機能性セラミックスナノ結晶の創製と微構造制御

Preparation and Microstructure Control of Functional Ceramic Nano-sized Crystals

02120

研究代表者 北海道大学大学院工学研究科 教授 吉 川 信 一 Shinichi Kikkawa

Nano-sized crystals were obtained for both $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ phosphor and Co_2Z ferrite ($Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$) GHz noise absorber by the respective gel-combustion reactions. Nitrate aqueous mixtures were gelled by heating in a presence of glycine. $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ phosphor with crystallite size of 43nm was prepared from the glycine gel ignited at 300°C. For Co_2Z ferrite preparation, use of $Fe(acac)_3$ as an iron source was effective to obtain its nanocrystals in lower firing temperature of 1000°C than that in solid state reaction.

研究目的

機能性セラミックスは複数種類の金属元素を含む複酸化物とすることによって、優れた機能性が実現されてきた。その合成は主として原料となる酸化物や炭酸塩の混合粉を高温で焼成して反応させる固相法によって行われてきた。しかし高い機能性が要求されるようになるにつれて、複数種類の原料が均一に混合し易く、また微構造制御が比較的容易な液相法が重要になってきている。アルコキシドを用いたゾルーゲル法は有名であるが、利用できる金属アルコキシドの種類は限られるうえに高価なものが多く、多様な複酸化物セラミックスを大量に合成するには不適切である。

研究代表者である吉川は、原料金属硝酸塩の混合水溶液に安価なクエン酸などのゲル化剤を加えてゲルを得たのちに、低い電気炉温度の中で燃焼させて瞬間的に高温を得るゲル化燃焼法によって、機能性セラミックスのナノサイズ微粉体を合成している。水溶液中で均一に混合した状態をそのまま保持して酸化物に転換するために、固相法に比べて極めて低い電気炉温度で焼成できる省エネルギーな合成プロセスである。クエン酸などの配位子によって複数種類の金属イオンが配位高分子を構成してゲルになる。さらに硝酸塩が酸化

剤として作用し、クエン酸などの配位子は燃料としても作用するために燃焼反応が起こる。ITOに代わる安価な透明導電体として期待されている $(ZnO)_mIn_2O_3$ を燃焼合成すると、グリシンを配位子および燃料として添加した場合には $m=3$ の結晶相が単一相として得られた¹⁾。既知の相図から推定すると、この燃焼反応によって1260°C以上の反応温度を達成したと考えられる。得られた粉体はふわふわした嵩高い微粉体である。電子顕微鏡で観察すると100nm程度の直径をもつ六角板状の自形が現れたナノ結晶であるが、六角形の稜で互いに焼結して凝集している。

パソコンを始めとする様々な機器から発生するノイズ対策用の電波吸収体としてのフェライトや、薄型ディスプレイとして進展著しいプラズマおよび電界放射型ディスプレイ用の蛍光体では、これらを塗布材料とするための形態を制御した微粉体が求められている。本研究ではゲル化燃焼合成法を発展させて、これらの複金属酸化物系セラミックスの合成に適用した。この際の燃焼プロセスを工夫することによって、得られる微粉体の構造を制御した高機能なセラミックスナノ結晶を得ることを研究目的とした。

研究成果の概要

1. 真空紫外光励起用赤色蛍光体 ($Y_{0.95}Eu_{0.05}$) $_2O_3$ 微結晶のゲル化燃焼合成²⁾

プラズマおよび電界放射型の薄型ディスプレイが、情報端末などに急速に用いられるようになっている。これらの短波長励起において、高効率な発光をする蛍光体微粒子の生成が求められている。赤色蛍光体として重要な ($Y_{0.95}Eu_{0.05}$) $_2O_3$ 微粉体をゲル化燃焼合成法によって合成し、その物性を調べた結果を報告する。

1.1 研究方法

$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (和光純薬製99.9%) および $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Aldrich製99.9%) を95:5のモル比になるように、それぞれ秤量した。これら硝酸塩の合計モル数の1~3倍量に当たるグリシン (和光純薬製特級) を秤量し、アルミナ製B2型ルツボ中で蒸留水50cm³にゲル化剤兼燃料として加えて溶解した。先に秤量した硝酸塩を加え、透明な溶液を得た。この混合水溶液をホットプレート上で攪拌しながら加熱し、粘性が高くなった時点で濃縮を停止した。その粘稠なゲルをルツボごと300℃に保ったマッフル炉中に1時間保持して燃焼させて、生成物を得た。

