

高温高压水を用いた CuAlO_2 の連続合成

日大生産工(院) ○村田 憲俊

日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦

【緒言】次世代産業基盤を担う半導体材料においてドーピングを必要としない p 型透明金属氧化物半導体 CuAlO_2 は, 1997 年に Kawazoe ら¹⁾により発見され, 透明トランジスタや光触媒能を有する燃料電池デバイスへの応用が期待されている。しかし, 既往の合成法²⁾では, 高温 (>1000 °C)かつ長時間(>10 時間)反応, 有機溶媒の使用や粒径や結晶性の制御が低い点から, 均質な特性や粒径を有し, 環境調和型の新規合成法の確立が必要である。

近年, 水熱合成の条件を水の超臨界域まで拡張することで, 温度圧力操作による密度や誘電率等の物性の高制御性を積極的に利用し, 瞬時に高水熱反応速度場や高過飽和度の条件設定が可能な新規ナノ粒子合成法として流通式水熱合成法が注目されている。

我々は, 既に高温高压水を用いた回分法による CuAlO_2 微粒子合成を行い, 従来法と比較して, 比較的低温, 短時間で高結晶性の CuAlO_2 微粒子の合成に成功した³⁾。しかし, 昇温・冷却過程の制御性が低く, この間に核生成, 粒子表面における溶解・再析出が進行するため均質な特性を有し, 粒径分布が狭い微粒子の合成が困難であるという課題を残す。

そこで, 本研究では, 原料溶液, pH 調整剤および還元剤のより理想的な急速昇温, 急速混合を達成すべく, 流通式反応装置を用いて合成実験を行い, 均質な特性や粒径を持つ CuAlO_2 微粒子の合成条件について検討を行ったので結果を報告する。

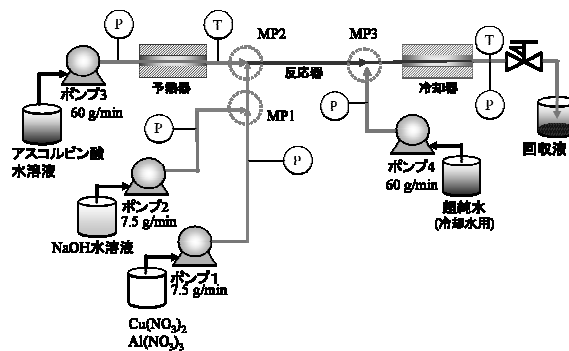


図1 流通式反応装置の概略図

【実験】実験には, 図1に示す急速昇温・急速冷却が可能な流通式反応装置を用いた。実験では, ポンプ1から原料金属塩水溶液, ポンプ2からNaOH水溶液をそれぞれ7.5 g/minで送液し, 内径0.3 mmのT字型混合部内(MP1)にて混合させた。この混合溶液にポンプ3から60 g/minで送液した高温高压アスコルビン酸水溶液を内径2.3 mmのT字型混合部内(MP2)で混合させ, 反応温度まで急速昇温させることで反応を開始させた。反応液は所定の滞在時間経過後, ポンプ4から60 g/minで送液した冷却水との混合とコンデンサにより急速冷却させ, 反応を停止させ, 背圧弁を通してスラリーとして生成物を回収した。生成粒子は, 回収液を減圧濾過することで回収した。実験は, 反応温度400~430 °C, 反応圧力30 MPa, 滞在時間1.0~3.0 sで行った。原料金属塩溶液濃度は, 混合部内でCu:Alの量論比が1:1になるようにそれぞれ0.01 mol/kgに, NaOH(溶解度制御)およびアスコルビン酸(Cuの価数制御)濃度は, それ

Rapid Continuous Hydrothermal Synthesis of CuAlO_2 with the delafossite structure in Hot-Compressed Water

Noriyoshi MURATA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

ぞれ 0.045~0.070 mol/kg および 0.05 mol/kg とした。回収した生成物の分析は、XRD(生成物の相同定)および ICP(Cu^{2+} および Al^{3+} の転化率の算出)により行った。

