

学位論文題名

Control of composition, structure,
and dielectric property of $\text{BaTiO}_3 - (\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ ceramics
by molten salt reaction.(溶融塩反応による $\text{BaTiO}_3 - (\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ セラミックスの
組成, 構造, 誘電性の制御)

学位論文内容の要旨

BaTiO_3 強誘電体は 130°C にキュリー温度を持ち、キャパシタとして広く用いられている。 PbTiO_3 は 490°C にキュリー温度を持ち、 BaTiO_3 と全域で $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ 固溶体を形成し、その固溶体のキュリー温度は組成に応じて変化する。現在、使用温度付近で誘電率の温度安定性を有する BaTiO_3 系セラミックス、Pb 系リラクサーに関する研究開発が盛んに行われている。一方、 BaTiO_3 のキュリー温度以上の高温度でも使用可能な誘電率温度安定性セラミックスの開発が模索されている。この意味で、 BaTiO_3 - PbTiO_3 系セラミックスは BaTiO_3 よりも高温で使用可能なキャパシタとして候補に挙げられ、その組成等を制御することで広い温度範囲で興味ある誘電特性を持つセラミックスの開発が期待される。

一般に、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 は BaCO_3 や PbO と TiO_2 との 1300°C 以上での固相反応によって合成されている。しかし、固相反応による合成では PbO の蒸発が環境等に対して問題となるので、ゾル-ゲル法や CVD 法が開発されているが、コストが高い、厳密な組成制御が難しいなどの難点がある。溶融塩反応法も PbTiO_3 等のセラミックスの低温合成法として有力な候補であるが、これに関する報告は非常に少ない。

本研究では、 BaTiO_3 と PbCl_2 の溶融塩反応による BaTiO_3 - $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ セラミックスの合成条件を確立し、その生成機構を明らかにすると共に、反応を制御することによって BaTiO_3 - $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ セラミックスの組成、構造、および誘電性の制御について考察した。

粉末 BaTiO_3 と PbCl_2 溶融塩の反応を行って、目的の組成を持った $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ 固溶体粉末の合成にはじめて成功した。この方法は、従来の固相反応法に比べて比較的低温の 600°C で固溶体を合成できるので、 $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ 系化合物の新しい合成法として期待できる。さらに、反応温度、時間、モル比 $\text{PbCl}_2/\text{BaTiO}_3$ 、 BaTiO_3 粒径などの反応条件を適切に選ぶことによって、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ 固溶体と、1つの粒子の中心部が BaTiO_3 で周辺部が $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ から成るいわゆる core-shell 構造を持つ BaTiO_3 - $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ 粒子が合成できた。さらに、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ -shell の組成を BaTiO_3 粒子サイズとモル比 $\text{PbCl}_2/\text{BaTiO}_3$ を変えることで制御した。また、出発物質として BaTiO_3 焼結体を用いて PbCl_2 溶融塩との反応を行い、中心部は BaTiO_3 で表面近くでは Pb 濃度が高い組成傾斜を持った $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ からなる core-shell 焼結体を作製した。

モル比 $\text{PbCl}_2/\text{BaTiO}_3$ が高いと、反応途中で TiO_2 と PbTi_3O_7 が生成し固溶体の生成を阻害す

ることが分かった。この固溶体合成に対して熔融塩中での Pb^{2+} イオンの活動度の制御が非常に重要であることを明らかにした。モル比 $\text{PbCl}_2/\text{BaTiO}_3$ を 0.5 以下とするか、 $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ 系複合熔融塩を用いて液相中の Pb^{2+} の活動度を制御すると、 TiO_2 と PbTi_3O_7 の生成が抑制され、固溶体の生成を促進することが分かった。

$\text{Ba}_{0.13}\text{Pb}_{0.87}\text{TiO}_3$ 固溶体粒子と 2 種類の $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ core-shell 粒子 (粒径 $0.7\mu\text{m}$ と $0.3\mu\text{m}$) からなる粉末試料の相転移挙動を HTXRD および DSC によって追跡した。固溶体粒子の場合、 470°C で tetragonal \rightarrow cubic ($t \rightarrow c$) 相転移した。 $0.7\mu\text{m}$ の core-shell 粒子の場合、core 部分は 150°C で、shell 部分は組成に応じて $360\sim 430^\circ\text{C}$ と 480°C で $t \rightarrow c$ 相転移し、この shell 部分は広い組成分布を持つことが分かり、 $0.5 \leq x \leq 0.8$ と $x=0.9$ であった。一方、 $0.3\mu\text{m}$ の core-shell 粒子の場合、shell 部分が $250\sim 500^\circ\text{C}$ の間で連続的に $t \rightarrow c$ 相転移し、shell 組成は $0.4 \leq x \leq 1.0$ と推定され同様に広い組成分布を持つことが分かった。

