

マイクロミキサを用いた高温高压水中における  $\text{CuAlO}_2$  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と期待されている p 型透明金属酸化物半導体  $\text{CuAlO}_2$  は、1997 年に Kawagoe ら<sup>1)</sup>により発見され、透明トランジスタや燃料電池デバイスへの応用が期待される。しかし、既往の合成法<sup>2)</sup>の場合、1000 °C 以上での高温操作、長時間反応、有機溶媒や高価な原料の使用、多段階工程である場合が多い。更に、原理的に粒径や結晶構造の制御性が低いことから、均一な粒径を有する  $\text{CuAlO}_2$  を合成するという点では、実用化を視野に入れた場合、必ずしも大量生産に適した手法とは言い難い。

そこで、近年、高温高压水を反応溶媒とした環境調和型の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。高温高压水は、温度圧力を操作することにより反応速度や平衡を制御可能なため、微粒子合成において粒子の粒径、形態、構造、組成および金属の価数を制御できる環境調和型の新規反応場としての可能性を持つ。既に、我々は予備検討として、高温高压水を用いた回分法による合成実験を行い、単一相かつ高収率で  $\text{CuAlO}_2$  微粒子の合成に成功している<sup>3)</sup>。しかし、均一な粒径の合成が困難であるという課題を残している。

そこで、本研究では、既存の流通式装置にマイクロミキサを組み込むことで、原料溶液、pH 調整剤および還元剤のより理想的な原料溶液の急速昇温、急速混合に基づく均一な粒径、組成かつ高結晶性の  $\text{CuAlO}_2$  微粒子の合成について検討したので結果を報告する。

【実験】実験には、図 1 に示す流通式反応装置を用いた。まず、ポンプ 1 から原料金属塩水溶液ならびにポンプ 2 から NaOH 水溶液を 10 g/min で送液し、内径 0.3 mm の T 字型混合部内(MP1)にて室温で混合させた。この混合溶液をポンプ 3 から 80 g/min で送液した高温高压ギ酸水溶液と原料混合液を内径 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 80 g/min で送液した冷却水と内径 2.3 mm の T 字型混合部内(MP3)にて混合およびコンデンサにより急速冷却させ、反応を停止させた。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 °C、反応圧力 30 MPa、滞在時間 0.1, 1.0 および 2.0 s で行った。原料金属塩水溶液の濃度は、Cu:Al の量論比が 1:1 になるように  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  および  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  の混合溶液濃度をそれぞれ 0.01 mol/kg(混合後)とした。また、NaOH(溶解度制御)および  $\text{HCOOH}$ (Cu の価数制御のための還元剤)濃度は、それぞれ 0~0.05 mol/kg および 1.0~3.0 mol/kg で行った。濾過により回収した生成物の分析には、XRD(生成物の相同定)および AA( $\text{Cu}^{2+}$  および  $\text{Al}^{3+}$  の転化率の算出)を用いた。

【結果と考察】目的生成物である  $\text{CuAlO}_2$  を合成するためには、Cu の価数を 1 価に還元する必要がある。そのため、 $\text{HCOOH}$  の水熱分解により発生する  $\text{H}_2$  により Cu を 1 価に還元する必要がある。そこで、まず、1 価の酸

---

**Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of  $\text{CuAlO}_2$  with the dalafossite structure in Hot-Compressed Water using Micro Mixer**

