

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

平成29年度

修士論文

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2月22日提出

指導教員 大島 義人 教授

原田拓真

# 目次

第1章.....	4
1.1 ナノ粒子の基礎.....	4
1.2 ナノ粒子の合成法.....	4
1.3 超臨界水熱合成法.....	5
1.3.1 水熱合成.....	5
1.3.2 結晶形成.....	6
1.3.3 超臨界水熱合成法の特徴.....	7
1.3.4 超臨界水の物性.....	8
1.3.5 混合条件に関する既往研究.....	9
1.3.6 超臨界水の物性変化を活用したその場有機修飾ナノ粒子の合成.....	10
1.3.7 その場有機修飾法の実験的検討.....	11
1.3.8 超臨界水中の複合酸化物の生成機構.....	13
1.4 研究目的.....	14
1.4.1 目的.....	14
1.4.2 対象.....	14
1.4.3 検討項目.....	15
1.5 本章のまとめ.....	16
第2章 実験方法.....	21
2.1 試薬.....	21
2.2 実験装置および手順.....	21
2.3 装置設計.....	22
2.4 分析.....	23
2.4.1 X線回折(XRD).....	23
2.4.2 透過型電子顕微鏡(TEM).....	24
2.4.3 誘導結合高周波プラズマ発光分光分析(ICP-AES).....	24
2.4.4 示差熱重量同時測定(TG-DTA).....	25
2.5 本章のまとめ.....	25
第3章 その場有機修飾複合酸化物の合成.....	30
3.1 BaTiO <sub>3</sub> の検討.....	30

3.1.1 Ba-Ti の溶解度計算 .....	30
3.1.2 時間依存性の検討 .....	31
3.2 BaZrO <sub>3</sub> の検討 .....	38
3.2.1 Ba-Zr の溶解度計算 .....	38
3.2.2 滞留時間依存性の検討 .....	39
3.3 複合酸化物-有機化合物間に生じるそれぞれへ与える相互作用 .....	41
3.3.1 その場有機修飾が複合酸化物へ与える相互作用 .....	41
3.3.2 複合酸化物がその場有機修飾へ与える相互作用 .....	42
3.4 本章のまとめ .....	42
第 4 章 その場有機修飾法における有機化合物の影響 .....	73
4.1 有機化合物の濃度および構造変化の検討 .....	73
4.1.1 BaTiO <sub>3</sub> の検討 .....	73
4.1.1.1 溶解度計算 .....	73
4.1.1.2 BaTiO <sub>3</sub> に対するヘキサノ酸濃度の実験的検討 .....	74
4.1.2 BaZrO <sub>3</sub> に対するヘキサノ酸濃度の実験的検討 .....	76
4.2 有機化合物種の検討 .....	78
4.2.1 BaTiO <sub>3</sub> の実験的検討 .....	79
4.2.2 BaZrO <sub>3</sub> の検討 .....	82
4.3 本章のまとめ .....	84
第 5 章 結言 .....	110
参考文献 .....	112
謝辞 .....	116

## 第1章

### 1.1 ナノ粒子の基礎

ナノ粒子とは、直径が 1~100 nm 程度の粒子である。この領域における粒子は、物質の性質が大きく変化し、バルクとは異なる性質が現れる。例えば、粒子表面に存在する原子の割合が増大し、表面の効果が顕著に現れること [1]や、電子がその領域に閉じ込められることで、バンドギャップエネルギーが変化する量子サイズ効果が現れる [2]ことが報告されている。工業的には、シリカやニッケル、二酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉄等の各ナノ粒子が、フィラーや化粧品、顔料などとして~100 ton/year 以上のスケールで利用されている [3]。これに加え、様々な無機ナノ粒子を触媒や光学材料、電極などの利用に利用する試みが進められており、多岐にわたる合成手法が研究されている。

これら無機ナノ粒子を原料として用いる場合には、粒子のサイズ、分布、結晶構造、組成、分散性などの制御が不可欠である。新規物質の探索だけではなく、ナノ構造制御によって新規機能の発現や高効率化・高機能化、小型薄型化、省資源化に貢献することがナノテクノロジーの発展につながると考えられる。

### 1.2 ナノ粒子の合成法

粒子の合成方法は、原料を粉砕して粒子にするトップダウン法と、イオンや分子などの前駆体から粒子を析出させるボトムアップ法に大別できる (図 1-1)。トップダウン法では、固相での合成であることから結晶性のよい粒子を大量に合成できるという特徴があげられる。しかし、100 nm 以下のナノ粒子を制御することが困難であり、ナノ粒子の合成には主にボトムアップ法が用いられている。このボトムアップ法の中で、さらに気相法と液相法の二つに分類できる。一般的に気相法を用いた場合は、高温での反応のため結晶性が高く、またシングルナノ (直径が 10 nm 以下の粒子) の合成が可能である一方、粒子形態やサイズの操作は困難である。これに対して、液相法を用いた場合は、溶媒の効果により形態やサイズの操作性が高い一方、結晶性は低くなる。また、現在では単一の金属種のみで

はなく、複数の金属種を組み合わせた複合酸化物の合成も多く検討されており、機能性材料への応用が期待されている。この複合酸化物の合成は、単一金属酸化物と比べ、結晶構造の自由度が増すことが特徴としてあげられる。従来の合成法として、単成分の炭酸塩や酸化物を出発物質として固相反応により合成する手法が一般的であるが、固相反応の場合は、固体内拡散によって複合化を行うため、高温 (>1000 °C) および長時間 (hour~days) の処理が必要であるため、ナノオーダーでの結晶制御は困難とされてきた。このような複合酸化物の系に関してもナノ構造をより高度に制御するため、新たなナノ粒子合成技術が望まれている。

そこで、本研究では近年新たなナノ粒子合成技術として期待される超臨界流体に着目し、検討を行った。以下では、超臨界水熱合成の概略について述べ、その後に超臨界水の特徴とこれまでの超臨界水熱合成の動向について言及する。

### 1.3 超臨界水熱合成法

#### 1.3.1 水熱合成

まず、水熱反応について述べる。水熱合成法と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がされている。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た後に (Eq. 1-1)、その水酸化物が脱水縮合することにより目的金属酸化物が生成される (Eq. 1-2)。



加圧することにより、常圧下で沸点を超える温度域での合成が可能になる。このような溶媒の物性変化を利用することで、原料の溶解度や反応速度を操作することができるため、金属酸化物の有用な合成法であると考えられる。

### 1.3.2 結晶形成

結晶の形成は気相、液相とも発生するがここでは液相中の結晶形成機構について述べる。ボトムアップ法により、粒子を生成する過程において、原子や分子など粒子を構成する要素が集まり非常に小さな固体、つまり初期核を形成する過程を核生成過程と呼ぶ。古典的核生成理論では、均一核発生において初期核の形成に伴う自由エネルギー変化 $\Delta G$ は、以下の式のように構成要素の凝集エネルギーと初期核の界面エネルギーの和として表される (Eq. 1-3) [4]。この自由エネルギー変化は、図 1-2 のように初期核半径に依存しており、過飽和度  $S>1$  のとき  $r=r^*$  で最大値  $\Delta G^*$  を有し、均一核発生に対するエネルギー障壁となる。

$$\Delta G = -\frac{4kT \ln S}{3v_1} r^3 + 4\pi\sigma r^2 \quad (\text{Eq. 1-3})$$

$k$ : ボルツマン定数、 $T$ : 絶対温度、 $S$ : 過飽和度、 $v_1$ : 粒子中の構成要素 1 個に占める体積、 $\sigma$ : 界面エネルギー、 $r$ : 初期核の半径

溶液から粒子を析出させる際、初期核を構成する要素となる原子や分子は絶えず凝集と溶解を繰り返している。凝集により形成された初期核の半径が  $r^*$  よりも大きい場合、初期核がさらに大きくなることで系の自由エネルギーはより安定になる。すなわち、初期核の成長が続いて生じる。一方、 $r^*$  よりも小さな初期核が形成されると、初期核は溶解することで原子や分子に戻る方がエネルギー的に安定となる。したがって、この  $r^*$  は形成された初期核の安定性を判断する指標となり、これを臨界核半径と呼ぶ。臨界核半径は、生成される粒子半径の最小の目安を与えるものだが、図 1-2 中の  $r^*$  より分かるように過飽和度を高く、界面エネルギーを小さくすれば臨界核半径は小さくなる。つまり、サイズの小さなナノ粒子を合成するには、これらに留意すればよい。

過飽和度とは、溶液中に存在する粒子構成要素の濃度  $C$  を飽和溶解度  $C_0$  で割ったものであり、過飽和度が 1 より大きい場合に粒子が生成する。大きな過飽和度を実現し、小さなナノ粒子を合成するには、 $C$  または  $C_0$  を制御すればよい。一方で、界面エネルギーは、用いる溶媒とナノ粒子との組み合わせによって決まるが、一般的な固体の表面エネルギー

と同様に、表面に第3成分を吸着させることで制御することも可能である。

溶媒中に溶解している分子を析出させてナノ粒子を生成する場合、溶解度の大きな溶媒や温度・圧力条件を用いることで粒子構成要素の濃度  $C$  を大きくできる。ここから、 $C_0$  をより小さくなる逆の条件に持っていくことができれば、さらに大きな過飽和度を実現できる。また、ナノ粒子が化学反応により生成される場合、反応速度を粒子生成速度よりも十分に大きくすれば  $C$  は大きくなる。このように、自由エネルギーの観点からナノ粒子を合成する反応操作の設計が可能になるが、これに加えて核成長の抑制という観点も重要である。

実際の粒子合成過程においては、核発生と平行して、溶媒中に存在する粒子構成要素が既存の初期核上に析出する核成長が進行する。より小さなナノ粒子を合成するためにはこの核成長を抑制する必要がある。ここで、飽和溶解度  $C_0$  が一定の条件で、粒子構成要素が徐々に供給される場合と、急速に供給される場合を考える(図 1-3)。粒子構成要素が徐々に供給される場合、供給された粒子構成要素は初期核の形成に消費されるとともに、既に存在する初期核の成長にも使われる。一方、粒子構成要素が急速に供給される場合、その時点で初期核は存在せず、多くが初期核成長に消費され、結果として粒子の成長は抑制される。

以上のように、自由エネルギーおよび速度の観点からナノ粒子合成へのアプローチを議論したが、それに適した合成環境を実現できる溶媒の1つに超臨界流体がある。

### 1.3.3 超臨界水熱合成法の特徴

ここでは超臨界水を用いた粒子合成の特長について述べる。超臨界水は、水の誘電率が常温常圧の水と比べ非常に低いため、水熱反応が迅速に進むことや無機物の溶解度が極めて低くなることから、高過飽和度の環境を実現し核生成が促進され、小さなナノ粒子を生成することが可能となる。また、粘性が低いことから急速混合が可能であり、粒子の成長は抑制される。このことから、超臨界水はナノ粒子の合成場として適していると考えられる。以下に、超臨界水熱合成法において重要になる超臨界水の物性について述べる。

#### 1.3.4 超臨界水の物性

ここでは、超臨界水熱合成法において重要である水の物性変化について述べる。超臨界水とは、臨界点（373.9 °C, 22.1 MPa）を超えた水を指す。また、飽和蒸気圧以上の圧力を加えることにより、高温域の水の溶媒としての利用が可能となる。さらに、圧力が臨界圧力を超えると、温度をいくら変化させても、蒸発や凝縮などの相変化は起こらず、物性値は連続的に変化する特徴をもつ。

表 1-1 に超臨界水と気体、液体の輸送物性値を示す。超臨界流水の輸送物性値は、液体と気体の中間を取っているのが分かる。すなわち、超臨界流体は液体並みの密度を持つ一方で、動粘度、拡散係数などは気体に近い比較的に小さい値を示す。1.2 節でも多少述べたが、気体と液体のおよそ中間の性質をもつため、「密度の高い水蒸気」に近い存在であるといえる。

図 1-4 に圧力 25 MPa における水の物性の温度依存性を示す。臨界点近傍では、温度または圧力のわずかな変化で誘電率が急激に変化することが示されている。比誘電率の計算において、Uematsu-Franck モデル [5]では、密度  $\rho$  と温度  $T$  の関数で表される以下の件算式が用いられている。 $A_i (i = 1 - 10)$  は定数であり、 $\rho^* = \rho/\rho_0$ ,  $T^* = T/T_0$  ( $\rho_0 = 1000\text{kg}/10^3$ ,  $T_0 = 298.15\text{ K}$ )である。

$$\varepsilon = 1 + \left(\frac{A_1}{T}\right)\rho + \left(\frac{A_2}{T} + A_3 + A_4 T^*\right)\rho + \left(\frac{A_5}{T} + A_6 T + A_7 T\right)\rho^{*3} \quad (\text{Eq. 1-4}) \\ + \left(\frac{A_8}{T^{*2}} + \frac{A_9}{T^*} + A_{10}\right)\rho^{*4}$$

図 1-4 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 において誘電率は 5.9）。これにより、水熱合成に用いられる 300 °C 付近まで無機物は高い溶解度を持つ一方で、超臨界状態では、無機物の溶解度は大きく低下する。下式に溶媒和エネルギーを表すボルン式 (Eq. 5) を示すが、溶媒の比誘電率の低下によって溶媒和エネルギーが小さくなることが分かる [6]。



$$\Delta_{solv}G = -(z_i^2 e^2 N_A / 8\pi\epsilon_0 r_i)(1 - 1/\epsilon_{H_2O}) \quad (\text{Eq. 1-5})$$

$z_i$ : イオンの価数、 $r_i$ : イオン半径

また、溶解平衡定数は Eq. 1-6 で示される [7]。

$$\ln K(T, \epsilon) = \ln(T_0, \epsilon_0) - \Delta H/R \left(1/T - 1/T_0\right) - c/RT \left(1/\epsilon - 1/\epsilon_0\right) + \theta/R \left(1/T - 1/T_0\right) \quad (\text{Eq. 1-6})$$

$K$ : 平衡定数、 $T$ : 温度、 $\epsilon$ : 誘電率、 $\Delta H$ : 反応エンタルピー、 $R$ : 気体定数、 $c$ : 原系と生成系の極性の差で決まる定数、 $\theta$ : 非静電効果

このように反応エンタルピーに加えて、溶媒の誘電率が変化することによる静電的溶媒効果と溶媒の再配列等の非静電的效果が考慮されている。

### 1.3.5 混合条件に関する既往研究

超臨界水熱合成の最大の特徴は、反応場の変化を迅速に行い、1.3.4 節に述べた超臨界水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。反応場の変化速度、ここでは昇温速度が、従来の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、超臨界水熱合成は、主に流通式の反応装置による急速混合・急速昇温が重要とされてきた。

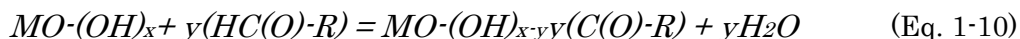
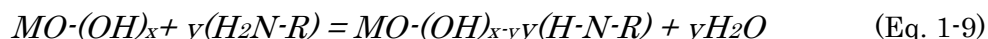
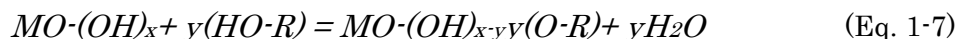
流通式反応装置における、流体の混合については流路のサイズが重要である。混合部および混合直後に接続される配管の内径と流量を変化させた場合の、合成した酸化物ナノ粒子の平均粒径と流路内のレイノルズ数 ( $Re$ ) の関係が報告されている [8](図 1-5)。金属種によって平均粒径は異なるものの層流域から乱流域へ  $Re$  数の増加とともに平均粒径は減少し、 $4 \times 10^4$  以上の高  $Re$  側では平均粒径はほぼ一定値をとる。これは、混合部および直後の配管内の  $Re$  数を  $4 \times 10^4$  以上にするすることで混合過程の影響を受けない反応律速の条件

が設定できることを示している。このことは、均質な酸化ナノ粒子が得られることだけでなく、正確な反応（粒子生成）機構の解析を行う上でも重要である。また、この  $Re$  の条件は層流から乱流へ遷移するときの臨界レイノルズ数より 1 桁以上大きい。これは、乱流場であっても流動状態が均質化するまでの遷移域が生じ、それが合成される粒子の粒径や分布に影響を及ぼすことを示している。

### 1.3.6 超臨界水の物性変化を活用したその場有機修飾ナノ粒子の合成

超臨界水熱合成において重要となる物性変化の 1 つとして、誘電率の大幅な減少があげられる。1.3.3 節でも述べたが、誘電率の変化から無機イオンの溶解度が急速にかつ、劇的に減少することで、高過飽和度の環境を実現し核生成が促進され、結果として小さなナノ粒子を生成することが可能となることを述べた。ここで、超臨界状態では誘電率は有機物と同程度であることに着目すると、超臨界水と有機化合物が均一相を形成するため、有機化合物を高濃度に溶解させることが可能になる。そこに注目した阿尻らは、この超臨界水の誘電率の減少を活用して、超臨界状態の反応場へ有機物を添加することにより、超臨界水中で、つまりその場で有機修飾されたナノ粒子を合成できることを発見した [9]。

超臨界水中で有機修飾が可能であるその場有機修飾法は、ナノ粒子と有機化合物との相互作用により起こり、表面水酸基と有機化合物間に脱水縮合が起こっていると考えられている（図 1-6）。そのため、以下のようにヒドロキシ、カルボキシル、アミン、アルデヒド基等の官能基をもつ有機物は、ナノ粒子表面に修飾することができると報告されている。



一般的に液相中で金属酸化物を合成した場合、表面に水酸基が高濃度で存在している。そのため、親水性が強く、有機溶媒に高濃度で分散させるのには不向きである。しかし、その場合有機修飾を行うことで粒子表面に疎水性を持つ有機物で修飾を行うことで、ナノ粒子の表面状態を変化させて有機溶媒に親和性をもたせることが可能になった。また、従来でも行われている表面修飾と同様に、ナノ粒子生成中の粒子同士の凝集を軽減する効果が期待され、均一な粒子を得られることも考えられる。また、粒子反応場に焦点をあてると、粒子形成過程に金属表面と相互作用が生じるため、粒径・分布・形態が大幅に変化することが考えられ、超臨界水熱合成法においてナノ構造をより高度に制御できる手法として期待される。以下では、その場合有機修飾法の実験的検討について紹介する。

### 1.3.7 その場合有機修飾法の実験的検討

その場合有機修飾法を用いることで、有機修飾されたナノ粒子をワンポッドで合成することが可能となった。近年では有機修飾によるナノ粒子のサイズや形態制御に重点をおいた検討が多く行われている。例えば、回分式反応装置を用いて  $\text{TiO}_2$  にヘキサナール ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ ) を修飾させた場合では、100 nm 前後の粒径が十数 nm にまで減少した [10]。また、回分式装置による  $\text{ZrO}_2$  の検討では未修飾の場合に平均粒子サイズが 28.7 nm ほどまで成長したが、カルボン酸で粒子修飾を行った場合では、平均粒子径が 11.4 nm ほどに抑えられた [11]。このように、有機物を添加することで、粒子表面に有機化合物が結合を作ることによって結晶成長が抑制され、結果として粒径の増大が抑えられることが報告されている。

この有機修飾による結晶成長の抑制効果を活用して、結晶面の制御も行われている。例えば、 $\text{CeO}_2$  を触媒として用いる場合、{200}面の活性が高いことが知られていたが、活性面が不安定なため、その面を積極的に露出させることは困難であった。しかし、カルボン酸を用いてその場合有機修飾を行うことで、{200}面に有機化合物が優先的に修飾することで結晶成長が抑制され、困難とされてきた活性面の露出に成功した [12]。同じく  $\text{CeO}_2$  の検討で、炭素鎖を変更することで有機修飾の被覆率が変化し、truncated octahedron,

cubo-octahedral, cubic) のように結晶構造が変化することも報告されている。また、 $\text{AlOOH}$  の場合にも異なる炭素鎖 (C8~C18) のカルボン酸でその場有機修飾を行うことで生成する  $\text{AlOOH}$  のアスペクト比を操作できることが報告されている [13]。

ここまで、モノカルボン酸を用いた検討について紹介をしたが、他にも様々な種類の有機化合物を対象として実験的に検討が行われている。例えば、 $\text{CeO}_2$  に異なる炭素鎖 (C1~C6) をもつモノアルコールを修飾剤として用いた場合、炭素鎖が短いほど被覆率が増加し、粒径および結晶子サイズも減少することが報告されている [14]。また、 $\text{AlOOH}$  に炭素鎖の同じアルデヒドおよびアミンを修飾させた報告では、アミンを修飾させた粒子の方が、粒子サイズや形状の変化が大きかったことから、アルデヒドよりアミンの方が粒子への相互作用が強いことが報告されている [15]。また、官能基を複数個有する修飾剤でも検討がされており、 $\text{CeO}_2$  にジカルボン酸であるアジピン酸を用いた場合には、一つ一つの粒子サイズは、未修飾粒子と比べ小さくなるが、両端のカルボキシ基がそれぞれ別の粒子と結合することで、粒子同士が 3D 的に繋がり、結果として 1 つの大きな立方体メソクリスタルが形成される [16]。また、修飾剤にポリマーを用いた検討も行われ、 $\text{CeO}_2$  を対象にその場有機修飾を行うことで、結晶構造が変化したことに加え、バンドギャップも変化したことが報告されている [17]。

その場有機修飾法は、単一金属酸化物を対象とした検討が多くされている一方で、複合酸化物でも検討がされている。例えば、Rangappa ら [18] は顔料等に用いられる  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  にヘキサン酸を用いて修飾を行った場合、粒径が小さく、かつ分散性の優れた透明コロイドが得られたことを報告している。また、林ら [19] は流通式反応装置を用いて  $\text{BaTiO}_3$  を対象に、直鎖の有機物から構造が複雑なポリマー等を用いてその場有機修飾を行い、分散剤として最も効果的だったのはポリアクリル酸であることが報告されている。

このように、その場有機修飾法は単一および複合酸化物のどちらにも検討がなされており、どちらの系に関しても有機物の添加により粒子のサイズや形態に加え、分散性や分布の操作も可能であることが示されている。

### 1.3.8 超臨界水中の複合酸化物の生成機構

前説ではその場合有機修飾を用いることで、単一金属酸化物に比べて高度な制御が求められる複合酸化物においてもナノ構造を操作できることを述べた。ここでは、本研究で用いる複合酸化物の超臨界水中における生成機構について議論する。

複合酸化物の結晶相が生成するか否かについては、通常の水熱条件で、熱力学的モデルから、 $\text{BaTiO}_3$ と $\text{PbTiO}_3$ の例について検討が行われ、十分にpHが高い条件で複合酸化物の相が生成することが示されている [20]。これは、超臨界水中でも同様な傾向があることが考えられ、実際に超臨界水中で複合酸化物を合成した場合、 $\text{KOH}$ 等の塩基物質を添加した場合でのみ、単相で複合酸化物を生成することが報告されている [21], [22], [23]。それらの報告では、ナノオーダーの複合酸化物が生成されており、従来の固相法では困難なナノオーダーでの粒子生成が可能であることが示されている。また、超臨界水中の生成機構に着目すると、誘電率が激減する超臨界状態において各金属種の溶解度の違いから析出挙動に差異が生じる可能性が考えられる。実際に、超臨界水中で $\text{BaZrO}_3$ を合成した場合には、 $\text{Ba}$ と $\text{Zr}$ の溶解度の差が大きいことから析出挙動が異なり、 $\text{BaZrO}_3$ のペロブスカイト構造を保ちつつも、反応初期では $\text{Ba}$ が高濃度に欠損したナノ粒子が生成されることが明らかになっている [23]。

ここで、欠損構造について議論を行う。複合酸化物の研究の一つの狙いとして、欠損構造の制御が物性制御の観点から重要である。複合酸化物の一つであるペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{ABO}_3$ ) には、構造中に多数の空孔を含みながらも安定に存在するものがあり、これらは酸素欠損型や A サイト欠損型のペロブスカイト構造と呼ばれる。結晶構造内に空孔を作ることによって、容易に導電性をもたすことが可能である。実際に、 $\text{Li}_{1-\delta}\text{NbO}_3$  [24]、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  [25]、 $\text{Bi}_{1-\delta}\text{FeO}_3$  [26]のような欠損構造を含んだペロブスカイト構造が報告されており、これらは空孔を有しており、電気的伝導性の向上が期待される。

このように、単一金属酸化物と比べて構造の自由度が増す複合酸化物において、粒径や分布の制御に加え、結晶構造や組成の制御といったナノ構造のより高度な制御が望まれている。しかしながら、超臨界水熱合成法によって生成する  $\text{BaZrO}_3$  の場合には、時間経過

により Ba が急速に取り込まれてしまうため、Ba の取り込みを抑制することが出来れば、Ba の欠損量、つまりは組成比の制御が可能になることが期待される。

## 1.4 研究目的

### 1.4.1 目的

ここまで、その場有機修飾法の実験的検討について言及し、複合酸化物の応用について議論を行った。有機物の添加によりナノ粒子の界面構造の変化し、サイズ・分布・形態等のナノ構造が大きく変化することが示されている。ここで、その場有機修飾を複合酸化物に適応した場合には、有機化合物が有する立体障害 [27]や、表面安定化 [28]が起こることが考えられ、金属表面と有機物間に生じる相互作用により、複合酸化物の粒径や結晶構造に加え、組成比の制御に利用できる可能性が考えられる。一方で、複合酸化物の場合には時間経過に伴い複合化が起こることが考えられるため、界面構造が常に変化することが推測される。そのため、複合酸化物のナノ構造の制御には複合酸化物の表面と有機化合物間に生じる相互作用の理解が望まれる。

そこで本研究では、超臨界水中の複合酸化物ナノ粒子のその場有機修飾法によるナノ構造の制御を目的とした。

### 1.4.2 対象

本研究では、ペロブスカイト型複合酸化物である  $\text{BaTiO}_3$  および  $\text{BaZrO}_3$  を対象にその場有機修飾を行った。 $\text{BaTiO}_3$  は Ba と Ti で溶解度の大きな差異があるため、 $\text{BaZrO}_3$  と同様に欠損構造を有する可能性が考えられ、機能性材料への応用が期待される。そのため、Ba-Ti 系および Ba-Zr 系の構造の似ている 2 種類の複合酸化物を用いて検討を行った。

今回対象としたペロブスカイト構造は図 1-6 で示した構造であり、複合酸化物の構造の中で比較的簡単な構造である。また、不定比性や酸素欠損構造を生じやすいといった特徴をもつため、モデル物質としても適していることが考えられる。また、その中でも  $\text{BaZrO}_3$  は、イオン伝導体であることが知られており、欠損構造を積極的に作り出すことでイオン

伝導性の向上が期待される材料でもある。一方、 $\text{BaTiO}_3$  は強誘電体の代表的な材料として知られているが、空孔を含ませることにより、強誘電性に加え電気伝導性をもたせることが可能になり、メモリー等への活用も期待されている [26]。そのため、本研究の対象である  $\text{BaTiO}_3$  および  $\text{BaZrO}_3$  は本研究のモデル物質として適していることに加え、実用的な汎用性も有している物質といえる。

本研究では修飾剤に、カルボン酸系の有機化合物を選択した。その場有機修飾法の検討にはカルボン酸を用いた報告例が多く、またカルボキシル基が表面金属イオンへ二座配位して結合することが確認されている。加えて、 $\text{-COOH}$  をもつ有機分子は多種多様であり系統の実験にも都合がよいことも利点である。本研究では、炭素鎖 6 のモノカルボン酸であるヘキサン酸 (Hexanoic acid: HA)、炭素鎖 6 のジカルボン酸であるアジピン酸 (Adipic acid: AA)、カルボン酸系ポリマーであるポリアクリル酸 (PolyAcrylic acid: PAA) を用いて検討した。

#### 1.4.3 検討項目

本研究では、複合金属酸化物の超臨界水熱合成においてその場有機修飾によるナノ構造の制御を目的とし、修飾剤添加なしおよびありの各生成物を比較することで、複合酸化物と有機化合物間に生じる相互作用を理解することを方針とした。

まず、先行研究である  $\text{BaZrO}_3$  と同様、溶解度が大きく異なり析出挙動が異なることが予想される  $\text{BaTiO}_3$  およびヘキサン酸修飾  $\text{BaTiO}_3$  の合成を試みた。粒子生成のダイナミクスを明らかにする目的でサイズおよび組成の時間依存性について検討を行った。そして、ヘキサン酸未添加および添加粒子の生成粒子を比較し、その場有機修飾が複合過程へ与える影響について考察した。また、 $\text{Ba}$  の取り込みが比較的遅いことが確認されている  $\text{BaZrO}_3$  [23]でも同様の検討を行い、 $\text{BaTiO}_3$  および  $\text{BaZrO}_3$  とで比較を行った。それに加え、有機化合物の影響を観察する目的で、修飾剤添加濃度の検討および修飾剤種の検討を行った。

## 1.5 本章のまとめ

本論文は、本章において研究背景を述べた後に、第 2 章において実験方法および分析方法について述べる。その後、第 3 章ではその場有機修飾複合酸化物の合成の検討結果をまとめ、第 4 章ではその場有機修飾法における有機化合物種の影響についての検討をまとめる。そして第 5 章に結言として本論文の総括を行う。



