

水蒸気による複合酸化物の促進固相合成 —グリーン・プロセッシングの新提案—

小澤 隆 弘*

1. はじめに

非金属無機材料であるセラミックスは、鉄などの金属材料、プラスチックなどの有機高分子材料と並んで、現代社会の発展にとって必要不可欠な工業材料である。セラミックスは古くから美術工芸品や陶磁器として親しまれ、最近では、その特有の耐熱性、電気的絶縁性・半導性、誘電性、化学的安定性などの性質から、電気、光学、医療、エネルギー、環境など多岐に渡る分野で利用されている。

セラミックス、特に複合酸化物の粉体合成法としては、高温下でのイオン拡散を利用した固相反応法が広く用いられている。固相反応法では、酸化物や炭酸塩などの原料粉体を混合し、高温で焼成することにより、目的組成の複合酸化物粉体を得ることができる。この手法は液相あるいは気相からの合成法と比較して、安価で簡便なことから、研究室規模での少量多品種合成法として、あるいは工業的規模での大量合成法として利用されている。しかし、固体内でのイオン拡散は一般に非常に遅く、反応の律速段階となる。そのため、イオンの固体内相互拡散を加速させるためには高温、長時間での焼成が必要となる。したがって、固相反応法はエネルギー消費の大きな合成プロセスと言える。また、このような焼成条件下では合成粒子の粗大化や凝集を引き起こし、粉体合成以後のセラミックス製造プロセスにおいて多大な影響を及ぼす。そのため、固相反応プロセスにおける焼成温度の低温化が望まれている。

固相反応を促進させ、焼成温度を低温化させるアプローチとして、原料粉体の微粒子化(イオンの拡散距離の減少)⁽¹⁾⁽²⁾、表面活性化(表面エネルギーの増大)⁽³⁾⁽⁴⁾、混合粉

体の均質化(反応接触点の増大)⁽⁵⁾が行われている。これら原料粉体からの低温化アプローチに対し、著者らは固相反応場に着目し、焼成雰囲気から焼成温度の低温化を試みた。固相反応による複合酸化物粉体の合成は、金属イオンの価数制御を必要とする場合を除き、多くは大気雰囲気下(空气中, 1気圧)で行われる。そのため、空気中に含まれる成分でありながら、反応場に存在する水蒸気を考慮する機会は少ないのではないだろうか。著者らはあえて固相反応場に多量の水蒸気を導入し、1気圧の水蒸気雰囲気下で複合酸化物粉体の合成を行ったところ、空気中での焼成と比較して、固相反応が大幅に促進されることを見出した⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。

金属材料分野では水蒸気酸化として敬遠される水蒸気であるが、セラミックス分野では有用な焼成雰囲気となり得る可能性を秘めている。本稿では、これまでに得られた水蒸気による複合酸化物粉体の反応促進効果について紹介する。なお、詳細な反応機構は解明されていないものの、水蒸気が高温下での固体内あるいは固体間での反応に影響を及ぼしていることを鑑み、本論文では「水蒸気固相反応法」と命名し、簡便なグリーン・プロセッシング(低環境負荷型合成法)として利用されるよう提案する。

2. 水蒸気固相反応法

図1に実験装置の概略図を示す。本装置は大きく3つに分けられ、水を供給する送液ポンプ、供給された水を水蒸気に変換する蒸発器、固相反応を行う管状炉で構成される。本研究では、水(水蒸気)の流通経路は送液ポンプから管状炉まで1本のステンレス鋼製の細管で繋がっており、蒸発器で加熱された水蒸気が直接管状炉内に導入される仕組みとなっ

* 大阪大学接合科学研究所; 助教(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘11-1)
Accelerated Solid-State Synthesis of Complex Oxides by Water Vapor -A New Proposal for Green Processing-; Takahiro Kozawa (Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki)
Keywords: water vapor, solid-state reaction, complex oxide, ceramic powder, accelerated synthesis, green processing
2015年2月19日受理[doi:10.2320/materia.54.466]

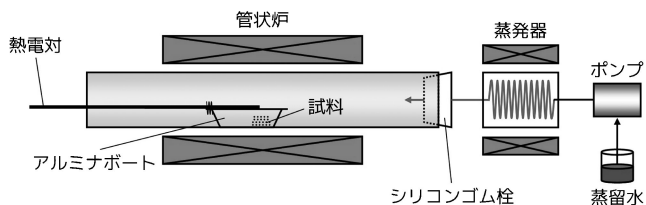


図1 実験装置概略図.

