

# 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

2016年3月 修了 環境システム学専攻

47-146660 岳 磊 指導教員 大島 義人 教授

キーワード：超臨界水熱合成 有機修飾 結晶生成ダイナミクス

## 1.研究背景

ナノマテリアルは、その特性が従来のバルク材料と大きく異なることから、材料科学の新しい分野として多くの検討がなされている。その基本単位であるナノ粒子の合成は、ナノテクノロジーの発展においては欠かせないが、ナノ粒子の合成法のうち、気相法や液相法といったモノマーを結晶に成長させるボトムアップ的な手法は、 $10^{-8}$ - $10^{-9}$  m スケールのナノ粒子合成法として期待されている。本研究では、このボトムアップ式合成法の一つである超臨界水熱合成法による金属酸化物ナノ粒子の合成に着目した。

液相で粒子を合成する場合、溶存物質の過飽和度が重要となる。400°C以上の超臨界水は比誘電率が10以下<sup>[1]</sup>になり、金属の硝酸塩など前駆体の溶解度が小さくなるため、大きな過飽和度が得られ、核生成速度が速くなる。また、誘電率が低いことで、超臨界水が非極性の溶媒として利用できるため、微粒子を合成しつつ有機物によるその場修飾も可能となる。有機修飾は、粒子合成の制御の面から見ると、有機物が表面を覆うため小さい粒子同士の凝集を防止することや、結晶成長を抑制することで、未修飾の場合と比べより小さい粒子を獲得出来ることに期待が持たれるほか、修飾剤の違いや結晶面との結合の強度の違いにより、ナノ結晶のモルフォロジーを制御した研究も報告<sup>[2]</sup>されている。複合材料の合成など応用の面から見れば、非極性の有機物による修飾によってナノ結晶の親水性表面が疎水性に変わり、有機ポリマーへ安定に分散させることが可能になるため、有機無機のトレードオフを持つ材料製造への利用が期待できる<sup>[3]</sup>。

超臨界水を利用したナノ粒子の有機修飾の検討は、複合材料の作製やナノ粒子のサイズ・形状調整を中心になされていた。一方、異なる金属酸化物の超臨界水中への溶解度には大きな差があり、異なる結晶挙動を持っている<sup>[4]</sup>。例えば、溶解度の高い酸化物は核生成が遅く、かつ結晶成長しやすいが、溶解度の低い酸化物は瞬時に核生成が完了し、その後結晶成長が起きなくなる。また、複合酸化物の場合には、各成分の析出速度の違いで組成が経時変化することも報告されている<sup>[5]</sup>。これらナノ粒子を修飾する際、有機修飾ナノ粒子の結晶生成ダイナミクスを検討し、各酸化物の特徴に応じて合成することで、反応をより厳密に制御すること（粒子サイズ、サイズ分布、組成の調整）が可能になると期待される。

## 2.研究目的

本研究では、超臨界水中で異なる結晶生成挙動を持つ金属酸化物のその場有機修飾を行い、合成した粒子の結晶生成ダイナミクスを検討し、サイズ・形状制御や性質の調整に向けた知見の獲得を目的とした。

研究対象としては、溶解度が高く、結晶生成は核生成と結晶成長に分かれて進行することが知られているCuO<sup>[4]</sup>、および、溶解度が小さく、結晶成長せずかつ組成比が経時変化するという性質を持つBaZrO<sub>3</sub><sup>[6]</sup>を選択した。修飾剤は、直鎖のカルボン酸であるヘキサン酸(HA)を使用した。

## 3.実験方法

Fig.1 に流通式実験装置を示す。原料溶液ラインAとBに金属の塩溶液、塩基溶液、あるいはそれらと修飾剤の混合溶液をそれぞれ高圧ポンプで送液し、混合部にて電気炉で加熱された水と混合し、瞬時的に超臨界状態にする。反応条件としてはまず、圧力を背圧弁により30 MPaに維持した。反応温度は混合後に400°Cになるようにポンプ流量

