

## 博士論文(要約)

論文題目 超臨界水熱法の高度化に向けたナノ構造の計測および理論計算  
(Nanostructure measurements and theoretical calculation toward  
improvement of supercritical hydrothermal synthesis)

氏 名 横 哲

# 第一章 序論

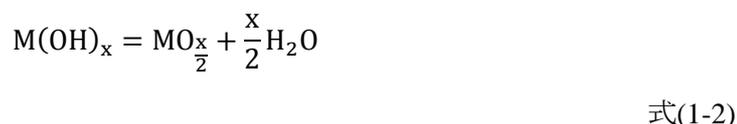
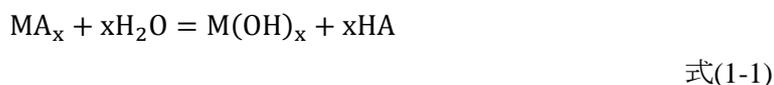
## 1-1. 超臨界水熱法

超臨界水熱法は、1992年に初めて提案された金属酸化物ナノ粒子合成法である[1-1]。超臨界水熱法の特徴は、流通式装置を用いて、迅速に昇温し、超臨界状態で水熱反応を行うことにある。これにより、高い過飽和度が得られ、核生成頻度が増大することで、ナノサイズの金属酸化物粒子が得られる。

水熱反応自体は、古くから行われており、金属塩などの原料から、金属酸化物の生成物を得るという点では、超臨界法も同様である。しかしながら、反応場の変化を迅速に行い、高過飽和度条件を実現するという点に超臨界法の新規性があった。従来の水熱反応は、数時間から数日かかる平衡プロセスであるのに対して、超臨界法は反応場の変化の速度が重要な非平衡プロセスであり、秒オーダーで反応が完結する。このように、超臨界法は、プロセスの非平衡性に特徴があり、その点で従来の水熱法とは全く異なる材料合成プロセスとして、準安定的な状態の新規な材料の生成が期待される。以下では、まず従来の水熱反応の概略について述べ、そのうち超臨界水の特徴と超臨界水熱法のこれまでの発展について述べる。

## 1-2. 水熱反応

水熱法は、原料を加圧した熱水中で溶解、析出させることで酸化物の生成物を得る手法であり、現在では多くのプロセスにおいて実用化されている。水熱反応においては、原料の加水分解により水酸化物が生成し（式(1-1)）、その水酸化物が脱水縮合し、酸化物を生じる（式(1-2)）。



加圧することによって、常圧下での沸点を超える温度域の利用が可能になる。これを利用することで、原料の溶解性や、水熱反応の反応速度、生成物の結晶性を向上することができるため、酸化物材料の有用な合成プロセスとして考えられている。

さらに、各温度域で溶媒の水の性質が変化することも重要である。例えば、溶解度が温度によって変化することを巧みに利用した例が、単結晶水晶の合成である

[1-2]。水晶の単結晶育成においては、溶解度の大きい 350 °C 付近でシリカを多く溶解させ、それに対してわずかに温度が低く、溶解度が低い領域で、種結晶の結晶成長を起こす。この温度勾配を制御することで、結晶成長速度を制御し、大きな単結晶が合成されるようになった。

また、水熱法に対して、水以外の溶媒を用いるソルボサーマル法[1-3]も盛んに研究されており、原料や生成物に多様性を与えることに成功している。

### 1-3. 超臨界水熱法の発展と動向

超臨界領域では、水の比誘電率が極端に低いために、水熱反応が高速に進むことや無機物の溶解度が極めて低く抑えられるという特徴があり、高過飽和度条件が実現され核生成が促進される。また、溶解度が低いために生成物の再溶解が抑制されることで、生成するナノ粒子の粒子径の増大が抑制されるので、ナノ結晶を得ることに適した反応場であると考えられる。以下に、超臨界水熱法において重要になると考えられる超臨界水の特性について述べる。

#### 1-3-1. 超臨界水熱法において重要な超臨界水の物性

##### 1-3-1-1. 比誘電率

Figure 1-1 に、30 MPa における水の比誘電率を示す。比誘電率の計算において、Uematsu-Franck モデル[1-4]では、密度 $\rho$ と温度 $T$ の関数で表される以下の計算式が用いられている。 $A_i (i = 1 - 10)$ は定数であり、 $\rho^* = \frac{\rho}{\rho_0}, T^* = \frac{T}{T_0}$  ( $\rho_0 = 1000 \text{ kg/m}^3, T_0 = 298.15 \text{ K}$ ) である。

$$\begin{aligned} \varepsilon = 1 + & \left( \frac{A_1}{T^*} \right) \rho^* + \left( \frac{A_2}{T^*} + A_3 + A_4 T^* \right) \rho^{*2} + \left( \frac{A_5}{T^*} + A_6 T^* + A_7 T^{*2} \right) \rho^{*3} \\ & + \left( \frac{A_8}{T^{*2}} + \frac{A_9}{T^*} + A_{10} \right) \rho^{*4} \end{aligned}$$

式(1-3)

Figure 1-1 からわかるように、水の比誘電率は常温において 80 程度であるが、比誘電率は温度の上昇とともに減少し、臨界点を超えると非常に低い値をとる (例えば、

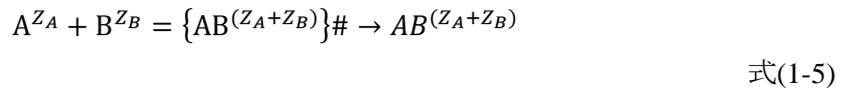
400 °C, 30 MPa においては 5.9)。

ここで、超臨界水中でのイオンの溶解について考える。イオンの溶媒和エネルギーを表すボルンの式は、以下のように表される[1-5]。

$$\Delta_{\text{soln}}G^\circ = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad \text{式(1-4)}$$

ここで、 $z_i$ は価数、 $e$ は電荷素量、 $N_A$ はアボガドロ数、 $r_i$ はイオン半径、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\epsilon_r$ は溶媒の比誘電率である。この場合、溶媒和エネルギーは、溶質のイオンに対して溶媒分子が配位することにより安定化するエネルギーを示している。大きな電荷を持ち、イオン半径の小さいものほど溶媒和の効果大きい。また、溶媒の比誘電率が大きいほど、溶媒和による安定化が起こりやすい。逆に、比誘電率が小さい超臨界水中では、溶媒和によるエネルギーの利得が少なくなると考えられる。このことから、超臨界水中におけるイオンの安定性は低くなる。

次に、水熱反応を静電的な反応と捉えて、上記のボルンの式を基に、反応速度について考える[1-6]。ここでは、まず価数 $Z_A$ のイオン A と価数 $Z_B$ のイオン B から、価数 $Z_A + Z_B$ の複合体が生成する状況を考える。



この場合の活性化障壁について、ボルンの式で示されている溶媒和エネルギーの差のみを考える。溶媒の誘電率が、 $\epsilon_\alpha$ から $\epsilon_\beta$ になると、反応速度定数が $k_0$ から $k$ になるとすると以下の式が導かれる。

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A e^2}{2RT} \left[ \left\{ \frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_{AB^\#}} \right\} - \frac{(Z_A)^2}{r_A} - \frac{(Z_B)^2}{r_B} \right] \left( \frac{1}{\epsilon_\alpha} - \frac{1}{\epsilon_\beta} \right) \quad \text{式(1-6)}$$

ここで、イオン A、イオン B、活性化複合体のイオン半径をそれぞれ $r_A$ 、 $r_B$ 、 $r_{AB^\#}$ と表記している。上記の式から明らかなように、このモデルでは価数およびイオン半径が決まると、 $\ln k - \ln k_0$ は、比誘電率の逆数の差に比例することが分かる。すなわち単純なイオン反応を考えた場合、溶媒の比誘電率が下がると、それに対応して反応速度が向上すると言える。酸化物相の形成については、共有結合的な部分もあり、イオン反応だけで取り扱えない部分も想定されるが、静電的な取扱いをすると比誘電率の低下は、反応速度を加速するといつてよい。

### 1-3-1-2. 反応平衡・溶解度

高過飽和状態の理解にあたっては、熱力学的評価も重要である。イオン性物質の電離度は電気伝導率や電位差の測定、紫外可視分光などによって測定可能であるのに対し、多くの酸化物の電離度は小さく実測が困難である。

このため超臨界水中での無機物の相平衡の推算は極めて重要である。ここでこれまでに構築されてきた推算モデルについて触れる。

まず、平衡条件について述べる。反応物 $R_i$  ( $i=1,2,\dots,k$ )、生成物 $P_j$  ( $j=1,2,\dots,l$ )の化学反応は、各化学種 $x$ の化学量論係数 $\nu_x$ を用いて以下のように表現できる。

$$\nu_{R_1} \cdot R_1 + \nu_{R_2} \cdot R_2 + \dots + \nu_{R_k} \cdot R_k = \nu_{P_1} \cdot P_1 + \nu_{P_2} \cdot P_2 + \dots + \nu_{P_l} \cdot P_l \quad \text{式(1-7)}$$

反応平衡の条件は、ケミカルポテンシャル $\mu$ を用いて以下のように表される。

$$\begin{aligned} \Delta G = & (\nu_{P_1} \cdot \mu_{P_1} + \nu_{P_2} \cdot \mu_{P_2} + \dots + \nu_{P_l} \cdot \mu_{P_l}) \\ & - (\nu_{R_1} \cdot \mu_{R_1} + \nu_{R_2} \cdot \mu_{R_2} + \dots + \nu_{R_k} \cdot \mu_{R_k}) = 0 \end{aligned} \quad \text{式(1-8)}$$

ケミカルポテンシャルは、活量 $a_n$ を用いて、以下のように表される。

$$\mu_n = \mu_n^\circ(T, P) + RT \ln a_n \quad \text{式(1-9)}$$

ここで、

$$\begin{aligned} RT \ln & \left[ \frac{(a_{P_1})^{\nu_{P_1}} \cdot (a_{P_2})^{\nu_{P_2}} \cdot \dots \cdot (a_{P_l})^{\nu_{P_l}}}{(a_{R_1})^{\nu_{R_1}} \cdot (a_{R_2})^{\nu_{R_2}} \cdot \dots \cdot (a_{R_k})^{\nu_{R_k}}} \right] \\ & = -\{(\nu_{P_1} \cdot \mu_{P_1}^\circ + \nu_{P_2} \cdot \mu_{P_2}^\circ + \dots + \nu_{P_l} \cdot \mu_{P_l}^\circ) \\ & \quad - (\nu_{R_1} \cdot \mu_{R_1}^\circ + \nu_{R_2} \cdot \mu_{R_2}^\circ + \dots + \nu_{R_k} \cdot \mu_{R_k}^\circ)\} \end{aligned} \quad \text{式(1-10)}$$

となるので、

$$K = \frac{(a_{P_1})^{\nu_{P_1}} \cdot (a_{P_2})^{\nu_{P_2}} \cdot \dots \cdot (a_{P_l})^{\nu_{P_l}}}{(a_{R_1})^{\nu_{R_1}} \cdot (a_{R_2})^{\nu_{R_2}} \cdot \dots \cdot (a_{R_k})^{\nu_{R_k}}} \quad \text{式(1-11)}$$

と平衡定数 $K$ を置き、式(1-10)右辺の反応の標準化学ポテンシャルを $G_r^\circ$ とすると、式(1-12)のように書ける。

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K(T, P) \quad \text{式(1-12)}$$

平衡定数式に加えて、物質収支式と電荷保存則の方程式を連立することで、ギブスの標準生成エネルギーと活量係数が分かれば、平衡濃度を知ることができる。

しかしながら、高温高压水中では、溶媒の効果を考える必要があり、計算に

必要な実験データは十分にそろっておらず、経験パラメータを用いた推算が行われている。例えば、HKF モデル[1-7]、修正 HKF モデル[1-8], [1-9]、Sue-Adschri-Arai モデル[1-10]が知られている。それぞれ、反応エンタルピーの寄与に加えて、静電的相互作用の寄与、非静電効果の寄与を考慮している。静電効果については、1-3-1-1 節で示したようにボルンの式から導かれる。非静電効果については、経験パラメータにさまざまな寄与が含まれている。Sue-Adschri-Arai モデルでは、非静電項の寄与は小さいことに着目し、データの少ない、部分モル体積を使わない定式化をしており汎用性を高めている。

Lencka と Riman [1-11], [1-12] は、長距離のイオン - イオン相互作用に Debye-Hückel 項  $DH_i$  [1-13] を用い、短距離のイオン - イオン相互作用に Bromley-Zemaitis の式  $BZ_i$  [1-14] を用い、イオンと中性分子の相互作用に Pitzer の式  $P_i$  [1-15] を用いた液相活量係数モデルを提案している。この場合あるイオン  $i$  に対する活量係数  $\gamma_i$  は、それぞれの項を足し合わせた以下の式で表される。

$$\log \gamma_i = DH_i + BZ_i + P_i \quad \text{式(1-13)}$$

ここで、長距離のイオン - イオン相互作用を表す Debye-Hückel 項は以下のよう  
に表される。

$$DH_i = -\frac{A|z_i|^2 I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} \quad \text{式(1-14)}$$

$A$  は温度や溶媒の性質によって決まる Debye-Hückel 係数である。また、 $z_i$  はイオンの価数、 $I$  はイオンの強度であり、イオンのモル濃度を  $m_i$  として以下の式で表される。

$$I = 0.5 \sum_i z_i m_i \quad \text{式(1-15)}$$

短距離のイオン - イオン相互作用を表す Bromley-Zemaitis 項  $BZ_i$  およびイオンと中性分子の相互作用を表す Pitzer の項  $P_i$  は、いずれもモル濃度および価数に加えて、温度に依存するパラメータを用いて定式化されている。

Lencka *et al.* は、このような計算が可能な OLI software [1-16] を開発し、水熱条件下において酸化物の生成条件を計算しているが、これは、関連するすべての反応物の熱力学データがそろっていることが必要である。液相活量係数モデルは、臨界温度以下に対応するが、超臨界域での計算も一部の系で可能になっている[1-17]。本研究でも、OLI software を用いて、臨界温度以下の範囲内で溶解度計算を行った。

### 1-3-1-3. 動粘度

動粘度は、流体の流動性を表す輸送物性であり、流体の粘度を密度によって割った値として定義される。Figure 1-2 に 30 MPa における水の密度および粘度の温度依存性を示す[1-18]。密度および粘度は、超臨界状態で、液体および気体に対して中間の値をとるが、亜臨界および臨界点近傍の超臨界状態では、密度が液体に近く、粘度が気体に近い状態が実現されるため動粘度が低下する。Figure 1-3 には 1, 10, 30 MPa における水の動粘度の温度依存性を示す。また、Figure 1-4 に 30 MPa の場合の拡大図を示す。動粘度は、温度、圧力条件により大きく変化するが、超臨界水の動粘度は概ね、液体と比較して一桁、気体と比較して二桁以上小さいと考えられる。これは、乱流混合を想定すると、レイノルズ数を基準にして同じ混合状態を実現する場合、超臨界流体を用いることで液体と比較しても 10 倍程度大きな流路を用いることができるということを示しており、ここに超臨界流体のプロセスとしての優位性が生じることが想定される。

### 1-3-2. 混合状態の研究

1-1 節において述べたように、超臨界水熱法の最大の特徴は、反応場の変化を迅速に行い、1-3-1 節に述べた超臨界反応場の特性を生かして高過飽和度条件を実現するという点である。超臨界水熱法において、反応場の迅速な変化とは、金属イオンが溶解した原料の溶液を、急速に昇温し超臨界状態にすることである。反応場の変化速度、ここでは昇温速度が、水熱反応の反応速度に対して十分に大きいことが重要である。このことから、超臨界水熱法は、提案された時から、主に流通式の装置による急速混合・急速昇温が重要なテーマとされてきた。1-3-1 節において述べたように、超臨界水の動粘度は、気体よりも液体よりも低いことを考えると、超臨界プロセスでは流体の混合が起こりやすく、気相プロセスや液相プロセスと比較して、混合状態が良くなるという利点があると考えられる。

超臨界流体の特徴を活かした急速混合・急速昇温の実現に向けて、混合部のさまざまな形状やサイズが、混合状態に与える影響が研究されてきた。例えば、形状については、T字型混合部[1-19]や、中心衝突型混合部[1-20]、マイクロミキサー[1-21], [1-22], [1-23]、スワール型混合部[1-24]、向流二重管混合部[1-25], [1-26], [1-27]などが検討されている。向流二重管混合については、原料が予熱されてしまうため急速

昇温ではないが、混合の均一性とスケールアップへの期待から検討が行われている。

流通式装置における流体の混合については、流路のサイズが重要である。無次元数を基準にした整理のなかで、例えば、レイノルズ数に着目した場合、低レイノルズ数領域では、レイノルズ数の増加に伴って、生成する粒子のサイズが減少する一方で、十分レイノルズ数が大きい領域では、粒子サイズは一定になることが明らかになっている[1-28]。すなわち、ナノ結晶の構造形成において、混合を強化することで、生成物の粒子サイズに影響しない程度に十分に均一な状態が実現される。さまざまな金属酸化物の例から、十分な混合を起こすにはレイノルズ数が 40000 以上であればよいことが示されている[1-29]。また、混合状態については、数値流体計算が多く利用されており、混合部における流体の温度分布がさまざまなタイプの混合部について計算されている[1-19], [1-29], [1-30], [1-31]。また、混合状態の可視化も検討されている。例えば、超臨界水の疑似液体としてメタノールを用い、染色した流体の混合を光吸収イメージングで捉える検討が行われた[1-32]。しかし、疑似液体では、実際の状況に迫るには限界があり、近年では、放射光 X 線を用いて、超臨界水中で生成する  $\text{CeO}_2$  の回折パターンを用いて、反応器内の分布のイメージングが行われている[1-33]。さらに、近年、中性子線の透過度が鉄に対して高く、水素に対して低いことを利用して、混合部における水の密度を可視化することで、実際の反応器の運転条件での混合状態を直接捉えることが達成されている[1-34]。

### 1-3-3. 超臨界水熱合成の反応機構と反応制御

超臨界水中でのナノ粒子の生成機構を明らかにすることは、生成するナノ粒子のサイズや組成、構造などの制御に向けて重要であると考えられる。本節では、超臨界水中でのナノ粒子の生成機構と生成物の制御に関するこれまでの研究と本研究で取り組んだ課題について述べる。

これまで、多くの金属種について、超臨界水熱法が試されているが、金属種によって粒子サイズは大きく変化する。すなわち、超臨界水中での溶解度が極めて低く、粒子サイズが十ナノメートル以下に制御できるジルコニウム、チタニウム、鉄などの金属種と、超臨界水中でも一定程度溶解性を持ち、粒子サイズが数十ナノメートル以上になるセリウム、ニッケル、アルミニウム、銅などの金属種が知られている[1-28], [1-35]。ナノ構造の形成において、前者のグループは、核生成の影響が強いと考えられ、後者では結晶成長も影響すると考えられる。後者では、粒子サイズが秒オーダーで成長することが分かっており、反応時間依存性を調べることによって粒子成長の過程を明らかにすることや、有機分子により修飾を行うことで、粒子サ

イズを制御する検討が行われている[1-36]。また、前者のグループでも複合酸化物については粒子サイズが大きくなる傾向があることが示唆されている[1-35]。しかし、このような粒子サイズの変化が、どのような機構によるかは明らかになっていない。超臨界水中では、基本的に核生成モードが主体になると考えられるが、金属種によって、また複合化の種類によって、成長やその後の変化も考える必要がある。生成機構を調べるうえでは、1-3-2 節に述べた十分な混合条件を満たして、混合・拡散が粒子成長に与える因子を除き、物質と反応場の条件によって決まる本質的な要素のみを切り出して、超臨界水の特徴を活かした検討を行う必要がある。混合が不十分な状況での実験結果は、混合部における温度分布の影響も含んでおり、粒子サイズだけに着目しても、生成過程を議論するうえでは不十分である。

超臨界水中でのナノ粒子の制御については、例えば、超臨界水の特徴を活かして、温度・圧力条件を変えることで、結晶系を作り分けること[1-37]や、粒子サイズを小さくすること[1-38]が行われている。また、反応場が均一であることを利用して価数の制御を行うことも検討されている[1-39]。このような、超臨界水の特徴を活かした制御の可能性を拓げるには、生成機構をさらに詳細に明らかにする必要がある、特に複合酸化物においては、先に述べたように粒子サイズの制御が容易ではないことから詳細な検討をする必要があると考えられる。

そこで、本研究では、粒子サイズの制御が比較的困難な複合酸化物の系に着目して、ナノ粒子生成における超臨界反応場の特徴について検討した。十分な混合条件で核生成モードが主体になる超臨界水の特徴を活かして検討を行うことで、超臨界水中での複合酸化物の制御性向上に向けた知見が得られると期待できる。

一方で、超臨界水熱法で現れる特徴的な構造・物性の評価も必要である。例えば、過飽和度が高い場合に、水が結晶中に取り込まれやすいということが、提示されているが[1-28]、ナノ構造の解明という点からは、さらに検討が必要であると考えられる。そこで、本研究では、超臨界水熱法に対する評価手法として、その場測定による生成機構の理解にも取り組んだ。その場測定によって、究極的には、水に溶媒和された状態の金属イオンが、周囲に配位する水を脱溶媒和して拡散・凝集し、脱水縮合を経て結晶構造を形成し、さらに生成したクラスターが凝集あるいは分散しながら粒子として成長して行くという、核生成ダイナミクスを明らかにできるのではないかと期待がある。ここで、超臨界水中でのその場測定の既往研究について述べる。

その場測定として、例えば、超臨界水中でのイオンの存在形態について、ストロンチウムイオンおよびクリプトンの超臨界水中 (385 °C, 26.9-33.9 MPa, 0.2 M) での水和状態の XAFS 測定が行われ、ストロンチウムイオンに水和した水分子は、常温と比較し半分程度になっていることが報告されている[1-40]。同様に、ルビジウムの水和構造[1-41]、臭素イオンの水和構造[1-42]、ニッケルイオンとハロゲンのイオ

ン対構造や水和構造[1-43]などが検討されてきた。また、近年では、水熱条件下で、XAFS を用いて Gd-Cl の錯体構造[1-44]や、マンガンイオンの酸性塩の高温高压水中での水和錯体構造[1-45]、コバルトイオンが酸化鉄微粒子の表面に吸着する現象[1-46]など複雑な系でもその場測定が行われている。測定にはダイヤモンド窓の XAFS 用高温高压セルが開発され[1-47]、用いられている。これらの実験で用いられている系は、超臨界水中で結晶化するなどの時間変化を起こさないものであり、平衡的な系であると言える。

しかし、超臨界水熱合成においては、 $10^2$  K/ms 程度の急速な昇温により、常温の金属塩水溶液が超臨界状態となることで、平衡から離れた非平衡状態となり、ナノ粒子の析出が起こる。温度・圧力が決まれば熱力学的な平衡条件は定まるが、生成するナノ粒子の性質はこれだけでは決まらず、昇温速度や、流体の混合・流れの状態などが重要な非平衡系である。この非平衡状態における物質の構造変化は、ミリ秒オーダーの短い時間のうちに起り、このような短時間での動的な変化を捉える必要がある。

近年、超臨界水熱合成におけるその場時間分解測定も検討され始めており、例えば、 $Ce_xZr_{1-x}O_2$  のナノ結晶の超臨界水中での生成と成長について、回折と小角散乱を用いて検討が行われている。その中で、セリアの成長は、初期に表面反応が律速で後期に拡散が律速であった一方で、ジルコニアの成長はその逆の傾向を示すと述べられている[1-48]。また、同様に、 $AlOOH$ [1-49]、 $TiO_2$ [1-50]、 $YAG (Y_{3-x}Yb_xAl_5O_{12}, x = 0.0-3.0)$  [1-51]、 $\gamma-Fe_2O_3$ [1-52]の成長過程が、その場 X 線回折を用いて調べられている。これらはいずれもサファイアキャピラリーの回分式による検討であり、非常に昇温が速い仕組みとなっているが、回分式のため、時間分解能は、検出器によって決まり、分オーダーから早くても数秒程度である。加えて、昇温過程の影響も懸念される。また、1-3-2 節で述べたように、通常のステンレスの反応器の流通式装置を用いたその場測定も行われており、反応管内でのセリアの結晶の分布が測定されている[1-33]。

そこで、本研究では、その場測定による生成機構の検討について、流通式装置を用いてその場測定を行うことで、これまで行われていなかったミリ秒オーダーのダイナミクスを明らかにすることに取り組んだ。加えて、計算科学を用いて実験結果の検証を行い、反応制御の基盤になる生成過程でのナノ構造について考察した。

## 1-4. ナノ構造

ナノ材料の合成は、材料の高機能化や新規機能の発現を目指して活発に行われている。また、新規材料に限らず現に使われている実用材料に対しても、デバイスの小型化や高効率化に向けて、ナノスケールでの制御が期待されており、ナノ化した場合に、バルクと比較してどの程度物性が向上あるいは悪化するということを、把握したいというニーズが強くある。この課題に取り組むには、まずサイズ分布の狭いナノ材料を得て、評価する必要がある。サイズ分布がブロードで、不均一な粒子は、ナノ構造の研究を行う上で適していない。サイズ分布の狭いナノ粒子を得る手法として、超臨界法は特に酸化物については、有効な手法である。金属ナノ粒子については、酸化物ナノ粒子と比較して合成が容易なこともあり、酸化物と比較して研究が進んでいるが、酸化物ナノ粒子については、そのナノ構造が十分に明らかになっていない。

ナノ化による物性の向上は興味深いのが、特定の物質の物性だけにとらわれていては、ナノ材料の利用に向けた基盤的な知見を得るには不十分であると考えられる。ナノ構造が、バルクとどの程度異なっているかという構造の研究を行い、ナノとバルクの差異を、構造の観点から明らかにすることが重要である。

ナノスケールでは、構造や組成の自由度が高まり、バルクと異なるナノの相図が考えられる。実際に、合金[1-53]やセラミックス[1-54]の固溶限界や構造相変化がサイズに依存することが明らかになり、ナノ領域での相図を理解する試みが行われている。ナノ領域では表面近傍の原子数が著しく増えるために、表面エネルギーの寄与が大きくなり、バルクと比較し、組成の自由度が高まることが知られており、単にサイズが小さいというだけでなく、構造研究の観点からも、差異が見られる可能性があるという点が特に重要である。

## 1-5. 構造形成

本論文では、新規な相が出現し、その相の領域が増大することを構造形成と呼ぶ。

材料合成においては、粉碎・破砕・剥離・変形等によるトップダウン式の合成と気相や液相などからの構造形成を利用したボトムアップ式の合成が考えられる。ナノ材料の合成について、高度な制御を行うには、ボトムアップ式の合成が重要であり、その制御に向けては、構造形成の理解が重要である。

結晶性物質の場合の構造形成は、結晶化と呼ばれており、新規な結晶相が出現する核生成と結晶核が増大する結晶成長のフェーズが考えられる。構造形成は、非平

衡条件下で起こり、特に非平衡度が高い場合に、新たな相の生成が起こる。すなわち、非平衡状態の中にも非平衡度の深さによって核生成が起こり得る領域（不安定域）と結晶成長のみが起こる領域（準安定域）があると考えられている。これについては、後で述べるように古典的核生成理論[1-55]から説明できる。

構造形成のダイナミクスに関する研究は、これまで主に気相中や液相中での研究がなされている。非平衡度が深い領域での現象は、生成物のナノ構造に影響すると考えられるが、これまでの研究のほとんどは、非平衡度の浅い結晶成長のフェーズを対象にしていた。核生成については、近年研究され始め、アモルファスの凝集体が生成したのちに、凝集体の中で複数の核が生成し、結晶核が結晶面をそろえながら結晶化し、その後表面の結晶化が起こるといった新規な構造形成メカニズムが提案されている[1-56],[1-57]。また、イオン液体を用いることでTEMによるその場観察を可能にし、結晶核の生成・消滅を観察したという報告もなされている[1-58]。さらに、気相中の高過飽和条件で、干渉計やFT-IRを利用し、核生成頻度を測定することも試みられている[1-59], [1-60]が、気相中では対流などの影響が避けられず、微小重力実験によって、理想的な均一核生成を行うことが考えられている[1-61]。これに対して、乱流混合によって均一な反応場を提供し、高過飽和環境を実現する超臨界反応場を利用して、核生成における現象を明らかにすることで、これまで十分に明らかになっていない生成物の構造、組成、サイズを決定する因子を明らかにできる可能性がある。

核生成の研究については、高い非平衡度を均一に実現すること自体が容易ではないこと、またその反応場における不均一性が大きく影響すること、非常に短い時間スケールでの現象であることなどの困難がある。これに対して、超臨界水を構造形成の反応場に用いることで、極めて非平衡度の高い均一な状態が得られる。また、溶解再析出が抑制され、二次的な変化が起こりにくく、核生成が優位になることから、構造形成の内、特に重要であると考えられる核生成の影響を明らかにするうえで、超臨界反応場を用いることが有効であると考えられる。

ここで、古典的核生成理論について説明する。溶液での結晶化を考えると、結晶化の駆動力は溶液中に存在する元素と固体中の元素の化学ポテンシャルの差であり、以下のように表される。

$$\Delta\mu = \mu_l - \mu_s = -RT \ln \frac{C}{C^*}$$

式(1-16)

液体中での化学ポテンシャルを $\mu_l$ 、固体中での化学ポテンシャルを $\mu_s$ と表した。 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $C$ は溶質濃度、 $C^*$ は溶解度であり、 $C/C^*$ は過飽和度である。溶液中に溶解している場合と結晶核が生成した場合のギブスエネルギーの差を考えると、結晶のバルクの自由エネルギーと、結晶核-溶液界面での界面エネルギー

一から下式で表される。

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 n_s \Delta\mu + 4\pi r^2 \alpha$$

式(1-17)

ここで、 $r$ は結晶核の半径、 $n_s$ はモル数、 $\alpha$ は粒子表面と溶媒の単位面積当たりの界面エネルギーである。Figure 1-5 に示すように $\Delta G$ は $r$ に対して、ある点 $r_c$ で極大を持つ関数であり、 $r_c$ を超えると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、熱ゆらぎにより生じるクラスタの大きさが、 $r_c$ 以下の場合はそのクラスタは、生成・消滅を繰り返すと考えられるが、ひとたび $r_c$ を超えると結晶核となり、大きくなる方向に進むと考えられる。この臨界径 $r_c$ およびその時のエネルギーバリア $\Delta G_c$ は以下のように表される。

$$r_c = -\frac{2\alpha}{n_s \Delta\mu} = \frac{2\alpha}{n_s RT \ln \frac{C}{C^*}}$$

式(1-18)

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

式(1-19)

熱ゆらぎで確率的にクラスタができることを考えると、臨界径が小さい場合に核生成が起こりやすく、臨界径が大きいと核生成は起こりにくい。実際、核生成のエネルギーバリア $\Delta G_c$ は、臨界径 $r_c$ が大きくなるほど大きくなる。臨界径を決めるのは、過飽和度と界面エネルギーであり、過飽和度が大きいほど、また界面エネルギーが小さいほど、臨界核は小さくなる。また、温度は、上昇すると臨界核を小さくする。このため、冷却により過飽和度が得られる場合には、温度の効果と過飽和度の効果が逆に働き過飽和度の増大に反して核生成頻度が下がってしまう場合があるが、超臨界水熱法の場合は、昇温により、過飽和度が得られるということで、単純に過飽和度が大きくなると核生成は促進される (Figure 1-6)。

クラスタが臨界核を超えた時に核生成が起こったと見なせるが、臨界核の単位体積当たりの数密度 $q_{r_c}$ は以下のように書ける。ただし、 $q$ は溶液中に存在する溶質原子の量である。

$$q_{r_c} = q \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right)$$

式(1-20)

ここで、臨界核にもう一つ原子が組み込まれる頻度を $v_+$ とすると単位体積・単位時間当たりの核の個数を表す核生成頻度は次のように書ける。

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

式(1-21)

ここで $v_+q$ は単位面積単位時間あたりに、核の表面に拡散する溶質の数である。同じ大きさの臨界核に対して、溶液中に同じ量の溶質があると考え、 $v_+q$ は一定と考えることができる。Figure 1-6 に示すように、核生成頻度 $J$ について過飽和度の関数として考えると、過飽和度 1 を超えてもしばらくは核生成を起こさず、過飽和領域のある点から急激に核生成が起こることが分かる。過飽和域の中でも核生成を起こさない領域は準安定域、核生成を起こす領域は不安定域と呼ばれ区別されている。

古典的核生成理論に関しては、分子動力学法を用いた検討が行われており、核生成頻度やクラスター生成エネルギーを求める検討が行われている [1-62], [1-63], [1-64]。しかし、計算可能な空間的スケールが小さいことや時間が短いことなどから、実験と直接比較するような検討は困難である。分子動力学計算を用いた検討は気相での核生成について多く行われてきており、超臨界水や超臨界水中での塩の核生成についての分子動力学計算も行われている [1-65], [1-66], [1-67], [1-68], [1-69], [1-70], [1-71]。ただし、古典分子動力学計算では、容易に扱えるのは、静電ポテンシャルのみを考える必要のあるイオン結晶だけであり、酸化物などの共有結合性物質の核生成を取り扱うことは困難である。このため、古典分子動力学計算によって、これまで分子動力学法を利用して超臨界水中での核生成現象が検討されているのはイオン性結晶の塩についてのみである。

本研究では、高過飽和環境における不安定域での核生成とその後の構造形成の解明を狙いとして超臨界水を用いた研究を行った。溶解再析出など核生成後のフェーズでの現象が超臨界水中で抑制されることから、超臨界水熱法は、核生成の生成物への影響を観測するうえで好適であると考えられる。

## 1-6. その他ナノ粒子合成法との比較

ここまで、超臨界水熱法について述べてきたが、ここでは他のナノ粒子合成法との比較を行う。前節で述べたように、ナノ粒子合成法は、トップダウン式とボトムアップ式に大別される。

トップダウン式は、物理蒸着やレーザーアブレーションのようにバルク物質から、ナノ組織を切り出すものである。

一方で、ボトムアップ式とは、前節で述べたような構造形成を、主に気相や液相

で起こす手法である。前節までにおいて、水熱法は昇温によって溶解度の差異を生み出し過飽和度、すなわち結晶化の駆動力を与えるものであると述べた。高い過飽和度を生み出し核生成頻度を増加させることが、ナノ粒子合成において重要な点である。ここで、ボトムアップ式の各手法について、どのように過飽和状態が生み出されるかという点に着目して説明する。

化学気相成長法 (CVD) は、原料をガスで供給し、気相中でナノ粒子を合成する手法である。この場合、過飽和度は出発物質の蒸気圧と出発物質の分解反応の反応速度によって決まる。ガス中蒸発法は、原料を蒸発させたのちに冷却しナノ粒子を得る手法であり、反応温度と融点の差と冷却速度によって過飽和が生じる。噴霧熱分解法は、溶液原料を高温の気相中に噴霧して送り込む手法であり、溶媒の蒸発によって、過飽和が生まれ気相中での核生成が起こる。ゾルゲル法は、アルコキシド等の前駆体を加水分解し、ゾルを形成する液相法であり、加水分解速度が過飽和度を制御する。化学沈殿法は溶液で、pH の変化により、アニオンやカチオンの状態を制御する手法であり、pH の変化による溶解度の変化が過飽和状態を生み出す。

気相合成と液相合成を比較すると、気相合成の方が高温での反応になるため、結晶性のよい粒子が得られる一方で粒子サイズの制御が難しい場合が生じる。一方で、液相法の場合は、溶媒の制御によって凝集を防ぎ粒子サイズを制御するうえで利点があるが、低温での合成であるため結晶性が悪い場合が多いという難点がある。また液相法においては、制御が複雑である場合もあり、連続合成が可能であるかどうかはプロセスの観点から重要である。

## 1-7. 本研究の目的

前節までに、本研究の背景を述べた。これまでに超臨界水熱法の特徴を引き出すための混合条件に関する検討が行われており、単一金属種の酸化物については、過飽和度の違いによって粒子サイズが変化することが示されてきた。一方で、複合酸化物については、粒子サイズの制御が比較的困難であり、かつサイズが何によって決まっているかについても明らかではない。そこで、本研究では複合酸化物の系に着目し、超臨界水中でのナノ粒子の生成過程について研究を行った。

超臨界水熱法の最大の特徴は、均一な高過飽和条件を付与可能なことであると考えて、超臨界水中で生成するナノ構造の特徴について検討した。特に、過飽和度の深さの違いが、構造形成の現象自体に大きく影響し、生成する酸化物ナノ粒子の構造に差異を生じる可能性に着目した。本研究では、核生成が主体になると考えられるジルコニウム系の酸化物について、その複合酸化物を中心に検討することで、高

い過飽和度が得られる超臨界反応場における構造形成について検討した。

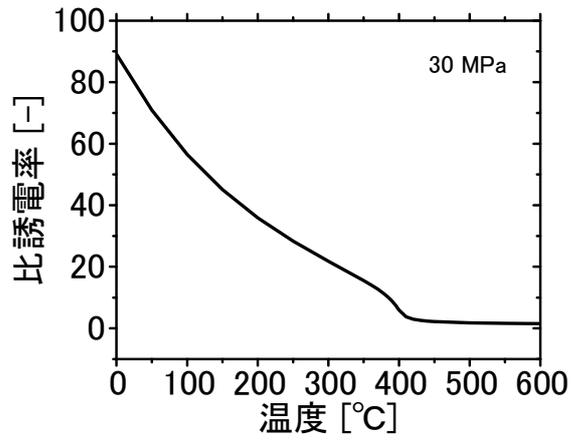
また、超臨界水熱法に特有の高過飽和度条件下での構造形成を対象として、非平衡現象の解明を試み、その場測定や理論計算を用いて生成過程でのナノ構造の解明を試みた。さらに、より高度な制御に向けて、超臨界水中で生成するナノ構造の評価および物性の評価を行った。

## 1-8. 本論文の構成

本論文の構成について述べる。Figure 1-7 に、本論文の構成を示す。まず、第二章には、本研究で用いた合成、分析、計算の手法および条件を示す。

第三章には  $\text{BaZrO}_3$  ナノ粒子の生成条件探索と生成機構の解明について述べた。超臨界水中でのその場測定法の検討についても述べる。第四章には、第三章で明らかになった A サイト欠損の生成に関連して、複合酸化物  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  ナノ粒子の構造形成と、超臨界水熱法により生成するナノ構造の特徴について述べる。

第五章と第六章では、第三章、第四章の内容を受けて、計測と計算を活用した検討を行った。第五章には、欠損の生成に着目した溶解度計算と第一原理計算による原子拡散の検証について述べる。第六章には、超臨界水熱法により生成するナノ粒子の構造の特徴と物性の評価に向けた、ナノ構造の詳細測定とナノ構造の第一原理計算、およびイオン伝導特性の評価について検討した結果を述べる。第七章で、第三章から第六章の結果を総括し、超臨界水熱法という高過飽和条件での構造形成の特徴と、生成するナノ構造の特徴を示し、より高度な制御の可能性について展望する。



**Figure 1-1.** 30 MPa における水の比誘電率の温度依存性

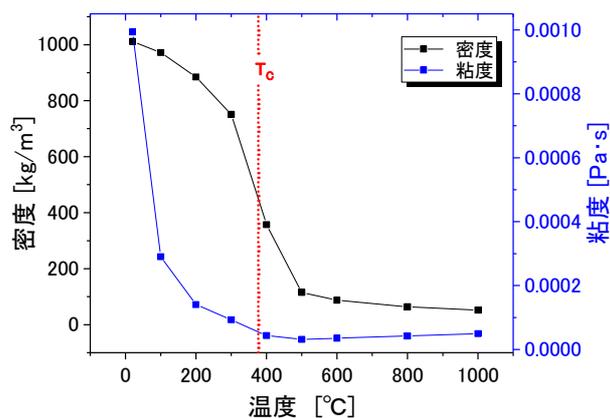


Figure 1-2. 30 MPa における水の密度および粘度の温度依存性

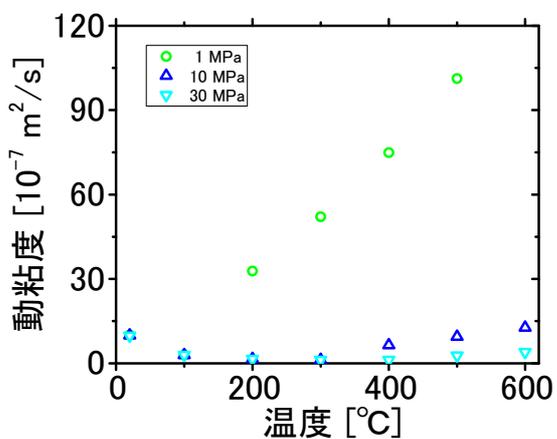


Figure 1-3. 1, 10, 30 MPa における水の動粘度の温度依存性

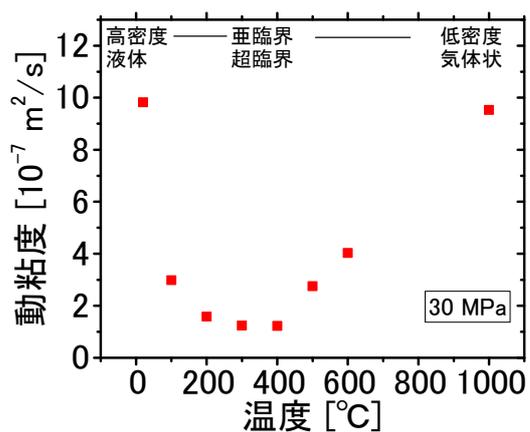


Figure 1-4. 30 MPa における水の動粘度の温度依存性 (拡大図)

