シュウ酸エタノール法による $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ の合成 (第1報)

合成手法の検討

山村 博・倉本成史*・羽田 肇・渡辺明男・白崎 信一

(無機材質研究所
* 日本触媒化学工業 (株) 中央研究所)

Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ by Oxalate Method in Ethanol Solution (Part 1)

Investigation of Preparation Procedures

Hiroshi YAMAMURA, Shigefumi KURAMOTO*, Hajime HANEDA,

Akio WATANABE and Shin-ichi SHIRASAKI

(National Institute for Research in Inorganic Materials
1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305
* The Central Research Laboratory, Japan Catalytic Chemical Industry Co.)

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (PZT) was prepared by calcining the oxalates which were co-precipitated from a reaction of metallic components in small amount of water with oxalic acid in large amount of ethanol. In the co-precipitation experiments, mixing procedures of two kinds of solutions and effects of additional titration with ammonia solution after oxalation were investigated. It was found that the addition of an aqueous solution containing metallic components to the ethanol solution of oxalic acid and subsequent addition of an ammonium solution were necessary in order to obtain highly dispersed fine-particulated PZT powders which have good crystallinity. These effects were confirmed by X-ray diffractometry, SEM observation, and measurements of particle size distribution. Calcination of thus obtained oxalate at 800°C for 2 h produced a mixed phase of PZT's of rhombohedral and tetragonal symmetries. The particle size was around $0.2\ \mu\text{m}$. On the other hand, the calcination at 1100°C produced the tetragonal phase, of which the c/a value was 1.029, and particle size was around $1\ \mu\text{m}$. [Received May 20, 1985]

Key-words : Co-precipitation, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (PZT), Oxalate, Particle size distribution, Fine particulated powder

1. 緒 言

$\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 固溶系 (いわゆる PZT) において, $x=0.5$ 付近で正方晶から三方晶への相境界があり, その近傍で優れた圧電特性を示すことが知られ¹⁾, セラミックス圧電体として広く実用に供されている. そこでこの相境界での特性を最大限引き出すためには, 組成の均一性を高めることが重要である. また, 近年になって PZT は La を少量添加した, いわゆる PLZT 透明焼結体の光メモリーや光シャッターへの応用²⁾, 更には高分子材料に圧電体粉末を分散させた, フレキシブル圧電体への応用³⁾, 等に向けて, 増々微粒子化及び粒子の分散性の向上等の粉末制御技術の確立が重要になっている.

均一性を高めるには既に湿式共沈法^{4), 5)}, 湿式-乾式組み合わせ法^{6), 7)}, 等多くの手法が試みられている. 一方, 均一性に加え, 微粒子粉末の合成に重点をおいた手法として成分金属元素のアルコキシドの加水分解を利用した方法も知られている⁸⁾.

本研究は, 原理的には Clabaugh ら⁹⁾がチタン酸バリウムの合成の際開発したシュウ酸塩法を PZT の合成に

適用したものである. この場合, Pb, Zr, Ti のシュウ酸塩がエタノールに難溶性であること, また, シュウ酸がエタノールによく溶けることに着目して, エタノール溶液中で成分金属シュウ酸塩を生成させ, これを熱分解して PZT 粉末を得る手法の確立を試みた.

2. 試料の合成

Pb, Zr の出発原料として市販特級試薬である $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を使用した. 一方 Ti の出発原料としてはあらかじめ調製した $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いた.

