

# エマルジョン-炭化法によるチタン酸バリウムの 高純度球状微粉末の合成

江 見 森\*<sup>1</sup> 飯 泉 清 賢\*<sup>2</sup> 久 高 克 也\*<sup>3</sup>

## Synthesis of Spherical Barium Titanate Fine Powder by Emulsion-Char Method

Shigeru EMI, Kiyokata IIZUMI, Katsuya KUDAKA

Spherical BaTiO<sub>3</sub> fine powders were synthesized by emulsion-char method using titanium tetraisopropoxide, citric anhydride and barium carbonate as the aqueous phase, high boiling-temp. oil (Hi-CALL K-350) and low boiling-temp. oil (ISOPAR-M) as the organic phase and surfactant, Span 80 as the emulsifier. On preparation of emulsion of aqueous BaTiO<sub>3</sub> precursor solution, it was found that 1.22 gravity of the aqueous solution, 0.03 mixing ratio of aqueous solution/organic phase, 0.2 mixing ratio of high boiling-temp. oil/ low boiling-temp. oil and 1.97 g/100 ml mixing quantity of the surfactant produced stable water-in-oil (w/o) type emulsions by mechanical stirring. Spherical fine powders were produced from evaporation of the w/o emulsions. On preparation of sintered BaTiO<sub>3</sub>, calcination temperature and sintering temperature were examined.

### 1. 緒 言

広く電子材料用原料粉末として使用されるチタン酸バリウムは一般に酸化チタンと炭酸バリウムの固相反応によって量産されているが、電子部品の高性能化に伴い原料粉末の純度や粒度などが重要な因子となり、高純度、高活性の低温焼結が可能な粉末の湿式合成法の研究開発がなされている。チタン酸バリウムの湿式合成法には、クエン酸塩法<sup>1)</sup>、シュウ酸塩法<sup>2),3)</sup>、ゾルゲル法<sup>4)</sup>などがあり、いずれも高純度の微粉末を生成するが、一般に圧粉性が悪いため高密度の焼結体が得にくい<sup>5),6)</sup>。

ところで、エマルジョン-炭化法は、粒径1~3 μmの微細で、球状、かつほぼ均一の粒度の圧粉性のよいセラミックス微粉末を合成するために開

発されてきた<sup>7),8)</sup>。すなわちセラミック前駆体水溶液の水/油型エマルジョンを用い、熱油浴中で油分および水分の蒸発により炭素被覆酸化物球状微粒子を生成させ、次に炭素層を空気中で燃焼除去し球状の酸化物微粉末を合成する方法である。Kanaiら<sup>9)</sup>はエマルジョン-炭化法による2 ZrO<sub>2</sub>・Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粉末の合成について、またRichardsonとAkinc<sup>10)</sup>はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粉末のエマルジョン-炭化法による合成について報告している。Cippollini<sup>11),12)</sup>はチタン酸バリウムを含む種々のセラミック微粉末のエマルジョン-炭化法による量産規模の製造方法について述べているが、これらの方法はエマルジョンの作製に大型の強力ホモジェナイザーを用いるなど、実験室レベルの少量の試料粉末の合成には適当でない。

そこで本研究はエマルジョン-炭化法による、実験室レベルの量のチタン酸バリウム微粉末の合成を目的としている。すなわち、チタニウムテトライソプロポキシドと炭酸バリウムを出発原料とし、チタン酸バリウム前駆体水溶液のエマルジョ

\*<sup>1</sup> 東京工芸大学大学院工学研究科工業化学専攻  
(現 三菱自動車(株))

\*<sup>2</sup> 東京工芸大学工学部応用化学科講師

\*<sup>3</sup> 東京工芸大学工学部応用化学科教授

1999年9月2日 受理

ンを超音波分散機で作製し、クエン酸塩の熱分解反応と、さらに炭素被覆膜の除去により高純度の球形チタン酸バリウム微粉末の合成を行い、粉末の評価を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 水溶液相の調製

500 ml ビーカに蒸留水 100 ml と無水クエン酸（和光純薬製，特級）44 g を加えて攪拌し，完全に溶解させる．この水溶液に注射器を用いてチタニウムテトライソプロポキシド（関東化学製）50 ml（49.275 g）をゆっくり加えた．このとき白色沈殿がおきないように攪拌速度を調整した．攪拌しながら，反応によって生成するイソプロパノールを除去するためイソプロパノールの沸点 82.4°C まで加熱した．イソプロパノールを完全に除去するまで約 3 h かかったが，その間適度に蒸留水を加え水溶液の粘度が高くならないように注意した．イソプロパノールを完全に除去した水溶液を室温まで冷却したものを溶液 1 とした．

次に 300 ml ビーカに蒸留水 150 ml と無水クエン酸 140 g を加え完全溶解させた．この水溶液に溶液 1 中の Ti と Ba がモル比が 1:1 となるように炭酸バリウム 34.213 g をゆっくりと加え，完全に溶解させた．これを溶液 2 とした．

溶液 1 と溶液 2 を混合し，氷浴中でアンモニア水を加えて pH 5.4 に調整した．この水溶液は粘度が高いため吸引濾過を用いて不純物を除去後，比重計を用いて水溶液の比重を 1.10～1.29 の間の任意の値に調整したものを水溶液相とした．

### 2.2 有機相の調製

1 l ビーカに低沸点オイル（エクソン化学社製；ISOPAR-M；沸点 207～260°C）と高沸点オイル（カネダ社製；Hi-CALL K-350；沸点 346°C）を総量 600 ml となるように任意の割合（高融点オイル/低沸点オイル 0.10～0.30 ml/ml）で混合し，さらに任意の量（有機相 100 ml 中 0.39～2.90 g）の界面活性剤（和光純薬製；Span 80：ソルビタンモノオレエート， $C_{24}H_{44}O_6$ ）を加えたものを有機相とした．

