

論文の内容の要旨

氏名：小野 剛

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：高温高压水中での複合金属酸化物ナノ粒子の合成と粒子生成機構の解明

本論文は、第1章の緒論、第2章の既往の研究、第3章の高温高压水中での Pr^{3+} ドープ CaTiO_3 ナノ粒子の連続合成と粒子生成機構、第4章の高温高压水中での Pr^{3+} ドープ $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ナノ粒子の連続合成と粒子生成機構、第5章の総括によって構成される。

第1章の緒論では、複合金属酸化物ナノ粒子合成時の問題点と本研究の目的について述べた。近年、 Pr^{3+} などの希少金属をドープさせることで紫外線照射時に赤色発光するなど機能性を付与させた複合金属酸化物ナノ粒子が注目され、産業分野での合成が開始されつつある。複合金属酸化物ナノ粒子は、熱的・化学的安定性に優れているため、タブレットに用いられるような薄型ディスプレイや太陽電池の波長変換膜などへの応用が期待されている。これらの複合金属酸化物は、主に固相法やゾルゲル法によって合成されてきた。固相法では得られる粒子の結晶性が優れている利点を持つが、合成条件が高温かつ長時間を要すること、また生成物の粒径がマイクロメートルオーダーであることや、粒径および粒度分布の制御性が低いことに課題を残していた。さらに、ゾルゲル法ではナノメートルオーダーの粒子合成が可能であるが、低結晶性であるため蛍光体材料としての利用を考えた際に発光強度が不十分であり、結晶化のための高温焼成時に凝集や合一体が形成するなどの課題を残している。

これらの課題を解決するため、新しい複合金属酸化物ナノ粒子の合成法として、高温高压水を用いた連続水熱合成法が注目されている。また近年では、マイクロミキサーを用いた連続水熱合成法の研究が行われており、フェライト系ナノ粒子をはじめとした様々な金属酸化物ナノ粒子がこの方法により合成されている。本手法は、反応温度や滞在時間、反応圧力の厳密制御下での原料金属塩水溶液の急速昇温、急速冷却による反応制御により、溶解度や水熱反応速度の高度操作、核発生や成長過程の厳密制御を可能にする方法である。また、粒径、分散性および結晶構造の制御性に優れており、高結晶性の複合金属酸化物ナノ粒子の連続合成が期待できる。複合金属酸化物ではTiを含む酸化物材料が安価に合成可能で、腐食性の低いTiの水溶性塩がないため、通常固体の TiO_2 を出発原料とする場合が多い。本研究では、固体を含む原料溶液からの複合金属酸化物ナノ粒子の単一相での合成とその粒子生成機構を解明することを目的とした。

第2章では、まず、複合金属酸化物ナノ粒子の製造法について整理した。次に、高温高压水が示す物性について整理し、高温高压水を反応場とした連続式水熱合成法について述べた。最後に複合金属酸化物ナノ粒子合成の粒子生成機構に関する既往の研究について整理し、本研究の検討および解決すべき課題を明確にした。

第3章では、 Pr^{3+} をドープした CaTiO_3 ナノ粒子を対象に、単一相ナノ粒子の合成とその粒子生成機構の解明を目的として実験を行った。出発原料には、硝酸カルシウム(II)4水和物($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸プラセオジウム(III)6水和物($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、酸化チタンゾル溶液(TiO_2)をそれぞれ用いた。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ および TiO_2 濃度は反応管内で0.025 mol/kg、金属原子の物質質量比は $\text{Ti} : \text{Ca} : \text{Pr} = 1 : 1 : 0.002$ となるように調整した。実験は、反応温度400 °C、反応圧力30 MPa、滞在時間0.02~5.0 sの条件で行った。反応温度は、混合前の高温高压水の温度と原料金属水溶液の温度のエンタルピー収支より算出した。また、pH調製剤として水酸化カリウム(KOH)を用い、KOH濃度は0~0.32 mol/kgの範囲で行った。これは、 $\text{KOH}/\text{HNO}_3 (=R)$ 比0~1.5に相当する濃度範囲である。

