アルギン酸塩法による $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ファイバの作製

下野 功・菅原智明・石森史高*・尾原佳信*

北海道立工業技術センター, 041 函館市桔梗町 379

*積水化成成品工業(株)中央研究所, 632 天理市森本町 670

Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Fibers by the Alginate Method

Isao SHIMONO, Tomoaki SUGAWARA, Fumitaka ISHIMORI* and Yoshinobu OHARA*

Hokkaido Industrial Technology Center, 379, Kikyo-cho, Hakodate-shi 041

*Central Laboratory, Sekisui Plastics Co., Ltd., 670, Morimoto-cho, Tenri-shi 632

[Received November 26, 1992; Accepted February 15, 1993]

Continuous $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramic fibers have been prepared by the alginate method, which is based on a gelation of sodium alginate aqueous solution by sodium ion-exchange with protons or multivalent metal ions. In this work, a new process by use of a 5 % sodium alginate aqueous solution mixed with ZrO_2 -sol and TiO_2 -sol has been studied. The Pb-Zr-Ti-alginate precursor fibers were converted to $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramic fibers by firing at 1200°C for 3h. The $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramic fibers were examined by the powder X-ray diffraction technique and scanning electron microscopy.

Key-words : $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, Alginate method, Fiber, Gelation

1. 緒 言

近年, 高分子に $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ などの圧電性セラミックスを複合化することにより, 圧電性を付与したセラミック-プラスチックコンポジット圧電体の研究開発が盛んになってきている¹⁾. セラミック-プラスチックコンポジット圧電体は, セラミックス圧電体と比較して, 印加電圧に対する誘起歪を表す d 定数こそ約 1 けた劣っているが, 印加応力に対する誘起電圧を表す g 定数は逆に 1 けた以上大きい. このコンポジット圧電体の音響インピーダンスは水の音響インピーダンスに近いことから, 生体に対するセンサとして有望視されている.

通常, 高分子と複合化する圧電セラミックスは, 粉末状又はロッド状のものが用いられる. ここで, ファイバ状の圧電セラミックスを用いれば, 形状の異方性を生かした特性の向上が期待される. ファイバ状の圧電セラミックスの作製方法に関する研究は, これまでにも行われている. Kamiya ら²⁾は, 金属アルコキシドを出発原料としてゾル-ゲル法を用い, PbTiO_3 ファイバの作製に関する報告を行っている.

ところで, アルギン酸のナトリウム塩水溶液は, 多価の金属イオンとのイオン交換反応によりゲル化することが知られている³⁾. このアルギン酸塩のゲル化反応を利用してセラミックスファイバを作製した例は, これまでにもいくつか報告されており, Y-Ba-Cu 系酸化物超伝導ファ

イバ^{4,5)}, 多孔質アルミナファイバ⁶⁾, 酸化チタンファイバ⁷⁾などが上げられる. しかしながら, 高分子とのコンポジットなどを目的とした $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ファイバの作製に関する報告はないようである. アルギン酸塩法は, 高価な金属アルコキシドを用いることなくファイバ状のセラミックスを作製することができ, 工業上重要な製造方法と思われる. 本研究では, アルギン酸塩法により $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ファイバの作製を行ったので, その結果について報告する.

2. 実験方法

2.1 試料の作製

一般に, アルギン酸塩法を用いて複数の金属イオンからなる酸化物を作製しようとする場合, アルギン酸のイオン交換選択性が原因で組成の制御が大変困難となる. 本研究で作製を試みた $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ は Pb と Zr と Ti の 3 種類の金属イオンを含むため, 上述の困難が予測される. そこで本研究では, アルギン酸とのイオン交換により吸着させる金属イオン種は Pb イオンに限定し, Ti と Zr はゾルとしてあらかじめアルギン酸ナトリウム水溶液へ混合する方法を用いた. 以下に濃度 5 % のアルギン酸ナトリウム水溶液からの $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ファイバの作製方法について述べる.

