金属アルコキシドからのチタン酸バリウム前駆体ゾルの合成

笠井 紀宏・尾崎 義治

(成蹊大学 工学部 工業化学科)

Preparation of Barium Titanate Precursor Sol from Metal Alkoxides

Toshihiro KASAI and Yoshiharu OZAKI

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Seikei University)
(3-3-1, Kichijoji-kitamachi, Musashino-shi, Tokyo 180)

A BaTiO_3 precursor sol was prepared by controlled hydrolysis of Ba-Ti mixed alkoxide solution in methoxyethanol. SrTiO_3 , BaZrO_3 and SrZrO_3 precursor sols were also synthesized by the similar method. The hydrolysis condition of Ba-Ti system was as follows; a water-methoxyethanol mixed solution with less than 50 vol % of water was added to 3.6×10^{-4} mol/ml of alkoxide solution at room temperature. On adding over 50 vol % of water, partial gelation occurred, and heterogeneous sol or gel was formed. For Sr-Ti system, the hydrolysis condition was the same as that for Ba-Ti system. For Ba-Zr and Sr-Zr system, the concentration of water which produces partial gelation was over 66 vol %. The formed precursor sols transformed to one phase BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaZrO_3 or SrZrO_3 by calcination. Furthermore, the result of EDX analysis for SrTiO_3 showed that the obtained powder had homogeneous composition and its homogeneity was kept up to 1000°C . Similar results may be expected for other systems.

[Received February 3, 1987; Accepted April 21, 1987]

Key-words: Metal alkoxide, BaTiO_3 precursor sol, Sol, Ceramic processing, Powder preparation

1. 緒 言

チタン酸バリウムはその誘電率がキュリー点近くの温度で1万程度と、他の材料と比較して極めて高く優れた特性を示し、コンデンサー用材料等として注目されている。従来、チタン酸バリウムは炭酸バリウムと二酸化チタンを混合、仮焼する固相反応で合成されてきたが¹⁾、コンデンサーチップの小型化等に伴って粒子レベルで均一な組成をもつチタン酸バリウム粉末が要求されてきた²⁾。

特に Mazdiyasni は金属アルコキシドを加水分解することによって微粒のチタン酸バリウム粉末を合成した³⁾。また、これまでよりも一層高度な分散状態を得るため⁴⁾、セラミックス原料を粉末ではなくコロイド分散系であるゾルとする、いわゆるゾルゲル法に関心が高まってきている⁵⁾。ゾルの調製は解こう剤を加えて凝集体を解こうさせる解こう法や分子分散系をコロイド分散系にまで凝集させる凝集法等がある⁶⁾。バリウムとチタニウムの混合アルコキシドは、その加水分解反応を制御することで凝集法によりある種のゾルを生成する。そのゾルはチタン酸バリウム粉末が分散したものではないが、それを熱処理することによってチタン酸バリウムが生成するので、本質的にはチタン酸バリウムゾルと等価なものとして扱えると思われる。本報告はチタン酸バリウム前駆体ゾルの合成実験に関するものである。

2. 実験方法

2.1 試料の合成

モレキュラーシーブを加えて24時間以上脱水させた市販特級のアルコール100 ml に使用前にメタノールで洗浄し、その後ベンゼンで洗浄して表面の被膜を除去した市販特級の金属バリウム5 gを加えてマグネチックスターラでかくはんしながら反応させてバリウムアルコキシドを合成した。本実験で用いたアルコールはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールである。

アルコールがイソプロピルアルコールの場合についてはバリウムとの反応を速めるために同じ操作を還流下で行った。そこにモル比でBa:Tiが1:1となるように市販1級のチタニウムテトライソプロポキシドを加えて、かくはんを更に15分間程度続けて十分に混合し、Ba-Ti混合アルコキシド溶液を調製した。調製した混合アルコキシド溶液をロータリーエバポレーターを用いて、過剰のアルコール溶媒をエバポレートした。そこにモレキュラーシーブを用いて24時間以上脱水させた市販特級のメトキシエタノール100 mlを加え、超音波振動器を用いて溶解させ混合アルコキシドのメトキシエタノール溶液を得た。この溶液を加水分解するため、純水及び次の(2)~(6)の5種類の水/メトキシエタノール混合溶液を用意した。

(1) 純水

(2) 水/メトキシエタノール (80 vol %)

Fig. 1. The flowsheet for synthesis of BaTiO_3 precursor sol.

