



水熱合成法チタン酸バリウムの粉体特性

Properties of Hydrothermal Barium Titanate Powders

国枝 武久*, 守山 史朗

Takehisa KUNIEDA* and Shirou MORIYAMA

水熱合成法にてチタン酸バリウムを作製し、XRD, TG, SEM, TEM, FT-IR, TG-MS 等を用いてその粉体特性を調べた。水熱合成直後のチタン酸バリウムはペロブスカイト中に多量の水や OH 基を含んでおり、その結晶内部には無数のポアが存在していた。このため水熱合成直後のチタン酸バリウムは立方晶を示す。

得られた水熱合成法チタン酸バリウムは焼成によって立方晶から通常の正方晶へと変化した。この焼成による変位は2段階で行われていた。1段目に500℃での焼成によってOH基が脱離し、結晶系は正方晶へと変化した。2段目に900℃以上の焼成によって結晶が再構築され、完全な正方晶へと変化した。しかしながら、この時点での粒径は大きく増加していた。

結晶内ポアを含んだ水熱合成法チタン酸バリウムに各種添加剤を加え、還元した結果、依然として結晶内には無数のポアが存在していた。

1 緒 言

近年の電子機器の軽量小型化に伴って電子機器に使用される電子部品も小型高性能化が重要な課題となっている。受動部品として使用される積層セラミックコンデンサにおいてもその波は大きく押し寄せており、形状の小型化、静電容量の増加などが求められている。積層セラミックコンデンサは誘電体と内部電極とが交互に積み重なった構造をしており、最先端の部品では誘電体層間=1μmにまで迫っている(最先端の形状は0.4mm×0.2mm)。ここで積層セラミックコンデンサの静電容量の関係式を以下に示す。形状を小型化しても静電容量を大きくすることが望まれているため、積層セラミックコンデンサには積層数増加や誘電体層の薄層化といったことが非常に重要となってくる。このため、誘電体材料となるチタン酸バリウムには誘電体層の薄層化を阻害しない、つまり粗大粒子がなく粒度分布のシャープな正方晶性微粉チタン酸バリウムが求められてくる。

式1

$$C = \epsilon \times \epsilon_0 \times \frac{n \times A}{d}$$

C: 静電容量
ε: 誘電率
ε₀: 真空の誘電率
n: 積層数
A: 実効電極面積
d: 誘電体層の厚み

チタン酸バリウムの合成法には固相法、蔭酸塩法、ゾルゲル法、水熱合成法、アルコキシド法などがあり、その製造法にはそれぞれ一長一短がある。従来、主流であった炭酸バリウムと酸化チタンによる固相法は1000℃以上の高温焼成が必要となり、微粒子に対する均一性という観点から大きな障害となった。また、液相法である蔭酸塩法チタン酸バリウムも今後の微粉化の要求を満たすには不安な面がある。

しかしながら、同じ液相法でも水熱合成法やアルコキシド法は非常に小さな前駆体を核として結晶化させるという観点から非常に有効な微粉末の製造方法であり、その粒度分布もシャープなものである。当社ではアルコキシド法チタン酸バリウムの製造法をすでに確立しており、その諸特性についても多くの調査がなされてきた。このため、筆者らは同様に微粉末の製造可能な水熱合成法に着目して研究を行った。

水熱合成法とは高温高压の水溶液を利用して無機化合物または有機化合物を合成する方法である。最もよく知られた水熱合成物としてモービル社が開発したZSM-5ゼオライトがあり、これはMTG(Methanol to gasoline)反応などに非常に優れた特性を発揮することから広く利用されている¹⁾⁻³⁾。チタン酸バリウムの水熱合成法も古くから研究が進められ⁴⁾⁻⁸⁾現在では数社が量産化してい

る。一般的な合成方法を Fig. 1 に示す。

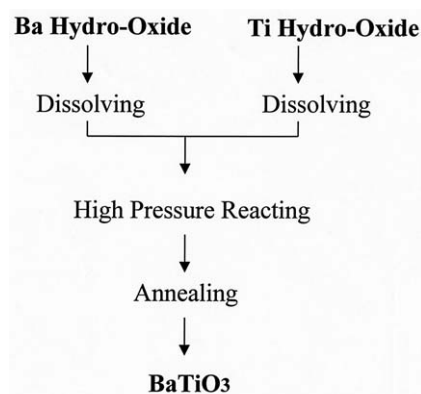


Fig. 1 Reaction process of hydrothermal barium titanate.

水熱合成法の原料には主に $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と $\text{TiO}(\text{OH})_2$ が用いられるが、工業的には BaCl_2 、 TiCl_4 溶液および NaOH などのアルカリが使用される。得られたチタン酸バリウムの粒径は出発原料や反応条件に敏感であり、細かいものでは $0.05\ \mu\text{m}$ の水熱合成法チタン酸バリウムが報告されている⁹⁾。しかしながら、この水熱合成法チタン酸バリウムは微粉ではあるもののその結晶内部には多数の OH 基欠陥やポアが含まれており、このため通常室温で正方晶を示すチタン酸バリウムが水熱合成法では立方晶を示してしまう¹⁰⁾⁻¹⁴⁾。

筆者らはこれらの報告をもとに水熱合成によるチタン酸バリウムを作製し、その粉体特性について調べたのでここに一部報告する。

2 実験

2.1 水熱合成法チタン酸バリウムの合成

水熱合成法チタン酸バリウムの Ba 源には $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot$

$8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を Ti 源には TiCl_4 溶液、 TiO_2 、加水分解チタンゲルを用いた。加水分解チタンゲルは TiCl_4 溶液をアルカリによって加水分解したものを使用している。また、アルカリ源には NaOH を用いている。

