正方晶チタン酸バリウム針状結晶の水熱合成

Hydrothermal Synthesis of Tetragonal Barium Titanate Rod-like Crystal

稲田 幹*, 倉田 真志, 榎本 尚也, 林 克郎

Miki Inada, Shinji Kurata, Naoya Enomoto, Katsuro Hayashi

Received 22 August 2016; Accepted 18 October 2016

Tetragonal barium titanate single crystal was synthesized by hydrothermal treatment of Ba-Ti-OH precursor slurry with 10 vol% ethylene glycol aqueous solution. Oxygen site was partially occupied by hydroxide ion in the synthesized barium titanate. The tetragonality of synthesized crystal disappeared by heat treatment, indicating that substituted hydroxyl group stabilized the tetragonal crystalline structure. The dielectric constant of prepared barium titanate particles was measured by slurry method using propylene carbonate as a dispersion medium. The results from dielectric constant of slurry indicated that the intermediate structure between tetragonal and cubic is effective for high dielectricity.

Keywords: Barium titanate, Tetragonal, Hydrothermal synthesis, Single crystal

1. 緒 言

チタン酸バリウム (BaTiO_3) は代表的な強誘電体であり、合成から応用まで広く研究されている材料である。粒子径が揃った BaTiO_3 を得る手法のひとつに水熱合成法があり、多くの研究例が報告されている¹⁻¹⁰⁾。 BaTiO_3 は室温で正方晶が安定相であるが、水熱法で得られる BaTiO_3 は結晶中に水酸基を含むこと、粒子径が小さいことから一般に立方晶 (擬立方晶) として生成する¹¹⁾。正方晶を得るには 1000°C 以上の熱処理が必要であり、粒成長が進行するため、正方晶の微粒子を得るのは困難である。

一方、我々のグループは溶媒にエチレングリコール (EG) を添加することで正方晶針状粒子が生成する事を見出した¹²⁾。 Ba 源と Ti 源を含む水溶液にアルカリ金属の水酸化物を添加して Ba-Ti-OH 前駆体を調製し、EG を加えて 200°C で水熱処理を行ったところ、正方晶 BaTiO_3 針状粒子が生成した。本研究では、正方晶 BaTiO_3 針状粒子合成に対する EG 添加量の影響を調査

し、生成物の熱処理過程における変化を結晶学的視点から検討した。また、スラリー法^{13,14)} により粉末の誘電率評価を行った。

2. 実験方法

2. 1 合成

Ba-Ti-OH スラリー前駆体を水熱処理する沈殿熟成法によって BaTiO_3 微結晶を合成した。原料には $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (キシダ化学)、16~17% TiCl_4 溶液 (和光純薬工業)、 NaOH (ナカライテスク)、エチレングリコール (EG; キシダ化学) を用いた。 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を水に溶解して TiCl_4 溶液を加え、 $\text{Ba}/\text{Ti}=1.5$ の溶液を 20 mL 調製した。この溶液に、10 M NaOH 水溶液と EG、水を加えて水酸化物スラリー 50 mL を調製した。スラリー溶液の Ba 濃度は 0.3 M、 Ti 濃度は 0.2 M とした。スラリー溶液を耐圧容器に入れ、 200°C で 5~72 h 熟成した。反応後、遠心分離、脱イオン水による洗浄を行い、 100°C で一晚乾燥して、得られた生成物を $400\sim 1000^\circ\text{C}$ で 1 h 熱処理した。

2. 2 物性評価

粉末 X 線回折 (XRD; D8/ADVANCE/ECO/2, Bruker) より結晶相同定を行い、全パターン分解法 (WPPD) により格子定数を算出した。走査型電子顕微鏡 (SEM; S-5200, 日立製作所) および透過型電子顕微鏡 (TEM;

九州大学大学院 工学研究院
(〒819-0395 福岡市西区元岡744)
Faculty of Engineering, Kyushu University
(744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan)
* 責任著者連絡先 inada@cstf.kyushu-u.ac.jp

