

液相からの粉体合成

—液相プロセスによる無機材料粉体の合成—

Powder Synthesis from Liquid Phase —Synthesis of Inorganic Material Powders by Solution Processes—

Key-words : Nucleation, Particle growth, Particle size, Particle shape, Dissolution and reprecipitation

富田 恒之

Koji TOMITA (Tokai University)

1. はじめに

セラミックスの合成では、原料粉末同士を混合し、高温の熱によって拡散させて目的物を合成する固相法が最も多く活用されており、無駄がなく効率的な手法でもある。液相プロセスでは最終生成物中に含まれない溶媒を用いるの必要があり、目的物を合成するための手法としては無駄が多いと考えることもできる。一方、その材料が物質としてのみではなく、大きさや形も機能に影響を及ぼす場合、その形状をうまく作り上げるプロセスが必要であり、溶媒を使った液相プロセスもそのための有効な手段の一つとなる。

固相反応と比べた際の液相プロセスの特徴として、反応系内での目的物の濃度の違いが挙げられる。液相プロセスでは溶液中に目的物やその前駆体となる溶質と、それを溶かす溶媒が含まれる。したがって溶質の濃度は固相反応に比べて低く、その濃度も可変できる。また添加剤を加えたりさまざまな条件を変えることもでき、これらにより粒子の大きさや形の制御が可能となる。本誌では液相プロセスによる無機材料粉体の合成における重要な基礎といえる部分を、具体例とともに解説する。

2. 液相からの粒子の析出

溶液中から目的物やその前駆体が固体として析出する反応は、溶液中でそれらの溶解度積を超える濃度になる、すなわち過飽和になることで生じる。過飽和にさせるためには、温度を下げる、蒸発などによって溶媒を減少させて濃度を上げる、溶質を溶かしにくい別の溶媒（貧溶媒）を加える、反応によって溶質を発生させる、などが挙げられる。

過飽和になった溶液中では、核生成と粒子成長が起こる。核生成には不均一核生成と均一核生成がある。

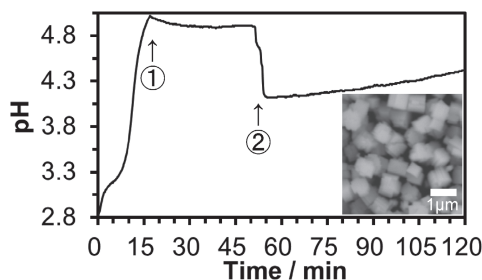
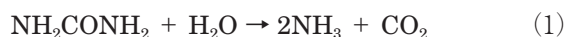


図1 GdB(OH)₄CO₃の均一沈殿法による合成反応のpHの経時変化(挿入図は90分時の試料のSEM画像)

例えばビーカー中で反応する場合、ビーカーの内壁では不均一核生成が、溶液中では均一核生成が起こる。不均一核生成を利用して、あらかじめ溶液に浸した基板に膜を形成することも可能である。一方、均一核生成では溶液中の均一系で核が発生する。この核の周囲に溶質が析出することで粒子成長が起こる。このとき、核生成と粒子成長に必要な過飽和度は核生成の方が高いため、一度核が形成するとスムーズに粒子成長が起こる。図1にこの具体例を示す。この反応はGd(NO₃)₃と尿素NH₂CONH₂とホウ酸H₃BO₃を含む水溶液を加熱したときの、加熱時間に対するpHの変化の例である。尿素は加熱することで(1)式のような加水分解反応を示す。



加水分解によって発生したアンモニアによりpHが上昇し、Gdイオンとホウ酸イオンと発生した炭酸イオンが反応して(2)式のようにホウ酸炭酸ガドリニウムGdB(OH)₄CO₃の粒子(図1挿入図にSEM画像)が生じる。

