T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アルミン酸ストロンチウムの溶液燃焼合成と関連プロセスに関する研究
Title(English)	Study on Strontium Aluminates Solution Combustion Synthesis and Related Process
著者(和文)	田中大基
Author(English)	Hiroki Tanaka
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10177号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小田原 修,吉本 護,東 正樹,和田 裕之,長井 圭治
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10177号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学創造　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　工学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	田中　大基	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	小田原　修
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	和田　裕之

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は、以下全六章で構成されている。

まず第一章では、研究の背景について概論し、本論文の目的および構成を示した。溶液燃焼合成法は、硝酸混合塩と有機物燃料の水溶液を全体的に加熱することで急速な発熱反応を引き起こし、酸化物ナノ粒子を短時間で経済的に合成する方法である。本研究は、この溶液燃焼合成法をアルミン酸ストロンチウム合成に適用し、発熱反応過程に伴う生成酸化物の構造化とその変化を研究し、溶液燃焼合成における反応プロセスを明らかにした。溶液燃焼合成法では、水溶液中の出発原料が分子レベルの大きさで混合されるため、空間的温度勾配の大きな反応過程においても均一なプロセス制御ができ、 酸化アルミニウムのような単酸化物ナノ粒子の合成のみならず、長残光性蛍光体のホスト物質として知られているアルミン酸ストロンチウムのような複合酸化物ナノ粒子の合成が可能であるが、その反応プロセスについてはまだ未解明なところが多い。そこで、アルミン酸溶液燃焼合成において、硝酸アルミニウム、硝酸ストロンチウム、燃料の尿素を出発原料とし、最終的にアルミン酸ストロンチウムが合成される反応プロセスの解明を目的とし研究を行った。

第二章では、アルミン酸ストロンチウム溶液燃焼合成の出発原料の熱測定を行い、その熱力学的特性を議論した。出発原料の熱測定では、硝酸アルミニウムと尿素の反応による発熱ピークと、それより 400 K 以上高い温度で硝酸ストロンチウムの熱分解による吸熱ピークが見られた。実際の燃焼合成では、燃焼に伴い温度が急激に上昇するため、硝酸アルミニウムと尿素の酸化還元反応に加え、硝酸ストロンチウムも反応に関与して、その結果、アルミン酸ストロンチウムが合成されることが示唆される。

第三章では、アルミン酸ストロンチウムの燃焼合成において、化学量論比に対する燃料添加量、電気炉温度を変化させたことの組成に与える影響を研究した。その結果、初期条件を制御し燃焼温度を上げることで、反応開始温度差が 400 K 以上ある硝酸ストロンチウムと硝酸アルミニウムが尿素と反応し、アルミン酸ストロンチウムが合成できることが明らかになった。また、燃焼合成過程中の大量の気体放出に伴う冷却過程により、α-$SrAl_2O_4$ とともにβ-$SrAl_2O_4$ が合成されることが明らかになった。$SrAl_2O_4$ に Eu 及び Dy を添加した長残光性蛍光体では、β 相の方が発光強度が大きいと言われている。本研究で得られたβ 相の合成は、燃焼合成法のメリットの一つである。

第四章では、アルミン酸ストロンチウム溶液燃焼合成の反応プロセスの解明に取り組んだ。溶媒水の蒸発後、温度が緩やかに上昇しながら、硝酸アルミニウムと尿素がまず反応し、水酸化アルミナが合成される。このとき、硝酸ストロンチウムはまだ未反応であり、尿素と硝酸イオンの化合物である硝酸尿素も残っている。その後、硝酸ストロンチウムの分解温度である 920 K 付近まで温度が上昇すると、硝酸ストロンチウムも関与する燃焼反応が始まる。反応開始温度が異なる系（硝酸アルミニウムと硝酸ストロンチウム）における燃焼反応により、アルミン酸ストロンチウムが生成され、その後、系の温度が急激に電気炉温度以下にまで降下することで、粒径 50nm 程度のナノ粒子が合成された。

