噴霧熱分解法による $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 球状微粒子の合成と組成分布

桜井 修・宮内昌明・水谷惟恭・加藤誠軌

(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)

Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Spherical Particles and Their Compositional Fluctuation by Spray Pyrolysis

Osamu SAKURAI, Masaaki MIYAUCHI, Nobuyasu MIZUTANI and Masanori KATO

(Department of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

Spherical and narrow-size lead zirconium titanate (PZT) powders (average diameter : 0.39 μm) were prepared by ultrasonic spray pyrolysis of a mixed solution of lead-iso-propoxide, zirconium-butoxide and titanium-iso-propoxide or lead-acetate, zirconium-butoxide and titanium-iso-propoxide. From EDX measurement each particle in PZT powders had very little compositional fluctuation. In this process, the homogeneity of Ti, Zr and Pb in PZT precursor particles plays an important role in the formation of homogeneous PZT powders. Inhomogeneity of PbO in PZT precursors resulted in evaporation of PbO from the surface of the precursor on calcination in air. As a result, less PbO in the precursor caused formation of PZT having less Zr and coexistence of ZrO_2 in the particles. Using metal alkoxides as a source of PZT and refluxing starting solutions result in good compositional homogeneity in each PZT particle.

[Received June 24, 1988; Accepted November 18, 1988]

Key-words : Spray pyrolysis, PZT, Composition, Hydrolysis, Spherical particles

1. 緒 言

PbTiO_3 と PbZrO_3 を端成分とする固溶体は全組成領域において完全に固溶し、 PbTiO_3 への PbZrO_3 の固溶量が増加して 53.5 mol% 以上になると結晶構造が正方晶から菱面体晶に転移 (Morphotropic 転移) する。この固溶体の電気機械結合係数は相転移が起こる組成において急激に増大して極大となり PbZrO_3 の固溶量が増加すると急激に減少する¹⁾。圧電特性の優れた PZT を合成するためには PbTiO_3 と PbZrO_3 の組成を厳密に Morphotropic 境界組成に制御する必要がある。また PZT 微粉末は有機物樹脂と複合化して圧電コンポジット材料としても利用されており、コンポジット材料用粉末には粒子径が均一で形状に異方性がないことや個々の粒子の組成、特に PZT の電気的特性に大きな影響を及ぼす PZT 中の Zr/Ti の原子比にばらつきがないことが望まれている。

PbO 、 TiO_2 、 ZrO_2 の固相反応による PZT 粉末には Ti と Zr の組成分布が生じやすいこと、組成を均一にするために長時間の仮焼が必要なこと、仮焼時に原料の PbO が揮散するなどの製造上の問題がある。共沈法により Ti、Zr、Pb のそれぞれの金属イオンを水酸化物として同時に均一に沈殿させることは、それぞれの沈殿が生成する pH が Ti (IV) が 2 以上、Zr (IV) が 3~4 以上更に Pb (II) が 7~8 以上、11~13 以下と大きく異なるために困難である。これを解決するために Ti、Zr 及び Pb を含む錯体を合成したり、あるいは Ti と Zr の

原料にアルコキシドを用い加水分解により共沈体を得て、これと PbO との固相反応により PZT を合成する方法も行われている。しかしこれらの方法によっても原料アルコキシドの加水分解速度に差があるため、組成変動が起こる可能性がある²⁾。

噴霧熱分解法は粒子の形状が真球状で粒径分布が比較的狭く、粒子相互で組成のばらつきが少ない微粉末を合成するのに適した方法である。すなわち、噴霧熱分解法では原料液滴の熱分解を気体中に分散した状態で非常に短時間に行うため、生成粒子の形は球状になりやすく、また粒子の組成も原料溶液の組成がそのまま個々の粒子に反映する。更に液滴の噴霧に超音波噴霧器を用いることにより液滴径が小さく分布も狭い液滴を発生させることができるので³⁾、粒径が 1.0~0.1 μm の範囲で粒径分布も狭い微粒子を合成することができる。したがって、多くの元素からなる複酸化物微粉末も、目的の組成に調製した原料溶液を噴霧熱分解することによって容易に合成することが可能である。

