

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23350100

研究課題名(和文) 擬ブルッカイト型構造を有する低熱膨張・環境調和型セラミックス多孔体の応用

研究課題名(英文) Applications of porous ceramics with pseudobrookite structure characterized by low thermal expansion and environmentally friendliness

研究代表者

鈴木 義和 (SUZUKI, Yoshikazu)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：40357281

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、 $MgTi_2O_5$  を中心とする擬ブルッカイト型構造を有する三次元ネットワーク型多孔体について、「 $MgTi_2O_5$  多孔体の基礎物性評価」、「 $MgTi_2O_5$  を主成分とする擬ブルッカイト系の展開」、「信頼性・環境調和性・コストを含めた部材応用の高度化」の3項目について研究を実施し、低熱膨張・環境調和型セラミックス多孔体の応用を目指した。 $MgO$ 、 $TiO_2$  など資源的・地政学的リスクが少なく、安全かつ比較的安価な材料を主要成分として用いていることが特徴である。本研究では、擬ブルッカイト型構造を有する多孔体が、水質浄化フィルター等の環境材料として有効であることを実証することに成功した。

研究成果の概要(英文)：This research focused on the pseudobrookite-type (e.g.,  $MgTi_2O_5$ ) porous ceramics with 3-D network structure, with emphasis on (1) basic properties of porous  $MgTi_2O_5$ , (2) new pseudobrookite-type ceramics derived from  $MgTi_2O_5$ , and (3) component applications with reliability, environmental friendliness and low cost. The key point of our research is to use safe and low cost major components, such as  $MgO$  and  $TiO_2$ . We have succeeded in producing pseudobrookite-type porous ceramics for water purification filters and so on.

研究分野：セラミックス材料科学

キーワード：セラミックス 多孔体 擬ブルッカイト 低熱膨張 部材応用 固溶体 浄水フィルター 熱分解反応  
焼結法

## 1. 研究開始当初の背景

環境、エネルギー、資源問題が深刻さを増すにつれ、環境浄化やエネルギー変換・貯蔵用途を中心とした多孔質セラミックス材料の重要性が増してきている。近年では、特にメソポーラス領域(細孔直径 2~50 nm)あるいはマクロポーラス領域(細孔直径 50 nm 以上)の多孔質新材料の開発が盛んに行われている。多孔質セラミックスの製造プロセスには数多くの方法があり、いずれも一長一短あるが、目的とするサイズ・形状の気孔を、低コストかつ低環境負荷で再現性良く作製できることが望まれている。

これまで提案者らは、炭酸塩や水酸化物・水和物原料中に含まれる CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O を気孔形成剤として有効利用することにより、造孔剤や有機バインダーを添加することなく、1 μm 付近に非常にシャープな細孔径分布をもつ三次元ネットワーク型多孔質セラミックスを作製してきた(MRS Bull, 34 (2009) 587-591)。初期の研究では、等軸状粒子で構成され、焼結が進行しやすい材料を対象としていたため、気孔消失抑制を狙った多孔質複合材料(Uniformly Porous Composite)を中心に研究を進めていた。CaZrO<sub>3</sub>/MgO や CaZrO<sub>3</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はその典型である。その後、異方性粒子からなる単相材でも、複合材料と同様の均質な多孔質組織を得やすいことが明らかになり、UPC-3D の略称はそのままに、Uniformly Porous Ceramics とその対象を拡張している。

平成 19~22 年度 科学研究費補助金 若手研究(A)「三次元ネットワーク型多孔質複合セラミックスのディーゼル粒子除去フィルターへの応用」では、UPC-3D をディーゼル粒子除去フィルター(DPF)に応用するための、材料探索、ハニカム試作等を行ってきた。この過程で提案者らは、二チタン酸マグネシウム(MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MT<sub>2</sub>)が多孔質材料として優れたポテンシャルを有することを見出した。

## 2. 研究の目的

MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、優れた低熱膨張性を示すチタン酸アルミニウムセラミックス(Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, AT)と同様に擬ブルッカイト型結晶構造を有する一方で、Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ほどのマイクロクラックを生成せず、より優れた熱安定性を示す材料である。MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> については、熱膨張特性等に関して、大門らによる優れた報告例があるものの、セラミックス部材(特に多孔質部材)としての検討はほとんど行われていなかった。

そこで本研究では、MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を中心とする擬ブルッカイト型構造をもつ焼結体(主に多孔体を扱い、一部は緻密体)を対象とし、(1) MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 多孔体の基礎物性評価、(2) MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を主成分とする擬ブルッカイト系の展開、(3)信頼性・環境調和性・コストを含めた部材応用の高度化、という3項目について研究を実施することとした。

