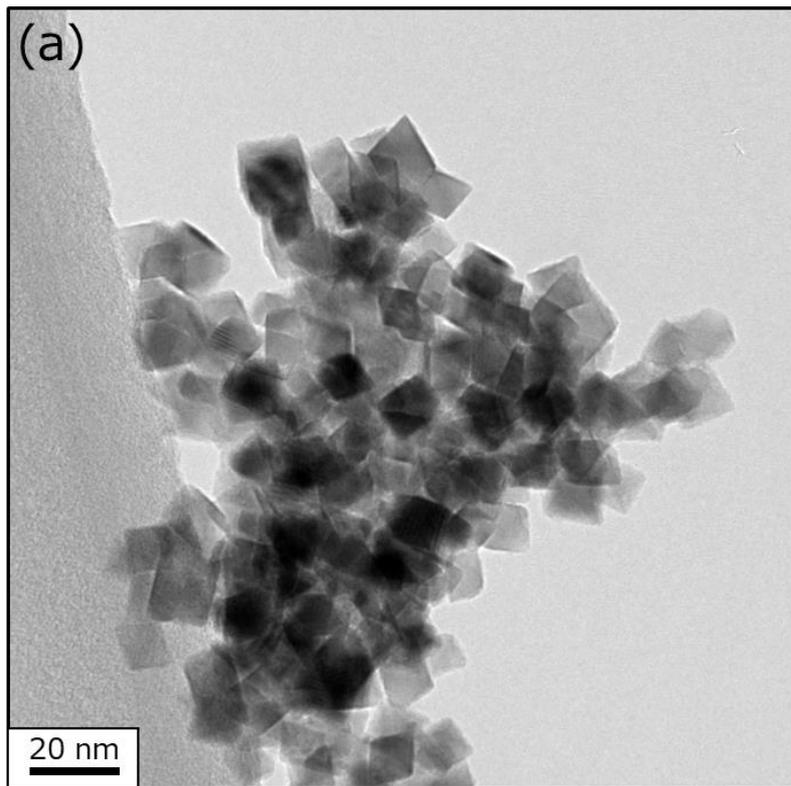


Figure3-12 各合成条件における変動係数の時間依存性



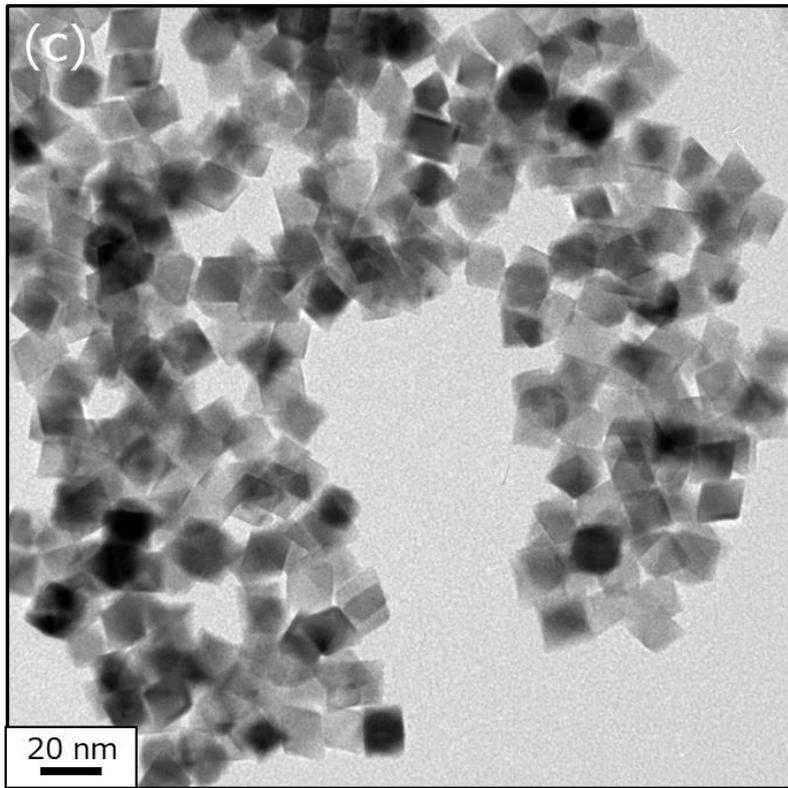
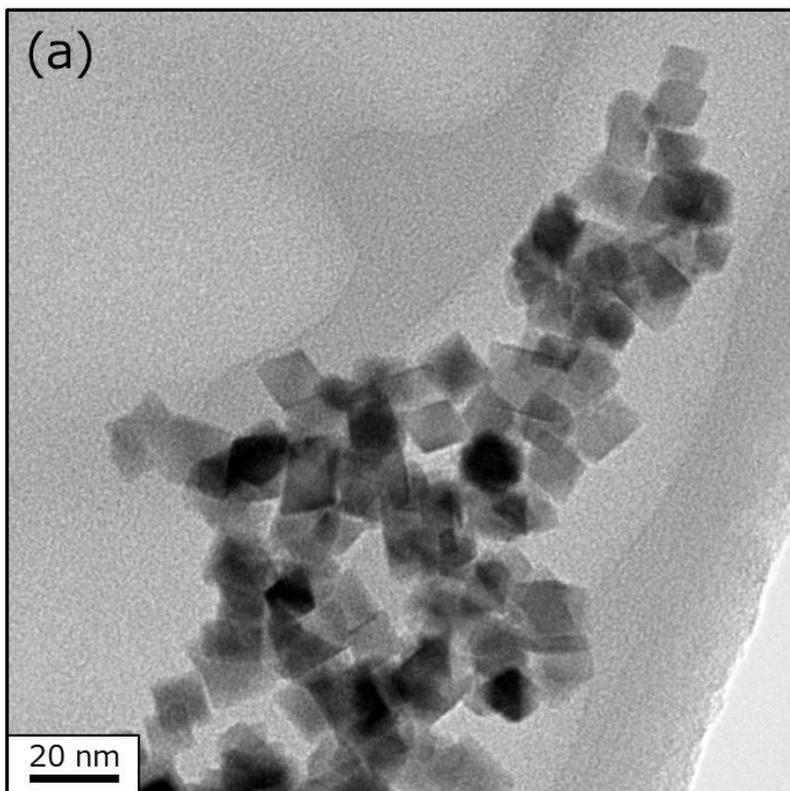


Figure3-13 $C_{f,s} = 40$ mM 条件で合成した粒子の TEM 像 ($T_s = 275^\circ\text{C}$)

(a) 0.56 s、(b) 1.26 s、(c) 4.20 s



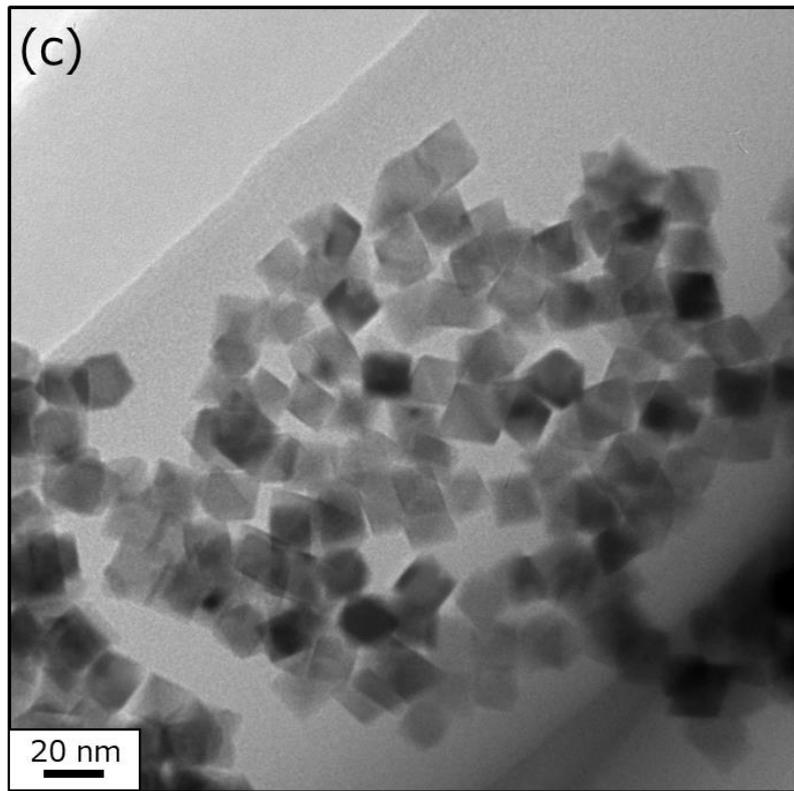
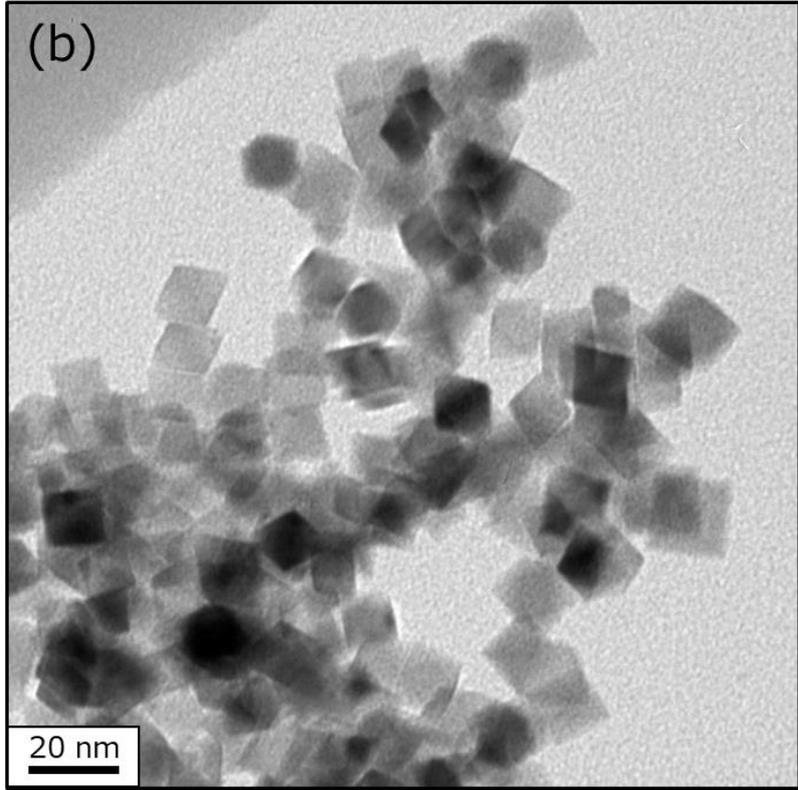


Figure3-14 $C_{f,s} = 60$ mM 条件で合成した粒子の TEM 像 ($T_S = 275^\circ\text{C}$)

(a) 0.56 s、(b) 1.26 s、(c) 4.20 s

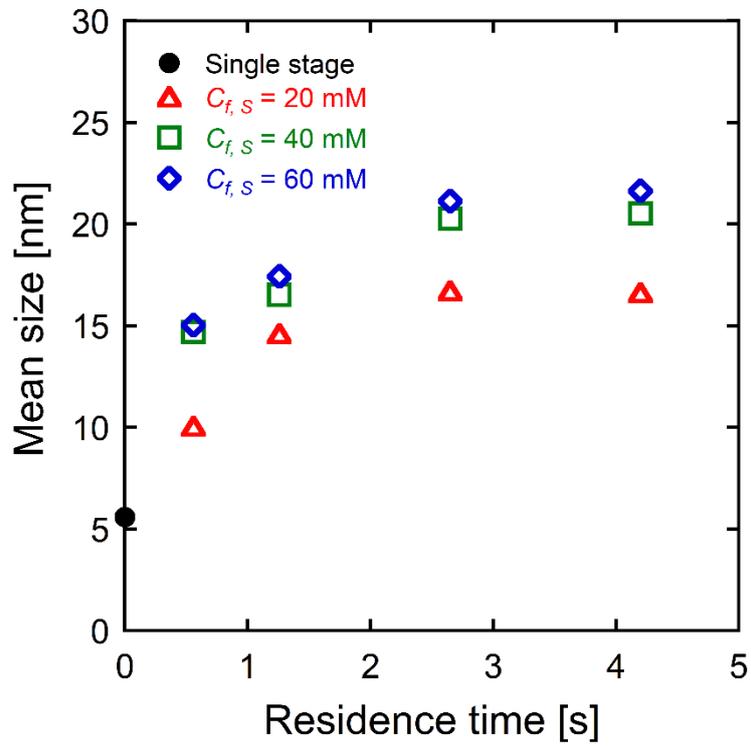


Figure3-15 各 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度における平均サイズの時間変化 ($T_S = 275^\circ\text{C}$)

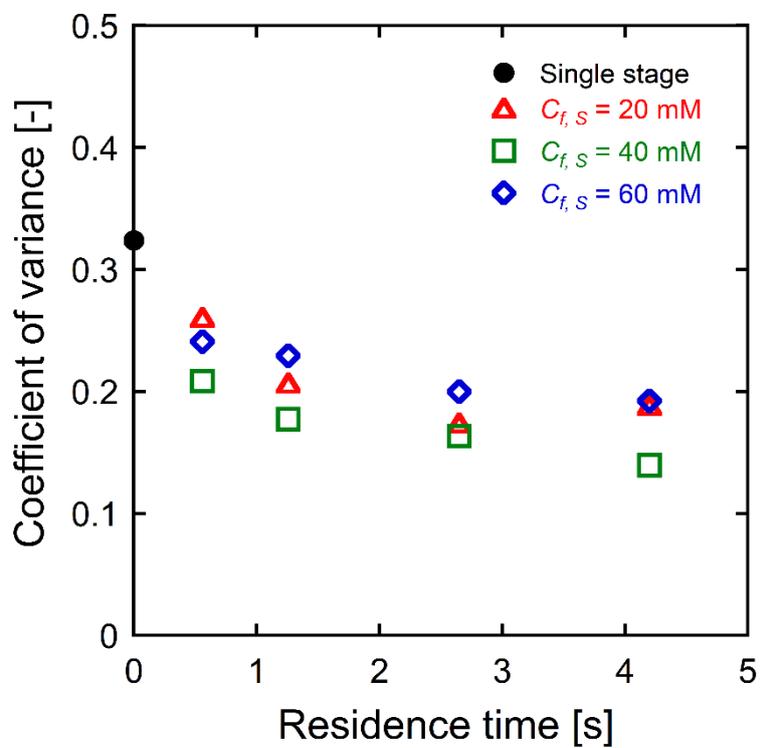


Figure3-16 各 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度における変動係数の時間変化 ($T_S = 275^\circ\text{C}$)

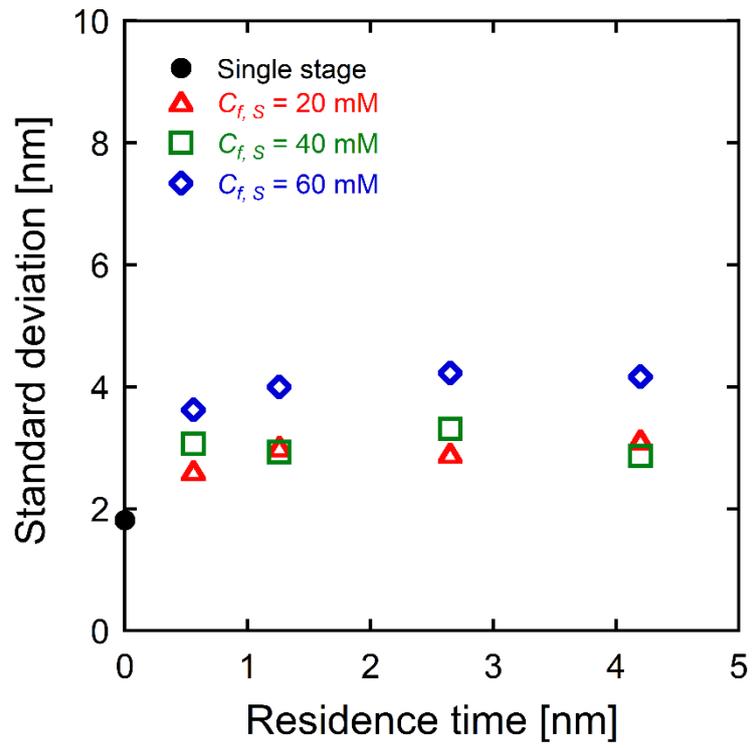


Figure3-17 各 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度における標準偏差の時間変化 ($T_s = 275^\circ\text{C}$)

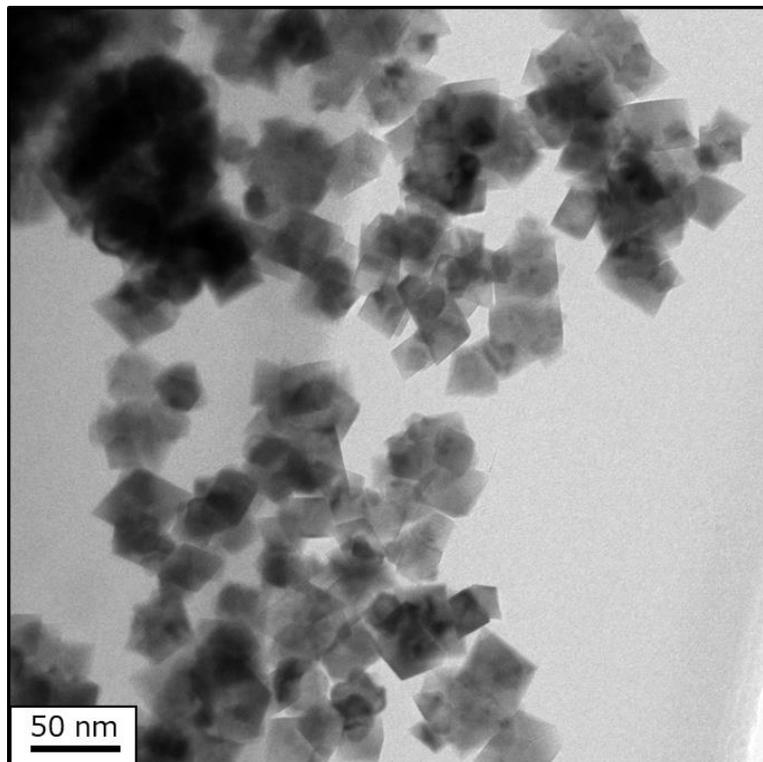


Figure3-18 $C_{f,s} = 200$ mM, $T_s = 275^\circ\text{C}$, 4.20 s 条件で合成した粒子の TEM 像

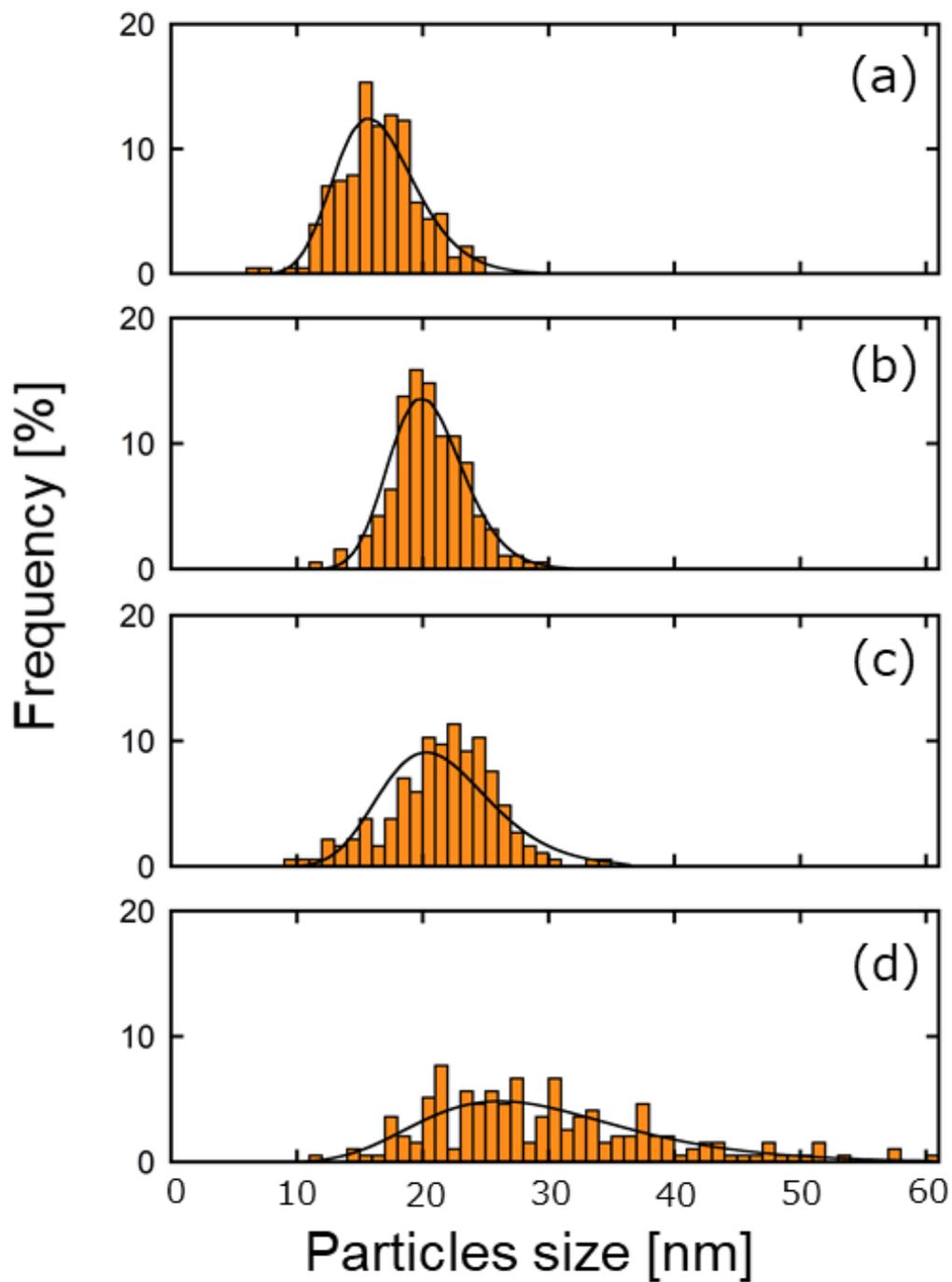


Figure3-19 粒子サイズ分布と対数正規分布曲線の供給 Ce 濃度依存性
 ($T_S = 275^\circ\text{C}$, 4.20 s)

(a) $C_{f,s} = 20$ mM、(b) $C_{f,s} = 40$ mM、(c) $C_{f,s} = 60$ mM、(d) $C_{f,s} = 200$ mM、

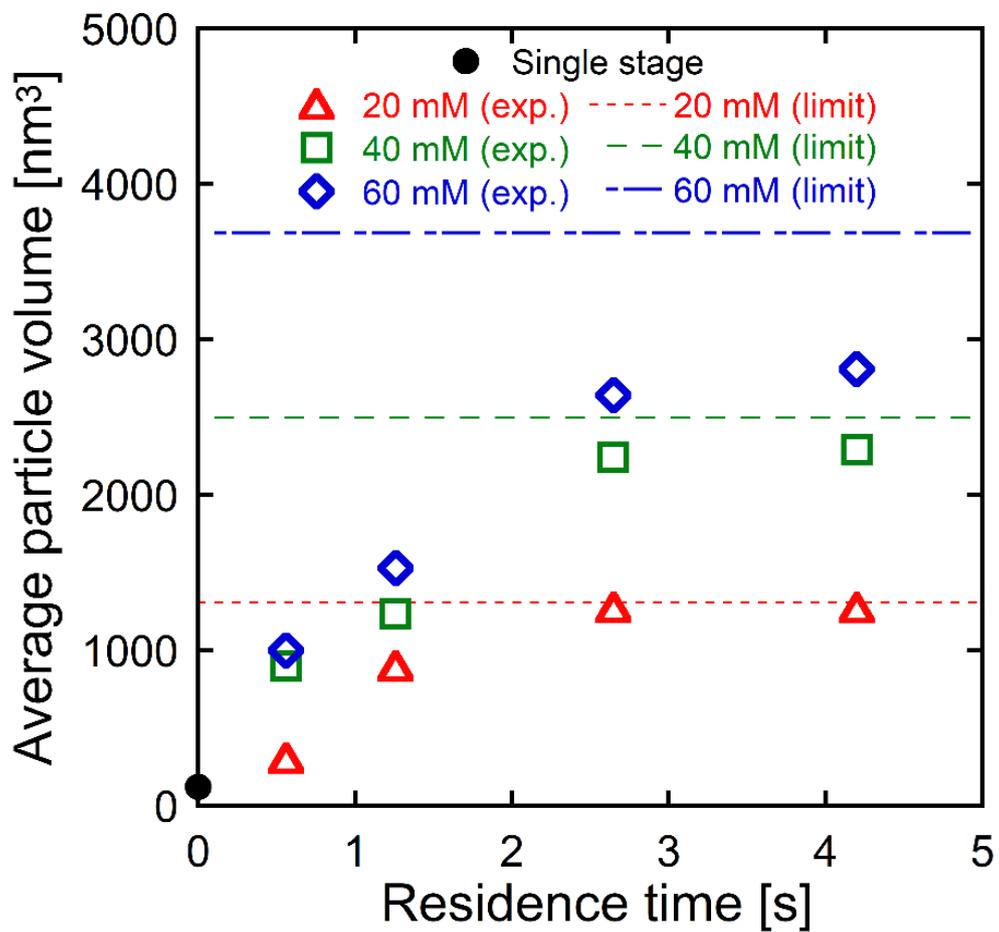


Figure3-20 単段及び二段フロー法($T_S = 275^\circ\text{C}$)で合成した粒子が有する
 平均体積(実験値)と最大体積(理論値)の関係
 (plot) 平均体積の実験値、(line) 最大体積の理論値

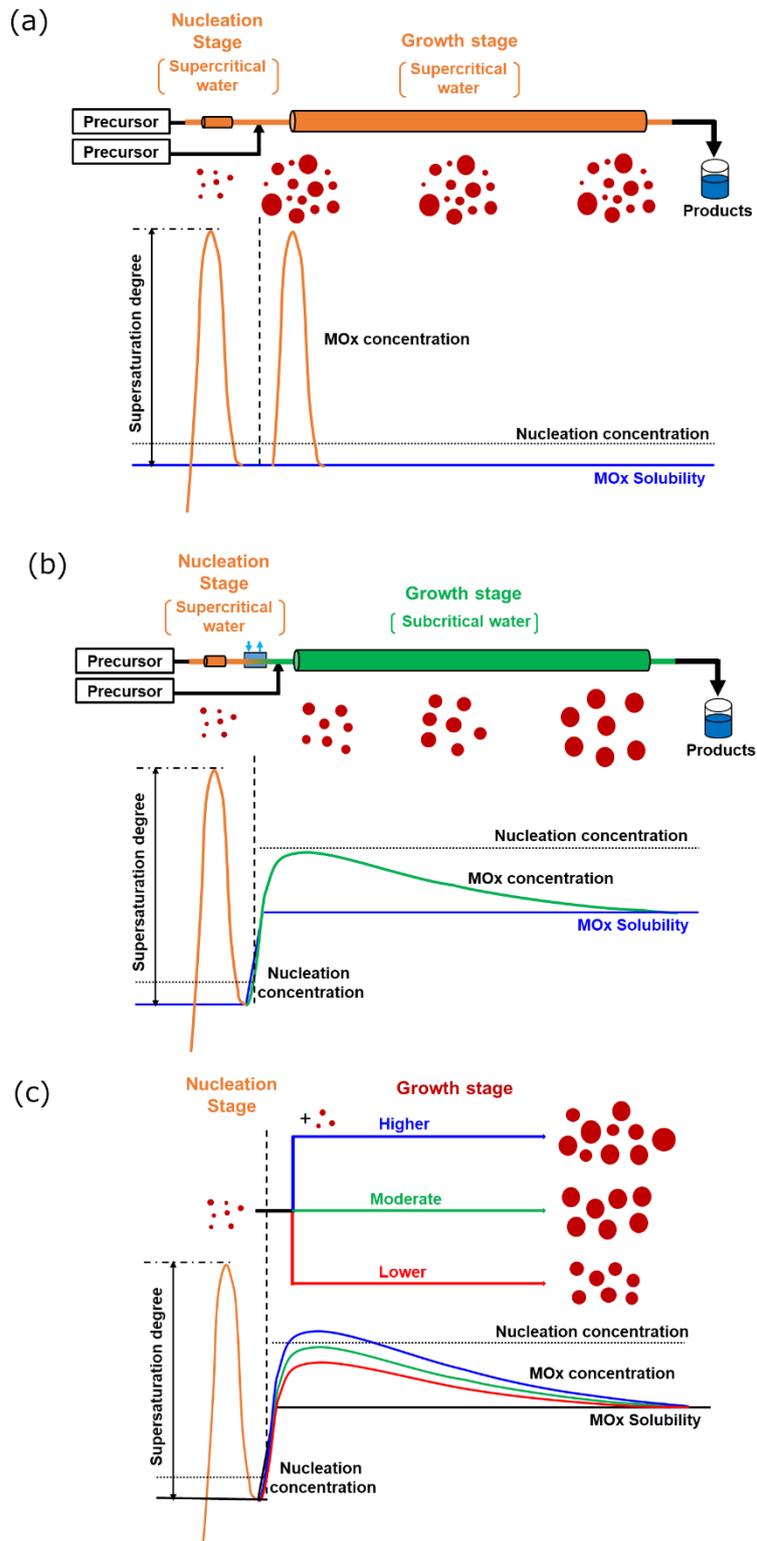


Figure3-21 二段フロー法における核生成・結晶成長挙動の模式図

(a) 超臨界水(核生成場)×超臨界水(成長場)、(b) 超臨界水(核生成場)×亜臨界水(成長場)

(c) 超臨界水(核生成場)×亜臨界水(成長場) における前駆体濃度依存性

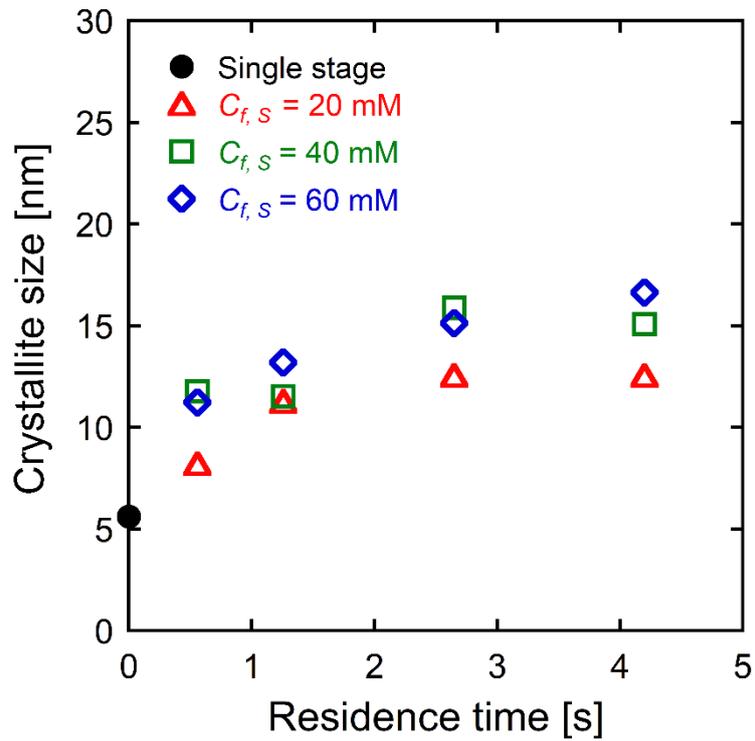


Figure3-22 各 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度における結晶子サイズの時間変化 ($T_s = 275^\circ\text{C}$)