これら原料を所定量の割合にて混合後、SUS 製オートクレーブ (容量 1000 ml) を用いて水熱合成反応を行った。反応温度は $170\ ^\circ\text{C}$ 、昇温速度は $0.3\text{--}4\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 、攪拌速度は 500 rpm、反応時間は 1.5-24 時間である。

2.2 水熱合成法チタン酸バリウムの測定

得られた水熱合成法チタン酸バリウムを数回ろ過、洗浄して、 $120\ ^\circ\text{C}$ で 12 時間乾燥させた。

乾燥粉は XRD (Philips 製 X Pert), TEM (HITACHI 製 S-4500), SEM (HITACHI 製 H-7500), 粒度分布 (日機装製マイクロトラック X100), TG-DTA (セイコーインスツルメンツ製 TG/DTA 6300), FT-IR (日本分光製 FT-IR-430), TG-MS (リガク製 TG8120) を用いて測定した。また、密度は JIS R 1620 ピクノメーター法に沿って測定した。

電気特性評価は以下の方法にしたがって行った。仮焼成した水熱合成法チタン酸バリウムに所定量の添加剤を混合後、金型成型機にて $\phi = 15\ \text{mm}$ のディスクを作製した。これを還元雰囲気下で焼成し (厚さ約 1 mm)、比誘電率測定等を行った。

3 実験結果および考察

3.1 水熱合成法チタン酸バリウムの粒子形状

水熱合成反応において反応条件、原料などといった要因は生成物の粉体特性に大きな影響を及ぼす。Fig. 2 に水熱合成法チタン酸バリウムの XRD 測定結果 (管電圧 40 kv, 管電流 50 mA) を示す。

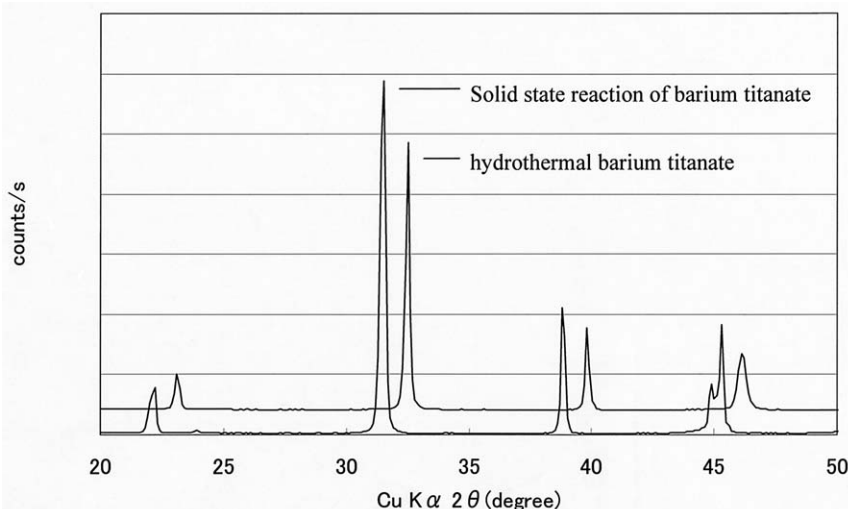


Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of barium titanate.

通常、室温では $2\theta = 45^\circ$ 付近に 2 つのピークが現れ正方晶を示すが（固相法チタン酸バリウム）、今回得られた水熱合成法チタン酸バリウムは単一のピークを示し立方晶となっている。これは水熱合成法チタン酸バリウムが示す特徴の一部である。

Table 1 に反応条件を示す。サンプル No.1 を標準反応条件として Ti 濃度、反応時間を変更した。表中の Ti 濃度、反応時間の数値はサンプル No.1 に対する倍数で表している。一般的に水熱合成反応において結晶生成機構は原料の溶解と結晶化から成り立っている。このため粒

子径の大きいものを望む場合、反応を緩やかにし種結晶を育てるとよく、逆に微粒子のものを望む場合は反応初期段階に多くの種結晶を析出させ成長を抑えるとよい。

標準条件から Ti 濃度を増加した場合、微粒の水熱化合物が得られ、また、反応時間を大幅に短縮した場合も微粒子化へとつながった。Fig. 3 にサンプル 2 の SEM 像を Fig. 4 に粒度分布を示す。SEM 像から粒子は丸い形をしており、その表面は滑らかである。粒度分布から水熱合成法チタン酸バリウムは他製造法には見られないほど均一な粒度分布をもつことがわかった。

Table 1 Effects of hydrothermal condition.

サンプルNo.	1	2	3	4
反応温度(°C)	170	170	170	170
Ti濃度	1	2.1	3.3	3.3
反応時間	1	1	1	1/3
SSA(m ² /g)	6.8	7.8	10.3	15.2
SEM径(μm)	0.22	0.17	0.12	0.10

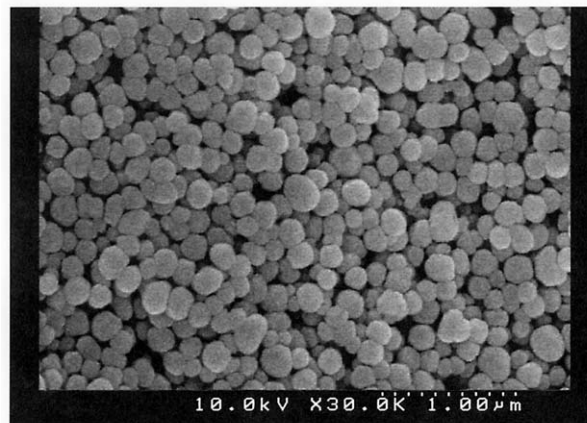


Fig. 3 SEM photograph of hydrothermal barium titanate.

