

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	超音波噴霧熱分解法によるセラミックス微粒子の合成に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	櫻井修
Author(English)	osamu sakurai
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第1922号, 授与年月日:1989年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:乙第1922号, Conferred date:1989/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

『超音波噴霧熱分解法によるセラミックス  
微粒子の合成に関する研究』

桜井 修

論文題目

『超音波噴霧熱分解法によるセラミックス  
微粒子の合成に関する研究』

目次

第1章 緒論	頁
1-1 研究の背景	1
1-2 セラミックス微粒子の合成法	4
1-3 本研究の目的と研究計画	18
図表	21
参考文献	32
第2章 単成分金属酸化物微粒子の合成	
2-1 はじめに	34
2-2 合成装置	35
2-3 $\text{TiO}_2$ 微粒子の合成	38
2-4 $\text{SiO}_2$ 微粒子の合成	44
2-5 まとめ	51
図表	53
参考文献	72
第3章 複数の金属元素を含む酸化物微粒子の合成	
3-1 はじめに	73
3-2 合成粉末の評価	75
3-3 $\text{SrTiO}_3$ 微粒子の合成	81
3-4 ムライト微粒子の合成	86
3-5 まとめ	96
図表	98
参考文献	114

#### 第4章 イットリア安定化ジルコニア微粒子の合成と焼結性

4-1	はじめに	116
4-2	生成粉末の性質に及ぼす合成条件の影響	123
4-3	生成粉末の相と組成	126
4-4	焼結性と焼結体の性質	129
4-5	まとめ	136
	図表	138
	参考文献	168

#### 第5章 PZT微粒子の合成と組成変動

5-1	はじめに	171
5-2	Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub> 微粒子の合成	171
5-3	Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub> 微粒子の組成および組成変動	174
5-4	まとめ	179
	図表	180
	参考文献	187

#### 第6章 噴霧熱分解法によるセラミックス微粒子の組成と微構造

6-1	はじめに	188
6-2	微粒子の微構造制御	188
6-4	微粒子の組成制御	195
6-2	噴霧熱分解法の問題点	198
	図表	200
	参考文献	212

#### 第7章 結論

7-1	本研究で得られた結論	213
7-2	今後の研究課題	216

謝辞

## 1 章 緒論

### 1-1 研究の背景

#### 1-1-1 セラミックス微粒子

多数の固体粒子の集合体を一般に粉体あるいは粉末と呼んでいる。粉末の性質は、粉末を構成する個々の粒子の性質と、それらの粒子の集合状態の両者によって特徴づけられる。粉末を構成する粒子は、三次元的に限られた大きさを持つ固体として、大きさに制限がない通常の固体や、薄膜のような二次元固体と区別される。粒子は限られた大きさを持つために、物質が本来持っている性質の他に粒子の形や大きさに由来する性質も備えている。この性質は主に粒子の表面で生じるもので、粒径の小さな粒子では表面エネルギーの占める割合が大きい(図1-1)。また表面エネルギーは、粒子の合成条件や表面の吸着物質等により敏感に変化する。粒子の用途も、固体本来の性質の他に粒径が小さいために出現する粒子表面の性質を利用することも多い。これらの粒子は粒径の大きさにより、表1-1に示すように分類することができる。粒径の分類範囲は研究者によって多少異なるが、粒子の物性に及ぼす粒径の影響の度合によって分類すれば、 $10\mu\text{m}$ 以上が通常の粒子であり、粒子の性質は無限の大きさを持つ固体とほぼ同じである。 $10\sim 0.1\mu\text{m}$ を微粒子と呼ぶ。微粒子の性質は、粒子を構成する固体の性質の他に、粒子の形や表面状態により出現する新しい性質とがある。そこで、微粒子の形状や表面状態を積極的に制御することにより粒子に更に新しい性質を付与することも可能である。粒子の大きさが更に、 $0.1\mu\text{m}$ 以下になると超微粒子と呼んでいる。超微粒子は、固体の持つ本来の性質よりも、超微粒子中の原子配置の乱れや特異な並びにより出現する全く新しい性質を示す場合が多い。本研究は、主に粒子の大きさや形状が粒子の性質に最も大きく影響する微粒子を対象にしている。

#### 1-1-2 粉末の性質

粒子の集合体である粉末は個々の粒子の性質の他に、粒子の集合体としての性質もあわせ持っている。表1-2は粉末の性質とその性質の出現する原因について示したものである。粉末の性質は、個々の粒子の平均的(あるいは特異的)な性質

とこれらの性質の分布により特徴づけられる。図1-2は粉末の性質を模式的に示したものである。粉末の性質は、まず粉末全体の平均的な性質、すなわち構成元素（組成）、結晶相などによって特徴づけられる。次に粉末を構成する粒子に注目し、粒子の形や粒径、及びその分布、粒子の組成分布、非晶質あるいは複数の結晶粒子の混合状態等によって特徴づけられる。さらに、1個の粒子に注目し粒子の形、表面状態、粒子内部の微構造、結晶子や組成分布により特徴づけられる。そこで、粉末の性質は、粉末全体、粒子の集合状態さらに個々の粒子のそれぞれの段階において詳細に検討しなければならない。

#### 1-1-3 粉末の利用形態

粉末は、1個1個の粒子の集合体であり、粒子の形をそのまま利用する場合や、媒体中に分散する場合さらに焼結して大きな塊として利用する場合がある。表1-3は粉末の利用形態を示したものである。利用形態は粉末をそのままの形で利用する場合と、焼結体の原料粉末として用いる場合の2つに分けられる。利用目的により粉末に求められる性質は少し異なるが、基本的には個々の粒子の形や大きさあるいは組成や結晶相などが同じであることが望ましい。特に焼結体の原料粉末として用いる場合には、粒子の大きさや形が均一で粒内に気孔がないことが望ましい。粉末をそのままの形で利用する場合には、粒子の形状が均一である他に、粒子の表面状態や、凝集の状態も重要である。

#### 1-1-4 粉末の製造方法

粉末の製造方法には、基本的にBreak down processとBuild up processの2つの方法がある。Break down process は既に目的の物性を持つ固体の大きな塊を細かく分割して粉末を合成するもので、粒子の性質は原料固体の性質と同一である。粒径分布は一般に広く、分級操作により分布を狭くすることは可能であるが、粒子の形状までも細かく制御することはできない。Build up process は粒子が目的の性質を備えるようにするために、原子あるいは分子レベルから粒子を育成する方法で、適切な合成方法によれば、粒子の形や大きさあるいは組成までも同一にすることも可能である。また合成方法によっては、粒内の組成を連続的あるいは段階的に変化させることも可能であり、粒子の形状や組成の制御を適切に行

なうことにより新しい物性を出現させることも可能である。

本研究の噴霧熱分解法は、予め最適状態に調製した原料液滴を熱分解して微粒子を合成する方法であり、Build up process に分類される。そして、原料及び合成方法の適切な制御により様々な性質の粉末を合成できる可能性がある。

#### 1-1-5 セラミックス微粒子の設計

セラミックス粉末材料の高機能化、高性能化には、粉末のより厳密な材料設計が要求される。材料設計に当たっては、粉末を構成する個々の粒子の設計と、それらの粒子の集合状態の設計の両者がバランスよくなされなければならない。両者のいずれが欠けても粉末の材料設計は完全ではない。これらの設計に当たっては以下の事が特に考慮されなければならない。

- ①粒子の設計：粒子の形、大きさ、表面状態、粒子内部の微構造、さらに粒子の構成相、結晶性、組成及び粒子内部での組成の分布などがある。また粒子の大きさが $1\mu\text{m}$ 以下になると、粒子の性質は、バルクの性質の他に、粒子の表面が持つ性質についても考慮されなければならない。
- ②集合状態の設計：粉末中の個々の粒子の形や大きさの分布状態（例えば粒径分布）、組成分布、粒子相互の結合や、凝集状態などがある。

粉体材料の設計に当たっては、両者を明確に区別して考えることは少なく、特に後者の集合状態の設計について興味もたれることが多かった。粉末の性質は巨視的にみた粒子の集合体の平均的な形状、大きさ、組成について議論されている。粉体材料を設計するに当たっては、個々の粒子の性質を十分にふまえた上で、これらの集合体としての性質について議論がなされなければならない。

## 1-2 セラミックス微粒子の合成法

### 1-2-1 気相からの粉末合成法

#### (1) 気相法と噴霧熱分解法

粉末が生成する過程が気体から固体への相変化を伴って起こる場合を気相法と称している。原料は気体、液体、固体を問わないが、何れも一度気体、言い替えれば気体分子になる過程を含んでいる。噴霧熱分解法は原料を液滴化して供給する方法で、液滴が気化して気体分子になるときもあるが、最後まで液体を保ち、これが固体に変化するものもある。後者の場合は気体分子にならないが気相法に含めているのが通例である。原料には金属、ハロゲン化物、水素化物、有機金属、金属アルコキシド、金属カルボニルが用いられる。生成物には、金属や合金の超微粒子や酸化物、複酸化物、窒化物、炭化物微粒子などあらゆる組成の化合物の粒子がある。工業的にはシリカエアロゾル、酸化チタン、酸化亜鉛、カルボニル鉄、窒化珪素等の粉末が製造されている。

#### (2) 噴霧熱分解法

噴霧熱分解法は金属塩や金属アルコキシドなどの溶質を水やアルコールの溶媒にとかした溶液を二流体ノズル、回転デスク、超音波振動法などによって微小液滴にし、これを加熱して溶媒を除去しさらに溶質を熱分解して、目的の酸化物粒子を得る方法である。

図1-3に噴霧熱分解法による粒子の生成過程を示す。噴霧された液滴は含まれる原料の種類や熱分解の条件によって

- 1) 溶質が気化して気相中で熱分解する場合
- 2) 溶質が一度重合体を形成しこれが熱分解する場合
- 3) 液滴中に固体の溶質が析出しこれが熱分解する場合
- 4) 析出した溶質が融解し融液が熱分解する場合

がある。また液滴中の溶質が加熱の途中で気化したり、あるいは1個の液滴が加熱の途中で数個の小さな液滴に分裂しなければ、一個の液滴から一個の固体粒子が生成するので、液滴の大きさや粒径分布が得られる粒子の形や粒径分布に直接反映する。

### 1-2-2 生成機構

噴霧熱分解法の重要なキーポイントの一つは液滴中で固相をどの様にして析出させるかであり、もう一つはどのような種類の固相を析出させるかである。固相が析出する過程はおよそ以下の様に考えられる。熱風中または高温炉中に噴霧された数 $100\mu\text{m}$ 以下の液滴は、表面張力により球状化し、数 $100^\circ\text{C}$ の熱風中に浮遊する数秒間に、溶媒が蒸発して溶質の濃縮が起こる。このプロセスは液滴の表面付近の溶媒が蒸発する期間と、これに続いて内部の溶媒が拡散して表面に到達し、表面から蒸発する期間がある。初期には溶媒の蒸発につれて液滴径が小さくなり、液滴中の局所的な過飽和領域で生成した微細な溶質の固体粒子も表面へ移動する。また液滴は熱風中では自転しているので表面へ移動した固体は遠心力により表面層を形成し易い。この表面層の溶媒が蒸発し終わると表面付近で固体層が形成されるので、もはや内部の溶媒が固体層を通過して表面に移動しにくくなり、次の段階に移る。後期には溶媒の蒸発が少なくなり液滴の収縮も止まり蒸発潜熱が減少するので温度も急激に上昇する。後期になっても内部の溶媒の蒸発速度が、表面固体層（主に細孔中）を通過して外部に放出される速度より大きいと、内部の蒸気圧が高くなり表面固体層の弱い部分を破って蒸気が逃げ、大きな貫通孔を持った中空状の粒子になる。

もう一つの重要なポイントはどのような種類の固相を析出させるかである。析出させる固相は溶質として用いた化合物あるいはそれらの均一な混合物である。また一度析出した化合物は高温に曝されて融解し、融液の液滴になる場合もある。重合体を形成する溶質では液体のままで縮重合が起こり次第に粘性を高め球状のゲルを形成する場合もある。この様にして析出した固体は更に加熱され熱分解して目的の酸化物になる。また熱分解の過程では、原料塩の種類や雰囲気によって、熱分解が吸熱反応あるいは発熱反応を伴い、発熱反応が激しく起こる場合には球状粒子が得られず、粒子が小さな破片になってしまうこともある。図1-4は噴霧熱分解法によって合成された粉体内部の模式図である。一般に噴霧される液滴の径を小さくし、加熱をゆっくり行なえば中空状の粒子にはなりにくい。

### 1-2-3 噴霧器

生成粒子の粒径分布は液滴径の分布に対応しているので、なるべく微細で大ききのそろった液滴を発生することのできる噴霧器を用いることが重要である。噴霧器の種類には多くあり、図1-5に示すのは一流体ノズルまたは加圧ノズルと呼ばれるものの構造である<sup>1)</sup>。この方法で生成する液滴の大きさは $10\sim 1000\mu\text{m}$ と比較的大きい。二流体ノズルは、流出する液体を高速の気体で吹きちぎることにより液滴を生成する。その構造を図1-6に示す<sup>2)</sup>。比較的細かい液滴 ( $1\sim 10\mu\text{m}$ ) を容易に得ることができるが、粒径分布が大きい ( $\sigma_g = 1.7\sim 2.5$ ) ことが問題である。次に、図1-7に回転円板型噴霧器の構造を示す<sup>3)</sup>。高速で回転している円板の上に液体を滴下すると、液膜を形成し、円板の周辺部で液状分裂が起こり、微細な液滴が飛散する。この場合生成する液滴は、 $50\sim 100\mu\text{m}$ とかなり大きいが、比較的均一な粒径分布 ( $\sigma_g = 1.1$ ) をしている。

最後に、本研究で用いた超音波噴霧器の基本的な構造を図1-8に示す。この方法では非常に細かい液滴 ( $1\sim 80\mu\text{m}$ ) が高い発生速度で得られる<sup>4,5)</sup>。しかも、液滴の発生速度はキャリアガスの速度に依存しないという利点を持っている。噴霧器の詳細については次章で述べる。加圧ノズルを用いた場合、液滴が電気炉を通過するスピードは一般に非常に速く、液滴が急激に加熱され、液滴の外周部が最初に熱分解され固い殻を形成してしまい、中空粒子となることが多い。

### 1-2-4 噴霧熱分解法による粉末の合成例

粉末の生成機構についてはまだ十分に解明されていないが、様々な原料や、噴霧法、熱分解法を応用した噴霧熱分解法が考えられている。原料液の種類、調製法、噴霧方法、溶媒の除去法、熱分解の方法等により分類した種々の噴霧熱分解法について、まとめて述べる。

#### (1) 二段階法

de LAU<sup>6)</sup> は図1-9の装置でニッケル、亜鉛、鉄の硫酸塩を含む水溶液から、回転ディスク法で $10\sim 20\mu\text{m}$ の均一な大きさの液滴を発生させ、これを天然ガスの燃焼熱を利用して溶媒を除去し、液滴の大きさとほぼ同じ大きさの中空粒子を得た。さらに、この粉末を $800\sim 1000^\circ\text{C}$ で熱分解してフェライト粉末を得た。この粉末の

組成は液滴の組成と同じであった。熱分解後の酸化物粒子は約 $0.2\mu\text{m}$ の一次粒子の集合体になっているが、容易に $1\mu\text{m}$ 以下に粉碎することができる。この粉末を $1\text{t}/\text{cm}^2$ で成形すると成形体の密度は理論密度の45%になり、これを焼結するとほぼ理論密度の焼結体がえられた。

#### (2) E D S (Evaporative Decomposition of Solutions)法

R. Roy<sup>7)</sup>は図1-10に示した装置でカルシウムとアルミニウムの硝酸塩水溶液を二流体ノズルを用い、直接 $750-950^\circ\text{C}$ に保った電気炉中に噴霧し $10\text{nm}-1\mu\text{m}$ の微粒子を得た。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合、 $920^\circ\text{C}$ 以下で熱分解した粉末はアモルファスであったが、 $900^\circ\text{C}$ で1時間仮焼すると $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ になった。粉末の粒径は $\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合 $1\mu\text{m}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ の場合 $0.5-1\mu\text{m}$ で粒径は原料液の濃度と噴霧器の流速に依存した。例えば原料液の濃度が(飽和溶液), (0.6), (0.05) mol/lの場合それぞれ(10), (0.3-1.0), ( $0.1\mu\text{m}$ )であった。また噴霧圧力を大きくすると粒径は小さくなるがサブミクロン以下にはならない。

#### (3) 工業的規模

Ruthner<sup>8)</sup>は噴霧熱分解を長さ200ftの炉を用いて工業的な規模で行い、 $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ の粉末を得た。原料に塩化物を用い $800^\circ\text{C}$ で熱分解して得たアルミナの結晶性は低い、 $850^\circ\text{C}$ 以上で仮焼すると $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ になった。

#### (4) 溶媒燃焼法

山崎<sup>9)</sup>らは、原料溶液に可燃性のエタノール溶液を用い、これに点火して燃焼させ、ニッケルフェライト、コバルトフェライトの微粒子(図1-11)を得た。液滴は二流体ノズル法で $0.5\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧縮空気を用いて噴霧した。炎の温度は根元の部分で $500-700^\circ\text{C}$ 、先端の最も高い部分で $1300-1350^\circ\text{C}$ であった。生成粒子の形は原料溶液中の硝酸塩の濃度が $0.014\text{mol}/\text{l}$ 以上の場合には球状粒子が多く、これ以下の濃度では不規則な形の微粒子がみられた。

#### (5) 熱分解温度制御法

A. Kato<sup>10)</sup>らは山崎らの方法と同様に可燃性の溶媒を用い、熱分解反応を広い温

度範囲で安定に制御するために電気炉を用いて反応部を外部より加熱し合成を行った。原料に $Zn(NO_3)_2$ 、 $Fe(NO_3)_3$ エタノール溶液を用いた場合、得られた粉末中の $ZnO/Fe_2O_3$ の比は反応温度の低下と共に小さくなった。また噴霧された液滴は熱分解時に分裂してある一定の大きさになるため、噴霧条件を変化させても粒子の大きさは変わらず、粒子の形状は用いた金属塩の種類によって異なった。すなわち硝酸鉄から $\alpha-Fe_2O_3$ が生成する場合、酸化物が直接生成するので粒子の形状は加熱条件に大きく影響を受けやすいが、 $MgO$ 、 $ZnO$ の場合は一度析出した硝酸塩が熔融状態を経過するので熱分解条件によらず球形(図1-12)に成りやすい。

#### (6) 水-メタノール溶媒法

神崎ら<sup>11)</sup>は $Al(NO_3)_3$ と $Mg(NO_3)_2$ をスピネル組成になるように水-メタノール二元系の混合溶媒(体積比が1:1)に溶解し二流体ノズルで噴霧し、 $800^\circ C$ で熱分解してスピネル粉末を得た。粒子は数10nmの一次粒子からなる中空球状微粒子で大きさは約 $20\mu m$ であった。この中空粒子の大きさは溶液濃度に依存し高濃度ほど大きくなり、更に比表面積は溶媒中の水/アルコール比が大きくなると小さくなった。

#### (7) 多段熱分解法

今井ら<sup>12)</sup>は図1-13に示した装置で硝酸コバルトと硝酸ランタンを等モル含む水溶液を超音波噴霧器を用いて約 $5\mu m$ のほぼ均一な大きさの液滴を発生させ空気のキャリアーガスと共に、溶媒の蒸発温度、金属塩の熱分解温度、酸化物の結晶化温度のそれぞれの温度に設定した電気炉に順次導入して、酸化物粉末を得た。得られた粉末の形状は、原料溶液の濃度、それぞれの過程での加熱温度およびキャリアーガスの流速に大きく依存した。原料液濃度を、1, 5, 10wt%にすると得られる粒子の平均粒径はそれぞれ $0.4, 0.7, 1.0\mu m$ になった。また比表面積値は、粒径より計算した値より一桁大きくなった。TEM観察より測定した一次粒子は50nm、XRDより求めた結晶子径は56nmであった。さらに結晶化の速度は水蒸気分圧に影響された。また同様にアルミナゾル、シリカゾル、 $NaAlO_2$ および $NaOH$ の混合ゾルを用いてカーネギー石(組成: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )を合成した。

#### (8) アルゴン ICP法

M. Kagawaら<sup>13)</sup>は硝酸ジルコニウムと硝酸アルミニウムの1-2 mol/lの水溶液を噴霧して液滴を発生させ大きな液滴は除いてこれをアルゴンのキャリアーガスと共にdoughnut-type Argon ICP (Inductively Coupled Plasma: 40-60φ, 6MHz, 15KW)中へ導いて熱分解した。また微粒子の捕集は静電捕集器を用いた。粒子の大きさは0.01-0.04μmで生成直後のアルミナはγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で6-9wt%のH<sub>2</sub>Oを含んでいた。この超微粉末を1300℃で仮焼すると大きな収縮を伴ってα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になった。ZrO<sub>2</sub>の場合も生成直後のZrO<sub>2</sub>は大きさが0.01-0.04μmの準安定なt-ZrO<sub>2</sub>でわずかなm-ZrO<sub>2</sub>を含んでいた。熱分析の結果からは、320-460, 590-690℃に重量減少があった。準安定なt-ZrO<sub>2</sub>は500℃でm-ZrO<sub>2</sub>に転移した。この場合は原料が一度気体状態になるため、生成物は液滴から固体になる方法に比べると非常に小さい粒子になる。

#### (9) 液膜蒸発法

E. Matijevic<sup>14)</sup>は先に述べた液滴生成方法とは全く異なり図1-14に示した様な装置を用い液膜蒸発法によって原料のTi(OEt)<sub>4</sub>の蒸気を発生させ、これをAgClの核の周りに凝縮させ大きさの良く揃った液滴を合成し、さらに水蒸気で加水分解して0.06-0.6μmのTiO<sub>2</sub>球状微粒子を得た。得られた粒子の大きさは原料液の蒸発温度、キャリアーガスの流速、核の濃度によって影響を受ける。同様な方法で、原料にAl(sec-OBu)<sub>3</sub>を用い0.3-0.6μmの球状粒子を得た。この粒子は700℃に仮焼するとγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になった。また二種類の蒸気発生器を直列に設け、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系球状粒子(図1-15)を得た。得られた粒子の組成は核蒸気発生器の温度やキャリアーガスの流速によって再現性良く制御できた。

#### 1-2-5 噴霧熱分解法の特徴

一般的に気相から合成した粒子が備えている、粒子径の分布が狭く、粒子の凝集がない、などの特徴の他に

- ① 溶媒の蒸発時間が短いので十分に小さな液滴を用いればある程度多成分系の粒子でも偏析のない、均一な組成の粒子を得ることができる。
- ② 原料溶液の組成を変える事により容易に粒子の組成を広い範囲にわたって自由に制御できる。

- ③ 合成温度が一般的な気相法と比べて比較的低いので原料と反応容器との反応による粒子の汚染が少なく、反応装置の設計も容易である。
- ④ 合成装置が溶液法などと比べて簡単でありまた連続運転も行いやすい。等の特徴がある。

#### 1-2-6 噴霧熱分解法の問題点

- ① 形、大きさ：得られる粒子の形態は合成条件、原料溶液によっても異なるが、一般的には一次粒子の集合体から成る中空球状粒子またはこれが破裂した形で、これを焼結体の原料に用いるには何らかの粉碎処理が必要である。中空でなく内部までち密な粒子は一般には合成が困難である。また得られる粒子の大きさと粒径分布は液滴の粒径と粒径分布に支配されるので、粒径分布の狭い粒子を得るには大きさの揃った液滴を発生させる必要がある。
- ② 生産性：原料溶液の溶媒を蒸発させるためにたくさんのエネルギーが必要で、なおかつ噴霧された液滴は希薄な状態で気体に分散させるのでエネルギー効率や生産性が低い。また生成した微粒子や溶媒を連続的に効率よく回収する方法の開発など工業的規模では、いくつかの解決すべき問題が残されている。

#### 1-2-7 噴霧熱分解法のまとめ

表1-4に現在までに報告されている噴霧熱分解法と合成された粉末の特徴をまとめた。何れの粉末も粒径（凝集体の場合は一次粒子径）は小さく、これらの粉末を焼結してち密な焼結体を得られている。また化合物粉末の場合は粉末の組成と原料の組成がほぼ一致し、組成が均一で比較的低温で目的の化合物相が出現しているのが特徴である。しかし殆どの合成例において粉末の形状制御が行われておらず、何れも不規則な形や中空球状粒子であり焼結体原料に用いるためには何等かの粉碎操作が必要である。粉末を焼結してより高性能の焼結体を得るには、原料粉末の組成の均一性は勿論であるが、組織（粒径や粒径分布を含めた粒子の微構造）の均一性も重要で、均一な組成と組織を持った焼結体を作るには均一な大きさと形を持った原料粉末を用いる必要がある。

均一粒径の粉末は液膜蒸発法により合成可能であるが、原料塩が室温付近で容

易に気化や凝縮する必要があることや複数の元素を含む複酸化物粒子を合成する場合にはそれぞれの原料塩の蒸気圧の制御がむずかしく、さらに液滴発成時に固体の核を用いる必要があり、この核が粒子中に不純物として残ること等の問題がある。

#### 1-2-8 金属アルコキシドからのセラミックス粉末の合成

##### (1) 金属アルコキシドについて

金属アルコキシドは  $M(OR)_x$  の一般式であらわすことができ、アルコール ROH の水酸基の H が金属 M で置換された誘導体、あるいは金属酸化物  $M(OH)_x$  の水酸基の H がアルキル基 R で置換された誘導体であると考えられる。

金属アルコキシドは M-O-C 結合をもち、酸素原子の強い電気陰性度によって M-O 結合は強く分極し、 $M\delta^+ - O\delta^-$  となっている。アルコキシド分子のこの分極の程度は金属元素 M の電気陰性度と関係しており、アルコキシドの性質は金属元素の電気陰性度と密接な関係がある。例えば、アルコキシドの揮発性は、金属原子と結合しているアルコキシ基の性質や金属-酸素間結合 (M-O) のイオン性の度合 (これは、金属の原子半径と、電気陰性度によって決まる) の両方に依存しているので、M-O 結合のイオン性の度合によって、そのアルコキシドが固体か液体かあるいは気体であるか予想することができる<sup>15,17,18)</sup>。表1-5は各種の金属に対して、M-O 結合のイオン性の度合を表わす電気陰性度の差を示したものである。この表で  $\chi_O - \chi_M$  が大きいほどイオン性の度合が高くなり、 $\chi_O - \chi_M$  が 2.4 以上の場合は常温で固体である。電気陰性度の差が 2.3 の時は室温で固体の場合が多いが、アルコキシ基の分子が大きく立体的である時、M-O 結合は共有結合性が大きくなり、液体のアルコキシドが得られることがある。例えば、イットリウムのアルコキシドは普通は固体であるが、Tri-3-ethyl-3-pentoxide [ $Y(OC_7H_{15})_3$ ] は液体のアルコキシドである<sup>15)</sup>。図1-16は現在までに確認されている種々のアルコキシドの室温での状態を示したものである<sup>16)</sup>。一般に遷移金属アルコキシドは共有結合性で、室温で液体状態である。しかし、これらの共有結合をしているアルコキシドの多くは、2量体や3量体などの多量体構造をしている。図1-17は室温で液体状態の金属エトキシドの蒸気圧を示したものである。アルコ

キシ基の分子が大きく立体的であるほど、また金属の原子半径が小さいほどアルコキシドの重合度は小さくなり、単量体構造になりやすく室温付近での蒸気圧も高い。<sup>19)</sup>

アルコキシドから熱分解反応により微粉末を合成する時に、固体のアルコキシドを用いる場合には、熱分解にともなう重量変化が、液体のアルコキシドを用いる場合には、蒸気圧のデータが重要である。例えば、固体の  $Zr(iso-OPr)_3$  のTG曲線 (図1-19) から、第一段の重量減少は吸着しているイソプロパノールの脱離であり、第二段の減少は酸化物への熱分解反応に対応していることがわかる<sup>19)</sup>。また蒸気圧は、例えば液体の  $Zr(OC_4H_9)_4$  ではKirchoff-Rankineの式を用いると近似的に次のように表される<sup>20)</sup>。

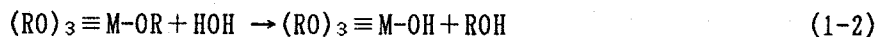
$$\log P_{calc} \text{ (mmHg)} = 51.0296 - 5281.72/T - 13.9703 \log T \quad (1-1)$$

このようなデータは、特に複数のアルコキシドを含む溶液から同時に多成分系の粉末を合成する際に、粉末の組成を均一に保つために重要である。

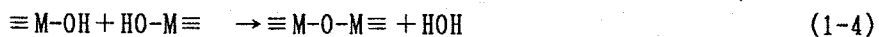
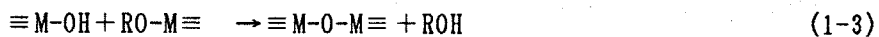
## (2) 加水分解反応

金属アルコキシドと水が反応すると、加水分解反応と縮重合反応の二つの反応式(1-2)から(1-4)がほぼ前後して起こる<sup>15, 16, 17)</sup>。加水分解、縮重合反応の速度は低級アルコキシドほど速く、またアルキル基が第三級>第二級>第一級の順に減少する<sup>18)</sup>。

### 加水分解反応



### 重合反応

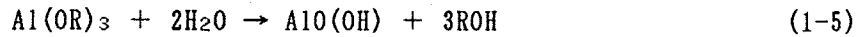


ここでMは4価の金属を、Rはアルキル基を表す。アルコキシドの多くは加水分解とほぼ前後して縮重合が急激に進むが、最終的に生成する化合物によって次

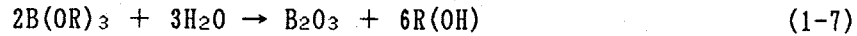
の3種類に分けられる<sup>22)</sup>。

① 水酸化物の生成する場合

アルミニウムアルコキシドは水と反応して水酸化物をつくる<sup>23)</sup>。



② 酸化物の生成する場合

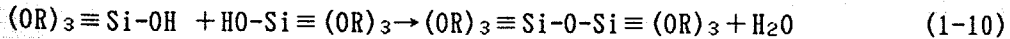
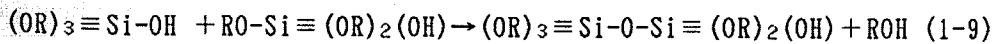
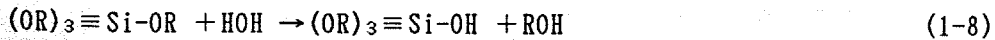


③ OHとOR基がかなりの量残存している重合体が生成する場合

加水分解の程度によって粘ちような液体から樹脂状の固体状態までである。SiやTiのアルコキシドがこの場合である。

(3) 縮重合反応

アルコキシドの重合はOH基とOR基の間、もしくはOH基どうしでおこり、M-O-Mのような架橋酸素を形成する。例えばSiアルコキシドでは式(1-8)から(1-10)のように重合が進む。



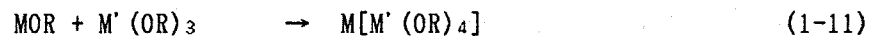
縮重合反応はSiアルコキシドの一つかそれ以上のアルコキシ基の加水分解から始まる。このOH基と他の分子のOR基あるいはOH基との間で脱アルコール(脱水)反応しながら重合する。この二量体が更に他の分子と縮重合を繰り返していくと、図1-20に模式的に示したように線状高分子(A)、(B)あるいは三次元的な高分子(C)が形成される<sup>24)</sup>。これらはやがて繊維状高分子からなるゾルやゲルに、ある

いはコロイド微粒子に変化する<sup>25)</sup>。

ゲルが繊維状になるか球状になるかは、水/アルコキシドの比に大きく影響される。つまりアルコキシドに対して等モルよりわずかに多い水が存在すると、球状のゾルが生成し、過剰の水が存在すると微粒子が生成する。逆に水が少量であれば、アルコキシドは一次元的に縮重合して繊維状になる。

#### (4) 複合アルコキシド

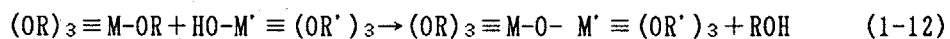
金属アルコキシドの中には複酸化物のように1個の分子中に2種類の金属元素を含む複合アルコキシドが知られている。アルカリ金属のような電気陰性度の小さい元素のアルコキシドはアルコール溶液中で強い塩基性を示す。一方、アルミニウムや亜鉛などのアルコキシドはむしろ中性あるいは弱酸性を示し、両者が反応してアルコキシ塩を生成する。アルコキシ塩は一般に式(1-11)で示される反応により生成する。



ただし、 $\text{M}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$   $\text{M}'=\text{Al, Ga}$

このような反応は2つの金属元素の電気陰性度の差が大きいほど起こりやすい。また複合アルコキシドの金属元素のモル比はアルコキシ基の種類によっても影響を受けることもあり、例えば、 $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{OCH}_3)_6$ ,  $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{LiZn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ などのようにアルコキシ基の種類によって金属元素の原子比が変化する。またアルカリ金属だけではなくアルカリ土類や希土類金属とアルミニウム、ニオブ、タンタルなどの複合アルコキシドが知られている<sup>18, 35, 36, 37, 39)</sup>。

また、2種類の金属アルコキシド  $\text{M}(\text{OR})_4$  と  $\text{M}'(\text{OR}')_4$  の一方あるいは両方の4つのアルコキシ基のうち一部を部分的に加水分解させて共重合すると、式(1-12)の反応により2種類の金属を含むアルコキシドが生成する<sup>19, 26, 27)</sup>。



この方法を化学重合法 (Chemical Polymerization Method) とも呼んでいる。共

重合の際に、それぞれのアルコキシドの加水分解と重合反応の速度が大きく異なる場合には、予め反応の遅いアルコキシドをさきに部分的に加水分解しておくこともある。Nasicon<sup>28)</sup>、PbTiO<sub>3</sub><sup>29)</sup>などの複酸化物や ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系<sup>30, 31)</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系<sup>32, 33)</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系<sup>32)</sup> ガラスなど、従来の熔融法では合成が困難であった組成のガラスが合成できるようになった。

複合アルコキシドや化学重合法により調製したアルコキシドの加水分解により生成した沈殿は原子レベルでのきわめて均一な組成を持つと考えられる。

この方法では、物質を構成するすべての金属にアルコキシドを用いる必要はない。もっと安価で分解温度の低い金属塩（硝酸塩、酢酸塩など）を修飾イオンとして使う試みがなされている<sup>29, 36)</sup>。

#### (5) 熱分解反応

前節でも述べたが金属アルコキシドは M(OR)<sub>x</sub>の一般式で示されるように分子内にO-C結合や、M-O結合を持っている。アルミニウムのアルコキシドの場合、それぞれの結合エネルギーはO-C結合が200-300KJ/mol, Al-O結合が約500KJ/molと見積られており<sup>33)</sup>、熱分解時には結合エネルギーの小さいO-C結合が切断することが容易に推定される。実際に、多くのアルコキシドが金属の種類に関係なくおよそ300-500°Cの範囲で容易に熱分解して、酸化物や水酸化物に変化することが実験的に確かめられている。

多くのアルコキシドのなかで、いくつかの有用なアルコキシドの熱分解反応が詳細に調べられている。アルコキシドの熱分解反応は、結合している金属の種類によって加水分解反応と同様に、酸化物が生成する場合あるいは水酸化物が生成する場合がある。以下にZrとAlのアルコキシドの熱分解反応の例を示す。

ジルコニウムアルコキシドの熱分解反応は式(1-13)のように表わされる<sup>17, 19, 36)</sup>。



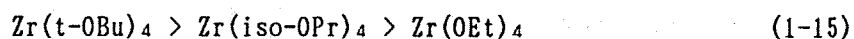
図1-19にこの反応のメカニズムを示したが、連続する4つの段階を経てZrO<sub>2</sub>が生成する。その間でアルコールと二重結合を含むオレフィンが脱離する。第1段の

反応は他の反応よりずっと遅く、律速反応となっている。これら一連の反応において反応途中で生成したROHは、次式に示したように高温で解離してH<sub>2</sub>Oを生成する。



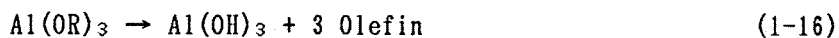
生成したH<sub>2</sub>OはZr(OR)<sub>4</sub>と加水分解し、加水分解生成物はさらに脱水して酸化物を生成する。加水分解反応は、熱分解反応より容易に反応するため、系全体の熱分解反応はH<sub>2</sub>Oによって促進される。

また熱分解反応は、金属元素の種類だけでなく、アルコキシ基の種類によっても熱分解反応の起こりやすさが異なる。Zrを例にあげれば



の順に熱分解反応が起こりやすくなっている。この順序は、分子中に炭素の数よりもむしろ第三>第二>第一アルコールの順に熱分解反応が起こりやすいことを示している。アルコキシドの揮発性はこれとは逆に第一>第二>第三アルコールの順に大きい<sup>19)</sup>。

アルミニウムのアルコキシドは反応式(1-16), (1-17), (1-18)のように熱分解して、水酸化アルミニウムとオレフィンが生成する。



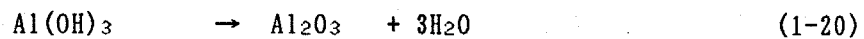
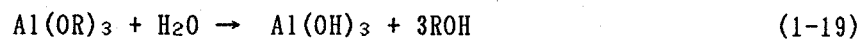
または



式(1-17)に示した反応において、生成したケトンにはさらに加熱により解離して、式(1-18)に示したように水を生成する。このように熱分解反応の途中で生成したケトンが水とオレフィンに解離し、水はさらにアルコキシドと反応して複雑な熱分解反応が起こり最終的に酸化物や水酸化物が生成する。

実際に $\text{Al}(\text{OEt})_3$ の熱分解反応の活性化エネルギーを測定した結果、14.6-18.8 Kcal/molで、エタノールの脱水反応の活性化エネルギー14.5 Kcal/molと値が近いことが示されている<sup>34)</sup>。

また比較的低い温度で熱分解を行なうと、アルコキシドの分解ガス中にはolefinを確認することができないことから、先に示した熱分解反応の式ではなく、式(1-19), (1-20)に示すような加水分解反応が起こっていると考えられている<sup>34)</sup>。



加水分解に用いられる $\text{H}_2\text{O}$ は、雰囲気ガス中や溶媒中に残存している $\text{H}_2\text{O}$ あるいはアルコールの解離によって生成した $\text{H}_2\text{O}$ が反応したものと考えられる。

このように金属アルコキシドの熱分解反応は複雑で、単純に熱分解による解離だけで酸化物が生成するのではなく、反応途中では加水分解反応も起こっているものと考えられる。従ってアルコキシドの熱分解反応においては、反応途中で生成する水やさらに反応系内にはじめから存在している水について十分に考慮する必要がある。

### 1-3 研究の目的と研究計画

#### 1-3-1 研究の目的

本研究は、セラミックス粉末を、1個1個の粒子の集合体として考え、個々の粒子の物性の設計とこれら粒子の集合体である粉末の物性の設計を試みることを目的としている。すなわち、個々の粒子の形状、大きさ、組織、構成相や組成、及びその分布、更に粒子内部での組成分布までも制御し、粒子1個1個の物性に変動のない高品質粉末を合成することを目的としている。

個々の粒子の形状を意図的に制御できる微粉末の合成法は少なく、溶液あるいは融液を気体中へ噴霧する方法（噴霧乾燥法、噴霧熱分解法、熔湯噴霧法）や一部の液相法（アルコキッド法）がある。これらの微粒子の合成法の内さらに複雑な組成の制御が可能な方法は噴霧熱分解法である。

しかし現在までに報告されている噴霧熱分解法により合成された多くの粒子の形状はほぼ球状であるが、合成条件によっては、中空であったりあるいは分裂して不規則な形状の粒子も含まれていることがあり、合成条件と粒子の形状との関係についてははっきりと解っていない。また、合成に用いた噴霧器により発生する液滴の大きさが大きく、粒径分布も広いため得られた粒子の粒径や分布が広がっている。粒子の個々の組成については原料に液体を用いるために液体中では容易に組成を均一にすることができることや、粒子の生成機構から推察して粒子相互では組成が変化しないと見なしている。しかし、実際に個々の粒子の組成を測定した例はなく、反応途中での粒子から気相中への揮散や粒内での偏析については検討されていない。

そこで、本研究では粉末を構成する個々の粒子に注目し、個々の粒子の形状や性質が均一な微粒子を合成し、合成装置や合成条件さらに原料溶液の種類との関係を明らかにして、粒子の形状や組成に及ぼす影響について検討した。さらに、合成装置や合成条件や原料溶液と粒子の形状との関係により、種々の形状や粒径や組成を持った新しい粒子の設計法について検討した。さらにこれらの知見から非酸化物粒子や多層粒子の合成への応用についても検討することを目的としている。

### 1-3-2 研究計画

本研究の目的である、個々の粒子の形や組成が完全に制御された粒子を合成し、さらに種々の大きさや形及び組成の新しい粒子を合成するための基礎的な知見を得るために、図1-21に模式的に示した手順にしたがって研究を行なった。

まず従来より行なわれている噴霧熱分解法について検討し、その特徴について明確にした。この結果を基にして合成方法の再検討を行ない合成装置、合成条件、原料溶液の種類や調製方法が重要であることを見だしこれらの影響について詳細に検討した。さらに平行して粉末の評価法について検討を行ない粉末全体の平均的な評価方法に加えて粒子1個1個の評価から、さらに粒子内部の微構造や組成の分布についての評価法を確立した。そして、噴霧熱分解法により合成した粒子の形状や微構造の制御、並びに組成の制御方法について検討し更にこの結果から、新しい機能を有する粒子の設計方法について考察した。以下順に研究方法の概略を示す。

#### (1) 従来より行なわれている噴霧熱分解法の検討

噴霧熱分解法は、液体中では複数の元素を容易に均一に混合することができる特徴を生かして、原料を液体状態で調製し、この原料液体をなんらかの方法で固体粒子にするものである。噴霧熱分解法の主な目的は、複数の元素の均一な混合と、粒子の形を一定の大きさにする造粒である。粒子の大きさは、通常 $100\mu\text{m}$ 以上で比較的大きな粒子である。そこで生成粒子の形、大きさ、及び粒子の組成の均一性について検討した。

#### (2) 合成方法の再検討

従来の噴霧熱分解法の検討により、合成装置、合成条件及び原料溶液の調製が粒子の形状や組成に最も大きな影響を与えていることがわかり、これらの再検討を行なった。合成装置については、噴霧器の性能、特に発生する粒子の大きさやその分布について、微粒子回収装置について検討した。合成条件については、合成温度や、キャリアーガスの流速熱分解雰囲気などがあげられるが、これらの合成条件を独立に変化することは困難であるため特に合成温度の影響について検討した。原料溶液の調製については、溶質の選択や溶媒の選択および溶質の濃度について検討した。金属アルコキシドは容易に複合アルコキシドを形成することや加水分解と重合反応により溶質の熱分解速度の制御が可能なことから、溶質に金

属アルコキッドを用いて組成や微構造の均一化のための様々な処理を行ない、粒子の微構造や組成の制御について詳細に検討した。

### (3) 微粒子の評価法の確立

従来より粉末の評価法には粉末X線回折、化学分析、比表面積測定などの粉末の平均的な性質を測定し評価する方法が行なわれているが、更に厳密に粉末を評価するためには粒子1個1個の組成や結晶性場合によっては1個の粒子の中の組成の分布についても測定し評価する必要がある。そこで粒子中の組成分布の測定法について検討した。

### (4) 微粒子の応用（焼結体の作成）

噴霧熱分解法により合成した粒子を用いて焼結体を作成し、焼結体の密度や焼結体の微構造について検討した。また、粒子の分散性が良い特徴を生かした沈降法による粒子の再配列を行ない沈降体の焼結についても試みた。

### (5) 粒子の新機能についての可能性の検討

粒子の微構造や組成の制御による新しい機能を持つ粒子の合成について検討した。

表1-1 粒子の大きさによる分類

名称	粒径	特徴
通常の 粒子 微粒子	10 $\mu$ m以上	物質固有の性質
	10~0.1 $\mu$ m	粒子の形状や表面 状態による性質
超微粒子	0.1 $\mu$ m以下	原子の並びの乱れ や表面原子による性質

表1-2 粉末の性質

粒 子 (個々の粒子)	組成	化学量論性, 不純物, 表面吸着
	形状	外形、気孔、表面積、表面の凹凸 粒内の微構造
	結晶性	単結晶、多結晶、非晶質、構造欠陥、 表面及び内部歪
粉 末 (粒子の 集合体)	分布	形態、組成、相、結晶性
	混合物	複数の粒子の混合状態
	凝集状態	凝集粒子の形、大きさ、凝集の強さ

表1-3 粉末の利用形態

	利用形態	利用例	利用する物性
粉末をその ままの形で 利用	粒子の形を そのまま利用 する	研磨剤、固体 潤滑剤、触媒	大きさ、形、硬度 表面
	媒体中に分散 して利用する	各種ペースト 充填剤、磁気 テープ	形状、大きさ、分散 性
焼結体にし て利用	厚膜	コンデンサー センサー	表面、 焼結性
	多孔質焼結体	断熱材 フィルター	大きさ、気孔
	緻密な焼結体	構造材、 電子セラ ミックス	焼結性、純度、組成 結晶粒、粒界

表1-4 種々の噴霧熱分解法

合成粉末	原料	溶媒	加熱方法	雰囲気	温度℃	粒子の形状	研究者	年
71711	NiSO <sub>4</sub> ZnSO <sub>4</sub> FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	ガスの燃 焼熱	空気	800- 1000	不規則 一次粒子の 凝集体	J. G. M. de LAU	1970
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O	電気炉	空気	750- 950	不規則	R. Roy	1977
MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	塩化物	H <sub>2</sub> O			800- 850	不規則 工業的規模 での合成	M. J. Ru thner	1973
71711	硝酸塩	イソノ ル	燃焼熱	空気	1350	中空球状	山崎	1972
71711 TiO <sub>2</sub> α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO ZnO Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	硝酸塩 塩化物	イソノ ル + H <sub>2</sub> O	電気炉 + イソノルの 燃焼熱	空気	800- 1075	中空球状	加藤	1979
LaCoO <sub>3</sub> カキ-石	硝酸塩 ソルゲル 7M371CP	H <sub>2</sub> O	電気炉	空気	多段式 600- 800	球状粒子	今井	1985
ストル 71711	硝酸塩 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ケイ酸エチル	イソノ ル + H <sub>2</sub> O	電気炉	空気	800	中空球状	神崎	1983
ZrO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	硝酸塩	H <sub>2</sub> O	7M371CP	7M371		不規則な超 微粒子	香川	1985
TiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	塩化物 7M371	-	電気炉	水蒸気		単分散球状 粒子	E. Mati jević	1983

表1-5 金属元素の電気陰性度とアルコキシドの形態

Metal	Electro- negativity X	Xo-Xm	Remark
Li	1.0	2.5	Solid alkoxide <sup>a</sup>
Na	0.9	2.6	Solid alkoxide
K	0.8	2.7	Solid alkoxide
Ca	1.0	2.5	Solid alkoxide
Y	1.2	2.3	Mostly solid alkoxide
La	1.1	2.4	Mostly solid alkoxide
Er	1.1	2.4	Mostly solid alkoxide
Dy	1.1	2.4	Mostly solid alkoxide
Yb	1.1	2.4	Mostly solid alkoxide
Lu	1.2	2.3	Mostly solid alkoxide
Th	1.2	2.3	Mostly solid alkoxide
Hf	1.3	2.2	Often liquid alkoxide
Zr	1.4	2.1	Often liquid alkoxide
Ti	1.5	2.0	Often liquid alkoxide
Al	1.5	2.0	Often liquid alkoxide
U	1.7	1.8	Often liquid alkoxide
Si	1.8	1.7	Often liquid alkoxide
Ge	1.8	1.7	Often liquid alkoxide
B	2.0	1.5	Liquid or gaseous alkoxide

<sup>a</sup>At room temperature and pressure.

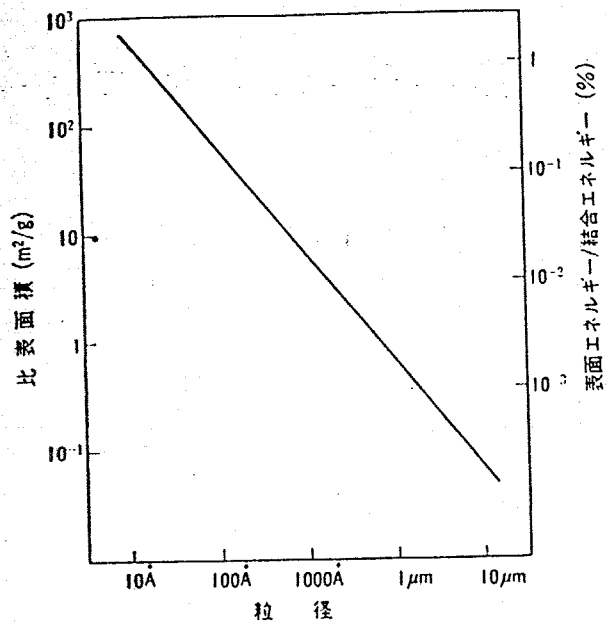


図1-1 粒径の変化による比表面積及び表面エネルギー/結合エネルギーの割合

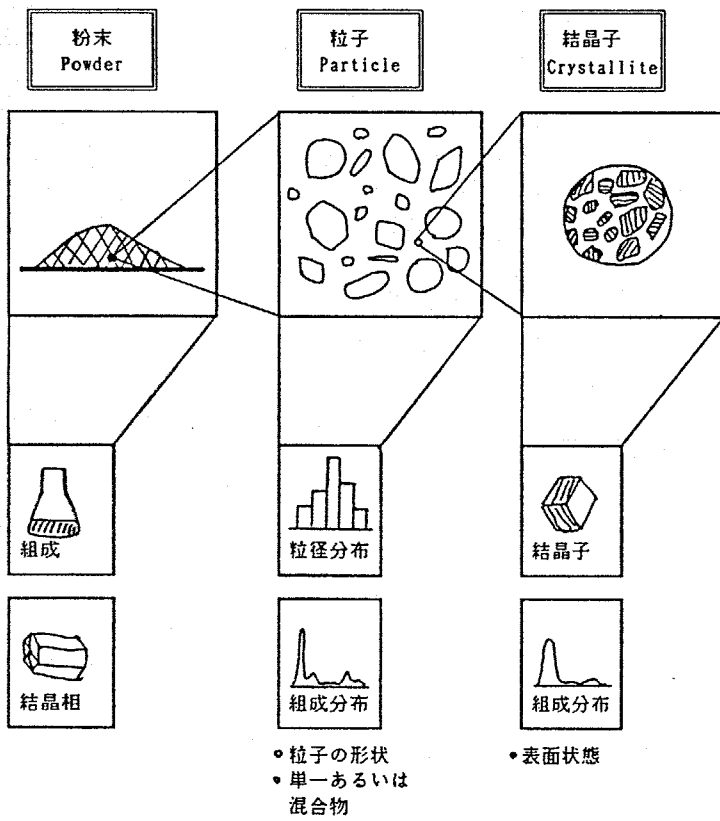
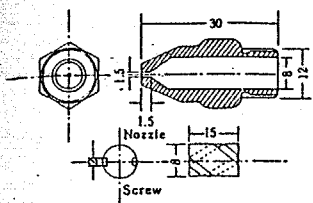
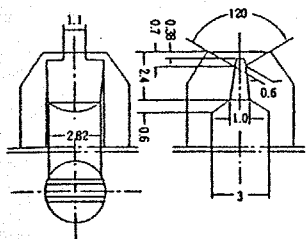


図1-2 粉末の物性





(a) Hollow cone nozzle



(b) Fan nozzle

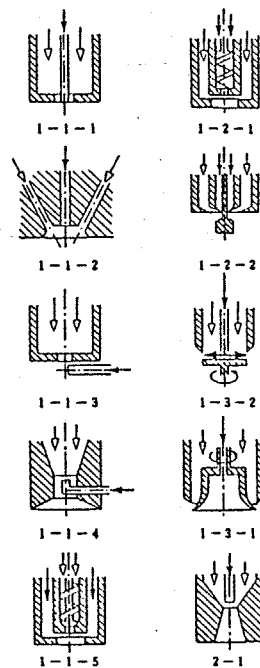
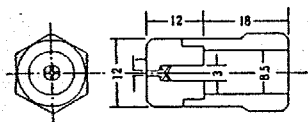


図1-5 一流体ノズルの構造 (文献1による)

図1-6 二流体ノズルの構造 (文献2による)

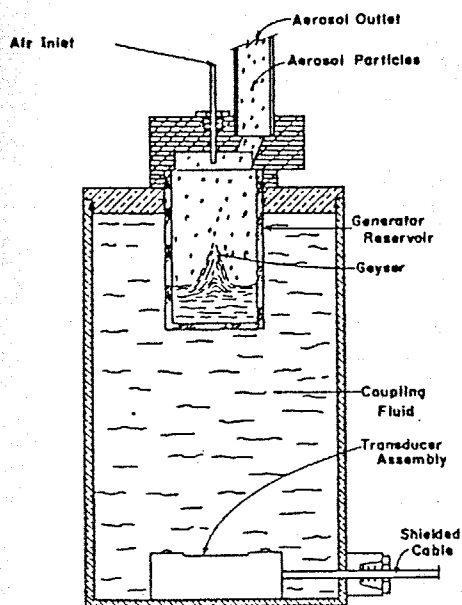


図1-8 超音波噴霧器 (文献4による)

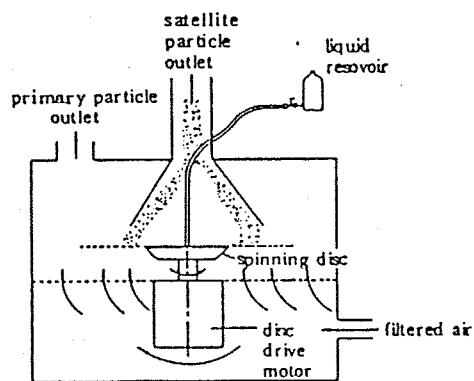


図1-7 回転円板型噴霧器 (文献3による)

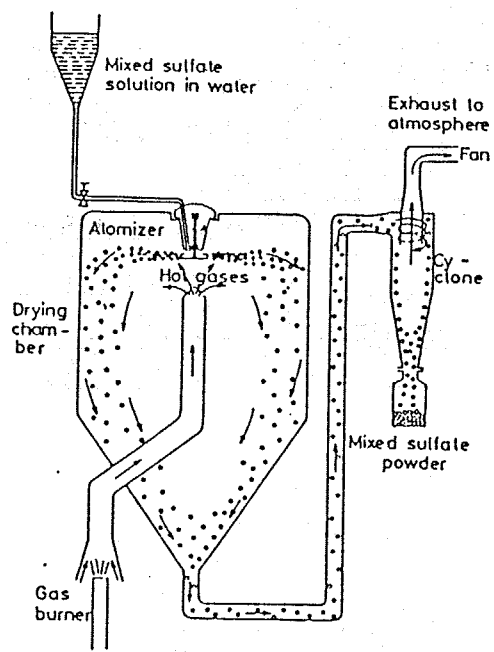


図1-9 de LAU 等の噴霧熱分解装置 (文献6による)

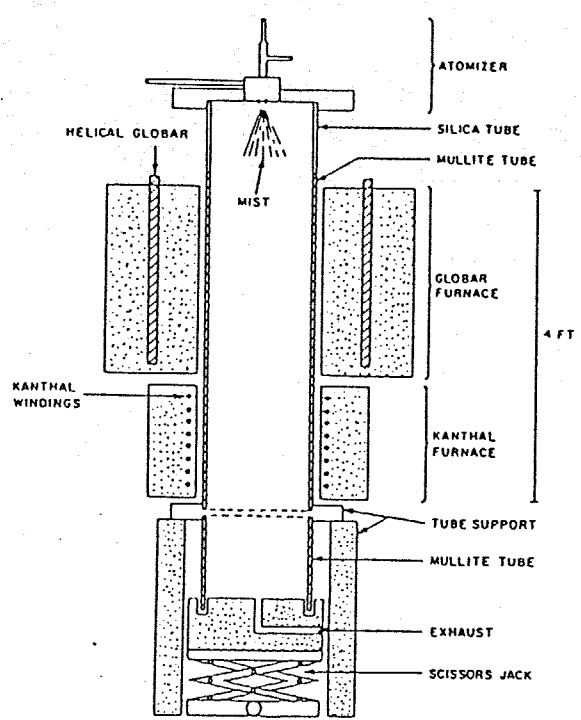


図1-10 R. Roy 等の噴霧熱分解装置 (文献7による)



2  $\mu$  m

図1-11 山崎等が合成した $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 粒子のTEM写真(文献9による)

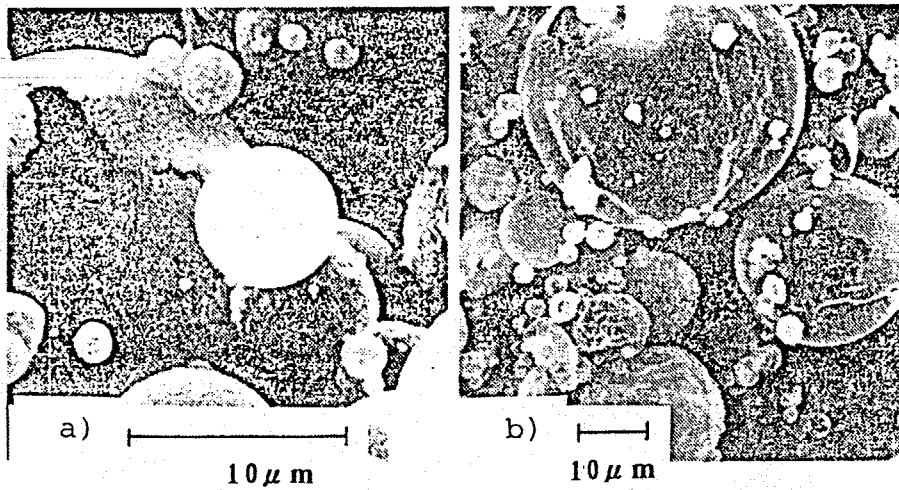


図1-12 加藤等が合成した中空粒子のSEM写真(文献10による)

(a)  $\text{ZnO}$ , (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$

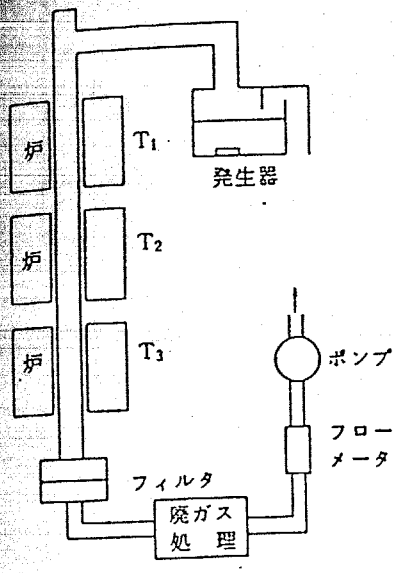


図1-13 今井等の噴霧熱分解装置 (文献12による)

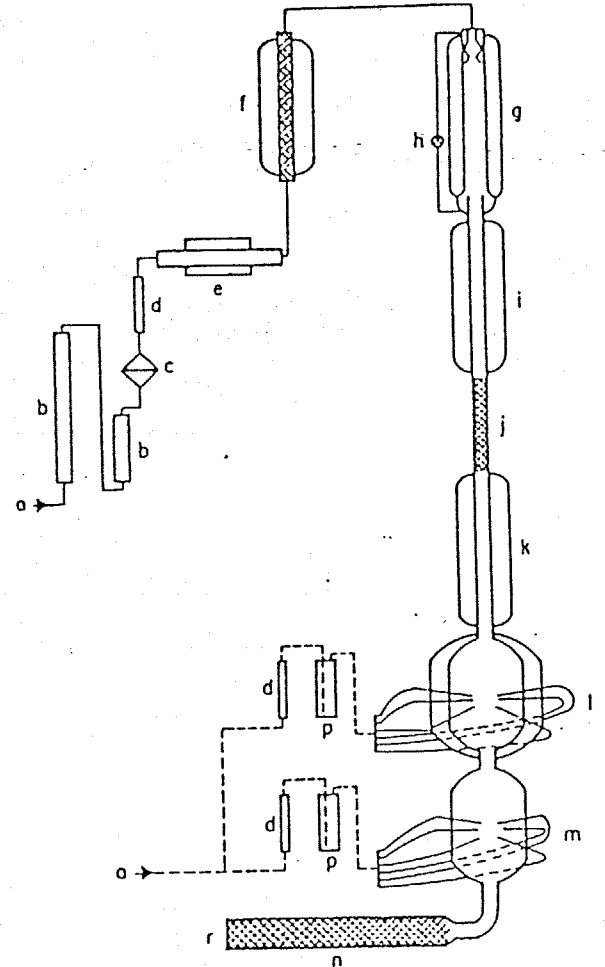


図1-14 E.Matijević 等の噴霧熱分解装置 (文献14による)

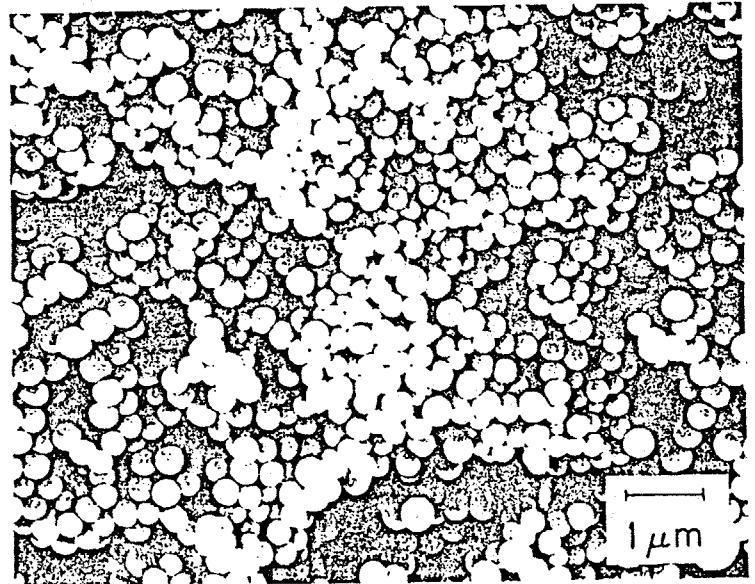


図1-15 E.Matijević 等が合成した $TiO_2-Al_2O_3$ 球状粒子のSEM写真 (文献14による)



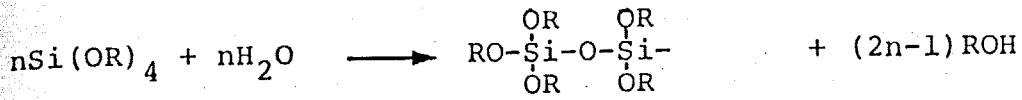
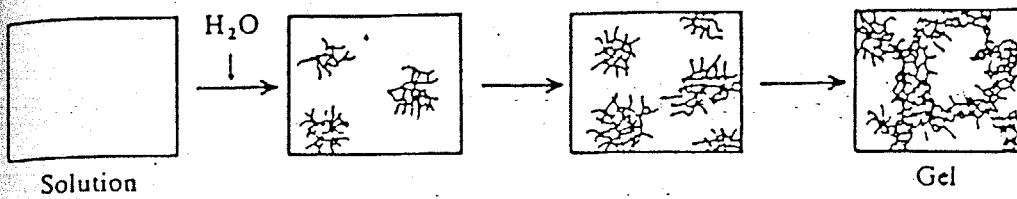


図1-18 アルコキシドの加水分解重合機構

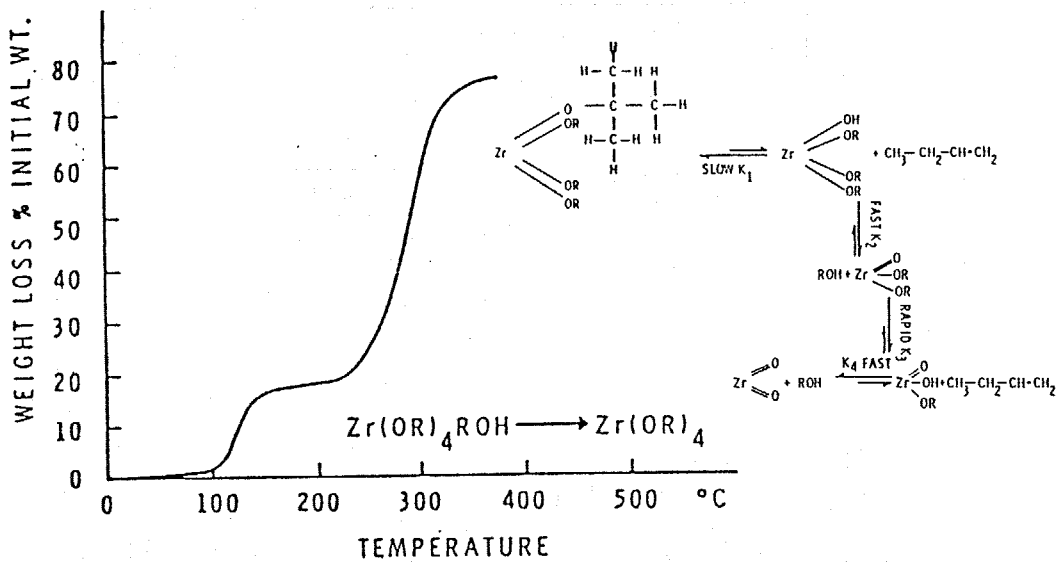


図1-19 ジルコニウムアルコキシドの熱分解過程

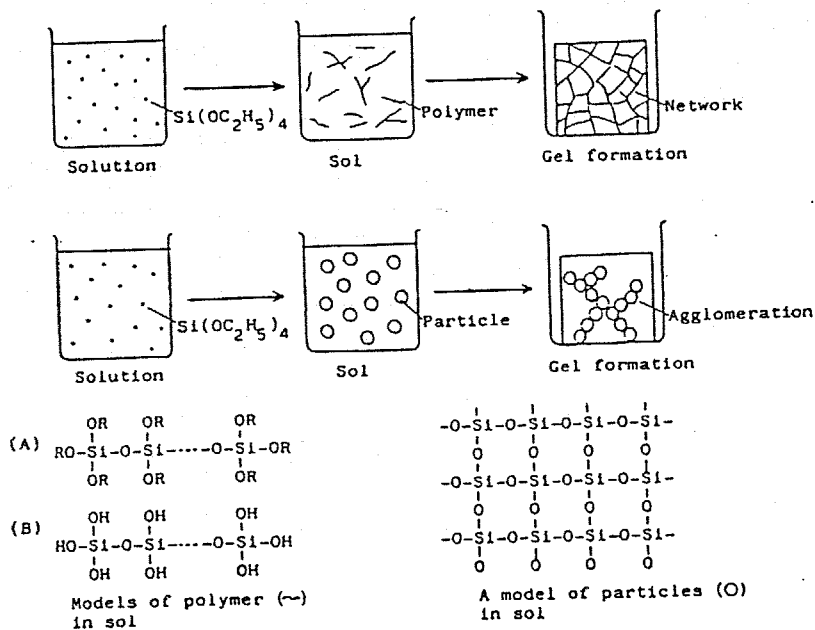


図1-20 アルコキシドの重合形態の模式図

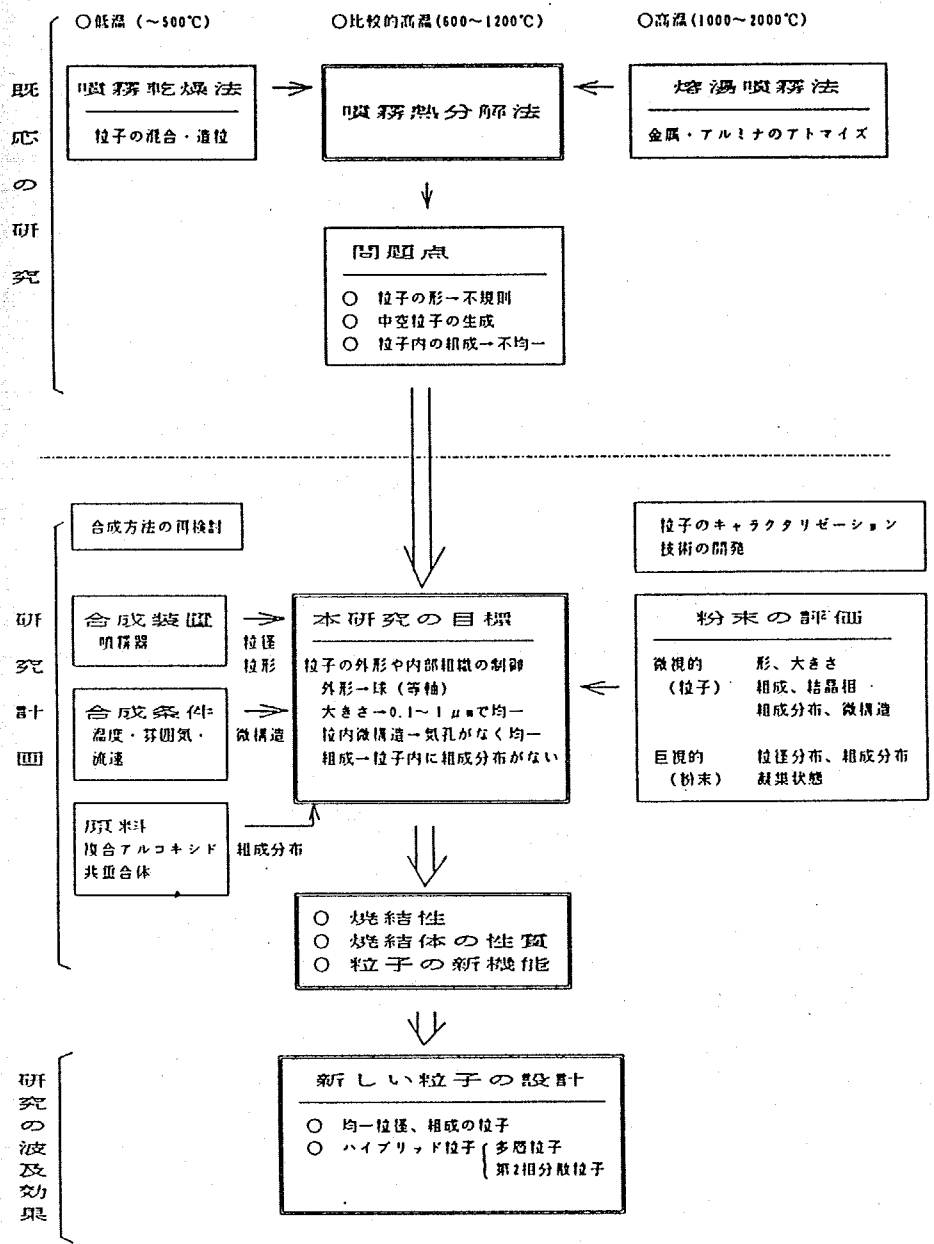


図1-21 研究方法の概要

文献

- 1) 松本, 化学工学, 36, 2(1972)
- 2) 佐賀井, 佐藤, 化学工学, 36, 17(1972)
- 3) W. H. Walton and W. C. Prewett, Proc. Phys. Soc., B62, 341(1949)
- 4) M. B. Denton and D. B. Swartz, Rev. Sci. Instrum., 45, 81(1974)
- 5) R. J. Lang, J. Acoustic Soc. Am., 34, 6(1962)
- 6) J. G. M. deLAU, Am. Ceram. Soc. Bull., 49, 572(1970)
- 7) R. Roy, *ibid.*, 56, 1023(1977)
- 8) M. J. Ruthner, Third Round Table Meeting, International Team for Studying Sintering, Herceg-Novi, Yugoslavia, Sep. 3-8, (1973)
- 9) 山崎陽太郎, 佐藤実, 粉体および粉末冶金, 18, 280(1972)
- 10) 加藤昭夫, 石松宏之, 陶山容子, 粉体および粉末冶金, 26, 131(1979)
- 11) 神崎修三, 平尾喜代司, 大津賀望, 齊藤勝一, 中川善兵衛, 浜野健也, 窯業協会誌, 91, 37(1983)
- 12) 今井久雄, 表面, 23, 451(1985)
- 13) T. Ono, M. Kagawa, Y. Syono, J. Mater. Sci., 20, 2483(1985)
- 14) B. J. Ingebretsen, E. Matijevic and R. E. Paetch, J. Colloids and Interface Sci., 95, 228(1983)
- 15) K. S. Mazdidasni, C. T. Lynch and J. S. Smith, J. Am. Ceram. Soc., 50, 532(1967)
- 16) トリケミカル研究所編、" 金属アルコキシド化合物"、(1987)
- 17) K. S. Mazdidasni, Ceram. Int., 8, 42(1982)
- 18) 尾崎義治, 工業材料, 29, 85(1985)
- 19) 有機金属部会編、荻原信衛、" 有機金属の化学と応用"、朝倉書店(1962)  
p313-328
- 20) K. S. Mazdidasni, C. T. Lynch and J. S. Smith, J. Am. Ceram. Soc., 49, 286(1966)
- 21) K. S. Mazdidasni and C. T. Lynch, pp115 in "Special Ceramics" Edited by P. Popper, Academic Press, New York, (1964)
- 22) B. E. Yoldas, Am. Ceram. Soc. Bull., 54, 289(1975)
- 23) B. E. Yoldas, J. Appl. Chem. Biotechnol., 23, 803(1973)

