

酸化ニオブゾル『バイラール Nb-G 6000』

多木化学株式会社 研究所

井筒 裕之, 黒田 武利

Niobium Oxide Sol 「BIRAL Nb-G 6000」

Hiroyuki Izutsu, Taketoshi Kuroda

Research department
Taki Chemical Co., Ltd

1. はじめに

近年, さまざまな分野においてナノ材料, ナノテクノロジーの重要性, 優位性が取り上げられている。ナノ化することによりバルク材料にはなかった光学特性, 触媒特性, 磁気特性などが発現することはよく知られており, 材料面でも新しい機能性の製品を生み出すため, あらゆる元素, 化合物のナノ粒子が開発されている。ところで, 当社が取り扱う「ゾル」とは1~100 nm 程度のコロイド粒子が液体に分散されたものである。溶液状の外観で, 分散された粒子は基本的に互いに反発しあって浮いた状態で安定化しており, 沈降しないという特徴を有する。

多木化学では約20年前から金属酸化物ゾルの開発, 商品化を行ってきており, これまでに, 酸化チタン, 酸化セリウム, 酸化スズ等のゾルを開発, 量産化し, 各種工業製品の機能化をサポートしてきた。ゾルの用途や使い方はその材料の機能によって様々であるが, 粉末と異なり, ナノサイズでほぼ単分散の状態が存在するため, 膜厚を適切に制御することでほぼ透明な膜を与えることができることから, 膜材料とし

て検討されることが多いようである。例えば酸化チタンのゾルを基材表面にコーティングすることで材料の外観を損なうことなく光触媒機能を付与することができる。この事例はゾルが工業的に活躍した好例である。また, 酸化セリウムや酸化錫のゾルは塗料等に添加されて紫外線吸収剤や帯電防止剤として働く。本稿では, 新たな機能性酸化物ゾルとして酸化ニオブゾルを開発したので紹介する。

2. 酸化ニオブ

周期律表を見ると5A族という部類にバナジウム, タンタルと並んで五価の高融点の金属としてニオブが記されている。ニオブについて書物等で調べると, 合金やガラスの添加物としての用途が挙げられている。最近ではニオブ酸リチウムの単結晶が非線形光学材料として利用されており, ニオブ酸カリウムが非鉛系圧電セラミックスの候補として研究開発されているという情報を見つけることができる。またニオブ酸が固体酸性を示すことから, 触媒としての研究報告も散見する。

五酸化ニオブの屈折率は2.3であり, 酸化チタン(2.5)と並んで高屈折率を示す酸化物材料のひとつでもあることから, 光学薄膜材料としても知られており, 主に真空蒸着やスパッタ法によって, 酸化ニオブ薄膜が作製されてい

る。さらにはフッ化水素酸以外の酸には溶けず、塩類は易加水分解性であることから、取り扱いにくい材料である反面、逆にいえば薬品等に対して安定な材料とも考えることができる。このようにニオブは有望な高機能性材料の素質をもつ元素であるといえるが、材料としてのニオブは、金属や酸化物粉末、高価で不安定な塩化物やアルコキシド等しか入手することができなかったため、そのさまざまな特徴の割には工業的な利用が制限されてきた材料であったと思われる。

3. 「バイラール Nb-G 6000」の特徴

1) 基本物性

当社は古くから五酸化タンタル、五酸化ニオブを取り扱ってきたが、技術開発の結果、ニオブ酸をナノ粒子化すると共に、分散剤として若干量のアンモニアのみを含有するゾルを工業的に製造することに成功した。すなわち、乾燥、焼成するだけで、純粋な酸化ニオブの膜やバルクを得ることができる溶液状のニオブ原料を提供できるようになった。表1にバイラール Nb-G 6000 の基本的な物性を、図1に外観を示す。固形分は五酸化ニオブ換算で6%である。X線回折によると乾燥粉末は無定形であり、ゾル中ではニオブ酸の状態で存在している。外観写真の透明性からもわかるように粒子は非常に小さく平均粒子径は15nm程度と測定される。pHはアンモニアを含むことで8とややア



図1 バイラール Nb-G 6000 の外観

ルカリ性であるが、アンモニアはニオブ酸表面に吸着されており、臭いはほとんどない。また、粘度も低く取り扱いは容易である。有機フィルム等に塗布する用途を考えて、造膜助剤入りのグレードも準備しているが、清浄なガラス表面ならコーティング、塗布、乾燥することで容易に薄膜を形成することができる。

2) 薄膜の作成と膜の特性

前述の通り、酸化ニオブは高屈折率材料であることから、薄膜を作成し、その特性を調べたので以下に当社の酸化チタンゾル由来の膜と比較しながら紹介する。薄膜サンプルはバイラー

表1 酸化ニオブゾルの物性

品名	バイラール Nb-G6000
外観	微青白色溶液
固形分濃度	6% (Nb ₂ O ₅ 換算)
アンモニア	0.5%
結晶性(100℃乾燥時)	アモルファス
平均粒子径	15nm
pH	8
粘度	10mPa・s 以下

