University of Tsukuba 筑波大学

日時： 2015年12月11日（金）
場所： 工学院大学　新宿校舎

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 -

本日の講演会スライドは、明日12/12（土）午後以降にホームページからダウンロード可能です

鈴木義和　検索

筑波大学 数理物質系物質工学域

鈴木　義和

ものづくりイノベーション　―住環境を支える材料と技術―

suzuki@ims.tsukuba.ac.jp

栃木県佐野市　大叶鉱山（吉澤石灰工業）

資源に乏しいと言われる日本でも、
こんなに良質の石灰石・ドロマイトが産出します
2008年12月

北九州　吉田鉱山（ウメザキマテリアル）
2010年8月

資源に乏しいと言われる日本でも、
こんなに良質の石灰石が産出します

0.　炭酸塩原料研究のきっかけ

＠大阪大学産業科学研究所

炭酸塩原料：ドロマイト$CaMg(CO_3)_2$との出会い

- 米Rockwell Science Center　Peter E. D. Morgan先生が
  阪大産研の客員教授として1996年9月から12月にかけて来日
- Morgan先生の客員期間中、弟子入り。その後も共同研究を実施

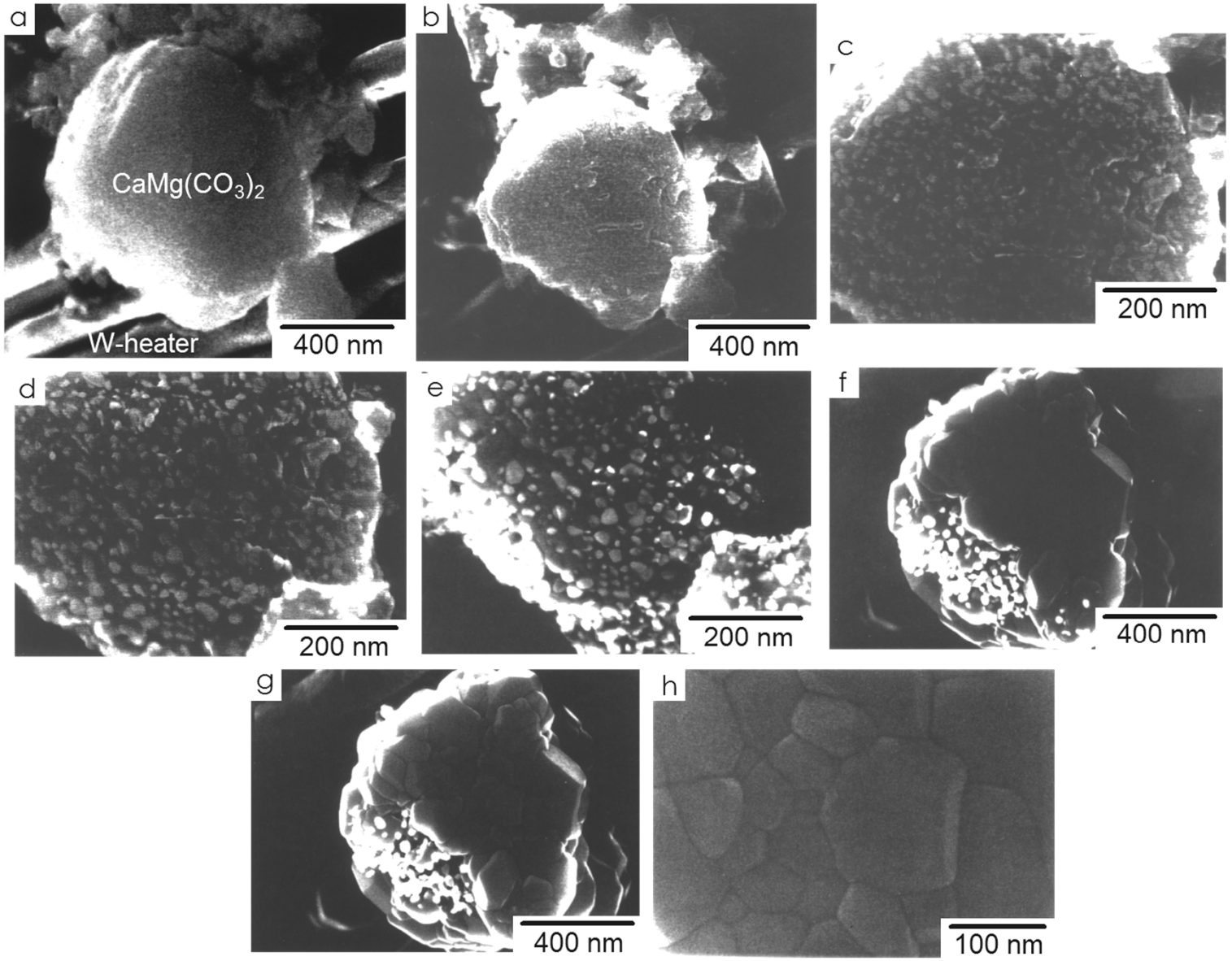
欧米的なサイエンスに対する考え方、無機材料化学、
結晶学の面白さ、深さを教えて頂く

・天然ドロマイト（$CaMg(CO_3)_2$）の熱分解による、CaO/MgOナノ複合材料の創製
・高純度天然ドロマイト粉末X線回折パターンの精密化　*Powder Diffraction*, **13** [4] 216-221 (1998).

この期間の共同研究を元に、後に名工研入所後も共同研究を行う

$CaMg(CO_3)_2$の熱分解反応焼結挙動の高温SEMその場観察

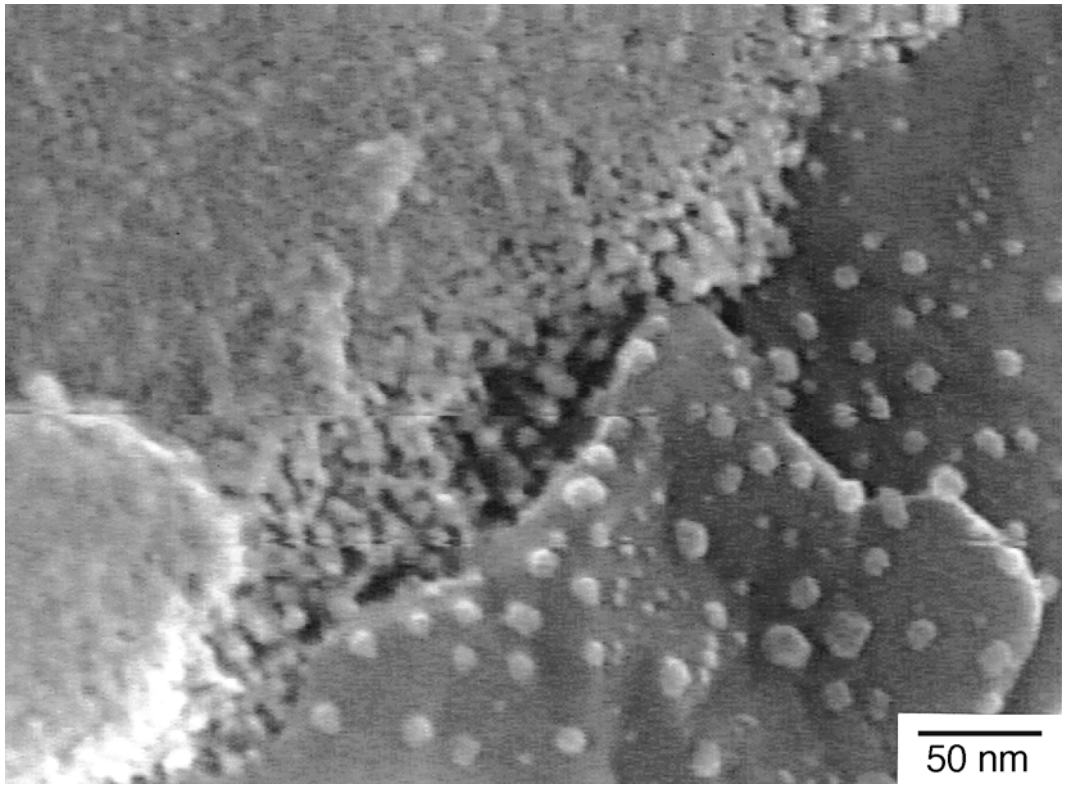
1996～97



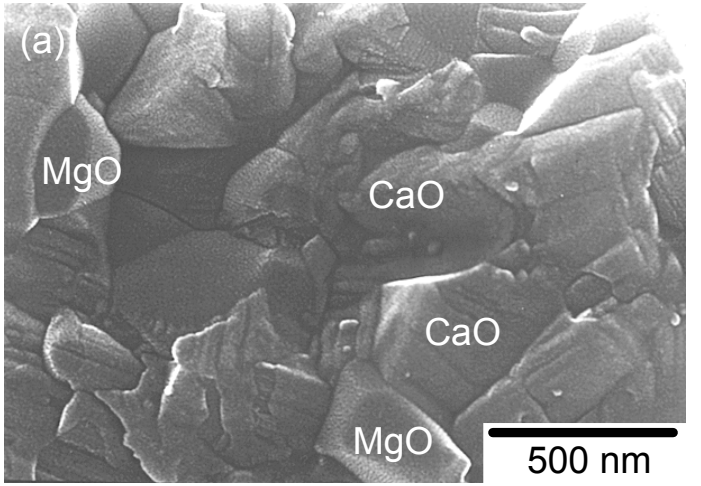
Y. Suzuki et al., J. Am. Ceram. Soc, **80** [11] 2949-2953 (1997).

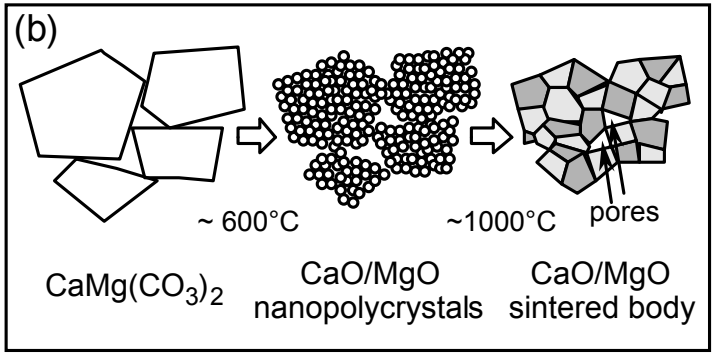
天然鉱物を原料としたナノ複合材料の研究

熱分解中に形成される、CaO-MgOナノ結晶



CaO/MgOナノ複合材料





Y. Suzuki et al., J. Am. Ceram. Soc, **80** [11] 2949-2953 (1997).

１．　セラミックス多孔体研究のきっかけ

＠工技院名工研/産総研シナジー研

セラミックス多孔体研究のきっかけ

1998年に名古屋工業技術研究所（当時）に入所。大司ラボ（超変形機能研究室）に所属。ジルコニア系複合材料のその場合成や超変形に従事。

・・・シナジーセラミックスプロジェクト（第１期）の最終年度であり、「シナジーっていい装置が一杯あっていいなぁ」、とうらやましく思いながら、オブザーバー的に研究会には参加

ZrO_2-MgO系一方向凝固のリーチングからスタート

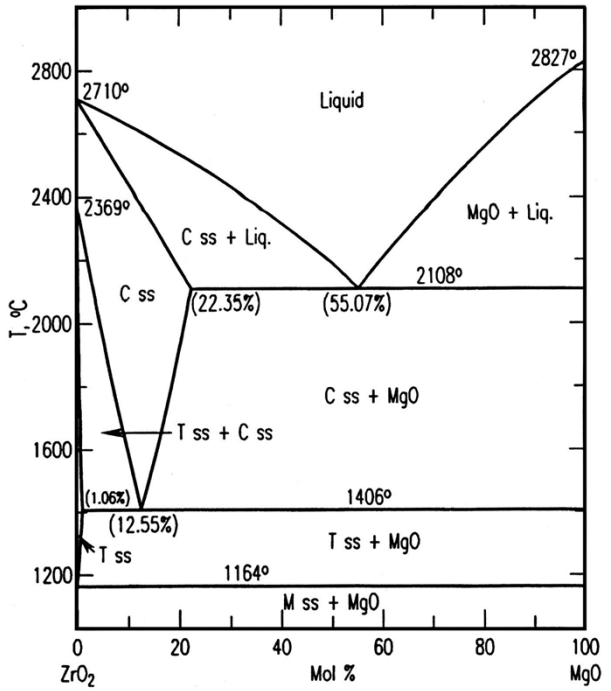
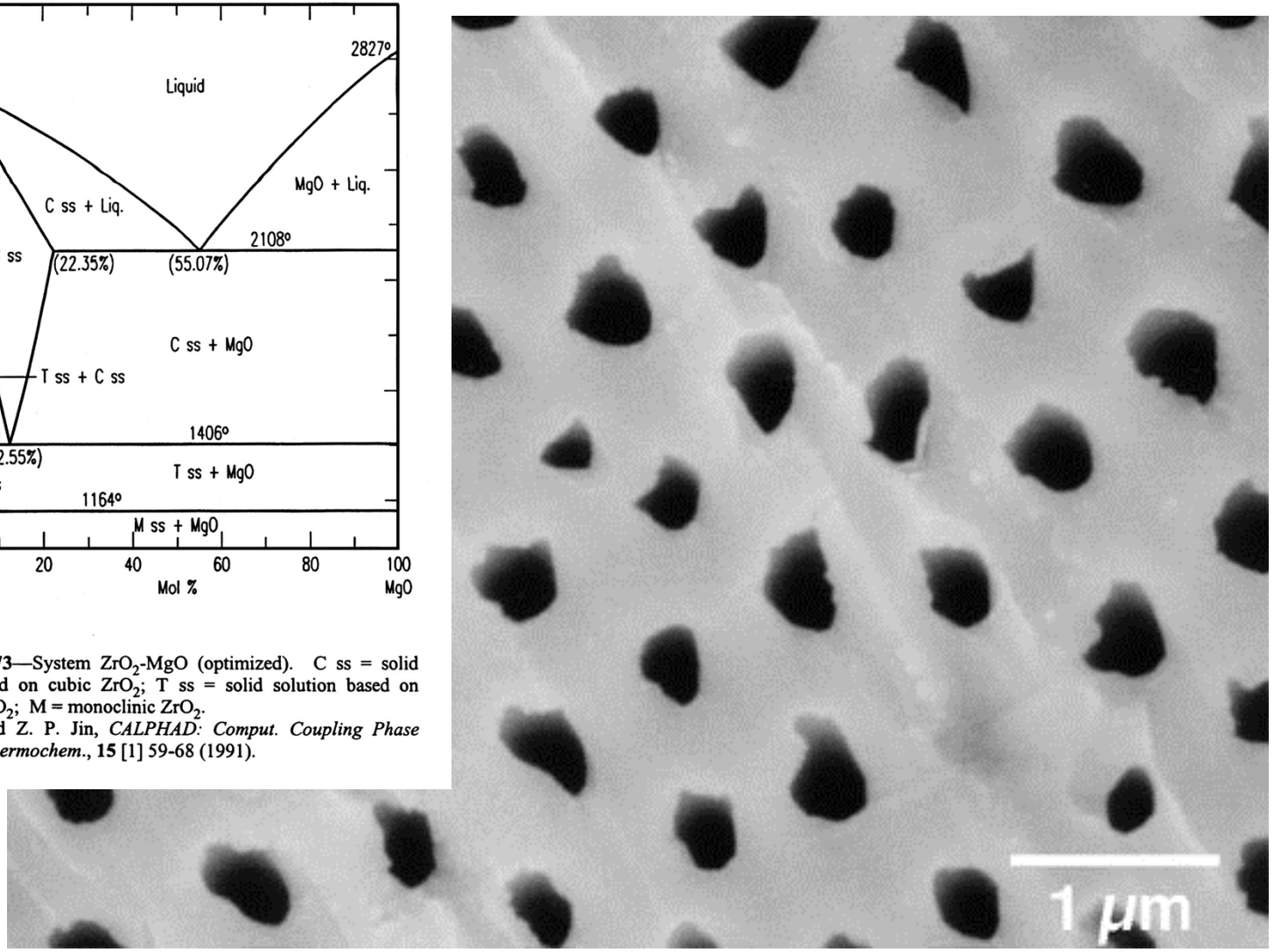


Fig. **Zr-073**—System ZrO_2-MgO (optimized). C ss = solid solution based on cubic ZrO_2; T ss = solid solution based on tetragonal ZrO_2; M = monoclinic ZrO_2.
Y. Du and Z. P. Jin, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, **15** [1] 59-68 (1991).



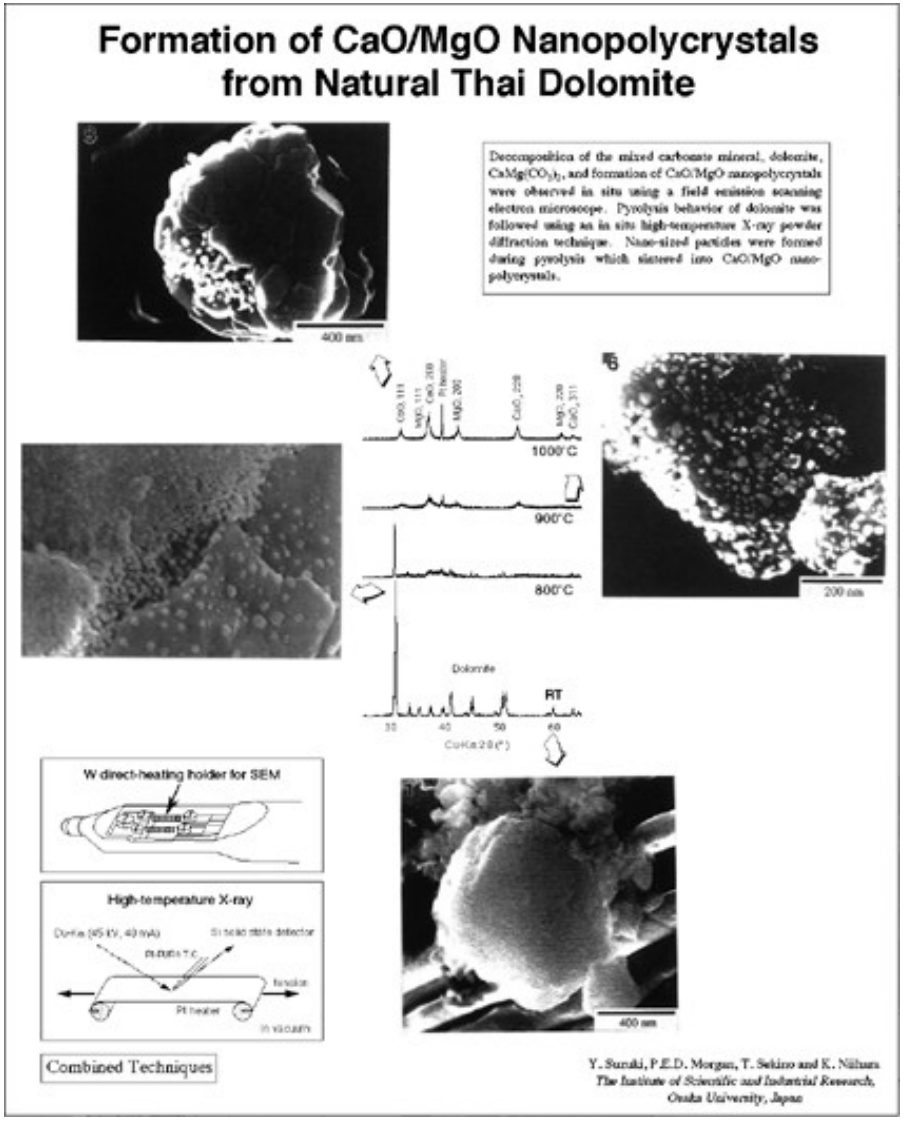
Y. Suzuki et al., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **21** [4] 19-24 (2000). 1999年12月

非常にきれいな構造が得られるものの、量産は難しい・・・　やっぱり溶融よりは焼結？

そういえば・・・

ドロマイト（苦灰石）$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaO + MgO + 2CO_2\uparrow$

学生時代のサブテーマ・・・ ドロマイトの熱分解



名工研での初期テーマ： 緻密質$CaZrO_3$/MgO

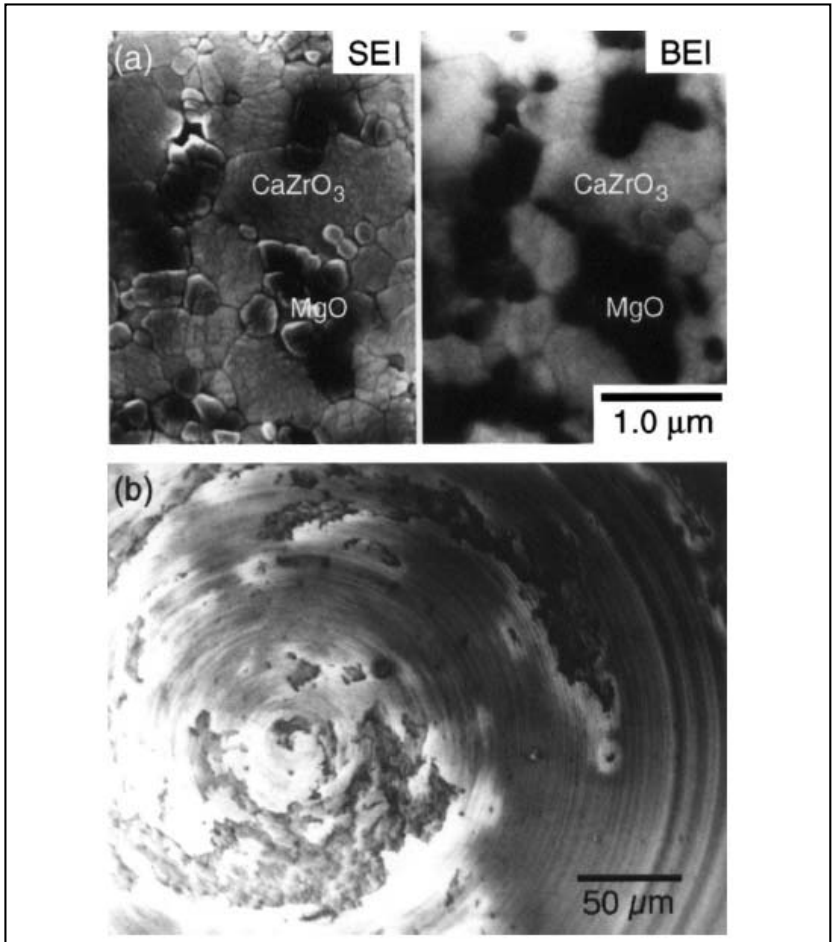
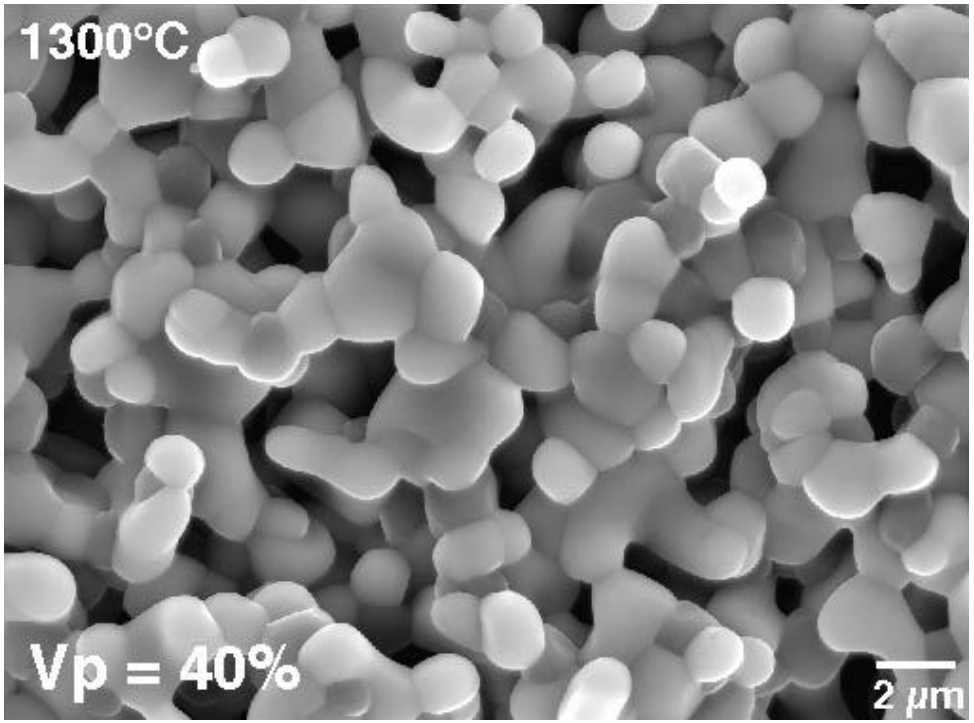


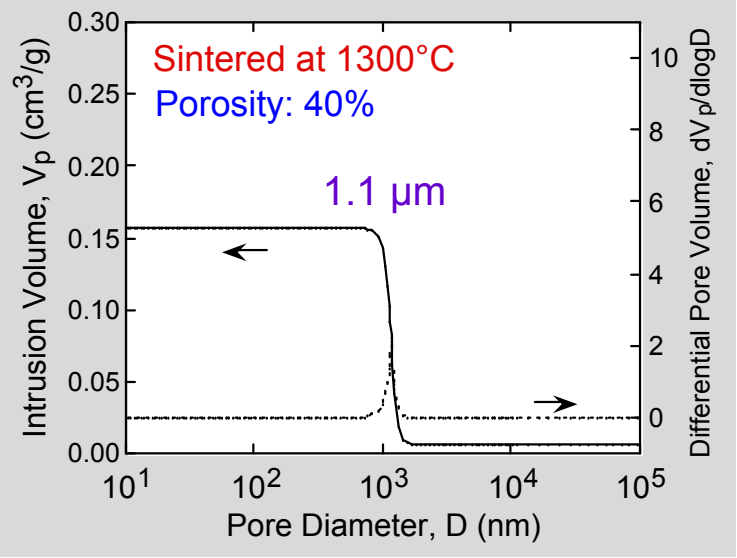
Fig. 5. SEM micrographs of the $CaZrO_3$/MgO in situ nanocomposite produced by hot-pressing (1400°C, 1 h, 50 MPa, in vacuum). (a) A thermally etched surface: secondary electron image (left) and back-scattered electron image (right), and (b) bottom of the machined hole using an ordinary WC–Co drill. Plastic smearing was observed, indicating that the composite can quasiplastically deform during machining.

