

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360293

研究課題名(和文)

自己組織化反応による酸化亜鉛粒子膜の発達したナノ構造制御と高次機能性

研究課題名(英文) Synthesis and Higher-order Functionality of Nanostructured Oxide Particle Thin Film by Self-assembly Reaction

研究代表者

殷 しゅう (YIN SHU)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40271994

研究成果の概要(和文)：

環境にやさしいソフト溶液プロセスによる酸化亜鉛粒子及び膜の精密形態制御及びこれらの特殊な形態に由来する新しい機能性について検討した。反応条件を厳密に制御することによって、ロッド状、ナット状、球状、板状、スクリー状、中空粒子及びフラワー状等の様々な均一でユニークな粒子膜の合成に成功した。なお、粒子サイズ、アスペクト比、比表面積の制御が可能であり、遷移金属ドーピングによる導電性向上及び粒子のユニークな形態等に由来する優れた吸着特性、親水性・疎水性、発光特性、高い光触媒活性、高感度湿度センサ特性を実現した。

研究成果の概要(英文)：

Environmentally friendly soft solution synthesis of ZnO thin films with precisely developed microstructure and novel functionality were investigated. Homogeneous ZnO thin films consisted of various unique microstructures, such as nanorods, nanonuts, nanospheres, nanodisks, nanoscrews, hollow structure and nanoflowers were successfully synthesis by precisely controlling the reaction conditions. The particle size, aspect ratio and specific surface area could be precisely controlled. ZnO particle thin films with some novel functions, such as conductivity related to transition metal doping, superhydrophobicity, superhydrophilicity, photoluminescence properties, improved photocatalytic activity and high sensitive humidity sensor property related to their unique morphologies were confirmed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2009年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：結晶構造・組織制御、機能性薄膜、形態制御、自己組織化反応

1. 研究開始当初の背景

(1) 酸化亜鉛(ZnO)は非常に古い材料であり、紫外線遮蔽材料、カソード発光体、電磁

波シールド材料、圧電素子等幅広く利用されている。近年、酸化亜鉛に様々な新しい機能が見出され、様々な領域での応用が期待され

ている。酸化亜鉛のナノ・マイクロ結晶の形態・配列の高次制御は非常に重要であり、バルク材料にないスマートな機能の発現が期待される。

(2) 酸化亜鉛ナノワイヤとナノベルトが創製されて以来、ナノレベルでの微細構造・形態・次元制御は大変注目され、様々な形態を示す酸化亜鉛が開発されてきたが、その殆どが、固相熱昇華法と呼ばれる高温法で作成されている。すなわち、電気炉の温度を亜鉛源の融点近くまで上昇させ、昇華した酸化亜鉛をキャリアガスによって温度の低い基板上に運び沈着させることによって合成する方法である。ナノワイヤとナノベルトの他、ナノパネ、ナノリング、ナノ櫛、ナノプロペラ、ナノロッドなど、様々な形態を有する単結晶酸化亜鉛の合成ができる。2006年6月、酸化亜鉛ナノワイヤの圧電性を利用したナノ発電機の開発について Science 誌に報告され、酸化物のユニークな形態に由来する新しい機能性についての研究価値が益々高まってきた。しかしながら、上記固相熱昇華法では反応中基板の上の僅かな温度分布が存在する等によって、様々な形態を有する酸化亜鉛が同時に基板上に生成され、同一形態を有する生成物の回収効率の向上及び生産効率の向上等の課題が残されている。

2. 研究の目的

(1) 酸化亜鉛などを代表とする酸化物の多彩な形態制御を行い、自己組織化反応を利用し、様々な基板上にマイクロレベルの柱状或は板状粒子を所定方向に成長、又は配列させた薄膜を直接低温溶液中で合成し、さらに薄膜の表面構造をナノレベルで制御し、多彩な形態制御を行い、反応のメカニズムを解明すると共に、発達した無機酸化物薄膜の設計指針を明らかにする。

