

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

令和4年度

修士論文

二段反応器の利用が連続式水熱合成における  
酸化亜鉛微粒子の形状・サイズに与える影響の解明

2022年7月提出

指導教員 秋月 信 講師

47-206787 王 咏旭

## 目次

第1章 緒言.....	4
1.1 ナノ粒子.....	4
1.1.1 ナノ粒子の応用.....	4
1.1.2 ナノ粒子の合成法.....	4
1.2 超臨界水熱合成法.....	5
1.2.1 水熱合成.....	5
1.2.2 超臨界水の物性.....	6
1.2.3 超臨界水熱合成.....	7
1.2.4 超臨界水熱合成によるナノ粒子合成の検討例.....	8
1.2.4.1 バッチ式反応システム.....	8
1.2.4.2 流通式反応システム.....	9
1.3 多段反応器を用いた流通式超臨界水熱合成法.....	11
1.3.1 流通式超臨界水熱合成.....	11
1.3.2 多段反応器.....	11
1.4 形状、サイズ制御の重要性.....	12
1.4.1 ナノロッド.....	12
1.4.2 ナノ粒子のサイズ制御の重要性.....	13
1.5 研究目的.....	13
1.5.1 目的.....	13
1.5.2 対象.....	14
1.5.3 検討項目.....	14
第2章 実験手法.....	18
2.1 試薬.....	18

2.2 実験装置と手順.....	18
2.2.1 流通式水熱合成装置.....	18
2.2.2 二段流通式水熱合成装置.....	19
2.3 分析手法.....	19
2.3.1 X線回折法.....	19
2.3.2 透過型電子顕微鏡.....	19
2.3.3 誘導結合プラズマ発光分光法.....	20
第3章 単段反応における ZnO ナノ粒子の合成.....	22
3.1 反応温度 400°Cでの合成.....	22
3.2 反応温度 300°Cでの合成.....	25
第4章 二段反応における ZnO ナノ粒子の合成.....	37
4.1 二段目で Zn <sup>2+</sup> を新たに添加しない場合の検討.....	38
4.2 二段目で Zn <sup>2+</sup> を新たに添加する場合の検討.....	40
第5章 結言と今後の展望.....	57
参考文献.....	59
謝辞.....	66

## 第1章 緒言

### 1.1 ナノ粒子

#### 1.1.1 ナノ粒子の応用

近年、ナノスケールの材料は幅広い分野での応用が期待されている。ナノ粒子はサイズが小さい（1～100 nm の範囲）ため、バルク材料と異なる特性（電子的、光学的、電氣的、磁氣的、化学的）を示している。例えば、より低い融解温度[1]、より高い拡散係数[2]、異なる熱物理的特性[3]、異なる触媒活性[4]である。これらの特性を活用することで、ナノ粒子は多くの最先端技術の応用につながると考えられる。また、ナノ粒子は比表面積が大きいため、比表面積に依存する反応速度に影響を与えることができる。工業的には、各種のナノ材料は触媒、化粧品、電子デバイスの部品、固体センサー[5]などとして利用されている。

これらのナノ粒子を材料として利用する場合、粒子のサイズ、組成、構造、結晶性など多岐に渡る制御が求められる。ナノ粒子のサイズ・構造が変化すると共に、粒子の物理化学特性も変化することから、サイズ・形態の制御は重要な位置を占める。例えば、ロッド型の酸化亜鉛ナノ粒子は紫外線ナノレーザー、電界放出デバイス、色素増感太陽電池、光検出器などとしての応用[6]が期待されている。一方で、球状の酸化亜鉛ナノ粒子は光電子変換器、ガスセンサー、光触媒などとしての応用[7]が期待されている。このような特性により、デバイスの高効率化、小型化、省エネルギー化を実現させるために、ナノ粒子のサイズと構造に対する精密な制御が求められている。

#### 1.1.2 ナノ粒子の合成法

ナノ粒子の合成法に関しては、大まかに分けてボトムアップ法とトップダウン法に分類される[8]。ボトムアップ法は液相や気相から原子やモノマーを成長させることでナノ粒子を合成する手法であり、トップダウン法はバルク体の物質を物理的な力で粉砕する手法である（図 1-1）。

最も一般的なトップダウン方式は固相法である。固相法では、焼成した原料はボールミル粉砕を用いて粒子のサイズを調整することから、結晶化度の高い材料を多量に合成することに適している。固相法の進展により、数百ナノメートル程度以上の粒子を合成できるようになっているが、100nm 以下のナノ粒子の合成が困難であり、サイズや構造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、合成条件を正確に制御することで、粒径が 100nm 以下の粒子を合成することが可能であるため、粒径分布の狭いまたは粒径が小さい粒子を得る手法として期待されている。

ボトムアップ方式は主に気相法と液相法の二つに分けられている。気相法として CVD (Chemical Vapor Deposition)、PVD (Physical Vapor Deposition) などがあり、液相法としてゾルゲル (Sol-gel) 法や水熱合成法がある。一般に、気相法を用いた場合は、高温で反応させるため結晶性が高い粒子を合成できるが、粒子形状やサイズの制御は困難である。これに対して、液相法の場合は溶媒の特性によりサイズと構造の制御性が高くなる一方で、結晶性は低くなる。また液相法は、低温で反応を行うことがメリットであるが、反応時間が長い一方、有機溶媒を使用する機会が多い。反応時間が長くなると効率が低下し、有機溶媒の使用も環境に悪影響を及ぼす。このような従来の気相法や液相法と比較して、超臨界流体を用いた粒子合成法は、サイズと制御性と高結晶性を両立する合成法として期待されている。

## 1.2 超臨界水熱合成法

### 1.2.1 水熱合成

水熱合成は、高温の水溶液の中で物質の結晶を合成する手法である。原料と水は鋼製の容器に供給され、結晶成長を行う。その他の結晶成長をさせる方法（気相法、ゾルゲル法）と比較して、水熱合成は融点で安定していない結晶相を合成することができる。また、組成を維持しながら、結晶性の良い粒子を合成することが可能である。

水熱合成の重要な用途の 1 つは、バルク単結晶の合成である[9-12]。水熱合成における結

晶成長は、室温での結晶成長とは異なる。従来の結晶成長のプロセスでは、試料は高い溶解度を持つ必要がある。溶解度が低いと、拡散するのが困難である。しかし、水熱合成の場合、溶媒の動粘度は通常よりはるかに小さいため、拡散速度が速くなる。そのため、結晶の成長速度も速くなり、溶解度の低い試料を使用しても結晶成長させることができる。水熱合成によつては、ほとんどの無機物の結晶を合成できる。また、電子的、磁氣的、光学的など様々な材料の合成にも水熱合成は大規模に使用されている。たとえば、主要な圧電材料としての石英結晶は、すでに商品化されている。

水熱合成はナノ材料の製造にも、重要な方法の 1 つである[13,14]。望ましい特性を備えたナノ材料を制御して合成するために、さまざまな合成方法が開発されてきた。その中で、水熱合成は他の方法と比べ、操作が簡単、収率が高い、環境に優しい、エネルギー消費量が低いなどのメリットがある。水熱合成は水を溶媒として、圧力や温度を加えることで、さらに用途を広げることができる。

### 1.2.2 超臨界水の物性

水は臨界点 (373.9 °C, 22.1 MPa) を超えると、常温常圧では見れない性質を示すようになる。この状態の水は超臨界水という。また、臨界圧力以上の圧力を加えると、温度を変化させても、蒸発や凝縮などの相変化は起こらず、物性値は連続的に変化する。

図 1-2 に 30 MPa における水の密度の温度依存性を示す。水は臨界点の近くで密度が大きく変化し、その他の物性値も大きく変化する。表 1-1 に超臨界流体と気体、液体の輸送物性値の比較を示す。この表により、超臨界流体は液体に近い密度を持つ一方で、拡散係数、動粘度などは気体に近い小さい値を示すことが分かる。

図 1-2 に、30 MPa における水の比誘電率の温度依存性を示す。超臨界状態で比誘電率は大幅に減少する。すなわち、超臨界状態では、無機物の溶解度は大きく低下する。ここでイオンの溶媒和エネルギーを表す式は以下のように表される。

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

ここで、 $\Delta G_{\text{solv}}$ は溶媒和によるエネルギーの利得、 $z$ はイオンの価数、 $e$ は電荷素量、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $r_e$ は有効イオン半径、 $\epsilon_r$ は溶媒の比誘電率である。

また、溶解平衡定数は以下のように表される。

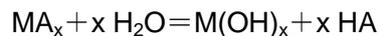
$$\ln K(T, \epsilon) = \ln K(T_0, \epsilon_0) - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{c}{RT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0}\right) + \frac{\theta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

ここで、 $K$ は温度  $T$ における平衡定数、 $\Delta H$ は反応エンタルピー、 $T$ は温度、 $\epsilon$ は誘電率、 $R$ は気体定数、 $c$ は原系と生成系の極性の差で決まる定数、 $\theta$ は非静電効果である。

このように反応エンタルピーに加えて、溶媒の誘電率が変化することによる静電的溶媒効果と溶媒の再配列等の非静電的効果が考慮されている。この式を用いることで、平衡定数  $K$ を推算することができる。

### 1.2.3 超臨界水熱合成

まず、水熱反応のメカニズムについて述べる。超臨界水熱合成は下記の式に示すような、超臨界水中で金属イオンが加水分解することで水酸化物を形成し、脱水縮合することで金属酸化物を析出させる手法である[15]。



高温高压水中での金属塩の溶解平衡は、温度を上げると水酸化物、そしてさらに酸化物生成側にシフトする。この酸化物の濃度が飽和溶解度以上となれば、析出することになる。一般に、飽和溶解度を超えてもすぐには析出せずに、過飽和の状態となり、ある程度過飽和度が大きくなったときはじめて析出する。これが核生成である。核生成が生じると、酸化物濃度は急激に低下する。(図 1-3) 過飽和度が大きいほど核生成速度は大きくなる。この原理から、ナノ粒子を合成したければ、飽和溶解度が低いほど良いことがわかった。

過飽和度が大きいほど、生成する臨界核の粒径は小さくなり、核の数は多くなる。核生成後は、過飽和分はその微結晶の成長に使われることになるが、小さな核が多数生成した方が、最終的に生成する粒子径は小さくなる。

金属酸化物の高温高压水中での飽和溶解度については、地球物理の分野で膨大な研究が行われており、推算方法が確立している[15]。反応平衡定数の評価法には、Helgeson-Kirkham-Flowers モデルやそれを改良した陶らの式がある[16]。関係する主反応と電荷収支、物質収支を連立させれば、全ての溶存化学種の濃度を推算できる。金属種を含む溶存化学種の濃度の総和が、金属酸化物の飽和溶解度である。

過飽和度と生成する粒子のサイズとの関係については、 $\text{AlOOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  などの酸化物において、実験的に示されている[17]。実験で得られた粒子のサイズは各条件での推定過飽和に基づいて分析された結果、粒径 10 nm 以下のナノ粒子を得るには、673 K で約  $10^4$  以上の過飽和度が必要であることが示されている。

#### 1.2.4 超臨界水熱合成によるナノ粒子合成の検討例

超臨界水熱合成によって、さまざまなナノ材料の合成が検討されてきた。バッチ式システムを用いて合成した粒子もあれば[28-40]、流通式装置を用いて合成した粒子もある[41-51]。

##### 1.2.4.1 バッチ式反応システム

バッチ式反応システムを用いて超臨界水熱法で金属酸化物を合成するメリットの一つは、結晶相形成に必要なアルカリ濃度が下がることである。例えば、ニオブ酸カリウムは超臨界条件下で合成することができる。 $\text{KNbO}_3$  の従来の水熱合成 ( $<200^\circ\text{C}$ ) には、高濃度の  $\text{KOH}$  ( $> 6 \text{ mol/L}$ ) が必要である[54]。高アルカリ性条件は通常、反応容器の腐食を引き起こし、廃棄物処理をより困難にしやすい。しかし、 $\text{KNbO}_3$  セラミック粒子は、超臨界条件下で  $0.5 \text{ mol/L}$  の  $\text{KOH}$  を使用して合成できると報告されている[17]。また、構造の特性評価の結果によって、超臨界水中で合成された  $\text{KNbO}_3$  粉末が、 $\text{KOH}$  濃度に応じて菱面体晶系および

斜方晶系の構造を持っていることが報告されている。ニオブ酸カリウムは、非線形光学デバイス材料として有望な用途を持つ強誘電体材料の一種である。超臨界水中で合成された斜方晶系の  $\text{KNbO}_3$  粉末は、固相法で合成された  $\text{KNbO}_3$  と同様の強度を持つことが示されている[31]。また、 $\text{KNbO}_3$  と同じ、ペロブスカイト構造の  $\text{KTaO}_3$  結晶は、超臨界条件下で  $0.34 \sim 1.0 \text{ mol/L}$  の  $\text{KOH}$  溶液中で反応することにより合成することができる。超臨界水を使用すると、ペロブスカイト相を形成するために必要な  $\text{KOH}$  濃度は、従来の水熱合成 ( $> 7.0 \text{ mol/L}$ ) よりはるかに低くなる ( $< 0.5 \text{ mol/L}$ ) [53]。

バッチ式反応システムを用いて超臨界水熱法で金属酸化物を合成するもう一つのメリットは、結晶性の高い粒子を合成するためのプロセスエネルギーを削減することである。 $\text{Mn}$  をドーブしたケイ酸亜鉛 ( $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ ) は実用性の高い無機リン光物質であり、プラズマディスプレイパネル用の緑色リン光物質として大量に消費されている。市販のケイ酸亜鉛リン光剤は、固相反応により、 $1000^\circ\text{C}$  を超える温度で数時間の処理で生成され、数ミクロンから数十ミクロンの不規則な形状の粒子である。ケイ酸亜鉛の形態を改善し、かつ低温処理ルートを確立するために、超臨界法を用いて後焼成なしで  $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$  を合成することができる。 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$  は、超臨界水熱合成で  $400^\circ\text{C}$ 、 $29 \text{ MPa}$ 、反応時間  $90$  分の条件下で合成できる。この粒子は、 $1200^\circ\text{C}$  で  $240$  分の焼成プロセスで同じ原料によって合成されたものと同等の発光性を示した[38]。

#### 1.2.4.2 流通式反応システム

流通式反応システムには、バッチ式反応システムと比較して、2 つの特徴がある。まず、反応溶媒の誘電率の急激な変化は、高密度の均一な核形成を促進する。また、 $10$  秒以内の非常に短い反応時間は結晶成長と凝集を抑制することができる。そのため、比較的狭いサイズ分布を有する金属酸化物ナノ粒子の、迅速かつ連続的な合成が可能である。

ナノ粒子の沈殿速度は溶解度に強く依存する。平均粒子サイズと過飽和度の関係は、従来

の古典的な核形成理論で広く知られている。平均粒子サイズは、過飽和度の増加とともに減少する傾向がある。直径 10nm 未満の粒子を得るには、約  $10^4$  を超える過飽和度が必要である[55]。ほとんどの金属酸化物について、ナノ粒子を合成する場合、塩基濃度を増加させると、粒子サイズが減少する[17]。その原因は溶解度の低下であると考えられる。過飽和度が大きい条件では、粒子沈殿の駆動力が大きくなり、水分子が沈殿物に入りやすい。その結果、結晶性の低い固体を生成する。一方で、低過飽和は沈殿の過程を遅くし、粒子の結晶性が増加すると考えられる[17]。ZrO<sub>2</sub> 粒子は、ジルコニル塩溶液から 400°C および 30MPa の超臨界水中で合成することができる[43]。反応は 1.8 秒で完了し、ジルコニア粒子の結晶が合成された。また、粒子の結晶構造は、前駆体の金属塩の種類に依存していた。安定化単斜晶系ジルコニアは硝酸ジルコニル溶液から形成され、単斜晶系と正方晶系ジルコニアの混合物は酢酸ジルコニル溶液から得られる。超臨界水熱合成によって得られたジルコニア粒子は、5~8nm の狭いサイズ分布を持った[43]。γ-AlO (OH) は、350~400°C の温度で超臨界水流通式反応システムによって合成可能であると報告されている。γ-AlO (OH) 粒子の形態は、平均サイズ 70~470nm の菱形または六角形のプレートであった。粒子サイズは、反応温度と出発物質 Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液の濃度の増加とともに増加したが、溶液の pH の増加とともに減少した。粒子サイズに対する反応圧力の影響について、400°C の場合、反応圧力が 25MPa から 40MPa に増加すると、粒子サイズは 170nm から 300nm に増大したが、350°C の場合、粒子サイズは反応圧力に依存しない[44]。ペロブスカイト酸化物 Ca<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ti<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> (CTO) ナノ粒子は、超臨界水流通式反応システムによって単相で合成できることが報告されている。pH は Fe をペロブスカイト酸化物にドーピングするための重要な要素であり、pH を調整することにより、Sr および Fe 原子がペロブスカイト酸化物の Ca および Ti サイトにドーピングされ、単相 CTO が生成される。この報告では平均サイズが約 20nm で、BET 表面積が 70 m<sup>2</sup>/g を超える高結晶性の CTO ナノ粒子を合成できた[47]。CTO は、天然ガス変換用のセラミック膜反応器の候補材料の 1 つであり、触媒担体と酸素イオンおよび電子伝導膜に使用できる。

### 1.3 多段反応器を用いた流通式超臨界水熱合成法

#### 1.3.1 流通式超臨界水熱合成

流通式超臨界水熱合成法は、焼成等の後処理を必要とせず、400°C程度の比較的低温かつ秒オーダーの反応時間で高速に金属酸化物微粒子を合成可能な手法として、近年微細化が進むデバイス用原料の大量生産に向けた利用が期待されている。

超臨界水反応場はナノ粒子合成に適しているが、室温の金属塩水溶液を原料としているため、高い速度で超臨界場に昇温しなければ、理想的なナノ粒子合成場は得られない。そこで流通式装置[18]を用いる。金属塩水溶液は、高圧ポンプで反応場に提供され、あらかじめ加熱された超臨界水と混合される。この混合部で、金属塩水溶液は超臨界状態にまで昇温される。流速を増大させ、反応の時定数よりも短い時定数で混合できれば、十分速い速度で昇温できる。

#### 1.3.2 多段反応器

微粒子合成では、核生成や結晶成長などの粒子の形成過程が反応条件に強く影響されるため、温度、圧力、原料濃度、pHなどの反応条件が合成ナノ粒子のサイズや形態に大きく影響を与える。例えば、微粒子を合成するには核生成と粒子成長の過程があり、それらを個別に進行させることで構造とサイズの制御性は飛躍的に高まると期待されるが、従来行われてきた単段の反応部からなる装置では核生成と粒子成長が同時に進行してしまうために実現が困難であった。二段反応器を使用することにより、一段目と二段目で反応条件を別々に変えることができるため、サイズと形態の制御性の向上が期待される。

原料多段供給に関しては、これまでに一段目と二段目の反応器に異なる原料を供給することで、組成の異なるコアとシェルからなる微粒子の合成を行った研究[19]が報告されている。二段反応器に関しては、二酸化セリウムの微粒子合成において、二段階の温度制御と原料供給を行うことで、サイズの分布の狭い粒子を合成できる可能性[20]について報告されている。

この研究で可能性が示された温度による核生成速度と粒子成長速度の違いを多段階に用いる流通合成に、本研究で取り組むことで、粒径分布に留まらない、粒子サイズと構造の制御手法へと発展させることが可能になると考えている。

