

超臨界水熱合成により合成した $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$ ナノ粒子の XAFS 測定 XAFS measurements for $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$ nanoparticles synthesized in supercritical water

横 哲^{1,*}, 秋月 信¹, 大島 義人¹

¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科, 〒277-8563 千葉県柏市柏の葉 5-1-5 環境棟 420 号

Akira Yoko^{1,*}, Makoto Akizuki¹, and Yoshito Oshima¹

¹ Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8563, Japan

1 はじめに

酸化物ナノ粒子のサイズや組成、構造を制御して合成する手法として、超臨界水熱法が期待されている[1]。無機物の溶解度は超臨界水中では非常に低いため、常温の金属塩水溶液を急速に超臨界状態まで昇温することで、大きな過飽和度が得られる。これにより核生成頻度が増大し、均一核生成が促進されることから、サイズ分布の狭いナノ結晶が生成する。超臨界水熱法により合成されるナノ粒子については結晶性が良いことや粒子サイズの分布が狭いことが既往の研究で確認されている。超臨界水熱法のプロセスとしての特徴は、大過飽和度条件で、高速に結晶化が進行することであり、これにより粒子サイズのみならず組成や構造にも影響することが考えられる。特に、複合酸化物の合成については、異種金属の超臨界水中での溶解度の違いが結晶化に影響を与え、不定比組成の材料が生成することが考えられる。このため、超臨界水熱合成により生成する複合酸化物ナノ粒子の組成や構造を明らかにする必要がある。

本研究では、イオン伝導体や誘電体としての性質を持つ複合酸化物である $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$ ナノ粒子の超臨界水熱合成を行った。これまでに XRD 測定や TEM-EDX を用いた組成分析から、超臨界水熱法によって合成した $Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$ は、A サイトの欠陥を生じやすく、かつ A サイトの組成によって結晶構造が変化するということが明らかになってきた[2]。今回はこの物質について EXAFS 測定を行うことで、これまで明らかになっていなかったナノ粒子の局所構造を明らかにすることを目的とした。

2 実験

超臨界水熱合成は、Figure 1 に示す流通式装置を用いて行った。予熱水 (80 g/min) に原料溶液 (10 g/min)、塩基 (10 g/min) を流通し、クロス型の継手を用いて三方から混合し、反応温度は、混合後 400 °C、圧力は 30 MPa となるよう設定した。原料として硝酸バリウム、硝酸ストロンチウ

ム、オキシ硝酸ジルコニウム、pH 調整用の塩基として水酸化カリウムを用いた。

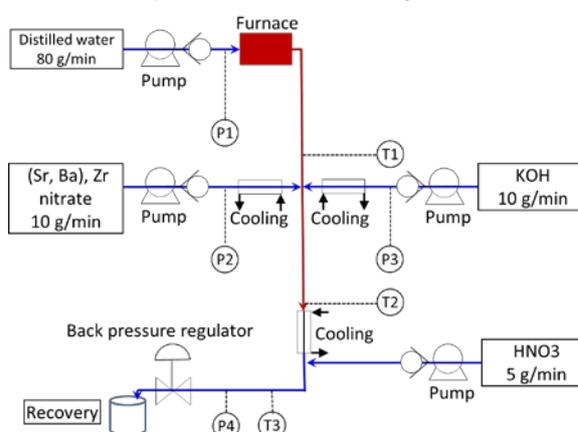


Figure 1 流通式実験装置図

回収した粒子懸濁液を濾過した後、ナノ粒子について、XRD および TEM による分析を行った。XRD から得られた結果についてはリートベルト解析を行い、格子定数の精密化や占有率の算出を行った。また、濾液については ICP-AES による分析を行った。

XAFS 測定は、PF の BL9C において、Ba L3 端、Sr K 端、Zr K 端について、透過法により行った。

3 結果および考察

$Ba_{1-x}Sr_xZrO_3$ の組成比を $x=0, 0.5, 0.55, 0.60, 1$ と変化させて合成した各サンプルの Zr K 端の XANES スペクトルを Figure 2 に示す。

