

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 27 年度

修士論文

# 超臨界水を反応場とした Cu-Ga 複合酸化物ナノ粒子の合成

---

2016 年 1 月 29 日提出

指導教員 大島 義人 教授

加藤 進介

## 内容

第1章	序論	- 5 -
1.1	研究背景	- 5 -
1.2	無機複合酸化物とナノマテリアル	- 5 -
1.2.1	金属酸化物と半導体	- 5 -
1.2.2	半導体としての複合酸化物	- 6 -
1.2.3	ナノテクノロジーと半導体	- 6 -
1.2.4	複合酸化物ナノ粒子の合成法	- 7 -
1.2.5	液相法によるナノ粒子の合成	- 7 -
1.2.6	気相法によるナノ粒子の合成	- 7 -
1.3	超臨界水熱法	- 8 -
1.3.1	水熱合成	- 8 -
1.3.2	超臨界水の物性	- 8 -
1.3.3	超臨界水の溶媒特性	- 9 -
1.3.4	超臨界水熱法	- 10 -
1.3.5	微粒子合成への応用	- 10 -
1.4	目的と概要	- 12 -
1.4.1	研究対象	- 12 -
1.4.2	ABO <sub>2</sub> 型 delafossite 構造酸化物	- 12 -
1.4.3	研究目的	- 12 -
1.4.4	各章の概要	- 12 -
第2章	研究方法	- 13 -
2.1	諸言	- 13 -
2.2	実験装置(流通式)	- 14 -
2.2.1	使用目的	- 14 -
2.2.2	装置概要	- 14 -
2.2.3	実験条件	- 16 -
2.3	実験装置(回分式)	- 13 -
2.3.1	使用目的	- 13 -
2.3.2	装置概要	- 13 -
2.3.3	実験条件	- 13 -
2.4	使用した試薬	- 17 -
2.5	キャラクターゼーション	- 17 -
2.5.1	誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)	- 17 -
2.5.2	X線回折法(XRD)	- 18 -

2.5.3	透過型電子顕微鏡(TEM)	- 18 -
2.5.4	電界放出形透過型電子顕微鏡(TEM-EDX)	- 18 -
第3章	超臨界水熱法における CuGaO <sub>2</sub> の選択率	- 19 -
3.1	回分式反応器による粒子生成条件の検討	- 19 -
3.1.1	概要	- 19 -
3.1.2	実験条件	- 19 -
3.1.3	実験結果と考察	- 20 -
3.1.4	まとめ	- 22 -
3.2	流通式反応器による前駆体挙動の検討	- 23 -
3.2.1	概要	- 23 -
3.2.2	実験条件	- 23 -
3.2.3	実験結果と考察	- 25 -
3.2.4	まとめ	- 27 -
3.3	還元剤の導入	- 27 -
3.3.1	概要	- 27 -
3.3.2	実験条件	- 27 -
3.3.3	実験結果と考察	- 28 -
3.3.4	まとめ	- 29 -
3.4	還元剤の比較検討	- 30 -
3.4.1	概要	- 30 -
3.4.2	実験条件	- 30 -
3.4.3	実験結果および考察	- 31 -
3.4.4	まとめ	- 33 -
3.5	原料溶媒の検討	- 33 -
3.5.1	概要	- 33 -
3.5.2	実験条件	- 33 -
3.5.3	実験結果および考察	- 34 -
3.5.4	まとめ	- 36 -
3.6	溶液 pH の検討	- 36 -
3.6.1	概要	- 36 -
3.6.2	実験条件	- 36 -
3.6.3	実験結果および考察	- 37 -
3.6.4	まとめ	- 40 -
3.7	原料比の検討	- 41 -
3.7.1	概要	- 41 -
3.7.2	実験条件	- 41 -

3.7.3	実験結果および考察	- 42 -
3.7.4	まとめ	- 45 -
3.8	Cu 前駆体の検討	- 45 -
3.8.1	概要	- 45 -
3.8.2	実験条件	- 45 -
3.8.3	実験結果および考察	- 46 -
3.8.4	まとめ	- 48 -
3.9	還元剤の加え方	- 48 -
3.9.1	概要	- 48 -
3.9.2	実験条件	- 48 -
3.9.3	実験結果および考察	- 49 -
3.9.4	まとめ	- 51 -
3.10	塩基量の検討	- 51 -
3.10.1	概要	- 51 -
3.10.2	実験条件	- 51 -
3.10.3	実験結果および考察	- 52 -
3.10.4	まとめ	- 55 -
3.11	反応後 pH の調整	- 55 -
3.11.1	概要	- 55 -
3.11.2	実験条件	- 56 -
3.11.3	実験結果および考察	- 58 -
3.11.4	まとめ	- 61 -
3.12	複合酸化物結晶相の制御	- 61 -
3.12.1	概要	- 61 -
3.12.2	実験条件	- 61 -
3.12.3	実験結果および考察	- 62 -
3.12.4	まとめ	- 65 -
3.13	結言	- 65 -
第 4 章	粒径の依存性	- 67 -
4.1	緒言	- 67 -
4.2	反応時間の制御	- 67 -
4.2.1	概要	- 67 -
4.2.2	実験条件	- 67 -
4.2.3	実験結果および考察	- 67 -
4.2.4	まとめ	- 69 -
4.3	結言	- 70 -

第 5 章 結言 .....	- 71 -
参照文献 .....	- 71 -
謝辞 .....	- 72 -

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

金属複合酸化物は、半導体や電子部品の材料として近年注目されている。これらが実用化される際、より高性能であること、小型化すること、省エネルギー化などが求められている。高性能な材料の生成には、高純度で均一な酸化物結晶が求められ、小型化にはより小さなスケールの粒子生成が求められる。また省エネルギー化の例として、半導体の電流密度を向上させることで電氣的ロスを低減できるだけではなく、発熱を抑えることもできると考えられる。以上をふまえ、複合酸化物の合成技術にはナノサイズで均一な結晶制御が期待されると考えられる。

本研究では前述ナノサイズで均一な結晶制御を行う手法として、超臨界水熱法に着目し、結晶生成条件、結晶のコントロールを行った。以下の節では複合酸化物ナノ粒子のテクノロジーについて(1.2節)と超臨界水熱法による微粒子合成について(1.3節)に分けて述べる。

## 1.2 無機複合酸化物とナノマテリアル

### 1.2.1 金属酸化物と半導体

金属酸化物は、古くから耐火物、ガラス、顔料などの無機材料として利用されており、その調整法、物性、構造などが研究されてきた [1]。また近年では半導体や触媒材料としても注目されており、新しい材質が登場し発展している。金属酸化物を利用した半導体や触媒材料の例として、 $\text{Cu}_2\text{O}$ (p型半導体材料)、 $\text{CuO}$ (真性半導体材料)、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (反強磁性物質)などが挙げられる。半導体は用いる金属種によってバンドギャップに違いが生じ、その性質も異なることが知られている。下の表 1.1 に各種遷移金属元素酸化物の例とバンドギャップのデータを示す。

表 1.1 遷移金属酸化物のデータ [2]

	標準電極電位 (eV)	酸化物	比誘電率	バンドギャップ (eV)	絶縁破壊電界 (MV/cm)	伝導帯オフセット (eV) 対Si
Sr	-2.89	SrTiO <sub>3</sub>	120-183	3.3	1.0-1.1	1.75
Al	-1.68	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	8.8	7.2	2.8
Ti	-1.63	TiO <sub>2</sub>	95	3.1	1.0-3.0	1.7
Hf	-1.55	HfO <sub>2</sub>	21	6.0	3.0-4.7	2.5-4.0
Zr	-1.45	ZrO <sub>2</sub>	29	5.8	3.8	2.5
Nb	-1.1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35	3.4		1.4
Ta	-0.6	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26	4.4	3.2	0.36
W	0.1	WO <sub>3</sub>	20.2	2.2		-
Co	-0.28	CoO	12.9	0.6		-
Ni	-0.257	NiO	11.9	1.72		-
Fe	-0.037Fe <sup>3+</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2.1		
Cu	0.3419 0.521	Cu <sub>2</sub> O	10.3	1.83		-

### 1.2.2 半導体としての複合酸化物

複合酸化物とは、2種類以上の金属元素を組み合わせた酸化物の総称である。前項に示した各種金属の酸化物は固有のバンドギャップをもつが、複合酸化物として金属を組み合わせることで単一の金属酸化物とは異なる性質を示すことが知られている。複合酸化物の例として、AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>型(スピネル型)構造の酸化物は有用な磁気的性質をもち、顔料として用いられるCoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(濃青色)、CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(黒色)などが挙げられる。また、ABX<sub>3</sub>型(ペロブスカイト型)構造の酸化物としては誘電体に用いられるBaTiO<sub>3</sub>[3]、圧電素子などに用いられるNaTaO<sub>3</sub>[4]などが挙げられる。

### 1.2.3 ナノテクノロジーと半導体

無機化学では1 nm から 100 nm の範囲に本質的な大きさをもつ物質をナノ粒子と呼ぶことが多い。このサイズにおいては、マイクロメートル以上の大きさの物質に現れる効果も同等の役割を示し、さらに量子効果が現れることで特有の性質を生じる。半導体ナノ粒子においては、電子が小さい領域に閉じ込められると、次の二つの重要な効果が生じる。まず、HOMO-LUMO エネルギーギャップがバルク結晶で観察される値から増加する。つぎに、LUMOの電子ならびにHOMOの正孔のエネルギー準位が、箱の中の粒子のように量子化される。いずれの効果も量子ドットの光学的性質を決めるうえで重要な役割を担う。例として、量子ドット内で利用できる量子化されたエネルギー準位は正味の線形運動量をもたず、そのためエネルギー準位間の遷移に運動量の変化を必要としない。その結果、どのような二つの準位でもその間の遷移確率は高くなり、遷移は運動量に依存しないことから遷移確率は満たされた価電子帯から空の伝導体への遷移ではたいてい

の場合高くなり、量子ドットは幅広い吸収を示す。さらにバンド内遷移の確率も高く、バンド内遷移は赤外領域にあるのが普通であるため、赤外の光検出器、センサー、レーザーなどの素子に利用されつつある [5]。また近年では電子部品は高品質化、小型化が求められ、その材料もナノスケールでの作製が求められている。さらに省エネルギー化の必要性から、単位面積当たりの電流（電流密度）を上昇させ、エネルギー損失の少ない材料とするためにナノ粒子の合成が必要であると考えられている [6]。

#### 1.2.4 複合酸化物ナノ粒子の合成法

ナノスケール構造をつくる方法には、大きく分けてトップダウンとボトムアップの二種類がある。前者は物理的手法により最初にパターンを大規模に設計し、横方向の大きさを減らし、バルク物質の内部や上部にナノスケールの形状を転写する手法で、リソグラフィ、機械的な型押し、ナノプリントなどがあり、大規模集積回路の作製などに用いられている。後者は原子や分子レベルの小さい規模の対象物を構成成分としてその配列を制御し、より大きな規模の材料を組み立てるものであり、原子や分子の相互作用により構造を制御することが可能である。前項で述べたナノ粒子化の需要に対し、ナノスケールでの構造制御を行えるといった点から、複合酸化物ナノ粒子の合成にはボトムアップ手法が重要であると考えられる。ボトムアップ手法として最も広く用いられている方法は液相法と気相法である。

#### 1.2.5 液相法によるナノ粒子の合成

液相法では、溶液中で試薬が原子レベルで混合され速やかに移動できる。また安定化剤となる分子を添加することができるといった利点がある。溶液からの結晶化は、核生成と成長の二段階に分けて考えることができる。しかし、液相法にはオストワルト熟成という欠点が存在する。これは、一旦生成した核が再溶解し、より大きな粒子表面に析出する現象で、粒径の分布が増し粒子数が減少するため不均一な結晶群ができあがる。これを防ぐために安定化剤を加えることもある。

#### 1.2.6 気相法によるナノ粒子の合成

気相法では、気相中に高密度に混合された原子レベルの反応物が短時間で一気に固体粒子を生成するため、過飽和な状態が作られる。核生成がいったん起こると成長は制約を受けるため、工業的にはナノスケールのカーボンブラックや酸化物を大量生産するために用いられている。気相法の欠点として、界面活性剤や安定化剤などを添加することが難しく、また高温反応のため粒子が焼結してしまい、粗大化粒子が生成しやすい。



## 1.3 超臨界水熱法

### 1.3.1 水熱合成 [5]

水熱合成は前節で述べた液相法に分類される手法で、液体の水を溶媒とするため拡散は速く、反応物が原子レベルで混合するため、反応は比較的低温で進行させることができ、より高温条件で行うトップダウンの合成法と比較して熱による粒子の成長を最小限に抑えることができる。水熱合成の基本的な方法は、まず反応物および添加物を水または水溶液に溶解させ、温度・圧力を上げることで反応を開始し、溶液中に結晶核が生成する。すべての粒子が均一な大きさに成長するためには、結晶の成長は核生成過程とは独立していなければならない。しかし、水熱合成においては結晶の成長段階でオストワルト熟成が生じるため、粒径分布は増し、全体の粒子数が減少してしまうといった欠点がある。オストワルト熟成を防ぐためには、結晶核の安定化を助長し、溶解を妨げる界面活性剤となる安定化剤を加える必要がある。酸化物ナノ粒子の合成において、水熱合成は伝統的なセラミックスなどの研究に端を発しており、1 nm~1 μm の大きさに制御されている。例として、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>などがよく知られている。水熱合成では、粒子の大きさと形状を制御するためには、pH、前駆体、反応物濃度、添加方法、温度の正確な調整が必要である。

### 1.3.2 超臨界水の物性

物質は温度・圧力などの条件の変化により、気体、液体、固体の3つの状態変化を起こす。これは、その物質分子の分子間力と運動エネルギーにより決まる。図 1.2 に 25 MPa における水の相図を示す。三重点より温度が高い場合は液体と気体平衡となり、このときの圧力は飽和蒸気圧となり、蒸発曲線で表される。この蒸発曲線には、高温・高圧側に終点が存在し、その点は臨界点と呼ばれている。これより高温・高圧側では液体と気体の区別がつかなくなる状態で、気液の境界面も消失する。この状態の物質を超臨界流体と呼び、水の場合は超臨界水と呼ぶ。超臨界水は高い運動エネルギーを有する高密度な水の状態である。

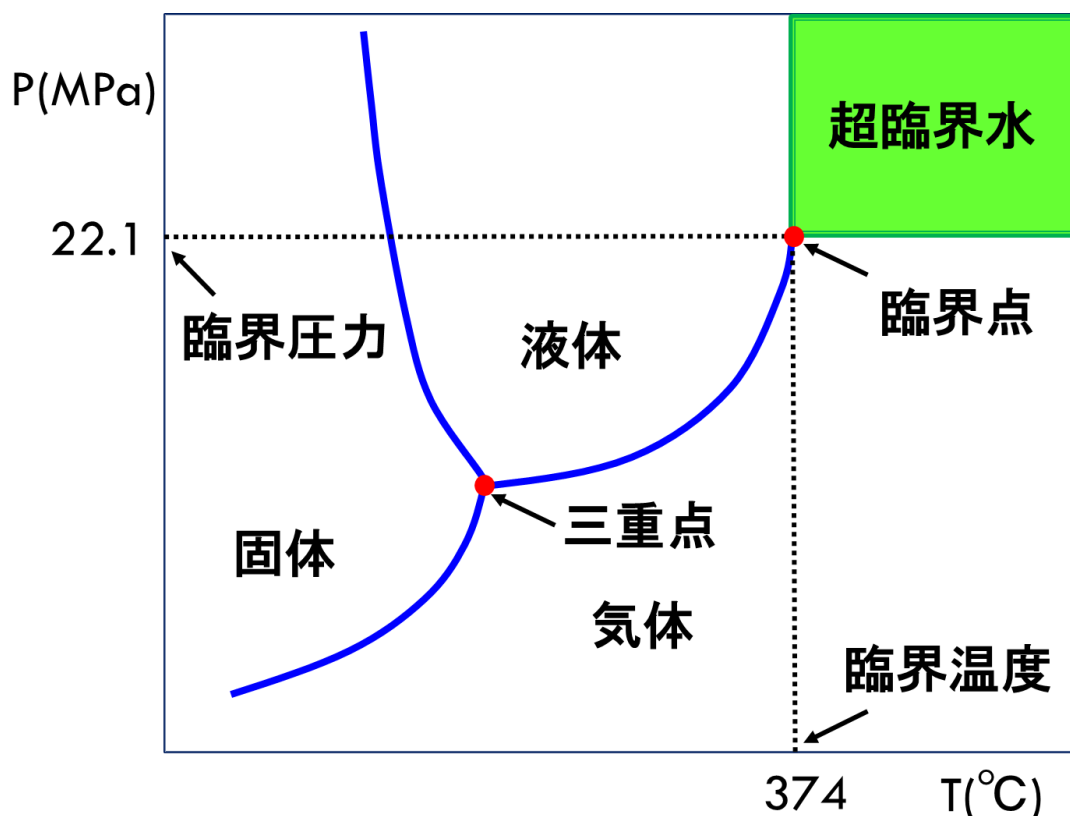


図 1.2 水の相図(25 MPa)

### 1.3.3 超臨界水の溶媒特性

溶媒の物性は分子間の相互作用により決まる。非圧縮性である液体溶媒は分子間距離がほとんど変化せず、大幅な物性値の変化は期待できないが、超臨界水の場合は気液相転移がないため、密度をきわめて希薄な状態から液体に匹敵する高密度な状態まで連続的に変化させることが可能であり、とくに臨界点近傍では温度一定下での圧力のわずかな変化で密度が大幅に変化する。したがって、超臨界水は温度と圧力を操作変数として、溶媒の物性を目的に応じて制御することができる。また、低粘性で高拡散性のため、物質移動速度が高くなり、動粘度が気液に比べて小さくなるため、自然対流が起こりやすく、物質移動および熱移動が起こりやすくなっている。

図 1.3 に水のイオン積と誘電率の温度変化を示す。臨界点近傍では、イオン積・誘電率ともに大きく下がっている。またイオン積は 300 °C 付近で極大となっており、通常状態の水にはみられない性質が現れる。超臨界水の誘電率は非常に低く、有機溶媒に似た状態となっている。以上のような物性を利用して、超臨界水を用いた有機合成、分離、水熱合成(無機物)などの研究が行われている。

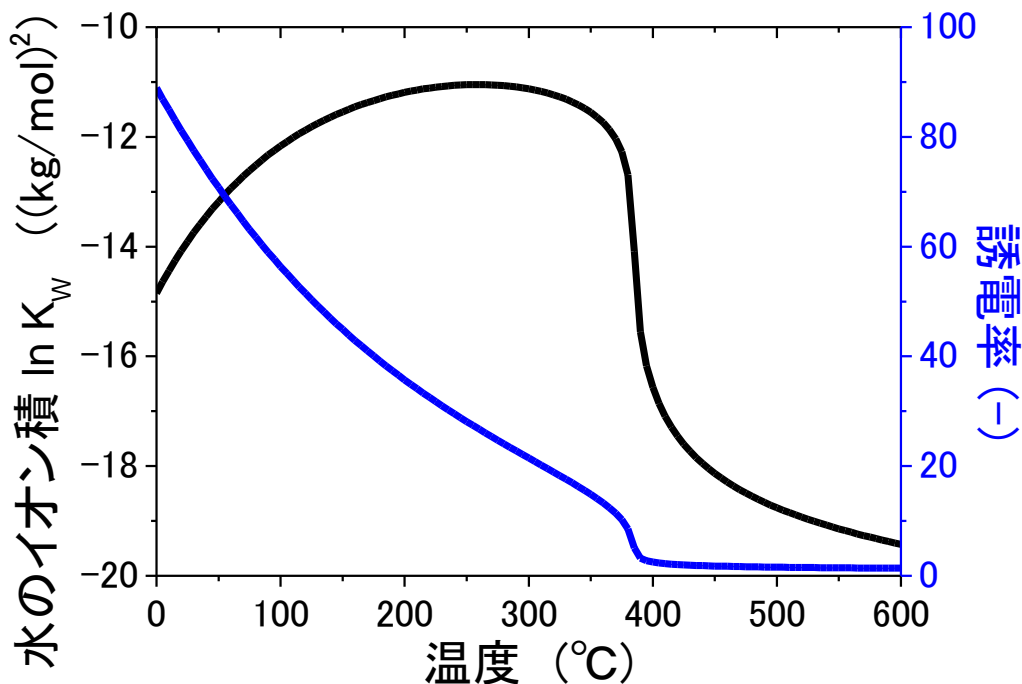


図 1.3 水のイオン積 [7]と誘電率 [8]の温度変化

#### 1.3.4 超臨界水熱法

1.3.1 項で述べた水熱合成は、液体状態の水を利用した無機合成手法であるが、ここでは超臨界状態の水を利用した無機合成について述べる。前項の図 1.3 に示したように、超臨界状態の水は通常状態の水と比較して誘電率が低いことが知られている。超臨界水熱法においては、通常状態の水に材料を溶解させてから超臨界状態に移行させるが、臨界点近傍において急激に誘電率が下がることで無機物の溶解度が下がり、過飽和状態となることで結晶核が生成する。生成した結晶核は互いに凝集し結晶となる。このとき、核の生成頻度は材料の濃度や溶解度、流体のレイノルズ数などに依存するため、これらの値を変化させることで結晶をコントロールできると考えられる。さらに反応時間が短いことと、過飽和状態であることから、臨界点以下の温度で行う水熱合成法に比較して、オストワルト熟成が起こりにくいため、粒径分布の幅が広がりにくいという利点がある。

また、超臨界水のレイノルズ数は非常に大きく、乱流状態となることが知られている。ここでは混合状態に優れ、高い拡散性をもつことから、他の溶媒に比べ均一な反応場であると考えられる。

#### 1.3.5 微粒子合成への応用

超臨界水熱法では、過飽和によって結晶生成が起こるため、核生成に要する時間は非常に短いことが知られている。そのため短時間の反応で結晶が成長する。さらに他の手法と比較して低

温で反応が進行するため、粒子の肥大化を防ぐことができ、nm の領域で粒径をコントロールできると考えられる。また核が凝集することで結晶性が高くなる。これらの制御性とあわせ、超臨界水熱法は他の微粒子合成手法と比較し、短時間で合成可能な点、低温で反応が行える点から、使用するエネルギーを節約できることがわかる。さらに溶媒は水であり、有害な酸や有機溶媒を使用しなくてもよいという利点がある。図 1.4 に各種微粒子合成手法における生成物の粒子サイズのオーダーと反応に要する温度条件、反応時間、結晶性、制御性を示す。ここからも、超臨界水が環境に優しい微粒子合成技術であることがわかる。

