

# 博士學位論文

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

Synthesis of Combined Metal Oxide Nanoparticles in High-temperature and  
High-pressure Water, and Clarification of Particle Formation Mechanism

日本大学大学院 生産工学研究科 応用分子化学専攻

1581 小野 剛

# 目次

<b>第1章 緒論</b>	
1.1 背景と目的	1
1.2 本論文の構成	2
<b>第2章 既往の研究</b>	
2.1 緒言	3
2.2 金属酸化物ナノ粒子の製造法	3
2.2.1 ナノ粒子の合成法	3
2.2.2 ペロブスカイト型金属酸化物ナノ粒子のデータの所在	4
2.3 高温高压水を反応場とした流通式水熱合成法	5
2.3.1 高温高压水の物性	5
2.3.2 ナノ粒子合成場としての高温高压水の特徴	7
2.3.3 流通法による金属酸化物ナノ粒子の合成法	8
2.3.4 理想的な金属酸化物ナノ粒子の合成	11
2.3.5 粒子生成機構のデータの所在	12
2.3.6 固体を含む原料溶液から合成したナノ粒子生成機構の所在	14
2.4 結言	15
<b>第3章 高温高压水中での Pr<sup>3+</sup> ドープ CaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の連続合成と粒子生成機構</b>	
3.1 緒言	17
3.2 実験	17
3.2.1 試薬	17
3.2.2 装置	17
3.2.3 操作	18
3.2.4 分析	19
3.3 結果	19
3.4 考察	26
3.5 結言	27
<b>第4章 高温高压水中での Pr<sup>3+</sup> ドープ Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ナノ粒子の連続合成と粒子生成機構</b>	
4.1 緒言	28
4.2 実験	28
4.2.1 試薬	28
4.2.2 装置	29
4.2.3 操作	30

4.2.4 分析	31
4.3 結果	31
4.4 考察	40
4.5 結言	41
<b>第5章 総括</b>	
5.1 総括	42
5.2 今後の展望	43
<b>引用文献</b>	44
<b>謝辞</b>	47
<b>Appendix</b>	48
<b>研究活動報告</b>	56

# 第1章 緒論

## 1.1 背景と目的

近年の化学工業分野では、材料に付加価値を付けることで新しい需要を掘り起こしている。特にコンデンサや蛍光体に代表されるような金属酸化物の分野ではその発展が著しく、毎年のように高性能でより小さな製品が生み出されている。金属酸化物は、熱的・化学的安定性に優れるため、ナノ粒子化することで幅広い産業分野へわたり製品の高機能化、高性能化、小型化、省エネルギー化を担う次世代材料として注目されている[1-8]。Table 1-1に示すように、産業分野で幅広く用いられている酸化物材料が単一金属酸化物よりも複合金属酸化物が多いことが分かる。

Table 1-1 Types of combined metal oxide nanoparticles and application

複合金属酸化物の種類	用途	文献
Pr <sup>3+</sup> ドープ CaTiO <sub>3</sub>	蛍光体	[9, 10]
SrTiO <sub>3</sub>	キャパシタ, 半導体	[11-13]
BaTiO <sub>3</sub>	赤色蛍光体	[1]
KNbO <sub>3</sub>	誘電体材料	[14]
PbZrO <sub>3</sub> -PbTiO <sub>3</sub>	誘電体材料	[15]
Tb <sup>3+</sup> -Mg <sup>2+</sup> ドープ CaZrO <sub>3</sub>	青紫発光蛍光体	[16]
Eu <sup>3+</sup> -Mg <sup>2+</sup> ドープ CaZrO <sub>3</sub>	赤色発光蛍光体	[16]

これまでに金属酸化物微粒子は、主に固相法によって合成されてきた[1]。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、水熱法、沈澱法、ゾルーゲル法など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、高温高圧水を用いた連続式水熱合成法が注目されている。本手法は、原料の急速昇温・急速冷却および滞在時間の制御性に優れているため、瞬時に高水熱反応速度場や高過飽和度の条件設定が可能となるという利点から単一金属酸化物の他に、複数の金属から構成される機能性無機材料の合成法として主流になっている[17-19]。近年では、より理想的な急速昇温、急速冷却の可能なマイクロミキサを用いた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[20]。また、粒径、分散性および結晶構造の制御性に優れ

ており、高結晶性のナノ粒子の連続合成が期待出来る。このようにナノ粒子の構造や組成の厳密制御が可能となるため、粒子の生成機構を把握することが粒子設計の観点から重要となってくる。現在産業界で広く用いられている複合金属酸化物は、Tiを含む酸化物が多い。その理由は、安価に合成可能であり、腐食性の低いTiの水溶性塩がないためである。このような複合金属酸化物を合成する場合、通常固体のTiO<sub>2</sub>を出発原料とする場合が多い。本研究では、このような「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。具体的には、Pr<sup>3+</sup>をドープすることで蛍光体材料としての利用が注目されているCa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>固溶体ナノ粒子を対象に研究を進めた。

## 1.2 本論文の構成

本論文は、以下の5章により構成される。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的について述べた。

第2章は既往の研究であり、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、高温高圧水が持つ性質について整理し、高温高圧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章は本研究であり、高温高圧水を利用した連続式水熱法により基本となるPr<sup>3+</sup>をドープしたCaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子について、単一相ナノ粒子の合成を行った。滞在時間、アルカリ濃度をパラメータとしたときの結晶子径を解析することで、粒子生成機構の解明を進めた。

第4章は本研究であり、第3章で得られた知見を基にPr<sup>3+</sup>をドープしたCa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>ナノ粒子の連続合成を実施し、Sr組成(x)を制御したときの結晶構造や粒径の関係を整理するとともに、粒子生成機構を検討することを目的として研究を行った。また、より結晶性の高いナノ粒子の合成を目的として耐食型装置を用いた検討を行い、従来型装置との蛍光強度の関係に焦点を当てて研究を行った。

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、今後の展望を述べた。

## 第2章 既往の研究

### 2.1 緒言

本章では、まず、一般的な金属酸化物ナノ粒子の製造法について整理する。また、高温高圧水の物性に関して整理し、ナノ粒子合成の反応場として利用することの利点を明確にする。最後に、金属酸化物ナノ粒子の粒子生成機構の所在について整理し、検討および解決すべき課題を明確にする。

以上を通して、本研究の意義を明確にする。

### 2.2 金属酸化物ナノ粒子の製造法

#### 2.2.1 ナノ粒子の合成法

一般に金属酸化物微粒子の合成は、粒子そのものを粉砕するブレイクダウン法と原子及びイオンの状態から粒子を合成するビルトアップ法に大別される。現在、工業プロセスでの合成法はブレイクダウン法である固相法が一般的に採用されている。固相法での微粒子合成は、高結晶性の微粒子を得られるという利点を持つが、反応温度が高く、また反応時間も長時間となる場合が多い。一方で、ビルトアップ法である気相法や液相法は反応場が気体もしくは液体中で原子あるいはイオンの状態から、核発生と結晶成長過程を経て微粒子を合成する方法である。気相法で得られる生成物の特徴は高純度・粒子径の制御性が高いという利点を持つが、反応温度が高温であり反応が高速に進行することからその制御が困難であると言われている。液相法は、原料金属塩溶液から金属酸化物微粒子を合成する方法で、主に共沈法、ゾルゲル法、水熱合成法などに大別される。以下に、一般的な微粒子合成法について述べる。

#### (a) 共沈法

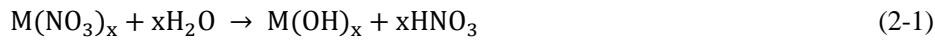
金属元素を2種類以上含む複合金属酸化物微粒子の合成に用いられ、沈殿剤の添加によって目的物質の高過飽和状態を与え析出させる方法である。

#### (b) ゾルゲル法

無機および有機化合物の原料金属塩溶液から、溶質の加水分解・重合反応によってゾルを生成させ、さらに反応を進行させゾル化し、加熱処理を行うことで非結晶、硝子、多結晶を得る方法である。しかし目的の微粒子を得るために、高濃度の酸、塩基の添加、また有機溶媒等の環境負荷物質の大量使用や反応が多段階工程になるなどの課題も併せ持つ場合がある。

#### (c) 水熱合成法

原料である金属塩水溶液の加熱により、溶解した金属イオンの加水分解、および生成した水酸化物の脱水による、(2-1)式および(2-2)式の平衡の金属酸化物側へのシフトを利用した金属酸化物微粒子の合成法が水熱合成法である。



加水分解，脱水による核発生，および生成物の溶解・再析出による結晶成長の進行により，低温条件下において，原子レベルで均一に高結晶性の目的物質を合成することが可能である。さらに，溶媒が水であることや，粒子生成から結晶化までを同一反応場，単一工程で行えること，さらに原料が比較的安価であることがこの手法の利点として挙げられる。しかし，長時間反応，粒子の収率や粒径の制御性が低いといった課題を有している。そこで，反応溶媒として注目したのが高温高压水である。金属酸化物微粒子の合成には，金属酸化物の生成速度と過飽和度の制御が重要である。水熱合成法において，微粒子生成反応の速度定数は，温度上昇とともに増大していき臨界温度を超えると急激に増大することから，水熱反応の高速化が可能となる。さらに，物質の溶解度も密度や誘電率の低下にともない高温状態において低下する傾向がある。これらのことから，高温高压水を水熱合成場の反応溶媒として用いることは，粒径，形態，反応速度の制御性の観点から，微粒子合成の反応場に適していると考えられる。

ここで，一般的な微粒子の核発生と結晶成長について整理する。結晶化工程は，核発生と結晶成長過程に大別される[21]。溶液内で溶質の過飽和状態が形成されると，溶質分子の衝突により溶質微小粒子が生成する。溶質微小粒子が形成されたとしても，臨界半径以下であればエネルギー的に不安定で溶解する。一方，臨界半径以上に成長した粒子は熱力学的に安定な状態となり，結晶となる。結晶が成長し，溶質が核として固相とみなせるようになった状態が一般的に核発生と呼ばれている。また，粒子径の異なる結晶が多数過飽和溶液中に分散しているとき，ギブストムソン効果により小さな粒子径の核が再溶解して溶質となり，粒子径の大きな核がそれらを消費して成長していく。この現象は，オストワルドライプニング(Ostwald ripening)と呼ばれる。

### 2.2.2 ペロブスカイト型金属酸化物ナノ粒子のデータの所在

第1章で述べたように，産業界で必要とされている複合金属酸化物にはペロブスカイト型のもが多くみられる。ペロブスカイト型の酸化物は化学組成式が  $ABO_3$  で表され，結晶構造は Fig. 2-1 に示すように比較的イオン半径の大きな A が  $BO_6$  八面体の頂点共有によって形成される 12 配位位置を占める構造である。また，A サイトと B サイトのイオンの変化により，様々な結晶構造に変化することが知られている。

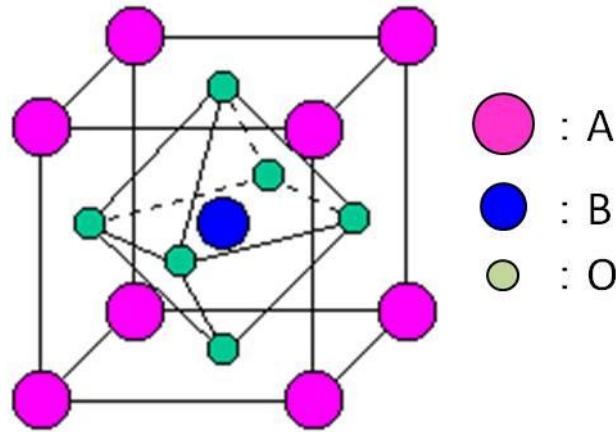


Fig. 2-1 Perovskite structure

従来、このようなペロブスカイト型金属酸化物ナノ粒子は、固相法により合成が行われてきた。Kyomenら[1]は、原料に  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  とエタノールを使用し、それらを空气中で反応温度  $1,000^\circ\text{C}$ , 12 時間焼成を行うことで  $\text{Pr}^{3+}$  ドープ  $\text{Ca}_{x-y}\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_{1-y}\text{TiO}_3$  粒子の合成に成功している。 $\text{Pr}^{3+}$  ドープ  $\text{Ca}_{x-y}\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_{1-y}\text{TiO}_3$  粒子の場合には、基準となる  $\text{CaTiO}_3$  粒子の Ca のサイト (Fig. 2-1 では A に相当) に Sr や Pr が入ることで、固溶体を形成し結晶構造の変化が見られる。Fig. 2-2 に  $\text{Ca}_{x-y}\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_{1-y}\text{TiO}_3$  の相図を示す[22]。x および y の組成により、固溶体を形成し結晶構造の変化が見られる 2 価金属の組み合わせや固溶体を形成しない 2 価金属の組み合わせが存在することが分かる。Ca-Sr 系では、全組成範囲において固溶体を形成し、x の増加とともに、斜方晶、正方晶、立方晶へと結晶構造の変化が見られることが分かった。また、 $\text{Pr}^{3+}$  ドープの組成により発光強度に違いが見られ、特に  $x = 0.60$ ,  $y = 0.95$  において最大強度を示すことが報告されている。

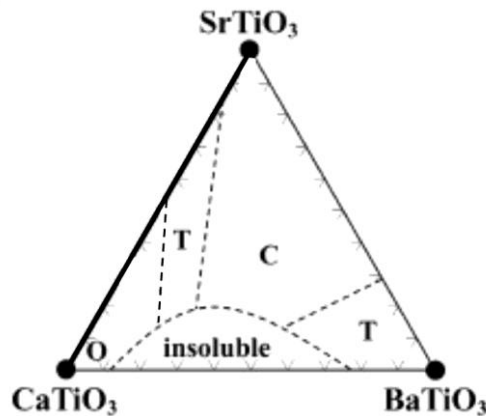


Fig. 2-2 Phase diagram of  $\text{Ca}_{x-y}\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_{1-y}\text{TiO}_3$ . C (cubic), T (tetragonal) and O (orthorhombic) indicate the crystal system of samples in the respective region. Dots and thick lines indicate compositions of prepared samples.

## 2.3 高温高压水を反応場とした流通式水熱合成法

### 2.3.1 高温高压水の物性

水を耐温耐圧性の密閉容器内で加熱した場合、温度上昇とともに蒸気圧が増大し、



気液の界面が消失する温度、圧力状態がある。この状態が臨界点であり、このときの温度、圧力をそれぞれ臨界温度( $T_c$ )、臨界圧力( $P_c$ )と呼ぶ。また、これよりも高温高压の状態を通常、超臨界流体と定義する。水の臨界温度、臨界圧力はそれぞれ 374.2 °C, 22.1 MPa である [23]。本論文では、これ以降、臨界温度、臨界圧力近傍の状態の水を高温高压水と表記する。

高温高压水の特長として、密度[24]、誘電率[25]、イオン積[26]の温度圧力依存性を Fig. 2-3, 2-4, 2-5 にそれぞれ示す。水は、温度や圧力を操作することにより、密度を気体のような低密度から液体のような高密度の状態にまで、大幅かつ連続的に変化させることが可能である。室温の水の密度が 1 g/cm<sup>3</sup> 程度であるのに対して 400 °C, 23 MPa では、0.13 g/cm<sup>3</sup> になる。つまり高温高压水は、通常の水に比べて水分子が激しく運動している状態であり、高い水密度で運動する水分子によって、様々な反応を起こすことができる。また、水の比誘電率も温度圧力操作により、室温付近の高誘電率状態から高温高压の低誘電率状態まで、大幅かつ連続的に変化させることが可能である。室温の水の誘電率が 80 程度であるのに対して臨界点近傍では 10 程度であり、400 °C, 23 MPa では 2 程度にまで減少する。よって、高温である低誘電率状態の水は、有機溶媒や酸素および水素といった無機ガスや有機物と任意の組成で均一相を形成する[27, 28]。さらに、水の自己解離定数[26]も温度圧力操作により大幅に変化する。この場合は、低圧下で 250 °C~300 °C 程度までは温度上昇とともに増加するが、高温域になると温度上昇とともに密度や誘電率の低下に起因して減少する。例を挙げると、室温では 10<sup>-14</sup> mol<sup>2</sup>/kg<sup>2</sup>, 250 °C, 23 MPa では 10<sup>-11</sup> mol<sup>2</sup>/kg<sup>2</sup>, 400 °C, 23 MPa では 10<sup>-22</sup> mol<sup>2</sup>/kg<sup>2</sup> 程度に変化する。このことは、温度圧力操作によりイオンを含む種々の反応を制御できることを示している。以上のことから、高温高压水は、温度、圧力操作により、密度や誘電率といった溶媒特性を変化させることができ、反応や相の平衡および反応速度の制御が可能となる。

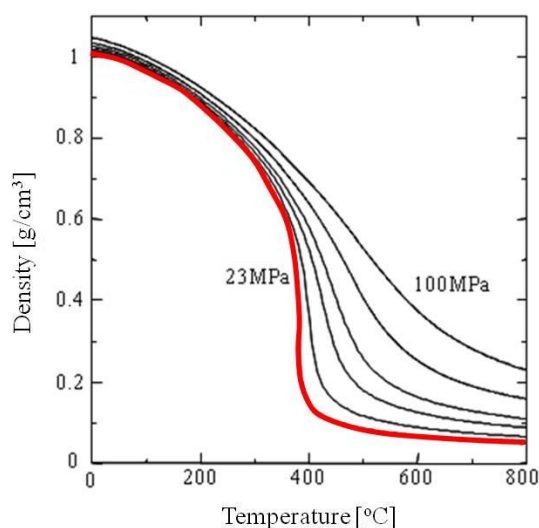


Fig. 2-3 Temperature-pressure dependence of water density

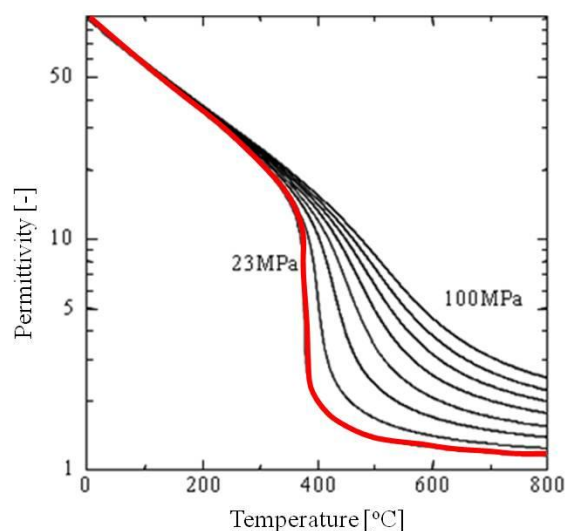


Fig. 2-4 Temperature-pressure dependence of water permittivity

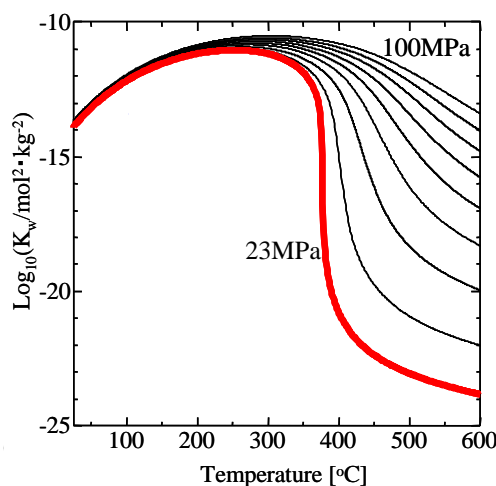


Fig. 2-5 Temperature-pressure dependence of water ionic product

### 2.3.2 ナノ粒子合成場としての高温高压水の特徴

2.3.1 項で述べたように、高温高压水は温度・圧力を操作することにより密度、誘電率、イオン積を連続的に変化させることが可能であり、高濃度の酸、塩基の添加を必要としないため環境調和型の反応場を形成させることが可能である。水熱合成法による金属酸化物微粒子の合成は、(2-1)式および(2-2)式に示したように原料金属塩溶液を溶解させ、加水分解・脱水による核発生、さらに生成物の溶解・再析出機構により結晶成長が進行し、高結晶微粒子を生成させることが可能である。しかし、微粒子の生成では金属酸化物の種類によって生成速度と溶解度が異なり、結晶化はこれらパラメータに大きく依存するため、目的の粒子径、組成を制御した微粒子を得るためには水熱反応の速度と溶解度の制御が重要となる。

金属酸化物の溶解度に着目すると、300 °C 以下の温度領域では多くのデータがこれまでに報告されている[29, 30]。通常、溶解度は温度上昇に伴い上昇する傾向を示す場合が多いが、一部の酸化物では逆の傾向を示す場合がある。Sue らは、28 MPa の定圧環境下において

て温度を 300 - 550 °C まで変化させたときの CuO の溶解度を測定している[31]。定圧下の溶解度は、低温領域では温度の上昇とともに上昇していくが、臨界温度近傍から超臨界状態になると急激に低下すると報告している。CuO の溶解平衡には、下記(2-3)から(2-6)式の 4 種の反応が関与しており、溶解度は溶解した Cu 種の総濃度( $[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+] + [\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{aq}] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-]$ )として定義される。