(2) 溶液反応は環境にやさしいプロセスであり、均一な生成物を得るためのスケールアップに適している方法でもある。溶液反応では溶解-再析出メカニズムが生成物の形態に大きく影響を与えるため、粘度及び誘電率などの特性の異なる反応溶媒の選択、結晶促進ポリマーの選択、沈澱剤の加水分解速度の制御、前駆体溶液濃度の制御、アニール時間の制御、テンプレートの利用などをうまく利用すると、発達した表面構造を有する様々な形態の酸化物粉末または粒子膜の合成ができる。この手法による酸化亜鉛粒子膜の創製についての有効性を検証する。

(3) ユニークな粒子及び薄膜形態に由来するスマートな新機能性の検証を行い、発達した微細構造を有する材料の高次機能性の実現を目指す。

3. 研究の方法

(1) 代表的には、硝酸亜鉛水溶液とヘキサメチレンテトラミン($C_6H_{12}N_4$, HMT)の均一水溶液を基板材料と共に耐圧ガラス瓶に密封し、70-95°Cの温度範囲内で反応速度を制御した均一沈殿プロセスによって、酸化亜鉛を基板上に直接的に析出させ、さらに熟成による結晶性酸化亜鉛のナノ構造制御について検討する。温度制御と同時に、溶液中亜鉛イオンの濃度を調整し、酸化亜鉛粒子の生成速度を制御することによって、基板上における酸化亜鉛の自己組織化反応速度を制御し、粒子膜の形態の精密制御を行う。

(2) 塩化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛等様々な前駆体及び尿素等異なる沈澱剤を用いた場合について検討を行い、粒子サイズ及び粒子形態の効率的制御手法を確立し、発達したナノ構造の生成メカニズムを明らかにする。

(3) 異なる粘度及び誘電率を有する様々な無機・有機反応溶媒を用い、結晶成長に及ぼす沈澱剤、キレート剤、界面活性剤及び触媒の影響を検討すると共に、沈澱剤の加水分解速度の制御及び粒子膜成長速度制御を行い異なる粒子サイズとアスペクト比等の形態或は表面構造を有する材料合成を行う。

(4) パノスコピック構造を有する新規機能性薄膜の創製を試みる。優れた可視光応答性を有する窒素ドープ酸化チタン($TiO_{2-x}N_x$)薄膜との複合化を行い、発達した微細構造を有するZnOナノスクリー薄膜の優れた吸着特性と高い可視光触媒活性を有する $TiO_{2-x}N_x$ 膜の相乗効果による光触媒の活性向上について検証を行う。

(5) 吸着特性、透明導電性、親水・疎水性、発光特性、高い光触媒活性、高感度湿度センサ特性等、粒子の組成及びユニークな形態等に由来する新しい機能性について検証する。

4. 研究成果

(1) 沈澱剤として HMT 或いは尿素を用いた場合、70-90°C 以上で沈澱剤が加水分解しアンモニアの生成に伴い、pH が上昇し、亜鉛イオンの沈澱反応及び結晶化が進行する。酸化亜鉛薄膜の微細構造は沈澱剤の種類、前駆体濃度、結晶化溶媒及び処理時間に依存し、尿素を用いた場合、アンモニアの他、炭酸ガスも同時に生成するため、酸化亜鉛粒子の生成に大きく影響を与え、フラワー状の多孔質薄膜ができる。ヘキサメチレンテトラミンを用いた場合、ガスの発生がなく、比較的均一な粒子膜の合成ができることが分かった。また、前駆体濃度を制御することによって、粒子膜の生成速度を制御でき、粒子膜の品質に大きく影響を与えることが分かった。1mM という非常に薄い濃度の $[Zn^{2+}]$ を用い、3h 熱処理した場合、得られた膜は優れた結晶性を有し、六角柱状マイクロロッド状酸化亜鉛からなる均一な膜が得られた。同条件で処理時間を

