

原著論文

塩化ナトリウムフラックスからの NaNbO_3 結晶の育成

山口亜希子, 手嶋勝弥*, 鈴木清香, 大石修治

信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

Growth of NaNbO_3 Crystals from Sodium Chloride Flux

Akiko YAMAGUCHI, Katsuya TESHIMA*, Sayaka SUZUKI, Shuji OISHI

Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

Received September 20, 2011; E-mail: teshima@shinshu-u.ac.jp

Orthorhombic sodium niobate, NaNbO_3 crystals were successfully grown by the cooling of sodium chloride (NaCl) flux. A stoichiometric mixture of Na_2CO_3 and Nb_2O_5 powders was used as a solute, and NaCl was chosen as the flux. The mixtures were heated to 600-1000 °C for 10 h, and then cooled to 500 °C at a rate of 250 °C·h⁻¹. The grown crystals basically had a cubic shape with well-developed faces. The crystal sizes and forms were clearly dependent on the growth conditions, such as the solute concentration and the holding temperature.

Key Words: NaNbO_3 , Perovskite Type, Sodium Chloride, Flux Method

1. 緒言

ニオブ酸ナトリウムには, NaNbO_3 [1-7], $\text{NaNb}_7\text{O}_{18}$ [8], $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ [9]あるいは Na_3NbO_4 [10]など, さまざまな組成比の化合物が存在する。なかでも NaNbO_3 については, 数多くの合成が報告されている[1-7]。 NaNbO_3 は, ペロブスカイト型構造の物質である。Fig.1 に示すように, 単位格子の 8 個の角に Na^+ イオンが, 体心に Nb^{5+} イオンが, 面心に O^{2-} イオンが位置する[11]。ジルコン酸チタン酸鉛と同程度のキュリー温度(約 360 °C)[12]をもつため, 約 120 °C のキュリー温度をもつチタン酸バリウム[13]より, 耐熱性に優れた無鉛圧電材として期待されている。 NaNbO_3 [12,14,15]は, 温度に依存して相転移が生じ, 結晶構造が変化することが知られている。室温で反強誘電性(斜方晶系)を示し, -100 °C 以下で強誘電性(菱面体晶系)を示す[12]。実用的な圧電デバイスの動作温度域として適さないため, NaNbO_3 単独での圧電セラミックスの利用例は無く, 強誘電体の一種である KNbO_3 , LiNbO_3 あるいは BaTiO_3 などとの固溶体が研究されている[16-19]。 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ の比誘電率は室温で約 400 であり, キュリー温度は 420 °C である[16]。無鉛圧電セラミックスの中で, NaNbO_3 - KNbO_3 系セラミックスの圧電特性は比較的高性能で

ある。近年は, NaNbO_3 の光触媒特性も研究され[20-24], 紫外光照射下での光誘起超親水化現象[22]や In_2O_3 修飾による水の分解[23]などが報告されている。さらに, 圧電デバイス材料と同様, 他の物質と固溶体を形成し, 光触媒特性を向上する試みが実施されている。 AgSbO_3 [24]あるいは AgNbO_3 [5]との固溶体は, 可視光照射下で光触媒特性を示す。

NaNbO_3 はこれまでに, 固相反応法[1], 水熱合成法[2,3]およびゾルゲル法[4,5]などにより作製されている。前述のように, NaNbO_3 はさまざまな分野への応用が期待できる物質である。これらの特性を活かすには, 原子が規則正しく配列した高品質な結晶であることが望まれる。本研究では, 環境調和型フラックスである NaCl を用いて, 冷却法により高品質な NaNbO_3 結晶を育成することを目的とした。フラックス法は, 溶媒を蒸発あるいは溶液を冷却することで, 高温溶液から過飽和状態を作り, 結晶を析出させる方法である。フラックス法の特長として, 融点以下の温度で高品質な結晶を育成できることが挙げられる。フラックスには, 溶質を十分に溶解し, 目的結晶中に不純物として混入しないなどの性質が要求される。 NaCl は, 融点が比較的低温(約 800 °C)であり, 天然に豊富に存在し, 環境負荷が極めて小さな物質である。また, 水に容易に溶解するため, フラックスと生成結晶を分離し易いという長所もある。

2. 実験方法

NaCl フラックスからの NaNbO_3 結晶の育成には, Na_2CO_3 (試薬特級, 和光純薬工業製), Nb_2O_5 (純度 99.9 %, 和光純薬工業製)および NaCl (試薬特級, 和光純薬工業製)の市販試薬を用いた。溶質成分の $\text{Na} : \text{Nb}$ 比を 1 : 1 の化学量論比とし, Table 1 の割合で試料を乾式混合した。その調合物を白金るつばに充填し, ふたをして電気炉内に設置した。約 45 °C·h⁻¹ の速度で 600~1000 °C まで加熱し, その温度で 10 h 保持した。保持終了後, 約 250 °C·h⁻¹ の速度で 500 °C まで冷

