

超臨界水中の複合酸化物ナノ粒子合成における

その場有機修飾によるナノ構造の制御

2018年3月修了予定 環境システム学専攻 47-166664 原田 拓真

指導教員: 大島 義人 教授

キーワード: 複合酸化物、その場有機修飾、欠損構造

1. 緒言

金属酸化物ナノ粒子は、熱的・化学的安定性に優れており、磁気材料、蛍光体材料、電気・電子材料、二次電池・燃料電池材料、触媒などとして、デバイスの高効率化や省資源、省エネルギーを達成するための材料として注目されている。その中でも、複数の金属酸化物を複合化した複合酸化物は、単純な金属酸化物の足し合わせではなく、新たな物性が発現することから、次世代のナノ粒子材料として期待されている。一方で、金属種が増えることで構造の自由度が増加するため、単一金属酸化物に比べてより高度な制御が求められる。ナノサイズの粒子を合成するには気相法や液相法などのボトムアップの合成法が望ましいが、気相法では高温下での反応のため粒径が小さく、均一な粒子が得られる一方で、複合酸化物の合成や組成の制御は困難である。また、液相法では、サイズや組成の操作が容易である一方で、低温のため結晶性が低いといった問題があげられる。そのため、新たなナノ粒子合成法が望まれている。

超臨界水熱合成法とは、臨界点を越えた水の低誘電率、低動粘度等の物性を利用した金属酸化物のナノ粒子合成法である。この合成法は気相法と液相法の間位置し、高結晶性かつ、幅広いサイズのナノ粒子が生成可能なことから、新たな合成法として期待されている。また、超臨界状態では水の誘電率が減少するため、超臨界水と有機物が均一相を形成するため、ナノ粒子生成場に高濃度に有機物を溶解させることが可能になり、粒子生成中に *in-situ*(その場)で有機修飾が可能[1]である。その場で有機修飾を行うことで、有機物が金属表面と相互作用を起し界面構造を変化させ、粒径・分布・形態等のナノ構造が大きく変化することが報告されている[2]。そのため、その場有機修飾法は超臨界水熱合成法においてナノ構造の高度制御の手法として期待されている。

超臨界水熱合成法による複合酸化物ナノ粒子の合成は多くの検討がなされ、例えば BaZrO_3 の場合には、反応初期に Ba 欠損を多く含むナノ構造が生成する[3]と報告されている。この Ba 欠損を含む欠損構造は、結晶内部に空孔が生成することで電気・電子特性の向上が期待されており、その制御が望まれる[4]。しかし、超臨界水熱合成法では時間経過により欠損構造に Ba が急速に取り込まれる[3]ため、Ba の取り込みを抑制することで幅広い範囲の欠損構造を制御できることが考えられる。そこで、その場有機修飾法を用いることで、金属表面とバルクの間で静電的や立体的な相互作用を生じさせることで、Ba の取り込みを抑制させ、複合酸化物の欠損構造の制御を試みた。

本研究では超臨界水中の複合酸化物ナノ粒子のその場有機修飾によるナノ構造の制御を目的とする。モデル物質として、比較的構造が簡単で、欠損構造を含みやすいペロブスカイト構造を有する BaTiO_3 および BaZrO_3 を対象に、その場有機修飾によるナノ粒子の構造制御を試みた。修飾剤には多くの報告例[5]があり、系統的実験にも都合がよいカルボン酸類を用いてその場有機修飾の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本研究では、図1に示す流通式反応装置を用いて実験を行った。昇温水 (80 g/min) と Ti および Zr 前駆体、KOH、修飾剤溶液を合計 20 g/min になるように送液し、1/16 インチ(内径: 1 mm)のクロスパーツの混合時に合計 100 g/min となるようにした。所定の滞留時間で反

応を行い、その後急速冷却し背圧弁を通して粒子を回収した。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(滞留時間: 0.15~10.7 s)を行った。圧力は 30 MPa とし、温度は流体混合後に 400 °C とするよう設定した。実験終了後、粒子懸濁液をろ過し真空乾燥を 24 h 行った。

