

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

Sakoda Kazuki

氏名 迫田 一基
学位の種類 博士 (工学)
学位記番号 博 甲 第 54 号
学位授与 平成 29 年 2 月 23 日
学位授与条件 学位規定第 3 条第 3 項該当
論文題目 Hydrothermal Synthesis of Spinel Nanoparticles in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ Systems
($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ および $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ 系のスピネルナノ粒子の水熱合成)
論文審査委員 (主査) 教授 平野 正典¹
(審査委員) 教授 小林 雄一¹ 教授 大澤 善美¹ 准教授 橋本 忍²

論文内容の要旨

Hydrothermal Synthesis of Spinel Nanoparticles in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ Systems ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ および $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ 系のスピネルナノ粒子の水熱合成)

スピネル化合物は、機能性材料や構造材料として様々な分野に応用されている代表的なセラミックスである。また、スピネルは地球内部の地殻下層にあるマントル上部層の下に存在する遷移層の構成成分でもある。多種多様なスピネル構造をとる化合物が知られている。中でも MgAl_2O_4 は 2135°C の融点を持ち耐熱性に優れた耐火物として有用であり、フェライト (XFe_2O_4 , $\text{X}=\text{Mg, Mn, Ni, Cu, Zn}$) は磁性材料として幅広く利用されている。温度上昇に対して抵抗が減少する特性をもつ NTC サーミスタには、主として $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CuMn}_2\text{O}_4\text{-MnCo}_2\text{O}_4$ 系のスピネル化合物が用いられ、温度・湿度センサ等に広く応用されている。スピネル型 LiMnO_4 は、パソコンやスマートフォン用のリチウムイオン二次電池用正極材料であり、多くの候補材料の中でも、低コスト、環境性能等から、大規模な電気自動車用として最も期待されている。

このように、スピネルが様々な用途に利用されている理由の一つは、磁性など、結晶構造にも起因するそのユニークな物性による。スピネルの理想的な結晶構造(酸化物)においては、酸素原子が面心立方構造 (fcc, 立方最密充填配列) をとり、陽イオンが四面体空隙 (A サイト) の 1/8 と八面体空隙 (B サイト) の 1/2 を占める構造とみなされる。この構造では四面体空隙は八面体空隙の 2 倍ある。ス

ピネルの単位格子中には、3 2 個の X 陰イオンと、8 個の四面体空隙に位置する A 陽イオンと 1 6 個の八面体空隙に位置する B 陽イオンが含まれる。このスピネル化合物は式 AB_2X_4 で表わされ、 $Z=8$ すなわち AB_2X_4 が単位格子中に 8 個含まれる。通常、構造式を $\text{A}_{1-x}\text{B}_x[\text{A}_x\text{B}_{2-x}]\text{X}_4$ と表し、八面体空隙 (B サイト) イオンを [] 内に入れて示す。X=0 すなわち $\text{A}[\text{B}_2]\text{X}_4$ が正スピネル、X=1.0 すなわち $\text{B}[\text{AB}]\text{X}_4$ が逆スピネルである。

一般に、1~100 nm の範囲にある粒子がナノ粒子とされ、潜在的なさまざまな応用分野が期待されるため、近年、この分野に関係する研究・開発が活発化している。水熱合成法は、単結晶合成など多くの分野で利用されている技術であるが、比較的低温で均質な結晶微粒子を合成する手法としても優れている。本研究開始時においては、結晶性の良好な γ -型の酸化ガリウムスピネルナノ粒子の合成報告例、特に水熱合成例はほとんど無かった。またスピネル構造の γ -型酸化ガリウム-酸化アルミニウムナノ粒子の水熱合成例もほとんど無く、その性質についても明らかでなかった。スピネル構造のガリウム酸亜鉛-アルミン酸亜鉛系の固溶体の水熱合成に関する研究例も同様であった。このような背景から研究に着手した。

本研究では、クエン酸の存在下、温和な水熱条件にて、ガリウムおよびアルミニウム酸化物からなるスピネルナノ粒子の調製を行い、生成物の性質について調べた。また、水酸化テトラメチルアンモニウムを用いた塩基性条件下、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ 系のスピネルナノ粒子の水熱合成を行い、その生成物の性質について調べたものであり、全体は 7 章から構成されている。

¹ 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

² 名古屋工業大学 (名古屋市)

第1章では序論として、本研究課題で取り上げたスピネルについてその構造や、主要なスピネル化合物とその性質、特徴や応用分野等を記述した。また、対象とした $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ および $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ 系のスピネルの構造、性質、応用例やこれまでなされている研究例等を記述した。 Ga_2O_3 および ZnGa_2O_4 などの化合物は、透明導電性を有するワイドバンドギャップ半導体のカテゴリーに属し、蛍光体の母体結晶としても有用である。本章に、研究の背景と目的を記載した。

