

# 化学量論的高純度チタン酸バリウム微粉末の焼結

久高克也\* 飯泉清賢\*\*  
丸山哲司\*\*\* 高橋明\*\*\*\*

## Sintering of Stoichiometric and High Purity Barium Titanate Fine Powder

Katsuya KUDAKA, Kiyokata IIZUMI  
Tetsuji MARUYAMA and Akira TAKAHASHI

We studied the sintering behavior of stoichiometric and high purity barium titanate fine powder produced by the pyrolysis of barium titanium (IV) bis (oxalate) oxide at various temperatures.

Titanate particle size increases with pyrolysis temperature. Pyrolysis of the oxalate at 900°C produces most sinterable fine powder and the sintering of the titanate fine powder needs temperature of 1250°C at least. Microstructure of the titanate ceramics shows normal grain growth and this suggests that the titanate powders from the oxalate have relatively narrow particle size-distribution and high purity. The dielectric constant of the titanate ceramics at room temperature is much higher than those of conventional barium titanate ceramics. Dielectric constant at room temperature decreases as grain size increases in the range of this study.

### 要 旨

ビス(シュウ酸)酸化チタン(IV)バリウムの熱分解により生成した化学量論的、高純度 BaTiO<sub>3</sub> 微粉末の焼結性について検討し次の結果を得た。

(1) 熱分解によって生成した BaTiO<sub>3</sub> 粉末は分解温度が高くなるに従って粒成長し、粉体の表面エネルギーは減少する。(2) 分解温度 900°C のとき焼結体の相対密度は最大値を示した。すなわち最適熱分解温度は 900°C である。また BaTiO<sub>3</sub> 粉末の焼結には少なくとも 1250°C 以上の温度が

必要である。(3) 焼結体の結晶粒径は、焼結温度の上昇に従って正常な粒成長を示すことから、熱分解により生成した BaTiO<sub>3</sub> 粉末は狭い粒径分布をもち高純度であると推定できる。(4) BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の室温における誘電率は、BaCO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> から出発する従来の方法により調整された BaTiO<sub>3</sub> セラミックスの誘電率よりはるかに高い値を示した。(5) BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の結晶粒径が小さくなるに従って、室温における誘電率は増加する。

### 1. 緒 言

BaTiO<sub>3</sub> の合成は一般に BaCO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> 間の固相反応による方法が用いられているが、化学量論的、高純度の BaTiO<sub>3</sub> 微粉末は TiCl<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O および H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O の水溶液間の反応

\* 工業化学科教授

\*\* 工業化学科助手

\*\*\* 54 年度卒業

\*\*\*\* 55 年度卒業

昭和 58 年 9 月 10 日受理

により沈殿した、ビス(シュウ酸)酸化チタン(IV)バリウム  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (以下シュウ酸塩と略記する)を熱分解することによって合成される<sup>1)</sup>。シュウ酸塩を経過して合成される  $\text{BaTiO}_3$  セラミックスの物性は、シュウ酸塩の熱分解条件および生成した  $\text{BaTiO}_3$  粉末の焼結条件等の諸条件によって左右される<sup>2,3)</sup>。

本研究ではシュウ酸塩の熱分解により生成した高純度、化学量論的  $\text{BaTiO}_3$  微粉末の粒径、圧粉性、焼結体の見かけ密度の測定および SEM による微細構造の観察等によりシュウ酸塩を経過する  $\text{BaTiO}_3$  粉末の焼結性について検討し、さらに焼結体の誘電率の測定を行った。

