焼成発泡法による CaTiO_3 多孔質支持体の作製

伊藤秀章・浅野 洋・永田 誠・岩原弘育

名古屋大学理工学総合研究センター, 464-01 名古屋市千種区不老町

Preparation of CaTiO_3 Porous Substrate by Foam-Burning Method

Hideaki ITOH, Hiroshi ASANO, Makoto NAGATA and Hiroyasu IWAHARA

Center for Integrated Research in Science and Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-01

CaTiO_3 porous substrates required for spin-coating of mixed conductor $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ films were prepared by a foam-burning method. Mixtures of calcined CaTiO_3 powder and foaming agents such as corn starch, wheat starch D(+)-glucose and carbon black were heated gradually up to 500°C , then kept at 500°C for 2h and finally sintered at 1350°C . Relatively large pores above $15\ \mu\text{m}$ in diameter were formed when 15–35 mass% corn starch was used as a foaming agent. Pore diameter distribution broadened with wheat starch. Sintered compacts with pore diameters as small as $5\text{--}10\ \mu\text{m}$ were prepared by using 15–25 mass% carbon black or D(+)-glucose. The addition increased the mechanical properties of the spin-coated substrate. Gas permeability was found to increase according to the order; corn starch > wheat starch > D(+)-glucose $\geq$ carbon black for a fixed amount of addition. An accelerated increase in the gaseous permeability was ascertained with increasing amount of foaming agent. A CaTiO_3 porous substrate prepared with 20 mass% carbon black or 40 mass% wheat starch exhibited sufficiently high mechanical strength for the thermal cyclic process of spin-coating and subsequent sintering.

[Received May 19, 1997; Accepted August 7, 1997]

Key-words: Porous substrate, Calcium titanate, Foam-burning method, Foaming agent, Spin-coating

1. 緒 言

高純度のチタン酸カルシウム (CaTiO_3) は、典型的なペロブスカイト型構造をもつ誘電体結晶であるが¹⁾, 4 価のチタンの一部を低原子価のイオンで置換固溶させた酸化物は、 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ の高温域で電子又はホールと酸化物イオンの混合導電体であることが知られている^{2),3)}. この混合導電体を隔壁として 2 室を設け、一方を高酸素分圧、他方を低酸素分圧として、両ガス室に酸素分圧差をつけると、高温で電極や外部回路を必要としない酸素の電気化学的抽出器を作動させることが可能である⁴⁾. 著者らは、 CaTiO_3 に鉄をドーピングした電解質 $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ が、化学的安定性や機械的強度に優れた混合導電体であることに注目し、電解質のオーム損が少ない高効率の酸素抽出器を開発するために、CVD 法⁵⁾ やスピンコーティング法⁶⁾ による $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ の薄膜化を試みてきた. しかし、電解質薄膜の膜厚が $500\ \mu\text{m}$ 以下になると、薄膜の機械的強度が低下するので、通気性のある多孔質支持体上に緻密な電解質薄膜をコーティングすることが必須の課題となっている.

上記の目的に適した多孔質支持体としては、まず材料が化学的に安定であること、貫通気孔率が多く、高いガス透過率を有すること、しかも機械的強度に優れた材料であることが必要である. また、電解質との接合強度に優れ、熱サイクル作動に対しても安定な熱・機械的性質を有する材料が望ましい. しかし、混合導電体を用いる酸素の選択的透過膜デバイスを設計する観点から、このような多孔質支持体を調製した報告例はほとんどなく、寺岡らによる $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ 系多孔体の作製例⁷⁾ が報告されているにすぎない.

本研究では、 $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ と熱膨張率が近く、化学的安定性及び接合強度の点でも良好な支持体となりうる材料として CaTiO_3 を選び、上述の要件を満足する多孔質支持体を作製することを目的とした. 調製法としては各種有機系発泡剤を用いる焼成発泡法を採用し、多孔質体の組織及びガス透過性に及ぼす焼結条件と発泡剤を含む原料組成の影響を詳細に調べた.