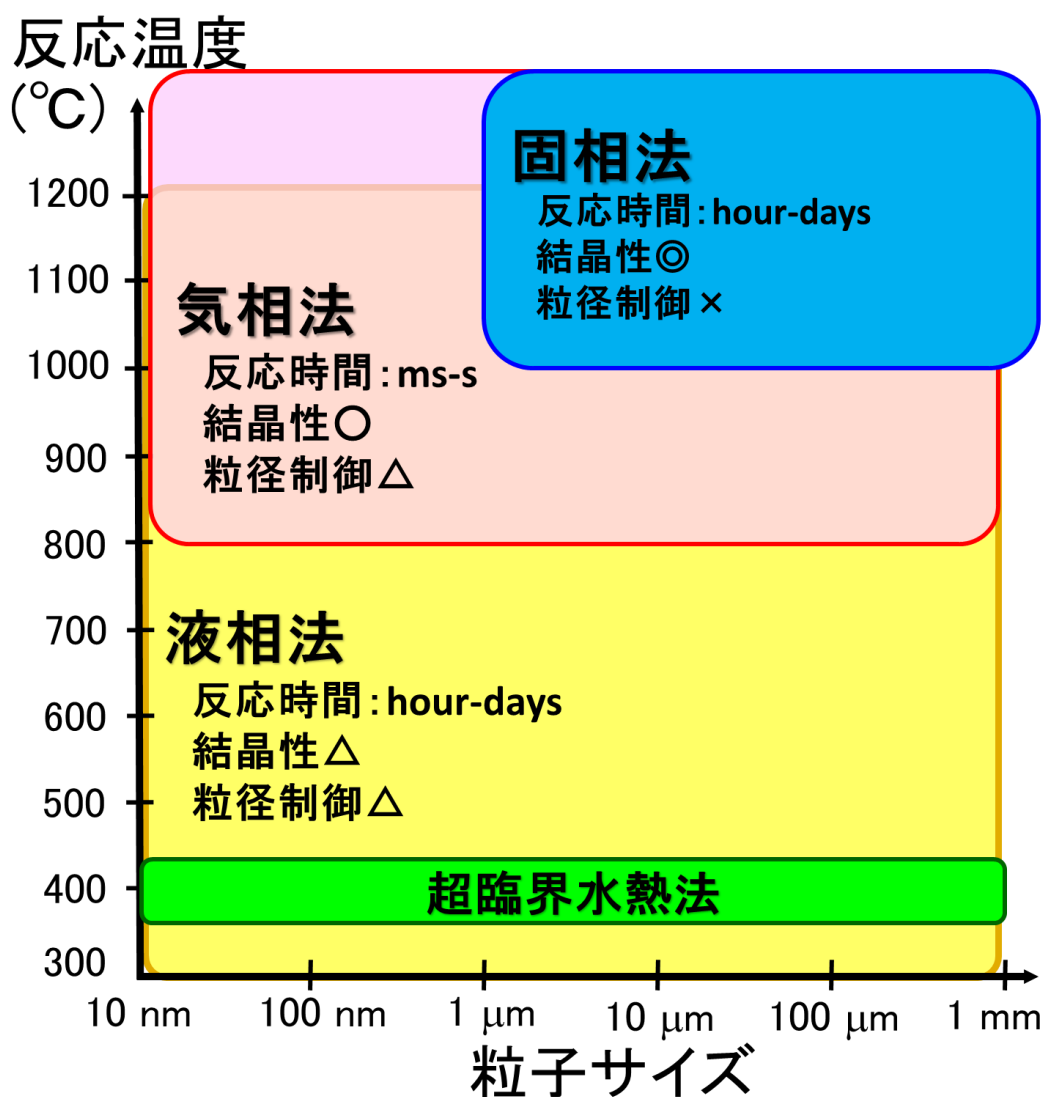


図 1.4 微粒子合成法の比較

## 1.4 目的と概要

### 1.4.1 研究対象

複合酸化物のナノ粒子に関する研究は数多く行われており、WEB OF SCIENCE において 'complex oxide nano particle' を検索した場合 675 件にのぼる論文が存在する。また、超臨界水を用いた研究として、'supercritical water nano particle' を検索した場合には 165 件の論文が見つかった。排ガス浄化触媒の  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  [9]、蛍光体として用いられる  $Y_{2.7}Tb_{0.3}Al_5O_{12}$  [10] などが研究されている。金属元素には酸化数の変化する Cu のような元素が多い。水熱合成法を用いて  $CuGaO_2$  を合成している例 [6] などが見られるが、超臨界水熱法においてこのような元素に基づく複数の酸化数をもつ結晶間の制御に関する研究は行われていない。そこで、本研究では前節で述べたナノサイズでの結晶コントロールが可能な超臨界水熱法により、価数の変化をコントロールすることで複合酸化物ナノ粒子を合成し、粒子を制御することを目的とした。研究対象には、 $ABO_2$  型 delafossite 構造をもつ  $CuGaO_2$  を取り上げた。

### 1.4.2 $ABO_2$ 型 delafossite 構造酸化物

透明電極材料として頻繁に用いられている NiO は p 型酸化物の代表的なもので、高い化学安定性をもつことが知られている。しかし、NiO を半導体として用いる際、吸光などにより d-d 遷移が生じることでエネルギーロスを生じること、VB が高いという欠点が存在する。そこで、これらの欠点を補い NiO に代替することが可能である物質として、 $CuAlO_2$ ,  $CuCrO_2$  などの  $ABO_2$  型 delafossite 構造の酸化物が考えられる。これらは同じ原料で生成する  $AB_2O_4$  型 spinel 構造の酸化物と区別される必要があり、調製の際には酸化数の微妙なコントロールをしなければならない。

### 1.4.3 研究目的

以上を踏まえ、本研究では  $ABO_2$  型 delafossite 構造酸化物である  $CuGaO_2$  を対象とし、酸化数制御と粒子制御により複合酸化物ナノ粒子の生成条件の解明を行うことを目的とした。

### 1.4.4 各章の概要

第 2 章では本研究全体を通して使用した装置、試薬、実験方法の説明を記す。

第 3 章では Cu-Ga 系を用いた 2 種類の複合酸化物の合成と作り分けに至るプロセスを記す。

第 4 章では粒径の依存性を検討した結果を記す。

## 第2章 研究方法

### 2.1 諸言

本章では、この研究で使用した実験装置および試薬、キャラクタリゼーションの方法を示す。各実験目的に応じた実験装置の詳細な仕様は各章の実験内容により述べることとし、ここでは最も基本的な仕様を表記する。

### 2.2 実験装置(回分式)

#### 2.2.1 使用目的

回分式反応器は単純な反応器を用いて比較的容易に化合物を合成できることから、多くの試験研究で用いられている。ここでは、流通式装置で一度に作製できる試料の量に限界があることから、比較的短時間で多数の試料を作製する手法として回分式反応器を用いた。回分式にはこのような利点もあるが、反応開始および終了の際の加熱・冷却にかかる時間は反応時間に対し無視できるスケールではないため、流通式で行った ms から s スケールの短い反応時間で試料を作製することには適していない。そのため、min のスケールで反応を行い、試料の生成条件を検討した。

#### 2.2.1 装置概要

原料試薬および蒸留水を反応器(SUS316製)に入れて密封し、予熱したサンドバス中に投入することで反応を開始した。反応時間はサンドバス中に留置した時間とし、サンドバスから反応器を取り出した直後、大量の水により急冷することで反応を終了した。開封した反応器から混合物を取り出し、遠心分離により固体と液体を分離し分析した。

#### 2.2.2 実験条件

本研究を通して、回分式装置を使用した実験条件を示す。サンドバス温度(反応温度)は 400 °C, 反応中の容器内の圧力は 30 MPa, 反応時間は 30 min, 反応器容積は 4.13 mL とした。原料は蒸留水に溶かした。

## 2.3 実験装置(流通式)

### 2.3.1 使用目的

前章に示した通り, 超臨界水熱法による微粒子合成では, 溶質の過飽和による核生成を結晶化の駆動力としており, 比較的短い反応時間で結晶が成長するため, 反応開始および終了にかかる時間が実験条件に大きく影響することが考えられる. そこで, 本装置においては, 予め超臨界状態にしてある大量の蒸留水と核原料を一点で混合することにより, 原料が常温から超臨界に達する速度は拡散律速となる. また, 装置内部のレイノルズ数は  $Re > 10^4$  となり, 十分に拡散・混合することが知られている [11]. このため, 反応開始および終了にかかる時間は非常に短く, 均一であると考えてよく, 反応時間を反応管の体積流量により定義できる. そのため, 使用する反応管の体積を小さくし, 溶液の流量を多くすることで, 超臨界状態における反応時間をミリ秒(ms)~秒(s)という非常に短いスケールでコントロールすることが可能となる. さらに, 流通式装置では連続的に合成ができるため, 反応途中で条件を変えることができるというメリットに加え, 同じ条件で試料を大量に生成することができる. 以上をふまえ本研究では流通式装置を使用した.

### 2.3.2 装置概要

図 2.1 に, 本研究で使用した装置の概要を示す. 装置内部は SUS 管 (SUS316/Swagelok 製) により繋がっており, 背圧弁により装置の出口で圧力を 30 MPa に制御した. ポンプ (日本精密科学製, NP-KX) を使用し, 蒸留水を 80 g/min の流量で装置内に送り込み, 電気炉により蒸留水を 400 °C 以上に加熱した. これを予熱水とよぶ. 図 2.1 に示した原料①および原料②のポンプを使用し, 各原料溶液を 10 g/min の流量で装置内に送り込み, 十字型の混合部で予熱水と混合した. 混合後の温度が 400 °C になるように予熱水の温度を制御した. 混合部から冷却管までの区間が反応管である. 冷却管は内径の異なる SUS 管を用いて作成し, 急速に冷却するため並流で冷却水を流した. また, 添加③ (日本分光, PU2086), 添加④のポンプ (Jasco, PU980) は各種条件を検討するために設置したものであり, 使用しない場合は少量の蒸留水を流した. 一部条件では冷却管直後に, 肥大した生成物が背圧弁につまることを防ぐためのトラップを設置した. 背圧弁から回収した混合物は  $N_2$  を用いて加圧濾過を行い, 濾液と固体に分離し, 分析した.

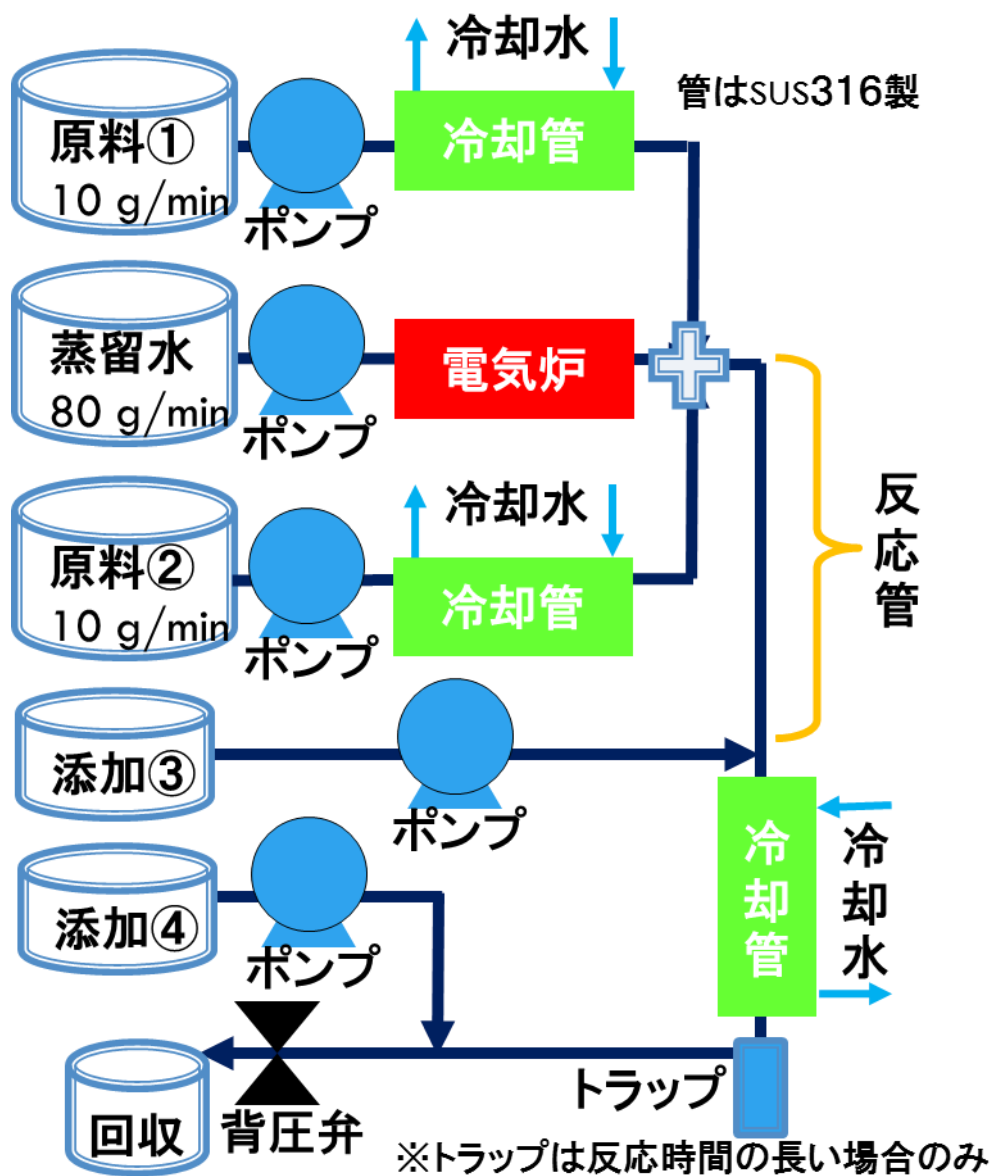


図 2.1 流通式装置概略図





図 2.2 流通式装置 左から制御部, 反応管, 全体



図 2.3 使用したポンプ

### 2.3.3 実験条件

本研究を通して、流通式装置を使用した実験条件を示す。混合後の温度(反応温度)は  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、装置内の圧力は  $30\text{ MPa}$ 、反応時間は  $0.1\text{ s} - 3.0\text{ s}$  の範囲で変更、混合部での流量の合計は  $100\text{ g/min}$  とした。原料は蒸留水に溶かし、 $0.1\text{ M}$  以下の溶液とした。

## 2.4 使用した試薬

### 《原料》

硝酸ガリウム(Ⅲ), 含水  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  純度 99.9 % 高純度化学  
硝酸銅(Ⅱ)三水和物  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  純度 99.9 % 和光純薬工業  
硝酸銅(Ⅱ)三水和物  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  純度 77.0-80.0 % 関東化学  
酸化銅(Ⅰ)  $\text{Cu}_2\text{O}$  純度 92.0 % 関東化学

### 《水, 溶媒, 標準液, その他》

蒸留水 aquarius RFD240HA 製 ADVANTEC  
蟻酸  $\text{HCOOH}$  純度 98.0 % 和光純薬工業  
メタノール  $\text{CH}_3\text{OH}$  純度 99.8 % 和光純薬工業  
塩酸  $\text{HCl}$  濃度 35-37 % 和光純薬工業  
水酸化カリウム  $\text{KOH}$  純度 85.0 % 和光純薬工業  
硝酸  $\text{HNO}_3$  濃度 69% 和光純薬工業  
ICP 混合標準液 D 関東化学  
銅標準液 関東化学  
ガリウム標準液 関東化学  
フタル酸塩 pH 標準液 pH=4.01 東亜 DKK  
中性りん酸塩 pH 標準液 pH=6.86 東亜 DKK  
炭酸塩 pH 標準液 pH=10.02 東亜 DKK  
エタノール  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  純度 99.5 % 和光純薬工業  
グリセリン  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  関東化学  
アンモニア水 濃度 28 % 和光純薬工業  
メチルレッド  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$  和光純薬工業

## 2.5 キャラクターゼーション

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

ICP-AES により, 回収した濾液中に含まれる微量金属元素の定性および定量分析を行った. これにより, 原料の転化率および組成を求めた. また, 各試薬の劣化状況を分析する目的でも使用した.

誘導結合高周波プラズマ発光分光分析装置

HORIBA JY138KH ULTRACE: 東京大学物性研究所共同利用

### 2.5.2 X線回折法 (XRD)

XRDを用いて、生成した固体中の結晶相の定性および定量分析、結晶サイズの評価を行った。測定条件は、走査速度  $4^{\circ}/\text{min}$ 、スリット  $2/3$ 、走査範囲  $6-90^{\circ}$  とした。また X 線源として  $\text{CuK}\alpha$  線を用い、電圧  $40\text{ V}$ 、電流  $30\text{ mA}$  の条件で測定を行った。

リガク製粉末X線回折計 SmartLab: 東京大学物性研究所共同利用

### 2.5.3 透過型電子顕微鏡 (TEM)

TEM を用いて、生成した固体の様子、結晶の形体、サイズを観察し、粒径分布および平均粒径を算出した。測定には JEOL 製  $\text{Cu}$  マイクログリッドおよび  $\text{Mo}$  マイクログリッドを使用した。

透過型電子顕微鏡 JEOL-2100: 東京大学物性研究所共同利用

### 2.5.4 電界放出形透過型電子顕微鏡 (TEM-EDX)

TEM-EDX により、生成した固体の組成分析を行った。上述の TEM により確認した粒子と対応する組成を分析した。測定には JEOL 製  $\text{Cu}$  マイクログリッドおよび  $\text{Mo}$  マイクログリッドを使用した。

電界放出形透過型電子顕微鏡 JEOL-2010F: 東京大学物性研究所共同利用

## 第3章 超臨界水熱法における CuGaO<sub>2</sub> の選択率

### 3.1 回分式反応器による粒子生成条件の検討

#### 3.1.1 概要

本研究において粒子のコントロールを行う前に、超臨界水熱法により前駆体からの CuGaO<sub>2</sub> が生成するか否かを比較的単純に試験する方法として、回分式反応器を用いた。水熱法による CuGaO<sub>2</sub> 合成 [6]の文献値に近い条件を用いることで、水熱と超臨界水熱の違いおよび課題を把握することを目的とした。

#### 3.1.2 実験条件

前駆体として Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O および Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O を用いた。x の値は ICP-AES による分析から、1.85 であることを確かめ使用した。SUS316 製反応器に蒸留水と前駆体および還元剤として HCOOH、塩基として KOH を加え、反応時の水密度の計算結果から 400℃、30MPa となるように蒸留水で体積を調整し密封した。各原料の濃度を表 3.1 各原料の濃度表 3.1, 実験条件を表 3.2 に示す。

表 3.1 各原料の濃度

Cu	0.1 mol/L
Ga	0.1 mol/L
HCOOH	1 mol/L
KOH	0.1 mol/L

表 3.2 実験条件

温度	400 °C
圧力	30 MPa
反応時間	30 min

### 3.1.3 実験結果と考察

反応後に回収した粉末は凝集した状態となっていた。生成物の XRD パターンを図 3.1 生成物の XRD パターンの比較図 3.1 に示す。ここから、生成物中には  $\text{CuGaO}_2$  および  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  が混在していることがわかる。

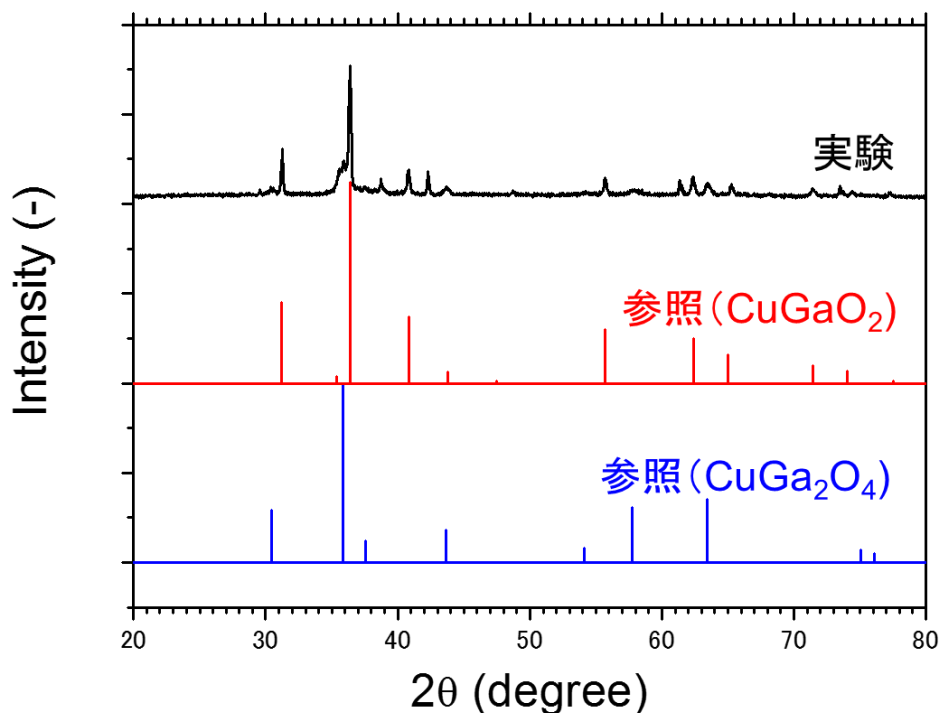


図 3.1 生成物の XRD パターンの比較

つづいて、図 3.2 に生成物の TEM 像を示す。試料画像を数点撮影した結果、生成物には数百 nm の大きな粒子と数十 nm の小さな粒子が見られた。TEM-EDX を用い図中の各粒子における Cu と Ga の組成を測定した結果、大きな粒子には Cu と Ga が 1:1 に近い比で存在するのに対し、小さな粒子を測定した場合、Cu に比べて Ga の割合が多いことがわかった。以上の結果と XRD による測定結果を踏まえると、数百 nm サイズの  $\text{CuGaO}_2$  粒子と、数十 nm サイズの  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  粒子が混在していると考えられる。

