乳化・分散技術によるチタン酸バリウム多孔質セラミックスの合成

成田 毅・中川健二[†]・川崎兼司・尾崎義治

成蹊大学工学部工業化学科, 180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

Synthesis of Porous Barium Titanate Using Emulsification Techniques

Takeshi NARITA, Kenji NAKAGAWA[†], Kenji KAWASAKI and Yoshiharu OZAKI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Seikei University, 3-3-1, Kichijojikitamachi, Musashino-shi, Tokyo 180

Porous ceramic materials are widely used as heat insulators, filters, and spacers. However, the shape, diameter and distribution of pores in these materials are not controlled precisely. Porous ceramic materials are used not only as structural materials but also as functional materials. In this study, porous BaTiO₃ ceramics were synthesized. A porous structure was obtained by sintering of spheres. The spheres were obtained using emulsification techniques. Ba-Ti mixed alkoxide was used as BaTiO₃ precursor. The alkoxide was dissolved in toluene-IPA (2-PrOH). PVB was then dissolved in this solution to aid the formation of spheres and to control the rate of hydrolysis. Water was dispersed in this solution to obtain a W/O emulsion. This W/O emulsion was redispersed in water to obtain a [(W/O)/W] emulsion. The [(W/O)/W] emulsion-derived spheres were dried and sintered. The sintered bodies consisted of spheres which were linked together, and open pores which were due to voids between packed spheres.

[Received November 22, 1995; Accepted March 15, 1996]

Key-words : Metal alkoxide, Barium titanate, Emulsification technique, [(W/O)/W] emulsion, Porous structure

1. 緒 言

セラミックス多孔体は断熱材をはじめとして、汙過・分離材、吸音材、スパーサーなどとして広い範囲で使用されている。しかしこれらの材料ではその気孔の形状、径、分布などは精密に制御されていない。また近年、木材や蜂の巣などに見られるハニカムやセル構造体はその力学的性能から注目され、多くの理論的研究が発表されるようになってきている¹⁾。本研究はこのような現状を背景として、より構造が制御された多孔体やセル構造体を得る工学的方法の開発を目指したものである。このような多孔体は構造的用途ばかりでなく、孔を通過する気体や流体との相互作用を利用する機能材料としての用途も期待される。ここではこのような応用に対する対象材料としてチタン酸バリウム (BaTiO₃) を選択し、開気孔を持つ多孔体を合成する方法について検討した。

本研究においては乳化・分散技術^{2),3)}を利用して中実あるいは中空構造^{4)~8)}の BaTiO₃ 球を合成し、これを充填したものを焼成し、多孔質 BaTiO₃ を得たので報告する。ここで金属源として金属アルコキシドを利用した。またエマルションを生成するために H₂O-イソプロピルアルコール (以下 IPA と略す) 混合溶媒とトルエン-IPA 混合溶媒の不混和を利用した。ポリビニルブチラール (以下 PVB と略す) を形状付与剤としてのみならず金属アルコキシド加水分解の制御剤として用いた。

2. 実 験

2.1 Ba-Ti 混合アルコキシド溶液の調製

乾燥した 500 ml 四ツ口フラスコに同体積のトルエン (和光純薬工業製, 特級), IPA (和光純薬工業製, 特級) を分取し、混合溶媒とした。溶媒はモレキュラーシーブを用いて乾燥した後使用した。この混合溶媒をかくはん還流しているところへ金属バリウム (和光純薬工業製, 99.0%) を投入し、完全に溶解するまで還流を続けた。このとき、バリウム金属濃度 C_{BT}

が 0.05, 0.10, 0.30 mol/l となるように 3 種類のアルコキシド溶液を調製した。ここへ Ti が Ba と同当量になるように濃度既知の Ti(OPrⁱ)₄ (和光純薬工業製, 95.0%) をメスピペットを用いて加え、更に 1h かくはん還流を続け、Ba-Ti 混合アルコキシド溶液を得た。

