

# 水熱条件下におけるニオブ酸亜鉛微細結晶の調製

[研究代表者] 平野正典 (工学部応用化学科)

## 研究成果の概要

無機金属塩の混合水溶液を用いて、温和な温度条件下 (210~240°C) の水熱反応により、ナノサイズの微結晶から成るニオブ酸亜鉛結晶微粒子を調製した。弱塩基性の前駆体溶液の水熱処理により得られた  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  組成の生成物の結晶相、粒子形態、光学的性質、蛍光特性などを調べ明らかにした。水熱処理温度 210°C において  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  (コロンバイト構造) のナノ結晶の結晶化が観察された。X 線回折の結果より、生成した結晶粒子の結晶子径は 11nm であり、バラの花のような放射状に広がったミクロンサイズの特徴的な立体的な形態が電子顕微鏡により観察された。水熱処理時間が 5 時間から 72 時間と長くなるにしたがいバラ状の形態の粒子は 1~4 $\mu\text{m}$  と大きくなり、結晶成長した。この結晶は、276nm の波長の紫外線励起により、360~420nm を中心とする紫外-青色のブロードな発光を示した。

研究分野：無機材料化学

キーワード：ニオブ酸亜鉛、水熱合成、コロンバイト、発光

## 1. 研究開始当初の背景

水熱条件下の結晶材料合成法は、その特徴として、大気中の加熱を必要とする固相反応法と比較すると、より低い温度で金属酸化物などの結晶を微粒子として直接的に合成できる。一般に、通常の固相反応法を用いると、高温で反応させるため合成物は粗大な結晶となり、結晶合成後、微細粒子を得るための粉碎処理等のブレイクダウンが必要となる。この粉碎時におけるコンタミネーションも問題となる。水溶液中から結晶微粒子をビルドアップさせる方法の一つである水熱法は、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。本法は、無機金属塩を原料とし、化学的にも安全性が高く、グリーンなプロセスとしても注目される。これまで、種々の複合金属酸化物結晶微粒子<sup>1)</sup>の合成について検討を行ってきた。

## 2. 研究の目的

ニオブ酸亜鉛 ( $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ ) はコロンバイト型結晶に属し、マイクロ波誘電体材料への応用・研究例がある。この化合物の合成には、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、硫酸亜鉛と五塩化ニオブを原料に使用し、弱塩基性の水熱条件下でナノサイズの複合酸化物結晶の微粒子を合成し、その性質を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) Zn と Nb の原子比が 1 : 2 になるように硫酸亜鉛と五塩化ニオブを加え混合し、 $\text{NH}_3$  水を加えて攪拌することにより、テフロン容器内で弱塩基性の前駆体混合溶液を調製した。

(2) この前駆体混合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、180~240°C で 5~72 時間水熱処理を行った。得られた生成物 (沈殿析出物) は分離、洗浄、乾燥、解砕し、粉末試料とした。

(3) 合成した試料は、粉末 X 線回折 (XRD) により結晶相の同定を行い、結晶子径を測定した。透過型電子顕微鏡 (TEM)、操作型電子顕微鏡 (SEM) 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

$\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  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、180~240°C で 5~72 時間水熱処理した。図 1 に 240°C で 24 時間水熱処理し得られた試料の電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。中心部より放射状に成長した結晶が、たんぽぽの花の種のような球形となっている形態が観察される。X 線回折により生成物の結晶相を同定した結果、240°C 24 時間の水熱処理で生成した結晶はコロンバイト

型の単一相であることが判明した。結晶子径は 13 nm であった。ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 結晶が生成する温度について明らかにするため、180~240°C で 5 時間水熱処理し、生成物を X 線回折により調べた。180°C の水熱処理後では非晶質であり、210°C の水熱処理試料ではわずかに ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 結晶の析出が検出される。225°C の水熱処理後では非晶質中に、ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 結晶の析出がはっきり確認された。

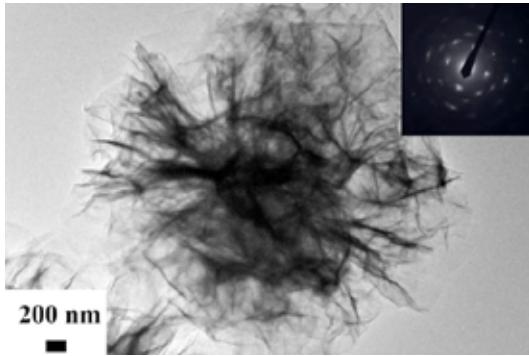


図 1. 240°C 24 時間で生成した ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の TEM 写真

