

〈特別寄稿〉

水熱法によるセラミックス粉末の合成

高知大学 理学部附属水熱化学実験所 教授 柳 澤 和 道

1. はじめに

水熱反応は、100℃、1気圧以上の高温高压下の水が関与する反応として定義されている。このために水熱反応を実施するためには、通常、オートクレーブと呼ばれる高温高压容器が必要である。一方、水の性質は温度の変化と共に連続的に変化するので、99℃と101℃での反応は本質的に大きな違いは無い。したがって定義とは別に、水熱反応は室温での反応を含め水の関与する全ての反応を包含するものと考えることができる。アルコールなどの有機溶媒を使用するソルボサーマル反応も、少量の水が関与している場合が多く、この場合にはソルボサーマル反応も水熱反応の一種として考えることができる。

高温高压下の水は、室温の水とは異なる性質を有する。飽和蒸気圧下の水の密度、粘性、表面張力、誘電率は、温度が上昇すると連続的に減少する。また、水のイオン積は温度の上昇に伴い増加し、約270℃で極大値をとる。このように高温高压下の水は、有機物を溶解する性質を帯びると同時に、イオン反応の好適な反応場を形成し、イオンや分子が拡散しやすく高い反応速度が得られる優れた溶媒となりうる。この性質を利用して、水熱法はさまざまなセラミックス粉末の合成に利用されている。

2. 水熱法の特徴

複酸化物などのセラミックス粉末の合成には、固相反応が従来から利用されてきた。固相反応で

は二つ以上の固体反応物質粒子が互いに接触し、その接触点からイオンが拡散して反応物質が生成する。反応をさらに進行させるためには反応生成物である固体の中をイオンが拡散する必要がある。このように固相反応では固体内でのイオンの拡散により反応が進行するために、1000℃程度の高温を必要とし、反応を完結させるためには長時間を要する。イオンが拡散するための駆動力は濃度勾配であるために、反応が完結しない場合も多く、固相反応で得られた生成物の組成的な均一性は低い。また、固相反応では生成物粒子が凝集した状態で得られるために、粉末とするためには粉碎工程を必要とする。

それに対して、多くの水熱反応によるセラミックス粉末の生成は、イオンの溶解-析出機構により進行する。水熱反応ではわずかに反応物質が溶解するだけで反応が進行するために、極めて低温で目的物質を合成することができる。固相反応と比較して、水熱反応は以下の特徴を有する。

(1) 水熱条件下で安定な化合物を合成できる。

水和物、水酸化物、硫化物、炭酸塩などは空气中で加熱すると分解してしまうので、固相反応では合成することが困難であるが、水熱反応では比較的容易に合成できる。多形が観察される化合物においては、低温型石英である水晶の単結晶育成に水熱法が用いられているように、水熱法では低温相を合成することができる。また、アナターゼのような準安定相の合成も可能である。

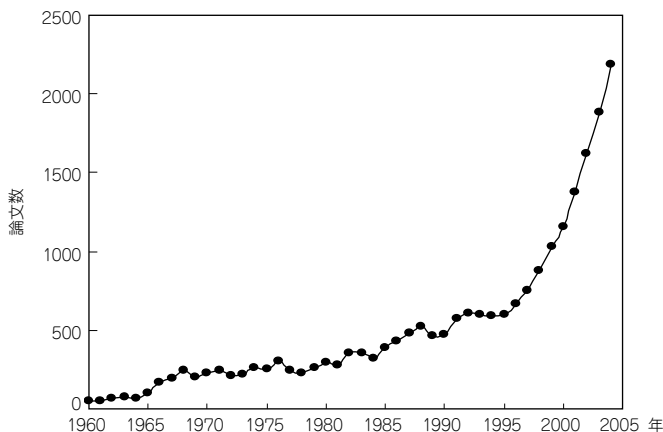


図1 SciFinderによりhydrothermal-preparationで検索したヒット件数

- (2) 低温で短時間の反応により粉末が合成できる。
- (3) 粉末の連続合成が可能である。

水熱反応によるセラミックス粉末の合成では、水を媒体として粉末を合成するために、反応物質を溶液やスラリーの状態オートクレーブに圧入しバルブにより系内の圧力を保持することにより、生成物を輸送しながら合成することができる。実際にチタン酸バリウム粉末の工業的な水熱合成は、連続水熱反応装置を使用して行われている。

