超音波噴霧熱分解法による $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 微粒子の合成

金 福熙*・植田和茂・桜井 修・水谷惟恭

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1
*韓国全北工科大学材料工学科, 韓国全北全州市徳津洞 1-664-14Synthesis of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Powder by the Spray Pyrolysis with Ultrasonic Atomizer

Bok-Hee KIM*, Kazushige UEDA, Osamu SAKURAI and Nobuyasu MIZUTANI

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

*Department of Materials Engineering, Chonbuk National University, 1-664-14, Dukjin-dong, Chonju-shi, Chonbuk, Korea

[Received July 4, 1991; Accepted November 21, 1991]

Lead nitrate, magnesium nitrate and niobium oxalate as raw materials were chosen and dissolved into distilled water with nitric acid. The mixed solution was sprayed with an ultrasonic atomizer and transported into an electric furnace heated at 750°C by the carrier gas of the composition $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$. The powder, the pyrolysis product, was collected in a filter paper by pumping. The obtained powders consist mainly of pyrochlore and a little PMN. A powder of single PMN phase was obtained by calcination of as-pyrolyzed powders at 750°C . The particles had spherical shape with a narrow size distribution and an average size of $0.36 \mu\text{m}$.

Key-words : Synthesis, Spray pyrolysis, PMN, Ultrasonic atomizer

1. 緒 論

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (以下 PMN と略する) は低温焼結が可能な鉛系リラクサの代表的な材料であり^{1),2)} また優れた誘電特性と高い電気結合係数を有するために誘電材料, 圧電材料, 光学材料として有望な材料である^{3)~5)}。しかしこの材料の合成法はいまだ確立しておらず誘電率の低下の原因になるパイロクロア相が共存しやすくペロプスカイト単相が得られにくい^{6),7)} 問題がある。

ペロプスカイト単相を得るために多くの PMN の合成プロセスが研究されている^{8)~13)}。酸化物の固相反応を用いる伝統的なセラミックス製造法では, 仮焼と粉碎を繰り返す⁹⁾。酸化マグネシウムを過剰にした組成の出発原料を用いる^{11),12)}。酸化鉛の蒸発を見越して酸化鉛を過剰にする¹⁴⁾ などの方法が報告されている。これらの方法によりパイロクロア相の生成量は減少したが, 混合状態のわずかな不均一や各成分酸化物間の反応速度の差によって少量のパイロクロア相の生成は免れなかった。Swartz はあらかじめ複合ペロプスカイトの B サイトを構成する酸化マグネシウムと酸化ニオブでコロムバイトを合成し, これと A サイトを構成する酸化鉛とを反応させて PMN の単相を合成した⁸⁾。この 2 段焼成によって高い誘電率をもつ焼結体が得られている^{15)~17)}。金属アルコキシドやシュウ酸塩を出発原料溶液とするゾルゲル法では 900°C 近くで容易

に PMN 単相が得られた¹⁸⁾。

本研究では原料溶液の組成を目的の複酸化物や固溶体の組成に調製するだけで, 複雑な組成の粒子でも容易に組成の均一な, 更に粒径分布が揃った球状粒子を合成できる超音波噴霧熱分解法¹⁹⁾を用いて PbO の蒸発による組成変動が起らないような低い温度で PMN 単相微粒子の合成を試みた。

2. 実験方法

原料溶液は PMN の濃度に換算して 0.01 mol/l になるように硝酸鉛, 硝酸マグネシウム (共に和光純薬: 特級) とシュウ酸ニオブ (添川理化学) を用いて調製した。シュウ酸ニオブ, 硝酸鉛, 硝酸マグネシウムはあらかじめそれぞれ別に水溶液にした後, シュウ酸ニオブ水溶液に硝酸を加え, これに更に硝酸鉛, 硝酸マグネシウム水溶液を混合して原料溶液とした。

所定の濃度に調製した原料溶液は室温で超音波アトマイザ (自作) を用いて $1\sim 2 \text{ ml/min}$ の割合で霧化した後, 窒素と酸素を体積比で $4 : 1$ に混合したキャリアガス (4 l/min) によって縦形電気炉 (内径 55 mm , 長さ 550 mm) の下部から導入した。炉中の導入された液滴は炉内を上昇しながら水分の蒸発及び熱分解され, 炉の出口に設けた濾紙によって回収された。