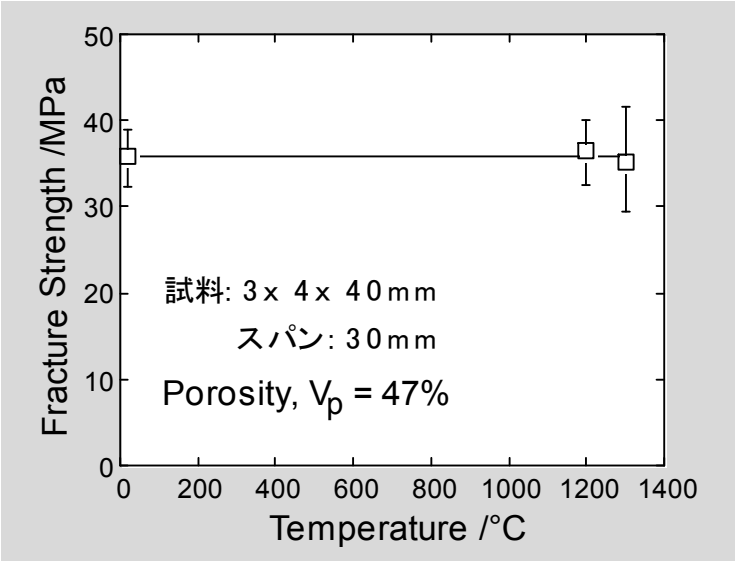
三次元ネットワーク構造を有する$CaZrO_3$/MgO多孔質複合材料

1999～2002

3次元ネットワーク構造と
非常にシャープな気孔径分布、優れた高温特性





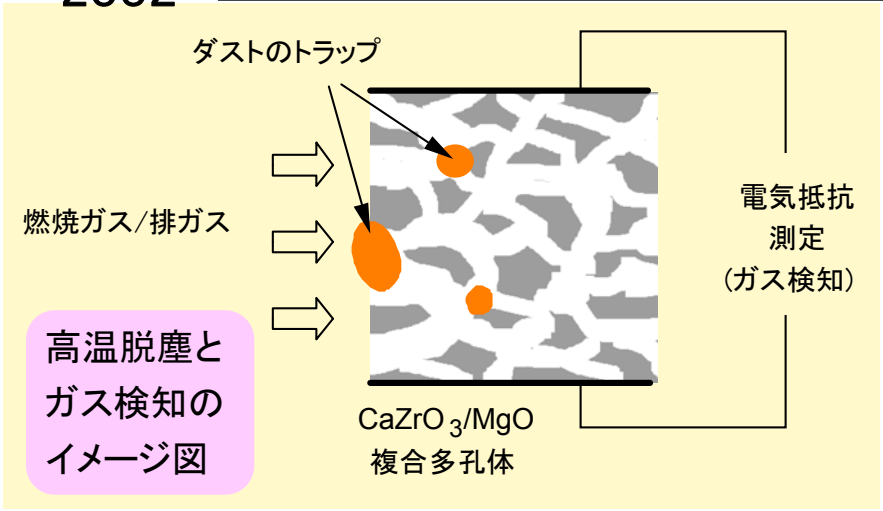


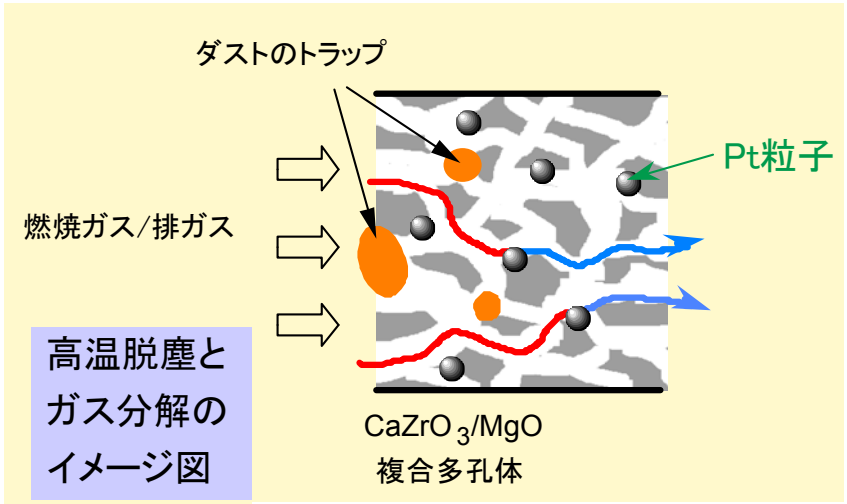
「その後どうですか？」と
今も製品化の問い合わせがきます
（「材料が世の中に出るには10年」は本当！？）

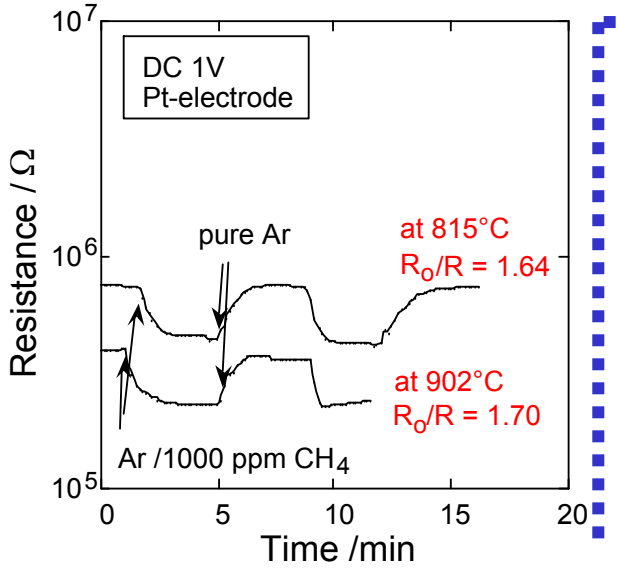
三次元ネットワーク構造を有する$CaZrO_3$/MgO多孔質複合材料

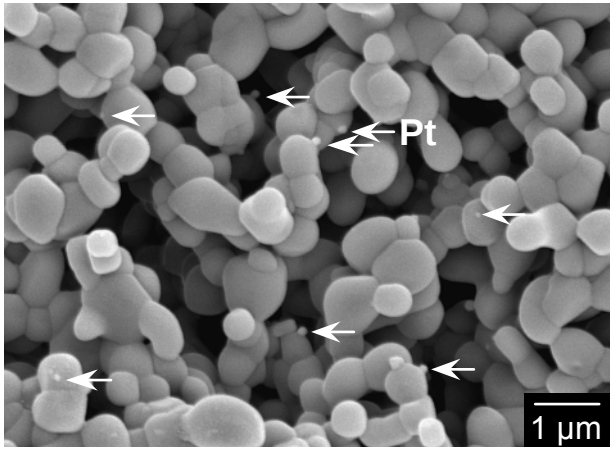
1999～2002

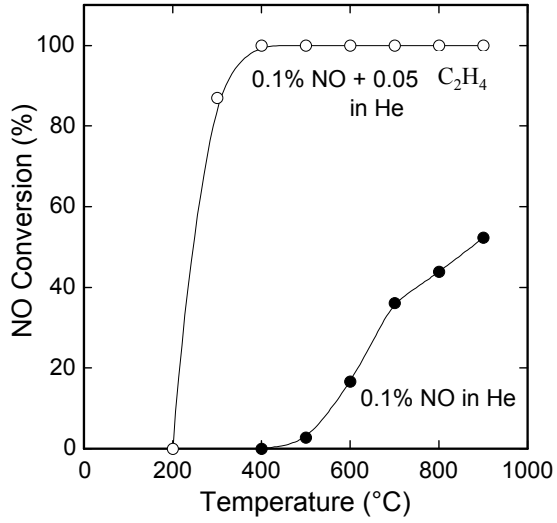
多機能調和型多孔体の実現へ　高温脱塵・ガス検知・ガス分解











鈴木、淡野、大司ら（産総研）

三次元ネットワーク構造を有する $CaZrO_3$/MgO多孔質複合材料の開発

１９９９～２００２

多孔質セラミックス

耐熱性向上、安価に

名工研、フィルター向け

工業技術院名古屋工業技術研究所の鈴木義和研究員らのグループは高温排ガスの微粒子を除去するフィルターに適した多孔質セラミックスを開発した。在来品よりも高温での安定性に優れているうえ、安価な原料を使って短時間で製造でき、製造時や廃棄後に環境に与える影響も少ない。今後、セラミックスの表面に触媒を付け加えるなど、高機能化に取り組む。

環境への負荷小さく

名工研が開発した多孔質セラミックス（電子顕微鏡写真）

新セラミックスは天然鉱物のドロマイトと酸化ジルコニウムを一対一の割合で混合、微量のフッ化リチウムを添加して粉砕・混合した後に約二千気圧の高圧で成形し、大気中で二時間、千百―千四百度で加熱して作った。

できたセラミックスはジルコン酸カルシウムと酸化マグネシウムの微粒子が強く結び付いた三次元の網目構造で、内部には差し渡しがおよそ一マイクロメートル（一マイクロメートルは百万分の一メートル）の均一なすき間があいている。このすき間は熱処理工程で二酸化炭素が気泡となってセラミックスの外へと抜け出した結果で、大きさは十マイクロメートルくらいまで自由に制御できる。

セ氏千三百度を上回る高温に耐える性能を確認した。均一な多孔質で耐熱性にも優れるため、バスやトラックのディーゼルエンジンや石炭ガス火力発電、高温ゴミ焼却炉などに取り付けて有害な微粒子を除去するフィルターに利用できる。

現在の高温排ガス用フィルターは酸化アルミニウムやコーディエライトなどのセラミックス製が主流。これらは製造プロセスが複雑で半日から数日もかかるほか、多孔質に加工するために樹脂の微粒子を混ぜて焼き固めるので、製造工程で有害なガスが発生する問題があった。また千三百度を超える高温での安定性が不十分とされている。

新セラミックスの原料は天然の鉱物で、樹脂や有機溶媒などをまったく使わずに済むので環境に対する負荷が小さく、短時間でできるためエネルギー消費も抑えられる。廃棄後の環境汚染の恐れも少ないという。

1.　日経産業新聞
2000/3/29

【第三種郵便物認可】

名工研

排ガス浄化の新材料

高機能セラミックス　NOxを50%分解

産業技術総合研究所名古屋工業技術研究所の鈴木義和研究員らのグループは、排ガスから環境汚染の原因となる微粒子を除去し、同時にメタンガスの検知や窒素酸化物（NOx）の分解もできる、高機能セラミックス材料を開発した。セ氏千三百度の高温でも強度が低下せず、製造方法も簡便で、ゴミ焼却炉やディーゼルエンジン、石炭ガス火力発電などの排ガス浄化に応用が期待される。

新材料は天然鉱物のドロマイトと酸化ジルコニウム、酸化白金を粉砕して混合し、高圧で成形したうえ、加熱処理して作る。セラミックスは直径約一マイクロメートル（一マイクロメートルは百万分の一メートル）の細かい気孔が網の目状にあいており、表面が白金の微粒子で覆われている。従来方法では白金をコーティングするのに比べて装置が簡便で、環境を汚染する廃液が生じないメリットがある。

新材料の性能を試したところ、ヘリウムガス中のNOxを最大で約五〇%分解することを確認した。さらに、新材料に用いられている酸化ジルコニウムは、表面にメタンが吸着すると電気抵抗が下がる性質があり、メタンガスの計測にも利用できる。

研究グループは、新材料はゴミ焼却炉などで、高温の排ガスから粉じんを除去すると同時にNOxを分解、メタンガス濃度を測定して燃焼条件を調節できる、高機能のフィルターに応用できると見ている。

5.　日経産業新聞
2001/3/6

新聞紙面にも数多く取り上げられ注目される。

$CaZrO_3$/MgO多孔体は
米国でも基本特許を取得

国内メーカーが追試
技術移転

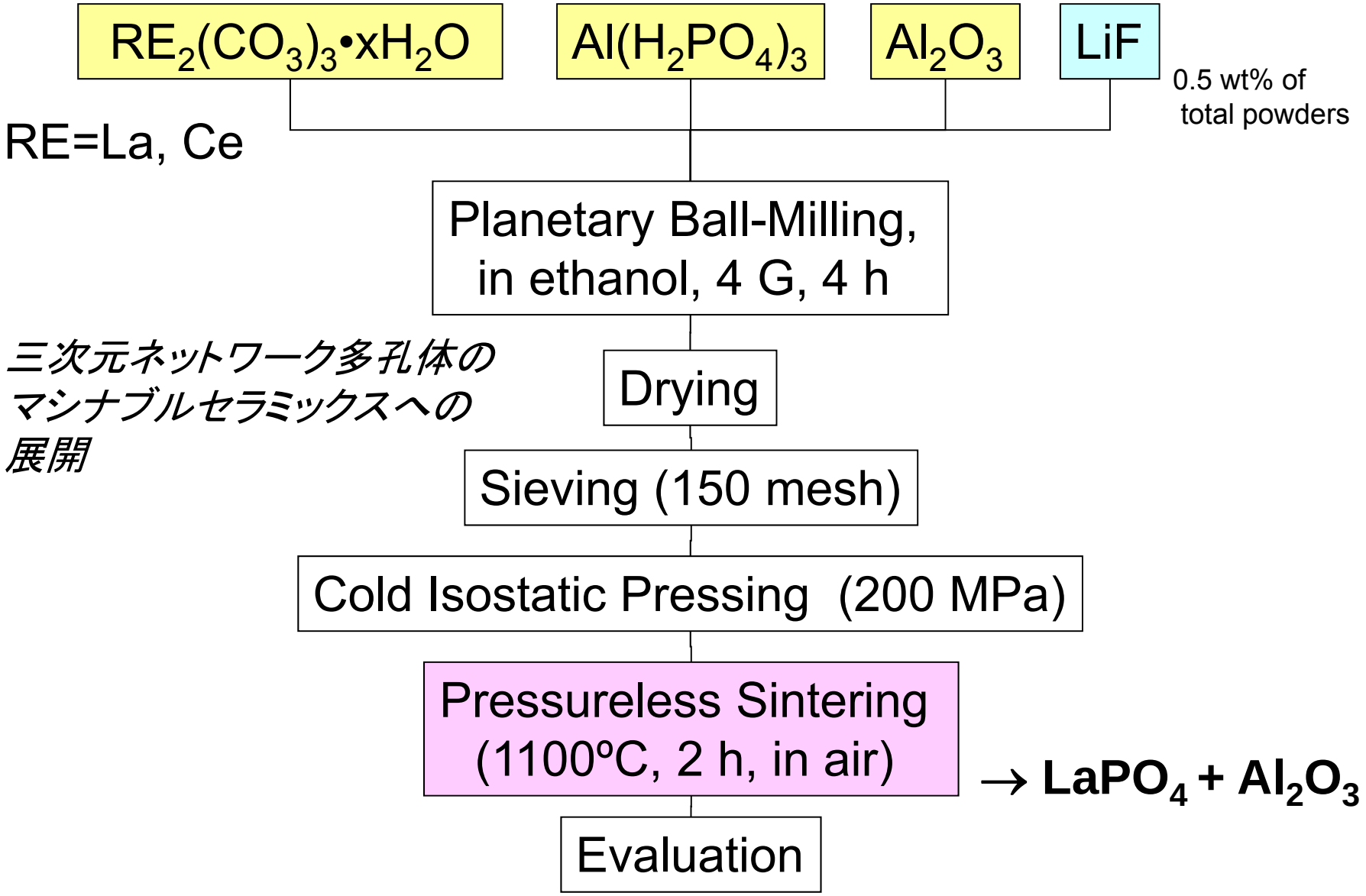
２．　熱分解反応焼結の拡張

＠京都大学エネルギー理工学研究所

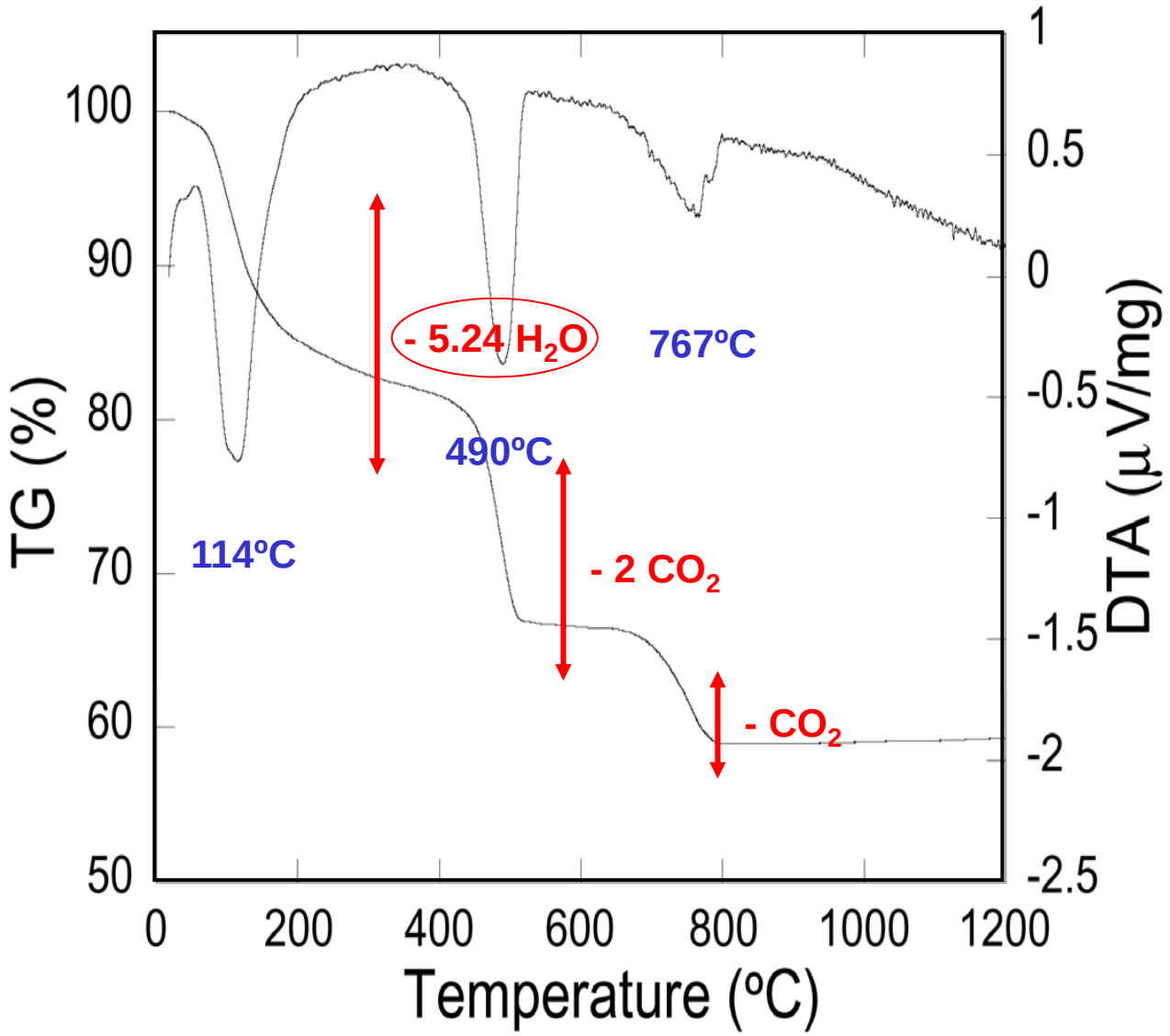
Experimental Procedure: $Al_2O_3/REPO_4$

2004-2006

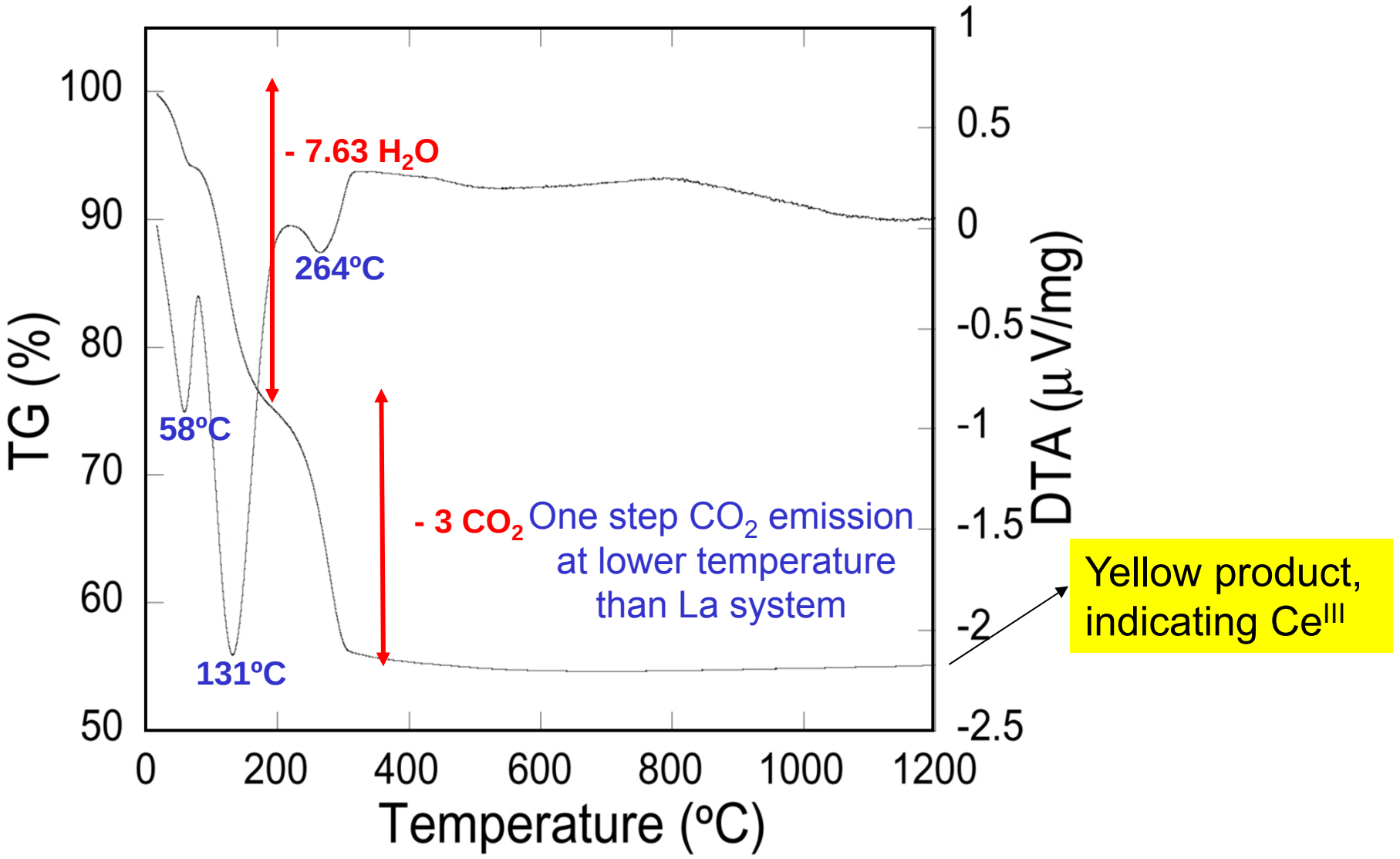
(Al_2O_3/20 vol%$REPO_4$)



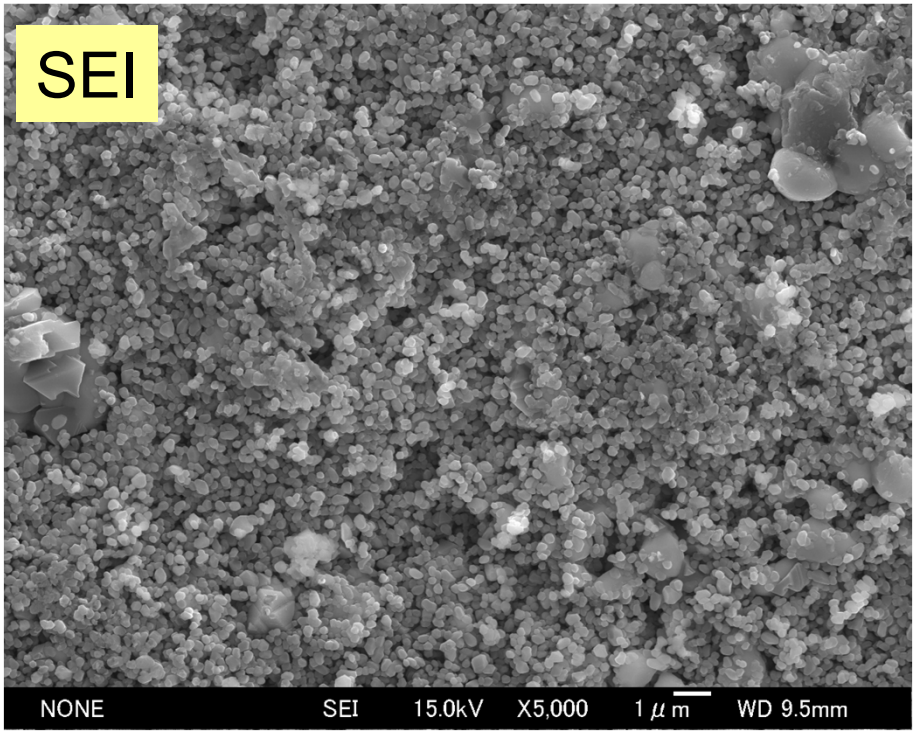
TG-DTA Curves: $La_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$

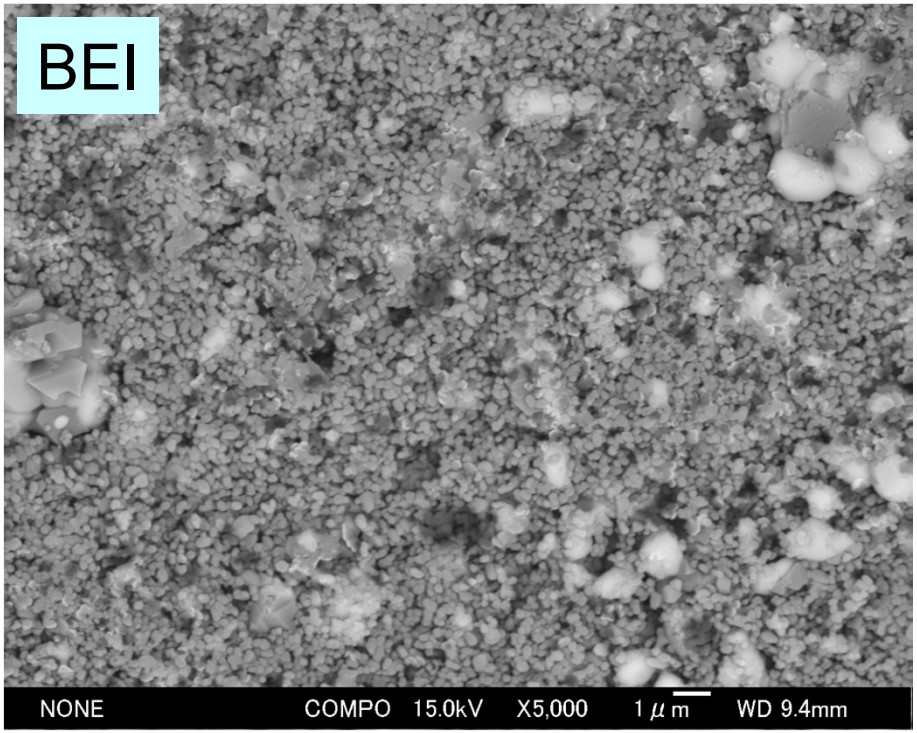


TG-DTA Curves: $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$



$Al_2O_3/LaPO_4$: Microstructure





- Relatively large grains (~0.5-2 μm) are mostly $LaPO_4$
- Some large Al_2O_3 also found but still less than ~2 μm.