- (4) 生成物は高い結晶性を有し、組成的均一性が高い。

多くの水熱反応は溶解-析出機構により進行するため、溶液内で核生成に続き結晶成長が起こる。そのため、得られる生成物は高い結晶性を有し、一つの結晶内での組成的均一性が高い。

- (5) 粉末の直接合成が可能である。

固相反応では、粉碎、分級工程を必要とする。

- (6) 高純度粉末が得られる。

固相反応では、粉碎の工程から不純物が混入しやすい。

- (7) 粒子の大きさや形状制御が可能である。

水熱反応では、合成条件を制御することによりnmサイズの微粉末からcmサイズの単結晶まで、さまざまな大きさの粒子を合成できる。また得られる粉末粒子は、生成物の結晶構造を反映した板状や針状の自形を有する単結晶粒子として合成で

き、その形状は添加物や合成条件により制御可能である。

3. 水熱法によるセラミックス粉末の合成例

SciFinderによりhydrothermal-preparationで検索を行うと、68000件を越える件数がヒットする。これを年次別に表すと図1が得られる。1965年までは年間数十件であったものが1995年には600件に達し、それ以後特に1997年以降は加速度的に件数が増加し、2004年には年間2000件を越えた。この変化は、nanoやmesoporousで検索した結果に非常に類似している。1997年以降の加速度的な水熱合成研究の件数の増加は、水熱反応がメソ多孔体やナノ物質の合成にも利用されているためと考えられる。本解説では、水熱法の大きな特徴である粉末粒子の形態制御について、ナノチューブやメソ多孔体の合成も含め、いくつかの合成例を紹介する。

3.1 結晶成長による形状制御

一般的な水熱法によるセラミックス粉末の合成は、固体反応物質と溶媒あるいは反応物質として働く水溶液とをオートクレーブに入れ、高温高压条件下で処理することによる。この処理により、固体反応物質が溶解し互いに反応したり水溶液の成分と反応することにより、反応物質とは異なる目的相が析出する。この時、温度、水溶液の種類や濃度、pHなどを変化させることにより、得ら

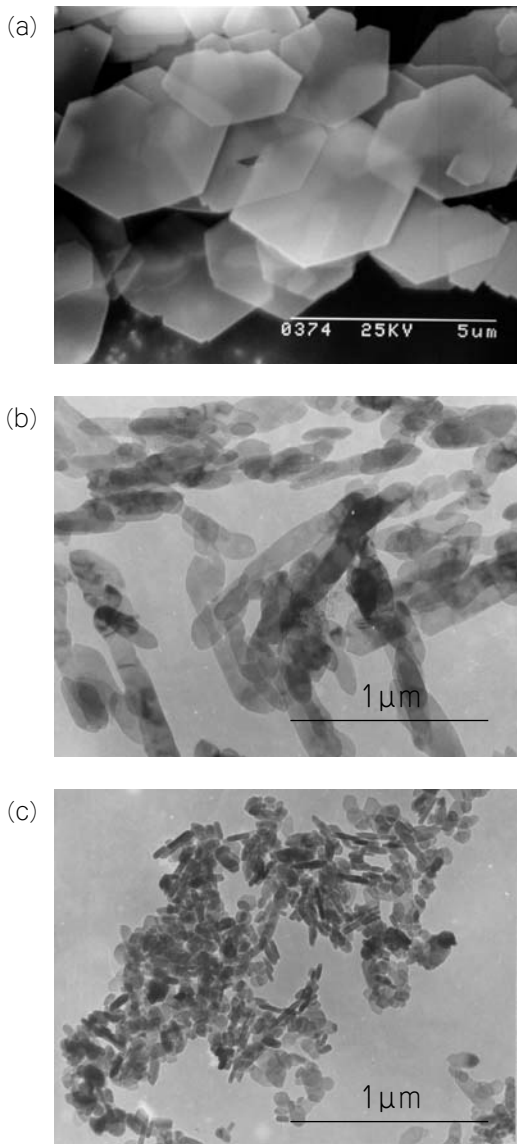


図2 異なる条件で生成したベーマイト結晶

- (a) : $1.3\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液, $\text{OH}/\text{Al}=3.8$, 250°C , 6h,
- (b) : $1.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液, $\text{OH}/\text{Al}=1.5$, 300°C , 6h,
- (c) : $1.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液, $\text{OH}/\text{Al}=3.0$, 300°C , 6h

