

マイクロミキサを用いたペロブスカイト型酸化物 蛍光体ナノ粒子の連続水熱合成

日大生産工(院) ○青木 光子 日大生産工 日秋 俊彦
産総研 陶 究* 伯田 幸也 古屋 武

1 緒言

ペロブスカイト型酸化物は、セラミックコンデンサや圧電・焦電セラミックスの主要な材料として知られる。一方で、熱的・化学的安定性に極めて優れていることから、プラセオジウム(Pr)などの希土類金属イオンをドーブした蛍光体材料としての利用も期待されている¹⁾。通常、ペロブスカイト型蛍光体は、高温(1300 °C程度)の固相反応により合成される²⁾。しかし、得られる粒径はミクロンオーダーであり、粉碎等で微粒化はできるが、ナノオーダーの粒径制御は困難であり用途が制限される。一方、水熱法、沈殿法、ゾルゲル法などはナノオーダーの粒子合成が可能であるが、低結晶性であるため発光強度が不十分で、結晶化のための高温焼成時に凝集や合一体化が形成するなどの課題を残している。これに対して、マイクロミキサを用いた連続式超臨界水熱合成法(以下超臨界法)は、マイクロミキサを用いて原料金属塩水溶液(以下原料水溶液)を急速昇温し、反応温度や滞在時間を厳密に制御した上で、低水密度の超臨界水中で水熱合成反応を連続的に行う手法である³⁾。本法は、温度・圧力操作により溶解度や水熱反応速度を高度に制御することが可能なため、粒径や分布、組成、結晶構造の制御性に優れるとともに、高結晶性のナノ粒子を合成できる特長を有している。しかし、マイクロミキサを用いた超臨界法で、ペロブスカイト型蛍光体ナノ粒子の合成例はないのが現状である。

本研究では、代表的なペロブスカイト型赤色蛍光体として $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ を対象とし、超臨界法による単一相ナノ粒子の合成とその生成機構を明らかにすることを目的として研究を行ったので、その結果を報告する。

2 実験

原料には、 TiO_2 ゾル(平均粒径：約5 nm)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ を用いた。原料水溶液は TiO_2 濃度が0.025 mol/kg、金属原子の物質質量比(Ti:Ca:Pr)が1:1:0.002となるように調整した。また、pH調整剤として、KOH水溶液(0.00, 0.10, 0.21, 0.32 mol/kg)を使用した。なお、KOH水溶液へ空気中の CO_2 が吸収されるのを避けるため、溶液調整直後から実験終了までの間、溶液中に N_2 ガスを流通させた。

図1に本研究で用いた実験装置の概略図を示す。実験は最初に、高圧ポンプを用いて5 cm^3/min で供給したKOH水溶液を、75 cm^3/min で供給した高温高圧水とT型マイクロミキサ(流路内径：0.3 mm, TM)を用いて急速混合し(混合部1)、高温高圧KOH水溶液を調整した。次に、20 cm^3/min で供給した原料水溶液を、高温高圧KOH水溶液とTMを用いて急速混合(混合部2)することで反応温度まで急速昇温し、反応を開始させた。反応管を通過した反応液は、冷却・減圧して回収した。反応液中の生成物を減圧ろ過により回収した後、空气中60 °Cで12 h以上乾燥させた。実験は、反応温度 400 ± 1 °C、反応圧力 30 ± 0.2 MPa、滞在時間(τ)1 sおよび5 sの条件で行った。反応温度は高温高圧水、原料水溶液、KOH水溶液の温度と流量から純水近似で熱収支をとり算出した。なお、反応管内において原料金属塩より生成する HNO_3 とpH調整剤であるKOHの物質質量比(以下KOH/ HNO_3 比)は、0.0, 0.5, 1.0, 1.5に相当する。

生成物の相同定を粉末X線回折分析(XRD)により行った。さらに、得られたXRDパターンに基づき結晶粒径を算出した。また、生成物中のCa/Ti物質質量比(以下Ca/Ti比)の測定を蛍光X線分析(EDX)により行った。

Continuous Hydrothermal Synthesis of Perovskite-Type Oxide Phosphor Nanoparticles Using a Micromixer

Mitsuko AOKI, Kiwamu SUE, Yukiya HAKUTA, Takeshi FURUYA
and Toshihiko HIAKI

3 結果と考察

図2にXRD測定結果を示す。 $\tau=1$ sの条件でKOH/HNO₃比=0.0のときの生成物は、TiO₂の単一相であった。これに対してKOH/HNO₃比の増加とともにCaTiO₃が主相となり、KOH/HNO₃比=1.5でCaTiO₃の単一相となった。また、 $\tau=5$ sの条件でも同様の傾向となったが、CaTiO₃の単一相はKOH/HNO₃比=1.0で得られた。

