

令和 4 年 6 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21069

研究課題名(和文)複合組織を内包した機能性セラミックス粒子の創成 -水熱合成法とシミュレーション-

研究課題名(英文)Synthesis of functional ceramic particles with dual structure

研究代表者

今野 豊彦 (KONNO, TOYOHIKO)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：90260447

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：メモリーデバイスなどへの応用が期待され、環境にやさしい鉛フリー強誘電体を量産する方法として水熱合成法が注目されている。アルカリ水溶液中に遷移金属酸化物粉末を混ぜ低温高圧下において、STO等の基板にペロブスカイト薄膜が生成することを示し、成長メカニズムを透過電子顕微鏡高分解能観察によって明らかにし、電気特性の発現理由を解明した。

たとえば、KNbO<sub>3</sub>粉末を200のNaOH水溶液中で保持した場合、2h以上でNa-rich単相KNN粉末を得られることを明らかにした。

一連の実験により、KN粉末以外のペロブスカイト型構造粉末を用いてもコアシェル圧電体粉末を水熱合成法により作製できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、世界的な環境意識の高まりから、環境負荷化学物質の使用を規制する動きが盛んになりつつあり、たとえば2006年7月からすべての電子・電気製品において重金属の使用が制限されている。しかしながら、一連の規制は数年に一度、対象物質に関する見直しを実施されており、将来、電子セラミックス中の鉛化合物がこれらの規制対象になる可能性がある。このような理由から、本研究においてはメモリーデバイスなどへの応用が期待され、環境にやさしい鉛フリー強誘電体を量産する方法として水熱合成法を応用することで、鉛を含まないコアシェル圧電粉末を生成することが可能であることを実験的に示した。

研究成果の概要(英文)：The morphological control of ferroelectric powders with a perovskite-type structure is widely investigated as an important technique for developing high-performance materials and devices. Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> is the most widely investigated ferroelectrics material because of the excellent electrical properties. In this study, we synthesized (K,Na)(Nb,Ta)O<sub>3</sub> powders with K-rich composition by the hydrothermal method and investigated their crystal structure and microstructure. In particular, we paid attention to the synthesis behavior of (K,Na)(Nb,Ta)O<sub>3</sub> powders from the viewpoints of the combination of the alkaline solutions and raw powders. In this study, we synthesized (K,Na)(Nb,Ta)O<sub>3</sub> powders with K-rich composition by the hydrothermal method and investigated their crystal structure and microstructure. In particular, we paid attention to the synthesis behavior of (K,Na)(Nb,Ta)O<sub>3</sub> powders from the viewpoints of the combination of the alkaline solutions and raw powders.

研究分野：材料物性学

キーワード：圧電材料 ペロブスカイト構造 強誘電体 コアシェル微粒子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 現在の IOT 社会の基板材料として、電子セラミックスを始めとして人類の日常生活における様々な場面で用いられている、ペロブスカイト酸化物は高温では対称性の高い立方相が安定であるが、温度の低下や応力場、あるいは組成による構造不安定性により、ロンボヘドラル相や正方晶に相転移し、分極、すなわち誘電的性質を示す。そしてこの相境界付近で、外場に対して応答性が高い状態が出現することが知られている。

我々は過去に、強誘電性を有する酸化物薄膜の合成と特性に関する研究において、同じ組成の酸化物であっても薄膜状に合成された場合、単独のバルク上の酸化物と異なった構造や特性を示すことを明らかにしてきた。(T. Shiraishi, *et al. J.Ceram.Soc.Jpn.*, 127,(2019)) その最も大きな理由は基板からの束縛による応力場の存在である。さらに薄膜では膜厚だけでなく組成変化による多層構造など、合成上の自由度も高いのである。

