

論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主査） 教授 日 秋 俊 彦

（副査） 教授 山 田 康 治 教授 藤 井 孝 宜

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および第5章の総括によって構成されている。

第1章では、複合金属酸化物ナノ粒子の有用性と合成時の問題点、生産性について述べている。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。従来の微粒子合成法として固相反応法が挙げられるが、反応温度が $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上、反応時間が長時間であり、また得られる粒径がマイクロメートルオーダーで、粒径及び粒度分布の制御性が低いことから、材料として使用する際には均質な薄膜作製が困難であることが課題である。本研究では、反応温度や滞在時間、反応圧力の厳密制御の下で、原料金属塩水溶液の急速昇温、急速冷却により、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とすることができる、マイクロミキサを用いた高温高压水中での連続水熱合成法を選択した。この方法は、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としている。

第2章では、はじめに既往の研究における複合金属酸化物ナノ粒子の製造法について整理している。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ている。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示し、本研究の検討および解決すべき課題を明確にしている。

第3章では、連続式水熱法により基本となる Pr^{3+} をドープした CaTiO_3 ナノ粒子について、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た実験について述べている。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、原料水溶液は TiO_2 濃度が 0.025 mol/kg 、金属原子の物質比 $\text{Ti}:\text{Ca}:\text{Pr} = 1:1:0.002$ となるように調整している。また、pH 調製剤として水酸化カリウム(KOH)を用いている。実験は、反応温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、反応圧力 30 MPa 、滞在時間 $0.02\sim 5.0\text{ s}$ の条件で行っている。また、pH 調製剤として水酸化カリウム(KOH)を用い、KOH 濃度は $0\sim 0.32\text{ mol/kg}$ の範囲で行った。これは、 $\text{KOH}/\text{HNO}_3 (=R)$ 比 $0\sim 1.5$ 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 $5\sim 8\text{ nm}$ 程度であり、原料 TiO_2 ゾ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 $12\sim 16\text{ nm}$ 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。

以上の結果より CaTiO_3 ナノ粒子の粒子生成機構をについて次のように考察している。 R の低い条件では CaO の溶解度が高く、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ が高温高压水に溶解した状態で TiO_2 ゼルの脱水結晶化のみが進行したため TiO_2 が得られたものと考えられる。一方、 R の高い条件では、 CaO の溶解度が低くなることに加えて、 TiO_2 ゼルがアルカリ環境で一度溶解し、 Ca^{2+} および Ti^{4+} を含む溶液からの均質核発生が進行したため、最も溶解度が低く安定相である CaTiO_3 が主相として得られたものと考えられる。なお、 R が 1.0 以上の条件では過剰の KOH により、 CaO の溶解度が再度増加したことにより、 Ca/Ti 比が減少したと考えられる。

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ている。

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結果、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り、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。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、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。また、 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。また、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。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 比が高い方が結晶子径は増大する傾向が分かった。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。

これまでの結果を基に、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ナノ粒子の粒子生成機構を考察している。 $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.5$ 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、酸、アルカリの水溶液を使用する際に配管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。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、生成物は斜方晶構造の $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ であり、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 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。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が、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。その違いは、生成物の蛍光スペクトル測定によって現れており、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察している。

第 5 章は本研究の総括であり、本研究で得られた結果を踏まえ、今後の展望を述べている。この成果は、生産工学、特に応用分子化学に寄与するものと評価できる。

よって本論文は、博士(工学)の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成 年 月 日