れる生成物の結晶形状を制御することができる。この方法は、炭酸カルシウムなど多くの水溶液系から工業的に生産される粉末の粒子形状制御に利用されている。

単純な系として、水酸化ナトリウムと硝酸アルミニウムの水溶液を混合し、水熱処理することに

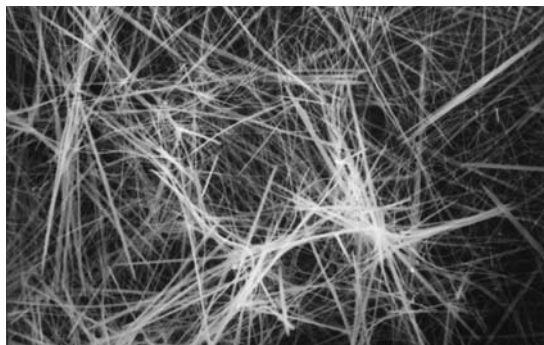


図3 シリカ源とカルシウム源を別々に配置し水熱合成したゾノトライト針状結晶

より得られたベーマイトの形状に関して紹介する。図2に示すように、原料の配合比や反応温度を変化させただけで、得られたベーマイトの形状や大きさが著しく変化することがわかる¹⁾。

シリカと水酸化カルシウムからのケイ酸カルシウム水和物の合成のように、反応物質の溶解度が温度の上昇により逆転し、さらに系内に多数の類似した化合物が存在する場合、反応自体が非常に複雑で、温度の上昇に伴い前駆体を経由して目的化合物が生成する。例えば、繊維状に結晶化するためにその成形体が断熱材や人工木材として用いられるゾノトライト ($\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$) は、シリカと水酸化カルシウムのスラリーを水熱処理して合成されているが、その場合、まず低温では溶解度の低いシリカ粒子の表面でカルシウムリッチなC-S-Hゲルが生成し、未反応のシリカがしだいに反応してゲルの組成がゾノトライト組成と近づき、やがてゾノトライトへの結晶化が起こる。このように前駆体を経由しているために、ゾノトライトは短時間の合成が困難であり、また長繊維化し難い。しかし単結晶育成と同じ原理で、ゾノトライトが安定な条件下で反応物質のイオンを供給することにより、長繊維化した結晶からなるゾノトライト粉末²⁾が得られる(図3)。

ソフト化学的構造変換反応を利用すると、原料の粉末粒子の形状を維持したまま生成物へ変換することができる³⁾。例えば、フラックス法により合成した層状チタン酸塩 $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ の板状結

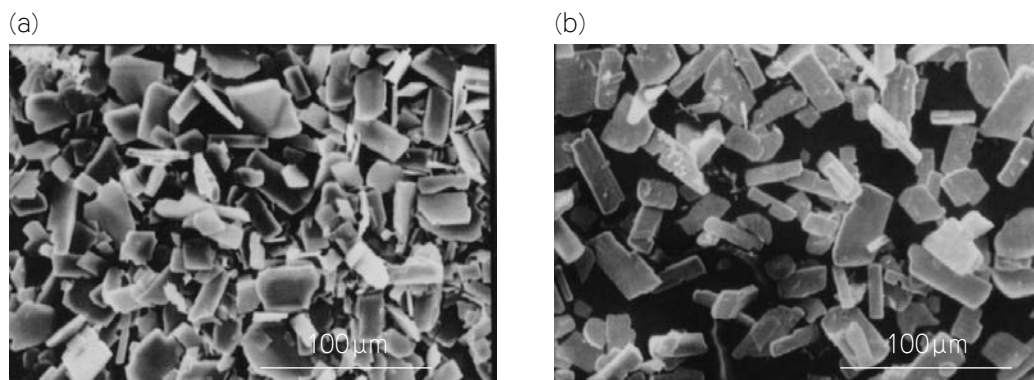


図4 板状チタン酸から合成したアナターゼ(a)とチタン酸バリウム(b)板状結晶

晶を酸処理してイオン交換すると、粒子の形状を維持したまま層状チタン酸 $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4$ が得られる。このチタン酸を純水中で水熱処理を行うと板状のアナターゼ結晶が生成し、水酸化バリウム水溶液中で水熱処理を行うと板状結晶からなるチタン酸バリウムが合成できる(図4)。この方法は水熱ソフト化学法と呼ばれ、無機材料の構造や形状を制御することができる新しい方法である。

3.2 ナノチューブ

この数年来のナノ材料の開発に関する研究は、目覚ましい発展を遂げてきている。ナノ材料の合成において、水熱法は非常に重要な方法であり、水熱法を利用してナノ粒子、ナノワイヤー、ナノロッド、ナノベルト、ナノチューブなどさまざまな形態を有するセラミックス粉末が合成されている。ここでは、ナノチューブに焦点をあて、水熱法の有用性を紹介する。

