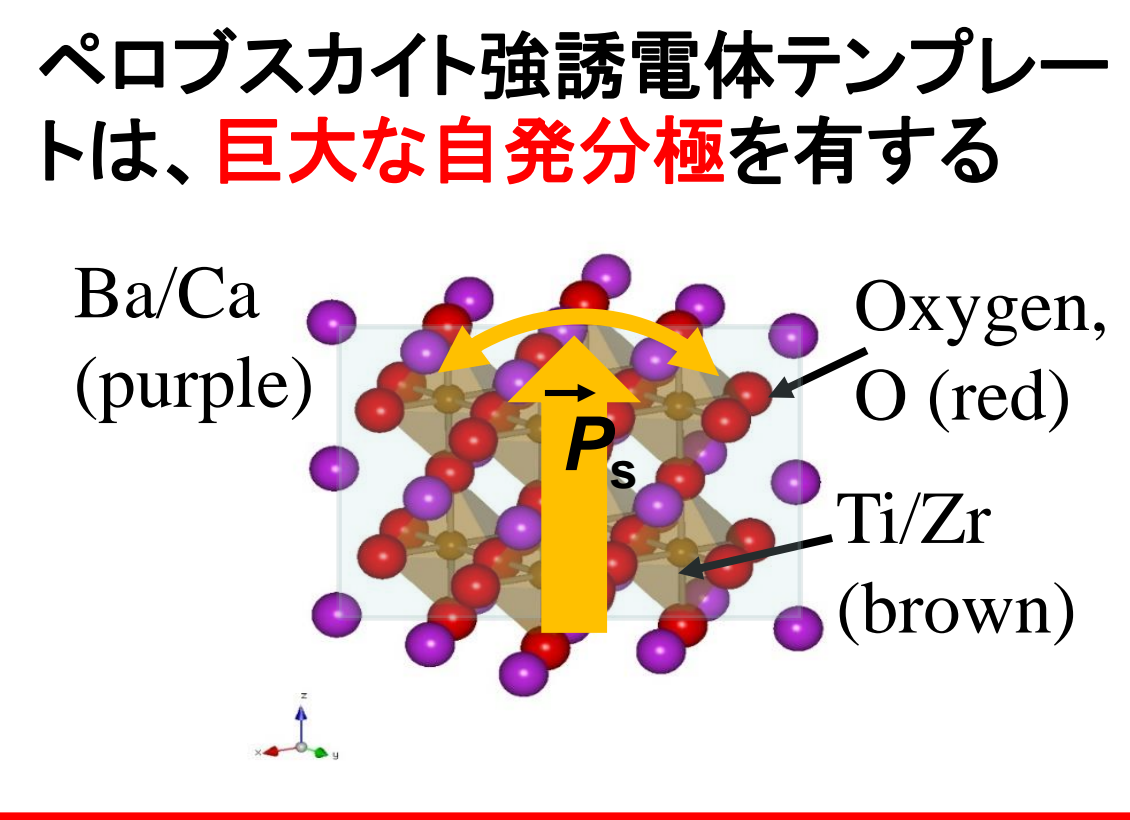
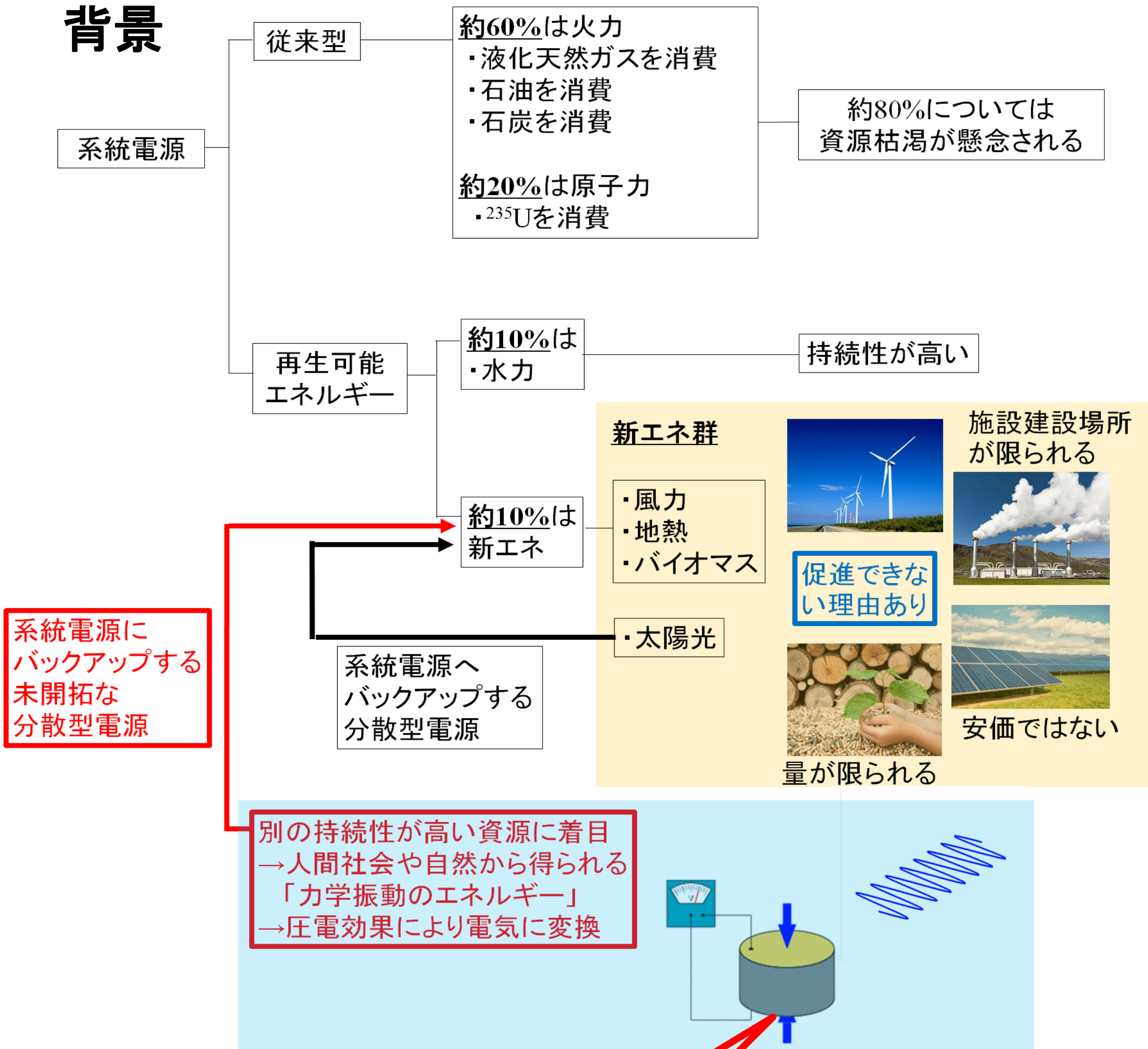


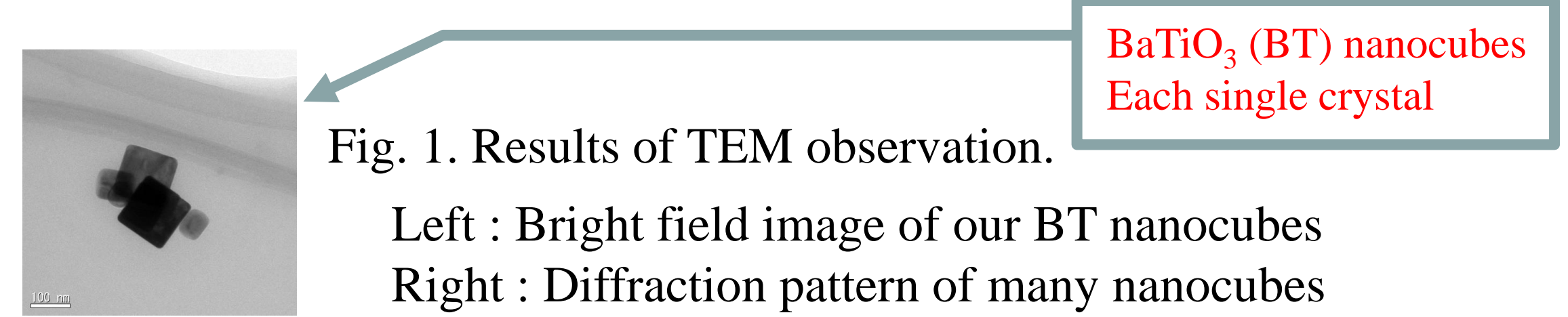
背景



- ・元より比較的高い圧電性を持つ
- ・同族のセラミックスと混ぜると圧電性が多様に変化するので、圧電性の探索がしやすい

目的および概要

一般に、どの圧電体でも圧電パフォーマンスを上げるには、単結晶を育成して用いることがベストである。しかし、育成には時間とコストがかかるので実用的ではない。それゆえに、我々は多結晶を用いて、機能を抑えて時間とコストを削減する、というトレードオフを受け入れてきた。しかし、もし容易な育成法、または結晶方位高配向化法が開発できれば、トレードオフを破ることができる。その手法の開発のために、我々は先行の二つの研究に着目した。一つは、チタン酸バリウムを水熱合成することにより、ナノキューブと呼ばれるFig.1に示すような、一辺が数十ナノメートルの立方体単結晶を得ることができた研究である[1]。もう一つは、多数のサイコロを力学揺動させると、サイコロ同士が面接触して規則配列する傾向を見つけた研究である[2]。もし多数のナノキューブを、力学揺動で薄く広く整列させることができれば、振動発電による分散型電源を開発することができるようになる。このことは、新エネの規模拡大につながる。

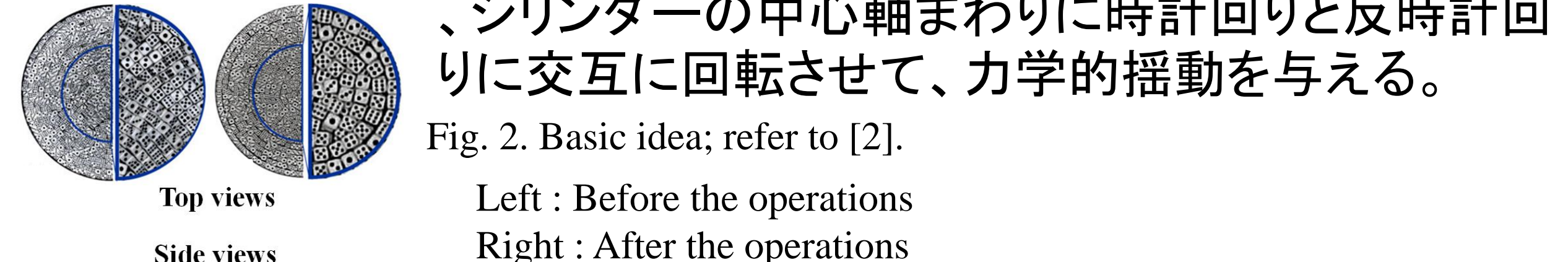


よって本研究では、以下のことを目的とした。
 ・サイコロをチタン酸バリウムのナノキューブに見立てて、閉じた空間内で別の力学揺動を与えて、それがサイコロの配列に及ぼす影響を調べた。
 ・上の結果を参考にして、チタン酸バリウムのナノキューブを合成し、それらに力学揺動を与えて、規則配列させることを試みた。