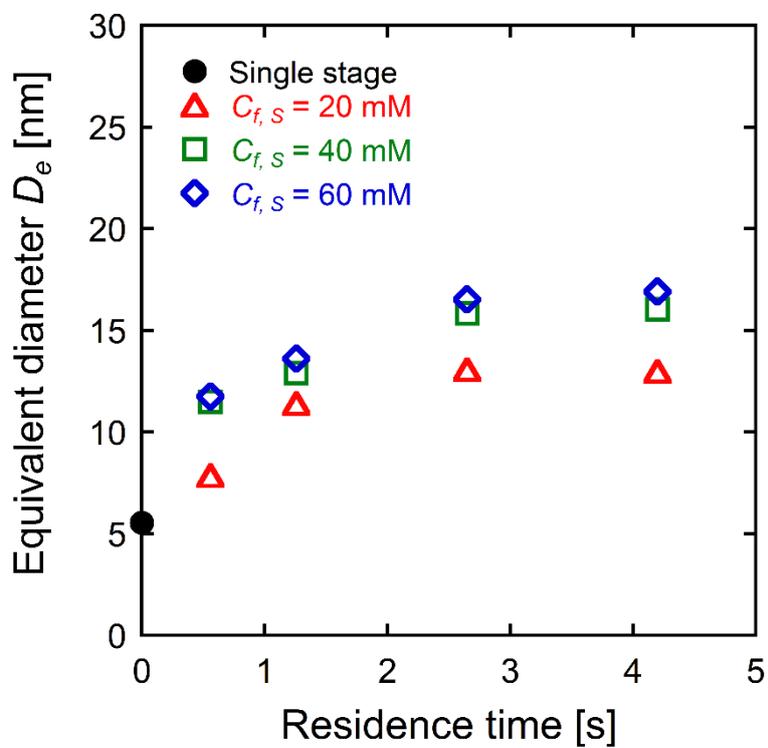


Figure3-23 各 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 供給濃度における球状相当直径の時間変化 ($T_s = 275^\circ\text{C}$)

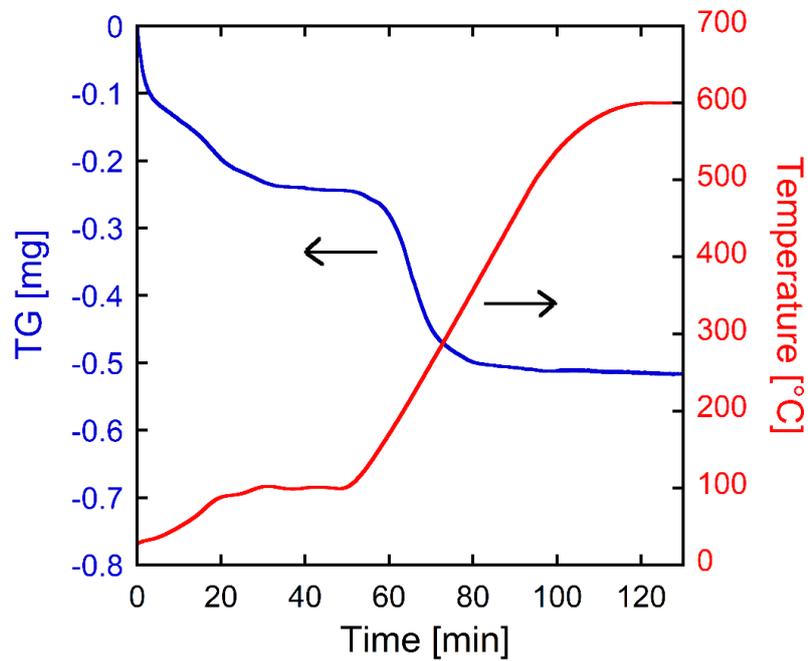


Figure3-24 合成 CeO_2 ナノ粒子の熱重量変化の一例
(二段フロー合成, $C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_S = 275^\circ\text{C}$, 0.56 s)

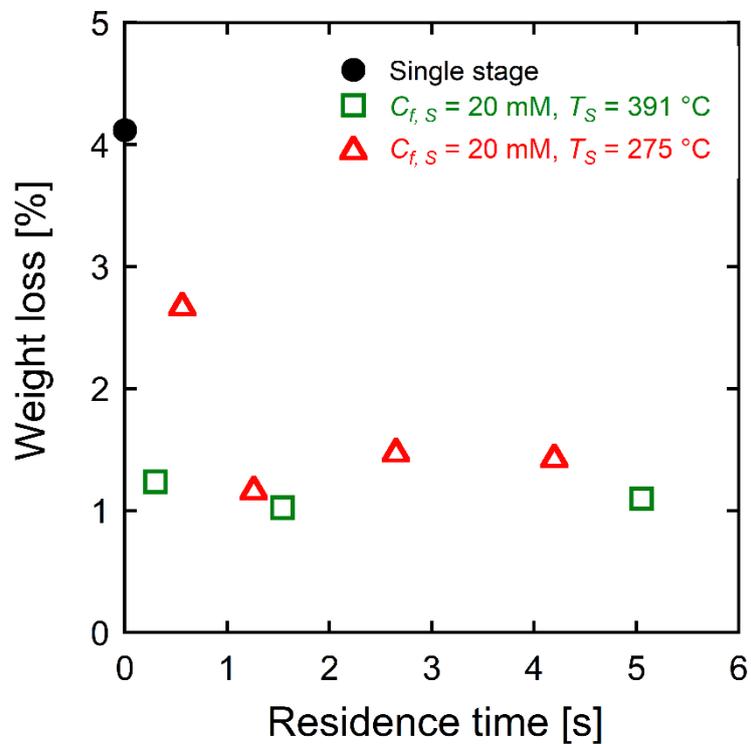


Figure3-25 単段フロー法及び二段フロー法($T_S = 391^\circ\text{C}$ or 275°C)
で合成した粒子の重量減少率の時間変化

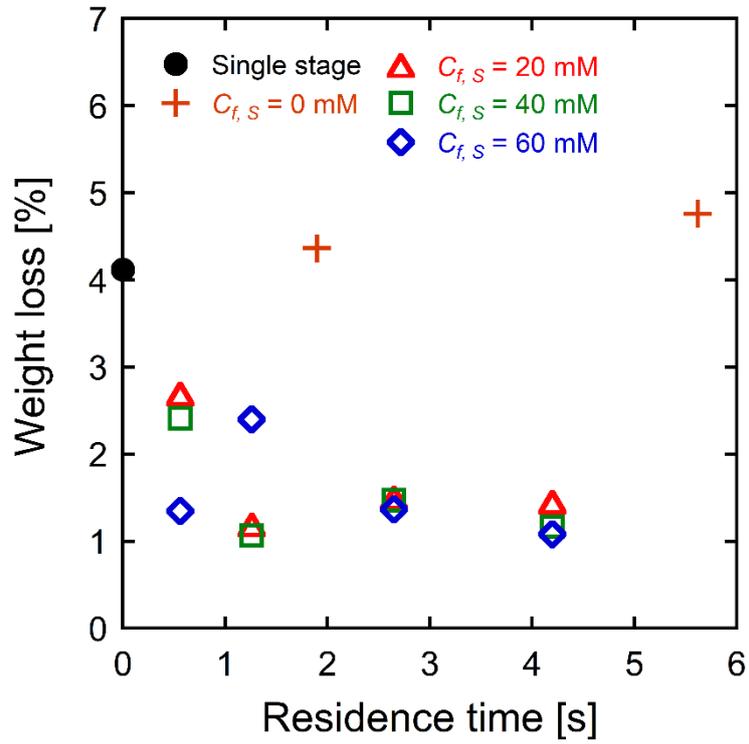


Figure3-26 単段フロー法及び二段フロー法($T_s = 275^\circ\text{C}$, $C_{f,s} = 0-60$ mM)で合成した粒子の重量減少率の時間変化

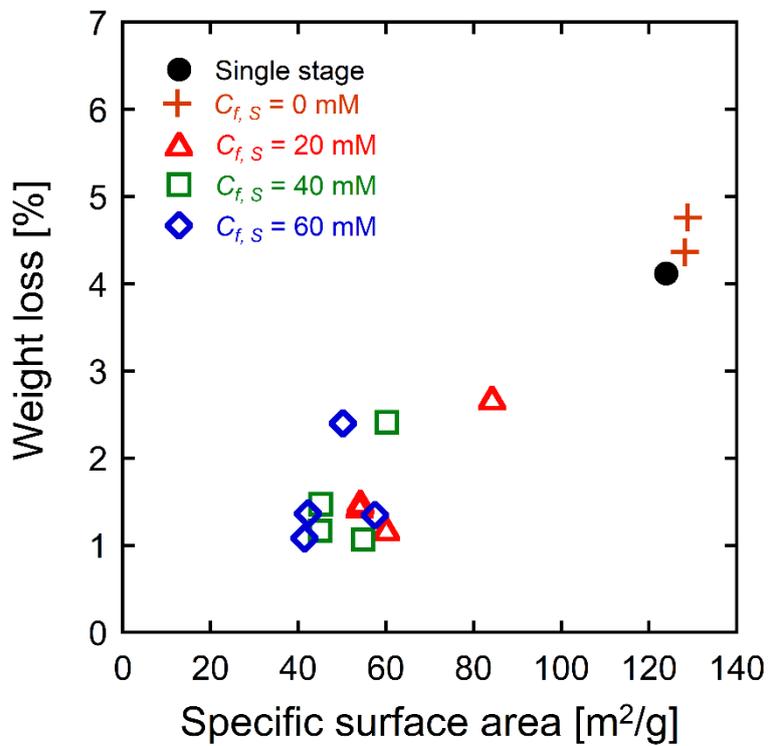


Figure3-27 単段フロー法及び二段フロー法($T_s = 275^\circ\text{C}$, $C_{f,s} = 0-60$ mM)で合成した粒子の比表面積と重量減少率の相関

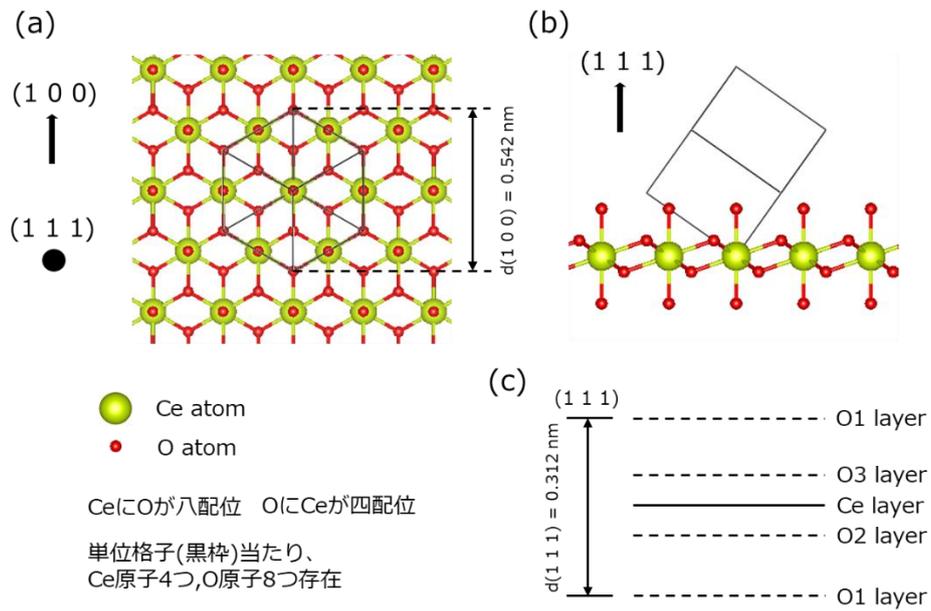


Figure3-28 CeO_2 の結晶構造及び (111) 方位に沿った原子層モデル

(a and b) 各方位における CeO_2 の結晶構造、 (c) (111) 方位に沿った原子層モデル

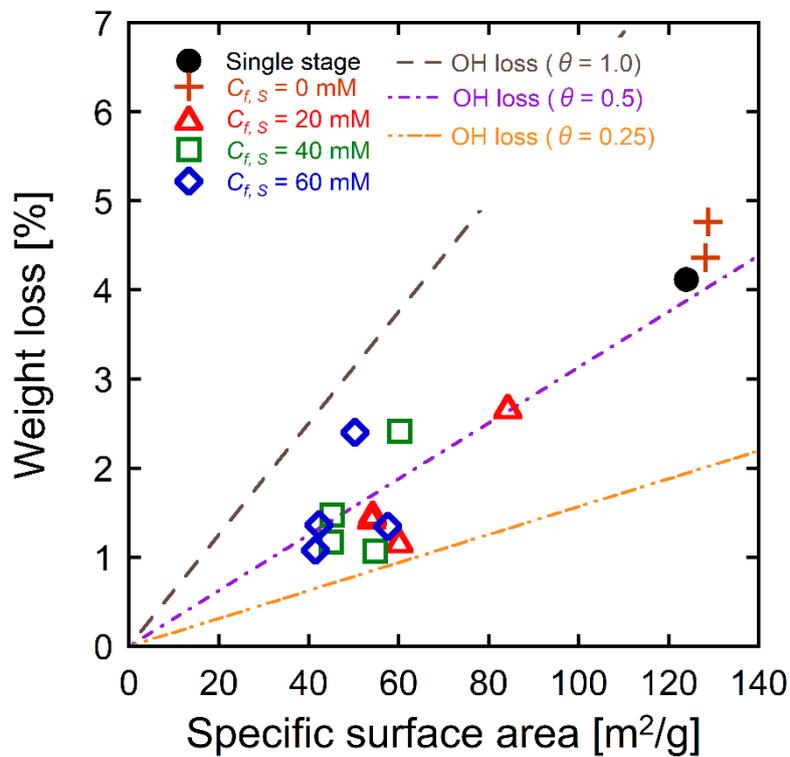


Figure3-29 単段フロー法及び二段フロー法($T_s = 275^\circ\text{C}$)で合成した粒子の比表面積と重量減少率の相関及び表面水酸基による理論重量減少率

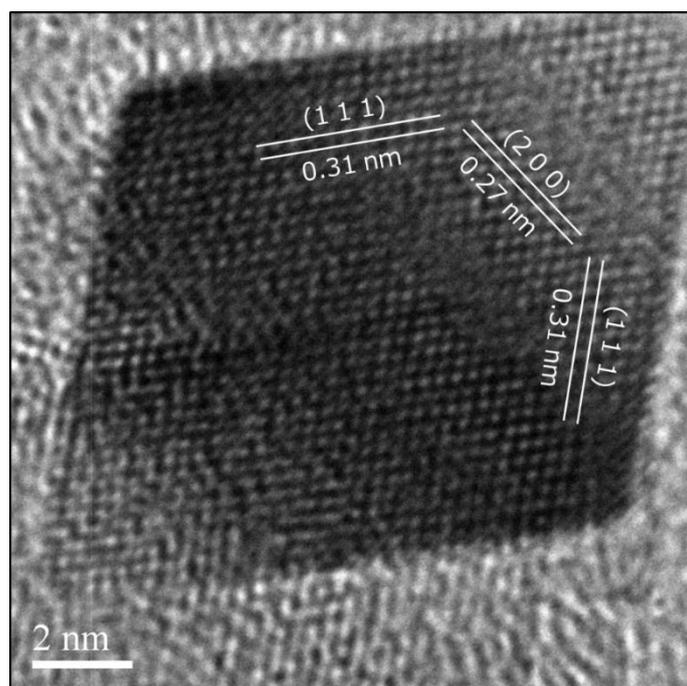


Figure3-30 $C_{f,s} = 20$ mM, $T_s = 275^\circ\text{C}$, 4.20 s で合成した粒子の高分解能像

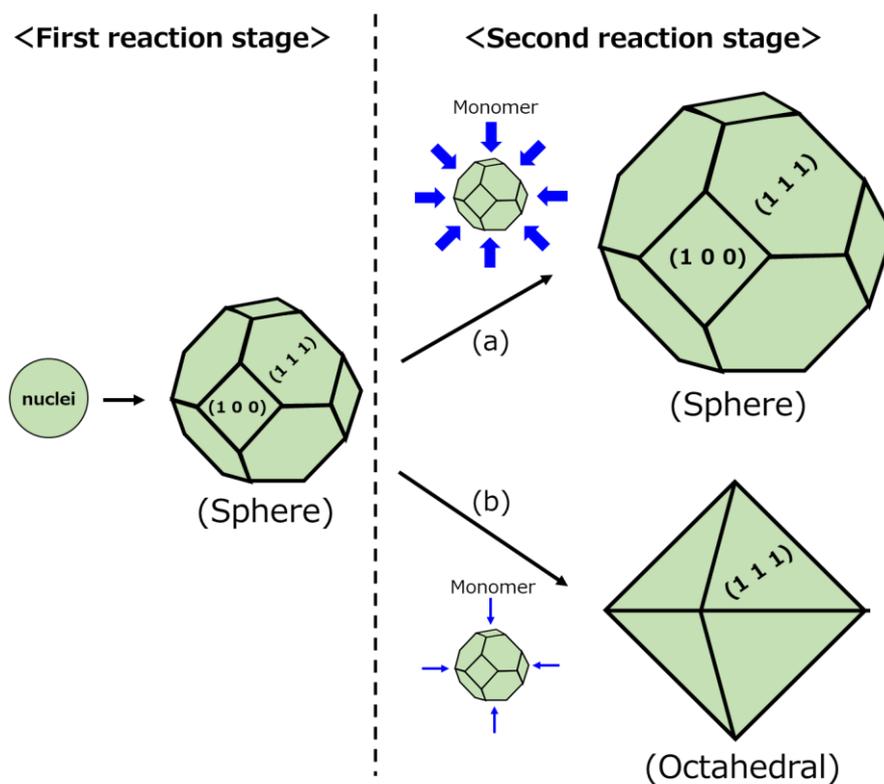


Figure3-31 二段フロー法における CeO_2 粒子の形態変化モデル (a) 超臨界水中での成長 ($C_{f,s} = 20$ mM, $T_s = 391^\circ\text{C}$)、(b) 亜臨界水中での成長 ($C_{f,s} = 20$ mM, $T_s = 275^\circ\text{C}$)

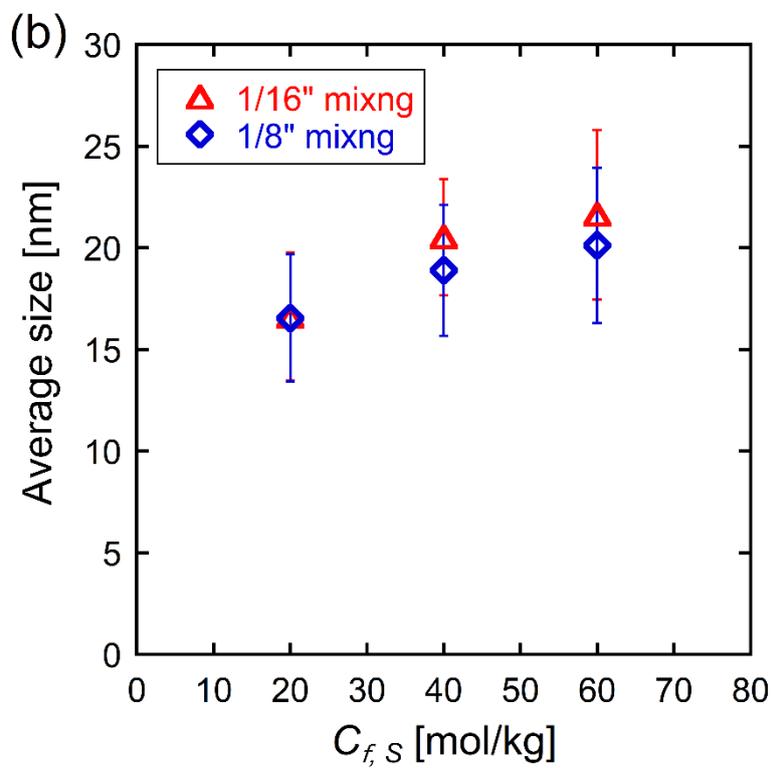
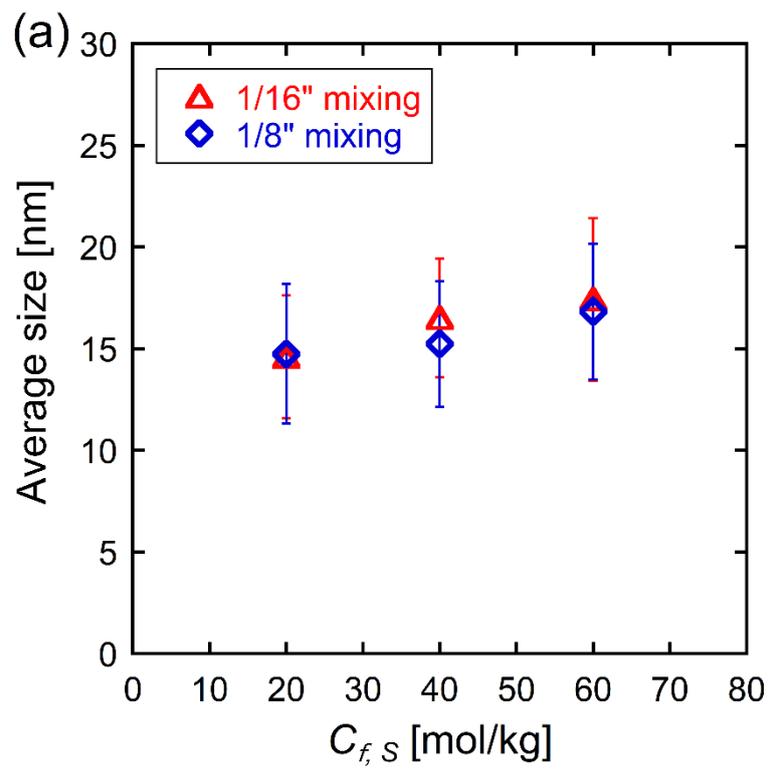


Figure3-32 平均サイズに対する混合条件の影響 ($T_s = 275^\circ\text{C}$)

(a) 1.26 s、(b) 4.20 s

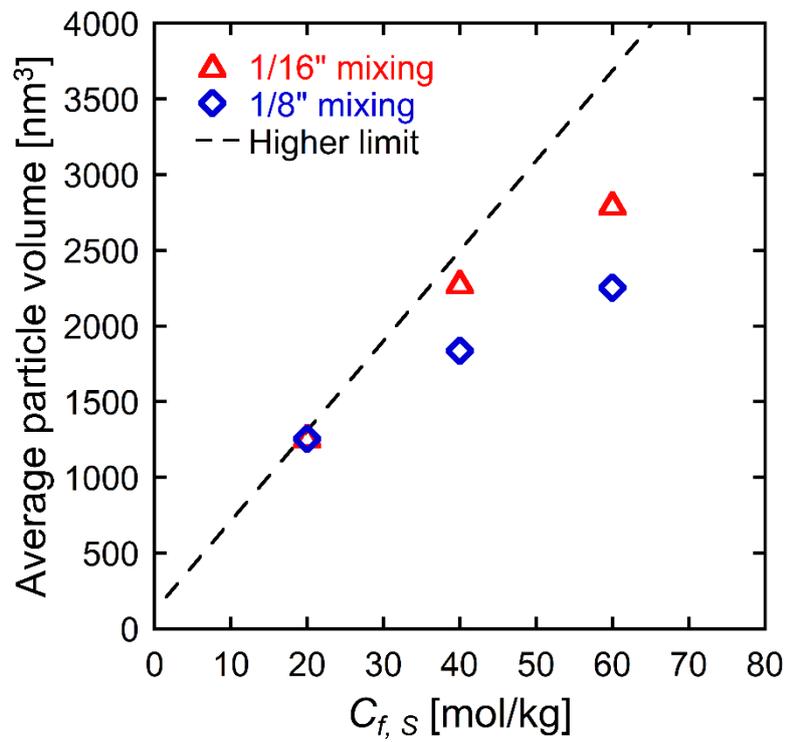


Figure3-33 各混合条件で合成した粒子の平均粒子体積($T_S = 275^\circ\text{C}$, 4.20 s)と理論最大体積の関係

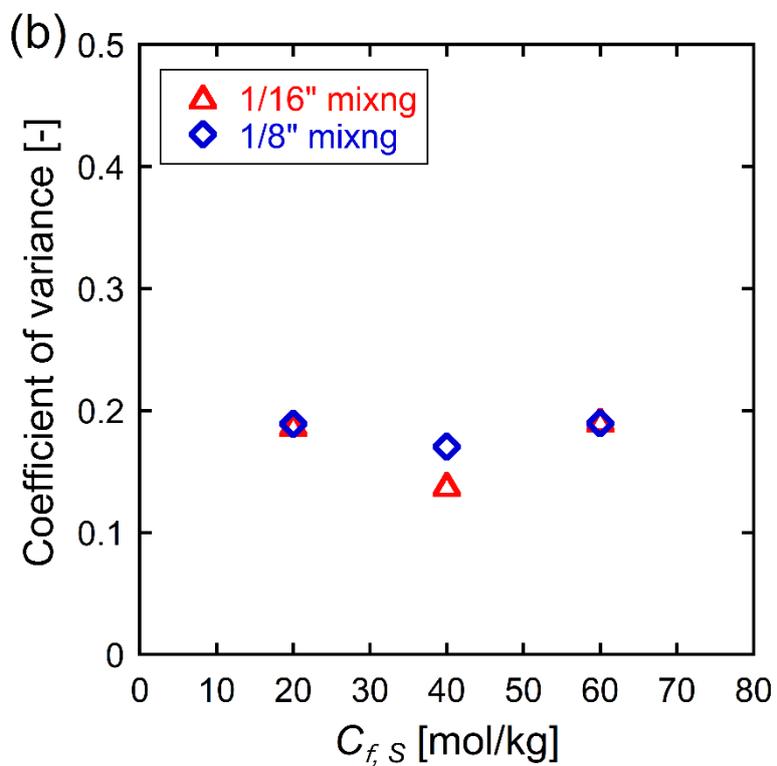
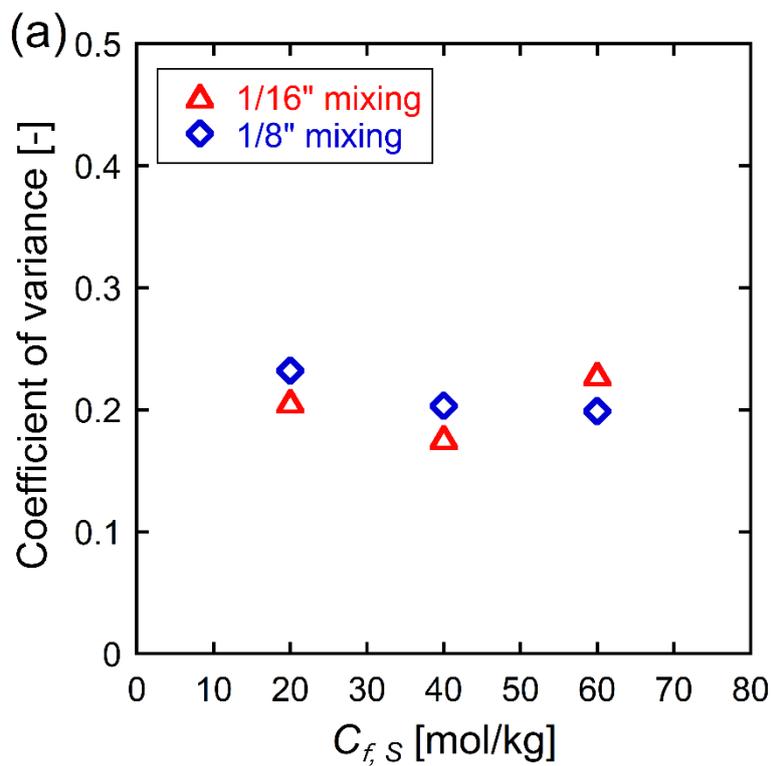


Figure3-34 変動係数に対する混合条件の影響 ($T_s = 275^\circ\text{C}$)

(a) 1.26 s、(b) 4.20 s

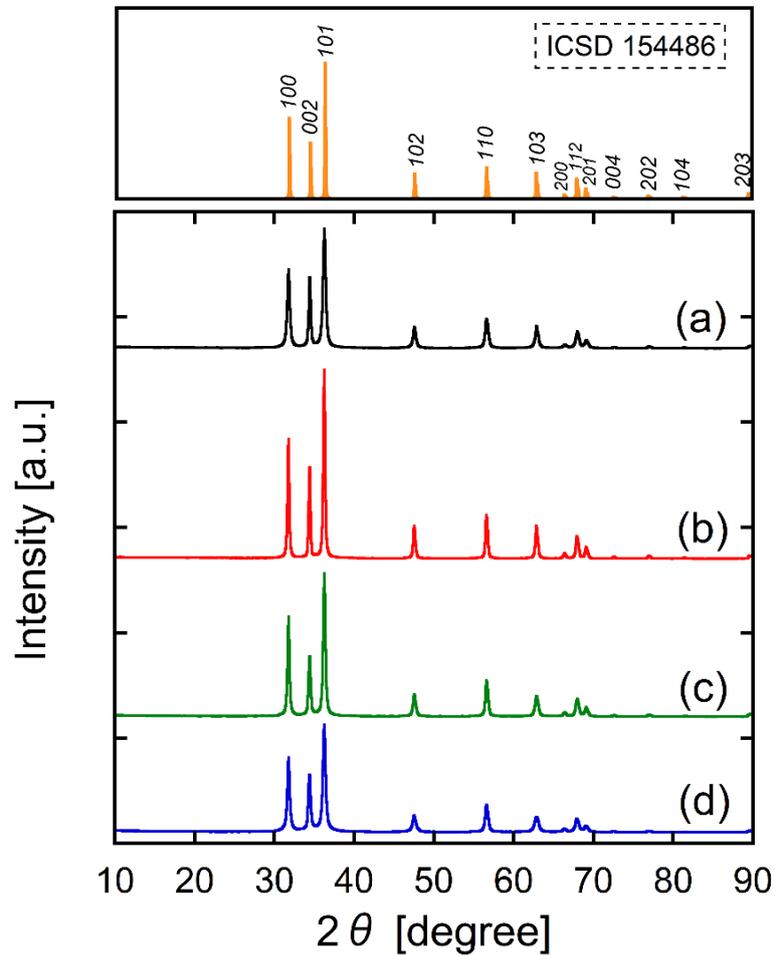


Figure3-35 単段フロー法及び二段フロー法で合成した粒子の XRD パターン

- (a) 単段フロー合成、 (b) 二段フロー合成($T_s = 394^\circ\text{C}$, 1.52 s)、
(c) 二段フロー合成($T_s = 300^\circ\text{C}$, 2.72 s)、 (d) 二段フロー合成($T_s = 198^\circ\text{C}$, 3.21 s)

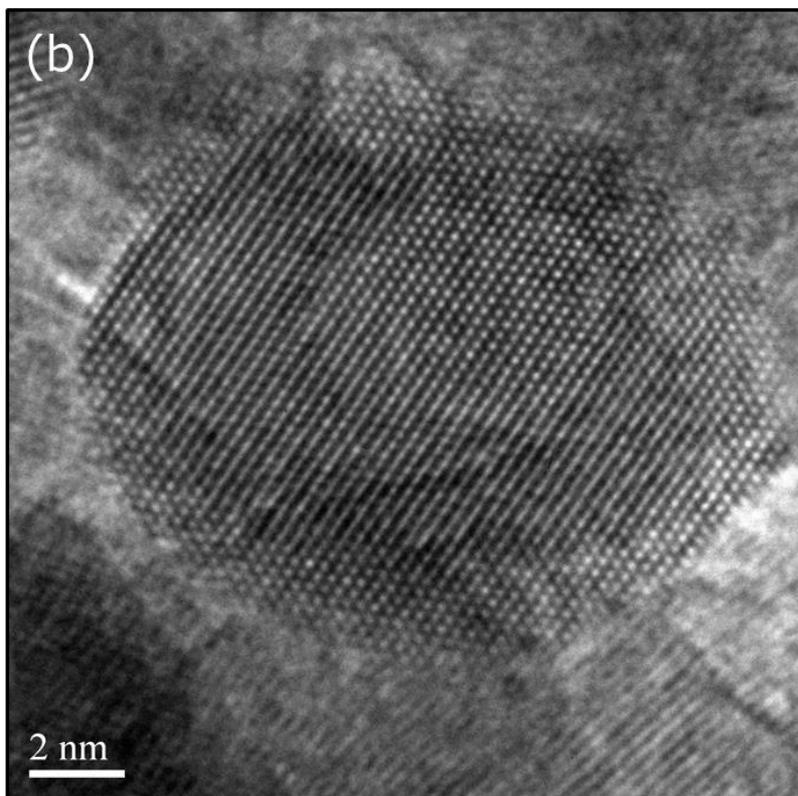
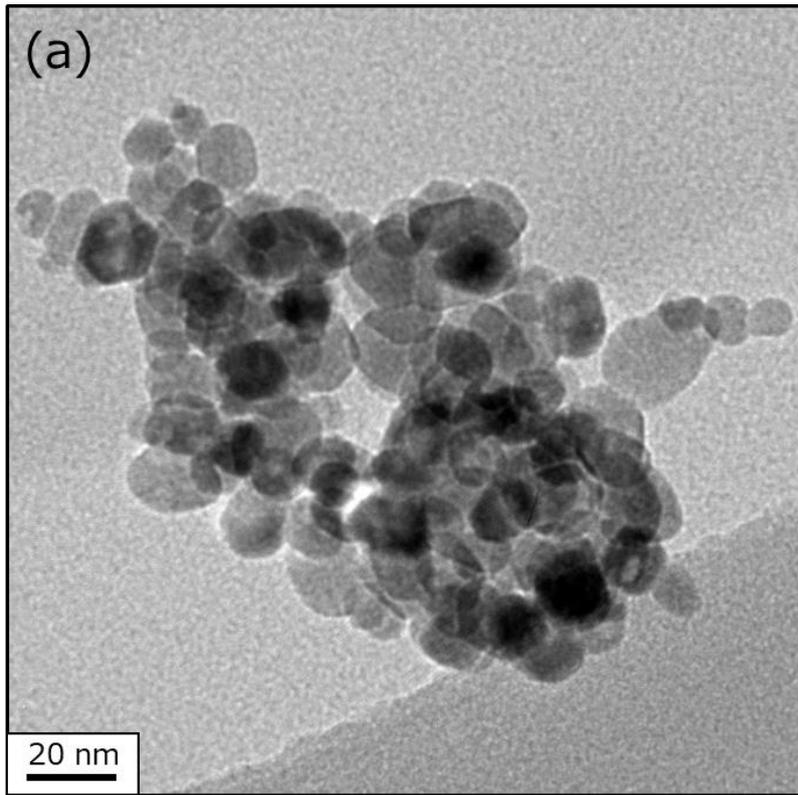