#### 1.4 形状、サイズ制御の重要性

##### 1.4.1 ナノロッド

ナノ粒子の形状の制御性が向上すれば、球状のナノ粒子だけではなく、ナノロッド (nanorod) を合成することができる。そのため、ナノ粒子の応用先が広がる。

ナノロッドはナノ材料の 1 つの形態であり、一般的に高さおよび直径は 1~100nm の範囲である。ナノロッドは金属または半導体材料について合成することができ[22]、標準的なアスペクト比 (Height / Diameter) は 3~5 である。ナノロッドは直接に化学合成によって製造されることが多い。ナノロッドの異なる面がさまざまな速度で成長し、細長い微粒子が生成される。

ナノロッドの潜在的な用途の 1 つは、ディスプレイ技術である。印加された電界の条件によってナノロッドの向きを変えることができる。その結果、ナノロッドの反射率が変わる。微小電気機械システム (MEMS) の分野でも材料として使われる。また、ナノロッドは、他の貴金属ナノ粒子と同じ、治療薬としての機能を持っている。例えば、金ナノロッドはプラズモンナノ粒子の一種であり、近赤外 (NIR : near infrared) 領域の吸収波長が調節可能で、生物学的に不活性であることから、生物医学用途で関心を集めている。[23-26]この特性により、癌治療薬として使用されるようになった。

半導体材料に基づくナノロッドも、環境発電および発光デバイスとしての用途のために研究されてきた。2006年に、Ramanathanらは ZnO ナノロッドからの電場を介した調整可能なフォトルミネセンスを実証した[22]。これは近紫外線の新しい光源としての応用の可能性を示している。

#### 1.4.2 ナノ粒子のサイズ制御の重要性

ナノ粒子のサイズの制御性が向上すれば、光学的、電氣的、磁氣的などの特性の変化に応じて材料としての性能を向上させることができる。ナノ粒子のサイズに関する効果は主に三つある。

サイズ効果：粒子サイズが極端に小さいと、結晶の周期性の境界条件が変化して、粒子表面の原子密度が低下し、光学的、電氣的、磁氣的な特性が変化する。例えば、粒子の集合体を焼成して製品などを作る場合、粒子がナノサイズになると融点が下がるため、低い温度で焼成ができるようになる。この効果はサイズ効果の一種である。

表面効果：同じ重さで粒子の大きさを比較した場合、粒子が小さくなると粒子の総表面積は大きくなる。触媒反応は触媒表面で起こるため、触媒粒子をナノサイズにまで小さくすると反応が大幅に促進されたり、触媒の量を減らすことが可能になる。この効果は表面効果の一種である。

量子サイズ効果(quantum size effect)[27]:物質の少なくとも一方向の長さが電子のフェルミ波長と同程度(ナノメートルサイズ)となった際に現れる物理現象である。微粒子の分野では久保効果とも呼ばれる。この程度の大きさでは、電子のエネルギー状態は自由電子の場合の連続帯から離散単位へと変化し、電子波のコヒーレンスが保たれる。粒子の直径をナノメートルサイズまで小さくしたナノ粒子では、エネルギーが連続的に存在するバルク物質と違い、エネルギー準位が離散的になることが理論的に予言されている。この効果は量子サイズ効果と呼ばれている。半導体では原子層レベルでの薄膜および微粒子成長技術が進歩しており、量子サイズ効果を利用した電子波・光波デバイスの研究の発展が注目されている。

### 1.5 研究目的

#### 1.5.1 目的

本研究の目的は、水熱合成二段反応器を用いて、各段の温度、塩基濃度、滞留時間などが

ZnO ナノ粒子の形状・サイズに与える影響を解明することである。

### 1.5.2 対象

本研究では ZnO をモデル物質として検討した。ZnO は水熱合成反応場において、サイズ・形状・構造の自由度が非常に大きい金属種であり、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。超臨界水熱法で ZnO を合成する場合、球状粒子のみが生成されることと、球状粒子とロッド型粒子が混在することの二つの現象が起き得ると考えられる。しかし、ZnO の形状制御について知見が不足している。

本研究では、各パラメータが ZnO ナノ粒子の形状・サイズに与える影響を検討し、形状とサイズの制御性を向上させる可能性について検討した。

### 1.5.3 検討項目

本研究では、水熱合成二段反応器を用いて、各パラメータが ZnO ナノ粒子の形状・サイズに与える影響を解明することを目的とした。

ZnO は塩基を添加することで溶解度が顕著に低下する特徴を有していることから、その合成に際しては KOH を用いた溶解度調整を行った。まず、二段反応と比較するために、単段反応の条件下での合成を検討した。単段反応の反応温度、KOH 濃度、滞留時間が ZnO ナノ粒子の形状・サイズに与える影響を検討した。更に一段目と二段目で異なる反応場を用いることで ZnO ナノ粒子の形状・サイズ制御性を向上させる可能性について検討し、比較した。加えて、ナノ粒子成長の途中でサイズの増大を止める可能性について検討した。

表 1-1 水の各状態における物性値[56-58]

物性	気体	超臨界流体	液体
密度[kg/m <sup>3</sup> ]	0.6~2	200~900	600~1600
粘度[Pa·s]	1~3	1~9	200~300
拡散係数[10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s]	1000~4000	20~700	0.2~2
熱伝導度[10 <sup>-3</sup> W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	1~30	1~150	80~250

表 1-2 粒子の生成・成長に関わる主要な四つの現象

	現象	特性
核生成	酸化物濃度が飽和溶解度以上となれば、析出現象	高過飽和度で支配的
結晶成長	析出した酸化物の結晶を増大させること	低過飽和度で支配的
オストワルド成長	小さい粒子は溶解し、大きい粒子の上で再析出する現象	過飽和度がほぼ0に近い領域で生じる
凝集	粒子が集まって、より大きな粒子になる現象	過飽和度と直接的に関係しない

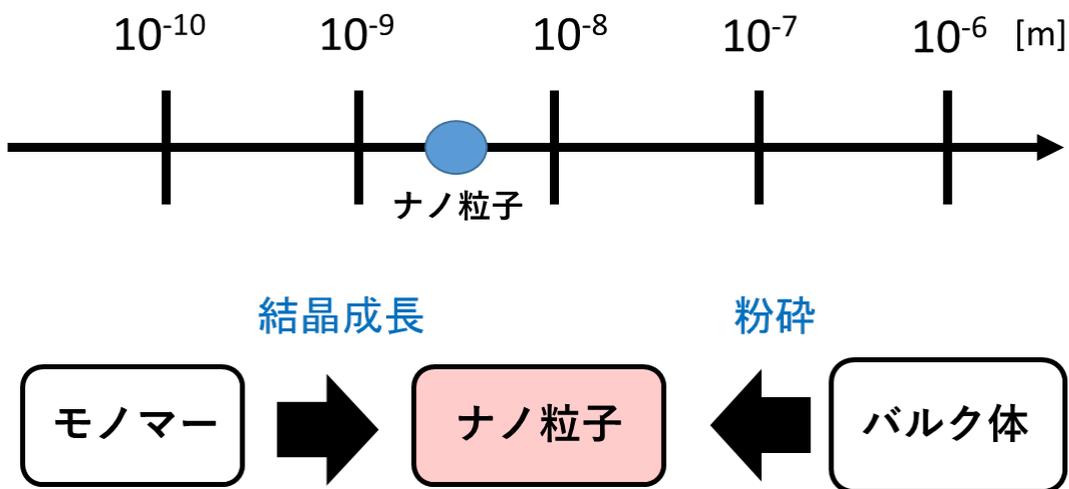


図 1-1 金属酸化物ナノ粒子の合成法

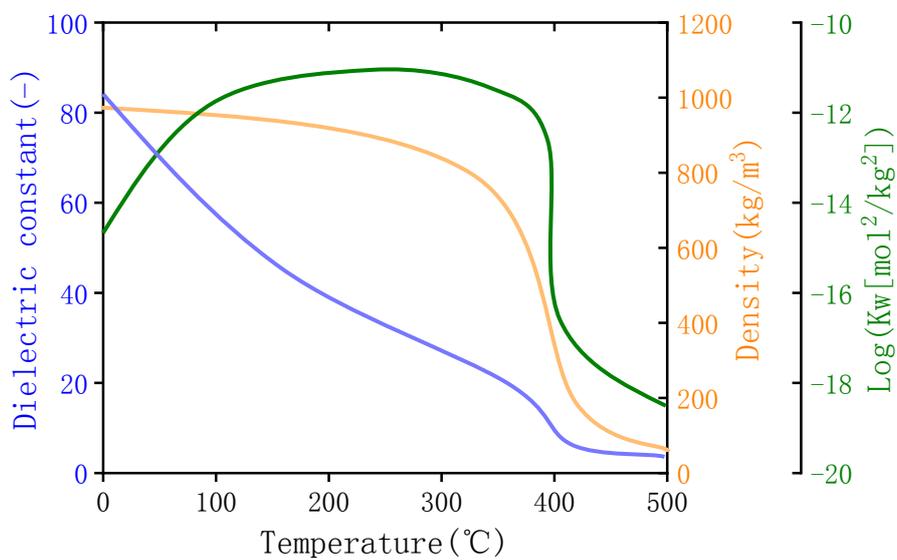


図 1-2 圧力 25MPa における水物性の温度依存性[56-58]

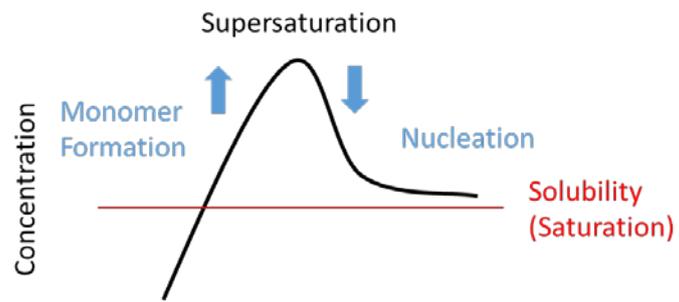


図 1-3 核生成と過飽和度の関係[18]

## 第 2 章 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 蒸留水製造装置アクエリアス (RFD240NC, ADVANTEC 製)により精製

・水熱合成原料

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 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

・洗浄及び後処理用

HNO<sub>3</sub> 富士フィルム和光純薬製

### 2.2 実験装置と手順

#### 2.2.1 流通式水熱合成装置

図 2-1 に示す、流通式装置を用いて超臨界水熱合成の実験を行った。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)2 台を用いて、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。出発物質の金属塩水溶液や塩基溶液を、あらかじめ電気炉で熱した水と混合し、超臨界状態とした。混合部には SUS316 の十字型もしくは T 字型の継手を用いた。混合部でのレイノルズ数が、 $4 \times 10^4$  以上の場合に十分な混合が達成されるということが既往研究から示されており、本研究では、400°C、30MPa においてその条件を満たすように

した。原料の金属塩水溶液は、急速昇温を行うため、混合直前まで冷却した。実験の際には、予熱した水および混合後の水の温度をモニターした。圧力は、背圧弁（Go 社製、BP66-112865）により、一定圧力を加え、原料溶液および蒸留水のポンプの後段の圧力計によりモニターした。

回収したナノ粒子の懸濁液は、ニトロセルロースフィルター(Millipore 社製、孔径:25 nm、VSWP14250)を用いて加圧式(約 0.2 MPa)の濾過を行った。濾過が終了した後に蒸留水を加圧濾過機に入れて洗浄した後に、粒子が付着したフィルターを真空乾燥機(ヤマト社製、ADP-31)により乾燥し、粒子を回収した。

### 2.2.2 二段流通式水熱合成装置

図 2-2 に二段流通式水熱合成装置を示す。装置の基本設計は前節で述べた流通式水熱合成装置と同様である。ただし、反応器を増やし、二つにした。二段目の反応器では、一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。T 字ユニオンを用いて、供給溶液と 1 段目を経由した溶液を混合した。

## 2.3 分析手法

### 2.3.1 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 $\alpha$  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、結晶構造の同定を行った。

### 2.3.2 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。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。TEM 像の画像を目視で観察し、粒子の境界を判定することで粒子サイズを算出した。その際には TEM 像解析ソフト DigitalMicrograph を用いた。また粒子の平均高さと同径の算出において、粒子を約 100 個カウントした。ロッド粒子の体積を算出する際には以下の式を用いた。

$$V = \pi \times r^2 \times h$$

ここで、 $V$  がロッド粒子の体積、 $r$  が半径、 $h$  が高さである。球状粒子の体積を算出するには以下の式を用いた。

$$V = \pi \times r^3 \times \frac{4}{3}$$

ここで、 $V$  が球状粒子の体積、 $r$  が半径である。

### 2.3.3 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、回収濾液に残存した  $\text{Zn}^{2+}$  の濃度を測定した。ICP-AES 測定では、検量線の直線性が担保されるのは概ね 40 ppm 以下 (40 ppm を超えると信頼性が低い) であるため、回収サンプルを希釈しながら測定した。標準溶液を用いて検量線を作成した後、試料に含まれる Zn 元素の固有の波長の光を測定することで、Zn の濃度を測定した。濾液に残存した Zn の濃度を基づいて、 $\text{Zn}^{2+}$  の転化率を算出した。Zn 反応率の算出は以下の式を用いた。

$$X = \left(1 - \frac{F_{out} C_{out}}{F_{in} C_{in}}\right) \times 100\%$$

ここで、 $X$  は Zn の反応率、 $F$  は流量、 $C$  は ICP-AES で測定した濾液に残存した Zn 濃度

である。

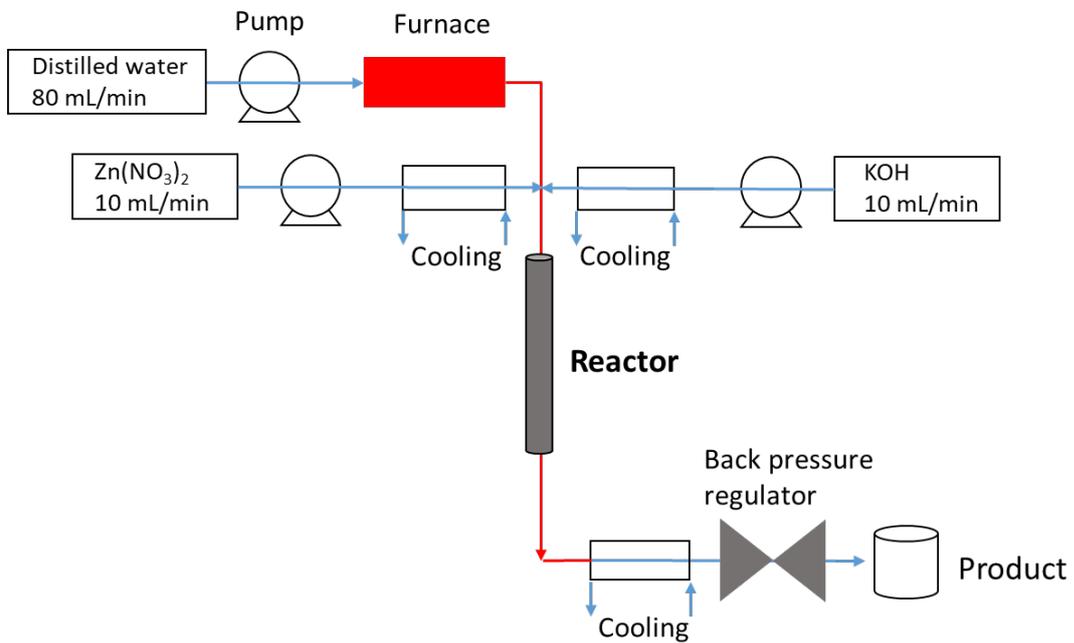


图 2-1 单段流通式水熱合成装置図

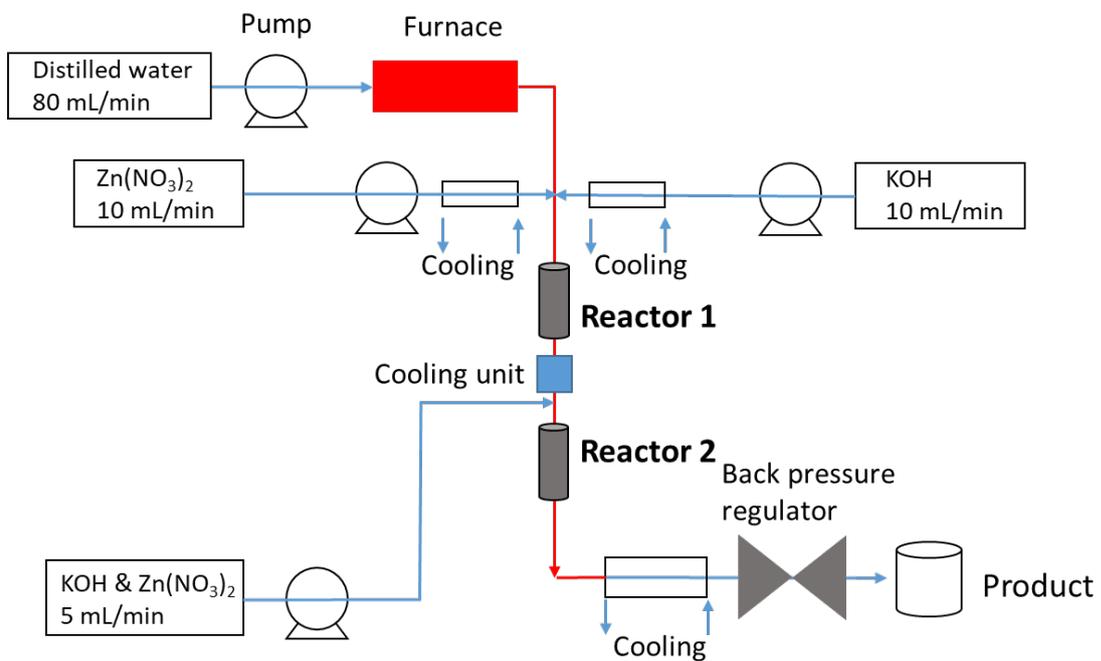


图 2-2 二段流通式水熱合成装置図

### 第3章 単段反応における ZnO ナノ粒子の合成

ZnO は超臨界水中と亜臨界水中においては溶解度が高く、核生成と結晶成長が併発しやすい物質であるため、粒子の異方的な成長を観測することに適している[16]。また、形状の自由度が高く、高温高压水中で多様な形態が合成された報告がある[7]。加えて、塩基を添加することで ZnO の溶解度が著しく低下するという特徴を有し、その合成に際しては塩基性水酸化物を用いた溶解度調整がよく行われる[17]。一方で、塩基の添加によって溶解度だけでなく、イオンの吸着、表面電位の変化などサイズ・形態に影響を与え得る様々な現象が併発する[59]。これまでに塩基性水酸化物を用いた ZnO の超臨界水熱合成はいくつか報告されており、球状とロッド状の形状を有する ZnO が合成されている[7]が、KOH 添加に伴う形状変化の背景にある異方的な成長速度を決定する因子は十分に明らかになっていない。そこで、本節では KOH 添加が ZnO ナノ粒子の形状制御及び異方的な成長に与える影響の解明について検討した。まず、二段反応の各段階の粒子の挙動を知るために、単段反応における ZnO ナノ粒子の合成の検討を行った。