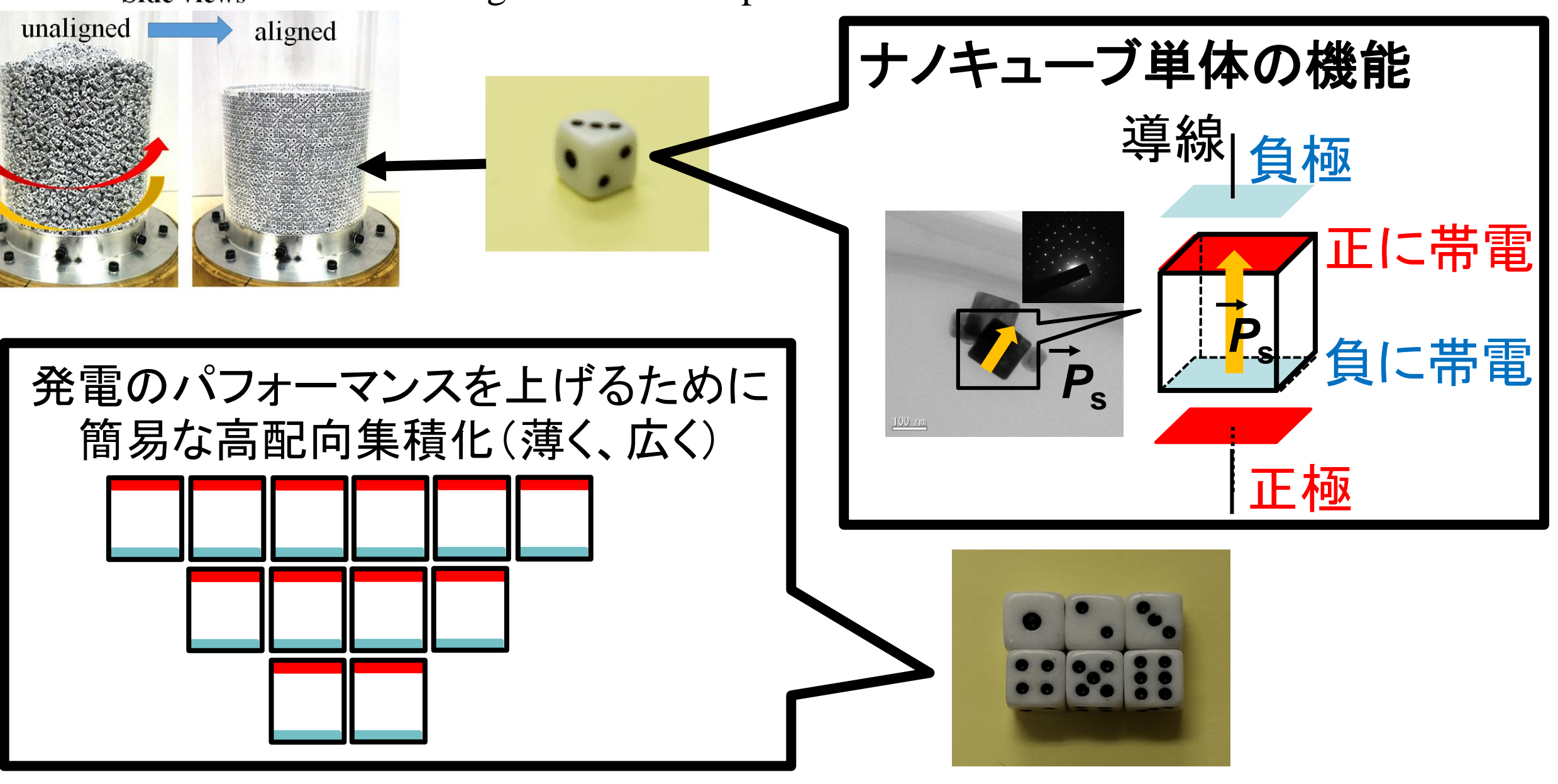
参考文献

[1] H. Itasaka, K. Mimura, and K. Kato, *Nanomaterials* **8**, 739 (2018).
 [2] K. Asencio, M. Acevedo, I. Zuriguel, and D. Maza, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 228002 (2017)

実験手順



先行研究[2] 多数のサイコロをシリンダー中に入れ、シリンダーの中心軸まわりに時計回りと反時計回りに交互に回転させて、力学的揺動を与える。
 Fig. 2. Basic idea; refer to [2].

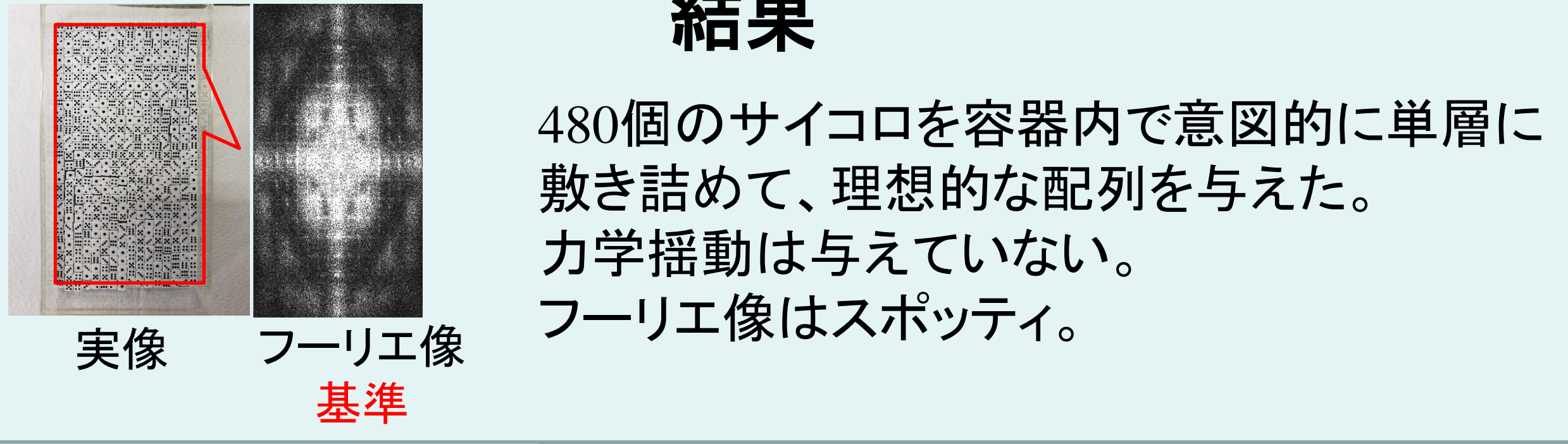


力学揺動の媒質と様式を2通りずつ考え、表の2×2=4通りの揺動の内、1、3&1、2&4を、長方形の箱に入れた480個のサイコロに加えた。

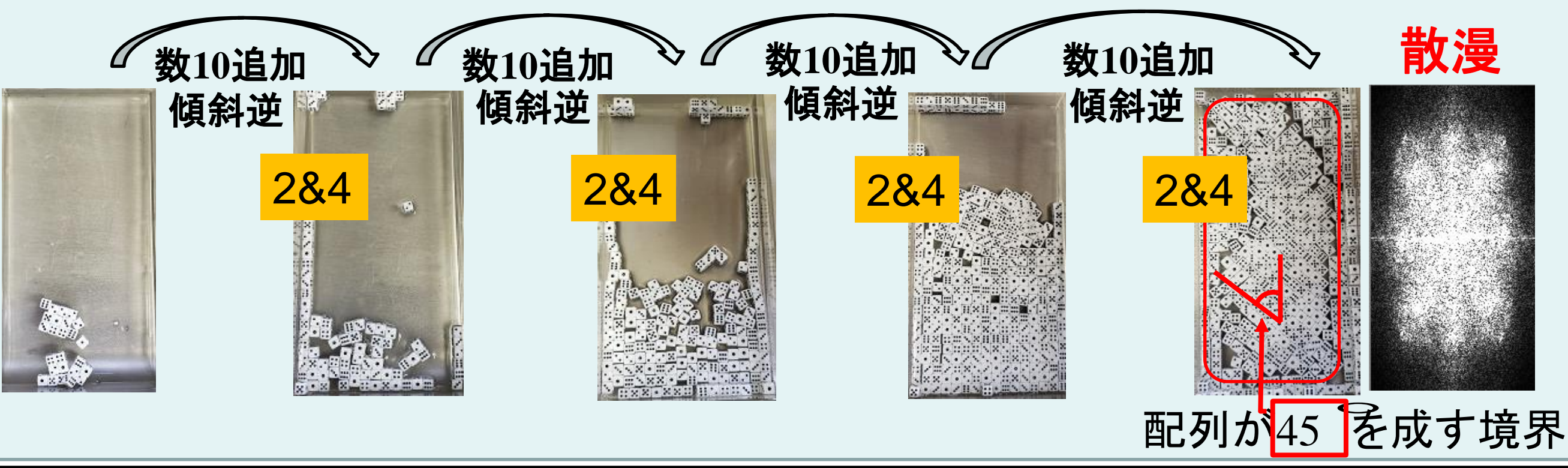
		様式	
		手動	超音波(40kHz)
媒質	Air	1	3
	Polyvinyl alcohol (PVA)	2	4

揺動後のサイコロの配列模様のイメージをフーリエ変換し、配列の周期性や方位を調べた。

結果



PVA中で手動および40kHzの超音波による揺動



結論

- ・ナノキューブに力学揺動を与えると、ナノキューブを集積化することに良い効果がある。
- ・超音波後に手動で揺動させる様式は、最も良い効果があると思われる。
- ・ポリビニルアルコール(PVA)も、実際の製造における焼結バインダーとしての統合に機能すると思われるが、粒界が形成されないようにPVAの粘度を最適化する必要がある。

チタン酸バリウムナノキューブの合成および力学揺動による集積化の検討

理学部 物理科学科 教授
 大学院 理学研究科
 日本原子力研究開発機構

武末 尚久
 木場 知将・工藤 淳貴・松尾 直樹
 斉藤 淳一

目的および概要

近年、様々な科学・産業の分野でナノ粒子の研究が行われるようになった。この種の研究は、セラミックスの分野でも大変盛んで、現在までに数多くの研究が行われてきた。その中で、チタン酸バリウムや、同種の物質の単結晶直方体ナノ粒子を、高密度で配向集積させる研究が注目されている[1]。この研究は、これからの誘電体デバイス開発に資するところが大きいと期待されている。現在、この種の先端技術はディップコート法によるものが多いが、より簡易な方法で集積できればプロセス単純化の利得につながる。よって本研究では、チタン酸バリウムの単結晶直方体ナノ粒子に、単純に力学揺動[2]を与えて、それが高密度配向集積に効くかどうか調べてみる。

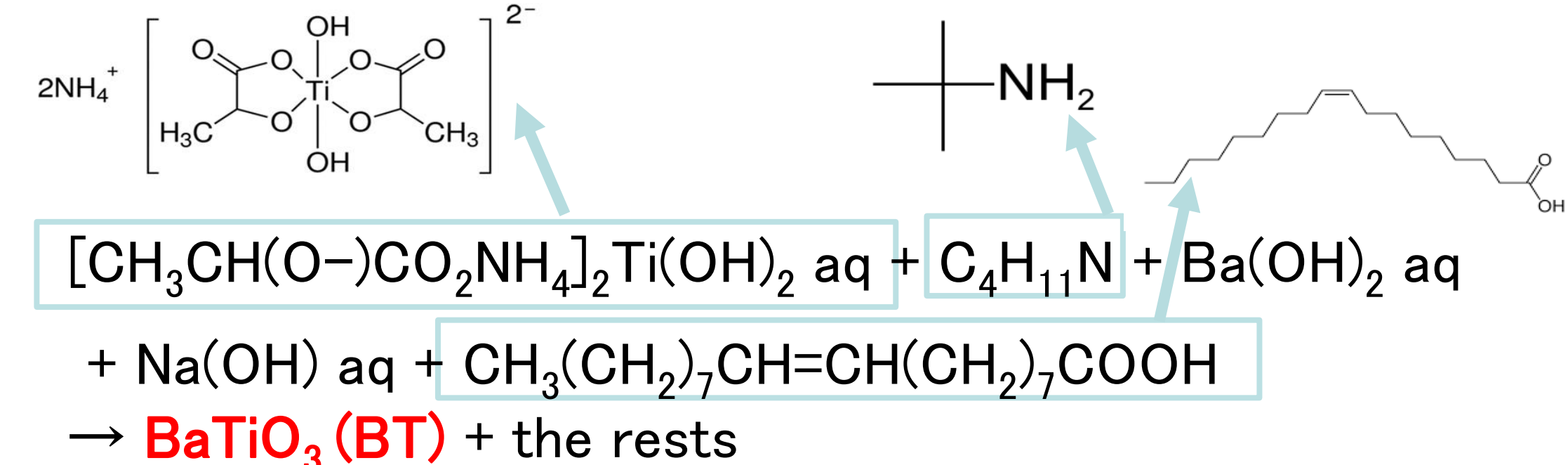
- 参考文献
 [1] F. Dang, K. Mimura, K. Kato et al., *Nanoscale* 4 (2012) 1344.
 [2] K. Asencio, M. Acevedo, I. Zuriguel, and D. Maza, *Phys. Rev. Lett.* 119 (2017) 228002.

方法

試料作製

• TiO₂ nanoparticles ~20nm were used.
 The condition is 250°C × 6h.
 $TiO_2 + Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O \rightarrow BaTiO_3 (BT) + 9H_2O$

• Ti complex was used.
 The condition is 220°C × 72h.