- 24) S. Sakka, Am. Ceram. Soc. Bull., 64, 1463 (1985)
- 25) C. J. Brinker, J. Non-cryst. Solids, 70, 301 (1985)
- 26) B. E. Yoldas, J. Mater. Sci., 14, 1843 (1979)
- 27) 尾崎義治, 工業材料, 29, 101 (1981)
- 28) B. E. Yoldas and I. K. Lloyd, Mater. Res. Bull., 18, 1171 (1983)
- 29) S. R. Gurkovich and J. B. Blum, pp. 152 in Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Edited by L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Willey and Sons, New York, 1984
- 30) 門側, ファインセラミックス, 6, 52 (1985)
- 31) 野上, ファインセラミックス, 6, 60 (1985)
- 32) B. E. Yoldas, J. Mater. Sci., 12, 1203 (1977)
- 33) G. Pauer, H. Altena and B. Lux, R&HM, 165 (1986)
- 34) G. P. Shulman, M. Trusty and J. H. Vickers, J. Org. Chem., 28, 907 (1963)
- 35) K. S. Mazdidasni, R. T. Dolloff and J. S. Smith, J. Am. Ceram. Soc., 52, 523 (1969)
- 36) K. S. Mazdidasni, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 32, 175 (1984)
- 37) K. S. Mazdidasni and L. M. Brown, J. Am. Ceram. Soc., 53, 585 (1970)
- 38) K. S. Mazdidasni and L. M. Brown, ibid., 55, 548 (1972)
- 39) L. M. Brown and K. S. Mazdidasni, Inorg. Chem., 9, 2783 (1970)

## 2章 単成分金属酸化物微粒子の合成

### 2-1 はじめに

噴霧熱分解法では、原料塩の種類、合成条件、などによって様々な形態の粒子が生成することが知られている。図2-1は1個の液滴が、溶媒の乾燥や溶質の熱分解の過程を経て酸化物微小粒子に変化する様子を模式的に示している。図2-1に示したように、合成条件や原料塩の種類によって不規則な形状の粒子あるいは真球状の粒子が生成する。球状粒子でも粒子の内部が中空なものあるいは球の一部が破損した粒子など様々な粒子が生成する。また1個の液滴から1個、場合によっては1個の液滴が分裂して数個の固体粒子が生成するため、原料溶液に目的の元素を含む溶液を用いれば、容易に目的の酸化物粉末を合成することができる。特に複数の元素を含む複酸化物あるいは酸化物固溶体粒子を合成する場合には、これらの元素を含む原料溶液を噴霧熱分解する事により容易に目的の複酸化物粒子を合成することができる特徴がある。しかし生成した粒子の形は不規則な場合が多いため得られた粉末はさらに細かく再粉碎して用いられることが多い。このため生成した粒子の凝集の程度や粉碎のしやすさについては十分に考慮されているが、生成直後の粒子の形や大きさの均一性については十分に検討されていない。合成条件と生成粒子の形状との関係については2、3の報告があるのみである。例えば加藤ら<sup>1,2,3)</sup>は、Zn-Fe系のフェライト粉末の合成において生成した粒子の粒径と原料溶液の濃度の関係について調べ、粒子径は原料溶液中の溶質の濃度（すなわち1個の液滴中に含まれている溶質の体積）の1/3乗に比例するのではなく、ほぼ一定の大きさになることを示している。これは1個の液滴が熱分解の途中で分裂して数個の粒子になるため、分裂してできた粒子の大きさは原料溶液の濃度によらずほぼ一定であると述べている。また、Fe, Co, ZnおよびMgの硝酸塩を含むエタノール溶液にグリセリンを加え溶媒の蒸発速度を制御して生成粒子の形状が球状になったり、多孔質になったりすることを見いだした。さらに今井らは<sup>4)</sup>、噴霧熱分解法により活性な触媒を合成する目的でLaCoO<sub>3</sub>の溶液に様々な無機塩や有機高分子を添加して、生成粒子の結晶性や比表面積について調べ、無機塩の中では塩化アンモニウムを、有機高分子ではPVAを添加すると、粒子の比表面積が増

大することを見いだした。しかしこれらの合成直後の粒子は形状が不規則で大きさも揃っていないので、通常はこれらの粒子を再粉碎して焼結体などの原料粉末に用いることが多い。

本章では、噴霧熱分解法により比較的均一な形と大きさを持つ微粒子を合成し、粒子の合成条件と生成粒子の形状や微構造の関係について検討した。以下合成装置、原料溶液、合成条件の影響について述べる。

## 2-2 合成装置

### 2-2-1 噴霧器

前節の図2-1の模式図に示したように、噴霧熱分解法では1個の液滴から1個あるいは場合によっては数個の固体粒子が生成するために、噴霧器の性能が得られた粒子の形や大きさ、さらに粒径分布に大きく影響することが考えられる。表2-1に示すように噴霧器には液滴の生成機構により分類して蒸発凝縮法によるものと液体分散法によるものの2つの方法がある。蒸発凝縮法は、液体を蒸発させ、これをほかから供給した核粒子と混合した後、冷却して蒸気を核の回りに凝縮して液滴を得る方法である。この方法によりNicolanら<sup>5)</sup>は、NaCl, AgClを核にして平均径がおよそ $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ で標準偏差が $0.04\sim 0.08\mu\text{m}$ の単分散DBP ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ )粒子を得ている。

液体分散法では、二流体ノズルあるいは加圧式ノズル方式が最も一般的な噴霧器である。この噴霧器は発生する液滴の粒径分布が広く特に粒径の大きな液滴が含まれることが多い。また発生する液滴の大きさはノズルを通過する液体あるいは気体の流速によって定まり<sup>6)</sup>、液体の流速は音速以上になることができないので $\mu\text{m}$ 以下の液滴を発生することは困難である。比較的均一な大きさの液滴が得られる噴霧器に、ディスクを高速で回転して遠心力により液滴を分離させる方法や、超音波振動子で溶液を振動させて液滴を発生させる方法がある(図1-5~図1-8参照)。超音波振動を液体に伝達する方法にも、一定の口径を持ったオリフィスあるいは一定の大きさの穴があいた円盤を振動させて液滴を発生させる振動オリフィス法と、超音波振動を液面の一点に集中させて液面を強く振動させ、直接液滴を発生する方法がある(図2-2)。前者の噴霧器によって発生する液滴はオリ

フィスの直径によって決まるので、大きさの同じ液滴を発生させることができる、液滴の直径は(2-1)式で与えられる。

$$d = \frac{6}{\pi} \frac{Q}{f}^{1/3} \quad (2-1)$$

ここでQは液体の流量、fは振動周波数である。この方法は均一な大きさの液滴を発生することができるが単位時間あたりの液滴の生成量を大きくすることが困難である<sup>7)</sup>。後者の直接液面を振動させる方法では、発生する液滴の大きさは

$$d = 0.34 \frac{8}{\rho} \frac{\pi \gamma}{f^2}^{1/3} \quad (2-2)$$

で与えられる。ここで $\gamma$ は表面張力、 $\rho$ は溶液の密度、fは振動周波数である。発生する液滴の平均直径は溶液の表面張力と密度によって決まり、およそ1~5 $\mu$ mの微小な液滴を発生することができる<sup>8)</sup>。表2-2は超音波噴霧器により発生させた種々の液滴の粒子径を示した表で、液滴の実測値と計算により求めた値がよく一致している。また図2-3(a)は発生した液滴の平均粒径と粒径分布を示したもので比較的粒径分布が狭い。図2-3(b)は本研究で用いた液滴の発生装置と同一形式の噴霧器により発生した液滴の分布を示したもので、同様に液滴径の分布が狭い。

本研究では図2-4に示したように噴霧器中の液面の高さが変化すると発生する液滴の量が変化するので液面の高さが常に一定になるようにした。また振動板と原料溶液が直接接触すると化学反応する恐れがある場合には、図2-5に示したように原料溶液に超音波振動が間接的に伝達するようにした。

### 2-2-2 粒子の捕集

気相中において液滴の熱分解により生成した粒子は、効率よくキャリアーガスから分離させて捕集する必要がある。また粒子の捕集の際には、大きな粒子や、微細な粒子を取り逃す事なく、また粒子の変質や凝集を引き起こさないで捕集することが重要である。気相中の微粒子の回収方法には、熱泳動、静電集塵、フィ

ルターによる濾過などの補集方法がある。フィルターによる補集や、静電集塵方法は、工業的に大量の粉末を回収する場合にも用いられている。

### 1) 熱泳動による補集

補集面近傍に補集面を低温側とする温度勾配を設けることによって気相中の微粒子を壁面に沈着させて補集する方法である。補集効率は、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の場合には、ほぼ100%に達する。しかし、温度勾配が変化すると補集効率が変化したり、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の補集効率が悪いなどの問題もある。

### 2) 静電集塵補集

補集電極表面へ荷電粒子を沈着させる方法で、補集効率を上げるために、粒子を荷電させるための電極を設ける場合が多い。印加電圧は通常直流の10kV程度を使用する。湿気の多い気体中の粒子や荷電しにくい粒子の場合には補集効率が低くなる。

### 3) フィルターによる補集

フィルターは気体中に分散している小さな粒子までも効率よく補集でき取扱いも容易である。フィルターの種類には繊維状やメムラン状のものがあり、表2-3に代表的な濾紙の補集特性を示す<sup>9)</sup>。濾紙による粒子の補集は、さえぎり、慣性衝突、拡散沈着及び重力沈降の効果によって行なわれる。

本研究では化学分析用に用いられている汎用の濾紙 (TOYO-5C) を用いている。表2-3によれば、この濾紙は、通常 $0.3\mu\text{m}$ の粒子を93%以上の効率で補集できる。また、液体の凝縮を防ぐために保温が必要な場合には、ガラスフィルター (25G-3; 孔径 $40\text{--}100\mu\text{m}$ ) を一定の温度に保って使用している。

## 2-3 TiO<sub>2</sub>微粒子の合成

### 2-3-1 はじめに

1章で述べた様に、金属アルコキシドから加水分解や熱分解反応により、不純物陰イオンを含まない高純度の酸化物微粒子を合成できることが知られている。本節ではチタンアルコキシドの噴霧熱分解法によって、大きさと形の比較的揃った球状の微粒子を合成し、合成条件と生成粒子の関係について調べ、粒子の生成機構を明らかにした。

### 2-3-2 合成方法

原料溶液は、市販の、チタンエトキシド、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシド（添川理化学（株）製）を溶媒のエタノールまたはメタノールに溶解して調製した。用いたチタンのアルコキシドの諸特性を表2-4に示した。いずれのアルコキシドも、室温では液体で、金属元素に結合しているアルコキシ基の炭素数が多いほどアルコキシドの粘度は大きい。溶媒は残存水分量が数1000ppm以下のものを用い、特に脱水処理をしないが、溶質の溶解中に沈澱が生じる場合には、モレキュラーシーブにより脱水処理をした。この溶液を図2-6に示したように、超音波噴霧器で、平均液滴径が約2 μmの液滴にし、窒素のキャリアガスとともに赤外線集中加熱炉（真空理工社製）へ導入し、液滴中の溶媒の蒸発とアルコキシドの熱分解を順次行なった。合成温度は600℃から1000℃、キャリアガスの流量は0.4 l/min から6.3 l/min とした。生成したTiO<sub>2</sub>微粒子は電気炉の出口に取り付けたガラス管の内壁に付着させて回収した。ここで合成温度とは、電気炉の温度を示し、等温帯の長さは±15℃の範囲で約6 cmである。また、アルコキシド溶液が空気中の水分を吸収して加水分解し沈澱を生成すると原料溶液中の溶質濃度が変化してしまうので、長時間の実験ではこの点に特に注意した。

### 2-3-3 生成粒子の形状と粒径分布

図2-7に本法で合成した2つの代表的な酸化チタン微粒子のTEM写真を示す。a)とb)いずれの粉末も合成温度は600℃、キャリアーガスの流量はそれぞれ1.0と6.3 l/minである。a)の粒子はいずれも球状の粒子であるが、b)では更に小さな約

0.01  $\mu\text{m}$ の超微粒子も同時に生成した。b)の大小2種類の粒子は粒径が極端に異なることから、粒子の生成機構が異なることが考えられる。詳しくは後の節で検討する。球状粒子のみが得られた粉末の粒径分布を図2-8に示した。粒径を対数正規確率紙にプロットするとほぼ直線になることから、粒子の粒径はほぼ対数正規分布をしていることがわかる。

#### 2-3-4 生成粒子の微構造

図2-9と図2-10に600°Cおよび1200°Cで合成した粒子のTEMによる明視野像と暗視野像および電子線回折図形を示す。600°Cで合成した明視野像の球状粒子中には全く濃淡がみられず、また図には示していないが電子線回折図形にはなんの回折パターンも見られない。しかし、粒子の暗視野像によれば、球状粒子の一部に明るく見える部分があることから、粒子の一部には結晶性の良い部分が存在することが推察される。しかし粒子のほとんどの部分の結晶性は低い。1200°Cで合成した粒子の明視野像には、およそ0.02から0.05  $\mu\text{m}$ 程度の大きさの明暗のコントラストがみられる。電子線回折図形にも強いスポットが幾つも見られることから、球状粒子は小さな結晶子の集合体であることがわかる。回折方向を変えて結像させた暗視野像(図2-10)によれば、b)で暗く見える部分がc)では明るく見えることから、結晶子は球状粒子全体にほぼ均一で不規則な方位を向いて存在していることがわかる。

#### 2-3-5 合成温度の影響

図2-11にキャリアーガスの流量を一定にして600, 1000, 1200°Cで合成した粉末の粉末X線回折図形を示した。600°Cで合成した粉末は非晶質で1000°Cで合成した粉末中にはアナターゼ相が、さらに1200°Cで合成した粉末中にはルチル相とアナターゼ相が見られ合成温度が高いほど回折ピークの形は鋭くなっている。粉末X線回折ピークの広がりよりScherrerの式を用いて算出した結晶子径とTEM写真より測定した球状粒子内部の明暗のコントラストの大きさを表2-7に示した。合成温度が高くなるほど粉末のX線回折のピーク幅より算出した結晶子径は大きくなり、TEM観察により測定した粒子内部の明暗のコントラストの大きさも結晶子の大きさとほぼ等しいことから、TEM観察でみられた粒子中のコントラストは結晶

子を示していることがわかる。図2-12は600°Cから1000°Cで合成した粒子のTEM写真から求めた粒子の粒径とBET法により測定した比表面積および比表面積より見積った粒子径を示した。TEM径は600°Cで合成した粒子がわずかに他の温度で合成した粒子と比べて小さいが、700°C以上の温度で合成した粒子のTEM径は合成温度によらずほぼ一定になっている。粉末の比表面積も600°Cで合成したものが他のものより大きい、合成温度が700°C以上では合成温度が高くなるに連れて比表面積が増大する。このことは1000°C以下の合成温度では熱分解反応がまだ完全に終了しておらず、分解温度が高いほど生成した微細な結晶子のために比表面積が増大するものと考えられる。図2-13の1200°Cで合成した粒子のTEM写真によれば結晶子の大きさは1000°Cの粒子よりも大きくなっているため比表面積は逆に減少するものと考えられる。600°Cで合成した粒子の比表面積は他の温度で合成した粒子と比べて特に大きい、これは未分解のアルコキシドが粒子中に残っており、これが空気中の水分により加水分解して微粒子が生成したために比表面積が大きくなったものと思われる。

#### 2-3-6 流速の影響

図2-14は合成温度を一定にした場合の熱分解炉中のキャリアーガスの流量と得られた粒子の平均粒径の関係を示している。キャリアーガスの流量を変化させると液滴の炉内通過速度あるいは液滴の昇温速度が変化することになる。図2-14によればキャリアーガスの流量を変化しても粒径はほぼ一定であることがわかる。また粒径分布のヒストグラムの形にもほとんど変化が見られない。

#### 2-3-7 溶質の種類

1章でも述べたが、金属アルコキシドは金属元素が同じでもアルコキシ基の種類が異なれば加水分解速度や熱分解速度が異なる。すなわちアルコキシ基の炭素数が多いほど加水分解速度や熱分解速度が遅い。図2-15に溶媒にメタノールを、溶質にそれぞれチタンのエトキシド、イソプロポキシド、ブトキシドを用いて調製した溶液を600°Cで熱分解して合成した粉末X線回折図形を示した。いずれの溶質を用いた場合でも得られた粒子は非晶質で、溶質の違いによる結晶性の違いはみられない。図2-16にエトキシドとブトキシドから合成した粒子のTEM写真を

示した。いずれも非晶質であるがブトキシドから合成した粒子の方がわずかに粒子内部のコントラストがはっきりしており、結晶性がエトキシドから合成した粒子よりもよりわずかに良いことを示している。この結果は先の予想とは逆になっている。前章で既に述べたように、数分子が会合し易いTiやZrなどのアルコキシドはアルコキシ基の炭素数が多いほど、または炭素原子の並びが直線的でないほど分子の会合度が小さいためにエトキシドよりブトキシドの方が会合度が小さく分子量が小さいために熱分解し易い<sup>10)</sup>ことから、生成粒子の結晶性もよいと考えられる。

#### 2-3-8 溶媒の種類

図2-15には溶質にブトキシドを用い、溶媒にメタノールとエタノールを用いた場合に得られた粉末の粉末X線回折図形もあわせて示している。溶媒にメタノールを用いた場合には生成粒子は非晶質であるが、エタノールを用いた場合には粉末中にはアナターゼ相が同定された。溶媒のエタノールとメタノールの揮発性を比較すると、メタノールがより揮発し易いので熱分解炉中では溶媒の蒸発が速やかに完了し、熱分解が早く起こるために、生成した酸化物の結晶性も良くなることが予想される<sup>10)</sup>が、実際は逆にエタノールを用いた方が結晶性が良い。これは溶媒の揮発し易さよりもむしろ、溶媒中に残存している水のためではないかと考えられる。通常の保存状態のアルコール中に残存する水分量は特に脱水処理をしない限りエタノール中の方が多く含まれている（エタノール：約1000ppm以上、メタノール：約500ppm以下）ために、溶媒中に残留している水によりアルコキシドの加水分解反応が起きて<sup>10)</sup>、得られた粒子の結晶性が良くなったものと考えられる。従って結晶性の違いは溶媒の種類よりもむしろ溶媒中に残存する水によるもので溶媒の種類には直接関係ないものと思われる。

#### 2-3-9 粒子の生成機構

既に前章でも述べているが、チタンアルコキシドは水と反応すると、加水分解と縮重合反応の二つの反応がほぼ連続的に起こり、最終的に水酸化物あるいは水合物を形成することが確かめられている。この際、水/アルコキシドのモル比が小さい場合には、加水分解生成物はただちに縮重合して、 $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ のような

架橋酸素を介した重合体を形成する<sup>11)</sup>。

本章の合成ではアルコキシドの熱分解を窒素雰囲気中でおこなうため、反応系外部からのH<sub>2</sub>Oの供給がなく熱分解炉中の水蒸気分圧は低いと考えられる。従って、熱分解炉中で加熱されたアルコキシドは加水分解するとただちに縮重合して重合体を形成する。この重合体が更に加熱されると、残留している水酸基やアルキル基が離脱しながら細分化と緻密化が同時に起って、微細な一次粒子となる。

そこで、この考察をもとにして、図2-17に球形粒子の生成機構を模式的に示した。これは、アルコキシド溶液の液滴が最終的にTiO<sub>2</sub>の球形粒子になるまでの各段階を示したものである。各段階について説明すると、

- ①超音波噴霧器からアルコキシド溶液の液滴が発生する。この液滴の大きさは、原料溶液が十分希薄であると仮定して(2-2)式から算出すると、液滴の直径はおよそ2 $\mu$ mとなる。
- ②溶媒のエタノールが急速に蒸発し、アルコキシドだけの液滴となる。
- ③液滴の周辺部で重合度の非常に低い重合体が形成されるが、中心部ではまだ重合体は形成されていない。
- ④外周部で重合度の高い、一次粒子の前駆体となる重合体が形成される。中心部ではまだ重合度の低い重合体が形成される。
- ⑤液滴の周辺部分では前駆体がアルキル基や水酸基を脱離しながら熱分解して、TiO<sub>2</sub>の一次粒子が形成される。これらの多数の一次粒子で外周部が形成されるため、この段階で球形粒子の大きさが定まる。中心部ではまだ重合体の緻密化が続いている。
- ⑥中心部で前駆体の熱分解が終了する。

以上の①-⑥の段階のうち、600℃で合成した粒子は④の段階まで、800℃のものは④を経て⑤の段階まで進んでいる。一方、1000℃で合成した場合には、④、⑤を経て⑥の段階まで進行している。また、⑤の段階で既に球形粒子の大きさが定まっているために、中心部にある重合体が熱分解してTiO<sub>2</sub>の一次粒子となっても脱離したアルコキシ基や水酸基の隙間はそのまま残り、気孔の多い組織になると予想される。1000℃で合成した粒子のTEM観察によれば、粒子の中心部が電子線を透過して、中空状に見える粒子も多く見られた。

このような粒子の生成機構から、④-⑥のそれぞれの段階における球形粒子の

比表面積の変化を推定すると、④ではまだ一次粒子の前駆体が未分解で、比較的大きな重合体になっているために表面積が小さいが⑥では前駆体が熱分解して多数の一次粒子が生成するため粒子の比表面積が大きくなる。高温で合成した粒子ほど比表面積が大きくなる傾向は、図2-13の結果とよく一致する。

図2-7(b)に見られた約 $0.01\mu\text{m}$ の粒子は、以上述べた粒子の生成機構と異なり、次のようにして生成したものと考えられる。すなわち、超音波噴霧器から発生した液滴の中で比較的小さなものは、アルコキシドが縮重合する前に気化し、気相中でアルコキシドの蒸気が熱分解して $\text{TiO}_2$ の微粒子が生成する。K. S. Mazdiasniらの報告<sup>12)</sup>では、アルコキシド蒸気から合成した酸化物微粒子の大きさは、約 $0.01\sim 0.02\mu\text{m}$ であり粒径の点ではよく一致している。

## 2-4 SiO<sub>2</sub>微粒子の合成

### 2-4-1 はじめに

第1章でも述べたが金属アルコキシドは室温で、気体、液体、固体状態のものがある。これはアルコキシドの金属元素の電気陰性度の違いによるため、金属-アルコキシ基間の結合がイオン性や共有性のために室温での状態が異なる。一般に共有性結合の金属アルコキシドは図1-17に示したように蒸気圧が高く揮発し易い。特にケイ素のアルコキシドはオルトケイ酸メチル（以下TMOSと略す）の蒸気圧が21.5mmHg/300K、オルトケイ酸エチル（以下TEOSと略す）の蒸気圧が6mmHg/300Kと高く、これらのアルコール溶液をそのまま噴霧熱分解してもSiO<sub>2</sub>微粒子を得ることはできない。また、SiやTiなどの共有結合性アルコキシドは水との反応による加水分解や縮重合によってゾル<sup>13)</sup>やゲル<sup>14)</sup>などを生成することが知られている。前節でアルコキシド溶液を超音波噴霧熱分解して酸化物球状粒子を合成する際に、アルコール溶液中でのアルコキシドの加水分解と縮重合の過程が、熱分解によって生成する球状粒子の組成の均一さや組織に大きく影響することを指摘した。

本節では、原料溶液にオルトケイ酸エチルあるいはオルトケイ酸メチルのアルコール溶液を用い超音波噴霧熱分解によってSiO<sub>2</sub>粒子を合成する際に、あらかじめ部分的にTMOSやTEOSを加水分解及び縮重合をさせておくとSiO<sub>2</sub>粒子が合成できることを見いだした。そこで、原料溶液中のアルコキシドの重合度や重合体の微構造により変化する極限粘度と生成粒子の形態や微構造との関係について検討した。

### 2-4-2 実験方法

#### 1) 原料溶液の調製

a) ケイ酸エチル溶液の調製 オルトケイ酸エチル (TEOS: Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、添川理化学製) のエタノール溶液と、蒸留水とNH<sub>4</sub>OHを加えたエタノール溶液とを、表2-5の組成になるように混合した。この際に、H<sub>2</sub>O/TEOSのモル比を1.5と一定にした。加水分解触媒のNH<sub>4</sub>OHの濃度はいずれも0.015mol/lとした。この溶液を、窒素気流

中にて温度55°Cで4-24時間還流をして加水分解と縮重合を行わせた。噴霧熱分解に際しては、この還流処理が済んだ溶液を更にエタノールで希釈して TEOS 濃度を0.14mol/lにして原料溶液とした。

b) ケイ酸メチル溶液の調製 オルトケイ酸メチル (TMOS:  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、三菱化成製) のメタノール溶液と、蒸留水と $\text{NH}_4\text{OH}$ を加えたメタノール溶液を表2-6に示した組成にして調製した。TMOSの濃度は2.24mol/lと一定にし、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TMOS}$ のモル比をそれぞれ0.2から0.4まで変えて窒素気流中55°Cで2および12時間還流処理をして加水分解と重合処理をした。噴霧熱分解に際しては、還流処理が終了した溶液を更にメタノールで希釈してTMOS濃度を1.0mol/lにして原料溶液とした。

## 2) 粘度の測定

還流処理中の試料を各時間毎に採取して、オストワルド粘度計を用いて、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で粘度を測定した。各溶液について測定した純粋なエタノールあるいはメタノールに対する相対粘度 $\eta_{rel}$ から、比粘度 $\eta_{sp}$  ( $=\eta_{rel}-1$ ) と還元粘度 $\eta_{sp}/C$  ( $C$ : 濃度g/dl) を算出した。ここでエタノールとメタノールの $25^\circ\text{C}$ での粘度はそれぞれ0.997と0.798[cp]である。

一般に溶液中に分散している高分子が鎖状または線状の場合には、還元粘度 $\eta_{sp}/C$ と極限粘度 $[\eta]$ の間には(2-4)式の関係がある<sup>15)</sup>。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2C \quad (2-4)$$

$K$ は形状係数である。

また溶液中に分散している高分子が球状の場合には、Einsteinの関係が成立し、 $\eta_{sp}/C$ は濃度によらず一定の値となる。

$$\eta_{sp}/C = K/\rho = 0.025/\rho \quad (2-5)$$

$K$ と $\rho$ は形状係数と密度である。(2-4)式または(2-5)式から、還元粘度 $\eta_{sp}/C$ を濃度 $C$ についてプロットして、得られた直線の傾きから重合体の形態を推定し、さらに濃度が無限に小さい点まで外挿して極限粘度を求めた。

### 2-4-3 オルトケイ酸エチルからのSiO<sub>2</sub>の合成

#### 1) 還流処理による溶液の粘度変化

ケイ酸エチルはH<sub>2</sub>Oと触媒を用いて還流処理をすると、加水分解と縮重合を繰り返して、最終的にゲルになる事が知られている。このゲル化反応を利用してゾル-ゲル法によりSiO<sub>2</sub>ガラスを作成することができる。この際ケイ酸エチルの濃度、H<sub>2</sub>Oの量、触媒の種類や濃度が加水分解速度や縮重合反応速度に影響することが知られている<sup>16)</sup>。噴霧熱分解に用いる溶液は完全にゲル化した状態では溶液の噴霧ができないために最も適した縮重合状態にしなければならない。

図2-18に、ケイ酸エチルの濃度をそれぞれ0.5, 1.5, 2.24mol/lと変化させ、H<sub>2</sub>O/TEOSのモル比を1.5、触媒のNH<sub>4</sub>OHを0.05mol/lと一定にして窒素気流中55°Cで0, 4, 12, 24時間還流処理を行なった場合の、還流時間に対するそれぞれの溶液の粘度を示す。いずれの濃度の溶液でも時間と共に粘度がほぼ直線的に増加し、TEOS濃度が高いほど溶液の粘度が高いことを示している。12時間還流処理した溶液はいずれも無色透明であるが、TEOS濃度が2.24mol/lの溶液をさらに長時間還流すると粘度が増加して、溶液は白濁する。24時間還流した溶液中には0.04μm程度の微細粒子が存在していることがTEM観察により認められた。

#### 2) 還元粘度とTEOSの重合形態

図2-19に 4, 12, 18および24時間還流した溶液の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ とSiO<sub>2</sub>濃度 $C$ (g/dl)との関係を示す。TEOS濃度が1.5及び2.24mol/lの溶液では、いずれの還流時間でも還元粘度が濃度によらず一定な値となり、(2-5)式の関係が成立する。TEOSは塩基性領域で加水分解や縮重合するとコロイド粒子となることが知られており<sup>17)</sup>、TEOS濃度が1.5と2.24mol/lの溶液中には球状のコロイド重合体が生成していることが推測される。また作花らによればTEOSのゲル化反応の際に重合体の数平均分子量の増加に伴って溶液の極限粘度が増加する<sup>16, 17, 19)</sup>ことから、極限粘度の値が還流時間と共に増加しているので加水分解や縮重合反応が還流時間と共に進行していることが示唆される。TEOS濃度が低い0.5mol/lの場合には、還元粘度とSiO<sub>2</sub>濃度との間に(2-4)式および(2-5)式のいずれの関係もあてはまらな

いことや、図2-18に示した粘度が他の溶液と比べて低いことから、加水分解と縮重合反応が十分に進行していないと考えられる。

### 3) 極限粘度と生成粒子との関係

噴霧熱分解によって生成した粒子のTEM写真を図2-20に示す。TEOS濃度が0.5 mol/lで4時間還流処理した溶液から合成した粉末(図2-20(a))は、平均粒径が約0.3  $\mu\text{m}$ の球状粒子と0.1  $\mu\text{m}$ 以下の更に小さな非球状微粒子の集合体である。TEOS濃度が同じでも還流時間が長くなると微細な非球状微粒子の量は少なくなる。これは、TEOSの加水分解や縮重合が十分に進行していない溶液では熱分解の際に液滴から溶質の一部が蒸発し、それらが気相中で熱分解して非球状微粒子を生成するためと考えられる<sup>20,21)</sup>。溶質の加水分解や縮重合がある程度進行し極限粘度が0.009 dl/g以上になったTEOS濃度がNo. 32の試料(図2-20(b))では、熱分解の際に液滴からの溶質の蒸発がほとんどないので非球状微粒子を含まない分散性のよい球状粒子だけが生成している。

球状粒子だけが得られた場合の粒子の幾何平均粒径および幾何標準偏差 $\sigma_g$ と溶液の極限粘度 $[\eta]$ の関係を図2-21に示す。図から極限粘度が増加するほど生成粒子の幾何平均粒径は大きくなり、極限粘度が0.015 dl/gの点で幾何標準偏差が最小値となることがわかる。

生成粒子はいずれも非晶質で1100°Cで1時間仮焼することによりクリストバライト相が生成した。

### 4) 生成粒子の微構造

より高倍率で撮影した粒子のTEM写真を図2-22に示す。TEOSの濃度が0.5 mol/lで4時間還流処理した原料溶液から合成した粒子(図2-22(a))は球状粒子と微細な非球状微粒子からなる。球状粒子は完全な球形ではなく表面に起伏があるが、粒子の内部には明瞭に区別できる組織は認められない。表面の凹凸は熱分解のときに表面からの溶質の一部が蒸発したため生じたものと考えられる。TEOS濃度が2.24 mol/lで12時間還流した原料溶液から合成した粒子(図2-22(b))は分散性のよい球状粒子である。TMOS濃度が2.24 mol/lの溶液を24時間還流した原料溶液から合成した粒子(図2-22(c))では球状粒子の内部に濃淡のはっきりした組織が観察

されるので、一個の球状粒子はその濃淡の大きさから、粒径が約 $0.03\mu\text{m}$ の一次粒子からなる集合体であることがわかる。なお、No. 35の試料から合成した粉末の比表面積は $161\text{m}^2/\text{g}$ で、密度にクリストパライト ( $2.32\text{g}/\text{cm}^3$ ) の値を用いてBET径を計算した結果、 $0.016\mu\text{m}$ となり、一次粒子径とほぼ一致した。原料溶液中にもこの一次粒子とほぼ同じ大きさの微粒子が観察されたことから、生成粒子は原料溶液中で既に存在していた微粒子が噴霧乾燥時に凝集してできた二次粒子であると考えられる。

#### 2-4-4 ケイ酸メチルからの合成

##### 1) 加水分解と縮重合反応

TMOSを加水分解と縮重合する場合、TMOSの濃度、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TMOS}$ のモル比、および触媒の種類と濃度によって加水分解反応は大きく影響される。これらは相互に関連しているので $\text{NH}_4\text{OH}$ 触媒の濃度を $0.004\text{mol}/\text{l}$ と一定にして、 $\text{TMOS}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ の3成分系での加水分解と縮重合の様子を図2-23に示した。図2-23の破線より $\text{H}_2\text{O}/\text{TMOS}$ のモル比が0.5以下の領域ではTMOSの濃度に関係なく、加水分解重合反応が進行せずにTMOSのゲル化が起こらない。噴霧熱分解に用いる原料溶液は部分的な加水分解と縮重合による適度なゲル化処理が必要なので、境界領域付近の組成で加水分解縮重合処理をおこなう必要がある。

##### 2) 還流処理によるTMOS溶液の粘度変化

図2-24に、溶液中のTMOS濃度を $2.24\text{mol}/\text{l}$ と一定とし、触媒の $\text{NH}_4\text{OH}$ の濃度も $0.004\text{mol}/\text{l}$ として $\text{H}_2\text{O}/\text{TMOS}$ のモル比を0.20, 0.25, 0.30, 0.4とした溶液を窒素気流中 $55^\circ\text{C}$ で還流処理したときの還流時間と粘度の関係を示す。加水分解と縮重合による粘度の増加はほぼ2時間ほどで終わり、以後粘度はほぼ一定になる。このことは加水分解縮重合反応は短時間の内に完了してしまうことを示唆している。また、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TMOS}$ のモル比が大きい溶液程還流後の粘度が大きくなっている。これらの溶液の2時間と12時間還流処理をした溶液の還元粘度を図2-25に示した。 $\text{H}_2\text{O}/\text{TMOS}$ のモル比が0.25以上では還元粘度が濃度に対して一定になることからTMOSの重合形態は球状であることが(2-5)式より推定される。しかし $\text{H}_2\text{O}/\text{TMOS}$ のモル比が0.2で

は還元粘度が濃度と共に増加していることから重合形態は一定でないことが推定される。これらの溶液の極限粘度 $[\eta]$ は還流時間が2時間以上では時間に関係なく $H_2O/TMOS$ のモル比が大きいほど極限粘度 $[\eta]$ が大きくなっている。

### 3) 極限粘度 $[\eta]$ と粒径の関係

図2-26に還流処理した溶液の極限粘度 $[\eta]$ と生成粒子の平均粒径を示した。TMOSの場合もTEOSの場合と同様に溶液の極限粘度 $[\eta]$ が増大すると粒子の粒径もわずかに大きくなることがわかる。極限粘度 $[\eta]$ が大きいことはTMOSの縮重合体の分子量が大きいことを示しているので、TMOSの重合度が大きいほど得られる粒子の粒径が大きいことを示している。

#### 2-4-5 粒子の生成機構

以上の実験結果を説明するために図2-27に生成機構の模式図を示す。原料溶液を還流しない場合は、TEOSの加水分解や縮重合がほとんど進行していないので、熱分解の際に溶質のほとんどが蒸発し、粒子は生成しない。還流処理をして原料溶液の極限粘度が $0.009\text{dl/g}$ 以下の場合には、TEOSの加水分解や縮重合が十分に進行していないので、熱分解の際に溶質の一部が蒸発し、生成する球状粒子が小さくなり、蒸発した溶質の一部は気相中で熱分解されて非球状微粒子になる。原料溶液の極限粘度が $0.009\text{dl/g}$ 以上では加水分解と縮重合が適度に進行しており、溶質の蒸発は少なく非球状粒子は生成しなくなり球状粒子だけが生成する。また溶質の蒸発量が減少すると液滴中に残っている溶質が増えるために、図2-26に示したように極限粘度の増加に伴い生成粒子の幾何平均粒径が大きくなる。加水分解と縮重合がさらに進行し極限粘度が $0.015\text{dl/g}$ の場合には、既に原料溶液中には約 $0.03\mu\text{m}$ の微粒子が生成しており、この溶液を噴霧熱分解して得られる球状粒子中には同じ大きさの微粒子が含まれていることが認められる。

#### 2-4-6 まとめ

金属アルコキシド溶液の噴霧熱分解反応における原料溶液の前処理と生成粒子の微構造との関係を検討した。その結果、蒸気圧の高いオルトケイ酸エチルあるいはオルトケイ酸メチルのアルコール溶液から $SiO_2$ 粒子を合成する際に、あらか

じめアルコキシドを触媒を用いて適度に加水分解と縮重合処理することによって熱分解途中での溶質の蒸発を防ぎ、粒子相互で結合していない分散性のよい球状酸化物微粒子が得られることがわかった。また重合の程度は極限粘度によって推定することが出来、原料溶液の極限粘度 $[\eta]$ がおよそ0.009-0.015dl/gの時に大きさや形のよく揃った球状粒子が得られた。

## 2-5 まとめ

本章では噴霧熱分解法により単成分金属酸化物微粒子を合成し、生成する微粒子の外形や内部微構造に大きな影響を与えている合成装置、原料溶液、合成条件について検討した。粒子の生成機構の検討の結果、液滴の大きさが数 $\mu\text{m}$ 以下と小さくさらに液滴が急激に加熱されて分裂しない限り、1個の液滴から1個の微粒子が生成するために、原料液滴の大きさや粒径分布が直接生成する粒子の粒径分布に反映することがわかった。そこで、噴霧器に直径が数 $\mu\text{m}$ ~数10 $\mu\text{m}$ の微小液滴を容易に多量に発生が可能な超音波噴霧器を用いることにより平均粒径が1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子を合成することが可能になった。しかし発生する液滴にわずかな粒径分布があるために生成粒子の粒径を完全に均一にすることはむずかしい。液滴の粒径を均一にするためには振動オリフィス形式の超音波噴霧器を用いる方法もあるが、液滴の発生効率が低いなどの問題がありさらに検討を要する。

原料溶液については、本研究ではおもに熱分解時に有害な分解ガスの発生や、不純物陰イオンが含まれる可能性の少ない金属アルコキシドを用い、溶媒には揮発し易いことや溶質を加水分解しないためにメタノールやエタノールを用いた。溶質の金属アルコキシドは、金属とアルコキシ基の結合状態により室温で液体状態や固体状態のものがあり、蒸気圧の高いアルコキシドは熱分解の途中で揮散する恐れがあるが、アルコキシドを予め部分的に加水分解と重合して金属アルコキシドの重合体にするによりアルコキシドの蒸発を抑え、さらに生成粒子の結晶性や微細構造までも制御することができる。さらに原料アルコキシドの重合状態を制御することによっても熱分解条件の適応範囲を広げられる。また1個の液滴から1個の粒子が生成するために原料溶液中の溶質の濃度を変化することにより粒子の粒径を制御することも可能である。

合成条件については特に熱分解条件が重要で、液滴の加熱温度（最高熱分解温度）、加熱速度（液滴の昇温速度）が重要であるが、これらを完全に独立に制御するのは困難である。キャリアガスの流速を一定にすれば、熱分解炉の温度を制御することにより最高温度と昇温速度がともに変化する。緻密な微小粒子を合成するためには昇温速度が遅く最高温度が高いことが望ましいが装置の大きさに制約があることや、次章で述べる組成の均一性については悪い影響を与える。そ

ここで最初に比較的低い温度で合成し、生成した粒子を合成炉外に取り出した後にさらに仮焼することにより緻密な微粒子を合成することができる。また、逆に多孔質な中空粒子を合成する場合には、合成温度を高くして急激に熱分解すればよい。粒子の合成時に粒内にとり残された大きな気孔は、その後の仮焼操作では容易に消滅しないこともわかった。

表2-1 噴霧器の種類

液滴生成機構	装置名	物質	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	液滴濃度 個/ $\text{cm}^3$	特徴
蒸発凝縮法	Sinclair- LaMer型	DOP, DBP	0.05-5	$10^8$	蒸気圧が高い 必要がある
	液膜蒸発型	DBP Ti(OEt) <sub>4</sub>	0.3-0.5 0.32-0.74	$10^6$ - $10^7$ $10^7$ - $10^8$	凝縮核が必要 単分散
液体分散法	ノズル型	-	20-43	-	粒径分布が広い
	回転ディスク型	ウレタン	19-100	$10^6$ - $10^8$	粒径分布が狭い
	超音波振動型	-	2-4.9	$10^{18}$ - $10^{20}$	発生効率が良い

DOP:Dibutyl-phthalate( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ )

DBP:Diocetyl-phthalate( $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ )

表2-2 超音波噴霧器の特性

名 称	$f$ (kHz)	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	液滴化速度 (ml/min)	実測液滴径 ( $\mu\text{m}$ )	
				個数平均	体積平均
DeVilbiss	1350	3.5	6.2	3.8	6.9
Lovelace	800	4.9	-	-	3~10
Denton	1000	4.2	1	4~6	-
	3000	2.0	-	1~3	-

表2-3 代表的な濾紙の微粒子補集特性

名 称	種類	材 質	厚み (mm)	孔 径 (せんい径) ( $\mu\text{m}$ )	圧力損失 ( $\frac{\text{cmH}_2\text{O}}{\text{cm/sec}}$ )	補集効率 (%)		
						0.3 $\mu\text{m}$ 粒子	流速(cm/sec)**	
							16.3	49.0
Toyo No.1	せんい 状	セルロー ズ	0.12	—	0.51	65	89.5	—
◇ No.5A	◇	◇	0.22	—	0.46	75	97.6	89.6
◇ No.5B	◇	◇	0.22	—	0.18	90	>99.9	>99.9
◇ No.5C	◇	◇	0.21	—	0.48	93	99.0	—
Whatman 41	◇	◇	0.18	—	0.76	46.5	91.5	83.3
GB 100	◇	ガラス	0.3	—	0.8	99.9	>99.9	>99.9
◇ 100R	◇	◇	0.35	—	0.6	◇	—	—
Millipore HA	メンブ ラン	セルローズ エステル	0.15	0.45	4.7	>99.9	>99.9	>99.9
◇ AA	◇	◇	0.15	0.8	3.2	◇	◇	◇
Toyo TM 2	◇	◇	0.14	0.45	5.0	◇	◇	◇
◇ TM 80	◇	◇	0.15	0.8	2.4	◇	◇	◇
Nuclepore	◇	ポリカー ボネート	0.012	0.8	0.19	—	—	—

表2-4 種々のチタンアルコキシドの諸特性

R in $\text{Ti}(\text{OR})_4$	Boiling Point ( $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ )		Molecular Complexity
	$\text{Ti}(\text{OR})_4$	$\text{Ti}(\text{OR})_4$	$\text{Ti}(\text{OR})_4$
$\text{C}_2\text{H}_5$	103/0.1		2.4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	142/0.1		—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$	214/0.1		1.4
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	49/0.1		1.4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$	112/0.1		1.0
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CH}$	156/0.1		1.0
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	93.8/5.0		1.0
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}$	142.7/5.0		1.0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$	175/0.8		1.4
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2$	148/0.1		1.2
$(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{CH}_2$	154/0.5		1.1
$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2$	105/0.05		1.3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$	112/0.05		1.0
$(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}$	135/1.0		1.0
$(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}$	131/0.5		1.0
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{C}$	98/0.1		1.0

表2-5 ケイ酸エチル溶液の組成

Sample No.	Concentration of TEOS(mol/l)	Molar ratio of TEOS/H <sub>2</sub> O	Catalist NH <sub>4</sub> OH(mol/l)	Refluxing time (hr)
1 1	0. 5	0. 6 7	0. 0 1 5	0
1 2				4
1 3				1 2
2 1	1. 5	0. 6 7	0. 0 1 5	0
2 2				4
2 3				1 2
3 1	2. 2 4	0. 6 7	0. 0 1 5	0
3 2				4
3 3				1 2
3 4				1 8
3 5				2 4

表2-6 ケイ酸メチル溶液の組成

Sample No.	Concentration of TMOS(mol/l)	Molar ratio of TMOS/H <sub>2</sub> O	Catalist NH <sub>4</sub> OH(mol/l)	Refluxing time (hr)
S 4 1	2. 2 4	0. 2 0	0. 0 0 4	2
S 4 2				4
S 5 1	2. 2 4	0. 2 5	0. 0 0 4	2
S 5 2				4
S 6 1	2. 2 4	0. 3 0	0. 0 0 4	2
S 6 2				4
S 7 1	2. 2 4	0. 4 0	0. 0 0 4	2
S 7 2				4

表2-7 種々の温度で合成したTiO<sub>2</sub>粒子の結晶子径

合成温度 ℃	結晶子径 Å	
	TEM	XRD
600	---	---
1000	70-260	150
1200	180-640	R:520 A:730

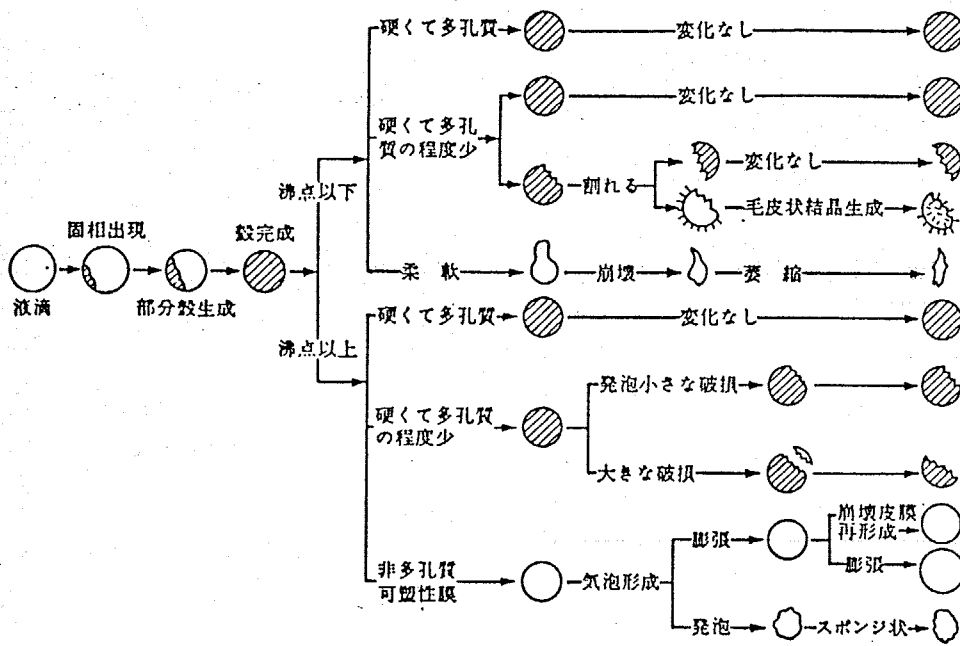


図2-1 液滴の熱分解による粒子の外観の変化

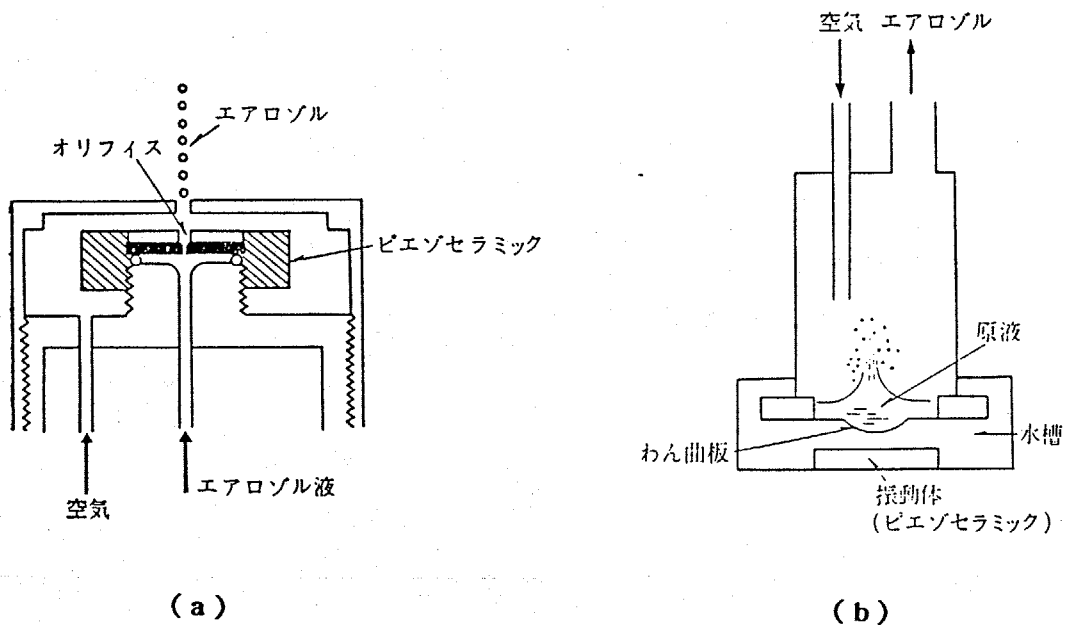
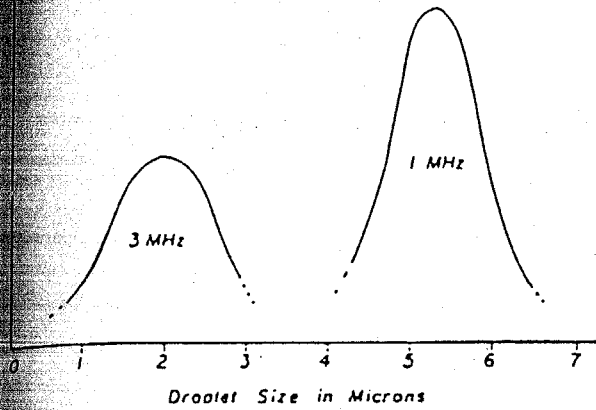


図2-2 超音波噴霧器の液滴発生機構  
(a)振動オリフィス型, (b)液面振動型



(a)

SWITCH POSITION: MAX		
[um]		
0.0 < DT <=	1.0 ( 0 )	
1.0 < DT <=	2.0 ( 5 )	.....
2.0 < DT <=	3.0 ( 6 )	.....
3.0 < DT <=	4.0 ( 23 )	.....
4.0 < DT <=	5.0 ( 26 )	.....
5.0 < DT <=	6.0 ( 8 )	.....
6.0 < DT <=	7.0 ( 16 )	.....
7.0 < DT <=	8.0 ( 5 )	.....
8.0 < DT <=	9.0 ( 6 )	.....
9.0 < DT <=	10.0 ( 3 )	.....
10.0 < DT	( 2 )	..

DATA NO. = 100  
 7447 12774 = 5.01 [um]

(b)

図2-3 超音波噴霧器により発生した液滴の粒径分布

(a) M. B. Denton等の噴霧器, (b) 本研究と同一形式の噴霧器

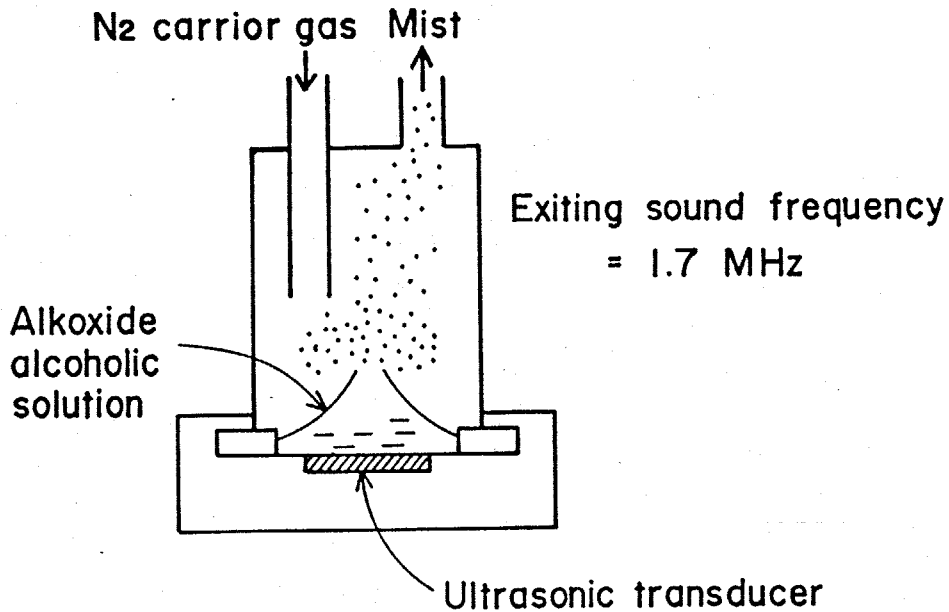


図2-4 本研究で用いた噴霧器の模式図 (直接振動形式)

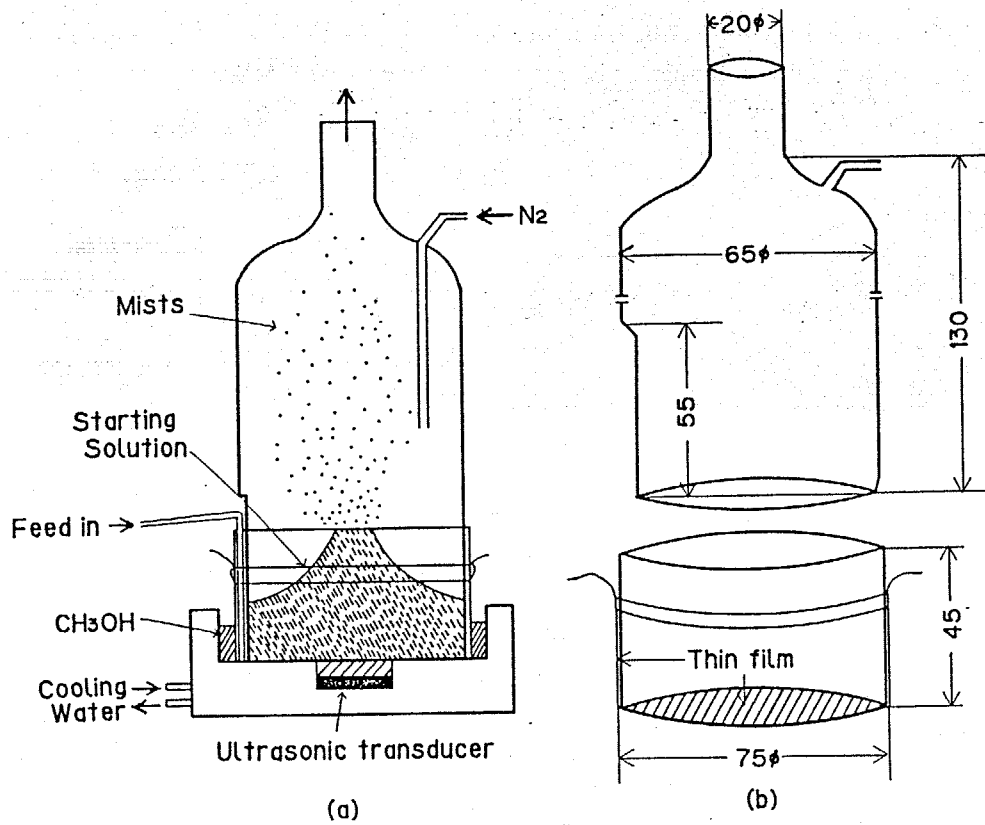


図2-5 本研究で用いた噴霧器の模式図（間接振動形式）

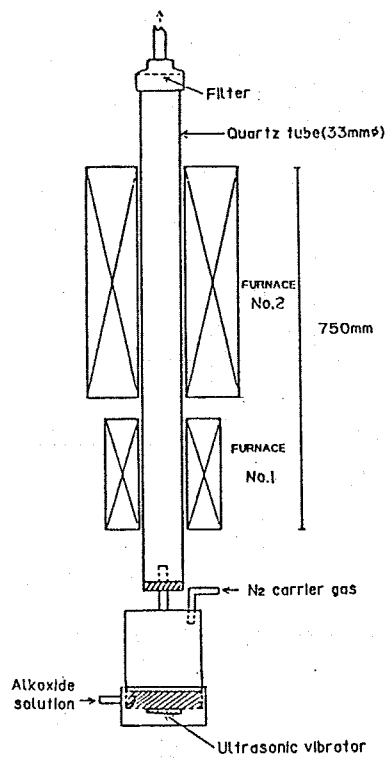
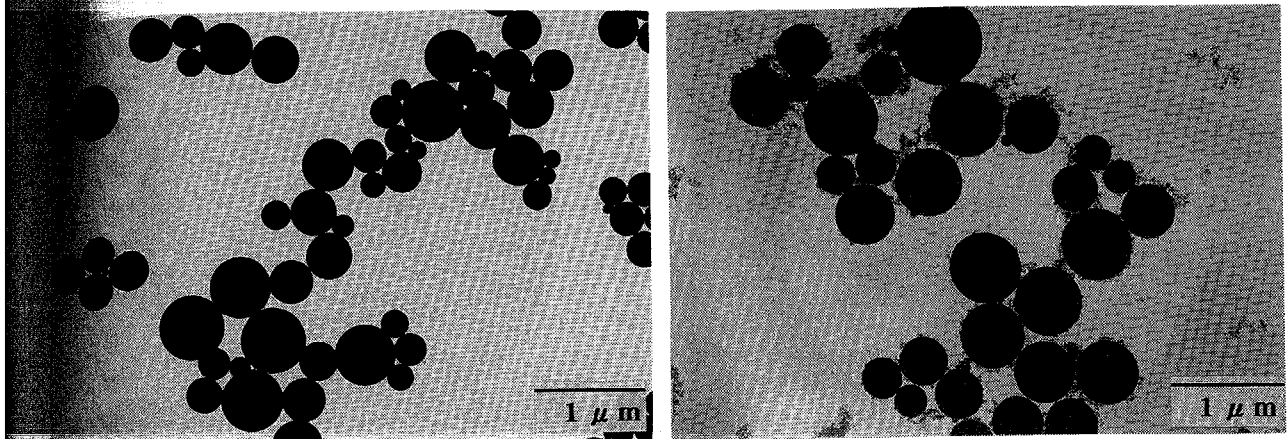


図2-6 噴霧熱分解装置の模式図



(a) (b)

図2-7 アルコキシドの噴霧熱分解により合成したTiO<sub>2</sub>微粒子のTEM写真  
 キャリアーガス流量:(a)1.01/min, (b)6.31/min

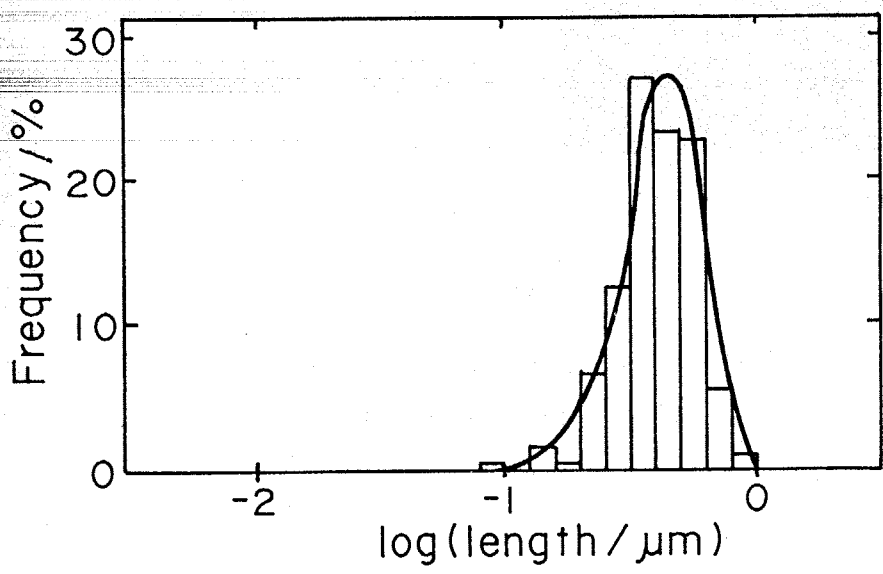
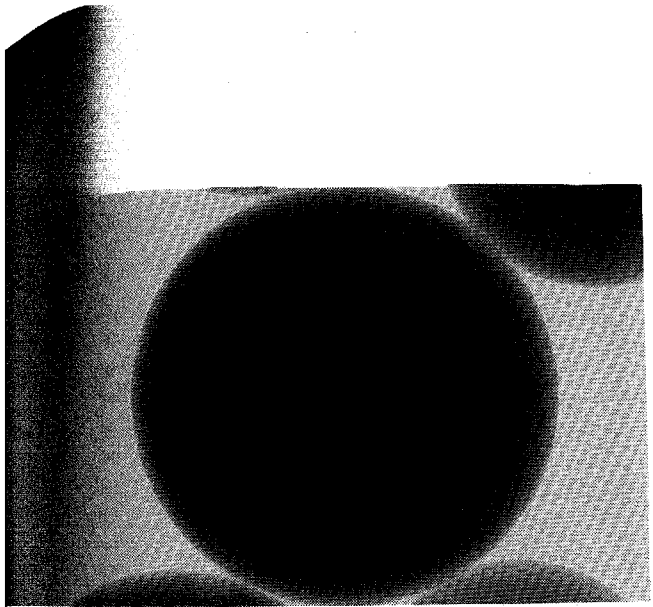
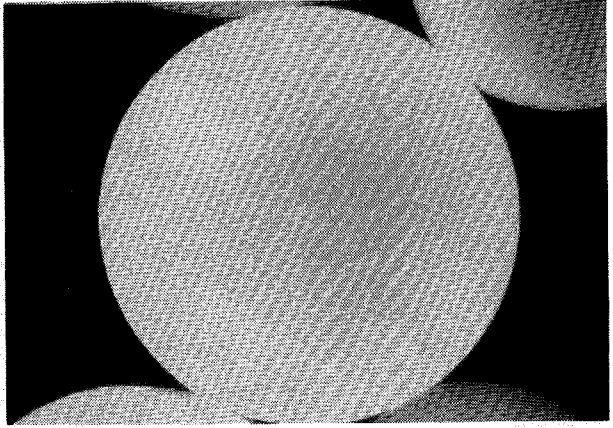


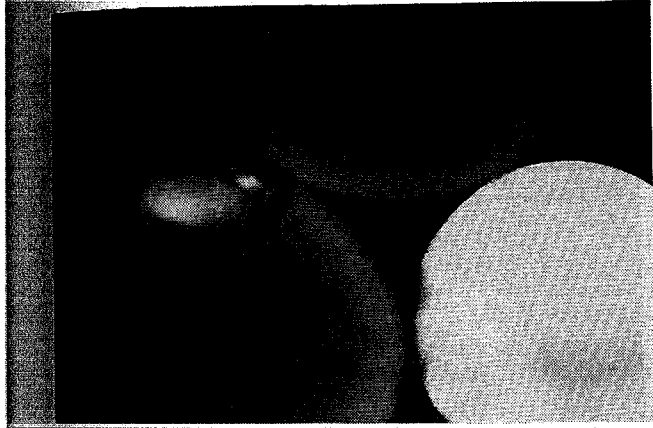
図2-8 TiO<sub>2</sub>微粒子の粒径分布  
 合成温度:600℃, キャリアーガス流量:0.41/min



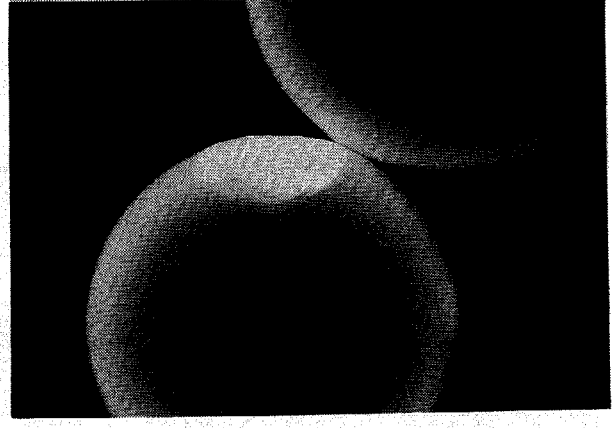
(a)



