

新規前駆体(ナノシュウ酸塩)を用いたチタン酸バリウム 及びチタン酸ストロンチウムの合成

New Oxalate Precursor Nanoparticles for BaTiO₃
and SrTiO₃ Preparation

深沢 純也

Junya FUKAZAWA

チタン酸バリウム及びチタン酸ストロンチウムのナノ粒子合成用に新規前駆体(ナノシュウ酸塩)を開発した。新規前駆体(ナノシュウ酸塩)はシュウ酸塩法で原料系を改良して合成したもので、X線回折測定において無定形であり、FT-IR測定において1050cm⁻¹および1130cm⁻¹にスペクトルピークを有するものであった。シュウ酸塩法におけるシュウ酸バリウムチタニル 4水和物 (BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O)を空气中、620℃、1時間で熱分解した場合は中間体(BaO_x(CO₃)_{1-x}TiO₂)が残留し、チタン酸バリウムが粒子として形成不十分であったのに対して、新規前駆体(ナノシュウ酸塩)を同様に熱分解した場合はチタン酸バリウムナノ粒子の単相が得られた。チタン酸ストロンチウム用の新規前駆体(ナノシュウ酸塩)を用いた場合もチタン酸ストロンチウムナノ粒子の単相が得られた。

1 はじめに

積層セラミックコンデンサ(MLCC)の主原料であり強誘電体のチタン酸バリウム粒子は、誘電体特性と結晶性の関係から、欠陥のない高結晶性の微粒子が望まれている¹⁾²⁾。微粒子化はMLCCの小型、大容量化における誘電体層の薄層化に伴うものとして進行してきたのであるが、今後、粒径50nm前後のナノ粒子レベルまで微粒子化が進んだ場合、結晶の品質を維持するための新しい技術が必要になってくると思われる。また、最近ではチタン酸バリウムナノ粒子をフィラーとして内蔵したポリマーコンポジット型コンデンサーとしての応用³⁾⁴⁾も検討されているが、この場合もナノ粒子レベルでの高結晶性が望まれるとなると予想することができる。

現在、チタン酸バリウム粉の工業的製法の主なものとして固相法、水熱法、シュウ酸塩法があるが、それぞれ一長一短がある²⁾³⁾。特にナノ粒子を合成する場合は、高温焼成による高結晶化は粒成長による大粒子化の問題のために実施できないので、合成法に由来する特徴が顕著になるとと思われる。

チタン酸バリウムの製法の一つであるシュウ酸塩法はFig.1に示すとおり塩化バリウムと四塩化チタンの混合溶液を調整し、シュウ酸溶液との反応で得られるシュウ酸バリウムチタニル 4水和物 (BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O)結晶を前駆体を用いて、熱分解によりチタン酸バリウムを得る方法である。高純度、均一組成の粒子を再現性良く得られるという長所があるほか、最近では粒径68nmで15,000という巨大な比誘電率を持つナノ粒子合成の報告がある⁶⁾。短所としてはシュウ酸バリウムチタニル 4水和物 (BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O)が大粒子結晶 (Fig.1)であるため、熱分解後にその形骸を残してしまうという問題があった⁵⁾。このような背景から、新しいコ

ンセプト及びターゲットを設定してシュウ酸塩法における原料系を改良した新規前駆体⁸⁾ (ナノシュウ酸塩)の合成法を開発した。すでに、この新規前駆体(ナノシュウ酸塩:30nm)を用いて作製したBaTiO₃ナノ粒子において粒径(結晶子径)60nmから85nmにかけて比誘電率30,000以上という値が報告⁸⁾されているが、ここでは主に新規前駆体(ナノシュウ酸塩)の熱分解過程について調べた結果について報告する。

コンセプト

- ・BaTiO₃ナノ粒子のためのナノシュウ酸塩
- ・モル比 (Ba/Ti) 制御可能
- ・シンプルなプロセス
- ・他のペロブスカイト系 (SrTiO₃等) へ応用可能

ターゲットとするBaTiO₃ナノ粒子

- ・残留BaCO₃なし(固相法の問題点)
- ・欠陥なし(OH基由来の格子欠陥、水熱法の問題点)
- ・良く分散した均一粒子

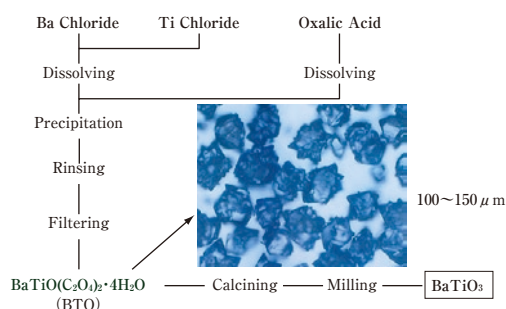


Fig.1 Oxalate method process flow
and SEM (BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O).