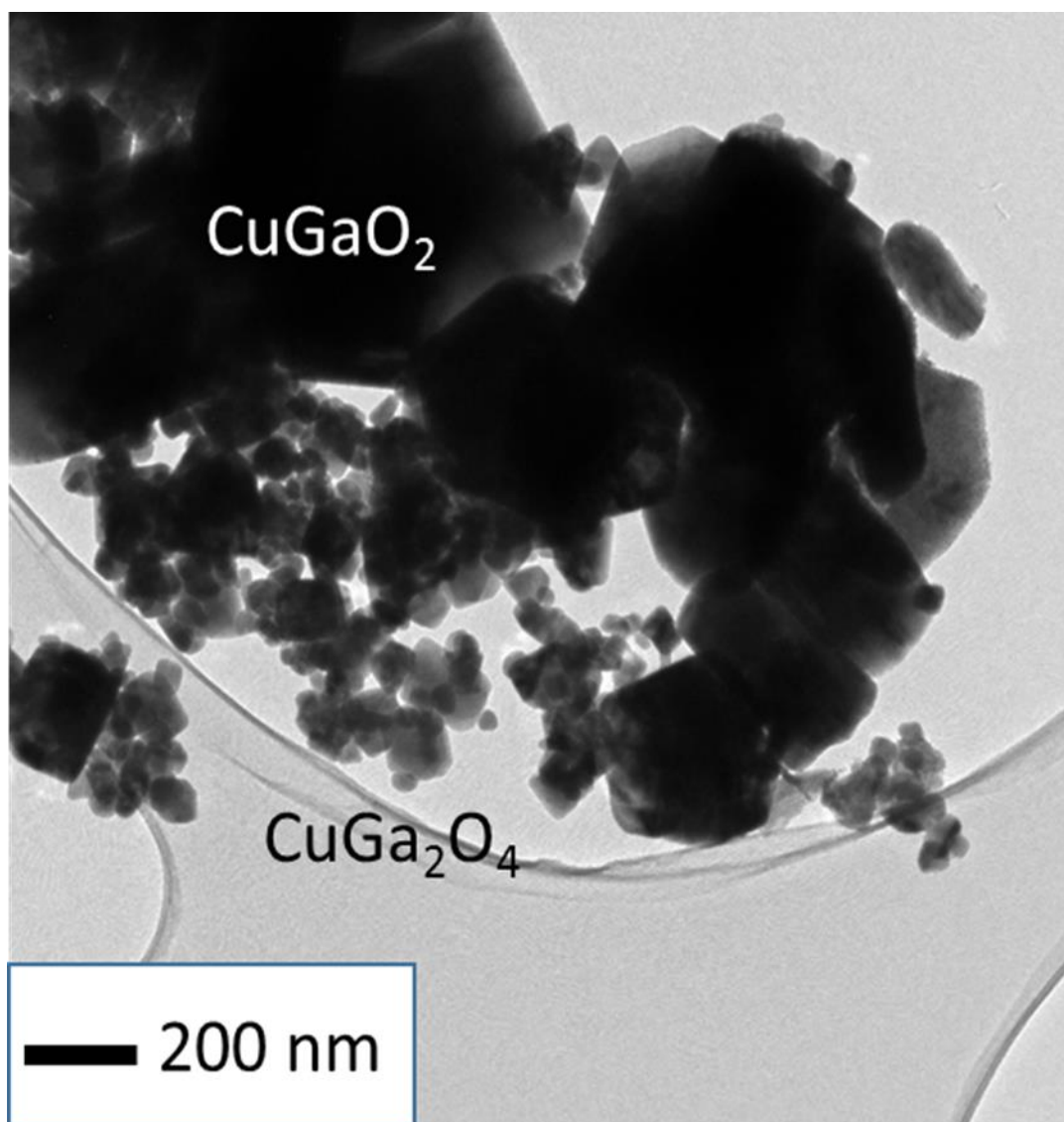


図 3.2 生成物の TEM 像

さらに、図 3.3 に ICP-AES による固体中の金属元素比率を示す。ここでは、生成物粒子を硝酸に溶解し、ICP-AES を用いて溶液中の各元素濃度を直接測定することにより導出した。この結果から、銅が 41 %、ガリウムが 59 % 存在することがわかった。以上の結果から先に述べた 2 種類の化合物の選択率を計算したところ、表 3.3 のようになった。

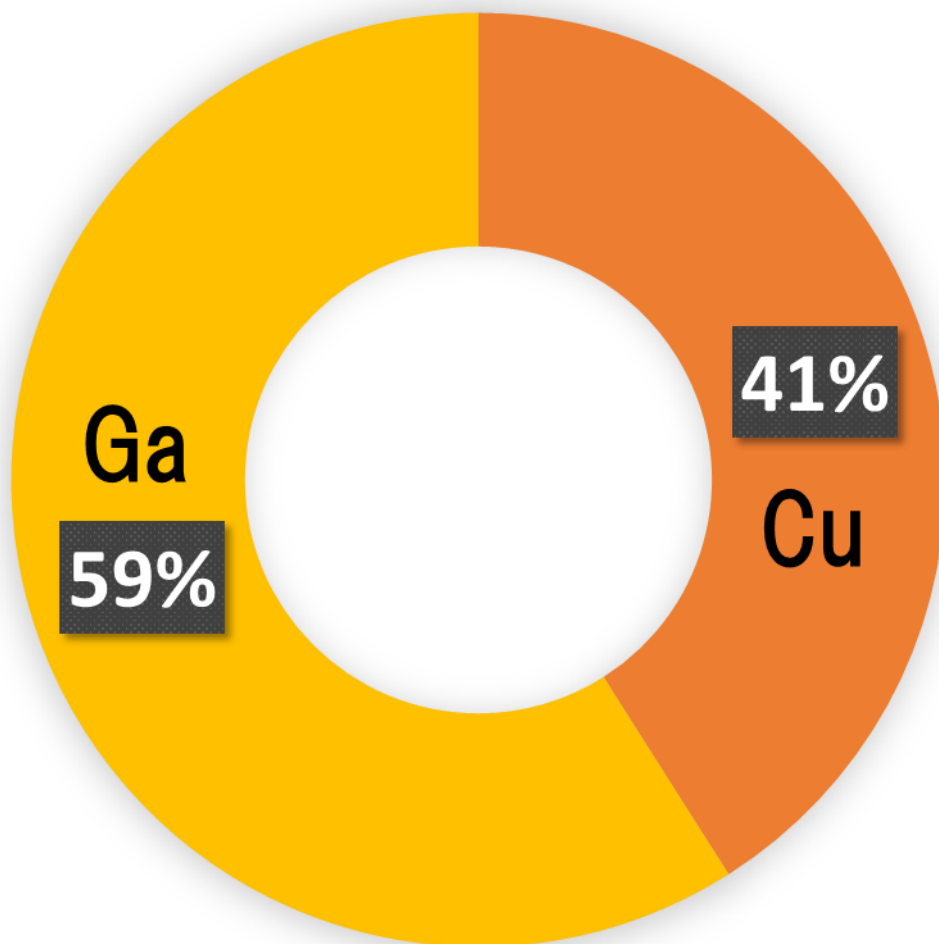


図 3.3 ICP-AES による固体中金属元素の存在比

表 3.3 各化合物の選択率

CuGaO <sub>2</sub>	69 %
CuGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31 %

#### 3.1.4 まとめ

前項に示した結果から、回分式反応器を用いることで超臨界水熱法においても CuGaO<sub>2</sub> の生成は認められた。生成物中に spinel 構造の CuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> も存在したことから、還元剤として用いた HCOOH が超臨界条件で酸化・分解され、銅の還元が十分に行われなかった可能性が示唆される。また、KOH と反応して塩 HCOOK をつくるため、還元作用を及ぼす水素が不足した可能性も

考えられる。

生成した  $\text{CuGaO}_2$  が目標としていたスケールである数十 nm よりはるかに大きなものとなったことから、粒子が凝集し成長したと考えられ、反応時間が長すぎたことが示唆される。回分式反応器の欠点として前章にも述べた、反応の開始・終了時の温度上昇に時間がかかることから、厳密に反応時間を定義できないため、反応時間を短くするほど実際との誤差の影響が大きくなる。本研究の目的である粒径コントロールを達成するためには回分式反応器は適していないということが確認できたため、このデータをもとに流通式反応器による生成条件の検討を行った。

## 3.2 流通式反応器による前駆体挙動の検討

### 3.2.1 概要

流通式反応器では、前章に記したように予熱水との混合により瞬時に反応を開始できるため、反応時間を非常に短い領域でコントロールできる。短い反応時間の中で、別々に導入した前駆体の挙動を確認するために、Cu および Ga の原料のみを導入した。

### 3.2.2 実験条件

前駆体として  $\text{Cu}_2\text{O}$  および  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を用いた。x の値は ICP-AES による分析から、1.85 であることを確かめ使用した。各原料の濃度を表 3.4 に示す。また反応温度などの条件を表 3.5 に示す。実験に使用した  $\text{Cu}_2\text{O}$  は水に不溶のため、過剰のアンモニア水に溶解した。図 3.5 に示す流通式装置の原料①ポンプから Ga を、原料②ポンプから Cu を導入し、混合後の pH が 5 になるよう Ga 水溶液に硝酸を加えて調製した。また、図 3.4 として原料溶液の写真を添付する。Cu はアンモニアに溶解し、2 価の錯体を形成していることがわかる。



表 3.4 各原料の濃度

前駆体	溶媒	濃度
$\text{Cu}_2\text{O}$	アンモニア水(過剰)	0.01 mol/L
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	蒸留水	0.01 mol/L

表 3.5 実験条件

反応温度	400 °C
圧力	30 MPa
反応時間	0.3 s
合計流量	100 g/min

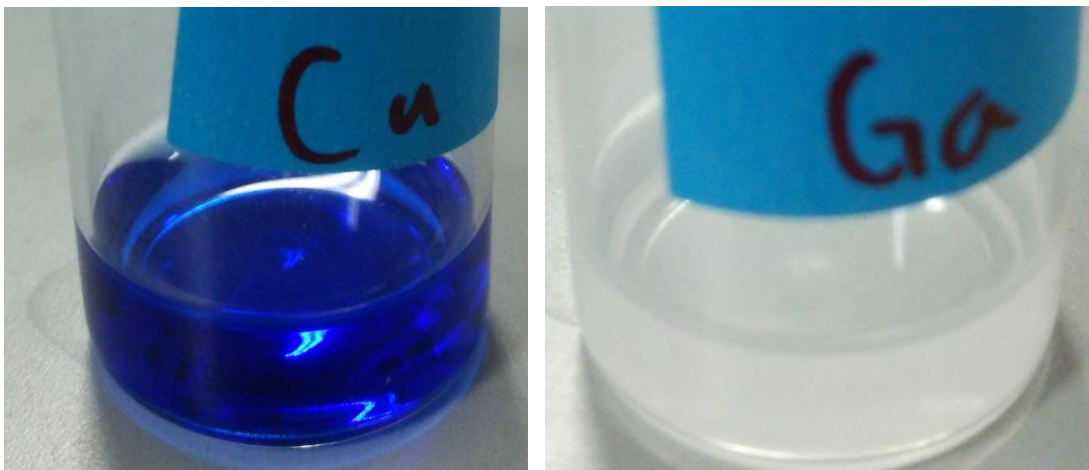


図 3.4 原料溶液(左:Cu, 右:Ga)

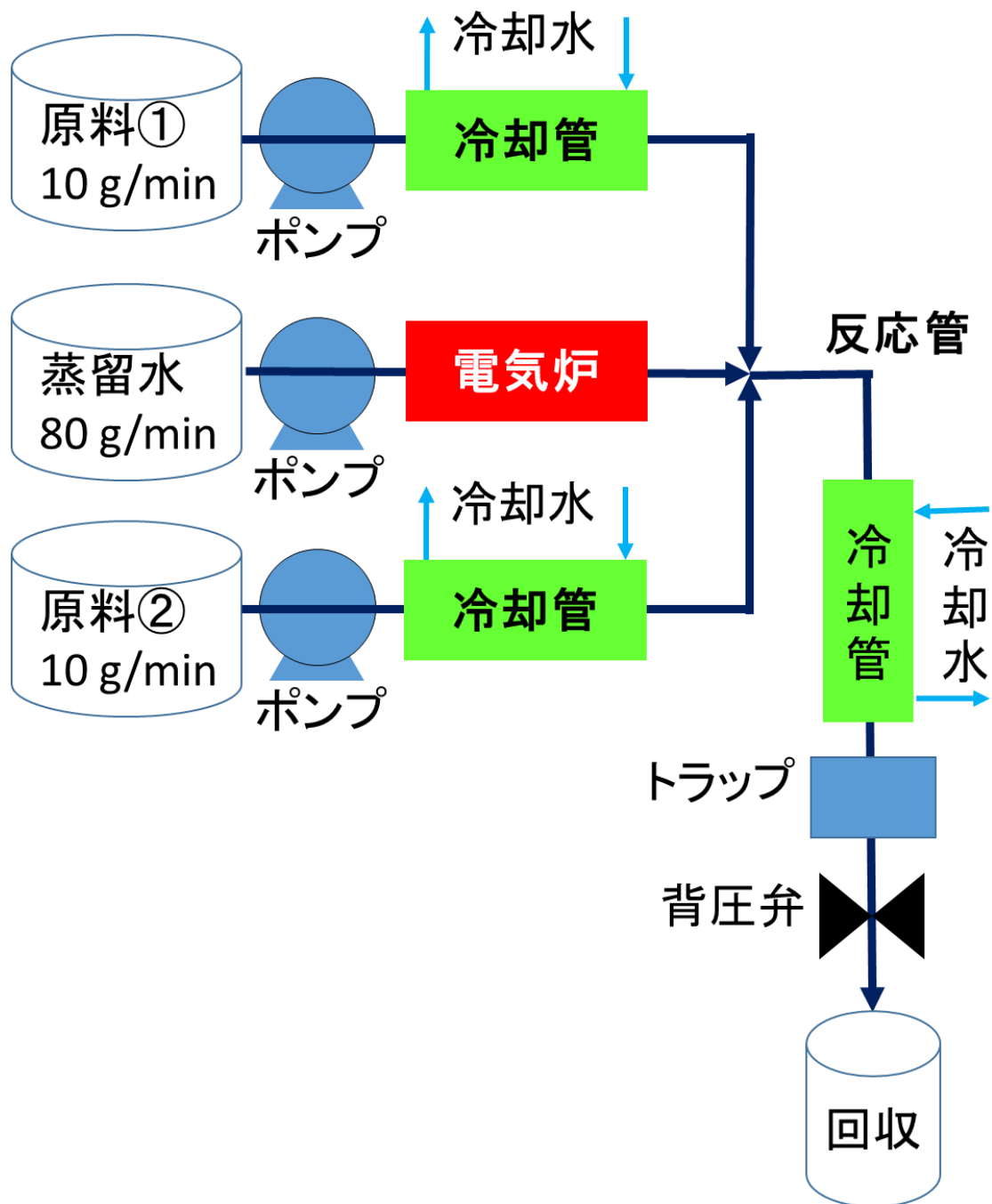


図 3.5 流通式装置概略図

### 3.2.3 実験結果と考察

回収した粒子の色は黒、濾液の色はうすい青であった。生成した粒子の XRD パターンを図 3.6 に示す。生成物は  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  であることがわかった。Ga は酸化物が生成していないか、amorphous となり XRD パターンに現れなかったことが考えられる。

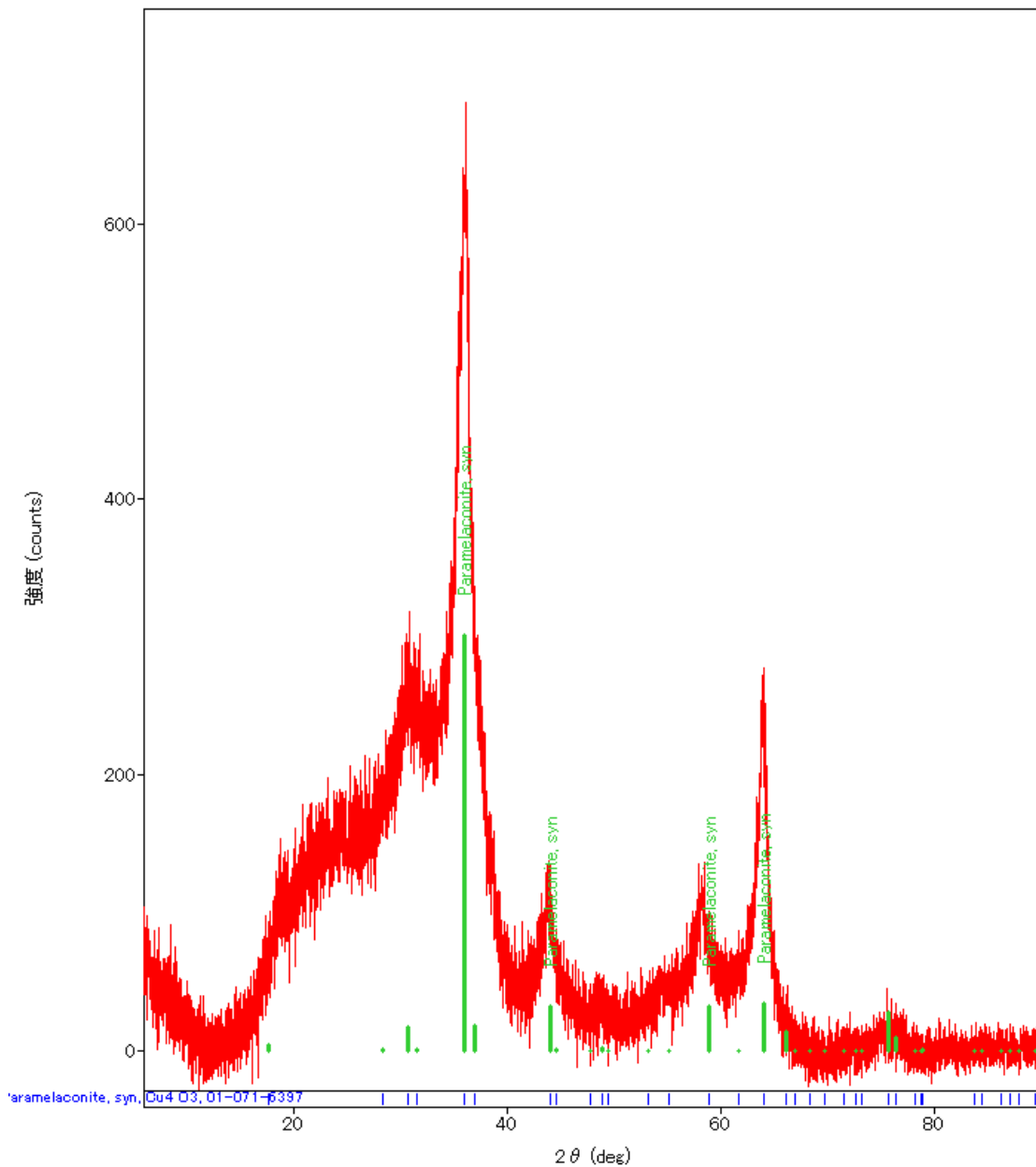


図 3.6 生成物の XRD パターン

ICP-AES による濾液分析結果を表 3.6 に示す。各元素ともに析出が認められるため、XRD の結果と比較すると、Ga は何らかの形で amorphous となり析出していると考えられる。Cu 単独で酸化物を形成していることと、Ga が amorphous となったことから、本条件では Ga に比べ Cu の酸化物が生成しやすいということがわかった。また生成した Cu 酸化物の酸化数が 1.5 であったことから、1 価の Cu 酸化物を得るために還元剤の添加が必要であることがわかった。

表 3.6 ICP-AES による濾液分析結果

元素	析出率
Cu	91.1 %
Ga	99.1 %

### 3.2.4 まとめ

流通式反応器を用いて各原料を超臨界水中に通した結果、Cu 酸化物のみが結晶生成した。還元剤のない状態では、銅は 1.5 価の酸化物をつくるということがわかった。

## 3.3 還元剤の導入

### 3.3.1 概要

前節の結果と比較し、還元剤を使用した場合の各元素の挙動を検討した。還元剤にはメタノールを用いた。

### 3.3.2 実験条件

前駆体として  $\text{Cu}_2\text{O}$  および  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を用いた。x の値は ICP-AES による分析から、1.85 であることを確かめ使用した。また、還元剤としてメタノールを 0.1 mol/L、Cu の原料に添加した。各原料の濃度を表 3.7 に示す。また反応温度などの条件を表 3.8 に示す。使用した装置は前節までと同じである。

表 3.7 各原料の濃度

前駆体	溶媒	濃度
$\text{Cu}_2\text{O}$	アンモニア水(過剰)	0.01 mol/L
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	蒸留水	0.01 mol/L

表 3.8 反応条件

反応温度	400 °C
圧力	30 MPa
反応時間	0.3 s
合計流量	100 g/min

### 3.3.3 実験結果と考察

生成した粒子は黒色、濾液は透明であった。生成物のXRDパターンを図 3.7に示す。この結果から、生成物の結晶相は 100 %CuO であることがわかった。メタノールを還元剤として加えても、超臨界水中で分解されて還元作用を示さなかった可能性が示唆される。

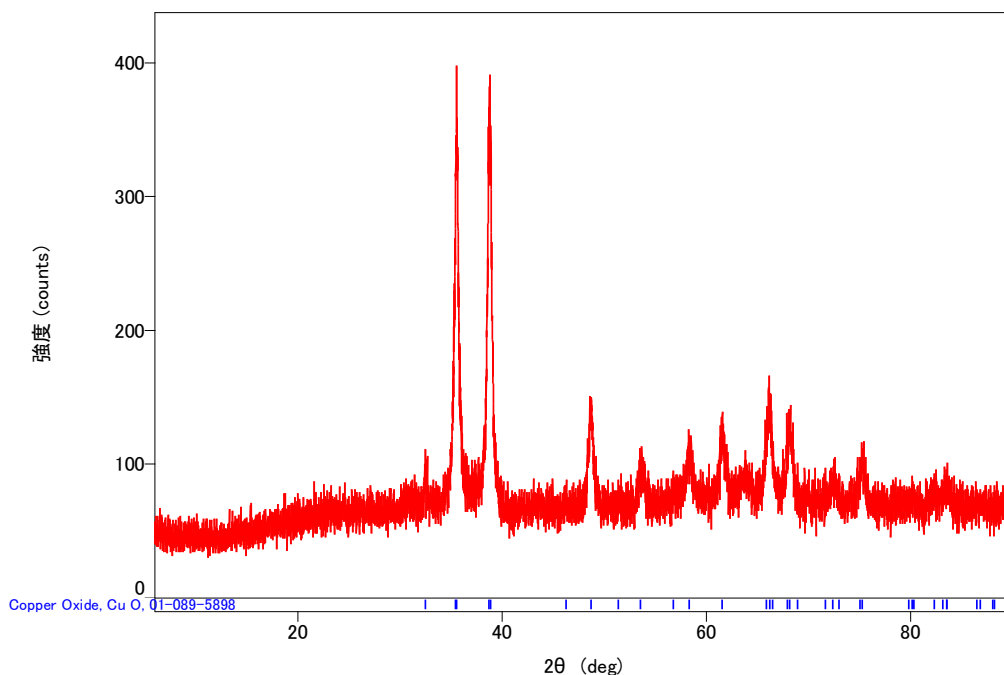


図 3.7 生成物の XRD パターン

ICP-AES による濾液分析結果を表 3.9 に示す。各元素ともにほとんどが析出していることがわかった。XRD パターンと比較すると、前節と同様に Ga は amorphous となっていることが示唆される。この結果をふまえ、メタノールは還元剤としての役割を果たしていないことがわかった。