76 h 以上長くすると、六角柱状結晶の特異的な溶解-再析出反応が進行し、発達したナノスクリー構造を有するマイクロロッドに変貌した (Fig. 1)。このナノスクリーへの変換率はほぼ 100% であり、単分散ナノスクリー結晶が確認できた。親水性を評価したところ、Fig. 2 に示されるように、通常ガラス板は水に対する接触角は 40° であるが、ナノロッド構造を有する酸化亜鉛薄膜の水に対する接触角は 165° であり、超撥水性を示した。一方、ナノスクリー構造を有する酸化亜鉛薄膜の水に対する接触角は 0° であり、超親水性を示した。酸化亜鉛の形状を変化させるだけで正反対の性質を示す (超撥水性、超親水性) 事はナノレベルで粒子膜形状の制御が可能になって初めて可能になり、バルク体と全く異なった性質を示す酸化物薄膜を調製することができた。



Fig. 1 SEM & TEM images of (a) hexagonal and (b, c) screw-like ZnO nano rods prepared by heating Zn^{2+} -HMT aqueous solution at 95°C for 3 and 76 h, respectively.

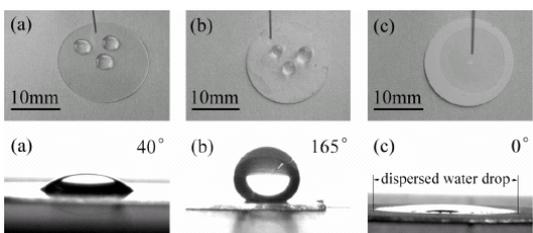


Fig. 2 Photographs of water drops on various surfaces. (a) glass substrate; (b) superhydrophobic surface of ZnO film with nano-rod superstructure; (c) superhydrophilic surface of ZnO film with nano-screw superstructure.

なお、反応時間変化をさせることによって、薄膜中の酸化亜鉛はナノロッド構造からナノスクリー構造に変化し、表面は超撥水性から、超親水性に変わり、化学発光強度が増加することが分かった。酸化チタンなど光誘起による超親水性が知られているが、本研究で調製された酸化亜鉛の超撥水性と超親水性はいずれも光を照射しない状態で観察された現象であり、従来の光誘起超親水性と異なるメカニズムが考えられる。これらナノスクリーからなる膜は高比表面積を有し、優れた吸着特性等が期待される。

また、種々のアルコール溶媒を用いた場合、共生型ナノロッド、放射状共生型ナノスクリー、不完全な結晶等、異なる微細構造を有

する酸化亜鉛薄膜が得られた。これは、異なる誘電率を持つ溶媒は亜鉛イオンに対する溶解度が異なるため、溶解-再析出過程において、析出速度に影響を与えたためと思われる。一方、溶液にエチレングリコール (EG) を加えた場合、ロッド状粒子の c-軸長さ方向の成長が抑えられ、粒子のアスペクト比が減少し、サイズが均一に揃った単分散ロッド状構造を有することが分かった。これよりエチレングリコールの割合を制御することによって、酸化亜鉛粒子のアスペクト比を精密に制御できることを見出した。Fig. 3 には溶媒組成と得られた粒子形態及びアスペクト比との関係を示す。

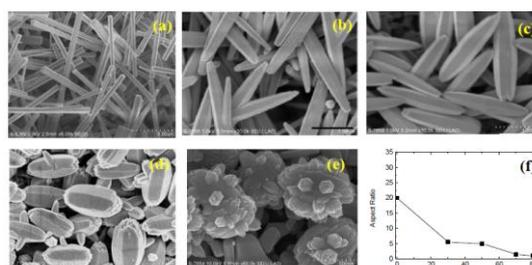


Fig. 3 SEM images (a-e) and the aspect ratio (f) of ZnO rod-like crystals prepared in EG Solution with different concentrations (a) 0%; (b) 30% (c) 50% (d) 70% (e) 80%.