2 実験

2.1 新規前駆体(ナノシュウ酸塩)の合成

TBT(テトラブチルチタネイト), 乳酸, 水酸化バリウムを原料としてBa-Ti-乳酸の溶液を調整し, シュウ酸のエタノール溶液との反応により沈殿を生成させた。濾過, 乾燥により得られた粉体を蛍光X線分析(XRF:モル比測定), X線回折(XRD), FT-IR, SEM, 比面積測定にて分析した。

2.2 新規前駆体(ナノシュウ酸塩)の熱分解

新規前駆体(ナノシュウ酸塩)との比較用に, シュウ酸バリウムチタンル 4水和物($\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ba/Ti=1.000, 比表面積=1.4 m^2/g)も用意してTG/DTA測定による解析, および試料4gの熱分解を行ってXRD, SEMにて比較検討した。また, 原料に水酸化ストロンチウムを用いてSr-Ti-乳酸の溶液を調整した場合も同様に実施した。

3 結果

3.1 新規前駆体(ナノシュウ酸塩)の分析

Fig.2,3にナノシュウ酸塩のSEM, XRD及びFT-IRスペクトルチャートを示す。新規前駆体(ナノシュウ酸塩)は, モル比Ba/Ti=1.001, 比表面積=57 m^2/g でXRD測定において無定形であった。また, FT-IR測定において1050 cm^{-1} および1130 cm^{-1} に乳酸に由来するピークを有するものであった。また, チタン酸ストロンチウム用の場合も無定形でFT-IR測定において1050 cm^{-1} および1130 cm^{-1} にスペクトルピークを有するものであった。

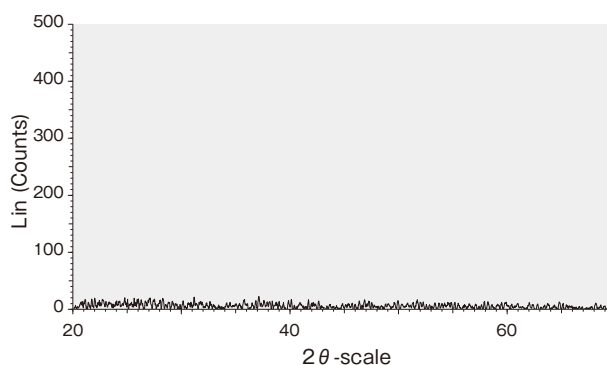
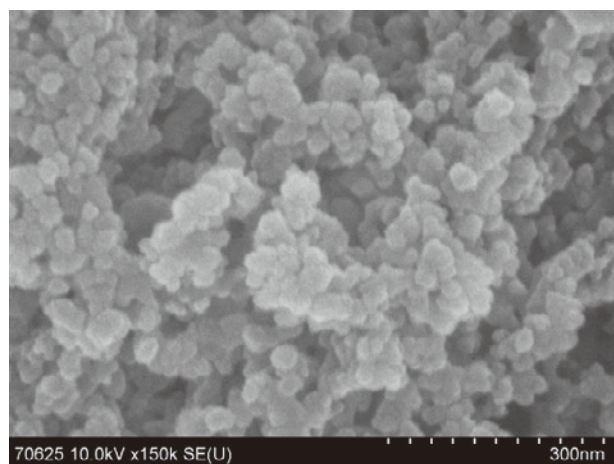


Fig.2 SEM and XRD chart of New Oxalate Precursor.