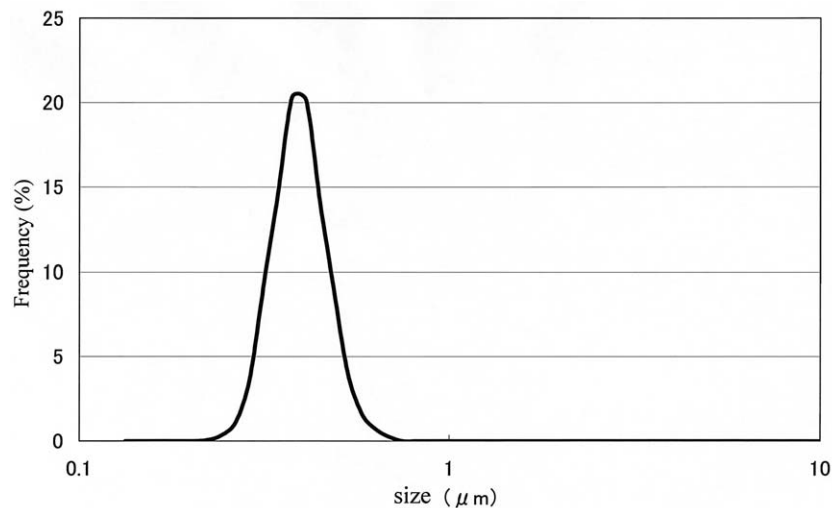


Fig. 4 Particle size distribution of hydrothermal barium titanate.

水熱合成前の前駆体も極めて重要な要因となる。Fig. 5に前駆体原料を変更して作製したサンプルのSEM像を示す。SEM像から平均粒子径は $0.07\mu\text{m}$ であった。

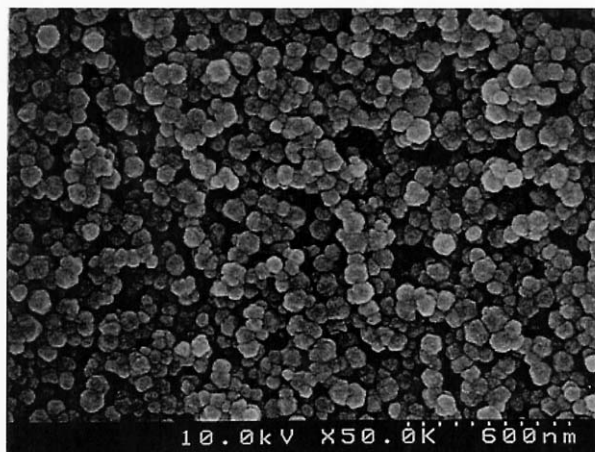


Fig. 5 SEM photograph of hydrothermal barium titanate.

3.2 水熱合成法チタン酸バリウムのキャラクターション

3.1で述べたように水熱合成法チタン酸バリウムは室温において立方晶を示す。この特異的な特徴を明らかにするためXRD, TG, TG-MS, IR等の測定を行った。

Fig. 6に150-1200℃で焼成した水熱合成法チタン酸バリウムのXRDによる c/a 値および真比重結果を示す(c/a 値が大きいほど正方晶性を示し式1における ϵ 向上に有利となる)。焼成温度の増加に伴って c/a および真比重とも増加していることが分かる。しかしながら、焼成温度に対する増加傾向はそれぞれ異なっている。 c/a の場合、300-500℃と900℃-1100℃の2段階で増加しているのに対し、真比重は300℃で一度減少し、その後900℃からは急激に増加した。

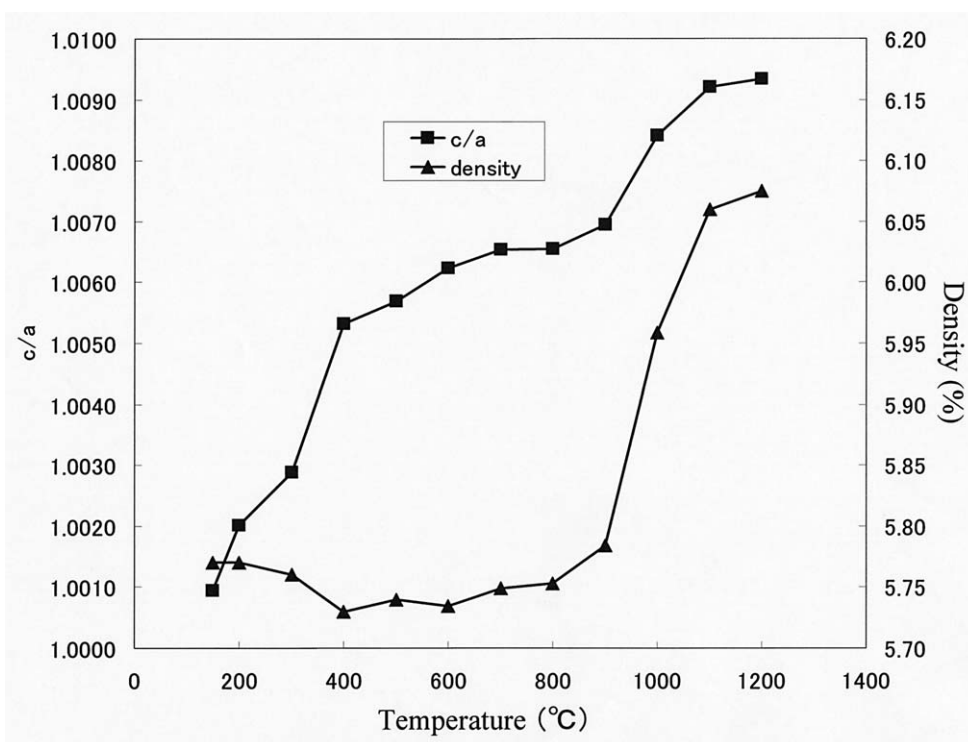


Fig. 6 c/a ratio of the crystallite and density as function of various annealing temperature.