XRD によれば噴霧合成された微粒子中に存在する相はほとんどパイロクロア相であり PMN 相はその最強ピークのみわずかに認められるだけであった。そのため噴霧合成粒子を空气中で温度を $600^\circ, 650^\circ, 700^\circ, 750^\circ\text{C}$ と変えてそれぞれ 5 時間仮焼した。

噴霧合成した微粒子の形状は走査型電子顕微鏡 (SEM; JEOL 製, JSM-T200) によって観察し, 相の同定は粉末 X 線回折装置 (Phillips 製, PW1100) を用いた。微粒子の粒径分布は SEM で観察した粒子の写真から粒径を測定して個数基準で幾何平均粒径と幾何標準偏差を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 原料溶液

噴霧熱分解法の特徴は, 溶液を出発原料とすることにより合成された微粒子の組成が均一であり, 更に一次粒子が

Table 1. Selection of inorganic salt.

		NbCl ₅ + HCl			Nb(HC ₂ O ₄) ₅ + HNO ₃
Pb	Pb(CH ₃ COO) ₂	×	Pb	Pb(NO ₃) ₃	○
	Pb(NO ₃) ₂	×			
	PbO ₂	○			
Mg	MgCl ₂	○	Mg	Mg(NO ₃) ₂	○

○ Clear solution, × Precipitation

微結晶のために粒子の活性が高いことである。したがって、原料溶液の調製はかなり重要な工程である。アルコキシドを用いると比較的に中性溶液を得られるが、アルコキシドは空气中で容易に加水分解するので取り扱いにくい問題がある。一般的に多くの無機塩は中性水溶液中では溶解度が元素によって大きく異なるため複数の金属元素を含む溶液を得るのが困難である。

PMNの合成に用いる鉛、マグネシウム、ニオブの原料塩の中で入手可能な塩の種類が最も少ないのはニオブである。種々のニオブ塩の中でも水溶液の調製が可能な塩は塩化ニオブとシュウ酸ニオブである。フッ化ニオブもフッ酸には溶解するが熱分解後の廃ガスの処理が難しいので除外した。表1に塩化ニオブを塩酸溶液にシュウ酸ニオブは硝酸酸性溶液にして種々の鉛及びマグネシウム塩との組み合わせの結果を示した。

NbCl₅は濃HClに溶解・煮沸後希釈可能であるが、これに硝酸鉛あるいは酢酸鉛の水溶液を加えると塩化鉛の沈殿が生成するので原料溶液には不適當である。NbCl₅水溶液にPbO₂とMgCl₂を加えた場合には透明な水溶液を調製することができたが、この溶液を噴霧熱分解し更に仮焼してもパイロクロア相、Mg₄Nb₂O₄、MgNb₂O₆の混合相でPMNは合成できなかった。この理由は原料鉛の一部が反応途中で塩化鉛となることにより、塩化鉛は熱力学的には酸化鉛よりもむしろ安定なため容易にはニオブやマグネシウムと反応しないためだと考えられる。また、塩化鉛は融点501°C、沸点950°Cと低温で容易に気化するため、合成途中での蒸発も無視できず鉛の組成を一定に保つことが難しい。

硝酸系溶液ではシュウ酸ニオブを水に溶解した後硝酸を添加して酸性溶液にし、硝酸鉛と硝酸マグネシウムを加えて出発溶液とした。

3.2 PMN 微粒子の合成

噴霧合成温度を450°, 550°, 750°, 900°Cと変えて合成した微粒子のXRDパターンを図1に示す。噴霧合成温度が450°, 550°Cでは、硝酸鉛の熱分解が完結していない。熱分解温度が高くなるにつれて硝酸鉛のピークは減少し、逆にパイロクロア相のピークが大きくなった。750°C以上では、パイロクロア相のほかにPMN相が現れるが、PMN相は更に合成温度を高くしても増加しなかった。硝酸鉛は空气中で400°~530°Cにかけて4段階で熱分解することが知られている²⁰⁾が、粒子の熱分解を550°Cで行ったにもかかわらず分解が終了していない。この原因は、粒子が熱分解炉中を短時間のうちに通過するので熱分解炉の設定温度までに達していないか、あるいは粒子が設定温度に達して

Fig. 1. XRD patterns of pyrolyzed powder at various temperature. ●: PMN, ○: Pyrochlore, △: Pb(NO₃)₂.