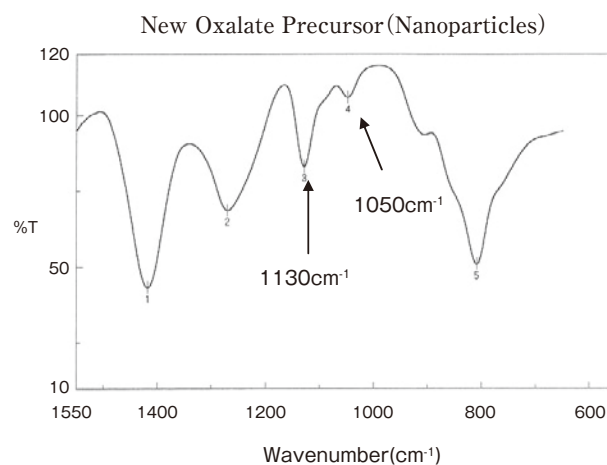
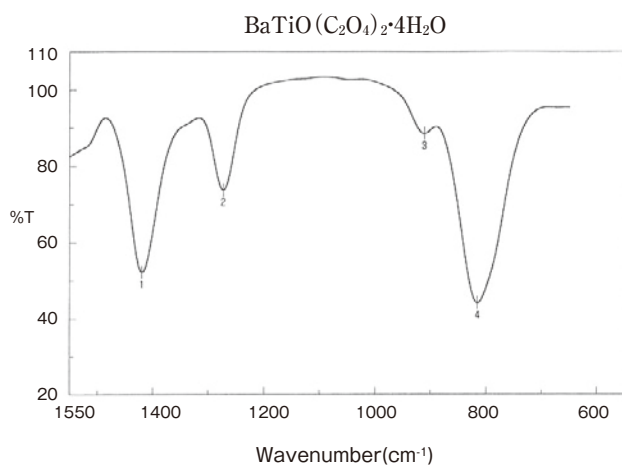


Fig.3 FT-IR chart of $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and New Oxalate Precursor.

3.2 新規前駆体(ナノシュウ酸塩)の熱分解

Fig.4,5にTGの測定結果を示す。Fig.5は400℃～800℃の部分を拡大したものである。分解終了温度は $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が670℃であるのに対して新規前駆体(ナノシュウ酸塩)の場合は635℃であった。TGの測定値から熱分解時、500℃と590℃における分子量(MW)及び BaTiO_3 として結晶化する前の炭酸根を含む中間体($\text{BaO}_x(\text{CO}_3)_{1-x}\text{TiO}_2$)のxの値(熱分解の進行の尺度)を試算した。結果は以下とおりであり新規前駆体(ナノシュウ酸塩)の場合は、 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に比べて熱分解が進んだ中間体から BaTiO_3 への結晶化が起こることがわかった。

中間体(500℃～590℃)

・ $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 由来



($x=0.18 \sim 0.37$: $\text{MW}=269 \rightarrow 261$)

・ナノシュウ酸塩由来



($x=0.45 \sim 0.72$: $\text{MW}=257 \rightarrow 245$)

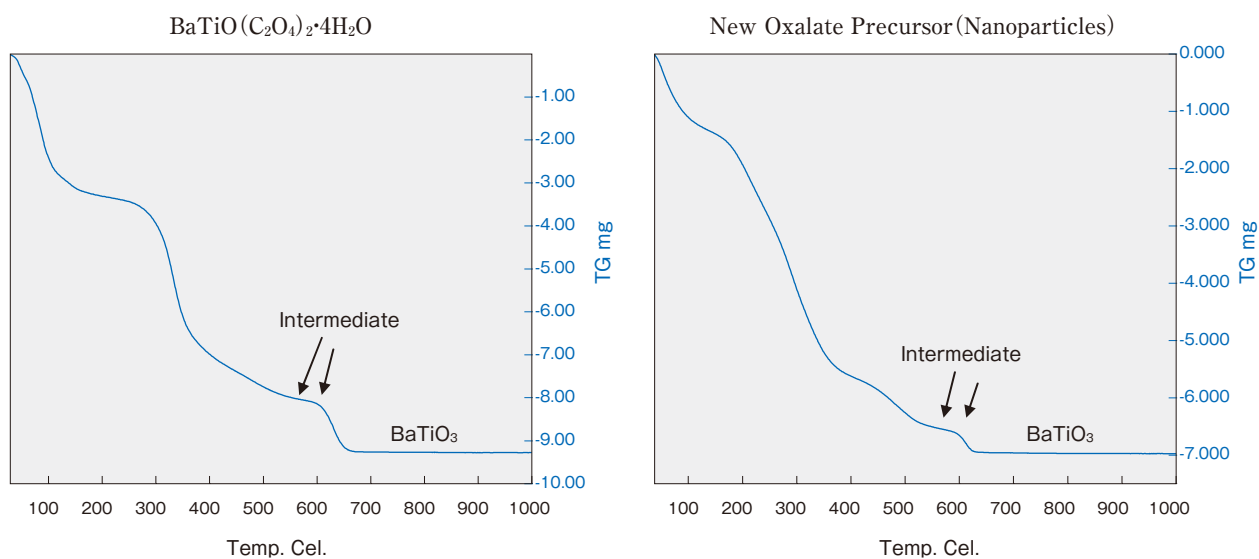


Fig.4 TGA weight loss(35℃-1000℃).