2.2 W/O 一次エマルションの調製

ビーカーにトルエン 10.00 ml, IPA 5.00 ml を分取し、平均重合度 700 の PVB (和光純薬工業製) を溶解し、濃度が異なる 2 種類の PVB 溶液を得た。調製した PVB 溶液の濃度 C_P は、それぞれ 1.00, 5.00 g-PVB/l である。得られた PVB 溶液をホモジナイザーを用いて約 80°C でかくはんしているところへ約 80°C の水を 0.00, 1.50, 5.00 ml 加え、乳化・分散した。使用したホモジナイザーは ULTRA-TURRAX T25 (IKA 製) であり、シャフトジェネレーターとして S25N-18G (IKA 製, 最適容量: 10~500 ml) を装着して使用した。かくはん回転数は 10000 rpm とした。

得られた乳化・分散液をホモジナイザーを用いてかくはんしているところへ Ba-Ti 混合アルコキシド溶液を加え、Ba-Ti 混合アルコキシド-PVB 混合溶液に水が分散した W/O 一次エマルションを得た。

W/O 一次エマルションの状態を決定する物質変数は PVB 溶液の濃度 C_P, Ba-Ti 混合アルコキシド溶液の濃度 C_{BT}, W 成分としての添加水の体積 V_w, O 成分の体積 V_O である。実際の実験変数としての V_O は PVB 溶液の体積 V_P (15.00 ml) 及び Ba-Ti 混合アルコキシド溶液の体積 V_{BT} によって決定される混合後の体積であるが、考察の対象としては両者の単純な和を V_O とした。すなわち、O 成分の体積は V_O = V_P + V_{BT} とした。また多孔質セラミックス合成のプロセス変数はバインダーとしての PVB の質量 M_P と Ba-Ti 混合アルコキシド溶液を加水分解することで得られるチタン酸バリウムの質量 M_{BT} である。またこのプロセスにおいて添加される水は加水分解にも使用されることを考慮する必要がある。ここで Ba-Ti 混合アルコキシド溶液の加水分解は次の式に従って進行すると考えられる。

[†] 現在: ワイエイシイ (株), 196 東京都昭島市武蔵野 3-11-10
Now with YAC Co., Ltd., 3-11-10, Musashino, Akishima-shi, Tokyo 196

一次エマルションの W 成分としての添加水の体積 V_W が加水分解に必要な化学量論量の何倍に当たるかを計算し、これを n とした。本実験では C_P , C_{BT} , V_W , M_{BT}/M_P を変数として実験を行い、多孔質セラミックスを合成するのに適した条件を決定した。実験では M_{BT}/M_P として 1.00, 3.00, 5.00 を選択した。 M_P はトルエン 15.00 ml, IPA 10.00 ml の混合溶媒に溶解した PVB の質量であり、これより対応する M_{BT} 値を決定した。この M_{BT} 値より実験に必要な Ba-Ti 混合アルコキシド溶液の体積 V_{BT} を求め PVB 溶液に添加した。

2.3 [(W/O)/W] 二次エマルションの調製

ビーカーに約 70°C の熱水 100 ml を分取した。これをホモジナイザーを用いて 10000 rpm でかくはんし、2.2 節で得られた一次エマルションを加え、乳化・分散し、これを [(W/O)/W] 二次エマルションとした。

一次及び二次エマルションの調製のフローシートを図 1 に示す。

2.4 乾 燥

2.3 節で得られた二次エマルションからデカンテーションによりトルエン-IPA 混合溶媒の大部分を除去した。更にエバポ

レーターを用いて系より混合溶媒を完全に除去した。ここへ蒸留水を添加し、かくはん洗浄した。再びエバポレーターを用いて混合溶媒を除去した。得られた球状白色ゲルは減圧下で約 40°C で乾燥した。

2.5 焼 成

良好な二次エマルションが得られた白色球状ゲルの内、 $C_{BT} = 0.5 \text{ mol/l}$, $C_P = 5.00 \text{ g-PBV/l}$, $M_{BT}/M_P = 5.00$, $V_W = 5.00 \text{ ml}$ の条件で得られたものを焼成試料とした。焼成は 3.3°C/min で 1320°C まで昇温し、2h 保持し、その後 8.3°C/min で室温まで冷却した。