#### 3.1 反応温度 400°Cにおける合成

実験条件は表 3-1 に示す。合成温度は 400°Cで、圧力は 30MPa である。ZnO 合成の既往研究では、原料の  $Zn^{2+}$  と KOH の比は合成された粒子の形状に大きな影響を与える。例えば、Frédéric Demoisson ら[7]の報告では、KOH と  $Zn^{2+}$  の濃度比は 1.2:1 から 3.8:1 に変化すると、アスペクト比 H/D は 1.3 から 1.0 に変化する。これは、3.8:1 の濃度比は粒子の成長異方性を低下させることを示していることから、ZnO 粒子の合成における成長異方性の挙動を観察するために、本研究で原料として、 $Zn^{2+}$  濃度( $C_{Zn^{2+}}$ )は 0.05mol/L とし、KOH 濃度( $C_{KOH}$ )は 0.05 mol/L、0.2 mol/L とした。この時、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 0.05 mol/L が酸性、0.2 mol/L が塩基性に相当する。

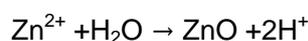


図 3-1 に単段 400°C で  $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の XRD パターンと六方晶ウルツ鉱型 ZnO 標準物の XRD パターンを示す。六方晶ウルツ鉱型 ZnO 標準物と合成粒子のピークが同じ位置に表れている。これはいずれの滞留時間においても、六方晶ウルツ鉱型 ZnO の単相が合成されたことを示している。また、いずれの滞留時間においてもピークが非常に狭いため、ZnO は短い時間で高い結晶性を有していると考えられる。粒子は異方的な成長をするには高い結晶性が必要条件であり、この結果は ZnO ナノ粒子が、高い結晶性を短い反応時間で有していることを示している。また、 $C_{\text{KOH}}=0.20 \text{ mol/L}$  の条件でも、合成粒子が全て六方晶ウルツ鉱型 ZnO であることを確認した。

図 3-2 から図 3-7 に単段 400°C で  $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$  (酸性)、 $C_{\text{KOH}}=0.20 \text{ mol/L}$  (塩基性) で合成した粒子の TEM 像の時間変化(0.05s、1s、5s)を示す。いずれの塩基濃度と滞留時間においても、球状粒子とロッド状粒子が確認された。ロッド状粒子の生成は、超臨界水中で ZnO ナノ粒子の異方的な成長が進行していることを示している。また、酸性条件下においては、滞留時間と共にロッド状粒子の割合が顕著に増加することが分かった。加えて、酸性、5s の条件で合成した粒子は比較的に大きいアスペクト比を有することを示した。一方で、塩基性条件下において、ロッド状粒子と球状粒子の割合は明確な変化が見られなかった。

図 3-8 に単段 400°C で  $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$  条件で合成したロッド状粒子の高さ・直径分布の時間依存性を示す。滞留時間の増大と共に、ロッド状粒子の高さ・直径分布は右にシフトした。これは大きい粒子の数が増加し、小さい粒子の数が減少することを示している。このような現象はオストワルド成長(小さい粒子が溶解し、大きい粒子の上で再析出する)による現象だと考えられる。オストワルド成長では、溶解の方向へ進む粒子が常に存在するため、小さい粒子が減少する傾向がある。一方で、溶解したイオンが大きい粒子の上で再析出するため、粒子のサイズは増大する。この特性を持つことから、酸性条件下で合成された粒子の高さ・直径分布は広くなると考えられる。また、ロッド状粒子の高さ・直径分布は右にシフトしながら、小さいロッド状粒子の個数は増加していない。すなわち、再溶解によるロッド

状粒子のサイズの減少は確認されていない。よって、再溶解するのはロッド状粒子ではなく、主に球状粒子であることを示している（図 3-9）。

図 3-10 に単段 400°C で  $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$ 、 $0.20 \text{ mol/L}$  で合成したロッド状粒子の個数割合と体積割合を示す。酸性条件下では個数割合と体積割合は滞留時間と共に増加した。その原因は、ロッド状粒子の増加あるいは球状粒子の減少である可能性がある。酸性条件下 5s の時点でロッド状粒子の体積割合は 99% になった一方で、個数割合は 80% 程度である。これは大多数の  $\text{Zn}^{2+}$  がロッド状粒子になったが、球状粒子がある程度存在していることを示している。図 3-11 に単段 400°C で  $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$ 、 $0.20 \text{ mol/L}$  で合成したロッド状粒子の個数割合と体積割合を示す。塩基性条件下でロッド状粒子の体積割合はほとんど変化しなかった。これは塩基性条件下では、0.05 s 以降に球状粒子からロッド状粒子への変化や球状粒子ロッド状粒子からへの変化が発生しないことを示している。すなわち、成長異方性を持つ粒子と成長異方性を持たない粒子は互いに変化することはないと考えられる。酸性条件と比べて、塩基性条件下でロッド状粒子の体積割合は比較的に低い（約 80%）。さらに、個数割合も塩基性条件のほうがはるかに低い（20%）ことが分かった。既往研究[7]において、単段反応 400°C、30 MPa で合成された ZnO ナノ粒子は球状粒子が支配的であることを考えると、この結果は妥当だと考えられる。個数的に少ないロッド状粒子は、一個一個の体積は比較的に大きいため、体積割合は約 80% になったと考えられる。

図 3-12 に単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の平均高さ・直径を示す。酸性条件下で、ロッド状粒子の平均高さ・直径は滞留時間と共に増加した。この結果は成長速度の異方性が生じていることを示している。また、球状粒子の平均直径も滞留時間と共に増加した。ロッド状粒子と球状粒子の平均サイズがいずれも増加することは、オストワルド成長の機構と一致している。滞留時間が 0.05s から 5s になるにつれて、ロッド状粒子の平均高さは 174nm から 280nm に成長した。一般的にサイズが 100nm 以下の粒子のことをナノ粒子とみなすことを考えると、酸性条件下でロッド状粒子の平均高さが持続的に増大すること

は、ナノ粒子の合成に不利であると考えられる。図 3-13 に単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.20 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の平均高さ・直径を示す。塩基性条件下でロッド状粒子の平均高さ・直径は少し増加したが、酸性条件と比較して、増加速度は遅かった。特に平均直径は 1s から 5s のあいだにほとんど増加していないことが分かった。これは粒子ロッド状粒子の成長速度は塩基の添加濃度に依存することを示している。また、いずれの滞留時間においても合成された粒子のサイズは 100nm 以下であり、塩基性条件下ではサイズの小さいナノ粒子の合成ができた。

図 3-14 に単段 400°C で合成した粒子の  $\text{Zn}^{2+}$  反応率を示す。0.05s から 1s では、 $\text{Zn}^{2+}$  反応率が増加したが、1s から 5s になると、 $\text{Zn}^{2+}$  反応率が減少した。これは一度生成した ZnO ナノ粒子が再溶解したことを示している。これはオストワルド成長による再溶解現象であると考えられる。図 3-15 に単段 400°C で粒子を合成する時の過飽和度曲線を示す。0 s、0.05 s、1 s、5 s の時点での値は ICP-AES で測定した濾液の中の  $\text{Zn}^{2+}$  濃度、水のイオン積、塩基濃度などから算出した値である。四つのデータ点を曲線で繋げて過飽和度曲線にした。過飽和度の計算には以下の式を用いた。

$$\text{飽和度} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{\text{Zn}^{2+}\text{溶解度}}$$

飽和度 > 1 の場合：過飽和状態

$$\text{過飽和度(SS)} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] - \text{Zn}^{2+}\text{溶解度}}{\text{Zn}^{2+}\text{溶解度}}$$

1s から 5s のあいだに、過飽和度は負の数から正の数になった。また、どれも 0 に近い領域にある。粒子の生成・成長に関わる主要な四つの現象（核生成、結晶成長、凝集、オストワルド成長）のうち、オストワルド成長は主に過飽和度が 0 に近い場合に発生する[60]ことを考えると、酸性条件下でオストワルド成長が粒子成長の主要な駆動力であると考えられる。

### 3.2 反応温度 300°Cでの合成

亜臨界水中で金属イオンの溶解度が超臨界水中より高く、金属酸化物の生成速度が超臨界水中より低いことから、ZnO の既往研究では単段 300°Cでの合成例は少ない。本研究では、二段反応器の各段階で異なる反応条件を用いて、各段階の粒子挙動を解明するために、300°Cでの合成についても検討した。 $C_{Zn^{2+}}$ は0.05mol/Lとし、KOH濃度( $C_{KOH}$ )は0.05 mol/L、0.2 mol/Lとした。実験条件を表 3-1 に示す。合成温度は 300°Cで、圧力は 30MPa である。滞留時間は 12s とした。

図 3-16 から図 3-17 に単段 300°Cで  $C_{KOH}=0.05$  mol/L (酸性)、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L (塩基性) で合成した粒子の TEM 像を示す。いずれの塩基濃度においても球状粒子のみが生成した。これは単段 300°Cの条件下で成長異方性を持つ粒子は生成しないことを示している。サイズについて見ると、図 3-16 と 3-17 に示すように、酸性条件下で合成した粒子のサイズが塩基性条件より小さい。この結果は 400°C条件下で合成した粒子と異なっていた。400°C条件下で合成する場合、塩基性条件のほうが粒子サイズが小さいが、その原因は異なる温度で水のイオン積や誘電率などの物性の変化である可能性がある。一方、300°C条件下では、酸性条件のほうが粒子サイズが小さい。また、 $Zn^{2+}$ 反応率について、酸性条件下で  $Zn^{2+}$ 反応率は 50%であって、塩基性条件下では 99%である。

表 3-1 単段反応による ZnO の合成条件

Reaction stage	Conditions	T=400°C	T=300°C
Single stage	Residence time[s]	0.05 ~ 5	12
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> concentration[mol/L]	0.05	0.05
	KOH concentration[mol/L]	0.05 ~ 0.20	0.05 ~ 0.20
Common	Pressure[MPa]	30	

Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> concentration [mol/L]	KOH concentration [mol/L]	Temperature [°C]	Residence time[s]	Pressure[MPa]
0.05	0.05	400	0.05	30
0.05	0.05	400	1	30
0.05	0.05	400	5	30
0.05	0.2	400	0.05	30
0.05	0.2	400	1	30
0.05	0.2	400	5	30
0.05	0.05	300	12	30
0.05	0.2	300	12	30

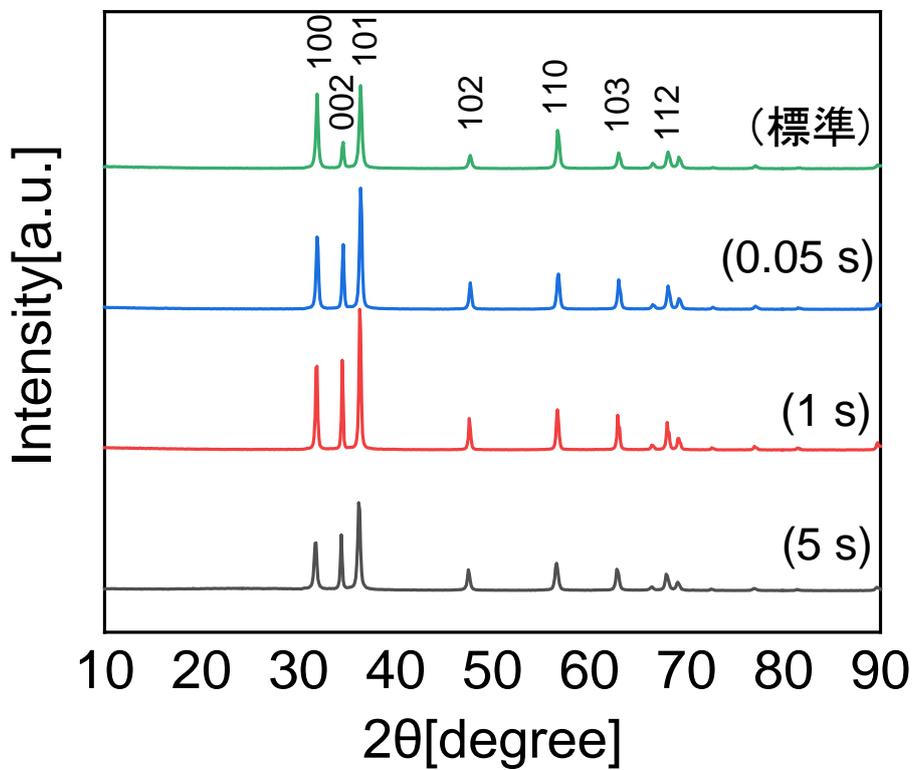


図 3-1 単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の XRD パターン

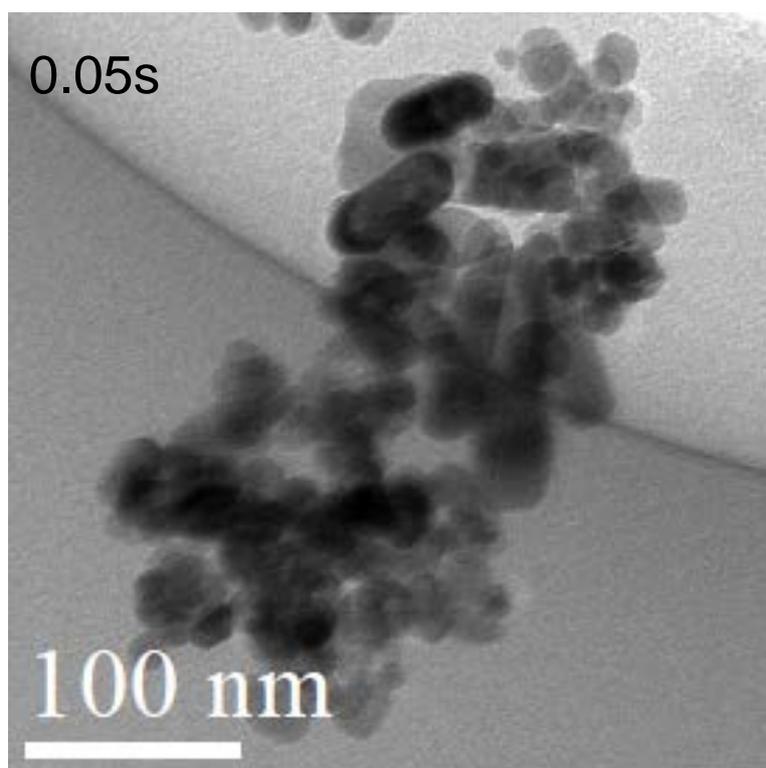


図 3-2 単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の TEM 像 (滞留時間=0.05s)

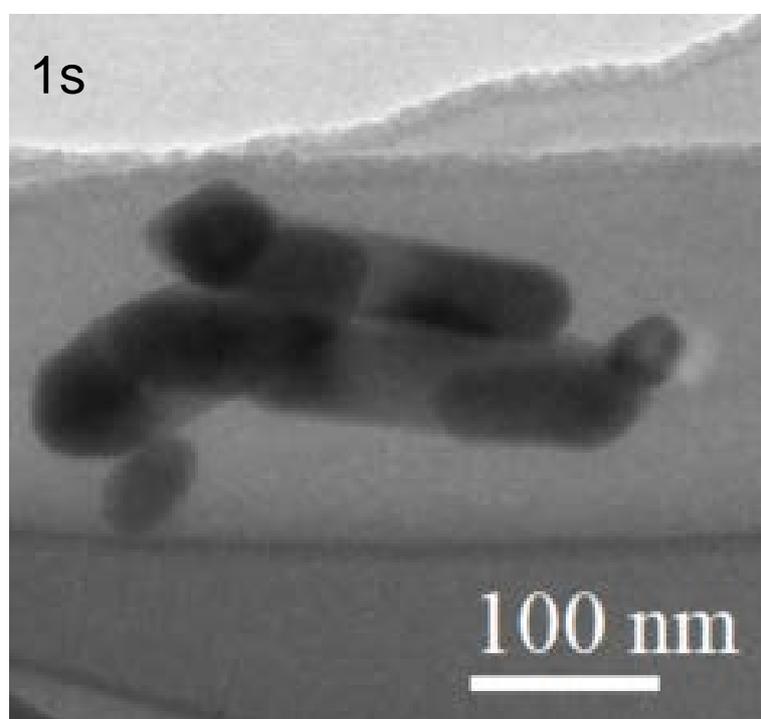


図 3-3 単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の TEM 像 (滞留時間=1s)

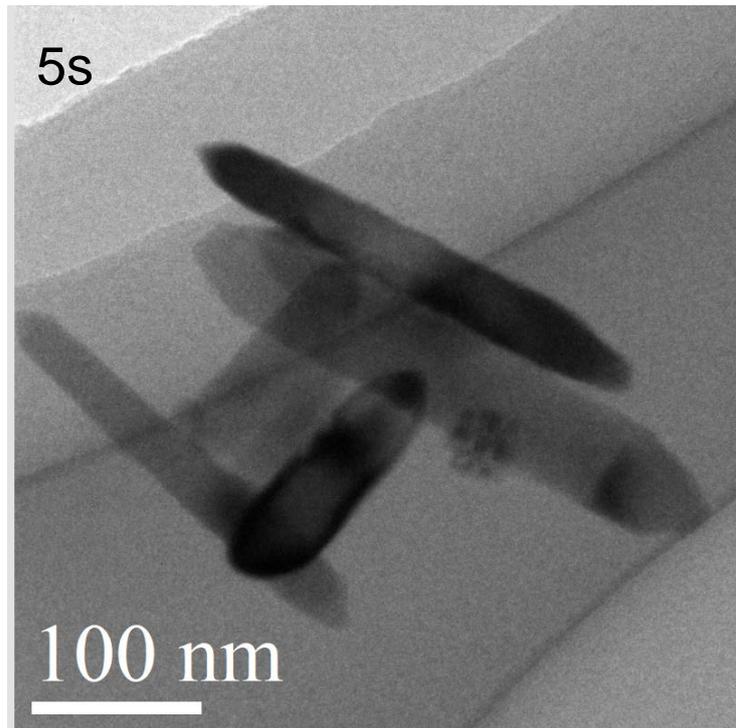


図 3-4 単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の TEM 像（滞留時間=5s）

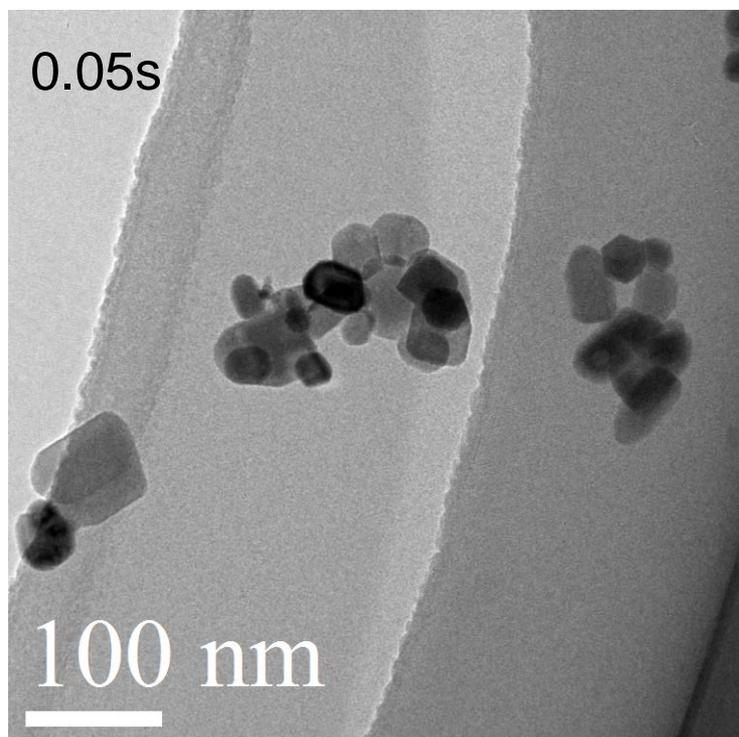


図 3-5 単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.20 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の TEM 像（滞留時間=0.05s）

