

水熱合成法における合成条件がビスマスフェライト合成に与える影響

日大生産工（院） ○田中 カイ

日大生産工 田中 智, 中釜 達朗

1. はじめに

近年, 電子デバイスの発展とともに電子デバイスの小型化が求められている. 圧電材料場合, 圧電材料の薄膜を集積することでデバイスの小型化が可能である. 現在多く用いられている圧電材料はチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$; 以下, PZTと記す) であり, 高い圧電特性と良好な温度特性を持つことが知られている. 一方で, 鉛がもつ人体毒性によりRoHS指令の規制において, その使用が強く制限されている. そのため, 鉛を使用しない圧電材料のニーズが高く, 近年では, PZTの圧電特性に匹敵するニオブ系, ビスマス系, タantal系を含む圧電材料の複合材料の期待が高まっている¹⁾. この中で, ビスマスフェライト (BiFeO_3 ; 以下, BFと記す) をベースとした固溶体 (以下, BF固溶体と記す) の圧電特性はPZTに匹敵する特性が報告²⁾されている. これはBFの電子配置および結晶構造が PbZrO_3 のそれと近いことが理由と考えられている³⁾. また, BFは PbZrO_3 よりも歪が大きく, 正方晶系との固溶体では高い圧電特性の発現が期待されている. BF固溶体は固溶する元素を共存させてBFを合成することで得られる. このため, BFの単一結晶相の合成条件を明らかにすることは, BF固溶体の合成に必須の情報となる. 固相法やゾルゲル法によりBFを合成した例^{4,5)}は多いが, 400°Cから1000°Cの高い熱処理温度を要する. ビスマスフェライト化合物は様々な系が存在するため, 高温で合成を行うとBF単一結晶相を得るのは困難である. これに対し, 水熱合成法は300°C以下の比較的低い熱処理温度で目的物が得られる可能性が高く, 揮発性のある元素でも扱いが容易である. 実際, 水熱合成法を用いたBFの合成例はいくつか報告されている⁶⁾. しかし, 単一結晶相を得るための条件は狭い. そこで本研究では, PZTの圧電特性に匹敵するBF固溶体の合成に先駆け, 水熱合成法における合成条件である反応温度, 合成時間, アルカリ条件の因子がBF合成に与える影響について検討した.

2. 実験方法

本研究では内容量25 cm³のテフロン容器をステンレスジャケットに収容可能な簡易オートクレーブ (以下, オートクレーブと記す) を用いた. 原料試薬の $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Bi}(\text{NO})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を物質量比1:1, 総モル数が0.5 mmolとなるよう配合した. 原料溶液の液性をKOHとNaOHを用い, 混合溶液の濃度が10 Mとなるよう調整した. この際, 任意割合でKOHとNaOH水溶液の比率 ($[\text{KOH}]/([\text{KOH}]+[\text{NaOH}])$; 以下, R値と記す) を変化させた. 原料試薬の混合溶液10 cm³をオートクレーブに入れ, 密閉した. 100°C~240°C空気恒温槽に入れ, 3~72 時間で静置した. その後, 急冷し, 固相生成物を得た. 得られた固相生成物はろ過後, 純水で3回洗浄し, エタノールで1回洗浄した. 100°Cで一晩加熱乾燥を行った. 固相生成物は粉末X線回折法 (以下, XRDと記す) で結晶相の同定を行った. XRDの測定条件は, $\text{CuK}\alpha$, 2θ の走査範囲は5~80 deg., スキャンステップは0.02 deg.である.

3. 実験結果および考察

3.1 反応温度を変化して得られた生成物の同定

反応温度がBF合成に与える影響について検討した. R 値1.0, 反応時間24 時間で反応温度を変化して得られた生成物のXRD パターンを図1 に示す. 図1中, 反応温度の上昇に伴い, 酸化ビスマス由来の化合物, BF, 酸化鉄の順で生成物に変化した. このことから, 酸化ビスマス由来の化合物に鉄イオンが固溶することで, BFを含むビスマスフェライト化合物が生成することが示唆された. 反応温度240°Cではビスマスを含む化合物の生成は確認されなかったことから, ビスマス成分は液相に溶出していることが考えられる. 以上のことから, BFの生成過程が明らかとなった. 図1中, BFの単一結晶相にもっとも近い条件は, 160°Cと180°Cであり, 160°Cから180°Cの反応温度において, BFの単一結晶相が得られる可能性が高い. このことから, BFの単一結晶相が得られる反応温度に至適な条件が存在することが示唆された.

