

3B03

炭素ナノ空間を利用した特異構造を有するナノセラミックの創製
(千葉大院・融合¹, 千葉大院・理²)○大山裕樹¹, 加納博文², 大場友則²
Anomalous Structured Nanoceramics Fabrication in Carbon
Nanospaces
(Chiba Univ.) ○Y. Ohyama, H. Kanoh, and T. Ohba

【緒言】

チタン酸バリウム(BaTiO_3 ; BTO)は代表的な強誘電体の一つであり、積層セラミックコンデンサやサーミスタなどに用いられている。電子デバイスの小型化に応じて構成部品の一つであるコンデンサの小型化が求められており、そのため BTO を代表とする強誘電体のナノ粒子合成が重要課題となっている。Zhang らは水熱合成法により、BTO ナノ粒子の合成をおこない TEM 観察から 5 nm の BTO ナノ粒子を確認した。^[1] Yury らも同様に水熱合成法により BTO ナノ粒子の合成をおこない、合成された BTO は X 線回折から 5–37 nm であることが報告された。^[2] これら BTO ナノ粒子合成によって、革新的なナノデバイスの創製が可能になると期待されている。しかしながら、更なるサイズダウンも求められており、継続的な BTO ナノ粒子合成が必要不可欠の課題となっている。本研究では、炭素材料の有するナノ空間を反応場とした鋳型合成によって、ナノサイズ化を図るとともに、高機能性 BTO 材料の創製を目的とした。

【実験】

活性炭素繊維(ACF)のナノ空間中で水熱合成を利用した BTO の合成をおこなった。 $\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{Pr})_4$, $\text{Ba}(\text{OEt})_2$ のモル比が 1 : 2 となるようメタノール, 2-メトキシエタノールの混合溶媒(体積比 3 : 2)中に溶解させた。ここで $\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{Pr})_4$ の濃度はそれぞれ 10, 50, 100, 200, 400 mM ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$) に調整した。次に平均細孔径 1.3 nm の ACF のナノ空間中に水蒸気を 50 v/v% 導入し、上記調整溶液とともにオートクレーブ中で加熱(400 K, 24 h)し、BTO ナノ粒子の合成をおこなった(ナノ BTO)。冷却後回収された試料をエタノール, および蒸留水で洗浄後、乾燥させ X 線回折測定をおこなった($\text{CuK}\alpha$ 線, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, 40 kV, 40 mA)。比較のため上記と同条件で ACF を導入せずに BTO の水熱合成をおこなった(バルク BTO)。また、 BaCO_3 と TiO_2 を原料とした固相法によって高結晶性の BTO を合成した(高結晶性 BTO)。これらの X 線回折ピークの半値幅から Scherrer の式($D = K\lambda/\beta\cos\theta$)を用いて結晶子径を算出した。ここで D は結晶子径, K は Scherrer 定数(0.89), β は回折ピークの半値幅から装置由来の回折ピークの半値幅を差し引いたものである。

【結果・考察】

Fig.1 にナノ BTO, バルク BTO, 高結晶性 BTO の X 線回折パターンを示した。比較のため ACF の X 線回折パターンも示した。高結晶性 BTO のピークは全て BTO 由来のものであり, $2\theta = 31^\circ, 39^\circ, 44^\circ, 45^\circ$ にみられるピークは BTO の (101), (111), (002), (200) 面に由来するピークである。(002), (200)面のピークが分離していることから、高結晶性 BTO は高分極構造である正方晶構造であることが分かった。ナノ BTO の X 線回折パターン(Fig.1 a–d)は ACF の X 線回折パターンと同じ散乱角にピークがみられるとともに, $2\theta = 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ 付近に BTO 由来のピークがみられた。低濃度の $\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{Pr})_4$ で合成したナノ BTO ほど BTO

由来のピークが低角側に現れており、格子間隔が増大したことを示唆している。また Scherrer の式から $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 = 100, 200 \text{ mM}$ で合成したナノ BTO の平均結晶子径は 3 nm であったのに対し、 $50 \text{ mM}, 10 \text{ mM}$ では平均結晶子径はそれぞれ $2, 1 \text{ nm}$ となった。バルク BTO の平均結晶子径は $4\text{--}8 \text{ nm}$ であり、ナノ BTO はバルク BTO と比較し、著しく小さな結晶子からなる BTO 粒子が創製されたことを示唆している。これらの結果から、ナノ BTO は ACF のナノ空間中で空間的束縛のために高濃度での結晶成長が抑えられたと考えられる。