$\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液の調製は通常 McNamara⁴⁾の手法を用いるが, 本研究においては以下に示すような手法に従って行った. すなわち市販の TiCl_4 (500 g) をアイスバスで冷やししながら, これに蒸留水を 1000 ml 滴下して TiCl_4 水溶液を得, これを Ti の保存液とする. この TiCl_4 水溶液を一部 (200 ml) 採取し, 蒸留水で 5 倍に希釈後, アンモニア水を加えて, 水酸化チタンの沈殿を得る. これをデカンテーションにより数回水洗した後,

ろ過する。この場合、水酸化チタン中に残存する Cl イオンはできるだけ低濃度の方が好ましい。得られた水酸化チタンの沈殿を濃硝酸 (600 g) 中に溶解することによって $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を得る。このオキシ硝酸チタン溶液中の Ti 濃度は重量分析の結果、0.0256 g/ml であった。オキシ硝酸チタン水溶液は加水分解しやすいが、本手法で得た溶液は冷所に保存することによって数か月は安定であることが確認された。またあらかじめ蒸留水に HCl を加える必要がないので残存 Cl 量の除去にも有利である。

こうして得たオキシ硝酸チタン水溶液 30.0 ml と Ti に対して等モル量のオキシ硝酸ジルコニウム、及び Ti に対して 2 倍モル量の硝酸鉛を蒸留水 70.0 ml に溶解して、Pb, Zr, Ti の混合水溶液を得た。

一方、Ti 1 mol に対して 4.4 mol 量に相当する (10 mol% 過剰) シュウ酸をエタノール 400 ml に溶解して得たシュウ酸エタノールと Pb, Zr, Ti 混合水溶液を反応させることによって金属シュウ酸塩の沈殿が得られる。この場合、

(1) Pb, Zr, Ti 水溶液にあらかじめ、沈殿を生じない程度にエタノールを加え、それにシュウ酸エタノールを滴下する方法 (W),

(2) シュウ酸エタノールに Pb, Zr, Ti 水溶液を滴下する方法 (E),

(3) (1) において、反応終了後、更にアンモニア水を溶液の pH が 8 以上になるまで滴下する方法 (WA),

(4) (2) において、反応終了後、更にアンモニア水を溶液の pH が 8 以上になるまで滴下する方法 (EA), の 4 種類の手法によって得られた試料について検討した。

これらの方法で得られた金属シュウ酸塩の沈殿を数回エタノールで洗浄後、ろ過、乾燥、粉碎したものを空气中で $800^{\circ}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の範囲で 2 時間熱分解して PZT を得た。本研究において、出発溶液中での Zr/Ti 比はすべて 1.00 とした。ただし、反応はすべて室温で行い、反応後の全エタノール量は 80 vol% になるように水-エ

タノール量を調整した。したがってアンモニア水添加の場合も 29% アンモニア水 20 vol%, エタノール 80 vol% の溶液を調整したものを使用し、エタノールの最終濃度が変わらないよう留意した。これ以外の合成条件は表 1 にまとめて示すが本研究を通じて一定とした。

3. 粉末特性評価

試料の同定及び格子定数の測定は理学電機製粉末 X 線回折計を用いて行った。

粒子の観察及び粒径の算出は日本電子製 (MODEL-T 20 及び MODEL-50 A) 走査型電子顕微鏡で行った。

粒子の分散性は光透過式粒度分布測定装置 (ミクロンフォトサイザー SKA-5000, セイシン社製) を用いた。この際、媒液としてエタノールを使用し、測定に先だって、超音波を用いて、できるだけ粒子を分散させた後、測定を行った。また DTA, TGA は理学電機製熱分析装置を用いた。

4. 実験結果及び考察

2 章で述べたような 4 種類の手法で合成した金属シュウ酸塩の乾燥試料の中、W 及び E 試料の X 線回折パターンはアモルファス様を示しているが、WA 及び EA 試料は PbC_2O_4 の回折線が観測されている。これは水溶液中で合成した $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が一定の回折パターンを示すという Kudaka ら¹⁰⁾の結果とは異なっている。これは彼らの反応が $80^{\circ}\sim 90^{\circ}\text{C}$ という比較的高温であること、滴下速度が非常に遅いことなどに起因していると考えられる。しかし WA 及び EA 試料において認められたように、 PbC_2O_4 相の析出する理由は明らかではない。

またこれらの乾燥試料を空气中で $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱したときの DTA 曲線を図 1 に示す。DTA 及び TGA 曲線において、 340°C 付近に急激な重量減少を伴った強い発熱ピークが観測されている。一般に成分金属元素を含む溶液にシュウ酸エタノールを滴下して得た試料 (W 及び WA 試料) の発熱ピークは弱く、しかもブロードであるが、逆の滴下の場合 (E 及び EA 試料)

Table 1. Preparation conditions for the (Pb, Zr, Ti) oxalates.

