

超臨界水を反応場とした Cu-Ga 複合酸化物ナノ粒子の合成

環境システム学専攻 (指導教員 大島 義人 教授)

2016 年 3 月修了 47-146662 加藤 進介

キーワード : delafossite 構造, spinel 構造, 超臨界水熱合成

1. 研究背景

複合酸化物粒子のナノサイズ結晶制御は、表面効果、量子サイズ効果、電流密度の増加の観点から、電子部品、半導体材料などへの応用が可能な技術として期待されている。複合酸化物の合成手法として固相法、気相法などが主流であるが、高い結晶性とナノサイズにおける粒径制御性を満たす手法として超臨界水熱法が期待されている。

374°C, 22.1 MPa 以上の超臨界水は常温常圧の水と異なる挙動を示すことが知られている。誘電率が低く、無機物質の溶解度の低下による過飽和度の増加に伴って核生成頻度が増加するため、金属酸化物微粒子の生成に適した場であると知られている^[1]。高压条件で行うが、他の手法と比較して低い温度で合成できる点、過飽和による結晶化を駆動力とするため短時間で結晶が生成する点、溶媒である水を反応場として利用する点が超臨界水熱法の利点である。

P 型酸化物はダイオードやディスプレイ用透明陰極などに利用される p-n 接合を可能にする重要な物質であり、小型化、薄型化、省資源化の観点からナノサイズの粒子の合成が求められている。光電陰極材料として広く使われている NiO ナノ粒子は 3.6 eV という広いバンドギャップと高い化学的安定性を持つが、d-d 遷移による吸光が生じてしまうことに加え、真空荷電子帯電位が高く、ホールの可動性が低いという欠点がある。一方、ABO₂ 型 delafossite 構造の複合酸化物が上記の欠点を持たないことから、NiO に代わる新規材料として期待されている^[2]、また、同じ金属元素からできる酸化物として AB₂O₄ 型の spinel 構造の酸化物が光触媒材料として期待されている。これらを合成するにあたり、複数の構造をとりうる酸化物を単相で得るためには酸化数制御が必要であると考えられる。

本研究では、超臨界水熱法において過去

に報告がない Cu-Ga 系を対象とし、複合酸化物の酸化数を制御することにより、delafossite 構造と spinel 構造を分けて合成すること、数 nm~数十 nm のオーダーで粒径を制御し、均一な結晶を得るための反応条件の提案を目的とした。

2. 実験手法

2.1 回分式

反応時間と粒径の依存性を確認することを目的とし、回分式反応器を用いた検討を行った。内容積 4.13 mL のステンレス鋼製反応器 (SUS316) 中に蒸留水と原料の金属硝酸塩水和物および塩基(KOH)、還元剤 (HCOOH) を加えサンドバス中で所定の時間 400°C, 30 MPa にした。反応後の混合物は遠心分離機によって分離し、乾燥することにより固体を得た。

2.2 流通式

微粒子化には低濃度・短い反応時間が望ましいが、低濃度では十分な生成物が得られない点と反応時間を短くすることにより昇温過程の影響が大きくなる点から、微粒子化の制御と均一な粒径の粒子を得ることを目的とし、図 1 に示す流通式反応器を用いた検討も行った。蒸留水及び各原料水溶液をポンプで送液し、出口で背圧弁により圧力を 30 MPa に調整した。蒸留水を送液 (80 g/min) し電気炉で加熱した。これを予熱水と呼ぶ。の原料①と記したポンプから還元剤水溶液及び金属塩水溶液の混合物、原料②と記したポンプから塩基をそれぞれ送液(10 g/min)し、十字型の混合部で同時に予熱水と混合することで反応を開始した。

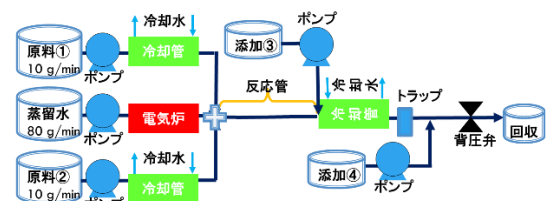


図 1 実験装置概略図 (流通式)

混合直後の温度が 400 °C となるよう、予熱水の温度を調整した。混合部から冷却管までを反応部と定義し、この区間の滞留時間を反応時間とした。外部冷却によって急速冷却し反応を終了した。生成した粒子による装置の閉塞を防ぐため、トラップを設けた。また反応後に塩基を加える目的で添加③、添加④のポンプを設置し、塩基を加えない場合には少量の蒸留水を流した。回収した懸濁状態の混合液を加圧濾過することで分離し、固体および液体の分析を行った。