図3に結晶子径とKOH/HNO₃比の関係を示す。生成物中のTiO₂の結晶子径は5~7 nm程度であり、原料TiO₂ゾルの平均粒径と同程度であった。また、KOH/HNO₃比の増加とともに若干減少した。一方で、生成物中のCaTiO₃の結晶子径は12~16 nm程度であり、KOH/HNO₃比の増加とともに若干増加した。なお、KOH/HNO₃比が0.0~1.0の範囲では、いずれの結晶子径も滞在時間の増加とともに若干増加した。

図4にCa/Ti比とKOH/HNO₃比の関係を示す。Ca/Ti比は、KOH/HNO₃比および滞在時間の増加とともに増加した。 $\tau=5$ s、KOH/HNO₃比=1.0のときに、Ca/Ti比=0.99とほぼCaTiO₃の化学量論比となった。しかし、KOH/HNO₃比が1.0以上ではCa/Ti比が減少した。なお、EDX測定においてPrも検出されたが、強度が低く定量できなかった。

以上の結果をもとに、CaTiO₃の生成機構について考察する。KOH/HNO₃比の低い条件ではCaOの溶解度が高いため、Ca(NO₃)₂が高温高圧水に溶解した状態でTiO₂ゾルの脱水結晶化が進行しTiO₂が得られたものと考えている。一方KOH/HNO₃比の高い条件では、CaOの溶解度が低くなることに加えて、TiO₂ゾルがアルカリ環境で一度溶解し、Ca²⁺およびTi⁴⁺を含む溶液からの均質核発生が進行したため、最も溶解度が低く安定相であるCaTiO₃が主相として得られたものと考えている。なお、KOH/HNO₃比が1.0以上の条件では過剰のKOHによりCaOの溶解度が増加したため、Ca/Ti比が減少したと考えている。

4 結言

マイクロミキサを用いた超臨界法により、CaTiO₃の単一相ナノ粒子を合成することに成功した。また、CaTiO₃ナノ粒子は原料TiO₂ゾルの溶解後の均質核発生により生成していることが示唆された。なお、生成物は254 nmの紫外線照射で赤色発光したことからCaTiO₃:Pr³⁺が生成したと考えている。今後は、蛍光特性の評価を進める予定である。

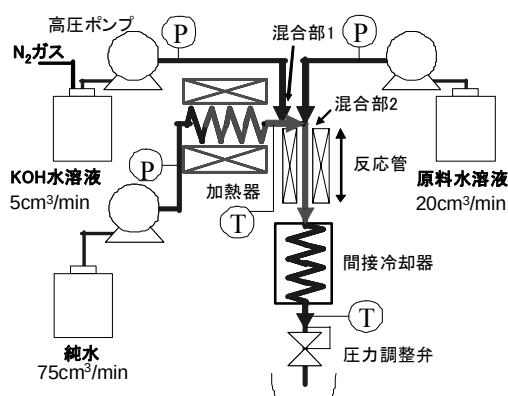


図1 実験装置の概略図

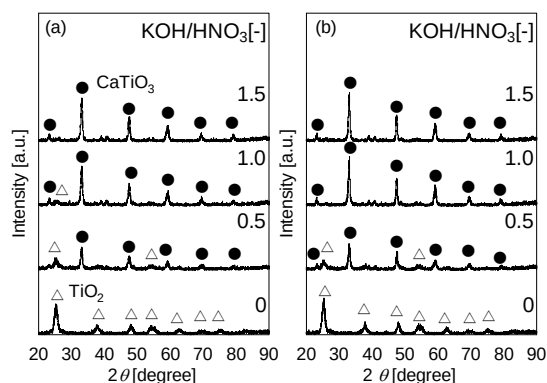


図2 XRD測定結果

((a) $\tau=1$ s, (b) $\tau=5$ s)

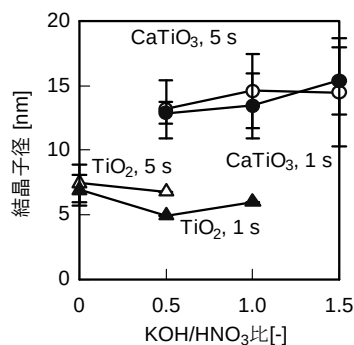


図3 結晶子径とKOH/HNO₃比の関係

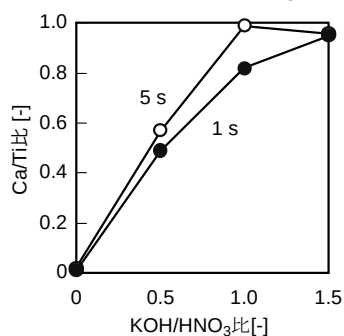


図4 Ca/Ti比とKOH/HNO₃比の関係

参考文献

- 1) X. Zhang, J. Zhang, X. Zhang, M. Wang, H. Zhao, S. Lu, X. Wang, *J. Phys. Chem. C* 111, 18044(2007)., 2) T. Kyomen, R. Sakamoto, N. Sakamoto, S. Kunugi, M. Itoh, *Chem. Mater.* 17, 3200(2005)., 3) T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai, *J. Nanopart. Res.* 3, 227(2001).

*E-mail:k.sue@aist.go.jp / Tel.:029-861-4866