上記式から明らかなように、酸化物の溶解度は  $\text{H}^+$ 濃度の影響を大きく受ける。水の臨界点近傍のようなイオン積や電離定数が圧力・温度により大幅に変化する領域では  $\text{H}^+$ 濃度も大幅に変化するため、溶解度は複雑な挙動を示すことが予想される。

### 2.3.3 流通法による金属酸化物ナノ粒子の合成法

1992 年に Adschiri ら[17]によって提案された連続式水熱合成法の概略図を、Fig. 2-6 に示す。装置は主に送液部、加熱部、混合部、反応部、冷却部、および回収部から構成され、生成物はスラリーとして連続的に回収可能である。本手法は、高温高压水の特徴を最大限に利用するため、ポンプにより供給した原料溶液と別ラインから供給した高温高压水を T 型ミキサ内で混合させることで、原料溶液を目的温度まで急速昇温させる方法である。また、反応後の溶液を冷却水と混合させることで急速冷却も可能となる。この手法の最大の利点は、原料の急速昇温・急速冷却および滞在時間の制御性に優れている点であり、瞬時に高水熱反応速度場や高過飽和度の条件設定が可能となる。また、急速冷却により、粒子の核発生や成長過程の制御も可能となる。さらに必要に応じて、多段階昇温、原料の多段供給、pH (溶解度) の急速変化なども可能なことから、本手法は、単一金属酸化物の他に、機能性無機材料の合成法として主流になっている。

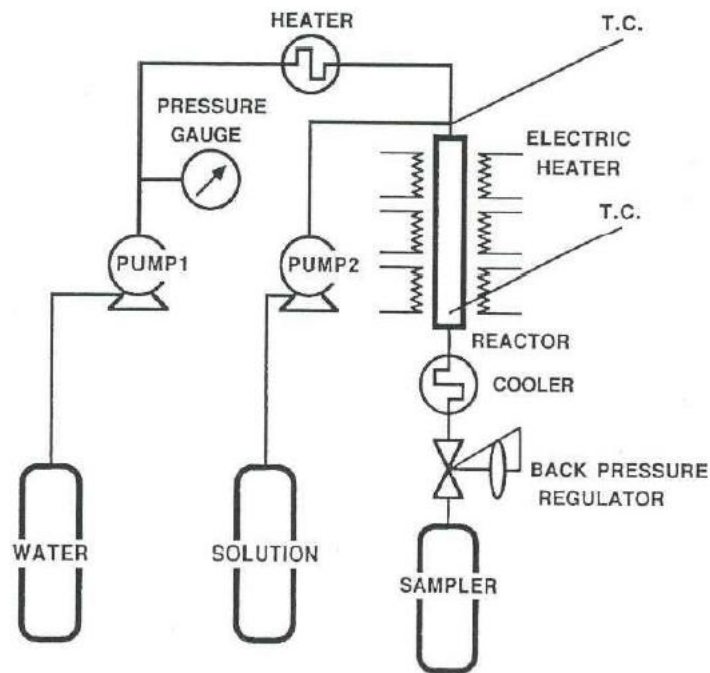


Fig. 2-6 Schematic diagram of the experimental apparatus [17]

これまでに、回分法により高温高压水を反応場としてさまざまな種類の金属酸化物の合成の報告例がある。例えば、半導体材料である  $\text{CuAlO}_2$  は従来、回分式でのみ合成が行われていた[32-36]。しかし材料としての使用を考えた場合、従来の合成法では粒径制御が困難であることや高結晶性酸化物が得られにくいという問題があった。そこで我々のグループでは、これらの問題を解決させるため、連続式水熱合成法によりナノ粒子の合成検討を行った。Fig. 2-7 に、連続式反応装置の概略図を示す。装置は主に、送液部、予熱部、混合部、反応部、冷却部および回収部から構成される。原料溶液と  $\text{NaOH}$  水溶液の混合部(MP1)には SUS316 製 T 型マイクロミキサを、高温高压アスコルビン酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )水溶液と MP1 で混合させた溶液との混合部(MP2)、および反応液と冷却水の混合部(MP3)には SUS316 製 T 型継手をそれぞれ使用した。

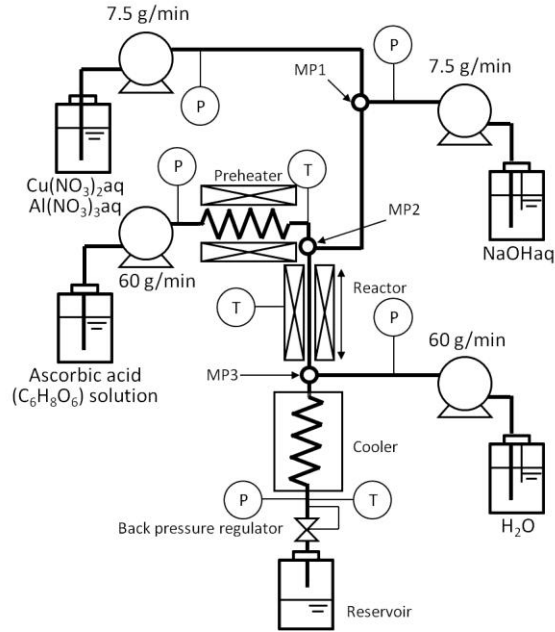


Fig. 2-7 Schematic diagram of the experimental apparatus

まず初めに 7.5 g/min で供給した原料溶液 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  と  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  の混合水溶液) と 7.5 g/min で供給した  $\text{NaOH}$  水溶液を、T 型マイクロミキサ (MP1) を用いて室温で急速混合させた。次に、60 g/min で供給した高温高压アスコルビン酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) 水溶液と MP1 で混合させた溶液を、T 型継手 (MP2) を用いて急速混合させることで反応温度まで急速昇温させ、反応を開始させた。混合部 (MP2) での  $Re$  数は 3,900 - 5,600 (反応温度 400 - 430 °C) であり、原料溶液と高温高压アスコルビン酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) 水溶液の二流体混合が乱流場となるようにした。反応管を通過した反応液は、60 g/min で供給した冷却水による直接冷却 (MP3) と間接冷却器により常温まで急速冷却され、反応を停止させた。反応液はその後、背圧弁を通してスラリーとして回収された。実験は、反応温度 400 - 430 °C、反応圧力 30 MPa、滞在時間 1.0 - 5.0 s の条件で行った。

結果の一例として、Fig. 2-8 に反応温度 430 °C、 $\text{NaOH}$  濃度 0.065 mol/kg、滞在時間を 1.0 - 3.0 s の条件での XRD 測定結果を示す。滞在時間 3.0 s で得られた生成物の XRD パターンは、主相が  $\text{CuAlO}_2$  となっていることが分かる。一部に副生成物である  $\text{Cu}_2\text{O}$  や  $\text{AlOOH}$  も見られるが、滞在時間の厳密制御が可能な連続式反応装置の使用により  $\text{CuAlO}_2$  の連続合成の可能性が見えてきたと考えられる。

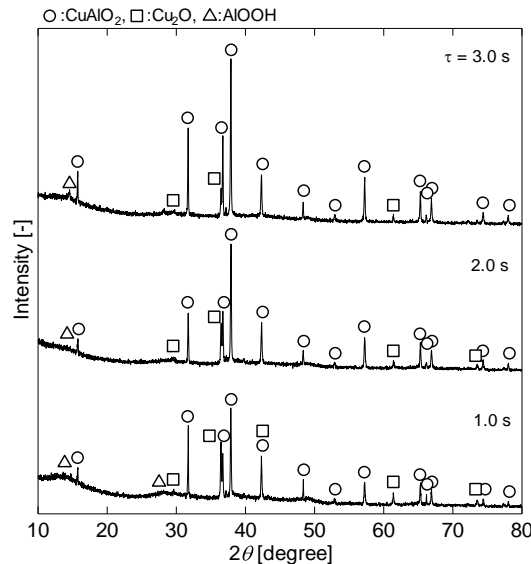


Fig. 2-8 XRD patterns of the products : Effects of residence time

#### 2.3.4 理想的な金属酸化物ナノ粒子の合成

Fig. 2-9 に示すように、陶らは、内径の異なる 3 種の T 型ミキサ (内径 = 0.33, 1.3, 2.3 mm) を用いて Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液から合成された NiO 単一酸化物ナノ粒子の平均粒径と混合部における *Re* 数の関係を示している[37]。TM1 - TM3 は、高温高圧水 (赤色矢印) と原料溶液 (青色矢印) との混合方向である。内径 1.3, 2.3 mm のミキサを用いた場合、NiO の平均粒径は低 *Re* 側では *Re* の増加に伴い減少した。また、温度・密度の異なる二流体の混合速度や滞在時間の分布に差が出るため、平均粒径が大きくまた混合方向によって差が出る結果となっている。一方、内径 0.33 mm のマイクロミキサを用いた場合、NiO の平均粒径は  $6 \times 10^4$  以上の高 *Re* 側では混合方向によらずほぼ一定値をとることが分かる。このことから、マイクロミキサ内で二流体の混合が瞬時に完結し、理想的な急速昇温が達成していると考えられる。

また Fig. 2-10 に示すように、6 種の硝酸塩水溶液から合成される金属酸化物 (AlOOH, NiO, CeO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) [17, 38, 39] についても同様の検討を行っており、いずれの酸化物についても、*Re* 数の増加に伴い平均粒径が減少し、 $4 \times 10^4$  以上の高 *Re* 側では平均粒径はほぼ一定値となることを報告している[37]。これらの結果から、理想的な急速昇温にはマイクロミキサの利用が不可欠であり、平均粒径の揃ったナノ粒子を得るためには混合後の流路内の *Re* 数を  $4 \times 10^4$  以上の乱流混合場にする必要があることが分かった。

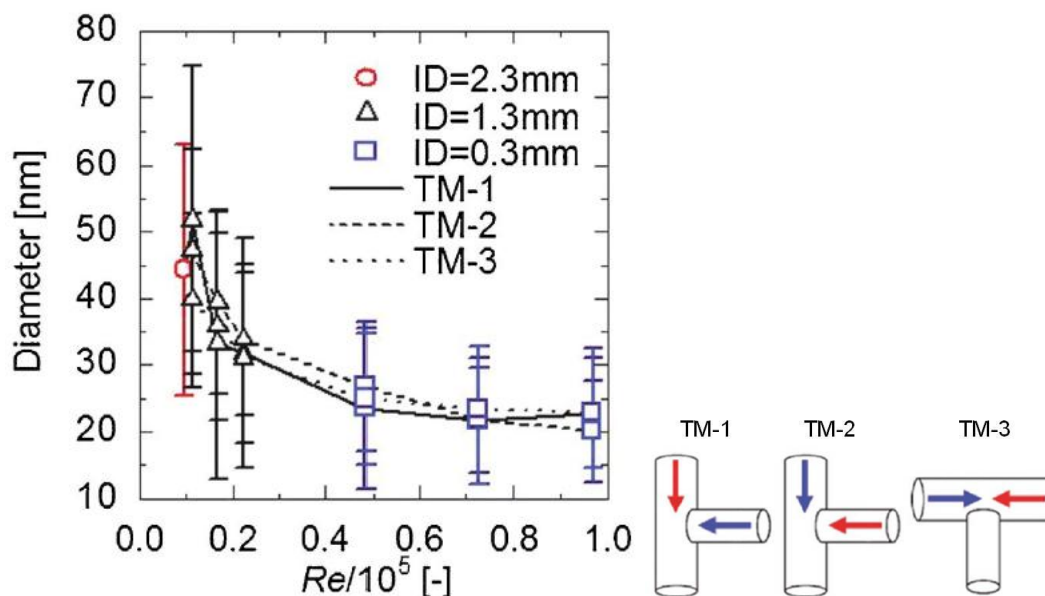


Fig. 2-9 Relationship between average particle diameter and Reynolds number in T-shaped mixtures and schematic diagram of T-type mixtures; (TM-1, TM-2, TM-3).

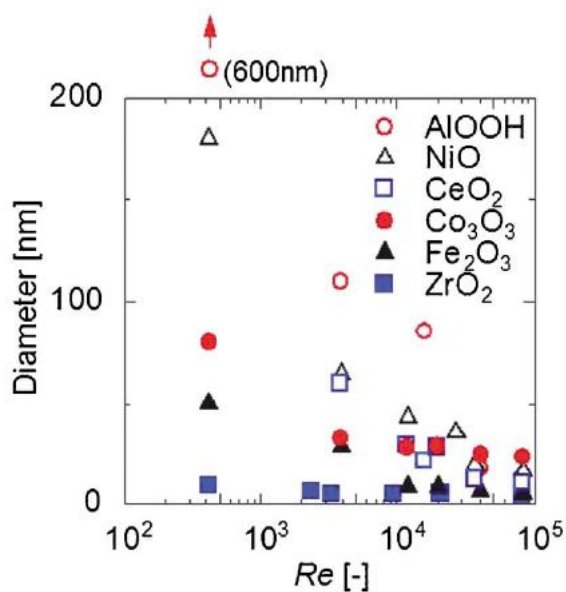


Fig. 2-10 Relationship between average particle diameter and Reynolds number.

### 2.3.5 粒子生成機構のデータの所在

まず、単一金属酸化物の生成機構の研究として、陶らは硝酸塩を原料とし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子を高温高压水中でマイクロミキサを用いて合成した[39, 40]。Fig. 2-11 に示すように、溶解度は金属種によって10桁以上異なる結果となり、金属種によって生成速度や生成粒子径が大きく異なることが分かった。以上の結果から、低溶解度条件（高過飽和度）ほど、急速昇温直後に瞬時に多くの核が発生して原料の大半が消費されるため、その後粒子成長も進行することなく粒径の小さいナノ粒子を高転化率で合成できたと生成機構についても考察を進めている。

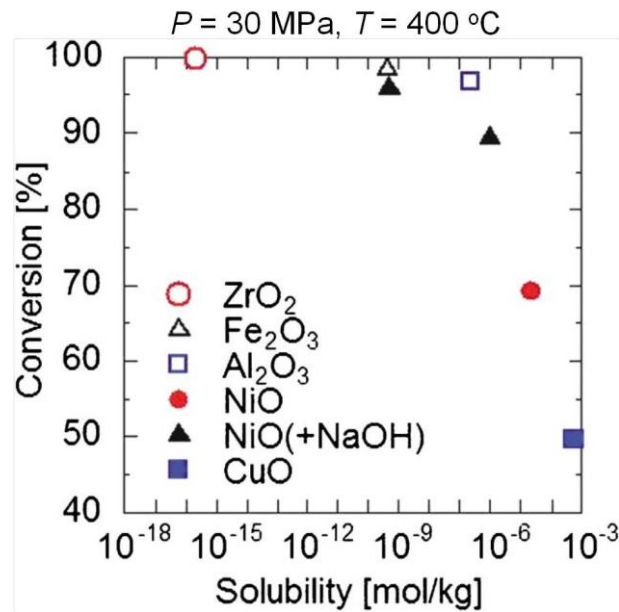


Fig. 2-11 Relationship between conversion and metal oxides solubility.

次に、複合金属酸化物の生成機構の研究として、Sato ら[41]は、流路内径 0.33 mm の T 型マイクロミキサを使用し、スピネル型フェライトナノ粒子 ( $MFe_2O_4$  ( $M = Ni, Cu, Zn$ )) を単一相で合成し、均一相溶液からの粒子生成機構を検討した。原料溶液と高温高压水との混合部での  $Re$  数は  $1.5 \times 10^5$  であり、理想的な急速混合条件下で実験は行われた。Fig. 2-12 に硝酸塩を原料とした溶解度の温度依存性を示す。反応温度 400 °C では、 $Fe_2O_3$  の溶解度が一番低く、次いで  $NiO$  の溶解度が低いことから、理想的な昇温速度が達成できれば  $NiFe_2O_4$  が生成する可能性が高い。一方、回分法で昇温速度が遅い場合には 200 - 300 °C では低溶解度の  $Fe_2O_3$  が先に析出し、400 °C 付近で  $NiO$  が析出するため、得られる生成物は  $Fe_2O_3$  と  $NiO$  の混相となる可能性が高い。反応温度にて金属種によって溶解度に差が見られる場合には、塩基などの添加剤を加えることで溶解度が高いほうの金属の溶解度を同程度に下げるなどの対策が必要な場合もある。

以上の結果をもとに Fig. 2-13 に、スピネル型フェライトナノ粒子の生成機構の概略図を示す。まず、フェライト構造の前駆体を形成するために十分な量の 2 価金属イオンが原料溶液中に含まれる系では、急速昇温直後に 2 価金属イオンの含有量が極めて低く、欠陥を持つ  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  構造に類似した非平衡構造の  $MFe_2O_4$  が生成する。滞在時間の経過と共に、 $Fe^{3+}$  および微量の  $M^{2+}$  が溶解する。さらに、再析出する際に  $Fe^{3+}$  に加えて未反応の  $M^{2+}$  を取り込んで結晶化およびオストワルド熟成が起こり、2 価金属の含有量が増加したフェライトナノ粒子が生成する。一方、原料溶液中にフェライト構造の前駆体を形成するために十分な量の 2 価金属イオンが含まれていない系では、反応初期の段階で一部の  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  が 2 価金属イオンを取り込まず、2 価金属イオンの含有量が極めて低い  $MFe_2O_4$  に加えて  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  がアモルファス相として生成する。その結果、得られた生成物を焼成操作すると、混相となったと考察している。



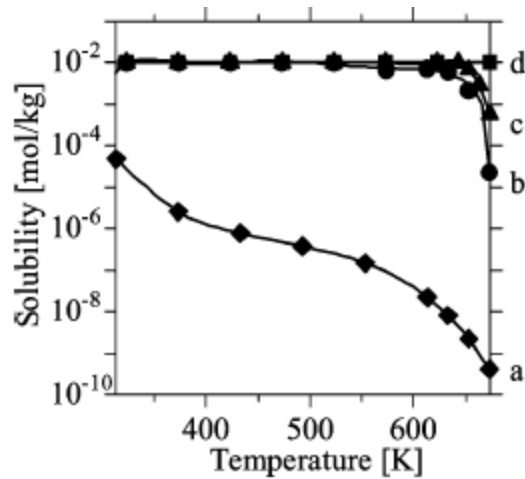


Fig. 2-12 Temperature variation of the solubility of (a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) NiO, (c) CuO, and (d) ZnO at 30 MPa.

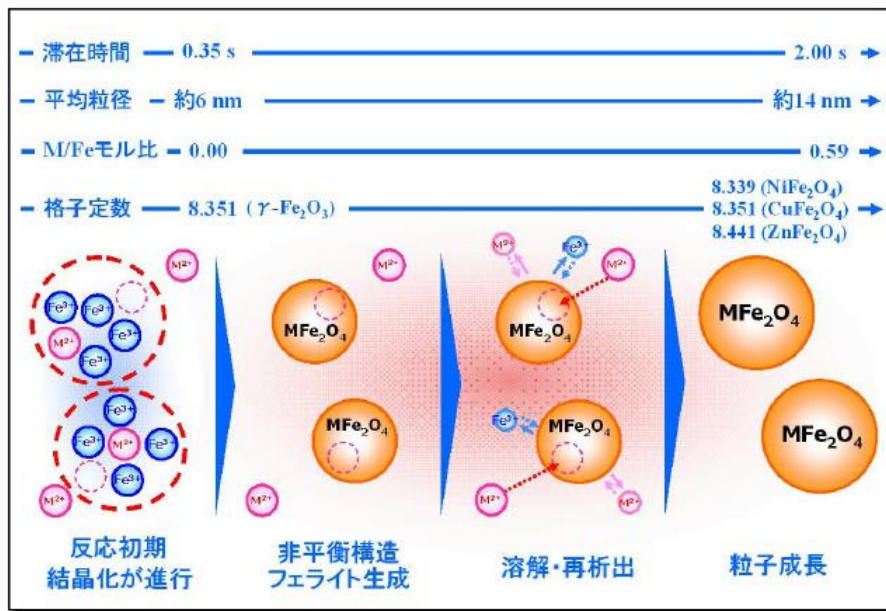


Fig. 2-13 Particle Formation Mechanism for spinel-type ferrite nanoparticles

### 2.3.6 固体を含む原料溶液から合成したナノ粒子生成機構の所在

TiO<sub>2</sub> 固体を原料溶液とした BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子合成は、これまでに数多く報告されている[42-49]。近年、Seo ら[45]および Ahn ら[46]は水熱合成法を用いて BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の合成を行い、その粒子生成機構の解明について報告している。Fig. 2-14, 2-15 に、BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子生成機構のスキームをそれぞれ示す。BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の合成には In situ での反応と溶解再析出の2つの生成機構が提案されている。溶解再析出機構には、さらに原料 TiO<sub>2</sub> の表面溶解後に TiO<sub>2</sub> 表面で BaTiO<sub>3</sub> が不均一核発生する場合と溶液中で均一核発生する場合があると報告されている。近年発表された論文では、このうち BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の生成機構は溶解再析出が主であると報告されている。

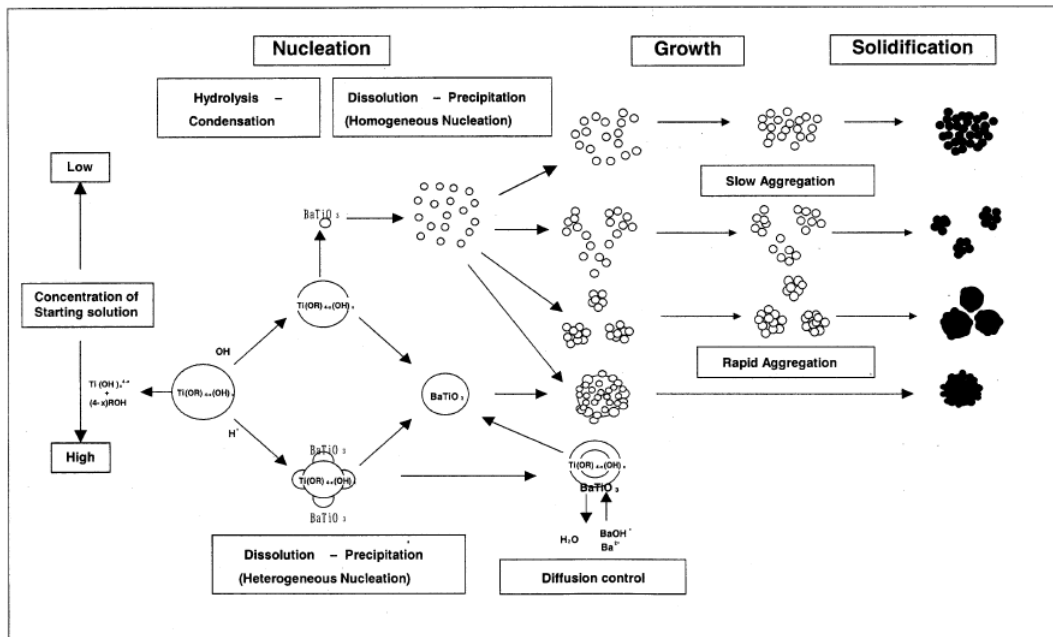


Fig. 2-14 Multiple reaction paths for hydrothermal crystallization of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles.

