酸化物/高分子微小球複合グリーンシートからの高分子抽出による チタン酸ストロンチウムセラミックフォームの作製

川崎兼司・尾崎義治

成蹊大学工学部工業化学科, 180 武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

Preparation of SrTiO₃ Ceramic Foam from Alkoxide-Derived Oxide Green Sheets Containing Polymer Microspheres via Polymer Extraction

Kenji KAWASAKI and Yoshiharu OZAKI

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

Preparation of SrTiO₃ ceramic foam from alkoxide-derived oxide green sheets containing polymer microspheres via polymer extraction has been studied. SrTiO₃ suspension in aqueous media was prepared by hydrolysis of Sr(OC₃H₇)₂ and Ti(OC₃H₇)₄. Polystyrene microspheres and PVA (poly (vinyl alcohol)) were added to this suspension (weight ratio: SrTiO₃/polystyrene/PVA=100/60/8), and then precursor green sheets were produced. Polystyrene microspheres were incorporated in the SrTiO₃ matrix phase in this green sheets. The polystyrene microspheres were extracted with organic solvent from the green sheets before the heat treatment. The dimension of the green sheets was not changed by the extraction of the polystyrene microspheres. Ceramic foam with spherical pores could be obtained by the heat treatment of the green sheets after extracting the polystyrene microspheres. Linear shrinkage of the sheets observed in the heat treatment was 20%.

[Received January 21, 1997; Accepted April 1, 1997]

Key-words : Sr-alkoxide, Ti-alkoxide, Suspension, Ceramic foam, Polymer extraction

1. 緒 言

最近, エレクトロニクスセラミックスの軽量化が電子機器の可搬性, マンマシンインターフェイスの観点から注目を集めている。軽量化を達成する方法の一つが部材のフォーム化である。また, 材料のフォーム化は, 軽量化だけでなく, 材料本来の特性に加えて断熱性, 低誘電性, 物質輸送経路形成などの新たな特性を付与することができ, この面でも新しい応用分野の開拓が期待できる。しかし, セラミックス材料に積極的に気孔を導入し, その大きさ, 形状, 分散状態などを制御してセラミックフォームを作製する試みは, あまり行われていない^{1)~4)}。本研究はセラミックス部材の制御されたフォーム化を実現する方法としてグリーンシート中に分散された高分子マイクロ球の溶解抽出による方法を評価したものである。溶解抽出の対象となる高分子マイクロ球が小さくなるとグリーンシートを構成する原料粒子径を小さくすることが要求されるが, 金属アルコキシドから誘導された微粒子は, 粒径10 nm 程度の非常に微細な粒子で⁵⁾, この目的によく合致したものである。金属アルコキシドは, 加水分解により多くの場合, 「金属酸化物微粒子」あるいは「金属酸化物前駆体微粒子」として析出する。近年, これらの微粒子はさまざまなセラミックスの原料として検討が行われ, そのいくつかはゾル-ゲルガラス原料, 乾式原料として工業的に利用されるようになっていく。本研究では金属アルコキシドから合成した SrTiO₃ 微粒子を使用してフォーム作製を行った。また, 合成粒子の熱的挙動や凝集状態などの特性付けも行った。

2. 実験概要

フォームの作製は次の三つのステップで行った。まず, スラリー中に高分子マイクロ球を分散してグリーンシートを形成する。次に得られたグリーンシート中の高分子マイクロ球を溶媒を用いて溶解抽出する。この高分子マイクロ球抽出後のグリーンシートを熱処理してセラミックフォームを得る。この作製プ

ロセスにおいては, 高分子マイクロ球の素材となる高分子に対し, 「マイクロ球の合成が可能であること」^{6)~8)}と「溶媒による抽出性がよいこと」が要求される。このような条件を満たす高分子として本実験ではベンゼン, トルエンなどの有機溶媒に容易に溶解するポリスチレンを選んだ。また, シート成形のために添加するバインダー高分子は, 「マイクロ球の素材の高分子の溶媒には溶解や膨潤を受けず」, また逆に「シート成形のための溶媒が高分子マイクロ球を溶解しない」という条件を満たす必要がある。本実験ではこのような高分子として水溶性のポリビニルアルコール (PVA) を用いた。したがって, SrTiO₃ 微粒子サスペンションは水系サスペンションとした。