Ca/Ti 比と滞在時間との結果から、 $R = 0.5$ 以上では、滞在時間の増加と共に Ca/Ti 比が増加し、滞在時間

5.0 s のときに反応が平衡に達することが分かった。さらに $R = 1.0$ と 1.5 の比較では、 $R = 1.5$ の方が全滞在時間において Ca/Ti 比が高かったが滞在時間 5.0 s ではほぼ同じ値となり、化学量論組成に近づくことが分かった。XRD の測定結果より、 $R = 0$ のときの生成物は、 TiO_2 の単一相であった。これに対し、 $R = 0.5$ のときの生成物は、全滞在時間において TiO_2 と CaTiO_3 の混相であった。また $R = 0$ のときと比較して、 TiO_2 のピークが小さくなることが分かった。 $R = 1.0$ のときの生成物は $R = 0.5$ のときと同様の傾向となったが、滞在時間 1.0 s 以上で CaTiO_3 の単一相となった。 $R = 1.5$ のときの生成物は、全滞在時間において CaTiO_3 の単一相であった。結晶子径と滞在時間の関係からは、生成物中の TiO_2 の結晶子径は 5~8 nm 程度であり、原料 TiO_2 ゼルの平均粒径と同程度であった。また R 比の増加と共に、結晶子径は若干減少した。一方で、 CaTiO_3 の結晶子径は 12~16 nm であり、 R 比の増加と共に結晶子径は若干増加した。なお、滞在時間の増加にともない結晶子径は増大した。

以上の結果を基に、 Pr^{3+} をドーブした CaTiO_3 ナノ粒子の粒子生成機構を考察すると、 $R = 0$ の条件では、原料溶液中の TiO_2 が、高温高压水と混合後、 Ca が析出することなく昇温し、 TiO_2 の脱水結晶化のみが進行し TiO_2 が得られたものと考えられる。一方、高塩基性条件では R の増加に伴い原料溶液中の TiO_2 が溶解し、 Ca^{2+} および Ti^{4+} を含む溶液から均質核発生が進行する。その後滞在時間の増加とともに、残存している未溶解の TiO_2 も溶解し、オストワルド熟成によって CaTiO_3 が成長したと考えている。

第 4 章では、第 3 章で得られた知見を基に Pr^{3+} ドープ $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ナノ粒子を対象に、単一相ナノ粒子の合成を行い、 Sr 組成(x)と結晶構造や蛍光強度との関係を整理し、複合金属酸化物ナノ粒子の粒子生成機構の解明を目的として研究を進めた。

まず、SUS316 製の装置を用いて、滞在時間 5.0 s、 $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.5$ の条件で実験を行った。得られた生成物の Ca/Ti 比および Sr/Ti 比は、原料溶液の化学量論組成に近い値となった。一方で、 $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.0$ では化学量論組成よりも低い値となった。このことから、回収液中に未反応の原料溶液が残存しているものと判断した。得られた生成物の XRD 測定結果から、 $\text{Ca/Ti} = 1.00$ の条件では、 CaTiO_3 の斜方晶構造由来のピークを確認した。また、 $\text{Ca/Ti} = 0$ の条件からは、 SrTiO_3 の立方晶構造由来のピークを確認した。 $2\theta = 31 \sim 34^\circ$ 付近を拡大すると、 Ca/Ti 比の増加とともに SrTiO_3 構造由来のピークがある $2\theta = 32.42^\circ$ (110 面) から CaTiO_3 構造由来のピークがある $2\theta = 33.11^\circ$ (121 面) にメインピーク位置がシフトしていく様子が確認できた。このことから、 Ca/Ti 比の増加とともに結晶構造が変化し、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 固溶体ナノ粒子が形成していることが分かった。生成機構の詳細な検討のため、滞在時間が短い 0.25 s、 $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.5$ の条件でも実験を行い、全組成範囲で固溶体ナノ粒子の生成を確認した。原料溶液中の TiO_2 ナノ粒子の溶解と $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ナノ粒子の均質核発生は、滞在時間 0.25 s 以内にほぼ完結することが分かった。また、生成物の結晶子径は全組成範囲において 22 nm 以下であり、 NaOH/HNO_3 比が高いほうが結晶子径は増大する傾向が分かった。また、結晶子径は Ca/Ti 比の増加に伴い減少する傾向が見られ、 Ca/Ti 比 = 0.50 で最小値となった。結晶子径はその後、 Ca/Ti 比の増加に伴い増加した。XRD 測定結果より算出した結晶子径と TEM 像より求めた平均粒径には大差がないことから、TEM 像で確認できた粒子は単結晶であることが分かった。