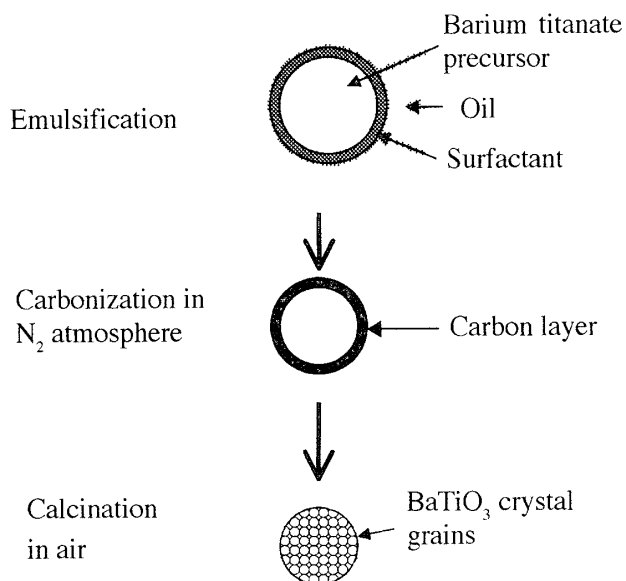


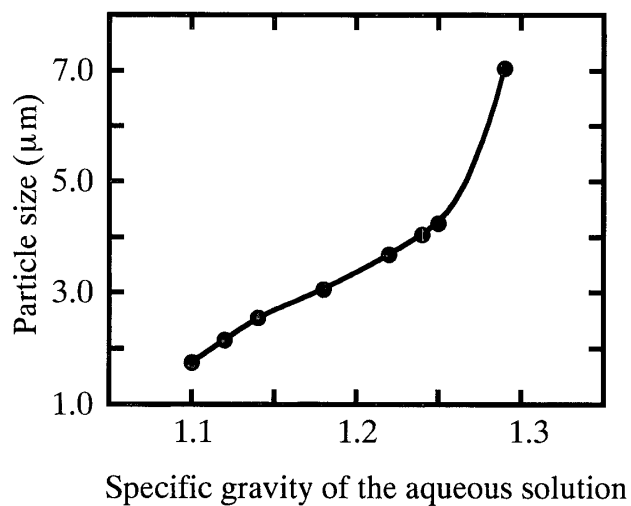
Fig. 1 Schematic diagram of the formation process of producing a spherical  $BaTiO_3$  particle by emulsion-char method.

### 2.3 エマルジョン液の調製

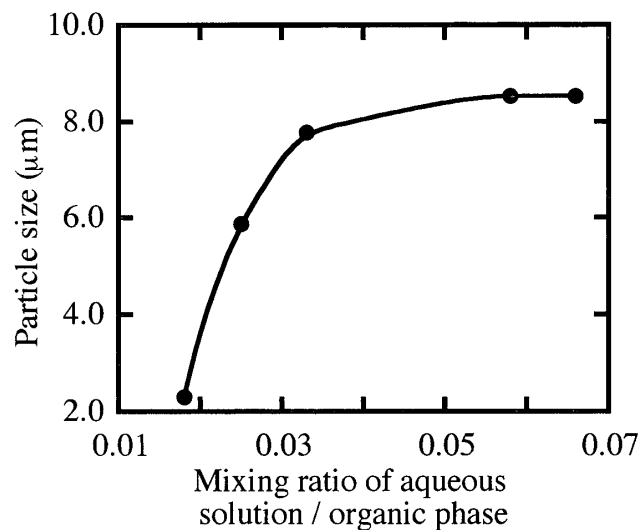
有機相の 1 l ビーカに，水溶液相/有機相混合比 0.015～0.065 ml/ml の間の任意の量の水溶液相を加え，氷浴中で超音波分散機（SMT 社；Ultra-Sonic Homogenizer；UDU-1）を用いて乳化しエマルジョン液を調製した．得られたエマルジョン液について一部取りだしレーザ回折粒度測定装置（Coulter 社；LS 230）により粒度分布測定を行った．

### 2.4 チタン酸バリウム粉末の調製

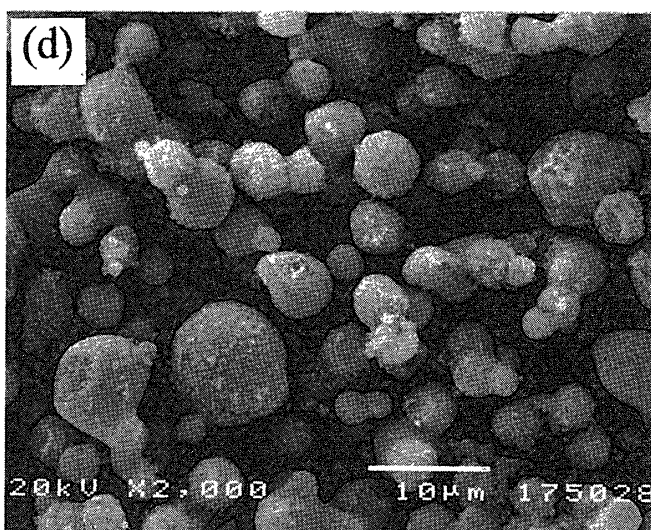
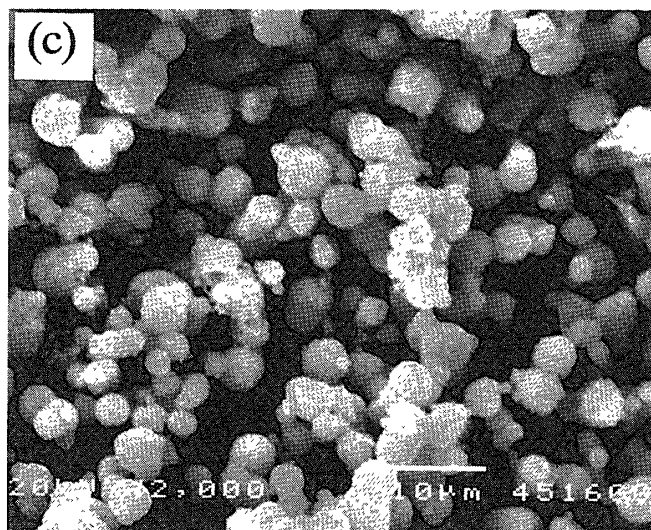
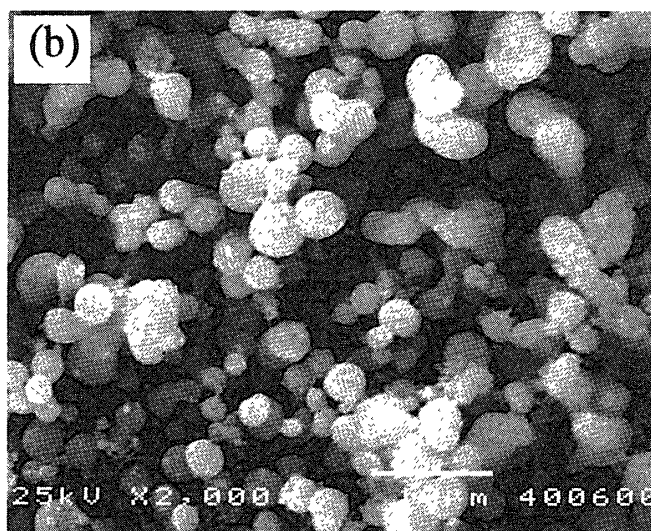
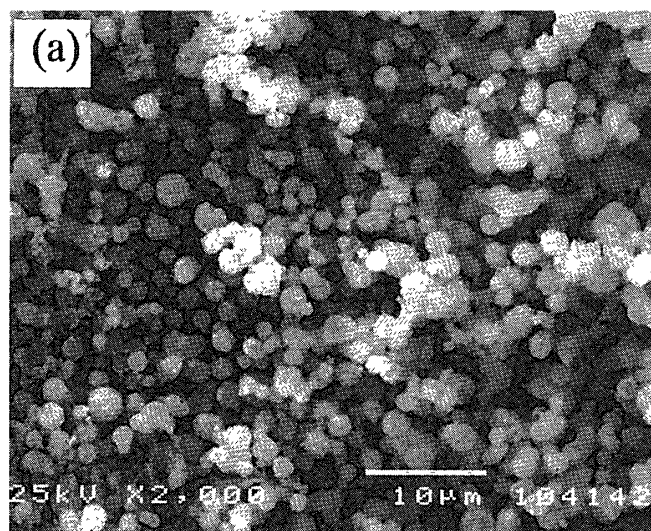
上記エマルジョン液についてロータリエバポレータを用い，ウオータバスの設定温度を 55°C とし水分を除去した後，石英ガラスの反応容器にうつし，電気炉で空気を流しながら 250°C 付近まで加熱しクエン酸塩の熱分解を行った．溶液の温度が 250°C に到達したときフローガスを空気から  $N_2$  ガスに変え，そのまま 500°C まで加熱し界面活性剤の熱分解と低沸点オイルおよび高沸点オイルの除去を行った．その後室温まで冷却し，黑色粉末を取り出した．この黑色粉末をアルミナボートに乗せ，電気炉中で 500～1000°C の間の任意の温度で仮焼し白色の球形チタン酸バリウム微粉末を生成した．得られた粉末について X 線回折，比表面積測定装置（Coulter 社；SA 3100）による比表面積測定，レーザ回折による粒度分布測