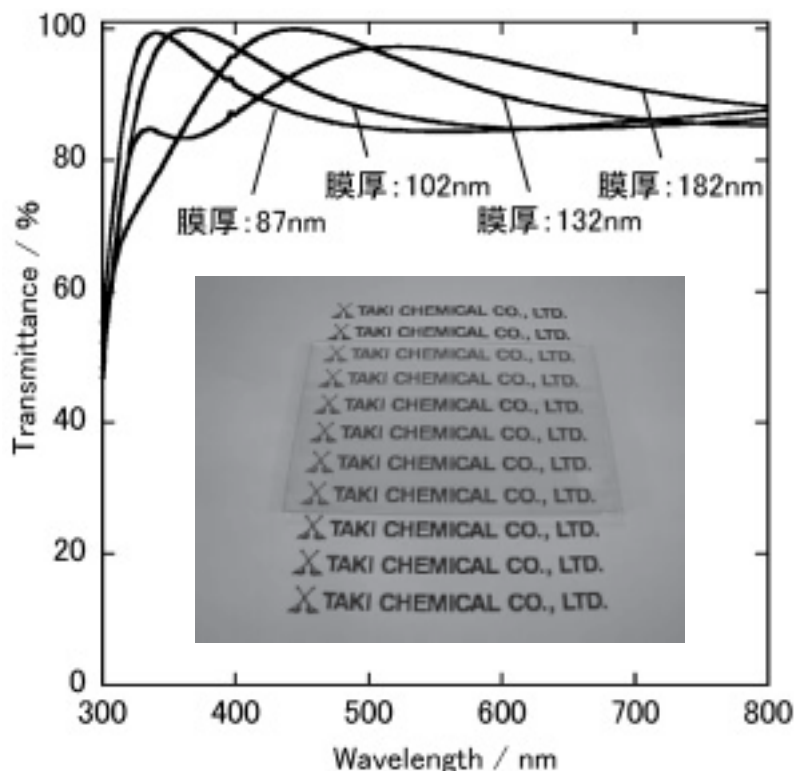


図2 薄膜の分光透過率とガラス基盤にコーティングした際の外観

ル Nb-G 6000 をスピコートによってスライドガラス上に塗布し、100℃ の熱処理によって乾燥させて得た。図2 に回転数を変えて膜厚を変化させた薄膜の分光透過率とガラス基板上にコーティングした際の外観を示す。ガラスとの屈折率差のために干渉色が発生しており、波長によって透過率に波があるが、おおむね可視光 80% 以上の透過率を示しており、外観的に透明であることがわかる。ガラス上で 500℃ まで熱処理しても外観はほとんど変化しないことを確認している。

次に、コーティング後の熱処理温度を変えて屈折率を測定した結果を図3 に示す。膜厚によって多少の差はあるものの屈折率は熱処理温度の増加と共に増加し、ほぼ 1.8 程度となる。酸化ニオブの屈折率 2.3 からすると低いように感じるが、同時に測定した当社の酸化チタンゾルをコーティングした膜と比べると高いことがわ

かる。この屈折率低下は膜の緻密性や結晶性によるものと考えており、コーティング材料の物性や塗布条件の影響を受ける。酸化チタンにおいてもアルコキシチタン由来の膜では異なった傾向を示す。

膜の表面の電子顕微鏡像を図4 示す。バイラール Nb-G 6000 から得られた膜はゾルであるにもかかわらず、成膜した表面に構成粒子が観察されず、ガラス状と同様の平滑な表面を示すことが特徴的である。ほぼ同等の平均粒子径とされる酸化チタンゾルから得られた薄膜の電子顕微鏡像が明らかに粒の集まりになっていることと比較するとその違いは明らかである。なぜこのような表面を形成するのかはまだ明らかではないが、この表面的な特長と関連し、バイラール Nb-G 6000 をガラス上にコーティングした膜は 100℃ 程度の乾燥後に既に硬化しており、引っかきやスクラッチに対してかなりの耐