アルギン酸ナトリウム ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$) の分子量は 198.11 であるため, 例えば, アルギン酸ナトリウム 5 g は 25.24 mmol となる. 25.24 mmol のアルギン酸ナトリウムは 12.62 mmol の Pb^{2+} とイオン交換が可能である. 目標とする組成を MPB 付近の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ とすると, Zr は 7.320 mmol, Ti は 5.300 mmol 必要となる. 必要な Zr, Ti 量となるように, TiO_2 ゾル (日産化学工業) と ZrO_2 ゾル (日産化学工業) を秤量し, 純水 100 cc に混合した. このとき, ZrO_2 ゾルは 2 種類の pH (3.48 と 10.3) のものを用いて, それぞれ 2 種類の水溶液を作製した. この水溶液中へアルギン酸ナトリウム粉末 (君津化学工業製, I5) を 5 g 溶解させた. その後, 脱泡処理を施して気泡のないゾル状の水溶液を得た. この水溶液をノズルの直径が 2 mm のシリンジを用いて, Na イオンと H イオンとをイオン交換させることを目的として, 1N-塩酸水溶液中へファ

イバ状に紡糸した。1時間の放置後、試料を取り出して純水でよく洗浄した。その後、硝酸 Pb 水溶液中へ 1~20 時間浸漬させ、H イオンと Pb イオンとのイオン交換を行った。硝酸 Pb 水溶液は、アルギン酸ファイバ中に含まれる H イオンとのイオン交換反応に必要な Pb イオン量の 3 倍量を含む濃度とした。このファイバ状試料を再び純水で洗浄し、室温で延伸しながら乾燥させた。こうして作製した前駆体ファイバをマグネシア製のさやの上に置き、蓋をして $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ で 3 時間焼成した。焼成の加熱・冷却速度は $2^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。このとき、焼成中の Pb の蒸発を抑制する目的で、あらかじめ固相反応法により作製しておいた $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ディスクを前駆体ファイバとともにさやの上に置いて焼成した。

2.2 試料の評価

1N-塩酸水溶液中への紡糸により、アルギン酸ナトリウム水溶液中の Na イオンと H イオンのイオン交換反応が十分に行われたか否かを調べるために、乾燥させた試料の蛍光 X 線分析を行った。硝酸 Pb 水溶液中への浸漬による H イオンと Pb イオンとのイオン交換状態を評価するために、前駆体ファイバを樹脂に埋め込み、研磨後、EPMA によるファイバ断面のライン分析を行った。 ZrO_2 ゼルの pH の違いによる ZrO_2 の偏析状態を評価するために、前駆体ファイバを樹脂に埋め込み、研磨後、EPMA によるファイバ断面のライン分析を行った。焼成後のファイバについて、Cu K α を用いた粉末 X 線回折測定 (XRD) を行った。ファイバの焼結性を評価するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 前駆体ファイバの評価

図 1 にアルギン酸ナトリウム粉末(a)と、アルギン酸ナトリウム水溶液を塩酸水溶液中に紡糸して 1 時間放置した試料(b)の蛍光 X 線分析結果を示す。塩酸水溶液中に浸漬させた試料からは、Na の検出はほとんど認められないことが分かる。これより、1 時間の浸漬によって、アルギン酸ナトリウム中の Na イオンと塩酸水溶液中の H イオ

Fig. 1. X-ray fluorescence spectroscopy analysis of (a) a sodium alginate powder and (b) a sodium alginate aqueous solution immersed in 1N-hydrochloric acid aqueous solution for 1h.

Fig. 2. EPMA line-analysis (Pb L α) of the cross section of a Pb-Zr-Ti-alginate precursor fibers immersed in a solution of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ for (a) 1h and (b) 20h.

ンとの間のイオン交換反応が十分に進行したことが分かる。このイオン交換反応により、アルギン酸水溶液は弱いゲル化を示し、ファイバ状の形を付与させることができた。

図 2 に硝酸 Pb 水溶液に 1 時間浸漬させた前駆体ファイバの断面(a)と、20 時間浸漬させた前駆体ファイバ断面(b)の EPMA による Pb L α のライン分析結果を示す。図 2 中、Pb L α の強度が急激に減少している部分は、 ZrO_2 と TiO_2 の偏析のため生じたものである。1 時間の浸漬では、H イオンと Pb イオンとのイオン交換反応が前駆体ファイバの中心部まで進行していないことが分かる。10 時間の浸漬も試みたが、イオン交換反応は十分ではなかった。一方、浸漬を 20 時間行った前駆体ファイバでは、イオン交換反応が試料の中心部まで進行していることが分かる。十分にイオン交換反応が進行したファイバは、強いゲル化を示した。図 2 より、浸漬時間が 1 時間と 20 時間で前駆体ファイバの直径が異なるのは、ゲル化の程度の違いから、延伸しながら乾燥させたときに収縮率が異なることを示している。

