Sol-Crystal 法により合成したナノポーラス NaNbO_3 粒子の微構造[†]

中野 裕美* 平野 陽介** 陶山 容子**

Microstructure of Nano-Porous NaNbO_3 Particles Synthesized by Sol-Crystal Method

by

Hiromi NAKANO*, Yosuke HIRANO** and Yoko SUYAMA**

Nano-porous NaNbO_3 was successfully synthesized from Na-Nb ethoxide by sol-crystal method. Structural characterization of specimens annealed at various temperatures was performed by a transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffractometry. The single crystal of Na-Nb ethoxid was decomposed to an amorphous matrix below 473K. Small crystals were grown by heating above 573K, and the crystal sizes became larger with increasing temperature. At 673K, well crystallized NaNbO_3 grain with an orthorhombic structure (S.G. *Pbcm*) was observed. The three-dimensional image constructed by a tomography system showed that the grain had many inner-pores with a few ten nano-meter sizes. Thermal behavior of the inner-pore could be observed *in-situ* with a TEM using a heating stage during the crystallization process.

Key words: Nano-porous grain, Transmission electron microscope, Sodium niobate, Sol-crystal method

1 緒 言

近年、環境に配慮した鉛を含まない誘電体材料として、 NaNbO_3 やその固溶体に関する研究が行われてきた。純粋な NaNbO_3 は、室温では反強誘電性¹⁾が知られているが、 LiNbO_3 ^{2)~3)}、 KNbO_3 ⁴⁾、 BaTiO_3 ⁵⁾やその他のペロブスカイト関連酸化物⁶⁾などの置換により強誘電性になることが多くの研究者により報告されてきた。また、スパークプラズマ法により合成された NaNbO_3 セラミックス⁷⁾では、強誘電性や圧電性が報告されているなど興味ある物性が期待されている。このような NaNbO_3 を高品質の電子材料として利用するためには、均質で高品質の微粒子が求められる。

近年、陶山らは BaTiO_3 ^{8)~9)}、 $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ¹⁰⁾の合成において、通常のセラミックス合成温度よりも低温で均質な微粒子の合成を sol-crystal 法により成功した。この手法は、複合アルコキシドを前駆体として組成を制御し、単結晶を経て熱処理により結晶化する方法で、均質な酸化物の微粒子が得られるという特徴がある。本研究では、Na-Nb 複合エトキシド結晶から NaNbO_3 の合成を行ったところ、ナノサイズの気孔を有するポーラスな粒子が形成されることを見出したので、各熱処理温度で得られた試料を詳しく解析し、結晶化過程や微構造の変化等を報告する。

2 実 験

ベンゼン溶媒に所定量の NbCl_5 と EtOH を加え、不活性ガス雰囲気中で攪拌し、その溶液に NH_3 ガスを流すことにより $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ を合成した。この $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ に所定量の Na と EtOH を加えて室温で攪拌溶解させた。この

ようにして調製した溶液から Na-Nb 複合エトキシド結晶を析出させた。この結晶を不活性ガス雰囲気中で 373K で 1 時間乾燥させた後、373K ~ 973K の各温度でそれぞれ 1.5 時間加熱処理した。熱重量一示差熱分析 (TG-DTA Rigaku ThermoPlus TG8120) により複合エトキシドから複合酸化物への熱分解挙動を調べた。得られた生成物は、粉末 X 線回折法 (XRD, Rigaku RINT-2000, $\text{CuK}\alpha$) により相の同定を行った。また微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM 5410) および高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM, JEM-3000F) により観察した。非晶質相から結晶相への熱挙動のその場観察は高温 TEM (JEM-2000EX, EM-SHH4) を用い、気孔の熱挙動を撮影した。873K で得られたナノポーラス粒子の形状は、TEM (JEM-2100) により試料傾斜角度 +60 度から -60 度において像を撮影し、トモグラフィシステム (EM-05500TGP) により三次元像を構築した。

3 結果と考察

3・1 Na-Nb エトキシドの様々な温度(373K ~ 973K)による熱処理後の微構造

Fig. 1 に、Na-Nb エトキシドを 373K から 973K の各温度で 1.5 時間熱処理をして得られた試料の XRD パターンを示す。Na-Nb 複合エトキシドは、473K 以下でほとんど分解し、 NaNbO_3 の組成を有する非晶質相が生成すると考えられる。623K では、わずかに NaNbO_3 結晶相の回折ピークが確認できる。673K 以上で斜方晶 NaNbO_3 (空間群 *Pbcm* (No. 57)) で指数づけされる明瞭な回折ピークが確認された。673K での格子定数は、 $a = 0.5561\text{nm}$, $b = 0.5523\text{nm}$, $c = 1.560\text{nm}$ で結晶子は 57nm と計算され