(b)



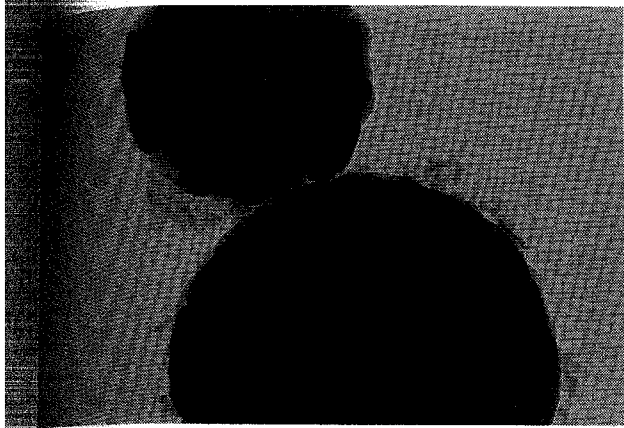
(c)



(d)

0.1 μm

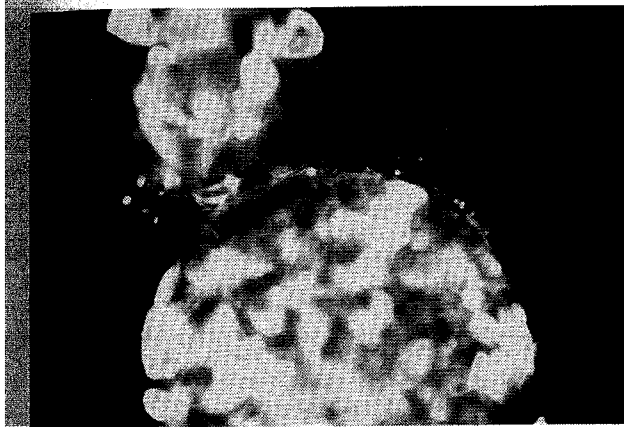
図2-9 600°Cで合成したTiO<sub>2</sub>微粒子のTEM写真  
(a)明視野像, (b)(c)(d)暗視野像



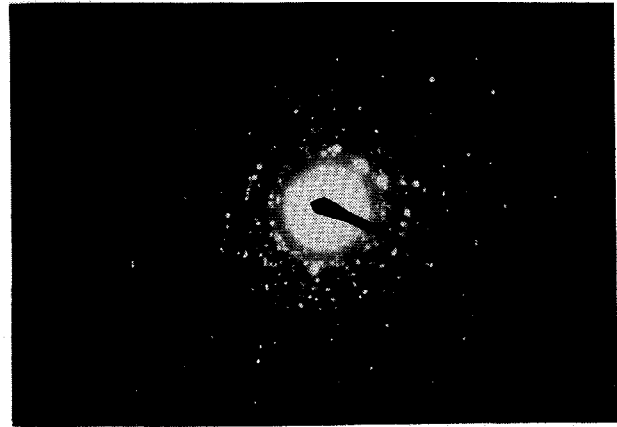
(a)



(b)



(c)



(d)

0.1  $\mu\text{m}$

図2-10 1200°Cで合成したTiO<sub>2</sub>微粒子のTEM写真

(a)明視野像, (b)(c)暗視野像, (d)電子線回折図形

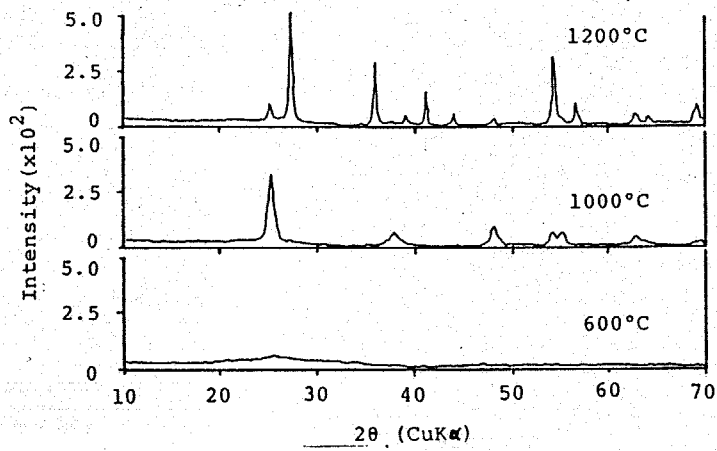


図2-11 600, 1000, 1200°Cで合成したTiO<sub>2</sub>粉末の粉末X線回折図形

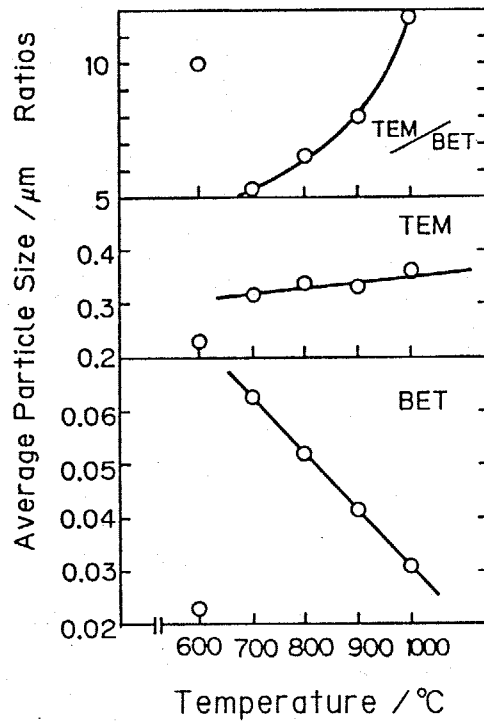
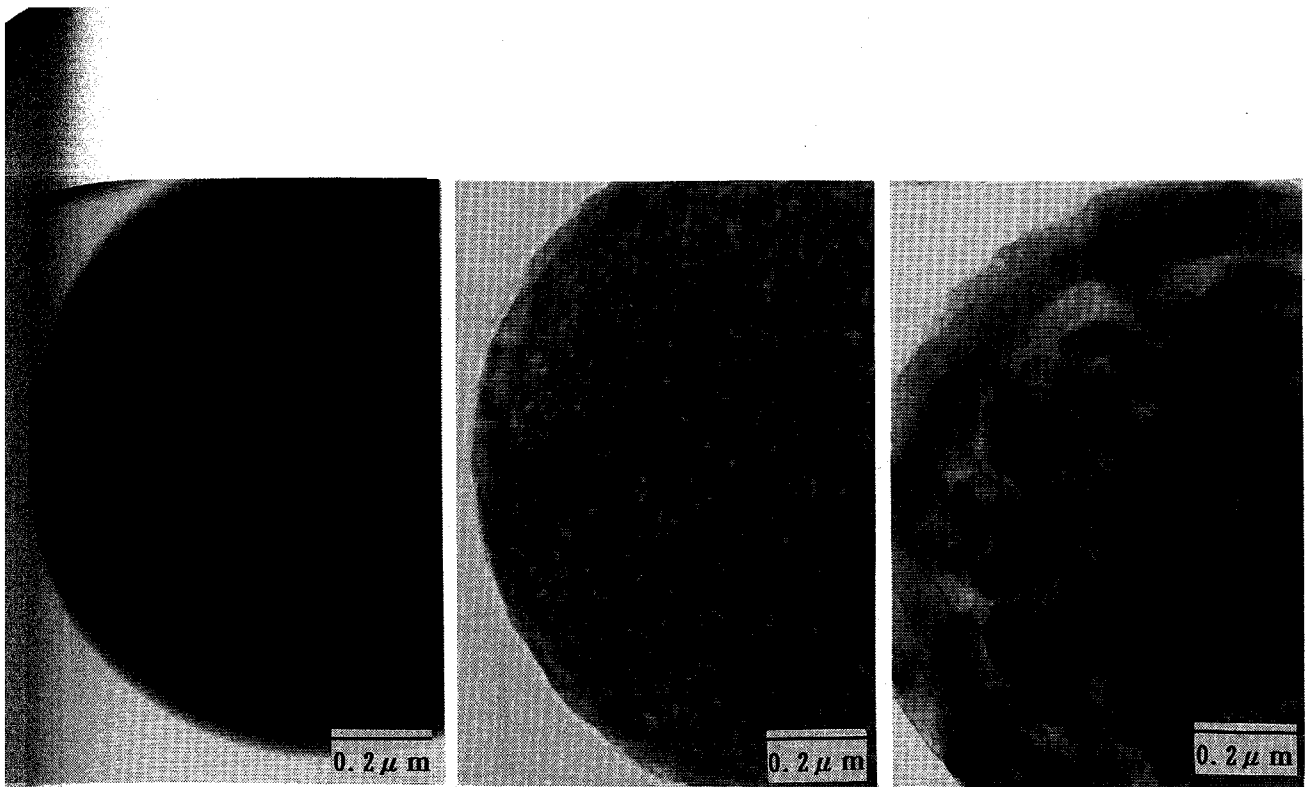


図2-12 TiO<sub>2</sub>微粒子の合成温度によるTEM径, BET径の変化



(a)

(b)

(c)

図2-13 600, 1000, 1200°Cで合成したTiO<sub>2</sub>微粒子内部の微構造

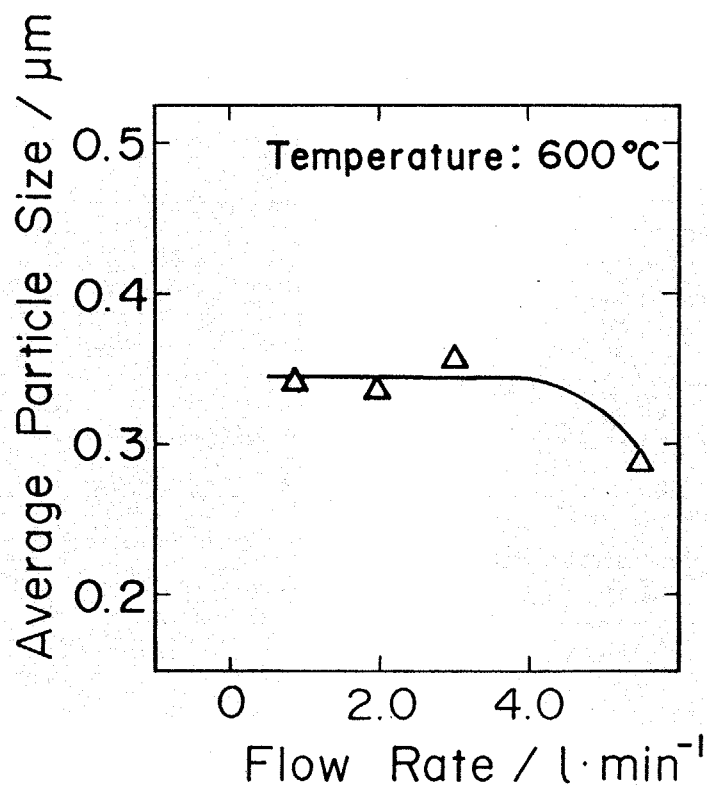


図2-14 TiO<sub>2</sub>微粒子のキャリアーガス流量によるTEM径の変化

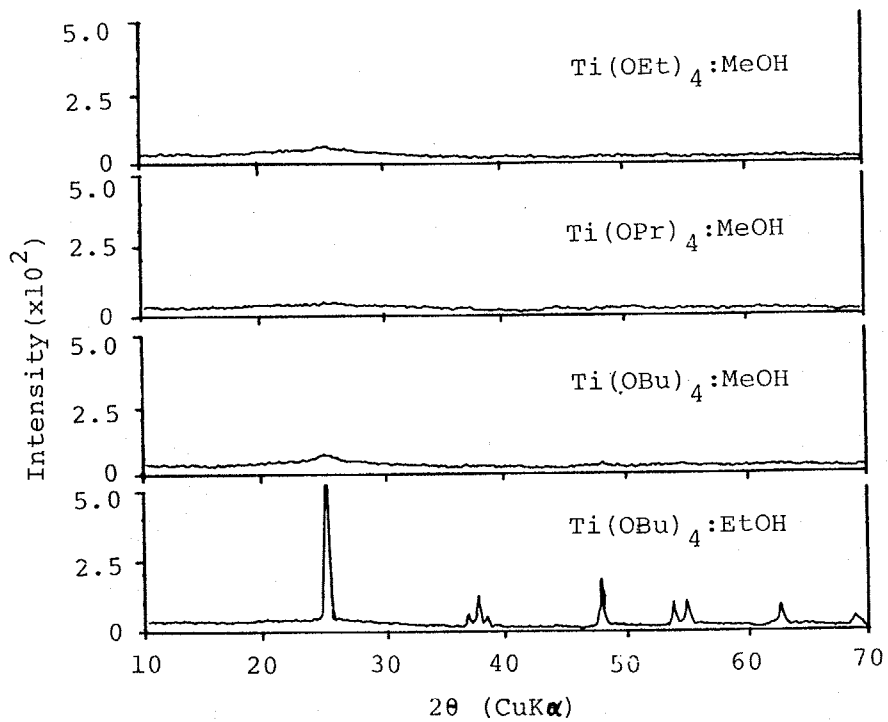


図2-15 種々のアルコキシドと溶媒から合成した $\text{TiO}_2$ 微粉末の粉末X線回折図形

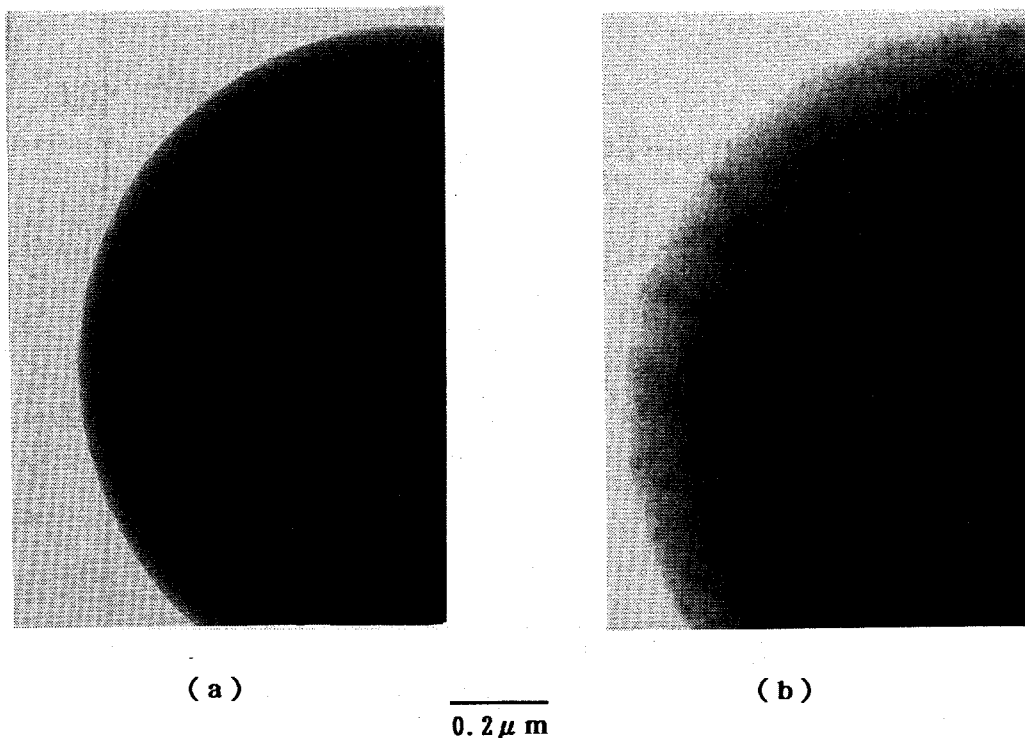


図2-16 チタンエトキシドおよびブトキシドから $600^\circ\text{C}$ で合成した $\text{TiO}_2$ 微粒子のTEM写真

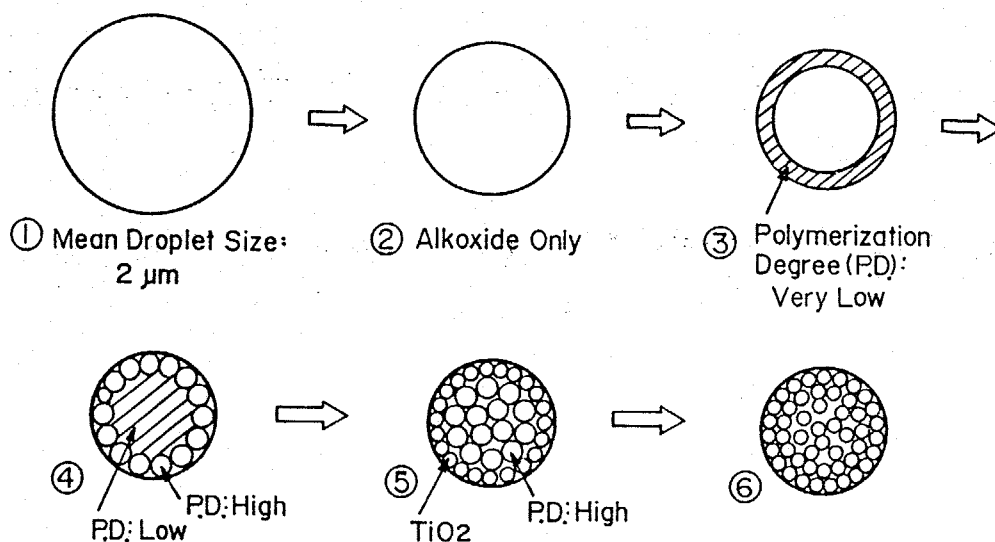


図2-17 アルコキシドの噴霧熱分解によるTiO<sub>2</sub>微粒子の生成機構の模式図

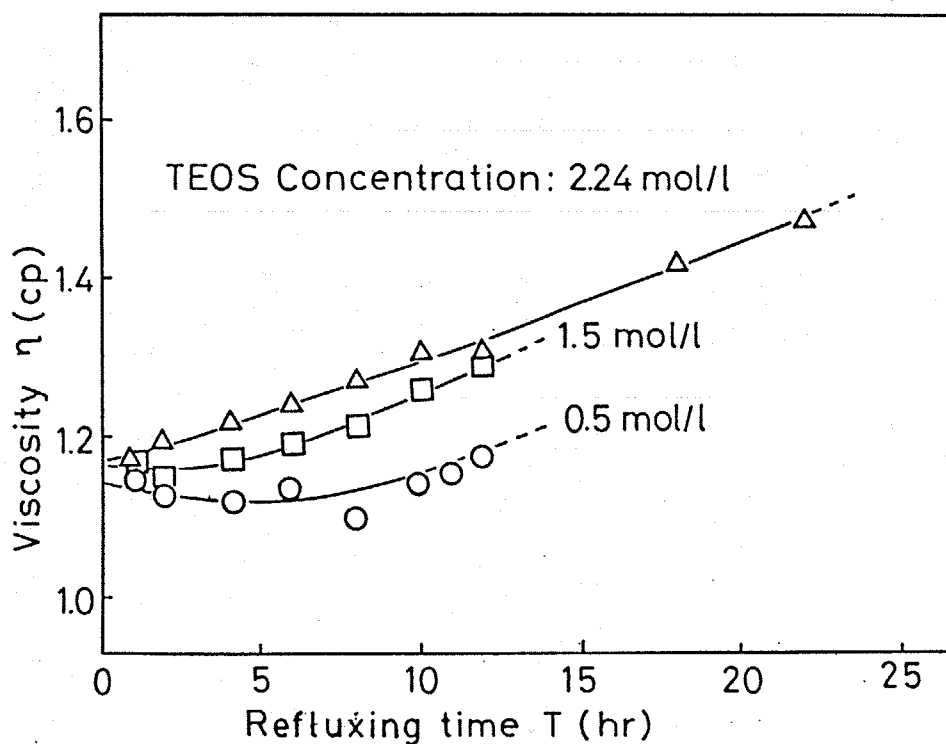


図2-18 ケイ酸エチル溶液の還流時間に対する粘度の変化  
還流条件：窒素気流中, 55°C

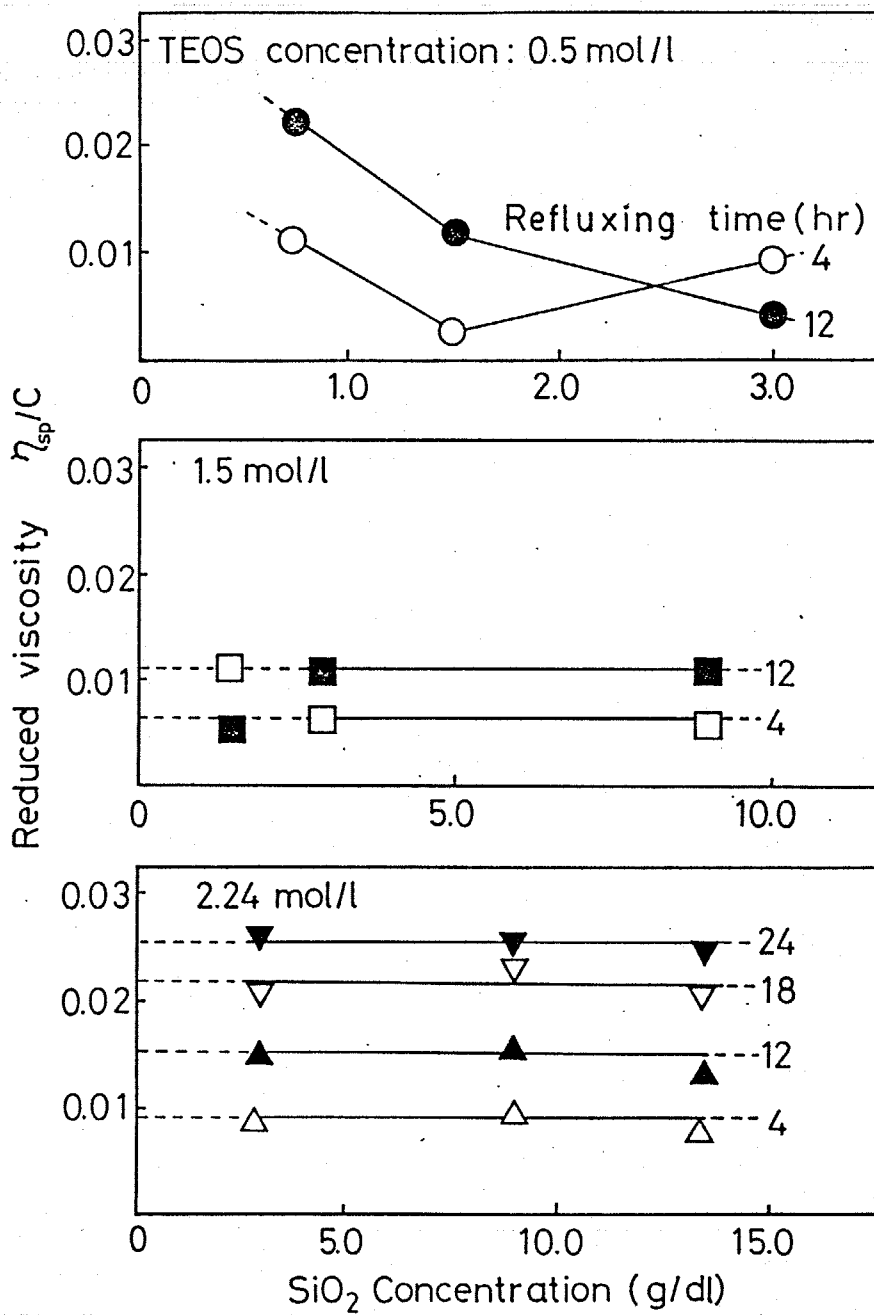


図2-19 種々の条件で還流処理したケイ酸エチル溶液の還元粘度

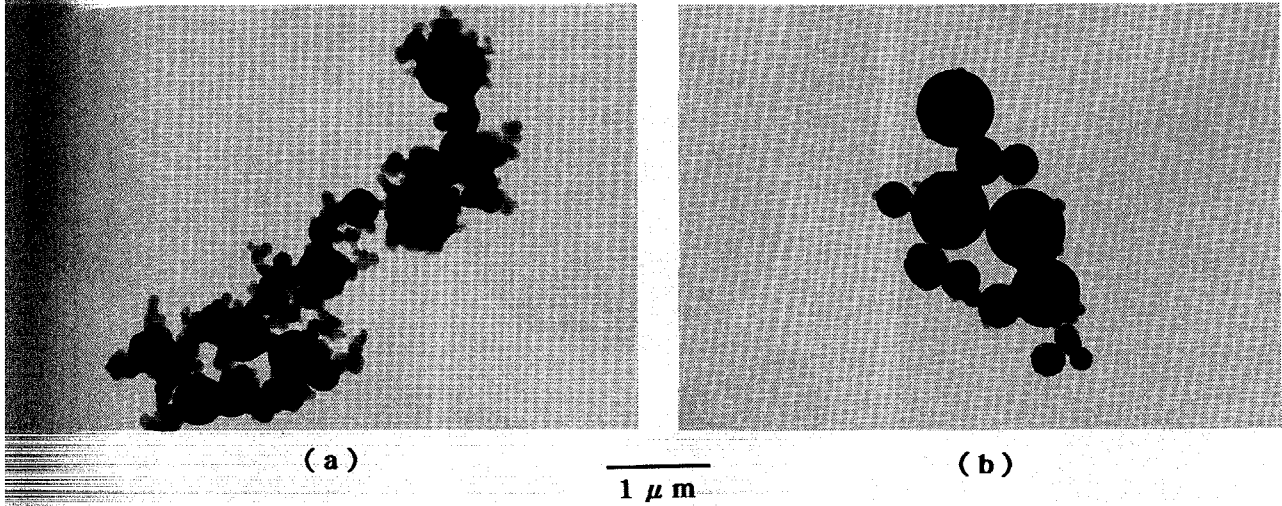


図2-20 噴霧熱分解法により合成した $\text{SiO}_2$ 微粒子のTEM写真  
 (a) TEOS濃度: 0.5 mol/l, 還流時間: 4時間  
 (b) TEOS濃度: 2.24 mol/l, 還流時間: 4時間

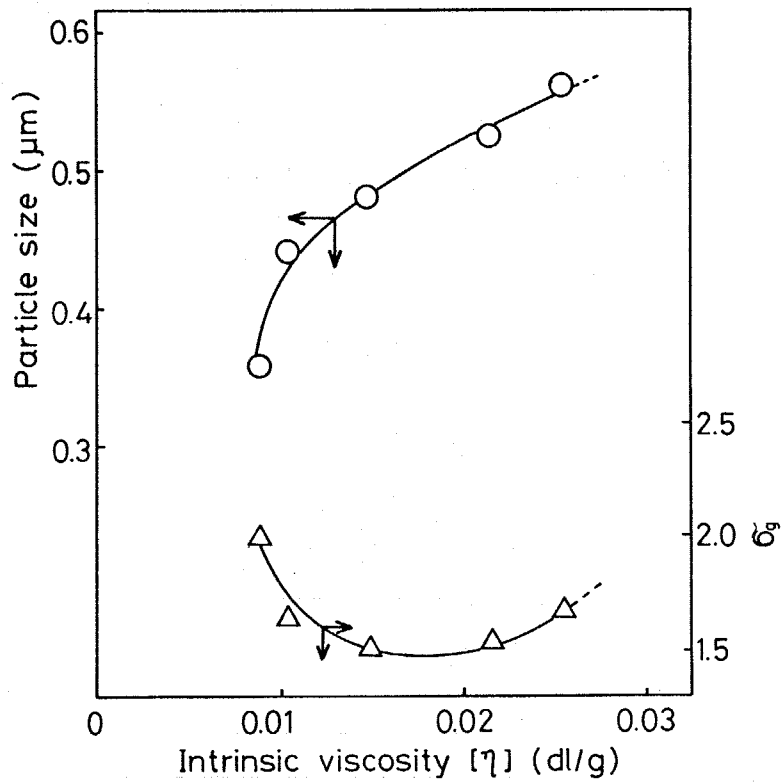


図2-21 ケイ酸エチル溶液の極限粘度  $[\eta]$  と生成粒子の粒径および粒径分布の関係

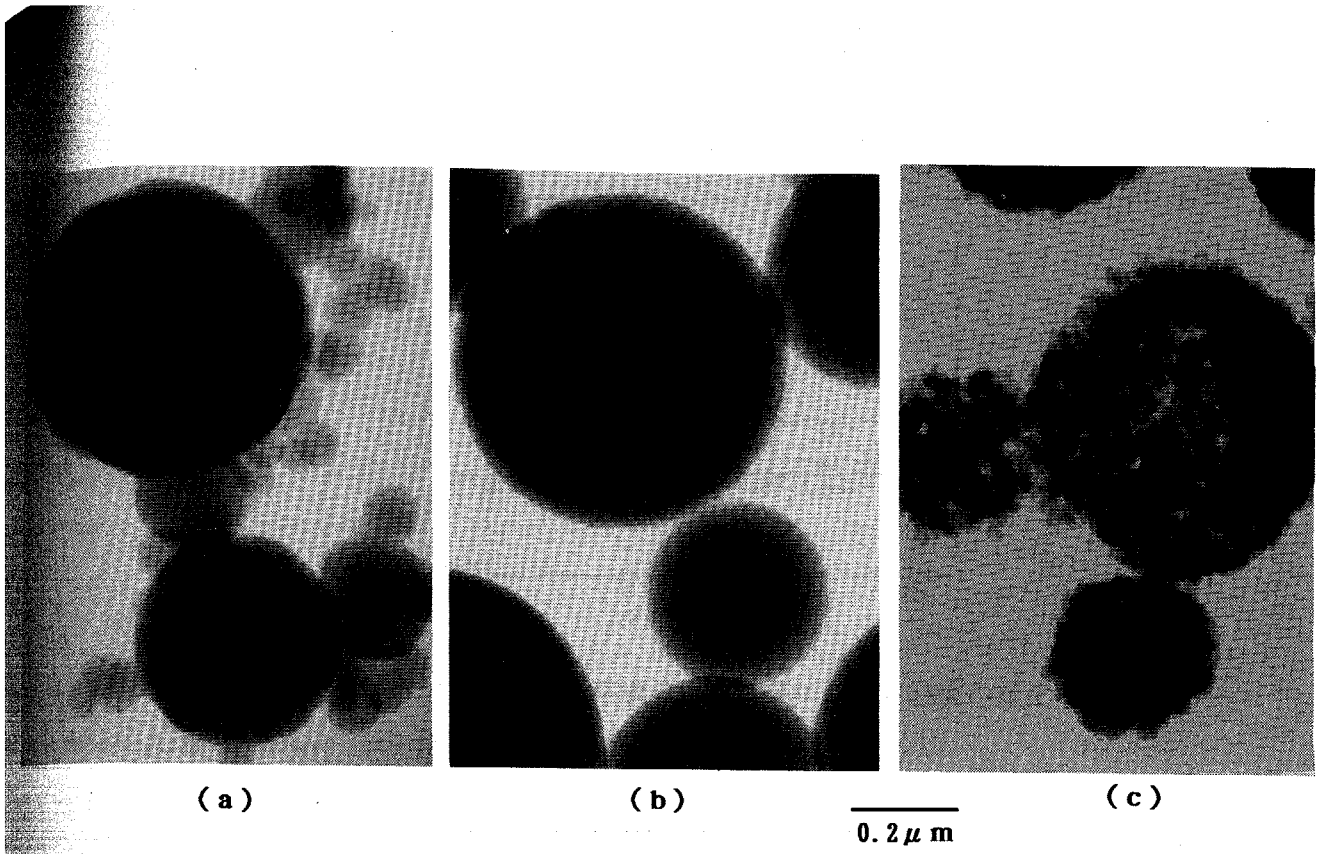


図2-22 種々の原料溶液から合成したSiO<sub>2</sub>微粒子の微構造

(a) TEOS濃度: 0.5mol/l, 還流時間: 4時間

(b) TEOS濃度: 2.24mol/l, 還流時間: 12時間

(c) TEOS濃度: 2.24mol/l, 還流時間: 24時間

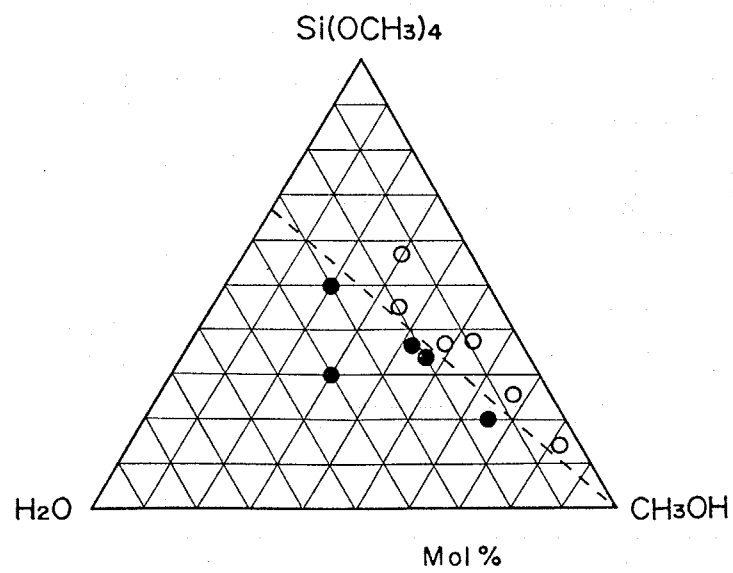


図2-23 ケイ酸メチル-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH系溶液の状態図

触媒: NH<sub>4</sub>OH, 濃度: 0.004mol/l

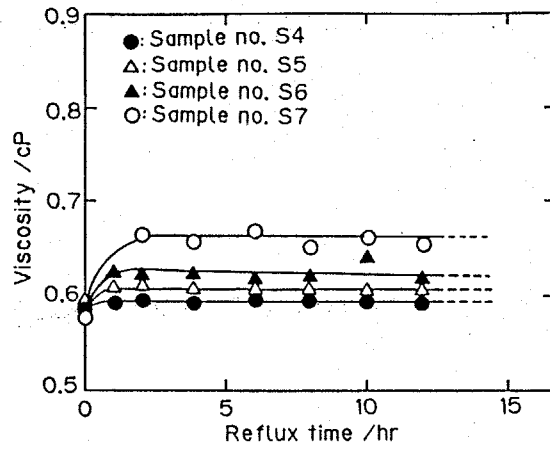


図2-24 ケイ酸メチル溶液の還流時間に対する粘度の変化  
還流条件:窒素気流中, 55°C

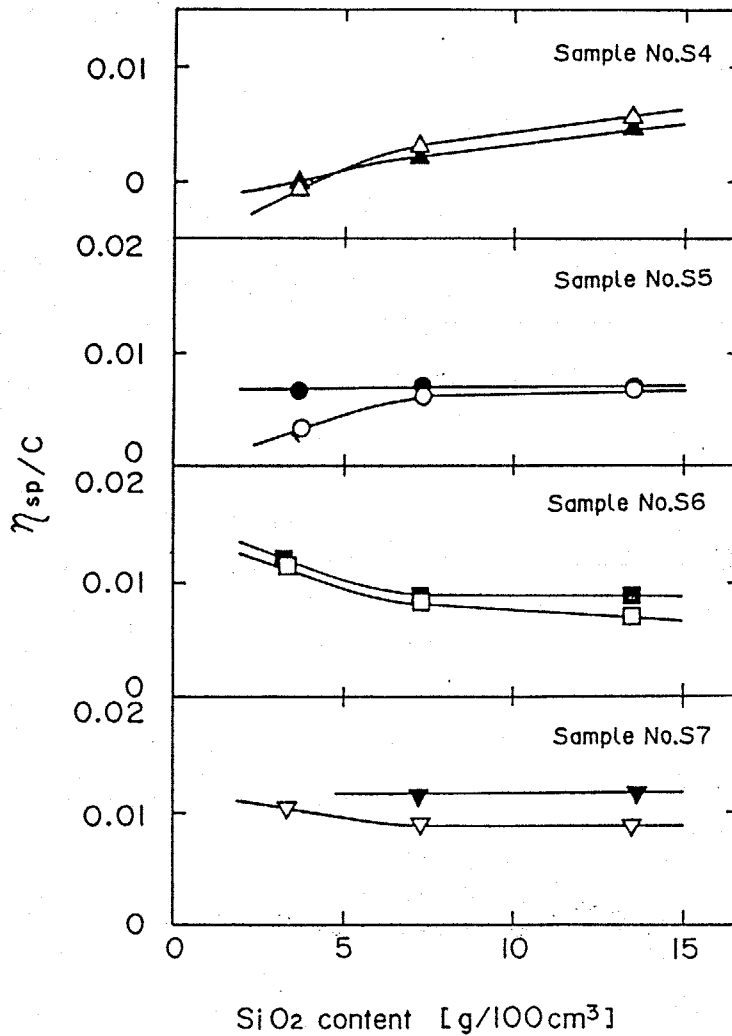


図2-25 種々の条件で還流処理したケイ酸メチル溶液の還元粘度

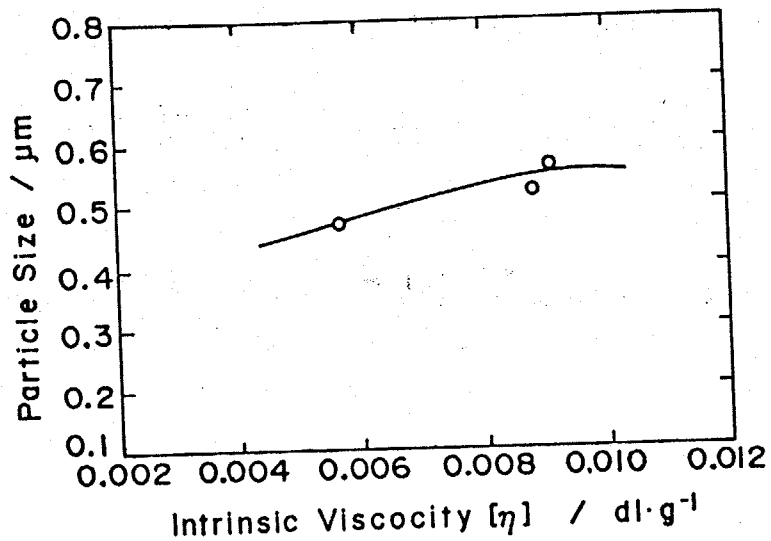


図2-26 ケイ酸メチル溶液の極限粘度  $[\eta]$  と生成粒子の粒径の関係

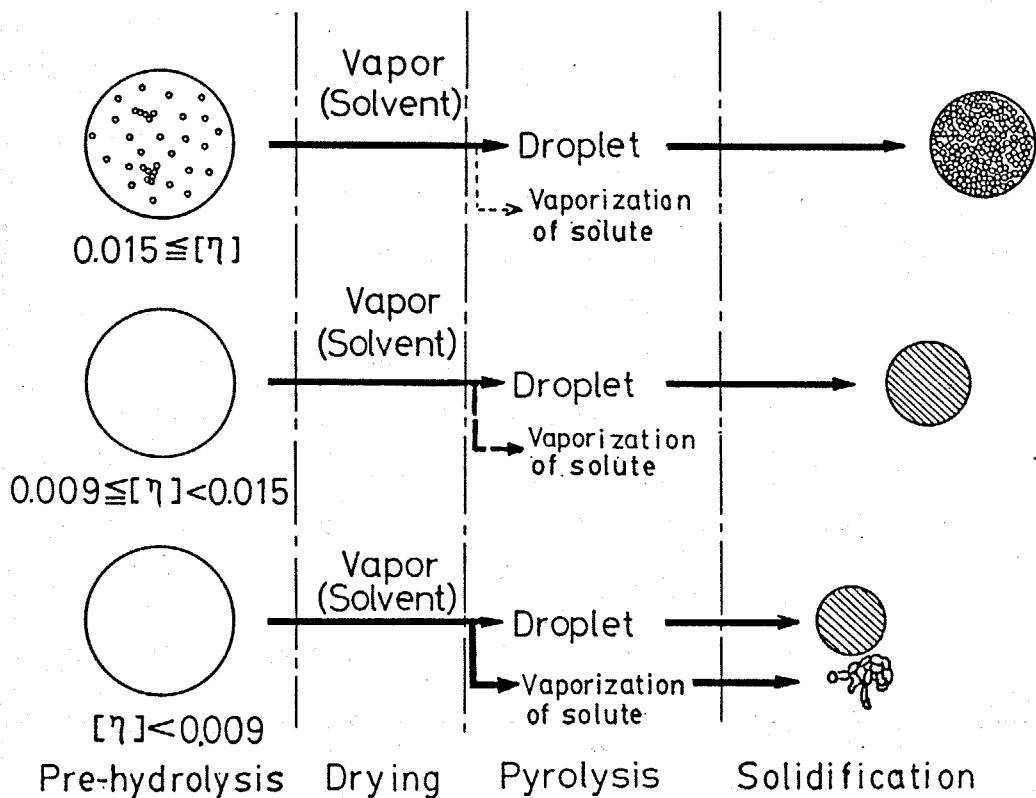


図2-27 アルコキシドの噴霧熱分解による  $\text{SiO}_2$  微粒子の生成機構の模式図

## 文献

- 1) 徳永文博、陶山容子、加藤昭夫、粉体及び粉末冶金, 24, 43(1977)
- 2) 加藤昭夫、徳永文博、粉体及び粉末冶金, 24, 219(1977)
- 3) 加藤昭夫、石松宏之、陶山容子、粉体及び粉末冶金, 26, 131(1979)
- 4) 今井久雄、折戸文夫、日化, 6, 851(1984)
- 5) G. Nicolaon, D. S. Cooke, M. Kerker, E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci., 34, 543(1970)
- 6) 拔山四郎、棚沢泰、日本機械学会論文集, 5, 136(1939)
- 7) R. N. Berglund and B. Y. H. Liu, Environ. Sci. Techn. 7, 147(1973)
- 8) R. J. Lang, J. Acoustic Soc. Am., 34, 6(1962)
- 9) 高橋幹二、"基礎エアロゾル工学"、養賢堂(1982), p202-206
- 10) 有機金属部会編、荻原信衛、"有機金属の化学と応用"、朝倉書店(1962), p313-328
- 11) B. E. Yoldas, J. Am. Ceram. Soc., 65, 388(1982)
- 12) K. S. Mazdiyasi, C. T. Lynch and J. S. Smith, *ibid.*, 48, 372(1965)
- 13) K. S. Madiyasni, Ceram. Inter., 8, 42(1985)
- 14) S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, 73, 651(1985)
- 15) M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 64, 2716(1942)
- 16) S. Sakka and K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids, 48, 31(1982)
- 17) 作花濟夫、神谷寛一、加藤武、窯業協会誌, 90, 555(1982)
- 18) M. Nogami and Y. Moriya, J. Non-Cryst. Solids, 37, 191(1980)
- 19) 神谷寛一、横尾俊信、作花濟夫、窯業協会誌, 92, 242(1984)
- 20) 石沢均、桜井修、水谷惟恭、加藤誠軌、窯業協会誌, 93, 382(1985)
- 21) T. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, J. Mater. Sci., 21, 3698(1986)

### 3 章 複数の金属元素を含む酸化物微粒子の合成

#### 3-1 はじめに

2成分あるいはそれ以上の元素を含む化合物は、単一の元素からなる物質と比べると優れた機械的、電気的、光学的性質を有するものが多い。また、複数の金属元素を含む化合物の物性は一般的に化合物の形態、特に微構造や組成の変化に敏感で、微構造や組成がわずかに最適値から変化するとその特性が大きく低下する場合がある。このため、複数の元素を含む化合物の優れた特性を最大限に発揮させるためには、厳密な組成の制御や微構造の制御が必要であり、さらに優れた物性を得るためには第3、第4成分を加えることもある。第2成分以降の元素を加える方法にも、化合物を形成させる方法、固溶体を形成させる方法、複数の化合物の混合物とする方法、化合物の特定の位置の元素を他の元素で置換する方法などがある。

表3-1に示すように、複数の元素を含む酸化物粉末を合成する方法は、原料物質から目的の酸化物が生成する反応経路により固相法、気相法および液相法に大別することができる。本研究で用いる噴霧熱分解法は、反応経路にしたがって分類すると、液相法の一つである。異なる元素からなる複数の原料化合物の化学反応により、均一な組成と微構造を持つ粉末を合成するには、まず反応前の原料の組成を均一にすること、すなわち固体、液体あるいは気体状態の原料を十分均一に混合して反応前の原料の組成を均一にすること、しかる後に反応する場所や反応時間によって反応速度が変化しないような条件で原料を反応させ目的の酸化物粉末を合成する必要がある。従って、化学反応を利用して均一な組成の粉末を合成するには、いかにして反応原料を均一に混合するか、また化学反応を均一に起こさせるかが、重要な鍵となる。

噴霧熱分解法は原理的には液相法の一つであり、液体状態の原料を用いるので原料組成の均一性は容易に達成することができる。しかしながら原料を熱分解する時点では、時間による析出相の組成の変化が起こる可能性がある。しかし、噴霧熱分解法では、1つの反応系が1個の液滴内だけに制限されているため、液滴

内では時間により析出相の組成の変動が起こる可能性はあるが、液滴中から特定の元素だけが気相中へ揮散しない限り、液滴内の組成は常に一定に保たれるために、個々の粒子相互での組成のばらつきはない。

また複数の元素を含む粒子を合成する場合に、粒子中に生成する結晶相の種類によって、以下のように分類することもできる。

- ① 複数の元素を一定の原子比で含む単一の化合物が生成する場合。
- ② 複数の元素を含む固溶体が生成する場合。
- ③ 2つまたはそれ以上の化合物の混合物が生成する場合。
- ④ 非晶質相が生成する場合。

そして①から④の順に従って、化学反応による組成の均一化の駆動力が小さくなるために、粒子内部の組成の均一性を達成することがむずかしいことが予想される。

本章では原料溶液中に含まれる複数の元素を均一に混合して調製するだけでなく、さらに積極的に原料溶液の組成を均一に保ち、液滴の熱分解時においても、特定の元素だけが選択的に速く析出したり、あるいは粒子中から気相中へ揮散しない様にするために、原料アルコキシドの複合化処理を行なった。

アルコキシドの複合化処理の方法については1章で既に述べたが、1個の分子内に2種類以上の金属元素を含む複合アルコキシド (double-alkoxide) と、2種類以上のアルコキシドを共重合した複合アルコキシドを形成する2つの方法がある<sup>1,2)</sup>。以後これらの複合アルコキシドを区別して呼ぶために前者を単に複合アルコキシド、後者を共重合体と呼ぶことにする。これら2つの複合化処理方法のいずれを用いるかは組み合わせる金属元素の種類によって異なり、一般的に金属元素の電気陰性度の差が大きい場合には前者の複合アルコキシド化の方法を用いることができる。しかしこの複合アルコキシド中の金属元素の原子比は、ほとんどの場合、ある一定の決められた値だけしかとることができないので、特定の組成の化合物の原料にしか応用することができない。

本章ではこれらの第2、第3成分の導入に当たって、

- ① 定比組成の化合物が生成する
- ② 比較的広い固溶域を持つ固溶体が生成する

の2つの場合について、原料溶液の前処理から合成条件の最適化、更に生成した粉末の後処理について検討した。

### 3-2 合成粉末の評価

#### 3-2-1 はじめに

多くのセラミックス製品は多結晶体からできており、このような多結晶体の物性には原子の種類と配列状態だけでなく、結晶の配列状態も重要な役割を果たしている。つまり、多結晶体の性能向上には結晶構造と微構造を制御することが重要である。セラミックス微粒子の結晶構造はその物質に対して決っているが、微構造は原料の種類、製造履歴などにより変えることができる。従って、粉体の性質を理解することは製品の性能を向上させるためには重要なことである。

セラミックス製造プロセスで問題となる粉体の基本的な性質は表3-2に示してある。本論文を通して議論する粉末の性質の測定と評価法について、その原理、方法、問題点について述べる。

#### 3-2-2 評価法

##### (1) 粒子の大きさと分布

セラミックス粉末に適用される粒径測定法を表3-3にまとめた。本研究で用いた電子顕微鏡法は方法としては簡単であり、TEMあるいはSEM写真上の粒径を直接はかりとるもので、沈降法のように凝集粒子を一つの粒子として測定してしまうことがないので、確実な方法である。しかし、この方法で最も問題になるのは、サンプリングと視野の選定である。粉末を揮発性溶媒中で分散させ、その液

体を数滴サンプリングするが、均一に分散されていないと重い粒子は容器の底にたまり、軽い小さい粒子だけをサンプリングしてしまう可能性がある。また、視野の選定では個人差が入ってしまうことは、ある程度避けられないが、そのために少なくとも500個以上、分布の広いものでは1000個以上測定しなければ信頼性に欠ける。

本研究では、粒子の大きさや形状あるいは粒子表面の状態の観察は主に、透過型電子顕微鏡(TEM、日本電子JEM-200CX、加速電圧200kV)を用いた。観察試料は、少量の試料粉末をイソプロパノール中に超音波分散し、コロジオン膜をはった銅メッシュ上に1滴滴下し、乾燥、脱気して作成した。また、試料によっては、走査型電子顕微鏡(SEM、日本電子JSM-T200)による観察も併用した。TEMあるいはSEMによって撮影した粒子は、パーソナルコンピューター(PC9800、日本電気製)と粒子径の読み取り装置にデジタイザー(KD4030、グラフテック製)を用い、一つの試料につき約200個の粒子の粒径を読みとり、粒子の平均粒径や粒径分布の測定を行なった。粒径の読み取りや、算術平均径および幾何標準偏差( $\sigma_g$ )の計算は専用のプログラムを開発して用いた。なお粒径の測定にTEMやSEMを用いた場合に、観察方法による両者の平均粒径や粒径分布の違いはみられなかった。

## (2) 形状・微細構造・凝集状態

形状や微細構造を評価するには、SEMとTEMを目的に応じて使い分けた。粒子の形状や凝集状態は主にSEMで観察し、粒子内部の微細構造を観察する時は、TEMを用いた。数百nmあるいはそれ以下の大きさの一次粒子から成る粒子内部の微細構造を観察するには、十分な加速電圧と数十万倍程度の倍率が必要である。粒子内部の微細構造の観察には、超薄膜切片法(ultra-microtoming)を用いて<sup>3,4)</sup>試料を作成した。この方法では試料を厚さがおよそ100nm以下の薄片に削り取り直接粒子内部の微構造を観察することができる。

粒子はその大きさが小さくなるほど粒子同志の間に働く力が重力の影響を上まわり、凝集体をつくり易い。粒子間引力は大きく分けて物理的な van der waals 力による場合と化学結合力による場合があるが、前者を凝集体あるいは集合体

(agglomerate)後者を凝結粒子(aggregate)と呼んでいる。凝集体は比較的容易に一次粒子に分散するが、凝結体ではそれが困難である。実際には、両者を明確に区別する基準はないが、本研究では、球状粒子内部の微粒子は容易に再分散できないので凝結体であり、球状粒子は互いに容易に分離することができるので緩やかな凝集体、あるいはほとんど凝集していないものとみなす。

### (3) 表面状態

粉末の比表面積は窒素の吸着を用いたBET法により求めた。測定は予め試料を真空中で200℃、30分間の脱気を行ない、吸着気体を除いてから行なった。BET法では、比表面積値が、吸着ガスが粒子のどの部分まで吸着した結果得られた値であるかを、粒子の微細構造と対比しながら検討する必要がある。例えば、同じ平均粒径をもつ粒子でも、更に小さな多数の一次粒子から成る多孔質粒子である場合と、緻密な単一粒子を比べると前者の方が大きな比表面積値を示す。なぜなら、前者では吸着ガスが微小な一次粒子のそれぞれの表面に吸着しているのに対して、後者では二次粒子の表面にのみ吸着しているからである。

逆にこの点を利用して粒子の表面状態を推察することができる。粒子の形状がほぼ球状とみなすことができれば、粉末の比表面積値から(3-1)式によりBET径を算出できる。BET径がTEM径よりかなり小さい場合には、その粒子は多孔質であるか表面の凹凸がはげしいと考えることができる。また、ほとんど等しい場合にはその粒子は緻密でしかも表面がなめらかであると推察できる。

$$d_{\text{BET}} = 6 / \rho S_{\text{BET}} \quad (3-1)$$

ここで、 $\rho$ は粉体の密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )である。定数6は粒子の形状係数で、等方性の粒子はすべて6である。

### (4) 生成粒子の組成分布

粒子の組成はTEM(JEM200EX:JEOL製,加速電圧200kV)に付属のEDX(PV9100:PHILIPS製)を用いTEMの視野中の任意に選び出したおよそ50個以上の孤立した球状粒子(直径およそ0.1-1.0 $\mu\text{m}$ )を測定し平均組成を算出した。試料がおよそ

0.1 $\mu\text{m}$ 以下の薄膜の場合には、CliffとLorimer<sup>5)</sup>によって提案された(3-2)式によってそれぞれの元素より発生する特性X線の強度より組成を算出することができる。

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{1}{K_{AB}} \cdot \frac{C_A}{C_B} \quad (3-2)$$

ここで $K_{AB}$ は比例定数で分析する元素や分析装置、加速電圧に依存する値である。 $K_{AB}$ は計算によっても標準試料によっても求めることができる。例えばP Z T粒子の場合、Ti, Zrの $K_{AB}$ 値は組成が既知で粒子による変動がなく粒径が0.1 $\mu\text{m}$ 以下の標準P Z T粉末により決定した。(3-2)式において、試料の厚さが0.1 $\mu\text{m}$ より厚い場合にはマトリックスによるX線の吸収を考慮して(3-2)式の比例定数 $K_{AB}$ を以下の様に補正する必要がある<sup>6)</sup>。

$$K^*_{AB} = K_{AB} \frac{(\mu/\rho)_A}{(\mu/\rho)_B} \cdot \frac{(1 - e^{-t})_B}{(1 - e^{-t})_A} \quad (3-3)$$

ここで $(\mu/\rho)_A$ ,  $(\mu/\rho)_B$ :試料中のA, B元素の質量吸収係数、 $\rho$ :試料の密度、 $t$ :試料の厚さ、 $\chi_A$ ,  $\chi_B$ : $\chi_A = (\mu/\rho)_A \cdot \text{cosec } \alpha$ で示されるAあるいはB元素の質量吸収係数とX線取り出し角度 $\alpha$ による補正項である。本研究で得られた粒子は形状がすべて真球状でその大きさも0.1-1.0 $\mu\text{m}$ と小さく、入射した電子ビームによる特性X線の発生領域は粒子の大きさとほぼ一致すると見なせるので、粒子を直径と同じ厚さの薄膜とみなし上式の $t$ に粒子の直径を用いて吸収補正をした。

### 3-2-3 粒子の微構造観察

本節では、様々な条件で合成した球状粒子内部の微構造観察を、粒子を直接薄片に加工して、その断面を観察する方法について述べる。

#### (1) 試料薄片化技術

粒子の断面観察を行なう場合には必ず何らかの方法で粒子を切断するかあるいは研磨して薄片にする必要がある。試料の薄片化の方法には一般に金属材料では電解研磨法が、高分子材料や生物材料では金属製やガラス製のナイフを用いたミクロトーム法がある。セラミックス材料では薄片化はおもに機械研磨とイオンシニング法によって行なわれている。

イオンシニング法はアルゴンイオンを3-7kVの加速電圧で加速し、試料に衝突させ物理的に試料を研磨する方法である。イオンビームによるセラミック試料表面の損傷は小さいと考えられているが、シニングの条件によっては試料の表面に独特の模様を生じることもある。

ミクロトームによる試料の超薄片化技術は1948年にPeaceとBakerによって開発された。試料は樹脂で包埋し、熱膨張送りあるいは機械送り機構を持ったステージ上に固定して、金属製やガラス製のナイフでおよそ300-1000Åの薄片に加工する。ミクロトームによる試料の薄片化技術がセラミックスに応用されたのは、1953年H. F. Moranによってダイヤモンドナイフが開発された以降のこと<sup>7,8)</sup>である。通常セラミックス微粒子はアクリルかあるいはエポキシ樹脂で適当な硬度になるように包埋して切削する。切削速度は1-10mm/sec、切削の厚さは800-1000Åである。セラミックス試料の場合、試料が堅いので切削時に生じる試料の変形について十分に注意をする必要がある<sup>9)</sup>。

## (2) 試料の調製

粒子の包埋： 粉末状の試料を薄片化する場合には、試料を樹脂中へ包埋して固定する。包埋用に用いる樹脂は、アクリル樹脂や、エポキシ樹脂が用いられる。本研究ではn-ブチルメタクリレートとメチルメタクリレートを20mlとメチルメタクリレートを5mlに硬化剤の過酸化ベンゾイル0.5gを加えて樹脂を調製し、樹脂中に試料を分散して60°Cで24時間硬化して作成した。樹脂はメチルメタクリレートの割合や、硬化触媒の割合が多くなると硬化後のかたさが増すので、試料の硬さに応じて樹脂の硬さを調節した。

試料の切削： 切削に用いるナイフには、ダイヤモンドナイフを用い、切削速度は1cm/sec、切片の厚さは80-100nmの条件で試料を作成した。

### (3) 試料の観察

薄片の試料はTEMによる透過像による粒子内部の微構造観察や、暗視野像による粒子内部の結晶子の大きさや、結晶子の方位の観察を行ない、さらに電子線回折による結晶相の解析を行なった。粒子の組成分析はTEM(JEM200EX:JEOL製,加速電圧200kV)に付属のEDX(PV9100:PHILIPS製)を用いTEMの視野中の任意に選り出したおよそ50個以上の孤立した球状粒子(直径およそ0.1-1.0 $\mu\text{m}$ )を測定し、平均組成を算出した。

### (4) 種々の方法で作成したセラミック微粒子の断面

図3-1はアルコキシドの噴霧熱分解によって合成した直径がおよそ1 $\mu\text{m}$ の $\text{Y}_2\text{O}_3$ を3mol%含む $\text{ZrO}_2$ 球状粒子を機械的に破断した断面(a)、イオンシニングによって薄片化した $\text{TiO}_2$ 微粒子断面(b)及びマイクロームにより薄片化した $\text{SrTiO}_3$ 微粒子断面(c)のSEM写真である。写真(a)は偶然破断した粒子を観察したもので球状の粒子中にはさらに小さな一次粒子が観察された。しかしうまく破断しなかった比較的小さな粒子についての情報を知ることはできない。写真(b)はイオンシニングによって粒子を研磨したものである。アルゴンイオンによる物理的研磨では試料の硬度や密度の違いあるいはアルゴンイオンの衝突入射角の違いによって試料の研磨速度が異なる<sup>10)</sup>。写真(b)の粒子は写真(a)の粒子と見比べることによって、粒子の断面の凹凸が写真(a)の粒子中にみられる一次粒子に相当していることがわかるが、イオンシニングによって生じたと考えられる凹凸も同時に観察され両者の区別はむずかしい。写真(c)はマイクロームで切断した粒子の断面である。写真(a)と同様に粒子中には小さな一次粒子がみられる。写真の粒子には切削時の変形は少ないが、切削条件によっては試料が圧縮変形したりナイフの傷跡が残る。

### 3-3 SrTiO<sub>3</sub>微粒子の合成

#### 3-3-1 はじめに

均一な組成のSrTiO<sub>3</sub>化合物粉末を合成するために、原料塩の状態から既に1個の分子内にTiとSr原子を等モル含む複シュウ酸塩（シュウ酸チタニルストロンチウム）を調製して原料組成の均一化を計り、これを熱分解して、チタンとストロンチウム元素が均一に分布している複酸化物合成する方法が行なわれている<sup>11)</sup>。これと同様にストロンチウムとチタンのアルコキシドはそれぞれの金属の電気陰性度が大きく異なるために複合アルコキシドを形成することが知られている<sup>12, 13)</sup>。本章ではこの複合アルコキシドを利用して均一な組成の原料溶液を調製した。複合アルコキシドの分子構造は、はっきりと決定されているわけではないが、ストロンチウムのようなアルカリ土類金属のアルコキシドはアルコール溶液中では強塩基性アルコキシドとして振舞うために、ストロンチウムアルコキシド分子のまわりにTi(OPr)<sup>2-</sup><sub>6</sub>を酸素イオンを介して配位していると考えられている<sup>12)</sup>。

本章ではアルコキシドの噴霧熱分解法を、TiとSrの2種類の金属元素を等モル含む複酸化物に応用し、得られた粒子の微構造と組成について述べる。

#### 3-3-2 粉末の合成方法

固体のストロンチウムイソプロポキシド[Sr(i-OPr)<sub>2</sub>]をメタノール中に溶解して濃度が0.035mol/lになるように調製した。これにSr(i-OPr)<sub>2</sub>と等モルのチタンイソプロポキシド[Ti(i-OPr)<sub>4</sub>]を十分に攪拌しながら混合し原料液とした。この原料液を超音波噴霧器でおよそ2μmの液滴とし、これを窒素のキャリアーガスと共に赤外線加熱炉に導入して、600-1200°Cで熱分解した。生成した粉末は炉の出口に設けたフィルターで捕集した。なお詳細な合成方法や、液滴の大きさの計算式は前章で述べた。

#### 3-3-3 粒子の形状

600°Cで熱分解して合成したSrTiO<sub>3</sub>の球状微粒子のSEM, TEM写真を図3-2に示した。(a)のTEM写真によれば形は真球に近く粒子相互の結合は全く見られない。(b)のSEM写真でも粒子の凝集が全く見られず分散性が非常に良いことが

わかった。この粒子の幾何平均径と標準偏差はそれぞれ $0.3\mu\text{m}$ 、 $1.7$ で大きさが比較的よくそろった粉末である。得られた粒子の形状や大きさが、前章で述べた単一金属元素からなる微粒子とほぼ同じであることから、液滴中に含まれる元素の数や種類が多くなっても粒子の形状や大きさに影響を与えないものと考えられる。

#### 3-3-4 合成温度の影響

$600^\circ\text{C}$ と $1000^\circ\text{C}$ そして $1200^\circ\text{C}$ で合成した粒子のTEM写真を図3-3に示した。(a)の $600^\circ\text{C}$ で合成した粒子では、粒子全体が均一な濃さで黒く写っており、内部は均一で特別な組織は認められない。(b)の $1000^\circ\text{C}$ で合成した粒子では表面に近い部分と中心部分が明るく見える。明るく見える部分は電子線の吸収の少ない部分、即ち厚みの薄い部分であることから粒子の中心部分には大きな気孔があると推察される。粒子の周辺部の殻に相当する黒く見える部分にも濃淡があり、濃淡の大きさから粒子の殻の部分は約 $0.01\mu\text{m}$ の一次粒子の集合体でできていることがわかる。(c)の $1200^\circ\text{C}$ で合成した粒子も $1000^\circ\text{C}$ で合成した粒子と同様に中空であるが、殻の厚さは $1000^\circ\text{C}$ の粒子と比べて薄く、一次粒子は約 $0.02\mu\text{m}$ で、個々の一次粒子をはっきりと区別できる。粉末X線回折図形はいずれの温度で合成した粒子も $\text{SrTiO}_3$ のパターンを示したが(図3-4)、 $600^\circ\text{C}$ で合成した粒子の回折図形はかなりブロードであった。粉末の比表面積とそれから求めた粒子径、および粉末X線回折図形の(110)のピークの広がりから算出した結晶子径を図3-5に示した。粉末の比表面積は合成温度と共に増大し、 $1000^\circ\text{C}$ で最大になりさらに高温では逆に減少している。 $800^\circ\text{C}$ 以下で合成した粒子はBET径が結晶子径より大きいのが、これは微細な一次粒子が未分解のアルコキンドの重合体で取り囲まれたり、あるいは大きなクラスターを作っているからであると考えられる。 $600^\circ\text{C}$ で合成した粒子は粒子全体が均一な組織で比表面積が小さい。 $1000^\circ\text{C}$ で合成した粒子では結晶子径とBET径がTEM写真に見える粒子内の一次粒子径とほぼ一致するので、一次粒子は単結晶になっており、この一次粒子が集まって中空球状粒子を形成していることがわかる。 $1200^\circ\text{C}$ では $1000^\circ\text{C}$ の場合に比べて、BET径が大きくなっていることから、TEM写真の結果と併せて考えると球状粒子内の一次粒子は成長して粒子径が大きくなると共に粒子相互で焼結が進んでいることがわかる。

図3-6は $500^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ で合成した $\text{SrTiO}_3$ 粒子断面のSEM写真である。 $500^\circ\text{C}$ で合

成した粒子は、粒子の組織が周辺部と中心部で同一で緻密になっているのに対して、1000℃で合成した粒子は中心部分に大きな気孔がある。図3-3に示した粒子の中心付近の明るく見える部分が気孔であることをはっきり示している。また図1-4に示した従来の噴霧熱分解法により合成した典型的な粒子の微構造の模式図ともよく似ている。

### 3-3-5 再加熱処理の効果

600℃で合成した粉末は熱分析の結果460℃付近に約14%の重量減少があり、発生ガスの分析からこの温度での重量減少は未反応のアルコキシドの脱離分解によることが確かめられた。800℃で合成した粒子ではわずかな重量減少があったが、1000℃と1200℃ではほとんど重量減少はなかった。600℃で合成した粒子を300℃、600℃および1000℃で1時間仮焼した粒子のTEM写真を図3-7に示す。未反応のアルコキシドが残っている粒子(b)の粒内の組織は生成直後の粒子(a)と同様に均一で粒内には、いかなる微細組織も観察することはできない。未反応のアルコキシドの分解が完了した粒子(c, d)の内部には数10～数100nmに成長した一次粒子が均一に分布している。1000℃で仮焼した粒子(d)の内部のTEM写真によれば、粒子内の一次粒子が周辺部より中心部が密に重なって見える。この理由は、球状粒子を透過して観察した場合には、中心部分ほど断面の厚みが厚くなり、一次粒子の重なりが多くなることから、球状粒子中に一次粒子は中心部分に多く存在しているのではなく、0.02～0.05 $\mu\text{m}$ の大きさの一次粒子が粒子内に均一に分布していると考えられる。この球状粒子の内部微構造については後の章で詳しく議論する。図3-3(c)に示した粒子は明らかに中空で0.02 $\mu\text{m}$ の一次粒子の集合体であったが、図3-7(d)の粒子は一次粒子が前者とほぼ同じ大きさで、粒の中心部も周辺部にも均一に存在している。従って図3-7(d)の粒子のほうが中空粒子に比べると空隙が少ないので粒子の平均密度が大きい。

図3-7は同一粒子について加熱温度をかえて観察したものではないので、写真に示した粒子の大きさが異なるが、仮焼によっては平均粒子径はほとんど変化しなかった。

### 3-3-6 粒子の組成分析

1200°Cで合成した球状粒子の粒子径と分析電顕による組成分析の結果を表3-4に示す。個々の粒子の組成は粒子の大きさに関係なくほぼ一定で原料溶液の組成と一致した。またSrがTiに比べてわずかに多かった。

### 3-3-7 考察

#### (1) 粒子の微構造

図3-3(B), (C)のTEM写真では球状粒子は大きさが約0.01-0.02 $\mu\text{m}$ の一次粒子の集合体で中心部分が中空になっているように見えた。本研究で行なった噴霧熱分解法では一個の液滴から一個の粒子が生成すると考えられるので、(2-2)式から算出した液滴の平均直径は $d=2.14\mu\text{m}$ となる。ここで、原料溶液中のアルコキシドの濃度は小さいので、溶媒のメタノールの密度と表面張力を用い、それぞれ $\rho=0.7928(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、 $\gamma=22.6(\text{dyn}/\text{cm}^2)$ 、 $f=1.7(\text{MHz})$ とした。この液滴から緻密で球状の微粒子の $\text{SrTiO}_3$ が生成するとすれば、その大きさは約0.23 $\mu\text{m}$ となる。未分解アルコキシドが完全に熱分解する温度以上で合成した粒子の平均粒径を図3-8に示したが、いずれの粒子も図3-8中の破線で示したち密な粒子の粒径の0.23 $\mu\text{m}$ より大きい。800°Cと1000°Cおよび1200°Cで合成した粒子の平均粒子径はそれぞれ0.34, 0.38, 0.36 $\mu\text{m}$ で、1個の液滴から1個の粒子が生成し加熱の途中で液滴内部からアルコキシドが気相中へ蒸発しないとすれば、それぞれの粒子の空隙率は0.69, 0.78, 0.74になり、等大球の最密充填の空隙率0.26よりかなり大きい。800°Cより1000°Cの粒子の空隙率が大きい理由は、液滴が高温で急速に熱分解されると、溶媒が蒸発して液滴が均一に収縮する前に、周辺部分の溶質から順に熱分解して、液滴の周辺部分に酸化物の殻ができるためであると考えられる。1200°Cで合成すると生成した一次粒子は相互に焼結して粒内の空隙率がわずかに減少するものと考えられる。これらの現象は図3-3に示した粒子のTEM写真からも容易に推察される。