Pore size distribution

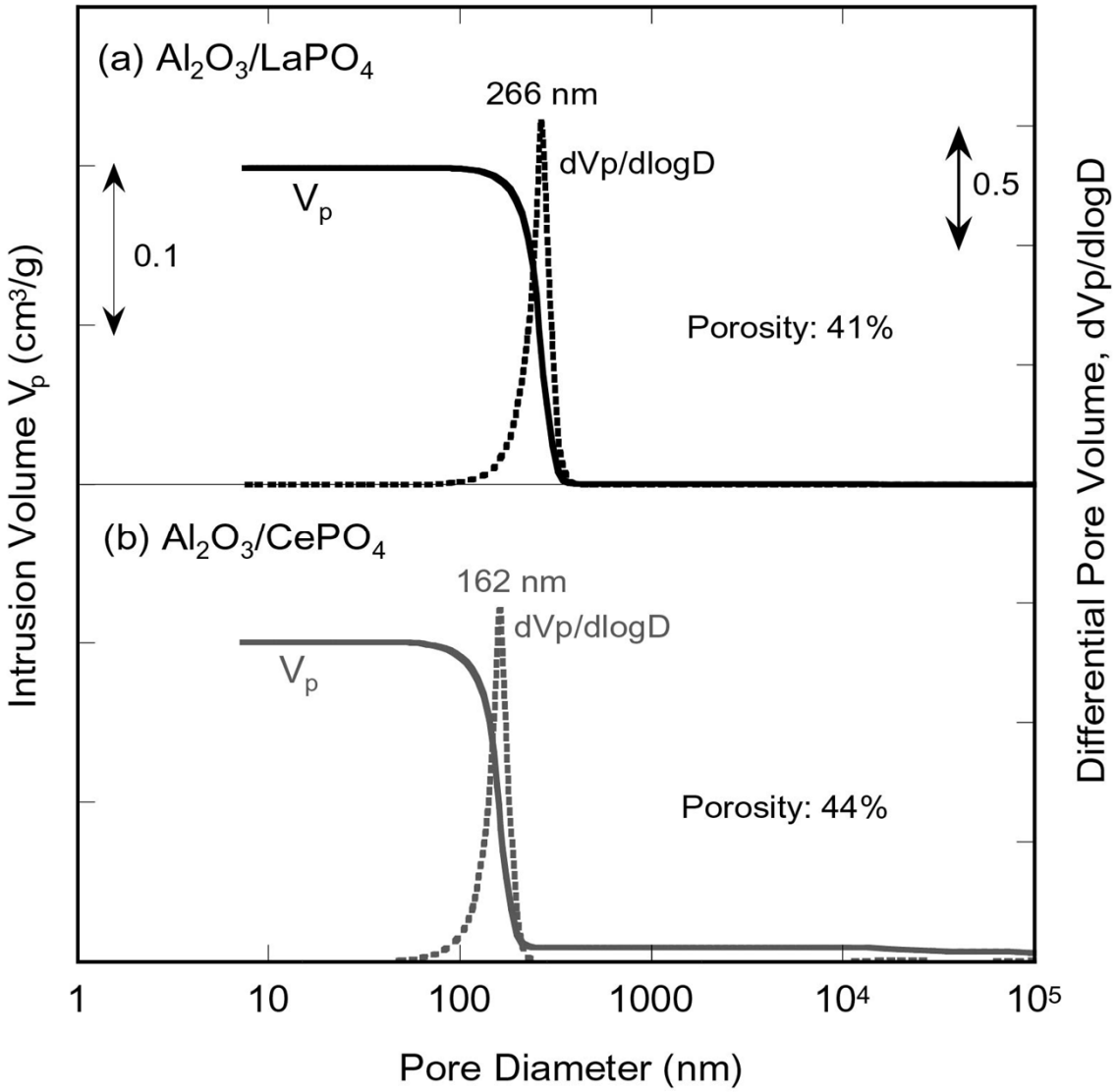


Fig. Pore size distribution determined by mercury porosimetry for (a) Al_2O_3/20vol% $LaPO_4$ and (b)Al_2O_3/20vol% $CePO_4$ porous composites.

Surface areas calculated by mercury porosimetry were 3.33 m^2/g and 5.31 m^2/g, respectively.

３．　熱分解反応焼結の新展開（１）

Uniformly Porous Composite から Uniformly Porous Ceramics への拡張

「三次元ネットワーク型多孔質セラミックス」

単相でも非常にシャープな細孔径分布　／　異方性低熱膨張材料

従来のDPF材料と第３世代DPF材料

現在、DPF材料としては低熱膨張・低コスト・軽量性を特徴とする第１世代のコーディエライト多孔体、また、より高温でのPM燃焼除去を可能とし、高強度で乗用車に適した第２世代のSiC多孔体が主に用いられている。しかしながら、「低熱膨張・低コスト・高耐熱性・高強度」を同時に満たす第３世代についてはいまだ開発途上であり、ムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)やチタン酸アルミニウム（Al_2TiO_5, AT）等の複酸化物を中心に材料探索が進められている

	第1世代	第2世代	第3世代（開発目標） *Advanced and well-balanced*
材料系	Cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)	SiC	高融点複酸化物が有望？ 研究例　ムライト チタン酸アルミニウム等
コスト	◎ （天然原料利用可）	× （高温･雰囲気焼成必要）	○～◎（大気中焼成可）
耐熱性	△	◎	○～◎（高融点酸化物？）
化学的安定性	◎	○	○～◎
耐熱衝撃性	◎	○	○～◎
機械的特性	△	◎	○～◎
備考	バス、大型車など	（高速）乗用車	バイオディーゼルなどの多様な燃料、より厳しい環境規制への対応、低コスト化

Related natural mineral: $Mg_{0.5}Fe_{0.5}Ti_2O_5$ (armalcolite)

Armstrong + Aldrin + Collins at Apollo 11 mission
Lunar rook (also found in Earth): $MgTi_2O_5$ is a synthetic end-member

NASA

Natural armalcolite (Russia), http://www.cafemom.com/

擬ブルッカイト構造, M_3O_5

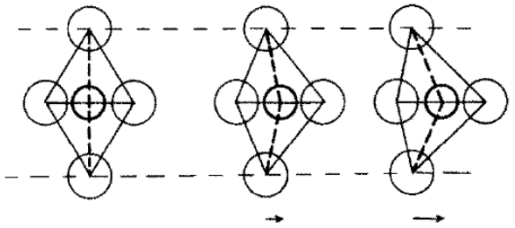
TABLE II

LATTICE CONSTANTS AND LINEAR THERMAL EXPANSION COEFFICIENTS OF PSEUDOBROOKITE-TYPE COMPOUNDS

Compound	Lattice constants (Å) at			Linear thermal expansion ($\times 10^{-6}$/°C)	
	20°C	520°C	1020°C	20–520°C	20–1020°C
Al_2TiO_5	$a=$ 3.5875	3.5823	3.5768	$\beta_a=-2.9\pm0.2$	-3.0 ± 0.3
	$b=$ 9.4237	9.4721	9.5339	$\beta_b=$ 10.3±0.6	11.8±0.6
"AT"	$c=$ 9.6291	9.7262	9.8393	$\beta_c=$ 20.1±1.0	21.8±1.1
Ga_2TiO_5	$a=$ 3.6174	3.6127	decomposes	$\beta_a=-2.6\pm0.2$	
	$b=$ 9.8196	9.8613		$\beta_b=$ 8.5±0.5	
	$c=$ 10.0054	10.1020		$\beta_c=$ 19.3±1.0	
Fe_2TiO_5	$a=$ 3.7385	3.7399	3.7406	$\beta_a=$ 0.7±0.1	0.6±0.1
	$b=$ 9.7954	9.8434	9.8947	$\beta_b=$ 9.8±0.6	10.1±0.6
	$c=$ 9.9853	10.0577	10.1485	$\beta_c=$ 14.6±0.7	16.3±0.8
$MgTi_2O_5$	$a=$ 3.7442	3.7486	3.7529	$\beta_a=$ 2.3±0.2	2.3±0.2
	$b=$ 9.7363	9.7755	9.8418	$\beta_b=$ 8.1±0.4	10.8±0.5
"MT_2"	$c=$ 9.9870	10.0526	10.1450	$\beta_c=$ 13.2±0.7	15.9±0.8
$MgTi_{1.6}Zr_{0.4}O_5$	$a=$ 3.7646	3.7685	3.7740	$\beta_a=$ 2.1±0.1	2.5±0.2
	$b=$ 9.8159	9.8698	3.9202	$\beta_b=$ 11.0±0.6	10.6±0.7
	$c=$ 10.0458	10.1175	10.2078	$\beta_c=$ 14.3±0.7	16.2±0.6
$MgFeNbO_5$	$a=$ 3.7771	3.7810	decomposes	$\beta_a=$ 2.1±0.2	
	$b=$ 9.9858	10.0174		$\beta_b=$ 6.4±0.5	
	$c=$ 10.1868	10.2589		$\beta_c=$ 14.1±0.7	
$MgFeTaO_5$	$a=$ 3.7879	3.7901	3.7953	$\beta_a=$ 1.2±0.2	1.9±0.2
	$b=$ 9.9988	10.0373	10.0896	$\beta_b=$ 7.8±0.5	9.1±0.6
	$c=$ 10.1790	10.2396	10.3185	$\beta_c=$ 12.1±0.7	13.7±0.9

G. Bayer, *J. Less-Common Metal*, **24**, 129-138 (1971).

Negative thermal expansion due to anisotropic distortion of octahedra

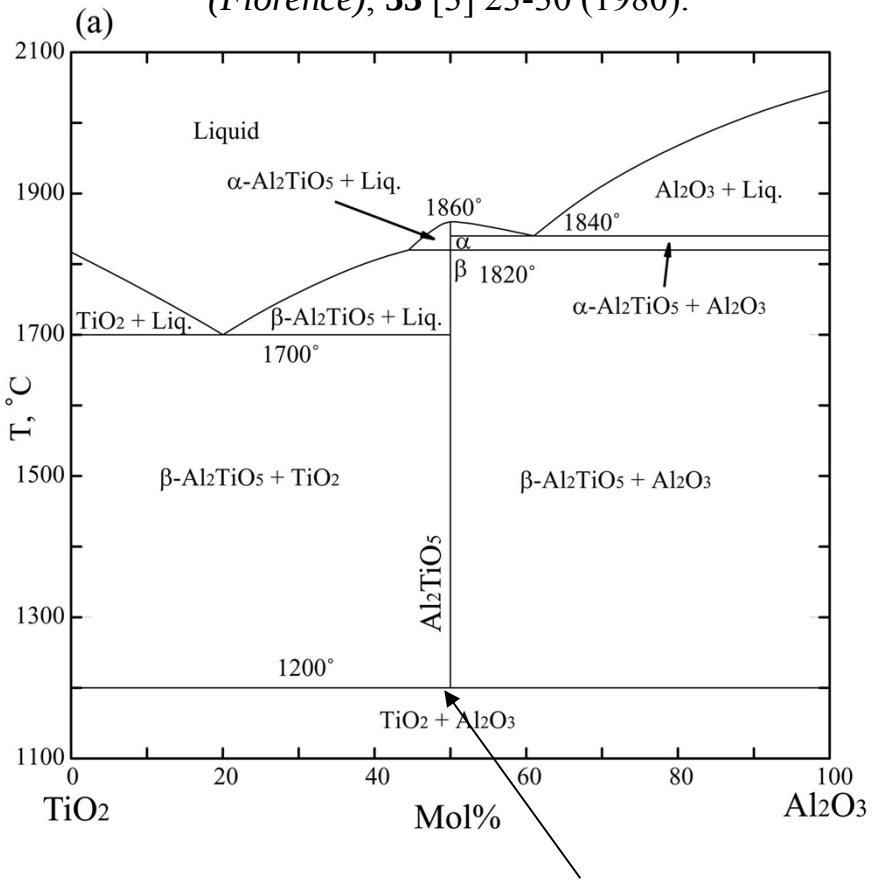


Small thermal expansion (less anisotropic than AT)

Note:
Recent JCPDS-ICDD database uses different a, b, c axes setting

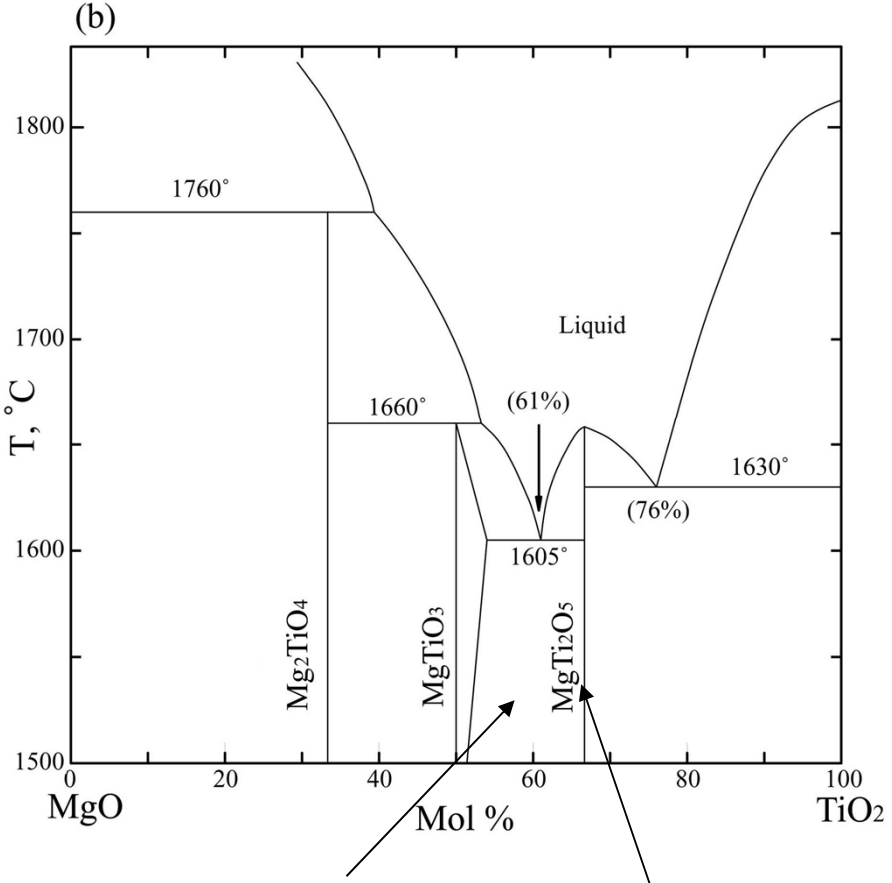
Al_2O_3-TiO_2系およびMgO-TiO_2系の状態図

P. Pena, S. DeAza, , *Ceramica (Florence)*, **33** [3] 23-30 (1980).



結晶構造の大きなひずみがあり、1200℃以下では準安定相。高温での使用中に熱分解が起きてしまう。

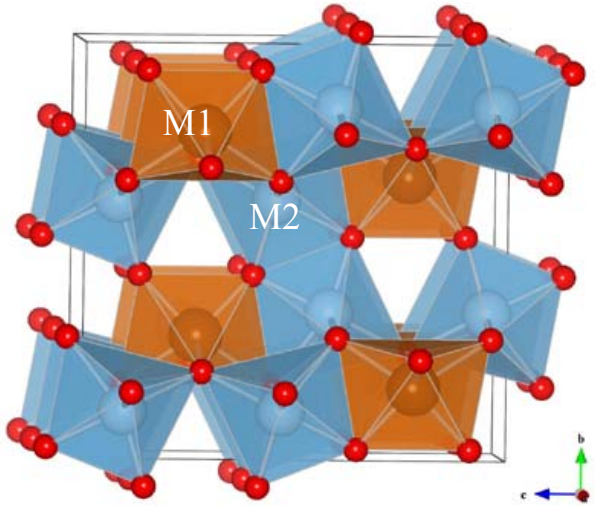
I. Shindo, *J. Cryst. Growth*, **50** [4] 839-851 (1980).



$Mg_2TiO_5/MgTiO_3$ 複合領域

擬ブルッカイト構造がATよりも安定

$MgTi_2O_5$ (MT_2, Magnesium dititanate, Karrooite)



VESTA ver.2 was used for the drawing

- Pseudobrookite-type structure
  orthorhombic, same as Al_2TiO_5 (AT)
- Synthetic mineral (end-member):
  "Mg-pseudobrookite"

Fe_2TiO_5(pseudobrookite)-$FeTi_2O_5$ (ferropseudobrookite)-$Mg_{0.5}Fe_{0.5}Ti_2O_5$ (armalcolite)

- Relatively low thermal expansion as oxide (~ 6 ppm@1000° C)

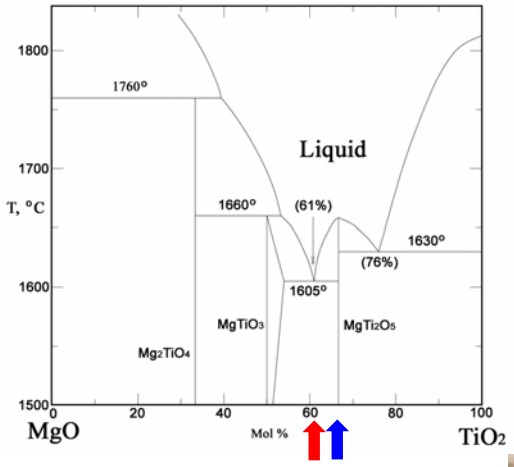
(Caused by distorted MO_6-octahedra)

- Lower thermal expansion anisotropy ($MgTi_2O_5 < Al_2TiO_5$)
- Lower microcrack density ($MgTi_2O_5 < Al_2TiO_5$)
- Higher stability of pseudobrookite phase ($MgTi_2O_5 > Al_2TiO_5$)
- Not so widely studied as Al_2TiO_5 ($MgTi_2O_5 < Al_2TiO_5$)

実験方法

$MgCO_3$ (basic) | TiO_2 | LiF 0.5 wt.% (mineralizer)

External pore-forming agent is not needed



Planetary ball-milling

Drying

Sieving — HT-XRD

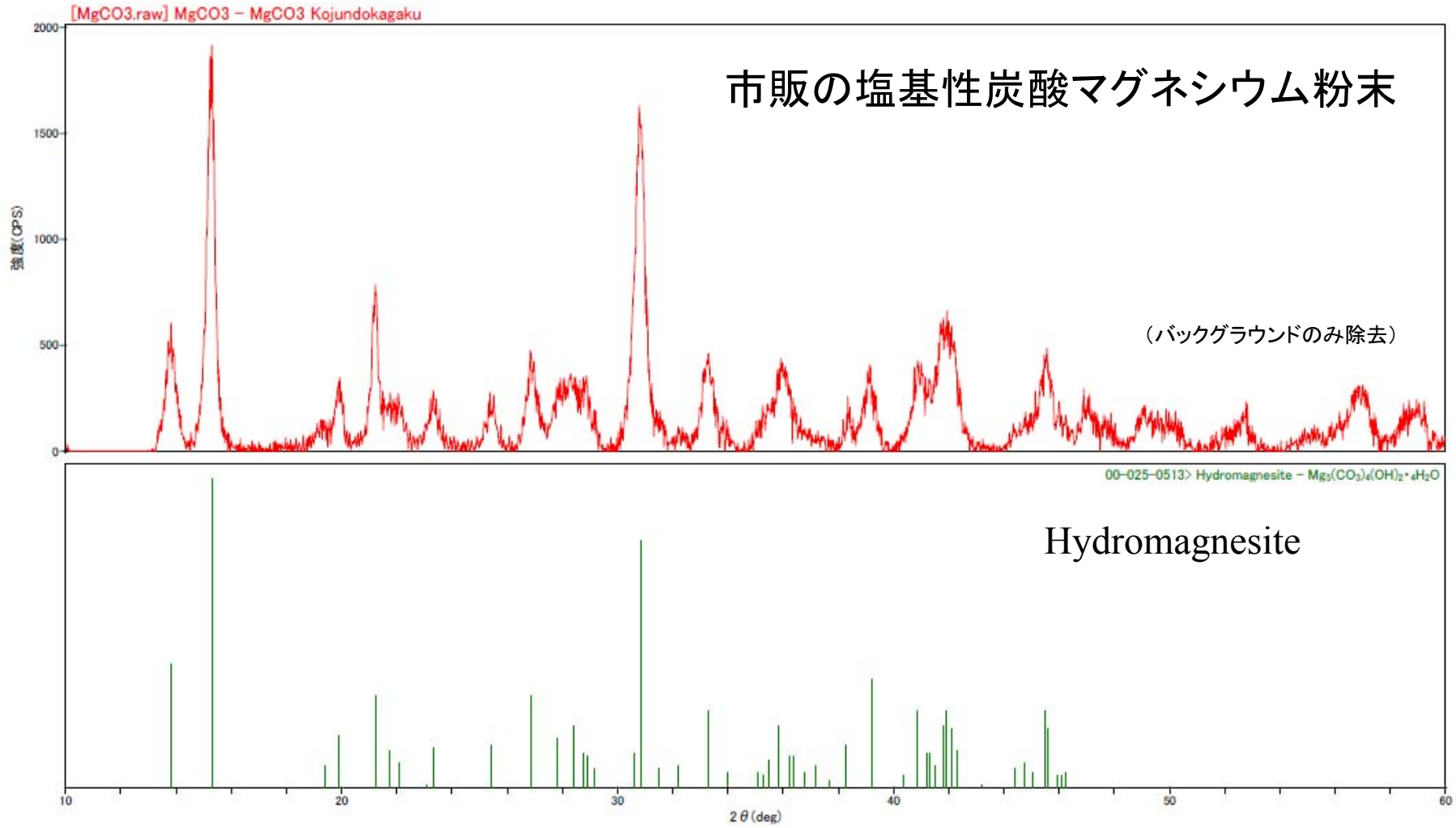
CIP forming

Sintering in air

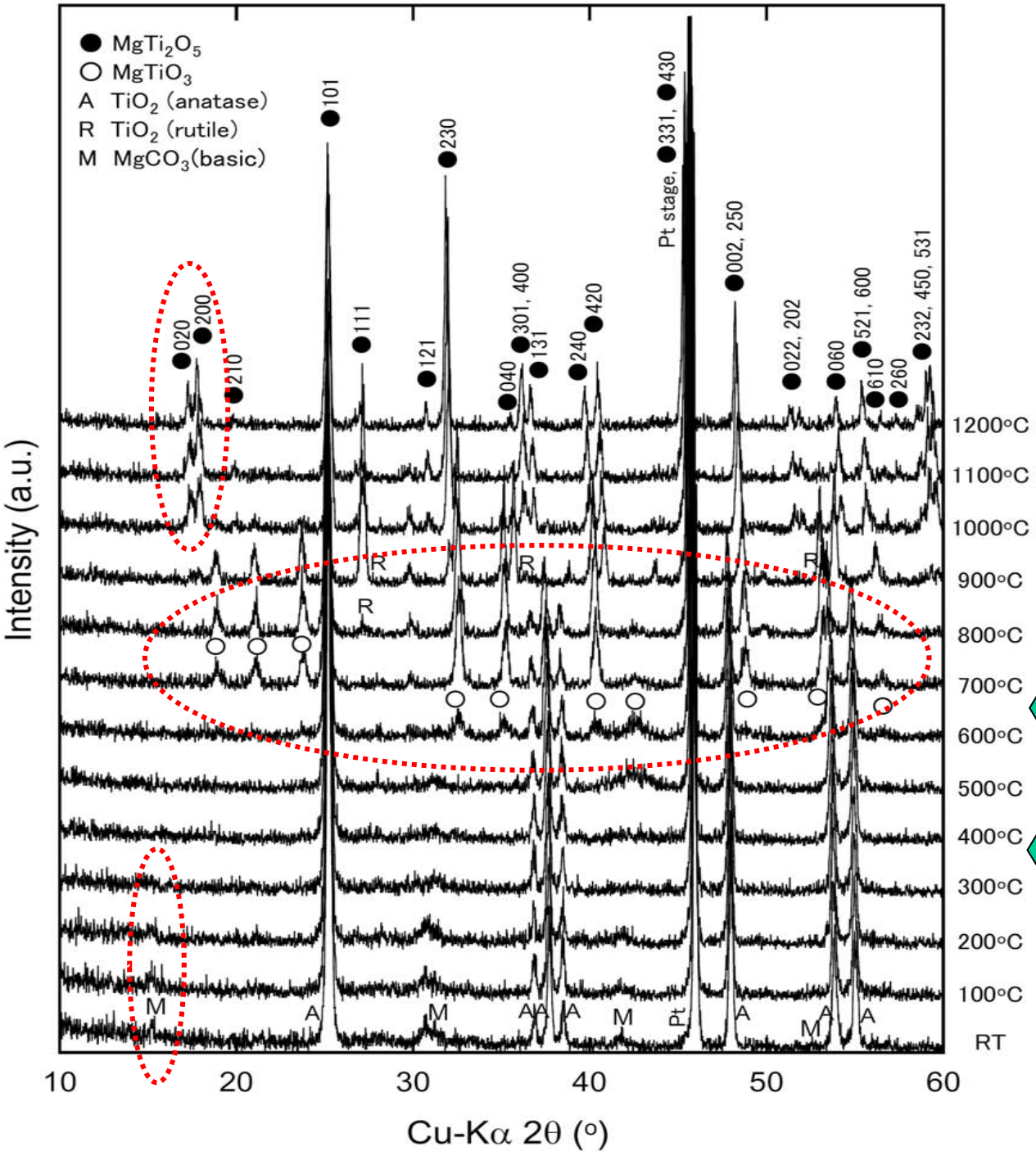
SEM-EDS, XRD,
Mercury porosimetry
TMA, XAFS (SPring-8)
...