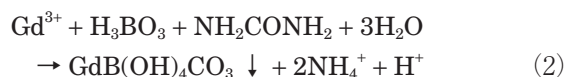


図1の反応開始から①までは、NH₃の発生によりpHが上昇する。①から均一核生成が起こり、②まで核生成が続いて核の数が増大する。②では発生した核に対して粒子成長が起こり、この反応でOH⁻が消費されるためpHが低下する。②以降は核の発生は起きず、尿素の加水分解によって生じたOH⁻は既にある粒子の成長によって消費され続けるため、pHの上昇は緩やかになる。この例では、核生成のpHは約4.8、粒子成長のpHは約4.3であり、pHの測定からこれらのプロセスを分けて観察することができる。

3. 粒子の大きさ

液相プロセスにおいて核生成と粒子成長は最も基本的なプロセスであり、これらの制御が粒子の大きさに直接的に寄与する。1つの核から1つの粒子が生成し、

粒子の大きさが均一であれば、析出量を生成した核の数で割ることで、1つ1つの粒子の体積が求められる。したがって、微細な粒子が求められる場合、核生成を優勢にして粒子数を増やすことと、析出量を減少させることが有効となる。反対に核生成を抑えて析出量を増大させると1つ1つの粒子は大きくなる。また粒子サイズの分布は、それぞれの粒子の成長時間に依存するため、核生成する時間を短くし、成長する時間を各々の粒子で均一にすることで、大きさの揃った粒子の合成が可能となる。

粒子サイズ制御の例として、ホウ酸炭酸 Yb アモルファスの尿素均一沈殿法による合成時の pH 変化 (図2) と SEM 画像 (図3) を示す。図2のように pH は 4.7 付近で一度わずかに低下し、その後ゆっくり上昇した。それぞれの時間で試料を取り出して観察すると、図3に示すように徐々に粒子サイズが増大した。pH の経時変化より、この物質では核生成と粒子成長の pH の差が比較的小さく、極端な pH の下降は起きていない。生成物がアモルファスであることから粒子に異方性はなく、球状の粒子が得られた。① 20 分の SEM 画像から、ある程度の粒子サイズのバラツキが見られ、核生成のタイミングに差があると考えられる。③ 60 分

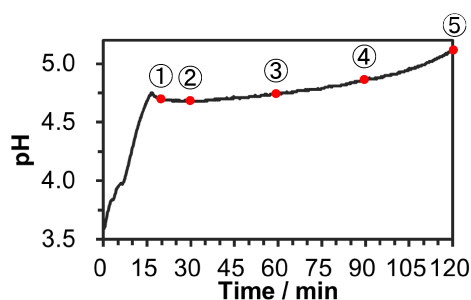


図2 ホウ酸炭酸 Yb アモルファスの均一沈殿法による合成反応の pH の経時変化

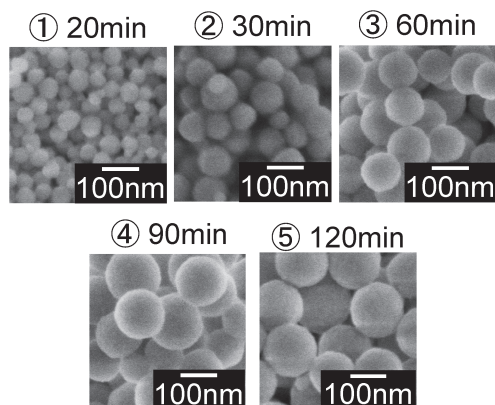


図3 均一沈殿法で合成したホウ酸炭酸 Yb アモルファス粒子の反応時間ごとの SEM 画像

以降ではほとんどサイズの差がなくなることから、核生成は比較的早い段階で起こらなくなり、以後は粒子成長のみが起こり続けることでサイズの差が小さくなる。粒子を取り出すタイミングに応じてそのサイズが大きくなっていることから、核の数を一定にし、反応時間によって析出する物質量を増減することで粒子サイズの制御が可能といえる。