JEM-2100HC, 日本電子) により形態観察を行い, TG-DTA (TG8120, Rigaku) を用いて合成粒子の熱安定性を分析した。赤外吸収スペクトル測定 (IR; ALPHA, ブルカー・オプティクス) により, 生成物へのエチレングリコール残存について調査した。

生成物の誘電率は炭酸プロピレン (PC) を分散媒としたスラリー法で測定した^{13,14)}。ピクノメーター法により粉体の密度を測定し, 正確に 3~10 vol% になるようにボールミルを行い, BaTiO₃ 粉末分散 PC スラリーを調製した。30 min 以上スラリーが沈殿しないことを確認した後, 液体用の誘電率測定セルに入れ, 20℃の恒温水槽中で, 静電容量を測定した。測定周波数 20 MHz, 印可電圧 500 mV の条件で20秒に一回誘電率を測定し, 30分間安定性を保った数値を読み取った。

3. 結果および考察

3. 1 正方晶 BaTiO₃ 針状粒子の合成と結晶構造評価

BaTiO₃ 合成に対する EG 添加の影響について, 水熱温度 200℃, 反応時間 24 h, EG 添加量 0~15 vol% の条件で検討を行った。Fig. 1 に合成粒子の XRD を示す。0~10 vol% 添加試料では BaTiO₃ に帰属される高強度のピークとわずかながら BaCO₃ のピークが検出されたが, 15 vol% 添加試料では BaTiO₃ のピークはほとんど見られず BaCO₃ のピークが検出された。BaCO₃ はスラリー調製時に水中に溶け込んだ CO₂ と Ba²⁺ の反応により生

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared BaTiO₃ particles at 200℃ for 24 h with (a) 0, (b) 5, (c) 10 and (d) 15 vol% ethylene glycol addition
Dashed lines are given from ICDD: 00-005-0626.

Fig. 2 Change in lattice parameter and c/a value of as-prepared BaTiO₃ particles with additional ethylene glycol volume

成する副生成相である。沈殿熟成法における BaTiO₃ 結晶成長は溶解・再析出で進行するため, Ba-Ti-OH 前駆体の溶解度は重要なファクターである。EG は水に比べて誘電率が低く, イオン性溶質の溶解を抑制する。15 vol% 添加試料で BaTiO₃ の核生成が抑制されたのは Ba-Ti-OH 前駆体の溶解度が著しく低下したためと考えられる。実際に, 反応時間の影響を調査したところ, 時間とともに BaTiO₃ の結晶成長が観察され, 特に EG 添加試料では BaTiO₃ の核生成が抑制されている¹²⁾。

Fig. 1 の $2\theta = 45^\circ$ 付近に着目すると (拡大図), 無添加試料では単一ピークであったのに対し, EG 添加試料では明確にピークが分離しており, さらに正方晶 BaTiO₃ の粉末回折データベース (ICDD: 00-005-0626) における位置 (点線) に比べて低角側へピークシフトが見られた。Fig. 2 にリートベルト解析により得られた格子定数 a , c , および c/a 値の EG 添加量に対する変化を示す。図中の点線で正方晶 BaTiO₃ の格子定数 a , c , ならびに c/a の値を示す。いずれの試料も正方晶の理論値に比べて格子定数が大きく, 格子の膨張が示唆された。また, a 値より c 値が大きく, 正方晶性を示すことがわかった。無添加試料では $c/a = 1.006$ であり擬立方晶の生成が示唆されたが, 5~10 vol% の EG 添加により $c/a > 1.011$ を示し, 正方晶の生成が示唆された。

Fig. 3 に EG 添加量 0~10 vol% で合成した粒子の SEM 像を示す。無添加試料では滑らかな表面を持ち角が丸い粒子径 100 nm 程度の立方状粒子が観察されたのに対し, EG 添加試料 5 vol% では角張った粒子が観察され, 10 vol% では 50 nm×500 nm 程度の針状粒子が見られた。EG が BaTiO₃ 結晶の特定面に吸着することによ

