

水熱条件下におけるニオブ酸ガドリニウム結晶の合成

[研究代表者] 平野正典 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

比較的低温の水熱条件下、無機金属塩の水溶液から、ニオブ酸ガドリニウム結晶から成るナノサイズの微粒子が生成した。弱塩基性の前駆体溶液を水熱処理することにより得られた生成物の結晶相、粒子形態、大気中における結晶の安定性、光学的性質、蛍光特性などを調べ、評価した。水熱処理温度 240°C では GdNbO₄ (フェルグソン石型) のナノ結晶 (結晶子径: 約 22 nm) が生成した。2 成分系 ErNbO₄-GdNbO₄ において生成したフェルグソン石型結晶の格子定数は、Er 成分の増加に対応する直線的な減少が確認され、ベガード則に従った。この結果から、生成物は水溶液中から組成に対応する固溶体として水熱結晶化したと考えられた。この結晶は熱処理後、紫外線励起により、⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} 遷移に基づく緑色の発光を示した。Er 成分の割合が 2 mol% の時、最も緑色発光強度は高くなった。

研究分野: 無機材料化学

キーワード: 希土類、エルビウム、水熱合成、固溶体、ニオブ酸ガドリニウム

1. 研究開始当初の背景

グリーンなプロセスとしても注目されている水熱合成法は、水を溶媒に用いる微粒子調製プロセスとして工業的にも応用されている。その特徴は、大気中の加熱を必要とする通常の固相反応などの合成法と比較すると、低い温度で金属酸化物などの微粒子を直接的に合成できる点にある。希土類元素等を含有する複合酸化物のような化合物の融点は比較的高いため、固相反応法を用いて合成を行う場合は、比較的高い温度の加熱処理が必要となる場合が多い。これまでの経緯として、水熱法を用いた各種金属複合酸化物結晶微粒子¹⁾の合成について検討を行ってきた。

2. 研究の目的

希土類ニオブ酸塩 (RENbO₄, RE=希土類) は単斜晶系のフェルグソン石型に属する。この化合物の合成に水熱法はこれまでほとんど適用されていなかった。本研究では、ErNbO₄-GdNbO₄ の 2 成分系について、任意の組成割合でナノサイズの複合酸化物 (固溶体) 結晶の微粒子を水熱合成し、その特性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 所望の組成になるように無機金属塩の水溶液を加

え混合し、弱塩基性にするため NH₃ 水を加えて攪拌することにより、テフロン容器内で前駆体溶液を調製した。

(2) この前駆体溶液の入ったテフロン容器をステンレス製耐圧容器に入れ密栓し、240°C で 5 時間水熱処理を行った。得られた生成物は分離、洗浄、乾燥、解砕し粉末試料とした。また一部試料は大気中で熱処理した。

(3) 試料は、粉末 X 線回折 (XRD) により結晶相の同定を行い、結晶子径、格子定数を測定した。透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて粒子径、粒子形態を観察した。また紫外可視分光光度計、分光蛍光光度計により光学的性質、蛍光特性などの特性を評価した。

4. 研究成果

GdNbO₄ 組成になるように調整した前駆体溶液を、弱塩基性の条件下、240 °C において水熱処理した。図 1 に 240°C で調製した試料の TEM 写真を示す。樹枝状に連なったナノサイズの結晶が観察される。X 線回折により生成物の結晶相を同定した結果、240°C でフェルグソン石型の単斜晶系のナノ結晶が生成することが判明した。結晶子径は 22 nm であった。次に Gd を Er で置換することにより、ErNbO₄-GdNbO₄ の 2 成分系の組成 Er_xGd_{1.00-x}NbO₄ (x=0~1.00) について合成を検討した。水熱処理し得られた試料の XRD パターンより、全ての組

成において 240 °C ではフェルグソン石型単斜晶系の単一相が生成した。

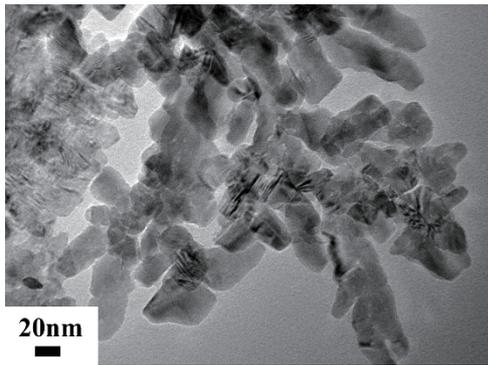


図 1. 240°C で生成した試料 $\text{Er}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{NbO}_4$ の TEM 写真