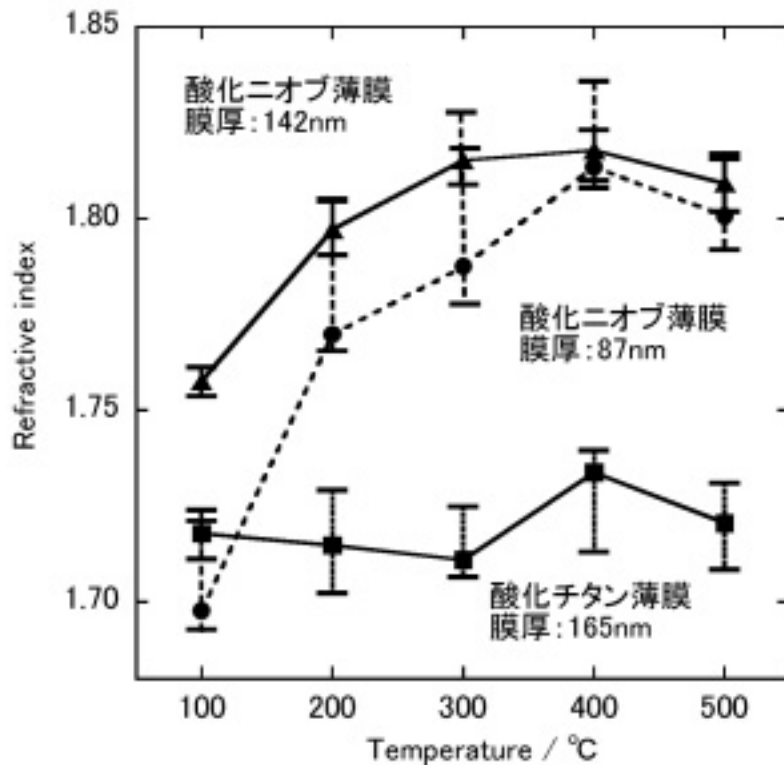


図3 熱処理温度, 膜厚による薄膜の屈折率変化

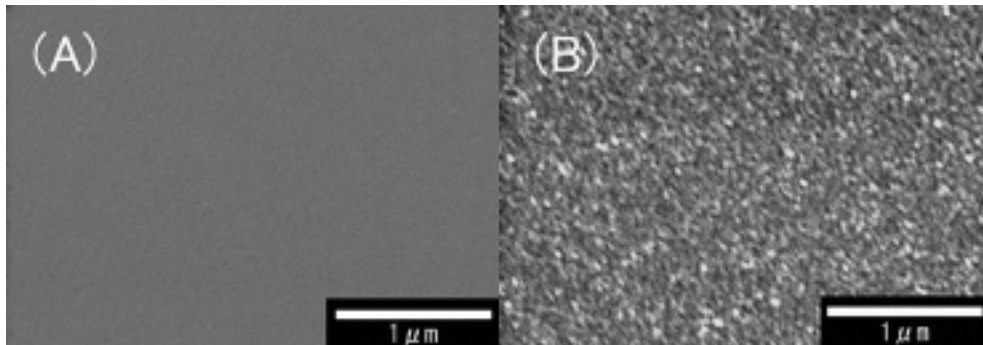


図4 薄膜表面の電子顕微鏡像 (100°C 熱処理後)
(A) : 酸化ニオブ薄膜, (B) : 酸化チタン薄膜

表2 耐傷性試験

試験名称	試験条件	評価結果	
		100°C/1h 熱処理	500°C/1h 熱処理
鉛筆硬度試験	荷重 1Kg 鉛筆引っかき	9H	9H
スチールウールスクラッチ	#0000 500g/50回	異常なし	異常なし

傷性を示すことがわかった（表2）。ゾル-ゲル法で得られるシリカ膜が低温で硬化することはよく知られており、しばしば機能性コーティングのバインダーとして用いられているが、一般にゾルをコーティングして得られる膜は高温で熱処理しなければ硬化しない。しかしながら、本ゾルはバインダーを用いることなく、直接コーティングし、乾かす程度で強固な膜を形成することができる。これは本ゾルを構成する粒子がアモルファスであること、表面にアンモニアを有することなどが影響して、脱水重縮合し易い表面を形成していると考えているが、実験的に粒子サイズを大きくしていくと徐々に硬化しなくなることから、粒子サイズ、表面積等も影響しているようである。また、先にも述べたように酸化ニオブは酸、アルカリに対して比較的安定であるため、表3に示すように薄膜の耐薬品性も優れている。このことから材料本来の

特性である高屈折率特性だけでなく、表面保護やパッシベーション機能についても効果が期待され、検討を進めている。

4. まとめ

新規開発した酸化ニオブゾル『バイラール Nb-G 6000』の紹介と、薄膜の特性について記した。このほかにも現在、このゾルを用いた触媒としての利用の可能性も検討している。Nb-G 6000は既に量産可能となっており、各企業の工業用材料としての検討はもちろん、光学材料だけでなく、大学等研究機関でのニオブを利用した新たな機能性材料の基礎検討への利用も歓迎する。今後は、Nb-G 6000をより使いやすいうようにアップグレードしていくと共に、他のナノ材料も含め、引き続き特徴的な機能性材料の開発を進めていきたい。

表3 耐水・耐薬品性試験

試験名称	試験条件	評価結果	
		100°C/1h 熱処理	500°C/1h 熱処理
耐水性試験	水道水/10 時間浸漬	異常なし	異常なし
耐湯水試験	65°C(±5°C)水道水/24 時間浸漬	異常なし	異常なし
耐酸性試験	5%HCl/24 時間浸漬	異常なし	異常なし
アルカリ性試験	5%NaOH/24 時間浸漬	異常なし	異常なし