図 3 に pH=3.48 の ZrO_2 ゼルと pH=0.88 の TiO_2 ゼルを用いて作製した前駆体ファイバ断面の EPMA による Zr L α (a)と、Ti K α (b)のライン分析結果を示す。Zr と Ti は均一に分散しておらず、偏析していることが分かる。この偏析は大きいものでは $50\ \mu\text{m}$ にも達している。偏析は、 ZrO_2 ゼルと TiO_2 ゼルを含む水溶液にアルギン酸ナトリウム粉末を混合させたときに、Na イオンと H イオンとのイオン交換反応が生じて水溶液の pH が変化し、 ZrO_2 粒子と TiO_2 粒子の凝集によるものであると考えられる。そこで、 ZrO_2 ゼルを pH=10.3 のものに変えて前駆体ファイバの作製を行った。この試料断面の EPMA による Zr L α (a)と Ti K α (b)のライン分析結果を、図 4 に示す。図 3 との比較から、 ZrO_2 の偏析はかなりの程度抑制できたことが分かる。しかしながら、 TiO_2 の偏析は依然

Fig. 3. EPMA line-analysis of the cross section of a Pb-Zr-Ti-alginate precursor fiber made using ZrO_2 (pH=3.48)-sol.

Fig. 4. EPMA line-analysis of the cross section of a Pb-Zr-Ti-alginate precursor fiber made using ZrO_2 (pH=10.3)-sol.

として生じる。高 pH の ZrO_2 ゾルを用いたことにより ZrO_2 の偏析を抑制できたことから、高 pH の TiO_2 ゾルを用いれば、この問題も解決するものと思われる。この意味から、高 pH の TiO_2 ゾルの開発が望まれる。

以上の結果から、前駆体ファイバを作製する条件として、pH=10.3の ZrO_2 ゾルを用い、塩酸水溶液中の浸漬時間は1時間、硝酸 Pb 水溶液中の浸漬時間は20時間が適当であることが分かった。

3.2 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ファイバの評価

図5に1200°Cで焼成したファイバ断面(a)と、1250°Cで焼成したファイバ断面(b)のSEM像を示す。焼成後においても両ファイバともに、長さ約40 mmのファイバ形状を維持した焼結体が得られた。ファイバの直径は1200°Cで焼成した試料では約300 μm 、1250°Cで焼成した試料では約250 μm であることが分かる。1200°Cで焼成したファイバには空洞が見られ、固相反応法を用いて作製した通常

Fig. 5. SEM image of the cross section for the samples sintered at (a) 1200°C and (b) 1250°C for 3h.

Fig. 6. SEM images of the surface for the samples sintered at (a) 1200°C and (b) 1250°C for 3h.

のディスク状焼結体と比較して緻密性は劣る。一方、1250°Cで焼成したファイバにも空洞は見られるものの、局部的にはかなり緻密であることが分かる。

図6に1200°Cで焼成したファイバ側面(a)と、1250°Cで焼成したファイバ側面(b)のSEM像を示す。1200°Cで焼成したファイバの結晶粒は3~6 μm であり、側面はかなり緻密であることが分かる。一方、1250°Cで焼成したファイバの結晶粒には部分的な溶融が見られる。ファイバ断面に見られた緻密な部分は、この部分溶融によるものであることが分かる。

図7に前駆体ファイバを1200°Cで3時間焼成した試料(a)と、1250°Cで3時間焼成した試料(b)のXRDパターンを示す。1200°Cで焼成したファイバは、MPBからZr-rich側で見られる菱面晶系構造のパターンを示し、ほかに不純物相の存在は認められない。WPPD法⁸⁾を用いて求めた格子定数は $a=4.089\text{\AA}$ 、 $\alpha=89^\circ41'$ であり、Michelら⁹⁾の求めた $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ の格子定数 ($a=4.07\text{\AA}$ 、 $\alpha=89^\circ39'$) と良い一致を示した。一方、1250°Cで焼成したファイバは、試料の部分溶融が原因で全体的にピークがブロードとなっている。また、MPBからTi-rich側で見られる正方晶系構造のパターンを示し、 ZrO_2 相の存在も認

Fig. 7. XRD patterns for the samples sintered at (a) 1200°C and (b) 1250°C for 3h. ○ ZrO_2 .

