マイクロエマルションチャーリング法による BaTiO₃ 微粒子の合成 (第1報)

上山竜祐・原田将弘・上山 守・山本 孝*・塩崎 忠**・栗林 清***・河本邦仁****・徐 元善****

大研化学工業(株)研究開発グループ, 536-0011 大阪市城東区放出西 2-7-19

*防衛大学校電気工学科, 239-8686 横須賀市走水 1-10-20

**奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科, 630-0101 生駒市高山町 8916-5

***帝京科学大学環境マテリアル学科, 409-0193 山梨県北都留郡上野原町八ツ沢 2525

****名古屋大学大学院工学研究科物質化学専攻, 464-0814 名古屋市千種区不老町 1

Preparation of BaTiO₃ Ultrafine Particles by Micro-Emulsion Charring MethodRyosuke UHEYAMA, Masahiro HARADA, Tamotsu UHEYAMA, Takashi YAMAMOTO,*
Tadashi SHIOSAKI,** Kiyoshi KURIBAYASHI,*** Kunihito KOUMOTO**** and Won-Son SEO****

Daiken Chemical Industry Corporation Limited, 2-7-19, Hanaten-nishi, Joto-ku, Osaka-shi 536-0011

*Department of Electrical Engineering, National Defense Academy, 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka-shi 239-8686

**Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, 8916-5, Takayama-cho, Ikoma-shi 630-0101

***Department of Materials, Teikyo University of Science and Technology, 2525, Yatsuzawa, Uenohara-machi, Yamanashi 409-0193

****Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, 1, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-0814

Ultrafine BaTiO₃ particles were prepared by micro-emulsion charring method (MEC method). The MEC method consisted of two steps. The first steps is preparation of water/oil micro-emulsion with BaTiO₃ elements. And the second is low temperature firing process in N₂ atmosphere, which includes charring of oil in emulsion and powdering BaTiO₃ particles with char. The char formed around BaTiO₃ particles prevent an agglomeration of BaTiO₃ particles during firing. In the present experiment, the W/O ratio and an amount of emulsifier greatly influenced on size of droplets of emulsion. The charring temperature was another important experimental factor in order to obtain desired BaTiO₃ particles. Finally obtained BaTiO₃ charring powders were monodispersed spherical particles and particle size was 0.1 μm to 0.5 μm.

[Received October 12, 1998; Accepted June 21, 1999]

Key-words: Monodispersed particles, Spherical particles, Micro-emulsion charring method, Multilayer ceramic devices

1. 緒 言

化学合成法によるセラミックス原料の合成では、低温焼結性、高純度化、微細化など電子セラミックスのファイン化に添った形で多くの研究が行われている^{1),2)}。チタン酸バリウム(以下 BaTiO₃ と記す)微粉体原料においても、積層コンデンサの更なる薄層化に伴い、無欠陥の構造体が要求されるため凝集のない単分散に近い微粉体原料を製造する技術が必要とされている。

従来、BaTiO₃ は、BaCO₃ と TiO₂ の固相反応法によって合成しており、そのときの焼成温度としては、1200°C以上が必要であった³⁾。しかし、固相反応法では、焼結体の特性劣化の原因と考えられる Ba₂TiO₄ が反応初期に生成しやすいという理由により⁴⁾最近では共沈反応法⁵⁾、熱分解法⁶⁾、無機塩分解法⁷⁻⁹⁾、及びアルコキシド加水分解法¹⁰⁾、など各種の製造方法が用いられ高純度、かつサブミクロン BaTiO₃ 微粒子の合成が行われている。例えば、Gherardi と Matijevic⁹⁾は過酸化水素水を含んだチタニウム(IV)アルコキシド、塩化バリウム、アンモニア、バリウムキレート剤及び塩酸又はトリエタノールアミンの溶液を40~60°Cで熟成し0.1~0.4 μmの球状の BaTiO₃ 微粒子を合成し、溶質の錯体を不安定化させることにより徐々に沈殿種を析出させ核生成と成長を制御している。一方、池田ら¹¹⁾は複合アルコキシドの加水分解による合成方法を用いた単分散球状 BaTiO₃ 微粒子の合成について報告している。しかし、アルコキシド法は、原料としてのアルコキシドが高価であるといった欠点があり、これらの合成法を除けばいずれも単分散 BaTiO₃ 微粒子は得られていないのが現状である。