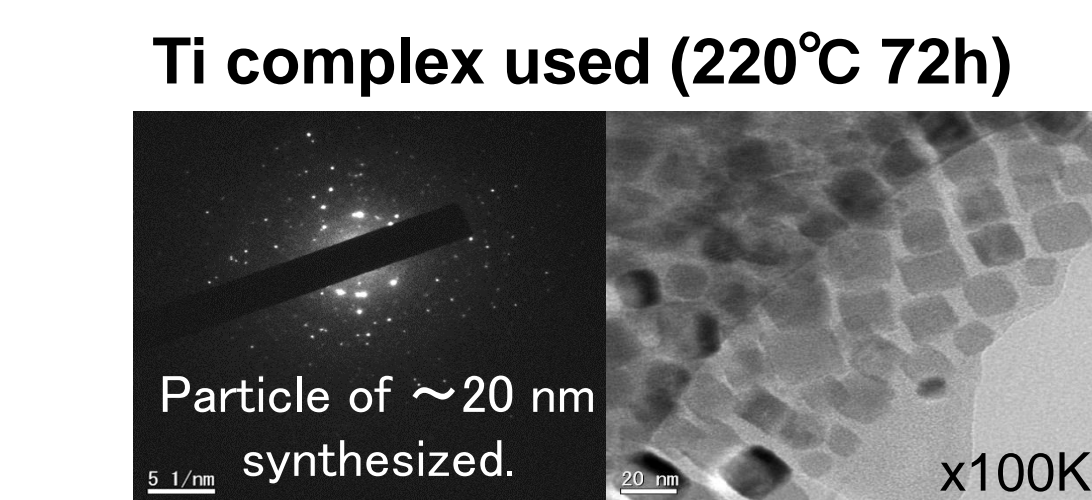
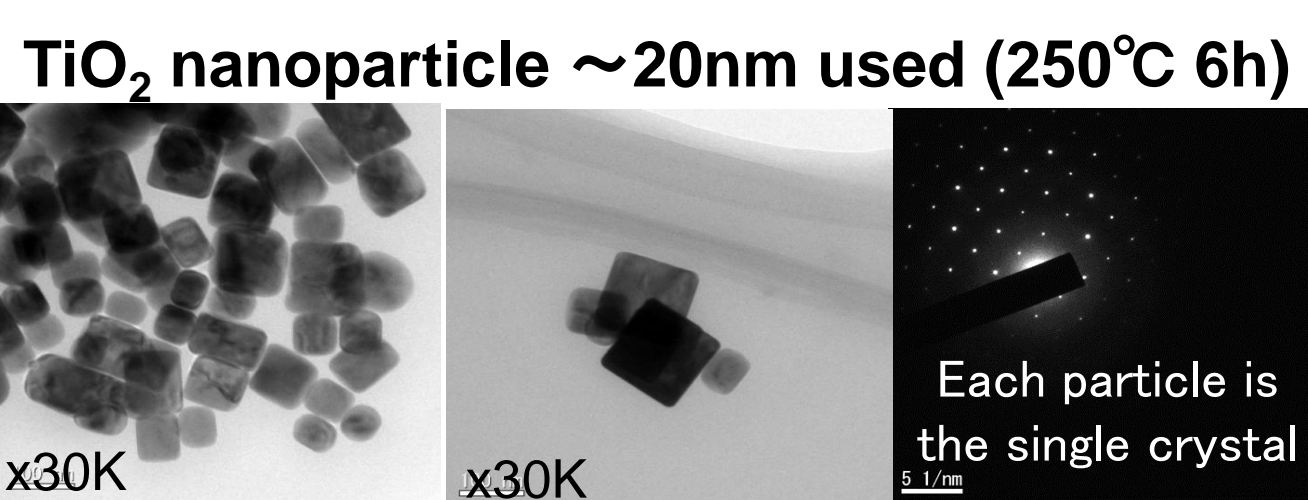


透過電顕観察
 200kV分析透過電顕JEM-2100(JEOL)により、合成物の結晶構造、形、サイズを室温で調べた。

X線回折
 研究室用X線回折装置smartlab(Rigaku)により、合成物の結晶構造と格子定数を室温で調べた。この調査には、CuKa線を用いた。

力学揺動
 乾燥させた合成物を乳鉢で少し擦って、擦った合成物10×10×凹み0.5mm³の石英ガラス容器に少量入れ、以下の操作をそれぞれ室温で行った。
 ・手動で、おおよそ水平に無秩序に振る。
 ・超音波洗浄機(40kHz)で30分程度振動させる。
 ・石英容器に水を入れて合成物が泳動できるようにして、超音波洗浄機(40kHz)で30分程度振動させる。
 上記の各操作後の都度、X線回折により強度分布の変化を室温で調べた。

透過電顕の結果



- 100nm程度の丸みがある直方体粒子が合成できた。
 - 粒子単体は単結晶である。
 - ペロブスカイト単量体特有の、100入射回折パターンが得られた。
 - 回折パターンより、粒子の格子定数は0.4nm程度、結晶系は3軸が直交する系であることが分かった。
- この結果は、合成物がチタン酸バリウムであることを示唆する。

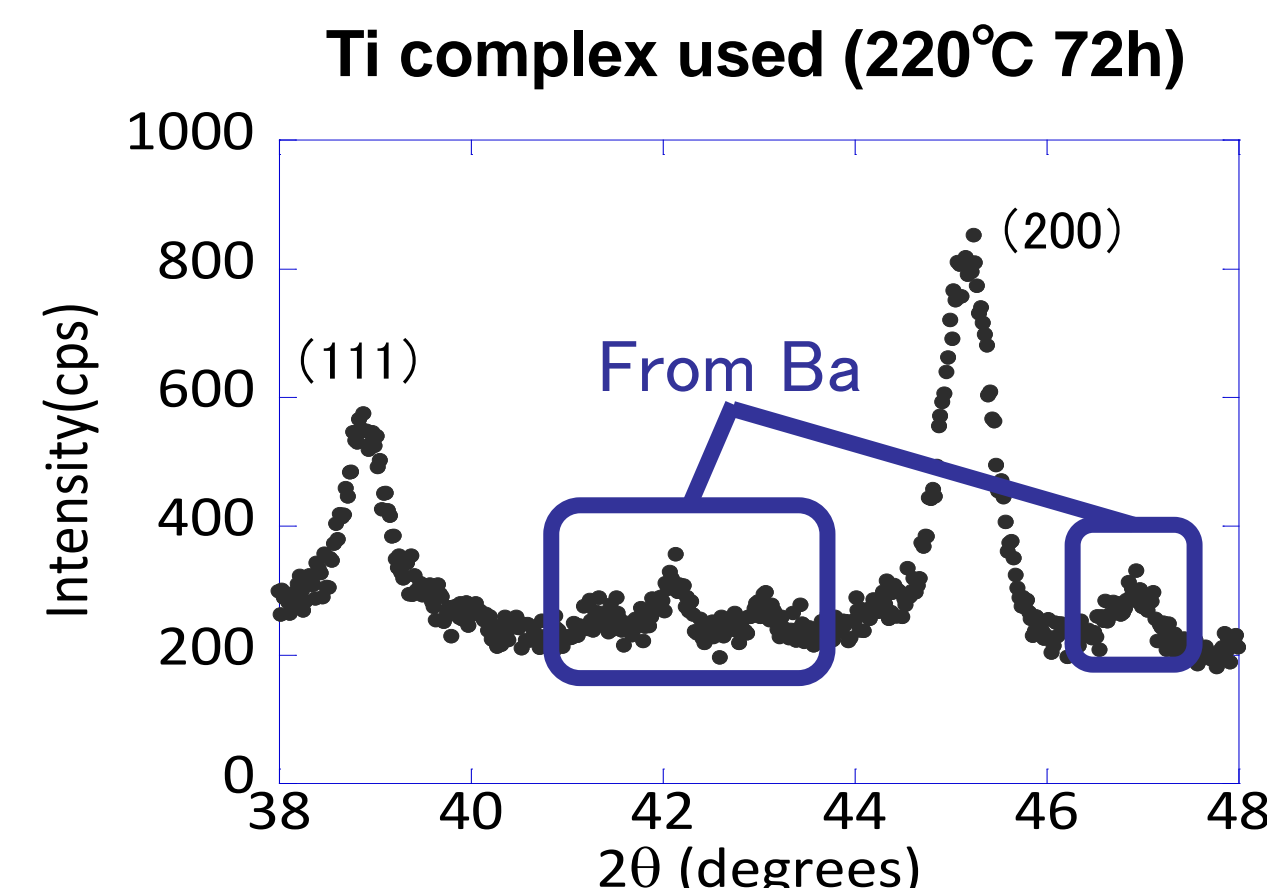
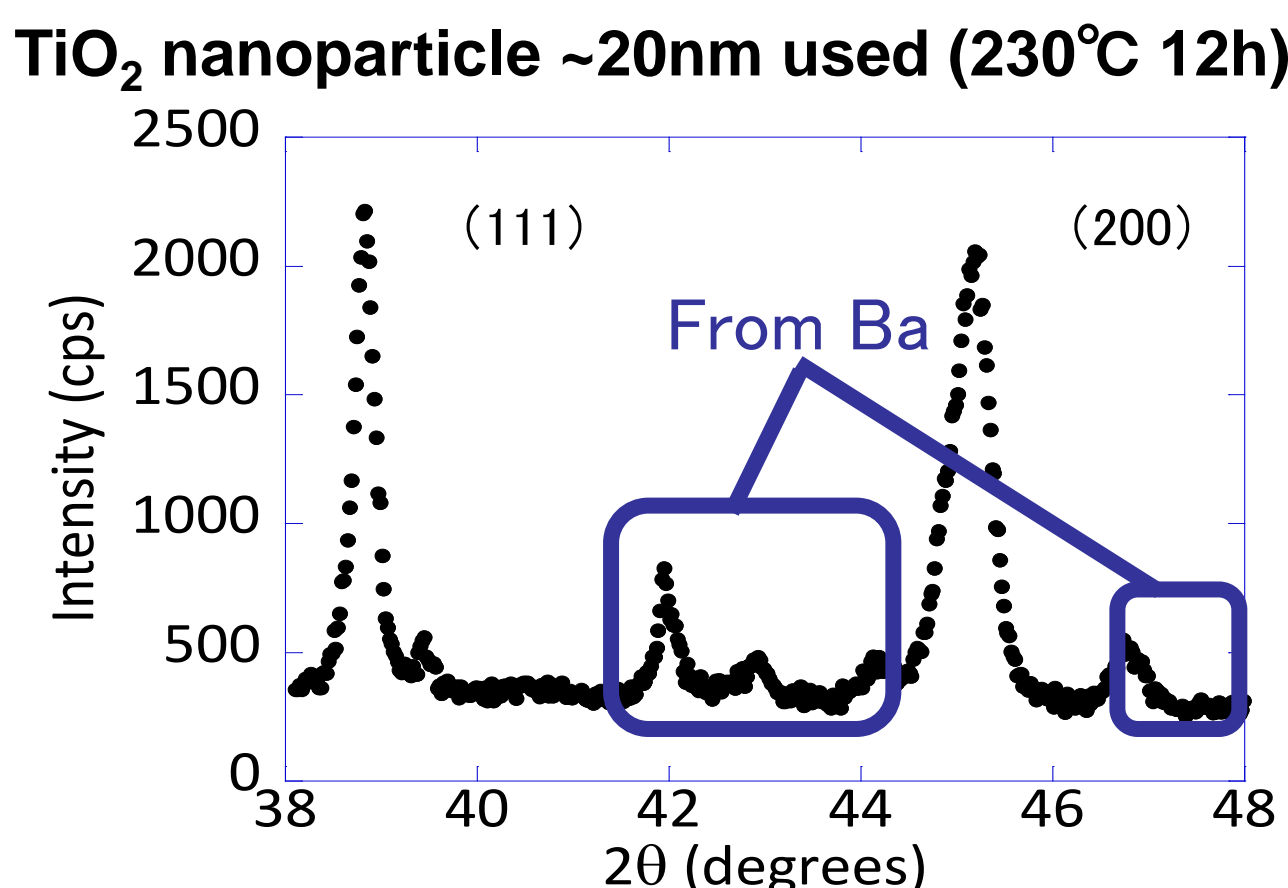
- 20nm程度のより角の鋭い直方体粒子が合成できた。
- 粒子サイズが小さいため、回折パターンは単結晶パターンを重ね合わせたものになった。

EDS (組成分析)

	TiO ₂ (mol%)	BaO (mol%)
TiO ₂ nanoparticle ~20nm used (230°C 12h)	41.04%	58.96%
Ti complex used (220°C 72h)	51.35%	48.65%