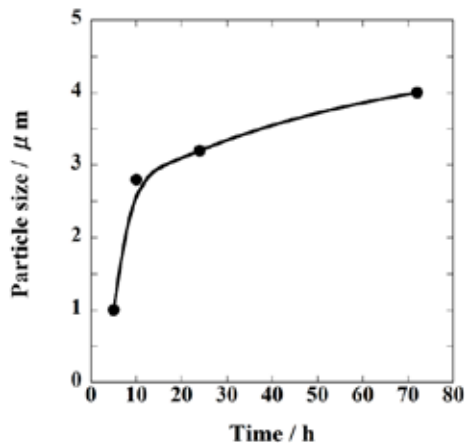


図 2. 240°C の水熱処理時間と生成した ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の粒子径

TEM による観察および EDS の結果から、225°C の水熱処理後では非晶質相と ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 結晶の 2 相の共存を再確認した。これらの結果より ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 結晶の単一相を得るためには 240°C の水熱処理が必要であることがわかった。次に、240°C において、水熱処理時間が結晶の成長に及ぼす影響を調べた。240°C 5 時間と 24 時間で生成した ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 結晶の結晶子サイズは 11nm と 13nm であった。図 2 に、ナノサイズの結晶が放射状に集合し、球状に成長した ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 結晶の粒子径を 240°C の水熱処理時間に対してプロットし示す。水熱処理時間が 5 時間から 10 時間になると、ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 結晶は約 1μm から 2.8μm へ増大した。水熱処理時間がさらに 24 時間以上となると粒子径の増大

はゆるやかとなった。72 時間後の粒径は約 4μm であった。

図 1 より、十分成長した ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 結晶は、TEM 写真では放射状に広がった球形のたんぼの種のような形態として観察される。これに対して操作型電子顕微鏡(SEM)写真では図 3 に示すように、バラの花のような放射状に花びらがひろがった球状の疎な粒子が観察された。この疎な球状粒子の粒径は TEM および SEM の観察でほぼ一致し、240°C における水熱処理時間の増大とともに大きくなった。図 4 に 276nm の紫外線励起による発光を示した。ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 結晶は 360~420nm を中心とする紫外-青色のブロードな蛍光を示した。

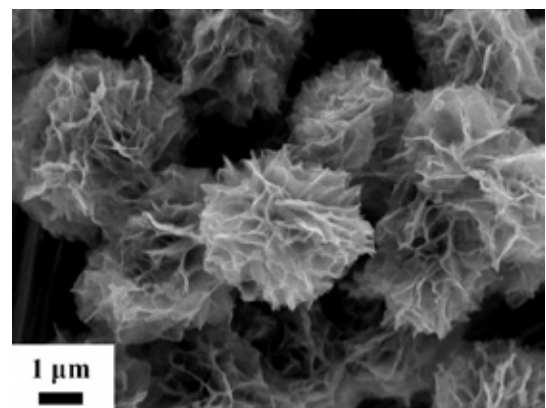


図 3. 240°C 72 時間で生成した ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の SEM 写真

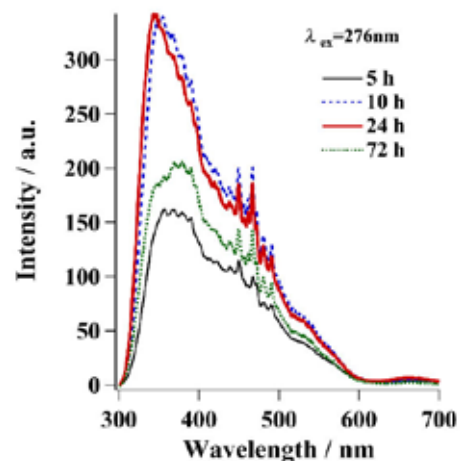


図 4. 276 nm で励起した試料の発光スペクトル

## 5. 参考文献

- 1) M. Hirano, A. Oda, and Y. Takagi, "Effect of processing conditions on crystallinity and luminescent characteristics of aeschynite-type complex oxide crystals doped with Dy<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol.127, No.8, pp.570-580, 2019.