2.2 分析

回収したナノ粒子は、XRD により結晶相の同定を行い、TGA により有機修飾量の定量を行った。TGA では粒子を常温から 100 °C に加熱し表面の吸着水を取り除き、その後 800 °C に昇温することで表面に結合した有機物を熱分解し、その重量変化から有機修飾量を算出した。粒子観察は TEM による解析を行い、平均粒径を算出した。また、ICP-AES を用いて回収したろ過液中の残存 Ba および Ti 濃度から生成粒子の Ba/Ti の組成分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 その場有機修飾 BaTiO₃ 合成の時間依存性

まず、ヘキサノ酸(Hexanoic Acid: HA)の添加によるその場有機修飾の有無を TGA により検証した。例として、図 2 に滞留時間 5.0 s における BaTiO₃ の重量減少量を示す。この結果から、有機修飾により重量減少量が増加することが示されており、ヘキサノ酸を添加することで、その場有機修飾が行われていることを確認した。また、BaZrO₃ に対しても同様な検討を行っており、ヘキサノ酸が修飾していることを確認した。

続いて、BaTiO₃ の合成へヘキサノ酸の添加が与える影響について実験的に検討した。XRD パターンから全ての滞留時間においてペロブスカイト構造の正方晶 BaTiO₃ が生成していることが明らかとなった。また、HA-BaTiO₃ においても同様のピークが確認され、ヘキサノ酸存在下においても結晶構造は変化しないことが示された。図 3 に各条件における平均粒径を示す。エラーバーは計測した 150 個の粒径の標準偏差を示している。ヘキサノ酸無添加の場合、滞留時間 0.15~2.5 s にかけて粒径が増大し、その後大きな変化がないことが分かる。一方、ヘキサノ酸修飾の場合には、全ての滞留時間において粒径が減少することが明らかになった。また、ヘキサノ酸を添加することにより標準偏差も減少しており、粒径のばらつきも小さくなっていることが示された。

次に BaTiO₃ および HA-BaTiO₃ の Ba/Ti 比の経時変化を図 4 に示す。ヘキサノ酸無添加の場合、滞留時間 0.15 s において Ba/Ti < 1 であり、その後 Ba/Ti = 1 になることが示された。これは、反応初期において Ba 欠損を含む BaTiO₃ が生成しており、その後欠損構造に Ba が取り込まれることを示している。一方、ヘキサノ酸修飾の場合には、ヘキ

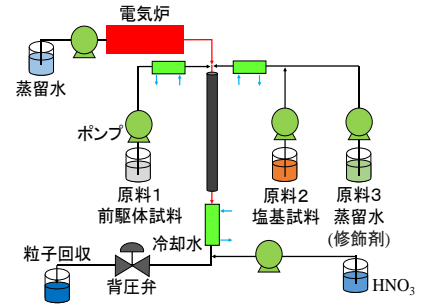


図 1 流通式反応装置

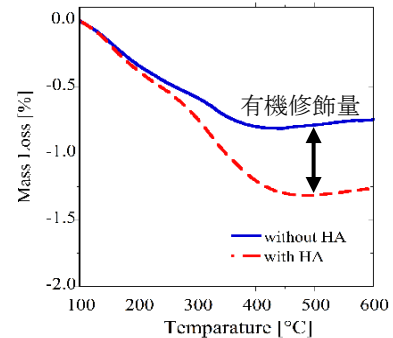


図 2 重量減少量の温度変化 (400 °C, 30 MPa, RT=5.0 s)

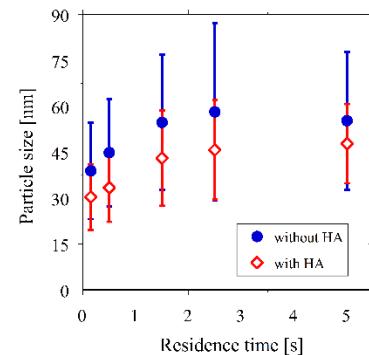


図 3 平均粒径の時間依存性 (400 °C, 30 MPa, BaTiO₃)

