

## K303

流通式超臨界水熱合成法によるKNbO<sub>3</sub>微粒子の合成

(東北大環) ○ (学) 加勢田健志・(東北大工) (正) 武居正史・(東北大環) (正) 相田卓  
・(東北大工) (正) 渡邊賢・(産総研) (正) 林拓道 \*・(東北大環) (正) Richard L. Smith Jr.

【緒言】 KNbO<sub>3</sub>は単結晶の電気機械結合定数が極めて優れているため、無鉛圧電セラミックスの基盤材料としての応用が期待されている。これまでに、亜臨界水中での水熱合成法によって微細で化学量論比のKNbO<sub>3</sub>粉末を合成し、その粉末を用いた高機能セラミックスの作成が報告されている。しかし、10 M近い高濃度アルカリの使用による環境負荷と、数時間に及ぶ反応中に結晶成長が起きるため粒径をマイクロメートル以下に制御できないという課題が残っている。本発表では、急速昇温が可能な流通式装置を用い、超臨界水を反応場とした水熱合成法によってこれらの課題の解決に取り組んだ結果を発表する。

【実験方法】 流通式超臨界水熱合成装置の概略を図1に示す。

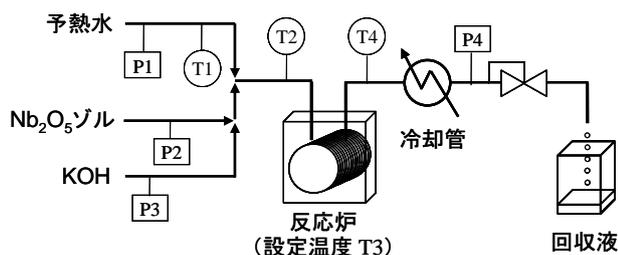


図1 流通式超臨界水熱合成装置 概要

原料溶液としてNb元素濃度 0.01 mol/lのNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ゾル (多木化学 (株) 製バイラール) と 0.10 MのKOH水溶液を用いた。高圧ポンプによりそれぞれ 5 g/minで送液し、別の高圧ポンプにより 40 g/minで送液した予熱水と混合することで反応温度まで急速昇温させた。内径 1.78 mm、長さ 4.6 mの反応管で水熱反応を行い、その後、間接冷却により反応を停止させた。合成条件は反応温度T<sub>2</sub>が 350~400°C、反応圧力P<sub>4</sub>を 25~30 MPa、反応炉の設定温度T<sub>3</sub>は 350~500°Cとした。

ろ過により回収した生成物の同定にはXRDを用い、TEM及びSEMを用いて粒子の観察を行った。また、SEM-EDXによって生成物の元素組成を、TG-DTAにより結晶性を評価した。

【結果と考察】 まず反応炉温度T<sub>3</sub>を反応温度T<sub>2</sub>と同温度とし、KNbO<sub>3</sub>を単一相で合成可能な条件の探索を行った。表1に反応条件と生成物の関係を示す。表1より、反応温度T<sub>2</sub>を 400°C、反応圧力P<sub>4</sub>を 25 MPaとした場合のみKNbO<sub>3</sub>のピークが確認された。同時に

存在したK<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>はKNbO<sub>3</sub>生成反応の中間生成物であることから、反応温度を上昇させることでKNbO<sub>3</sub>への変換反応の促進を試みた。

反応条件として、反応温度T<sub>2</sub>と反応圧力P<sub>4</sub>は同条件(400°C, 25 MPa)としたまま、反応炉温度T<sub>3</sub>を 500°Cとして流体をさらに加熱して合成を行った。このときの流体温度T<sub>4</sub>は 405°Cとなり、茶色く着色した粒子が得られた。分析の結果、生成物は結晶性の高いKNbO<sub>3</sub>であるが、鉄が 1 mol %前後含まれていることが明らかとなった。鉄の混入はアルカリによる装置配管からの鉄の溶出が原因である。図2に生成物のTEM像を示す。図2より、生成物はマイクロメートルサイズの粗大粒子とナノメートルサイズのcubic状粒子の混合物であることが分かった。これは合成中に系内の圧力変動が起きたことから、配管内に粒子の一部が滞留し結晶成長したため、粗大粒子が得られたと考えている。

表1 反応条件と生成物の関係 (T<sub>3</sub> = T<sub>2</sub>)

反応温度 T <sub>2</sub> [°C]	反応圧力 P <sub>4</sub> [MPa]	滞留時間 [s]	生成物
350	25	3.4	定性不能
400	25	2.3	KNbO <sub>3</sub> / K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>
400	30	4.9	K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> / 不明物

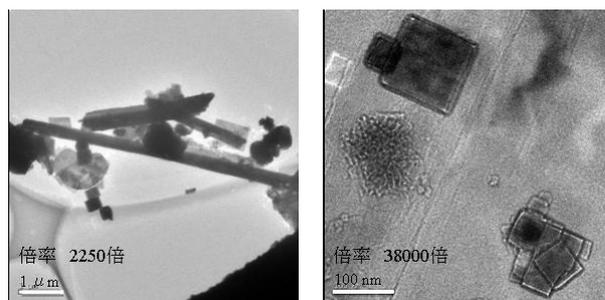


図2 KNbO<sub>3</sub>のTEM像  
(T<sub>2</sub>: 400°C, T<sub>3</sub>: 500°C, P<sub>4</sub>: 25 MPa)

【結言】 以上より、本合成手法によって結晶性の高いKNbO<sub>3</sub>ナノ粒子が単一相として合成できる可能性が示唆された。だが現状では、配管内に滞留した粒子が結晶成長するため粗大粒子が生成しやすく、また配管の腐食によって生成物中に鉄が混入する問題点がある。現在、これらの問題を解決するため、実験装置の改良と合成条件の最適化を行っている。

● E-mail : h-hayashi@aist.go.jp