

水熱条件下におけるスズ酸塩結晶の合成

[研究代表者] 平野正典 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

温和な水熱条件下、無機金属塩の混合水溶液から水熱反応により、希土類のスズ酸塩結晶微粒子を合成した。弱塩基性の前駆体溶液を 200~240°C の比較的低温で水熱処理し、得られたスズ酸塩化合物の結晶相、粒子形態、光学的性質、蛍光特性などを調べ明らかにした。水熱処理温度が 200°C 以上で成長した結晶が得られることから、240°C 5 時間の水熱処理で希土類をドーブしたスズ酸塩結晶を合成した。Gd₂Sn₂O₇ に Eu³⁺ をドーブした場合と同様に、Er³⁺ と Yb³⁺ を共ドーブした場合について検討した。いずれの場合もパイロクロア型の単一相から成る結晶が得られた。Eu³⁺ をドーブした結晶は、紫外線励起により、⁵D₀→⁷F₁ 遷移に基づくオレンジ色の強い発光を示した。Er³⁺ と Yb³⁺ を共ドーブした熱処理後の結晶においても、980 nm の近赤外線励起により、アップコンバージョン発光を確認した。

研究分野：無機材料化学

キーワード：スズ酸塩、希土類、水熱合成、固溶、パイロクロア、発光

1. 研究開始当初の背景

水を溶媒に用いる水熱法は、無機材料の微粒子調製プロセスとしても有用であり、経済的かつ環境に配慮した手法であり、工業的にも応用されている。水熱条件下の結晶材料合成法は、大気中の高温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結晶を均質な微粒子として合成できる。微細粒子を得るための粉碎処理等のブレイクダウンが不要なため、粉碎時におけるコンタミネーションが無い。本研究の手法は、無機金属塩を原料としているので、化学的にも安全性が高く、グリーンなプロセスである。これまで、種々の複合金属酸化物結晶微粒子の合成について検討してきた。

2. 研究の目的

Gd₂Sn₂O₇ 組成のスズ酸塩結晶は立方晶系のパイロクロア型に属する。それらの水熱合成例は少ない。本実験では、水熱法を用いて、Gd₂Sn₂O₇ に Eu³⁺ をドーブした系と、Er³⁺ と Yb³⁺ を共ドーブした系について、ナノサイズの複合酸化物(固溶体)結晶微粒子の合成を行い、その性質を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 無機金属塩の水溶液を目的の組成になるようにテフロン

ン容器に加え混合し、NH₃ 水を加えて攪拌し、弱塩基性の前駆体試料水溶液を調製した。

(2) 前駆体試料水溶液の入ったテフロン容器をステンレス製の耐圧容器に入れ密栓後、150~240°C で 5 時間水熱処理した。得られた生成物は分離、洗浄、乾燥、解砕し粉末試料とした。

(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。また紫外可視分光光度計、分光蛍光光度計を用いて光学的性質、蛍光特性などを測定し、透過型電子顕微鏡(TEM)により粒子径、粒子形態を観察した。

4. 研究成果

NH₃ 水を用いた弱塩基性の条件下、(Eu_xGd_{1.00-x})₂Sn₂O₇ (x=0~1.00) 組成になるように調整した前駆体溶液を水熱処理した。生成物の XRD パターンより、全ての組成においてパイロクロア型のナノ結晶の生成を確認した。水熱処理温度が上昇すると、生成したパイロクロア型結晶の結晶子径は増大し、240°C では 37 nm であった。図 1 に 240°C で調製した x=0.50 組成の試料の TEM 写真を示す。立方体形状の粒子が観察された。Eu₂Sn₂O₇-Gd₂Sn₂O₇ の系において、ユーロピウム含有量が多い試料ほど粒子径がわずかではあるが現象する傾向が見られた。240 °C で水熱処理し

得られた試料の XRD パターンより、十分に成長したパイロクロア型の単一相が生成していることが明らかとなった。

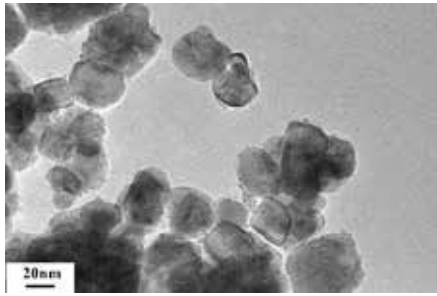


図 1. 240°C で生成した $(\text{Eu}_{0.50}\text{Gd}_{0.50})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の TEM 写真