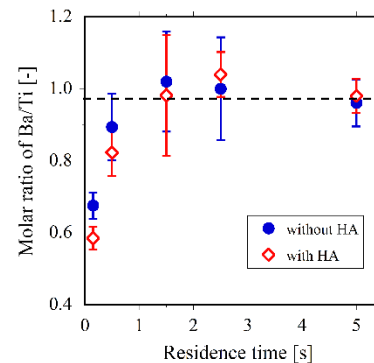


図 4 Ba/Ti 比の経時変化 (400 °C, 30 MPa)

サン酸無添加と比べ反応初期において Ba/Ti が減少することが示された。このことは、ヘキサン酸の修飾が Ba の取り込みを遅らせることを示唆している。

3.2 その場有機修飾 BaZrO₃ 合成の時間依存性

ここでは、同じくペロブスカイト構造をもつ BaZrO₃ を対象に同様な検討を行った。ヘキサン酸修飾 BaZrO₃ を XRD により結晶構造を同定した結果、どの条件においても立方晶 BaZrO₃ が生成されていることが示された。続いて、図 5 に BaZrO₃ の平均粒径を示すが、BaZrO₃ の場合はヘキサン酸の添加によるサイズの減少は確認されなかった。しかし、組成比の比較を行ったところ、ヘキサン酸の添加により Ba/Zr 比の減少が確認された(図 6)。すなわち、BaZrO₃ の場合は、有機修飾による粒径の変化はみられなかった一方で、複合過程へ影響与え、Ba の取り込みが遅くなること明らかにになった。

BaTiO₃ と BaZrO₃ のサイズ変化の違いは、それぞれの結晶成長機構の違いが起因すると考えられる。図 7 に BaTiO₃ における、有機修飾が結晶成長へ与える影響の模式図を示す。BaTiO₃ の場合は、オストワルド成長により粒径が増大することが報告されている[6](図-7a)。一方、ヘキサン酸を添加した場合には、粒径分布が小さくなったため、オストワルド成長が抑制され、粒径の増大が抑えられたと考えられる(図-7b)。BaZrO₃ の場合では、オストワルド成長は起こらず、粒径の増大は反応初期における凝集と報告されている[4]。そのため、結晶成長が起こらない BaZrO₃ は、ヘキサン酸を添加しても粒径の大きな変化はみられなかったと考えられる。

3.3 修飾剤種類の実験的検討

ここまでの結果から、BaTiO₃ および BaZrO₃ にヘキサン酸をその場有機修飾することで、有機物と粒子表面の間に相互作用が生じ、複合過程へ何らかの影響を与えることで、Ba の取り込みが遅くなり、複合酸化物の欠損構造を制御できる可能性が示された。その場有機修飾が複合過程へ影響する要因について解明するため、有機化合物の構造に着目し検討を行った。本検討では、ヘキサン酸(図 7-a)に替わる有機化合物として、アジピン酸(Ajipic Acid: AA(図 7-b))とポリアクリル酸(Poly-Aclic Acid: PAA[Mw: 5000](図 7-c))を用いた。AA はジカルボン酸であり、両端にカルボキシ基を有するため、表面との相互作用に変化が生じることが考えられ、また PAA の場合は炭素鎖が非常に長いため、ヘキサン酸やアジピン酸に比べて立体障害の影響が出てくることが考えられる。AA 濃度は Ti に対して等倍量(AA/Ti=1)添加し、PAA 濃度は HA/Ti=1 とカルボキシ基量が等量となる濃度(0.36 g/L)を添加した。

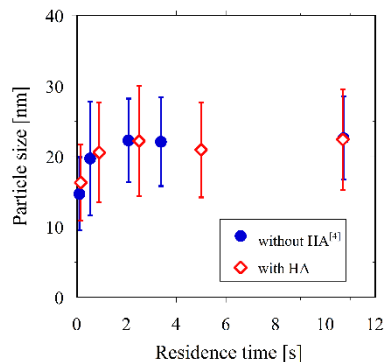


図 5 平均粒径の時間依存性 (400 °C, 30 MPa, BaZrO₃)