(2) 酸化亜鉛は六方晶であり、低濃度溶液中でゆっくり結晶化させる場合、c 軸方向成長する傾向があるが、イオン濃度が高くなると、核の生成が早くなり、微粒子になる傾向がある。そのため、異方性の低い球状マイクロ粒子の合成が難しいとされてきた。我々はエタノールアミンを沈殿剤として用いるマイクロ波加熱ソルボサーマル反応により、昇温から反応終了までの時間が 5-10min 程度で、90% 以上の高い収率で均一な擬球状マイクロ粒子を生成でき、粒子の高効率合成を実現できることを見出した。なお、ここにデータを示していないが、アスペクト比の小さなロッド状或は球状粒子は非常に優れた湿度センサ応答性を示し、市販湿度センサの 2 倍以上の高感度を示した。

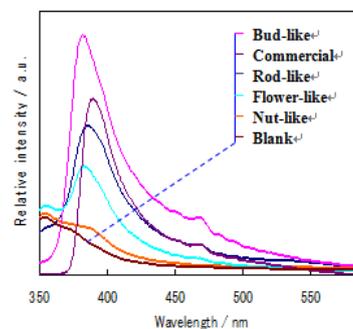


Fig. 4 Photoluminescence spectra of ZnO crystals with different morphologies.

酸化亜鉛薄膜の微細構造は、溶媒中での亜鉛イオンの溶解度、再析出速度、異なる酸化亜鉛結晶面でのイオン吸着能力の違い等に依存すると考えられる。また、親水性の他、発光特性が粒子の形態に依存することが観察された。全ての粒子において325nmの光によって励起が可能であり、390nmの近紫外線発光のピークが見られたが、発光強度はつぼみ状 > ロッド状 > 花状 > ナット状となっており、明らかな形態依存性が観察された (Fig. 4)。

(3) 硝酸塩前駆体の代わりに、塩化物及び酢酸塩前駆体を用いることによって、ロッド状粒子膜の他、板状、ナット状粒子膜の合成もできることが分かった。これらの様々な形態を有する酸化亜鉛について、上記ナノスクリーンの合成と同様に、72h以上の長時間アニールすることによって、溶解再析出反応によって粒子表面の微細構造が変化し、様々な発達した微細構造を創製できることが分かった (Fig. 5)。また、これらの試料では、発達した微細構造に由来する優れた吸着特性と光触媒活性が確認された。

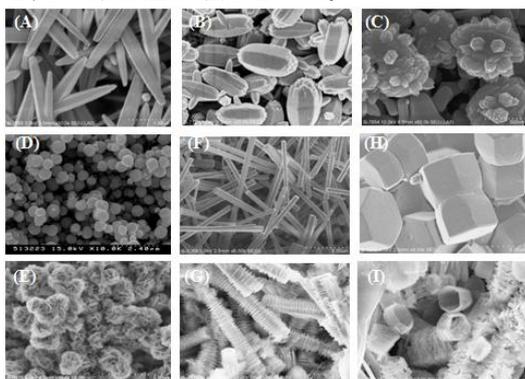


Fig. 5 SEM images of the ZnO particles with different developed superstructures.

塩化亜鉛を前駆体として用いる場合、塩素物イオンを含む層状化合物である六角板状シモンコーライト粒子が得られた。本試料は400°Cで仮焼処理することによって、六角板状形態を維持したまま、ウルツ鉱酸化亜鉛に相転移することが分かった。空气中600°Cで熱処理を施した場合、緻密な板状構造が保持されるが、更に高温で処理を行った場合、若干空洞を有する板状粒子となった。これらの板状粒子は見た目が多結晶であるにもかかわらず、電子線解析では、単結晶に類似したパターンが得られ、結晶面が同じ方向に揃っていることを示唆した (Fig. 6)。酢酸亜鉛を前駆体として用い、さらにクエン酸ナトリウムを添加剤として用いる場合、クエン酸イオンを酸化亜鉛の結晶面に選択的に吸着させることによって、c-軸方向に選択的成長させることが可能であり、長さ50µm以上、アスペクト比50以上の酸化亜鉛ファイ