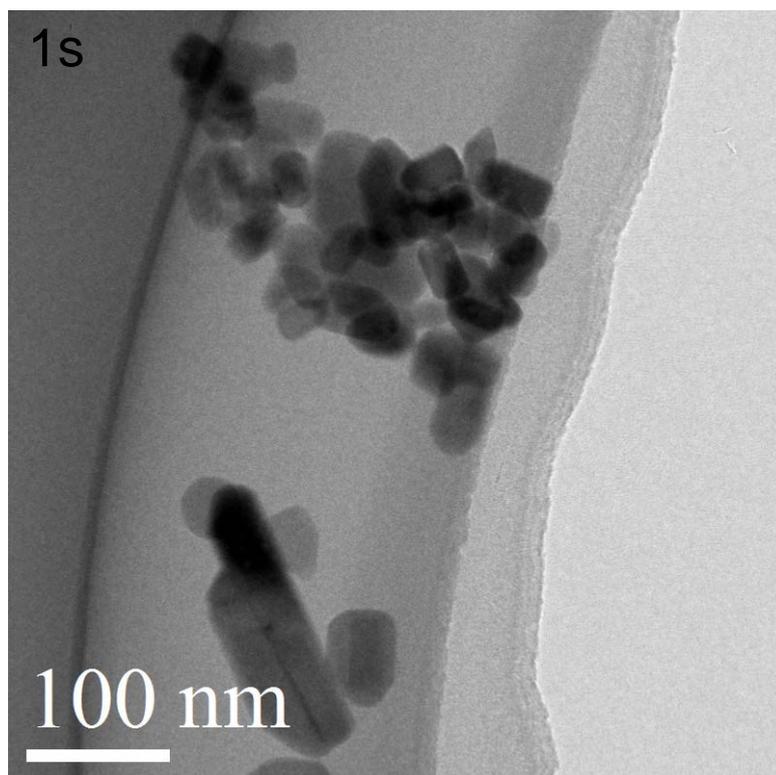


図 3-6 単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.20 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の TEM 像 (滞留時間=1s)

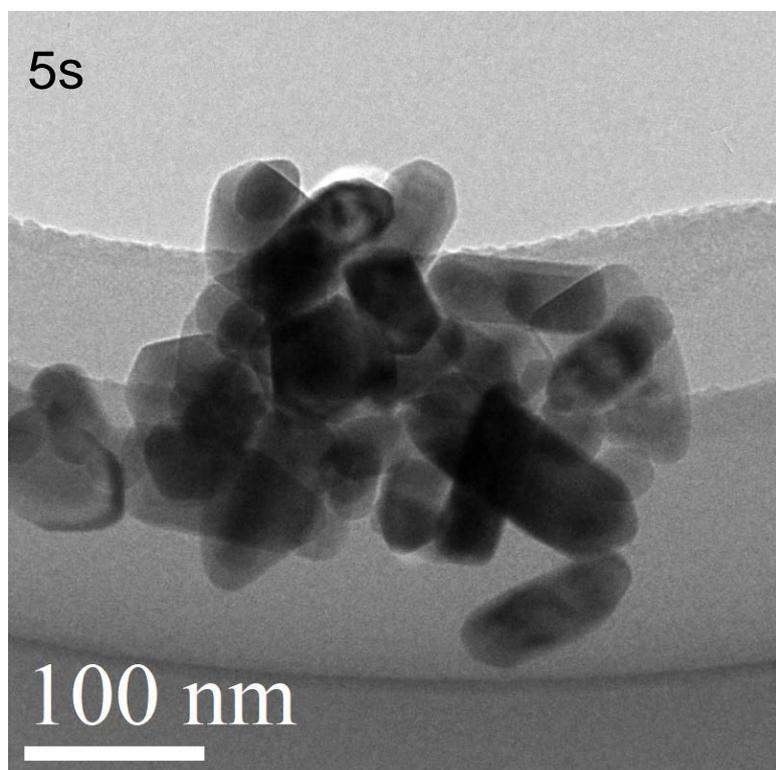


図 3-7 単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.20 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の TEM 像 (滞留時間=5s)

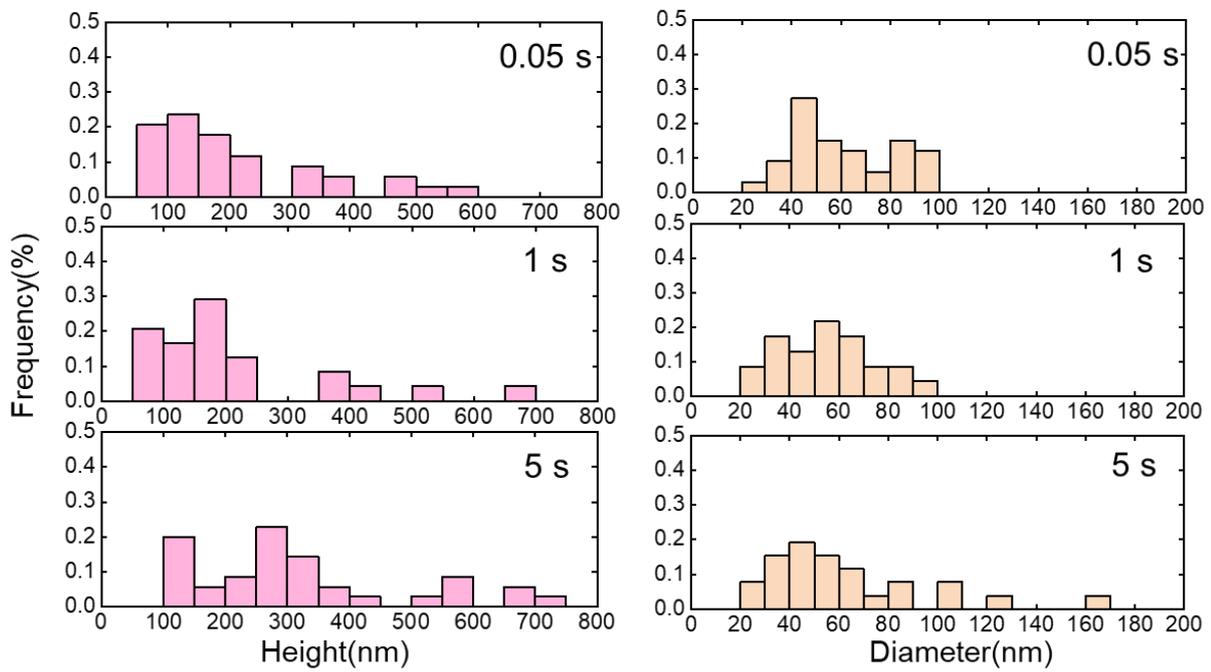


図 3-8 単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$  で合成したロッド状粒子の高さ・直径分布

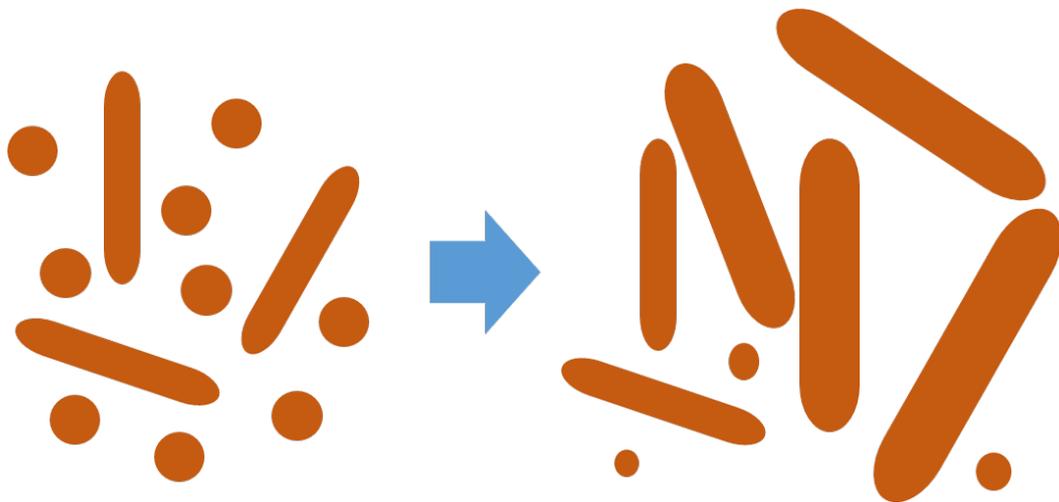


図 3-9 酸性条件下で再溶解する時の粒子の挙動

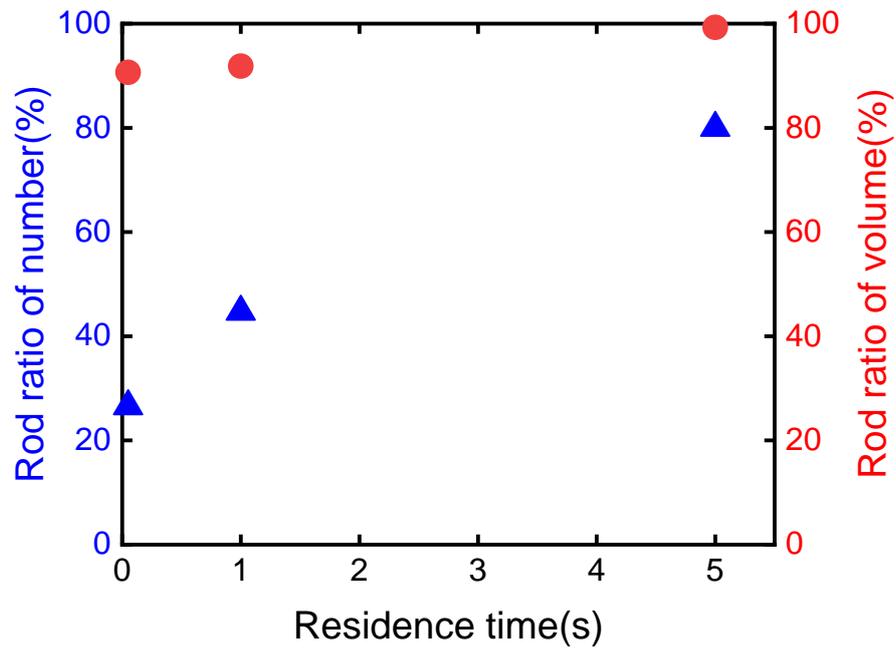


図 3-10 単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$  で合成したロッド状粒子の個数割合と体積割合

(▲) 個数割合 ; (●) 体積割合

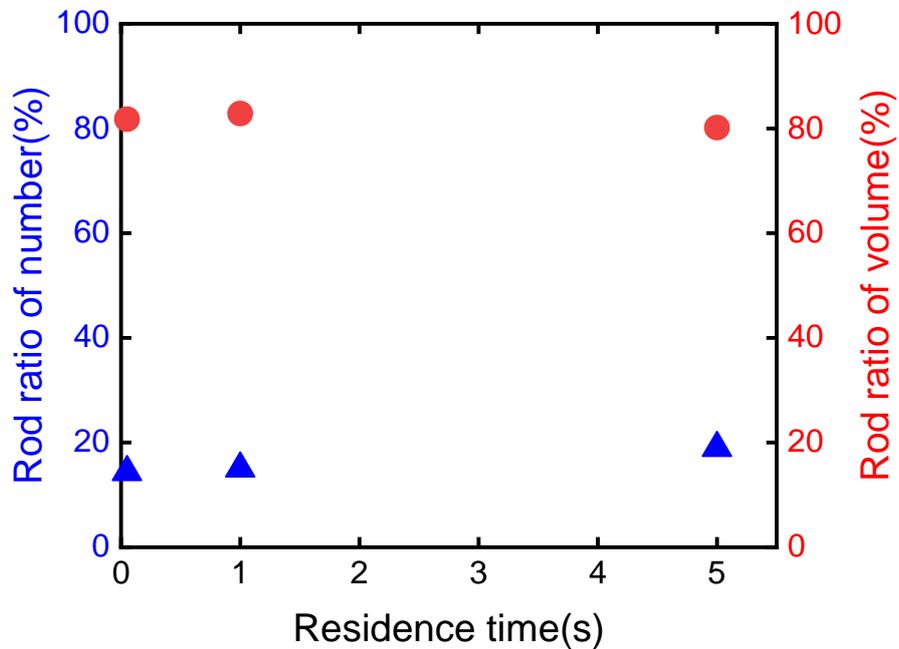


図 3-11 単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.20 \text{ mol/L}$  で合成したロッド状粒子の個数割合と体積割合

(▲) 個数割合 ; (●) 体積割合

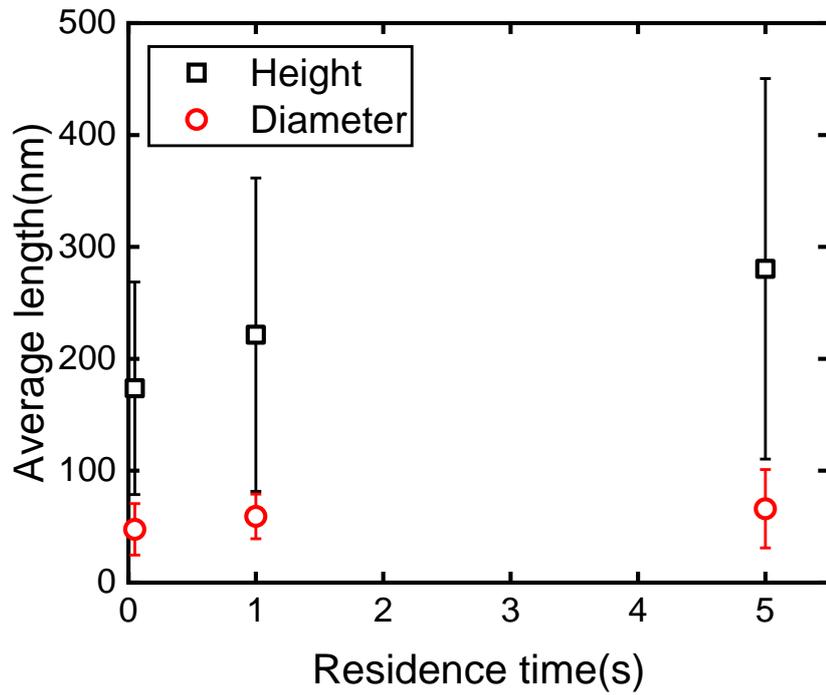


図 3-12 単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$  で合成したロッド状粒子の平均高さ・直径