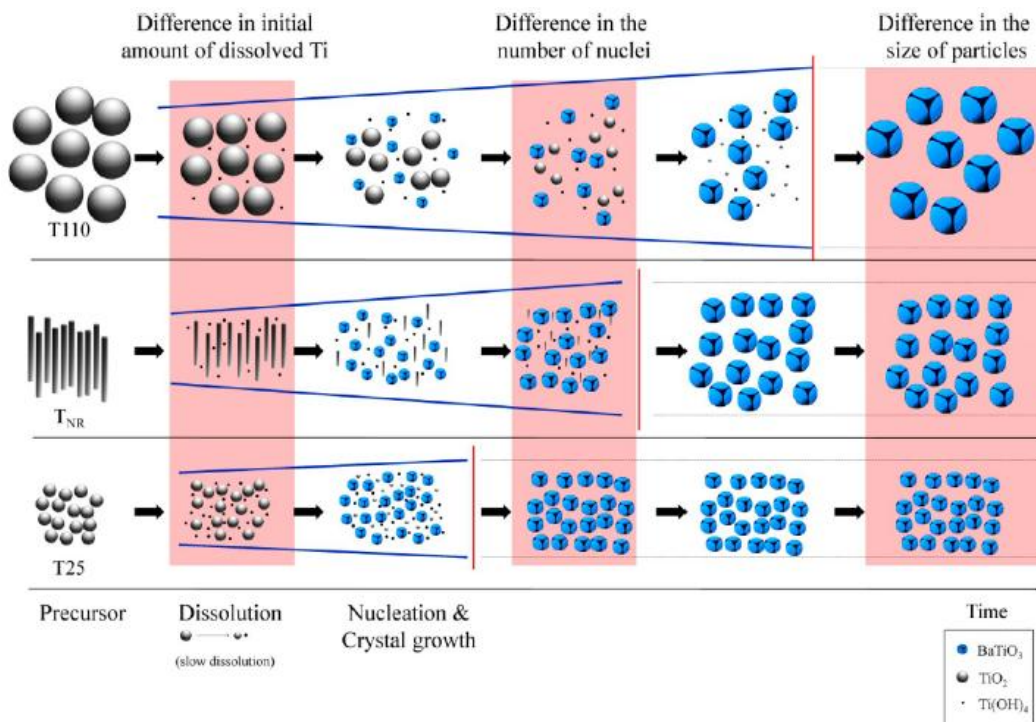


Fig. 2-15 Representation of the dissolution-precipitation mechanism and the effect of the specific area of precursor titanium dioxide particles on the sizes of the synthesized barium titanate particles.

## 2.4 結言

本章では、本研究に関する論文および高温高压水の性質について整理した結果、複合金属酸化物ナノ粒子の合成には水を反応場とすることの意義が確認された。また、近年行われてきた連続式水熱合成による複合金属酸化物の粒子生成機構検討については、均一溶液

を原料溶液としたスピネル型フェライトのみ行われていた。本論文では次のステップとして、代表的な赤色蛍光体材料の  $\text{Pr}^{3+}$  をドーブした  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  を対象に固体 ( $\text{TiO}_2$  ゼル) を原料とした複合金属酸化物ナノ粒子の合成条件の検討を行い、得られた生成物の分析結果より詳細な粒子生成機構の検討を行うこととした。以上で、本研究の検討課題が明確となった。

## 第3章 高温高压水中での Pr<sup>3+</sup> ドープ CaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の連続合成と粒子生成機構

### 3.1 緒言

第2章における既往の研究を調査した結果、幅広い産業分野で次世代材料としての利用が期待されている複合金属酸化物は、厳密な粒径制御・組成制御されたナノ粒子合成が必要となる。そのような粒子を合成する際に、水溶性塩を使用できない場合も多く、また固体を含む原料溶液から粒子合成をする必要があることが明らかとなった。これまでの研究では均一溶液を原料溶液とした場合の粒子生成機構の検討は行われていたが、上記の固体を含む原料溶液からの生成機構はされていなかった。このような粒子を合成するためには、理想的な急速昇温が可能なマイクロミキサの利用が不可欠であり、平均粒径の揃ったナノ粒子を得るためには混合後の流路内の *Re* 数を乱流混合場にする必要があることが分かった。

本章では、代表的なペロブスカイト型赤色蛍光体 Pr<sup>3+</sup> ドープ Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> の基本となる Pr<sup>3+</sup> ドープ CaTiO<sub>3</sub> 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、研究を行った。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 試薬

出発原料には以下に示す試料を使用した。

- ・硝酸カルシウム(II)四水和物      Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O      (高純度化学研究所, 純度 99.9%)
- ・硝酸プラセオジム(III)六水和物      Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O      (高純度化学研究所, 純度 99.9%)
- ・酸化チタンゾル溶液      TiO<sub>2</sub>      (石原産業株式会社, 粒径 5 nm, 純度 19.8%)
- ・超純水 (比抵抗値 18.2 MΩ·cm)

原料水溶液は TiO<sub>2</sub> 濃度が 0.025 mol/kg, 金属原子の物質質量比 Ti:Ca:Pr = 1:1:0.002 となるように調整した。また、pH 調製剤として以下に示すアルカリ試料を使用した。

- ・水酸化カリウム      KOH      (和光純薬工業株式会社, 純度 85%)

なお、KOH 水溶液へ空気中の CO<sub>2</sub> が吸収されるのを避けるため、溶液調製直後から実験終了までの間、溶液中に N<sub>2</sub> ガスを流通させた。

#### 3.2.2 装置

Fig. 3-1 に実験に使用した流通式反応装置の概略図を示す。装置は主に、送液部、予熱部、混合部、反応部、冷却部および回収部から構成される。高温高压水となる超純水および原料溶液の送液には、無脈流プランジャーポンプ (日本精密科学社製, NP-KX-500) を、KOH 溶液の送液には、HPLC 用無脈流ポンプ (日本分光株式会社製, PU-2080) を用いた。KOH 水溶液と高温高压水の混合部(MM1)および原料溶液と高温高压 KOH 水溶液の混合部(MM2)には、SUS316 製 T 型マイクロミキサ (Swagelok 社製, 内径 0.33 mm) をそれぞれ使用した。MM1 と MM2 の間は、高温高压 KOH 水溶液による腐食の影響を防ぐため、外側を Ni 基合金(INC625), 内側をチタンの二層構造の配管 (内径 0.50 mm, 外径 1.59 mm) を使用した。

装置の他の部分の配管は、SUS316 製 1/16 inch チューブ (内径 0.50 mm, 外径 1.59 mm), 1/8 inch チューブ (内径 1.74 mm, 外径 3.18 mm) を使用した。超純水の加熱には予熱器を用い、温度制御器により予熱器温度および反応部温度をそれぞれ制御した。また、反応部の保温にはマントルヒータを用いた。反応液の冷却は、空冷式および水冷式の間接冷却器により行った。系内の圧力調整には、背圧弁 (TESCOM 社製, 26-1761-44) を用いた。

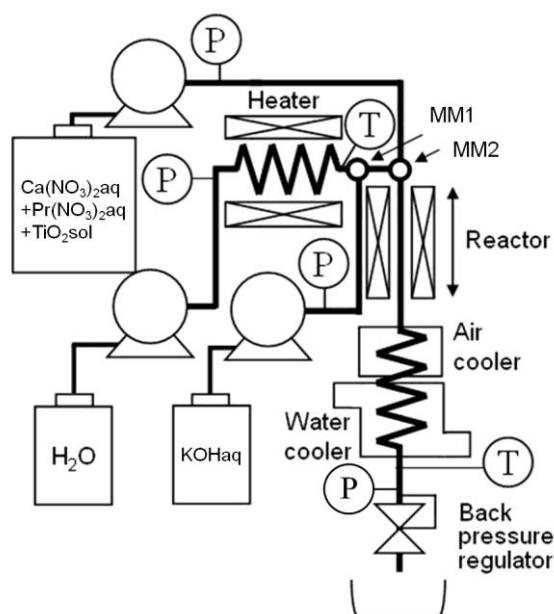


Fig. 3-1 Schematic diagram of the experimental apparatus

### 3.2.3 操作

まず初めに 5 g/min で供給した KOH 水溶液と 75 g/min で供給した高温高压水を、T 型マイクロミキサ (MM1, 内径 0.33 mm) を用いて急速混合させ、高温高压 KOH 水溶液を調整した。次に、20 g/min で供給した原料金属塩水溶液と高温高压 KOH 水溶液を、T 型マイクロミキサ (MM2, 内径 0.33 mm) を用いて急速混合させることで反応温度まで急速昇温させ、反応を開始させた。なお、MM1 および MM2 における  $Re$  数は、それぞれ  $1.6 \times 10^5$ ,  $1.5 \times 10^5$  であり、理想的な急速混合条件で合成した。反応管を通過した反応液は、空冷式間接冷却器により 100 °C 程度まで冷却後、水冷式間接冷却器により常温まで冷却し、減圧後に回収した。回収液中の生成物は、メンブレンフィルタ (MILLIPORE 株式会社製, VSWP9025) を用いて減圧ろ過により回収した。生成物はその後、60 °C に設定した乾燥器により 24 hr 以上乾燥させた。

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。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  および  $\text{TiO}_2$  濃度は、反応管内で 0.025 mol/kg となるよう、それぞれ調製した。また KOH 水溶液は、反応管内での濃度が 0~0.32 mol/kg となるように調整した。これは、 $\text{KOH}/\text{HNO}_3$  比(=  $R$ )0~1.5 に相当する濃度範囲であり、 $R=0$  は KOH の添加がない条件である。滞在時間  $\tau$ [s]は、下記に示す(3-1)式により算出され、反応器部の反応管長さを変えることで調製した。

$$\tau = \frac{V}{F/\rho} \quad (3-1)$$

ここで、 $V$ は反応管体積[cm<sup>3</sup>],  $F$ は加熱水と原料金属塩水溶液の混合部における総流量[g/s],  $\rho$ は反応温度(400~430 °C), 反応圧力(30 MPa)における水溶液の密度[g/cm<sup>3</sup>]を表す。本実験においては, 原料金属塩水溶液の濃度が非常に希薄であることから, 水溶液の密度を水の密度と近似して計算した。

### 3.2.4 分析

生成物の相同定は, 粉末 X 線回折分析(XRD: Rigaku 社製, Ultima IV, X 線源: CuK $\alpha$ (1.5405Å), 励起電圧: 40 kV, 励起電流: 40 mA, 回折角: 3~80°)で行い, 結晶子径( $D_{XRD}$ )の算出を X 線回折ピークの半値幅から(3-2)式に示す Scherrer 式により算出した。

$$D_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3-2)$$

ここで、 $K$ は Scherrer 定数[-],  $\lambda$ は測定 X 線波長[Å],  $\beta$ は半値幅[rad],  $\theta$ は回折線の Bragg 角[rad]をそれぞれ示す。さらに, (3-3)式に示す Bragg の法則により格子面間隔を算出した。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3-3)$$

$d$ は格子面間隔[Å],  $n$ は整数で反射の次数をそれぞれ示す。

また, 生成物中の Ca および Ti の定性定量分析は, エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(XRF: Rigaku 社製, ZSX PrimusII)を用いた。生成物の形状観察・粒径評価は, 透過型電子顕微鏡(TEM: JEOL 社製, JEM-2100)を用い, 得られた TEM 像から任意の粒子 200 個の直径より平均粒径(APS), 変動係数(CV)を算出した。生成物の蛍光スペクトルは, 分光蛍光光度計(PL: JASCO 社製, FP-750)を用い, 励起光 318 nm にて測定した。

## 3.3 結果

### (a) Ca/Ti 比と滞在時間の関係

Fig. 3-2 に Ca/Ti 比と滞在時間との関係を示す。 $R = 0.5$  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,  $R = 1.5$  の方が全ての滞在時間において 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。

### (b) XRD 測定結果

Fig. 3-3 に XRD の測定結果を示す。 $R = 0$  のときの生成物は, 滞在時間によらず TiO<sub>2</sub> の単一相であった。これに対し,  $R = 0.5$  のときの生成物は, 全ての滞在時間において TiO<sub>2</sub> と

CaTiO<sub>3</sub>の混相であった。また  $R = 0$  のときと比較して、TiO<sub>2</sub>のピークが小さくなっていることが分かる。 $R = 1.0$ のときの生成物は、滞在時間 0.50 s までは TiO<sub>2</sub> と CaTiO<sub>3</sub> の混相であったが、1.00 s では CaTiO<sub>3</sub> の単一相となった。さらに、 $R = 1.5$  のときの生成物は反応初期から、CaTiO<sub>3</sub> の単一相であった。

#### (c) TiO<sub>2</sub> および CaTiO<sub>3</sub> の結晶子径と滞在時間の関係

Fig. 3-4 に結晶子径と滞在時間の関係を示す。TiO<sub>2</sub> の結晶子径は 5~8 nm 程度であり、原料 TiO<sub>2</sub> ゼルの平均粒径と同程度であった。また滞在時間とともに若干の増加傾向が見られ、 $R$  の増加と共に減少した。一方で、CaTiO<sub>3</sub> の結晶子径は 12~16 nm 程度であり、 $R$  の増加と共に結晶子径は若干増加した。なお、 $R = 0 \sim 1.0$  の範囲においては、いずれの結晶子径も滞在時間の増加と共に増加する傾向が見られた。

#### (d) TEM 像と粒径分布

Fig. 3-5 に得られた生成物の TEM 像を示す。 $R = 0$  のときは、5~8 nm 程度の粒子が見られた。 $R = 0.5$  では、5 nm 程度の小さな粒子と 15 nm 程度の比較的大きな粒子が生成していることを確認した。また、 $R = 1.0, 1.5$  では 15 nm 程度の比較的大きな粒子のみが見られた。反応初期段階の粒子生成の様子を調べるため、 $R = 1.0$ 、滞在時間 0.02 s の短い条件で得られた生成物の TEM 像を撮影したところ、大部分は比較的大きな粒子が確認できたが一部に小さな粒子が見られた。また  $R = 1.0$  の条件で、高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)により生成した粒子を撮影したところ、単結晶の粒子であることが分かった。

Fig. 3-6 に滞在時間 5.0 s および 0.02 s のときの粒径分布を示す。 $R = 0$  のときの平均粒径は  $11 \pm 2$  nm で、単峰分布であった。 $R$  の増加に伴い、平均粒径は増加し、また粒径分布は次第に広がっていることが分かる。

#### (e) PL 測定結果

Fig. 3-7 に滞在時間 5.0 s、 $R = 1.0$  の PL 測定結果を示す。328 nm の紫外線を照射し測定を行ったところ、612 nm 付近に極大値が見られ赤色発光することを確認した。 $R = 1.5$  の条件では、粉体に茶色の着色が確認され、発光強度が非常に弱かったため測定は実施しなかった。

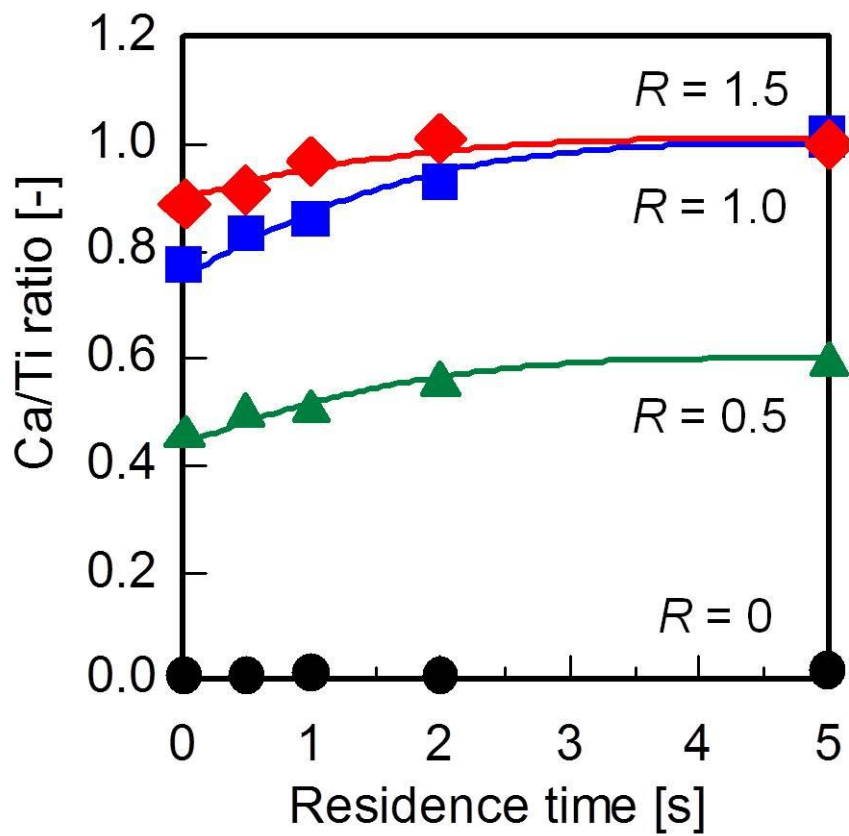


Fig. 3-2 Ca/Ti molar ratio of the products as a function of residence time at different KOH/HNO<sub>3</sub> ratios (*R*).



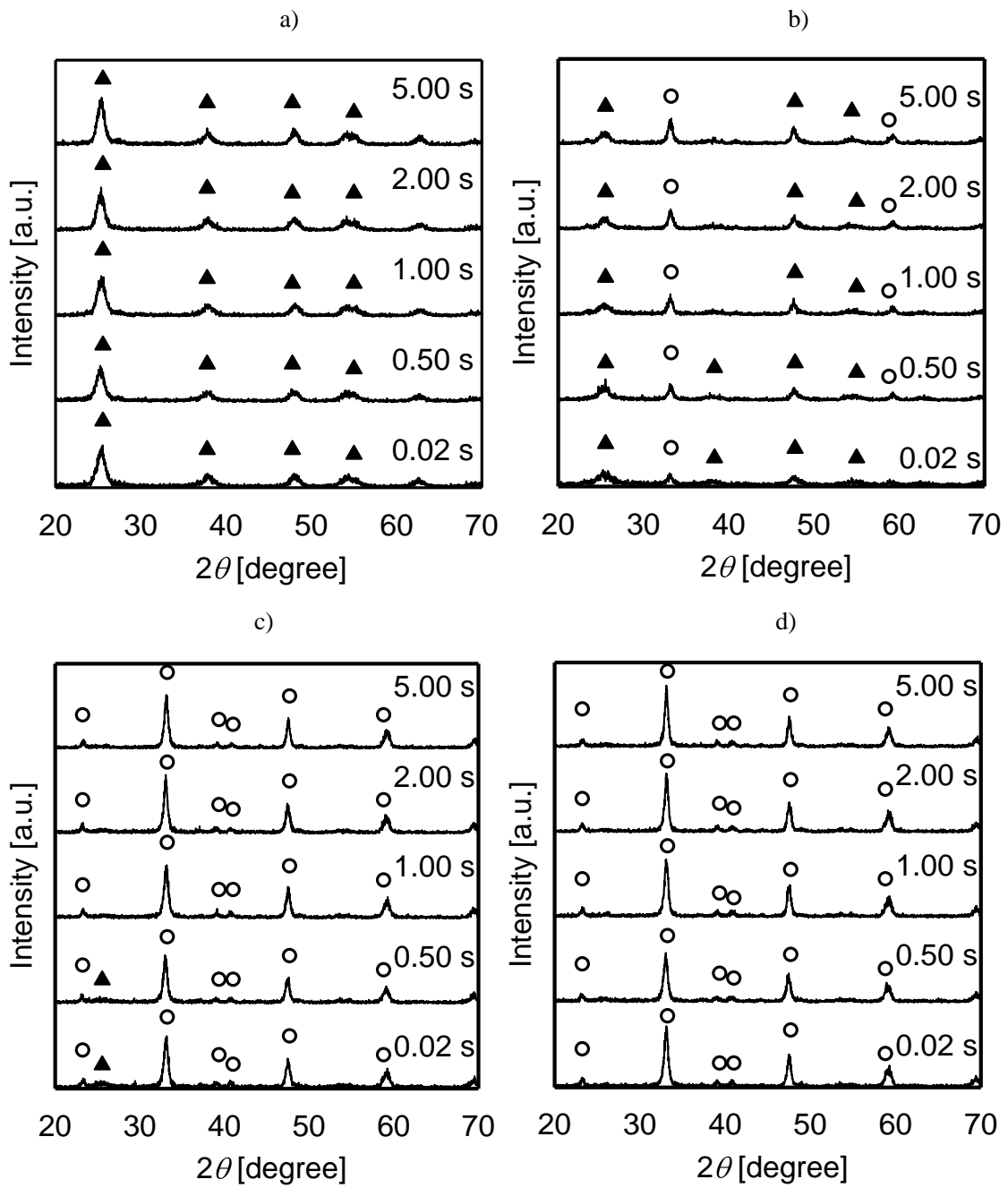


Fig. 3-3 XRD patterns of the products at given residence times and KOH/HNO<sub>3</sub> ratios of (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, and (d) 1.5. Triangles and Circles denote TiO<sub>2</sub> and CaTiO<sub>3</sub>, respectively.