4. 粒子の形

図1の挿入図と図3からわかるように、希土類イオンのホウ酸炭酸塩でも粒子の形状は大きく異なる。図3の Yb では、アモルファスの粒子が生成するため異方性がなく球状に成長する。図1挿入図の Gd は立方体に近い形状で、この粒子は結晶であり、結晶の a 面 b 面 c 面が露出した形状となっている。この粒子の形状は完全な立方体ではなく、c 面はフラットに成長し、a 面と b 面は階段状の表面を構築している。このような成長は、結晶の各面の熱力学的な安定性によるものであり、エンタルピー的成長といえることができる。エンタルピー的成長では、結晶構造と周囲に存在する分子によって熱力学的にもっとも安定な形として結晶が成長する。一方、熱力学的に安定な形状にならず、原料供給の速度に依存するエントロピー的成長が起こることもある。粒子の原料が溶液から供給される場所はランダムであり、エントロピー的成長ではそのランダムな供給に従って等方的に成長し、球状の粒子となる。エンタルピー的成長とエントロピー的成長は共存したりその度合いが反応途中で変わることもあり、反応時間に応じて球状の粒子が立方体に変化したり、その逆も起こる。

粒子形態の例として、図4に水熱反応で合成した TiO₂ 粒子の STEM 画像を示す。ルチル型は c 軸方向に伸びやすい性質があり、図4a のような棒状の粒子が得られることが多い。これに対して図4b の粒子は同じルチル型だが、急激に過飽和度を上げて合成した試料であり、結晶面ごとの成長のしやすさの違いがほとんど現れず球状に近い。図4c はブロンズ型と呼ばれる TiO₂ であり、こちらでは ab 軸方向が成長しやすく板状で、その角が丸まった形状の粒子である。図4d はアナターゼ型をニードル状に粒子成長させた粒子である。この形状の形成は、結晶表面への分子の吸着による成長の阻害によって説明できる。図5a, b に、この粒子の TEM 画像を示す。TEM 観察からニードル状アナターゼ粒子は単結晶であり、表面は(100)面と(204)面とが40度の角度で階段状に形成していた。これら2つの面に共通するのは、図5c に示すような

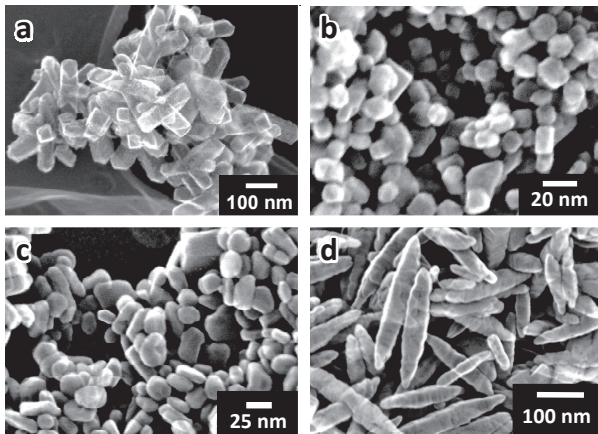


図4 水熱反応で合成したルチル型(a, b), ブロンズ型(c), アナターゼ型(d) TiO₂ 粒子のSTEM画像

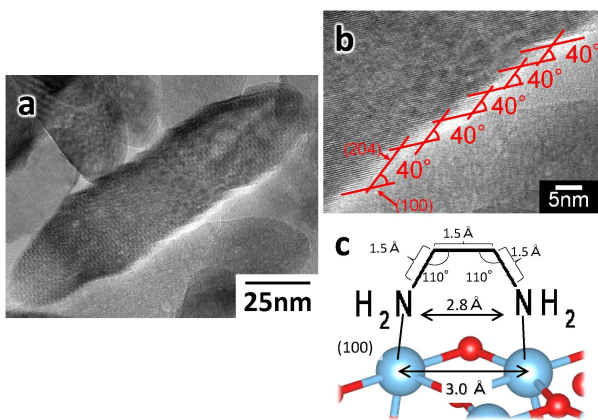


図5 ニードル型アナターゼ TiO₂ のTEM画像(a, b)とエチレンジアミン分子の表面への吸着モデル(c)