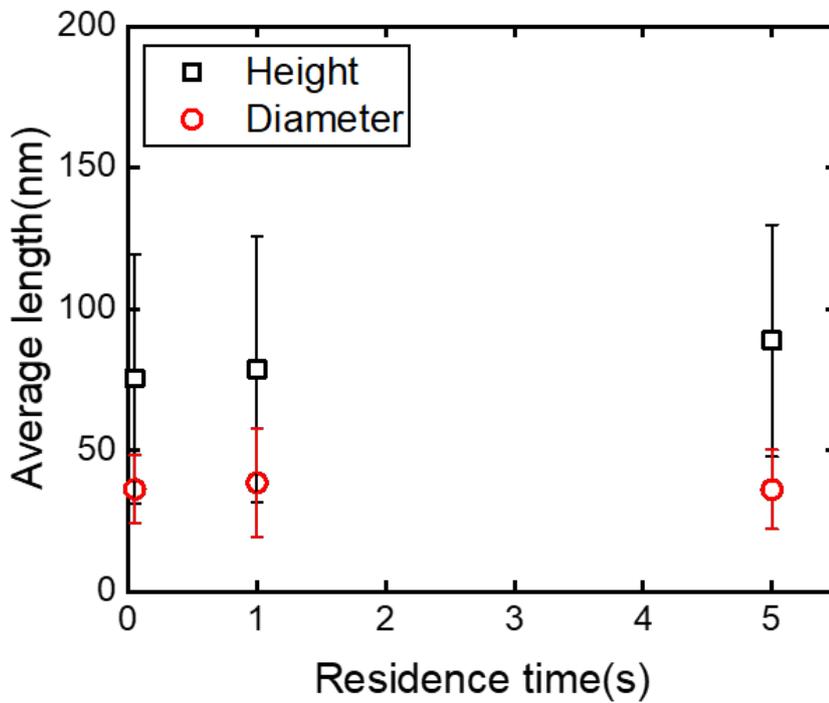


図 3-13 単段 400°C、 $C_{\text{KOH}}=0.20 \text{ mol/L}$  で合成したロッド状粒子の平均高さ・直径

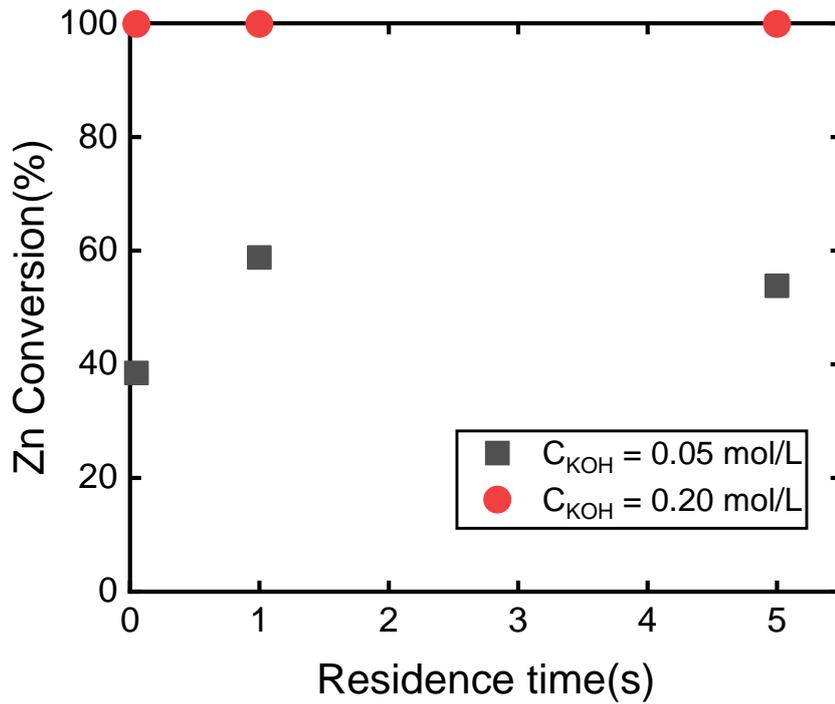


図 3-14 単段 400°Cでの  $\text{Zn}^{2+}$ 反応率

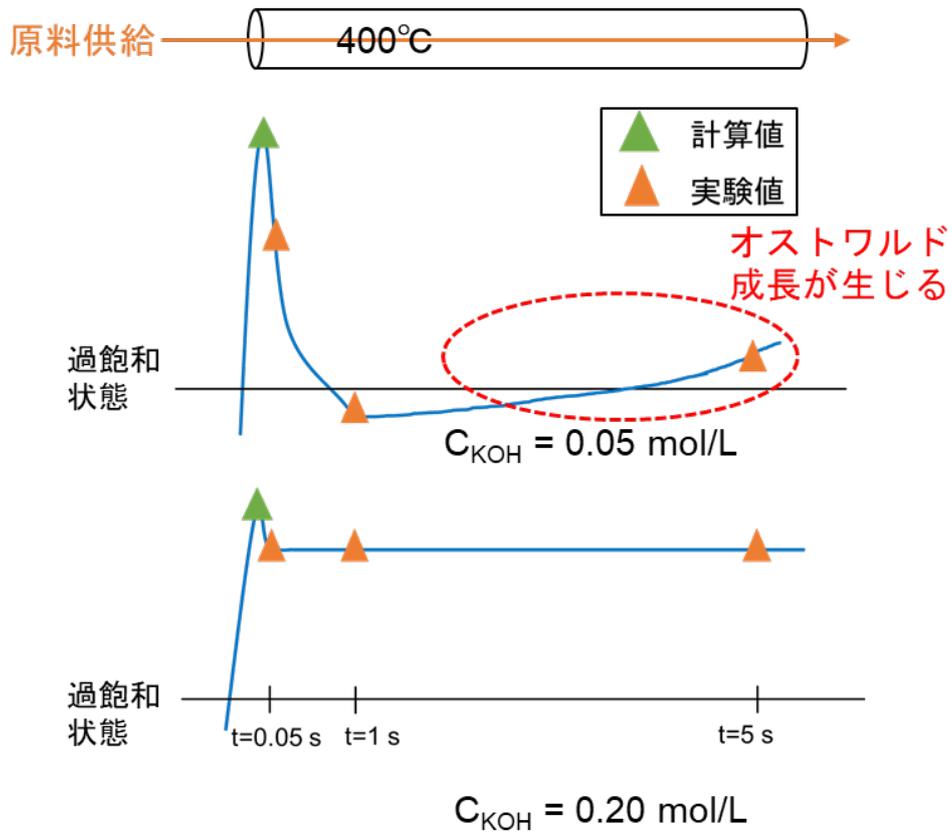


図 3-15 単段 400°Cで反応の過飽和度曲線

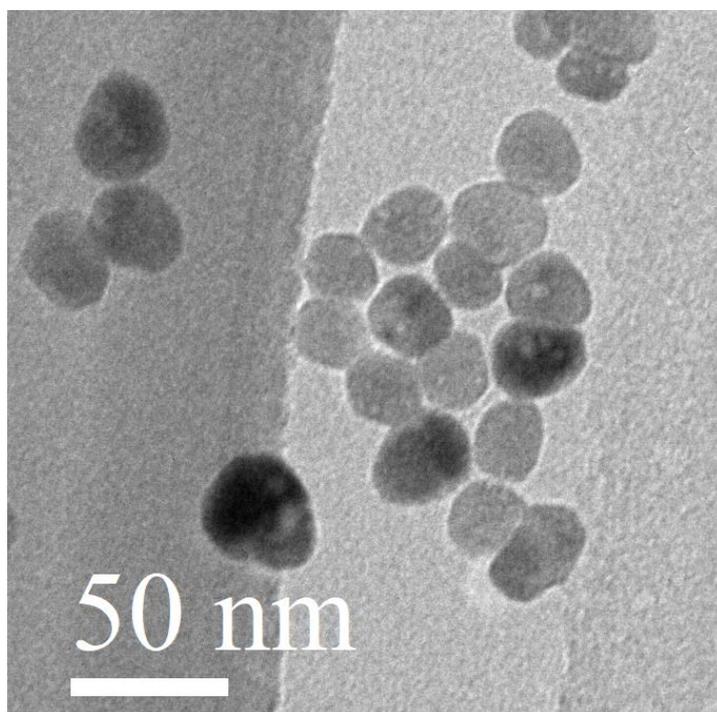


図 3-16 単段 300°C、 $C_{\text{KOH}}=0.05 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の TEM 像(滞留時間=12s)

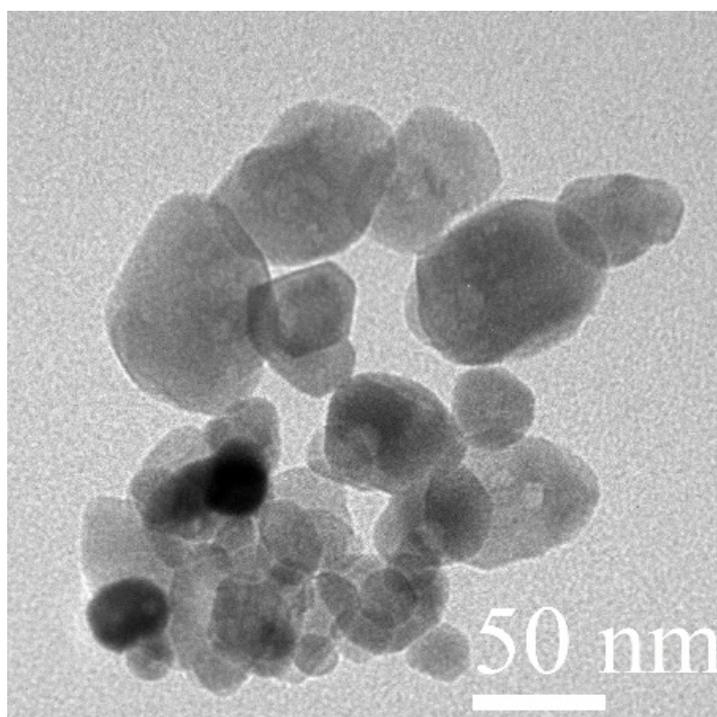


図 3-17 単段 300°C、 $C_{\text{KOH}}=0.20 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の TEM 像(滞留時間=12s)

## 第4章 二段反応における ZnO ナノ粒子の合成

各段の反応器において、個別に制御する反応条件が粒子に与える影響を検討するために、二段反応を行った。実験条件を表 4-1 に示す。一段目では温度を 400°C、滞留時間を 0.05s、原料濃度を  $C_{Zn^{2+}}=C_{KOH}=0.05\text{mol/L}$  に設定した。二段目では温度を 300°C、滞留時間を 1s から 5s とした。原料濃度について、 $Zn^{2+}$  のある場合と  $Zn^{2+}$  のない場合を検討した。また、 $Zn^{2+}$  のない場合では酸性、中性、塩基性の反応場とし、 $Zn^{2+}$  のある場合では中性、塩基性の反応場とした。

一段目を 400°C にした理由は、前節の結果によって、400°C の条件下でいずれの塩基濃度と滞留時間においても球状粒子とロッド状粒子が混在する粒子を合成できたためである。すなわち、既に生成したロッド状粒子と球状粒子に与える影響を解明するために、二段反応器の一段目は 400°C にした。二段目の反応温度を 300°C に設定した理由は二つある。一つ目は、亜臨界水と超臨界水の物性は大きく異なるからである。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、溶解度が低いため、短い時間で急速な核生成が生じる。また、核生成と成長が併発しやすい。一方、亜臨界水中では、金属酸化物の生成速度は顕著に小さくなる一方で、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で結晶成長が支配的に進行し、粒子が比較的均等に成長する可能性が考えられる。二つ目は、二段反応で 300°C で新しいロッド状粒子が生成できるか否かを検討するためである。第三章の結果より、単段 300°C の条件下ではロッド状粒子が生成しなかったが、一段目でロッド状粒子を合成し、二段目の初期状態にロッド状粒子が既に存在している場合に、ロッド状粒子が生成するか否かを検討する。一段目の原料  $Zn^{2+}:KOH$  は 1:1 であり、これは酸性条件となる。前節の実験結果により、塩基性条件下で 0.05s 以降に溶液中の溶存イオンがほとんど残っていないことを踏まえると、新しい粒子は生成できず、イオンから粒子への変化が制限されると考えられる。また、二段反応器がロッド状粒子の割合に与える影響を検討することで、100% がロッド状粒子である

ZnO ナノ粒子を合成する可能性を検討する。一段目を塩基性条件下で合成した粒子の、ロッド状の個数割合は非常に低いため、一段目の合成条件を酸性にするのが適切であると考えられる。

#### 4.1 二段目で $Zn^{2+}$ を新たに添加しない場合の検討

まず二段目で  $Zn^{2+}$  を新たに添加しない場合について検討した。図 4-1 に二段反応  $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成した粒子の XRD パターンと六方晶ウルツ鉱型 ZnO 標準物の XRD パターンを示す。六方晶ウルツ鉱型 ZnO と合成粒子のピークが同じ位置に表れていることが分かる。これはいずれの滞留時間においても、六方晶ウルツ鉱型 ZnO の単相が合成されていることを示している。また、他の塩基濃度でも、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た。

図 4-2 から図 4-3 に  $C_{KOH}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成した粒子の個数割合と体積割合を示す。一段目酸性+二段目酸性条件下でロッド状粒子の個数割合が滞留時間と共に減少した。これは球状粒子が大量に生成したためと考えられる。体積割合については 90% になり、個数割合よりはるかに高い。この結果は 300°C 単段反応において、球状粒子のみが生成した結果と一致している。一方、一段目酸性+二段目塩基性条件下ではロッド状粒子の個数割合が滞留時間と共に増加するが、体積割合は明確な変化がなかった。異なる塩基濃度によって、粒子の挙動が大きく変わることが分かった。

図 4-4 から図 4-5 に  $C_{KOH}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成した粒子の平均高さ・直径を示す。一段目酸性+二段目酸性の条件下では、ロッド状粒子の平均高さ・直径は、滞留時間と共に増加した。平均高さは 5s の時に 278nm と大きい粒子になった。このサイズは単段 400°C で合成した粒子の平均高さに近い。また、一段目酸性+二段目塩基性の条件下では、逆にロッド状粒子の平均高さ・直径は滞留時間と共に減少した。このとき、高さは大きく減少するが、直径の減少は大きくなかった。また、平均高さはいずれの滞留時間

においても 100nm 以下であった。ロッド状粒子の平均サイズの図（図 4-5）と割合の図（図 4-3）を合わせて見ると、ロッド状粒子の個数割合が滞留時間と共に増加すると同時に、ロッド状粒子の平均高さが減少することが分かった。さらに、ロッド状粒子の体積割合は明確な変化がなかった。これらは、球状粒子からロッド状粒子への変化あるいはロッド状粒子から球状粒子への変化はほとんど発生していないことを示している。この結果に基づいて、ロッド状粒子が高さの方向で二つ以上に分かれた可能性があるかと推測する。この仮説の根拠は以下の部分でも説明する。

図 4-7 に二段目  $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成したロッド状粒子の高さ分布を示す。滞留時間と共に、分布は左にシフトしたことが分かった。これは、高さの大きいロッド状粒子が減少し、高さの小さいロッド状粒子が増加したことを示している。この結果はロッドが二つ以上に分かれる仮説と一致している。ロッド粒子が分かれるため、平均高さが減少したと考えられる。図 4-8 から図 4-13 に二段目  $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成した粒子の TEM 像を示す。この TEM 像により、7s 以降ではロッド状粒子の個数割合が大きいことを確認した。また、滞留時間=9s の時に左側のあるロッド状粒子の真ん中に白い直線がある。この結果もロッド状粒子が二つ以上に分かれることを示唆している。

次に、図 3-12 と図 4-5 を比較すると、二段目 300°C 塩基性の条件下で合成したロッド状粒子の平均高さ・直径両方は、単段 400°C で 0.05s の時点でのロッド状粒子の平均高さ・直径より小さいことが分かった。これはロッド状粒子が二つ以上に分かれる現象だけで解釈できず、二段目 300°C 塩基性の条件下で新しいロッド状粒子が生成した可能性が考えられる。ここで単段反応の実験結果によって、300°C の反応では、もともとロッド状粒子は生成しないはずであるが、一段目でロッド粒子が生成する条件の流出液を 300°C 塩基性の反応場に入れると、新しいロッド状粒子が生成するという興味深い現象が起きていると考えられる（図 4-14）。

図 4-15 に二段目  $C_{\text{KOH}}=0, 0.10 \text{ mol/L}, 0.20 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の  $\text{Zn}^{2+}$  反応率を示す。二段目酸性条件下での  $\text{Zn}^{2+}$  反応率が一番低く、二段目塩基性条件下での  $\text{Zn}^{2+}$  反応率が一番高いことが分かった。二段目酸性と中性条件下で  $\text{Zn}^{2+}$  反応率は増加するものの、顕著な増加ではなかった。これらは、1s 以降に  $\text{Zn}^{2+}$  が  $\text{ZnO}$  へ変換する速度は非常に遅いことを示している。また、二段目塩基性条件下では、1s の時点で既に  $\text{Zn}^{2+}$  反応率が 99% であった。これは溶液中の溶存する  $\text{Zn}^{2+}$  がほとんど残っていないことを示している。このことより、1s 以降に粒子の挙動は、既に生成した粒子をベースにして発生していると推測できる。また、図 4-4 から図 4-5 により、二段目塩基性条件下で合成したロッド状粒子の平均サイズは二段目酸性条件下で合成したロッド状粒子の平均サイズより小さい。これを踏まえると、塩基性条件は粒子の成長速度を抑制すると考えられる。図 4-16 に二段目  $C_{\text{KOH}}=0.20 \text{ mol/L}$  で粒子を合成した時の過飽和度曲線を示す。このことより、高過飽和度は粒子の急速な核生成を促進するだけでなく、粒子のサイズを一定の範囲に収まることできると考えられる。

#### 4.2 二段目で $\text{Zn}^{2+}$ を添加する場合の検討

続いて二段目で新しい  $\text{Zn}^{2+}$  を新たに添加する場合について検討した。二段目の塩基濃度を変えることで、中性と塩基性での合成を行った。

二段目中性条件下で、 $\text{Zn}^{2+}$  を添加しない場合と  $\text{Zn}^{2+}$  を添加する場合は大きく異なる結果であった。図 4-17 に二段目  $C_{\text{Zn}^{2+}}=0$ 、 $C_{\text{KOH}}=0.10 \text{ mol/L}$  (二段目中性条件、 $\text{Zn}^{2+}$  添加なし) で合成した粒子の個数割合と体積割合を示す。図 4-18 に二段目  $C_{\text{Zn}^{2+}}=0.05 \text{ mol/L}$ 、 $C_{\text{KOH}}=0.20 \text{ mol/L}$  (二段目中性条件、 $\text{Zn}^{2+}$  添加あり) で合成した粒子の個数割合と体積割合を示す。 $\text{Zn}^{2+}$  を添加しない場合に、ロッド粒子の体積割合は滞留時間と共に減少し、5s の時点で約 90% である。ロッド粒子の体積割合が減少する原因は球状粒子の平均直径の増加にあると考えられる。球状粒子の平均直径は 12nm から 22nm に増加した。また、

ロッド状粒子の個数割合は滞留時間と共に増加し、5s の時点で 63% になった。一方で、 $Zn^{2+}$  を添加する場合に、体積割合は滞留時間と共に明確な変化が起きず、常に 90% 程度であった。また、個数割合は明確な変化がなかった。これは二段目で新たな  $Zn^{2+}$  の供給に起因する核生成と成長が併発することによって、ロッド状粒子と球状粒子の個数変化が不安定になったと考えられる。

図 4-19 に二段目  $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.10$  mol/L (二段目中性条件、 $Zn^{2+}$  添加なし) で合成したロッド状粒子の平均高さ・直径を示す。図 4-20 に二段目  $C_{Zn^{2+}}=0.05$  mol/L、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L (二段目中性条件、 $Zn^{2+}$  添加あり) で合成したロッド状粒子の平均高さ・直径を示す。二段目で  $Zn^{2+}$  を添加しない場合、ロッド状粒子の平均高さ・サイズは滞留時間と共に増加した。一方で、二段目  $Zn^{2+}$  を添加する場合、ロッド状粒子の平均高さ・サイズは滞留時間と共に減少した。また、 $Zn^{2+}$  を添加しない場合と比べて、ロッド状粒子の平均高さは 100nm を超えた。加えて、 $Zn^{2+}$  を添加する場合のほうが大きいアスペクト比を持つことが分かった。図 4-21 に二段目  $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.10$  mol/L (二段目中性条件、 $Zn^{2+}$  添加なし) で合成した粒子の TEM 像を示す。図 4-22 に二段目  $C_{Zn^{2+}}=0.05$  mol/L、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L (二段目中性条件、 $Zn^{2+}$  添加あり) で合成した粒子の TEM 像を示す。この TEM 像からも、 $Zn^{2+}$  を添加する場合のほうが大きいアスペクト比を持つことが確認した。これは異方的な成長には、 $Zn^{2+}$  を添加する場合で高さの方向の成長速度がより速いことを示している。

塩基性条件下では、いずれの温度 (400°C、300°C) においても、球状粒子からロッド状粒子への変化及びロッド状粒子から球状粒子への変化は見られなかった。つまり再溶解しない限り、成長異方性を持つ粒子と成長異方性を持たない粒子は互いに変化することはない。塩基性条件で、生成する粒子の核は、成長異方性を持つ粒子であるか否かは既に決まっていると考えられる (図 4-23)。

表 4-1 単段反応による ZnO の合成条件

Reaction stage	Conditions	First stage	Second stage
Dual stage	Temperature[°C]	400	300
	Residence time[s]	0.05	1 ~ 5
	Feed materials	0.05 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.05 mol/L KOH	0 ~ 0.05 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0 ~ 0.20 mol/L KOH
Common	Pressure[MPa]	30	

一段目	酸性		
二段目 pH 二段目 Zn供給	酸性	中性	塩基性
Zn <sup>2+</sup> なし	0 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0 mol/L KOH	0 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.10 mol/L KOH	0 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.20 mol/L KOH
Zn <sup>2+</sup> ある		0.05 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.20 mol/L KOH	0.02 mol/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.20 mol/L KOH

First stage				Second stage				Pressure[MPa]
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> concentration [mol/L]	KOH concentration [mol/L]	Temperature [°C]	Residence time[s]	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> concentration [mol/L]	KOH concentration [mol/L]	Temperature [°C]	Residence time[s]	
0.05	0.05	400	0.05	0	0	300	1	30
0.05	0.05	400	0.05	0	0	300	3	30
0.05	0.05	400	0.05	0	0	300	5	30
0.05	0.05	400	0.05	0	0.1	300	1	30
0.05	0.05	400	0.05	0	0.1	300	3	30
0.05	0.05	400	0.05	0	0.1	300	5	30
0.05	0.05	400	0.05	0	0.2	300	1	30
0.05	0.05	400	0.05	0	0.2	300	3	30
0.05	0.05	400	0.05	0	0.2	300	5	30
0.05	0.05	400	0.05	0	0.2	300	7	30
0.05	0.05	400	0.05	0	0.2	300	9	30
0.05	0.05	400	0.05	0	0.2	300	12	30
0.05	0.05	400	0.05	0.02	0.2	300	1	30
0.05	0.05	400	0.05	0.02	0.2	300	3	30
0.05	0.05	400	0.05	0.02	0.2	300	5	30
0.05	0.05	400	0.05	0.05	0.2	300	1	30
0.05	0.05	400	0.05	0.05	0.2	300	3	30
0.05	0.05	400	0.05	0.05	0.2	300	5	30