塩基性$MgCO_3$

沈殿法による市販の"炭酸マグネシウム"を使うときは要注意
塩基性炭酸マグネシウム（$mMgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$）となっている。



高温XRD

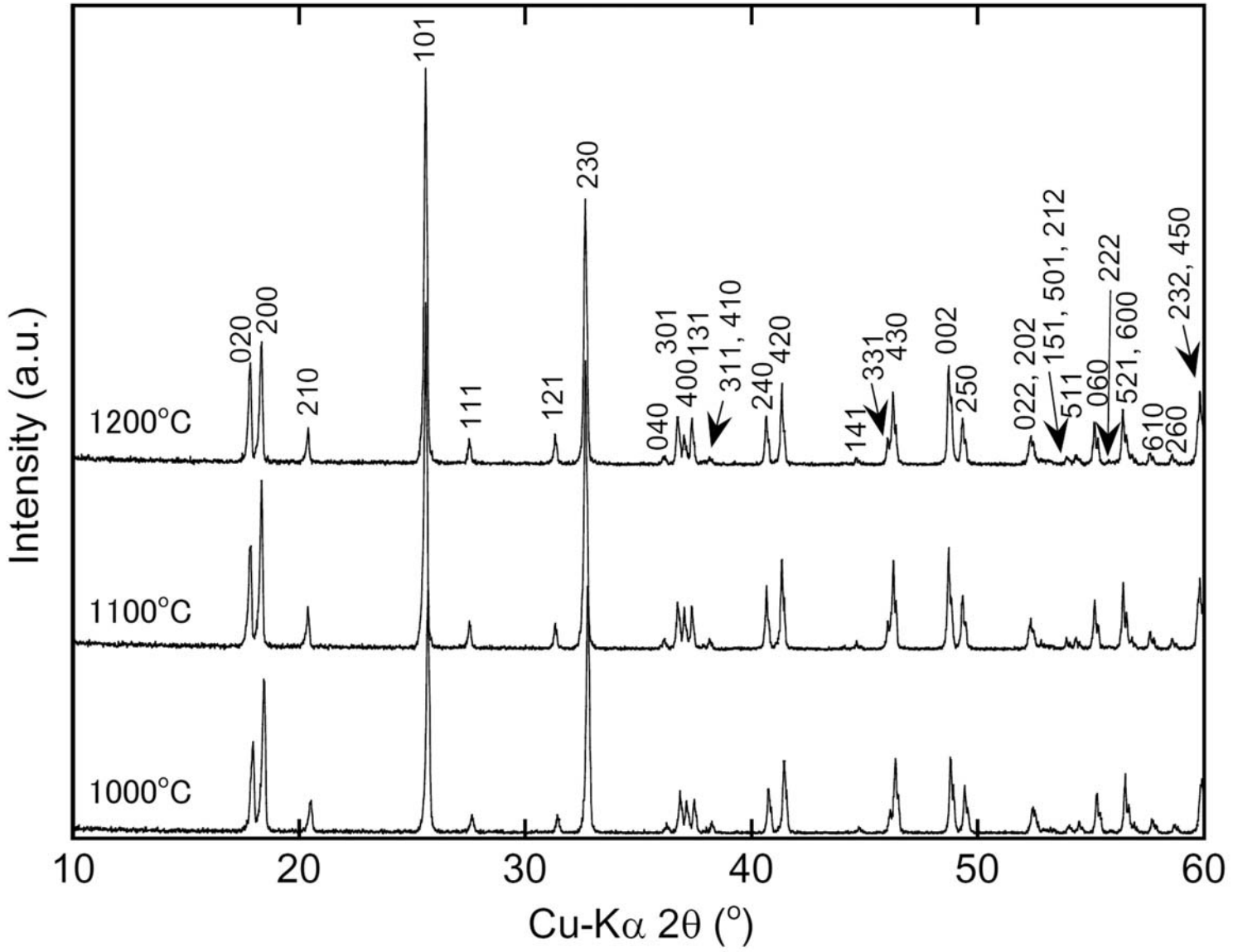


1000℃以上で
$MgTi_2O_5$相が生成

中温度域で
まず$MgTiO_3$が生成

Hydromagnesiteは
300℃以上で分解開始

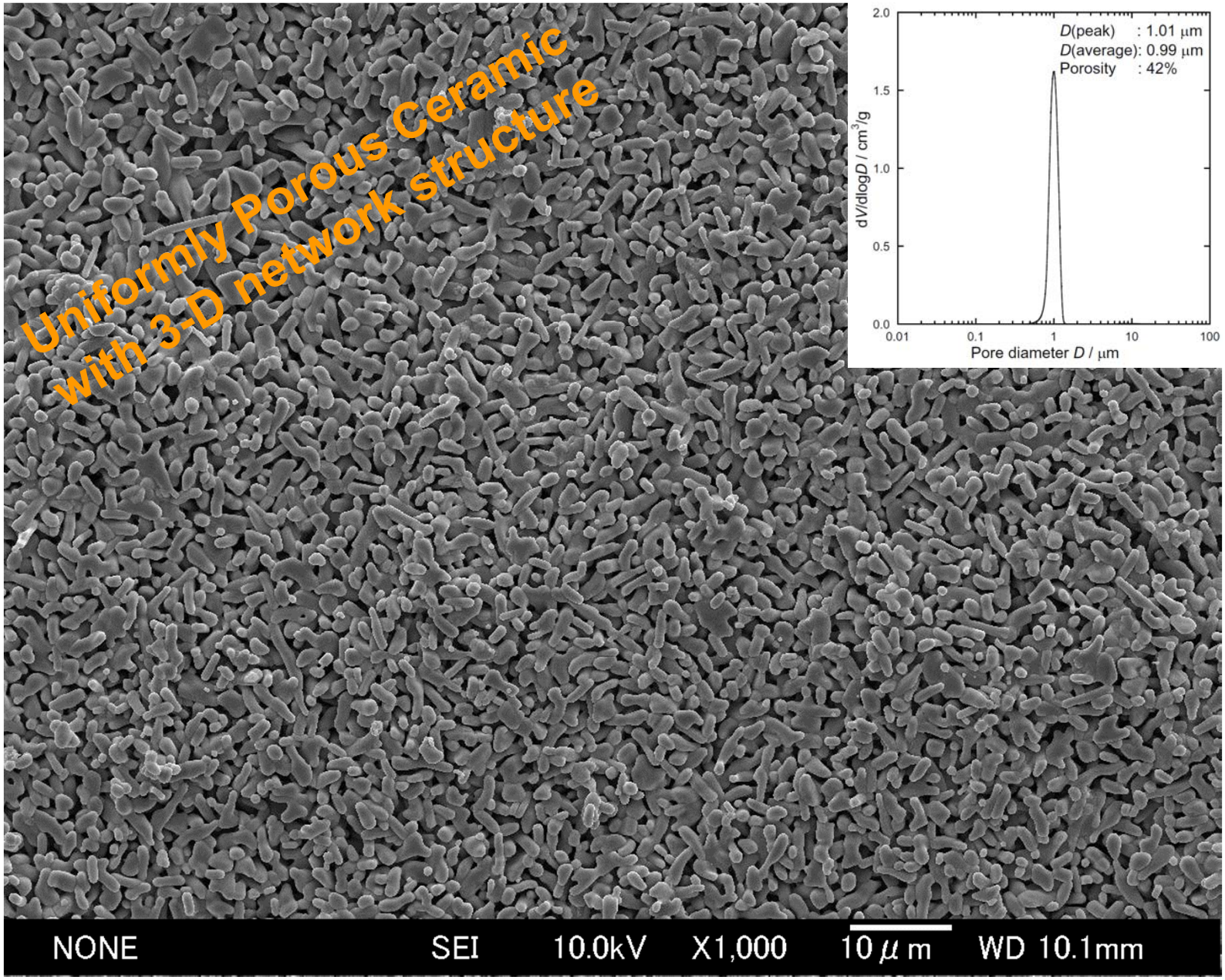
焼成後の多孔体のXRDパターン （粉砕粉のPowder XRD)



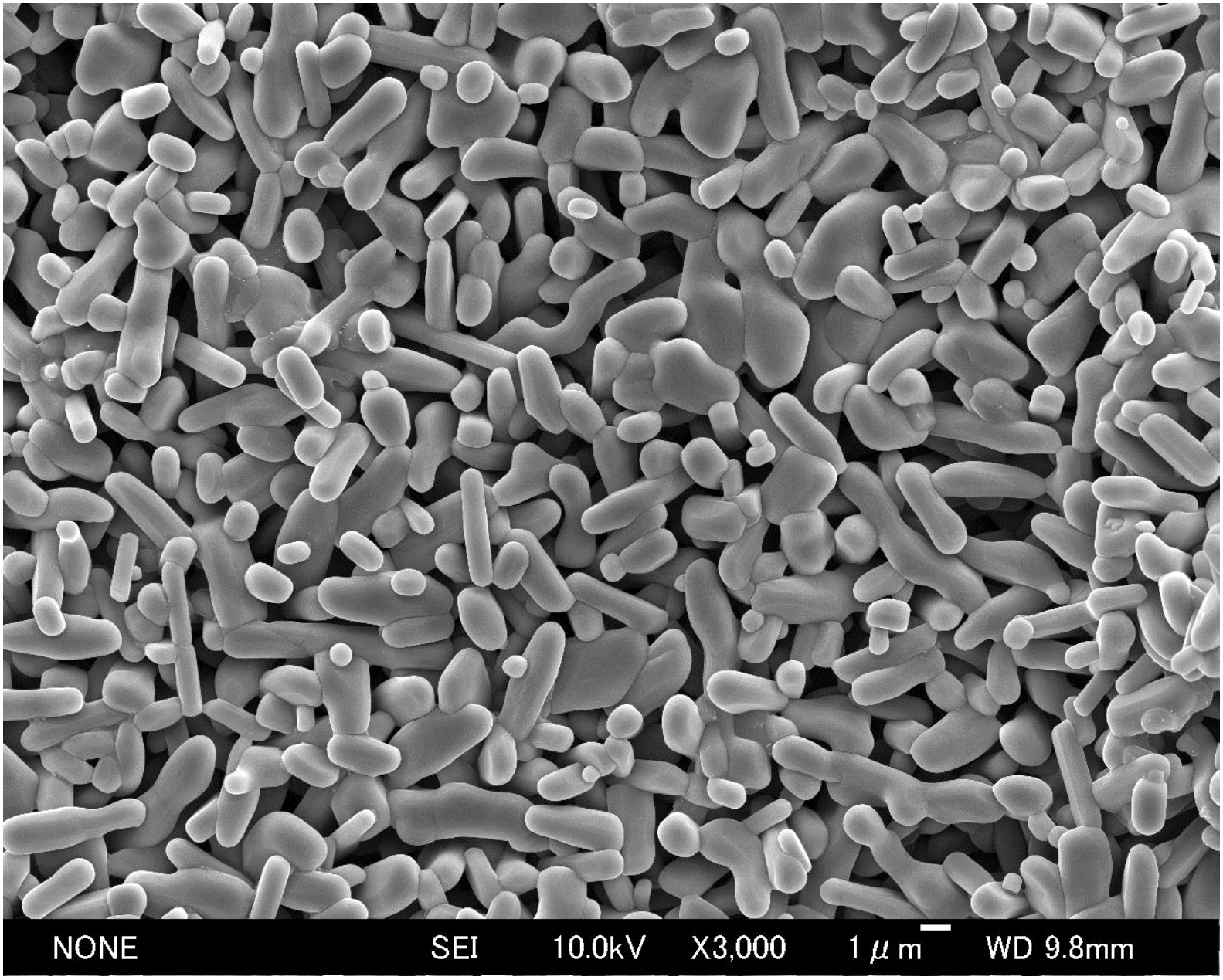
1000℃以上で、$MgTi_2O_5$単相を得ることが可能

Porous $MgTi_2O_5$ (sintered at 1100° C)

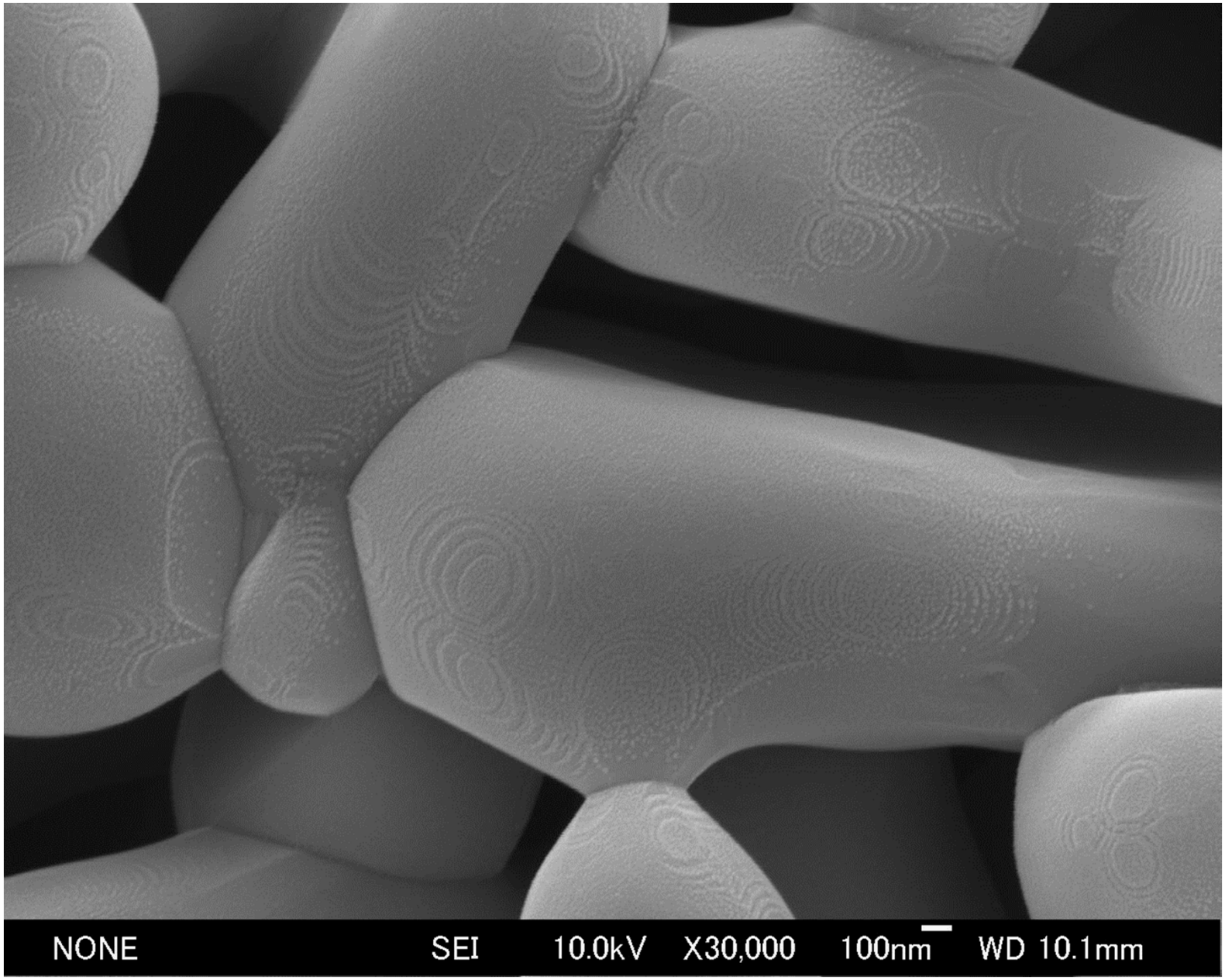
(UPC-3D 2010)



Porous $MgTi_2O_5$ (sintered at 1100° C)



Porous $MgTi_2O_5$ (sintered at 1100° C, high-magnification)