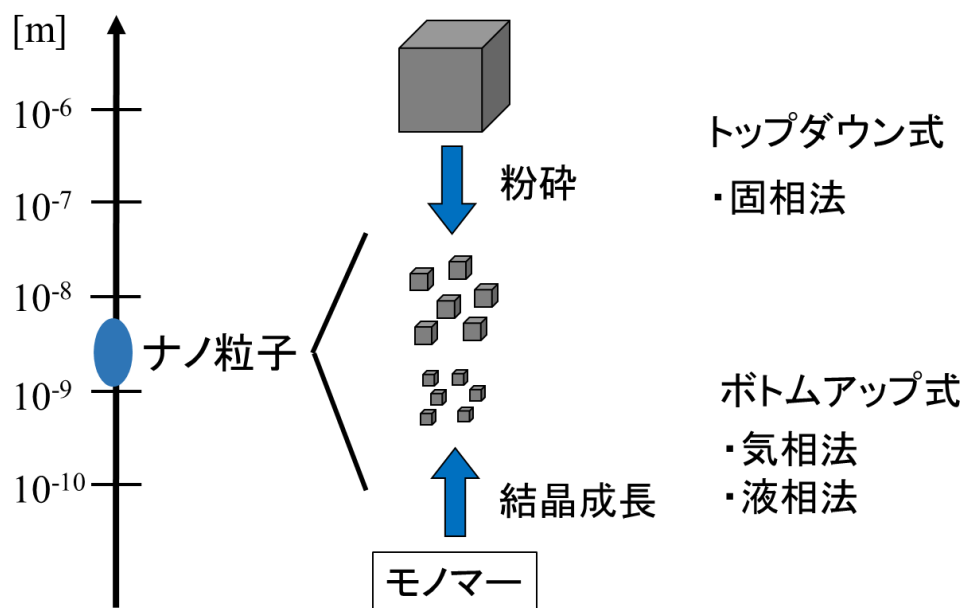


図 1-1 金属酸化物粒子の合成法

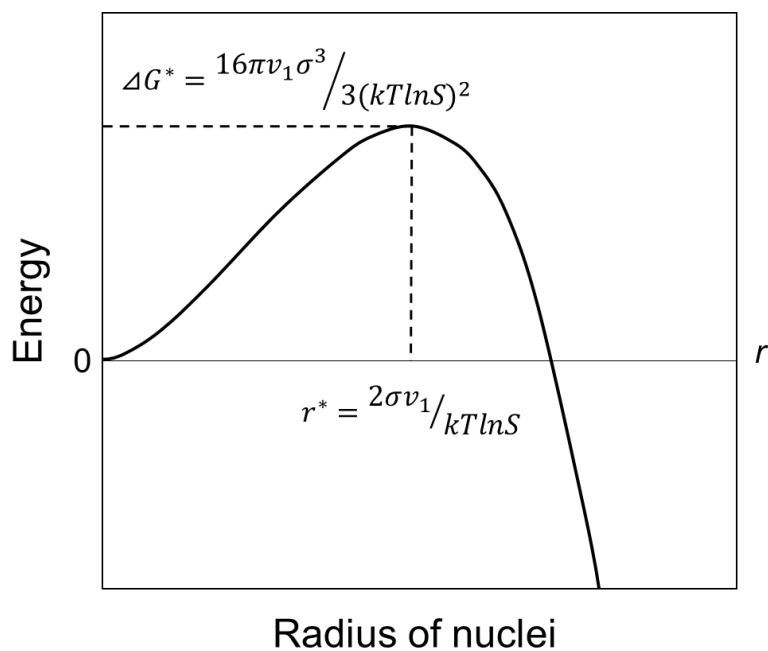


図 1-2 均一核生成における初期核半径と自由エネルギー変化の関係

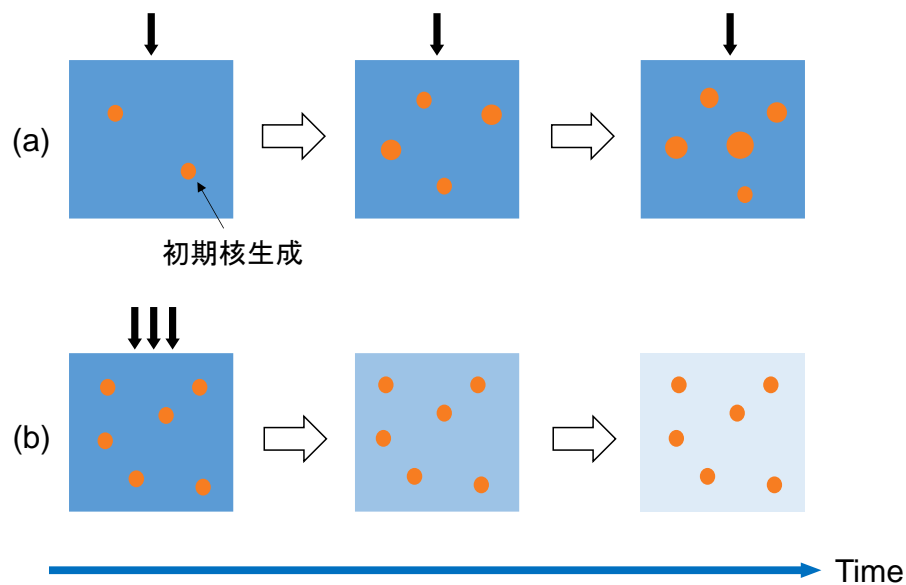


図 1-3 (a) 徐々に粒子構成要素が供給される場合, (b) 一気に粒子構成要素が供給される場合, における初期核の成長および成長過程の模式図

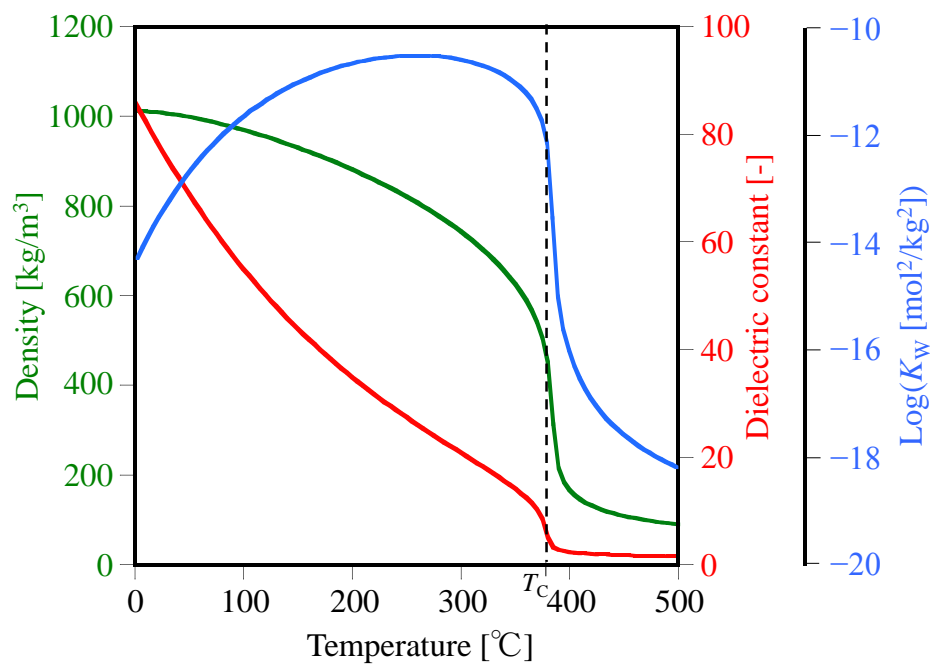


図 1-4 圧力 25 MPa における水物性の温度依存性

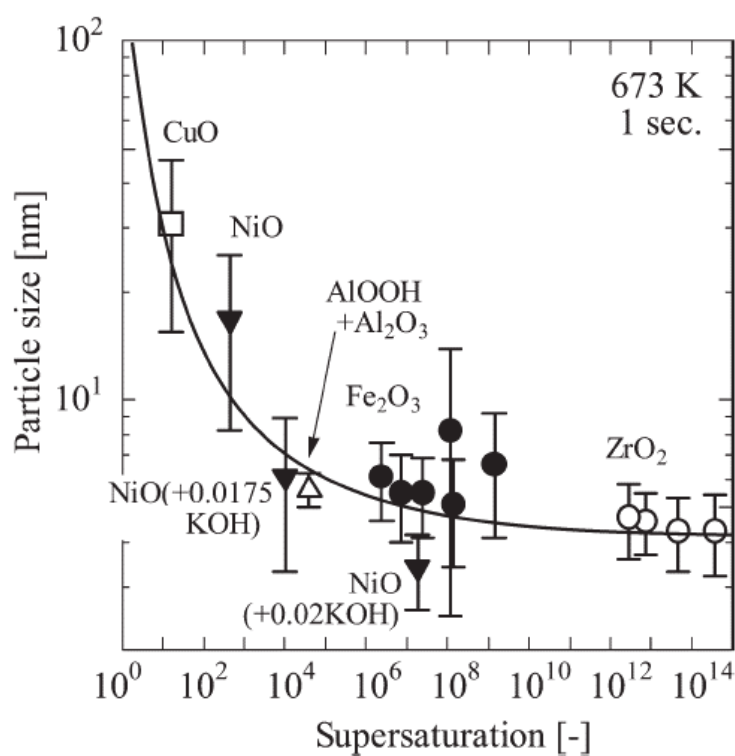


図 1-5 合成した酸化物ナノ粒子の平均粒径と流路内のレイノルズ数 ( $Re$ ) の関係[8]

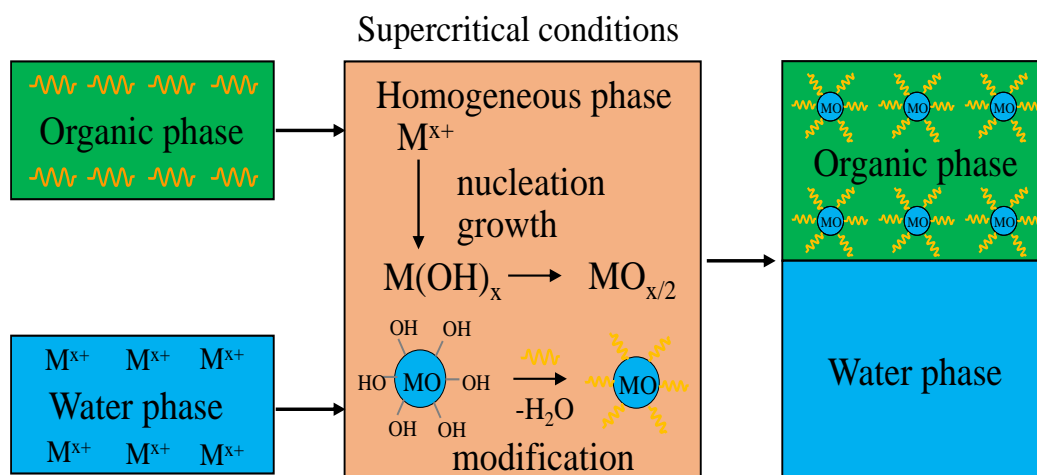


図 1-6 その場有機修飾法の模式図[9]

表 1-1 超臨界水と気体、液体の輸送物性値

物性	気体	超臨界流体	液体
密度 [ $\text{kg/m}^3$ ]	0.6~2	300~900	700~1600
粘度 [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ]	1~3	1~9	200~300
拡散係数 [ $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ]	1000~4000	20~700	0.2~2
熱伝導率 [ $10^{-3} \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ]	1	1~100	100
動粘度 [ $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ]	100	1~10	10

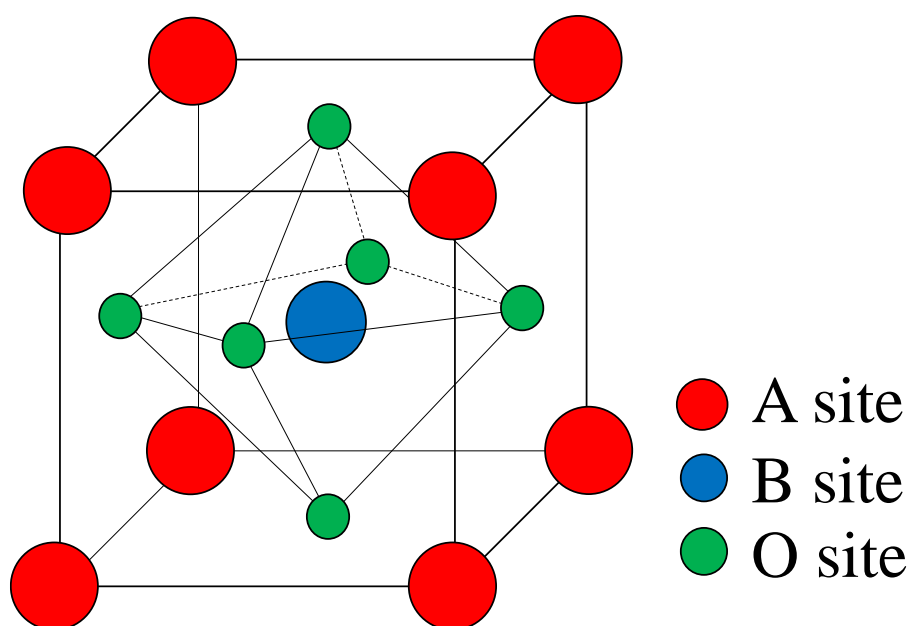


図 1-7 ペロブスカイト構造の模式図

## 第 2 章 実験方法

### 2.1 試薬

実験において、以下の試薬を用いた。

- ・ 蒸留水 (アクエリアス (RFD240HA, ADVANTEC 製) により精製)
- ・  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  関東化学製
- ・  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  関東化学製
- ・  $\text{TiO}_2\text{-sol}$  多木化学製 (タイノイック : A-6、固形分濃度 : 6 %、2 次粒子 : 20 nm、pH : 12)
- ・ KOH 和光純薬製
- ・  $\text{HNO}_3$  和光純薬製
- ・ ヘキサン酸 和光純薬製
- ・ アジピン酸 和光純薬製
- ・ ポリアクリル酸 和光純薬製

分析において、以下の試薬を用いた。

- ・ Ba 標準液 和光純薬製
- ・ Ti 標準液 西進商事製
- ・ Zr 標準液 西進商事製
- ・ K 標準液 西進商事製

### 2.2 実験装置および手順

本研究では、図 2-1 に示した流通式反応装置を用いて超臨界水熱合成を行った。あらかじめ電気炉により熱した水と、各調整溶液を急速に混合し超臨界状態になるようにした。混合部には SUS316 製の十字型の継手 (内径 : 1.3 mm) を用いた。混合部の  $Re$  が  $4 \times 10^4$  以上の場合では、拡散律速ではなく反応律速になることが報告されており [8]、本研究で

は 400 °C、30 MPa においてその条件を満たすようにした。調整試料を各 10 mL/min ずつ、予熱水を 80 mL/min とし、混合部で流量が 100 mL/min に成るように高圧ポンプ（Np-KX-500, 日本精密製）を用いて送液した。原料の金属塩水溶液は、急速昇温を行うため、混合直前まで冷却した。所定の滞留時間になるよう反応管の体積を変更することで滞留時間を操作した。反応後、急速冷却を可能にするため内部冷却水を 30 mL/min で流入した。圧力は、背圧弁（BP66-112865, Go Inc.）により、一定圧力を加えることで制御した。各反応部における温度・圧力はデータロガー（SMARTDAC+ GM, 横河電機）に出力し、モニターした。超臨界水熱合成において、複合酸化物の合成は主に塩基性条件下で行われる。塩基性条件下で合成を行った場合、空気中の CO<sub>2</sub>を取り込むことで、容易に炭酸塩を形成してしまう恐れがあるため、冷却後直ちに硝酸を加えることで中和を行い、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, VSWPI14250、直径 142 nm、孔径 0.025 μm）を用いて、窒素ガスにより加圧ろ過を行った。ろ過後、ニトロセルロースフィルターを真空乾燥機（ヤマト社, ADP-31）に移し 24 時間乾燥し、回収した。

## 2.3 装置設計

装置設計に伴い、昇温部および反応部についてより詳細に言及する。まず、昇温部について述べる。本研究において反応部の温度は、予熱した水と試料溶液が混合した後の温度であり、内部冷却水直前の水の温度が 400 °C になるように設定した。400 °C、30 MPa の水のエンタルピーは 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。一方、温度 25 °C、30 MPa の水のエンタルピーは 0.13 MJ/kg であり、20 g/min の流量で流すと、時間当たりで 2.65 kJ/min である。したがって、予熱水と試料溶液を混合させて 400 °C、30 MPa の超臨界状態に急速混合するためには、差分の 213.02 kJ/min を与える必要がある。予熱水の流量が 80 g/min であることを考えると、予熱水は 2.66 MJ/kg のエンタルピーを有する必要がある。これは、30 MPa の条件において 430 °C に相当する。実際に、予熱水の温度が 430 °C に時に、反応部の温度が 400 °C

になることを実験的に確認した。

次に反応部について言及する。本研究では、混合部の  $Re$  数を担保するため、SUS316 製の十字型の継手（内径：1.3 mm）を用いた。この後、内部冷却水が流入するまでの体積を滞留時間と定義し、所定の滞留時間になるように設計した。例として、滞留時間 1.5 s となるように設計した反応部を図 2-2 に示し、それぞれの部分における滞留時間の計算結果を表 2-1 に示した。粒子の閉塞を防ぐため、熱伝対接続部および冷却水導入部には 1/4 の SUS316 製の T 字型の継手を用いた。これらの体積を合計すると、滞留時間は約 0.18 s となる。また、混合部および反応部 1 の滞留時間は約 0.018 s になるため、反応部 2 の滞留時間が合計して 1.5 s になるように設計すればよい。他の滞留時間においても、同様な計算をしており、所定の滞留時間になるように反応部 2 の体積を変更することで、滞留時間を制御した。

## 2.4 分析

回収した粒子は、XRD、TEM、TG-DTA による分析を行った。また、濾過の際に回収した濾液は、ICP-AES により、溶存している金属種の定量を行った。以下で各分析について述べる。

### 2.4.1 X 線回折 (XRD)

生成粒子について、X 線回折（Rigaku 製, SmartLab）による結晶相の同定および結晶子サイズの評価を行った。基本的な測定条件は、走査速度: 4 deg/min, スリット: 2/3, 走査範囲: 10-90 deg である。X 線源は  $\text{CuK}\alpha$  線である。得られた XRD パターンから、結晶構造の同定および結晶子サイズの算出も行った。シェラーの式は、以下のように表される。

$$L = K\lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad (\text{Eq. 2-1})$$

L: 結晶子サイズ、K: シェラー定数、 $\lambda$ : X 線波長、 $\beta$ : 回折線幅のひろがり、 $\theta$ : ブラッグ角

ここで、 $\beta$  は結晶粒が有限であることによる回折線幅のひろがりを意味し、実測の回折線幅  $\beta_{obs}$ 、および装置による線幅の広がり  $b$  は、以下の関係式で表せる。(Eq. 2-2)

$$\beta = \beta_{obs} - b \quad (\text{Eq. 2-2})$$

本研究では結晶性が非常に高いシリコン標準試料を用いて装置による線幅のひろがり  $b$  を求めることで、シェラー式に用いる回折線幅のひろがり  $\beta$  を算出した。シリコン標準試薬の半値全幅の測定結果を図 2-3 に示した。この結果から、多項式近似を用いて近似曲線を引き、この関数式を用いて  $\beta$  を算出した。本研究では、シェラー定数には 0.9 を用い、結晶子サイズには各粒子の $\{110\}$ のブラッグ角 $\theta$ および半値全幅 FWHM を用いた。

#### 2.4.2 透過型電子顕微鏡 (TEM)

透過型電子顕微鏡 (日本電子社製, JEOL-2100) により、生成した粒子のサイズや形態の観察を行った。TEM 試料の作成は、回収した粒子をまず乳鉢ですりつぶした後に、エタノールに極少量加え、5 分ほど超音波にかけて分散させた。その分散液を銅製のマイクログリッドに 1 滴程度滴下し、乾燥させることで TEM 試料を調整した。粒径は 150 個以上の粒子をカウントし、Image J を用いて画像処理を行い、平均粒径を算出した。

#### 2.4.3 誘導結合高周波プラズマ発光分光分析 (ICP-AES)

誘導結合高周波プラズマ発光分光分析 (Horiba 製, JY138KH-ULTRACE) により、回収したろ液から Ba イオン濃度、K イオン濃度、Ti イオン濃度、Zr イオン濃度をそれぞれ



測定することで、生成粒子の組成比を算出した。検量線の直線性が担保されるのは 25 ppm 以下なため、各サンプルを希釈することで、検量線の範囲に収まるようにした。

#### 2.4.4 示差熱重量同時測定 (TG-DTA)

示差熱重量同時測定 (Rigaku 製, Thermo Plus Evo II/HA) により、生成粒子の重量変化量から有機修飾量の算出を行った。測定温度は、室温から 800 °C まで 10 °C/min で昇温した。アルミナパンに 10 mg 程度のサンプルを入れて測定を行った。Air 雰囲気下で測定を行い、流量は 50 mL/min とした。

#### 2.5 本章のまとめ

本章では、使用試薬、実験装置、および作成した試料のキャラクタリゼーションの方法についてまとめた。

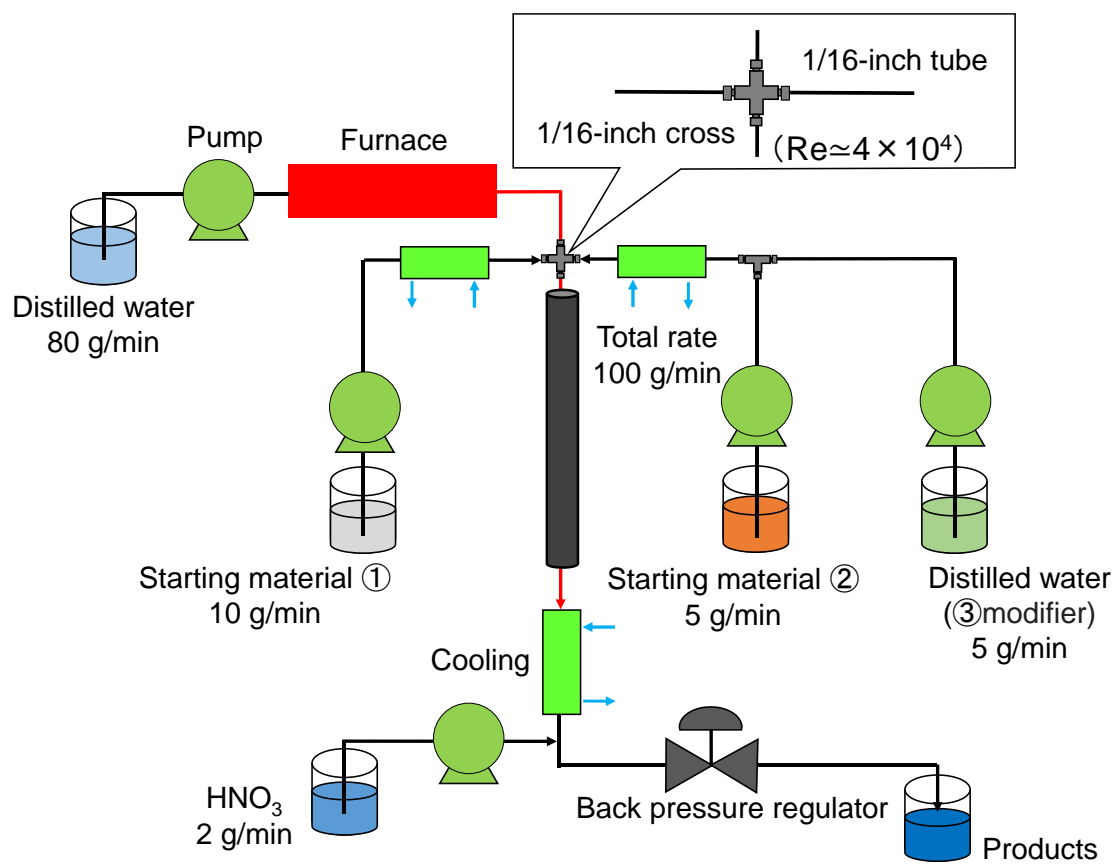


図 2-1 実験装置図

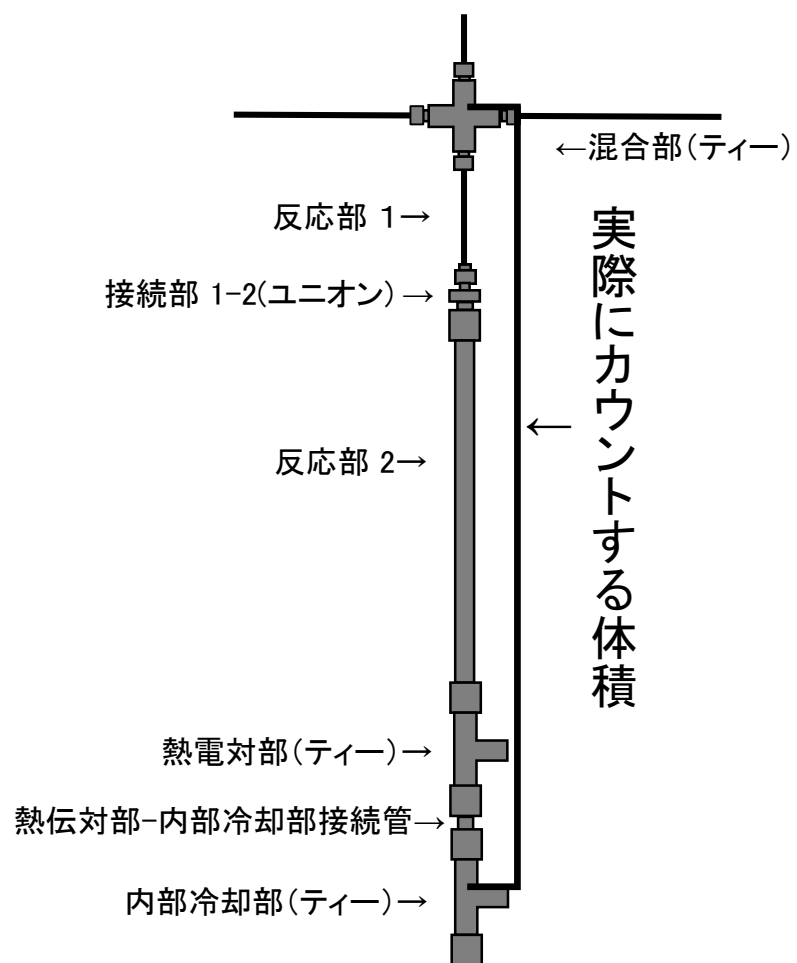


図 2-2 設計した反応部 (滞留時間 1.5 s)



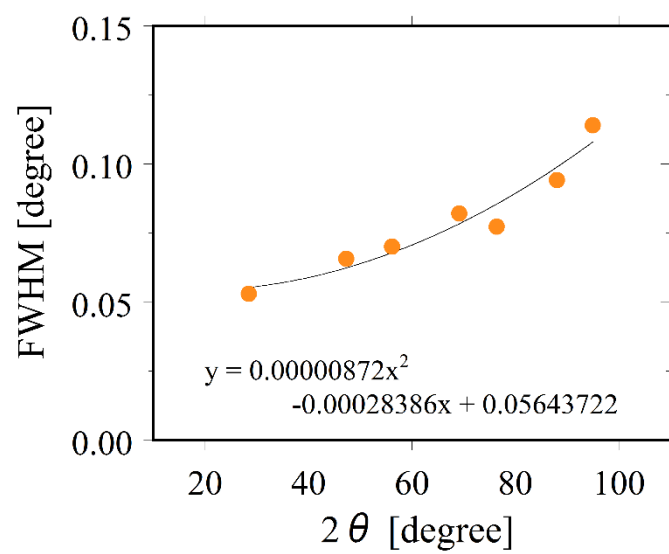


図 2-2 シリコン標準試薬の半値全幅の測定結果

## 第3章 その場有機修飾複合酸化物の合成

### 3.1 BaTiO<sub>3</sub>の検討

本節では、BaTiO<sub>3</sub>およびその場有機修飾 BaTiO<sub>3</sub> 合成の検討を行った。BaTiO<sub>3</sub> の場合、Ba と Ti の溶解度の違いから、超臨界水中では析出挙動に差異が生じることが考えられ、粒子形成過程に欠損構造を生じる可能性が伺える。そこで、まずそれぞれの溶解度計算を行った。その後、BaTiO<sub>3</sub> が生成され则认为られる Ba イオンおよび KOH 濃度を過剰量添加し、BaTiO<sub>3</sub> およびヘキサ酸修飾 BaTiO<sub>3</sub> の合成を試みた。生成粒子は XRD、TEM、TGA による分析を行い、また回収したろ液を ICP-AES により残存イオン濃度を測定し、Ba/Ti 比の算出を行った。そして、ヘキサ酸の存在による複合酸化物粒子のサイズおよび組成変化の比較を行い、その場有機修飾が複合過程へ与える影響について考察を行った。

#### 3.1.1 Ba-Ti の溶解度計算

まず、それぞれのイオン種における溶解度計算を行った。結晶化の駆動力は析出の際の化学ポテンシャルの差で考えることができる。溶液中での化学ポテンシャルと析出した固体中での化学ポテンシャルの差から、下の式のように表される。

$$\Delta\mu = \mu_L - \mu_S = -RT \ln C/C^* \quad (\text{Eq. 3-1})$$

$\mu$ : 化学ポテンシャル、 $R$ : 気体定数、 $C$ : 原料濃度、 $C^*$ : 溶解度

このように結晶化の駆動力は、過飽和度すなわち溶解度に対する溶質濃度によって表すことができる。そのため溶解度は、晶析を考える上で非常に重要である。

図 3-1 および図 3-2 に、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 0.004 mol/kg、KOH: 0.010 mol/kg、および TiO<sub>2</sub>: 0.001 mol/kg が溶解した水溶液の 25-300 °C の範囲における Ba および Ti の主要化学種を示す。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。平衡定数が揃っていないため、300 °C 以上の計算や複合酸化物の固相の生成については OLI software によっては計算できないが、溶液に存在する各イオン種の傾向をつかむこと

は可能である。

溶解度計算の結果平衡状態では、バリウムは析出しにくく  $\text{Ba}^{2+}$  のイオンの状態でほとんどが存在することが分かる。一方で、 $\text{TiO}_2$  はほとんど Rutile 型  $\text{TiO}_2$  の状態で固相に存在することが示された。より低濃度の Ti イオン種については図 3-3 に示す。Ti イオン種に関しては、非常に低濃度で  $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$  や  $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$  が存在しているが、大部分が固相で存在していることに変わりはない。このようにバリウムとチタニアでは溶解度が大きく異なるため、 $\text{BaZrO}_3$  と同様に、析出の挙動も異なることが想定され、粒子生成過程で欠損構造を含む可能性が伺える。

以下では、 $\text{BaTiO}_3$  およびヘキサ酸修飾  $\text{BaTiO}_3$  の合成について検討した。そして、それぞれの生成粒子のサイズや組成等を比較し、その場有機修飾と複合酸化物との相互作用について実験的に検討した。

### 3.1.2 時間依存性の検討

実験条件は表 3-1 に示した。 $\text{BaZrO}_3$  の先行研究では、Ba イオンおよび塩基物質が過剰量添加した場合に、 $\text{BaZrO}_3$  が単相で生成することが報告されている [23]。そのため、本研究でもそれと同様に  $\text{TiO}_2$  濃度 0.0005 mol/L に対して、 $\text{Ba}/\text{Ti}=4$ 、 $\text{KOH}/\text{NO}_3^-=2.5$  の条件で検討を行った。ヘキサ酸濃度も Ti 濃度に対して、 $\text{HA}/\text{Ti}=3$  と過剰量添加した。

まず、ヘキサ酸を添加することで、その場有機修飾の有無を TG により測定を行った。図 3-4 に滞留時間 5.0 s の、温度 100~600 °C におけるヘキサ酸無添加粒子 (without HA) およびヘキサ酸添加粒子 (with HA) の重量変化量を示した。ヘキサ酸未添加の場合では、昇温と同時に次第に重量が減少し、温度 500 °C 付近で一定になった。Ti のような溶解度の低い金属酸化物は、結晶内部に水や-OH が取り込まれることが報告されており [30]、表面の吸着水や内部の結晶水等が脱離することで重量減少が起こっていると考えられる。実際に、超臨界水中で  $\text{BaTiO}_3$  を合成した検討でも、滞留時間が短い場合に重量減少量が大きくなることが報告されている [19]。次に、ヘキサ酸を添加した場合でも、昇温されることで重量減少が起こり、ヘキサ酸無添加粒子と比べて、温度 300 °C から