2.3 分析方法

XRD により結晶の定性、定量分析を行った。透過型電子顕微鏡 TEM により結晶の観察を行い、TEM-EDX により組成分析を行った。濾液に溶出した微量金属元素と生成物の硝酸溶液を ICP-AES により定量分析した。

3. 結果と考察

3.1 CuGaO_2 の合成

回分式反応器を用い、金属塩と塩基を各 0.1 M、還元剤を 1 M とし、反応時間を 30 min とした結果、図 2 に示す XRD パターンから CuGaO_2 および CuGa_2O_4 の存在が確認された。図 3 の TEM 像には大きな粒子（数百 nm）と小さな粒子（数十 nm）の 2 種類が確認できた。TEM-EDX による分析から、これらは Cu : Ga 比が異なることがわかり、別々の複合酸化物が生成したと考えられる。ここで、大きな粒子は小さな粒子に比べ Ga の存在比率が低いため、前者が CuGaO_2 、後者が CuGa_2O_4 であると考えられる。他の物質が存在しないと仮定し、生成物粒子を硝酸に溶解し ICP-AES により Cu : Ga 比を測定した結果、 CuGa_2O_4 が 31 %

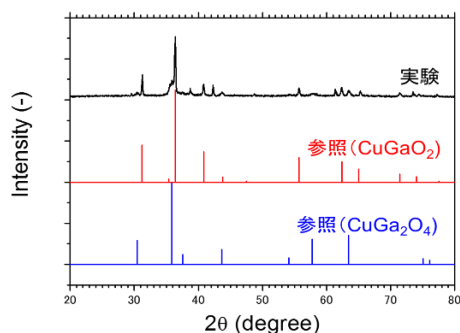


図 2 生成物の XRD パターン
(回分式反応器, 400 °C, 30 MPa, 30 min)

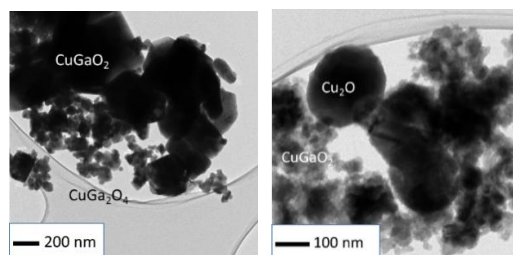


図 3 生成物の TEM 像

左は回分式 (400 °C, 30 MPa, 30 min)

右は流通式 (400 °C, 30 MPa, 0.3 s)

存在することが分かった。これらの結果から、超臨界水熱法により CuGaO_2 および CuGa_2O_4 の生成が確かめられ、 CuGaO_2 は目標としているスケールより大きな粒子が生成することがわかった。

還元剤として蟻酸、メタノール、グリセリンを用いて比較検討を行った。反応管内で混合後の金属塩と塩基の濃度が $\sim 1 \times 10^{-3}$ M、還元剤濃度が $\sim 1 \times 10^{-2}$ M となるように原料を蒸留水に溶解し、反応時間を 0.3 s とした。還元剤としてグリセリンおよびメタノールを用いた場合には単体の酸化物のみが、また蟻酸を用いた場合、図 4 の XRD パターンに示すように CuGa_2O_4 および単体の酸化物が生成した。Cu の溶媒としてアンモニア水を用いた場合は CuGa_2O_4 のみが、また硝酸を用いた場合は Cu 単体の酸化物が生成した。また前駆体として水に易溶な硝酸塩を用いたことで、 CuGaO_2 が生成した。アンモニアを溶媒とした場合、Cu は 2 価の錯体を形成し、還元されずに析出したと考えられる。硝酸塩を原料とし、還元剤を蟻酸として用い、塩基濃度、温度、圧力などは同様の条件で合成した場合、XRD により Cu_2O が 83 %、CuO が 13 % 確認された。TEM-EDX により元素分析を行った結果、図 3 右の TEM 像の大きな粒子は Cu_2O 、影の薄い小さな粒子には Cu, Ga が共に含まれることが確認できた。後者は結晶サイズが非常に小さく、XRD で検出できなかった可能性が考えられる。ICP-AES を用い、固体が Cu_2O 、CuO および CuGaO_2 のみであると仮定して組成分析を行った結果 Cu_2O が 68 %、CuO が 6 % 存在すると分かった。酸化銅が主生成物となった原因として、Ga