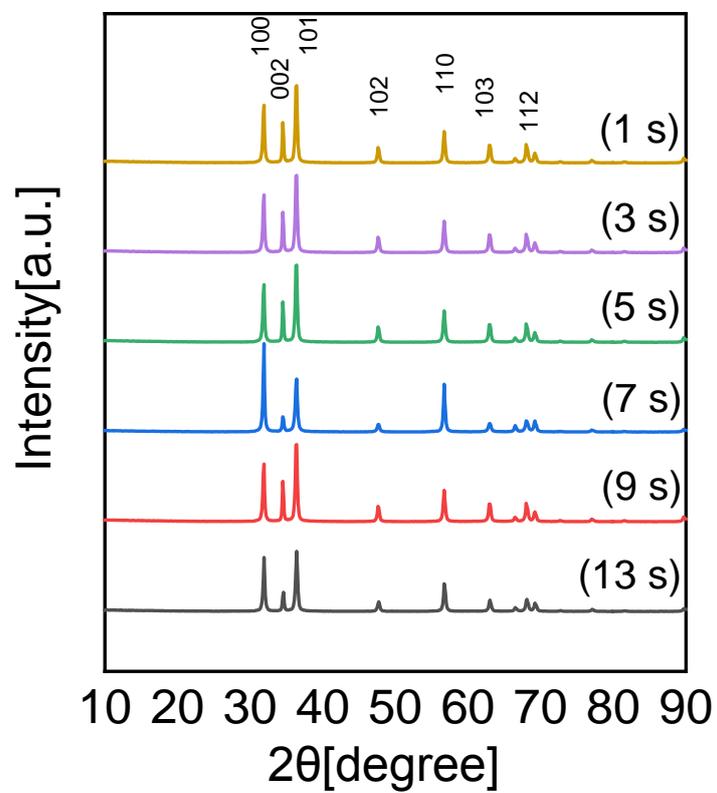


図 4-1 二段目  $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成した粒子の XRD パターン

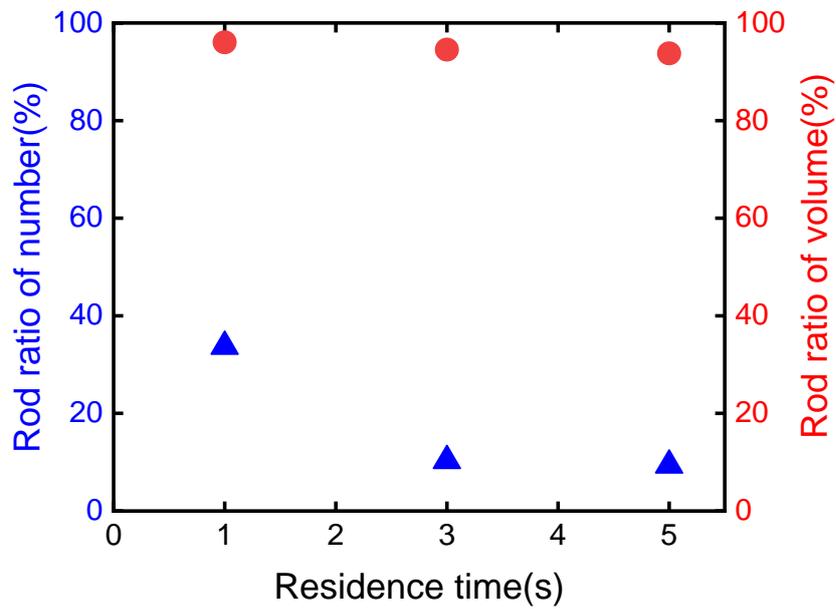


図 4-2 二段目  $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0$  で合成したロッド状粒子の個数割合と体積割合

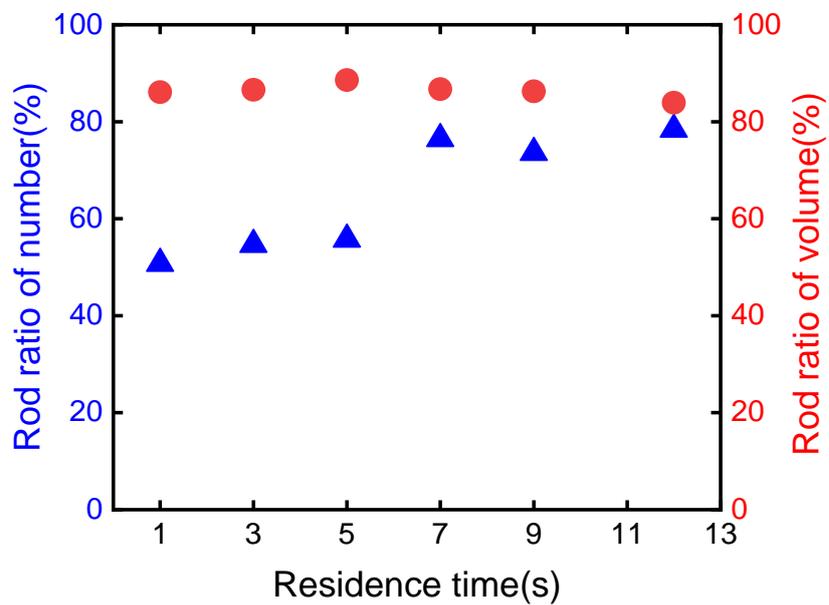


図 4-3 二段目  $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20 \text{ mol/L}$  で合成したロッド状粒子の個数割合と体積割合

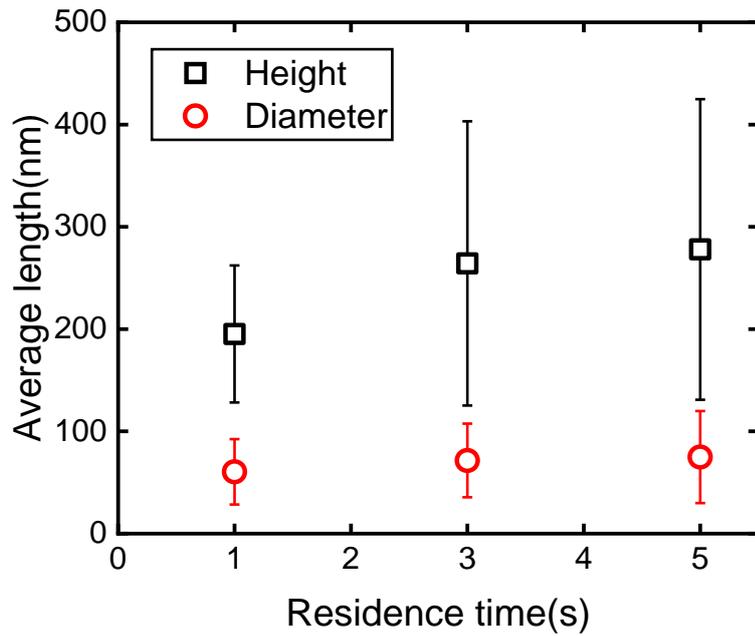


図 4-4 二段目  $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0$  で合成したロッド状粒子の平均高さ・直径

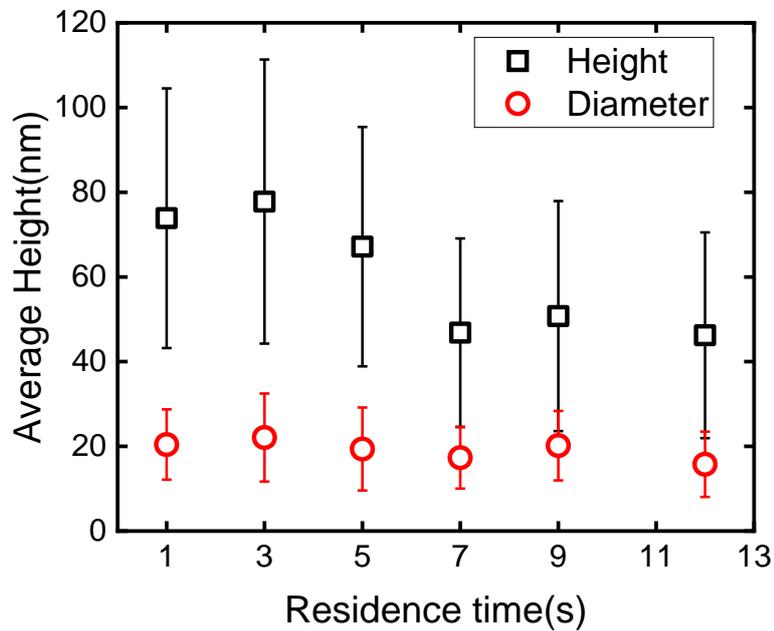


図 4-5 二段目  $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成したロッド状粒子の平均高さ・直径

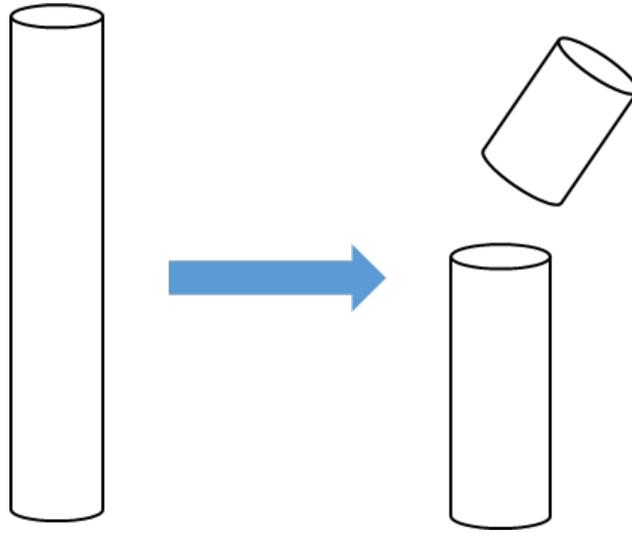


図 4-6 二段目 $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20 \text{ mol/L}$ におけるロッド状粒子の変化の概念図

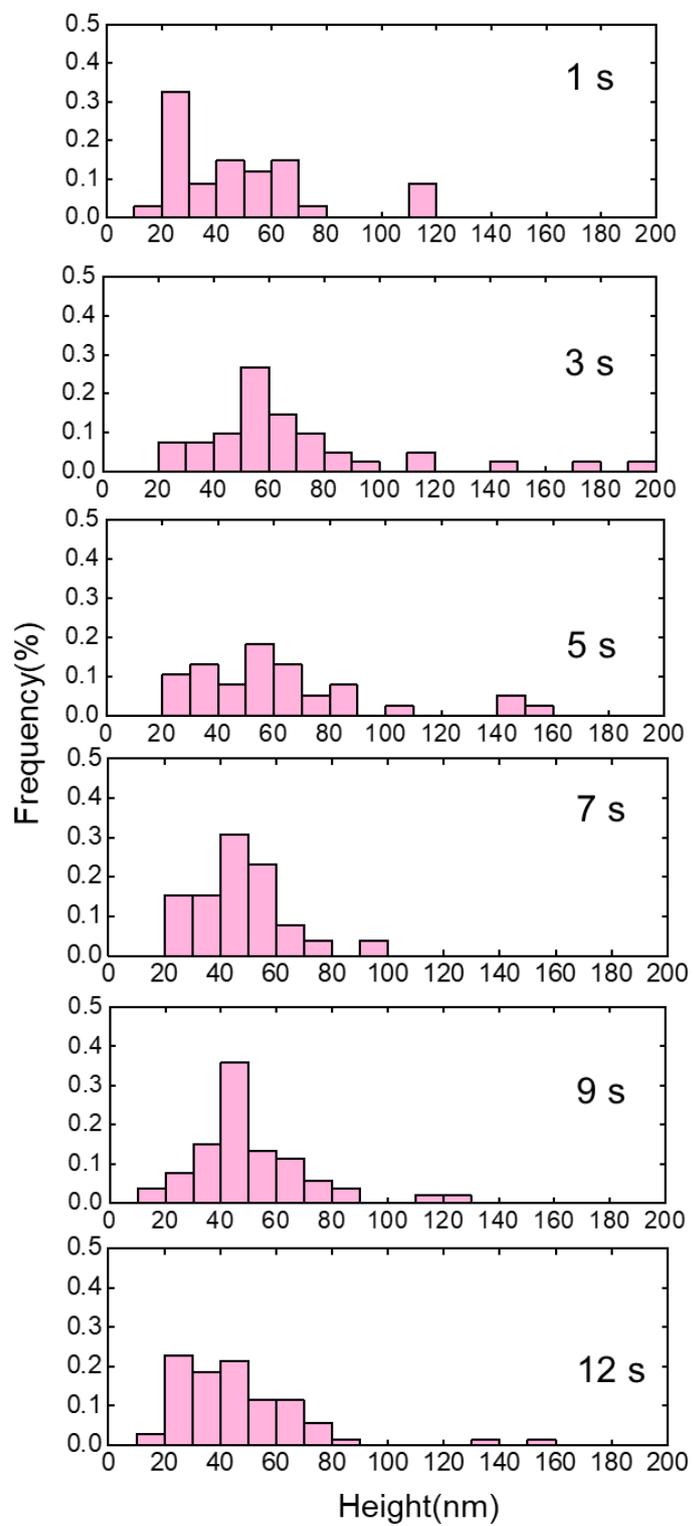


図 4-7 二段目 $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成したロッド状粒子の長さ分布

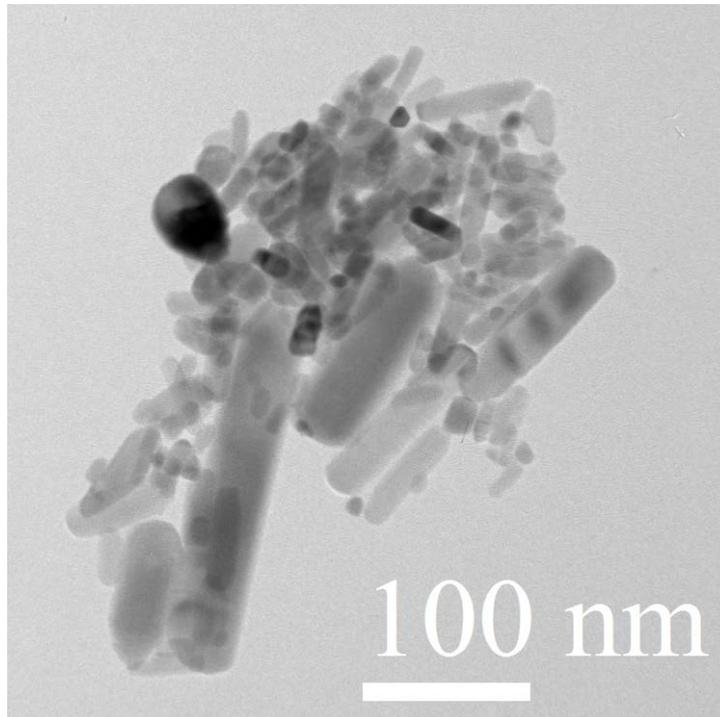


図 4-8 二段目 $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成した粒子の TEM 像(滞留時間=1s)

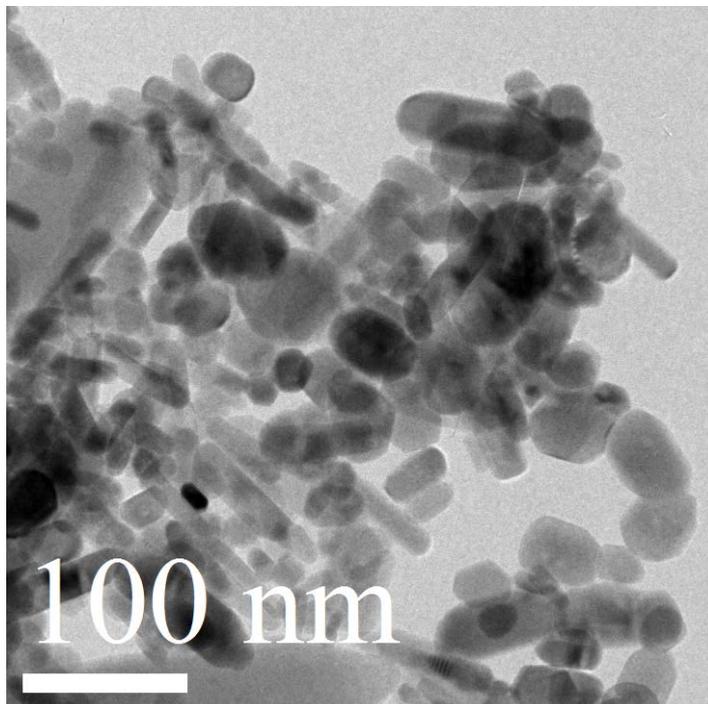


図 4-9 二段目 $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成した粒子の TEM 像(滞留時間=3s)

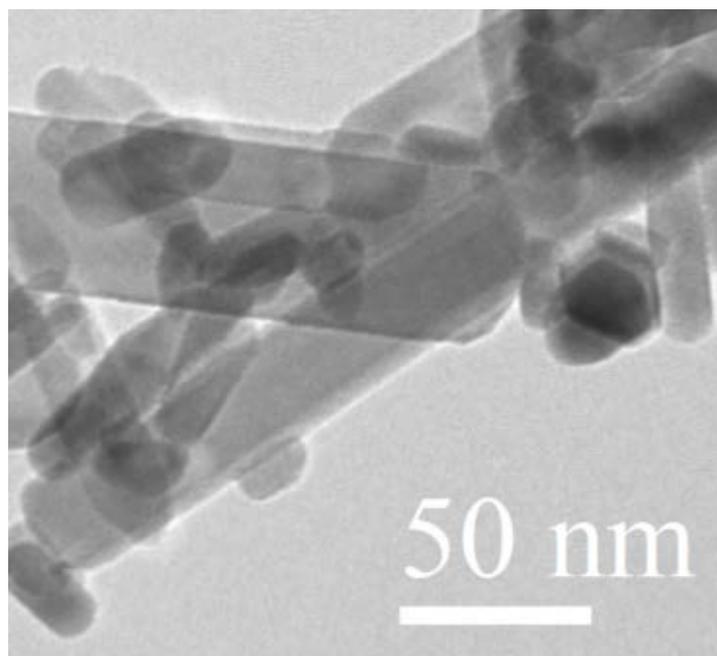


図 4-10 二段目 $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成した粒子の TEM 像(滞留時間=5s)

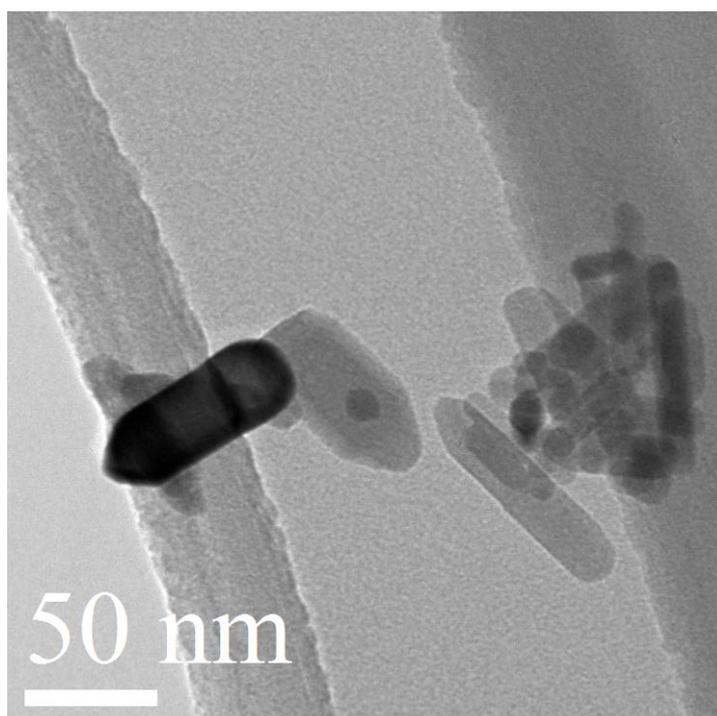


図 4-11 二段目 $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成した粒子の TEM 像(滞留時間=7s)