600°Cで合成した粒子は未分解のアルコキシドを含んでいるため比表面積が小さくなり、BET粒子径が大きく算出された。これをさらに600°Cで加熱して未分解のアルコキシドを除いても粒子径はほとんど変化しない。この加熱処理した粒子の空隙率を計算すると0.45と800°C以上で合成した粒子と比べてかなり小さい。

1200°Cの高温で合成した中空粒子をさらに1000°Cで1時間仮焼した粒子のSEMとTEM写真を図3-9に示した。(A)のTEM写真から、仮焼によって一次粒子は大きくなるが、中心部分の空隙は減少しないことがわかる。粒子の破断面のSEM写真(B)からも中空の様子がよくわかる。

したがって、緻密な粒子を合成するには、液滴の熱分解はできるだけ低温で行い、さらに未反応のアルコキシドが残っている場合には、更に加熱処理を行えば、空隙率の小さな緻密な粒子を得ることができる。

## (2) 化合物微粒子の生成機構

以上の実験結果から得られた化合物微粒子の生成機構の模式図を図3-10に示す。図3-10のそれぞれの過程の中で、アルコキシドの加水分解過程と重合過程は、粒子の組織と組成を制御するのに重要である。アルコキシドの加水分解反応は、

Mazdiyasiuniらによって詳細に研究されている<sup>14)</sup>。彼らは、チタンのアルコキシドとストロンチウムのアルコキシドのアルコール溶液を還流処理したのち加水分解して、粒径が5-15nmのSrTiO<sub>3</sub>微粒子を合成した。二種類のアルコキシドを混合した溶液を直ちに加水分解した場合にはSrTiO<sub>3</sub>は得られないことから、還流処理をすることによって複合アルコキシドが生成し、これが前駆体になって直接SrTiO<sub>3</sub>が生成したと考えられている。

本節のSrTiO<sub>3</sub>粒子の合成においては、原料溶液の還流は特別に行っていないが、2種類の原料アルコキシドを室温で溶媒中に溶解し、30分以上攪拌して混合したために複合アルコキシドが生成したものと考えられる。また、Ti(OPr)<sub>4</sub>とSr(OPr)<sub>2</sub>のメタノール溶液は溶媒中に残存する水(市販の純度が99.5%のメタノール中にはおよそ500ppmのH<sub>2</sub>Oが存在する)によって部分的に加水分解され、TiとSrの2種類の金属を含む共重合体を形成する。この重合体が噴霧され、加熱されることによってさらに重合が進み、一次粒子の前駆体を形成することも考えられる<sup>15)</sup>。

組成の均一な複酸化物の生成には原料アルコキシドが複合アルコキシドを形成することだけではなく、共重合体を形成することも役だっており、熱分解の途中で組成の均一な前駆体が生成しこの前駆体から低温で直接SrTiO<sub>3</sub>が生成すると考えられる。600°Cで合成した粒子は結晶性が悪く、仮焼による重量減少も大きいことから粒子中にはこの前駆体が未分解でかなり残っていることが考えられる。高

い温度で急速に加熱すると重合が不完全で粒子の周辺部分から熱分解が急速に起こり中空な粒子になり易い。逆に適当な温度でゆっくり加熱すれば重合が十分に進行して内部まで均一なゲル粒子が生成する。これをさらに加熱処理することによってち密な複酸化物粉末が得られる。

### 3-4 ムライト微粒子の合成

#### 3-4-1 はじめに

ムライトセラミックスは優れた耐熱衝撃性や高温強度を有するエンジニアリングセラミックスである。しかし固相反応により合成したムライトセラミックスでは原料の混合の不均一に由来する未反応の $\text{SiO}_2$ が低融点のアルミニウムシリケートガラスを形成して高温強度を低下させるなどの問題がある<sup>16)</sup>。またムライトは $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ 間に広い固溶範囲が存在するのでムライト相の組成を一つの製品中で均一に制御することがむずかしい。

化学量論組成のムライト粉末を得るための合成法が多数報告されており、これらの生成機構にはスピネル相を経由してムライト相を生成する場合<sup>16-21)</sup>と、直接ムライト相が生成する場合<sup>22, 23)</sup>の2種類がある。中間相であるスピネル相には $\text{Al}_2\text{O}_3$ がムライト相の固溶限界 (58.5-66.4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mol%, 1400-1700°C) 以上に過剰に含まれている<sup>23)</sup>のでムライト相に転移した場合に、過剰の $\text{Al}_2\text{O}_3$ が析出する。これが組成の不均一を引き起こす原因になっている。直接ムライト粉末を合成する主な方法には噴霧熱分解法<sup>23)</sup>とゾル・ゲル法<sup>22)</sup>がある。これらの方法によって合成されたムライト粉末は組成分析により化学量論組成のムライトであることが確認されている。

噴霧熱分解法は均一な組成の複酸化物粒子を得るためには最適な合成法であるが、原料の金属塩あるいは金属アルコキシドの熱分解温度や蒸気圧あるいは加水分解速度が異なる場合には生成粉末中に組成変動を生じる<sup>36)</sup>可能性がある。原料にこれらの性質が異なる2種類以上の金属アルコキシドを用いる場合には複合アル

コキシド<sup>33, 34)</sup>にするか、あるいは異なるアルコキシド間で共重合<sup>29, 30, 31)</sup>させた前駆体を形成させる必要がある。異なるアルコキシド間で共重合させる場合はそれぞれのアルコキシドの加水分解や重合速度がほぼ等しいものを用いるか、あるいはこれらの速度が大きく異なる場合には加水分解や重合速度の遅いアルコキシドを予め部分加水分解<sup>30)</sup>して用いる必要がある。

本章では生成粒子の粒子内の組成を均一にするために、ムライトの化学量論組成( $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ )のアルコキシドを予め加水分解し共重合した溶液を調製した。この方法によって従来の噴霧熱分解法では合成できなかった微細でしかも粒子相互や粒子各部で組成の均一なムライト粒子を合成した。さらに原料溶液の前処理と粒子の組成及び生成したムライト相の組成についても検討を加えた。

### 3-4-2 実験方法

#### (1) 原料溶液の調製

化学量論組成( $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ )のムライト原料にはケイ酸エチル(以下TEOSと略す)とアルミニウムイソプロポキシド(以下 $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ と略す)を用いた。表3-5に原料溶液の組成と調製方法を示した。溶液A-1はそれぞれのアルコキシドを単純に混合した場合であり、溶液B-1は複合アルコキシドを形成させるために十分に脱水処理した溶媒中で還流処理をした場合である。溶液C及びDでは共重合体を形成させるために $\text{H}_2\text{O}$ を加えて加水分解し重合を行なった。TEOSは $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ に比べて加水分解速度が遅いので、予め $\text{H}_2\text{O}$ と触媒の $\text{HNO}_3$ や $\text{NH}_4\text{OH}$ を用いて部分加水分解をした。図3-11にTEOSを部分加水分解処理して用いた場合の手順を示した。

TEOSは予め0.8倍モルの $\text{H}_2\text{O}$ で部分加水分解し、所定の水分量に調整したエタノールに溶解した。さらに $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ のモル比が3:2になるように $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ を加え、窒素気流中78°Cで6時間還流処理をした。

#### (2) 溶媒の脱水及び微量水分の測定

溶媒のエタノール中にはおよそ1000ppm程度の $\text{H}_2\text{O}$ が含まれているため、所定の水分量になるようにモレキュラーシーブのカラム(直径3cm長さ1m)中を、20ml/minの速度で通過させて脱水した。また条件によっては逆に蒸留水を添加して水分

量を制御した。溶媒や原料溶液中の水分量の測定には、カールフィッシャー法水分測定装置(CA-05:三菱化成製)を用いた。溶媒中の水分量は試料を滴定溶液中に直接投入する直接法で測定した。還流処理の終了した原料溶液中の水分量については試料を100°Cの乾燥窒素中で蒸発させ窒素のキャリアーガスと共に滴定液中に導入する蒸発法で測定した。

### (3) 微粒子の加熱変化

生成直後の粒子を空气中1000, 1200, 1400および1550°Cで6時間仮焼し、それぞれの温度での生成相を粉末X線回折法により同定した。

## 3-4-3 結果

### (1) 原料溶液の調製

TEOSは室温では液体状態で溶媒のエタノールに完全に溶解する。 $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ は室温では固体でエタノールにほとんど溶解しない。溶液A-1では予めエタノール400mlにTEOS 3.6mlを溶解した溶液中に $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ を溶解させようと試みたが大部分の $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ は溶解しなかった。この溶液を還流処理した溶液B-1では、 $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ は完全に溶解したが、長時間放置すると白色沈澱が生じた。この沈澱は $\text{Al}(\text{iOPr})_3$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ の水和物であった。溶液C-1やC-2ではTEOSを予め部分加水分解した。溶液C-1では部分加水分解したTEOS溶液には白濁化や粘度の増加は見られなかった。しかし還流前後のTEOS溶液のガスクロマトグラフよりTEOSのピークが著しく減少していることからTEOSは還流処理により加水分解や重合が進行したと考えられる。また $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ のモル比が1.0以上になるとTEOS溶液は白濁し粘度が急激に増加するので、この条件での部分加水分解は不適當である。また溶液C-2のように $\text{NH}_4\text{OH}$ 触媒の場合でも溶液の粘度はほとんど増加しなかった。このようにTEOSを予め酸や塩基触媒を用いて部分加水分解処理して用いると $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ は完全に溶解し溶液も透明になった。溶液C-1やC-2の調製に用いた溶媒は特に脱水処理しないで用いたので、溶液中の $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ のモル比はおよそ3である。溶液DではTEOSと $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ の加水分解と共重合を完全におこなうために部分加水分解したTEOSと $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ を溶解した溶液をさらに一定時間還流処理をした。この際、溶

媒中に含まれる $H_2O$ の量が加水分解と共重合の程度に大きく影響する。溶液D-1, D-2およびD-3ではそれぞれの溶液中に含まれる全 $H_2O$ の量をTEOSのモル数のそれぞれ1, 4, 6倍とした。溶液D-1では $Al(i-OPr)_3$ が完全に溶解せず少し白濁した。溶液D-2やD-3では $Al(i-OPr)_3$ は完全に溶解し透明になった。溶液D-2の粘度の増加はほとんど見られなかった。図3-12に原料溶液中の全 $H_2O$ 量とアルコキシドの加水分解反応に寄与した $H_2O$ の割合を示した。原料溶液中の $H_2O$ モル数がTEOSのモル数に対して4倍以下の場合、原料溶液中の $H_2O$ はほぼ全量がTEOSと $Al(i-OPr)_3$ の加水分解反応に寄与するが、およそ6倍以上になると加水分解に寄与しない過剰の $H_2O$ が残った。この結果1molのTEOSと3molの $Al(i-OPr)_3$ が完全に加水分解し重合するためにはTEOS 1molに対して最低4molの $H_2O$ が必要であることがわかった。また $H_2O$ 量が6倍モル以上になると溶液の粘度が急速に増加し、ゲル化した。

## (2) 合成粉末の評価

溶液A-Dから合成した粒子の性質を表3-6にまとめて示した。いずれの粉末も真球状で直径が100nmから数 $\mu m$ の粒子からなっていた。図3-13に溶液B-1, D-1およびD-3から合成した粉末（以後それぞれ粉末B-1, D-1, D-3と呼ぶ）のSEM写真を示した。原料溶液がわずかに白濁していた溶液B-1から合成した粉末B-1中には球状粒子よりさらに小さな10nm程度の微細な粒子も多数見られる。溶液D-1から合成した粒子にも球状粒子の表面に微細な粒子が付着している。溶液D-3より合成した粒子の表面は滑らかで何の付着物も見られない。合成直後の粉末A-Dのいずれにもわずかに未分解のアルコキシドが残っており、粉末X線回折の結果結晶相はみられなかった。D-1, D-2, D-3粉末のいずれも粒子の幾何平均径や比表面積値はほぼ同じでおおよそ0.3 $\mu m$ と20  $m^2/g$ で、前節までに示した酸化チタン<sup>25)</sup>やチタン酸ストロンチウム<sup>26)</sup>及び次章で述べるジルコニア粉末<sup>27)</sup>の値とほぼ同じである。

## (3) 粒子の加熱変化

図3-14に粉末D-1およびD-3のDTA-TG曲線を示す。いずれも300 $^{\circ}C$ 付近に未反応アルコキシドの酸化による発熱と重量減少が、980 $^{\circ}C$ 付近にはムライトあるいはスピネル相への結晶化による発熱ピークがみられる。表3-6に粉末A-Dの空气中で1000 $^{\circ}C$ および1400 $^{\circ}C$ で仮焼した粉末中に存在する相を示した。粉末A-1, B-1, C-2および

D-1は980°C付近でスピネル相が生成し更にムライト相へ転移した。これらの粉末を更に1400°C以上で仮焼するとムライト相と $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいは $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相へ変化した。粉末C-1, D-2およびD-3は980°Cで直接ムライト相が生成した。更に粉末C-1およびD-2を1400°Cで仮焼するとわずかに $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいは $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成がみられた。しかし粉末D-3は1400°Cで仮焼してもムライト単相であり組成分析の結果、粉末中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量は63.1mol%であった。

#### (4) 原料溶液中のH<sub>2</sub>Oの影響

溶液Dでは原料溶液中のH<sub>2</sub>Oの量が還流処理後の溶液の白濁の程度や粘度に影響を及ぼしている。図3-15は原料溶液中の全H<sub>2</sub>O量をH<sub>2</sub>O/TEOSのモル比にしておよそ0.8-8.0の範囲で変えて溶液Dと同様の方法で調製した溶液から合成した粉末を、それぞれ1200°Cと1550°Cで仮焼して得られたムライト相のa軸の長さとして1550°Cで仮焼した粉末中に共存する $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量を粉末X線回折ピーク強度比 ((113)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / (121) ムライト) で表わしたものである。Cameron<sup>32)</sup>によればムライト相のa軸の長さとは組成の間には一定の関係があり、この関係を用いて推定したムライト相の組成についても併せて示した。1200°Cで仮焼するといずれの粉末中にもムライト相がさらに原料溶液中のH<sub>2</sub>Oの量が少ない場合には $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も同定された。生成したムライト相のa軸の長さは原料溶液中のH<sub>2</sub>Oの量が少ないほど長くなる傾向があり、何れのムライトも格子定数から推定した組成はムライトの固溶範囲内ではあるが原料溶液の組成と比べてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が過剰になっている。1550°Cで仮焼するとH<sub>2</sub>O/TEOS比がおよそ4未満の原料溶液から合成した粉末中には多くの $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が共存し、主相のムライトのa軸の長さは1200°Cで生成したムライトに比べて短くなった。しかしH<sub>2</sub>O/TEOS比が4以上の原料溶液から合成したムライトは仮焼温度の違いによる格子定数の変化は小さく1550°Cで仮焼した粉末中には微量の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が存在するがH<sub>2</sub>O/TEOS比が6以上では全く存在しない。

#### (5) ムライト微粒子断面の微構造

図3-16は3章で合成したムライト粉末D-2の生成直後のゲル状態と1000°Cで仮焼してムライトに結晶化した粒子の断面写真である。ゲル粒子内部には前節に示したSrTiO<sub>3</sub>と同様な100-50nmの大きさの濃淡がみられる。しかし結晶化した場合に

は、 $\text{SrTiO}_3$ ほど結晶子がはっきりと区別できず、結晶子の大きさや分布も均一ではない。このことは、広い固溶範囲を持つ固溶体を形成するムライトではゲルからの結晶化が $\text{SrTiO}_3$ の様に均一に起こらず、ゲルの特定の場所から結晶化することを示唆している。

#### (6) 粒子内部の組成分布

図3-17および表3-7は前節で示したムライト粉末D-2とD-3を $1000^\circ\text{C}$ で10分間仮焼した粒子をマイクロームでおよそ $0.1\mu\text{m}$ の厚さに切り出した粒子の断面のTEM写真と、分析電顕により測定した組成を示したものである。分析電顕により $1\mu\text{m}$ 以下の微小領域の組成分析をする際に、試料の厚さが $0.1\mu\text{m}$ 以下で試料表面に大きな凹凸がない場合には、電子ビームが試料中で散乱により広がらず、正確に微小領域の組成分布を測定することが可能である。図3-17(a)に示した粉末D-2の粒子中には多くの空隙があり、原料溶液の組成( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 60mol%)に比べてAlが過剰な部分が見られる。またAlが過剰な部分は粒子中の場所に関係なく分布している。図3-17(b)に示した粉末D-3の粒子中には空隙がない。また場所によるAl濃度の変動がほとんどなく原料溶液の組成とほぼ一致している。

粉末D-2の結晶化が粒子内で不均一に起こることや、粒子内にAl濃度の高い部分があること、さらに前節で示したように粉末D-2を $1200^\circ\text{C}$ 以上で仮焼すると $\text{Al}_2\text{O}_3$ が析出することなどから、粒子内部のAl濃度高い部分から結晶化が起こるものと考えられる。しかし、粉末D-3は $1200^\circ\text{C}$ 以上で仮焼した場合でも $\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成しないことなどから、粒子内でも組成が均一になっていることを示している。

### 3-4-4 考察

#### (1) 金属アルコキシド溶液の前処理

噴霧熱分解法により均一な組成の複酸化物粉末を合成するには原料溶液中に含まれるそれぞれのアルコキシドの熱分解温度や蒸気圧がほぼ同じである必要がある。しかし室温で液体(沸点: $165.8^\circ\text{C}$ )状態のTEOSと固体(融点: $118.5^\circ\text{C}$ )状態の $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ では熱分解温度や蒸気圧が異なる。金属アルコキシドは複合化することによりそれぞれのアルコキシドの見かけの熱分解温度や蒸気圧を同

じにすることができる。複合化の方法には複合アルコキシドの生成と共重合体の形成がある。複合アルコキシドの生成には二つの金属元素の電気陰性度の差が大きいが有利である<sup>34)</sup>。AlとSiの組合せでは電気陰性度の差が小さいのでMg[Al(OR)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>の様な複合アルコキシド<sup>33)</sup>を形成しにくい。溶液B-1で還流処理後に生成した沈澱物中にAl(i-OPr)<sub>3</sub>しか含まれていないのはTEOSとAl(i-OPr)<sub>3</sub>とが複合アルコキシドを形成しないためであると考えられる。もうひとつの均一化の方法は共重合体の形成である。SiO<sub>2</sub>の原料であるTEOSは容易に加水分解して重合体を形成する。その際H<sub>2</sub>O/TEOSのモル比および加水分解に用いた触媒の種類によって重合速度や重合体の分子量や形態が異なることが知られている<sup>34)</sup>。

Al(i-OPr)<sub>3</sub>はTEOSに比べて加水分解速度が早く、また重合もしやすい。従ってAl(i-OPr)<sub>3</sub>とTEOSを同時に加水分解した場合にはAl(i-OPr)<sub>3</sub>が選択的に加水分解してTEOSはほとんど加水分解しないことになる。そこで加水分解速度の違いTEOSを予め部分的に加水分解しておいて、Al(i-OPr)<sub>3</sub>と加水分解や共重合をさせる方法が行なわれている<sup>30)</sup>。

図3-18は種々の方法で前処理した原料溶液を噴霧熱分解した際の、溶媒の蒸発が終了した直後の液滴の様子を模式的に示したものである。Al(i-OPr)<sub>3</sub>とTEOSを溶媒に溶解し十分に混合して調製した溶液を用いた場合(a)では、加水分解と重合していないTEOSはAl(i-OPr)<sub>3</sub>に比べて蒸気圧が高いので溶媒の乾燥時に液滴の周辺部から溶媒と共に蒸発する。従って溶媒の乾燥が終了した粒子中のAl/Siモル比は原料溶液のモル比よりも大きくなる。特に粒子の周辺部ではTEOSが蒸発し易いので原料溶液の組成よりもAl過剰になり易い。また混合溶液を還流処理した場合でもAl(i-OPr)<sub>3</sub>とTEOSは複合アルコキシドを形成しにくいため(a)と同様にTEOSの蒸発によりAlの偏析が起こる。加水分解速度が異なるAl(i-OPr)<sub>3</sub>とTEOSを同時に数倍モルのH<sub>2</sub>Oで加水分解するとAl(i-OPr)<sub>3</sub>が選択的に加水分解と重合して、TEOSはほとんど加水分解と重合せずに取り残される。この液滴を加熱して溶媒を蒸発すると(b)の様にAl(i-OPr)<sub>3</sub>だけが重合体を形成し、重合が進んでいないTEOSの一部は蒸発する。従って粒子の組成は原料溶液の組成よりもAl過剰になる。TEOSの選択的な蒸発を防ぐためにあらかじめTEOSを部分加水分解する際に、用いる触媒の種類によって加水分解生成物の重合形態が異なる<sup>36)</sup>。触媒にアンモニア水を用いるとTEOSは三次元的に重合する。Al(i-OPr)<sub>3</sub>は三次元的に重合したTEOS

重合体の周辺部のOH基あるいはOR基との間で共重合する(c)。硝酸を用いて加水分解した場合にはTEOSは直線状に数分子が重合した程度の重合体を形成する。

$\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ は数分子程度のTEOS重合体と共重合して(d)の様に分子量の小さい均一な組成の重合体を形成する。

## (2) 前駆体の熱分解過程

図3-18に模式的に示した前駆体は、さらに熱分解すると(a)-(c)ではスピネル相を経由して $\text{Al}_2\text{O}_3$ 過剰のムライト相へ転移する。(a)-(c)の粒子内部では $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ が部分的に偏析し、粒子全体では $\text{Al}_2\text{O}_3$ が原料溶液の組成である化学量論組成( $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ )のムライトより過剰になっている。スピネル相は $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 系の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 過剰の部分から生成し易く<sup>35)</sup>、さらにムライト相の固溶範囲よりもより多くの $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことができる<sup>24)</sup>ので、(a)-(c)の粒子中にはスピネル相が最初に生成し易く、生成したスピネル相の組成は原料溶液の組成に比べて $\text{Al}_2\text{O}_3$ 過剰になっていると思われる。スピネル相は $1200^\circ\text{C}$ 以上で仮焼するとムライト相へ変化するが、それに伴って $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ も生成する。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相の出現は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ をムライトより多く含んでいるスピネルのムライトへの変化に伴って析出した $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶化によるものか、あるいは最初からスピネルやムライトと共存していた非晶質の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶化、またはムライト相の組成の変化に伴って生じた $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶化が考えられるが、いずれであるかははっきりしていない。(d)で生成した前駆体はTEOSと $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ が均一に分布した共重合体になっているために前駆体中に多くのAl-O-Si結合が生じている。Al-O-Si結合は前駆体の熱分解時において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の偏析をさまたげムライト結晶生成の核になり得るのでムライト相の生成を容易にする。従って(d)の前駆体からは直接ムライトが生成したものと考えられる。またこの前駆体は生成時にTEOSの選択的な蒸発がないので原料溶液の組成である $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ムライト組成と一致する。さらにこのムライトを高温で仮焼しても $\text{Al}_2\text{O}_3$ は析出しない。このように原料溶液の前処理で生成したTEOSと $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ の共重合体のAl-O-Si結合がTEOSの選択的な蒸発を防ぎ、さらにAlとSiの均一な分布を保ち、原料組成と同じ化学量論組成のムライトを合成するための重要な働きをしていると考えられる。

### (3) ムライトの生成過程に及ぼすH<sub>2</sub>O量の影響

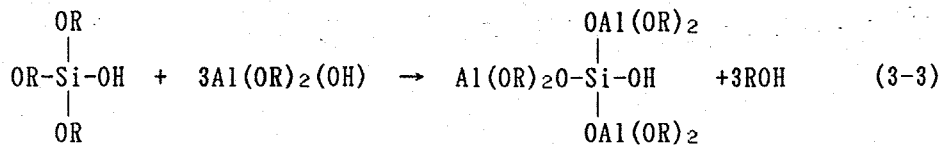
図3-19に種々の水分量を含む原料溶液（原料溶液Dと同一方法で調製した）から合成した粉末を仮焼したときの仮焼温度と粉末中に存在する相を示した。生成直後の粉末はいずれも非晶質で980°C前後で結晶化する。H<sub>2</sub>O/TEOSのモル比が4以上の原料溶液から合成した粉末からは仮焼によってムライトの単相が生成するが、モル比が4未満の場合はムライト相にスピネル相が共存しその割合はH<sub>2</sub>O/TEOSのモル比が小さいほど多い。スピネル相が共存する粉末を1400°Cで仮焼するとムライト相のほかに $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相が生成し生成量もスピネル相の量と比例する。粒子の組成分析の結果原料溶液中のH<sub>2</sub>O/TEOSのモル比が4以下の場合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が原料の組成に比べて多い。岡田ら<sup>24)</sup>はキセロゲルの熱分解によって生成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>のモル比が3/2から増加すると結晶化の温度が低下し、ムライト相と共に生成するスピネル相の割合も増加することを報告している。以上のことから原料溶液中のH<sub>2</sub>O量が少ないほどAlを過剰に含む粉末が生成しやすいことがわかる。この原因は原料溶液の前処理段階での共重合が不十分でAl-O-Si結合が少なく、熱分解時にTEOSが選択的に蒸発してしまったことが考えられる。さらにH<sub>2</sub>O/TEOSのモル比が4以上になるとAl過剰になりにくいことから加水分解と共重合反応は次のように起きていると推定した。ケイ酸エチルの部分加水分解反応は



の様にTEOSの4個のOR基の内約1個がOH基に置換する。この溶液の粘度はほとんど変化しないことから、部分加水分解したTEOSはほとんど重合していないかあるいは重合していても数分子程度と思われる。しかしH<sub>2</sub>O/TEOSのモル比が1.0以上になると溶液の粘度が急激に増加し重合度が増加<sup>36)</sup>する。この部分加水分解したTEOSに3Al(i-OPr)<sub>3</sub>と3H<sub>2</sub>Oを加えて還流すると



の様に加水分解し、さらに部分加水分解したTEOSと共重合して



の様な共重合体が生成する。この際 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ のモル比が約4以下であると一部の $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ は加水分解と共重合せずに残り、熱分解反応によって $\text{Al}_2\text{O}_3$ になる。従って共重合に関与しなかったTEOSは熱分解時に蒸発してしまう。以上のようなことから $\text{H}_2\text{O}$ 量が少ないと過剰の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を生じるものと考えられる。また逆に加水分解時の $\text{H}_2\text{O}$ 量が更に多くなると共重合体相互の重合反応により重合体の分子量が大きくなり溶液の粘度が増加する<sup>36)</sup>。溶液の粘度が増加すると溶液の噴霧が困難になる。更に液滴中の溶媒の液滴表面への拡散速度が遅くなり溶媒の蒸発が遅くなる。また溶媒の拡散速度が遅いため液滴の表面にある共重合体が溶媒の蒸発が完了する前に熱分解して酸化物の殻が生じ中空の粒子が生成し易くなる。

#### 3-4-5 まとめ

ケイ酸エチルとアルミニウムイソプロポキシドを1:3のモル比で含むアルコール溶液を種々の方法で前処理して超音波噴霧熱分解しムライト粉末を合成した。これらの粉末は合成直後の非晶質の状態からスピネル相を経由してムライト相になる場合と直接ムライト相になる場合があった。またムライト相の組成も前処理条件に依存した。種々の前処理の結果、以下のことが明らかになった。

- ①TEOSを予め部分的に加水分解し、更に $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ を加えて加水分解するとTEOSと $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ の共重合体が生成する。
- ②TEOSをアンモニア触媒で部分加水分解した場合、TEOSと $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ の共重合体中のAl分布に偏りが生じる。
- ③3モルの $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ と1モルのTEOSを加水分解共重合する際には、最少4モルの $\text{H}_2\text{O}$ が必要である。
- ④前処理により生じた前駆体中のAlの分布に偏りが生じると、熱分解によって生成した粒子はスピネルを経由してムライトに変化する。
- ⑤前駆体中の組成がムライト相と同じでTEOSと $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ が十分に共重合していると直接ムライト相が生成する。

⑥直接ムライト相が生成した粉末中の粒子内部には $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ の組成分布に偏りが無い。

### 3-5 まとめ

本章では複数の金属元素を含む複酸化物微粒子を合成し、粒子の組成および構成相の均一性について検討した。噴霧熱分解法は、原料に複数の元素の均一混合が容易な液体を用いることや、熱分解反応が微小な液滴内で短時間内に完了するために粒子相互での組成の均一性を達成することは容易である。しかし生成した複酸化物が定比組成の化合物であれば微小領域までも組成の均一化は達成し易いが、広い固溶域を有する複酸化物や混合物である場合には粒子内部の微小領域での組成の均一性は達成しにくい。そこで本研究では粒子内部の微小領域での組成の均一性を達成するために原料のアルコキシドの複合化を行なった。

アルコキシドの複合化には2つの方法があり、複酸化物や複シュウ酸塩と同様に1個の分子内に2種類の金属元素を含む複合アルコキシド(Double Alkoxide)を形成する方法と2種類のアルコキシドを共重合する方法がある。複合アルコキシドを形成する例として $\text{SrTiO}_3$ の合成例を示した。SrとTiのアルコキシドは電気陰性度の差が大きいため容易に複合アルコキシドを形成する。このアルコキシドは1個の分子内に1個のTiと1個のSr原子を含んでいるためにTiとSrの原子は原子オーダーで均一になっている。また反応生成物である $\text{SrTiO}_3$ は安定な化合物で複合アルコキシドの加水分解により容易に結晶性の沈澱が得られることから定比の複酸化物を生成し易いことがわかっている。このことから複合アルコキシド溶液の噴霧熱分解により組成の均一な微粒子が生成し易いことがわかる。

さらに生成粒子内部に微構造についても検討し、球状微粒子内部の一次粒子(結晶子)の大きさが均一であることから、粒子内部の結晶化は粒子内部のいたるところで均一に起こっていることがわかった。

もう1つの例としてムライトの合成例を示した。ムライトは広い固溶領域を有するために固相反応では微小領域までも均一な組成の固溶体を作製することは困難である。また原料アルコキシドのSiとAlは電気陰性度の差が小さいために複合アルコキシドを形成しないが、それぞれのアルコキシドを部分的に加水分解して

共重合する事により見かけ上、均一な組成の複合アルコキシドを形成することができる。共重合体中のAlとSi原子の分布は原料アルコキシドの部分加水分解と共重合条件に大きく影響される。特に共重合する際にそれぞれのアルコキシドの加水分解と重合速度が大きく異なる場合には、加水分解速度の遅いアルコキシドを予め部分的に加水分解しておくことや加水分解と重合反応に用いる $H_2O$ の量が重要である。ケイ酸エチルとアルミニウムイソプロポキシドからムライトを合成する場合にはケイ酸エチルを予め0.8倍モルの $H_2O$ で部分的に加水分解し最終的に4-6倍モルの $H_2O$ で共重合した場合にAlとSiの分布が均一になる。AlとSiの分布が均一な共重合体から合成した粒子は生成直後は非晶質であるが、その後の仮焼処理によりスピネル相などの中間相を経由せずに直接ムライト相が生成する。すなわち噴霧熱分解に先立って、原料溶液中の金属元素の分布を均一に保つ前駆体を形成させることにより、熱分解途中での組成の変動を防ぎ生成粒子の組成の均一性を向上することができる。

表3-1 複数の金属元素を含む酸化物微粒子の合成法

	合成方法	合成条件	組成の均一性
固相	固相反応 複塩の熱分解	混合度, 合成温度	十分な反応時間が必要 良い
液相	共沈法 噴霧熱分解法	溶解度, 溶解度積, pH 熱分解温度, 液滴径	沈澱時間によって変化する 揮散が起こらなければ良い
気相	気相反応法	蒸気圧, 合成温度	良い

表3-2 粉末の基本的な性質

粒 子 (個々の粒子)	組成	化学量論性, 不純物, 表面吸着
	形状	外形, 気孔, 表面積, 表面の凹凸 粒内の微構造
	結晶性	単結晶, 多結晶, 非晶質, 構造欠陥, 表面及び内部歪
粉 末 (粒子の 集合体)	分布	形態, 組成, 相, 結晶性
	混合物	複数の粒子の混合状態
	凝集状態	凝集粒子の形, 大きさ, 凝集の強さ

表3-3 種々の粒径測定法

方法	分散媒	測定範囲 ( $\mu\text{m}$ )	試料の量 (g)	測定時間 (min)
光学顕微鏡	液体/気体	400-0.2	<1	-
電子顕微鏡	真空	20-0.002	<1	-
篩	空気	5000-37	5-20	20-60
	液体	5000-5	5	>60
	不活性ガス	5000-20	5	20-60
1-ルウ-カウンター	液体	400-0.3	<1	<60
重力沈降法	液体	100-0.2	<5	>20
遠心沈降法	液体	100-0.02	<1	20-60
光散乱法	液体	1-0.1	<5	<20
光回折法	液体/気体	1800-1	<5	<20
X線散乱法	液体	0.05-0.0005	<1	<20

表3-4 1200°Cで合成したSrTiO<sub>3</sub>微粒子の組成

Data No.	Ti (atm%)	Sr (atm%)	Ratio (Ti/Sr)	Particle size ( $\mu\text{m}$ )
1	49.82	50.18	0.99	0.36
2	49.88	50.12	0.99	0.20
3	49.97	50.03	0.99	0.38
4	49.36	50.64	0.97	0.24
5	49.54	50.46	0.98	0.16
6	49.98	50.01	0.99	0.28
7	50.31	49.69	1.01	0.30
8	48.07	51.92	0.92	0.38
9	48.57	51.43	0.94	0.70
0	49.14	50.86	0.96	0.70
average	49.46	50.54	0.98	
$\sigma$	0.66	0.66		

表3-5 ムライト原料溶液の組成と調製方法

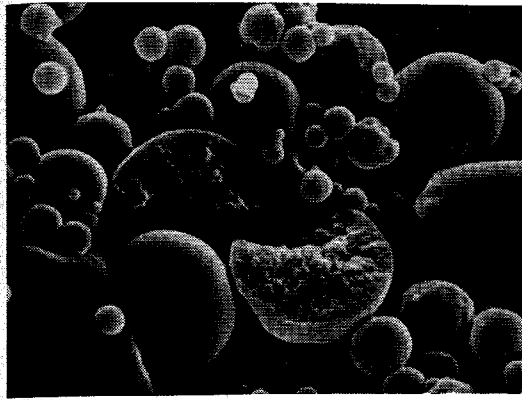
Sample	Composition of Solution				H <sub>2</sub> O/TEOS ratio and catalyst used in partial hydrolysis of TEOS		Refluxing Condition
	TEOS (mol)	Al(iso-OPr) <sub>3</sub> (g)	EtOH (ml)	H <sub>2</sub> O in Solvent (ppm)	H <sub>2</sub> O/TEOS ratio	Catalyst	Temp. - Time
A-1	0.008	0.024	400	1000	—	—	—
B-1	0.008	0.024	400	< 100	—	—	75°C-6hr
C-1	0.008	0.024	400	1000	0.8	HNO <sub>3</sub>	—
C-2	0.008	0.024	400	1000	0.8	NH <sub>4</sub> OH	—
D-1	0.008	0.024	400	20	0.8	HNO <sub>3</sub>	75°C-6hr
D-2	0.008	0.024	400	1150	0.8	HNO <sub>3</sub>	75°C-6hr
D-3	0.008	0.024	400	1600	0.8	HNO <sub>3</sub>	75°C-6hr

表3-6 種々の原料溶液から合成したムライト微粒子中の形状と存在相

Sample	Prepared Solution	Morphology of Particles	Phase present in Powder		
			As-prepared	1000°C-heating	1200°C-heating
A-1	Insoluble	Spherical	Non Cryst.	Spinel	Mullite + $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B-1	Precipitate	Spherical	Non Cryst.	Spinel	Mullite + $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C-1	Clear	Spherical	Non Cryst.	Mullite	Mullite
C-2	Clear	Spherical	Non Cryst.	Spinel	Mullite + $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
D-1	Not Clear	Spherical	Non Cryst.	Mull.+Spinel	Mullite + $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
D-2	Clear	Spherical	Non Cryst.	Mullite	Mullite + $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
D-3	Clear	Spherical	Non Cryst.	Mullite	Mullite

表3-7 1000°Cで10分間仮焼したムライト微粒子内部の組成分布  
 (測定点は図3-17の微粒子中に示してある)

sample	position				
	1	2	3	4	5
	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol%)				
D-2	64.4	68.8	68.9	72.3	66.5
D-3	60.2	58.6	59.9	59.3	58.9



(a) 1 μm



(b) 1 μm

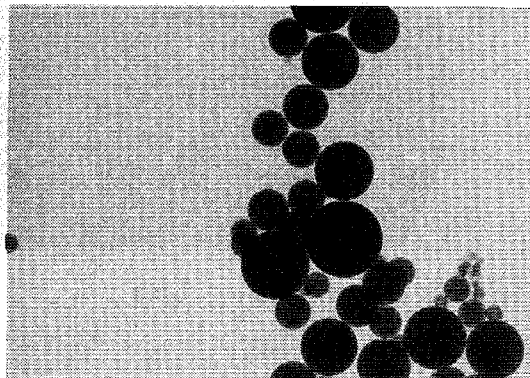


(c) 1 μm

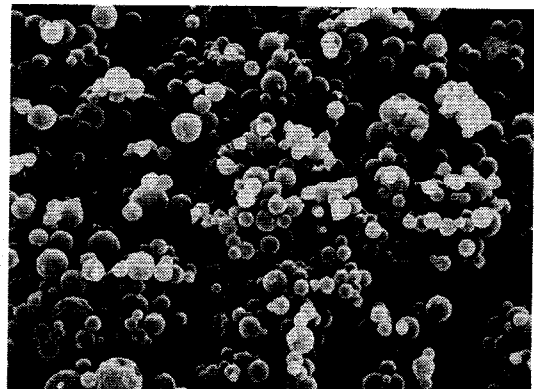
図3-1 種々の方法により作成した微粒子断面のSEM写真

(a)機械的に破断, (b)イオンシニングによる研磨,

(c)ミクロトームによる切断

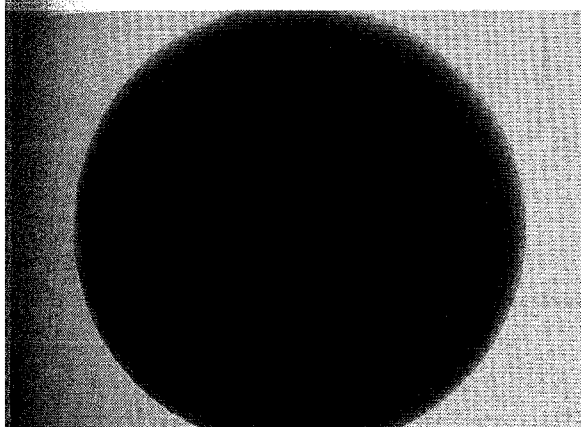


(a) 1 μm

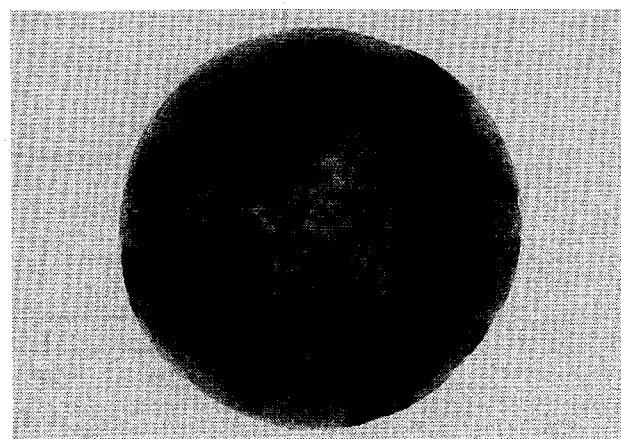


(b) 2 μm

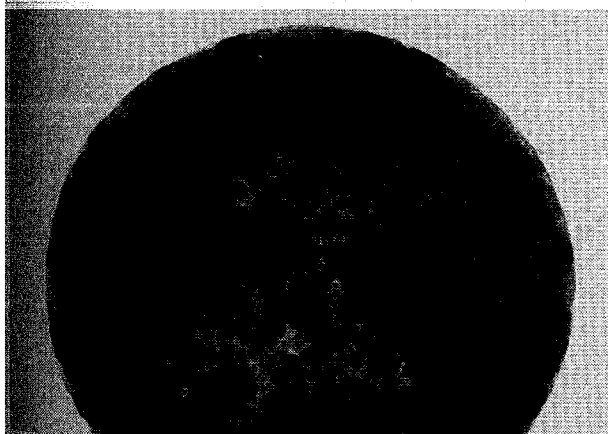
図3-2 600°Cで合成したSrTiO<sub>3</sub>微粒子の(a)TEM, (b)SEM写真



(a)



(b)



(c)

0.1  $\mu$  m

図3-3 種々の温度で合成したSrTiO<sub>3</sub>微粒子内部の微構造  
(a)600°C, (b)1000°C, (c)1200°C

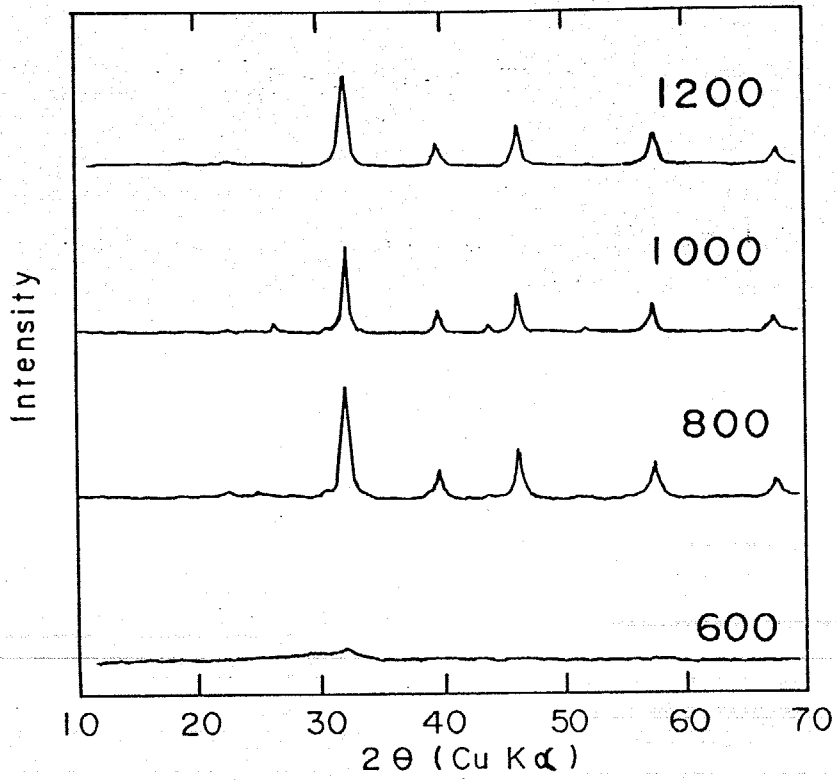


図3-4 種々の温度で合成したSrTiO<sub>3</sub>微粉末の粉末X線回折図形

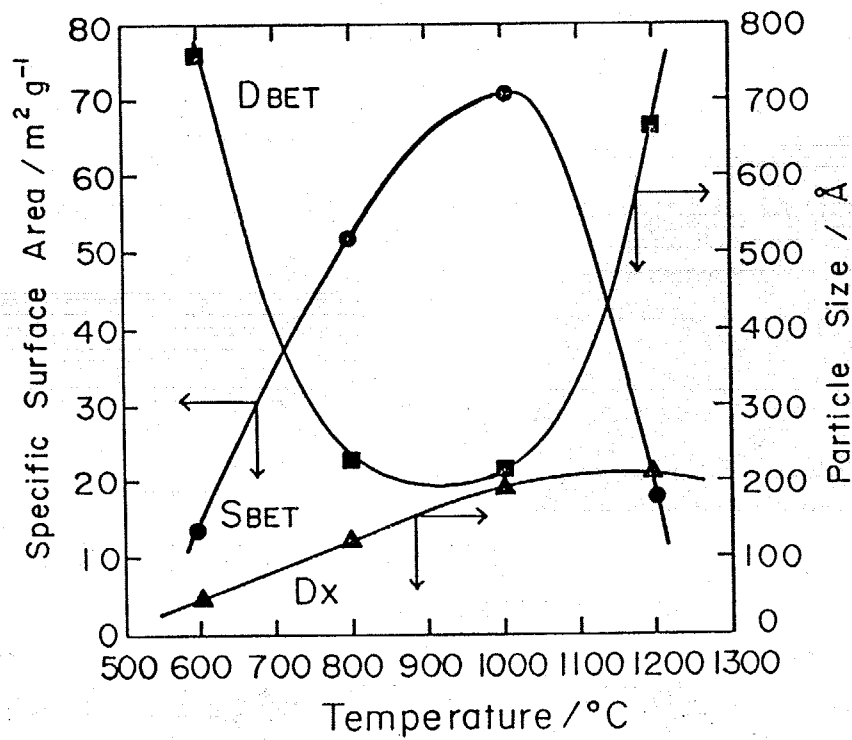
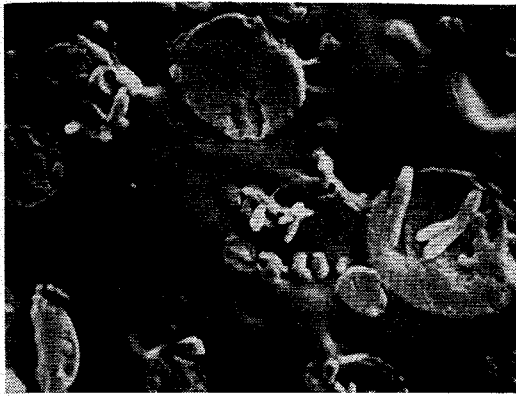


図3-5 SrTiO<sub>3</sub>微粒子の合成温度とBET径や結晶子径の関係



(a)

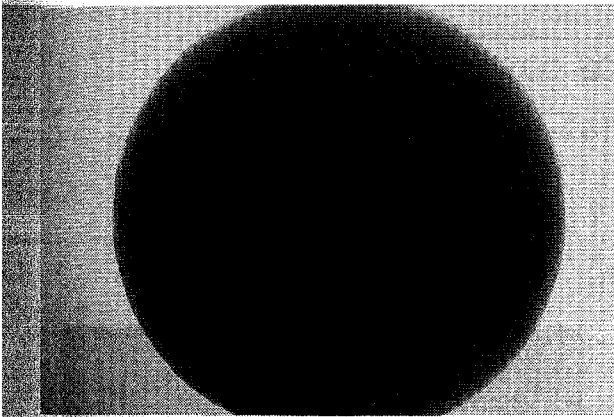
1 μm



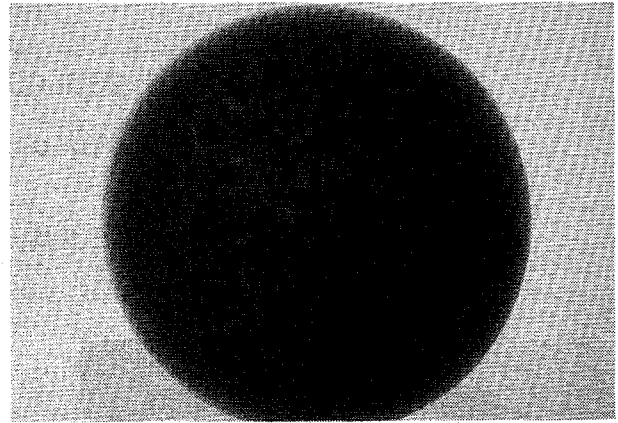
(b)

1 μm

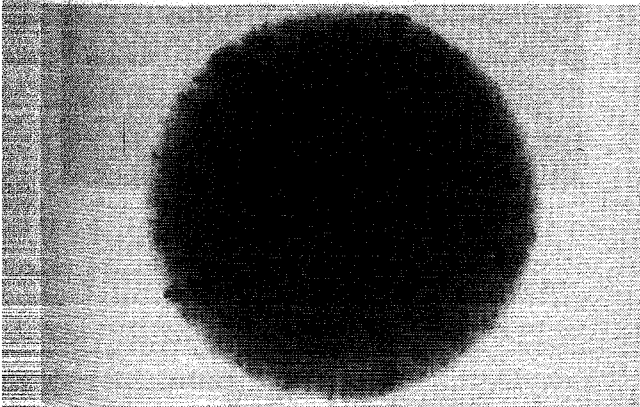
図3-6 合成温度の異なるSrTiO<sub>3</sub>微粒子断面のSEM写真  
合成温度: (a) 500°C, (b) 1000°C



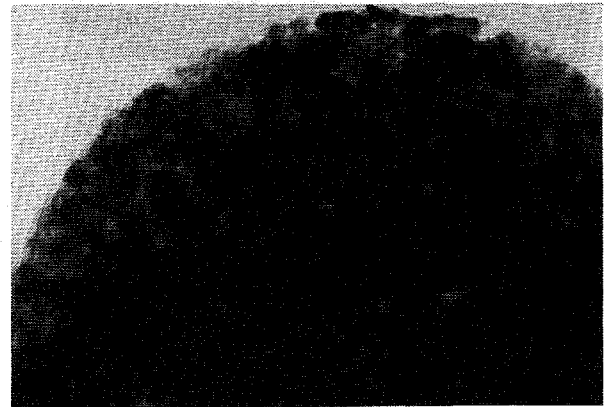
(a)



(b)



(c)



(d)

0.1 μm

図3-7 仮焼によるSrTiO<sub>3</sub>微粒子内部の微構造変化  
仮焼条件: (a) 合成直後, (b) 300°C、1時間, (c) 600°C、1時間  
(d) 1000°C、1時間

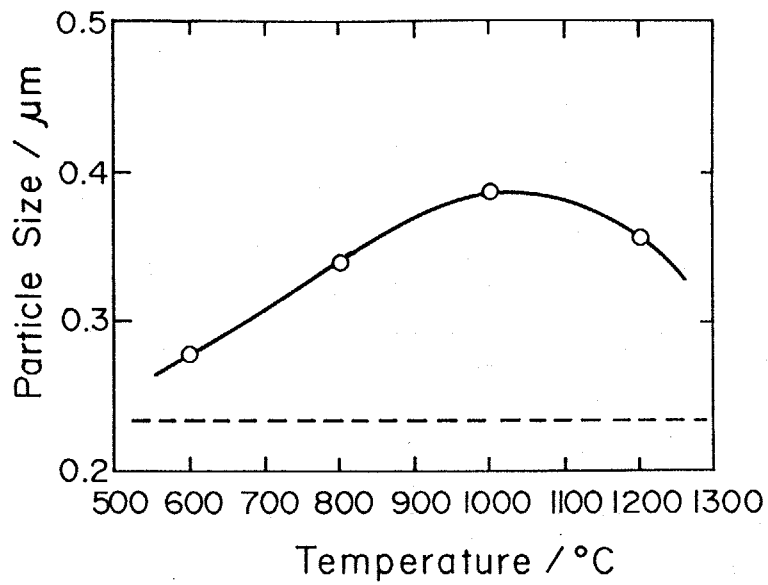
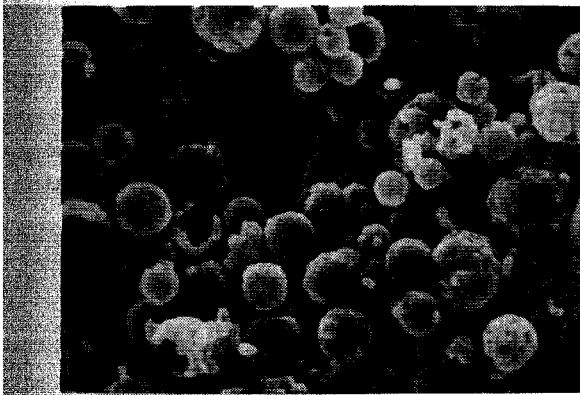
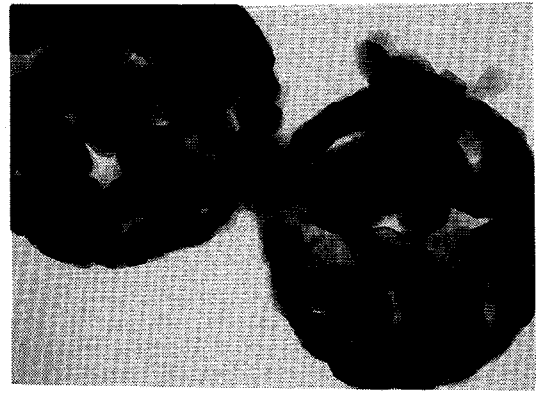


図3-8 SrTiO<sub>3</sub>微粒子の合成温度とTEM径の関係



(a)

1 μm



(b)

0.1 μm

図3-9 1200°Cで合成しさらに1000°Cで1時間仮焼した中空微粒子の  
(a)SEM, (b)TEM写真

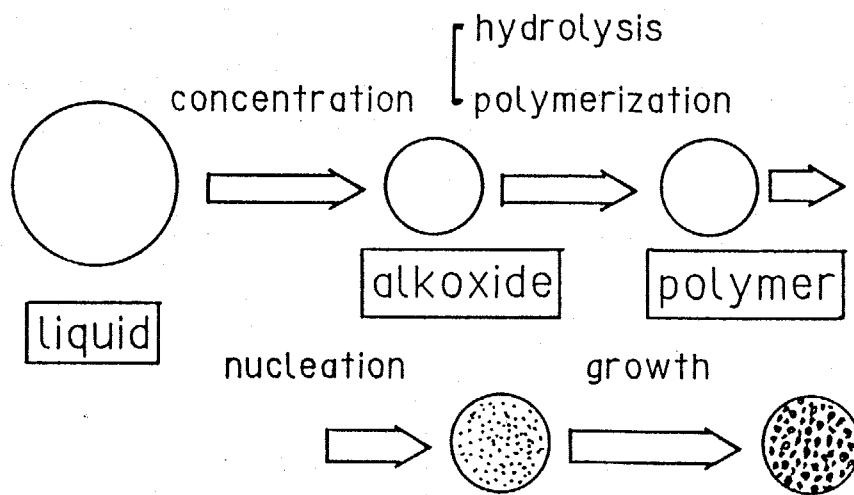


図3-10 SrTiO<sub>3</sub>微粒子の生成機構の模式図

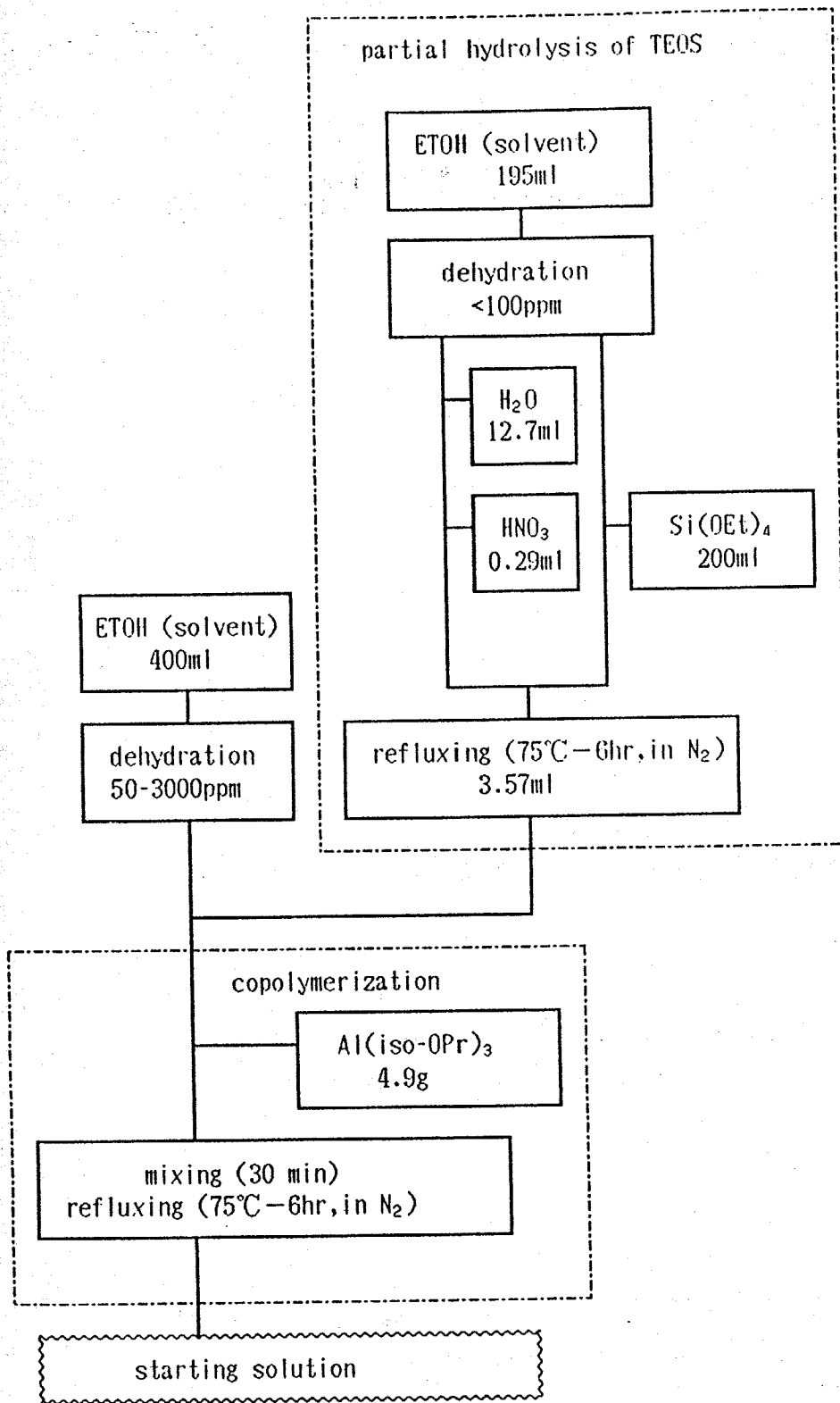


図3-11 ムライト原料溶液の調製方法

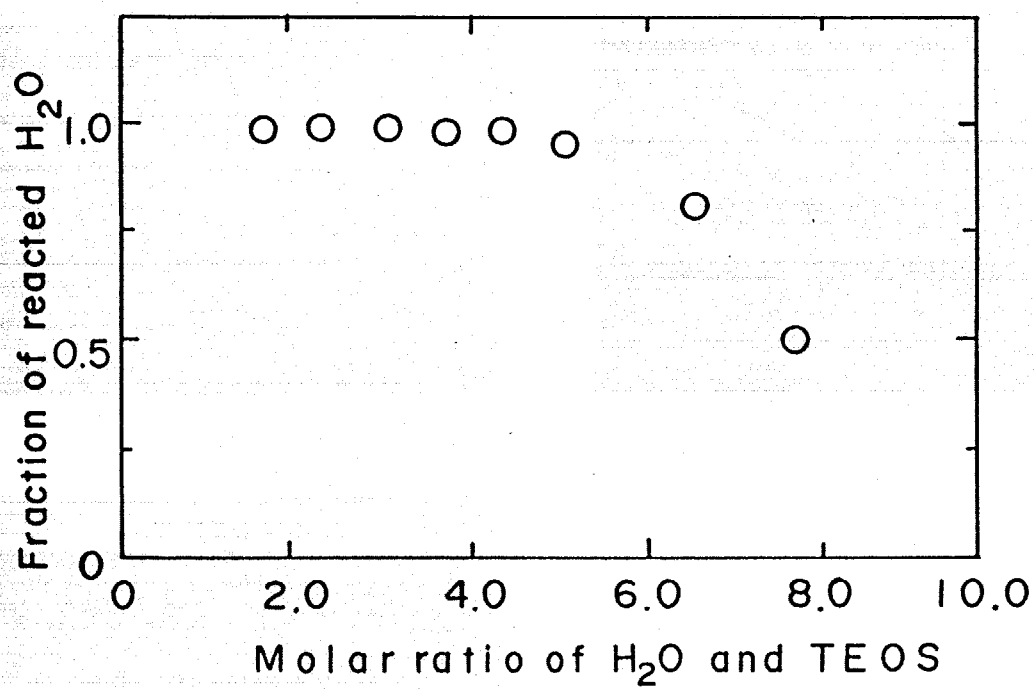
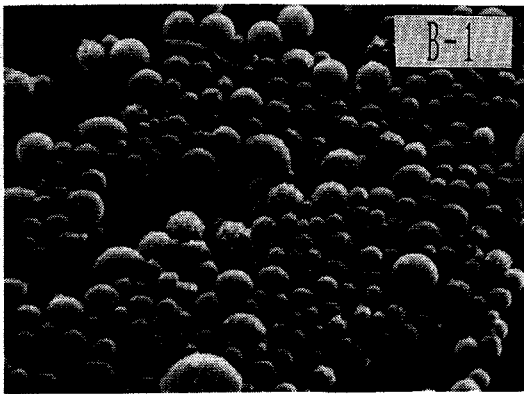
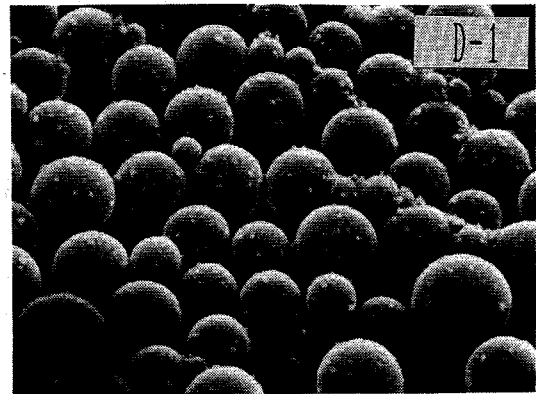


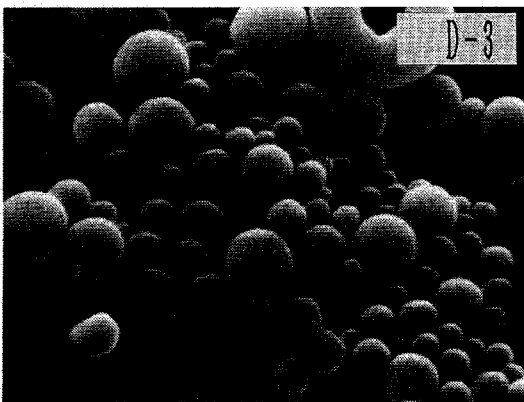
図3-12 原料溶液中の全H<sub>2</sub>O量とアルコキシドの加水分解反応に  
寄与したH<sub>2</sub>Oの割合



(a)



(b)



(c)

1  $\mu$  m

図3-13 種々の原料溶液から合成したムライト微粒子の形状  
(a)原料溶液B-1, (b)原料溶液D-1, (c)原料溶液D-3

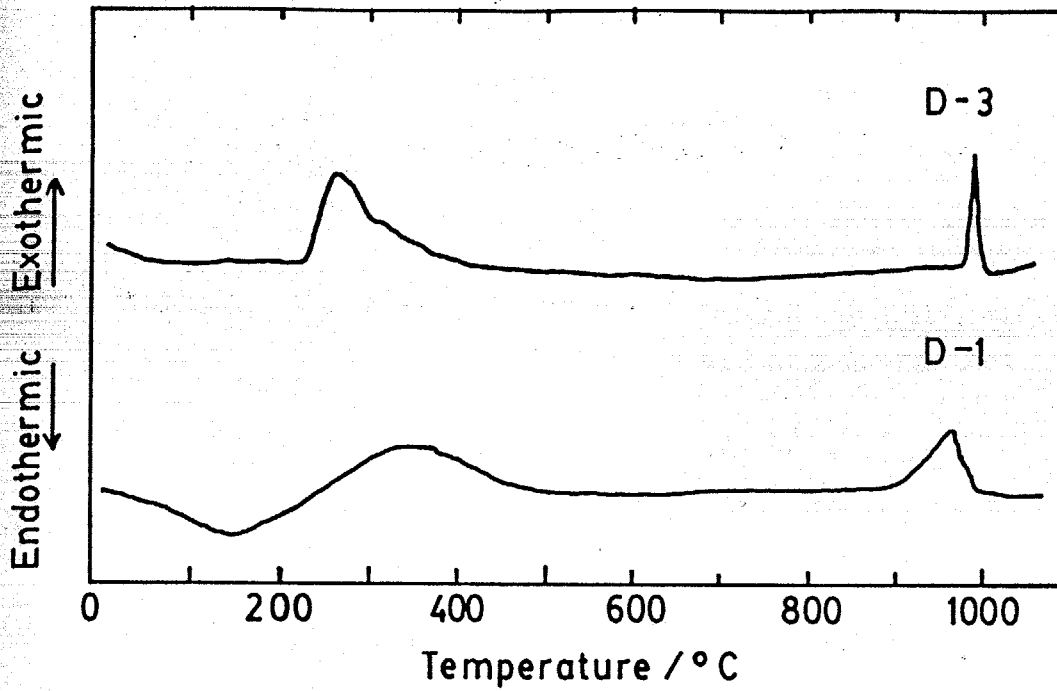


図3-14 ムライト粉末D-1, D-3のDTA曲線

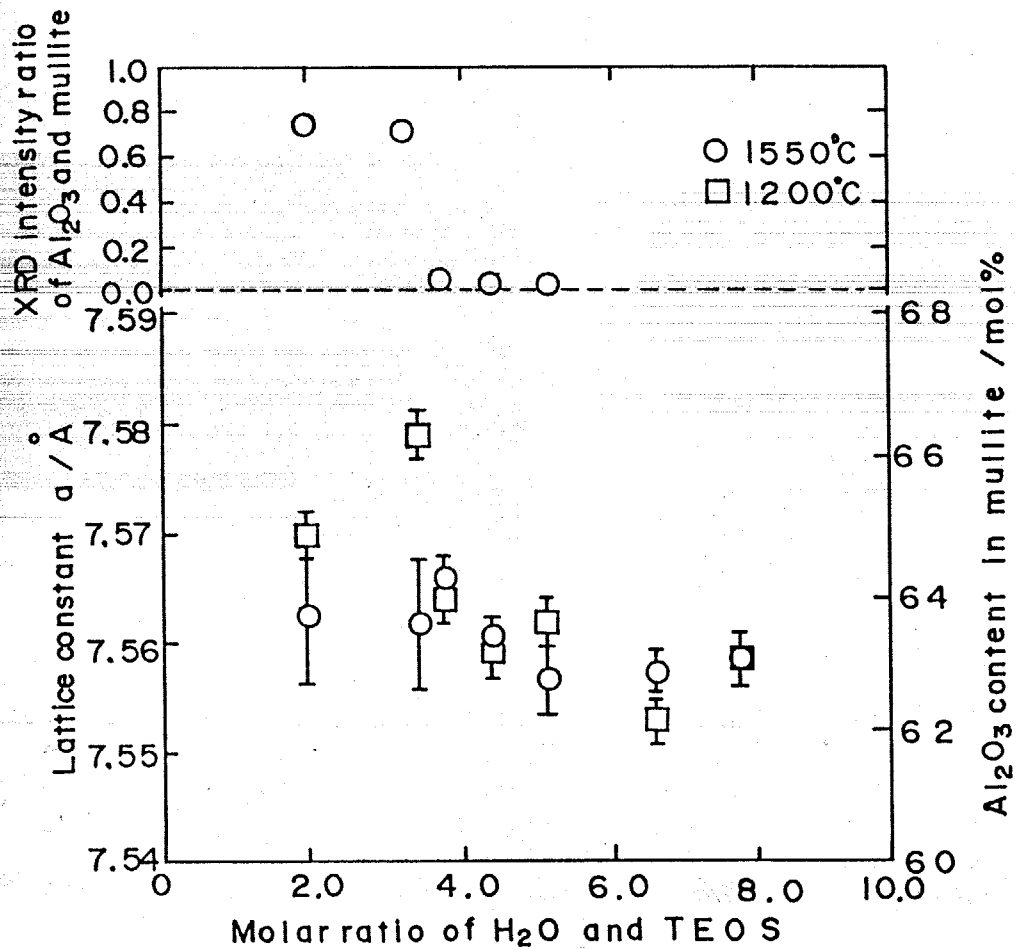
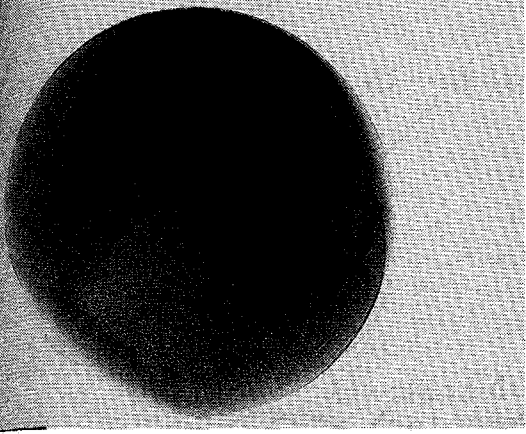
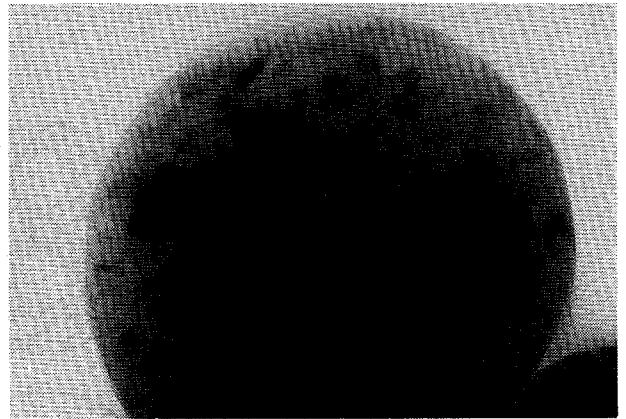