表 3.9 ICP-AES による濾液分析結果

元素	析出率
Cu	99.6 %
Ga	98.2 %

### 3.3.4 まとめ

メタノールを還元剤として使用したが、Cu の酸化数は 2 価となっており、前節の還元剤を使用しなかった場合と比較して酸化数が大きくなっていることから、メタノールは還元剤の役割を果たさないということがわかった。また別の要因から銅の酸化数が上昇したため、今後検討が必要であるとわかった。

### 3.4 還元剤の比較検討

#### 3.4.1 概要

前節の考察結果から、本実験条件においては、メタノールはCuを還元できなかった。そこで、多種の還元剤を用いてCuを還元することができるかを比較検討した。ここで、本研究で用いる装置は高温高圧条件で使用するため、腐食性のある還元剤など装置を痛めるおそれのあるものは使用できないため、比較対象として、蟻酸・グリセリンを用いた。

#### 3.4.2 実験条件

前駆体として  $\text{Cu}_2\text{O}$  および  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を用いた。x の値は ICP-AES による分析から、1.85 であることを確かめ使用した。また、還元剤としてメタノール、蟻酸またはグリセリンを 0.1 mol/L, Cu の原料に添加した。各原料の濃度を表 3.10 に示す。また反応温度などの条件を表 3.11 に示す。使用した装置は前節までと同じである。

表 3.10 原料の濃度

原料	溶媒	濃度
$\text{Cu}_2\text{O}$	アンモニア水(過剰)	0.01 mol/L
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	蒸留水	0.01 mol/L
還元剤 (蟻酸またはグリセリン)	蒸留水	0.1 mol/L

表 3.11 反応条件

反応温度	400 °C
圧力	30 MPa
反応時間	0.3 s
合計流量	100 g/min

### 3.4.3 実験結果および考察

生成した粒子は黒色，濾液は透明で色に違いが見られた．図 3.8 に濾液の画像を添付する．銅を溶解するためにアンモニア水を使用したことから，銅のアンモニア錯体が残留していると考えられ，色の違いからメタノールおよび蟻酸を使用したものではⅡ価，グリセリンを使用したものではⅠ価の錯体が生成していると考えられる．

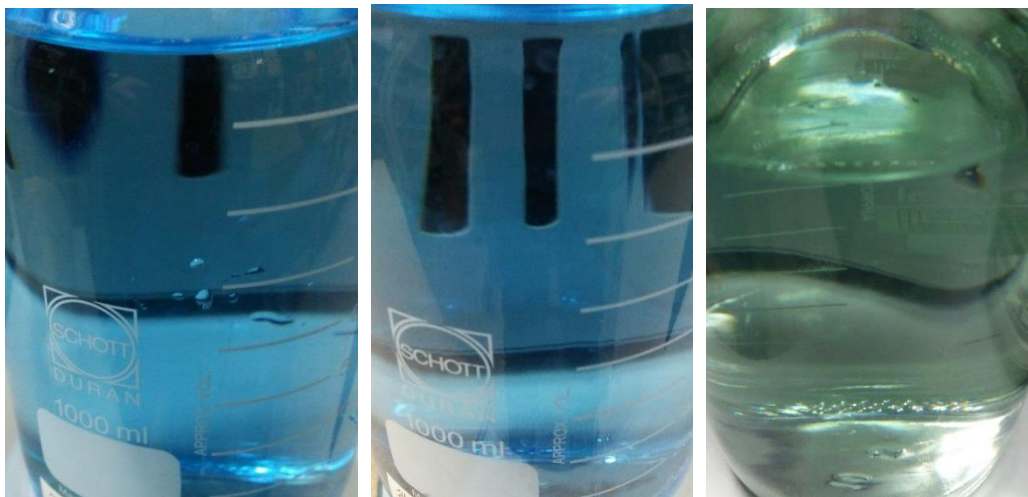


図 3.8 濾液の色(左からメタノール，蟻酸，グリセリンを還元剤として用いたもの)

生成物の XRD パターンを図 3.9 に示す．XRD による定量分析とあわせて，生成物の結晶相は以下の表 3.12 のようになった．主生成物が複合酸化物となったのは蟻酸およびグリセリンを還元剤として用いた場合である．この結果から，メタノールがガリウムの結晶相中への取り込みを妨げている可能性が示唆される．



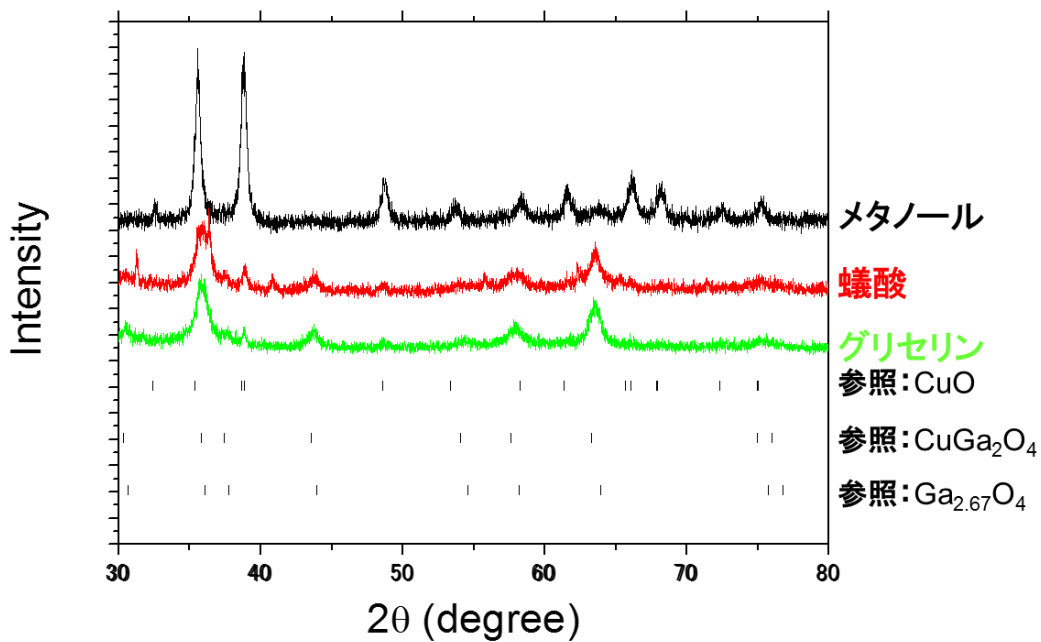


図 3.9 生成物の XRD パターン

表 3.12 各条件における主生成物

還元剤	主生成物
メタノール	CuO
蟻酸	CuGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
グリセリン	CuGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

濾液中に溶存する金属元素を定量することにより、非晶質の生成物を含めた析出率を計算した。その結果を図 3.10 に示す。いずれも 100%に近い析出率が得られた。蟻酸およびグリセリンを還元剤として用いた場合には、Ga と比較して Cu が少なくなっているが、量論を考慮すると Cu 単体の酸化物も析出していると考えられる。また、いずれも Cu は II 価で存在していることから、I 価とするためにさらなる検討が必要であると考えられる。

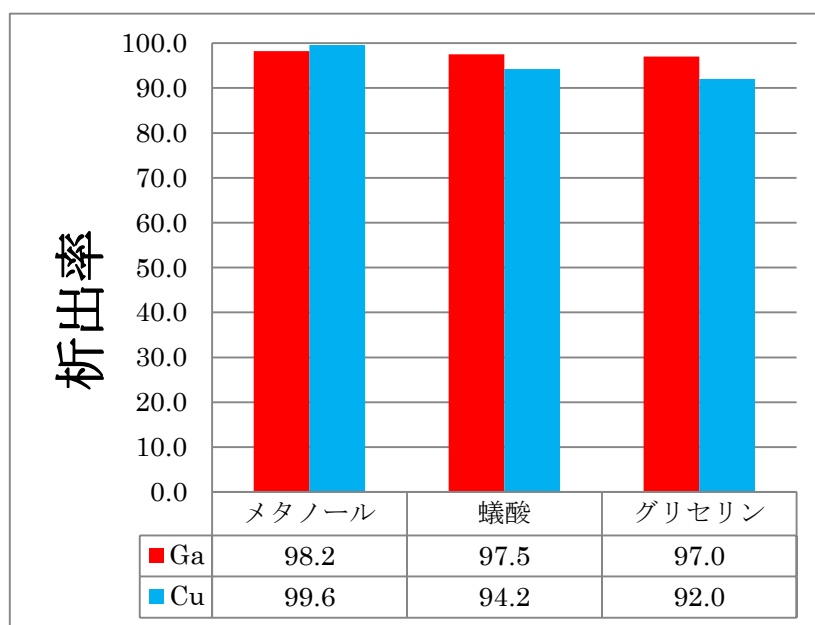


図 3.10 ICP-AES による各元素の析出率分析結果

#### 3.4.4 まとめ

本節の実験結果から、蟻酸およびグリセリンを還元剤として用いることで、複合酸化物が生成することがわかった。そこでこれ以降、これらの還元剤を使用して I 価の複合酸化物が生成するための条件を検討する必要がある。金属元素の 10 倍近く加えているため、還元剤が足りなかったとは考えにくく、使用した溶媒や前駆体なども影響している可能性がある。

### 3.5 原料溶媒の検討

#### 3.5.1 概要

前節の考察結果から、還元剤として蟻酸およびグリセリンを用いることで Cu-Ga 複合酸化物が生成しうることがわかり、I 価の delafossite 構造結晶を生成するためには前駆体や溶媒などの条件を検討する必要があることが分かった。本節の実験では蟻酸を還元剤として用い、原料である  $\text{Cu}_2\text{O}$  を溶解するために溶媒を変えることで、これまで使用した過剰アンモニア水と比較した。超臨界装置に用いた SUS316 を腐食する危険性のある溶媒は使用できないため、ここでは硝酸を比較対象とした。

#### 3.5.2 実験条件

前駆体として  $\text{Cu}_2\text{O}$  (アンモニア水もしくは硝酸に溶解) および  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (蒸留水に溶解) を用いた。x の値は ICP-AES による分析から、1.85 であることを確かめ使用した。還元剤として蟻酸を 0.1 mol/L, Cu の原料に添加した。各原料の濃度を表 3.13 に示す。また反応温度などの条

件を表 3.14 に示す. 使用した装置は前節までと同じである.

表 3.13 各原料の濃度

原料	溶媒	濃度
$\text{Cu}_2\text{O}$	アンモニア水(過剰) もしくは 硝酸	0.01 mol/L
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	蒸留水	0.01 mol/L
HCOOH	蒸留水	0.1 mol/L
KOH	蒸留水	0.1 mol/L

表 3.14 反応条件

反応温度	400 °C
圧力	30 MPa
反応時間	0.3 s
合計流量	100 g/min

### 3.5.3 実験結果および考察

回収した生成物粒子はいずれも黒色の粉末であった. 生成物の XRD パターンを図 3.11 に示す. XRD による定量分析結果を以下の表 3.15 に示す. 硝酸を溶媒とした場合には複合酸化物が生成せず, Cu の酸化物のみが析出した. このことから, Ga は溶解しているか, 非晶質のため XRD で検出されなかった可能性が考えられる. また Cu 酸化物では I 価の割合が高いことから, 超臨界水中において還元剤が役割を果たしていることがわかる.

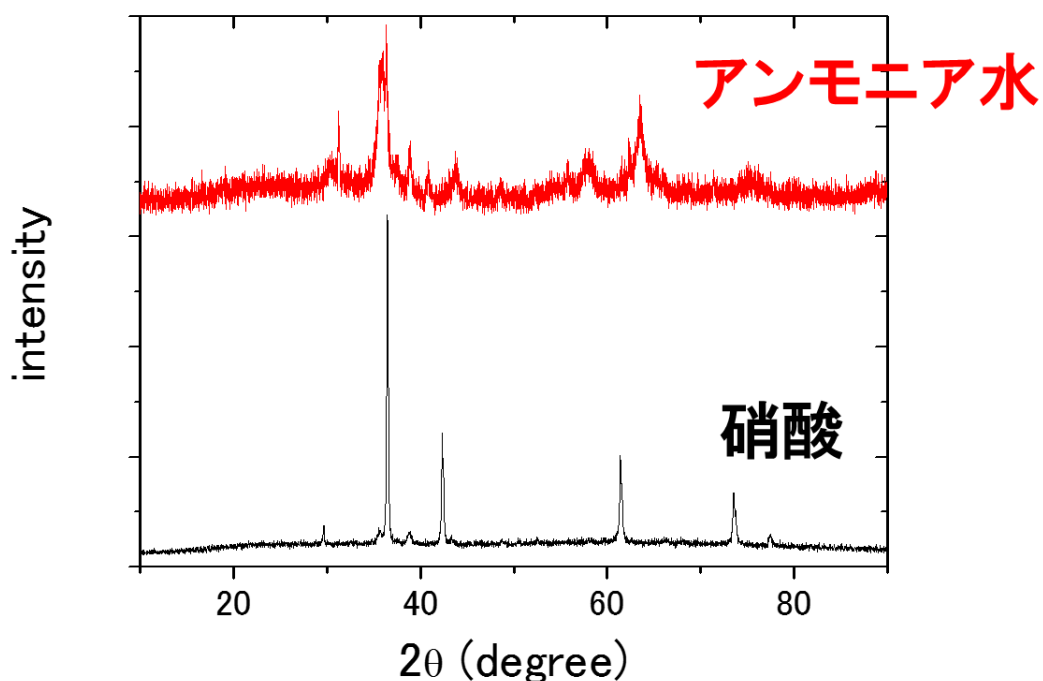


図 3.11 生成物の XRD パターン

表 3.15 XRD による生成物定量分析結果

溶媒	生成物	割合(%)
アンモニア水	$\text{CuGa}_2\text{O}_4$	100
硝酸	$\text{Cu}_2\text{O}$	85.9
	$\text{CuO}$	14.1

ICP-AES による濾液分析結果を図 3.12 に示す。硝酸を溶媒とした場合においては、Ga の析出率が低く、3 割以上が溶解したままであることがわかった。濾液の pH は 5 であり、この条件では超臨界水中で Ga 酸化物の核生成頻度が小さいか、常温常圧に戻してから溶解した可能性が考えられる。このことから、pH の検討を行う必要があると考えられる。またここでは蟻酸が還元剤として作用する際、弱塩基のアンモニア水との間に緩衝液を作ることによって還元剤の作用を妨げていた可能性が考えられる。

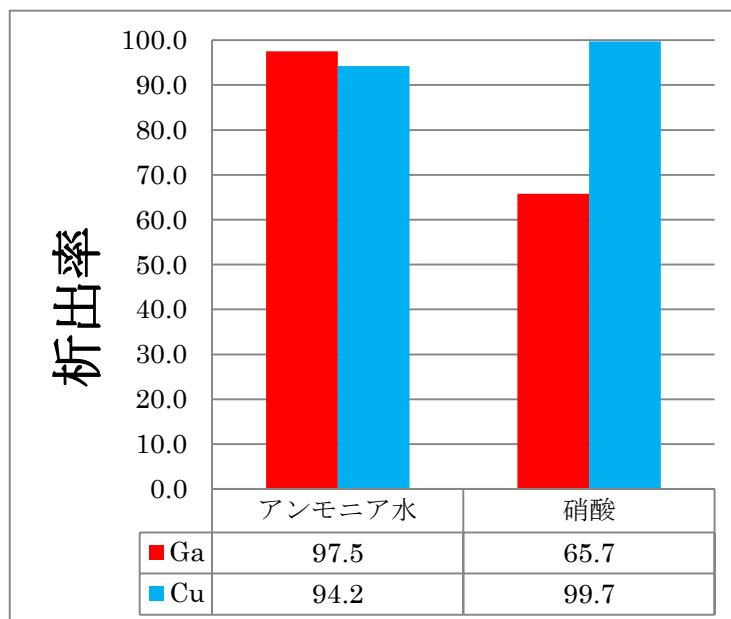


図 3.12 ICP-AES による濾液分析結果

### 3.5.4 まとめ

本節の実験結果では、複合酸化物を生成することができなかった。ここでは  $\text{Cu}_2\text{O}$  が生成したことから、蟻酸が超臨界水中においても還元剤としての役割を果たしていることが確認できた。また、硝酸を溶媒とすることで Ga の溶存率が上がったため、pH を変化させることにより複合酸化物を生成することができるか検討が必要であることがわかった。

## 3.6 溶液 pH の検討

### 3.6.1 概要

前節の検討結果から、硝酸を溶媒として用いた場合に pH を変化させ Ga が結晶中に取り込まれる条件を検討した。ここで、超臨界水中では水のイオン積の値が変化し、理論的に求めることは難しい点、また超臨界水中で pH を測定することが難しい点から、常温常圧における pH を基準に実験条件を定義した。

### 3.6.2 実験条件

前駆体として  $\text{Cu}_2\text{O}$  (硝酸に溶解) および  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (蒸留水に溶解) を用いた。x の値は ICP-AES による分析から、1.85 であることを確かめ使用した。還元剤として蟻酸を 0.1 mol/L, Cu の原料に添加した。各原料の濃度を表 3.16 表 3.13 に示す。また反応温度などの条件を表

3.17に示す. 使用した装置は前節までと同じである. 原料①としてCuおよびGaの水溶液に還元剤として蟻酸を加えたものを用い, 原料②として塩基を流通させた. 塩基は混合液の常温常圧におけるpHの値が3~5.3となるようにあらかじめ滴定を行い使用した.

表 3.16 各原料の濃度

原料	溶媒	濃度
$\text{Cu}_2\text{O}$	硝酸	0.01 mol/L
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	蒸留水	0.01 mol/L
HCOOH	蒸留水	0.1 mol/L
KOH	蒸留水	pHによる

表 3.17 実験条件

反応温度	400 °C
圧力	30 MPa
反応時間	0.3 s
合計流量	100 g/min

### 3.6.3 実験結果および考察

回収した粒子はいずれも黒色の粉末であった. また, 濾液は薄い青色であった. 得られた生成物粒子のXRDパターンを図 3.13に示す. また, XRDによる生成物定量分析結果を表 3.18に, ICP-AESによる濾液分析結果を図 3.14に, 生成物粒子のTEM像を図 3.15に示す.

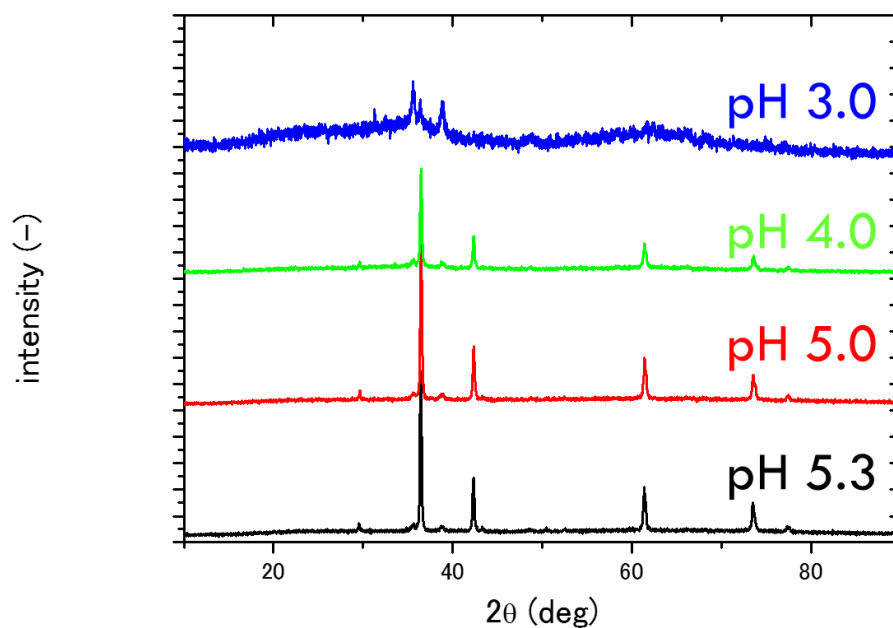


図 3.13 生成物の XRD パターン

表 3.18 生成物の XRD による定量分析結果

pH	生成物	割合(%)
3.0	CuO	100
4.0	Cu <sub>2</sub> O	100
5.0	Cu <sub>2</sub> O	85.9
	CuO	14.1
5.3	Cu <sub>2</sub> O	72.2
	CuO	27.8