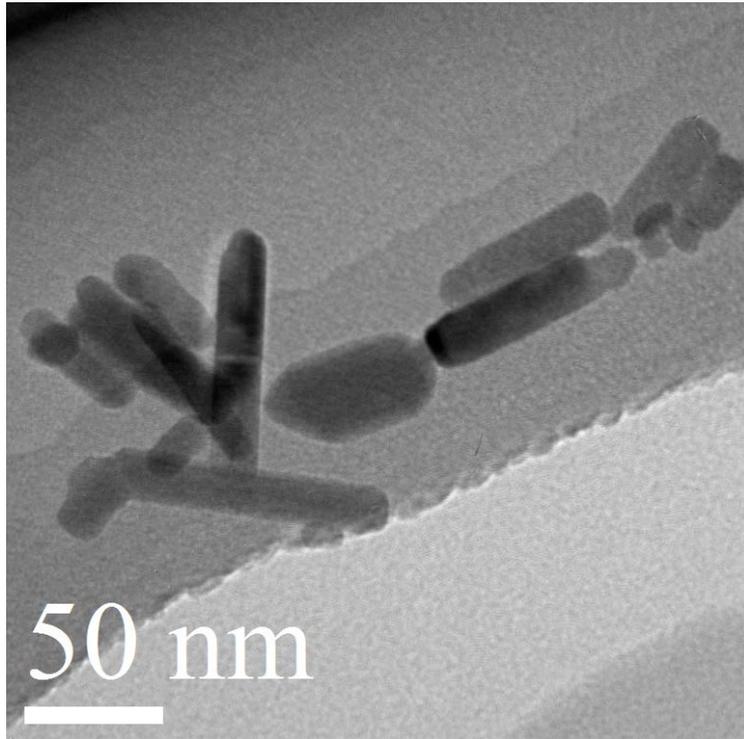


図 4-12 二段目 $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成した粒子の TEM 像(滞留時間=9s)

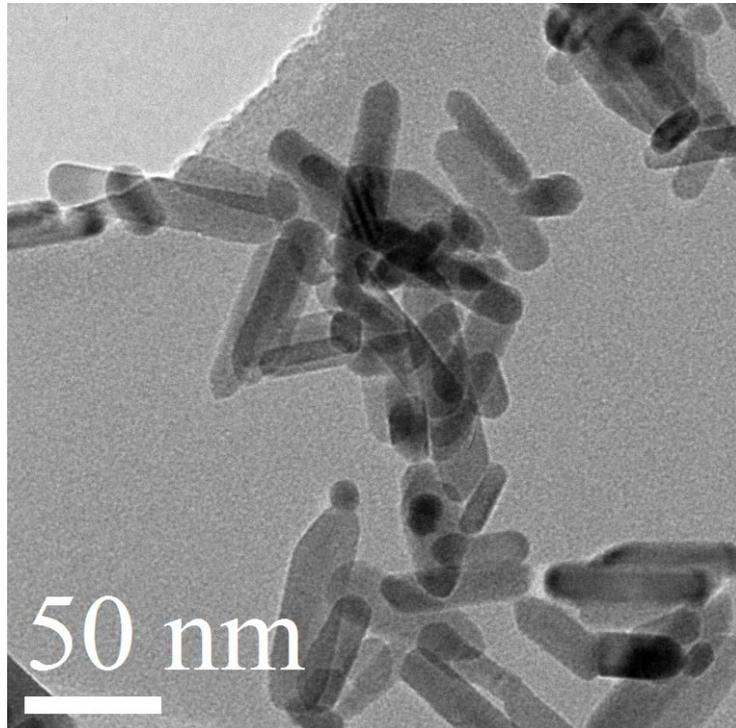


図 4-13 二段目 $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成した粒子の TEM 像(滞留時間=12s)

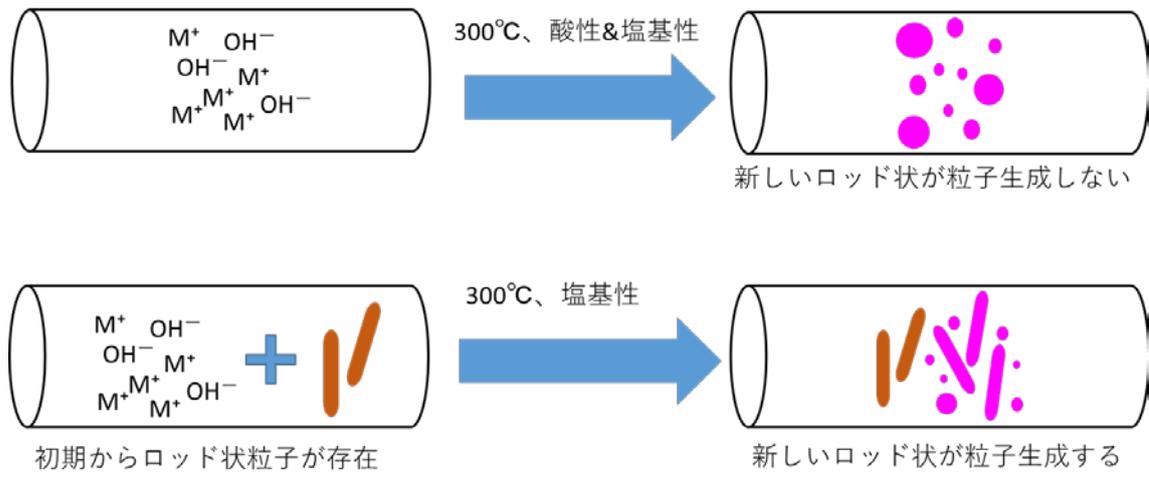


図 4-14 単段反応と二段反応でのロッド状粒子の生成

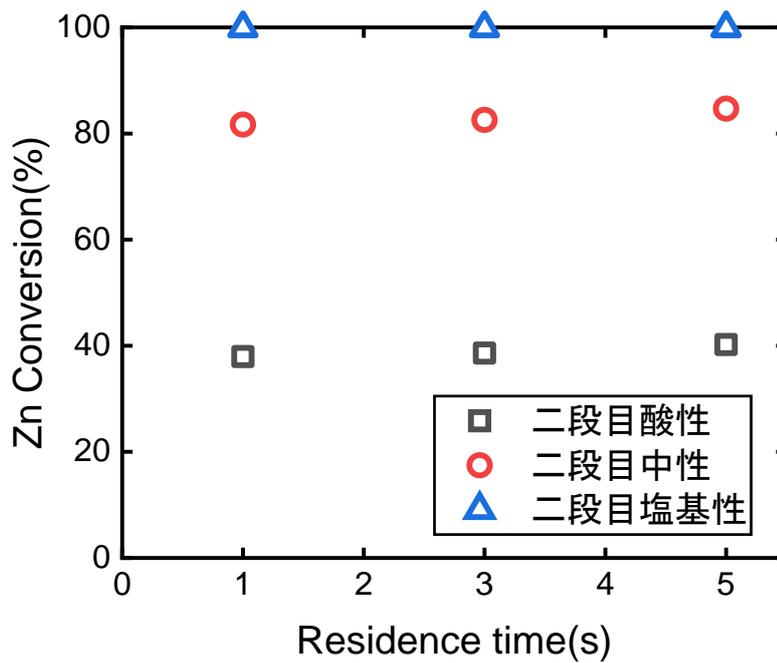


図 4-15 二段反応での  $Zn^{2+}$  反応率

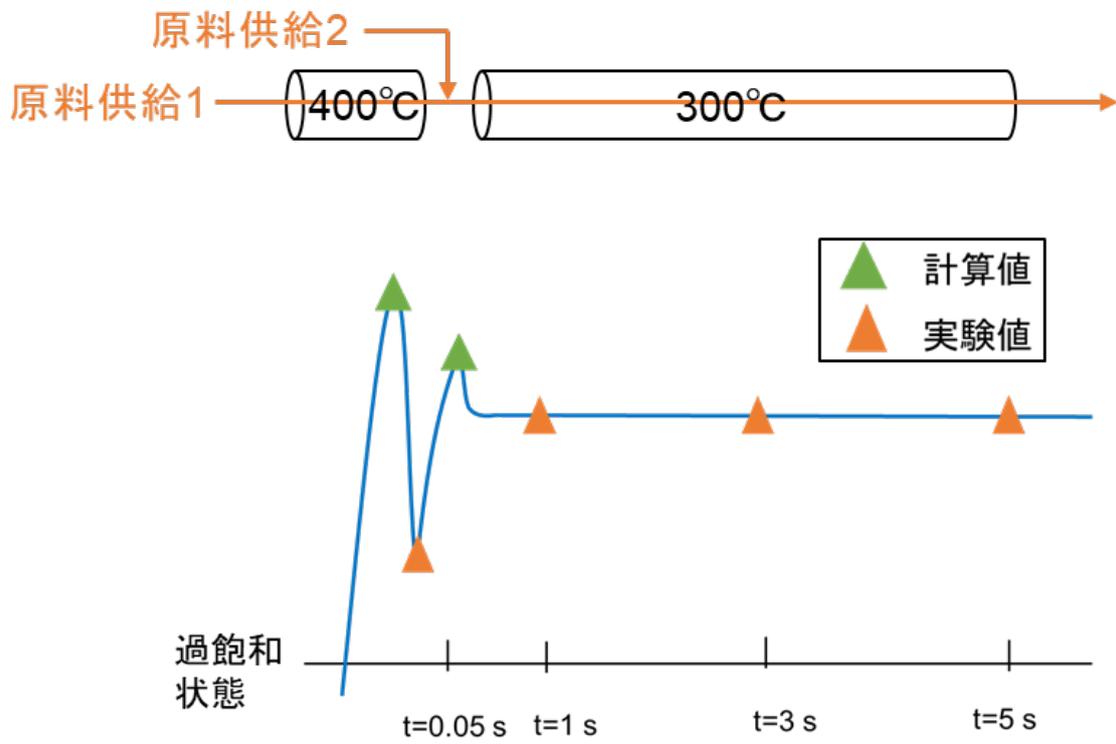


図 4-16 二段目  $C_{Zn^{2+}} = 0$ 、 $C_{KOH} = 0.20 \text{ mol/L}$  で反応の過飽和度曲線

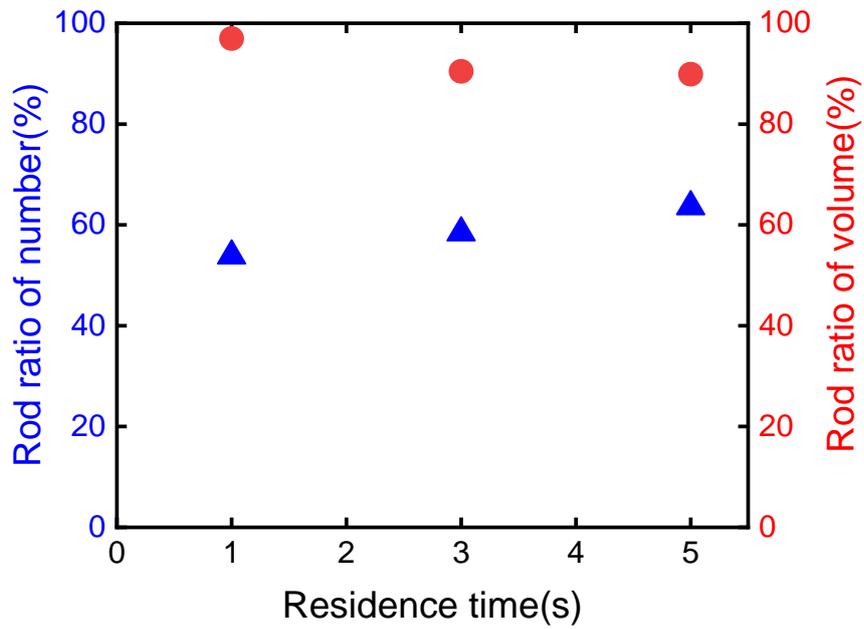


図 4-17 二段目  $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.10$  mol/L で合成したロッド状粒子の個数割合と体積割合

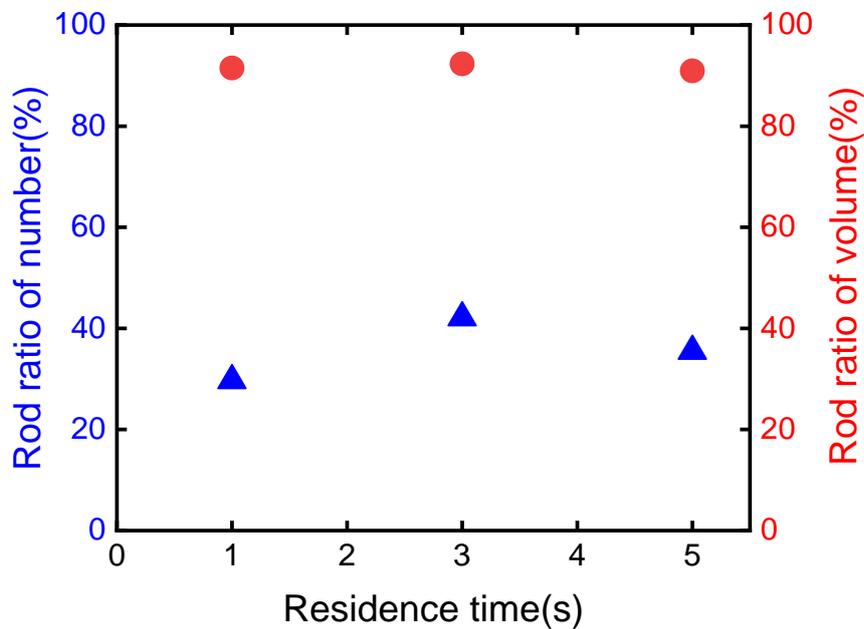


図 4-18 二段目  $C_{Zn^{2+}}=0.05$  mol/L、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成したロッド状粒子の個数割合と体積割合

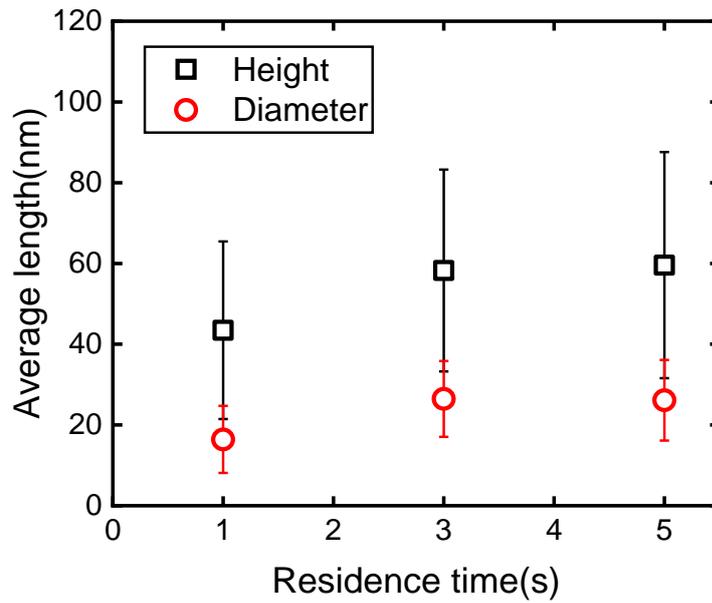


図 4-19 二段目  $C_{Zn^{2+}}=0$ 、 $C_{KOH}=0.10$  mol/L で合成したロッド状粒子の平均高さ・直径

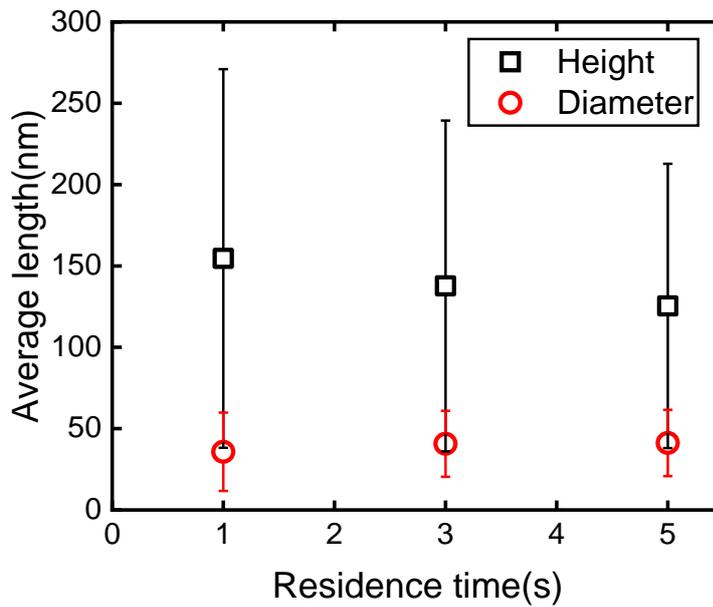


図 4-20 二段目  $C_{Zn^{2+}}=0.05$  mol/L、 $C_{KOH}=0.20$  mol/L で合成したロッド状粒子の  
平均高さ・直径

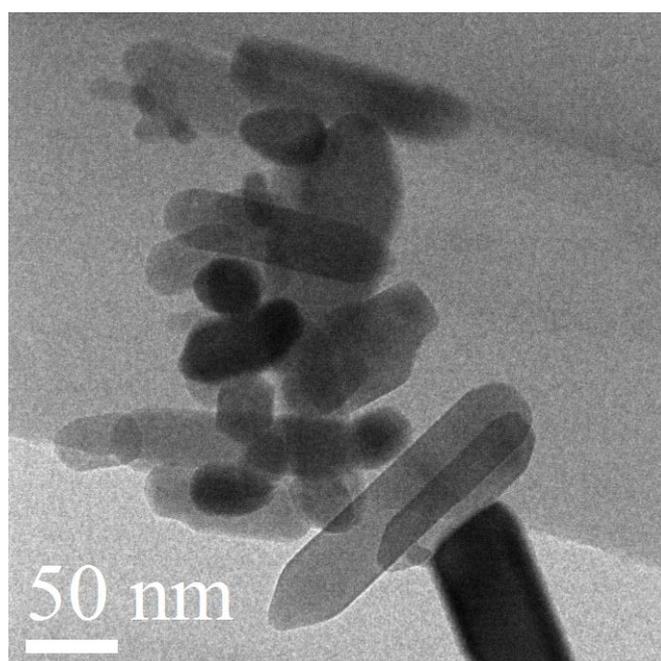


図 4-21 二段目 $C_{Zn^{2+}} = 0$ 、 $C_{KOH} = 0.10 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の TEM 像(滞留時間=5s)