図3-15 原料溶液中のH<sub>2</sub>O/TEOSのモル比と生成したムライトの格子定数の関係

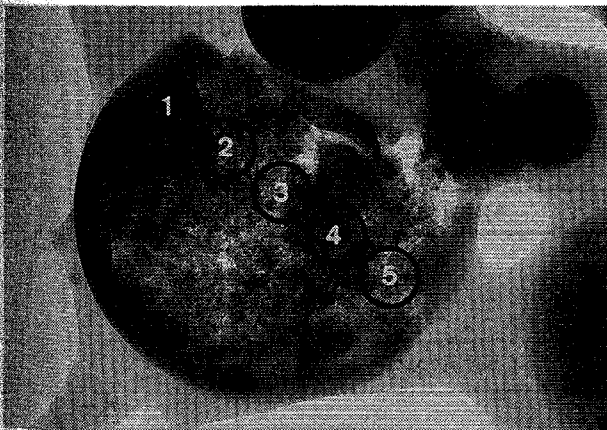


(a) 0.2 μm

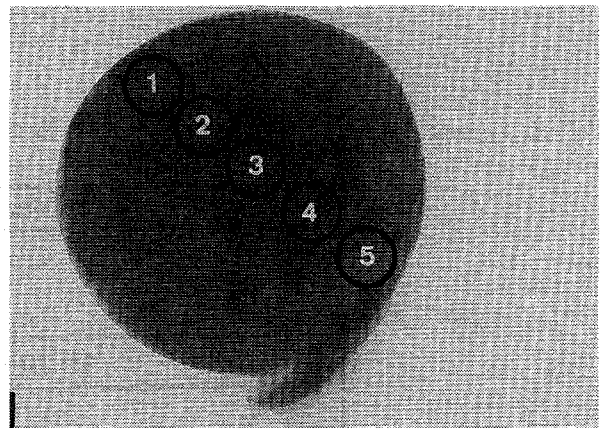


(b) 0.2 μm

図3-16 600°Cで合成したムライト微粒子(D-2)断面のTEM写真  
 (a)合成直後の非晶質粒子,  
 (b)1000°Cで10分間仮焼してムライトに結晶化した粒子



(a) 0.2 μm



(b) 0.2 μm

図3-17 1000°Cで10分間仮焼したムライト微粒子断面の微構造  
 (a)D-2微粒子, (b)D-3微粒子  
 (微粒子中の数字は表3-7のEDXによる組成分析の測定点を示している)

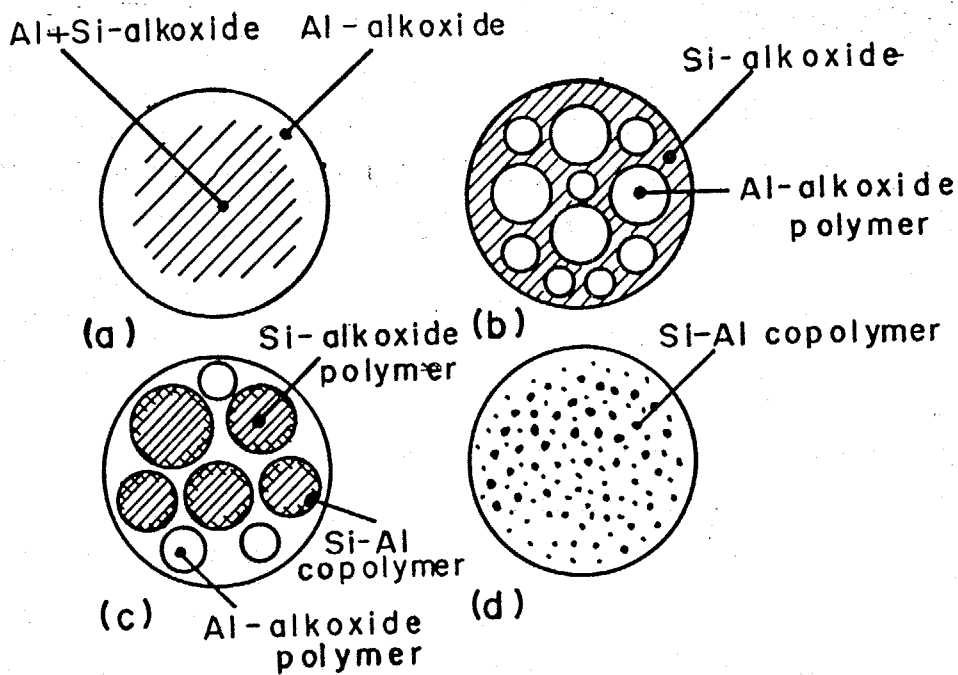


図3-18 種々の原料溶液から生成したムライト前駆体中のAl, Si元素の分布状態を示した模式図

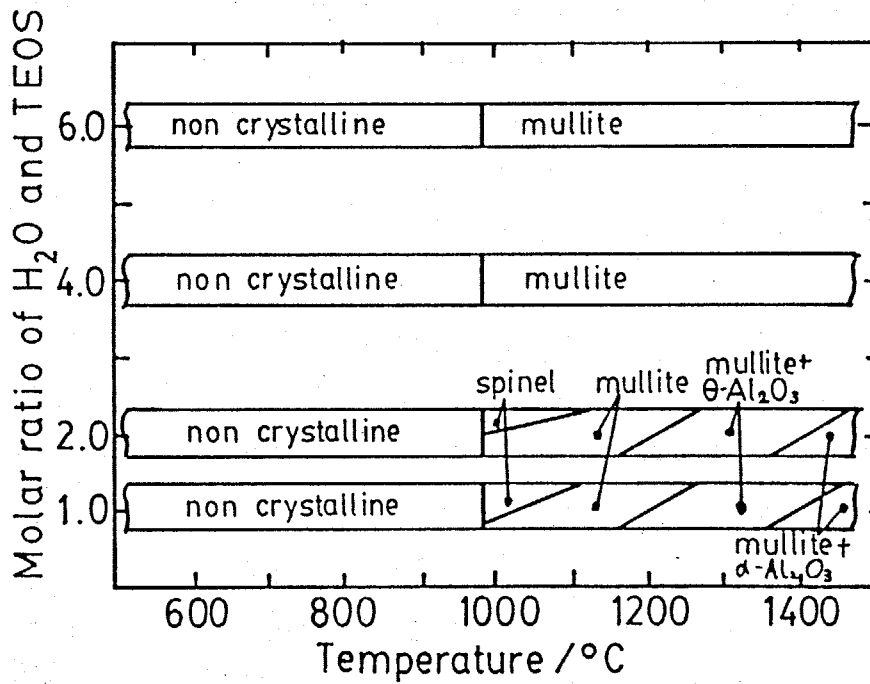


図3-19 種々の水分量を含む原料溶液から合成した粉末の仮焼温度と存在相

## 文献

- 1) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, "Metal Alkoxide", Academic Press (1978) p. 299-334
- 2) B. Y. Yoldas and I. K. Loyd, Mat. Res. Bull., 18, 1171(1983)
- 3) 酒井俊男、表面科学, 6, 259(1985)
- 4) D. S. Tucker, J. Am. Ceram. Soc., 68, C-163(1985)
- 5) G. Cliff and G. W. Lorimer, J. Microscopy, 103, 203(1975)
- 6) J. J. Hern, J. I. Goldstein and D. C. Joy, "Introduction to Analytical Electron Microscopy", Plenum Press(1979) p. 83-120
- 7) 酒井俊男、荒川清二, J. Electron Microscopy, 9, 61(1956)
- 8) 佐々木幹夫、ぶんせき, [2]84(1984)
- 9) D. G. Pickles and E. Willey, J. Am. Ceram. Soc., 68, C-222(1985)
- 10) M. A. Tagg, R. Smith and J. M. Walls, J. Mater. Sci., 21, 123(1986)
- 11) 久保輝一郎、加藤誠軌、藤田恭、工業化学雑誌, 71, 114(1968)
- 12) 諏訪佳子、杉本良樹、中重治、粉体及び粉末冶金, 25, 164(1978)
- 13) R. E. Riman, D. M. Haaland, C. J. M. Northrup Jr., H. K. Bowen and A. Brier, Mat. Res. Symp. Proc., 32, 233(1984)
- 14) J. S. Smith II, K. S. Mazdizyani, J. Am. Ceram. Soc., 53, 91(1970)
- 15) B. E. Yoldas, J. Mater. Sci., 14, 1843(1979)
- 16) 宗宮重行編, 河波利夫, "新素材シリーズ、ムライト", 内田老鶴圃(1985) p. 123-35
- 17) 平田好洋, 南園広志, 島田欣二, 窯業協会誌, 93, 46(1985)
- 18) 郭存濟, 中川善兵衛, 浜野健也, 窯業協会誌, 94, 583(1986)
- 19) 渡村信治, 芝崎靖雄, 水田博之, 前田武久, 窯業協会誌, 94, 917(1986)
- 20) 鈴木松郎, 平石俊一, 吉村昌弘, 宗宮重行, 窯業協会誌, 92, 320(1984)
- 21) 鈴木久男, 齊藤肇, 窯業協会誌, 95, 697(1987)
- 22) D. W. Hoffman, R. Roy and S. Komarneni, J. Am. Ceram. Soc., 67, 468(1984)
- 23) S. Kanzaki and H. Tabata, *ibid.*, 68, C6(1985)
- 24) 宗宮重行編, 岡田清, 大津賀望, 小坂丈予, "新素材シリーズ、ムライト",

内田老鶴圃(1985) p. 13-25

- 25) 石沢均, 桜井修, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 窯業協会誌, 93, 382(1985)
- 26) 桜井修, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 窯業協会誌, 94, 813(1986)
- 27) H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, Am. Ceram. Soc. Bull., 65, 1399(1986)
- 28) K. Okada and N. Otsuka, J. Am. Ceram. Soc., 69, 652(1986)
- 29) B. E. Yoldas, J. Non-Cryst. Solids, 38 & 39, 81(1980)
- 30) B. E. Yoldas, J. Mater. Sci., 14, 1843(1979)
- 31) M. Nogami, J. Non-Cryst. Solids, 69, 415(1985)
- 32) W. E. Cameron, Am. Ceram. Soc. Bull., 56, 1003(1977)
- 33) K. Jones, T. J. Davies, H. G. Emblem and P. Parkes, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 73, 111(1986)
- 34) C. J. Brinker, G. W. Scherer, J. Non-Cryst. Solids, 70, 301(1985)
- 35) 宗宮重行編, 浜野健也, 中川善兵衛, 郭存濟, 佐藤隆, "新素材シリーズ、ムライト", 内田老鶴圃(1985) p. 37-49
- 36) S. Sakka, K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids, 48, 31(1982)

## 4章 イットリア安定化ジルコニア微粒子の合成と焼結性

### 4-1 はじめに

#### 4-1-1 研究の背景と目的

本章では、3章に続き複数の元素からなる複酸化物粉末の合成例として、 $ZrO_2$ に0-10mol%程度の $Y_2O_3$ を添加した粉末を合成し、この粉末を用いて部分安定化ジルコニアセラミックスの高靱性化を試みた。

$Y_2O_3$ で安定化された $ZrO_2$ 焼結体は、Y-TZP ( $Y_2O_3$ -stabilized Tetragonal  $ZrO_2$  Polycrystal)と呼ばれ、準安定な正方相 (Tetragonal、以後T相と略記)を母相とし少量の単斜相 (Monoclinic、M相)あるいは立方相 (Cubic、C相)を含んでいる場合が多い。この場合、安定化剤である $Y_2O_3$ の量は、 $ZrO_2$ を室温状態で立方晶として完全に安定化するのに必要な量より少なく、2-3 mol%程度である。図4-1に $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ 系状態図を示す<sup>1-10)</sup>。この組成領域における準安定なT相は、応力により容易にマルテンサイト変態をおこしM相へ体積膨張を伴って転移する<sup>11,12)</sup>。

TZP焼結体の強化機構は母相の準安定T相粒子がクラックの伝播エネルギーを吸収し、クラックの進展を妨げるという変態強化 (Transformation Toughening) 機構が大きく寄与している<sup>13-19)</sup>。従って、焼結体中に占めるT相の割合が高くなるほど、強度も向上する。また、微細なT相粒子は周囲の粒子からの拘束力によりM相への転移をおさえられているが、粒子径がある大きさを越えると冷却中に急激に単斜相化がおこり強度が低下する。この大きさを臨界粒径と言い、一般的には0.3 $\mu$ m前後と言われている<sup>20)</sup>が、高密度焼結体では粒径が1 $\mu$ mを越えてもT相が安定に存在する場合もある (図4-2)<sup>21,22)</sup>。すなわち、高強度・高靱性TZP焼結体を製造するためには、

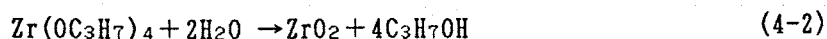
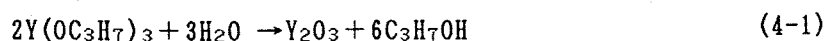
- ① 焼結体中の結晶粒子を微細でかつ大きさを揃えること
- ② 準安定T相粒子を多く、均一に析出させること
- ③ 高密度にすること
- ④ 焼結体中に異種元素や気孔などの不純物を含まないこと

これらの条件を満たすために、TZP焼結体の原料用粉末に要求される条件は、次の3点に要約される<sup>22, 23)</sup>。

- ①粒子の粒径が $1\mu\text{m}$ 以下で、粒度分布が狭く凝集していないこと
- ②高純度であること
- ③安定化剤の $\text{Y}_2\text{O}_3$ が粒子単位で均一に分散していること

①については、低温で高密度の焼結体を製造するためには、原料粉末中の粒子の大きさは $1\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。凝集体の形成をなるべく少なくして、成形体中の気孔を最小限にすることが非常に重要である<sup>24-28)</sup>。②と③については、原料に異種金属の不純物が少ない金属アルコキシドのアルコール溶液を用いることによりある程度目的を達成されている。

すなわち、金属アルコキシドの加水分解により、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉末を合成する方法である。Mazdiyaniらは1967年にジルコニウムとイットリウムのイソプロポキシドの加水分解により $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ を合成した<sup>29)</sup>。反応は次のように起こる。



この時生成した $\text{ZrO}_2$ と $\text{Y}_2\text{O}_3$ は非常に微細で、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ が $\text{ZrO}_2$ 中に均一に分散した沈殿物が得られる。この粉末を用いて、 $1450^\circ\text{C}$ 、16時間の焼結で透光性 $\text{ZrO}_2$ 多結晶体を作成した。しかし、アルコキシドの加水分解で得られる微粒子は強く結合した凝集体を形成し易く、凝集状態をうまく制御することが重要である<sup>30, 31)</sup>。

Bowenらはアルコキシドの加水分解反応をうまく制御してジルコニアの球状単分散微粒子を合成することに成功している<sup>32, 33)</sup>。このような粉末は、従来の焼結温度よりも数 $100^\circ\text{C}$ も低い温度で理論密度の98%以上に焼結し、きわめて焼結性の良い粉末である。

しかし、③の $\text{Y}_2\text{O}_3$ の均一分散については以下に述べる問題点がある。図4-3に溶液中の金属イオン( $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )を水酸化物として沈殿させる場合の

溶液のpHと種々の金属水酸化物の濃度の関係を示す。これによると $Y_2O_3-ZrO_2$ 共沈体を得ようとして、 $YCl_3$ と $ZrCl_4$ 水溶液にアンモニア水を添加していくと、pH $\sim 4$ ですべてのジルコニウムイオンが $Zr(OH)_4$ として沈殿しても、イットリウムイオンは全く沈殿せず、pH $\sim 6$ になって $Y(OH)_3$ が沈殿し始める。従って、沈殿が完了した時に、見かけの組成はバッチ組成と同じであるが、沈殿の初期と終期では沈殿物の組成が異なっている。そして、個々の粒子は $Zr(OH)_4$ か $Y(OH)_3$ のどちらかであり、粒子相互の間で組成が均一ではない。しかし、アルコキシドは側鎖のアルキル基の種類により加水分解速度が異なるので、加水分解速度の似かよった原料を選択することにより、かなりの組成の均一性をもたせることができると期待される<sup>29)</sup>。

アルコキシドのアルコール溶液を用いた噴霧熱分解法は、前章でも述べたように均一な組成と比較的均一な粒径を持つ微粒子を製造することが可能である。本章では $Y(iso-OPr)_3$ と $Zr(OBu)_4$ を含むアルコール溶液から微粒子を合成し、粒子の評価とこの粒子から焼結体を作成し、焼結体の微構造や靱性の評価をおこなった。

#### 4-1-2 酸化物微粉末の合成方法

##### 1) 原料溶液の調製

$ZrO_2$ の原料は、市販のジルコニウムテトラ $n$ -ブトキシド ( $Zr(n-OC_4H_9)_4$ 、以後 $Zr(OBu)_4$ と略記する、添川理化学(株)製、分子量383.7、B.P. 253 °C/0.3mm Hg)を、 $Y_2O_3$ の原料は、同じくイットリウム $iso$ -プロポキシド ( $Y(iso-OPr)_3$ 、高純度化学工業(株))、純度99.9%、分子量265.9)を用いた。 $Zr(n-OBu)_4$ は無色透明の粘度の高い液体でエタノールに易溶である。 $Y(iso-OPr)_3$ は白色の固体粉末でエタノールには不溶であるが<sup>34,35)</sup>、あらかじめ $Zr(n-OBu)_4$ を溶解したエタノール溶液中で数分間超音波分散すると、溶解させることができる。なお、エタノールは特級エタノール(和光純薬工業(株)製、純度99.5%、B.P. 80.3°C、最大で0.4 wt%の水を含んでいる。)を更にモレキュラーシーブス(3A 1/16、和光純薬工業(株)製)で脱水処理したものを用いた。

本研究では、 $Y_2O_3$ をそれぞれおよそ2, 3, 4, 5, 6mol%含む $ZrO_2$ (以後本章ではそれぞれ2 Y、3 Y、4 Y、5 Y、6 Yと呼ぶ事にする)を重点的に調べた。さらに、

以上のように調製したアルコキシド溶液を、エタノールの沸点80°C付近で窒素気流中、スターラーで攪拌を続けながら所定の時間還流処理をおこなった。

溶媒のエタノール中の水分の定量は、カール・フィッシャー滴定法を用いた微量水分測定装置（三菱化成工業（株）製：CA-05 型）により行った。

## 2) 粉末の合成装置と合成条件

赤外線集中加熱炉はアルコキシドやアルコール等の様な有機物の微小液滴を加熱する場合には、有機物が赤外線を吸収し易いことや、液滴だけが集中的に加熱されるために一般的な抵抗体を用いた加熱炉と比較して、熱効率が優れている。

本節の実験操作と合成条件を図4-4にまとめた。なお詳しい合成条件については前章で述べた。

### 4-1-3 粉末の評価

#### 1) 結晶子径・格子定数

結晶子径はT相(101)ピークを使って求めた。粉末X線回折装置(Philips社製：PW-1700)に備え付けられているコンピューターにより、未知試料と標準試料の回折ピークをフーリエ変換し、観測強度曲線の装置による拡がりの曲線をフーリエ変換してそれぞれのフーリエ係数を求め、それらから結晶子と歪に起因する拡がりの曲線のフーリエ係数を求めた。これらのフーリエ係数から、歪の影響を考慮した結晶子径を得ることができる。なお、回折ピークの測定は以下の条件でおこなった。

Target: Cu                      Voltage: 40kv, Current: 20mA

Interval  $2\theta$ : 0.02°              Speed: 0.01°  $2\theta$ /sec

Divergence slit: 1°              Scatter slit: 1°

グラフィートモノクロメーター

標準試料としては、ルチル(TiO<sub>2</sub>)の単結晶を粉碎しアニールして歪をとり除いた粉末の(110)ピークを用いた。この方法では、結晶子径が1000Åをこえると誤

差が非常に大きくなることと、T相中にC相が共存しているとC相(111)ピークとの重なりから、見かけのピーク幅が影響を受けることに注意する必要がある。

格子定数の測定はT相(400)、(004)ピークとC相(400)ピークを用いて求めた。測定はStep scanでおこない、Step size:0.01° meas.time: 4.00secとした。Si粉末を外部標準に用い角度補正をおこなってから、格子定数を求めた。

## 2) 組成

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>粉末中のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度は、蛍光X線分析により検量線を作成して求めた。これとは別に個々の粒子に含まれているY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度は、TEMに取り付けたEDXを用いて測定した。測定方法の詳細については、前章で示してある。

## 3) 残留物

生成粉末に残留している未反応物は焼結中に蒸発して気孔を形成してしまうので、焼結前に仮焼により取り除いておかなければならない。不純物の量は化学分析から求まるが、問題となるのはある不純物が何度で蒸発するかということである。示差ガス分析により、発生ガスの種類(H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>)の同定と発生温度を測定した。この結果から、最適な仮焼温度を設定することができる。

生成粉末中のC、H含有量(wt%)の測定は、CHコーダー(柳本製、MT-500HC)を用いておこなった。

### 4-1-4 イットリア安定化ジルコニア微粉末の合成と性質

#### 1) 生成粒子の形態

ここでは生成粒子の幾何学的形状について述べる。後述の「アルコール中の水分の影響」については特別には配慮しないが、すべて一定の水分量(約1000ppm以下)のもとでおこなっている。図4-5にイットリウムを添加していないZrO<sub>2</sub>のSEM写真を示す。ほとんどすべてのZrO<sub>2</sub>粒子が球形になっている。図4-6に、78°Cで2時間と6時間還流をおこなったアルコキンド溶液から合成した3Y粉末のSEM写真を示す。2時間還流処理をした原料溶液から合成した粉末の一部には球形がつぶれて変形した粒子も含まれている。6時間還流処理するとほとんどの粒子

が球形になることがわかった。つまり $ZrO_2$ 単味の場合は、原料溶液の還流処理をおこなわなくても球形になるが、イットリウムアルコキッドを添加した場合は、球形粒子を得るためには原料溶液を還流処理する必要がある。

図4-7は、6時間還流を行なった3 Y粉末を800 °Cで1時間仮焼し、水中で十分超音波分散した後、1-2日間かけて自然沈降させた成形体の表面のSEM写真である。ほとんどの粒子は球形で、粒子相互で強い結合が全くないために、沈降体表面では粒子がきれいに整列し、分散性のよい粒子であることがわかる。図4-8は同じ自然沈降体の内部のSEM写真である。粒子の形状が球形でしかも大きさが比較的揃っているために粒子が緻密に並んでおり、特に大きな気孔は見られない。図4-9は沈降体底面のSEM写真で、比較的大きな粒子が含まれている。一部の粒子は偶然に破断した断面から粒子内部の微構造を観察することができた。粒内には気孔や空隙は見られず、内部まで緻密な粒子であることがわかる。また、自然沈降体の表面付近の粒子は、約0.2  $\mu m$ で大きさがそろっている粒子がみられるのに対し、底面では2  $\mu m$ 以上の粒子が見られる。そこで、水簸法を用いて分級し、さらに粒径分布を狭くすることも可能であると思われる。

表4-1に900°Cで1時間仮焼した2 Yから6 Y粉末の幾何平均粒径、幾何標準偏差、比表面積、結晶子径を示す。いずれの物性値も $Y_2O_3$ 濃度にかかわらずほぼ同一であり、 $Y_2O_3$ 添加による影響は特に見られない。TEMで測定した平均粒径 $d_{TEM}$ は、仮焼の前後で約17%減少した。

BET径は粉末の比表面積値より粒子の表面が滑らかで緻密であると仮定して求めた。 $d_{TEM}$ は $d_{BET}$ 値より2~3倍大きい、ほぼ同じ桁であるとみなすことができる。

粒径分布を表わす $\sigma_g$ （幾何標準偏差）値は、仮焼粉末で約1.8であり、粒径分布は比較的狭い。特に粒子径が平均粒径の1/10以下の小さな粒子はほとんどない。

#### 4-1-5 熱分析

表4-2に生成粉末および600 °Cと900 °Cでそれぞれ1時間仮焼した粉末中に残留している炭素と水素の濃度を測定した結果を示す。生成粉末には炭素と水素が共

に多く含まれているが、600 °Cで仮焼すると水素はほとんど消滅するが、炭素の濃度は依然として高い。しかし、900 °Cで仮焼すると炭素の濃度も減少する。

生成粉末には未分解アルコキシド、アルコールの蒸気など約1 - 2 wt%の有機物が含まれているが、空气中600 °Cで加熱すると、未分解のアルコキシドやアルコールなどの炭化水素は分解するが、ほとんどの炭素分は炭酸ガスにはならず、固体の炭素として残留している。この残留炭素は900°Cで仮焼することにより初めて炭酸ガスとなって脱離する。

図4-10に3 Y粉末のDTA とTG曲線を示す。TG曲線によれば、800 °C付近で最大約1 wt%の重量増加が見られる。同一の試料を電気炉中で加熱し、重量変化を調べた結果でも同様の重量増加が見られたことからTGの浮力の影響による測定誤差によるものではない。この重量増加の原因についてはまだはっきりわかっていないが、重量増加が起こる温度域と、試料の色が黒色になる温度域が一致していることから、残留有機物が酸化し、高温で安定な炭化水素が形成されたために、重量増加が起ったのではないかと考えられる。1200°Cまで加熱した場合、最終的な重量減少はどの試料も1 - 2 wt%程度である。

DTA曲線によれば、600 °C付近でわずかな発熱ピークが見られ、その後ブロードな発熱ピークが見られた。同じ試料のDTGA測定の結果を図4-11に示す。400 °C付近から始まるブロードなピークは、五酸化リンのトラップを通過すると消滅することから、このピークのガス種は水である。さらに、この水は400-700 °Cとかなり高温で生じるので、単に物理吸着している吸着水とは異なり、炭化水素の熱分解により生じた水によるものと考えられる。また、200 °C付近で発生するCO<sub>2</sub>ガスは溶媒のアルコールの燃焼により発生したもので、700 °C付近のCO<sub>2</sub>ピークは黒色の炭化水素の燃焼によるものと思われる。しかし、900 °C以上でもまだCO<sub>2</sub>ガスは発生しており、炭素の燃焼が完了するには更に高温にする必要がある。

従って、熱分析の結果からこの粉末の仮焼条件について考えてみた場合、残留物を完全に除去するためには、低くても900 °C以上で仮焼するのが望ましい。

#### 4-1-6 加熱変化

ここでは生成粒子の加熱に伴う形態変化と仮焼条件の関係について調べた。

図4-12に3 Y粉末を空气中で所定の温度で1時間加熱処理した粒子のSEM写真を示す。800°Cの仮焼では、粒子の表面は滑らかで、粒子同志は全く結合していない。しかし、850°C以上で粒子の表面に凹凸が目立ち、粒子間にネックが発達し、焼結が始まる。温度が高くなるとこの傾向は更に強まり、1200°Cではもはや単独な粒子は存在せず、すべてが隣接する粒子と互いに焼結している。図4-13では比較的大きい粒子の表面状態の変化をSEMで観察した。850°Cまでは粒子の表面は滑らかである。900°C以上では粒子の表面に凹凸が見える。この凹凸は仮焼温度が高くなるほど大きくなる。図4-14では一次粒子の成長の様子をTEMを用いて観察した。ただしこれらは同一粒子を繰り返し観察したものではないが、温度の上昇とともに一次粒子が成長していく様子がよくわかり、1200°Cでは一次粒子はほぼ球形粒子の大きさまで成長している。

図4-13の大きな粒子の表面の凹凸とTEM写真に見える一次粒子の大きさとほぼ同じことから、粒子の表面の凹凸は一次粒子の成長によって生じたものと考えられる。図4-15は2時間あるいは6時間還元をおこなった溶液から合成した3 Y粉末、およびそれらを750°Cから1200°Cまで繰り返し加熱した場合の、比表面積の変化を示したものである。750°C仮焼では生成粉末より少し大きい値となっているが、この温度までは粒子の表面状態はほとんど変わらないことを示している。この結果は、SEMやTEM写真の結果とも一致する。比表面積は800°Cで最大値を示すが、この温度までに残留有機物の脱離が完了する。以後、800°Cから1100°Cまで単調に減少する。比表面積の減少は、球形粒子内部の一次粒子が粒成長し、個々の粒子の比表面積が減少することと、図4-12からわかるように、球形粒子間で焼結が進むことによる2つの原因で比表面積が減少すると考えられる。実際には比表面積の減少率が大きいことから、前者の原因による効果が大きいものと考えられる。これらのことから球状粒子を焼結した場合には、粒子内部に気孔が取り残される可能性は少なく粒内気孔は容易に消滅するものと考えられる。

## 4-2 生成粉末の性質に及ぼす合成条件の影響

### 4-2-1 アルコール中の水分の影響

Y-TZPの原料に用いた $Y(iso-OPr)_3$ や $Zr(OBu)_4$ は $H_2O$ により容易に加水分解する。原料溶液の調製の際に、溶媒中に残存しているわずかな $H_2O$ が還流処理の間にアルコキシドを加水分解し、重合することが考えられる。そこで意図的に溶媒中の水分量を変えて溶媒中の $H_2O$ が粒子の形態、結晶性、焼結性に及ぼす影響について検討した。以下では、すべてTZP中の $Y_2O_3$ の濃度は3mol%である。

図4-16に溶液中の水分量を0.02-0.29wt% (0.25-3.63 mol  $H_2O$ /1mol  $Zr(OBu)_4$ )と変えて、2時間還流処理した溶液から合成した粉末のSEM写真を示す。水分量以外の合成条件は、すべて一定にした。水分量が最小の時(0.02wt%)は、すべての粒子が球形であるが、それ以上では球形の一部が凹んだ粒子が含まれ、水分量が多くなるに連れて、その割合も増加した。特に、水分量が0.02と0.04wt%の間で、粒子の形態に大きな変化が見られた。

次に、これら6種類の生成粉末((a)-(f))の結晶性を調べた(図4-17)。溶媒中の水分量が最も少ない時には、非常に結晶性が悪く、水分量が多くなるにつれて結晶性が良くなった。これらの粒子は、いずれも2時間の還流処理を行なっているが、還流処理をおこなわない場合には、結晶性が非常に悪くなる。

図4-18に、水分量をそれぞれ0.04と0.17wt%と一定にした場合の還流時間と結晶子径の関係を示す。水分量が0.04wt%と少ない場合には、還流時間と共に徐々に結晶性が向上し、ある時間以上で一定になるのに対し、水分量が0.17wt%と多くなると、還流処理することにより急激に結晶性が向上し、ある時間以上で再び急激に低下した。

また、還流処理することにより、結晶性ばかりでなく粒子形態も変化する。図4-6の粒子は、図4-16(b)とほぼ同量の水分を含む溶液から合成したものであるが、2時間の還流処理では多くの非球形粒子を含むが、6時間ではすべての粒子が球形になる。つまり、水分量が0.04wt%の時には、6時間還流処理することにより球形粒子を得ることができた。しかし、水分量が0.17wt%以上では、長時間還流処理しても球形粒子にはならない。更に、図4-16(b)の場合、還流時間とともに粒径が減少する傾向が見られた(図4-19)。

以上の結果を図4-20に模式的に示した。水分量と還流時間が、粒子の形態、大きさ、結晶性(斜線が濃くなるほど結晶性が良くなる。Aはamorphous)に影響する様子を示した。これによると、球形で結晶性のよい粒子を合成するには、ある

程度の水(0.04wt %)が存在し、6時間以上還流処理すればよいことになる。

次に、これらの粉末の加熱による結晶化過程を調べた。図4-17で結晶性の異なる試料(a)と(e)そして(e)と同じ水分量だが還流処理を行なわなかった非晶質な試料の3つを900-1200℃に加熱し、結晶子径の変化を調べた(図4-21)。最初の生成粉末の結晶性の良し悪しが、その後の結晶化過程にも反映し、かなり高温(1200℃)で仮焼しても結晶子径は同じにはならない。つまり、水分量が少ないか還流処理をおこなわない場合に、粒成長抑制の効果が強くあらわれている。図4-11で示したように、仮焼前の粒子には多量の水酸基やアルコキシ基が残っており、これらはかなり高温まで安定に存在していることから、残留しているHやCが結晶子の粒成長を妨げているのではないかと考えられる<sup>36)</sup>。

水分量が焼結性に対しても影響を及ぼすと考え<sup>37)</sup>、水分量を変えて合成した図4-16の(a)から(f)まで6種類の粉末を900℃で仮焼した後、1450℃で12時間焼結し、焼結密度を比較した(図4-22)。水分量が0.17wt%付近で密度が最高になったが、これより水分量が多くても少なくても密度は低下した。(a)のように球形粒子であっても密度は低くなり、(d)のように球形粒子でなくてもある程度結晶子が大きければ、密度が上がるのがわかった。また、結晶子径が大きい粉末ほど、粒成長を抑制する効果のある残留吸着物の量が少なくなる傾向が見られた。

残留吸着物の量と温度に対する安定性を調べるために、(a)から(f)までの一連の試料に対してDTGAを測定した(図4-23)。図4-11で主な発生ガスはCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oであることを示したが、CO<sub>2</sub>ガスの発生温度が異なっている。(a)と(f)、(b)と(e)は傾向が似ており、(c)と(d)が他と異っている。

### 4-3 生成粉末の相と組成

#### 4-3-1 組成分析

表4-3に、試料2 Yから6 Yの原料溶液中の $Y_2O_3$ 濃度と、蛍光X線分析によって測定した粉末中の $Y_2O_3$ 濃度を示した。原料アルコキシド溶液の組成については、溶液中に含まれるアルコキシドを十分な量の水で加水分解し、沈殿を酸化恒量したところ、設定した $Y_2O_3$ 濃度になっていたので原料調製に問題はない。原料溶液中の $Y_2O_3$ 濃度と粉末中の濃度がほぼ一致していることから、熱分解の途中で、粒子の組成が変化することは考えられない。

#### 4-3-2 粉末X線分析

図4-24に、900 °Cで1時間仮焼した2 Yと6 Yの粉末X線回折図形を示す。2 YはT相であり、微量のM相が含まれている。一方、6 Yは大部分がC相であるがT相も含まれている。しかし、M相は含まれておらず、 $Y_2O_3$ 濃度の増加とともにM相が減少する傾向が見られた。これは、 $Y_2O_3$ 濃度が低い粉末では、準安定なT相が、冷却中にM相に転移し易いためである。

T相とC相のピークは、低角側ではほとんど重なっているため両者を区別することは困難であるが、(400)ピークには明らかな分離が見られる。図4-25に2 Yから6 Yの試料の、 $72^\circ < 2\theta < 76^\circ$ の領域を精密に走査した結果を示す。2 YではT相の(400)と(004)ピークが明瞭に分離しており、C相のピークは全く見られない。4 Yまで同様の傾向が続き、 $Y_2O_3$ 濃度の増加とともに(004)ピークは高角側に、(400)ピークは低角側にそれぞれシフトしていき、2本のピークは徐々に接近している。5 Yでは更に近づき、C相のピークが存在するかどうかの判断は難しいが、ここまではT相が安定である。しかし、さらにT相中の $Y_2O_3$ 濃度が増すと、もはやT相は安定でいられなくなり、6 Yのように急激にC相の割合が増加する。6 Yのピークは、低角度側に裾を引いているので、わずかにT相が含まれている。

4 Y および 5 Y のような高い濃度の  $Y_2O_3$  を含む  $ZrO_2$  は、高温で高い  $Y_2O_3$  濃度の C 相と低い  $Y_2O_3$  濃度の T 相に 2 相分離して生じる平衡状態の T 相とは異なり、T' 相と呼ばれている非平衡な相である<sup>38, 39)</sup>。この T' 相は熔融状態から室温へ急冷することにより、イットリウム原子が拡散して低  $Y_2O_3$  T 相と高  $Y_2O_3$  C 相に 2 相分離する時間的余裕がないために生成すると考えられる。そして、この T' 相は、共沈析出物の仮焼<sup>40, 41)</sup>、アーク溶解後の急冷<sup>41)</sup>、プラズマコーティング相<sup>38, 39)</sup>、PVD 法による薄膜<sup>42)</sup> などで見られる。しかし、共沈析出物や今回得られた T' 相は、熔融状態から急冷して合成したものではなく、 $Y_2O_3$  の組成分布が非常に均一であることが原因で、より低温で生成したものと考えられる。

T' 相が確認された溶液法では、本法と同様にいずれも原料にアルコキシドを用いており、ジルコニウムとイットリウムアルコキシドは、複合アルコキシドを形成していると考えられるので、イットリウム原子は  $ZrO_2$  中にほぼ理想的な混合状態で分散している。従って、900 °C というかなり低い仮焼温度においてさえ、イットリウム原子の均一固溶が達成されている。しかし、従来の製法で得られた粉末は、微小領域で  $Y_2O_3$  濃度が不均一なため、X 線回折図形が広がりを持ち、T' 相と C 相の判別を困難にしていた。また、T' 単相が確認できたということは粉末の組成が、熔融状態と同程度に均一であることを示唆している。

次に、格子定数と  $Y_2O_3$  濃度の関係を調べるために、0-10 mol%  $Y_2O_3$  の濃度をもつ粉末の X 線回折図形を図 4-26 に示した。0 mol% は 700 °C で仮焼したが、それ以外は 900 °C で 1 時間仮焼した。0-3.38 mol % では T 相もしくは T' 相のみであるが、4.26 mol % 以上では T' 相と C 相が共存している。5.34 mol % 以上から C 相が支配的となり、9.31 mol % で C 単相となる。この結果から、 $Y_2O_3$  濃度に対する T 相の a 軸と c 軸および C 相の a 軸の変化を図 4-28 に示す。 $Y_2O_3$  濃度の増加とともに T 相の a 軸が長く逆に c 軸が縮んでいく。C 相は  $Y_2O_3$  約 4 mol % から現われているが、このような低い  $Y_2O_3$  濃度の C 相の存在は、Scott により平衡状態において示されている<sup>41)</sup>。しかし、この T' + C 2 相共存領域において、本来 T 相より  $Y_2O_3$  濃度が高くなくてはならない C 相が、なぜ  $Y_2O_3$  濃度が低い状態で存在するのかという理由については今のところ不明である。

$Y_2O_3$  濃度と格子定数の関係をあらわす式は、多くの研究者によって提案されているが、すべて C 相についてである<sup>43-47)</sup>。図 4-27 から最小二乗法で  $Y_2O_3$  濃度 x

(mol%) と格子定数の関係を求めたところ、T相に対しては、

$$\begin{aligned} a &= 5.078 + 0.00799 x \\ c &= 5.193 - 0.00836 x \end{aligned} \quad (0 < x < 7.0) \quad (4-3)$$

C相に対しては、

$$a = 5.113 + 0.00295 x \quad (x > 4.0) \quad (4-4)$$

これらの関係式を用いて、900 °Cで1時間仮焼した試料が単一相であれば、格子定数を測定することによりY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度を求めることができる。

#### 4-3-3 組成の均一性

2 Yから6 Yの粉末X線回折図形(図4-25)から、さらにこれらの粉末の組成の均一性を詳しく検討した。

粉末の組成の均一性を調べる方法の1つとして、Williamson-Hall プロットが知られている<sup>48)</sup>。X線の回折線の広がり、測定装置に依存する広がり他に結晶子が微細であることや格子ひずみが存在することの2つの原因による。Hallは、次式により結晶子径の影響と格子ひずみの影響を分離した<sup>49)</sup>。

$$\beta \cos \theta / \lambda = 1 / \epsilon + \eta \sin \theta / \lambda \quad (4-5)$$

ここで $\beta$ は積分幅、 $\theta$ はブラッグ角、 $\lambda$ は波長、 $\epsilon$ は結晶子径、 $\eta$ は格子歪を表わす。格子ひずみをおこす原因としては、

- ① 残留応力による機械的なひずみが格子に存在すること<sup>50,51)</sup>
- ② 双晶などによる積層欠陥が形成されていること<sup>51)</sup>
- ③ 固溶体では、粒子間の組成変動が格子定数を変動させること

の3つが考えられるが、ここで得られた粉末は、気相中で合成したものであり、更に900°Cで仮焼して機械的な歪を取り除いて有るので①および②の影響は少ない。従って、この場合 $\eta$ は主に組成変動によって生じるものと考えられる。

図4-28に、組成の異なる2種類の試料の回折ピークを横軸に $\sin \theta / \lambda$ 、縦軸に

$\beta \cos \theta$  で示したWilliamson-Hallプロットを示す。(a)の試料は、 $Y_2O_3$ 濃度が2.3 mol%でT単相である。T相の場合には、図4-25(a)に示したように、ほとんどのピークは接近し、バックグラウンドが重なり合っているために正確に積分幅を求められず、(111)、(112)、(222)、(400)の4つのピークのみプロットしたが、傾き $\eta$ はほぼ0であった。 $Y_2O_3$ 濃度が9.3mol%のC単相の試料(図4-24(b))でも、直線の傾き $\eta$ はほぼ0であるから、組成変動はなくきわめて均一な粉末である。

粉末中の組成変動を調べるもう1つの方法は、TEMに付属のEDXを用いて個々の粒子に含まれる $Y_2O_3$ 濃度を直接測定することである。この測定法では、隣接する粒子からの影響を避けるため、孤立した粒子1個1個に対して測定をおこなった。図4-29に大きさの異なる粒子に対して、含まれている $Y_2O_3$ 濃度を調べた結果を示す。同一の粒径をもった約10個の粒子を1つのグループとして、その平均 $Y_2O_3$ 濃度と標準偏差をそれぞれのグループごとにプロットした。粉末の化学分析による平均組成の2.59mol %を中心に、粒径により $Y_2O_3$ 濃度の多少のばらつきはあるが、ほぼ一定である。しかし、粒径が $0.15 \mu m$ とかなり小さくなると、若干誤差が大きくなる傾向が見られた。

#### 4-4 焼結性と焼結体の性質

##### 4-4-1 焼結体の作製

成形体用原料粉末はあらかじめ、縦形管状電気炉を用い空气中 $900^\circ C$ で1時間仮焼を行ない未反応原料アルコキシドを取り除いた。仮焼粉末の約0.15gを直径7mmの金型で $500 kg/cm^2$ の圧力で一軸プレスを用いて予備成形し、さらに $1000 kg/cm^2$ の圧力でラバープレスし成形体とした。成形体の直径・厚さをマイクロメーターで測定し成形体密度を求めた。

成形体は白金バスケットに入れ、 $1450^\circ C$ あるいは $1600^\circ C$ で所定の時間焼結させた後、再び $800^\circ C$ に降温し、室温へ取り出した。昇温速度は $3.3^\circ C/min$ 、降温速度は $4.4^\circ C/min$ とした。焼結体は、重さを測って重量減少を求め、粗研磨してペレット表面の凹凸を取り除いてから厚さ・直径・重さを測定し、焼結体密度を算出した。

#### 4-4-2 焼結体の評価

##### (1) 焼結体組織のSEM観察

焼結体ペレットは、破断面を最初に粗研磨つづいて鏡面研磨と順に行ない、最終的に $0.25\mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒で仕上げた。鏡面研磨した焼結体は $1400^{\circ}\text{C}$ に保った縦形管状炉の中で熱エッチングを行ない、SEMで組織観察を行なった。熱エッチングした焼結体表面のSEM写真から、結晶粒の平均粒径を求めた。平均粒径は写真上にランダムな数本の線を引き、その線と粒界が交差した点の間隔Lの長さを測定し、(4-6)式により<sup>52)</sup>結晶粒の平均粒径Dを求めた。

$$D = 1.56 L \quad (4-6)$$

L値は約200個の測定点を平均して求め、D値を算出した。

##### (2) 焼結体の微構造

焼結体中の粒の三次元的な形を、焼結体断面の二次元的な形から正確に測定することは困難である。もし焼結体が均一な大きさで形も同じ多面体粒子より成るならば、この多面体はほぼ正12面体もしくは截頭14面体に近い形をしていなければならない。このような密に充填した多面体粒子を二次元の面で切断すれば、一個の多面体粒子は5個の稜で囲まれているはずである。そこで、焼結体断面上に見える粒子が囲まれている稜とその頻度の関係を調べることにより、焼結体中の粒子の立体的な形状を推測することができる。

##### (3) 破壊靱性の測定

セラミックスの破壊靱性の測定法には多くの種類があるが、ピッカーズ・ダイヤモンド圧子を用いた微小圧子圧入試験法(MI法、micro-indentation method)は、小さな試料で測定可能であること、試料の加工は一面の研磨のみで十分であること、プレクラックを導入する必要がないことなどの利点を持ち、最近では最も多く用いられている方法である。圧痕径 $2a$ 、き裂長さ $2c$ (表面で測定した

長さ)、硬さH とK との関係については種々の式が提案されているが、ここでは Niiharaによる式を示す<sup>53)</sup>。メディアン・クラックに対して

$$K_{Ic} / H a^{1/2} = 0.203 (c/a)^{-3/2} \quad (c/a > 2.5) \quad (4-7)$$

パームクビスト・クラックに対して

$$(K_{Ic} / H a^{1/2}) (H/E)^{2/5} = 0.018 (l/a)^{-1/2} \quad (c/a < 2.5) \quad (4-8)$$

ただし  $l=c-a$  で、Hはビッカース硬さであり、Pを圧入荷重とすると、次式であらわされる。

$$H = 0.4635 P / a^2 \quad (4-9)$$

P (MPa)、a (mm)、c (mm)を測定することにより式(4-7)または式(4-8)から  $K_{Ic}$ の値が求まる。TZPのヤング率Eは、既往の報告では焼結体・単結晶ともにほぼ200GPaで組成によらず一定である。Hの測定では、 $P=1\text{Kgf}$ とした。

測定はビッカース硬度計(明石製作所(株)、AVK-A)を用い、鏡面研磨した焼結体ペレットの表面に、荷重50Kgf、時間30秒の条件で圧痕を生じさせ、圧痕の対角線の長さ(2a)とその延長上にのびるクラックの長さ(2c)を測定した。1試料につき5点を打ち込み、それぞれに対して2つの2aと2cの値を得た。発生したクラックはその形状からすべてパームクビスト・クラックであるとみなした。

#### 4-4-3 焼結性

900 °Cで1時間仮焼した2 Yから6 Y粉末を用いて、2通りの焼結条件のもとで焼結を行った。図4-30に、1450 °Cで12時間焼結させたTZP焼結体の破断面を鏡面研磨し、熱エッチングした表面のSEM写真を示す。いずれの焼結体も粒子径はよくそろっており、非常に均一な組織をしている。また、粒内気孔は全く見られなかった。5 Yおよび6 Yのように $Y_2O_3$ 濃度が高くなるにつれて、粒子の大きさ

が不均一になり、成長した大きな粒子が見られる傾向があった。図4-31に、同様にした1600°Cで8時間の焼結体を示す。2 Yの焼結体だけ気孔が目立ち密度が上っていない。1450°Cの場合と比べて、全体的に粒子径が大きくなっており、 $Y_2O_3$ 濃度が高くなるにつれて粒子径が不均一になる傾向は、1600°Cではいっそう顕著に現われている。しかし、 $Y_2O_3$ 濃度が低い場合には、粒子径はよくそろっており、均一に粒成長が進んでいることがわかる。ここでも気孔は粒界部にしか見られないが、例外的に6 Yでは粒内気孔も見られた。

表4-4に各焼結体の密度、相対密度および平均粒子径の値をまとめた。2 Y、3 Yの理論密度は、T単相と仮定して格子定数から求めたが、4 Y - 6 Yは複雑な相比になつていたので求められなかった。1600°Cの2 Yを除いて、いずれも相対密度は98%以上となっており、理論密度近くまで焼結している。また、1600°Cでは約 $2.7\mu m$ と比較的大きな粒子に粒成長している。

焼結体密度の点からは、組成の違いによる影響は見られなかったが、微構造の点では、明らかな影響が見られた。 $Y_2O_3-ZrO_2$ 系では $Y_2O_3$ 添加量の増加につれて焼結性が増大し、完全に安定化される組成付近(4mol %)で焼結性が極大となり、それ以上の増大は逆に焼結性を減少させる<sup>54)</sup>。この傾向はイオン導電性やクリープ速度と似ており、安定化に必要な最小量の安定化剤を添加した時に、極大値を示す。このことから、 $Y_2O_3$ 濃度が増すにしたがい、粒成長が促進される現象(図4-30, 4-31)は、最も速く動く $O^{2-}$ イオンの濃度が、拡散律速種である陽イオン( $Zr^{4+}$ 、 $Y^{3+}$ )に影響を及ぼしていると考えられる。いずれにしろ、従来の焼結温度(1600-1700°C)よりかなり低い温度で、微細な結晶粒から成る高密度TZP焼結体を得られたが、これは原料粉末が微細で球形で凝集していないことが最も大きな理由である。

図4-32は、図4-30, 4-31に示した焼結体断面中に見える1個の粒子を取り囲む粒子の数と頻度の関係を示したものである。6 Y -  $ZrO_2$ を1600°Cで焼結した場合には7個以上で囲まれる粒子の数がわずかに多くなるが、いずれの条件で焼結した焼結体も1個の粒子を取り囲む回りの粒子の数は5個が多い。特に3個以下や8個以上の粒子で囲まれている粒子は少ない。これは、図4-30, 4-31の結果と併せて考えると、粒径の極端に小さな粒子が含まれていないことや、異常に成長した巨大な粒子も含まれていないことを示している。この結果は、噴霧熱分解により合成

した比較的粒径の揃った球状の粉末を用いることにより、容易に微構造の均一な焼結体を作成することができることを示唆している。

#### 4-4-4 焼結体中の存在相

2-6 Yの1450°C、12時間と1600°C、8時間焼結体に含まれるT相とC相の相比の定量をおこなうために、 $72^\circ < 2\theta < 76^\circ$ の範囲をステップ走査したX線回折図形を図4-31に示す。(a)の1450°C焼結体について見てみると、2 Yでは $73^\circ$ と $74.5^\circ$ 付近にそれぞれ低 $Y_2O_3$ T相の(004)と(400)ピークがあらわれている。3 Yでは、この2本のピークの間でC相の(400)ピークがわずかに見られる。そして、C相が析出したために、T相の構造が歪み(004)と(400)ピークはブロードになっている。 $Y_2O_3$ 濃度が高くなるにつれ、T相の割合が減少し、逆にC相の割合が増加する。しかし、5 Yおよび6 YのC相(400)ピークは完全に左右対称ではなく、少なくとも2本のピークが重なっている。(b)の1600°C焼結体においても同様の傾向が見られ、特に5 Yと6 Yの試料では明らかに低角側にもう1つピークが存在している。また、C相のピーク位置もかなり高角側にあり、(4-3)式から求めた $Y_2O_3$ 濃度は、1.6mol%と1600°Cで平衡なC相中の $Y_2O_3$ 濃度として状態図から予想される値よりずっと少ない。一方、図4-34には、5 Yの原料粉末、焼結体、焼結体を粉砕した後のX線回折図形を示した。これらを比較すると、焼結体の $74^\circ$ 付近のピークは、原料粉末のT'相の2本のピークが接近したものと考えることができる。

そこで、焼結温度におけるT'相のT相とC相への分解について考察する。T'相は焼結温度において、イットリウム原子の拡散を伴って低 $Y_2O_3$ 濃度のT相と高 $Y_2O_3$ 濃度のC相に徐々に分解する。そこで、図4-34の焼結体に見られた $74^\circ$ 付近の2本のピークが、原料粉末中のT'相が未分解の状態が残ったものであるとすれば、原料粉末の組成によりピーク位置が異なる(図4-25)はずだが、図4-33(b)では組成によらずピーク位置は一定である。また、1450°Cより1600°Cの方が未分解のT'相が多く残っているのも、拡散速度は温度とともに大きく増加することから考えて矛盾する結果である。従って、別の理由を考える必要がある。

まず、本実験の焼結温度と保持時間内で十分に、T'相からT相とC相への分解が終了し、平衡状態になっていると仮定する。図4-33の状態図から、C相中の

$Y_2O_3$ 濃度は、1450°Cで7.4mol%なのに対し、1600°Cでは6.7mol%である。さて、これらのC相を室温まで冷却した場合、いずれも室温でのC相の平衡組成より $Y_2O_3$ 量が少ないので、冷却中にイットリウム原子の拡散がおこらない限り、

- (i) そのまま準安定な $Y_2O_3$ 濃度の少ないC相が得られる。
- (ii) Cubicの格子をとりつづけることができずに格子が歪む。

の2通りが考えられる。この場合、高温におけるC相の $Y_2O_3$ 濃度が小さいほど、(ii)の変化が起りやすくなると考えるのが妥当であり、この歪の結果、格子が正方晶になるとすれば、本章の結果をうまく説明できる。既に述べたように、1600°Cでは1450°Cより高温におけるC相中の $Y_2O_3$ 濃度は少ない。従って、1600°Cから冷却したものの方が、1450°Cからのものに比べて、高温におけるC相から室温で歪んだT相への変化が起りやすい。図4-33における5Yおよび6Yの焼結体のX線回折図形は、1450°CではC相のピークとわずかなT'相のピークが見られるが、1600°Cでは大部分がT'相であり、上記の考察と一致する。また1450°Cで現われるT'相は、1600°CのT'相より $Y_2O_3$ 濃度が高くなるはずだが、図4-33では1450°CのT'相の(004)、(400)の2つのピークは、1600°Cのものより更に接近している。

この場合のC→T'転移は、 $Y_2O_3$ 濃度の低いC相が、室温へ冷却中にT'相へ無拡散転移するマルテンサイト変態<sup>55-57)</sup>であると考えられる。この $Y_2O_3$ の組成領域(6.7-7.4mol%)の間に、C相が室温まで保持されるか、あるいはまた冷却中にT'相へ転移するか分れる境界が存在すると考えられる<sup>56)</sup>。

図4-34に示した1600°C、5Y焼結体を粉碎したところ、低 $Y_2O_3$ 濃度のT相はほとんどM相に転移してしまうのに対し、高 $Y_2O_3$ 濃度のT'相は粉碎によっては変化しない。T'相がT相と異なる点は、 $Y_2O_3$ 濃度の高低だけでなく、T'相はM相に応力誘起マルテンサイト変態しにくいことが知られている。

#### 4-4-5 相比の定量

X線回折において求まる $ZrO_2$ のM相(111)、(111)面とT相およびC相(111)の積分強度の和は等しく、またT相(004)、(400)面とC相(400)面の積分反射強度の和は等しくなることが知られている<sup>58)</sup>。Y-TZPのT'相とC相に対するM相のモル比( $M_M/M_{C,T'}$ )、およびT'相に対するC相のモル比( $M_C/M_{T'}$ )はそれぞれ次式であらわされる。

$$M_M/M_{C,T} = 0.82 (I_M(111) + I_M(1\bar{1}\bar{1})) / I_{C,T}(111) \quad (4-9)$$

$$M_M/M_{T'} = 0.88 I_C(400) / (I_{T'}(400) + I_{T'}(004)) \quad (4-10)$$

ここで、 $I_M$ 、 $I_{T'}$ 、 $I_C$ はM相、 $T'$ 相、C相の積分反射強度である。

図4-33の積分回折強度から相比の定量を行なったが、C相(400)ピークと $T'$ 相(400)、(004)ピークは重なっているので、ここではM相、T相そして $T' + C$ 相と分類した。表4-7にその結果を示した。1450°Cと1600°Cではともに $Y_2O_3$ 濃度とともに、T相と $T' + C$ 相の割合は減少した。

1600°Cの焼結体は粒子径が約2.7  $\mu\text{m}$ であるのに、T相が安定でM相が全く見られない。一般にY-TZP焼結体の場合、 $T \rightarrow M$ 転移をおこさない限界の粒子径(臨界粒子径)は、焼結体密度にも依存するが<sup>12)</sup>、高密度焼結体で約1  $\mu\text{m}$ とされている<sup>59)</sup>。この大きさを越えると、周囲の粒子からの拘束力が弱くなり室温でT相が不安定になり、M相に転移し易くなる。しかし1600°Cの場合、粒子径は1  $\mu\text{m}$ を大きく上まわっており、M相が存在していてもおかしくない。むしろ粒子径が約0.8  $\mu\text{m}$ である1450°C焼結体の方がM相が多く含まれるという、今までの報告と逆の結果が得られた。

#### 4-4-6 破壊靱性の測定

1450°C、12時間の2、3、4 Y焼結体に対して、破壊靱性値 $K_{1c}$ を測定した。図4-36は、圧子圧入後に生じたクラックの形態を示すSEM写真である。いずれの場合も、圧痕径を2a、き裂長さを2cとすると $c/a$ が2.5以下であり、バームクビスト・クラックが生じている。従って、(4-8)式から $K_{1c}$ を求めた。ビッカース硬さは、いずれも11.4MPaで一定であった。図4-37に測定結果を示したが、2 Y焼結体で最高値10.9 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ を示した。 $Y_2O_3$ 濃度が高くなるに従い、 $K_{1c}$ は減少していくが、これは準安定なT相の割合が減少しT相からM相への応力誘起変態量が減少したためである。

Y-TZP焼結体に対する $K_{1c}$ の測定値は、津久間ら<sup>59)</sup>によるもので、約10 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ 、正木ら<sup>60)</sup>によるHIP処理したもので20 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ という値が得られているが、いずれも $Y_2O_3$ 濃度が2 mol %付近で最高値を示している。これらは、相対

密度が99%以上の十分に緻密な焼結体に対して測定したもので、本研究で用いた試料の相対密度は約98%であり、密度が上れば更に $K_{1c}$ は増大すると思われる。しかし、ここで得られた $K_{1c}$ の値は、他の研究と比較してかなり高い値である。

このような高い値が得られた理由として、焼結体密度が比較的高いこと、結晶粒子が微細で大きさがそろっていること、準安定なT相を多く含んでいることが考えられる。この原因は原料粉末の粒径が小さく大きさも比較的そろっていることや粒子の組成が均一であることなどの優れた特性によるところが大きい。

#### 4-5 まとめ

##### (1) プロセッシングに関して

アルコキシド溶液から噴霧熱分解法で合成した粉末はTZPセラミックス原料粉末として次に示す優れた特性を備えていた。

- (1) 球形な微粒子 ( $0.24\mu\text{m}$ ) であり、粒度分布は比較的狭く ( $\sigma_g = 1.8$ )、全く凝集していない。
- (2) 微量(1-2wt%) の残留有機物を含むが、仮焼で取り除くことができる。
- (3)  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  の組成変動は極めて小さく、Y原子は均一に固溶している。

得られたTZP粉末は、従来の焼結温度 ( $1600\sim 1700^\circ\text{C}$ ) よりかなり低い $1450^\circ\text{C}$ で十分に密に焼結し、その組織も均一なものになった。その結果、焼結体の破壊靱性は最高で $11\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ という高い値を示した。しかし、この粉末の特性を十分に生かすには、粉末の後処理である仮焼の条件を厳密に検討する必要がある。

粒子の形状、結晶性に最も影響する因子は、原料溶液(特に溶媒のアルコール)中に含まれる水分量であることがわかった。Zrアルコキシドに対して等モルの水が存在する時は、還流を十分行なうと線状重合体が形成されるが、4倍モル以上の水が存在する時は還流を行なわなくとも容易に3次元重合体を形成する。これらの重合体は、粒子の結晶子の前駆体に相当するものであると考えられる。重合度が低いと、表面に残存する吸着物(OR基、OH基)の量が多くなり、これが焼結に対して悪影響を及ぼすので、重合体の重合度を高くする必要がある。そのためには、十分な水を添加して重合度を高めるより、少量の水が存在する状況で十分還流をおこなって重合度を高めた方が良い結果が得られた。

## (2) $Y_2O_3-ZrO_2$ 系に関して

この方法で得られた $Y_2O_3-ZrO_2$ 粉末は、TZP セラミックス原料用粉末として最適だけでなく、様々な興味ある現象を示した。生成粉末はきわめて組成変動の小さい均一な粉末であるから、900 °Cという低い仮焼温度において既に $Y_2O_3$ が均一固溶し、その結果T'相という特殊な相が出現した。以前にT'相が得られているプラズマコーティング層などと異なり、今回のT'相は熔融状態から急冷する過程を経ずに得られたものであり、従来とは異なる理由で生成したと考えられる。一般的な製法で得られた $Y_2O_3-ZrO_2$ 粉末では、微小領域で組成変動があるためにX線回折図形が広がり、T'相とC相のピークを明確に分離できなかったが、今回得られた粉末は、組成変動が極めて小さいために、T'相のピークをC相のピークと分離することができたと考えられる。

また、C相に関しては、T'相とは逆に" $Y_2O_3$ 濃度の低いC相"が4-7 mol %の組成領域で存在することがわかった。ただし、このような相の存在はScottの研究によっても示唆されたが、このような低い $Y_2O_3$ 濃度の領域でなぜC相が出現するかという理由についてはわかっていない。

焼結体の析出相を分析したところ、1450°Cと1600°CではC相の析出のしかたが異なり、1600°Cで分解してできた、1450°Cのものより $Y_2O_3$ 濃度の低いC相は、室温へ冷却中に同じ組成をもつT'相にマルテンサイト変態しているのが認められた。

また、1600°Cで析出したT相は、室温でまったくM相に転移しておらず、見かけの粒子径は1450°Cのものより大きいにもかかわらずより安定であった。母相中に析出したT相粒子の安定性は、粒子の大きさとともに、体積拘束条件、母相と析出相との界面の整合性などの因子が影響するので、この現象を説明するには更に詳細な検討が必要であると思われる。

表4-1 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2-6mol%添加したZrO<sub>2</sub>微粒子の諸特性

Sample	$\bar{d}_{\text{TEM}}^*$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_{\text{TEM}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{TEM}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Cryst.S. ( $\text{\AA}$ )	$\sigma_g$
2Y	0.29	0.27	8.51	3.64	400	1.7
3	0.30	0.22	9.04	4.47	400	1.8
4	0.30	0.26	8.10	3.78	410	1.8
5	0.29	0.23	6.29	4.28	390	1.9
6	0.28	0.24	11.57	4.10	380	1.8
Ave.	0.29	0.24	8.70	4.05	400	1.8

$\bar{d}_{\text{TEM}}^*$  : Mean particle size of as-prepared powder :

$\bar{d}_{\text{TEM}}$  : Mean particle size of powder calcined at  
900°C for 1h

$S_{\text{BET}}$  : Specific surface area by BET method

$S_{\text{TEM}}$  : Specific surface area calculated from  $\bar{d}_{\text{TEM}}$   
value

$\sigma_g$  : Geometric normal deviation

表4-2 3Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子中に残留している炭素と水素量

Sample	C (wt%)	H (wt%)
as prepared	1.5	0.2
600°C-1hr	1.0	0.03
900°C-1hr	0.05	0.02

表4-3 2Yから6Y-ZrO<sub>2</sub>微粉末の組成

Sample name	Nominal Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content (mol%)	Actual Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content (mol%)
2Y	1.96	1.83
3	2.91	2.59
4	3.85	3.38
5	4.76	4.26
6	5.66	5.34

表4-4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2-6mol%添加したZrO<sub>2</sub>焼結体の諸特性

Sintering condition	Sample	Bulk D. (g/cm <sup>3</sup> )	Rela. D. (%)	Grain S. (μm)
1450 °C 12 h	2Y	5.97	98.0	0.77
	3	5.99	98.5	0.74
	4	5.95	—	0.76
	5	5.96	—	0.89
	6	5.93	—	0.69
1600 °C 8 h	2Y	5.35	87.8	2.67
	3	5.99	98.3	2.49
	4	5.97	—	2.54
	5	5.95	—	2.83
	6	5.91	—	4.22

表4-5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2-6mol%添加したZrO<sub>2</sub>焼結体中の単斜晶、正方晶  
立方晶ZrO<sub>2</sub>相の割合

Condition	Sample	M	T	T'+C
1450°C 12h	2Y	5	95	0
	3	11	88	1
	4	6	71	23
	5	1	59	40
	6	0	35	65
1600°C 8h	2Y	0	100	0
	3	0	93	7
	4	0	84	16
	5	0	60	40
	6	0	25	75

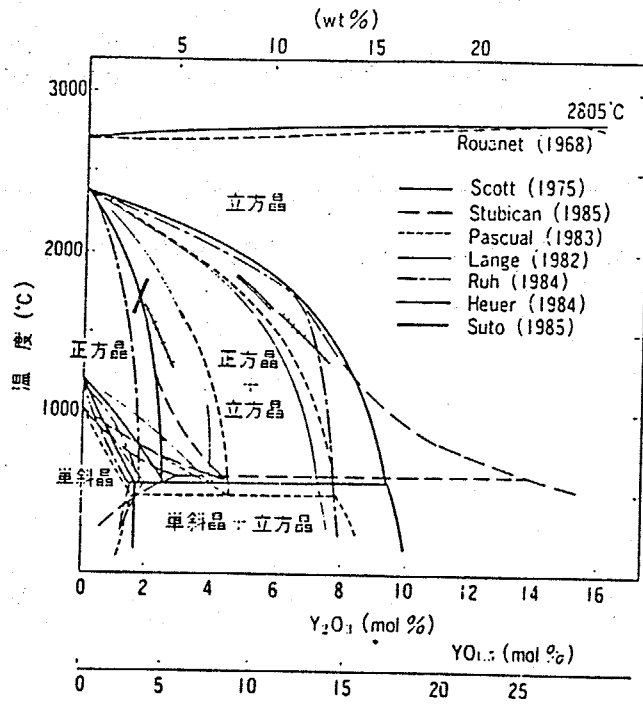


図4-1  $Y_2O_3-ZrO_2$ 系状態図

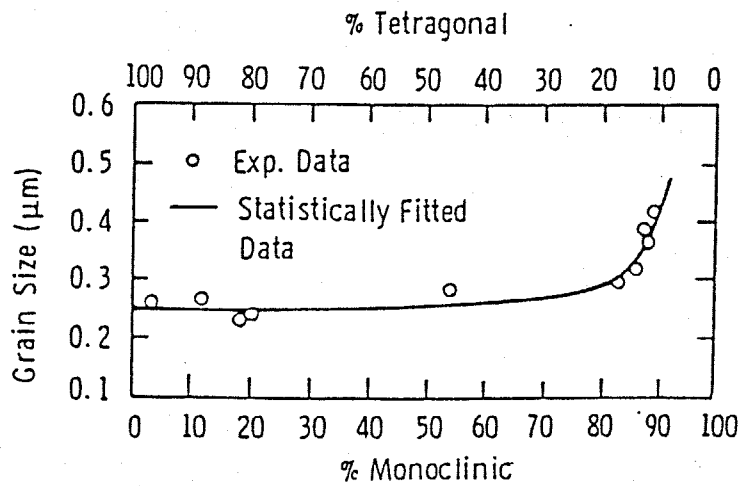


図4-2  $ZrO_2$ 焼結体中の単斜相の割合と粒径の関係

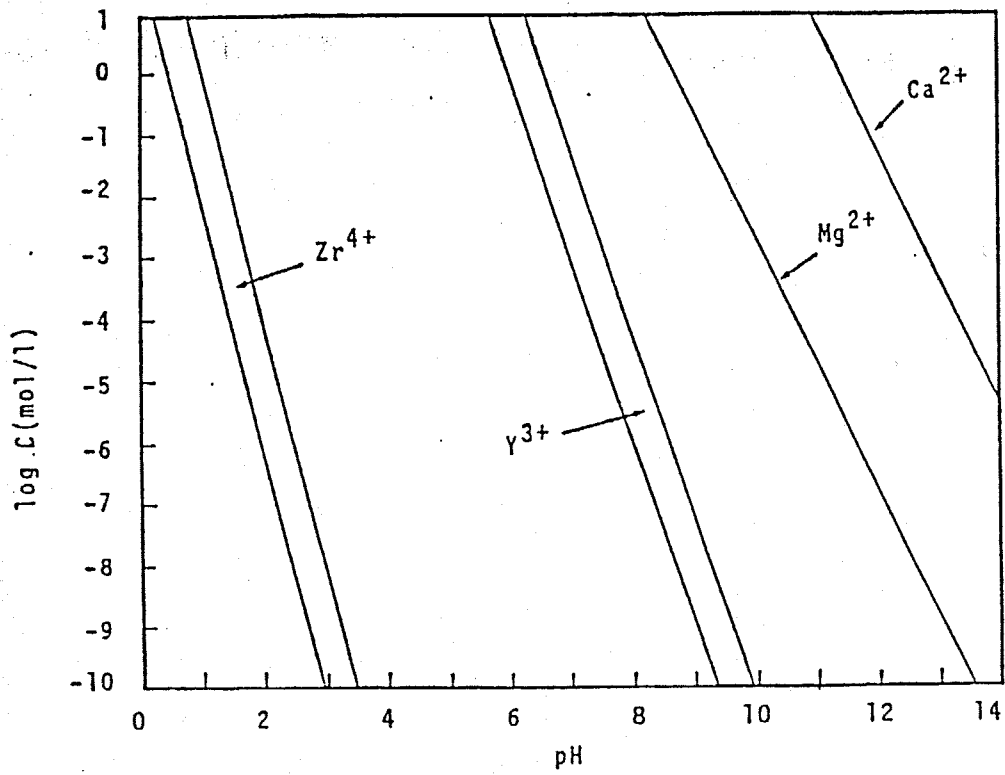


図4-3 溶液中のPHと種々の金属イオンの濃度

## 合成手順

## 合成条件

原料溶液の調製

溶質:  $Zr(n\text{-}0\text{Bu})_4$   
:  $Y(\text{iso-}0\text{Pr})_3$   
 $Y_2O_3$  (2-6mol%)  
濃度: 0.035mol/l  
溶媒: エタノール  
水分量: 0.02-0.29wt% $H_2O$   
還流条件: 78°C, 2-8hr, in  $N_2$