3. 結果及び考察

3.1 W/O 一次エマルション

一次エマルションの状態にはゾル、ゲルの 2 種類が観察された。これらの 2 状態は目視によって明瞭に区別された。ゾルは安定なエマルションを形成したものであり、系全体が白濁した。ゲルには (1) ゾルとゲルの混合状態で、いわゆる部分ゲル化した状態、(2) ゲル状沈殿が生成した状態の 2 種類の状態が観察された。これらのゾル、ゾル-ゲル混合物、ゲル状沈殿の三つの状態をそれぞれ ○, △, × とし、各条件下で安定な一次エマルションが得られる領域を図 2 に示す。ここで図 2 の (a)~(f) のそれぞれにおいて PVB 溶液の体積 V_P は 15.00 ml と一定である。

水を添加していない $V_W = 0.00 \text{ ml}$ の系 (図 2 (a), (d)) は単に PVB 溶液に Ba-Ti 混合アルコキシド溶液を添加した系であり、系の状態は単に PVB とアルコキシドの相互作用に依存している。PVB 濃度が高い ($C_P = 5.00 \text{ g-PVB/l}$) 場合には、図 2 (a) で見られるようにアルコキシド溶液の濃度 C_{BT} , M_{BT}/M_P 値によらず PVB のゲル化を生じた。これは PVB 濃度が高いことによるアルコキシドとの接触点の増加により PVB のゲル化が促進されたからである。PVB はポリビニルアルコール (以下 PVA と略す) をブチラール化することで得られる。そして使用したブチラール化の割合は約 65 mol% であり約 35 mol% の OH 基が残存している。PVA はカチオンによって架橋してゲル化することが知られている^{9),10)}。そしてアルコキシドの水による加水分解はアルコキシド中の O への H^+ のアタックによる ROH の脱離、そして金属 M への OH^- のア

Fig. 1. Flow sheet for preparation of (W/O)/W emulsion containing Ba-Ti mixed alkoxide.

Fig. 2. Mapping of appearance of W/O emulsion.

タックによる水酸化と逐次発生する H^+ によって起こるとされている¹¹⁾。そこでアルコキシドと PVA の相互作用においても水の場合と同様のことが考えられる。しかしながら PVA は高分子鎖を有しているため架橋される。一方、 M_{BT}/M_P 値一定において PVB 濃度が低い ($C_P=1.00$ g-PVB/l) 場合には、その接触点の減少によりゲル化が緩和された。これにより図 2 (d) で見られるようにアルコキシド溶液の濃度 C_{BT} が低く、 M_{BT}/M_P 値が大きい領域において、ゲル化した PVB が微分散した安定なエマルションが形成された。

水を添加した系、すなわち $V_W=0.00$ ml でない系、図 2 (b), (c), (e), (f) では PVB のアルコキシドによるゲル化に加えて、アルコキシドの加水分解によるゲル化を考慮しなくてはならない。アルコキシド溶液を添加水によって単に加水分解する系では添加する水の量によって系の状態が変化することが知られている。つまり添加水の化学量論量の水に対する比 n が 4 以下の時には均一なゾルとなり、 $n=4\sim6$ で部分ゲル化し、 n 値が更に増加すると沈殿が生成する¹¹⁾。また PVB 溶液に単に水を添加する系では水の添加によるトルエン-IPA 混合溶液に対する PVB の溶解度の減少によってゲル化、析出する。このゲル化現象はアルコキシドの共存下でも起こる。したがってエマルション生成において加水分解水の一部あるいは全部を PVB のゲル化に消費させることで、アルコキシドの加水分解を制御することが可能となる。したがってアルコキシド溶液に PVB を溶解すると、PVB 無添加の場合に比べて同じ系の状態を与える n 値は、より大きくなる。しかしながらセラミックス製造において PVB はあくまでも有機助剤であり、後に脱脂工程を必要とするので、PVB の添加効果によりエマルション形成は容易になるが、多量に使用することはセラミックス製造の観点から好ましくない。