の重量が大きく減少していることが分かる。ヘキサン酸の沸点は 202-203 °C 程度であるため、この 300 °C 付近における重量減少は、物理吸着ではなく化学吸着されたヘキサン酸が粒子表面から脱離したことに起因するものであると考えられる。つまり、ヘキサン酸を添加したことにより、その場有機修飾が行われており、ヘキサン酸がその場有機修飾された BaTiO<sub>3</sub> が生成していることを確認した。

図 3-5 にヘキサン酸無添加の BaTiO<sub>3</sub> (without HA) の、図 3-6 にヘキサン酸を添加した BaTiO<sub>3</sub> (with HA) の XRD パターンを示す。ヘキサン酸無添加の場合には、不純物ピークは確認されず、全ての滞留時間において Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> (ISSD: 01-078-2736) が単相で生成していることが確認された。既往研究では、温度 400 °C、圧力 30 MPa のときに Tetragonal の BaTiO<sub>3</sub> が生成されることが報告されており [29]、この結果は妥当であることが考えられる。一方、ヘキサン酸を添加した場合にも、同じく Tetragonal の BaTiO<sub>3</sub> が単相で生成されていることが分かった。つまり、ヘキサン酸を添加した場合においても結晶構造に大きな変化はみられないことが示された。次に、得られた XRD パターンを用いてシェラーの式を用いて結晶子サイズを算出した。図 3-7 にそれぞれの結晶子サイズ比較を示す。ヘキサン酸無添加の場合では、反応初期（滞留時間 0.15 s~）において結晶子サイズが増大し、滞留時間 2.5 s 付近でサイズの変化がほとんど起こらなくなっていることが分かった。また、ヘキサン酸を添加した場合では、全ての滞留時間において結晶子サイズがヘキサン酸未添加の粒子と比較して減少していることが示された。一般的に、その場有機修飾を行うことで結晶成長が抑制され、粒径が減少することが報告されており、この結果は妥当であると考えられる。

次に、TEM を用いて粒径の観察を行った。滞留時間 0.15~5.0 s におけるヘキサン酸無添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像を図 3-8~図 3-12 に、ヘキサン酸添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像を図 3-13~図 3-17 に示した。まず、ヘキサン酸無添加の場合では、滞留時間 0.15 s の時の粒子が小さく、その後サイズが増大しているように見える。一方、ヘキサン酸を添加した場合には、同じように滞留時間の増加とともに粒径も増大しているように見えるが、ヘキサン酸無添加の粒子と比べて、サイズが小さくまた、ばらつきも少なくなっているように見える。そ



ここで、図 3-18 に TEM 像より算出した各滞留時間における平均粒径を示した。プロットは粒子 150 個以上の粒径の平均値であり、エラーバーはその標準偏差を示している。ヘキサン酸無添加粒子とヘキサン酸添加粒子の平均粒径を比較すると、全ての滞留時間においてヘキサン酸添加粒子の平均粒径が小さくなっていることが示された。これは、結晶子サイズの比較した際にも、同様な傾向であったことから、結晶子サイズの増大により粒径も増加していることが考えられる。また、平均粒径と結晶子サイズを比較すると、平均粒径が結晶子サイズより大きいことから、生成した粒子は単結晶ではなく多結晶として生成されていることが示された。

この粒径および標準偏差を用いて変動係数を算出した。変動係数は以下のように表される。変動係数は粒子サイズのばらつきを表す指標であり、変動係数が小さいほどばらつきが少ないことを示している。

$$\text{Coefficient of variation [-]} = \text{Standard deviation} / \text{Particle size} \quad (\text{Eq. 3-2})$$

変動係数の比較を図 3-19 に示した。ヘキサン酸無添加粒子とヘキサン酸添加粒子を比較すると、すべての滞留時間においてヘキサン酸を添加することで変動係数は小さくなることが示された。ヘキサン酸を添加することで、その場有機修飾が行われ、凝集が抑えられることにより粒子のばらつきは小さく、より均一な粒子が生成されていることが考えられる。

生成した  $\text{BaTiO}_3$  およびヘキサン酸修飾  $\text{BaTiO}_3$  の組成比は回収したろ液から ICP-AES を用いて算出した。この ICP-AES の結果は、検量線濃度上限の 25 ppm 以下になるように回収したろ液をさらに希釈したものから Ba イオン濃度を測定し、Ba/Ti 比を算出している。ろ液から算出した Ba・Ti の組成比を図 3-20 に示した。プロットは 4 点以上のサンプルより算出した平均値であり、エラーバーはその標準偏差を示している。ヘキサン酸無添加の場合、反応初期において  $\text{BaTiO}_3$  の組成は  $\text{Ba/Ti} < 1$  であり、滞留時間 1.5~2.5 s にかけて増加し、 $\text{Ba/Ti} = 1$  になることが示された。CaTiO<sub>3</sub> 合成の既往研究では、Ti に対し

て KOH を過剰量添加した場合、滞留時間 1.5 s ほどで  $\text{Ca/Ti}=1$  になることが報告されており [21]、その結果とも傾向が一致している。つまり、溶解度が大きく異なる Ba-Ti 系複合酸化物においても反応初期において欠損構造を含むナノ粒子が生成されていることが示された。また、この  $\text{BaTiO}_3$  における組成比の結果は、粒径変化の傾向とも概ね一致しており、 $\text{BaTiO}_3$  の場合 Ba が取り込まれる過程で粒子サイズの増加が起こっているものであることが考えられる。おそらく、Ba 欠損が存在する場合には表面が不安定であることが考えられ、表面が安定になるため結晶成長が急速に進んだと考えられる。その一方で、ヘキサン酸修飾された  $\text{BaTiO}_3$  の場合では、滞留時間がより短い反応初期（滞留時間 $>1.5$  s）において、ヘキサン酸未添加  $\text{BaTiO}_3$  と比較して Ba/Ti 比が減少しており、その後 Ba が取り込まれることで  $\text{Ba/Ti}=1$  になることが示された。

ここで、溶解度計算と関連させて考察を行った。図 3-21 にヘキサン酸を添加 ( $\text{HA/Ti}=3$ ) した場合の温度 25~300 °C における Ba のイオン種を、図 3-22 に Ti のイオン種を示す。Ba の場合、ヘキサン酸を添加したことにより、温度 180 °C 付近における  $\text{Ba}^{2+}$  の存在量が若干増加したこと以外に、大きな変化は起こっておらず、図 3-1 と比較して、概ね同じ傾向を示すことが示された。また、Ti の場合も同様に  $\text{Ti(OH)}_5$  の存在量の減少が起こっているのみであった。つまり、ヘキサン酸を添加したことで生じた粒子サイズの減少および Ba/Ti 比の減少は、平衡計算の結果から議論することは困難であり、有機化合物を添加したことで、有機化合物のもつ立体障害や表面安定化により、結晶成長の抑制や Ba の取り込みが阻害された可能性が考えられる。

次に、有機修飾量の経時変化を測定した。本研究では重量減少量からその場有機修飾による表面の修飾量を測定した。有機修飾量[%]の算出は以下の式により求めた (Eq. 3-3)。

$$\text{Amount of organic modification}[\%] = WL_{\text{with modifier}} - WL_{\text{without modifier}} \quad (\text{Eq. 3-3})$$

$WL_{\text{with modifier}}$ : 修飾剤添加粒子の重量減少量[%]、 $WL_{\text{without modifier}}$ : 修飾剤未添加粒子の重量減少量[%] (WL: Wight Loss)

上記の式により求めた有機修飾量[%]を用いて、ヘキサ酸修飾粒子の被覆量[molecules/nm<sup>2</sup>]を算出した。

$$N_{NP} \times \left( \frac{4\pi r^3}{3} \right) = \left( \frac{(m_0 \times 100 - a/100)}{\rho_{BaTiO_3}} \right) \quad (\text{Eq. 3-4})$$

$$S = N_{NP} \times 4\pi r^2 \quad (\text{Eq. 3-5})$$

$$N_f = \frac{(m_o \times a/100)}{M_f \times N_A} \quad (\text{Eq. 3-6})$$

$r$ : 半径 (nm)、 $N_f$ : 表面に吸着した有機物の総数 (個)、 $N_{NP}$ : ナノ粒子の総数 (個)、 $m_0$ : 初期重量 (g)、 $a$ : 有機修飾量 (%)、 $\rho_{BaTiO_3}$ : BaTiO<sub>3</sub> の密度(=6.02) (g/cm<sup>3</sup>)、 $S$ : ナノ粒子の総面積 (nm<sup>2</sup>)、 $M_f$ : 有機物の物質質量 (g/mol)、 $N_A$ : アボカドロ数(=6.02×10<sup>23</sup>) (個)

表 3-2 に各滞留時間における有機修飾量の結果を示した。その結果では、滞留時間 1.5 s で極小値をとることが示された。滞留時間の増加とともに有機修飾量は増加することが考えられたが、滞留時間 1.5s に比べて、滞留時間 0.15, 0.5 s の時の重量減少量が多いことが示された。ICP-AES の結果により、滞留時間が短い反応初期（滞留時間>1.5 s）では、Ba は完全には取り込まれておらず、Ba 欠損を多く含んでいることが示されている。したがって、滞留時間が 1.5 s 以下の粒子では欠損構造内部に水分子、OH<sup>-</sup>、H<sup>+</sup>、O<sup>2-</sup>等が存在していることが考えられ、それらの脱離がより多く含まれていることが予想される。そのため、TGA のような重量減少量から有機修飾量を算出しようとする、他の要因の影響を分離することが困難であり、結果として滞留時間 1.5 s で極小値をとったのではないかと推測された。

CeO<sub>2</sub> に炭素鎖の異なるカルボン酸を添加した既往研究では、炭素数が 10 以上のカルボン酸では修飾剤未添加の粒子に比べて、重量減少量が大きく上回る一方で、炭素数 6 および 8 のカルボン酸では修飾剤未添加の粒子と比較して大きな変化はみられないことが報告されている [31]。その文献では、CNH 元素分析を用いた有機修飾量の算出も行っており、

炭素数 6, 8 のカルボン酸においても有機修飾が行われていることが分かっている。本研究では TGA による有機修飾量の算出を試みたが、複合酸化物は単一金属酸化物と比べて、欠損構造を含みやすく、有機化合物の脱離以外にも様々な要因が混在していることが明らかになった。今後は CHN 元素分析を用いることで炭素量を直接定量することができ、より正確な有機修飾量の比較が可能になると考えられる。

### 3.1.3 BaTiO<sub>3</sub> およびヘキササン酸修飾 BaTiO<sub>3</sub> の生成機構

ここで、BaTiO<sub>3</sub> およびヘキササン酸修飾 BaTiO<sub>3</sub> (HA-BaTiO<sub>3</sub>) の生成機構をより詳細に観察するために、Ba を添加しない検討を行った。本検討により、ヘキササン酸を添加することで粒径の減少を確認したが、どの段階で粒径の変化が起こるかは不明である。そのため、Ba を添加しない場合のヘキササン酸未添加および添加した粒子を合成し、粒径の比較を行った。実験条件を表 3-3 に示した。まず、図 3-23 に得られた粒子の XRD 結果を示した。この結果から、Anatase 型の TiO<sub>2</sub> が生成されていたことが分かった。つまり、Ba の添加がない場合、複合酸化物相の形成は起こらず、TiO<sub>2</sub> がそのまま回収されることが示された。次に、ヘキササン酸無添加および添加粒子の TEM 像を図 3-24、図 3-25 にそれぞれ示した。これらを観察した結果、BaTiO<sub>3</sub> と比べてやや角ばった形をしている。また、ヘキササン酸存在の有無によらず、サイズや形態の変化はみられなかった。この TEM 像から平均粒径を計測したところ、ヘキササン酸無添加 TiO<sub>2</sub> の場合は 25.9 nm (変動係数は 10.6 nm)、ヘキササン酸添加 TiO<sub>2</sub> は 23.3 nm (標準偏差は 9.68 nm) であった。ヘキササン酸の添加により若干の粒径減少が起こっているようにもみえるが、ほとんど差はみられないことが示された。また、本検討で用いた TiO<sub>2</sub>-sol の一次粒径は 20nm であるため、ほとんど粒径の変化が起きていないことが明らかになった。

ここまで、BaTiO<sub>3</sub> を対象にヘキササン酸を添加することでその場合有機修飾を行い、ナノ構造の操作を試みた。本実験から考えられるヘキササン酸未添加およびヘキササン酸修飾 BaTiO<sub>3</sub> の生成過程を図 3-26 に示した。まず、Ba を添加しなかった場合、複合酸化物にはならず、TiO<sub>2</sub> がそのまま析出していることを確認した。また、そこにヘキササン酸を添加

した場合、粒径の大きな変化は起こらないことが示された。一方で、Ba を添加した場合には、反応初期（ $\sim 0.15$  s）においても  $\text{BaTiO}_3$  が生成したことから、非常に短い時間で複合酸化物の生成していることが明らかになった。また、複合酸化物になった時点で粒径に変化がみられたことから、複合酸化物相が形成することでサイズの変化が起こっていることが考えられる。

結晶構造に関しては、反応初期（滞留時間： $\sim 0.15$  s）においてペロブスカイト構造の  $\text{BaTiO}_3$  を生成しながらも、Ba 欠損を高濃度に含んだ粒子を生成することが分かった。その後、 $\text{BaTiO}_3$  の結晶構造を保ったまま Ba が構造内部に取り込まれることで結晶性が向上することが明らかになった。

サイズに関しては、 $\text{BaTiO}_3$  はオストワルド成長による結晶成長が起こることが報告されている [32]。つまり、 $\text{BaTiO}_3$  の場合生成した粒子のばらつきが大きい程、オストワルド成長が促進され粒径が増加することが考えられる。一方で、ヘキサン酸を添加した場合に、平均粒径の減少が確認されたが、これはオストワルド成長を抑制したことにより粒径が減少したと考えられる。ヘキサン酸を添加することで、生成した  $\text{BaTiO}_3$  のばらつきは少なくなり、ヘキサン酸無添加と比較してより均一な粒子が生成されたことが図 3-18 の変動係数の結果から示されている。これらの結果から、オストワルド成長のより結晶成長する  $\text{BaTiO}_3$  の場合では、ヘキサン酸の修飾によりばらつきが少なくなり、オストワルド成長が抑制されたことで平均粒径が減少したことが考えられる。

組成比を比較すると、ヘキサン酸を添加することで Ba 欠損をより多く含む粒子が生成されることが示された。この結果から、ヘキサン酸共存下の場合有機物と金属表面の相互作用により Ba の複合過程へ何らかの影響を与え、Ba の取り込みが遅くなっていることが示唆された。

本節では、Ba-Ti 系の複合酸化物を対象にその場有機修飾法を適応し、ヘキサン酸修飾  $\text{BaTiO}_3$  が生成されることを確認した。しかし、 $\text{BaTiO}_3$  の場合では Ba の取り込みが滞留時間 1.5～2.5 s ほどで完了しているため、組成の制御がより困難な系であったことが分かった。そのため、Ba の取り込みがより遅い  $\text{BaZrO}_3$  でも同様の検討を行い、その場有機修

飾が複合過程へ与える影響について比較検討を行った。

### 3.2 BaZrO<sub>3</sub>の検討

3.1 節では、BaTiO<sub>3</sub>を対象にヘキサン酸を用いてその場有機修飾を行うことで、サイズをより小さく、また Ba 欠損をより増加させることができる可能性が示された。そこで、Ba-Ti 系と同様に溶解度の差が極めて大きい Ba-Zr 系に関しても、その場有機修飾法により Ba 欠損をより増加させることができる可能性が考えられる。以下では、BaZrO<sub>3</sub>にヘキサン酸を用いてその場有機修飾を試みた。ヘキサン酸無添加および添加粒子をそれぞれ合成し、XRD、TEM、ICP-AES、TGA により測定を行い、それぞれ比較を行った。

#### 3.2.1 Ba-Zr の溶解度計算

まず、BaZrO<sub>3</sub>においても溶解度計算を行った。図 3-27 に Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 0.004 mol/kg、KOH:0.010 mol/kg、ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 0.0010 mol/kg、ヘキサン酸: 0.003 mol/kg が溶解した水溶液の 25-300°C の範囲におけるジルコニウムの化学種を示す。この条件において、溶解度計算の結果、ジルコニアは ZrO<sub>2</sub>もしくは Zr(OH)<sub>4</sub>として大部分が固相として存在することが示された。また、ヘキサン酸添加なしの場合も、大きな変化はなくジルコニアは固相に存在していることが示されている [33]。つまり、ヘキサン酸を加えた場合においても同様の傾向が示されている。

このように、BaTiO<sub>3</sub>と同様に BaZrO<sub>3</sub>においても溶解度計算を行ったが、ヘキサン酸を添加することによって、主要化学種の存在する割合が大きく変化しないことが示された。以下では BaZrO<sub>3</sub>を対象にその場有機修飾によるナノ構造の制御を試みた。ヘキサン酸の添加あり、およびなしの生成粒子のサイズ、組成をそれぞれ比較し、その場有機修飾が複合過程へ与える影響について実験的に検討した。

### 3.2.2 滞留時間依存性の検討

超臨界中で  $\text{BaZrO}_3$  を合成した場合、滞留時間 10 s 程度で Ba が取り込まれていく様子が観察されている [23]。そこで、 $\text{BaZrO}_3$  にその場有機修飾法を適応することで、より Ba 欠損を多く含むナノ粒子が生成されることが期待される。そこで既往研究との結果とともに比較を行いながら検討を行った。

実験条件は表 3-4 に示した。HA/Zr は前節の HA/Ti と同様の濃度比で行った。まず、 $\text{BaZrO}_3$  においてもヘキサン酸を添加することで、その場有機修飾が行われているのかを確認するため、TG による測定を行った。図 3-28 に滞留時間 10.7 s におけるヘキサン酸無添加  $\text{BaZrO}_3$  (without HA) およびヘキサン酸添加  $\text{BaZrO}_3$  (with HA) の重量変化量を示した。 $\text{BaZrO}_3$  の場合も、ヘキサン酸を添加することで重量減少量が増加していることが示されており、ヘキサン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。次に、ヘキサン酸修飾  $\text{BaZrO}_3$  (with HA) の XRD 結果を図 3-29 に示す。この結果から、滞留時間 0.15~5.0 s において  $\text{BaZrO}_3$  が単相で生成していることが確認された。また、すべての検討において Cubic 構造 (ICDD: 01-070-3667) が生成されることが分かった。ヘキサン酸無添加の場合、この実験条件では  $\text{BaZrO}_3$  は Cubic 構造 (ICDD: 01-070-3667) で生成されることが報告されており [23]、ヘキサン酸を添加しても結晶構造の大きな差異は見られないことが示された。ヘキサン酸添加の有無により結晶構造が変化しないことに関しては  $\text{BaTiO}_3$  とも一致した結果といえる。超臨界水中の  $\text{BaZrO}_3$  合成の検討では、*in-situ* で XRD 測定を行った報告もあり [34]、滞留時間が ms の時点で既にペロブスカイト構造を形成していることが報告されている。また、滞留時間が増加しても結晶構造の変化が見られないことから、結晶成長ではなく核生成が支配的であることも知られている。この結果から、 $\text{CeO}_2$  のように溶解度が高く、結晶成長が徐々に進行する系とは異なり、 $\text{BaTiO}_3$  および  $\text{BaZrO}_3$  のような溶解度が低く、核生成が主体となる系においては、その場有機修飾による形態の操作は困難であることが考えられる。

次に、得られた XRD パターンから結晶子サイズを算出した。図 3-30 に結晶子サイズの比較を示す。 $\text{BaZrO}_3$  の場合、ヘキサン酸を添加させても結晶子サイズ若干の変化しか起

こっていないことが示された。前節の  $\text{BaTiO}_3$  の検討では、ヘキサン酸の添加により結晶子サイズの減少が確認された一方で、 $\text{BaZrO}_3$  ではその現象がみられなかった。当研究室の以前の研究 [35] で  $\text{BaZrO}_3$  にヘキサン酸をその場有機修飾を行った場合にも、サイズの変化は起こっておらず、同じ傾向がみられていることから、再現性のとれている結果と考えられる。

次に、TEM を用いて粒径の観察を行った。図 3-31~図 3-33 に滞留時間 0.9, 5.0, 10.7 s におけるヘキサン酸未修飾  $\text{BaZrO}_3$  の TEM 像を、図 3-34~図 3-38 に滞留時間 0.15~10.7 s におけるヘキサン酸添加した場合の  $\text{BaZrO}_3$  の TEM 像を示した。滞留時間がより短い時 (~0.9 s) にのみ若干の粒径の増大がみられたが、それ以降は大きな変化はみられなかった。この TEM 像を用いて平均粒径を算出した。 $\text{BaZrO}_3$  の平均粒径の時間変化を図 3-39 に示した。 $\text{BaZrO}_3$  の場合にも、粒子 150 個以上をカウントし、その平均値をプロットした。平均粒径と結晶子サイズを比較するとどちらも同程度だったため、 $\text{BaZrO}_3$  は単結晶で生成されていることが分かった。次に平均粒径を比較すると、ヘキサン酸添加の有無に関わらず粒径の大きな変化は生じないことが示された。 $\text{BaTiO}_3$  では Ba が取り込まれていく過程に粒径が増大し、またヘキサン酸の添加によりサイズの縮小が起こることが示されている。その一方で、 $\text{BaZrO}_3$  の場合では反応初期において粒径が増大したが、その後は大きな変化は起こらず、またヘキサン酸の添加によるサイズの減少も起こらないといった異なる挙動を示すことが明らかになった。

図 3-40 にヘキサン酸修飾  $\text{BaZrO}_3$  の組成比を示した。比較として、ヘキサン酸未修飾  $\text{BaZrO}_3$  の組成比もプロットした。ヘキサン酸未修飾  $\text{BaZrO}_3$  プロットは、TEM-EDX により Ba/Zr 比を算出している。そのため、本研究とは組成比の算出方法が異なるが、横ら [36] の報告では、TEM-EDX および ICP-AES の両方の分析を用いて比較した場合、その二つの値に大きな違いがないことが示されており、どちらも定量的に評価ができていることが考えられる。そのため、本研究でも同様に比較を行った。ヘキサン酸修飾  $\text{BaZrO}_3$  の場合、ヘキサン酸未修飾  $\text{BaZrO}_3$  と比べて、Ba/Zr 比の減少が確認された。また、滞留時間がより短い反応初期において、より高濃度に Ba 欠損が存在していることが示された。



また、ヘキサン酸が未修飾の場合、滞留時間 10 s ほどで Ba が完全に取り込まれているが、ヘキサン酸を修飾させることで Ba の取り込みは完全には完了しておらず、滞留時間が比較的長い 10 s 間においても未だ Ba 欠損を維持していることが示された。

次に、 $\text{BaZrO}_3$  の重量減少量の経時変化を表 3-5 に示した。有機修飾量を比較した場合、滞留時間 5.0s の有機修飾量が極小になることが示された。 $\text{BaZrO}_3$  の場合、滞留時間 10 s にかけて Ba が取り込まれていくことが報告されている [23]。そのため、それよりも短い滞留時間では、結晶内部に高濃度で水や OH 基が存在することが考えられる。つまり、欠損構造が多いほど重量減少量も増えてしまうことが考えられる。一方で、滞留時間の経過とともに有機修飾量は増加することが考えられる。そのため、結晶水の蒸発による重量減少量の減少と有機修飾による重量減少量の増加が起こっているため、滞留時間が 5.0 s の時に極小になったと推測される。

### 3.3 複合酸化物-有機化合物間に生じるそれぞれへ与える相互作用

本研究では、 $\text{BaTiO}_3$  および  $\text{BaZrO}_3$  にその場有機修飾法を用いることでナノ構造の制御を試みた。ここでは、これまでの結果を踏まえて複合酸化物と有機修飾の間に生じるそれぞれの相互作用について議論を行った。

#### 3.3.1 その場有機修飾が複合酸化物へ与える相互作用

これまでの結果から、ヘキサン酸修飾  $\text{BaTiO}_3$  および  $\text{BaZrO}_3$  の形成機構は図 3-41 のように考えられる。 $\text{BaTiO}_3$  の場合では、オストワルド成長が起こる [32] ことで粒径が増大することが確認された。一方で、 $\text{BaTiO}_3$  にその場有機修飾を行った場合には、変動係数が減少し、より均一な粒子が生成されることが確認された。つまり、その場有機修飾を行うことでオストワルド成長を抑制し、サイズの減少が起こったと考えられる。しかしながら、 $\text{BaZrO}_3$  の場合では結晶成長が起こらず、粒径の増加は凝集・合体である [23] ため、有機修飾による粒径の減少が起こらなかったと考えられる。このように結晶成長機構の違いから有機修飾によるサイズの変化に差が生じることが明らかになった。次に、組成比に着目すると、どちらの粒子でも Ba の取り込みが遅くなることが示され、有機物の存在が Ba の複合過程へ影響する可能性が示唆された。この有機修飾が複合過程へ与える影響に

については、第 4 章で更なる検討を行った。

### 3.3.2 複合酸化物がその場有機修飾へ与える相互作用

次に、複合酸化物の構造変化が有機修飾へ与える相互作用について検討した。図 3-42 に  $\text{BaTiO}_3$  における有機修飾量と組成比の時間依存性を示した。有機修飾量と組成比を比較すると、 $\text{Ba}/\text{Ti}$  比の増加に伴い有機修飾量は減少し、 $\text{Ba}$  の取り込みが完了した滞留時間 1.5 s ほどから再び有機修飾量が増加していることが示された。この結果から考えられる、複合酸化物の界面構造の変化がその場有機修飾へ与える相互作用を図 3-43 に示した。(i) 滞留時間 0.15 s 未満の際には、欠損構造を多く含むため表面は不安定であることが考えられる。そのため、有機修飾が積極的に起こることでも有機修飾量が多いことが推測される。(ii) その後(滞留時間 0.15~1.5 s)、 $\text{Ba}$  が取り込まれることで表面エネルギーが減少することや、結晶成長・凝集により吸着サイトが減少することにより表面に化学吸着した有機物が脱離することでも有機修飾量が減少することが考えられる。(iii)  $\text{Ba}$  の取り込みが完了した時点で(滞留時間 1.5 s~)、表面が更新されなくなることで未吸着サイトに有機修飾が行われることでも有機修飾量が再び増加したのではないかと考えられる。この結果から、複合酸化物にその場有機修飾を行った場合、界面構造の変化が有機物の吸着量へ影響を与える可能性が示唆された。しかしながら、本検討は TG により有機修飾量の算出を行っているため、非常に誤差が大きいことが考えられる。そのため、CHN 元素分析等の手法を用いて有機修飾量を定量的に評価する必要があると考えられる。

### 3.4 本章のまとめ

本章では、 $\text{BaTiO}_3$  および  $\text{BaZrO}_3$  にその場有機修飾を行い、ナノ構造の制御を試みた。それぞれのサイズを比較すると、ヘキサ酸修飾  $\text{BaTiO}_3$  は、ヘキサ酸無添加  $\text{BaTiO}_3$  に比べて、変動係数は減少したことでオストワルド成長を抑制し、粒径も減少することが示された。一方で、 $\text{BaZrO}_3$  の場合には結晶成長が起らないため、サイズの減少は確認されなかった。組成比を比較すると、どちらの粒子に対してもヘキサ酸を添加することで  $\text{Ba}$  欠損をより高濃度に含んでいることが明らかになった。これらの結果から、その場有機修飾が複合酸化物の複合過程へ影響を与えることが示された。

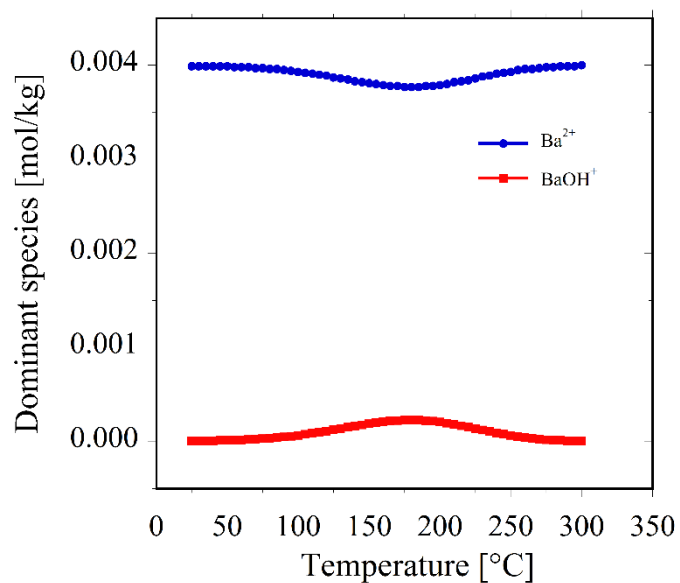


図 3-1 温度 25-300 °C、圧力 30 MPa における Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 0.004 mol/kg, TiO<sub>2</sub>: 0.001 mol/kg, KOH: 0.01 mol/kg の混合溶液の溶解度計算から産出されたバリウムの主要化学種

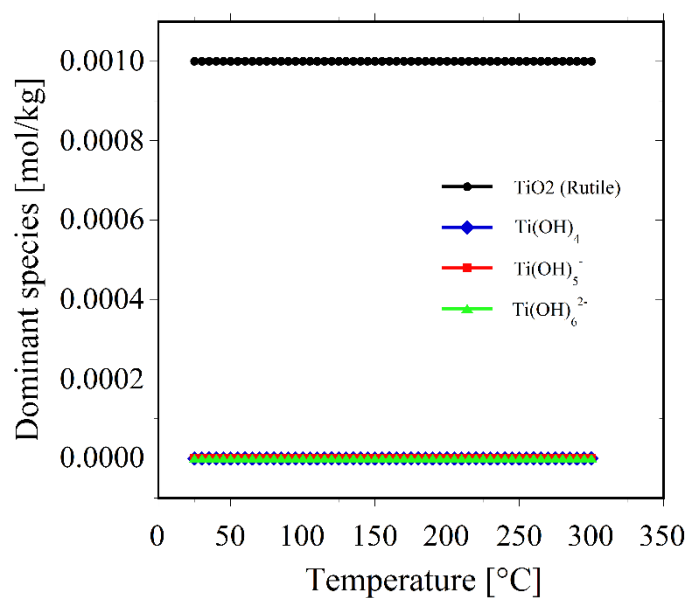


図 3-2 温度 25-300 °C、圧力 30 MPa における Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 0.004 mol/kg, TiO<sub>2</sub>: 0.001 mol/kg, KOH: 0.01 mol/kg の混合溶液の溶解度計算から産出されたチタンの主要化学種