第五章では、生成熱の構造化に与える影響を検討するために、アルミン酸ストロンチウム溶液燃焼合成と、硫化亜鉛燃焼合成の構造化について議論した。アルミン酸ストロンチウム溶液燃焼合成では、燃焼温度が出発原料のうち反応開始温度の高い硝酸ストロンチウムの分解温度に近いため、反応を誘導するためには、尿素添加量・電気炉温度を制御し燃焼温度を上昇させる必要がある。一方、硫化亜鉛燃焼合成では、燃焼温度が出発原料である亜鉛及び硫黄の融点より高いため、Zn-S 系の発熱反応により反応は試料内を一方向に進み、硫化亜鉛が生成される。しかし、燃焼温度が硫化亜鉛の分解温度より高いため、その生成熱で形成される高温度場により、生成された硫化亜鉛が昇華し一部は分解する。その後、昇華と分解による急激な冷却勾配により硫化亜鉛が急冷され、μm オーダーの粒径のβ-ZnS が合成される。このように相変化に伴う急激な温度勾配が生成系に作用するということは、燃焼合成では副次的に加味する工程（温度と圧力環境制御）の影響を受けるということである。

第六章では、本研究の結果を総括した。本研究では、電気炉温度・燃料添加量を制御し燃焼温度を上げる事で、α-$SrAl_2O_4$ およびβ-$SrAl_2O_4$ が合成されることを明らかにした。また、アルミン酸ストロンチウム溶液燃焼合成の反応過程を明確にした。硝酸アルミニウムと尿素の反応と、それに続く硝酸ストロンチウムが関与する燃焼反応があることを示した。燃焼合成では、出発原料の相転移により反応が開始される系があるということはよく知られており、本研究によりアルミン酸ストロンチウム溶液燃焼合成においても、出発原料硝酸塩のうち分解温度の高い硝酸ストロンチウムの分解により、燃焼反応が起こることを示した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学創造　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	田中　大基	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	小田原 修
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	和田 裕之

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Solution combustion synthesis (SCS) which includes the redox reaction between nitrates and organic fuels in solution is one of suitable methods for synthesis of oxide nanoparticles. By mixing starting materials in solution, distances between molecules of nitrates and fuels are on a nano level, therefore fine and uniform products can be synthesized. Not only mono oxides but also complex oxides (for example, strontium aluminates) can be synthesized by SCS. Strontium aluminates powders doped with rare earth ions (Eu^{2+}, Dy^{3+}, etc.) are well-known long-lasting phosphors. It is known that luminescence intensity of β-$SrAl_2O_4$,:Eu, Dy would be higher than that of α-$SrAl_2O_4$:Eu, Dy. SCS technology seems to be one of suitable methods for synthesis of fine particles of high temperature phase because of large temperature gradients developed during SCS process. In this work, the reaction process of SCS of strontium aluminates has been investigated. The main theme of this work is "To clarify the process of SCS of strontium aluminates." In this work, starting materials of SCS of strontium aluminates were $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, and $CO(NH_2)_2$ (urea). Solution of these starting materials was heating by an electric furnace by changing urea ratio and furnace temperature in order to increase combustion temperature. As a result, α-$SrAl_2O_4$ and β-$SrAl_2O_4$ can be synthesized by increasing combustion temperature with changing conditions. In this work, the SCS process model of strontium aluminates was developed. After evaporation of H_2O, the reaction of $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ with $CO(NH_2)_2$ yields $Al(OH)_3$ and urea-nitrate related compounds, however $Sr(NO_3)_2$ still remains intact, and the sample temperature increases up to about 920 K, which is decomposition temperature of $Sr(NO_3)_2$. Then, the combustion reaction of $Sr(NO_3)_2$ yields strontium aluminates with unreacted $Sr(NO_3)_2$ and intermediate products. After completion of combustion, the stage of rapid cooling takes place, and it results in the formation of α-$SrAl_2O_4$ and β-$SrAl_2O_4$. Strontium aluminates particles did not grow large because of rapid cooling caused by vigorous evolution of gases, resulting in synthesis of uniform and fine (~50 nm) strontium aluminates particles.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).