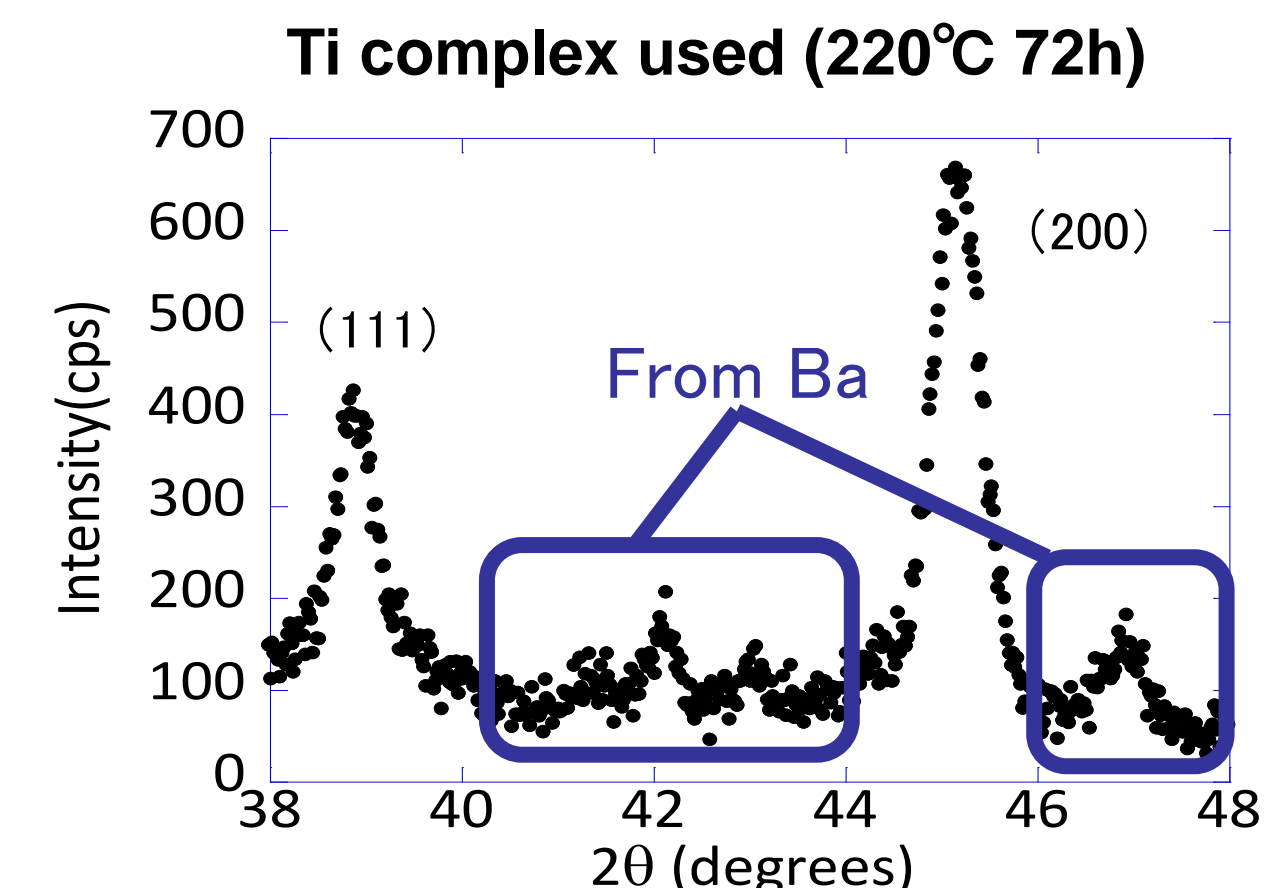
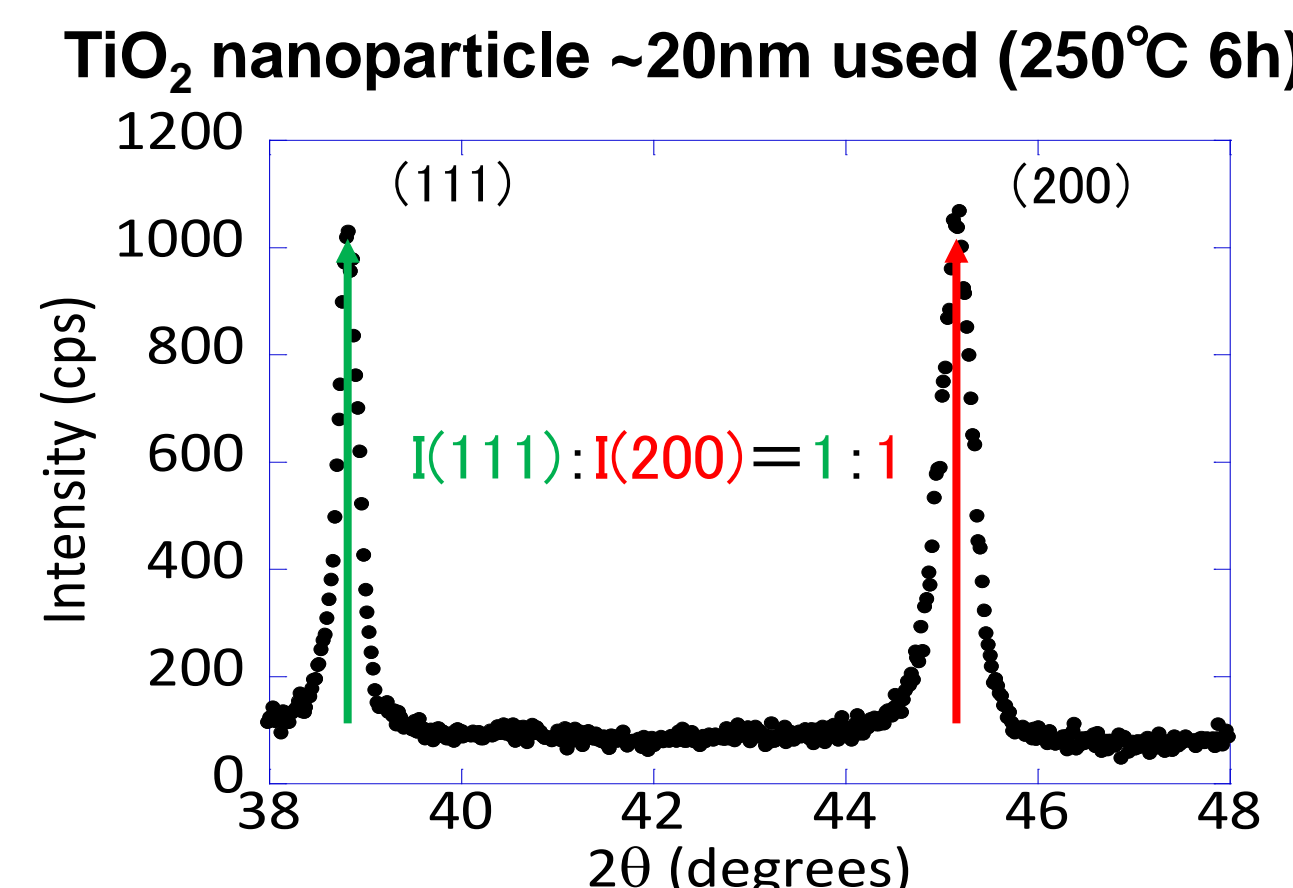
→ better

合成直後 XRDの結果



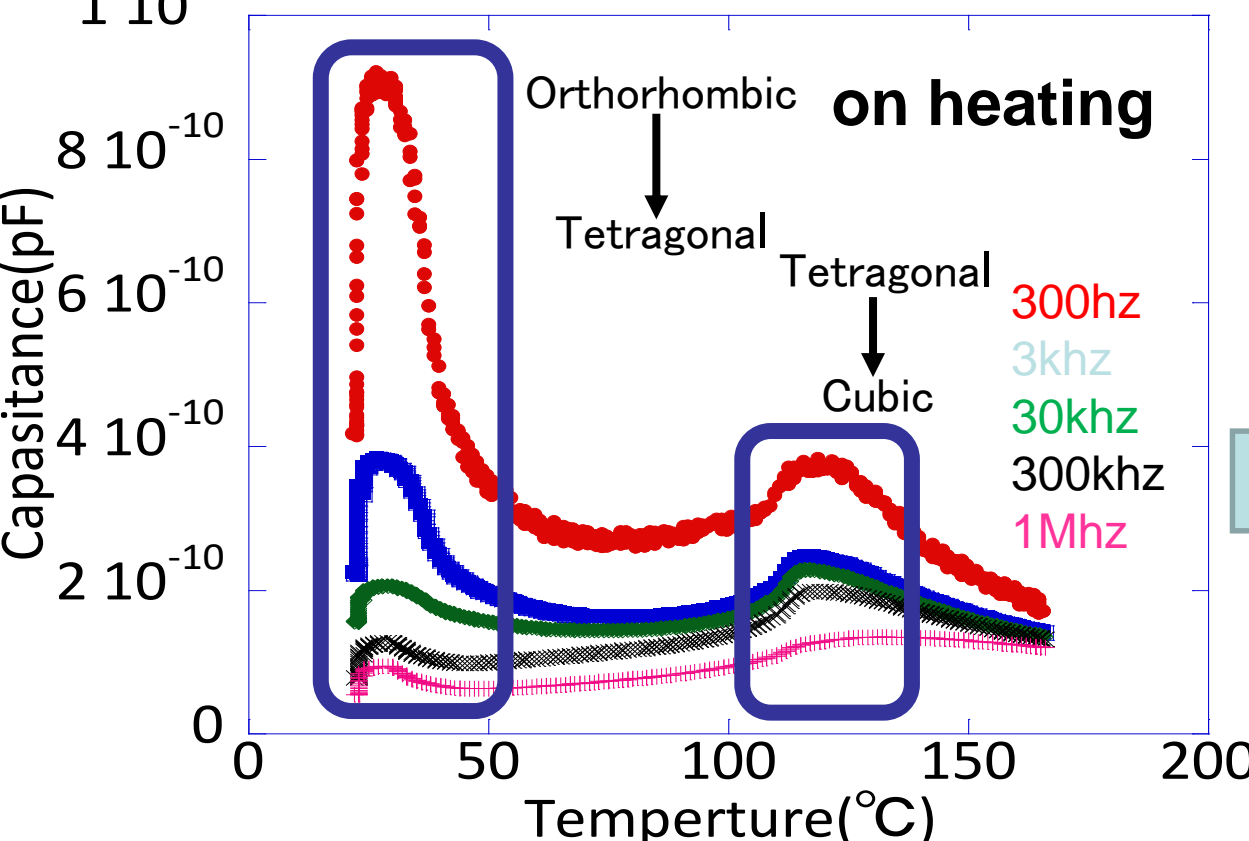
- 両合成物は格子定数が約0.4nmの正方晶チタン酸バリウムである。
- この結果は透過型電子顕微鏡の結果と一致する。
- ピークは微小結晶特有の広い幅のものなので(200)のピークスプリットが明確ではない。
- 不純物はバリウム由来のものだと考える。