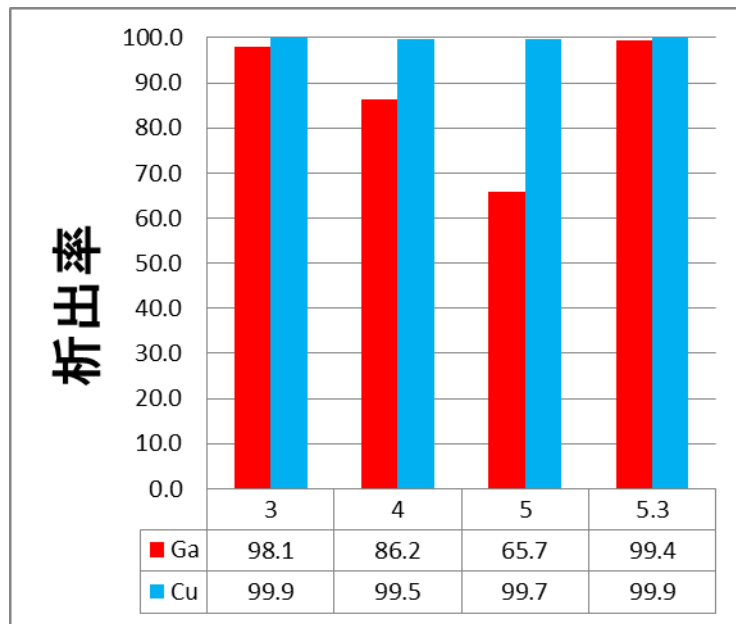


図 3.14 ICP-AES による濾液分析結果

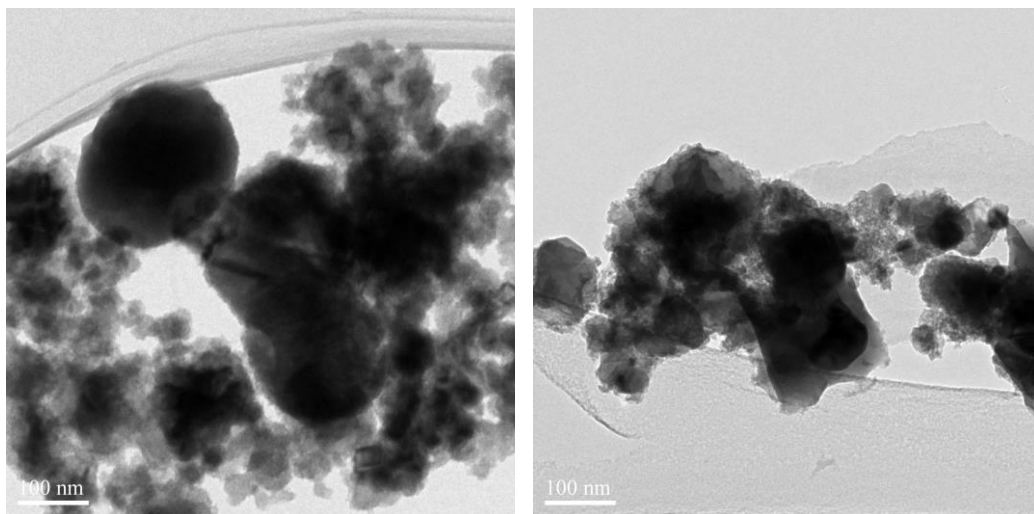


図 3.15 生成物粒子の TEM 像(左:pH 5.0 右:pH 5.3)

析出率データより、pHが大きくなるにつれ Ga の析出率が下がっていることが分かる。pH 5.3 の場合のみ、Cu、Ga ともに高い析出率となっているが、これは常温常圧においても沈殿を生成するため、Ga が結晶化したと言えるかは明確ではない。

XRD パターンから、pH が 4 に近いほど  $\text{Cu}_2\text{O}$  の割合が高いことがわかった。XRD により検出されたものはすべて Cu 酸化物であったが、ICP-AES による濾液分析結果から、Ga も何かしらの形で析出していると考えられる。そこで、TEM によって生成物粒子を観察しながら TEM-EDX によりその元素成分を測定した。図 3.15 には数百 nm の大きな粒子と、数 nm 程度の非常に細かい粒子が見られる。TEM-EDX によりこの成分を分析したところ、大きな粒子には Cu のみが含まれ、



小さな粒子には Cu と Ga がおよそ 1:2 の比率で含まれることが分かった。このことから、小さい粒子は  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  であることが予想される。ここで、pH 5.0 で行った実験のサンプルに関して、ICP-AES による各元素の析出率をもとに、CuO および  $\text{Cu}_2\text{O}$  の比率が XRD による定量分析結果通りであったと仮定し、これらと  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  のみが存在すると仮定して選択率を計算した結果、以下の表 3.19 のようになった。

本条件では目的物である delafossite 構造をつくるができなかった。比較的サイズの大きい酸化銅の結晶が生成しており、I 価のものが高い選択率で得られたことから、還元剤の存在により Cu が還元されていることは確認できた。しかし、I 価の Cu は Ga と結晶を生成することはなく、II 価となってから Ga とのナノ粒子を形成している。ここから考えられる可能性として、過飽和度の違いにより、 $\text{CuGaO}_2$  が生成する際に、① I 価の Cu 酸化物に Ga が取り込まれる場合、もしくは② Ga の酸化物中に I 価の Cu が取り込まれる場合と、③  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  がいったん生成してから還元されることにより  $\text{CuGaO}_2$  となる場合がある。①の場合本実験では  $\text{Cu}_2\text{O}$  に Ga が取り込まれていないことから、反応時間が短い可能性が考えられる。また②の場合 Ga 酸化物の結晶成長に必要な条件を満たしていなかったため本実験結果から議論することは難しい。③の場合は還元剤が不足していたか、反応する前に分解してしまった可能性が考えられる。いずれにしても、Ga の核生成頻度が Cu に比べて桁違いに小さいことが考えられ、Ga の濃度を上げることでこれが改善されるかを確かめる必要がある。

表 3.19 pH 5.0 における生成物の選択率

生成物	選択率(%)
CuO	18.8
$\text{Cu}_2\text{O}$	52.2
$\text{CuGa}_2\text{O}_4$	29

#### 3.6.4 まとめ

本節の実験では、硝酸を溶媒とし、常温常圧における pH を 5 とした結果、I 価の Cu 単体酸化物および II 価の複合酸化物が得られた。また pH が大きくなるにつれ Ga の析出率が下がっており、原料中の Ga 濃度を変化させることで結晶相に変化が生じるかを検討する必要があると考えられる。

## 3.7 原料比の検討

### 3.7.1 概要

前節までの実験で Cu の酸化数が還元剤(蟻酸)により変化することがわかったが, Cu の酸化数が I 価の状態では Ga との複合酸化物を生成することができなかった. 本項では, 原料中の Ga 比を変化させることで複合酸化物の組成に変化が生じるかを検討した.

### 3.7.2 実験条件

前駆体として  $\text{Cu}_2\text{O}$ (硝酸に溶解)および  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (蒸留水に溶解)を用いた.  $x$  の値は ICP-AES による分析から, 1.85 であることを確かめ使用した. 還元剤として蟻酸を 0.1 mol/L, Cu の原料に添加した. 各原料の濃度を表 3.20 表 3.13 に示す. また反応温度などの条件を表 3.21 に示す. 使用した装置は前節までと同じである. 原料①として Cu および Ga の水溶液に還元剤として蟻酸を加えたものを用い, 原料②として塩基を流通させた. Ga の濃度を 0.005-0.02 mol/L の間で 4 段階に変化させて実験を行った.

表 3.20 各原料の濃度

原料	溶媒	濃度
$\text{Cu}_2\text{O}$	硝酸	0.01 mol/L
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	蒸留水	0.005-0.02 mol/L
HCOOH	蒸留水	0.1 mol/L
KOH	蒸留水	0.01 mol/L

表 3.21 実験条件

反応温度	400 °C
圧力	30 MPa
反応時間	0.3 s
合計流量	100 g/min

### 3.7.3 実験結果および考察

生成物は黒みがかかった褐色をしており、不均一な粒子であった。その XRD パターンを図 3.16 に示す。また、XRD による選択率分析結果を図 3.17 に示す。XRD パターンはいずれの場合も類似したものとなっており、すべて Cu を含む固体であった。XRD から判明した生成物の多くは  $\text{Cu}_2\text{O}$  であったが、一部に Cu の存在も確認できており、Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO が共存していることになり、その原因を考察する必要がある。まず、実験装置内で Cu に還元された場合、SUS316 の管壁に付着することがある。これは、実験後に装置を洗浄する際、洗浄液中から Cu が検出されたためである。装置内部の混合状態は十分であると考えられるため、超臨界水中と冷却後で異なる反応が生じたことが示唆される。

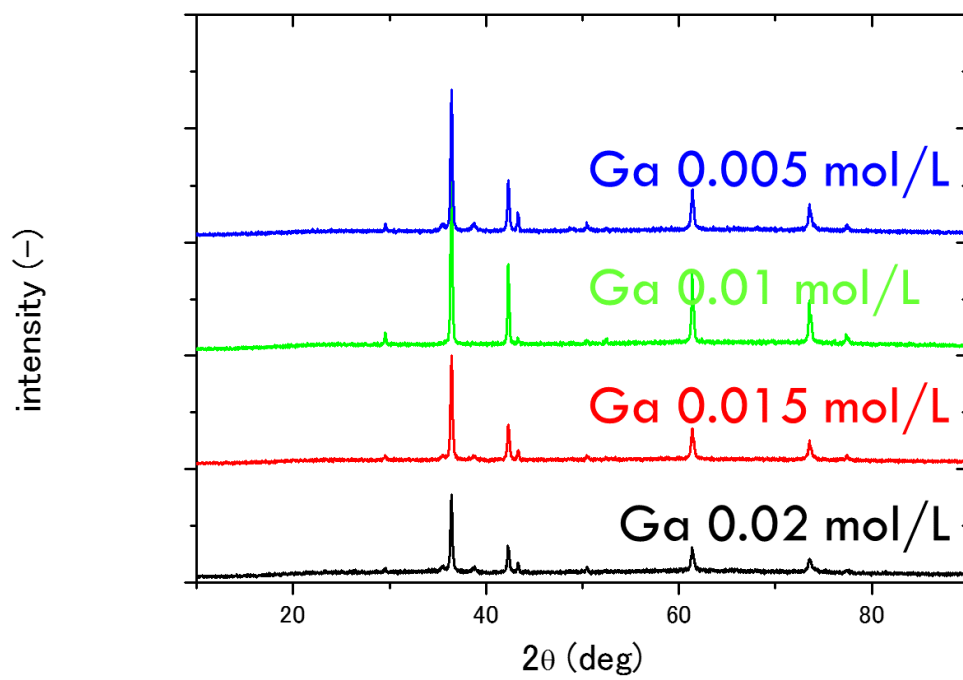


図 3.16 生成物の XRD パターン

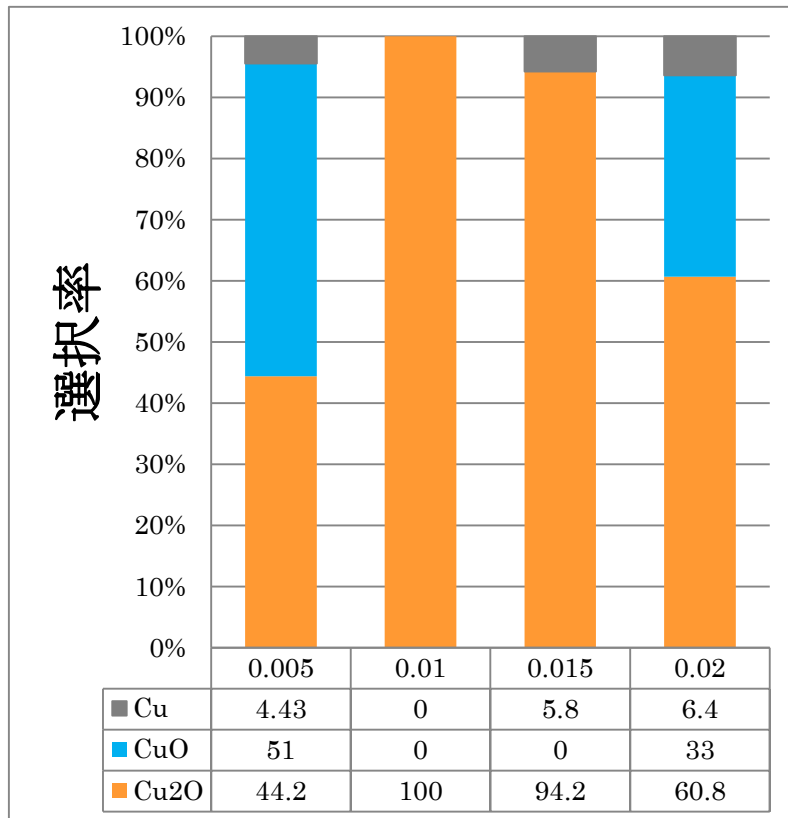


図 3.17 XRD による選択率分析結果

ここで図 3.18 に ICP-AES による濾液分析結果を示す。いずれも Cu はほぼ 100%が固体として析出しているが、Ga は半分近くが液相中に存在したまま反応終了していることになる。Ga が少なからず析出していることは確かめられたため、XRD により存在が確認できないナノ結晶もしくは非晶質の粒子であることが考えられる。Ga を加える量によって Cu の還元のおされ方に変化が生じていることから、還元剤が Ga の析出を阻んでいる可能性も考えられる。

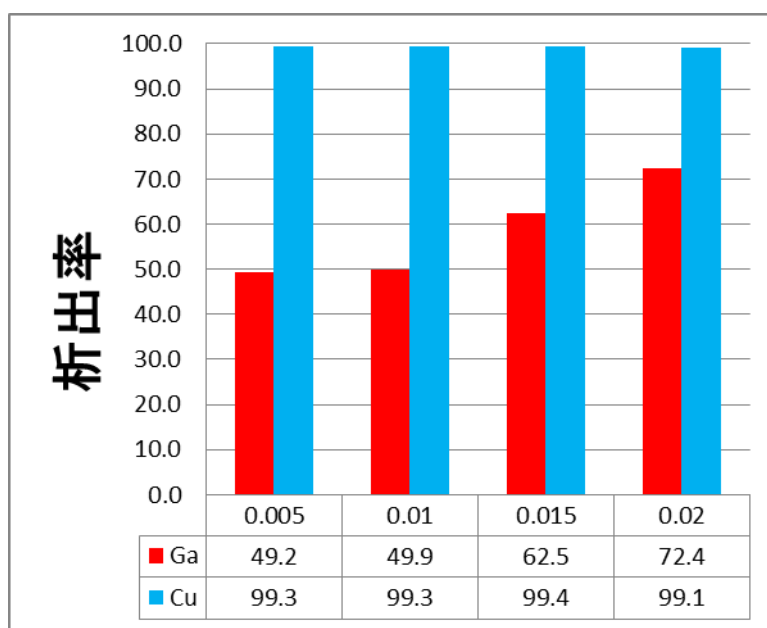


図 3.18 ICP-AES による濾液分析結果

#### 3.7.4 まとめ

原料として加える Ga の量を変化させることで Cu-Ga 複合酸化物の生成が促進されることは確認できず、さらに別の要因により Ga の析出が阻害されていることがわかった。Ga の影響で Cu の還元のおされ方に変化が生じていることから、還元剤の影響があると考えられる。

### 3.8 Cu 前駆体の検討

#### 3.8.1 概要

前節まで使用していた Cu の前駆体  $\text{Cu}_2\text{O}$  を硝酸に溶かして装置内に導入するためには時間がかかり、溶解させてから反応までの時間差が生じてしまうためその間に常温常圧状態において Cu の還元のおされ方に違いが生じてしまう可能性があることが示唆され、より溶解しやすい前駆体を使用することが望ましいと考えられる。そこで、本節では  $\text{Cu}_2\text{O}$  と比べ水に溶解しやすい  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  を用い比較検討した。

#### 3.8.2 実験条件

前駆体として  $\text{Cu}_2\text{O}$  (硝酸に溶解) もしくは  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (蒸留水に溶解) を用いた。x の値は ICP-AES による分析から、1.85 であることを確かめ使用した。還元剤として蟻酸を 0.1 mol/L, Cu の原料に添加した。各原料の濃度を表 3.22 表 3.13 に示す。また反応温度などの条件を表 3.23 に示す。使用した装置は前節までと同じである。原料①として Cu および Ga の水溶液に還元剤として蟻酸を加えたものを用い、原料②として塩基を流通させた。

表 3.22 原料の条件

原料	条件①	条件②
$\text{Cu}_2\text{O}$	0.01 mol/L	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		0.01 mol/L
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0.01 mol/L	0.01 mol/L
HCOOH	0.1 mol/L	0.1 mol/L
KOH	0.01 mol/L	0.01 mol/L

表 3.23 実験条件

反応温度	400 °C
圧力	30 MPa
反応時間	0.3 s
合計流量	100 g/min

### 3.8.3 実験結果および考察

生成物固体の色に違いが見られた。前駆体を酸化物としたものでは黒色の固体が得られ、硝酸塩としたものでは赤褐色の固体が得られた。生成物の XRD パターンを図 3.19 に、XRD による生成物の定量分析結果(選択率)を図 3.20 に、また ICP-AES による濾液分析結果を図 3.21 に示す。前駆体を硝酸塩に変えたことで、いずれのデータからもこれまでと大きな違いが見られた。まず XRD パターンは明らかに違う物質を示しており、その粒径にも違いが見られ硝酸塩のほうがより細かい粒子となっていることが考えられる。また組成も酸化物前駆体の場合は Cu 酸化物中心であったが、硝酸塩の場合は Ga 酸化物中心になっており、濾液分析による析出率も Ga はほぼ 100%となっている。ここでは前駆体を変えることで Ga が析出しやすくなったとは言い切れず、前駆体を硝酸塩としたことで酸側の原料の pH を大きくすることができ、結果混合後の pH が大きく Ga が析出しやすくなった可能性がある。

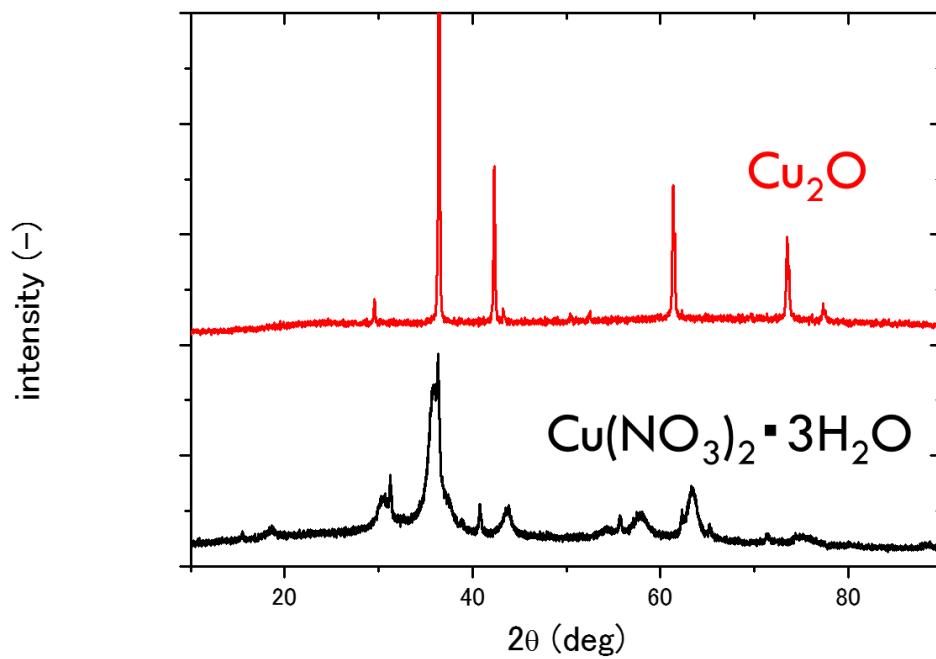


図 3.19 生成物の XRD パターン

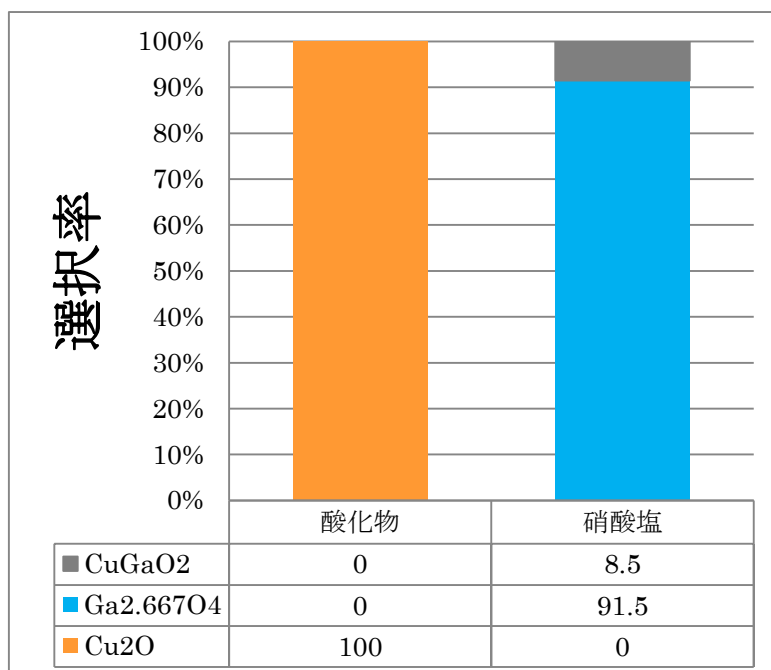


図 3.20 XRD による定量分析結果



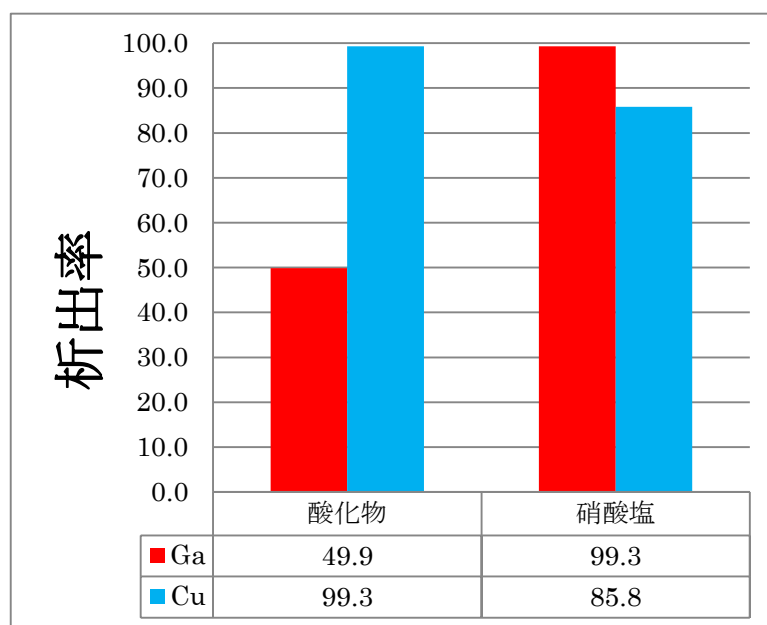


図 3.21 ICP-AES による濾液分析結果

### 3.8.4 まとめ

前駆体を硝酸塩とすることで、原料溶液を調製する際に溶媒を硝酸ではなく蒸留水にすることができ、結果 pH の値は大きくなっている。加える塩基の量が同じであれば混合後の pH も大きくなるため、本節の実験結果から pH の値をより大きくすることで Ga が析出しやすくなることがわかった。