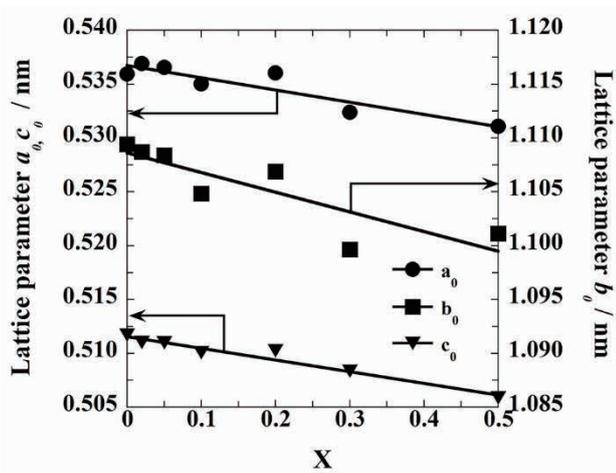


図 2. 240°C で生成した $\text{Er}_x\text{Gd}_{1.00-x}\text{NbO}_4$ の格子定数

生成したフェルグソン石型の格子定数 (a, b, c 軸) を測定した結果を図 2 に示す。Gd を Er で置換する割合 X が增大するにしたがい格子定数は小さくなった。得られた結果より、生成した結晶微粒子の格子定数変化はほぼベガード則に従っており、生成物 $\text{Er}_x\text{Gd}_{1.00-x}\text{NbO}_4$ は組成に対応する固溶体を形成していると考えられる。

希土類イオンの種類によっては熱処理無しでも高い発光強度が得られる Eu^{3+} イオンの場合と比較して、 Er^{3+} イオンの場合は熱処理が必要であった。熱処理後の結晶の励起スペクトルを測定し、適する励起波長を調べた。図 3 に励起スペクトルを示す。図より、紫外領域に電荷移動遷移 (C.T.B.) に対応する強い励起バンドの存在と Er^{3+} イオンの f 軌道間遷移に対応する多数のシャープなピークを確認される。その結果、250~260 nm 付近の紫外光を用いたホスト結晶を介した励起と、 Er^{3+} イオンの f 軌道間遷移に対応する直接的な励起のいずれにおいて

も励起可能と判断される。

図 4 は、母体結晶を介して 254 nm の紫外光を用いて励起した場合の発光スペクトルを示す。 f 軌道間遷移に基づく Er^{3+} に特有な発光が観測される。試料は、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に基づく緑色の強い発光を示した。この場合、 Er^{3+} 量が 2 mol% の場合に発光強度が最大となった。

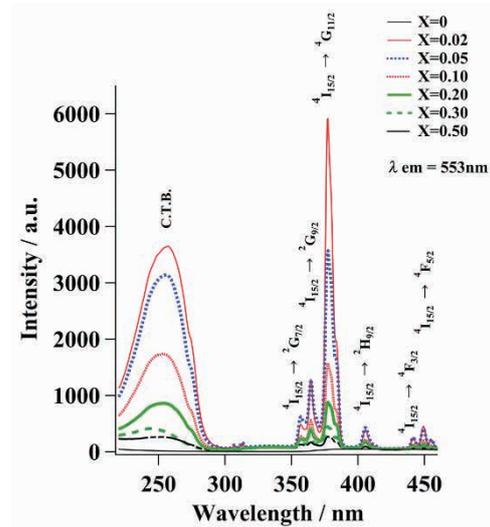


図 3. 553 nm で測定した試料の励起スペクトル

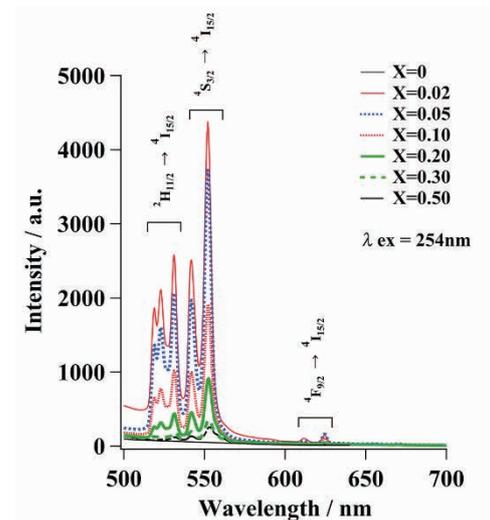


図 4. 254 nm で励起した試料の発光スペクトル

5. 参考文献

- 1) M. Hirano and H. Dozono, "Hydrothermal synthesis, luminescence, and phase stability of solid solution nanocrystals based on Y_3NbO_7 and ZrO_2 ," J. Am. Ceram. Soc., Vol.96, No.11, pp.3394-3400, 2013.