洗浄後

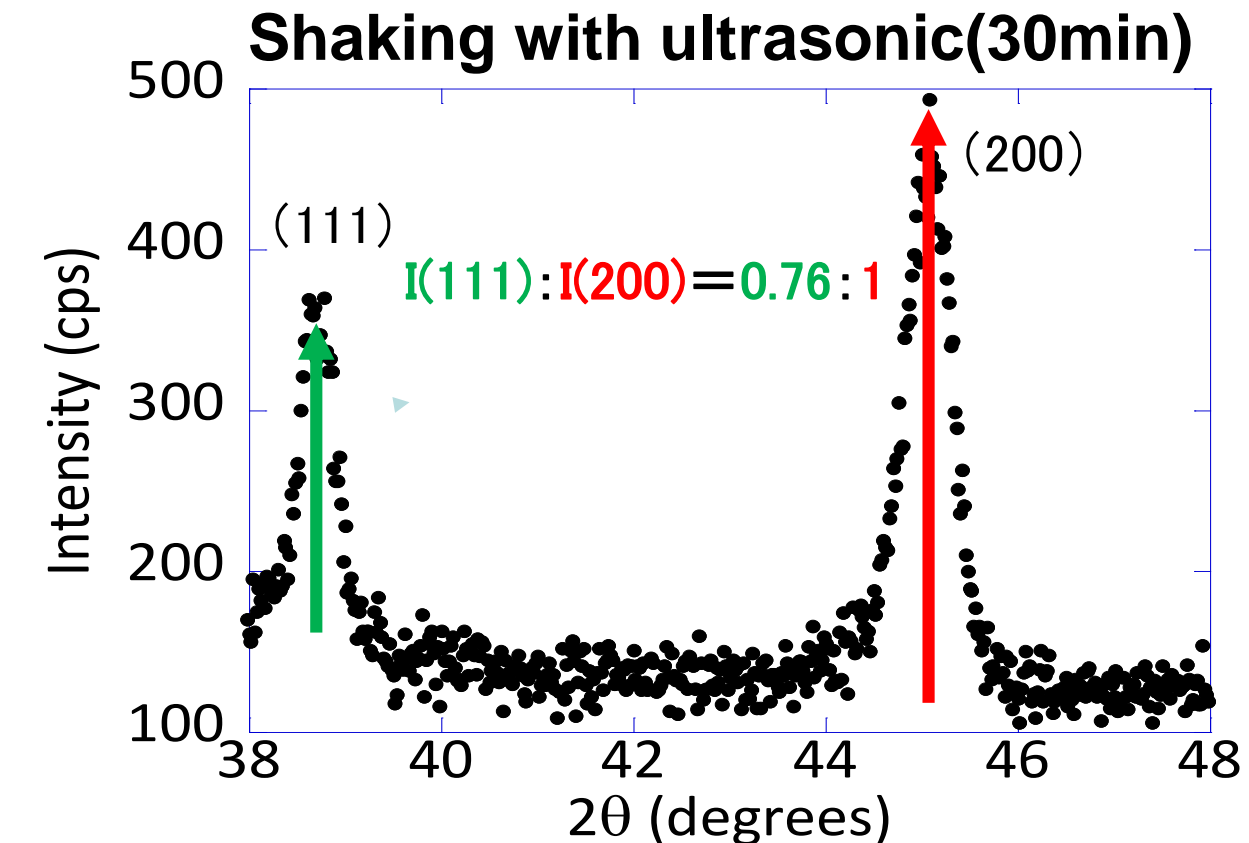


- 不純物ピークがなくなった。
- 不純物ピークがまだ残っている。
- 慎重な洗浄が必要。

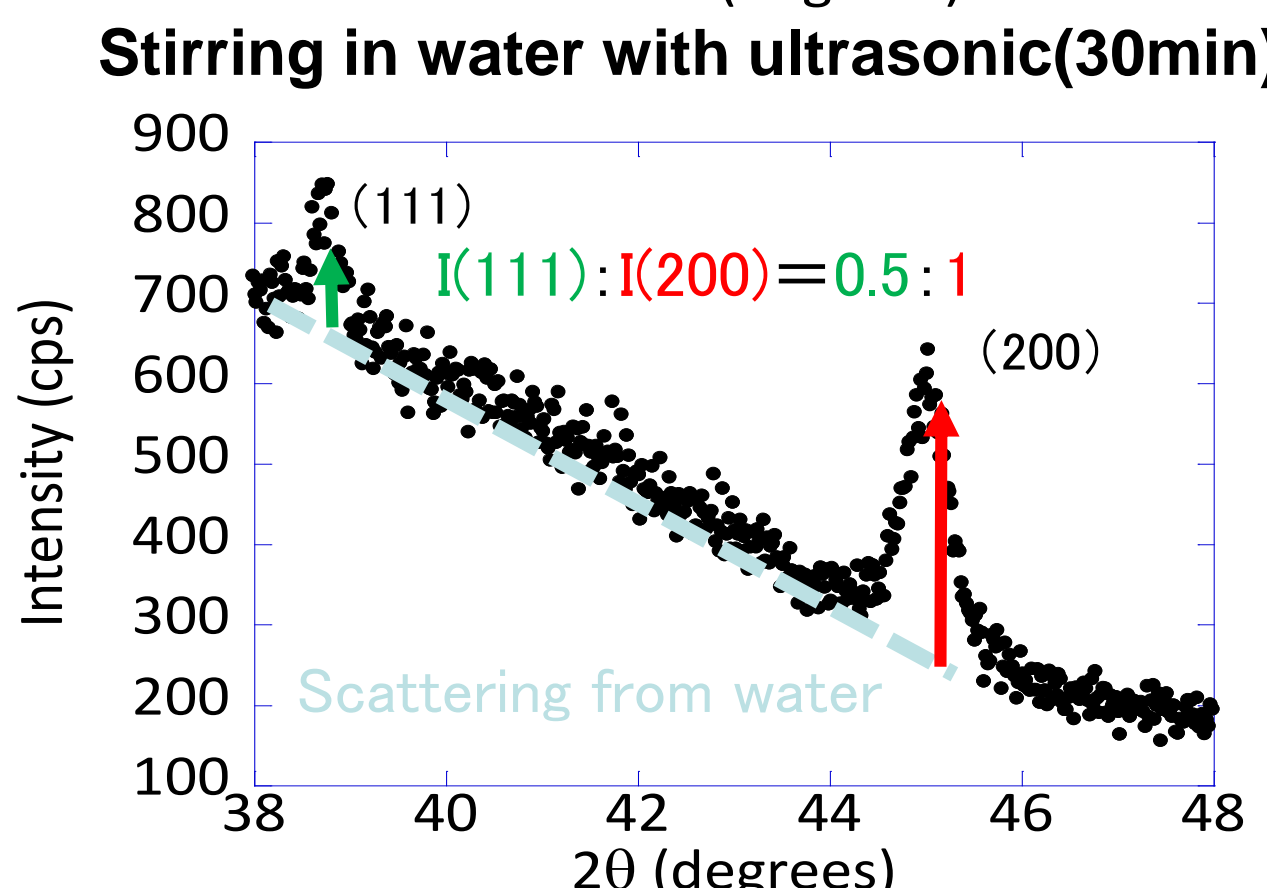
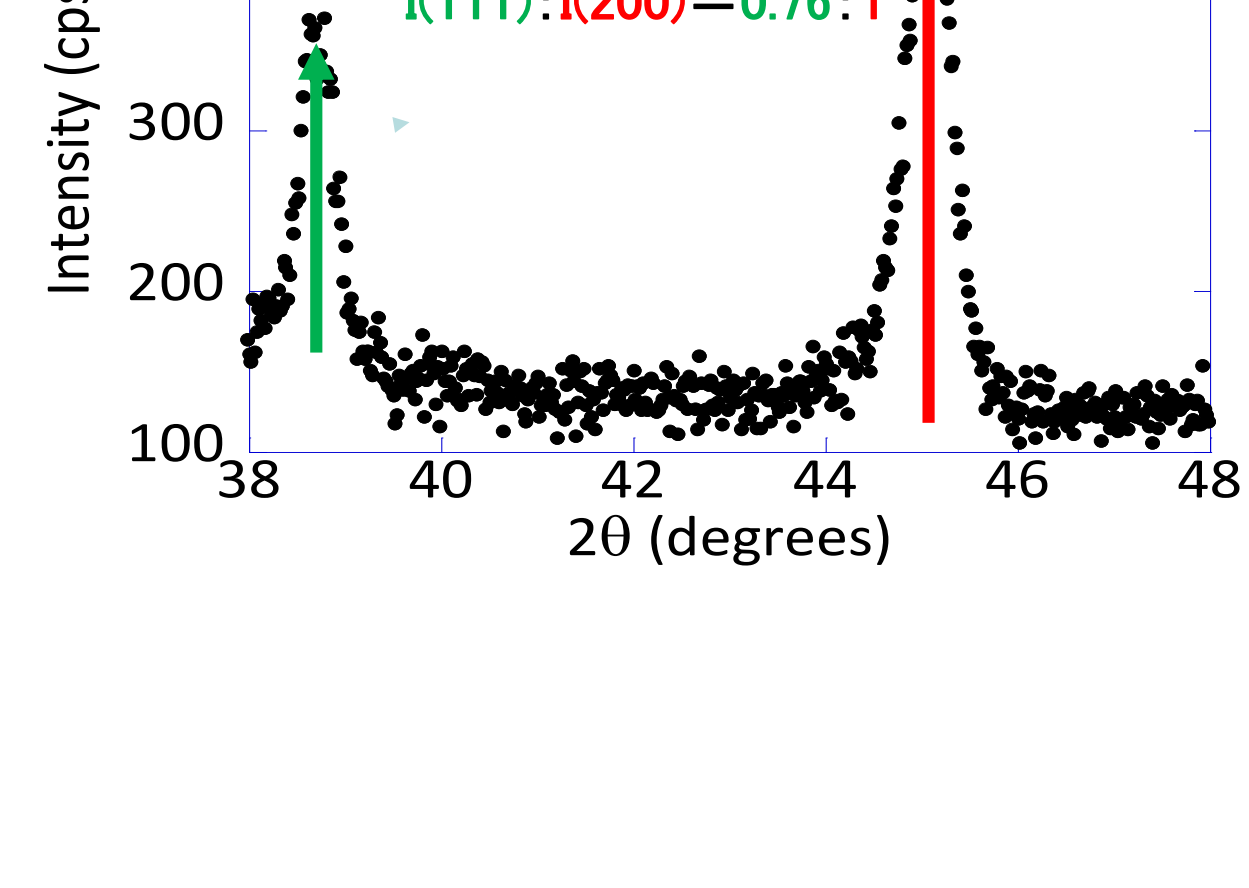
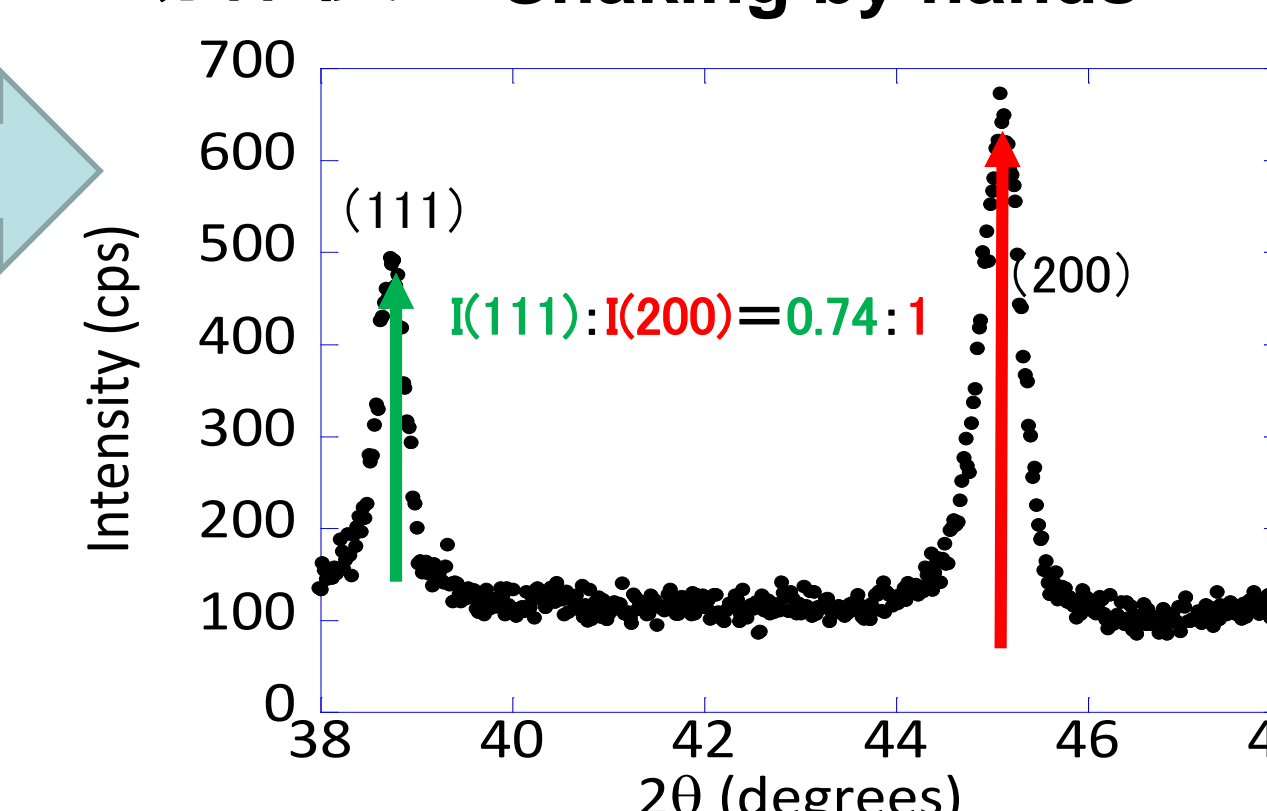
キュリー点測定



- 約25°Cで斜方晶から正方晶に転移。
- 約120度で正方晶から立方晶に転移。



動作後 Shaking by hands



- 単に振動させるだけでは、ナノ粒子を配向させることはできなかったが、水中で粒子が泳動できるようにすると、力学揺動で配向させやすくなることが分かった。

結論

- 先行研究を参考にチタン酸バリウムナノ粒子を合成できた。
- ナノ粉末よりチタン錯体を使用したチタン酸バリウムの方がより鋭い角を持つ。
- ナノ粒子を水中で揺動させると、配向が揃う傾向がある。
- 今後、様々な力学揺動を与え配向するかどうか調査する。