Figure3-36 単段フロー法で合成した粒子の TEM 像

(a) 明視野像、(b) 高分解能像

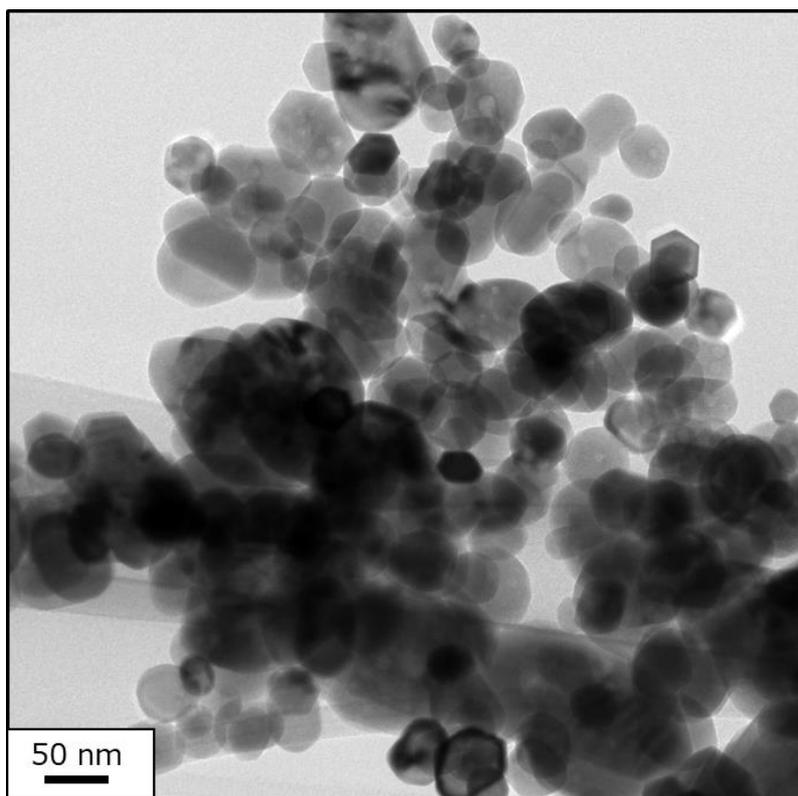
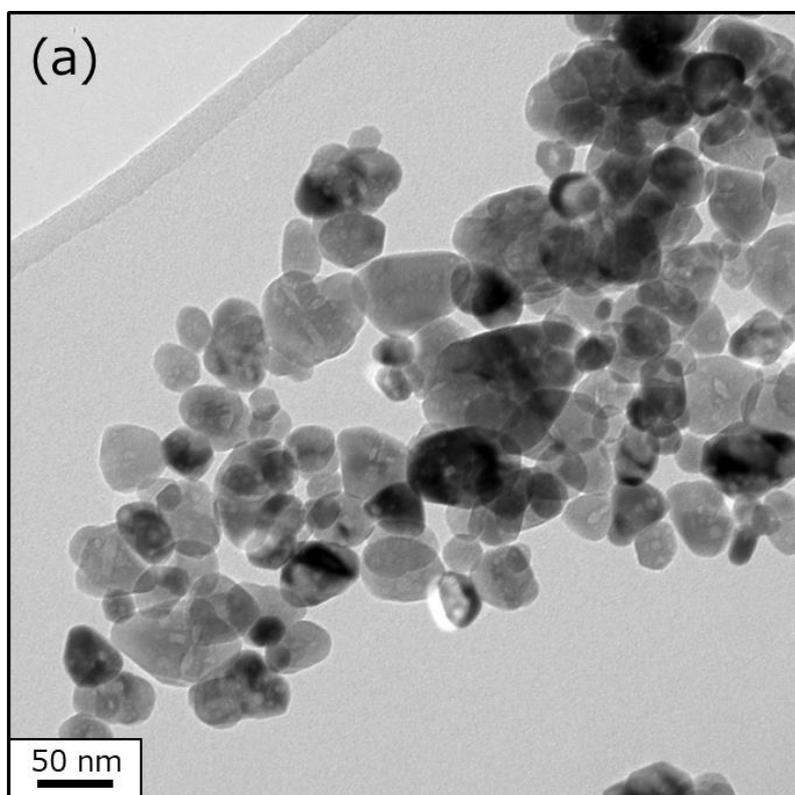


Figure3-37 $T_s = 394^\circ\text{C}$ で合成した粒子の TEM 像



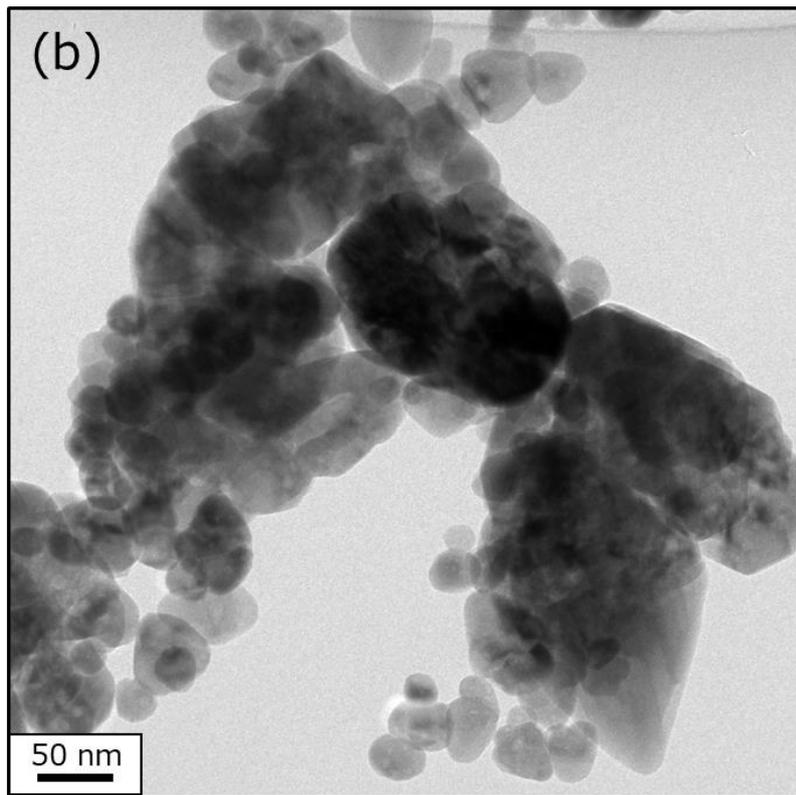


Figure3-38 $T_S = 300^\circ\text{C}$ で合成した粒子の TEM 像 (a) 1 枚目 (b) 2 枚目

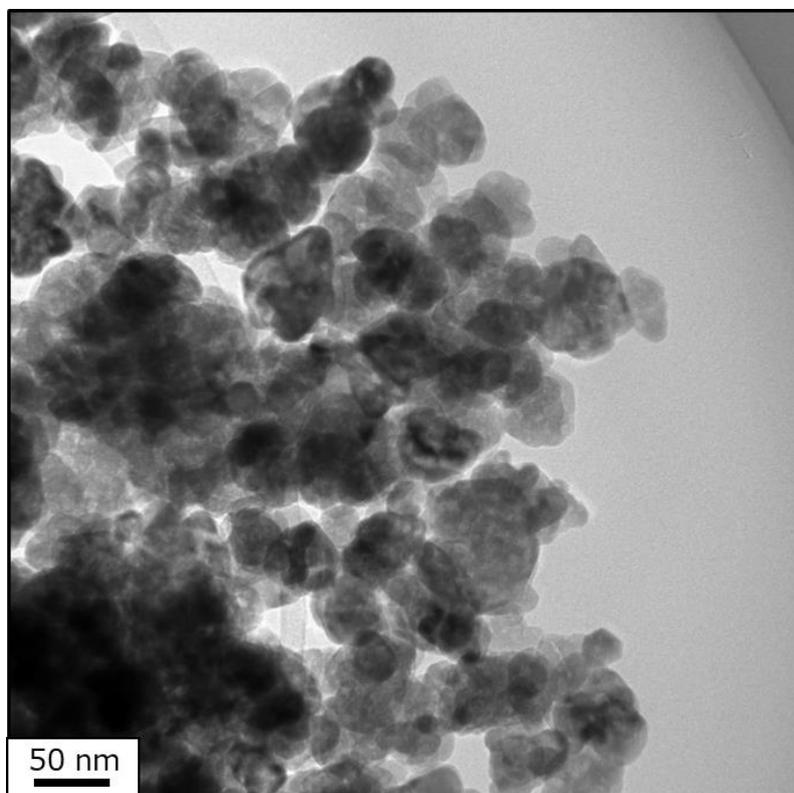


Figure3-39 $T_S = 198^\circ\text{C}$ で合成した粒子の TEM 像

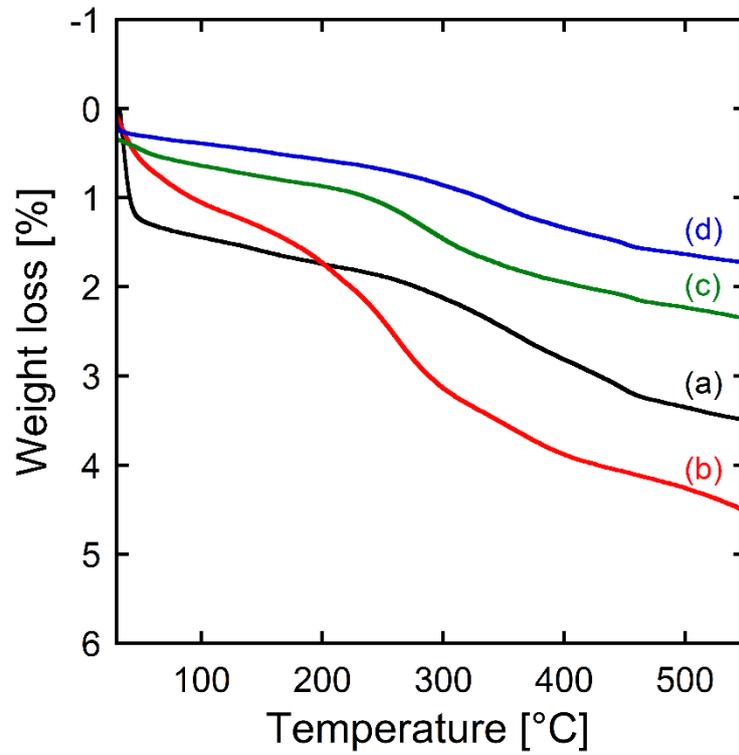
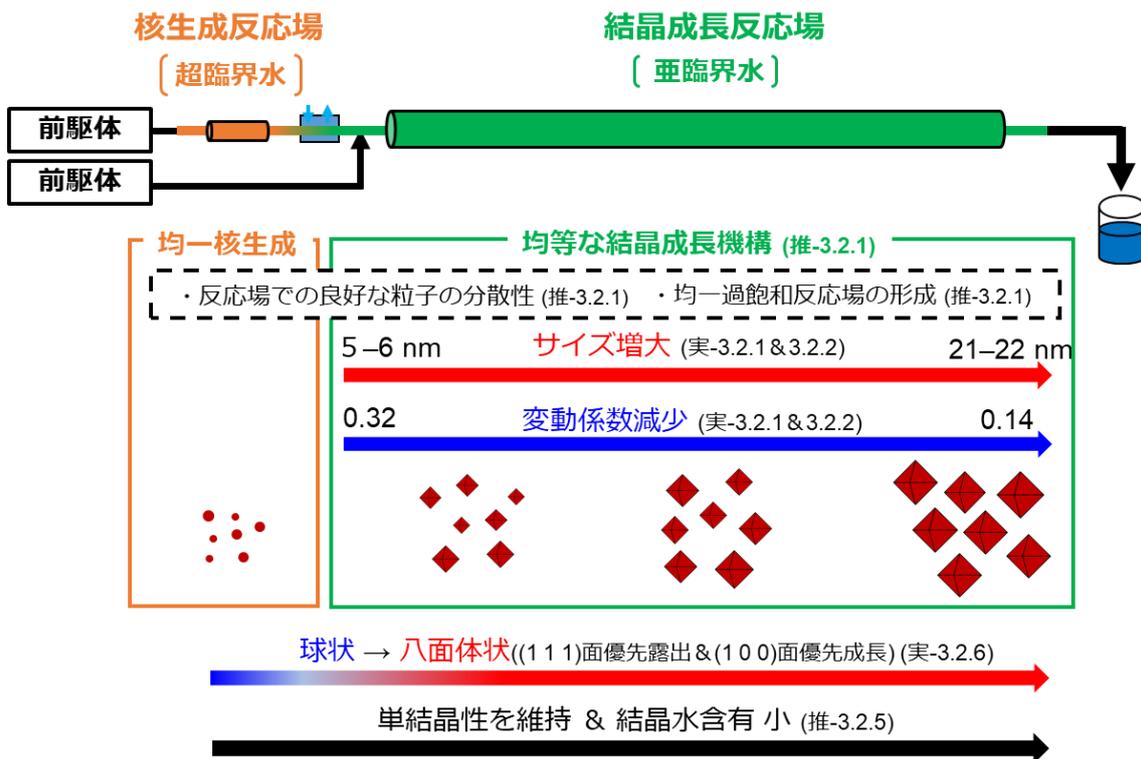


Figure3-40 単段フロー法及び二段フロー法で合成した粒子の熱重量減少率

(a) 単段フロー合成、(b) 二段フロー合成($T_S = 198^\circ\text{C}$, 3.21 s)、

(c) 二段フロー合成($T_S = 300^\circ\text{C}$, 2.72 s)、(d) 二段フロー合成($T_S = 394^\circ\text{C}$, 1.52 s)



- ・ 極短時間 (<0.068 s) で核生成、結晶成長が終了 (実-3.2.1)
- ・ 高過飽和度の達成 (推-3.2.1)
- ・ 多数の微小核形成 (実-3.2.1)
- ・ 比較的長い時間 (<4.20 s) で酸化物生成反応が進行 (実-3.2.1)
- ・ 低過飽和度の達成 (推-3.2.1)
- ・ ある前駆体濃度を閾値として、結晶成長のみ進行 or 結晶成長と核生成併発 が決定 (推-3.2.2&3.2.3)
- ・ 閾値を超えると反応初期で核生成が併発し、変動係数が増大 (推-3.2.2&3.2.3)

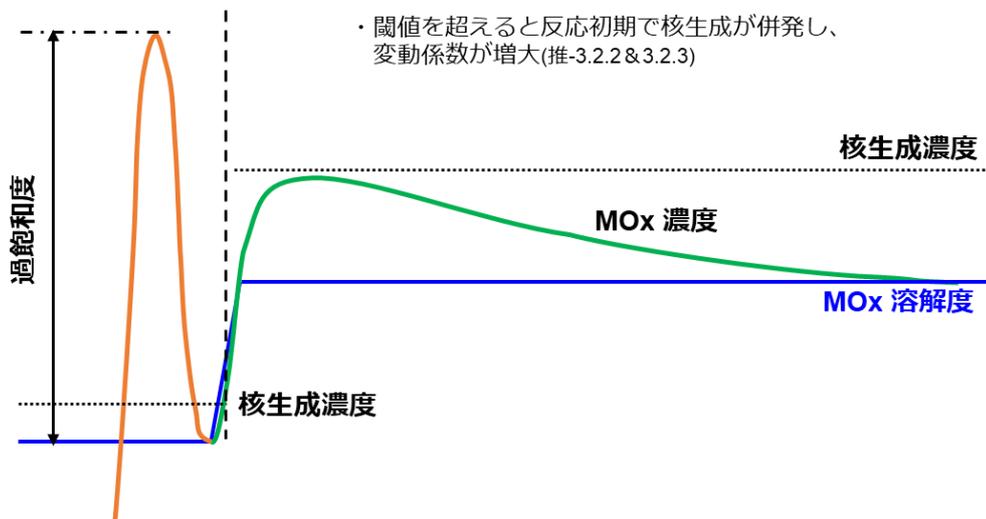


Figure3-41 二段フロー法を用いた CeO₂ 合成における実験結果と考察の要約
(実) 実験事実、(推) 実験及び解析を通じて推察された事項

4. 粒子の形態制御に向けた添加剤の利用

4.1 緒言

本章では、ナノ粒子の形態制御を目指し、超臨界水熱合成法における添加効果の検討を行った。粒子の形態は結晶面に依存した成長速度の異方性によって発現するため、形態制御に向けては合成粒子がその場で結晶化することが求められる。また、結晶成長の異方性制御は表面吸着性のあるイオンあるいは有機分子の添加や結晶成長に寄与する錯体種の制御によって行われる。従って、形態制御には無機物・有機物を均一に溶解・分散させる溶媒が必要とされる。気相法は高温反応場を利用することから、粒子のその場で結晶化が進行しやすいが、溶媒を使用しないため形態制御には困難な側面が強い。液相法は溶媒を選択することで、無機物・有機物に高い溶解性を持つことが可能であることから高度な形態制御に繋がり得る手法である。一方で、常温域を利用する液相法では、粒子の結晶化が進行しにくいいため、非晶質の球状粒子になりやすい側面も有する。

水熱合成法は、加圧することで高温域を利用可能としていることから合成途中における粒子のその場で結晶化が進行しやすい。加えて、高温高压水は動粘度が低く、拡散係数も大きいことから形態制御を担う添加剤との均一反応場を提供する。従って、高温高压水は粒子の形態制御反応場として望ましく、従来からある水熱合成法でもこれまでに形態の制御を目指した種々の取り組みが為されてきた[99,100]。一方で、従来の水熱合成法はバッチ型反応器で亜臨界水を主に用いるため、過飽和度は低く、ナノ粒子の合成には不向きな側面が強い。また、数時間にも及ぶ反応時間で徐々に結晶化を進行させるため、得られる粒子の形態は多くの場合平衡形である。しかしながら、ナノ粒子を合成しつつ、その形態を制御することを考えると、成長形での速度論制御が望ましいと考えられる。超臨界水熱合成法は、高過飽和度を達成できる手法であるため、ナノ粒子の合成に適している。また、亜臨界水より更に高温域を利用することからより迅速な結晶化が進行しやすい。加えて、フロー型反応器を用いるため、成長形での速度論制御とも相性がよいと考えられる。これまで、超臨界水中では、NiO[77]、CeO₂、AlOOH、ZnO、K₂Ti₆O₁₃[101]で、菱形状、八面体状、棒状、立方状など種々の形態が発現することが報告されている。一方で、形態の発現に議論が留まる部分も強く、その制御に着目した検討は十分行われていない。また AlOOH[69,81]、CeO₂[84,102]、ZnO[74]の合成系では、有機分子や共存イオンの異方吸着あるいは錯体種の変化を利用することで粒子形態に変性を与えることに成功しているが、何れも反応時間に着目した検討ではなかった。ま

た、形態の積極的な制御という観点では、界面活性剤が利用される場合が多く、界面活性剤フリーで形態制御性を向上させることがより望ましいと考えられる。

これらを踏まえ、本研究では成長形での粒子形態制御を目指し、非有機系添加剤を利用した合成検討を行った。同時に、速度論解析を行うことで成長形での異方的な成長速度の評価を試みた。速度論解析とフロー型反応器は相性がよいと考えられるが、それらを組み合わせた検討はこれまで報告されていない本研究の大きな特色である。また、本章では平衡論的な検討も組み合わせることで、各種添加効果の背景にある制御因子の解明も試みた。

4.2 KOH 添加による ZnO ナノ粒子の合成と制御

本研究は ZnO の超臨界水熱合成をモデル反応として検討を行った。ZnO は超臨界条件下においても溶解度が高く、結晶成長も併発する物質であるため、粒子の異方的な成長速度を観測するのに適している。また、形態の自由度が高く、温度圧力領域を下げた亜臨界水中で多様な形態が合成されている。加えて、ZnO は塩基を添加することで溶解度が顕著に低下するという特徴を有しており、その合成に際してはアルカリ水酸化物を用いた溶解度調整が行われる。一方で、その添加によって溶解度だけでなく、陽イオンの吸着、錯体種の変化、表面電位の変化などサイズ・形態に影響を与え得る多様な現象が併発する。特に、アルカリ水酸化物以外の添加剤を利用した場合でも pH は副次的に変動するため、その変化が粒子形態に与える影響を把握することは添加剤を利用した形態制御を目指す上での基軸となり得る。これまでにアルカリ水酸化物を利用した ZnO の超臨界水熱合成はいくつか報告されており、酸性下では棒状[74,103]、中性下では球状[72,104]あるいは棒状[74]、塩基性下では球状[88]あるいは棒状[74,105]の形態を有する ZnO が合成されている。一方で、何れの報告も反応時間を一定とした検討であり、成長過程における粒子形態の変化及び異方的な成長速度に着目した検討ではなかった。また、KOH 添加に伴う形態変化の背景にある制御因子、特に異方的な成長速度を決定する因子は十分に明らかとはなっていない。そこで、本節では成長形に着目した ZnO ナノ粒子の形態制御及び異方的な成長速度に KOH 添加が与える効果の解明に取り組んだ。

4.2.1 KOH 添加によるサイズ・形態の制御

本節では、Figure2-1 に示す連続水熱合成装置を用いて ZnO の合成検討及び、KOH 添加による粒子サイズ・形態の制御を目指した。合成条件は 400°C、30 MPa で、Zn 前駆体として $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を用い、反応管内で 3.0 mM となるように溶液を調整した。また、反応管内での KOH 濃度(C_{KOH})は 5.0 mM, 6.0 mM, 6.5 mM, 16.0 mM とし、滞留時間は 0.056 s, 5.0 s, 10.0 s, 18.0 s を合成条件とした。このとき、KOH 濃度については、以下の反応式にあるように量論的には 5.0 mM が酸性、6.0 mM が中性、6.5 mM が弱塩基性、16.0 mM が強塩基性に相当する。

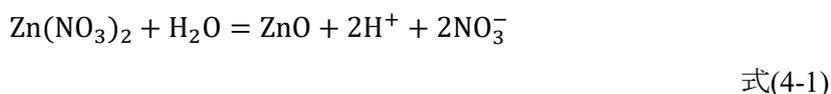


Figure4-1 に $C_{\text{KOH}} = 6.0$ mM で合成した粒子の XRD パターンと参照プロファイルを示す。参照プロファイルとしては ICSD : 154486 にある六方晶ウルツ鉱型 ZnO のピークパターンを引用している。参照プロファイルと合成粒子のピークが同一の角度に表れており、全ピークが六方晶ウルツ鉱型 ZnO に帰属された。また、3.2 節で確認されたようなダブルコーン型の粒子は TEM によって観察されなかったことから、反応時間に依らず、ZnO の単相であると考えられる。加えて、何れの反応時間でもピークが非常にシャープであることから、ZnO はごく短い滞留時間でも高い結晶性を有していることが伺える。粒子の異方成長には高い結晶性が必要条件であり、この結果は ZnO ナノ粒子が異方成長に十分な結晶性をごく短い反応時間で有していることを示している。また、 $C_{\text{KOH}} = 5.0$ mM, 6.5 mM, 16.0 mM の条件でも、合成粒子が全て六方晶ウルツ鉱型 ZnO であったことは確認している。

Figure4-2 から Figure4-5 に $C_{\text{KOH}} = 5.0$ mM, 6.0 mM, 6.5 mM, 16.0 mM で合成した粒子の TEM 像の時間変化(0.056 s & 18.0 s)を示す。 $C_{\text{KOH}} = 5.0$ mM においては、0.056 s 時点で球状の ZnO ナノ粒子が確認された一方で、18.0 s では高さ/直径比(アスペクト比)の大きい棒状の粒子が確認された。(Figure4-2 参照)。この結果は、超臨界水中で ZnO ナノ粒子の異方成長が進行していることを示している。 $C_{\text{KOH}} = 6.0$ mM, 6.5 mM においても、0.056 s では球状のナノ粒子が合成されているが、18.0 s では棒状のナノ粒子が多く観察された(Figure4-3, Figure4-4 参照)。ただし、 $C_{\text{KOH}} = 5.0$ mM, 18.0 s の条件で合成した粒子(Figure4-2 参照)のアスペクト比より小さいことが TEM 像より分かる。一方で、 $C_{\text{KOH}} = 16.0$ mM では 0.056 s 時点で既に棒状粒子が多く観察され、18.0 s 時点では、比較的大きなアスペクト比を持つ棒状 ZnO 粒子が得られた(Figure4-5 参照)。このとき、Figure4-2

(b)と Figure4-5 (b)を注意深く観察すると、同じ棒状粒子でありながら、粒子の形態が少し異なることが分かる。前者では上下対称な棒量粒子が多いのに対して、後者では鉛筆型の棒状粒子が主に観察される。この要因については後述する。

Figure4-6 に $C_{KOH} = 5.0$ mM, 18.0 s 条件で合成した粒子の(a) 明視野像、(b) 電子線回折像、(c) 高分解能像を示す。電子線回折像及び高分解能像(粒子の原子像)から、求められた合成粒子の長軸方向の面間隔はそれぞれ 0.257 nm と 0.258 nm であった。この面間隔は六方晶ウルツ鉱型 ZnO 構造が有する結晶面(0002)の間隔に相当することから、合成粒子の成長方向は結晶面(0002)(c 軸方向)であることが明らかとなった。ただし、電子線回折像を見ると、中心点から粒子の長軸方向に対して、回折スポットが不明瞭な点の一つ間隔で見られる。この不明瞭な点は結晶面(0001)の間隔に相当するが、本来であれば観察されないスポットである。六方晶 ZnO は P-63mc の空間群に属しており、(0001)面には消滅測が適用される。TEM 電子線回折測定では測定対象に厚みがある場合に度々このような本来観察されることのないスポットが現れるが、今回の場合は原子像からユニットセルも判別しているため、結晶方位を同定する上で問題にならないと判断した。なお、電子線回折像からの面間隔算出には式(2-4)を用いた。

続いて、Figure4-7 に六方晶ウルツ鉱型構造の模式図を示す。先ほど、棒状粒子の中でも上下対称型と鉛筆型があると述べたが、これは六方晶構造の非対称性に由来すると考えられる。Figure4-6 より、棒状粒子の長軸方向は六方晶構造の c 軸に相当するが、同方位は非対称性を有している。この非対称性に基づいて、表面に露出する原子の配列も異なるため、結晶面(0001)と結晶面(000-1)は等価とはならない。また、成長速度の異方向性に基づく形態変化(Figure1-6 参照)では、成長の遅い結晶面の面積が大きくなる、あるいは対象結晶面に隣接する結晶面の成長速度が早い場合に対象結晶面の面積は大きくなる。従って、 $C_{KOH} = 5.0$ mM に比べ $C_{KOH} = 16.0$ mM では鉛筆型の底面に相当する結晶面の成長速度が遅くなっている、あるいは底面に隣接する結晶面の成長速度が早くなっていると考えられる。

Figure4-8 に $C_{KOH} = 5.0$ mM 条件で合成した棒状粒子の直径・高さ分布とその対数正規分布曲線の時間依存性を示す。なお、直径・高さの算出に際して、合成粒子の短軸に対する長軸の長さが 1.2 より大きい場合は棒と、1.2 以下の場合には球と見做した。何れの滞留時間においても、単峰性であり、対数正規分布に従う傾向であったが、滞留時間の増大と共に直径と高さ、特に高さの分布が広がっており、尾を引くように変化した。このような、粒子成長に伴う分布幅の増大はオストワルド成長(小粒子の溶解・消滅と大粒子上での再析出)に起因した現象だと考えられる。オストワルド成長だとする根拠

は 4.2.3 項で詳細に議論している。球状のオストワルド成長では、ある半径(臨界径)以下の粒子は溶解・消滅し、ある半径(臨界径)以上の粒子上で再析出する。このとき、臨界径は粒子成長と共に大粒子側へシフトする。従って、ある分布が与えられたとき、オストワルド機構では、溶解方向へ進む粒子が常に存在するため、成長進行の程度に関わらず小粒子は一定数存在する。一方で、溶解成分が大粒子上で再析出するため、それらの直径は増大し続ける。このため、反応初期では正規分布に従っても、反応後期では尾を引くように分布が変化する。同様の機構に基づき、棒状粒子の直径・高さ分布も、滞留時間の増大と共に、尾を引くように変化していったと考えられる。具体的にはある直径・高さ以下では溶解方向へ反応が進行し、ある直径・高さ以上では析出方向へと反応が進行すると考えられた。

本研究では TEM の測定結果から平均直径・平均高さとその標準偏差を算出したが、正規分布に従う傾向は反応初期でのみ得られているため、あくまで標準偏差は参考値とした。なお、合成粒子の高さ分布は $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}$ 条件が最も大きかったが、滞留時間に依らず、単峰性を示したことからその他の条件で合成した粒子においても単峰性だと考えられた。また、TEM による平均直径・平均高さの算出においては約 200 個の粒子をカウントした。

Figure4-9 に $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}$, 6.0 mM , 6.5 mM , 16.0 mM における平均直径・平均高さの時間依存性を示す。 $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}$ では、 0.056 s から 18.0 s にかけて平均直径は 26 nm から 43 nm まで増大し、平均高さは 31 nm から 98 nm まで増大している。この結果は成長速度の異方性が生じていることを明確に示している。一方で、 $C_{KOH} = 6.0 \text{ mM}$ では、 0.056 s から 18.0 s にかけて平均直径と平均高さは増大しているものの、その変化量は $C_{KOH} = 16.0 \text{ mM}$ 条件に比べて小さい。これらのことは、KOH 濃度 5.0 mM から 6.0 mM にかけて、粒子の成長速度が大きく減少することを意味している。しかしながら、 $C_{KOH} = 6.5 \text{ mM}$ では粒子の成長速度は増大しており、 $C_{KOH} = 16.0 \text{ mM}$ では更に粒子の成長速度は増大している。このように粒子の成長速度は KOH 添加濃度に大きく依存することが示された。

4.2.2 異方的な成長速度の速度論的解析

前項までの結果より、超臨界水中では棒状 ZnO ナノ粒子が異方的に成長し、KOH の添加濃度によってその成長速度に可変性を与えられることが明らかとなってきた。この結果を踏まえ、本研究は異方的な成長速度を定量的に評価すべく、棒状 ZnO ナノ粒子の異方成長に対して速度論解析を行った。速度論解析に際し、平均アスペクト比が 1.2 より大きいナノ粒子を棒状粒子と見做し、棒状粒子と見做せる粒子に対してのみ速度論解析を実施した。棒状粒子は Figure4-10 に示すように円柱と仮定し、それぞれ直径と高さを定義した。

Figure4-11 に $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}, 6.0 \text{ mM}, 6.5 \text{ mM}, 16.0 \text{ mM}$ で合成した粒子の平均体積の時間変化を示す。なお、ここで示されている平均体積は平均直径と平均高さから算出している。同図より、棒状粒子において、その平均体積が反応時間に正比例する関係が見出された。この関係を微小時間での粒子成長に適用すると、以下のように記述することが出来る。

$$\frac{dV}{dt} = R$$

式(4-2)