バーの合成に成功した (Fig. 7)。このアスペクトは従来の2倍以上の高い値であった。これらの形態が制御された酸化亜鉛に導電性を付与するには、Al, Gaなどのイオンを少量にドーピングすることが有効であるが、これらのイオンを共沈させ、ドーブしても、生成物の形態を損なうことはなかった。さらに、雰囲気ガス中における熱処理によっても、粒子形態に変化がないことが確認された。この手法によって、板状、あるいはファイバー状形態を有する低次元導電性酸化亜鉛粒子の合成に成功し、32Ω・cm程度の圧粉抵抗を実現できることを確認した。また、ドクターブレード法によって12.5µmの薄膜を作成したところ、その膜は紫外線を吸収できると共に、優れた可視光透明性を示し、400nm-700nmの可視光領域では約80%の透明性を実現した。

不純物をドーブしたZnOは透明導電性材料として有望な候補であり、継続的な研究が必要であり、他の安価な新規な導電性物質群の開発も必要と考えられる。我々は優れた赤外吸収特性を示すタングステンブロンズの1種であるCs_{0.33}WO₃をアンモニア雰囲気中で熱処理することによって、優れた導電性(圧粉抵抗3.6Ω・cm)を実現できることを見出した。高価で資源枯渇が問題となるInが使われている透明導電性材料ITOの代替物質としての応用が期待される。

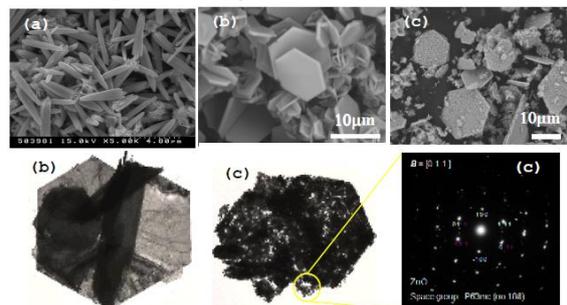


Fig. 6 SEM, TEM and ED pattern of the products prepared at 95°C for 12h in (a) 0.001M and (b) 0.1M ZnCl₂ - HMT -50 vol.% EG mixed solution. (c) prepared by calcination of sample (b) at 400°C for 1h.

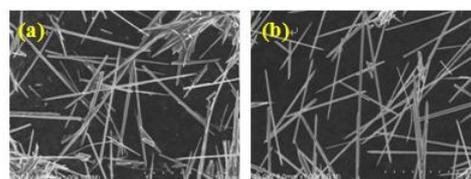


Fig. 7 SEM images of (a) ZnO and (b) 5% Ga doped ZnO fibers synthesized by sodium citric additive during the reaction.

(4) 窒素ドーブト酸化チタンは優れた可視光応答性を有することが知られている。窒素ドーブ酸化チタンの優れた光触媒活性と発達したナノ構造の酸化亜鉛を複合化するこ

とにより、光触媒活性と優れた吸着特性の相乗効果が期待できる。我々は、スピニング法を用い、 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ 薄膜を調製した後、 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ 薄膜上に酸化亜鉛ナノロッドまたはナノスクリー構造酸化亜鉛多孔質粒子膜を形成させた後、 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ ナノ粒子を沈着、または中空チューブ状酸化亜鉛を成長させる等により、パノスコピック（階層）構造を有する $\text{ZnO}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ 複合膜 (Fig. 8) の合成について検討した。この複合膜は、通常ガラス基板に比べ、酸化亜鉛膜と $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ 膜が強固に結合するだけでなく、 $\text{ZnO}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ 多孔質複合膜では、高い吸着特性を有すると共に、照射光が膜表面のナノロッドに反射され、ナノロッドと $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ 膜間で散乱され、パノスコピック構造に由来する光閉じ込め効果 (Fig. 9) によって光触媒反応の光利用効率が向上することが確認された。これより、発達した微細構造を有する ZnO 薄膜の優れた吸着特性と高い可視光触媒活性を有する $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ 膜の相乗効果による光触媒の活性向上を実現できることを明らかにした。