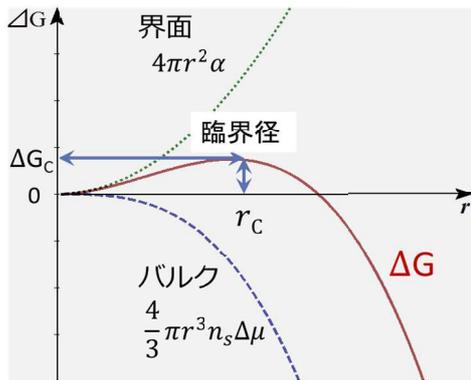


Figure 1-5. 核生成におけるエネルギーダイアグラム

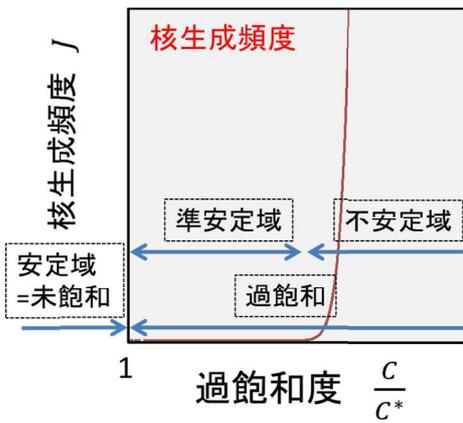


Figure 1-6. 過飽和度と核生成頻度の関係

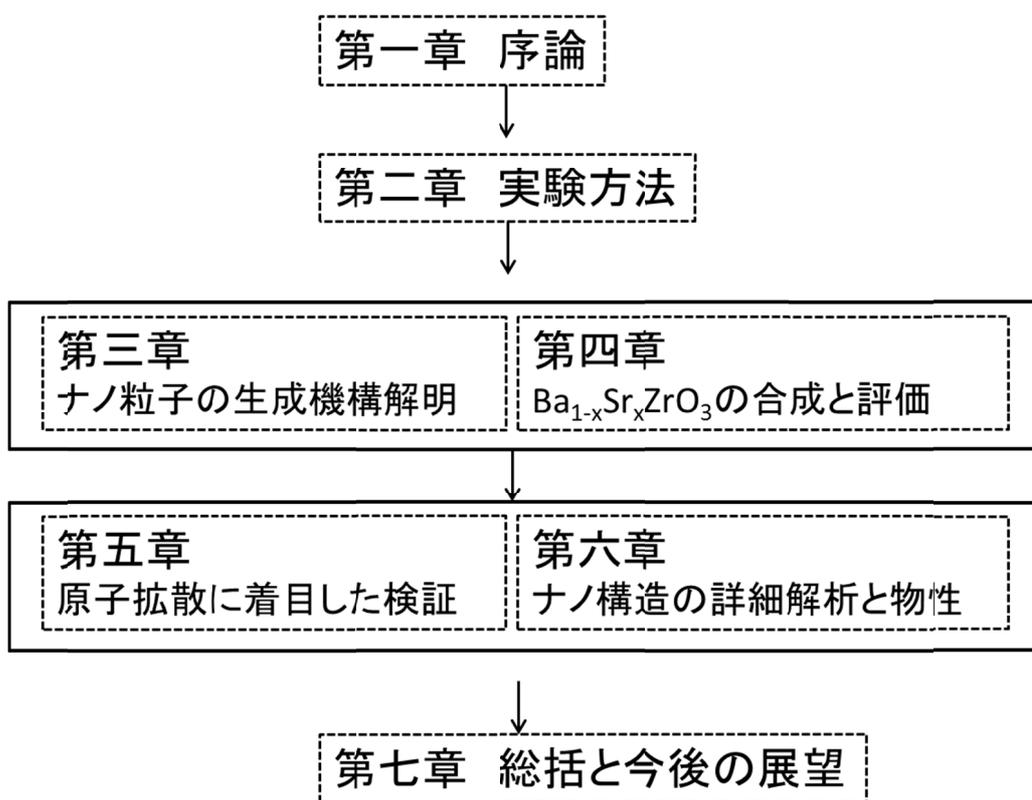


Figure 1-7. 本論文の構成

## 第二章 実験方法

### 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)

- ・ 水熱合成原料等

Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	関東化学製
Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	関東化学製
Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	和光純薬製
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	関東化学製
ZrO(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	高純度化学製
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	和光純薬製
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	和光純薬製
KOH (顆粒状)	和光純薬製
NaOH (顆粒状)	和光純薬製
HNO <sub>3</sub>	和光純薬製

- ・ 分析用

ICP 標準液

混合 D (0.1mol/L の HNO<sub>3</sub> に Ba, Ca, K, Mg, Na, Sr がそれぞれ 100 mg/L 含まれている) 関東化学製

ICP 標準液

ジルコニウム 関東化学製

BN 粉末

(XAFS 測定のパellet成形用バインダーとして使用)

和光純薬製

- ・ 分析比較用標準サンプル：本文中で標準試料あるいはバルクと呼称する。

BaZrO<sub>3</sub> (平均粒径 1-2 μm) 和光純薬製

SrZrO<sub>3</sub> (平均粒径 1-2 μm) 和光純薬製

ZrO<sub>2</sub> (平均粒径 5 μm) シグマアルドリッチ製

## 2-2. 超臨界水熱法

Figure 2-1 に示す流通式装置を用いて超臨界水熱合成を行った。蒸留水を昇温した水 (80 g/min) に、原料の金属塩水溶液 (10 g/min) および、塩基水溶液 (10 g/min) を同時に混合した。送液には高圧ポンプ (日本精密製、NP-KX-500)を用いた。混合部から冷却部手前までの反応管体積を変えることで滞留時間を変えた検討を行った。配管はすべて SUS316 製を用いた。圧力は、背圧弁(Go 社製、BP66-112865、最高使用圧力：41 MPa)によって、30 MPa に設定した。圧力は各ポンプの送液圧力および背圧部手前の圧力をモニターした。

温度については、予熱した水の温度および混合後冷却直前の水の温度をモニターし、混合後の水の温度が 400 °C となるよう設定した。ここで、昇温の詳細について述べる。400 °C、30 MPa の水のエンタルピーはその重量当たり 2.16 MJ/kg であり、100 g/min の流量で流すことを考えると時間当たりでは 215.67 kJ/min となる。これに対して、室温の 25 °C、30 MPa の水は、0.13 MJ/kg であり、20 g/min の流量で流すことを考えると時間当たりでは 2.65 kJ/min である。すなわち、昇温水によって、この差 213.02 kJ/min を与える必要がある。昇温水が 80 g/min の流量であることを考えると、昇温水は質量当たり 2.66 MJ/kg のエンタルピーを持っている必要がある。これは、30 MPa においては 430 °C に相当する。実際に、昇温水の温度が 430 °C の時に、混合後の水の温度が 400 °C になることが確認された。予熱水の昇温には単相 200 V の管状電気炉二台 (星和理工製：φ = 80 mm, 3.6 kW カンタル線, 18 A、坂口電熱製：φ = 60 mm, 3 kW カンタル線, 15 A) を用い、コイル状に巻いた SUS 管 (外径 1/8 インチ、内径 2.17 mm、長さ 50 m および外径 1/8 インチ、内径 1.76 mm、長さ 30 m) をそれぞれ熱した。出口側の電気炉内の SUS 管の表面温度が高くなるため、温度上昇による耐圧低下を考慮し、肉厚の管を用いた。SUS316 の 537 °C における圧力低下係数は 0.76 であり、圧力低下係数を乗じた最高使用圧力は、出口側の電気炉内の配管において 44 MPa である。電気炉の温度制御は電気炉中央部の K 熱電対を用いて測定した炉内の空気の温度によって行い、また、安全のため、それぞれの電気炉内の SUS 表面の温度もモニターした。電気炉内の空気の温度が約 700 °C、一つ目および二つ目の電気炉内で出口付近の SUS 表面の温度がそれぞれ約 320 °C および約 480 °C となる時に内部の水の温度が、最終的に 430 °C に達することが確認された。ここで、電気炉内の SUS に与えられる単位面積当たりの熱量  $Q[W/m^2]$  について、管状炉内の空気の自然対流 (式(2-1)) と輻射伝熱 (式(2-2)) による伝熱量を考えた。

$$Q = h(T_{\text{gas}} - T_{\text{SUS}})$$

式(2-1)

$$Q = e\sigma(T_{\text{gas}}^4 - T_{\text{SUS}}^4)$$

式(2-2)

空気の自然対流熱伝達係数 $h$ は $7 \text{ [W/m}^2\text{K]}$ とし、SUSの黒度（放射率） $e$ は $0.79$ とした。 $\sigma$ はステファンボルツマン係数である。その結果 $T_{\text{gas}} = 973 \text{ K}$ ,  $T_{\text{SUS}} = 593 \text{ K}$ の時、対流伝熱と輻射伝熱による単位面積当たりの伝熱量はそれぞれ $2.7 \times 10^3 \text{ W/m}^2$ ,  $3.5 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ であった。また $T_{\text{gas}} = 973 \text{ K}$ ,  $T_{\text{SUS}} = 753 \text{ K}$ の時、対流伝熱と輻射伝熱による単位面積当たりの伝熱量はそれぞれ $1.5 \times 10^3 \text{ W/m}^2$ ,  $2.6 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ であった。このように、本実験で用いた昇温装置においては、輻射伝熱が支配的になっていると考えられる。

超臨界水熱合成装置の混合部分には、外径 $1/16$ インチのクロス型の継手（四方の内径 $1.3 \text{ mm}$ ）を用いて混合部のレイノルズ数を $4 \times 10^4$ 以上に保ち、十分な混合を担保している[2-1]。混合後の管には外径 $1/16$ インチの管（内径 $0.8 \text{ mm}$ 、長さ $50 \text{ mm}$ ）を接続しその後、外径 $1/8$ インチもしくは $1/4$ インチの反応管に接続した。

次に冷却について述べる。冷却部内筒には、外径 $1/4$ インチの管を用い、外径 $1/2$ インチの真鍮製外筒との間に水道水を流通した。ここで冷却部の設計について述べる。超臨界域まで含む高温流体の密度や粘度、比熱、熱伝導率などの物性値は温度によって大きく変化し、それによって熱伝達係数も影響を受けるので、その変化を考慮して計算を行う必要がある。冷却部では生成したナノ粒子による管の閉塞が想定されたため、本研究では、直管の円筒二重管式熱交換器を採用し、内筒には外径 $1/4$ インチ管を用いた。この場合の冷却管の必要長さについて以下に述べる伝熱計算を行った。まず、前提条件として高温流体の水は $100 \text{ g/min}$ であり、冷却に用いることのできる水道水は、約 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で最大 $10600 \text{ g/min}$ である。ここで、冷却水は高温流体と比較して十分に多く、温度上昇は小さいと考えた。実際に、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ MPa}$ ,  $100 \text{ g/min}$ の流体と $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.1 \text{ MPa}$ ,  $10600 \text{ g/min}$ の流体の時間当たりの合計エンタルピーは $1.327 \text{ MJ/min}$ であり、熱交換が完全に行われ両流体が等温になる状態を考えると、合計エンタルピーが $1.327 \text{ MJ/min}$ に保たれるのは、両流体が $29.5 \text{ }^\circ\text{C}$ になるときである。すなわち、冷却部外筒と外部の空気には温度勾配がほとんどない状態であると考えられた。よって、熱交換器の設計においては、高温高圧水の対流伝熱と冷却部内筒の伝導伝熱、冷却水の対流伝熱の直列モデルを考え、冷却部外筒の伝導伝熱と冷却部外側の空気の対流伝熱は無視した。

まず、冷却水の熱伝達係数を圧力 $10^5 \text{ Pa}$ 、 $25\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で求めた。この場合すべての温度条件で、冷却水は乱流状態であり、特に $Re > 10^4$ の条件が満たされている。ただし、冷却水のレイノルズ数を算出する際、管径には、以下の式(2-3)で表される伝熱的相当直径 $d_e$ を用いた。ただし、 $d_0$ は、外筒の内径、 $d_i$ は内筒の外径を表している。

$$d_e = 4 \times \frac{(\text{流路断面積})}{(\text{伝熱辺長})} = 4 \times \frac{\frac{\pi}{4}(d_0^2 - d_i^2)}{\pi d_i} = \frac{d_0^2 - d_i^2}{d_i} \quad \text{式(2-3)}$$

流体の伝熱に関して、流体の密度 $\rho$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ]、粘度 $\mu$  [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ]、定圧比熱容量 $C_p$  [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]、熱伝導度 $\lambda$  [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]、平均流速 $u$  [ $\text{m s}^{-1}$ ]、管直径(伝熱的相当直径) $d$  ( $d_e$ ) [ $\text{m}$ ]、管長 $L$  [ $\text{m}$ ]が、その影響因子になっていると考えられる。そこで、これらの7個の物理変数を用いて、熱伝達係数を表現し、次元解析を行うと、以下の式(式(2-4), (2-5))が得られる。ここで、上記の7個の物理変数は $\text{kg}$ ,  $\text{m}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{s}$ という4個の基本単位を持っており、3個の無次元数を有することになる ((物理変数の個数 7)-(基本単位の個数 4)=(無次元数の個数 3))。

$$h = A\rho^a\mu^{b-a}C^b\lambda^{1-b}u^ad^{a-c-1}L^g \quad \text{式(2-4)}$$

$$Nu = ARe^aPr^b\left(\frac{L}{d}\right)^c, \quad Nu = \frac{hd}{\lambda}, \quad Re = \frac{\rho ud}{\mu}, \quad Pr = \frac{C_p\mu}{\lambda} \quad \text{式(2-5)}$$

式(2-5)の $Nu$  (ヌッセルト数)、 $Re$  (レイノルズ数)、 $Pr$  (プラントル数) が、次元解析の結果得られた3つの無次元数である。ここで、式(2-4), (2-5)における各係数 $A$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ は、実験から定められ、経験式として用いられている。強制対流の場合、乱流において、 $Re > 10^4$ の条件が満たされている場合、もしくは、 $Re > 2100$ かつ $0.7 < Pr < 10$ の場合、熱伝達係数を含むヌッセルト数は以下の経験式[2-2]で表される。

$$Nu = 0.023Re^{0.8}Pr^{0.4} \quad \text{式(2-6)}$$

先に述べたように、冷却水の流れの状態は式(2-6)の成立条件に入っており、本計算式の適用が可能である。冷却水の熱伝達係数を $1^\circ\text{C}$ 刻みで求めたところ、 $25\text{-}30^\circ\text{C}$ において、平均 $7.5 \times 10^3 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ であることが明らかになった。この値を冷却水の熱伝達係数の代表値として用いて、SUS管を挟んだ高温高压水と冷却水の伝熱計算を行った。

高温高压水からSUS管内壁への対流伝熱と、SUS管の伝導伝熱、SUS管外壁から冷却水への対流伝熱を考慮した。Figures 2-2、2-3に、伝熱計算に用いたモデル図を示す。高温高压水からSUS管内壁への対流伝熱における熱伝達係数は、 $0\text{-}500^\circ\text{C}$ の範囲で $0.1^\circ\text{C}$ 刻みの計算を行った。計算に必要な水の物性値である密度、粘度、定圧比熱容量、熱伝導度の $30 \text{ MPa}$ における温度依存性をFigures 2-4、2-5、2-6、2-7に示す。SUS管の伝導伝熱においては、Figure 2-8に示すSUS316の熱伝導率を用いた。SUS管外壁から冷却水への対流伝熱における熱伝達係数については、先に述べた概算から $7.5 \times 10^3 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ を用いた。

高温高压水からSUS管内壁への対流伝熱における熱伝達係数 $h_1$ 、SUS管の伝導

伝熱における熱伝導度 $k$ 、SUS管外壁から冷却水への対流伝熱における熱伝達係数 $h_2$ として、単位長さ当たりの内筒内壁の面積 $A_1$ 、単位長さ当たりの内筒外壁の面積 $A_2$ 、および内筒の伝熱面積の対数平均値 $A_{lm}$ 、SUS壁の厚み $x$ を用いて、総括伝熱係数は、式(2-7)のように表される。伝熱面積 $A_{lm}$ の定義は、式(2-8)に示す。

$$K = \frac{1}{\frac{1}{h_1 A_1} + \frac{x}{k A_{lm}} + \frac{1}{h_2 A_2}} \quad \text{式(2-7)}$$

$$A_{lm} = \frac{A_2 - A_1}{\ln A_2 - \ln A_1} \quad \text{式(2-8)}$$

ここで、 $A_1$ を基準として考えた、面積基準の総括伝熱係数 $U_1$ を考える。

$$K = A_1 U_1 \quad \text{式(2-9)}$$

式(2-9)によって定義した、 $U_1$ は式(2-10)のように表現できる。ただし、 $r_1$ は内筒内径半径、 $r_2$ は内筒外径半径である。

$$U_1 = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{r_1 \ln \frac{r_2}{r_1}}{k} + \frac{r_1}{r_2 h_2}} \quad \text{式(2-10)}$$

式(2-10)で表される面積基準の総括伝熱係数を用いて、内筒内部の高温高圧水から、内筒と外筒の間を流れる冷却水への伝熱量 $Q$ [J] (式(2-11))を計算した。計算において、区間長 $l$ の、ある微小区間を考えた。ここで、 $d_i$ は内筒内径である。考慮した区間長における高温高圧水の平均温度を $T$ 、内筒と外筒の間を流れる冷却水の温度を $T_c$ としている。 $F$ は高温高圧水の質量流量である。

$$Q = U_1 \pi d_i l (T - T_c) \frac{\rho d_i^2 \pi l}{4F} \quad \text{式(2-11)}$$

また、内筒内部の高温高圧水がある区間長 $l$ の間に失う熱量 $Q$ [J]は、その区間での微小温度変化を $\Delta T$ と表すと、式(2-12)のように書ける。

$$Q = C_p \left( \rho \frac{d_i^2}{4} \pi l \right) \Delta T \quad \text{式(2-12)}$$

式(2-11)と式(2-12)によって示される熱量が等しいことから、高温高圧水の温度変化を生じる場合の必要区間長 $l$ は以下の式(2-13)に示すように表される。

$$l = \frac{FC_p}{\pi d_i U_1} \frac{\Delta T}{T - T_c}$$

式(2-13)

内筒内部の水の温度が、0.1 °C 変化する場合の必要区間長 $l$ を求め、400 °C から 35 °C に変化する際の累積必要長さ $L$ を求めた。 $T_c$ は、25 °C として計算した。その結果、冷却管の必要長さは、1.0 m であることが明らかとなり、これに基づいて冷却管の長さを 1.0 m に定めた。冷却管内の被冷却流体の滞留時間は、4.1 s である。本研究では、純水の物性を考慮したが、ナノ粒子懸濁液の場合、粘度や熱伝導率などの物性値は変化することが想定される。例えば、粘度は水と比べて上昇し、必要冷却管長さを長くする方向に働くと想定され、一方で熱伝導率は上昇し必要冷却管長さを短くする方向に働くことが考えられるが、ここではそれらの影響は無視した。

超臨界水熱合成装置において、複合酸化物の合成は主に塩基性条件下で行った。塩基性条件で実験を行った場合、冷却後ただちに硝酸を加えることによって、pH を調整した。pH が塩基性に傾いている場合、バリウム、ストロンチウム、カルシウムなどの元素は空気中の CO<sub>2</sub> を取り込み、容易に炭酸塩を形成してしまうので、pH 調整によって中性にすることでその生成を抑制した。

回収したナノ粒子懸濁液は、ニトロセルロースのフィルター(Merck Millipore 社製 VSWP14250、直径 142 mm、呼称孔径 0.025 μm (ただし、呼称孔径より小さいシングルナノの粒子も捕集可能であることが確認された。))を用いて、窒素ガスによって加圧濾過した。濾過後、さらに 2 L 程度の純水を加えて濾過を行うことで、粒子表面に付着したイオンを洗い流した。2 L 程度の水を用いて洗浄することで、洗浄後の水中にはイオン性物質が含まれなくなることは、電気伝導率測定(堀場製作所、LAQUA Twin)によって確認した。濾過したのち真空乾燥器(ヤマト社、ADP-31)を用いて、ニトロセルロースフィルター上のナノ粒子を乾燥し、回収した。

### 2-3. 超臨界水中その場測定

高エネルギー X 線回折を用いて、超臨界水中その場測定を SPring-8 の BL04B2[2-3],[2-4]で行った。分光器は、水平一枚振りの Si(220)湾曲分光結晶となっており、二結晶分光器を用いたシステムと比較して、エネルギー分解能は劣るものの、より高強度の X 線を用いることが可能であり、高エネルギー X 線回折に適したビームラインである。エネルギー分解能は、 $\Delta E/E=10^{-3}$  であり、61 keV (波長 0.203 Å) に対して  $\pm 0.0002$  Å の幅がある。これは、広角側の回折角においても、例えば BaZrO<sub>3</sub> の 222 反射 (d 値 : 1.211 Å) に対して  $1 \times 10^{-4}$  以下の幅であり、検出器の分

解能に比べれば十分に小さい。

Figure 2-9 にその場測定用のセットアップを示す。流通式装置の SUS316 製の反応管（内径：1.0 mm、肉厚:0.294 mm）に予熱した水と、常温の原料溶液を送液混合した。SUS 反応管の、混合部から 40 mm の点に 61 keV（波長 0.203 Å）の X 線を照射し測定を行った。この X 線照射点において、混合および昇温は完結していると考えられる[2-1]。混合後の水の温度は 400 °C、圧力は 30 MPa で一定とした。混合が十分になされる条件を保って[2-1]、14-20 g/min の範囲で流速を変化させ、滞留時間を変えることで時間分解の実験を行った。その場測定では、ビームラインの実験ハッチ内にすべての装置を置く必要があり、2-2 節で述べた装置と比較し、コンパクトに設計した。昇温には、200 V の管状電気炉一台（星和理工製： $\phi = 80$  mm, 3.6 kW カンタル線, 18 A）を用いた。冷却には、内部冷却水を 50 g/min で混合し、2-2 節と同様の外部冷却管 1.0 m に循環冷却装置（SCINICS 社製、CH-201）を用いて冷却水を流通した。原料濃度は、安定運転できる範囲で検出強度を上げるために、濃い条件を選び、Ba: 0.16 mol/L, Zr: 0.04 mol/L, KOH: 0.40 mol/L（常温常圧の濃度）とした。濃度を変えた検討については、第三章で述べる。内部冷却水の使用は、生成するナノ粒子懸濁液を希釈することになるため、背圧弁付近での粒子の閉塞を抑制する効果も想定した。

混合部分には、2-2 節と同様 1/16 インチのクロス型の継手（内径 1.3 mm）を用いており、二種類の原料と予熱した水を三方から同時混合した。混合後の反応管には、外径 1/16 インチ、内径 1.0 mm の管を用いた。コリメータで制御されたビームサイズは、0.5 mm であり、この区間での滞留時間の分布は最大 0.6 ms であり、本研究における時間オーダーと比較して十分に小さい。肉厚が 0.294 mm のステンレスチューブに対する X 線の透過を考えると、透過厚みがチューブ両面で 0.588 mm になることから、61 keV（波長 0.203 Å）の X 線は約 60% 透過すると見込まれた。

波長とカメラ長の較正について述べる。X 線の波長は、標準試料の  $\text{CeO}_2$ （Fm-3m, S.G. 225, 格子定数：5.41134 Å）を用いて較正した。まず、カメラ長の設定値が約 700 mm の点と約 900 mm の点にイメージングプレートを置いて測定した。試料の設置によって、原点が不定なので、上記の 700 mm と 900 mm は概数であるが、その二点間の距離は、200.000 mm であり、この値を計算に用いた。二点で行った  $\text{CeO}_2$  の測定について、9 本の反射（hkl = 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420, 422）についてイメージングプレートの原点からの距離を算出した。設定距離 700 mm および 900 mm の場合の各反射のイメージングプレートの原点からの距離を、それぞれ  $L_{700}$ 、 $L_{900}$  とすると、カメラ長を 900 mm に設定した場合の実際のカメラ長  $D_{900}$  は以下の式で表される。Figure 2-10 に模式図を示す。

$$D_{900} = \frac{-200}{\frac{L_{700}}{L_{900}} - 1}$$

式(2-14)

また、回折角  $2\theta$  (Figure 2-10 参照) は、以下の式で表される。

$$\sin \theta = \sqrt{\frac{1 - \cos 2\theta}{2}} = \sqrt{\frac{1 - \frac{200}{\sqrt{200^2 + (L_{900} - L_{700})^2}}}{2}}$$

式(2-15)

一方で、 $\text{CeO}_2$  は、立方晶系なので、ミラー指数  $h, k, l$  と格子定数  $a$  を用いて、格子面間隔を表す  $d$  値は以下の式で表される。

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

式(2-16)

上記の  $\sin \theta$  と  $d$  から、ブラッグの式によって波長  $\lambda$  を各反射について求め、その平均値を較正值として採用した。計算の結果、カメラ長 890.175 mm で、波長は 0.20279 Å (61.140 keV) であった。その後、SUS 管を置いて再度カメラ長を求めた。Figure 2-11 に X 線照射部分の詳細を示す。SUS 反応管は、水平かつ X 線に対して直角に設置した。SUS 反応管を固定した台座を z 軸方向 (高さ方向) にスキャンし、X 線の SUS 反応管に対する透過率を得た。透過率は管上端および下端で極小値をとり、管の中央で極大値をとる。透過率が極小値をとる管の端に合わせた状態で SUS の回折データを上記と同様に、700 mm, 900 mm の二点で取りカメラ長を求めた。これによってカメラ長は管の中央に正しく合わせられることになる。SUS のピーク 6 本を用いて計算したところ、カメラ長は 892.597 mm であった。その後、再度、台座を z 軸方向に動かし、透過率が極大値をとる部分に位置合わせすることで、流路の中心に X 線が当たるように調整し、実験を行った。

露光時間は 600 秒とし、イメージングプレート (面積 300 mm × 300 mm, リガク R-AXIS IV++) を用いて検出した。得られた二次元データは、解析用ソフトウェア (PIP version 2009.6.9) を用いて、0.001° ステップで一次元化した。検出器分解能は 0.1 mm であり、これはカメラ長 892.597 mm において 0.0064° に相当する。すなわち、角度分解能は検出器によって決まっている。

時分割測定については、46-66 ms の各滞留時間で流通式の実験を行った。得られた回折データについて反応器の SUS の回折領域を除き、RIETAN-FP[2-5]を用いて、Rietveld 解析を行った。また Rietveld 解析については、2-4-1 節において説明する。

## 2-4. 分析手法

### 2-4-1. X線回折法

生成物について、X線回折法（XRD）による結晶相の同定および Rietveld 解析を行った。Rietveld 解析を行うことで、占有率や、原子座標、原子変位パラメータを求めることが可能であること、格子定数の値も高い精度で算出できること、格子歪や結晶子サイズなど多結晶体の特性を捉えることができること、多相の場合に定量分析が可能であることなどの優れた特徴を持ち、粉末回折パターンから多くの情報を引き出すことができる。回収後のサンプルの分析には、Rigaku 製の実験室 X線回折装置（SmartLab）を用いた測定と、SPring-8、BL02B2 での放射光 X線回折測定を行った。

実験室 X線回折測定については、X線源として、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計によって測定を行った。ゴニオメータの半径は、300 mm であり、測定ステップは  $0.005^\circ$  とした。操作速度は、一点当たりの露光時間が 0.3 s となるように設定した。

一方で、放射光 X線回折の場合には、Si(111)の二結晶分光器で単色化した 30 keV の X線（波長： $\lambda = 0.403 \text{ \AA}$ ）を用いた。標準物質の CeO<sub>2</sub> (Fm-3m, S.G. 225, 格子定数  $5.4111 \text{ \AA}$ ) を用いて、波長較正を行った。波長較正を行う場合は、のちに説明する Rietveld 解析において、ある設定波長  $\lambda_{set} [\text{\AA}]$  を用いて、格子定数の最適化を行い、得られた格子定数  $a_{set} [\text{\AA}]$  と既知の格子定数  $a = 5.4111 \text{ \AA}$  を用いて、較正波長  $\lambda$  を以下の式から得て、その後の解析に用いた。

$$\lambda = \lambda_{set} \times \frac{5.4111}{a_{set}}$$

式(2-17)

サンプルは内径 0.3 mm、肉厚 0.01 mm の石英製のキャピラリー(WJM-Glas / Muller GmbH 社製)に充填し、透過型のデバイシェラー式のセットアップで測定を行った。半導体検出器 MYTHEN1K を用い、カメラ長 477.46 mm、ステップ角  $0.006^\circ$  で測定を行った。露光時間は 180 s とした。また、ビームラインに備え付けの窒素ガス吹付装置を用いて、温度制御を行った。

解析については、RIETAN-FP[2-5]を用いて、Rietveld 法による結晶構造精密化を行った。Rietveld 解析は、回折データに対して、モデル構造から計算される計算強度をフィッティングすることによって、格子定数と結晶構造パラメータ、電子密度、結晶子サイズ、格子歪等を得る手法である。Rietveld 解析においては、多数存在するパラメータを順次フィットしていく必要があり、

可変パラメータの種類を変えて複数回 RIETAN-FP を実行する処理について、SeqRunPro v1.3 (Physonit Inc.)を使用した。

次に、フィッティング結果の信頼性因子について述べる。 $R_p$ は、観測強度および計算強度の残差強度と、観測強度の比である。

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - f_i(x)]^2}{\sum_{i=1}^N y_i^2}}$$

式(2-18)

フィッティングにおける評価関数は、重み付けされた信頼性因子 $R_{wp}$ である。すなわち、解析において $R_{wp}$ が小さくなるように、フィッティングが行われる。

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i [y_i - f_i(x)]^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2}}$$

式(2-19)

ここで、 $w_i = 1/y_i$ は  $i$  番目のデータに対する統計的重みで強度が弱い点の情報を軽視しないようにされている。 $y_i$ は実験で得られた  $i$  番目の回折強度、 $f_i(x)$ は  $i$  番目の計算強度である。式(2-19)の分子は、重み付きの残差二乗和であり、分母は回折強度の実験値の総和である。計算値と実験値が近くなるほど $R_{wp}$ は小さくなり、完全に一致した場合は 0 になる指標である。ただし、バックグラウンドが大きい場合や、回折強度が大きい場合に $R_{wp}$ は小さくなるので、この指標のみをフィッティングの尺度としてとらえることは必ずしも妥当ではなく、のちに述べるS値が併用される。ここで、X線回折のデータにおいて、統計的な誤差は強度の平方根で表されると考えられ、強度 $y_i$ の点に対して $\sqrt{y_i}$ の誤差があると考えられる。計算値と実験値の差 $y_i - f_i(x)$ が、実験誤差と同程度になるまでフィッティングできたとすると $y_i - f_i(x) = \sqrt{y_i}$ となり、これを式(2-18)の分子に代入すると、 $N$ となる。これはデータ点の数を表している。ここで、フィッティングパラメータをデータ点の数と同数にするとフィッティングと実験データが一致し、 $R_{wp}$ は 0 になることを考えて、データ点の数 $N$ から、フィッティングパラメータの数 $P$ を引いて、フィッティングの自由度を表し、式(2-19)の分子に置き直し、これを $R_e$ とすると式(2-20)のように書ける。

$$R_e = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2}}$$

式(2-20)

$R_e$ は、データの強度とフィッティングの自由度だけで決まる指標であり、得られたデータにおいて、フィッティングが統計誤差以内の範囲で収まった場合の最小の $R_{wp}$ を示している。実際のフィッティングにおける評価関数の $R_{wp}$ を、あるデータに対して理想的なフィッティングを行うことができた場合の $R_e$ で割った $S$ 値が、フィッティングの一致度を表す指標として用いられる。

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad \text{式(2-21)}$$

$S$ 値は、統計誤差やデータ強度の違いを考慮したうえでフィッティングの当てはまり具合を示す指標になっている。定義より、 $S$ 値が1の時フィッティングは実験における統計誤差の範囲内に収まっていることになる。 $S$ 値の評価は状況によるが、目安として、1.3以下程度という値が提示されている[2-6]。また、 $R_{wp}$ や $S$ は、データ強度が弱いと下がりやすくなってしまいうという難点もあり、以下に示す積分強度に関する信頼性因子 $R_B$ 、構造因子に関する信頼性因子 $R_F$ も併用される。ただし $I_0(h_k)$ ,  $I(h_k)$ は、積分強度の推定観測値と計算値、 $F_0(h_k)$ ,  $F(h_k)$ は、結晶構造因子の推定観測値と計算値である。

$$R_B = \frac{\sum_k |I_0(h_k) - I(h_k)|}{\sum_k I_0(h_k)} \quad \text{式(2-22)}$$

$$R_F = \frac{\sum_k ||F_0(h_k)| - |F(h_k)||}{\sum_k |F_0(h_k)|} \quad \text{式(2-23)}$$

Rietveld 解析におけるプロファイル関数としては、虎谷[2-7] またはTCH[2-8]の擬フォークト関数を用い、Howard の非対称化法[2-9]によって精密化を行った。精密化のアルゴリズムとしては共役勾配法を採用した。

## 2-4-2. X線光電子分光法

ナノ粒子の表面分析法として、X線光電子分光法（XPS）を用いた。XPSでは、取り出した光電子のエネルギーを検出し、結合エネルギーを求める。関係式を以下に示す。

$$E_B = h\nu - \phi - E_k \quad \text{式(2-24)}$$

ここで、 $E_B$ は結合エネルギー、 $h$ はプランク定数、 $\nu$ は振動数、 $h\nu$ は入射 X

線のエネルギー、 $\phi$ は仕事関数、 $E_k$ は電子の運動エネルギーである。 $h\nu$ は既知の値であり、 $\phi+E_k$ を測定することで、 $E_B$ が得られる。

X線源として、AlK $\alpha$ 線 (1.4866 keV, 波長: 8.3412 Å) を用いた。測定の際は、サンプルが帯電することを防ぐため、アルゴンスパッタによる帯電中和を行った。測定に用いた装置は ULVAC PHI 社製、PHI5000 VersaProbe である。X線の焦点サイズは 100  $\mu\text{m}$  であり、X線源は 15 kV, 25 W で動作している。分光器は、同心半球型アナライザーであり、電圧を印加することで、一定のパスエネルギーに電子を減速し、検出している。パスエネルギーは、半球内側半径 $r_1$ と、半球外側半径 $r_2$ 、外側と内側の半球間にかかる電位 $V_p$ 、電荷素量を $e$ とすると、以下の式(2-25)のように表される。

$$E_0 = \frac{eV_p}{\left(\frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2}\right)}$$

式(2-25)

パスエネルギーを小さくすることで、高い分解能が得られる一方で、検出強度は減少する。本測定では、パスエネルギー5.85 eV とし、測定エネルギーステップを 0.05 eV、タイムステップを 50 ms とした。測定室の圧力は、初期の段階で  $10^{-8}$  Pa、測定中は  $10^{-5}$  Pa であった。

測定の結果得られた結合エネルギー $E_B$ の差については、第一原理計算による解析も行った。この計算の内容については、2-6-2 節に示す。

### 2-4-3. X線吸収分光法

ナノ粒子の局所構造を解析する目的で、X線吸収微細構造 (XAFS) を用いた。XAFS のうち、吸収端近傍 50 eV 程度の領域の X線吸収端近傍構造 (XANES) と吸収端から 1000 eV 程度までの領域の広域 X線吸収微細構造 (EXAFS) の測定・解析を行った。測定は、Photon Factory (PF), BL9C もしくは SPring-8, BL01B1[2-10]で行った。測定は、BaL3 端、BaK 端、SrK 端、ZrK 端について行った。BaL3 端、SrK 端、ZrK 端の測定においては Si(111)の二結晶分光器を用いた。一方で、BaK 端の場合には、Si(311)の二結晶分光器を用いた。測定は、すべて透過法で行った。窒化ホウ素をバインダーとして用いて、サンプルと均一に混合し測定用のペレットを作製し、厚み 0.035 mm のポリイミド製の粘着テープにつけて、測定に用いた。サンプルにあたる前後での X線強度(それぞれ  $I_0$  および  $I$ )はそれぞれイオンチェンバーによって計測

した。PF では、 $I_0$  のイオンチェンバーに窒素 75% アルゴン 25% の混合ガスを流し、 $I$  のイオンチェンバーにアルゴン 100% を流した。SPring-8 では、 $I_0$  のイオンチェンバーに窒素 70% アルゴン 30% の混合ガスを流し、 $I$  のイオンチェンバーにアルゴン 90% クリプトン 10% の混合ガスを流した。測定はすべて常温で行った。

XANES と EXAFS の測定を行い、XANES スペクトルから価数などの解析を行った。XANES については、第一原理計算から得た構造を基に FDMNES コード[2-11]を用いた計算を行い、スペクトル比較を行った。FDMNES は、シュレディンガー方程式そのものを解く第一原理計算に対して、多重散乱理論に基づき、電子の散乱問題に置き換えて解く手法を用いている。多重散乱理論に基づくこの手法は KKR 法(Korringa-Kohn-Rostoker) [2-12]と呼ばれ、グリーン関数を扱う全電子法計算である。スペクトルを得るための計算に用いるモデル構造を得るための第一原理計算については 2-6 節で述べる。計算においては吸収原子から、 $6 \text{ \AA}$  の範囲のクラスターに対して計算を行った。

また、EXAFS のデータについて FEFF コード[2-13]を用いてフィッティングを行い、配位数などの解析を行った。初期構造には XRD から明らかになった構造を用いた。波数 $k$ の逆空間における EXAFS 振動 $\chi(k)$ は、以下の EXAFS の式で表される。

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j |F_j(k)| \exp(-2k^2 \sigma_j^2)}{kr_j^2} \sin(2kr_j + \phi_j(k))$$

式(2-26)

配位数 $N_j$ 、配位距離 $r_j$ 、デバイワラー因子 $\sigma_j^2$ がフィッティングパラメータであり、後方散乱因子 $|F_j(k)|$ と位相シフト $\phi_j(k)$ が FEFF によって理論的に計算される物理量である。 $S_0^2$ は多体効果による影響を示すパラメータである。式(2-26)から明らかなように、配位数とデバイワラー因子は、EXAFS 振動の振幅に影響し、配位数が大きくなるほど、またデバイワラー因子が小さいほど、EXAFS 振動の振幅は大きくなる。一方で、配位距離は EXAFS 振動の振動数に影響し、配位距離が長いほど振動数は大きくなることが分かる。

EXAFS のフィッティングの精度については、信頼度因子 R-factor が用いられる。R-factor は、以下の式(2-27)に表されるようにデータの二乗和と残差の二乗和の比の平方根であり、小さくなるほど計算値と実験値の一致度が高いことを示している。

$$R - \text{factor} = \sqrt{\frac{\sum_i (\chi_i^{\text{data}}(k) - \chi_i^{\text{fit}}(k, [a]))^2}{\sum_i (\chi_i^{\text{data}}(k))^2}}$$

式(2-27)

本研究では、R-factor が 0.1 以下になることを確認した。すなわち  $k$  空間において、残差の二乗和の平方根がデータの二乗和の平方根の 1/10 以下になることを、各データのフィッティングにおいて確認した。

#### 2-4-4. 誘導結合プラズマ発光分光

濾液について、ICP-AES による組成分析を行った。分析に用いた発光波長は、Ba: 455.403 nm (イオン線、イオン化電圧 5.70 eV)、Sr: 407.771 nm (イオン線、イオン化電圧 5.21 eV)、Zr: 339.198 nm (イオン線、イオン化電圧 6.84 eV)、K: 766.490 nm (イオン線、イオン化電圧 4.34 eV)を用いた。検量線の直線性が担保されるのは 25 ppm 以下であり、各サンプル溶液を 1 倍から 100 倍に希釈することで、適当な濃度の範囲内で測定を行った。