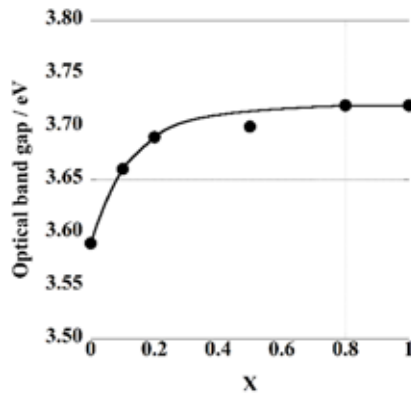


図 2. $(\text{Eu}_x\text{Gd}_{1.00-x})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の光学的バンドギャップ

生成したパイロクロア型 $(\text{Eu}_x\text{Gd}_{1.00-x})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 結晶の光学的バンドギャップを図 2 に示す。またパイロクロア型結晶の格子定数は、Gd を Eu で置換する割合(X)が増大するにつれて、ほぼベガード則に従って直線的に増大することを確認した。パイロクロア型 $(\text{Eu}_x\text{Gd}_{1.00-x})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 結晶の励起スペクトルを測定した結果、紫外領域にチャージトランスファーバンドに対応する強い励起バンドの存在が確認された。励起スペクトル測定の結果を基に、チャージトランスファーバンドに対応する 270 nm の紫外光を用いて、母体結晶を介して間接励起した。得られた発光スペクトルの測定結果より、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 遷移に基づくオレンジ色の強い発光が観察された。Eu³⁺の発光の特徴は、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ の電気双極子遷移に帰属される赤色の発光が支配的である場合、ホスト結晶中の Eu³⁺ サイトが反転対称性を持たないことに対応する。これに対して、Eu³⁺ が反転対称性をもつサイトに置換している場合、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ に帰属される発光線の強度が $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ より強くなり、橙色の発光を示すものと考えられている。Gd を Eu で置換する割合(X)に対してプロットした $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ に帰属される発光強度を図 3 に示す。x=0.09 す

なわち Eu³⁺量が 9 mol% の場合に発光強度が最大となった。

図 3. $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ に帰属される発光強度の組成依存性

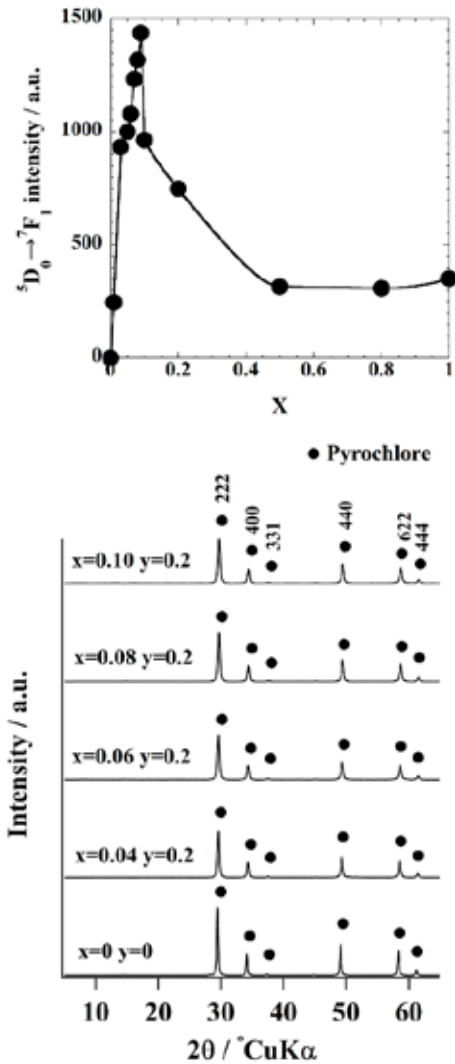


図 4. $(\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1.00-x-y})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の XRD パターン

Er³⁺と Yb³⁺を共ドーピングした系についても同様にして弱塩基性の条件下 240 °C で水熱処理し、実験を行った。その結果、図 4 に示した試料の XRD パターンより、十分に成長したパイロクロア型の単一相であることを確認した。Er³⁺と Yb³⁺を共ドーピングした熱処理後の結晶において、980 nm の近赤外線励起により、アップコンバージョン発光を確認した。

5. 参考文献

- 1) M. Hirano, H. Iwata, and K. Tanaka, "Synthesis, photoluminescence, and up-conversion luminescence of niobates co-doped with Er³⁺ and Yb³⁺," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol.128, No.11, pp.866-874, 2020.