Preparation of lead-zirconate-titanate using lead hydroxide by sol-gel process

水酸化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 and Jun-ichi MATSUSHITA

*Dept. of Applied Chemistry, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, Japan
TEL: 81-463-58-1211 (ext.4186), FAX: 81-463-50-2012, E-mail: 9jacm001@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp*

Isaac ROBIN ABOTHU* and Sridhar KOMARNENI

*Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA
TEL: 1-814-865-2961, FAX: 1-814-865-2326, E-mail: SXX1@alpha.mrl.psu.edu*

**Permanent address: Institute of Materials Research & Engineering, Blk S7, Level3, National University of Singapore, Singapore 119260, Singapore*

(Received 15, November 1999 Accepted 13, April 2000)

Lead zirconate titanate (PZT) powder was prepared by the sol-gel method. Lead hydroxide, Zr butoxide, and Ti butoxide were used as starting materials. PZT powders were crystallized at about 773 K with through out the precursors. Thermo gravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) were used to measure the weight changes of the dried gels to determine the annealing temperature. TG-DTA curve of the dried gels indicated that the thermal decomposition of organics occurred below 873 K. The results of X-ray diffraction analyses showed that the pyrochlore phase formed below 873 K, and the perovskite phase was formed between 873 K and 973 K. The powder calcinated at 873 K was pressed into pellet at 30 MPa and additionally pressed by CIP at 100 MPa. This sample was sintered at 1273K. The dielectric constant of the pellet was also measured.

Keywords: PZT, sol-gel process, lead hydroxide

I. INTRODUCTION

チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) は、圧電材料としてセンサーや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粉末冶金法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焼結には 1500K 以上の高温での焼成が必要であり、また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図れないという欠点を有する。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。

現状におけるゾルーゲル法による PZT 作製では、出発原料として、鉛源に酢酸鉛、チタン源にチタンの金属アルコキシド、ジルコニウム源にジルコニウムの金属アルコキシド、硝酸ジルコニルが用いられてきた。¹ しかし酢酸鉛は、毒性が比較的高く、また市販品を使用する場合、水和物の脱水処理が必要であるなど、いくつかの課題点がある。

そこで、本研究では、鉛源に新たに水酸化鉛を採用し、チタン源にチタニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウム源にジルコニウムテトラブトキシドを用いたゾルーゲル法による PZT の作製について検討し、さらに、合成された PZT 粉末の誘電率についても測定を行った。

II. EXPERIMENTAL

PZT の合成実験では、溶媒に 2-メトキシエタノールを用い、乾燥窒素雰囲気中で所定量 (金属組成比 ; $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}=1:0.48:0.52$) の水酸化鉛、ジルコニウムテトラブトキシド、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、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、2-メトキシエタノール水溶液を添加し、濃度を調整 (濃度 : 0.5 mol/l) 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 673 K から 1023 K まで 50 K ごとにそれぞれ 1 時間ずつ仮焼成した。これらの仮焼成粉はすべて、X 線回折 (PHILIPS 社製 APD-1700 型) により分析を行った。

また、熱挙動については理学電機製 TAS-100 型熱天秤一示差熱分析装置 (TG-DTA) を用い、昇温速度 10 K/min で常温より 1273K まで昇温し、熱分析を行った。

873 K にて、仮焼成した仮焼体を、金型プレスにより 30 MPa にて圧粉し、PZT 粉末の試料 ($\phi 10 \times 1 \text{ mm}$) として作製した。さらに 100 MPa で CIP 処理を施した。作成したペレットを 1273 K にて焼結した。

得られた試料に対して、Hewlett Packard LCR meter Model No. 4274 A を用い、測定条件は 100Hz、1kHz、10kHz、常温より 750 K まで昇温速度 4 K/min で昇温させ比誘電率の測定を行った。

III. RESULTS AND DISCUSSION

PZT 粉末の作成において、出発原料に水酸化鉛を用いた場合、酢酸鉛と比べて 24 時間の真空脱水処理の必要性がないため、作業時間が大きく短縮される。さらに、2-メトキシエタノールに対する溶解性、ゲル化などにも支障がなく、沈殿物の生成なども確認できなかった。また、酢酸鉛よりも毒性が弱いなどの利点を考慮すると、水酸化鉛のゾルーゲル法への有用性は高い。

調製した PZT 粉末試料の X 線回折分析法による結晶相の同定結果を Fig.1 に示す。

FIG.1. X-ray diffraction patterns of PZT powders specimens.

A to I means calcinations temperature.

A:673K, B:723K, C:773K, D:823K, E:873K,

F:923K, G:973K, H:1023K, I:1073K

● : PZT, ○ : unknown

また、X 線回折パターンとのピークと ICDD カードによる同定の結果から、生成された粉末は、PZT であり、合成された溶液も、PZT 溶液であったことを示している。

さらに、調製した PZT 粉末試料の TG-DTA による熱分析結果を Fig.2 に示す。

FIG. 2. TG-DTA line of PZT powder.

A: DTA line, B: TG line

Figure1 に示した X 線回折分析の結果、873 K 以上で焼結すると結晶性の高い粉末が生成する。さらに、焼成温度が 773 K の際、一部黒い粉体が確認された。これは、燃焼しきれなかった溶媒、安定剤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。これは、以下に示す炭素の燃焼終了温度 800 K 以下の温度であるためと考えられる。ただし、この残存炭素は、焼成時間の延長により、除去されるものと考えられる。なお、723 K 以下では、ハロの相で示されたパイロクロア相が認められた。

また熱分析の結果、TGA 曲線からは、800 K において、質量減少の完了が確認された。さらに、DTA 曲線からは、770 K 付近において、発熱反応が終了していることが確認される。以上のことより、800 K 付近において有機物の燃焼の終了が確認される。DTA 曲線では、パイロクロア相からペロブスカイト構造への結晶化による発熱反応の確認は、有機物の燃焼温度と重なっているため確認できないものと考えられる。つぎに、圧粉および焼結された PZT 試料の比誘電率の測定結果を Fig.3 に示す。

FIG.3. Temperature dependence of the dielectric constant for PZT (raw material: lead hydroxide) sintered body at 1273 K for 1 h.

■ : 100Hz, ● : 1kHz, ▲ : 10KHz

比誘電率は、100Hz、689 K において、最大値 23300 の値を、1 KHz、695 K において、最大値 12100 であった。市販品 (PE510,Fuji Titanium Co., Tokyo, Japan) の誘電率は、1 KHz、470 K において、最大値 11000 であった。² それらに比べると、今回の方法により作製された PZT の比誘電率は高く、この方法は有用であるといえる。

REFERENCES

- ¹ H. Sakai and T. Tuchiya, J. Ceram. Soc. Jpn., 99, 630-634 (1991).
- ² H. J. Hwang, T. Nagai, T. Ohji, M. Sando and M. Toriyama, J. Am. Ceram. Soc., 81, 709-712 (1998).

Presented at '99 SAS Intelligent Symposium