Effect of Synthesis Conditions on Bismuth Ferrite Synthesis in Hydrothermal Synthesis

Kai TANAKA, Satoshi TANAKA, Tatsuro NAKAGAMA

3.2 反応時間を変化して得られた生成物の同定

反応時間がBF合成に与える影響について検討した。R値1.0, 合成温度180°Cで反応時間を変化して得られた生成物のXRDパターンを図2に示す。図2中, 実験を行なったすべての条件でBFの生成が確認され, 反応時間8時間でBFの単一結晶相が確認された。以上の結果から, 反応温度と反応時間の組み合わせでBFの単一結晶相条件が明らかとなった。

3.3 R値を変化して得られた生成物の同定

R値がBF合成に与える影響について検討した。反応温度180°C, 反応時間24時間で, R値を変化して得られた生成物のXRDパターンを図3に示す。図3中, R値の増加に伴い, BFの回折線強度が増加した。

4. 結論

水熱合成法における合成条件である反応温度, 合成時間, アルカリ条件の因子がBF合成に与える影響について検討した結果, 以下の結論を得た。

- 1) BFの単一相を得るための至適な反応温度, 反応時間が存在する。
- 2) BFの生成にはR値が1に近いほど有利である。
- 3) BFの単一結晶相の合成条件はR値1.0, 合成温度180°C, 反応時間8時間であり, 反応温度と反応時間の組み合わせでBFの単一結晶相条件が明らかとなった。

参考文献

- 1) 物質・材料研究機構, “物質材料研究アウトLOOK”, 物質・材料研究機構企画調査室 (2006) p.384.
- 2) Y. Wei, X. Wang, J. Zhu, *et al.*, *Am. Ceram. Soc.*, No. 96, (2013) pp.3163-3168.
- 3) S. A. Ivanav, P. Nordblad, R. Tellgren, T. Ericsson, S.K. Korchagina, L.F.Rybakova, A.Hewat, *Solid State Sci.*, 10.12 (2008) pp.1875-1885.
- 4) M. S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peiteado, A.C. Caballero, M. Villegas, *Eur. Ceram. Soc.*, No. 31, (2011) pp.3047-3053.
- 5) J. K. Kim, S. S. Kim, W. J. Kim, *Mater. Lett.*, No. 59, (2005) pp.4006-4009.
- 6) S. H. Han, K. S. Kim, H. G. Kim, H. G. Lee, H. W. Kang, J. S. Kim, C. I. Chen, *Ceram. Int.*, No.36, 4, (2010) pp.1365-1372.

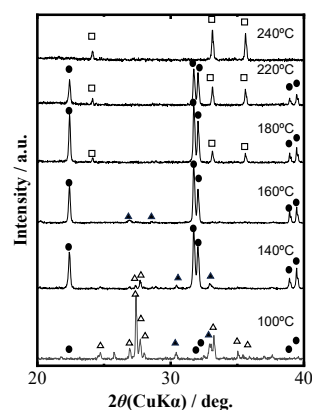


Fig.1 R値1.0, 反応時間24時間で反応温度を変化して得られた生成物のXRDパターン

● : BF, ▲ : $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, △ : Bi_2O_3 , □ : Fe_2O_3

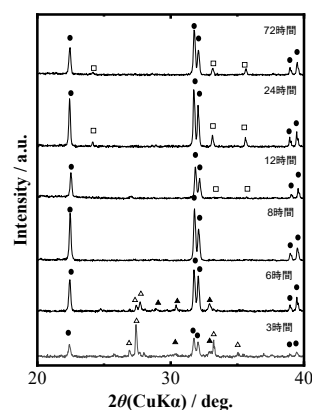


Fig.2 R値1.0, 合成温度180°Cで反応時間を変化して得られた生成物のXRDパターン

● : BF, ▲ : $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, △ : Bi_2O_3 , □ : Fe_2O_3

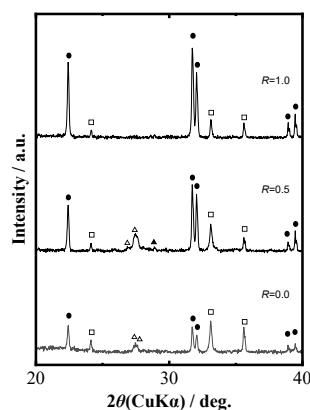


Fig.3 反応温度180°C, 反応時間24時間で, R値を変化して得られた生成物のXRDパターン

● : BF, ▲ : $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, △ : Bi_2O_3 , □ : Fe_2O_3