Fig. 7 に TG 測定結果を示す。(Air 雰囲気下, 昇温速度 10 °C/min)。測定結果より I: 室温 - 約 70 °C, II: 約 260 °C - 約 510 °C, III: 約 770 °C - 約 880 °C の 3 段階で重量減少が見られた。I 段階は物理吸着水の脱離によるもの

であり III 段階は未反応の炭酸バリウムの分解によるものと思われる。ここで II 段階は先程の c/a, 真比重の結果で見られた変化と焼成温度が一致しており, この温度で何らかの現象が起きているものと思われる。

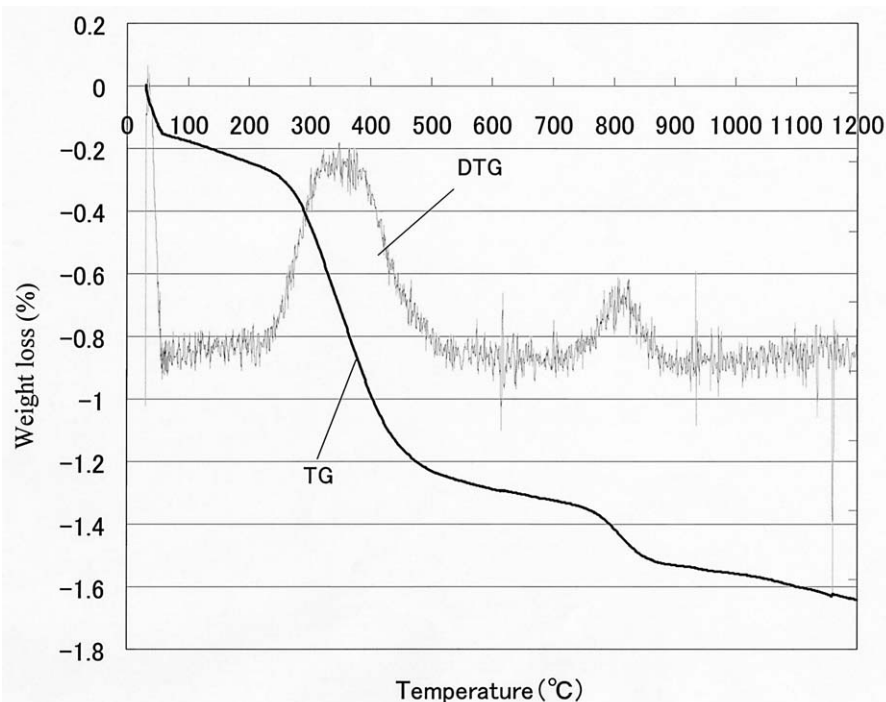


Fig. 7 TG curves of hydrothermal barium titanate.

Fig. 8 に TG-MS 測定結果を示す(真空雰囲気下, 昇温速度 30 °C/min)。検出した質量数は 2: H₂, 18: H₂O, 28: CO, 32: O₂, 44: CO₂ である。測定機器上の問題から H₂ は O₂ に対して 100 倍感度が低い。Fig. 8-1 は H₂, H₂O, CO, CO₂ のチャートであり, Fig. 8-2 はその拡大チャートである。Fig. 8-3 は O₂ のチャートである。これらより 80 °C 付近で物理吸着水の脱水が起き, 560 °C 付近で水酸化バリウムの無水物化が起きていることが分かる。また, それ以外の温度領域においても多量の H₂O が検出された。CO₂, O₂, CO の結果から 270 °C において不純物有機化合物の分解が起これ, 840 °C 付近において BaCO₃ の分解が起きていることが分かる。しかしながら, この BaCO₃ 分解 (770-880 °C) による結晶系への影響は Fig. 6 の結果から考えてほとんどないものと思われる。次に Fig. 7 において最大の重量減少を示した II: 約 260 °C - 約 510 °C に着目すると, この領域において H₂ の脱離が確認された。前述したように H₂ は O₂ に対して 100 倍感

度が低く, この重量減少量から考察すると, 水熱合成法チタン酸バリウムからは多量の H₂ が放出されたことになる。ここで一つ興味深い点は 910 °C という高温においても H₂ の脱離が見られた点である。

次に 150-1200 °C で焼成したサンプルの IR 測定を行った。ここで試料中に含まれる物理吸着水は IR 測定結果に大きな影響を及ぼす。このため, 測定前処理として 130 °C, 1 時間の真空乾燥を行った。Fig. 9 に差スペクトル結果 (ベーススペクトルは 1200 °C 焼成後の水熱合成法チタン酸バリウムである) を示す。300 °C 焼成品では 3500, 1634 cm⁻¹ 付近に OH 基, 1430 cm⁻¹ に CO₃²⁻ のピークが見られる。この OH 基は 500 °C 焼成により大きく減少し, その後の 1000 °C 焼成で完全に見られなくなった。これらの結果から 300-500 °C において H₂ や H₂O として大部分の OH 基が脱離し, 結晶上の歪みが改善され, c/a の増加および密度の減少につながったものと考えられる。

