

超臨界水熱合成による複合酸化物ナノ粒子合成と生成ダイナミクス解明

2014年3月修了 環境システム学専攻 47-126721 横 哲 指導教員：大島 義人 教授

Keywords: Supercritical hydrothermal synthesis, composite oxide nanoparticles, formation dynamics

1. 背景

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。

特に、複数の金属種を複合化した複合酸化物は、単成分の酸化物の単純な足し合わせではなく、異種金属成分の結合によって新たな物性が発現することから、注目を集めている。一方で、複合酸化物を合成することは容易ではなく、例えば、従来型の固相反応では、固体内拡散をさせるため、高温 (>1000 °C) 長時間 (hour~days) の反応が必要となる。また、固相反応に替わる合成法には、気相法と液相法があるが、このうち気相合成においては、複合酸化物の合成や組成の制御は困難であり、複合酸化物の合成は主に液相法によって行われる。

また、ナノ粒子の合成には、サイズを制御して、粒径分布の狭い粒子を合成する手法が求められている。固相合成では、100 nm を切るスケールでサイズ制御を行うことは困難であり、気相法や液相法などの成長法による合成が求められている。気相法による合成法においては、高温域を利用できることから結晶性が高い粒子の合成が可能である一方で、サイズ制御が難しい。液相法においては、溶媒の効果により、サイズ制御性が高い一方で、低温合成となるため結晶性が低くなる。このため結晶性を上げるための焼成や溶媒除去など後段の工程が必要となり、プロセスが複雑化することが問題となる。Table 1 に各種合成法の比較を示す。

超臨界水熱合成法は粒径分布が狭く、かつ、結晶性が高い粒子を合成する手法として期待されている。超臨界水中では無機物の溶解度が低いいため、過飽和度が大きくなり、核生成頻度が増大することから、ナノサイズの結晶の合成が可能であり、均一核生成を起こさせ

ることによって粒径分布の狭い粒子が得られる。また、超臨界水熱合成により合成されるナノ粒子については、通常の液相法と比較して高温での合成であり、結晶性が良い粒子が得られるため、焼成プロセスが不要となる。また、超臨界水熱合成においては、水だけを溶媒として用いるという特長もある。加えて反応時間が、秒オーダーと非常に短く、連続式の合成も可能であることから、プロセスの簡素化や、回分式の合成法と比較して多量生産可能である。実際に、超臨界水熱合成によって、さまざまな酸化物において、結晶性が良くサイズの分布が狭い粒子が得られることが既往の研究で確認されている^[1]。

さらに超臨界水の物性は温度・圧力の変化によって大きく変化することから、粒子の結晶相、サイズ、組成を制御して合成することに期待が持たれる。

本研究では、超臨界水熱合成における複合酸化物ナノ粒子の合成を検討した。単一金属種の系の超臨界水熱合成については、高過飽和度で粒子径が小さくなるという関係が既往の研究において示されている^[2]。一方、複数の金属種からなる複合酸化物の系では、単一成分の場合と比較し粒子径が大きくなり、サイズ制御が困難となっている^[3]。また、溶解度が大きく異なる金属種の析出速度は異なるため、組成制御も課題である。サイズおよび組成の制御に向けては、複合化のダイナミクスの解明が必要であるが、複合酸化物の生成ダイナミクスに着目した検討例は少ない。

そこで、本研究では、非対称な析出挙動が想定される、溶解度の大きく異なる金属種のジルコニウムとアルカリ土類金属からなる複合酸化物を対象として検討を行った。また、ジルコニウムとアルカリ土類金属からなる複合酸化物はペロブスカイト構造を取るが、ペロブスカイト構造を取る酸化物は、不定比性や欠陥構造など、組成に関する自由度がきわめて大きく、組成制御を検討する対象として適当であると考えられる。

Table 1 各種合成法の比較

	Size	Crystallinity	Organic solvent
Solid phase	×	◎	Unnecessary
Gas phase	△	○	Unnecessary
Liquid phase	○	△	Necessary
Supercritical	○	○	Unnecessary

2. 実験方法

実験には、Fig. 1 に示す流通式装置を用いた。昇温水 (80 mL/min) に原料の金属塩水溶液 (10 mL/min) および、塩基水溶液 (10 mL/min) を同時に混合した。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を行った。圧力は背圧弁によって、30 MPa に設定した。温度は混合後 400 °C となるよう設定した。既往の研究において、混合部の Re 数を 40000 以上にした場合に粒子を製造する上で十分な混合がなされるという報告がある^[4]。本研究においてはその条件を満たして、十分な混合を担保している。