#### 2-4-5. 電子顕微鏡

ナノ粒子について、透過型電子顕微鏡（日本電子社製、JEOL-2100）を用いた解析を行った。また付属の EDX を用いた組成分析や電子線回折を利用した構造評価を行った。加速電圧は 200 kV であり、 $10^{-5}$  Pa の真空度で実験を行った。

サンプルは、水に分散させたのち、銅製のマイクログリット（日本電子社製）に垂らして、乾燥させることによって調整した。TEM 像を取得する場合は露光時間を 0.5 秒とした。得られた TEM 像から、粒子サイズ分布の算出を行う場合には、ソフトウェア ImageJ を用いた。

単粒子組成分析を行う場合には、電子ビームのサイズを 20 nm 程度に絞り、粒子一つ分の組成を測定した。毎回の測定において、透過電流密度が 10-30 pA/cm<sup>2</sup>であることを確認し、サンプルの移動や変形などがいないか確認し、一種類のサンプルについて 20 個以上の測定を行った。得られた蛍光 X 線スペクトルのうち、それぞれ干渉しない Ba L $\alpha_1$  線(4.47 keV), Sr K $\alpha_1$  線(14.17 keV), Zr K $\beta_1$  線(17.67 keV) を用いて解析を行った。電子線回折を行う場合には、カメラ長 995.901 mm とし、イメージングプレートに記録した。回折パターン露光時間は 16 秒とした。電子線の波長は 200.00 kV の加速電圧において、0.025079 Å である。電子線回折データは、IP Analyzer を用いて一次元化し、

一次元回折パターン解析ソフトの PDIndexer と結晶構造のデータベースマネージャの CSManager を用いて解析を行った。

また、物性評価の際に、作製したセラミックスペレットについては、走査型電子顕微鏡（日本電子社製、JSM-5600）により、破断面の表面状態を観察した。

## 2-5. 電気化学測定

### 2-5-1. ペレット試料の作製

電気化学測定にあたって、粉体を以下の手法でペレットに成型した。まず、一軸加圧成型を、2 MPa で 5 分間行い直径 10 mm のペレットを作製した。その後、冷間静水圧加圧を 180 MPa で 15 分間行った。その後、電気炉によって空気雰囲気、所定の温度で、8 h 焼成した。

得られたペレットの表面を紙やすりを用いて、研磨したのちに重量、体積の測定を行った。その後、白金ペーストをペレット両面に塗布し、800 °C, 1 h で再び焼成し、電極薄膜のついた電解質ペレットを作製した。ペレットの側面についた白金を落とし、白金による短絡がないことを確認してから測定を行った。

### 2-5-2. 交流インピーダンス法

ペレット試料を金板（純度 99.95%、ニラコ）で挟み、金板に取り付けた金線をインピーダンスアナライザー（41492A、Hewlett-Packard）に接続し、印加する交流電圧の周波数を  $10\sim 10^7$  Hz の範囲で変化させながら測定を行った。測定は 3%加湿アルゴン雰囲気で行った。

一般に、周波数の高い領域では、電圧に対する応答速度の速いバルク成分が検出され、周波数の低い領域では、電圧に対する応答速度の低い、粒界・界面成分が検出される。

得られたインピーダンススペクトルについて、ソフトウェア ZView (version 3.4e) を用いて解析を行った。

## 2-6. 第一原理計算

実験結果の検証を目的として、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算を行った。計算には、平面波基底の VASP コード[2-14]を用いて計算を行い、ポテンシャル汎関数については、一般化密度勾配近似 (GGA) の範囲内の PBE 汎関数[2-15]を用いた。擬ポテンシャルとして、Ba :  $5s^25p^66s^2$ 、Sr :  $4s^24p^65s^2$ 、Ca :  $3s^23p^64s^2$ 、Zr :  $4s^24p^64d^25s^2$ 、Ti :  $3p^64s^23d^4$ 、O :  $2s^22p^4$  を用いた。平面波のカットオフエネルギーは 500 eV とした。Figure 2-12 に BaZrO<sub>3</sub> ユニットセル (5 原子) の全エネルギーのカットオフエネルギー依存性を示す。カットオフエネルギーはどこまで高い振動数の平面波を計算に用いるかを決めており、大きく設定するほど精度が高まるが、Figure 2-12 に示した予備計算の結果から、500 eV で十分に収束していると考えられたので、500 eV を選択した。

### 2-6-1. 欠陥構造解析

Figure 2-13 に BaZrO<sub>3</sub> の全エネルギーの k 点メッシュ依存性 (2×2×2, 4×4×4, 6×6×6, 8×8×8, 12×12×12) を示す。この結果から、BaZrO<sub>3</sub> のユニットセル (5 原子) については、4×4×4 メッシュ (Monkhorst-Pack 法) で収束していると考えた。スーパーセルを用いる場合には、それに応じて、k 点メッシュを定めた。Ba 欠損については、2×2×2 のサイズのスーパーセル (40 原子) を基に欠損を導入し計算を行った。この際の k 点は 2×2×2 メッシュ (Monkhorst-Pack 法) とした。構造緩和の収束条件は、全エネルギーの変化が 0.001 eV 以下とした。電子占有の平滑化は、幅 0.05 eV のガウシアン関数を用いた。構造緩和のアルゴリズムとして共役勾配法を採用した。

### 2-6-2. コアレベルシフト計算

XPS スペクトルから、Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> ナノ粒子の電子状態に特異的な変化があることが示唆されたため、コアレベルのシフト量について第一原理計算からアプローチした。コアレベルシフトは始状態近似によって行った。原子数 360 個のスーパーセルを基に組成比 x を 0, 0.25, 0.50, 0.75, 0.875, 1 となるモデルを考えた。構造緩和において、k 点は 2×2×2 メッシュ (Monkhorst-Pack 法) とし、電子占有の平滑化は、

幅 0.05 eV のガウシアン関数を用いた。構造緩和ののちに、価電子を固定して、内殻の準位を計算した。この場合には、k 点は  $5 \times 5 \times 5$  メッシュ (Monkhorst-Pack 法) とし、高精度の全エネルギーを得るために、電子占有の平滑化は、Blöchl 修正モデルの四面体法を用いた。

### 2-6-3. 原子拡散

固体中での原子拡散における拡散パスとその際の拡散バリアについて、Nudged Elastic Band (NEB) 法[2-16]を用いて、計算を行った。NEB 計算を行う場合にはまず、始状態と終状態を考え、そのそれぞれに対して共役勾配法を用いて、構造緩和を行った。この場合の、収束条件は全エネルギーの変化が、0.001 eV 以下とし、電子占有の平滑化は、幅 0.05 eV のガウシアン関数を用いた。この構造緩和の結果得られた構造を、NEB 計算における始状態および終状態の構造とした。NEB 計算においては、始状態および終状態、中間状態のレプリカを用い、始状態および終状態を固定して、中間状態のイメージを Nudging した。収束条件は、NEB 計算におけるバネの力を含んだ合力が、各イメージにおいて、 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$  以下とした。ここで、NEB 計算における緩和については、共役勾配法ではなく、準ニュートン法によるアルゴリズムを用い、中間状態の最安定ではない構造も許容されるようにした。考慮した中間状態の数であるイメージ数は、H の拡散の場合には 5、Ba および Sr の拡散の場合には 9 とした。また、各レプリカをつなぐバネのバネ定数は、 $10 \text{ eV}/\text{\AA}^2$  とした。また、遷移状態での構造と正確なバリアエネルギーを得るために、鞍点を探索する Climbing Image アルゴリズム[2-16]を利用した。バルクの計算においては、ユニットセルの  $3 \times 3 \times 3$  倍のサイズのスーパーセル (135 原子) を基に欠損を導入した。表面での計算の場合には、ユニットセルの  $3 \times 3 \times 6$  倍 (225 原子) のスラブを基に欠陥の導入を行った。スラブモデルの場合には、拡散を考慮する側の 5 層を緩和し、反対側の 1 層のみを固定した。また、z 軸方向に  $20 \text{ \AA}$  の厚さの真空層を導入し、スラブ間の相互作用を排除した。k 点はバルクの場合  $2 \times 2 \times 2$  メッシュ (Monkhorst-Pack 法)、スラブの場合  $2 \times 2 \times 1$  メッシュ (Monkhorst-Pack 法) とした。

#### 2-6-4. 第一原理分子動力学計算

第一原理分子動力学計算を利用し、物質中での原子のダイナミクスを議論した。能勢の熱浴[2-17]を用いて、カノニカルアンサンブル (NVT アンサンブル) で計算を行った。能勢の熱浴は、分子動力学計算において温度を制御するための理論であり、NVT アンサンブルは分子数(N)、体積(V)、温度(T)を一定にする系である。温度は、分子動力学計算の結果、原子の運動エネルギーの総和から計算される出力値である一方で、計算の前提条件として、入力値として温度を設定しており、NVT アンサンブルにおいては、各時間ステップ毎に、出力値の温度が設定値の温度に近づくように、原子は加速もしくは減速される。この原子の加速・減速を制御する手法が能勢の熱浴である。時間刻みは、1 fs で 10000 ステップ=10 ps 以上の計算を行った。用いたセルは、原子数 40 のスーパーセルで、k 点は  $2 \times 2 \times 2$  メッシュ (Monkhorst-Pack 法) とした。温度は、300-2000 K の範囲で設定した。クラスターの場合に行った Simulated annealing については次節に述べる。

1 ステップ毎 (1 fs 毎) の原子座標を用いて、平衡位置からの二乗変位を計算し、各サイトに対して、全ステップの原子座標を用いて、平均二乗変位を計算した。

#### 2-6-5. クラスター計算

ナノ粒子の構造を議論する目的で、クラスターの計算を行った。クラスター計算の場合、原子数は、40 もしくは 320 個で計算した。これらはそれぞれ、粒子径としては、1 nm, 3 nm 程度に対応する。この際の k 点は  $1 \times 1 \times 1$  メッシュ (Monkhorst-Pack 法) とし、 $\Gamma$ 点のみを考慮した計算を行った。

クラスターの場合には、表面近傍で再構成が起こることが想定され、共役勾配法などの通常の構造最適化では、局所最適化のみ行われ、実際の構造に近づかない可能性が懸念される。そこで、分子動力学法を用いたシミュレーテッドアニーリングを行った。この場合は、十分に高い温度で、原子を動かすことによって初期配置の影響を免れることが必要になる。本研究では、2000 K でアニーリングを行い 2000 ステップの間に 2000 から 0 K まで冷却した。

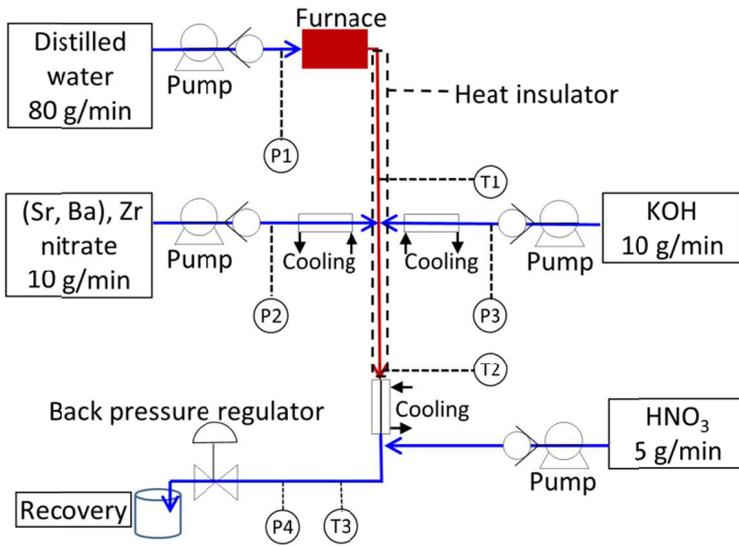


Figure2-1. 超臨界水熱合成流通式装置図

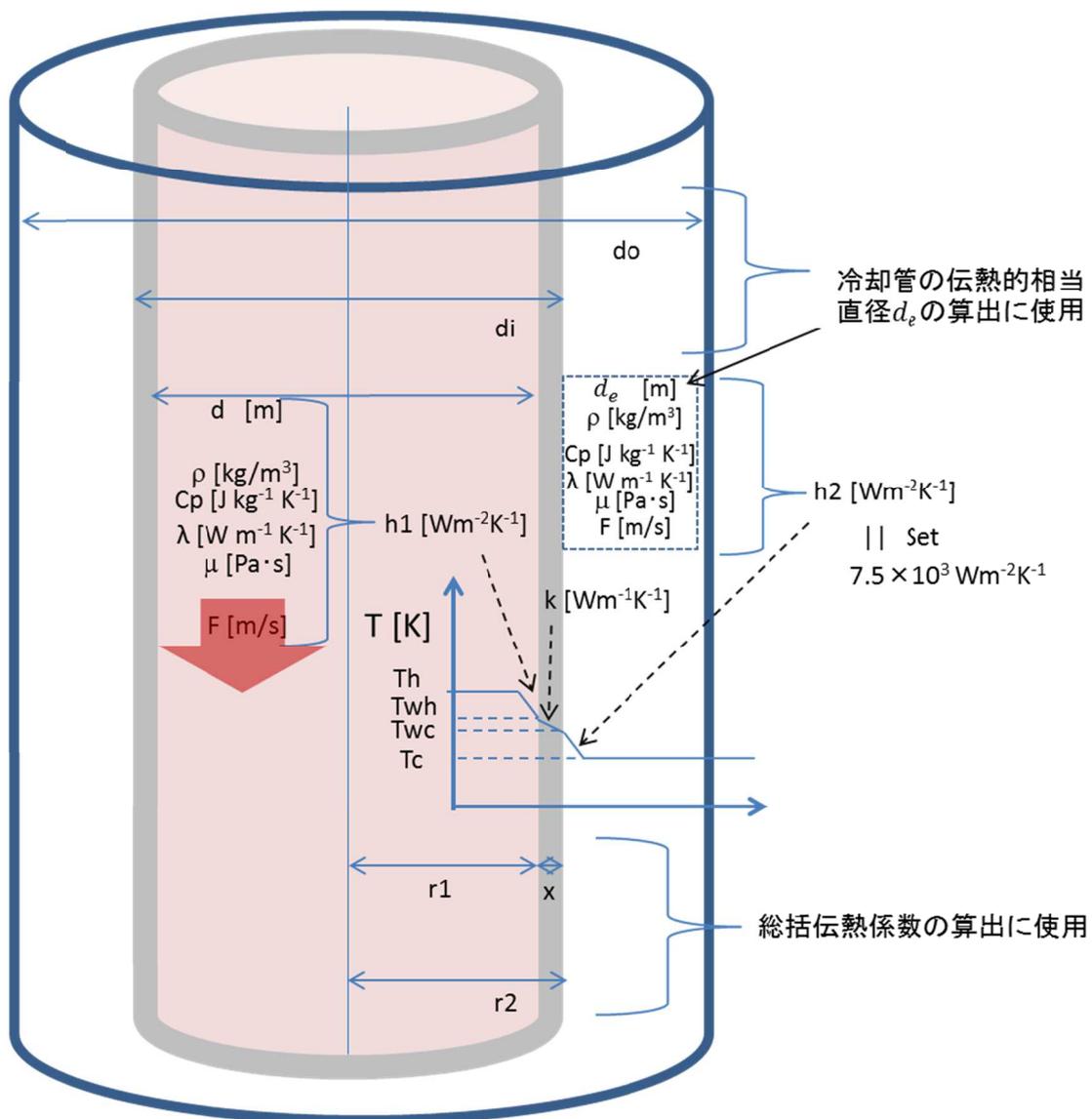


Figure2-2. 熱交換器の設計におけるモデル図

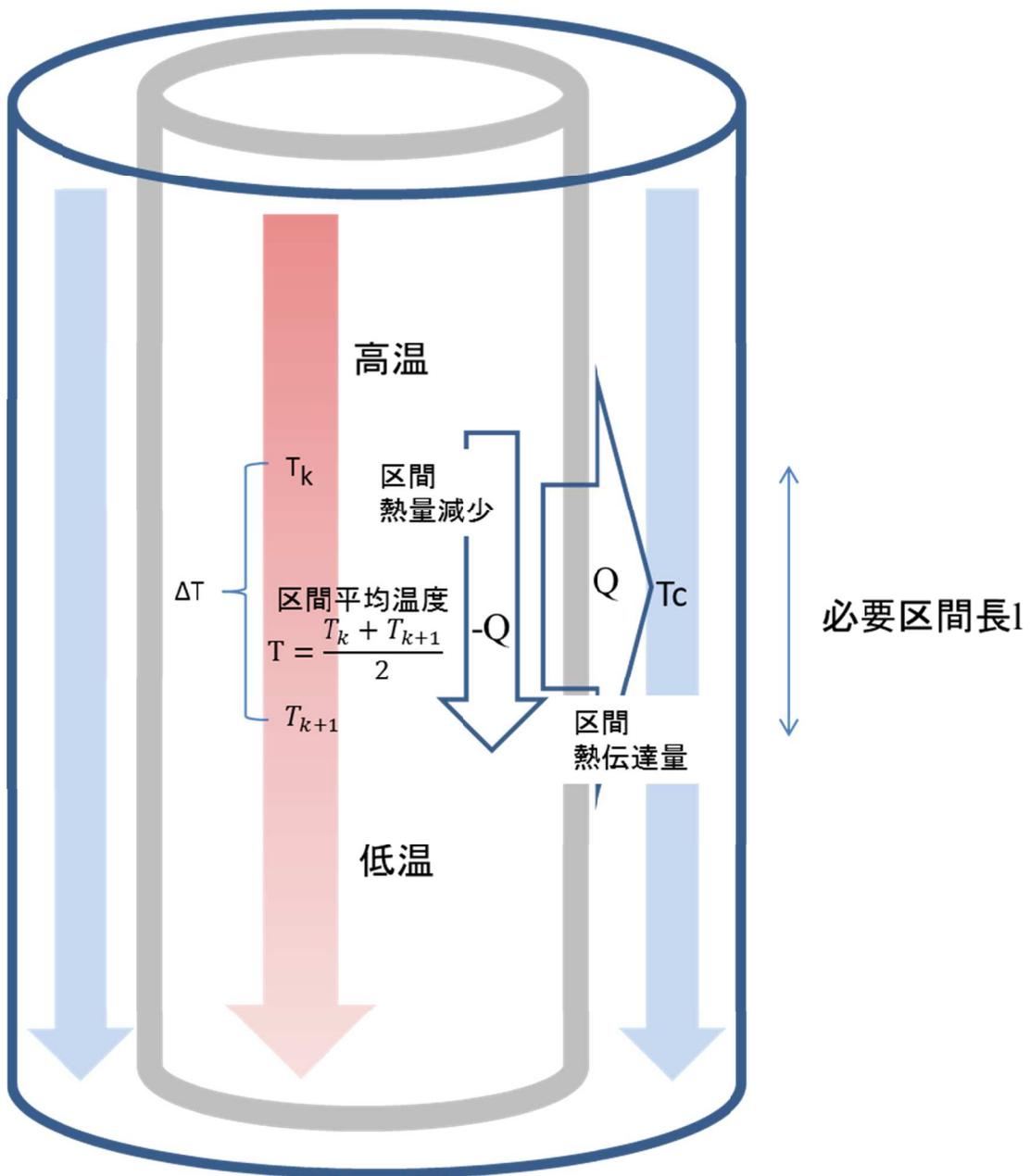


Figure2-3. 熱交換器の必要長さの計算モデル

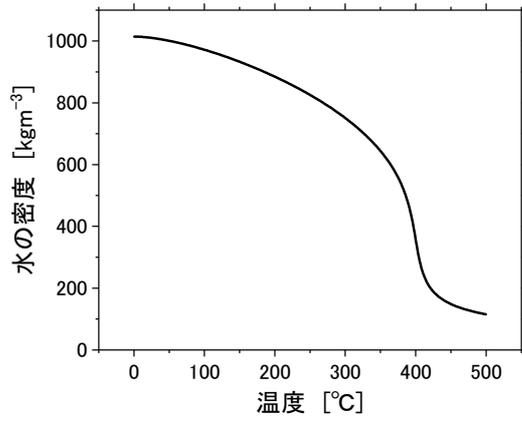


Figure2-4. 伝熱計算に用いた 30 MPa における水の密度

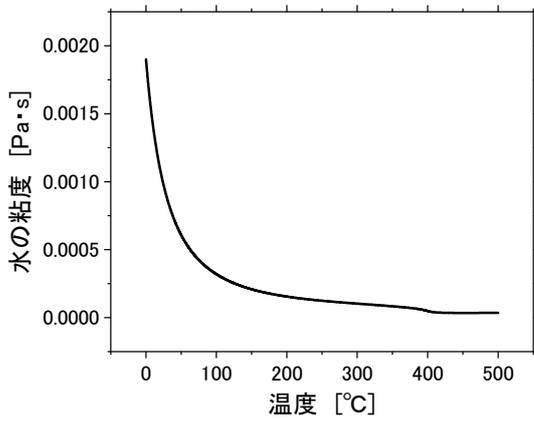


Figure2-5. 伝熱計算に用いた 30 MPa における水の粘度

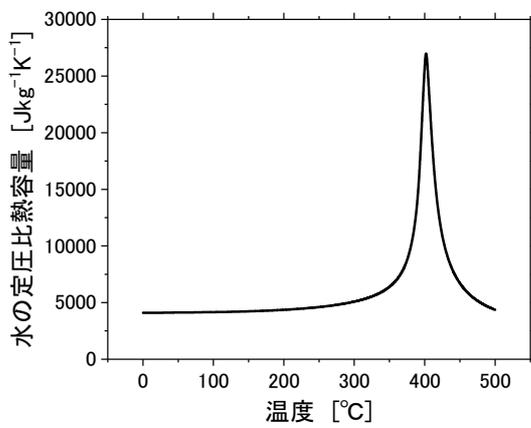
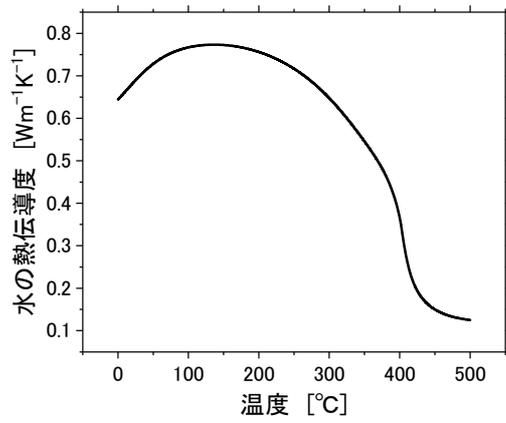
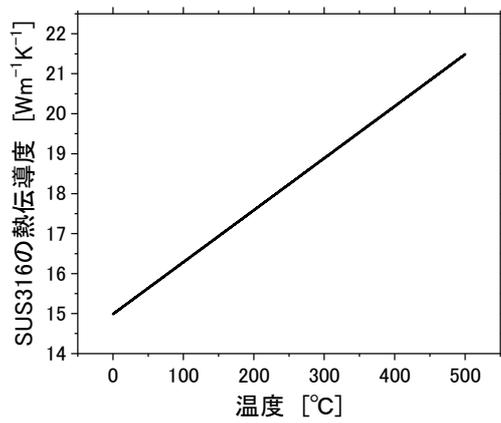


Figure2-6. 伝熱計算に用いた 30 MPa における水の定圧比熱容量



**Figure2-7.** 伝熱計算に用いた 30 MPa における水の熱伝導度



**Figure2-8.** 伝熱計算に用いた SUS316 の熱伝導度

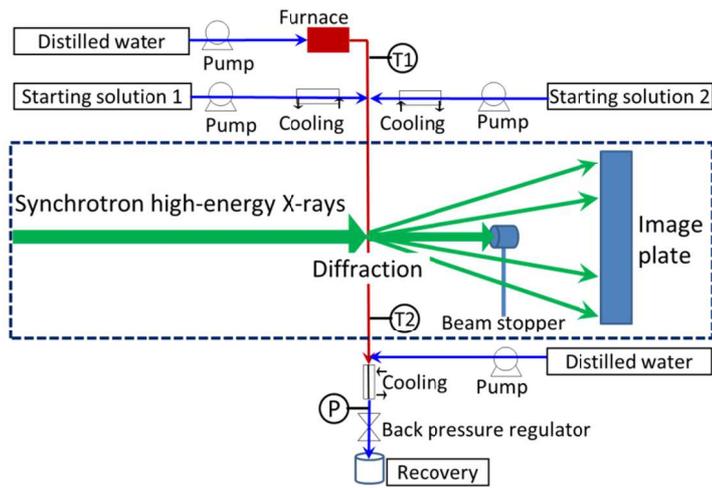


Figure2-9. その場測定用セットアップ

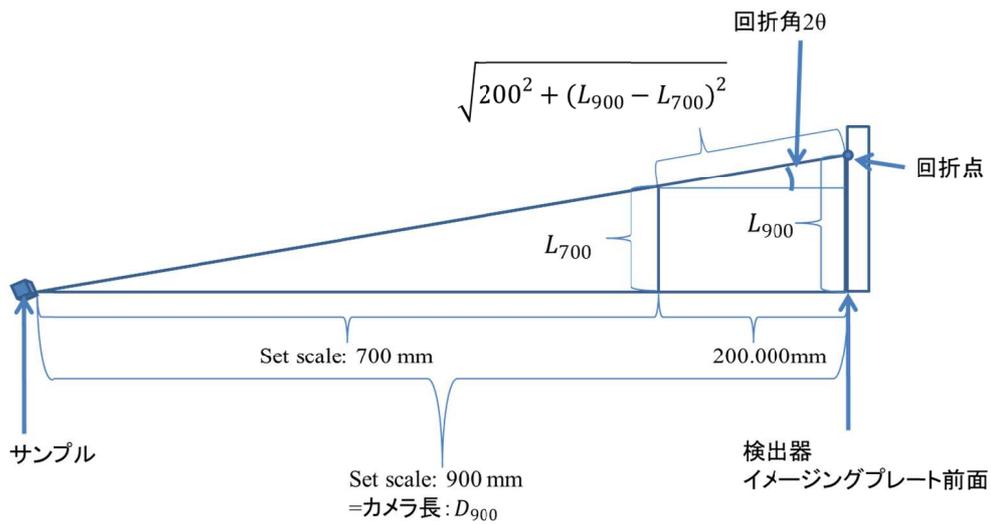


Figure2-10. その場測定におけるカメラ長および波長較正の模式図

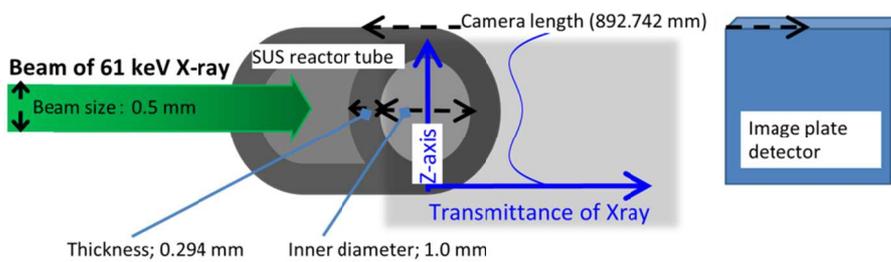


Figure2-11. X線照射部の詳細図

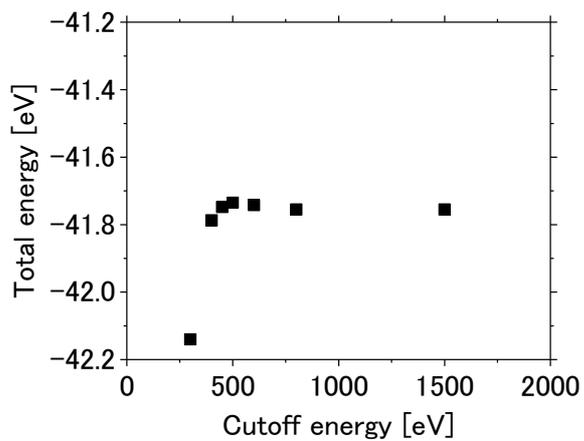


Figure2-12. BaZrO<sub>3</sub> のユニットセルの全エネルギーのカットオフエネルギー依存性

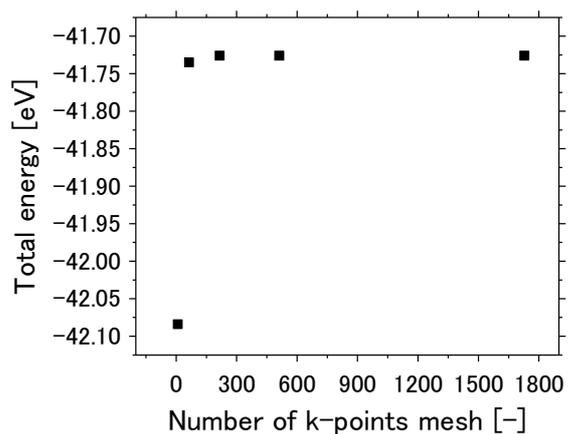


Figure2-13. BaZrO<sub>3</sub> のユニットセルの全エネルギーの k 点メッシュ数依存性

## 第三章 ナノ粒子生成機構の解明についての研究

### 3-1. BaZrO<sub>3</sub>の生成条件探索

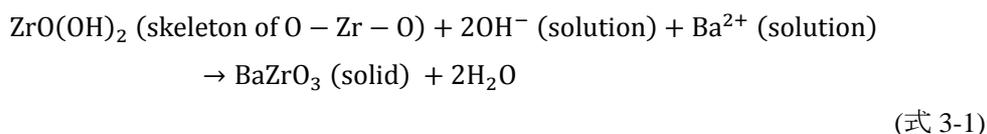
溶解度は結晶化の駆動力に関わる重要な物性値である。そこで BaZrO<sub>3</sub>の合成にあたっては、それぞれのイオンの溶解度から考えた。Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>と ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の混合溶液の、0-350 °Cの温度範囲における溶解度を計算した。濃度はそれぞれ 0.04 mol/L, 0.01 mol/Lとした。また、圧力は 30 MPa として計算した。計算は OLI software (OLI systems Inc.)によって行った。液相活量係数モデルによるため、低密度条件での計算には適しておらず、また平衡定数が明らかになっていないために、複合酸化物の固相の生成については OLI software によっては計算されない場合がある。Figure 3-1, 3-2 に Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>と ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の混合溶液のうちバリウムの化学種とジルコニウムの化学種をそれぞれ示す。平衡状態では、バリウムが析出しにくく Ba<sup>2+</sup>のイオンの状態で存在する一方で、ジルコニウムは、ZrO<sub>2</sub>の状態では固相に大部分が存在するということが明らかになった。

一方で、pH による溶解度の調整も考えられる。そこで Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>と ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、KOHの混合溶液についても同様に計算を行った。濃度はそれぞれ、0.04 mol/L, 0.01 mol/L, 0.10 mol/L とし、同様の温度範囲と圧力で計算を行った。この場合の混合溶液中のバリウムの化学種とジルコニウムの化学種をそれぞれ Figure 3-3, 3-4 に示す。塩基が存在する場合、バリウムについては、BaOH<sup>+</sup>で存在する割合が増え、ジルコニウムについては、水酸化物の Zr(OH)<sub>4</sub>で存在する割合が増える。しかし、この場合においても、平衡状態では、バリウムはイオンとして存在しジルコニウムは固相に存在するという状況は変わらない。

このようにバリウムとジルコニウムは溶解度が大きく異なるため析出の駆動力も異なる組み合わせであると言える。この点を踏まえて、本研究では、まず、バリウムとジルコニウムの複合酸化物である BaZrO<sub>3</sub>の合成について検討した。

出発物質の種類や比を変えて、複合酸化物の BaZrO<sub>3</sub>が生成する条件の探索を行った。Table 3-1 に出発物質を変えて、400 °C、30 MPa、3.4 s の条件で行った検討の結果を示す。生成物の結晶相は、異なる出発物質を用いた場合で異なることが明らかになった。出発物質にオキシ硝酸ジルコニウムと硝酸バリウムを用いた場合には、単斜晶の ZrO<sub>2</sub>および正方晶の ZrO<sub>2</sub>が生成した。一方で、酢酸バリウムとオキシ酢酸バリウムを用いた場合には正方晶の ZrO<sub>2</sub>のみが生成した。ZrO<sub>2</sub>の超臨界水熱合成において、出発物質の pH が増大するに伴って、結晶形が単斜相から正方晶になるという既往の検討例があり[3-1]今回の結果を支持している。臨界径(約 10 nm)以上の大きさの正方晶ジルコニアは常温で、ただちに単斜晶ジルコニアに相転移することが知られているが[3-2]、今回合成された正方晶ジルコニアはそれ以下のサイズであったため、正方晶から単斜晶への相転移が起こらなかったものと考えられる。

オキシ酢酸ジルコニウムおよび酢酸バリウムを用いた場合には、正方晶のジルコニアおよび、複合酸化物の  $\text{BaZrO}_3$  が生成した。さらに、水酸化バリウムとオキシ硝酸ジルコニウムを出発物質として用いた場合には、 $\text{BaZrO}_3$  のみが生成した。同様の出発物質を用いて、バリウムとジルコニウムの比(Ba/Zr)を 1 にした場合は、 $\text{BaZrO}_3$  が生成しなかった一方で、Ba/Zr を 1 で、pH を高く保つため NaOH を加えた場合には  $\text{BaZrO}_3$  が生成したことから、複合酸化物の相が生成するのは、原料溶液の pH が高い条件であると言える。これは、以下の(式 3-1)に示すように、水酸化物イオンが複合酸化物相の生成反応の反応物であるためと考えられる。



既往の検討において、超臨界条件ではない通常の水熱条件であるが  $\text{BaZrO}_3$  の合成を検討し、出発物質の違いによる pH の違いが生成物の結晶構造に影響を与えると報告されており[3-3]、今回の結果と同様の傾向であり整合性があると言える。また、単相で複合酸化物を得るには、Ba/Zr を高く保つ必要があることも確認された。

### 3-2. $\text{BaZrO}_3$ の生成機構

$\text{BaZrO}_3$  ナノ粒子の構造形成の過程に着目し、反応時間を変えた検討を行った。反応条件は、反応時間 0.1, 0.5, 2.1, 3.4, 10.7 s、反応温度 400 °C、反応圧力 30 MPa、出発物質として  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 0.08 mol/kg、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ , 0.01 mol/kg 用いた。3-1 節で示したようにバリウムをジルコニウムに対して過剰にすることで生成物が単相になることを企図した。第二章において述べたように流量は一定で、反応時間は反応器体積により規定した。Figure 3-5 に、各滞留時間のサンプルの XRD パターンを示す。すべてのピークは  $\text{BaZrO}_3$  (Pm-3m, S.G. 221) に帰属され、単相で合成されていることが確認された。Figure 3-6 は、Rietveld 解析によって得られた格子定数の時間依存性を示すが、0.1-10.7 s の間に、0.06% 格子定数が増加する傾向が認められた。Figure 3-6 中の線は、参照のバルクの  $\text{BaZrO}_3$  の格子定数を示している(4.1973 Å, ICDD 01-070-3667 [3-4])。ここで、合成したナノ粒子の格子定数はバルクの値と比較して、大きいことが確認された。この微小な構造の違いについては、第六章で改めて検討する。ナノ領域での構造を調べる目的で 400 °C, 30 MPa, 3.4 s の条件で合成したサンプルについて電子線回折を行った。Figure 3-7 は同じサンプルの異なる 7 箇所での一次元化された回折パターンを示す。図中縦線は、参照のバルクの  $\text{BaZrO}_3$  の回折ピーク位置を示している[3-4]。7 か所すべての点で  $\text{BaZrO}_3$  の回折ピークの

みが見られ、結晶化初期に存在することが想定された  $\text{ZrO}_2$  の結晶相は検出されず、ナノ領域で見ても複合酸化物相が均一に生成していると考えられる。

Figure 3-8 に反応時間 0.1 s および 10.7 s の TEM 像を示す。両方の場合に球形の粒子が観察され、明瞭なファセットなどは見られなかった。Figure 3-9 に TEM 像から 200 個の粒子をカウントし算出した平均粒径の時間依存性を示す。ここでエラーバーは、粒径分布の標準偏差を示している。結晶化初期 (~1 s) ではわずかに粒子サイズの増大が見られるが、それ以降は粒子サイズの増加は見られなかった。ICP による濾液の分析から、バリウムイオンはすべての条件で検出された一方で、ジルコニウムイオンは反応時間のもっとも短い 0.1 s であっても、検出されず、これ以降の時間で溶液からの成長や Ostwald 熟成は起こっていないと考えられる。これは、時間を延ばしたときに粒子サイズが増大しないことから明らかである。一方で、結晶化初期に粒子サイズが増加する現象は、核生成後に小さなドメインが衝突してサイズが増大する coalescence による成長であるとする以外には考えられない。結晶性の物質であってもナノサイズであれば、液滴のように coalescence を起こすことが考えられており [3-5]、最終的な粒子サイズは coalescence が起こっていることを考えることで説明できるとされている [3-6]。

ナノ粒子の組成について、TEM-EDX を用いた単粒子組成分析を行った。単粒子組成分析を行うことで、サンプル全体に何らかの形態で含まれている組成ではなく実際にナノ粒子を構成している組成を直接測ることが可能である。測定したすべての粒子にバリウムおよびジルコニウムが含まれていることが確認された。バリウムとジルコニウムのモル比 ( $\text{Ba/Zr}$ ) を各サンプルに対して 20 個ずつ測定し、その平均を算出した。Figure 3-10 に単粒子組成分析から得られた組成比  $\text{Ba/Zr}$  の時間依存性を示す。組成比  $\text{Ba/Zr}$  は時間とともに単調増加することが明らかになった。この結果は、結晶化初期においてバリウム欠損を非常に多く含む粒子が生成し、その後、超臨界水中でバリウムがナノ粒子中に取り込まれていくという現象が起こっていることを示唆している。XRD から明らかになった格子定数の増大は、このような組成の変化によって起こっていると考えられる。

本実験の結果から考えられる  $\text{BaZrO}_3$  の構造形成のメカニズムを Figure 3-11 に図示する。まず、結晶化初期 (~0.1 s) においてペロブスカイト構造の  $\text{BaZrO}_3$  が生成するが、バリウム欠損を著しく多く含んでおり、結晶性は低い。この段階では、バリウム欠損に対して酸素欠損やプロトンが結晶中に含まれることで、電荷補償がされていると考える (Figure 3-11a)。この結晶性が極めて低い粒子が存在する短い時間でのみ coalescence による粒子サイズの増加が起こる (Figure 3-11b)。0.1 s の時点ですでに溶液中にはジルコニウムイオンは残っておらず、再溶解もしないため、その後の粒子サイズの変化は見られない (Figure 3-11c)。一方で、組成については時間とともにバリウムイオンが結晶中に取り込まれる反応が起こり、 $\text{Ba/Zr}$  比が増加する。

この際、 $\text{ZrO}_2$  の構造から  $\text{BaZrO}_3$  の構造に相変化することはなく、バリウム欠損が極めて多い 0.1 s の段階から、ジルコニウムと酸素の骨組みはペロブスカイトと同様の構造を保っている (Figure 3-11)。このバリウムの取り込みによって構造相転移は起こらないが、結晶性は著しく向上する。

このようなイオンの取り込みによる組成の変化についてニッケルフェライトの系において類似の報告がなされている [3-7]。この場合ニッケルが取り込まれ  $\text{Ni/Fe}$  が増加するが、酸化鉄の構造からニッケルフェライトの構造に転換していく様子が見られており、高濃度の欠損を含みながらも、構造としては複合酸化物の構造を保っている本系と相違がある。

本実験によって示された高濃度のバリウム欠損を含む一方で、粒子としてはペロブスカイト構造が保たれていることは、ナノ構造研究の観点からも興味深い。このような欠損構造がどのように許容されているかということについては、第五章でバリウム欠損の表面および粒子内部における構造安定性と固体内拡散の観点から、第六章でナノ粒子における局所構造の観点から、それぞれ述べる。

### 3-3. 原料の高濃度化の検討

原料の高濃度化は、超臨界水熱法の実用化において、不可欠な知見である。また本研究の実験の範囲内においても、3-4 節で述べるその場測定や第六章で述べる物性測定に向けて、原料濃度を増加する必要があると、原料濃度を変えた検討を行った。原料を高濃度化することで、反応管の閉塞が生じ安定運転に支障を来すことや、反応管の腐食を起こすこと、低濃度条件とは異なった生成物を生じることなどが想定される。