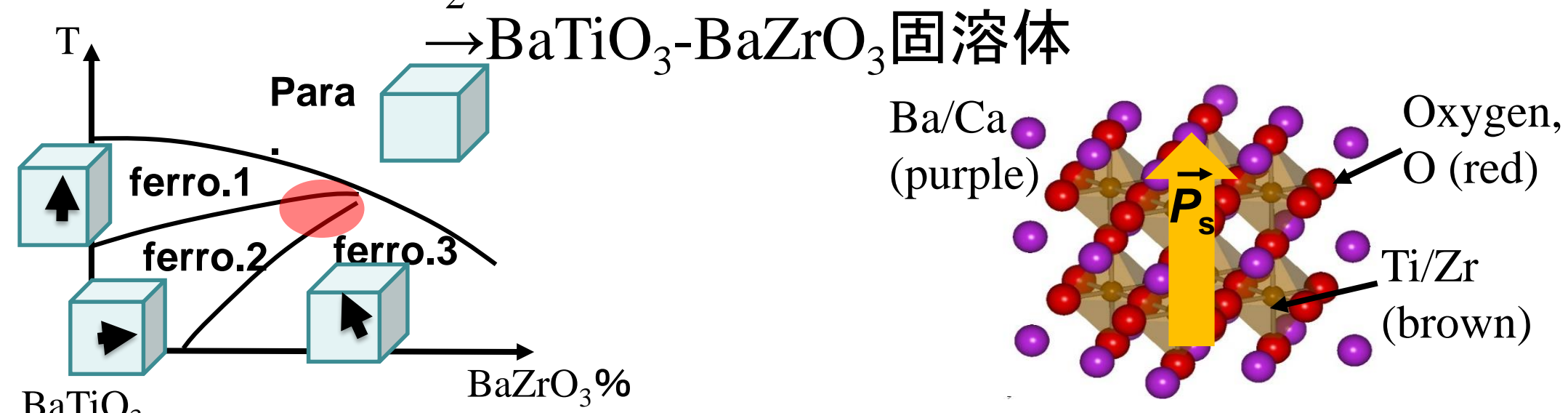
理学部 物理科学科 教授
大学院 理学研究科
日本原子力研究開発機構

武末 尚久
木場 知将・工藤 淳貴・松尾 直樹
斉藤 淳一

目的および概要

典型的なペロブスカイト強誘電体として知られる正方晶チタン酸バリウム(BT)の単結晶ナノキューブを水熱合成とソルボサーマルによって合成した[1]。この次の段階として行うことは、当ナノキューブの集積化と固溶体化である。前者は大きな自発分極を与え、後者は大きな分極応答を与える。本研究では後者を実現するために、BTを類似物質ジルコン酸バリウム(BZ)と固溶させ、当固溶体のナノキューブを合成することを目的とした。当固溶を行うにあたっては、BTの原料である酸化チタン(TiO_2)に対してジルコニア(ZrO_2)を使用し、BTナノキューブの合成法と同じ方法を試みた。得られた物質の評価には、X線回折(XRD)およびTEMを用いた。

ZrO₂による固溶化の重要なポイント →BaTiO₃-BaZrO₃固溶体



方法

合成

合成には TiO_2 および ZrO_2 ナノ粒子~20nmを使用した。
なお、合成時には $280^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ と $280^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ の2つの条件をそれぞれ試した。
 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3 (\text{BT-BZ}) + \text{aq}$

XRD

物質の結晶構造と格子定数は、室温で実験室用X線回折装置smartlab (rigaku, Cuka)によって調査した。

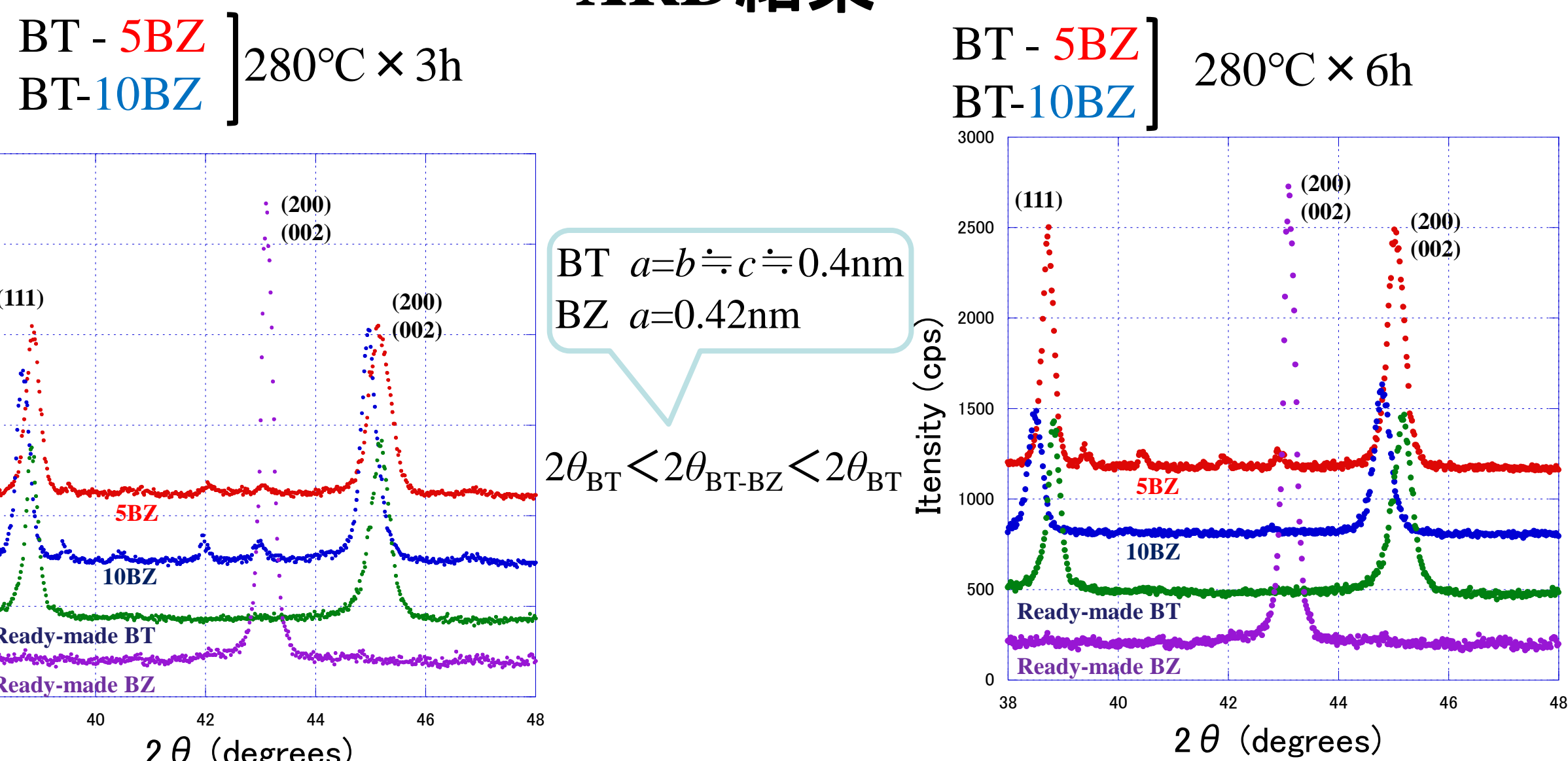
TEM

合成された物質の結晶構造、形状、およびサイズはTEM (JEM-2100, 日本電子)によって室温で調査した。

EDS and STEM

合成された物質の組成分析および分布は、EDSおよびSTEM (JEM-2100, JEOL)によって調査した。

XRD結果

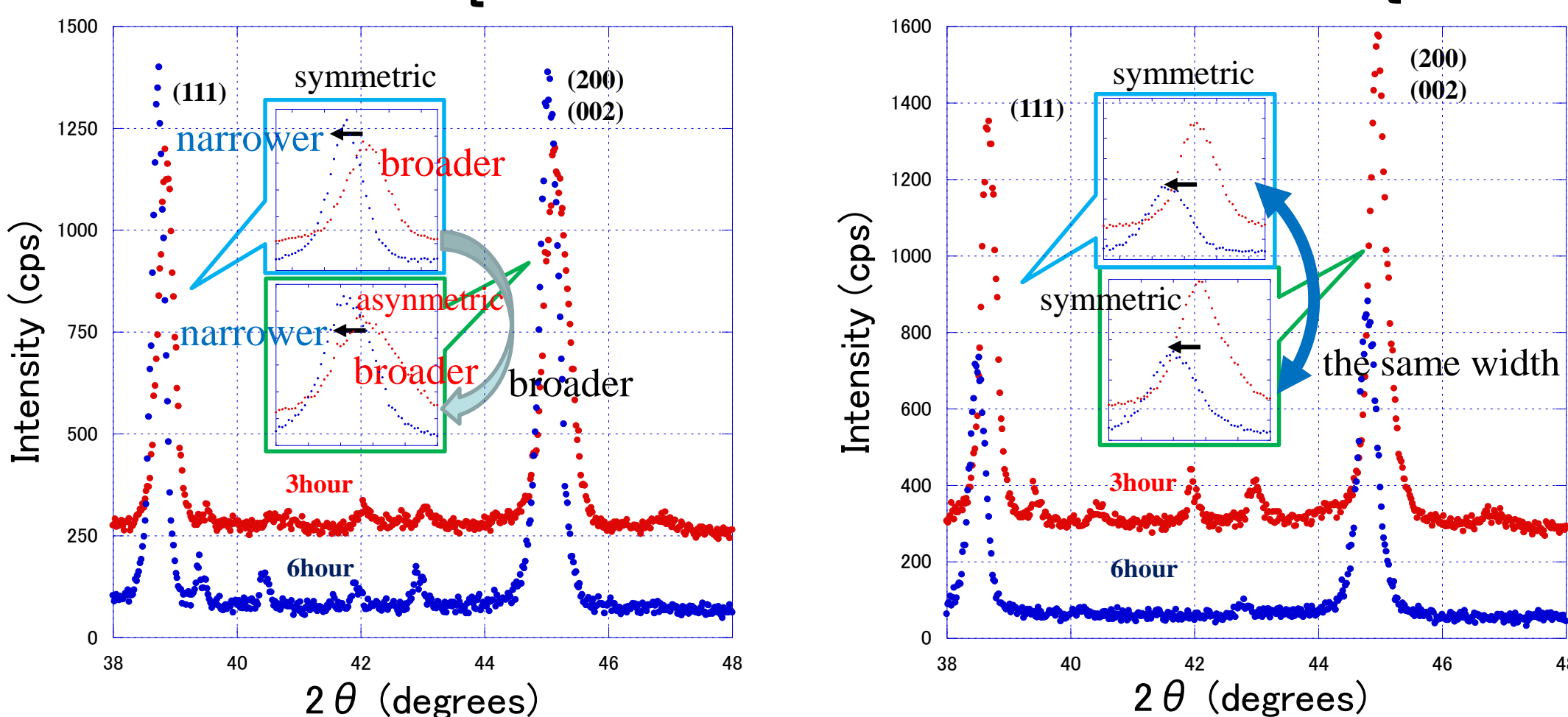


・3時間の合成で得られた5BZと10BZののブラッグピークは、BTのものよりも低角にある。
このことは、BZの格子定数 $a = 0.42\text{nm}$ が、BTの格子定数 $a = b = c = 0.4\text{nm}$ よりも大きいためである。この傾向は6時間の合成の場合でも同様である。

・3時間の合成で得られた10BZのブラッグピークは、5BZのものより低い角度にあるので、BZ濃度が増加するとブラッグピークの角度が低くなることが分かった。このことは、6時間の合成の場合でも同様である。

