

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750210

研究課題名(和文)ニオブ酸ナノクラスターを利用したペロブスカイト型圧電材料の形態制御法の開発

研究課題名(英文) Morphology control of perovskite-type piezoelectric materials using niobium oxide cluster

研究代表者

山添 誠司 (Yamazoe, Seiji)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40510243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：Na₃NbO₄を前駆体として溶解析出法により低温でロッド形状および板状の(Na_{1-x}K_x)NbO₃ペロブスカイト材料を合成することに成功した。Na₃NbO₄を溶解させることでNb₆₀₁₉クラスターが生成し、NaOH水溶液をこれに加えることでロッド形状のNa₇H₃₀Nb₆₀₁₉ 14H₂₀中間体が生成した。NaOH水溶液にKOHを加えることでKが固溶したロッド形状の(Na,K,H₃₀)₈Nb₆₀₁₉ 14H₂₀(K低濃度)及び板状形状の(Na_{0.5}K_{0.5})₈Nb₆₀₁₉ 9H₂₀(K高濃度)が生成した。これらを500度で焼成することで形状を維持したまま(Na,K)NbO₃が生成した。

研究成果の概要(英文)：Rod- and plate-like perovskite-type (Na_{1-x}K_x)NbO₃ materials were successfully synthesized from Na₃NbO₄ precursor at low temperature by the dissolution-precipitation method. The Nb₆₀₁₉ cluster was formed by the dissolution of Na₃NbO₄. The rod-like Na₇H₃₀Nb₆₀₁₉ 14H₂₀ intermediate was formed by the precipitation process using NaOH solution. The substitution of K for Na can be done by using NaOH+KOH solution in the precipitation process. When the concentration of KOH [CKOH = KOH/(NaOH+KOH)] was low (0 < CKOH < 0.3), rod-like (Na,K,H₃₀)₈Nb₆₀₁₉ 14H₂₀ was precipitated. In the case of high CKOH (0.5 < CKOH < 0.9), (Na_{0.5}K_{0.5})₈Nb₆₀₁₉ 9H₂₀, whose morphologies changed from the hexagonal plate-like to the truncated hexagonal bipyramidal structures with the increase in the CKOH, was formed. These precipitations transformed into (Na,K)NbO₃ perovskite with keeping their morphology by calcination at 500°C.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：圧電材料 溶解析出法 ペロブスカイト Nb₆₀₁₉クラスター 低温合成 形態制御

1. 研究開始当初の背景

(Na,K)NbO₃ (NKN) ペロブスカイト系鉛フリー圧電材料の配向セラミックスは既存のPb(Zr,Ti)O₃ 圧電材料と同等の圧電特性を示すことから、環境問題を克服した次世代材料として期待されている。配向セラミックス作製には結晶の形状異方性を利用するが、NKN系材料で形状まで制御できる合成技術は報告例が極めて少ない。一般的に用いられているテンプレート法(Y. Saito et al., *Nature*, **432**, 84 (2004).)や最近注目されている水熱合成法(H. Zhu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128** 2373 (2006).)等の既存合成法は安全面・コスト面・合成量に問題がある。そのため、温和な条件で容易に形状を制御できる新しい合成手法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

非鉛圧電材料で実用レベルの高い圧電特性を示す高配向ニオブ酸系ペロブスカイトセラミックスの作製には形状を制御した結晶粉末が用いられる。既存の形状制御法は安全面、コスト面、製造量で問題があるが、ニオブ酸ナノクラスターを利用した単純な析出法によりこれら問題点を克服した特異形状粒子を合成できることを見出した。本研究では、ニオブ酸ナノクラスターを核とした結晶成長過程を詳細に検討する事で、組成や形状を自由かつ簡便に制御できるニオブ酸系ペロブスカイト材料の新規合成法の開発を行い、デバイス応用を目指す。

3. 研究の方法

前駆体として用いる Na₃NbO₄ は改良固相法で合成した。Na₂C₂O₄、Nb₂O₅、(NH₂)₂CO を 3:1:2 のモル比で配合し、ライカイ機で 2 h 混合後、800°C で 4 h 空气中で焼成することで Na₃NbO₄ を得た。この Na₃NbO₄ 粉末を 25 ml の pH=7 の緩衝溶液に加え、スターラーで攪拌しながら溶解させた。次に調製した水溶液を Na および K 濃度を調整した NaOH 及び NaOH+KOH([Na]/[K]=1) 水溶液に加え、循環冷却装置を用いて -5°C ~ 20°C の各種温度で約 1 日間攪拌し析出させた。その後、析出した沈殿物を濾別・乾燥した。乾燥した粉末は 500°C で 4 h 空气中で熱処理した。Na₃NbO₄ 前駆体、溶液から析出した沈殿および熱処理した粉末は X 線回折(XRD)で相を同定し、走