## 2. 実験方法

試料のシュウ酸塩は  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を出発原料として、Clabaugh<sup>1)</sup>の方法に従って合成した<sup>4)</sup>。このシュウ酸塩を 700, 800, 900, 1000 および 1100°C の各温度で 1 時間の熱分解を行い、 $\text{BaTiO}_3$  粉末を生成した。 $\text{BaTiO}_3$  粉末の粒径は BET 法により測定した比表面積から計算し、さらに X 線回折(ターゲット Cu, Ni フィルター)による (222) 回折ピークの広がりから Scherrer の式により、結晶子の大きさを求めた。シュウ酸塩の熱分解により生成した  $\text{BaTiO}_3$  粉末は凝集する傾向があるため、メノウボールを使用しエタノール中で 4 時間のボールミル粉碎で凝集をときほぐした。次に  $\text{BaTiO}_3$  粉末を 100 MPa の圧力で圧縮成形し、圧粉体の相対密度を求めることにより  $\text{BaTiO}_3$  粉末の圧粉性について検討した。 $\text{BaTiO}_3$  圧粉体は昇温速度を 150 °C/h とし 1200, 1250, 1300, 1350 および 1400°C の各温度で 1 時間の焼結を行い、焼結体の見かけ密度の測定、SEM による微細構造の観察等により、シュウ酸塩を熱分解して生成した  $\text{BaTiO}_3$  粉末の焼結性について検討し、さらにユニバーサルブリッジを使用し、1 kHz で誘電率の測定を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 $\text{BaTiO}_3$ 粉末の粒径

図 1 にシュウ酸塩の熱分解温度と BET 法から求めた  $\text{BaTiO}_3$  粉末の粒径および X 線回折による結晶子の大きさの関係を示す。熱分解温度 900°C では BET 法による粒径は 0.2  $\mu\text{m}$ 、結晶子の大きさは 0.04  $\mu\text{m}$  であり、シュウ酸塩の熱分解により生成した  $\text{BaTiO}_3$  粉末が超微粉であることがわかる。一般に BET 法から求めた粒子径は、X 線回折による結晶子より大きい、図において熱分解温度が高くなるに従って  $\text{BaTiO}_3$  粉末は粒成長し、粉末の表面エネルギーは減少することを示している。

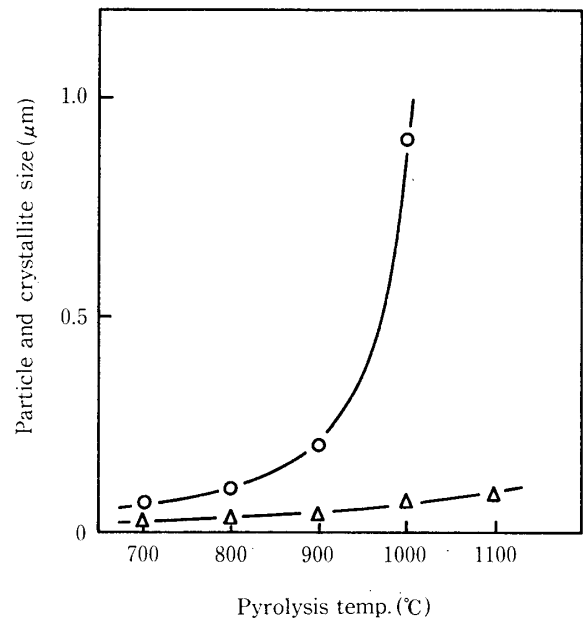


Fig. 1 The dependence of particle and crystallite size of  $\text{BaTiO}_3$  on pyrolysis temperature; (—○—) particle size; (—△—) crystallite size.

### 3.2 $\text{BaTiO}_3$ 粉末の圧粉性

図 2 にシュウ酸塩の熱分解温度と 100 MPa の圧力で成型した  $\text{BaTiO}_3$  圧粉体の相対密度を示す。シュウ酸塩の熱分解温度が高くなるに従って圧粉体の相対密度は増加し、圧粉性は増大する。熱分解温度 700~1100°C の範囲で圧粉体の相対密度は約 43~64% の低い値を示しているが、これ

はシュウ酸塩の熱分解によって生成した  $\text{BaTiO}_3$  粉末が凝集粒子を形成する傾向がある<sup>2)</sup> ためと考えられる。一般に固体塩の熱分解によって生成する粒子は母塩の骨格の中に多数の核を生じ、それが成長することによって生成される<sup>5)</sup>。従って低い分解温度で生成した  $\text{BaTiO}_3$  粉末は、シュウ酸塩の外形を残した形骸粒子を形成し、その中に多数の凝集粒子を含有するために圧粉性が悪くなると考えられる。また熱分解温度が高くなるに従って、シュウ酸塩の骨格が消失するため圧粉性が増大すると考えられる。