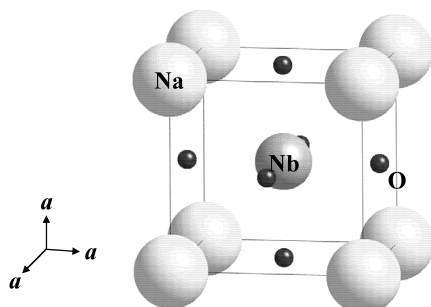


Fig.1 Crystal structure of NaNbO_3 (Peraelectric).

Table 1 Typical growth conditions of NaNbO_3 crystals grown by NaCl flux cooling.

Run No.	Solute conc. (mol%)	Solute		Flux NaCl /g	Holding temp. /°C
		Na_2CO_3 /g	Nb_2O_5 /g		
1	20	1.999	5.013	8.818	1000
2	1	0.134	0.335	14.587	1000
3	1	0.134	0.335	14.587	900
4	1	0.134	0.335	14.587	800
5	1	0.134	0.335	14.587	700
6	1	0.134	0.335	14.587	600

却し、以降室温まで放冷した。その後、るつぼを電気炉から取り出し、固化したフラックスを温水で溶解除去し、生成結晶を分離した。ちなみに、フラックス蒸発率は保持温度 1000 °C でも約 11 wt%(600 °C : 約 0.1 wt%)であり、結晶化の駆動力は冷却であるとわかる。

育成した結晶の形状を走査型電子顕微鏡 (SEM, JCM-5700, JEOL 製) により観察し、結晶相を粉末 X 線回折装置 (XRD, X 線源 : $\text{CuK}\alpha$, MinFlex II, Rigaku 製) を用いて同定した。生成結晶の粒度分布をレーザ回折式粒度分布測定装置 (SALD-7100, Shimadzu 製) により測定した。また、任意領域で観察した SEM 像に全形が含まれる結晶のサイズを測定し、それらの平均値を求め(上位 1/4 および下位 1/4 のサイズの結晶を排除)、形態を評価した。

3. 結果と考察

NaCl フラックス冷却法により、全ての育成条件において NaNbO_3 結晶を単一相で育成できた。保持温度 1000 °C、溶質濃度 20 mol%(Run No.1) および 1 mol%(Run No.2) で育成した結晶の SEM 像を Fig.2 に示す。生成結晶は立方体を基本形状とした。溶質濃度 20 mol% および 1 mol% で育成した結晶の平均サイズは、それぞれ、4.5 μm および 3.2 μm であり、溶質濃度が変化しても、平均サイズに大きな変化はなかった。ただし、溶質濃度 1 mol% [Fig.2(c) および (d)] のとき、より結晶面が発達する様子が観察された。溶質濃度が 1 mol% のとき、溶質がフラックスに十分に溶解したためと考えられる。さらに、溶質濃度 1 mol% で育成した結晶の粒度分布を測定した (Fig.3)。粒度分布の広がり小さく、結晶サイズは比較的均一であるといえる。しかし、そのメディアン径 (D_{50}) は約 9.5 μm であり、SEM 像から算出した平均サイズよりも大きい。これは、結晶同士の凝集に起因すると考えられる。

次に、保持温度 1000 °C、溶質濃度 20 mol%(Run No.1) および 1 mol%(Run No.2) で育成した結晶の XRD パターンを Fig.4 に示す。いずれの溶質濃度においても、 NaNbO_3 (斜方晶系) の文献値 [25] とよく一致した。したがって、生成結晶を NaNbO_3 (斜方晶系) と同定した。ところで、溶質濃度 1 mol% と 20 mol% では、回折線強度比が異なる。溶質濃度 1 mol% [Fig.4 (b)] の場合、(101) の回折強度が強く、(200) および (141) の回折強度が弱い。(101) の回折強度が強いことは、立方体形状が発達していることを示し、(200) および (141) の回折強度が強いことは、立方体の稜が丸みをおびることを意味する (Fig.5)。このように XRD パターンからも溶質濃度 1 mol% のとき、立方体を形成する結晶面が発達することが示唆される。

