

称号及び氏名 博士（工学） 板垣 陽地

学位授与の日付 2025年3月31日

論文名 「超臨界水熱合成法を用いた金属酸化物ナノ粒子の
製造手法に関する研究」

論文審査委員 主査 中平 敦
副査 金野 泰幸
副査 大野 工司

論文要旨

物質は気体・液体・固体の三態を持つことが知られているが、液体に温度・圧力を加え、各物質固有の臨界・温度圧力を越えると、超臨界流体(SCWF)となる。超臨界流体は、気体・液体とは異なる特異な性質を持つため、様々な用途に工業利用が期待されている。その一つである、超臨界水熱合成法は、温度・圧力変化で得られる大きな溶解度差を利用した金属酸化物ナノ粒子の合成手法である。この手法は、従来の湿式法や固相法と比較して、微細で粒子径分布の均一な金属酸化物ナノ粒子を短時間に効率的に合成が可能である。そのため、これまでに様々な金属酸化物ナノ粒子の合成が報告されており、工業的な実用が期待される。

超臨界水熱合成の生産設備は高温高圧設備のため、安全性を担保した設置・維持管理が求められ、これらに関わる経済的負担は大きい。また、過酷環境下で酸性・アルカリ性の材料を使用するため、配管腐食や原料溶液の高濃度化による、製品安定性の低下、配管閉塞等の技術的な課題を抱える。さらに、合成処理後の分離精製・副生成物の処理コスト等、その他の課題も潜在する。そのため、実際に実用化に至ったものは限られており、工業利用に向けたスケールアップ手段として機械的、化学的な手法による量産技術の開発が求められる。

スケールアップの要素としては、反応器の大型化や、原料の高濃度化等があげられる。特に原料の高濃度化へのアプローチは、設備コストを最小限に抑え経済面で大きな利点をもたらす必須技術である。しかし、反応場での環境を変えることにより、粒子成長や結晶相制御等、製品安定

性に影響を与える懸念がある。また、従来法含む湿式法による金属酸化物粒子の工業的生産では、原料として塩化物・硫化物等の金属塩水溶液が多く使用される。これらの原料は、粒子生成とともに副生成物が生成し、配管腐食を著しく促進させる。超臨界合成法の反応器は一般的に高温・高圧に耐えるステンレス材を用い、テフロン等の耐薬品素材が使用できない。さらに、原料の高濃度化によって粒子反応場での物質濃度、pH に関わる雰囲気条件は希薄系と大きな差異が生じる。それにより、生成物質の粒子径や結晶相に影響を与えることが懸念され、高濃度下でのスケールアップ時の粒子制御技術プロセスの開発は必須な検討項目である。原料には炭酸塩・酢酸塩を用いる等、原材料の見直しによる解決策も有効である。

そこで本研究は、超臨界水熱合成を用いた金属酸化物ナノ粒子の合成について、ラボスケールの 10 倍以上の高濃度原料から合成した金属酸化物ナノ粒子の、粒子径・結晶径制御技術確立を主たる目的とした。

第 1 章は緒言であり、超臨界流体の紹介から始まり、超臨界水物性、超臨界水熱合成法について記述した。また、超臨界水熱合成法での金属酸化物ナノ粒子合成の開発動向と工業利用の課題について言及し、後に本研究の目的を述べた。

第 2 章は、超臨界水熱合成法を用いた高濃度原料からの Sr フェライト($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)ナノ粒子の合成についての検討をした。特に、原料フェライト粒子の純度と単相化、100-500 nm の粒子径分布の制御を目的とし、結晶相・粒子径制御のための超臨界水熱合成法の確立を進めた。初めに、回分式(バッチ式)を用いて合成を行い、超臨界水領域の温度で Sr フェライト粒子が晶出することが明らかになった。しかし、粒子径は 1 μm 以上のものであった。また、一部に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混入があったが、反応時間の経過により単相の Sr フェライトとなった。それとともに、亜臨界域では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が晶出し、時間経過に伴い粒子成長することが示された。バッチ式の結果をベースに、流通式合成法で Sr フェライトの合成を実施したところ、単相の Sr フェライトが得られていた。粒子径分布は 100-500 nm の範囲内であり、結晶相とともに粒子径の制御が達成された。バッチ式と比較して流通式は、超臨界水と原料が別々の経路から導入され、配管内で両者を混合することで反応が開始される。これは、原料を室温より超臨界温度域まで急速に昇温可能ということである。これにより、原料が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の晶出・成長領域となる亜臨界水域の温度履歴の影響を受けず、単相の Sr フェライトナノ粒子を短時間で合成することが可能であることが示された。この結果、ナノ粒子径の結晶相・粒子径制御には、流通式超臨界水熱法特有の急速昇温が効果的なことが示された。また、流通式合成法では 30 時間の安定的な連続合成も達成し、超臨界水熱合成法による磁性材料の量産技術基盤の構築を実現した。

第 3 章では、 ZrO_2 ナノ粒子を合成の対象とした。ナノ技術の発展に伴い、微細で粒子径分布の均一な ZrO_2 ナノ粒子を安定的に製造する技術へのニーズは高まっている。 ZrO_2 は産業的に様々な用途に需要があり、従来、オキシ塩化ジルコニウムを原料とすることで数 nm~数十 nm の粒子径の ZrO_2 が合成されている。そこで本章では、超臨界水熱合成法でのスケールアップ時の課題に対して、出発原料として炭酸ジルコニウムを用い、その高濃度原料から、20 nm 以下の粒子径制御と相制御を可能とする ZrO_2 ナノ粒子の超臨界水熱合成の確立を目的とした。特に反応時間の制御により、粒子径及び結晶相の変化を比較検証した。バッチ式では平均粒子径は反応時間の経過とともに成長する傾向であったが、20 nm 以下の微細な粒子径の ZrO_2 ナノ粒子に制御可能であり目的を達成した。原料由来の炭酸イオンは粒子表面への水分子からの影響を緩衝し、間接的に t- ZrO_2 の安定化に寄与することが示唆された。これにより、 ZrO_2 ナノ粒子表面の吸着種により結晶相を制御できる可能性を指針した。