本研究では、目的組成物のエマルション溶液を調製すること

で球状粒子が生成しやすいことに注目し、そのエマルション溶液をオイル中に分散し、脱水、蒸留工程を経た後これを炭化(チャーリング)することで炭化したオイルを粒子間界在物にすることで粒子同士の凝集を防ぎ、単分散球状粉を得ようとする新しい合成方法を提案し検討した。

2. 実験方法

BaTiO₃ 微粒子は、以下の方法で合成した。まず、チタンテトライソプロポキシド(東京化成工業製)を水に徐々に加え加水分解物を得た。これに無水クエン酸(キシダ化学製)をチタンに対し1.3倍当量加え、クエン酸チタン酸溶液を得た。次にアンモニア水(双葉化学薬品製)を加え pH を 5 に調整した。この溶液に水を加え更に炭酸バリウム(堺化学工業製)と無水クエン酸を加えチタン酸クエン酸バリウムの水溶液(以下 W と記す)とした。

一方、油相(以下 O と記す)は、2種類のイソパラフィンを用いた。低沸点油として沸点207°Cのイソパラフィン溶剤のイソパー M(エクソン化学製)を用い、高沸点油として沸点346°Cのパラフィンとナフテンの混合物であるドラケオール #35(バトラー製)を用いた。これに界面活性剤であるスクシンイミド及びポリブタンの誘導体であるオロア1200(シェブロン製)を混合した。続いて、水相と油相そして界面活性剤を乳化機で処理し、W/O マイクロエマルションを作製した。その後、130°Cで乾留することによって水を除去した。水を完全に除去することができた時点で更に270°Cまで温度を上げて低沸点油を除去した。このようにして高沸点成分の油相に金属塩水溶液マイクロ球が懸濁したサスペンションを得た。

これを窒素雰囲気中で450°C、又は500°Cで1 h 加熱して油

相を炭化させチャーリング粒子を得た。チャーリング後、空气中600~1200°Cで加熱処理しBaTiO₃微粒子粉末の熱的变化を検討した。

BaTiO₃微粒子の形状は、走査型電子顕微鏡（以下、SEMと記す。日本電子製、JSM-6100型）で観察した。そして、粒子の分散性は、マイクロトラック粒度分布計（日機装製、HRA100型）で評価した。加熱変化は、チャーリングした粉末を示差熱天秤装置（TG-DTA；理学電機製、サーモフレックス）を用い室温から900°Cまで空气中、10°C/minの昇温速度で測定した。また、粉末X線回折装置（理学電機製、RINT-2200）で合成粉体の化合物の同定を行うとともに結晶性を調べた。

3. 実験結果及び考察

3.1 W/O比が粒径及び分散性に与える影響

W/Oマイクロエマルジョンからセラミックスマイクロ球を製造していくうえで金属濃度が一定であればそのW/O比は大きい方がコスト面で生産性が高くなり、高価な油相を相対的に減少することが出来る。そこで、W/O比が分散性及びチャーリング粒子の粒径にどのように影響するのか検討した。なお、チャーリング工程で生成したチャーリング粒子には油相成分の熱分解で生成した炭化物が被覆されているため導電性になる。したがって、SEMで直接観察した粒子像は炭化物で被覆されたチャーリング粒子であり、導電性を具備したBaTiO₃の前駆体粒子である。図1(1)、(2)に界面活性剤量を20 g/l、チャーリング温度（以下チャー化温度と略す）を500°Cと一定にし、W/O比を40/60、60/40と変化させたときに生成したチャーリング粒子のSEM観察写真と粒度分布の測定結果を示す。図よりW/O比が40/60の場合、粒度分布が二つに分離している。この粗大粒子側のピーク（2~10 µm）は、SEM観察像で見られた粗大粒子に相当し、微粒子側のピークは同SEM像に見られる微粒子に相当している。このようにSEM観察結果と粒度分布の測定結果とは比較的良く一致しており凝集粒子はほとんど見られない。一方、W/O比を60/40とすると粒度分布の二

つの分離は消失し、SEM観察でも粒子径のばらつきは見られなくなった。そして、チャーリング粒子はSEM写真に見られるように粒径が揃った球状粒子（およそ3~10 µm）であった。この結果は、良く知られているマイクロエマルジョンに関するこれまでの報告とも比較的良く一致した。すなわち、W/Oエマルジョン系でのエマルジョン液滴径の分布に関するCelikayaとAkinc¹²⁾Gvisserら^{13),14)}の報告によれば、W/O比が小さい場合には多分散エマルジョン粒子が生成しやすく、エマルジョン液滴径は小さくなりその分布は広くなる傾向がある。一方、W/O比が大きくなると相対的に粒径の大きな単分散エマルジョン粒子が生成しやすい傾向を持つことも良く一致していた。このことから、W/O比を大きくしエマルジョンの液滴径を均一化することでチャーリング後に生成するチャーリング粒子の粒子径を均一化できることが分かった。