査電子顕微鏡(SEM)及び透過電子顕微鏡(TEM)で形態を観察した。

4. 研究成果

溶解析出法を用いた Nb₆O₁₉ アルカリ塩中間体の合成

Na₃NbO₄ の合成は XRD により確認した。合成した Na₃NbO₄ を pH=7 の緩衝溶液に入れたところ、全ての Na₃NbO₄ が溶解した。水溶液中のニオブの状態を調べるために XAFS 測定を行った。Nb-K 殻 EXAFS 及び FT スペクトルを Fig. 1 に示す。緩衝溶液に Na₃NbO₄ を溶解させたニオブの EXAFS 振動は Nb₆O₁₉⁸⁻ で構成された Na₇(H₃O)Nb₆O₁₉·14H₂O の EXAFS と酷似していた。また、FT スペクトルも同様のスペクトルを示した。XAFS 測定の結果から、溶解により Nb₆O₁₉⁸⁻ イオンが形成していることが明らかになった。この Nb₆O₁₉⁸⁻ イオンが存在する溶液に NaOH 水溶液を加え、溶液の pH を 13 以上にすることで白い粉末が析出した。析出した粉末を濾別・乾燥し、XRD 測定を行ったところ、粉末は Na₇(H₃O)Nb₆O₁₉·14H₂O であることがわかった。

次に析出時における Na:K イオン比を変えることで (Na,K)₇(H₃O)Nb₆O₁₉·14H₂O の合成を検討した [Int-x = K/(Na+K)]。析出した固体の XRD パターンを Fig. 2 に示す。Int-0.1-0.3 の試料では Na₇(H₃O)Nb₆O₁₉·14H₂O と同様の XRD パターンを示し、K イオン比が高くなるにつれ、回折角度が高角度側にシフトした。このシフトは K が Na₇(H₃O)Nb₆O₁₉·14H₂O 内に取り込まれていることを示唆している。実際に、EDS 測定を行って組成を調べたところ

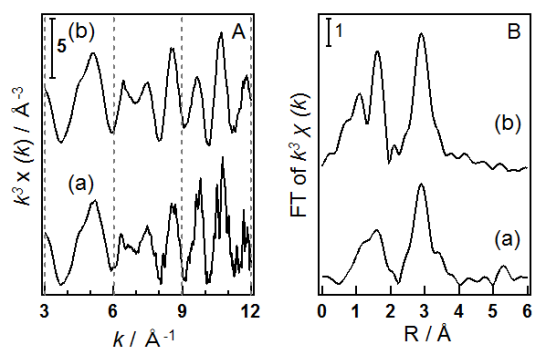


Fig. 1 (A) Nb-K 殻 EXAFS スペクトルと (B) FT スペクトル; (a) 緩衝溶液に Na₃NbO₄ を溶解させた試料, (b) Na₇(H₃O)Nb₆O₁₉·14H₂O .