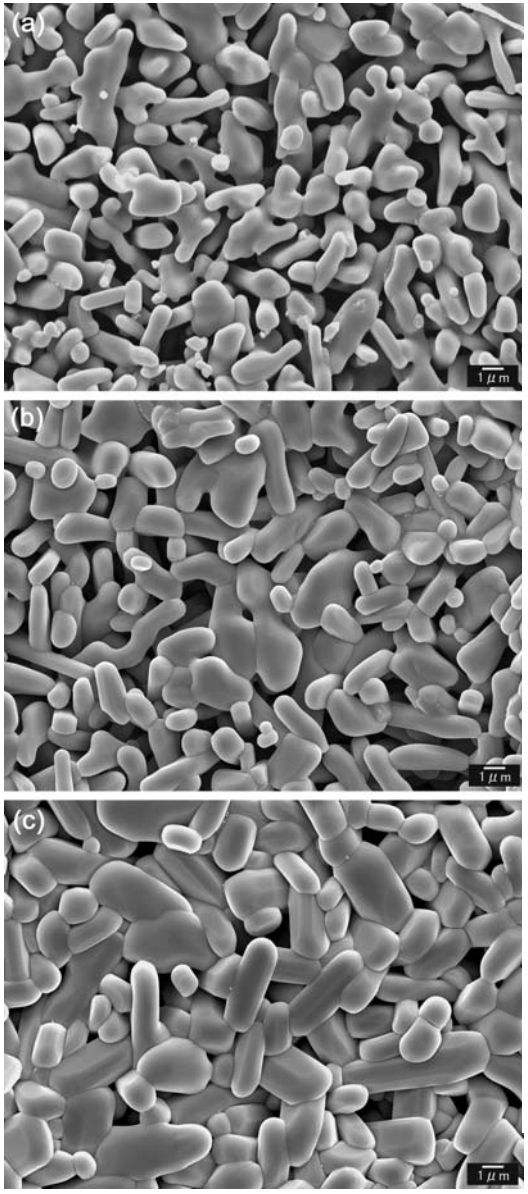


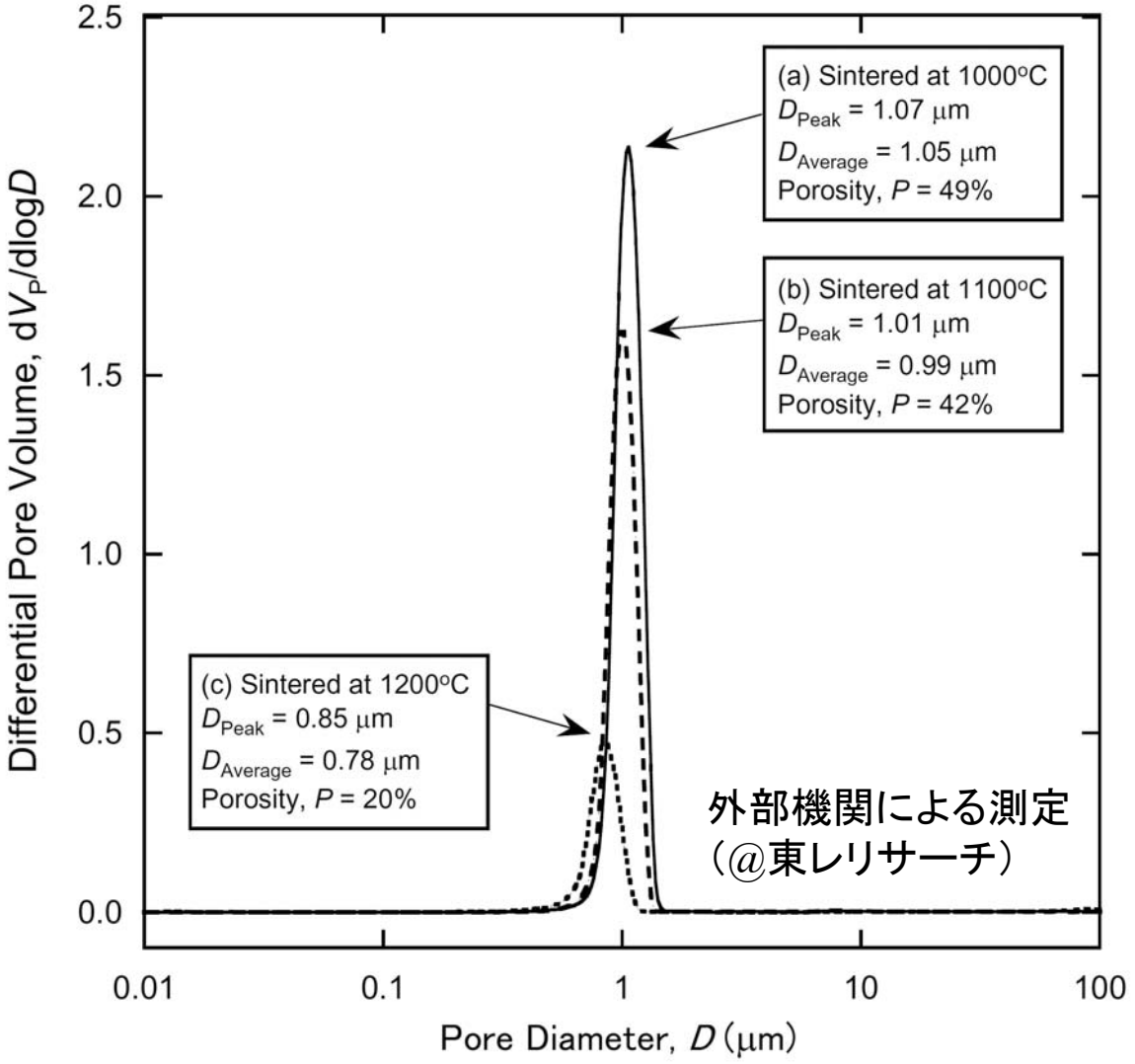
微細構造･細孔径分布

1000℃

1100℃

1200℃

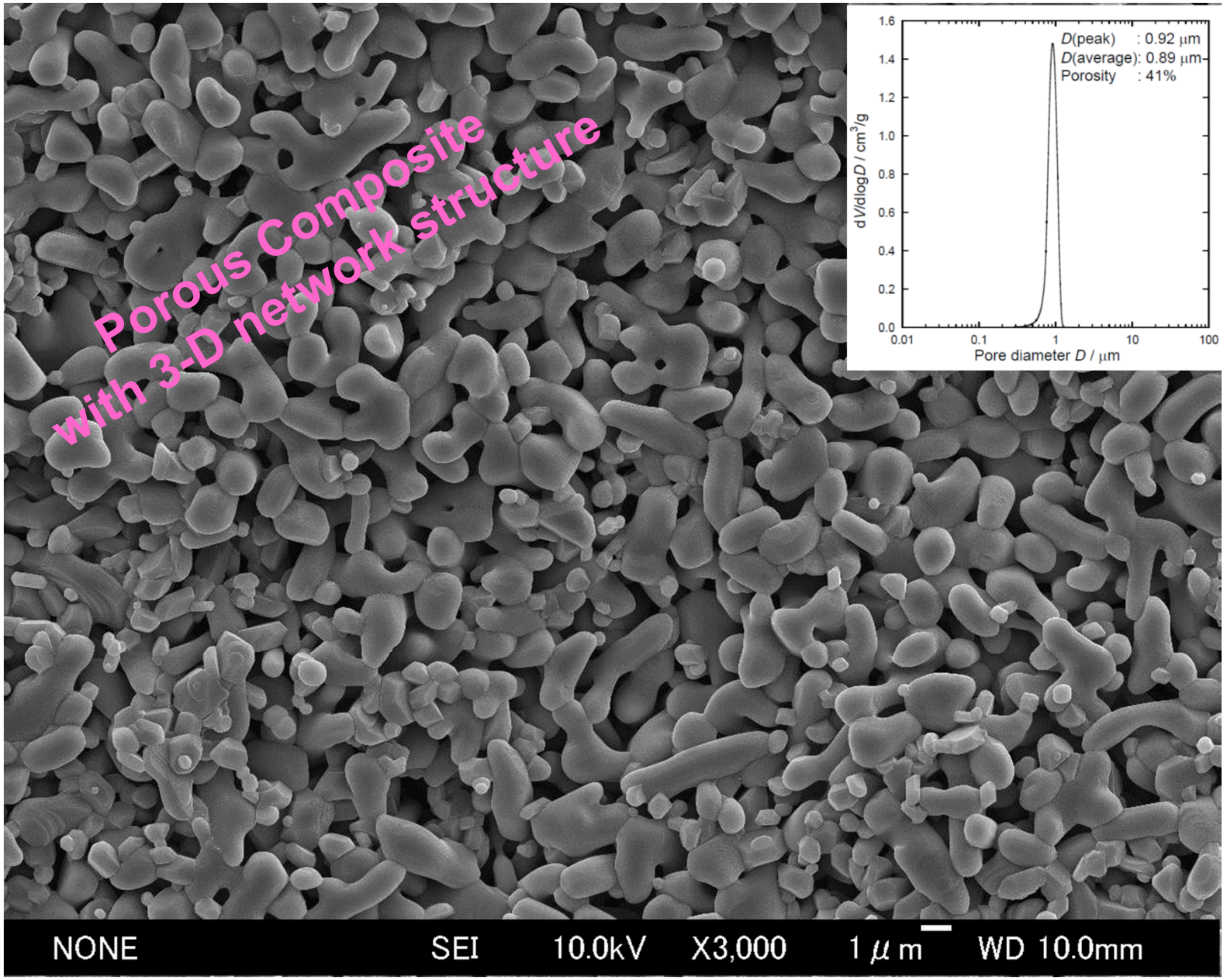




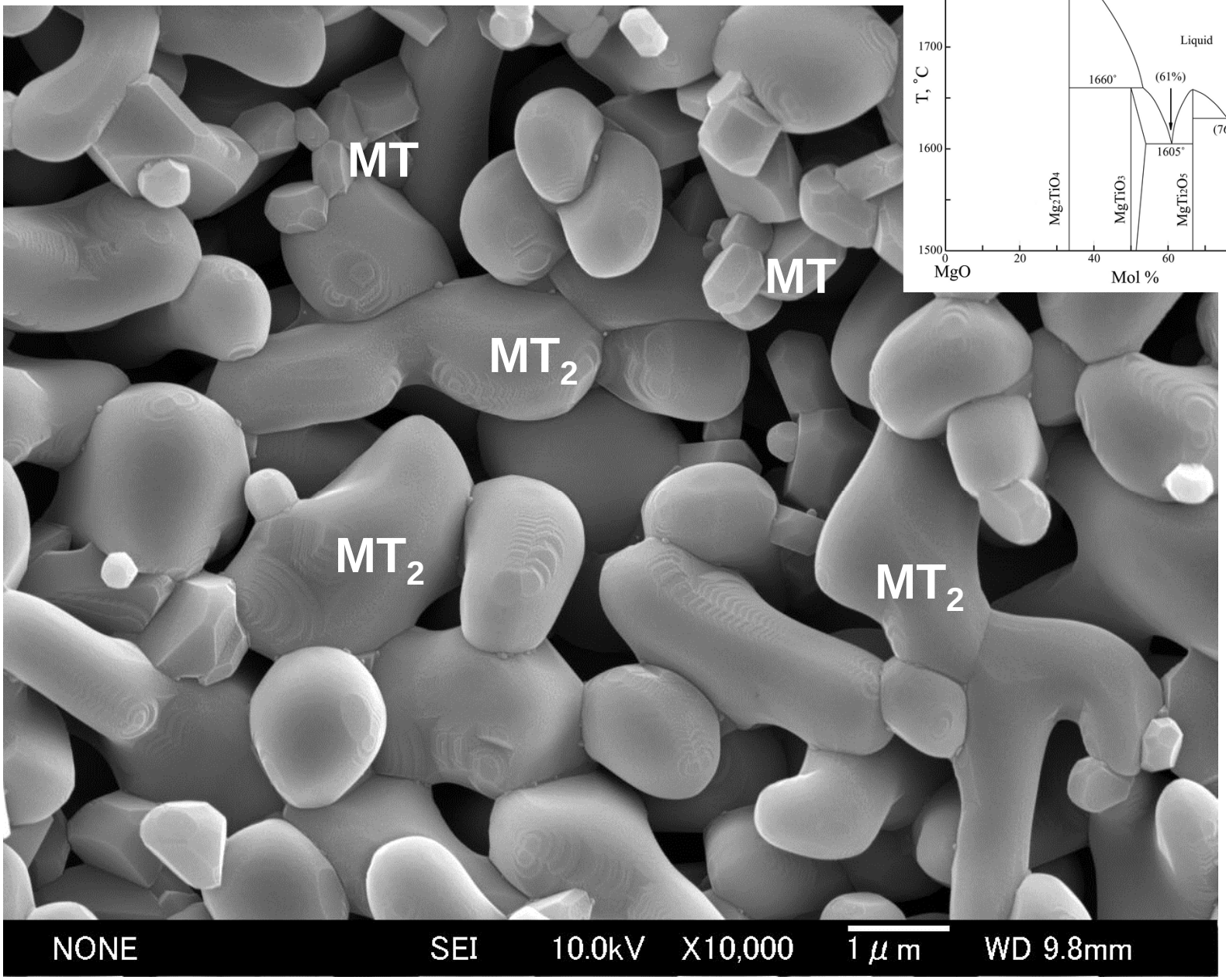
外部機関による測定
（@東レリサーチ）

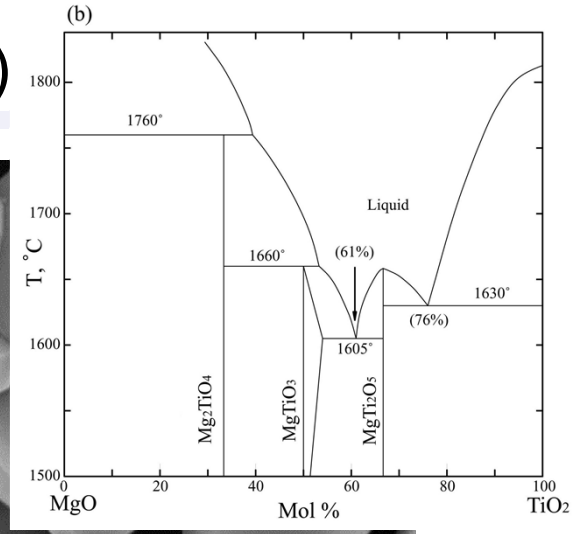
Porous $MgTi_2O_5/MgTiO_3$ (1100°C焼成)

・TiO_2使用量減少による低コスト化
・機能性の付与、気孔率制御

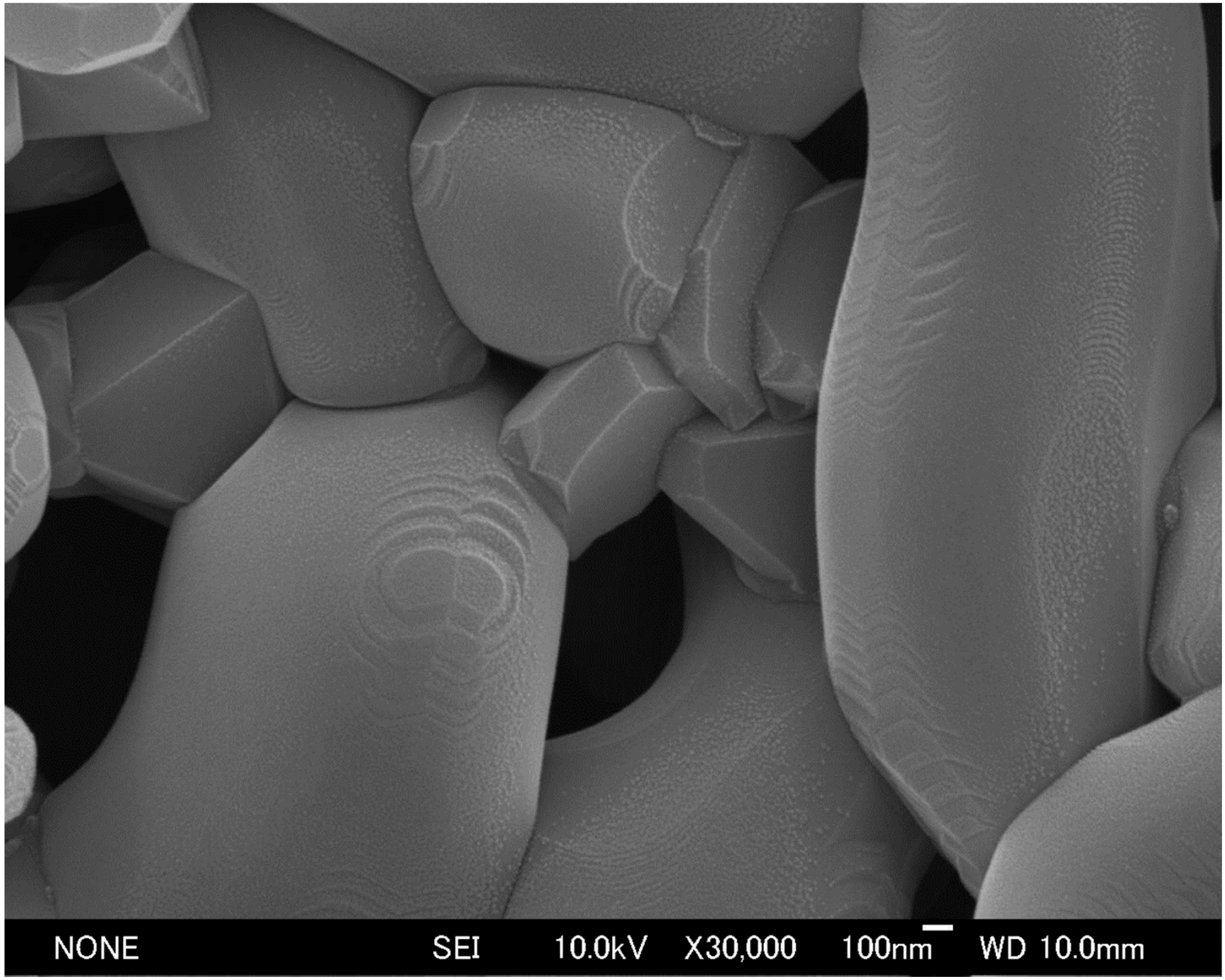


Porous $MgTi_2O_5/MgTiO_3$ (sintered at 1100° C)



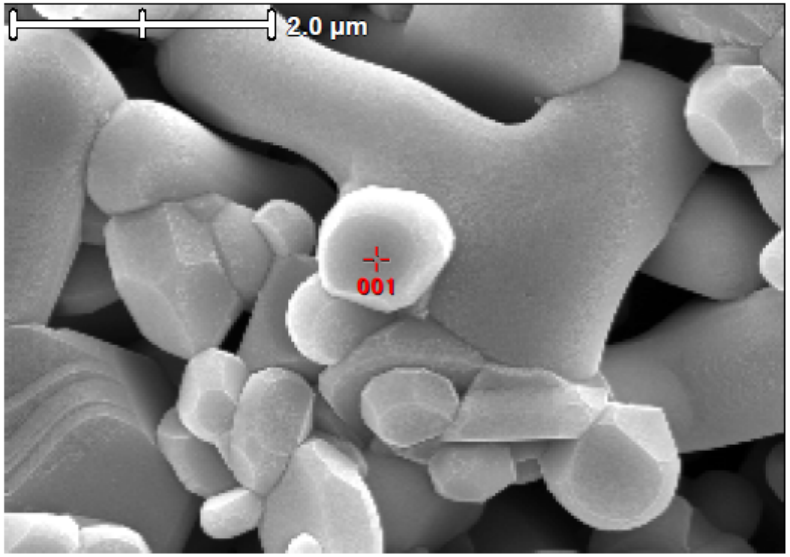


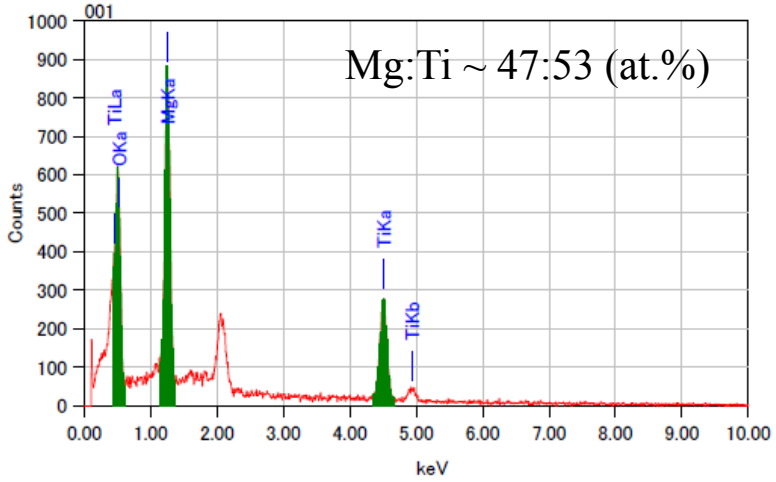
Porous $MgTi_2O_5/MgTiO_3$ (sintered at 1100° C, high-magnification)



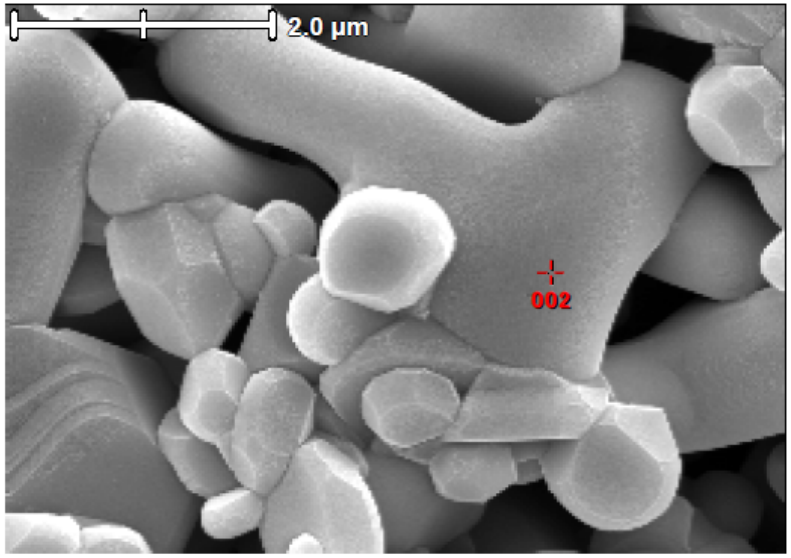
EDS analysis (ZAF method)

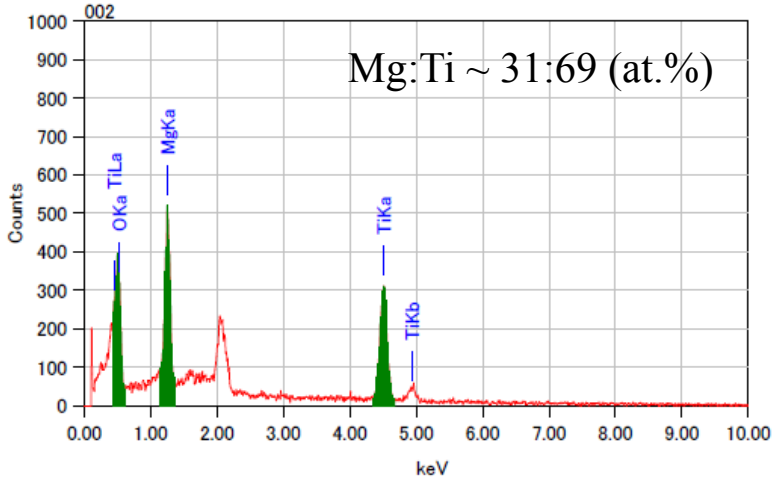
$MgTiO_3$ particle





$MgTi_2O_5$ matrix





Microstructure

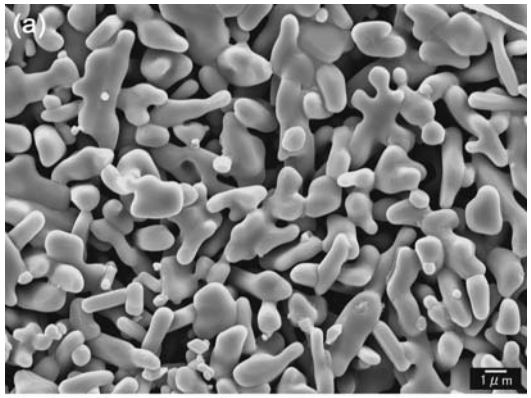
$MgTi_2O_5$

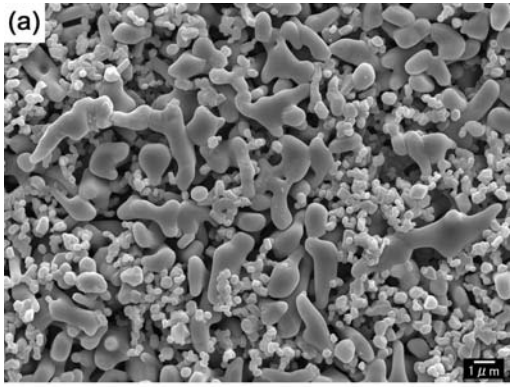
$MgTi_2O_5$-$MgTiO_3$ composite

V_p=49%

1000° C

V_p=53%

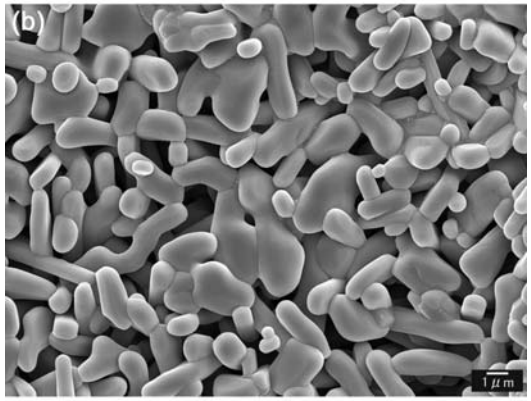


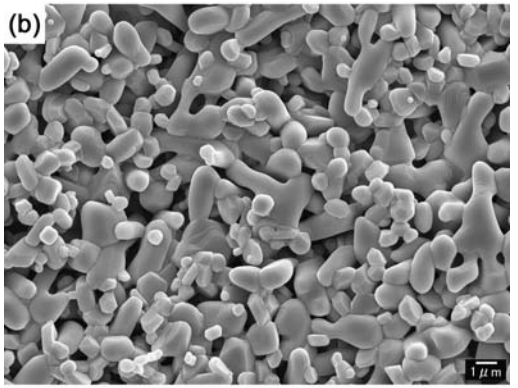


V_p=42%

1100° C

V_p=44%

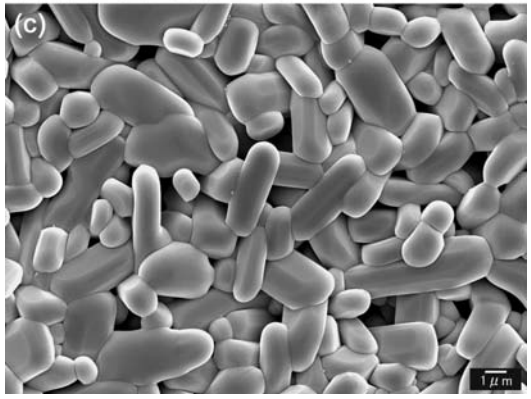


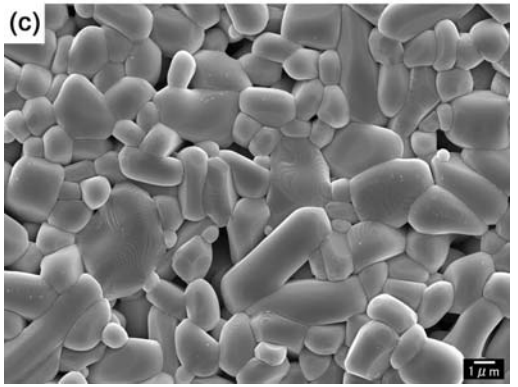


V_p=20%

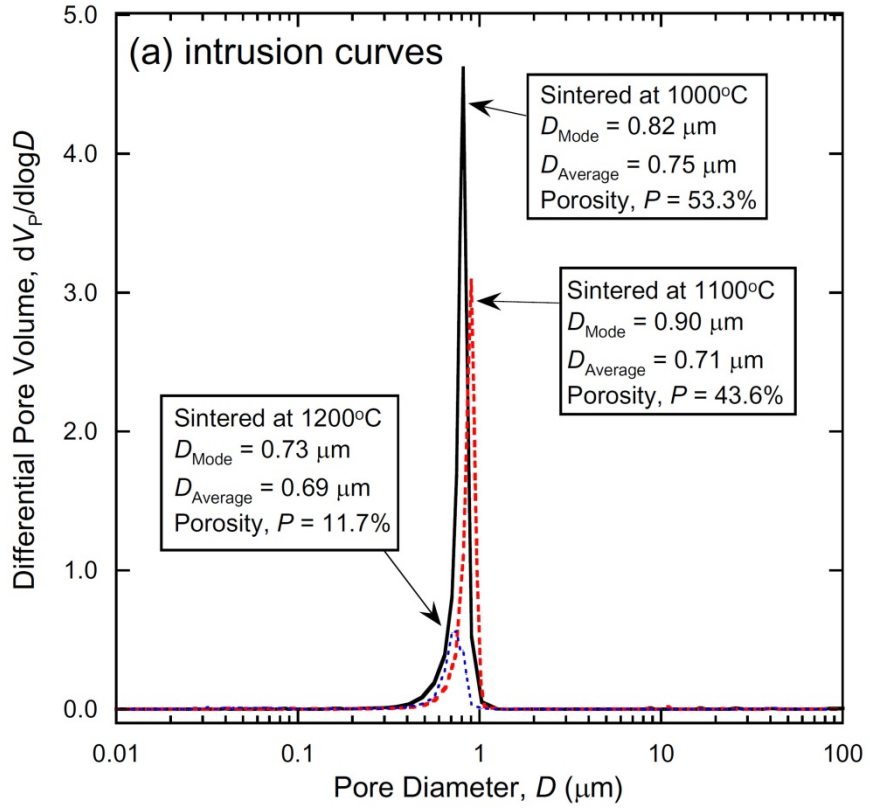
1200° C

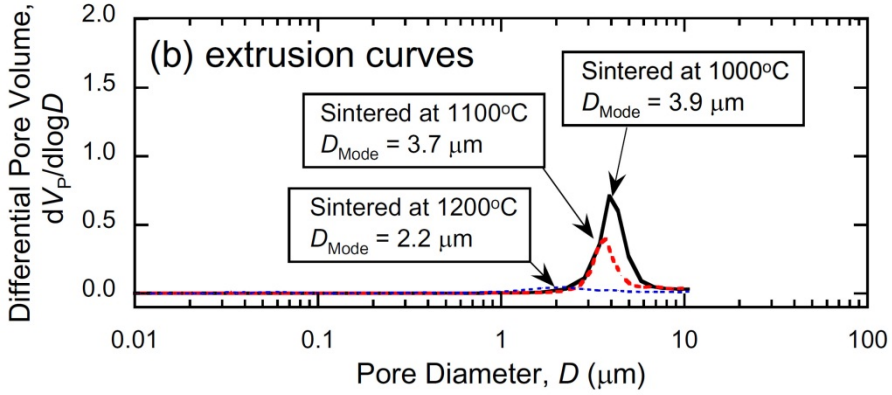
V_p=12%





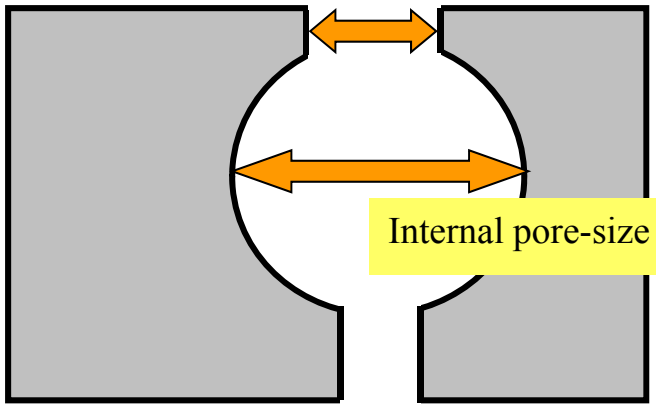
Porous $MgTi_2O_5/MgTiO_3$ Mercury intrusion/extrusion analysis