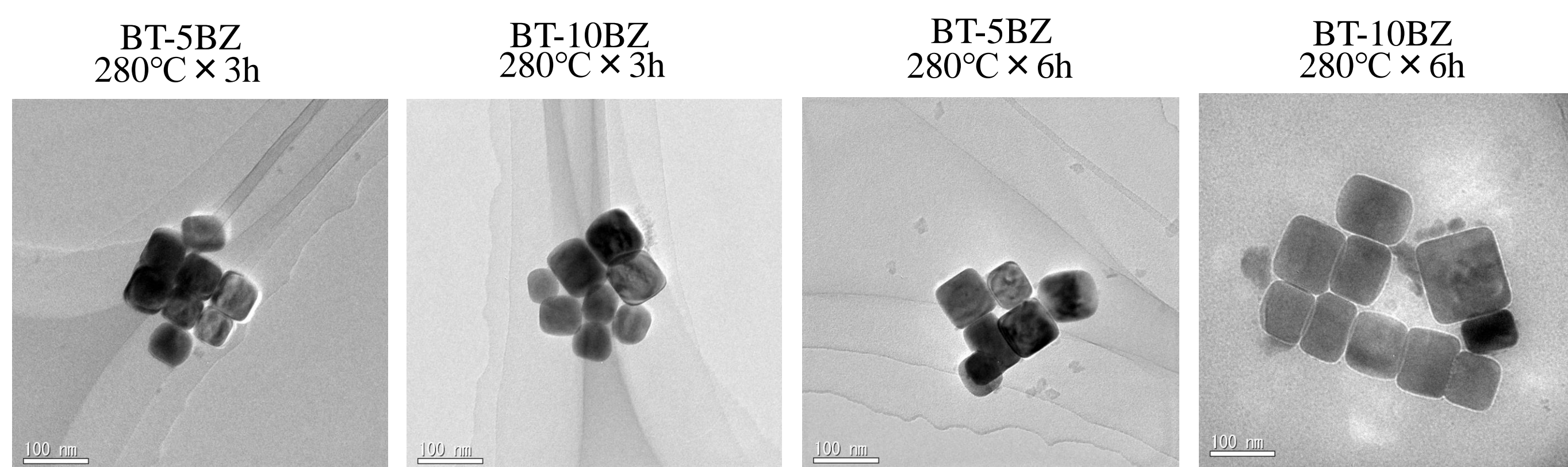
※この結果はBTとBZが固溶体であることを示す

BT-5BZ, $280^\circ\text{C} \times \begin{cases} 3\text{hour} \\ 6\text{hour} \end{cases}$ BT-10BZ, $280^\circ\text{C} \times \begin{cases} 3\text{hour} \\ 6\text{hour} \end{cases}$



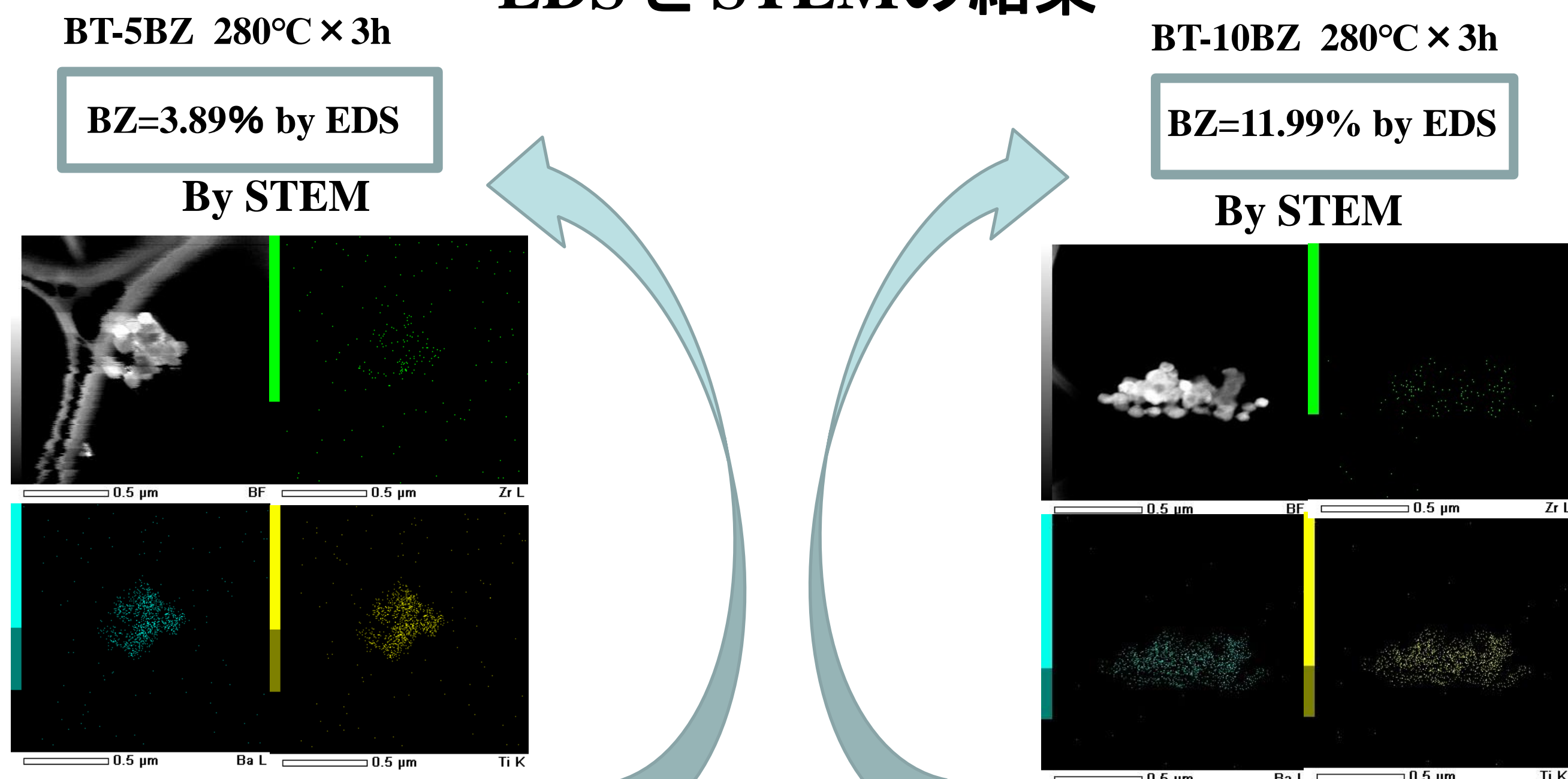
当結果は(111)反射と(200/002)反射の間にいくつかの弱いピークを示す。これらは未反応の試薬のピークである。10BZについては、6時間合成の試薬ピーク強度は3時間のものよりも低いので、合成時間が長いほど反応が進むことが分かった。また10BZについては、合成時間が長いほどピークが鋭くなるので、合成時間が長いほど結晶が大きくなることも分かった。加えて、6時間の合成で得られたピーク形状は3時間のものより対称的なので、合成時間が長いほどBZがより良く固溶して、BZの立方晶性がBTの正方晶性に、より反映されることも分かった。

TEM結果



・数十nmの粒子が合成されている。粒子の一部は丸みを帯びているが、多くはナノキューブと呼ばれる直方体の粒子である。
・合成時間が長くなると、粒子サイズが大きくなっている。これは、XRDの結果と一致している。

EDSとSTEMの結果



・EDSによって得られたBZ濃度はデータサンプリングが不十分なため仕込み値(混合した際の濃度)とは異なった。
・TiとZrはほぼ均一に分布している。

We thank Dr S.Toh for his assistant in STEM operation.

結論

- ・BTナノキューブと同じ合成法で、BT-BZナノキューブが合成された。
- ・BT-BZのブラッグ角は、BZ濃度が高くなると低くなった。これは、BZの格子定数 $a = 0.42\text{nm}$ が、BTの格子定数 $a = b = c = 0.4\text{nm}$ よりも大きいためである。
- ・10BZについては、合成時間が長くなるほど、不純物ピークが低くなり、結晶が大きくなり、固溶具合も良くなった。
- ・得られたナノキューブのサイズは数十nmである。
- ・ナノキューブ内のTiとZrの分布はほぼ均一である。

参考資料

- [1] H. Itasaka, K. Mimura, and K. Kato, *Nanomaterials* **8**, 739 (2018).
[2] K. Asencio, M. Acevedo, I. Zuriguel, and D. Maza, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 228002 (2017)

目的および概要

典型的なペロブスカイト強誘電体として知られる正方晶チタン酸バリウム(BT)の単結晶ナノキューブを水熱合成とソルボサーマルによって合成した[1]。この次の段階として行うことは、当ナノキューブの集積化と固溶体化[2]である。前者は大きな自発分極を与え、後者は大きな分極応答を与える。本研究では後者を実現するために、BTを類似物質ジルコン酸バリウム(BZ)ならびにチタン酸カルシウム(CT)と固溶させ、当固溶体のナノキューブを合成することを目的とした。当固溶を行うにあたっては、BTの原料である酸化チタン(TiO_2)に対してジルコニア(ZrO_2)を使用し、同じくBTの原料である水酸化バリウム($\text{Ba}(\text{OH})_2$)に対して水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)を使用して、BTナノキューブの合成法と同じ方法を試みた。得られた物質の評価には、X線回折(XRD)およびTEMを用いた。

BTの固溶化の重要なポイント:

- $\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ 固溶体ありモルフォトロピック効果を与える
- ZrO_2 および $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$ 固溶体
 d_{33} が非常に大きい1150pC/N

方法

合成

合成には TiO_2 および ZrO_3 ナノ粒子~20nmと、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末を使用した。合成時には $280^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ と $280^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ の2つの条件をそれぞれ試した。



XRD

物質の結晶構造と格子定数は、室温で実験室用X線回折装置smartlab (rigaku, Cuka)によって調査した。

TEM

合成された物質の結晶構造、形状、およびサイズはTEM(JEM-2100、日本電子)によって室温で調査した。

EDS and STEM

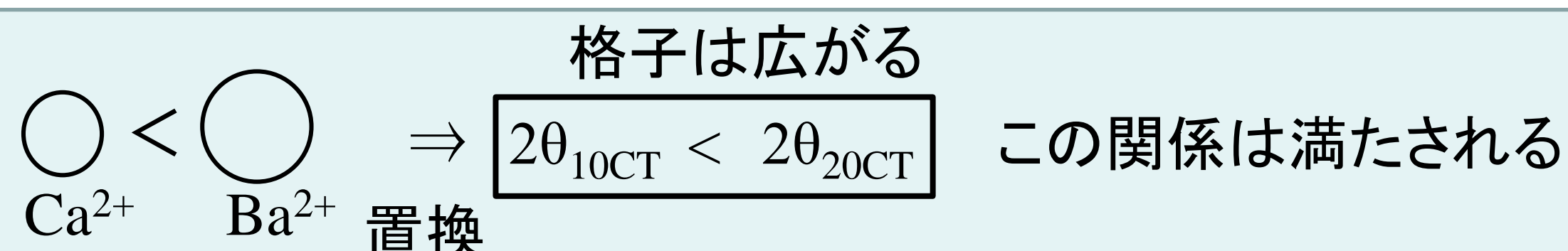
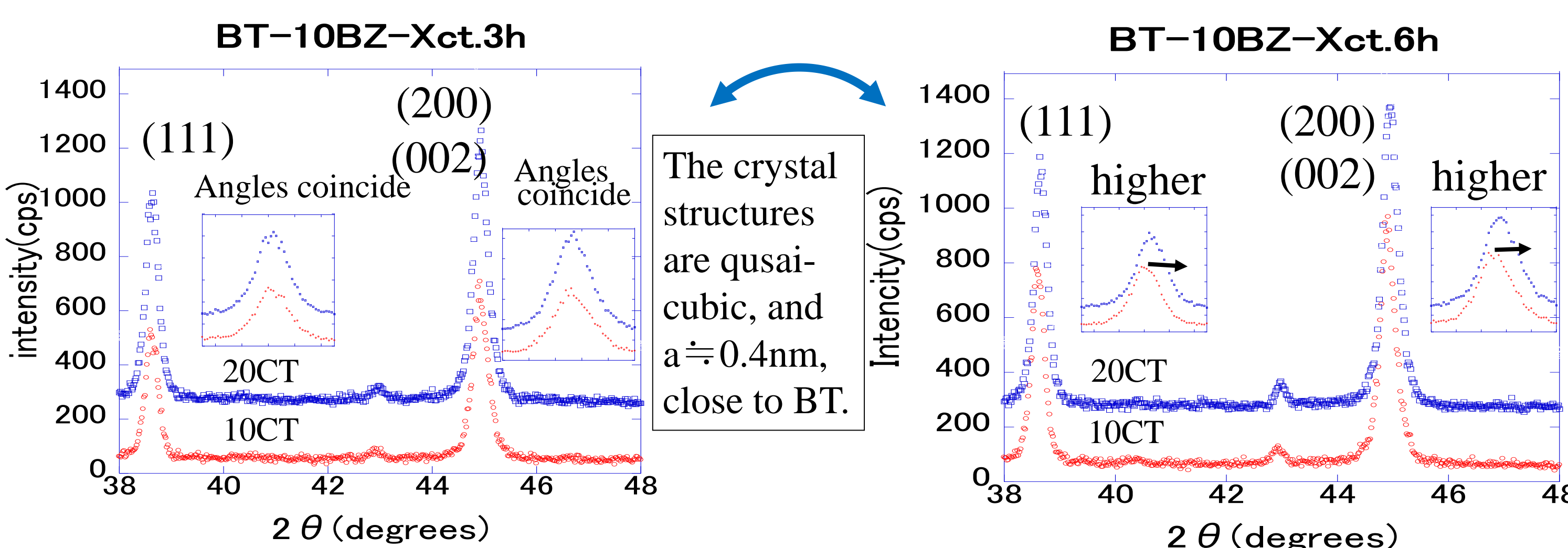
合成された物質の組成分析および分布は、EDSおよびSTEM(JEM-2100、JEOL)によって調査した。

