解説・展望

エマルジョン燃焼法による複合酸化物粉末の合成

鷹取一雅

Complex-oxide Synthesis by Emulsion Combustion Method (ECM)

Kazumasa Takatori

1．はじめに

セラミック粉末は，グランドに白線を引く石灰やセメント原料を時折見かけるほかは，粉末の状態で目にすることは珍しい。しかし，実は身の回りの至る所で形を変えて役立てられている[1)]。従来は天然原料あるいは単純酸化物が主に用いられてきたが，種々の用途において，性能向上あるいは機能の複合化が求められている。そこで，様々な元素の種類の組み合わせが可能で，それに伴って多様な結合状態を取りうる複合酸化物に期待されるところが大きい。

一方，セラミック粉末の特性は製造方法に強く依存するため，高性能粉末の製造方法に関する研究開発が続けられている。ここでは，セラミック粉末が粉末自体で機能を発揮する例を取り上げ，特に複合酸化物の必要性を例示し，その合成技術の最近の動向を述べるとともに，当所で開発された酸化物粉末の新しい合成法であるエマルジョン燃焼法について，粉末合成結果を交えて特徴を紹介する。

2．セラミック粉末の必要性

セラミック粉末は焼結用の原料としてだけでなく，オーディオテープやフロッピーディスクなどの記憶媒体用の磁性粉末，カラーテレビの三原色の発色体，塗料用の無機顔料 (白粉などの化粧品もこの仲間？)，印刷用紙にインクがのりやすくにじみにくくしている表面コート剤，夜光時計の夜光塗料など，粉末としての特長を生かした状態で用いられている。**Fig. 1**にセラミック粉末の用途[2, 3)]と化合物の例を示す。用途に応じて粉末に対する要求仕様が異なることが多く，純度，粒子サイズ，形状，表面性状などに特徴を持たせた各種粉末が製造されている。

代表的白色顔料の酸化チタンは，1995年度に国内で237,000トン余が出荷[4)]された。その主な用途の内訳は，塗料，印刷インキ，合成樹脂，製紙がそれぞれ44，21，11，9%であった。従来から大量に生産され，用途が開拓し尽くされたかに思われる単純酸化物の酸化チタンにしても，近年新たな用途が開発された。繊維に織り込んで“濡れても透けない白い水着[5)]”，あるいは太陽光や蛍光灯の光で雑菌を退治する“抗菌タイル[6)]”が発表されたことは記憶に新しい。これらは，粒子サイズや結晶相に工夫が凝らされており，必要な特性を最大限に発揮できるように調製されている。

金属成分を2種以上含む複合酸化物には，圧電性，強誘電性，強磁性，半導性，および超伝導性などの，いわゆる機能性酸化物材料と呼ばれるものが多い。複合酸化物の特徴は，その物性が単独の金属酸化物のそれの単純な足し合わせではなく，酸素を介した異種金属成分の結合の組み合わせによって新たな物性が発現することにある。また，必ずしも化学量論組成の化合物ではなくても，第2，第3成分の添加によって触媒特性，センサー特性，あるいは機械的特性などに優れた酸化物材料も得られる。添加効果によって優れた特性の得られるこれらの材料も，ここでは複合酸化物と位置づける。

複合酸化物において成分の均一性が高いことは，酸素が結合する原子の対称性が低下するため，

キーワード　セラミック，粉末，複合酸化物，合成，エマルジョン，噴霧，燃焼

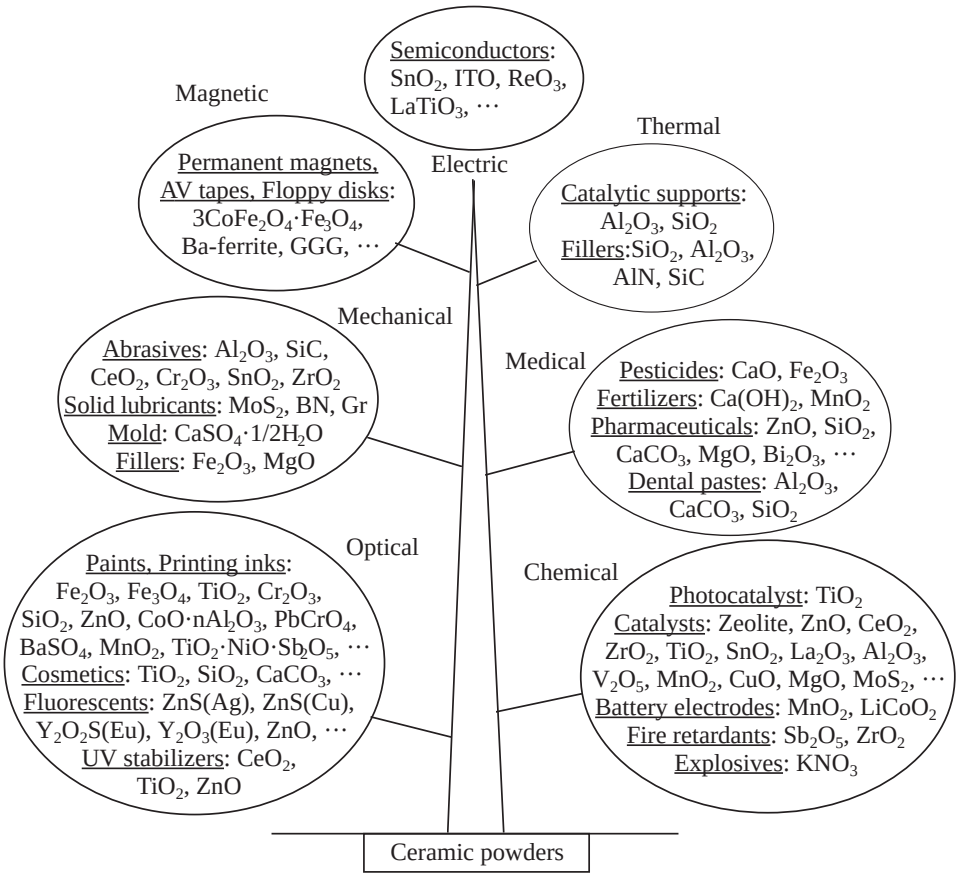

Fig. 1 Ceramic powders used for various purposes.