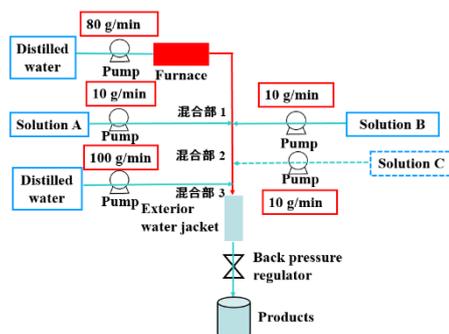


Fig.1 装置図

を設定した。一部の検討では、修飾剤の混合タイミングによる結晶挙動の変化を調べるため、点線に示した通り、混合部2を設置した、その場合、混合部2からの温度が390℃となった。滞留時間は、反応管を組み換えることで調整した。反応終了後、混合部3で内部冷却水と混合し、同時に外部冷却水と熱交換して室温まで冷却させて回収する。回収した懸濁液は加圧濾過して粒子を回収し、フィルターを透過した溶液は、ろ液サンプルとして回収した。

#### 4.結果および考察

##### 4.1.CuO の結晶生成の検討

今回の実験条件における CuO ナノ粒子の結晶生成の各段階を特定するため、修飾剤を用いない CuO の合成について検討した。Fig.2 に CuO ナノ粒子の XRD 測定結果を示す。結晶相は単斜晶の CuO であることが分かる。超臨界水中で CuO の析出が比較的遅く、滞留時間の増加につれて粒子が大きくなるため、ピーク強度は徐々に増加した。続いて転化率の滞留時間依存性を Fig.3 に示す。

0.35 s より前に銅イオンの転化率が顕著的に増加し、その後転化率は少し増え、3.14 s に 49.9% になった。Fig.4 に標準偏差をエラーバーとした平均粒子サイズの滞留時間依存性を示す。CuO ナノ粒子の平均サイズは 0.35 s 以内に 80.4 nm まで増加し、その後比較的小さい増加率で 3.14 s に 90.9 nm まで大きくなった。Fig.5 に粒子サイズの変動係数(CV, 標準偏差を算術平均で割ったもの)を示すが、0.35 s までに、CV が大幅に増加し、その後一定となる傾向が見られた。これらの結果から推察される CuO ナノ粒子の結晶成長の挙動は以下の通りである。まず、0.35 s より前に、液相から最初の CuO ナノ結晶が生成し、それと同時に銅イオンがナノ結晶の表面に析出し、脱水縮合が起こって結晶が成長する。そのため CV と平均粒子サイズが 0.35 s までに大幅に増加したと考えられる。0.35 s 以降は、核生成の頻度が小さくなり、結晶成長が主導になるため、平均粒子サイズが CV を維持しつつ少し大きくなると考えられる。

##### 4.2.修飾剤が結晶生成に与える影響

有機修飾 CuO ナノ粒子合成の実験結果について述べる。Fig.4 に修飾粒子の平均サイズの滞留時間依存性を示す。各滞留時間について粒子サイズは未修飾粒子より大幅に減少した。CV については Fig.5 に示す通り、滞留時間に関わらず、0.6 付近の値となった。この結果を説明するため、一例として Fig.6 に 0.11 s で合成した粒子のサイズ分布を示す。30 nm 以下の粒子が 70% 以上を占めているが、50 nm 以上の粒子も存在しており、その結果、CV が 0.61 という大きな値になったと考えられる。こ

これらの結果から、修飾 CuO ナノ粒子の結晶生成ダイナミクスを以下のように推察した。すなわち、0.35 s までの滞留時間の短い段階で生成した CuO の結晶は、修飾剤と反応することで結晶成長が抑制され、粒子径が小さく保たれる。一方、CuO ナノ粒子の核生成は 0.35 s 以降も続くため、その段階で析出した核については修飾剤の減少によって結晶成長を抑えられなくなり、大きい結晶まで成長する。ただし、成長した粒子はサイズ分布から見