XRD結果

$280^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ で合成された10CTおよび20CTのブラッグ反射角は、ほぼ一致している。一方、 $280^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ で合成された10CTおよび20CTのブラッグ反射角は、CT濃度が高くなると高くなるので、合成時間を長くすると、Caがより良く固溶することが分かった。

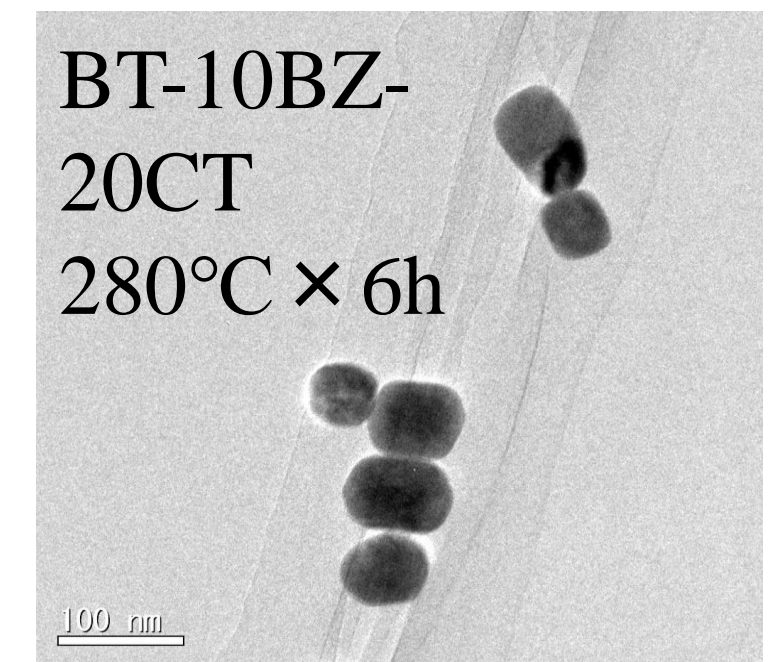
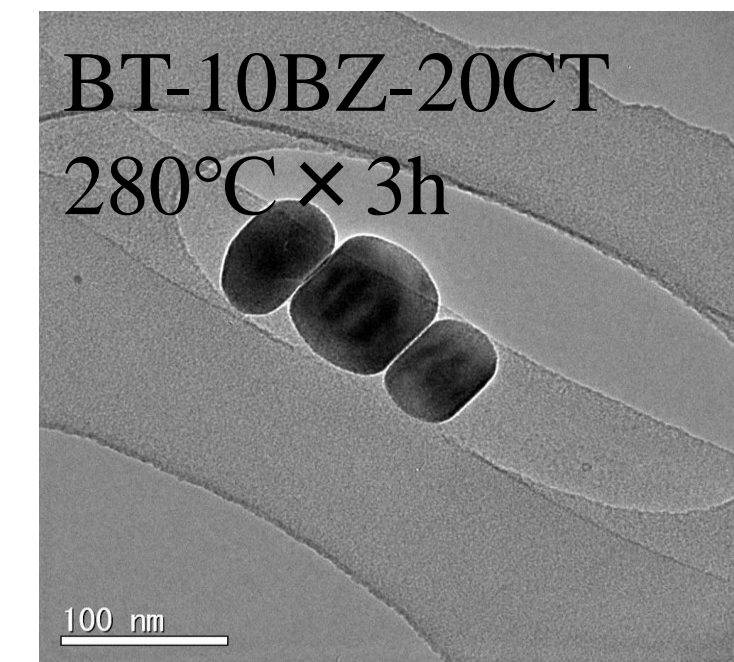
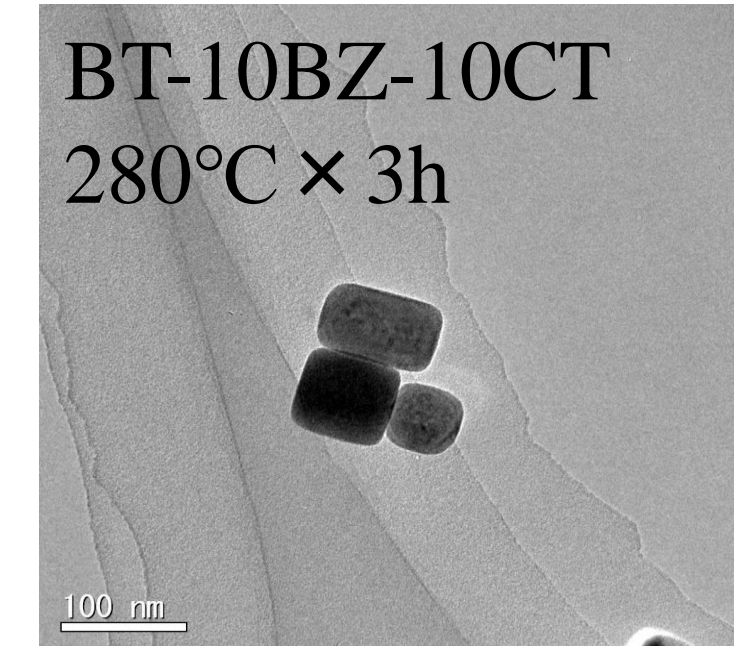
BT-10BZ-10CT
BT-10BZ-20CT } $280^\circ\text{C} \times 3\text{h}$

BT-10BZ-10CT
BT-10BZ-20CT } $280^\circ\text{C} \times 6\text{h}$



TEM結果

- 数十nmの粒子が合成されている。粒子の一部は丸みを帯びているが、多くはナノキューブと呼ばれる直方体の粒子である。
- カルシウム濃度が高いほど、粒子形状が丸くなる。



EDS,STEM結果

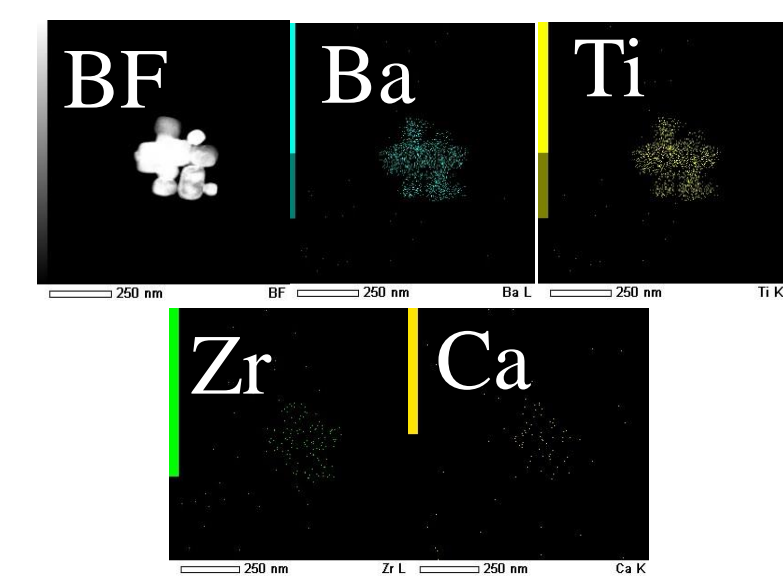
EDS

- 全ての試料について、ZrとCaの濃度は仕込み値より低い。このことを踏まえて、濃い目に仕込むなど、濃度に関するより適切な予備推定が必要である。
- 合成時間が長いほど良い結果が得られる傾向はある。

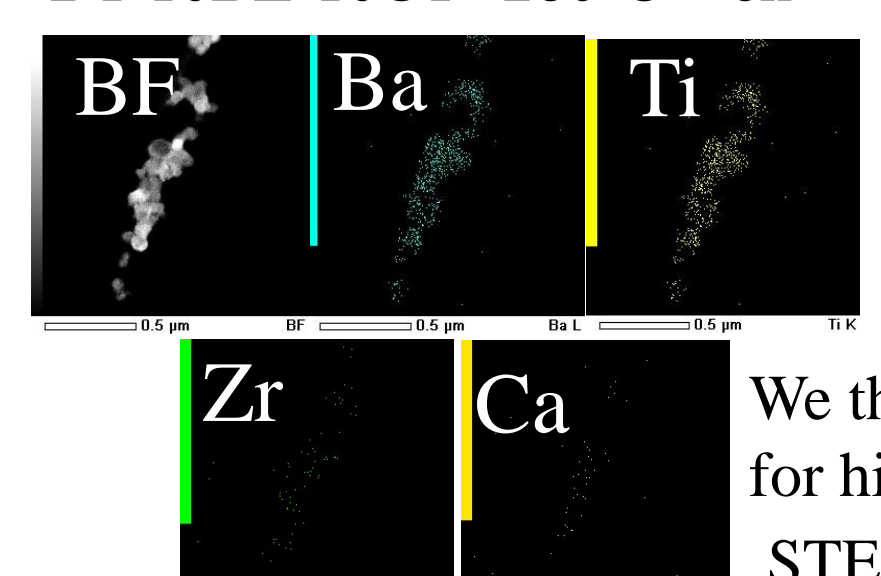
	TiO ₂ (mol%)	BaO (mol%)	ZrO ₂ (mol%)	CaO(mol%)
BT-10BZ-10CT 280°C × 3h	31.71	56.10	3.91	0.01
BT-10BZ-10CT 280°C × 6h	37.43	58.45	4.04	0.09

STEM

BT-10BZ-10CT 280°C × 3h

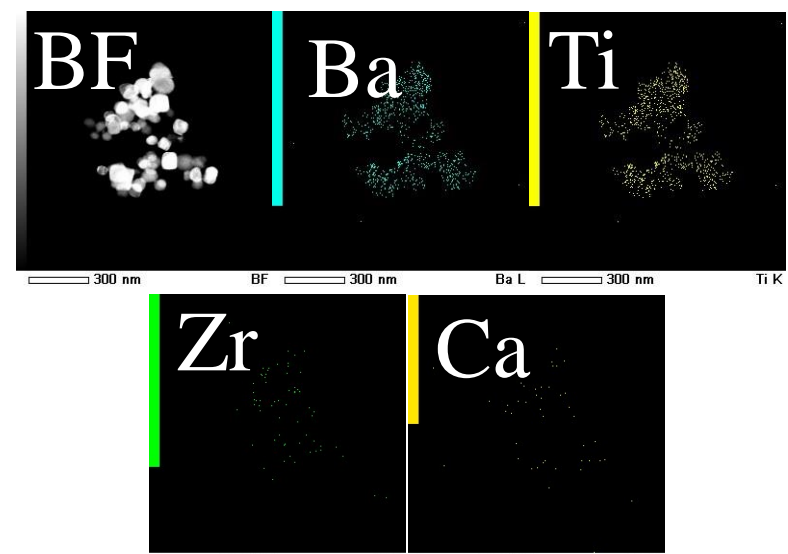


BT-10BZ-10CT 280°C × 6h



We thank Dr. S. Toh for his assistance in STEM operation.

BT-10BZ-20CT 280°C × 3h



- Ba, Ti, Zrは粒内で、ほぼ均一に分布する。

- Caの強度は弱すぎて検出が不可能であった。

結果

- BT-BZ-CTのナノキューブが合成できた。
- BT-BZ-CTのブラッグ角は、CT濃度が高くなると高くなる。
- 全ての試料の結晶構造はほぼ立方晶である。格子定数は $a \approx 0.4\text{nm}$ であり、BTの格子定数に近い。
- 合成時間が長くなるほどCaがより良く固溶する。
- カルシウム濃度が高いほど、粒子形状が丸くなる。
- Ba, Ti, Zrは粒内で、ほぼ均一に分布する。

参考資料

- [1] H. Itasaka, K. Mimura, and K. Kato, Nanomaterials 8, 739 (2018).
[2] W. Liu and X. Ren, Phys. Rev. Lett. 103, 257602 (2009).