ている．そのため，キャリアガスは不要となり，管状炉内を1気圧の水蒸気雰囲気にする事ができる⁽⁶⁾⁽⁷⁾．また，水蒸気分圧を制御する際には，管状炉手前の構成を変更し，空気などのキャリアガスを恒温槽内の水中でバブリングさせ炉内に導入することで，所定温度下での飽和水蒸気圧に設定することができる⁽¹⁰⁾．このように，実験装置自体はシンプルであるため，既存設備への適用が容易に行えることも本手法の特長の一つである．

3. ケイ酸カルシウムの低温合成

ケイ酸カルシウム(CaSiO_3 , Ca_2SiO_4)はセメント原料や耐火断熱用ケイカル板として使用される重要な複合酸化物である．本章では， CaCO_3 と非晶質 SiO_2 を原料粉体に用いた Ca_2SiO_4 の固相合成⁽⁶⁾について紹介する．

CaCO_3 と非晶質 SiO_2 の原料粉体はボールミルにより，6 hの乾式混合を行った．得られた混合粉体は図1に示した実験装置を用いて，空気中および水蒸気中で2 h焼成した．図2に600°Cから800°Cまでの各焼成温度で得られた生成物の粉末X線回折(XRD)パターンを示す．空気中での焼成では，600°Cから目的の Ca_2SiO_4 が生成したものの，原料の CaCO_3 に起因する回折ピークが700°Cまで残存した．単相の Ca_2SiO_4 粉体を得るためには，焼成温度800°Cが必要であった．一方，水蒸気中では，単相の Ca_2SiO_4 粉体が650°Cの焼成で得られた．反応場に水蒸気を導入するだけで， Ca_2SiO_4 粉体の合成温度を150°C低温化させることができた．また，両雰囲気下で合成された Ca_2SiO_4 粒子の比表面積換算径はどちらも約140 nmであり，空気中焼成と同等の粉体が，水蒸気中ではより低温で合成できることがわかった．

図2より，原料の CaCO_3 と生成物の Ca_2SiO_4 の回折ピーク強度比を比べると， CaCO_3 の分解が水蒸気中では低温から進行していることが示唆された．そこで， CaCO_3 の熱分解反応に対する水蒸気の影響を調査した．図3には，650°Cにおける空気中および水蒸気中での CaCO_3 の分解率を示す．分解率はXRD分析による CaCO_3 の(104)および CaO の(200)回折線の積分強度比から半定量的に算出した．その結果，空気中では約9 hで CaCO_3 が CaO と CO_2 に分解したのに対し，水蒸気中ではわずか2 hで分解が完了した．したがって， CaCO_3 の分解が水蒸気によって促進され，短時間で CaO を生成することが示された．水蒸気雰囲気下での CaCO_3 の熱分解促進機構について，Wangらは CaCO_3 に吸

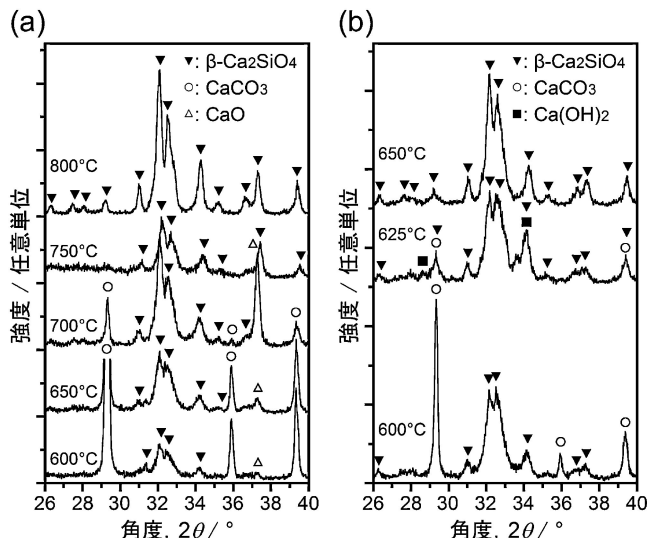


図2 生成物のXRD測定結果($2\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$, 2 h) : (a) 空気中, (b) 水蒸気中.