ここで、 R は平均体積の増大速度であり、Figure4-11 の傾きに相当する。Figure4-10 に示すような円柱モデルにおいて、 R は底面と側面の体積増大速度の総和に相当し、その関係は以下のように記述される。

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV_D}{dt} + \frac{dV_H}{dt} = \frac{dD}{dt} \left(\frac{\pi DH}{2} \right) + \frac{dH}{dt} \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) = R$$

式(4-3)

ここで、 dV_D と dV_H はそれぞれ側面と底面の微小時間における体積増大量である。

続いて、各面の成長速度の比率について言及する。側面の鉛直方向への成長速度 (dD/dt) と底面の鉛直方向への成長速度 (dH/dt) はそれぞれの方位における単位表面積当たりの体積成長速度に相当する。また、単位表面積当たりの体積成長速度は各面の有する表面反応性に比例すると考えられるため、各面の成長速度の比率 ($(dH/dt)/(dD/dt)$) は各面の有する表面反応性の比率として記述される。表面反応性の比率は反応時間に対して一定であると考えられるので、その関係は以下のように記述される。

$$\frac{(dH/dt)}{(dD/dt)} = \frac{\sigma_H}{\sigma_D} = A$$

式(4-4)

ここで、 σ_D と σ_H はそれぞれ側面と底面の表面反応性である。なお、 σ_H は六方晶ウルツ鉱型のc軸に相当するが、3.1節よりc軸方位に対してZnOは非対称性を有する構造であるため、 σ_H は結晶面(0001)と結晶面(000-1)の双方を含んだ表面反応性である。Aは見かけの異方性パラメーターであり、各方位の成長速度の比率に相当する。式(4-4)を式(4-3)に代入することで、式(4-5)と式(4-6)が得られる。

$$\frac{dD}{dt} = \frac{4R}{\pi} \left(\frac{1}{2DH + AD^2} \right)$$

式(4-5)

$$\frac{dH}{dt} = \frac{4RA}{\pi} \left(\frac{1}{2DH + AD^2} \right)$$

式(4-6)

続いて、式(4-4)を直径($D: D_0 \rightarrow D$)と高さ($H: H_0 \rightarrow H$)に対して積分すると以下の式が導かれる。

$$H = H_0 + A(D - D_0)$$

式(4-7)

ここで、 H_0 と D_0 は、 t_0 のときの高さと直径である。式(4-7)を式(4-6)に代入し、時間($t: t_0 \rightarrow t$)に対して積分すると以下に示す直径に対する解析式が得られる。

$$AD^3 + D^2(H_0 - AD_0) - D_0^2 H_0 = \frac{4R}{\pi} (t - t_0)$$

式(4-8)

式(4-7)と式(4-8)に用いて、フィッティング計算を行った。その際、平均粒子体積の増大速度Rについては、平均体積の時間変化(Figure4-11 参照)から最小二乗法により求めた値を用いた。従って、見かけの異方性パラメーターAがフィッティングパラメーターとなる。

Figure4-12に $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}$, 6.5 mM , 16.0 mM で合成した粒子の平均直径・平均高さに対してフィッティングした結果を示す。このとき、 $C_{KOH} = 6.0 \text{ mM}$ 条件では、アスペクト比が1.2より大きいデータは2点であり、フィッティング精度の低下が考えられたため、フィッティング対象とはしなかった。Figure4-12よりフィッティング線は概ね実験点と一致しており、これにより成長速度の異方性を定量的に評価することが可能となった。

4.2.3 ZnO ナノ粒子の成長メカニズムの推定

4.2.1 項では KOH の添加濃度を操作することで、粒子の異方的な成長速度を制御し、4.2.2 項ではその異方的な成長速度を定量的に評価した。これらを踏まえ本項では、より高度な制御に向けて、KOH 濃度の背景にある形態制御因子の解明と成長メカニズムの推定を試みた。Figure4-13 に KOH 濃度に対する体積増大速度 R の変化を示す。同図から、体積増大速度は KOH 濃度に依存して大きく変化し、 $C_{KOH} = 6.0 \text{ mM}$ で最小値を有することが分かる。以下ではこの要因について検討した結果を述べる。

まず、ZnO ナノ粒子の成長メカニズムを明らかにすべく、ICP-AES を用いて、ろ液中に残存した Zn 濃度を測定し、その濃度と式(2-5)から、Zn 転化率を算出した。Figure4-14 に各 KOH 濃度における Zn 転化率の時間依存性を示す。何れの KOH 濃度でも Zn 転化率(溶質濃度)は滞留時間に対して一定であった。この結果は何れの KOH 濃度でも、過飽和な反応場で生じる核生成や結晶成長が 0.056 s 時点で既に終了していることを意味している。これより、粒子の成長はオストワルド成長(小粒子の溶解と大粒子上での再析出)あるいは粒子の合体・凝集によるものだと考えられる。

Lifshiz と Swanove はオストワルド成長下で球状粒子の体積増大速度が一定となる理論モデルを提唱しており[106]、低濃度環境下ではそのモデルの正しさも実験的に示されている[11]。また、本研究の実験結果より何れの KOH 濃度でも体積増大速度が一定となることが示されている(Figure4-11 参照)。つまり、球状粒子と棒状粒子という相違はあるものの、本研究においても体積増大速度一定の関係が成り立っていることから、オストワルド成長によって粒子が異方成長していると考えられる。また、凝集・合体による粒子の成長では、形態は一般に不規則あるいは球状になりやすいが、本研究では規則的な棒状粒子が観測されており、このこともオストワルド機構による粒子成長を支持している。

Lifshiz と Swanove の提唱するモデルに基づけば、オストワルド機構における体積増大速度は平衡溶質濃度に正比例する。そこで、本研究では以下の式を用いて平衡溶質濃度 C_{eq} を算出した。

$$C_{eq} = C_{effluent,av} \times \frac{F_{effluent}}{F_{reacotr}}$$

式(4-9)

ここで、 F は質量流量、 $C_{effluent,av}$ は溶存している Zn の総濃度に相当し、各滞留時間における平均値を用いている。なお、Figure4-14 より溶存している Zn 種の総濃度が本研究

において平衡に達していることが示されており、このことに基づき、溶質濃度を平衡溶質濃度と見做した。

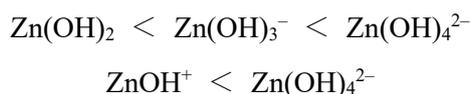
Figure4-15 に平衡溶質濃度の KOH 濃度依存性を示す。5.0 mM から 6.5 mM にかけては、KOH 濃度の増大と共に溶質濃度は減少している。また、 $C_{KOH}=6.5$ mM と 16.0 mM では、溶質濃度は非常に低い濃度であった。このような平衡溶質濃度の減少傾向は体積増大速度 R の減少に寄与すると考えられる。実際に、体積増大速度 R も KOH 濃度 5.0 mM から 6.0 mM にかけて類似の減少傾向を示している。

一方で、KOH 濃度 6.0 mM 以上の領域では平衡溶質濃度と体積増大速度は異なる傾向を示している。KOH 濃度が 6.0 mM から 6.5 mM まで増大するとき、平衡溶質濃度は減少し、6.5 mM 以上ではあまり大きく変化していない。一方で、体積増大速度 R は $C_{KOH}=6.0$ mM 以上で、明らかに増大している。加えて、 $C_{KOH}=5.0$ mM と 16.0 mM の条件を比較すると、16.0 mM での平衡溶質濃度は非常に小さいのに対して、5.0 mM の平衡溶質濃度は非常に大きい。にもかかわらず、体積増大速度 R は 5.0 mM と 16.0 mM で近い値を取っている。

オストワルド機構では溶解・再析出による粒子成長であるため、物質の輸送を担うのは溶存している Zn 種である。このため、前述のような溶質の濃度で説明が困難な要因として、溶質の種類(溶存している Zn の種類)が体積の増大速度に影響を与えている可能性がある。このとき、ある溶存 Zn 種が別の溶存 Zn 種に変化する反応(水和反応や水酸基の結合・乖離反応)は非常に速く、各溶存 Zn 種のモル分率は平衡に達していると考えられた。従って、本研究では平衡計算を通じて、超臨界水中における溶存 Zn 種のモル分率を推算した。計算条件は 400°C、30 MPa とし、 $Zn(NO_3)_2$ 濃度を 3.0 mM, KOH 濃度を 4.0 mM から 20.0 mM の範囲とした。計算の詳細については、2.5 節を参照されたい。Figure4-16 に KOH 濃度に対する溶存 Zn 種のモル分率変化を示す。同図より、溶存 Zn 種のモル分率は KOH 濃度と共に大きく変化しており、KOH 濃度 5.0 mM で $Zn(OH)^+$ 、6.0 mM で $Zn(OH)_2$ 、6.5 mM で $Zn(OH)_3^-$ と $Zn(OH)_4^{2-}$ 、16.0 mM で $Zn(OH)_4^{2-}$ が主要な溶存 Zn 種であることが分かる。これらの結果は、溶解・再析出において Zn の輸送を担う化学種が KOH 濃度に依存して変化しており、そのときの主要な溶存 Zn 種が表面反応を介して粒子の成長に寄与していることを示している。これらのことを模式的に Figure4-17 に示す。

続いて、体積増大速度と溶存 Zn 種の関係について述べる。KOH 濃度 6.0 mM 以上の領域で、体積増大速度 R が KOH 濃度と共に増大している反面、平衡溶質濃度は減少あ

るいは一定の関係を取っている。従って、そのときに粒子成長に寄与する溶存 Zn 種の反応活性は $\text{Zn(OH)}_2 < \text{Zn(OH)}_3^- < \text{Zn(OH)}_4^{2-}$ という関係を有しているとすれば実験事実と矛盾しない。また、KOH 濃度 5.0 mM と 16.0 mM を比較したとき、体積増大速度は同程度にもかかわらず、平衡溶質濃度は $5.0 \text{ mM} \gg 16.0 \text{ mM}$ である。従って、溶存 Zn 種の反応活性は $\text{ZnOH}^+ < \text{Zn(OH)}_4^{2-}$ という関係であると推察される。また、以下にまとめる前述の関係から



溶存 Zn 種の保有する水酸基の数に比例してその反応活性が増大していると考えられた。

以上の議論を受け、ここでは溶存 Zn 種の有する反応活性と成長メカニズムを合わせて議論する。溶存 Zn 種はそれぞれ異なる数の水酸基を有しており、また金属酸化物の表面は多くの場合は水中で水酸基に被覆されている。ZnO が形成されるためにはこれらの水酸基は量論的に H_2O を放出する必要がある。従って、反応ルートの一つとして表面水酸基と溶存 Zn 種の保有する水酸基間で生じる脱水縮合が考えられる。幾人かの研究者も ZnO の水熱合成において同様の脱水縮合ルートを結晶成長メカニズムとして支持している[107,108]。以下では、脱水縮合反応を想定して、溶存 Zn 種の保有する水酸基数と反応活性の関係について考察する。ただし、前述した溶存 Zn 種の保有水酸基数と反応活性の関係を生じさせ得る要因については二つの可能性が考えられたため、それぞれ言及する。

一つ目は溶存 Zn 種の保有する水酸基は反応サイトに相当するため、水酸基の数(反応サイトの数)の増大に伴い、溶存 Zn 種の反応活性が増大した可能性である。二つ目は表面拡散、結合形成、不要成分の脱離で構成される表面反応において、不要成分の脱離過程が律速段階になっている可能性である。仮に $\text{Zn(H}_2\text{O)}_3(\text{OH})^+$ が表面 OH 基と脱水縮合したとすると、 ZnOH^+ は ZnO 表面と O 原子を介した結合を形成し、最表面には水分子が三つ露出した形となる。一方で、脱水縮合反応は、表面水酸基と溶存 Zn 種の持つ水酸基間で生じるため、ZnO 粒子の最表面には常に OH 基が存在する必要があると考えられる。従って、表面で脱水縮合反応が逐次的に起こるためには、脱水縮合後に最表面に露出した水分子は H^+ を放出する必要がある。単結晶などの一般的な溶液中の結晶成長では、このような不要成分の脱離過程は律速段階になりやすいことが知られている。ここで、この脱離過程を律速段階として考えたとき、 Zn(OH)_4^{2-} はこの過程が必要ないため、非常に速い反応速度で進行することが予想される。一方で、 Zn(OH)_4^{2-} から水酸基数が減少(水和水の数が増大)すれば、 H^+ の放出を行う必要があるため、反応速度が減少し得る。

このようなメカニズムに基づいて、保有水酸基の数に比例して、溶存 Zn 種の反応活性が増大した可能性も考えられる。

Table4-1 に各 KOH 濃度における異方性パラメーター A の値を示す。 A は KOH 濃度に依存して変化しており、KOH 濃度が成長速度の異方性に影響を与えることを示している。また、Figure4-16 より溶存 Zn 種も KOH 濃度に依存して変化している。従って、Figure4-18 に示すように溶存 Zn の種類によって ZnO の有する各結晶面に対する反応選択性が異なったために成長速度の異方性にも差異が生じたものだと考えられる。具体的には、反応場に共存し得る 4 つの溶存 Zn 種の内、 ZnOH^+ は c 軸方向の露出結晶面に対する反応選択性が大きく、 Zn(OH)_3^- 、 Zn(OH)_4^{2-} は a 軸方向の露出結晶面に対する反応選択性が相対的に大きいとすると実験結果と矛盾しない。また、 $C_{\text{KOH}} = 5.0 \text{ mM}$ では上下対称の棒状粒子(Figure4-2(b)参照)、 $C_{\text{KOH}} = 16.0 \text{ mM}$ では鉛筆上粒子(Figure4-5(b)参照)が多く観察されたことを考慮すると、Figure4-19 に示すように、 c 軸方向に対して、 ZnOH^+ は等しく成長に寄与するのに対して、 Zn(OH)_3^- 、 Zn(OH)_4^{2-} は (0001) 面に対して選択的に成長に寄与すると考えられた。

溶存 Zn 種によって反応選択性が変化し得る要因として、 a 軸と c 軸での選択性と c 軸での $(0001)/(000-1)$ 面の選択性に整理して考察を進める。 a 軸方位と c 軸方位での反応選択性を生じさせる要因として、表面電位が結晶面によって異なることが挙げられる。 c 軸方位の等電点は 8.5–8.9 である一方で、 a 軸方位の等電点は 11 以上であることが報告されている[5]。これらのことは c 軸方位の結晶面が水中で負の電位を有しやすく、 a 軸方位の結晶面が正の電位を有しやすいことを意味している。従って、 ZnOH^+ は静電的引力によって c 軸方位の結晶面に選択吸着し、 Zn(OH)_3^- 、 Zn(OH)_4^{2-} は a 軸方位の結晶面に選択吸着する可能性が考えられる。

一方で、ウルツ鉱型 ZnO の c 軸方位は非対称性を有するため、 (0001) 面と $(000-1)$ 面で表面原子配列が異なり、溶存 Zn 種の反応選択性も (0001) 面と $(000-1)$ 面で変化し得る。そして、これまでの実験結果は ZnOH^+ が $(000-1)$ 面の成長に相対的に寄与しやすいことを支持している (Figure4-19 参照)。ここで、前述した表面水酸基と溶存 Zn 種の保有水酸基間で生じる脱水縮合を結晶成長メカニズムとして想定する。Figure4-20 に示すように、ZnO は Zn を中心とした正四面体を最小単位としており、 (0001) 面では正四面体 O 原子の一つが表面水酸基となり、 $(000-1)$ 面では正四面体 O 原子の三つが表面水酸基になる。一方で、 ZnOH^+ も三つの H_2O 分子と一つの OH^- イオンが Zn に配位した正四面体構造を有している。ここで、これらの水酸基同士の脱水縮合が固体原子配列

の周期性を保って生じることを考える。すると、 ZnOH^+ と(0001)面の組み合わせでは、脱水縮合反応を介して形成される結合手が一つである一方で、 ZnOH^+ と(000-1)面の組み合わせでは反応を介して形成される結合手が三つになる。結合手の数が増加すると、その錯体種がその面で安定的に存在しやすい(脱離しにくい)と考えられるので、 ZnOH^+ の(000-1)面への相対的な反応選択性が大きい一つの根拠となり得る。

4.2.4 ZnO ナノ粒子の溶解性に関する検討

本項では溶解性の高いナノ粒子が常温下で再溶解する可能性を考慮し、ZnO ナノ粒子の溶解性についての試験を行った。4.2 節では $C_{\text{KOH}} = 5.0\text{--}16.0$ mM の範囲で ZnO の合成検討を行った。このとき、全条件で pH 試験紙を用いて吐出される懸濁液の pH を測定したが、その範囲は 7–12 であった。そこで、pH5.4–12.0 の 100 mL 水溶液を攪拌槽内で調製し、そこに 10 mg の ZnO ナノ粒子を投入することで溶解試験を行った。ナノ粒子はサイズ減少に伴って溶解性が増大するため、4.2.1 項で合成した粒子の中で最小サイズの ZnO ナノ粒子(平均直径 : 20 nm, 平均高さ : 23 nm)を用いた。同粒子は $C_{\text{KOH}} = 6.5$ mM, 0.056 s 条件で合成した粒子である。攪拌子の回転速度は 50 rpm、攪拌時間は 32h、試験条件は常温・常圧とした。

Figure4-21 に pH に対する ZnO 溶質濃度の変化を示す。同図より、ZnO ナノ粒子は塩基性下ではほぼ溶解しておらず、酸性下では若干溶解しているがその溶解量は小さいことが分かった。前項までの検討では、 $C_{\text{KOH}} = 5.0$ mM で平衡溶質濃度が最も高かった(Figure4-15 参照)が、そのときの pH は 7 であった。ここで、pH5.4 での溶質濃度(Figure4-21 参照)と $C_{\text{KOH}} = 5.0$ mM での平衡溶質濃度(Figure4-15 参照)を比較すると、pH5.4 での溶質濃度が十分に低いことが分かる。従って、常温下での再溶解の影響はほぼないと考えられる。

4.3 NH₃ 添加による ZnO ナノ粒子の合成と制御

前節では、KOH を添加することで ZnO ナノ粒子の形態を球状から棒状まで連続的に制御することに成功した。また、溶存する Zn 錯体の種類に応じて、表面反応の速度や各結晶面に対する反応選択性が異なり、異方的な成長速度が変化することが明らかになった。そこで、本節ではより幅広いサイズ・形態の制御を目指し、錯体種の制御に着目した添加効果の検討を行った。アルカリ水酸化物の添加以外に錯体種を制御する手法としては、金属イオンに配位性のある無機物・有機物の添加が考えられる。アンモニア (NH₃) は金属錯体の形成能力があり、また熱的に安定であるため超臨界水熱反応場と相性が良いと考えられる。加えて、ZnO は酸性下で溶解度が高く、合成には塩基が必要であるが、NH₃ は塩基として溶解度調整の機能も果たせると考えられる。よって、本節ではサイズ・形態の制御性向上に向けて、錯体種の制御に着目したアンモニア添加効果の検討を行った。

4.3.1 NH₃ 添加によるサイズ・形態の制御

本項では NH₃ 共存下での ZnO の超臨界水熱合成を行った。合成には Figure2-1 に示す連続水熱合成装置を用いた。合成条件は 400°C、30 MPa で、Zn 前駆体として Zn(NO₃)₂ を用いた。本項では前駆体濃度・添加剤濃度の条件について 3 通りの検討を行った。具体的には KOH 及び NH₃ 添加条件、NH₃ 添加条件、高濃度 Zn 下での NH₃ 高濃度添加条件である。これらの濃度条件と KOH 添加条件での濃度(比較として前節の内容を記載)を Table4-2 に一括して示す。反応管内での Zn(NO₃)₂ 濃度(C_{Zn})は 3.0 mM あるいは 20 mM となるように溶液を調整した。また、pH 調整を目的として KOH 添加を行い、Zn 錯体種の制御を目的として NH₃ の添加を行った。反応管内での NH₃ 濃度(C_{NH_3})は 96 mM あるいは 640 mM とし、滞留時間は 0.056–18.0 s の範囲とした。

Figure4-22 に NH₃ と KOH を双方添加した条件($C_{Zn} = 3.0$ mM、 $C_{NH_3} = 96$ mM、 $C_{KOH} = 6.5$ mM)で合成した粒子の TEM 像を示す。0.056 s では短い棒状の粒子が多くみられ、18.0 s では比較的長い棒状の粒子が観察された。続いて、NH₃ のみを添加した条件($C_{Zn} = 3.0$ mM、 $C_{NH_3} = 96$ mM、 $C_{KOH} = 0.0$ mM)で合成した粒子の TEM 像を Figure4-23 に示す。0.056 s では粒子の大きさや形態に大幅な変化は見られない一方で、18.0 s では KOH を添加した条件よりサイズやアスペクト比の大きい粒子が多くみられる。最後に、

Zn(NO₃)₂ 濃度と NH₃ 濃度の比を一定としたまま、双方の濃度を増大させた条件($C_{Zn} = 20.0 \text{ mM}$ 、 $C_{NH_3} = 640 \text{ mM}$ 、 $C_{KOH} = 0.0 \text{ mM}$)で合成した粒子の TEM 像を Figure4-24 に示す。0.056 s ではこれまでの条件と比較して大きな変化は見られないが、18.0 s では非常に大きいサイズを有する粒子が観察された。

Figure4-25 に(a) KOH 添加、(b) NH₃ 及び KOH 添加、(c) NH₃ 添加、(d) Zn 高濃度下での高濃度 NH₃ 添加条件における平均直径・平均高さの時間依存性を示す。なお、TEM による直径・高さ算出においては約 100 個の粒子をカウントした。KOH 添加条件と KOH 及び NH₃ 添加条件を比較すると、粒子の成長速度に顕著な変化は見られなかった。一方で、NH₃ 添加条件では前述の条件に比べ、粒子の成長速度が大きく増大している。これらの結果は NH₃ を添加することで、粒子の成長速度が変化するが、同時にその変化は反応場の pH と強く関わっていることを示している。また、Zn(NO₃)₂ 濃度と NH₃ 濃度の比を一定とし、双方の濃度を増大させた条件(Figure4-25(d)参照)では、粒子の成長速度が更に増大していることが示されている。これらの結果は NH₃ 濃度の増大に伴って、粒子の成長速度が増大することを示唆している。また、Figure4-26 に各条件で合成した粒子が持つアスペクト比の時間変化を示す。アスペクト比は NH₃ 添加条件と Zn 高濃度下での NH₃ 高濃度添加条件でその他の条件より高い値を示している。このことは、アスペクト比を増大させる上で、NH₃ 添加が優位に働くことを示している。

4.3.2 異方的な成長速度の速度論解析 及び成長メカニズムの推定

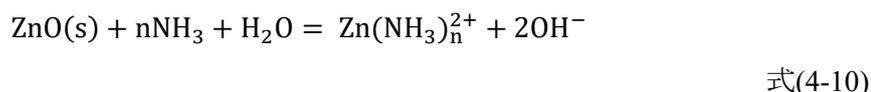
Figure4-27 に各条件で合成した粒子が持つ平均体積の時間変化を示す。なお、ここで示されている平均体積は平均直径と平均高さから算出している。同図より、NH₃ 添加の有無にかかわらず、粒子の平均体積が滞留時間に対して概ね正比例することが示された。このことに基づいて、Figure4-27 から最小二乗法により体積増大速度 R を算出した。また、式(4-7)と式(4-8)を用いて、フィッティング計算を行ったが、このとき見かけの異方性パラメーター A をフィッティングパラメーターとした。なお、式(4-7)、式(4-8)の詳細な導出手順は 4.2.2 項を参照されたい。Figure4-28 に各条件で合成した粒子の平均直径・平均高さ時間変化に対してフィッティングした結果を示す。このとき、合成条件に依らず粒子が有する平均アスペクト比は 1.2 以上であったため、全てのデータ点を対象にフ

フィッティング計算を行った。Figure4-28 より、フィッティング線は実験点と概ね一致しており、このことに基づき、異方性パラメーター A を算出した。

Table 4-3 に各合成条件における体積増大速度 R と異方性パラメーター A の値を示す。KOH 添加条件と KOH 及び NH_3 添加条件を比較すると、 R の値は大きく変化していない。一方で、これらの条件と NH_3 のみを添加した条件を比較すると R の値は大きく増大している。また、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 濃度と NH_3 濃度の比を一定とし、双方の濃度を増大させた条件では、 R の値が更に増大している。

濃度条件に依存して体積増大速度 R が変化する要因について検討すべく、ICP-AES と ICP-MS を用いて、ろ液中に残存した Zn 濃度を測定し、その濃度と式(2-5)から Zn 転化率を算出した。Figure4-29 に各合成条件における Zn 転化率の時間依存性を示す。何れの濃度条件でも Zn 転化率(溶質濃度)は概ね滞留時間に対して一定であった。このことから、 ZnO の粒子成長はオストワルド機構によって主に進行していると考えられる。ただし、 Zn 高濃度下での NH_3 高濃度添加条件では、若干 Zn 転化率が滞留時間に対して増大しており、溶質からの結晶成長による粒子成長の可能性も考えられた。しかし、 Zn 転化率の増大量を ZnO の結晶成長量と見做したとき、直径・高さの増大に寄与する量は物質収支からわずかであると算出された。従って、 Zn 高濃度下での NH_3 高濃度添加条件条件においても、オストワルド機構による直径・高さの増大が主体だと考えられる。

Figure4-29 から、 Zn 転化率は NH_3 with KOH < NH_3 without KOH < High Zn, NH_3 conc. の関係を取っていることが分かる。ここで、アンミン錯体の形成可否について考えると、アンミン錯体 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ の形成反応は以下の式で表される



同式は NH_3 による ZnO 粒子の溶解反応を介してアンミン錯体が形成されることを意味している。一方で、強塩基環境下では逆反応が進行し、アンミン錯体が形成されにくいことも示している。Figure4-29 より、 Zn 転化率は NH_3 添加に伴って減少しているが、この結果は傍証的にアンミン錯体の形成を示している。一方で、 NH_3 と KOH を双方添加した条件は Zn 転化率がほぼ 100 % であり、これは KOH 添加によって式(4-10)の逆反応が進行したためだと考えられる。以上のことから、アンミン錯体の形成量に応じて、 Zn 転化率は High Zn, NH_3 conc. < NH_3 without KOH < NH_3 with KOH の関係になったと考えられる。同時にこのことは、 ZnO の平衡溶質濃度が NH_3 with KOH < NH_3 without KOH < High Zn, NH_3 conc. の関係になることも示している。また、体積増大速度 R も NH_3 with KOH < NH_3 without KOH < High Zn, NH_3 conc. の関係を有している。4.2.3 項

でも述べたが、オストワルド成長下での体積増大速度は平衡溶質濃度に正比例することが報告されている[106]。従って、アンミン錯体の形成量の増大に伴う平衡溶質濃度の増大によって、体積増大速度 R が NH_3 with KOH < NH_3 without KOH < High Zn, NH_3 conc. の関係になったと考えられる。

これまでの検討から推察される KOH 及び NH_3 の添加と成長速度の関係を Figure4-30 に示す。4.2 節では、KOH 添加によって酸性(量論的に $C_{\text{KOH}} = 5.0$ mM に相当)から中性(量論的に $C_{\text{KOH}} = 6.0$ mM に相当)にかけては平衡溶質濃度が減少するため、成長速度は減少することが示された。一方 4.2 節の検討では、中性($C_{\text{KOH}} = 6.0$ mM に相当)から強塩基性(量論的に $C_{\text{KOH}} = 16.0$ mM に相当)にかけては共存する Zn 錯体種が変化し、その反応活性の変化によって、成長速度が増大することも支持されている。ここに、 NH_3 を添加した場合、 NH_3 も塩基であるため、反応場の OH-濃度を増大させる方向へ寄与する。また、式(4-10)より、反応場の OH-濃度と NH_3 濃度の二つの因子によってアンミン錯体の形成量が変化する。アンミン錯体の形成量が増大するとき、平衡溶質濃度も増大し、結果として、成長速度の増大に寄与すると考えられる。以上のような因果関係に基づけば、KOH と NH_3 添加に伴う体積増大速度の変化が説明される。

ここで、Table4-3 の異方性パラメーター A の値に着目する。 NH_3 添加に伴う異方性パラメーター A の顕著な変化は見られなかったが、Zn 高濃度下での NH_3 高濃度添加条件では、その他の条件に比べやや高い値が示された。Zn 高濃度下での NH_3 高濃度添加条件は Zn 転化率の傾向からアンミン錯体の形成量が最も多いことが示唆されている条件である。従って、この結果はアンミン錯体の結晶面選択的な反応が異方性パラメーター A の増大に寄与した可能性を示唆している。具体的には、ZnO の c 軸方位の露出結晶面に対して、アンミン錯体が選択的に成長に寄与した可能性がある。

4.4 結言

本章では、非有機系添加剤を利用したナノ粒子の形態制御を目指し、超臨界水熱合成法における各種添加効果の検討を行った。特に、成長形における形態制御に着目し、KOH、NH₃の添加がナノ粒子の異方的な成長速度に与える影響を検討し、その背景にある制御因子の解明を試みた。4.2節ではKOHの添加濃度と反応時間を操作することで、ZnOナノ粒子の形態を球状から棒状まで連続的に制御することに成功した。加えて、速度論解析を行うことで、異方的な成長速度を定量的に評価することに成功した。更に、平衡論的な検討も併用することで、平衡溶質濃度・溶存Zn種の反応活性・溶存Zn種の反応選択性が異方的な成長速度を左右する制御因子であることが支持された。

4.3節ではサイズ・形態の制御範囲の拡張に向けて、Zn錯体種の制御に着目したNH₃添加効果の検討を行った。その結果、棒状粒子のアスペクト比をより幅広く制御することが可能となった。また、NH₃添加によって形成されたアンミン錯体が平衡溶質濃度の増大引いては成長速度の増大に寄与することが示唆された。加えて、アンミン錯体の各結晶面に対する反応選択性が異なり、成長速度の異方性に影響を与え得ることが示唆された。

Table4-1 各 KOH 濃度における異方性パラメーターA の値

Anisotropic parameters	C _{KOH} (mM)			
	5.0	6.0	6.5	16.0
A [-]	5.0	—	3.2	3.0

Table 4-2 KOH 及び NH₃ 添加による ZnO の合成条件

Conditions	KOH	NH ₃ with KOH	NH ₃ without KOH	High Zn, NH ₃ conc.
C _{Zn} [mM]		3.0		20
C _{KOH} [mM]	6.5	6.5	None	None
C _{NH₃} [mM]	None	96	96	640

Table4-3 各合成条件における体積増大速度 R と異方性パラメーター A の値

Conditions	KOH	NH ₃ with KOH	NH ₃ without KOH	High Zn, NH ₃ conc.
C_{Zn} [mM]	3.0			20
C_{KOH} [mM]	6.5	6.5	None	None
C_{NH_3} [mM]	None	96	96	640
$R \times 10^{-3}$ [nm ³ /s]	1.7	1.5	4.9	24.7
A [-]	3.2	3.1	3.2	3.4