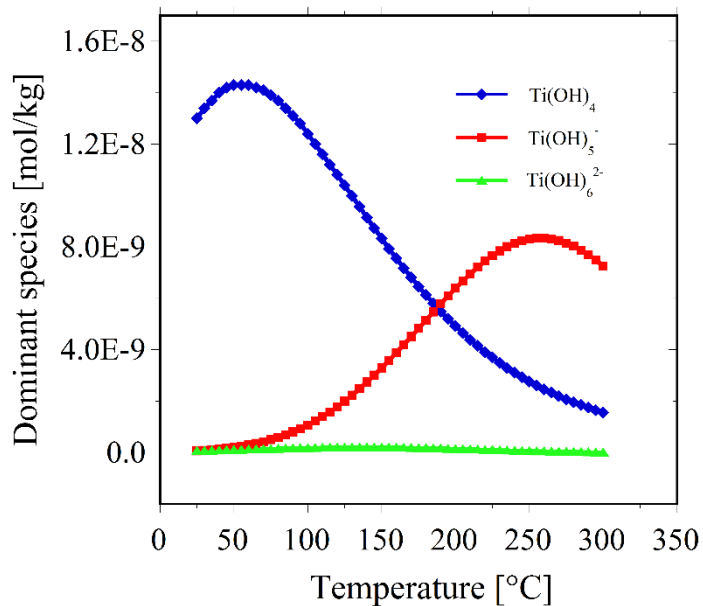


図 3-3 温度 25-300 °C、圧力 30 MPa における  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ : 0.004 mol/kg,  $\text{TiO}_2$ : 0.001 mol/kg,  $\text{KOH}$ : 0.01 mol/kg の混合溶液の溶解度計算から産出されたチタンの主要化学種（ $1.6\text{E}-8$  以下の低濃度で存在するチタンの主要化学種を示している。）

表 3-1 その場有機修飾  $\text{BaTiO}_3$  合成の実験条件

Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.020 M	TiO <sub>2</sub> -sol	0.005 M	KOH	0.050 M	Hexanoic Acid (HA)	0.015 M
Ba/Ti=4		-		KOH/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =2.5		HA/Ti=3	
実験条件： 温度 400 °C、 圧力 30 MPa							
検討項目： 滞留時間 0.15~5.0 s							

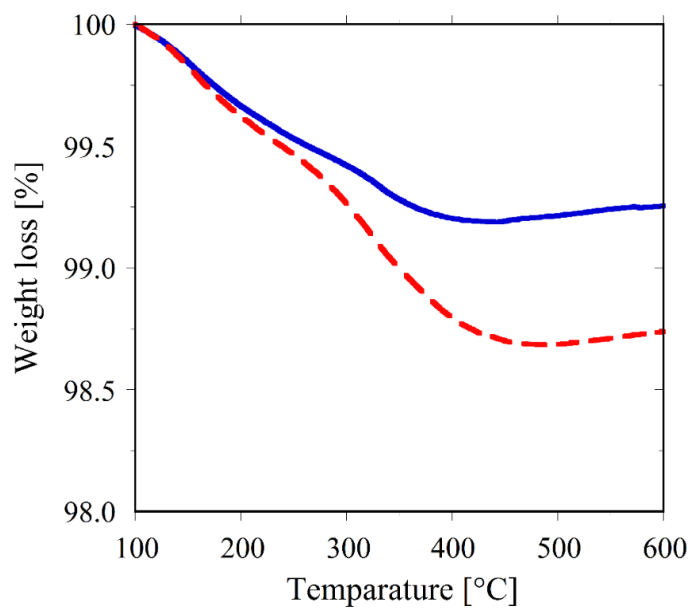


図 3-4 TGA による重量減少量の比較（実線はヘキサノ酸無添加 BaTiO<sub>3</sub> の重量減少量を、破線はヘキサノ酸添加 BaTiO<sub>3</sub> の重量減少量を示している。）

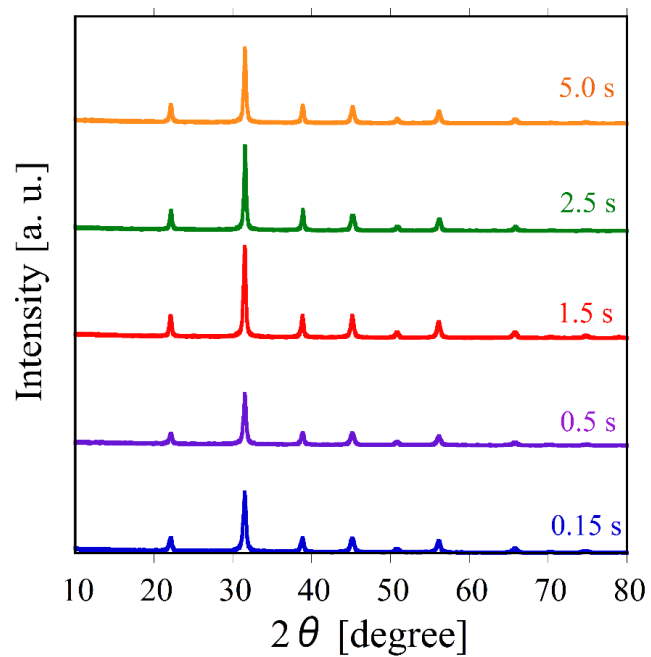


図 3-5 ヘキサン酸無添加 BaTiO<sub>3</sub> の XRD パターン

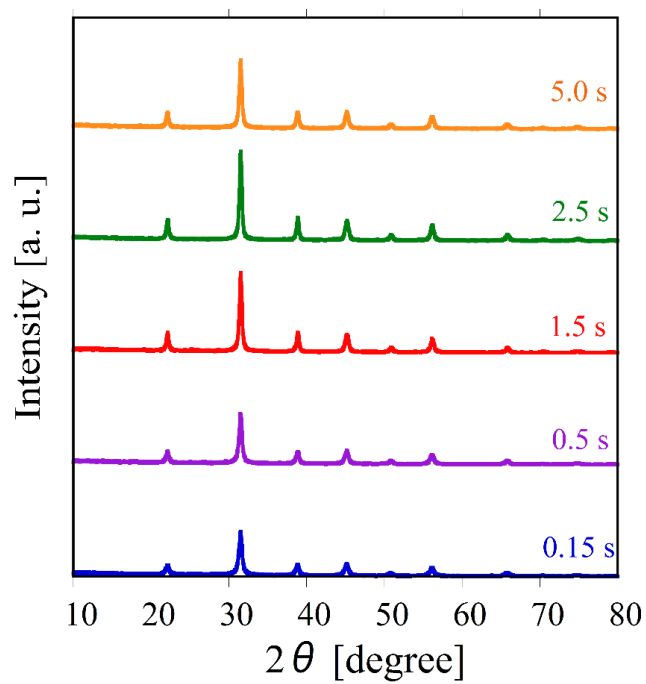


図 3-6 ヘキサン酸添加 BaTiO<sub>3</sub> の XRD パターン

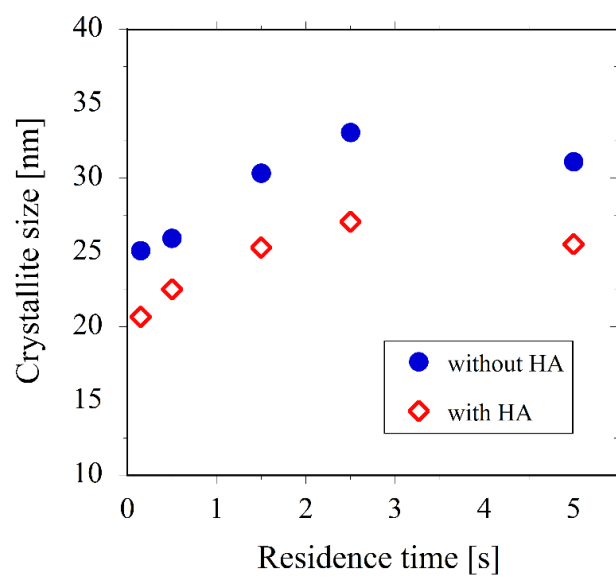


図 3-7 BaTiO<sub>3</sub> の結晶子サイズの時間依存性

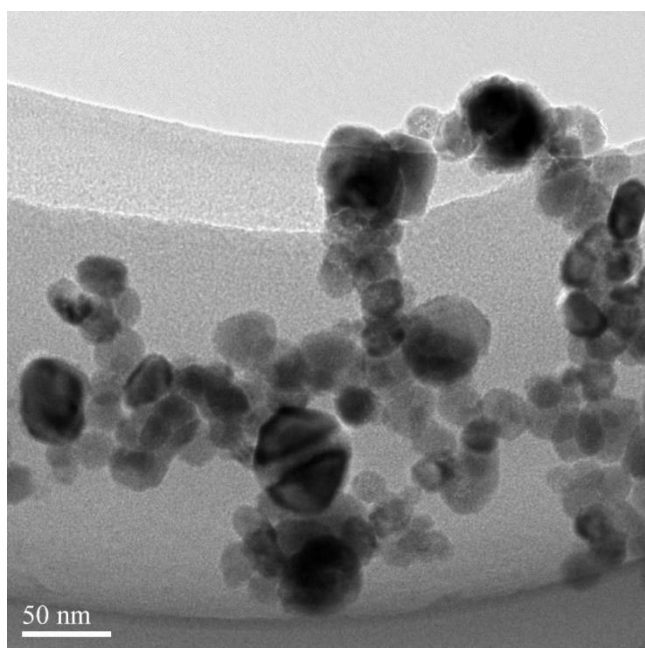


図 3-8      ヘキサン酸無添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.15 s)

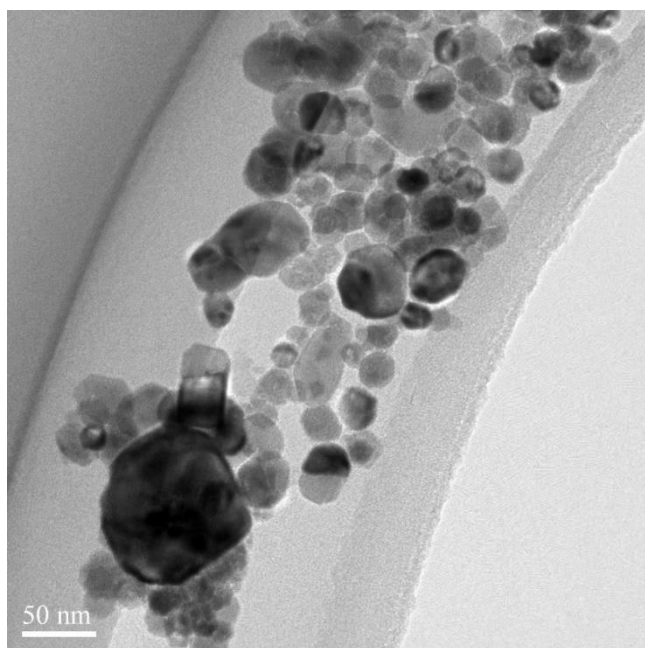


図 3-9      ヘキサン酸無添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.5 s)



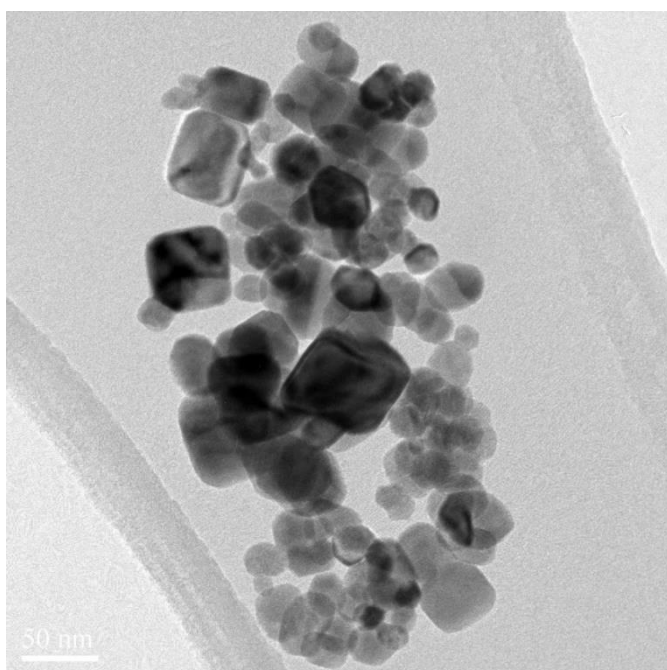


図 3-10      ヘキサン酸無添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=1.5 s)

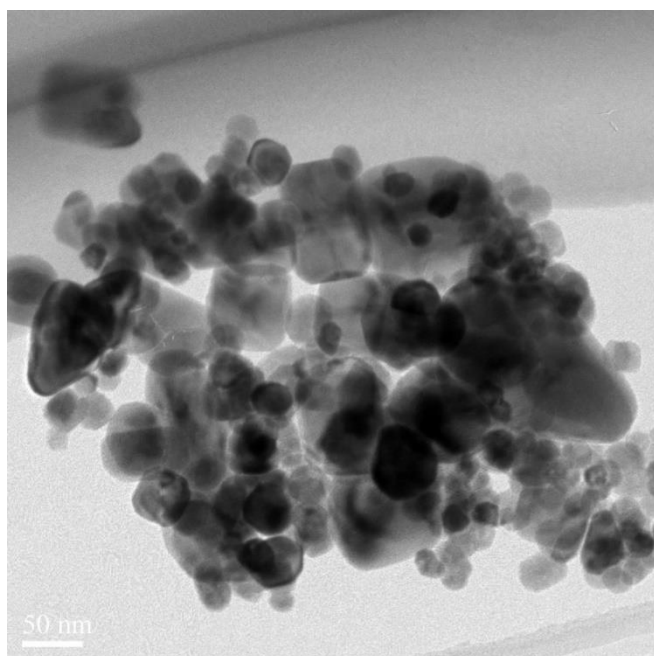


図 3-11      ヘキサン酸無添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=2.5 s)

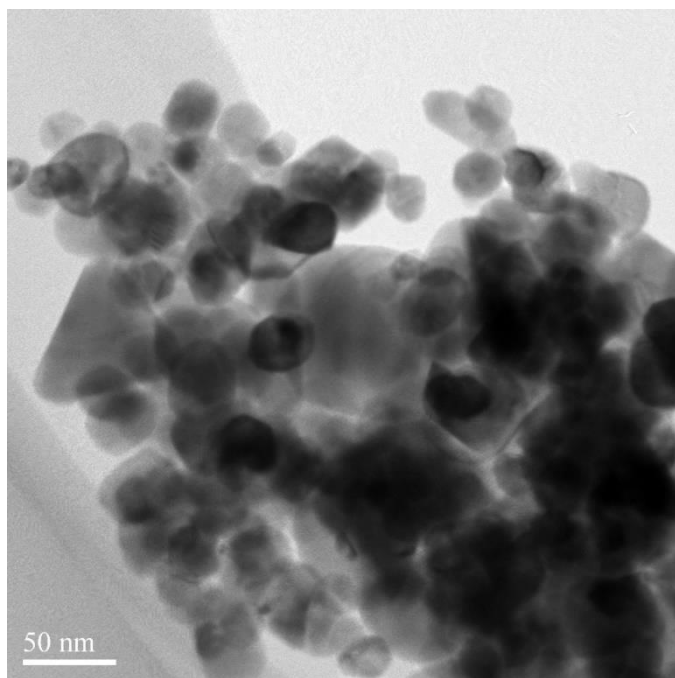


図 3-12      ヘキサン酸無添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=5.0 s)

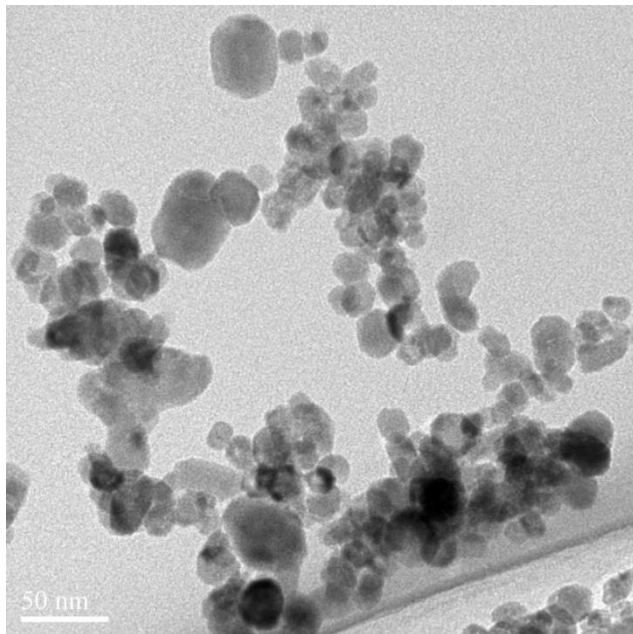


図 3-13      ヘキサン酸添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.15 s)

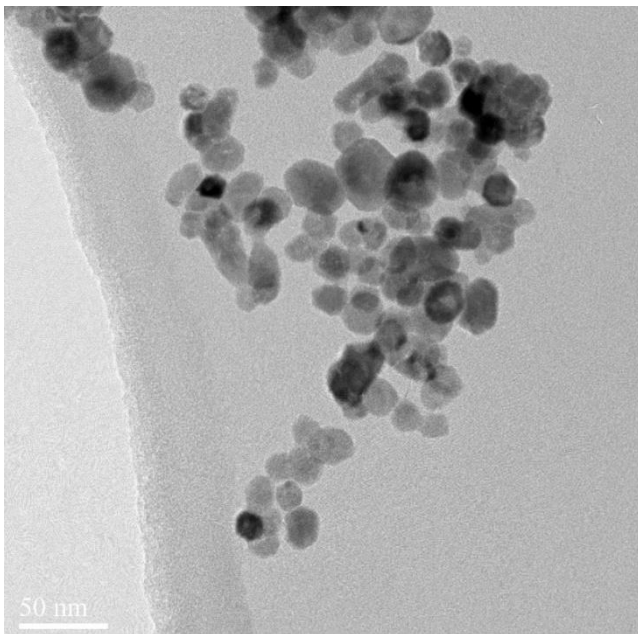


図 3-14      ヘキサン酸添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.5 s)

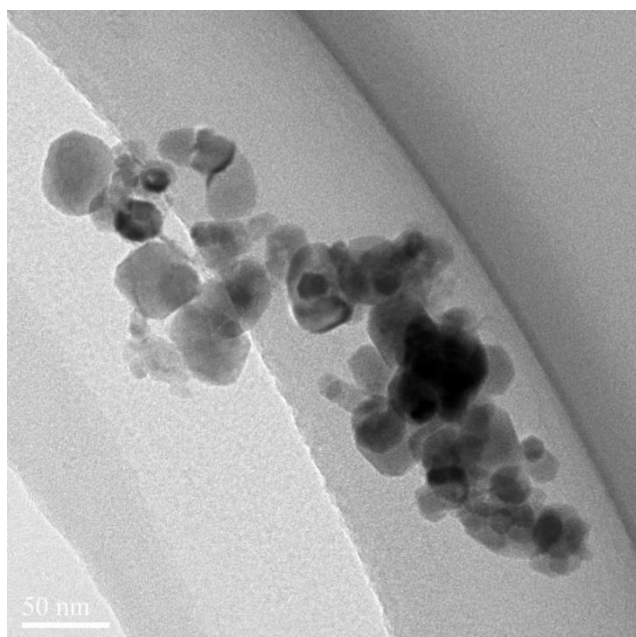


図 3-15      ヘキサン酸添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=1.5 s)

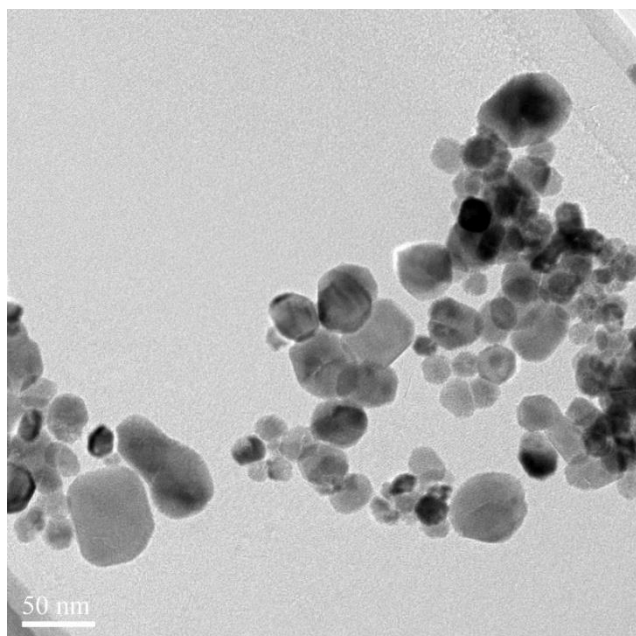


図 3-16      ヘキサン酸添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=2.5 s)

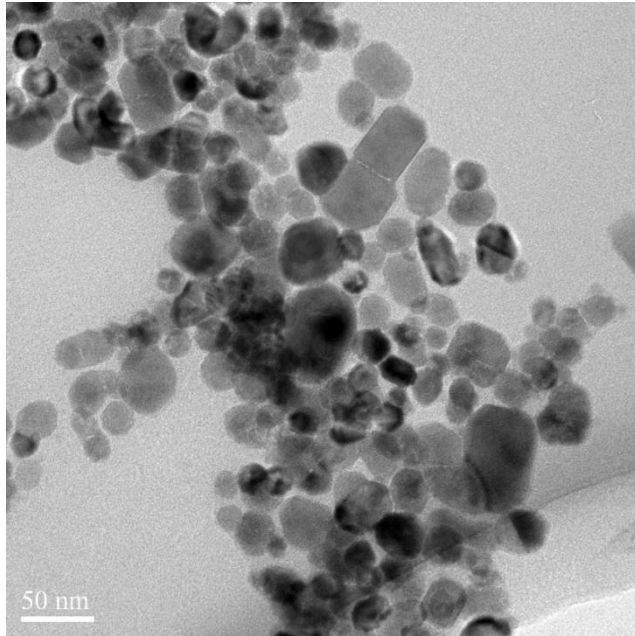


図 3-17      ヘキサン酸添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=5.0 s)

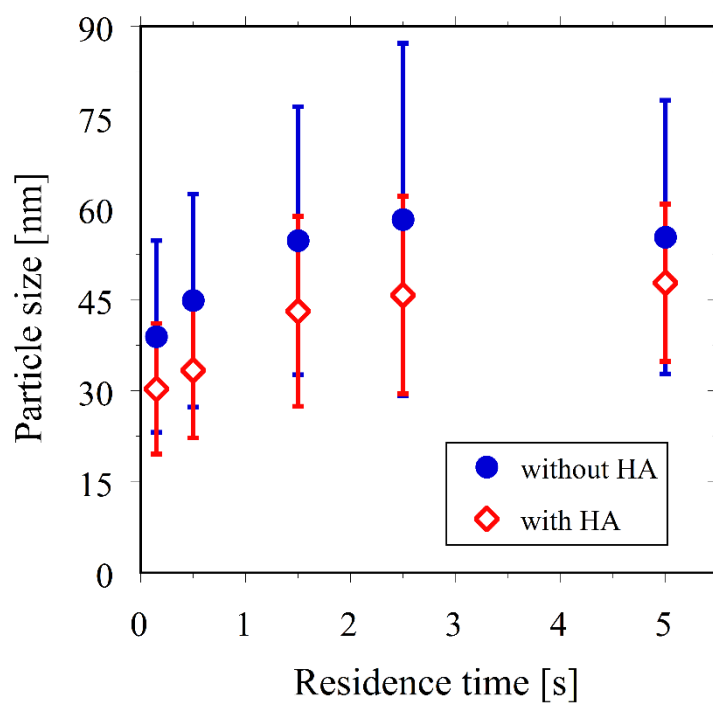


図 3-18  $\text{BaTiO}_3$  の平均粒径の経時変化

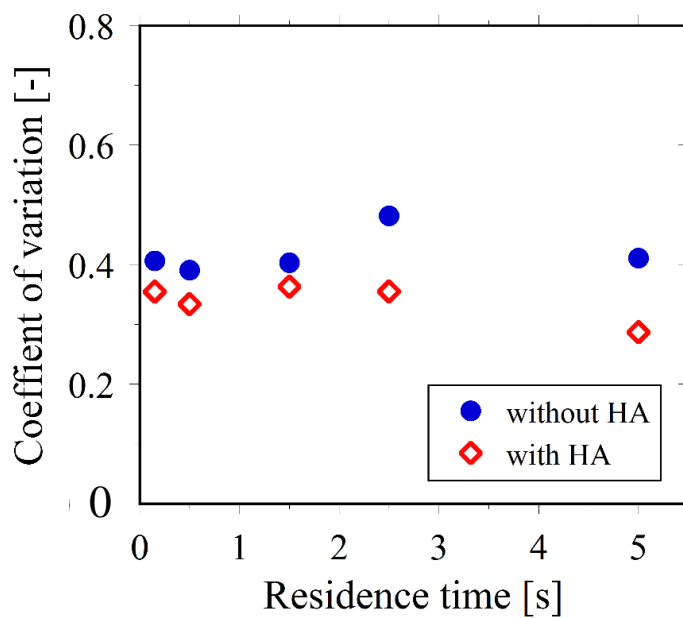


図 3-19  $\text{BaTiO}_3$  の変動係数の経時変化

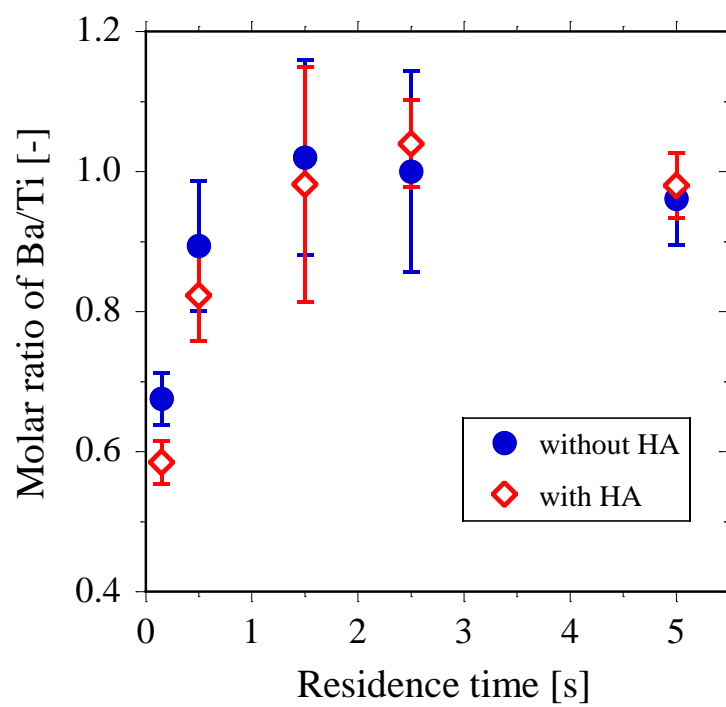


図 3-20 組成比 Ba/Ti の経時変化

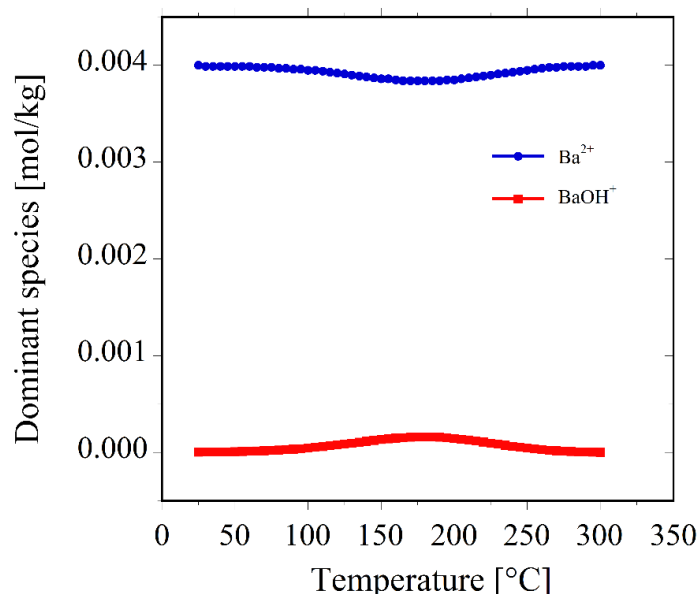


図 3-21 温度 25-300 °C、圧力 30 MPa における  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ : 0.004 mol/kg,  $\text{TiO}_2$ : 0.001 mol/kg, KOH: 0.01 mol/kg, Hexanoic Acid: 0.003 mol/kg の混合溶液の溶解度計算から産出されたバリウムの主要化学種

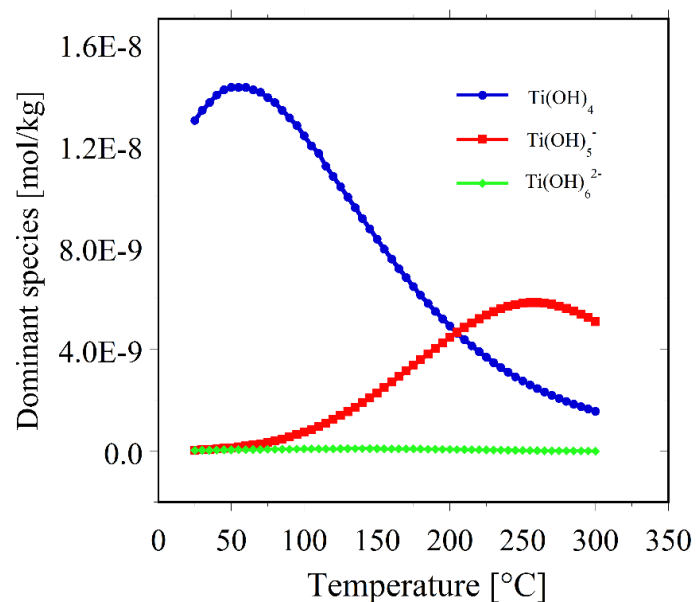


図 3-22 温度 25-300 °C、圧力 30 MPa における  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ : 0.004 mol/kg,  $\text{TiO}_2$ : 0.001 mol/kg, KOH: 0.01 mol/kg, Hexanoic Acid: 0.003 mol/kg の混合溶液の溶解度計算から産出されたチタンの主要化学種（低濃度で存在するチタンの主要化学種を示している。）



表 3-2 有機修飾量の経時変化

滞留時間 [s]	重量減少量 [%] With HA	重量減少量 [%] With HA	有機修飾量 [%]	被覆量 [ molecules/nm <sup>2</sup> ]
0.15	3.33	2.67	0.370	0.585
0.5	3.14	2.48	0.225	0.392
1.5	2.23	1.99	0.130	0.292
2.5	1.95	1.46	0.369	0.882
5.0	2.27	1.53	0.569	1.520

表 3-3 TiO<sub>2</sub> および HA-TiO<sub>2</sub> 合成の検討

Ba 原料溶液		Ti 原料溶液		塩基溶液	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	TiO <sub>2</sub> -sol	0.005 M	KOH	0.050 M
-		-		KOH/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =2.5	
実験条件： 温度 400 °C、 圧力 30 MPa、 滞留時間 0.5, 1.5 s					
変更項目： Hexanoic Acid (HA) 0.015 M (HA/Ti=3)					