添加水の体積が $V_W=1.50$ ml の系 (図 2 (b), (e)) で、PVB 濃度が $C_P=5.00$ g-PVB/l の場合には図 2 (b) で見られるようにアルコキシド溶液の濃度 C_{BT} 及び M_{BT}/M_P 値によらず安定なエマルションであるゾルが得られた。この系では $n=2.0\sim9.9$ である。そしてこの n 値は PVB のゲル化によって水が消費されることを考慮するとアルコキシドが加水分解によってゾルを与える領域に一致していると考えられる。一方、 $C_P=1.00$ g-PVB/l の場合には図 2 (e) で見られるように安定なエマ

ルションが生成する領域は狭い部分に限定される。 $M_{BT}/M_P=1.00$ の実験点では $n=51.4$ であり、PVB 無添加の系では沈殿生成の系に対応している。したがって実験結果は PVB 量は沈殿を阻止するのに不十分であるといえる。しかし生じた沈殿は溶液中に微分散し、PVB のゲル化効果とアルコキシドの加水分解効果が相乗的に作用した結果であるといえる。また一定アルコキシド濃度 C_{BT} における M_{BT}/M_P 値の増大は $V_W=0.00$ ml, $C_P=1.00$ g-PVB/l の場合 (図 2 (d)) と同様に系全体の体積を増大させるのでゲル化を緩和する。また一定 M_{BT}/M_P 値におけるアルコキシド濃度の減少もやはり系全体の体積を増大させるのでゲル化を緩和する。

一方、添加水の体積が $V_W=5.00$ ml の系 (図 2 (c), (f)) では、 $C_P=5.00$ g-PVB/l の場合には図 2 (c) で見られるようにアルコキシド溶液の濃度が低く、 M_{BT}/M_P 値が高い領域で安定なエマルションであるゾルが得られた。この領域内での n は $6.6\sim11.0$ である。PVB 無添加の場合にはこの値で系のゲル化が生じるが、PVB の添加効果によりゾル形成が可能である。一方、 $C_{BT}=0.05$ mol/l, $M_{BT}/M_P=1.00$ の点は n 値が 32.9 と高いが系全体の体積が増大しゲル化が緩和されゾル形成が可能となる。 $C_P=1.00$ g-PVB/l の場合は図 2 (f) で見られるように M_{BT}/M_P 値が低い領域で安定なエマルションが得られた。エマルションが得られなかった領域では n 値が 34.3 $\sim$ 57.2 と高く、アルコキシドの加水分解による沈殿生成が支配的であり、ゲル化が生じた。しかし、安定なエマルションが得られた M_{BT}/M_P 値が 1.00 の場合には n 値が 71.5 と更に高い値であるにもかかわらず系のゾル化が生じる。これは過剰の水が PVB の析出、ゲル化を生じ、析出した PVB がアルコキシドの加水分解によって生じた微粒子の凝集、沈殿を阻止したため、安定なエマルションを生じたものである。

3.2 [(W/O)/W] 二次エマルション

一次エマルションを水に分散させることで二次エマルションを形成させた。このとき、分散した一次エマルション中の PVB やアルコキシドは周囲に存在する大過剰の水によってアタックされる。そして球状ゲル、不定形ゲル、ゾルの 3 種類の状態及びこれらの複合状態が観察された。球状ゲルは系が安定な二次エマルションとなったときに得られた。不定形ゲルには、(1) 生成したゲル体の形状がいびつなもの、(2) 生成し

Fig. 3. Mapping of appearance of [(W/O)/W] emulsion.