	W	E	WA	EA
reaction temp.	R.T	R.T	R.T	R.T
titration rate of components aqueous soln. (ml/min)	—	5	—	5
titration rate of oxalic acid ethanol soln. (ml/min)	25	—	25	—
excess amounts of oxalic acid (mol.%)	10	10	10	10
titration rate of ammonium soln. (ml/min)	—	—	4	4

のそれは非常に強く、しかもシャープになる傾向がある。また反応終了後、アンモニア水を滴下した試料 (WA 及び EA 試料) は 200°C 付近に弱い吸熱ピークが認められている。

一方アンモニア水を使用しない W 及び E 試料の重量減少量はそれぞれ 36.3 及び 37.4 wt% であり、これらの値は乾燥試料の組成を $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ と仮定したときの重量減少率 30.7 wt% よりも大きく求められている。そこでこの差を結晶水に起因していると仮定すると $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の値 37.9 wt% と比較的よく一致している。

WA 及び EA 試料の重量減少量はそれぞれ 44.5 及び 42.8 wt% であり、いずれも W 及び E 試料よりも重量減少量は大きく得られているが、これはアンモニア水を加えることによって、もともと過剰に存在するシュウ酸が、エタノール溶液に不溶なシュウ酸アンモニウムが析

出したことに起因すると考えられる。ところで硝酸アンモニウムの析出も考えられるが、これはエタノールに可溶であるので量的に少ないと推定される。

W 系試料の 800°C 焼成試料 (W-800) の X 線回折線の強度は比較的強く、しかもブロードであり、未反応物質と思われる PbO や PbZrO_3 の存在が認められている (図 2(a))。W-1100 の試料ではもはや PbO や PbZrO_3 の存在は認められなくなり、立方ペロブスカイト単一相になる。しかし、個々の回折線はブロードであり、特に立方ペロブスカイト構造の (200), (210), (211) に指数づけされる回折線においてその傾向は著しい (図 2(b))。これは正方晶と三方晶の混合した相になっていることを示唆している。掛川ら⁶⁾は $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ において、組成変動が存在しないとき、 $x=0.54$ に正方晶と三方晶の鮮明な相境界があることを報告している。したがってこの試料はかなり組成の不均一性をもつと考えられる。

Fig. 1. DTA curves for the (Pb, Zr, Ti) oxalates prepared by various methods; (1) W, (2) E, (3) WA, and (4) EA methods. Heating rate: 20°C/min in air, Sample weight: 0.02 g

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the sample W fired (a) at 800°C and (b) at 1100°C in air for 2 h.

(a)

(b)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of the sample W fired at (a) 800°C and (b) 1100°C in air for 2 h.

走査型電子顕微鏡 (SEM) の観察によると W-800 の粒子は比較的細く、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であるが、W-1100 では異常に成長した粒子の存在が見られ、粒径も $4\sim 0.1\ \mu\text{m}$ と広範囲に渡っている。この代表例を図 3 に示す。また粒度分布の測定結果を図 4 に示す。粒度分布の測定から得られた平均粒径は W-800 及び W-1100 に対してそれぞれ $0.50\ \mu\text{m}$ 及び $0.44\ \mu\text{m}$ となり、高温焼成試料の方が平均粒径は小さくなっている。

E 系試料の 800°C 焼成試料 (E-800) の X 線回折図は基本的には W-800 と差はなく、ブロードな回折線を持つ立方ペロブスカイト相である。この場合 PbO の存在は認められないが、 PbZrO_3 相は極く微量認められている。しかし、E-1100 では完全に正方相になる。このときの c/a は 1.023 で掛川ら⁶⁾の $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ における $c/a=1.028$ と比較していくぶん小さく求められている。SEM によって求めた粒径は E-800 で $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、E-1100 で $2.0\sim 0.1\ \mu\text{m}$ と広がるが、粒子の異常成長は W-1100 の場合ほど著しくはない。E-800 と E-1100 における粒度分布の測定結果を図 5 に示す。この測定から求められた平均粒径は E-800 と E-1100 に対してそれ

Fig. 4. Particle size distribution curves of the sample W fired at 800°C (—) and 1100°C (-----) in air for 2 h.

