

論文の内容の要旨

論文題目 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

氏名 織田 耕彦

1. 緒言

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を有する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。ナノ粒子の合成法は溶媒の有無によって気相法と液相法に大別され、どちらも温度変化による物理的刺激や化学反応を用いて過飽和状態を形成させる。気相法は大きな過飽和度を得られることからナノ粒子の合成に適している一方で、容易に凝集が生じることからサイズ・形態の制御は一般に困難である。液相法は溶媒効果によってサイズ・形態に対して高い制御性を持つ一方で、過飽和度が低いことからナノ粒子の合成に困難が生じることも多い。

液相法と気相法の間位置する超臨界水熱合成法は、結晶性のよいナノ粒子を連続合成可能な手法として注目されている。超臨界水中では、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、高い過飽和度を有する反応場が形成される。高過飽和度な反応場は核生成頻度を増大させ、狭い分布を有するナノ粒子の合成を可能とする。また、超臨界水は気相に比べ密度が高いため、溶媒効果により凝集を抑制することも可能である。

超臨界水熱合成法によるサイズ・分布の制御は、主に核生成優位の反応場を達成する(混合設計の最適化や温度圧力操作、有機修飾剤の利用)ことで行われてきた。一方で、従来研究からは、核生成優位の反応場のみではサイズ制御に困難が生じることや分布制御に限界が生じることも示されてきた。本研究は、そのようなサイズ・分布制御の困難性を打ち破るべく、核生成優位の反応場と結晶成長優位の反応場の組み合わせに着目し、高温高圧二段フロー法の開発に取り組んだ。同手法は「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2点に特色を持った手法である。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を目指した。また、前段と後段でそれぞれ超臨界水・亜臨界水を用いることで、核生成と結晶成長をより高度に制御することを目指した。亜臨界水は超臨界水に対して、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

飽和度の低い結晶成長優位の反応場である。従って、後段に亜臨界水を用いることで、後段での核生成を抑え、サイズ・分布を精密に制御できる可能性がある。

粒子の形態には成長形と平衡形があるが、超臨界水熱合成法では、平衡形に着目した検討がよく行われている。そこで、本研究は成長形における粒子形態制御を目指し、種々の添加効果の検討を行った。また、速度論解析と平衡論的な検討を併用することで、成長形における形態制御因子の解明も目指した。

2. 手法

本研究ではFig.1に示す流通式装置を用いて実験を実施した。前駆体と蒸留水あるいは添加剤水溶液を合計20 g/min送液し、昇温水は合計80 g/min送液した。これら溶液を旋回流混合器(内径0.8 mm)内で合流させ、Fig.1 (b), (c), (d)に示す反応管内で反応を行った。本研究では、 CeO_2 と ZnO の合成をモデル反応として実験を行ったが、 CeO_2 合成ではFig.1 (b),

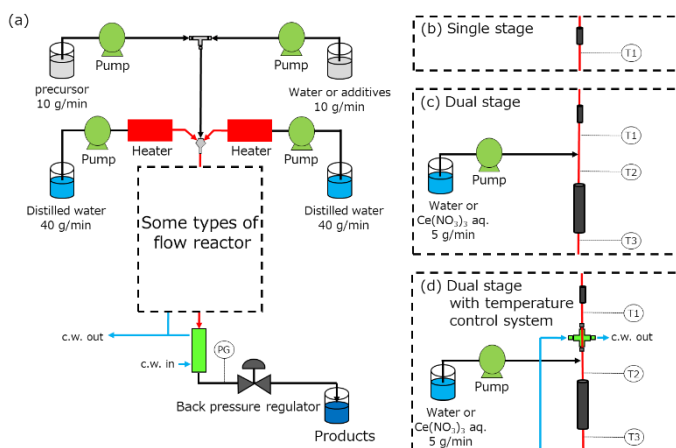


Fig.1 流通式合成装置

(c), (d)に示す反応部を用い、 ZnO 合成ではFig.(b)に示す反応部を用いた。また、同文以降登場する略語 $C_{f,F}$ 、 $C_{f,S}$ 、 C_{Zn} 、 C_{KOH} は、それぞれ1段目への供給Ce濃度、2段目への供給Ce濃度、反応管内でのZn濃度、反応管内でのKOH濃度を表す。また、共通条件として、反応圧力は30 MPaである。

回収粒子はろ過・乾燥をした後にXRD、TEM、TEM-EDによって分析した。なお、粒子サイズはTEM像より算出し、ろ液中の残存イオン濃度はICP-AESによって測定した。

