

研究報告

## 新しい合成技術による形態制御無機材料

鷹取一雅

## Novel Microstructure Inorganic Materials Developed by New Synthetic Technologies

Kazumasa Takatori

## 要 旨

無機材料が関与するバルクおよび粉体の形態制御材料に関して、最近の合成技術動向を概観した。その中で、近年当所で開発された新技術の研究報告の特集3件、i) 配向制御圧電セラミックス、ii) ミクロ構造を制御した高機能メソポーラス材料、iii) 超臨界流体を溶媒にした形状転写材料の合成に関してその特長を紹介した。

キーワード 無機材料，形態制御，合成，配向，多孔体

## Abstract

Recent technical trends in producing inorganic materials were reviewed from the viewpoint to control the microstructure of both bulk and powder inorganic materials. In the review, the features of three novel methods recently developed at TCRDL were introduced : i) Grain-oriented piezoelectric ceramics, ii) High performance mesoporous materials, and iii) Porous replica materials using supercritical fluids.

Keywords Inorganic material, Morphology, Synthesis, Grain orientation, Mesoporous material

## 1. はじめに

新素材の開発は既存のシステムを変え、全く新しい製品を生み出す可能性をもたらす。1986年の酸化物超伝導体の発見は、電力の貯蔵や輸送に損失が発生しない新しいエネルギー社会を予感させるものであった<sup>1)</sup>。最初の発表以降世界中で研究されて銅と酸素が構成する平面を基本とする一連の酸化物が次々と合成された。また、1985年および1991年にそれぞれ発見されたフラレン<sup>2)</sup>およびカーボンナノチューブ<sup>3)</sup>は、炭素という単一元素から構成されているにもかかわらず球状あるいは棒状の形状を有する物質であり、結晶構造という最小単位のバリエーションが特異な形態を実現した例と考えられる。これらは従来から知られている黒鉛やダイヤモンドと

異なり、水素吸蔵材料や電子放出材料として期待されている。

一方、元素の組み合わせを変える物質合成は特性改良の最も有力な手段であるが、新規特性の発現または飛躍的な特性向上を予測することは容易ではない。そこで、最も有望な材料開発の指針として微細構造の形態制御があげられる。国家プロジェクトにおいても、シナジーセラミックス<sup>4)</sup>は高次構造制御がその中心課題である。また、ソフト溶液プロセス<sup>5)</sup>による高機能材料の作製などに見られるように、新しい合成技術の開発によって形態制御を実現することにより有用な材料の開発が期待される。

本特集では、無機材料のバルクおよび粉体の形態制御材料に関する新しい合成技術について概観し、当所で開発した三つの新しい合成技術による形態制

御無機材料を紹介する。

## 2. バルクの形態制御材料

バルク材料の目指す姿は、(1)異方性が無い均質固体、(2)究極の異方性固体である単結晶、または(3)成分の分散状態を制御した複合材料であろう。

化学的均質性については、構成元素が均一に分散した材料は融液から作製した単結晶が有利であるが、原子量が大きく異なる複数の元素からなる材料の場合は焼結体の方が有利となる。実用材料はしばしば複雑な組成であり、微量成分を含む。一連の焼結体作製プロセスをリファインすることによって異物の混入と気孔の残留を防ぎ、レーザー発振用のYAG ( Yttrium Aluminum Garnet ) 単結晶より均質性に勝る焼結体<sup>6)</sup>が報告されている。

単結晶は最も性能の高い方位を選択できることから、性能向上を目指した材料開発の目標とされる。しかしながら、水晶など一部を除いて大型で良質の単結晶を作製することは容易ではなく、事実上困難と考えられている組成の物質もある。そこで、磁性材料<sup>7)</sup>をはじめとして焼結体で単結晶と同様に方位のそろった多結晶からなる材料の検討が進められている。目的の材料と同じ組成で異方形状の板状または針状粒子が合成できれば、これを成形体中に配して焼結することにより少なくとも一軸方向がそろった焼結体<sup>8)</sup>が得られる。目的組成の種結晶が合成できる場合には有力な手法である。