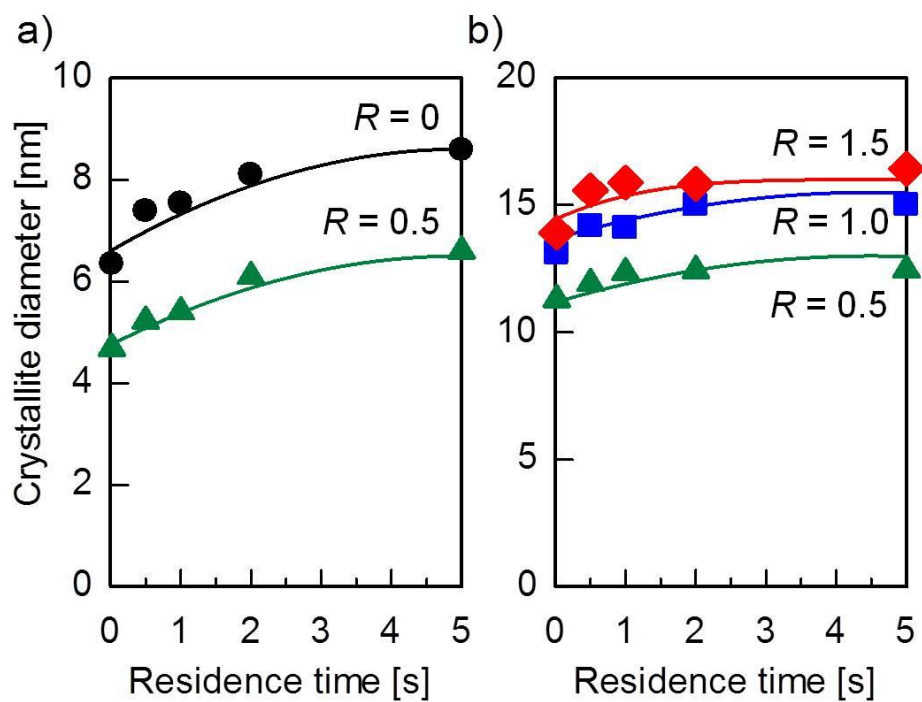


Fig. 3-4 Crystallite diameter of (a)  $\text{TiO}_2$  and (b)  $\text{CaTiO}_3$  as a function of residence time at different KOH/ $\text{HNO}_3$  ratios ( $R$ ).

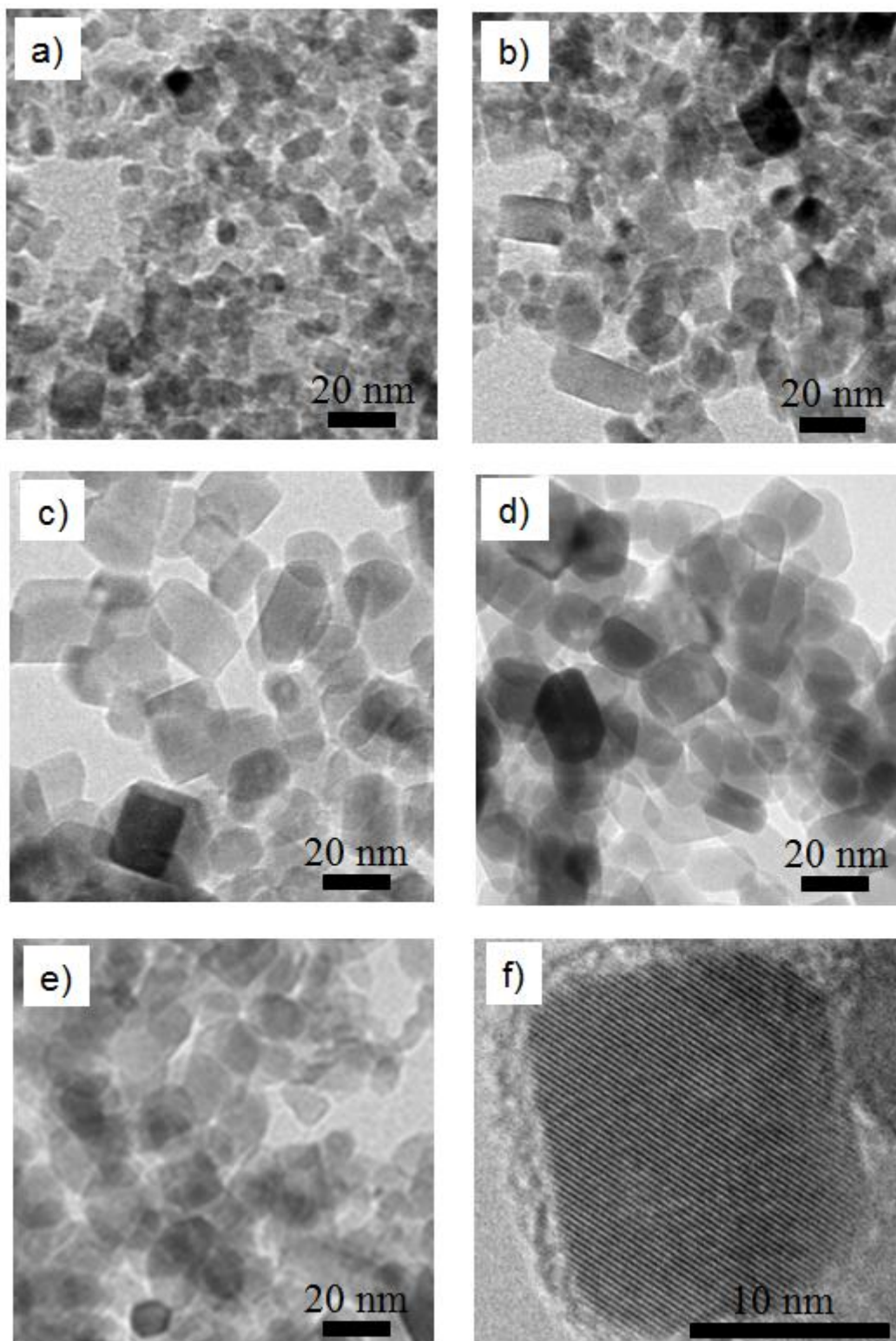


Fig. 3-5 TEM images of the products at (a) 5.0 s and  $R = 0$ , (b) 5.0 s and  $R = 0.5$ , (c) 5.0 s and  $R = 1.0$ , (d) 5.0 s and  $R = 1.5$ , and (e) 0.02 s and  $R = 1.0$ . A high-resolution TEM image of the products at (f) 5.0 s and  $R = 1.0$ .

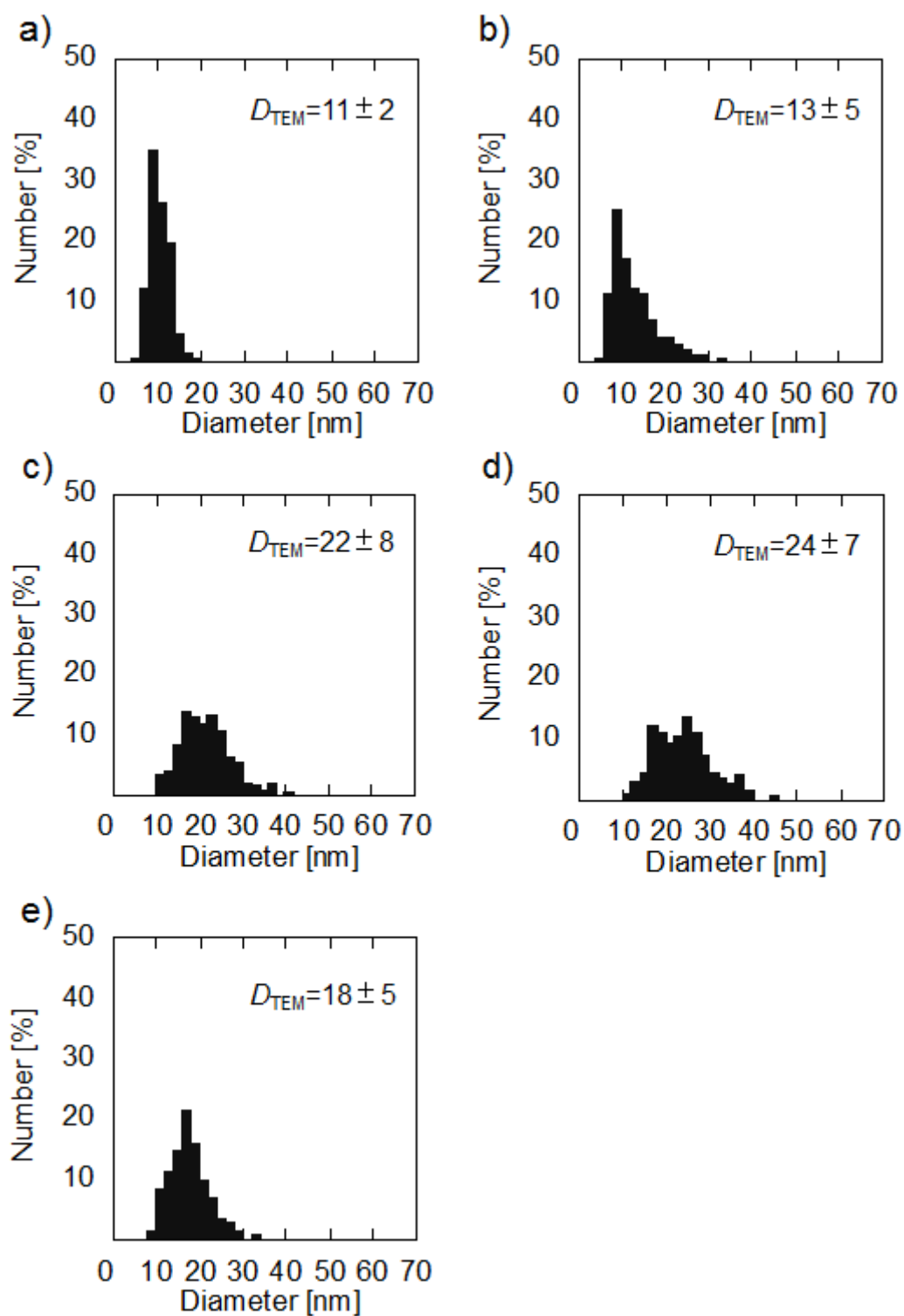


Fig. 3-6 Particle diameter distributions the products at (a) 5.0 s and  $R = 0$ , (b) 5.0 s and  $R = 0.5$ , (c) 5.0 s and  $R = 1.0$ , (d) 5.0 s and  $R = 1.5$ , and (e) 0.02 s and  $R = 1.0$ .

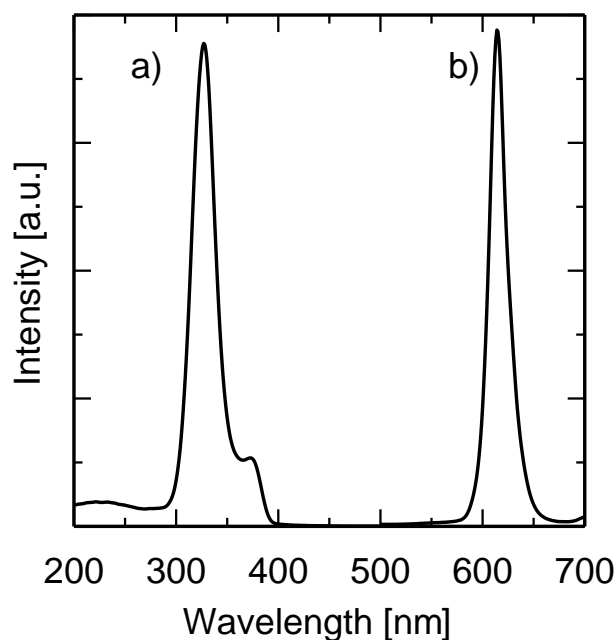


Fig. 3-7 (a) Excitation and (b) emission spectra of the products at 5.0 s and  $R = 1.0$ .

### 3.4 考察

3.3 節で得られた結果をもとに、 $\text{Pr}^{3+}$ ドープ  $\text{CaTiO}_3$  ナノ粒子の粒子生成機構のスキームを Fig. 3-8 に示し、下記整理する。なお、溶液中には  $\text{OH}^-$  なども存在しているが、代表的な  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  のみスキーム上に記載した。 $R = 0$  の条件では、原料溶液中の  $\text{TiO}_2$  が、高温高压水と混合後、 $\text{Ca}$  が析出することなく昇温し、 $\text{TiO}_2$  がそのまま脱水結晶化した結果、 $\text{TiO}_2$  と同じ 5 ~ 8 nm 程度の結晶性の  $\text{TiO}_2$  が形成することが分かった。その後  $\text{TiO}_2$  は、オストワルド熟成により粒子成長していくと考えられる。一方、 $R = 0.5, 1.0, 1.5$  の条件では、 $\text{TiO}_2$  の溶解度が中性から塩基性条件に変化することで上昇するため、MM2 での急速混合後に原料溶液中の  $\text{TiO}_2$  が溶解する[50]。 $\text{TiO}_2$  の溶解後、 $\text{CaTiO}_3$  が滞在時間が比較的早い段階で均質核発生により生成し、その後滞在時間の増加とともに、残存している未溶解の  $\text{TiO}_2$  も溶解し、 $\text{CaTiO}_3$  が成長していったと考えている。第 2 章で述べた粒子生成機構の溶解再析出の考えをもとに考察を進めると、 $\text{TiO}_2$  表面への  $\text{CaTiO}_3$  の不均一核生成と溶液中での  $\text{CaTiO}_3$  の均一核生成の両方が生じる可能性がある。前者の場合であれば、滞在時間の短い  $\text{TiO}_2$  と  $\text{CaTiO}_3$  が混在している条件での TEM 像で  $\text{TiO}_2$  表面上に  $\text{CaTiO}_3$  が付着したような像が確認されると考えられる。しかし本研究で撮影した TEM 像にはそのような結果は確認できなかったため、 $\text{BaTiO}_3$  の粒子生成機構[45, 46]と同様に、 $\text{Pr}^{3+}$ ドープ  $\text{CaTiO}_3$  ナノ粒子の粒子生成機構もまた溶解再析出機構が主であると考えられる。

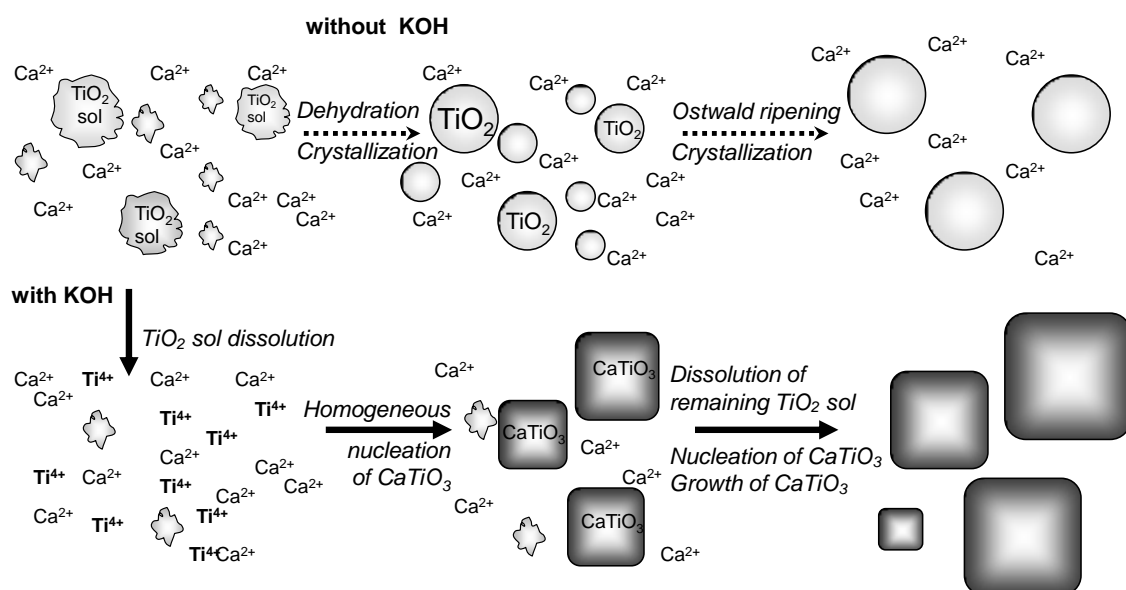


Fig. 3-8 Formation mechanism of Pr-doped  $\text{CaTiO}_3$  nanoparticles during continuous hydrothermal synthesis from  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , and  $\text{TiO}_2$  sol aqueous solution at 400 °C and 30 MPa.

