

# パイロクロア型金属酸化物ナノ結晶の水熱合成

[研究代表者] 平野正典 (工学部応用化学科)

## 研究成果の概要

水熱法を用いて、無機金属塩溶液から、光機能性の金属酸化物結晶として、希土類のスズ酸塩から成るナノサイズの固溶体微粒子を 200~240°C の比較的低温で合成した。弱塩基性の水熱条件で前駆体溶液を処理し、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、蛍光特性などを評価した。水熱処理温度 180°C 付近から結晶が成長し始め、200°C 以上でパイロクロア型のナノ結晶 (結晶子径: 約 30 nm) が生成した。2 成分系  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  において生成したパイロクロア型結晶の格子定数は、Eu 成分の増加に対応する直線的な増大が確認され、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。この結晶は紫外線励起により、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  遷移に基づくオレンジ色の強い発光を示した。Eu 成分の割合が 9 mol% の時、最も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：パイロクロア、希土類、ユーロピウム、水熱合成、固溶体、スズ酸塩

## 1. 研究開始当初の背景

無機材料の調製法の中でも水を溶媒に用いる微粒子調製プロセスである水熱法は、環境に配慮した経済的な手法として工業的にも応用されている。また最近ではグリーンプロセスとしても注目されている。その特徴として、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水溶液から直接的に合成できる場合がある。特に希土類元素を含有する複合酸化物からなる化合物の場合、その融点は比較的高いため、固相反応法においては通常、その合成に比較的高い温度の加熱処理が必要となる。これまで、水熱法による各種金属複合酸化物結晶微粒子<sup>1)</sup>の合成とその特性評価について検討してきた。

## 2. 研究の目的

希土類のスズ酸塩結晶は立方晶系のパイロクロア型に属する。それらの合成に水熱法を適用した検討例はあまりない。本研究では、 $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  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、その性質を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

- (1) テフロン容器内で無機金属塩の水溶液を所望の組成になるように加え混合し、弱塩基性にするため  $\text{NH}_3$  水を加えて攪拌し、前駆体溶液を調製した。
- (2) 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、150~240°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。
- (3) 得られた試料は、粉末 X 線回折 (XRD) により結晶相の同定を行い、結晶子径、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

弱塩基性の条件下、 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  組成になるように調整した前駆体溶液を 150~240 °C において水熱処理した。図 1 は生成物の XRD パターンを示す。水熱処理温度 180°C 付近から結晶が成長し始め、約 200°C でパイロクロア型のナノ結晶が生成した。水熱処理温度の上昇とともに、結晶子径は増大し、240°C で 37 nm となった。図 2 に 240°C で調製した試料の TEM 写真を示す。複数の

結晶からなる立方体形状の粒子が観察される。次に Gd を Eu で置換することにより、 $\text{Eu}_x\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  の 2 成分系の組成 ( $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1.00-x}$ ) $_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $x=0\sim 1.00$ ) について合成を検討した。240 °C で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パイロクロア型の単一相が生成することが明らかとなった。

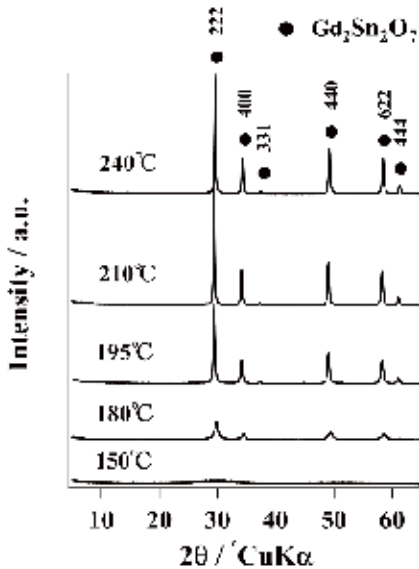


図 1. 240°C で水熱処理した試料の XRD パターン

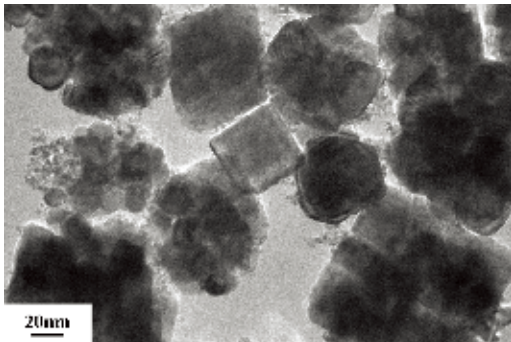


図 2. 240°C で生成した試料  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  の TEM 写真

生成したパイロクロア相の格子定数を測定した結果を図 3 に示す。Gd を Eu で置換する割合  $X$  が增大するにしたがい格子定数は大きくなった。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ペガード則に従っており、生成物 ( $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1.00-x}$ ) $_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  は組成に対応する固溶体を形成していることが明らかとなった。

次に、生成した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。その結果、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を確認した。

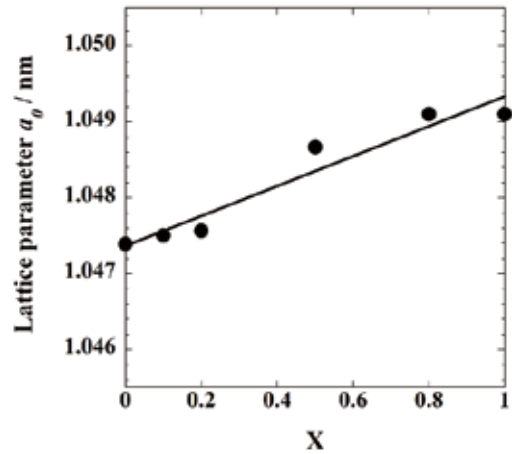


図 3. パイロクロア型 ( $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1.00-x}$ ) $_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  の格子定数

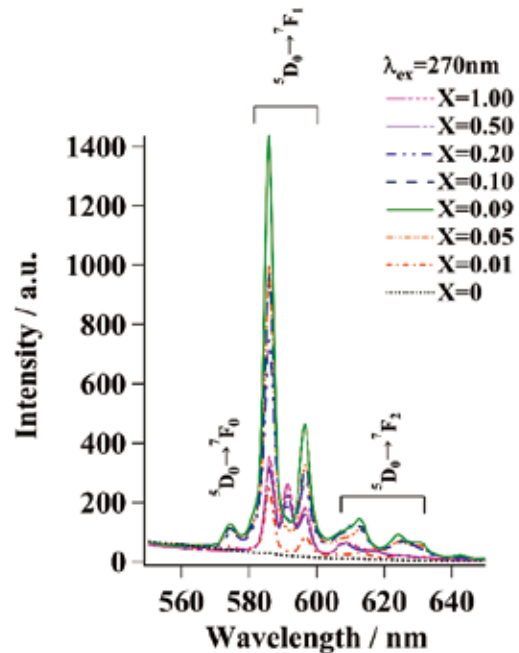


図 4. 270nm で励起した試料の発光スペクトル

上の図 4 は、母体結晶を介して 270 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  $\text{Eu}^{3+}$  に特有な発光が観測される。試料は、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  遷移に基づくオレンジ色の強い発光を示した。この場合、 $\text{Eu}^{3+}$  量が 9 mol% の場合に発光強度が最大となった。

## 5. 参考文献

- 1) M. Hirano and K. Minagawa, "Solid solution nanocrystals in the  $\text{CeO}_2\text{-Y}_3\text{NbO}_7$  system: Hydrothermal formation and control of crystallite growth of ceria," J. Am. Ceram. Soc., Vol.97, No.12, pp.3800-3806, 2014.