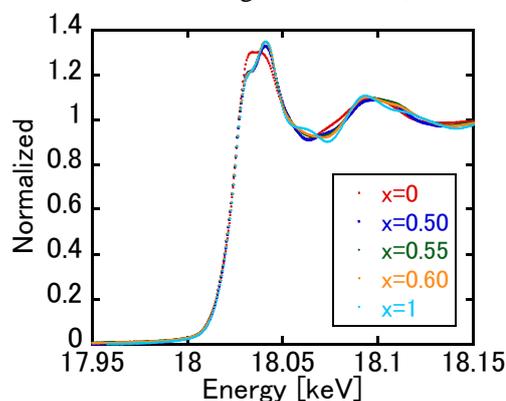


Figure 2 Zr K 端の XANES スペクトル

この結果、吸収端の形状には変化が見られたが、価数変化はないことが確認された。吸収端の形状に関して、 $x=0$ の BaZrO_3 と $x=1$ の SrZrO_3 について FDMNES コードを用いて計算を行ったところ、Figure 3 に示すように実験で見られた差異と類似の差異が見られた。このことから、XANES スペクトルにおける吸収端の形状の違いは、 BaZrO_3 (Pm-3m) と SrZrO_3 (Pnma) の構造の違いを反映していると考えられる。

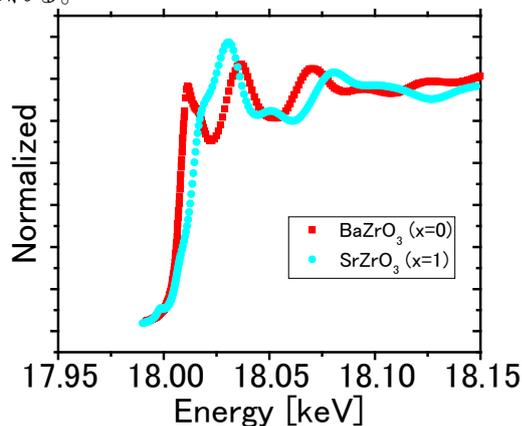


Figure 3 Zr K 端のシミュレーション結果

また、Figure 4 には Ba L3 端、Figure 5 には Sr K 端の XANES スペクトルを示す。いずれも組成の違いによりスペクトルの形状には違いが見られたが、いずれも価数変化はしていないと考えられる。

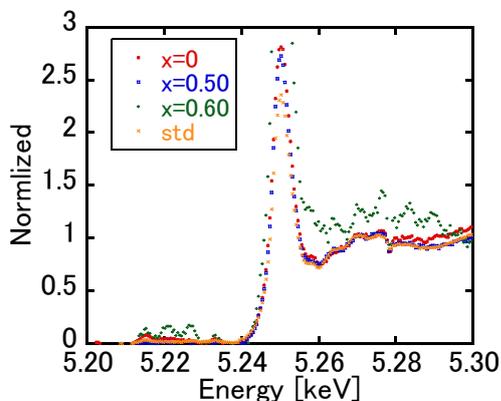


Figure 4 Ba L3 端の XANES スペクトル

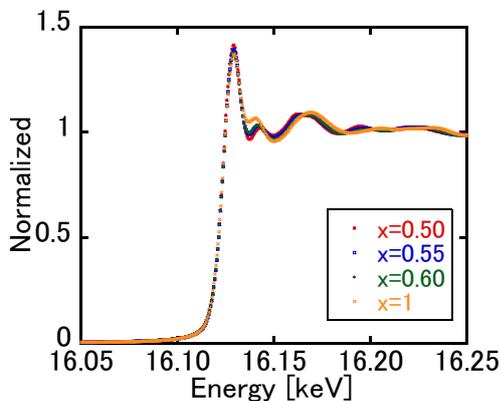


Figure 5 Sr K 端の XANES スペクトル

次に、EXAFS スペクトルから、局所構造について調べた。

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ の組成比を $x=0, 0.5, 1$ と変化させて合成した各サンプルの Zr K 端の $k^3\chi(k)$ スペクトルおよび動径構造関数を Figure 6 および Figure 7 に示す。この結果、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ の組成・構造の違いに対応して、Zr 近接の配位構造が変化していることが明らかになった。