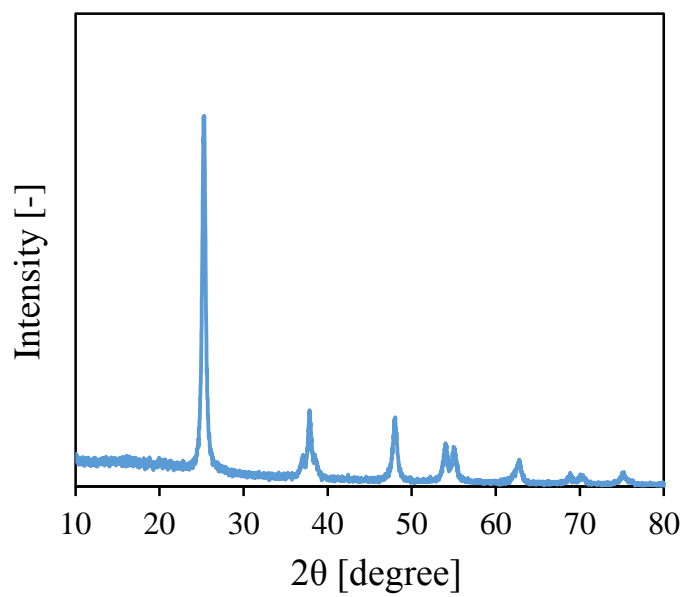


図 3-23      ヘキサン酸未添加  $\text{TiO}_2$  粒子の XRD パターン

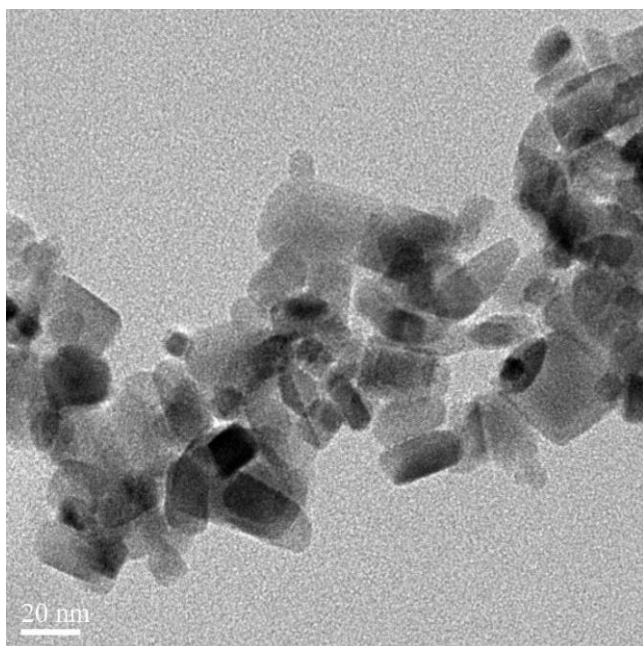


図 3-24      ヘキサン酸無添加 TiO<sub>2</sub> の TEM 像

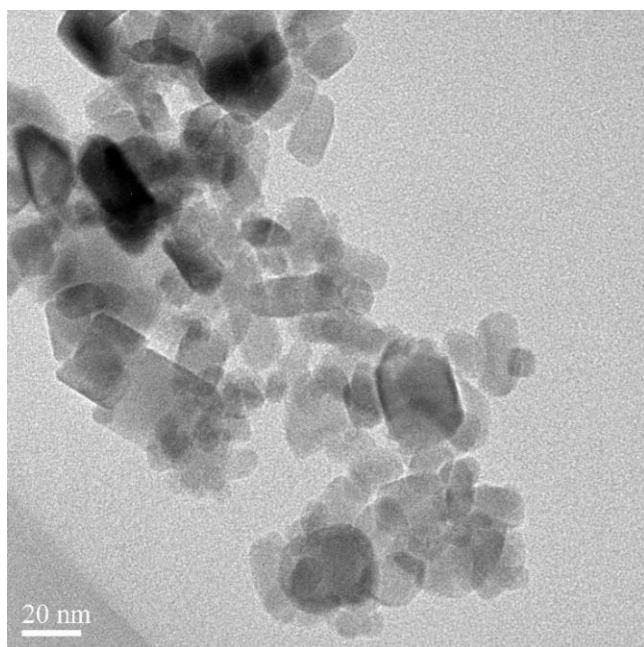


図 3-25      ヘキサン酸添加 TiO<sub>2</sub> の TEM 像

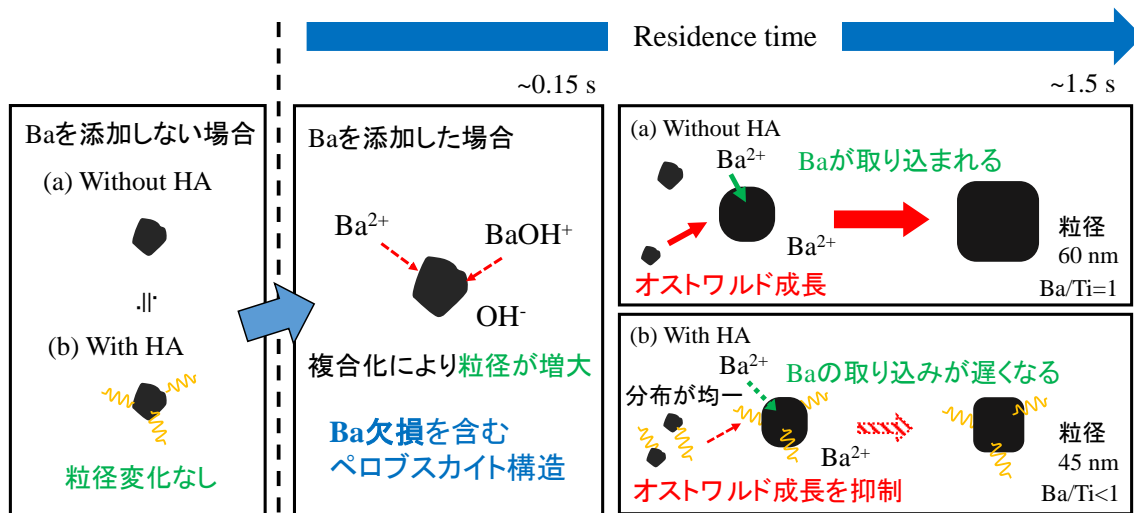


図 3-26 HA-BaTiO<sub>3</sub> の生成機構の模式図

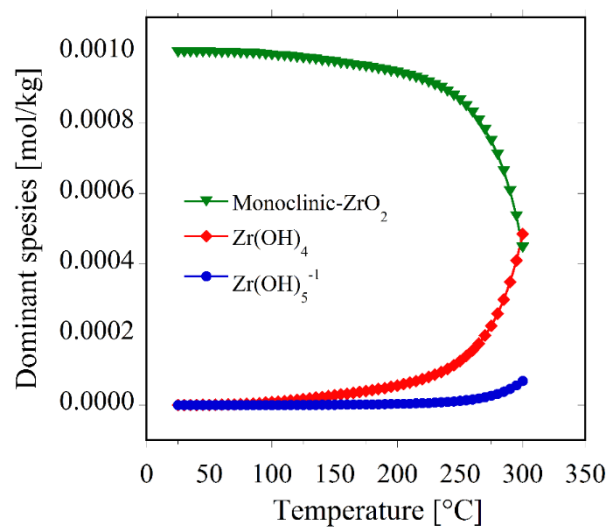


図 3-27 温度 25-300 °C、圧力 30 MPa における  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ : 0.004 mol/kg,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ : 0.001 mol/kg,  $\text{KOH}$ : 0.01 mol/kg, Hexanoic Acid: 0.006 mol/kg の混合溶液の溶解度計算から産出されたジルコニアの主要化学種

表 3-4 その場有機修飾  $\text{BaZrO}_3$  合成の実験条件

Ba 原料溶液		Ti 原料溶液		塩基溶液		修飾剤溶液	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.020 M	TiO <sub>2</sub> -sol	0.005 M	KOH	0.050 M	Hexanoic Acid (HA)	0.015 M
Ba/Ti=4		-		KOH/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =2.5		HA/Ti=3	
実験条件： 温度 400 °C、圧力 30 MPa							
検討項目： 滞留時間 0.15~5.0 s							

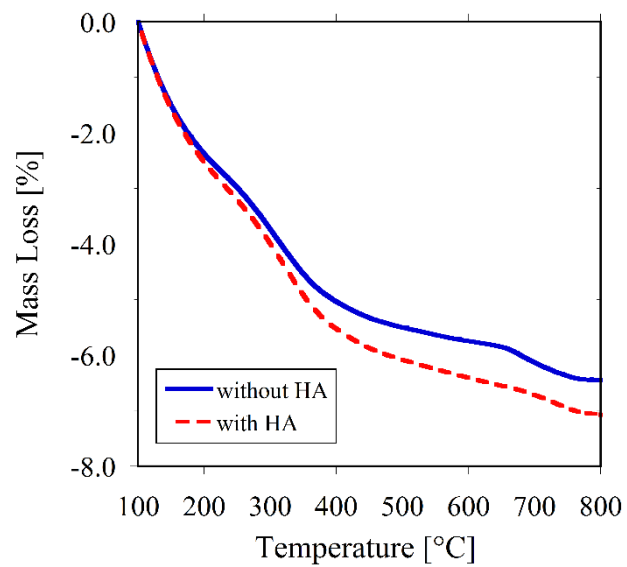


図 3-28 TGA による BaZrO<sub>3</sub> の重量減少量の比較（実線はヘキサノ酸無添加 BaZrO<sub>3</sub> の重量減少量を、破線はヘキサノ酸添加 BaZrO<sub>3</sub> の重量減少量を示している。）

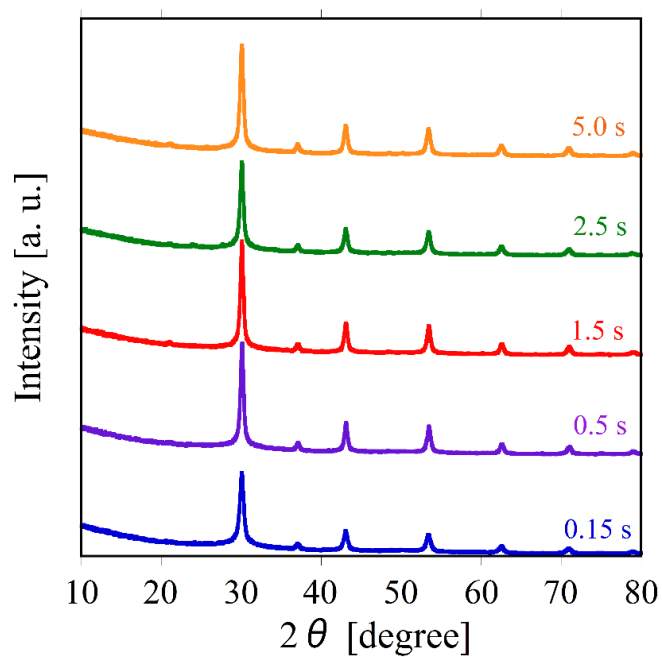


図 3-29 ヘキサノ酸添加 BaZrO<sub>3</sub> の XRD パターン

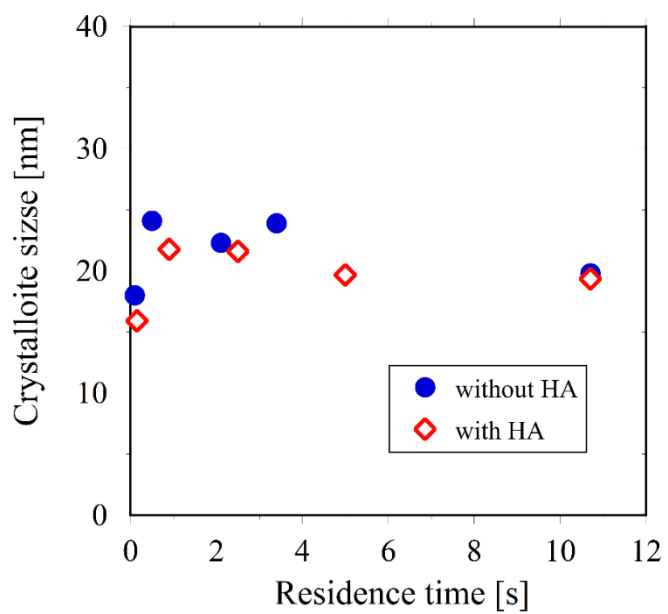


図 3-30 BaZrO<sub>3</sub>における結晶子サイズの経時変化

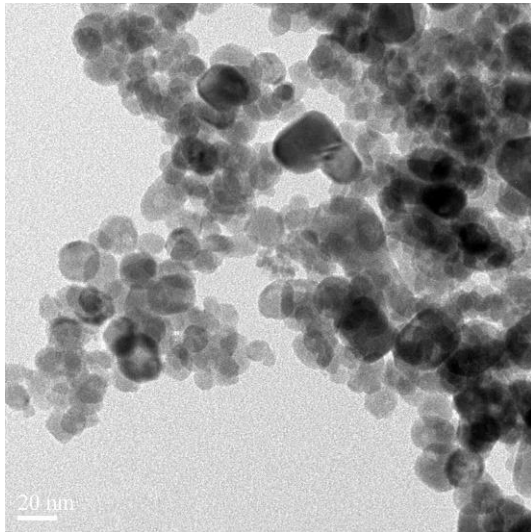


図 3-31      ヘキサン酸無添加 BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.9 s)

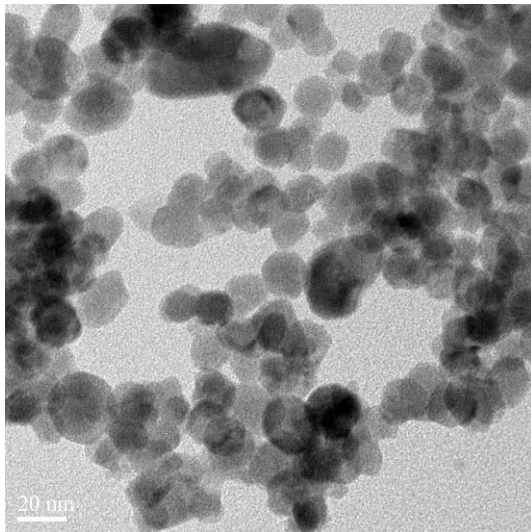


図 3-32      ヘキサン酸無添加 BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=5.0 s)



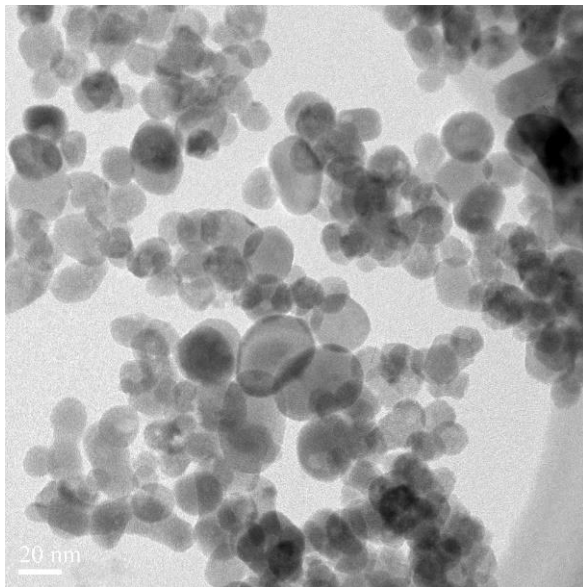


図 3-33      ヘキサン酸無添加 BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=10.7 s)

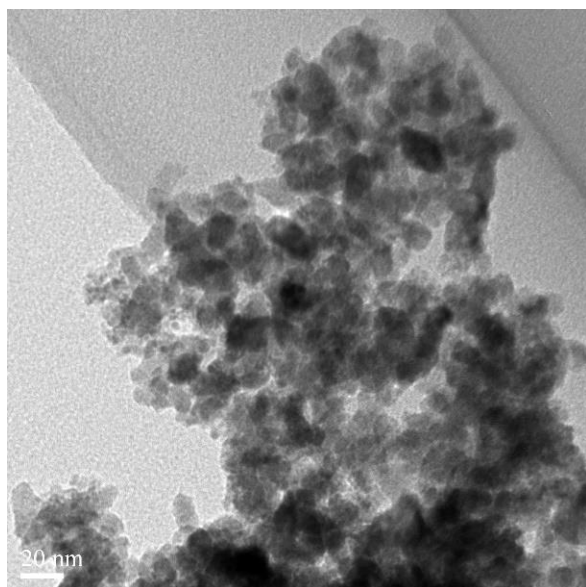


図 3-34      ヘキサン酸添加 BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.15 s)

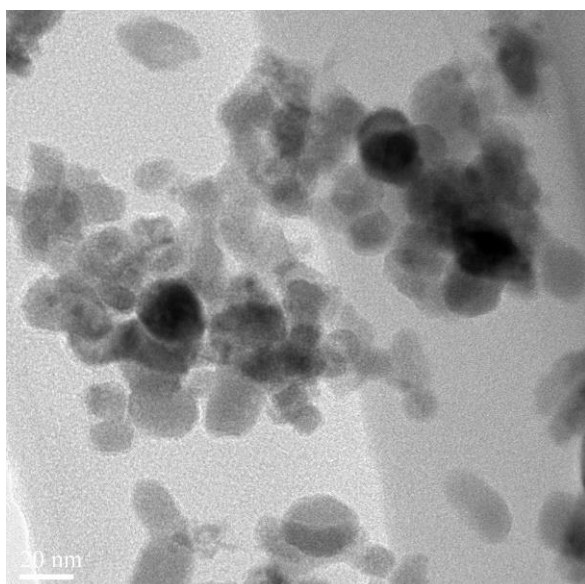


図 3-35      ヘキサン酸添加 BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.9 s)

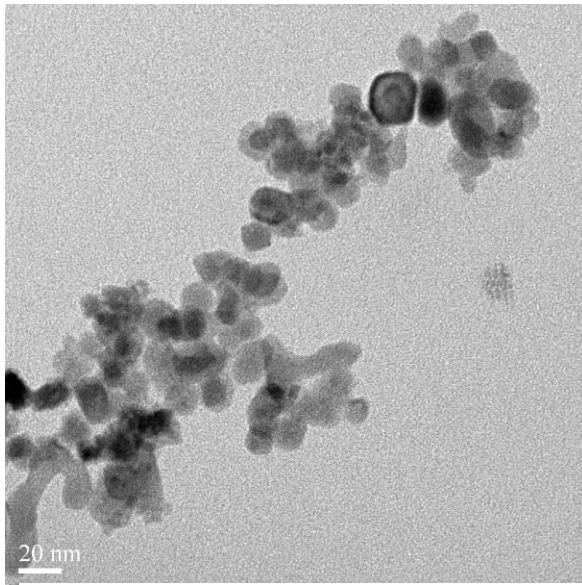


図 3-36      ヘキサン酸添加 BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=2.5 s)

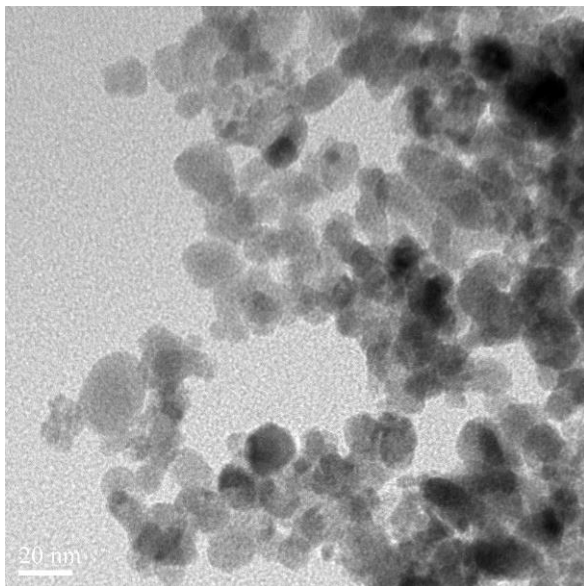


図 3-37      ヘキサン酸添加 BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=5.0 s)

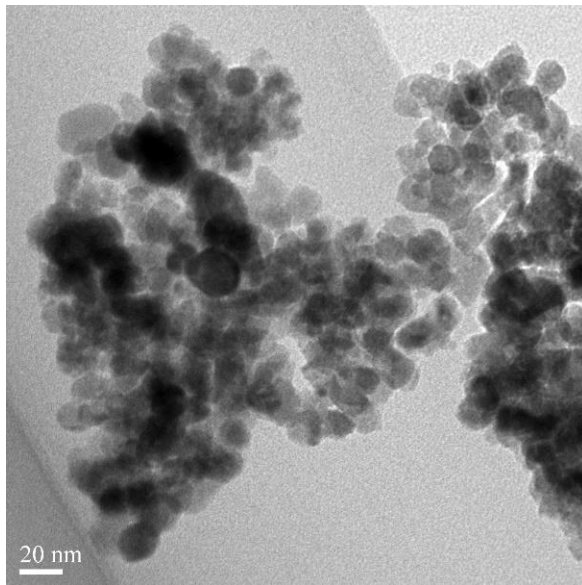


図 3-38 ヘキサン酸添加 BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=10.7 s)

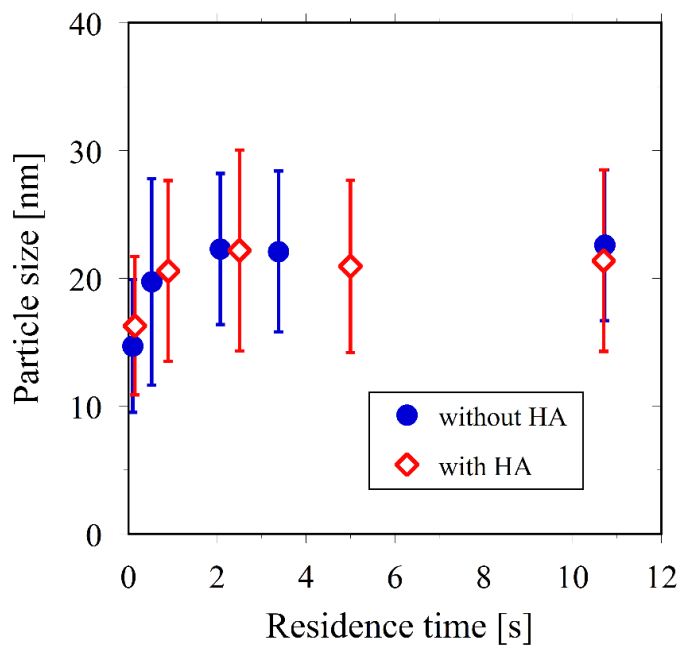


図 3-39 BaZrO<sub>3</sub> および HA-BaZrO<sub>3</sub> の粒径の経時変化

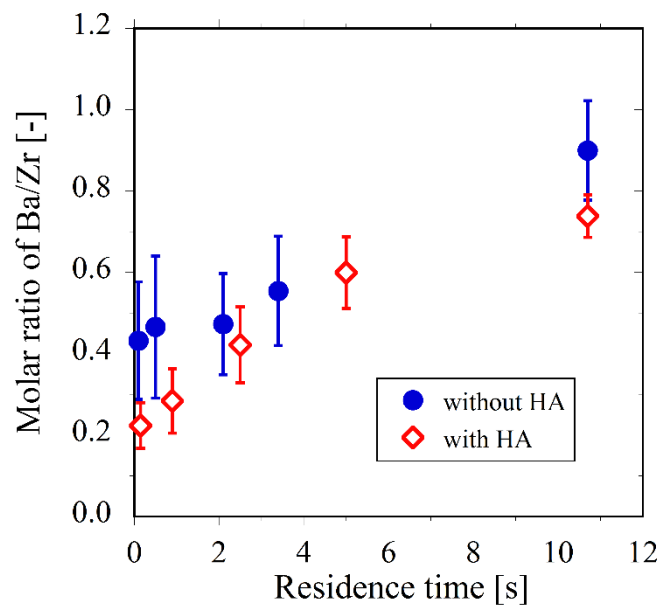


図 3-40 組成比 Ba/Zr の経時変化

表 3-5 BaZrO<sub>3</sub> の重量減少量の経時変化

滞留時間 [s]	重量減少量 [%] With HA	重量減少量 [%] With HA	有機修飾量 [%]	被覆量 [ molecules/nm <sup>2</sup> ]
0.9	7.63	8.63	0.996	0.988
5.0	7.11	7.64	0.528	0.529
10.7	6.45	7.07	0.619	0.665

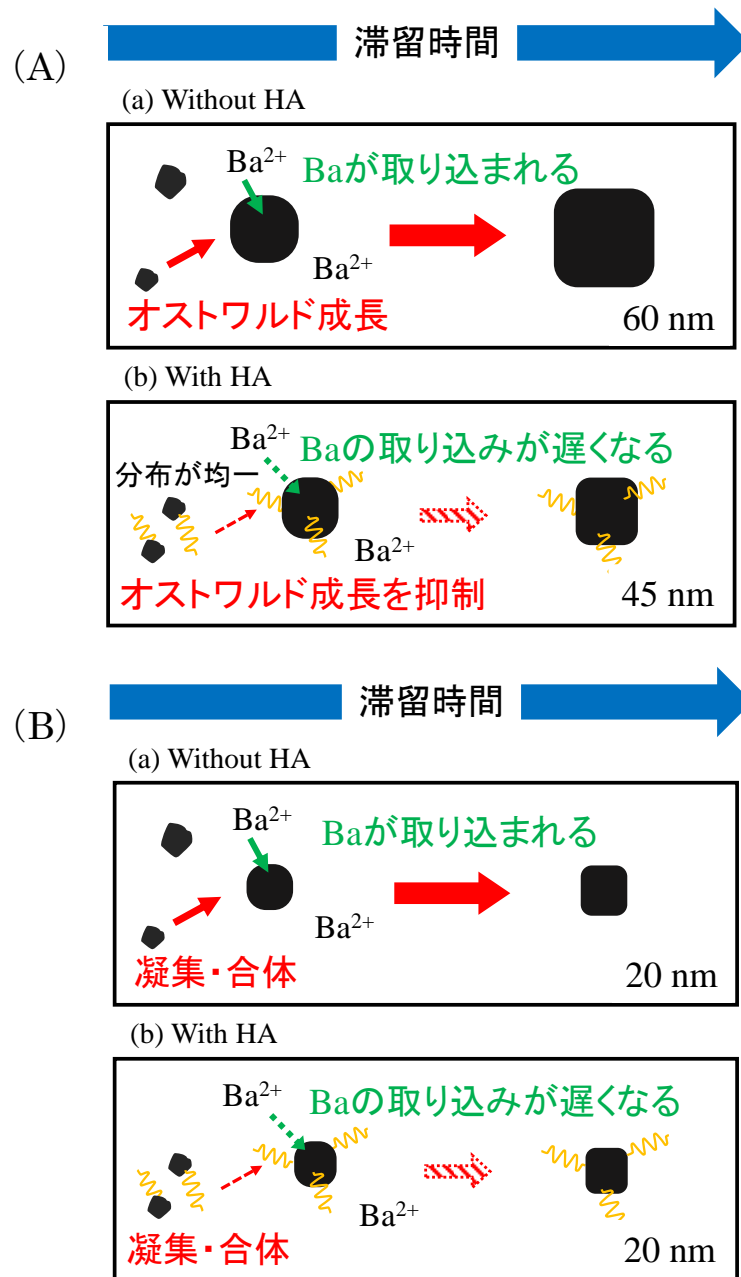


図 3-41 その場合有機修飾が複合酸化物へ与える相互作用 ((A) HA-BaTiO<sub>3</sub> の生成機構、(B) HA-BaZrO<sub>3</sub> の生成機構)

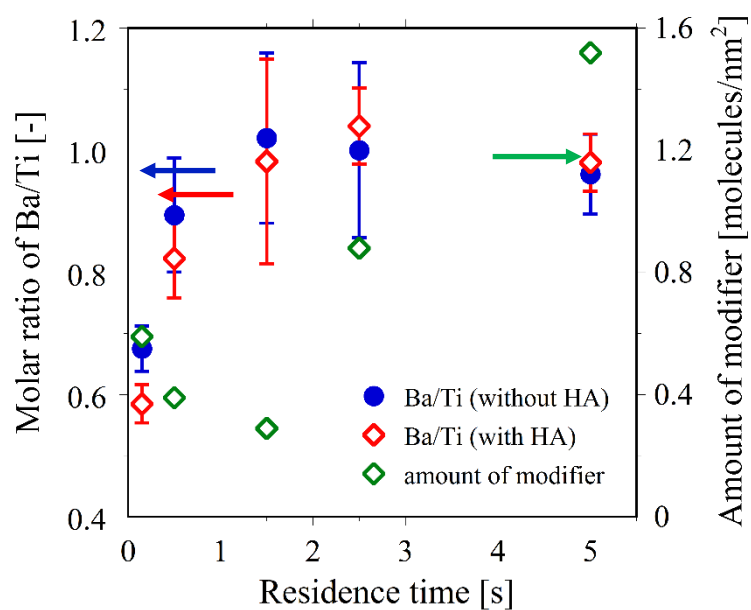


図 3-42 BaTiO<sub>3</sub> における組成比および有機修飾量の時間依存性

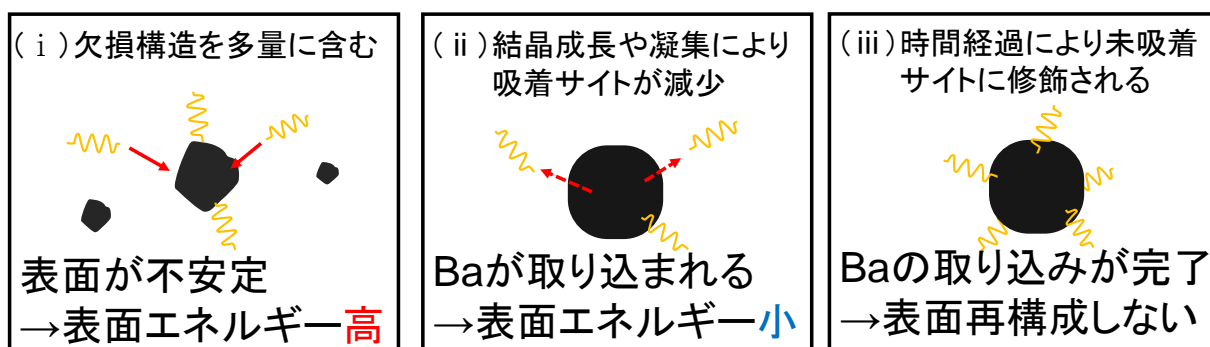


図 3-43 BaTiO<sub>3</sub> における組成比および有機修飾量の時間依存性



## 第4章 その場有機修飾法における有機化合物の影響

### 4.1 有機化合物の濃度および構造変化の検討

第3章において、ヘキサン酸修飾  $\text{BaTiO}_3$  および  $\text{BaZrO}_3$  をそれぞれ合成し、ヘキサン酸の存在がサイズや組成へ影響を与えることが示された。そこで本章では、修飾剤の添加濃度を変更することで幅広い範囲のサイズおよび組成の操作を試みた。また、炭素鎖等の構造変化により界面構造へ与える相互作用が変化することも報告されており [14] [16] [31]、有機物の構造変化が複合過程へ影響する可能性が考えられ、その相互作用の理解が望まれる。