回収した粒子懸濁液を中和および濾過した後、生成物について、XRD による結晶相の同定ならびに TEM による結晶サイズの観察を行った。組成については、TEM 付属の EDX を用いて、粒子一個ごとの組成分析を行い、粒子 20 個分の平均値を算出した。また、濾液について ICP-AES による分析を行った。

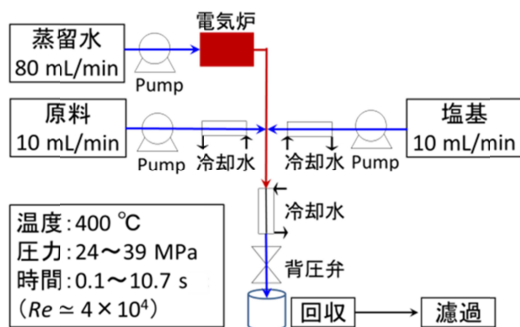


Fig. 1 実験装置図

3. 結果及び考察

3.1. BaZrO₃ の合成と反応条件依存性

Ba と Zr の複合酸化物 BaZrO₃ の合成について検討した。Table 2 に出発物質やその供給量の比を変えて、400 °C, 30 MPa, 3.4 s の条件で合成を行った場合の検討結果を示す。出発物質の違いは生成物に大きく影響することが確認された。Table 2 に示されているように、出

発物質を変えることで、pH が変化する。生成物の結晶相は、原料溶液の pH が增大するにつれて、単斜晶のジルコニアから正方晶のジルコニアに変化し、さらに、過剰量の水酸化バリウムを原料として用いた場合に、複合酸化物の BaZrO₃ が単相で生成することが確認された。量論の水酸化バリウムを用いた場合には、BaZrO₃ が生成しなかった一方で、量論の水酸化バリウムを用いて、NaOH を添加した場合には、BaZrO₃ の相が生成したことから、pH が複合酸化物相形成のための主要な条件であることが示された。

Table 2 出発物質を変えた検討結果 (*pH: 原料溶液の常温での混合後の pH, ** M: 単斜相, T: 正方晶)

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

次に、Table 2 (4) の条件で時間依存性を検討した。Fig. 2 に XRD 測定結果を示す。0.1~10.7 s においては、すべての時間で、ペロブスカイト構造の BaZrO₃ が生成している一方で、それ以外の結晶相は含まれていないことが明らかとなった。また、格子定数にも有意な時間依存性は見られず、構造が大きく変化していないことが示唆された。

また、Fig. 3 に、粒子径の時間依存性を示す。エラーバーは計測した 200 個の粒子のサイズの標準偏差を示している。粒子径は、1 s 以内の短い時間で増大し、その後一定となることが示された。なお最も滞留時間が短い条件の 0.1 s においても濾液から Zr が検出されなかったことから、粒子径の増大は、結晶成長によるものではなく、結晶核の合体によるものと考えられる。

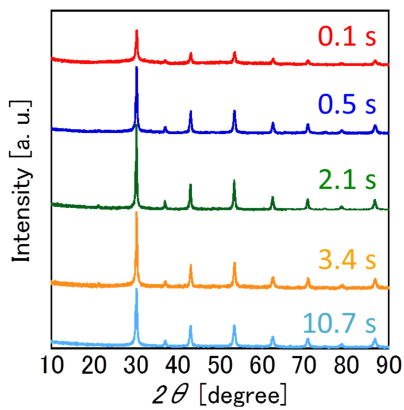


Fig. 2 XRD 測定結果

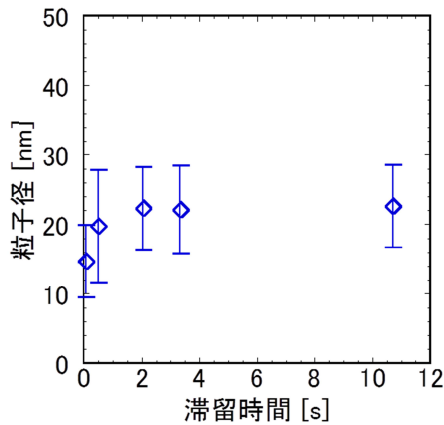


Fig. 3 粒子径の時間依存性

Fig. 4 に TEM-EDX による一粒子組成分析の結果を示す。Zr に対する Ba のモル比が時間とともに増加する傾向が見られた。一方で、Fig. 2 に示したように結晶構造には大きな変化がない。これらの結果は、結晶化初期においては、ペロブスカイト構造を取るものの、Ba サイトの欠陥や、ジルコニウムリッチの結晶性が悪い部分を含み、そこに時間とともに Ba が取り込まれることを示唆している。

