

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656400

研究課題名(和文) ピエゾ電気を利用した新たなセラミック反応合成場の研究

研究課題名(英文) Study on New Reaction Environment using Piezoelectricity for Ceramic Synthesis

研究代表者

柿本 健一 (Kakimoto, Ken-ichi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40335089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：圧電体表面で起こる骨類似アパタイトの結晶成長過程を精密評価し、そのメカニズムを模倣して表面電荷を合成反応場として新たに利用する新規の液相セラミック合成法「ピエゾ電気アシスト堆積法」の提案に挑戦し、酸化亜鉛ZnOの低温合成に成功した。圧電体の表面電荷供給による結晶化反応の誘起およびその反応促進効果について、圧電体基材と生成物の材料組み合わせに特定されない普遍的な製法有効性と応用可能性をもつことを確認した。

研究成果の概要(英文)：The influence of the surface charge originated from piezoelectricity on the crystal growth from an aqueous solution was studied in order to propose a new crystal growth technique called by piezoelectric-assisted solution-growth deposition. The sodium titanate layer coated lead-free piezoelectric material (NT-LNKN) soaked in the simulated body fluid (SBF) at temperature as low as 37°C. The apatite phase successfully covered NT-LNKN surface for an immersion period up to 7 days, which indicates that the electric charge of the piezoelectric material has attracted Ca<sup>2+</sup> and HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions on the surface. To develop this fact, BaTiO<sub>3</sub> ceramics were also charged with corona discharge gun and immersed into a Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> solution. The microstructure of the ceramic surface revealed precipitants of ZnO, and the larger amount of the precipitants was found on the charged surface in comparison with un-charged surface.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：圧電体

## 1. 研究開始当初の背景

生体骨成分の螺旋状コラーゲンに圧電効果があることが発見 (深田・保田 1957)されて以来、生体骨の電気分極とこれに起因した骨誘導能のメカニズムについて、世界中で議論が続いている。例えば、骨に加わる圧縮応力によって細管内に流束偏差が生じ、これに起因した分極電位が骨生成に関与する流動電位説が広く支持される一方、人工的に電気分極処理しただけのアパタイトセラミックスの陰極電位側で仮骨再生が活発化する (山下ら 2001) 事実も確認されている。

一方、申請者らは安全性調査の目的で、無鉛圧電セラミックスの生体活性試験を実施していたところ、セラミック表面に電荷供給層を設ければ、「エレクトレット」と類似して分極が解消されず、水酸アパタイト結晶層が逐次高速形成できることを発見した。すなわち、ピエゾ電気もアパタイト結晶成長に大きな寄与を果たしているとの見通しを得た。この発見は「バイオメテックな材料合成に圧電体の表面電荷が使える」というサイエンスへの発展を予感させた。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、電荷供給層を設けた無鉛圧電セラミックスの表面電荷を合成反応場として新たに利用する新規の液相セラミック合成法「ピエゾ電気アシスト堆積法」を新規提案し、その有効性を確かめることを目的とした。

本手法は複雑な装置が不要で、圧電セラミックス基材表面を結晶合成の反応場とするため、目的化合物を結晶合成する際に高電圧を印加する必要が無く、用いる前駆体溶液も非水系溶媒に限定されないため、グリーンプロセスとしての優位性も見込んだ。

## 3. 研究の方法

### (1) 骨類似アパタイト結晶の成長観察

固相反応法により作製したニオブ系無鉛圧電セラミックス材料  $\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{NbO}_3$  (LNKN)を鏡面研磨後、エタノール、蒸留水、アセトンの順で各 30 min 洗浄し、120 °C で 24 h 乾燥した。その後、マグネトロンスパッタを用いて Ti を LNKN 上に約 900 nm スパッタした。スパッタ後、真空中で 450 °C で熱処理した後、NaOH 水溶液に 60 °C で 24 h 浸漬させた。NaOH 処理後、蒸留水で 30 s 洗浄し 40 °C で 24 h 乾燥し、大気中で 600 °C、1 h 熱処理を行い、Ti 被覆した LNKN (TN-LNKN) を得た。

得られた TN-LNKN をコロナ放電分極処理し、擬似体液 (SBF) に 37 °C で 1-7 day 浸漬させた。SBF 浸漬後は SEM による微構造観察および X 線回折パターン測定を行った。また、表面電荷を測定する目的で、TN-LNKN に Pt 電極を焼き付け、室温から 200 °C までの熱刺激電流 (TSC) 測定を行った。

### (2) 結晶成長に及ぼす表面電荷の作用

ピエゾ電気を利用した水溶液中でのセラミック反応合成場を調べるため、SBF 以外にもイオン性結晶 KCl、NaCl および  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  成分を含む水溶液を 3.33 mol/L に調製し準備した。分極処理後および未分極の圧電セラミックス基材を、20 ml の KCl、NaCl または  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液で満たしたポリエチレン製容器に充填し、水溶液温度を 50 °C ( $\pm 1$  °C) として、1 ~ 14 day 保持した。

