凍結乾燥法による $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の合成

(1990 年 4 月 2 日 受理)

近 藤 知**・掛 川 一 幸・佐々木義典

チタン, ジルコニウム, 鉛の混合硝酸塩溶液の凍結乾燥により $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) を合成した (全凍結乾燥法)。またチタン, ジルコニウムの混合硝酸塩溶液の凍結乾燥生成物を熱分解したものと PbO との固体間反応によっても PZT を合成した (組み合わせ法)。これらの合成法, および一般に行われている固相法について反応性, 均一性などを比較検討した。

全凍結乾燥法により得られた粉体の反応性は最も良好で中間生成物なしに PZT が生じ, 約 600°C で単一相の PZT が得られた。組み合わせ法でも中間生成物は生じず, 単一相の PZT は 900°C で得られた。固相法では中間生成物として PbTiO_3 が生じ, 単一相の PZT が得られる温度は 1000°C であった。

固相法により合成された PZT には大きな組成変動 (組成不均一性) が認められた。全凍結乾燥法と組み合わせ法により合成された PZT の組成変動は検出精度内では認められなかった。

誘電率の温度特性を調べた結果, 全凍結乾燥法および組み合わせ法を用いて得られた PZT の誘電率の最大値はともに, 乾式法による PZT の 2 倍程度の値をもっていた。

1 緒 言

PbZrO_3 - PbTiO_3 系固溶体 (以下 PZT と略記する) は優れた圧電性を示し, 圧電材料として広く用いられている。PZT 一般には PbO と TiO_2 , ZrO_2 の固体間反応により合成される (乾式法)。この方法により合成された PZT には大きな組成変動 (組成の不均一性) が生じることがすでに示されている¹⁾²⁾。組成変動が存在すると Curie 温度付近での誘電率のピークが幅広くなる。また PZT では $X=0.535$ のモルホトロピック相境界 (以下 MPB と略記する) の組成で圧電係数がピークを示すが, 組成変動が存在すればこのピークが広がってしまい, MPB での優れた特性を十分引き出すことはできなくなる。

一般に組成変動を小さくするためには液相から原料粉体を調製する湿式法による合成が有効である。液相から原料粉体を得る方法としては (1) 溶液の pH 調整, (2) アルコキシドの加水分解, (3) 噴霧熱分解法, (4) 凍結乾燥法などがあげられる。著者らはこれまでにこれらの方法により得られた PZT の組成変動を検討し, 報告している^{3)~6)}。これまでに報告した凍結乾燥法⁶⁾は, チタンとジルコニウムの混合硝酸塩溶液を凍結乾燥後, 熱分

解して得られた混合酸化物と PbO との固体間反応により PZT を合成するものである (凍結乾燥-乾式組み合わせ法, 以下組み合わせ法と略記する)。この方法は固溶体の同一の格子位置にはいる成分のみを湿式法で得て, これと残りの成分と固体間反応させる湿式-乾式組み合わせ法を利用したものである。湿式-乾式組み合わせ法では容易に均一な固溶体を得ることができる^{7)~9)}。PZT を凍結乾燥法により合成する場合, 湿式-乾式組み合わせ法を用いると合成の際の時間的な効率の点から有利である。

PZT の構成陽イオンすべてを含む溶液の凍結乾燥では, 組み合わせ法より反応性の高い PZT の原料粉体得られる可能性がある。本報告では, チタン, ジルコニウム, 鉛の混合硝酸塩溶液の凍結乾燥 (全凍結乾燥法) による PZT の合成を試み, 組み合わせ法および乾式法を含め総合的に生成過程, 組成変動, 電気的特性などの検討を行った。

2 実 験

2.1 試料の調製

(a) 乾式法

PbO , ZrO_2 , TiO_2 を所定のモル比で秤量し, めのう乳鉢で十分混合後, 約 75 MPa で直径約 13 mm 厚さ約 1 mm の圧粉体

千葉大学工学部応用化学科, 260 千葉市弥生町

** 現在 東ソー株式会社, 252 綾瀬市早川

1) 掛川一幸, 藤田 潔, 毛利純一, 山村 博, 白崎信一, 日化, 1976, 413.

2) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村 博, 白崎信一, 日化, 1976, 717.

3) K. Kakegawa, J. Mohri, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C-204(1985).

4) 掛川一幸, 毛利純一, 今井 賢, 白崎信一, 高橋紘一郎, 日化, 1985, 692.