3. 実 験

3.1 SrTiO₃ 微粒子-水系サスペンションの調製

金属 Sr を, イソプロピルアルコールと82°Cで1h かくはん還元反応させ, 金属濃度 0.3 M の Sr(OC₃H₇)₂ イソプロピルアルコール溶液を調製した。この溶液へ金属比が Sr/Ti=1/1 となるように Ti(OC₃H₇)₄ を加え, 更に1h かくはん還元を行った。調製された Sr(OC₃H₇)₂-Ti(OC₃H₇)₄ 混合イソプロピルアルコール溶液に, 化学量論量の15倍の100°Cの水を加えて加水分解し, 更に1h かくはん還元を行った。得られた SrTiO₃ 微粒子のサスペンションから未反応のイソプロピルアルコールをドレン管を用いて留去しながら, 分散媒をイソプロピルアルコールから水へ置換した。水への置換完了は, 分散媒の沸点が100°Cになったときとした。そして, 最終的に固体含有量 0.1 g・ml⁻¹ の SrTiO₃ 微粒子-水系サスペンションを調製した。以上の操作のフローシートを図1に示す。

得られた SrTiO₃ 微粒子については, ビクノメーターによる密度測定, 固体含有量 0.03 g・ml⁻¹ に希釈した水系サスペンションを同体積のベンゼンと混合し, 微粒子がどちらの相に移動するかを観察して微粒子の極性を判定するフラッシング試験⁹⁾, X 線回折分析 (XRD; マックスサイエンス製, MXP 3VA),

Fig. 1. Preparation of the SrTiO₃ suspension.

TG-DTA 分析 (リガク製, TAS-100), 透過型電子顕微鏡観察 (TEM; 日本電子製, JEM-100CX II), 走査型電子顕微鏡観察 (SEM; 日本電気製, JSM-25S), 実体顕微鏡観察 (ニコン製, SMZ-10-1) を行った。

3.2 ポリスチレン球の調製

15 mass% ポリスチレン-ベンゼン溶液 50 ml を, 旭電化工業製, 非イオン界面活性剤 OEG-106 の 4.8 mass% 水溶液 420 ml に加え, ホモジナイザーにより乳化・分散させた。この系を室温で穏やかに一昼夜かくはんした後, 50°C で更に 3h かくはんすることにより, 水中に分散したポリスチレン-ベンゼン溶液の液滴からベンゼンを除去して乾燥させ, ポリスチレンマイクロ球を得た。ここで, 非イオン界面活性剤を水に添加するのは, 乾燥過程で水に分散したポリスチレン-ベンゼン溶液の液滴が合一して, ポリスチレンマイクロ球の収率を低下させることを防ぐためである。得られたポリスチレンマイクロ球については, SEM 観察を行い, その粒度分布を調べた。

3.3 セラミックフォームの作製

3.1 節で調製した SrTiO₃ 微粒子-水系サスペンション 15 ml に, バインダーとして PVA を SrTiO₃ 重量の 8 mass%, 3.2 節で調製したポリスチレンマイクロ球を SrTiO₃ 重量の 60 mass% 添加しかくはん混合した後, 濃縮してスラリーとした。これを直径 85 mm の型に鋳込み, 室温で 3 d 乾燥してグリーンシートを得た。このグリーンシートからポリスチレンマイクロ球を溶解抽出した。溶解抽出にはソックスレー抽出器を用い, ベンゼン 150 ml を抽出溶媒として, 60°C で 5h 抽出した。抽出後, 1°C・min⁻¹ の速度で 600°C まで昇温して 1h 保持し, 更に 2°C・min⁻¹ の速度で 1000°C まで昇温し 2h 保持してセラミックフォームを得た。得られたグリーンシートやセラミックフォームについて SEM 観察及び TG-DTA 分析を行った。