$\text{Ba}_{0.13}\text{Pb}_{0.87}\text{TiO}_3$ 固溶体粒子、 $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ core-shell 粒子 (粒径 $0.7\mu\text{m}$ と $0.3\mu\text{m}$)、さらに、 BaTiO_3 と PbTiO_3 の粉末反応から作製した焼結体と、先に作製した $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ core-shell 焼結体の 4 種類の焼結体の誘電特性を調べた。固溶体粒子の焼結体の場合、誘電率の温度依存性曲線 ($\epsilon(T)$) は固溶体の $t \rightarrow c$ 相転移に対応して鋭いピークを示した。core-shell 粒子 ($0.7\mu\text{m}$) の場合、 $\epsilon(T)$ 曲線は 150°C 、 400°C 、 480°C で極大値を示し、それぞれ、 BaTiO_3 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$)、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.9$) の $t \rightarrow c$ 相転移に対応することが分かった。また、 $0.3\mu\text{m}$ の場合、 $\epsilon(T)$ 曲線は $250\sim 500^\circ\text{C}$ の広い温度範囲で一つの幅広いピークを示し、広い組成範囲を持った $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$) の $t \rightarrow c$ 転移に対応した。core-shell 焼結体は、固溶体の shell 層が薄いためその誘電特性が現れず、 BaTiO_3 焼結体とほぼ同じ $\epsilon(T)$ 曲線を描いた。混合粉末から作製した焼結体の $\epsilon(T)$ 曲線は、Pb が僅かに固溶した BaTiO_3 と純粋な PbTiO_3 の転移に対応する 150°C と 490°C で鋭いピークを示した。以上のことから、予め組成分布を持った $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ core-shell 粒子を用いて作製した焼結体の $\epsilon(T)$ 曲線は $250\sim 500^\circ\text{C}$ の広い温度範囲に幅広いピークを示し、この焼結体は高温で安定な誘電特性を示す材料として期待される。

本研究をまとめると、 BaTiO_3 と PbCl_2 の熔融塩反応による $\text{BaTiO}_3\text{-(Ba,Pb)TiO}_3$ セラミックスの新規な合成法を確立した。反応を制御することによって、 $\text{BaTiO}_3\text{-(Ba,Pb)TiO}_3$ セラミックスにおける組成、固溶体と core-shell の構造、および、誘電特性の制御が可能になった。さらに、高温で安定な誘電特性を示す材料として、組成を制御した $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ core-shell 粒子からなるセラミックスが有望であることが分かった。

学位論文審査の要旨

主査 教授 嶋田 志郎
副査 教授 稲垣 道夫
副査 教授 古市 隆三郎
副査 助教授 高橋 順一

学位論文題名

Control of composition, structure, and dielectric property of $\text{BaTiO}_3 - (\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ ceramics by molten salt reaction.

(溶融塩反応による $\text{BaTiO}_3 - (\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ セラミックスの
組成, 構造, 誘電性の制御)

BaTiO_3 や PbTiO_3 は代表的なペロブスカイト型強誘電体材料で、それぞれ、 130°C と 490°C にキュリー温度を持ち、両者は全域で $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ 固溶体を形成する。現在、室温付近で一定な誘電率を示す BaTiO_3 系セラミックス、 Pb 系リラクサーに関する研究開発が盛んに行われている。一方、 BaTiO_3 のキュリー温度以上の広い温度域でも一定の誘電率を有するセラミックスが開発されると、この特性を利用した高温用キャパシタ作製へと展開できる。この観点から、 $\text{BaTiO}_3 - (\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ 系セラミックスの組成、構造を制御できると、高温でも誘電特性が制御されたキャパシタの開発が期待できる。

本論文は、 BaTiO_3 と PbCl_2 との溶融塩反応による $\text{BaTiO}_3 - (\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ セラミックスの合成条件と生成機構を明らかにし、さらに、反応を制御することによってこのセラミックスの組成、構造、及び、誘電性の制御が可能となることを示したものである。

BaTiO_3 粉末と PbCl_2 溶融塩の反応を、比較的低温度 ($600\sim 800^\circ\text{C}$) で反応条件 (反応温度、時間、モル比 $\text{PbCl}_2/\text{BaTiO}_3$ 、 BaTiO_3 粒径) を制御することによって、目的の組成を持つ $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ 固溶体粉末、1つの粒子の中心部が BaTiO_3 で周辺部が $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ から成るいわゆる core-shell 構造を持つ2種類の $\text{BaTiO}_3 - \text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ 複合粒子の合成に成功し、同時に、shell- $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ の組成も制御できた。また、モル比 $\text{PbCl}_2/\text{BaTiO}_3$ が高いと、反応途中で TiO_2 と PbTi_3O_7 が生成し shell の生成を阻害することから、shell 生成に対して溶融塩中での Pb^{2+} イオンの活量の制御が非常に重要であることを明らかにした。モル比 $\text{PbCl}_2/\text{BaTiO}_3$ を 0.5 以下とするか、 $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$ 系複合溶融塩を用いて液相中の Pb^{2+} の活量を制御すると、 TiO_2 と PbTi_3O_7 の生成が抑制され、shell の生成を促進することを示した。

固溶体粒子、2種類の core-shell $\text{BaTiO}_3 - \text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ 複合粒子の正方晶→立方晶相転移を高温 XRD と DSC で追跡した。特に、2種類の core-shell 複合粒子については、shell 部分は $360\sim 430^\circ\text{C}$ と $250\sim 500^\circ\text{C}$ の広い温度範囲で正方晶→立方晶相転移し、shell 組成が幅広い組成分布を持つことを明らかにした。

固溶体粒子、core-shell 型複合粒子から成る焼結体を作製し、その誘電率の温度依存性を検討した。この中で、core-shell 型複合粒子の焼結体は、250～500℃の広い温度範囲にわたって幅広い誘電率のピークを示し、この焼結体は広い温度域で比較的安定な誘電特性を示すことを明らかにした。

これを要するに、著者は、 BaTiO_3 と PbCl_2 の熔融塩反応による BaTiO_3 - $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ セラミックスの新規な合成法を確立し、反応を制御することによって BaTiO_3 - $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ セラミックスの組成、構造、誘電特性を制御でき、高温で興味ある誘電特性を持つセラミックス作製が可能であることを示したもので、この成果は、固体反応化学および誘電体工学の進歩に寄与するところ大である。

よって、著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。