合成した PZT 微粉末の組成等を評価する場合の多くは、粉末全体の平均的な組成を測定することに行っているが、より厳密な PZT の組成制御には粉末中の個々の粒子の組成や組成分布についての測定が必要である。

本研究では、PZT の構成元素の中で特に圧電特性に大きな影響を与えられと考えられる PZT 中の Zr と Ti 原子の分布を均一にするために、Zr と Ti の原料にはアル

コール中に容易に均一に溶解し、また熱分解挙動も似ている Zr と Ti のアルコキシドを、Pb の原料にはアルコールに対する溶解度が大きい酢酸鉛を用いた。そして、Zr と Ti 原子の分布が均一な原料溶液を超音波噴霧器を用いた噴霧熱分解により、Zr と Ti 原子の分布が均一でしかも粒径分布も狭い PZT 球状微粒子を合成することを試みた。また、熱分解条件によっては合成途中で蒸気圧の高い PbO が生成し粒子表面から揮散する可能性もあるために、更に Pb の原料にもアルコキシドを用い、あらかじめ原料の Pb, Zr, Ti のアルコキシドを重合させた⁴⁾原料溶液を調製して PZT 粉末を合成した。そして、得られた粉末中の個々の粒子の組成、特に PZT の電気特性に大きく影響する PZT 中の Zr/Ti や Pb/Pb + Zr + Ti といった原子比やその分布を調べた。

2. 実験方法

2.1 原料溶液の調製

原料溶液は、主に溶液中の Zr と Ti 原子の分布を均一に調製した原料溶液 A と、Zr, Ti 更に Pb 原子までも含めて、均一に調製した原料溶液 B の 2 種類を用いた。

原料溶液 A では、Zr と Ti の原料には溶媒のアルコールに容易に溶解するジルコニウムテトラブトキシド ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 添川理化学製) とチタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$, 添川理化学製) を用い、Pb の原料にはアルコールに対する溶解度の大きな酢酸鉛 ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 特級, 和光純薬工業製) を用いた。原料溶液は最終的に溶液中の酢酸鉛の濃度が 0.03 mol/l , $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ と $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ の濃度がそれぞれ 0.015 mol/l となるようにし、酢酸鉛はメタノールに、Ti と Zr のアルコキシドはメタノールと同量のエタノールにそれぞれ溶解し、この 2 種類の溶液を混合した後、更に還流処理 (窒素気流中、 65°C , 4 時間) を行った。

原料溶液 B では、Zr, Ti 原子だけではなく更に Pb も含めて均一な原料溶液を得るために、Pb の原料にも鉛イソプロポキシド ($\text{Pb}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_2$, 純度 99%, トリケミカル製) を用いた。鉛イソプロポキシドはアルコールへの溶解度は小さいがアルコール中で還流処理することにより Ti や Zr のアルコキシドとある程度共重合体を形成する⁴⁾ので Zr, Ti, Pb 原子が均一に分布した原料溶液が期待できる。原料溶液 B は最終的に溶液中の $\text{Pb}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_2$ の濃度が 0.03 mol/l , $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ と $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ の濃度がそれぞれ 0.015 mol/l となるようにした。最初に所定量の $\text{Pb}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_2$ をエタノール中に加え 75°C で 2 時間窒素気流中で還流処理して完全に溶解した後、この溶液に所定量の $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ を加えて 75°C で 2 時間、更に $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を加えて

75°C で 2 時間窒素気流中で還流処理して Pb, Ti, Zr を含むエタノール溶液を調製した。

A, B 溶液の組成はともにそれぞれの酸化物のモル比に換算して $\text{PbO} : \text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 2 : 1 : 1$ になるように調製した。溶媒のメタノールやエタノールはモレキュラシーブス (3A 1/8, 和光純薬工業製) によってあらかじめ脱水処理を行い水分量をおよそ 500 ppm に減少させて、アルコキシドが還流処理中に加水分解して酸化物微粒子の沈殿を生成するのを防いだ。