の溶解度が大きい pH 条件であった可能性があり, CuGaO_2 の選択率向上にはさらに塩基濃度の検討が必要であることがわかった。

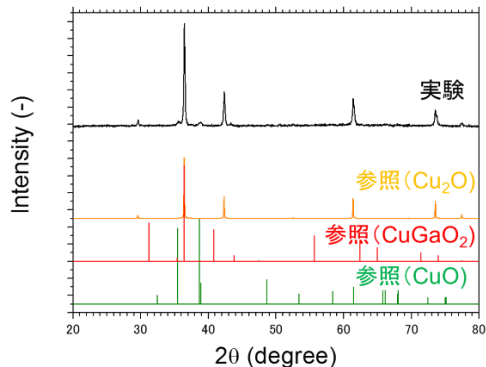


図 4 生成物の XRD パターン
(流通式装置, 400 °C, 30 MPa, 0.3 s)

3.2 CuGaO_2 の選択率向上

選択率を向上するには, CuGaO_2 の溶解度が最も小さくなり, かつ酸化数が 2 価にならない条件を探索する必要がある。そこで塩基濃度をパラメータとして過飽和度を操作し, 還元剤濃度をパラメータとして酸化数を操作する方法について検討した。還元剤濃度については, これまで用いていた 0.1 mol/L で 1 価の Cu 酸化物が生成していたためそのままの濃度とし, 塩基濃度を操作することで選択率の操作を試みた。400 °C, 30 MPa, 反応時間 0.3 s とし, 原料②ポンプから導入する塩基の濃度を 0.01 mol/L から 0.2 mol/L の範囲で操作した。

回収した固体は黒または褐色の不均一な粒子であった。図 6 に XRD から求めた作製した粒子の組成の塩基濃度依存性を示す。

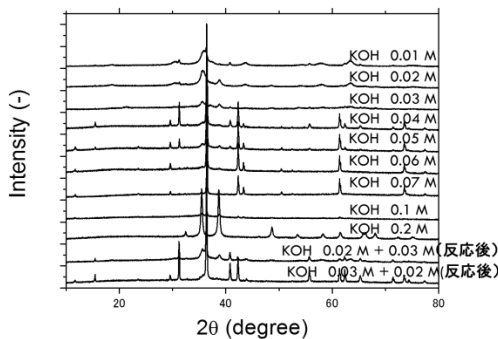


図 5 生成物の XRD パターン
(流通式装置, 400 °C, 30 MPa, 0.3 s 塩基濃度を変化させたもの)

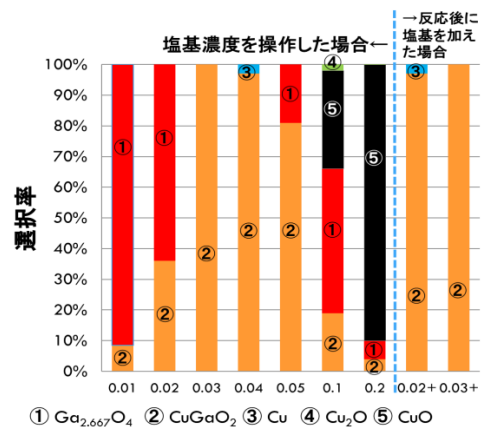


図 6 作製した粒子の塩基濃度依存性
(横軸は塩基濃度 mol/L 0.02+は 0.02 に反応後に塩基を加えたもの)

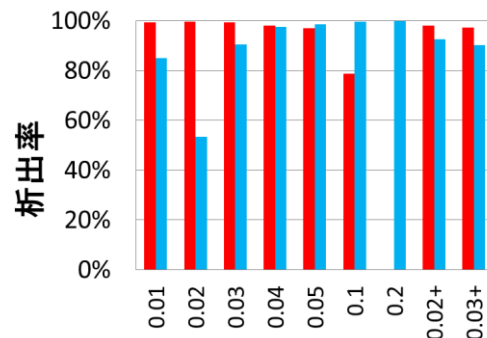


図 7 ICP-AES による濾液分析結果
(横軸は塩基濃度 mol/L 0.02+は 0.02 に反応後に塩基を加えたもの)

CuGaO_2 の選択率は, 塩基 0.03 M 付近で最大になった。この条件では原料中の Cu および Ga に対する塩基の物質質量比はいずれも 1:3 となっており, 複合酸化物を高い選択率で得るためにはやや過剰に塩基が必要であるということがわかった。また, 塩基をさらに過剰に加えることで, Cu, Ga 単体の酸化物の選択率が増加した。また塩基を 0.1 mol/L 以上加えた場合, 還元剤が中和されてしまい II 価の Cu 酸化物が生成した。析出率については塩基濃度を大きくするほど Ga の析出率が下がる一方で, Cu の析出率は塩基が 0.04 M 以上ではほぼ 100%に近い値を保っていた。このことから, 超臨界水中でいったん生成した Cu 酸化物または複合酸化物が反応終了後, 冷却されてから分離 (濾過) するまでの間に液相中