いたとしても、その時間が短いために熱分解が終了しないうちに炉外に出てしまった可能性が考えられる。

750°C以上において噴霧合成した微粒子の主な相は、パイロクロア相であった。900°Cでは、パイロクロア相の結晶性がややよくなっているだけで、目的とするPMNのピークの大きさにあまり大きな変化がない。つまり、キャリアガスの流速すなわち粒子の炉内滞留時間を一定にしたままで、熱分解温度を高くしても、PMNの単相を得ることはできなかった。これは、パイロクロア相からPMNへの反応速度が遅いためであると考えられる。

原料塩の熱分解が完了したと考えられる750°や900°Cの噴霧合成粉末のPMNの生成反応を完結させるために、更に750°C、5時間空气中で仮焼した。750°Cで噴霧合成した粉末はPMN単相になったが、900°Cで噴霧合成した粉末は単相にならなかった。900°Cで噴霧合成した粉末は熱分解温度がPbOの融点(880°C)よりも高いので粉末の合成時にかなりのPbOが蒸発したためにPbOの不足分に相当するだけパイロクロア相⁶⁾がそのまま残っていると考えられる。

750°Cで噴霧合成した粉末を種々の温度で仮焼した粒子のXRD図形を図2に示した。600°C仮焼では合成粉末とほぼ同じXRD図形で変化は見られないが、650°CではPbOが生成し引き続いてパイロクロアの強度が急に小さくなり反対にペロプスカイトは増大した。750°C以上の仮焼ではPMN単相になった。650°Cからb軸に配向したPbO (massicot) が観察された。これは未反応PbOの蒸発凝縮によって生成したと考えられる。各温度で仮焼した粉末の結晶相の格子定数を図3に示した。仮焼温度が高くなるほどパイロクロアとペロプスカイト相の格子定数が小さくなり、ペロプスカイト相は750°C以上での温度で一定になっている。格子定数の変化と粉末の相変化からパイロクロア、ペロプスカイトの2相とも固溶範囲を持ってお

Fig. 2. XRD patterns of powder calcined at various temperature. ● : PMN, ○ : Pyrochlore, ■ : PbO.

Fig. 3. Variations of lattice parameter and intensity of XRD of calcined powder at various temperature. ● : PMN, ○ : Pyrochlore, ■ : PbO.

り、パイロクロアからペロプスカイト相への反応過程で相変化と組成の変化が同時に起こっているものと考えられる。PMN 単相になってからは反応が完了したために格子定数の変化がなく一定になっていることが分かる。図中の A 点は PMN を空气中1000°Cで10時間加熱処理した結果生成したパイロクロアの格子定数である。図中の各相の X 線強度の測定には、PMN は(110)ピーク、パイロクロアは(400)ピーク、PbO は配向面の(020)ピークを用いた。ピーク強度や面積から存在相の定量を試みたが PbO がかなり配向しているため正確な検量線を作成できないので、単に特定のピークの強度を示すだけにした。600°Cでは合成粉末とはほぼ同じであり、700°Cから急に PMN 生成が増加して750°Cからは完全に PMN 単相になった。このように PMN 単相が得られる温度はコロンバイトを用いる 2 段階焼成法 (800°C)⁸⁾ やゾルゲル法 (800°C¹³⁾, 900°C¹⁸⁾ とくらべて明らかに低いことが分かった。

Fig. 4. SEM photographs of powders. (a) Pyrolyzed, (b) Calcined at 750°C.

Fig. 5. Particle size distributions of powders. — Pyrolyzed, --- Calcined at 750°C.

3.3 合成粉末のキャラクタリゼーション

噴霧合成した微粒子と750°Cで仮焼した微粒子の形状と粒径分布をそれぞれ図4と図5に示した。図4のSEM写真から仮焼前後の微粒子の形状はほぼ球状である。1 μm以上の比較的大きな粒子も見られるがこれらは噴霧された液滴が反応管を上昇している間に複数の粒子とお互いに衝突して合体したものと考えられる。図5から噴霧合成した粒子と仮焼処理した粒子の粒径分布は比較的狭く平均粒径は噴霧合成後が0.43 μm、仮焼処理後が0.36 μmで仮焼により粒子がわずかに収縮したことが分かる。仮焼による粒子の収縮は、PMNの生成反応と更にPMNの結晶成長による粒子内部の緻密化により起こったものと考えられる。

750°Cで噴霧合成した粉末のDTA-TG曲線を図6に示

Fig. 6. DTA-TG curves of pyrolyzed powder.