4. 結果及び考察

4.1 SrTiO₃ 微粒子

Sr(OC₃H₇)₂ と Ti(OC₃H₇)₄ の混合イソプロピルアルコール溶液のかくはん還流下, 熱水による加水分解によって得られる

微粒子は, 図 2 の粉末 X 線回折分析の結果に示すように, 結晶性の SrTiO₃ 微粒子であった。熱処理温度が 700°C より低温側ではその回折線のピーク強度に変化はみられなかったが, 高温側では, 熱処理温度の増加に伴って増加する傾向が見られた。

この SrTiO₃ 微粒子の 1 次粒子は, TEM 観察によると, 直線的な辺をもつ正六角形に近い板状粒子であり, その粒径は 20 nm 程度であった (図 3)。観察される粒子には, 六角形から変形しているものや, いくつかの六角板状粒子が一体化しているものも見られた。水-ベンゼン系でフラッシング試験を行ったところ, 水中に分散している微粒子はベンゼン相には移行せず, 金属アルコキシドから合成された SrTiO₃ 微粒子は親水性であった。ピクノメーターを用いた密度測定の結果, 本実験で得られた SrTiO₃ 微粒子の密度は 4.45 g・cm⁻³ であり (表 1), 一般に知られている格子サイズから算出される SrTiO₃ の真密度 5.116 g・cm⁻³ と比較すると 13% 程度低い密度となっていた。

80°C で乾燥した SrTiO₃ 微粒子を, 20°C・min⁻¹ の昇温速度で室温から 1200°C まで TG-DTA 分析を行った結果を図 4 に示す。この図から分かるように金属アルコキシドから合成された

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the SrTiO₃ powder prepared from the metal alkoxides. Fig. 3. Transmission electron micrograph of the SrTiO₃ particles obtained by hydrolyzing the Sr/Ti mixed alkoxides.Table 1. Density of SrTiO₃ Particles Obtained by Hydrolysis of Sr/Ti Mixed Alkoxides

Sample number	1	2	3	4	5	average
Density /g・cm ⁻³	4.41	4.49	4.49	4.41	4.44	4.45

Fig. 4. TG-DTA curves of the SrTiO_3 powder prepared from the metal alkoxides.

SrTiO_3 の重量は、850°Cまでで約5%減少し、それ以降ではほぼ一定となった。また、DTA曲線には、100°C付近に吸熱ピーク、400°C付近に発熱ピークが見られ、これらのピーク付近では重量の減少率はやや大きくなっていた。100°C付近の吸熱ピークは、 SrTiO_3 微粒子表面に吸着している水や溶媒の脱着によるものであり、400°C付近の発熱ピークは、溶媒の熱分解により生成した無定形炭素の燃焼によるものと思われる。

4.2 ポリスチレンマイクロ球

本実験で得られたポリスチレンマイクロ球のSEM写真を図5に示す。また、図6に球の粒度分布を示す。図5よりポリスチレンマイクロ球は、ほぼ真球で、球表面に合成時の球相互の衝突により形成されたと考えられるわずかなへこみを有するものも見られた。球は15~20 μm に粒度分布のピークを持ち、約75%の球が5~25 μm の範囲に存在している。したがって、セラミックフォームには、球の粒径と同程度の直径を持つ球状気孔ができると期待される。

4.3 セラミックフォーム

図7(a), (b), (c)に本実験で得られたポリスチレンマイクロ

Fig. 5. Scanning electron micrograph of the polystyrene microspheres.

Fig. 6. Particle size distribution of the polystyrene microspheres.