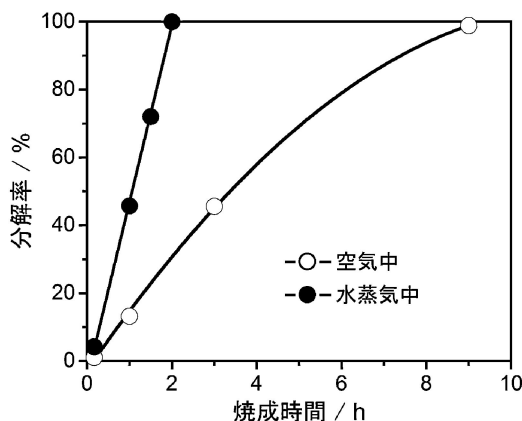


図3 650°Cにおける CaCO_3 の分解率.

着した水蒸気が Ca-CO_3 結合を弱めると示唆している⁽¹¹⁾．また最近では，小嶋らも水蒸気含有空気の通気による CaCO_3 の脱炭酸促進を報告しており，その反応速度と水蒸気量との関係を見出している⁽¹²⁾．

CaCO_3 の熱分解が水蒸気によって促進されたことで，引き続き SiO_2 との固相反応による Ca_2SiO_4 の生成が低温から生じたと考えられる． Ca_2SiO_4 の他， CaSiO_3 の固相合成においても水蒸気による促進効果が認められ，水蒸気量の増大とともに CaSiO_3 の生成が加速されることを報告している⁽⁹⁾．また，カルシウム以外のアルカリ土類ケイ酸塩の固相合成についても同様に，水蒸気による生成促進効果を見出している．

4. BaTiO_3 の低温合成とその生成促進機構

本章では，機能性材料の一つである BaTiO_3 の低温固相合成について示す． BaTiO_3 は誘電体材料の代表的な複合酸化物

物であり、共沈法や水熱法などの溶液法により高品質な粉体が合成されている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。しかし、廃液処理や多段階でのプロセスから、より環境負荷の小さな合成プロセスの構築が求められている。そのため、水蒸気固相反応法により低温、短時間でBaTiO₃粉体が合成できれば、その工業的価値は大きいものと考えられる。そこで、水蒸気雰囲気下でのBaTiO₃の固相合成を行い、水蒸気による生成促進効果を検証した⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

BaCO₃およびルチル型TiO₂を原料粉体として使用し、これら原料粉体はボールミルで乾式混合した。得られた混合粉体の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図4に示す。各原料粉体のSEM観察では、BaCO₃は長さ3 μm程度の柱状粒子、TiO₂は数百nmの微粒子であった。ボールミルによって得られたBaCO₃-TiO₂混合粉体中には、BaCO₃柱状粒子が残存している様子が観察され、均質性に乏しい試料であることがわかった。通常、このような不均質な混合粉体は固相反応に向きとされているが、本研究ではこのBaCO₃-TiO₂混合粉体を用いて、BaTiO₃の固相合成に及ぼす水蒸気の影響を検討した。

750°C、2 hの焼成において、空气中、N₂フロー中、水蒸気中で得られた各生成物のXRDパターンを図5に示す。空气中およびN₂フロー中では、ほぼ原料に起因した回折ピークが検出され、BaTiO₃の生成はごく僅かであった。一方、水蒸気中での焼成ではBaTiO₃がほぼ単相で得られており、

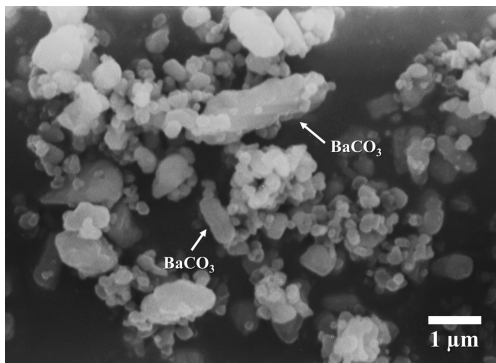


図4 BaCO₃-TiO₂混合粉体のSEM像。

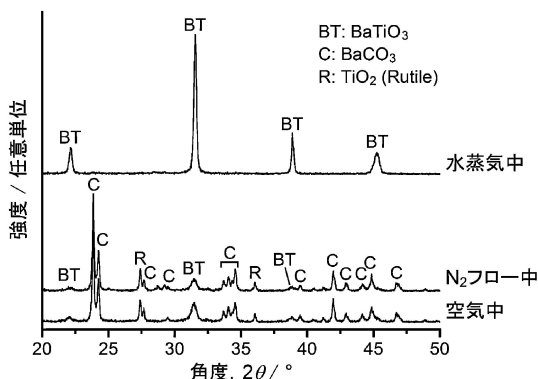


図5 生成物のXRD測定結果(BaCO₃-TiO₂, 750°C, 2 h)。

BaCO₃-TiO₂系の固相反応においても水蒸気が反応を大幅に促進させることを明らかにした。水蒸気促進効果を速度論的に解析するため、BaTiO₃の生成率を空气中および水蒸気中で比較した。図6に、XRDの内部標準法によって算出した各焼成条件下でのBaTiO₃の生成率を示す。空气中での焼成では、750°C、12 hの焼成において生成率は50%未満であり、未反応の原料が多量に残存した。一方、水蒸気中での焼成では、650°Cの比較的低温条件下であってもBaTiO₃の生成率は高く、水蒸気導入による反応促進効果が顕著に見られた。

