日秋 俊彦

高温高圧水中における ZnO:Ga 微粒子の連続反応晶析

および反応機構の検討

日大生産工(院)	○菅原 宏太	
日大生産工	佐藤 敏幸	岡田 昌樹

1 緒言

高温高圧水(Hot-Compressed Water, HCW)とは、水の 臨界点(374℃, 22.1MPa)以上の温度圧力状態にある水 である超臨界水(Supercritical Water, SCW)と臨界点以下 の水である亜臨界水(Near-Critical Water, NCW)のこと である.SCWは相変化を伴わないことから,温度圧力 操作により、液体のような高密度状態から理想気体の ような低密度状態へ連続的かつ自在に変化させること が可能となる.このことは、密度の関数として表され る誘電率やイオン積といった各種物性もまた自在に操 作可能ということを表している.実際に、常温常圧の 水の誘電率が約78であるのに対して、SCWの誘電率は メタノールと同程度の約30から、ヘキサンと同程度の 約1まで低い値を示す[2]. このことにより、常温常圧 の水は無機物をよく溶かし、有機物とは混ざり合わな いのに対して、SCWは、有機物と均一に混ざり合い、 無機物はほとんど溶解しない.



Fig. 1 Water density as a function of temperature [1]

このSCW中を無機ナノ粒子晶析場として考えると, 無機物に対する溶解度が低いということが非常に重要 となる.無機ナノ粒子は、デバイスの小型化や溶媒中 での分散性の向上、さらにはサイズが小さいというだ けで、量子効果によりバルク体には無い性質を獲得す ることが出来る.これらの観点から多くの注目を集め ている.中でも溶媒中にナノ粒子を分散させたナノイ ンクは、スズドープ酸化インジウム(ITO)やガリウムド ープ酸化亜鉛(GZO)といった金属酸化物型透明導電体 薄膜の製造に関する多くの検討および実用がなされて いる[3][4].しかし、ナノインク中に分散させるナノ粒 子に求められる要求は高い.粒径が大きすぎる場合、 粒子は沈殿を生じてしまい,小さすぎる場合には,製 膜後に電気伝導率などの膜特性の低下を引き起こす. 同様に,粒径分布が広い場合も膜特性の低下を引き起 こす.したがって,ナノインクの製造において,ナノ 粒子の粒径制御は非常に重要となる.

ナノ粒子の製造方法には主に2種類ある.トップダウ ン型とボトムアップ型である.前者は合成した無機物 をミルなどで粉砕し,粒径を小さくする手法である. 後者は水熱合成などの粒子を構成する原子を組み上げ ていくことで,ナノ粒子を製造する手法である.現在, 一般的に用いられている手法は前者である.しかし, 前者では装置が単純であることや低コストであるとい うメリットを有する一方で,製造できる粒径に限界が あり,また,粒径分布の制御の困難である.

そこで、これらの問題点を解決する手法として、ボ トムアップ型の手法の1つであるSCWを用いた水熱合 成法が注目されている.上述の様に、SCWは無機物の 溶解度が非常に小さい[5].つまり、常温の水に無機物 を溶解し、急激に超臨界状態まで温度を高めることで 系内の過飽和度は非常に高くなり、粒径の均一なナノ 粒子の晶析が可能となる.その上、溶液をSCWとする 際の速度や仕込み濃度、誘電率などを操作因子とする ことで、粒径の制御さえも可能となる.またSCW中に おいて、瞬時に金属塩が加水分解および脱水され、金 属酸化物となることが報告されている[6].

そこで、本研究室では幅広い誘電率を用いるために HCWを反応溶媒として用いた.装置は常温水から HCWまでの急速な昇温が可能である流通式装置を用 いて実験を行った.ターゲットとして透明導電体材料 であるITOのインジウムフリーな代替材料として、現 在、注目されているGZOナノ粒子を選定し、これの連 続反応晶析および生成機構の検討を行った.