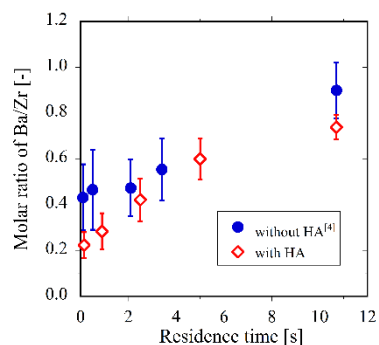


図 6 Ba/Zr 比の経時変化 (400 °C, 30 MPa)

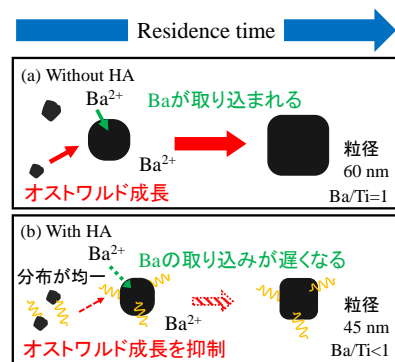


図 7 BaTiO₃ の成長機構

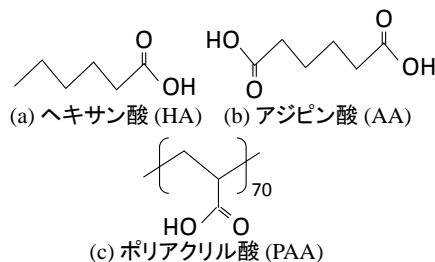


図 8 有機物の化学構造

表 1 に、有機化合物の種類に対応する BaTiO₃ の重量減少量、平均粒径、組成比をそれぞれ示した。SD はそれぞれの標準偏差を示した。まず、重量変化を比較すると、修飾剤の添加により、重量減少量が増加しており、全ての修飾剤においてその場有機修飾が起きていることと考えられる。平均粒径、組成比を比較すると、HA 添加系 BaTiO₃ の場合では、HA/Ti 比が増加することにより、平均粒径は減少し、また組成比も減少することが分かった。これは、ヘキササン酸濃度の増加によりその場有機修飾の影響も大きくなることを示唆している。その一方で、アジピン酸を添加した場合には、ヘキササン酸無添加と比較して大きな変化が起っていないことが示された。ポリマーであるポリアクリル酸を添加した場合には、サイズおよび組成比の減少が確認された。

これらの結果から考えられる、その場有機修飾が Ba の取り込みへ与える影響を図 8 に示した。ヘキササン酸とアジピン酸の構造を比較すると、カルボキシ基の数が違いとしてあげられる。その場有機修飾法はカルボン酸の H⁺ と粒子表面の OH が脱水縮合することで化学結合する[7]と考えられるため、ヘキササン酸を添加した場合(図 8-a)では、修飾することでナノ粒子表面近傍は疎水性を示すと考えられる。一方アジピン酸の場合(図 8-b)は、両端にカルボキシ基を有するため、修飾した場合にも粒子表面近傍は親水性であることが考えられる。そのため、ヘキササン酸をその場有機修飾した場合、アジピン酸と比較して、疎水性相互作用がより強く働くことで、親水性の Ba²⁺ が粒子表面へ近づくことを抑制した可能性が考えられる。しかし、アジピン酸と同じく親水性が強いポリアクリル酸においても、Ba の取り込みが抑制されていたことから、疎水性相互作用以外の要因があると考えられる。ポリアクリル酸の場合(図 8-c)、カルボキシ基が解離することで架橋構造を形成することが知られている。そのため、ポリアクリル酸を添加した場合には、ポリアクリル酸が架橋することでポリアクリル酸へ Ba²⁺ の吸着が起こることや、立体的な相互作用により Ba が近づきにくくなることで Ba の取り込みを抑制した可能性が考えられる。

