

錯体重合法によるペロブスカイト型複合酸化物の合成

(東工大工材研・神奈川大理[#]) ○有馬百子・垣花真人・池田紀子[#]
・杉谷嘉則[#]・八島正知・吉村昌弘

SYNTHESIS OF PEROVSKITE-TYPE MULTICOMPONENT OXIDES BY POLYMERIZED COMPLEX METHOD

OMomoko ARIMA, Masato KAKIHANA, Noriko IKEDA[#],

Yoshinori SUGITANI[#], Masatomo YASHIMA, Masahiro YOSHIMURA

Research Laboratory of Engineering Materials; Tokyo Institute of Technology,
Faculty of Science; Kanagawa University

Perovskite-type multicomponent oxides such as BaTiO₃ and LaMnO_{3+σ}, have been synthesized by Polymerized Complex Method. Tetragonal BaTiO₃ with a small domain size formed at about 500 °C in air or 400 °C under O₂ flow. Throughout this process segregation of the individual metals was not observed. LaMnO_{3+σ} powder with high surface area(>20m²/g) was formed at about 500 °C in air or 350 °C under O₂ flow.

1. 緒言：金属イオンを均一分散させた高分子ゲルの熱処理を用いた錯体重合法は高純度，高均質性セラミック粉末の合成法として有効である。我々は本法におけるBaTiO₃生成が溶液中でのBa-Ti複錯体の形成，重合過程におけるその基本的構造の維持及びBa-Ti複合中間生成物からのBaTiO₃の直接生成というプロセスよりなることを明らかにし(Fig.1)、このように全過程において金属イオンが均一に存在することが低温高純度化を可能にしていることを示唆した¹⁾。今回、BaTiO₃とともに同じくペロブスカイト型で酸化用触媒として期待されるLaMnO_{3+σ}をとりあげ比表面積の向上を目的に本法による低温結晶化を試みた。

2. 実験方法：BaTiO₃系はエチレングリコール中にTi[OCH(CH₃)₂]₄及びクエン酸を溶解させた後、BaCO₃を添加し60 °Cで混合攪拌し透明な出発溶液を得た。またLaMnO_{3+σ}系はクエン酸/H₂O溶液に酸化ランタン3水和物(La₂O₃・3H₂O)及び炭酸マンガン(MnCO₃)を順次溶解させ無色透明溶液とした後、エチレングリコール(EG)を添加して調製した。これらの溶液を100 °C以上で加熱濃縮しエステル化反応を進行させ、得られた高分子ゲルを300~350 °Cで熱分解後粉碎し前駆体とした。これを350~900 °Cにて空气中及び酸素気流下で熱処理した。生成相はXRD及びラマンにより同定し、微構造はTEMにより観察した。また、LaMnO_{3+σ}の比表面積はBET法により測定した。

3. 結果と考察：(a)BaTiO₃の合成：酸素気流下では400 °C

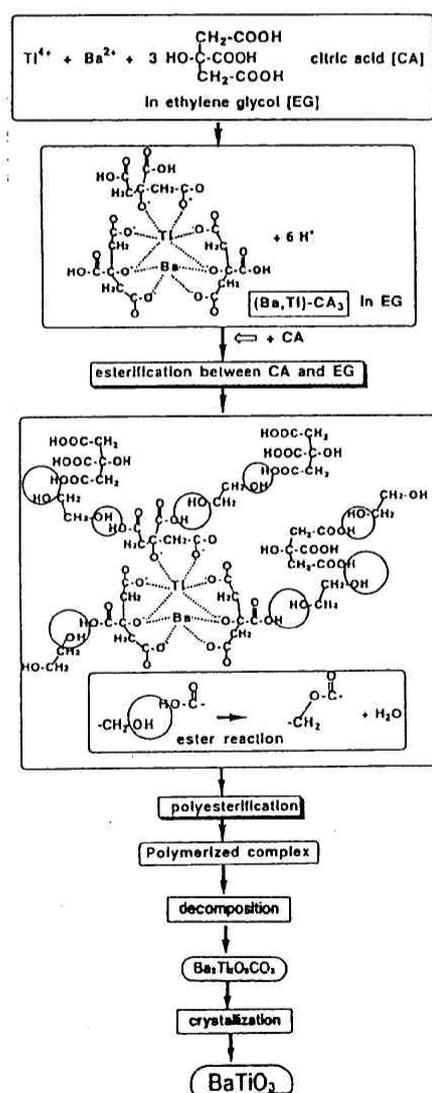


Fig.1 Schematic flow diagram of the formation of BaTiO₃ by Polymerized Complex Method

付近ですでに結晶化が進行しており、480 °C, 2 hでは中間生成物のピークはほぼ消失し (Fig.2)、空气中と比較して100 °C以上低温での単相化が確認された。この結晶化過程においてはBaCO₃及びTiO₂のいずれも検出されず、Ba-Ti複合中間生成物からのBaTiO₃直接生成による低温高純度化の可能性が強く示唆された。得られたBaTiO₃はXRDでは擬立方晶、ラマンでは正方晶であることから (Fig.3)、ドメインサイズの小さい正方晶であると考えられる。

