

(様式第4号)

チタン酸バリウム(BaTiO_3)ナノ粒子結晶の合成メカニズム解析
Synthesis Mechanism Study of Barium Titanate (BaTiO_3) Nanoparticles

藤吉国孝

Kunitaka Fujiyoshi

福岡県工業技術センター 化学繊維研究所

Fukuoka Industrial Technology Center, Chemical & Textile Research Institute

1. 概要

高濃度ゾルゲル法で合成したチタン酸バリウムナノ粒子と、市販のチタン酸バリウム粉末の Ti K 端と Ba L_{III} 端の XAFS 測定を実施し、ゾルゲル法により低温でチタン酸バリウムが結晶化する際の挙動について検討し、ナノ粒子結晶の生成メカニズム解析を行った。その結果、ナノ粒子の結晶化の進行に伴い、Ti K 端の XANES スペクトルと Ba L_{III} 端の EXAFS スペクトルが、市販品チタン酸バリウム粉のスペクトル形状に近づいた。高濃度ゾルゲル法で合成した粒子が市販品と同様のスペクトル形状を示す事が判った。

(English)

An investigation has been made on the local structure and the gel to crystalline conversion mechanism in BaTiO_3 gels derived from hydrolysis of concentrated Ba, Ti alkoxide precursor solution with a Ba/Ti molar ratio of 1.00 during aging at 30°C by means of Ba L_{III} -edge EXAFS, Ti K-edge XANES. The results indicate that the spectrum of the BaTiO_3 gels changed by the aging time, and finally, the spectrum of the BaTiO_3 gels aged at 30°C for 120h is similar to the spectrum of the commercial BaTiO_3 powders.

2. 背景と研究目的：

チタン酸バリウムは、代表的な誘電体材料であり、コンデンサの主原料として用いられている。近年のコンデンサでは薄層化が進行しており、チタン酸バリウム粉末の微粒化が求められている。一般的にチタン酸バリウムの粉末は、 1000°C 以上の熱処理を必要とする固相法で合成されており、ナノサイズ粒子の合成は難しい。一方我々は、高濃度ゾルゲル法と呼ばれる、ゾルゲル法を改良した独自の方法¹⁾を用い、低温でチタン酸バリウム(BaTiO_3)のナノ粒子結晶の合成に成功している。具体的には、Ba アルコキシド、Ti アルコキシド、水と有機溶剤の混合溶液を -20°C 程度で調製した後、 30°C まで昇温させると溶液全体がゲル化する。この状態では結晶粒子はまだ生成していないが、その後、エージング処理を行うと徐々に結晶化が進行し、120h 程度で高結晶性となる。このナノ粒子の合成メカニズムについて、九州工業大学の下岡らが XAFS 解析を行った例がある²⁾。しかし、測定に時間のかかる装置 (LaB₆ カソード、Mo ターゲット) を用いたこともあり、ゲルを一度乾燥させてから測定しており、ゲル乾燥時及び長時間の測定時に試料が変質した可能性がある。

そこで本研究では、ゲル状の試料について放射光を用いた Ti K 端の XANES 測定と Ba L_{III} 端の EXAFS 測定を短時間で実施し、ゾルゲル法により低温でチタン酸バリウムが結晶化する際の挙動について検討し、ナノ粒子結晶の生成メカニズム解析を行うことを目的とした。

3. 実験内容：

高濃度ゾルゲル法で合成したチタン酸バリウムナノ粒子は、ゲル状物として得られる。合成初期の結晶化が不十分なナノ粒子、終期の結晶化したナノ粒子と、市販のチタン酸バリウム粉末 (堺化学工業(株)製の BT-02) について、Ti K 端の XANES と Ba L_{III} 端の EXAFS 測定を実施し、スペクトルを比較することで、結晶生成メカニズムについて考察を行った。

なお、得られたゲルを厚み 2mm の銅板にかけた直径約 4mm の穴に充填しポリエチレン製バッグに入れて測定した場合と、ゲルを約 24 時間真空乾燥させて得られた粉末を窒化ホウ素と混合してペレット状にして測定した場合とで、スペクトルの比較も行った。いずれの測定も、SAGA-LS15 ビームラインを使用し、透過法で行った。

Ba L_{III}端のEXAFSスペクトルは、(株)リガク製のREX2000を用いて、バックグラウンド処理し、k²の重み付けをした。

4. 結果、および、考察：

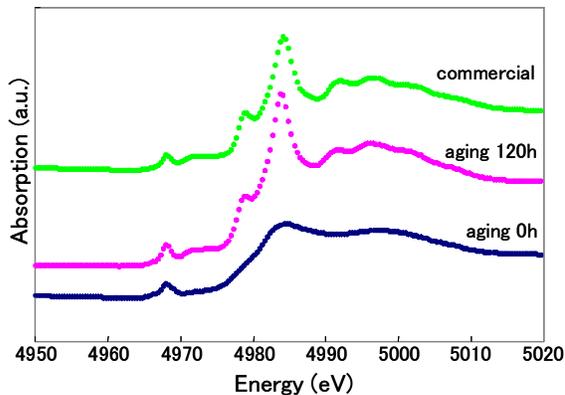


Fig. 1. Ti K-edge XANES spectra of the gels containing BaTiO₃ nano-sized particles. The data for commercial BaTiO₃ powder is shown for comparison.