距離 3.0 Å の Ti-Ti の配置である。この粒子の合成では、水熱反応時にエチレンジアミン NH₂CH₂CH₂NH₂ を共存させており、N 原子の非共有電子対は Ti 原子に対して配位できる。エチレンジアミン分子内の N-N 距離は 2.8 Å であり、3.0 Å の 2 つの Ti 原子に 2 座配位子としてキレート配位しやすい距離である。これにより、(100) 面と (204) 面の 2 つのアナターゼ結晶表面にエチレンジアミン分子が 2 座配位し、この 2 つの面の結晶成長を阻害することで他の面が成長し、ニードル型の粒子として成長したと説明できる。同様のニードル形状の発生は、同じ N-N 距離をもつ 1,2-プロパンジアミンや 1,2,3-プロパントリアミンでも確認され、N-N 距離が長い 1,3-プロパンジアミンではニードル型にならずに無定形粒子が得られた。このように、分子の吸着によって結晶の成長方向をコントロールすることも液相プロセスの特徴であり、溶液という余分な分子を導入するのに適した反応系の強みといえる。

5. 液相プロセス

これまで述べたように、液相プロセスは粒子の大きさとその分布および粒子の形を制御できるセラミックス粉体の合成手法である。ここではいくつかの具体的な液相プロセスを述べる。

均一沈殿法による希土類ホウ酸炭酸塩の合成例を前述したが、均一沈殿法の最大の特徴は均一系での核生成と粒子成長である。尿素を用いる均一沈殿反応では、尿素が加熱によって加水分解反応し、アンモニアと炭酸が発生する。したがって、トータル反応としては炭酸アンモニウムを加えることと同じであるが、形成する粒子には大きな違いがある。炭酸アンモニウムを固体や水溶液として加える場合は、混ぜるときの固-液界面や液-液界面で過飽和が生じるため、濃度勾配が大きく核生成や粒子成長の制御が難しい。均一沈殿法では尿素の加水分解によって溶液内部でアンモニアと炭酸が発生するため濃度勾配がなく、その発生速度は溶液の加熱温度でコントロールできることから、粒子の大きさ・形・分布の緻密な制御が可能な合成手法である。一方、適切な均一沈殿剤がなければ適用できないため合成できる物質は限定的といえるが、筆者らのグループでは酸化物¹⁾、リン酸塩²⁾、ホウ酸塩³⁾などを合成し、他にも塩化物、硫化物、硫酸塩などバラエティに富む合成例^{4),5)}が報告されている。

水熱法は耐圧密閉容器に原料水溶液を密閉し、常圧の沸点である 100 °C を超える温度で加熱して反応させる手法である。溶媒に有機溶媒が用いられる場合はソルボサーマル法と呼ばれ、水熱法と同様にそれらの沸点を超える温度で反応させる。したがって、反応容器に耐圧密閉容器が用いられる理由は、溶媒を沸騰させずに溶液の温度を上げるためである。水の場合、200 °C の蒸気圧は大気圧の 15.5 倍であり、この圧力では液相部分の密度はほぼ変化しない。したがって反応に対する圧力の寄与はほとんどなく、主たる作用は高温の溶媒分子によるものである。前述の TiO₂ の例においても、図 4a の棒状のルチル型 TiO₂ の形成では、反応時間が短いとルチル型とアナターゼ型の混相として得られるが、高いエネルギーをもつ水分子によってアナターゼ型が溶解し、ルチル型粒子の表面へルチルとして析出する溶解再析出反応によって成長していく過程が観察された。TiO₂ のような水に対して安定な物質でも水熱反応によって溶解することの証明であり、一度合成した TiO₂ 粒子を再度水熱処理することで粒子成長させ、より大きくすることも可能である。水熱法やソルボサーマル法は常圧でのプロセスに比べて温