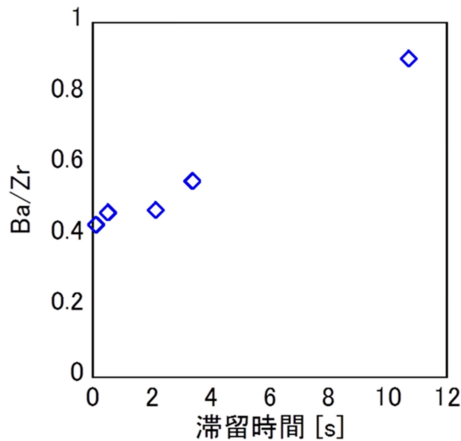
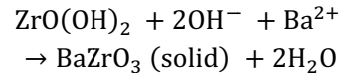


Fig. 4 モル比 Ba/Zr の時間依存性

上記に示された Ba の取り込みについて、反応場の水が与える影響を調べる目的で圧力を 24-39 MPa の範囲で変えた検討を行った。各圧力条件での生成物はすべてペロブスカイト型の BaZrO₃ であった。Fig. 5 に圧力を変えた場合の組成分析の結果を示す。高圧程、Ba の取り込みが速い現象が見られた。

Ba の取り込みは、以下のような化学式で表されると考えられる。



圧力を上昇させた場合には、水密度の増加に伴って、単位体積当たりのバリウムイオンの量[Ba²⁺]が増大する。また、イオン積の増大により、[OH⁻]も増大すると考えられる。これにより、高圧条件で取り込みが速くなったと考えて矛盾をきたさない。

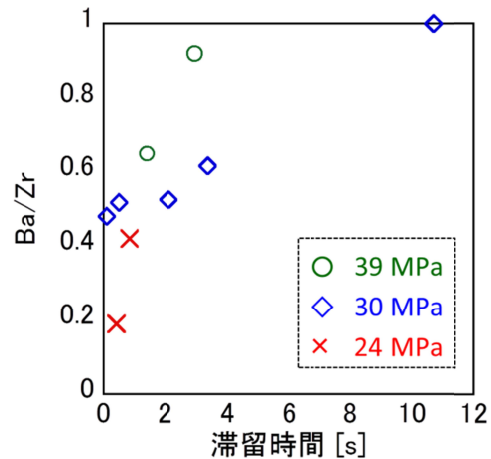


Fig. 5 各圧力での組成の時間依存性

3.2 アルカリ土類金属を変えた検討

構成元素の内、A サイトのアルカリ土類金属を変えた検討を行った。3.1. に示したように BaZrO₃ の系においては、Ba の取り込みが、組成を決めていることが明らかになった。取り込み現象を明らかにする目的で、同族でイオン半径の異なる Sr や Ca を用いた場合の複合化に関して検討した。出発物質として、Sr(NO₃)₂ および過剰量の NaOH を用いた場合には、SrZrO₃ が生成した。一方で、Ca(NO₃)₂ を用いて、同様の条件で検討を行ったところ、CaZrO₃ は生成せず、正方晶 ZrO₂ のみ生成した。CaZrO₃ の合成には更なる条件探索が必要であると考えられる。ここでは、SrZrO₃ の合成について、BaZrO₃ の場合と比較検討した。

Fig. 6 に XRD 測定結果を示す。0.1~10.7 s においては、すべての時間で、ペロブスカイト構造の SrZrO_3 が生成していることが明らかとなった。また、格子定数にも時間依存性は見られなかった。これは、 BaZrO_3 の合成の場合と同様の結果である。