## 3.9 還元剤の加え方

### 3.9.1 概要

原料中に還元剤として蟻酸を加えることで、Cu が還元された状態から反応を開始する場合と、還元剤を反応開始時に加えることで II 価の Cu から反応を開始する場合で生成物の様子に違いが見られるかを検討した。

### 3.9.2 実験条件

前駆体として  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (蒸留水に溶解) を用いた。x の値は ICP-AES による分析から、1.85 であることを確かめ使用した。還元剤として蟻酸を 0.1 mol/L、酸もしくは塩基の原料に添加した。各原料の濃度を表 3.24 表 3.13 に示す。また反応温度などの条件を表 3.23 表 3.25 に示す。使用した装置は前節までと同じである。

表 3.24 各原料の条件

原料		条件①	条件②
酸	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.01 mol/L	0.01 mol/L
	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0.01 mol/L	0.01 mol/L
	HCOOH	0.1 mol/L	
塩基	KOH	0.01 mol/L	0.01 mol/L
	HCOOH		0.1 mol/L

表 3.25 実験条件

反応温度	400 °C
圧力	30 MPa
反応時間	0.3 s
合計流量	100 g/min

### 3.9.3 実験結果および考察

生成物固体の色はいずれも褐色であった。生成物の XRD パターンを図 3.22 に、XRD による定量分析結果を図 3.23 に示す。また ICP-AES による濾液分析結果を図 3.24 に示す。還元剤を Cu に対して事前に加えておくか、反応直前に加えるかによる生成物結晶相の違いはみられなかった。また選択率もわずかに変化しただけで、誤差の範囲と考えられる。Cu の析出率は還元剤を Cu に加えなかった場合のほうが向上しており、XRD で同定できないサイズの粒子が生成していると考えられる。

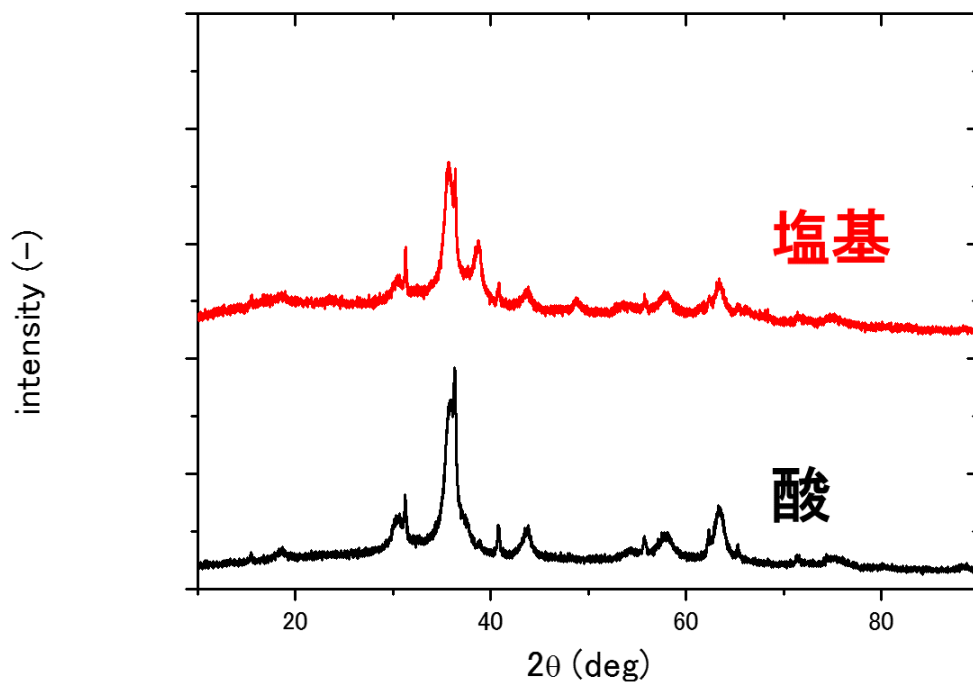


図 3.22 生成物の XRD パターン

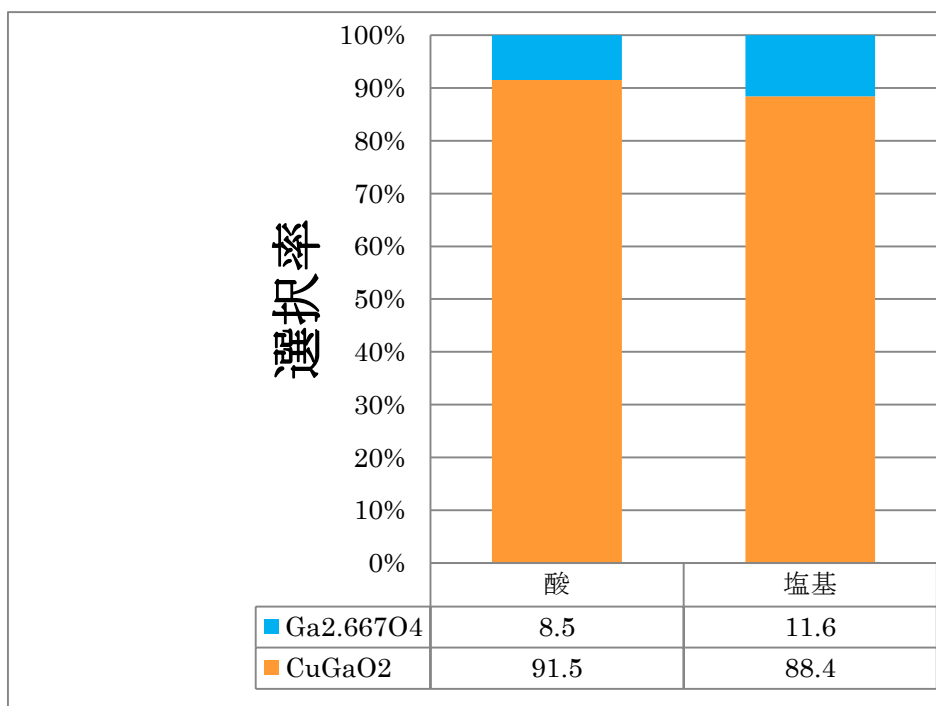


図 3.23 XRD による定量分析結果

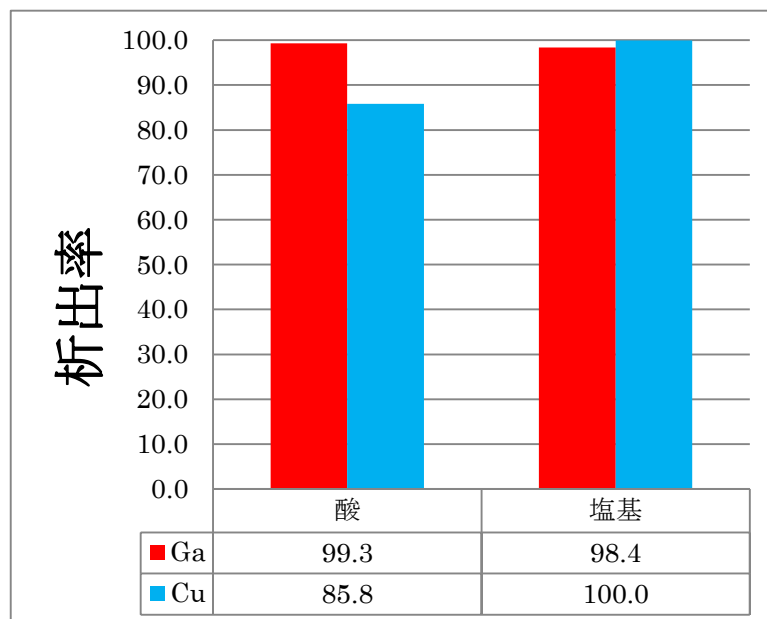


図 3.24 ICP-AES による濾液分析結果

### 3.9.4 まとめ

Cu に対して還元剤を事前に加えておくか、反応開始と同時に混合するかという点で生成物結晶相に大きな違いはみられなかったが、Cu の析出率は向上した。

## 3.10 塩基量の検討

### 3.10.1 概要

これまで回分式反応器を用いた場合と同様の塩基量で  $\text{CuGaO}_2$  の合成を試みてきたが、流通式装置では混合状態が良いこと、大量の水を使用し、回分式と比べて 100 分の 1 以下の濃度で反応させることなどから、塩基の量を変化させることで生成物の選択率を変化させることができると考えられる。ここで、臨界点を超えない液相法 [6]においては、塩基を加えすぎることによって  $\text{GaO(OH)}$  が生成し最終生成物となってしまうことがわかっており、液相法との違いも示すことができると考えた。

### 3.10.2 実験条件

前駆体として  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Ga(NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (蒸留水に溶解)を用いた。x の値は ICP-AES による分析から、1.85 であることを確かめ使用した。還元剤として蟻酸を 0.1 mol/L、酸もしくは塩基の原料に添加した。塩基として KOH を 0.01-0.2 mol/L の間で段階的に変化させて加えた。各原料の濃度を表 3.26 表 3.13 に示す。また反応温度などの条件を表 3.27 に示す。使

用した装置は前節までと同じである。

表 3.26 各原料の条件

原料		濃度
酸	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.01 mol/L
	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0.01 mol/L
	HCOOH	0.1 mol/L
塩基	KOH	0.01-0.2 mol/L

表 3.27 反応条件

反応温度	400 °C
圧力	30 MPa
反応時間	0.3 s
合計流量	100 g/min

### 3.10.3 実験結果および考察

回収した固体は黒色または褐色の不均一な粒子であった。生成物粒子の XRD パターンを図 3.25, XRD による定量分析結果を図 3.26, ICP-AES による濾液分析結果を図 3.27 に示す。塩基濃度を変化させることで, XRD パターンに違いが見られた。CuGaO<sub>2</sub> の選択率は, 塩基 0.03 M 付近でピークになった。ここで Cu,Ga:塩基は 1:3 となっており, 複合酸化物を高い選択率で得るためにはやや過剰に塩基が必要であるということがわかった。また, 塩基をさらに過剰に加えてゆくことで, Cu, Ga それぞれの酸化物の選択率が上がった。また塩基 ≥ 還元剤となる場合, 還元剤が中和されてしまい II 価の Cu 酸化物が生成した。

析出率については塩基濃度を大きくするほど Ga の析出率が下がる一方で, Cu の析出率は塩基が 0.04 M 以上ではほぼ 100%に近い値を保っていた。このことから, 超臨界水中でいったん生成した Cu 酸化物または複合酸化物が反応終了後, 冷却されてから分離(濾過)するまでの間に液相中に再溶解している可能性が示唆され, 溶解を防ぐ手段を導入する必要があると考えられ

る.

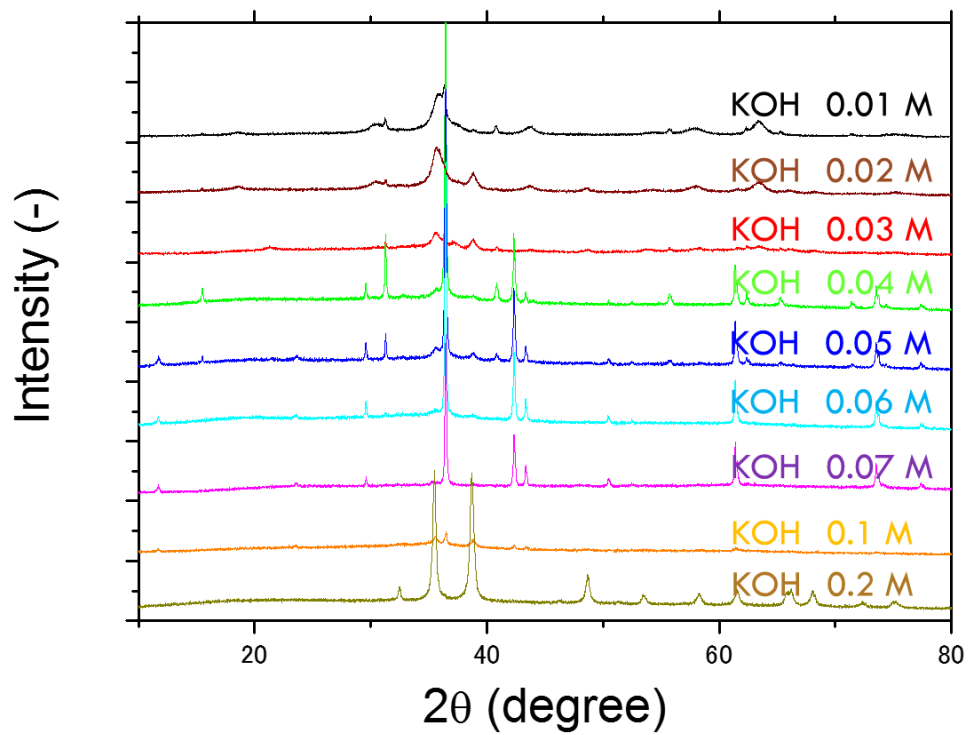


図 3.25 生成物の XRD パターン

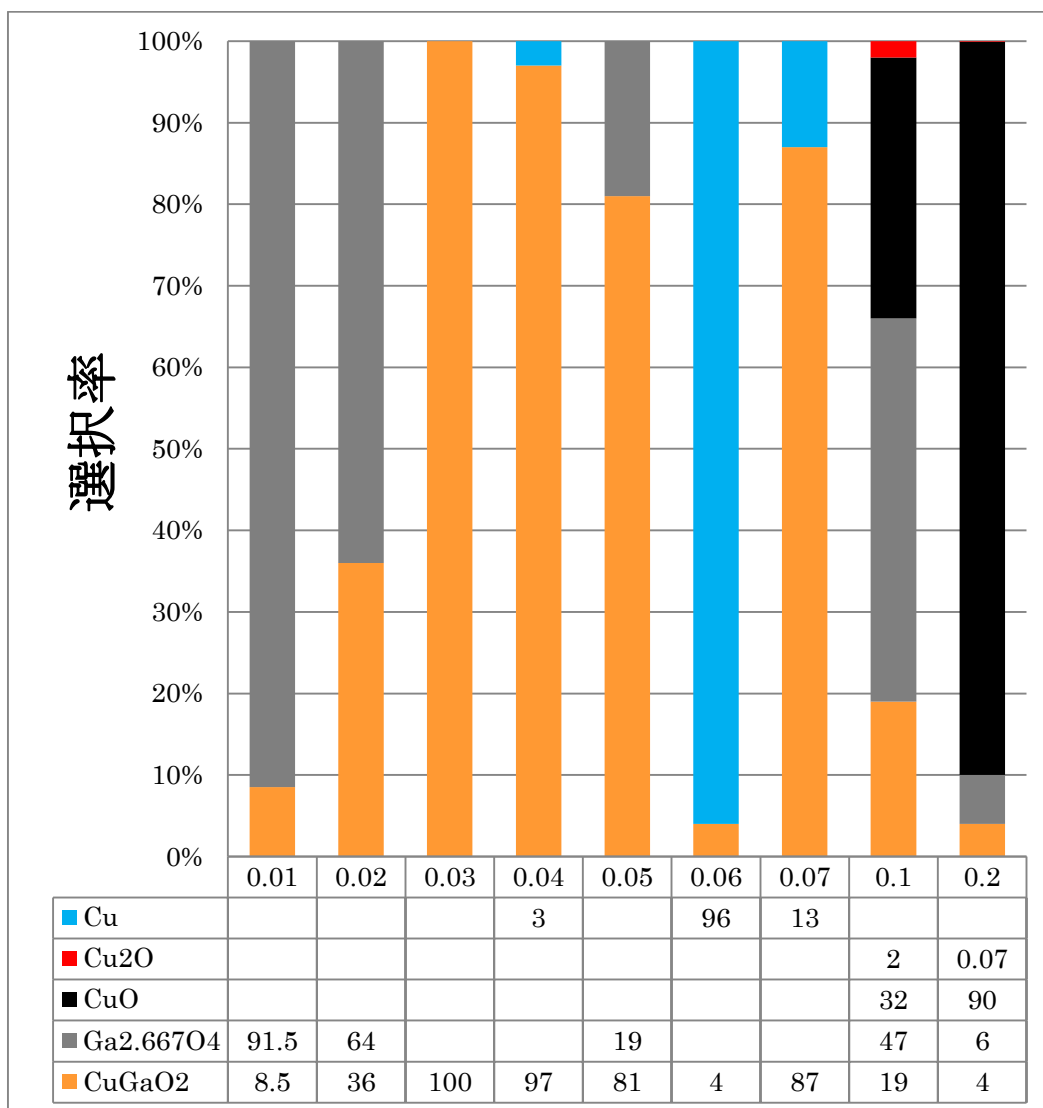


図 3.26 XRD による定量分析結果

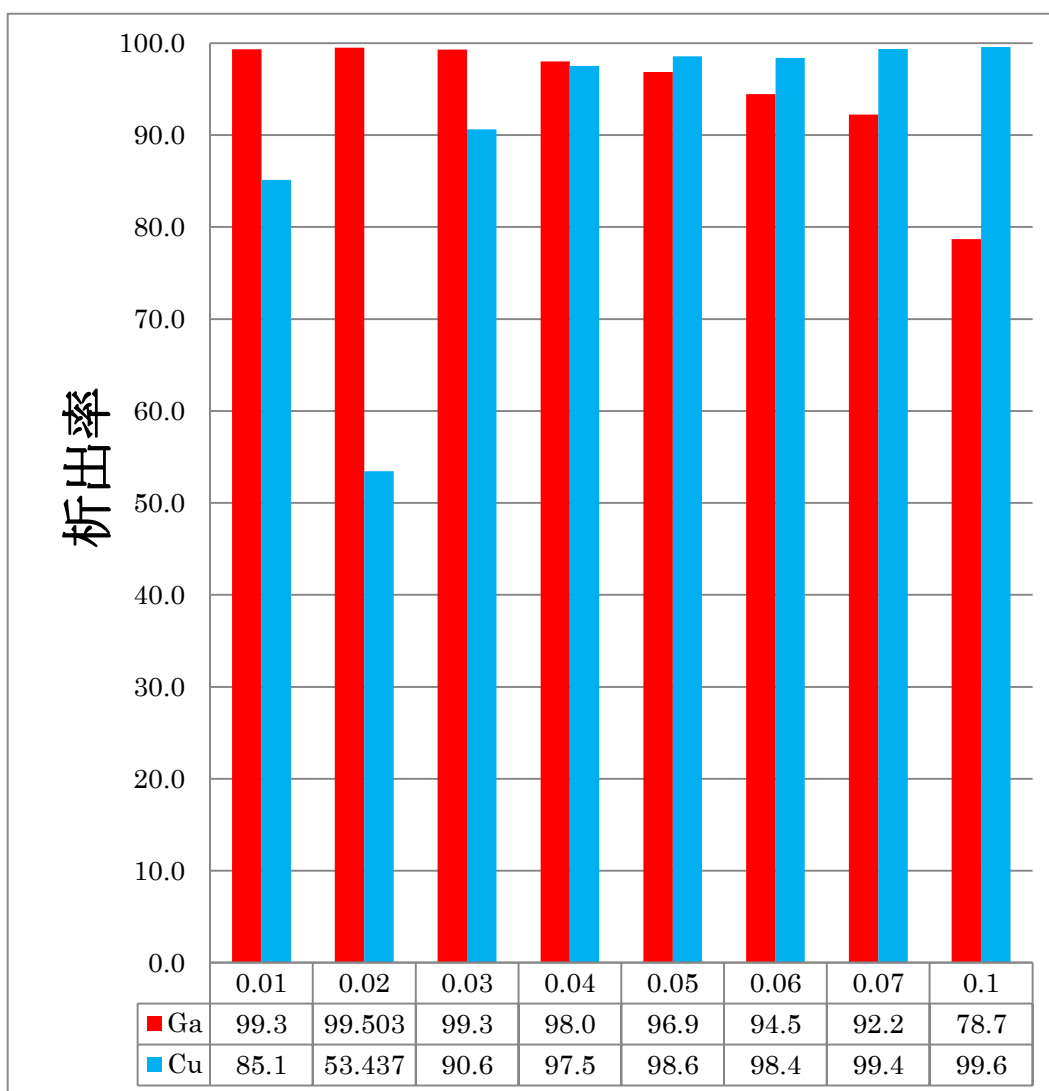


図 3.27 ICP-AES による濾液分析結果

### 3.10.4 まとめ

目的物質である  $\text{CuGaO}_2$  は塩基が 0.03 M のときに選択率最大となり、Cu および Ga の析出率は塩基が 0.4~0.5 M の間で極大になっていると考えられる。回収後の懸濁状態の粒子が液相中に溶解しているとかがえられ、それを防ぐことで収率を上げることができると考えられる。

## 3.11 反応後 pH の調整

### 3.11.1 概要

前節の検討内容で、 $\text{CuGaO}_2$  を高選択率で得ることができるようになったが、超臨界水中と通常状態で各粒子の水に対する溶解度が異なるため、常温に戻してから溶解している可能性が考え



られた。そこで反応終了後速やかに塩基を加えて pH を調製することで全体の析出率を上げつつ、CuGaO<sub>2</sub> 選択率は高いままに維持することができないか検討した。

### 3.11.2 実験条件

前駆体として Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O および Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O(蒸留水に溶解)を用いた。x の値は ICP-AES による分析から、1.85 であることを確かめ使用した。還元剤として蟻酸を 0.1 mol/L、酸もしくは塩基の原料に添加した。塩基として KOH を 0.02 mol/L もしくは 0.03 mol/L 加えた。本節の実験で使用した装置の概略図を図 3.28 に示す。また概略図中の各ポンプから流通させた原料の濃度を表 3.28 表 3.13 に、反応温度などの条件を表 3.29 に示す。