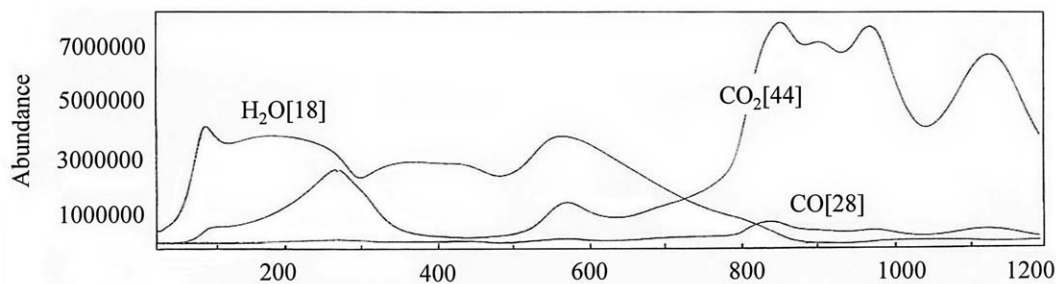


Fig. 8-1 MS chromatogram of evolved gas from TG of hydrothermal barium titanate (CO₂, CO, H₂O).

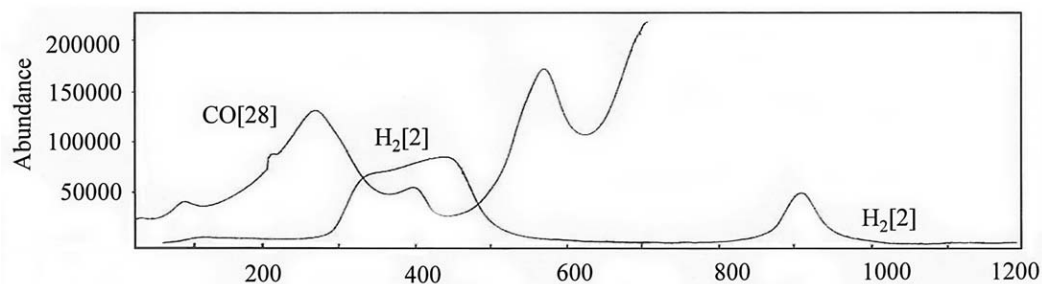


Fig. 8-2 MS chromatogram of evolved gas from TG of hydrothermal barium titanate (CO, H₂).

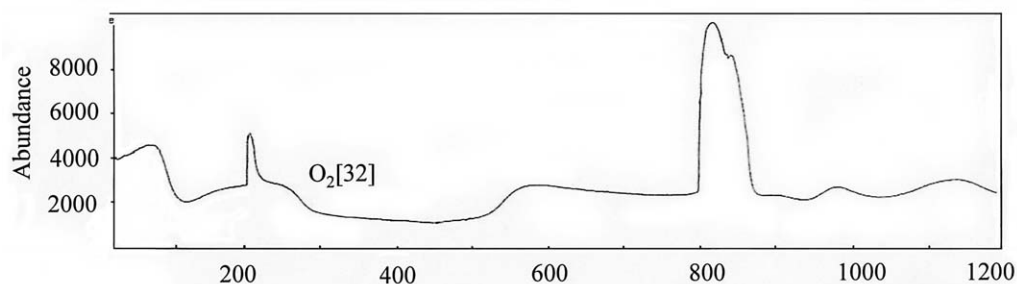


Fig. 8-3 MS chromatogram of evolved gas from TG of hydrothermal barium titanate (O₂).

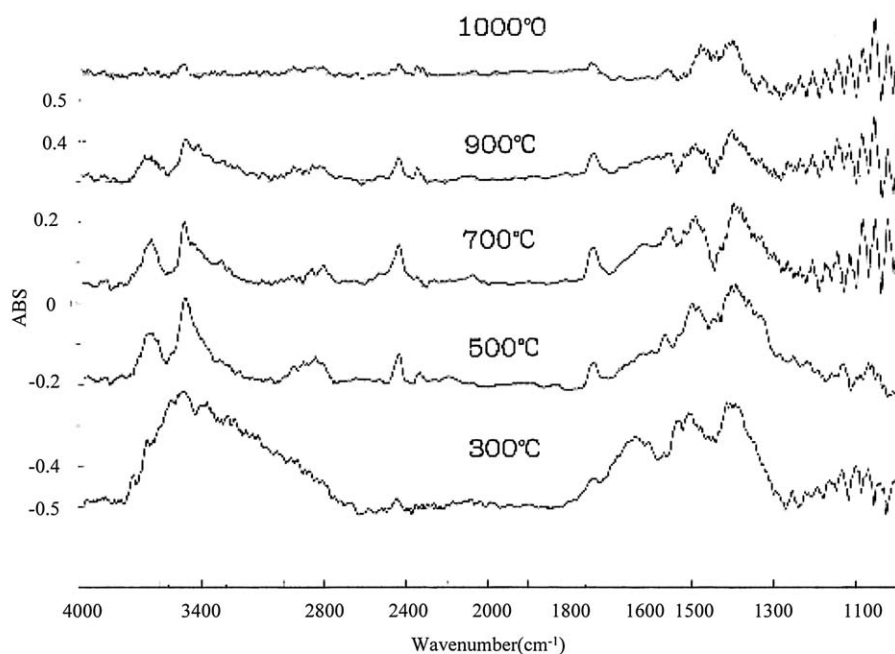


Fig. 9 FT-IR spectra of hydrothermal barium titanate.