### 3.5 結言

第3章では、固体を含む原料溶液から  $\text{Pr}^{3+}$  ドープ  $\text{CaTiO}_3$  ナノ粒子の連続合成をマイクロミキサを用いて行い、以下のことが明らかとなった。

反応温度 400 °C、反応圧力 30 MPa、 $R = 0$  の条件では、原料溶液中の  $\text{TiO}_2$  が、高温高压水と混合後、Ca が析出することなく昇温し、 $\text{TiO}_2$  がそのまま脱水結晶化した結果、 $\text{TiO}_2$  と同じ 5~8 nm 程度の結晶性の  $\text{TiO}_2$  が形成することが分かった。その後  $\text{TiO}_2$  は、オストワルド熟成により粒子成長していくと考えられる。一方、 $R = 0.5, 1.0, 1.5$  の条件では、 $\text{TiO}_2$  の溶解後、 $\text{CaTiO}_3$  が滞在時間が比較的早い段階で均質核発生により生成し、その後滞在時間の増加とともに、残存している未溶解の  $\text{TiO}_2$  も溶解し、 $\text{CaTiO}_3$  が成長していったと考えている。 $\text{BaTiO}_3$  の粒子生成機構と同様に、 $\text{Pr}^{3+}$  ドープ  $\text{CaTiO}_3$  ナノ粒子の粒子生成機構もまた溶解再析出機構が主であると考えられる。

## 第4章 高温高压水中での $\text{Pr}^{3+}$ 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

### 4.1 緒言

第3章の  $\text{Pr}^{3+}$  ドープ  $\text{CaTiO}_3$  ナノ粒子の合成実験において、 $R = 1.5$ 、滞在時間 5.0 s の条件で化学量論組成のナノ粒子が合成できることが明らかとなった。

本章では、次のステップとして  $\text{Pr}^{3+}$  ドープ  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ナノ粒子を対象に、単一相で合成可能か検討を行った。特に、Sr 組成(x)を制御したときの結晶構造や結晶子径の関係を整理し、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。

### 4.2 実験

まず、SUS316 製の装置を用いて Sr 組成(x)を変化させたときの  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ナノ粒子合成実験を行った (実験(i))。

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。腐食の回避法として、耐食性の高いチタンやタンタルを接液部の金属として使用する方法が提案されている[51]。そこで実験(i)の条件選定後、耐食型装置を用いて  $\text{Pr}^{3+}$  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 (実験(ii))。耐食型装置を用いた場合と従来型装置を用いた場合で得られたナノ粒子の結晶構造、結晶子径、蛍光スペクトルを比較し、耐食型装置を用いた本プロセスの優位性を考察した。

#### 4.2.1 試薬

実験(i)では、以下に示す試料を用いた。

- ・硝酸カルシウム(II)4水和物  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業株式会社, 純度 99.9%)
- ・硝酸ストロンチウム  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (和光純薬工業株式会社, 純度 98.0%)
- ・酸化チタンゾル溶液  $\text{TiO}_2$  (テイカ株式会社, 粒径 5 nm,  $\text{TiO}_2 = 32.9\%$ ,  $\text{HNO}_3 = 4.0\%$ )
- ・超純水(水道水より MILLIPORE 株式会社製, Milli-RX75 を用いて精製, 比抵抗値 18.2  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  以上, TOC : 20 ppb 以下)

原料水溶液は  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  と  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶液の合計濃度が 0.025 mol/kg,  $\text{TiO}_2$  濃度が 0.025 mol/kg となるように調整した。また、pH 調製剤として以下に示すアルカリ試料を使用した。

- ・水酸化ナトリウム  $\text{NaOH}$  (和光純薬工業株式会社, 純度 97%)

$\text{NaOH}$  水溶液へ空気中の  $\text{CO}_2$  が吸収されるのを避けるため、溶液調製直後から実験終了までの間、溶液中に  $\text{N}_2$  ガスを流通させた。

実験(ii)では、上記試料の他に以下の試料を用いた。

- ・硝酸プラセオジム(III)6水和物  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (高純度化学研究所, 純度 99.9%)

また、pH 調製剤として以下に示すアルカリ試料を使用した。

- ・水酸化カリウム  $\text{KOH}$  (和光純薬工業株式会社, 純度 85%)

## 4.2.2 装置

### 実験(i)

Fig. 4-1 に実験に使用した流通式反応装置の概略図を示す。装置の基本構造は、3.2.2 項で述べたものと同様である。装置配管は、SUS316 製 1/16 inch チューブ（内径 0.50 mm, 外径 1.59 mm）および 1/8 inch チューブ（内径 1.74 mm, 外径 3.18 mm）を使用した。

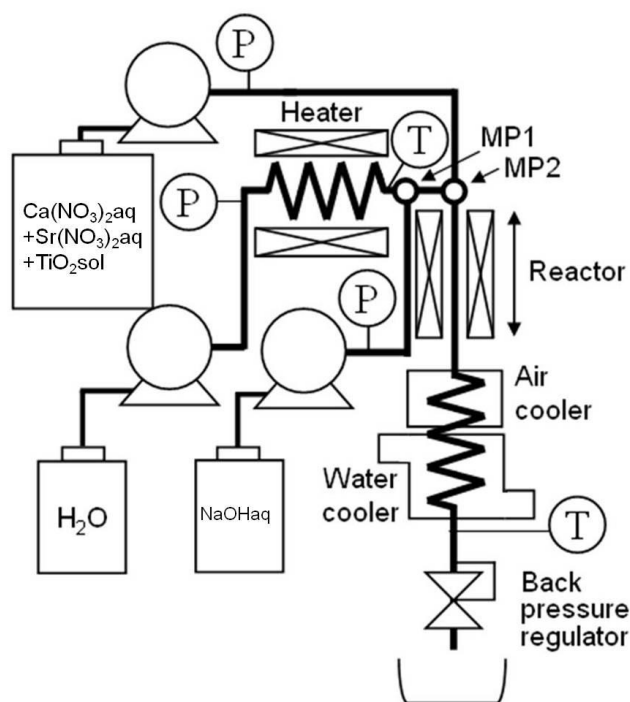


Fig. 4-1 Schematic diagrams of the experimental apparatus

### 実験(ii)

Fig. 4-2(a), (b) に耐食処理を施した流通式反応装置の概略図および混合部周りの詳細図を示す。混合部周りの配管には、高温高圧 KOH 水溶液による腐食の影響を防ぐため、外側を Ni 基合金(INC625)、内側をチタンの二層構造とした配管（内径 0.5 mm, 外径 1.6 mm）を使用した。配管とティーの間の接続部には腐食性の高い液の流出を防ぐため、金の O-リングを使用した。装置の他の部分の配管は、SUS316 製 1/16 inch チューブ（内径 0.50 mm, 外径 1.59 mm）を使用した。超純水の加熱には予熱器を用い、温度制御器により予熱器温度および反応部温度をそれぞれ制御した。また、反応部の保温にはヒータを用いた。反応液の冷却は、空冷式および水冷式の間接冷却器により行った。系内の圧力調整には、背圧弁（TESCOM 社製、26-1761-44）を用いた。



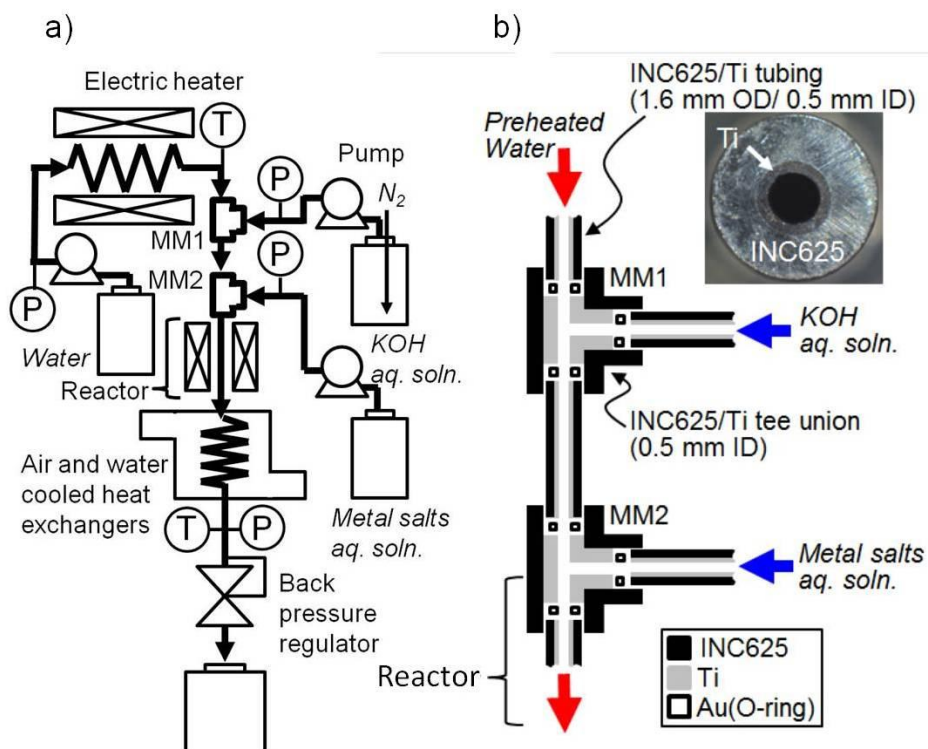


Fig. 4-2 Schematic diagrams of (a) experimental apparatus for hydrothermal synthesis and (b) detail structures of corrosion resistant microfluidic devices.

#### 4.2.3 操作

##### 実験(i)

まず初めに 5 g/min で供給した NaOH 水溶液と 75 g/min で供給した高温高压水を，T 型マイクロミキサ (MM1, 内径 0.33 mm) を用いて急速混合させ，高温高压 NaOH 水溶液を調整した。次に，20 g/min で供給した原料金属塩水溶液と高温高压 NaOH 水溶液を，T 型マイクロミキサ (MM2, 内径 0.33 mm) を用いて急速混合させることで反応温度まで急速昇温させ，反応を開始させた。反応管を通過した反応液は，空冷式間接冷却器により 100 °C 程度まで冷却後，水冷式間接冷却器により常温まで冷却し，減圧後に回収した。回収液中の生成物は，メンブレンフィルタ (MILLIPORE 株式会社製，VSWP9025) を用いて減圧ろ過により回収した。生成物はその後，60 °C に設定した乾燥器により 24 hr 以上乾燥させた。

実験は，反応温度 400 °C，反応圧力 30 MPa，滞在時間 0.25~5.0 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。Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> および TiO<sub>2</sub> 濃度は，反応管内で 0.025 mol/kg となるよう，それぞれ調製した。また NaOH 水溶液は，反応管内での濃度が 0.22, 0.32 mol/kg となるように調整した。これは，NaOH/HNO<sub>3</sub> 比 = 1.0, 1.5 に相当する濃度である。滞在時間は，3.2.3 項と同様(3-1)式により算出された。

##### 実験(ii)

まず，5 g/min で供給した KOH 水溶液と 80 g/min で供給した高温高压水を，T 型マイクロミキサ (MM1, 内径 0.5 mm) を用いて急速混合させ，高温高压 KOH 水溶液を調整した。

次に、15 g/min で供給した原料金属塩水溶液と高温高压 KOH 水溶液を、T 型マイクロミキサ (MM2, 内径 0.5 mm) を用いて急速混合させることで反応温度まで急速昇温させ、反応を開始させた。なお、MM2 における  $Re$  数は、 $9.7 \times 10^4$  であり、理想的な急速混合条件で合成した。反応管を通過した反応液は、空冷式間接冷却器により 100 °C 程度まで冷却後、水冷式間接冷却器により常温まで冷却し、減圧後に回収した。生成物の回収・乾燥工程は、実験(i)と同様である。

実験は、反応温度 400 °C, 反応圧力 30 MPa, 滞在時間 20 ms の条件で行った。Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> および TiO<sub>2</sub> 濃度は、反応管内で 0.005 mol/kg となるよう、それぞれ調製した。また、反応管内での KOH/HNO<sub>3</sub> 比は 1.5 とした。

また、SUS316 製の装置を用いて比較実験を行った。KOH/HNO<sub>3</sub> 比および滞在時間は耐食型装置を用いたときと同一条件とした。

#### 4.2.4 分析

##### 実験(i)

生成物の相同定は、粉末 X 線回折分析 (XRD : Bruker AXS 社製, D8 Advance, X 線源 : CuK $\alpha$ (1.54056Å), 励起電圧 : 40 kV, 励起電流 : 40 mA, 回折角 : 20~90°) で行うとともに、結晶子径( $D_{XRD}$ )は X 線回折ピークの半値幅から(3-2)式に示す Scherrer 式により算出した。また、誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP : Thermo Fisher Scientific 社製, IRIS 1000) を用いて、ろ液中の Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> および Ti<sup>4+</sup> を定量することで原料中の Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> および Ti<sup>4+</sup> の生成物への転化率を算出した。生成物の形状観察・粒径評価は、電界放射型透過電子顕微鏡 (FE-TEM : 日立製作所社製, FE2000) を用い、得られた TEM 像から任意の粒子 150 個の直径より平均粒径(APS), 標準偏差(SD)を算出した。

##### 実験(ii)

生成物の相同定は、粉末 X 線回折分析 (XRD : Rigaku 社製, MiniFlex II) で行い、結晶子径( $D_{XRD}$ )は X 線回折ピークの半値幅から(3-2)式に示す Scherrer 式により算出した。また、生成物中の Ca, Sr, Pr, Ti, Fe および Ni の定性定量分析は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (XRF : Rigaku 社製, ZSX PrimusII) を用いた。生成物の形状観察・粒径評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM : JEOL 社製, JEM-2100) を用い、得られた TEM 像から任意の粒子 200 個の直径より平均粒径(APS), 変動係数(CV)を算出した。生成物の蛍光スペクトルは、分光蛍光光度計 (PL : JASCO 社製, FP-750) を用い、励起光 318 nm にて測定した。

#### 4.3 結果

##### 実験(i)

##### (a) Ca/Ti 比と NaOH/HNO<sub>3</sub> 比の影響

Table 4-1 に得られた生成物の Ca, Sr, Ti の転化率を示す。全ての実験条件において、Ti 転化率は 100%であった。NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.0 の条件における Ca と Sr の転化率は、原料溶液中の Ca/Ti 比により 76~98%まで変化した。一方で NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.5 の条件における Ca と Sr の転化率は、Ca/Ti 比によらず 90%以上と高い値であった。

Fig. 4-3 (a), (b)および Table 4-1 に、得られた生成物の Ca/Ti 比, Sr/Ti 比をそれぞれ示す。NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.5 で合成された 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、NaOH/HNO<sub>3</sub> = 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 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> が残存しているものと思われる。

Fig. 4-4, 4-5 に、NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.0 および 1.5 の条件で合成された生成物の XRD 測定結果を示す。Ca/Ti = 1.00 の条件で合成された生成物からは、CaTiO<sub>3</sub> の斜方晶構造(JCPDS No. 42-0423)由来のピークを確認した。また、Ca/Ti = 0 の条件で合成された生成物からは、SrTiO<sub>3</sub> の立方晶構造(JCPDS No. 35-0734)由来のピークを確認した。2θ = 31~34°付近を拡大すると、Ca/Ti 比の増加とともに SrTiO<sub>3</sub> 構造由来のピークがある 2θ = 32.42° (110 面) から CaTiO<sub>3</sub> 構造由来のピークがある 2θ = 33.11° (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、Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> 固溶体ナノ粒子が形成していることが分かった。また、Fig. 4-6 に滞在時間 0.25 s, NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.5 の高塩基性条件で合成された生成物の XRD 測定結果を示す。高塩基性条件では、滞在時間が短い条件でもほぼ化学量論組成の生成物が得られることが分かった。

Fig. 4-7 および Table 4-1 に XRD 測定結果より算出された生成物の結晶子径を示す。全組成範囲において結晶子径は 22 nm 以下であり、NaOH/HNO<sub>3</sub> 比が高いほうが結晶子径は増大した。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。

Fig. 4-8, 4-9 に Ca/Ti 比 = 1.00, 滞在時間 5.0 s, NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.0 および 1.5 で合成されたナノ粒子の TEM 像と粒径分布を示す。TEM 像の任意の粒子 150 個から算出した平均粒径 (APS)および標準偏差(SD)は、34 - 36 nm 程度、8 nm 程度であった。また、それぞれの粒子分布は単峰分布であった。XRD のメインピークから算出した結晶子径は約 20 nm であり、TEM 像からは重合体は観察されなかった。これらの結果を考慮すると、TEM 像で確認できた粒子は単結晶であることが分かった。

#### (b) 滞在時間の影響

粒子生成機構の詳細な検討のため、滞在時間の短い 0.25 s, 1.0 s の条件で実験を行った。実験条件は、NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.0, Ca/Ti = 1.00 とした。滞在時間 0.25 s で得られた生成物の Ca および Ti 転化率は、それぞれ 98 および 100%であった。Fig. 4-10 に示すように、滞在時間 0.25 s で得られた生成物の XRD パターンは、CaTiO<sub>3</sub> の単一相であった。Fig. 4-11 に滞在時間 0.25 s のときの TEM 像と粒径分布を示す。TEM 像から求めた平均粒径と XRD 測定結果から算出した結晶子径は、それぞれ 29 nm (SD : 7 nm), 18.3 nm であった。

#### 実験(ii)

Fig. 4-6 に示したように、NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.5, 滞在時間 0.25 s の条件でも化学量論組成の複合金属酸化物ナノ粒子が得られることが分かった。短時間の反応の方がオストワルド熟成が起こりにくいいため、粒径の小さな粒子が得られると考えられる。そこで耐食型装置を用いて、滞在時間がさらに短い 20 ms の条件で Pr<sup>3+</sup>ドープ Ca<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ナノ粒子の合成実験を行った。

Fig. 4-12 に、耐食型装置を用いて得られた生成物と従来型装置を用いて得られた生成物の XRD 結果を示す。それぞれの装置を用いて得られた生成物の XRD ピークは、斜方晶構造の  $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  と決定付けられた[53, 54]。また、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  の合成では、Sr 組成(x)の増加に伴いメインピークが斜方晶の  $\text{CaTiO}_3$  (JCPDS No. 42-0423)から立方晶の  $\text{SrTiO}_3$  (JCPDS No. 35-0734)に次第にシフトする典型的な傾向が観察された[55]。Table 4-2 に、得られた生成物の XRF 測定結果(Ca/Ti, Sr/Ti, Pr/Ti, Fe/Ti および Ni 比)を示す。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。一般的に低濃度組成では XRF による正確な定量分析は困難ではあるが、Pr は両条件で得られた生成物より定量分析され、耐食型装置を用いて得られた生成物の Pr 組成は特に高い値であった。さらに、Ni は両条件で得られた生成物からも検出されなかったが、Fe は従来型装置を用いて得られた生成物からのみ検出された。従来型装置を用いた時の Fe/Ti 比は 0.02 であり、少なくとも Pr/Ti 比よりは一桁高い濃度であった。

Fig. 4-13 に、耐食型装置および従来型装置を用いて得られた生成物の TEM 像を示す。また、Table 4-2 に XRD から算出された結晶子径と共に平均粒径(APS)および標準偏差(SD)を記載する。耐食型装置を用いて得られた生成物の平均粒径は 10.1 nm であり、従来型装置を用いて得られた生成物の平均粒径の 9.9 nm と大差が見られなかった。また両装置で得られた生成物の標準偏差は、0.24 nm, 0.27 nm であり、優位差は見られなかった。また、XRD のメインピーク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。

Fig. 4-14 に、耐食型装置を用いて得られた生成物と従来型装置を用いて得られた生成物の蛍光スペクトルを示す。励起スペクトルは 613 nm で観察され、メイン励起スペクトルピークは  $\text{Pr}^{3+}$  が  $^3\text{H}_4$  から 4f5d バンドに遷移したことで 340 nm 付近に見られた[55]。約 335 nm の波長で励起された発光スペクトルは、 $^1\text{D}_2$  から  $^3\text{H}_4$  への  $\text{Pr}^{3+}$  の遷移により 613 nm 付近に観察された。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。

Table 4-1 Summary of experiments on continuous hydrothermal synthesis of solid-solution nanoparticles of  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  for 5.0 s.

Ca/Ti in starting solution [-]	NaOH/HNO <sub>3</sub> [-]	Conversion [%]			Ca/Ti in products [-]	Sr/Ti in products [-]	Crystallite diameter [nm]	Particle diameter (SD) [nm]
		Ti	Ca	Sr				
0.00	1.0	100	-	90	0.00	0.90	14.6	-
0.25	1.0	100	76	86	0.19	0.65	12.0	-
0.50	1.0	100	77	88	0.38	0.44	11.8	-
0.75	1.0	100	89	78	0.67	0.19	13.1	-
1.00	1.0	100	98	-	0.98	0.00	20.1	36 (8.2)
0.00	1.5	100	-	99	0.00	0.99	21.4	-
0.25	1.5	100	94	99	0.24	0.74	18.1	-
0.50	1.5	100	97	99	0.49	0.49	16.4	-
0.75	1.5	100	98	97	0.73	0.24	18.0	-
1.00	1.5	100	98	-	0.98	0.00	21.3	34 (8.4)

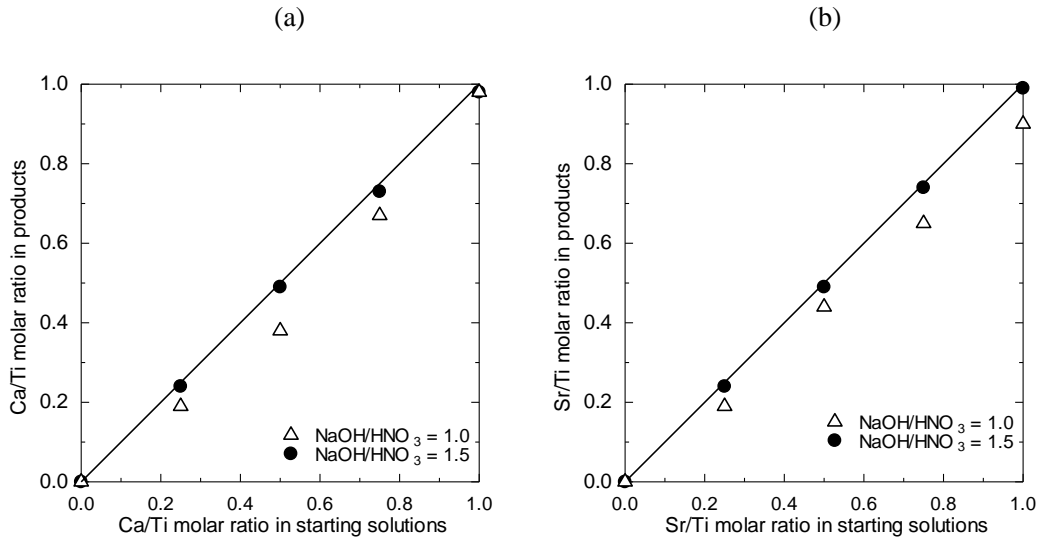


Fig. 4-3 Relationship between molar ratio in the products and molar ratio in the starting solutions the residence time of 5.0 s for (a) Ca/Ti (b) Sr/Ti.