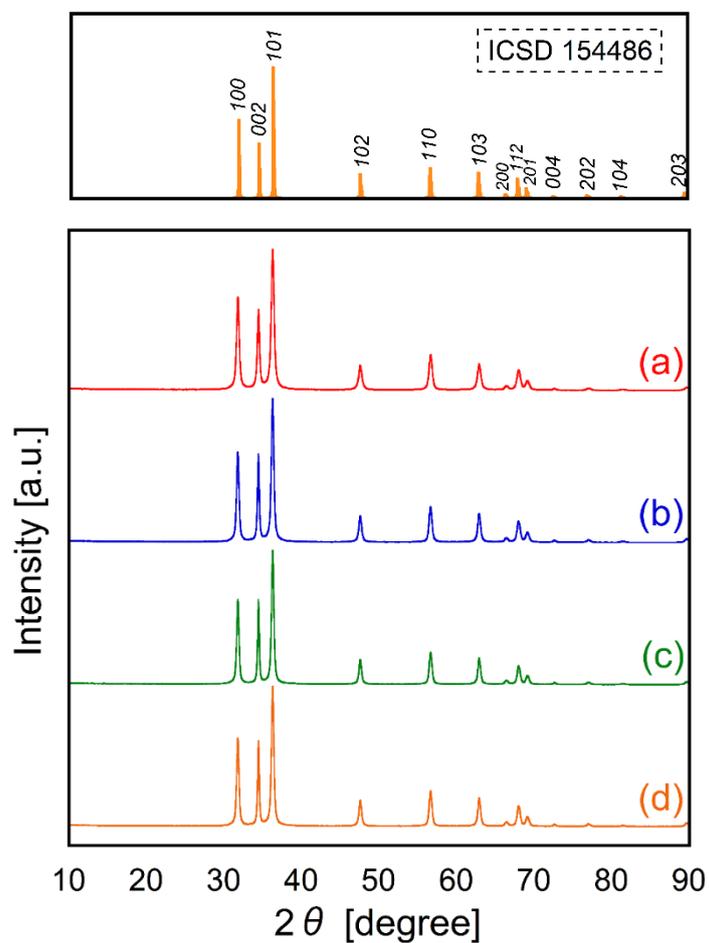


Figure4-1 $C_{KOH} = 6.0$ mM で合成した粒子の XRD パターン

(a) 0.056 s、(b) 5.0 s、(c) 10.0 s、(d) 18.0 s

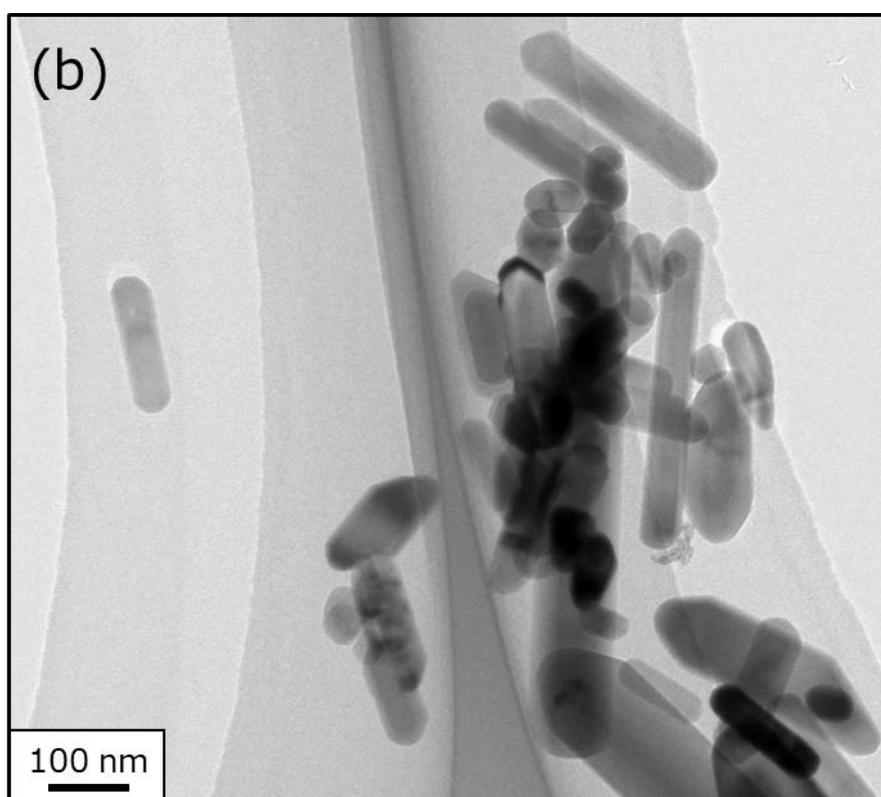
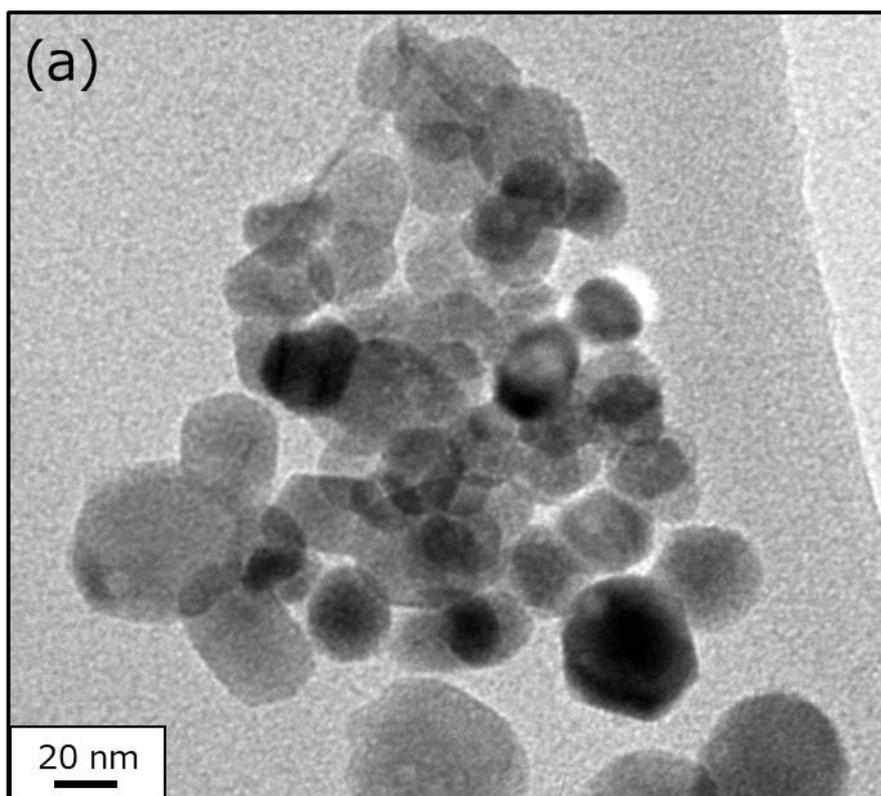


Figure4-2 $C_{KOH} = 5.0$ mM で合成した粒子の TEM 像

(a) 0.056 s、(b) 18.0 s

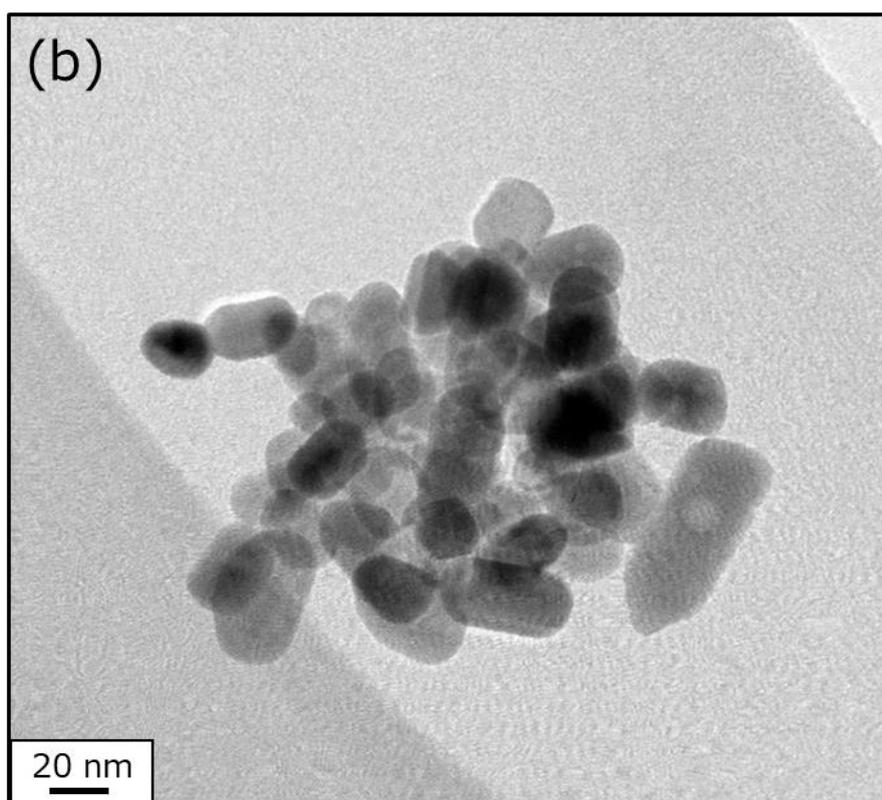
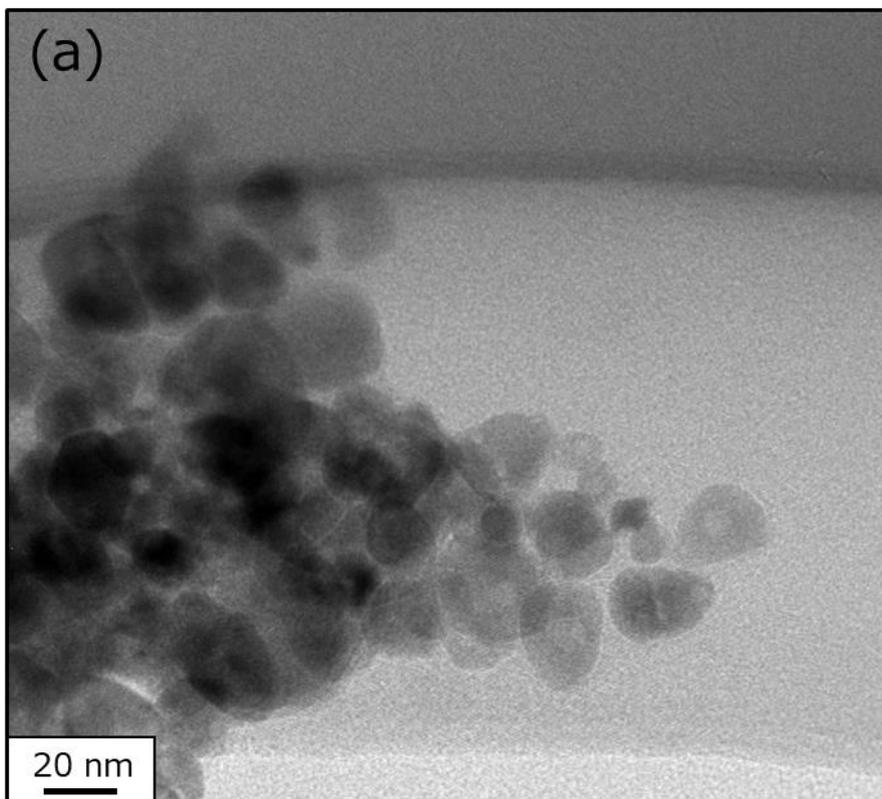


Figure4-3 $C_{KOH} = 6.0$ mM で合成した粒子の TEM 像

(a) 0.056 s、(b) 18.0 s

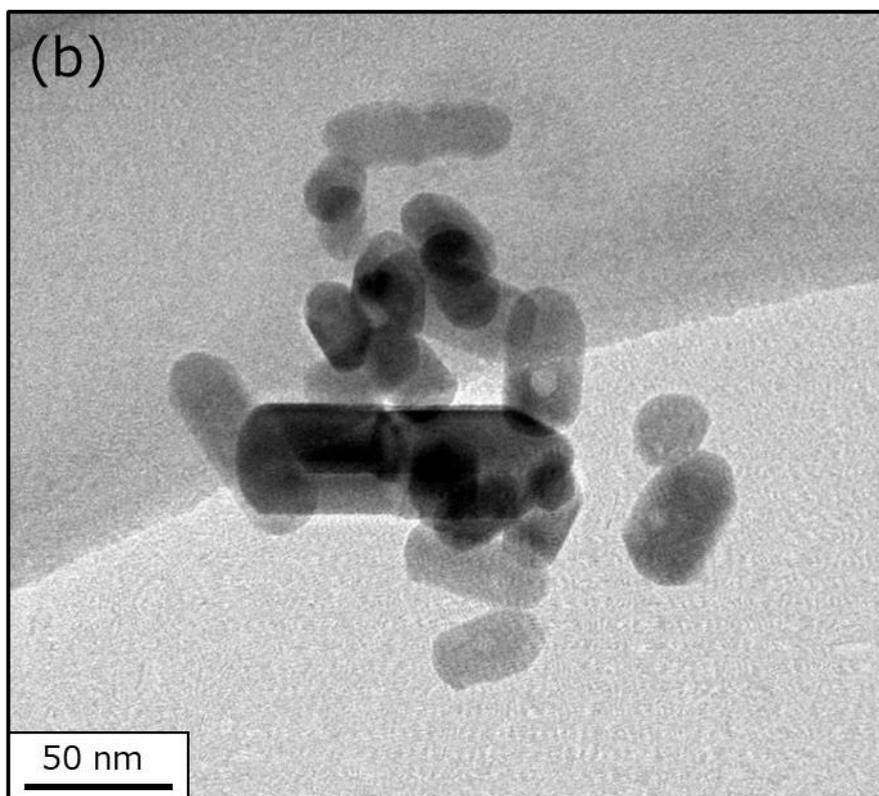
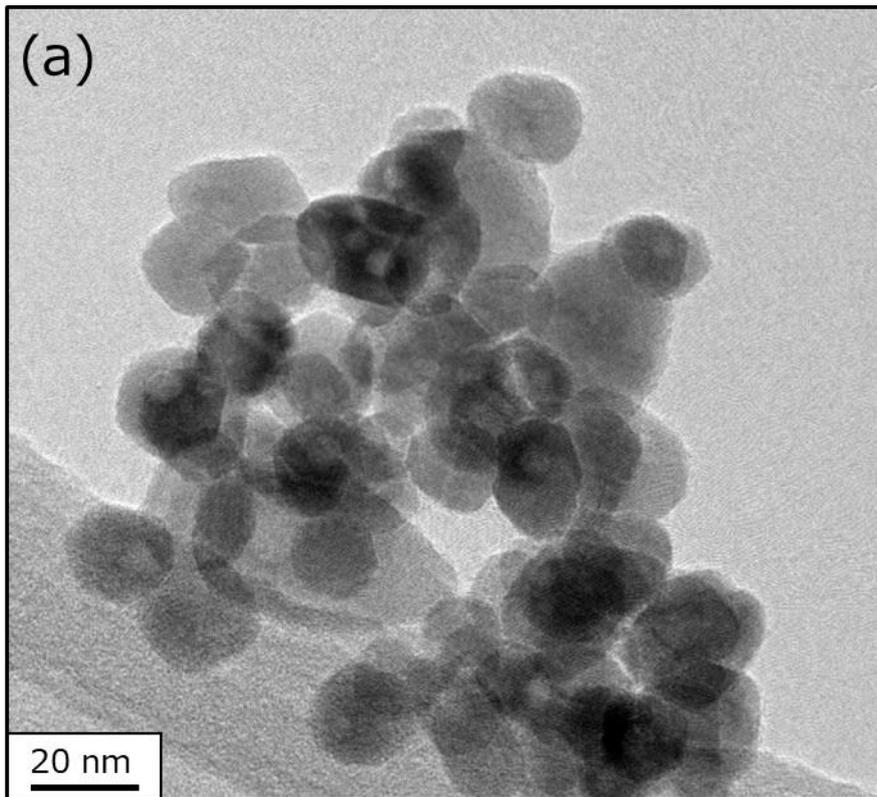


Figure4-4 $C_{KOH} = 6.5 \text{ mM}$ で合成した粒子の TEM 像

(a) 0.056 s、(b) 18.0 s

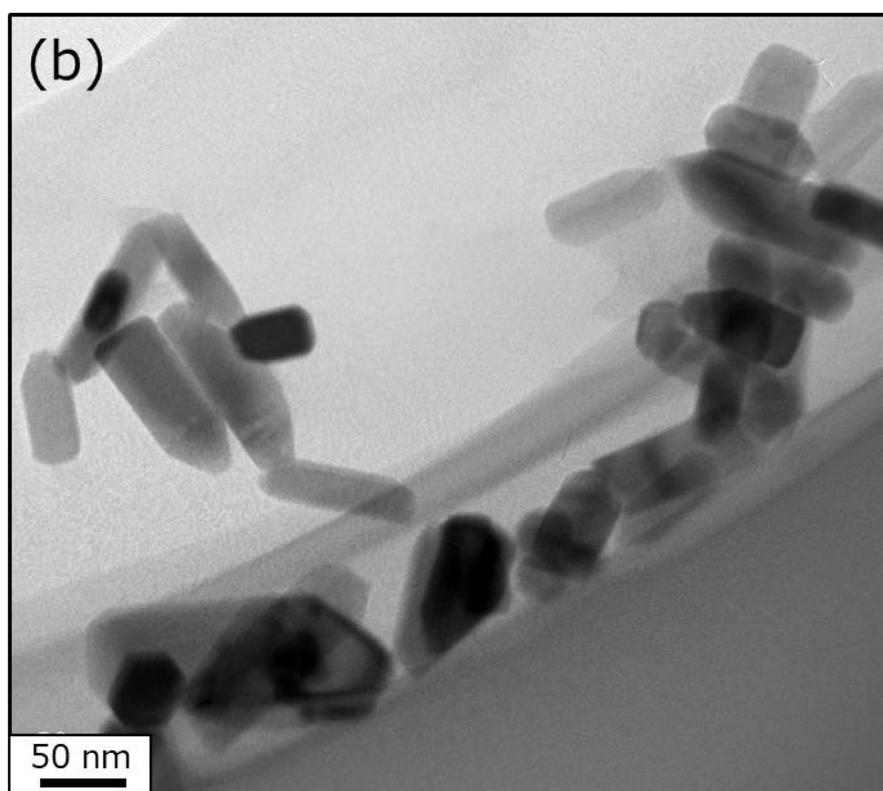
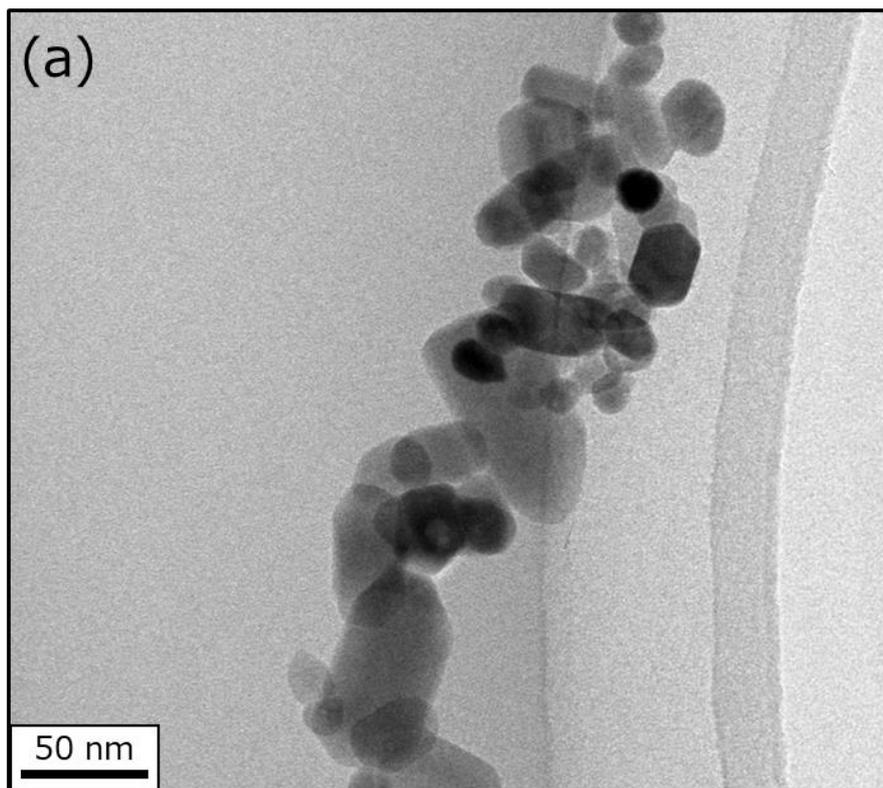


Figure4-5 $C_{KOH} = 16.0$ mM で合成した粒子の TEM 像

(a) 0.056 s、(b) 18.0 s

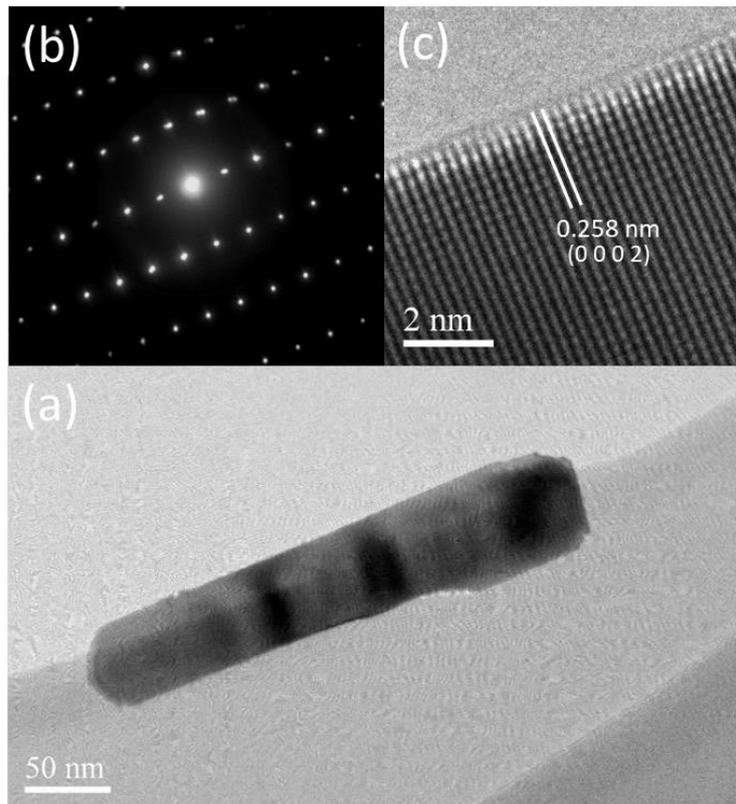


Figure4-6 $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}$, 18.0 s 条件で合成した粒子の TEM 像

(a) 明視野像、(b) 電子線回折像、(c) 高分解能像

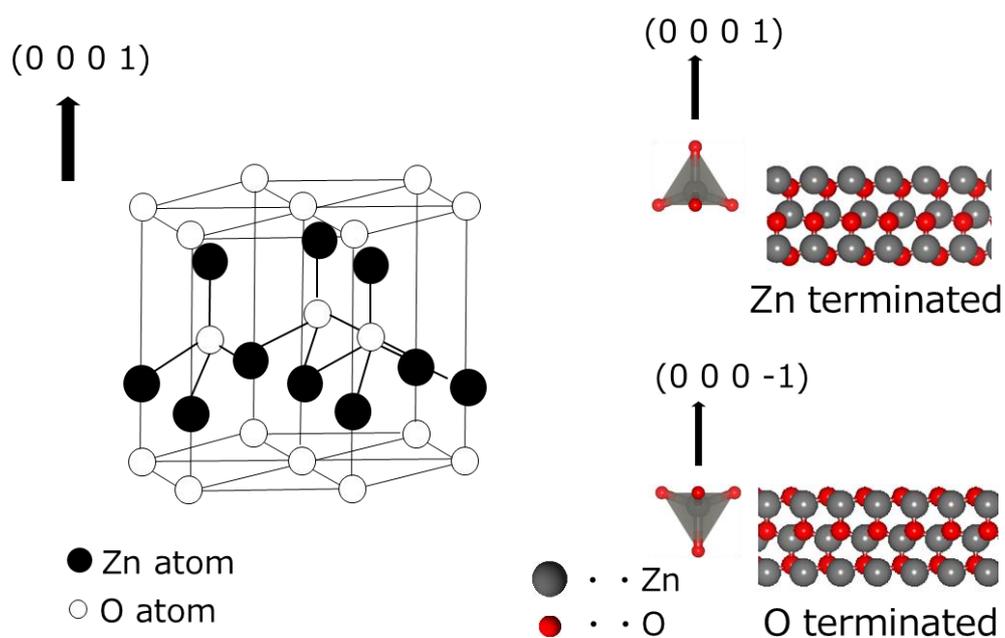


Figure4-7 六方晶ウルツ鉱型構造の模式図

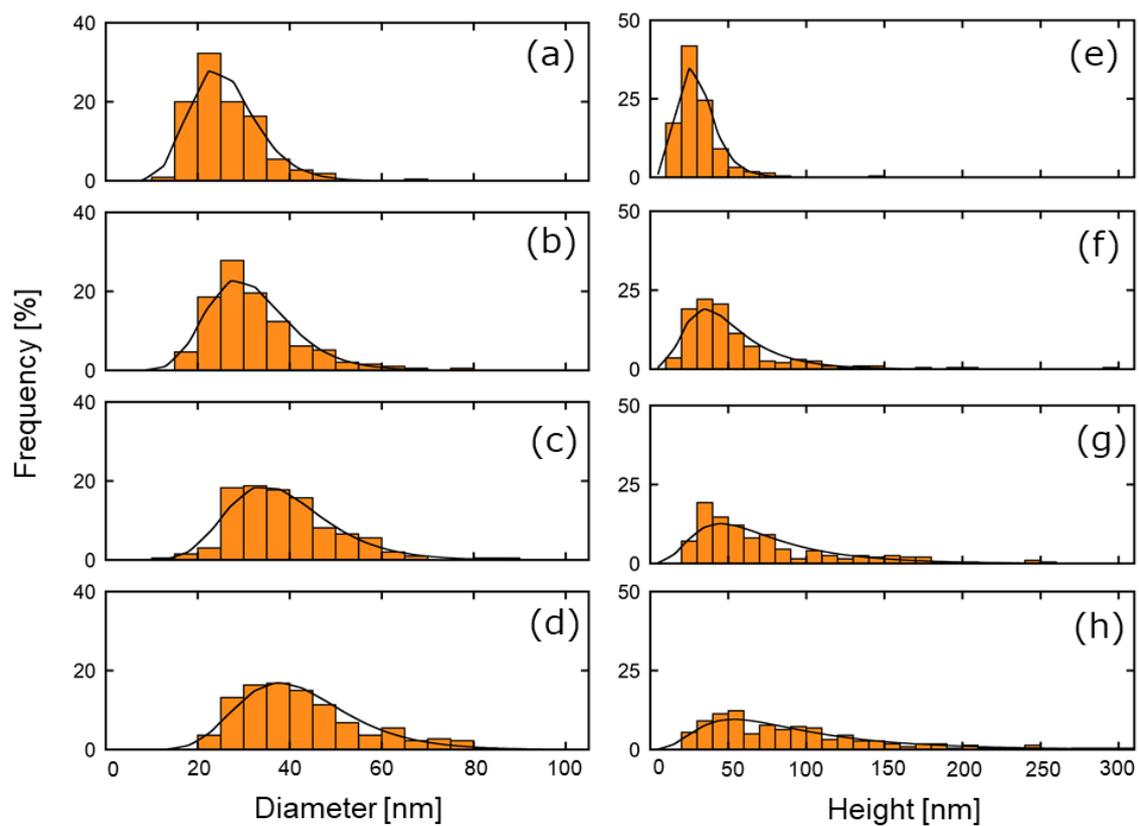
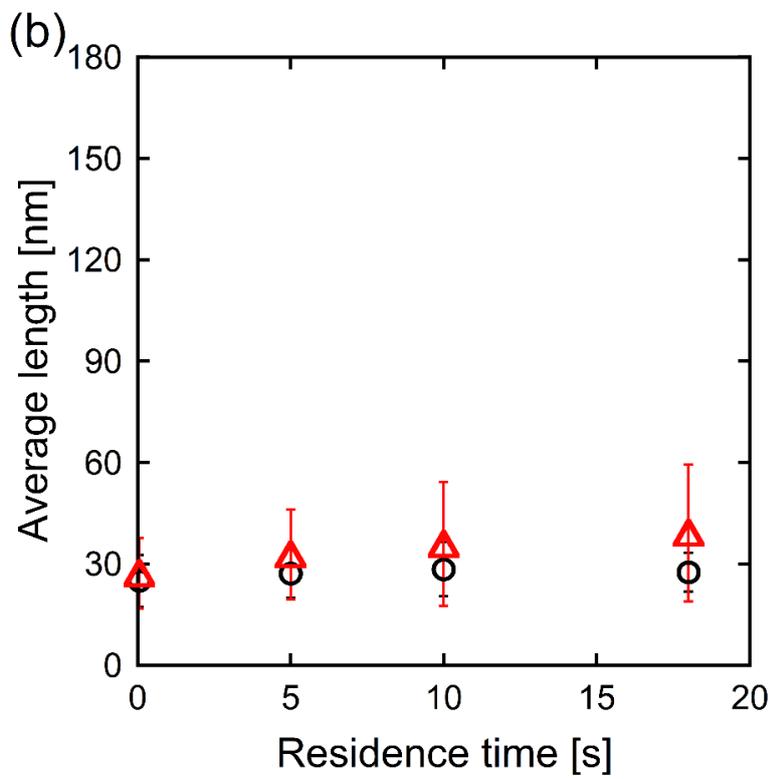
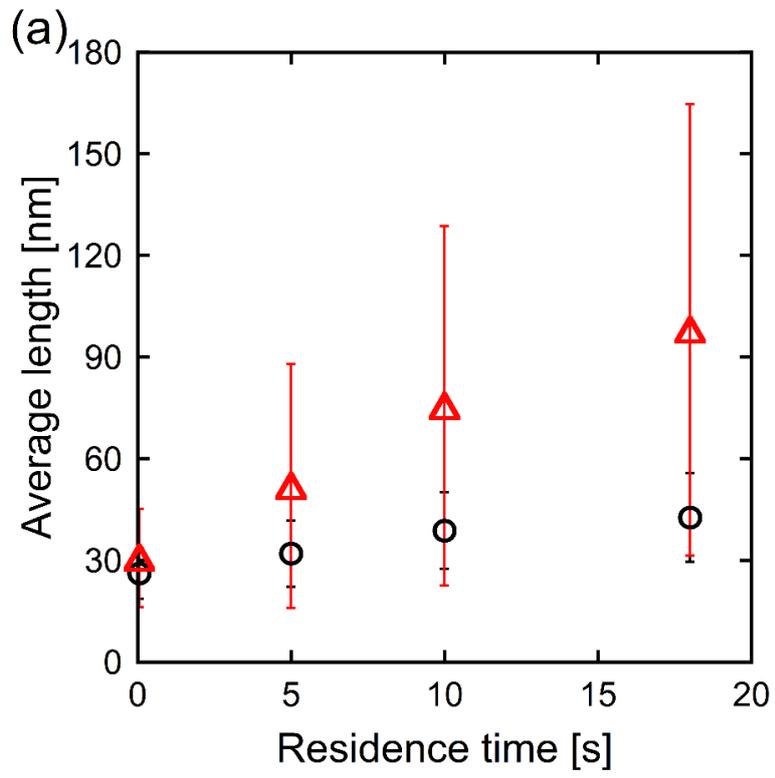


Figure4-8 $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}$ 条件で合成した棒状粒子の直径・高さ分布
とその対数正規分布曲線の時間依存性

(a-d) 直径分布図; (a) 0.056 s、(b) 5.0 s、(c) 10.0 s、(d) 18.0 s

(e-f) 高さ分布図; (e) 0.056 s、(f) 5.0 s、(g) 10.0 s、(h) 18.0 s



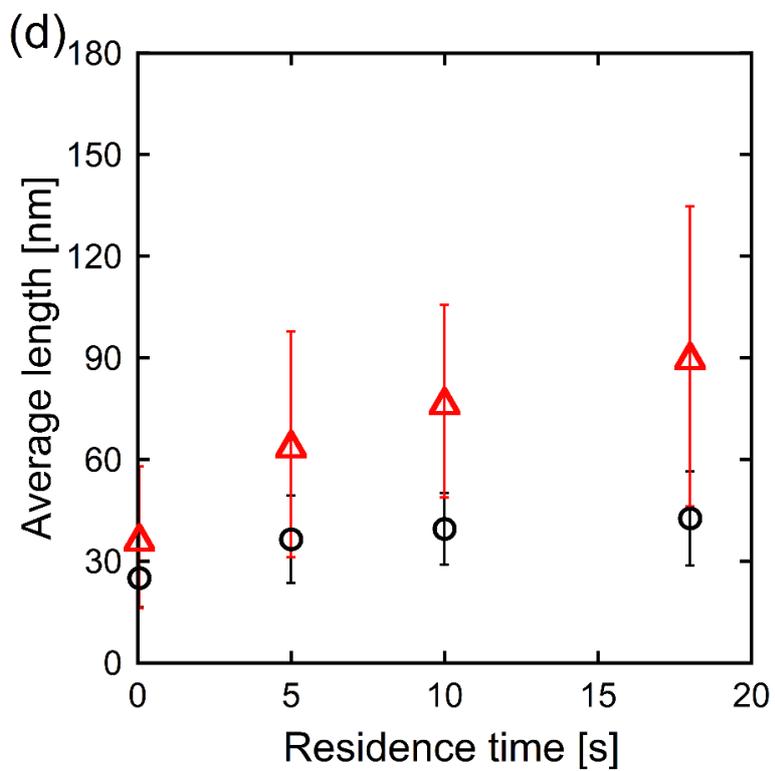
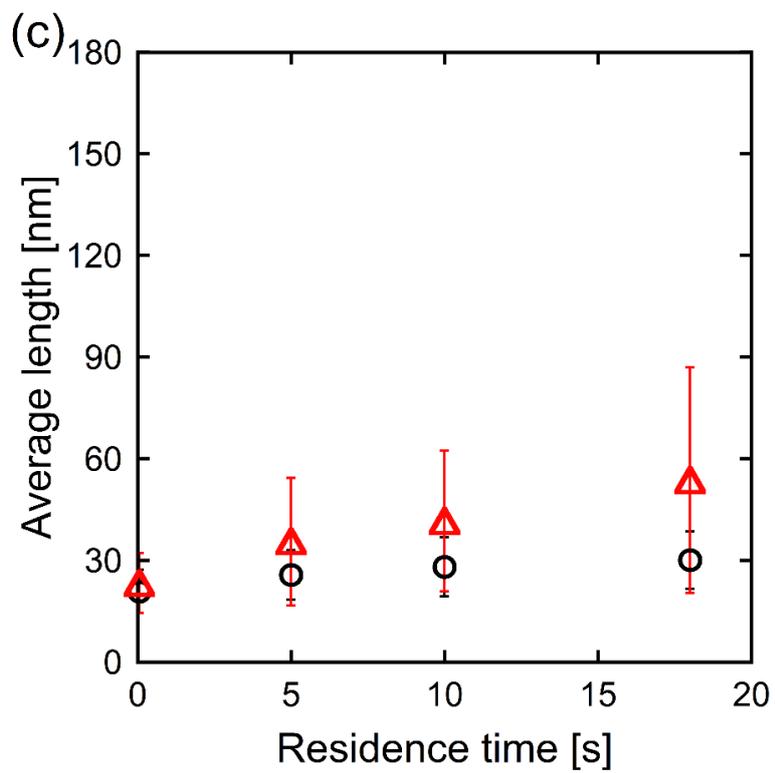