各焼成条件下で得られたBaTiO₃の生成率から、種々の反応速度式 $f(\alpha) = kt$ (k : 速度定数, t : 焼成時間)を検討した結果、両雰囲気下とも、次式で示されるイオンの拡散を律速反応と仮定したValensi-Carter式⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾に最も適合することがわかった。

$$\frac{z - [1 + (z-1)\alpha]^{2/3} - (z-1)(1-\alpha)^{2/3}}{z-1} = kt \quad (1)$$

ここで、 z は反応物の単位体積当たり生成した生成物の体積を、 α は生成率を示す。式(1)を適用し、アレニウスプロットから見かけの活性化エネルギーを算出したところ、空气中焼成では 361 ± 20 kJ/mol、水蒸気中焼成では 142 ± 17 kJ/molであった。水蒸気を導入するだけで、BaTiO₃の生成反応における見かけの活性化エネルギーが大幅に低下することがわかった。

固相反応によるBaTiO₃の生成を加速させる水蒸気作用として、著者らは次の4つの促進機構を提案している⁽⁷⁾⁽⁸⁾：(i)BaCO₃の熱分解促進、(ii)Ba(OH)₂の生成と気相輸送、(iii)TiO₂粒子表面の結合切断、(iv)空孔形成によるイオンの拡散促進。各促進機構についての詳細は文献を参照して頂き、本稿では(ii)および(iii)に関する水蒸気作用について示す。

まず、水蒸気雰囲気下での気相輸送について述べる。多くの固相反応過程において、酸化物の蒸発や蒸気圧の高い水酸化物の形成により、それらが気相を介して反応物に輸送されることが知られている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。本研究では、図4に示した不均質な混合粉体を使用したにも関わらず、単相のBaTiO₃が水蒸気の導入により低温、短時間で得られている。そのた

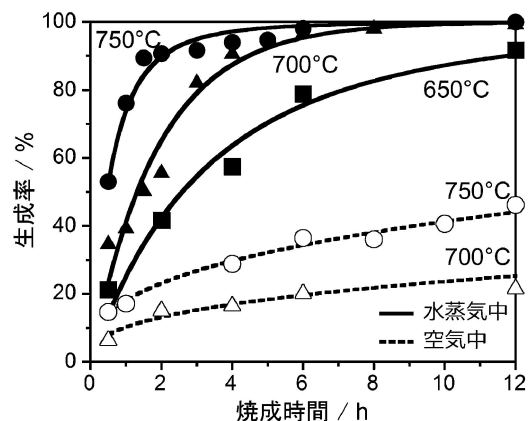
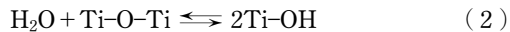


図6 各焼成条件下におけるBaTiO₃の生成率。

め、気相を介した物質移動による反応接触点の増加が水蒸気雰囲気下で起きている可能性がある。そこで、BaCO₃の熱分解によって生じるBaOが雰囲気中の水蒸気と反応し、Ba(OH)₂を形成すると仮定する。1気圧(0.1 MPa)の水蒸気雰囲気下におけるBa(OH)₂の蒸気圧を計算したところ、800°Cでは9.2×10⁻⁷ MPa、1000°Cでは1.8×10⁻⁵ MPaであった。他のアルカリ土類金属水酸化物の蒸気圧と比較して、3-6桁高い値を示した。そのため、水蒸気雰囲気下では蒸気圧の高いBa(OH)₂が形成され、気相を介してTiO₂粒子表面へ輸送されると考えられる。

焼成時の気相輸送を実証するため、BaCO₃とTiO₂からなる2層のペレットを作製し、水蒸気雰囲気下で焼成を行った。図7に、焼成後のペレット外観写真と生成物のXRDパターンを示す。焼成後、TiO₂ペレット上に存在したBaCO₃はほぼ消失し、TiO₂ペレット側面やPt板上には堆積物が観察された。TiO₂ペレット側面に堆積した生成物のXRD分析から、少量のBa(OH)₂・8H₂Oが同定された。また、Pt板上の堆積物からはBaCO₃が検出された。Pt板上のBaCO₃はBa(OH)₂またはBaOが焼成後に炭酸化したものと考えられる。一方、空気中での焼成では、上部のBaCO₃ペレットが収縮するのみで、Ba(OH)₂に起因した回折ピークは検出されなかった。本実験から、水蒸気雰囲気下でのBa種の気相輸送を間接的に実証することができた。

