

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月21日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05931

研究課題名(和文) 溶液反応化学に立脚したニオブ酸ナトリウムナノキューブの単一粒径化

研究課題名(英文) Synthesis of sodium niobate nanocubes using liquid reaction

研究代表者

中島 光一 (Nakashima, Kouichi)

茨城大学・理工学研究科(工学野)・准教授

研究者番号：70420411

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高性能小型電子デバイスや次世代メモリを開発する上で、基板粒子の形態がこれら誘電材料の性能に大きく影響する。とくに基板粒子の大きさ、形状、界面の状態が誘電特性(比誘電率)を決定づける。そこで本研究では、ナノキューブ合成を行った。本研究で対象とした物質はニオブ酸ナトリウム(NaNbO₃)である。NaNbO₃はペロブスカイト型酸化物で、反強誘電体としての性質を有する。このNaNbO₃ナノキューブ化をソルボサーマル法を用いて実施した。メタノールを溶媒としてソルボサーマル合成を行った結果、NaNbO₃ナノキューブを得ることができた。電子回折によりNaNbO₃は単結晶粒子であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は基板粒子の形態を制御することにより、誘電特性の向上を目指している。ナノキューブの界面を利用した材料設計なので、有機分子で修飾されていない清浄な表面を有するナノキューブが必要となる。また、物性発現に重要な粒子間の接触界面が大幅に増加するため、これまででない性能を生み出す潜在的能力を秘めている。そこで本研究では、ソルボサーマル法を用いて反強誘電体としての性質を有するニオブ酸ナトリウム(NaNbO₃)のナノキューブ化に取り組んだ。その結果、NaNbO₃ナノキューブを合成した。この合成技術は誘電体材料の材料設計のみならず、他の蛍光体や光触媒などの分野へ応用可能な技術であり、波及効果が高い。

研究成果の概要(英文)： The morphology of particles affects its dielectric property helping to develop high performance miniature devices and next generation memory. In particular, the dielectric property is determined by size, shape, and surface of particles. In this study, nanocube synthesis of sodium niobate (NaNbO₃) was carried out using a solvothermal method. NaNbO₃ has a perovskite structure and is antiferroelectric. NaNbO₃ nanocubes were obtained using a solvothermal method with the reaction medium of methanol. The NaNbO₃ was determined to be a single crystal by electron diffraction.

研究分野：無機化学

キーワード：ナノキューブ ニオブ酸ナトリウム ソルボサーマル法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高性能小型電子デバイスや次世代メモリを開発する上で、基板粒子の形態がこれら誘電材料の性能に大きく影響する。とくに基板粒子の大きさ、形状、界面の状態が誘電特性(比誘電率)を決定づける。高い比誘電率を得るための理想的な基板粒子はナノキューブである。ナノキューブは、ナノレベルの大きさをもった立方体の単結晶粒子のことで、これを基板粒子に用いると、充填率・耐久性が向上し、物性発現に重要な粒子間の接触界面が大幅に増加するため、これまでにない性能を生み出す潜在的能力を秘めている。また、ナノキューブの界面を利用した材料設計なので、有機分子で修飾されていない清浄な表面を有するナノキューブが必要となる。しかし、ナノレベルでの形態制御は難しく、粒子の表面を有機分子で修飾せずに、粒径が揃ったナノキューブ合成は未だ成し遂げられていない。そこで本研究では、溶液反応化学に立脚して単一粒径を有するナノキューブ合成を成し遂げる。具体的な合成方法はソルボサーマル法で、対象物質は反強誘電体のニオブ酸ナトリウム(NaNbO_3)である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高性能小型電子デバイス等の新規誘電材料を開発するために必要なナノキューブを創製することである。対象は、反強誘電体のニオブ酸ナトリウム(NaNbO_3)である。ナノ粒子は、一般に界面活性剤や有機分子で表面修飾をして合成している。しかし、本研究はナノキューブの界面を利用した材料設計なので、粒子の表面を有機分子で修飾せずに、粒径が均一なナノキューブ合成を実現しようとしているところが、従来の研究と大きく異なり、本研究の独創的な点である。