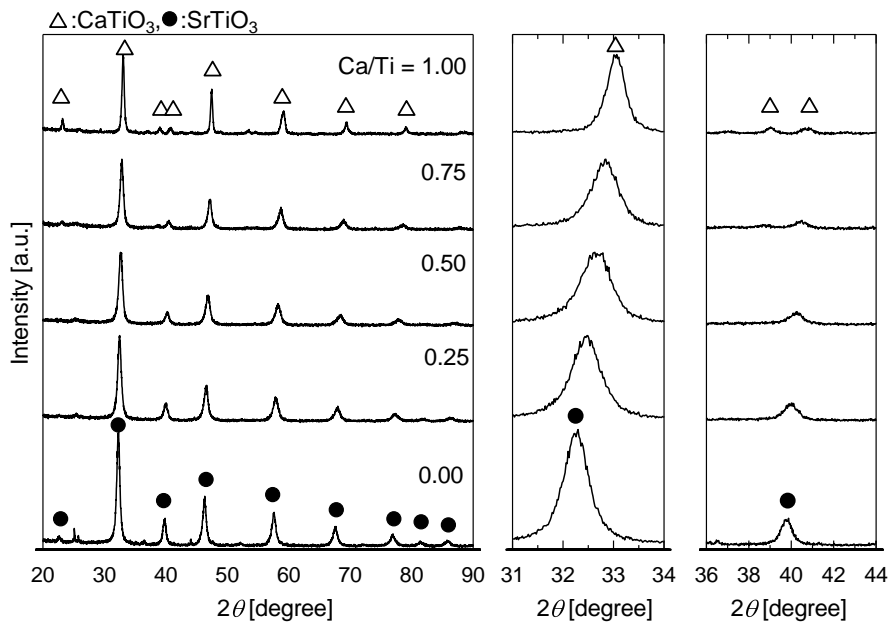


Fig. 4-4 XRD profiles of the products synthesized at  $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.0$  for 5.0 s.

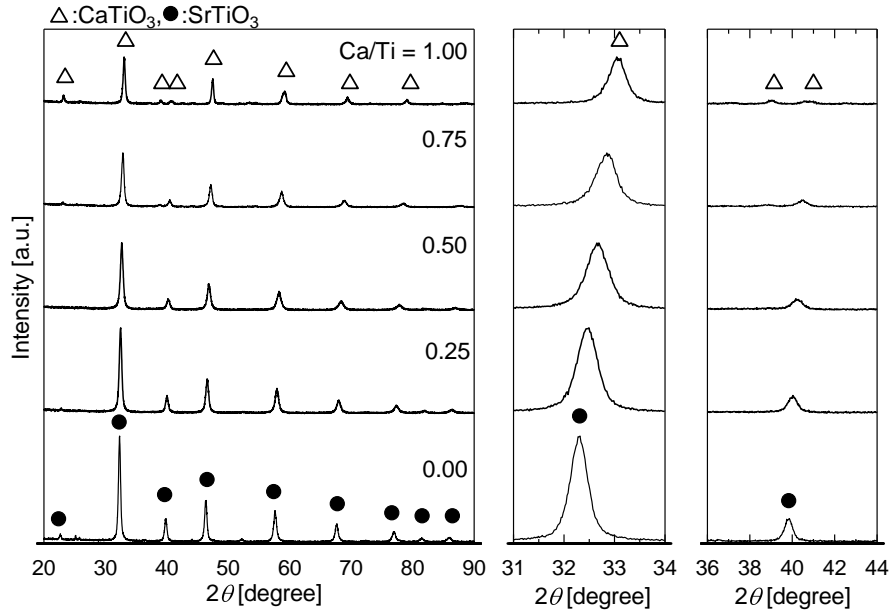


Fig. 4-5 XRD profiles of the products synthesized at  $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.5$  for 5.0 s.

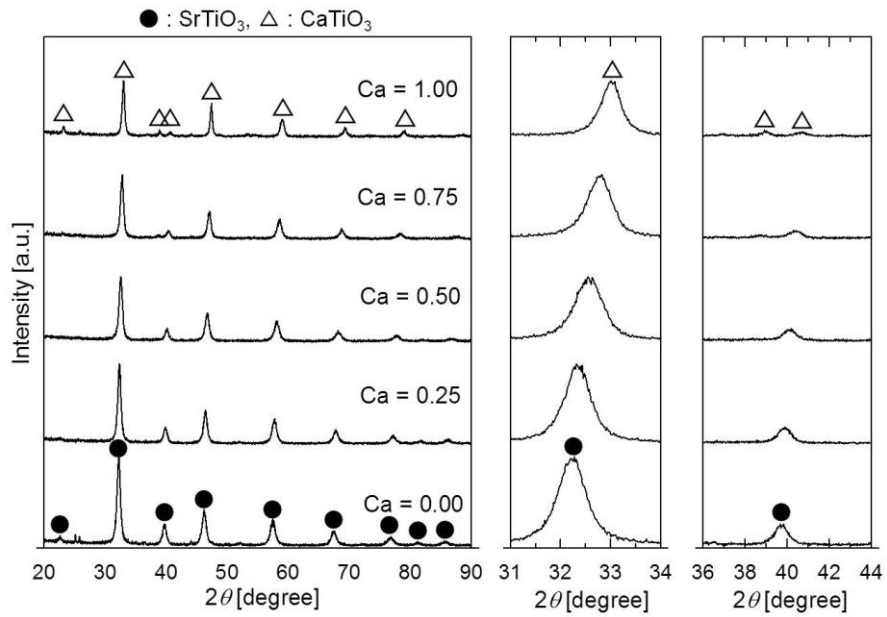


Fig. 4-6 XRD profiles of the products synthesized at  $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.5$  for 0.25 s.

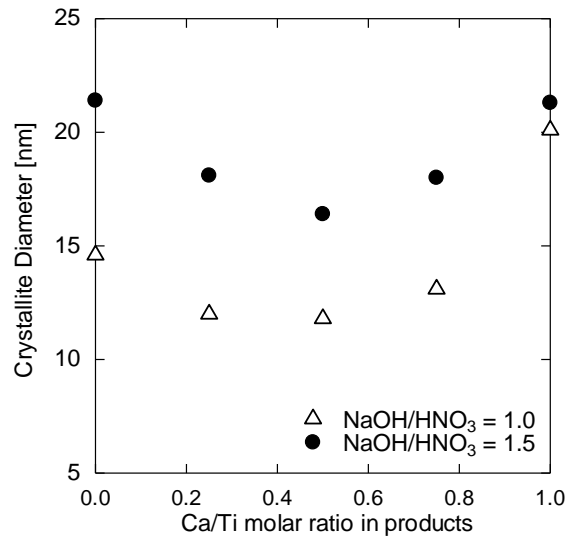


Fig. 4-7 Relationship between crystallite diameter and Ca/Ti molar ratio in the products for 5.0 s.

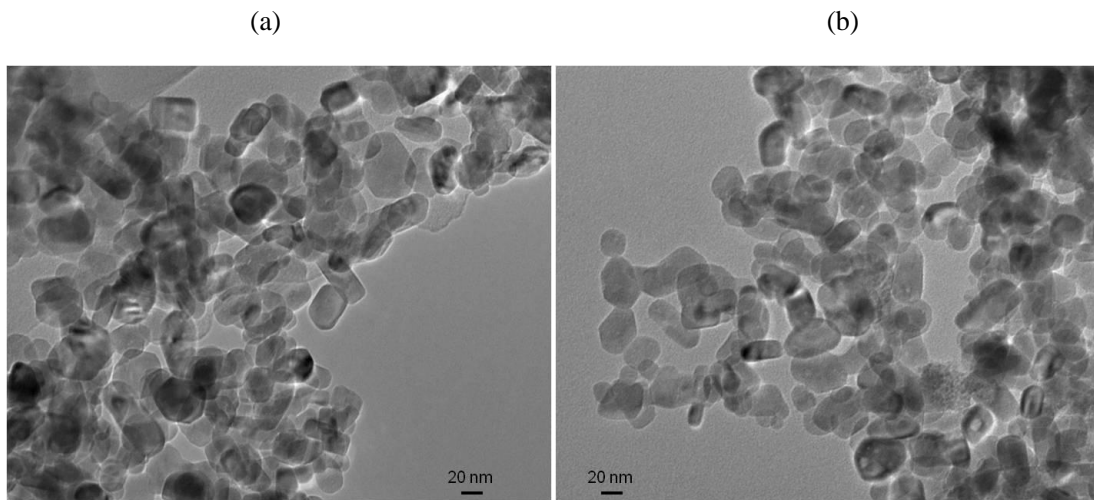


Fig. 4-8 TEM images of the products synthesized at Ca/Ti = 1.00 for 5.0 s: (a) NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.0, (b) NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.5.

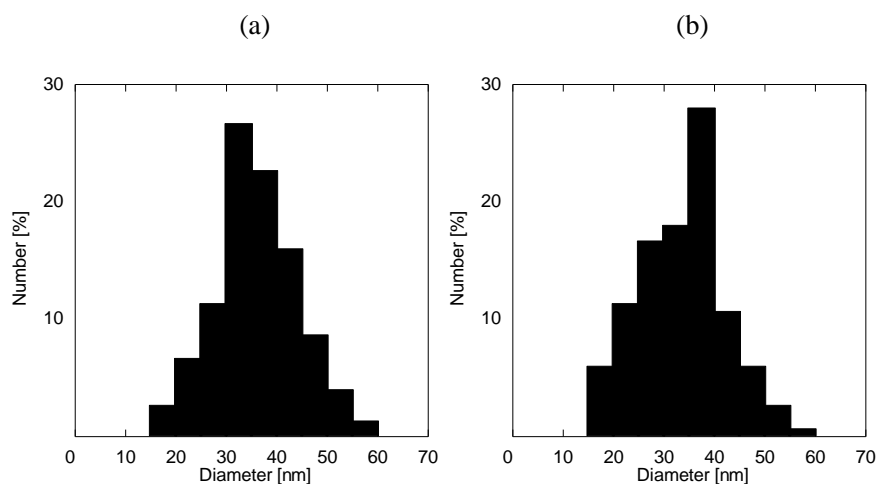


Fig. 4-9 Particle diameter distributions of the product synthesized at Ca/Ti = 1.00 for 5.0 s: (a) NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.0, (b) NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.5.

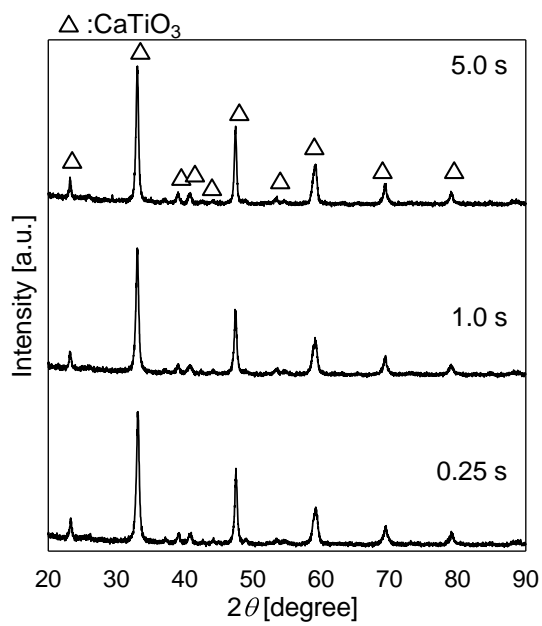


Fig. 4-10 XRD profiles of the products synthesized at Ca/Ti = 1.00 and NaOH/HNO<sub>3</sub> = 1.0 by changing residence time from 0.25 to 5.0 s.



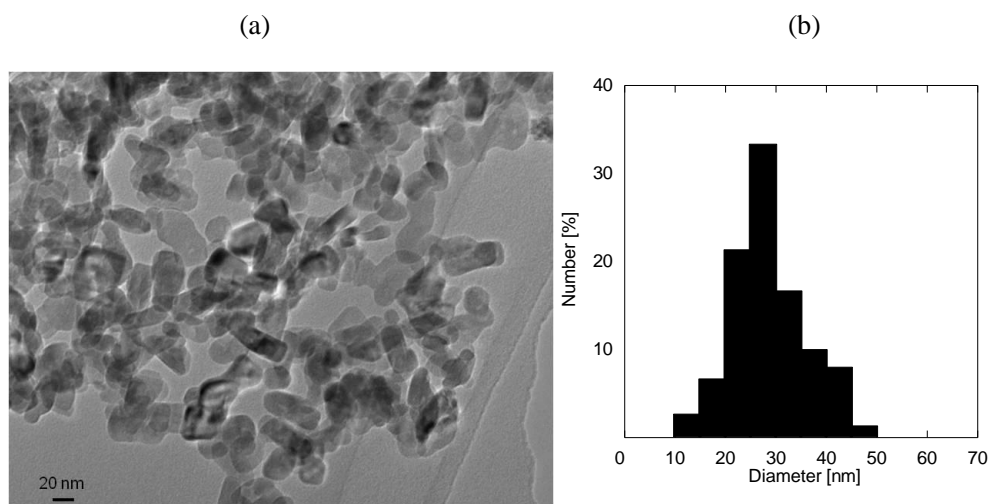


Fig. 4-11 (a) A TEM image and (b) a particle diameter distribution of the product synthesized at  $\text{Ca/Ti} = 1.00$  and  $\text{NaOH/HNO}_3 = 1.0$  for 0.25 s.

Table 4-2 Summary of experimental results: Crystallite size from XRD, average particle size (CV) from TEM, and metal molar ratio to Ti from XRF.

Materials of MFDs	Crystallite size from XRD [nm]	Average size (CV) from TEM [nm]	Molar ratio from XRF [-]				
			Ca/Ti	Sr/Ti	Pr/Ti	Fe/Ti	Ni/Ti
INC625/Ti	8.5	10.1 (0.24)	0.59	0.40	(0.003)	ND	ND
SUS316	8.3	9.9 (0.27)	0.60	0.39	(0.001)	0.02	ND

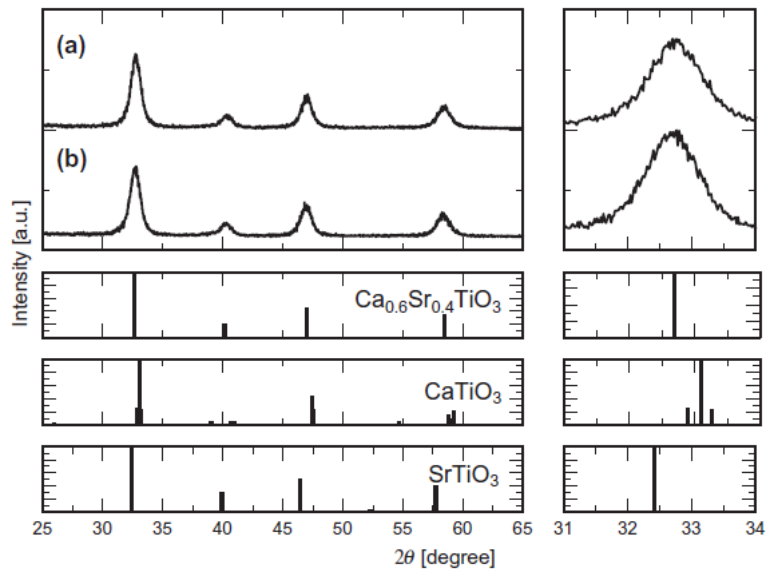


Fig. 4-12 XRD profiles of the products obtained from (a) corrosion resistant and (b) conventional microfluidic devices.

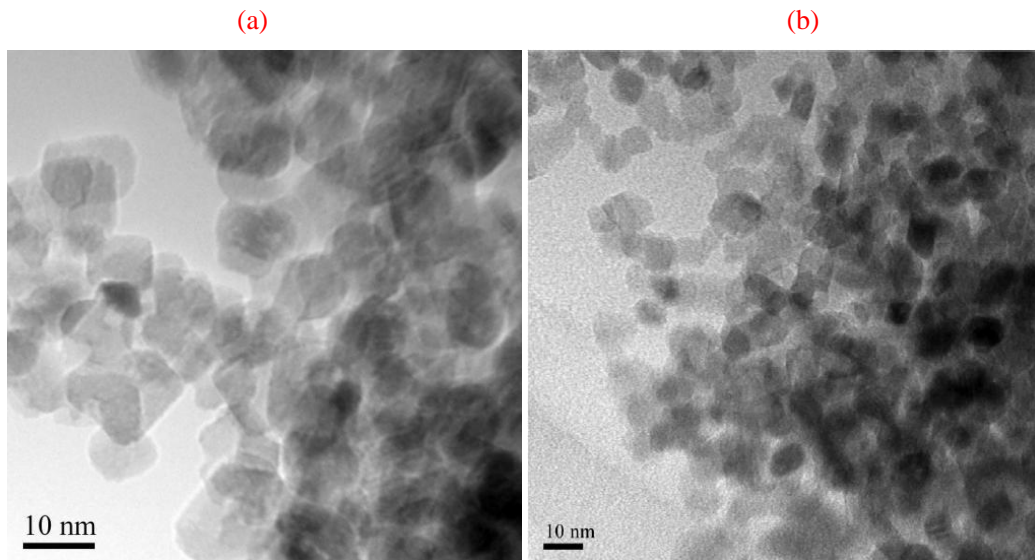


Fig. 4-13 Typical TEM images of the products obtained from (a) corrosion resistant and (b) conventional microfluidic devices.

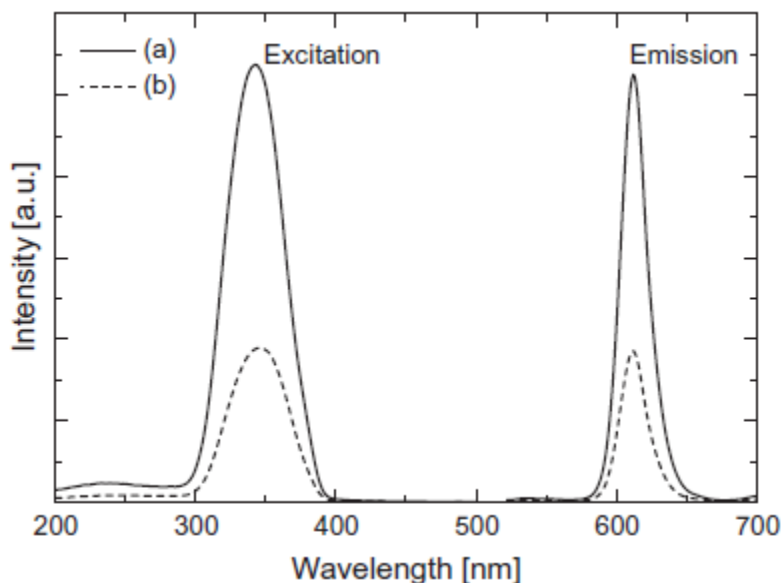


Fig. 4-14 Excitation and emission spectra of the products obtained from (a) corrosion resistant and (b) conventional microfluidic devices.