化学結合が不均一になって新たな特性を発現する可能性をもたらす。また，不純物による特性の撹乱を減らして性能を最大限に発揮するため，高純度であることが要求される。その製法として，化学的粉末合成法が種々検討されている。従来，複合酸化物を作製するには，各成分元素を含む酸化物や炭酸塩を混合して，高温で反応させる方法が用いられてきた[7)]。このような加熱 (熱拡散) による固相反応に於いては，しばしば未反応成分が残留したり中間生成物が生成することがある。反応を完結するために高温長時間処理することにより粗大な塊となり，粉砕が必要となって工程が増えるとともに，粉砕時に不純物が混入するもとになる。

固相反応法に換わる化学的合成法には，気相法と液相法が挙げられる。工業的には前者は超微粒の単純酸化物[8)]，後者は複合酸化物の製造に用いられている[9)]。液相法の一つの水熱法で合成したチタン酸バリウム系粉末は，小型化・高性能化が追求される積層コンデンサ用に用いられる。高性能積層コンデンサは可搬情報・通信機器の顕著な増加に対応して需要が急増している。液相法のチタン酸バリウムは1995年度には全生産量の半分を占め，今後は固相反応法の粉末を凌ぐ生産量になる事が予想されている[10)]。

酸化物粉末のもう一つの機能性付与の方法として，ハイブリッド化がある。ハイブリッド粉末は，粉末の表面または内部に，異なる成分の材料を分散またはコーティングすることにより，それぞれの成分の長所を重畳したものである。半導体化剤を加えた酸化錫は，樹脂フィルムに添加して透明性を維持したまま静電気を防止できる導電材として知られており，従来のカーボン添加では得られなかった可視光透過性が特徴である。しかしながら，その価格はカーボンに比べて文字どおり桁違いに高い。そこで半導性材料を酸化チタンなどの安価な粉末の表面に薄くコーティング (表面修飾) した材料が開発されており，導電性能を維持して

価格を大幅に低減可能にした。さらに，基材の酸化チタンは白色で隠ぺい力が高いためにその表面修飾粉末も白く，白色導電粉末となる[11)]。小型化が進む電子機器の部品は静電気に弱いものが多く，部品容器の静電気対策および電波障害対策のため，導電粉末の利用は今後ますます高まると考えられる。また，無機材料に限らずハイブリッド粉末は医薬・農薬などの分野で，徐放性機能や標的部位指向性能などを利用した用途に期待が寄せられている[12)]。

3．化学的粉末合成技術

気相または液相から粉末を合成する化学的粉末合成法は，一般に高純度な原料を用い，合成粉末の粉砕が不要であることが多いことから，高純度の粉末を得ることができる特徴がある。また，合成温度が低いため微粉あるいは超微粉 (＜100nm) を容易に合成することができる。また，球状あるいは単分散粒子[13)] など，形状に特徴を持たせることができるのも長所である。

気相法では，デグサ社が開発した金属塩化物蒸気を高温で加水分解して合成する二酸化ケイ素 (シリカ) ，酸化チタン粉末に見られるように，ナノメーターレベルの超微粉が得られる特徴がある[14)]。最近，金属粉末を原料に用いて高温の火炎中で蒸発，酸化してシリカや酸化アルミニウム (アルミナ) の球状粉末を合成する方法が開発された[15)]。酸化反応の発熱を熱源とするため外部からの加熱が不要で，原料が金属であるため塩化水素などの腐食性ガスが発生しない利点がある。ともに特徴のある粉末を合成する方法であるが，金属成分が複数になる複合酸化物の合成では，各成分の蒸気圧の違いのために組成を任意にコントロールできず，任意の組成の粉末を合成することは困難であると予想される。

液相法は，液体状態で複数の成分を均一に混合することができ，複合酸化物の合成に適した方法であることが容易に想像される。実際，他の方法に比べて均質性の高い粉末が得られることは確かであるが，溶液中の金属イオンの挙動は単純ではなく，成分の均一性を確保するために以下に述べる様々な手法が検討され，それぞれ工夫がなされている。

液相法の分類を**Fig. 2**に示す (各製法の詳細は文献[16~21)] を参照)。化学的方法は，一般にpHを変えたり加水分解などによって，水酸化物もしくは水和物の沈殿を生じるものである。工業的にジルコニア粉末 (安定化元素添加) の製造に用いられている共沈法を例にして，化学的方法の特徴を述べる。溶液中の金属イオンが沈殿する挙動は化学平衡論によって説明され，pHが支配的な因子となる。沈殿を生じるpHの値は金属イオンによって異なっているので，複数の成分を含む場合は微小な単成分の沈殿物の混合となる。この沈殿物を乾燥・仮焼して複合酸化物粉末が合成される。したがって，ビーカースケールでは均質なものが得られても，スケールアップすると組成の均一性が損なわれることがある。成分の数が増えると，一般には均一性を確保できる組み合わせは限られてしまう。

物理的方法は，液体を凍結したり噴霧して，孤立させて均質性を維持したまま粉末を合成する方法である。最近は均質性の高い高温超伝導酸化物の合成法としても検討されているが，まだ工業化の例は報告されていない。

より成分の均一性を高めるため，より反応性の高い粉末を得るため，また粉末形状に特徴を持たせた粉末を合成するため，Fig. 2の合成法を組み合わせた様々な方法が開発されている。

4．複合酸化物合成法の最近の進歩

4．1　均質化

共沈法による複合酸化物合成の最大の問題点は，金属イオンの加水分解速度の違いから，均一な沈殿を得ることが難しいことである。これを解

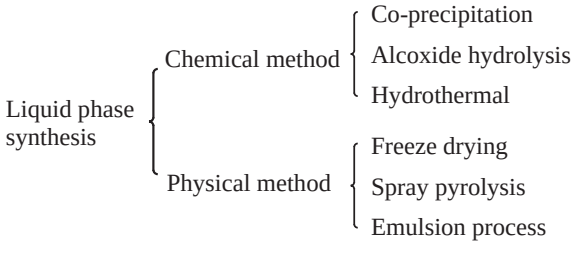

Fig. 2　Classification of ceramic powder synthesis derived from liquid phase.

決するため，均一沈殿法[22]や錯体形成を利用する方法[23]などが提案されている。積極的に錯イオン化することによって沈殿の生じるpHを揃えたり，同時に複数の金属イオンに配位する配位化合物を利用するこれらの方法は，化学的方法ならではのアプローチである。

Fig. 2の物理的方法に分類される合成法は，反応場を小さく孤立させようとするものである。噴霧熱分解法[24]は均一に混合した溶液を噴霧して数10μm～数100μmの孤立球とし，速やかに乾燥・仮焼する方法である。噴霧粒径を小さくして反応場をさらに小さくすることは技術的には可能であるが，これを大量処理することは困難が伴う。また，一般に乾燥・仮焼は電気炉などの中を通過させることによって行うが，均熱を保って大量に処理するには工夫が必要である。

反応場を1μm前後あるいはそれ以下にする巧みな方法として，エマルジョン法が知られている[21,25]。ここで言うエマルジョンは，水溶液の微小液滴が油相中に分散した，いわゆるW/O (water in oil) 型のエマルジョンである。複数の金属イオンを含む水溶液を均一混合し，乳化剤を加えた油中に分散させることにより，容易に混合水溶液を1μmサイズに孤立させることができる。この液滴から脱水することによって固体が得られるが，成分の均一性を保つために脱水を速やかに行うことが必要である。

反応場をさらに小さくする合成法として最近盛んに研究されているのが，マイクロエマルジョンや逆ミセルを利用する方法である[26,27]。エマルジョン (液滴は数μm～0.1μm) が2相共存の非平衡状態であるのに対し，マイクロエマルジョン (0.1μm～10nm) や逆ミセル (10nm～1nm) は分散粒子のサイズが非常に小さいために平衡状態にあり，単相の液体と定義される[28]。これらを利用してBET比表面積が数百m^2/gの組成の均一な超微粒子を合成することができ，触媒などへの展開が検討されている[29]。