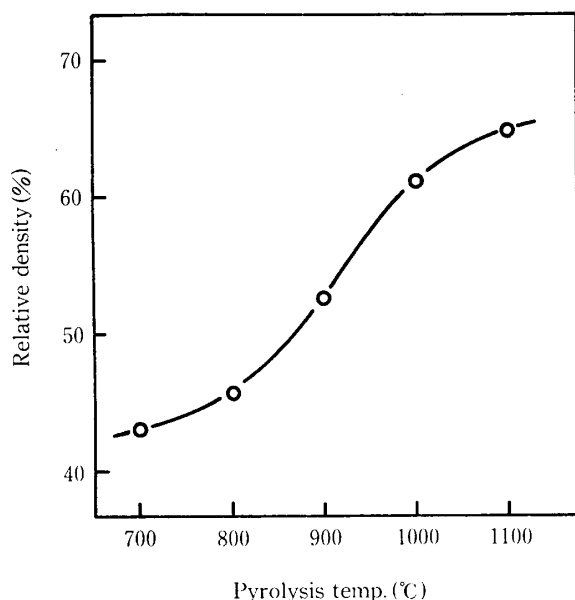


Fig. 2 Relative density of green compacts of  $\text{BaTiO}_3$  powder (pressed at 100 MPa).

### 3.3 高純度 $\text{BaTiO}_3$ 粉末の焼結

図3にシュウ酸塩の熱分解温度と 1200, 1250, 1300, 1350, および 1400°C の各温度で焼結した焼結体の相対密度を示す。焼結体の相対密度は熱分解温度 900°C で最大値を示しており、この  $\text{BaTiO}_3$  粉末の焼結性が最も良いことがわかる。従ってシュウ酸塩の最適分解温度は 900°C であると考えられる。前述のように 900°C 以下で生成した  $\text{BaTiO}_3$  粉末は圧粉性が低く、形骸粒子が粗粒子のような作用をするため、また分解温度 900°C 以上で生成した  $\text{BaTiO}_3$  粉末は、粒成長による表面

エネルギーの減少のため、いずれも焼結の進行が遅く、相対密度が低くなると考えられる。さらに焼結温度 1200°C と 1250°C の間に相対密度の急激な増加が認められることから、シュウ酸塩の熱分解により生成した  $\text{BaTiO}_3$  粉末の焼結には少なくとも 1250°C 以上の温度が必要であると考えられる。

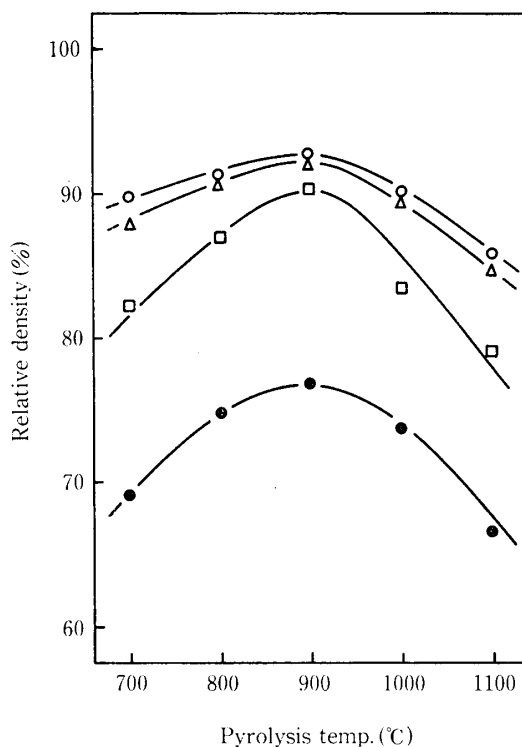


Fig. 3 The dependence of relative densities of  $\text{BaTiO}_3$  sintered at various temperatures on pyrolysis temperature; (—●—) 1200; (—□—) 1250; (—△—) 1350; (—○—) 1400°C.