合成初期の結晶化が不十分なナノ粒子を含むゲル (aging 0h)、合成終期の結晶化したナノ粒子を含むゲル (aging 120h) と、市販のチタン酸バリウム粉末 (堺化学工業(株)製の BT-02) のペレット試料の Ti K 端の XANES スペクトルを Fig.1 に示す。エージング 0h のスペクトルには、4968eV 付近にプリエッジピークと、4975～5010eV にブロードなピークが見られた。エージング時間の延長に伴い、4985eV 付近に鋭いピークが現れ、エージング 120h では全体的なペクトルの形状が市販チタン酸バリウム粉末のものと類似したものとなった。

また、ゲルを約 24 時間真空乾燥させて得られた粉末を窒化ホウ素と混合してペレット状にして測定した場合も、Fig.1 と同様のスペクトルが得られた。よって、真空乾燥等の測定試料の調製操作は、Ti K 端の XANES スペクトルに影響を及ぼさないことが確認できた。

Fig.2 は、Ba L_{III}端の EXAFS 振動 $k^2 \chi(k)$ である。エージング 0h では、高波数側で振幅が小さいが、エージング時間の延長に伴い振幅が増大し、エージング 120h では全体的なペクトルの形状が市販チタン酸バリウム粉末のものと類似したものとなった。また、ゲル試料とペレット試料で特に大きな違いは見られなかった。

以上の結果から、ナノ粒子の結晶化の進行に伴い、Ti K 端の XANES スペクトルと Ba L_{III}端の EXAFS スペクトルが、市販品チタン酸バリウム粉のスペクトル形状に近づく事が確認され、高濃度ゾルゲル法で合成した粒子が市販品

と同様のスペクトル形状を示すことが判った。

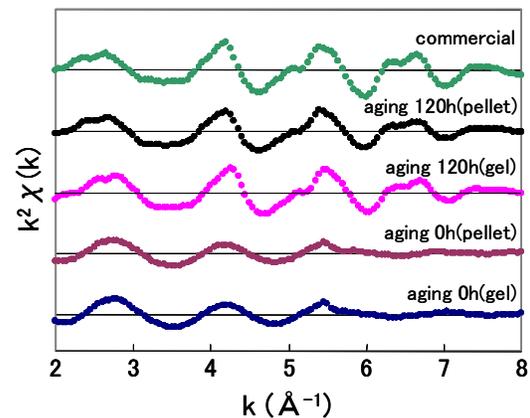


Fig. 2. Ba L_{III}-edge k^2 weighted EXAFS spectra of the gels containing BaTiO₃ nano-sized particles. The data for commercial BaTiO₃ powder is shown for comparison.

5. 今後の課題：

今回測定したデータに関し、Ba L_{III} 端の EXAFS 解析から、結合距離、デバイワラー因子等の構造パラメータを算出し比較検討する。合成メカニズム解析のためには、今回測定したデータ以外に、Ba K 端や原料アルコキシド等についても同様の解析が必要であると考えられる。

6. 論文発表状況・特許状況

本測定結果に関し、現在、論文発表、特許出願の実績は無く、今後、学会発表等を行う予定。

7. 参考文献

- 1)ゾルゲル合成によるナノ結晶粒子を用いたチタン酸バリウム薄膜の作製と誘電特性, 桑原誠, 倉田奈津子, 緒方道子, 山下洋子, 有村雅司 セラミックス, 36[6], 412-416(2001)
- 2) ゼルゲル法によるチタン酸バリウムモノシシクゲルの局所構造と室温結晶化機構, H.Shimooka and M.Kuwabara, Journal of the Ceramic Society of Japan., 105[9] 811-814(1997)

8. キーワード

・ゾルゲル法

金属アルコキシドを出発原料とし、加水分解・重縮合反応を進行させて金属酸化物を合成する方法。

・チタン酸バリウム

代表的な誘電体材料であり、コンデンサの主原料として用いられている。

謝辞 本研究の一部は、NEDO 技術開発機構平成 19 年度産業技術研究助成事業の助成を受けて実施したものです。