2. 実験方法

2.1 多孔質支持体の作製

図 1 に、 CaTiO_3 多孔質支持体の作製方法を示す. 出発原料には市販の CaCO_3 及び TiO_2 試薬を用い、これらを所定量秤量し、ポットミルを用いてエタノール中で 10h 混合した. その後、混合物中のエタノールを揮発除去し、金型を用いて円柱状に成形して、これを空气中、 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で 10h 仮焼した. 仮焼後の試料をアルミナ乳鉢で細かく粉碎し、更にベン

Fig. 1. Procedure for preparation of CaTiO_3 porous substrate.

ゼンを溶媒に用いて遊星型ボールミルにより粉碎した。この微粉末の一部を採取しX線回折で試料の結晶相が CaTiO_3 単相であることを確認した。次に、この CaTiO_3 微粉末に発泡剤を所定比で乾式混合した。本実験で使用した発泡剤は、市販のとうもろこしデンプン (corn starch, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$)、小麦デンプン (wheat starch, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$)、カーボンブラック (carbon black)、ブドウ糖 (D(+)-glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) の4種類である。 CaTiO_3 と発泡剤の混合粉末を、再び金型で円柱状に成形し、 $2 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ の静水圧でプレスし、空气中、 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度で10h焼結し、多孔質焼結体を得た。なお、加熱処理に伴う発泡剤の熱的変化は、あらかじめ熱重量分析 (TG) で調べ、それぞれの熱重量変化の結果を考慮して、最終焼結の際の昇温プログラムを設定した。

2.2 多孔質支持体の観察評価及びガス透過試験

円柱状の試料の外寸及び質量を正確に計り、多孔質体のかさ密度を求めた。求めた密度と理論密度より相対密度及び気孔率を算出した。また、多孔質支持体の破断面の微構造を走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立製作所製, S-2400形) により観察した。SEM写真の細孔径を直接測定し、統計的処理により多孔質体の平均細孔径を求めた。

ガス透過試験には、直径10 mm、厚さ0.85 mmに加工した多孔体試料を上下からガラス管で挟み付けた測定用セルを用いた。試料側面及びガラス管の隙間からのガス漏れを防止するために、周囲をエポキシ樹脂によりシールし、一方から窒素ガスを加圧導入した。このときガス導入側の圧力を水銀マンオメーターで測定し、試料を透過してくるガスの流量を泡流量計を用いて測定した。以上のガス透過試験はいずれも室温において行った。

3. 結果及び考察

3.1 気孔率に及ぼす発泡剤添加の影響

図2に、発泡剤の熱重量分析結果を示す。昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ である。小麦デンプン、とうもろこしデンプン及びカーボンブラックでは、いずれも同様の熱重量変化を示し、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ までのゆるやかな重量減少に続き、 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ における燃焼による大きな重量減少が認められる。一方、ブドウ糖は 100°C 付近から比較的急速に熱分解が生じ、 250°C 以上ではほとんど一定の重量となっていることが分かる。以上の熱重量分析の結果と発泡剤の燃焼、焼去過程に関する予備実験を考慮して、多孔体の焼結のさいの最適昇温プログラムを次のように決定した。すなわち、発泡剤が燃焼、焼去する約 500°C までは $1.6^\circ\text{C}/\text{min}$ でゆっくりと昇温し、その後発泡剤を完全に焼去させるために約 500°C で2h保持した後、最終焼結温度 1350°C まで $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温した。

図3に、各種発泡剤を20 mass%添加して上記の方法で作製した多孔体の破断面のSEM写真を示す。発泡剤の種類により、気孔の大きさ及び分布に大きな相違が観察される。発泡剤としてデンプン類を用いると、比較的大きな $15 \mu\text{m}$ 以上の気孔が生成する。とうもろこしデンプンでは細孔径分布が狭いのに対して、小麦デンプンでは $5 \mu\text{m}$ 程度の細孔も見られ細孔径分布はかなり広い。一方、カーボンブラックやブドウ糖を用いた場合には細孔径が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ と小さくなることが分かる。また、ブドウ糖に比べて、カーボンブラックでは細孔径の分布がより均一であることが認められる。細孔径及びその分布には、成形体中の CaTiO_3 と発泡剤との混合状態及び焼去過程が大きく影響していると考えられる。すなわち、図2からも明らかに分子量の大きなデンプン類の分解・焼去は比較的穏や