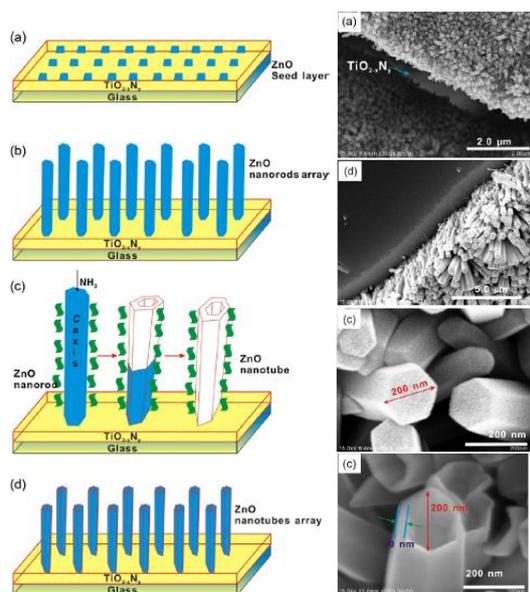


Fig. 8 SEM images and formation process of the $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y/\text{ZnO}$ oriented nanotubes composite film.

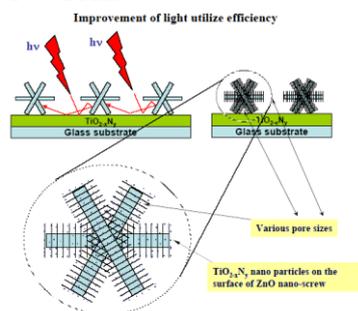


Fig. 9 Schematic illustration of the optical confinement effect related to the $\text{ZnO}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ panoscopic structure.

(5) 本研究を通して、溶液中における自己組織反応を利用し、酸化亜鉛粒子膜の精密形態制御ができ、ナノロッド、ナノディスク、ナノスクリー、球状及び中空状など様々なユニークな形態からなる粒子或は薄膜の合成に成功し、異なる形態に起因する超親水性、超撥水性、発光特性、高い光触媒活性、高感度湿度センサ特性などスマートな新機能性を実現できた。自己組織反応による発達した微細構造を有する高機能性酸化亜鉛粒子膜の設計指針を明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 28 件)

1. F. GOBO, T. GOTO, T. LONG, S. YIN, and T. SATO, Mild Solution Synthesis of Plate-like and Rod-like ZnO Crystals, 査読あり, *Res. Chem. Intermed.*, **38**, 2012, 印刷中.
2. Y. HUANG, Y. WEI, J. WU, C. GUO, M. WANG, S. YIN, T. SATO, Low temperature synthesis and photocatalytic properties of highly oriented $\text{ZnO}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ coupled photocatalysts, 査読あり, *Appl. Catal. B: Environ.*, **123-124**, 9-17, 2012
3. M. WANG, X. CAO, Y. HUANG, C. GUO, L. HUANG, S. YIN and T. SATO, Solvent-free Mechanochemical Synthesis of Well-dispersed Single Crystalline Zinc Hydroxystannate and Their Photocatalytic Properties, 査読あり, *CrystEngComm*, **14**, 2950-2953, 2012.
4. C. S. GUO, S. YIN, and T. SATO, Effects of Crystallization Atmospheres on the Near-Infrared Adsorption and Electroconductive Properties of Tungsten Bronze Type M_xWO_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$), 査読あり, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 1634-1639, 2012.
5. T. LONG, X. DONG, X. LIU, J. LIU, S. YIN, and T. SATO, Synthesis of ZnO Crystals with Unique Morphologies by Low-temperature Solvothermal Process and Their Photocatalytic DeNO_x Properties, 査読あり, *Res. Chem. Intermed.*, **36**, 61-67, 2010.
6. T. LONG, S. YIN, and T. SATO, Soft Solution Synthesis of ZnO Films with Developed Superstructures, 査読あり, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 4619-4623, 2010
7. S. YIN, T. GOTO, F. GOBO, Y. F. HUANG, P. ZHANG, and T. SATO, Synthesis of