## 3. 研究の方法

### (1) MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 多孔体の基礎物性評価

これまでに開発してきた MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 多孔体の機械的・化学的物性評価を進めた。研究開始時点までに、焼結温度と細孔径分布の関係や熱膨張特性への影響が判明しつつあったが、機械的特性や耐食性等については、評価中の段階であった。本提案ではこれらを系統的に評価することにより、実用部材として応用するための基盤データを積み上げていくこととした。

また、原料である塩基性 MgCO<sub>3</sub> (ハイドロマグネサイト)と TiO<sub>2</sub> の反応を放射光 X 線回折により「その場」評価することを目指した。研究開始時点までに、ラボ用の高温 X 線回折装置を用いて、解析を進めていたが(J. Ceram. Soc. Jpn., 118 (2010) 819 及び J. Ceram. Soc. Jpn., 118 (2010) 1212)、S/N 比、試料高さの変化によるピークシフト、スキャン前後のタイムラグなどの影響で、高精度のデータは得られていなかった。放射光を用いた透過セッティングによる計測により、上記の問題が解決可能であると考えた。さらに、Mg と Ti の高温下での規則-不規則変態を定量評価することを目指した。

### (2) MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を主成分とする擬ブルッカイト系の展開

MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の物性評価と並行して、Mg および Ti を他の金属イオンで置換することにより、配位八面体のひずみ構造を制御することとした。擬ブルッカイト相(Me<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)へのドーピング効果については、G. Bayer により詳しく調べられており(J. Less-Common Metals, 24 (1971)129.)、Al, Ga, Fe, Zr, Nb, Ta などが試みられている。本提案では、MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 固溶体をはじめとする、バランスに優れた材料の開発を行うこととした。

### (3) 信頼性・環境調和性・コストを含めた部材応用の高度化

これまでに開発してきた MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 多孔体を、水質浄化フィルター等に応用することを想定し、部材利用のための MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系多孔体の高度化を行うこととした。

## 4. 研究成果

### (1) MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 多孔体の基礎物性評価

焼結温度を変化させ測定した X 線吸収スペクトルデータ(SPring-8)を解析し、擬ブルッカイト構造の局所構造変化についての考察を行った(Adv. Eng. Mater., 14 (2012) 1134)。

MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の酸化物半導体としての性能評価の一環として、色素増感太陽電池への応用を検討した(Int. Lett. Chem. Phys. Astro., 46 (2015) 37)。

### (2) MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を主成分とする擬ブルッカイト系の展開

出発原料組成比を厳密に制御することで、より結晶性の高い異方性  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  粒子を得ることに成功した (*Adv. Eng. Mater.*, **14** (2012) 1134 )。

$\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  固溶体系において、組成に対応した電気物性と機械的特性の変化を明らかにした (*J. Ceram. Soc. Jpn.*, accepted )。  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  多孔体の  $\text{Ti}^{4+}$  サイトを  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{M}^{5+}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ) で複合置換することにより、 $\text{MgFeNbO}_5$  および  $\text{MgFeTaO}_5$  多孔体を作製し、機能性擬ブルッカイトの創製についての検討を進めた (*IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **54**(2014)012011 )。

(3) 信頼性・環境調和性・コストを含めた部材応用の高度化

その場合成と同時に表面コーティングを行う「その場コーティング」プロセスの開発に成功した。 $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  表面に化学的安定性等に優れたスピネル相を焼結過程コーティングすることができた (*Adv. Eng. Mater.*, **14** (2012) 1134 )。

$\text{Al}_2\text{TiO}_5$  および  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  多孔体が水質浄化フィルターとして優れた性能を示すことを明らかにした (*J. Asian Ceram Soc.*, **1** (2013) 178-183.)。

擬ブルッカイト構造を有する  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  多孔体について、「造孔剤を用いた細孔径制御」および「その場合成」による部材化を検討した (*J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122** (2014)565 )。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

1. R. Maki and Y. Suzuki, "Mechanical strength and electrical conductivity of reactively-sintered pseudobrookite-type  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  solid solutions," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, accepted.
2. 鈴木義和, "熱分解反応焼結法を用いた多孔質セラミックスの合成 炭酸塩原料の有効利用", *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **22** [3] 105-109 (2015).  
<http://www.simj.jp/topics/search/frame.html>
3. Y. Nakagoshi and Y. Suzuki, "Morphology control of pseudobrookite-type  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  powders by LiF doping," *Int. Lett. Chem. Phys. Astro.*, **46**, 37-41 (2015).  
<http://www.scipress.com/ILCPA.46>
4. N. Ishii, Y. Okamoto and Y. Suzuki, "Semiconductor  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  and  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  double-oxide electrodes for dye-sensitized solar cells," *Int. Lett. Chem. Phys. Astro.*, **46**, 37-41 (2015).  
<http://www.scipress.com/ILCPA.46>
5. H. Nishijima and Y. Suzuki, "Microstructural control of porous  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  by using various starches as pore-forming agents," *J. Ceram.*

*Soc. Jpn.*, **122** [7] 565-569 (2014).