噴霧熱分解

合成温度: 700°C  
雰囲気:  $N_2$   
キャリアーガス流量: 4l/min  
炉内の流速: 7.8cm/sec

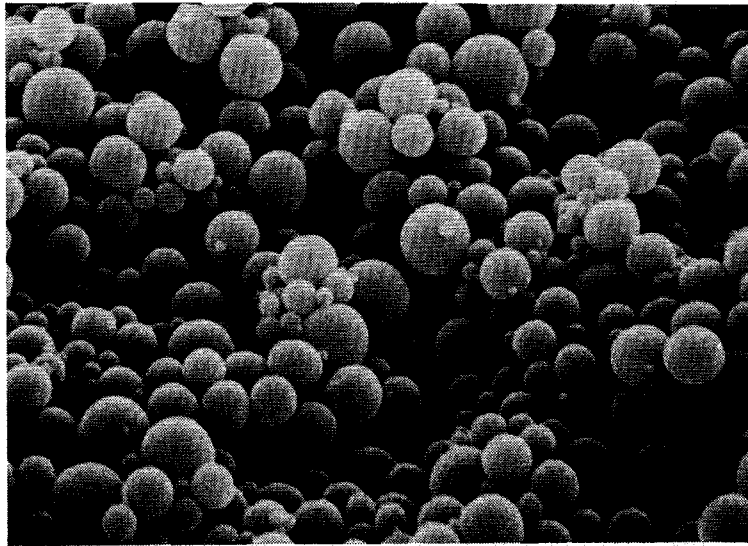
粉末の仮焼

仮焼温度: 900°C  
時間: 1hr  
雰囲気: air

成形・焼結

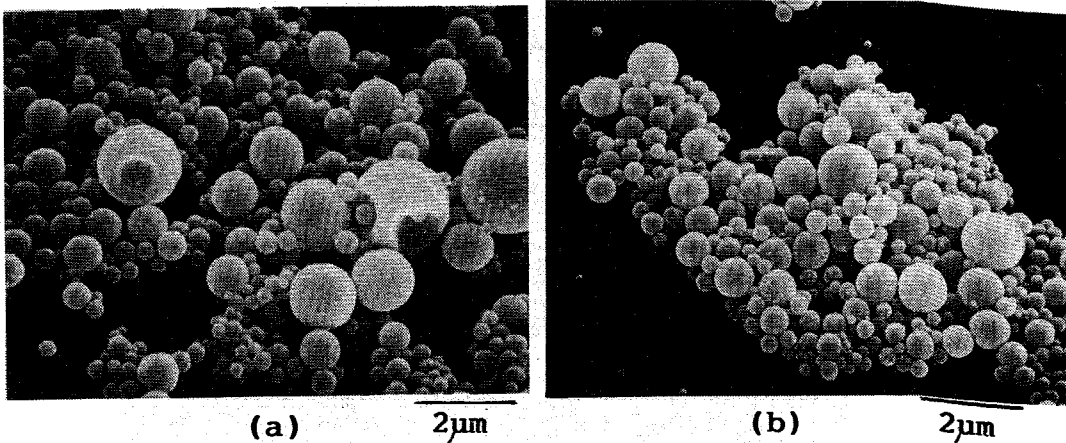
成形圧力: 1t/cm<sup>3</sup>  
焼成温度, 時間: 1450°C-12hr  
1600°C-8hr  
焼成雰囲気: air

図4-4 粒子の合成方法と合成条件



2μm

図4-5  $Y_2O_3$ 無添加の $ZrO_2$ 微粒子のSEM写真



(a)

2μm

(b)

2μm

図4-6 還流処理をおこなったアルコキシド溶液から合成した  
 $3mol Y_2O_3$ を添加した $ZrO_2$ 微粒子のSEM写真  
(a)2時間, (b)6時間, 窒素気流中, 78°Cで還流処理

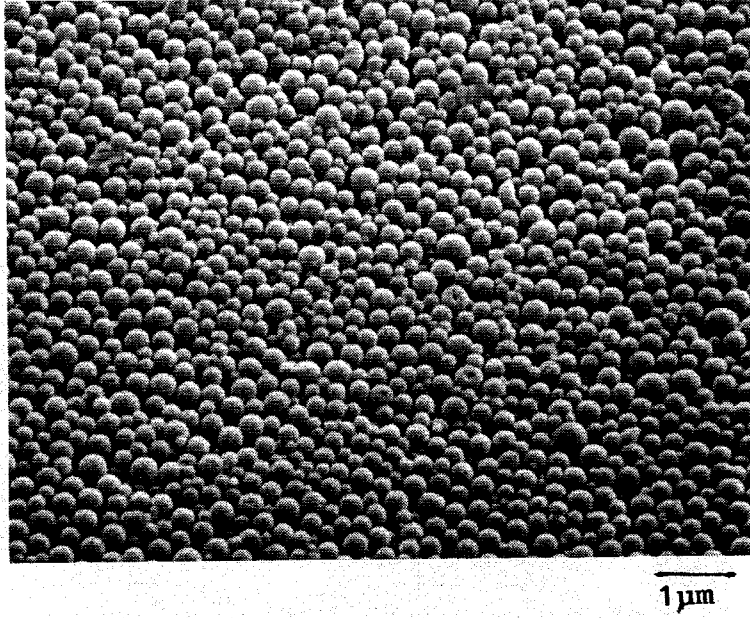


図4-7 3Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子の沈降成形体の表面

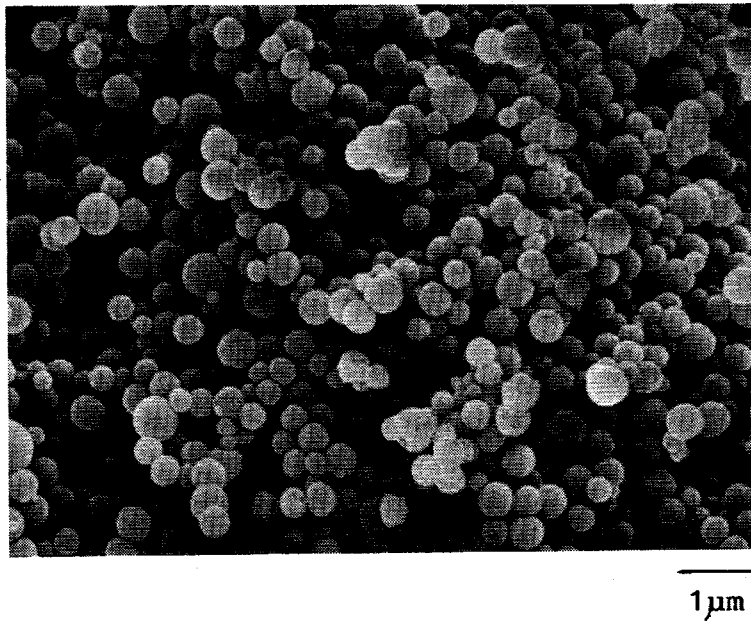
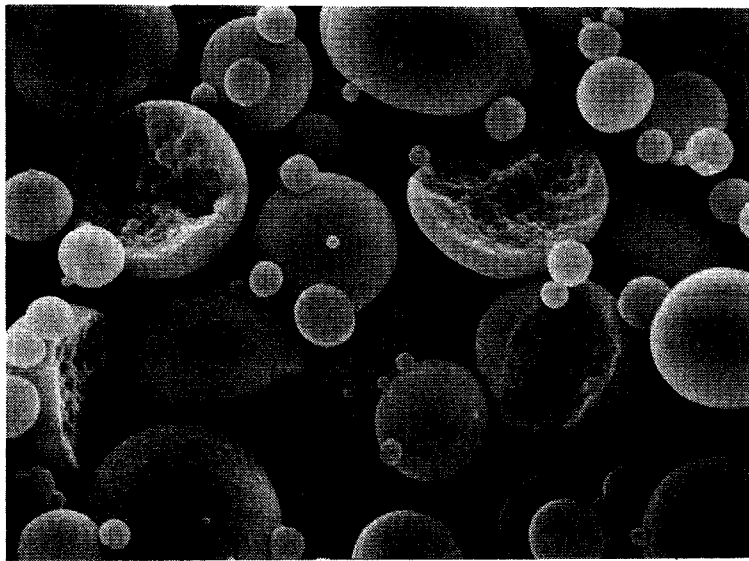


図4-8 3Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子の沈降成形体の断面



2 $\mu$ m

図4-9 3Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子の沈降成形体の底面

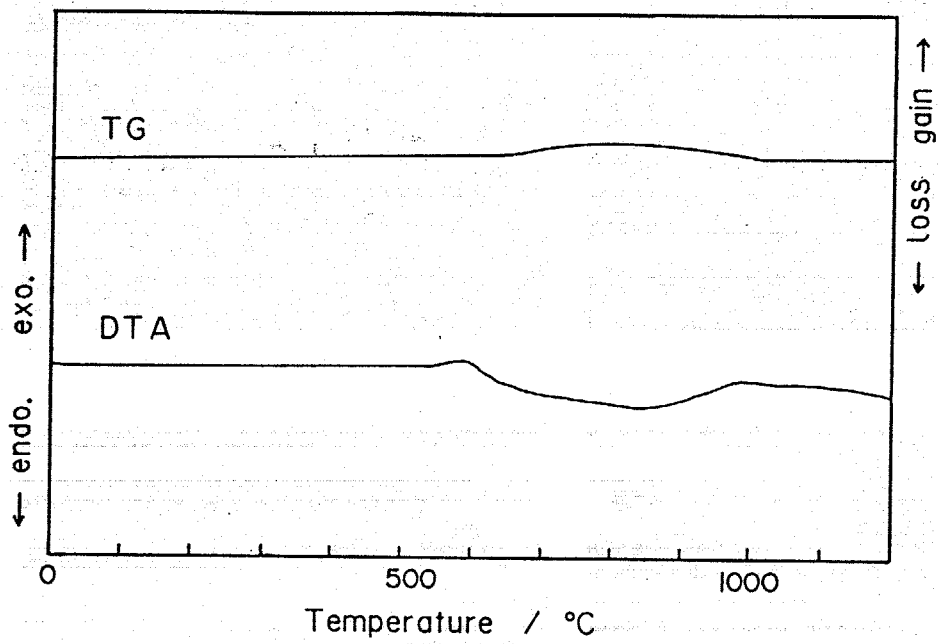


図4-10 3Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子の空気中でのDTA-TG曲線

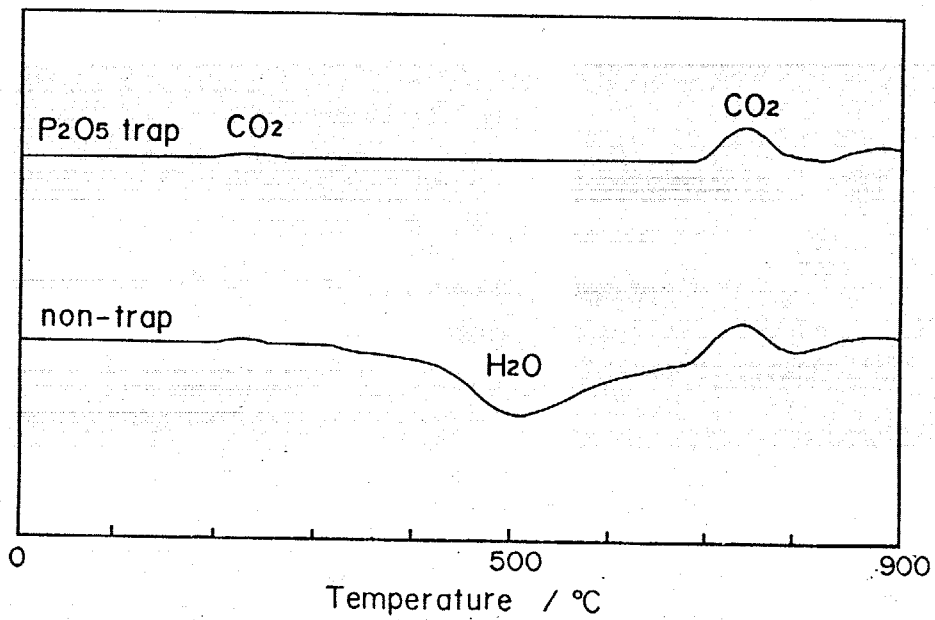


図4-11 3Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子のDTGA曲線

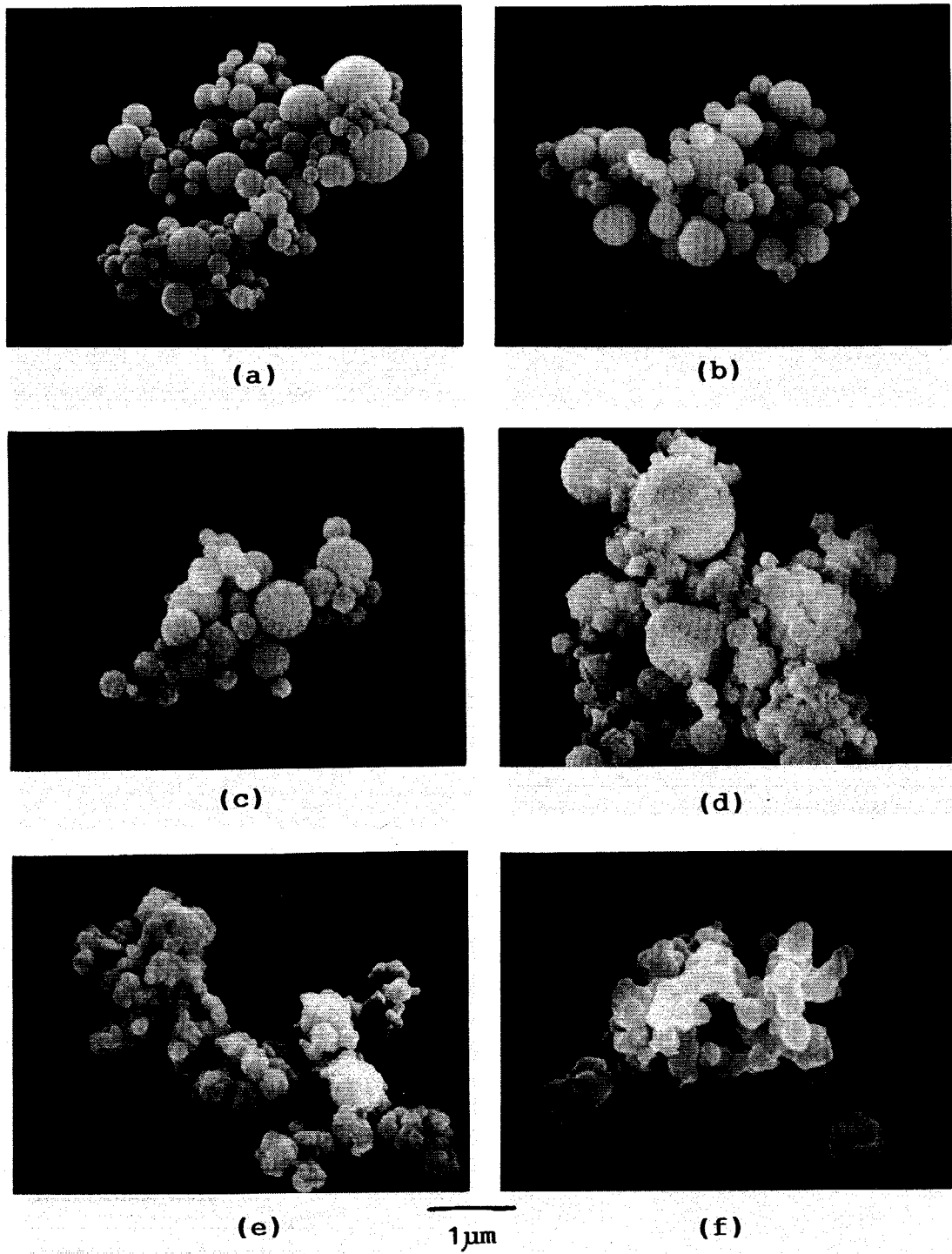
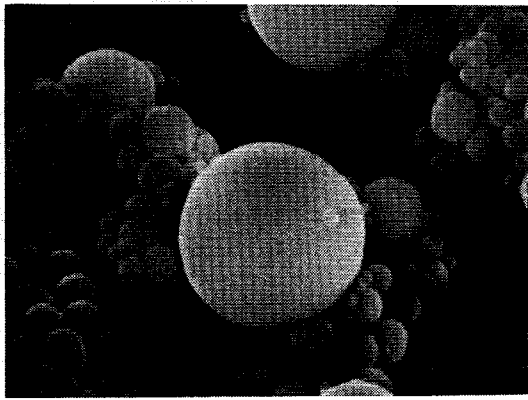


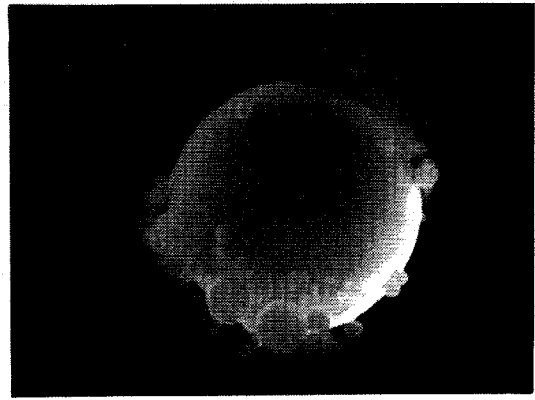
図4-12 3Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子の仮焼による形態変化

(a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C, (d) 1000°C, (e) 1100°C, (f) 1200°C

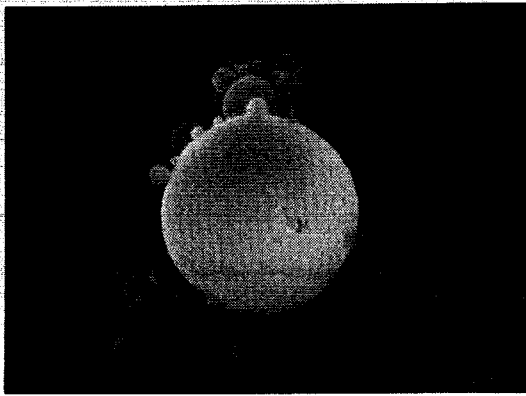
空气中, 1時間仮焼



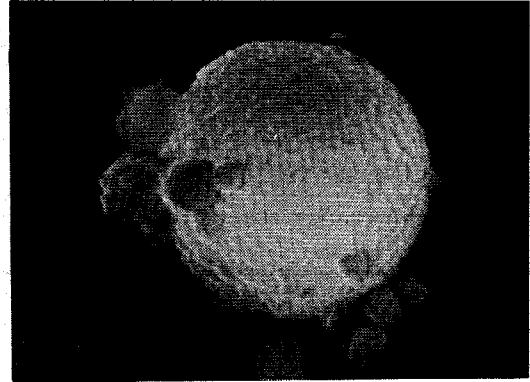
(a)



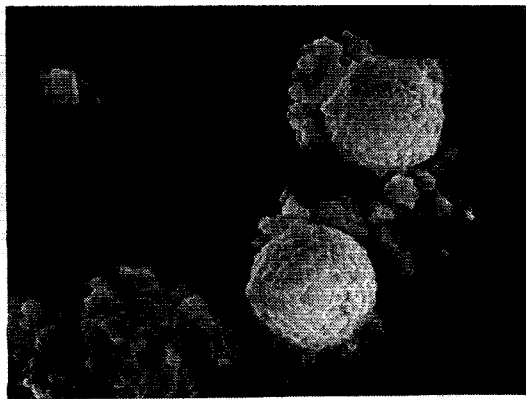
(b)



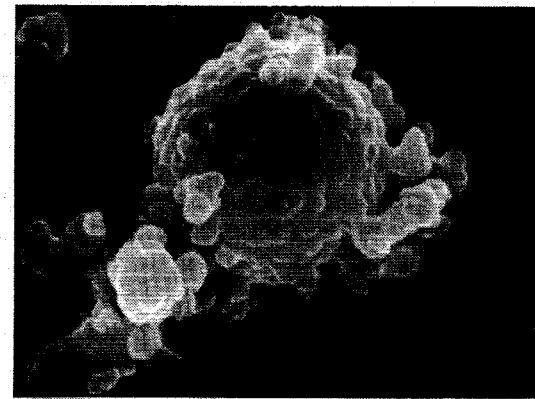
(c)



(d)



(e)



(f)

1 $\mu$ m

図4-13 3Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子表面の仮焼による変化

(a)800°C, (b)850°C, (c)900°C, (d)1000°C, (e)1100°C, (f)1200°C

空气中, 1時間仮焼

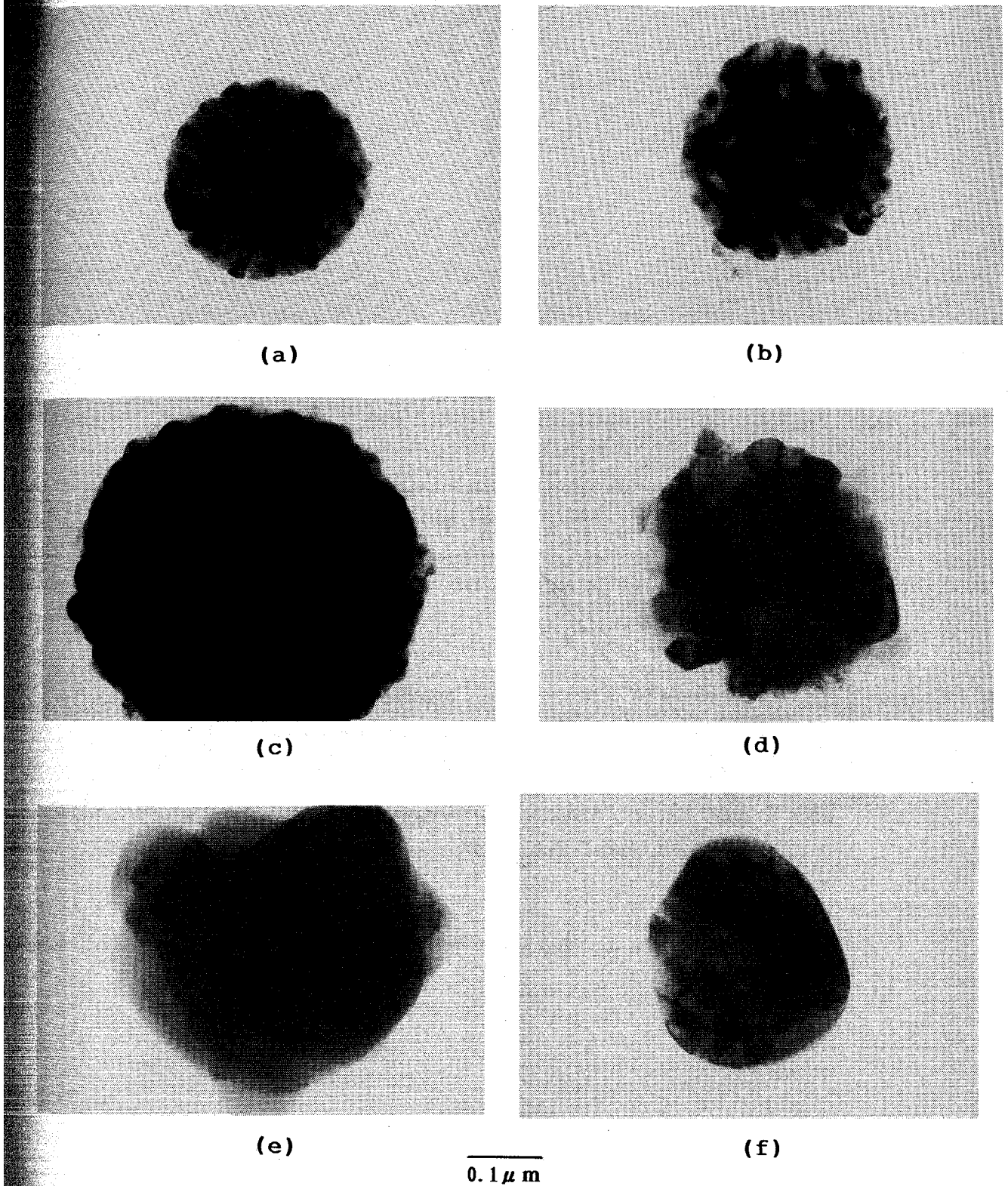


図4-14 3Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子内部微構造の仮焼による変化

(a)800°C, (b)850°C, (c)900°C, (d)1000°C, (e)1100°C, (f)1200°C

空气中, 1時間仮焼

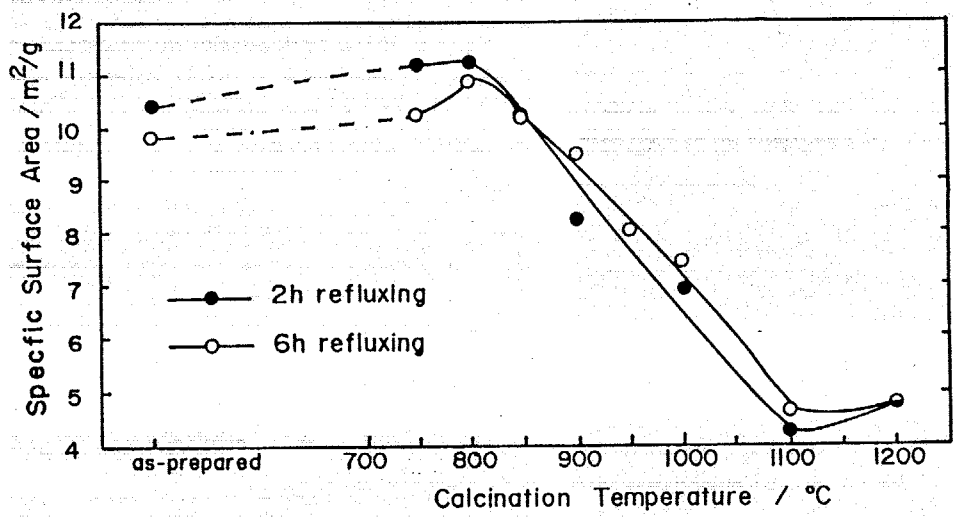
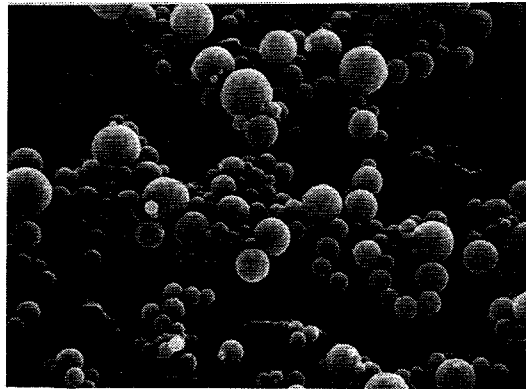
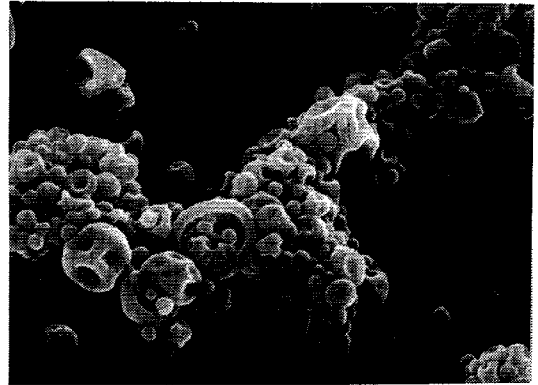


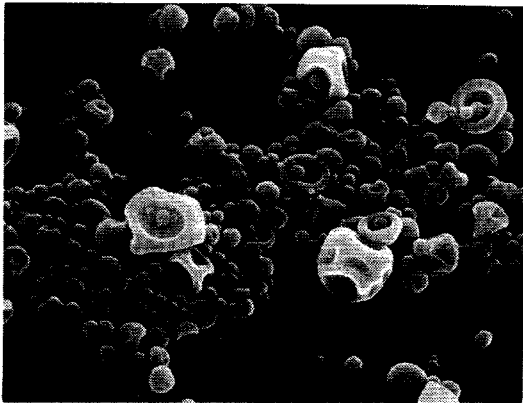
図4-15 3Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子の仮焼温度による比表面積値の変化



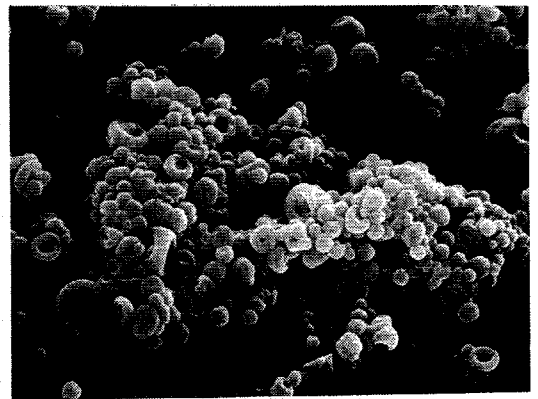
(a)



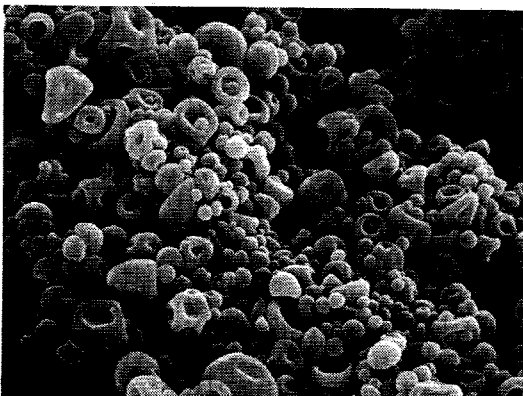
(b)



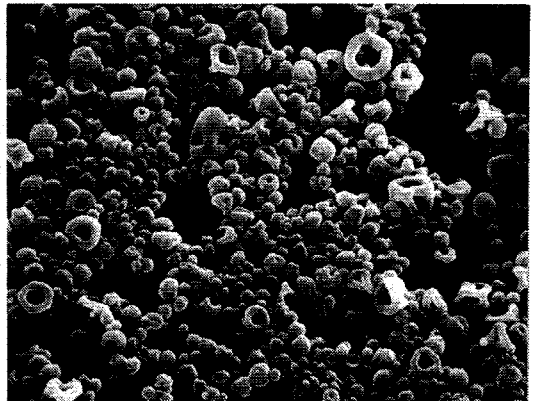
(c)



(d)



(e)



(f)

1 $\mu$ m

図4-16 原料溶液中の水分量による生成粒子の形状

(a)0.02wt%, (b)0.04wt%, (c)0.12wt%, (d)0.17wt%, (e)0.25wt%

(f)0.29wt% 窒素気流中, 2時間還流処理

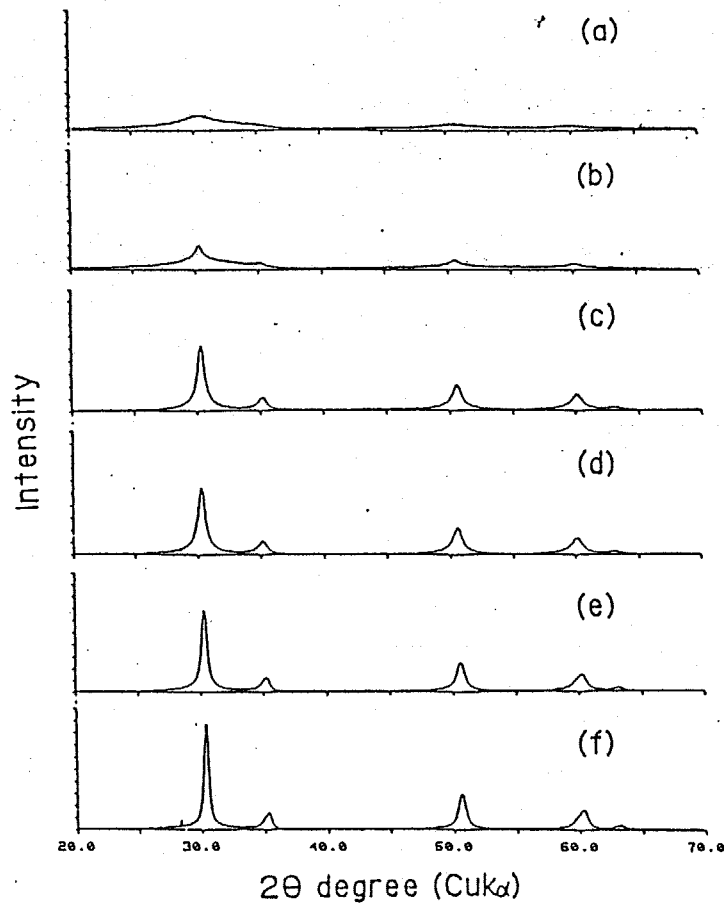


図4-17 種々の水分量の原料溶液から合成した粉末の粉末X線回折図形  
原料溶液中の水分量および還流条件は図4-16と同じ

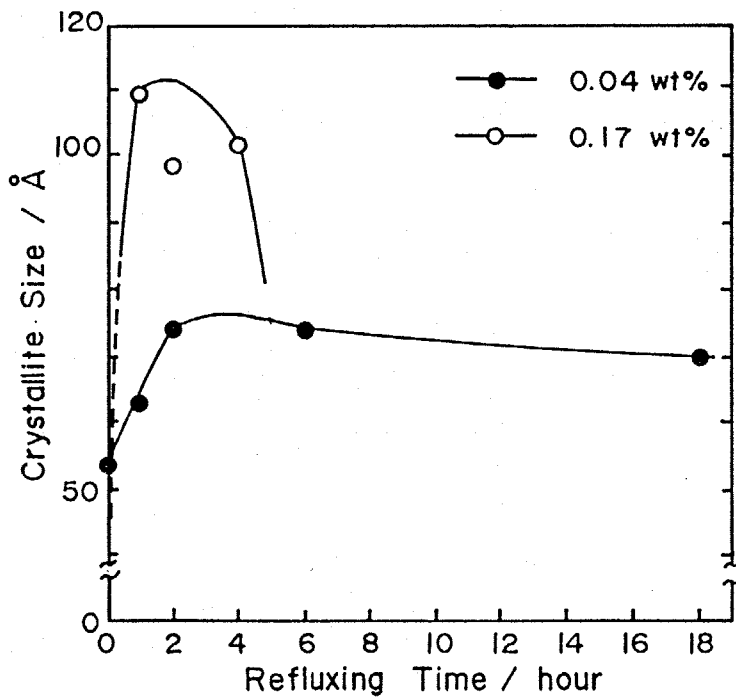


図4-18 原料溶液の還流時間による生成微粒子中の結晶子径の変化

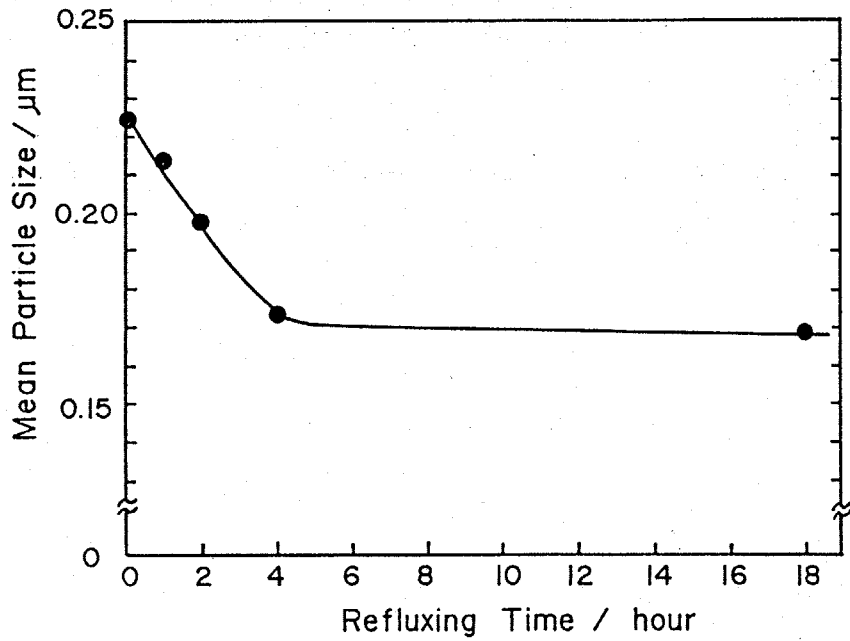


図4-19 原料溶液の還流時間による生成微粒子の平均粒径の変化

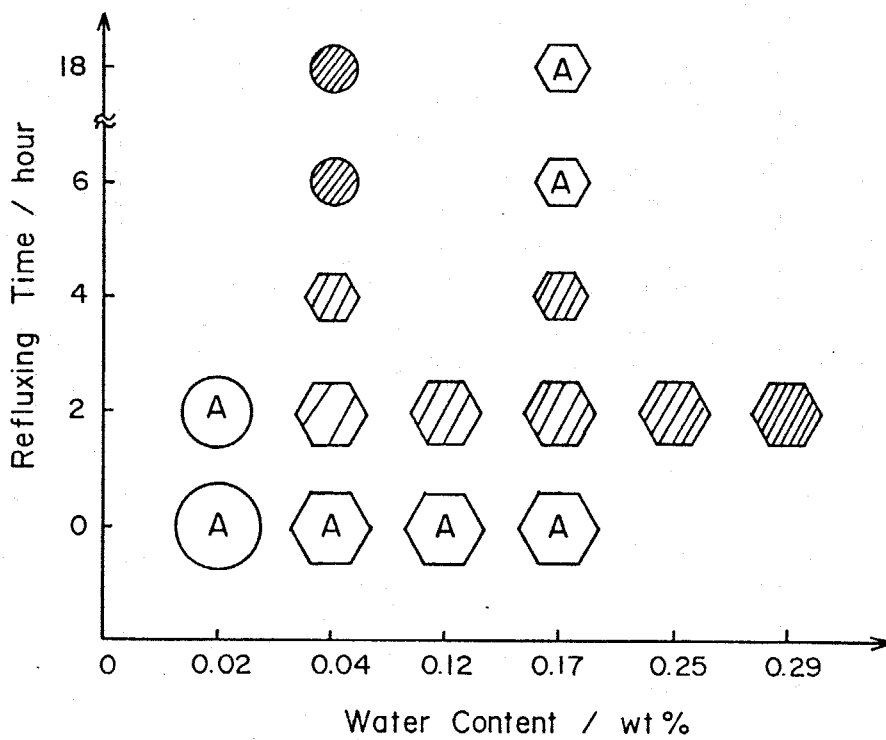


図4-20 原料溶液中の水分量や還流時間と生成粒子の形状、粒径、結晶性の関係を示した模式図

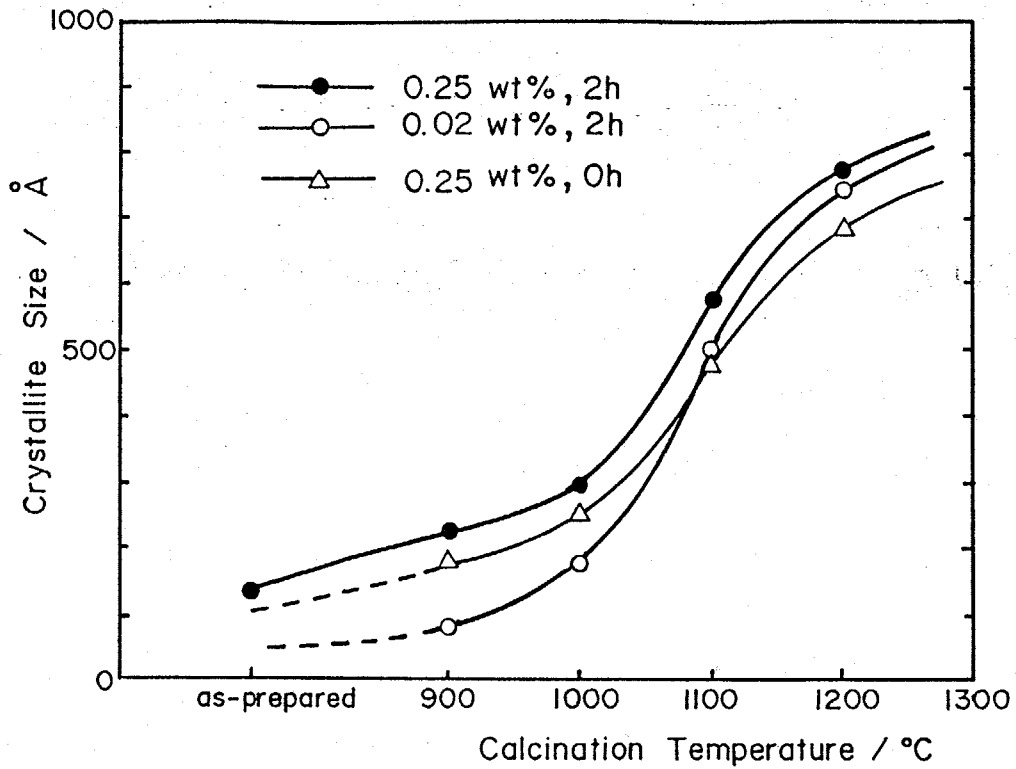


図4-21 種々の原料溶液から合成した微粒子の仮焼温度による結晶子径の変化

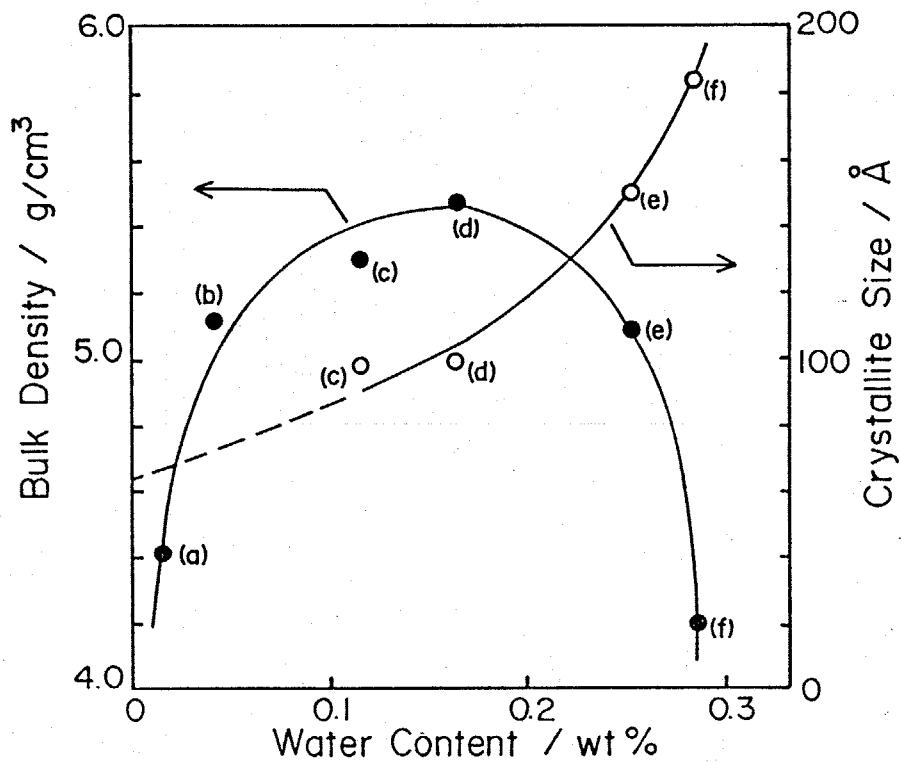


図4-22 原料溶液中の水分量と焼結体の密度の関係  
空气中, 1450°C, 12時間焼成

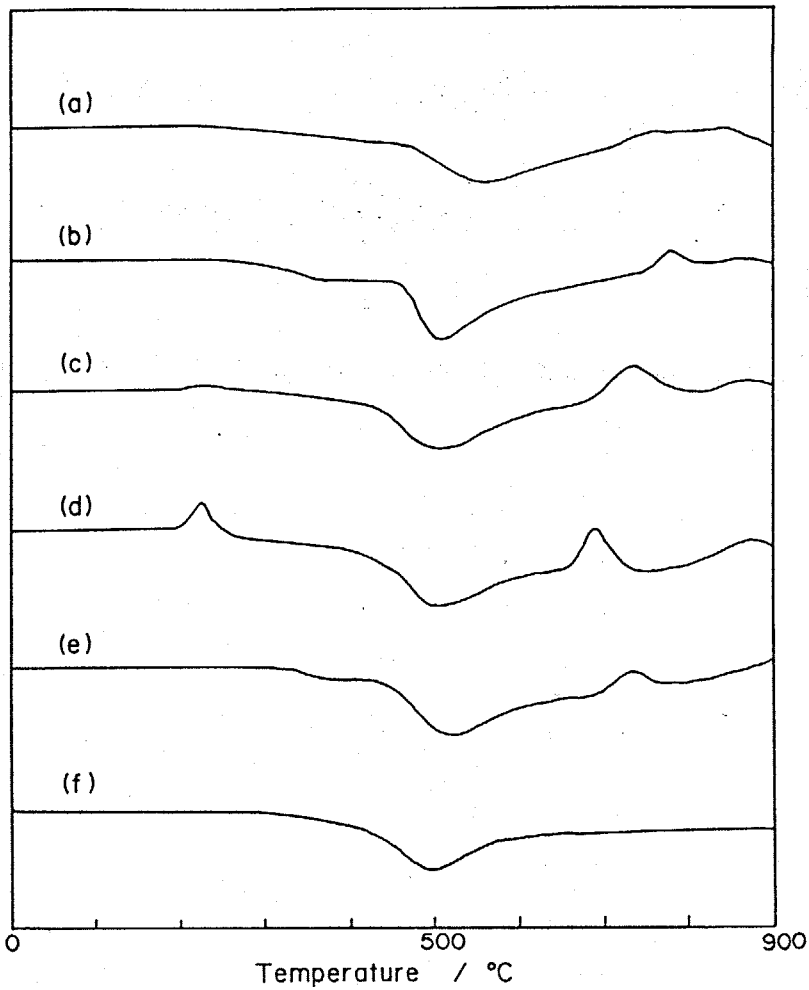


図4-23 種々の水分量の原料溶液から合成した粉末のDTGA曲線  
 昇温速度=10°C/min,原料溶液中の水分量および還流条件は図4-16と同じ

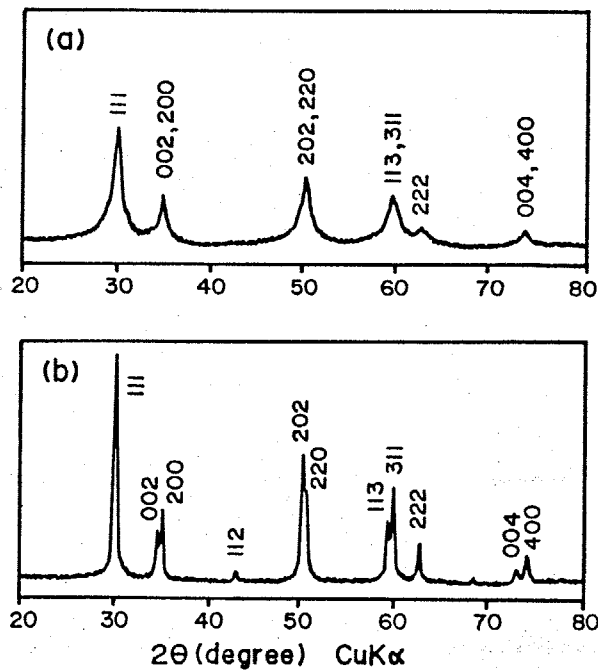


図4-24 2Y-ZrO<sub>2</sub>および6Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子の粉末X線回折図形

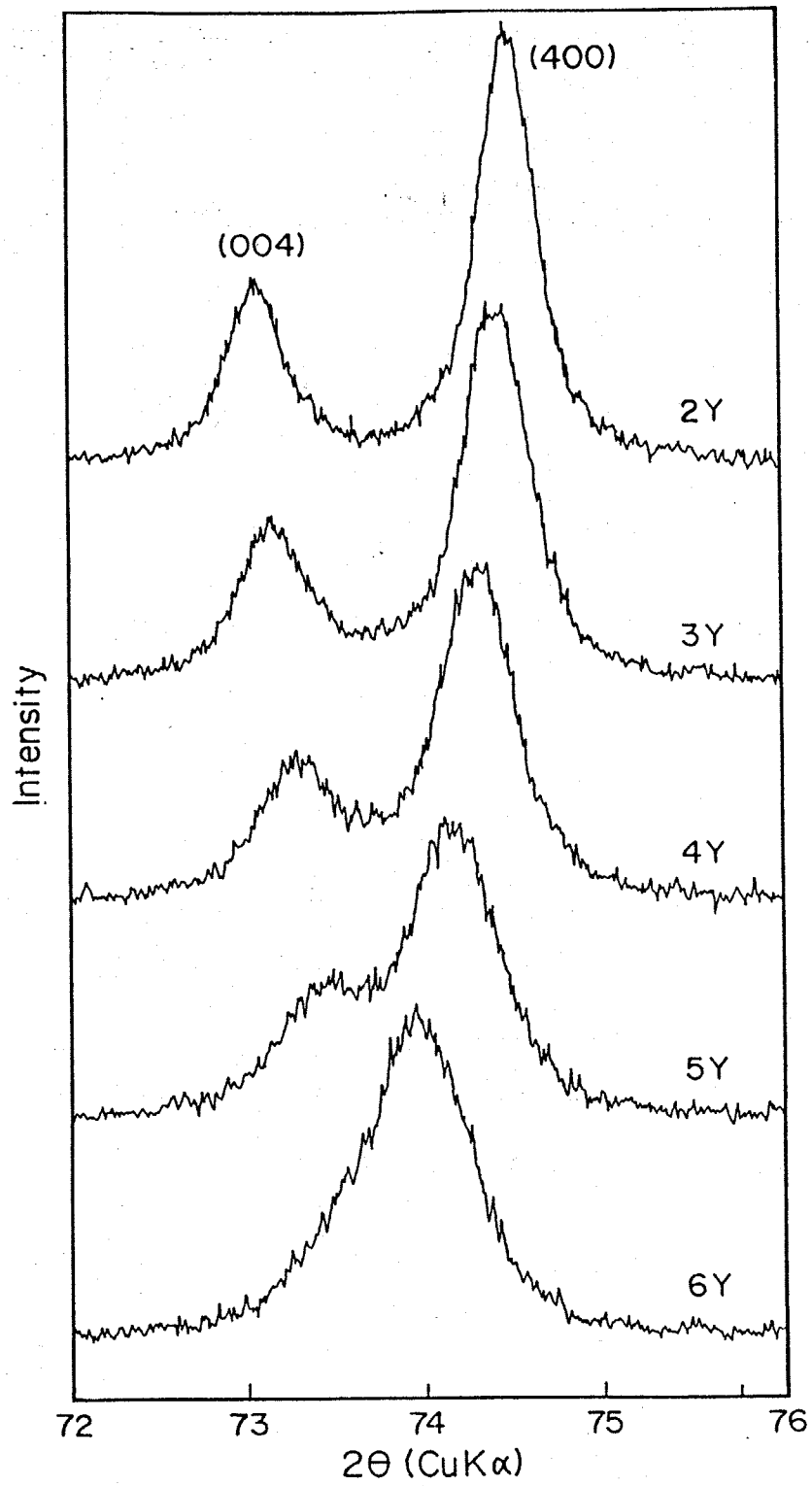


図4-25 2Yから6Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子の粉末X線回折図形

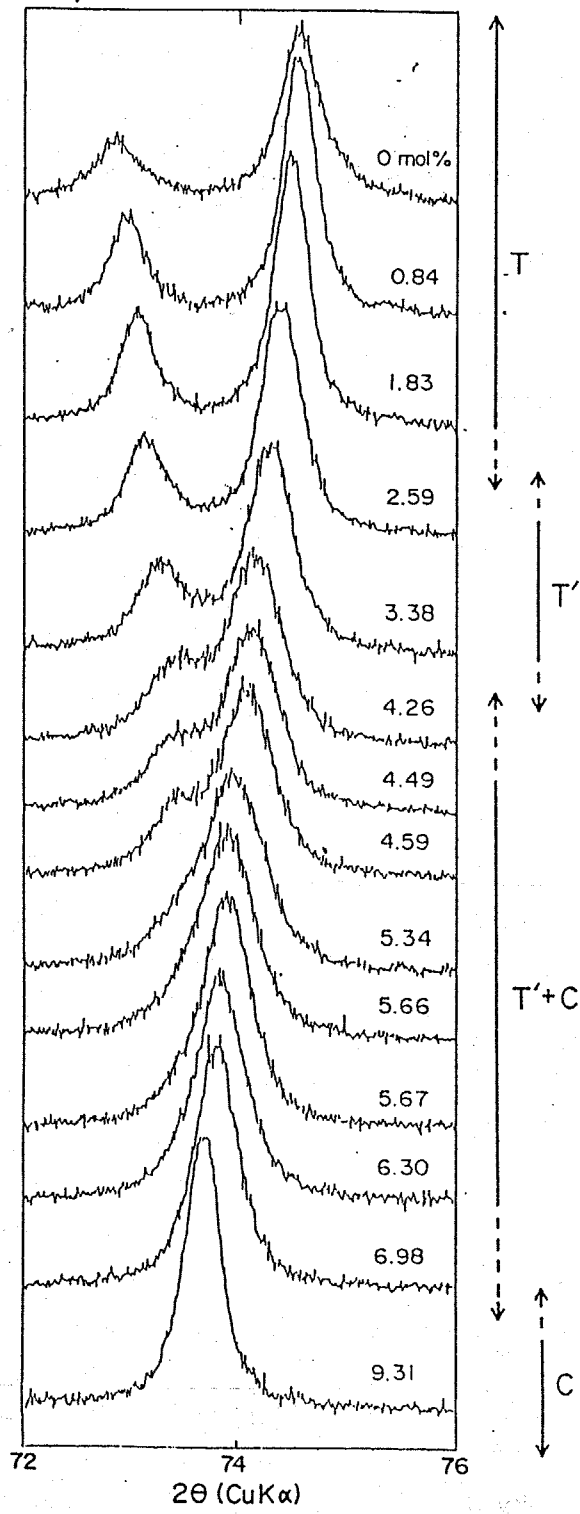


図4-26  $Y_2O_3$ を0-10mol%添加した $ZrO_2$ 微粒子の粉末X線回折図形

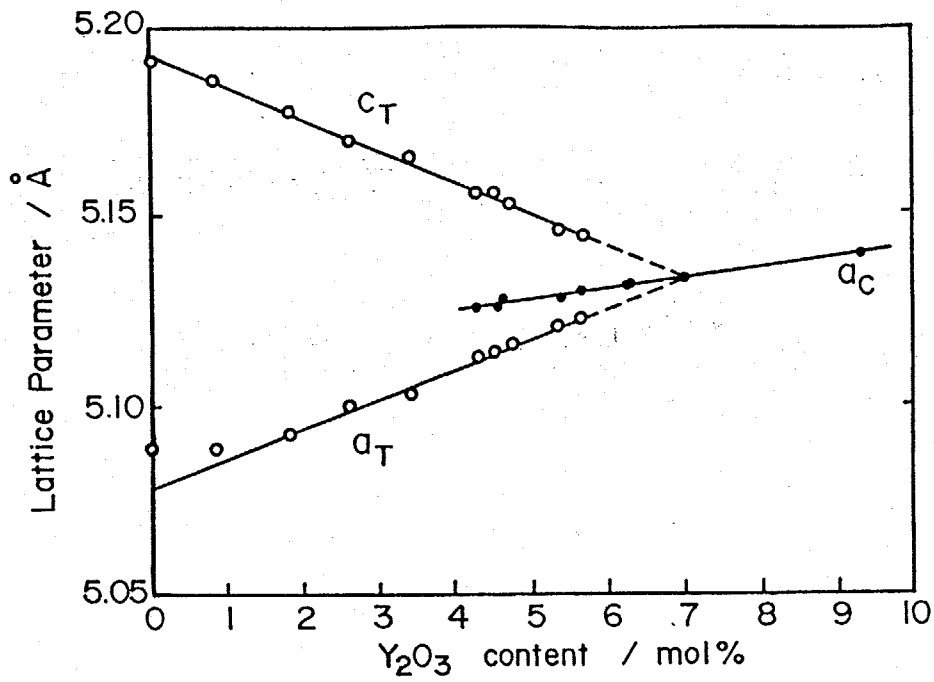


図4-27 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0-10mol%添加したZrO<sub>2</sub>微粒子中の正方晶および立方晶ZrO<sub>2</sub>の格子定数

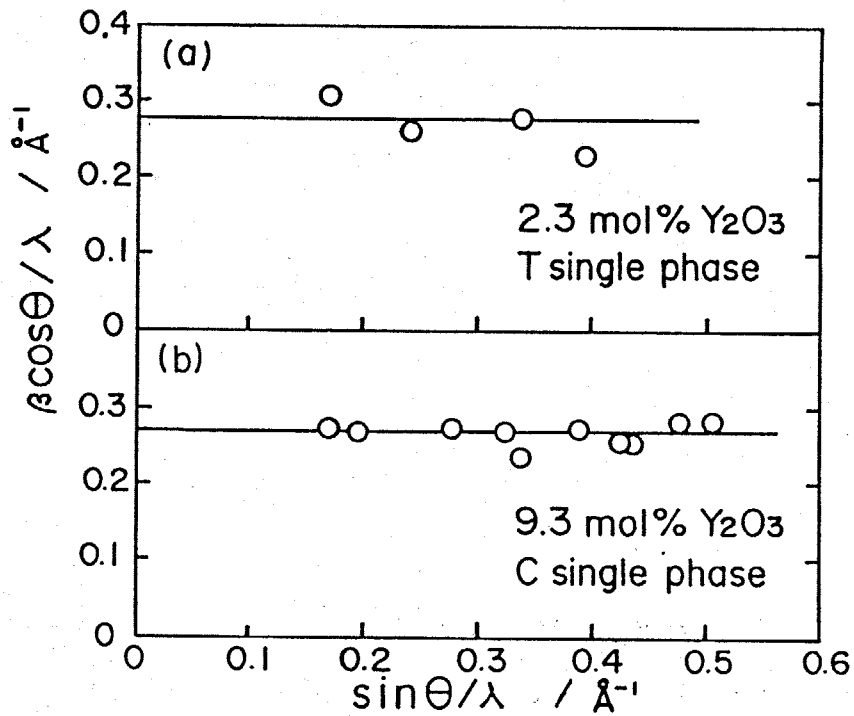


図4-28 立方晶および正方晶ZrO<sub>2</sub>微粒子のWilliamson-hallプロット

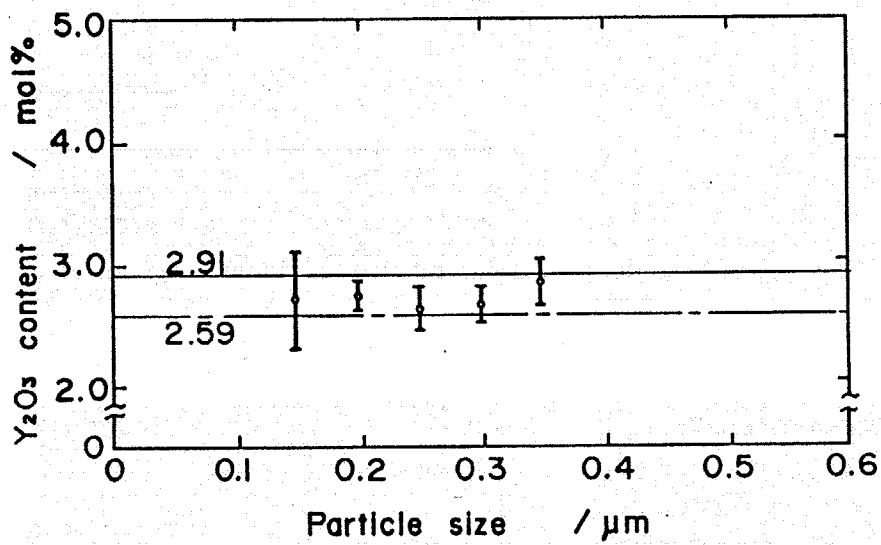


図4-29 3Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子の粒径と組成の関係

原料溶液の組成: 2.91 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol%

生成粉末の組成 (化学分析値): 2.59 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol%

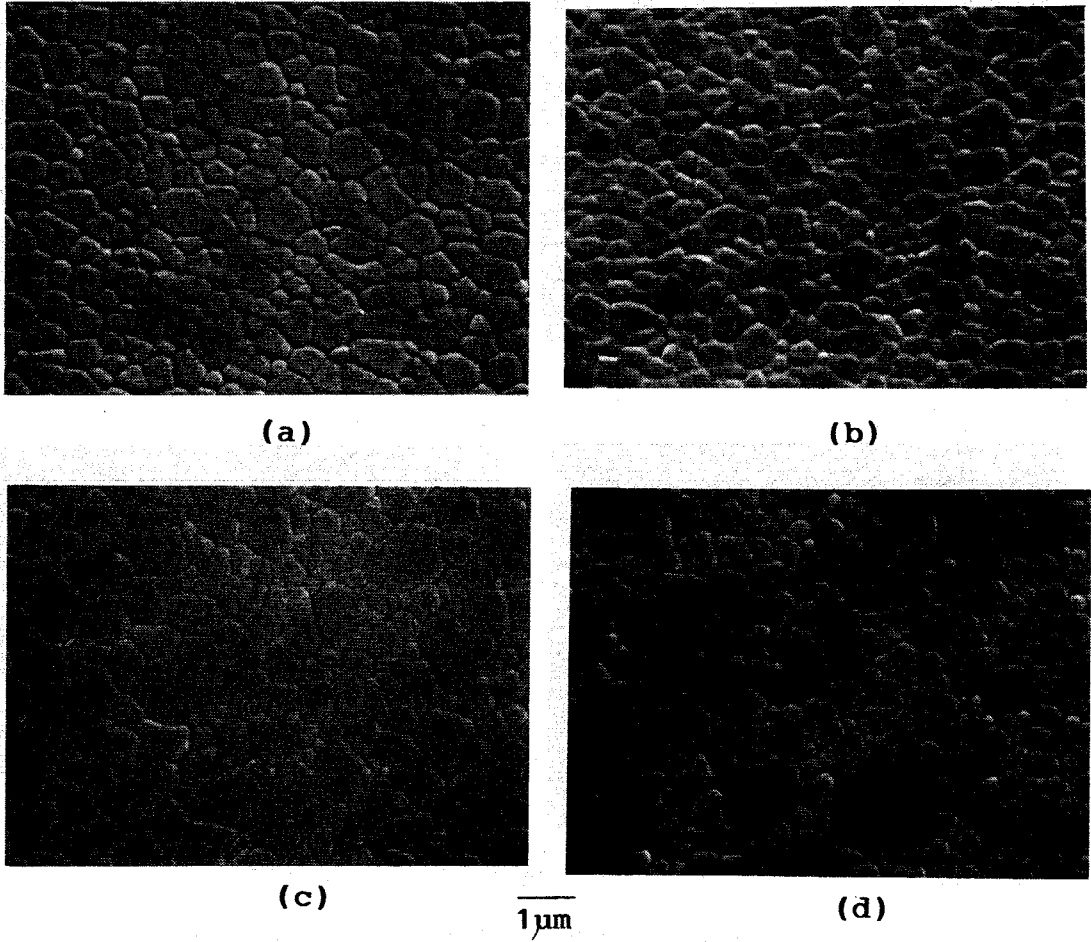


図4-30 2Yから6Y-ZrO<sub>2</sub>焼結体の断面のSEM写真

空气中, 1450°C, 12時間焼成

(a) 2Y-ZrO<sub>2</sub> (b) 3Y-ZrO<sub>2</sub> (c) 5Y-ZrO<sub>2</sub> (d) 6Y-ZrO<sub>2</sub>

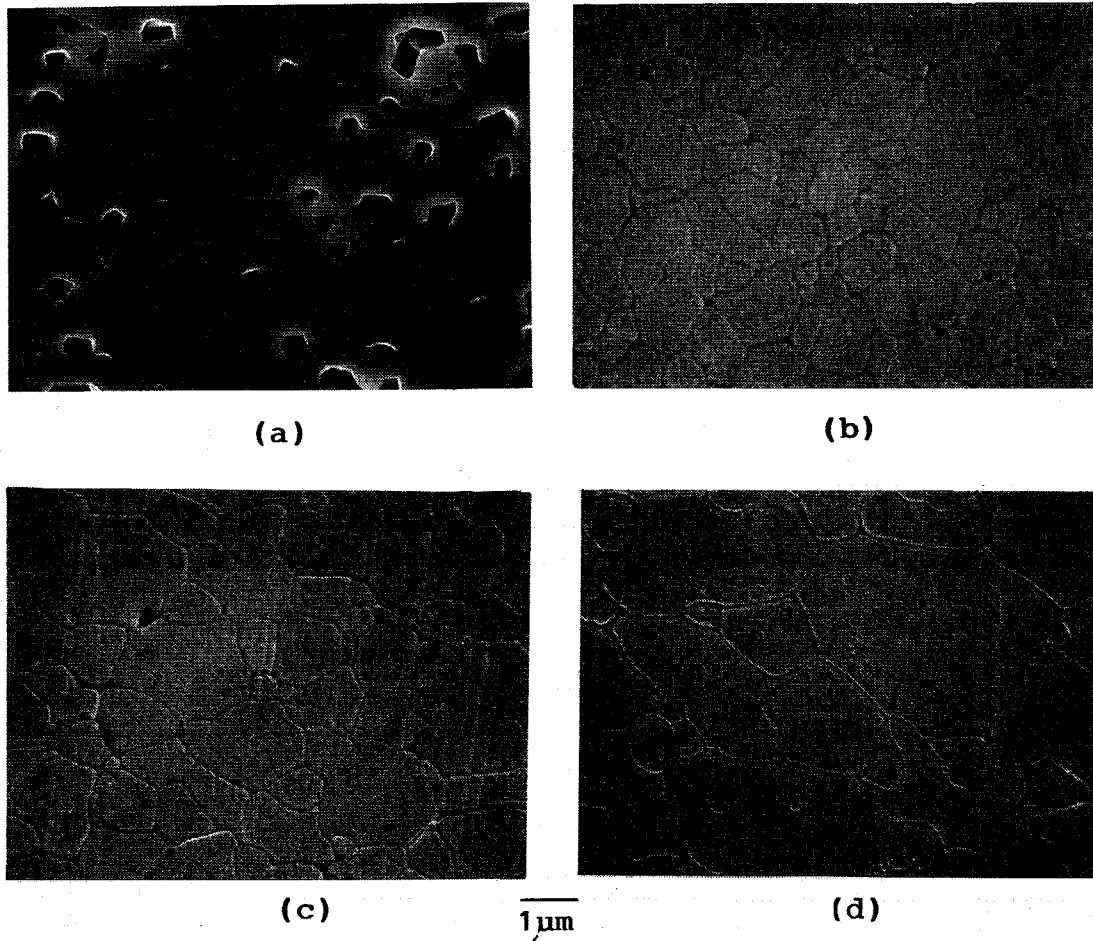


図4-31 2Yから6Y-ZrO<sub>2</sub>焼結体の断面のSEM写真  
 空气中, 1600°C, 8時間焼成

(a) 2Y-ZrO<sub>2</sub> (b) 3Y-ZrO<sub>2</sub> (c) 5Y-ZrO<sub>2</sub> (d) 6Y-ZrO<sub>2</sub>