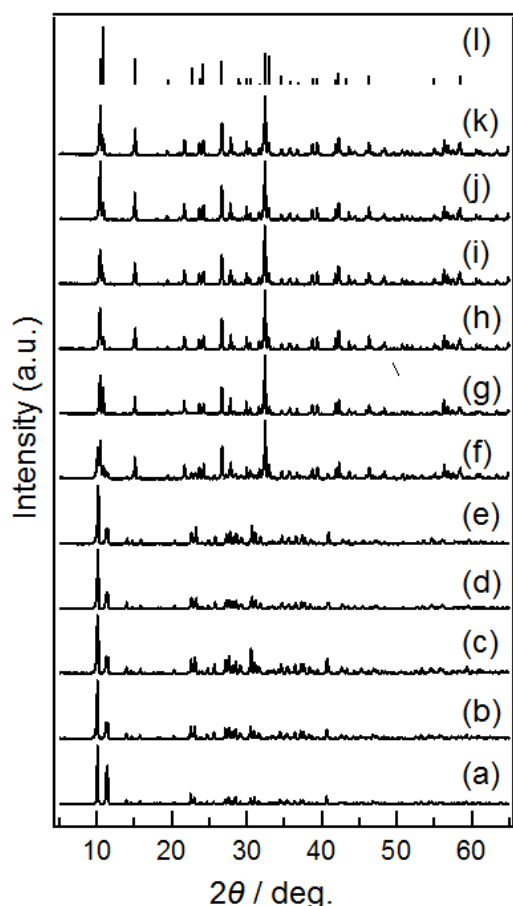


Fig. 2 種々の NaOH/KOH 水溶液を用いて析出させた粉末の XRD パターン a) $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (ICSD#200967), (b) *Int-0*, (c) *Int-0.1*, (d) *Int-0.2*, (e) *Int-0.3*, (f) *Int-0.4*, (g) *Int-0.5*, (h) *Int-0.6*, (i) *Int-0.7*, (j) *Int-0.8*, (k) *Int-0.9*, and (l) $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS#00-014-0360).

K が取り込まれていることが明らかになった。K の比率がさらに大きくなると回折パターンが変化し、*Int-0.5* では $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 単相が生成した。K の比率をこれ以上大きくしても $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ のみが生成した。最終的に KOH 水溶液を加えた際には沈殿物は得られなかった。以上のことから析出する際、Na が多い条件では Na : K 比により得られる粉末の Na と K の比率を制御できること、K/Na が 1 以上では $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ のみが得られることが明らかになった。

各 NaOH/KOH 水溶液で析出した粉末の SEM 観察を行った。*Int-0* ではロッド形状の結晶が析出していた(Fig. 3)。K の量を増やし

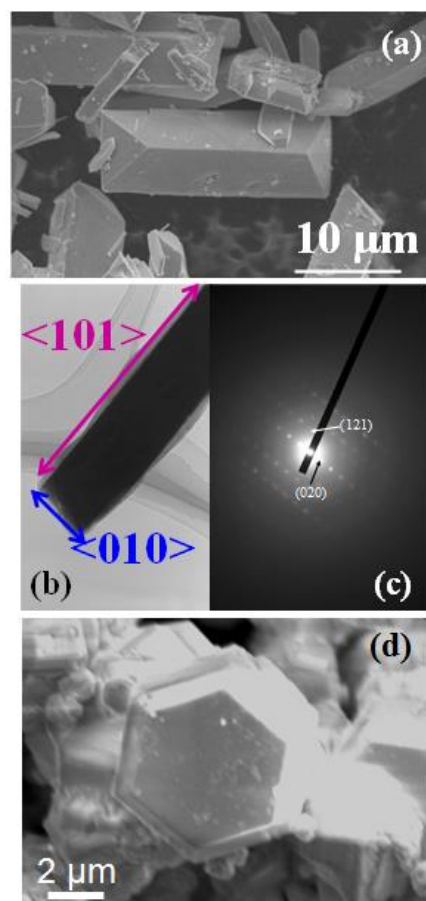


Fig. 3 (a) *Int-0* の SEM 像. *Int-0* の(b)TEM 像及び(c)電子線回折像. (d) *Int-0.5* の SEM 像.

ても *Int-0.3* まではロッド形状の沈殿物が得られ、K が取り込まれても形状は変化しないことが分かった。しかし、*Int-0.5* より K 濃度が大きくなる場合は六角板状の粒が形成することがわかった。これは K 濃度が大きくなることで結晶構造の異なる $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ が形成したためと考えられる。

焼成によるペロブスカイトの合成

ロッド形状 $(\text{Na,K})_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 及び板状 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中間体を 500°C で焼成することで形状を制御した $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ の合成を行った。焼成することで全ての試料はペロブスカイト構造を有していることが分かった。K/(Na+K)比に対する得られたペロブスカイトの格子定数をプロットしたものを Fig. 4 に示す。また、通常の方法で合成した NaNbO_3 , $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$, KNbO_3 の値も示す。これら標準サンプルの結果を基に得られた $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ の組成を調べたところ、*Int-0.3* で合成したペロブスカイトは

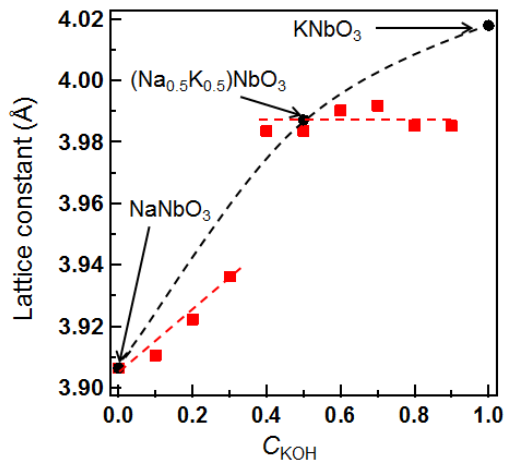


Fig. 4 K/(Na+K)比と XRD で得られた格子定数の関係図.