2 実験

実験に用いた装置をFig.2に示す.本装置では,常温 の金属塩水溶液とHCWをMP1にて急速に混合するこ とで,従来法である回分式反応装置では実現不可能で あった金属塩水溶液の急速昇温が可能となっている. 装置の配管および継手は全てSUS316を用いた.

金属塩水溶液として硝酸亜鉛・六水和物および硝酸 ガリウム・n水和物を用いた.また,溶液のpHを調整す るために水酸化カリウムを用いた.

Study of Continuous Reactive Crystallization of ZnO:Ga Particles in Hot-Compressed Water and Reaction Mechanism

Kota SUGAWARA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

Pump2にて超純水または水酸化カリウム水溶液を予 熱器に送液した.同時に金属塩水溶液をPump1により MP1に送液した.MP1にて金属塩水溶液と超臨界水が 混合後,Reactorにて400°Cで任意の時間反応させ,MP2 にて常温の超純水と混合することで急速冷却を行い, 反応を停止させた.そして熱交換器にて2次的に冷却し, 背圧弁を通してスラリーを得た.この時,系内は背圧 弁によって30MPaに保たれた.得られた粒子はXRDお よびTEMにてキャラクタリゼーションを行った.

ここで,ガリウム仕込み量および反応時間を操作因 子として,生成粒子の組成,粒径および生成相に与え る影響について検討を行った.



Fig. 2 Schematic diagram of Flow-through apparatus

3 結果および考察

各ガリウム仕込み条件で得た生成物のXRDパター ンをFig. 3に示す. Fig. 3からいずれの条件においても 酸化亜鉛のピークが見られ,酸化ガリウムなどのガリ ウム化合物物のピークは見られなかった.また,生成 物の格子定数を回折線から算出した結果,酸化亜鉛の 格子定数はa軸方向に3.250 Å, c軸方向に5.204 Å [7]で あるのに対して,10%ではa軸方向に3.255 Å, c軸方向 に5.206 Åであった.またFig. 3を拡大したFig. 4におい て,酸化亜鉛の文献値[8]とガリウム 含有率0% および 10% で得られたXRDパターンを比較すると,10% の 回折線位置が低角度側へシフトしていることが分かる. この結果から10% にて晶析された酸化亜鉛にはガリ ウムがドープされGZOが生成されたことが示唆された.

しかし, Fig. 3の2 θ = 11.5°付近に回折線が見られる. これは亜鉛およびガリウムからなる複水層状化合物 (LDH)であることが分かった[9].

次に反応時間を1s と0.0034s とした時のXRDパタ ーンをFig.5に示した.これから分かるように生成相に は変化が見られなかった.しかし,反応時間0.0034s で のピークが全体的にブロードしていることから,生成 物の結晶化度が低下していることが示唆された.



Fig. 3 XRD profiles of the products synthesized from Ga concentration 0, 1, 5 and 10 mol%



Fig. 4 XRD profiles of the products synthesized from Ga concentration 0 and 10 mol% ($2\theta = 30 - 38$)



Fig. 5 XRD profiles of the products synthesized at reaction time 0.0034 and 1sec

【参考文献】

[1] NISTホームページより.
[2] D. P. Fernández et al., J. Phys. Chem. Ref. Data. 26 (1997) 1125-1166.
[3] J-A. Jeong et al. Sol. Energ. Mater. Sol. Cell. 94 (2010) 1840-1844.
[4] 安田 徳行, 塗布型透明導電体の特 徴と応用,表面技術 Vol.60 (2009) No.10 P.647-650, http://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/60/10/60_10_647/_pdf.
[5] K. Sue et al., J. Chem. Eng. Data 44 (1999) 1422-1426.
[6] T. Adschiri et al., J. Nanopart. Res. 3 (2001) 227-235.
[7] 八百 隆文, ZnO系の最新技術 と応用(普及版), 2013.
[8] JCPDS card 36-1451.
[9] G. S. Thomas et al., J. Solid State Chem. 8 (2006) 1181–1186