以上の結果を基に、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ナノ粒子の粒子生成機構を考察すると、 $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.5$ の高塩基性条件では TiO_2 の溶解後、原料中の Ca^{2+} 、 Sr^{2+} が水熱合成反応によって、核発生と粒子成長プロセスを経て $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ナノ粒子が生成すると考えられる。一方で $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.0$ の低塩基性条件では、混合部において原料中の TiO_2 ナノ粒子の一部が溶解する。高塩基性条件のときと比較して Ti^{4+} イオン種が溶液中に十分に存在しないため、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ナノ粒子の成長は十分に進行せず、生成物の結晶子径が小さくなったと考えられる。滞在時間を操作した実験結果より、 TiO_2 の溶解および $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ の均質核発生は滞在時間 0.25 s 以内に完結しており、その後のオストワルド熟成により粒子が成長したと考えている。

高温高压条件下での水熱合成では、特に塩化物、酸、アルカリの水溶液を使用する際に高温部での腐食による生成粒子の純度低下や装置劣化が起こる。そこで $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ナノ粒子の条件選定後、耐食型装置を用いて Pr^{3+} ドープ $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ナノ粒子の合成実験を行った。耐食型装置は、高温高压 KOH 水溶液による腐食の影響を防ぐため、混合部周りの配管の外側を Ni 基合金(INC625)、内側をチタンの二層構造としたものである。実験は、反応温度 400 °C、反応圧力 30 MPa、滞在時間 20 ms、 $\text{KOH}/\text{HNO}_3 = 1.5$ の条件で行った。得られたナノ粒子の結晶構造、結晶子径、蛍光スペクトルから耐食型装置を用いた本プロセスの優位性を考察した。

耐食型装置及び従来型装置を用いて得られた生成物の XRD 結果を比較したところ、両条件で得られた生成物は斜方晶構造の $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ であった。 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ の合成と同様、メインピークが斜方晶の CaTiO_3 から立方晶の SrTiO_3 に次第にシフトする典型的な傾向が観察された。また、XRF 測定結果からは、両条件で得られた生成物とも、 $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ の化学量論組成に近い結果となった。従来型装置では生成物中に Fe が検出されたのに対し、耐食型装置では検出されなかった。XRD から算出された結晶子径と TEM 像での平均粒径に大差が見られなかったことから、それぞれの粒子は単結晶であることが分かった。生成物の蛍光スペクトル測定では、耐食型装置を用いて合成した生成物の発光強度は、従来型装置を用いて合成した生成物の発光強度の約 3 倍の値であった。XRF の測定結果を考慮すると、マイクロ流体デバイスの壁面から溶出した Fe^{3+} によって、 Pr^{3+} の Ca^{2+} サイトへのドーピングを困難にしていると思われる。さらに、ナノ粒子表面や結晶構造内に入り込んだ少量の Fe_2O_3 の影響によって、光吸収性の妨害や結晶性の低下が起こっているものと考えられる。

第 5 章は総括であり、本研究で得られた結果を踏まえ、今後の展望を述べた。