【結果と考察】本研究におけるいずれの合成条件において Al^{3+} と Cu^{2+} の転化率は共に 99 %以上であった。まず、 CuAlO_2 の合成にむけては Al_2O_3 の生成が重要であることから、高温高压水を用いた流通法による Al_2O_3 の合成条件⁴⁾を参考にし、反応温度を操作因子として実験を行った。その結果、0.01 mol/kg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 0.01 mol/kg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 0.05 mol/kg NaOH, 0.05 mol/kg アスコルビン酸、滞在時間 1 s の反応条件において反応温度を変化させたところ、400 °Cおよび 410 °Cでは CuAlO_2 の生成は確認できなかったのに対し、反応温度 420 および 430 °Cでは Cu_2O または AlOOH との混相ではあるが CuAlO_2 の生成を確認した。これは、高温条件ほど AlOOH の脱水反応が進行したことに起因するものと考えている。

次に、NaOH 濃度を操作因子として目的生成物のピーク強度が強かった 430 °Cにおいて原料濃度を固定し、 Cu_2O と AlOOH の溶解度を同程度にするために NaOH の濃度を 0.045~0.070 mol/kg と変化させて実験を行った。その結果を図 2 に示す。結果より、NaOH 濃度が 0.065 mol/kg のときに CuAlO_2 のピーク強度が最も強いことがわかったが、生成相は Cu_2O , AlOOH との混相であった。

さらに、滞在時間を変化させて実験を行った。結果を図 3 に示す。結果より、滞在時間が長くなるにつれて CuAlO_2 のピーク強度が強くなり Cu_2O と AlOOH のピークは弱くなる傾向を示した。これは、 CuAlO_2 の核生成後に、他に生成している Cu_2O および AlOOH が溶解し、再析出する際に CuAlO_2 に取り込まれたためと考えている。

今後は、流通式水熱合成法による CuAlO_2 の単一相での合成にむけて、金属塩や還元剤など

を違うものに変えて最適合成条件(滞在時間, pH, 還元剤濃度等)について検討を進める予定である。

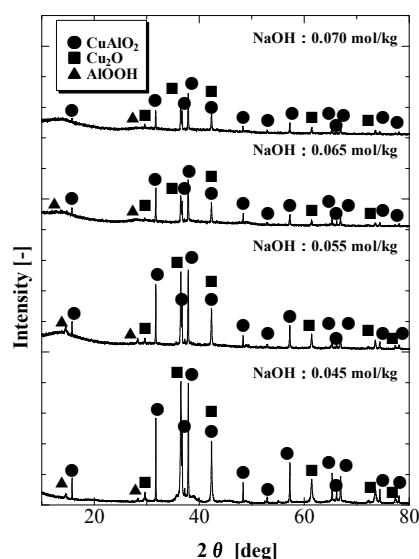


図 2 各 NaOH 濃度における生成物の XRD パターン

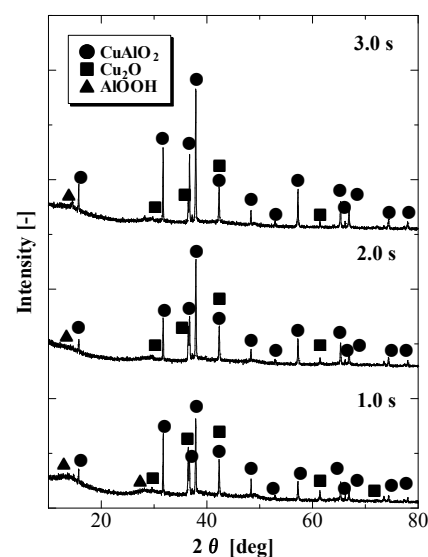


図 3 各滞在時間における生成物の XRD パターン

【引用文献】

- 1) H. Kawazoe et al., *Nature*, 389, 1997, 939-942.
- 2) A.N. Banerjee et al., *Thin Solid Films*, 440, 2003, 5-10.
- 3) T. Sato et al., *J. Supercrit. Fluids*, 46, 2008, 173-177.
- 4) T. Noguchi et al., *J. Supercrit. Fluids*, 46, 2008, 129-136.