に再溶解している可能性が示唆され、溶解を防ぐ手段の検討が必要だと考えられる。

3.3 反応後の pH 調整

上で塩基濃度が小さい場合に生成した粒子の回収液への溶解が認められたため、反応終了後に塩基を追加することで常温・常圧状態での溶解度を小さくし、収率を上げることが検討された。塩基濃度を 0.02-0.03 mol/L とし、添加④ポンプを使用して反応後に塩基を 10 g/min 送り込んで pH を上げた。原料②ポンプからの塩基と合わせ、合計で 0.05 mol/L の塩基を加えた。

分析結果は図 5、図 6 および図 7 に示す。いずれも主生成物は CuGaO_2 となった。XRD から、反応後に塩基を加えたものは各ピークが鋭くなる傾向にあり、粒子が成長していることがわかる。塩基を加えたことで溶解しなかった粒子が凝集しただけでなく、反応後に塩基を加えなかったものは粒子の表面が溶解してサイズが小さくなっていたことが示唆される。もともと塩基濃度が低かった 0.02 M のサンプルは冷却後に塩基を追加することで CuGaO_2 の選択率が大幅に向上している。また、この間で Cu の析出率が向上していることから、 CuGaO_2 以外の粒子が溶解したために選択率が向上したわけではなく、 CuGaO_2 の収量が増加したことが分かる。さらに反応後に塩基を加えなかった場合にも Ga は 100% に近い析出率を示していることから、Ga は XRD で同定できない小さな粒子として析出していると考えられる。一方で塩基が 0.03 M であったものは冷却後に塩基を追加しても選択率は 100 % を維持することができ、Ga の析出率がわずかに下がったものの、Ga の析出率も低かった Cu の析出率が向上したことで、 CuGaO_2 の収量は増えたと考えられる。

高温高压水中の Cu の溶解度は既往研究^[3]により示されており、温度が高くなるにつれ Cu の溶解度は変化するが、酸性側から pH を大きくすることで溶解度が小さくなるという傾向は変わらない。超臨界水中と常温常圧水中においては、 CuGaO_2 の溶解度が最小となる塩基量に違いがあり、超臨

界水中のそれは常温常圧水中のそれよりも小さく、反応終了後に塩基を加えることで収量を増やすことができることがわかった。

3.4 粒径制御

反応時間を操作することで粒径の制御を試みた。反応時間を 0.3 s、1.0 s と変化させることで生成する粒子の違いを観察した(図 8)が、大きな違いは見られなかった。生成物は 100 nm 以上の大きな粒子と数 nm の小さな粒子に分かれ、大きな粒子が XRD で同定された CuGaO_2 であると考えられる。超臨界水熱法で CuGaO_2 のナノ粒子を生成するには反応時間を短くし、原料濃度を下げるなど、核生成頻度を小さくする方向に検討する必要があることが分かった。

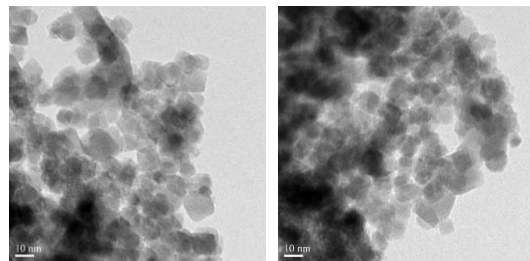


図 8 生成物の TEM 像
(流通式, 400 °C, 30 MPa)

反応時間 左: 0.3 s, 右: 1.0 s

4. 結言

超臨界水熱法による delafossite 構造および spinel 構造の Cu-Ga 複合酸化物の結晶相制御を試みた。流通式装置を用い、400 °C、30 MPa の超臨界水中で反応を行ったとき、硝酸塩を原料として塩基を Cu および Ga の 3 倍、還元剤を 10 倍加えることで CuGaO_2 の選択率を 100% になり、酸化物をアンモニア水に溶解して塩基を原料と同量加えることで CuGa_2O_4 の選択率を 100% になることがわかった。以上から酸化数の制御という目的は達成できた。超臨界水と常温常圧水に対する CuGaO_2 の溶解度に違いがあり、常温常圧水中では pH を大きくすることで溶解度を下げられることがわかった。また粒径制御は時間依存性以外の条件も検討する必要があることが分かった。

参考文献 [1] Adschiri, T., et al, *J. Nano. Res* **3** 2-3 (2001)

[2] Zhen Xu et al, *J. Mater. Chem. A*, **2**, (2014) 2968-2976

[3] Donald A. Palmer, *J. Solution Chem.* (2011) **40**:1067-1093