1.2 研究結果

グリシン/硝酸塩モル比が2.5倍以上の場合には、燃焼反応は比較的穏やかであった。ルツボ中のゲルが表

面から順次燃焼したのか、円盤が積層した柱状の形態をもつ多孔質な灰色の生成物が、ルツボから上に向かって伸びていた。図1の粉末X線回折図に示すように ($Y_{0.95}Eu_{0.05}$) $_2O_3$ の単一相ではあるが、結晶性は良くなかった。グリシン量が過剰で不完全燃焼し、アモルファスな炭素がかなり残ったと思われる。グリシン/硝酸塩モル比が2倍以下の場合には、激しい爆発反応が起きて、白色の生成物がルツボから飛散した。図1から判るようにグリシン/硝酸塩モル比が1.75倍と1.5倍の場合に生成物の結晶性が最も高かった。その結晶子径は43nmの微結晶であった。

分光蛍光光度計FP-6200 (日本分光製) により、150WのXeランプを光源として発光スペクトルを測定した。 $Y_2O_3:Eu$ の励起スペクトルのピークは、 $\lambda=240$ nm付近にある。しかしこの励起波長では発光強度が強すぎるので励起波長は $\lambda=280$ nmとし、商用サンプルと比較して測定した。図2に示すように、グリシン/硝酸塩モル比が1.75倍と1.5倍の場合に最も発光強度が強かった。その発光強度は1400℃で20時間、固相反応した生成物の場合とほぼ同程度であり、X線回折での結晶性も類似していた。

CA熱電対および放射温度計いずれでも正確な燃焼温度を測定できなかったが、1.5倍付近で燃焼時に到達する温度が最も高くなった。1400℃の固相反応生成物と発光強度及び結晶性が類似していたところから、

図1 グリシン/硝酸塩モル比を変化させた燃焼反応生成物の粉末X線回折図
(左軸：グリシン/硝酸塩モル比，右軸：結晶子径)

図2 グリシン/硝酸塩モル比を変化させた燃焼反応生成物の蛍光スペクトル (励起波長 $\lambda = 280\text{nm}$)

1400℃程度の燃焼温度が得られたと思われる。

グリシン/硝酸塩モル比1.75倍の生成物を粉碎せずにSEMによって形態観察した。爆発時にゲルから H_2O や CO_2 などのガスが急激に発生するために、既に $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ の単一相が生成しているにも関わらず図3のような発泡した後が残った形骸となっていた。その後1200℃まで後焼成したが、発泡した形骸を保ったまま個々の結晶が粒成長した。

2. GHzノイズ吸収用 Co_2Z フェライトナノ結晶のゲル化燃焼合成³⁾

携帯電話やパソコンを始めとした電子機器が高性能化するに伴って、それらから発せられるノイズは益々

図3 グリシン/硝酸塩=1.75, 300℃で燃焼反応させた生成物の表面組織

高周波化しGHz帯にまで及んでいる。MHz帯の電波吸収に用いられてきたNi-Znなどのフェライトにはスネーク限界があり、GHzノイズ吸収体として形状異方性が高いフェロックスプラナー型のフェライトが注目されている。フェロックスプラナー型の中でもGHzノイズ吸収体として最も注目されている Co_2Z フェライト($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$)微粉体をゲル化燃焼合成法によって合成できたので報告する。

2.1 研究方法

合成法1では、アルミナ製B2型ルツボ中で、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0.00125モル、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.00083モルおよび $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 0.01モルを、0.02モル濃度のクエン酸水溶液50 cm^3 に溶かした。そののちホットプレート上で攪拌しながら加熱してゲルを得た。その粘稠なゲルをルツボごと150～200℃に保ったマuffle炉中に入れ、1時間保持して燃焼させて、仮焼生成物を得た。さらに500～1200℃の各温度にて1時間本焼して最終生成物を得た。合成法2では、様々な量の硝酸アンモニウムを酸化剤として添加した。また合成法3では、クエン酸の代わりにグリシンをゲル化剤兼燃料として用いた。