5) K. Kakegawa, K. Arai, Y. Sasaki, T. Tomizawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C-49(1988).6) 近藤 知, 掛川一幸, 佐々木義典, 電化, **58**, 87(1990).7) K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, K. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C-2(1984).

8) 掛川一幸, 毛利純一, 白崎信一, 山村 博, 高橋紘一郎, 日化, 1974, 10.

9) S. Shirasaki, K. Takahashi, K. Kakegawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 430(1973).

にプレス成型した。この圧粉体を閉じられたマグネシア二重つぼ¹⁰⁾にいれ、1100°C で1時間焼結させた。この際 PbO の蒸発を防止するため、PbO と ZrO₂ の等モル混合物 (POZ¹¹⁾) を同封した。

(b) 全凍結乾燥法

図1に全凍結乾燥法による PZT の合成手順を示す。まず四塩化チタン水溶液、二塩化酸化ジルコニウム水溶液をそれぞれ所定の割合で混合した。全凍結乾燥法では Pb²⁺ を含む溶液を調製する必要があるが、この四塩化チタンと二塩化酸化ジルコニウムの混合水溶液は塩化物イオンを含むため Pb²⁺ を溶かすことができない。そこで混合溶液を次の手順により硝酸塩の形に変えた。混合溶液を約 6 M のアンモニア水中に滴下して水酸化物沈殿を得た。この沈殿を蒸留水で洗浄した後、濃硝酸に溶解した。この溶液の正確な濃度を重量分析により求め、溶液に含まれるチタンとジル

Fig. 1 Process for the preparation of PZT by a freeze drying of a mixed solution of titanium nitrate, zirconium nitrate and lead nitrate (FULL method).

Fig. 2 Apparatus used for the freeze drying

コニウムと同モルの PbO をこれに溶解させた。この溶液に希アンモニア水を加え pH の調整を行った。pH 条件の検討から硝酸塩溶液の pH が 1.8 未満の場合、引き続いて行う昇華乾燥中に凍結粒子の融解が起こることがわかった。そのため溶液の pH は 1.8 以上にする必要があった。この溶液をかきまぜた液体窒素中に毛管を通して噴出させ凍結粒子を生成させた。得られた凍結粒子をなす形フラスコに入れ、図2のような装置で約 10⁻³ mmHg の減圧下で昇華乾燥を行った。この際凍結粒子の融解を防ぐためなす形フラスコの周囲を寒剤 (氷+NaCl) により -5°C に保った。

乾燥終了後試料を取りだすと潮解性を示した。そのため昇華乾燥終了後、引き続き減圧下でなす形フラスコの周囲をマントルヒーターにより 120~130°C に昇温させ熱分解を行った。この処理を行った試料は潮解性を示さなかった。そこでこの処理を行った後、試料を凍結乾燥装置から取り出し、さらに 550°C で熱分解して酸化物とした。そして得られた酸化物を、乾式法の場合と同様に焼結させた。

(c) 組み合わせ法

図3に組み合わせ法による PZT の合成手順を示す。まず全凍結乾燥法と同様にしてチタンとジルコニウムの混合硝酸塩溶液の調製を行った。この溶液の pH を希アンモニア水により 1.8 に調整し、全凍結乾燥法と同様な方法で凍結乾燥、減圧下での熱分解を行った。そして得られた生成物を 650°C で熱分解して酸化物とした。得られた酸化物 (以下 FD-ZT と略記する) に必要量の PbO を加え、乳鉢で混合後、乾式法と同様に焼結させた。

2.2 X 線回折

粉末 X 線回折測定は理学電機製の粉末 X 線回折装置 (RAD-B システム) を用いた。X 線源は銅とした。定性用光学系は分散スリット (DS)=1°, 受光スリット (RS)=0.3 mm, 散乱スリット (SS)=1° とし、モノクロメーターを用いて K_α 特性 X 線により

Fig. 3 Process for the preparation of PZT by solid-solid reaction between PbO and a mixed oxide prepared by a freeze drying of a mixed solution of titanium nitrate and zirconium nitrate (COMBINATION method).

10) 掛川一幸, 牧垣邦男, 佐々木義典, セラミックス論文誌 96, 681(1988).

11) 岡崎 清, 窯協, 66, 74(1958).