焼成による粒子形状への影響を確認するために TEM 観察を行った (Fig. 10- 各温度での比表面積値も記載している)。TEM 像より水熱合成法チタン酸バリウムには多量の結晶内ポアが存在していることがわかる。この結晶内ポアは本格的に粒成長の始まった 900 °C 以上の焼成で徐々に消滅した。また、TEM 像や比表面積値からも分かるように 900 °C 以上という熱エネルギーは粒子間の固相反応を引き起こし粒子の成長 (粒成長) へとつながっている。ここで Wada¹⁵⁾ らは加水分解法チタン酸バリウムを使って焼成温度に対する c/a や結晶内ポアの影響に

ついて次のように考察している。加水分解法チタン酸バリウムを 800 °C 以上で焼成することによって粒子同士の固相反応による粒成長が引き起こされ、この新たに成長 (再構築) された領域が高い正方晶性を示すと報告している。今回の結果は 900 °C 以上で粒成長が引き起こされ、これと同時に c/a は大きく上昇しており Wada らの報告を指示している。また 900 °C 以上での密度上昇の原因は固相反応による結晶内ポアの消滅が大きく寄与しているものと考えられる。

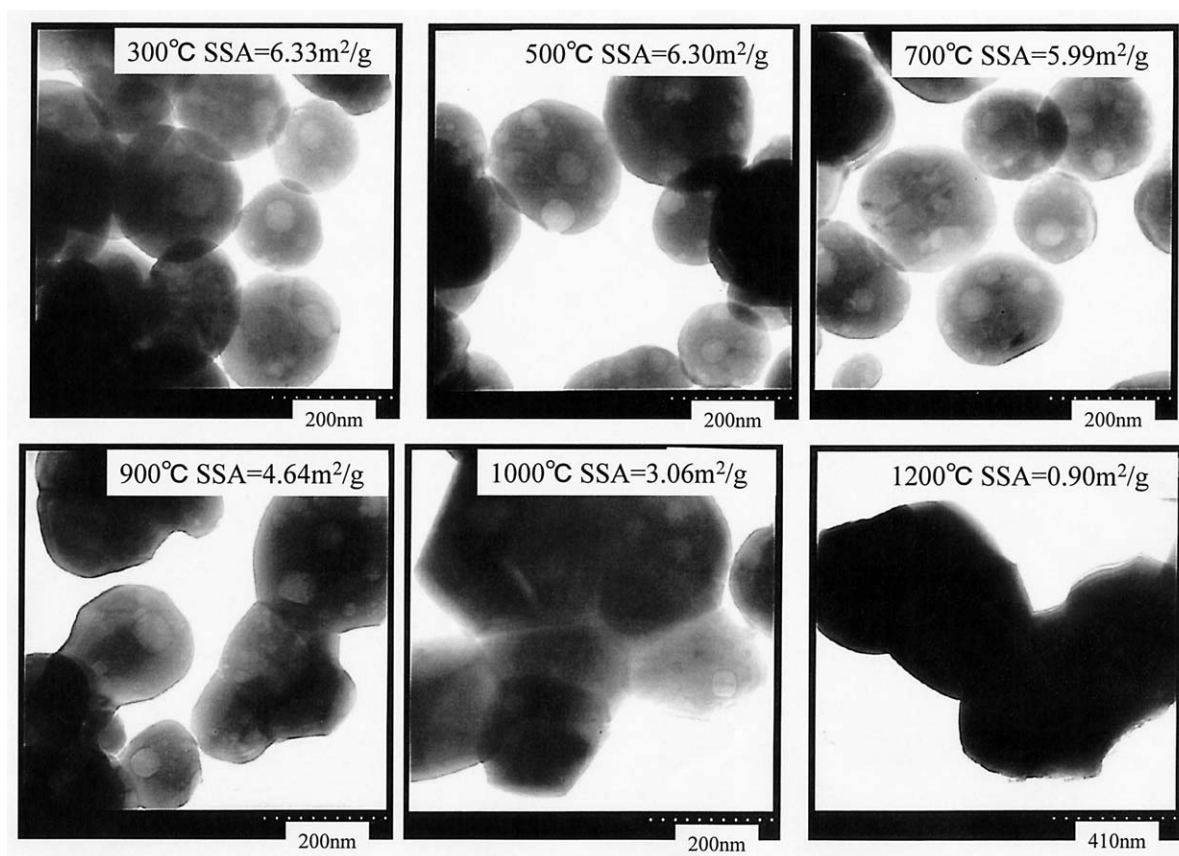


Fig. 10 TEM photographs of hydrothermal barium titanate.

ここで、TG-MS 測定における 910 °C 付近での H₂ の脱離は IR, TEM 像の結果から以下のように推察される。水熱合成法チタン酸バリウムの OH 基は 260 °C-510 °C 焼成により H₂ となって結晶から取り除かれる。このとき、結晶内ポア付近にある OH 基欠陥は結晶外に放出されず、結晶内ポアに向かって放出される可能性が高い。結晶内ポアに取り残された H₂ は 900 °C 以下では放出されることはなく、それ以上の熱エネルギーを与えることによってポアが消滅し、ここできちんと放出される。

また、結晶内に取り込まれた OH 基の構造について推察すると以下になる。水熱合成直後のチタン酸バリウムはバルクで見ると Ba/Ti=1.000 を示しているが、実際は Ba_(1-X)TiO₃ と XBaCO₃ から成り立っている。このことから水熱合成法チタン酸バリウムには Ba²⁺ 空位が多数存在しており、この空位には O と結びついた OH 基や反応溶媒である H₂O が多量に組み込まれているものと思われる。