液相法に属するゾルゲル法は，水酸化物ゾルの縮重合を利用して成分の均一性の高い粉末を得る手法であるが，非晶質ゲルを仮焼して酸化物結晶にする際の凝集が一つの課題とされている。最近この脱水・結晶化過程にアルコールなどの超臨界状態を利用することが研究されている。超臨界処理で結晶化の温度が低下するなどの効果も報告されている[30]。

気相と液相の中間的な新しい合成の反応場として，超臨界状態の利用が検討されている。超臨界水中での水熱反応により，バリウムフェライト ($BaO\cdot 6Fe_2O_3$) を短時間に合成し，磁化特性の高い六角板状微結晶が合成されている[31]。

4．2　ハイブリッド化

粉末の表面が機能の支配的な役割を担う場合，例えば触媒反応および光化学反応などは，活性物質を担体に表面修飾[32]するハイブリッド化が有効である。

表面修飾複合粉末の作製には，金属アルコキシドなどの加水分解を利用する手法が一般に用いられる。カラーテレビの硫化物蛍光体を酸化から保護する緻密なシリカ膜[33]のほか，酸化スズ膜[34]，アルミナ膜[35]などの形成が研究されている。微粒子膜の新しい作製法として，超臨界点近傍条件変化で溶解度が変化することを利用した超臨界噴出法[36]などが提案されている。通常は急速な状態変化は均一な膜形成には不利が予想されるが，超臨界状態から生成した微粒子膜の特徴を生かした展開が期待される。

5．エマルジョン燃焼法

5．1　原理

エマルジョンを利用して複合酸化物を合成する試みは，1970年にフェライトの合成に関して報告されている[25]。合成粉末は焼結性に優れ，組成分離のない粉末であった。それ以降，原料として金属塩のほかに金属アルコキシドなどを用い，また，エマルジョンからマイクロエマルジョンや逆ミセルに領域を広げて，種々の酸化物の合成研究が行われている[37]。得られる粉末は，成分の均一な複合酸化物であり，その他に球状粒子，単分散粒子径，ナノサイズの超微粒子などの特徴を持つ粉末が合成されている。

従来のエマルジョン法は，複合酸化物粉末合成の優れた方法であるが，有機溶媒中に水酸化物などの酸化物の前駆体が生じるために，これを濾過

し，乾燥・仮焼する工程が必要である。また，仮焼粉末の凝集をほぐす解砕も必要となる。

当所で開発したエマルジョン燃焼法は，エマルジョンを噴霧して有機溶媒を燃焼させ，金属塩水溶液から瞬時に脱水・酸化して酸化物粒子を得る方法である。したがって，従来のエマルジョン法で必要であった後工程が不要である。また，噴霧燃焼なので反応時間が短く，非平衡な準安定相が得られる可能性がある。

Table 1にエマルジョン燃焼法と工業化されている従来法の特徴を比較して示す。単純酸化物は大量処理の可能な従来法がコストメリットがある。高純度と均質性の要求される複合酸化物は，液相法が有利であるが，なかでもエマルジョン燃焼法は特性とコストメリットを両立できる粉末製造法と考えられる。また，本法は準安定相が得られることも特徴である。

以下に，W/O型エマルジョンすなわち油相の連続相中に水溶液の液滴が分散したエマルジョンを利用して粉末を合成する，エマルジョン燃焼法を説明する。装置の構成を**Fig. 3**に示す。プロセスは，(1)エマルジョンの作製，(2)噴霧燃焼，(3)粉末回収の3工程から成る。

第1工程のエマルジョン作製は，ケロシン(灯油)などの有機溶媒に少量の界面活性剤を加え，合成する酸化物の原料となる金属塩などを含む水溶液とホモジナイザなどで撹拌することによって行う。油相中に分散する水溶液の液滴の大きさは，界面活性剤の種類，量，および撹拌方法などに依存するが，10μm以下となることが多く，1μm前後の液滴が容易に得られる。水溶液の量は，液滴を均一粒径の剛体球と仮定すればその容積分率は最大で74%であるが，実際には大きさが均一ではなく，また形が変形可能であることから99%以上でもW/O型エマルジョンを作製することができる[38]。ただし，高内相比乳化では極端に粘度が増加して乳化ゲルと呼ばれる状態になるため，噴霧燃焼には適さない場合がある。水溶液中の金属イオンの割合は，沈殿法や水熱法では水溶液中に残留する成分を過剰に配合する必要があるが，エマルジョン燃焼法では基本的に配合比そのままの酸化物が得られる。

第2工程のエマルジョンの噴霧には1流体ノズルや2流体ノズルなどのアトマイザを用い，数10μmから数100μmの霧滴を生成する。霧滴の大きさは水溶液の液滴と比べて1桁ないし2桁大きい。例えば内相比64%のエマルジョンの場合，直径50μmの霧滴は直径2μmの水溶液の液滴を約10,000個含むことになる。この霧滴に着火すると液滴の脱水・酸化反応が起こり，(霧滴ではなく)液滴の大きさを基にした酸化物粒子が得られる。この様子を**Fig. 4**に模式的に示す。金属イオンを所定量含む液滴は，表面を囲む有機溶媒が燃焼することによって急激に加熱され，表面付近が過飽和状態になって無数の結晶核が発生する。加熱の速さあるいは原料金属塩の種類などによって中実になる場合と中空になる場合がある[39]。

噴霧したエマルジョンが形成する火炎は，ガスバーナーの炎に近い状態である。その温度は測定

Table 1 Comparison of characteristic features of the powder production methods.

Feature \ Method	Solid state reaction	Gas phase reaction	Co-precipitation	Hydro-thermal	ECM
Chemical Purity	Medium	High	High	High	High
Constituent distribution	Heterogeneous	Homogeneous	Homogeneous	Homogeneous	Homogeneous
Production cost	Low	High	High	High	Medium
Grain size	Coarse	Ultrafine	Fine	Fine	Fine
Grain size distribution	Broad	Narrow	Narrow	Narrow	Narrow
Examples of mass production	Al_2O_3 TiO_2	SiO_2 TiO_2	ZrO_2(Y)	$BaTiO_3$	–

場所に依存し，火炎の大きさによって最高温度の位置も変化する。さらに，反応時間が短い上に水分の気化による冷却効果もあるため合成温度を正確に記述する事は難しい。温度分布の幅は噴霧流を撹拌することによって小さくすることができる。また，一つ一つの液滴の加熱に使われる燃料の量，すなわち発熱量はほぼ一定であり，温度履歴の揃った粉末が得られると考えれる。合成温度を変えるには，噴霧速度を変更するかエマルジョンの水相／油相比を変更することによって調節する。

第3行程の粉末回収は，通常の微粉末捕集装置を用いて乾式捕集する。注意すべき事は，燃料の燃焼および水溶液からの水分の蒸発によって，多量の水蒸気が捕集すべき粉末とともに流れるので，粉末捕集までに過剰に冷却すると結露してしまうことである。場合によってはヒータによる部分加熱が必要となる。乾式の粉末回収なので連続で運転することができる長所がある。