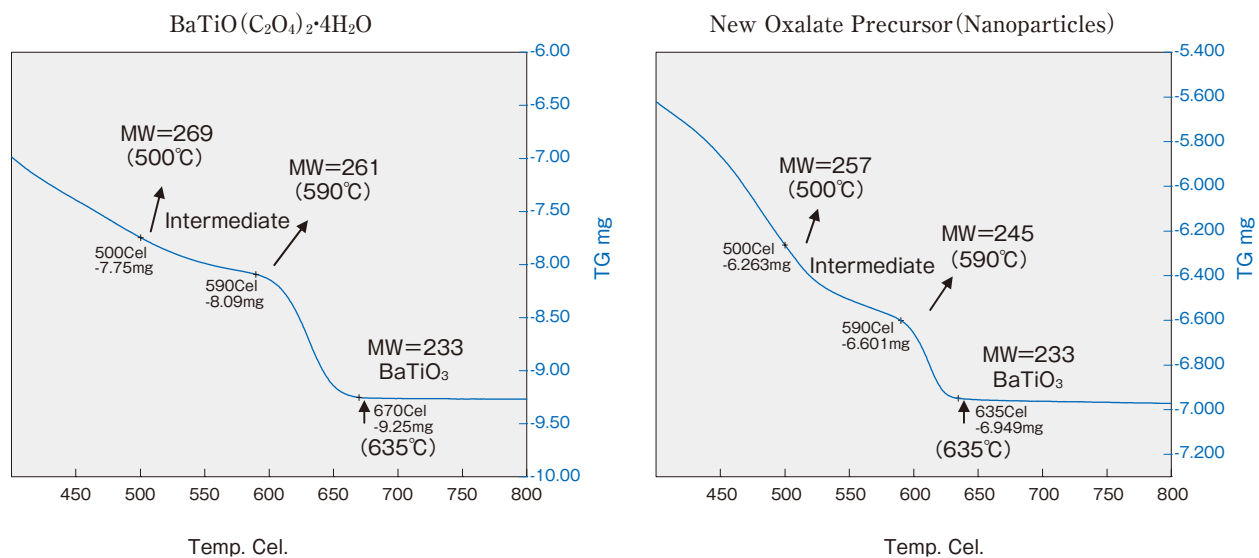


Fig.5 TGA weight loss(400℃-800℃).

Fig.6に試料4gを550℃, 1時間, 空气中で熱分解した場合のXRDチャート及び比表面積の変化を示す。BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂Oの場合は中間体(BaO_x(CO₃)_{1-x}TiO₂)特有の弱いピークを示したのに対してナノシウ酸塩の場合はさらにピークは弱く無定形に近いものであった。また, 比表面積はBaTiO(C₂O₄)₂·4H₂Oの場合が4.0m²/gであるのに対してナノシウ酸塩の場合は44 m²/gと大きな差があり, 熱分解及び結晶化の過程に影響していると考えられる。

Fig.7に620℃の場合を示す。BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂Oを用いた場合は, 中間体(BaO_x(CO₃)_{1-x}TiO₂)の弱いピークが残留し, チタン酸バリウムが粒子として形成不十分であった(比表面積

=10m²/g)。それに対して, 新規前駆体(ナノシウ酸塩)を用いた場合はBaTiO₃ナノ粒子の単相となった(比表面積=29m²/g)。

Fig.8に650℃の場合について示す。BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂Oで粒子の形成が始まっているが比表面積は, ナノシウ酸塩の場合が28m²/gであるのに対して20m²/gであった。また, BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O場合, BaCO₃のピークが僅かに観察された。