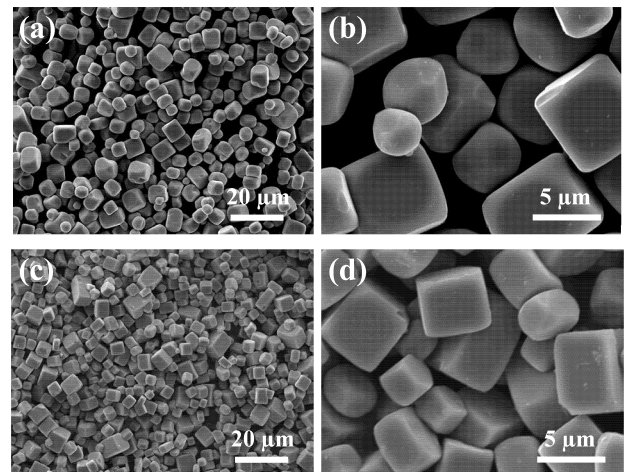


Fig.2 Low and high magnification SEM images of NaNbO_3 crystals grown at holding temperature of 1000 °C and solute concentrations of 20 mol% (a and b; Run No.1) and 1 mol% (c and d; Run No.2).

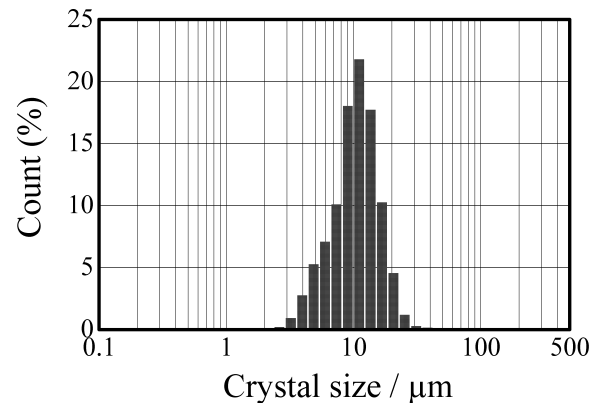


Fig.3 Size distribution of NaNbO_3 crystals grown at holding temperature of 1000 °C and solute concentration of 1 mol%.

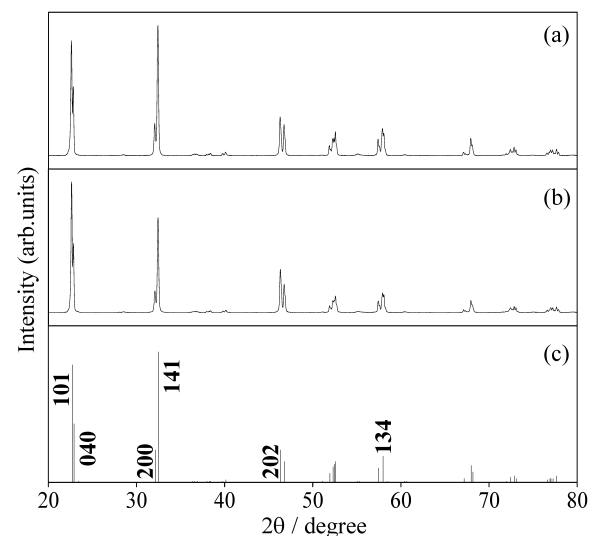


Fig.4 XRD profiles of data for pulverized crystallites grown at holding temperature of 1000 °C and solute concentrations of (a) 20 mol% (Run No.1), (b) 1 mol% (Run No.2) and (c) NaNbO_3 (orthorhombic) ICDD PDF[25].

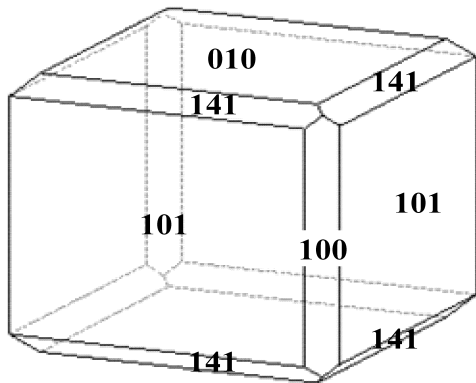


Fig.5 Schematic drawing of NaNbO₃ crystal with {100}, {010}, {101} and {141} faces.