2.2 噴霧熱分解

噴霧熱分解装置は既に報告したものと同一のものである^{5)~7)}。原料溶液を超音波噴霧器で直径がおおよそ μm の液滴にし、これを N_2 のキャリアガスにより炉内へ導入し、炉内で乾燥と熱分解をした。生成した微粒子は、炉の出口に設けたフィルターによって回収した。生成した液滴の平均直径は超音波噴霧器の振動数 (1.7 MHz) や原料溶液の密度及び表面張力値から Lang の式³⁾を用いて算出するとおおよそ $2 \mu\text{m}$ である。キャリアガスの流量は 4 l/min (流速は 9 cm/min)、乾燥炉の温度は 400°C と一定にし、熱分解炉 (赤外線集中加熱炉, 真空理工製) の温度を $500^\circ, 700^\circ, 900^\circ\text{C}$ と変化させた。詳細な合成条件については既に著者らが報告した TiO_2 ⁵⁾, ZrO_2 ⁶⁾, SrTiO_3 ⁷⁾ 粉末の合成条件と同様である。

2.3 生成粒子の評価

種々の合成条件で得られた粉末中の粒子の形状及び表面状態は、走査型電子顕微鏡 (SEM; JSM-T 200, JEOL 製) で観察し、粉末の粒径及び粒径分布は透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真上の約 200 個の粒子の直径を測定して幾何平均粒径を算出し、平均粒径と粒径分布を求めた。

粒子の組成は TEM (JEM 200 EX; JEOL 製, 加速電圧 200 kV) に付属の EDX (PV 9100; Philips 製) を用い TEM の視野中の任意に選出したおよそ 50 個以上の孤立した球状粒子 (直径及び $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$) を測定し平均組成を算出した。試料がおおよそ $0.1 \mu\text{m}$ 以下の薄膜の場合には、Cliff と Lorimer⁸⁾によって提案された (1) 式によって Ti $K\alpha$, Zr $K\alpha$, Pb $L\alpha$ 線の強度より組成を算出することができる。

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{1}{K_{AB}} \cdot \frac{C_A}{C_B} \quad (1)$$

ここで K_{AB} は比例定数で分析する元素や分析装置、加速電圧に依存する定数である。ここで Ti, Zr, Pb の K_{AB} 値は組成が既知で粒子相互での変動が小さく、更に粒径も本研究で合成した粒子とはほぼ同じ大きさの PZT 粉末を用いて決定した。

(1) 式において、試料の厚さが $0.1 \mu\text{m}$ より厚い場合にはマトリックスによる X 線の吸収を考慮して (1) 式の比例定数 K_{AB} を (2) 式のように補正する必要がある。

る⁹⁾.

$$K_{AB}^* = K_{AB} \frac{(\mu/\rho)^A \cdot (1 - e^{-\chi_{ot}B})}{(\mu/\rho)^B \cdot (1 - e^{-\chi_{ot}A})} \quad (2)$$

ここで $(\mu/\rho)^A$, $(\mu/\rho)^B$: 試料中の A, B 元素の質量吸収係数, ρ : 試料の密度, t : 試料の厚さ, χ_A , χ_B : $\chi_A = (\mu/\rho)^A \cdot \text{cosec } \alpha$ で示される A あるいは B 元素の質量吸収係数と X 線取り出し角度 α による補正項である. 本研究で得られた粒子は形状がすべて真球状でその大きさも $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ と小さく, 入射した電子ビームによる特性 X 線の発生領域は粒子の大きさとほぼ一致すると見なせるので, 粒子を直径と同じ厚さの薄膜とみなし (2) 式の t に粒子の直径を用いて吸収補正をした.

Fig. 1. SEM photographs of PZT particles prepared from solution-A.
(A) at 500°C, (B) at 700°C and (C) at 900°C.

3. 結果と考察

3.1 合成粒子の形状

原料溶液 A を 500°, 700°, 900°C で噴霧熱分解して合成した粉末の SEM 写真を図 1 に示す. いずれの温度で合成した粒子も真球状であるが, 900°C で合成した粒子の表面には凹凸があり, 更に微小粒子も付着している. この微小粒子は, EDX による組成分析の結果, Pb の濃度が異常に高いことがわかった.