Figure4-9 平均直径・平均高さの時間依存性 (a) $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}$ 、(b) $C_{KOH} = 6.0 \text{ mM}$ 、
 (c) $C_{KOH} = 6.5 \text{ mM}$ 、(d) $C_{KOH} = 16.0 \text{ mM}$ (○) 直径、(△) 高さ

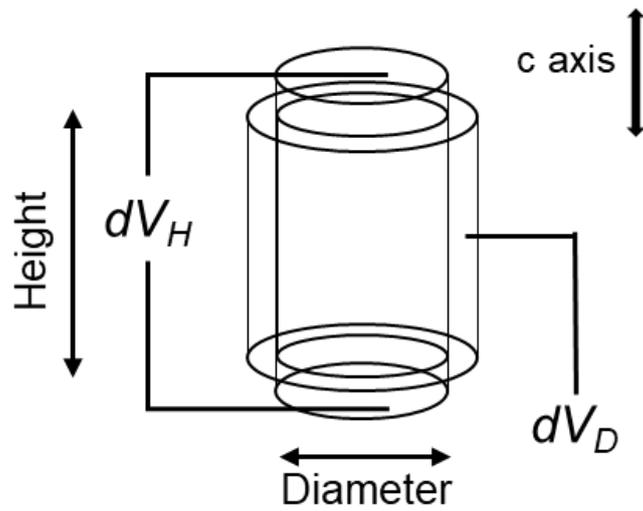


Figure4-10 円柱型粒子の成長モデル

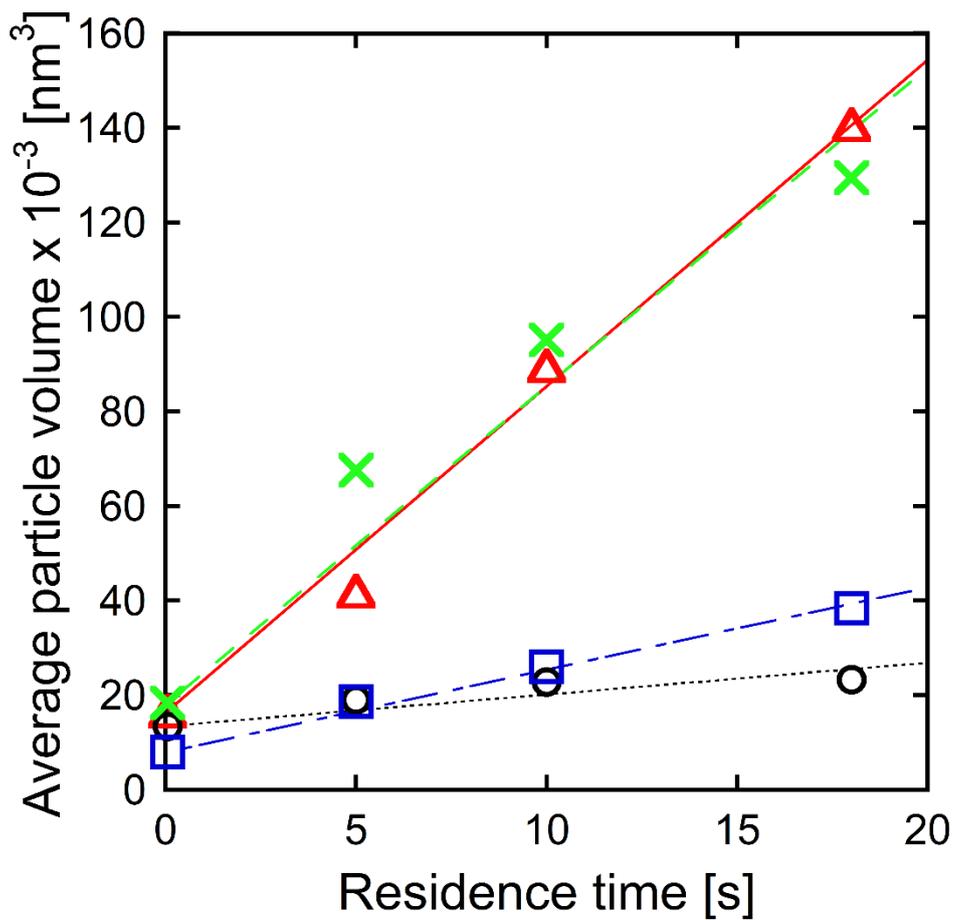
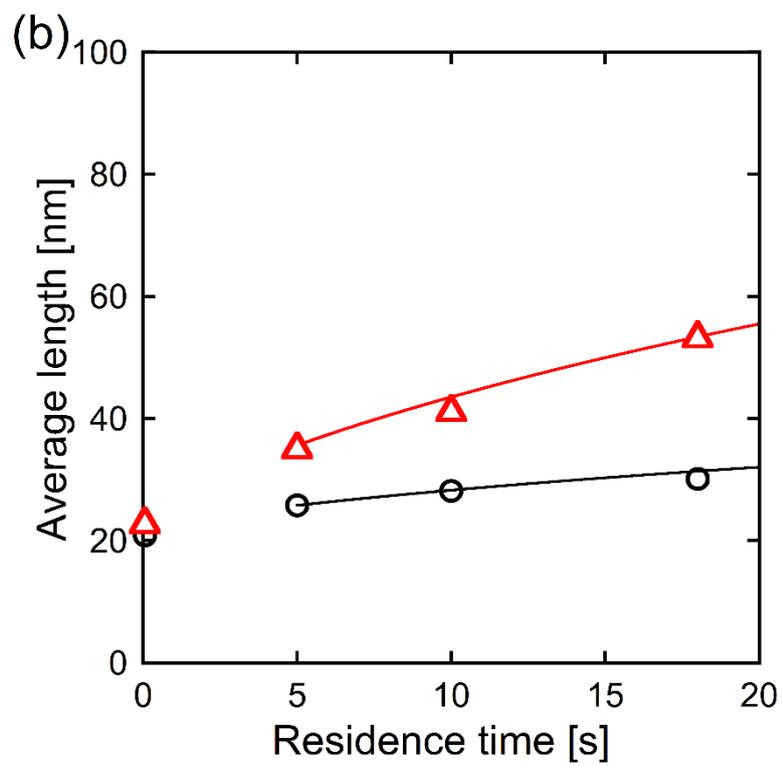
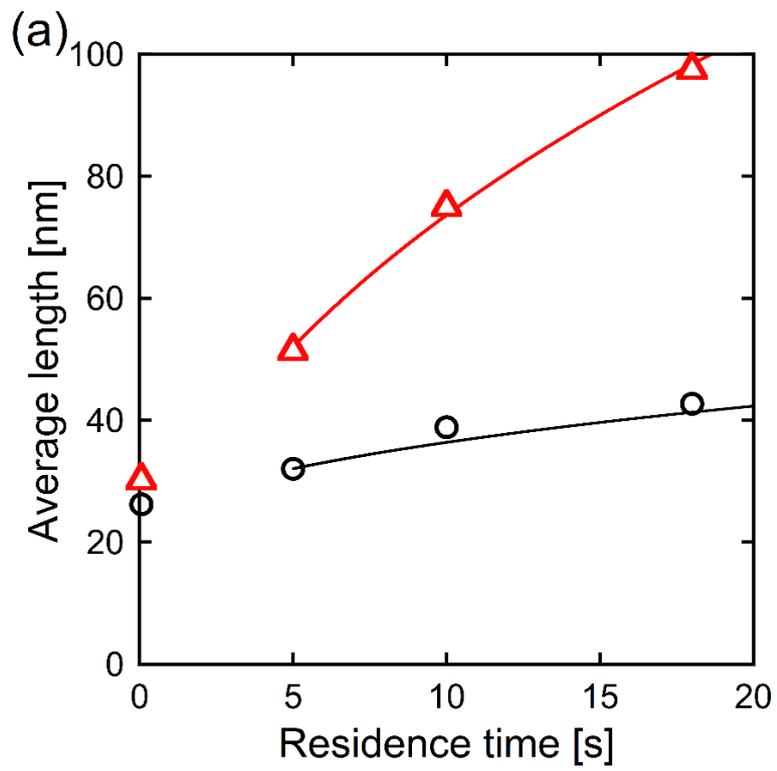


Figure4-11 各 KOH 濃度で合成した粒子の平均体積の時間変化
 (△) 5.0 mM、(○) 6.0 mM、(□) 6.5 mM、(×) 16.0 mM



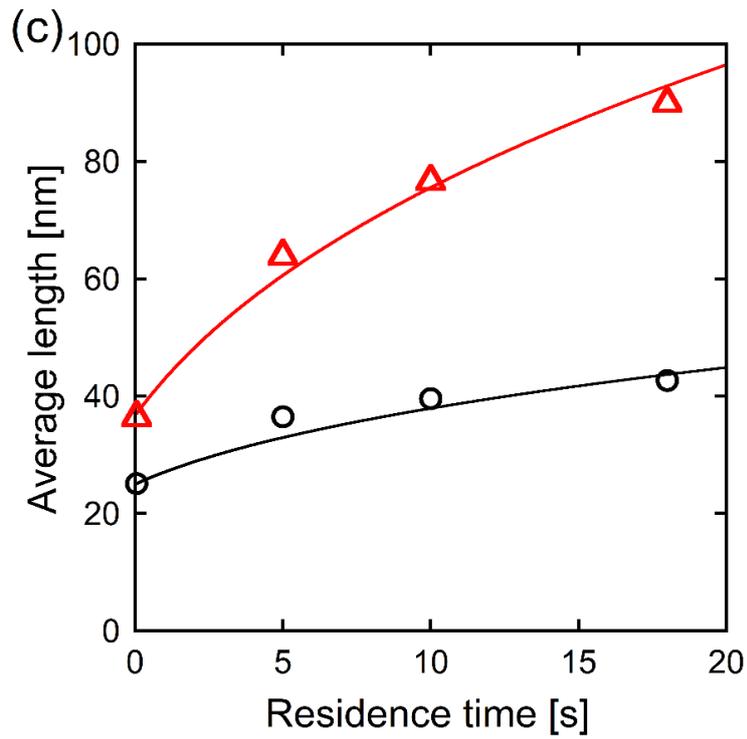


Figure4-12 平均直径・平均高さの時間変化に対するフィッティング結果
 (a) $C_{KOH} = 5.0$ mM、(b) $C_{KOH} = 6.5$ mM、(c) $C_{KOH} = 16.0$ mM (○) 直径、(△) 高さ

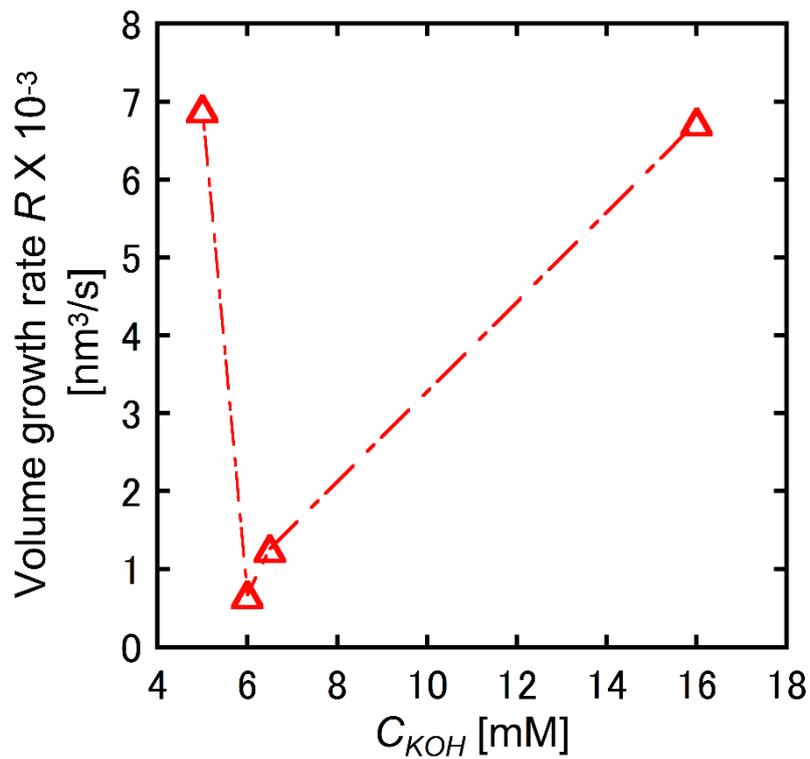


Figure4-13 KOH 濃度に対する体積増大速度 R の変化

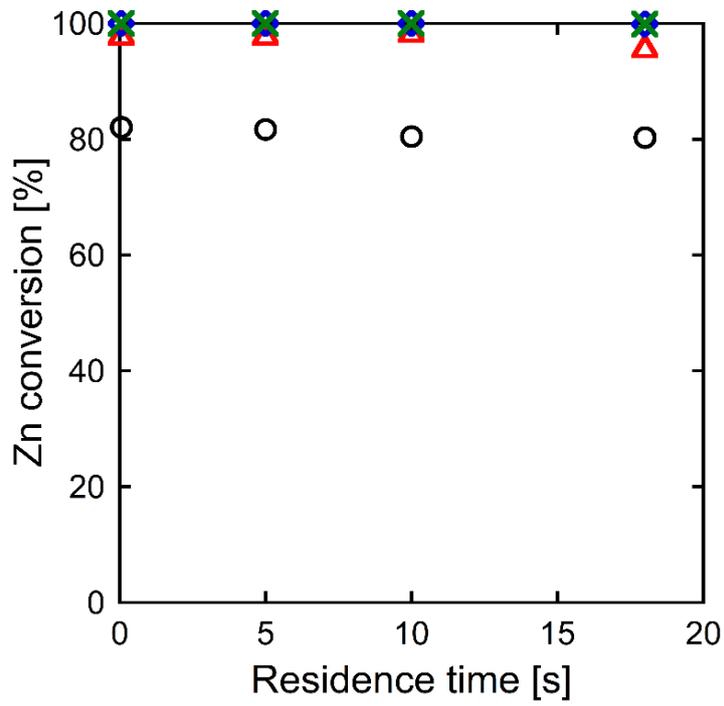


Figure4-14 各 KOH 濃度における Zn 転化率の時間依存性
 (○) 5.0 mM、(△) 6.0 mM、(◇) 6.5 mM、(×) 16.0 mM

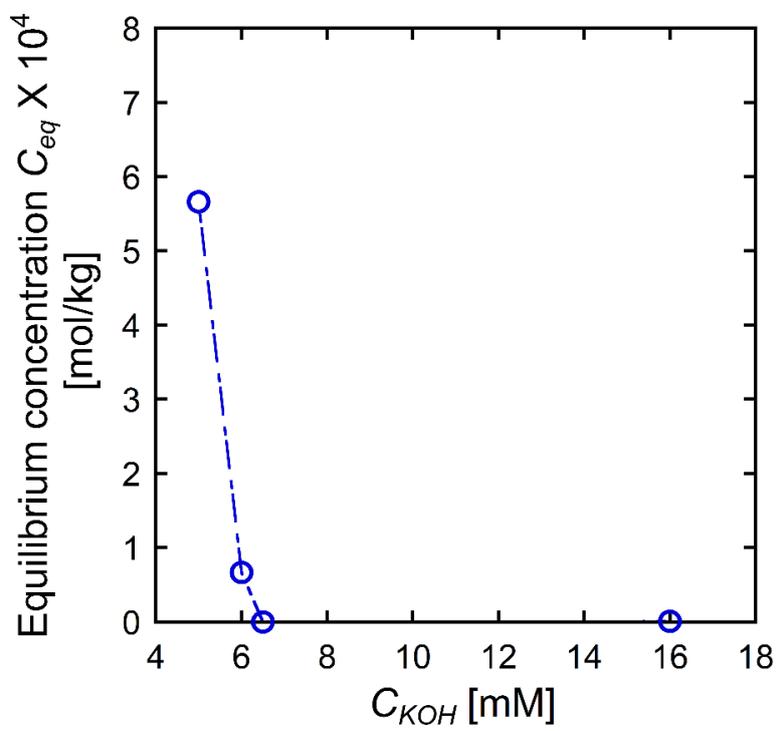


Figure4-15 平衡溶質濃度の KOH 濃度依存性

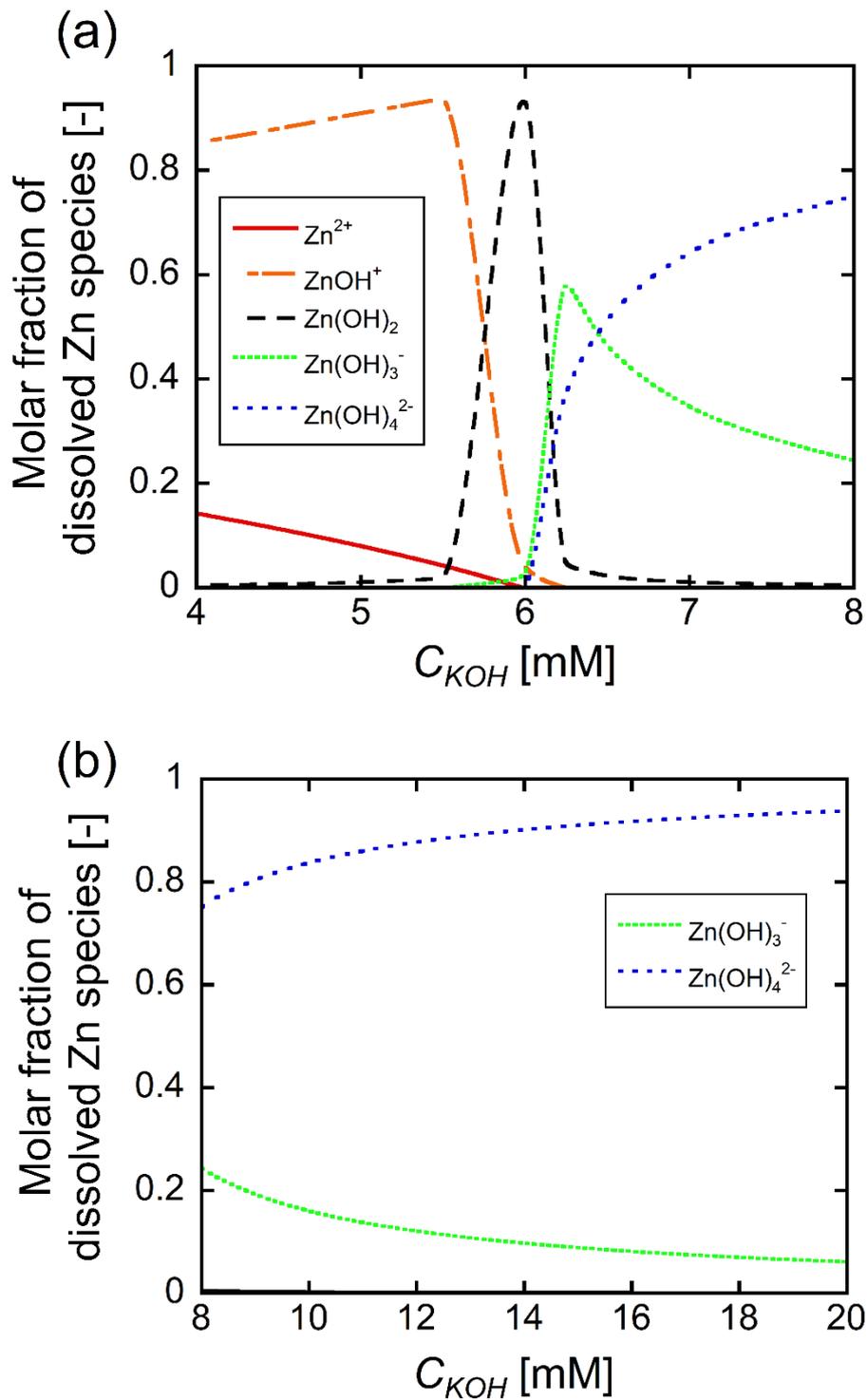


Figure4-16 KOH 濃度に対する溶存 Zn 種のもル分率変化

(a) $C_{KOH} = 4.0-8.0$ mM、(b) $C_{KOH} = 8.0-20.0$ mM

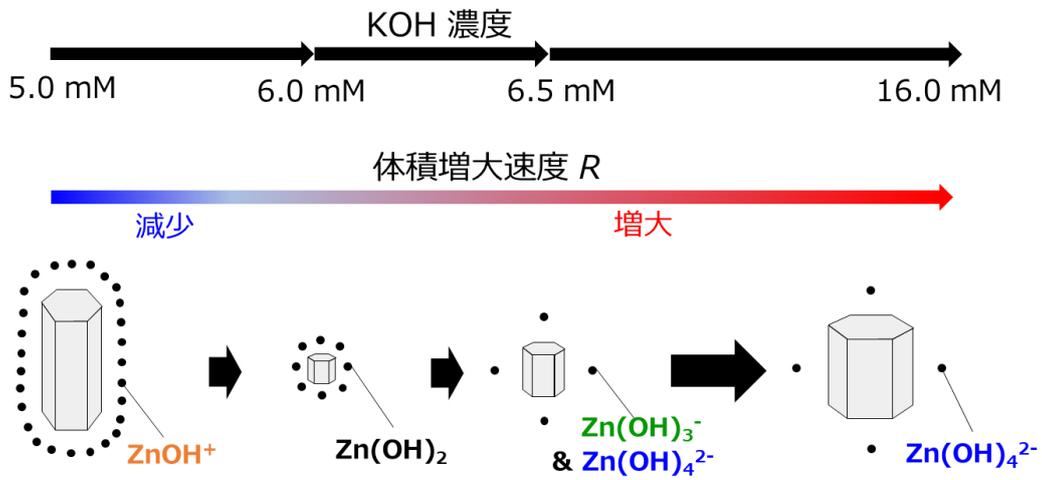


Figure4-17 KOH 濃度・体積増大速度・溶存 Zn の総濃度・溶存 Zn 種の関係

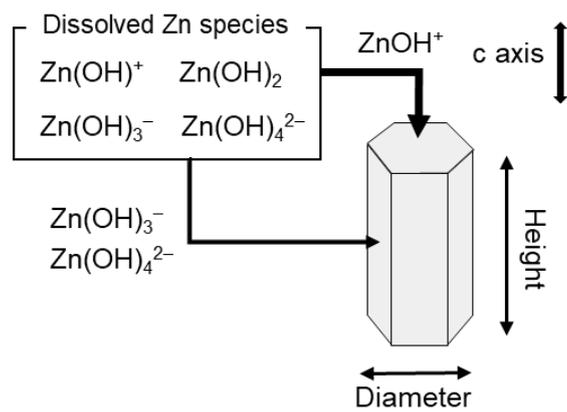


Figure4-18 ZnO ナノ粒子の異方成長と溶存 Zn 種の関係

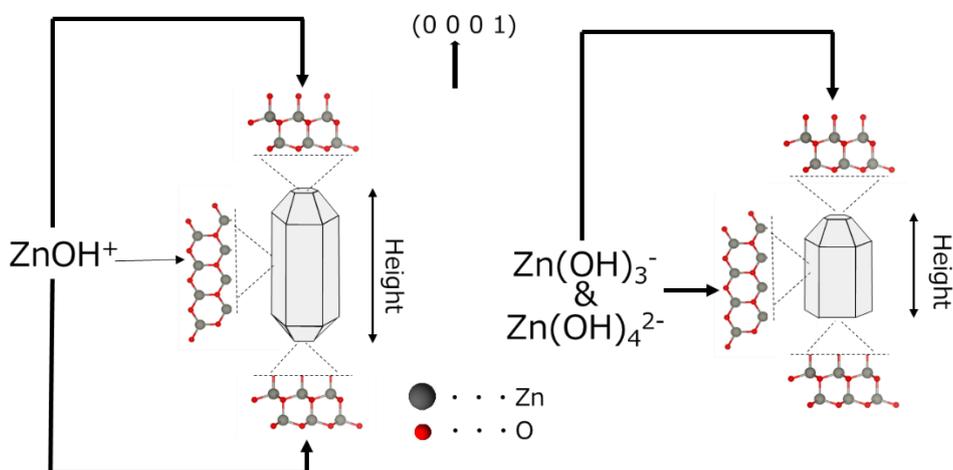


Figure4-19 c 軸方位の非対称性を考慮した溶存 Zn 種と異方成長の関係

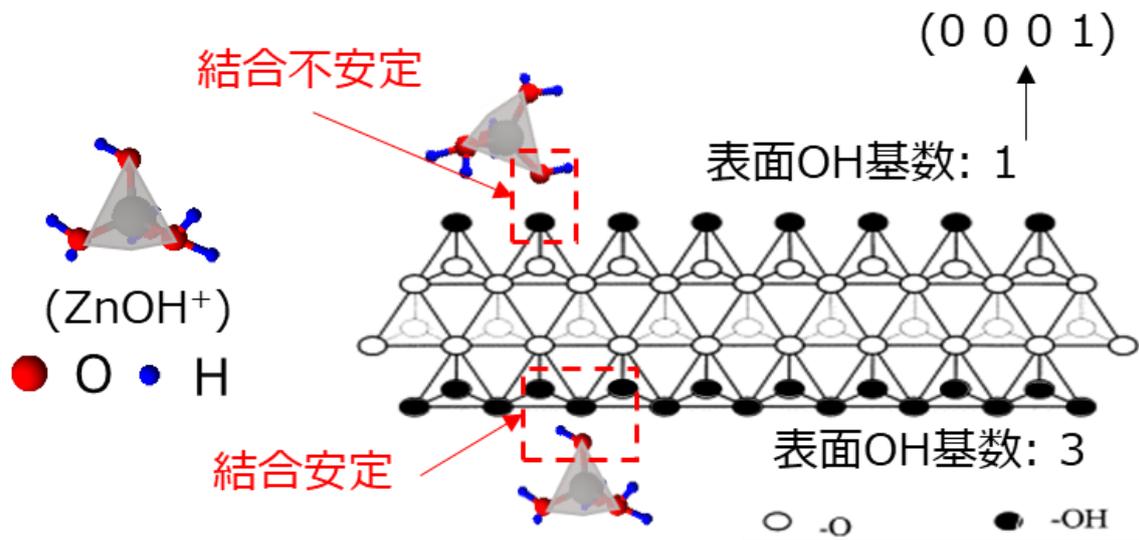


Figure4-20 ZnOH⁺と表面OH基の脱水縮合に基づいた結晶面選択的な表面反応モデル

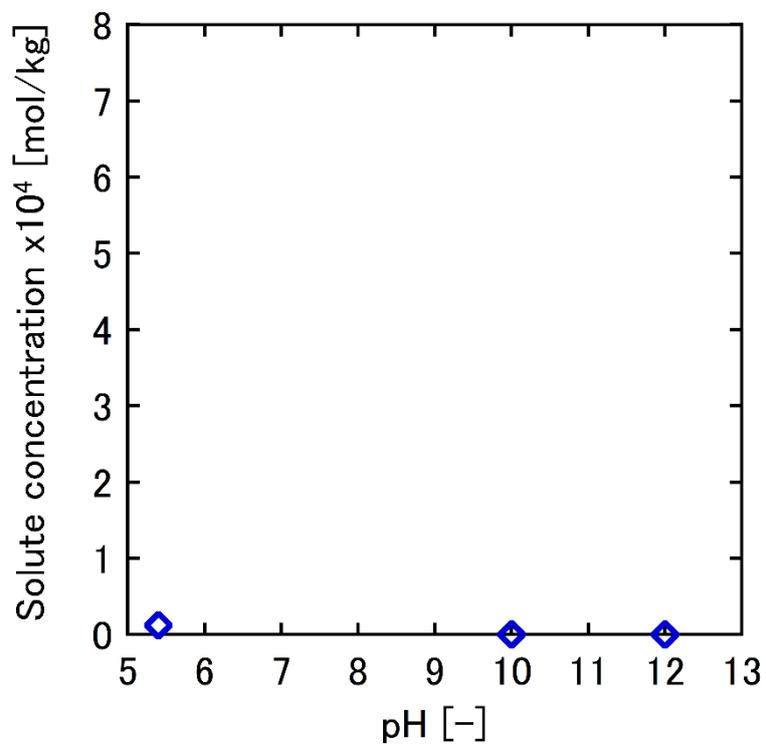


Figure4-21 pH に対する ZnO 溶質濃度の変化

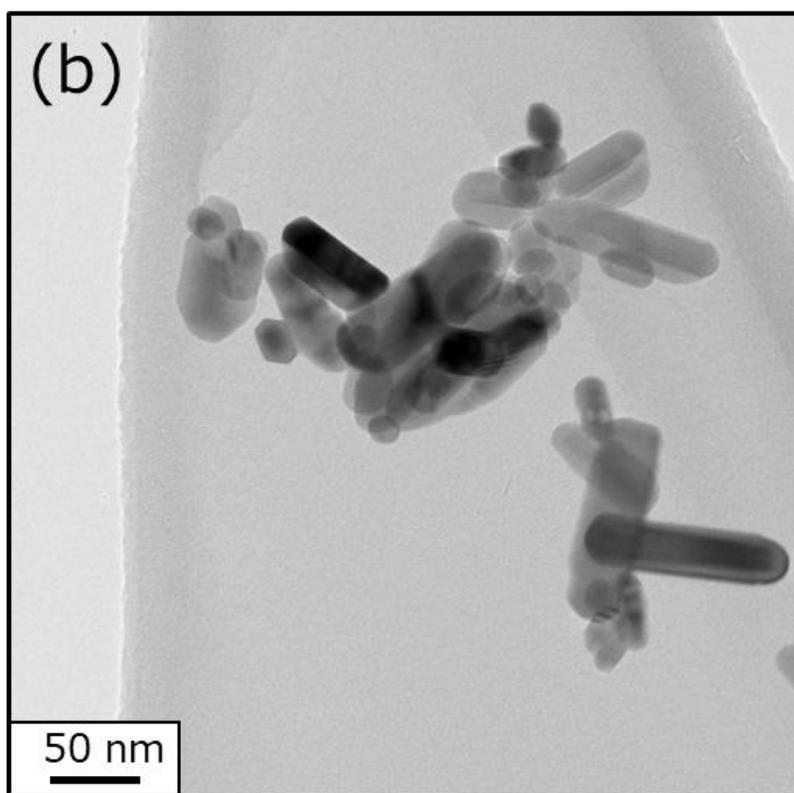
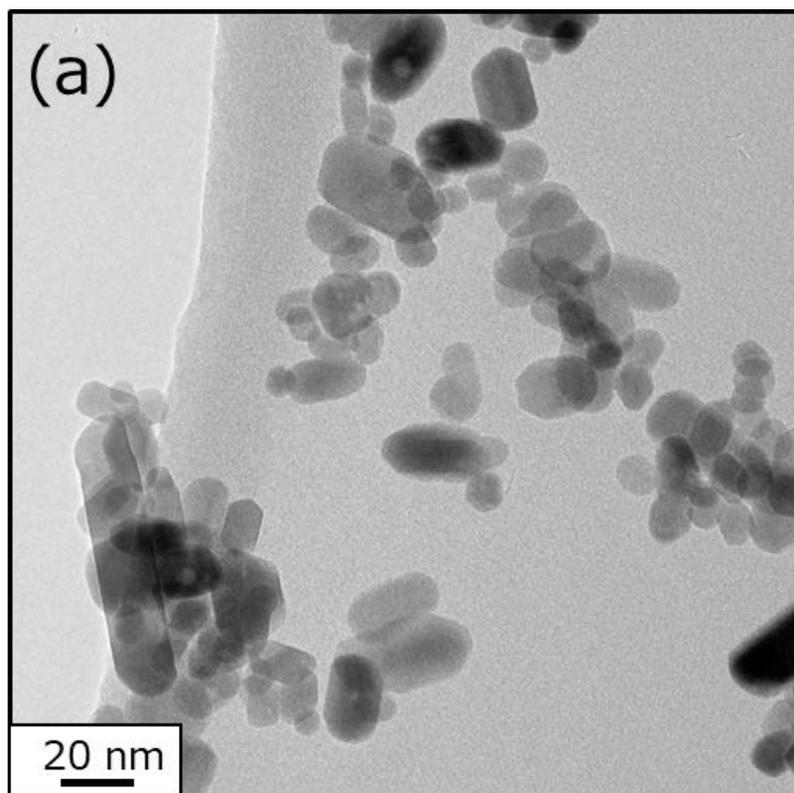