### 3.4 結晶粒度

図4の(a)~(c)にシュウ酸塩を 900°C で分解し、それぞれ 1250, 1300 および 1350°C で 1 時間焼結した  $\text{BaTiO}_3$  焼結体の表面の SEM 写真を示す。SEM 写真から Fullman の方法<sup>6)</sup>により求めた平均粒径はそれぞれ 4, 9 および 20  $\mu\text{m}$  であり、1300~1350°C の間では急激な粒成長を示している。さらに(c)において結晶の交差点での平均の角度は約 120° であり正常な結晶成長<sup>7)</sup>であることを示している。 $\text{BaCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  から出発する従来の乾式合成法による  $\text{BaTiO}_3$  セラミッ

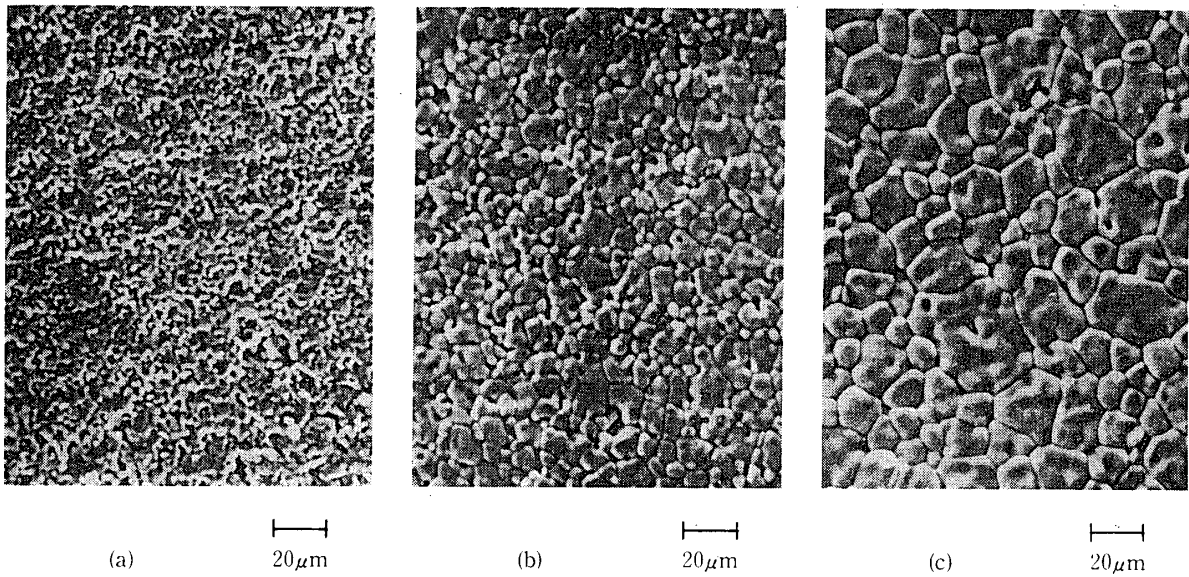


Fig. 4 Scanning electron micrographs of  $\text{BaTiO}_3$  sintered at (a) 1250, (b) 1300, and (c) 1350°C.

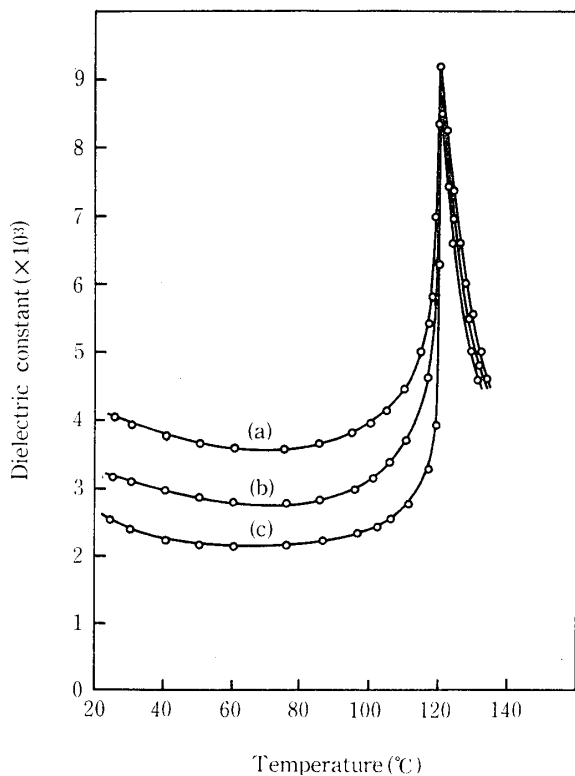


Fig. 5 Temperature dependence of dielectric constants in  $\text{BaTiO}_3$  sintered at (a) 1250, (b) 1300 and (c) 1350°C.