3. 研究の方法

本研究は2段階プロセスにより NaNbO_3 ナノキューブの合成を行った。第1段階目のプロセスは原料であるニオブ源の合成である。さまざまなニオブ原料(種類、粒子サイズ、粒子形状)を合成した。第2段階目のプロセスはソルボサーマル法を用いた NaNbO_3 ナノキューブの合成である。このとき、第1段階目のプロセスで合成したニオブ原料を用いてソルボサーマル合成を行った。

本研究は、粒径の大小によってニオブ原料の溶解の仕方が変わり、これが NaNbO_3 ナノキューブの生成に影響があると考えた。例えば、粒径が大きい五酸化ニオブ(例: Nb_2O_5)を用いると、溶解した表面から NaNbO_3 ナノキューブが生成する。このことは、 Nb_2O_5 粒子の大きさを小さくすると、均一な NaNbO_3 が生成することを意図している。すなわち、着目すべき点は、原料である Nb_2O_5 粒子の粒径である。分散性が良好な Nb_2O_5 ナノ粒子を原料として用いることによって、単一粒径かつ高分散の NaNbO_3 ナノキューブが得られ、課題が解決できると考えた。

4. 研究成果

本研究は3年計画で実施し、出発原料の合成と NaNbO_3 のナノキューブ合成に重点を置いて研究を実施した。

はじめにニオブ原料の合成に取り組んだ。ニオブ金属の加水分解により得られた前駆体を焼成することにより、ニオブ原料を得た。焼成前および焼成後のニオブ原料についてX線回折測定を行った(図1)。前駆体は非晶質であった[図1(a)]。前駆体を大気下で熱処理したところ、300 および500 で六方晶系の酸化ニオブ(Nb_2O_5)が、800 で斜方晶系の Nb_2O_5 が、1000 で単斜晶系の Nb_2O_5 が得られた[図1(c-f)]。粒子サイズについて電子顕微鏡で観察を行ったところ、焼成温度が高くなるにつれて、粒子サイズが大きくなっていることを確認した。

つぎに、これらのニオブ原料と水酸化ナトリウム(NaOH)を用いてソルボサーマル合成を行った。溶媒はメタノールである。熱処理を行っていない非晶質物質をニオブ原料としてソルボサーマル合成を行うと NaNbO_3 が得ら