Fig. 3 SEM images of as-prepared BaTiO₃ particles at 200°C for 24 h with (a) 0, (b) 5 and (c) 10 vol% ethylene glycol addition

り、異方成長したと考えられる。FT-IR より、生成物にメチル基に由来するピークが見られなかったことから、生成過程で吸着していた EG は洗浄過程で除去されたと考えられる。さらに、10 vol% EG 添加試料の TEM 観察を行ったところ、針状粒子はファセット表面を持ち、電子線回折より単結晶であることがわかった (Fig. 4)。

以上より、Ba-Ti-OH 前駆体に EG を添加して水熱処理を行うことで、正方晶 BaTiO₃ 単結晶針状粒子が生成することがわかった。BaTiO₃ の室温安定相は正方晶であるが、粒子径が小さい場合は表面の影響を受けて、擬立方晶になることが知られている¹⁵⁾。通常、水熱合成で得られる粒子は粒子径が小さいため擬立方晶を示し、正方晶を得るのは難しい。また、BaTiO₃ はアルカリ条件下では比較的生成しやすい粒子であり、微粒化以外の形態制御の報告はほとんどない。本手法で、高い c/a 値を持つ正方晶 BaTiO₃ 単結晶針状粒子を得られたのは画期的であり、EG 添加による前駆体溶解度の低下と BaTiO₃ 結晶の特定面への EG 吸着が有効であったと考えられる。

Fig. 4 TEM image and electron diffraction of as-prepared BaTiO₃ particles at 200°C for 24 h with 10 vol% ethylene glycol addition

Fig. 5 Thermal gravity curve of as-prepared BaTiO₃ particles at 200°C for 72 h with 10 vol% ethylene glycol addition

3. 2 熱処理の影響

200°C で 72 h 熟成した 10 vol% EG 添加試料について、熱重量分析を行った (Fig. 5)。250~800°C に 1.65 mass % の質量減少が見られた。上述した格子定数の拡大と EG の残存がないことを考慮すると BaTiO₃ 結晶内に水酸基が含まれることが示唆された。質量減少率より概算した as-prepared 結晶内の水酸基量は 8 mol% であり、質量減少率から概算した組成は BaTiO_{2.6}(OH)_{0.4} となることから、Ti に配位する O 原子のうちの 1/6 が水酸基によって置換されており、その OH 基は熱処理によって消失することが示唆された。800°C 付近での質量減少は副生成相である BaCO₃ の熱分解に起因すると考えられる。

400~1000°C で熱処理を行い、XRD により構造解析を行った。Fig. 6 に XRD、Fig. 7 に格子定数 a , c 、および c/a 値の熱処理温度に対する変化を示す。BaTiO₃ のピーク強度は 400°C 熱処理で as-prepared 試料に比べて低下し、それ以上では温度とともに増加した。また、 $2\theta = 45^\circ$ 付近に見られた明確なピーク分離は熱処理により単一ピークになり、1000°C 熱処理により正方晶

Fig. 6 XRD patterns of BaTiO₃ particles before (a) and after heat treatment at (b) 400, (c) 600, (d) 800 and (e) 1000°C for 1 h
Dashed lines are given from ICDD: 00-005-0626.

Fig. 7 Change in lattice parameter and c/a value of BaTiO₃ particles with elevating heat-treatment temperature

BaTiO₃ 粉末回折データベース (ICDD: 00-005-0626) における位置でわずかに分離した。800°Cまでの熱処理では格子定数 a はほとんど変化しなかったが、 c は大きく減少し、それに伴って c/a 値が低下し、800°Cでは $c/a = 1.001$ と正方晶性が失われたことがわかった。1000°C熱処理後は a の減少と c の増加が見られて $c/a = 1.006$ となり、正方晶性の回復が見られた。

Fig. 8 に BaTiO₃ 針状粒子の熱処理過程における SEM 像を示す。As-prepared 試料は 50 nm×500 nm 程度の針状粒子であったが、400°Cでは針状粒子の破砕片のよう