Figure4-22 NH_3 及び KOH 添加条件で合成した粒子の TEM 像
($C_{\text{Zn}} = 3.0 \text{ mM}$, $C_{\text{NH}_3} = 96 \text{ mM}$, $C_{\text{KOH}} = 6.5 \text{ mM}$) (a) 0.056 s, (b) 18.0 s

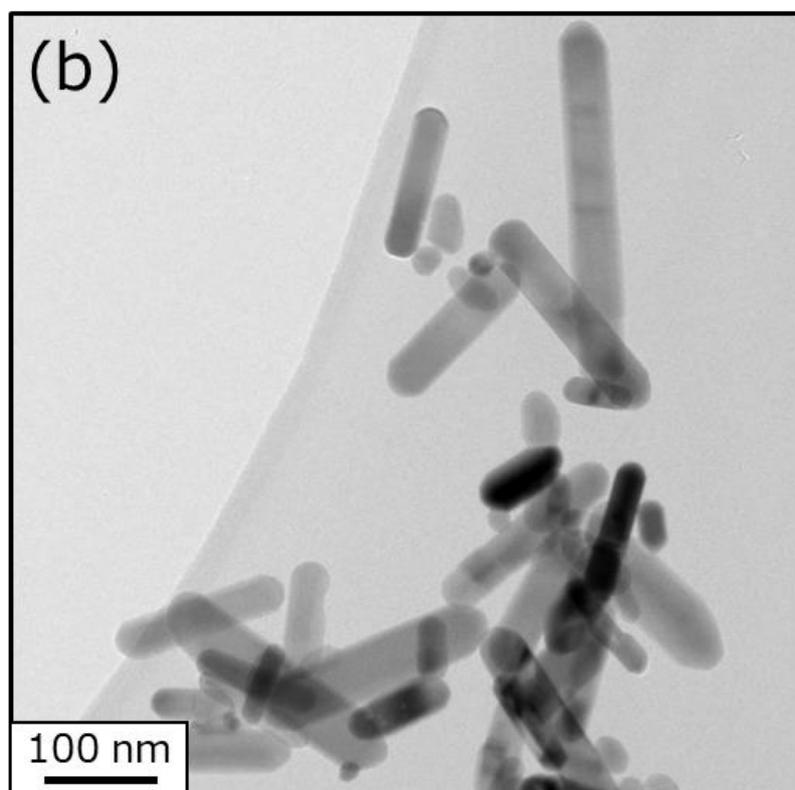
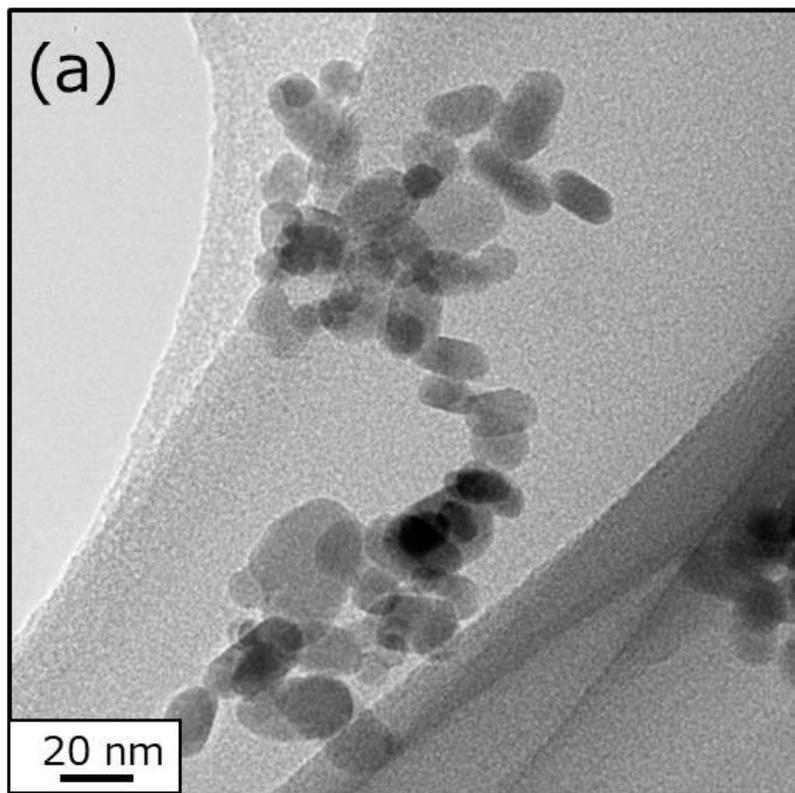


Figure4-23 NH_3 添加条件で合成した粒子の TEM 像
($C_{\text{Zn}} = 3.0 \text{ mM}$, $C_{\text{NH}_3} = 96 \text{ mM}$, $C_{\text{KOH}} = 0.0 \text{ mM}$) (a) 0.056 s, (b) 18.0 s

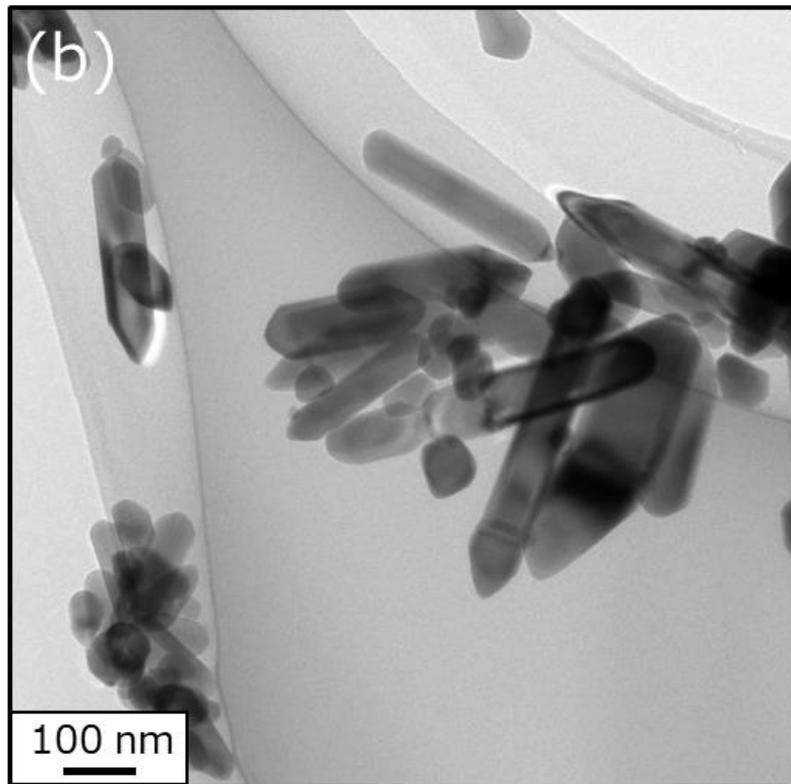
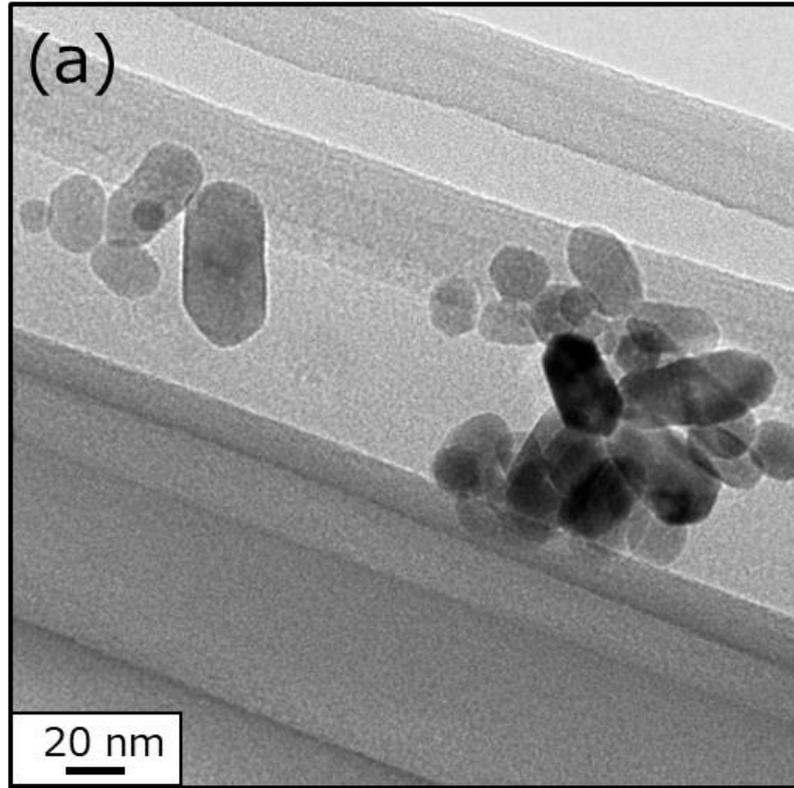
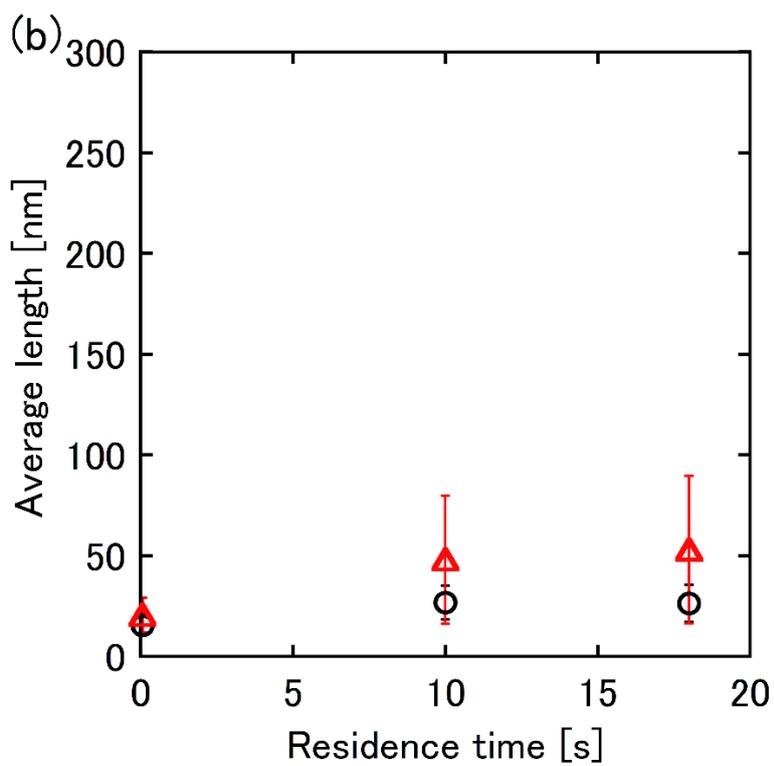
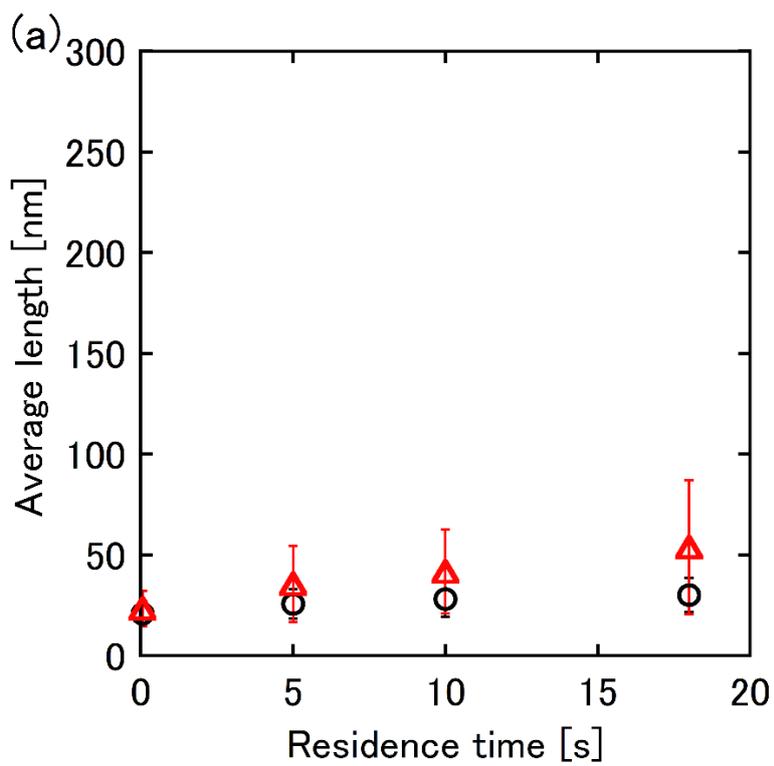


Figure4-24 Zn 高濃度下での NH_3 高濃度添加条件で合成した粒子の TEM 像 ($C_{\text{Zn}} = 20.0 \text{ mM}$ 、 $C_{\text{NH}_3} = 640 \text{ mM}$ 、 $C_{\text{KOH}} = 0.0 \text{ mM}$) (a) 0.056 s、(b) 18.0 s



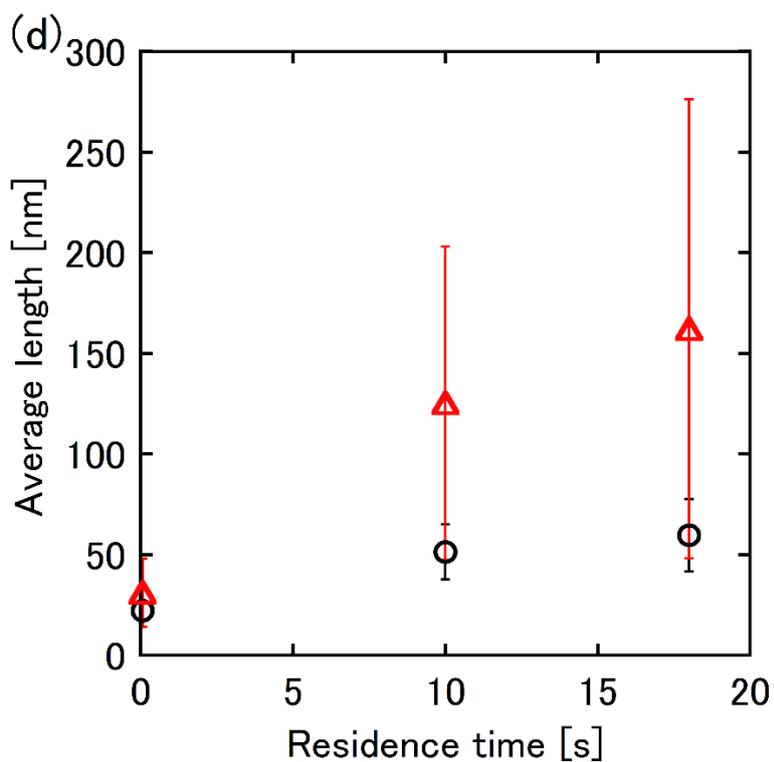
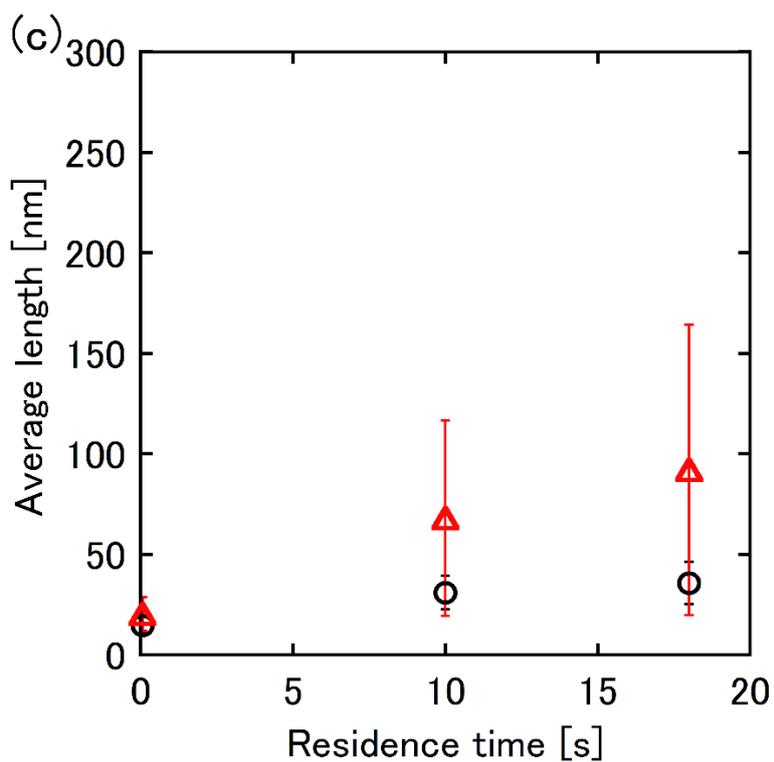


Figure4-25 各合成条件における平均直径・平均高さの時間依存性

(a) KOH 添加、(b) NH₃ 及び KOH 添加、(c) NH₃ 添加、
 (d) Zn 高濃度下での高濃度 NH₃ 添加 (○) 直径、(△) 高さ

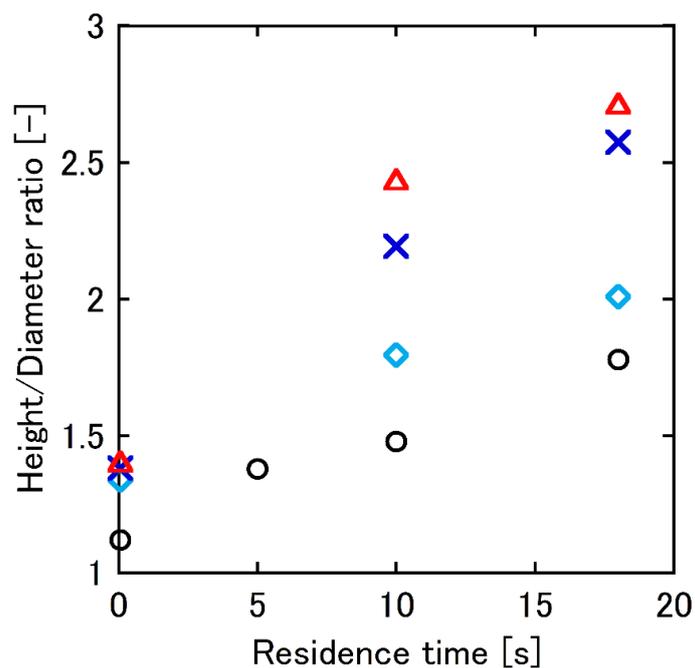


Figure4-26 各条件で合成した粒子の持つ平均アスペクト比の時間変化 (○) KOH 添加、(◇) NH₃ 及び KOH 添加、(×) NH₃ 添加、(△) Zn 高濃度下での高濃度 NH₃ 添加

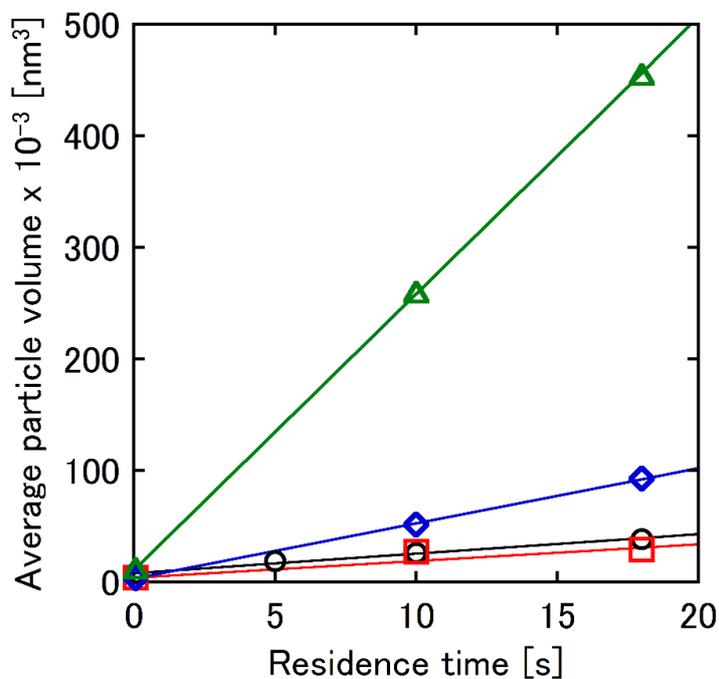
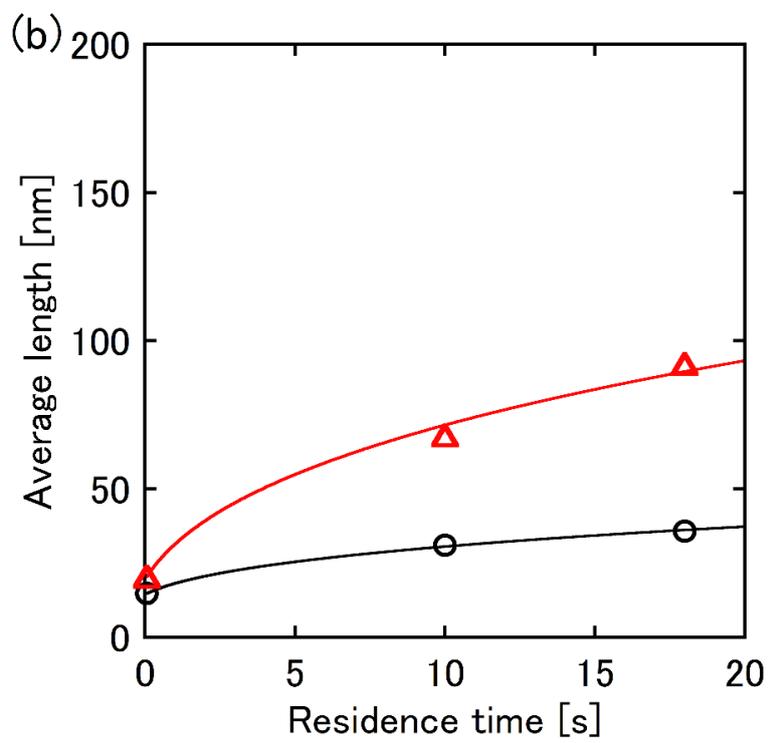
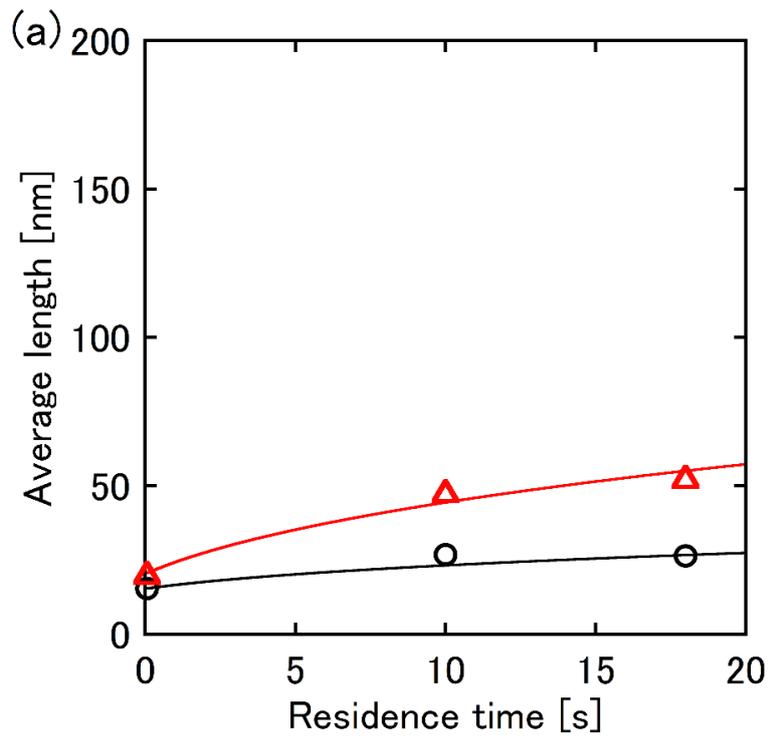


Figure4-27 各条件で合成した粒子が持つ平均体積の時間変化 (○) KOH 添加、(□) NH₃ 及び KOH 添加、(◇) NH₃ 添加、(△) Zn 高濃度下での高濃度 NH₃ 添加



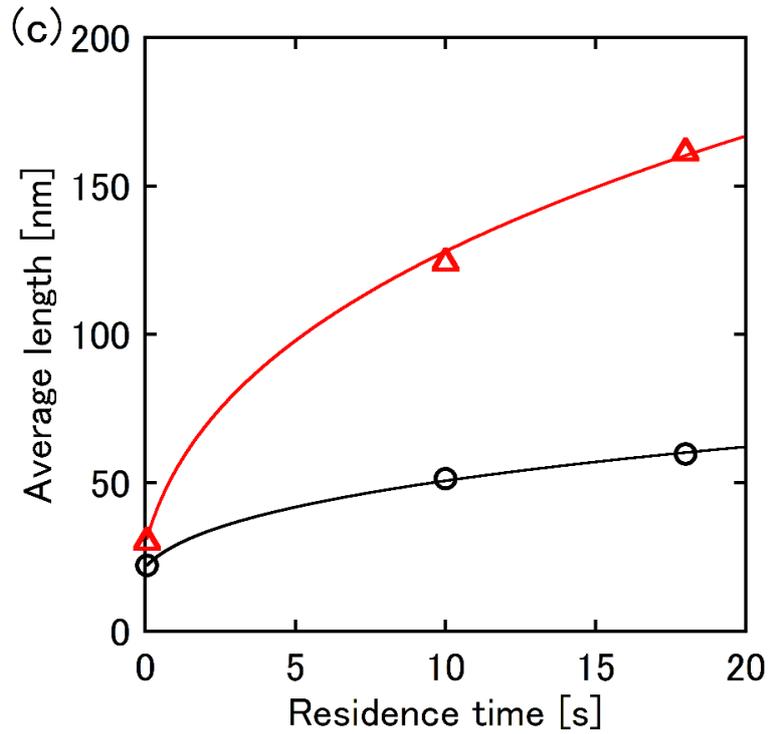


Figure4-28 平均直径・平均高さの時間変化に対するフィッティング結果 (a) NH_3 及び KOH 添加、(b) NH_3 添加、(c) Zn 高濃度下での高濃度 NH_3 添加 (○) 直径、(△) 高さ

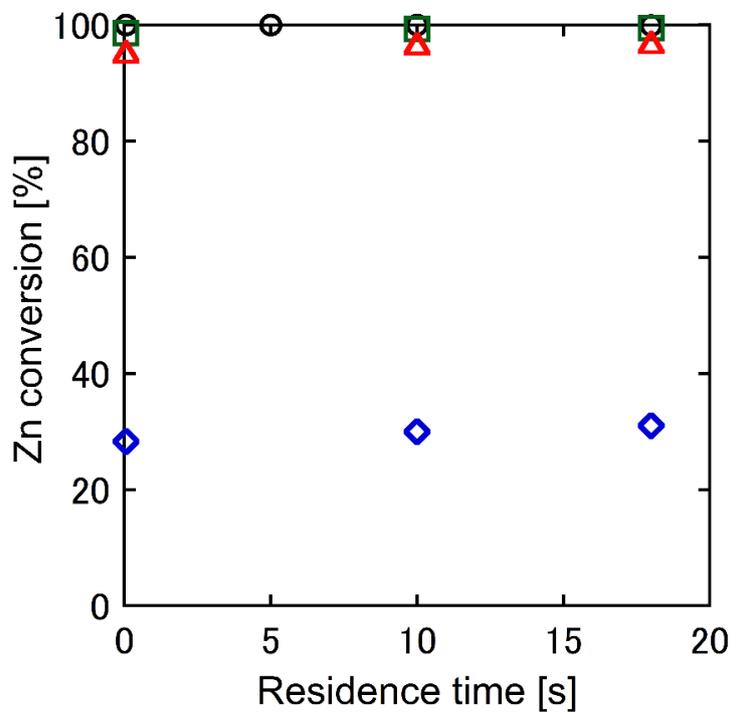


Figure4-29 各合成条件における Zn 転化率の時間依存性 (○) KOH 添加、(□) NH_3 及び KOH 添加、(△) NH_3 添加、(◇) Zn 高濃度下での高濃度 NH_3 添加

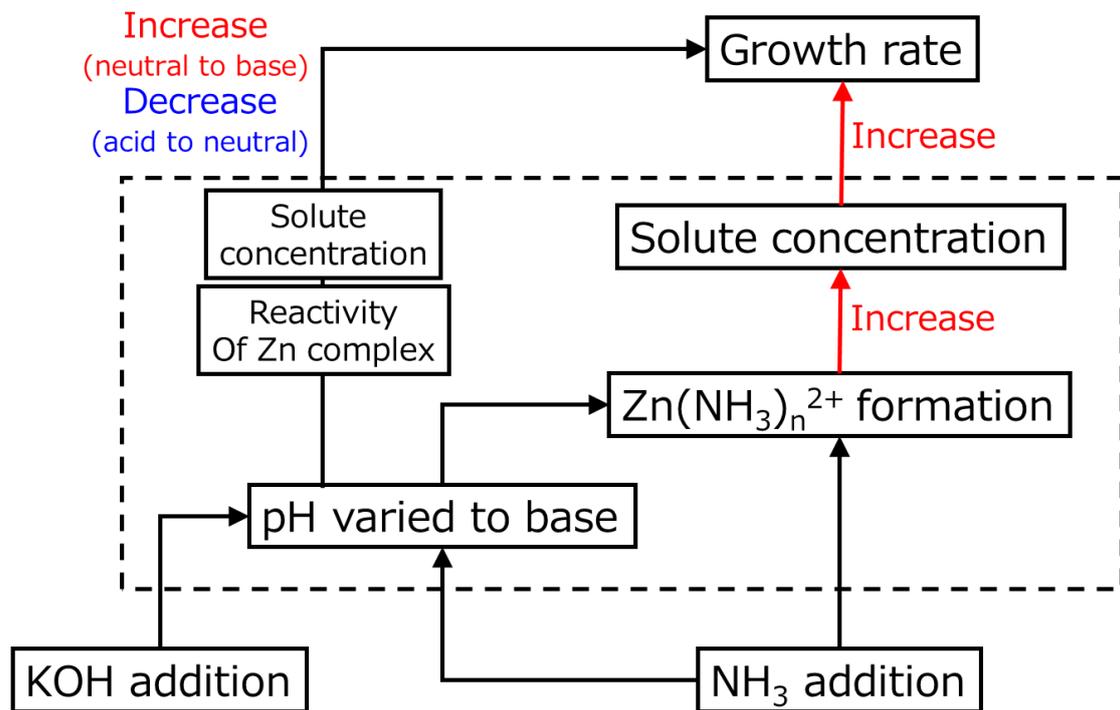


Figure4-30 KOH 及び NH₃ の添加と成長速度の関係

5. 総括と今後の展望

5.1 総括

本研究は、高温高压水を利用した金属酸化物ナノ粒子の合成とそのサイズ・分布・形態のより高度な制御を目的とした。金属酸化物ナノ粒子の応用は多岐に渡り、求められるサイズ・分布・形態・構造も用途に応じて目まぐるしく変化する。合成法にも異なるサイズや形態の粒子を作り分けることが求められ、そのニーズに答えるべく、より高精度な合成法が盛んに開発されている。連続水熱合成法もその一つであり、これまでに制御性向上に向けた混合部設計の最適化や温度圧力操作、添加剤の利用など種々の検討が進められてきた。本研究はその制御性向上の一翼を担うべく、新規制御手法の開発に取り組み、同時に、更なる高度制御へ向けて制御因子を明らかにすることを目的とした。