- (3) 水/メトキシエタノール (75 vol %)
- (4) 水/メトキシエタノール (66 vol %)
- (5) 水/メトキシエタノール (50 vol %)
- (6) 水/メトキシエタノール (33 vol %)

混合アルコキシド溶液をマグネチックスターラでかくはんしながら、(1)～(6)の各希釈度の水を、量を変えて加え、チタン酸バリウム前駆体ゾルを合成した。加水分解は特にことわらないかぎり室温で行った。実験操作のフローシートを図1に示す。

2.2 ゾルの粘度測定及びゾル粒子の分析

合成したゾルの粘度変化はリオン製ビスコテスター VT 04 (中粘度用1号ローター使用)を用いて測定した。測定は液温 25°C で30分間行った。

ゾル粒子の分析は、合成したゾルを 70°C で24時間乾燥させた粉末試料のほか、更に各温度で2時間仮焼したものを用意した。それらの粉末試料に対して粉末X線回折分析、エネルギー分散型分光分析を行い、更に電子顕微鏡観察を行った。

粉末X線回折分析に用いた機器は理学電機製 RAD-1 A型で測定条件は $\text{Cu K}\alpha$ 線 (モノクロメーター使用)、管電圧 40 kV、管電流 20 mA で行った。

電子顕微鏡及びエネルギー分散型分光分析は日本電子製 JEM-100 CⅢ 及び Kevex 製検出器モデル 3200-0019 とエネルギー分散型分光分析装置 7077 QJ を組み合わせ

せて使用した。電子顕微鏡用の試料は試料粉末を超音波を用いて水によく分散させ、白金耳を用いて応研商事製プラスチック支持膜 (コロジオン) 200 A メッシュ上にのせ、乾燥後観察及び分析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 加水分解における水の希釈度及び水量の影響

合成したバリウム-チタニウム混合アルコキシド溶液は、水の濃度が 66 vol % 以上のメトキシエタノール溶液で加水分解したときには、加えた水量にかかわらず加水操作と同時に水とアルコキシドの接触部で部分的なゲル化を生じて不均一なものとなった。また、部分ゲル化の程度は水濃度が高いほど大きいことが観察された。

これは、水濃度が高すぎるためアルコキシドと水の反応が急速に進行することによる。それに対して水濃度が 50 vol %, 33 vol % のメトキシエタノール溶液で加水分解した場合は部分的なゲル化は生じなかった。すなわち、均一なチタン酸バリウム前駆体ゾルを調製するためには加水分解のときの水濃度を 50 vol % 以下に抑える必要がある。

図2にチタン酸バリウム換算で $3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$ の溶液 120 ml に対して 50 vol % 水-メトキシエタノール混合溶液を 45, 50, 55, 60 ml 加えたときの 25°C での粘度変化を示す。縦軸は粘度で横軸は時間を示している。いずれの場合も、加水後10秒間はマグネチックスターラで混合を行った。

加えた水は

という反応を仮定した場合の化学量論量の各々 9.7, 10.9, 12.1, 13.3, 14.5 倍に相当している。加えた液量が 45 ml 以上の場合、加えてから30分間内に粘度の増加がみられたが、40 ml のときは測定時間とした30分間内に粘度の増加は確認できなかった。

Fig. 2. Viscosity variation of BaTiO_3 precursor sol with time. To 120 ml of Ba-Ti mixed alkoxide ($3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$) 45, 50, 55 and 60 ml of water/methoxyethanol (50 vol %) were added.