本研究では、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  の原料濃度を 0.005, 0.010, 0.020, 0.030, 0.040, 0.050 mol/L の条件で実験を行った。 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaOH}$  の濃度はこれに比例して、変化させた。水酸化物イオンの濃度は、条件によって異なるが、硝酸イオンに対する水酸化物イオンの比は 1、ジルコニウムに対するバリウムの比は 4 として、一定に保たれた条件である。

その結果、全ての条件で  $\text{BaZrO}_3$  のみが生成することが確認された。Figure 3-12 に得られた  $\text{BaZrO}_3$  粒子の結晶子サイズの原料濃度依存性を示す。一般に、原料濃度を増加させると、過飽和度が大きく効く場合には過飽和度の減少に伴って、粒子サイズが減少することが考えられる。一方で、coalescence が盛んに起こる場合には粒子サイズは原料濃度の増加に伴って増加すると考えられる。Figure 3-12 に示した結果によると、少なくともこの範囲では大きな変化が見られず、同様の粒子が得ら

れている。3-2 節に述べたように、ジルコニウムが先に析出してからバリウムが取り込まれ、その間に粒子サイズが増大する為、この場合は単純にジルコニウムの過飽和度では説明できないと考えられる。3-2 節では、複合酸化物相が形成される時点でのジルコニアの *coalescence* に言及したが、ナノ粒子の表面状態が最終的な粒子サイズに影響する可能性が考えられる。粒子サイズとナノ粒子の表面状態の相関については、第六章において議論する。

### 3-4. ミリ秒オーダーその場測定

3-1 節で述べたように、超臨界水中での複合酸化物ナノ粒子の生成においては、非常に短い時間で構造形成が起こっており、生成物の構造に影響する現象が超臨界水中で起こっていると考えられた。このような現象を理解するにはその場測定が必要であると考えた。

流通式装置を用いてその場測定を行うことで、これまで行われていなかったミリ秒オーダーのダイナミクスを明らかにできる可能性が考えられ、本研究では、放射光高エネルギー X 線回折を用いた超臨界水中ミリ秒オーダーその場測定に取り組んだ。以下に結果を述べる。

Figure 3-13 に示すように、検出器のイメージングプレートにはデバイシェラーリングが見られた。イメージングプレートに記録された二次元データを円周方向にすべて足し合わせ一次元化したデータの典型例を Figure 3-14 に示す。水のみを流通させた場合と原料の金属塩水溶液を流通させた場合の両方の場合に、SUS の反応管に由来する、シャープで強度の強い回折ピークが観察された。一方で、原料の金属塩水溶液を流通させた場合にのみ、 $\text{BaZrO}_3$  (Pm-3m, S.G. 221) に帰属される (Figure 3-14 中縦線に示す) ブロードなピークが見られた ( $2\theta = 3.9^\circ, 4.8^\circ, 6.8^\circ, \text{ and } 8.75^\circ$ )。

流通式のセットアップでは、粒子が反応管内壁に付着するケースがあることが既往の研究において示されているが [3-8]、今回の場合には再度水を、同じ温度・圧力条件で流通させると、 $\text{BaZrO}_3$  のピークは消失することが確認され、粒子の滞留などが無視できる定常的な状態になっていることが確認された。今回の実験においては、流通式装置を適用したことにより、測定時間を十分に長くすることが可能になり、これによって低濃度の条件を採用することができたので、閉塞等が起こらなかったものと考えられる。

以上のように、超臨界水中で生成する複合酸化物ナノ粒子の構造をその場 X 線回折測定により捉えることができた。一方で、複合酸化物が生成する前に経由する可能性が考えられる  $\text{ZrO}_2$  についてはその結晶相は見られなかった。また、複合酸化

物合成において原料に対するカウンターイオンのカリウムイオンや硝酸イオンが、超臨界水中では結晶相として析出している可能性も想定されたが、実際には硝酸カリウムの結晶相としての析出は見られず、ナノ構造形成にカウンターイオンの析出が影響する可能性は低いと考えられた。また、冷却過程でナノ粒子の構造変化が起こる可能性も想定されていたが、今回のその場測定によって、少なくともこの系においては冷却過程での変化は無視できると考えられる。

ここで、超臨界水中その場測定で捉えられた  $\text{BaZrO}_3$  の構造について、流量を変化させることで 46-66 ms での時間分割測定を行った。各時間において、得られた回折データについて、RIETAN-FP[3-9]を用いて、Rietveld 解析を行った。反応管の SUS による影響を除くために精密化する  $2\theta$  領域を  $3.74\text{--}3.94^\circ$ ,  $4.68\text{--}5.04^\circ$ ,  $6.10\text{--}6.26^\circ$ ,  $6.60\text{--}6.81^\circ$ ,  $8.67\text{--}8.86^\circ$  に限定した。バックグラウンドは、水のみを流通した場合の実測のバックグラウンドデータを用いて、以下の(式 3-2)によって計算した。

$$y_b(2\theta_i) = y'_b(2\theta_i) \sum_{j=0}^M b_j F_j(q_i) \quad (\text{式 3-2})$$

ここで、精密化の際に用いたバックグラウンド関数  $y_b(2\theta_i)$  は、実測のバックグラウンドデータ [ $y'_b(2\theta_i)$ ] と、Legendre 多項式 [ $\sum_{j=0}^M b_j F_j(q_i)$ ] の積によって表現されている。Legendre 多項式は以下の(式 3-3)に示すボネの漸化式から計算されている。バックグラウンドパラメータ  $b_j (j = 0, 1, 2, \dots, 11)$  は精密化においてフィッティングパラメータとして扱った。

$$F_j(q_i) = \left(\frac{2j-i}{j}\right) q_i F_{j-1}(q_i) - \left(\frac{j-1}{j}\right) F_{j-2}(q_i) \quad (\text{式 3-3})$$

Figures 3-15, 3-16, 3-17, 3-18 は、滞留時間が 46 ms (20 g/min), 51 ms (18 g/min), 57 ms (16 g/min), 66 ms (14 g/min) の各条件における回折パターンと Rietveld 解析のフィッティング曲線および残差を示している。SUS 反応管による散乱・回折によって、十分に広い  $2\theta$  領域での質の高いデータは得られていないが、データ間での比較は有効であると考えられる。ここでは、格子定数、結晶子サイズ、占有率の評価を行った。

Figures 3-19 は、110, 111, 211, 310 の各反射のピーク幅から計算された結晶子サイズを示している。計算には以下の(式 3-4)を用いた。

$$H_k = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W) \quad (\text{式 3-4})$$

ここで  $H_k$  は、精密化パラメータ  $U$ ,  $V$ , and  $W$  と回折角  $\theta$  から計算される半値全幅である。結晶子サイズは本実験での 46-66 ms の範囲では大きく変化していないと考

えられる。すなわち核生成後、複合酸化物相が生成し、粒子サイズが増大する反応自体はより短い時間で起こっていると考えられる。

Figure 3-20 は  $\text{BaZrO}_3$  の格子定数の時間依存性を示している。図中の点線は参照として常温常圧で測定されたバルクの  $\text{BaZrO}_3$  (ICDD 01-070-3667 [3-6]) の格子定数を示している。格子定数は 46 から 66 ms の間に大きく増加していることが明らかとなった。このような、超臨界水中でのナノ粒子の構造のミリ秒オーダーでの変化は、本研究が初めて明らかにしたものである。ここで、格子定数の値は、*ex situ* の場合 (Figure 3-6) と比較して差異があるが、これはその場測定において使用できたデータ点 (回折ピークの数) が少なかったためと考えられる。

Figure 3-21 は、占有率から算出したバリウムとジルコニウムのモル比 ( $\text{Ba/Zr}$ ) を示している。占有率は、原子がサイトに存在する割合を示す値であり、Rietveld 解析のフィッティングパラメータである。占有率を得る場合には、プロファイル関数に関するパラメータは固定することで収束するようにした。ここで、エラーバーはジルコニウムの占有率を固定した場合のバリウムの占有率のフィッティングにおいて生じた標準偏差を示している。この結果から、 $\text{Ba/Zr}$  比は、時間とともに増加していることが分かる。これは、反応初期においてはバリウムサイトの格子欠損が多く生じており、その後バリウムが粒子に取り込まれていくという現象がミリ秒オーダーで見られていることを示している。Figure 3-20 において見られた格子定数の増加は、バリウムの取り込みと格子欠損の減少によって説明できる。

本実験によって、超臨界水中での複合酸化物ナノ粒子生成において、ミリ秒オーダーでその場測定を初めて行い、 $\text{BaZrO}_3$  ナノ粒子の組成の変化とそれに伴う格子体積の増加を捉えることに成功した。本節では、ミリ秒オーダーの時間分解その場測定によって、明らかにしたナノ構造形成過程について述べた。その場測定により得られた結果は、前節で述べた *ex situ* 実験の結果に対して矛盾しない結果であると考えられる。ただし、傾向は一致するものの格子定数や占有率などの値については、*in situ* 測定では、用いているデータ点 (回折ピークの本数) が少ないことから、*ex situ* 実験と比較して精度が低いと考えられる。今後、その場測定において、データの精度を上げるには、サファイア、ダイヤモンド、窒化アルミニウムなど高い X 線透過率を持つ部材を流通式装置に組み込んだ新規な装置開発が有効であると考えられる。

### 3-5. A サイト欠損構造の安定性評価

*Ex situ* および *In situ* の実験からバリウムの格子欠損を高濃度に含む一方で、ペロブスカイト型構造を保った複合酸化物の生成が示された。このような高濃度の欠損は、超臨界水プロセスの中で重要な役割を果たしていると考えられたため、第一原理計算を用いて構造的特性についての検証を行った。

まず、 $\text{BaZrO}_3$  の完全結晶と  $\text{BaZrO}_3$  にバリウム欠損を導入した構造について、各体積で、原子位置のみを緩和させることで全エネルギーを算出し、得られたエネルギー曲線に対して Birch-Murnaghan のフィッティング[3-10],[3-11]を行い、体積弾性率と平衡格子定数を算出した。ここで、3 次の Birch-Murnaghan の固体の状態方程式は、圧力  $P(V)$  を格子体積  $V$  の関数として以下のように表される。

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left\{ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right\} \left[ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left\{ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right] \quad (\text{式 3-5})$$

ここで、 $V_0$  は平衡格子体積である。 $B_0$  および  $B'_0$  は体積弾性率とその圧力についての微分項であり、以下の(式 3-6)および(式 3-7)で表される。

$$B_0 = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad (\text{式 3-6})$$

$$B'_0 = -V \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right) \quad (\text{式 3-7})$$

圧力を体積について積分することで、内部エネルギーが得られる。以下に、(式 3-5) を体積に関して積分することで得られた、格子体積  $V$  を変数とするエネルギー関数  $E(V)$  を示す。

$$E(V) = \frac{9V_0 B_0}{16} \left[ \left\{ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^3 B'_0 + \left\{ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^2 \left\{ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} \right] + E_0 \quad (\text{式 3-8})$$

格子体積を変えて第一原理計算を行い、各格子体積における全エネルギーを算出し、得られたエネルギーカーブについて、平衡格子定数  $V_0$ 、体積弾性率  $B_0$ 、体積弾性率の圧力微分値  $B'_0$ 、平衡格子体積をとるときのエネルギー値  $E_0$  の 4 変数をフィッティングパラメータとして、OriginPro software を用いてフィッティングを行った。

欠損を含まない  $\text{BaZrO}_3$  についてユニットセル(5 原子)を用いて計算し、得られた

エネルギーカーブに対して、(式 3-8)によってフィッティングを行った結果を例として Figure 3-22 に示す。この結果から、体積弾性率とその一次微分、格子定数が求められた ( $B = 151 \text{ GPa}$ ,  $(\partial B/\partial P) = 4.7$ ,  $a = 4.236 \text{ \AA}$ )。これらの値は、既往の実験値 ( $B = 189 \text{ GPa}$ ,  $a = 4.194 \text{ \AA}$ , [3-12]) および計算値 ( $B = 157 \text{ GPa}$ ,  $(\partial B/\partial P) = 4.236$ ,  $a = 4.207 \text{ \AA}$ , GGA-92, [3-13]) と比較して妥当な計算ができていると考えられる。

同様の計算をバリウム欠損を導入したスーパーセルについても行った。40 原子のスーパーセルを基にバリウム欠損を、等価でないすべてのパターンを考慮して計算した。Figure 3-23 に、考慮したバリウム欠損の配置パターンを示す。バリウム欠損一つの場合 1 通り、バリウム欠損二つの場合 3 通り、バリウム欠損三つの場合 3 通り、バリウム欠損四つの場合 6 通りのバリウムの配置パターンが考えられた。バリウムの配置パターンの違いが、格子サイズに与える影響は、格子定数の変化が無欠損と比較して最も小さい欠損率が格子サイズに与える影響と比較して小さく、格子定数の変動係数は 0.4% 以下で、どのパターンをとっても欠損率依存性の議論には影響しないことが確認された。

バリウム欠損の導入にあたっては、以下の二通りのモデルを考慮した。モデル(a)として、バリウム欠損の数と同数の酸素欠損を導入することで化学量論を満たしたモデルを考えた。以下、バリウム欠損を  $V_{\text{Ba}}$ 、酸素欠損を  $V_{\text{O}}$  と表記する。また、モデル(b)として、バリウム欠損一つにつき水素を二つ導入したモデルを考えた。これは、結晶化の初期においては、結晶内部に残ったプロトンが電荷補償を担っている可能性が考えられたためである。まずモデル(a)について、 $V_{\text{Ba}}$  と  $V_{\text{O}}$  の相対的な位置関係については、系の Madelung エネルギーを最小にする配置とした。すなわち、各イオンの配置による静電的なエネルギーを考慮した。Madelung エネルギーを算出する場合に必要な各イオンの価数は形式電荷ではなく、Bader Charge を用いた。Bader Charge は、酸化物中の等電荷面で切り分け、それぞれのイオンが酸化物中で実質的に持つ電子の数から算出される有効電荷である。BaZrO<sub>3</sub> の場合、形式電荷はバリウム、ジルコニウム、酸素についてそれぞれ +2, +4, -2 であるが、Bader Charge Analysis から、バリウム : +1.5259, ジルコニウム : +2.4723, 酸素 : -1.3328 であることが明らかになり、これらを価数として用いて Madelung エネルギーを計算した。結果的に  $V_{\text{Ba}}$  に最近接になるように  $V_{\text{O}}$  を配置すると、最もエネルギー的に安定であることが確認された。一方で、モデル(b)の配置については、 $V_{\text{Ba}}$  に近接の酸素を選び、OH の結合長が、通常の OH の結合長である 1.0 Å となるように初期配置した。構造緩和計算において、原子位置は緩和されるので、この OH の結合距離も初期配置は極端に外れた値でなければ問題ない。この際、H を付加する酸素を選ぶ組み合わせは複数考えられたが、エネルギー差は、0.2 eV 以下であり、結論に影響しないほど十分に小さいことが確認された。

Figure 3-24 にバリウム欠損率と体積弾性率の関係を示す。バリウム欠損を含む

$\text{BaZrO}_3$  の体積弾性率は、バリウム欠損の増加とともに減少することが明らかとなった。すなわちバリウム欠損の増加により、結晶は変形しやすくなっていると言える。また、体積弾性率についてはモデル(a)とモデル(b)の間で大きな差異は見られなかった。一方で、Figure 3-25 には、平衡格子定数とバリウム欠損率の関係を示すが、格子定数はモデル(a)およびモデル(b)において違いが見られ、水素を導入したモデル(b)の方が、格子定数の変化は小さくなった。ただし、いずれのモデルにおいてもバリウム欠損を高濃度に導入しても、著しい格子収縮などは見られず、バリウム欠損を含む構造が安定に存在しうることが示唆された。

Figure 3-26, 3-27 に、(式 3-5)に示す固体の状態方程式に従って、算出した P-V 関係を示す。バリウム欠損とともに変形しやすくなっており、特にモデル(a)においてより低い圧力で格子収縮が起こっていることが見て取れる。一方で、超臨界水熱法で利用される数十 MPa 程度の圧力領域では、欠損を多く含んでいる系であっても格子の収縮は 0.01% 以下であることが確認された。

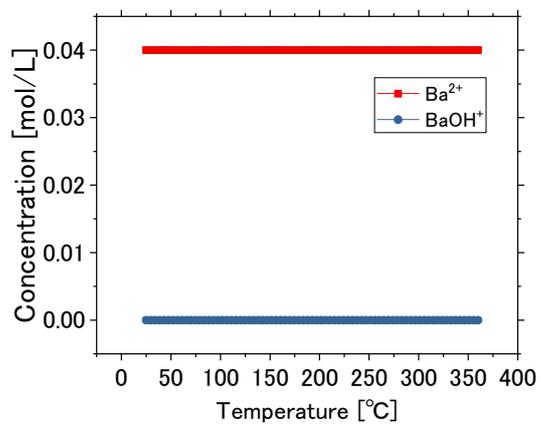
Figure 3-28 にその場測定で明らかになった格子定数と、欠損を考慮した場合に計算によって求められた格子定数の比較を示す。ここで、PBE 汎関数を用いた計算では、格子定数を系統的に過大評価していることから、Figure 3-28 では、左右の縦軸をずらし、格子定数の絶対値ではなく変化のみを比べている。実験において見られた格子定数の変化の割合は、計算値と同程度であり、格子定数の変化はバリウム欠損の減少によるものであると考えることは妥当であると言える。

Table 3-1 出発物質が生成物に与える影響 (400 °C、30 MPa、3.4 s)

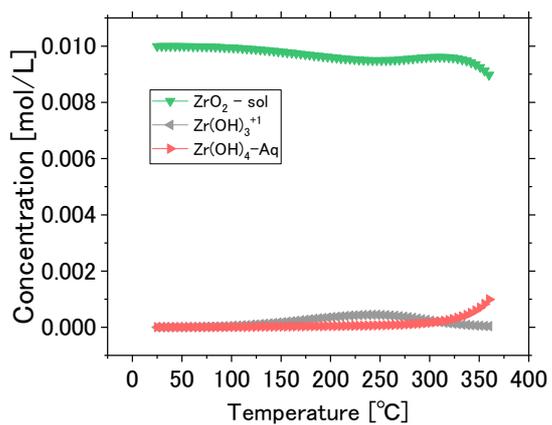
	Ba starting materials	Zr starting materials	Added base	$\frac{\text{Ba}}{\text{Zr}}$	pH*	Products**
(1)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.04 mol/L [pH: 6.0]	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.01 mol/L [pH: 2.1]	-	4	2.3	M-ZrO <sub>2</sub> T-ZrO <sub>2</sub>
(2)	Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 0.04 mol/L [pH: 8.7]	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.01 mol/L [pH: 2.1]	-	4	5.3	T-ZrO <sub>2</sub>
(3)	Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 0.04 mol/L [pH: 8.7]	ZrO(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 0.01 mol/L [pH: 4.5]	-	4	5.8	T-ZrO <sub>2</sub> BaZrO <sub>3</sub>
(4)	Ba(OH) <sub>2</sub> 0.04 mol/L [pH: 13.9]	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.01 mol/L [pH: 2.1]	-	4	13.5 white turbidness	BaZrO <sub>3</sub>
(5)	Ba(OH) <sub>2</sub> 0.01 mol/L [pH: 13.2]	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.01 mol/L [pH: 2.1]	-	1	4.7 white turbidness	T-ZrO <sub>2</sub>
(6)	Ba(OH) <sub>2</sub> 0.01 mol/L [pH: 13.2]	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.01 mol/L [pH: 2.1]	NaOH 0.06 mol/L pH: 13.8	1	13.4 white turbidness	BaZrO <sub>3</sub> T-ZrO <sub>2</sub>

\*常温常圧で、原料を混合した場合の値

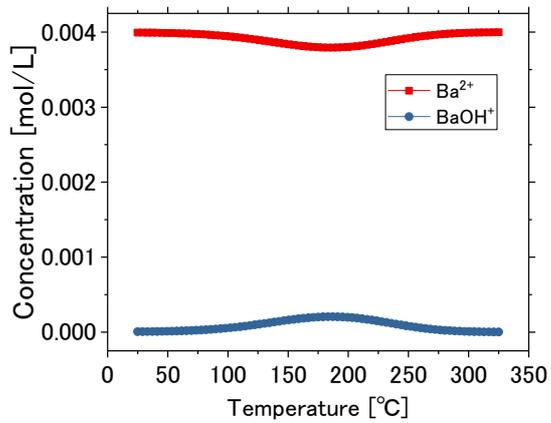
\*\*M: Monoclinic (P 21/c, S.G. 14), T: Tetragonal (P42/nmc, S.G. 137)



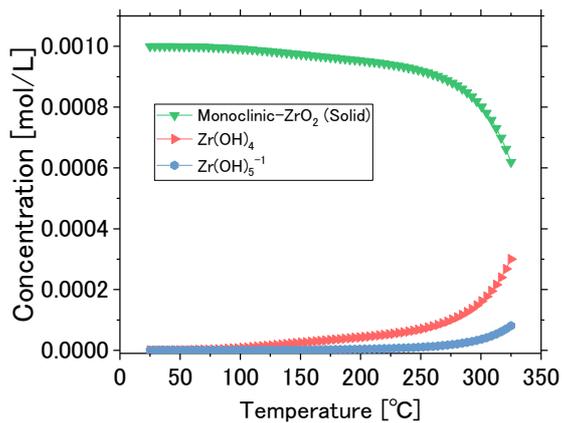
**Figure 3-1.** Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.04 mol/L) と ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.01 mol/L) の混合溶液の溶解平衡計算の結果：バリウムの主要化学種



**Figure 3-2.** Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.04 mol/L) と ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.01 mol/L) の混合溶液の溶解平衡計算の結果：ジルコニウムの主要化学種



**Figure 3-3.**  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0.04 mol/L) と  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  (0.01 mol/L)、 $\text{KOH}$  (0.10 mol/L) の混合溶液の溶解平衡計算の結果：バリウムの主要化学種



**Figure 3-4.**  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0.04 mol/L) と  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  (0.01 mol/L)、 $\text{KOH}$  (0.10 mol/L) の混合溶液の溶解平衡計算の結果：ジルコニウムの主要化学種

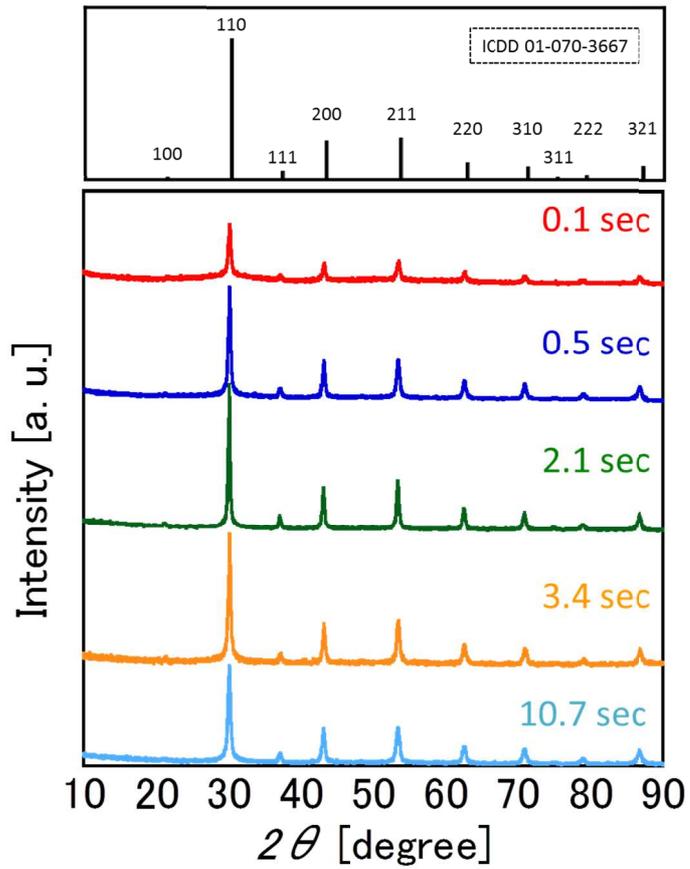


Figure 3-5. 各滞留時間において得られたサンプルの XRD パターンおよび参照の BaZrO<sub>3</sub> (Pm-3m, S.G. 221)の XRD パターン

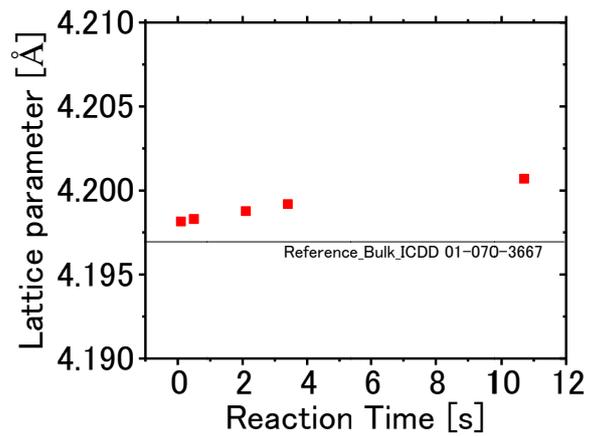
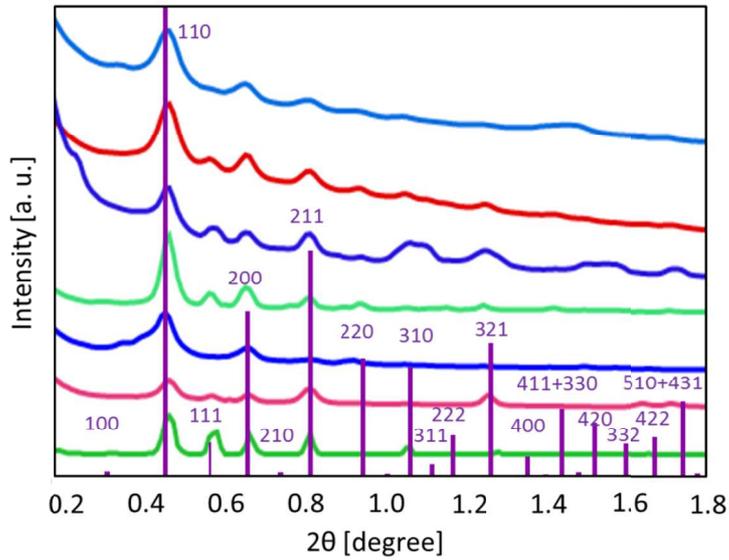
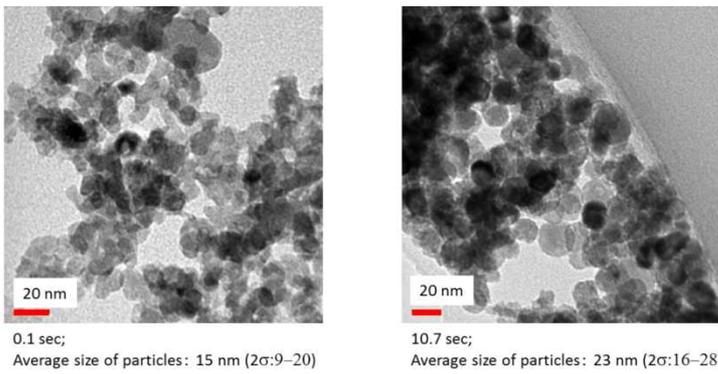


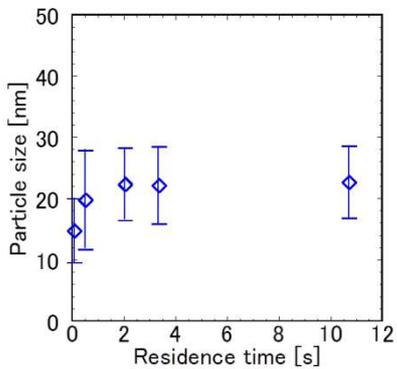
Figure 3-6. 格子定数の時間依存性



**Figure 3-7.** 反応時間 3.4 s のサンプルの異なる 7 か所で測定した電子線回折パターン (紫のバーは BaZrO<sub>3</sub> (Pm-3m, S.G. 221)の電子線回折パターンの参照を示す)



**Figure 3-8.** 反応時間 0.1 s および 10.7 s の時の生成物の TEM 像



**Figure 3-9.** 平均粒径の時間依存性 (エラーバーは標準偏差を示している)

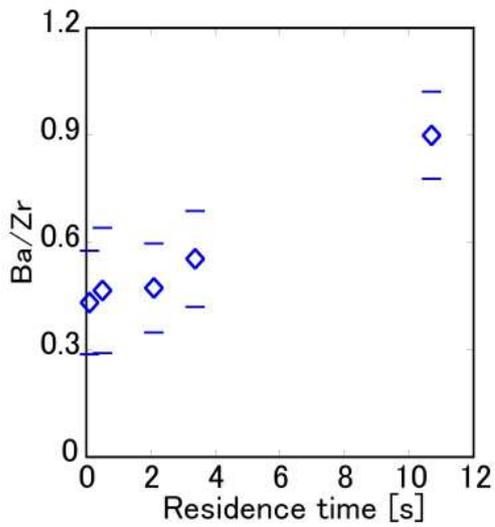


Figure 3-10. TEM-EDX を用いた単粒子組成分析による組成比 Ba/Zr の時間依存性

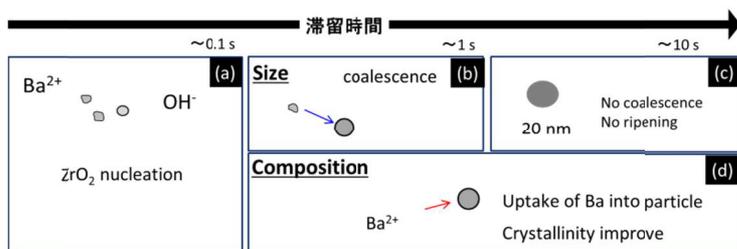


Figure 3-11. BaZrO<sub>3</sub> の構造形成のメカニズムの模式図

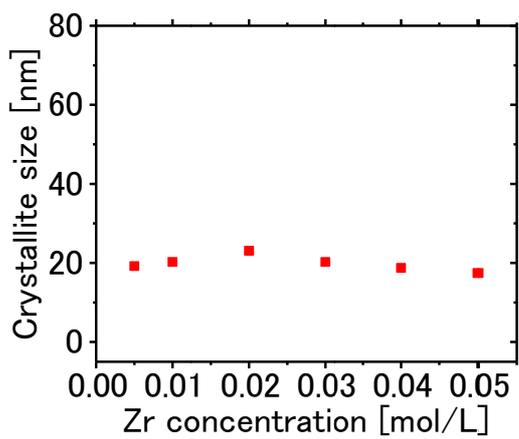
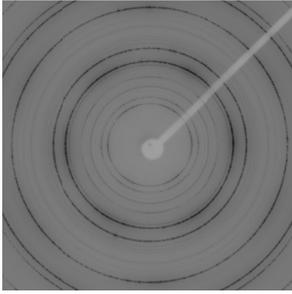
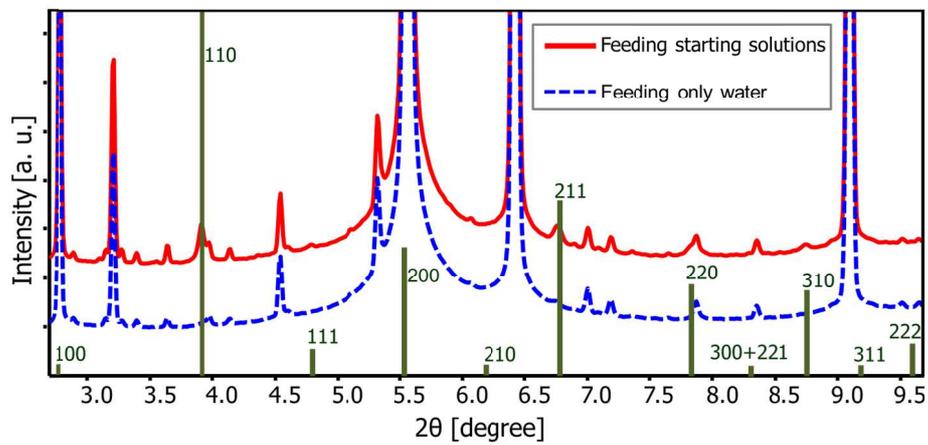


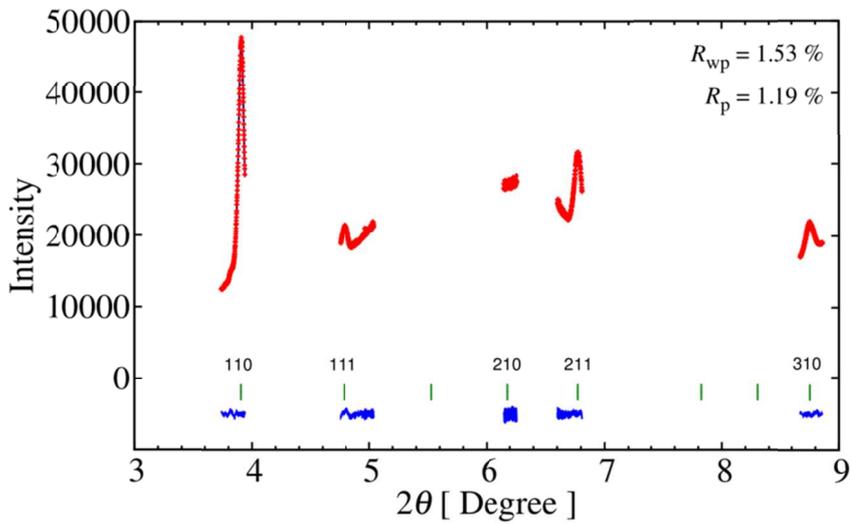
Figure 3-12. BaZrO<sub>3</sub> の結晶子サイズの原料濃度依存性



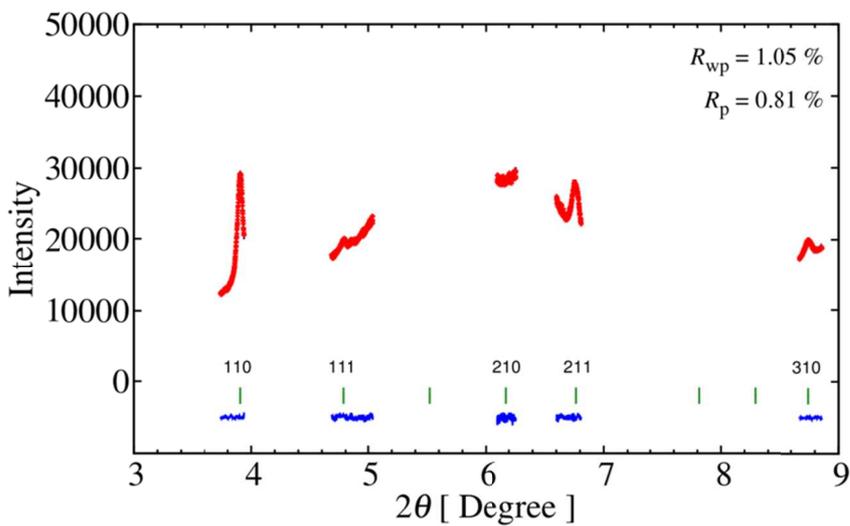
**Figure 3-13.** イメージングプレート(300 mm×300 mm)の二次元データの典型例



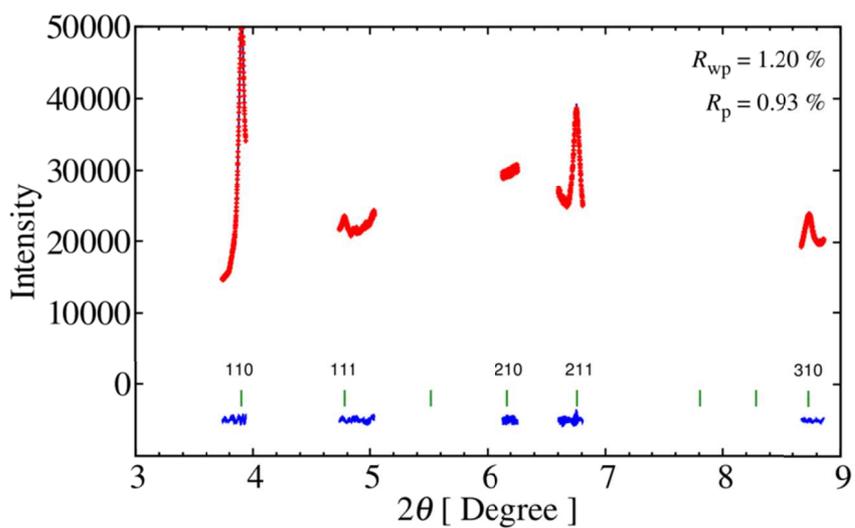
**Figure 3-14.** 水のみを流通した場合（青線）と原料を流通した場合（赤線）の一次元回折パターン（緑のバーは 61 keV における  $\text{BaZrO}_3$  (m-3m, S.G. 221)の回折パターンの参照を示す)



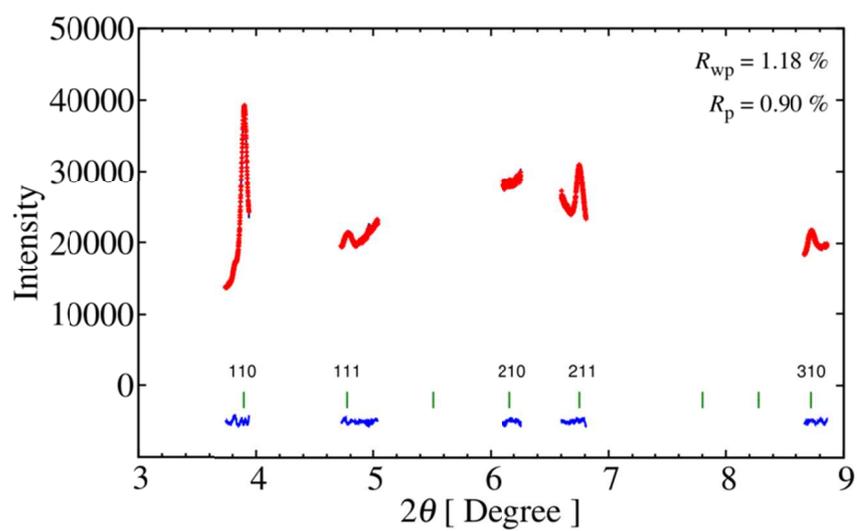
**Figure 3-15.** 46 ms における回折ピークおよびフィッティング（赤線：実測の回折パターン、緑線：61 keV における  $\text{BaZrO}_3$  (Pm-3m, S.G. 221) の回折ピーク位置、青線：実測の回折パターンとフィッティング曲線の残差、をそれぞれ示している。また、フィッティングの信頼性因子を図中に示す。以下 Figure 3-16, Figure 3-17, Figure 3-18 においても同様)