た球状ゲルあるいは不定形ゲルが合着したものの、2種類が観察された。そしてゾルはゲル化するだけの粘度がなく、白濁溶液が得られたものである。セラミックス構造体を得るための単位構造体としては一定形状のものをを用いることが望ましい。したがって不定形ゲルあるいはゾルを生じる系はこの観点において好ましくない。そこで各条件下で安定なエマルションである球状ゲルが生成される領域を図3に示す。ここで○は球状ゲルが得られたことを示し、△は球状ゲルと同時に、不定形ゲルあるいはゾルが得られたことを示し、×は不定形ゲルあるいはゾルが得られたことを示す。

水を添加していない $V_W=0.00$ ml の系 (図3 (a), (d)) では PVB 濃度 C_P によらずアルコキシド溶液の濃度 C_{BT} が低く、 M_{BT}/M_P 値が高い領域で安定なエマルションが生成した。この領域は安定な一次エマルションが得られた領域と比較すると一次エマルションのゲル化が緩和される方向、つまり一次エマルションが得られやすい方向へシフトした。特に安定な一次エマルションが得られなかった $C_P=5.00$ g-PVB/l の系 (図2 (a)) においても安定な二次エマルションが生成する領域が観察された。これは一次エマルションの形成においてアルコキシド溶液の濃度 C_{BT} が低く、 M_{BT}/M_P 値が大きくなる程ゲル化が緩くなり、二次エマルション形成において添加水による球形成と加水分解が進行したためである。

添加水の体積が $V_W=1.00$ ml の系 (図3 (b), (e)) でも一次エマルションの安定領域と比較して二次エマルションの安定領域は減少した。これは一次エマルションの形成において大部分の水は PVB のゲル化により消費され、アルコキシドと PVB の相互作用が支配的な系であるため、水を添加しない系と同様の挙動を示したためである。したがって安定な二次エマルションが得られる領域は一次エマルションが得られる領域に比べて狭くなる。

添加水の体積が $V_W=5.00$ ml の系 (図3 (c), (f)) では PVB 濃度が高い場合 (図3 (c)) には一次エマルションと二次エマルションの安定領域に逆転が見られた。これは一次エマルション形成で有効に作用していた PVB によるアルコキシド加水分解の制御効果が二次エマルション形成の際の大過剰の添加水によって失われたためである。一方、PVB 濃度が低い (図3 (f)) 場合ではすでに一次エマルションの安定化で述べたように系は水に対して十分に安定化されており、二次エマルション形成における添加水の影響を受けないことを示している。

水を添加した系で得られた安定な二次エマルションの実体顕微鏡写真を図4に示す。二次エマルションとして得られた球状ゲルの径は10~100 μm であり、一つの球の中に多数の小さな一次エマルション粒子を含有した多核単皮膜カプセルであった。球状ゲルの径は同一条件においてはアルコキシド濃度 C_{BT} が大きくなるにつれて小さくなった。径の大きな球状ゲルは大

Fig. 4. Binocular micrographs of [(W/O)/W] emulsion.

気中で乾燥すると球形状を保つことが困難であった。径の小さいものはその表面が粗くなるもののある程度原形を保ったまま乾燥することが可能であった。これは内包される溶媒量が少なく、乾燥による収縮の影響が小さかったためである。

球状ゲルは大気中で乾燥すると形状保持が困難であった。しかし、回転エバポレーターを用いる2.4節の方法で溶媒を除去したものは球形状を保持したまま乾燥することが可能であった。これは回転エバポレーターを用いたので溶媒の除去乾燥が均一に行われたためである。

図3 (c) において球状ゲルが得られる領域の中で球径が小さく、 M_{BT}/M_P 値が大きい条件下で調製した球状ゲルを乾燥し、焼成したものの SEM 写真を図5に示す。乾燥した球状ゲル及びその焼結体は XRD により BaTiO_3 であると同定された。図5より焼結体は10 μm ほどの球状塊が連結し、その間が開気孔が連結した多孔質になっている。塊の部分は球状ゲルに由来する部分であり、焼結体の孔部分は充填された球の間隙に由来するものであると考えられる。焼結体の構造は球状ゲルの充填状態に依存している。また図5に見られるように球状ゲルに由来する部分は1 μm 以下の粒子から構成されていることが確認された。観察された10 μm の球は一次エマルションである W 成分が内部に分散した多孔質球であると考えられる。

4. 結 論

W 成分として H_2O -IPA 混合溶媒、O 成分として BaTiO_3 前駆体アルコキシドを溶解したトルエン-IPA 混合溶媒を用い

Fig. 5. SEM micrographs of structure of BaTiO_3 spheres ($C_P=5.00$ g-PVB·l⁻¹, $V_W=5.00$ ml, $C_{BT}=0.50$ mol·l⁻¹, $M_{BT}/M_P=5.00$).