さらに、結晶形状への保持温度の影響を調べた。溶質濃度 1 mol%とし、保持温度 900 °C (Run No.3), 800 °C (Run No.4), 700 °C (Run No.5) および 600 °C (Run No.6) に変化させて育成した結晶の SEM 像を Fig.6 に示す。800 °C [Fig.6(b)] および 900 °C [Fig.6(a)] の場合、結晶面の発達した立方体状結晶が生成した。600 °C [Fig.6(d)] および 700 °C [Fig.6(c)] では、自形の発達が乏しい結晶であった。フラックスに用いた NaCl は、融点が約 800 °C である。したがって、保持温度が 800 °C 以上のとき、フラックスが十分に融解し、溶質がフラックスに溶解することで、結晶面の発達した結晶が生成したと考えられる。一方、700 °C 以下のとき、NaCl が完全には融解しないため、溶質がフラックスに十分に溶解しない。その結果、溶質の表面だけが溶解(あるいは融解)し、反応することで、溶質同士がネッキングし、凝集体が生成した。以上より、NaCl フラックスから自形の発達した高品質な NaNbO₃ 結晶を育成するには、保持温度 800 °C 以上が必要であることがわかった。溶質濃度 1 mol% で育成した結晶の平均結晶サイズを Fig.7 に示す。保持温度 900 °C および 1000 °C と比較して、800 °C 以下の平均結晶サイズは著しく小さい。これは、NaCl に対する溶質の溶解度が 800 °C を境に急激に減少

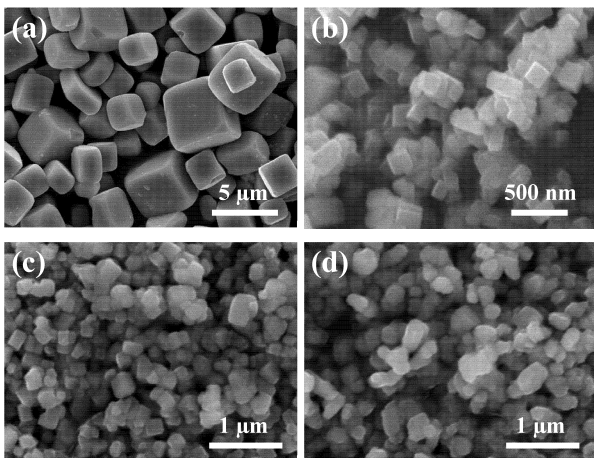


Fig.6 SEM images of NaNbO₃ crystals grown at solute concentration of 1 mol% and holding temperatures of (a) 900 °C (Run No.3), (b) 800 °C (Run No.4), (c) 700 °C (Run No.5) and (d) 600 °C (Run No.6).

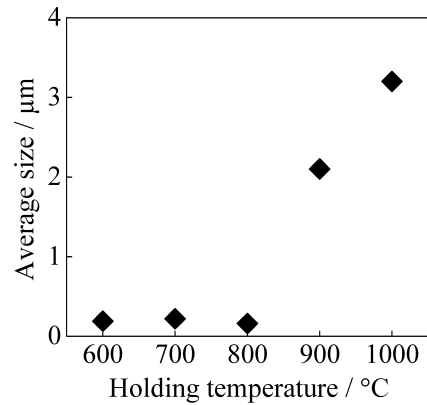


Fig.7 Relationship between holding temperatures and average sizes of NaNbO₃ crystals grown at solute concentration of 1 mol%.

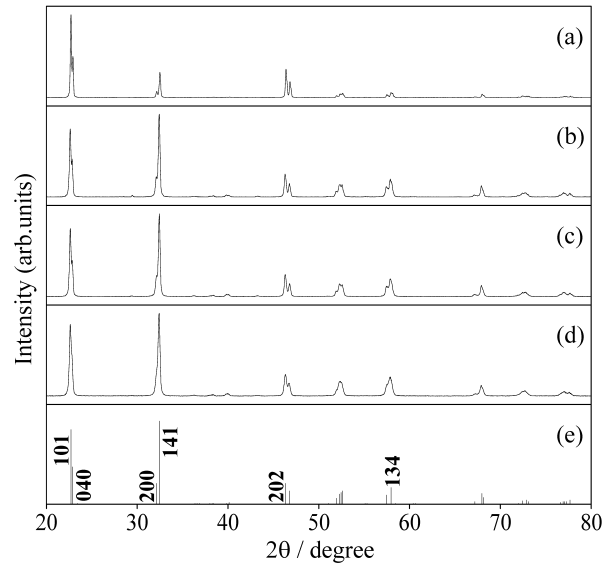


Fig.8 XRD profiles of data for pulverized crystallites grown at solute concentration of 1 mol% and holding temperatures of (a) 900 °C (Run No.3), (b) 800 °C (Run No.4), (c) 700 °C (Run No.5), (d) 600 °C (Run No.6) and (e) NaNbO₃ (orthorhombic) ICDD PDF[25].