第2章では、スピネル構造を有する $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の水熱法による調製について検討を行い、結果をまとめた。無機金属塩である $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ あるいは $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の水溶液から、クエン酸存在下の弱塩基性条件において、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の水熱結晶化に成功した。クエン酸が存在しない場合には、低温から240℃のいずれの条件においてもペーサイト型の $\text{GaO}(\text{OH})$ 結晶のみが生成した。これが、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の合成例がほとんど無い理由と考えられた。弱塩基性の水熱条件下では、比較的低温から $\text{GaO}(\text{OH})$ 結晶が生成し、高温まで $\text{GaO}(\text{OH})$ が存在するため、ガリウム酸化物は生成しない。そこで、本研究ではキレート配位子としてクエン酸を作用させ、 $\text{GaO}(\text{OH})$ 結晶の生成を阻止し、次に水熱条件下、より高温(150℃以上)でクエン酸を分解させることで $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ スピネルを直接生成させることができた。本法により結晶性の良好な $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ スピネルナノ粒子の低温直接合成が可能となった。合成した $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は4.88eVの光学的バンドギャップを有し、大気中、600℃までスピネル構造の単一相を保持した。180℃で合成した $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ スピネルナノ粒子は、紫外線(325nm)励起により、410nmをピーク波長とするブロードバンドな紫外～青の発光を示した。また800℃の加熱後、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ へ完全に相転移した。

第3章では、スピネル構造の $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の水熱合成について検討し、その結果を記述した。 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の水熱合成と同様に、水熱条件下、低温でペーサイト型の $\text{GaO}(\text{OH})$ 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 結晶の晶出を阻止するため、キレート配位子としてクエン酸を作用させ、弱塩基性条件下で水熱処理した。無機金属塩の $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ および $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の混合水溶液から、180℃の水熱条件下4~5nmの $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子が $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1.00-x})_2\text{O}_3$, $x=0\sim 0.85$ の範囲で生成した。純粋な Al_2O_3 組成では、クエン酸の存在下においても、ペーサイト型の $\text{AlO}(\text{OH})$ 結晶が水熱結晶化し

た。紫外線励起下で、410~415nmをピーク波長とする紫外～青の波長範囲のブロードバンドな発光が得られた。中間組成、 $(\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50})_2\text{O}_3$ において、発光強度は最大となった。大気中の熱処理後の結晶相は、組成に依存して変化した。純粋な Al_2O_3 組成を除く全組成範囲で、スピネル相は、大気中、600℃の熱処理後も保持された。1000℃の熱処理後、 Ga_2O_3 から $(\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50})_2\text{O}_3$ 組成では $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相と同じ構造の固相となった。 $(\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})_2\text{O}_3$ 組成では1000℃の熱処理後もスピネル相を保ったが、純粋な Al_2O_3 組成では、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の単一相となった。

第4章では、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ 系のナノ粒子の水熱合成に関する情報を得ることを目的に、ガリウムとアルミニウムが1対1の比率の ZnAlGaO_4 スピネルナノ粒子の水熱合成について検討を行い、その結果をまとめた。また格子サイズ、光学的バンドギャップ、フォトルミネッセンスなどの性質を熱処理後の試料と比較し、議論した。水熱処理温度の上昇に伴い、わずかではあるが生成したスピネル相の格子サイズに変化が認められた。大気中の熱処理に伴うスピネル相の格子サイズの変化は800℃まで認められた。

第5章では180℃の比較的低温で、ガリウム酸亜鉛とアルミン酸亜鉛を基とするナノ粒子の水熱合成を試みた。また得られた生成物の格子定数の大気中における熱処理変化を調べ、低温生成物の結晶性等について比較検討した結果を記述した。無機金属塩混合水溶液を使用し、水酸化テトラメチルアンモニウムを用いた塩基性条件下で水熱処理を行った。スピネル相と同定される生成したナノ粒子の結晶子サイズは、9~3nmであり、アルミニウム成分が多いほどの回折線(X線回折)はブロードになった。180℃での生成ナノ粒子の格子定数はベガードの法則から少し乖離する値となった。なお大気中の熱処理後は、格子定数はベガードの法則に従って変化した。この結果より、180℃の低温生成物はX線回折的にはスピネル単一相を示すが、アルミニウム成分が多くなる組成では、結晶性がより低下し、結晶化が不十分な(アルミニウムに富む)成分がナノ粒子中に存在していることが示唆された。水熱合成物および大気中での熱処理後の試料の光学的バンドギャップは、いずれもアルミニウム成分の増大に対応して4.1~4.2eVから5.25eVへ増大した。