められる。

出発原料に PbO と TiO_2 と ZrO_2 を用いた場合、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ の生成反応過程は以下の3段階で進行することが知られている¹⁰⁾。

第1段階 (R.T.~680°C) : $\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{PbTiO}_3$

第2段階 (630~800°C) : $\text{PbTiO}_3 + \text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow$

$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x' \approx \text{小}$)

第3段階 (800~1100°C) : $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x' \approx \text{小}$)
 $+ \text{PbTiO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x \approx 0.46$)

この反応過程を考慮し、一般の固相反応法では焼成前の処理として約900°Cで数時間の仮焼が行われる。本研究では、ファイバ形状を有した $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ を得ることが目的であり、仮焼は行わなかった。したがって、1250°Cまでの昇温過程における高温領域での Pb の蒸発が予測される。 Pb の蒸発が生じると、上述した第2段階の反応は完全には進行せず、 Ti -rich な $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x \approx \text{大}$) 相と ZrO_2 相が生成する。 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x \approx \text{大}$) 相の組成が Ti -rich で Pb , Zr -poor 側へとずれると、 PbO - TiO_2 - ZrO_2 系状態図¹¹⁾から融点が最低1230°Cまで低下することが知られている。1250°Cで焼成した試料が部分熔融した

のは、この理由によるものと考えられる。アルギン酸塩法を用いて $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0.42$) ファイバを作製するに当たり、ファイバを部分熔融させることなく緻密化できる焼成条件の検討が肝要であることが分かった。

4. まとめ

本研究により、以下の結果を得た。 ZrO_2 ゾルと TiO_2 ゾルをあらかじめ混合したアルギン酸ナトリウム水溶液を用いて、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x \approx 0.42$) ファイバを作製した。前駆体ファイバを作製するに当たり、 pH の高い ZrO_2 ゾルを用いることにより ZrO_2 の偏析を抑制することができた。また、1N-塩酸水溶液へ1時間、硝酸 Pb 水溶液へ20時間浸漬することにより、イオン交換反応が十分に進行することが分かった。1200°Cで3時間焼成することにより、直径約300 μm で長さ約40 mm のファイバ状の焼結体を得た。得られたファイバの結晶構造は、MPB よりわずかに Zr -rich 側で見られる菱面晶系構造を示した。格子定数からは、MPB 近傍の組成を有することが分かった。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、御指導、御鞭撻頂いた信州大学・小西 哉助教授、様々な形で御援助頂いた道立工技センター・加賀 寿科長ならびに積水化成品工業(株)山崎純平室長に心から謝意を表します。また、試料を提供して頂いた日産化学工業(株)ならびに君津化学工業(株)に心から謝意を表します。

文 献

- 1) 坂田久夫, 角岡 勉, “セラミックコンポジット”, 培風館 (1989) pp. 39-62.
- 2) K. Kamiya, H. Honda and H. Kasu, セラミックス論文誌, **98**, 759-64 (1990).
- 3) 高橋武雄, 化学と工業, **11**, 596-606 (1958).
- 4) H. Konishi, T. Takamura, H. Kaga and K. Katuse, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L241-43 (1989).
- 5) 小西 哉, セラミックス, **27**, 438-42 (1992).
- 6) 川原昭彦, 一ノ瀬弘道, 古田祥知子, 勝木宏明, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 215-18 (1992).
- 7) 佐野利夫, 金子泰成, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 975-78 (1992).
- 8) H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 440-47 (1986).
- 9) C. Michel, J. M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson and W. J. James, *Solid State Commun.*, **7**, 865-68 (1969).
- 10) Y. Matsuo and H. Sasaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 289-91 (1965).
- 11) S. Fushimi and T. Ikeda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 129-32 (1967).