- Plate-like Zinc Oxide Particles by the Transcription of Precursor's Shape, 査読あり, *Mater. Sci. Eng.*, **18**, 042004-1~042004-4, 2010.
8. T. LONG, S. YIN, K. TAKABATAKE, P. ZHANG, and T. SATO, Synthesis and Characterization of ZnO Nanorods and Nanodisks from Zinc Chloride Aqueous Solution, 査読あり, *Nanoscale Res. Lett.*, **4**, 247-253, 2009.
 9. T. LONG, K. TAKABATAKE, S. YIN, and T. SATO, Mild Solvothermal Synthesis and Characterization of ZnO Crystals with Various Morphologies on Borosilicate Glass Substrate, 査読あり *J. Cryst. Growth*, **311**, 576-579, 2009.
 10. T. LONG, C. CHEN, S. YIN, and T. SATO, Soft Solution Synthesis of Rose-like ZnO and Their Photoluminescence Properties, 査読あり, *J. Mater. Sci., Eng.*, **27**, 434-437, 2009
 11. S. YIN, B. LIU, P. ZHANG, T. MORIKAWA, K. YAMANAKA, and T. SATO, Photocatalytic oxidation of NO_x under visible LED light irradiation over nitrogen-doped titania particles with iron or platinum loading, 査読あり, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12425-12431, 2008.

[学会発表] (計 49 件)

1. 殷 澍(依頼講演), ソフトケミカルプロセスによる可視光応答光触媒の開発, 高知大学複合領域科学部門主催「グリーンサイエンス講演会(2012)」, 2012. 1. 16, 高知
2. S. YIN, and T. SATO(基 調 講 演), Panoramic Assembling of Ceramic Materials for Environmental Clean-up by Solvothermal Reaction, The 2nd Special Symposium on Advances in Functional Materials(IFFM2011), 2011. 7. 28, Jeju, 韓国
3. S. YIN (招待講演), and T. SATO, Soft Chemical Synthesis of High Active Visible-light Induced Photocatalysts and their Applications in Environmental Purification, Workshop on Recent Trends in Nanoparticle and Photocatalyst Technologies, 2011. 02. 15, Kangwon National University, 韓国
4. S. YIN (招待講演), and T. SATO, Solution synthesis of multifunctional metal oxides with controllable morphology, The 5th International Symposium on

Integrated Molecular / Materials Engineering, 2010. 9. 20, Changzhou, China

5. S. YIN (招待講演), and T. SATO, Morphological Control of Zinc Oxide Crystals and Their Composites with Nitrogen-Doped Titania, The 2nd International Solvothermal & Hydrothermal Association Conference (ISHA2010), 2010. 7. 28, Beijing, China
6. S. YIN (招待講演), F. GOBO, T. GOTO, C. GUO, and T. SATO, Synthesis and Multifunction of ZnO Powders / Films with Various Morphologies, The 5th International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings (ThinFilm2010), 2010. 7. 13, Harbin, China
7. 殷 澍(基調講演), 佐藤次雄、ソルボサーマル反応場を用いた機能性ナノ材料の創製、日本金属学会 2010 年春期(第 146 回)大会、2010. 3. 28, つくば
8. 殷 澍(招待講演), ソフト溶液反応による酸化亜鉛粒子膜の精密構造制御と高次機能性, 第 27 回無機材料に関する最近の研究成果発表会—材料研究の最前線から, 2010. 1. 25, 東京
9. S. YIN(招待講演), Y. MINANIDATE, H. YAMANE, and T. SATO, Morphological Control of Inorganic Oxide Functional Materials by Mild Solution Process, The 3rd International Symposium on Functional Materials (ISFM2009), 2009. 6. 15, 韓国晋州
10. S. YIN(招待講演), and T. SATO, Green Process Development for the Visible-light Induced Photocatalytic Materials, International Conference on Advanced Functional Materials(AFM2009), 2009. 6. 9, 中国九寨溝

6. 研究組織

(1) 研究代表者

殷 しゅう (YIN SHU)
 東北大学・多元物質科学研究所・准教授
 研究者番号：40271994

(2) 研究分担者

佐藤次雄 (SATO TSUGIO)
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号：90091694