前述の評価法以外に、表面電位計を用いて圧電セラミック基材上その場合表面電荷も比較評価し、またレーザー顕微鏡によって、結晶化生成物の観察とその成長方位の特徴付けを行った。さらに直流 4 端子法による結晶化生成物の電気抵抗特性の変化も調べた。

### (3) 酸化亜鉛 ZnO の結晶成長

前項では、イオン性溶液中における圧電セラミック基材上での結晶成長を取り扱った。さらに、非イオン性溶液でも同様にピエゾ電気による結晶成長の促進効果が確認されると、幅広い材料合成さえ可能となる。そこで、「ピエゾ電気アシスト堆積法」の普遍性を確認すべく、これまで用いたニオブ系無鉛圧電セラミックではなく、より一般的なチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) 圧電セラミック上に、非イオン性溶液を用いて酸化亜鉛 (ZnO) を結晶合成する実験を実施した。

$\text{BaTiO}_3$  と原料を大気中で仮焼成した後、80 MPa の加圧条件下で 1200 °C  $\times$  10 min にてスパークプラズマ焼結 (SPS) した。1000 °C  $\times$  2 h でアニール処理、鏡面研磨後、オゾンクリーナーによって試料表面から有機物等を除去し、コロナ放電ガンを用いて表面帯電 (分極) させた  $\text{BaTiO}_3$  圧電セラミックを作製した。

次にエタノール、イオン交換水および酢酸を 250 : 10 : 1 の体積比とした溶媒に 0.01 mol の酢酸亜鉛  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  を混合し、ZnO 前駆体溶液を調製した。分極および未分極の  $\text{BaTiO}_3$  圧電セラミックをこの前駆体溶液に 24 h 浸漬し、540 °C  $\times$  1 h で熱処理した。この圧電セラミック基材上の生成物について X 線回折および SEM-EDS を用いて評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 骨類似アパタイト結晶の成長観察

SBF 溶液中で  $\text{Na}^+$  イオンと  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンの置換が起き、TN-LNKN 基材表面に OH 基が生成することを確認した。さらに、最表面のチタン酸ナトリウム (TN) 層を介して非晶質リン酸カルシウム (ACP) 水和層が逐次活発生成することが組織観察された。

次に、その反応界面におけるイオンチャネルのトラップ機構を調べる目的で、熱刺激電流 (TSC) 測定を行ったところ、昇温過程で得られた放出電荷密度のピーク分布が熱分析 / 分光分析結果と一致し、バイオメテック形成する骨類似アパタイト結晶の成長過

程に与える表面電荷の影響を認めた。

さらに、水酸アパタイトの結晶化過程に果たす電荷の役割を議論した結果、ACPの脱水過程の操作によって、水酸アパタイトの結晶配向制御も可能との見通しを得た。そこで、表面電荷供給による結晶化反応の開始メカニズムを探る必要が生じた。

## 2) 結晶成長に及ぼす表面電荷の作用

圧電体の表面電荷供給が「結晶化反応の引き金」となるとの仮説および応用可能性を立証するために、水酸アパタイト系以外の他の機能性イオン性結晶の結晶化および組織制御に取り組んだ。すなわち、圧電体を浸漬する前駆体溶液原料を擬似液体(SBF)から目的組成イオン種を含む各種調整溶液に切り替えて、インキュベータ装置内の圧電基材上で生じる結晶合成過程を観察評価した。

別途、TSC測定によって得た圧電基材上の表面電位および電荷蓄積量から、その結晶化メカニズムを探った。その結果、調整溶液浸漬直後は圧電セラミックス基材の分極処理の有無およびその程度に依存性はなく、各種イオン性結晶における結晶核の生成速度に大きな違いは認められなかった。しかし、一旦成長開始すると、その後は結晶形状が大きく異なり、未分極試料では樹枝状に結晶成長したのに対し、分極試料では基材面に平行な優先成長が観察された。また、後者の結晶が時間経過とともに加速的に成長促進されることが初めて明らかとなった。そこで、表面電荷が作用する場合の成長モデル、すなわち、結晶先端部における物質供給に関わる結晶化速度式を新たに提案するに至った。

## (3) 酸化亜鉛 ZnO の結晶成長

顔料や医薬品の他に透明電極や半導体に应用可能な素材として脚光を浴びる酸化亜鉛(ZnO)を結晶合成する製法展開を実施した。その結果、酢酸亜鉛からなる前駆体水溶液に圧電体化したチタン酸バリウムを浸漬した後、熱処理したところ、僅か  $100\text{nC}/\text{cm}^2$  の表面電荷密度によって、ZnOが10倍以上の結晶成長速度を示すことを観察した。

総じて、圧電体の表面電荷供給による結晶化反応の誘起およびその反応促進効果について、本提案の「ピエゾ電気アシスト堆積法」は基材/生成物の材料組み合わせに特定されない普遍的な製法有効性と応用可能性をもつことを最終確認した。