700°C 以下の温度で合成した粒子の表面は 900°C で合成した粒子と比べると滑らかであり, また粒径や粒径分布は合成条件によらずほぼ一定である. 原料溶液 A から 700°C で合成した, 代表的な粒子の幾何平均径及び幾何標準偏差値はそれぞれ $0.39 \mu\text{m}$, 1.48 で, 著者が本研究で用いた装置と同一の噴霧熱分解装置を用いて合成した TiO_2 ⁵⁾, ZrO_2 ⁶⁾ 及び SrTiO_3 ⁷⁾ 粉末の粒径や粒度分布とほぼ同じである. 粒子の形状や大きさは合成する物質の物性よりもむしろ, 噴霧熱分解装置, 原料溶液の溶質濃度, 溶媒の種類, 溶液の粘度などの合成条件に大きく依存するものと考えられる. 表 1 に原料溶液 A から 700°C で合成した直後の粉末, 更に 300°, 500° 及び 700°C で 2 時間仮焼した粉末の TEM により測定した粒径, BET 法で求めた比表面積値及びこれから算出した BET 径を示した. 表 1 に示した合成直後の粉末の TEM 径と BET 径との違いは, 粒子表面のわずかな凹凸が, d_{BET} 値を大きく変化させることを考慮すれば両者に差があると考えられるよりもほぼ類似の粒径とみなすことができる. また仮焼温度による TEM 径や BET 径の変化もほとんどなく, ほぼ一定と見なすことができる.

3.2 PZT 粉末の組成及び組成分布

原料溶液 A から合成した直後の粒子中には, 原料のアルコキシドが完全に熱分解が完了しないままわずかに残っていたり, 溶媒のアルコールが粒子の表面に吸着している. EDX により粒子の組成分析を行う際に, 粒子中に揮発成分を含んでいると測定値の誤差が大きくなったり測定装置に悪い影響を及ぼすため, すべての粉末は組成分析を行う前に空气中 550°C で仮焼して未分解原料を完全に分解した. 粒子の形状, 表面積, 組成は仮焼によりほとんど変化しない.

図 2 に原料溶液 A より合成した粉末の, 合成温度と

Table 1. Specific surface area and average particle size of PZT powders prepared at 700°C and calcined at various temperatures.

Calcination temperature / °C	Specific surface area / m^2g^{-1}	$d_{\text{BET}} / \mu\text{m}$	$d_{\text{TEM}} / \mu\text{m}$	$d_{\text{TEM}}/d_{\text{BET}}$
as-prepared	3.6	0.22	0.39	1.77
300	3.9	0.20	0.34	1.70
500	3.5	0.23	0.35	1.52
700	3.9	0.20	0.43	2.15

Fig. 2. Average composition of PZT particles prepared from solution-A and solution-B at various temperatures. ○: from solution-A, □: from solution-B

Fig. 3. Relation between composition and diameter of PZT particles prepared from solution-A at 700°C.

個々の粒子の平均組成及び標準偏差 σ の関係を示した。ここで、粒子中の Zr と Ti 元素の濃度比 ($\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$) 及び Pb 元素の濃度比 ($\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{Zr}+\text{Ti})$) は、以下では簡単にそれぞれ Zr 濃度及び Pb 濃度と呼ぶことにする。500°, 700° 及び 900°C で合成した粒子の Zr 濃度はそれぞれ 0.51, 0.48 及び 0.49 で合成温度によらずほぼ一定であり、原料溶液中の Zr 濃度である 0.50 とほぼ等しい。粒子中の Pb 濃度は、500°C と 700°C で合成した粒子がそれぞれ 0.52, 0.51 で合成温度によらずほぼ一定であるが、900°C で合成した粒子では 0.46 となり 700°C で合成した粒子と比べて低い。また、900°C で合成した粉末中には Pb 濃度が異常に低い粒子もみられた。