エマルジョン燃焼法およびその合成粉末の特長は以下の項目があげられる。

a) 合成装置が簡便。
b) 工程が短く単純で，連続運転可能。
c) 鉱石から金属を精製する途中過程の比較的安価な金属塩を原料に使用。
d) 成分が均一で任意な組成の複合酸化物粉末の合成が可能。
e) 粉砕工程が不要で粉末に不純物の混入無し。
f) 反応時間が短く，準安定相の合成が可能。

原料に関しては，一般的に塩化物が水溶性で安価に入手できることが多いが，排ガス中に塩化水素が含まれるため設備の腐食対策が必要である。また，硝酸塩を原料に用いる場合にはNOxの発生が考えられるため，脱硝設備などの排ガス浄化設備が必要になる。実験機においても，排ガスはアルカリ溶液による中和洗浄，冷却，活性炭吸着などの処理を経た後に大気放出している。

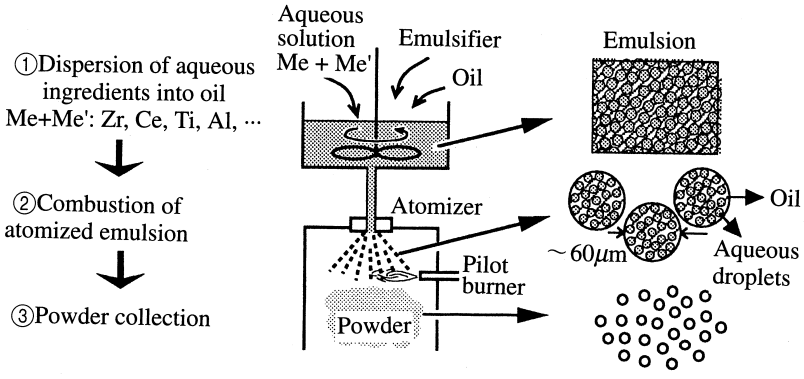

Fig. 3 Powder production process by emulsion combustion method.

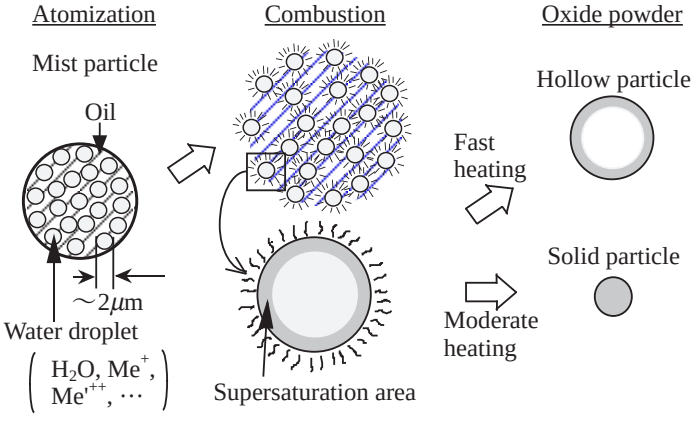

Fig. 4 Schematic diagram of metal-oxide crystallization from atomized emulsion.

５．２　均質粉末材料の合成例とその特性

エマルジョン燃焼法によってジルコニウム (Zr) を含む酸化物を合成した結果を示す。はじめに単純酸化物のジルコニア (ZrO_2)，次に複合酸化物のチタン酸ジルコニウム ($ZrTiO_4$) を合成し，さらに合成した$ZrTiO_4$を利用して固相反応法でチタン酸ジルコニウム酸鉛 (Pb (Zr, Ti) O_3 : 以後PZTと略記) 粉末を作製して特性を評価した。また，ZrO_2と酸化セリウム (CeO_2) の組成の異なる固溶体を合成し，複合酸化物合成における本合成法の特徴を把握した。

５．２．１　ZrO_2粉末の合成

原料はオキシ塩化ジルコニウム ($ZrCl_2O \cdot 8H_2O$) を用い，これを水溶液にしてケロシンとのエマルジョンを作製した。界面活性剤はソルビタンモノラウレートを2wt%添加し，ホモジナイザで5分間撹拌して白色のW/O型エマルジョンを得た。光学顕微鏡観察から，エマルジョン中の水溶液の液滴サイズは約5μmであることがわかった。このエマルジョンを噴霧燃焼して得られた粉末のX線回折 (XRD) パターンを**Fig. 5**に示す。これより，合成粉末はZrO_2の多形の2つの結晶相が混在し，準安定相の正方晶が主相で室温安定相の単斜晶が少量存在することがわかった。ZrO_2は断熱性に優れ，靭性の高いセラミックスとして関心が持たれ，固相法に加えて液相法の共沈法およびアルコキシド法で工業的に製造されているほか，水熱法，さらに気相法でも合成結果が報告がされている。それらによると，気相法で準安定相の正方晶ZrO_2が合成されている。エマルジョン燃焼法は液体原料の溶液から脱水・酸化により粉末を合成することから液相法に分類されるが，急激な加熱・冷却を伴うため気相法で生成した準安定相が得られたものと考えられる。**Fig. 6**(a)にZrO_2合成粉末のSEM写真を示す。角のない微粒子が凝集して1μm前後の2次粒子を形成している。Zrイオン濃度が1mol/lの水溶液の液滴から球状固体のZrO_2が生成すると直径は約1/4になると計算されるので，この2次粒子径はエマルジョン中の液滴の大きさに対応し，液滴が急激に加熱される間に無数の結晶核が生成して微粒子ができたものと推定される。Fig. 6(b)に条件を変えてより高温で合成したZrO_2粉末を示す。この試料は，微粒子同士が焼結している様子が観察される。XRDパターンは単斜晶の増加を示し，単斜晶の最強ピークが正方晶のそれと同等の高さになった。

５．２．２　$ZrTiO_4$粉末の合成

原料は$ZrCl_2O \cdot 8H_2O$と四塩化チタン ($TiCl_4$) を用い，配合比は酸化物換算でZrO_2 : TiO_2 = 52 : 48 (モル) とした。なお，微量添加剤としてニオブ (Nb) を1モル%添加したが，その原料には塩化

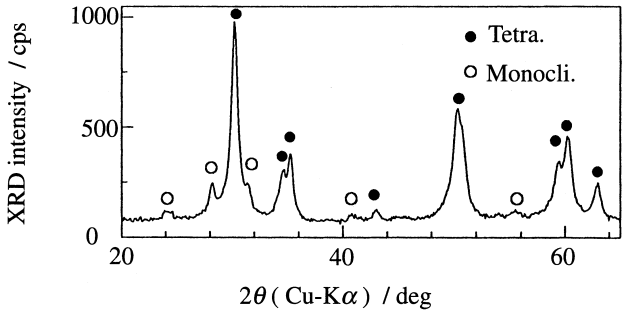

Fig. 5　XRD pattern of pure ZrO_2 synthesized by ECM.