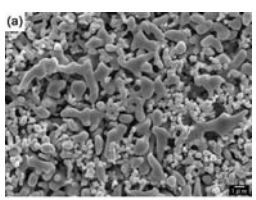
ご協力： マルバーン　森本様

Neck pore-size analysis by intrusion



Internal pore-size analysis by extrusion

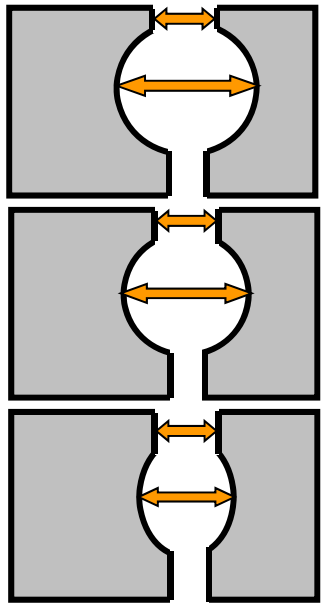
Neck and internal sizes can be analyzed



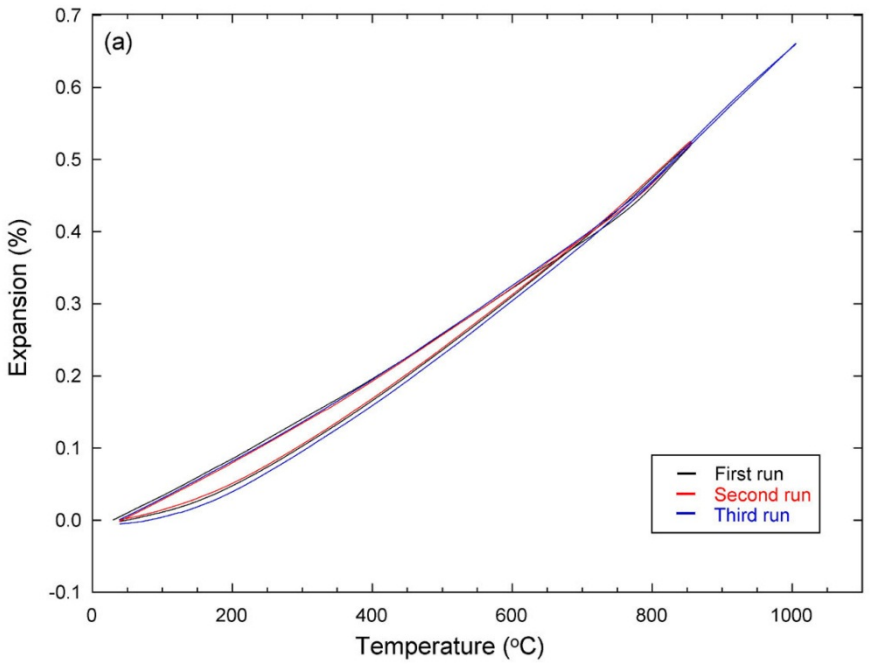
1000° C

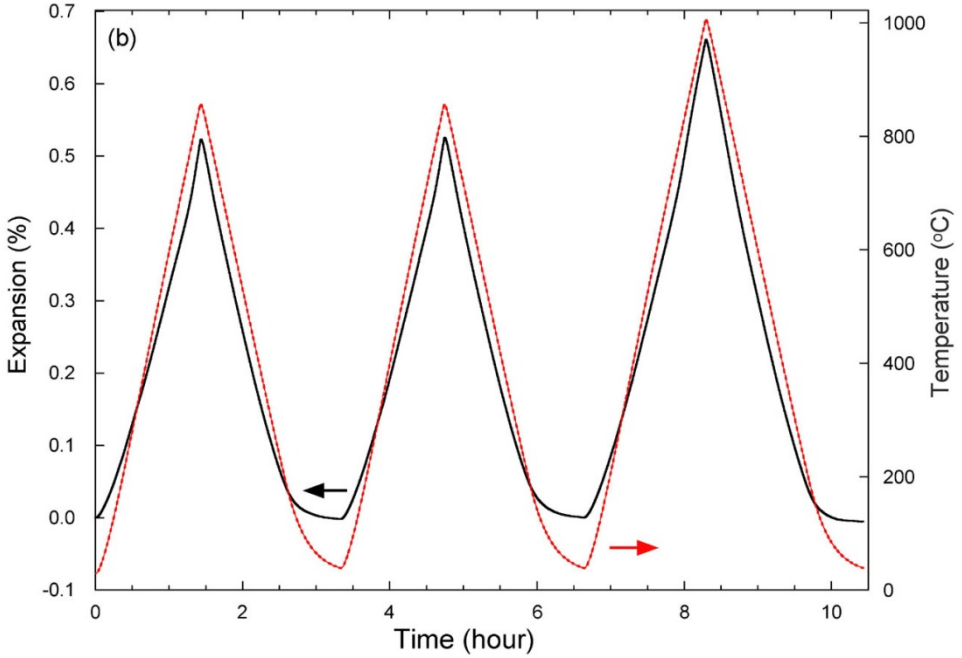
1100° C

1200° C



Porous $MgTi_2O_5$ Thermal expansion behavior





Kindly measured by Mr. Kenji Morimoto at NGK Insulators Ltd.

The linear thermal expansion
6.82×10^{-6}/K at 1000ºC

Relatively small as oxide, but not so small as "negative," "zero" or "ultra-low" thermal expansion materials.

⇨ Optimization is on going, ~ 4×10^{-6}/K at 1000ºC for dense $MgTi_2O_5$, by a collaborating company)

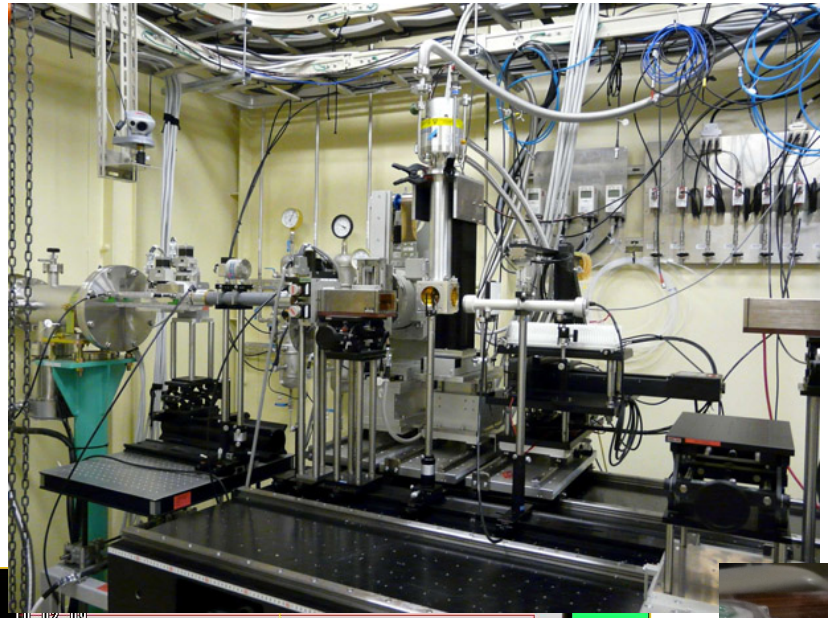
ご協力: 日本ガイシ 森本様

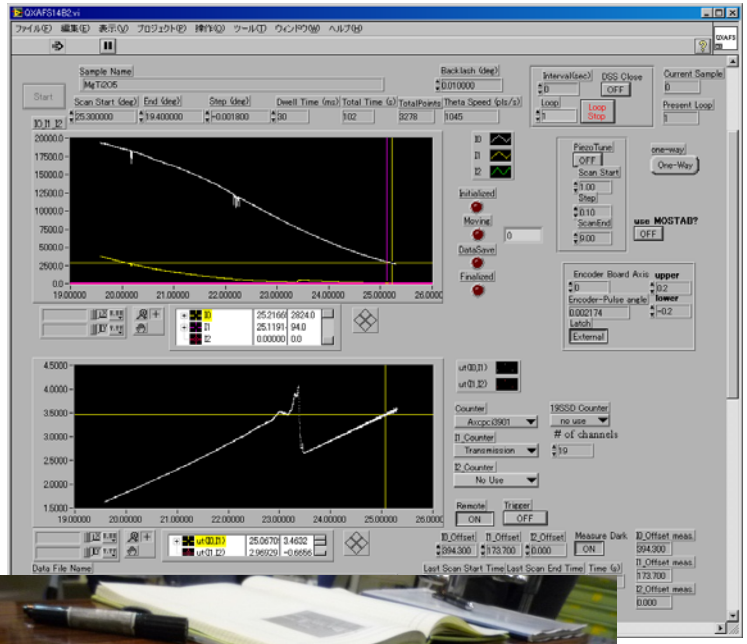
最初の一歩が難しかったのですが・・・

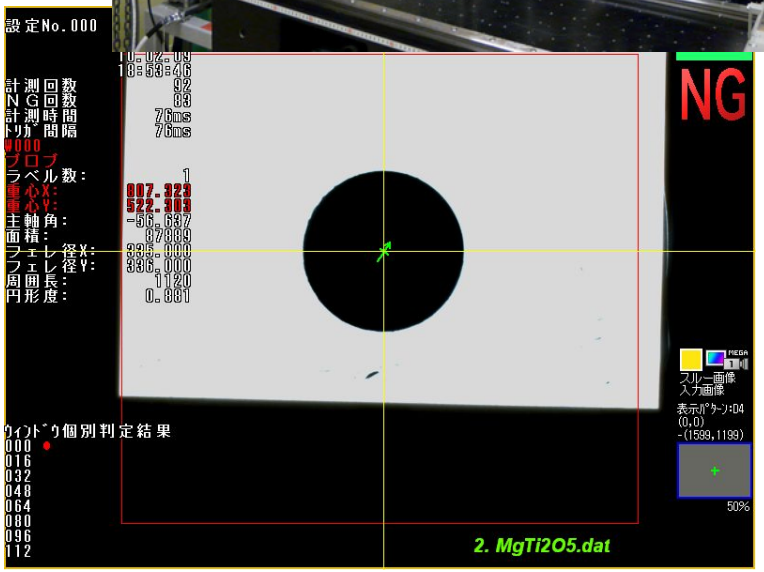
中部シンクロトロンの「シンクロトロン光利用者研究会」のおかげで、最初の一歩を踏み出せました！

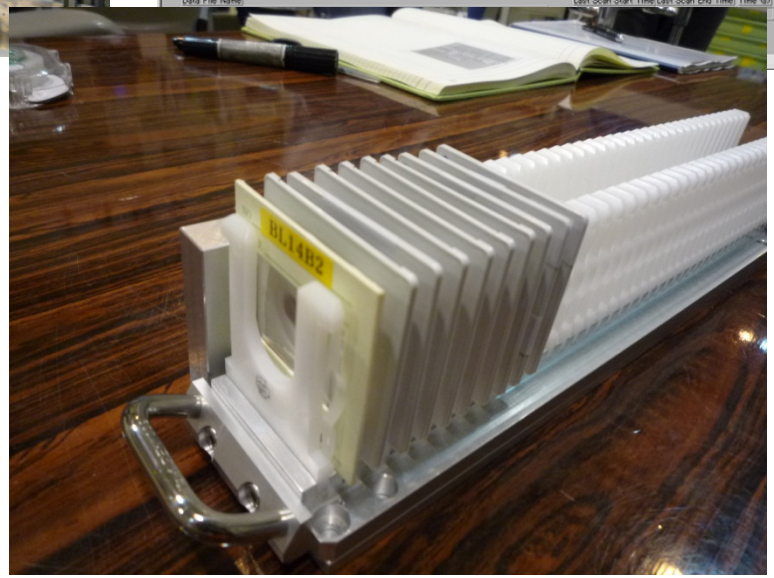
その後、SPring-8の産業利用ビームラインの「お試し」などから、ぼちぼち利用させていただいています。

XAFS Analysis (@ SPring-8)





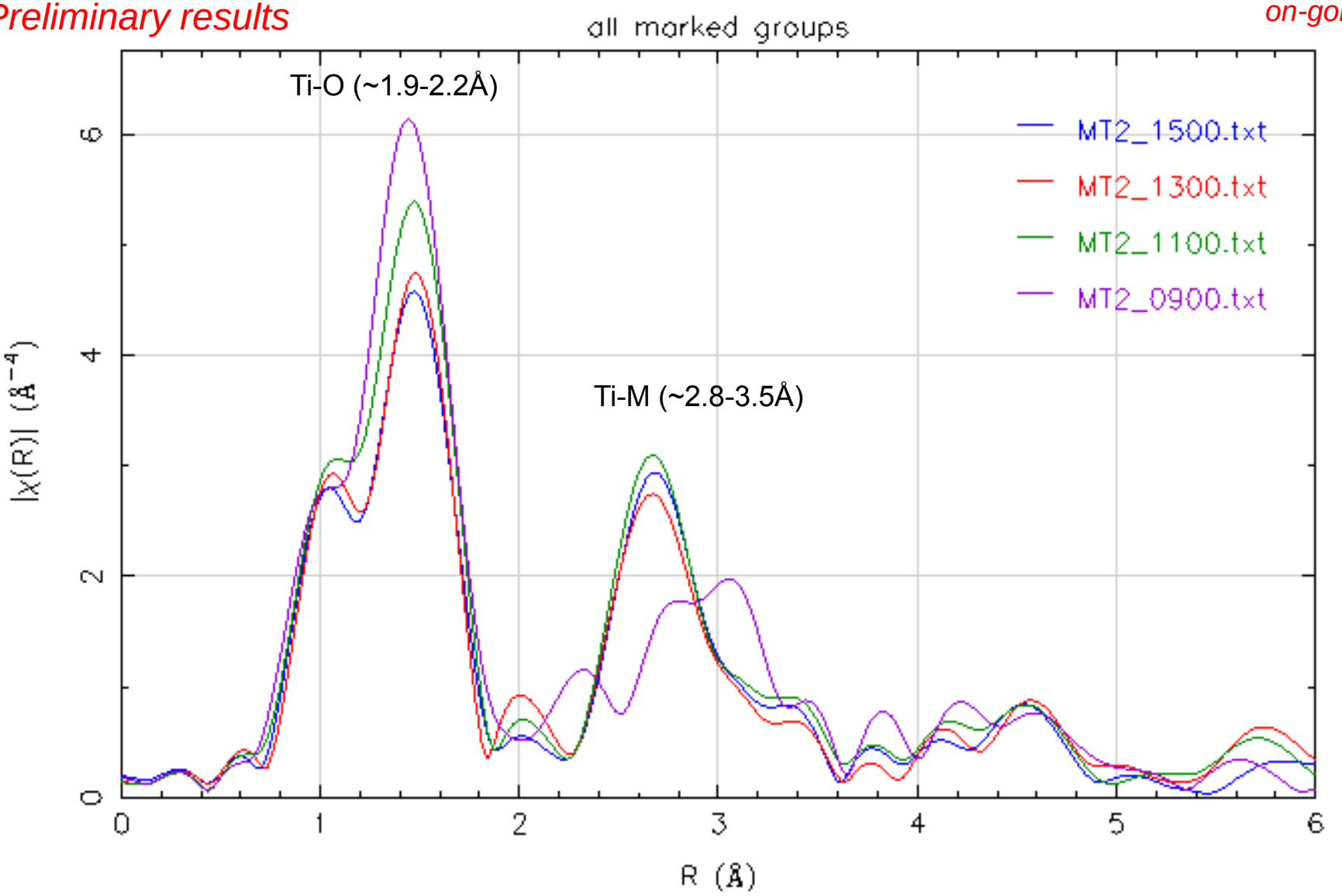




FT XAFS Spectra (≅Radial distribution function) around Ti of $MgTi_2O_5$

Preliminary results

on-going



900°C: Mixture of $MgTi_2O_5$, $MgTiO_3$ and TiO_2 (rutile)

