

流通式反応装置による遷移金属アルミネートナノ粒子の高温高压合成 Hydrothermal Synthesis using Flow-Type Reaction System for Nano-Crystal of Transition Metal Aluminate

○中根 茂行, 名嘉 節, 打越 哲郎 (物質・材料研究機構)

○Takayuki Nakane, Takashi Naka and Tetsuo Uchikoshi (National Institute for Materials Science)

E-mail: NAKANE.Takayuki@nims.go.jp

遷移金属アルミネートは、組成式 MA_2O_4 (M : 遷移金属) で表されるスピネル型構造の酸化物群、 $3d$ 電子系が主となる遷移金属イオン M^{2+} が、結晶内でダイヤモンド格子の配置を取りながら配位する酸素イオンとは四面体を形成し、配位子と八面体を形成しながらカゴメ格子配置を取る Al^{3+} と巧妙に隣接する構造的特徴を有する。その物性は遷移金属イオン由来の電子構造に基づく現象が主であり、近年は紫外光励起や蛍光現象を企図した研究の母相物質やスピン液体、触媒物質、顔料として注目を集めている。物質的にも、一般的な酸化物と同様に固相反応法で作製することが可能であり、単結晶や多結晶、薄膜試料等などを用いた研究が盛んである。これに対し、ナノ粒子合成の研究も量子ドットや触媒物質としての展開を期して盛んに行われているが、プロセス研究としても、まだまだ克服すべき課題が多く、物性議論を主とする研究は少ない。

しかし、ナノ粒子化した遷移金属アルミネートの場合、一般的に注目される表面物性に加え、特徴的な準安定秩序構造や有機無機ハイブリット化など、化学合成だからこそ得られる構造の形成が従来研究では実現しづらい電子状態を誘起しうるため、新機能探索・設計の基点として興味深い。ただし、遷移金属アルミネートに関する既存のナノ粒子化研究を俯瞰した場合、共沈法やゾルゲル法の延長線上で非水溶性の層状水酸化物やそのスラリーを前駆体とするためにサイズ・形態の均質制御が難しく、また、 200°C 未満の低温合成なので十分な組成比制御や結晶性が担保できないなど、本格的な物性議論を困難にする要素が多く、ナノ粒子研究を深化させるのが難しい。

そこで我々は、ナノ粒子化技術として新たに、流通式の水熱合成に着目した。この手法は Fig. 1 の様に高压条件下で高温加熱した流体に原料溶液をぶつけ、急熱急冷処理を行うので、圧力容器を使う一般的な水熱合成では制御しづらい単分散化や 400°C 前後での高温高压合成や超臨界状態の活用が可能となる。我々は、この流通式の水熱反応装置で遷移金属アルミネートを合成する研究に着手した。

研究対象組成は、合成が比較的容易で反応温度も低い $ZnAl_2O_4$ 組成を基点にした。流通式の水熱反応装置で試料合成を行う場合、前駆体原料をシリンジポンプで吸引可能な液体状にする必要があり、そこが従来研究の課題となっていた。そこで本研究では、原料水溶液に有機酸を加え、キレート錯体化を施してみた。Fig. 2 は、この調整したキレート錯体を含む原料溶液を用いて流通式水熱反応装置と圧力容器を用いる汎用的手法で合成した $ZnAl_2O_4$ の XRD パターンである。いずれの手法でも $ZnAl_2O_4$ 相を得ることに成功した。重要なのは、このキレート錯体原料の特徴で、液体状なのでスラリーを用いた従来型の流通式水熱合成よりも、より簡便かつ安定的に試料合成を行うことが可能になっただけでなく、液体から直接的に粒子が生成するので、形態制御にも有利になったことである。加えて、この原料溶液は、有機酸の影響で $\text{pH} \approx 3$ 前後、ここにアンモニア水を適量加えると pH はおよそ $3 \sim 11$ の範囲で自由に調整することが可能となる。これは、従来法に比べて圧倒的に操作性が良い。発表では、この溶液から合成した粒子の形態的特徴等についてより詳細に紹介したい。

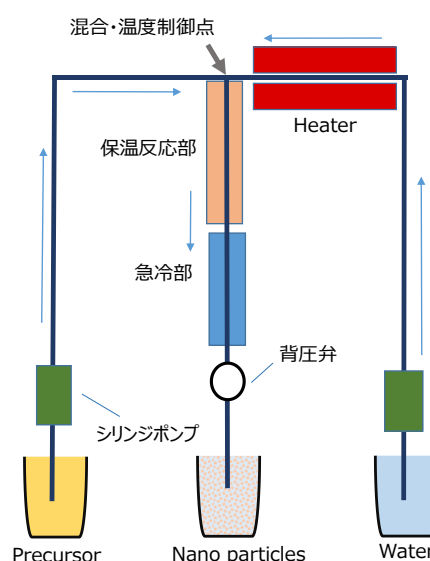


Fig. 1 流通式水熱合成装置の模式図

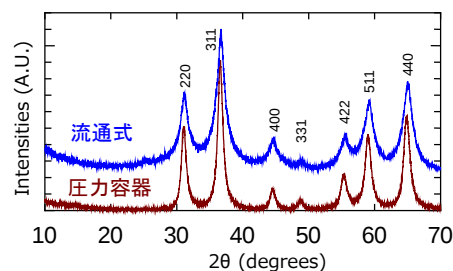


Fig. 2 水熱合成で得た $ZnAl_2O_4$ の XRD パターン