#### 4.4 考察

##### 実験(i)

Fig. 4-3 に示すように、 $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.5$  の高塩基性条件では生成物の  $\text{Ca}/\text{Ti}$  比および  $\text{Sr}/\text{Ti}$  比は  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  の化学量論組成に近づいた。また、Fig. 4-7 に示すように  $\text{NaOH}/\text{HNO}_3$  比の増加に伴い、生成物の結晶子径は増加した。これらのことから、粒子生成機構についての考察を進めると、 $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.5$  の高塩基性条件では、原料中の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が T 型マイクロミキサ(MM2)部での混合後に高速で溶解すると示唆される[30]。これは、溶液の pH が中性から塩基性となることで、 $\text{TiO}_2$  の溶解度が上昇するためである。 $\text{TiO}_2$  の溶解後、原料中の  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Ti}^{4+}$  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。この結果から、低濃度の  $\text{Ca}/\text{Ti}$  比、 $\text{Sr}/\text{Ti}$  比では、より微細な  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ナノ粒子が生成されることが分かった。Fig. 4-7 に示すように、生成物の結晶子径は  $\text{Ca}/\text{Ti}$  比によって変化し、特に  $\text{Ca}/\text{Ti}$  比 = 0.50 で最小となった。Cabanassらは、連続式水熱合成法を用いた  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  固溶体ナノ粒子の合成実験で同様の結果を報告している[52]。Zr 組成の増加に伴い、 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  固溶体ナノ粒子の結晶子径は 7.0 nm から減少し、Zr 組成 = 0.8 では 3.5 nm の最小値となり、その後 5.5 nm まで増大した。固溶体ナノ粒子の合成では、結晶構造、表面電荷、溶解度、反応速度が金属組成[50]によって異なるため、このことが結晶子径が異なる原因に関与しているものと示唆される。

次に、滞在時間の影響についての考察を進める。4.3 (b) で述べた結果より、原料溶液中の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の溶解と  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ナノ粒子の析出は、滞在時間 0.25 s 以内にほぼ完結していることが確認できた。また、滞在時間の増加に伴い平均粒子径が 29~36 nm に増加した

ことや結晶子径が 18.3~20.1 nm に増加したことは、オストワルド熟成によるものと思われる。

#### 実験(ii)

耐食型装置を用いて得られた生成物の蛍光スペクトル結果について、下記考察を進める。 $\text{Pr}^{3+}$ ドープ  $\text{CaTiO}_3$  ナノ粒子の合成実験には、最大発光強度は  $\text{Pr}/\text{Ti}$  比 = 0.2 のときに観察された[20]。また、 $\text{Pr}^{3+}$ ドープ  $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  は、 $\text{CaTiO}_3$  中の  $\text{Ca}^{2+}$  のサイトに  $\text{Sr}^{2+}$  や  $\text{Pr}^{3+}$  が一部置換した構造をしていることが知られている[1]。このことと Table 5-1 に示した 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  $\text{Fe}^{3+}$  によって、 $\text{Pr}^{3+}$  の  $\text{Ca}^{2+}$  サイトへのドープ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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のコンタミによって、光吸収性の妨害や結晶性の低下が起これると考えられる。

#### 4.5 結言

高温高压水中での  $\text{Pr}^{3+}$  をドープした  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  の連続合成を、400 °C, 30 MPa の条件で行った結果、以下のことが明らかとなった。

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  の化学量論組成のナノ粒子と単峰分布は、高塩基性条件で得られることが分かった。原料溶液中の Ca, Sr 組成を調整することで全組成範囲にわたって  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  固溶体ナノ粒子が得られることが明らかとなった。また、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ナノ粒子の粒子生成機構の考察からは、 $\text{TiO}_2$  ゼルの溶解と  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  の均質核発生が滞在時間 0.25 s 以内にほぼ完了し、その後オストワルド熟成により粒子成長が進むことが明らかとなった。

耐食型装置を用いた実験では、滞在時間 20 ms の短時間で  $\text{Pr}^{3+}$  をドープした  $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  赤色蛍光体ナノ粒子の連続合成が可能であることが分かった。得られたペロブスカイト構造のナノ粒子の平均粒径は 10 nm であり、613 nm 付近に強い赤色発光ピークを示した。

## 第5章 総括

### 5.1 総括

「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て、 $\text{Pr}^{3+}$ をドープした  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  固溶体ナノ粒子を対象に研究を進めた。

第2章では、本論文に関連する既往の研究について調査を行った。高温高压水をナノ粒子合成場とする利点を整理し、粒径分布の操作や組成の厳密制御にはマイクロミキサを利用した流通式水熱合成法が有用であることが明らかとなった。また、近年行われてきた連続式水熱合成による粒子生成機構検討については、単一酸化物および均一溶液を原料溶液としたスピネル型フェライト系のみ行われていた。本論文では次のステップとして、代表的な赤色蛍光体材料として知られている  $\text{Pr}^{3+}$ ドープ  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  を対象に固体 ( $\text{TiO}_2$  ゼル) を原料溶液とした複合金属酸化物ナノ粒子の合成条件の検討を行い、得られた生成物の分析結果より粒子生成機構の検討を行うこととした。以上で、本研究の検討課題が明確となった。

第3章では、 $\text{Pr}^{3+}$ ドープ  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  の基本となる  $\text{Pr}^{3+}$ ドープ  $\text{CaTiO}_3$  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行った。反応温度  $400^\circ\text{C}$ 、反応圧力  $30\text{ MPa}$ 、 $R=0$  の条件では、原料溶液中の  $\text{TiO}_2$  が、高温高压水と混合後、 $\text{Ca}$  が析出することなく昇温し、 $\text{TiO}_2$  がそのまま脱水結晶化した結果、 $\text{TiO}_2$  と同じ  $5\sim 8\text{ nm}$  程度の結晶性の  $\text{TiO}_2$  が形成することが分かった。その後  $\text{TiO}_2$  は、オストワルド熟成により粒子成長していくと考察された。一方、 $R=0.5, 1.0, 1.5$  の条件では、 $\text{TiO}_2$  の溶解後、 $\text{CaTiO}_3$  が滞在時間が比較的早い段階で均質核発生により生成し、その後滞在時間の増加とともに、残存している未溶解の  $\text{TiO}_2$  も溶解し、 $\text{CaTiO}_3$  が成長していったと考察された。

第4章では、第3章で得られた知見を基に  $\text{Pr}^{3+}$ 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、 $\text{Sr}$  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行った。滞在時間  $5.0\text{ s}$ 、 $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.5$  の条件では、得られた生成物の  $\text{Ca}/\text{Ti}$  比および  $\text{Sr}/\text{Ti}$  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された。得られた生成物の XRD 測定結果から、 $\text{Ca}/\text{Ti} = 1.00$  の条件では、 $\text{CaTiO}_3$  の斜方晶構造由来のピークを確認した。また、 $\text{Ca}/\text{Ti} = 0$  の条件からは、 $\text{SrTiO}_3$  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、 $\text{Ca}/\text{Ti}$  比の増加とともに  $\text{SrTiO}_3$  構造由来のピークがある  $2\theta = 32.42^\circ$  (110 面) から  $\text{CaTiO}_3$  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を確認した。このことから、 $\text{Ca}/\text{Ti}$  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考察された。生成機構の詳細な検討のため、滞在時間が短い  $0.25\text{ s}$ 、 $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 1.5$  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、原料溶液中の  $\text{TiO}_2$  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  $0.25\text{ s}$  以内にほぼ完結していると考察された。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

晶であると結論付けた。

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ナノ粒子の条件選定後、耐食型装置を用いて  $\text{Pr}^{3+}$  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  $\text{CaTiO}_3$  から立方晶の  $\text{SrTiO}_3$  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、両装置を用いて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。従来型装置を用いた実験では、得られた生成物中に 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を結論付けた。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  $\text{Fe}^{3+}$  によって、 $\text{Pr}^{3+}$  の  $\text{Ca}^{2+}$  サイトへのドーブを困難にしていると考察された。さらに、ナノ粒子表面や結晶構造内に入り込んだ少量の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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された。

## 5.2 今後の展望

高温高圧水をナノ粒子の合成場とした研究は、マイクロミキサの利用により急速に増えつつある。商業化への応用を考えた場合には、運転操作性や生産性など解決すべき課題は残っているが、粒径分布の狭いナノ粒子、組成制御に厳密さを必要とするナノ粒子など市場での需要はある。本研究では、代表的な複合金属酸化物ナノ粒子を対象に粒子生成機構の検討を実施したが、原料の金属種によって操作因子を変える必要があるため、今後も装置の有用性を含め検証していくことが重要である。複合金属酸化物ナノ粒子の生成機構が確立されれば、新規反応晶析プロセスとして社会に貢献できる可能性があり、これまで蓄積してきた基礎研究データが晶析プラントの設計に大きく寄与するものと考えている。

## 引用文献

- [1] T. Kyômen, R. Sakamoto, N. Sakamoto, S. Kunugi, M. Itoh, Photoluminescence properties of Pr-Doped (Ca,Sr,Ba)TiO<sub>3</sub>, Chem. Mater. 17 (2005) 3200-3204.
- [2] P. Chakraborty, P. R. Choudhury, S. B. Krupanidhi, Structural and dielectric behavior of pulsed laser ablated Sr<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thin film and asymmetric multilayer of SrTiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub>, J. Crystal. Growth 337 (2011) 7-12.
- [3] W. Dong, B. Li, Y. Li, X. Wang, L. An, C. Li, B. Chen, G. Wang, Z. Shi, General approach to well-defined perovskite MTiO<sub>3</sub> (M = Ba, Sr, Ca, and Mg) nanostructures, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 3918-3925.
- [4] J. A. Dawson, X. Li, C. L. Freeman, J. H. Harding and D. C. Sinclair, The application of a new potential model to the rare-earth doping of SrTiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub>, J. Mater. Chem. C 1 (2013) 1574-1582.
- [5] O. Yabuhara, Y. Nukaga, M. Ohtake, F. Kurino, M. Futamoto, Epitaxial growth of Co thin films on SrTiO<sub>3</sub> single-crystal substrates, J. Magn. Soc. Jpn. 34 (2010) 78-91.
- [6] H. Zhang, G. Chen, X. He, Electronic structure and photocatalytic properties of Ag-La codoped CaTiO<sub>3</sub>, J. Xu, J. Alloys. Compd. 516 (2012) 91-95.
- [7] Y. Zhang, X. Wang, J.-Y. Kim, Z. Tian, J. Fang, K.-H. Hur, L. Li, High performance BaTiO<sub>3</sub>-based BME-MLCC nanopowder prepared by aqueous chemical coating method, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 1628-1633.
- [8] Y.-B. Mao, S.-S. Wong, Composition and shape control of crystalline Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> perovskite nanoparticles, Adv. Mater. 17 (2005) 2194-2199.
- [9] Diallo P. T., Boutinaud P., Mahiou R., Cousseins J. C., Red luminescence in Pr<sup>3+</sup>-doped calcium titanates, Phys. Status Solidi A 160 (1997) 255-263.
- [10] Diallo P. T., Jeanlouis K., Boutinaud P., Mahiou R., Cousseins J. C., Improvement of the optical performance of Pr<sup>3+</sup> in CaTiO<sub>3</sub>, J. Alloys Compd. 323-324 (2001) 218-222.
- [11] G.W. Dietz, W. Antpohler, M. Klee, R. Waser, Electrode influence on the charge transport through SrTiO<sub>3</sub> thin film, Journal of Applied Physics 78 (1995) 6113.
- [12] M. Schumacher, G.W. Dietz, R. Waser, Dielectric relaxation of perovskite-type oxide thin film, Integrated Ferroelectrics 10 (1995) 231-245.
- [13] 山岡立信, SrTiO<sub>3</sub>系半導体セラミックスの開発, セラミックス 39 (2004) 319-323.
- [14] 熊田伸弘, 新規ペロブスカイト型酸化物の合成, セラミックス 43 (2008) 505-510.
- [15] 作道恒太郎, 総論 : ペロブスカイト構造の誘電体, セラミックス 27 (1992) 686-692.
- [16] 植田和茂, 様々なペロブスカイト型酸化物蛍光体, セラミックス 43 (2008) 627-633.
- [17] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 1019-1022.
- [18] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai, Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions, J. Nanopart. Res. 3 (2001) 227-235.
- [19] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai, Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at

- supercritical conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4901-4907.
- [20] K. Sue, S.-I. Kawasaki, M. Suzuki, Y. Hakuta, H. Hayashi, K. Arai, Y. Takebayashi, S. Yoda, T. Furuya, *Chem. Eng. J.* 166-3 (2011) 947-953.
- [21] 久保田徳昭, 松岡正邦, 分かり易い晶析操作, 分離技術会, (2009).
- [22] McQuarrie, M. J. *Am. Ceram. Soc.*, 38 (1955) 444-449.
- [23] 荒井康彦, 超臨界流体のすべて, テクノシステム, (2002) 9-12.
- [24] W. Wagner, A. Pruss, The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10 (1981) 295-304.
- [25] D. P. Fernandez, A. R. H. Goodwin, E. W. Lemmon, J. M. H. L. Sengers, R. C. Williams, A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa, including derivatives and Debye-Huckel coefficients, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26 (1977) 1125-1166.
- [26] W.L. Marshall, E.U. Franck, Ion Product of Water Substance, 0-1000 °C, 1-10,000 Bars New International Formulation and Its Background, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10 (1981) 295-304.
- [27] M. L. Japas, E. U. Franck, High Pressure phase equilibria and PVT-data of the water-oxygen system including water-air to 673 K and 250 MPa, *Ber.Bunsenges. Phys. Chem.* 89(1985) 1268-1275.
- [28] T. M. Seward, E. U. Franck, The system hydrogen-water up to 440 °C and 2500 bar pressure, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) 2-7.
- [29] Palmer et al., (Eds.), *Aqueous System at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*, Elsevier, 493 (2004).
- [30] 陶究, 下山裕介, 水の高度利用を前提とした高温高压水の物性, 分離技術会, 第41巻6号(2011).
- [31] K. Sue, Y. Hakuta, R.L. Smith, Jr., T. Adchiri, K. Arai, Solubility of Lead(II) Oxide and Copper(II) Oxide in Subcritical and Supercritical Water, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 1422-1426.
- [32] A.N. Banerjee, K. K. Chattopadhyay, Size-Dependent Optical Properties of Sputter-Deposited Nanocrystallite P-type Transparent CuAlO<sub>2</sub> Thin Films, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 084308.
- [33] L. Dloczik, Y. Tamm, R. Konenkamp, M. C. Lux-Steiner, Th. Dittrich, CuAlO<sub>2</sub> Prepared by Ion Exchange from LiAlO<sub>2</sub>, *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 116-119.
- [34] N. Tsuboi, Y. Takahashi, S. Kobayashi, H. Shimizu, K. Kato, F. Kaneko, Delafossite CuAlO<sub>2</sub> films Prepared by Reactive Sputtering using Cu and Al Targets, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 1671-1673.
- [35] Z. Deng, X. Zhu, R. Tao, W. Dong, X. Fang, Synthesis of CuAlO<sub>2</sub> Ceramics using Sol-gel, *Mater. Lett.* 61 (2007) 686-689.
- [36] T. Sato, K. Sue, H. Tsumadori, M. Suzuki, S. Tanaka, A. K. Nakamura, K. Saitoh, K. Aida, T. Hiaki, Hydrothermal synthesis of CuAlO<sub>2</sub> with the delafossite structure in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 46 (2008) 173-177.
- [37] 陶究, 川崎慎一郎, マイクロミキサーと高温高压水を利用した金属酸化物ナノ粒子の連続製造法の開発, 高圧力の科学と技術, 22 (2012) 113-120.



- [38] 浦晴雄, 伯田幸也, 林拓道, 新井邦夫, 化学工学会第 70 年会講演要旨集, C121 (2005).
- [39] K. Sue, M. Suzuki, K. Arai, T. Ohashi, H. Ura, K. Matsui, Y. Hakuta, H. Hayashi, M. Watanabe, T. Hiaki, *Green Chem.*, 8 (2006) 634 - 638.
- [40] 陶究, 高品質酸化物ナノ粒子の連続製造を目指したマイクロ流体デバイスの開発, 化学工学, 第 77 卷 4 号(2013).
- [41] T. Sato, K. Sue, W. Suzuki, M. Suzuki, K. Matsui, Y. Hakuta, H. Hayashi, K. Arai, S.-I. Kawasaki, A.K. Nakamura, T. Hiaki, Rapid and Continuous Production of Ferrite Nanoparticles by Hydrothermal Synthesis at 673 K and 30 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1855-1860.
- [42] Y. Hakuta, H. Ura, H. Hayashi, K. Arai, Effect of water density on polymorph of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1387-1390.
- [43] K. Matsui, T. Noguchi, N. M. Islam, Y. Hakuta, H. Hayashi, Rapid synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal flow reaction system, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 2584-2589.
- [44] H. Hayashi, T. Noguchi, N. M. Islam, Y. Hakuta, Y. Imai, N. Ueno, Hydrothermal synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles using a supercritical continuous flow reaction system, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 1968-1972.
- [45] K. W. Seo, J. K. Oh, BaTiO<sub>3</sub> Particle Formation Mechanism under Hydrothermal Conditions, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 108 (2000) 691-696.
- [46] K. H. Ahn, Y. H. Lee, M. Kim, H. S. Lee, Y. S. Youn, J. Kim, Y. W. Lee, Effects of Surface Area of Titanium Dioxide Precursors on the Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate by Dissolution – Precipitation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 13370-13376.
- [47] X. Wang, B. I. Lee, Mechanism of Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> particle formation by hydrothermal refluxing synthesis, *J. Mater. Sci.* 14 (2003) 495-500.
- [48] R. I. Walton, F. Millange, R. I. Smith, T. C. Hansen, D. O'Hare, Real Time Observation of the Hydrothermal Crystallization of Barium Titanate Using in Situ Neutron Powder Diffraction, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 12547-12555.
- [49] W. Hertl, Kinetics of Barium Titanate Synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 879-83.
- [50] K. G. Knauss, M. J. Dibley, W. L. Bourcier, H. F. Shaw, Ti(IV) hydrolysis constants derived from rutile solubility measurements made from 100° to 300°C, *Appl. Geochem.* 16 (2001) 1115-1128.
- [51] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, *J. Supercrit. Fluids* 15 (1999) 205-227.
- [52] A. Cabanas, J. A. Darr, E. Lester, M. Poliakoff, A continuous and clean one-step synthesis of nano-particulate Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions in near-critical water, *Chem. Comm.* 11 (2000) 901-902.
- [53] P.L. Wise, I.M. Reaney, W.E. Lee, T.J. Price, D.M. Iddles, D.S. Cannell, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1723-1726.
- [54] Y. Ishikawa, T. Hayakawa, K. Inoue, M. Nogami, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 65 (2013) 324-328.
- [55] X. Wang, C.-N. Xu, H. Yamada, *J. Appl. Phys.* 44 (2005) 1912-1914.

## 謝辞

本研究を行うにあたり、指導教官および主査として終始適切な御助言と御鞭撻を賜りました日秋俊彦教授に深く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、御多忙中のところ、貴重な御助言を賜り、副査を引き受けて頂きました山田康治教授、藤井孝宜教授に深く御礼申し上げます。

本研究の推進にあたり、熱心な御指導、御鞭撻を賜りました、岡田昌樹准教授、佐藤敏幸助教に深く御礼申し上げます。

本研究の推進にあたり、直接の指導者として終始適切な御助言ならびに御教授を頂きました産業技術総合研究所ナノシステム研究部門の陶究研究員に心から感謝致します。

また、産業技術総合研究所にて研究を行うにあたって、終始御助言を頂きました依田智主任研究員、伯田幸也研究員、竹林良浩研究員、古屋武研究員に心から感謝致します。

本研究を行うにあたり、分析機器を借用させて頂きました、東京大学物性研究所ならびに本学理工学部先端材料科学センターに感謝致します。

共同研究者である青木光子女史、古田大智氏、福島崇氏には、多大なご協力を頂きました。

また、公私にわたり相談に乗っていただいた住重プラントエンジニアリングの皆様に感謝申し上げます。

さらに、平成 23, 24, 25 年度の本学生産工学部応用分子化学科 日秋・岡田・佐藤研究室を先輩ならびに後輩の皆様に感謝申し上げます。

最後に、陰ながら精神的な面で私の研究を支え、いつも励ましの言葉をかけてくれた家族に感謝致します。

平成 26 年 2 月

---

## Appendix 1 高温高压水中での YOOH ナノ粒子の連続合成

### 1. 背景と目的

酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )は、アルミナ( $Al_2O_3$ )よりも高融点であり[1, 2], 化学的に安定で耐熱性・耐アルカリ性に優れる[3, 4]ため、耐熱・耐蝕材料としての広い実用化が期待されている。例えば、液晶パネルの透明電極に使用されている ITO (酸化インジウムスズ) 膜は、実際の使用温度によって常に液晶パネルの色むらが発生している問題があり、温度によって色むらの影響が少ない  $Y_2O_3$  の金属酸化物膜(中間屈折率材料)への代替が計画されている[5]。また、 $Y_2O_3$  ナノ粒子にユウロピウム(Eu)などの希土類金属イオンをドーピングさせることにより蛍光体材料への応用研究が進められている。しかし、これらの応用に向けては高度な粒径制御が不可欠であり、より単分散な微粒子合成の確立が求められている。

そこで本研究では、マイクロミキサを利用した高温高压水中での  $Y_2O_3$  ナノ粒子の合成を目的とし、原料濃度、流量などを操作変数として、粒径分布の狭いより単分散なナノ粒子の合成条件および生成物の加熱処理における温度や加熱時間が生成物相や結晶子径におよぼす影響について検討した。

### 2. 実験

#### 2.1 試薬

出発原料には以下に示す試料を使用した。

- ・硝酸イットリウム六水和物  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  純度 99.9% 株式会社高純度化学研究所製
- ・超純水 (MILLIPORE 社製, Milli-RX75 比抵抗値: 18.2  $M\Omega \cdot cm$  以上, TOC: 20 ppb 以下)

また、pH調製剤として以下に示すアルカリ試料を使用した。

- ・水酸化ナトリウム NaOH 含量 >98.0% 和光純薬工業株式会社製

なお、NaOH 水溶液へ空気中の  $CO_2$  が吸収されるのを避けるため、溶液調製直後から実験終了までの間、溶液中に  $N_2$  ガスを流通させた。

#### 2.2 装置

装置は、第3章で述べたものと同様である。

#### 2.3 操作

実験は、反応温度 400 °C, 反応圧力 30 MPa, 滞在時間 0.5, 5.0, 10 s の条件で行った。

### 3. YOOH 合成結果

#### 3.1 反応温度の検討

まず、反応温度 400 °C, 450 °C の条件で合成実験を行った。いずれの条件においても、ほぼ同じ傾向の XRD パターンが示され、単一相の単斜晶 YOOH の生成が確認された。また、Noguchi らの研究[6]で、反応温度 500 °C の条件で  $\gamma$ - $Al_2O_3$  が生成した報告例や Hayashi の研究[7]で、反応温度 550 °C の条件で  $Y_2O_3$  ナノ粒子が得られた報告例があったことから 500 °C

の反応温度で合成できる装置を試作した。この装置を用いた実験では、得られた生成物が YOOH として回収できたものの、配管の腐食（クロムの溶出）が激しいという問題があったため、継続を断念した。