カーボンナノチューブがIijima⁴⁾により1991年に発見されて以来、合成ばかりでなく、その応用に関しても広く研究が実施されている。カーボンナノチューブの合成は、アーク放電、レーザー蒸発法、CVD法など気相を介しての合成が一般的であるが、水熱法によっても合成することができる。たとえば、ニッケル金属共存下で700-800℃、60-100MPaでのポリエチレンの水熱処理⁵⁾や800℃、100MPaで非晶質カーボンの純水中で水熱処理⁶⁾によりカーボンナノチューブが合成され

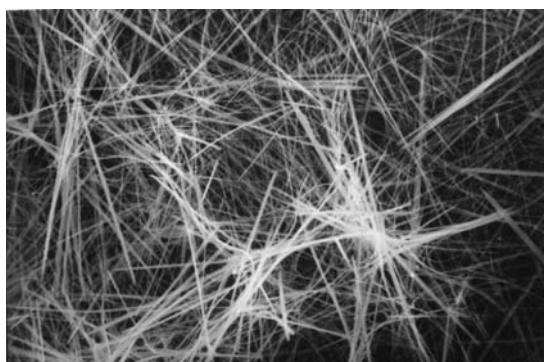


図5 Kasugaらの方法により合成したチタニアナノチューブ

ている。最近では低温の水熱条件下でも合成が報告されており、 $H_3PMo_{12}O_{40}$ や $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 水溶液中で活性炭を180℃で水熱処理⁷⁾したり、ポリエチレングリコールを炭素源とし無触媒で160℃の水熱処理⁸⁾によりカーボンナノチューブが合成されている。

最近では酸化物のナノチューブの合成も盛んに実施されている。チタニアのナノチューブはKasugaら^{9) 10)}により、初めて合成された。合成方法は非常に簡単で、チタニア原料を5-10Nの水酸化ナトリウム水溶液中で110℃、20時間の水熱処理後、水あるいは塩酸で生成物を処理することにより、外径8nm、内径5nm、長さの100nmの中空針状結晶が得られる。この方法は再現性があり、容易にチタニアナノチューブが合成できる(図5)。

当初このチタニアナノチューブは酸化チタンと考えられていたが、Chenら¹¹⁾は、[001]方向に沿った $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の(100)シートがチューブの軸方向である[010]方向に並行に巻いてチューブを形成する生成機構を示した。最近では、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ よりむしろlepidocrocite $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ ($x \sim 0.7$, \square : 空孔)が構成単位であることが指摘されている¹²⁾。層状構造を有する α - NaMnO_2 を純水中で水熱処理することにより δ - MnO_2 のナノチューブも合成されている¹³⁾が、これもチタニアナノチューブと同じように、層状シートが巻いてチューブを形成するものと考えられる。

このチタニアのナノチューブの発見以来、これまでに多くの種類のナノチューブが水熱法により合成されている。特に希土類の水酸化物や酸化物ナノチューブの合成例が多い。Xuら¹⁴⁾は、 Dy_2O_3 を単に純水中で 160°C 、48時間の水熱処理を行うことにより、外径が $40 \sim 500\text{nm}$ 、内径が $20 \sim 300\text{nm}$ 、長さが $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の $\text{Dy}(\text{OH})_3$ のチューブ状結晶が生成し、この結晶を 450°C で仮焼することで形状を維持したまま Dy_2O_3 に変換できることを見出した。また同時にチューブ状の $\text{Ho}(\text{OH})_3$ や Ho_2O_3 結晶も合成した。同じ方法により $\text{Tb}(\text{OH})_3$ ¹⁵⁾¹⁶⁾、 Tb_2O_3 ¹⁶⁾、 Tb_4O_7 ¹⁵⁾のナノチューブも合成されている。水熱処理を行う時にポリエチレングリコールを添加すると、アスペクト比が非常に大きな $\text{Dy}(\text{OH})_3$ チューブ状結晶が得られることも報告されている¹⁷⁾。この方法は他の希土類水酸化物や酸化物の合成にも応用可能で、たとえば $\text{Y}(\text{OH})_3$ チューブ状結晶が硝酸イットリウム、水酸化ナトリウム、ポリエチレングリコールの混合溶液を水熱処理することにより合成されている¹⁸⁾。これらの希土類水酸化物のチューブ状結晶は、壁の厚みが非常に厚いことが特徴である。最近になって、単層あるいは2層の非常に薄い壁を有する $\text{Yb}(\text{OH})_3$ ナノチューブ状結晶がYadaら¹⁹⁾により合成された。硝酸塩を原料とし、硫酸ナトリウムを添加することがこの方法の特徴で、 80°C 、40時間の処理により直径が $10 \sim 30\text{nm}$ で長さが数百nmのナノチューブが生成する。また合成時にmethyl methacrylate (MMA)を添加することにより、表面にMMAが結合した $\text{Y}(\text{OH})_3$ ナノ