#### 4.1.1 $\text{BaTiO}_3$ の検討

ここでは、 $\text{BaTiO}_3$  を対象にヘキサン酸の添加濃度をパラメータとし検討を行った。ヘキサン酸の添加濃度を変更することで、有機物の相互作用が強く働き、サイズおよび組成比の大幅な減少が期待される。以下では、溶解度計算による存在イオン種の挙動について比較を行い、その後実験的検討を行った。

##### 4.1.1.1 溶解度計算

まず、ヘキサン酸の添加濃度を Ti に対して 6 倍量添加した場合の各イオン種における溶解度をそれぞれ算出した。図 4-1 に Ba イオン種の溶解度を示した。その結果、Ba は 180 °C 付近においてもほとんどが  $\text{Ba}^{2+}$  に存在していることが示された。次に、図 4-2 に Ti イオン種の溶解度を示した。Ti に関しても、 $\text{Ti}(\text{OH})_5$  の存在量が減少することが示された。つまり、ここまでの溶解度計算の結果からヘキサン酸の添加濃度を増加させると温度 25~300 °C において、Ba は  $\text{Ba}^{2+}$  として存在する割合が増加し、Ti の場合では大部分は固相存在することには変わらないが、 $\text{Ti}(\text{OH})_5$  の存在量が減少することが示された。その一方で、この温度域において主要化学種の劇的な変化は起こっていないことが明らかになった。

#### 4.1.1.2 BaTiO<sub>3</sub>に対するヘキサン酸濃度の実験的検討

実験条件を表 4-1 に示した。TiO<sub>2</sub>-sol 濃度、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 濃度、KOH 濃度は一定とし、ヘキサン酸濃度を Ti に対して 1 倍 (HA/Ti=1)、6 倍 (HA/Ti=6) と変更した検討を行った。また、前章の結果から反応初期において Ba/Ti 比の減少が確認されたことから、ここでは滞留時間 0.5 および 1.5 s で検討を行った。

図 4-3、図 4-4 に、滞留時間 0.5 s における Ti に対してヘキサン酸を等倍量添加した場合の BaTiO<sub>3</sub> (HA/Ti=1)、およびヘキサン酸 6 倍量添加した場合の BaTiO<sub>3</sub> (HA/Ti=6) の TEM 像を示した。また、図 4-5 には滞留時間 1.5 s におけるヘキサン酸 6 倍添加 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像を示した。滞留時間 0.5 s の TEM 像を比較すると、HA/Ti=6 の方が、HA/Ti=1 に比べて粒子が小さいことがみられた。それぞれの TEM 像から求めた平均粒径を図 4-6 に示した。比較として、ヘキサン酸無添加 BaTiO<sub>3</sub> (without HA) およびヘキサン酸 3 倍量添加 BaTiO<sub>3</sub> (HA/Ti=3) の平均粒径をプロットした。滞留時間 0.5 s を比較すると、ヘキサン酸添加濃度の増加にともなって、平均粒径も減少していることが明らかになった。また、滞留時間 1.5 s においても HA/Ti=3 と比較して粒径の減少が確認された。この結果から、サイズ制御が困難であった複合酸化物においても、修飾剤濃度によりサイズの操作ができる可能性が示された。

次に、XRD により生成粒子の結晶構造を同定した。滞留時間 0.5 s および 1.5 s の各条件における XRD パターンを図 4-7、図 4-8 に示した。全ての条件において BaTiO<sub>3</sub> が単相で生成されていることが確認された。次に、結晶子サイズの比較を図 4-9 に示した。結晶子サイズを比較すると、粒径と同様な傾向を示すことが示され、ヘキサン酸濃度を変更することで、BaTiO<sub>3</sub> の粒径を操作できることが示された。

ヘキサン酸濃度変化に伴う生成粒子の組成比を図 4-10 に示した。その結果、ヘキサン酸濃度の増加に伴い、Ba/Ti 比は減少することが示された。ヘキサン酸の添加濃度を増加させることで、有機化合物が粒子表面へ与える相互作用が大きくなることが考えられ、Ba の取り込みが遅くなったのではないかと推測される。

そこで、TG による有機修飾量の比較を行った。表 4-2 に滞留時間 1.5 s における有機修

飾量のヘキサン酸濃度依存性を示した。この WL (Weght Loss) は温度 100~500 °C における重量減少量を示している。有機修飾量を比較すると HA/Ti=6 の方が、HA/Ti=3 と比較して有機修飾量が増加していることが示された。つまり、ヘキサン酸濃度の増加により有機修飾量が増加することで、界面と有機物との相互作用が強くなり、結果として複合酸化物のサイズ、組成が変化したと考えられる。

ここまでの検討から、滞留時間 0.5 および 1.5 s においてヘキサン酸添加濃度を変更し、その変化に応じて BaTiO<sub>3</sub> の粒径および組成比を操作できることが明らかになった。滞留時間 1.5 s における Ba/Ti 比をみると、他の条件と比較して Ba/Ti 比の増加が緩やかになってきていることが分かる。これは、HA/Ti=6 の条件において、完全に Ba/Ti=1 にはならず、Ba の取り込みを途中で停止させることができる可能性が考えられた。そのため、HA/Ti=6 でのみ滞留時間 10.7 s の検討を行った。

滞留時間 10.7 s における HA/Ti=6 の XRD 測定を行った結果、滞留時間 10.7 s においても結晶構造の変化はみられず、Tetragonal の BaTiO<sub>3</sub> が生成されていることが分かった。また、その結晶子サイズを図 4-11 に示した。滞留時間 10.7 s と 1.5 s を比較すると、結晶子サイズに大きな変化がみられないことが示された。次に、TEM による粒子観察および平均粒径の算出を行った。滞留時間 10.7 s における HA/Ti=6 の TEM 像を図 4-12 に示し、その平均粒径を含む粒径比較を図 4-13 に示した。TEM 像を滞留時間 1.5 s の HA/Ti=6 と比較すると、形態や粒子サイズにほとんど変化はみられなかった。その一方で、平均粒径を比較すると結晶子サイズを同様の傾向を示すことが分かった。

図 4-14 に滞留時間 10.7 s における Ba/Ti 比を示した。その結果、滞留時間 10 s では既に Ba の取り込みが完了していることが明らかになった。つまり、ヘキサン酸を添加することにより、Ba の取り込みが抑えられ、より長い間欠損構造を維持することが可能だが、完全に Ba の取り込みを抑制することは出来ず、やがて完全に取り込まれてしまうことを示唆している。しかし、ここまでの結果からヘキサン酸を添加することで Ba の取り込みが遅くなることは明らかであり、また粒子サイズの増大も抑えられることが示させた。

ここまで、BaTiO<sub>3</sub> を対象にヘキサン酸添加濃度を変更した検討を行った。この検討に

より、ヘキサン酸濃度が増加することでサイズ・組成がともに減少することが明らかになった。つまり、その場合有機修飾を行うことで粒子表面とバルクとの間で相互作用が生じ、Ba の取り込みが抑制され、Ba 欠損が促進したことが推察された。また、反応場に存在する有機物の割合が増えるほど、その相互作用も強くなっていることが考えられる。

#### 4.1.2 BaZrO<sub>3</sub> に対するヘキサン酸濃度の実験的検討

前節までの結果から、BaTiO<sub>3</sub> にヘキサン酸添加濃度を変更した場合、ヘキサン酸濃度に応じてサイズおよび組成を操作できることが明らかになった。そのため、BaZrO<sub>3</sub> においても、Ba の取り込みをより操作できる可能性が考えられる。そこで、本節では BaZrO<sub>3</sub> を対象に検討を行った。

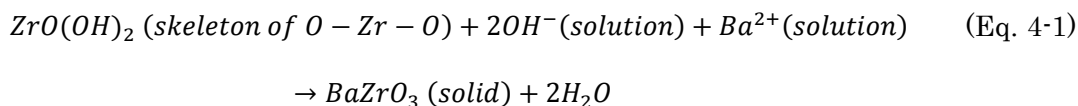
実験条件を表 4-3 に示した。前節の結果から、ヘキサン酸の添加濃度に対応してサイズおよび組成が変化したことから、本検討では HA/Zr=6 でのみ検討した。また、滞留時間に関しては、BaTiO<sub>3</sub> に比べて比較的長い滞留時間 0.9、5.0 s とした。

滞留時間 0.9 s および 5.0 s における生成粒子の TEM 像を図 4-15、図 4-16、図 4-17 に示した。図 4-15、図 4-16 は滞留時間 0.9 s における HA/Zr=1 および HA/Zr=6 の生成粒子を示しており、図 4-17 は滞留時間 5.0 s における HA/Zr=6 の生成粒子を示している。HA/Zr=1 の場合では、すべて 20 nm 程度の粒子が生成している一方で、HA/Zr=6 の場合には、20 nm ほどの粒子とシングルナノ (>10 nm) の粒子が混在していることが明らかになった。これまでの BaZrO<sub>3</sub> の検討から、BaZrO<sub>3</sub> は 20 nm 程度で生成されることを確認しており、BaZrO<sub>3</sub> も生成していることが考えられる。その一方で、ZrO<sub>2</sub> が複合されずそのまま析出した場合には、シングルナノのサイズで生成されることが報告されている [30]。そのため、HA/Zr=6 の場合には、BaZrO<sub>3</sub> が単相で生成されておらず、ZrO<sub>2</sub> との複合相を生成していることが考えられた。そのため、本検討の場合では、BaZrO<sub>3</sub> の平均粒径の算出が困難であり、その算出は行わなかった。

結晶構造を同定するため XRD 測定を行った。BaZrO<sub>3</sub> および ZrO<sub>2</sub> が複合相で生成されている場合、それぞれ 2 つのピークが検出されることが考えられる。図 4-18 に滞留時間

0.9 および 5.0 s の生成粒子の XRD パターンを示した。どちらの滞留時間においても非常にブロードな  $\text{ZrO}_2$  のピークが観測された。つまり、本条件において  $\text{BaZrO}_3$  は単相で生成することが出来ないことが明らかになった。組成比の図 4-19 に結果を示すが、 $\text{HA/Zr}=6$  の条件で、急激に  $\text{Ba/Zr}$  比が減少していることが示された。おそらく、 $\text{BaZrO}_3$  として生成した粒子の  $\text{Ba/Zr}$  も減少していることが考えられるが、 $\text{ZrO}_2$  がそのまま析出したため、ろ液から回収される Ba イオン濃度が増加したと考えられる。

ここで、 $\text{HA/Zr}=6$  の条件でのみ  $\text{BaZrO}_3$  および  $\text{ZrO}_2$  がそれぞれ生成したのかを考察した。複合酸化物を従来の水熱法により合成する場合、pH を塩基条件にする必要がある。これは、超臨界水熱合成法においても適応されることが知られており、様々な複合酸化物に対して超臨界水中で塩基溶液を添加して合成が行われている。その中で  $\text{BaZrO}_3$  の場合、複合酸化物の相が形成するのは、水酸化物イオンが複合酸化物相の生成の反応物であることが考えられている (Eq. 4-1)。



本研究においても  $\text{NO}_3^-$  に対して KOH を 2.5 倍濃度添加し、既往研究 [21], [29] と比較しても塩基過剰量を満たしている。反応場は塩基性が強いことが考えられるため、ヘキサン酸を添加した場合には、カルボキシ基の大部分はプロトンを放出することが推測される。また、Zr の前駆体である  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  が水酸化物に変化する (Eq. 4-1) にも  $\text{OH}^-$  が必要であり、相対的に  $\text{H}^+$  が増加してしまうことも考えられる。そのため、 $\text{HA/Zr}=6$  の条件では反応場では十分な塩基条件にはなっておらず、複合酸化物の相が生成しない pH 域にまで変化してしまったことが考えられる。

その一方で、その場有機修飾が複合酸化物相の生成へ影響を与えたことも考えられる。最近の検討では、クラスター構造の第一原理計算により複合酸化物の表面エネルギーを算出した検討があり、 $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$  を対象にそれぞれの表

面エネルギーを算出し、バルクの表面エネルギーが生成粒子のサイズを決定付ける可能性が示唆されている [33]。つまり、核生成時における表面エネルギーの変化が最終的に生成する粒子のサイズへ影響することが示されている。その場合有機修飾を行った場合、Zr が核生成すると同時に表面および表面近傍にはヘキサン酸が存在しており、表面との相互作用により表面安定化が起こることが推測される。その時、生成した核の表面エネルギーは減少することが考えられるため、複合酸化物の相が形成されずに  $\text{ZrO}_2$  として存在する方が安定であり、結果としてそのまま析出されてしまったという仮説が考えられる。また、有機修飾により  $\text{BaZrO}_3$  の生成速度が遅くなることで、反応途中の  $\text{ZrO}_2$  がそのまま析出した可能性も考えられる。ここまで  $\text{HA/Zr}=6$  の場合に  $\text{ZrO}_2$  が生成される要因について可能性を示した。これらを検証するには、ヘキサン酸濃度による反応場の pH を一定にするために、KOH 等の塩基物質の添加濃度を変更し、pH の影響を除外した検討を行うことで実験的に考察できると考えられる。

#### 4.2 有機化合物種の検討

ここまで、ヘキサン酸を用いて  $\text{BaTiO}_3$  および  $\text{BaZrO}_3$  を対象にその場合有機修飾を行い、有機物の添加濃度を変更することでサイズおよび組成比をより大きく操作できることが示された。また、実験条件によっては複合酸化物相を形成しない条件があることが示された。一方で、相互作用に着目するとヘキサン酸をその場合有機修飾させることで、複合過程へ何らかの影響を与え、Ba の取り込みが遅くなることが示唆された。これは、その場合有機修飾法を活用することで、複合酸化物の複合過程を制御できる可能性が示されている。そこで、本節では有機化合物の構造に着目し、有機物の構造が複合過程へ影響する要因について実験的に検討を行った。

本検討で扱った有機化合物の構造式を図 4-20 に示した。ヘキサン酸(a)に替わる有機化合物として、アジピン酸(Ajipic Acid: AA(b))とポリアクリル酸(Poly-Aclic Acid: PAA[Mw: 5000](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プロトンの供与量や、表面との結合状態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。

#### 4.2.1 BaTiO<sub>3</sub>の実験的検討

まず、BaTiO<sub>3</sub>に修飾剤種類の検討を行った。BaTiO<sub>3</sub>の場合、粒径と組成比が変化することから、それぞれの制御が期待される。実験条件を表 4-4 に示した。アジピン酸を Ti に対して 3 倍量添加した場合、圧力変動が大きく、安全に運転することが困難であることが実験的に示されたため、アジピン酸の添加濃度は低濃度に設定する必要があった。そのため、HA と比較することも考慮して AA の添加濃度は Ti に対して等倍量の AA/Ti=1 ([AA]=0.005 M) とした。また、ポリアクリル酸の場合においてもヘキサン酸同様、圧力変動が起こる可能性が考えられたため、ポリアクリル酸濃度も低濃度で行うこととした。本検討では、ポリアクリル酸のカルボキシ基量が HA/Ti=1 と同等になるようにポリアクリル酸の添加量 ([PAA]=0.36 g/L) を決定した。

図 4-21 に有機化合物の種類に対応する BaTiO<sub>3</sub>の XRD の測定結果を示す。その結果、今までの検討と同様 BaTiO<sub>3</sub>が単相で生成していることが確認された。続いて、図 4-22 にそれぞれの結晶子サイズを示す。結晶子サイズを比較すると、有機化合物の違いによりサイズの違いが現れた。アジピン酸添加 BaTiO<sub>3</sub> (AA-BaTiO<sub>3</sub>) の場合、ヘキサン酸無添加 BaTiO<sub>3</sub> (without HA) の結晶子サイズと近い値を示した一方で、ポリアクリル酸添加 BaTiO<sub>3</sub> (PAA-BaTiO<sub>3</sub>) の場合では、ヘキサン酸添加 BaTiO<sub>3</sub> (HA-BaTiO<sub>3</sub> (HA/Ti=1)) と同等のサイズを示し、サイズの減少が確認された。

次に、TEM による粒子観察を行った。図 4-23、図 4-24 にアジピン酸添加 BaTiO<sub>3</sub>(AA-BaTiO<sub>3</sub>)とポリアクリル酸添加 BaTiO<sub>3</sub>(PAA-BaTiO<sub>3</sub>)の TEM 像をそれぞれ示した。まず、AA-BaTiO<sub>3</sub>の TEM 像をみると、有機物を添加したにも関わらず粒子同士の凝集が目立っている。また、図 4-25 のような粒径が 100 nm ほどの大きな粒子も形成していることが確認された。一方、PAA-BaTiO<sub>3</sub>の TEM 像をみると粒子は小さく、また分散していることが確認された。

これらの TEM 像から算出した平均粒径を図 4-26 に示した。比較として、ヘキサン酸無添加  $\text{BaTiO}_3$  (=without HA) と  $\text{HA/Ti}=1$  のヘキサン酸修飾  $\text{BaTiO}_3$  ( $\text{HA}\cdot\text{BaTiO}_3$ ) をプロットした。平均粒径を比較すると、結晶子サイズと同様な傾向が示された。 $\text{AA}\cdot\text{BaTiO}_3$  の場合、平均粒径は 43 nm であり、ヘキサン酸無添加  $\text{BaTiO}_3$  と近い値が示された。しかし、 $\text{PAA}\cdot\text{BaTiO}_3$  の場合には、平均粒径は 30.9 nm であった。つまり、アジピン酸を添加した場合では、有機修飾による粒径の変化があまり見られなかった一方で、ポリアクリル酸を添加した場合には、有機修飾による粒径の減少が確認された。変動係数を比較すると  $\text{AA}\cdot\text{BaTiO}_3$  の場合では、0.44 と変動係数が増加する一方で、 $\text{PAA}\cdot\text{BaTiO}_3$  の場合では変動係数は 0.36 であり、ヘキサン酸無添加  $\text{BaTiO}_3$  (変動係数：0.39) と比べて減少していることが示された。ポリアクリル酸を添加した場合には、粒子表面と有機物の間で相互作用が生じ、分布の小さな粒子が生成したことで、オストワルド成長を抑制し、平均粒径が減少したと考えられる。

続いて、各有機物における  $\text{BaTiO}_3$  の組成比を図 4-27 に示す。 $\text{Ba/Ti}$  比を比較すると、ポリアクリル酸を添加した場合には Ba の取り込みが減少した一方で、アジピン酸を添加した場合には  $\text{Ba/Ti}$  比の減少はみられなかった。これは粒径とも同様な傾向であり、これらの結果から、有機物の構造の変化によりサイズおよび組成比を操作できる可能性が示唆された。

次に、TGA による重量減少量を比較した。表 4-5 に修飾剤の種類に対応する  $\text{BaTiO}_3$  の重量減少量および被覆量を示した。第 3 章の検討において、TG による分析は有機修飾量のみを抽出して比較することが困難であることが示されたため、本検討では温度 25~600 °C の範囲における  $\text{BaTiO}_3$  の総重量変化量を比較している。有機修飾量  $a$  は、Eq. 3-3 により算出した値を有機修飾量として用いた。それぞれの被覆量を比較すると、 $\text{HA}\cdot\text{BaTiO}_3$  を比較するとヘキサン酸の添加濃度の増加により修飾量が増加していることが示された。 $\text{AA}\cdot\text{BaTiO}_3$  の場合には、 $\text{HA/Ti}=1$  と比べて有機修飾量が減少することが示された。アジピン酸の場合、カルボキシ基が両端に存在するため、アジピン酸分子が粒子を覆うように結合することが考えられる (図 4-28) [12]。その場合、被覆量は減少することが報告されており [17]、同様な傾向が示されている。一方、ポリアクリル酸の場合に



はほとんど有機修飾がされていないことが明らかになった。本研究で用いたポリアクリル酸は分子量が5000であり、他の有機化合物と比べて非常に嵩高い化学構造を有している。そのため、立体的な相互作用が強く生じ有機修飾があまり起こらなかった可能性が考えられる。

#### 4.2.1.2 有機物の構造が複合過程へ与える相互作用

ここまで、 $\text{BaTiO}_3$  に構造の異なる有機物を添加した場合に、平均粒径および組成比が変化することが示された。ここで、有機物の構造の違いによる複合過程へ与える影響について考察を行った。表 4-6 に有機化合物の種類に対応する  $\text{BaTiO}_3$  の被覆量・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ている。まず、HA 添加系  $\text{BaTiO}_3$  を比較すると、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、ヘキサン酸無添加と比較して大きな変化が起こっていないことが示された。また、ポリマーであるポリアクリル酸を添加した場合では、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 4-29 に示した。ヘキ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。ヘキサン酸を添加した場合では、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(図 4-29(a))。一方アジピン酸の場合は、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(図 4-29(b))。そのため、ヘキ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  $\text{Ba}^{2+}$  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、カルボキシ基が解離することで架橋構造を形成(図 4-29(c))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  $\text{Ba}^{2+}$  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。

#### 4.2.2 BaZrO<sub>3</sub>の検討

前節で修飾剤種類の検討を行い、有機物の構造の違いが Ba の取り込みに影響を与えることが示唆された。本検討では、BaZrO<sub>3</sub>を対象に修飾剤種類の変更による組成の制御を試みた。表 4-7 に実験条件を示した。4-1-2 節より、BaZrO<sub>3</sub>の場合、ヘキサノ酸を HA/Zr=6 を添加することで、pH の影響により ZrO<sub>2</sub> と BaZrO<sub>3</sub> の複合相で生成された可能性が示唆された。そのため、pH の影響を少なくするため修飾剤濃度は低濃度の AA/Zr=1、PAA 0.36 g/L とした。

図 4-30 に AA-BaZrO<sub>3</sub> および PAA-BaZrO<sub>3</sub> を含む XRD パターンを示す。BaZrO<sub>3</sub> は修飾剤無添加 BaZrO<sub>3</sub> の XRD 結果であり、HA-BaZrO<sub>3</sub> は HA/Zr=1 の XRD 結果を示している。その結果、すべての条件において BaZrO<sub>3</sub> が単相で生成されていることが示された。続いて、それぞれの結晶子サイズを図 4-31 に示した。結晶子サイズを比較すると、PAA-BaZrO<sub>3</sub> の場合はこれまでの検討と同様、サイズの大きな変化が起こっていない一方で、AA-BaZrO<sub>3</sub> の場合では結晶子サイズが 2 倍ほど増加していることが示された。

結晶子サイズから粒子サイズの変化が確認されたため、TEM による粒子観察を行った。

図 4-32、図 4-33 に AA-BaZrO<sub>3</sub> および PAA-BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像をそれぞれ示した。TEM 像を比較すると、AA-BaZrO<sub>3</sub> の場合にサイズが 50 nm ほどの粒子が生成していることが観察された。一方で、PAA-BaZrO<sub>3</sub> の場合では粒径の増大は確認されず、20 nm ほどの粒子が観察された。また、PAA-BaZrO<sub>3</sub> の場合は図 4-34 のようなシングルナノの粒子が観察された。XRD 測定では、ZrO<sub>2</sub> のピークは確認されなかったが、TEM による粒子間接では ZrO<sub>2</sub> が存在する可能性が示唆された。おそらく生成粒子の大部分が BaZrO<sub>3</sub> として生成されているため、ZrO<sub>2</sub> のピークがほとんど検出されず、BaZrO<sub>3</sub> のピークのみが検出された可能性が考えられた。

次に、これらの TEM 像から算出した平均粒径を図 4-35 に示した。PAA-BaZrO<sub>3</sub> の場合は、シングルナノ粒子以外の粒子をカウントした。その結果、AA-BaZrO<sub>3</sub> の平均粒径は 41 nm であり、PAA-BaZrO<sub>3</sub> の平均粒径は 22 nm であった。平均粒径と結晶子サイズが同等であることから、BaZrO<sub>3</sub> は以前と同様、単結晶で生成していることが分かった。し

かし、AA-BaZrO<sub>3</sub>でのみ粒径の大幅な増大が確認され、その一方で PAA-BaZrO<sub>3</sub>ではその増大は確認されなかった。ここで、AA-BaZrO<sub>3</sub>の場合に粒径が増大したことについて考察した。AA-BaZrO<sub>3</sub>の場合、粒径が 40 nm と 2 倍程度増加していることから、単結晶粒子 (20 nm 程度) が 2 粒子凝集することで同程度のサイズになることが考えられる。しかし、XRD の結果では結晶子サイズも増加していることが示されてため、40 nm の単結晶 BaZrO<sub>3</sub>が生成していることが示されている。仮説として、2 粒子が凝集した後に、1 つの単結晶として粒子が再構成され、巨大粒子が生成されるといったナノ領域におけるバルクとは異なる挙動が生じた可能性が考えられた。しかしながら、この現象に関して再現性の確認および生成機構の解明が必要であると考えられる。

続いて、修飾剤種類による組成比の変化を図 4-36 に示した。PAA-BaZrO<sub>3</sub>の場合では、修飾剤無添加 BaZrO<sub>3</sub>と比較して Ba/Zr 比の減少を確認した。一方で、AA-BaZrO<sub>3</sub>の場合は、修飾剤無添加 BaZrO<sub>3</sub>よりも Ba/Zr 比が増加することが示された。PAA-BaZrO<sub>3</sub>で Ba/Zr 比が減少した要因としては、ポリアクリル酸の架橋構造が Ba の取り込みを阻害した可能性が考えられる。AA-BaZrO<sub>3</sub>の場合は、粒径の増大により表面積が増加したため修飾剤無添加 BaZrO<sub>3</sub>と比べて、より Ba が取り込まれたのではないかと考えられる。BaZrO<sub>3</sub>の Ba の取り込みは固体内拡散により、粒子表面から Ba が取り込まれ、それが固体内部へ拡散するモデルが報告されている [35]。アジピン酸を添加することで、粒径が増加したことは TEM による観察で示されており、粒径の増大により表面積が増加することが考えられる。表面積が増加した場合、金属表面と Ba の接触面積も増えることが考えられ、その結果 Ba が取り込まれやすくなったのではないかと考えられる。BaZrO<sub>3</sub>の場合には、BaTiO<sub>3</sub>の検討では起こらない現象 (例えば、修飾剤添加による複合相の形成や、有機修飾による粒径の増大) がみられ、これらは物質依存の可能性も考えられる。これらの現象が、どのような要因により起こっているのかを定量的に評価することで、複合酸化物と有機修飾の相互作用の理解に繋がり、超臨界水熱合成においてより高度な制御が期待される。

### 4.3 本章のまとめ

本章では、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ことを目的に、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$  それぞれに修飾剤濃度および修飾剤種類を変更した検討を行った。修飾剤濃度の検討では、 $\text{BaTiO}_3$  の場合にはヘキササン酸濃度の増加に伴い、サイズおよび組成比の減少が確認された。一方、 $\text{BaZrO}_3$  の場合は、修飾剤の添加により複合酸化物が単相で生成できない条件が存在することが示された。

有機化合物の構造に着目し、修飾剤種類の検討を行った結果、疎水性相互作用やポリマーの架橋構造による立体的な相互作用の存在により、 $\text{Ba}$  の取り込みが抑制される可能性が示唆された。

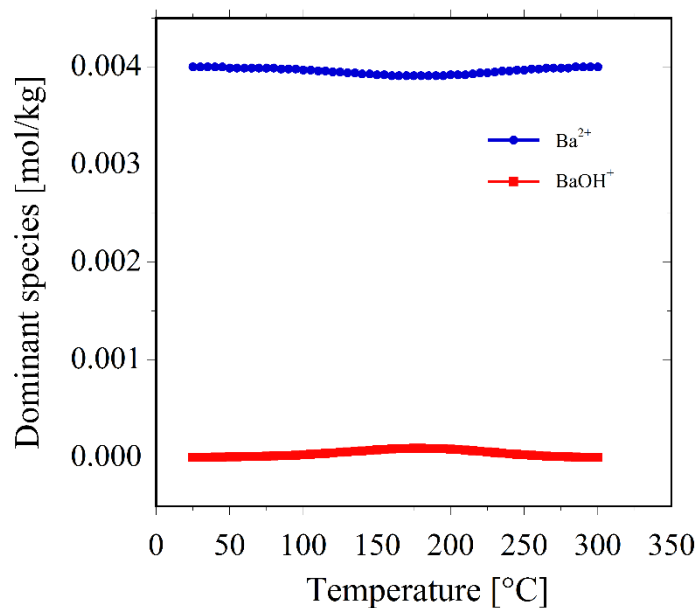


図 4-1 温度 25-300 °C、圧力 30 MPa における Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 0.004 mol/kg, TiO<sub>2</sub>: 0.001 mol/kg, KOH: 0.01 mol/kg, Hexanoic Acid: 0.006 mol/kg の混合溶液の溶解度計算から産出されたバリウムの主要化学種

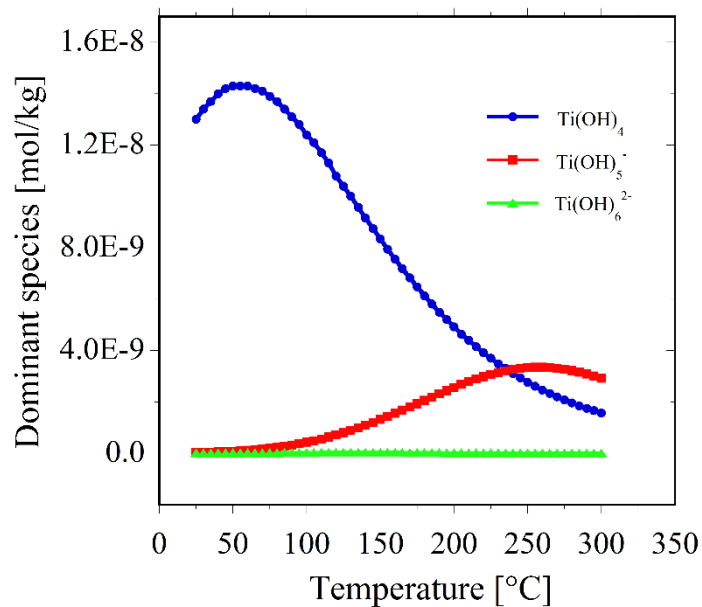


図 4-2 温度 25-300 °C、圧力 30 MPa における Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 0.004 mol/kg, TiO<sub>2</sub>: 0.001 mol/kg, KOH: 0.01 mol/kg, Hexanoic Acid: 0.006 mol/kg の混合溶液の溶解度計算から産出されたチタンの主要化学種（低濃度で存在するチタンの主要化学種を示している。）

表 4-1 BaTiO<sub>3</sub> に対するヘキサン酸添加濃度の検討

Ba 原料溶液		Ti 原料溶液		塩基溶液	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.020 M	TiO <sub>2</sub> -sol	0.005 M	KOH	0.050 M
Ba/Ti=4		-		KOH/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =2.5	
実験条件： 温度 400 °C、圧力 30 MPa、滞留時間 0.5, 1.5 s					
検討項目： 修飾剤濃度 Hexanoic Acid (HA) 0.005 M(HA/Ti=1), 0.030 M(HA/Ti=6)					