上記の背景から、以降の実験では腐食による影響がない反応温度 400 °C の条件で高温高压水を用いた YOOH ナノ粒子合成を行った。

### 3.2 $Y(NO_3)_3$ 濃度の検討

次に、反応温度 400 °C、圧力 30 MPa、滞在時間 10 s に固定し、 $Y(NO_3)_3$  濃度を 0.01 から 0.05 mol/kg まで変化させて実験を行った。Fig. A1-1 に  $Y(NO_3)_3$  濃度を 0.01 から 0.05 mol/kg まで変化させたときの XRD パターンを示す。得られた生成物の XRD パターンからは、単斜晶 YOOH (JCPDS No. 20-1413)由来のピークを確認した。全ての条件において得られた生成物は、YOOH の単一相であった。また、転化率はいずれも 99.95%以上であり、原料中の  $Y^{3+}$  のほとんどが YOOH に転化したことが確認された。Fig. A1-2 に  $Y(NO_3)_3$  濃度と結晶子径の関係を示す。YOOH のメインピーク((110)面)の結晶子径は濃度の上昇にともない、26 nm から 39 nm まで増加した。(110)面の成長速度が速いため、 $Y(NO_3)_3$  濃度の増加に伴い異法性の大きな粒子が生成していると考えられる。また、いずれの濃度でも原料から生成する  $HNO_3$  と同濃度の NaOH を供給しているため、原料の大半は原料+アルカリ混合部を通過後に  $Y(OH)_3$  として沈澱していると考えられる。よって、昇温後の反応管内における YOOH への脱水結晶化の過程で、高濃度ほど粒子成長が進行したことにより粒径の大きな粒子が生成したと考えている。

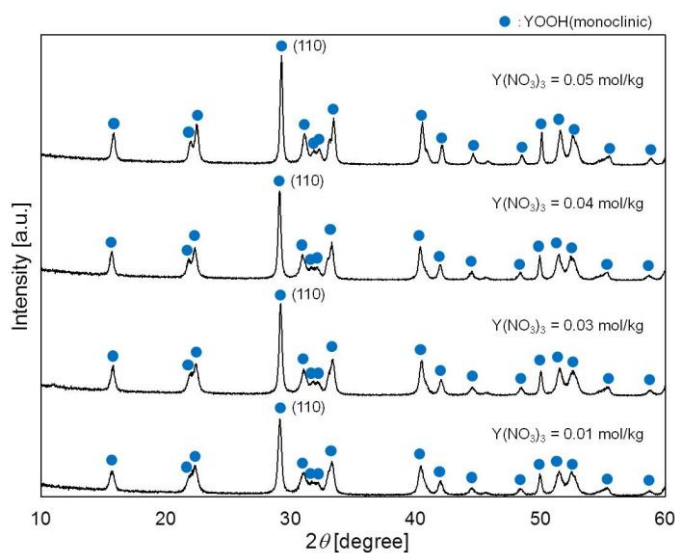


Fig. A1-1 XRD patterns of the product

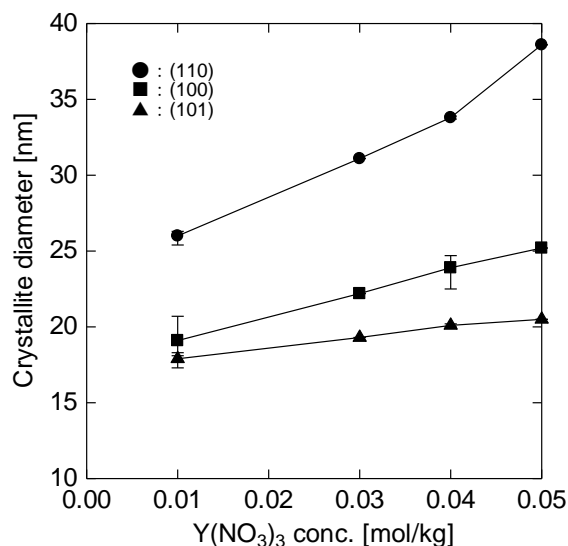


Fig. A1-2 Crystallite diameters of the product

### 3.3 滞在時間と結晶子径の検討

原料  $Y(NO_3)_3$  濃度 0.01, 0.04 mol/kg について、滞在時間と結晶子径の関係を Fig. A1-3 に示す。 $Y(NO_3)_3$  濃度 0.01 mol/kg では、核発生後の(110)面の成長は顕著であるが、滞在時間が短いときにできる結晶核や粒子径が小さいため、異方性の小さな結晶が生成していると考えられる。一方、 $Y(NO_3)_3$  濃度 0.04 mol/kg では、核発生後の(110)面の成長がより顕著となるため、より異方性の大きな結晶が生成していると考えられる。

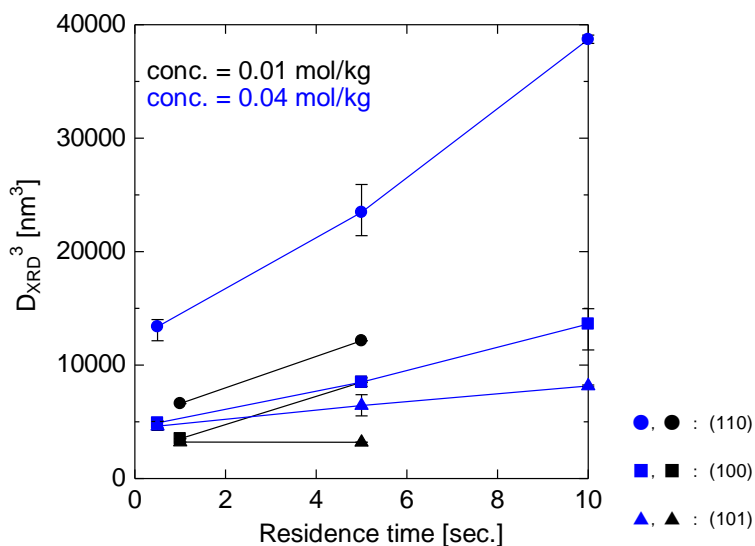


Fig. A1-3 Relationship of crystallite volume and residence time

### 3.4 総流量と結晶子径の関係

原料  $Y(NO_3)_3$  濃度 0.01, 0.04 mol/kg について、総流量と結晶子径の関係を Fig. A1-4 に示す。実験は、総流量 50, 100 g/min の 2 条件で行った。加熱水混合部における  $Re$  数は、それぞれ  $1.0 \times 10^4$ ,  $2.0 \times 10^4$  である。流量を多く、内径を小さくした方が、小さな結晶が生成していることが分かる。これは  $Re$  数増加により、原料と高温高压水の急速混合・急速昇温が達成さ

れたことに起因するものと考えられる。

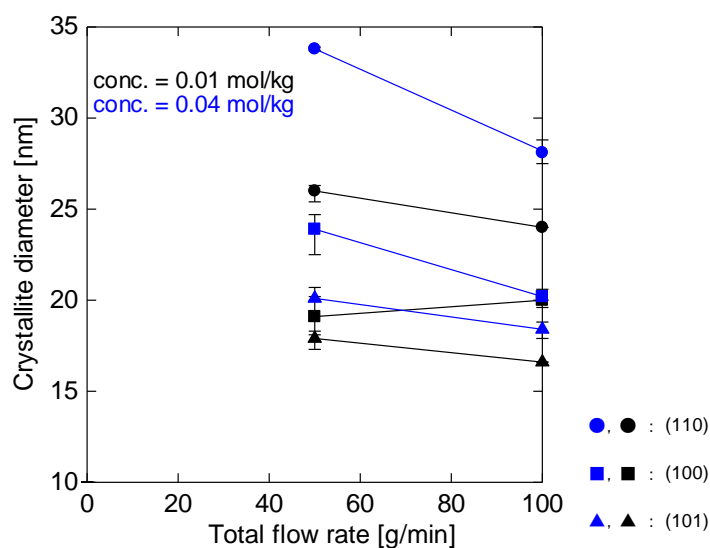
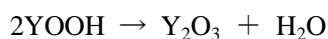


Fig. A1-4 Relationship of crystallite diameter and total flow rate

#### 4. YOOH から $Y_2O_3$ への脱水反応の検討

##### 4.1 TG/DTA 測定結果

Fig. A1-5 に TG/DTA 分析結果を示す。黒色で示した TG の測定結果には、100 °C 付近と 400 - 450 °C 付近に特徴的な吸熱ピークが見られる。100 °C 付近に見られる吸熱ピークは、YOOH の結晶表面に付着した水分が蒸発したことで現れたピークと考えられる。一方、400 - 450 °C 付近に見られる吸熱ピークは、下式に示すように YOOH の 2 分子から  $H_2O$  の 1 分子が脱水したことによって現れた吸熱ピークと考えられる。



TG/DTA 分析によって得られた 400 - 450 °C 付近の重量減少量は、採取した YOOH の重量に対して、約 7%であった。YOOH の分子量は 121.91 g/mol であり、採取した YOOH 量は 10 mg であった。このとき、YOOH の物質量は 0.082 mmol と算出できる。次に、上式より YOOH 2 分子に対して  $Y_2O_3$  が 1 分子生成するため、 $Y_2O_3$  の物質量は 0.041 mmol と計算できる。 $Y_2O_3$  の分子量は、225.81 g/mol であるため、脱水後の  $Y_2O_3$  は 9.26 mg と計算でき、元の重量から約 7.4%減少することとなる。分析から得られた重量減少量も 7.4%であることから、400 - 450 °C 付近では YOOH から  $Y_2O_3$  へと脱水反応が起きていることが分かった。

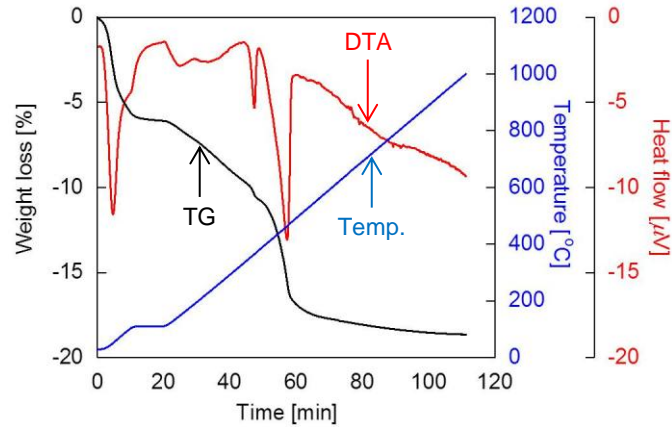


Fig. A1-5 TG patterns of the product

#### 4.2 焼成後の XRD 測定結果

TG/DTA 測定結果より、温度 400, 425, 450 °C として 5 時間焼成処理を行い、焼成処理後の生成物について、XRD ピークを測定した。Fig. A1-6 に焼成処理後の生成物の XRD パターンを示す。焼成温度 400 °C では  $Y_2O_3$  が主相として見られたが、わずかに副相に YOOH のピークが見られた。焼成温度の上にもとまらない YOOH のピークが減少し、425 °C 以上の温度条件で得られた生成物の XRD パターンからは、立方晶  $Y_2O_3$  (JCPDS No. 41-1105)由来のピークを確認した。425 °C 以上では、得られた生成物は  $Y_2O_3$  の単一相であった。また、450 °C での焼成処理後における  $Y_2O_3$  の(222)面の結晶子径は 17 nm 程度であり、焼成処理による粒子成長はほぼ見られなかった。

焼成温度と時間について 400 - 425 °C ,焼成時間 1 時間として詳細な検討を行った。焼成温度 425 °C の条件で、YOOH から  $Y_2O_3$  への変化することが分かり、脱水条件が明らかとなった。

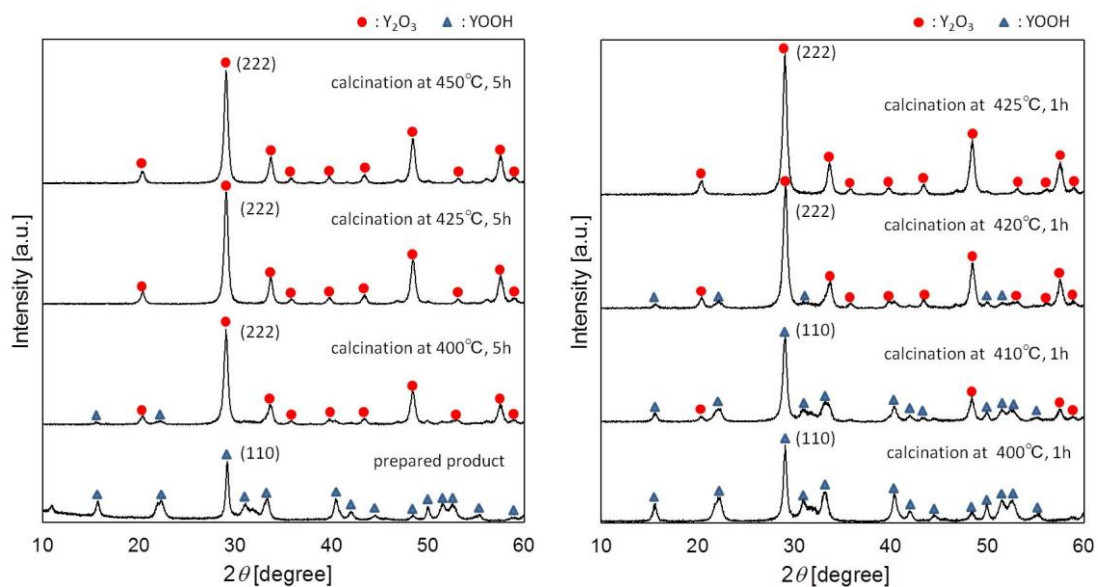


Fig. A1-6 XRD patterns of the product after calcination

### 4.3 TEM 像と粒径分布

Fig. A1-7, A1-8 に滞在時間 1.0 s,  $Y(NO_3)_3$  濃度 0.01 mol/kg の条件で得られた生成物の TEM 像と粒径分布を、450 °C、5 時間焼成処理後の TEM 像をそれぞれ示す。焼成処理前の生成物の平均粒径は 18.5 nm であり、単峰分布の粒径分布であった。また、450 °C、5 時間の焼成処理後の平均粒径は焼成前とほぼ同じ値であり、焼成処理後も粒子成長がほとんど起こっていないことを確認した。

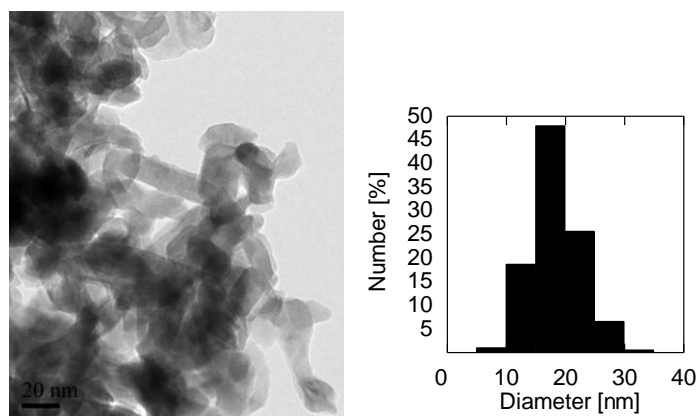


Fig A1-7 TEM image and particle diameter distributions of the product



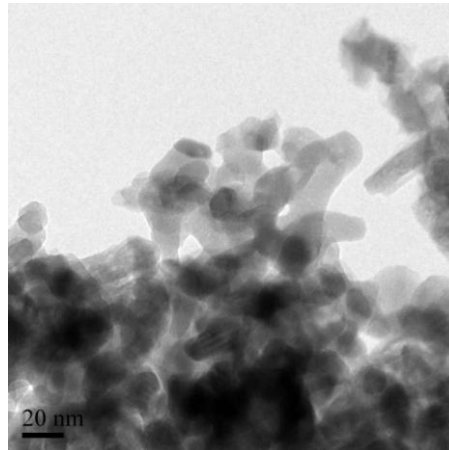


Fig A1-8 TEM image of the product after calcination

## 5. まとめ

本研究で得られた結果をまとめると、以下のことが明らかになった。

高温高压水を用いた YOOH ナノ粒子の連続合成では、 $Y(NO_3)_3$  濃度の増加に伴い、(110)面が顕著に成長したため、異方性の大きな結晶が生成した。滞在時間と結晶子体積の関係では、特に高濃度において核発生後の(110)面の成長がより顕著となるため、異方性の大きな結晶が生成した。また、滞在時間の増加に伴い溶解再析出およびオストワルド熟成により、粒子が成長したと考えられる。更に、総流量を多くし  $Re$  数を増加することで、原料と高温高压水の急速混合・急速昇温が促進され、結晶性の良い YOOH が生成できたと考えられる。得られた生成物を焼成処理した結果、 $425\text{ }^\circ\text{C}$  以上では全ての生成物が立方晶の  $Y_2O_3$  の単一相であると確認された。焼成処理後の粒子径は  $18.5\text{ nm}$  であり、焼成処理による粒子成長は見られなかった。

## 引用文献

- [1] M. Foex, High Temp.-High Press., 9 (1977) 269-282.
- [2] T. Yamada, M. Yoshimura and S. Somiya, High Temp.-High Press., 18 (1986) 377-386.
- [3] R.C. Anderson, Thoria and Yttria, in High Temperature Oxides Part II, Ed. by A. M. Alper, Academic Press 5 (1970).
- [4] 佃康夫, 耐熱・耐食性材料, セラミックス 23 (1988) 456-460.
- [5] 旭硝子株式会社, 特開平 8-240800.
- [6] T. Noguchi, K. Matsui, N.H. Isram, Y. Hakuta, H. Hayashi, Rapid synthesis of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal flow reaction, J. Supercrit. Fluids, 46 (2008) 129-136.
- [7] H. Hayashi, Hydrothermal synthesis of  $\text{Eu}^{3+}$  doped yttria nanoparticles using a supercritical flow reaction system, Results in Physics 2 (2012) 66-70.

## Appendix 2 博士学位論文に用いた記号

MM	Micro Mixer マイクロミキサ
XRD	Power X-ray diffractometry 粉末回折 X 線分析装置
XRF	X-ray fluorescence 蛍光 X 線分析装置
ICP	Inductively coupled plasma 誘導結合プラズマ発光分析装置
TEM	Transmission Electron Microscopy 透過型電子顕微鏡
HR-TEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy 高分解能透過電子顕微鏡
FE-TEM	Field Emission Transmission Electron Microscopy 電界放射型透過電子顕微鏡
PL	Photoluminescence 分光蛍光光度計
APS	Average Particle Size 平均粒子径
SD	Standard deviation 標準偏差
CV	Coefficient of Variation 変動係数 (= 標準偏差 / 平均粒子径)
TG-DTA	Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis 示差熱・熱重量同時測定装置

## 研究活動報告

### 1. 投稿論文

[1] Continuous hydrothermal synthesis of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  solid-solution nanoparticles using a T-type micromixer

**Takeshi Ono**, Kiwamu Sue, Daichi Furuta, Mitsuko Aoki, Yukiya Hakuta, Yoshihiro Takebayashi, Satoshi Yoda, Takeshi Furuya, Toshiyuki Sato, Toshihiko Hiaki  
**J. of Supercritical Fluids, 85 (2014) 159-164.**

[2] Ultrafast Hydrothermal Synthesis of Pr-doped  $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  Red Phosphor Nanoparticles using Corrosion Resistant Microfluidic Devices with Ti-lined Structure under High-Temperature and High-Pressure Condition

Kiwamu Sue, **Takeshi Ono**, Yukiya Hakuta, Hiroshi Takashima, Daisuke Nishio-Hamane, Takafumi Sato, Motohiro Ohara, Mitsuko Aoki, Yoshihiro Takebayashi, Satoshi Yoda, Toshihiko Hiaki, Takeshi Furuya  
**Chemical Engineering Journal, 239 (2014) 360-363.**

[3] Green and Continuous Hydrothermal Synthesis of Pr-doped  $\text{CaTiO}_3$  Nanoparticles using a T-type Micro Mixer and Its Formation Mechanism

Kiwamu Sue, Mitsuko Aoki, **Takeshi Ono**, Yukiya Hakuta, Hiroshi Takashima, Daisuke Nishio-Hamane, Takafumi Sato, Yoshihiro Takebayashi, Satoshi Yoda, Toshihiko Hiaki, Takeshi Furuya  
**Chemical Engineering Journal, submitted**

### 2. 学会発表

#### 発表

[1] マイクロミキサを用いた連続式水熱法による $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ナノ粒子の合成

**小野剛**, 陶究, 青木光子, 伯田幸也, 竹林良浩, 依田智, 古屋武, 佐藤敏幸, 日秋俊彦  
日本セラミックス協会2012年年会 **Mar, 19-21, 2012** (京都 京都大学)

[2] マイクロミキサを用いた連続式水熱法による $\text{Y}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の合成

**小野剛**, 陶究, 伯田幸也, 林拓道, 竹林良浩, 依田智, 古屋武, 佐藤敏幸, 日秋俊彦  
日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム **Sep, 19-21, 2012** (愛知 名古屋大学)

[3] 流通式水熱法によるYOOHナノ粒子の連続合成

小野剛, 陶究, 伯田幸也, 林拓道, 竹林良浩, 依田智, 古屋武, 佐藤敏幸, 日秋俊彦  
日本セラミックス協会2013年年会 **Mar, 17-19, 2013** (東京 東京工業大学)

#### 連名

[1] マイクロミキサを用いた連続水熱法による赤色蛍光体ナノ粒子 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ および  
 $\text{Ca}_y\text{Ba}_{1-y}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ の合成

青木光子, 陶究, 小野剛, 伯田幸也, 竹林良浩, 依田智, 古屋武, 佐藤敏幸, 日秋俊彦  
化学工学会第77年会 **Mar 15-17, 2012** (東京 工学院大学)