**Figure 3-16.** 51 ms における回折ピークおよびフィッティング



**Figure 3-17.** 57 ms における回折ピークおよびフィッティング



**Figure 3-18.** 66 ms における回折ピークおよびフィッティング

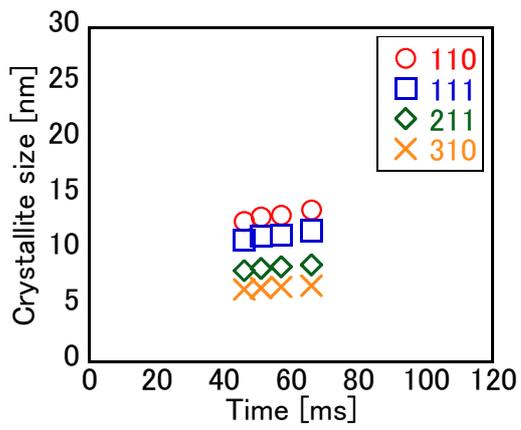


Figure 3-19. 結晶子サイズの時間依存性

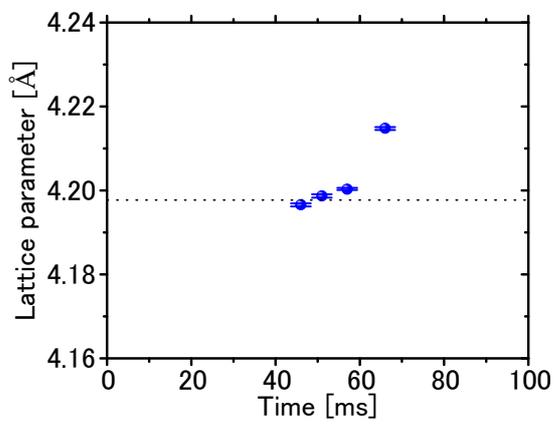


Figure 3-20. 格子定数の時間依存性

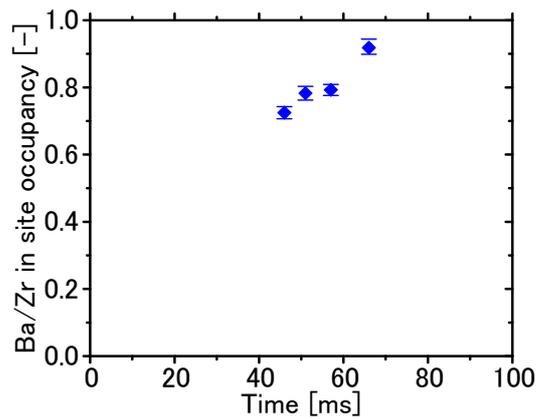
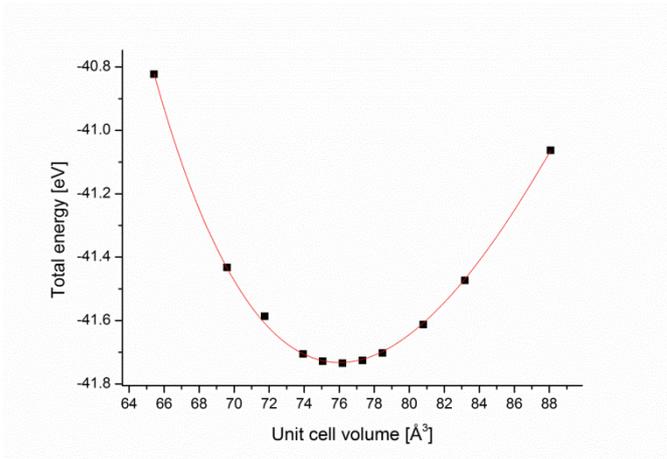
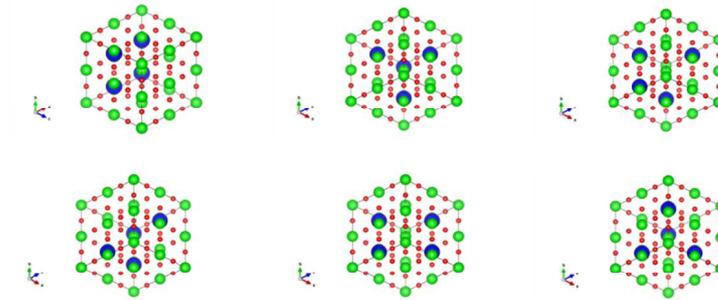


Figure 3-21. バリウムとジルコニウムのモル比 (Ba/Zr)の時間依存性

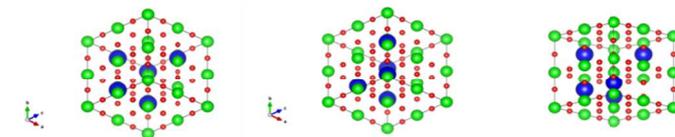


**Figure 3-22.** 無欠損の BaZrO<sub>3</sub> ユニットセル (5 原子) での全エネルギーの体積依存性と Birch-Murnaghan のフィッティング

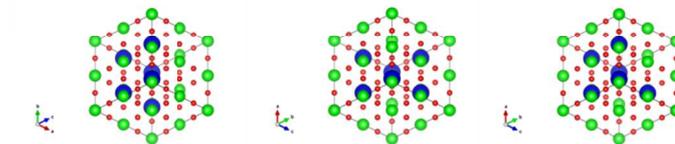
Ba defects 50% : 6 種類



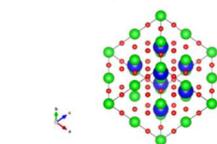
Ba defects 37.5% : 3 種類



Ba defects 25% : 3 種類



Ba defects 12.5% : 1 種類



**Figure 3-23.** バリウム欠損の全ての配置パターンを考慮したスーパーセル (バリウム: 青、ジルコニウム: 黄緑、酸素: 赤)

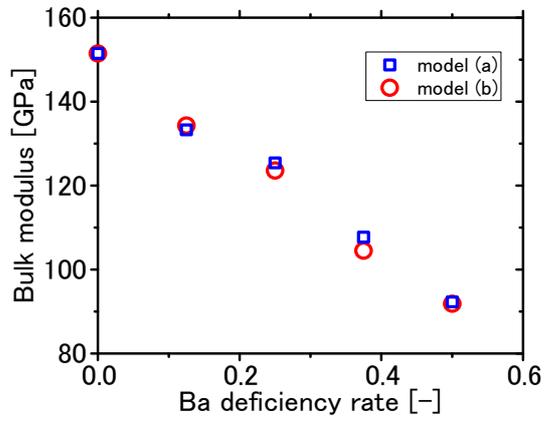


Figure 3-24. 体積弾性率とバリウム欠損率の関係

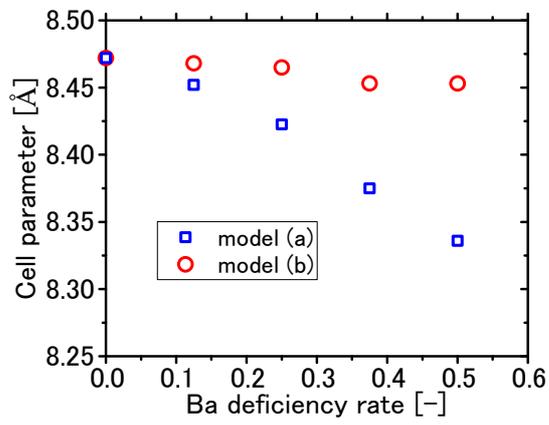


Figure 3-25. 格子定数とバリウム欠損率の関係

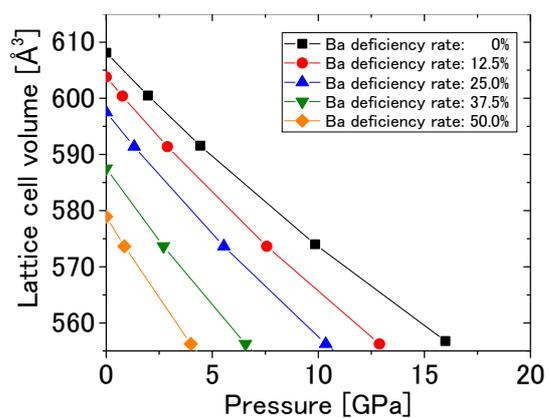


Figure 3-26. model (a)における P-V 関係

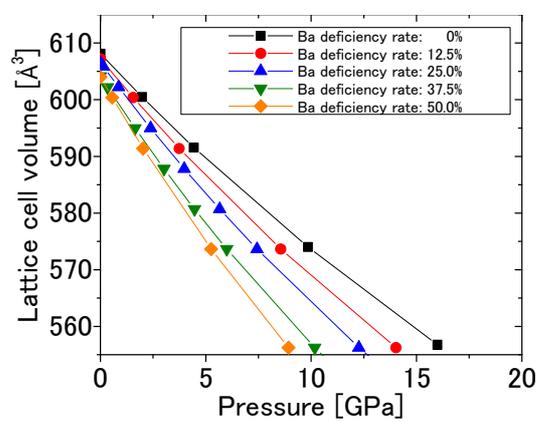
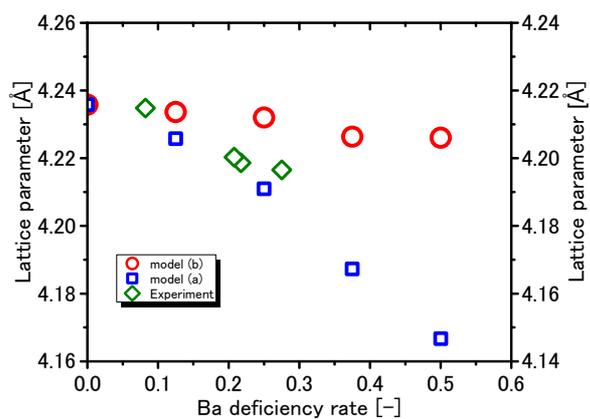


Figure 3-27. model (b)における P-V 関係



**Figure 3-28.** 格子定数の実験値と計算値の比較（右軸が実験値、左軸が二つのモデルに対する計算値であり、変化の割合のみを比較している）

## 第四章 A サイト欠損に着目した複合酸化物の合成と評価

### 4-1. A サイト欠損に着目した $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ の合成

第三章において、 $\text{BaZrO}_3$  のナノ粒子の構造形成過程について述べた。その中で、A サイトのバリウムが特徴的な挙動を示すことが明らかになった。そこで、A サイトのイオンとしてバリウムおよびストロンチウムを用いて、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  の合成を検討した。高過飽和状態において、各元素の析出の駆動力の違いが顕著に現れることから複合酸化物の構造形成は影響を受けやすいと考えられる。さらに、金属種の種類が増えて組成が複雑になることで、生成条件がより狭まり、複合相を得ることが難しくなると想定され、複合化に役立つ知見を得ることが期待される。

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  は、バルクにおいて、組成の調節により構造の制御が可能であり、イオン伝導性に加えて、常誘電性の電子セラミックスとしても利用が期待される。このため、ナノ領域におけるバルクとの差異を明らかにする観点からも重要な物質である。

ここで、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  の合成を考えた場合には、バリウムとストロンチウムが同族のイオンであり、類似の析出挙動を示すことが想定される一方で、バリウムとストロンチウムの差異が析出挙動にも差異を生じる可能性も考えられた。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  の合成とその評価を通じて、組成の違いが粒子成長に与える影響を明らかにし、複合酸化物ナノ粒子の構造形成過程の解明に迫ることができると考えられる。

まず、原料濃度に関して検討を行った。 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 / \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 0.04 mol/kg,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ , 0.01 mol/kg, KOH, 0.1 mol/kg の原料濃度条件で、 $\text{BaZrO}_3$  と  $\text{SrZrO}_3$  を合成し、比較を行った。その結果、背圧弁手前で実測した圧力の、設定値からの振れ幅は最大で、 $\text{SrZrO}_3$  の場合 +0.59, -0.10 MPa、 $\text{BaZrO}_3$  の場合、+0.32, -0.26 MPa であり、 $\text{SrZrO}_3$  を合成する場合に運転中の圧力変動が大きく見られた。特に圧力増加方向の振れ幅が圧力低下方向の振れ幅と比較して大きく、閉塞の兆候を示していると考えられる。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 0.08 mol/kg,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ , 0.02 mol/kg, KOH, 0.2 mol/kg の高濃度条件では、圧力変動幅は +1.51, -1.33 MPa と顕著に増加し、安定的に運転できる条件ではないことが確認された。

そこで、 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ , 0.02 mol/kg,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ , 0.005 mol/kg, KOH, 0.05 mol/kg という、より低濃度の条件を試行した。この低濃度条件において、 $x=0$  の  $\text{BaZrO}_3$  に対して圧力変動幅は +0.31, -0.18 MPa、一方で  $x=1$  の  $\text{SrZrO}_3$  に対して、圧力変動幅は +0.36, -0.23 MPa であり、濃度が大きい場合と比較して圧力変動は小さくなることが判明した。また、上下の振れ幅の差が小さく、この濃度条件において、より安定的に運転可能であることが示された。

以上に述べた検討を踏まえて決定した、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  の合成における原料初期濃

度は、表 4-1 に示す通りである。流量は、第三章と同様に、原料・塩基溶液を各 10 g/min、予熱水を 80 g/min、計 100 g/min とした。また、反応時間は、本章の検討においては、0.9 s で一定とした。

まず、原料におけるバリウムおよびストロンチウムの比を変えて、複合酸化物の合成を検討した。濾液に含まれる元素の組成分析を ICP によって行い、得られた生成物の組成を測定した。Figure 4-1 に生成物と出発物質のバリウムおよびストロンチウム組成比  $x$  の関係を示す。その結果、原料の組成比に対応した組成の生成物が得られることが明らかになった。一方で、その関係性は直線的でなく、バリウムおよびストロンチウム的一方がより析出しやすい領域があることが確認された。また、生成物について、TEM-EDX を用いて単粒子の組成分析を行った。その結果、一つ一つの粒子にバリウム、ストロンチウム、ジルコニウムが含まれていることが確認された。また、TEM-EDX により得られた、組成比  $x$  の関係は ICP により得られた関係と同様であることが明らかになった。すなわち、ナノサイズの電子ビームを用いて得られたナノ領域での分析結果と濾液の組成を分析することによって得られたバルクの分析結果が矛盾しないことが示された。以降の議論では、TEM-EDX により得られた生成物組成比  $x$  を用いて議論を行うこととする。

Figure 4-2 には、単粒子組成分析によって得られた A サイトと B サイトの組成比の結果を示す。プロットは、20 個の粒子の分析結果の平均値を示しており、エラーバーはその標準偏差を示している。標準偏差は組成比  $(Ba+Sr)/Zr$  に対して、10-25% 程度である。 $x$  の値が小さいとき、A サイトに欠損が多く含まれ、ストロンチウムの割合が増えるにつれて A サイト欠損は減少することが示唆された。Figure 4-3 には、単粒子組成分析(TEM-EDX)やバルク分析(ICP-AES)、表面分析(XPS)によって算出した A サイトと B サイトの組成比を示す。バリウムが多いとき、A サイトに欠損が多く含まれる傾向はいずれの分析からも確認された。ストロンチウムの原子半径がバリウムと比較して小さいことで、ストロンチウムの方が酸化物中に取り込まれやすくなっていると考えられる。ただし、Figure 4-1 に見られるように、生成物組成比  $x=0.17$  の点においては特異的にバリウムの方が取り込まれやすくなっている。この原因については、酸化物の構造変化が関連している可能性が考えられる。また、Figure 4-3 からわかるように XPS による分析では、A サイトイオンが、ICP や TEM-EDX による分析と比較して少ない状態になっており、表面で欠損が多いことが示唆された。A サイトイオンの取り込みのみを考えると表面でなく内部に欠損が多くなることが想定されるが、実際には、表面と内部で欠損の安定性は異なっており、固体内拡散が起こると考えられる。これについては、第五章で述べる。またバリウムとストロンチウムの溶解度についても第五章において述べる。

## 4-2. A サイト欠損に着目した $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ の構造評価

生成した複合酸化物について、XRD 測定を行い、Rietveld 解析により、構造精密化を行った。Figure 4-4 に各組成比  $x$  での回折パターンを示す。また、Figures 4-5, 4-6 に I4/mcm の 211 反射および Pnma の 311 反射の  $2\theta$  領域での拡大図を示す。その結果、Figure 4-5 に見られるように I4/mcm の 211 反射は  $x = 0.17$  と  $x = 0.46$  の間において現れており、Pm-3m (cubic) から I4/mcm (tetragonal) への変化が、この間に起こっていることが分かる。また、Figure 4-6 に見られるように  $x = 0.56$  と  $x = 0.66$  の間で Pnma の 311 反射が現れており、I4/mcm (tetragonal) から Pnma (orthorhombic) の変化が、この間に起こっていることが示唆された。実際に、各組成でこれらの対称性を仮定して Rietveld 解析を行ったところ、すべての反射についてフィットすることができた。Figure 4-7, 4-8, 4-9, 4-10 には、構造変化の境界付近の  $x = 0.17$  (Pm-3m),  $x = 0.46$  (I4/mcm),  $x = 0.56$  (I4/mcm), and  $x = 0.66$  (Pnma) についての Rietveld 解析の結果を示す。いずれの回折パターンも各モデルに対して十分な精度でフィッティングされている ( $x = 0.17$ :  $S = 1.1260$ ,  $R_F = 2.651$ ;  $x = 0.46$ :  $S = 1.2709$ ,  $R_F = 2.722$ ;  $x = 0.56$ :  $S = 1.8267$ ,  $R_F = 1.288$ ;  $x = 0.66$ :  $S = 1.2994$ ,  $R_F = 2.271$ )。Figure 4-11, 4-12, 4-13 に  $x = 0.17$  (Pm-3m, S.G. 221)、 $x = 0.56$  (I4/mcm, S.G. 140)、 $x = 0.66$  (Pnma, S.G. 62) の結晶構造を図示する。各図は、同じ構造について異なる方向から見たものである。A サイトはバリウムとストロンチウムが生成物組成比の確率で同じサイトに存在していると考えられる仮想原子である。 $x = 0.17$  (Pm-3m, S.G. 221) の場合は各結合距離が等しく対称性の高い構造になっている。一方で、 $x = 0.56$  (I4/mcm, S.G. 140) の場合には、Cubic の状態から  $\text{ZrO}_6$  八面体が歪み、かつ回転していることが分かる。 $x = 0.66$  (Pnma, S.G. 62) の場合には、 $\text{ZrO}_6$  八面体の歪みがさらに顕著になっていることが見て取れる。ジルコニウムと酸素の結合距離に着目すると、 $x = 0.56$  (I4/mcm, S.G. 140) および  $x = 0.66$  (Pnma, S.G. 62) においては結合距離のばらつきが生じ、等価ではない酸素が存在していることになる。

高温域での  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  の相変化について放射光 X 線回折を用いて調べた研究 [4-1]によると  $400^\circ\text{C}$  で  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  は、以下の範囲で相変化することが明らかになっている (Pm-3m  $\rightarrow$  I4/mcm at  $x = 0.4$ , I4/mcm  $\rightarrow$  Imma at  $x = 0.6$ , and Imma  $\rightarrow$  Pnma at  $x = 0.7$ )。一方、室温では、Pm-3m  $\rightarrow$  I4/mcm at  $x = 0.2$ , I4/mcm  $\rightarrow$  Imma at  $x = 0.4$ , Imma  $\rightarrow$  Pnma at  $x = 0.5$  の範囲で相変化が起こることが明らかにされている。本研究で明らかになった相変化は、粒子を回収後常温で測定したものであるが、相変化の起こる組成が、 $400^\circ\text{C}$  での安定相に近いことから、反応温度の  $400^\circ\text{C}$  での安定相が保たれていると考えられる。すなわち、冷却および回収後の段階での構造変化は起こっていないと考えられる。ナノ粒子においては、相変化の領域が大き

く変化する可能性も考えられたが、ここでは、結晶構造の変化を起こす組成はバルクの領域と同程度であることが確認された。

Figure 4-14 に、構造精密化の結果得られた格子体積を示す。格子体積は、組成比  $x$  の増加とともに減少しており、イオン半径の異なる  $\text{Ba}^{2+}$  (142 pm) および  $\text{Sr}^{2+}$  (126 pm) がそれぞれ A サイトに入っていると考えられる。Figure 4-14 に、A サイトにバリウムおよびストロンチウムを配置した構造モデルに対して、第一原理計算から得られた格子体積の結果を併せて示す。ここで、計算された格子定数は実験値と比較して系統的に大きいことが見て取れる。これは、第三章でも述べたように、PBE 汎関数の特徴に由来するものである。実験結果と同様に組成比  $x$  が増加するとともに格子体積が減少することが示された。A サイトにバリウムおよびストロンチウムがそれぞれ含まれた複合酸化物が生成していると考えて矛盾しない。一方で、計算において格子体積は Vegard 則のような直線的な変化を示しているのに対して、実験結果は、直線から少し外れた曲線になっている。この変化には、粒子サイズや欠損の影響が考えられる。これについては、4-4 節に述べる。

Figure 4-15 には、上記で述べた、A サイトにバリウムおよびストロンチウムを配置した構造モデルに対しての第一原理計算において得られた全エネルギーの組成依存性を示す。得られたエネルギー曲線は上に凸のカーブであり、A サイトにバリウムおよびストロンチウムを配置した構造は、 $\text{BaZrO}_3$  と  $\text{SrZrO}_3$  の両端を結んだ直線より、エネルギー的に上にある。このため、このエネルギーダイアグラムのみから判断すると、これらの固溶体は分相することによって安定化することが考えられる。しかし、実際には、A サイトにバリウムおよびストロンチウムが含まれた構造をとっており、本系のエネルギー的安定性に関しては、表面エネルギーが重要な役割を果たしていることが推察できる。

ここまで、述べたように A サイトに含まれる元素が結晶構造に大きく影響していることが示された。一方で、組成分析の結果から、A サイトに欠損が多く含まれていることが示唆されている。すなわち、XRD から明らかになった平均構造に対して、局所的な構造を明らかにすることで、欠損構造を捉える必要がある。そこで、EXAFS を利用した局所構造解析を  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  に対して行った。Figure 4-16 に Zr K 端の測定から得られた  $k^3\chi(k)$  スペクトルを示す。Figure 4-17 には、Figure 4-16 に示した EXAFS 振動を  $3\text{--}14 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲でフーリエ変換して得られた動径構造関数を示す。動径構造関数に対して、第一配位と第二配位を含む  $1.2\text{--}3.3 \text{ \AA}$  の範囲でフィッティングを行った。フィッティングの初期構造モデルとして XRD によって得られた結晶学的構造情報を用いた。動径構造関数に対してフィッティング後、再度フーリエ変換を行い、得られた  $q$  空間のスペクトルを、フィッティングの結果として Figures 4-18, 4-19, 4-20, 4-21 に示した。ジルコニウムに第一配位の酸素の配位数は、6 から大きく変化しなかった一方で、Figure 4-22 に示すように、Zr に第二配位のバ

リウムおよびストロンチウム（ただし  $x=0$  の時はバリウムのみ、 $x=1$  の時はストロンチウムのみ）の配位数は、完全結晶と比較して少なく、特に  $x=0$  において、極端に小さいことが明らかになった。また、第二配位の配位数は、組成比  $x$  の増加とともに増えて、増加することが明らかになった。この結果から、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  に A サイト欠損が多く含まれており、その欠損の数はストロンチウムの増加とともに減少することが明らかになった。この EXAFS により明らかになった A サイト欠損量の組成依存性の傾向は、TEM-EDX による単粒子組成分析の結果と矛盾しない。また、A サイト欠損が多量に含まれる一方で酸素欠損が少ないことから、A サイト欠損に対する電荷補償は、結晶の構造形成において取り込まれたプロトンが担っている部分が多いと考えられる。さらに、A サイト欠損の量が、組成比  $x$  によって異なる理由として、溶解度や固体内拡散の差異による速度論的な事象が影響した可能性が考えられる。溶解度や固体内拡散の評価に関しては、第五章で述べる。

### 4-3. 粒子成長

4-1 節に述べたように、A サイトのイオン種が粒子成長に影響している可能性が考えられたため、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  に対して粒子サイズと組成の関係を調べた。Figure 4-23 に Williamson-Hall の関係式[4-2]から得られた、結晶子サイズと組成比  $x$  の関係を示す。

Williamson-Hall の関係式を以下に示す。

$$\beta^2 (\cos \theta)^2 = X^2 + Y^2 (\sin \theta)^2 \quad (\text{式 4-1})$$

ここで  $\beta$  と  $\theta$  はそれぞれピーク幅および回折の出射角を示している。 $Y$  は結晶歪を表しており、 $X$  は結晶子サイズを示している。結晶歪の増加と結晶子サイズの減少はピーク幅をブロードにする効果を持つが、Williamson-Hall の関係式を用いることで結晶歪と結晶子サイズの効果を分離して議論することができる。Figure 4-23 からわかるように、組成比  $x$  が増加するにしたがって、結晶子サイズが顕著に増加する傾向が見られた。TEM により観察された粒子サイズを Figure 4-24 に示すが XRD から明らかになった結果に矛盾しない傾向が見られた。以上の結果から、組成比  $x$  が増加するにしたがって、結晶が大きくなっていることが示された。ナノ粒子については小さい粒子ほど格子定数が大きくなる効果が存在し、Figure 4-14 に示した格子体積の非線形性には粒子サイズの違いが影響した可能性が考えられる。

A サイトの元素種が粒子成長に大きく影響することが明らかになったが、核生成の段階では、ジルコニウムが支配的な役割を果たしていると考えられる。すなわち、

ジルコニウムは A サイトのイオン種と比較してはるかに溶解度が小さく、ジルコニウムの核生成ののちに A サイトイオンとの反応が起こると考えられる。実際に、第三章に示したように A サイトイオンが取り込まれる様子が明らかになっている。このメカニズムを基に考えると、粒子サイズは、ジルコニウムの核生成だけで決まらず、その後の複合酸化物相が生成していく段階で増加すると考えられる。

ただし、この核生成後の過程は非常に速く Ostwald 熟成のような遅い過程ではないと考えられる。Figure 4-25 に、 $\text{BaZrO}_3$  と  $\text{SrZrO}_3$  の結晶子サイズの時間依存性を示す。合成条件は第三章と同様 (400 °C, 30 MPa, 流量計 100 g/min) である。粒子サイズは、この時間領域においては大きく変化せず、0.1 s 以下の短い時間で、 $\text{BaZrO}_3$  と  $\text{SrZrO}_3$  の差が生まれることが明らかとなった。一方で、それより長い時間における結晶子サイズの増大は見られなかった。Figure 4-26 には、反応時間 0.9 s における  $\text{BaZrO}_3$  と  $\text{SrZrO}_3$  の TEM 像を示す。溶解-再析出を伴う Ostwald 熟成によって粒子が成長する場合には粒子サイズが大きくなるにしたがって、粒子サイズの分布は狭くなっていくと考えられるが、Figure 4-27 に示すように、本系について TEM による観察からそのような傾向は見られていない。むしろ、粒子サイズが大きい場合に粒子サイズの変動係数が増加し、粒子サイズの分布が広がっていることから、結晶核が合体して成長する coalescence メカニズムであると考えられる。この場合、結晶化初期の結晶性が悪い段階のみで起こると考えられることから、反応時間を延ばした場合に粒子サイズがほとんど変化していないことを考慮すると妥当であると考えられる。ここで示された粒子サイズの差異は、複合酸化物相が生成する現象と密接に関わっており、複合酸化物相の核生成と結晶子サイズが連関している可能性が考えられる。これについては第六章で述べる。

#### 4-4. 表面状態

粒子サイズの決定因子を明らかにすることは、ナノ粒子の構造形成メカニズムを理解し、制御に展開するうえで重要であると考えられる。ここでは、粒子サイズの増大に関連している可能性が考えられたナノ粒子の表面状態に着目し、その評価を行った。既往の研究では、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  の超臨界水中でのサイズの増大について、ナノ粒子の表面での水酸基の密度が関連している可能性が示されている[4-3]。すなわち、表面での水酸基の量が多いほど、粒子成長し粒子サイズは大きくなると報告されている。ここで、本系でも粒子サイズの増大と粒子表面の水酸基密度に正の相関があるかについて XPS を用いた表面分析を行った。XPS による検出深さは、本系での粒子サイズより十分に小さく、粒子サイズが与える影響は無視できると考

えられる。

XPS の O1s を測定し、バルクの酸素と表面の水酸基の量について議論することを試みた。A サイトの組成が変化した場合の、結晶中の酸素の結合エネルギーの差について、第一原理計算を行い、O1s ピークのシフト量を確認したうえで、フィッティングを行った。このコアレベルシフトの計算については 4-5 節で述べる。

Figure 4-28 に各組成比  $x$  に対する XPS の O1s ピークを示す。バックグラウンドは Shirley の手法に基づいて差し引いた。バルクの O (528.5–529.2 eV), 表面 OH (530.3–531.1eV), 吸着水 (531.6–533.0 eV) に由来するピークが見られた。この多成分を含んだピークに対して Voigt 関数を用いて各成分に分離した。

Figure 4-29 にはフィッティングの結果得られた表面水酸基とバルクの酸素の割合の組成比  $x$  依存性を示す。既往の研究の  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  の系[4-3]とは逆に表面水酸基の量はストロンチウムの増加すなわち粒子サイズの増加にしたがって減少した。表面水酸基は、この系では、むしろ結晶核の衝突による成長[4-4]を阻害する役割を果たしている可能性も考えられる。バリウムが多く含まれる場合には、表面水酸基が多く、A サイト欠損の量も多い。この結果は、4-2 節でも述べたように A サイト欠損の電荷補償が、結晶中に取り込まれたプロトンによって担われていることをサポートする結果であると考えられる。また、水酸基の量と、粒子サイズの増加が対応しないことを考えると A サイト欠損自体が、粒子サイズの変化の起源になっている可能性が考えられる。すなわち、A サイト欠損の量によって表面の状態が変化し、粒子サイズに影響した可能性も考えられる。この可能性については、計算科学からアプローチした。詳細については、第六章で述べる。また、XPS ピークについては各組成において O1s ピークのシフトが見られており、ピークをフィッティングによって分離した結果得られるピーク位置について検証が必要であると考えられた。これについて、4-5 節で述べる。

#### 4-5. 内殻準位シフトの第一原理計算

XPS のデータから、A サイトの組成によって結合エネルギーが変化している可能性が示唆された。しかしながら、前節で示した XPS のフィッティングについては、複数成分が含まれており、かつピークの分離が困難なケースもあり、ピークフィッティングについて、任意性が含まれることが懸念された。そこで、この問題に対して、第一原理計算を用いて A サイトの組成と結合エネルギーの関係を明らかにすることで、フィッティングの任意性を減らし、フィッティングの結果についての妥当性を確認することを試みた。O1s のコアレベルシフトについて、始状態近似を用い

て計算を行った。終状態近似においてはコアホールを導入した状態で価電子の計算を行うが、始状態近似においては、価電子は固定し、内殻の準位を再計算する。このため終状態近似と比較して、計算コストが低い。ただし、内殻電子が励起した場合の価電子の緩和と遮蔽の影響は考慮されていない[4-5]。

コアレベルシフトは、フェルミレベルを基準にコアの準位との差をとった。以下に計算式を示す。

$\Delta E(\text{Core level shift})$

$$= (\varepsilon_{\text{O}1s}(x = 0.25, 0.50, 0.75, 0.875, \text{ and } 1) - \varepsilon_{\text{F}}(x = 0.25, 0.50, 0.75, 0.875, \text{ and } 1)) - (\varepsilon_{\text{O}1s}(x = 0) - \varepsilon_{\text{F}}(x = 0))$$

(式 4-2)

ここで、 $\varepsilon_{\text{O}1s}$  および  $\varepsilon_{\text{F}}$  は酸素の 1s 状態のエネルギー固有値とフェルミレベルを示している。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  の酸素のサイトは等価でないものが含まれている場合があるため、O1s のエネルギー準位を計算する場合には、各サイトの平均値を用いた。

Figure 4-30 に O1s の結合エネルギー差の実測値とシミュレーション値の比較を示す。この結果から、組成比  $x$  の変化によって、結合エネルギーが変化していることが確認された。原子位置をすべて緩和した **Full relaxed** の計算結果においては、ストロンチウムの量が増えるにしたがって、酸素のコアレベルは浅くなっている。実験値についても概ね同様の傾向を示したが、 $x = 0.75$  において、特異的に逆方向のシフトを示した。Figure 4-30 には、計算において構造緩和された構造を用いて計算した値 (**Full relaxed**) に加えて、XRD から明らかにした原子位置を、そのまま計算で用いた場合の計算結果 (**Unrelaxed**) を示している。**Unrelaxed** の場合には、実験結果同様に  $x=0.75$  付近で逆向きのシフトが見られた。この特異なシフトの原因は局所的な構造の違いによるものであると考えられた。そこで、Baur [4-6]によって提案されている **distortion index** を用いて  $\text{ZrO}_6$  八面体の解析を行った。ここで用いた **distortion index** は結合長から計算した多面体の歪みを示している。 $x = 0.75$  について解析の結果、**Full relaxed** の場合 0.0047、**Unrelaxed** の場合 0.0366 であることが明らかになった。すなわち、実際の粒子には、計算で想定されるより、局所的な歪みが多く残されており、それによって逆向きのシフトが見られたと考えられる。ここで、計算に用いた **Unrelaxed** と **Full relaxed** 二種類の原子配置について、回折パターンシミュレーションを行い、微小な構造の違いを確認した。この結果を Figure 4-31 に示す。大まかな回折パターンに相違は見られなかったが、**Full relaxed** の場合には、**Unrelaxed** の場合に見られなかった、ピーク分裂が生じていることが明らかになった。すなわち、DFT 計算において用いたセル内で最適化することで、セル内で歪みがすべて緩和されて、 $\text{BaZrO}_3$  に近いドメインと  $\text{SrZrO}_3$  に近いドメインに分裂していることが考えられる。一方で、実際のサンプルではバリウムとストロンチ

ウムの配置はランダムであり、平均的な構造をとっており、局所的な歪みは残されていると考えられる。

また、 $x=0.875$  において、バリウムが分散しているモデル (Model 1) とバリウムがクラスタリングしているモデル (Model 2) の二つのモデルを考慮し、A サイトの配置パターンについても検討した。Figure 4-32 に Model 1、Figure 4-33 に Model 2 の原子配置を示す。コアレベルの計算の結果、バリウムの配置パターンは、コアレベルシフトには大きく影響しないことが確認された。

本節冒頭でも述べたように、前節で示した XPS のフィッティングについては、複数成分が含まれており、かつピークの分離が困難なケースもあり、ピークフィッティングについて、任意性が含まれることが懸念された。これに対して本節で示したコアレベルシフトの計算によって、ピーク位置についてのフィッティングの妥当性が検証できた。

#### 4-6. A サイト欠損に着目した $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ZrO}_3$ の合成

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  の合成において、 $\text{ZrO}_2$  が生成したのちに後から取り込まれると考えられるバリウムやストロンチウムが複合酸化物形成において主導的な役割を果たしていることが明らかになった。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  と同様に、A サイトにストロンチウムとカルシウムを含む複合酸化物を考えることができる。そこで、 $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ZrO}_3$  の合成についても検討を行い A サイトのイオン種による違いを明らかにすることを試みた。 $\text{CaZrO}_3$  は  $\text{BaZrO}_3$  や  $\text{SrZrO}_3$  と同様ペロブスカイト型の複合酸化物であり、これまで従来型の固相合成[4-7]や、メカノケミカル合成[4-8]、溶液燃焼合成[4-9]、光化学反応合成[4-10]などを用いた作成が行われている。また、A サイトにバリウム、ストロンチウム、カルシウムのそれぞれの元素を導入することで、物性を制御可能な、常誘電性の電子セラミックスとしての利用[4-11]が期待されている。

$\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ZrO}_3$  と表した場合の組成比  $y$  を 0.50, 0.60, 0.65, 0.75 とした場合の複合酸化物の超臨界水熱合成を試みた。条件は、4-1 節と同様に、濃度は  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ , 0.02 mol/kg、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ , 0.005 mol/kg、 $\text{KOH}$ , 0.05 mol/kg、流量は、原料・塩基溶液を各 10 g/min、予熱水を 80 g/min、計 100 g/min、反応温度、反応圧力、反応時間は、400 °C、30 MPa、0.9 s で一定とした。

原料仕込組成比  $y$  を 0.50, 0.60, 0.65, 0.75 とした場合に得られた生成物の X 線回折パターンとそれぞれに対する Rietveld 解析の結果を Figures 4-34, 4-35, 4-36, 4-37 に示す。結果として、カルシウムおよびストロンチウムを原料として用いた  $y = 0.60, 0.70, 0.75$  の場合には、単相ではなくペロブスカイトの相(Pnma, S.G. 62)と Cubic の

ZrO<sub>2</sub>の相(Fm-3m, S.G. 225)が生成することが明らかになった。また、カルシウムの量が多い  $y \leq 0.50$  の場合には、Cubic の ZrO<sub>2</sub>のみが生成し、複合酸化物の生成は見られなかった。この ZrO<sub>2</sub>には、カルシウムが取り込まれて安定化 ZrO<sub>2</sub>になっているため、3-1 節に見られた Monoclinic や Tetrahedral ではなく Cubic になっていると考えられる。ピークがブロードなため、Tetrahedral と Cubic の判別は、容易ではないが、 $y = 0.50$  のサンプルの Rietveld 解析において Tetrahedral の P42/nmc, S.G. 137 の対称性を仮定して、フィッティングを行ったところ、 $S > 1.76$  であり十分に収束しなかった一方で、Cubic の Fm-3m, S.G. 225 の対称性を仮定すると、 $S = 1.09$  と十分にフィットした。原料仕込組成比が  $y = 0.60, 0.70, 0.75$  の場合については、ペロブスカイトの相(Pnma, S.G. 62)と Cubic の ZrO<sub>2</sub>の相(Fm-3m, S.G. 225)の二相を考慮して、Rietveld 解析を行った。

複数相で Rietveld 解析を行うことで、XRD のデータのみから結晶性物質の定量分析が可能になる。Figure 4-38 に、二相 Rietveld 解析から得られた、ペロブスカイトの相(Pnma, S.G. 62)と Cubic の ZrO<sub>2</sub>の相(Fm-3m, S.G. 225)の重量分率を示す。Figure 4-39 には、 $y = 0.50$  および  $y = 0.70$  の TEM 像を示す。複合酸化物は、Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> の時と同様、数十ナノメートル以上になっていることが分かる。一方で、ZrO<sub>2</sub>はシングルナノサイズに留まっており、粒子径は増大しないことが確認された。すなわち、ZrO<sub>2</sub>の生成は、A サイトイオンの種によらず起こっているが、カルシウムの割合が高いときには、複合酸化物相の形成が起こらないと考えられる。CaZrO<sub>3</sub> の相が、本条件では生成しなかった要因に関しては、カルシウムドーパ安定化ジルコニアのエネルギー的安定性によって、複合酸化物への変化の駆動力が生じないことや、カルシウムの中での状態がストロンチウムやバリウムとは異なる可能性が考えられる。ペロブスカイト相を生じない要因に関しては、第五章、第六章を通じて検討した。本節での検討を通じて、A サイトイオンのイオン種は、Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> の場合に示された生成物のサイズだけでなく、複合酸化物の生成条件自体に大きく関わっていることが明らかになった。

**Table 4-1.** Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> の合成に用いた原料溶液濃度

Ba starting material		Sr starting material		Zr starting material		Base solution		$\frac{(Ba + Sr)}{Zr}$	x in feed
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.020 M	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005 M	KOH	0.05 M	4	0
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.015 M	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005 M	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005 M	KOH	0.05 M	4	0.25
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.010 M	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.010 M	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005 M	KOH	0.05 M	4	0.50
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.009 M	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.011 M	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005 M	KOH	0.05 M	4	0.55
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.008 M	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.012 M	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005 M	KOH	0.05 M	4	0.60
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.007 M	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.013 M	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005 M	KOH	0.05 M	4	0.65
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005 M	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.015 M	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005 M	KOH	0.05 M	4	0.75
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.020 M	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005 M	KOH	0.05 M	4	1