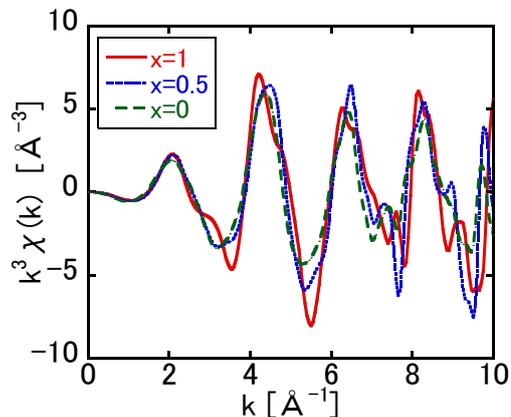


Figure 6 Zr K 端の $k^3\chi(k)$ スペクトル

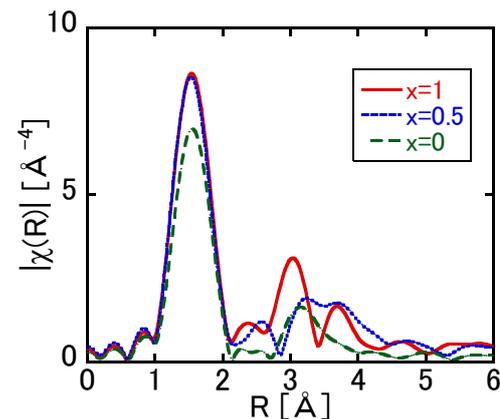


Figure 7 動径構造関数

XRD 測定とリートベルト解析から、組成比 x が $x=0, 0.5, 1$ と変化したときに、結晶構造が Pm-3m, I4/mcm, Pnma と変化していることが明らかになっている。そこで、得られている結晶学情報を用いて、FEFF によるフィッティングを Zr の第一配位圏について行った。Figure 8 に $x=0, 0.5, 1$ のサンプルのフィッティング結果を示す。この結果、Ba が多く含まれている場合に、Zr に対する O の配位距離が増加していることが明らかになった。TEM-EDX を用いた組成分析の結果から、Ba は Sr と比較して欠損を生じやすいことが明らかになっているが、A サイトの欠損により、Zr に対する O の配位距離が変化したと考えられる。一方で、配位数の大きな変化は見られず、Ba 欠損に対して酸素欠損が多量に含まれてはいないと考えられる。

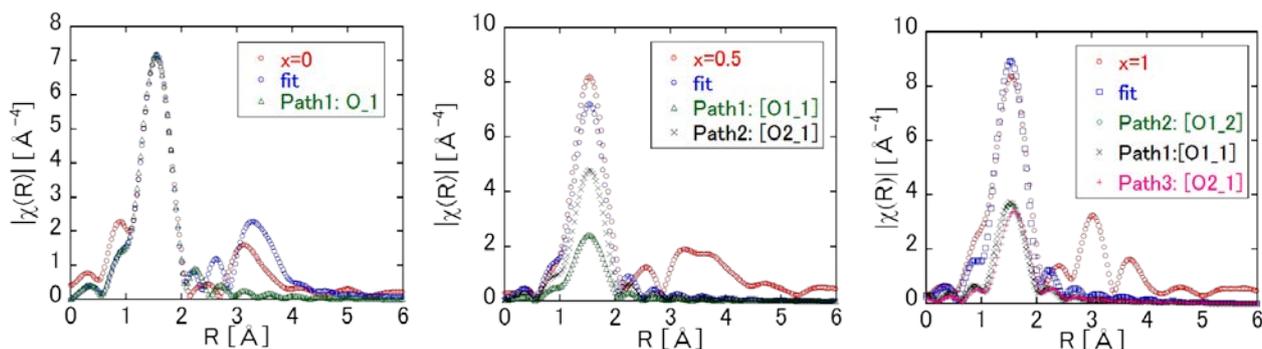


Figure 8 Zr K 端フィッティング ($x=0$ (左), $x=0.5$ (中央), $x=1$ (右): $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$)