Fig. 2. Thermogravimetric analyses of foaming agents. Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fig. 3. SEM photographs of fractured porous substrate after sintering. Added amount of foaming agent: 20 mass%. Foaming agent: (a) corn starch, (b) wheat starch, (c) carbon black, (d) D(+)-glucose.

かに進むので、粒子径の大きな発泡組織が焼結後まで取り残され、細孔径が大きくなる。小麦デンプンのほうがとうもろこしデンプンより細孔径分布が広いのは、発泡剤の粒径と粒径分布が若干大きいためであろう。一方、ブドウ糖の粒子径は $10 \mu\text{m}$ 以上と大きいため分散性は悪いが、その分解は比較的低温から開始し (図2参照)、成形体の収縮とともに細孔径も小

さくなったものと推察される。カーボンブラックの場合には、はじめから粒子径が数 μm と小さく、また混合時の粒子分散も良好であり、微細な細孔と均一な細孔径分布が得られたものと考えられる。

図4は、発泡剤をカーボンブラックとして、その添加量を変化させたときの多孔体破面の SEM 写真である。発泡剤無添加の場合は、相対密度95%以上の緻密な焼結体が得られている。カーボンブラックの添加量が10 mass%以下では細孔径は小さく、また気孔の数も少ないので、ほとんどが閉気孔であると考えられる。添加量の増加とともに閉気孔から開気孔の量が増加し、スケルトン構造がかなり広い範囲で観察される。このような添加量に伴う多孔体微構造の変化はカーボンブラック以外の発泡剤を用いた場合にも同様に観察された。

Fig. 4. SEM photographs of fractured porous substrate after sintering. Foaming agent: carbon black. Added amount: (a) 0 mass%, (b) 5 mass%, (c) 10 mass%, (d) 15 mass%, (e) 20 mass%, (f) 25 mass%.

Table 1. Sinterability and Gas Permeability of Porous Substrates

Added amount (mass%)	Corn starch		Wheat starch		Carbon black		D(+)-glucose	
	S	P	S	P	S	P	S	P
5	○	×	○	×	○	×	○	×
10	○	△	○	△	○	×	○	×
15	○	○	○	○	○	○	○	×
20	○	○	○	○	○	○	○	○
25	○	○	○	○	○	○	×	×
30	○	○	○	○	×	×	×	×
35	○	○	○	○	×	×	×	×
40	×	×	○	○	×	×	×	×
45	×	×	×	×	×	×	×	×

S: Sinterability, P: Permeability; ○: Good, △: Medium, ×: Poor

表1に、発泡剤の種類と添加量が多孔体の焼結性とガス透過性に及ぼす影響を定性的にまとめている。ここで、○印は良好な焼結性またはガス透過性を示したものの、△印はこれが中程度のもの、×印をしたものは、焼結性が悪く焼結後に形状の整った均一な多孔体として回収することができなかったものである。各発泡剤について共通に言えることは、添加量が増加すると焼結体をエメリーペーパーで厚さ0.85 mmに加工する段階で、亀裂が入ったり破壊したりして、多孔体の機械的強度が低下する傾向が認められた。表から明らかなように、良好な焼結性を示す発泡剤の添加量範囲は発泡剤によって異なり、デンプン類は0~40%と比較的広いが、カーボンブラック及びブドウ糖では、約25%までであった。カーボンブラックを多量に添加した場合には焼結体中に CaTiO_3 の強固なスケルトン構造が形成されにくく、機械的強度が低下したのであろう。また、ブドウ糖を発泡剤に用いたとき焼結性が悪いのは、混合及び成形時の分散性が良好ではないためである。