Fig.9にはチタン酸ストロンチウムについて同様に実施して, 無定形のナノシウ酸塩及びSrTiO₃ナノ粒子単相が得られた結果を示す。

Fig.10は焼成後に分散処理したBaTiO₃ナノ粒子(43nm)のSEMを示した。

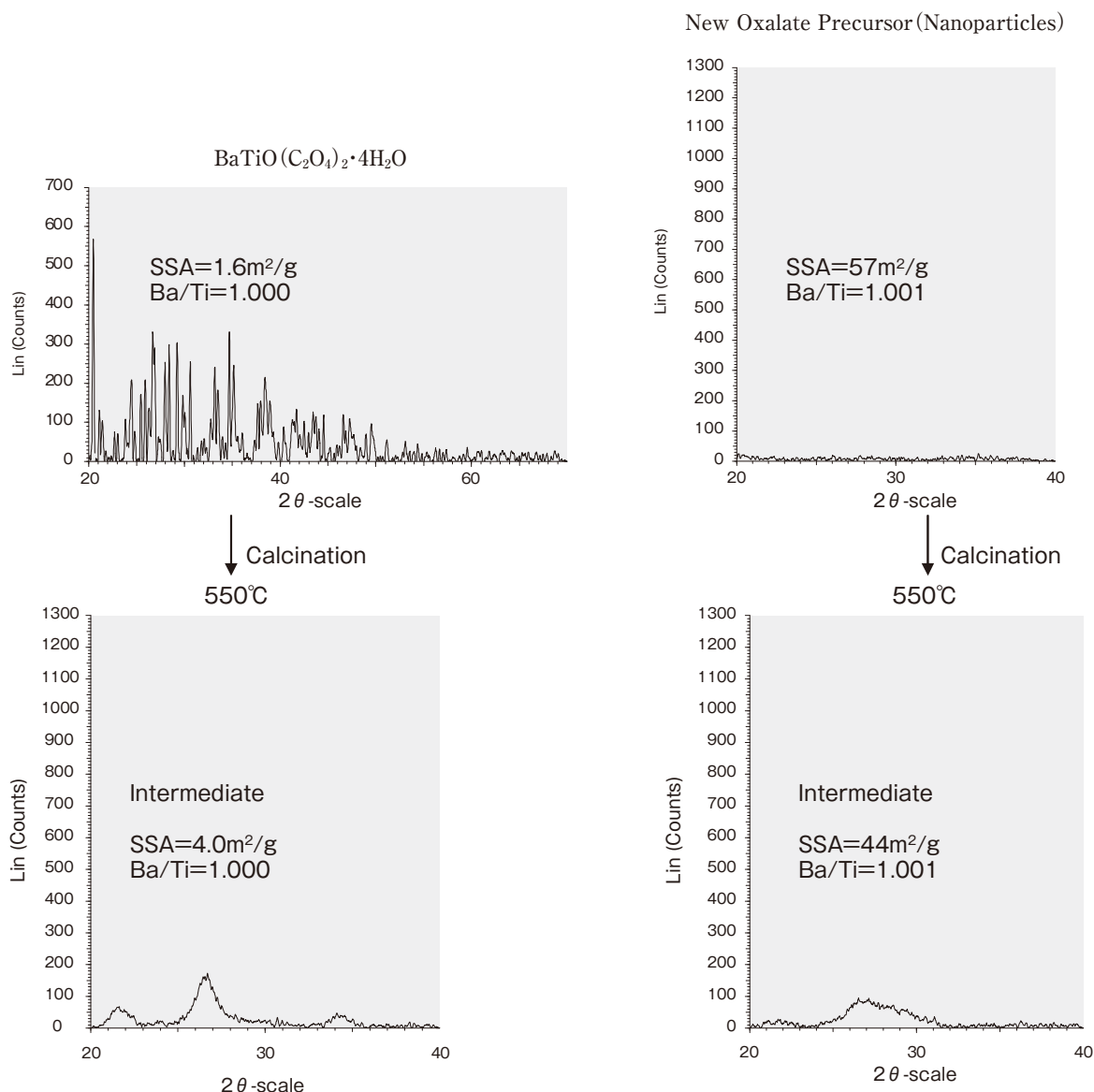
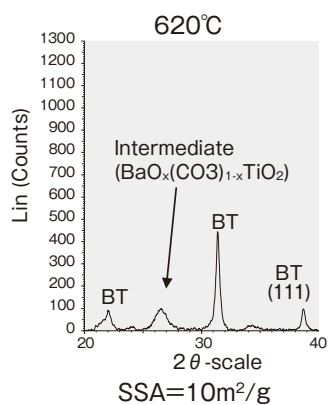
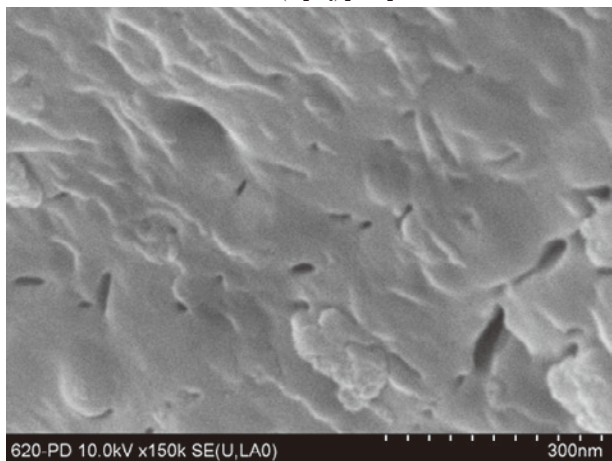


Fig.6 XRD chart of precursors and calcined samples(550℃,1h).

BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O

New Oxalate Precursor(Nanoparticles)

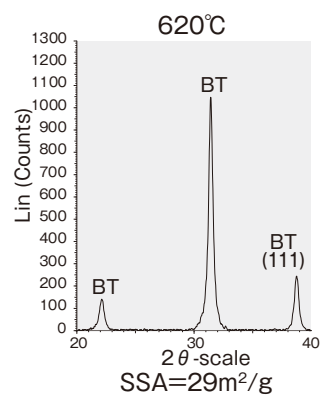
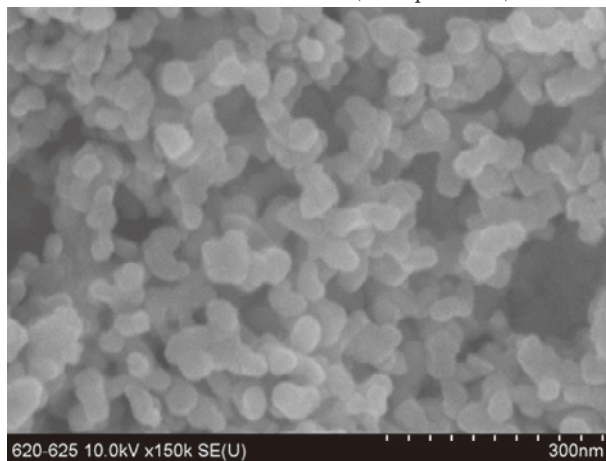
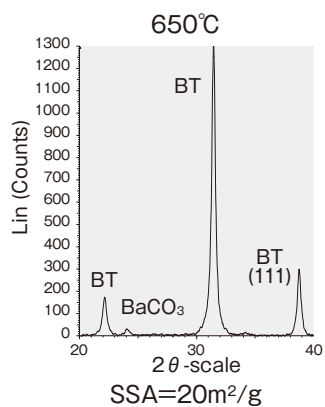
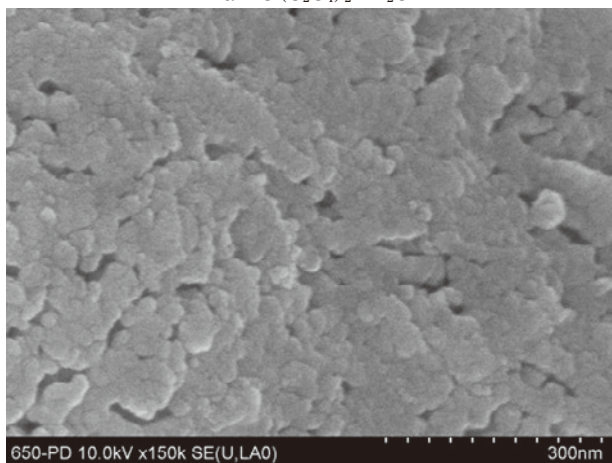


Fig.7 SEM and XRD chart of calcined samples(620°C,1h).

BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O

New Oxalate Precursor(Nanoparticles)

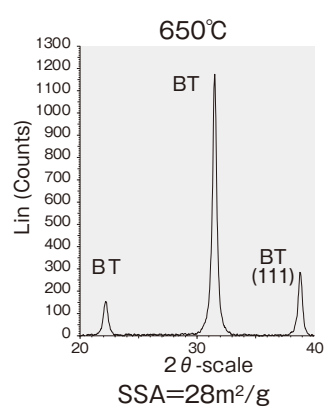
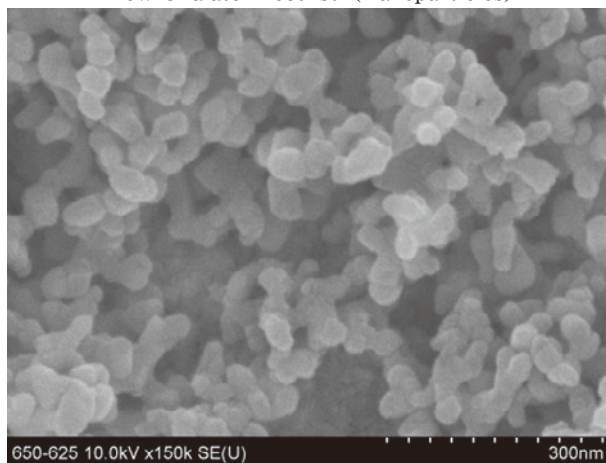


Fig.8 SEM and XRD chart of calcined samples(650°C,1h).