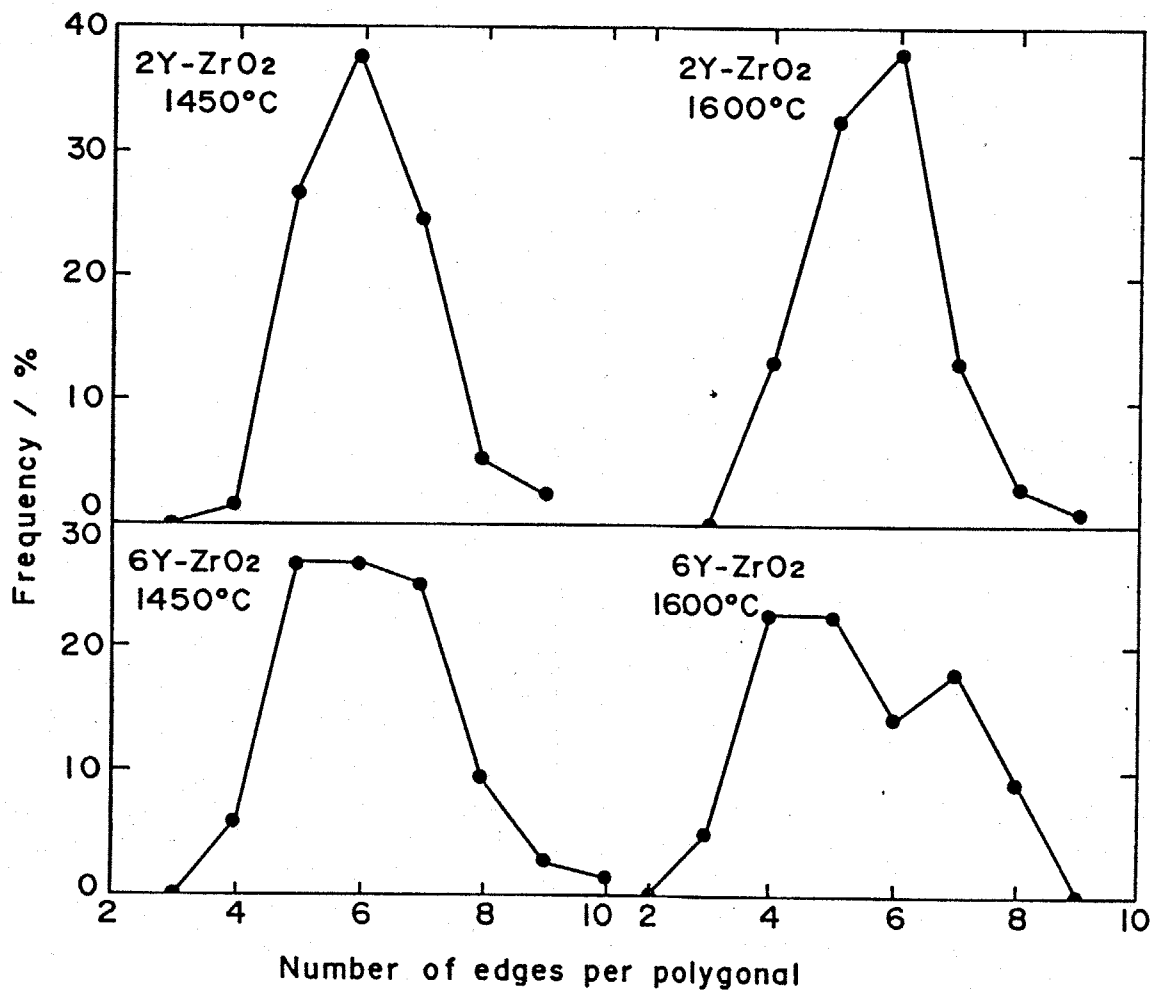


図4-32 焼結体断面の1個の粒子を取り囲む周りの粒子の数とその頻度の関係

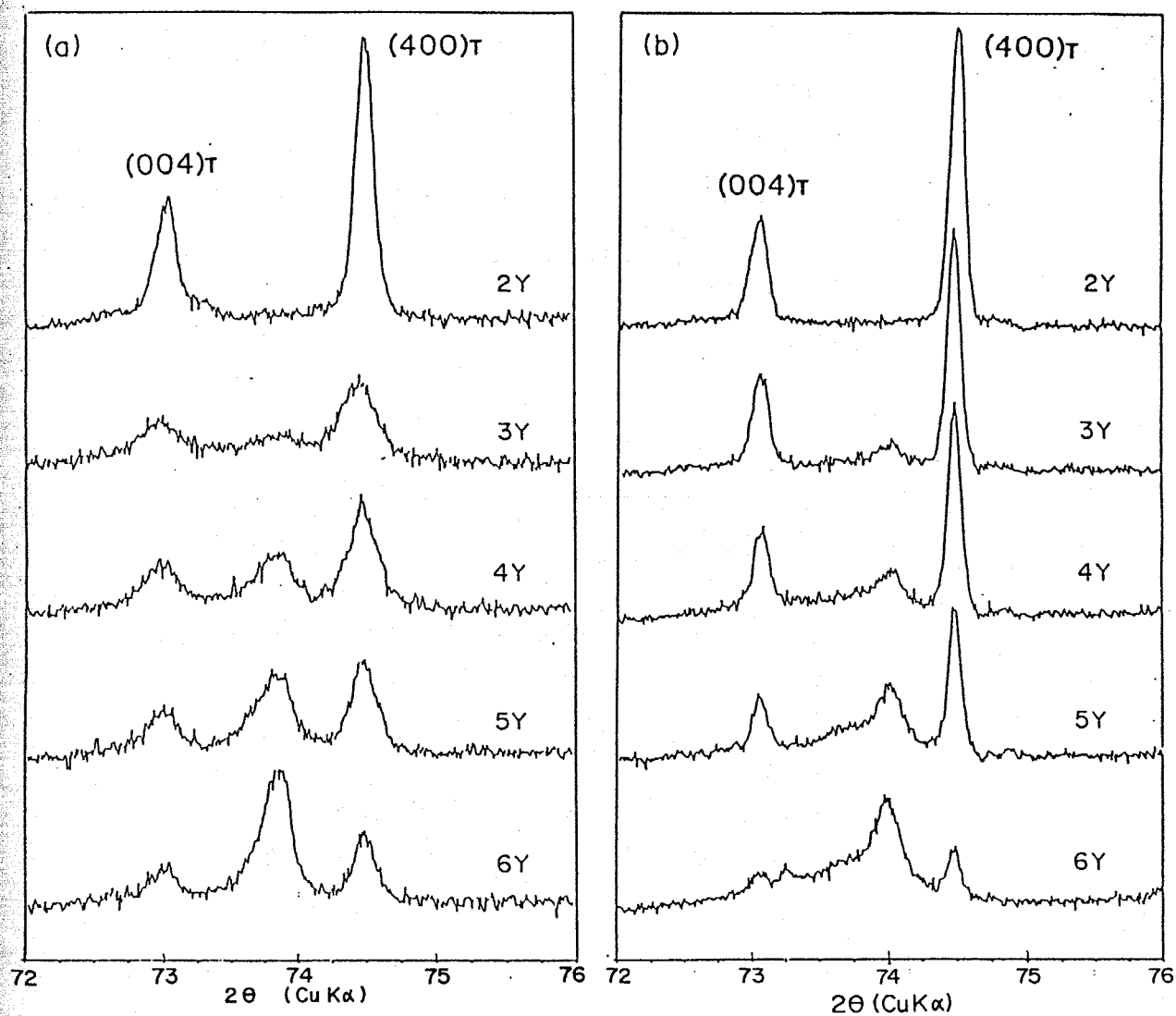


図4-33 2Yから6Y-ZrO<sub>2</sub>焼結体の粉末X線回折図形

(a) 1450°C、12時間焼成、(b) 1600°C、8時間焼成

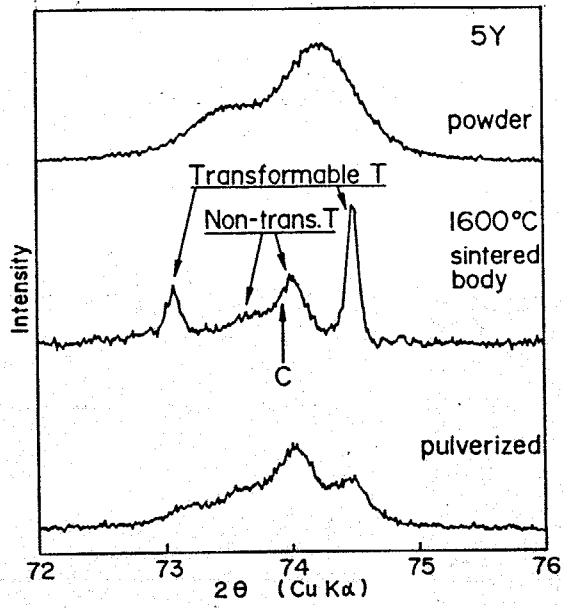


図4-34 5Y-ZrO<sub>2</sub>微粒子および焼結体の粉末X線回折図形

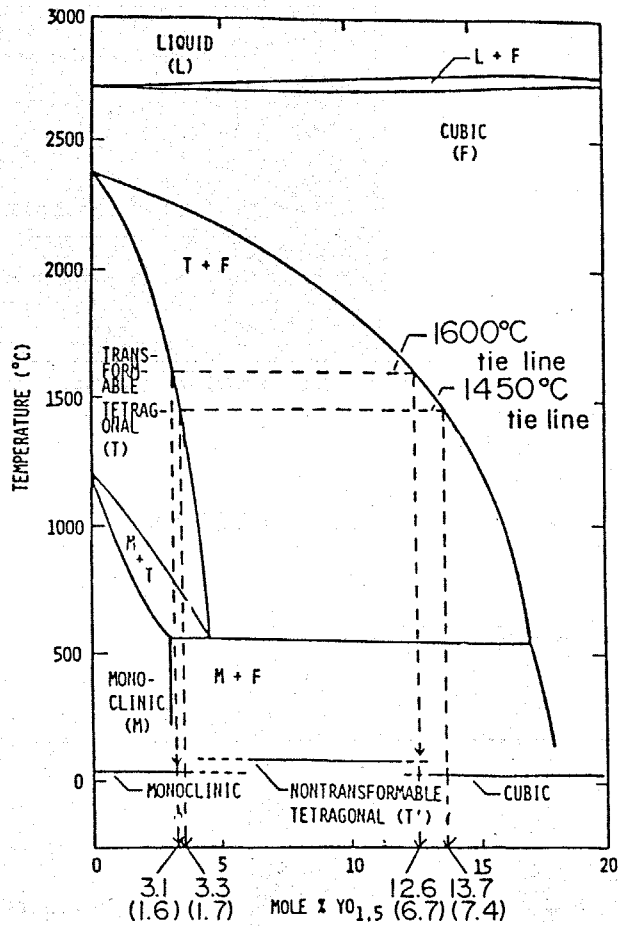
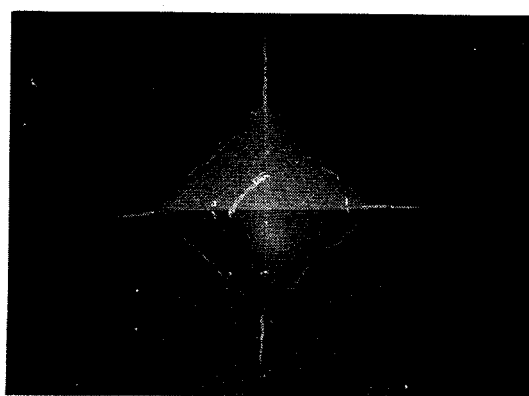


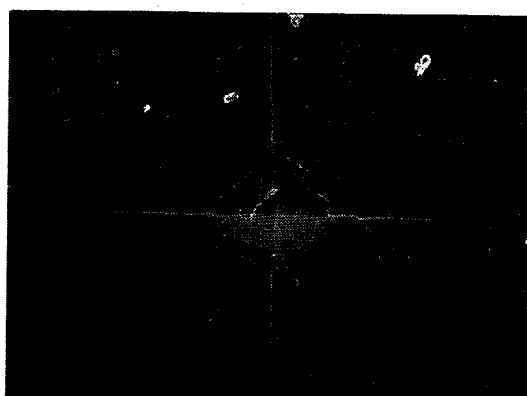
図4-35 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系状態図



(a)



(b)



(c)

200  $\mu$  m

図4-36 ピッカース圧痕のSEM写真

(a)  $2Y-ZrO_2$ , (b)  $3Y-ZrO_2$ , (c)  $4Y-ZrO_2$

空气中,  $1450^\circ\text{C}$ , 12時間焼成

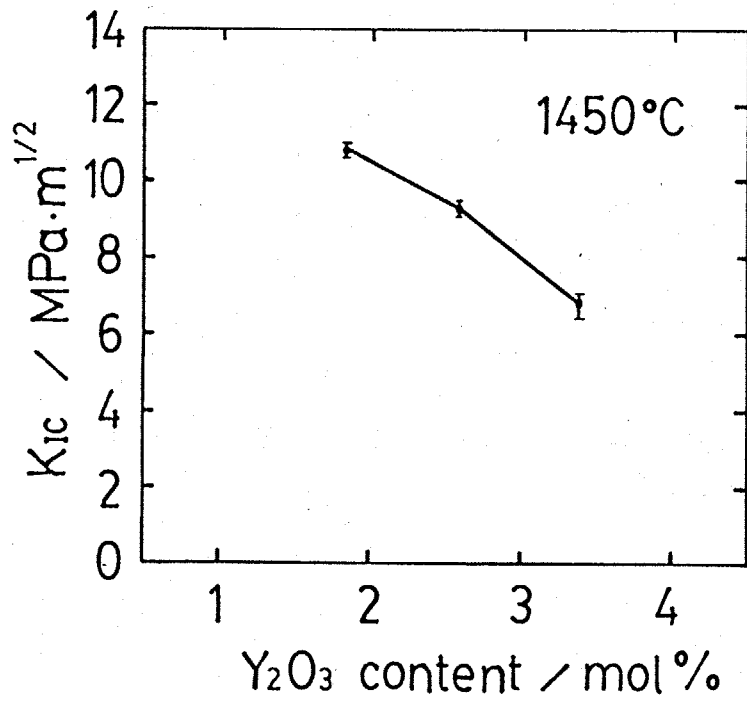


図4-37 2Yから4Y-ZrO<sub>2</sub>焼結体の破壊靱性値  
 空气中, 1450°C, 12時間焼成

## 参考文献

- 1) V. S. Stubican and S. P. Ray, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 534(1977)
- 2) J. R. Hellmann and V. S. Stubican, *ibid.*, 66, 260(1983)
- 3) J. M. Marder, T. E. Mitchell and A. H. Heuer, *Acta Met.*, 31, 387(1983)
- 4) D. Viechnicki and V. S. Stubican, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 292(1965)
- 5) C. F. Grain, *ibid.*, 50, 288(1967)
- 6) H. G. Scott, *J. Mater. Sci.*, 10, 288(1975)
- 7) V. S. Stubican, H. C. Hink and S. P. Ray, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 17(1978)
- 8) R. Ruh, K. S. Mazdiasni, P. G. Valentine and H. O. Bielstein, *ibid.*, c-190  
(1984)
- 9) 吉川昇, 須藤一, 日本金属学会誌, 50, 108(1986)
- 10) 吉川昇, 江田浩之, 須藤一, 日本金属学会誌, 50, 113(1986)
- 11) R. C. Garvie, R. H. Hannink and P. T. Pascoe, *Nature*, 258, 703(1975)
- 12) F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, 17, 225(1982)
- 13) A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Ruhle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 642  
(1982)
- 14) D. L. Porter, A. G. Evans and A. H. Heuer, *Acta Met.*, 27, 1649(1979)
- 15) N. Claussen and G. Petzow, *Proc. 4th Inter. Meeting on Modern Ceram. Tech.*, Saint-Vincent, Italy, 680(1979)
- 16) A. G. Evans and A. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 241(1980)
- 17) N. Claussen and M. R. Ruhle, pp. 137 in *Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I*. Edited by N. Claussen, M. Ruhle, and A. H. Heuer. *Am. Ceram. Soc.*, Columbus, OH, 1981
- 18) C. A. Andersson and T. K. Gupta, *ibid*, pp. 217
- 19) F. F. Lange and T. K. Gupta, *ibid*, pp. 217
- 20) T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold, *J. Mater. Sci.*, 13, 1464(1978)
- 21) 津久間孝, 窪田吉孝, 延谷宏治, 窯業協会誌, 92, 232(1984)
- 22) 片山 , 鈴木 , *ジルコニアセラミックス3*, 内田老鶴圃(1984)p. 1
- 23) 小林啓佑, *化学総説 No. 48超微粒子*, 日本化学会編, 学会出版センター(1985)

- 24) P. H. Rieth, J. S. Reed and A. W. Naumann, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55, 717(1976)
- 25) M. A. C. G. van de Graff, K. Keizer, and A. J. Burggraff, *Sci. Ceram.*, 19, 83 (1979)
- 26) K. Haberko, *Ceram. Intl.*, 5, 148(1979)
- 27) P. H. Rieth, J. S. Reed and A. W. Naumann, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55, 717(1978)
- 28) M. A. C. G. van de Graff, T. van Dijk, M. de Jongh, and A. Buggraff, *Sci. Ceram.*, 9, 75(1977)
- 29) K. S. Mazdidasni, C. T. Lynch and J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 532(1967)
- 30) K. Keizer, M. V. Hemert, M. A. C. G. Van de Graaf and A. J. Burggraff, *Solid State Ionics*, 16, 67(1985)
- 31) M. A. C. G. Van de Graaf, J. H. H. Ter Maat and A. J. Burggraff, *J. Mater. Sci.*, 20, 1407(1985)
- 32) B. Fegley, Jr. and E. A. Barringer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 32, 187(1984)
- 33) B. Fegley, Jr., P. White and H. K. Bowen, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 1115(1985)
- 34) K. S. Mazdidasni, C. T. Lynch and J. S. Smith, *Inorg. Chem.*, 5, 342(1966)
- 35) L. M. Brown and K. S. Mazdidasni, *ibid.*, 9, 2783(1970)
- 36) 諏訪佳子, 杉本良樹, 中重治, 粉体および粉末冶金, 25, 164(1978)
- 37) B. E. Yoldas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 387(1982)
- 38) R. A. Miller, J. L. Smialek and R. G. Garlick, pp241, in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I. Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer, *Am. Ceram. Soc.*, Columbus, OH, 1981
- 39) R. A. Miller, J. L. Smialek and R. G. Garlick, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62, 1355 (1983)
- 40) B. Fegley, Jr., P. White and H. K. Bowen, *ibid.*, 64, 1115(1985)
- 41) H. G. Scott, *J. Mater. Sci.*, 10, 1527(1975)
- 42) V. Lanteri, A. H. Heuer and T. E. Mitchell, pp. 118, in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I. Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer. *Am. Ceram. Soc.*, Columbus, OH, 1981
- 43) R. E. Benner and A. S. Nagelberg, *Thin Solid Films*, 84, 89(1981)
- 44) V. S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 17(1978)

- 45) C. Pascual and P. Duran, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 23 (1983)
- 46) V. I. Gorelov, S. F. Pal'quev, *Izv. Acad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.*, 13, 181 (1977)
- 47) R. E. W. Caselton, *Phys. Stat. Sol.*, (a)2, 571 (1970)
- 48) D. Lover, M. T. Mesnier and J. C. Niepce, *J. Mater. Sci.*, 19, 716 (1984)
- 49) W. H. Hall, *Proc. Phys. Soc.*, 62, 741 (1949)
- 50) T. Ekstrom, C. Chatfield, W. Wruss and M. M-Schreiber, *J. Mater. Sci.*, 20, 1266 (1985)
- 51) H. P. Klug and L. E. Alexander, pp. 618, *X-ray Diffraction Procedures*, John Willey & Sons New York, 1974
- 52) M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 443 (1969)
- 53) 新原皓一, セラミックス, 20, 12 (1985)
- 54) 孫宏栄, 篠崎和夫, 植松敬三, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 窯業協会誌, 90, 537 (1982)
- 55) 佐久間健人, 須藤一, ジルコニアセラミックス 3, p. 15, 内田老鶴圃 (1983)
- 56) R. Chaim, M. Ruhle and A. H. Hever, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 427 (1985)
- 57) T. Sakuma, Y. Yosigawa and H. Sato, *J. Mater. Sci.*, 20, 1085 (1985)
- 58) R. C. Garvie and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 152 (1972)
- 59) F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, 17, 255 (1982)
- 59) 津久間孝次, 窪田吉孝, 延谷宏治, 窯業協会誌, 92, 233 (1984)
- 60) 正木, 昭和60年窯業協会年会講演予稿集, p. 665

## 5章 PZT微粒子の合成と組成変動

### 5-1 はじめに

噴霧熱分解法では噴霧された液滴が熱分解により最終的に酸化物粒子に変化する際に、溶液中に含まれる溶質や熱分解条件により、異なった熱分解過程を経て酸化物粒子が生成する。すなわち、液滴中に①固体の原料塩が析出し、これが熱分解して酸化物粒子になる場合、②析出した原料塩が一度融解して融液が熱分解する場合、③原料の金属アルコキシドが加水分解と縮重合して非晶質ゲルを生成し、ゲルが熱分解して酸化物粒子が生成する場合がある。①と②は従来より行なわれている噴霧熱分解法であり、③は本研究により初めて行なわれた噴霧熱分解法である。また生成する酸化物粒子の種類にも、①定比組成の酸化物、②固溶体、③複数の酸化物の混合物、④非晶質酸化物等がある。

本章では、酸化物粉末の固相反応を用いた一般的な方法ではPZTの原料酸化物であるPbOの蒸気圧が高いために仮焼中で揮散しやすく均一な組成の粉末が得にくい擬二成分系固溶体である $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  微粒子を合成し、粒子の組成変動について検討した。

### 5-2 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 微粒子の合成

#### 5-2-1 はじめに

$\text{PbTiO}_3$ と $\text{PbZrO}_3$ を端成分とする固溶体は、全組成領域において完全に固溶し、 $\text{PbTiO}_3$ への $\text{PbZrO}_3$ の固溶量が増加して53.5mol%以上になると結晶構造が正方晶から菱面体晶に転移(Morphotropic転移)する。この固溶体の電気機械結合係数は相転移が起こる組成において急激に増大して極大となり、 $\text{PbZrO}_3$ の固溶量が増加すると急激に減少する<sup>1)</sup>。圧電特性の優れたPZTを合成するためには $\text{PbTiO}_3$ と $\text{PbZrO}_3$ の組成を厳密にMorphotropic境界組成に制御する必要がある。またPZT粉末は有機物樹脂と複合化して圧電コンポジット材料としても利用されており、コンポジット材料用粉末には粒子径が均一で形状に異方性がないことや個々の粒子の組成、特にPZTの電気的特性に大きな影響を及ぼすPZT中のZr/Tiの原子比にばら

つきがないことが望まれている。PbO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>の固相反応によるPZT粉末にはTiとZrの組成変動が生じ易いこと<sup>2-5)</sup>、組成を均一にするために長時間の仮焼が必要なこと、仮焼時に原料のPbOが揮散する<sup>6)</sup>などの製造上の問題がある。

本章では、PZTの構成元素の中で特に圧電特性に大きな影響を与えると考えられるPZT中のZrとTi原子の分布を均一にするために、ZrとTiの原料にはアルコール中に容易に均一に溶解し、また熱分解挙動も似ているZrとTiのアルコキシドを、Pbの原料にはアルコールに対する溶解度が大きい酢酸鉛を用いた。そして、ZrとTi原子の分布が均一な原料溶液を超音波噴霧器を用いた噴霧熱分解により、ZrとTi原子の分布が均一でしかも粒径分布も狭いPZT球状微粒子を合成することを試みた。また、熱分解条件によっては合成途中で蒸気圧の高いPbO(1mmHg-943°C, 100mmHg-1265°C)が生成し粒子表面から揮散する可能性もあるために、さらにPbの原料にもアルコキシドを用い、あらかじめ原料のPb, Zr, Tiのアルコキシドを重合させた<sup>7)</sup>原料溶液を調製してPZT粉末を合成した。そして、得られた粉末中の個々の粒子の組成、特にPZTの電気的特性に大きく影響するPZT中のZr/TiやPb/Pb+Zr+Tiといった原子比やその分布を調べた。

### 5-2-2 原料溶液の調製

原料溶液は、主に溶液中のZrとTi原子の分布を均一にする目的で調製した原料溶液Aと、Zr, TiさらにPb原子までも含めて、均一に調製した原料溶液Bの2種類を用いた。図5-1に2種類の原料溶液の調製方法を示した。

原料溶液Aでは、ZrとTiの原料には溶媒のアルコールに容易に溶解するジルコニウムテトラブトキシド (Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, 添川理化学製) とチタンテトライソプロポキシド (Ti(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, 添川理化学製) を用い、Pbの原料にはアルコールに対する溶解度の大きな酢酸鉛 ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb·3H<sub>2</sub>O, 特級, 和光純薬製) を用いた。原料溶液は最終的に溶液中の酢酸鉛の濃度が0.03mol/l、Ti(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>とZr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>の濃度がそれぞれ0.015mol/lとなるようにし、酢酸鉛はメタノールに、TiとZrのアルコキシドはメタノールと同量のエタノールにそれぞれ溶解し、この2種類の溶液を混合した後、さらに還流処理(窒素気流中, 65°C, 4時間)を行なった。

原料溶液Bでは、Zr, Ti原子だけではなくさらにPbも含めて均一な原料溶液を得るために、Pbの原料にも鉛イソプロポキシド (Pb(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, 純度99%, トリケミカ

ル製)を用いた。鉛イソプロポキシドはアルコールへの溶解度は小さいがアルコール中で還流処理することによりTiやZrのアルコキシドとある程度共重合体を形成する<sup>7)</sup>のでZr, Ti, Pb原子が均一に分布した原料溶液が期待できる。原料溶液Bは最終的に溶液中の $\text{Pb}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_2$ の濃度が $0.03\text{mol/l}$ ,  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ と $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ の濃度がそれぞれ $0.015\text{mol/l}$ となるようにした。最初に所定量の $\text{Pb}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_2$ をエタノール中に加え $75^\circ\text{C}$ で2時間窒素気流中で還流処理して完全に溶解した後、この溶液に所定量の $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ を加えて $75^\circ\text{C}$ で2時間、さらに $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を加えて $75^\circ\text{C}$ で2時間窒素気流中で還流処理してPb, Ti, Zrを含むエタノール溶液を調製した。

A, B溶液の組成はともにPZT中のZrとTi原子の数を等しくするためにそれぞれの酸化物のモル比に換算して $\text{PbO}:\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2=2:1:1$ になるように調製した。溶媒のメタノールやエタノールはモレキュラシーブス(3A 1/8, 和光純薬製)によってあらかじめ脱水処理を行い水分量をおよそ $500\text{ppm}$ に減少させて、アルコキシドが還流処理中に加水分解して酸化物微粒子の沈澱を生成するのを防いだ。以後原料溶液Aから合成した粒子を粒子A、原料溶液Bから合成したものを粒子Bと呼ぶ。

なお、噴霧熱分解に用いた装置および詳細な合成条件は2章および3章で合成した装置や合成条件と同じである。

### 5-2-3 合成粒子の形状

原料溶液Aを $500, 700, 900^\circ\text{C}$ で噴霧熱分解して合成した粒子のSEM写真を図5-2に示す。いずれの温度で合成した粒子もほぼ真球状であるが、 $900^\circ\text{C}$ で合成した粒子の表面には凹凸があり、さらに多数の微小粒子が付着している。この微小粒子は、EDXによる組成分析の結果、Pbの濃度が異常に高いことがわかった。

$700^\circ\text{C}$ 以下の温度で合成した粒子の表面は $900^\circ\text{C}$ で合成した粒子と比べると滑らかであり、また粒径や粒径分布は合成条件に依らずほぼ一定である。原料溶液Aから $700^\circ\text{C}$ で合成した、代表的な粒子の粒径分布を図5-2に示した。粒径分布はほぼ対数正規分布を示しており、幾何平均径および幾何標準偏差値はそれぞれ $0.39\mu\text{m}$ ,  $1.48$ で、前章までで示した $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ および $\text{SrTiO}_3$ 粒子の粒子径や粒径分布とはほぼ同じである。粒子の形状や大きさは合成する物質の物性よりもむしろ、噴霧熱分解装置、原料溶液の溶質濃度、溶媒の種類、溶液の粘度などの合成条件に大きく依存するものと考えられる。

表5-1に原料溶液Aから700℃で合成した直後の粒子、さらに300, 500および700℃で2時間仮焼した粒子のTEMにより測定した粒子径、BET法で求めた比表面積値およびこれから算出したBET径を示した。合成直後の粒子のTEM径とBET径との違いは、粒子表面のわずかな凹凸が、 $d_{BET}$ 値を大きく変化させることを考慮すれば両者に差があると考えよりもほぼ類似の粒径とみなすことができる。また仮焼温度によるTEM径やBET径の変化もほとんどなく、ほぼ一定と見なすことができる。図5-4は原料溶液Bから合成した粒子のSEM写真で、原料が異なっても合成条件が同じであれば粒子の形や粒径はほぼ同じである。

### 5-3 PZT粒子の組成および組成変動

#### 5-3-1 合成直後のPZT粒子の組成

原料溶液Aから合成した直後の粒子中には、わずかに原料のアルコキッドが完全に熱分解が完了しないまま残っていたり、溶媒のアルコールが粒子の表面に吸着している。EDXにより粒子の組成分析を行なう際に、粒子中に揮発成分を含んでいると測定値の誤差が大きくなったり測定装置に悪い影響を及ぼすため、すべての粒子は組成分析を行なう前に空气中550℃で仮焼し未分解原料を完全に分解した。仮焼による粒子の形状、表面積、組成の変化はほとんどない。

図5-5に原料溶液Aより500, 700, 900℃で合成した個々の粒子の組成分布を粒子中に含まれるZr/(Zr+Ti)とPb/(Pb+Zr+Ti)の原子比のヒストグラムで示した。ここで、粒子中のZrとTi原子の濃度比 (Zr/(Zr+Ti)) およびPb原子の濃度比 (Pb/(Pb+Zr+Ti)) は、以下では簡単にそれぞれZr濃度およびPb濃度と呼ぶことにする。Zr濃度の分布は合成温度にほとんど関係なくほぼ0.4~0.6の範囲で一定であるが、Pb濃度は合成温度によって分布の広がりが大きく異なる。500, 700℃ではPb濃度の分布は0.45から0.55でむしろZr濃度分布よりも狭い。しかし900℃で合成した粒子はPb濃度の分布が広がり、また平均Pb濃度も小さくなる。図5-6に500, 700および900℃で合成した粒子の平均組成及び組成分布を示した。Zr濃度はそれぞれ0.51, 0.48および0.49で合成温度によらずほぼ一定であり、原料溶液中のZr濃度である0.50ともほぼ等しい。粒子中のPb濃度は、500℃と700℃で合成した粒子がそれぞれ0.52, 0.51で合成温度によらずほぼ一定であるが、900℃で合成した粒子で

は 0.46となり700°Cで合成した粒子と比べて低い。また、900°Cで合成した粒子中にはPb濃度が異常に低い粒子もみられた。

900°Cで合成した粒子のPb濃度が低いのは、合成温度がPbOの融点(886°C)以上であることや、合成直後の粒子の表面にはPb濃度の高い微粒子が多数付着している(図5-2(c))ことから、熱分解時に粒子中のPb成分が選択的に粒子の表面から気相中へ揮散したためであると考えられる。

原料溶液Aから700°Cで合成した粒子Aの粒径と組成の関係を図5-7に示した。図5-7(a)に示したように個々の粒子のZr濃度は粒径に関係なくほぼ一定である。図5-7(b)に示した個々の粒子のPb濃度はZr濃度に比べて全体的にばらつきが大きく、また粒径とPb濃度には相関性がない。PbOの融点以下で合成した場合でも、粒子の大きさに関係なく粒子相互でのPb濃度のばらつきが大きいことがわかる。もしPb成分の揮散が原因でPb濃度に変動が生じるのであれば、粒径の小さな粒子ほど相対的に表面積が大きいためPb成分が揮散しやすく、Pb濃度が減少するはずであるがそのような傾向はみられない。このばらつきの原因は現在不明であるが、次節で述べるようにPb原子が粒子内に均一に分布していない可能性もあり、この偏析がEDXの分析に影響を及ぼしていることも考えられる。

原料溶液Bから700°Cで合成し更に550°Cで仮焼した粒子BのZr濃度とPb濃度のヒストグラムを図5-8に示した。Zr濃度とPb濃度のいずれも同様な分布の広がりがある。図5-6中に示したように同じ700°Cで合成した粒子Aと粒子Bの組成とその分布を比較すると、原料溶液の調製方法の違いによらずほぼ同じ濃度と濃度分布になっている。

### 5-3-2 PZT粒子の加熱変化

粒子の形状や組成が均一な原料溶液AおよびBから700°Cで合成した粒子のDTA-TG曲線を図5-9に示す。粒子A、粒子Bのいずれも500°C以下の発熱や重量減少は、未反応の原料や、粒子の表面に吸着している溶媒の熱分解によるものと考えられる。500°C以上ではTGやDTA曲線に大きな変化が見られない。原料溶液AおよびBから700°Cで合成した粒子をさらに550°Cで2時間仮焼すると、未反応原料や吸着している溶媒は完全に消滅し、粒子中にはXRDにより結晶性の低いPZTが、原料溶液Aから合成した粒子中にはさらにわずかなPbOが同定された。また700°Cで2時間仮

焼するとA, Bいずれの粒子中にも結晶性の低いPZT相だけが同定された。酸化物粒子の固相反応によりPZTを合成する場合、仮焼時に原料のPbOが揮散しやすいことや、反応途中で $PbTiO_3$ や $ZrTiO_4$ 相などの中間生成物が生成することが報告<sup>8,9,10)</sup>されているが、550, 700および900°Cで2時間仮焼処理した粒子中にはこれらの中間生成物はみられなかった。

### 5-3-3 PZT粒子の加熱による組成変動

原料溶液AおよびBから700°Cで合成した粒子の結晶性や、PZT相の組成の均一性を調べるために、さらに空气中で700および900°Cでそれぞれ8時間、また、原料溶液Aから合成した粒子の一部はPbOの揮散を抑えるために白金チューブに封入して900°Cで8時間仮焼した。

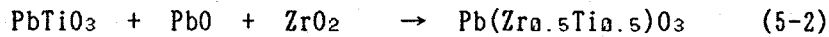
それぞれの条件で仮焼した粒子のZr濃度とPb濃度、粒子中に存在する相、得られたPZTの格子定数さらにPZTの格子定数と組成との関係<sup>3)</sup>から推定したPZT相中に含まれるZr濃度も併せて表5-2に示した。700°Cで合成しさらに空气中700°Cで仮焼した粒子Aは、EDXによれば、仮焼による粒子中のZr濃度やPb濃度の変化はなく、XRDにより仮焼後の粒子中には、結晶性の低いPZT相だけが同定された。PZT相のa軸の長さから推定したPZT相中のZr濃度は0.45であり粒子全体のZr濃度の0.48とほぼ同じと見なすことができる。しかし700°Cで仮焼した場合にはXRDの回折ピークがブロードであることから、PZTの結晶性が悪くまた粒子中にはまだ未反応の $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , PbOもかなり含まれていることが考えられる。

空气中900°Cで仮焼した粒子は、仮焼によりそれぞれの粒子間のZr濃度の変動が大きくなったが、平均濃度は仮焼前後で変わらない。しかし、Pb濃度は明らかに減少した。Zr濃度の変動が大きくなった原因については、Zr濃度そのものが変化したというよりも、むしろPbの揮散により粒子内部でPb濃度の変動が生じ、このためPb原子によるZr-K $\alpha$ , Ti-K $\alpha$ 線吸収が変化し、EDXによるZr濃度の測定に誤差が生じたものと考えられる。XRDによれば粒子中にはPZTと $ZrO_2$ の2相が同定された。格子定数から推定したPZT相中のZr濃度は0.40で、EDXにより測定した粒子中のZr濃度の0.51よりもかなり低い。

仮焼中でのPbOの揮散を防いだ場合には、900°Cで仮焼した場合でも $ZrO_2$ 相の生成はみられず、格子定数から推定したPZT相中のZr濃度は0.48で、EDXによる粒子

全体のZr濃度の0.49とほぼ一致した。

PbO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>の固相反応によるPZTの生成反応は



式(5-1)と式(5-2)の2つの反応が順次進み最終的に原料組成と同じPZTが生成すると考えられている<sup>9)</sup>。しかし、PZTの生成反応途中でPbOが揮散し、粒子全体のPb濃度が減少すると、粒子全体のZr濃度に変化がなくても、式(5-2)の反応が進まずにPZT相中に含まれるZr濃度は低くなる。またPZTの平衡状態図によればPb濃度が定比組成の0.5より低い場合には、PZTとZrO<sub>2</sub>の2相共存になり、PZT相中のZr濃度は生成したZrO<sub>2</sub>分だけ低くなる<sup>12)</sup>ことから、合成直後の粒子中に含まれている未反応のPbOが900℃で仮焼する間に、粒子の表面から揮散し、粒子全体のPb濃度が減少したため、Zr濃度の低いPZT相が生成し、余ったZr成分がZrO<sub>2</sub>として析出したものと考えられる。

図5-9は表5-2に示した粒子Aと粒子Bの粉末X線回折パターンの(200)と(002)ピークを示したものである。粒子Aを700℃で仮焼した場合には、2つのピークは重なっており強度も低い。空気中および白金中に封入して900℃で仮焼した場合には、(200)と(002)の2つのピークははっきり分離しており正方晶のPZTが生成していることを示している。粒子に配向性がないとすれば、正方晶のa軸に関連した(200)ピークの強度はc軸に関連した(002)ピークのおよそ2倍でなければならない<sup>4)</sup>が、空気中で仮焼した粒子の(200)ピークの強度は(002)ピークとほぼ同じで、ピークの幅も広く、(200)ピークの位置だけが白金中に封入しPbの揮散を防いで900℃で仮焼したPZTと比べて高角へ移動している。すなわち粒子Aを空気中900℃で仮焼して生成した正方晶PZTのa軸の長さが短く、長さにも分布があることを示している。正方晶PZTの格子定数と組成の関係から、このPZTはZr濃度が低く、変動があることが推定される。しかし、白金チューブ中に封入した場合には(200)と(002)ピークの強度も位置もJCPDSデータ(33-784)とほぼ一致していることからZr濃度の変動はみられない。

これらの粉末X線回折パターンにより、粒子Aは、Pb, Zr, Ti元素の分布があま

り均一ではないために、700°Cで仮焼した場合にはPZTの生成反応が遅く、生成したPZTの組成に広い分布が生じていることを示唆している。

一方、粒子Bをそれぞれ700, 900°Cで仮焼した場合には、仮焼温度や雰囲気に関係なくEDXにより測定した粒子中のZr濃度はいずれも0.48、Pb濃度は0.52でほぼ原料組成と同じである。また空气中900°Cで仮焼した場合でも、ZrO<sub>2</sub>相は生成せずに格子定数から推定したPZT相中のZr濃度はいずれもほぼ0.5であり、粒子中のZr濃度の0.48とほぼ一致した。

図5-9に示した粒子Bの粉末X線回折パターンによれば、700°Cで仮焼した場合には、結晶性は悪いが(200)と(002)の2つのピークは分離しており正方晶PZTが生成していることを示している。空气中900°Cで仮焼した場合でも、2つのピークの相対強度の変化やピーク巾の広がりおよびピーク位置の移動はみられないことからZr濃度の変動がないと考えられる。

原料溶液Bから合成した粒子を空气中900°Cで仮焼しても粒子中のPb濃度が減少せず、またPZT以外にZrO<sub>2</sub>が生成しないのは、粒子中のTi, Zr, Pb原子の分布が非常に均一なためにPZTの生成反応が短時間の内に完結し、700°Cで合成した直後の粒子中には未反応のPbOがほとんど含まれていないためであると考えられる。原料溶液中のPb, Ti, ZrのアルコキシドはYoldasによれば溶液中に含まれるH<sub>2</sub>Oや大気中の水分により加水分解され、更に互いに縮重合して最終的にゲルを生成する事が示されている<sup>11)</sup>。また溶液中に2種類のアルコキシドが存在する場合には、生成した重合体のIR測定の結果から共重合体を形成している可能性があることを示している<sup>7)</sup>。そこで本研究でも、Pb, Zr, TiのそれぞれのアルコキシドをYoldas等と同様な条件で還流処理を行なっているために、原料のそれぞれのアルコキシドは溶媒中に存在しているわずかな水により部分的に加水分解し、さらに重合して、Pbまでも含めてTi, Zr, Pb元素の分布が非常に均一な重合体を形成する事が考えられる。この重合体がさらに熱分解して酸化物を生成すると、合成直後の粒子内のTi, Zr, Pb元素の分布が非常に均一になり、より低温からPZTが生成するために未反応のPbOがほとんどないと考えられる。さらに、アルコキシド重合体の熱分解はアルコキシドの金属-酸素の結合エネルギーが炭素-酸素の結合エネルギーより大きい<sup>13)</sup>ため炭素-酸素結合間で起きる。そこでアルコキシドは金属元素の種類によらず、ほぼ同じ温度で熱分解し、特定の酸化物が先に生成したり、粒子の表面

から揮散する可能性は少ないことが考えられる。このようなことから、原料溶液 B から合成した粒子は粒子相互や、さらに粒子内部の組成までもが均一になっていることが推定される。

#### 5-4 まとめ

本章では、PbOのように比較的蒸気圧が高いために合成途中でPbOが反応系外へ揮散したり、粒内で偏析する可能性のある酸化物を含む複酸化物微粒子の合成において、微粒子一個一個の形状や粒径さらに組成を調べ、微粒子の組成変動について検討した。

そして、Pb, Zr, Ti各元素が均一に溶解している原料溶液を用いても、それぞれの溶質のわずかな溶解度、加水分解速度あるいは熱分解速度の違いにより生成粒子の内部でわずかに組成の不均在が生じやすいことを示した。特にPbの偏析が生じるとZrやTiの分布が均一であっても、合成や仮焼の際に未反応のPbOが粒子表面から揮散し、粒子中のPb濃度が減少する結果、Zr濃度の低いPZT相が生成する。余ったZr分はZrO<sub>2</sub>として析出しやすい。

原料にPb, Ti, Zrのそれぞれのアルコキシドを用い、還流処理して複合アルコキシドを形成することにより、複合アルコキシドがPZTの前駆体となりPZTが低温から生成する。このため粒子内でPb濃度の変動がなく、加熱によるPbOの揮散が起こりにくいので生成したPZT相の組成は原料溶液の組成とよく一致していることを明らかにした。

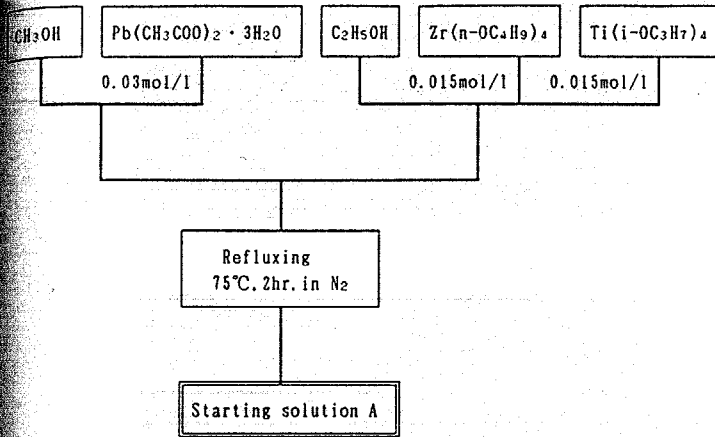
表5-1 原料溶液Aから700°Cで合成した微粒子の仮焼による  
粒径と比表面積値の変化

Calcination temperature / °C	Specific surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	d <sub>BET</sub> / μm	d <sub>TEM</sub> / μm	d <sub>TEM</sub> /d <sub>BET</sub>
as-prepared	3.6	0.22	0.39	1.77
300	3.9	0.20	0.34	1.70
500	3.5	0.23	0.35	1.52
700	3.9	0.20	0.43	2.15

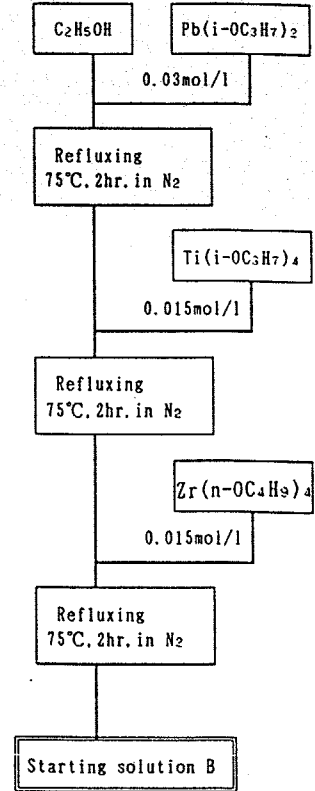
表5-2 種々の条件で仮焼したPZT微粒子の組成と存在相  
およびPZT相の格子定数

Starting solution	Calcination temperature / °C	Atomic ratio in PZT		Present phase	Lattice constant of PZT		Atomic ratio in PZT by XRD*
		Zr/(Zr+Ti)	Pb/(Pb+Zr+Ti)		a-axis/A	c-axis/A	
A	700	0.48±0.02	0.49±0.03	PZT	4.016	4.114	0.45
A	900	0.51±0.21	0.43±0.18	PZT+ZrO <sub>2</sub>	4.001	4.130	0.40
A	900 (in Pt-tube)	0.49±0.03	0.52±0.03	PZT	4.023	4.133	0.48
B	700	0.48±0.06	0.52±0.01	PZT	4.032	4.121	0.50
B	900	0.48±0.03	0.51±0.01	PZT	4.038	4.123	0.50

\*Estimated composition by relation lattice constant and composition of PZT from ref.3



a) solution A



b) solution B

図5-1 PZT原料溶液調製法のフローチャート

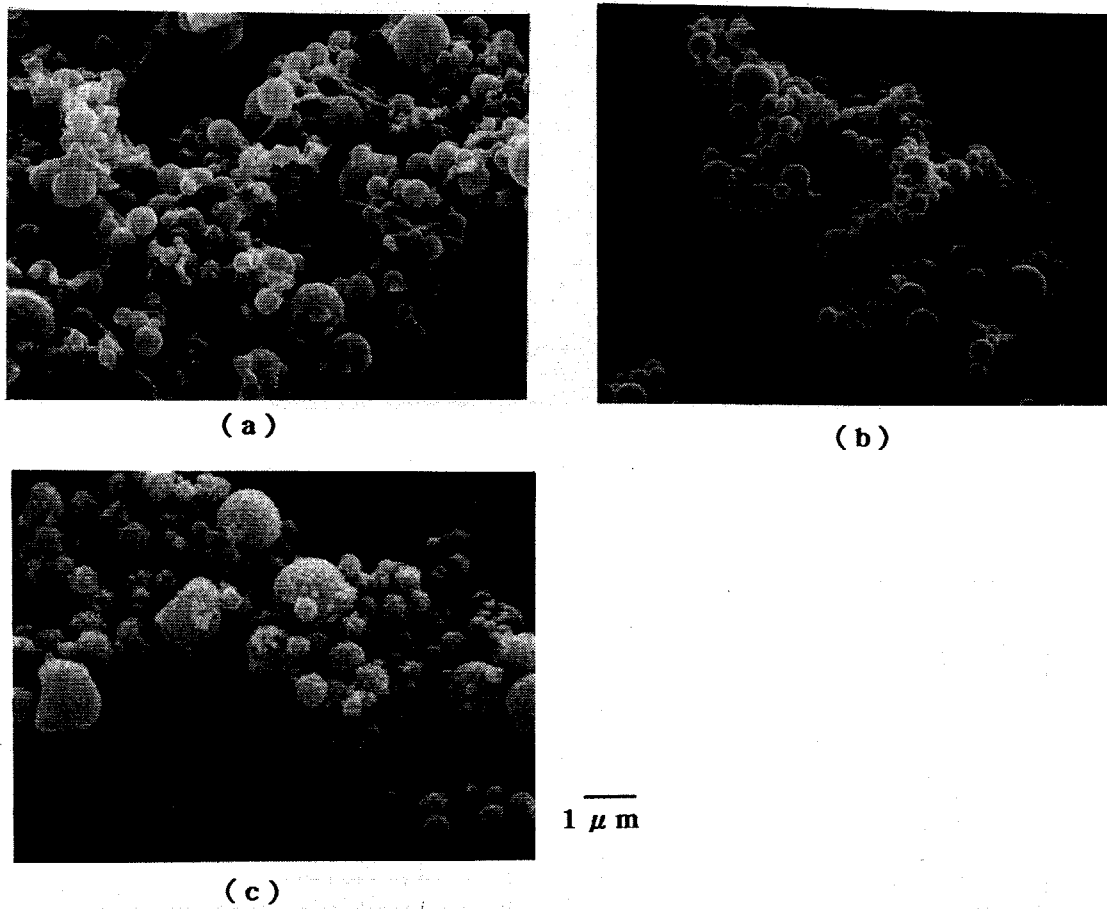


図5-2 原料溶液Aから種々の温度で合成したPZT微粒子のSEM写真  
(a)500°C, (b)700°C, (c)900°C

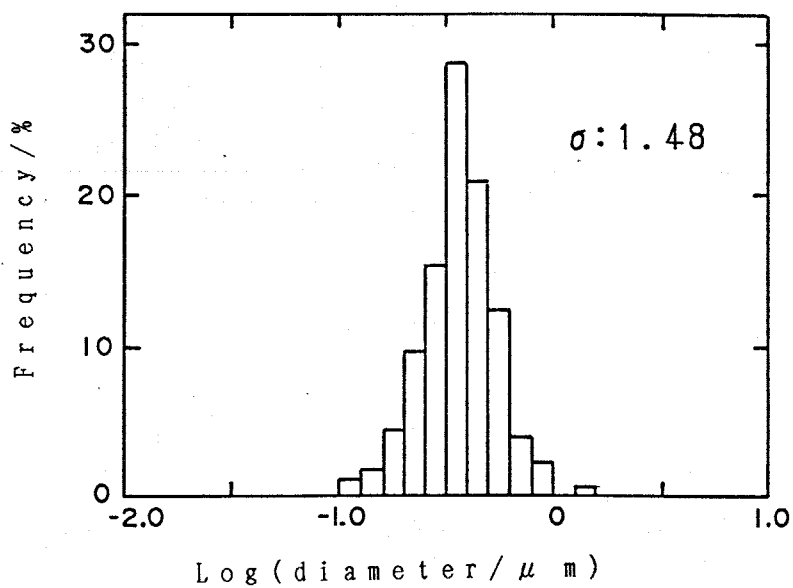
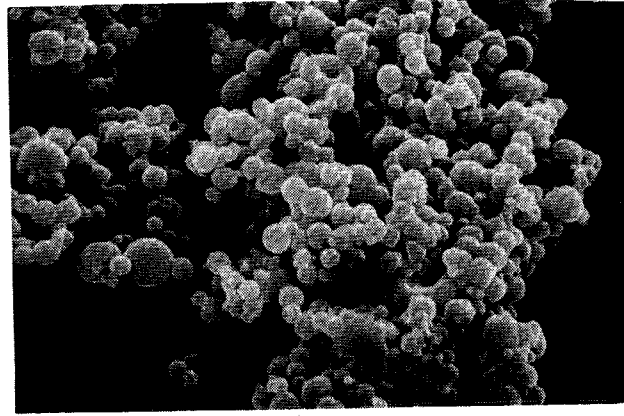


図5-3 原料溶液Aから700°Cで合成した微粒子の粒径分布



1 μm

図5-4 原料溶液Bから700°Cで合成したPZT微粒子のSEM写真

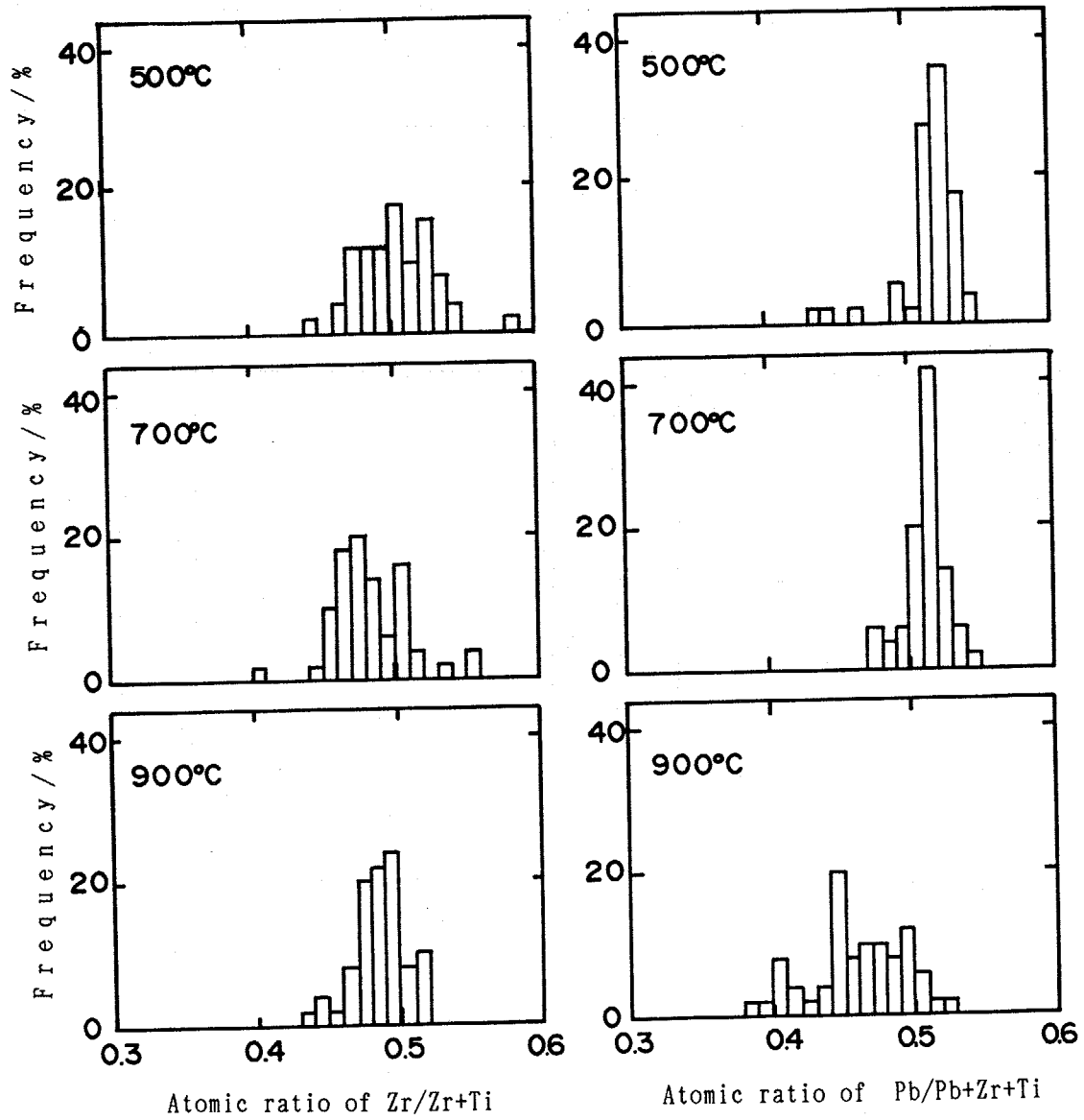


図5-5 原料溶液Aから合成した微粒子の組成分布

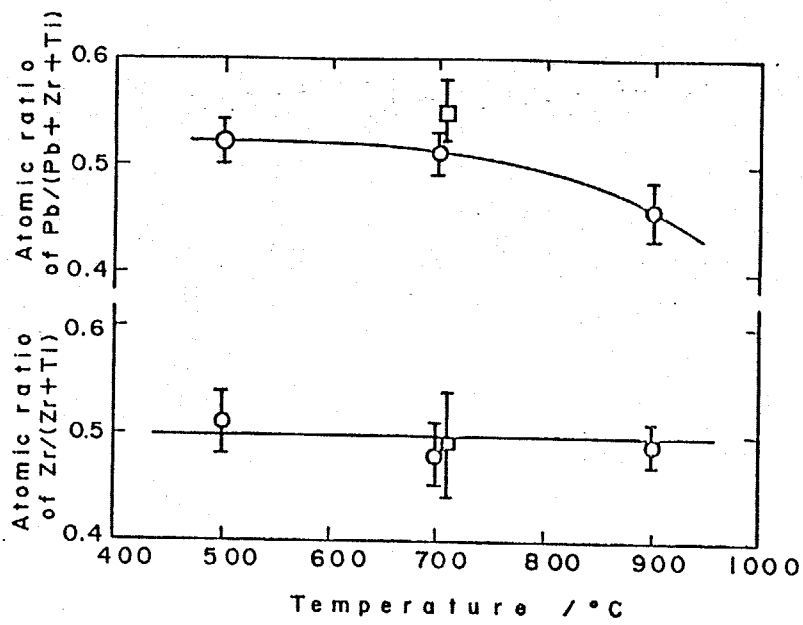


図5-6 PZT微粒子の合成温度と組成の関係

○ : 原料溶液 A, □ : 原料溶液 B

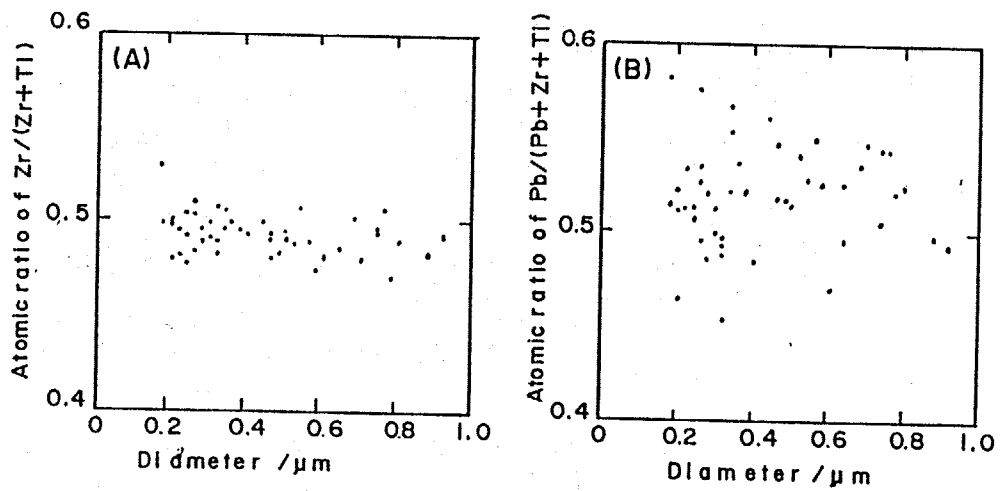


図5-7 原料溶液 A から700°Cで合成したPZT微粒子の粒径と組成の関係

(A) Zr濃度, (B) Pb濃度

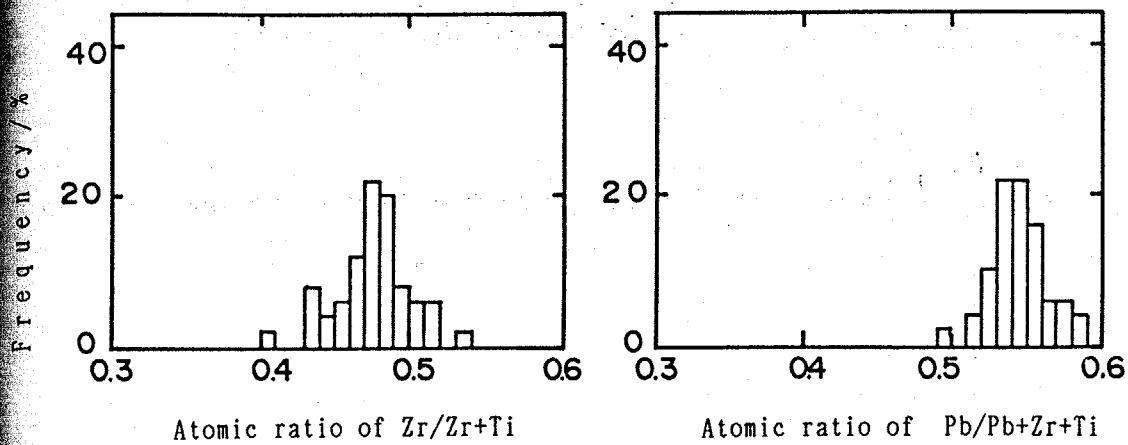


図5-8 原料溶液Bから合成した微粒子の組成分布

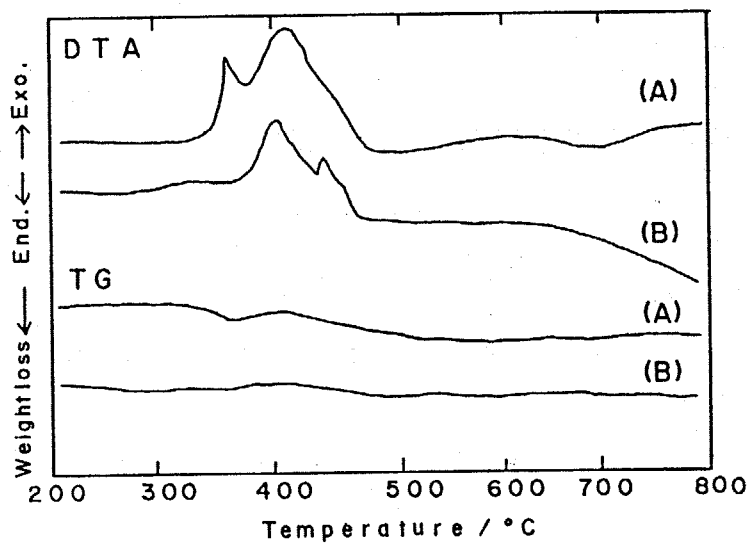


図5-9 700°Cで合成したPZT微粒子のDTA-TG曲線

(a)原料溶液Aから合成した粒子

(b)原料溶液Bから合成した粒子

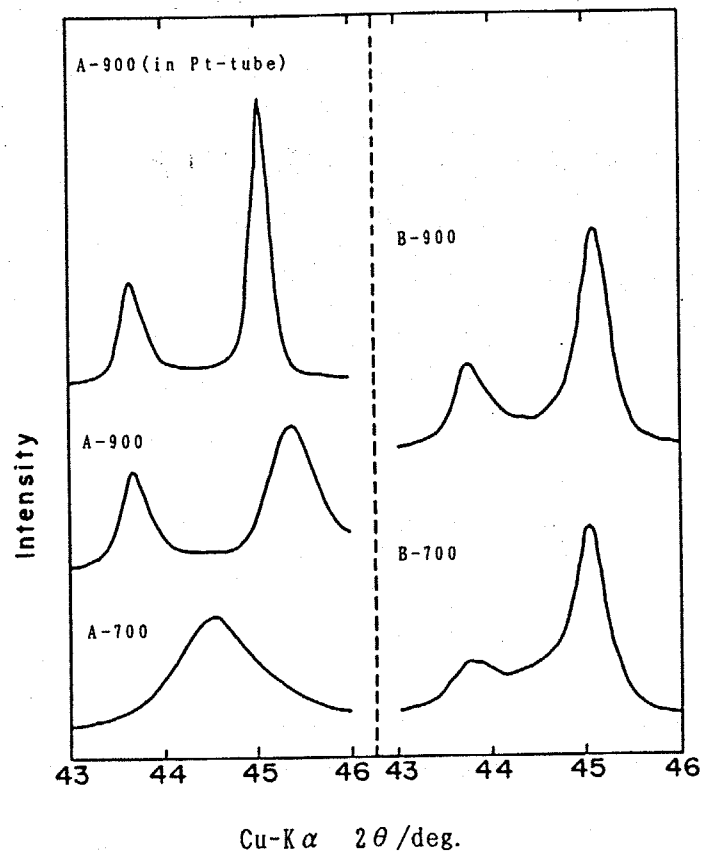


図5-10 原料溶液 A および B から700°Cで合成したPZT微粒子をさらに700, 900°Cで仮焼した微粒子の粉末 X 線回折図形

文献

- 1) B. Jaffe, J. Res. Bur. Stds., 55, 239 (1955)
- 2) 掛川一幸, 渡辺潔、毛利純一, 白崎信一郎, 日化, 1975, 413 (1975)
- 3) 掛川一幸, 毛利純一, 高橋紘一郎, 山村博, 白崎信一, 日化, 1976, 717 (1976)
- 4) 掛川一幸, 毛利純一, 今井賢, 白崎信一, 高橋紘一郎, 日化, 1985, 692 (1985)
- 5) 掛川一幸, 毛利純一, 青木宏義, 日化, 1985, 1709 (1985)
- 6) D. A. Northrop, J. Am. Ceram. Soc., 50, 441 (1967)
- 7) B. E. Yoldas, J. Non-crystalline Solids, 38&39, 81-86 (1980)
- 8) E. Jaren and P. Duran, J. de Physique, 47, 537 (1986)
- 9) Y. Matsuo and H. Sasaki, J. Am. Ceram. Soc., 48, 289 (1965)
- 10) K. Kakegawa and J. Mohri, *ibid.*, 63, 2 (1984)
- 11) B. E. Yoldas, J. Am. Ceram. Soc., 65, 387-93 (1982)
- 12) A. H. Webster, R. C. MacDonald and W. S. Bowman, J. Can. Ceram. Soc. 34, 99 (1965)
- 13) G. Pauer, H. Altena, B. Lux, R&HM, 1986, 165 (1986)

## 6章 噴霧熱分解法によるセラミックス微粒子の組成と微構造

### 6-1 はじめに

噴霧熱分解法により合成した微粒子の微構造や組成は、原料液滴中に含まれる溶媒や溶質の物性と溶媒の乾燥や溶質の熱分解温度あるいは雰囲気などの合成条件に大きく影響を受けることは、前章までに述べた。図6-1は1個の液滴から様々な原料溶液や合成条件により合成した微粒子の形態を模式的に示した図である。原料溶液中に含まれている溶質の溶解度や熱分反応の違いにより、あるいは熱分解温度に依っても様々な外形や微構造を持った微粒子が生成する。図6-2には、本研究で合成した、球状殻粒子、球状で一部が凹んだ粒子あるいは一部が欠けた粒子、球状で内部が緻密な粒子など様々な形状の粒子を示した。これらの様々な形態の粒子のうちで、緻密な焼結体の原料には、粒子の形が均一で、粒子の内部に気孔がない粒子が望ましく、逆に触媒担体などの用途には、比表面積の大きな粒子、つまり粒子内に多くの開気孔を持つ粒子が望まれるであろう。また、いずれの用途にしても、粒子の形は均一であることが望ましい。

本章では金属アルコキシドの噴霧熱分解により合成した種々の酸化物や複酸化物微粒子の合成装置、合成条件、原料溶液と粒子の外形、粒内の微構造、組成、結晶相の関係について検討した。その結果、原料液滴の大きさ、原料溶液中の溶質濃度により生成粒子の粒径が、さらに熱分解温度や原料溶液の種類によって粒内の微構造が系統的に変化することを見いだした。そこで、これらの合成条件や原料溶液の種類と生成粒子の関係に基づいて、微粒子の微構造や組成制御の方法について検討し、さらに超音波噴霧熱分解法の問題点を検討した。

### 6-2 微粒子の微構造制御

噴霧熱分解法では図6-1に示したように、合成条件や原料溶液の種類、合成装置により様々な粒子の形や大きさ、粒子内部の微構造の異なった粒子が生成することが知られている<sup>1)</sup>。従来の噴霧熱分解法に用いられている液滴の平均的な粒径は数100  $\mu\text{m}$ 以上あり、液滴中に含まれる溶媒の乾燥に時間がかかる。そのため液

滴の表面と内部で溶質濃度に違いが生じ、液滴の中心部ではまだ溶媒が残っているうちに液滴の周辺部に溶質の殻が生成するが多かった<sup>2,3,4)</sup>。この場合、液滴の周辺部に生じた溶質の殻は内部に閉じこめられた溶媒が気化してできた気体の圧力により破裂し、細かな不規則形状の微細な粒子を生成する。しかし本研究で合成した微粒子の形状は真球状であり、熱分解時に破裂したり、球形の一部が欠損した粒子はほとんど見られない。

これは1個の液滴が熱分解の途中で数個に分裂する事なく、1個の液滴からは1個の酸化物微粒子が生成していることを示している。そこで2、3および4章の様々な酸化物微粒子の合成結果を基に生成微粒子の粒子径や粒内部の微構造の制御方法について検討した。