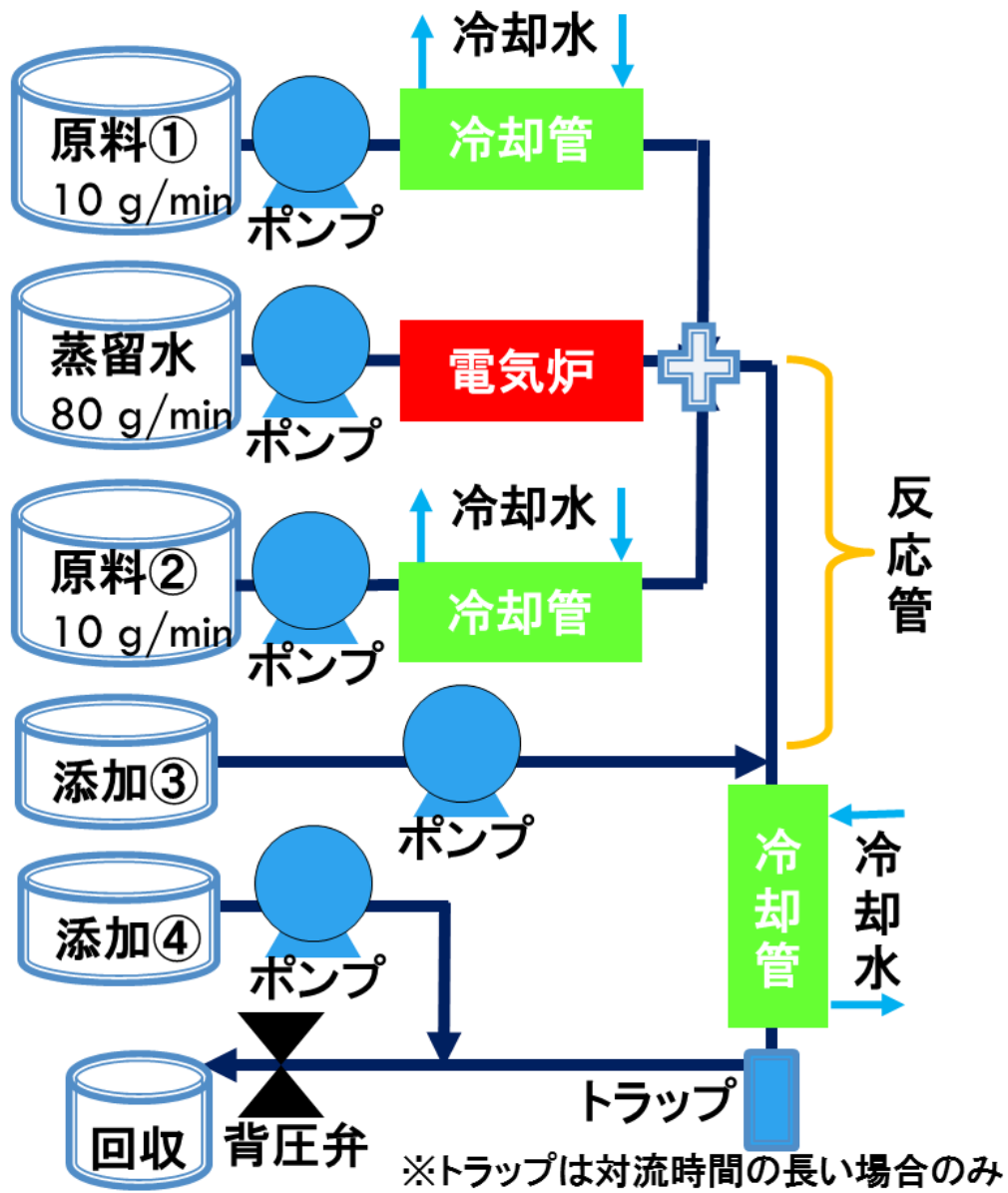


図 3.28 本節の実験で使用した装置の概略図

表 3.28 各ポンプから流した原料の濃度

原料		条件①	条件②
原料 ①	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.01 mol/L	0.01 mol/L
	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0.01 mol/L	0.01 mol/L
	HCOOH	0.1 mol/L	
原料 ②	KOH	0.02 mol/L	0.03 mol/L
添加 ③	蒸留水		
添加 ④	KOH	0.03 mol/L	0.02 mol/L

表 3.29 反応条件

反応温度	400 °C
圧力	30 MPa
反応時間	0.3 s
合計流量	100 g/min

### 3.11.3 実験結果および考察

本節の実験は前節のデータと比較のため、前節の実験で作製した粒子のキャラクタリゼーションデータも再掲する。生成した粒子の XRD パターンを図 3.29 に示す。また、XRD による定量分

析結果を図 3.30 に示す. さらに ICP-AES による濾液分析結果を図 3.31 に示す. いずれも主生成物は  $\text{CuGaO}_2$  となった. XRD パターンから, 塩基を加えたものは各ピークが鋭くなる傾向にあり, 粒子が凝集していることがわかる. これは, 冷却後溶解するはずだった粒子が溶解せずに凝集したというより, 冷却後から塩基を加えるまでの間にわずかに溶解した粒子がオストワルト熟成したと考えるほうが妥当である. もともと塩基濃度が低かった 0.02 M のサンプルは冷却後に塩基を追加することで  $\text{CuGaO}_2$  の選択率が大幅に向上している. また, この間で析出率は下がるどころか Cu の析出率が向上していることから,  $\text{CuGaO}_2$  以外の粒子が溶解したために選択率が向上したわけではなく,  $\text{CuGaO}_2$  の収量が増加したことが分かる. 一方で塩基が 0.03 M であったものは冷却後に塩基を追加しても選択率は 100 % を維持することができ, Ga の析出率がわずかに下がったものの, Ga のそれよりも低かった Cu の析出率が向上したことで,  $\text{CuGaO}_2$  の収量は増えたと考えられる. 以上の結果と前節のデータを比較し, 超臨界水中と常温常圧水中においては,  $\text{CuGaO}_2$  の溶解度が最小となる塩基量に違いがあり, 超臨界水中のそれは常温常圧水中のそれよりも小さく, 反応終了後に塩基を加えることで収量を増やすことができることがわかった.

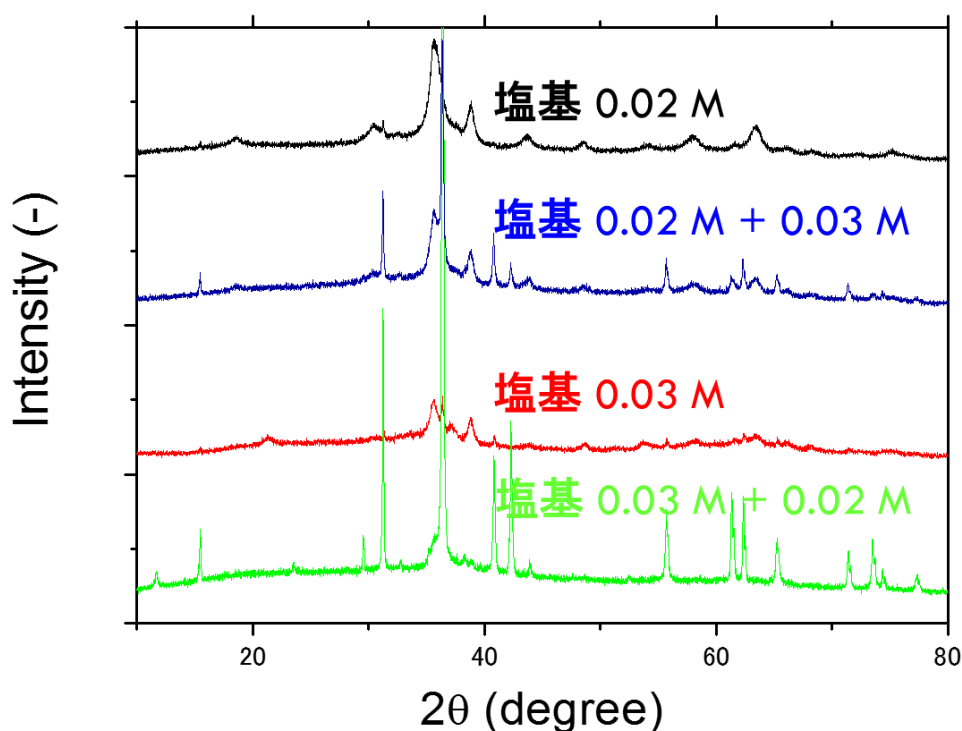


図 3.29 生成物の XRD パターン

塩基 0.02 M, 塩基 0.03 M のサンプルは前節のもの. 塩基 0.02 M + 0.03 M は前節の塩基 0.02 M と同様に調製し, 冷却後に 0.03 M の塩基を加えたものである. 塩基 0.03 M + 0.02 M も同様である.

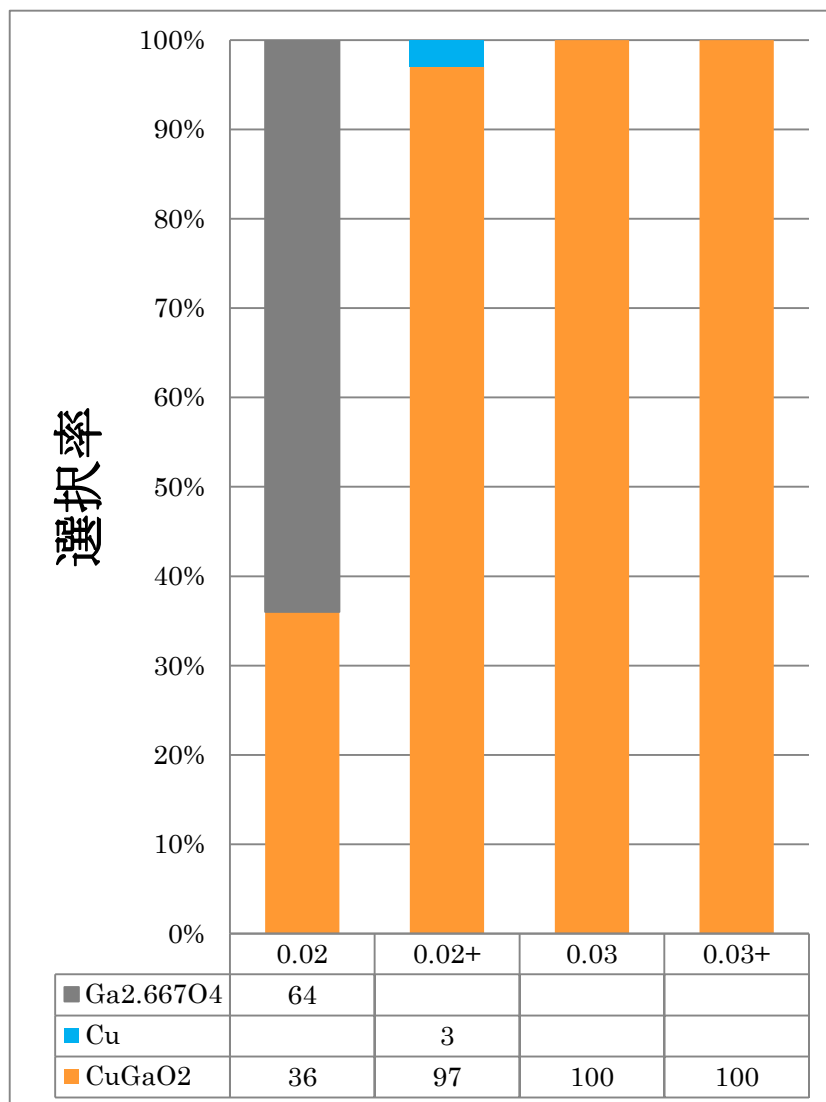


図 3.30 XRD による定量分析結果

塩基 0.02 M, 塩基 0.03 M のサンプルは前節のもの. 0.02+は前節の塩基 0.02 M と同様に調製し, 冷却後に 0.03 M の塩基を加えたものである. 0.03+も同様である.

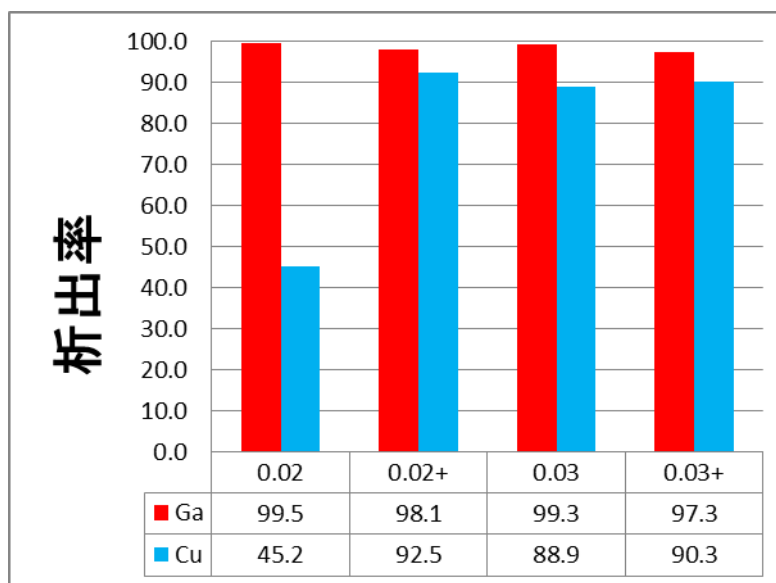


図 3.31 ICP-AES による濾液分析結果

塩基 0.02 M, 塩基 0.03 M のサンプルは前節のもの. 0.02+は前節の塩基 0.02 M と同様に調製し, 冷却後に 0.03 M の塩基を加えたものである. 0.03+も同様である.

#### 3.11.4 まとめ

冷却後に少量の塩基を加えることで析出率を向上させることができ, その結果目的物質の終章が増加することがわかった.

### 3.12 複合酸化物結晶相の制御

#### 3.12.1 概要

本研究で目的とした化合物の一つである  $\text{CuGaO}_2$  を高い収率で生成することに成功し, ここまでに得られた知見をもとに2種類の Cu-Ga 複合酸化物の結晶相を作り分けるための条件を探求した. Delafossite 構造と spinel 構造の間で Cu の酸化数が異なることから, 還元剤の加減を制御因子として検討した.

#### 3.12.2 実験条件

前駆体として  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (蒸留水に溶解) を用いた.  $x$  の値は ICP-AES による分析から, 1.85 であることを確かめ使用した. 還元剤として蟻酸を 0-0.1 mol/L, 酸もしくは塩基の原料に添加した. 塩基として KOH を 0.02 mol/L もしくは 0.03 mol/L 加えた. 使用した装置は前節のものと同様である. 流通させた各原料の濃度を表 3.30 表 3.13 に, 反応温度などの条件を表 3.31 に示す.

表 3.30 各ポンプから流した原料

原料		濃度 (mol/L)			
		条件①	条件②	条件③	条件④
原料 ①	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.01	0.01	0.01	0.01
	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0.01	0.01	0.01	0.01
	HCOOH	0	0.01	0.05	0.1
原料 ②	KOH	0.03	0.03	0.03	0.03

表 3.31 実験条件

反応温度	400 °C
圧力	30 MPa
反応時間	1.0 s
合計流量	100 g/min

### 3.12.3 実験結果および考察

生成物は黒褐色であった。図 3.32 に生成物の XRD パターン、図 3.33 に XRD による定量分析結果、図 3.34 に ICP-AES による濾液分析結果を示す。還元剤の加減により結晶相およびサイズに違いが生じていることがわかり、0.05 M と 0.1 M の間で明らかに結晶相が変わっていることがわかる。定量分析結果から、今回新たに検討した還元剤の少ない条件では単相で生成しておらず、Cu 単体の酸化物が生成していることがわかった。ここで ICP-AES から求めた析出率を見ると、還元剤を少なくした場合に Cu の析出率が半分以下となっている。これは前節までの結果から考え、酸である還元剤を減らしたことにより pH の値が大きくなったため Cu が析出しにくくなったことが原因の一つであると考えられる。また XRD の結果と ICP-AES の結果では、Cu と Ga の間で析出割合に矛盾が生じている。CuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のみの場合に Cu:Ga の析出率が 1:2 となるはず

だが、これに加えて Cu 単体の酸化物も析出しているため Cu の比はこれより増えるはずである。ところが Cu は Ga の半分以下となっている。ここで、Ga は amorphous の状態で析出しているという仮説が考えられ、Cu を加えないこと以外は同様にして実験したところ、非常に細かい Ga 酸化物が認められ XRD による測定はできなかつたためこの仮説が正しかったと考えられる。ここでは還元剤濃度のみを変化させたが、同時に原料比も量論に近い Cu:Ga=1:2 とすることでより  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  の選択率を上げることができた可能性が示唆される。