今までの結果をまとめると水熱合成法チタン酸バリウムの結晶学的特徴は以下になる。

水熱合成法チタン酸バリウムは XRD, TG, TG-MS, IR などから多量の H₂O, OH 基および結晶内ポアを含んでおり、その結果、結晶構造に大きな歪が生じて立方晶へと変化している。この特異的な変位は焼成によって通常の正方晶へと変化するが、その道のりはとてもユニークである。まず、1 段目に 300-500 °C において OH 基の脱離が起こり、ここで一度、大きく正方晶へと変化する。しかしながら、この段階では結晶内ポアが存在しており、完全な正方晶へととはつながっていない。2 段目に 800 °C

において残留炭酸バリウムの分解が起こるが、これは結晶構造上ほとんど影響を及ぼさない。3 段目に 900 °C 以上の熱エネルギーによって粒子同士の固相反応が引き起こされ、結晶内ポアの消滅とともに結晶は再構築される。その結果、再構築された領域は完全な正方晶を示し、結晶構造上大きく改善されるが、この時点での粒径はきわめて大きく育っている。

以上のことから、水熱合成法が液相反応である以上、誘電体材料として求められる結晶欠陥のない正方晶性の微粉チタン酸バリウムを得ることは難しいことのように思われる。これを解決するためにはできる限り微粉のチタン酸バリウムを合成し（例えば 50 nm 以下）、その後の焼成による粒成長を抑制しながら結晶を再構築しなければならない。

最後に水熱合成法チタン酸バリウムの電気特性について評価した。650 °C の焼成により OH 基を除去した水熱合成法チタン酸バリウムに各種添加剤を混合し、還元焼成後、誘電率測定を行った。参考のために結晶内ポアを含まない酢酸塩法チタン酸バリウムについても同様に評価した。Table 2 に粉体特性結果を Fig. 11 に電気特性結果を示す。上述の式 1 が示すように ϵ は高ければ高いほうがよい。また、各測定温度に対する ϵ 変化率 $\Delta C/C_{25}$ (25 °C の ϵ を基準にする) はフラットなものが望まれる。Fig. 11 の結果から低 c/a, 低密度、結晶内ポアの有無による ϵ および $\Delta C/C_{25}$ への影響はほとんど見られなかった。これは測定に使用したディスクの厚みが厚いためにこれらの影響が抑えられた可能性がある。

Table 2 Property of various barium titanate.

	Ba/Ti	SSA(m ² /g)	density(g/cm ³)	c/a
Hydrothermal method	1.000	6	5.80	1.007
Oxalate method	1.000	6	6.00	1.009

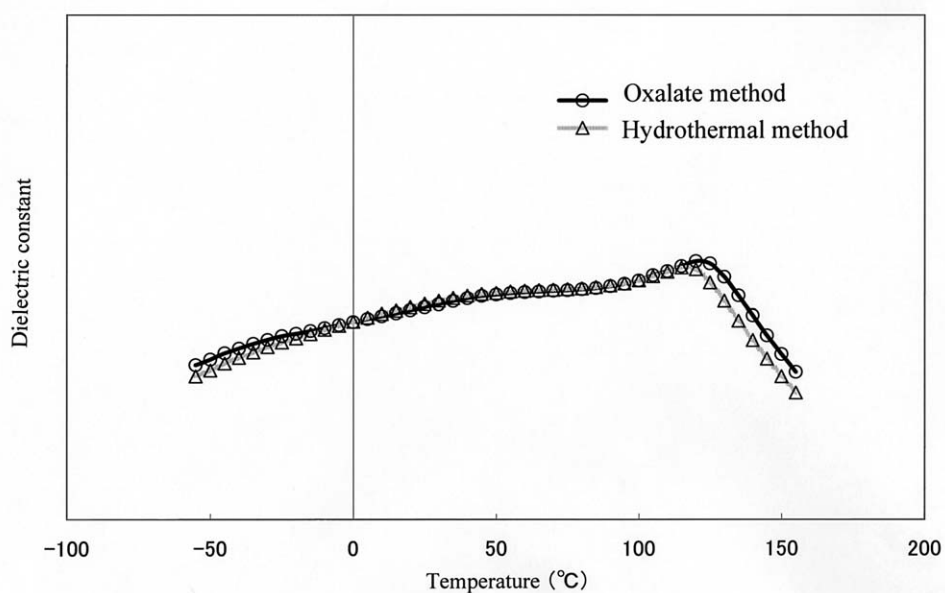


Fig. 11-1 TC of the dielectric constant for various barium titanate.