**Fig. 2** Relationship between particle size and specific gravity of the aqueous solution. High boiling-temp. oil, 100 ml ; low boiling-temp. oil; 500 ml ; surfactant, 19.7 mg/100 ml ; calcination temp., 700°C



**Fig. 4** Relationship between particle size and mixing ratio of aqueous solution/total oil. Specific gravity of aqueous solution, 1.22 ; high boiling-temp. oil, 100 ml ; surfactant, 19.7 mg/100 ml ; calcination temp., 700°C



**Fig. 3** SEM photographs of the particles obtained from the solutions with various specific gravities (a), (b), (c) and (d) ; specific gravities 1.12, 1.18, 1.24 and 1.29, respectively.

定, SEM 観察を行った。

Fig.1 はエマルジョン法によるチタン酸バリウム球形粒子の生成モデル図で, 乳化における油相中の球形エマルジョン粒子,  $N_2$  雰囲気中での炭化により生成した炭素層で被覆された球形チタン酸バリウム前駆体の粒子および空気中の仮焼により生成した微細なチタン酸バリウムの微結晶粒子が凝集してできた球状粉末粒子を示す。

#### 2.4 生成チタン酸バリウム粉末の評価

仮焼温度  $500\sim 1100^\circ\text{C}$  における生成粉末の X 線回折, SEM 観察, 比表面積測定およびレーザー回折による粒度測定をおこなった。生成粉末の比表面積測定から求めた粒径は結晶粒径, レーザ回

折から求めた粒径は球状粉末粒径に相当すると考えた。また成型性を調べるため静水圧プレス (Applied Power Japan 社; SE ハンディ CIP) により  $2\text{ ton/cm}^2$  でプレスしたときの圧粉体の密度を測定した。さらにチタン酸バリウム粉末の焼結を  $1200\sim 1350^\circ\text{C}$  で各 1 h 行い, 焼結体の相対密度および誘電率の測定を行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 水溶液相の比重

高沸点オイル量  $100\text{ ml}$ , 低沸点オイル量  $500\text{ ml}$ , 水溶液相量  $20\text{ ml}$ , 界面活性剤量  $1.97\text{ g/100 ml}$  有機相を一定とし, 水溶液相の比重を