ることで $[(W/O)/W]$ 二次エマルジョンを調製した。このときアルコキシド加水分解の制御のための PVB を添加した。安定な二次エマルジョンとして生成した球状ゲルを乾燥し、焼成することで連続した開気孔を持つ多孔質 $BaTiO_3$ を得ることができた。

一次エマルジョンは次の 3 種類の原因によってゲル化した。

- (1) アルコキシドによる PVB のゲル化
- (2) アルコキシドの加水分解によるゲル化
- (3) 水による PVB のゲル化

水無添加のときには(1)のみが起こる。少量の水が存在すると(3)により水が消費され、(2)よりも(1)が支配的となる。一方、多量の水の存在下では(2)が支配的となる。安定な一次エマルジョンの生成はどのようにして系のゲル化を緩和するかに依存しており、これには次の二つの方法がある。

(1) アルコキシド濃度 C_{BT} を低くするか、あるいは M_{BT}/M_P 値を大きくすることで、アルコキシド溶液の体積 V_{BT} を増加させる。

(2) 添加水の加水分解に必要な水の理論量に対する比 n を小さくさせる。

ゲル化が緩和される領域に一次エマルジョンが安定に生成する領域が存在し、ゲル化が緩いものほど、二次エマルジョン形成時に球状ゲルが得られた。沈殿が生成する場合でも沈殿は PVB 溶液中で均一に微分散した一次エマルジョンが得られ、これより二次エマルジョンが得られた。多量の水の存在下で得られた一次エマルジョンを用いて二次エマルジョンを調製すると M_{BT}/M_P 値が小さいときに安定な二次エマルジョンが得られた。

良好な二次エマルジョンを回転エバポレーターを用いて乾燥すると白色球状ゲル粒子が得られた。これを焼成すると球が連結した構造が得られ、球状ゲルを充填したときの間隙が開気孔となった。

謝 辞 研究費の一部が(社)アルコール協会により資金援助されたことに對し、深く感謝致します。

文 献

- 1) L. J. Gibson and M. F. Ashby, "Cellular Solids", Pergamon Press (1988) pp. 1-8.
- 2) 近藤 保, 小石真純, "マイクロカプセル", 三共出版 (1977) pp. 1-15, 30-69.
- 3) 刈目孝夫, 日高 徹, 小石真純, 尾見信三, 天野晴之編, "乳化・分散プロセスの機能と応用技術", サイエンスフォーラム (1995) pp. 131-39, 451-56.
- 4) 中原佳子, 化学工業, 42, 535-41 (1991).
- 5) 羽野 忠, 松本道明, 大竹孝明, ケミカルエンジニアリング, 36, 873-77 (1991).
- 6) 吉沢秀和, 幡手泰雄, ケミカルエンジニアリング, 38, 405-13 (1993).
- 7) A. B. Hardy, W. E. Rhine and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 97-104 (1993).
- 8) 山下 浩, 出宮光紀, 森 英生, 前川 尚, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 1444-47 (1992).
- 9) 加藤昭夫, 山口 喬, "ニューセラミック粉体ハンドブック", サイエンスフォーラム (1983) pp. 215-16.
- 9) 長野浩一, 山根三郎, 豊島賢太郎, "ポパール", 高分子刊行会 (1970) pp. 103-06.
- 10) 荻野一義, 長田義仁, 伏見隆夫, 山内愛造, "ゲル", 産業図書 (1991) pp. 55-62.
- 11) 鈴木周一, 向山光昭編, "化学ハンドブック", 朝倉書店 (1993) pp. 823-24, 875-76.