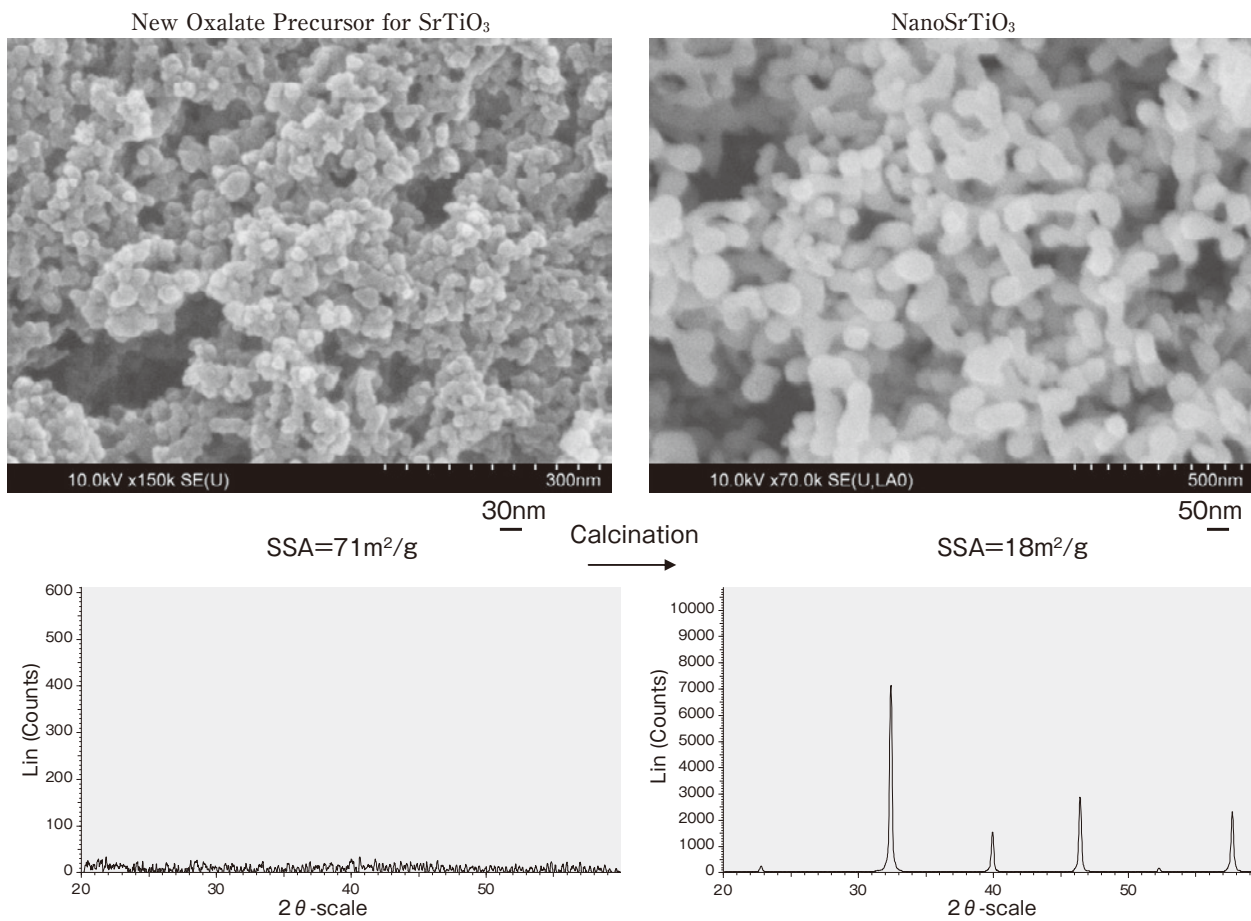


Fig.9 SEM and XRD chart of New Oxalate Precursor and nano SrTiO_3 .