度が高くより強い条件での反応であり、核生成と粒子成長だけでなく、溶解と再析出を利用した粒子の形成に優れる。

均一沈殿法や水熱法は、溶質を発生させることで過飽和を起し粒子を形成するとみなすことができる。これに対してゾル-ゲル法、錯体重合法、錯体ゲル法（アモルファス金属錯体法）などの手法は、溶媒を除去して溶質濃度を上昇させ、目的物やその前駆体を析出させる。ゾル-ゲル法では、有機溶媒中に溶解した溶質分子（主に金属アルコキシド）が重合して高分子化することで、均質な目的物や前駆体を得られる。錯体重合法^{6),7)}は種々の金属イオンをクエン酸錯体として溶液中で混合し、その錯体をグリコールとエステル化反応させることで、金属錯体が均一に混合されたポリエステル前駆体を合成し、それを焼成することで目的物を得る手法である。錯体ゲル法^{8),9)}では、金属クエン酸錯体と過剰なクエン酸を含む水溶液を蒸発させることで、過飽和なクエン酸ゲル中に金属イオンが均一分散した前駆体を作製し、これを焼成する。これらの液相プロセスでは、粒子が独立して形成せずに、最終的に溶媒や錯形成剤などが抜けていくことで粒子となる物質が残留する。したがって得られる粒子の形状は無定形や多孔質になることが多く、粒子の形の制御には不向きである。一方、溶液による混合で高い均一性が達成できるため、イオン同士を長距離拡散させる必要がなく、固相法に比べて低温で合成でき、一次粒子径が小さくなる。そのため、合成後の粉碎処理によって微粒子化させやすい。またこの均一性は、多種類の元素を含む複雑な組成の材料の合成に対して強力な手法である。

液相プロセスの面白さの1つに、さまざまな手法を組み合わせやすいことが挙げられる。筆者らのグループで合成した例をいくつか紹介する。図6a, bはタングステンを含む水溶液をスプレードライヤーで乾燥させ、500℃と800℃で焼成したWO₃試料である。噴霧することで反応溶液の体積が液滴の大きさに限定されることから、球状の微細な粒子が得られた。800℃の熱処理により球状粒子内で結晶化が進行する様子も観察された。スプレードライは溶媒除去による過飽和度の上昇と見なせるが、溶液そのものを物理的に分断させるため、微粒子化に対して直接的に効果が出やすい手法である。

図6cはYとEuを含む水溶液を凍結乾燥機で乾燥させ、その後1000℃で焼成したEuドーピングY₂O₃蛍光体試料である。錯体ゲル法や錯体重合法ではゲルやポリマーを利用して均一な混合状態を作るが、凍結乾燥

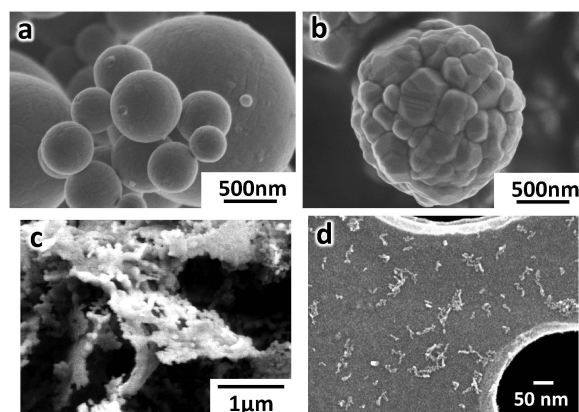


図6 スプレードライ合成WO₃(a: 500℃, b: 800℃), フリーズドライ合成EuドーピングY₂O₃(c), エマルジョン水熱合成ブロンズ型TiO₂(d)の電子顕微鏡画像

法では溶媒そのものである水が固体の水になることで同じ役割をする。その後、低温で水のまま水蒸気へと昇華させることで、均質な前駆体を得る。凍結乾燥も溶媒除去の一種だが、通常は加熱により蒸気圧を上げて水蒸気にするのに対して、減圧により周囲の水蒸気圧を極端に下げることによって水を固体から昇華によって除去するため、見かけの体積がほとんど減少しない。そのため得られる粉体は非常にかさ高く、水の結晶の大きさや溶質の濃度に依存して独特な二次粒子の形状が出現する。