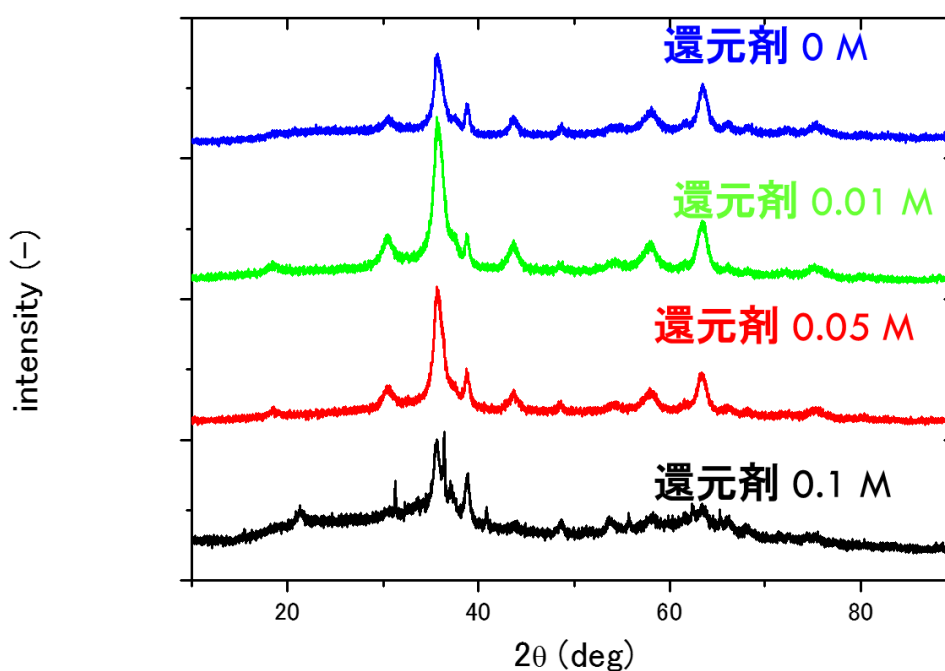


図 3.32 生成物の XRD パターン



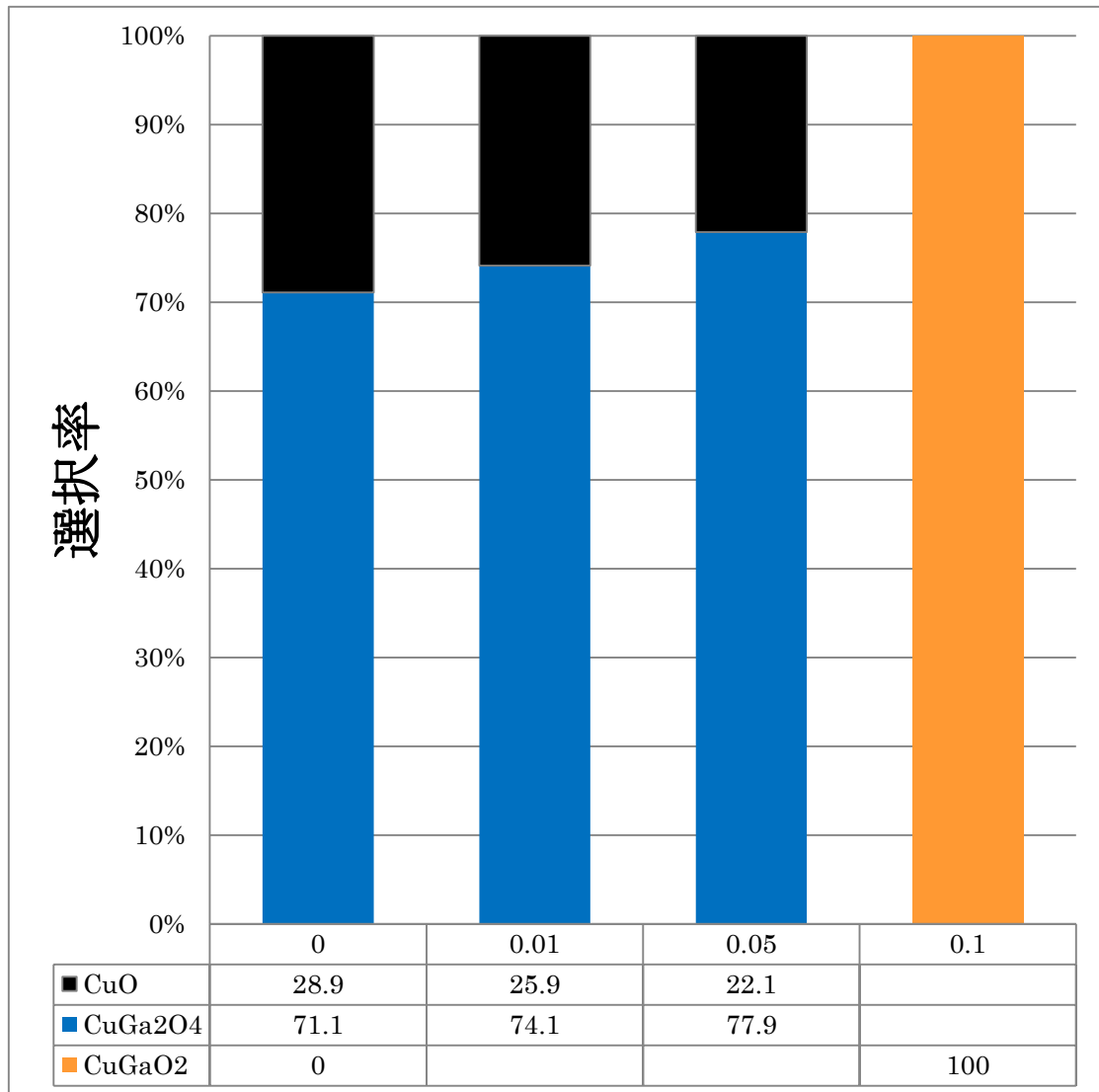


図 3.33 XRD による定量分析結果

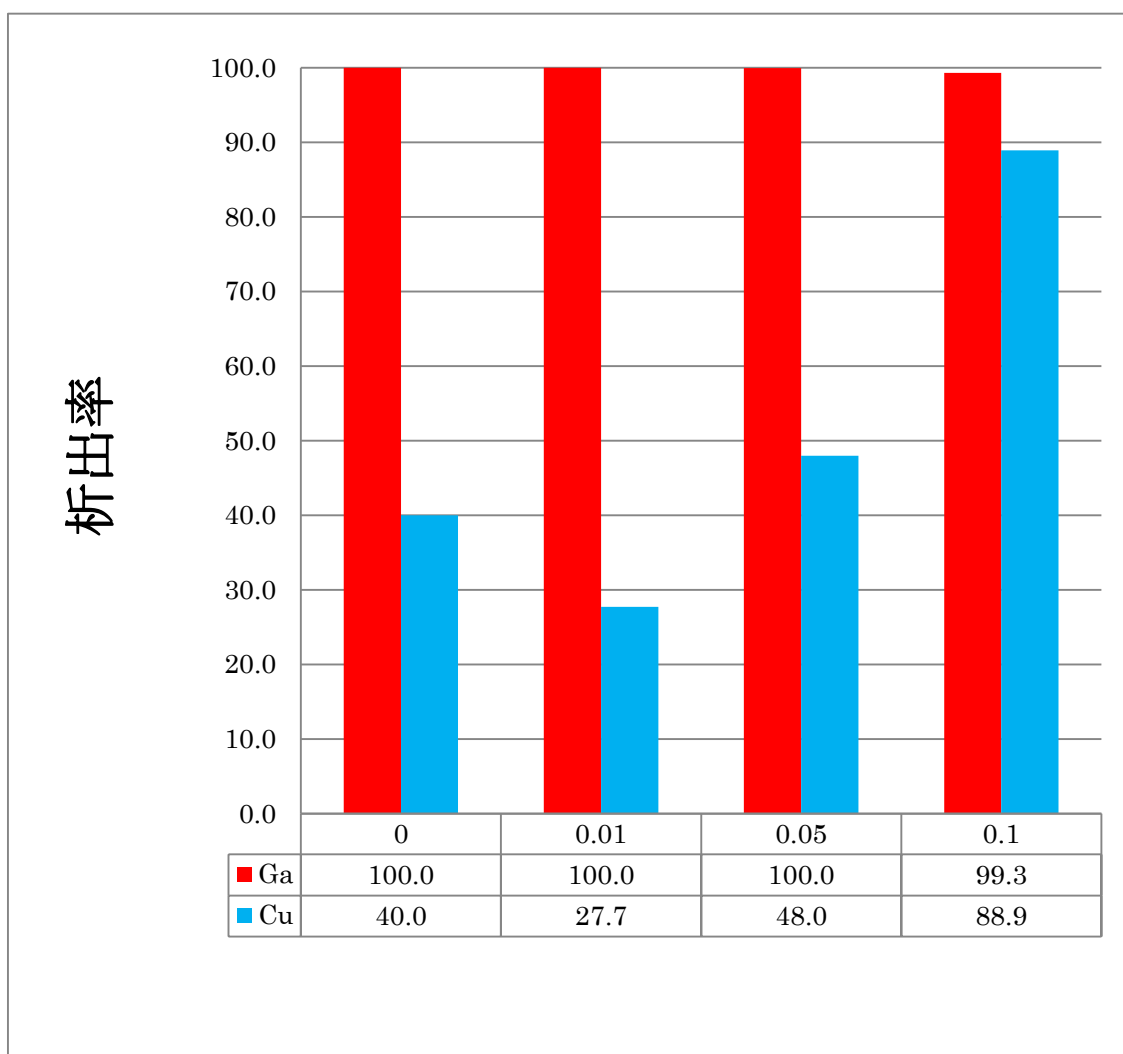


図 3.34 ICP-AES による濾液分析結果

### 3.12.4 まとめ

還元剤濃度を原料濃度の 10 倍以上(0.1 mol/L 以上)とした場合には複合酸化物は  $\text{CuGaO}_2$  が生成したが, 原料濃度の 5 倍以下(0.05 mol/L 以下)とした場合には複合酸化物は  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  が生成した. 還元剤を操作因子として 2 種類の複合酸化物を作り分けることができたが,  $\text{CuGaO}_2$  は選択率を 100%にすることができた一方,  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  は選択率が 70%台にとどまった.

## 3.13 結言

本章では超臨界水熱法を用いることで, delafossite 構造の複合酸化物である  $\text{CuGaO}_2$  の選択率を向上させることを目的として実験, 考察した. 回分式反応器では 2 種類の生成物の粒子サイズに違いが生じることがわかった. 流通式装置による合成では,  $\text{CuGaO}_2$  は塩基濃度および還元剤濃度を操作因子として選択率を上げることができ, 超臨界水と常温常圧水に対する溶解度に違

いがあり、常温常圧水中では pH を大きくすることで溶解度を下げられることがわかった。  
CuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は溶媒としてアンモニア水を用いることで選択率を上げることができ、酸化数の制御と  
いう目的は達成できた。また、粒径制御は十分に検討できなかった。

## 第4章 粒径の依存性

### 4.1 緒言

前章の実験により, delafossite 構造酸化物である  $\text{CuGaO}_2$  を超臨界水熱法により合成し, その選択率を 100 % にすることができた. ここで本研究のもう一つの目的である, ナノ粒子の領域における粒径の依存性の解明を本章の実験で行う.

### 4.2 反応時間の制御

#### 4.2.1 概要

超臨界水熱法では, 過飽和によって核が生成し, それが集まって結晶が成長する. 本節の実験では, 反応時間を短くすることで成長時間を短くすることができるか否か実験的に検討した.

#### 4.2.2 実験条件

前駆体として  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を 0.01 mol/L,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (蒸留水に溶解) を 0.01 mol/L 用いた.  $x$  の値は ICP-AES による分析から, 1.85 であることを確かめ使用した. 還元剤として蟻酸を 0.1 mol/L, 原料に添加した. 塩基として KOH を 0.03 mol/L 加えた. 使用した装置は前節のものと同様である, 反応温度などの条件を表 4.1 に示す.

表 4.1 実験条件

	条件①	条件②
反応温度	400 °C	400 °C
圧力	30 MPa	30 MPa
反応時間	0.3 s	1.0 s
合計流量	100 g/min	100 g/min

#### 4.2.3 実験結果および考察

生成物はいずれも褐色の粒子で, 見た目には違いは見られなかった. 図 4.1 に生成物の XRD パターンを示す. 反応時間を大きくすることでピークが鋭くなっており, 粒子サイズが大きくなったことが示唆される. 図 4.2 に示した ICP-AES による濾液分析結果から, 反応時間を大きくすることで

Cu の析出率が下がっている。この原因として、1.0 s の場合にのみ設置したトラップ内で成長した粒子が捕捉され、溶解した可能性が考えられる。トラップ内で水は常温となっており、トラップの滞留時間は反応管に比べ十分に大きいため、溶解し、Ga のみが析出したと考えられる。生成物の TEM 像を図 4.3 に示す。それぞれの条件で 50 個の粒子を無作為に選択し、平均粒子径を計算したところ、反応時間が 0.3 s の場合に 10.5 nm、反応時間が 1.0 s の場合には 11.7 nm となった。この粒子は XRD で同定されたとは考えにくい。Cu もしくは Ga の単体酸化物が析出しているか、異なる組成の複合酸化物が生成している可能性が考えられる。また、100 nm 以上の粒子も存在しており、これが  $\text{CuGaO}_2$  であると考えられる。ここから反応時間を操作するだけでは粒径を小さくすることはできず、原料濃度や温度など核生成頻度に影響する条件を検討する必要があることが分かった。

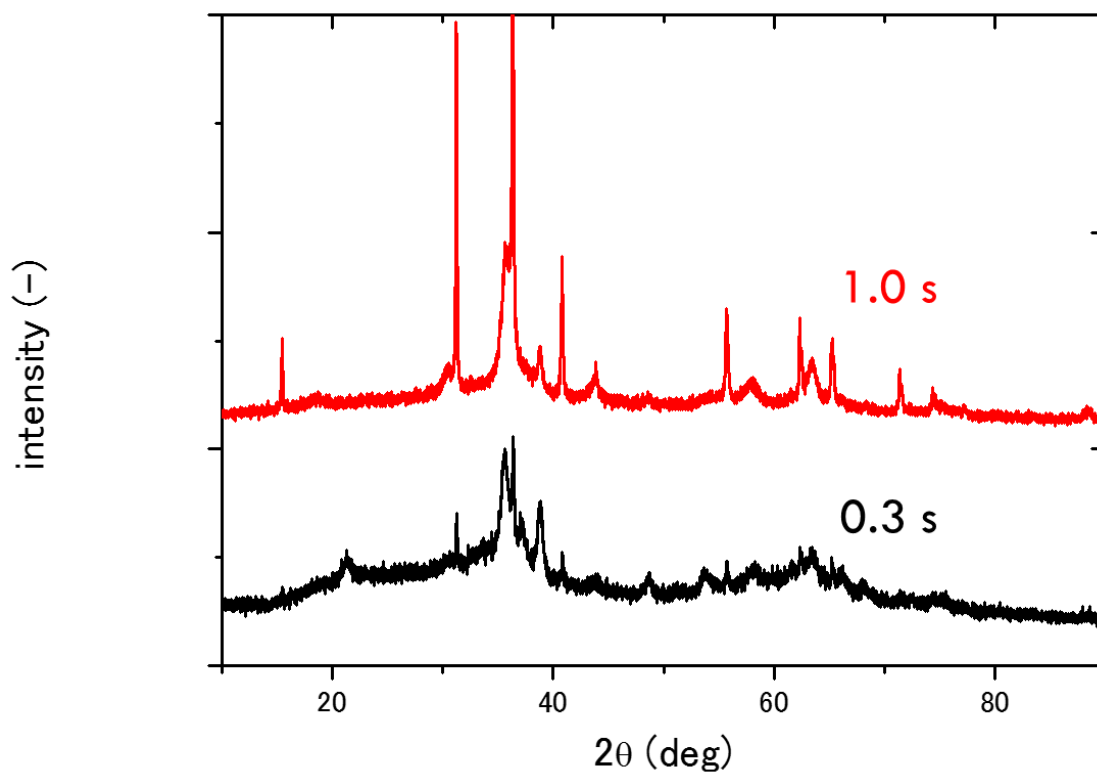


図 4.1 生成物の XRD パターン

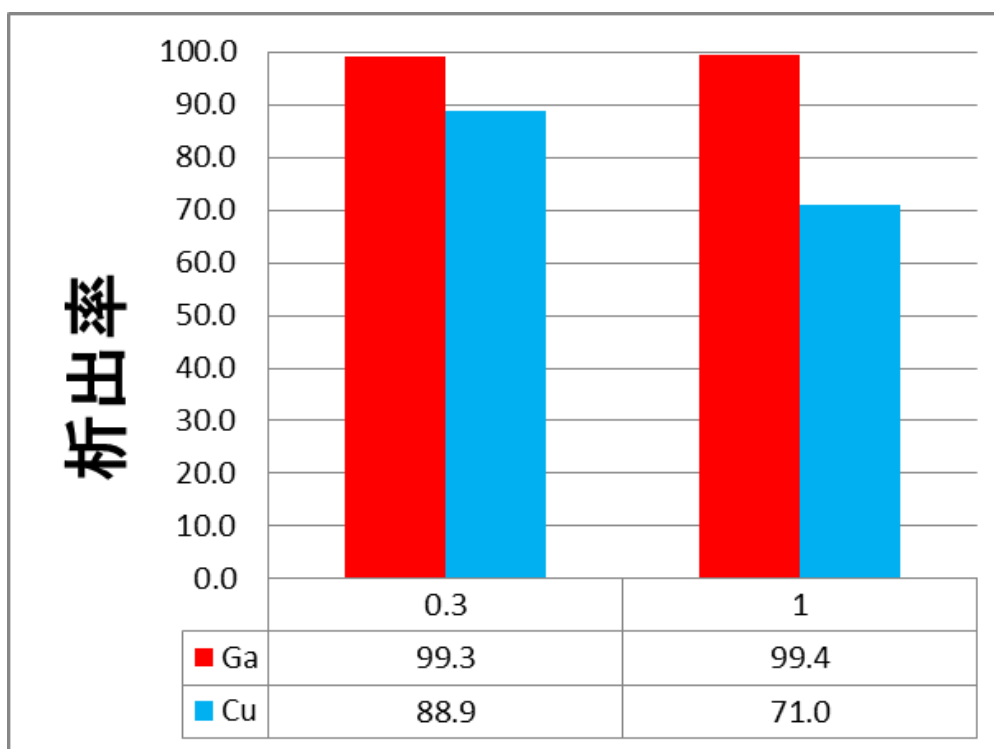


図 4.2 ICP-AES による濾液分析結果

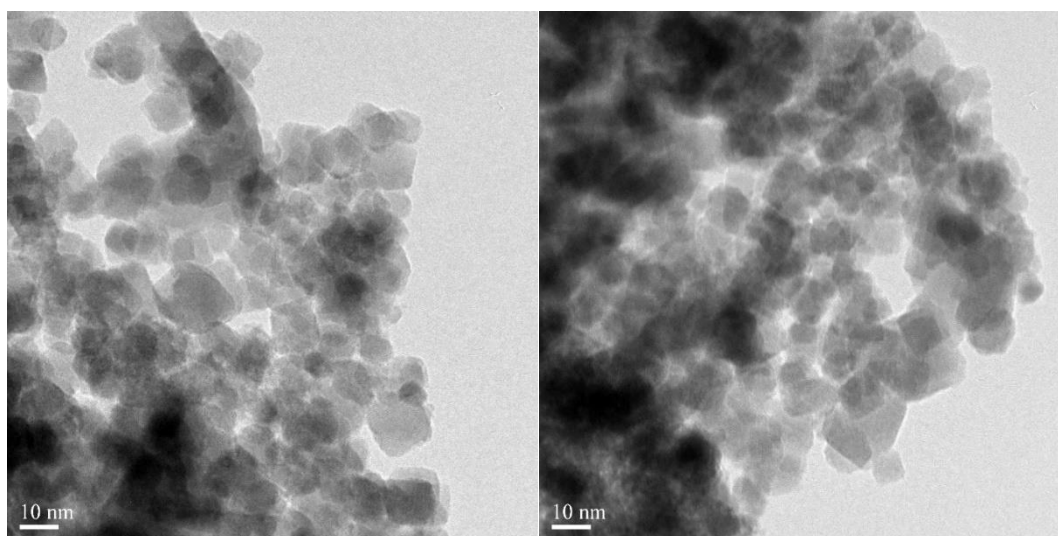


図 4.3 生成物粒子の TEM 像 左が 0.3 s, 右が 1.0 s のもの

#### 4.2.4 まとめ

2 種類の大きさの粒子の生成が確認でき、反応時間を大きくすることで、大きいほうの粒子はサイズも成長していることがわかった。反応時間をさらに短くすること、および核生成頻度を操作することで粒径に変化が生じるかを検討する必要があることが分かった。

### 4.3 結言

本章では粒径のコントロールを試みた。操作因子として反応時間、反応温度、原料濃度などの条件が考えられ、操作対象は前章で作り分けることができた  $\text{CuGaO}_2$  および  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  であったが、前者の反応時間のみを検討するにとどまった。反応時間を大きくすることで  $\text{CuGaO}_2$  の成長は認められたが、0.3 s の反応時間でも 100 nm 以上に成長していることから、本研究で対象として考えていた 10 – 100 nm の範囲の粒子を生成するためには、別の因子の操作が必要であると考えられる。

## 第5章 結言

本研究では超臨界水熱法を用い、Cu-Ga系を対象とした複合酸化物の合成を試みた。第3章では構造の異なる複合酸化物の作り分けを試み、それぞれの選択率を可能な限り100%に近づける検討をした。以下に第3章でわかったことを箇条書きに記す。

- ・ 回分式反応器により、2種類の複合酸化物は異なるサイズで生成することがわかった。
- ・ 流通式装置で還元剤として蟻酸を用いた場合のみ複合酸化物が生成した。
- ・ 溶媒としてアンモニア水を使用した場合、選択率100%でCuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が生成した。
- ・ 塩基濃度を操作することでCuGaO<sub>2</sub>の選択率を100%にすることができた。
- ・ 超臨界水と常温常圧水ではCuGaO<sub>2</sub>の溶解度が異なり、常温常圧水のほうが溶解度が大きい。そのため、pHを変えることで溶解を防げることが分かった。
- ・ 還元剤の濃度を変化させることでCuGaO<sub>2</sub>およびCuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を作り分けることができた。

第4章では粒径の制御を試みた。操作因子として反応時間、反応温度、原料濃度などの条件が考えられ、操作対象は前章で作分けすることができたCuGaO<sub>2</sub>およびCuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であったが、前者の反応時間のみを検討するにとどまった。以下に第4章でわかったことを箇条書きに記す。

- ・ 反応時間を大きくすることでCuGaO<sub>2</sub>の成長は認められた。
- ・ 検討した中で最も短い0.3sの反応時間でも100nm以上に成長していることがわかった。
- ・ 本研究で対象として考えていた10 – 100nmの範囲の粒子を生成するためには、反応時間以外の因子の操作が必要であると考えられる。

## 参考文献

1. 田部浩三. 金属酸化物と複合酸化物. 出版地不明 : 講談社, 1978.
2. Dean A. John. Lange's Handbook Of Chemistry. 1998.
3. H. Saijo; et al, J. Phys. Soc. Jpn, 84, 054701 (2015) 5 pages.
4. Liu X; et al, Computational Material Science, 103, (2015) 1-7.
5. Atkins・Overton・Rourke・Weller・Armstrong. 無機化学(下).
6. M. Yu; et al, Inorg. Chem, 53 (2014) 5845-5851.
7. A.V. Bandura and S.N. Lvov, J. Phys Chem. Ref. Data, 35 (2006) 15.
8. M. Uematsu, E. U. Frank, Static Dielectric Constant of Water and Steam, J. Phys. Chem. Ref. Data, 9(1980) 1291-1306.
9. Albertina Cabañas, Jawwad A. Darr, Edward Lesterb and Martyn Poliakoff, J. Mater. Chem., 2001,11, 561-568 .



10. Li, X (Li, X); Liu, H (Liu, H); Wang, JY (Wang, JY); Cui, HM (Cui, HM); Han, F (Han, F); MATERIALS RESEARCH BULLETIN, 2004, 1923-1930.

11. Kawasaki, S., et al., J Supercrit Fluid (2009) 50 (3), 276.

## 謝辞

本研究を行うにあたりお世話になった多くの方々に感謝の意をお伝えしたいと思います。

主査指導教員である大島義人先生には、研究に関することからお酒の席までさまざまなご指導をいただきました。研究室に配属が決まり、研究テーマに悩んでいた時的確な助言をしていただき、納得のいく研究を始めることができました。ゼミでは毎度至らない説明しかできない自分に対し鋭い指摘いただき、助言と方針を示してくださいました。特に、中間発表前のゼミでおしゃっていた、「エビデンスが一番大切」というお言葉は、今でも心に残っています。合宿のスポーツ大会では学生に負けず劣らず活躍されており、文武両道の大切さを身に染みて感じることができました。また、懇親会の席ではいつも最後まで残ってください、学生の相談に対し親身にお付き合いされていました。私も次の研究に向けて一層の意欲が湧きました。

副査の愛知正温先生には、発表準備の段階で異なる研究分野からの視点でご指摘をいただき、専門でない方にもわかりやすい発表資料を作ることができました。

大友順一郎先生には合同ゼミの際に多くのコメントをいただき、研究の方針および新規性の追求に多大なるご協力をいただきました。また、合同合宿では積極的に学生と交流されており、お酒を飲みながらも神経衰弱で圧勝されていたことに感銘を受けました。

秋月信先生には、実験方法から研究の方針まで、日ごろから多くの相談をさせていただきました。また、データの扱い方から試料のまとめ方まで丁寧にご指導くださり、本論文および発表資料をなんとか形にすることができました。

根津友紀子先生には本研究で使用した実験器具を貸していただき、準備や使用方法関し度々お世話になりました。

物性研究所化学分析室の小池正義先生には、ICP-AES の取り扱いに関して親身にサポートをいただきました。常に測定に付き添ってください、時間のかかる測定の間も退屈せず、また誤ることなく済ませることができました。

物性研究所 X 線測定室の矢島健先生には、粉末 XRD の扱い方をご指導いただき、また X 線研究室の装置を使用させていただきました。

物性研究所電子顕微鏡室の浜根大輔先生には、TEM および TEM-EDX による測定を行っていただいたばかりでなく、試料の取り扱い方法もご教示いただきました。

大島研究室の先輩である横哲さんには、複合酸化物の水熱合成に関する先行研究者として多くの助言をいただきました。また共同で使用させていただいた実験装置では、取り扱い方から本研究の実験条件にあわせた改良に及ぶまで丁寧にご教示いただき、研究を進めることができました。また、高温高圧状態で使用する装置のため、度々不測の事態が発生しましたが、たち下げ方から

事後処理に及ぶまで多大なご迷惑をおかけしたにもかかわらず、嫌な顔一つせず対応していただき、安全に実験を行うことができました。

大島大友研究室の皆さまには日常からゼミまで様々な助言をいただき、大変お世話になりました。お名前を挙げきれませんが、大変感謝しております。とりわけ、試薬や材料の注文で度々お世話になった升川君には、心より感謝しております。

環境システム学専攻の先生方およびスタッフの皆さんには普段から様々な場面でお世話になりました。ありがとうございました。

2年近く研究活動を支えてくださった大島研究室のパソコンは、最後の最後で力尽きてしまいましたが、長い間お世話になりました。時に酷使してしまったこともあり、非常に申し訳なく感じております。

操作や条件を誤り、度々壊してしまった流通式装置にも大変感謝しております。非常に過酷な条件で実験を続けてきたにもかかわらず、大きな事故もなく研究活動を終えることができました。

研究活動以外で、長い間私の心を支えてくれた数多くの鉄道および鉄道写真にも感謝を述べます。とくに、極寒の北の大地から猛暑、雨の降る中、強風の中など過酷な環境で使用したにもかかわらず、すばらしい画像を撮影してくれた一眼レフカメラには感謝してもしきれないほどです。休日に撮影に出かけることによりリフレッシュすることができ、心機一転研究活動に集中することができました。とりわけ廃止間近の寝台特急カシオペア号および、カシオペア号をけん引する機関車DD51形には、私の卒業と同じ本年3月に役目を終えることから、非常に親近感があり心の支えとなりました。

いつも私の作業環境に楽しみを提供してくださった、Mr.childrenの皆さんには大変感謝しております。お気に入りの曲を聴きながらの編集作業はたいへん捗り、眠気もなくなり集中して研究活動に取り組むことができました。

短い研究活動のなかで多くの時間を費やしてしまった就職活動ですが、私の退屈な話を真剣に聞いてくださった多くの企業の皆様にも感謝を述べたいと思います。

最後になりましたが、これまでの学生生活を支えてくださった両親、祖父母に感謝を述べて結びとさせていただきます。

以上に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2014年4月から2016年1月までのおよそ2年間に及ぶ研究活動の成果を纏めさせていただきました。

2016年1月 加藤 進介