金属アルコキシドからの $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 前駆体ゾルの合成

笠井紀宏・尾崎義治・志賀大介

(成蹊大学工学部工業化学科, 180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1)

Preparation of $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ Precursor Sols from Metal Alkoxides

Toshihiro KASAI, Yoshiharu OZAKI and Daisuke SHIGA

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

Clear PZT sols have been prepared by controlled hydrolysis of Pb, Ti and Zr mixed alkoxide solutions in methoxy-ethanol. The water/methoxy-ethanol ratio which gives clear sol decreases with increasing alkoxide concentration at a constant alkoxide composition, and decrease as Zr alkoxide in Pb and Zr mixed alkoxide is substituted by Ti alkoxide. Sols dried at 70 °C were analyzed by XRD, TEM and EDX. The particle size of sols was 10-40 nm by TEM, which depends on the composition. The XRD result showed that dried powders are amorphous, which crystallize at above 600 °C. EDX analysis of particles showed that PbTiO_3 and PbZrO_3 powders are chemically homogeneous at a particle level. On the other hand, PZT powder was less homogeneous.

[Received May 22, 1987; Accepted October 22, 1987]

Key-words : Alkoxide, Metal alkoxide, Precursor sol, PZT, Controlled hydrolysis, Sol

1. 緒 言

チタン酸ジルコン酸鉛はモルフォトロピック境界(以下 M. P. B. と略す)近傍組成において大きな圧電性が得られ, その圧電性はチタン酸バリウムと比較してほぼ 2 倍大きい¹⁾. また, キュリー点が高く, 使用温度範囲が広いので温度安定性に優れているなどの長所により, 圧電セラミックス研究の主流をなしている. 半面, M. P. B. の存在により特性が組成に敏感であるので材料組成に対してきびしい制御が要求されている. 最近の電子機器の小型化指向からより微細で均一組成の材料が求められてきており, 共沈法, 金属アルコキシド法等が利用されるようになってきた²⁾. 更に焼結体の微細構造を制御するためにセラミックス原料を粉末ではなくコロイド状に分散したゾルとするゾルゲル法が注目されている³⁾. Pb, Ti, Zr の混合アルコキシドは通常のアルコキシド法で用いられるアルコール, ベンゼンなどの有機溶媒中では加水分解により粉末が沈殿する⁴⁾. アルコキシドの加水分解速度はジオールなどのグリコール類を溶媒として用いると遅くなることが知られている. これはアルコキシドと溶媒であるグリコールの相互作用によって, 加水分解が妨げられることによると考えられる. 本実験ではグリコール類の誘導体であるメトキシエタノールを溶媒として Pb, Ti, Zr アルコキシドの加水分解速度を制御して, $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 前駆体ゾルの形成を試みた. そして透明なゾルを形成するための加水分解条件を決定し, そのゾルより得られた乾燥粉末を XRD, TEM, EDX により調べたその結果について報告する.

2. 実 験

2.1 アルコキシドの合成

本実験では原料アルコキシドに $\text{Pb}(\text{OPr}^i)_2$, $\text{Sn}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ を用いた. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ 及び $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ は市販のものをを用い, $\text{Pb}(\text{OPr}^i)_2$ と $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ は合成したものをを用いた. Pb と Sn のアルコキシドの合成法を示す. モレキュラーシーブを加えて 24 時間脱水させた市販特級のイソプロピルアルコール, ベンゼンに市販特級の金属ナトリウムを加えてかくはんしながら加熱還流を行い, ナトリウムイソプロポキシドを合成した. また, 別に市販特級の酢酸鉛三水和物を 110°C で 24 時間乾燥し, その後 100°C で 1 時間真空乾燥を行い酢酸鉛無水物を合成し, 先に合成したナトリウムイソプロポキシドのベンゼン溶液に加え, 加熱還流を行い $\text{Pb}(\text{OPr}^i)_2$ 溶液を合成した. 更に副生成物である酢酸ナトリウムを完全に除去するため, エバポレーターで溶媒を揮発させ, ベンゼンを加えてベンゼン単一溶媒とした後, 濾過して $\text{Pb}(\text{OPr}^i)_2$ ベンゼン溶液を調製した.

また, $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ はモレキュラーシーブで 24 時間脱水した市販特級のエタノール, ベンゼンに市販特級の塩化第二スズを加え, そこに乾燥アンモニアガスを通して $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ 溶液を合成し, 上記に同様にエバポレーターを用いてベンゼン単一溶媒とした後, 副生成物の塩化アンモニウムを濾別してベンゼン溶液とした.