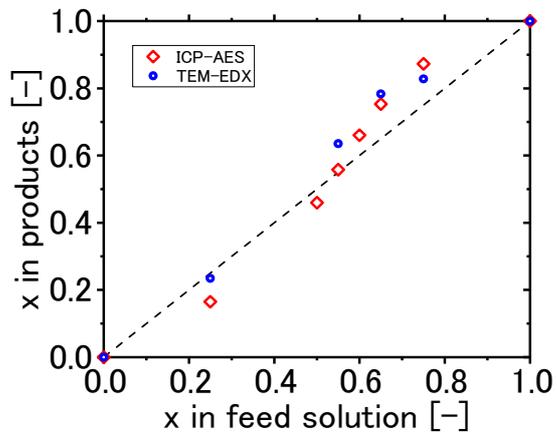


Figure 4-1. 原料として供給した組成比  $x$  in feed と得られた生成物に含まれる組成比  $x$  in products の関係

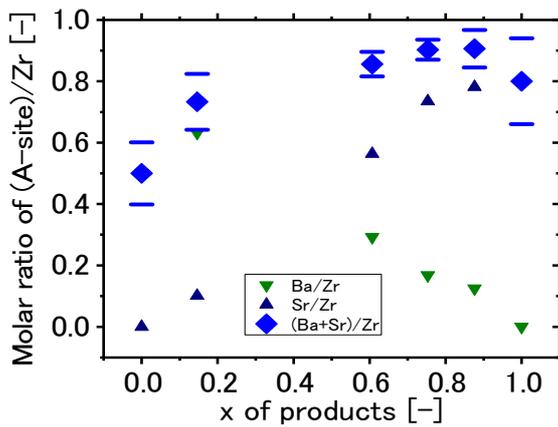


Figure 4-2. TEM-EDX により計測した A サイトと B サイトの組成比

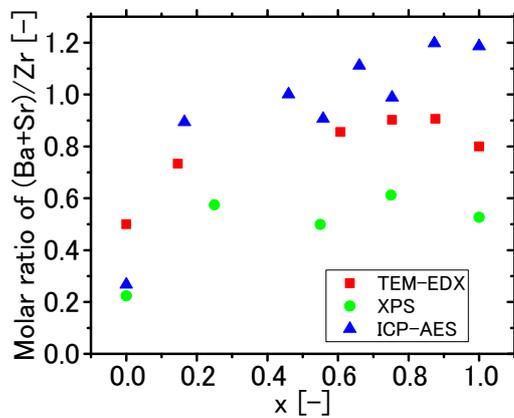


Figure 4-3. TEM-EDX, XPS, ICP-AES によって算出した  $(Ba+Sr)/Zr$  の比較

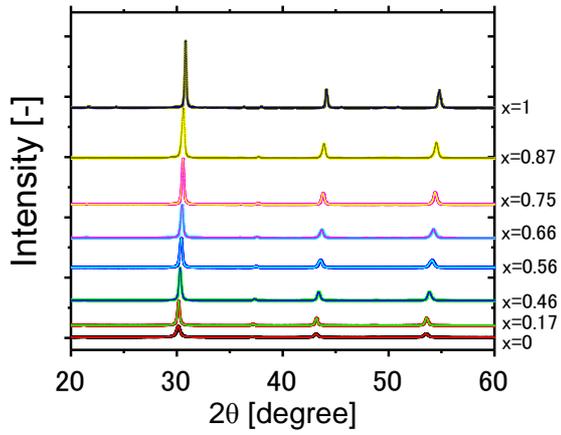


Figure 4-4.  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  の X 線回折パターン

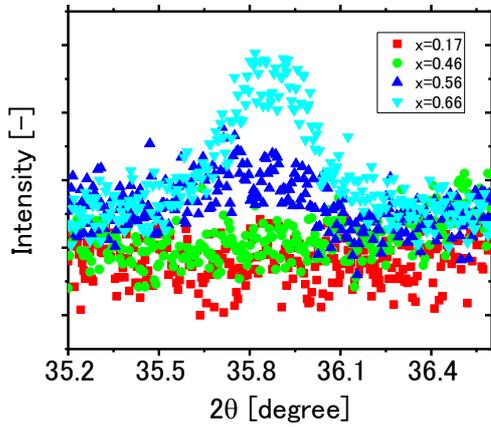


Figure 4-5.  $I4/mcm$  の  $211$  反射の拡大図

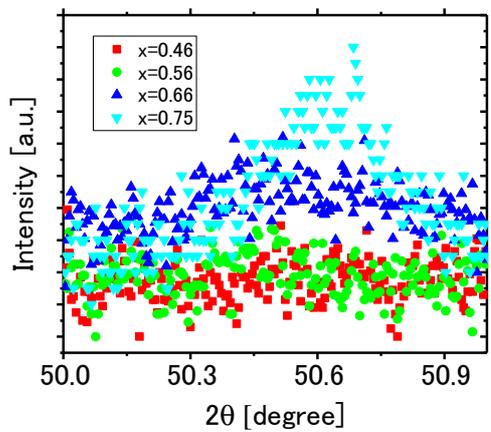
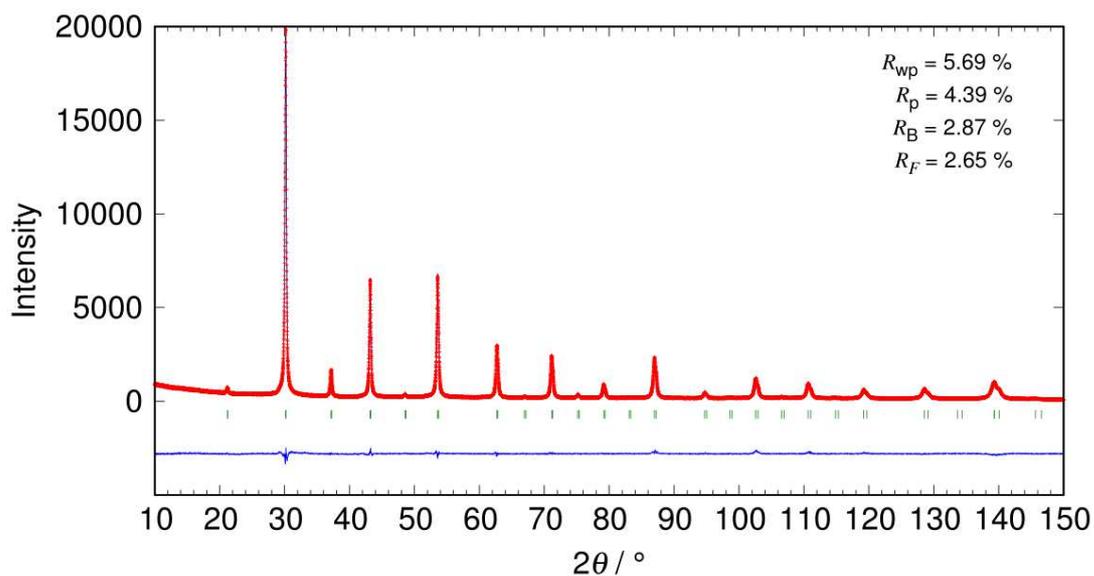
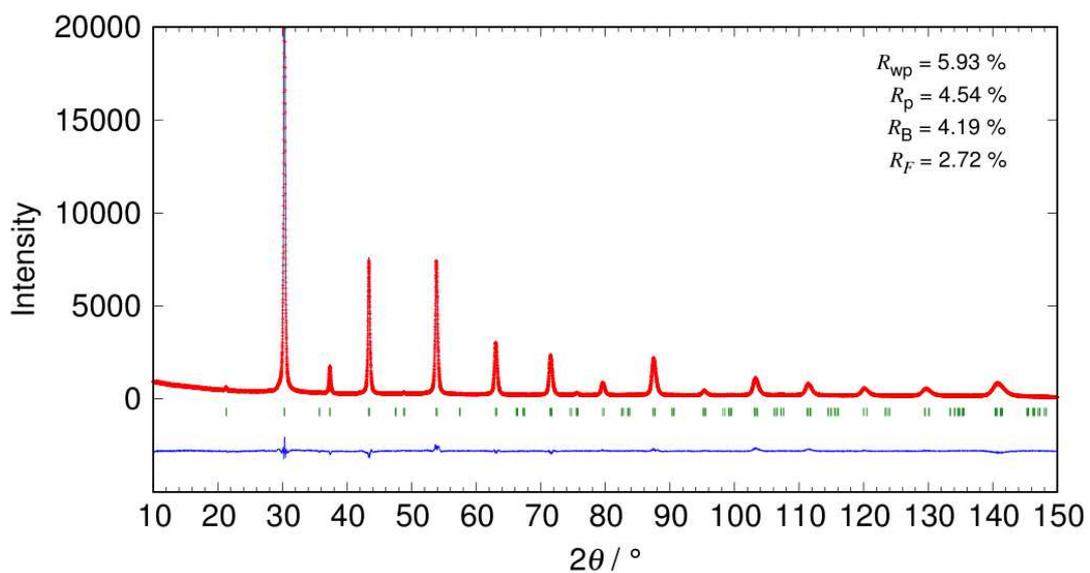


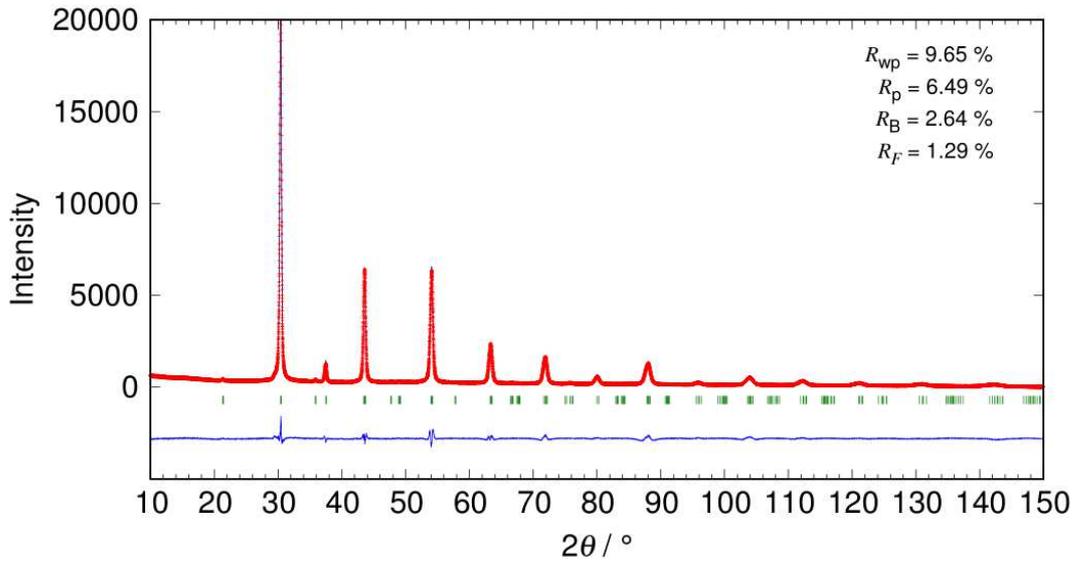
Figure 4-6.  $Pnma$  の  $311$  反射の拡大図



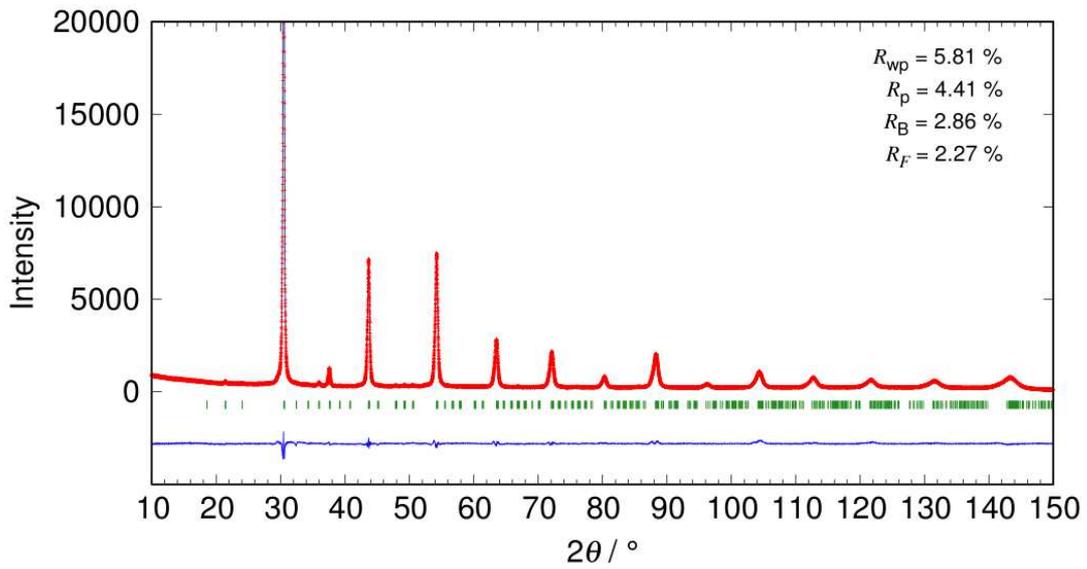
**Figure 4-7.**  $x=0.17$  のサンプルに対する Rietveld 解析結果 (Pm-3m, S.G. 221) (赤のプロットは測定した回折データ、青線は残差曲線、緑のバーはピーク位置を示す)



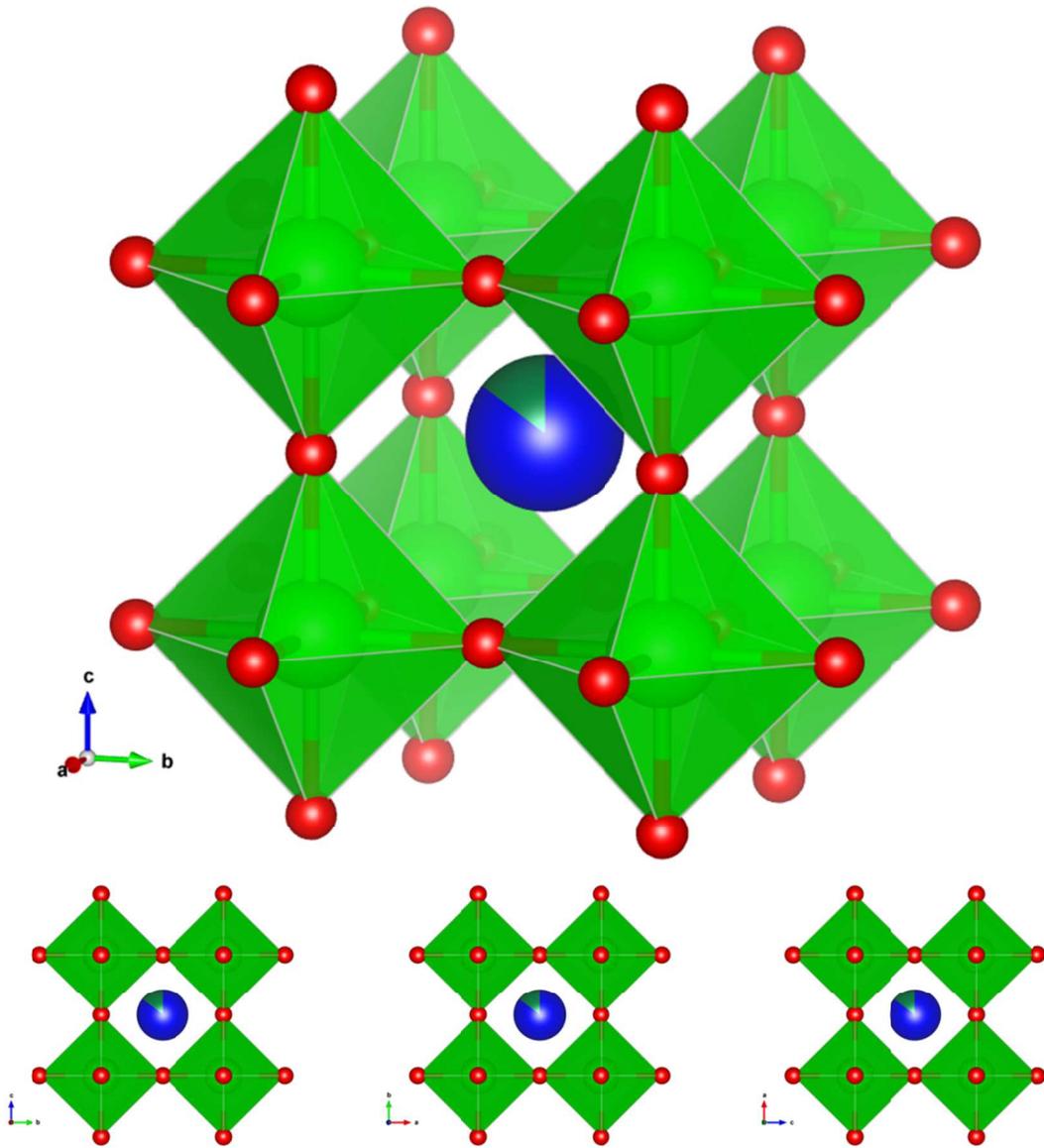
**Figure 4-8.**  $x=0.46$  のサンプルに対する Rietveld 解析結果 (I4/mcm, S.G. 140) (赤のプロットは測定した回折データ、青線は残差曲線、緑のバーはピーク位置を示す)



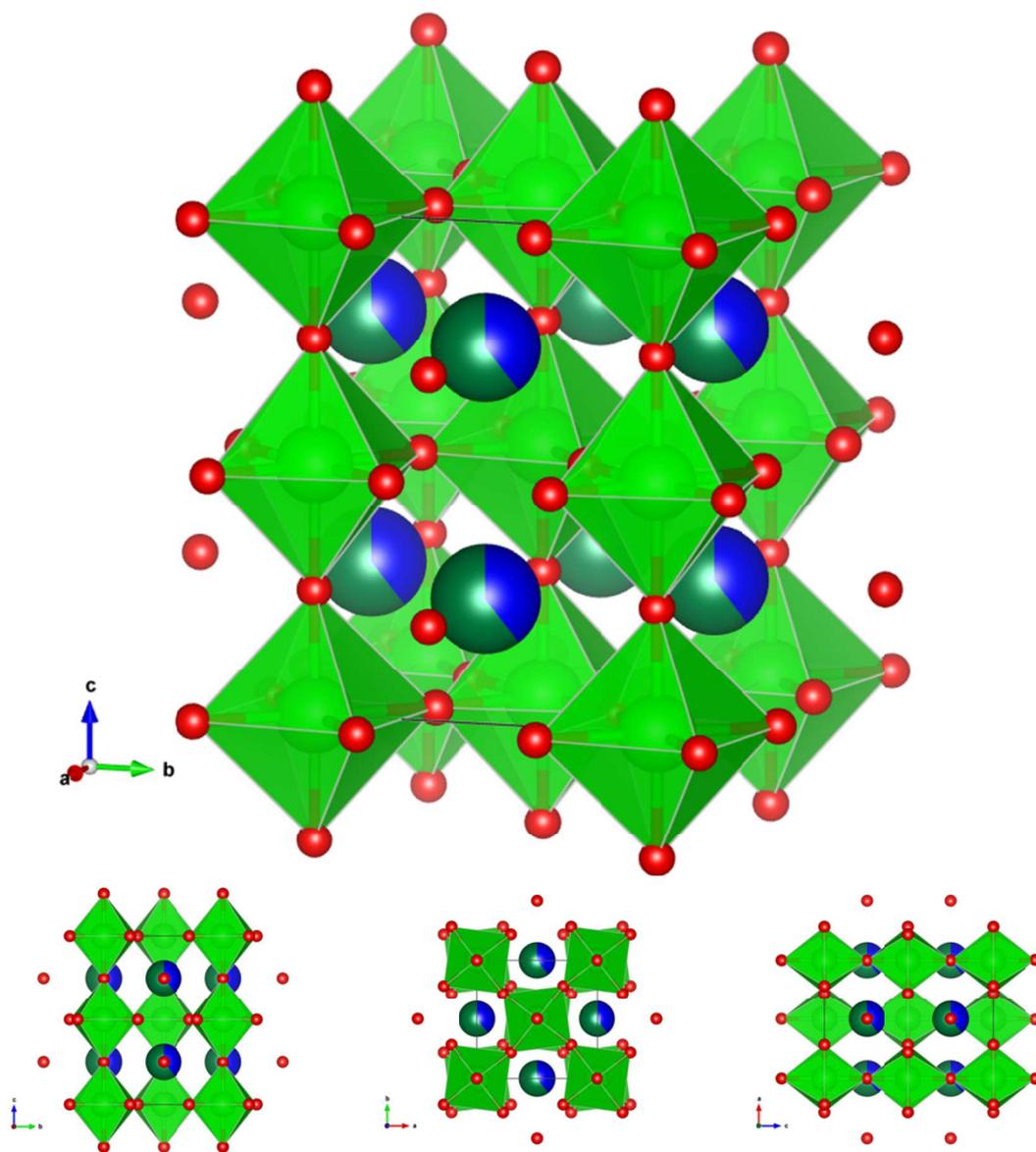
**Figure 4-9.**  $x=0.56$  のサンプルに対する Rietveld 解析結果(I4/mcm, S.G. 140) (赤のプロットは測定した回折データ、青線は残差曲線、緑のバーはピーク位置を示す)



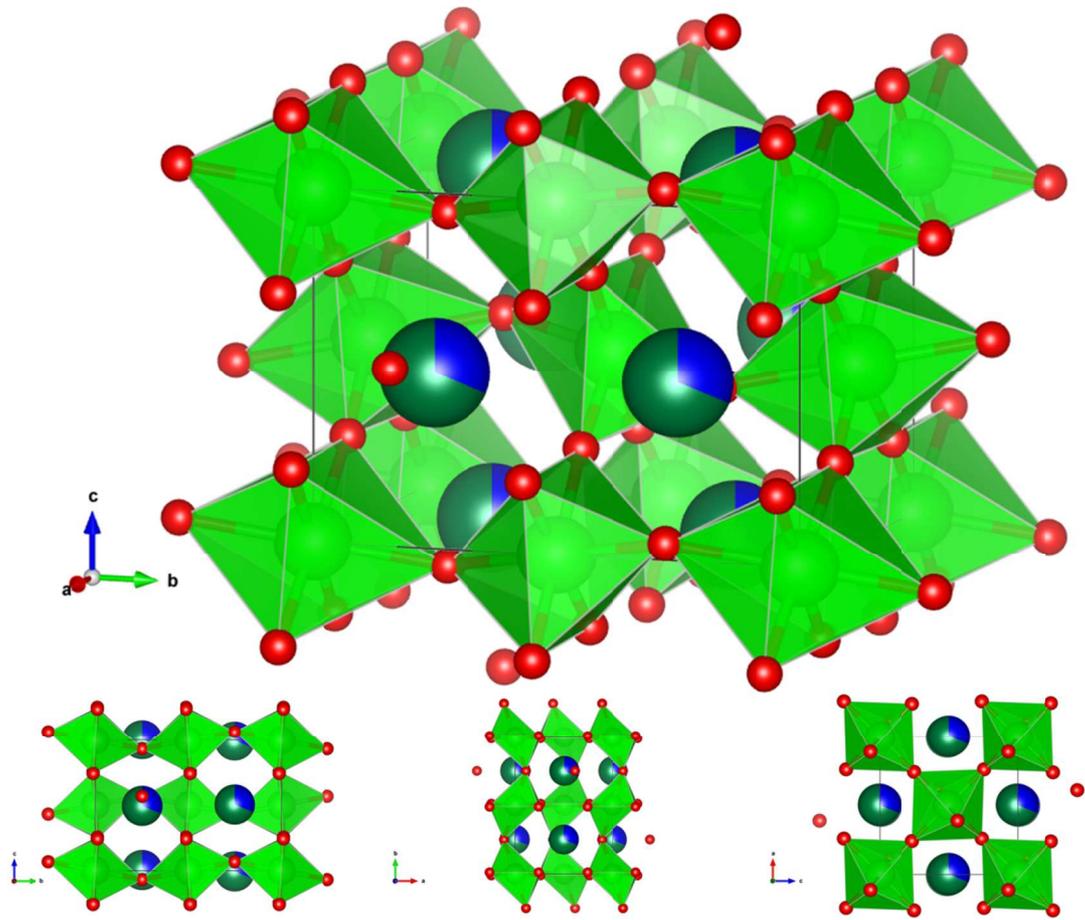
**Figure 4-10.**  $x=0.66$  のサンプルに対する Rietveld 解析結果 (Pnma, S.G. 62) (赤のプロットは測定した回折データ、青線は残差曲線、緑のバーはピーク位置を示す)



**Figure 4-11.**  $x=0.17$  ( $Pm-3m$ , S.G. 221) の結晶構造 (Aサイトはバリウム (青) とストロンチウム (緑) が生成物組成比で確率的に含まれている仮想原子、ジルコニウム(黄緑)、酸素(赤玉))



**Figure 4-12.**  $x=0.56$  (I4/mcm, S.G. 140) の結晶構造 (A サイトはバリウム (青) とストロンチウム (緑) が生成物組成比で確率的に含まれている仮想原子、ジルコニウム (黄緑)、酸素 (赤玉)  $ZrO_6$  八面体の回転が見て取れる



**Figure 4-13.**  $x=0.66$  ( $Pnma$ , S.G. 62) の結晶構造 (A サイトはバリウム (青) とストロンチウム (緑) が生成物組成比で確率的に含まれている仮想原子、ジルコニウム (黄緑)、酸素(赤玉))  $ZrO_6$  八面体の回転と  $ZrO_6$  八面体の大きな歪が見て取れる

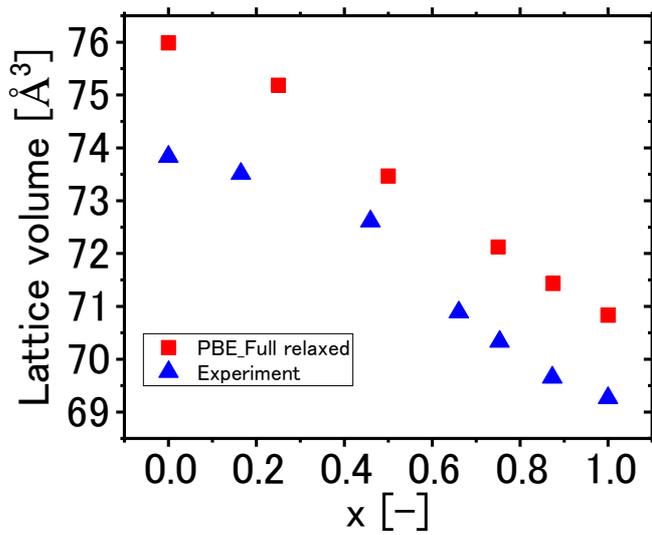


Figure 4-14. 測定および計算によって求めた格子体積の組成依存性

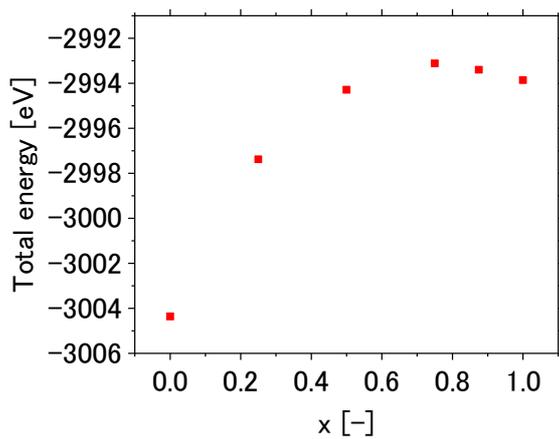
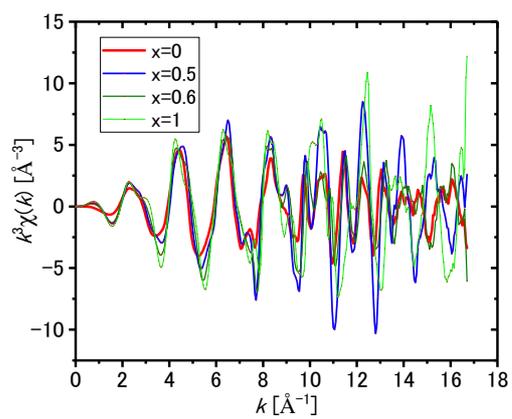
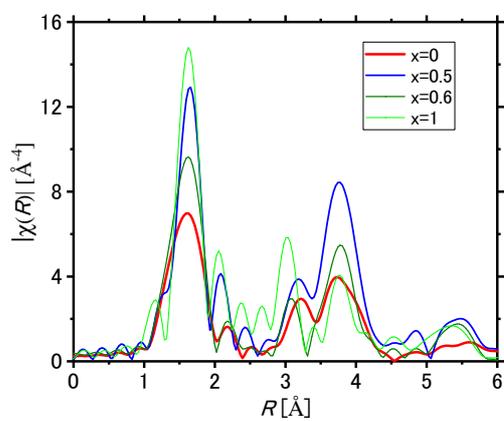


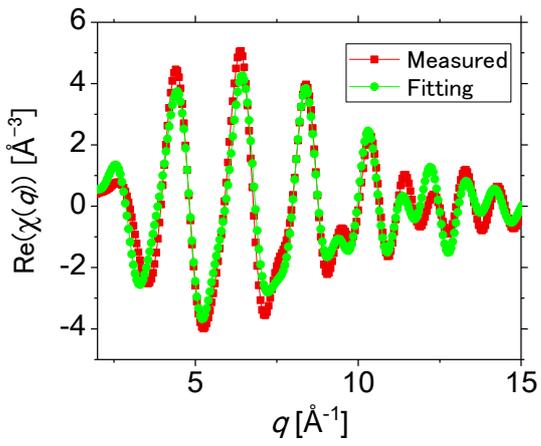
Figure 4-15. A サイトにバリウムおよびストロンチウムを配置した構造モデルに対する第一原理計算における全エネルギーの組成依存性



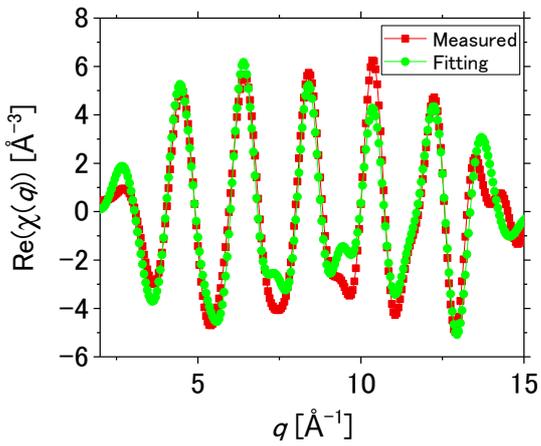
**Figure 4-16.** 各組成のサンプルの Zr K 端  $k^3\chi(k)$  スペクトル



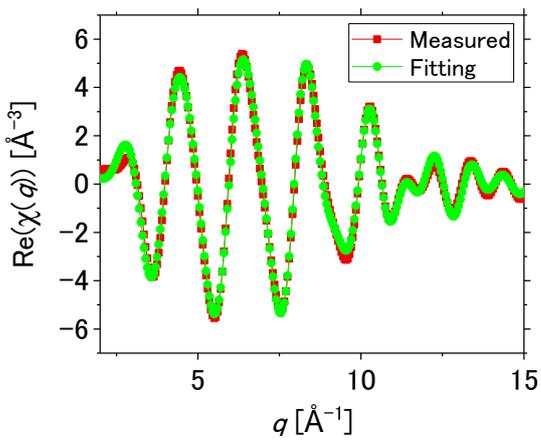
**Figure 4-17.** ジルコニウムを原点とした動径構造関数



**Figure 4-18.**  $x=0$  のフィッティングの逆フーリエ変換 (R-factor: 0.091)



**Figure 4-19.**  $x=0.46$  のフィッティングの逆フーリエ変換 (R-factor: 0.089)



**Figure 4-20.**  $x=0.66$  のフィッティングの逆フーリエ変換 (R-factor: 0.016)

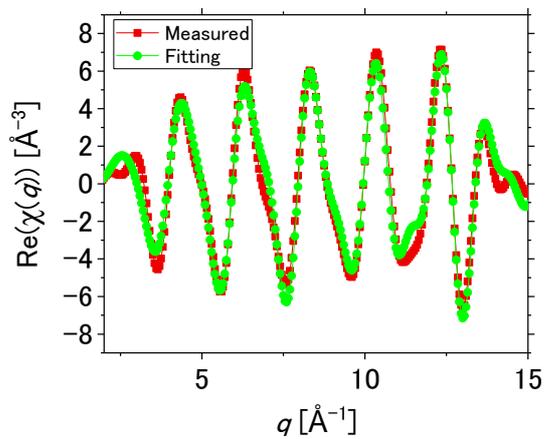


Figure 4-21.  $x=1$  のフィッティングの逆フーリエ変換 (R-factor: 0.044)

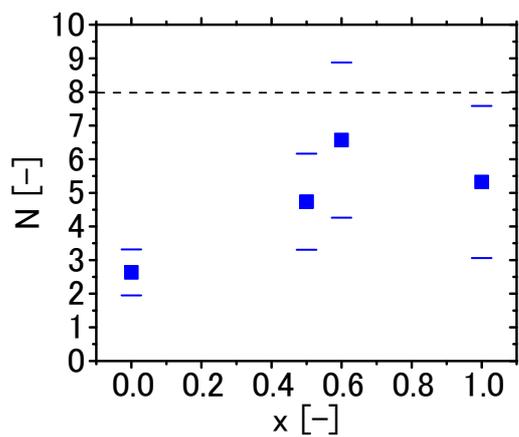


Figure 4-22. ジルコニウムに対して第二配位のバリウムおよびストロンチウムの配位数 (図中の点線は、完全結晶におけるバリウムおよびストロンチウムに対する酸素の配位数を示している)

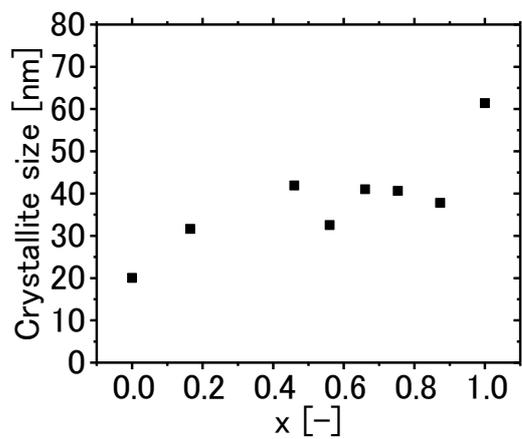


Figure 4-23. 結晶子サイズの組成依存性

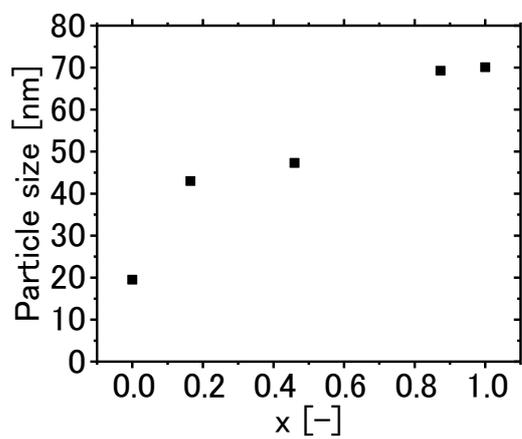
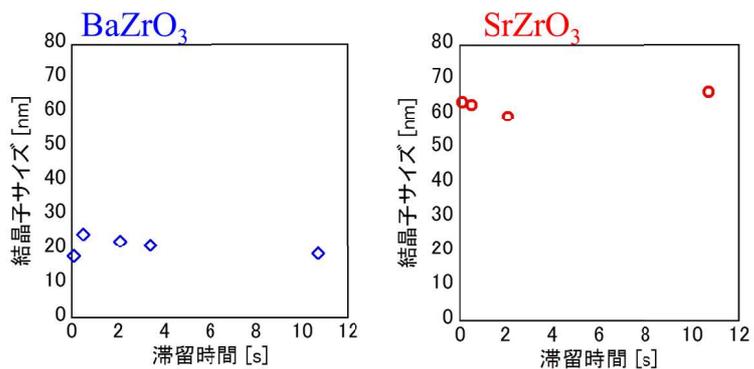
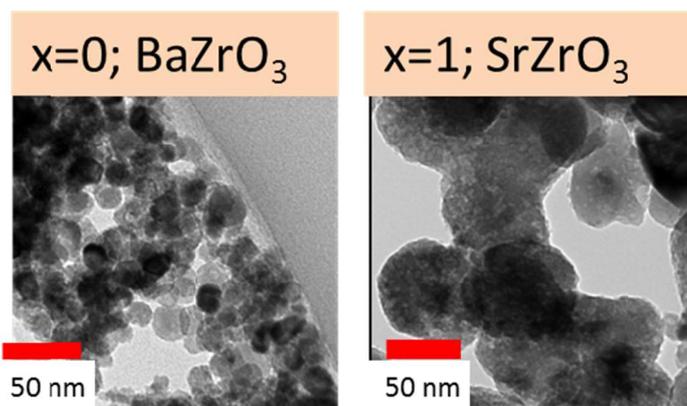


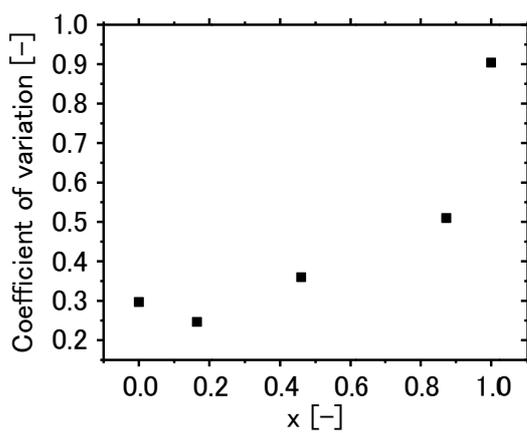
Figure 4-24. 粒子サイズの組成依存性



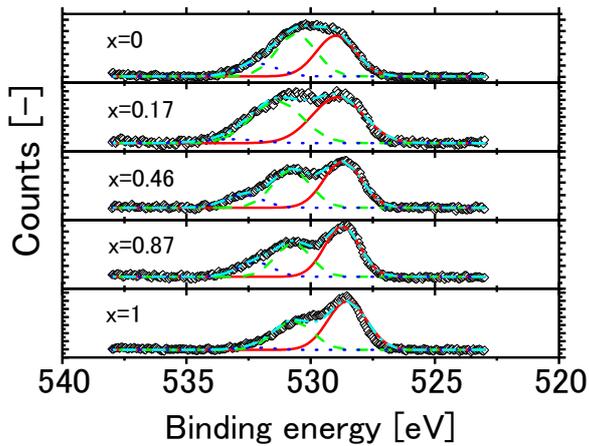
**Figure 4-25.** BaZrO<sub>3</sub> および SrZrO<sub>3</sub> の結晶子サイズの時間依存性、400 °C, 30 MPa, 流量計 100 g/min



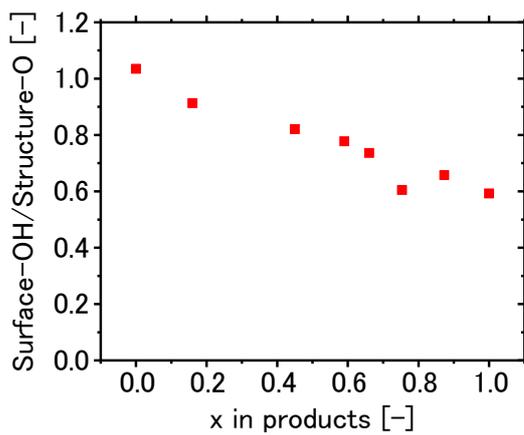
**Figure 4-26.** 反応時間 0.9 s における BaZrO<sub>3</sub> と SrZrO<sub>3</sub> の TEM 像



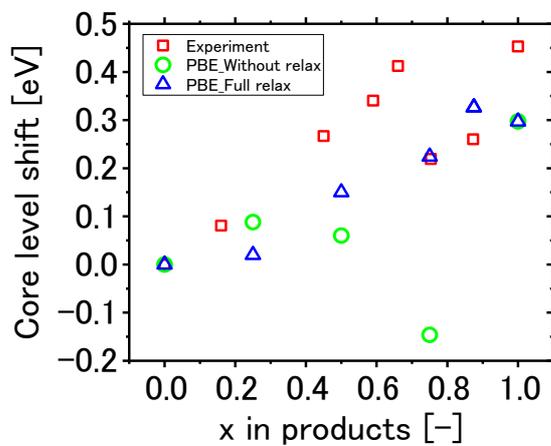
**Figure 4-27.** 粒子サイズの変動係数の組成依存性



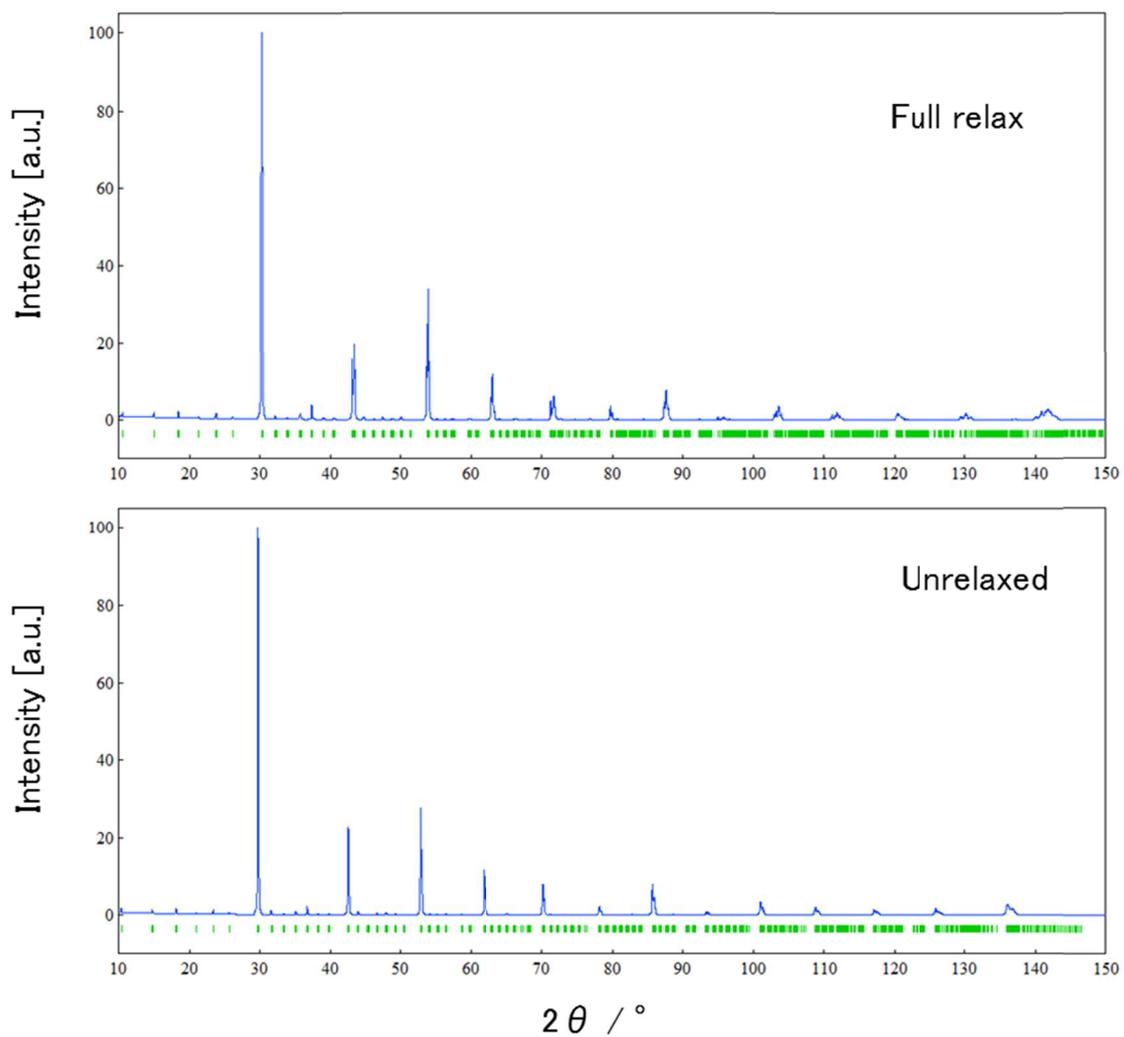
**Figure 4-28.** 各組成比  $x$  に対する XPS の O1s ピークとフィッティング（黒のプロットが実験データ、赤線が酸化物中の酸素、黄緑線が OH、青線が表面吸着水、水色線がフィッティングの総和を示している）