2.2 研究結果

クエン酸をゲル化剤兼燃料とした合成法1では、ゲルを燃焼させて得た仮焼生成物は、図4(a)に示すように低結晶性の CoFe_2O_4 と $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の混合物であった。酸化剤として硝酸アンモニウムを添加した合成法

図4 ゲルを燃焼させて得た仮焼生成物のXRD図

2では、図4(b)に示すようにこれらの結晶性がわずかに向上したのみであった。グリシンを用いた合成法3では、図4(c)に示すように結晶性が向上した CoFe_2O_4 と微量の BaFe_2O_4 の混合物であった。さらに低回折角度領域には面間隔0.681nm, 0.525nm, 0.465nmに未知相による回折線が見られた。これらの仮焼生成物について示差熱重量分析すると、合成法1と2では570℃付近に $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の分解を伴う融解が見られた。しかし合成法3の仮焼生成物では、既報¹⁾で明らかになっているように、グリシンの場合に燃焼時の到達温度がより高いことを反映して、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ は燃焼時に既に分解してしまっていた。

これらの仮焼生成物を、1200℃までの各温度で本焼成した。1000℃で本焼成すると合成法1では、図5(a)に示すように本研究で目的とした Co_2Z フェライトが $\text{CoY}(\text{BaCoFe}_6\text{O}_{11})$, $\text{BaM}(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})$ フェライトおよび BaFe_2O_4 との混合物として生成した。合成法2では図5(b)に示すように CoY , BaM および BaFe_2O_4 の混合物であった。しかし合成法3では図5(c)に示すように、回折線の線幅は広いものの、 Co_2Z フェライトの単一相が生成した。固相反応では BaM , CoY , Co_2Z フェライトはそれぞれ800℃, 1100℃, 1300℃で単一相が生成することが知られている。本研究では1000℃で本焼成しても既に Co_2Z フェライトが得られ、焼成温度が低いために粒成長が抑制されて微結晶として生成した。仮焼生成物に混在していた未知相の回折線は

Co_2Z フェライトの0.653nm, 0.500nm, 0.458nmと近接しており、この未知相が Co_2Z フェライトの低温生成に寄与した可能性もある。

X線回折線の線幅からシェラー式によって算出した Co_2Z フェライトの結晶子径は42nmであった。しかし走査型電子顕微鏡で生成粉を観察すると、厚さ約200nmの板状結晶が1~3 μm 程度に凝集した様子が観察された。振動試料型磁力計で磁気特性を測定すると、クエン酸およびグリシンをゲル化剤兼燃料として用いたいずれの場合も、生成物が微結晶であることを反映して飽和磁化値は45~47emu/gと理論値の90%程度であった。また保磁力の値は、それぞれ0.25kOeおよび0.59~0.90kOeとわずかに異なっていた。

今後の研究の見通し

赤色蛍光体($\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$) $_2\text{O}_3$ ナノ結晶はまだ輝度が十分ではない。そこで様々なリチウム塩をフラックスとして共存させてゲル化燃焼合成を行い、ナノ結晶表面の結晶性を向上することによって改善を図りたい。またGHzノイズ吸収用 Co_2Z フェライトナノ結晶については電波吸収特性を測定し、蛍光体も併せてナノ結晶の分散性を高める手法を開発することによって、塗布型機能性ナノ結晶としての応用が広がると考えられる。

引用文献

- 1) S.Kikkawa, S.Hosokawa and H.Ogawa, Preparation of transparent conductive $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ fine powder by gel-combustion reaction J.Amer.Ceram.Soc., in press.
- 2) T.Takeda, D.Koshiba and S.Kikkawa, Gel combustion synthesis and luminescence property of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, J. Ceram. Soc. Jpn., 112, S927-929 (2004).
- 3) S.Kikkawa, D.Kubo and T.Takeda, Preparation of Co_2Z -ferrite fine powder by gel-combustion, J.Ceram. Soc. Jpn., 112, S119-121 (2004).

図5 1000℃で本焼成した仮焼生成物のXRD図