2.2 前駆体ゾルの合成

用意した $\text{Pb}(\text{OPr}^i)_2$ ベンゼン溶液と $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ を各種混合比で混合しかくはんを行い,

Pb-Ti-Zr 混合アルコキシドのベンゼン溶液を得た。この混合アルコキシド溶液からベンゼンを除去し、そこに市販特級のメトキシエタノールを加えてかくはんを行い、混合アルコキシドのメトキシエタノール溶液を調製した。メトキシエタノールはモレキュラーシーブにより 24 時間脱水して用いた。Pb(Ti, Zr)O₃ 前駆体ゾルの合成は混合アルコキシド溶液をマグネチックスターラーでかくはんしながら、メトキシエタノールで希釈した水を加えることによって行った。加える水の量は加水分解反応が (1) 式に従って進行すると考え、この反応に必要な化学量論量の 1 倍から 6 倍まで変化させた。加水分解は室温で行った。

実験操作のフローシートを図 1 に示す。また、同様の操作で PZT に Sn を固溶させた Pb(Ti, Zr, Sn)O₃ 前駆体ゾルの合成も試みた。

2.3 前駆体ゾルの粘度変化

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。アルコキシド溶液と水溶液を混合した後、マグネチックスターラーで 10 秒間かくはんを行い、その後粘度変化を測定した。

2.4 前駆体ゾルの分析

前駆体ゾルの分析は、合成したゾルを 70°C で 24 時間乾燥させた粉末と、この粉末を 200°, 400°, 600°, 800°C の各温度で 3 時間仮焼したものを用意した。それらの試料に対して、粉末 X 線回折分析、エネルギー分散型分光分析 (以下 EDX 分析と記す)、更に透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。粉末 X 線回折分析は理学電機製 RAD-1 A 型を用いて行った。測定は CuKα 線 (モノクロメーター使用) を使い、管電圧 40kV、管電流 20 mA で行った。電子顕微鏡観察及び EDX 分析は日本電子製 JEM-100 CX II 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 Pb-Ti-Zr 混合アルコキシドのゾル化条件

混合アルコキシドのメトキシエタノール溶液に純水を加えると水-アルコキシド接触点で急激な加水分解反応が進行し、アルコキシド溶液の部分ゲル化を生じる。したがって、ゾル化領域の決定に先立ち、部分ゲル化の生じない水-メトキシエタノール混合溶液の濃度の決定を行った。Pb-(Ti, Zr) 系混合アルコキシドのメトキシエタノール溶液を各種濃度の水-メトキシエタノール混合溶液で加水分解した結果を表 1 に示す。混合アルコキシド溶液の濃度はすべて Pb(Ti, Zr)O₃ 換算で 0.187 mol/l とした。表中で×は水を加えると同時に水と接触した部分のアルコキシドが部分ゲル化を起したことを示しており、○は部分ゲル化を起こさなかったことを示している。すなわち、部分ゲル化は加える水の総量に依存しているのではなく、加える水の濃度のみに依存している。表から分かるように Pb-(Ti, Zr) 系中の Zr の含有率が高くなるに従い部分ゲル化を起こす臨界水濃度が高くなり、水に対して安定になっていることが分かる。このことは Zr アルコキシドが Ti のアルコキシドより加水分解速度が遅いためと考えられる。この臨界水濃度は混合アルコキシドの濃度にも依存している。例えば、濃度 0.187 mol/l の Pb-Zr 混合アルコキシドは純水の添加によっても部分ゲル化を生じないが、アルコキシド濃度を 0.289 mol/l に増加させると、30 vol% 水-メトキシエタノール溶液の添加によって部分ゲル化を起こす。すなわち、アルコキシド濃度が高くなるにつれて部分ゲル化を起こす水濃度は低くなることが分かった。他の組成のものについても同様な結果が得られた。また合成し

Fig. 1. The flowsheet for synthesis of Pb(Ti, Zr, Sn)O₃ precursor sol.

Table 1. Effect of water concentration for hydrolysis.