[†] 原稿受理 平成 18 年 7 月 26 日 Received July 26, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 龍谷大学理工学部電子顕微鏡室 〒520-2194 大津市瀬田大江町横谷, Electron Microscope Laboratory, Ryukoku Univ., Seta, Otsu, 520-2194

** 島根大学総合理工学研究科 〒690-8504 松江市西川津町, Division for Res. Sci. and Eng., Shimane Univ., Nishikawatsu-cho, Matsue, 690-8504

Fig. 1 XRD patterns of specimens annealed at various temperatures for 1.5h.

た、目立ったピークに回折指数をつけたが、小さいピークについてもすべて NaNbO_3 の斜方晶にもとづくピークであることを確認した。

Fig. 2 に、TG-DTA 曲線を示す。TG 曲線で 473K までに現れた重量減少は、大部分のエトキシ基が分解したことを示すものであった。¹¹⁾ また、DTA 曲線で 700K 付近に現れた大きな発熱ピークは、 NaNbO_3 の結晶化によるものと考えられる。 Na-Nb 複合エトキシドの熱分解による NaNbO_3 の生成過程において、エトキシ基の分解生成物の脱離によりまずポーラスな非晶質体が生成し、このような非晶質体は熱処理温度の上昇により徐々に結晶化し、773K 以上では結晶性のよい粒子になることが観察された。

Fig. 3 (a) に Na-Nb エトキシドの単結晶の写真を、また (b) (c)、それを 373K と 973K でそれぞれ 1.5 時間熱処理した試料の SEM 写真を示す。エトキシドの単結晶は約 5mm 程度で、熱処理後に得られた試料はエトキシ基の分解により数ミクロンサイズの凝集粉末になっていることがわかる。この粉末の一次粒子の大きさは、973K でもほぼ同様の大きさで、粒成長が起こった様子は観察されなかった。

TEM 観察の結果、結晶化が起こり始める温度は、XRD で回折ピークが認められる 623K より低温の 573K であることが分かった。Fig. 4 に、573K で観察した試料の TEM 像と制限視野回折 (SAD) 図を示す。回折図には非晶質を示すハローリングが観察されたが、四角で囲った中の拡大図 (矢印) には明らかに格子像が観察できる。

Fig. 2 TG/DTA curves of Na-Nb ethoxide. Heating rate is 10K/min.

Fig. 3 Photograph of single crystal of Na-Nb ethoxide. SEM images of specimen annealed (b) at 373K and (c) at 973K.

Fig. 4 TEM image of specimen annealed at 573K. Inset is a SAD pattern and enlarged image.

さらに 623K および 673K で熱処理した試料を TEM 観察した結果、どちらの試料にもまだ一部に非晶質相が残ることを確認した。Fig. 5 に、673K で熱処理した試料の TEM 写真と制限視野回折図を示す。(b) は (a) の四角で囲まれた領域を拡大した写真である。試料の上部では回折スポットが検出され、格子縞もはっきり確認できるが、試料下部は非晶質相であることがわかる。

Fig. 5 (a) TEM images of specimen annealed at 673K and (b) enlarged image.

Fig. 6 (a) に, 873K で熱処理された試料の TEM 像を, (b) に [001] 方向から撮影した高分解能像を示す. NaNbO_3 粒子中に多数の気孔が観察され, その気孔サイズは約数十 nm 程度 ($<100\text{nm}$) であることがわかる. また (b) の高分解能 TEM 像では, 気孔が結晶形 (001) 面の格子縞に沿った形状をしているのが観察された.

Fig. 7 は, TEM を用いて試料を ± 60 度に傾斜し, 一度ずつ画像を取り込んだ後にトモグラフィシステムにより三次元像を構築したものである. 3 次元像からも様々な大きさの気孔 ($<100\text{nm}$) が粒子内に多数存在するのが確認できた.

Fig. 6 (a) low-magnification TEM image of specimen annealed at 873K and (b) high-resolution TEM image. Inset is SAD pattern taken from the [001] zone axis.

Fig. 7 Three-dimensional image of NaNbO_3 powder annealed at 873K. (a) reconstructed area and (b) 3D image.