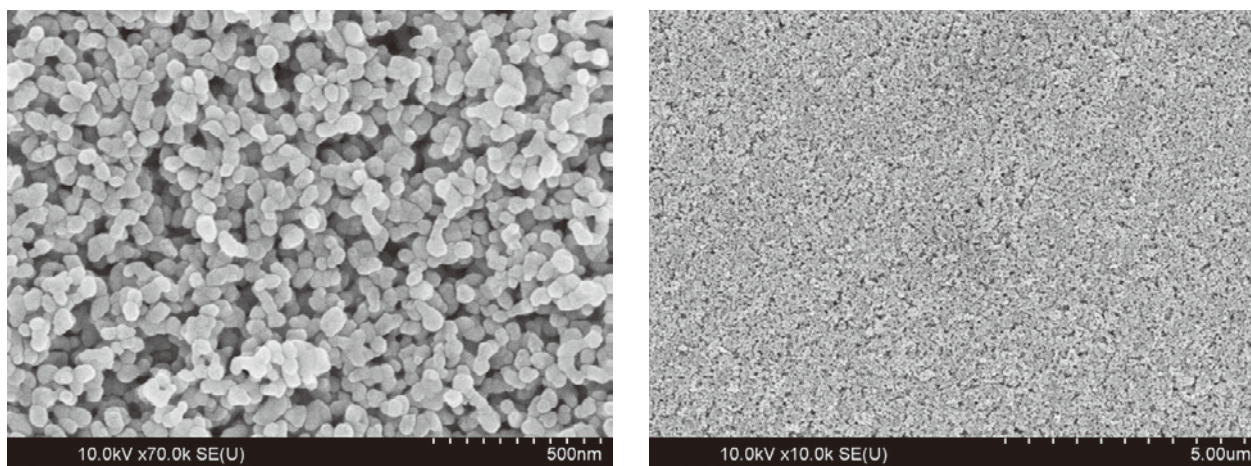


Fig.10 SEM of fine nano BaTiO_3 (43nm).

4 まとめと考察

結果を新規前駆体(ナノシュウ酸塩), 中間体, BaTiO₃ナノ粒子のそれぞれの段階でまとめて下記に示す。

- ・新規前駆体(ナノシュウ酸塩)

高比表面積, 無定形, FT-IR特有のピークあり

- ・中間体(BaO_x(CO₃)_{1-x}TiO₂)

BaCO₃なし, 高比表面積, 熱分解が進行

- ・BaTiO₃ナノ粒子

BaCO₃なし, 高結晶, 高比表面積

シュウ酸塩法の短所を改善し長所を生かすという点で新規前駆体(ナノシュウ酸塩)は有効と思われる。本研究を基にして作製したBaTiO₃ナノ粒子は従来の水熱法によるナノ粒子にはない粒子の緻密性, 高結晶性を有していると考えられる。

参考文献

- 1) Y. Sakabe, N. Wada and Y. Hamaji, *J. Korean Phys. Soc.* **32**(1998) S260-S264
- 2) S. Satoh, *Materials Integration*, **21**(2008)P9-18
- 3) H. Kishi, *Materials Integration*, **21**(2008)P2-8
- 4) 東京工業大学, (株)日立製作所,
HITACHI ニュースリリース 2005年10月6日
- 5) Joseph W. Perry et al.,
Adv. Mater. **19**(2007)P1001-1005
- 6) S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, S.-M. Nam, H. Kakemoto,
and T. Tsurumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**(2003)P6188-6195
- 7) 堀口睦乃, 塩谷匠, 森玄, *CREATIVE*, (2002)P61-69
- 8) 深沢純也, 国際特開, WO 2008/102785
- 9) S. Wada, S. Kondo et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**(2008)
P7612-7616

Abstract

New oxalate precursor nanoparticles were successfully synthesized by an advanced oxalate method for the preparation of BaTiO₃ and SrTiO₃. The precursor nanoparticles were in an amorphous state as determined by X-ray diffraction and exhibited peaks at 1050cm⁻¹ and at 1130 cm⁻¹ as evidenced by FT-IR. An intermediate phase (BaO_x(CO₃)_{1-x}TiO₂) was observed for a calcined sample (620°C, 1h) of BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O produced by ordinary oxalate method, whereas calcination of the precursor nanoparticles under the same conditions resulted in the formation of single phase BaTiO₃ nanoparticles. Also calcination of the precursor nanoparticles of SrTiO₃ resulted in the formation of single phase SrTiO₃ nanoparticles.



著 者

氏名 深沢 純也

Junya FUKAZAWA

所属 研究開発本部

電材研究部