球抽出前のグリーンシート、ポリスチレンマイクロ球抽出後のグリーンシート、これを1000°Cで熱処理して得られたセラミックフォームのSEM写真を示す。また、表2に、それぞれの処理に伴うグリーンシートの収縮率を示す。図7(a)から分かるように、溶解抽出前のグリーンシートは、ポリスチレンマイクロ球が SrTiO_3 微粒子のマトリックス相に埋め込まれた構造となっていた。 SrTiO_3 微粒子マトリックス相は、粒径3 μm から10 μm 程度の凝集粒子で構成されていた。ソックスレー抽出器を用いたベンゼンによるポリスチレンマイクロ球の溶解抽出は、図7(b)から分かるように良く達成されており、ポリスチレンマイクロ球の形状は球状気孔としてポリスチレンマイクロ球抽出後のグリーンシート内に良く残されていた。しかし、本実験で使用したポリスチレンマイクロ球に含まれる直径5 μm 以下の球に由来する気孔は、あまり明瞭な球形状にならなかった。これらの直径5 μm 以下のポリスチレンマイクロ球は、グリーンシートのマトリックス相を形成する SrTiO_3 微粒子の凝集粒子と同程度かそれ以下の大きさであり、マトリックス相のPVA中に取り込まれ、グリーンシート中で明瞭に観察されなかった。ベンゼンによるポリスチレンマイクロ球の抽出処理に伴うグリーンシートの寸法変化は、表2に示したように全く見られず、PVAは、有機溶媒に対して極めて安定であり、本実験のようなプロセスに適したバインダーであることを示している。ポリスチレンマイクロ球によってグリーンシート内に形成された球状気孔は、図7(c)から分かるように1000°Cの熱処理後にもシート内に保持され、球状気孔を有するセラミックフォームを作製することができた。1000°Cの熱処理に伴うシート寸法の収縮率は表2に示すように約20%であった。

図8に、ポリスチレンマイクロ球抽出後のグリーンシートを20°C・min⁻¹の速度で1200°Cまで昇温して測定したTG-DTA曲線を示す。図より、ポリスチレンマイクロ球抽出後のグリーンシートには、1200°Cまでの熱処理により、約17%の重量減が見られた。また、本実験で使用したPVAは、図9に示すよ

Table 2. Linear Shrinkage of the Green Sheets

Linear shrinkage /%	Sample number					
	1	2	3	4	5	Average
After extraction process	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
After heat-treatment at 1000°C	20.1	20.0	21.3	20.3	20.2	20.4

Fig. 7. Scanning electron micrographs of the green sheets and the SrTiO₃ foams. (a) Green sheet (before extraction of the polystyrene microspheres), (b) green sheet (after extraction of the polystyrene microspheres), (c) SrTiO₃ foam (heat-treated at 1000°C).

Fig. 8. TG-DTA curves of the green sheet measured after the extraction of the polystyrene microspheres.

Fig. 9. TG-DTA curves of the PVA binder.

うに300°Cから600°Cで大きな発熱を伴って完全に燃焼した。SrTiO₃微粒子の1200°Cまでの熱処理に伴う重量減は、4.1節で述べたように約5%であり、グリーンシートに添加されているPVAは、SrTiO₃微粒子の8mass%なので、これらのSrTiO₃微粒子とPVAで構成されているグリーンシートの熱処理に伴う重量減は、約12%であると考えられる。実際のグリーンシートの重量減が、前述のように予想される重量減より大きくなるのは、PVAに取り込まれグリーンシート中から溶解抽出することができなかった残留ポリスチレンが、熱処理により焼失するためであると考えられる。また、ポリスチレンマイクロ球抽出後のグリーンシートのDTA曲線には、100°C付近に吸熱のピークと300°Cから400°C付近に大きな発熱のピークが見られた(図8)。100°C付近の吸熱のピークは、SrTiO₃微粒子のDTA曲線(図4)と同様に水や有機溶媒の脱着によるものであり、300°Cから400°C付近の大きな発熱ピークは、主にPVAの燃焼に由来するものと考えられる。