図2から分かるように、加水量の増加に伴い急激な粘度の増大が観察されるまでの時間が短縮され、粘度変化率も大きくなり、また最終粘度も高くなることが分かる。また、いずれの場合もゾルの粘度が約 30 poise 以上に高まると測定値が著しく不安定となり、データにばらつきがみられた。これはゾルの弾性が影響しているものと思われる。

3.2 アルコキシ基の影響

先に述べたように本実験でバリウムアルコキシドの合成に用いたアルコールはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールの3種類としたが、どのアルコールを使用した場合においても3.1節で示したような結果となり、アルコキシ基の違いによる認められる差は生じなかった。

3.3 ゾル化条件に及ぼす成分元素の影響

チタン酸バリウムの4価の成分であるチタニウムをジルコニウムに置換させたジルコニウム酸バリウムと、2価の成分であるバリウムをストロンチウムに置換させたチタン酸ストロンチウム及び2価、4価成分共に各々ストロンチウム、ジルコニウムに置換させたジルコニウム酸ストロンチウムについても同様な実験を行い成分元素の影響を調べた。

各アルコキシド溶液の調製は図1に準じた。バリウム-ジルコニウム混合アルコキシドの調製はチタニウムテトライソプロポキシドの代わりにジルコニウムノルマルプロポキシド (Alfa Products 製) を用い、ストロンチウム-チタニウム混合アルコキシドの調製には金属バリウムの代わりに金属ストロンチウムを用いた。各々に対して濃度の異なる水-メトキシエタノールを、量を変えて加え、ゾル化の様子を観察した。

4価成分がジルコニウムに置換されたバリウム-ジルコニウム系及びストロンチウム-ジルコニウム系では部分ゲル化を起こさない水濃度が 50 vol % から 66 vol % に増加した。それに比較して2価成分のバリウムをストロンチウムに置換したストロンチウム-チタニウム系では部分ゲル化を起こさない水濃度はバリウム-チタニウム系と変わらなかった。更にバリウム-ジルコニウム系、ストロンチウム-チタニウム系、ストロンチウム-ジルコニウム系共に3.2節で示した結果と同様にアルコキシ基の影響は認められなかった。

すなわち、チタニウムとジルコニウムの置換において、部分ゲル化を起こす水濃度に若干の差が見られたが、それ以外の成分元素の置換による大きな変化は見られなかった。

3.4 ゾル化の限界濃度

一般に調製されるゾルは乾燥収縮や焼成収縮を少なくするため、高固体濃度であることが望まれる。ここでは種々の濃度のアルコキシド溶液を調製し加水分解した。

その結果を表1に示す。

表より分かるように、チタン酸バリウム換算で約 7×10^{-4} mol/ml という高濃度のチタン酸バリウム前駆体ゾルを合成することが可能であることが分かった。

3.5 ゾル粒子の加熱変化

図3にチタン酸バリウム前駆体ゾルを各温度で仮焼したもののX線回折パターンを示す。図から分かるように70°C、400°Cでは非晶質で、600°Cから結晶性チタン酸バリウムとなり、800°C、1000°Cと仮焼温度が高くなるにつれてピークが鋭くなり結晶化が進行していることが分かった。図4にはチタン酸ストロンチウム前駆体ゾル、図5にはジルコニウム酸バリウム前駆体ゾル、図6に

Table 1. The results for hydrolysis of various concentration Ba-Ti mixed alkoxide solution.

Starting alkoxide (as BaTiO ₃)(mol)	Amount of solvent (ml)	Water-Methoxyethanol (ml)		condition after hydrolysis
3. 6 × 10 ⁻²	5	2	10	partial gelation
	5	2	15	partial gelation
	10	4	15	partial gelation
	15	4	15	partial gelation
	20	4	20	solution
	25	4	25	solution

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of BaTiO₃ precursor sol calcined at various temperature.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of SrTiO₃ precursor sol calcined at various temperature.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of BaZrO_3 precursor sol calcined at various temperature.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of SrZrO_3 precursor sol calcined at various temperature.

Fig. 7. Transmission electron micrographs of BaTiO_3 .

はジルコン酸ストロンチウム前駆体ゾルを各温度で仮焼したものものの X 線回折パターンを示す。チタン酸ストロンチウムは 70°C から結晶化している。ジルコン酸バリウムは 600°C 仮焼においてもわずかにピークが確認される程度であり、 800°C 仮焼で結晶化した。ジルコン酸ストロンチウムは 70°C から第 1 ピーク付近にブロードなピークが見られるが、やはり 800°C 以上の仮焼によってのみ結晶性ジルコン酸ストロンチウムが得られた。