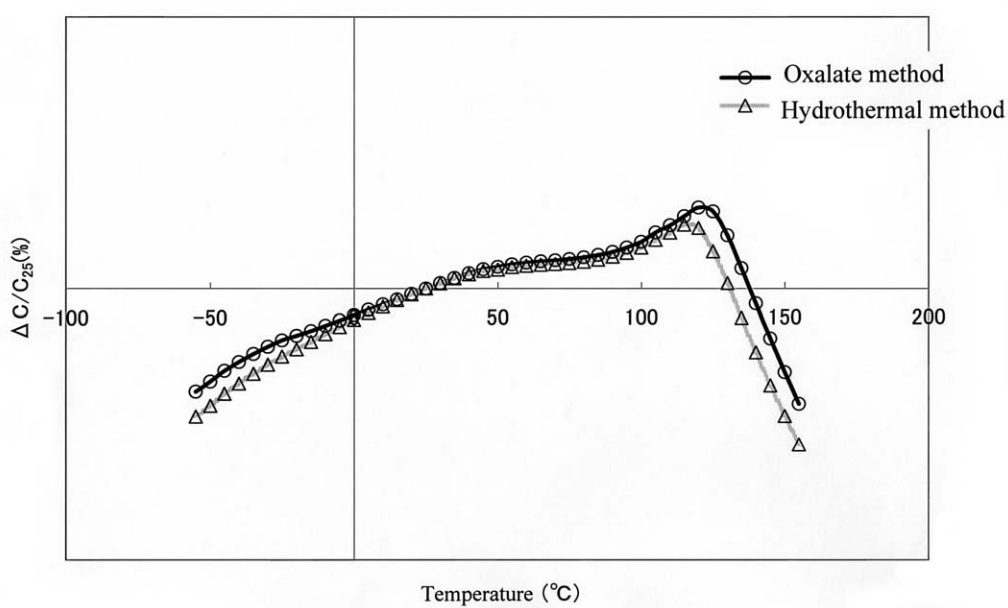


Fig. 11-2 TCC curves for various barium titanate.

4 結 論

水熱合成法によりチタン酸バリウムを合成し、その粉体特性について評価した結果、以下の結論を得た。

- 1) 水熱合成反応において反応条件は粒子径にきわめて重要な要因となる。微粒子を得るには短時間で多数の核を発生させ、その核の成長を抑えることが重要である。そのため基本的には反応濃度を上げ、反応時間を短くすることで微粒子化へとつながる。また反応前の前駆体も生成物の粒子径に大きな影響を及ぼす。
- 2) 水熱合成法チタン酸バリウムは結晶内欠陥 (H_2O , OH 基, 結晶内ポア) により立方晶構造をとっている。この結晶内欠陥は焼成によって2段階の修復過程を経て正方晶へと変化するが、それに伴って粒子径は大きく増加する。

最後に添加剤混合後に還元焼成した水熱合成法チタン酸バリウムのセラミック片のTEM像を示す (Fig. 12)。セラミック化しているにもかかわらず、結晶内には依然としてポアが存在していた。結晶内ポアを含んだままのチタン酸バリウムを使用して積層セラミックコンデンサを製造した場合、その製品中には依然として結晶内ポアが含まれている可能性がある。



Fig. 12 TEM photographs of sintered hydrothermal barium titanate.

文 献

- 1) Kaeding, W. W.; Barile, G. C.; Wu, M. M., Catal. Rev.-Sci. Eng., 26, 577, (1984).
- 2) Weissmermel, K.; Arpe, H.-J., Industrial Organic Chemistry 2nd Revised & Extended Ed., p 330-336, (1993).
- 3) 酒井敏幸, ゼオライト, 5, 19, (1988).
- 4) 久保輝一郎, 神力善一, 工業化学雑誌, 第59巻, 第8号, (1956).
- 5) 久保輝一郎, 加藤誠軌, 藤田恭, 工業化学雑誌, 第71巻, 第1号, (1968).
- 6) 金子正治, 井本文夫, 日本化学会誌, 6, (1975).
- 7) K. Fukai, K. Hidaka, M. Aoki and K. Abe, Ceramics International, 16, (1990), 285-290.
- 8) Reza Asiaie, Weidong Zhu, Sheikh A. Akbar, and Prabir K. Dutta, Chem. Mater. (1996), 8.
- 9) H. Kumazawa, S. Annen, E. Sada, Journal of Materials Science, 30, (1995), 4740-4744.
- 10) Detlev Hennings, Seriyati, Journal of European Ceramic Society, 9, (1992), 41-46.
- 11) Er-Wei Shi, Chang-Tai Xia, Wei-Zhou Zhong, Bu-Guo Wang, Chu-De Feng, Journal of American Ceramic Society, 80, (1997), 1567-1572.
- 12) Xia Changtai, Shi Erwei, Zhong Weizhuo, GuoJingkun, Chinese Science Bulletin vol. 40, (1995).
- 13) S. Wada, T. Suzuki and T. Noma, J. Ceram. Soc., 104, 383-392, (1996).
- 14) Y. Sakabe, N. Wada and Y. Hamaji, Journal of The Korean Physical Society, 32, February, (1998).
- 15) The 11th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 2003 年予稿集, 15-22.

Abstract

The Hydrothermal synthesis of barium titanate was studied using XRD, TG, SEM, FT-IR, and TG-MS. Hydrothermal barium titanate has an abundance of water, OH groups and internal porosity within its structure, and as a result, hydrothermal barium titanate exists as a perovskite crystal having a cubic structure.

Upon annealing the hydrothermal barium titanate, its structure is transformed from cubic to tetragonal. This transformation occurred in two steps while annealing. At the first step, the cubic perovskite powder released OH groups when heated to 500°C and at the second step, the crystal was converted into a totally tetragonal perovskite crystal when additionally heated to 900°C completing the annealing process. However, it was noted that the particle diameter of the crystal increased during the second step.

We doped hydrothermal barium titanate with heavy metal ions, after that, it was sintered and investigated. Sintered hydrothermal barium titanate still retained its property of having innumerable internal porosity.



著 者

氏名 国枝 武久*

Takehisa KUNIEDA*

所属 電材事業本部

電材研究部

電子セラミック材料グループ



著 者

氏名 守山 史朗

Shirou MORIYAMA

所属 電材事業本部

電材研究部

電子セラミック材料グループ