#### 6-2-1 粒径及び粒径分布の制御

噴霧熱分解法では熱分解の途中で液滴から溶質の揮散が起こらないとすれば生成する酸化物微粒子の粒径を決定する因子は次に示す3つが考えられる。

- ①原料液滴の大きさ
- ②原料溶液中の溶質の濃度
- ③生成粒子内部の気孔率

3つの因子のなかで①と②は直接制御が可能であるが、③は液滴の乾燥と熱分解条件あるいは原料溶液の溶質や溶媒の種類、合成装置などの影響が複雑に関連しており直接制御することはむずかしい。粒径分布はほとんど①の条件によって定まり②と③の影響はあまり受けない。そこで以下に微粒子の粒径や粒径分布を決定するそれぞれの因子について検討する。

##### (1) 原料液滴の粒径と粒径分布

粒子の形状が同じで粒径の範囲が数10nmから数 $\mu\text{m}$ 程度の均一な大きさの微粒子を得るためには原料液滴の大きさは溶媒の蒸発や溶質の熱分解により粒子が収縮する事を考慮すると、数10 $\mu\text{m}$ 以下で均一な大きさが望ましい。液滴の大きさや分

布は①噴霧器の特性②発生後の液滴同士の会合によって定まる。しかし、実際には液滴同士の会合による液滴径の増加は液滴が発生してから熱分解するまでの時間が短いためにほとんど無視できる。

本研究では、液滴の粒径が数100nm～数10 $\mu$ mの範囲で大きさがほぼ均一なこと、さらに多量の微粒子を効率よく合成するため、液滴の濃度が高いことが必要である。表6-1に示した代表的な噴霧器の中で、溶質の物性（特に蒸気圧）に関係なく10 $\mu$ m以下の小さな液滴を発生できる方法は、超音波噴霧法である。超音波噴霧器は図2-2に示したように振動オリフィス型と液面振動型の2種類があり、振動オリフィス型を用いれば均一な大きさの液滴を発生することは可能であるが液滴の発生効率が低く大量の液滴を発生することができない。本研究では粒径分布は多少あるが多量の液滴を発生することが可能な液面振動型超音波噴霧器を使用した。発生する液滴の粒径は式(6-1)によって示される<sup>5)</sup>。

$$d = 0.34 \frac{8 \pi \gamma}{\rho f^2}^{1/3} \quad (6-1)$$

この式から、発生する液滴の平均径dは、原料溶液の密度 $\rho$ や表面張力 $\gamma$ 及び振動子の振動周波数fに依って変化する。しかし、実際には原料溶液中の溶媒の種類や溶質の濃度の選択範囲は狭く、原料溶液の密度（メタノール=0.79, エタノール=0.79 g/cm<sup>3</sup>）や表面張力メタノール=22.6, エタノール=22.3 dyn/cm)を大きく変化させることはできない。むしろ振動子の振動周波数を変化することにより広い範囲で液滴径を変化させることができる。図6-3に示したように超音波噴霧器の振動周波数を13KHzから780KHzにすると平均液滴径は約60 $\mu$ mから3.5 $\mu$ mと大きく変化することができる<sup>5)</sup>。

図6-4は種々の金属アルコキシドから同一の噴霧熱分解装置を用いて表6-2に示す条件で合成した微粒子の粒径分布をヒストグラムで表わしたものである。原料の金属アルコキシドの種類によらず、いずれの微粒子の平均粒径もほぼ同じで、粒径分布も対数正規分布をしている。この結果から明らかな様に、生成した粒子の粒径分布は原料溶液や生成粒子の物性によらず、むしろ原料液滴の粒径分布、

すなわち噴霧熱分解に用いた噴霧器の特性によってほぼ決まるものと考えられる。

## (2) 原料溶液中の溶質の濃度と平均粒径

1個の液滴から1個の粒子が生成し、さらに液滴内の溶質が熱分解の途中で液滴の外へ揮散しないとすれば、粒子の大きさは液滴の大きさと1個の液滴中に含まれる溶質の量によって決まる。図6-5は原料溶液中の溶質の濃度以外の合成条件を一定にして $Zr(OBu)_4$ のエタノール溶液の噴霧熱分解により合成した $ZrO_2$ 微粒子の粒径分布を示したものである。粒径分布は溶質の濃度の増加に伴って平均粒径が大きくなるだけで、分布の形は変化しない。図6-6に熱分解条件を一定にして、種々の濃度の原料溶液から合成した $ZnO$ ,  $SrTiO_3$ および $ZrO_2$ 粒子のTEMにより測定した粒子径から粒子の形状を真球状とみなして算出した平均体積を示した。図に示した原料溶液中の溶質の濃度と粒子の体積には式(6-2)で示す直線関係が成り立っている。

$$V = k \cdot C \quad (6-2)$$

ここで $V$ は粒子の平均体積、 $k$ は比例定数、 $C$ は原料溶液中の溶質の濃度である。

直線の傾きが一定となり $k$ が定数と見なせることから熱分解条件が一定ならば粒子の嵩密度は粒径に関係なく一定であることがわかる。図6-6に示した直線の傾き $k$ は1個の液滴中に含まれる溶質が熱分解して緻密な酸化物微粒子が生成すると仮定して算出した値よりも大きいことから、生成粒子中には気孔が含まれていると考えられる。さらに図に示した濃度の範囲においては $k$ が一定なことから粒子内の気孔率は一定になっていると見なすことができる。液滴中に含まれる溶質の体積から推定した緻密な酸化物微粒子の体積と実際に得られた粒子の体積比から推定した気孔率を表6-3に示す。中空粒子の酸化亜鉛の気孔率は約96%と非常に大きくなっていることが解る。一般的には、溶質濃度が更に増加すると気孔率は増大する<sup>6)</sup>。

そこで、噴霧熱分解により合成する粒子の平均粒径は、噴霧した液滴の大きさだけではなく、原料溶液中の溶質の濃度によっても制御することが可能である。

### (3) 粒子内の気孔

粒子内部の気孔率には合成装置、合成条件、原料溶液の種類などが複雑に関連して影響している。特に液滴が数 $10\mu\text{m}$ 以上と大きい場合には合成条件が粒子内の気孔率に大きく影響する。液滴の粒径が数 $10\mu\text{m}$ 以上になると液滴からの溶媒の蒸発やそれに続く溶質の熱分解が液滴の表面付近と中心付近では均一になりにくく、結果として粒子内に大きな気孔を残し易い。特に原料塩が一度熱分解温度以下で溶解する場合などは、粒子内部で発生したガスが粒子外へ放出しにくくなり中空粒子が生成し易い(図6-7(a))。また加熱速度が速い場合や、キャリアーガスの流量が大きく液滴が急速に炉内へ導入される場合にも中空粒子になりやすい。粒子内部の微構造については次節で述べる。

図6-8はキャリアーガスの流量を $0.5\sim 6.01/\text{min}$ と変化させ、流量以外の合成条件を一定にして、 $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ のエタノール溶液の噴霧熱分解により合成した $\text{ZrO}_2$ 微粒子の粒径分布を示したものである。 $\text{ZrO}_2$ 粒子の平均粒径はキャリアーガスの流速によらずほぼ一定であるが、流量が大きくなるほど粒径分布が広がっている。

$\text{ZrO}_2$ 微粒子のSEM写真によれば、粒子の形は真球状のものと、球状の一部が凹んだ非球状粒子がみられた。この非球状粒子は、粒子の断面観察の結果から中空粒子の殻の一部が凹んだものであることが分かっている。図のヒストグラムには、非球状の粒子を斜線で示し、粒子全体に占める非球状粒子の割合も併せて示した。非球状粒子は粒径分布図中の粒径の大きな粒子にみられ、キャリアーガスの流量が大きいほど、非球状粒子の占める割合が大きい。この結果は、キャリアーガスの流量が大きいほど、すなわち、液滴が乾燥炉や熱分解炉内へ急速に導入されるほど、液滴は急激に加熱されるため、溶媒の蒸発に伴って液滴が収縮する前に液滴の周辺部に酸化物の殻が生成し、最終的に中空粒子が生成し易いことを示している。

従って図6-9に示したようにキャリアーガスの流量がおおよそ $4\text{ l}/\text{min}$ 以下で中空粒子が生成しにくい合成条件では、粒子の平均粒径はキャリアーガスの流量には依存しない。

#### 6-2-2 粒子内部の微構造制御

本節で述べる粒子内部の微構造とは具体的に、粒子のSEM, TEM観察、粉末X線回折、比表面積測定などによって測定される粒子の結晶性、気孔率、比表面積値などを示すものである。これらの値は①原料溶液中の溶質や溶媒の物性と②粒子の合成条件によって大きく変化する。

#### (1)原料溶液の影響

生成粒子の微構造は液滴中に含まれる溶質の性質によって大きく異なる。

図6-1に示したように原料溶液から最終的に酸化物微粒子が生成する過程には

- ①原料塩の粒子が生成しこの析出粒子が熱分解して酸化物微粒子になる場合、
- ②一度生成した原料塩が溶融し、融体が熱分解する場合
- ③原料塩が共重合し共重合体が熱分解する場合

の大きく分けて3つの場合がある。原料塩に塩化物あるいは酢酸塩を用いた場合には①の場合に相当し、粒子内部にほぼ均一に気孔を持った酸化物微粒子が生成する<sup>6,7,8)</sup>。原料に硝酸塩を用いた場合の多くは、加熱の途中で原料塩が一度溶融する。融体は溶媒が気化したガスや溶質の分解により発生したガスの圧力によって膨らみ、中空粒子が生成する<sup>7)</sup>(図6-7(a))。原料塩に金属アルコキシドを用いた場合には③に相当する。乾燥過程で生成したゲル状の重合体は熱分解により最終的に酸化物になるが、その際、ゲル中に含まれている溶媒や、アルコキシ基の脱離によって粒子内部にクラックや気孔が生じる(図6-7(b))。

#### (2) 合成温度の影響

図6-10にTiO<sub>2</sub>とSrTiO<sub>3</sub>微粒子の合成温度と粒子径および比表面積値より算出したBET径を示した。また図6-11には合成温度とTEM径とBET径の比を示した。何れの粒子も合成温度が1000℃までは熱分解温度とともにBET径は減少し合成温度がおおよそ1000℃以上になるとBET径は逆に減少する。TEM径は合成温度に依ってわずかに増加するだけであまり変化しない。従って合成温度がおおよそ1000℃までは熱分解温度が高いほど球状粒子中に多数のクラックが生じるが更に温度が高くなると粒子内で焼結が始まり比表面積は減少する。このような傾向

は原料に同一の $\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$ を用いている $\text{TiO}_2$ と $\text{SrTiO}_3$ とではよく似ている。

### (3) 球状微粒子の結晶化

図6-12は500°Cで合成した直後の結晶性の低い $\text{SrTiO}_3$ 微粒子(a)と800°Cで仮焼して結晶化させた $\text{SrTiO}_3$ 微粒子(b)の断面のTEM写真である。生成直後の粒子には、XRDのピークも電子線回折スポットもほとんど見られない。しかし粒子内部のコントラストは均一ではなく20-5nm程度の濃淡が観察できる。この濃淡の大きさは結晶性の低い微粒子の微構造に関連しているものと考えられる<sup>9,10)</sup>。結晶化した粒子(b)中には無数の一次粒子がみられる。この一次粒子はXRDピークの広がりより算出した結晶子の大きさとほぼ等しいため $\text{SrTiO}_3$ の微結晶であることがわかる。この結晶子は球状粒子中にほぼ同じ大きさで均一に分布していることから、結晶化は粒子中のあらゆる所でほぼ同時に起こっていることが推定される。図6-12(c), (d)はムライト球状微粒子の生成直後の非晶質粒子と結晶化後の粒子の断面写真である。合成直後の粒子中には $\text{SrTiO}_3$ 微粒子と同様に20-5nmの濃淡が観察されるが、この濃淡は $\text{SiO}_2$ を骨格とする非晶質ゲルの微構造に関連しているものと考えられる。結晶化した粒子中には大きさの異なる結晶子が不均一に分布していることから、非晶質ゲルからの結晶化は $\text{SrTiO}_3$ 微粒子と比べると不均一に起きていることがわかる。

### 6-2-3 微構造の設計

微粒子はその用途(表1-3)によって要求される性質が異なる。触媒や吸着剤などの様に主に微粒子の表面の性質を利用する場合以外には、①粒子径が均一であること、②緻密な粒子であること、③粒子中には未反応物、 $\text{H}_2\text{O}$ 、あるいは酸素などの吸着物がないこと、④不純物がないことが重要である。

超音波噴霧熱分解法で①から④の条件にかなう微粒子を合成するためには、数 $\mu\text{m}$ 程度の粒径のよく揃った液滴を発生させ、この液滴を粒子内に気孔を残さないようにゆっくりと加熱し、さらに熱分解が完全に終了するまで十分な温度と時間をかける必要がある。溶質に金属アルコキシドを用いて、さらに前処理することにより、重合体を形成させて、見かけの蒸気圧を下げて溶質の揮散を防ぎ、熱分

解を均一に行なえば気孔率の小さな粒子を合成することができる。逆に、多孔質の微粒子を合成するためには高温で急激に熱分解するか、あるいは $\text{NH}_4\text{Cl}$ などの添加物を用いるとよい。<sup>11)</sup>

### 6-3 微粒子の組成制御

粒子の組成や存在相をより厳密に制御するためには、粒子1個1個の内部の組成や相、すなわち微小領域での組成の均一性の制御が必要である。1個の液滴が熱分解されて酸化物微粒子になる場合に、最終的に生成する酸化物の状態（例えば、定比組成化合物、固溶体、混合物、非晶質）によって容易に粒子内部の組成が均一になり易い場合や均一になりにくい場合がある。

噴霧熱分解法では、目的の金属元素を含む原料塩を溶媒に溶解して調製した原料溶液を小さな液滴状態に細分化して気相中に分散し、それぞれの液滴が相互に孤立した状態で短時間の内に熱分解して酸化物微粒子にするため、粒子相互や粒子内部の組成変動を小さくすることができる。しかし、厳密に組成を制御した複酸化物微粒子を合成する場合には、複数の原料塩の溶解度、熱分解温度、蒸気圧がほぼ同じであることが望ましく、これらが異なると溶媒の蒸発に伴って原料溶液の組成が変化したり、熱分解途中で蒸気圧の高い成分が粒子の外へ揮散する可能性がある。しかし複酸化物微粒子を合成する場合には必ずしも、溶解度、熱分解温度、蒸気圧が似かよった原料塩を用いることが可能とは限らない。図6-13は2, 3, 4, 5章で試みた、原料塩の縮重合や複合化による酸化物前駆体の調製方法により分類して示している。そこで、ここでは粒子内部の原料塩の偏析や揮散を防いで粒子相互や粒子内部の組成変動を最少に制御する方法について検討した。

#### 6-3-1 酸化物微粒子前駆体の調製

##### (1) 単一金属元素酸化物

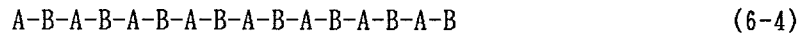
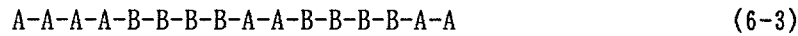
金属アルコキシドは金属元素の性質により室温で液体のもの(Ti, Si, Zr)や固体状態(Al, Y, Ba, Sr)がある。固体状態のアルコキシドは空気中あるいは窒素中で熱

分解することにより容易に酸化物を得ることが可能であるが、図6-14に示すように液体のSiやTiのアルコキシドは蒸気圧が高いために空気中で加熱した場合には全て蒸発して酸化物は得られない。蒸気圧の高いSiのアルコキシドは噴霧熱分解する前に予めH<sub>2</sub>Oを加えて加水分解しさらに縮重合して蒸発を抑制する<sup>12)</sup>必要がある。Tiのアルコキシドの場合には加水分解速度が速いため特にH<sub>2</sub>Oを添加しなくても溶媒中に含まれるわずかなH<sub>2</sub>Oにより加水分解と縮重合して蒸発が抑制される。このように蒸気圧の高い金属アルコキシドを原料に用いる場合には予め加水分解と縮重合して蒸発しにくい前駆体を調製する必要がある。

## (2) 複数の金属元素を含む酸化物

SrTiO<sub>3</sub>微粒子を合成する場合、原料に用いるTiのアルコキシドは図6-14に示すように蒸気圧が高い。それに対してSrのアルコキシドは室温で固体状態であり蒸気圧が低い。また、ムライト微粒子の原料であるSiのアルコキシドは室温で液体であり蒸気圧が高いがAlのアルコキシドは室温で固体であり蒸気圧が低い。蒸気圧の高いアルコキシドと蒸気圧の低いアルコキシドを含む原料溶液をそのまま噴霧熱分解すると蒸気圧の高いアルコキシドが液滴外へ揮散して組成変動が生じる可能性が高い。

このように原料に蒸気圧の高いアルコキシドを含む場合には、あらかじめ原料を複合アルコキシドにするかあるいは2種類のアルコキシドの共重合体にする必要がある。2種類のアルコキシドが複合アルコキシドを形成するか否かは、それぞれのアルコキシドの金属元素の電気陰性度の差によって決まり、アルカリ金属やアルカリ土類金属とAl, Ti, Zr等の組合せは電気陰性度の差が大きいため複合アルコキシドを形成し易い<sup>13-17)</sup>。図6-15は現在までに確認されている複合アルコキシドを示した表である。SrとTiのアルコキシドは複合アルコキシドを形成することが確認されているがSiとAlのアルコキシドは複合アルコキシドを形成しない。しかし、SiとAlのアルコキシドは部分的に加水分解し共重合する事により見かけ上SiとAl原子が均一に分布した共重合体を得ることができる。このように共重合体を形成する場合には、複合アルコキシドを形成する場合と異なり、必ずしも微小領域での元素分布の均一性が達成されるとは限らない。式(6-3)と(6-4)に2種類の金属を含む典型的な共重合形態を模式的に示す。



ここでA, Bはそれぞれの元素のアルコキシドを示す。いずれも共重合体中のAとBの割合は同じであるが、多くの共重合体はそれぞれの重合速度が異なるために式(6-4)に示した様な理想的な重合形態にならず式(6-3)の場合が多い。式(6-3)の様に共重合した原料を用いた場合には全体の組成は一定ではあるが、微小領域では組成変動を生じる可能性がある。

例えば3章で示したムライト前駆体の共重合体は、あらかじめケイ酸エチルを酸性触媒を用いて部分的に加水分解しケイ酸エチルどうしの重合を数分子以下にしておくことやアルミニウムアルコキシドと共重合する際の溶液中の水分量をケイ酸エチルの4-6倍モルにする事により式(6-4)の様な共重合形態を形成することができる。式(6-4)の様な共重合体からはAl原子を多く含むスピネル相を経由する事なく直接ムライトが生成する。しかし式(6-3)の様な共重合体からはスピネル相を経由してムライトが生成したりあるいは粒子内部に組成変動が生じる可能性が大きい。

### 6-3-2 酸化物前駆体の熱分解挙動

図6-16はTiとSrの複合アルコキシドを低温で噴霧熱分解して合成した微粒子の熱分析結果を示している。アルコキシドの熱分解挙動を調べるために特に低温で噴霧熱分解し、熱分解がほとんど進んでいない微粒子を合成して熱分析を行なった。

DTA, TG, DTGAの結果によれば550°CまでにH<sub>2</sub>Oの放出がありさらに酸素の吸収にともなう重量増加がある。ここまでは高温粉末X線回折により非晶質であることが確認されている。550°Cで急激に分解反応が起こりCO<sub>2</sub>の放出とともに重量減少が起こり同時にSrTiO<sub>3</sub>の結晶化が起こった。さらに630°C付近でCO<sub>2</sub>の放出もある。この結果よりTiとSrのアルコキシドは550°Cで急激に熱分解し、SrCO<sub>3</sub>等の中間生成物を副生する事なく直接SrTiO<sub>3</sub>が生成することから、酸化物前駆体の熱分解は

低温でも容易に起こるために組成変動が起こりにくい事を示している。

#### 6-4 噴霧熱分解法の問題点

本研究の目標である粒子の大きさや形さらに粒子内部の組織や組成が均一な球状微粒子の合成は、前章までの結果から十分に達成されたと考えることができる。しかし、さらにいくつかの問題点も残っている。ここでは噴霧熱分解法で合成した粒子のいくつかの問題点について検討する。

##### (1) 粒子径の均一性

理想的な粉末では粒子の大きさや形が完全に均一であるかあるいは、粒径分布までもが完全に制御されている。例えば単一粒径の球状粒子が最密充填した場合の空隙率は約26%である。一般に成形体の密度が高いほど焼結密度も高くなる傾向がある。図6-17は2種類の粒径の異なる粒子を充填した成形体の気孔率を示したもので、大小の粒子の粒径の比と粒子の混合比によって空隙率が最少値を持つ。実際の粉末では粒径と粒径分布を適切に制御すれば、成形体の密度は等大球の最密充填の場合した状態よりもさらに大きくすることが可能である。

本研究で用いた合成装置では、発生する液滴の大きさに分布があるために完全に均一な粒径の微粒子を合成することはできない(図6-4)。しかし、1個の液滴が分裂する事なく1個の粒子になるので、発生する液滴をある程度分級する事により原料液滴の粒径分布を狭めれば、酸化物微粒子の粒径分布を狭くすることも可能である。また、最初から均一な大きさの液滴を多量に発生することができる噴霧器の開発も望まれる。

##### (2) 生成粒子中に含まれる未分解物

合成直後のイットリア安定化ジルコニア粒子中には4章で示した表4-2や図4-11、図4-12に示すように数%未満の炭素あるいは水素が残っている。これらの大部分は未分解のアルコキシ基やOH基によるもので、粒子の中に残ったこれらの未

分解物は高温で仮焼しても取り除きにくい。特に粒子中に残っている炭化水素が炭素まで還元されると高温でも安定に存在する。これらの炭素は粒子の焼結時に気体になって焼結体中に気孔を残す原因になる。粒子中の未分解物を減少するためには、熱分解反応が完結するまで反応時間を長くするか、あるいはより最適な温度で熱分解する必要がある。

### (3) 粒子の合成雰囲気

本研究の噴霧熱分解法では液滴の熱分解温度を一定に保つために、溶質の熱分解を可燃性の溶媒が燃焼しない比較的低い酸素分圧下で熱分解を行なっている。このため、溶媒として用いたアルコールにより還元雰囲気が形成され、原料の金属塩が金属状態まで還元されることもある。また炭酸塩を形成し易い金属元素であるBaやSr等では、熱分解雰囲気中に炭酸ガスが存在すると目的の化合物が生成する前に炭酸塩を形成する。一度、炭酸塩が生成するとかなり高温まで反応しない問題がある。

表6-1 噴霧器の種類

液滴生成機構	装置名	物質	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	液滴濃度 個/ $\text{cm}^3$	特徴
蒸発凝縮法	Sinclair-	DOP, DBP	0.05-5	$10^8$	蒸気圧が高い 必要がある
	LaMer型				
	液膜蒸発型	DBP Ti(OEt) <sub>4</sub>	0.3-0.5 0.32-0.74	$10^6-10^7$ $10^7-10^8$	凝縮核が必要 単分散
液体分散法	ノズル型	-	20-43	-	粒径分布が広い
	回転ディスク型	ウラニン	19-100	$10^6-10^8$	粒径分布が狭い
	超音波振動型	-	2-4.9	$10^{18}-10^{20}$	発生効率が良い

DOP: Dibutyl-phthalate ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ )

DBP: Dioctyl-phthalate ( $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ )

表6-2 種々の微粒子の合成条件

物質	原料溶液		原料溶液の調製法	合成温度( $^{\circ}\text{C}$ )	
	アルコキシド	溶媒		乾燥	分解
TiO <sub>2</sub>	Ti(i-OPr) <sub>4</sub>	MeOH	攪拌	400	600
SrTiO <sub>3</sub>	Ti(i-OPr) <sub>4</sub> Sr(i-OPr) <sub>2</sub>	MeOH	①Sr(i-OPr) <sub>2</sub> , ②Ti(i-OPr) <sub>4</sub> の順に溶解・混合	400	500
BaTiO <sub>3</sub>	Ti(i-OPr) <sub>4</sub> Ba(OEt) <sub>2</sub>	EtOH	①Ba(OEt) <sub>2</sub> , ②Ti(i-OPr) <sub>4</sub> の順に溶解・混合	400	500
ZrO <sub>2</sub>	Zr(OBu) <sub>4</sub>	EtOH	攪拌	400	600
Y-ZrO <sub>2</sub>	Y(i-OPr) <sub>3</sub> Zr(OBu) <sub>4</sub>	EtOH	混合溶液を75 $^{\circ}\text{C}$ -6hr還流	400	600
Mullite	Si(OEt) <sub>4</sub> Al(i-OPr) <sub>3</sub>	EtOH	①Si(OEt) <sub>4</sub> を加水分解 ②Al(i-OPr) <sub>3</sub> と共重合	400	600

表6-3 噴霧熱分解法で合成した種々の微粒子の気孔率

濃 度 mol/l	気孔率 (%)		
	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	SrTiO <sub>3</sub>
0.05	96.2	72.6	66.6

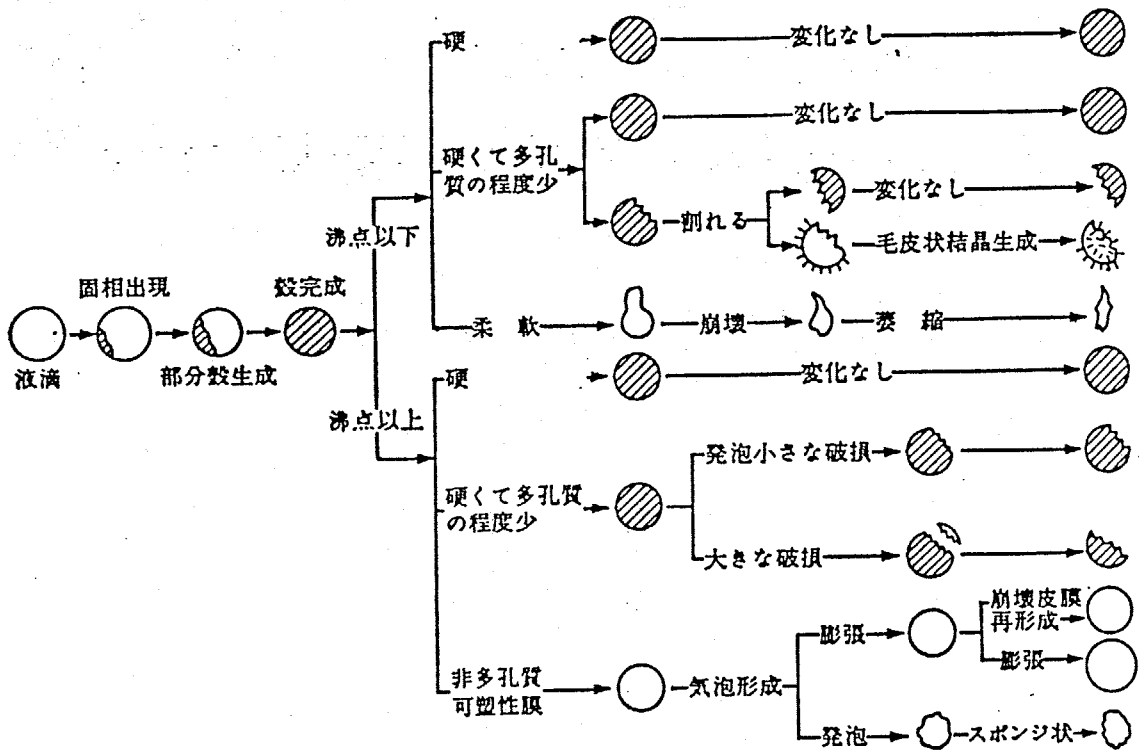


図6-1 噴霧熱分解法による微粒子生成過程の模式図

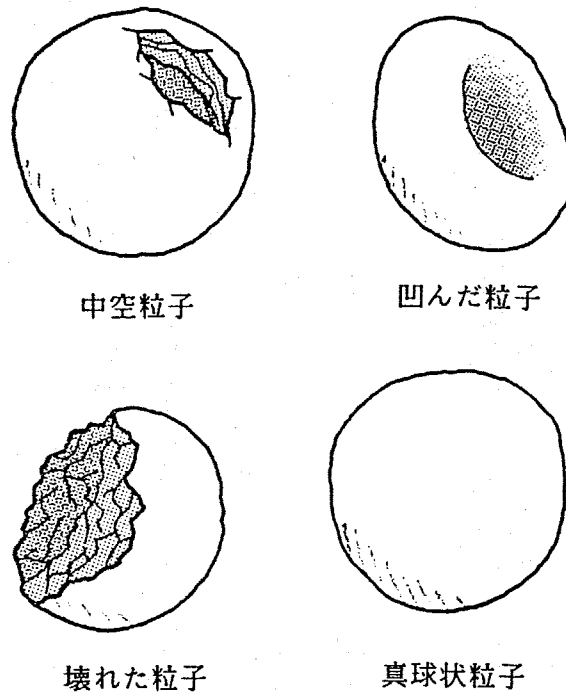


図6-2 種々の原料や合成条件により得られた典型的な微粒子の模式図

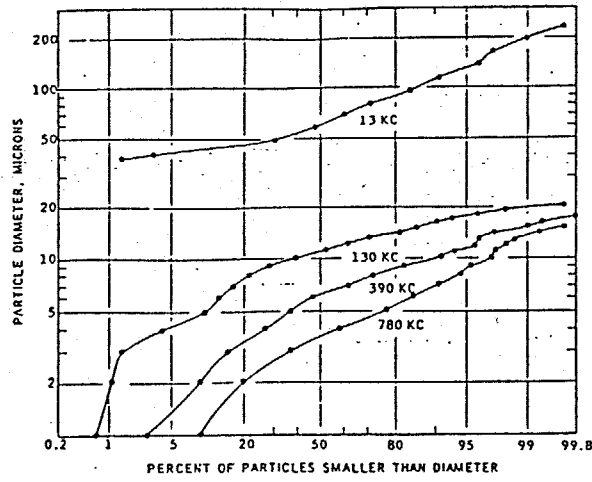


図6-3 超音波噴霧器の振動周波数と発生液滴の大きさの関係

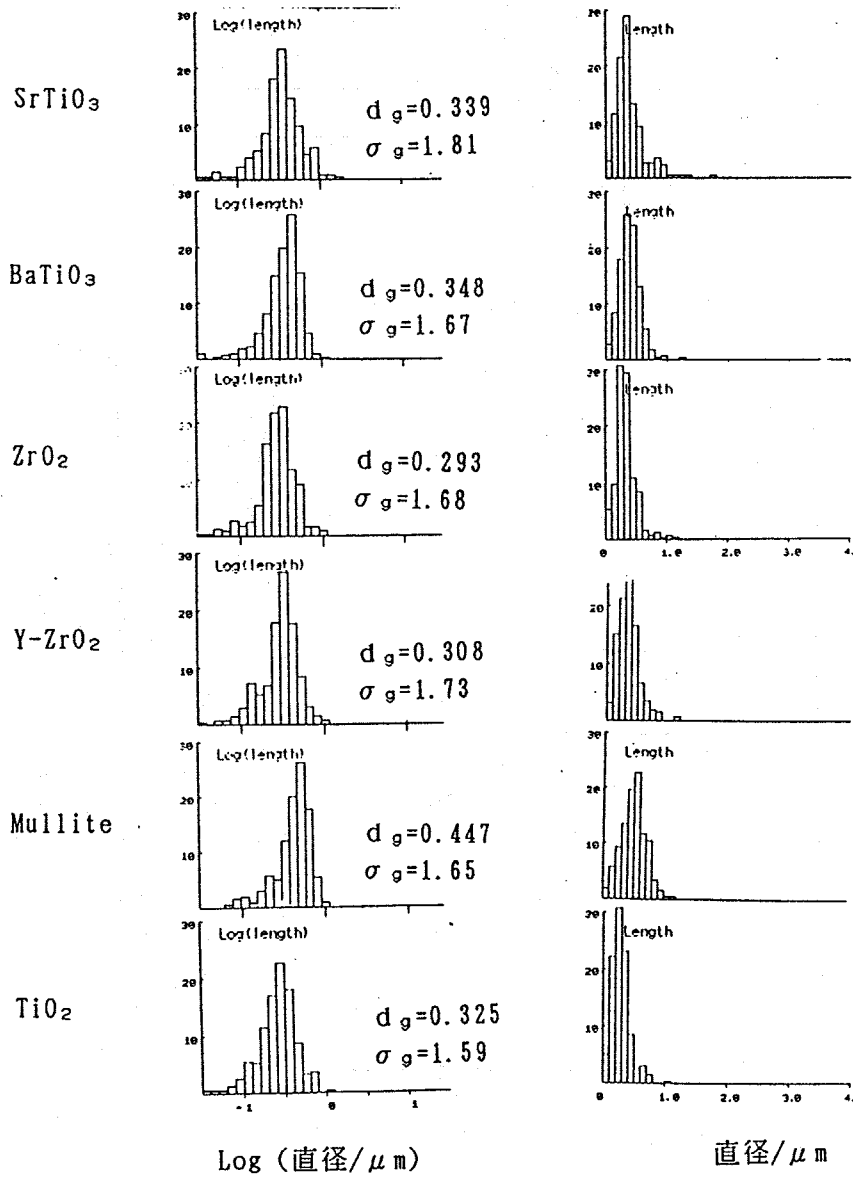


図6-4 種々の金属アルコキッドから合成した酸化物微粒子の粒径分布

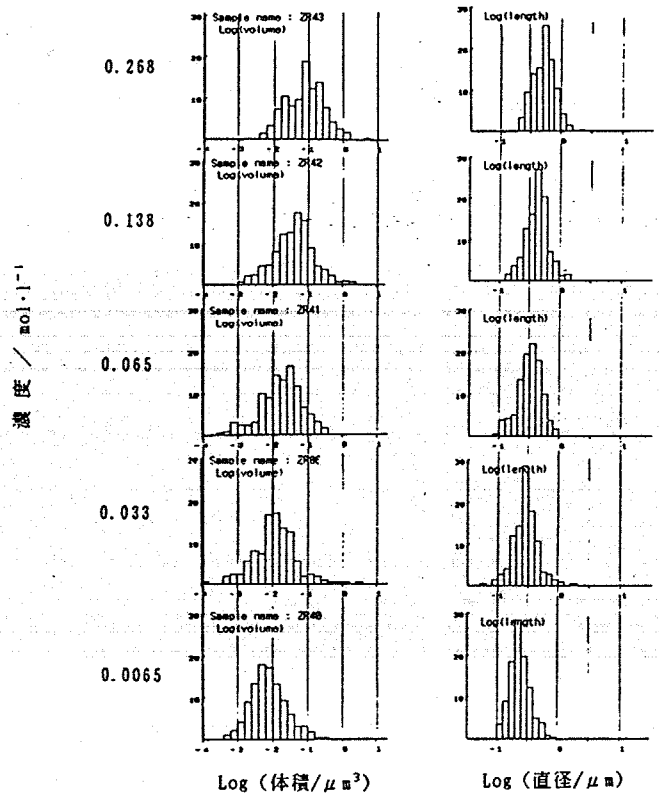


図6-5 原料溶液中の $Zr(n-0Bu)_4$ 濃度と生成粒子の粒径分布

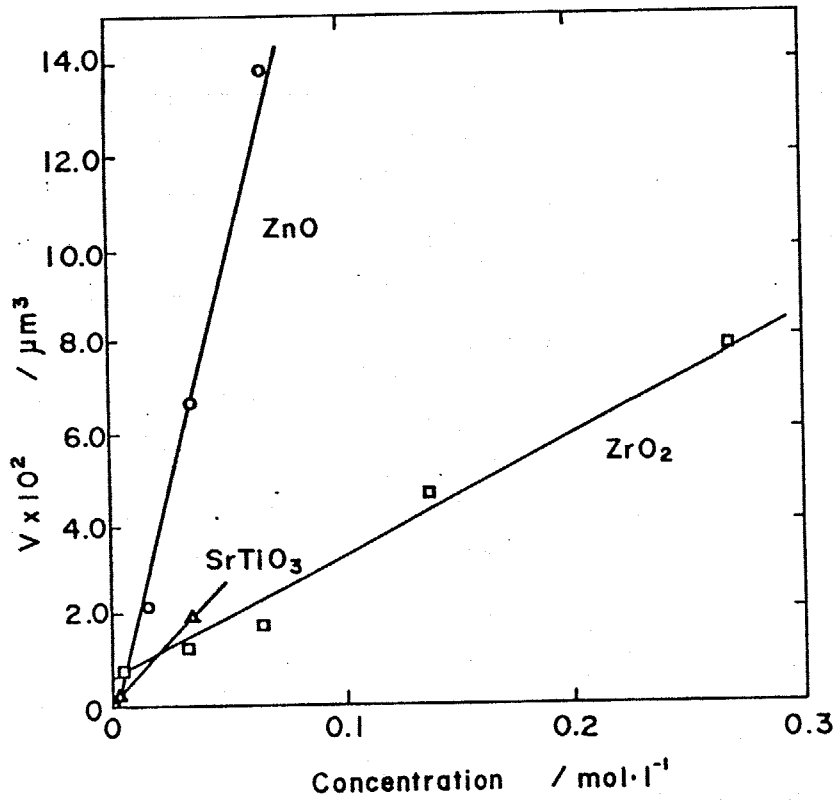


図6-6 種々の濃度の原料溶液から合成した $ZnO$ ,  $SrTiO_3$ ,  $ZrO_2$ 微粒子の平均体積

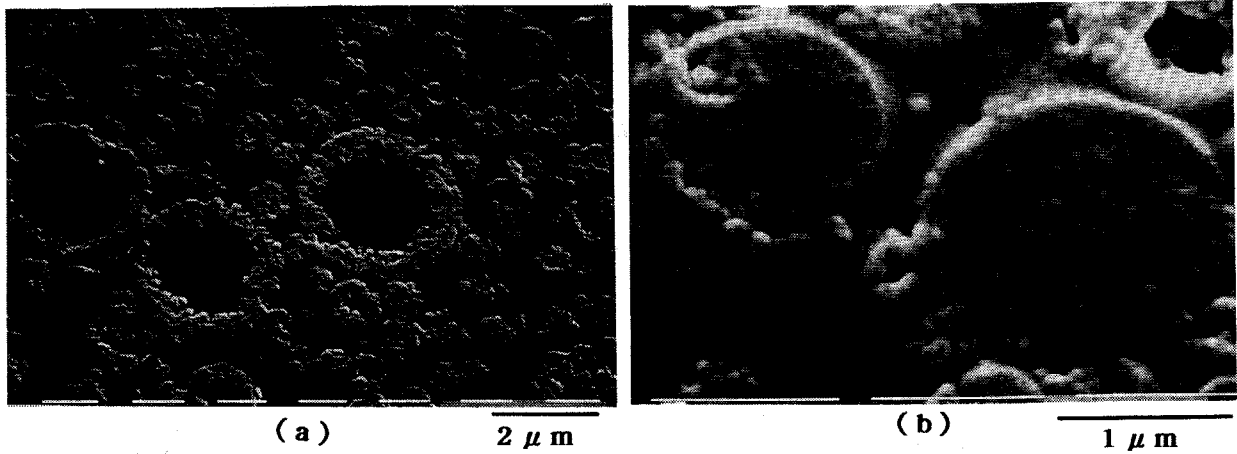


図6-7 噴霧熱分解法により合成した微粒子断面のSEM写真  
 (a)酢酸亜鉛から合成したZnO, (b)TiとSrのアルコキシドから合成したSrTiO<sub>3</sub>

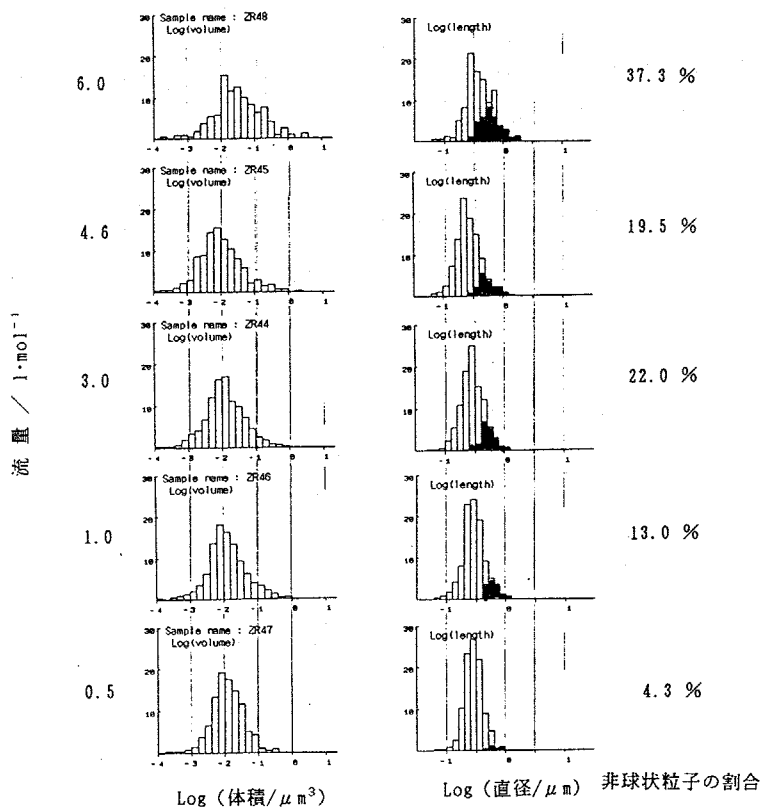


図6-8 キャリヤーガスの流量と生成したZrO<sub>2</sub>微粒子の粒径分布  
 合成温度:600°C

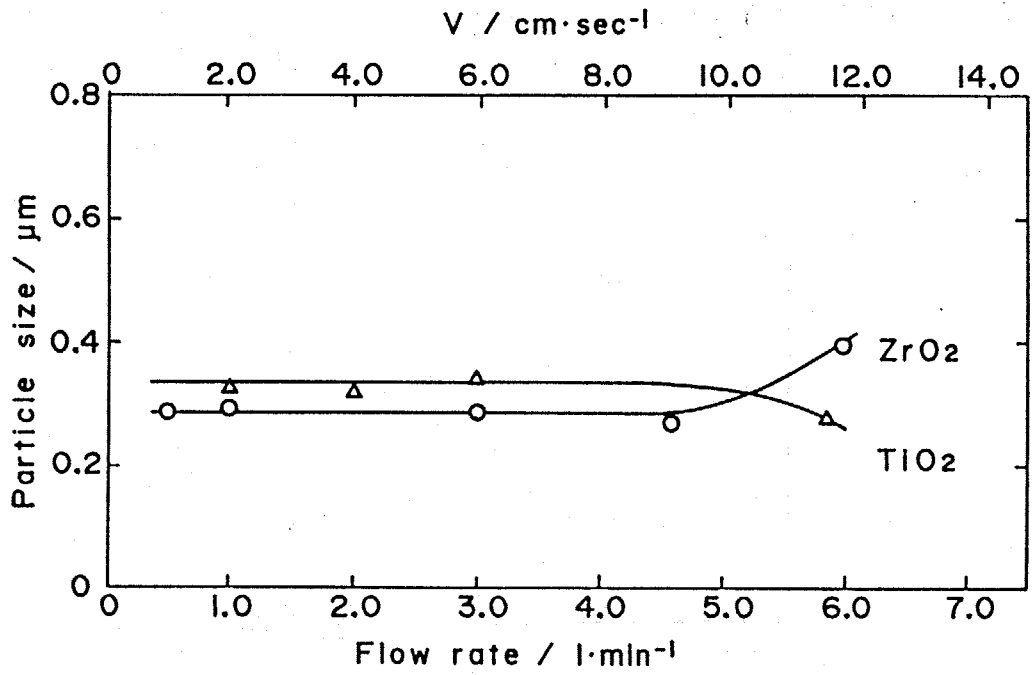


図6-9 キャリアーガスの流量と生成した微粒子の平均粒径  
合成温度:600°C

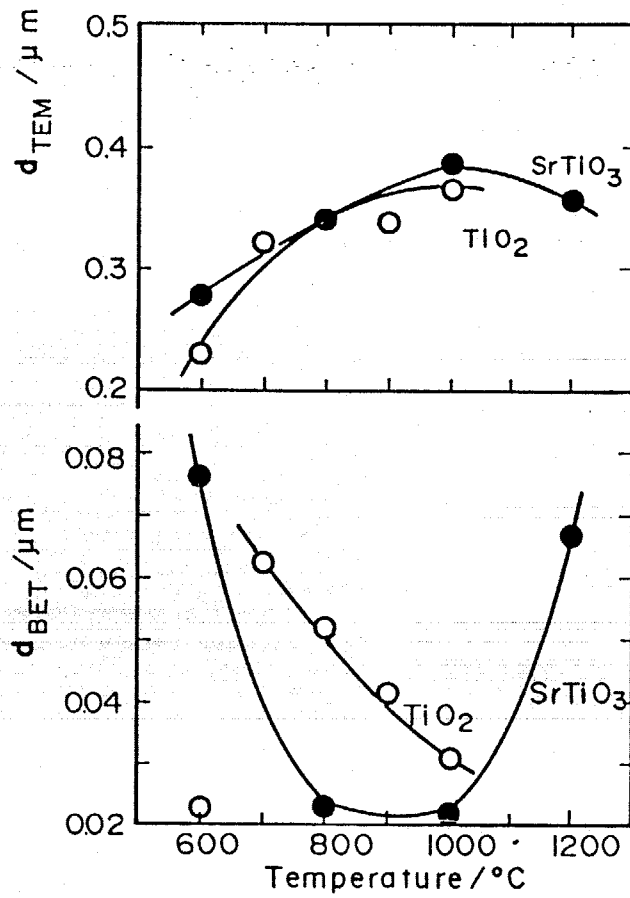


図6-10  $TiO_2$ ,  $SrTiO_3$  微粒子の合成温度とTEM径, BET径の関係

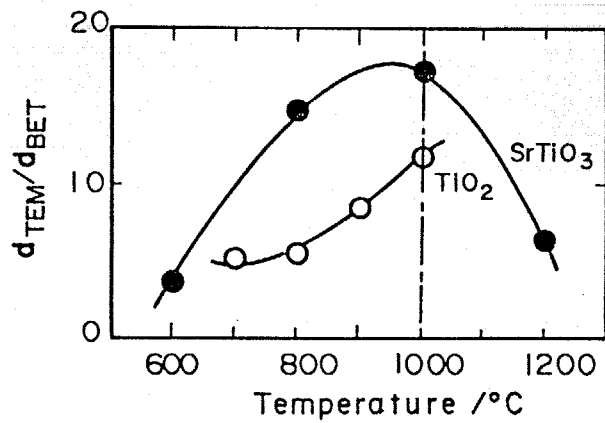
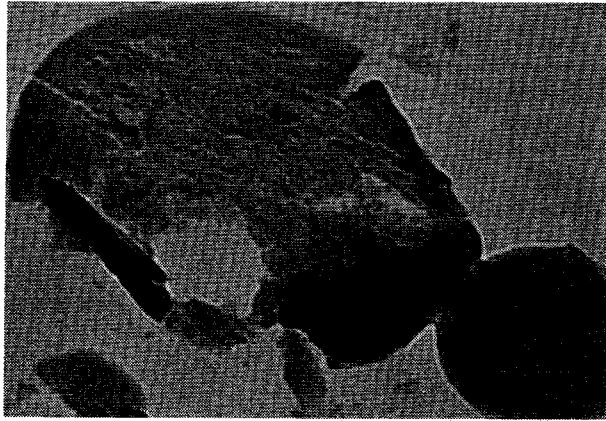
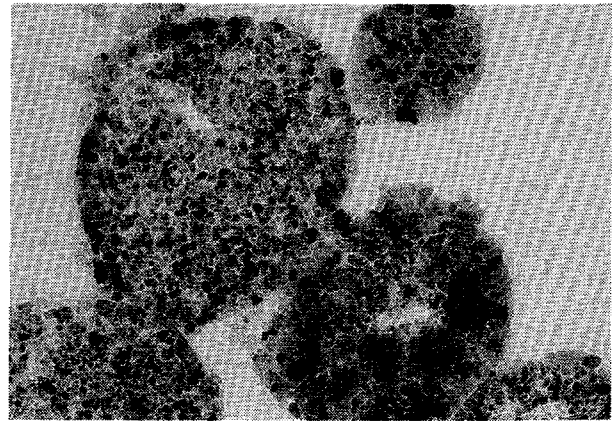


図6-11  $TiO_2$ ,  $SrTiO_3$  微粒子の合成温度とTEM径/BET径



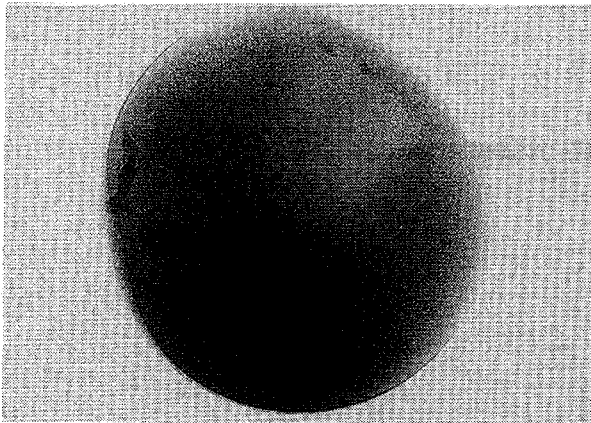
(a)

0.2 μm



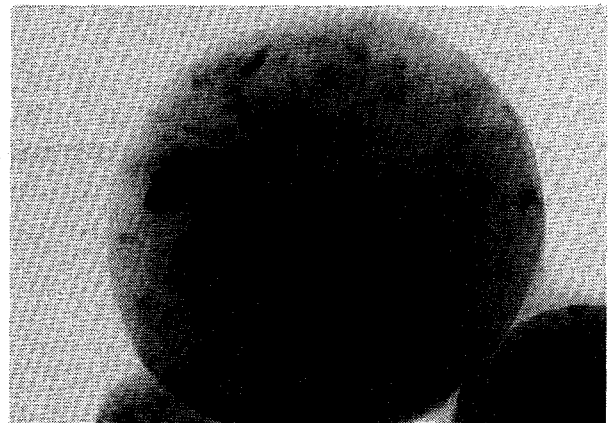
(b)

0.2 μm



(c)

0.2 μm



(d)

0.2 μm

図6-12 SrTiO<sub>3</sub>, Mullite微粒子の合成直後と結晶化後の微構造

(a) 合成直後のSrTiO<sub>3</sub>微粒子, (b) 800°Cで仮焼したSrTiO<sub>3</sub>微粒子

(c) 合成直後のmullite微粒子, (d) 1000°Cで仮焼したmullite微粒子

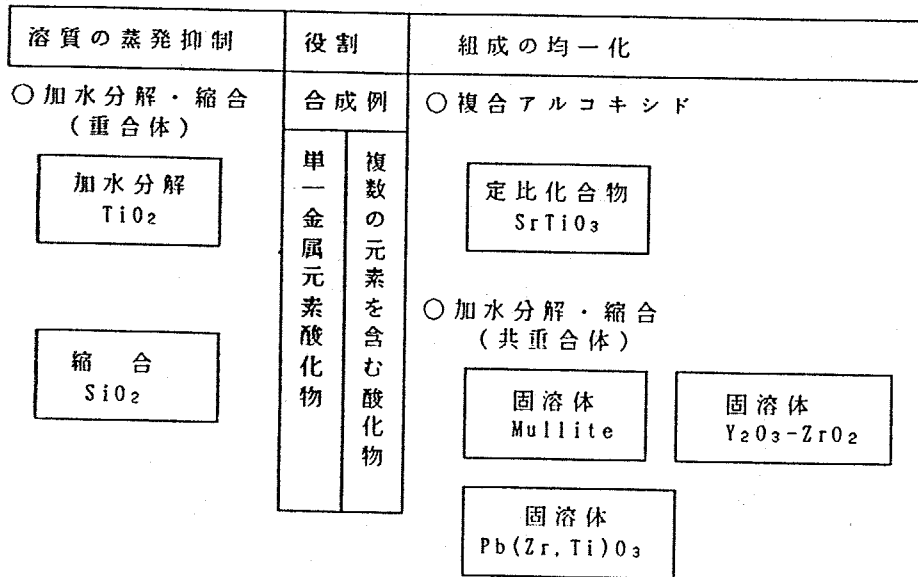


図6-13 酸化物微粒子前駆体の役割と合成例

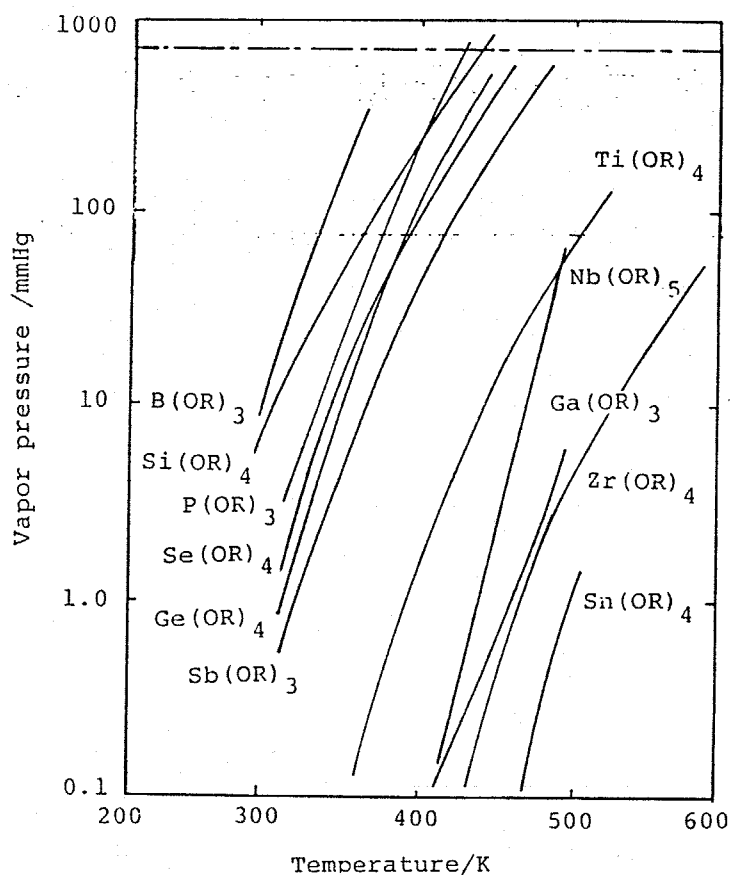


図6-14 種々の金属エトキシドの蒸気圧

H																	He
(Li)	(Be)											(B)	C	N	O	F	Ne
(IIa)	(IIb)											(Al)	Si	P	S	Cl	Ar
(K)	(Ca)	(Sc)	(Ti)	V	Cr	Mn	(Fe)	(Co)	(Ni)	(Cu)	(Zn)	(Ga)	Ge	As	(Se)	Br	Kr
(Rb)	(Sr)	(Y)	(Zr)	(IIb)	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	(In)	(Sn)	(Sb)	(Te)	I	Xe
(Cs)	(Ba)	La	(Hf)	(Ta)	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

*	(La)	(Ce)	(Pr)	(Nd)	Pm	(Sm)	Eu	(Gd)	Tb	(Dy)	(Ho)	(Er)	Tm	(Yb)	Lu
**	Ac	Th	Pa	(U)	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

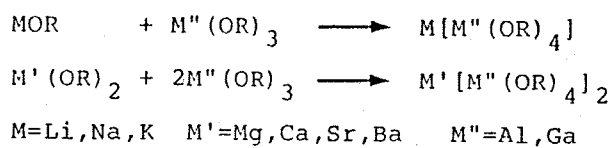


図6-15 種々の複合アルコキシド

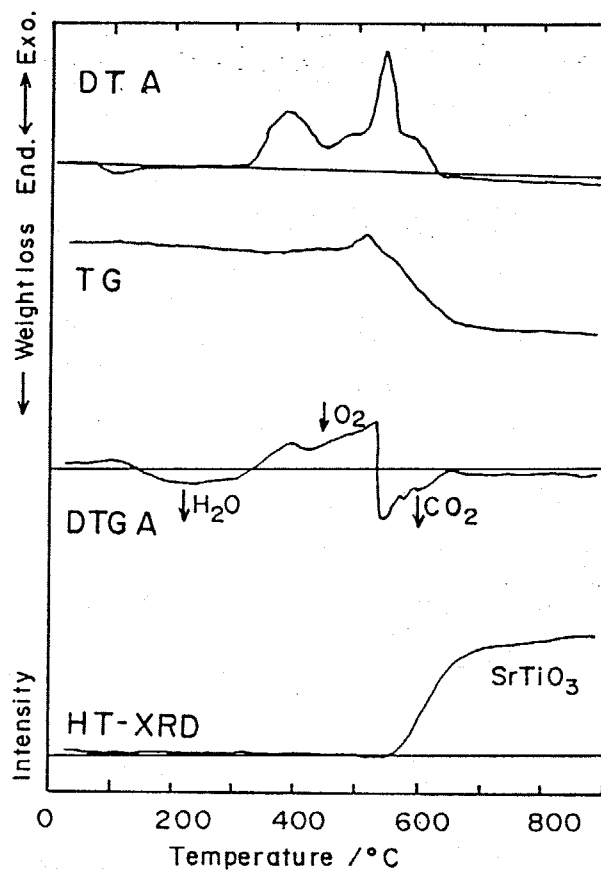


図6-16 500°Cで合成したSrTiO<sub>3</sub>酸化物微粒子前駆体の熱分析図形

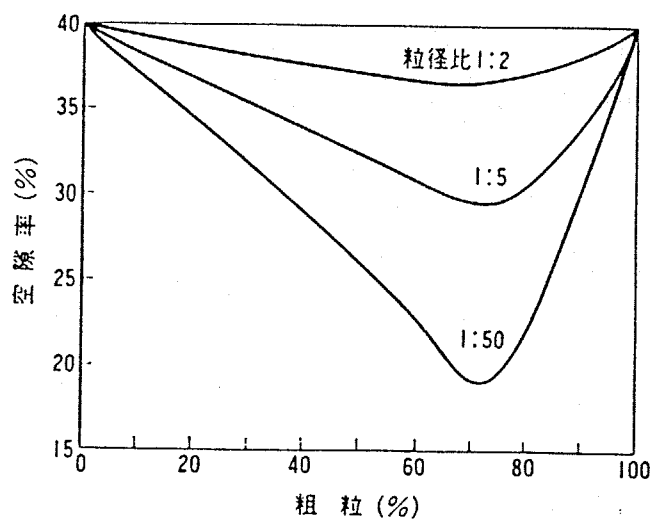


図6-17 粒径の異なる球状粒子の成形体密度

## 参考文献

- 1) 日本粉体工業協会編, "造粒便覧", オーム社(1975), pp214
- 2) 徳永文博、陶山容子、加藤昭夫、粉体及び粉末冶金, 24, 43(1977)
- 3) 加藤昭夫、徳永文博、粉体及び粉末冶金, 24, 219(1977)
- 4) 加藤昭夫、石松宏之、陶山容子、粉体及び粉末冶金, 26, 131(1979)
- 5) R. J. Lang, J. Acoustic Soc. Am., 34, 6(1962)
- 6) 劉天泉, 修士論文, 東京工業大学
- 7) 加藤昭夫、徳永文博、粉体及び粉末冶金, 24, 219(1977)
- 8) T. J. Gardner and G. L. Messing, Ceram. Bull., 63, 1498(1977)
- 9) C. J. Brinker and G. W. Scherer, J. Non-crystalline Solids, 70, 301(1985)
- 10) C. P. Scherer and C. G. Pantano, *ibid.*, 82, 246(1986)
- 11) 今井久雄、折戸文夫、日化, 6, 851(1984)
- 12) 有機金属部会編、荻原信衛、"有機金属の化学と応用"、朝倉書店(1962),  
p313
- 13) 尾崎義治, 工業材料, 29, 85(1985)
- 14) K. S. Mazdidasni, R. T. Dolloff and J. S. Smith, J. Am. Ceram. Soc., 52, 523  
(1969)
- 15) K. S. Mazdidasni, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 32, 175(1984)
- 16) K. S. Mazdidasni and L. M. Brown, J. Am. Ceram. Soc., 53, 585(1970)
- 17) L. M. Brown and K. S. Mazdidasni, Inorg. Chem., 9, 2783(1970)

## 7 章 結論

### 7-1 本研究で得られた結論

本研究では、超音波噴霧器を用いた噴霧熱分解法により球状酸化物微粉末を合成し、個々の粒子の形状や組成の制御、およびこれらの粒子の集合体である粉末としての形状や組成の分布の制御について詳細に述べた。本研究で得られた結論を以下に示す。

### 2 章の結論

噴霧熱分解装置の噴霧器に超音波噴霧器を用いることにより、容易に平均粒径が $0.1\text{-}1\mu\text{m}$ で粒径分布の狭い球状酸化物微粒子を合成できることを示した。生成粒子の性質に影響する因子には原料の種類、溶媒の性質、熱分解温度、キャリアガスの流速、原料濃度などがある。特に原料の性質の影響は大きく、原料溶液に金属アルコキシドのアルコール溶液を用いると、金属アルコキシドは原料溶液中にわずかに含まれる $\text{H}_2\text{O}$ により加水分解し、ただちに縮重合して重合体を形成する。この重合体が熱分解して酸化物粒子に変化する。

1例として、蒸気圧の高いオルトケイ酸エチルのアルコール溶液から $\text{SiO}_2$ 粒子を合成する際には、あらかじめオルトケイ酸エチルを部分的に加水分解及び縮重合することによって球状酸化物微粒子が得られることを示した。また重合の程度は極限粘度に依って推定することが出来、原料溶液の極限粘度 $[\eta]$ がおおよそ $0.009\text{-}0.015\text{dl/g}$ の時に大きさや形がよく揃った球状粒子が得られる。

### 3 章の結論

噴霧熱分解法により複酸化物粉末を合成する際に、あらかじめ複数のアルコキシドを混合した溶液を、還流処理をすることによって1個の分子内に複数の元素を含む複合アルコキシド、あるいは複数のアルコキシドが共重合した前駆体を合成し、前駆体の熱分解により組成の均一な複酸化物が直接合成できることを示し

た。

すなわち、 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ と $\text{Sr}(\text{OPr})_2$ は容易に複合アルコキシド分子を生成するが、さらに溶媒中にわずかに水を残存させることによって部分的に加水分解し、TiとSrの2種類の金属アルコキシドを含む共重合体を形成する。この重合体が噴霧され、加熱されることによってさらに重合が進み、複酸化物の前駆体が形成される重合が不十分な溶液を噴霧し、高い温度で急速に加熱すると粒の周辺部分から熱分解が急速に起こり中空な粒子になりやすい。逆に適当な温度でゆっくり加熱し十分に重合が進行した溶液を用いると内部まで均一な粒子が生成することを示した。

またケイ酸エチルとアルミニウムイソプロポキシドを1:3のモル比で含むアルコール溶液からムライト粉末を合成した。これらの粉末は原料溶液の前処理を行わないと、合成直後の非晶質の状態からスピネル相を経由してムライト相になる。しかしながら、原料のケイ酸エチルをあらかじめ酸性触媒を用いて等モル以下の $\text{H}_2\text{O}$ で部分的に加水分解し、さらにアルミニウムイソプロポキシドと混合し最終的に $\text{H}_2\text{O}$ /ケイ酸エチルのモル比が4以上で前処理することで、スピネル相を経由せずに直接ムライトを得ることができることを示した。

#### 4章の結論

アルコキシド溶液の噴霧熱分解により合成した $\text{Y}_2\text{O}_3$ を0-10mol%含む $\text{ZrO}_2$ (TZP)粉末は粒内での $\text{Y}_2\text{O}_3$ / $\text{ZrO}_2$ の組成変動が極めて小さく、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ が $\text{ZrO}_2$ 中に均一に固溶していることを示した。

本研究で得られた $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 粉末は、900℃という低い仮焼温度においても既に $\text{Y}_2\text{O}_3$ が均一に固溶し、その結果 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 濃度の高いT'相が確認できた。T'相は状態図的には一般的な固相反応法でも生成するはずであるが、微小領域での $\text{Y}_2\text{O}_3$ の濃度の変動があるためにX線回折図形が広がり、従来はT'相とC相のピークを明確に区別できなかったものと思われる。本研究で得られた粉末は、組成変動が極めて小さいために、T'相のピークとC相のピークと分離することができT'相の存在を確認することができた。

得られたTZP粉末は、従来の焼結温度(1600~1700℃)よりかなり低い1450℃で十分緻密に焼結し、その組織も均一である。その結果、焼結体の破壊靱性は最

高で  $11 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  という高い値を示した。

## 5 章の結論

酸化物粉末を原料に用いた一般的な固相反応では均一な組成の粉末が得にくい擬二成分系固溶体である  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  微粒子を合成し、粒子相互での組成の均一性について検討した。その結果、合成直後の粒子中の Zr や Ti の濃度の分布が均一であっても、Pb 濃度に分布があると、仮焼の際に未反応の  $\text{PbO}$  が粒子から揮散し易く、生成した PZT 相中に含まれる  $\text{Zr}/\text{Zr}+\text{Ti}$  比が原料溶液のそれより小さくなり、余った Zr 分は  $\text{ZrO}_2$  として析出しやすいことを示した。

## 6 章の結論

2～5 章までに示した粒子の合成条件と生成粒子の形状や組成、微構造の関係から噴霧熱分解法の問題点について述べた。これらをもとにして生成粒子の粒径や粒子内部の微構造の制御方法について示した。さらに粒子内部の微小領域においても組成が均一な複酸化物微粒子を合成する場合には、分子内に 2 種類の金属元素を含む複合アルコキシドあるいは 2 種類の金属アルコキシドの共重合体からなる複酸化物前駆体を調製し、原料溶液の加水分解や共重合条件を制御するが重要であることを示した。

以上の様に超音波噴霧熱分解法により、粒子の形が球状で粒子の大きさが  $1\text{--}0.1 \mu\text{m}$  と小さく粒径分布も狭く、さらに粒子相互の凝集がない微粉末を合成できることを示した。また、粒子の大きさや、粒内の微構造は、原料溶液中の溶質の濃度や熱分解温度により制御することができることを示した。原料溶液を前処理して溶液中に酸化物の前駆体を形成することにより、粒子相互での組成の変動がなく、粒子内部においても組成や微構造が均一な粒子を合成することができることから、多くの元素を含む複雑な組成の酸化物微粒子を合成することができることを示した。

## 7-2 今後の研究課題

本研究で用いた噴霧器は発生する液滴の大きさに分布があるために完全に粒径の揃った微粒子を合成することができなかったが、発生する液滴の大きさがよく揃った噴霧器を用いることができるならばさらに粒子径に均一な微粒子が合成できることが期待される。本研究では粒子内部の組成の均一な粒子の合成を試みているが、これとは逆に1個の粒子内部で積極的に組成の不均一な、即ち粒子内部に第2相を析出させた微粒子や、微粒子の表面に組成の異なる化合物を析出させた微粒子を合成することも考えられる。

また、本研究では酸化物微粒子や複酸化物微粒子を合成したが、比較的低温で合成した非晶質の微粒子を還元窒化する方法やあらかじめ原料化合物中に窒素原子を含むシラザン  $[\text{Si}(\text{NSi})_n]$  重合体の熱分解による窒化物や炭化物微粒子の合成も期待される。

また球状微粒子の用途として、2種類の粒子径のよく揃った微粒子を1層つづ交互に積み重ねることにより新しい物性の複合材料が期待される。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、御指導御鞭撻を賜りました東京工業大学・工学部 加藤誠軌教授、水谷惟恭教授に深く感謝致します。

本論文を御審査下さり、有益な御討論や御助言をいただきました東京工業大学・工学部、大津賀望教授、大門正機教授、井川博行助教授に心から謝意を表わし御礼申し上げます。

また、本研究を遂行するに当たり東京工業大学・工業材料研究所 石沢伸夫助教授、東京工業大学・工学部無機材料工学科 篠崎和夫助手、松山勝美技官、研究協力課、木枝暢夫助手、大木六郎技官には、多大なる御指導御協力をいただき深く感謝の意を表します。実験を進める上で多大なご協力をいただきました、石沢均氏（現在 ㈱ニコン）、野上勝憲氏（現在

日本ケミコン㈱）、劉天泉氏、佐伯淳氏（現在 東京工業大学・大学院博士過程）の諸氏に深く感謝致します。さらに、東京工業大学・工学部無機材料工学科 加藤・水谷研究室の諸氏に対し厚く御礼申し上げます。

平成元年 春

桜井修