図 7 にチタン酸バリウム前駆体ゾルを 70° , 600° , 1000°C で乾燥及び仮焼したものものの透過型電子顕微鏡写真を示す。図 7 から粒子径は 70°C では約 10 nm, 600°C では約 40 nm, 1000°C では約 60 nm であった。

3.6 前駆体ゾルの組成均一性

チタン酸バリウム前駆体ゾル粒子の化学的均一性を調べるためエネルギー分散型分光分析を用いて 10 点の点分析を行った。ただし、本実験に用いた装置の分解能は 155 eV であり、バリウムの $L\alpha$ 線 (4.47 keV) とチタニウムの $K\alpha$ 線 (4.51 keV) のピークが重なり、分離が困難なため、分析にはチタン酸ストロンチウム前駆体ゾルを用いた。分析結果を表 2 に、粒子写真を図 8 に示す。

図から分かるようにゾル粒子は $\text{Sr}:\text{Ti}$ の比が約 1:1 で均一な化学組成を持っていることが分かる。仮焼温度が高くなるにつれて組成のばらつきがわずかに大きく

なっているが、 1000°C までの仮焼において合成されたチタン酸ストロンチウムは非常に均一な組成を持っていることが分かる。製法の過程より考え、他の前駆体ゾルについても同様な組成的均一性を持っていると予想される。

4. 総括

(1) バリウム-チタニウム系混合アルコキシドのメトキシエタノール溶液を制限した条件で加水分解することによってチタン酸バリウム前駆体ゾルを調製することができた。また、バリウム-ジルコニウム系、ストロンチウム-チタニウム系、ストロンチウム-ジルコニウム系混合アルコキシドも各々制限した条件で加水分解することによってジルコン酸バリウム前駆体ゾル、チタン酸ストロンチウム前駆体ゾル、ジルコン酸ストロンチウム前駆体ゾルを調製することができた。

加水分解条件は

(a) バリウム-チタニウム系、ストロンチウム-チタニウム系においては、 $3.6 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$ 濃度のアルコキシド溶液に対して水濃度 50 vol % 以下の水-メトキシエタノール混合溶液を室温下で加える、

(b) バリウム-ジルコニウム系、ストロンチウム-ジルコニウム系に対しては、 $3.6 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$ 濃度

Fig. 8. Transmission electron micrographs of SrTiO_3 .Table 2. Result of EDX analysis for SrTiO_3 precursor sol calcined at various temperature.

calcination temperatur (°C)	average cation ratio	standerd deviation
70	S r 1.067	0.026
	T i 0.967	0.013
400	S r 1.047	0.026
	T i 0.977	0.013
600	S r 1.023	0.028
	T i 0.989	0.014
800	S r 1.037	0.039
	T i 0.981	0.019
1000	S r 1.031	0.039
	T i 0.984	0.019

のアルコキシド溶液に対して水濃度 66 vol % 以下の水-メトキシエタノール混合溶液を室温下で加える、である。

(2) 得られた前駆体ゾルを乾燥及び仮焼したところ次の結果を得た。

(a) バリウム-チタニウム系では 600°C 以上で結晶性のチタン酸バリウムが得られた。

(b) ストロンチウム-チタニウム系では 70°C 乾燥時から結晶性のチタン酸ストロンチウムが得られた。

(c) バリウム-ジルコニウム系では 800°C 以上で結晶性のジルコン酸バリウムが得られた。

(d) ストロンチウム-ジルコニウム系では 800°C 以上で結晶性のジルコン酸ストロンチウムが得られた。

(3) チタン酸ストロンチウムの EDX 分析によりゾル乾燥粉末粒子は化学組成が均一であり、仮焼によってもその均一性は影響を受けないことが分かった。製法の過程より考え、他の前駆体ゾルについても同様に組成は均一であると予想される。

文 献

- 1) 尾崎義治, 日本の科学と技術, Vol. 25, No. 227, 43-51 (1984).
- 2) 室地戸雄幸, セラミックス, 12, 420-26 (1977).
- 3) K. S. Mazdiyasi, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63, 591 (1984).
- 4) 尾崎義治, セラミックス, 21, 102-10 (1986).
- 5) 尾崎義治, 化学と工業, 39, 348-50 (1986).
- 6) 中垣正幸, “表面状態とコロイド状態”, 東京化学同人 (1968) p. 26.