Fig. 5. Particle size distribution curves of the sample E fired at 800°C (—) and 1100°C (-----) in air for 2 h.

ぞれ $0.45\ \mu\text{m}$ 及び $0.59\ \mu\text{m}$ であった。SEM 観察より求められた粒径と粒度分布より求められた粒径が比較的一致していることは粒子の分散性が良好なことを示すと考えられ、したがって E 試料の方が W 試料よりも分散性に富んでいると判断される。

WA 試料を $800^\circ\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で熱分解した X 線回折図形を図 6 に示す。WA-800 は立方晶に近い相であるが、 $2\theta=44^\circ$ 付近の回折線は 3 本に分裂している。この回折線は正方晶の (002) 及び (200) 反射及び三方晶の (200) 反射の重なったものと判断されるので、むしろ、正方晶と三方晶の混合相と考えた方がよい。これが熱処理温度が高くなるにつれて三方相の割合が徐々に減少し、WA-1100 においては完全に正方ペロブスカイト単一相となる。このときの c/a は 1.029 であり、掛川ら⁶⁾の値とよく一致している。

WA 試料の熱処理温度による粒度分布の変化を図 7 に示す。この測定より得られた平均粒径は WA-800 で $0.41\ \mu\text{m}$ であった。この値は熱処理温度が高くなるにつれて徐々に大きくなり、WA-1100 で $0.73\ \mu\text{m}$ となっている。EA 試料を $800^\circ\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で熱分解した試料の X 線回折図形は WA 試料と基本的には変わらないが、正方晶と三方晶の存在比に差が認められる。図 8 に WA 及び EA 試料における正方晶の (200) 線と三方晶

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the sample WA fired at various temperatures : (a) 800°C , (b) 900°C , (c) 1000°C , and (d) 1100°C in air for 2 h.

の(200)線の強度比の熱処理温度による変化を示すが、これから明らかなようにWA試料よりも正方晶の割合が多くなっている。このことはWA試料に比べて、EA試料の方が均一性に富むことを示している。またEA-1100での c/a は1.029であり、WA-1100の値と一致しているから、X線回折図形に関するかぎりにおいて、最終的にはほとんど差は認められなくなる。またEA試料

Fig. 7. Particle size distribution curves of the sample WA fired at various temperatures; 800°C (—), 900°C (---), 1000°C (----), and 1100°C (.....).

Fig. 8. X-ray diffraction peak ratio of rhombohedral (200) to tetragonal (200) as a function of firing temperature for the sample WA (—○—) and EA (—●—).

の熱処理温度による粒度分布の変化を図9に示す。この測定から求められた平均粒径はEA-800で0.44 μm , EA-1100で0.94 μm と求められ、これもWA試料と比較してほとんど差は認められなかった。図10に各温度で2時間熱処理したEA試料のSEM写真の一部を示す。EA-800で0.2 μm からEA-1100で1.2 μm の範囲で変化していることが判明した。WA及びEA試料の粒径はW及びE試料よりも細く、しかも均一でよく分散された粒度分布になることが明らかである。

成分金属元素水溶液とシュウ酸エタノール溶液を用いて種々のPZT合成法を試みたところ、両溶液の混合方法、及びアンモニア水の使用によって、得られたPZTに著しい差が認められた。

シュウ酸塩の分解によるPZTの生成において、E試料の方がW試料に比較して結晶性及び均一性に優れているという結果が得られている。これは成分元素水溶液にシュウ酸エタノールを滴下する場合、シュウ酸塩の生成のしやすさが元素によって差があるため不均一な組成になりやすいが、逆にシュウ酸エタノールに成分金属元

Fig. 9. Particle size distribution curves of the sample EA fired at various temperatures: 800°C (—), 900°C (---), 1000°C (----), and 1100°C (.....).