することを示唆する。つまり、フラックスに未溶解の溶質が結晶核となり、結晶の生成数が増加し、個々の結晶が大きく成長できなかったためと考えられる。

Fig.8 に、溶質濃度 1 mol%とし、保持温度を 900 °C (Run No.3), 800 °C (Run No.4), 700 °C (Run No.5) および 600 °C (Run No.6) に変化させて育成した結晶の XRD パターンを示す。いずれの温度条件においても、NaNbO₃ (斜方晶系) の文献値[25]とよく一致した。1000 °C での育成 (Fig.4) と同様、生成結晶が NaNbO₃ (斜方晶系) であるとわかる。また、回折線強度比からは結晶形状を予想できる。

4. まとめ

NaCl フラックス冷却法により、保持温度 600~1000 °C にて NaNbO₃ (斜方晶系) 結晶を単一相で育成できた。生成結晶は、ペロブスカイト型構造を反映した、結晶面の発達した立方体を基本形状とした。結晶サイズは、いずれの条件におい

でも比較的均一であり，保持温度などの育成条件に依存した。保持温度 1000 °C では，平均結晶サイズは 3.2 μm であり，保持温度の低下とともに NaNbO_3 結晶は小型化し，600~800 °C では約 0.2 μm になった。小型結晶の場合，比表面積が増大するため，応用展開が広がる可能性を秘める。

謝辞

本研究の一部は，先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)の援助のもとに遂行された。記して，謝意を表す。

References

- 1) N. Chaiyo, B. Boonchom, N. Vittayakorn, *J. Mater. Sci.*, **2010**, 45, 1443.
- 2) H. Pan, G. Zhu, X. Chao, L. Wei, Z. Yang, *Mater. Chem. Phys.*, **2011**, 126, 183.
- 3) H. Zhu, Z. Zheng, X. Gao, Y. Huang, Z. Yan, J. Zou, H. Yin, Q. Zou, S. H. Kable, J. Zhao, Y. Xi, W. N. Martens, R. L. Frost, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2373.
- 4) K. E. Johnston, C. C. Tang, J. E. Parker, K. S. Knight, P. Lightfoot, S. E. Ashbrook, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8732.
- 5) G. Li, *Materials Chemistry and Physics*, **2010**, 121, 42.
- 6) T. Rojac, M. Kosec, B. Malic, J. Holc, *Mater. Res. Bull.*, **2005**, 40, 341.
- 7) Y. Chang, Z. Yang, X. Chao, Z. Liu, Z. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, 111, 195.
- 8) B.-O. Marinder, M. Sundberg, *Acta Crystallogr. B*, **1984**, 40, 82.
- 9) N. Maso, D. I. Woodward, A. Varez, A. R. West, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 12096.
- 10) G. Meyer, R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, **1974**, 61, 501.
- 11) H. Xu, Y. Su, M. L. Balmer, A. Navrotsky, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1872.
- 12) H. D. Megaw, *Ferroelectrics*, **1974**, 7, 87.
- 13) B. A. Hernandez, K.-S. Chang, E. R. Fisher, P. K. Dorhout, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 480.
- 14) S. K. Mishra, N. Choudhury, S. L. Chaplot, P. S. R. Krishna, R. Mittal, *Phys. Rev. B*, **2007**, 76, 024110.
- 15) L. A. Reznichenko, L. A. Shilkina, E. S. Gagarina, I. P. Raevskii, E. A. Dulkan, E. M. Kuznetsova, V. V. Akhnazarova, *Crystallogr. Rep.*, **2003**, 48, 448.
- 16) R. E. Jaeger, L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1962**, 45, 209.
- 17) R. C. R. Franco, E. R. Camargo, M. A. L. Nobre, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, *Ceram. Int.*, **1999**, 25, 455.
- 18) N. M. Hagh, B. Jadidian, A. Safari, *J. Electroceram.*, **2007**, 18, 339.
- 19) M. T. Benlahrache, N. Benhamla, S. Achour, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2004**, 24, 1493.
- 20) B. Zielinska, E. Borowiak-Palen, R. J. Kalenczuk, *J. Phys. Chem. Solids*, **2011**, 72, 117.
- 21) H. Shi, X. Li, D. Wang, Y. Yuan, Z. Zou, J. Ye, *Catal. Lett.*, **2009**, 132, 205.
- 22) K. Katsumata, C. E. J. Cordonier, T. Shichi, A. Fujishima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3856.
- 23) J. Lv, T. Kako, Z. Li, Z. Zou, J. Ye, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 6157.
- 24) G. Li, W. Wang, N. Yang, W. F. Zhang, *Appl. Phys. A*, **2011**, 103, 251.
- 25) ICDD PDF 33-1270.