測定した。半価幅の測定時にはモノクロメーターをはずし受光スリットを 0.15 mm とし、ニッケルフィルターを用いて測定した。X線回折ピークを最小二乗法により、次式を使って一致させた。

$$I(2\theta) = \frac{A}{1+B(2\theta-C)^2} + \frac{0.5A}{1+B(2\theta-C-D)^2}$$

ここで $I(2\theta)$ は、回折角 2θ での回折強度からバックグラウンドを差し引いた値、 A , B , C は定数、 D は回折角 2θ での $\text{Cu } K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ 二重線の回折角の差である。この一致により、試料の単一波長 X 線に対する回折ピークの半価幅が求められる。ケイ素の単一波長に対する半価幅 b を求め、 $2\theta \sim b$ との関係プロットした。この b の値を X 線回折装置の分解能による広がり β とみなした。PZT 試料についても、同様の一致により単一波長に対する半価幅を求め、 $2\theta \sim b$ の関係からその回折角における b の値を読み取り試料の半価幅から差し引き、試料自体による回折ピークの広がり β とした。

乾式法、組み合わせ法および全凍結乾燥法での焼成時の相変化は、高温 X 線回折装置（理学電機製）により追跡した。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、 $2\theta = 26^\circ \sim 35^\circ$ の間を往復走査し、その間に現われるピークの変化を調べた。乾式法については、 $2\theta = 26^\circ \sim 35^\circ$ のピークだけでは相の判別が難しかったため、 $2\theta = 43^\circ \sim 50^\circ$ の間も往復走査して追跡した。

2.3 誘電率の測定

ペレット状の焼結体の両面に銀ペースト（住友金属鉱山製 S-8710）を塗布し、 500°C で 10 分間焼き付けた。この試料を電気炉中にセットし温度を変え、LF インピーダンスアナライザー（YHP 4192 A 型）により電気容量を測定することにより誘電率の温度特性を調べた。測定には 1 MHz の周波数を用いた。

3 結果と考察

乾式法、組み合わせ法および全凍結乾燥法での PZT の生成過程を高温 X 線回折により検討した。図 4 に PbO , ZrO_2 , TiO_2 の混合物を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した時に存在した相の主要な回折ピークの高さと温度との関係を示す。この過程は乾式法での反応過程に相当する。 600°C 付近から中間生成物の PbTiO_3 が生成した。この中間生成物は 800°C 付近から減少し始め、ほぼ同時に PZT が生成し始めた。単一相の PZT が得られるのは 1000°C 程度になってからであった。PZT の生成の前に PbTiO_3 が生成する理由はここで用いた ZrO_2 の反応性が TiO_2 の反応性に比較して低いことによるものと考えられる。

図 5 は FD-ZT と PbO との混合物を昇温した時に存在した相の主要な回折ピークの高さと温度の関係である。この過程は組み合わせ法の反応過程に相当する。この方法では 550°C 付近で PZT が生成し始め、 900°C 付近で PZT の単一相となっている。したがって組み合わせ法では、乾式法より 250°C も低い温度で PZT が生成し始めることになる。また中間生成物は生じなかった。これはチタンとジルコニウムのほとんどが反応性の高い ZrTiO_4 を形成していることによるものと考えられる。

図 6 はチタン、ジルコニウム、鉛の混合硝酸塩溶液の凍結乾燥粉末を昇温した時の各相の主要な回折ピークの高さと温度との関係である。この過程は全凍結乾燥法の反応過程に相当する。未焼成の凍結乾燥粉末は $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ のピークのみを示した。チタンと

Fig. 4 Tracing of reaction process among TiO_2 , ZrO_2 and PbO

Fig. 5 Tracing of reaction process between PbO and a mixed oxide prepared by a freeze drying of a mixed solution of titanium nitrate and zirconium nitrate

Fig. 6 Tracing of reaction process of the freeze dried product from a mixed solution of titanium, zirconium and lead nitrate

ジルコニウム成分は非晶体になっているものと考えられる。この方法でも中間生成物は現われず、500°C 付近で PZT が生成し始めている。図中の破線は PZT のピークの面積強度と温度の関係である。580°C 以上では面積強度の増加が小さいことがわかる。よって 580°C 以上の温度で PZT のピークの高さが高くなっているのは、結晶成長のためピークが鋭くなった結果と考えることができる。したがって PZT の生成は 580°C 以下では完了していることがわかった。これはチタンとジルコニウム成分が非晶体となっていて、反応性が高い状態にあることによるものと考えることができる。全凍結乾燥法では、乾式法より 300°C、組み合わせ法より 50°C 低い温度で PZT が生成し始めることになる。これらの方法の中では、全凍結乾燥法が最も低温で PZT を合成することができる方法であることがわかる。