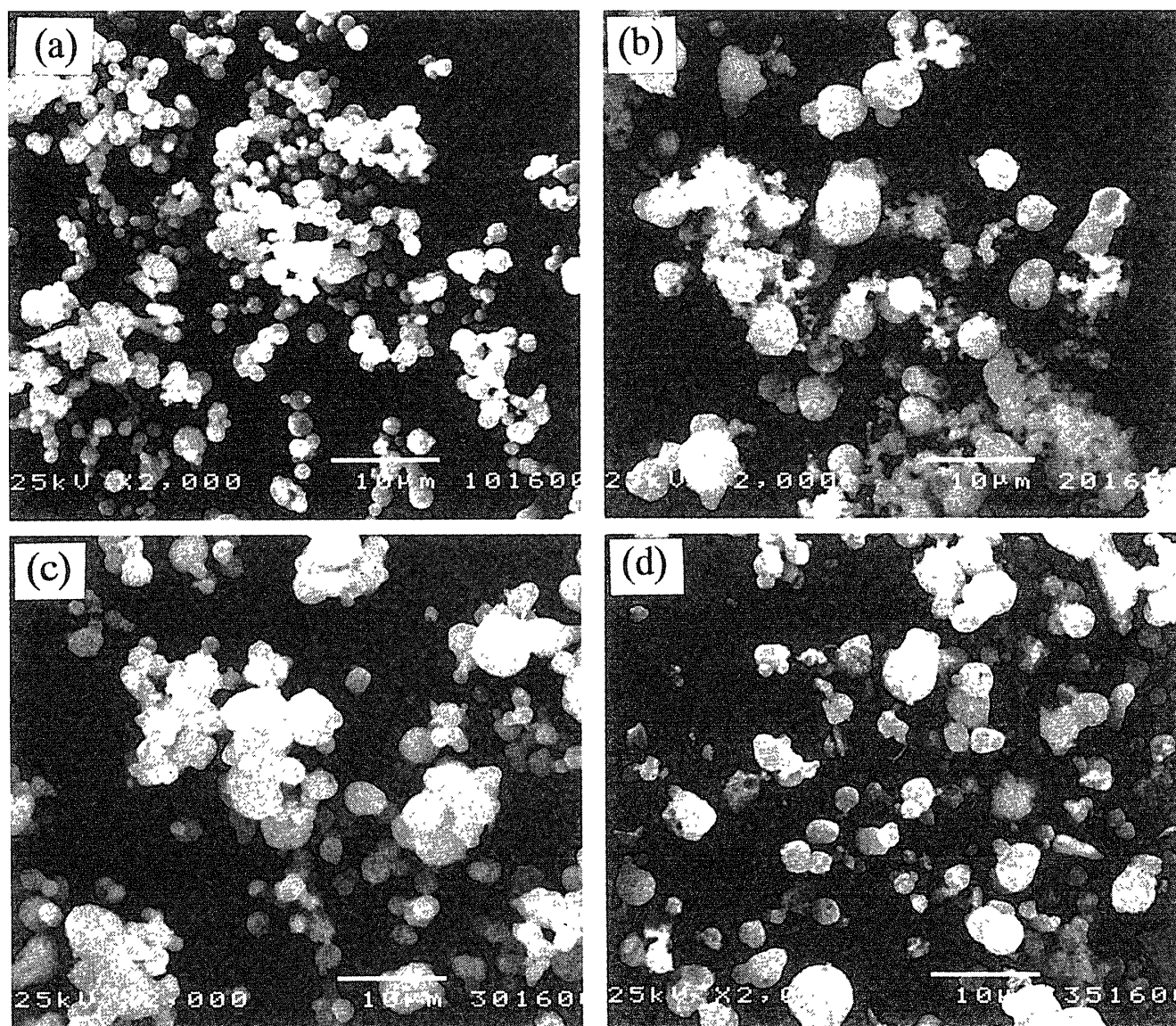
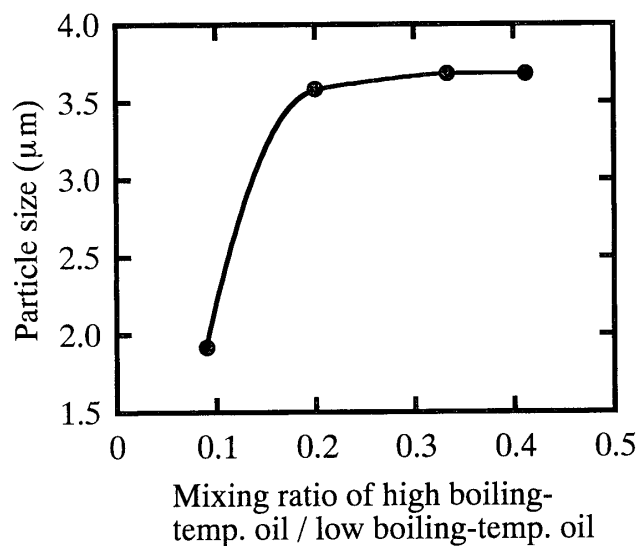
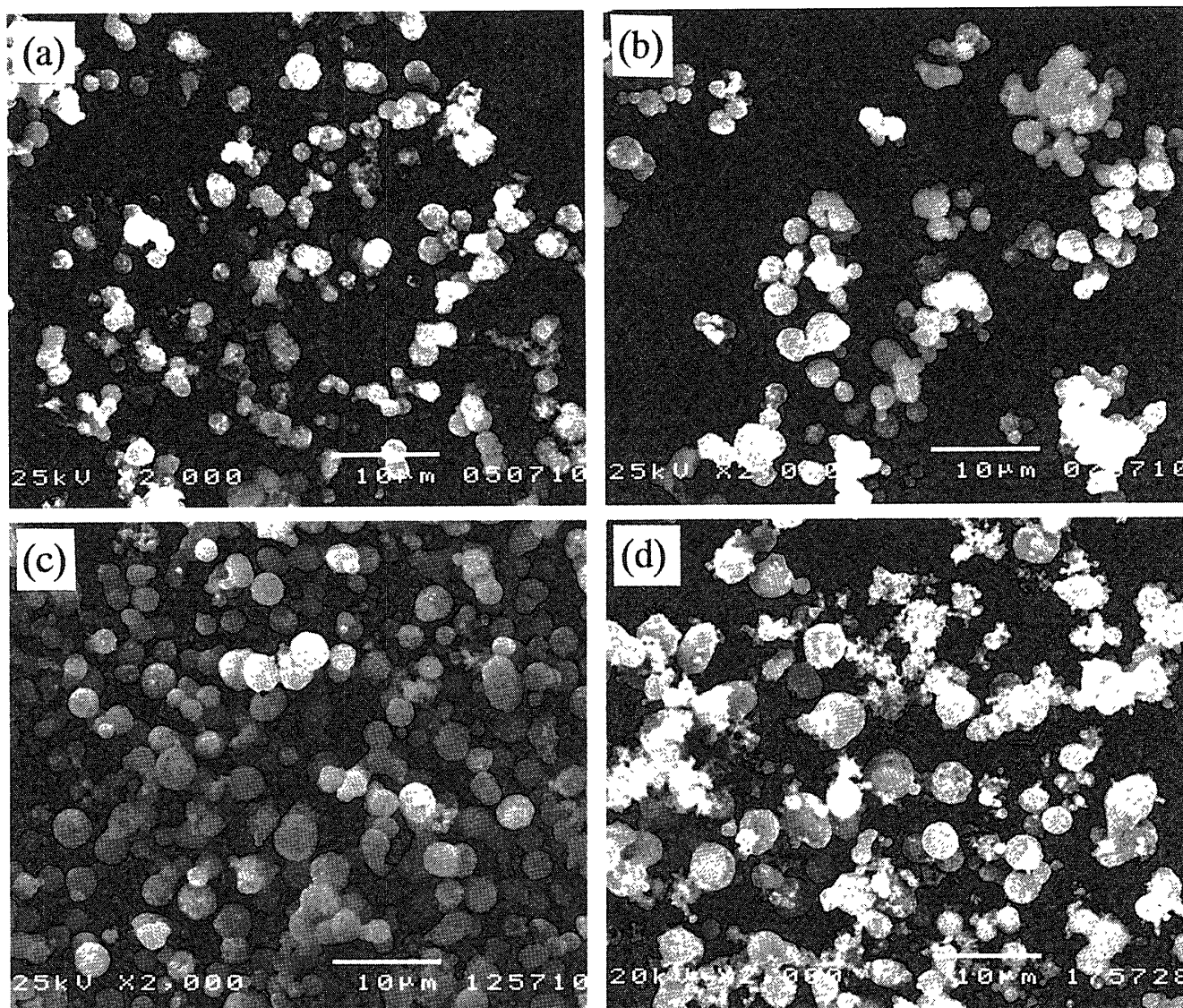


Fig. 5 SEM photographs of the powders obtained at the mixing ratios of aqueous solution/total oil of (a), (b), (c) and (d); mixing ratios of aqueous solution/total oil, 0.016, 0.033, 0.050 and 0.066, respectively





**Fig. 6** Relationship between particle size and mixing ratio of high boiling-temp. oil/low boiling-temp. oil. Specific gravity of aqueous solution, 1.22 ; high boiling-temp. oil, 100 ml, low boiling-temp. oil: 500 ml ; calcination temp., 700°C



**Fig. 7** SEM photographs of the powders obtained at the mixing ratios of high boiling-temp. oil/low boiling-temp. oil (a), (b), (c) and (d) ; high boiling-temp. oil/low boiling-temp. oil 0.10, 0.15, 0.25 and 0.30, respectively.

