オクタノール/アセトニトリル溶液中での複合アルコキシド法による チタン酸鉛微粒子の合成とその誘電特性

佐藤友章・棚瀬智和・今野幹男

東北大学工学研究科化学工学専攻, 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉

Synthesis and Ferroelectrical Properties of Lead Titanate Particles by Hydrolysis and Condensation of Complex Alkoxide in Octanol/Acetonitrile Solutions

Tomoaki SATOH, Tomokazu TANASE and Mikio KONNO

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University,
Aoba, Aramaki-aza, Aoba-ku, Sendai-shi 980-8579

An attempt was made to produce lead titanate particles with a sol-gel process which adopted the hydrolysis and condensation reactions of complex alkoxide prepared from $\text{Pb}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ and $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. The synthetic reactions of the complex alkoxide were carried out in octanol for 2-72h at 70°C, and the successive hydrolysis and condensation reactions were performed at water concentrations of 0.1-2.3 mol/dm³ at an ambient temperature in octanol-butanol solvents containing acetonitrile as a cosolvent. Size distributions of the lead titanate particles formed were measured with dynamic light-scattering. Selection of reaction conditions enabled the synthesis of spherical particles with average diameters less than 100 nm in ranges of water concentrations of 0.5-2.0 mol/dm³ and acetonitrile concentrations of 15-20 vol% at a total monomer concentration of 0.05 mol/dm³. The particles were subjected to heat treatment at various temperatures. The particles started to crystallize into a tetragonally perovskite structure at 200°C, and transformed into a single phase at 750°C. Dielectric constants of the particles heat-treated at 500-750°C were close to that of bulk, whereas the crystallite sizes in the particles were similar to the sizes of the particles produced in the reactions.

[Received May 31, 1998; Accepted July 13, 1998]

Key-words: Lead titanate, Spherical particle, Complex alkoxide, Hydrolysis, Condensation, Crystallite size, Dielectric constant

1. 緒 言

強誘電体材料の電氣的・機械的特性の向上の観点から、原料粉体の微細化が求められており^{1)~3)}、その製造法として金属アルコキシド法が近年注目されている。従来の多元の金属アルコキシドを用いた反応法では、各金属アルコキシドの反応速度の相違により、均一材料の合成が困難であったが、この欠点を克服する方法として複合アルコキシド法が考案された⁴⁾。

複合アルコキシド法を用いた $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 系微粒子の合成研究もいくつか行われているが^{5)~10)}、生成する粒子の形態はさまざまで、それらの生成条件は必ずしも明確にされておらず、得られた粒子径も200 nm以上であった。著者らもこの方法を適用し、複合アルコキシド合成のための還流操作には主溶媒としてエタノールを用い、更に生成した複合アルコキシドの加水分解・縮合重合反応には共溶媒としてアセトニトリルを添加することにより、粒径が90~200 nmの単分散性 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) 微粒子 ($x=0.2\sim0.8$) を合成することができた¹¹⁾。しかし、 $x=0$ のときの強誘電性を示す PbTiO_3 については不定形の生成物となり、球形微粒子は得られなかった。

金属アルコキシド法を用いた微粒子合成においては、従来より溶媒の重要性が指摘されている。Ogihara らは、単元金属酸化物 (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5) について、還流操作では主溶媒としてオクタノールを、また、加水分解反応ではオクタノールとブタノールの混合溶媒を使用し、その有効性を示した¹²⁾。更に、溶媒としてのブタノールの重要性は、 SrTiO_3 を対象とした Riman らによっても示唆されている¹³⁾。また、いずれの研究においても加水分解反応においてアセトニトリルが添加されている。