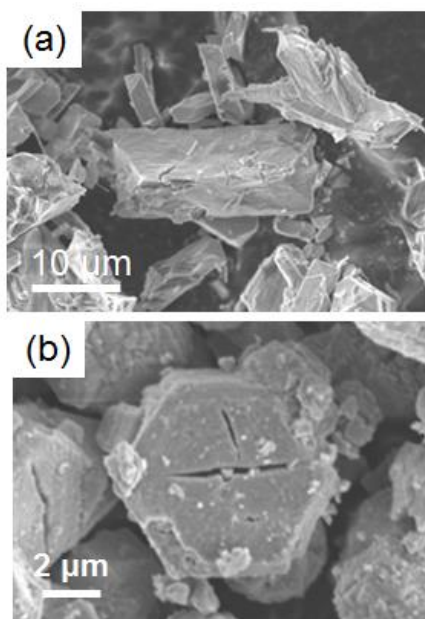


Fig. 5 (a) *Int-0* から得られた NaNbO_3 及び (b) *Int-0.5* から得られた $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ の SEM 像. $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{NbO}_3$ であり, NaNbO_3 から $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{NbO}_3$ の間では Na:K 比を制御できることが分かった. また, Na:K 比が 5:5 より K が大きくなると $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ のみが合成できることがわかった.

最後に, 得られた $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ のうち, *Int-0* から得られた NaNbO_3 及び *Int-0.5* から得られた $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ の SEM 像を Fig. 4 に示す. 焼成前の形状を保ったままペロブスカイトが合成できてくるのがわかる. しかし, 亀裂等がみられており, トポタクティック相転移はしていないことがわかり, 今後の研究課題である.

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 4 件)

- (1) K. Shibata, S. Yamazoe, T. Wada, Low-temperature synthesis of perovskite-type $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ through $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ clusters by dissolution-precipitation method, Bull. Chem. Soc. Jpn, ASAP, 2014, 査読有.
- (2) S. Yamazoe, K. Shibata, K. Kato, T. Wada, Needle-like NaNbO_3 synthesis via $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ cluster using Na_3NbO_4 precursor by dissolution-precipitation method, Chem. Lett., 42, 380-382, 2013, 査読有 (selected as Editor's choice).
- (3) K. Shibata, S. Yamazoe, T. Kawawaki, T. Wada, Preparation of needle- and plate-like NaTaO_3 by molten NaOH method, J. Cera. Soc. Jpn., 121, 109-112, 2013, 査読有.
- (4) M. Fukada, K. Shibata, T. Imai, S. Yamazoe, S. Hosokawa, T. Wada, Fabrication of lead-free piezoelectric NaNbO_3 ceramics at low temperature using NaNbO_3 nanoparticles synthesized by solvothermal method, J. Cera. Soc. Jpn., 121, 116-119, 2013, 査読有.

[学会発表] (計 5 件)

- (1) 山添誠司, 深田正紀, 柴田賢吾, 今井崇人, 細川三郎, 和田隆博, ソルボサーマル法で合成した NaNbO_3 ナノ粒子による NaNbO_3 非鉛圧電セラミックスの低温作製, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 2013 年 9 月 4 日, 信州大学長野キャンパス.
- (2) 柴田賢吾, 山添誠司, 和田隆博, 溶解析出法による $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ 粉末の合成と粒径制御, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 2012 年 9 月 19 日, 名古屋大学.
- (3) 山添誠司, 和田隆博, PLD 法による $(\text{na},\text{Li})\text{NbO}_3$ 非鉛強誘電薄膜の作製とドメイン観察, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 2012 年 9 月 21 日, 名古屋大学.
- (4) K. Shibata, S. Yamazoe and T. Wada, Low-temperature synthesis of $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ by dissolution-precipitation method, 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics

(KJC-FE09), 2012 年 8 月 9 日, University of Ulsan (Korea).

- (5) S. Yamazoe, A. Kohori, H. Sakurai, T. Wada, Crystallographic and domain structures of ferroelectric (Li,Na)NbO₃ films fabricated by a pulsed laser deposition, 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics (KJC-FE09), 2012 年 8 月 8 日, University of Ulsan (Korea).

[その他]

ホームページ

http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/member_yamazoe.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山添 誠司 (YAMAZOE Seiji)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号 : 40510243