<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.122.565>

6. Y. Suzuki and H. Abe, "Reactive sintering of pseudobrookite-type  $\text{MgFeNbO}_5$  and  $\text{MgFeTaO}_5$  ceramics," *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **54**, 012011 (2014).  
<http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/54/1/012011>.
7. H. Nishijima, R. Maki and Y. Suzuki, "Microstructural control of porous  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  by using potato starch as pore-forming agent," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121** [8] 730-733 (2013).  
<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.121.730>
8. R. Maki and Y. Suzuki, "Microstructure and mechanical properties of  $\text{MgO}$ -doped  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  prepared by reactive sintering," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121** [7] 568-571 (2013).  
<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.121.568>
9. T. Hono, N. Inoue, M. Morimoto, Y. Suzuki, "Reactive Sintering and Microstructure of Uniform, Openly-Porous  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ," *J. Asian Ceram. Soc.*, **1** [2] 178-183 (2013).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2013.05.004>
10. Y. Suzuki, T. S. Suzuki, Y. Shinoda, and K. Yoshida, Uniformly Porous  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  with Narrow Pore-Size Distribution: XAFS Study, Improved In-Situ Synthesis, and New In-Situ Surface Coating, *Adv. Eng. Mater.*, **14** [12] 1134-1138 (2012).  
<http://dx.doi.org/10.1002/adem.201200049>

[学会発表](計 30 件)

1. 中越悠太, 鈴木義和, "擬ブルッカイト系  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  多孔質セラミックスの浄水フィルターへの応用," 日本セラミックス協会 2015 年年会, 2015 年 3 月 18 日~20 日, 岡山大学津島キャンパス, 岡山県岡山市.
2. Y. Nakagoshi and Y. Suzuki, "Morphology control of pseudobrookite-type  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  powders by LiF doping," IWNMD2014, 2014 年 12 月 5 日, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki.
3. R. Maki and Y. Suzuki, "Synthesis and evaluation of pseudobrookite-type  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  solid solutions with low thermal expansion," MS&T2014, 2014 年 10 月 12 日~16 日, Pittsburgh, USA.
4. N. Ishii, Y. Okamoto and Y. Suzuki, "Semiconductor double-oxide electrodes for dye-sensitized solar cells," IWP2014, 2014 年 9 月 5 日, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki.
5. Y. Suzuki, "Pseudobrookite-type ceramics: synthesis, microstructure and applications," IUMRS-ICA2015 (invited), 2014 年 8 月 24 日~30 日, Fukuoka University, Fukuoka, Fukuoka.
6. N. Ishii, Y. Okamoto and Y. Suzuki, "Semiconductor  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  double-oxide electrodes for dye-sensitized solar cells,"