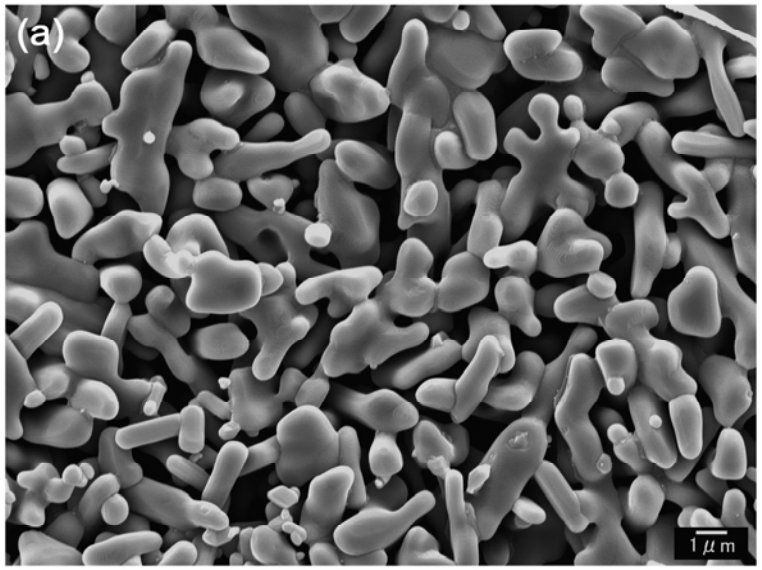
４．　熱分解反応焼結の新展開（２）

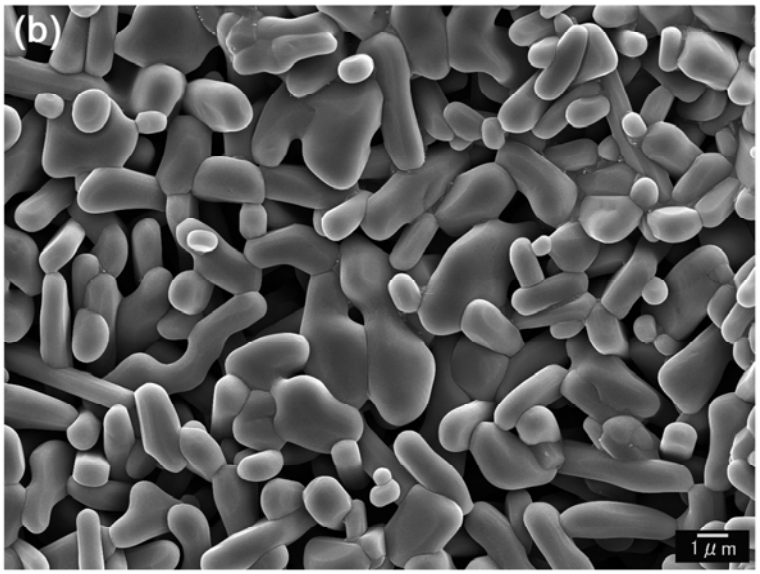
＠筑波大数理物質　（２０１１年３月１６日～）

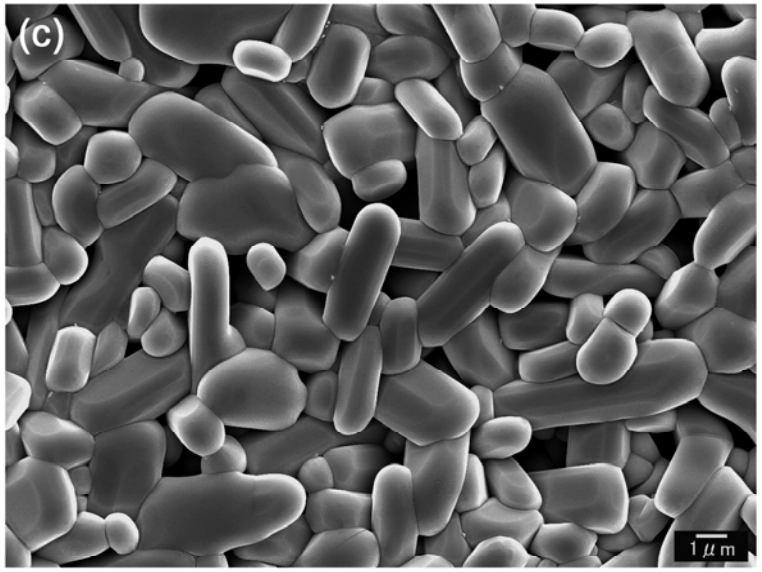
「その場合成」 から 「その場表面コーティング」 へ

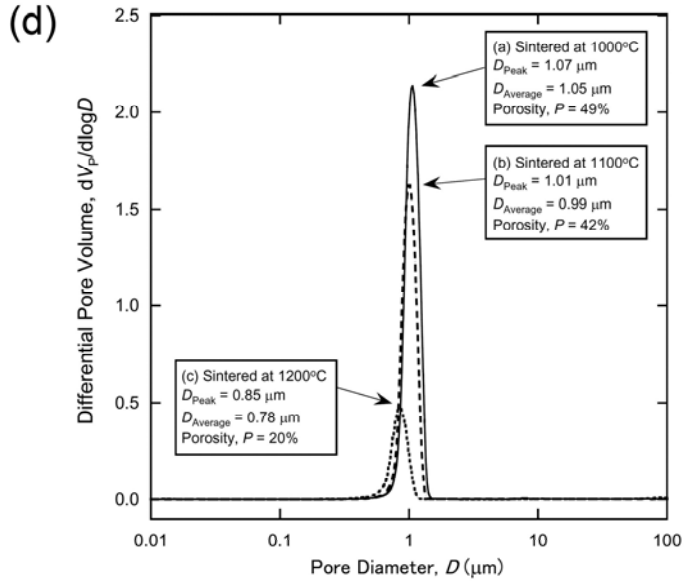
2010年時点での$MgTi_2O_5$系

全般に丸みを帯びた粒子
化学量論組成よりもやややTiO_2リッチ



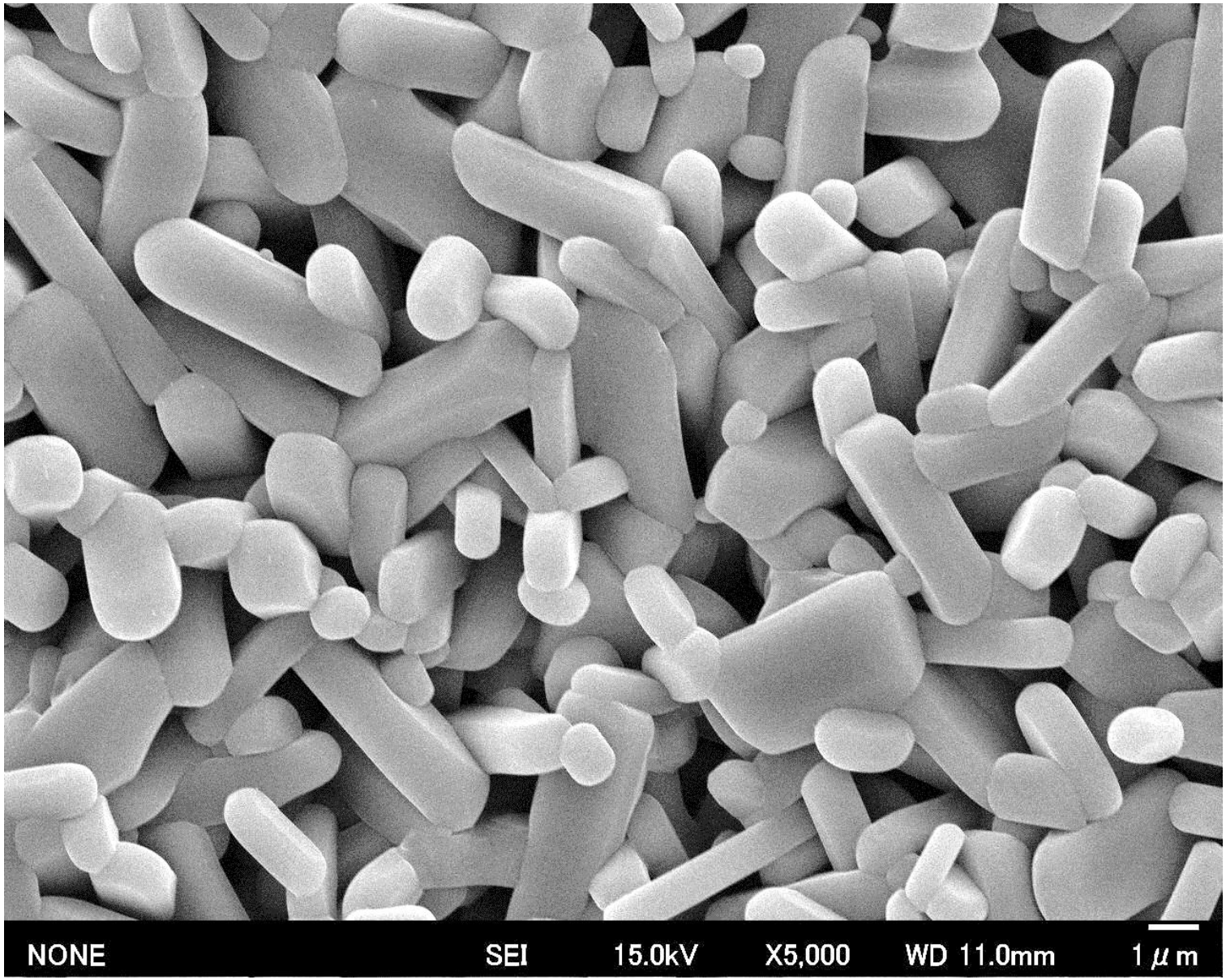






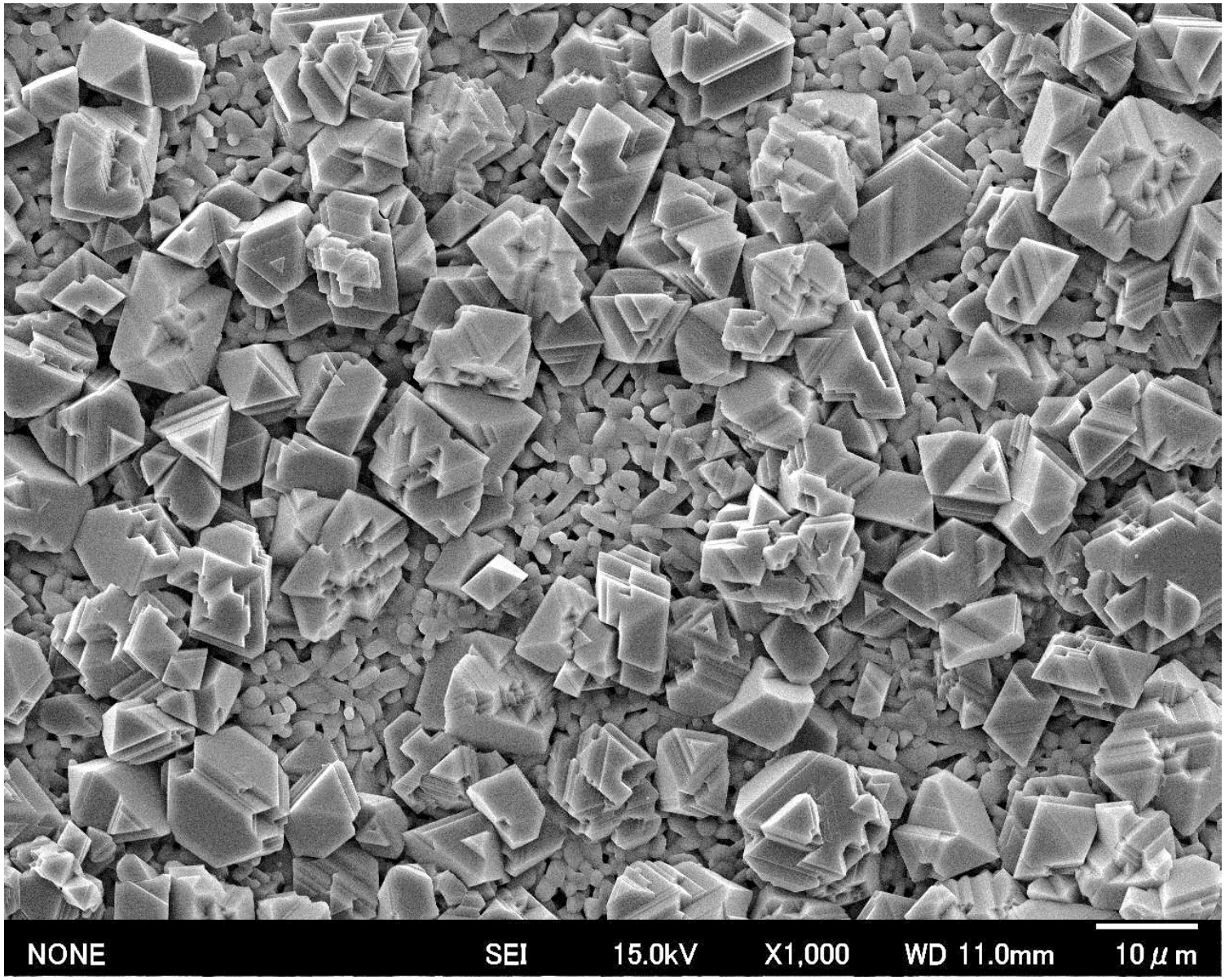
原料の組成比をより精密に制御

擬ブルッカイトの自形に近づく



その場コーティング

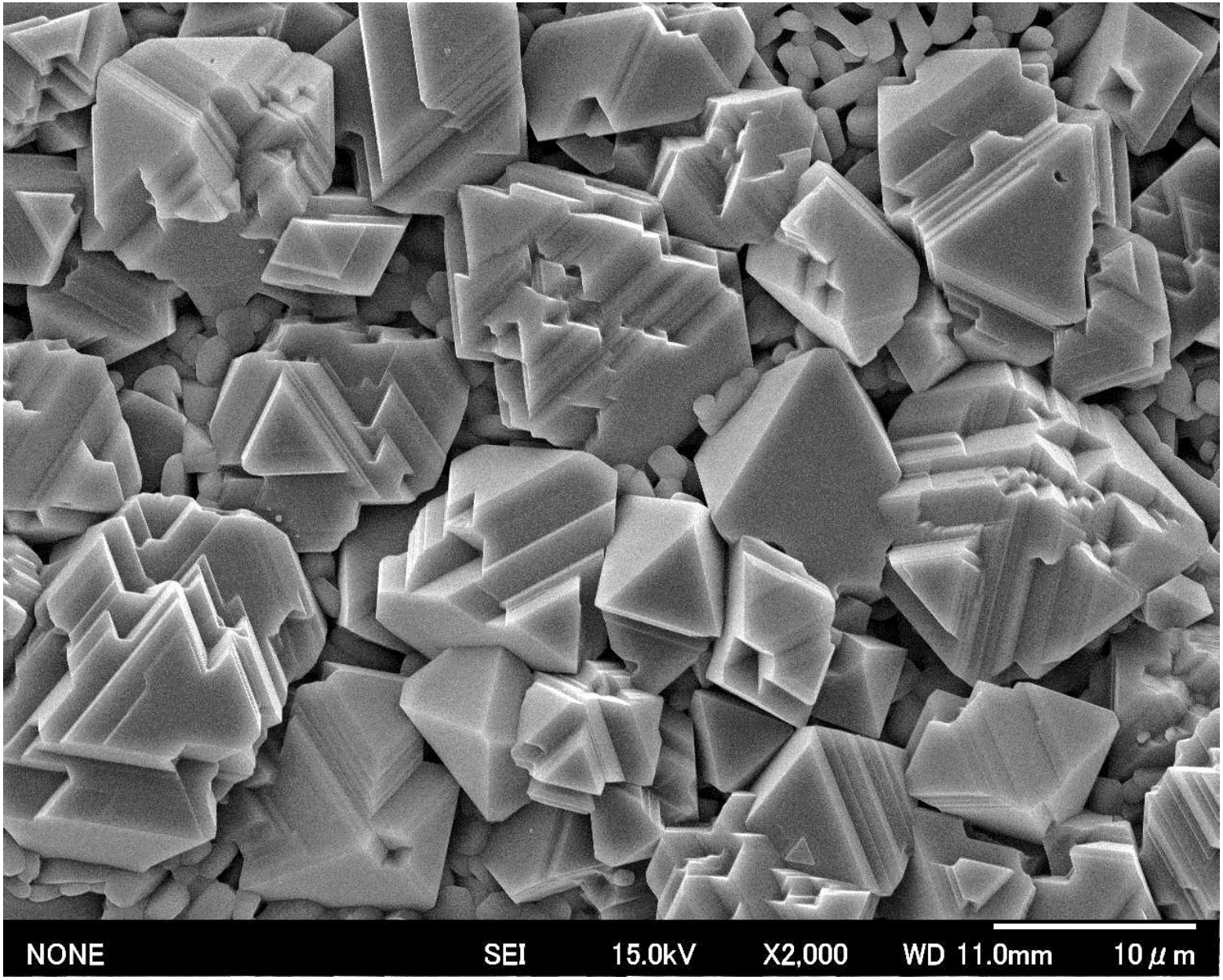
焼結時にアルミナ板と接触させることにより、表面のみにスピネル粒子を作製



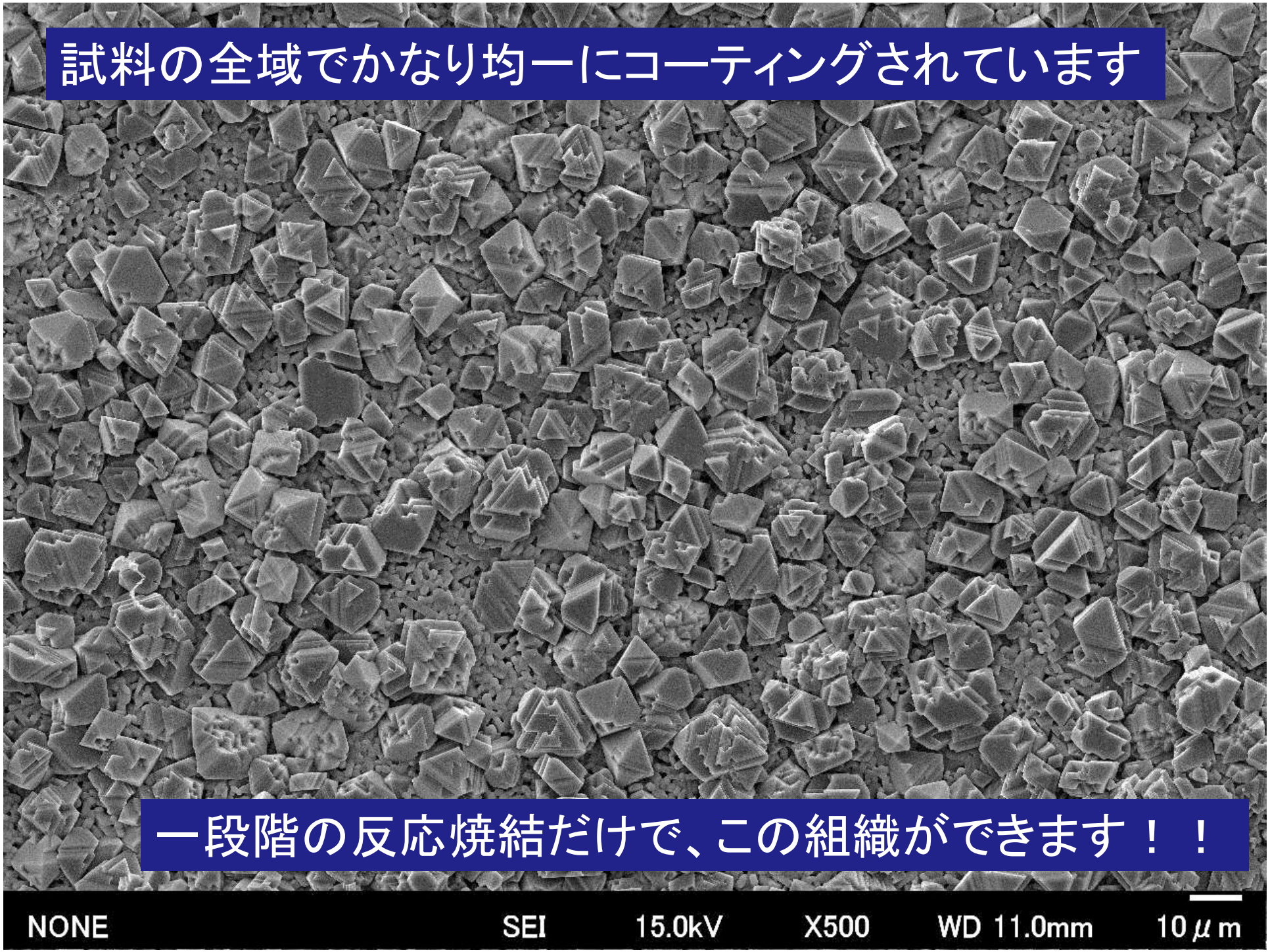
NIMSのSEMをお借りいたしました。(ご協力： 鈴木達氏)

その場コーティング

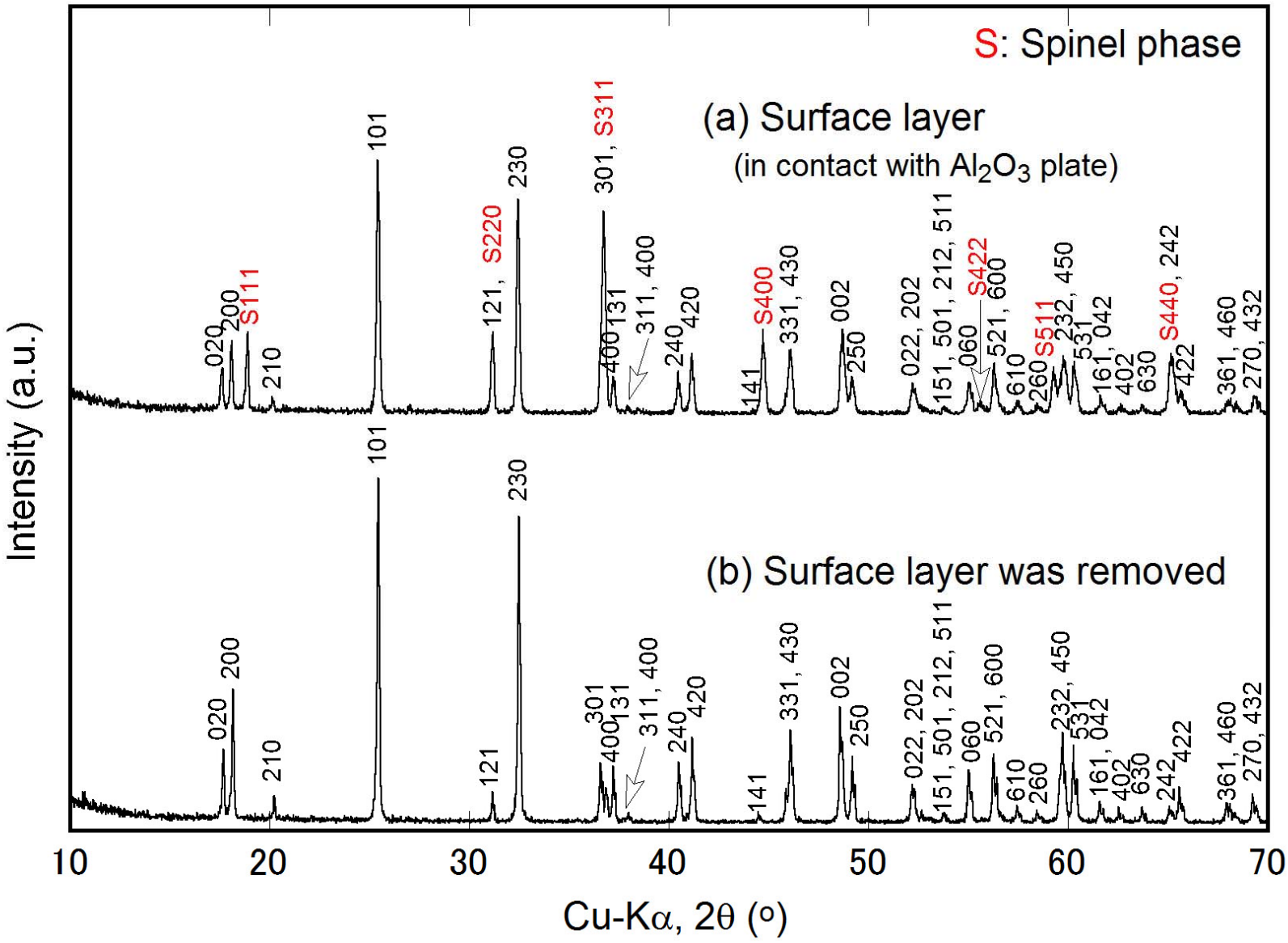
焼結時にアルミナ板と接触させることにより、表面のみにスピネル粒子を作製



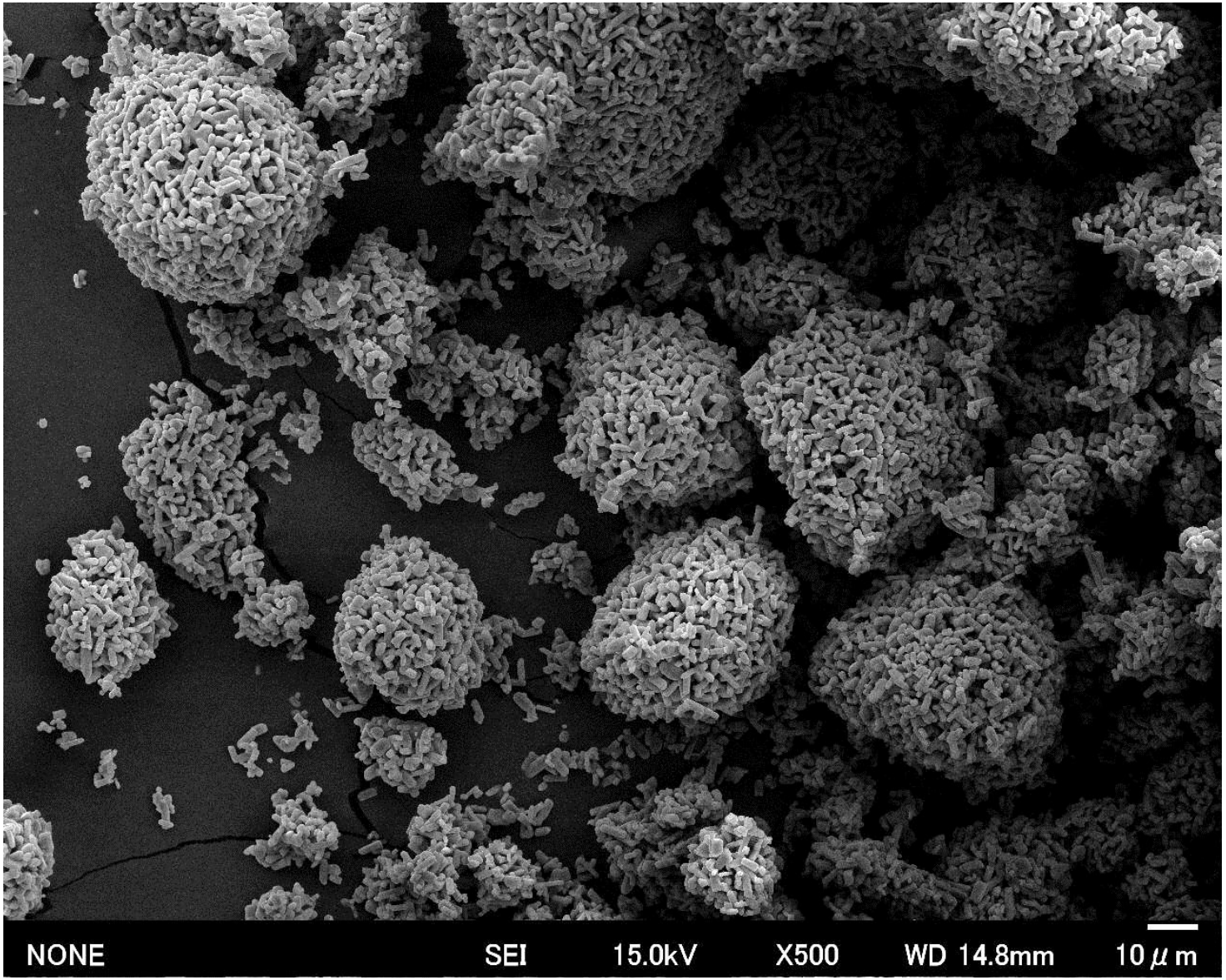
NIMSのSEMをお借りいたしました。(ご協力： 鈴木達氏)


試料の全域でかなり均一にコーティングされています
一段階の反応焼結だけで、この組織ができます！！
NONE
SEI
15.0kV
X500
WD 11.0mm
10 μm