3.2 界面活性剤が粒径及び分散性に与える影響

一般にW/Oエマルジョン系ではエマルジョン液滴径はW/O比のほかに界面活性剤の添加量で制御できる¹⁵⁾。

図2(1)、(2)にW/O比を60/40、チャー化温度500°Cと一定にし、界面活性剤を20 g/l、80 g/lと変化させたときのチャーリング粒子のSEM観察結果とその粒度分布の測定結果を示す。これより、界面活性剤量が20 g/lの場合、チャーリング粒子は単分散球状粒子であるが平均粒径がおおよそ5 µmとかなり粒径が大きい。一方、界面活性剤量を80 g/lとした場合、生成したチャーリング粒子はおおよそ0.5 µmの球状粒子になった。しかし、図2(2)に見られるようにこれらの粒子が部分的に結合したと見られる粗大凝集粒子が生成した。一般に界面活性剤の添加は、良く知られるように水相と油相界面の界面張力を低下させてエマルジョンの液滴径の微細化を促進させると考えられている。

なお、図2(2)で観察される微細な粒子の凝集体は後述するようにチャー化時に生成されるオイルが炭化して粒子を被覆あるいは粒子間に介在する炭化物層の形状が温度によって異なるのではないかと考えられる。これは、粒子径が大きい場合、チャー化温度が高い場合でも凝集粒子が生成しないことから

Fig. 1. SEM photograph and a particle size distribution measured by Microtrac laser particle size analyzer with various W/O ratio; (1) W/O ratio 40/60 and (2) W/O ratio 60/40.

Fig. 2. SEM photograph and a particle size distribution measured by Microtrac laser particle size analyzer with various surfactant. (1) 20 g/l and (2) 80 g/l.

推察できる。したがって、適量なチャー化温度を把握すれば界面活性剤の添加量によってエマルジョン粒子液滴径、ひいてはチャーリング粒子径の制御が可能であると考えられる。そこで、3.1節及び3.2節の結果を踏まえ以下の実験を進めた。

3.3 チャー化温度がチャーリング粒子の凝集に与える影響

W/O 比を60/40, 界面活性剤量を80 g/lと一定にし、チャー化温度が生成粒子の凝集に及ぼす影響を検討した。すなわちチャー化温度を450°Cと500°Cとした場合のチャー化温度がチャーリング粒子の凝集状態に与える影響を調べるために粒度分布を測定した。その結果を図3(1), (2)に示す。図3(1)の粒度分布に示すようにチャー化温度500°Cでは、チャーリング粒子の粒度分布は30 μm程度まで幅広く分布していた。一方、同一条件においてチャー化温度を450°Cに低下させると、図3(2)に見られるように粗大粒子はなくなり粒度分布曲線もシャープになり単分散性を示した。なお、この場合のチャーリング粒子の平均粒径は、いずれも約0.5 μmであった。すなわち、チャー化温度が500°Cと高すぎるとチャー化時に生成されるオイルが炭化する際、粒子を被覆あるいは粒子間に介在する炭化物層の性状が温度により異なるのではないかと考えられる。しかしこれらについては今後詳細に検討したい。今回、以下の実験ではチャー化温度を450°Cと一定とした。

3.4 チャーリング粒子の加熱による BaTiO₃ の生成

W/O 比を60/40, 界面活性剤量を80 g/lと一定にし、450°Cでチャー化して作製した球状チャーリング粒子をチャー化温度の450°Cから焼結温度の1200°Cまでの温度範囲で3 h加熱処理して BaTiO₃ の生成状態をX線回折分析により検討した。その結果を図4に示した。この結果より450°C, 600°Cの加熱処理では化学組成は明らかではないが非晶質化合物が生成している。これに対して700°C以上では立方晶の BaTiO₃ となり、1200°Cでは正方晶の BaTiO₃ が生成した。また、450, 600°Cの加熱処理ではわずかな炭酸バリウムに起因したX線回折ピークがわずかながら認められた。これらの結果からエマルジョン法では、水相(W相)からチタン酸クエン酸バリウムが乾留

Fig. 3. Particle size distribution measured by Microtrac laser particle size analyzer with various charring temperature. (1) 500°C and (2) 450°C.