Investigated Substances	water/methoxyethanol (vol%)									
	10	15	20	30	40	50	60	70	80	100
PbTiO ₃	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×
Pb(Ti _{0.75} Zr _{0.25})O ₃	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
Pb(Ti _{0.5} Zr _{0.5})O ₃	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
Pb(Ti _{0.25} Zr _{0.75})O ₃	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
PbZrO ₃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
PbZrO ₃ *	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×

○ : sol × : partial gelation
 Concentration of starting solution
 (no mark: 1.87×10⁻⁴mol/ml, *: 2.98×10⁻⁴mol/ml)
 amount of water : ×3 of stoichiometry

た前駆体ゾルはチンダル現象を示すことが認められた。

3.2 前駆体ゾルの粘度

前駆体ゾルの粘度は原料アルコキシドの加水分解に用いる水量に依存している。Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O₃ 前駆体ゾルを例に加水量が前駆体ゾルの粘性にどのような影響を与えるか調べた。図2は0.187 mol/l濃度のPb-(Ti_{0.5}Zr_{0.5})系混合アルコキシド溶液に50 vol%水-メトキシエタノール溶液を加えたときの前駆体ゾル粘度の時間変化を示したものである。加えた水の量は(1)式で示した加水分解反応に必要な化学量論量の水の1倍、3倍及び6倍とした。化学量論量の水を加えたときには30分間経過後にも溶液の粘度が3ポアズ以上の粘度に増加しなかった。また化学量論量の水を加えたときには、混合とほとんど同時に40ポアズ前後まで粘度が増加した。3倍の水を加えたときには、粘度の増大が見られない誘導期間を経た後、ゆっくりとした粘度の増大が観察され、最終粘度は約23ポアズになった。すなわち、混合アルコキシド溶液は加水分解によって粘度増加を示すが、粘度増加が始まるまでの誘導期間の長さ及び最終粘度に達するまでの時間は加水量が増加するにつれて短くなり、また最終粘度値は加水量の増加につれて増大することが分かった。

3.3 Pb(Ti, Zr)O₃ 前駆体ゾルへのSn添加の影響

既に、Pb-Ti-Zr混合アルコキシドは加水分解条件を選ぶことによって全組成域でゾル化が可能であることを述べた。ここではSnアルコキシドがこのゾル化域に与える影響を検討した。図3にPb(Ti, Zr, Sn)O₃のゾル化領域を示す。●は透明なゾルが合成できた組成、●は白濁したゾルが得られた組成、○は白色沈殿が生じた組成を示している。図から分かるようにPb-(Ti, Zr)系

Fig. 2. Viscosity variation of the Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O₃ precursor with time. To 100 ml of Pb-Ti-Zr mixed alkoxide (0.187 mol/l) $\times 3$ and $\times 6$ of stoichiometric amount of H₂O (50 vol%) were added.

Fig. 3. The sol formation region in the system Pb(Ti, Zr, Sn)O₃.

● clear sol, ◐ cloudy sol, ○ precipitate

で無色透明なゾルが合成できる。Snの添加によって全域で白濁したゾルとなった。ゾルの状態はSnの添加量が増すに従い半透明→不透明と変化した。また、Snの含有率が60%を超える付近からPbSnO₃まではゾル化せず白色沈殿を生じた。このことと次に述べるXRDの結果より、Pb-Ti-Zr-Sn混合アルコキシドの加水分解によって生成する白色ゾルは均質なPb(Ti, Zr, Sn)O₃前駆体ゾルではなく、SnO₂粒子が粘性のあるPb(Ti, Zr)O₃前駆体ゾル中に見掛け上、安定に分散したものであると考えられる。すなわち、Pb-Ti-Zrは加水分解によって-M-O-M-の結合からなるゾル構造を形成するが、Sn元素はこの構造中に入ることができずSnO₂粒子として析出するためであると考えられる。

3.4 前駆体ゾル乾燥粉末の加熱変化

前駆体ゾルを70°Cで乾燥させたもの、更にそれを400°C、600°C、800°Cで仮焼したものに対してX線回折分析、電子線回折分析を行った。代表例として図4にPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O₃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。70°Cでは非晶質であり、600°Cでは単相の結晶性Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O₃と同定された。400°C仮焼物はX線回折分析ではほとんど非晶質であ

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O₃ precursor sol calcined at various temperatures.