カチオンの価数はいずれも変化していないことから、A サイト欠損に対する電荷補償は、水熱合成の際に、結晶中に取り込まれた水に由来するプロトンが担っていると考えられる。水や水酸基のナノ粒子中への取り込みは、Zr などの溶解度が非常に低く、過飽和度が大きくなる系で起こりやすいと考えられており[3]、今回の結果はそれを支持している。

さらに、A サイトの欠損に関して調べる目的で、Zr に対して、第一配位の O、および第二配位の A サイトイオンを含めて、 $1.2\text{-}3.3 \text{\AA}$ の範囲で動径構造関数に対してフィッティングを行った。その結果得られた、Zr に対して第二配位の A サイトイオンの配位数を Figure 9 に示す。

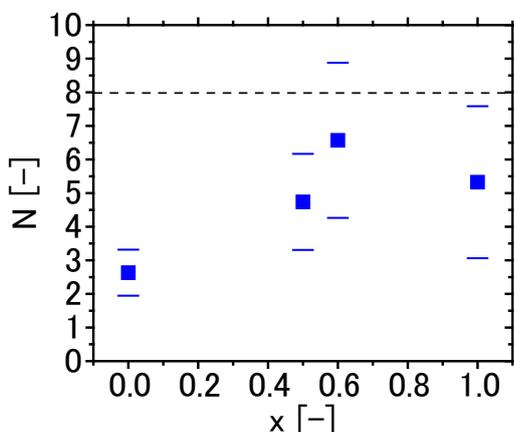


Figure 9 Zr の第二配位の配位数

Figure 9 に示されているように、第二配位の配位数は、結晶学的に考えられる 8 配位より優位に小さいことが明らかになった。これは A サイトに多数の空孔が含まれていることを示唆している。またその空孔の数は x が小さい、すなわち Ba の割合が多い場合に多いことが明らかになった。これは、TEM-EDX を用いて行った組成分析の結果に矛盾しない結果であり、A サイトに多くの欠損が多く含まれたナノ粒子が得られたことが確認された。

4 まとめ

本研究では、超臨界水熱法により合成したペロブスカイト型複合酸化物ナノ粒子の XAFS 測定を行った。過飽和度が非常に大きい条件で構造形成が起こることから、欠損が多く含まれるなど、特有のナノ構造を持つ粒子が得られた。

XAFS を用いることで、XRD や TEM-EDX を用いた組成分析だけでは明らかにならなかった局所構造を明らかにすることができた。

謝辞

XAFS 測定は、課題番号 2013G555 の下、PF, BL9C で行いました。測定について、ご指導頂きました仁谷浩明先生、武市泰男先生に謝意を表します。

参考文献

- [1] T. Adschiri, *et al.*, Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions. *Journal of Nanoparticle Research*, **3** (2-3) (2001) 227-235.
- [2] A. Yoko, *et al.*, Formation mechanism of barium zirconate nanoparticles under supercritical hydrothermal synthesis. *Journal of Nanoparticle Research* **16** (4) (2014) 1-9.
- [3] K. Sue, *et al.*, Size-controlled synthesis of metal oxide nanoparticles with a flow-through supercritical water method. *Green Chemistry*, **8** (2006) 634-638.

成果

- [学会口頭発表]
○ 横 哲、秋月 信、大島 義人「超臨界水熱法による $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ ナノ粒子合成と構造解析」『第 18 回 XAFS 討論会』、1C06、茨城、2015 年 7 月
- [学会学生賞]
横 哲、「第 18 回 XAFS 討論会 学生奨励賞」2015 年 7 月
- [投稿論文]
Akira Yoko, Makoto Akizuki, Naoto Umezawa, Takahisa Ohno, Yoshito Oshima, Growth of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles in supercritical water, *RSC Advances* **6**, 67525-67533.

* yoko@oshimalab.k.u-tokyo.ac.jp