1.10~1.29 に変えたときの生成チタン酸バリウム粉末の粉末粒径に及ぼす影響について調べた。Fig.2 は水溶液相の比重と粉末粒径の関係を示す。水溶液相の比重が 1.24 までは粒径は徐々に増加し、それ以上では急激に大きくなる傾向を示した。Fig.3 は水溶液相の比重 1.12~1.29 のとき得られた粉末粒子の SEM 写真で、水溶液相の比重の増加に伴って粉末粒径が増加する傾向を示している。比重 1.10~1.12 のとき最も微細な粉末が得られたが粉末の収量が極端に減少し、また比重 1.25~1.29 では粉末粒径が増加するため、以下の実験では水溶液相の比重 1.22 を用いた。

### 3.2 水溶液相と有機相の混合比

水溶液相の比重 1.22, 高沸点オイル量 100 ml, 低沸点オイル量 500 ml, 界面活性剤量 1.97 g/100 ml 有機相を一定としたとき、水溶液相と有機相の体積混合比を 0.01~0.07 (水溶液相量で 10~40 ml) に変えたときの生成チタン酸バリウム粉末の粉末粒径に及ぼす影響について調べた。Fig.4 に水溶液相と有機相の混合比と粒径の関係を示す。水溶液相/有機相混合比が減少するにしたがい粉末粒径は減少し、特に 0.03 以下では急激に減少した。Fig.5 は混合比 0.016~0.066 のとき得られた粉末粒子の SEM 写真で、混合比

の増加に伴って粉末粒径が増加する傾向を示している。できるだけ微細な粒子が望ましいが、収率の減少を考慮して以下の実験では水溶液相と有機相の混合比 0.016, すなわち水溶液相量 10 ml を用いた。

### 3.3 低沸点オイルと高沸点オイルの混合比

水溶液相の比重 1.22, オイル量 (低沸点オイル量と高沸点オイル量の合計) 600 ml, 水溶液相 10 ml, 界面活性剤量 1.97 g/100 ml 有機相を一定としたとき、高沸点オイル/低沸点オイルの混合比を 0.10~0.30 に変えたときの生成チタン酸バリウム粉末の粉末粒径に及ぼす影響について調べた。Fig.6 に高沸点オイル/低沸点オイルの混合比と粒径の関係を示す。混合比 0.2 以上では凝集した粉末粒径はほぼ一定の値を示し、混合比が 0.1 になると急激に粒径は減少した。Fig.7 は混合比 0.10~0.30 のとき得られた粉末粒子の SEM 写真で、混合比率 0.25 までは球状粒子の粒径が増加したが、混合比 0.30 になると粉末粒子は、粒径は混合比 0.25 とあまり変わらないが、形状が球状粒子および不規則の形状粒子よりなる微細な粉末を生成していることがわかる。

### 3.4 界面活性剤の混合量

水溶液相の比重 1.22, 高沸点オイル量 100

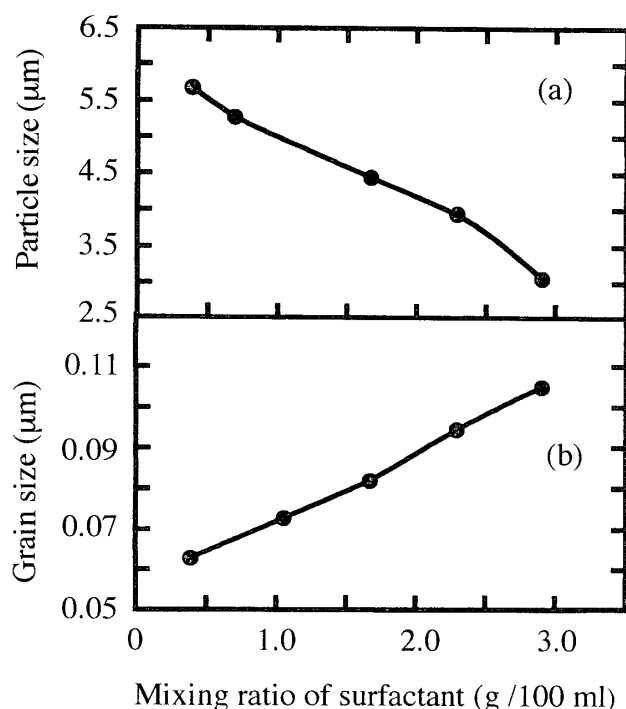


Fig. 8 Particle size and grain size as a function of mixing ratio of surfactant. Specific gravity of aqueous solution, 1.22; high boiling-temp. oil, 100 ml; low boiling-temp. oil, 500 ml; calcination temp, 700°C

ml, 低沸点オイル量 500 ml, 水溶液量 10 ml を一定としたとき, 有機相 100 ml 中の界面活性剤の混合量を 2.4~17.7 g (混合比 0.39~2.90 g/100 ml) に変えたときの生成チタン酸バリウム粒子の粉末粒径および結晶粒径に及ぼす影響について調べた。Fig.8(a)に, 界面活性剤量の増加に伴い粉末粒径は減少する傾向を示した。これは粉末原料となる水溶液量が等しいので, 球状エマルジョン粒子が細くなればそれだけ被覆すべき表面積が大きくなり, 界面活性剤量は増加するためと考えられる。Fig.8(b)は界面活性剤量と結晶粒径の関係を示すが, 界面活性剤量の増加とともに結晶粒径は若干増加する傾向を示したが, これはエマルジョンにおいて被膜の内部水溶液の構造に

対する効果<sup>13)</sup>により, エマルジョン粒子径が小さいほど仮焼時の生成チタン酸バリウムの結晶核が少なく, 結晶粒径が大きくなったと考えられる。Fig.9は界面活性剤の混合量 2.4~17.7 g で得られた粉末粒子の SEM 写真で, 界面活性剤量の増加に伴い粉末粒径は減少する傾向を示している。

### 3.5 生成チタン酸バリウム粉末の評価

水溶液相の比重 1.22, 水溶液相と有機相の混合体積比 0.01, 低沸点オイルと高沸点オイルの混合体積比 0.20 および界面活性剤の混合量 1.97 g/100 ml のときに得られたエマルジョンの炭化, すなわち N<sub>2</sub> 雰囲気中 500°C の加熱によって得られた生成物粉末およびそれを 500~1100°C, 各 1