その場コーティングの構成相

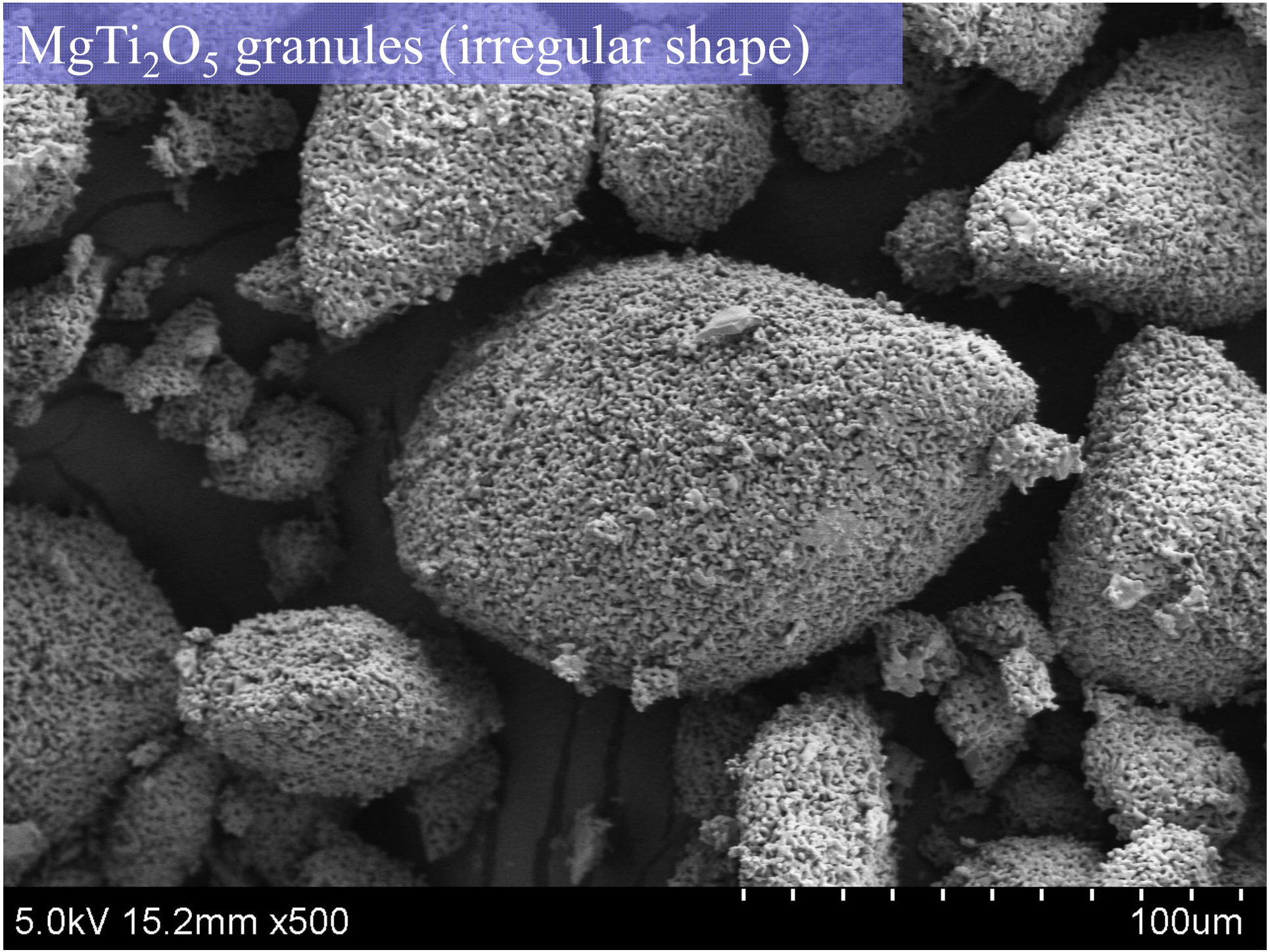


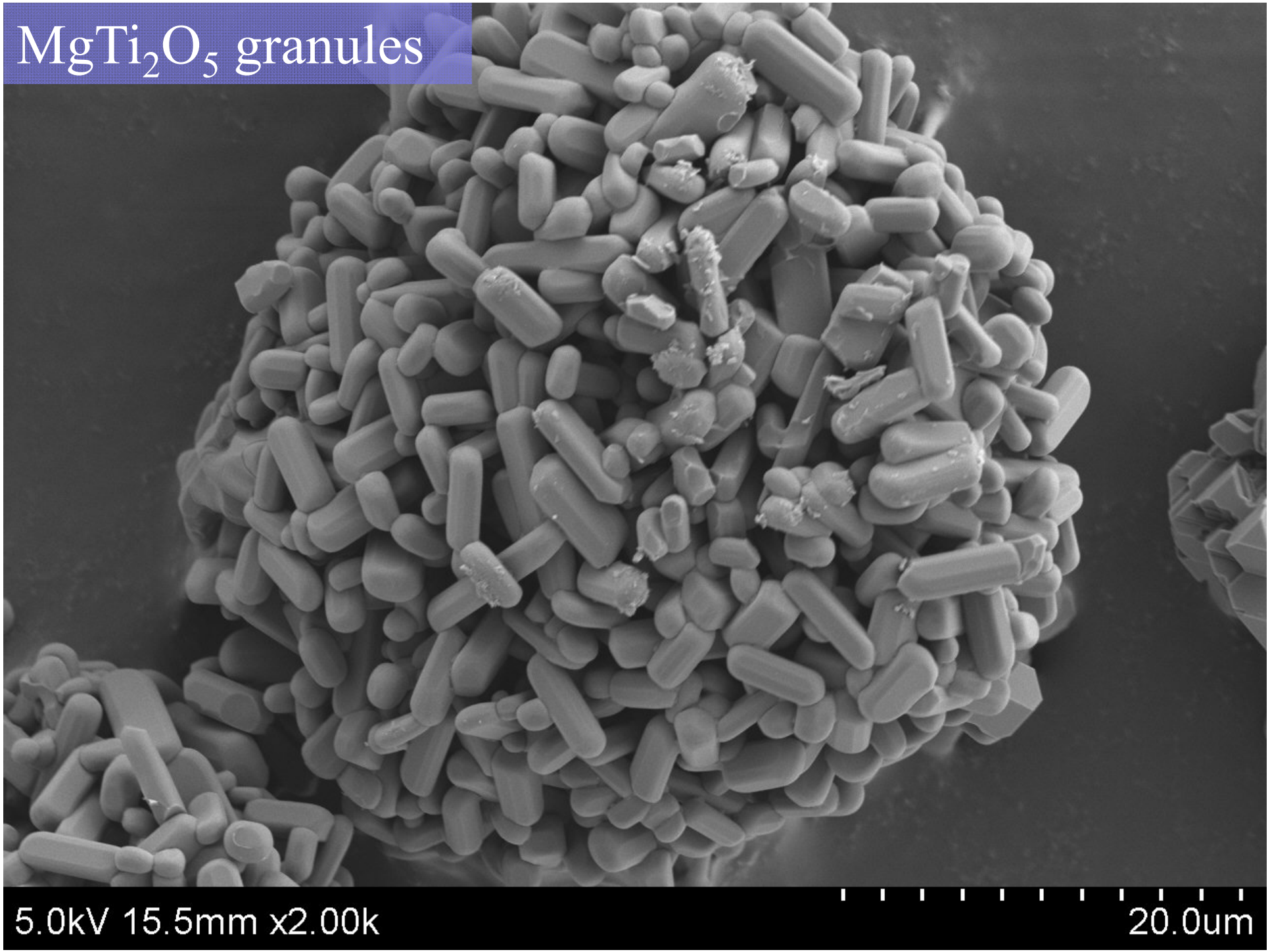
混合粉末の無加圧焼成による多孔質マイクロ粒子

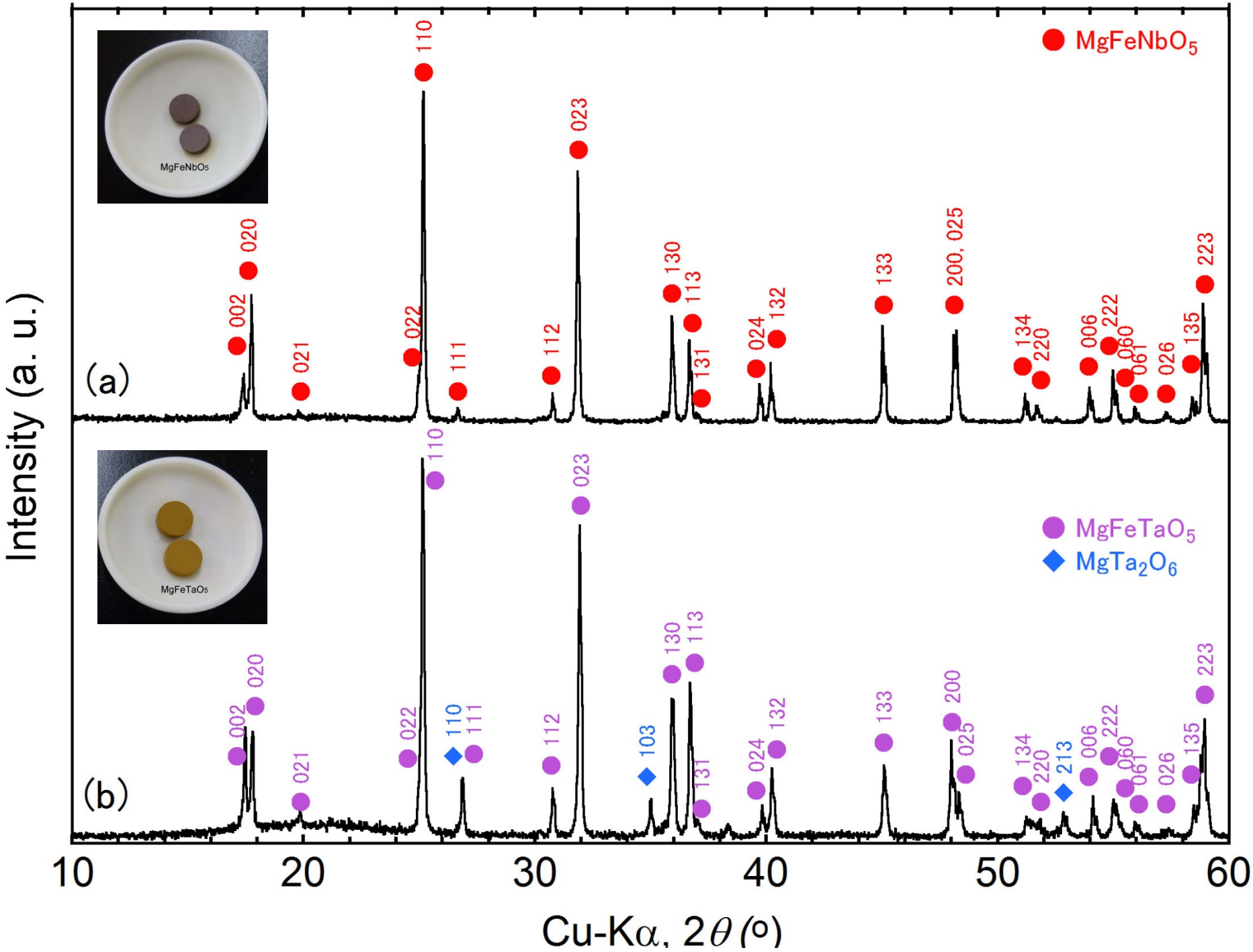


担体等にも利用できそうな組織。スプレードライ法などを使えば、より形状のそろった球形粒子化も可能と思われます

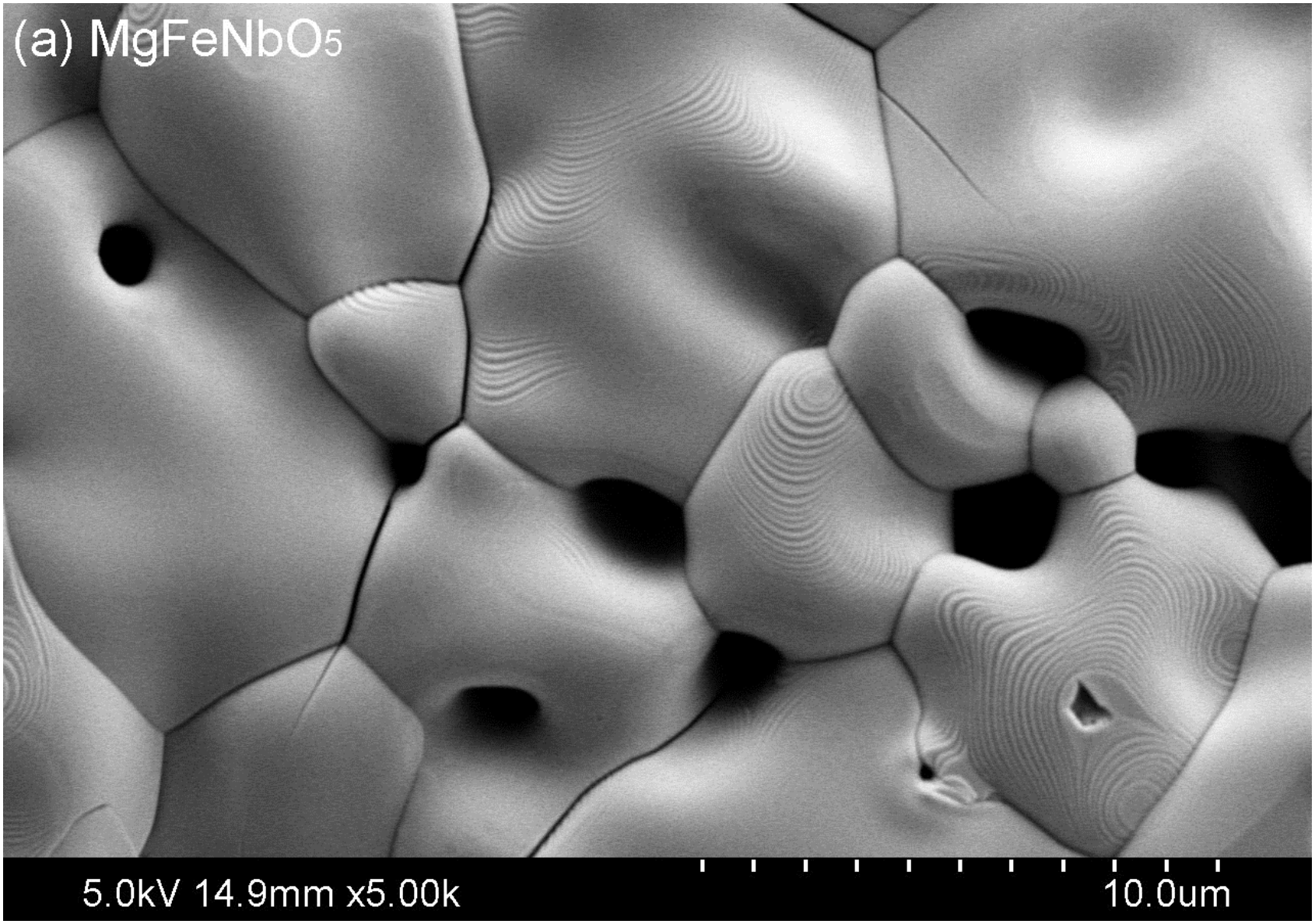
$MgTi_2O_5$ granules (irregular shape)




$MgTi_2O_5$ granules
5.0kV 15.5mm x2.00k
20.0um

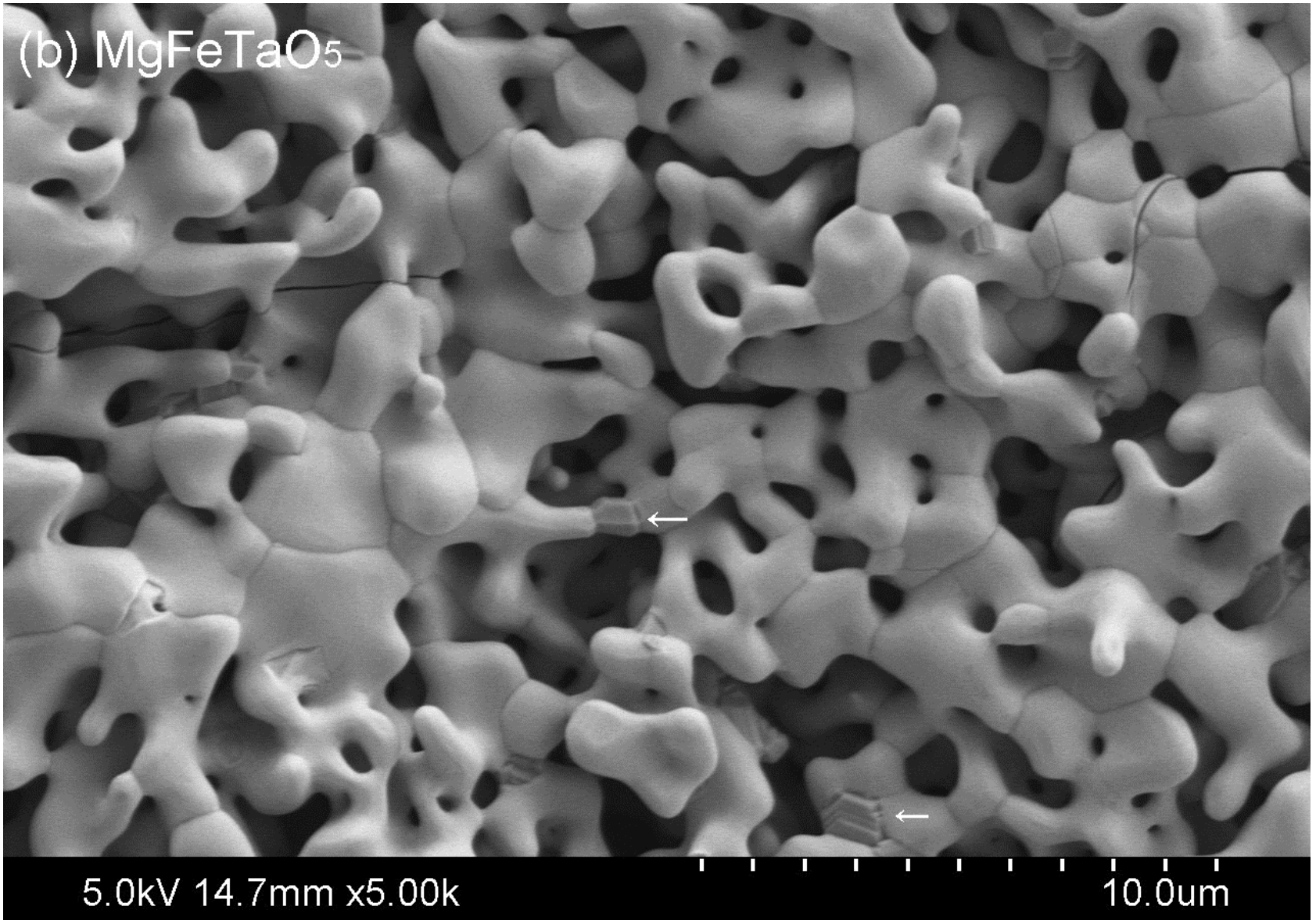

Intensity (a. u.)
Cu-Kα, 2θ (°)
10
20
30
40
50
60
(a)
(b)
MgFeNbO5
MgFeTaO5
MgTa2O6
002
020
021
022
110
111
112
023
130
113
131
024
132
133
200, 025
134
220
006
222
060
061
026
135
223
103
213
200
025

A new type ceramics of pseudobrookite family



Suzuki et al. IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng., **54**, 012011 (2014).

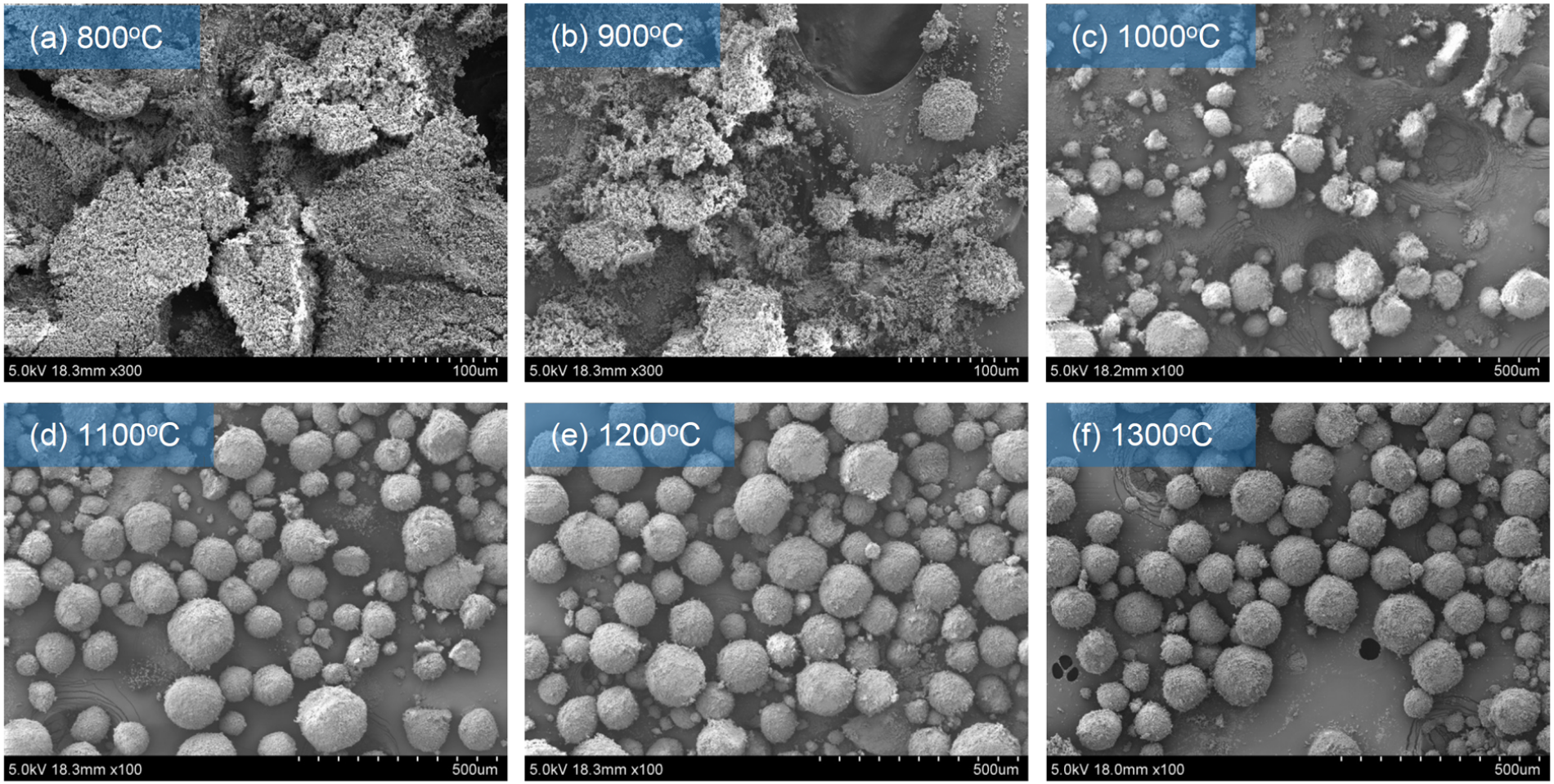
A new type ceramics of pseudobrookite family



Suzuki et al. IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng., **54**, 012011 (2014).

Self-organized formation of spherical porous granules

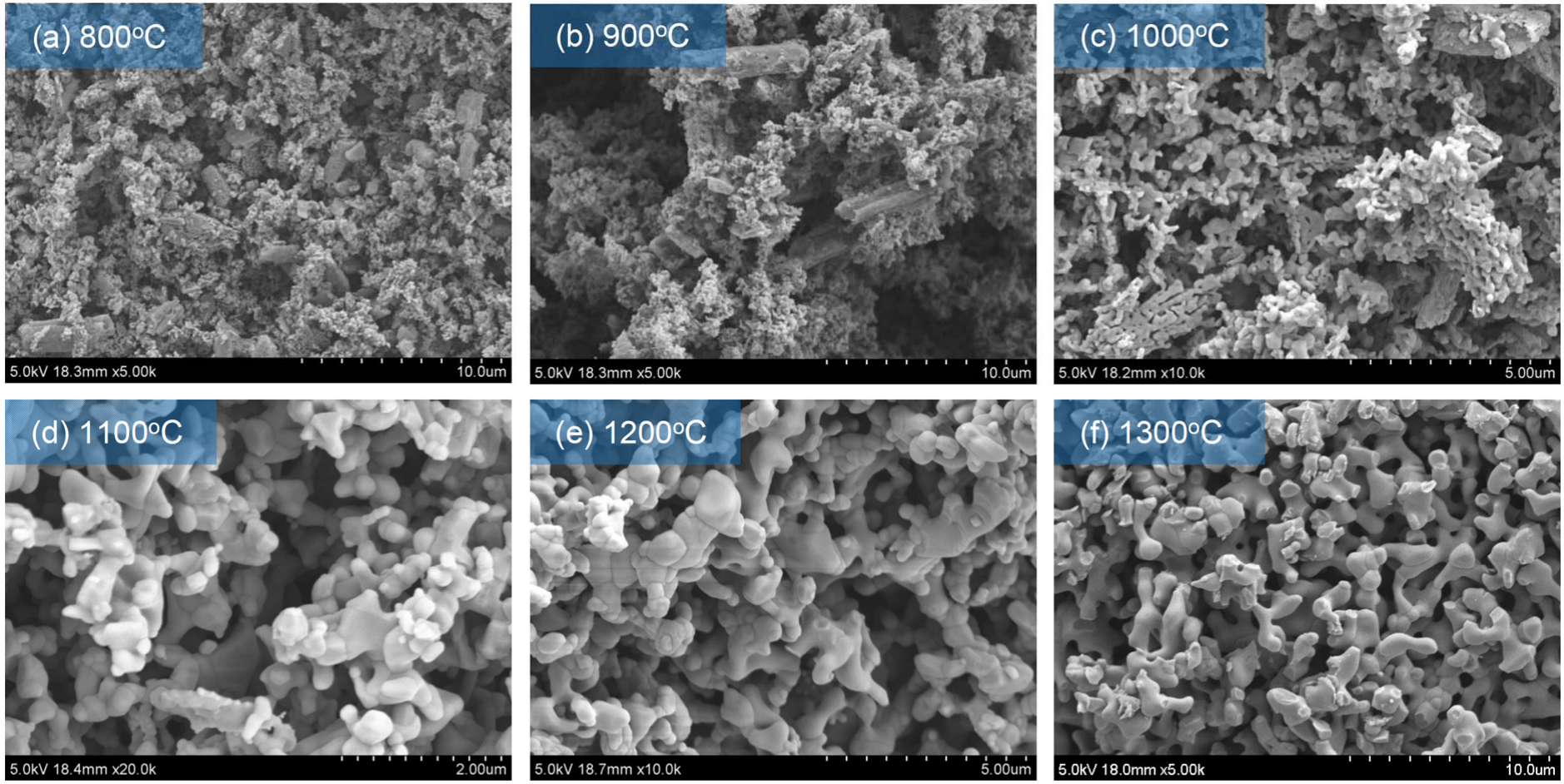
Without shaping before sintering...**in MgO-Fe_2O_3-Nb_2O_5 system**



Yoshikazu Suzuki et al., Mater. Lett., **163**, 43-46 (2016)

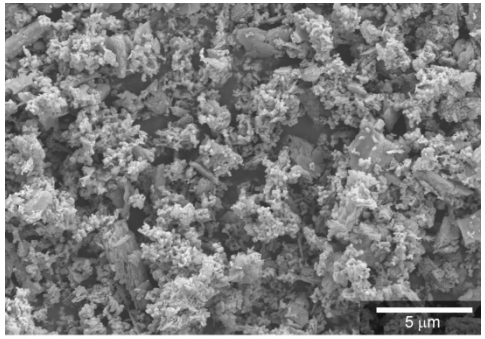
Self-organized formation of spherical porous granules

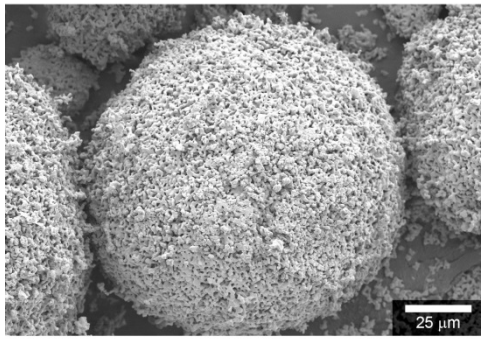
Without shaping before sintering...**in MgO-Fe_2O_3-Nb_2O_5 system**

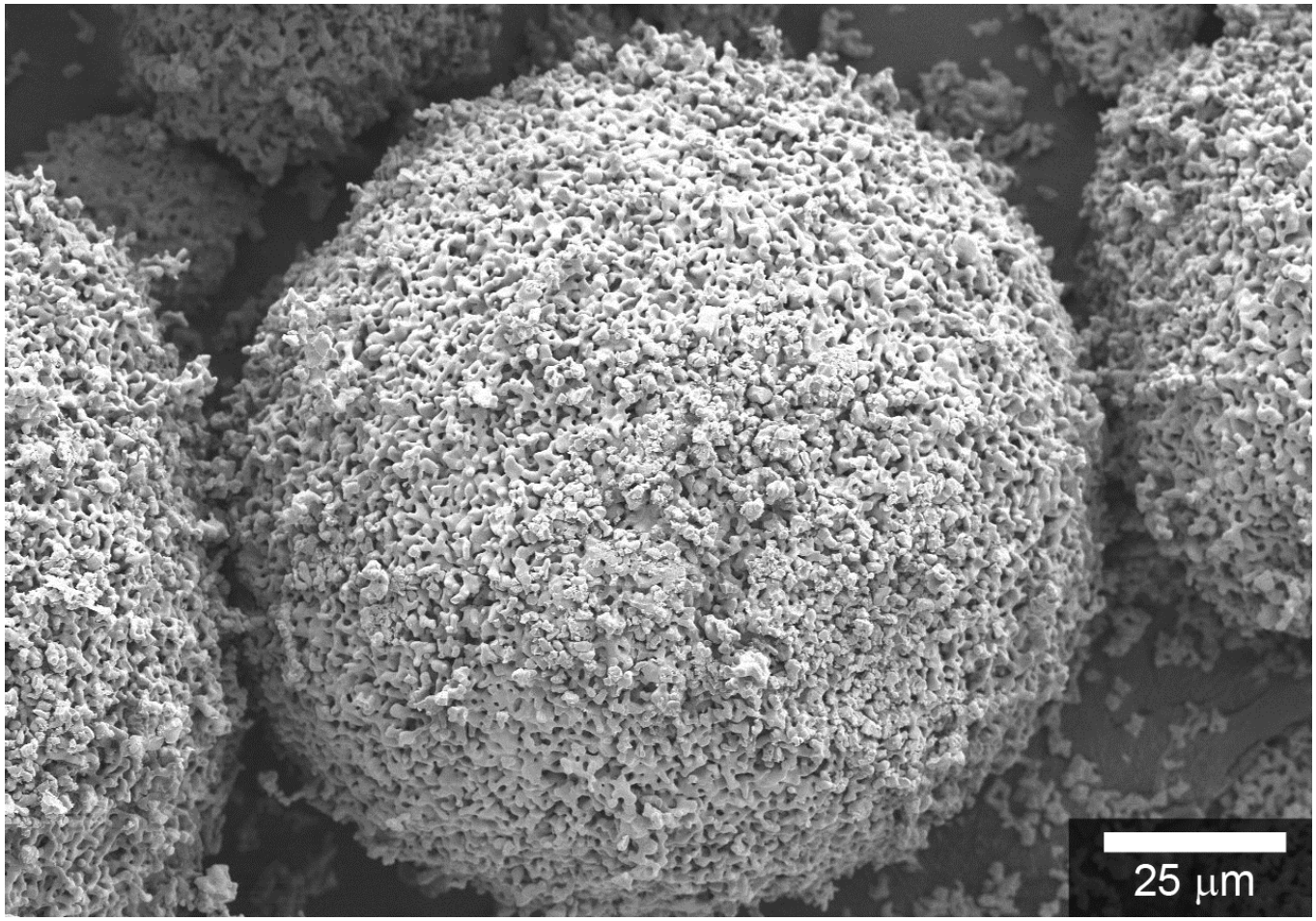


Yoshikazu Suzuki et al., Mater. Lett., **163**, 43-46 (2016).

Without shaping before sintering...**in MgO-Fe_2O_3-Nb_2O_5 system**







Yoshikazu Suzuki et al., Mater. Lett., **163**, 43-46 (2016)

まとめ

資源に乏しいといわれる日本においても，石灰等の炭酸塩については良好な原料鉱石が得られ，鉄鋼関連から食品関連にいたるまで幅広い用途で用いられています。

今後，このような良質な天然資源を高機能材料として有効活用することが期待されています。

本稿で紹介した熱分解反応焼結法を用いた多孔質セラミックスの合成がその一助になれば幸いです。