900°C で合成した粒子の Pb 濃度が低いのは、合成温度が PbO の融点 (886°C) 以上であることや、合成直後の粒子の表面には Pb 濃度の高い微粒子が多数付着していることから、粒子中の Pb が熱分解時に選択的に粒子の表面から気相中へ揮散したためであると考えられる。

原料溶液 A から 700°C で合成した直後の粒子の粒径と組成の関係を図 3 に示した。図 3 (A) に示したように個々の粒子の Zr 濃度は粒径に関係なくほぼ一定である。図 3 (B) に示した個々の粒子中の Pb 濃度は Zr 濃度に比べて全体的にばらつきが大きく、また粒径と Pb 濃度には相関性が見られない。PbO の融点以下で合成

Fig. 4. DTA-TG curves of PZT powders prepared at 700°C (A) from solution-A and (B) from solution-B.

した場合でも、粒子の大きさに関係なく粒子間での Pb 濃度のばらつきが大きいたことがわかる。このばらつきの原因は現在不明であるが、次節で述べるように Pb が粒子内に均一に分布していない可能性もあり、この偏析が EDX の分析に影響を及ぼしていることも考えられる。

原料溶液 B から 700°C で合成し更に 550°C で仮焼した粒子の Zr 濃度と Pb 濃度及びそれぞれの標準偏差値は、図 2 中に示したように同じ温度で原料溶液 A から合成した粒子と比較すると、原料溶液の調製方法の違いによらずほぼ同じ濃度と濃度分布を示した。

3.3 PZT 粒子の加熱変化

粒子の形状や組成が均一な原料溶液 A 及び B から 700°C で合成した粉末の DTA-TG 曲線を図 4 に示す。いずれの粉末も、500°C 以下の発熱や重量減少は、未反応の原料や、粒子の表面に吸着している溶媒の熱分解によるものと考えられる。500°C 以上では TG や DTA 曲線に大きな変化が見られない。原料溶液 A 及び B から 700°C で合成した粉末を更に 550°C で 2 時間仮焼すると、未反応原料や吸着している溶媒は完全に消滅し、粉末中には XRD により結晶性の低い PZT が、原料溶液 A から合成した粉末中には更にわずかな PbO が同定された。また 700°C で 2 時間仮焼すると A, B いずれの粉末中にも結晶性の低い PZT 相だけが同定された。酸化物粉末の固相反応により PZT を合成する場合、仮焼時に原料の PbO が揮散しやすいことや、反応途中で PbTiO_3 や ZrTiO_3 相などの中間生成物が生成することが報告²⁾されているが、550°, 700° 及び 900°C で 2 時間仮焼処理した粉末中にはこれらの中間生成物はみられなかった。

原料溶液 A 及び B から 700°C で合成した粒子の結晶性や、PZT 相の組成の均一性を調べるために、更に空气中で 700° 及び 900°C でそれぞれ 8 時間、また、原料溶液 A から合成した粉末の一部は PbO の揮散を抑えるために白金チューブに封入して 900°C で 8 時間仮焼した。

それぞれの条件で仮焼した粒子全体の Zr 濃度と Pb 濃度、粉末中に存在する相、得られた PZT の格子定数

Table 2. Composition and lattice constant of PZT powders synthesized at 700°C and calcined at various temperatures and conditions.

Starting solution	Calcination temperature /°C	Atomic ratio in PZT		Present phase	Lattice constant of PZT		Atomic ratio in PZT by XRD*
		Zr/(Zr+Ti)	Pb/(Pb+Zr+Ti)		a-axis/Å	c-axis/Å	
A	700	0.48±0.02	0.49±0.03	PZT	4.016	4.114	0.45
A	900	0.51±0.21	0.43±0.18	PZT+ZrO ₂	4.001	4.130	0.40
A	900(in Pt-tube)	0.49±0.03	0.52±0.03	PZT	4.023	4.133	0.48
B	700	0.48±0.06	0.52±0.01	PZT	4.032	4.121	0.50
B	900	0.48±0.03	0.51±0.01	PZT	4.038	4.123	0.50