第6章では、さらに処理温度を上昇させ、最高温度240℃において水熱処理を行い、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ 系のス

スピネル型固溶体からなるナノ粒子の直接的な合成について検討し、その結果を記述した。生成したスピネルナノ粒子の結晶子径は、組成 ($\text{Zn}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}$) に大きく依存した。x=0~1.0 の組成変化に対応して変化し、14.5~5nm とアルミニウム成分の増大につれて徐々に減少した。しかし、240°Cの水熱処理の結果、生成したスピネル相の格子定数はベガードの法則にほぼ従って変化した。この結果、水酸化テトラメチルアンモニウムを用いた塩基性条件下で、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ 系の全組成域において、組成に対応したスピネル固溶体ナノ粒子を水熱合成できることが示された。また、アルミニウム成分の置換固溶により、 ZnGa_2O_4 のブロードバンドな発光ピークは低波長側へシフトした。

第7章では、本研究の総括として各章で得られた結論をまとめ記述した。

論文審査結果の要旨

スピネルは、高融点で耐熱性・耐浸食性に優れた耐火物として有用な代表的無機材料： MgAl_2O_4 の鉱物名に由来している。一般式は AB_2O_4 で、立方晶系に属し、面心立方構造 (fcc, 立方最密充填配列) をとる酸素の充填構造中に形成される四面体空隙 (A サイト) の 1/8 を Mg が、八面体空隙 (B サイト) の 1/2 を Al が占める結晶構造をもつ。一般に、A および B イオンには 3d 遷移元素などの比較的小さな元素が該当するが、スピネル型構造を形成する金属イオンは 1 価の Li や Ag の他、2~4 価、5 価の Nb や Sb など数多くの元素が知られている。極めて多くのスピネル構造を有する化合物が知られており、工業材料として多くの分野でその特徴を発揮している。例えば、パソコンやスマートフォン用のリチウムイオン二次電池用正極材料として利用されている LiMnO_4 は、大規模な電気自動車用としても期待される候補材料である。磁性材料としてのフェライトや、温度・湿度センサ等に使用されている NTC サーミスタ材料などは、スピネル化合物のもつ特性の多様性の一例である。スピネル型構造に陽イオン空格子点が高濃度で存在する代表例は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で、一般にこのタイプのスピネルは準安定で、高温加熱により他の結晶相 (安定相) に相転移する。

本研究では、この準安定な欠陥スピネルに該当する

$\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ および $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ を取り上げ、また安定相としては $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ 系のスピネルを対象としている。これらの本研究において対象とする Ga_2O_3 を含むスピネル化合物は、透明導電性やワイドバンドギャップ半導性を有し、酸化物蛍光体として古くから蛍光表示管や薄膜 EL 素子への応用・検討がなされている。スピネル化合物は、通常、金属酸化物や炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩などを出発物に用いた固相反応法で合成する。例えば ZnGa_2O_4 スピネルは従来、1000°C以上の高温で固相反応法やフラスコ法により合成されている。本研究では、水熱法を用いた $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ 系スピネルの低温 (250°C以下) における合成法を見出した。特に $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ を対象とする場合には、水熱条件下で、クエン酸を存在させる方法を見出した。また $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ 系の場合には水酸化テトラメチルアンモニウムを使用しており、これにより従来に無い結果を導き、対象とする物質系のスピネル結晶から成るナノ粒子を得ている。

第1章では、本研究の背景および目的が記述されている。

第2章では、無機金属塩である $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ あるいは $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の水溶液を用い、水熱法を適用した弱塩基性条件下における、スピネル型 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の調製について検討を行っている。通常の弱塩基性の水熱条件下では、比較的低温からペーサイト型の $\text{GaO}(\text{OH})$ 結晶が単相で生成したが、クエン酸存在下においては、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノ粒子が単相として水熱結晶化することを初めて見出した。すなわち、クエン酸がキレート配位子として作用することで、 $\text{GaO}(\text{OH})$ 結晶の生成が阻止され、さらに水熱条件下で昇温し、より高温 (150°C以上) でクエン酸が分解し錯体形成効果が消失するとともに、温度・圧力の高い条件下で $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ スピネル結晶が生成 (結晶化) したことを明らかにしている。また、合成した $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ナノ粒子は 4.88eV の光学的バンドギャップ値を有し、大気中 600°Cまではスピネル構造の単一相を保持すること、また 800°Cの加熱後、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ へ完全に相転移すること、さらには、180°Cで合成した $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ スピネルナノ粒子が紫外線 (325nm) 励起により、410nm をピーク波長とするブロードバンドな紫外~青の発光を示すことも明らかにしている。