Fig.2 に BTO の結晶子サイズに対する格子膨張率をプロットした。ここから結晶子サイズの減少に伴う格子間隔の増加が示唆された。これまでに、BTO は粒子径が減少すると正方晶から立方晶へと転移することが報告されており^[3]、その際の相転移に伴う膨張率は 0.5% 以下である。今回得られたバルク BTO は相転移による膨張よりも大きく膨張し、その膨張率は 1% であった。ナノ BTO は格子間隔がさらに膨張し、膨張率が 5% まで増加した。これはナノ空間場の影響によりナノ BTO の格子間隔が増大したためと考えられる。以上のことより、ACF のナノ空間を用いた BTO の鋳型合成により、ナノメートルレベルの微結晶の合成に成功し、バルクとは異なる膨張構造の BTO が合成された。今後、ナノ BTO の構造をより詳細に調べるとともに、その機能についても評価する予定である。

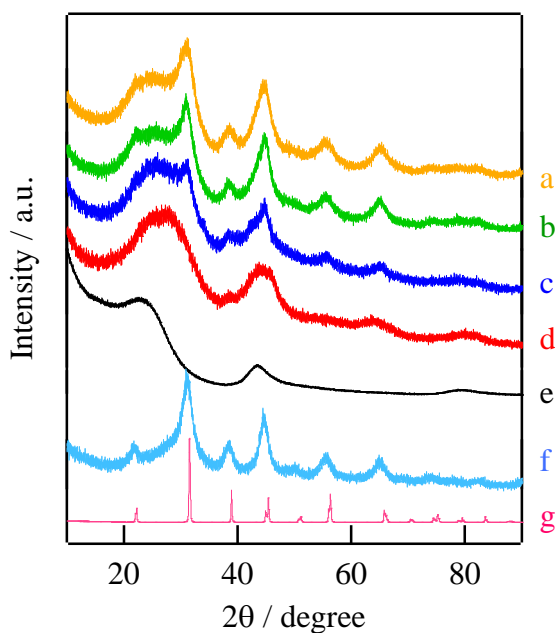


Fig.1 ナノ BTO(a-d)、ACF(e)、バルク BTO(f)、高結晶性 BTO(g)の X 線回折パターン。ここでナノ BTO 合成時の $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 濃度は $200 \text{ (a)}, 100 \text{ (b)}, 50 \text{ (c)}, 10 \text{ mM (d)}$ である。

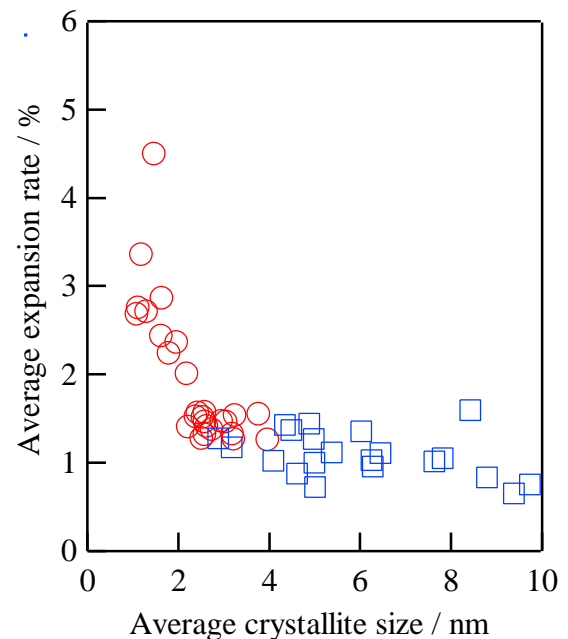


Fig.2 格子膨張率の結晶子径依存性。

○ : ナノ BTO, □ : バルク BTO。

【参考文献】

- [1] H. Zhang, X. Wang, Z. Tian, C. Zhong, Y. Zhang, C. Sun and L. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**, *94*, 3220.
- [2] Y. V. Kolen'ko, K. A. Kovnir, I. S. Neira, T. Taniguchi, T. Ishigaki, T. Watanabe, N. Sakamoto and M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7306.
- [3] H. W. Lee, S. Moon, C. H. Choi and D. K. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2012**, *95*, 2429.