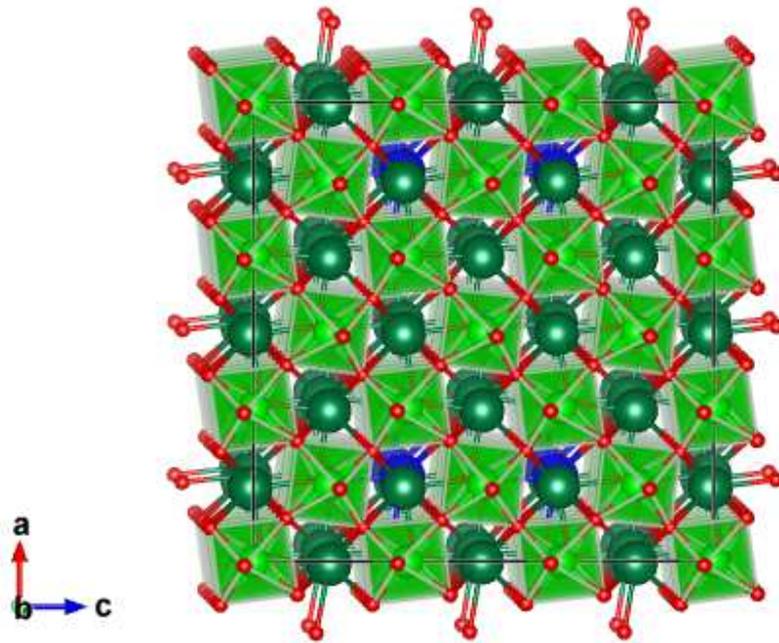
**Figure 4-29.** 表面水酸基とバルクの酸素の割合の組成比  $x$  依存性



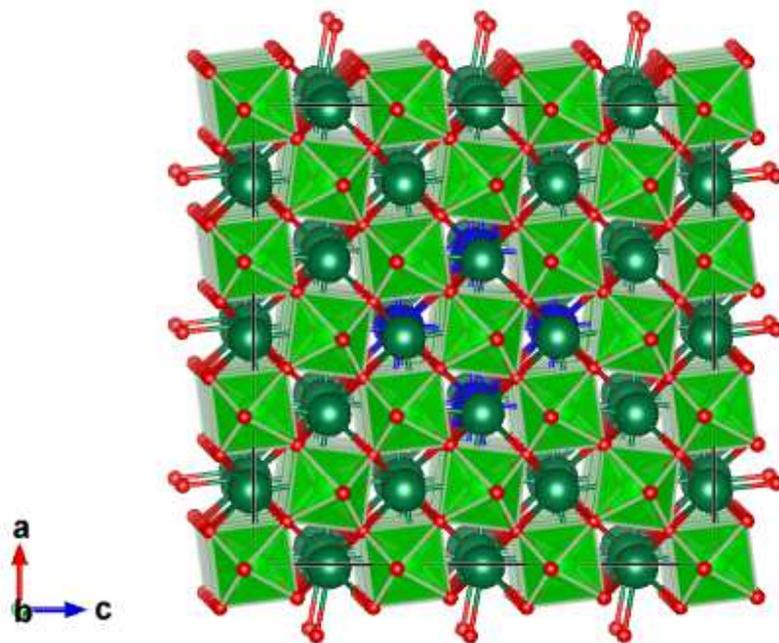
**Figure 4-30.**  $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$  の O1s の結合エネルギー差の組成依存性の実測値とシミュレーション値の比較



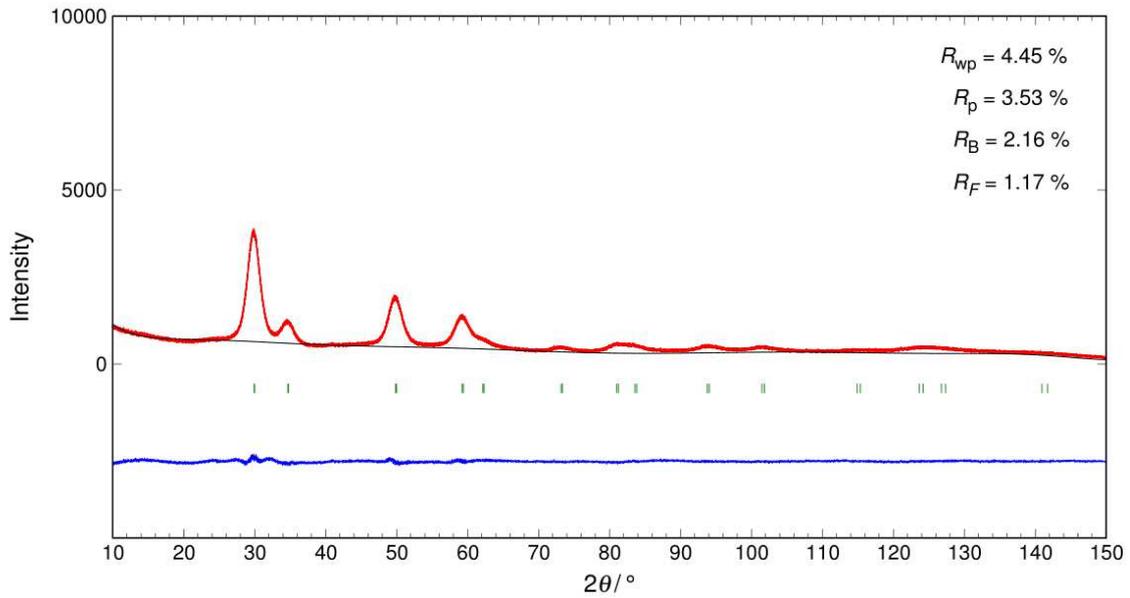
**Figure 4-31.** Figure 4-30 の  $x=0.75$  における Full relax と Unrelax の原子配置に対する回折パターンのシミュレーション



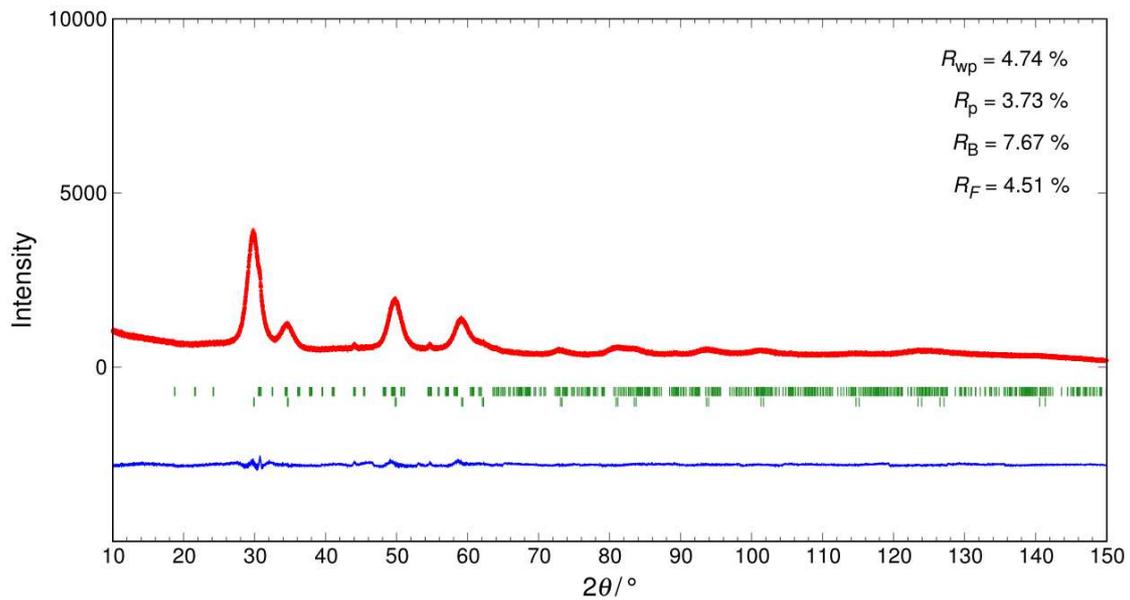
**Figure 4-32.**  $x=0.875$  において、バリウムが分散しているモデル (Model 1) の原子配置  
(図中ではバリウムを青、ストロンチウムを緑、ジルコニウムを黄緑、酸素を赤の玉で示している)



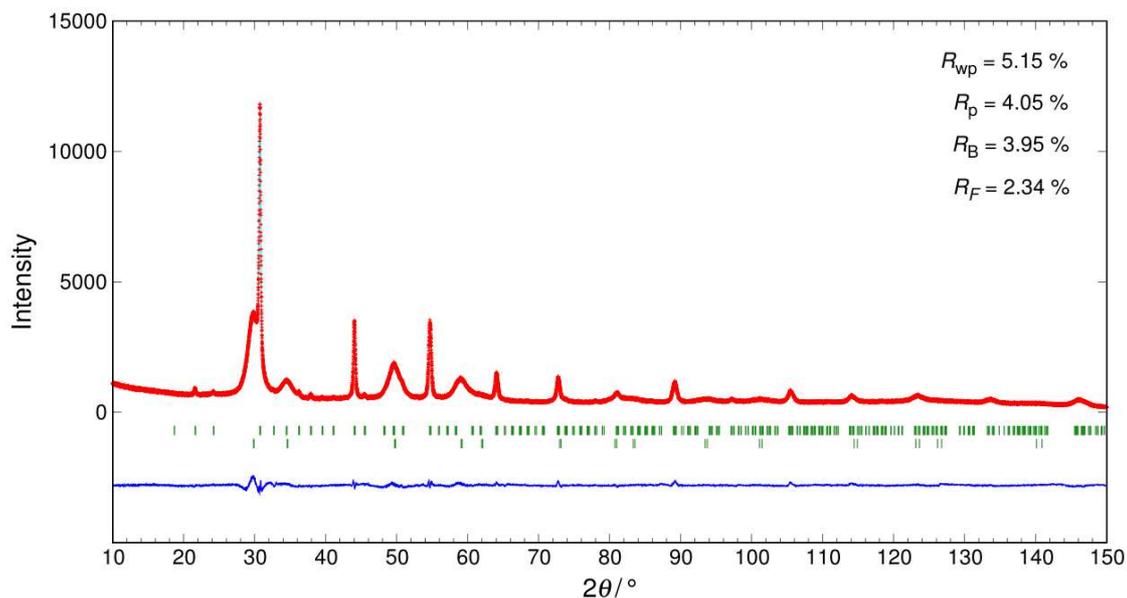
**Figure 4-33.**  $x=0.875$  において、バリウムがクラスタリングしているモデル (Model 2) の原子配置 (図中ではバリウムを青、ストロンチウムを緑、ジルコニウムを黄緑、酸素を赤の玉で示している)



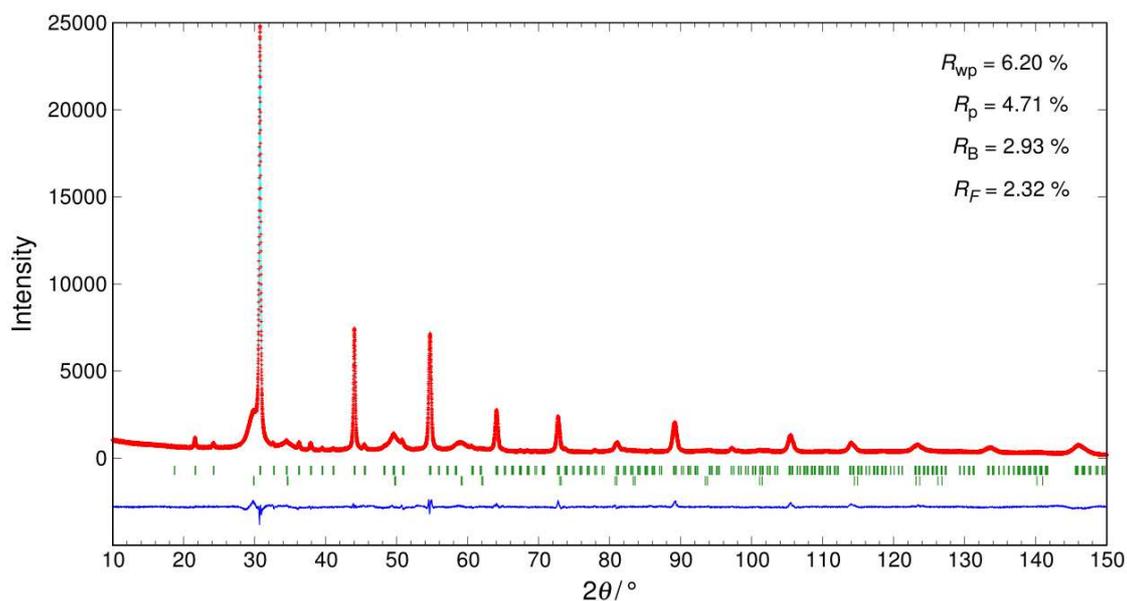
**Figure 4-34.**  $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ZrO}_3$  の原料仕込組成比  $y = 0.50$  の場合に得られた生成物（Cubic の  $\text{ZrO}_2$  の相(Fm-3m, S.G. 225)) の X 線回折パターンとそれに対する Rietveld 解析の結果 ( $S=1.09$ )



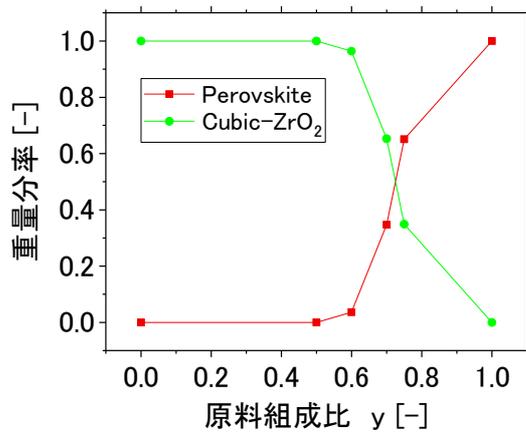
**Figure 4-35.** 原料仕込組成比が  $y = 0.60$  の場合の生成物の二相を（ペロブスカイトの相(Pnma, S.G. 62)および Cubic- $\text{ZrO}_2$  の相(Fm-3m, S.G. 225)) 考慮した Rietveld 解析の結果 ( $S=1.15$ )、緑のバー上段がペロブスカイトの相(Pnma, S.G. 62)の回折ピーク位置、緑のバー下段が Cubic- $\text{ZrO}_2$  の相(Fm-3m, S.G. 225)の回折ピーク位置を示す



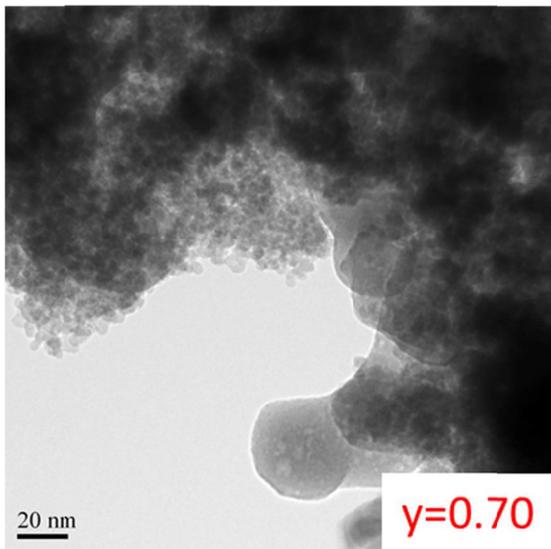
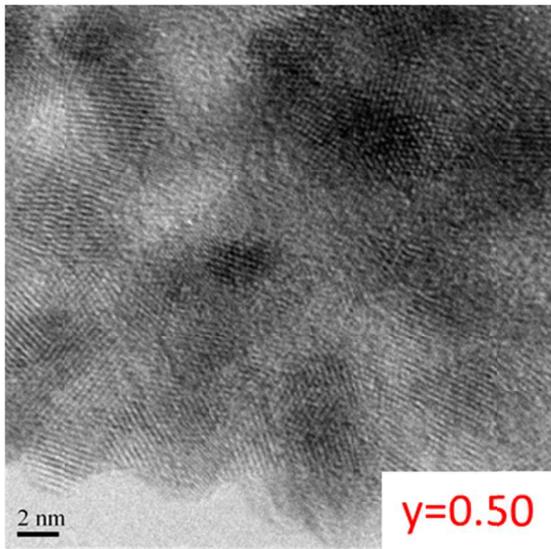
**Figure 4-36.** 原料仕込組成比が  $y = 0.65$  の場合の生成物の二相を（ペロブスカイトの相 (Pnma, S.G. 62) および Cubic-ZrO<sub>2</sub> の相 (Fm-3m, S.G. 225)) 考慮した Rietveld 解析の結果 (S=1.32) 緑のバー上段がペロブスカイトの相 (Pnma, S.G. 62) の回折ピーク位置、緑のバー下段が Cubic-ZrO<sub>2</sub> の相 (Fm-3m, S.G. 225) の回折ピーク位置を示す



**Figure 4-37.** 原料仕込組成比が  $y = 0.75$  の場合の生成物の二相を（ペロブスカイトの相 (Pnma, S.G. 62) および Cubic-ZrO<sub>2</sub> の相 (Fm-3m, S.G. 225)) 考慮した Rietveld 解析の結果 (S=1.59) 緑のバー上段がペロブスカイトの相 (Pnma, S.G. 62) の回折ピーク位置、緑のバー下段が Cubic-ZrO<sub>2</sub> の相 (Fm-3m, S.G. 225) の回折ピーク位置を示す



**Figure 4-38.** 生成物におけるペロブスカイトの相(Pnma, S.G. 62)と Cubic-ZrO<sub>2</sub> の相 (Fm-3m, S.G. 225)の重量分率と原料組成比の関係



**Figure 4-39.** 原料仕込組成比が  $y = 0.50$  (上段),  $0.70$  (下段) の場合の生成物の TEM 像

## 第五章 格子欠損生成についての理論計算による検証

第 五 章は雑誌掲載の形で刊行される予定であるため、公表可能日まで非公表とする。

## 第六章 ナノ構造と物性

第六章は雑誌掲載の形で刊行される予定であるため、公表可能日まで非公表とする。

## 第七章 結論

### 7-1. 本論文の総括

本研究では超臨界水熱法におけるより高度なナノ構造制御に向けた現象の理解を目的として、ナノ構造の計測および理論計算を行った。以下に、本研究で得られた知見を各章ごとにまとめる。

#### 7-1-1. 超臨界水中でのナノ粒子生成機構の現象解明

本論文第三章では、ペロブスカイト型の複合酸化物である  $\text{BaZrO}_3$  に着目し、生成条件を探索し、その生成機構について検討した。この検討によって、バリウム欠損を高濃度に含むナノ粒子が生成したのち、秒オーダーでバリウムが粒子中に取り込まれていくという現象を明らかにした。

さらに、ミリ秒オーダーでの超臨界水中その場測定を初めて行い、超臨界水中で実際にバリウムが取り込まれる様子を捉えることに成功した。また、その中で重要な問題であるバリウム欠損構造の構造安定性について、理論計算を行い、格子定数とバリウム欠損率の関係を明らかにし、実験で明らかになった現象の検証に成功した。

#### 7-1-2. 複合酸化物の構造形成とそのナノ構造の特徴

本論文第四章では、A サイト欠損の存在に着目し、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  の合成を行い、超臨界水中での複合酸化物の構造形成について議論した。溶解度の低いジルコニウムの核生成が先に起こり、その後 A サイトイオンが取り込まれ、複合酸化物相が形成することを想定すると、A サイトイオンの組成によらず、同程度のサイズの粒子が生成すると考えられる。しかし、実際には A サイトイオンの組成によって、粒子サイズが大きく変化することが明らかになった。すなわち、溶解度の低いジルコニウムが析出すると考えられる核生成の初期の段階だけではなく、その後の、複合酸化物相が生成し結晶化する間に、粒子サイズの顕著な増大が起こることを示している。このサイズの増大については、A サイトイオンの溶解度の違いではなく、ナノ結晶の表面状態の違いが影響していると考えられた。

また、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ と同様に  $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ZrO}_3$  の合成を試みたところ、カルシウムの割合が高い条件では、複合酸化物相が生成しないことが明らかになり、同類の複合酸化物であっても、イオンの組み合わせによっては複合酸化物が生成しない場合もあることが確認された。

### 7-1-3. ナノ構造形成における原子拡散に着目した理論的検証

本論文第五章では、複合酸化物の形成において支配的な因子であると考えられる結晶中での原子拡散に着目し、理論計算を用いた検証を行った。A サイトイオンの拡散について NEB 計算を行ったところ、酸素サイトの欠損を考慮すると拡散バリアは減少したものの、バルクの複合酸化物中での拡散は、 $400\text{ }^\circ\text{C}$  では起こりにくいことが明らかになった。一方でナノ粒子の表面構造は、バルクと違う可能性が考えられたので、表面での計算を行ったところ、表面ではバルクと比較して拡散バリアが大幅に下がること明らかになった。

また、 $\text{BaZrO}_3$  および  $\text{SrZrO}_3$  におけるバリウムあるいはストロンチウムの拡散性の比較を行った。ストロンチウムの方がバリウムと比較してイオン半径が小さく、 $\text{SrZrO}_3$  の方が  $\text{BaZrO}_3$  より格子サイズが小さい。イオン半径と拡散バリアは正の相関、格子サイズと拡散バリアは負の相関があると考えられるが、本系では格子サイズの影響は小さく、ストロンチウムの場合には、バルクでも表面でも拡散バリアが下がること、NEB 計算によって明らかになった。本計算結果から、複合酸化物の形成において、固体内拡散が律速段階になっており、固体内拡散が遅い場合に、欠損が多く含まれた構造が残ることが示された。

### 7-1-4. ナノ構造の本質的特徴とバルク構造との差異

本論文第六章では、ナノ構造の局所構造解析やクラスターの計算を行い、バルク構造との違いを議論した。計算によって、ナノ粒子におけるランダム性の増加や表面での低配位構造の出現が見られた。また、得られた構造から計算した XANES スペクトルは、実測のスペクトルと類似のブロードニングを示した。加えて、ナノ構造における格子体積の膨張について計算および計測から明らかにした。

また、クラスターの計算を利用して、表面エネルギーの計算を行い、実験で明らかにした格子欠損と粒子サイズの関係に着目し、計算科学によるアプローチから粒

子成長の差異の起源に迫った。

さらに、EXAFS によって配位構造を明らかにし、粒子内でバリウム欠損が多い部分が不均一に存在するモデルを検証した。さらに、第一配位については配位数が大きく保たれており、計算で予測される低配位構造とは異なる構造が、水分子や水酸基を含む表面再構成によって出現していることが示唆された。また、ナノ粒子をアニールしたのち、第一配位の配位数が減少することや、表面 OH の量が減少することが、EXAFS や XPS から明らかになった。また、高温での構造解析によりナノとバルクの熱膨張係数の差異があることを明らかにした。以上のように、各種の計測と計算から、酸化物ナノ粒子の構造的特徴の一部を明らかにすることができた。

また、物性については、BaZrO<sub>3</sub> ナノ粒子に対して、イオン伝導物性を測定した。その結果、標準物質の BaZrO<sub>3</sub> と比較して、高いプロトン伝導性があることが明らかになった。ナノ構造の欠損を多く含む構造が、物性を向上させた可能性や、異なる表面構造が、プロトン伝導に適した粒界構造を形成させた可能性が考えられ、超臨界水熱法によって合成される粒径分布の狭いナノ粒子の応用可能性を示した。

## 7-2. 本研究の成果と意義

本研究では、超臨界水熱法における、ナノ粒子生成機構と生成するナノ構造の特徴を解明することを目的として研究を行った。本研究では主に、ジルコニアとその複合酸化物の系に着目して、検討を行った。複合酸化物の合成において、金属種の溶解度の違いによって、異なった析出挙動を示すことを明らかにした。その中で特に BaZrO<sub>3</sub> の場合にバリウムの欠損が高濃度に含まれていながら、ペロブスカイト構造が保たれた特殊な構造をとることを明らかにし、また、その BaZrO<sub>3</sub> を用いることでバルクと比較して高い物性値が得られる可能性があることを示した。この結果は、BaZrO<sub>3</sub> 特有の現象であるが、高過飽和条件が与えられる超臨界水熱法によって合成することで、準安定な不定比化合物が得られる可能性があることを示しており、他の系でも同様に、バルクとは異なる構造の生成が期待され、今後のナノ物質開発において、有用である可能性がある。

また、本研究では、格子欠損の起源が、固体内拡散の拡散性の差異である可能性を示した。さらに、粒子サイズの組成による変化について、表面組成がバルクとは異なることも考慮したうえで、クラスターの計算を行い、表面エネルギーによって統一的に説明できる可能性を示した。これによって、複合酸化物の粒子サイズが何によって決まっているかという、これまで明らかになっていなかった知見を得ることができた。また、複合酸化物相を生成しない金属種の組みあわせも実験において

見出されたが、これについても複合酸化物のナノクラスターの表面エネルギーが影響している可能性を初めて示した。この知見は、今回の系にとどまらず、今後、複合酸化物の合成を考えるうえで重要であると考えられる。

また、本研究では、フロー式の時間分割その場測定を初めて行った。今回のその場測定において、測定データの精度は高くなかったが、今後、測定用のセルの開発を行うことで、さらに精度の高いデータがその場測定によっても得られる可能性がある。また、より短い時間の現象を追うことや、他のさまざまな測定手法に展開することも期待できる。今回のその場測定の成果は、今後のこのような展開を試みるうえで意義のある結果となった。

### 7-3. 超臨界水熱法の高度化に向けた今後の展望

超臨界水熱法には、さまざまな課題があり、幅広く使われるようにはなっていない。例えば、粒子の分離・回収の方法、出発物質として何を用いるか、消費エネルギーを減らす方法、スケールアップし長時間安定運転する手法、濃度を濃くし効率を上げること、幅広いニーズに応え実際に良い物性を示す役に立つ材料を合成すること、これまで合成されてこなかった新しい物質を作り出すことなどが、重要課題として挙げられる。

これらはどれも重要な課題であるが、ここでは、本研究から明らかになったことや本研究に取り組む中で気づいたことを手掛かりとして、新規材料の可能性とプロセスの安定性に絞って、今後の検討すべき内容について展望する。

#### 7-3-1. 不定比性および欠陥構造を積極的に利用した新材料の設計

超臨界水を反応場として用いて大きな過飽和度を与えることで、欠損を多く含む構造が生成する可能性があることや、その起源を明らかにした。得られる構造は、物質の組成のわずかな違いによって変わることも示された。また、結晶中に、プロトンが多く固溶するなど、水熱法に特有な構造も見られた。

今後、超臨界水熱法をさらに高度に発展させることを考えると、このような特殊な構造をあえて作りだし、制御することで、望ましい物性を得ることが有効であると考えられる。ナノ粒子は、バルクと比べて、幅広い領域で不定組成を許容すると考えられ、これを逆に利用することで、バルクの世界では既知の物質であっても、

ナノの領域で合成を試みると、大きく異なった様相を示す可能性がある。

不定比組成の取りやすさは、物質の組成にも依存し、原子の固体内拡散や表面エネルギーが重要な役割を果たす可能性が本研究によって示されたが、これらの情報を基に新しい物質の設計を考えることも必要である。例えば、本研究で示した  $\text{BaZrO}_3$  の例のように欠陥が生じやすい物質については、その量の制御によって物性を調節することや、欠損を利用して、異なる金属種の多量のドーピングを行うことも期待できる。これによって、ナノ粒子表面とナノ粒子内部で組成の勾配をつけるような高度な制御も考えられる。

近年、マテリアルズインフォマティクスなどが積極的に行われており、物質探索のニーズが高まっていると考えられるが、バルクでは見られない組成や構造の物質がナノの領域ではできる可能性もあり、理論的な探索はもちろん必要であるが、プロセスからアプローチする物質探索も必要であると考えられ、超臨界法はそのための一つの手法としても使えると考える。

### 7-3-2. プロセスの信頼性向上に向けた現象の理解

本研究、第四章では、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  の合成を試みた。その中で、 $\text{BaZrO}_3$  は、原料の濃度を大きく変化させても（常温で Zr: 0.005-0.05 mol/kg, Ba: 0.02-0.20 mol/kg）安定に運転し、粒子を得ることができた一方で、 $\text{SrZrO}_3$  の場合には、希薄な条件（常温で Zr: 0.005 mol/kg, Ba: 0.02 mol/kg）においてのみ安定に運転でき、濃度を濃くすると（常温で Zr: >0.01 mol/kg, Sr: >0.04 mol/kg）圧力変動が大きくなり運転条件が不安定になった。入り口および出口でモニターしている圧力の値から、混合部付近で圧力の上昇が引き起こされたと考えられたが、運転終了後、反応管が閉塞しているような状態は確認されなかった。一方で、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  のみを用いて、 $\text{ZrO}_2$  の合成を検討した場合には、シングルナノサイズの粒子のみが生成し、より広い濃度範囲 (0.005-1.000 mol/kg) で運転可能であることが確認された。すなわち生成する粒子サイズ等がナノ粒子懸濁液の流動性に大きく影響していると考えられる。 $\text{BaZrO}_3$  と  $\text{SrZrO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  の粒子サイズは、ナノスケールにおいてそれぞれ大きく異なっているが、反応管のミリスケールと比較するといずれも十分に小さいはずであり、このような流動性の差異を理解するには、反応場の水の中でのナノ粒子の分散状態を明らかにする必要がある。本研究では、希薄条件で実験を行うことで現象解明を試みたが、高濃度化を考えると、現象がさらに複雑になる可能性も考えられ、さらに検討が必要である。混合部における水の混合および昇温について多く検討されているが、生成するナノ粒子の存在状態は明らかにならないので、粒子の生成による圧力

上昇の詳細は不明である。これについては、その場測定の実施や、ナノ粒子表面と水の界面に着目した計算などによって明らかにすることが有効であると考えられる。このような検討によって、超臨界水熱法プロセスの安定運転や、高濃度化に向けた知見が蓄積されると考える。

## 付録 超臨界水の構造

本研究においては、第三章で述べたように、超臨界水中でのその場測定を試みた。その一連の検討の中で、本論文の主旨からは外れるが、超臨界水自体の構造が観測されたので、ここに実験結果を記す。

第三章では、ステンレス管に放射光 X 線を照射したが、ここでは、Figure A-1 に示すサファイア窓付のセルを用いた実験について述べる。Figure A-1 に示したセルを流通式装置に組み込んだ装置概略図を Figure A-2 に示す。実験は、第三章と同様に、SPRING-8 の BL04B2 において、61 keV の放射光 X 線を用いて行った。

Figure A-2 に示す二つの原料ラインに水のみを送液し、合計 6 g/min で流通し温度を変えて測定した場合の X 線散乱実験の結果を Figure A-3 に示す。この結果、水の温度上昇による水の構造の変化が見られた。常温では  $Q = 4$  付近および  $Q = 5$  付近の二か所に大きな散乱が見られたが、温度の上昇とともにブロードニングし  $Q = 4$  と  $Q = 5$  の間にピークが現れた。これは液体における水分子の構造が高温でディスオーダー化し、配位距離は長くなっていることを示唆している。また、300 °C から 400 °C では、散乱強度が大きく減少したが、これは、水密度の低下によるものであると考えられる。Figure A-4 に、水の密度とピークトップ強度の関係を示している。

さらに、超臨界状態では、小角側で発散が見られた。液体の構造因子は下記のように表され、低角の極限  $Q \rightarrow 0$  において、 $\sin(Qr)/Q \rightarrow r$  となり右辺第二項は  $[\rho(r) - \rho_{at}]$  に比例する。すなわち、低  $Q$  領域は、超臨界水の密度ゆらぎを反映していると考えられる。

$$S(Q) = \frac{I^{SRO}(Q)}{Nf(Q)^2} = 1 + \frac{4\pi}{Q} \int_0^{\infty} r[\rho(r) - \rho_{at}] \sin(Qr) dr$$

超臨界水の構造については、これまでに回折・散乱[A-1]や小角散乱[A-2]を用いた研究が行われており、構造や密度ゆらぎについて報告がなされている。

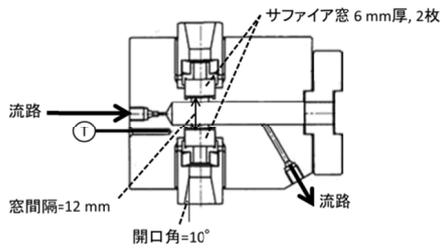


Figure A-1. 両面サファイア窓付のセルのデザイン

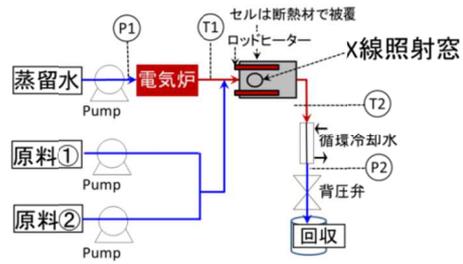


Figure A-2. 両面サファイア窓付のセルを組み込んだ流通式装置図

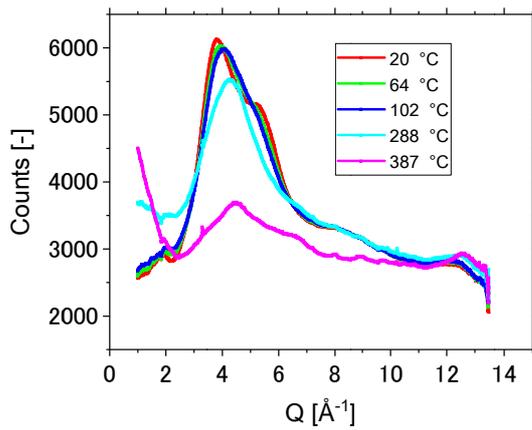


Figure A-3. 各温度の水に対する X 線散乱実験の結果

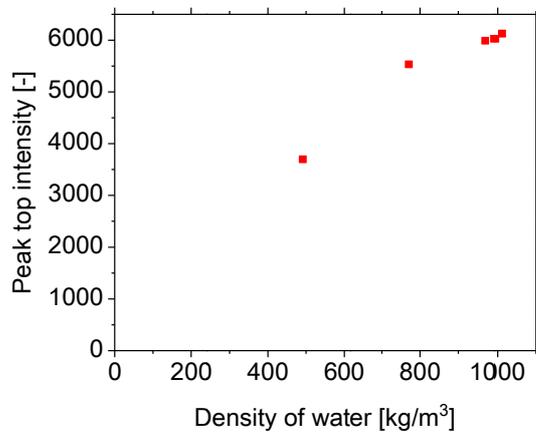


Figure A-4. 水の密度と X 線散乱強度の関係

## 参考文献

### 第一章 [1-1]~[1-71]

1. Adschiri, T.; Kanazawa, K.; Arai, K., Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal-Oxide Particles in Supercritical Water. *Journal of the American Ceramic Society* 1992, 75 (4), 1019-1022.
2. Thomas, L.; Wooster, N.; Wooster, W., The hydrothermal synthesis of quartz. *Discussions of the Faraday Society* 1949, 5, 341-345.
3. Demazeau, G., Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. *Journal of Materials Science* 2007, 43 (7), 2104-2114.
4. Uematsu, M.; Frank, E. U., Static Dielectric Constant of Water and Steam. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1980, 9 (4), 1291-1306.
5. Born, M., Free energy of solvation. *Z. Phys* 1920, 1, 45.
6. Adschiri, T.; Hakuta, Y.; Arai, K., Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2000, 39 (12), 4901-4907.
7. Helgeson, H. C.; Kirkham, D. H.; Flowers, G. C., Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 degrees C and 5kb. *American journal of science* 1981, 281 (10), 1249-1516.
8. Tanger, J. C., and Harold C. Helgeson, Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *American Journal of Science* 1988, 288 (1), 19-98.
9. Oelkers, E. H.; Helgeson, H. C., Multiple ion association in supercritical aqueous solutions of single electrolytes. *Science* 1993, 261 (5123), 888-91.
10. Sue, K.; Adschiri, T.; Arai, K., Predictive model for equilibrium constants of aqueous inorganic

species at subcritical and supercritical conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002, 41 (13), 3298-3306.

11. Lencka, M. M.; Riman, R. E., Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders. *Chemistry of Materials* 1993, 5 (1), 61-70.
12. Lencka, M. M.; Riman, R. E., Thermodynamics of the Hydrothermal Synthesis of Calcium Titanate with Reference to Other Alkaline-Earth Titanates. *Chemistry of Materials* 1995, 7 (1), 18-25.
13. Zemaitis, J. F.; Clark, D. M.; Rafal, M.; Scrivner, N. C., Equilibrium Constants. *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory & Application* 1986, 26-43.
14. Bromley, L. A., Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal* 1973, 19 (2), 313-320.
15. Pitzer, K. S., Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry* 1973, 77 (2), 268-277.
16. Zemaitis Jr, J. F.; Clark, D. M.; Rafal, M.; Scrivner, N. C., *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics: Theory & application*. John Wiley & Sons: 2010.
17. Kosinski, J. J.; Anderko, A., Equation of state for high-temperature aqueous electrolyte and nonelectrolyte systems. *Fluid phase equilibria* 2001, 183, 75-86.
18. Kestin, J.; Sengers, J.; Kamgar-Parsi, B.; Sengers, J. L., Thermophysical properties of fluid H<sub>2</sub>O. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1984, 13 (1), 175-183.
19. Kawasaki, S. I.; Sue, K.; Ookawara, R.; Wakashima, Y.; Suzuki, A.; Hakuta, Y.; Arai, K., Engineering study of continuous supercritical hydrothermal method using a T-shaped mixer: Experimental synthesis of NiO nanoparticles and CFD simulation. *J Supercrit Fluid* 2010, 54 (1), 96-102.
20. Sue, K.; Aoki, M.; Sato, T.; Nishio-Hamane, D.; Kawasaki, S.; Hakuta, Y.; Takebayashi, Y.; Yoda, S.; Furuya, T.; Sato, T.; Hiaki, T., 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. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, 50 (16), 9625-9631.

21. Ono, T.; Sue, K.; Furuta, D.; Aoki, M.; Hakuta, Y.; Takebayashi, Y.; Yoda, S.; Furuya, T.; Sato, T.; Hiaki, T., Continuous hydrothermal synthesis of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  solid-solution nanoparticles using a T-type micromixer. *The Journal of Supercritical Fluids* 2014, 85, 159-164.

22. Sue, K.; Kawasaki, S.-i.; Suzuki, M.; Hakuta, Y.; Hayashi, H.; Arai, K.; Takebayashi, Y.; Yoda, S.; Furuya, T., Continuous hydrothermal synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO, and CuO nanoparticles by superrapid heating using a T-type micro mixer at 673 K and 30 MPa. *Chemical Engineering Journal* 2011, 166 (3), 947-953.

23. Sue, K.; Sato, T.; Kawasaki, S.; Takebayashi, Y.; Yoda, S.; Furuya, T.; Hiaki, T., Continuous Hydrothermal Synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles Using a Central Collision-Type Micromixer for Rapid and Homogeneous Nucleation at 673 K and 30 MPa. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010, 49 (18), 8841-8846.