- Junior Euromat2014, 2014年7月21日~25日, The Swiss Tech Convention Center, Lausanne, Switzerland.
7. Y. Suzuki, H. Abe and Y. Shinoda, "Reactive sintering of pseudobrookite-type MgFeNbO<sub>5</sub> and MgFeTaO<sub>5</sub> ceramics and their potential applications," STAC-8, 2014年6月25日~27日, メルパルク横浜, 神奈川県横浜市
  8. 牧涼介, 鈴木義和, "低熱膨張 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固溶体の反応焼結と特性評価," 粉体粉末冶金協会 2014年春季大会, 2014年6月4日, 早稲田大学国際会議場, 東京都新宿区.
  9. 鈴木義和, 阿部浩也, "擬ブルッカイト型 MgFeNbO<sub>5</sub> 及び MgFeTaO<sub>5</sub> の反応焼結と微細構造," 粉体工学会 2014年度春期研究発表会, 2014年5月30日, メルパルク京都, 京都府京都市.
  10. Y. Suzuki, H. Abe and J. C. Valmalette, "Reactive sintering and high-temperature XRD study of pseudobrookite-type MgFeNbO<sub>5</sub> and MgFeTaO<sub>5</sub> ceramics," 4th Asia-Africa Sustainable Energy Forum, 2014年5月11日~17日, Oran, Algeria.
  11. 牧涼介, 鈴木義和, "低熱膨張 Al<sub>2(1-x)</sub>Mg<sub>x</sub>Ti<sub>(1+x)</sub>O<sub>5</sub> セラミックスの反応焼結と特性評価," 日本セラミックス協会 2014年年会, 2014年3月17日, 慶應義塾大学, 日吉キャンパス, 神奈川県横浜市.
  12. 鈴木義和, 阿部浩也, J. C. Valmalette, "擬ブルッカイト型 MgFeNbO<sub>5</sub> 及び MgFeTaO<sub>5</sub> の反応焼結と評価," 日本セラミックス協会 2014年年会, 2014年3月17日, 慶應義塾大学, 日吉キャンパス, 神奈川県横浜市.
  13. Y. Suzuki, "Pseudobrookite-type porous ceramics: synthesis, pore structure and applications," ICACC2014 (invited), 2014年1月27日, Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center, Daytona Beach, USA.
  14. Y. Suzuki, H. Abe and J. C. Valmalette, "Reactive sintering and high-temperature XRD study of pseudobrookite-type oxides," ISEPD2014 (invited), 2014年1月13日, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam.
  15. 牧涼介, 鈴木義和, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO 系低熱膨張セラミックスの微構造制御と電気特性," 第33回エレクトロセラミックス研究討論会, 2013年10月24日~25日, 文部科学省研究交流センター, 茨城県つくば市
  16. H. Nishijima and Y. Suzuki, "Preparation and characterization of porous Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> with various starches as pore-forming agent" Euromat2013, 2013年9月8日~13日, Barcelo Renacimiento Hotel, Servilla, Spain.
  17. R. Maki and Y. Suzuki, "Effect of MgO-doping on microstructure and properties of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>," Euromat2013, 2013年9月8日~13日, Barcelo Renacimiento Hotel, Servilla, Spain.
  18. 牧涼介, 鈴木義和, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgO 系低熱膨張セラミックスの電気的特性," 日本セラミックス協会 2013年秋季シンポジウム, 2013年9月5日, 信州大学長野キャンパス, 長野県長野市
  19. Y. Suzuki, "Advanced porous materials for environmental purification," GMAC2013 (invited), 2013年6月27日, La Coupole, Hyeres, France.
  20. Y. Suzuki, "Uniformly porous MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with narrow pore-size distribution: In-situ synthesis, in-situ evaluation, and new in-situ surface coating," PacRim10, 2013年6月3日, Hotel del Coronado, Coronado, San Diego, USA.
  21. Y. Suzuki, "Uniformly porous MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with narrow pore-size distribution: XAFS study, improved in-situ synthesis, and new in-situ surface coating," ISEPD2013, 2013年01月17日, Kagoshima Prefectural Citizens Exchange Center, Kagoshima, Kagoshima
  22. 牧涼介, 小澤隆弘, 鈴木義和, "MgO をドーピングした Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> の反応焼結と評価," 日本セラミックス協会 2013年秋季シンポジウム 2012年9月18日~9月20日, 名古屋大学, 愛知県名古屋市
  23. Y. Suzuki and T. Kozawa, "Uniformly porous ceramics with narrow pore-size distribution: in situ processing, microstructure and thermal expansion behavior," CMEET-2012 (invited), 2012年8月29日~8月31日 Shanghai Institute of Ceramics, Shanghai, China.
  24. R. Maki, T. Kozawa, Y. Suzuki, "Synthesis and electrical properties of pseudobrookite-type ceramics," Junior Euromat 2012, 2012年7月23日~27日スイス連邦工科大学ローザンヌ校, ローザンヌ, スイス.
  25. Y. Suzuki, T. S. Suzuki, Y. Shinoda, and K. Yoshida, "Uniformly porous MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with narrow pore-size distribution: XAFS Study, improved in-situ synthesis, and new in-situ surface coating," STAC-6, 2012年6月27日, メルパルク横浜, 神奈川県横浜市.
  26. 鈴木義和, 森本昌文, "三次元ネットワーク構造を有する多孔質 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のその場合成と応用," 日本セラミックス協会 2012年年会, 2012年3月21日, 京都大学吉田キャンパス, 京都府京都市.
  27. 鈴木義和, "三次元ネットワーク型多孔質セラミックスの新展開," 日本学術振興会先進セラミックス第124委員会 第138回会議(依頼講演), 2012年3月6日, 東京大学総合図書館, 東京都
  28. Y. Suzuki, "Uniformly porous MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with narrow pore-size distribution: *in situ* processing, microstructure and thermal expansion behavior," Euromat2011, 2011年9月14日, Montpellier, France.

29. Y. Suzuki, "Uniformly porous MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with narrow pore-size distribution: in situ processing, microstructure and potential applications," CJK2011 Meeting, (invited), 2011年6月4日, Toki-messe, Niigata, Japan.
30. Y. Suzuki, "Uniformly porous MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with narrow pore-size distribution: *in situ* processing, microstructure and pore structure," EMSES2011 (invited), 2011年5月27日, Wiang Inn, Chiang Rai, Thailand

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~suzuki\\_lab/](http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~suzuki_lab/)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 義和 (SUZUKI Yoshikazu)

筑波大学・数理物質系・物質工学域

研究者番号：40357281