当所では、さらに広がり期待される技術を独自に開発した。この技術は最終組成の元素を含む種結晶を利用した反応設計を行い、加熱中に合成反応を伴いながら配向焼結体<sup>9)</sup>が得られるもので、RTGG法 ( Reactive Templated Grain Growth ) と呼んでいる。本特集の「配向制御圧電セラミックス」では、酸化物圧電材料にRTGG法を適用した結果を紹介する。Fig. 1にRTGG法で作製した(a) BNKT<sup>\*</sup>焼結体、および(b) BNT-NBT<sup>\*\*</sup>複合焼結体の破断面のSEM像を示す<sup>10)</sup>。両試料共にテープ成形方向と平行に粒子の異方性が強く現れ、配向多結晶体になっていることが観察される。

\* BNKT :  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na,K})_{0.5}\text{TiO}_3$  ,

\*\* BNT-NBT :  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

粒子の分散状態を積極的に制御することにより優れた性能を発揮する複合材料がディーゼルエンジンのグロープラグとして実用化されている<sup>11)</sup>。導電性 ( ケイ化モリブデン ) および絶縁性 ( 窒化ケイ素 ) の2種類の粉末から作製する複合焼結体において、配合比は同じでもバルクとして導電体および絶縁体に

できる領域があり、これらを一体化することにより複合化に伴う弱点の発生を抑制できる。パーコレーション理論にも裏付けられており、典型的なシナジー材料のひとつに挙げられる。

## 3. 粉体の形態制御材料

粉体の形態として究極の姿は、(1)真球状粒子、(2)中空状粒子、(3)異形状 ( 棒状・板状 ) 粒子、(4)超微粒子、(5)多孔性粒子などがあり、モノサイズ粒子あるいはダンベル状粒子なども必要とされることがある。これらの多くはすでに合成技術が発表されているが、形態と同時に所望の粒子径と組成などを同時に満足する技術は必ずしも確立されていない。

真球状粒子は工業的に気相法によって製造されているが、サブミクロンサイズにコントロールされた粒子はVMC法<sup>12)</sup>で製造され、高性能半導体デバイスに不可欠の材料となっている。中空球状粒子もサブミクロンの粒子がエマルションを利用した新しい合成法で作製できるようになった。Fig. 2に中空アルミナ粒子<sup>13)</sup>のTEM像を示す。超微粒子は、1980年代に開始された国家プロジェクト<sup>14)</sup>が超微粒子研究の端緒となった。ナノテクノロジーと言われる一連

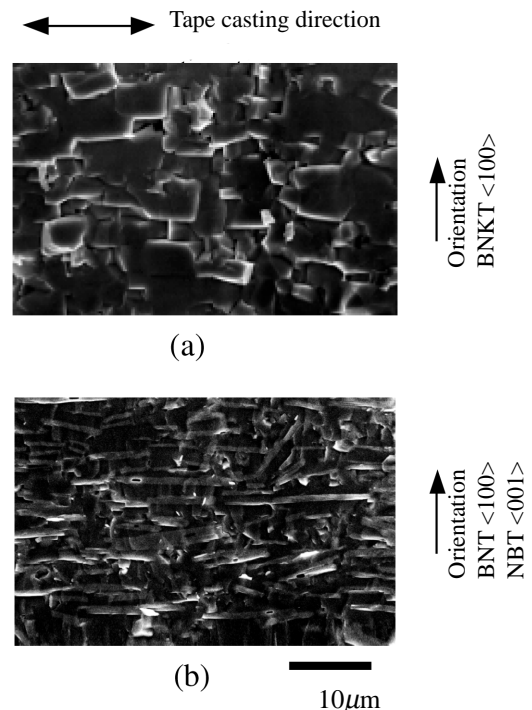


Fig. 1 SEM images of unique microstructures for (a) textured BNKT ceramics and (b) textured BNT-NBT composites.