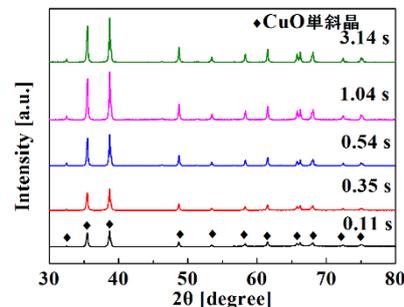


Fig.2 XRD 測定結果

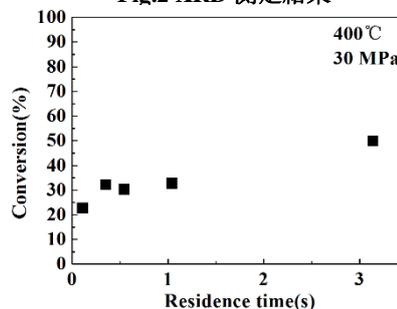


Fig.3 転化率の時間依存性

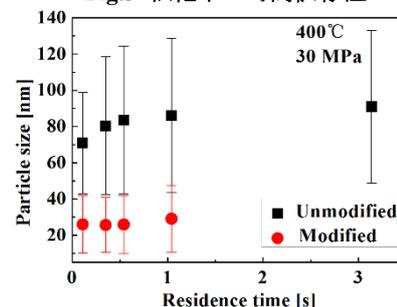


Fig.4 平均粒子サイズの時間依存性

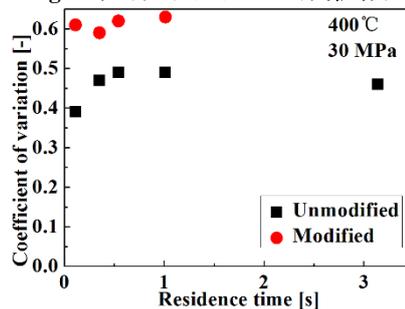


Fig.5 変動係数の時間依存性

ば 10%以下であったため、CV は顕著な変化をせず 0.6 付近に維持される。

#### 4.3.修飾剤の混合タイミングが結晶生成に与える影響

本節では、結晶生成中の各段階に修飾剤を混合した実験の結果について、4.1 節の検討で明らかにした CuO ナノ粒子の各結晶段階との関係から、考察を行う。

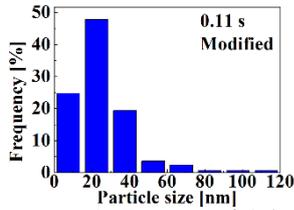


Fig.6 粒子のサイズ分布

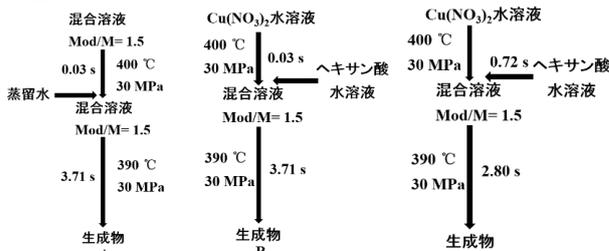


Fig.7 混合時点を変えた実験の概略

まず金属塩溶液を流して 0.03 s 反応させた後、即ち核生成と結晶成長が共に進行中の段階に修飾剤を混合して 3.71 s 反応させた (Table 1 B, Fig.7 B)。対照として、同じ反応条件で金属塩と修飾剤の混合溶液を 0.03 s 反応させて蒸留水を混合した (Table 1 A, Fig.7 A) 実験を行った。それぞれの結果を Table 1 に示す。A は比較的に小さい粒子サイズを持ち、CV が大きいという 400°C で合成した修飾粒子と類似した結果になった。B は平均サイズが増加する一方、CV が小さくなった。0.03 s の時点では、CuO は核生成後、結晶成長中で修飾剤と混合されるため、A の場合と比べ核生成直後の小さい粒子と成長が進行している粒子と修飾剤が同時に反応でき、両者の結晶成長が抑制されることで CV が小さくなったと考えられる。

