

スピネル母相 ZnAl_2O_4 の水熱合成Hydrothermal Synthesis for ZnAl_2O_4

○中根 茂行, 名嘉 節, 打越 哲郎 (物質・材料研究機構)

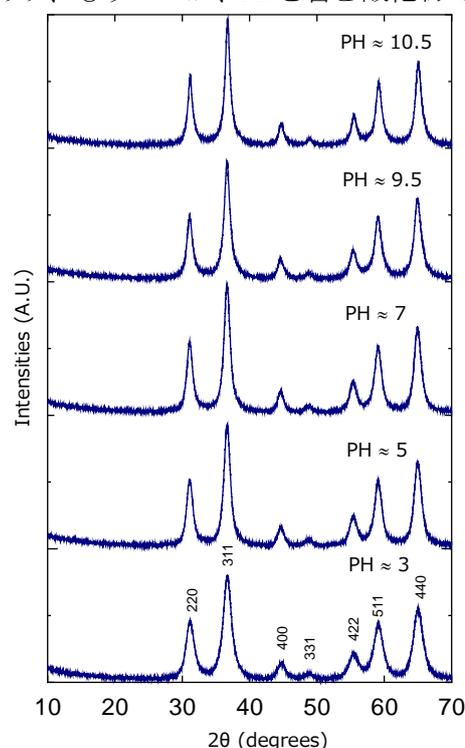
○Takayuki Nakane, Takashi Naka and Tetsuo Uchikoshi (National Institute for Materials Science)

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

遷移金属アルミネートは、組成式 $M\text{Al}_2\text{O}_4$ で表されるスピネル型構造の酸化物群で、 $3d$ 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、同様にカゴメ格子配置を取りながら配位子と八面体を形成する Al^{3+} と巧妙に隣接する。物性的には、ユビキタス元素で構成される酸化物でありながら、広いワイドバンドギャップを有し、紫外光励起や蛍光体の母相、触媒物質、顔料などへの応用展開を期した研究や、磁性体材料の基板材料、スピネル液体やスピングラス相などの磁気特性に着目した物性研究などで注目されている。しかし、その研究傾向を物質形態で俯瞰すると、従来型の固相反応法や単結晶育成、あるいは MgAl_2O_4 等を基板とした薄膜試料が多く、ナノクリスタルやナノ粒子に代表される粉体試料の合成研究に関しては、その基盤技術も確立されていないことに気付く。遷移金属アルミネートの粉体試料は、直接的には量子ドットや触媒物質としての応用展開が可能であるし、間接的には上述した単結晶や薄膜ターゲットの原料調整にも有用となるので、焼結体を粉砕した粉末より高品質化が見込めるボトムアップ式の化学合成手法が確立されればその波及効果は非常に大きく、ナノクリスタル化することで顕在化してくる表面界面効果や量子閉じ込め効果など、物性的な新展開を期待することもできる。そこで我々は、遷移金属アルミネートの新たなボトムアップ式のナノ粒子化技術の確立を目指して水熱合成の研究を行うことにした。

研究対象組成は、遷移金属アルミネートの中でもスピネル化合物の応用研究に対して最も優良な母物質と考えられる ZnAl_2O_4 とした。遷移金属アルミネートに対する従来型の化学合成研究が抱える課題は2つある。一つは、多くの三元系酸化物と同様に、サイズ・形態の均質性、組成比制御や優れた結晶性を担保できる条件探索が難しいことであり、もう一つが、Alを含む酸化物であるために合成温度が高温化しやすく、汎用的なボトムアップ式の化学合成手法では対応しづらいことである。 ZnAl_2O_4 組成でも、水熱処理でスピネル化合物が生成可能な液体原料の調整が課題であったが、本研究では、原料水溶液をキレート錯体化することでこの課題を解決した。図はPH調整した原料溶液を10MPa, 260°C, 24時間の条件で水熱合成した時に得られる沈殿物のXRDパターンである。図の様に従来法より広範なPH条件で ZnAl_2O_4 の単一相試料を得ることができる。XRDピークから推測すると生成した ZnAl_2O_4 の粒径は、数nm程度と考えられる。これは、高温・長時間と見なせる我々の合成条件から考えると非常に小さい粒径であり、前駆体調整時に添加した有機酸がそのまま生成物にキレート配位し、保護剤として有機無機ハイブリッド化した可能性がうかがえる。

本研究の特徴は、層状水酸化物を水熱環境下で相変化させる従来型の水熱合成法の原料調整法を見直し、キレート錯体化した液体原料からの直接的な粒子核生成を目指したところである。これにより、反応温度の低温化が実現した。また、压力容器を使った汎用的な回分式の水熱合成では実現しづらい高温加熱や急熱急冷処理に強みを発揮できる流通式合成への展開を視野に入れることが可能となるので、単分散なナノクリスタル合成の可能性が拓けた。

水熱合成で得た ZnAl_2O_4 の XRD パターン