Fig. 8 SEM images of BaTiO₃ particles after heat treatment at (a) 400°C, (b) 800°C and (c) 1000°C for 1 h

な粒子が一部観察された。熱処理温度の上昇とともに針状粒子も破砕片も粒成長し、1000°Cでは柱状粒子や 100 nm 程度の微粒子が観察された。

以上より、正方晶 BaTiO₃ 針状結晶の熱処理過程における構造変化について、次のように考察した。低温での熱処理 (～400°C) により XRD ピーク強度が低下し、破砕粒子が観察されたが、これは BaTiO₃ 結晶中の水酸基が脱離すると同時に針状結晶の一部が壊れて微粒子が生成したためと考えられる。熱処理温度が高くなるにつれ結晶成長が進行するが、針状粒子の破壊によって生成した微粒子の存在により800°Cでは擬立方晶を示したと考えられる。1000°Cでは再び正方晶性が見られた。擬立方晶を示す市販微粒子を熱処理したところ1000°Cで正方晶性が発現したことを確認しており、本研究でも同様の現象が起きたと考えられる。

3. 3 スラリー法による BaTiO₃ 粉末の誘電率測定

c/a 比が異なる BaTiO₃ 粉末について、炭酸プロピレンを分散媒としたスラリー法により誘電率を測定した。測定には、異なる EG 添加量 (0, 5, 10 vol%) で合成した BaTiO₃ 粉末 (A0, A5, A10) と粒子径約 20 nm の

Fig. 9 Change in dielectric constant of slurry with c/a value
The slurry was prepared by mixing of 10 vol% BaTiO_3 powders with propylene carbonate. Open circle shows the literature values from reference 14.

市販立方晶微粒子 (C: T-BTO-020RF, 戸田工業株式会社), ならびに, それらの1000°C焼成粉末 (末尾 HT) を用いた。スラリーの誘電率を BaTiO_3 含有量に対してプロットし, 直線性が得られた試料について 10 vol% の誘電率を評価に用いた。本研究で得られたスラリーの誘電率は, 同一条件で測定している Tsurumi ら¹⁴⁾ の報告と同程度の値であり, 評価手法に問題がないことが確認できた。Tsurumi らは $c/a=1.000\sim 1.010$ の範囲においてスラリーの誘電率が c/a 比とともに増加したと報告したが, 本研究では $c/a=1.002\sim 1.013$ の範囲の 8 サンプルにおいて, 誘電率は $c/a=1.006$ 付近で極大を示し

た (Fig. 9)。本研究では $c/a=1.010$ 付近のデータが不足しているが, Tsurumi らの報告 (Fig. 9 中の○プロット) を考慮すると, スラリーの誘電率は c/a 比が1.011を超えると著しく低下することを示していると考えられる。これは単結晶 BaTiO_3 のキュリー点付近の誘電率変化¹⁶⁾ と同様の挙動であり, 高い誘電性を得るには正方晶と立方晶の境界構造が重要であることが示唆された。

4. 結 言

Ba-Ti-OH 前駆体スラリーの水熱処理時に EG を添加することで, 正方晶 BaTiO_3 針状単結晶を得た。水よりも誘電率が低い EG を溶媒に添加することで, Ba-Ti-OH 前駆体の溶解・再析出反応による BaTiO_3 の核生成が抑制され, かつ, 生成した結晶核表面に EG が吸着することで, 正方晶の単結晶が生成したと考えられる。生成した正方晶針状単結晶は水酸基を含み, 熱処理によって水酸基が脱離すると構造が崩壊したことから, 単結晶構造は水酸基によって安定化されていることが示唆された。

合成した BaTiO_3 粉末の誘電率を炭酸プロピレンを分散媒に用いたスラリー法により測定したところ, スラリーの誘電率は $c/a=1.006$ 付近で極大を示した。先の報告を考慮すると, c/a 比が1.011を超えると誘電率が著しく低下すると考えられる。本研究ではスラリーの誘電率を c/a 比のみで整理したが, 今後, 密度や粒子径, 形態などとの関係を調査することで, 優れた誘電体粉末の開発につながると期待できる。