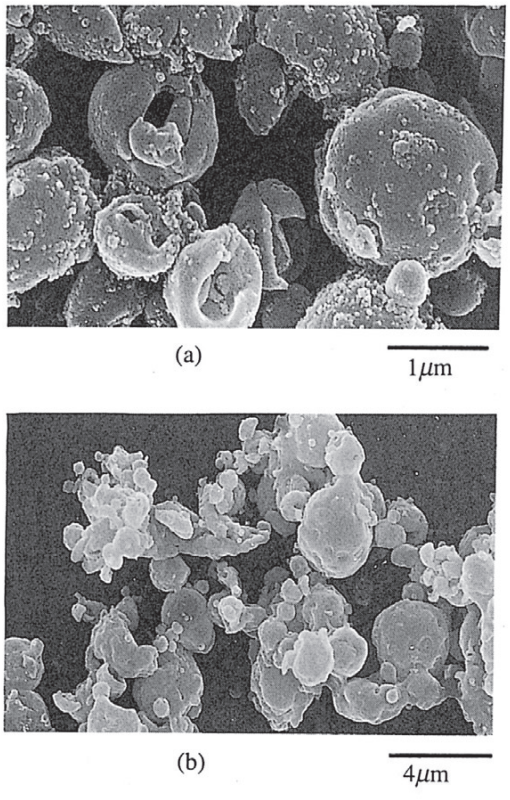

Fig. 6　SEM images of ZrO_2 powders synthesized by ECM at (a) low temperature and (b) high temperature.

ニオブ ($NbCl_5$) を用いた。エマルジョンの作製および噴霧燃焼はZrO_2の場合と同様に行った。得られた粉末のXRDパターンを**Fig. 7**に示す。各ピークは斜方晶$ZrTiO_4$に帰属されたが，$2\theta = 29^\circ$近傍の一つの小さなピークは少量添加したNbに由来するものか否か不明である。エマルジョン燃焼法の装置を利用して，エマルジョンではなく原料の水溶液を少量ずつ噴霧することによって，噴霧熱分解法と同様の原理の粉末を合成することができる。本実験の混合水溶液を用いてこれを実施したところ，得られた粉末はX線的に$ZrTiO_4$単相であることがわかった。**Fig. 8**にエマルジョン燃焼法および噴霧熱分解法で合成した粉末のSEM写真を示す。写真からわかるように，前者の粉末は2μm程度の凝集粒子であるのに対し，後者の粉末は20μm前後の凝集粒子となっていた。なお，エマルジョン燃焼法の粉末のBET法で測定した比表面積は32m^2/gであった。

5．2．3　$ZrTiO_4$を用いたPZT粉末の固相合成

エマルジョン燃焼法で合成したNb含有$ZrTiO_4$粉末と2倍のモル比の酸化鉛 (PbO) 粉末をポリ容器に入れ，混合媒体であるジルコニアボールとエタノールを加えて湿式ボールミリングを行った。混合スラリーを乾燥し，金型プレスで40MPaの一軸圧力で円板を成形した試料を用いて，熱処理温度とPZT合成反応の関係を検討した。**Fig. 9**に(a)混合粉末および(b)600˚C1h処理粉末のXRDパターンを示し，これに対応する粉末のSEM写真を**Fig. 10**に示す。XRDからPbOは黄色の高温安定相のマシコット (massicot) と室温安定相の赤色の (litharge) の2つの多形が共存しており，600˚Cの加熱でペロブスカイト型のPZT単相になることがわかる。

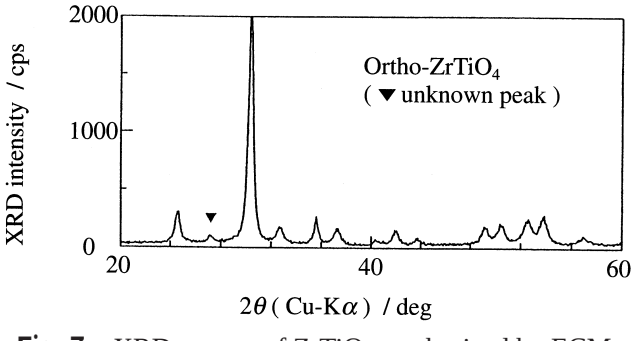

Fig. 7　XRD pattern of $ZrTiO_4$ synthesized by ECM.

PbO原料は平均粒径2μmの比較的粗い粒子であり，SEM写真で明らかに微細な$ZrTiO_4$粉末と区別できるが，600˚CのPZTになった粉末には粗大粒子は観察されず，PbOが$ZrTiO_4$にしみ込むように反応してPZTが合成されたものと考えられる。**Fig. 11**に熱処理温度と結晶相のXRD最強ピーク高さの相対値の変化を示す。PZTは500˚Cで生成が始まり，600˚C以上ではX線的には単相で，未反応相や中間生成物は認められなかった。化学的合成法による$ZrTiO_4$粉末にPbOと酸化ニオブ (Nb_2O_5) を加えてPZTを合成した報告例があるが[40]，それと比べて合成温度が約50˚C低くなっており，エマルジョン燃焼法で得た$ZrTiO_4$の微粉末は反応性が高いことがわかった。

PZT粉末の合成は，一般的には単純酸化物を所定量混合し，仮焼することによって行われる。本実験においても，比較のために同一組成で従来法の粉末も作製した。800˚Cで仮焼した従来法の粉末は，PZTの他に副生成物のチタン酸鉛 ($PbTiO_3$) と未反応のPbOが共存した。両者を通常の方法で成

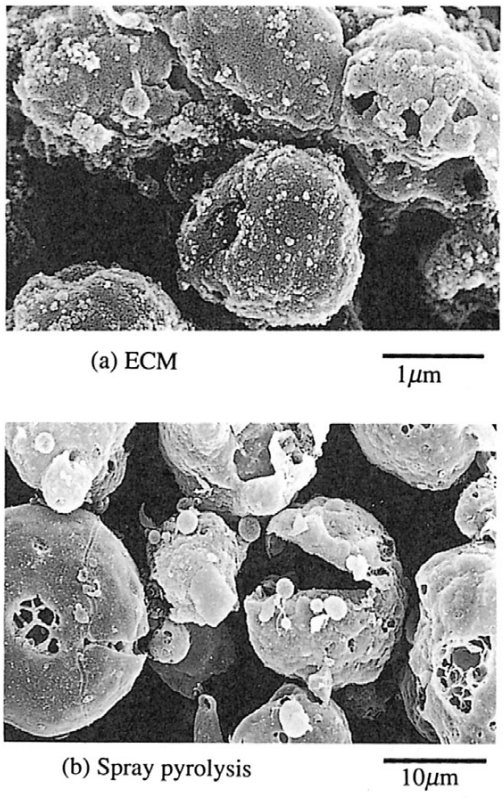

Fig. 8　SEM images of $ZrTiO_4$ powders synthesized by spray methods.