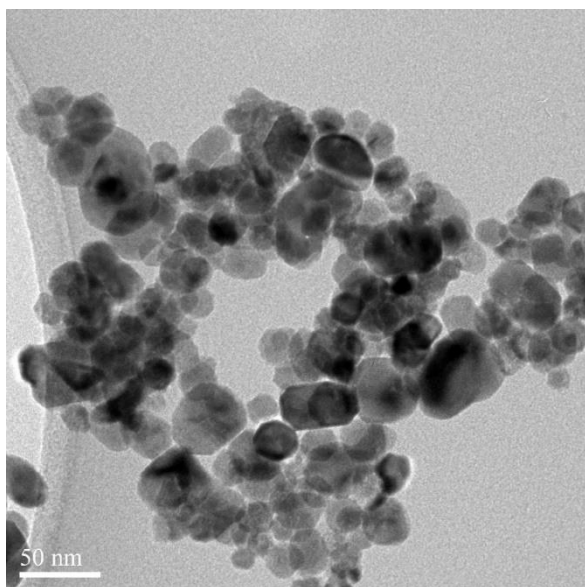


図 4-3 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.5 s, HA/Ti=1)

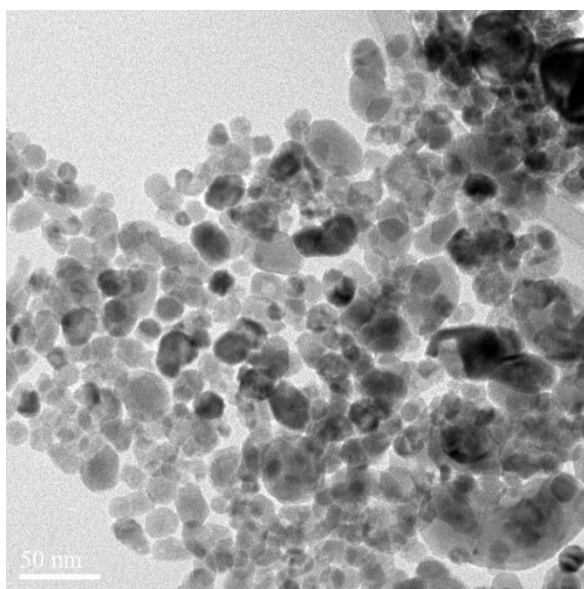


図 4-4 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.5 s, HA/Ti=6)

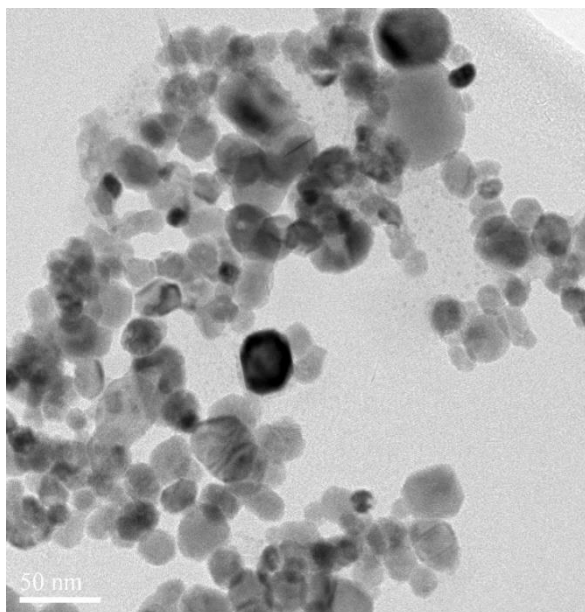


図 4-5 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=1.5 s, HA/Ti=6)

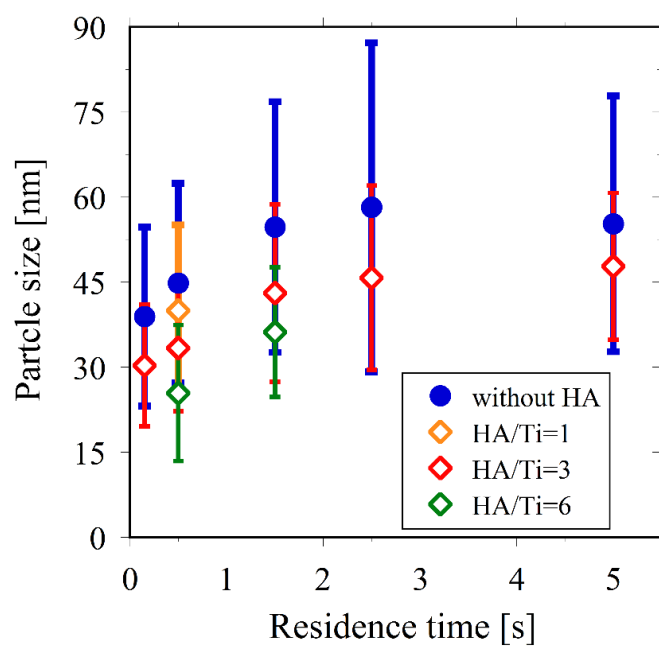


図 4-6 ヘキサン酸濃度変化による平均粒径変化



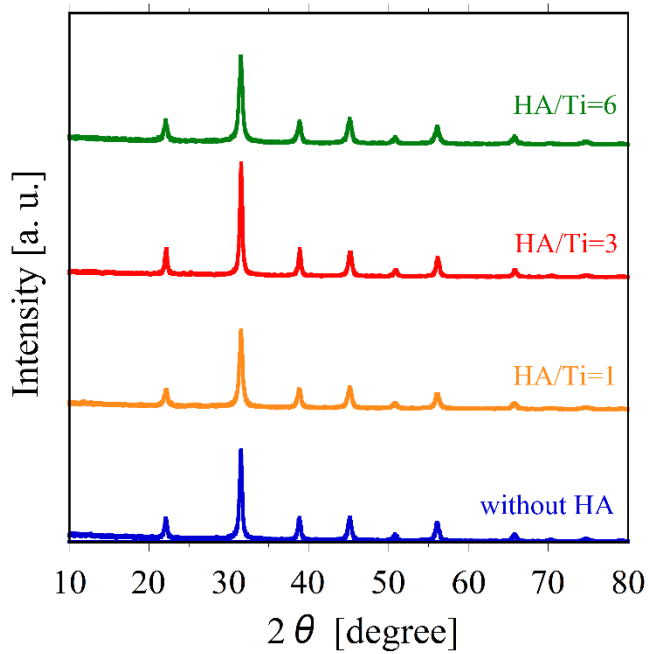


図 4-7 ヘキサン酸濃度変化における XRD 比較 (RT=0.5 s, BaTiO<sub>3</sub>)

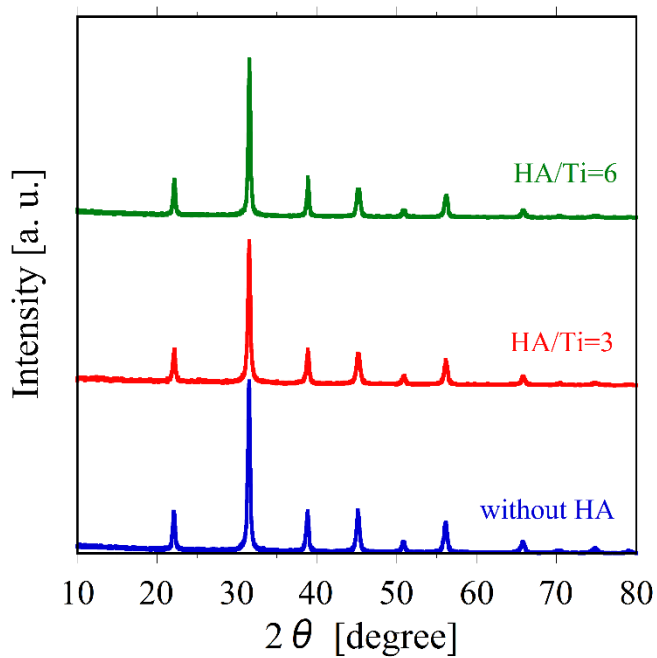


図 4-8 ヘキサン酸濃度変化における XRD 比較 (RT=1.5 s, BaTiO<sub>3</sub>)

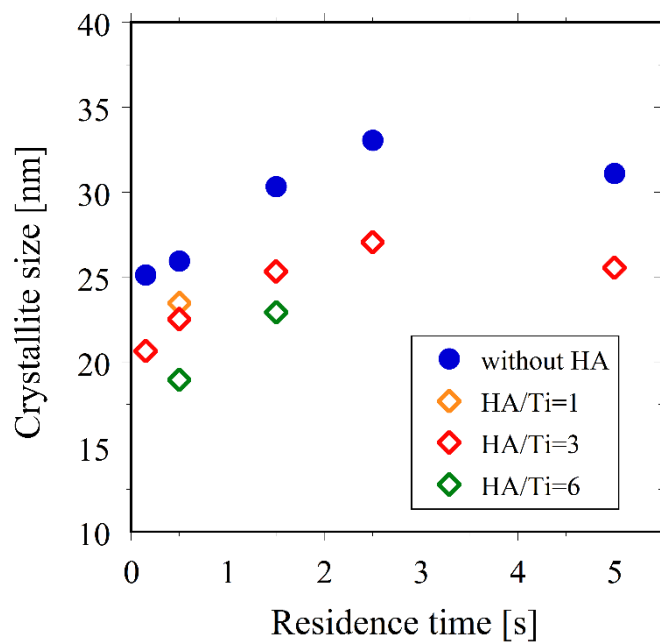


図 4-9 ヘキサン酸濃度変化による結晶子サイズ変化

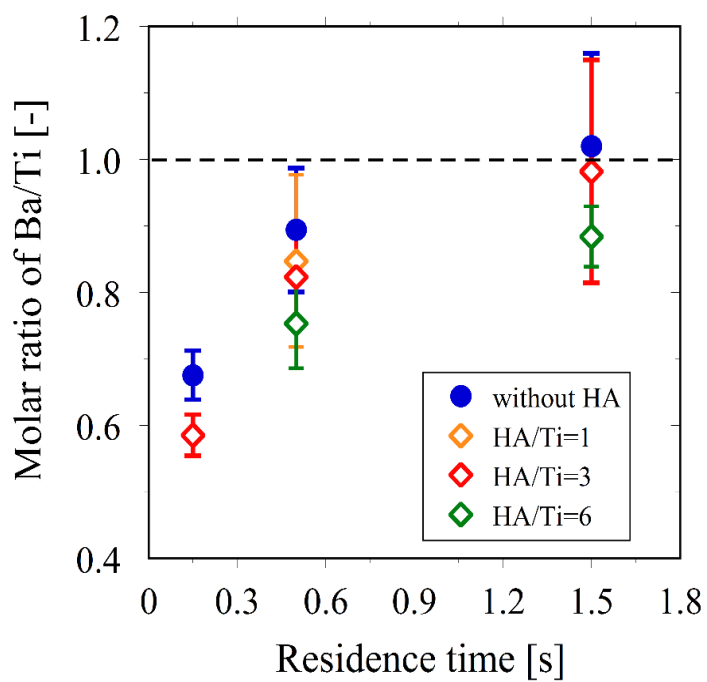


図 4-10 ヘキサン酸濃度変化による組成比変化

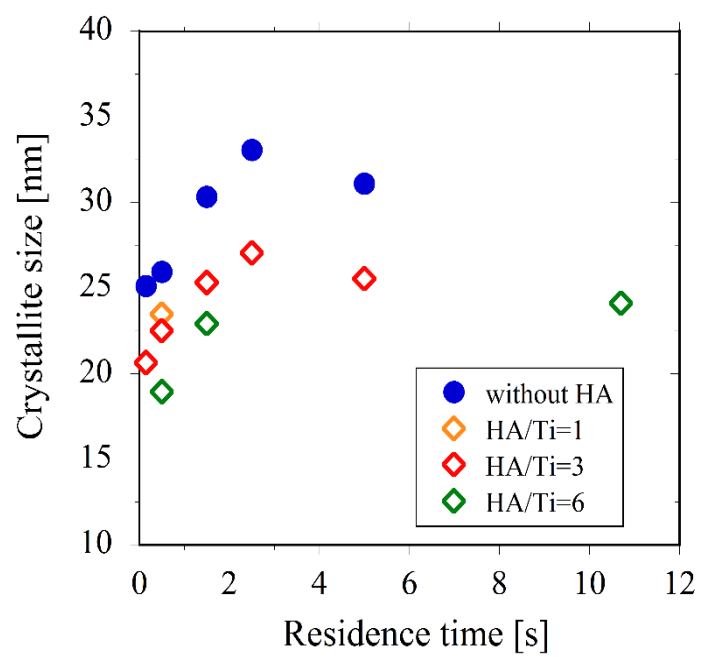


図 4-11 滞留時間 10.7 s における BaTiO<sub>3</sub> の結晶子サイズ (HA/Ti=6)

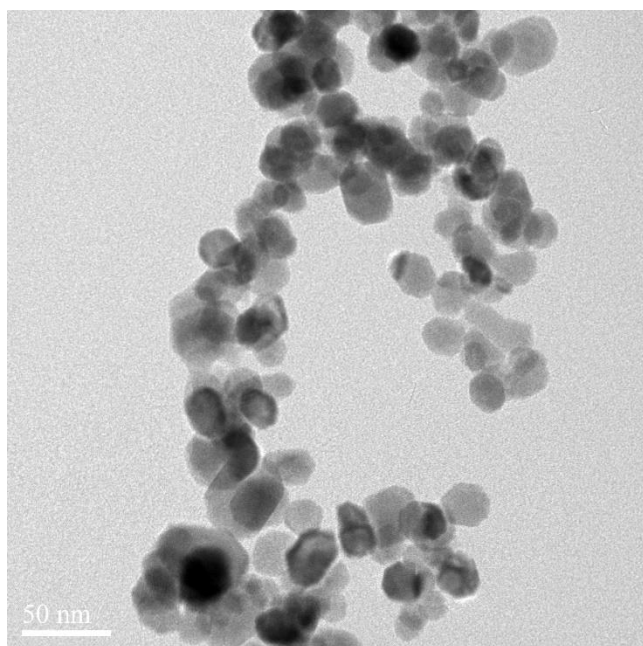


図 4-12 BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=10.7 s, HA/Ti=6)

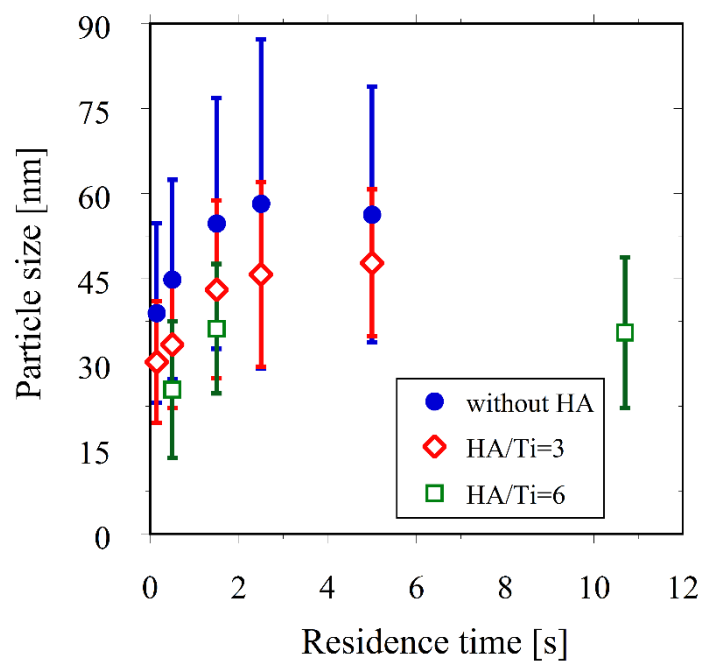


図 4-13 滞留時間 10.7 s における平均粒径の変化 (HA/Ti=6, BaTiO<sub>3</sub>)

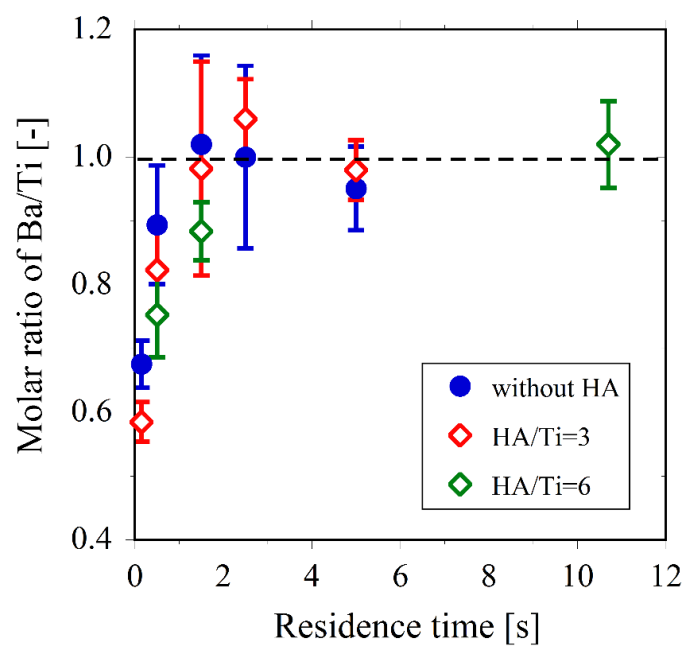


図 4-14 滞留時間 10.7 s における組成比変化 (HA/Ti=6, BaTiO<sub>3</sub>)

表 4-3 BaZrO<sub>3</sub> に対するヘキサノ酸濃度変化の検討

Ba 原料溶液		Zr 原料溶液		塩基溶液	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.020 M	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005 M	KOH	0.050 M
Ba/Zr=4		-		KOH/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =2.5	
実験条件： 温度 400 °C、圧力 30 MPa、滞留時間 0.9, 5.0 s					
検討項目： 修飾剤濃度 Hexanoic Acid (HA) 0.005 M(HA/Zr=1), 0.030 M(HA/Zr=6)					

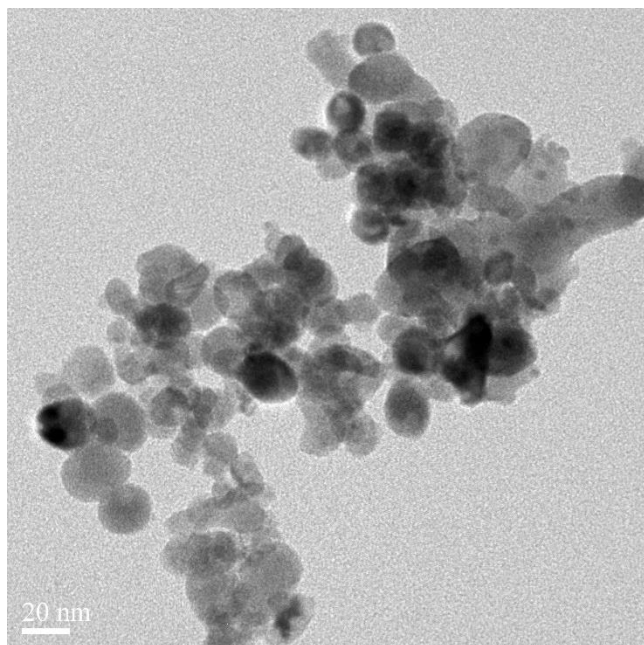


図 4-15 BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.9 s, HA/Zr=1)

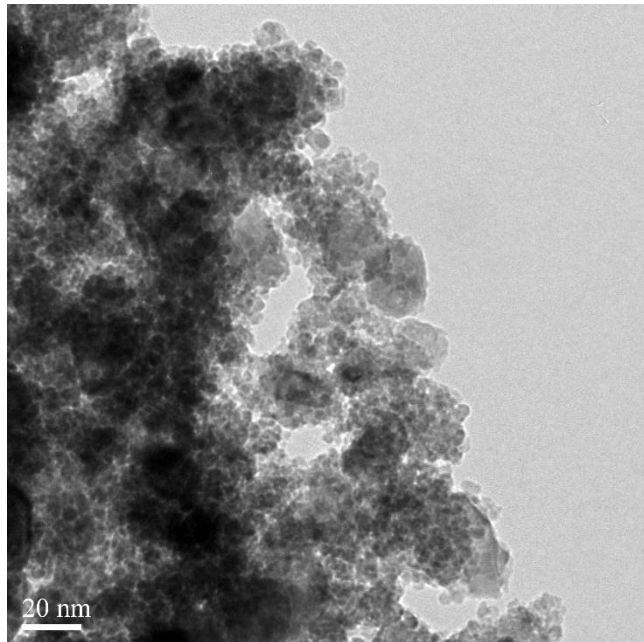


図 4-16 BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.9 s, HA/Zr=6)

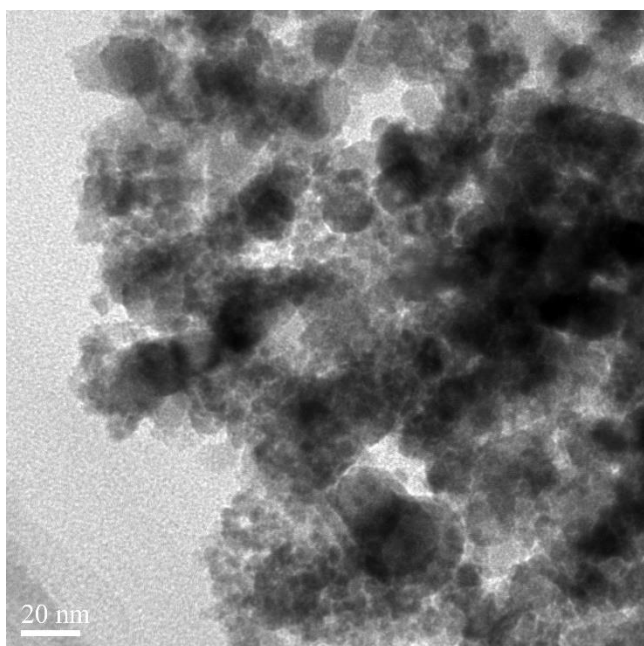


図 4-17 BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=5.0 s, HA/Zr=6)

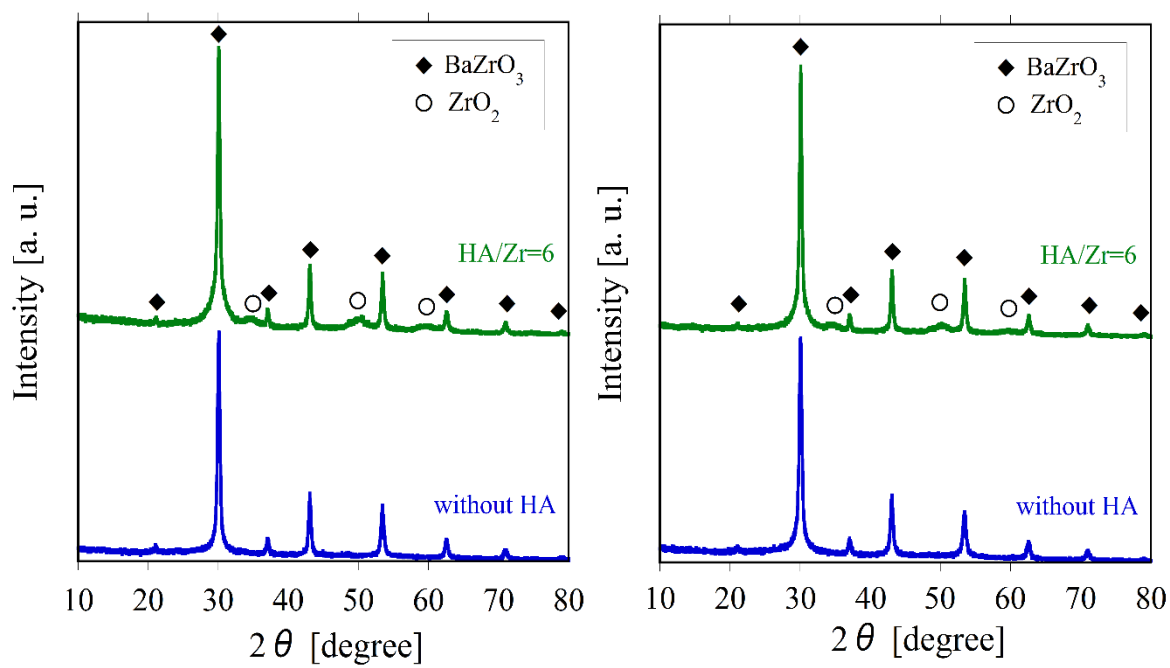


図 4-18 HA/Zr=6 における生成粒子の XRD パターン ((左)滞留時間 0.9 s, (右)滞留時間 5.0 s)



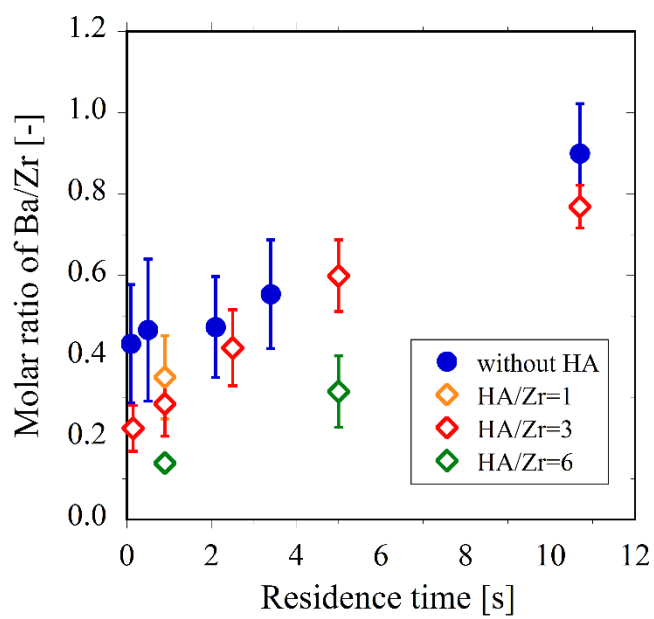


図 4-19 修飾剤濃度変化による組成比への影響

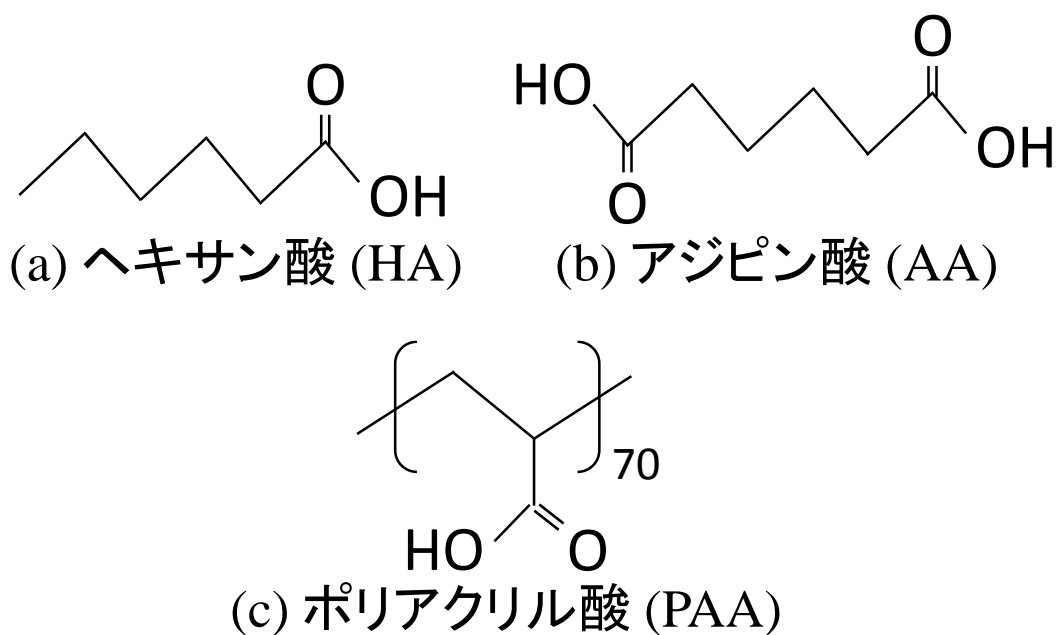


図 4-20 有機化合物の構造式

表 4-4 BaTiO<sub>3</sub> に対する修飾剤種類の検討

Ba 原料溶液		Ti 原料溶液		塩基溶液	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.020 M	TiO <sub>2</sub> -sol	0.005 M	KOH	0.050 M
Ba/Ti=4		-		KOH/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =2.5	
実験条件： 温度 400 C、 圧力 30 MPa、 滞留時間 0.5 s					
検討項目： 修飾剤種 Ajipic Acid (AA) 0.005 M(AA/Ti=1), Poli-Aclic Acid (PAA) 0.36 g/L					

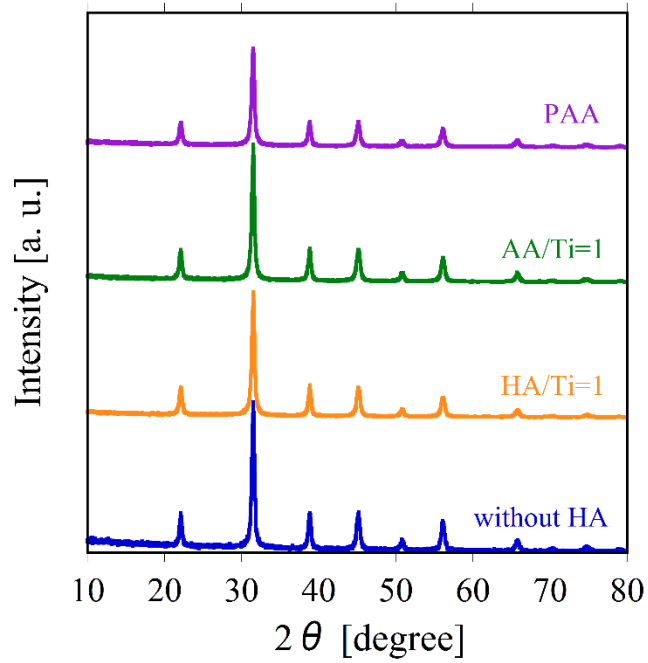


図 4-21 各修飾剤 BaTiO<sub>3</sub> の XRD 比較

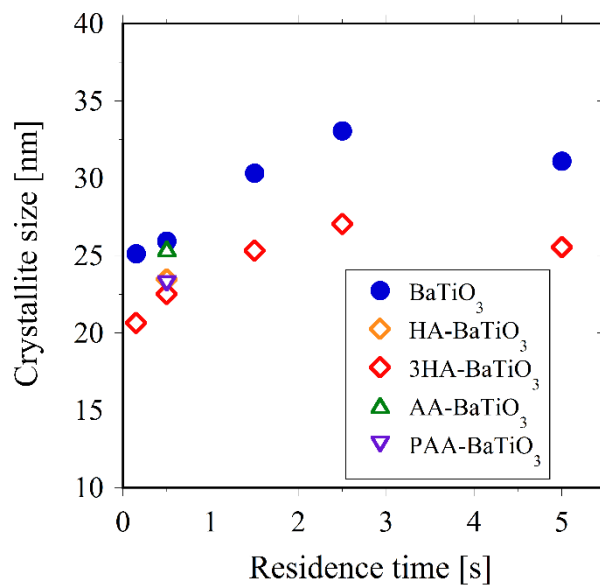


図 4-22 各修飾剤 BaTiO<sub>3</sub> の結晶子サイズの比較 (HA-BaTiO<sub>3</sub> は HA/Ti=1, 3HA-BaTiO<sub>3</sub> は HA/Ti=3 を表している。)

