Preparation of lead-zirconate-titanate using lead acetate by a sol-gel process

酢酸鉛を用いたゾルーゲル法によるチタン酸ジルコン酸鉛の作製

Yoichi ISHIMOTO, Nozomi IMAHORI and Jun-ichi MATSUSHITA

Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Tokai University

1117 Kitakaname, Hiratuka, Kanagawa 259-1292, Japan

TEL: 81-463-58-1211(ext.4186) FAX: 81-463-50-2012

(Received 14, November 1998 Accepted 12, June 1999)

Lead-zirconate-titanate (PZT) was prepared by a sol-gel process. As one process, lead acetate, zirconium tetra-*n*-butoxide, and titanium tetra-*iso*-propoxide were used as raw materials. 2-methoxyethanol and diethanolamine were used as solvents. As another process, lead acetate, zirconyl nitrate, and titanium tetra-*n*-butoxide were used as raw materials. Distilled water, acetic acid, and tri-ethylene glycol were used as solvents. PZT were synthesized twelve ways on the basis of the two processes. Synthesized PZT by each had been dried for 24 h at 338K. Dried samples had been sintered for 1h at 773K, 873K, and 1023K in air. The sintered samples were evaluated by X-ray analysis.

Keywords: PZT, sol-gel process, lead acetate

I. INTRODUCTION

チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)は、圧電材料としての機能を利用してセンサー、アクチュエーターなどに実用化されている。

現在、主な製造方法である酸化物混合法においては、大量生産性に富み、低価格化が実現されている。しかし、固相反応であるため 1500K 以上の高温での焼成が必要であり、内部空孔が多く存在するなど均一性に欠けるため高特性化がはかれないという欠点を有する。¹ そこで、高純度化、低温合成、形状付与性などの特徴を有する複合酸化物の合成方法の一つであるゾルーゲル法を用いた PZT 作製の検討が盛んに行われている。

そこで、本研究では、① 窒素雰囲気中において出発原料に、金属アルコキシド、有機溶媒を用いる方法。②大気中において、出発原料に水溶性の金属化合物および溶媒として水、酢酸を用いる方法をもとに計 12 パターンの PZT 溶液を調製し、PZT 粉末の合成を試みた。

II. EXPERIMENTAL

① はじめに、金属アルコキシドおよび有機溶媒を用いる実験では、溶媒に 2-メトキシエタノールを用

い、窒素雰囲気中で所定量の酢酸鉛無水物、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、チタニウムテトライソプロポキシドおよび安定剤であるジエタノールアミンを混合し、攪拌を行った。酢酸鉛が溶解後、ホットスターラ上において、423K で 6 時間攪拌、還流を行った後、蒸留を行った。最後に添加物として、2-メトキシエタノール水溶液を混合し、濃度を調整した後、大気中で 24 時間攪拌を行った。攪拌終了後、この溶液を乾燥器内で 343K、24 時間乾燥し、得られた固体を 773K、873K、1023K でそれぞれ 1 時間焼成した。Figure1 に PZT 粉末の作製過程を示す。

② つぎに、水溶性金属化合物を用いる実験では、30% 酢酸水溶液に所定量の酢酸鉛無水物、硝酸ジルコニル、チタニウムテトラ-*n*-ブトキシドを 373K に保ったホットスターラ上で溶かし、安定剤であるトリエチレングリコールを混合し、攪拌、還流を行い、蒸留によって濃度調整し、乾燥、焼成を行った。

さらに、上記の出発原料(溶媒、鉛源、ジルコニア源、チタン源、安定剤)をそれぞれ組み替え、PZT 溶液を作製し、乾燥、焼成を行った。

FIG.1. Schematic diagram of synthesizes process.

III. RESULTS AND CONCLUSION

PZT 溶液調製実験の結果を Table 1 に示す。なお、図中の×印は、溶液調製実験の過程において沈殿物を生成したものである。

TABLE 1. A combination of raw materials

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Solvents	2-methoxyethanol	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Pb	Lead acetate	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Zr	Zirconium tetra-n-butoxide	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Zirconyl nitrate	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Ti	Titanium tetraisopropoxide	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Titanium tetra-n-butoxide	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Stabilizer	Diethanolamide	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Triethyleneglycol	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Results	○	○	×	×	×	○	○	×	○	○	○	○

○ : Success、× : Failure

つぎに、Table 1 中の No.2 および No.12 の方法によって調製した PZT 粉末試料の X 線回折分析法による構造解析結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。

FIG.2. X-ray diffraction pattern of PZT (No.2) powder.

FIG.3. X-ray diffraction pattern of PZT (No.12) powder.

PZT 粉末の作成において、ゾルーゲル法を用いることの有用性を検討した。X 線回折パターンから推測する限り、金属アルコキシドを使う方法も、水溶性金属化合物を使う方法を用いてもほぼ同じ X 線回折パターンを得られることがわかった。しかし、Fig.2 および Fig.3 に示した X 線回折分析の結果、873K 以上で焼結すると結晶性の高い粉末が生成する、つまり、焼成条件により、結晶成長に大きな違いが生じることが明らかになった。ただし、焼結温度を 1023K まで上昇させると、unknown ピークが認められた。ICDD データより、このピークは斜方晶系二酸化ジルコニウム (ZrO_2) であると推測できた。さらに、焼成温度が 773K の際、一部黒い粉体が確認された。これは、溶媒、もしくは金属アルコキシドの炭素成分が残存しているものと考えられる。

REFERENCES

- H. Sakai and T. Tuchiya, J. Ceram. Soc. Jpn., 99 (7) 630-634 (1991).
- T. Hukui, TAIKAZAIRYOU, 143, 52-60 (1996).

Presented at '98 SAS Intelligent Symposium