3 種類の方法により得られた PZT の組成変動を調べるため粉末 X 線回折による検討を行った。PZT において、c 軸の組成に対する依存性は非常に小さいが、a 軸の長さは組成に対して顕著に変化する。したがって組成変動は a 軸の長さの分布を生じさせるが、c 軸の長さには影響を与えない。このため組成変動のある試料では a 軸の長さのみによって回折角が決定される $hk0$ 回折のピークは幅広くなり、c 軸の長さのみによって回折角が決定される $00l$ 回折のピークは幅広くならない。回折ピークの広がりには組成変動によるもののほかに、結晶子が小さくなっても起こる。この影響は $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ (θ : 回折角) のプロットにより分離することができる。 $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ プロットは直線関係を示し、その勾配は格子面間隔の変動に一致する。 $hk0$ 回折についてのプロットの勾配は a 軸の変動 ($\Delta a/a$) であり、組成変動の大きさに比例する。

図 7 に乾式法により合成された $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ プロットを示す。乾式法により得られた PZT では $hk0$ 回折についてのプロットに大きな傾きがみられ、大きな組成変動のあることがわかる。

Fig. 7 Plots of $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ prepared by a solid-solid reaction among TiO_2 , ZrO_2 and PbO

Firing conditions : 1100°C, 1 h
○ : For $hk0$ diffraction,
● : For $00l$ diffraction

図 8 に全凍結乾燥法により合成された $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ プロットを示す。全凍結乾燥法による PZT では $hk0$ 回折についてのプロットに勾配はみられず、この方法による誤差の範囲内では組成変動は認められない。

凍結乾燥法と同様に溶媒と溶質とを分離する物理的な方法として噴霧熱分解法がある。噴霧熱分解法の場合、鉛が高温で揮発しやすいため構成陽イオンすべてを含む溶液から品質のよい PZT を合成することは困難である¹²⁾。この点に関して、全凍結乾燥法は低温で溶質と溶媒とを分離するため有利である。

図 9 に組み合わせ法により合成された $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ プロットを示す。 $hk0$ 回折についてのプロットに勾

Fig. 8 Plots of $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ prepared by FULL method

Firing conditions : 1100°C, 1 h
○ : For $hk0$ diffraction,
● : For $00l$ diffraction

Fig. 9 Plots of $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ prepared by COMBINATION method

Firing conditions : 1100°C, 1 h
○ : For $hk0$ diffraction,
● : For $00l$ diffraction

Fig. 10 XRD patterns of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ prepared by A) DRY method, B) COMBINATION method, C) FULL method

R : Peak of rhombohedral phase

Fig. 11 XRD patterns of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ prepared by A) DRY method, B) COMBINATION method, C) FULL method

T : Peak of tetragonal phase

配はみられず、この方法による誤差の範囲内では組成変動は認められない。

組成変動のない PZT は正方晶と三方晶の相境界 (MPB) 付近でも、その組成によって決まる正方晶か三方晶の単一相となる。組成変動がある場合、相境界付近の組成の PZT は正方晶と三方晶が混在する状態となる¹³⁾。このため相境界付近の組成の X 線回折パターンを調べることで微量の組成変動を検知することができる。組み合わせ法および全凍結乾燥法により合成された PZT は $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ プロットによる方法で組成変動を検知できなかったため、相境界付近の組成の X 線回折パターンにより検討した。

図 10 に乾式法、組み合わせ法および全凍結乾燥法により合成された $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ の X 線回折パターンを示す。この組成は正方晶領域に属するが組成変動があると三方晶のピークが現われる。乾式法により合成された PZT (図 10 (A)) には三方晶のピークが現われている。組み合わせ法および全凍結乾燥法による PZT (図 10 (B) (C)) は正方晶の単一相であることから組成変動がないことがわかる。

図 11 に $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ の X 線回折パターンを示す。この組成は三方晶領域に属するが組成変動があると正方晶のピークが現われる。乾式法により合成された PZT (図 11 (A)) には、正方晶のピークが現われていることから組成変動があることがわかる。この組成についても組み合わせ法および全凍結乾燥法による PZT (図 11 (B) (C)) は三方晶の単一相であることから組成変動がないことがわかる。

図 12 に 700°C から 1000°C の間で 1 時間焼した後、1100°C で 1 時間焼結させて得られた PZT のかさ密度を示す。組み合わせ法および全凍結乾燥法による PZT はすべてのか焼温度について乾式法による PZT より密度が大きかった。また、乾式法での最大焼結密度は 6.1 g/cm³、組み合わせ法では 7.47 g/cm³、全凍結乾燥法では 7.45 g/cm³ であった。このことから、凍結乾燥法

Fig. 12 Relations between bulk density and calcining temperature

Sintering conditions : 1100°C, 1 h

□ : DRY method,

△ : COMBINATION method,

○ : FULL method

13) K. Kakegawa, J. Mohri, K. Takahashi, S. Shirasaki, *Solid State Commun.*, 24, 769(1977).