## (4) まとめと今後の展望

本研究では、圧電体表面で起こる骨類似アパタイトの結晶成長過程を精査しつつ、そのメカニズムを模倣して圧電体最表面を帯電結晶面の反応場とする、新しい液相セラミックス合成法への新展開を可能とした点に特段の新規性と特色がある。これまでと全く異なる斬新な「省エネルギー製膜プロセス」への発展も見込まれる。

例えば、異方的特性の利用が望まれるイオン伝導材料、吸着材料、蛍光材料、触媒材料など、エネルギー・環境材料を環境低負荷プロセスで創成できる将来的な新技術として位置づけできる。

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計3件)

K. Kakimoto, R. Kaneko, I. Kagomiya, Grain-Size-Controlled (Li,Na,K)NbO<sub>3</sub> Ceramics Using Powder Source Classified by Centrifugal Separator, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol.51, 2012, 09LD06, <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.09LD06>

A. K. Dubey, H. Yamada, K. Kakimoto, Surface Charge Induced Enhanced Crystallization on the Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Substrate, J. Cryst. Growth, 査読有, Vol. 382, 2013, pp.7-14, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.07.026>

A. K. Dubey, H. Yamada, K. Kakimoto, Space Charge Polarization Induced Augmented in vitro Bioactivity of Piezoelectric (Na,K) NbO<sub>3</sub>, J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 114, 2013, 124701, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4822022>

### [学会発表](計13件)

山田裕晃、柿本健一、無鉛圧電基材上のアパタイト生成機構、日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2011年12月3日、名古屋

柿本健一、金子亮介、新海雄也、籠宮功、粒径制御した(Li,Na,K)NbO<sub>3</sub>セラミックスの特性評価、第29回強誘電体応用会議、2012年05月23日~2012年05月26日、京都

柿本健一、ニオブ系無鉛圧電セラミックスの最新動向、第7回材料フォーラム(招待講演)、2012年06月26日~2012年06月26日、名古屋

山田裕晃、柿本健一、籠宮功、圧電基材上における水酸アパタイトの生成機構、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム、2012年09月19日~2012年09月21日、名古屋

柿本健一、ニオブ系無鉛圧電セラミックスの機能とプロセッシング、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム(招待講演)、2012年09月19日~2012年09月21日、名古屋

T. Hayakawa, K. Kakimoto, I. Kagomiya, High-temperature Electrical Properties of (Na,K)NbO<sub>3</sub>-based Ceramics under DC Electric Field, 5th Int. Symp. on Designing, Processing & Properties of

Adv.Eng. Mater., 2012 年 11 月 05 日 ~  
2012 年 11 月 08 日, Toyohashi, Japan  
柿本健一、ニオブ系無鉛圧電セラミック  
スの材料設計に関する研究、日本セラミッ  
クス協会東海支部学術研究発表会(招待講  
演) 2012 年 12 月 01 日 ~ 2012 年 12 月 01  
日、名古屋

K. Kakimoto, Challenges for Lead-free  
Piezoelectric Ceramics in Alkali  
Niobate System, 10th Pacific Rim Conf.  
on Ceram and Glass Techn., 2013 年 06  
月 02 日 ~ 2013 年 06 月 07 日、California,  
USA

K. Kakimoto, K. Hattori, I. Kagomiya,  
Engineering of Lead-free Piezoelectric  
(Na,K)NbO<sub>3</sub> Ceramics and Film via  
Aqueous-based Chelate Precursor, 13th  
Int. Conf. of the Eur. Ceram. Soc., 2013  
年 06 月 23 日 ~ 2013 年 06 月 27 日, Limoges,  
France

K. Kakimoto, Ceramic Processing and  
Evaluation of (Na,K)NbO<sub>3</sub>-based  
Lead-free Piezoelectrics, 12th Int.  
Conf. on Ceram. Processing Sci. (招待  
講演), 2013 年 08 月 04 日 ~ 2013 年 08  
月 07 日, Oregon, USA

柿本健一、無鉛圧電セラミックスの多機  
能性:電子部品から創エネルギーおよび医  
用材料、粉体粉末冶金協会平成 25 年度秋  
季大会(招待講演) 2013 年 11 月 27 日 ~  
2013 年 11 月 29 日、名古屋

A. K. Dubey, K. Kakimoto, Enhanced  
Polarizability of Hydroxyapatite using  
the Design Concept of Functionally  
Graded Materials with Sodium Potassium  
Niobate, 13th Asian Bioceramics Symp.,  
2013 年 12 月 04 日 ~ 2013 年 12 月 06 日、  
Kyoto, Japan

大山裕斗、柿本健一、表面電荷をもつ BaTiO<sub>3</sub>  
基材上での ZnO 合成、日本セラミックス協  
会 2014 年会、2014 年 03 月 17 日 ~ 2014  
年 03 月 19 日、横浜

[図書](計1件)

柿本健一(分担執筆)、工業製品技術協会、  
セラミックデータブック 2012、2012、158

## 6. 研究組織

研究代表者

柿本 健一 (KAKIMOTO, Ken-ichi)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 4 0 3 3 5 0 8 9