工程によって析出し、その後、チャーリング工程で熱分解して非晶質化合物からなるチャーリング粒子を生成しその後の700°C以上での加熱処理により緻密な BaTiO₃ が生成していくものと推察した。なお、この過程でバリウム塩の一部が炭酸化されて炭酸バリウムを生成する。しかし、この炭酸バリウムは加熱温度が700°C程度に高温になると次第に認められなくなり、この傾向とは逆に結晶性の良い BaTiO₃ の生成が顕著になった。

次に示差熱天秤装置 (TG-DTA) を用い室温から900°Cまで

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of BaTiO_3 powders prepared with various temperature. (a) heated at 450°C , (b) heated at 600°C , (c) heated at 700°C , (d) heated at 800°C and (e) heated at 1200°C .

Fig. 5. TG-DTA curve of BaTiO_3 charring powders.

空气中、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で生成物の熱的变化を調べた。そのときの測定結果を図5に示す。図5に見られる 300°C 付近での発熱ピークは、残留アルコキシシル基やアルコールの燃焼のためであると考えられる。また、 523°C の発熱ピークはバリウム塩の一部が炭酸化されて炭酸バリウムを生成したためと考えられる。しかし、 675°C の吸熱ピークが示すように炭酸バリウ

ムは加熱温度の上昇により消失し、これとは逆に BaTiO_3 が生成している。この結果は XRD 分析結果と良く一致していた。

4. 結 論

マイクロエマルジョンチャーリング法という全く新しい方法を用いることにより BaTiO_3 粉末を合成するプロセスの確立を検討した。その結果、以下のことが分かりそして提案できた。

(1) 粒径を制御するための要因として界面活性剤の添加量が重要であった。

(2) W/O マイクロエマルジョンからセラミックスマイクロ球を製造していくうえでのコスト面より金属濃度が一定であればその W/O 比を大きくし界面活性剤量を多くすることで生産性が高くなり、高価な油相を相対的に減少することが出来た。また、粒度分布の結果より粒径が均一になり粒子も微粒子になることが分かった。

(3) チャー化温度で 500°C では生成した球状チャーリング粒子に凝集が起こっているため、チャー化温度の検討もチャーリング粒子の凝集を防ぐために重要であることが分かった。

(4) 本方法によって BaTiO_3 微粒子を合成する際、従来の固相反応法での仮焼プロセスは踏まずチャー化段階で、単分散球状粒子が合成できる。したがって、 700°C を超える程度の低温で BaTiO_3 が合成可能であった。

謝 辞 帝京科学大学の井上 嘉氏には試料の SEM 撮影をして頂きました。ここに深く感謝致します。

文 献

- 1) Y. Ozaki, *Engineering Materials*, 29[6], 85 (1981) [in Japanese].
- 2) T. Katoh and T. Yamaguchi, "New Ceramics Powder Handbook," Science Forum (1983) pp. 251-58.
- 3) B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, New York (1971) pp. 53-85.
- 4) K. Kubo, S. Katho and K. Fujita, *J. Chem. Ind.*, 70, 847-53 (1967).
- 5) K. Suwa, Y. Sugimoto and S. Naka, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, 25, 164-67 (1978) [in Japanese].
- 6) S. Divita and R. J. Fischer, US Pat. 2985506.
- 7) M. L. Nielsen, P. M. Hamilton and R. J. Walsh, "Ultrafine Particles," Ed. by W. E. Kuhn, H. Lamprey and C. Sheer, John Wiley & Sons, New York (1963) pp. 181-97.
- 8) K. Kiss, J. Magder, M. S. Vukasovich and R. J. Lockhart, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 291-95 (1966).
- 9) P. Gherardi and E. Matijevic, *Colloids Surfaces*, 32, 257-74 (1988).
- 10) K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff and J. S. Smith, II, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 523-26 (1969).
- 11) M. Ikeda, S. K. Lee, K. Shinozaki and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 680-84 (1992) [in Japanese].
- 12) A. Celikaya and M. Akinc, "Ceram Powder Sci.," Am. Ceram. Soc (1988) p. 110.
- 13) A. J. W. Gvisser, K. Vos, A. Vanhoek and J. S. Santema, *J. Phys. Chem.*, 92, 759-69 (1988).
- 14) K. Richardson and M. Akinc, *Ceram. Int.*, 13, 253-58 (1987).
- 15) T. Kawai, K. Hamada, N. Shindo and K. Konno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 2715-19 (1992).