チューブも合成されている²⁰⁾。

触媒として重要なバナジウム酸化物のナノチューブも、酸化物にアミン類を添加してまずゲルを合成し、そのゲルを水熱処理することにより合成されている^{21)~24)}。 BaTiO_3 と SrTiO_3 のペロブスカイト酸化物多結晶ナノチューブも、チタニアナノチューブを原料とすることにより合成できる。Maoら²⁵⁾は、Kasugaらの方法を利用して合成したチタニアナノチューブを、pHを10から12に調整したBaあるいはSr水溶液中で環流することにより、 BaTiO_3 と SrTiO_3 ナノチューブを合成している。また、Padtureら²⁶⁾は、チタン金属を陽極酸化してチタニアナノチューブが配列した薄膜を合成し、水酸化バリウム水溶液中で 200°C の水熱処理を行うことによりチタン金属基板状に配列した BaTiO_3 ナノチューブ薄膜を合成した。

硫化物としては MoS_2 と WS_2 のナノチューブが合成されている。 MoS_2 ナノチューブ²⁷⁾は MoO_3 とKSCNとの 180°C での水熱反応により多結晶として生成し、 WS_2 ナノチューブ²⁸⁾は水熱法により合成した WO_3 ナノロッドを 840°C で H_2S により還元することにより得られる。金属のナノチューブも水溶液系の反応を利用して合成できる。Teナノチューブ²⁹⁾はテルル酸のエチレングリコールでの還元、Biナノチューブ³⁰⁾は硝酸塩のヒドラジンによる 120°C での還元により合成されている。Cuナノチューブ³¹⁾は、 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 水溶液に表面活性剤を添加してからヒドラジンあるいはグルコースにより室温で還元することにより得られ、水熱条件下での反応ではCuOナノチューブが生成する。Seナノチューブ³²⁾は水熱法によりいったん金属を溶解させた後にヒドラジンにより球状金属粒子を析出させ、それを超音波処理することにより合成されている。

3.3 メソポーラスシリカ

メソポーラス物質は細孔径 $2 \sim 50\text{nm}$ のメソ孔を有する多孔質物質のことを意味し、その合成の基本コンセプトは、有機分子集合体を鋳型として、無機構成成分との無機有機メソ構造体の合成とそれに続く鋳型の除去によるメソ孔の生成にある³³⁾。この無機有機メソ構造体の合成に、水熱法が用いられている。

最初のメソポーラスシリカは、層状ケイ酸塩カネマイトとアルキルトリメチルアンモニウムイオンとの60℃の水溶液中での反応により合成された生成物を700℃で焼成することにより得られた^{33) 34)}。均一な細孔が六方晶系に規則正しい配列したMCM-41は、Mobil社の研究グループにより、表面活性剤の共存下で150℃の水熱処理により得られたケイ酸アルミニウムゲルを540℃で仮焼することにより合成された^{35) 36)}。1992年のこの発見の発表以来、メソポーラスシリカの組成、構造、表面修飾など合成に関するばかりでなく、応用に関しても広く研究が実施されている。その内容は、他の書籍³⁷⁾に詳しく紹介されているので、ご参照いただきたい。

5. おわりに

水熱法は、水晶の単結晶育成、ケイ酸カルシウム系建築材料やチタン酸バリウム粉末の生産など、既に工業的に広く利用されているセラミックスの合成技術である。水熱法によるセラミックス粉末の合成に関しては、これまで焼結性の高い粉末を合成することに主に興味が置かれていたが、水熱法による粉末合成は得られる粒子の形状や大きさを制御できるという特徴を有しており、最近では水熱法による粒子形態の制御も注目されている。繊維状や板状などの粉末粒子の形状自体が付加価値を有しており、従来の製品でも水熱反応の工程を工夫するだけで、粉末の形状や大きさを制御でき、従来品を高付加価値化することができる。さらに最近のナノサイエンスの目覚ましい発展とともに、水が介在する反応場は有機-無機複合体の合成には欠かすことができないために、水熱法はナノ材料の合成技術として広く利用されるようになった。水熱反応は、既存材料の高品質化ばかりでなく、新材料の開発のために、今後も広く利用されることになるであろう。