そこで本研究では、主溶媒の種類を変えて PbTiO_3 微粒子の

合成を試みた。更に従来の研究では微粒子の微細構造と誘電特性との関係はほとんど調べられておらず、この点についての検討も試みた。

2. 実験方法

2.1 粒子の合成と生成粒子の粒径分布の測定

金属アルコキシドとして、鉛ジイソプロポキシド (高純度化学研究所製, $\text{Pb}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$) とチタノテトラエトキシド (東京化成工業製, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) をそのまま用いた。使用した溶媒はすべて和光純薬製特級試薬の *n*-オクタノール (純度99%), *n*-ブタノール (純度98%), アセトニトリル (純度99.5%) であり、購入試薬をそのまま用いた。オクタノールに $\text{Pb}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ と $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ をモル比 1:1 の条件で、モノマー総濃度が 0.014~0.14 mol/dm³ の範囲となるように溶解した後、窒素雰囲気中70°Cで2~72h 還流を行い、金属アルコキシドの複合化反応を行った。次に、この溶液に10~60 vol%のアセトニトリルを添加し、体積が0.14 dm³のアルコキシド溶液とした。更に、これと同体積の50 vol%オクタノール-ブタノール溶液と水の混合溶液をマグネチックスターラーでかくはんしながら加えることで加水分解・縮合重合反応を行った。反応はすべて0.3 dm³のガラス製平底フラスコ中で行った。加水分解・縮合重合反応は室温で3h以上行った。このとき外部からの水分をできるだけ遮断するように注意して実験を行った。以下で述べる溶媒と反応成分の濃度については、水-アルコール溶液を添加した後の濃度を用いることにする。アセトニトリル濃度は5~30 vol%, モノマー総濃度は0.005~0.1 mol/dm³で、水濃度は0.1~2.3 mol/dm³の範囲に調製した。反応終了後、生成粒子は遠心分離機 (20000 rpm) で溶媒から分離し、エタノー

ル溶媒中で10 min 超音波洗浄を数回繰り返した後、150°C、10h 乾燥し、白色状の粉体として取り出した。

生成粒子の形態観察は透過型電子顕微鏡 (TEM; 日立製作所製, H-800) 付属の走査型電子像観察装置 (SEM; 日立製作所製, H-8010) により行った。SEM 観察には、乾燥後の粉体をカーボンテープにて試料台に固定し、更に厚さ約数 nm の Pt-Pd をスパッター法にて成膜したものを用いた。生成粒子の粒径分布は、反応終了後の溶液を注射器で 10^{-3} dm^3 採取し、エタノールで50倍に希釈した溶液を測定試料として、動的光散乱法 (大塚電子製, DLS-600) により求めた。反応時間を変えて生成粒子の平均径を測定したところ、3h 以上では一定となることを確認したので、加水分解・縮重合反応は3h でほぼ終了しているとした。

2.2 生成物の熱処理と比誘電率の測定

2.1節で得られた粉体の熱処理を大気中で200~1000°C、3h の条件で行った。この試料に対し、X 線発生装置 (理学電機製, ロータフレックス RU-200) 及びグラフィートモノクロメーター付属の広角ゴニオメーター (マック・サイエンス製, Model No. 3100R) を用い、電圧40 kV、電流30 mA の条件で、Cu K α 線により $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ の範囲で X 線回折 (XRD) 測定を行い、結晶相の同定を行った。更に、熱処理後の粉体の結晶子の大きさを XRD データより求めた。X 線回折のピーク幅には一般的に結晶子の大きさのほかに不均一ひずみによる影響も含まれるので、Hall-Williamson の解析法を用いて、PbTiO₃ の回折ピーク (100) ($2\theta \approx 22.8^\circ$) とその同一方向の格子面である (200) ($2\theta \approx 46.5^\circ$) の積分幅をステップスキャン法により測定して、結晶子の大きさを算出した。

比誘電率測定用の試料として、熱処理後の粉体を加圧成形器を用いて直径が13 mm、厚さが約0.4 mm のペレット状に成形したものを用い、この試料の静電容量をキャパシタンスメーター (エー・アンド・ディー製, AD-5822, 印加電圧4.5 V、周波数800 Hz) により測定した。ペレットは空気と粉体の混合体となっているので、以下のニーセルの式を用いて粉体の比誘電率を算出した。

$$1 - \phi = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{all}}}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_{\text{all}}} \right)^{1/3} \quad (1)$$