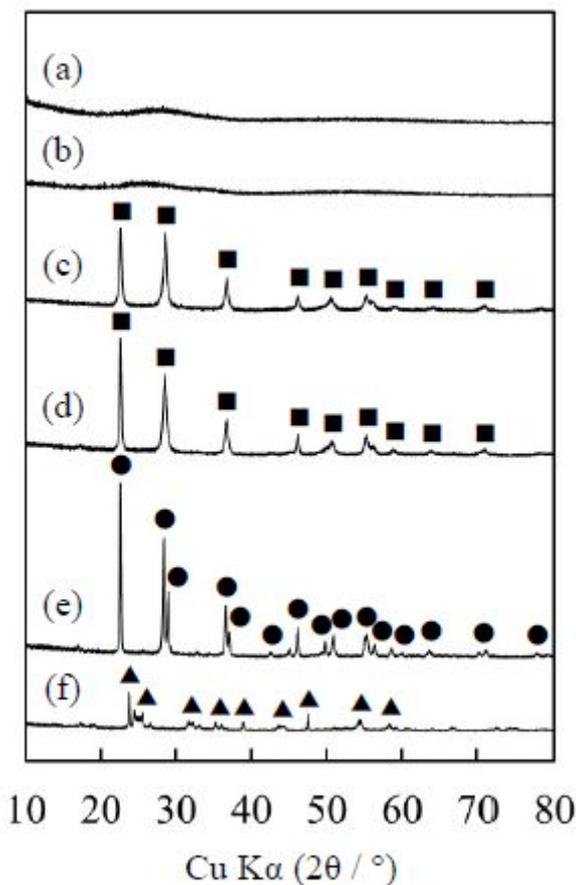


図1 ニオブ原料のX線回折パターン

焼成温度：(a) 焼成なし(前駆体)、(b) 300、(c) 500、(d) 600、(e) 800、(f) 1000、焼成時間：2時間

： Nb_2O_5 (六方晶系) ： Nb_2O_5 (斜方晶系)
： Nb_2O_5 (単斜晶系)

れた [図 2 (a)]。熱処理を行ったニオブ原料を用いてソルボサーマル合成を行った場合も NaNbO_3 の生成が確認された [図 2 (b-f)]。ただし、1000 で熱処理をしたニオブ原料を用いたとき、原料である Nb_2O_5 (単斜晶系) の X 線回折ピークがみられた。未反応のニオブ原料であると考えられる。

図 3 は、さまざまなニオブ原料を用いてソルボサーマル合成を行い、得られた電子顕微鏡写真である。焼成なしの前駆体を用いてソルボサーマル合成を行うと、粒径が大きい粒子が得られた [図 3 (a)]。形状はキューブ状をしていたが、ステップ状の構造をしていることが見てとれる。同じく非晶質のニオブ原料であるが、300 で焼成した原料を用いると、こちらも粒径が大きい粒子が得られた [図 3 (b)]。形状はキューブ状をしていることがわかった。一方、結晶質の Nb_2O_5 を原料としてソルボサーマル合成を行うと、非晶質の原料を用いたときとは異なる形態の粒子が得られた [図 3 (c-f)]。500 および 600 で熱処理した Nb_2O_5 (六方晶系) をニオブ原料としてソルボサーマル合成を行うと、粒径が著しく小さくなった [図 3 (c, d)]。形状はキューブ状の粒子が見られた。また、800 で熱処理した Nb_2O_5 (斜方晶系) をニオブ原料としてソルボサーマル合成を行うと、ナノキューブの形態をした粒子が得られた [図 3 (e)]。しかし、1000 で熱処理した Nb_2O_5 (単斜晶系) したニオブ原料を用いてソルボサーマル合成を行うと、キューブの形状は見えず、さまざまな形態をした粒子が得られた [図 3 (f)]。X 線回折パターンより未反応の Nb_2O_5 (単斜晶系) があり、これが電子顕微鏡写真により観察されたと推察される。これらのことより、ニオブ原料を検討することにより、 NaNbO_3 ナノキューブを得ることができた。