第三章では、合成粒子のサイズ・分布の高度制御に向けて、新規高温高压二段フロー法の開発に取り組んだ。従来からある超臨界水熱合成法と比較したときの本手法の特徴は、「前駆体の二段供給」と「超臨界水と亜臨界水の共利用」という点にある。具体的には、前駆体を二段供給することで核生成反応場(前段)と結晶成長反応場(後段)を分割しつつも、前段と後段に超臨界水と亜臨界水を使い分けることで、核生成・結晶成長を独立に制御、引いてはサイズ・分布の高度制御に繋げることを目的とした手法である。本章ではその可能性を検討すべく、 CeO_2 を中心に二段フロー法による合成検討を行った。その結果、前段と後段で超臨界水と亜臨界水を使い分けることで、超臨界水のみを利用する場合に比べ、 CeO_2 ナノ粒子のサイズ・変動係数の制御性を格段に向上させることに成功した。また、後段に供給する前駆体濃度を操作することで、サイズ・変動係数の制御範囲を拡張することにも成功し、サイズの制御範囲は 5.5 nm から 21.6 nm、変動係数の制御範囲は 0.32 から 0.14 であった。加えて、これらの制御機構が前段から送られる粒子の均等な結晶成長であることを傍証的に示し、物質収支に基づいた成長シミュレーションも実施することで、ある前駆体濃度以下において、核生成併発の無い理想的な結晶成長が進行していることも明らかにした。

以上の総括を踏まえ、本研究の意義を述べる。従来からある超臨界水熱合成法では、混合部設計の最適化、pH 調整による溶解度操作、温度圧力操作といった高過飽和度の達成を目的とした研究、あるいは有機修飾剤の利用による結晶成長抑制を目的とした研

究が中心に行われてきた。これらは何れも核生成優位の反応場を利用したサイズ・分布制御の研究であり、如何に小さく、如何に分布の狭い粒子を合成するかに主眼を置いたものであった。一方で、本研究で開発した二段フロー法は二段反応場における核生成・結晶成長の独立制御という、既存にはない新たな合成戦略に基づいたものである。そして、本研究では同手法を用いることで、サイズ・分布制御性の顕著な向上に成功し、その制御機構も明らかにした。従って、高温高圧水を用いたより高度な制御に向けた新たな研究展開を創出した点に、大きな意義があると考えている。

第四章では、非有機系添加剤を利用したナノ粒子の形態制御を目指し、超臨界水熱合成法における各種添加効果の検討を行った。特に成長形における形態制御に着目し、KOH、NH₃の添加がナノ粒子の異方的な成長速度に与える影響を検討し、その背景にある制御因子の解明を試みた。その結果、KOHの添加濃度と反応時間を操作することで、ZnO ナノ粒子の形態を球状から棒状まで連続的に制御することに成功した。また、速度論解析を行うことで、粒子の異方的な成長速度を定量的に評価することに成功した。加えて平衡論的な検討も行うことで、平衡溶質濃度・溶存 Zn 種の反応活性・溶存 Zn 種の反応選択性が異方的な成長速度を左右する制御因子であることが支持された。この結果を受け、Zn 錯体種の制御に着目した NH₃ 添加効果の検討も行った。その結果、棒状粒子のアスペクト比をより幅広く制御することが可能となった。また、NH₃ 添加によって形成されたアンミン錯体が平衡溶質濃度の増大引いては成長速度の増大に寄与することが示唆された。

以上の総括を踏まえ、本研究の意義を述べる。超臨界水熱合成法における従来の形態制御は有機系添加剤を利用した研究が中心であった。また、粒子形態の時間遷移に着目した合成検討は報告されておらず、平衡形における形態制御が主体であった。一方本研究では、非有機系添加剤を利用した形態制御を行うと共に、速度論解析などの粒子の成長過程に着目した詳細な検討を実施した。その結果、成長過程での形態制御因子が共存錯体種の反応活性や反応選択性であることを明らかにした。従って、錯体種の変化を積極的に利用した成長過程における粒子形態制御への展開を示した点に、本研究の意義があると考えている。

5.2 今後の展望

二段フロー法及び各種添加剤を用いたより高度なサイズ・形態の制御可能性について展望を述べる。本研究を通じて、2 段リアクターにおける超臨界水と亜臨界水の使い分けがサイズ・分布のより高度な制御に有効であることが示された。また、同手法では超臨界水から亜臨界水にかけての過飽和度の操作性を制御に利用しているが、 CeO_2 以外にも、 Co_3O_4 , NiO , AlOOH , PbO , CuO といった多数の金属種で過飽和度の大幅な温度依存性が報告されており、他の金属種への展開可能性がある。一方で、 ZnO の合成検討を通じて、温度圧力条件に依存した結晶構造変化が課題であることも示唆されており、同様の系では AlOOH などが挙げられる。今後は、展開可能性が高いと考えられる金属種を中心に据えつつも、適宜課題を抽出し、手法の一般化を目指していくことが望まれる。

二段フロー法の研究展開の一つとして、サイズ・分布の制御範囲拡張に向けた多段フロー法の開発が挙げられる。今回の研究を通じて、二段フロー法の 2 段目に亜臨界水を用いた場合においても、ある前駆体濃度以上で核生成が併発し、粒子のサイズ、特に分布の制御に制限が生じることが明らかとなってきた。従って、比較的低濃度の前駆体を多段供給することで、核生成の併発を回避し、サイズ・分布の制御範囲拡張に繋がれると考えられる。

また、新たな二段フロー法の活用可能性として、コアシェルナノ粒子の合成が挙げられる。超臨界水から亜臨界水にかけての過飽和度の操作性は均一核生成と不均一核生成の選択性制御にも有効だと考えられる。従って、二段フロー法を用いて、均一核生成と不均一核生成を前段・後段で独立に制御することで、被覆率の高い微小コアシェル粒子の合成に繋がる可能性がある。微小コアシェルナノ粒子は界面に依存した特有の物性を有することから、微小コアシェル粒子を精度よく合成することで、より高機能な材料への応用展開も切り拓かれる。

二段フロー法と添加剤を組み合わせたサイズ・分布・形態の同時制御への展開も興味深い。金属種に依存する部分はあるが、2 段目に KOH あるいは NH_3 などの形態制御能を有する添加剤を同時に供給することで、サイズ・分布と共に形態も制御できる可能性がある。また、これまで錯体種の制御を目的として単座の NH_3 を利用してきたが、更なる形態の制御性向上に向けたキレート剤などの多座配位子の利用も考えられる。単座である NH_3 より多座配位子を用いる方が、錯体の安定度定数が増大する。従って、多座配位子を用いることで、錯体種を効率よく制御し、ひいてはより自由度の高い粒子形態制御に繋がる可能性がある。

参考文献

1. Dejhosseini, M. *et al.* Catalytic cracking reaction of heavy oil in the presence of cerium oxide nanoparticles in supercritical water. *Energy and Fuels* **27**, 4624–4631 (2013).
2. Zhang, J. *et al.* Extra-low-temperature oxygen storage capacity of CeO₂ nanocrystals with cubic facets. *Nano Lett.* **11**, 361–364 (2011).
3. Han, X. G., Kuang, Q., Jin, M. S., Xie, Z. X., Zheng, L. S. Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3152–3153 (2009).
4. 谷 俊彦, 配向制御圧電セラミックス, *R&D Review of Toyota CRDL*, **36**, 19–26 (2001).
5. Joo, J., Chow, B. Y., Prakash, M., Boyden, E. S., Jacobson, J. M. Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis. *Nat. Mater.* **10**, 596–601 (2011).
6. Mousavand, T. *et al.* Organic-ligand-assisted supercritical hydrothermal synthesis of titanium oxide nanocrystals leading to perfectly dispersed titanium oxide nanoparticle in organic phase. *J. Nanopart. Res.* **9**, 1067–1071 (2007).
7. Volmer, M., Weber, A. Nucleus formation in superstaturated systems. *Phys. Chem.* **119**, 277–301 (1926).
8. Lamer, V. K., Dinegar, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
9. 鳥本 司, ナノコロイド：合成・物性・機能, *近代科学社*, 東京, 2014.
10. Jensen, K. M. Ø. *et al.* Revealing the mechanisms behind SnO₂ nanoparticle formation and growth during hydrothermal synthesis: An in situ total scattering study. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6785–6792 (2012).
11. 宮崎 亨, 材料の組織形成とその理論 –第3回–：組織粗大化過程の総合的解析, *Mater. Japan* **53**, 479–484 (2014).
12. 杉本 忠夫, 光機能性単分散ナノ粒子のサイズ形態制御, *日本写真学会誌*, **69**, 97–104 (2006).
13. 植田 夏, 結晶成長の基礎知識, *色材*, **43**, 26–35 (1970).
14. 上羽 牧夫, 結晶成長のしくみを探る：その物理的基礎, *共立出版*, 東京, 2002.

15. Donnay, J. D. H., Harker, D. A. New law of crystal morphology extending the law of bravais. *Am. Mineralogist*. **22**, 446–467 (1937).
16. Hartman, P., Perdok, W. G. On the relations between structure and morphology of crystals. I. *Acta Cryst.* **8**, 49–52 (1955).
17. Hartman, P., Perdok, W. G. On the relations between structure and morphology of crystals. II. *Acta Cryst.* **8**, 521–524 (1955).
18. Hartman, P., Perdok, W. G. On the relations between structure and morphology of crystals. III. *Acta Cryst.* **8**, 525–529 (1955).
19. Podrezova, L. V., Porro, S., Cauda, V., Fontana, M., Cicero, G. Comparison between ZnO nanowires grown by chemical vapor deposition and hydrothermal synthesis. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **113**, 623–632 (2013).
20. Teleki, A., Akhtar, M. K., Pratsinis, S. E. The quality of SiO₂-coatings on flame-made TiO₂-based nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **18**, 3547–3555 (2008).
21. Studenikin, S. A., Golego, N., Cocivera, M. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. *J. Appl. Phys.* **84**, 2287–2294 (1998).
22. Shimada, M., Azuma, Y., Okuyama, K., Hayashi, Y., Tanabe, E. Plasma synthesis of light emitting gallium nitride nanoparticles using a novel microwave-resonant cavity. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **45**, 328–332 (2006).
23. 山下 弘巳, 触媒・光触媒の科学入門, 講談社, 東京, 2006.
24. Spanhel, L., Anderson, M. A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: Quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2826–2833 (1991).
25. Xu, L. *et al.* ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity. *Chem. Mater.* **21**, 2875–2885 (2009).
26. Veriansyah, B. *et al.* Continuous synthesis of surface-modified zinc oxide nanoparticles in supercritical methanol. *J. Supercrit. Fluids* **52**, 76–83 (2010).
27. Murray, C. B., Kagan, C. R., Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545–610 (2000).
28. Yang, Y. A., Wu, H., Williams, K. R., Cao, Y. C. Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection. *Angew. Chemie Int. Ed.* **44**, 6712–6715 (2005).

29. Rodríguez-Fernández, J., Pérez-Juste, J., García De Abajo, F. J., Liz-Marzán, L. M. Seeded growth of submicron Au colloids with quadrupole plasmon resonance modes. *Langmuir* **22**, 7007–7010 (2006).
30. Tian, Z. R. *et al.* Complex and oriented ZnO nanostructures. *Nat. Mater.* **2**, 821–826 (2003).
31. Muro-Cruces, J. *et al.* Precise size control of the growth of Fe₃O₄ nanocubes over a wide size range using a rationally designed one-pot synthesis. *ACS Nano* **13**, 7716–7728 (2019).
32. Thomas, L. A., Wooster, N., Wooster, W. A. The hydrothermal synthesis of quartz. *Discuss. Faraday Soc.* **5**, 341–345 (1949).
33. Demianets, L. N., Kostomarov, D. V, Kuz'mina, I. P., Pushko, S. V. Mechanism of growth of ZnO single crystals from hydrothermal alkali solutions. *Crystallogr. Rep.* **47**, S86–S98 (2002).
34. Adschiri, T., Kanazawa, K., Arai, K. Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water. *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1019–1022 (1992).
35. Wagner, W., Pruss, A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 387–535 (2002).
36. Johnson, J. W., Norton, D. Critical phenomena in hydrothermal systems: state, thermodynamic, electrostatic, and transport properties of H₂O in the critical region. *Amer. J. Sci.* **291**, 541–648 (1991).
37. Marshall, W. L., Franck, E. U. Ion product of water substance, 0-1000 °C, 1-10,000 bars new international formulation and its background. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10**, 295–304 (1983).
38. Born, M. Free energy of solvation. *Z. Phys*, **1**, 45 (1920).
39. Amis E. S., Hinton, J. F. Solvent effects on chemical phenomena, *Academic press*.
40. 陶 究, 鈴木 宗之, 新井 邦夫, 流通式超臨界水熱合成法によるナノ粒子設計, *J. Soc. Inor. Mater. Japan* **12**, 429–434 (2005).
41. Adschiri, T., Hakuta, Y., Sue, K., Arai, K. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions. *J. Nanopart. Res.* **3**, 227–235 (2001).
42. Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., Flowers, G. C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous-electrolytes at high-pressures and temperatures .4.

- calculation of activity-coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600-degree. *Am. J. Sci.* **281**, 1249–1516 (1981).
43. Tanger, J. C., Helgeson, H. C. Calculation of the thermodynamic and transport-properties of aqueous species at high-pressure and temperatures-revised equations of standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Am. J. Sci.* **288**, 19–98 (1988).
 44. Sue, K., Adschiri, T., Arai, K. Predictive model for equilibrium constants of aqueous inorganic species at subcritical and supercritical conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 3298–3306 (2002).
 45. Helgeson, H. C., Kirkham, D. H. Theoretical prediction of thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. 2. Debye-huckel parameters for activity-coefficients and relative partial molal properties. *Am. J. Sci.* **274**, 1199–1261 (1974).
 46. Lencka, M. M., Riman, R. E. Thermodynamic modeling of hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Chem. Mater.* **5**, 61–70 (1993).
 47. Davies, P. C. W. The physics of time asymmetry, Thermodynamics and cosmology, *University of California Press*, Berkeley, 1977.
 48. Anderson, G. M., Castet, S., Schott, J., Mesmer, R. E. The density model for estimation of thermodynamic parameters of reactions at high temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1769–1779 (1991).
 49. Masoodiyeh, F., Mozdianfard, M. R., Karimi-Sabet, J. Solubility estimation of inorganic salts in supercritical water. *J. Chem. Thermodyn.* **78**, 260–268 (2014).
 50. Sue, K., Hakuta, Y., Smith, R. L., Adschiri, T., Arai, K. Solubility of lead(II) oxide and copper(II) oxide in subcritical and supercritical water. *J. Chem. Eng. Data* **44**, 1422–1426 (1999).
 51. Baes, C. F., Mesmer, R. E. The thermodynamics of cation hydrolysis. *Am. J. Sci.* **281**, 935–962 (1981).
 52. 李 正義, 伊藤 公久, 徳田 昌則, 高温高压水溶液中へのシリカおよびアルミナの溶解度, *東北大学機関レポジトリ* **44**, 237–245 (1989).
 53. Kawasaki, S. I. *et al.* Engineering study of continuous supercritical hydrothermal method using a T-shaped mixer: Experimental synthesis of NiO nanoparticles and CFD simulation. *J. Supercrit. Fluids* **54**, 96–102 (2010).

54. 陶 究, 川崎 慎一郎, マイクロミキサーと高温高压水を利用した金属酸化物ナノ粒子の連続製造法の開発, *高圧力の科学と技術* **22**, 113–120 (2012).
55. Ono, T. *et al.* Continuous hydrothermal synthesis of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ solid-solution nanoparticles using a T-type micromixer. *J. Supercrit. Fluids* **85**, 159–164 (2014).
56. Kawasaki, S., Sue, K., Ookawara, R., Wakashima, Y., Suzuki, A. Development of novel micro swirl mixer for producing fine metal oxide nanoparticles by continuous supercritical hydrothermal method. *J. Oleo Sci.* **59**, 557–562 (2010).
57. Sue, K. *et al.* Continuous hydrothermal synthesis of nickel ferrite nanoparticles using a central collision-type micromixer: Effects of temperature, residence time, metal salt molality, and NaOH addition on conversion, particle size, and crystal phase. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 9625–9631 (2011).
58. Gruar, R. I., Tighe, C. J., Darr, J. A. Scaling-up a confined jet reactor for the continuous hydrothermal manufacture of nanomaterials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 5270–5281 (2013).
59. Sugioka, K. *et al.* Relationship between size distribution of synthesized nanoparticles and flow and thermal fields in a flow-type reactor for supercritical hydrothermal synthesis. *J. Supercrit. Fluids* **109**, 43–50 (2016).
60. Zielke, P., Xu, Y., Simonsen, S. B., Norby, P., Kiebach, R. Simulation, design and proof-of-concept of a two-stage continuous hydrothermal flow synthesis reactor for synthesis of functionalized nano-sized inorganic composite materials. *J. Supercrit. Fluids* **117**, 1–12 (2016).
61. Leybros, A. *et al.* CFD simulation of ZnO nanoparticle precipitation in a supercritical water synthesis reactor. *J. Supercrit. Fluids* **70**, 17–26 (2012).
62. Takami, S. *et al.* Neutron radiography on tubular flow reactor for hydrothermal synthesis: In situ monitoring of mixing behavior of supercritical water and room-temperature water. *J. Supercrit. Fluids* **63**, 46–51 (2012).
63. Demoisson, F., Piolet, R., Bernard, F. Hydrothermal synthesis of ZnO crystals from $\text{Zn}(\text{OH})_2$ metastable phases at room to supercritical conditions. *Cryst. Growth Des.* **14**, 5388–5396 (2014).
64. Aoki, N. *et al.* Kinetics study to identify reaction-controlled conditions for supercritical hydrothermal nanoparticle synthesis with flow-type reactors. *J. Supercrit. Fluids* **110**, 161–166 (2016).

65. Lester, E. *et al.* Controlled continuous hydrothermal synthesis of cobalt oxide (Co₃O₄) nanoparticles. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **58**, 3–13 (2012).
66. Sue, K. *et al.* Size-controlled synthesis of metal oxide nanoparticles with a flow-through supercritical water method. *Green Chem.* **8**, 634–638 (2006).
67. Noguchi, T., Matsui, K., Islam, N. M., Hakuta, Y., Hayashi, H. Rapid synthesis of gamma-Al₂O₃ nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal flow reaction system. *J. Supercrit. Fluids* **46**, 129–136 (2008).
68. Hakuta, Y., Ura, H., Hayashi, H., Arai, K. Effect of water density on polymorph of BaTiO₃ nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions. *Mater. Lett.* **59**, 1387–1390 (2005).
69. Hakuta, Y., Adschiri, T., Hirakoso, H., Arai, K. Chemical equilibria and particle morphology of boehmite (AlOOH) in sub and supercritical water. *Fluid Phase Equilib.* **158**, 733–742 (1999).
70. Sato, T. *et al.* Effect of pH on hydrothermal synthesis of gamma-Al₂O₃ nanoparticles at 673 K. *Chem. Lett.* **37**, 242–243 (2008).
71. Kawasaki, S. *et al.* Continuous supercritical hydrothermal synthesis of controlled size and highly crystalline anatase TiO₂ nanoparticles. *J. Supercrit. Fluids* **50**, 276–282 (2009).
72. Sue, K., Murata, K., Kimura, K., Arai, K. Continuous synthesis of zinc oxide nanoparticles in supercritical water. *Green Chem.* **5**, 659–662 (2003).
73. Togashi, T. *et al.* Controlled reduction of Cu²⁺ to Cu⁺ with an N,O-type chelate under hydrothermal conditions to produce Cu₂O nanoparticles. *Mater. Lett.* **64**, 1049–1051 (2010).
74. Demoisson, F., Piolet, R., Ariane, M., Leybros, A., Bernard, F. Influence of the pH on the ZnO nanoparticle growth in supercritical water: Experimental and simulation approaches. *J. Supercrit. Fluids* **95**, 75–83 (2014).
75. Ahn, K. H. *et al.* Effects of surface area of titanium dioxide precursors on the hydrothermal synthesis of barium titanate by dissolution-precipitation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 13370–13376 (2013).
76. Yoko, A., Akizuki, M., Oshima, Y. Formation mechanism of barium zirconate nanoparticles under supercritical hydrothermal synthesis. *J. Nanopart. Res.* **16**, 2330/1–9 (2014).

77. Sue, K. *et al.* Continuous hydrothermal synthesis of Fe₂O₃, NiO, and CuO nanoparticles by superrapid heating using a T-type micro mixer at 673 K and 30 MPa. *Chem. Eng. J.* **166**, 947–953 (2011).
78. Sato, T. *et al.* Rapid and continuous production of ferrite nanoparticles by hydrothermal synthesis at 673 K and 30 MPa. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 1855–1860 (2008).
79. 阿尻 雅文ら, 超臨界水熱プロセスによるナノ粒子の合成とハイブリッド化—粒子表面改質による相反機能材料開発, *高圧力の科学と技術* **22**, 89–96 (2012).
80. Mousavand, T. *et al.* Organic-ligand-assisted hydrothermal synthesis of ultrafine and hydrophobic ZnO nanoparticles. *J. Mater. Res.* **25**, 219–223 (2010).
81. Fujii, T., Kawasaki, S. I., Suzuki, A., Adschiri, T. High-speed morphology control of boehmite nanoparticles by supercritical hydrothermal treatment with carboxylic acids. *Cryst. Growth Des.* **16**, 1996–2001 (2016).
82. Hayashi, H. *et al.* Hydrothermal synthesis of organic hybrid BaTiO₃ nanoparticles using a supercritical continuous flow reaction system. *J. Cryst. Growth* **312**, 3613–3618 (2010).
83. Takami, S. *et al.* Hydrothermal synthesis of surface-modified iron oxide nanoparticles. *Mater. Lett.* **61**, 4769–4772 (2007).
84. Taguchi, M. *et al.* Synthesis of monocarboxylic acid-modified CeO₂ nanoparticles using supercritical water. *Rsc Adv.* **4**, 49605–49613 (2014).
85. Zhang, J. *et al.* Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water. *Adv. Mater.* **19**, 203–204 (2007).
86. Gruar, R. I., Tighe, C. J., Southern, P., Pankhurst, Q. A., Darr, J. A. A direct and continuous supercritical water process for the synthesis of surface-functionalized nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 7436–7451 (2015).
87. Rangappa, D., Naka, T., Ohara, S., Adschiri, T. Preparation of Ba-hexaferrite nanocrystals by an organic ligand-assisted supercritical water Process. *Cryst. Growth Des.* **10**, 11–15 (2010).
88. Sue, K., Kimura, K., Arai, K. Hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals using microreactor. *Mater. Lett.* **58**, 3229–3231 (2004).
89. Shock, E. L., Sassani, D. C., Willis, M., Sverjensky, D. A. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 907–950 (1997).

90. Wagman, D. D. *et al.* The NBS table of chemical thermodynamic properties. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, 1–392 (1982).
91. Bénézeth, P., Palmer, D. A., Wesolowski, D. J., Xiao, C. New measurements of the solubility of zinc oxide from 150 to 350°C. *J. Solution Chem.* **31**, 947–973 (2002).
92. Pan, J. *et al.* Automated synthesis of photovoltaic-quality colloidal quantum dots using separate nucleation and growth stages. *ACS Nano* **7**, 10158–10166 (2013).
93. Hellstern, H. L. *et al.* Development of a dual-stage continuous flow reactor for hydrothermal synthesis of hybrid nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 8500–8508 (2015).
94. Hellstern, H. L., Mamakhel, A., Bremholm, M., Iversen, B. B. Core-shell nanoparticles by silica coating of metal oxides in a dual-stage hydrothermal flow reactor. *Chem. Commun.* **52**, 3434–3437 (2016).
95. Hellstern, H. L., Bremholm, M., Mamakhel, A., Becker, J., Iversen, B. B. Hydrothermal synthesis of TiO₂@SnO₂ hybrid nanoparticles in a continuous-flow dual-stage reactor. *ChemSusChem* **9**, 532–539 (2016).
96. Ohara, S. *et al.* Continuous production of fine zinc oxide nanorods by hydrothermal synthesis in supercritical water. *J. Mater. Sci.* **43**, 2393–2396 (2008).
97. Hayashi, H., Hakuta, Y. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water. *Mater.* **3**, 3794–3817 (2010).
98. Søndergaard, M., Bøjesen, E. D., Christensen, M., Iversen, B. B. Size and morphology dependence of ZnO nanoparticles synthesized by a fast continuous flow hydrothermal method. *Cryst. Growth Des.* **11**, 4027–4033 (2011).
99. Akhtar, M. S., Khan, M. A., Jeon, M. S., Yang, O. B. Controlled synthesis of various ZnO nanostructured materials by capping agents-assisted hydrothermal method for dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **53**, 7869–7874 (2008).
100. Govender, K., Boyle, D. S., Kenway, P. B., O’Brien, P. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. *J. Mater. Chem.* **14**, 2575–2591 (2004).
101. Hakuta, Y., Hayashi, H., Arai, K. Hydrothermal synthesis of photocatalyst potassium hexatitanate nanowires under supercritical conditions. *J. Mater. Sci.* **39**, 4977–4980 (2004).

102. Takami, S., Ohara, S., Adschiri, T., Wakayama, Y., Chikyow, T. Continuous synthesis of organic-inorganic hybridized cubic nanoassemblies of octahedral cerium oxide nanocrystals and hexanedioic acid. *Dalt. Trans.* **40**, 5442–5446 (2008).
103. Ohara, S. *et al.* Hydrothermal synthesis of fine zinc oxide particles under supercritical conditions. *Solid State Ionics* **172**, 261–264 (2004).
104. Sue, K., Kimura, K., Murata, K., Arai, K. Effect of cations and anions on properties of zinc oxide particles synthesized in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **30**, 325–331 (2004).
105. Demoisson, F., Piolet, R., Bernard, F. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures in supercritical domain: Effect of the metal salt concentration ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) in alkali medium (KOH). *J. Supercrit. Fluids* **97**, 268–274 (2015).
106. Lifshitz, I. M. Slyozov, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Chem. Solids* **19**, 35–50 (1961).
107. Li, W. J., Shi, E. W., Zhong, W. Z., Yin, Z. W. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *J. Cryst. Growth* **203**, 186–196 (1999).
108. Kim, G. S., Ansari, S. G., Seo, H. K., Kim, Y. S., Shin, H. S. Growth and morphological study of zinc oxide nanoneedles grown on the annealed titanate nanotubes using hydrothermal method. *J. Appl. Phys.* **102**, (2007).

業績リスト

投稿論文

1. Yasuhiko Orita, Hiroshi Machida, Hirotochi Horizoe "Partial Oxidation of Methane by Fenton Reaction under Hydrothermal Environment", *Journal of the Japan Institute of Energy*, **96**, 339-345 (2017).
2. 織田 耕彦, 町田 洋, 堀添 浩俊 "過酸化水素の予熱条件が流通式メタン水熱部分酸化改質反応に与える影響", *化学工学論文集*, 43(5), 342-346 (2017).
3. Yasuhiko Orita, Makoto Akizuki, Yoshito Oshima "Kinetic analysis of zinc oxide anisotropic growth in supercritical water", *The Journal of Supercritical Fluids*, **154**, 104609 (2019).
4. Yasuhiko Orita, Makoto Akizuki, Yoshito Oshima "Dual-stage method using supercritical and subcritical water for precise control of size and distribution of CeO₂ nanoparticles" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 10.1021/acs.iecr.9b06754.

学会発表

1. 織田 耕彦, 町田 洋, 堀添 浩俊, メタンからのメタノール直接合成に関する基礎研究, 化学工学会第 81 年会, ZAA229, 大阪, 2016. (ポスター発表)
2. 織田 耕彦, 秋月 信, 大島 義人, 超臨界水中の ZnO ナノ粒子合成における共存イオンの影響, 化学工学会第 83 年会, M206, 大阪, 2018. (口頭発表)
3. Yasuhiko Orita, Makoto Akizuki, Yoshito Oshima, Effect of coexisting ions on the synthesis of zinc oxide nanoparticles in supercritical water, International Solvothermal and hydrothermal Association Conference, P-026, 仙台, 2018. (ポスター発表)
4. 織田 耕彦, 秋月 信, 大島 義人, 超臨界水中の ZnO ナノロッドにおける結晶成長速度の解析, 化学工学会第 50 回秋季大会, DA209, 鹿児島, 2018. (口頭発表)
5. 織田 耕彦, 秋月 信, 大島 義人, 超臨界水中の ZnO ナノ粒子の形態制御にアミン系・イミン系添加剤が与える効果の検討, 化学工学会第 84 年会, PA142, 東京, 2019. (ポスター発表)
6. 織田 耕彦, 秋月 信, 大島 義人, サイズ・分布の制御に向けた二段フロー法による CeO₂ ナノ粒子の水熱合成, 化学工学会第 85 年会, L219, 大阪, 2020. (口頭発表)

受賞歴

- ・ 化学工学会第 50 回秋季大会 超臨界流体部会主催シンポジウム 学生賞 (2018)

謝辞

本論文は、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻大島研究室において、2017年度から2019年度までの三年間に取り組んだ、博士後期課程における研究の成果をまとめたものです。研究の遂行に当たっては、数多くの方々にお世話になり、この場を借りてお礼申し上げます。

指導教員で本論文主査の大島義人先生には、本研究の全ての段階で多くのご指導を頂きました。特に、大島先生よりご教授頂いた研究哲学は今後の研究人生にとって欠けがえのない財産であり、研究者としての道を歩む私にその道筋を示してくれたことに心から感謝致します。

本論文副査の秋月信先生、大友順一郎先生、川崎慎一郎先生、戸野倉賢一先生には審査会等を通じて、多くの貴重なご指導を頂きました。秋月先生には、意固地になりがちな私に対して、日頃から根気よくかつ丁寧な指導をして頂きました。秋月先生の御指導があって、本論文が完成に至ったことに深くお礼申し上げます。大友先生には、私の研究の新たな道を示す多くの御意見を頂きました。また、研究室所有の物品・装置を快く貸し出して下さったことに改めてお礼申し上げます。川崎先生は、本論文の作成に当たり専門家としての多数の助言を下さり、本論文をより洗練された内容へと押し上げて下さいました。戸野倉先生には、研究を見つめ直させてくれる、異なる側面からの貴重な御意見を多数頂きました。

本研究で用いた TEM, XRD, ICP-AES については、東京大学物性研究所所有の設備を共同利用システムの下、使用させて頂きました。電子顕微鏡に関する技術は、物性研究所電子顕微鏡室の浜根大輔先生よりご指導して頂くと共に、各種ソフトを用いた局所構造解析のノウハウについてもご教授して頂きました。X線回折法を用いた構造解析については、物性研究所 X線測定室の矢島健先生にご指導頂きました。

また、本研究の一部は、平成 29 年度の環境システム学専攻博士課程学生研究奨励金支給プログラムに採用され、研究費の支援を受けて遂行されました。ここに謝意を示します。

大島・大友・秋月研究室のスタッフ・先輩・後輩の皆様方には研究・生活の両面から大変支えて頂きました。特に、高坂文彦先生、松尾拓紀先生には結晶学や固体解析手法についてご教授頂きました。小城元先輩には、最も身近な博士課程の先輩として、研究・生活の双方において、とてもお世話になりました。また、両研究室の後輩が気軽に接してくれたおかげで、楽しい研究室生活を送ることが出来ました。

その他多くの方々のご協力を頂き、自身の納得のいく研究活動、恵まれた研究室生活を送ることができました。全ては書き切れませんが、様々な方に支えられたこの三年間は、自身にとって本当に欠けがえのない時間でした。

最後に、博士後期課程への進学を応援して下さい、学生生活を支えて下さった両親に謝意を表します。ありがとうございました。

2020年2月9日

織田 耕彦