*Estimated composition by relation between lattice constant and composition of PZT from ref. 11

更に PZT の格子定数と組成との関係¹¹⁾から推定した PZT 相中に含まれる Zr 濃度も併せて表 2 に示した。原料溶液 A から 700°C で合成し更に空气中 700°C で仮焼した粒子は、EDX によれば、仮焼による粒子中の Zr 濃度や Pb 濃度の変化はなく、XRD により仮焼後の粉末中には、結晶性の低い PZT 相だけが同定された。PZT 相の *a* 軸の長さから推定した PZT 相中の Zr 濃度は 0.45 であり粒子全体の Zr 濃度の 0.48 とほぼ同じと見なすことができる。しかし XRD の回折ピークがブロードであることから、PZT の結晶性が悪くまた粒子中にはまだ未反応の TiO₂、ZrO₂、PbO もかなり含まれていることが考えられる。空气中 900°C で仮焼した粒子は、仮焼によりそれぞれの粒子間の Zr 濃度の変動が大きくなったが、平均濃度は仮焼前後で変わらない。しかし、Pb 濃度は明らかに減少した。Zr 濃度の変動が大きくなった原因は、Zr 濃度そのものが変化したというよりも、むしろ Pb の揮散により粒子内部で Pb 濃度の不均一が生じ、このため EDX による Zr 濃度の測定に誤差が生じたものと考えられる。XRD によれば粒子中には PZT と ZrO₂ の 2 相が同定された。格子定数から推定した PZT 相中の Zr 濃度は 0.40 で、EDX により測定した粒子中の Zr 濃度の 0.51 よりもかなり低い。仮焼中での PbO の揮散を防いだ場合には、ZrO₂ 相の生成はみられず、格子定数から推定した PZT 相中の Zr 濃度は 0.48 で、EDX による粒子全体の Zr 濃度の 0.49 とほぼ一致した。

すなわち、PZT の生成反応途中で PbO が揮散し、粒子中の Pb 濃度が減少すると、粒子中の Zr 濃度が一定であるにもかかわらず、生成した PZT 相中の Zr 濃度は低くなる。PZT の平衡状態図によれば Pb 濃度が定比組成の 0.5 より低い場合には、PZT と ZrO₂ の 2 相共存になり、PZT 相中の Zr 濃度は生成した ZrO₂ 分だけ低くなる¹³⁾ことから、合成直後の粒子中に含まれている未反応の PbO が 900°C で仮焼する間に、未反応の ZrO₂ と反応するよりも先に粒子の表面から揮散し、粒子全体の Pb 濃度が減少したため、Pb の揮散量に相当するだけ Zr 濃度の低い PZT 相が生成し、余った Zr 分

が ZrO₂ として析出したものと考えられる。

一方、原料溶液 B から合成した粒子をそれぞれ 700°, 900°C で仮焼した場合には、仮焼温度や雰囲気に関係なく EDX により測定した粒子中の Zr 濃度はいずれも 0.48、Pb 濃度はそれぞれ 0.52、0.51 でほぼ原料組成と同じである。また空气中 900°C で仮焼した場合でも、ZrO₂ 相は生成せずに格子定数から推定した PZT 相中の Zr 濃度はいずれもほぼ 0.5 であり、粒子中の Zr 濃度の 0.48 とほぼ一致した。