ここで、 ϕ は粉体の体積分率、 ϵ_1 は粉体の比誘電率、 ϵ_2 は空気の比誘電率で ϵ_{all} はペレット全体の比誘電率である。粉体の体積分率 ϕ は、成形する粉体の重さ W 、密度 ρ 、形成後のペレットの厚さ D を測定し、次式より算出した。

$$\phi = \frac{(W/\rho)}{\pi r^2 \times D} \quad (2)$$

r はペレットの半径である。密度 ρ は 10^{-2} dm^3 のピクノメーターを用いて求めた。密度は、熱処理温度が200~950°C の範囲では、 $\rho = 6.2 \sim 6.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であった。また、粉体の重さは $W = 0.46 \sim 0.62 \times 10^{-3} \text{ kg}$ である。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 生成粒子の形態と粒径分布について

はじめに、本アルコキシド反応におけるモノマー総濃度についての検討を行った。還流温度70°Cにおけるオクタノールに対する鉛アルコキシドの溶解度を調べたところ、約0.1 mol/dm³ であったので、合成はこの濃度以下で行うことにした。一方、合成においてモノマー濃度を低くしすぎると (主として次の条件で検討: モノマー総濃度 = 0.005~0.05 mol/dm³, 水濃度 = 1.5 mol/dm³, アセトニトリル濃度 = 15~20 vol%, 還流時間は 2h), 粒子同士が凝集したような不定形のゲル状生成

物が得られたので、以下に述べる実験では、0.05 mol/dm³ のモノマー総濃度の条件で粒子合成を行った。

3.1.1 アセトニトリル濃度の影響

図1はアルコキシド溶液の還流時間を2h、水濃度を1.5 mol/dm³ として、アセトニトリル濃度を15 vol%及び25 vol%としたときの生成粒子の SEM 画像と動的光散乱法により求めた粒径分布を示したものである。図1(a)を見ると、100 nm 以下の微粒子が多数見られるが、一部200 nm 以上の粒子も見られた。このときの数平均粒径は105 nm であり、分散度は35%であった。一方、25 vol%では、図1(b)に示すように、100 nm 程度の粒子が多数見られるが、それらの凝集体と思われるものも観察される。そのときの粒径分布は110 nm を中心とする幅広い分布と530 nm を中心とした個数頻度の小さな分布の二峰性の分布となっている。この530 nm 付近の分布は、SEM 写真で見られたような粒子の凝集体に対応しているものと思われる。

アセトニトリル濃度が5~10 vol%の条件で行った実験では粒子の凝集体が見られ、一方、25~30 vol%の実験では粒子凝集体のほかに200~600 nm の大粒子も生成していた。

以上の結果から、アセトニトリル濃度を15~20 vol%の範囲としたときに、球形に近い形状の微粒子が合成されることが分かった。

3.1.2 還流時間の影響

アルコキシド溶液の還流の効果は、分子的に組成の均一な複合アルコキシドオリゴマーを生成し、加水分解速度の均一化を図ることにある。これまでの研究では還流時間を長くすると、生成粒子の単分散性が高くなることが報告されている¹¹⁾。そこで、本研究では還流時間を変えて生成粒子の粒径分布を測定した。

これらの合成実験ではアセトニトリルを15 vol%、水濃度を1.5 mol/dm³ とし、還流時間を2~72h の範囲で変化させた。この結果、24h 以上では生成粒子径はほとんど変化しないことが分かった。したがって、24h の還流でアルコキシドの複合化がほぼ完了しているものと思われる。図2は還流時間を24h としたときの生成粒子の SEM 画像とそのときの粒径分布を示したものである。SEM 写真からは球形に近い粒子が生成していることが分かる。還流時間が2h のデータ (図1(a)) と比べると、24h の還流を行った場合、粒径分布が全体的に小粒子側に移動し、70 nm 以下の個数頻度が増加している。還流時間が24h の数平均粒径は88 nm であり、2h の場合と比べて約17 nm 小さくなり、分散度は約5%低下し、30%となった。この理由としては、複合化反応が十分進行していない場合、未反応のアルコキシドと複合化アルコキシドとの間に加水分解・縮重合反応速度に相違が生じるため不均一な粒子核生成となりやすく、粒子間の凝集頻度も増加するためであると思われる。

更に、20 vol%アセトニトリルの場合についても還流時間の影響を調べたところ、平均径と分散度の変化については15 vol%アセトニトリルの場合と類似の傾向が見られた。