形，焼結して焼結体特性を評価したところ，緻密化する温度は両者とも同等であったが，**Fig. 12**に示すように電気機械結合係数 (kp) と焼結体の平均粒径の関係は明らかな差が見られた。kpは組成均一性や粒径に依存するが，これが高いことが高性能圧電材料の一つの指標となる。また，多結晶材料は一般に粒径が小さいほど強度が高いこと[41]が知られている。よって，Fig. 12から，圧電性能が高く強度の高い焼結体を得るために化学的合成法の粉末の利用が有利であることが示唆される。なお，化学的合成法による均質で微細な原料粉末は，今回の結果では明らかな差が認められなかった焼結温度に関しても，一般に，低温で緻密化する場

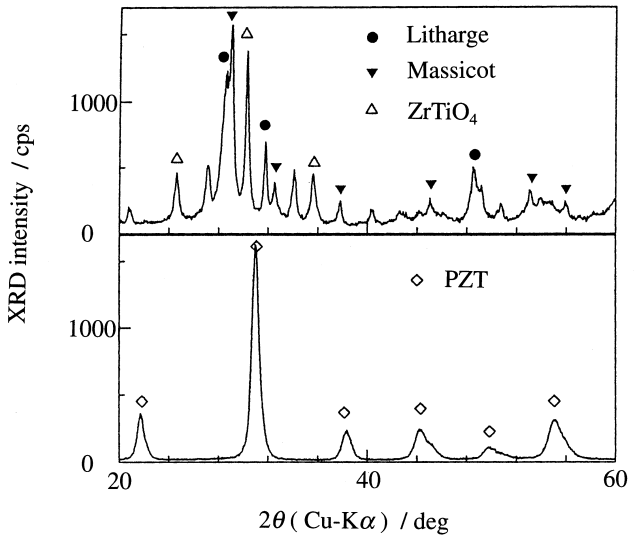

Fig. 9 XRD patterns of (a) mixed powder and (b) calcined powder at 600˚C 1h.

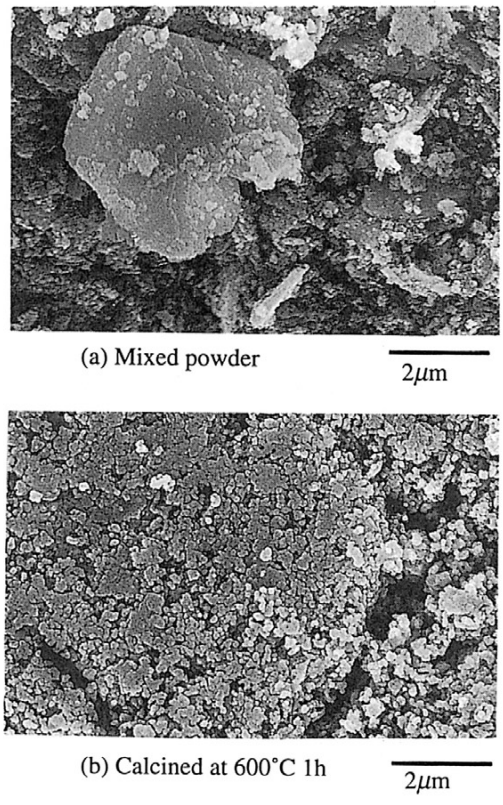

Fig. 10 SEM images of PbO + $ZrTiO_4$ mixed powders.

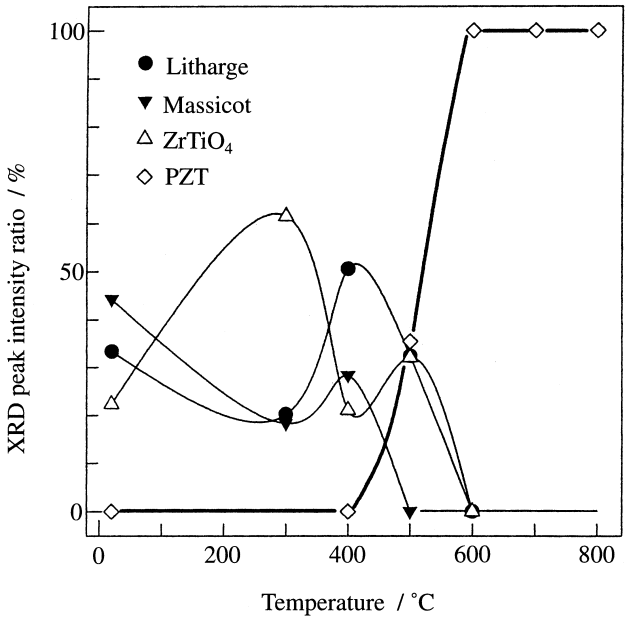

Fig. 11 Crystalline phases and reaction temperature.

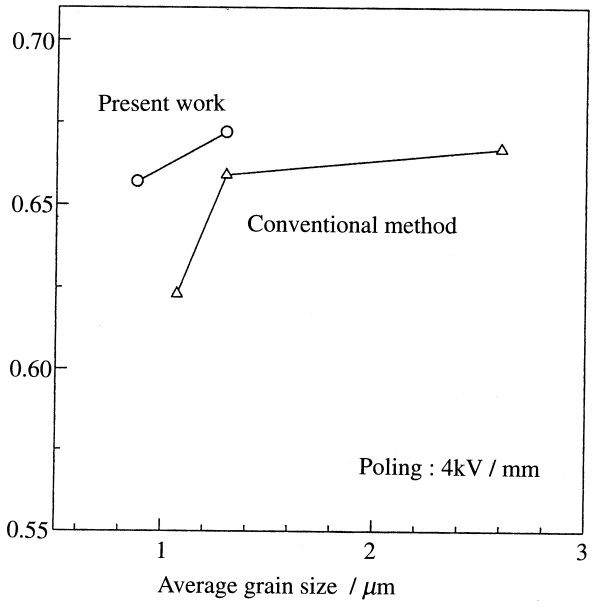

Fig. 12 Electromechanical coupling factor(kp) and average grain size of PZT ceramics.

合が多いことが特徴として知られている。

5．2．4　ZrO_2-CeO_2系固溶体の合成

ZrO_2-CeO_2系は，状態図では1050°C以下でZrO_2過剰の単斜晶とCeO_2過剰の立方晶の2相共存領域が存在[42]するが，通常はZrO_2側の広い組成範囲で準安定なZrO_2過剰の正方晶が生成し，冷却速度が速いと立方晶の得られる組成範囲が広がることが知られている[43]。この系は低温動作固体電解質，高靭性セラミックス，あるいは高い酸素吸蔵能 (Oxygen Storage Capacity)[44, 45]を利用した触媒などの関心が高く，多くの研究がなされている。本研究では，エマルジョン燃焼法により組成の異なる一連のZrO_2-CeO_2固溶体粉末を合成し，成分の均質性について検討した。

Fig. 13に合成粉末のXRDパターンを示す。Z100，C100はそれぞれ純ZrO_2，純CeO_2であり，Z8C2はZrO_2 : CeO_2 = 8 : 2 (モル) を示す。原料はオキシ硝酸ジルコニウム ($ZrO(NO_3)_2$･$2H_2O$) と硝酸セリウム ($Ce(NO_3)$･$6H_2O$) を用いた。端成分のZ100，C100と比べて混合組成ではピークがブロードになっているが，C100の蛍石構造をほぼ維持して連続的に格子定数が変化していることがわかる。XRDピークがブロードなので，立方晶とc/a軸比の小さい正方晶の区別はできない。蛍石型立方晶として算出した格子定数の組成依存性を**Fig. 14**に示す。純ZrO_2の値は，Z100の正方晶の格子体積の3乗根を計算して示した。純ZrO_2近傍のCeO_2が20モル%以下の組成を除いて，格子定数はほぼ直線的に変化した。