の技術分野は，社会的要請が超微粒子レベル，すなわちナノスケールの領域になってきたことの現れと考えられる。

多孔性粒子はゼオライトや活性炭など天然原料をベースに開発されてきたが，孔径が $1\text{nm}$  ( $=10^{-9}\text{m}$ ) 付近のメソポーラス材料を制御して合成する技術も開発されてきた<sup>15, 16)</sup>。本特集の「マイクロ構造を制御した高機能メソポーラス材料」では，メソポーラス材料の吸着・分離機能の向上，あるいは光触媒機能の発現を目的に，細孔壁内の原子の組成や空隙構造を制御して合成した新規メソポーラス材料を紹介する。Fig. 3は合成した多孔体を模式的に示したもので，(1)シリカ細孔壁の結晶構造中に有機物を取り込んだ材料，(2)チタンを主体とした結晶で構成した材料，および(3)細孔壁にさらに穴をあけた材料を示す。なお，多孔材料は細孔を有効に利用するため主に粉体状態で利用されているが，今後は従来とは異なる応用が期待される。

特集の3番目のテーマは多孔材料合成の「超臨界流体を溶媒にした形状転写材料の合成」である。当所で開発したNC (Nanoscale Casting) プロセス<sup>17)</sup>は，活性炭などのナノメートルオーダーの微構造を鋳型として酸化物など合成し，その形状を転写するものであり，溶媒として超臨界流体を利用する。Fig. 4に(a)ヤシ殻活性炭および(b)NCプロセスで活性炭の形状を転写して作製したシリカ多孔体の微構造を示す。NCプロセスの利用により，高比表面積である活性炭の微構造を受け継いで化学的性質の異なる新しい材料を創出できる。超臨界流体の $\text{CO}_2$ を溶媒として用いる場合には，臨界温度が室温近傍なので高温加熱を必要とせず毒性のない環境調和型のプロセスである点も特長である。

#### 4. まとめ

最近の無機材料の形態制御技術に注目してバルクおよび粉体に関する技術を概観し，当所で開発された材料およびその製造プロセス技術の特長を紹介した。技術の内容は本特集の3テーマに詳述されている。これらの技術が環境調和型材料および環境調和型合成プロセスとして定着するものと考えている。なお，一般に新材料は従来にない組成の化合物を主体とする材料と理解されるが，ここでは成分

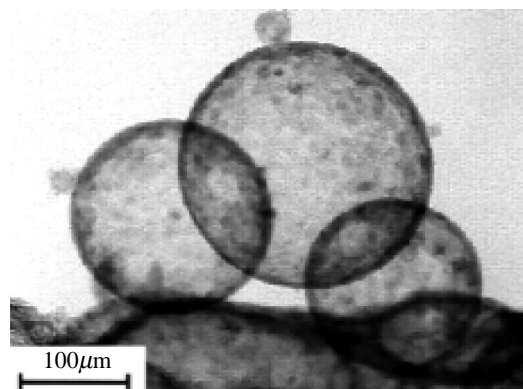


Fig. 2 Hollow alumina balloons produced by emulsion combustion method.