24. Shin-ichiro Kawasaki, K. S., Ryuto Ookawara, Yuichiro Wakashima, Akira Suzuki, Development of Novel Micro Swirl Mixer for Producing Fine Metal Oxide Nanoparticles by Continuous Supercritical Hydrothermal Method. *Journal of Oleo Science* 2010, 59 (10), 557-562.

25. Gruar, R. I.; Tighe, C. J.; Darr, J. A., Scaling-up a Confined Jet Reactor for the Continuous Hydrothermal Manufacture of Nanomaterials. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, 52 (15), 5270-5281.

26. Kellici, S.; Gong, K.; Lin, T.; Brown, S.; Clark, R. J.; Vickers, M.; Cockcroft, J. K.; Middelkoop, V.; Barnes, P.; Perkins, J. M.; Tighe, C. J.; Darr, J. A., High-throughput continuous hydrothermal flow synthesis of Zn-Ce oxides: unprecedented solubility of Zn in the nanoparticle fluorite lattice. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 2010, 368 (1927), 4331-49.

27. Denis, C. J.; Tighe, C. J.; Gruar, R. I.; Makwana, N. M.; Darr, J. A., Nucleation and Growth of Cobalt Oxide Nanoparticles in a Continuous Hydrothermal Reactor under Laminar and Turbulent Flow. *Crystal Growth & Design* 2015, 15 (9), 4256-4265.
28. Sue, K.; Suzuki, M.; Arai, K.; Ohashi, T.; Ura, H.; Matsui, K.; Hakuta, Y.; Hayashi, H.; Watanabe, M.; Hiaki, T., Size-controlled synthesis of metal oxide nanoparticles with a flow-through supercritical water method. *Green Chemistry* 2006, 8 (7), 634-638.
29. Frdric Demoissona, M. A., Antoine Leybrosa, Herv Muhrb, Frdric Bernard, Design of a reactor operating in supercritical water conditions using CFD simulations. *The Journal of Supercritical Fluids* 2011, 58 (3) , 371-377.
30. Leybros, A.; Piolet, R.; Ariane, M.; Muhr, H.; Bernard, F.; Demoisson, F., CFD simulation of ZnO nanoparticle precipitation in a supercritical water synthesis reactor. *J Supercrit Fluid* 2012, 70, 17-26.
31. Sierra-Pallares, J.; Alonso, E.; Montequi, I.; Cocero, M. J., Particle diameter prediction in supercritical nanoparticle synthesis using three-dimensional CFD simulations. Validation for anatase titanium dioxide production. *Chemical Engineering Science* 2009, 64 (13), 3051-3059.
32. Blood, P. J.; Denyer, J. P.; Azzopardi, B. J.; Poliakoff, M.; Lester, E., A versatile flow visualisation technique for quantifying mixing in a binary system: application to continuous supercritical water hydrothermal synthesis (SWHS). *Chemical Engineering Science* 2004, 59 (14), 2853-2861.
33. Middelkoop, V.; Tighe, C. J.; Kellici, S.; Gruar, R. I.; Perkins, J. M.; Jacques, S. D. M.; Barnes, P.; Darr, J. A., Imaging the continuous hydrothermal flow synthesis of nanoparticulate CeO<sub>2</sub> at different supercritical water temperatures using in situ angle-dispersive diffraction. *J Supercrit Fluid* 2014, 87, 118-128.
34. Sugioka, K.-i.; Ozawa, K.; Tsukada, T.; Takami, S.; Adschiri, T.; Sugimoto, K.; Takenaka, N.; Saito, Y., Neutron radiography and numerical simulation of mixing behavior in a reactor for supercritical hydrothermal synthesis. *AIChE Journal* 2014, 60 (3), 1168-1175.

35. Hayashi, H.; Hakuta, Y., Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. *Materials* 2010, 3 (7), 3794-3817.
36. Rangappa, D.; Naka, T.; Kondo, A.; Ishii, M.; Kobayashi, T.; Adschiri, T., Transparent CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrid nano pigment by organic ligand-assisted supercritical water. *Journal of the American Chemical Society* 2007, 129 (36), 11061-6.
37. Hakuta, Y.; Ura, H.; Hayashi, H.; Arai, K., Effect of water density on polymorph of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions. *Materials Letters* 2005, 59 (11), 1387-1390.
38. Hakuta, Y.; Adschiri, T.; Suzuki, T.; Chida, T.; Seino, K.; Arai, K., Flow method for rapidly producing barium hexaferrite particles in supercritical water. *Journal of the American Ceramic Society* 1998, 81 (9), 2461-2464.
39. Arita, T.; Hitaka, H.; Minami, K.; Naka, T.; Adschiri, T., Synthesis of iron nanoparticle: Challenge to determine the limit of hydrogen reduction in supercritical water. *J Supercrit Fluid* 2011, 57 (2), 183-189.
40. Pfund, D. M.; Darab, J. G.; Fulton, J. L.; Ma, Y. J., An Xafs Study of Strontium Ions and Krypton in Supercritical Water. *J Phys Chem-US* 1994, 98 (50), 13102-13107.
41. Fulton, J. L.; Pfund, D. M.; Wallen, S. L.; Newville, M.; Stern, E. A.; Ma, Y. J., Rubidium ion hydration in ambient and supercritical water. *Journal of Chemical Physics* 1996, 105 (6), 2161-2166.
42. Wallen, S. L.; Palmer, B. J.; Pfund, D. M.; Fulton, J. L.; Newville, M.; Ma, Y. J.; Stern, E. A., Hydration of bromide ion in supercritical water: An X-ray absorption fine structure and molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry A* 1997, 101 (50), 9632-9640.
43. Scott L. Wallen, B. J. P., John L. Fulton, The ion pairing and hydration structure of Ni<sup>2+</sup> in supercritical water at 425 °C determined by x-ray absorption fine structure and molecular dynamics studies. *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 4039-4046.

44. Robert A. Mayanovica, A. J. A., William A. Bassett, I-Ming Chou, On the formation and structure of rare-earth element complexes in aqueous solutions under hydrothermal conditions with new data on gadolinium aqua and chloro complexes. *Chemical Geology* 2007, 239, 266-283.
45. Tian, Y.; Etschmann, B.; Mei, Y.; Grundler, P. V.; Testemale, D.; Hazemann, J.-L.; Elliott, P.; Ngothai, Y.; Brugger, J., Speciation and thermodynamic properties of manganese(II) chloride complexes in hydrothermal fluids: In situ XAS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2014, 129, 77-95.
46. Yan, H.; Mayanovic, R. A.; Demster, J. W.; Anderson, A. J., In situ monitoring of the adsorption of  $\text{CO}_2$  on the surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in high-temperature aqueous fluids. *J Supercrit Fluid* 2013, 81, 175-182.
47. Anderson, A. J.; Mayanovic, R. A., X-ray absorption spectroscopy studies in supercritical aqueous solutions. *High Pressure Research* 2016, 36 (3), 458-470.
48. Tyrsted, C.; Becker, J.; Hald, P.; Bremholm, M.; Pedersen, J. S.; Chevallier, J.; Cerenius, Y.; Iversen, S. B.; Iversen, B. B., In-Situ Synchrotron Radiation Study of Formation and Growth of Crystalline  $\text{CexZr}_{1-x}\text{O}_2$  Nanoparticles Synthesized in Supercritical Water. *Chemistry of Materials* 2010, 22 (5), 1814-1820.
49. Lock, N.; Bremholm, M.; Christensen, M.; Almer, J.; Chen, Y. S.; Iversen, B. B., In situ high-energy synchrotron radiation study of boehmite formation, growth, and phase transformation to alumina in sub- and supercritical water. *Chemistry* 2009, 15 (48), 13381-90.
50. Mi, J. L.; Clausen, C.; Bremholm, M.; Lock, N.; Jensen, K. M. O.; Christensen, M.; Iversen, B. B., Rapid Hydrothermal Preparation of Rutile  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles by Simultaneous Transformation of Primary Brookite and Anatase: An in Situ Synchrotron PXRD Study. *Crystal Growth & Design* 2012, 12 (12), 6092-6097.
51. Norby, P.; Jensen, K. M. O.; Lock, N.; Christensen, M.; Iversen, B. B., In situ synchrotron powder X-ray diffraction study of formation and growth of yttrium and ytterbium aluminum garnet nanoparticles in sub- and supercritical water. *Rsc Advances* 2013, 3 (35), 15368-15374.

52. Jensen, K. M.; Andersen, H. L.; Tyrsted, C.; Bojesen, E. D.; Dippel, A. C.; Lock, N.; Billinge, S. J.; Iversen, B. B.; Christensen, M., Mechanisms for iron oxide formation under hydrothermal conditions: an in situ total scattering study. *ACS Nano* 2014, 8 (10), 10704-14.
53. Sutter, E. A.; Sutter, P. W., Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires. *ACS Nano* 2010, 4 (8), 4943-4947.
54. Hu, S.; Yang, J.; Liu, W.; Dong, Y.; Cao, S.; Liu, J., Prediction of formation of cubic boron nitride by construction of temperature-pressure phase diagram at the nanoscale. *Journal of Solid State Chemistry* 2011, 184 (7), 1598-1602.
55. Volmer, M.; Weber, A., Nucleus formation in supersaturated systems. *Z. phys. Chem* 1926, 119 277-301.
56. Greer, H. F., Non-classical crystal growth of inorganic and organic materials. *Materials Science and Technology* 2014, 30 (6), 611-626.
57. Zhan, H. Q.; Yang, X. F.; Wang, C. M.; Chen, J.; Wen, Y. P.; Liang, C. L.; Greer, H. F.; Wu, M. M.; Zhou, W. Z., Multiple Nucleation and Crystal Growth of Barium Titanate. *Crystal Growth & Design* 2012, 12 (3), 1247-1253.
58. Kimura, Y.; Niinomi, H.; Tsukamoto, K.; García-Ruiz, J. M., In Situ Live Observation of Nucleation and Dissolution of Sodium Chlorate Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136 (5), 1762-1765.
59. Ishizuka, S.; Kimura, Y.; Yamazaki, T., In situ FT-IR study on the homogeneous nucleation of nanoparticles of titanium oxides from highly supersaturated vapor. *Journal of Crystal Growth* 2016, 450, 168-173.
60. Kimura, Y.; Miura, H.; Tsukamoto, K.; Li, C.; Maki, T., Interferometric in-situ observation during nucleation and growth of WO<sub>3</sub> nanocrystals in vapor phase. *Journal of Crystal Growth* 2011, 316 (1), 196-200.

61. Kimura, Y.; Tanaka, K. K.; Miura, H.; Tsukamoto, K., Direct Observation of the Homogeneous Nucleation of Manganese in the Vapor Phase and Determination of Surface Free Energy and Sticking Coefficient. *Crystal Growth & Design* 2012, 12 (6), 3278-3284.
62. Yasuoka, K.; Matsumoto, M., Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase. I. Lennard-Jones fluid. *Journal of Chemical Physics* 1998, 109 (19), 8451-8462.
63. Tanaka, K. K.; Kawano, A.; Tanaka, H., Molecular dynamics simulations of the nucleation of water: determining the sticking probability and formation energy of a cluster. *The Journal of chemical physics* 2014, 140 (11), 114302.
64. Tanaka, K. K.; Diemand, J.; Angelil, R.; Tanaka, H., Free energy of cluster formation and a new scaling relation for the nucleation rate. *The Journal of chemical physics* 2014, 140 (19), 194310.
65. Lummen, N.; Kvamme, B., Kinetics of NaCl nucleation in supercritical water investigated by molecular dynamics simulations. *Phys Chem Chem Phys* 2007, 9 (25), 3251-60.
66. Nahtigal, I. G.; Zasesky, A. Y.; Svishchev, I. M., Nucleation of NaCl nanoparticles in supercritical water: molecular dynamics simulations. *J Phys Chem B* 2008, 112 (25), 7537-43.
67. Nahtigal, I. G.; Svishchev, I. M., Generation and Integration of NaOH into NaCl Clusters in Supercritical Water: A Molecular Dynamics Study on Hydrolysis Product Partitioning. *J Phys Chem B* 2009, 113 (44), 14681-14688.
68. Lummen, N.; Kvamme, B., Properties of aging FeCl<sub>2</sub> clusters grown in supercritical water investigated by molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics* 2010, 132 (1), 014702.
69. Yui, K.; Sakuma, M.; Funazukuri, T., Molecular dynamics simulation on ion-pair association of NaCl from ambient to supercritical water. *Fluid Phase Equilibria* 2010, 297 (2), 227-235.
70. Sakuma, H.; Ichiki, M.; Kawamura, K.; Fuji-ta, K., Prediction of physical properties of water under extremely supercritical conditions: A molecular dynamics study. *The Journal of chemical physics* 2013, 138 (13), 134506.

71. Sakuma, H.; Ichiki, M., Density and isothermal compressibility of supercritical H<sub>2</sub>O-NaCl fluid: molecular dynamics study from 673 to 2000 K, 0.2 to 2 GPa, and 0 to 22 wt% NaCl concentrations. *Geofluids* 2015, 1-14.

## 第二章 [2-1]~[2-16]

1. Kawasaki, S. I.; Sue, K.; Ookawara, R.; Wakashima, Y.; Suzuki, A.; Hakuta, Y.; Arai, K., Engineering study of continuous supercritical hydrothermal method using a T-shaped mixer: Experimental synthesis of NiO nanoparticles and CFD simulation. *J Supercrit Fluid* 2010, 54 (1), 96-102.

2. 化学工学会編,改訂七版 化学工学便覧. 丸善, 東京: 2011.

3. Isshiki, M.; Ohishi, Y.; Goto, S.; Takeshita, K.; Ishikawa, T., High-energy X-ray diffraction beamline: BL04B2 at SPring-8. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 2001, 467-468, 663-666.

4. Kohara, S.; Itou, M.; Suzuya, K.; Inamura, Y.; Sakurai, Y.; Ohishi, Y.; Takata, M., Structural studies of disordered materials using high-energy x-ray diffraction from ambient to extreme conditions. *J Phys-Condens Mat* 2007, 19 (50), 506101.

5. Izumi, F.; Momma, K., Three-dimensional visualization in powder diffraction. *Sol St Phen* 2007, 130, 15-20.

6. Izumi, F.; Young, R., *The Rietveld Method*. Oxford University Press, Oxford: 1993.

7. Ida, T.; Ando, M.; Toraya, H., Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile. *J Appl Crystallogr* 2000, 33, 1311-1316.

8. Thompson, P.; Cox, D.; Hastings, J., Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J Appl Crystallogr* 1987, 20 (2), 79-83.

9. Howard, C. J., The Approximation of Asymmetric Neutron Powder Diffraction Peaks by Sums of Gaussians. *J Appl Crystallogr* 1982, 15, 615-620.

10. Uruga, T.; Tanida, H.; Yoneda, Y.; Takeshita, K.; Emura, S.; Takahashi, M.; Harada, M.; Nishihata, Y.; Kubozono, Y.; Tanaka, T., The XAFS beamline BL01B1 at SPring-8. *Journal of synchrotron radiation* 1999, 6 (3), 143-145.
11. Joly, Y.; Bunău, O.; Lorenzo, J.-E.; Galera, R.-M.; Grenier, S.; Thompson, B. In *Self-consistency, spin-orbit and other advances in the FDMNES code to simulate XANES and RXD experiments*, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing: 2009; p 012007.
12. Kohn, W.; Rostoker, N., Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium. *Physical Review* 1954, 94 (5), 1111.
13. Ravel, B.; Newville, M., ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J Synchrotron Radiat* 2005, 12, 537-41.
14. Kresse, G.; Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* 1996, 54 (16), 11169-11186.
15. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996, 77 (18), 3865-3868.
16. Henkelman, G.; Jonsson, H., Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *Journal of Chemical Physics* 2000, 113 (22), 9978-9985.
17. Nosé, S., A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics* 1984, 52 (2), 255-268.

### 第三章 [3-1]~[3-13]

1. Hakuta, Y.; Ohashi, T.; Hayashi, H.; Arai, K., Hydrothermal synthesis of zirconia nanocrystals in supercritical water. *Journal of Materials Research* 2004, 19 (8), 2230-2234.
2. Garvie, R. C., The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. *The Journal of Physical chemistry* 1965, 69 (4), 1238-1243.

3. Kolen'ko, Y. V.; Burukhin, A. A.; Churagulov, B. R.; Oleinikov, N. N.; Vanetsev, A. S., On the possibility of preparing fine-particle barium zirconate by hydrothermal synthesis. *Inorganic Materials* 2002, 38 (3), 252-255.
4. Megaw, H. D., Crystal Structure of Double Oxides of the Perovskite Type. *P Phys Soc Lond* 1946, 58 (326), 133.
5. G. H. Bogush, C. F. Zukoski IV, Uniform Silica Particle Precipitation: An Aggregative Growth Model. *Journal of Colloid and Interface Science* 1991, 142(1), 19-34.
6. Kimura, Y.; Miura, H.; Tsukamoto, K.; Li, C.; Maki, T., Interferometric in-situ observation during nucleation and growth of  $WO_3$  nanocrystals in vapor phase. *Journal of Crystal Growth* 2011, 316 (1), 196-200.
7. Sue, K.; Aoki, M.; Sato, T.; Nishio-Hamane, D.; Kawasaki, S.; Hakuta, Y.; Takebayashi, Y.; Yoda, S.; Furuya, T.; Sato, T.; Hiaki, T., 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. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, 50 (16), 9625-9631.
8. Brerholm, M.; Jensen, H.; Iversen, S. B.; Iversen, B. B., Reactor design for in situ X-ray scattering studies of nanoparticle formation in supercritical water syntheses. *J Supercrit Fluid* 2008, 44 (3), 385-390.
9. Izumi, F.; Momma, K., Three-dimensional visualization in powder diffraction. *Sol St Phen* 2007, 130, 15-20.
10. Murnaghan, F. D., The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc Natl Acad Sci U S A* 1944, 30 (9), 244-7.
11. Birch, F., Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review* 1947, 71 (11), 809-824.
12. Yang, X.; Li, Q. J.; Liu, R.; Liu, B.; Zhang, H. F.; Jiang, S. Q.; Liu, J.; Zou, B.; Cui, T.; Liu, B. B., Structural phase transition of  $BaZrO_3$  under high pressure. *J Appl Phys* 2014, 115 (12), 124907.

13. Terki, R.; Feraoun, H.; Bertrand, G.; Aourag, H., Full potential calculation of structural, elastic and electronic properties of BaZrO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub>. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* 2005, 242 (5), 1054-1062.

#### 第四章 [4-1]~[4-10]

1. Kennedy, B.; Howard, C.; Thorogood, G.; Hester, J., The Influence of Composition and Temperature on the Phases in Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> Perovskites: A High-Resolution Powder Diffraction Study. *Journal of Solid State Chemistry* 2001, 161 (1), 106-112.

2. Williamson, G. K.; Hall, W. H., X-Ray Line Broadening from Fined Aluminium and Wolfram. *Acta Metallurgica* 1953, 1 (1), 22-31.

3. Philippot, G.; Jensen, K. M. Ø.; Christensen, M.; Elissalde, C.; Maglione, M.; Iversen, B. B.; Aymonier, C., Coupling in situ synchrotron radiation with ex situ spectroscopy characterizations to study the formation of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> nanoparticles in supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids* 2014, 87, 111-117.

4. Denis, C. J.; Tighe, C. J.; Gruar, R. I.; Makwana, N. M.; Darr, J. A., Nucleation and Growth of Cobalt Oxide Nanoparticles in a Continuous Hydrothermal Reactor under Laminar and Turbulent Flow. *Crystal Growth & Design* 2015, 15 (9), 4256-4265.

5. Kohler, L.; Kresse, G., Density functional study of CO on Rh(111). *Physical Review B* 2004, 70 (16).

6. Baur, W., The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 1974, 30 (5), 1195-1215.

7. Ianoş, R.; Barvinschi, P., Solution combustion synthesis of calcium zirconate, CaZrO<sub>3</sub>, powders. *Journal of Solid State Chemistry* 2010, 183 (3), 491-496.

8. Kalinkin, A. M.; Balyakin, K. V.; Kalinkina, E. V., Kinetics of two-stage mechanochemical synthesis of calcium zirconate in  $\text{CaCO}_3\text{-ZrO}_2$  system. *Russian Journal of General Chemistry* 2013, 83 (8), 1482-1492.
9. Cabello, G.; Lillo, L.; Caro, C.; Buono-Core, G. E.; Chornik, B.; Flores, M.; Carrasco, C.; Rodriguez, C. A., Photochemical synthesis of  $\text{AZrO}_{3-x}$  thin films (A=Ba, Ca and Sr) and their characterization. *Ceramics International* 2014, 40 (6), 7761-7768.
10. Yamaguchi, T.; Komatsu, Y.; Otobe, T.; Murakami, Y., Newly developed ternary (Ca, Sr, Ba) zirconate ceramic system for microwave resonators. *Ferroelectrics* 1980, 27 (1), 273-276.

## 第五章 [5-1]~[5-4]

1. Sue, K.; Kawasaki, S.-i.; Sato, T.; Nishio-Hamane, D.; Hakuta, Y.; Furuya, T., Continuous Hydrothermal Synthesis of Pr-Doped  $\text{CaTiO}_3$  Nanoparticles from a  $\text{TiO}_2$  Sol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2016, 55 (28), 7628-7634.
2. Umezawa, N.; Ye, J., Role of complex defects in photocatalytic activities of nitrogen-doped anatase  $\text{TiO}_2$ . *Phys Chem Chem Phys* 2012, 14 (17), 5924-34.
3. Mizoguchi, T.; Takahashi, N.; Lee, H. S., First-principles study on migration mechanism in  $\text{SrTiO}_3$ . *Applied Physics Letters* 2011, 98 (9), 091909.
4. Momma, K.; Izumi, F., VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J Appl Crystallogr* 2011, 44 (6), 1272-1276.

## 第六章 [6-1]~[6-17]

1. Kumar, H. P.; Vijayakumar, C.; George, C. N.; Solomon, S.; Jose, R.; Thomas, J. K.; Koshy, J., Characterization and sintering of BaZrO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized through a single-step combustion process. *Journal of Alloys and Compounds* 2008, 458 (1-2), 528-531.
2. De Keukeleere, K.; Feys, J.; Meire, M.; De Roo, J.; De Buysser, K.; Lommens, P.; Van Driessche, I., Solution-based synthesis of BaZrO<sub>3</sub> nanoparticles: conventional versus microwave synthesis. *Journal of Nanoparticle Research* 2013, 15, 2074/1-12.
3. Leonard, K. J.; Sathyamurthy, S.; Paranthaman, M. P., Characterization of BaZrO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by reverse micelle synthesis. *Chemistry of Materials* 2005, 17 (15), 4010-4017.
4. Aimable, A.; Muhr, H.; Gentric, C.; Bernard, F.; Le Cras, F.; Aymes, D., Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanopowders in supercritical water: Towards a better control of the process. *Powder Technology* 2009, 190 (1-2), 99-106.
5. Lamber, R.; Wetjen, S.; Jaeger, N. I., Size dependence of the lattice parameter of small palladium particles. *Physical Review B* 1995, 51 (16), 10968-10971.
6. Tsunekawa, S.; Ito, S.; Kawazoe, Y., Surface structures of cerium oxide nanocrystalline particles from the size dependence of the lattice parameters. *Applied Physics Letters* 2004, 85 (17), 3845.
7. Howard, C.; Hill, R.; Reichert, B., Structures of ZrO<sub>2</sub> polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 1988, 44 (2), 116-120.
8. Hunter, B.; Howard, C.; Kim, D., Neutron diffraction study of tetragonal zirconias containing tetravalent dopants. *Australian journal of physics* 1998, 51 (3), 539-546.
9. Wang, D.; Guo, Y.; Liang, K.; Tao, K., Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement. *Science in China Series A: Mathematics* 1999, 42 (1), 80-86.

10. Lamas, D.; De Reza, N. W., X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders. *Journal of materials science* 2000, 35 (22), 5563-5567.
11. Argyriou, D.; Howard, C., Re-investigation of Yttria-Tetragonal Zirconia Polycrystal (Y-TZP) by Neutron Powder Diffraction—a Cautionary Tale. *J Appl Crystallogr* 1995, 28 (2), 206-208.
12. Chaney, N. R., Processing of sputter targets using current activated pressure assisted densification. 2013.
13. Higai, S.; Honda, A.; Motoyoshi, Y.; Wada, N.; Takagi, H.; Sakabe, Y., Industry meets theory: computational R & D for innovative products. *J Phys Condens Matter* 2010, 22 (38), 384209.
14. Ono, T.; Sue, K.; Furuta, D.; Aoki, M.; Hakuta, Y.; Takebayashi, Y.; Yoda, S.; Furuya, T.; Sato, T.; Hiaki, T., Continuous hydrothermal synthesis of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  solid-solution nanoparticles using a T-type micromixer. *The Journal of Supercritical Fluids* 2014, 85, 159-164.
15. Sue, K.; Ono, T.; Hakuta, Y.; Takashima, H.; Nishio-Hamane, D.; Sato, T.; Ohara, M.; Aoki, M.; Takebayashi, Y.; Yoda, S.; Hiaki, T.; Furuya, T., Ultrafast hydrothermal synthesis of Pr-doped  $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  red phosphor nanoparticles using corrosion resistant microfluidic devices with Ti-lined structure under high-temperature and high-pressure condition. *Chemical Engineering Journal* 2014, 239, 360-363.
16. Sue, K.; Kawasaki, S.-i.; Sato, T.; Nishio-Hamane, D.; Hakuta, Y.; Furuya, T., Continuous Hydrothermal Synthesis of Pr-Doped  $\text{CaTiO}_3$  Nanoparticles from a  $\text{TiO}_2$  Sol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2016, 55 (28), 7628-7634.
17. 木村 勇気, 野. 貴., 田中 今日子, 三浦 均, 真木 孝雄, 塚本 勝男, 左近 樹, 稲富 裕光 超高過飽和環境下で生成するナノ粒子の表面自由エネルギーと吸着係数の同時決定と微小重力実験の重要性. 2012.

## 付録 [A-1]~[A-2]

1. Ohtaki, H.; Radnai, T.; Yamaguchi, T., Structure of water under subcritical and supercritical conditions studied by solution X-ray diffraction. *Chemical Society reviews* 1997, 26 (1), 41-51.
2. Morita, T.; Kusano, K.; Ochiai, H.; Saitow, K.-i.; Nishikawa, K., Study of inhomogeneity of supercritical water by small-angle x-ray scattering. *The Journal of chemical physics* 2000, 112 (9), 4203-4211.

## 業績リスト

### (1) 学術雑誌等に発表した論文 (査読あり・フルペーパー)

- 1) Akira Yoko, Yoshito Oshima, Recovery of silicon from silicon sludge using supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, **75** (2013) 1-5.
- 2) Akira Yoko, Makoto Akizuki, Yoshito Oshima, Formation Mechanism of Barium Zirconate Nanoparticles under Supercritical Hydrothermal Synthesis, *Journal of Nanoparticle Research*, **16** (2014) 2330/1-9.
- 3) Akira Yoko, Makoto Akizuki, Naohisa Hirao, Shinji Kohara, Mukesh Kumar, Naoto Umezawa, Takahisa Ohno, Yoshito Oshima, In situ X-ray diffraction for millisecond-order dynamics of BaZrO<sub>3</sub> nanoparticle formation in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, **107** (2016) 746-752.
- 4) Akira Yoko, Makoto Akizuki, Naoto Umezawa, Takahisa Ohno, Yoshito Oshima, Growth of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> (0≤x≤1) nanoparticles in supercritical water, *RSC Advances*, **6** (2016) 67525-67533. (Open Access)

### (2) その他の論文や著書等 (査読なし)

- 1) 横 哲, 「超臨界水熱合成における複合酸化物ナノ粒子の核生成・結晶成長過程の in situ 放射光測定」 SPring-8 利用課題実験報告書 [2013B1710]
- 2) 横 哲, 「超臨界水中その場測定による複合酸化物ナノ粒子の結晶化機構解明」 SPring-8 利用課題実験報告書 [2014A1623]

- 3) 横 哲, 「超臨界水熱法により合成した不定比複合酸化物ナノ粒子の構造解析」 SPring-8 利用課題実験報告書 [2015B1705]
- 4) 横 哲, 「超臨界水中で生成する不定比複合酸化物ナノ粒子の局所構造解析」 SPring-8 利用課題実験報告書 [2016A1634]
- 5) 横 哲, 秋月 信, 大島 義人「超臨界水熱合成により合成した  $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$  ナノ粒子の XAFS 測定 (XAFS measurements for  $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$  nanoparticles synthesized in supercritical water) 」 Photon Factory Activity Report 2015 #33(2016) B

### (3) 国際会議における発表

- (口頭発表)
  - 1) ○Akira Yoko, Makoto Akizuki, Yoshito Oshima, Formation Mechanism of Perovskite Nanoparticles under Supercritical Hydrothermal Synthesis, 4<sup>th</sup> International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, O102, Bordeaux, France (October 2014).
  - 2) ○Akira Yoko, Makoto Akizuki, Yoshito Oshima, Structural analysis of Perovskite oxide nanoparticles synthesized in supercritical water, The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, 1-Ap-14, Tsukuba, Japan (October 2015).
  - 3) ○Akira Yoko, Makoto Akizuki, Yoshito Oshima, Structural formation of  $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$  nanoparticle under supercritical water, 5<sup>th</sup> International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, Tainan, Taiwan (January 2016).

- (ポスター発表)

- 1) ○Akira Yoko, Yoshito Oshima, Supercritical hydrothermal synthesis of composite oxide nanoparticles, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of Chemical Society of Japan, 3P159, Sendai, Japan (September 2013).
- 2) ○Akira Yoko, Makoto Akizuki, Naoto Umezawa, Takahisa Ohno, Yoshito Oshima, Nanoparticle synthesis of  $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) using supercritical water, Flinders Centre for Nanoscale Science & Technology Annual Conference, Adelaide, Australia (June 2016).

#### (4) 国内学会・シンポジウム等における発表

- (口頭発表)

- 1) ○横 哲, 大島 義人 「超臨界水処理によるシリコンスラッジからのシリコンの分離・回収」『化学工学会第44回秋季大会』K120, 仙台, 2012年9月
- 2) ○横 哲, 大島 義人 「超臨界水熱合成法によるバリウムジルコネートナノ粒子の合成」『化学工学会第78年会』N201, 大阪, 2013年3月
- 3) ○横 哲, 大島 義人 「超臨界水熱合成によるペロブスカイト型複合酸化物ナノ粒子の合成と生成機構」『化学工学会第45回秋季大会』Q-206, 岡山, 2013年9月
- 4) ○横 哲, 大島 義人 「超臨界水熱合成による  $SrZrO_3$  ナノ粒子の合成」『日本セラミックス協会2014年年会』3F08, 神奈川, 2014年3月
- 5) ○横 哲, 秋月 信, 平尾 直久, 大島 義人 「超臨界水中その場測定による複合酸化物ナノ粒子の結晶化機構解明」『放射光学会年会』3B002, 滋賀, 2015年1月
- 6) ○横 哲, 大島 義人 「超臨界水熱法による  $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の合成」『化学工学会 第80年会』V316, 東京, 2015年3月

- 7) ○横 哲, 秋月 信, 大島 義人「超臨界水熱法による  $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$  ナノ粒子合成と構造解析」『第 18 回 XAFS 討論会』 1C06, 茨城, 2015 年 7 月
- 8) ○横 哲, 梅澤 直人, 大野 隆央, 大島 義人「超臨界水熱法による複合酸化物ナノ粒子の合成と第一原理計算を用いた解析」『日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム』 G0131, 富山, 2015 年 9 月
- 9) ○横 哲「超臨界水熱法により生成する複合酸化物ナノ粒子のその場 X 線回折測定」『第 8 回 SPring-8 萌芽的研究支援ワークショップ』東京, 2015 年 11 月
- 10) ○横 哲, 梅澤 直人, 大野 隆央, 大島 義人「超臨界水熱法により合成した複合酸化物ナノ粒子の欠陥構造」『化学工学会 第 81 年会』 N219, 大阪, 2016 年 3 月
- 11) ○横 哲, 大島 義人「超臨界水熱法による複合酸化物ナノ粒子の合成と特性評価」『化学工学会 第 48 回秋季大会』 徳島, 2016 年 9 月

● (ポスター発表)

- 1) ○横 哲, 大島 義人「超臨界水熱合成法による複合酸化物ナノ粒子の形成のメカニズム」『ナノ学会 第 11 回大会』 P1-36, 東京, 2013 年 6 月
- 2) ○横 哲「超臨界水熱合成における酸化物複合ナノ粒子の生成機構の解明」『日本 XAFS 研究会主催 XAFS 夏の学校 2013』 No. 2, 群馬, 2013 年 8 月
- 3) ○横 哲「超臨界水中その場測定による複合酸化物ナノ粒子の結晶化機構解明」『日本 XAFS 研究会主催 XAFS 夏の学校 2014』 No.16, 香川, 2014 年 8 月
- 4) ○横 哲, 秋月 信, 平尾 直久, 大島 義人「高エネルギー放射光 X 線回折を用いたその場測定による超臨界水中における複合酸化物ナノ粒子の結晶化機構解明」『日本結晶成長学会 第 38 回結晶成長討論会』 P15, 東京, 2014 年 9 月
- 5) ○横 哲, 秋月 信, 大島 義人「超臨界水熱法による  $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$  ナノ粒子の合成と XAFS 測定による局所構造解析」『第 3 回物構研サイエンスフェスタ』 070E, 茨城, 2015 年 3 月

- 6) ○横 哲, 秋月 信, 平尾 直久, 大島 義人「放射光 X 線回折その場測定による 超臨界水中での複合酸化物ナノ粒子の結晶化機構解明」『化学工学会 第 80 年会』 YA111, 東京, 2015 年 3 月
- 7) ○横 哲, 梅澤 直人, 大野 隆央, 大島 義人「超臨界水熱法による BaZrO<sub>3</sub> ナノ粒子合成と第一原理計算による欠陥構造解析」『ナノ学会第 13 回大会』 P3-29, 仙台, 2015 年 5 月
- 8) ○横 哲「超臨界水熱法による複合酸化物ナノ粒子の合成と第一原理計算を用いた解析」『分子科学若手の会 夏の学校 2015』 東京, 2015 年 8 月
- 9) ○横 哲, 大島 義人「超臨界水中での Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> ナノ粒子の結晶化機構」『第 39 回結晶成長討論会』 滋賀, 2015 年 9 月
- 10) ○横 哲「超臨界水熱法により生成する複合酸化物ナノ粒子のその場 X 線回折測定」『第 8 回 SPring-8 萌芽的研究支援ワークショップ』 東京, 2015 年 11 月
- 11) ○横 哲, 梅澤 直人, 大野 隆央, 大島 義人「XAFS 測定と DFT 計算によるナノ粒子の構造に関する研究」『第 19 回 XAFS 討論会』 P-41, 愛知, 2016 年 9 月

## (5) 特許等

該当なし

## (6) 受賞歴

- 1) 横 哲, 「化学工学会第 44 回秋季大会・超臨界流体部会 学生賞」、2012 年 9 月
- 2) 横 哲, 「日本 XAFS 研究会主催 XAFS 夏の学校 2013 優秀発表賞」、2013 年 8 月
- 3) 横 哲, 「第 38 回結晶成長討論会 学生講演ポスター賞」2014 年 9 月
- 4) 横 哲, 「化学工学会第 80 年会本部大会学生賞 銀賞」2015 年 3 月
- 5) 横 哲, 「第 18 回 XAFS 討論会 学生奨励賞」2015 年 7 月
- 6) 横 哲, 「化学工学会第 48 回秋季大会・超臨界流体部会 学生賞」、2016 年 9 月

## (7) 研究助成等

- 1) 横 哲, 「平成 26 年度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採択」
- 2) 横 哲, 「一般財団法人丸文財団国際交流助成金採択」(平成 26 年度)
- 3) 横 哲, 「公益財団法人中部電気利用基礎研究振興財団国際交流援助」(平成 27 年度)
- 4) 横 哲, 「日本学術振興会特別研究員 DC2 [工学 (プロセス・化学工学) ]、科研費 16J03389」(平成 28 年度) 「第一原理計算による不定比酸化物の物性予測と超臨界水熱法を通じた新規ナノ材料の探索」

## 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、2012年度から2016年度までの五年間に行った博士前期・後期課程における研究の成果をまとめたものです。

指導教員で本論文主査の大島義人先生には、研究室主宰者として素晴らしい研究環境を提供して頂き、また、本研究のすべての段階で多くのご指導を頂きました。深く御礼申し上げます。

本論文副査の大友順一郎先生、高見誠一先生、徳永朋祥先生、布浦鉄兵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。また、大友順一郎先生には、研究室所有の物品・装置を借用させて頂きました。

超臨界水熱合成については、学会等を通じて多くの先生方から、有益なコメント多く頂きました。東北大学の阿尻雅文先生、産業技術総合研究所の陶究先生、成功大学（台湾）の吉村昌弘先生、University of Bordeaux（フランス）のCyril Aymonier先生、University of Nottingham（イングランド）のEd Lester先生、Aarhus University（デンマーク）のBo Brummerstedt Iversen先生からは、特に貴重な助言を頂きました。

第一原理計算については、2014年11月-2017年3月の間、物質・材料研究機構の梅澤直人先生に客員研究者として受け入れて頂き、大野隆央先生とともにご指導いただきました。また、梅澤先生のグループのJunjie Wang先生（現：東京工業大学）、Mukesh Kumar先生、Hungru Chen先生（現：University of Bath）からも計算の”Know-How”を教えて頂きました。第六章で述べたクラスターの計算については、株式会社村田製作所の檜貝信一先生に助言を頂きました。第一原理計算は、物質・材料研究機構のスーパーコンピューティングシステムを使用して実施させて頂きました。

本研究で用いたTEM, SEM, XRD, ICP-AESに関しては、東京大学物性研究所所有の装置を共同利用システムの下、使用させて頂きました。その中で、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からご指導を受けました。浜根先生には、放射光実験に関する助言も頂きました。リートベルト解析については、物性研究所X線測定室の矢島健先生にご指導いただきました。また、物性研究所工作室の岡部清信先生には、金属加工に関してご協力を頂きました。XPSに関しては共同利用制度に基づいて、東京大学工学系研究科総合研究機構ナノ工学研究センター所有の装置を沖津康平先生のご指導の下、使用させて頂きました。

放射光実験は、高エネルギー加速器研究機構（KEK）および高輝度光科学研究センター（JASRI）の共同利用実験課題の下、行いました。JASRIが管理するSPring-8では、高エネルギーX線回折測定、粉末結晶構造解析、XAFS測定を、それぞれBL04B2[課題番号：2013B1710, 2014A1623]、BL02B2[課題番号：2015B1705]、BL01B1[課題番号：

2016A1634]の各ビームラインにて実施させて頂きました。放射光実験を始めるにあたっては、高輝度光科学研究センターの大石泰生先生、藤原明比古先生（現：関西学院大学）にご指導いただきました。また、BL04B2での実験においては小原真司先生、平尾直久先生、BL02B2での実験においては、河口彰吾先生、BL01B1での実験においては伊奈稔哲先生の各先生方のご指導、ご協力をいただきました。KEKが管理するPhoton Factoryでは、BL9Cにおいて仁谷浩明先生、武市泰男先生のご指導の下、XAFS実験[課題番号: 2013G555]を行いました。

大島大友研究室の諸先輩方には、日ごろから研究に関して多くの的確なコメントを頂き、ともに研究生活を過ごす中で、大変お世話になりました。特に、大島研究室助教の秋月信先生、東京大学環境安全研究センターの澤井理先生、産業技術総合研究所の藤井達也先生、信州大学の嶋田五百里先生、大友研究室助教の高坂文彦先生には大変お世話になりました。嶋田五百里先生にはバリウムジルコネートの電解質としての利用可能性について教えて頂き、本研究初期の段階で影響を受けました。生駒健太郎氏には装置設計・作製に関して、多くの助言頂きました。大友研究室の高坂文彦先生と小城元氏にはイオン伝導率測定法をご教示頂きました。また、大島研究室在籍の原田拓真氏には本論文の校正を手伝って頂きました。

また、その他多くの方々のご尽力ご協力を頂き、自分の納得のいく研究活動を行うことができました。すべては書ききれませんが、様々な方に支えられて恵まれた研究生活を送ることができました。最後に、学生生活を支えてくださった両親に謝意を表します。ありがとうございました。

2017年2月17日

横 哲