(a)

(b)

Fig. 10. Scanning electron micrographs of the sample EA fired at (a) 800°C and (b) 1100°C in air for 2 h.

素の水溶液を滴下する手法においては、そのような差が生じにくいため、均一な組成が比較的得られやすいと理解される。

一方、反応終了後にアンモニア水を滴下した方が、しない場合と比べて、結晶性に優れたものが得られること、及び目的の組成に近い PZT が得られることなどが判明した。しかもアンモニア水を使用しない場合には Zr/Ti 比が 1 より大きい組成の PZT が得られる傾向がある。これは酸性 (pH~2) のエタノール溶液中で Ti の一部が溶液中に残存し、これがアンモニア水の添加によって完全に沈殿するためと考えられる。E-1100 は正方晶であるが、EA-1100 と比較して c/a が小さいのはそのためである。また W-1100 は正方晶と三方晶の混合相であり、Zr/Ti 比のずれに加えて不均一性が加わったものと理解される。

粒径に関しては、アンモニア水を使用しない場合、高温処理によって異常に成長した粒子の存在が認められるが、アンモニア水を使用した場合は比較的均一な粒径からなることが分かった。これはシュウ酸塩生成反応終了後アンモニア水を滴下することによって、過剰のシュウ酸がエタノールに不溶なシュウ酸アンモニウムを形成し、それが金属シュウ酸塩の粒間に介在し、熱分解時に粒子相互の焼結を防げる役割を果たすと理解される。このシュウ酸量過剰の効果の詳細に関しては第 2 報で触れる予定である。

5. 総 括

Pb, Zr, Ti の混合水溶液とシュウ酸エタノール溶液を反応させることによってシュウ酸塩を共沈させ、これを熱分解して $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ を得た。この際、両溶液

の混合の仕方、及び共沈反応終了後アンモニアの添加が最終生成物の結晶性及び粒径に及ぼす効果を検討したところ、次のような知見を得た。

(1) シュウ酸エタノール溶液に成分元素混合水溶液を滴下した方が結晶性及び粒子の分散性の良好な PZT 粉末が得られた。

(2) 共沈反応終了後、アンモニア水を滴下して、pH を 8 以上にすることによって、結晶性に優れ、組成変動が少なく、しかも目的の組成に近い PZT が得られること、更には PZT 粒子の微粉化及び分散性の向上に役立つなど数多くの効果があることが判明した。

謝 辞 走査型電子顕微鏡の観察は無機材質研究所の堤正幸氏の協力によって行われましたことに対して感謝の意を表します。また本研究の費用の一部は科学技術振興調整費「ハイブリッド化構造設計技術による新材料創製のための基盤技術に関する研究」によりました。

文 献

- 1) B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, *J. Appl. Phys.*, **25**, 809 (1954).
- 2) 例えば, C. E. Land, 応用物理, **39**, 18-29 (1970).
- 3) 北山豊樹, セラミックス, **14**, 209-14 (1979).
- 4) V. M. McNamara, *Can. J. Ceram. Soc.*, **34**, 103-21 (1965).
- 5) J. Thomson, Jr., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53**, 421-24 (1974).
- 6) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村 博, 白崎信一, 日化, **1976**, 717-21.
- 7) K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura and S. Shirasaki, *Solid State Comm.*, **24**, 769-72 (1977).
- 8) G. H. Haertling and C. E. Land, *Ferroelectrics*, **3**, 269-80 (1972).
- 9) W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard and R. Gilchrist, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **56**, 289-91 (1956).
- 10) K. Kudaka, K. Iizumi and K. Sasaki, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 1236 (1982).