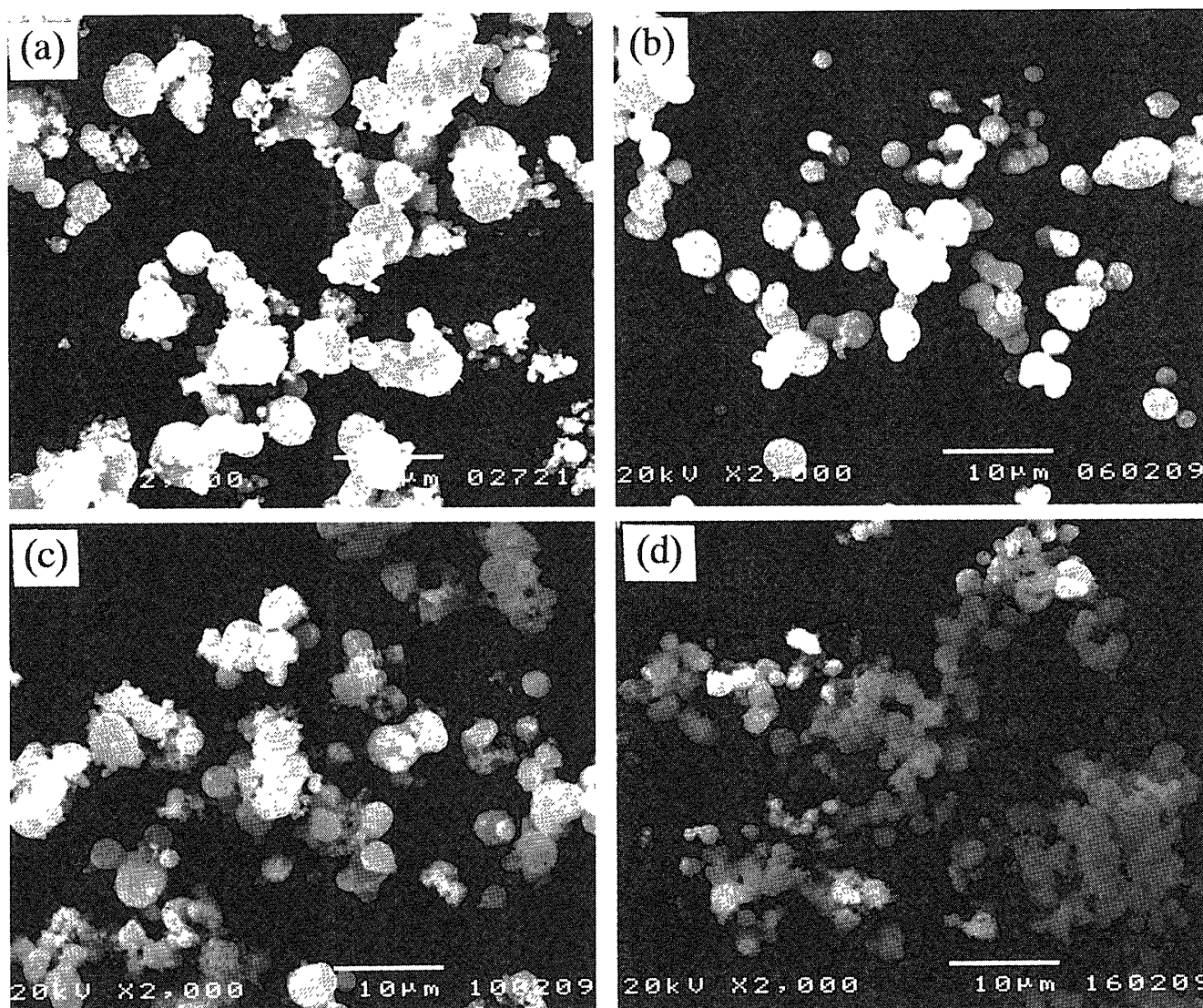
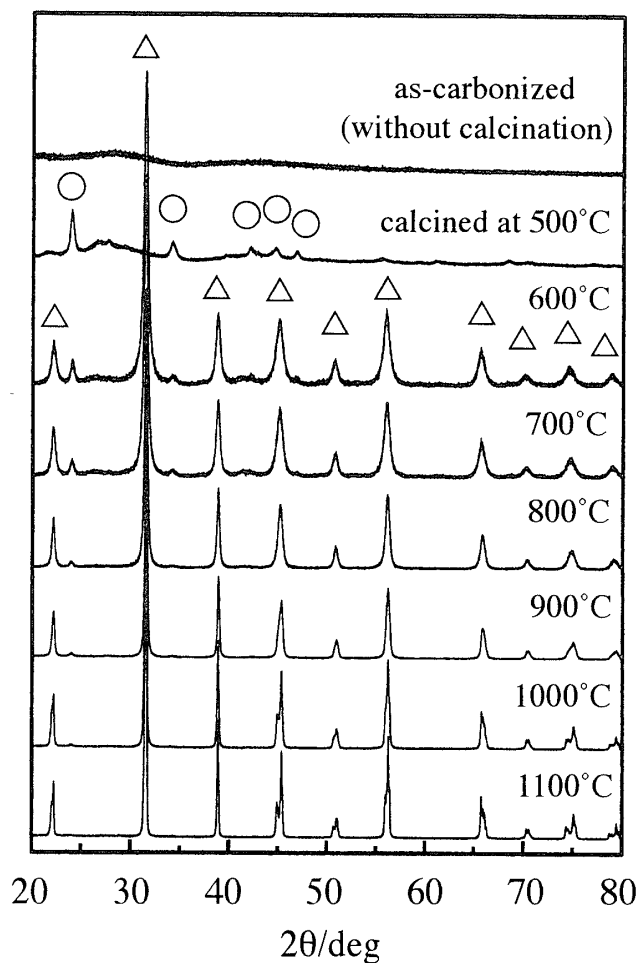
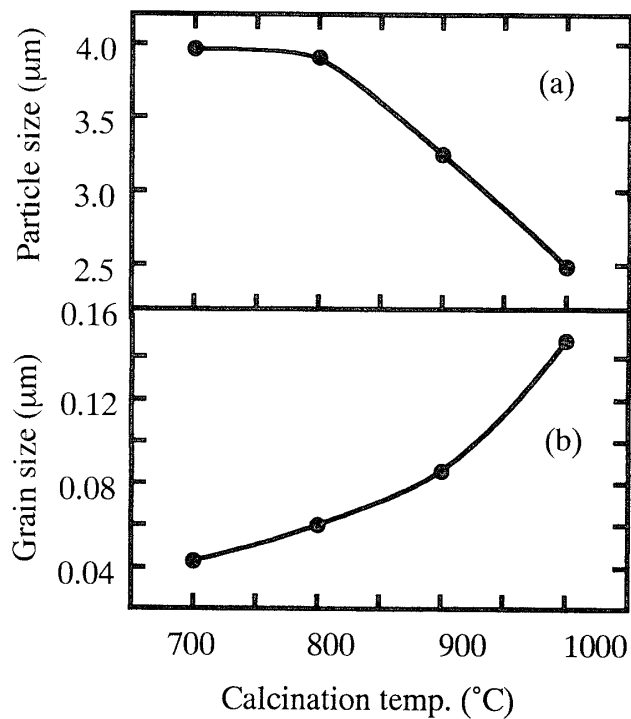


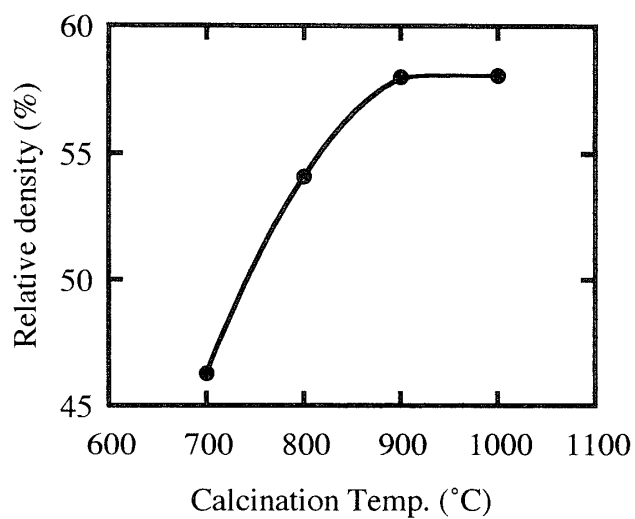
Fig. 9 SEM photographs of the powders obtained at the various mixing ratio of the surfactant (a), (b), (c) and (d); mixing ratio of the surfactant, 0.39, 1.03, 1.66, and 2.90, respectively.