3. 粒子のサイズ制御に向けた二段フロー法の開発

CeO_2 の合成をモデル反応とした新規高温高压二段フロー法の開発に取り組んだ。Fig.2に単段フロー法及び二段フロー法で合成した粒子のサイズ・変動係数の時間変化(温度依存性)を示す。単段フロー法(400°C, 0.068 s, $C_{f,F} = 1.0 \text{ mM}$)では、 $5.5 \pm 1.8 \text{ nm}$ ($C.V. = 0.32$)のサイズ・分布を有する粒子が合成された。そこに蒸留水のみを供給した場合は($C_{f,S} = 0 \text{ mM}$)、2段目の反応温度に関わらずサイズや変動係数はほぼ変化しなかった。一方で、2段目(超臨界水)に $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を供給した場合は、単段合成した粒子と比べ、サイズと変動係数が反応初期で共に増大し、反応初期以降は一定の値を取ることが示された。2段目が亜臨界水のととき $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を供給した場合は、粒子サイズは時間と共になだらかに増大し、変動係数はなだらかに減少している。これらの結果は、2段目での亜

臨界水の利用がサイズ・分布の制御に有効であることを明瞭に示している。また、Fig.3から同条件で、分布幅が一定に保たれつつ、粒子サイズが増大していることが明らかとなった。これらの結果より、1段目から送られるナノ粒子群が2段目で均等に結晶成長していることが示された。

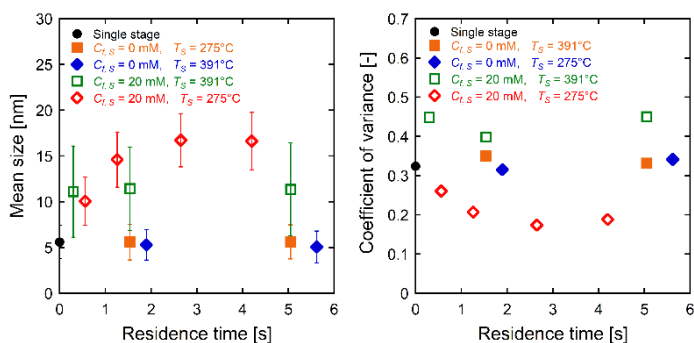


Fig.2 単段フロー法及び二段フロー法で合成した粒子のサイズ・変動係数の時間変化(温度依存性)

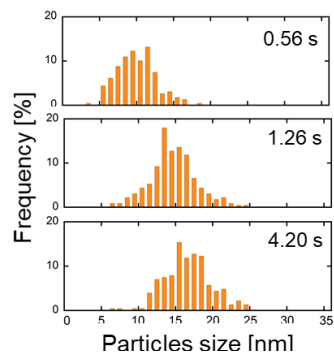


Fig.3 サイズ分布の時間依存性 ($C_{f,s} = 20 \text{ mM}$, $T_s = 275^\circ\text{C}$)

Fig.4に単段フロー法及び二段フロー法で合成した粒子のサイズ・変動係数の時間変化(C_e 濃度依存性)を示す。2段目に供給する C_e 濃度の増大に伴い、粒子サイズは増大(特に $20 \text{ mM} \rightarrow 40 \text{ mM}$)しており、粒子の成長量が増大していることが分かる。一方で、変動係数は 40 mM に極小値を有している。要因として、高濃度条件($C_{F,S} = 60 \text{ mM}$)での核生成併発が考えられ、これを更に検証すべく、物質収支に基づいた成長シミュレーションを行った。2段目で結晶成長しか生じないとき、最終的な粒子体積の上限は物質収支から算出される。Fig.5に算出された各 C_e 濃度における平均粒子体積の上限と実験から得られた平均粒子体積の関係を示す。 $C_{F,S} = 20 \text{ mM}$, 40 mM では、平均粒子体積はその上限に対して漸近する結果となった。この結果より、同条件では核生成が生じない理想的な結晶成長が進行していることが強く支持された。一方 $C_{F,S} = 60 \text{ mM}$ では、反応後期においても平均粒子体積がその上限を有意に下回っており、先ほど述べた核生成の併発をサポートする結果となった。

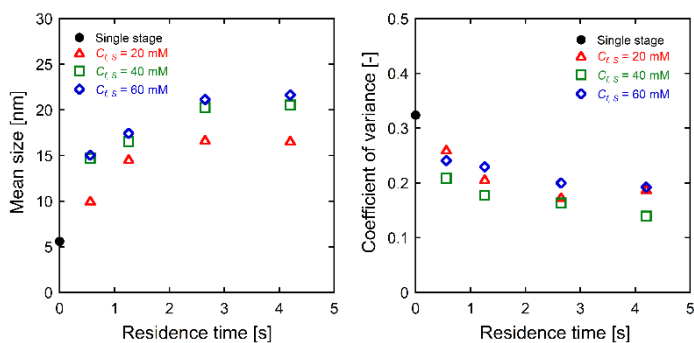


Fig.4 単段フロー法及び二段フロー法で合成した粒子のサイズ・変動係数の時間変化(濃度依存性)