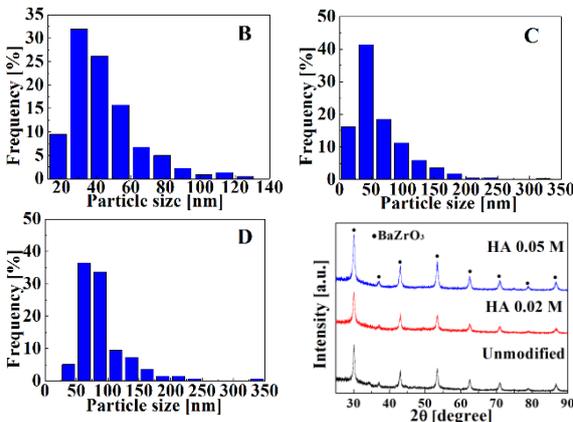


Fig.8 修飾粒子のサイズ分布 Fig.9 XRD 測定結果

次いで金属塩溶液を 0.72 s 反応させて修飾剤を添加し、その後 2.80 s 反応させ、結晶成長の段階に修飾剤を混合する検討を行った (Table 1 C, Fig.7 C)。比較として反応時間が近く、3.14 s で合成した未修飾 CuO の

結果を Table 1 D に示した。C は D より平均粒子サイズが小さくなったが、CV は大きくなった。Fig.8 にサイズ分布を示す、C の場合、特に 25 nm 以下の粒子が増えており、その影響で CV が大きくなったと考えられる。既往の研究では修飾剤の導入で核生成が促進される例が報告されている<sup>[7]</sup>。4.1 節の結果から、0.72 s では核生成の頻度がかなり小さくなっていると考えられるが、その時点で修飾剤を導入することで再び CuO の過飽和度が増加して新しい結晶核が生成し、そのことが 25 nm 以下の粒子が増加したことに繋がった可能性が考えられる。

Table 1 混合時点を変えた実験結果

合成手法	平均粒子サイズ (nm)	標準偏差 (nm)	変動係数
混合溶液を同時に流す(A)	35.4	21.7	0.61
核生成中に混合(B)	44.3	19.7	0.44
結晶成長中に混合(C)	63.3	42.6	0.67
未修飾粒子(D)	90.9	42.1	0.46

#### 4.4. BaZrO<sub>3</sub> を対象とした検討

Zr の溶解度が小さい BaZrO<sub>3</sub> は、0.1 s~2.1 s の間に粒子サイズが増加し、その理由は結晶成長ではなく、小さい粒子同士の凝集であると報告されている<sup>[6]</sup>。この系に対して修飾剤の凝集抑制効果を検討するため

0.30 s の滞留時間で表面修飾ナノ粒子の合成を行った。Fig.9 に合成粒子の XRD 測定結果を示すが、BaZrO<sub>3</sub> の結晶相が得られていることが分かる。Fig.10 に平均粒子サイズと結晶

子サイズの修飾剤濃度依存性を示す。ここで、TEMから求めた粒子サイズはXRDから計算した結晶子サイズより小さいが、これは、TEMでは結晶性の悪く小さい粒子を観察できる一方、XRDでは結晶性の悪い粒子は分析できないためと考えられる。両者が類似した傾向で小さくなったことから修飾によって凝集が抑制されたと考えられるが、今回の検討範囲から見れば、溶解度が小さい系は、過飽和度がサイズへの寄与が大きく、修飾剤でさらにサイズを小さくすることは困難と考えられる。