**Noriyoshi MURATA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI**

化銅である  $\text{Cu}_2\text{O}$  の最適合成条件について検討を行った。図 2 に生成物の XRD 測定結果を示す。結果より、0.01 mol/kg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、0.01 mol/kg  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、0.02 mol/kg  $\text{NaOH}$ 、および各  $\text{HCOOH}$  濃度添加時の生成物は、それぞれ 1.0 mol/kg  $\text{HCOOH}$  では、 $\text{AlOOH}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、2.0 mol/kg  $\text{HCOOH}$  では、 $\text{AlOOH}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、3.0 mol/kg  $\text{HCOOH}$  では、 $\text{AlOOH}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}$  の混相であった。この結果、2.0 mol/kg  $\text{HCOOH}$  添加時では、 $\text{Cu}$  を 1 価に制御しつつ、 $\text{AlOOH}$  と  $\text{Cu}_2\text{O}$  の生成を抑制できることがわかる。また、各反応条件における  $\text{Al}^{3+}$  と  $\text{Cu}^{2+}$  の転化率はそれぞれ 99 %以上であった。目的生成物である  $\text{CuAlO}_2$  の生成がなかった点については、本条件で添加した  $\text{NaOH}$  濃度時における  $\text{AlOOH}$  と  $\text{Cu}_2\text{O}$  の溶解度を同程度に設定することができなかつたことや  $\text{CuAlO}_2$  が本条件においては、主な安定相ではなかつたことに起因すると考えている。そこで、 $\text{HCOOH}$  濃度を 2.0 mol/kg に固定し、 $\text{NaOH}$  の濃度を変化させ  $\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{AlOOH}$  の溶解度を制御しつつ、 $\text{CuAlO}_2$  の安定生成条件の検討を行った。その結果、0~0.05 mol/kg  $\text{NaOH}$  添加時の生成物は、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}$  および  $\text{AlOOH}$  であった。 $\text{HCOOH}$  濃度や  $\text{NaOH}$  濃度を操作因子とした場合の実験条件において酸化物に加え  $\text{Cu}$  の金属微粒子が生成した。これは、 $\text{NaOH}$  添加により、溶液中の  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2^0$  や  $\text{Cu}(\text{HCOO})_1^+$  錯体が原料溶液中の  $\text{Cu}$  イオンの大半を占めることから<sup>4)</sup>、水熱反応とは別の経路で  $\text{Cu}$  のギ酸錯体の熱分解により直接  $\text{Cu}$  が生成したためと考えている。

今後は、 $\text{CuAlO}_2$  の単一相での合成にむけて、滞在時間および溶解度等を操作因子として合成条件の最適化を進める。また、より理想的な高温低密度と低温高密度の二流体混合達成にむけて、中心衝突型マイクロミキサを混合部に用いて、均一な粒径および組成を

有する  $\text{CuAlO}_2$  微粒子合成の検討を進める予定である。

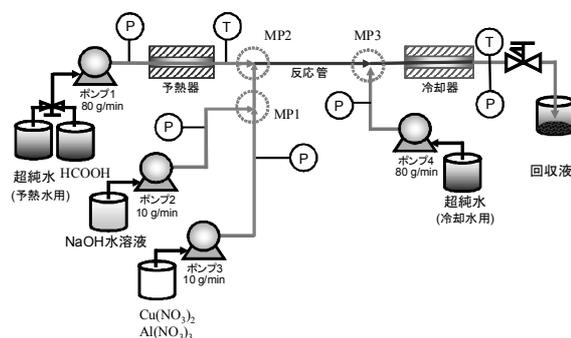


図 1 流通式反応装置の概略図

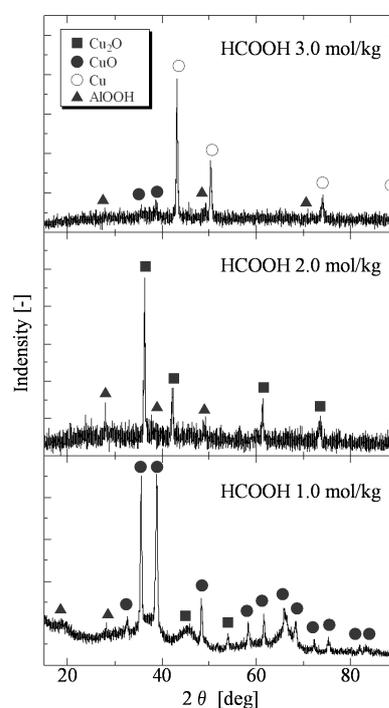


図 2 生成物の XRD パターン

#### 【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) 佐藤ら, 化学工学会室蘭大会講演要旨集 G001.