3.1.3 水濃度の影響

複合アルコキシドの加水分解反応と縮重合反応は水濃度に強く依存するため、生成粒子の粒径分布は一般に水濃度に依存する^{14)~18)}。

アルコキシド溶液の還流時間を24h、アセトニトリルを15 vol%として、水濃度を変えて合成した微粒子の平均粒径及び分散度 (= 標準偏差/平均粒径) を図3に示す。水濃度が0.5~2.0 mol/dm³ では生成粒子の平均粒径及び分散度に大きな変化は見られなかった。生成物の SEM 写真の観察より、図3の水

Fig. 1. SEM images and size distributions of particles prepared in reactions at acetonitrile concentrations of (a) 15 and (b) 25 vol%, a total monomer concentration of 0.05 mol/dm^3 and a water concentration of 1.5 mol/dm^3 . Synthetic reaction time of the complex alkoxide was 2h.

濃度範囲での生成粒子の形状と大きさは図2のものとほぼ同じであった。

図3に示した水濃度範囲外でも実験を行ってみた。水濃度を低くし、 $0.1 \sim 0.3 \text{ mol/dm}^3$ とした実験では、生成物はゲル状となり、粒径分布の測定を行うことはできなかった。一方、水濃度を高くしすぎると、水は反応溶媒に不溶となった。そこで、水濃度が高い場合については、均一相を形成する 2.3 mol/dm^3 の水濃度の条件において実験を行った。しかしながら、この条件下においては凝集粒子状の生成物となった。このことは水濃度が高くなると反応終了時まで粒子間の凝集が進行することを示唆している。

3.2 熱処理による結晶化挙動と誘電特性

3.2.1 結晶化挙動

図4は、水濃度を 1.5 mol/dm^3 一定とし、還流時間を2h及び24hとして合成した粒子を種々の温度で熱処理したときのXRDパターンである。乾燥後の粒子はいずれの還流時間でも非晶質であった。還流時間が2hの場合は 250°C で、24hの場合は 200°C で強誘電ペロブスカイト相(図中○)及び常誘電パイロクロア相(図中×)が析出した。いずれの還流時間で合成

した微粒子も熱処理温度の上昇とともにペロブスカイト相の占める割合が増加した。還流時間が2hの試料では 800°C でもパイロクロア相が残っているのに対し、24hの試料では 750°C で単相ペロブスカイトが得られた。

このように結晶化温度や単相ペロブスカイト相の出現温度が低下した理由としては、長い還流操作により生成物組成の均一化が進行したことが考えられる。いずれの還流時間でも 500°C 以上の熱処理で得られた粒子の格子定数は PbTiO_3 のバルク値と同じであった。更に、電子線プローブマイクロアナライザー法(EPMA)によりそれら粒子の組成分析を行ったところ、 $x=0.48 \sim 0.51(\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3)$ となり、アルコキシドの仕込み比率とほぼ同じ組成の粒子が得られていることを確認した。

3.2.2 誘電特性

図5は、アルコキシド溶液の還流時間が24h、アセトニトリル濃度が15 vol%とし、水濃度が 1.5 mol/dm^3 として合成した粒子を種々の温度で熱処理したときの比誘電率と結晶子の大きさの関係を示したものである。比誘電率は、熱処理温度とともに徐々に増加し、ペロブスカイト単相となる 750°C 以上ではバルク値(80–140)と同程度になっている。なお、熱処理後の

Fig. 2. SEM image and size distribution of particles prepared in reaction at an acetonitrile concentration of 15 vol%. Synthetic reaction time of the complex alkoxide was 24h. Total monomer and water concentrations were the same as in Fig. 1.

Fig. 3. Number-averaged diameter of particles and coefficient of variation of their size distribution versus water concentration in reactions at an acetonitrile concentration of 15 vol% and a total monomer concentration of 0.05 mol/dm³. Synthetic reaction time of the complex alkoxide was 24h.

Fig. 4. XRD patterns of particles heat-treated at various temperatures for 3h. Synthetic reaction times of the complex alkoxide were (a) 2h and (b) 24h. The other reaction conditions were given in Fig. 1(a); (○) perovskite and (×) pyrochlore phase.

Fig. 5. Dielectric constants and crystallite sizes, D_{100} , of PbTiO_3 particles heat-treated at 500–950°C for 3h. The particles were prepared from the complex alkoxide reacted for 24h. The other reaction conditions were the same as in Fig. 1(a).