第3章では、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ および $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の混合水溶液を使用し、ガリウム成分の一部をアルミニウム成分で置換したスピネル構造を有する γ 型 $\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の水熱合成について検討を行っている。水熱条件下、低温で

ペーサイト型の $\text{GaO}(\text{OH})$ 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 結晶の晶出を阻止するため、キレート配位子としてクエン酸を作用させることが Al_2O_3 - Ga_2O_3 系スピネル相の生成に重要であることを見出した。その結果、純粋な Al_2O_3 組成を除く、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1.00-x})_2\text{O}_3$ 、 $x=0\sim 0.85$ の組成範囲において $4\sim 5\text{nm}$ のスピネル構造の γ -型ナノ粒子が生成することを見出した。またスピネルナノ粒子は、紫外線励起下で $410\sim 415\text{nm}$ をピーク波長とする紫外～青の波長範囲のブロードバンドな発光を示し、中間組成、 $(\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50})_2\text{O}_3$ において、発光強度が最大となることを明らかにしている。また大気中の熱処理後の結晶相を調べた結果、スピネル相は、 600°C の熱処理後も保持され、 1000°C の熱処理後、 Ga_2O_3 から $(\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50})_2\text{O}_3$ 組成では β - Ga_2O_3 相と同じ構造の固溶体へ相転移すること、および $(\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})_2\text{O}_3$ 組成では 1000°C の熱処理後もスピネル相を保つことなどを明らかにしている。

第4章では、ガリウムとアルミニウムが1対1の比率の ZnAlGaO_4 スピネルナノ粒子の水熱合成について検討を行なっている。生成したスピネル相を有するナノ粒子の格子サイズ、光学的バンドギャップ、フォトルミネッセンスなどの性質を熱処理後の試料と比較した結果、水熱処理温度の上昇や大気中の熱処理に伴うスピネル相の格子サイズにわずかな変化が認められること明らかにしている。

第5章では ZnAl_2O_4 - ZnGa_2O_4 系のナノ粒子の低温合成を目的に、水酸化テトラメチルアンモニウムを用い、 180°C の塩基性条件下で水熱法を適用し、検討を行なっている。同時に、生成物の結晶性と物性について議論するため、それらの大気中における熱処理変化を調べている。結果として、スピネルナノ粒子の光学的バンドギャップ値は、大気中の熱処理前・後のいずれの試料においても、ガリウムを置換するアルミニウム成分の増大に対応して $4.1\sim 4.2\text{ eV}$ から 5.25 eV へ変化することを明らかにしている。このスピネルナノ粒子は $9\sim 3\text{ nm}$ の結晶子径を有し、極めて微細であり、組成変化に対応する格子定数変化は、ベガードの法則から少し乖離しているものの、大気中の熱処理後は、格子定数はベガードの法則に従って変化することを明らかにしている。これらの結果から、スピネル単一相を示す低温生成物はアルミニウム成分が多く含む組成では、結晶性が低下し、結晶化が不十分な（アルミニウムに富む）成分がナノ粒子中に存在している可能性があることを明らかにしている。

第6章では、水酸化テトラメチルアンモニウムの存在下、水熱処理温度を 240°C とし、 ZnAl_2O_4 - ZnGa_2O_4 系の全組成領域について、スピネル型固溶体からなるナノ粒子の直接的な合成を試みている。その結果、格子定数変化がベガード則にほぼ従う、 ZnAl_2O_4 - ZnGa_2O_4 系の完全固溶体に対応するスピネルナノ粒子が生成したことを明らかにしている。また生成スピネル相の結晶子径はアルミニウム成分の増大につれて $14.5\sim 5\text{nm}$ と徐々に減少すること、およびアルミニウム成分の置換固溶により、 ZnGa_2O_4 のブロードバンドな発光ピークは低波長側へシフトすることも明らかにしている。

第7章では、各章で得られた結論をまとめ研究を総括している。

以上のように、本研究では、スピネル型の γ - Ga_2O_3 ナノ粒子および Al_2O_3 - Ga_2O_3 系のスピネルナノ粒子の水熱法を用いた合成方法を見出し、準安定なこれらスピネルナノ粒子の相安定性、相変化、光学的性質を明らかにしている。さらに ZnAl_2O_4 - ZnGa_2O_4 系のナノ粒子の合成について水熱法を適用して検討し、スピネル型固溶体ナノ粒子の合成法とその性質を明らかにしたもので、いくつかの有用な新しい知見を得ており、博士（工学）の学位論文の水準を十分に満たしているものと認められる。