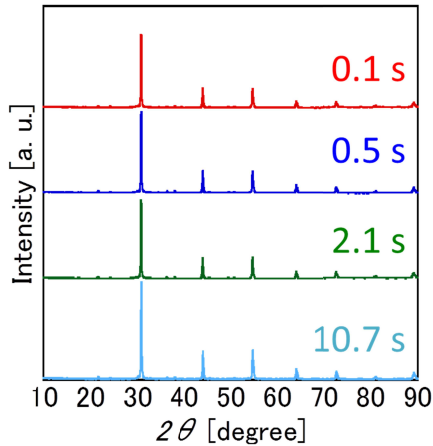


Fig. 6 SrZrO_3 の XRD 測定結果

Fig. 7 に Zr に対する Sr のモル比 Sr/Zr の時間依存性を示す。Sr の場合には、時間に対する Sr/Zr の有意な変化は観測されず、Fig. 5 に示した Ba の場合と比較し、大きな違いが見られた。このように、複合化において、イオン半径の違いが取り込み現象に影響を与える可能性が示された。

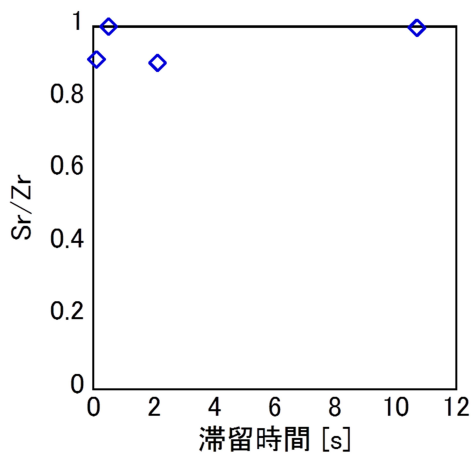


Fig. 7 モル比 Sr/Zr の時間依存性

3.3 複合酸化物ナノ粒子生成のダイナミクス

複合酸化物ナノ粒子生成のダイナミクスについて、 BaZrO_3 を例として考える。上記の結果から考えられる BaZrO_3 生成ダイナミクスの模式図を Fig. 8 に示す。

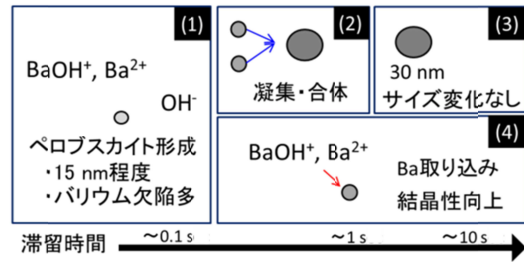


Fig. 8 BaZrO_3 生成のダイナミクス

BaZrO_3 は、高 $[\text{OH}]$ 条件下で、生成することが確認された。0.1 s 程度の短い時間においては、粒径は 15 nm 程度であり、また、バリウムサイトの欠陥を多く含む【Fig. 8 (1)】。結晶性が低く小さい粒子は、凝集・合体を引き起こし、1 s 程度までの時間では粒子径が増大する【Fig. 8 (2)】。一方で、1-10 s の時間においては、合体が起こらず粒子径は時間に伴って変化しない【Fig. 8 (3)】。短い反応時間において見られたバリウムサイトの欠陥に、バリウムが反応時間とともに取り込まれていくことにより Ba と Zr のモル比は 1 に近づき、結晶性が向上する【Fig. 8 (4)】。この取り込み現象については、高 $[\text{OH}]$ 条件であることが関与していると考えられ、イオン積の高い高压条件下で、取り込みが速くなる。また、元素の種類によっても取り込み速度には大きな差異があり、Ba と同族でイオン半径が小さい Sr は、速く量論比に近づいた。

4. 結言

本研究では、超臨界水熱合成による複合酸化物ナノ粒子の合成とその生成ダイナミクス解明を目的として検討した。 BaZrO_3 および SrZrO_3 の系において、0.1 s 以内にペロブスカイト構造が形成され、その後結晶構造の大きな変化がないことを明らかにした。また、結晶核の合体による粒子径増大と、Ba の系においては、Ba の取り込みによる組成変化が起こることを明らかにし、さらにその挙動は圧力により大きく変わることを明らかにした。また、Ba と同族で価数が等しい Sr の系での検討結果から、取り込みには構成元素のイオン半径が影響する可能性を示した。

参考文献

- [1] K. Byrappa, T. Adschiri, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **53** (2007) 117-166.
- [2] K. Sue et al., *Green Chemistry* **8**(7): (2006), 634-638.
- [3] A. Aimable et al., *Journal of Solid State Chemistry* **181**(1) (2008) 183-189.
- [4] S.-I. Kawasaki et al., *J. Supercritical Fluids*, **54** (2012) 96-102.