3・2 NaNbO_3 粒子中の気孔の熱挙動

各温度での熱処理後の微構造観察の結果, Na-Nb エトキシドの分解後に得られたポーラスな NaNbO_3 の組成を持つ非晶質相が, 573K 以上で結晶化する過程で, 母材の結晶形に沿った気孔が形成されることが推察された. そこで, 熱処理により結晶化する過程で, 粒子内部の気孔の熱挙動をその場観察することを試みた. 観察試料は, Fig. 8 (a) に示すように, 623K で熱処理しすでにエトキシ基が分解した後のポーラスで非晶質の NaNbO_3 を用いた. 高温 TEM により徐々に温度を上げたところ, 723K 付近で明らかに結晶化が起ころい始め, 多結晶リングが観察された (Fig. 8 (b)). その頃から気孔の動きが顕著に見え始めたので, 温度を保持して観察を行った. 240 秒後には, 観察粒子領域が単結晶に近づいたことを示す制限視野回折パターンが観察された (Fig. 8 (c)).

Fig. 9 に, 723K で温度を保持しながらビデオにより撮影した気孔の経時変化を示す. (a) はホルダー温度が 723K に達し, 結晶化が進行すると共に 20nm サイズの気孔の動きが見え始めた温度である. (b)~(d) の写真はビデオによる動画から経過時間による静止画を切り取ったものである. (a) と (d) の写真を比較すると, 明らかに気孔の数の減少が確認できる. (b) および (c) 中に顕著な動きのあった気孔にマークしその動きを記した. 723K で約 20nm サイズの気孔の移動速度を平均すると, 約 10nm/sec となった. より小さい気孔はより早い速度で移動することがビデオ映像より観察できた. 移動距離は様々で, 150nm 程度複雑な動きをするものから, 短いものでは隣の大きな粒子に吸収されるものなど観察された. この結果から, 非晶質から結晶化する際, 小さな気孔が熱により移動しながら一部は試料外に抜け, 一部は他の気孔と合体して大きくなることが明らかになった. また NaNbO_3 の結晶化に伴い, 気孔の形状も NaNbO_3 の結晶形に合わせて変化したことが考えられる. このような気孔形状の違いは, 623K で 1.5 時間熱処理した試料中にも明らかにすることができる.

Fig. 8 TEM observations of NaNbO_3 using a thermal stage. (a) starting material, (b) at 723K and (c) at 723K after 240sec.

Fig. 9 Behavior of pores in the NaNbO_3 at 723K in TEM.

Fig. 10 (a)は、623K 熱処理により結晶化が進んだ領域で、[001] 方位から撮影した TEM 写真で、(b) はまだ非晶質の領域の写真である。(a) の粒子中の気孔は (b) に比べてやや大きく、形状も明らかに変化しているのが観察できる。さらに熱処理温度を上げると、Fig. 6 (b) のように気孔のサイズはさらに大きくなる傾向が見られた。

今回の気孔形成の特徴を、これまでに報告された sol-crystal 法による、複合アルコキシドからの $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ の微粒子の結晶化過程と比較して考察する。 $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ の場合、773K 1.5 時間の熱処理ではまだ 2 ~ 5nm 程度の微結晶ができ始める温度であった。¹⁰873K でも平均 10nm

Fig. 10 TEM images of NaNbO_3 annealed at 623K.
(a) crystal region and (b) amorphous region.

Fig. 11 Structural changes in $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ by heating in TEM. Starting material is used a specimen annealed at 873K for 1.5h in air.

程度の微結晶であり、これを高温 TEM 用出発試料としてその場観察した結果を Fig. 11 に示す。高温 TEM 観察により、結晶化が顕著に進行した温度は約 1133K であり、この温度では小さな粒子が大きな粒子に吸収される様子が確認された。これにより、合体の際に内部の気孔は外部に抜け結果として密度が高い粒子を得ることができたことがわかる。これに対し、 NaNbO_3 の場合はそれよりも低い 773K で結晶体になるため、この温度では粒子の吸収・合体が起こらず、気孔の移動距離も短く、結果として粒子内部に多くの気孔が残ったまま結晶化が進行した。この結果、ナノポーラス粒子が形成されたものと思われる。

粒子内に気孔を有するものとして、水熱合成により得られた BaTiO_3 微粒子が報告されている。¹²⁾この微粒子は、固相反応で得られた粒子に比べ密度の低さが指摘されてきた。この BaTiO_3 微粒子中の気孔数は今回のように多くないが、結晶形を反映した気孔も多数観察されている。¹²⁾このことから、水熱合成時の熱処理過程で今回と同様のメカニズムにより結晶粒内に気孔が取り残されたことが予想される。

このような特異な構造は、今後ナノ複合体への展開が期待される。今回の解析結果からナノポーラス粒子の形成メカニズムを Fig. 12 にイラストで示す。

Fig. 12 Formation mechanism of nano-porous NaNbO_3 grain.