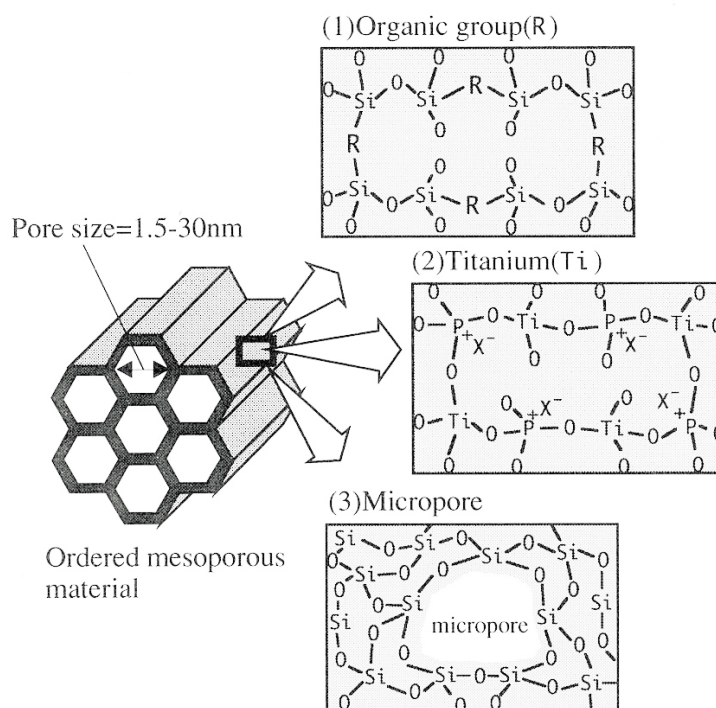


Fig. 3 Functionalized mesoporous materials with controlled pore-wall structures.

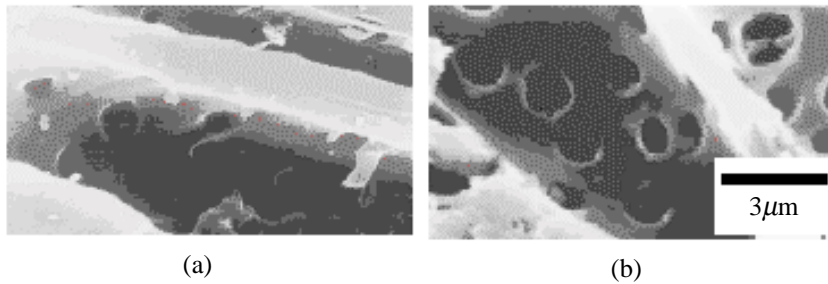


Fig. 4 Scanning electron microscopy (SEM) images of (a) GC-2 activated carbon from palm nutshells, and (b) silica sample prepared by Nanoscale Casting process.

は既知のものでも特異な形態を創製することによって従来材料とは差別化された特性を持った材料も新材料と考えた。また、薄膜技術においてはMOCVDをはじめとする技術向上が目覚しいが、新規な形態という観点から今回は割愛した。

#### 参考文献

- 1) 例えば, 新技術開発事業団監修: 高温超電導データブック, (1988), 丸善
- 2) Kroto, H. W., Heath, J. R., O' Brien, S. C., Curt, R. F. and Smalley, R. E. : Nature, 318(1985), 162-163
- 3) Iijima, S. : Nature, 354(1991) 56-58
- 4) 日本ファインセラミックス協会: シナジーセラミックスの研究開発(第一期)における普及用特許データシート集改訂版1, (2000)
- 5) 吉村昌弘: 資源と素材, 116(2000), 649-655
- 6) 池末明生, 平等拓範, 吉田國雄: までりあ, 38(1999), 784-790
- 7) 広田栄一, 釘宮公一, 西尾武之: 粉体および粉末冶金, 26 (1979), 123-130
- 8) Horn, J. A., Zhang, S. C., Selvaraj, U., Messing, G. L. and McKinstry, S. T. : J. Am. Ceram. Soc., 82(1999), 921
- 9) Tani, T. : J. Korean Phys. Soc., 32(1998), 113
- 10) Tani, T., et al. : Ceram. Trans., 104(2000), 267
- 11) 太田実監修, 自動車用センサ研究会編著: 自動車用センサ, (2000), 82-90, 山海堂
- 12) 安部賛: 技術の友, 44(1993), 76
- 13) 谷孝夫: 豊田中央研究所R&Dレビュー, 34-3(1999), 73
- 14) 林主税, 上田良二, 田崎明編: 超微粒子 - 創造科学技術, (1988), 三田出版会
- 15) Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S. : Nature, 359 (1992), 710-712
- 16) Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K. : Chem. Commun., 8(1993), 680
- 17) 若山博昭, 福島喜章: 工業材料, 47(1999), 105  
(2001年7月2日原稿受付)

#### 著者紹介



鷹取一雅 Kazumasa Takatori

生年: 1953年。

所属: 機能性無機材料研究室。

分野: 機能性セラミックスの研究・開発。

学会等: 日本化学会, 日本セラミックス

協会会員。

工学博士。