中間組成が立方晶であるか正方晶であるかを調べるために，レーザラマン散乱スペクトルを検討した。得られたラマンスペクトルを**Fig. 15**に示す。立方晶の蛍石型構造であるC100は，シャープな1本だけのピークからなり，一方，安定化ジルコニアは同じく蛍石型構造であるが，広いプラトーを持つ特徴的なスペクトルになる。本実験の合成粉末は，CeO_2が20モル%以下の領域で正方晶のスペクトルが確認されるが，CeO_2が30モル%以上では正方晶のスペクトルは明瞭ではなく，立方晶または立方晶に極めて近い正方晶と判断される。

試料Z5C5のSEM写真を**Fig. 16**に示す。合成粉末はサブミクロンの丸い粒子とその凝集体から成っていた。**Fig. 17**に同試料のTEM写真を示す。格子縞の観察から，10nm以下の結晶子が凝集して粒子を形成していることがわかる。結晶子の大きさはXRDのピーク幅から求めることができ，これを計算した結果を**Table 2**に示す。固溶体に

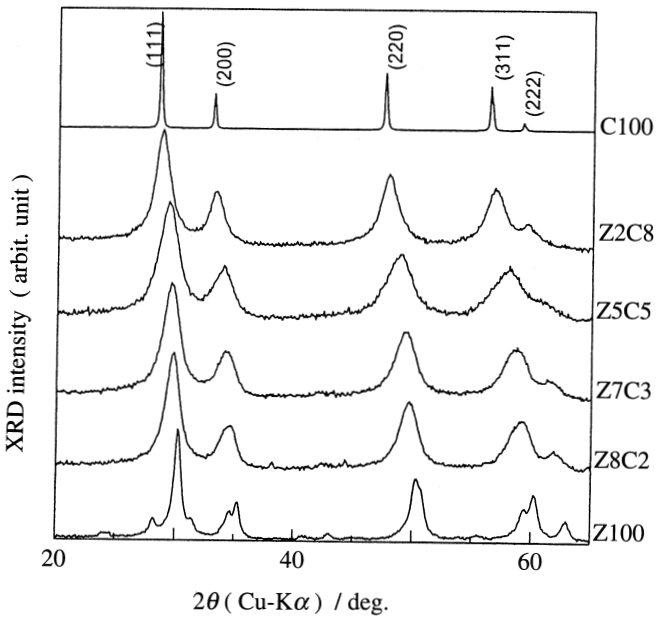

Fig. 13　XRD patterns of ZrO_2/CeO_2 solid solutions.

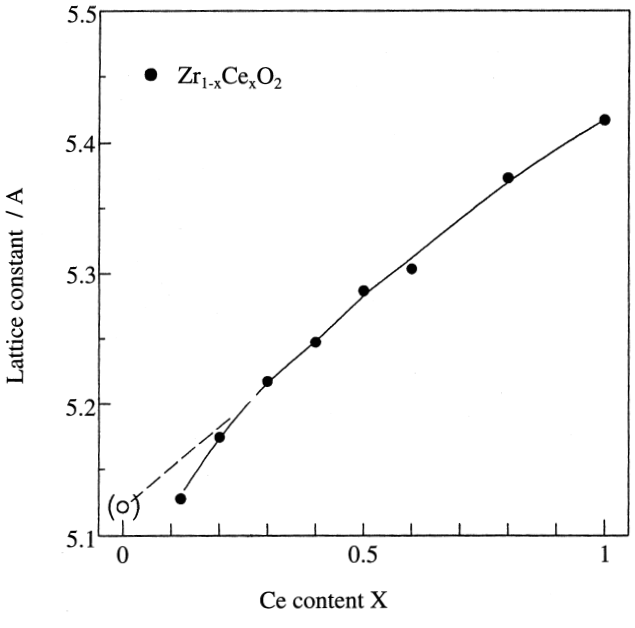

Fig. 14　Lattice constant of ZrO_2-CeO_2 solid solutions synthesized by ECM.

おいて結晶子径は10nm前後の値が得られ，TEM観察の結果とほぼ一致した。

このように，エマルジョン燃焼法によってナノメートルオーダーの結晶子から成る粉末が得られ，通常の固相反応法では得られにくい準安定相の微粉末を合成できることがわかった。

6．おわりに

セラミック粉末は，熱的，電気的，磁気的，光学的，機械的，および化学的性質の様々な特徴を有しており，これらを生かした応用が行われている。同時に，現状特性を凌駕する材料の改良，あるいは新しい機能材料の開発が強く要求されている。本文では，均質な複合酸化物粉末およびハイブリッド粉末を合成するための最近の研究を概観した。工業的にも積層コンデンサ用の$BaTiO_3$は，液相法の粉末が多く用いられるようになった。今後，エマルジョンやマイクロエマルジョンなどのマイクロカプセルとも呼ばれる小さな反応場の利用，あるいは超臨界状態の利用などへの粉末合成法の展開が期待される。

エマルジョン燃焼法は，組成の均一性を追求して開発されたものである。液相法に位置づけられるが，急速な熱履歴を経るため気相法でしばしば

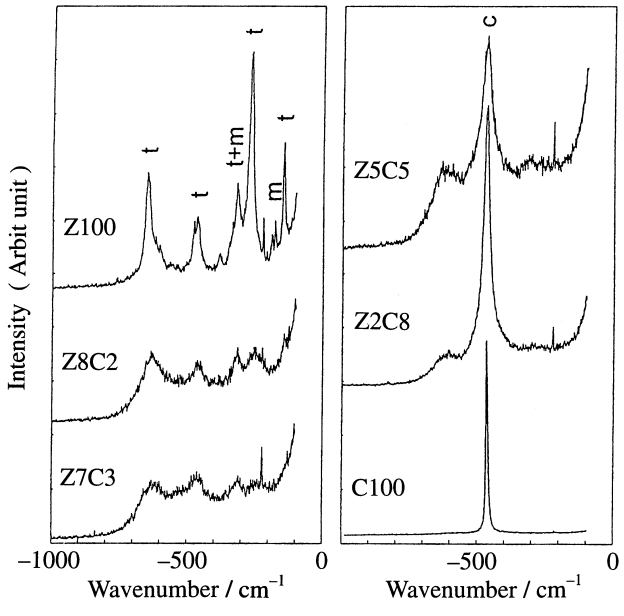

Fig. 15 Raman spectrum of ZrO_2-CeO_2 solid solutions. (t: tetragonal, m: monoclinic, c: cubic)

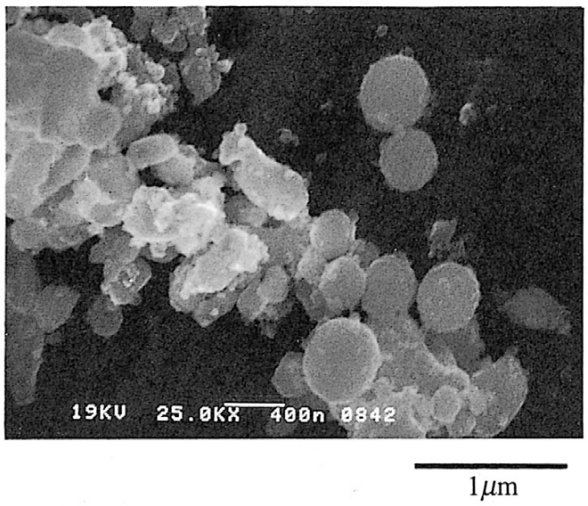

Fig. 16 SEM image of C5Z5 powder synthesized by ECM.