**Fig. 10** X-ray diffraction patterns of the powders obtained by carbonization at 500°C in N<sub>2</sub> before calcination at various temperatures  
 Δ : BaTiO<sub>3</sub>, ○ : BaCO<sub>3</sub>



**Fig. 11** Particle size and grain size as a function of calcination temperature.



**Fig. 12** Relative density of green compact as a function of calcination temperature



h 空气中で仮焼した粉末の X 線回折を Fig.10 に示す。炭化後の生成物におけるチタン酸バリウム前駆体はアモルファス状態であることがわかる。空气中 500°C 仮焼後の生成物では未反応の  $\text{BaCO}_3$  のピークが現れたが、その他のピークは現れず依然アモルファス状態と考えられる。600°C 仮焼後の生成物では、未反応の  $\text{BaCO}_3$  とともに  $\text{BaTiO}_3$  のピークが現れた。以下 1000°C 仮焼まで  $\text{BaTiO}_3$  のピークは徐々に鋭くなっていき  $\text{BaCO}_3$  のピークの強度は減少し、1100°C 仮焼で未反応の  $\text{BaCO}_3$  のピークは完全になくなり、 $\text{BaTiO}_3$  のピークのみとなった。Fig.11(a) および (b) は上記の生成粉末の粉末粒径および結晶粒径と仮焼温度の関係を示す。仮焼温度の上昇に伴い結晶粒径は微結晶の粒成長により増加し、

粉末粒径は 800°C 以上で粉末粒子内の焼結のため収縮し減少する。Fig.12 は仮焼温度と成型体の相対密度、すなわち粉末の充填性の関係を示す。粉末の充填性は仮焼温度 700~900°C では上昇するが、900~1000°C では一定となった。仮焼温度 800°C 以下では生成粉末粒子の比表面積が大きいいため、圧粉性が低いためと考えられる。

Fig.13 は仮焼温度 700~1000°C で生成した粉末を、1200~1350°C で焼結したチタン酸バリウム焼結体の SEM 写真を示す。Fig.14 は SEM 写真から測定した粉末粒径と仮焼温度の関係を示すもので、仮焼温度および焼結温度の上昇に伴い粉末粒径は増加した。Fig.15 は焼結体の相対密度と仮焼温度の関係を示すもので、焼結温度が増加するに伴い相対密度は増加するが、仮焼温度は 800°C

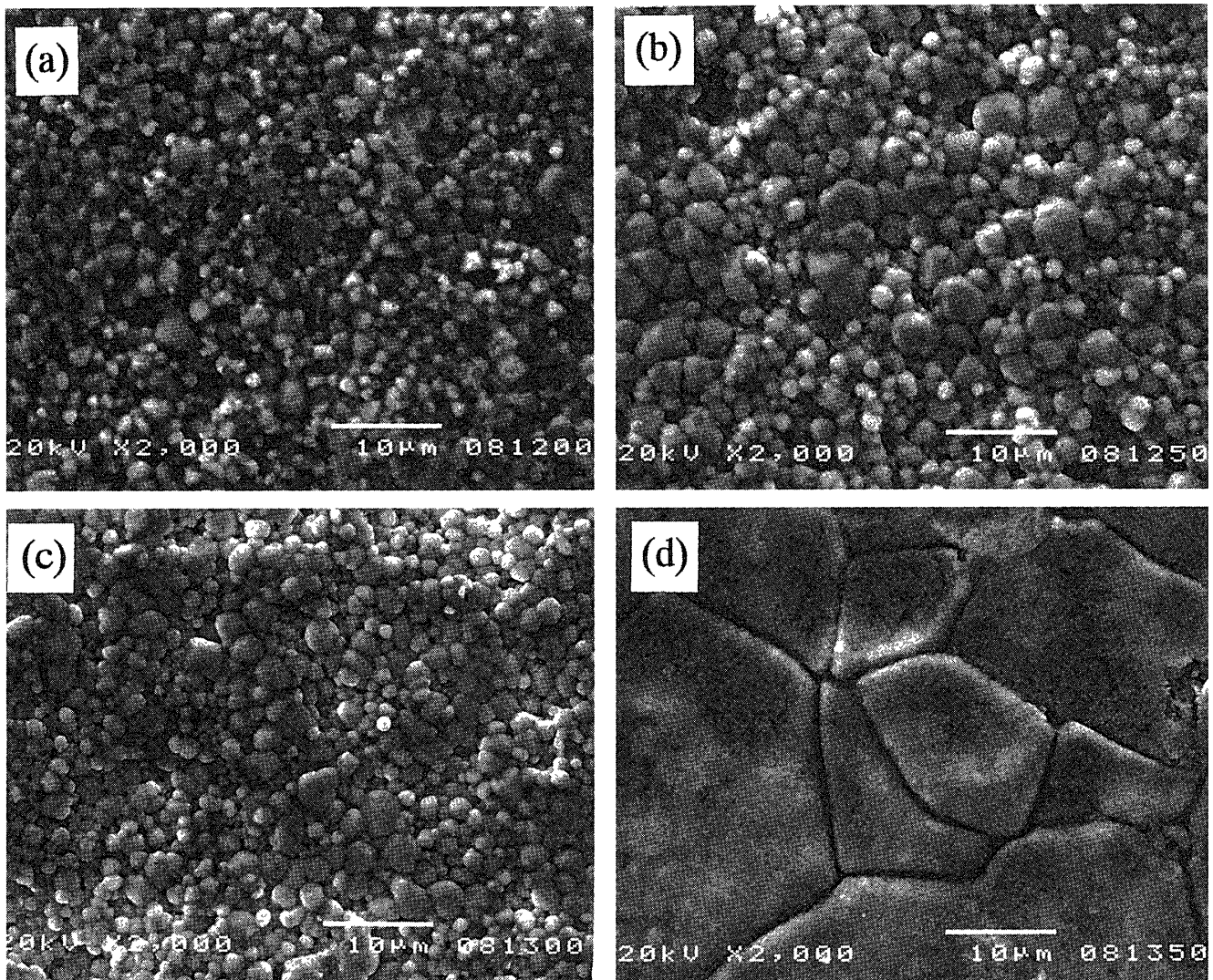


Fig. 13 SEM photographs of  $\text{BaTiO}_3$  calcined at 800°C and then sintered at various temperatures (a), (b), (c) and (d); sintering temp., 1200, 1250, 1300 and 1350°C, respectively.