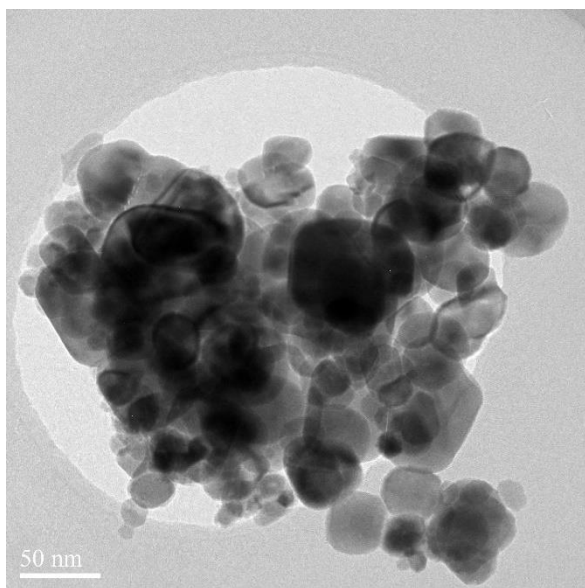


図 4-23 AA-BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.5 s, AA/Ti=1)

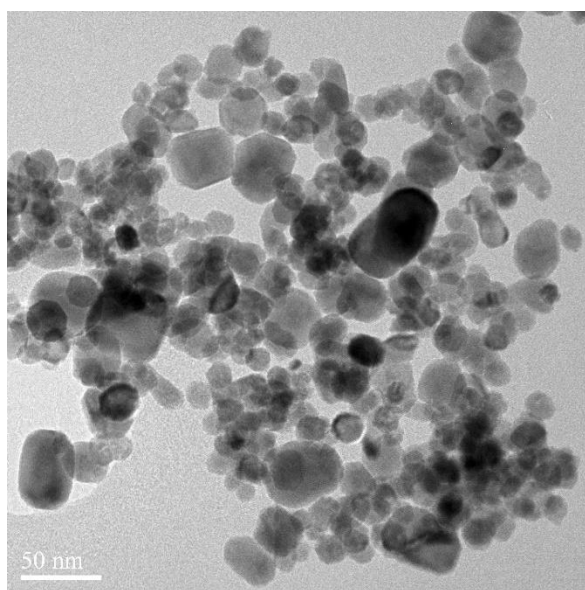


図 4-24 PAA-BaTiO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.5 s, PAA 0.36 g/L(PAA 濃度はカルボキシ基量が HA/Ti=1 と同数になるようにした。))

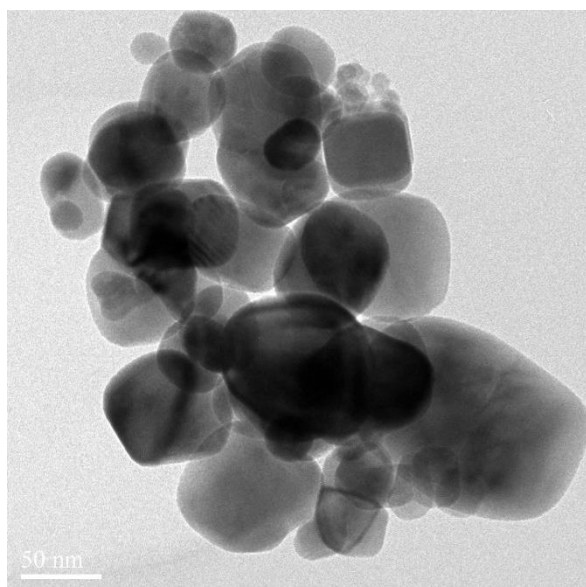


図 4-25 AA-BaTiO<sub>3</sub> の生成粒子 (RT=0.5 s, AA/Ti=1)

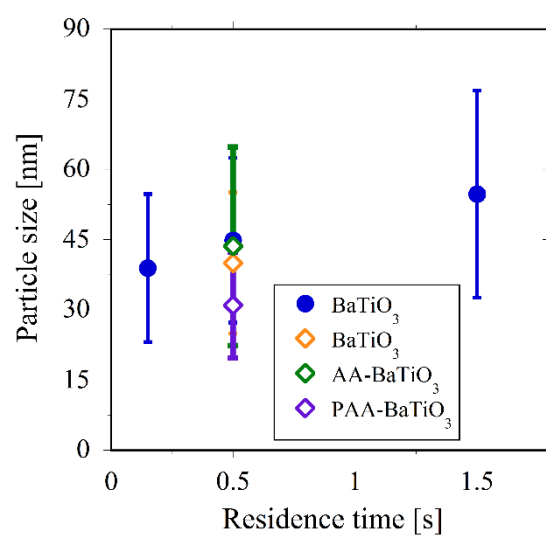


図 4-26 各修飾剤 BaTiO<sub>3</sub> の平均粒径の比較 (HA-BaTiO<sub>3</sub> は HA/Ti=1 を示しており、 AA-BaTiO<sub>3</sub> は AA/Ti=1、 PAA-BaTiO<sub>3</sub> は PAA=0.36 g/L の条件を示している。)

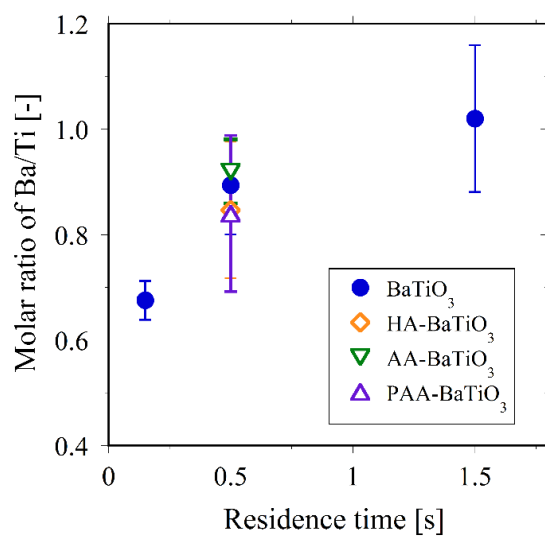


図 4-27 各修飾剤 BaTiO<sub>3</sub>の組成比の比較 (HA-BaTiO<sub>3</sub>は HA/Ti=1 を示しており、AA-BaTiO<sub>3</sub>は AA/Ti=1,、PAA-BaTiO<sub>3</sub>は PAA=0.36 g/L の条件を示している。)

表 4-5 修飾剤の種類に対応する BaTiO<sub>3</sub>の重量減少量および被覆量

修飾剤種類	重量減少量 [%]	被覆量 [molecules/nm <sup>2</sup> ]
Without HA	2.39	-
HA/Ti=1	2.86	0.977
HA/Ti=3	3.02	1.312
HA/Ti=6	4.10	3.600
AA/Ti=1	2.82	0.710
PAA 0.36 g/L	2.96	0.028

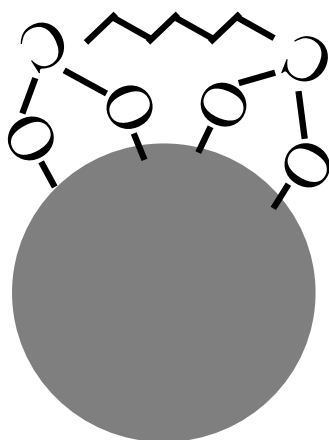


図 4-28 アジピン酸修飾のイメージ図

表 4-7 修飾剤種類による生成粒子の変化 (BaTiO<sub>3</sub>, RT=0.5 s)

修飾剤種類	被覆量 [molecules/nm <sup>2</sup> ]	平均粒径 [nm] (SD)	組成比 [-] (SD)
Without HA	-	44.9 (17.6)	0.89 (0.093)
HA/Ti=1	0.977	39.8 (14.0)	0.85 (0.130)
HA/Ti=3	1.312	33.4 (11.2)	0.82 (0.064)
HA/Ti=6	3.600	27.6 (12.0)	0.75 (0.067)
AA/Ti=1	0.710	43.6 (19.2)	0.92 (0.061)
PAA 0.36 g/L	0.028	31.0 (11.3)	0.84 (0.148)

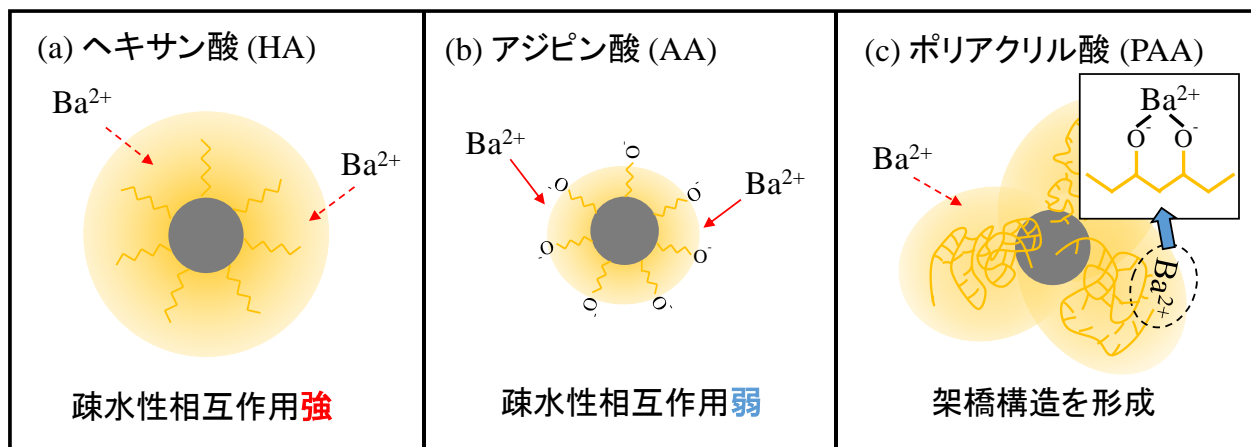


図 4-29 有機物の構造の違いによる複合過程へ与える影響



表 4-7 BaZrO<sub>3</sub> に対する修飾剤種類の検討

Ba 原料溶液		Zr 原料溶液		塩基溶液	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.020 M	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005 M	KOH	0.050 M
Ba/Zr=4		-		KOH/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =2.5	
実験条件： 温度 400 C、 圧力 30 MPa、 滞留時間 0.9 s					
検討項目： 修飾剤種 Ajipic Acid (AA) 0.005 M(AA/Zr=1), Poli-Aclic Acid (PAA) 0.030 M(PAA/Zr=1)					

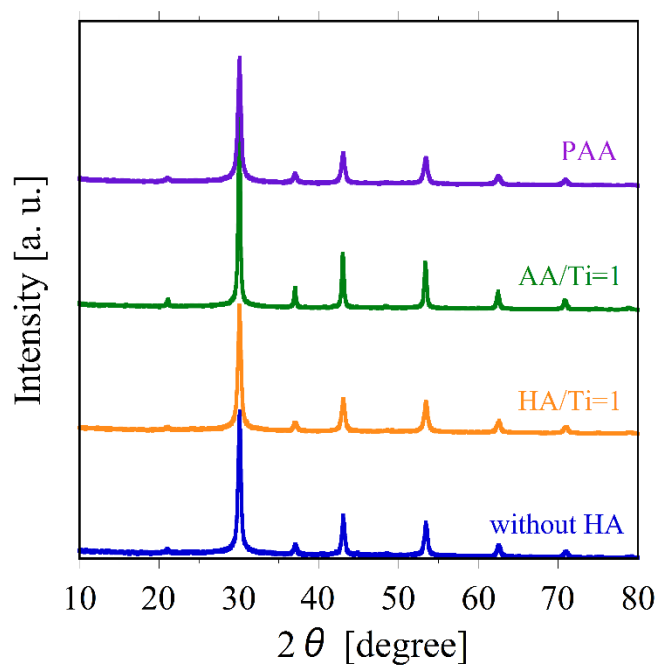


図 4-30 各修飾剤 BaZrO<sub>3</sub> の XRD 比較

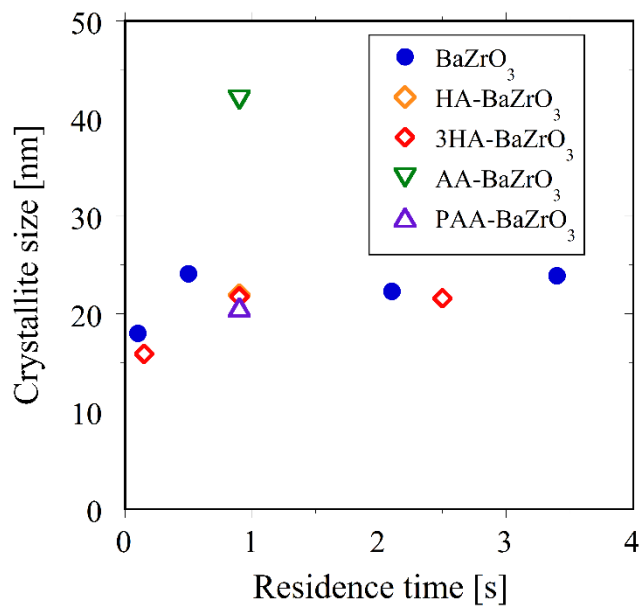


図 4-31 各修飾剤  $\text{BaZrO}_3$  の結晶子サイズ比較

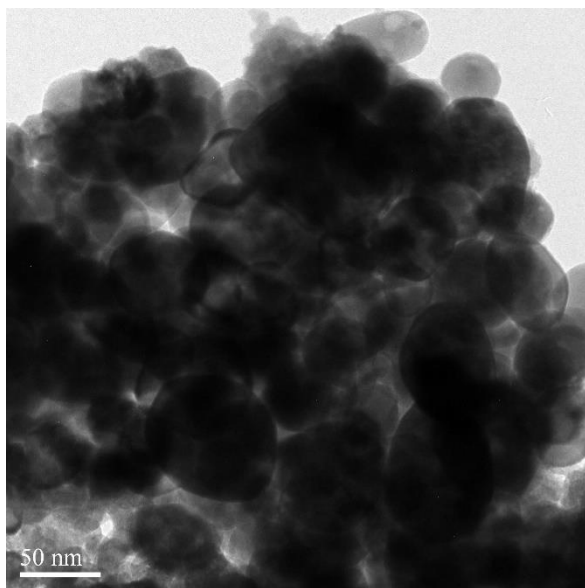


図 4-32 AA-BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.9 s, AA/Zr=1)

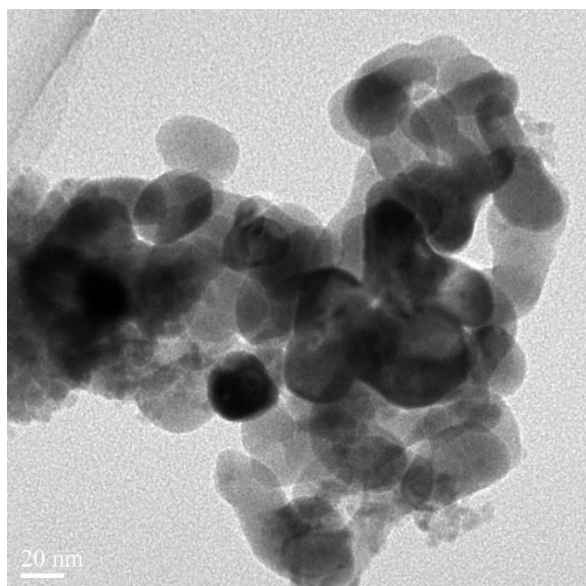


図 4-33 PAA-BaZrO<sub>3</sub> の TEM 像 (RT=0.9 s, PAA 0.36 g/L)

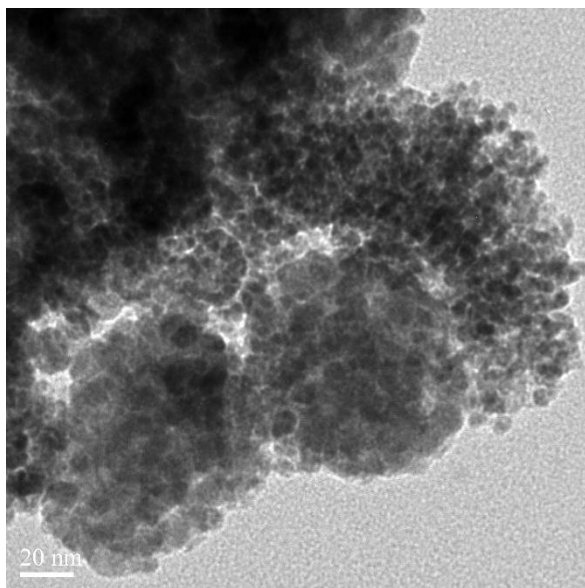


図 4-34 PAA-BaZrO<sub>3</sub>における副生成物 (RT=0.9 s, PAA 0.36 g/L)

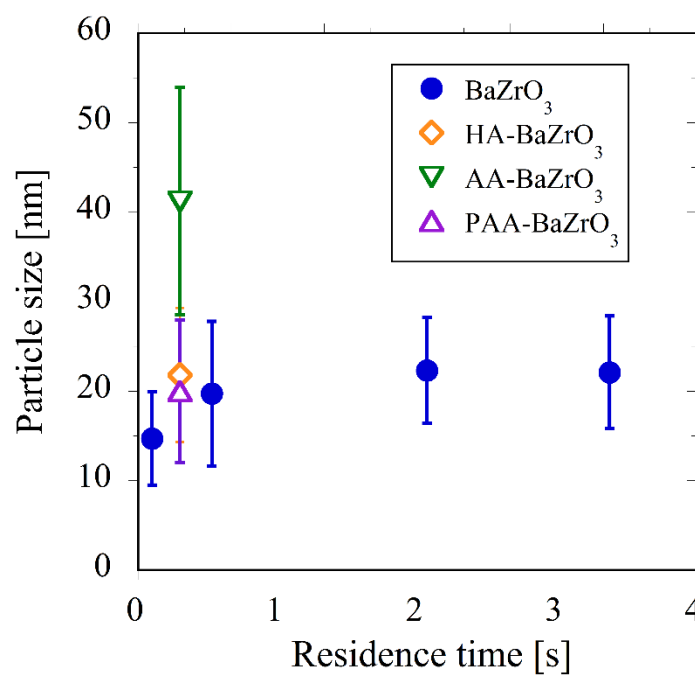


図 4-35 BaZrO<sub>3</sub>における修飾剤変化による粒径比較

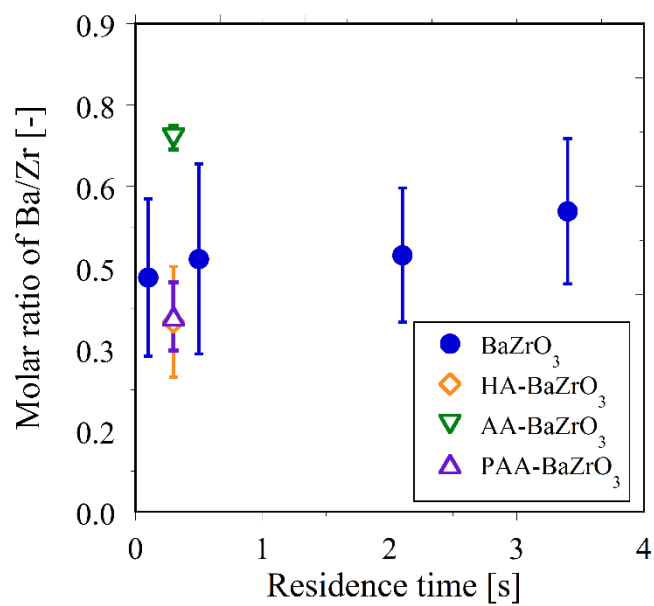


図 4-36 BaZrO<sub>3</sub>における修飾剤変化による組成比の変化

## 第 5 章 結言

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し、ペロブスカイト型構造を有する  $\text{BaTiO}_3$  および  $\text{BaZrO}_3$  を対象に、有機化合物を粒子生成場へ添加することでその場有機修飾複合酸化物の合成を試みた。回収した粒子およびろ液から、結晶構造・粒径・分布・組成比等の評価を行い、その場有機修飾法が複合過程へ与える影響について検討を行った。以下に、本研究により得られた知見を述べる。

第 3 章では、その場有機修飾法が  $\text{BaTiO}_3$  および  $\text{BaZrO}_3$  の複合過程へ与える影響を実験的に検討した。ヘキサン酸を添加した場合、重量減少量が増加したことからその場有機修飾が行われていることが確認された。また、ヘキサン酸共存下では、有機物と金属表面との相互作用により Ba の取り込みが抑制されることが示唆された。また、オストワルド成長が起こる  $\text{BaTiO}_3$  においては有機修飾により変動係数が減少することが示され、オストワルド成長を抑制することで粒径が減少することが示された。

第 4 章では、その場有機修飾が複合過程へ与える影響を明らかにすることを目的に、修飾剤濃度および種類の変更を行った。ヘキサン酸濃度を増加させることで、 $\text{BaTiO}_3$  の場合には、サイズ・組成比の減少が確認された。ヘキサン酸に代えてアジピン酸およびポリアクリル酸を用いて、その場有機修飾を試みた結果、有機物の構造の違いにより粒径および組成が変化することが示された。これらの結果は、pH の影響のみでは説明することができず、有機物の疎水性相互作用や架橋構造による立体障害の存在が、複合過程へ影響する可能性が示唆された。

本研究により、ヘキサン酸類を添加しその場有機修飾を行うことで、複合酸化物のナノ構造を制御できることが示唆された。その一方で、修飾剤の添加により複合酸化物が形成しない条件が存在することが実験的に示された。本研究ではカルボン酸のみの検討だった

が、複合酸化物のような塩基性条件下で反応する場合、カルボン酸はプロトンを解離するため、反応場の pH 等も変化することが推察される。そのため、異なる有機化合物（例えばカルボン酸ナトリウムやアミン系有機物等）を用いた検討や、塩基物質の濃度の調整を行うことにより pH の影響を除外した検討が必要であると考えられる。また、さらに疎水性の強い修飾剤を用いた検討を行うことで、疎水性相互作用や立体障害等の影響が複合過程へ与える影響を定量的に評価することで、超臨界水熱合成法のナノ粒子合成において、ナノ構造のより高度な制御が可能になると期待される。

## 参考文献

- [1] Bødker et al., “Surface effects in metallic iron nanoparticles,” *Physical Review Letters*., 1994.
- [2] Paul Alivisatos et al., “Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals,” *The Journal of Physical Chemistry*., 1996.
- [3] 厚生労働省., “ナノマテリアルの安全対策に関する検討会報告書,” <http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/nano/nanoindex.html>.
- [4] 粉体工学会編, 粉体工学業書 第2巻 “粉体の生成,” 日刊工業新聞., 2005.
- [5] Mitsuo Uematsu et al., “Static Dielectric Constant of Water and Steam,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*., 1980.
- [6] M Born., “Free energy of solvation,” *Z. Phys.*., 1920.
- [7] Tadafumi Adschiri et al., “Kinetics and mechanism of cellobiose hydrolysis and retro-aldol condensation in subcritical and supercritical water,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*., 2002.
- [8] Shin-Ichiro Kawasaki et al., “Engineering study of continuous supercritical hydrothermal method using a T-shaped mixer: Experimental synthesis of NiO nanoparticles and CFD simulation,” *The Journal of Supercritical Fluids*., 2010.
- [9] Tahereh Mousavand et al., “ Supercritical hydrothermal synthesis of organic-inorganic hybrid nanoparticles,” *Journal of Materials Science*., 2006.
- [10] Tahereh Mousavand et al., “Organic-ligand-assisted supercritical hydrothermal synthesis of titanium oxide nanocrystals leading to perfectly dispersed titanium oxide nanoparticle in organic phase,” *Journal of Nanoparticle Research*., 2007.
- [11] Minori Taguchi et al., “ Synthesis of surface-modified monoclinic ZrO<sub>2</sub> nanoparticles using supercritical water,” *CrystEngComm*., 2012.
- [12] Minori Taguchi et al., “Growth Mechanism and Surface Chemical Characteristics of Dicarboxylic Acid-Modified CeO<sub>2</sub> Nanocrystals Produced in Supercritical Water: Tailor-Made Water-Soluble CeO<sub>2</sub> Nanocrystals,” *Crystal Growth & Design*., 2009.



- [13] Tatsuya Fujii., “High-Speed Morphology Control of Boehmite Nanoparticles by Supercritical Hydrothermal Treatment with Carboxylic Acids,” *Crystal Growth & Design.*, 2016.
- [14] Baptiste Giroire et al., “Tuning surface grafting density of CeO<sub>2</sub> nanocrystals with near- and supercritical solvent characteristics,” *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 2016.
- [15] Tahereh Mousavand et al., “Hydrothermal synthesis and in situ surface modification of boehmite nanoparticles in supercritical water,” *The Journal of Supercritical Fluids.*, 2007.
- [16] Seiichi Takumi et al., “Continuous synthesis of organic-inorganic hybridized cubic nanoassemblies of octahedral cerium oxide nanocrystals and hexanedioic acid,” *Dalton Trans.*, 2008.
- [17] Minori Taguchi et al., “Supercritical hydrothermal synthesis of hydrophilic polymer-modified water-dispersible CeO<sub>2</sub> nanoparticles,” *CrystEngComm.*, 2011.
- [18] Dinesh Rangappa et al., “Preparation of Ba-hexaferrite nanocrystals by an organic ligand-assisted supercritical water process,” *Crystal Growth & Design.*, 2009.
- [19] Hiromichi Hatashi et al., “Hydrothermal synthesis of organic hybrid BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles,” *Journal of Crystal Growth.*, 2010.
- [20] MM Lencka et al., “Thermodynamic modeling of hydrothermal synthesis of ceramic powders,” *Chemistry of Materials.*, 1993.
- [21] Kiwamu Sue et al., “Continuous Hydrothermal Synthesis of Prdoped CaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles from a TiO<sub>2</sub> Sol,” *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 2016.
- [22] Mehrnoosh Atashfaraz et al., “Effect of titanium dioxide solubility on the formation of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles in supercritical water,” *Fluid Phase Equilibria.*, 2007.

- [23] Akira Yoko et al., “Formation mechanism of barium zirconate nanoparticles,” *Journal of Nanoparticle Research.*, 2014.
- [24] 井伊伸夫 ら., “ $\text{LiNbO}_3$  の不定比性と欠陥構造,” *日本結晶学会誌.*, 1993.
- [25] 銭谷勇磁 ら., “ペロブスカイト型プロトン伝導性酸化物  $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  における特異な水素イオン伝導,” *Panasonic Technical Journal.*, 2017.
- [26] 国立研究開発法人 産業技術総合研究所., “新たな原理による強誘電抵抗変化メモリーを開発,”  
[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2012/pr20120112/pr20120112.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120112/pr20120112.html), 2012.
- [27] Minori Taguchi et al., “Growth Mechanism and Surface Chemical Characteristics of Dicarboxylic Acid-Modified  $\text{CeO}_2$  Nanocrystals Produced in Supercritical Water: Tailor-Made Water-Soluble  $\text{CeO}_2$  Nanocrystals,” *Crystal Growth & Design.*, 2009.
- [28] Jing Zhang et al., “Colloidal Ceria Nanocrystals: A Tailor-Made Crystal Morphology in Supercritical Water,” *Advanced Materials.*, 2007.
- [29] Yukiya Hakuta et al., “Effect of water density on polymorph of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions,” *Materials Letters.*, 2005.
- [30] Kiwamu Sue et al., “Size-controlled synthesis of metal oxide nanoparticles with a flow-through supercritical water method,” *Green chemistry.*, 2006.
- [31] Minori Taguchi et al., “Synthesis of monocarboxylic acid-modified  $\text{CeO}_2$  nanoparticles using supercritical water,” *RSC Advances.*, 2014.
- [32] Yukiya Hakuta et al., “Continuous Production of  $\text{BaTiO}_3$  Nanoparticles by Hydrothermal Synthesis,” *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 2005.
- [33] 横 哲., “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,” *東京大学博士論文.*, 2017.

- [34] Akira Yoko et al., “In situ X-ray diffraction for millisecond-order dynamics of BaZrO<sub>3</sub> nanoparticle formation in supercritical water,” *Journal of Supercritical Fluids*, 2016.
- [35] 岳 磊, “超臨界水熱合成における有機修飾ナノ粒子の結晶生成ダイナミクスに関する研究,” 東京大学大学院 修士論文., 2016.
- [36] Akira Yoko et al., “Growth of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1) nanoparticles in supercritical water,” *RSC Advances*, 2016.

## 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2016年4月から2018年2月までの研究成果をまとめたものです。本研究をまとめるにあたり、多くの方々からご助言、ご協力を頂きました。心より感謝いたします。

主査である大島義人教授には、ゼミ等を通じて様々なアイデアやご指摘・ご指導をいただきました。その度に、自分の研究と向き合うことができ、充実した研究生活を送ることができました。大変感謝しております。大友順一郎准教授には、異なる視点からのご指摘をいただくことが多く、広い視野をもつことの大切さを教えていただきました。厚く御礼申し上げます。副査である愛知正温講師には、研究に関するご助言をいただきました。感謝いたします。秋月信助教には、ディスカッションの場を多く用意していただき、様々な知見を得ることができました。感謝しております。高坂文彦特任助教には、ゼミを通じて違った目線からご指導をいただきました。ありがとうございました。

物性研究所X線測定室の矢島健助教、電子顕微鏡室の浜根大輔技術職員、化学分析室の小池正義技術職員には、それぞれXRD、TEM、ICP-AESの測定方法をご指導いただきました。ありがとうございました。

大島研究室卒業生の横哲さん（現：東北大学 阿尻研究室 助手）には、在籍中の頃から多くのご指導をしていただきました。また、卒業されてからも多大なるご指摘とご協力を頂きました。本当にありがとうございました。大島研究室博士課程の織田耕彦さんには、実験の度にディスカッションをさせていただき、数多くの知見を得ることができました。ありがとうございました。

大島大友研究室に関わった皆さんには、研究のみならず普段の生活でも大変お世話になりました。先輩方には、研究室のルールや実験装置の使用方法など様々なことを教えていただきました。同期にも恵まれ、お陰で楽しい研究生活を過ごすことができました。

最後にここまで不自由なく、好き勝手に学生生活を送ることができたのは両親の支えがあったからだと思います。心からの感謝をここに示します。

2018年2月22日

原田 拓真