第 4 章は、高濃度炭酸ジルコニウムを原料とした微細な ZrO_2 ナノ粒子の結晶相制御を目的とし、m- ZrO_2 ナノ粒子単相の合成を検討した。 ZrO_2 は結晶相により用途も異なるため、結晶相の制御は重要な課題となる。第 3 章にて、t- ZrO_2 の安定化に炭酸イオンが寄与している結果をベースに、本章では原料の pH 調整によって結晶相の制御を検討した。得られた粒子は、原料 pH の低下に伴い t- ZrO_2 から m- ZrO_2 へ相転移する傾向が確認された。原料 pH 3.0 で目的とする単相 m- ZrO_2 ナノ粒子が得られ、結晶相の制御技術を確立した。炭酸ジルコニウムを原料に用いた ZrO_2 ナノ粒子の

相形成には、超臨界合成反応場における、炭酸イオンの状態を制御することが重要であることが明らかとなった。

第5章では、流通式超臨界水熱合成法を用いて、高濃度原料からイットリア安定化ジルコニア (YSZ) ナノ粒子の合成を実施し、単相 $t\text{-ZrO}_2$ への制御と、10 nm 以下の粒子径への制御因子を明らかにすることを目的とした。得られた YSZ は 10 nm 以下の微細なナノ粒子であり、組成分析から Y_2O_3 の固溶が確認され単相 $t\text{-ZrO}_2$ の YSZ が得られた。特に超臨界水熱合成において、YSZ ナノ粒子の粒子径は使用するアルカリ原料に依存していたことが明らかになり、超臨界水熱合成下でのアルカリ原料種の制御が重要であることが示された。更にアルカリ原料に KOH を用いると、得られた YSZ ナノ粒子には、組成分析で K の混入が認められた。一方、アルカリ原料に NH_3 水溶液を用いたところ、アルカリ由来の不純物は確認されなかったが、反応管由来の不純物の混入が増大した。これは、 NH_3 と反応管材が錯体を形成し、配管腐食を促進して粒子への不純物の混入に影響を与えていることが示唆された。そこで、反応管に Ti ライニングを用いて合成を実施したところ、得られた YSZ 粒子には Ti の混入は認められなかった。この結果は、Ti の超臨界水熱場でのアルカリに対する高い耐食性を示すとともに、アルカリ腐食による YSZ ナノ粒子への不純物混入に対する解決手法を提示したものである。このように、流通式水熱合成において、高純度化および合成の安全性の確保を可能とする超臨界合成法のプロセスの確立に成功し、超臨界水熱合成法の工業的な普及に貢献する知見が得られた。

第6章において、本研究の総括とした。本研究は、超臨界水熱合成法の工業的利用を見据えて高濃度原料からの金属酸化物ナノ粒子の合成を実施し、結晶相・粒子径を制御する合成プロセスの確立を目指したものである。超臨界水の工業的利用は環境調和型の産業プロセスの構築手段として有用であり、持続可能な社会実現にも貢献できると期待される。

審査結果の要旨

本論文では超臨界水熱合成法によるスケールアップ技術の開発を主目標に、炭酸塩系などの高濃度原料から金属酸化物ナノ粒子の合成を種々実施し、結晶相・粒子径制御技術および量産技術プロセスの開発を目標とした。特に本論文では以下の知見が得られた。

- (1) 流通式超臨界水熱合成法を用いて高濃度原料から Sr フェライトの合成を実施し、単相の Sr フェライトナノ粒子が得られた。粒子径分布は 100-500 nm の範囲内にあり、結晶相・粒子径の制御の目的を達成した。これをベースに流通式超臨界水熱合成法によるスケールアップの合成パラメータを明らかにし、生産技術プロセスの基礎を確立した。
- (2) 高濃度の炭酸ジルコニウム原料から ZrO_2 ナノ粒子の合成を実施し、20 nm 以下の粒子径制御および結晶相を制御する新たな超臨界水熱合成について研究を行ない、量産設備を用いたスケールアップにおいてラボスケールと同等の粒子径制御を再現し、 ZrO_2 ナノ粒子合成の基礎を確立した。
- (3) ZrO_2 ナノ粒子の応用展開の一つとして、流通式超臨界水熱合成法を用いて、 ZrO_2 に Y_2O_3 を固溶させた $t\text{-ZrO}_2$ ナノ粒子の合成を進め、10 nm 以下の粒子径制御と結晶相制御を目的とし、量産設備を用いたスケールアップ検証を進めた。その際、特に粒子径はアルカリ原料種により制御可能であることを見出し、粒子径制御に関する重要な知見が得られた。

このように流通式超臨界水熱合成法プロセスにおいて、金属酸化物の粒子径制御が可能な量産技術の開発技術の確立した。生産レベルでの金属酸化物のナノ粒子化技術の確立は、多様な材料へ展開が可能であり、様々な用途展開を目指した高機能設計を行うために有用な成果である。以上の諸成果は流通式超臨界水熱合成法を工業的に普及させるために重要な成果であり、今後の超臨界水熱合成の研究において大きく貢献する。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。