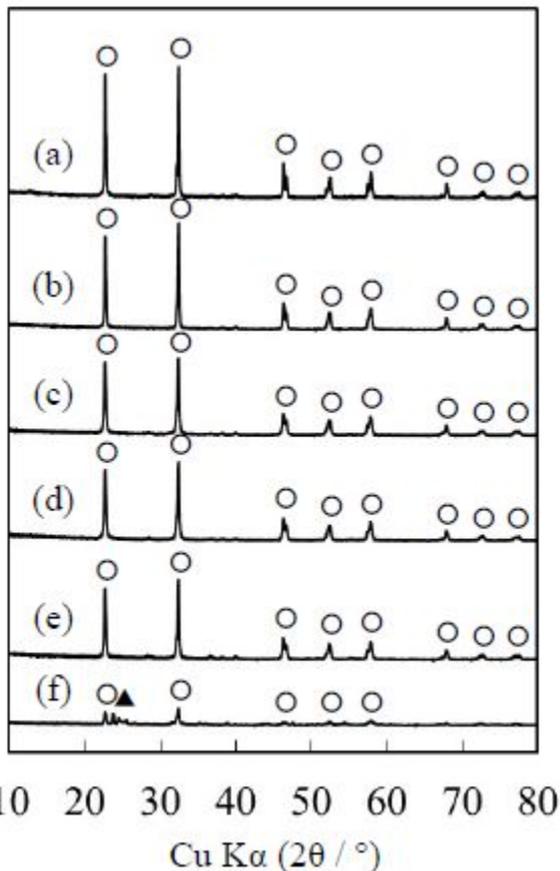


図 2 さまざまなニオブ原料を用いてソルボサーマル合成を行い、得られた生成物の X 線回折パターン
ニオブ原料の焼成温度：(a) 焼成なし (前駆体)、(b) 300、(c) 500、(d) 600、(e) 800、(f) 1000、焼成時間：2 時間
○ : NaNbO_3 、▲ : Nb_2O_5 (単斜晶系)

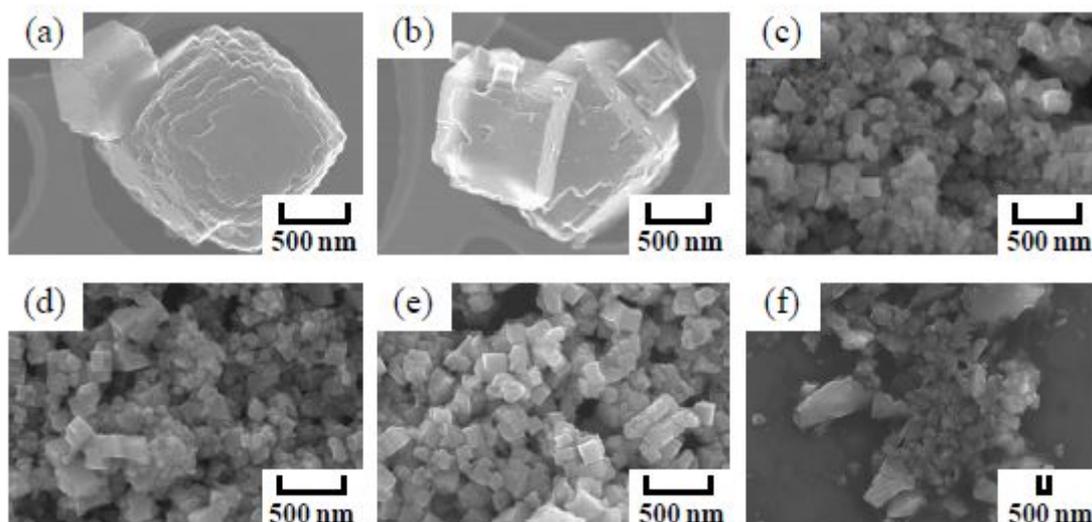


図 3 さまざまなニオブ原料を用いてソルボサーマル合成を行い、得られた生成物の電子顕微鏡写真
ニオブ原料の焼成温度：(a) 焼成なし (前駆体)、(b) 300、(c) 500、(d) 600、(e) 800、(f) 1000、焼成時間：2 時間
○ : NaNbO_3 、▲ : Nb_2O_5 (単斜晶系)

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

- Kouichi Nakashima, Yasuharu Toshima, Yoshio Kobayashi, Masato Kakihana, “ Effects of raw materials on NaNbO_3 nanocube synthesis via the solvothermal method ”, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **7**, 36-41 (2019). [査読有り]
<https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1559913>

[学会発表](計3件)

- 戸嶋康晴、小林芳男、垣花真人、中島光一、「ニオブ酸ナトリウムのナノキューブ化に及ぼす出発原料の効果」、日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム、2018年9月
- 戸嶋康晴、小林芳男、垣花真人、中島光一、「さまざまなニオブ原料を用いた NaNbO_3 ナノキューブ合成」、日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム、2017年9月
- 戸嶋康晴、小林芳男、垣花真人、中島光一、「ソルボサーマル法による NaNbO_3 ナノキューブの合成」、第28回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会、2016年12月