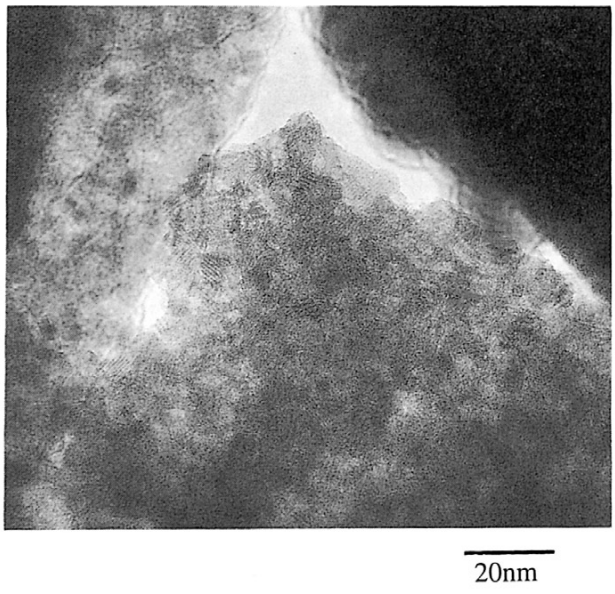

Fig. 17 TEM image of C5Z5 powder synthesized by ECM.

Table 2 XRD crystallite size by of ZrO_2-CeO_2 solid solution powders prepared by ECM.

Sample name	Z8C2	Z7C3	Z6C4	Z5C5	Z4C6	Z2C8	C100
Crystallite size (nm)	6	5	10	4	16	8	(410)

得られる準安定相も得られ，液相法と気相法の中間的な特徴を有する。合成例はZrO_2およびZrを含む複合酸化物について紹介した。まだまだ検討が不十分ではあるが，組成の均一性と反応性，および準安定相を合成できることを確認できた。今後，これらの特徴を生かした用途展開を行っていく予定である。

謝　辞

本稿の内容は，渡辺直義さんと共同で研究を行った。

参　考　文　献

1) 武田一宏 : FC Report, 14-6(1996), 160
2) 11892の化学商品, (1992), 化学工業日報社
3) 横田和人, 玉谷正昭 : FC report, 13-12(1992), 329
4) 日本セラミックス協会 : セラミックス, 31-9(1996), 758
5) 山崎和男 : 化学と工業, 49-2(1996), 758
6) 安盛敦雄 : ニューセラミックス, 8-2(1995), 21
7) 植松敬三, 澤田豊, 水谷惟恭 : セラミックス, 17-1(1982), 56
8) 三田村孝 : セラミックス, 17-5(1982), 388
9) 尾崎義治 : ニューセラミック粉体ハンドブック, (1983), 79, サイエンスフォーラム
10) 山本博孝 : これからの電子セラミックス, (1995), 3～17, シーエムシー
11) 笠原暢順 : 機能材料, 14(1994), 13
12) 神保元二 : 工業材料, 42-5(1994), 22
13) 平野眞一 : セラミックス, 22-12(1987), 1052
14) TECHNICAL BULLETIN AEROSIL, No.15(1991), 3
15) 安部賛 : 技術の友, 44-2(1993), 76
16) Ring, T. : Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis, (1996), 244～249, Academic Press
17) Livage, J., Henry, M., Jolivet, J. P. and Sanchez, C. : MRS Bull., (1990), 18
18) Abe, K. and Matsumoto, S. : Ceramic Pewder science IV, ed. by Hirano, S., Messing, G. L. and Hausner, H., (1991), 15, Am. Ceram. Soc.
19) 尾崎義治 : 化学工学, 46-1(1982), 13
20) Ring, T. : Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis, (1996), 307～335, Academic Press
21) Akinc, M. and Richardson, K. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 73(1986), 99, MRS
22) 加藤昭夫 : セラミックデータブック1994, (1994), 47, 工業製品技術協会
23) 鳥羽誠 : 触媒, 36-5(1994), 319
24) Tamaki, S., Tohge, N., Tagami, K. and Okuyama, K. : J. Ceram. Soc. Jpn., 104-1(1996), 140
25) Stuijts, A. L. : Ferrites: Proc. Int. Conf., (1970), 180
26) 今野紀二郎 : 乳化・分散プロセスの機能と応用技術, (1995), 112, サイエンスフォーラム
27) Wang, L., Zhang, Y. and Muhammed, M. : J. Mater. Chem., 5(1995), 309
28) 日本化学会編 : コロイド科学, (1996), 111, 東京化学同人
29) 岸田昌浩, 長田秀夫, 若林勝彦 : 石油学会年会講演要旨, 37th(1994), 120
30) 佐藤次雄, 奥脇昭嗣 : 粉体および粉末冶金, **41**-10(1994), 1203
31) 阿尻雅文 : 化学工学, **59**-3(1995), 165
32) 林卓 : 粉体工学会誌, **31**(1994), 32
33) Opitz, J. F. A. and Mayr, W. : Ceram. Proces. Sci. Tech., ed. by Hausner, H., Messing, G. L. and Hirano, S., (1995), 45, Am. Ceram. Soc.
34) 山東睦夫 : セラミックス, **31**-3(1996), 185
35) Djuricic, B., McGarry, D. and Pickering, S. : Third Euro-Ceramics, Vol.1(1993), 237
36) 堤敦司, 峯尾知子, 吉田邦夫 : ニューセラミックス, **8**-7(1995), 37
37) Maher, G. H., Hutchins, C. E. and Ross, S. D. : Am. Ceram. Soc. Bull., **72**(1993), 72
38) 阿部正彦 : 乳化・分散プロセスの機能と応用技術, (1995), 3, サイエンスフォーラム
39) Znang, S. C. and Messing, G. L. : Ceramic Pewder science III, ed. by Messing, G. L., Hirano, S. and Hausner, H., (1990), 49, Am. Ceram. Soc.
40) Tashiro, S., Kotani, Y., Fukai, K. and Igarashi, H. : Jpn. J. Appl. Phys., **28**-2(1989), 80
41) 日本セラミックス協会編 : セラミックスの機械的性質, (1979), 36, 日本セラミックス協会
42) Yashima, M., Takashina, H., Kakihana, M. and Yoshimura, M. : J. Am. Ceram. Soc., **77**-7(1994), 1869
43) Yashima, M., Morimoto, K., Ishizawa, N. and Yoshimura, M. : J. Am. Ceram. Soc., **76**-7(1993), 1745
44) Murota, T., Hasegawa, T., Aozasa, S., Matsui, H. and Motoyama, M. : J. Alloys and Compounds, **193**-1/2(1993), 298
45) Fornasiero, P., Monte, R. D., Rao, G. R., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A. and Graziani, M. : J. Catal., **151**-1(1995), 168

著　者　紹　介

鷹取一雅　　Kazumasa Takatori

生年：1953年。
所属：無機材料研究室。
分野：機能性無機材料合成の研究。
学会等：日本セラミックス協会，日本化学会会員。
工学博士。