原料溶液 B から合成した粒子を空气中 900°C で仮焼しても粒子中の Pb 濃度が減少せず、更に PZT 以外に ZrO₂ が生成することもないのは、粒子中の Ti、Zr、Pb 原子の分布が非常に均一なために PZT の生成反応が短時間の内に完結し、700°C で合成した直後の粒子中には未反応の PbO がほとんど含まれていないためであると考えられる。原料溶液中の Pb、Ti、Zr のアルコキシドは Yoldas によれば溶液に含まれる H₂O や大気中の水分により加水分解され、更に互いに縮重合して最終的にゲルを生成することが示されている¹⁰⁾。また溶液中に 2 種類のアルコキシドが存在する場合には、生成した重合体の IR 測定の結果から共重合体を形成している可能性があることを示している⁴⁾。そこで本研究でも、Pb、Zr、Ti のそれぞれのアルコキシドを Yoldas らと同様な条件で還流処理を行っているために、原料のそれぞれのアルコキシドは溶媒中に存在しているわずかな水により部分的に加水分解し、更に重合して、Pb までも含めて Ti、Zr、Pb 元素の分布が非常に均一な重合体を形成することが考えられる。この重合体が更に熱分解して酸化物を生成すると、合成直後の粒子内の Ti、Zr、Pb 元素の分布が非常に均一になり、より低温から PZT が生成するために未反応の PbO がほとんどないと考えられる。更に、アルコキシド重合体の熱分解はアルコキシドの金属-酸素の結合エネルギーが炭素-酸素の結合エネルギーより大きい¹²⁾ため炭素-酸素結合間で起きる。そこでアルコキシドは金属元素の種類によらず、ほぼ同じ温度で熱分解し、特定の酸化物が先に生成したり、粒子の表面から揮散する可能性は少ないことが考えられる。こ

のようなことから、原料溶液 B から合成した粒子は粒子相互や、更に粒子内部の組成までもが均一になっていることが推定される。

4. ま と め

超音波噴霧熱分解法により酢酸鉛あるいは鉛イソプロポキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシドを含むアルコール溶液から PZT 粉末を合成し、粒子一個一個の形状や粒径更に組成を調べ、次の結論を得た。

(1) 超音波噴霧熱分解法によって得られた代表的な PZT 粉末は、平均粒径が $0.39 \mu\text{m}$ の粒径分布の狭い球状粒子であった。

(2) Pb, Zr, Ti 各元素が均一に溶解している原料溶液を用いても、それぞれの溶質のわずかな溶解度、加水分解速度あるいは熱分解速度の違いにより生成粒子の内部でわずかに組成の不均一が生じやすい。特に Pb の偏析が生じると Zr や Ti の分布が均一であっても、合成や仮焼の際に未反応の PbO が粒子表面から揮散し、粒子中の Pb 濃度が減少する結果、Zr 濃度の低い PZT 相が生成する。余った Zr 分は ZrO_2 として析出しやすい。

(3) 原料に Pb, Ti, Zr のそれぞれのアルコキシドを用い還流処理を行った原料溶液から合成した PZT 粒

子は、粒子中の Pb, Zr, Ti 元素の分布が均一なために、通常の酸化物粒子の固相反応より低温で PZT が生成し、加熱による PbO の揮散が起りにくいので生成した PZT 相の組成は原料溶液の組成とよく一致している。

文 献

- 1) B. Jaffe, *J. Res. Bur. Stds.*, **55**, 239-54 (1955).
- 2) 掛川一幸, 毛利純一, 今井 賢, 白崎信一, 高橋絃一郎, 日化, **1985**, 692-97 (1985).
- 3) R. J. Lang, *J. Acoustical Soc. Am.*, **34**, 6-8 (1962).
- 4) B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, **38 & 39**, 81-86 (1980).
- 5) 石沢 均, 桜井 修, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 窯協, **93**, 382-86 (1985).
- 6) H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1399-404 (1986).
- 7) 桜井 修, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 窯協, **94**, 813-17 (1986).
- 8) G. Cliff and G. W. Lorimer, *J. Microscopy*, **103**, 203-11 (1975).
- 9) J. J. Hren, J. I. Goldstein and D. C. Joy, "Introduction to Analytical Electron Microscopy", Plenum Press (1979) pp. 121-67.
- 10) B. E. Yoldas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 387-93 (1982).
- 11) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋絃一郎, 山村 博, 白崎信一, 日化, **1976**, 717-21 (1976).
- 12) G. Pauer, H. Altena and B. Lux, *R&HM*, **1986**, 165-70.
- 13) A. H. Webster, R. C. MacDonald and W. S. Bowman, *J. Can. Ceram. Soc.*, **34**, 97-102 (1965).