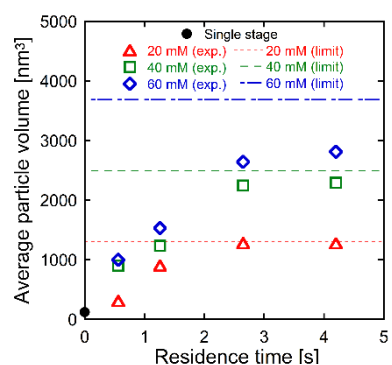


Fig.5 合成粒子の体積と各条件での粒子体積上限

4. 粒子の形態制御に向けた添加剤の利用

ZnOの超臨界水熱合成(400°C)をモデル反応としてKOH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た。Fig.6に $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}$ における合成粒子のTEM像の時間変化を示す。 $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}$ においては0.056 sで球状の粒子を確認し、18.0 sで棒状の粒子を確認した。また、ICP-AESの結果によると、残存Zn濃度は何れのKOH濃度でも滞留時間に対して一定であり、オストワルド成長によって、サイズ・形態が変化したと考えられる。Fig.7に $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}$ における棒状粒子の直径・高さの時間変化を示す。 $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}$ では、0.056~18.0 sにかけての直径・高さの増大量が異なり明らかに異方成長していることが示されている。また、その他のKOH濃度でもこのような異方的な成長速度が観察され、その度合いはKOH濃度に依存していることが明らかとなった。その成長速度の異方性を定量的に評価すべく、速度論解析を行った。また、成長速度の異方性に影響を与える因子を抽出すべく、超臨界条件での平衡計算を行い、各KOH濃度における溶存Zn主の種類を推定した。それらの結果をTable 1に示す。

異方性パラメーター A の値は棒状粒子の側面に対する底面の成長速度の比を表している。 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が示された。同様に溶存Zn主もKOH濃度に依存して変化している。Fig.8に示すようにZnOは高さ方向と直径方向で異なる露出結晶面を有しており、溶存Znの種類によって各結晶面に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。

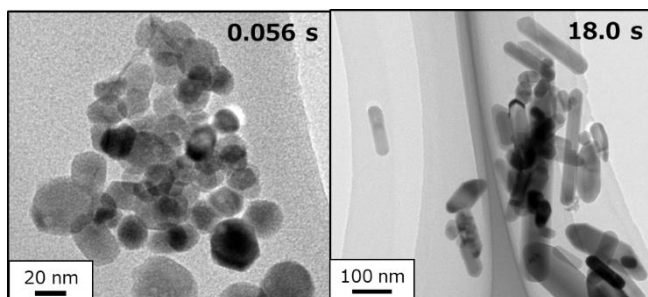


Fig.6 $C_{KOH} = 5.0 \text{ mM}$ における合成粒子の TEM 像の時間変化

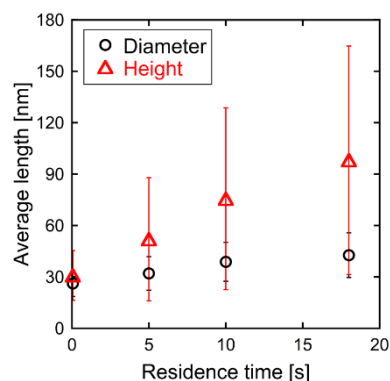


Fig.7 直径・高さの時間変化

Table 1 異方性パラメーター A と溶存Zn種のKOH濃度依存性

C_{KOH} [mM]	5.0	6.0	6.5	16.0
A [-]	5.0	-	3.2	3.0
Dissolved Zn species	$ZnOH^+$	$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_3^-$ & $Zn(OH)_4^{2-}$	$Zn(OH)_4^{2-}$

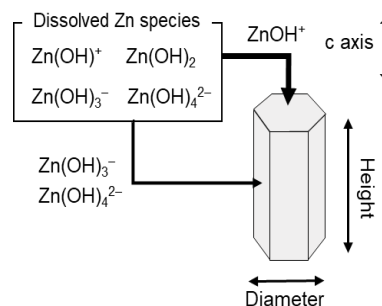


Fig.8 異方成長モデル