クスでは、少数の結晶粒子が均一な結晶粒子からなるマトリックスを消費し、2次再結晶による異常粒成長を示すことがある。一般に出発原料の広い粒径分布あるいは不純物等が2次再結晶の原因

となる<sup>7)</sup>。図4において結晶粒子は正常な成長を示しており、シュウ酸塩の熱分解により生成した $\text{BaTiO}_3$ 粉末は比較的狭い粒径分布をもち、高純度であると推定できる。

### 3.5 誘電率

図5にシュウ酸塩を900°Cで分解生成した $\text{BaTiO}_3$ 粉末を1250, 1300および1350°Cで焼結した $\text{BaTiO}_3$ 焼結体の誘電率の温度特性を示した。焼結体の室温における誘電率はそれぞれ約4000, 3000および2500であり、焼結温度1250~1350°Cの範囲では焼結温度が低くなるに従って誘電率は増加する。これらの値は従来の乾式合成法により調整された $\text{BaTiO}_3$ セラミックスの誘電率よりはるかに高い値である。また室温における誘電率は結晶粒径が小さくなるに従って増加しておりこれはK. Kinoshita<sup>8)</sup>等のデータと一致する。

## 4. 結 論

ビス(シュウ酸)酸化チタン(IV)バリウムを熱分解により生成した化学量論的、高純度 $\text{BaTiO}_3$ 粉末の焼結性について調べ、次の結果を得た。

(1) シュウ酸塩の熱分解により生成した $\text{BaTiO}_3$ 粉末の粒径は分解温度が高くなるに従って

増加し、粉体の表面エネルギーは減少する。(2)  $\text{BaTiO}_3$  焼結体の相対密度は、シュウ酸塩の分温解度  $900^\circ\text{C}$  のとき最大値を示し、シュウ酸塩の最適熱分解温度は  $900^\circ\text{C}$  である。また  $\text{BaTiO}_3$  粉末の焼結には少なくとも  $1250^\circ\text{C}$  以上の温度が必要である。(3) 焼結体の結晶粒子は正常な粒成長を示し、シュウ酸塩の熱分解により生成した  $\text{BaTiO}_3$  粉末は、従来の方法で合成した  $\text{BaTiO}_3$  粉末より狭い粒径分布をもち、かつ高純度であると推定できる。(4)  $\text{BaTiO}_3$  焼結体の結晶粒径が小さくなるに従って室温における誘電率は増加する。(5)  $\text{BaTiO}_3$  焼結体の室温における誘電率は、焼結温度  $1250^\circ\text{C}$  で約 4000 を示しこれは従来の乾式合成法により合成された  $\text{BaTiO}_3$  セラミックスの誘電率よりはるかに高い値である。

#### 謝 辞

本研究にあたり種々御援助頂いた E. I. DU-

PONT DE NEMOURS & COMPANY 佐々木高一氏に感謝します。

#### 文 献

- 1) W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard and R. Gilchrist, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **56**, 289 (1956).
- 2) M. N. Swilam, A. M. Gadalla, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **74**, 159 (1975).
- 3) 久高克也, *エレクトロニクセラミクス*, 夏号, 57 (1982).
- 4) K. Kudaka, K. Iizumi, K. Sasaki, *Am. Cer. Soc. Bull.*, **61**, 1236 (1982).
- 5) 久保輝一郎, “粉体” 丸善 (1979) P. 44.
- 6) R. L. Fullman, *J. Metal*, **5**, 447 (1953).
- 7) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlman, “Introduction to Ceramics” John Wiley & Sons (1976) P. 448.
- 8) K. Kinoshita, A. Yamaji, *J. Appl. Phys.*, **47**, 371 (1976).