(2) しかしながら、薄膜は応用上の制約も多く、薄膜では基板からの応力場や組成変調により、様々な状態を人工的にもたらすことが可能であるが、大量生産には不向きであることは自明である。そこで、酸化物粒子内で複数の相が拮抗する状態をもたらすことができれば、機能性の高いセラミックス粒子として高い利用価値を有する物質を得ることが可能となる。しかし、微粒子では相対的に表面効果が大きく、さらに酸化物微粒子の相安定性に関する知見は乏しい。本研究を開始した時点では上記したペロブスカイト複相微粒子や合成方法は存在していなかった。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究は、高温高压下の水溶液中での反応である水熱法を積極的に活用することにより、形態だけではなく、内部構造が制御された酸化物粒子を作成し、従来成し得なかった電気特性や触媒活性を有する機能性粒子の合成方法を確立しようとするものである。特に本研究においては酸化物の誘電的性質が、結晶構造だけではなく方向の異なった領域、すなわちドメインの配向性に依存することに着目し、大きさ数  $\mu\text{m}$  程度の微粒子内に複相あるいはドメイン構造を創生する技術の確立を目指すことを大きな目的とした。

(2) 同時に液相から微粒子が析出・成長する過程をシミュレーションで再現し、さらに粒子内部の組成と構造を透過電子顕微鏡を用いて直接観察することで作り込んだ構造が強誘電性などの性質に反映されているかを検証することができる。これらの情報を合成条件にフィードバックすることで、外部形態と内部構造の同時制御されたセラミックス粒子の合成を確立することを、本研究における第二の目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 本研究では水熱合成法を用いてペロブスカイト型構造を有するアルカリ基-5族遷移金属酸化物微粒子の合成を行い、エックス線回折(XRD)による構造解析、走査型電子顕微鏡(SEM)による組織・形態観察、そして透過型電子顕微鏡(TEM)による微細構造の観察を行う。その中で、優れた電気的性質が、組成変調に起因した特異なドメイン構造由来であること、その組織形成は水熱合成法特有の現象であることを明らかにしていく。たとえば、 $\text{KOH} \cdot \text{NaOH}$  混合水溶液中に  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  および  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の金属酸化物を溶解させ、 $(\text{K}, \text{Na})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$  型の酸化物微粒子を析出・成長させることを試みる。すなわち通常、このような微粒子は均一な相からなっている場合が多いが、その生成過程を調整していくことで、前駆体の存在や組成の変動を起こし、合成プロセスを積極的に制御することにより、粒内に相の作り分けの可能性が潜んでいることを明らかにする。

(2) 水熱合成においてなった形態の微粒子が生成できることは、これまでも報告されてきたが、これらの研究は均一な相からなる粒子生成にとどまっており、粒子内の複相構造やドメイン構造の制御に踏み込む試みは皆無であった。しかし本研究においては、温度と圧力の適切な選択や周期的な変動によって、濃度の異なった二つの液相の混合領域で粒子を成長させることが原理的には可能だと予想している。すなわち、酸化物において、巨大な誘電率の変化などをもたらす主因は二つの構造の揺らぎであり、この構造的に拮抗した状態の作り込みを、水熱合成プロセスにより、粒子において実現し、従来、薄膜合成プロセスでなされていた複相構造やドメイン構造を酸化物粒子に付加することを試みる。

(3) 本研究では、粒子形態と凝集状態、結晶構造、そして内部構造の直接観察を行い、作成した粒子の電気的性質が内部構造を反映していることを確認しながら実験を進める。具体的には、本研究において合成した酸化物粒子の構造評価を、X線回折と走査型電子顕微鏡を併用して行う。さらに、FIBを用いた粒子断面試料の作成を行い、TEMによる粒子内部構造観察を行う。

#### 4. 研究成果

(1) 水熱合成法における A サイト原料仕込み組成をパラメータとして網羅的に  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  (KNN) 粉末を作製し二相共存している生成物について重点的に構造解析を行った。すなわち、KOH ペレット (関東化学特級, 純度 86.0%) と顆粒状 NaOH ペレット (関東化学特級, 純度 97.0%) をそれぞれ精製水に溶解させ、7mol/L の KOH 水溶液と NaOH 水溶液を作製した。この KOH 水溶液と NaOH 水溶液を  $[\text{KOH}]/([\text{KOH}]+[\text{NaOH}]) = 0 - 1.0$  となるように混合し、これを A サイト原料溶液とした。またこの時の水溶液仕込み比を  $A$  と定義した。次に、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末 (関東化学, 純度 99.95%) と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  粉末 (関東化学, 純度 99.95%) を物質量比で  $[\text{Ta}_2\text{O}_5]/([\text{Nb}_2\text{O}_5]+[\text{Ta}_2\text{O}_5]) = 0 - 1.0$  となるように混合し、これを B サイト原料とした。また、この時の粉末仕込み比を  $C$  と定義した。