るが、わずかに結晶性物質の析出が認められ、電子線回折分析を行ったところほとんどは非晶質の粒子であったが、わずかに PbO 粒子が存在していることが確認できた。 PbTiO_3 , PbZrO_3 系においても同様な結果であった。図5は PbSnO_3 、図6は $\text{Pb}(\text{Ti}_{1/3}\text{Zr}_{1/3}\text{Sn}_{1/3})\text{O}_3$ を各温度で仮焼したもののX線回折パターンを示している。 Pb-Sn 系は 70°C から SnO_2 のピークが認められ、仮焼によっても PbSnO_3 を得ることができなかった。 Pb-Ti-Zr-Sn 系では 70°C では非晶質、 400°C から SnO_2 結晶のピークが認められ、 600°C 以上の温度では SnO_2 と $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ の二つのピークが観察された。図7に PbTiO_3 前駆体ゾルを 70° , 400° , 600°C で仮焼したものの透過型電子顕微鏡写真を示す。図8には $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ 前駆体ゾル、図9には PbZrO_3 前駆体ゾルの同様な写真を示す。図7から分かるように粒径は PbTiO_3 前駆体ゾルは 70°C 乾燥物で約 20 nm 、 400°C で 30 nm 、 600°C で 50 nm であることが分かる。また、図8から $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ 前駆体ゾルは 600°C まで 10 nm と粒径に大きな変化がみられなかった。図9から

PbZrO_3 前駆体ゾルは 600°C まで 40 nm 程度で粒径の加熱変化は認められなかった。

3.5 前駆体ゾルの組成均一性

$\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ 前駆体ゾル粒子の化学的均一性を調べるためにEDXによる30点の点分析を行った。本実験で用いた装置のビーム径は $100\text{ \AA}$ であるので粒子一つもしくは数個単位での分析がなされるように孤立して存在する粒子又は小さな粒子群のみを分析した。また同様に PbTiO_3 , PbZrO_3 についても分析を行った。分析の結果を表2に示す。表から分かるように PbTiO_3 と PbZrO_3 前駆体ゾルは $\text{Pb}:\text{Ti}$, $\text{Pb}:\text{Zr}$ がそれぞれ1:

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the product synthesized by controlled hydrolysis of Pb-Sn mixed alkoxide.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$ precursor sol calcined at various temperatures.

Fig. 7. Transmission electron micrographs of PbTiO_3 .

Fig. 8. Transmission electron micrographs of $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$.

Fig. 9. Transmission electron micrographs of PbZrO_3 .

Table 2. Result of EDX analysis for $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ precursor sol dried at 70°C .

Investigated substance		Max. value	Min. value	Standard deviation
PbTiO_3	Pb	1.0299	0.9488	0.0285
	Ti	1.0439	0.9494	0.0253
$\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$	Pb	1.1605	0.7821	0.0993
	Ti	0.5519	0.4175	0.0281
	Zr	0.6104	0.4014	0.0575
PbZrO_3	Pb	1.0626	0.9808	0.0276
	Zr	1.0106	0.9715	0.0126

1 となっており、また組成のばらつきを表す各成分データの標準偏差も 0.03 程度と小さく均一な組成であったが、 $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ 前駆体ゾルは Pb の標準偏差が約 0.1、Zr の標準偏差は約 0.6 と大きくなっており PbTiO_3 、 PbZrO_3 に比較して組成にばらつきがみられた。また、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$ 前駆体ゾル乾燥粉末の EDX 分析の結果、Sn の非常に多い部分と非常に少ない部分が存在していた。

4. 総括

Pb, Ti, Zr の混合アルコキシドのメトキシエタノー

ル溶液から透明な $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 前駆体ゾルを調製するための加水分解条件を検討した。この結果、PZT 組成が一定ならアルコキシド濃度の増大につれて透明なゾルを与える水/メトキシエタノール比は小さくなることが分かった。また、PZT の Z を Ti で置換するにつれて透明なゾルを与える水/メトキシエタノール比は小さくなることが分かった。また、ゾルを 70°C で乾燥し、XRD, TEM, EDX により調べた。その結果、粉末の粒径は $10\sim 40\text{ nm}$ で組成に依存していた。乾燥粉末は無定形であるが 600°C の仮焼により結晶した。また EDX による粉末粒子の分析から PbTiO_3 , PbZrO_3 の粒子は優れた

組成均一性を持つが PZT 固溶系では均一性が悪くなることが分かった。

文 献

- 1) B. Jaffe et al., *J. Res. of N.B.S.*, **55**, 239 (1955).
- 2) 尾崎義治, エレクトロニク・セラミクス, **13**, 夏号, 26-38 (1982).
- 3) Larry L. Hench and Donald R. Ulrich, Ed., "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites", John Wiley & Sons Inc. (1984) pp.152-60.
- 4) 尾崎義治, 日本の科学と技術 5-6, Vol. 25, No. 227, 43-51 (1984).