References

- 1) Asiaie, R., W. Zhu, S. A. Akbar and P. K. Dutta : "Characterization of Submicron Particles of Tetragonal BaTiO_3 ", *Chemistry of Materials*, **8**, 226-234 (1996)
- 2) Xu, H. and L. Gao : "New Evidence of a Dissolution-Precipitation Mechanism in Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate Powders", *Mater. Lett.*, **57**, 490-494 (2002)
- 3) Xu, H., L. Gao and J. Guo : "Preparation and Characterizations of Tetragonal Barium Titanate Powders by Hydrothermal Method", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 1163-1170 (2002)
- 4) Wang X., B. I. Lee, M. Z. Hu, E. A. Payzant and D. A. Blom : "Mechanism of Nanocrystalline BaTiO_3 Particle Formation by Hydrothermal Refluxing Synthesis", *Materials in electronics*, **14**, 495-500 (2003)
- 5) Moon, J., E. Suvaci, A. Morrone, S. A. Costantino and J. H. Adair : "Formation Mechanisms and Morphological Changes during the Hydrothermal Synthesis of BaTiO_3 Particles from a Chemically Modified Amorphous Titanium (hydrous) Oxide Precursor", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 2153-2161 (2003)
- 6) Qi, L., B. I. Lee, P. Badheka, L. Q. Wang, P. Gilmour, W. D. Samuels and G. J. Exahos : "Low-Temperature Paraelectric-Ferroelectric Phase Transformation in Hydrothermal BaTiO_3 Particles", *Mater. Lett.*, **59**, 2794-2798 (2005)
- 7) Kwon, S.-G., K. Choi and B.-I. Kim : "Solvothermal Synthesis of Nano-Sized Tetragonal Barium Titanate Powders", *Mater. Lett.*, **60**, 979-982 (2006)
- 8) Kwon, S.-G., B.-H. Park, K. Choi, E.-S. Choi, S. Nam, J.-W. Kim and J.-H. Kim : "Solvothermally Synthesized Tetragonal Barium Titanate Powders Using $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ Solvent", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 1401-1404 (2006)
- 9) Yoon, S., S. Baikw, M. G. Kim, N. Shin and I. Kim : "Synthesis of Tetragonal Barium Titanate Nanoparticles Via Alkoxide-Hydroxide Sol-Precipitation : Effect of Water Addition", *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 311-314 (2007)
- 10) Wei, X., G. Xu, Z. Ren, Y. Wang, G. Shen and G. Han : "Synthesis of Highly Dispersed Barium Titanate Nanoparticles by a Novel Solvothermal Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 315-

318 (2008)

- 11) Chen, X. and C. Fang : “Study of Electrocaloric Effect in Barium Titanate Nanoparticle with Core-Shell Model”, *Physica B*, **415**, 14–17 (2013)
- 12) Inada, M., N. Enomoto, K. Hayashi, J. Hojo and S. Komarneni : “Facile Synthesis of Nanorods of Tetragonal Barium Titanate using Ethylene Glycol”, *Ceramics International*, **41**, 5581–5587 (2015)
- 13) Wada, S., H. Yasuno, T. Hoshina, S. Nam, H. Kakemoto and T. Tsurumi : “Preparation of nm-Sized Barium Titanate Fine Particles and Their Powder Dielectric Properties”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 6188–6195 (2003)
- 14) Tsurumi, T., T. Sekine, H. Kakemoto, T. Hoshina, S. Nam, H. Yasuno and S. Wada : “Evaluation and Statistical Analysis of Dielectric Permittivity of BaTiO₃ Powders”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1337–1341 (2006)
- 15) Hoshina, T., T. Tsurumi : “Size Effect of Barium Titanate Particle and Ceramics”, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, **50**, 856–870 (2015)
- 16) W. J. Merz : “The Electric and Optical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain Crystals”, *Phys. Rev.*, **76**, 1221–1225 (1949)