図 1 (a) に各仕込み組成で生成した KNN 粉末の XRD パターンを示す。全ての仕込み組成においてペロブスカイト由来のピークが観測された。図 1 (b) は (a) の  $55 - 60^\circ$  範囲を拡大したものである。 $A = 0.8 - 0.855$  の試料では  $56.5^\circ$  付近および  $58^\circ$  付近に異なる二つのピークが共存することが分かる。(c) は (b) におけるそれぞれの異なるピークから算出した  $d(112_{pc})$  を、焼結法により作製した各 A サイト実組成における全率固溶 KNN の  $d(112_{pc})$  と比較したものである。仕込み組成  $A = 0.8 - 0.855$  に対応する広い実組成範囲 ( $\text{K}/(\text{K}+\text{Na}) = 0.113 - 0.664$ ) で K-rich 相と Na-rich 相が共存していることが確認できる。また A サイト中の K 比率が急増していた領域では K-rich 相と Na-rich 相の平均組成が得られていたことが分かる。以上の結果から、仕込み組成  $A \leq 0.6$  では Na-rich 単相 KNN 粉末が、 $A \geq 0.9$  では K-rich 単相粉末が生成し、 $A = 0.8 - 0.855$  の範囲では K-rich 相および Na-rich 相が共存していることが明らかになった。

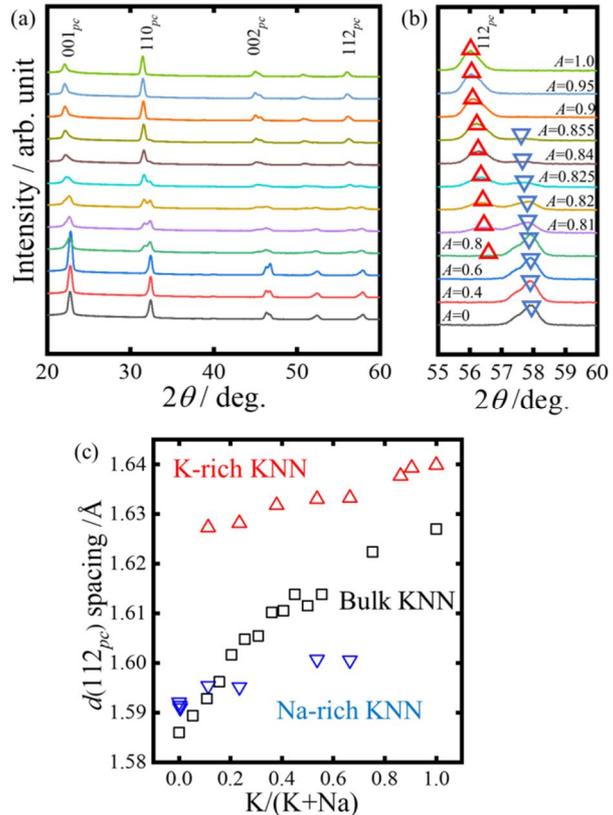


図 1 各仕込み組成における KNN 粉末の XRD パターン

(2) 図 2 に各仕込み組成で作製した KNN 粉末の SEM 像を示す。K-rich 単相粉末は八面体形状の結晶が凝集した形態であったのに対し、Na-rich 単相粉末は直方体形状の微結晶が集合した粉末形状であった。二相共存粉末は八面体形状の結晶が凝集した形態であったが、表面は平滑ではなく階段状である点が K-rich 単相粉末の形態と異なっていた。