焼成発泡法では、発泡剤の添加率の増加とともに貫通気孔率も増加するであろうという結果が容易に推論される。図5に、焼結体の気孔率に対する発泡剤の添加量の依存性を示す。いずれの発泡剤を添加した場合においても、発泡剤の添加率の増加とともに気孔率は増加するが、その増加率は添加量とともに減少していく傾向が確認される。また、SEM写真から見積もった平均細孔径と発泡剤の添加量を比較すると、添加量の増加とともに細孔径が次第に大きくなることが確認された。

上述の気孔率の増加傾向については、細孔の生成機構から次のように考察することができる。すなわち、発泡剤の添加率が低い場合、燃焼により成形体中に一様に分散した細孔はそれぞれ独立して生成する。しかし、添加量が増加すると発泡剤が広範囲につながっており、複数の細孔がお互いに接合することによって、共有する細孔スペースの割合が増してくることになる。その結果、細孔体積の増加が減少する。つまり、発泡剤の添加量の増加とともに全体の細孔体積の増加と、同時に細孔同士の接合による細孔体積の減少とが相殺する結果、このような傾向が観察されたものと考えられる。発泡剤が完全に焼去する500°Cまでは試料の収縮はほとんどなく、500°Cからの昇温過程で CaTiO_3 の焼結過程に入る。図5から、焼結後は発泡剤の添加量に対して、更に0~20%程度収縮することが分かる。

Fig. 5. Relationship between the porosity of sintered substrate and the added amount of foaming agent.

Fig. 6. Gas permeability of porous substrate at room temperature. Foaming agent: (a) wheat starch, (b) carbon black.

3.2 ガス透過性に及ぼす発泡剤添加の影響

図6(a)及び(b)に、発泡剤としてそれぞれ小麦デンプンとカーボンブラックを用いた場合の室温におけるガス透過試験の結果を示す。横軸には、大気圧を基準として導入した N_2 ガスの圧力を、縦軸には多孔質支持体を透過したガスの流量をプロットしてある。導入ガスの圧力を大きくしていくと透過ガス流量は直線的に増加していく様子が各グラフから確認できる。更に、同じ発泡剤を用いた場合には、添加量の増加とともに透過ガス流量が増加する傾向が認められる。また、カーボンブラックを用いると焼結可能な発泡剤添加量範囲が狭く、同じ添加量で比較するととうもろこしデンプンよりもガス透過ガス流量は小さいことが分かる。

次に、グラフの傾きを“ガス透過率”($ml \cdot min^{-1} \cdot Pa^{-1}$)と定義し、発泡剤の添加量に対するガス透過率を発泡剤別に比較したものが図7である。この図から、ガス透過性の大小関係はとうもろこしデンプン>小麦デンプン>ブドウ糖
≧カーボンブラック

であることが分かる。この結果は、平均細孔径の大小関係とも

Fig. 7. Gas permeability plotted against the added amount of foaming agent.

よく対応しており、細孔サイズがガス透過性の大きさを左右する重要な因子となっていることを示唆している(表1参照)。また、すべての曲線において発泡剤の添加量の増加に対して加速的な増加を示す傾向が見られる。添加量が少いとき、細孔は他の細孔パスと接合することなく、限られた通気経路を形成する。その結果、ガスが拡散しにくい複雑なパスを形成し、しかも透過距離も長い。また、ガス透過に関与しないクロズドポアの割合も多い。一方、添加量が多くなると、透過ガスの拡散パスがより多岐にわたり、しかも細孔径が大きくなる。このように、定性的ではあるが、発泡剤の添加量に対しガス透過性が上述のように急激に増加することを細孔生成機構から説明することができる。

3.3 多孔質支持体の評価

混合導電体薄膜のスピンコーティングに適した多孔質支持体を得るための条件を選択するために、作製した試料の評価を行った。図8に各種発泡剤を用いた場合のガス透過率と平均細孔径との関係をまとめてある。図中の数字は添加量(mass%)

Fig. 8. Correlation between gas permeability and average pore diameter at various added amounts of the foaming agents. The number entered near the plot shows the added amount (mass%) of foaming agent.