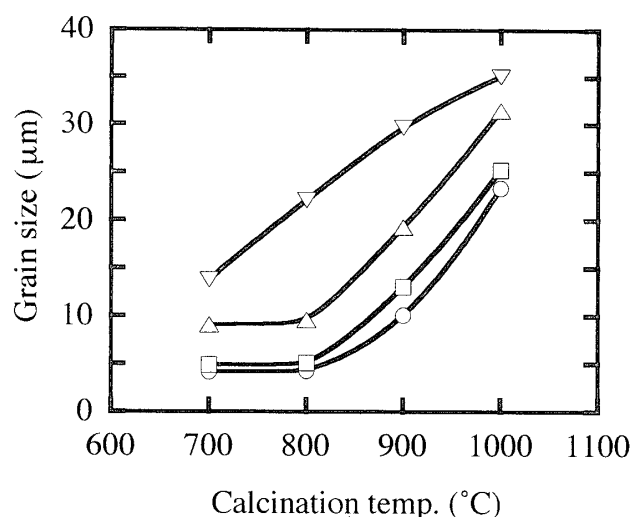


Fig. 14 Grain size of sintered  $\text{BaTiO}_3$  as functions of calcination and sintering temperature  
○, □, △ and ▽; sintering temperatures of 1200, 1250, 1300 and 1350°C, respectively

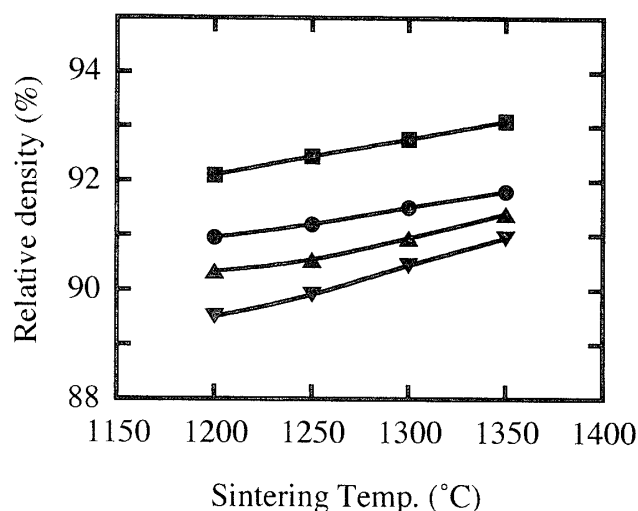


Fig. 15 Relative density of sintered  $\text{BaTiO}_3$  as functions of sintering and calcination temperature  
●, ■, ▲ and ▼; calcination temperature, 700, 800, 900 and 1000°C.

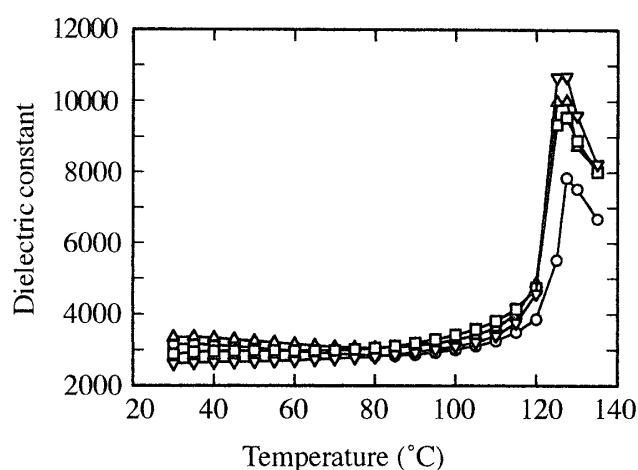


Fig. 16 Dielectric constants of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics as a function of temperature  
○; △; □ and ▽; 1200, 1250, 1300 and 1350°C, respectively.  
The calcination before the sintering was performed at 800°C.

のとき最大値を示している。これは仮焼温度 900°C 以上では結晶粒子の粒成長とともに粉体の活性度の低下のため、また仮焼温度 700°C では粉末の充填性が低いため焼結性が低下したと考えられる。Fig.16 に仮焼温度 800°C、焼結温度 1200～1350°C のチタン酸バリウム焼結体の比誘電率の温度変化を示す。仮焼温度 800°C、焼結温度 1250°C の焼結体において最高の比誘電率 (30°C

で約 3500) を得た。この値はシュウ酸塩法によって得られた最高値とほとんど同じであり<sup>14)</sup>、これは高密度と結晶粒子の細かさ<sup>15)</sup>によるものである。

#### 4. まとめ

チタニウムテトライソプロポキシドと炭酸バリウムを出発原料としエマルジョン-炭化法によりクエン酸塩の熱分解反応を利用したエマルジョン法による高純度の球状チタン酸バリウム微粉末の合成を行った。水溶液相の比重を 1.22、水溶液相と有機相の混合比を 0.03、高沸点オイルと低沸点オイルの混合比を 0.2、界面活性剤の 1.97 g/100 ml を最適値とした。X 線回折より仮焼温度 600°C 以上で  $\text{BaTiO}_3$  のピークが検出され 1100°C で完全に  $\text{BaTiO}_3$  が生成した。仮焼温度 800°C、焼結温度 1250°C のとき誘電率は最高の値を示した。

#### 謝 辞

本研究に際し有益な御教示を頂きました本学応用化学科植松淑子教授、保坂俊太郎教授、小川誠助教授、澤田 豊助教授、松本利彦助教授および非常勤講師廣田和孝氏に感謝いたします。

## 文献

- 1) C. A. Hutchins, G. H. Maher and S. D. Ross, Am. Ceram. Soc. Bull., 66(1987) 681-84.
- 2) P. K. Gallagher and F. Schrey, J. Am. Ceram. Soc., 46(1963) 567-73.
- 3) K. Kudaka, K. Iizumi and K. Sasaki, Am. Ceram. Soc. Bull., 61(1982) 1236.
- 4) B. E. Yoldas, J. Mater. Sci., 14(1979) 1843-49.
- 5) C. H. Page, C. H. Thombare, V. Varadarajan, S. A. Borkar and A. K. Chatterjee, Solid State Phenomena, 25(1992) 317-26.
- 6) K. Kudaka, K. Iizumi, Y. Tokugawa, S. Takeda, T. Okumura, H. Sasaki, M. Tamura and H. Inagaki, J. Ceram. Soc. Japan, 102(1994) 499-501.
- 7) G. H. Maher, C. E. Hutchins and S. D. Ross, Am. Ceram. Soc. Bull., 72 (1993) 72-76.
- 8) 増井敏行, 足立吟也, セラミックス, 34 (1999) 93-96.
- 9) T. Kanai, W. E. Rhine and H. K. Bowen, Ceramic Transactions, Vol.1 A, Ceramic Powder Science, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1987. pp.119-26
- 10) R. Richardson and M. Akinc, Ceram. Int., 13 (1987) 253-61
- 11) N. E. Cippollini, U. S. Pat. No. 4, 654, 075, Mar. 31, 1987.
- 12) S. D. Ross, G. H. Maher, G. E. Hutchins, U. S. Pat. No. 4, 749, 664, June 7, 1988.
- 13) M. J. P. Nijimeijer, A. F. Bakker, C. Bruin and J. H. Sikkenk, J. Chem. Soc., 89(1988) 3789.
- 14) 久高克也, "積層セラミックコンデンサ", ニューケラス 3, 学献社, (1988) p.26-32.
- 15) Y. Enomoto and A. Yamaji, Am. Ceram. Soc., Bull., 60 (1981) 566-70