超臨界水熱法で合成したBaZrO<sub>3</sub>は、粒子生成初期ではBa欠損が生じるが、滞留時間の増加につれてBaが結晶中に取り込まれていくという現象が起こるとされている<sup>16)</sup>。出発物質が金属塩溶液と修飾剤の混合溶液の場合、結晶表面と修飾剤が反応することで、立体障害効果や修飾剤と金属イオンの極性の違いでBaが結晶中に取り込まれにくくなる可能性が考えられる。このようなBaの取り込みに修飾剤が与える影響を検討するため、原料と修飾剤(HA 0.05M)の混合溶液を出発物質とし、3.14 sの滞留時間で実験を行った。Fig.11に未修飾粒子(A)と修飾粒子(B)のTEM写真を示す。Aから、3.14 sの滞留時間では既にBaの結晶化が進んで粒子が球状の形を持ち、結晶性が良いことが分かる。一方、Bの修飾粒子は不定形のものが多く見られた。Baが量論から大きく外れた場合、不定形の結晶性が悪い粒子が多く存在するとされており<sup>16)</sup>、今回の結果から、Baが十分に結晶中に入っていない可能性が考えられる。この可能性について検討するため、TEM-EDSで組成分析を行い、得られたスペクトルからBaとZrの相対組成比を算出した。ここで、未修飾粒子のBa/Zr値を基準値1にすると、修飾粒子のBa/Zr値は

0.89になった。修飾された粒子の方がBaの量が少なくなり、結晶中に取り込まれにくくなっていることが分かる。一方、今回は形状がかなり異なる粒子を観察したにも関わらず、組成比の差はあまり大きくなかった。これについては、修飾剤の存在で凝集は防いだが、小さくて結晶性の悪い粒子には、Baが入っても結晶化が起きにくい可能性、あるいは、TEM-EDSの分析精度の問題で、修飾BaZrO<sub>3</sub>に多く存在する20 nm以下の粒子を分析できておらず、それらの粒子ではBa量が少ない可能性が考えられる。

**5.結論** 超臨界水熱合成における有機修飾の効果について検討を行った。CuOの場合、有機修飾により粒子サイズが大幅に減少すること、結晶生成の各段階に修飾剤を混合する検討によって粒子サイズや分布が変化することを確認した。この実験結果より、超臨界水中で溶解度の高い酸化物に対して、修飾剤の混合タイミングを変えることで粒子サイズや分布を調整できる可能性が示された。BaZrO<sub>3</sub>については、修飾によって粒子の凝集が抑制され、サイズがやや小さくなった一方、修飾剤の影響でBa/Zr組成比が小さくなった。このように組成比が経時変化する複合酸化物に対しては、修飾剤を利用して粒子組成を調整できる可能性が示された。

#### 参考文献

- [1] Fernandez et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26 (1997) 1125-1164. [2] Takami et al., *Dalton Trans.* 40 (2008) 5442-5446. [3] Adschiri, *Chem. Lett.*, 10 (2007) 1188-1193. [4] Sue et al., *Chem. Eng. J.*, 166 (2011) 947-953. [5] Sato et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 1855-1860. [6] Yoko et al., *J. Nanopart. Res.*, 4 (2014) 1-9. [7] Mousavand et al., *J. of Supercritical Fluids.*, 40 (2007) 397-401.

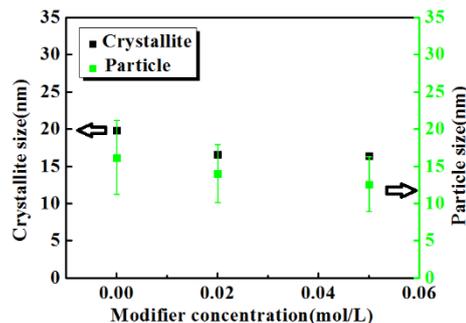


Fig.10 結晶子サイズと粒子サイズの濃度依存性

#### の濃度依存性

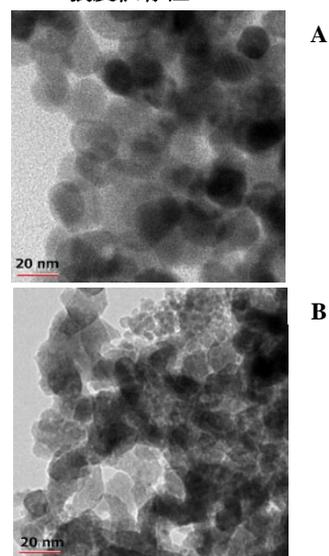


Fig.11 BaZrO<sub>3</sub>粒子のTEM写真

(A : 未修飾 B : 修飾)