[転載]

本レポートは、Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan vol.12 Nov. 486-491 (2005)において発表したものである。

参考文献

- 1) 柳澤和道, 具志大介, 恩田歩武, 梶芳浩二, “無機マテリアル学会第109回学術講演会予稿集”, (2004) p.78.
- 2) K.Yanagisawa, Q. Feng, N. Yamasaki, *J. Mater. Sci. Letters*, **16**, 889 (1997).
- 3) Q. Feng, K.Yanagisawa, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan.*, **8**, 469 (2001).
- 4) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 5) Y. Gogotsi, J. A. Libera, M. Yoshimura, *J Mater Res* **15** 2591 (2000).
- 6) J. M. Moreno, M. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 741 (2001).
- 7) Z. Kang, E. Wang, B. Mao, Z. Su, L. S. Gao, Lei, L. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6534 (2005).
- 8) W. Wang, J. Y. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, *Carbon*, **43**, 1328 (2005).
- 9) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* **14**, 3160 (1998).
- 10) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.* **11**, 1307 (1999).
- 11) Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, L. M. Peng, *Acta Crystallogr. B*, **58**, 587 (2002).
- 12) R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 577 (2003).
- 13) X. Wang, Y. Li, *Chem. Lett.*, **33**, 48 (2004).
- 14) A.-W. Xu, Y.-P. Fang, L.-P. You, H.-Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1494 (2003).
- 15) Y.-P. Fang, A.-W. Xu, L.-P. You, R.-Q. Song, J.C. Yu, H.-X. Zhang, Q. Li, H.-Q. Liu, *Advanced Functional Mater.*, **13**, 955 (2003).
- 16) Q. Tang, J. Shen, W. Zhou, W. Zhang, W. Yu, Y. Qian, *J. Mater. Chem.*, **13**, 3103 (2003).
- 17) C. Guo, M. Cao, C. Hu, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**, 184 (2005).
- 18) Q. Tang, Z. Liu, S. Li, S. Zhang, X. Liu, Y. Qian, *J. Crystal Growth*, **259**, 208 (2003).
- 19) M. Yada, C. Taniguchi, T. Torikai, T. Watari, S. Furuta, H. Katsuki, *Advanced Mater.*, **16**, 1448 (2004).
- 20) W. Li, X. Wang, Y. Li, *Chem. Commun.*, **164** (2004).
- 21) H.-J. Muhr, F. Krumeich, U. P. Schonholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L. J. Gauckler, J. Ludwig, R. Nesper, *Advanced Mater.*, **12**, 231 (2000).
- 22) X. Chen, X. Sun, Y. Li, *Inorg. Chem.*, **41**, 4524 (2002).
- 23) G. T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassignon, C. Bauvais, J. Livage, *Catalysis Today*, **78**, 85 (2003).
- 24) W. Chen, J. Peng, L. Mai, Q. Zhu, Q. Xu, *Mater. Lett.*, **58**, 2275 (2004).
- 25) Y. Mao, S. Banerjee, S. S. Wong, *Chem. Commun.*, **408** (2003).

- 26) N. P. Padture, X. Wei, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 2215 (2003).
- 27) Y. Tian, Y. He, Y. Zhu, *Mater. Chem. Phys.*, **87**, 87 (2004).
- 28) H. A. Therese, J. Li, U. Kolb, W. Tremel, *Solid State Sci.*, **7**, 67 (2005).
- 29) B. Mayers, Y. Xia, *Adv. Mater.*, **14**, 279 (2002).
- 30) Y. Li, J. Wang, Z. Deng, Y. Wu, X. Sun, D. Yu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9904 (2001).
- 31) M. Cao, C. Hu, Y. Wang, Y. Guo, C. Guo, E. Wang, *Chem. Commun.*, 1884 (2003).
- 32) H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, D. Que, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1179 (2004).
- 33) 黒田一幸, セラミックス, **36**, 902 (2001).
- 34) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 35) C. T. Kresga, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 36) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresga, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 37) 例えば, “メソポーラス物質の新展開”, セラミックス, **36**, (2001) p902.

筆者紹介



柳澤和道

高知大学

理学部附属水熱化学実験所 教授

工学博士