4.4 サスペンション中の凝集粒子

グリーンシートからのポリマーの溶解抽出により形状制御された気孔を有するセラミックフォームが作製できるが、気孔の最小径はグリーンシートのマトリックス相を形成する凝集粒子径によって制限されることを明らかにした。実験で使用したSrTiO₃微粒子-水系サスペンションの実体顕微鏡観察(80倍)によると、固体含有率0.1 g·ml⁻¹のSrTiO₃微粒子-水系サスペンション中では、SrTiO₃は、ほぼ均一な大きさの粒子として水中に分散している状態が観察された。図10(a), (b)は、このような粒子が単一粒子として存在している状態と、それらが凝集して存在している状態を実体顕微鏡によって確認しながら乾燥してスライドガラス上に固定し、撮影したSEM写真である。図10(a)から分かるようにSrTiO₃微粒子-水系サスペン

ション中にみられる粒子は、粒径が3 μm程度ではほぼ球形の粒子であり、0.1 μm程度の更に細かい粒子で構成された凝集粒子であった。4.1節で述べたように、金属アルコキシドから合成されたSrTiO₃微粒子の1次粒子径が20 nm程度であったことを考慮すると、この0.1 μm程度の粒子もまた、20 nm程度の1次粒子が凝集して形成された凝集粒子と考えられる。これらの凝集粒子を区別するために、以下では、金属アルコキシドの加水分解によって生じた1次粒子が凝集して形成される0.1 μm程度の粒子を1次凝集粒子、この1次凝集粒子が凝集して形成される3 μm程度の粒子を2次凝集粒子と呼ぶことにする。2次凝集粒子は、サスペンションを希釈しても更に細かく分散することはなかった。また、サスペンションが濃縮され、凝集粒子間距離が減少すると2次凝集粒子は互いに凝集して図10(b)に見られるような粗い網目状構造を形成した。この網目状構造内において、個々の2次凝集粒子の境界は明瞭ではなく、いくつかの2次凝集粒子が密着して存在している部分では、それらの2次凝集粒子が一体化して一つの大きな凝集粒子であるように観察された。このような網目状構造は、サスペンションの流動やかくはんにより容易に壊された。上記のようなサスペンションの顕微鏡観察の結果をもとに、グリーンシートのマトリックス相を形成する凝集粒子とサスペンション中の凝集粒子を比較すると、グリーンシートのマトリックス相を形成する粒径3 μmから10 μmの凝集粒子は、サスペンション中の粒径3 μm程度の2次凝集粒子とそれらが形成する網目状構造に由来するものであると考えられる。また、固体含有率0.1 g·ml⁻¹のSrTiO₃微粒子-水系サスペンション50 mlを、高さ145 mmの沈降管に入れ、よくかくはんして分散した後静置し、上澄みと懸濁層の界面の移動速度を観察した結果、界面の移動速度 V は $7.9 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、最終的な沈降体積は24 cm³(図11)であった。上記の顕微鏡観察による2次凝集粒子径(d) $\sim 3 \mu\text{m}$ と、この2次凝集粒子の沈降速度 $V=7.9 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ からStokes式((1)式)を用いて2次凝集粒子密度 ρ_{sa} を求めると $\rho_{\text{sa}}=2.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であった¹⁰⁾。

$$V=1/18 \times (\rho_{\text{sa}} - \rho_0) g d^2 / \eta_0 \quad (1)$$

なお、計算には水の密度 $\rho_0=0.998206 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、水の粘度 $\eta_0=1.0020 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、重力加速度 $g=981 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$ を使用した。したがって、1次粒子密度として4.1節で求めたSrTiO₃微粒子密

Fig. 10. Scanning electron micrographs of the SrTiO₃ aggregates. (a) Secondary aggregates, (b) packing structure of the secondary aggregates.

Fig. 11. Sedimentation test for the SrTiO₃ suspensions. (a) Immediately after dispersion, (b) after 18h, (c) after 72h.

