

マイクロ波加熱ソルボサーマル法を用いた BaTiO₃ ナノキューブの合成 および形状評価

Preparation of Barium Titanate Nanocubes by Microwave-assisted Solvothermal Method and Their Shape Evaluation



○(MIC) 渡邊 睦己¹、近田 司¹、中島 光一¹、上野 慎太郎¹、和田 智志¹(1.山梨大学)

○(MIC) Mutsuki Watanabe¹, Tsukasa Chikata¹, Kouichi Nakashima¹, Shintaro Ueno¹,

Satoshi Wada¹(1. University of Yamanashi.) E-mail: swada@yamanashi.ac.jp

【背景】異なる2種類のペロブスカイト型酸化物ナノキューブを集積させ、その界面に生じる歪を利用することにより、誘電特性が飛躍的に向上すると考えている。ナノキューブを2次元あるいは3次元的に集積することができれば、ナノキューブ間に生じる界面の表面積が飛躍的に増大し、それに伴って界面の歪も増大するため、これまでになく高い性能を持った誘電体の創製が期待できる。そのためには、清浄な界面を有したナノキューブが必要となる。これまでに我々は分散剤を用いずにナノキューブ合成について検討を行ってきた。その結果、ペロブスカイト型酸化物のナノキューブ化を実現してきた。その一方、角やエッジがシャープで粒度分布が狭いナノキューブ合成は成し遂げられておらず、克服すべき課題がある。この課題を克服するためには、溶液反応における溶媒の昇温過程がキープポイントであると考えている。すなわち、これまでの検討から溶媒の急速加熱が必要である。そこで本研究では、マイクロ波加熱ソルボサーマル法に着目した。この手法を用いることにより、溶媒を迅速に加熱することが可能となり、高温領域で迅速な核生成・成長が期待され、さらに立方体の形状を有するナノ粒子が得られると考えた。これらの背景の下、本研究は強誘電体であるチタン酸バリウム (BaTiO₃, BT) を対象として、ナノキューブを作製するための最適合成条件の検討および得られたナノキューブの形状評価を行った。なお、清浄な界面を必要とするため、BT ナノキューブは分散剤を用いずに合成を行った。

【実験方法】BT ナノキューブの合成は、マイクロ波ソルボサーマル法を用いて行った。原料はチタン源としてチタンアンモニウム乳酸ヒドロキシド錯体 (TALH, Sigma-Aldrich Corporation)とチタニウムテトライソプロポキシド (TP, 関東化学株式会社)を、バリウム源として水酸化バリウム[Ba(OH)₂, 宇部マテリアルズ株式会社]を用いた。溶媒は、水およびエタノールの混合溶液を用いた。また、8 mol・dm⁻³の水酸化ナトリウム (NaOH, 関東化学株式会社)を添加して塩基性条件下で合成を行った。これらの原料および溶媒を耐圧密閉式のテフロン容器に充填した後、マイクロ波合成反応装置 (StartSYNTH, マイルストーンゼネラル) にセットし、反応温度: 250°C、保持時間: 0~10分、昇温時間: 1~20分の条件下で合成した。なお、得られた生成物のキャラクタリゼーションは、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) および走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察を行った。

【結果および考察】Ti 源に TP、Ba 源に Ba(OH)₂ を使用して、マイクロ波合成すると、保持時間 5 分で BT 単一相が得られた。マイクロ波を用いることにより急速加熱が可能であると同時に短時間で BT の合成をすることができた。このとき得られた BT の SEM 写真を Fig. 1 (a) に示す。形状は立方体であるものの角が丸く、部分的にしかナノキューブを確認できなかった。つぎに、Ti 源を TALH に変更し、他の条件は変化させずに合成した生成物の SEM 画像を Fig. 1 (b) に示す。Ti 源に TALH を使用するとサイズは 20nm と小さく、均一な粒径を有したナノ粒子を得ることができたが、凝集が生じ、ナノキューブを確認することができなかった。これは Ti 源である TALH が乳酸基をもつ安定な物質であるため、マイクロ波の急速昇温の中では反応が進行しにくく、核生成が顕著に発生したと考えられる。最後に、Ti 源に TP と TALH の二つを使用して合成した SEM 画像を Fig. 1 (c) に示す。2種類の Ti 源を混ぜ合わせることで粒径が揃ったナノキューブを合成することができた。これは TP を利用することで BT の核成長を促し、TALH を利用することで BT の均一な核生成が行われたと考えられる。Fig. 1 (a) では、ナノキューブの角がシャープになっているが、全体的に粒子が不均一となり、Fig. 1 (b) では、粒子の大きさが均一となった。Fig. 1 (c) では、角に丸みを帯びているが、全体的にサイズが小さく揃ったナノキューブとなった。そこで、より大きさが均一でシャープな角を持つナノキューブを得るために Ti 源や昇温プロファイル等のさらなる最適化が必要であると考えている。

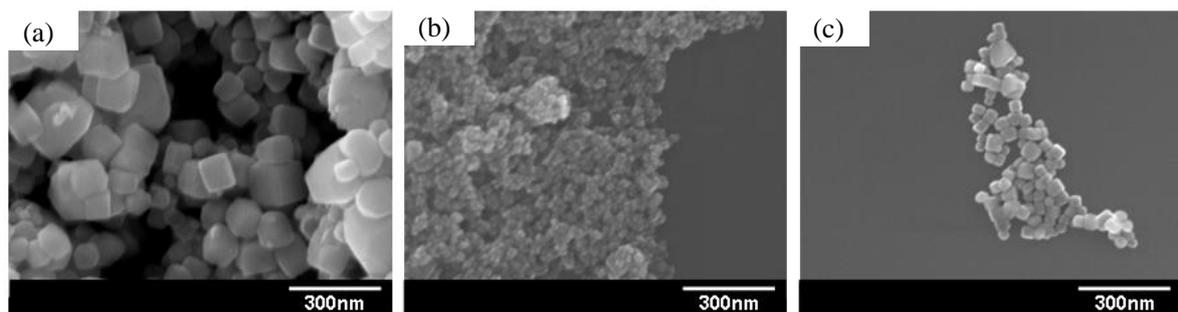


Fig.1 SEM image of BT nanocubes prepared using (a) TP and Ba(OH)₂, (b) TALH and Ba(OH)₂, (c) TP + TALH and Ba(OH)₂. Temperature: 250°C, Time: 10 min, Stirring speed: 200 rpm.