これらの結果から考えられる、その場有機修飾が Ba の取り込みへ与える影響を図 8 に示した。ヘキササン酸とアジピン酸の構造を比較すると、カルボキシ基の数が違いとしてあげられる。その場有機修飾法はカルボン酸の H⁺ と粒子表面の OH が脱水縮合することで化学結合する[7]と考えられるため、ヘキササン酸を添加した場合(図 8-a)では、修飾することでナノ粒子表面近傍は疎水性を示すと考えられる。一方アジピン酸の場合(図 8-b)は、両端にカルボキシ基を有するため、修飾した場合にも粒子表面近傍は親水性であることが考えられる。そのため、ヘキササン酸をその場有機修飾した場合、アジピン酸と比較して、疎水性相互作用がより強く働くことで、親水性の Ba²⁺ が粒子表面へ近づくことを抑制した可能性が考えられる。しかし、アジピン酸と同じく親水性が強いポリアクリル酸においても、Ba の取り込みが抑制されていたことから、疎水性相互作用以外の要因があると考えられる。ポリアクリル酸の場合(図 8-c)、カルボキシ基が解離することで架橋構造を形成することが知られている。そのため、ポリアクリル酸を添加した場合には、ポリアクリル酸が架橋することでポリアクリル酸へ Ba²⁺ の吸着が起こることや、立体的な相互作用により Ba が近づきにくくなることで Ba の取り込みを抑制した可能性が考えられる。

4. 結言

本研究では超臨界水中の複合酸化物合成において、その場有機修飾による複合酸化物の構造制御を試みた。その場有機修飾を複合酸化物に行った場合、オストワルド成長する系において粒径を抑制できることが示された。また、Ba の取り込みが遅くなり、有機物無添加粒子と比べて組成比が減少することが示された。組成比の制御には有機物の構造が影響することが示され、疎水性相互作用や架橋構造の存在が Ba の取り込みを抑制する可能性が示唆された。本研究によりその場有機修飾法を活用することで、複合酸化物の粒径・組成を操作できることが示され、今後有機物の構造が複合過程へ与える影響を明らかにすることで、超臨界水熱合成法のナノ粒子合成において、より高度な制御が可能になると考えられる。

参考文献 [1]T. Mousavand *et al.*, *J Nanoparticle Res.*, **9**, 1067 (2007) [2]T. Adschiri *et al.*, *Green Chem.*, **13**, 1380 (2011) [3]A. Yoko *et al.*, *J Nanoparticle Res.*, **16**, 2330 (2014) [4]Y. Zenitani *et al.*, *Panasonic Technical Journal.*, **63**, 1 (2017) [5]M. Taguchi *et al.*, *RSC Adv.*, **4**, 49605 (2014) [6]Yukiya Hakuta *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 840 (2005) [7]M. Taguchi *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **9**, 5297 (2009)

表 1 修飾剤種類による生成粒子の変化 (BaTiO₃, RT=0.5 s)

| 修飾剤種類 | 重量減少量 [%] | 平均粒径[nm] (SD) | 組成比[-] (SD) |
|--------------|-----------|---------------|--------------|
| Without HA | 2.39 | 44.9 (17.6) | 0.89 (0.093) |
| HA/Ti=1 | 2.86 | 39.8 (14.0) | 0.85 (0.130) |
| HA/Ti=3 | 3.02 | 33.4 (11.2) | 0.82 (0.064) |
| HA/Ti=6 | 4.10 | 27.6 (12.0) | 0.75 (0.067) |
| AA/Ti=1 | 2.82 | 43.6 (19.2) | 0.92 (0.061) |
| PAA 0.36 g/L | 2.96 | 31.0 (11.3) | 0.84 (0.148) |

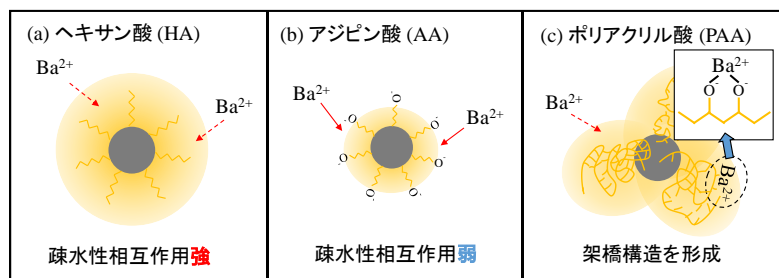


図 8 有機物の構造の違いによる複合過程へ与える影響