4 結 論

(1) Sol-crystal 法により, 斜方晶構造を有する NaNbO_3 の微粒子を合成した.

(2) Na-Nb 複合エトキシド結晶は, 473K 以下で分解して非晶質 NaNbO_3 が生成した. 非晶質 NaNbO_3 は 573K から結晶化を開始し, 773K 以上で完全に結晶化した斜方晶 NaNbO_3 の微粒子が得られた.

(3) 773K ~ 973K の熱処理により得られた粒子は, 粒内に数十 nm サイズの気孔を有するナノポーラス粒子であった.

(4) ナノポーラス粒子の形成は, まず Na-Nb エトキシドが熱処理により分解してポーラスな非晶質体となる. これを 623K 以上で熱処理すると結晶化が起こり, その過程で気孔が粒子内部を動きながら結晶形に沿った形状を形成し, 結果として数十ナノサイズの気孔を有する結晶粒になったことが明らかになった.

謝 辞

TEM による三次元像の撮影においてご協力頂きました日本電子(株)の遠藤憲明氏に感謝します.

参 考 文 献

- 1) A. W. Heawt, "Neutron powder profile refinement of ferroelectric and antiferroelectric crystal-structures-soium niobate at 22 degrees C", *Ferroelectrics*, Vol.74, No.1-4, pp.83-85 (1974).
- 2) R. V. D. Muhll, A. Sadel and P. Hagenmuller, "Structure crystalline a 295K de la phase ferroelectrique $\text{Li}_{0.02}\text{Na}_{0.98}\text{NbO}_3$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.51, No.2, pp.176-182 (1984).
- 3) L. Pardo, P. Duran-Martin, J. P. Mercurio, L. Nibou and B. Jimenez, "Temperature behavior of structural, dielectric and piezoelectric properties of sol-gel processd ceramics of the system $\text{LiNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ ", *Journal of Physics Chemistry of Solids*, Vol.58, No.9, pp.1335-1339 (1997).
- 4) M. M. Shamim, T. Isgidate and K. Ohi, "High pressure raman study of $\text{KNbO}_3\text{-KTaO}_3$ and $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ mixed crystals", *Journal of Physical Society of Japan*, Vol.72, No.3, pp.551-555 (2003).
- 5) H. Abdelkefi, H. Khemakham, G. Velu, J. C. Carru and R. V. D. Muhll, "Dielectric properties of ferroelectric ceramics derived from the system $\text{BaTiO}_3\text{-NaNbO}_3$ -based solid solutions", *Solid State Sciences*, Vol.6, No.12, pp.1347-1351 (2004).
- 6) L. A. Peznitchenko, N. V. Dergunva, G. A. Gegunia, O. M. Ragumovskaya, L. A. Shilkina and L. S. Ivanova, "New binary of solid solutions based on NaNbO_3 ", *Ferroelectric*, Vol.214, No.3-4, pp.241-254 (1998).
- 7) T. Wada, K. Tsuji, T. Saito and Y. Matsuo, "Ferroelectric NaNbO_3 ceramics fabricated by spark plasma sintering", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.42, No.9B, pp.6110-6114 (2003).
- 8) Y. Suyama, T. Noritake and M. Nagasawa, "Formation of BaTiO_3 from barium titanium isopropoxide complex", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.36, No.9B, pp.5939-42 (1997).
- 9) Y. Suyama and M. Nagasawa, "Synthesis of single-crystal barium titanium isopropoxide complex to form barium titanate", *Journal of American Ceramic Society*, Vol.77, No.2, pp.603-605 (1994).
- 10) H. Nakano, T. Yano and Y. Suyama, "Microstructural evolution during crystallization of $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ from Ba-Nb ethoxide", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.113, No.1, pp.59-63 (2005).
- 11) Y. Hirano, T. Yamada and Y. Suyama, "Synthesis and properties of sodium niobate via Na-Nb double alkoxide", *Proceedings of 20th International Japan-Korea Seminar on Ceramics*, Shimane, Vol.20, pp.395-398 (2003).
- 12) H. Nakano, K. Urabe, T. Oikawa and H. Ikawa, "Characterization of inner pores in hydrothermal synthesized BaTiO_3 particles by transmission electron microscopy", *Journal of American Ceramic Society*, Vol.87, No.8, pp.1594-97 (2004).