Fig. 13 Dielectric constant of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.84}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ as a function of temperature

■ : DRY method,
▲ : COMBINATION method,
● : FULL method

により得られた粉体の焼結性が優れていることがわかった。

図 13 に各方法により合成された $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.84}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ の誘電率の温度特性を示す。凍結乾燥法により合成された PZT は、乾式法により合成されたものにくらべ大きな誘電率を示している。これは凍結乾燥法により合成された PZT には組成変動がなく、焼結性もよいためと考えられる。

全凍結乾燥法および組み合わせ法で PZT を合成する際の時間的な効率について考えてみる。組み合わせ法でのチタン、ジルコ

ニウムの混合硝酸塩溶液の濃度は約 $7\sim 9\times 10^{-4}\text{ mol/g}$ 、全凍結乾燥法の場合硝酸鉛が硝酸溶液には溶けにくいため溶液の濃度は約 $2\sim 4\times 10^{-4}\text{ mol/g}$ であった。同じ重量の溶液の昇華乾燥により、組み合わせ法では全凍結乾燥法の約 2.5 倍の PZT を最終的に得ることができた。したがって時間的な効率の点からは組み合わせ法の方が有利であることがわかる。

4 結 論

チタン、ジルコニウム、鉛の混合硝酸塩溶液の凍結乾燥により得られた粉体を焼結させ PZT を合成した (全凍結乾燥法)。またチタン、ジルコニウムの混合硝酸塩溶液の凍結乾燥による酸化物と PbO との固相間反応により PZT を合成した (組み合わせ法)。そしてこれらの方法および、従来法である乾式法による PZT の生成過程、組成変動、電気的特性についての検討を行い次の結論を得た。

- 1) 乾式法では中間生成物として PbTiO_3 が生じた。組み合わせ法および全凍結乾燥法では中間生成物は生じず、比較的低い焼成温度で PZT が生成した。このことから組み合わせ法および全凍結乾燥法により得られた粉体の反応性は良好であることがわかった。
- 2) 乾式法により得られた PZT には大きな組成変動があった。組み合わせ法および全凍結乾燥法による PZT には組成変動が認められなかった。また電気的特性も優れていた。
- 3) 組み合わせ法と全凍結乾燥法を比較すると、反応活性については全凍結乾燥法の方が多少優れていた。PZT を合成する際の時間的な効率に関しては組み合わせ法の方が有利である。

Synthesis of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ by Freeze Drying Method

Satoshi KONDOU**, Kazuyuki KAKEGAWA* and Yoshinori SASAKI

Faculty of Engineering, Chiba University; Yayoi-Cho, Chiba-shi 260 Japan

** Present address: TOSOH Corporation; Hayakawa Ayase-shi 252 Japan

A lead zirconate titanate (PZT) was prepared by following methods: 1) Solid-solid reaction between TiO_2 , ZrO_2 and PbO (DRY method), 2) solid-solid reaction between PbO and a mixed oxide prepared by a freeze drying of a mixed solution of titanium nitrate and zirconium nitrate (COMBINATION method), 3) freeze drying of a mixed solution of titanium nitrate, zirconium nitrate and lead nitrate (FULL method).

By the DRY method, PbTiO_3 was formed as an intermediate product and a single phase PZT was obtained by a firing at 1100°C . By the COMBINATION method, the single phase PZT was obtained by a firing at 900°C without the formation of the intermediate product. By the FULL method, the single phase PZT was obtained by a firing at 580°C without the formation of the intermediate product. A compositional fluctuation of PZT prepared by the COMBINATION method and that by the FULL method were not detected by X-ray diffraction analysis. The sinterability of PZT prepared by the COMBINATION method and that by the FULL method were higher than that by the DRY method. The permittivity peak of PZT prepared by the COMBINATION method and that by the FULL method at the Curie temperature were about twice as large as that by the DRY method.