粉体のSEM観察を行った結果、微粒子は500～600°Cで焼結が始まっていることを確認した。図5を見ると、結晶子の大きさは、熱処理温度が800°Cまでは徐々に、それ以上の温度では急激に増加している。熱処理温度が750°C以下での誘電率の増加は、ペロブスカイト相の体積分率が増加し、その分常誘電パイロクロア相の割合が減少していることと、結晶子の成長によるものと思われる。一方、800°C以上ではペロブスカイト単相となっているので、誘電率の変化は結晶子の成長によるものと考えられる。

ペロブスカイト単相が得られる温度(750°C)で熱処理した粉体の結晶子の大きさは、60–70 nmであり、生成粒子径とほぼ同程度であった。このことは、生成粒子径によって結晶子の成長が抑制されている可能性を示唆しているものと思われる。更に、従来の固相法で合成される仮焼粉体の結晶子の大きさに比べて1/10程度小さく、一方、比誘電率はバルクに匹敵する値を示すことが分かった。

4. 結 論

オクタノールとアセトニトリルの混合溶媒中での金属アルコキシドの加水分解によりチタン酸鉛微粒子の合成を試み、以下の知見を得た。

(1) アセトニトリル濃度が15~20 vol%, 水濃度が0.5~2.0 mol/dm³ の範囲で平均粒径が100 nm 以下の球形微粒子を合成することができた。

(2) 熱処理した粉体の結晶子の大きさは生成粒子径と同程度に小さく、一方、比誘電率はバルクに近い値を示すことが分かった。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、誘電率測定に関し有益な助言、コメントを頂いた東北大学工学研究科応用物理学専攻の小野泰弘助手、及び誘電率測定装置を製作して頂いた東北大学化学・バイオ系機械工場の加味賢一技官に深く感謝致します。

文 献

- 1) Y. Ozaki, *Nippon no Kagaku to Gijutsu*, **25**, 43-51 (1984).
- 2) H. Ikawa, *Seramikkusu*, **27**, 701-06 (1992).
- 3) S. K. Mishra and D. Pandey, *J. Phys. Condens. Matter*, **7**, 9287-303 (1995).
- 4) K. Kakegawa, J. Mohri, K. Imai, S. Shirasaki and K. Takahashi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **4**, 692-95 (1985).
- 5) T. Ogihara, H. Kaneko and N. Mizutani, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 867-69 (1988).
- 6) T. Kasai, Y. Ozaki and D. Shiga, *Seramikkusu Ronbunshi*, **96**, 140-45 (1988).
- 7) K. Kezuka, Y. Hayashi and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1660-63 (1989).
- 8) H. Hirashima, E. Onishi and M. Nakagawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 404-06 (1990).
- 9) T. Fukui, C. Sakurai and M. Okuyama, *J. Mater. Res.*, **7**, 791-94 (1992).
- 10) B. Maric, M. Kosec and D. Kolar, *Inf. MIDEA*, **25**, 98-107 (1995).
- 11) T. Satoh, Y. Yamamoto and M. Konno, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **23**, 998-1000 (1997).
- 12) T. Ogihara, T. Yanagawa, N. Ogata and K. Yoshida, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 315-20 (1993).
- 13) A. B. Hardy, G. Gowda, T. J. McMahon, R. E. Riman, W. E. Rhine and H. K. Bowen, "Preparation of Oxide Powders," *Ultrastructure Proceeding of Advanced Ceramics*, Ed. by J. D. Mackenzie and D. L. Ulrich, Wiley Interscience, New York (1987) pp. 407-28.
- 14) W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **26**, 62-69 (1968).
- 15) K. Uchiyama, T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani and M. Kato, *J. Mater. Sci.*, **22**, 4343-47 (1987).
- 16) G. H. Bogush, M. A. Tracy and C. F. Zukoski, IV, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 95-106 (1988).
- 17) L. Lerot, F. Legrand and P. de Bruycker, *J. Mater. Sci.*, **26**, 2353-58 (1991).
- 18) T. Satoh, M. Akitaya, M. Konno and S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 759-62 (1997).