度の実験値 $\rho_s = 4.45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ を使用すると 2 次凝集粒子中の含水率は 53 vol% となり、1 次凝集粒子がかなり粗く充填された状態であることが分かる。そして、 SrTiO_3 微粒子密度 $\rho_s = 4.45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ から計算される固体含有率 $0.1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ のサスペンション 50 ml 中の SrTiO_3 微粒子の体積は 1.12 cm^3 (体積分率 $\phi = 0.022$) であることを考慮すると、2 次凝集粒子の自由沈降によって生じる 3 次元網目状構造の空隙率はその沈降体積 24 cm^3 より 95 vol% となる。2 次凝集粒子におけるこの空隙はグリーンシートにおけるポリスチレン球やバインダーの PVA のポケットとなるものである。以上の沈降実験の結果からポリスチレンマイクロ球によって形成される気孔を微細化するためには、サスペンション中の 2 次凝集粒子及びそれらが形成する網目状構造の孔を微細化する必要がある。本実験では直径 $5 \mu\text{m}$ 以下のポリスチレンマイクロ球に由来するような気孔の形状制御が困難であったが、直径 $5 \mu\text{m}$ 以下のポリスチレンマイクロ球に由来するようなより微細な気孔形成を行い、精密なセラミックフォーム作製を行うためには、金属アルコキシド由来の SrTiO_3 微粒子の分散を改善する必要があると結論できる。

5. 結 論

SrTiO_3 微粒子を金属アルコキシドの加水分解により合成し、その微粒子の特性付けを行った。そして、この微粒子を用いて作製したグリーンシートからポリマーを溶解抽出することによりセラミックフォームの作製を試み、次の結果を得た。

(1) 金属アルコキシド由来の SrTiO_3 微粒子-水系サスペンションにシート形成のためのバインダーとして PVA を、また球状気孔を導入のための高分子マイクロ球としてポリスチレンマイクロ球を添加して作製したグリーンシートは、ポリスチレンマイクロ球が粒径 $3 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ 程度の凝集粒子によって形成される SrTiO_3 微粒子マトリックス相に埋め込まれた構造であった。

(2) グリーンシート中のポリスチレンマイクロ球は溶解抽出により容易に除去され、グリーンシートにはそれらの球に対

応する球状気孔が形成された。溶解抽出に伴う、グリーンシートの寸法変化は見られず、バインダーとして添加した PVA は気孔形状をよく保持していた。しかし、マトリックス相を形成する凝集粒子より小さいポリスチレンマイクロ球に由来する気孔は、明瞭な球形にならなかった。

(3) ポリスチレンマイクロ球によりグリーンシート内に形成された球状気孔は、 1000°C の熱処理後にも崩壊することなくシート内に保持され、球状気孔を有するセラミックフォームを形成することができた。

(4) 金属アルコキシド由来の SrTiO_3 微粒子は、水系サスペンション中において 20 nm 程度の粒径の 1 次粒子が、3 段階の凝集構造を形成し、粗い充填状態になっていた。グリーンシートのマトリックス相は、このような金属アルコキシド微粒子の多段階の凝集構造と充填状態を反映して形成される。したがって、本プロセスにより、より微細な気孔を有するセラミックフォームを精密に作製するためには SrTiO_3 微粒子の分散状態の改善が必要である。

文 献

- 1) L. J. Gibson and M. F. Ashby, "Cellular Solids Structure and Properties," Pergamon Press (1988) pp. 150-53.
- 2) 尾崎義治, 日本セラミックス協会関東支部講習会資料 (1993) pp. 21-33.
- 3) 加納 睦, 橋場 稔, 塗師幸男, 日本セラミックス協会年会講演予稿集 (1990) p. 607.
- 4) 川崎兼司, 尾崎義治, 日本セラミックス協会年会予稿集 (1992) p. 18.
- 5) 笠井紀宏, 尾崎義治, 山本章造, 窯協, 95, 1000-06 (1987).
- 6) 近藤 保, 小石真純, "マイクロカプセル", 三共出版 (1984) pp. 63-65.
- 7) 近藤 保, "マイクロカプセル", 共立出版 (1985) pp. 4-16.
- 8) 近藤 保, 鈴木四郎, "生活の界面科学", 三共出版 (1991) pp. 191-201.
- 9) T. C. Patton, 植木憲二監訳, "塗料の流動と顔料分散", 共立出版 (1981) pp. 189-90.
- 10) 渡辺信淳, 渡辺 昌, 玉井康勝, "表面および界面", 共立出版 (1981) pp. 145-76.