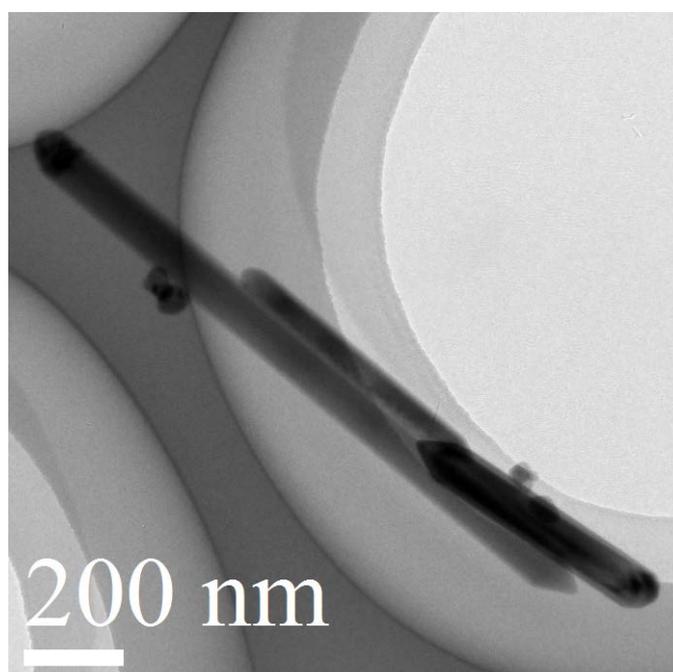


図 4-22 二段目 $C_{Zn^{2+}} = 0.05 \text{ mol/L}$ 、 $C_{KOH} = 0.20 \text{ mol/L}$  で合成した粒子の TEM 像  
(滞留時間=5s)

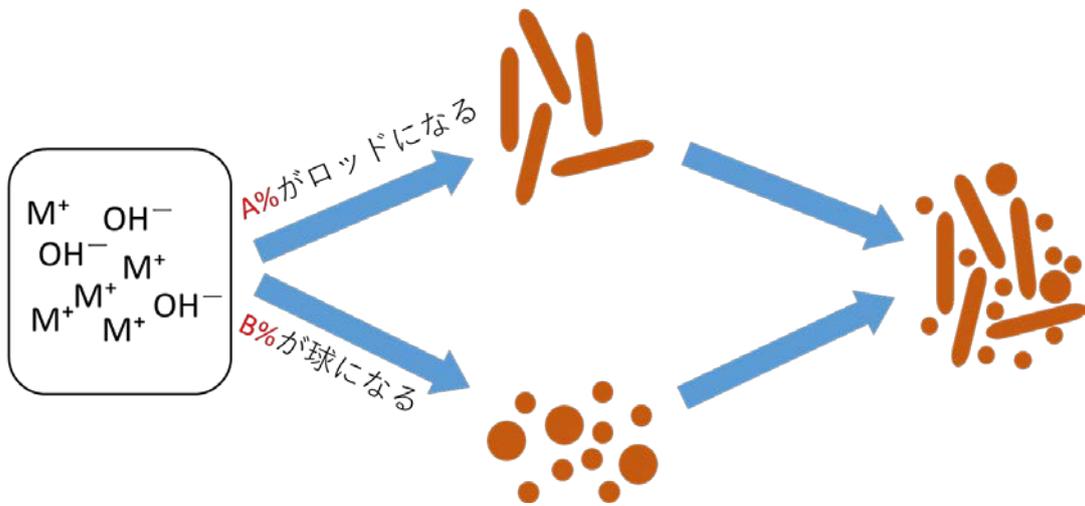


図 4-23 単段反応と二段反応でのロッド状粒子生成の概念図

## 第5章 結言と今後の展望

本研究では水熱合成二段反応器を用いて、各段の温度、塩基濃度、滞留時間が ZnO ナノ粒子の形状・サイズに与える影響を解明することを目的とした。回収した粒子及び濾液について、形状、粒径、分布、反応率等の評価を行い、各パラメータが ZnO ナノ粒子の形状・サイズに与える影響を検討し、形状とサイズの制御性を向上させる可能性について検討した。以下に、本研究によって得られた知見を述べる。

第3章では、単段反応における ZnO ナノ粒子の合成を実験的に検討した。400°C条件下でいずれの塩基濃度においてもロッド状粒子と球状粒子が混在する粒子が合成された。また、ZnO 粒子は短時間で高い結晶性を持つことが示された。酸性条件下では、オストワルド成長は粒子成長の主要な駆動力であり、この機構により、粒子の平均サイズは増大し続ける一方で、小粒子は一定数存在した。また、塩基性条件は粒子の成長速度を抑制することが示された。低過飽和度の条件下で粒子が再溶解する場合、球状粒子が優先的に再溶解する。加えて、単段 300°C条件下で球状粒子のみが合成された。単段 400°C条件と異なって、単段 300°C条件下では、塩基性で合成した粒子の平均サイズは酸性より大きいことが分かった。

第4章では、個別に制御する反応条件が ZnO ナノ粒子に与える影響を検討するために、二段反応を行った。一段目酸性+二段目塩基性条件下では、ロッド粒子の平均高さ・直径は滞留時間と共に減少したことが分かった。この結果より、ロッド状粒子が高さの方向で二つ以上に分かれた可能性が考えられる。また、単段 300°Cでは、ロッド状粒子が生成しないが、ロッドが最初から存在する且つ塩基性条件下であれば、300°Cにおいても新しいロッド状粒子が生成すると考えられる。二段目は同じ pH 条件であっても、Zn<sup>2+</sup>を添加する場合と Zn<sup>2+</sup>を添加しない場合はロッド状粒子の挙動は大きく異なった。加えて、塩基性条件下では、いずれの温度（400°C、300°C）においても、球からロッドへの変化及びロッドから球への変化はなかったことが示された。

最後に本研究の今後の展望を述べる。本研究で、二段反応器の二段目の異なる塩基濃度が合成された ZnO 粒子の形状・サイズに与える影響の一部を明らかにした。一方で、制御という観点から考えると、温度、圧力、pH など制御に用いることができるパラメータがどのように影響を与えるのかを更に幅広い条件で検討する必要がある。例えば、ロッド状粒子の割合を更に増加させることで、ロッド状粒子 100%の ZnO ナノ粒子を合成することが期待される。また、本研究で合成した粒子のサイズはばらつきが大きいため、核生成と成長の段階を分けることで均等に成長した粒子の合成が期待される。

## 参考文献

- [1]A.N. Goldstein, C.M. Echer, A.P. Alivisatos. Melting in semiconductor nanocrystals. *Science***256**, 1425-1427(1992).
- [2]J. Horvath, R. Birringer, H. Gleiter. Diffusion in nanocrystalline material. *Solid State Communications***62**, 319-322(1987).
- [3]X.Y. Qin, B.M. Wu, Y.L. Du, L.D. Zhang, H.X. Tang. An experimental study of thermal diffusivity of nanocrystalline Ag. *Nanostructured Materials* **7**, 383-391 (1996).
- [4]H.W. Sarkas, S.T. Arnold, J.H. Hendricks, L.H. Kidder, C.A. Jones, K.H. Bowen. An investigation of catalytic activity in mixed metal oxide nanophase materials. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **26**, 46–50 (1993).
- [5]J. A. Darr, J. Zhang, N. M. Makwana, X. Weng. Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions. *Chemical Reviews***117**, 11125–11238(2017).
- [6]T. Kuo, Chun. Lin, C. Kuo, M. H. Huang. Growth of Ultralong ZnO Nanowires on Silicon Substrates by Vapor Transport and Their Use as Recyclable Photocatalysts. *Chemical Materials***19**, 5143-5147(2007).
- [7]F. Demoisson, R. Piolet, M. Ariane, A. Leybros, F. Bernard. Influence of the pH on the ZnO nanoparticle growth in supercriticalwater: Experimental and simulation approaches. *The Journal of Supercritical Fluids***95**, 75-83(2014).
- [8]S. A. M. Ealia, M. P. Saravanakumar. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *Materials Science and Engineering* **263**(2017).
- [9]K. Byrappa, T. Ohachi. *Crystal Growth Technology*, William Andrew, New York, 2003.
- [10]K. Byrappa, M. Yoshimura. *Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for*

Crystal Growth and Materials Processing. William Andrew, New York, 2001.

[11]R. A. Laudise, R.S. Feigelson (Ed.). 50 Years Progress in Crystal Growth: A Reprint Collection. *Elsevier, Amsterdam*, 2004.

[12]G. Demazeau, A. Largeau. Hydrothermal/solvothermal crystal growth: an old but adaptable process. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie***641**, 159-163(2015).

[13]K. Byrappa, T. Adschiri, Prog. Hydrothermal Technology for Nanotechnology. *Crystal Growth and Characterization of Materials* **53**, 117-166(2007).

[14]M. Yoshimura, K. Byrappa. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science***43**, 2085–2103 (2008).

[15]阿尻雅文, 超臨界水熱合成法による連続大量ナノ粒子合成. *豊かな未来社会を築く粉体技術* **60**, 24-32(2017).

[16]K. Sue, Y. Hakuta, R. L. Smith, T. Adschiri, K. Arai. Solubility of Lead(II) Oxide and Copper(II) Oxide in Subcritical and Supercritical Water. *Journal of Chemical & Engineering Data***44 (6)**, 1422-1426(1999).

[17]K. Sue, M. Suzuki, K. Arai, T. Ohashi, H. Ura, K. Matsui, Y. Hakuta, H. Hayashi, M. Watanabe, T. Hiaki. Size-controlled synthesis of metal oxide nanoparticles with a flow-through supercritical water method. *Green Chemistry***8**, 634-638(2006).

[18]阿尻雅文, 高見誠一, 鈴木明, 北條大介, 青木宣明, 相田努, 成基明. 連続超臨界水熱合成法によるナノ結晶合成とその展開—機能性複合材料創成と環境技術—. *高圧力の科学と技術* **25**, 225-233(2015).

[19]H. L. Hellstern, J. Becker, P. Hald, M. Bremholm, A. Mamakhel, B. B. Iversen. Development of a Dual-Stage Continuous Flow Reactor for Hydrothermal Synthesis of Hybrid Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **54**, 8500-8508(2015).

[20]Y. Orita, M. Akizuki, and Y. Oshima. Dual-Stage Method Using Supercritical and

Subcritical Water for Precise Control of Size and Distribution of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **59**, 3035-3043(2020).

[21]P. Zielke, et al. Simulation, Design and Proof-of-Concept of a Two-Stage Continuous Hydrothermal Flow Synthesis Reactor for Synthesis of Functionalized Nano-Sized Inorganic Composite Materials. *The Journal of Supercritical Fluids* **117**, 1– 12(2016).

[22]N. b. Hamzan, et al. Controlled physical properties and growth mechanism of manganese silicide nanorods. *Journal of Alloys and Compounds* 851(2021).

[23]M. A. Mackey, et al. The Most Effective Gold Nanorod Size for Plasmonic Photothermal Therapy: Theory and In Vitro Experiments. *The Journal of Physical Chemistry B.* **118**, 1319-1326(2014).

[24]E.B. Dickerson, et al. Gold nanorod assisted near-infrared plasmonic photothermal therapy (PPTT) of squamous cell carcinoma in mice. *Cancer Letters* **269**, 57-66(2008).

[25]L. Zhang, et al. Efficient and Facile Synthesis of Gold Nanorods with Finely Tunable Plasmonic Peaks from Visible to Near-IR Range. *Chemistry of Materials* **26**,(5) 794-1798(2014).

[26]H. Jia, Synthesis of Absorption-Dominant Small Gold Nanorods and Their Plasmonic Properties. *Langmuir* 31(26), 7418-7426(2015).

[27]米山宏, 内田裕之, 半導体超微粒子の光化学特性. 日本写真学会誌 **54**(5), 580-587(1991).

[28]H. Hayashi, et al. Hydrothermal synthesis of titania photocatalyst under subcritical and supercritical water conditions. *Journal of Materials Chemistry* **12**, 3671–3676(2002).

[29]R.B. Yahya, et al. Hydrothermal synthesis of potassium hexatitanates under subcritical and supercritical water conditions and its application in photocatalysts. *Chemistry of Materials* **13**, 842–847(2001).

- [30]H. Hayashi, et al. Hydrothermal synthesis of potassium niobate photocatalysts under subcritical and supercritical water conditions. *Journal of Materials Chemistry***14**, 2046–2051(2004).
- [31]B. Li, et al. Hydrothermal synthesis of  $\text{KNbO}_3$  powders in supercritical water and its nonlinear optical properties. *The Journal of supercritical fluids***35**, 254–259(2005).
- [32]B. Li, et al. Hydrothermal synthesis of crystalline rectangular titanoniobate particles. *Chemical communications* 1732–1734(2005).
- [33]B. Li, et al. Synthesis of potassium titanoniobate in supercritical and subcritical water and investigations on its photocatalytic performance. *The Journal of supercritical fluids***39**, 63–69(2006).
- [34]B. Li, et al. The synthesis of titanoniobate compound characteristic of various particle morphologies through a novel solvothermal route. *Materials Letters***61**, 3791–3794(2007).
- [35]H. Hayashi, et al. Hydrothermal epitaxy of  $\text{KTaO}_3$  thin films under supercritical water conditions. *Journal of materials science***43**, 2342–2347(2008).
- [36]M. Takesue, et al. Phase formation of Mn-doped zinc silicate in water at high-temperatures and high-pressures. *The Journal of supercritical fluids***43**, 214–221(2007).
- [37]M. Takesue, et al. Formation mechanism and luminescence appearance of Mn-doped zinc silicate particles synthesized in supercritical water. *Journal of Solid State Chemistry* **181**, 1307–1313(2008).
- [38]M. Takesue, et al. Formation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase Mn-doped zinc silicate in supercritical water and its luminescent properties at Si/(Zn+Mn) ratios from 0.25 to 1.25. *Journal of Crystal Growth* **310**, 4185–4189(2008).
- [39]M. Takesue, et al. Formation of Mn-doped zinc silicate in supercritical water followed

with in situ synchrotron radiation X-ray diffraction. *The Journal of supercritical fluids***49**, 351–355(2009).

[40]M. Takesue, et al. Crystallization trigger of Mn-doped zinc silicate in supercritical water via Zn, Mn, Si sources and complex agent ethylenediamine tetraacetic acid. *Materials Chemistry and Physics***121**, 330–334(2010).

[41]Y. Hakuta, et al. Hydrothermal synthesis of potassium hexatitanate photocatalyst under supercritical water conditions. *Journal of Ion Exchange***14**, 393–396(2003).

[42]Y. Hakuta, et al. Hydrothermal synthesis of photocatalyst potassium hexatitanate nanowires under supercritical water conditions. *Journal of materials science***39**, 4977–4980(2004).

[43]Y. Hakuta, et al. Hydrothermal synthesis of zirconia nanocrystals in supercritical water. *Journal of Materials Research***19**, 2230–2234(2004).

[44]Y. Hakuta, et al. Effects of hydrothermal synthetic conditions on the particle size of  $\gamma$ -AlO(OH) in sub and supercritical water using a flow reaction system. *Materials Chemistry and Physics***93**, 466–472(2005).

[45]T. Noguchi, et al. Rapid synthesis of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal flow reaction system. *The Journal of supercritical fluids* **46**, 129–136(2008).

[46]Y. Hakuta, et al. Effect of water density on polymorph of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions. *Materials Letters***59**, 1387–1390(2005).

[47]Y. Hakuta, et al. Continuous production of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles by hydrothermal synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 840–846(2005).

[48]K. Matsui, et al. Rapid synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles in supercritical water by

continuous hydrothermal flow reaction system. *Journal of Crystal Growth***310**, 2584–2589(2008).

[49]J. Lu, et al. Preparation of  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1\text{--}0.3$ ) nanoparticles using a flow supercritical reaction system. *The Journal of supercritical fluids***46**, 77–82(2008).

[50]H. Hayashi, et al. Hydrothermal synthesis of yttria stabilized  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles in subcritical and supercritical water using a flow reaction system. *Journal of Solid State Chemistry***182**, 2985–2990(2009).

[51]Y. Imai, et al. Transparent poly(bisphenol A carbonate)-based nanocomposites with high refractive index nanoparticles. *European Polymer Journal***45**, 630–638(2009).

[52]G.K.L. Goh, et al. Hydrothermal synthesis of perovskite and pyrochlore powders of potassium tantalate. *Journal of Materials Research* **17**, 3168–3174(2002).

[53]G.K.L. Goh, et al. Hydrothermal synthesis of  $\text{KNbO}_3$  and  $\text{NaNbO}_3$  powders. *Journal of Materials Research***18**, 338–345(2003).

[54]C. H. Lu, et al. Hydrothermal preparation of potassium niobate ceramic particles under supercritical conditions. *Materials Letters***55**, 121–125(2002).

[55]M. Volmer, et al. Nucleus formation in supersaturated systems. *Physical Chemistry***119**,277-301(1926)

[56] W. Wagner, et al. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **31**, 387–535 (2002).

[57]J. W. Johnson, et al. Critical phenomena in hydrothermal systems: state, thermodynamic, electrostatic, and transport properties of  $\text{H}_2\text{O}$  in the critical region. *American Journal of Science* **291**, 541–648 (1991).

[58] W. L. Marshall, et al. Ion product of water substance, 0-1000 °C, 1-10,000 bars new

international formulation and its background. *Journal of Physical and Chemical Reference Data***10**, 295–304 (1983).

[59] S. Ohara, et al. Hydrothermal synthesis of fine zinc oxide particles under supercritical conditions. *Solid State Ionics***172**, 261-264(2004).

[60] L. Ratke, et al. Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing. *Springer*. 117–118(2002).

## 謝辞

本修士論文は、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秋月研究室において、2020年9月から2022年7月までの2年間に行った研究成果をまとめたものです。2年間の研究生生活、多くの方々にお世話になりました。心より感謝いたします。

指導教員の秋月信先生には、研究活動や学生生活に関して多くのご指導を頂きました。ゼミだけではなく、いつもディスカッションを通じで研究の方針についてご指導を頂きました。実験室では実験装置の組み立てと使い方などの基礎的なことを丁寧にご指導を頂きました。そのおかげで、充実した研究生生活を送ることができました。進路の相談ものってくださり、たくさんの助言を頂きました。深く御礼申し上げます。

大島義人先生には、異なる視点からのご指摘をたくさん頂きました。広い視野を持つことの大切さと研究の面白さを教えて頂きました。大島先生が持つ研究への熱情と挑戦し続ける精神に感動しました。厚く御礼申し上げます。

副査の松島潤先生には有意義なディスカッションをして頂き、研究に関する助言を頂きました。根津友紀子助教、主原愛助教には、ゼミ中たくさんの指摘と意見を頂き、私の研究内容に対する理解が深まりました。秘書の中村聡子さんには、研究室の生活で多くのご支援をいただきました。深く御礼申し上げます。

物性研究所電子顕微鏡室の浜根大輔先生、X線測定室の矢島健先生、化学分析室の石井梨恵子先生には、それぞれTEM、XRD、ICP-AMSの測定方法をご指導頂きました。大島研究室博士卒業生の織田耕彦さんには、在籍中の頃から多くのご指導を頂きました。また、卒業されてからもたくさんの協力を頂きました。深く御礼申し上げます。

大島秋月大友研究室に関わった皆さんには大変お世話になっております。先輩方と同期には、研究室のルールや装置の使用方法などを教えて頂きました。様々な方に支えられて恵まれた研究生生活を送ることができました。皆様に感謝を申し上げます。

最後に、いつでも私の意志を尊重し、学生生活を支えてくださった両親に心より感謝を表します。ありがとうございました。

2022年7月

王 咏旭