図6dはエマルジョン水熱法によって合成したブロンズ型TiO₂である。スプレードライ法ではスプレーによって反応溶液の分断するのに対し、エマルジョン法¹⁰⁾では界面活性剤を用いて油相中に反応溶液の水溶液をミセルとして分散させ、微細なミセル内部を反応場として利用することで小さい粒子を合成する。油相にヘキサン、界面活性剤にCTAB、界面活性助剤に1-ペンタノール、反応水溶液にアンモニア塩基性グリコール酸チタン錯体溶液を用いて作製したwater in oil型エマルジョンは、動的光散乱粒度分布測定(DLS)よりミセルサイズは約24nmと求められた。この微小な反応体積中で水熱反応することで、5nmほどのブロンズ型TiO₂が得られた。エマルジョン法によって得られる水滴の大きさは極めて小さく、数~数十nmという極めて小さい粒子の合成に有効である。また水熱法だけでなく、均一沈殿反応や不均一沈殿反応など、液相から直接粒子が生成するタイプの手法と組み合わせやすい。

6. まとめ

本誌では、液相プロセスによる粉体粒子の析出、大きさと形、具体的な合成プロセスの例を紹介した。液

相プロセスは反応に寄与するパラメータが多く、組み合わせなどの工夫も可能であり、自由度の高い手法である。しかし、核生成、粒子成長、溶解再析出といった基本的なプロセスはどの手法に対しても共通であり、これらを正しく理解して応用することで望ましい合成条件を構築することが可能となる。また、合成に必要な装置は簡便なものも多く、大掛かりな設備は一般的には不要である。一方、溶媒や添加剤など、最終生成物中に含まれない物質も多く利用することから、コストや手間の面では不利な部分もある。粒子の大きさ、分布、形状の制御に対して強力な手法であるというメリットを生かし、液相プロセスが研究開発や応用により一層貢献することを期待する。

謝 辞 本研究は日本学術振興会科学研究費補助金、科学技術振興機構研究成果最適展開事業、日本私立学校振興・共済事業団学術研究振興資金、物質・デバイス領域共同研究拠点に支援を頂きました。厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 成瀬則幸, 富田恒之, 垣花真人, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **20**, 225-230 (2013).
- 2) 種石真人, 富田恒之, 藤田一美, 垣花真人, 粉体および粉末冶金, **56**, 635-639 (2009).

- 3) N. Naruse, K. Tomita, M. Iwaoka and M. Kakihana, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121**, 502-505 (2013).
- 4) 滝山一善, ゴードンルイス, 分析化学, **10**, 300-306 (1961).
- 5) 墓目清一郎, 分析化学, **22**, 615-618 (1973).
- 6) M. Kakihana, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 857-862 (2009).
- 7) M. Kakihana and M. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1427-1443 (1999).
- 8) M. Kakihana, S. Kato, V. Petrykin, J. Bäckström, L. Börjesson and M. Osada, *Physica C*, **321**, 74-80 (1999).
- 9) Y. Sato, Y. Ohashi, Y. Iguchi and M. Kakihana, *J. Solid State Chem.*, **277**, 648-653 (2019).
- 10) K. Kazuya, Md. Shahiduzzaman, M. Kobayashi, S. Yin, M. Kakihana and K. Tomita, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **129**, 720-724 (2021).

筆 者 紹 介

富田 恒之 (とみた こうじ)

2005年 東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了。2005年 科学技術振興機構博士研究員。2005年 東北大学多元物質科学研究所助手。2006年 東海大学理学部助手。2007年 同助教。2009年 同講師。2016年 同准教授。2012~2014年 文部科学省学術調査官(兼任)。2022年 東海大学理学部教授。同大学マイクロナノ研究開発センター兼務。同大学総合科学技術研究所兼務。

[連絡先] 〒259-1292 神奈川県平塚市北金目4-1-1 東海大学理学部化学科

E-mail: tomita@tokai.ac.jp