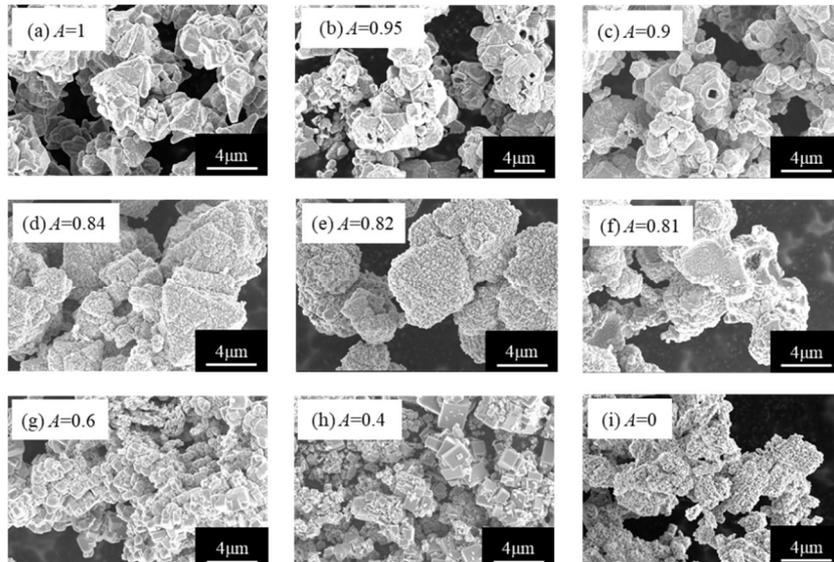


図 2 各組成における KNN 粉末の SEM 像

(3) 以上の基本的知見をもとに、置換過程における生成物中の K-rich 相と Na-rich 相の二相共存形態調査を行った。図 3 エラー! 参照元が見つかりません。に KN を出発原料とした水熱合成における各合成時間の生成物の断面 A サイト元素マッピング像 ( $\times 10000$ ) を示す。50min、1h 合成後の試料について、粒子表面に Na 濃化領域が、粒子内部に K 濃化領域が分布していることが確認できる。すなわち、50min、1h 合成後の生成物は K-rich 相をコア、Na-rich 相をシェルとするコアシェル構造を有していることが明らかになった。また、生成物中の A サイト元素分布の合成時間依存性から、出発原料である K-rich 単相の原料粉末は、表面部から内部に向けて A サイト元素が Na に置換されていくことで Na-rich 単相粉末に変換されたと考えられることができる。

一方、NN を出発原料とした水熱合成において 8h、9h 合成後時点での生成物では K-rich 相および Na-rich 相の同一粒内での共存は確認できなかった。すなわち、8h、9h 合成後の試料について K-rich 単相粒と Na-rich 単相粒が混在していることが明らかとなった。

以上の結果から出発原料として投入した NN 粉末は水熱合成が進行していくにしたがって溶解し、溶出した Nb イオンと水溶液中の K イオンが反応することにより K-rich 単相粉末が析出したと考えられる。

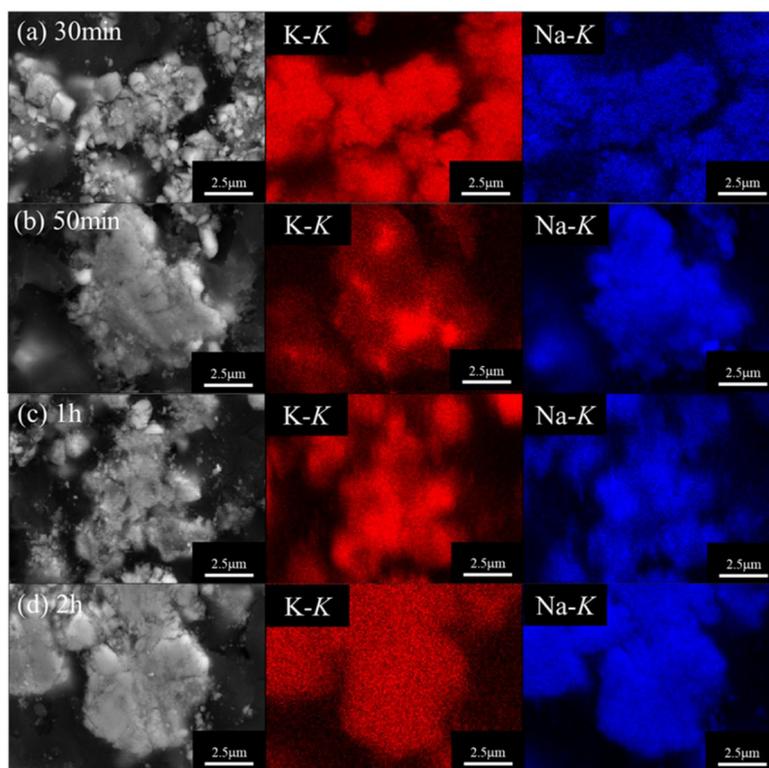


図3 KN 粉末を出発原料とした水熱合成における各合成時間の生成物の断面 A サイト元素分布のマッピング像 ((a) 30min, (b) 50min, (c) 1h, (d) 2h)