Fig. 7. SEM photograph of fracture surface sintered at 900°C for 5 h.

した。80°Cの吸熱ピークと重量減少は噴霧合成後に吸着した空気中の水分の脱離によると考えられる。360°Cの吸熱ピークと重量減少はDTGA分析²¹⁾の結果からH₂OとNO_xの脱離によるもので、XRD図形には現れなかったわずかな未分解の硝酸マグネシウムと水酸化マグネシウムが分解したためと考えられる。水酸化マグネシウムは酸化マグネシウムが溶媒の水と再び反応して生成したものと考えられる。700°Cの吸熱ピークはXRDによればパイロクロアからペロプスカイトに変化する温度に対応している。

噴霧合成した微粒子の成形体を同一組成のPMN粉末中で900°Cで5時間焼結した結果、相対密度が92%の焼結体を得られた。焼結体の破断面のSEM写真を図7に示した。写真上にランダムに引いた直線の平均切断長さから算出した²²⁾粒径は2.4 μmで合成粉末のおよそ6倍に粒成長しており、また比較的低温で緻密に焼結することが分かる。今後、電気的な性質は測定する予定である。

4. 結 言

超音波噴霧熱分解法によりPMN粉末の合成を行い次の結果を得た。

(1) 硝酸鉛、硝酸マグネシウム、シュウ酸ニオブが溶解した希硝酸溶液を調製した。

(2) 750°Cでの噴霧熱分解により直接PMN単相微粒子を得ることはできなかったが、更に750°Cで仮焼することによりPMN単相粉末を得ることができた。

(3) 噴霧合成微粒子は球状であり粒径分布も狭く平均粒径は0.43 μmであり仮焼によりPMN単相微粒子が得られ、その平均粒径は0.36 μmであった。

文 献

- 1) M. Lejeune and J. P. Boilet, *Ferroelectrics*, **54**, 191-94 (1984).
- 2) M. Lejeune and J. P. Boilet, *Mater. Res. Bull.*, **20**, 493-99 (1985).
- 3) V. A. Bokov and I. E. Myl'nikova, *Soviet Physics-Solid State*, **2**, 2428-32 (1961).
- 4) V. A. Bokov and I. E. Myl'nikova, *ibid.*, **3**, 613-23 (1961).
- 5) G. A. Smolenski, N. N. Krainik, A. A. Berezhnoi and I. E. Myl'nikova, *ibid.*, **10**, 365-69 (1968).
- 6) T. R. Shrout and S. L. Swartz, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 663-67 (1983).
- 7) J. Chen, A. Gorton, H. M. Chan and M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C303-05 (1986).
- 8) S. L. Swartz and T. R. Shrout, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-50 (1982).
- 9) M. Inada, *National Technical Report*, **23**, 95-102 (1977).
- 10) M. Lejeune and J. P. Boilet, *Ceram. Int'l*, **8**, 99-103 (1982).
- 11) 山本 考, 岡崎 清, Ed. Goo, G. Thomas, 粉体および粉末冶金, **34**, 9-13 (1987).
- 12) J. P. Guha and H. U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C287-88 (1986).
- 13) P. Ravindranathan, S. Komarneni, A. S. Bhalla, R. Roy and L. E. Cross, *Ceramic Powder Science*, **1**, 182-89 (1988).
- 14) J. P. Guha, D. J. Hong and H. U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C152-54 (1988).
- 15) S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, *ibid.*, **67**, 311-15 (1984).
- 16) 田中 慈, 松下安男, 前田邦裕, セラミックス論文誌, **99**, 158-62 (1991).
- 17) M. T. Lanagan, N. Yang, D. C. Bube and S. J. Jang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 481-83 (1989).
- 18) J. H. Choy, J. S. Yoo, S. G. Kang, S. T. Hong and D. J. Kim, *Mater. Res. Bull.*, **25**, 283-91 (1990).
- 19) 桜井 修, 宮内昌明, 水谷惟恭, 加藤誠軌, セラミックス論文誌, **97**, 407-12 (1989).
- 20) G. Liptay, "Atlas of Thermoanalytical Curves 4", Heyden & Son Ltd. (1975) p. 224.
- 21) 水谷惟恭, 北沢章生, 加藤誠軌, 日化, **1972**, 81-87.
- 22) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons (1976) p. 529.