の値を示す。この図から、必要なガス透過率は発泡剤の種類及び添加量（又は平均細孔径）により選択することができることが分かる。以上の結果から、本研究で目的とするようなガス透過率が高く、かつ機械的強度に優れた混合導電体薄膜用の多孔質支持体の候補として、カーボンブラック20 mass%又は小麦デンプン40 mass%を添加して得られた試料を選択し、実際にこれらの支持体上に混合導電体 $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ 薄膜のスピンコーティングを施し、その微構造を観察した。図9に、両者の発泡剤を添加して得られた多孔質支持体に $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ 薄膜をスピンコーティングし⁶⁾、グリーン膜を1235°C、2h焼結するサイクルを3回繰り返して得られた試料の破断面のSEM写真を示す。3回の熱サイクル後においても焼結膜のはく離はなく、多孔質支持体の表面に均一な緻密膜が被覆されている様子

Fig. 9. SEM photographs of the cross sections of the porous substrates spin-coated with $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ film. Foaming agent: (a) 20 mass% carbon black, (b) 40 mass% wheat starch. Spin-coating and sintering repetition number: 3 times.

が分かる。このことから、この試料の熱・機械的強度が良好であることが明らかである。図5及び表1に示したように、発泡剤添加量の増加とともに、多孔質体の気孔率が増加し、焼結性と機械的強度が低下する傾向がある。したがって、機械的強度の観点からは、カーボンブラック20 mass%添加の多孔質体のほうが優れていると考えられる。しかし、両者の優劣については、多孔質支持体上へのスピンコーティングによる混合導電体の成膜性や膜-焼結体界面の微構造、更に多孔質支持体と混合導電体薄膜からなる電気化学的デバイスにおける酸素の透過性などの観点から総合的な比較評価が必要であり、これは別の報告とする⁶⁾。

4. 総括

酸素ガスの電気化学的抽出器に用いる混合導電体 $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ 薄膜用の多孔質 CaTiO_3 支持体を焼成発泡法により作製し、次のような最適調製条件を得た。

(1) 発泡剤としてデンプン類を用いると、比較的大きな気孔が生成し、焼結可能な発泡剤添加量範囲は広い。カーボンブラックやブドウ糖を用いた場合には、細孔径が小さく、焼結可能な発泡剤添加量範囲は狭い。また、いずれの発泡剤でも、気孔率は添加量とともに増加するが、その増加率は減少する。

(2) ガス透過率は、発泡剤の種類及び添加量に依存し、一定の添加量では、とうもろこしデンプン>小麦デンプン>ブドウ糖 $\geq$ カーボンブラックの順に減少する。また、同じ発泡剤を用いた場合のガス透過率は添加量とともに加速度的に増大する。

(3) カーボンブラック20 mass%又は小麦デンプン40 mass%を添加して作製した多孔質焼結体は熱・機械的強度に優れ、密着性のよい緻密な $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ 膜のスピンコーティングのための支持体として適している。

文 献

- 1) 中 重治, 早川 茂編, “電子材料セラミックス”, オーム社 (1986) pp. 15-29.
- 2) H. Iwahara, T. Esaka and T. Mangahara, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 173-77 (1988).
- 3) T. Esaka, T. Fujii, K. Suwa and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **40/41**, 544-47 (1990).
- 4) 岩原弘育, 電気化学, **63**, 707-11 (1995).
- 5) H. Itoh, I. Oikawa, H. Iwahara and M. Aizawa, *J. Mater. Sci.*, **30**, 2139-44 (1995).
- 6) H. Itoh, H. Asano, K. Fukuroi, M. Nagata and H. Iwahara, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1359-65 (1997).
- 7) 寺岡靖剛, 福田泰三, 三浦則雄, 山添 昇, セラミックス論文誌, **97**, 467-72 (1989).