(4) 一連の実験の結果、次のことが判明した。(a) 仕込み組成  $A = 0.82$  の条件で水熱合成した KNN 粉末は K-rich 相をコア、Na-rich 相をシェルとしたコアシェル構造を形成しており、2つの相の界面にはエピタキシャル関係が成立している。(b) さらに、合成初期段階に K-rich 相が生成し、その後に Na-rich 相が生成する。先に生成した K-rich 相上に Na-rich 相が析出する、もしくは K-rich 相表面が Na-rich 相に置換されることでコアシェル KNN 粉末が形成されたことが分かった。(c) すでにペロブスカイト型構造を有する KN 粉末や NN 粉末をそれぞれ NaOH 水溶液、KOH 水溶液中で水熱合成した場合、粉末原料中の A サイト元素が溶液中の A サイト元素に置換された相に全体が置き換わる反応が生じる。

(5) これらの実験結果から次のことを提言できる。

反応界面での溶解再析出によって KN 粉末の全体が Na-rich 相に置換されるのは、Na-rich 相シェルに形成された微細孔を通して常に、未反応 KN と NaOH 水溶液の接触が保たれるためである。生成相のモル体積が原料相のモル体積よりも小さい場合、この微細孔は形成されると考えられる。よって、上記の条件を満たせば KN 粉末以外のペロブスカイト型構造を有する粉末を用いてもコアシェル圧電体粉末を水熱合成法により作製できる可能性がある。

#### <引用文献>

- H. Shimizu, Y. Doshiba, Y. Mizuno, S. Tanaka, K. Uematsu, H. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 09LD02 (2012)
- H. Shimizu, Y. Doshiba, S. Tanaka, K. Uematsu, *Key Engineering Materials*, **421-422**, 21-25 (2010)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshiharu ITO, Akinori TATEYAMA, Yoshiko NAKAMURA, Takao SHIMIZU, Minoru KUROSAWA, Hiroshi UCHIDA, Takahisa SHIRAISHI, Takanori KIGUCHI, Toyohiko J. KONNO, Mutsuo ISHIKAWA, Nobuhiro KUMADA, Hiroshi FUNAKUBO	4. 巻 128
2. 論文標題 High yield preparation of (100)-oriented (K,Na)NbO <sub>3</sub> thick films by hydrothermal method using amorphous niobium source	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 512-517
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahisa Shiraishi, Yuta Muto, Yoshiharu Ito, Takanori Kiguchi, Kazuhisa Sato, Masahiko Nishijima, Hidehiro Yasuda, Hiroshi Funakubo, Toyohiko J. Konno	4. 巻 55(21)
2. 論文標題 Structural and electrical characterization of hydrothermally deposited piezoelectric (K,Na)(Nb,Ta)O <sub>3</sub> thick films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE	6. 最初と最後の頁 8829-8842
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-020-04663-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Shiraishi, S. Suzuki, T. Kiguchi, T. J. Konno	4. 巻 128
2. 論文標題 Energy storage properties of epitaxially grown xCaZrO <sub>3</sub> (1-x)NaNbO <sub>3</sub> thin films prepared with chemical solution deposition method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 44102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0004239	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shintaro SANO, Takahisa SHIRAISHI, Takanori KIGUCHI, Toyohiko. J. KONNO	4. 巻 129
2. 論文標題 Effect of Ta substitution on the synthesis of (K,Na)(Nb,Ta)O <sub>3</sub> powders by hydrothermal reaction: Insight into the combination of alkaline solution and raw powder	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 365-371
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20240	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 白石貴久
2. 発表標題 0.1CeO2 -0.9HfO2膜の 電気特性および圧電特性の調査
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	白石 貴久  (Shiraishi Takahisa)  (50758399)	東京工業大学・物質理工学院・助教   (12608)	
研究分担者	竹中 佳生  (Takenaka kana)  (80650580)	東北大学・金属材料研究所・助手   (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------