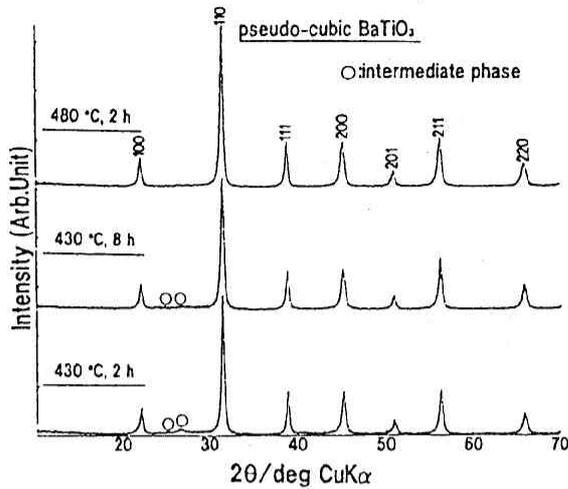


Fig.2 XRD patterns of powders from the Ba/Ti=1 precursor heated under O₂ flow

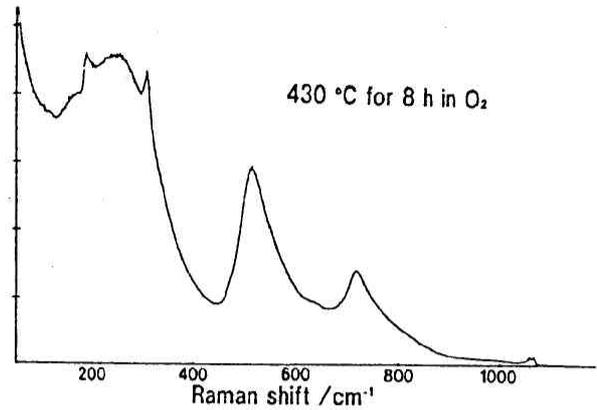


Fig.3 Raman spectrum for BaTiO₃ powder heated under O₂ flow

(b)LaMnO_{3+σ}系の合成：空气中での焼成においては500 °C付近からLaMnO_{3+σ}の結晶化が始まり、600 °C以上ではほぼ単相化した (Fig.4)。700 °Cで得られた粉末の粒径は約20nmで、比表面積は20m²/g以上であった。一方、酸素気流下では350 °Cですでにほぼ単相化しており、焼成雰囲気はLaMnO_{3+σ}の低温生成にも有効なことが確認された (Fig.5)。

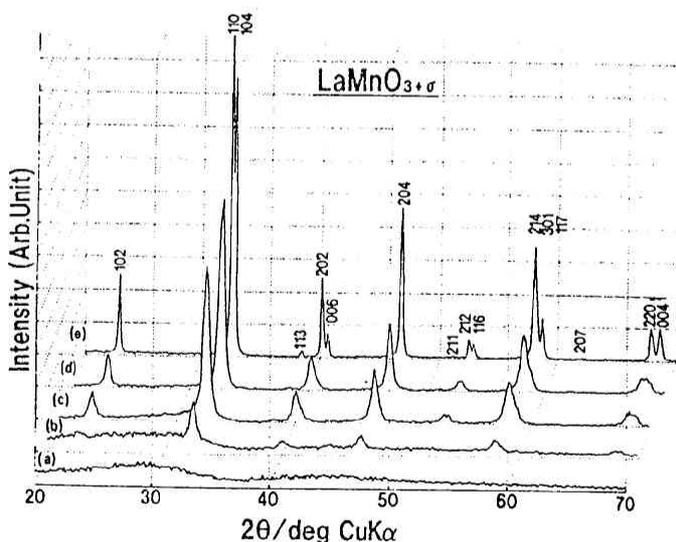


Fig.4 XRD patterns of powders from the La/Mn=1 precursor heated for 6 h at 400 °C (a), 500 °C (b), 600 °C (c), 700 °C (d), and 900 °C (e) in static air

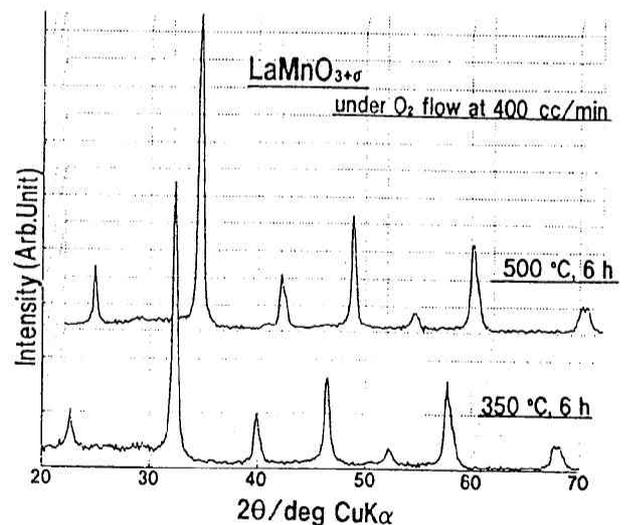


Fig. 5 XRD patterns of powders from the La/Mn=1 precursor heated under O₂ flow

1) M. Kakihana et al., Proceedings for International Symposium on Sol-Gel Science and Technology (Los Angeles, 20-22 October 1994)