次に、TiO₂粒子表面での反応を考える。水蒸気は酸化物粒子表面に吸着し、水酸基を形成させることが知られている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。つまり、TiO₂粒子表面では下記の反応が起こると予想される。



固相反応によるBaTiO₃の生成過程において、Ba²⁺やO²⁻イオンはTiO₂あるいはBaTiO₃構造内を拡散する⁽²¹⁾。そのため、TiO₂粒子上での表面水酸基の形成により、Ba²⁺やO²⁻イオンの拡散障壁は低下すると考えられ、実際に、水蒸気雰囲気下での見かけの活性化エネルギー低下に繋がったと推察される。

また、著者らは次のようにも考えている。ルチル型TiO₂は中心にTi⁴⁺イオンを配した酸素八面体が稜共有した結晶構造をとり、一方、BaTiO₃は酸素八面体が頂点共有したペ

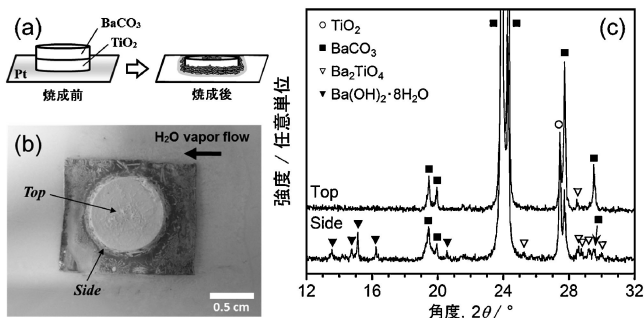


図7 水蒸気雰囲気下でのBaCO₃/TiO₂ペレットの焼成(800°C, 2h): (a) 焼成前後の模式図, (b) 焼成後の外観写真, (c) 焼成後のXRDパターン。

ロブスカイト構造をとっている。水蒸気による表面結合の切断により、TiO₂結晶構造内の酸素八面体は一時的に頂点共有となる。そのため、BaTiO₃への結晶再配列が水蒸気雰囲気下で進行しやすくなるのではないかと考えている。

(ii)や(iii)の促進機構では、雰囲気中の水蒸気が生成物であるBaTiO₃結晶構造内に取り込まれることが予想される。具体的には、蒸気圧の高いBa(OH)₂が形成される場合、TiO₂粒子上に輸送されるBaOの酸素の一部は雰囲気中の水蒸気酸素に由来する可能性がある。また、上記式(2)に示したように、一時的にTiO₂粒子表面上で形成された水酸基が結晶再配列に伴い、再び水蒸気として脱離する場合、水蒸気酸素がBaTiO₃結晶構造内に留まる可能性がある。そこで、同位体で置換されたH₂¹⁸Oを用いてBaTiO₃の固相合成を行い、構造内に取り込まれる¹⁸Oの同定を試みた。H₂¹⁸O蒸気中での焼成で得られたBaTiO₃の¹⁸O濃度を図8に示す。¹⁸O濃度は二次イオン質量分析計(SIMS)によって算出した。標識化されていないH₂O蒸気中で得られたBaTiO₃結晶構造内の¹⁸O濃度は、自然界に存在する¹⁸Oの存在比と一致した。一方、H₂¹⁸O蒸気中で得られたBaTiO₃構造内には多量の¹⁸Oが取り込まれていることを確認した。雰囲気中の水蒸気が固相反応を促進させ、さらには生成物中に取り込まれることを明らかにした。

著者らはBaTiO₃の生成を加速させる4つの促進機構を提案しているが、現時点においてどの反応素過程が大きく寄与しているかは未解明である。一方、第2章では炭酸塩の熱分解促進に伴うケイ酸カルシウムの低温合成を示したが、SiO₂への水蒸気作用もTiO₂と同様に起こる可能性があると考えている。水蒸気によるSi-O-Si結合の切断は古くから知られており⁽¹⁹⁾、ケイ酸塩の生成促進にも寄与すると推察される。個々の反応素過程の解析は今後必要であるが、雰囲気中の水蒸気が固体内、固体間に複合的に作用することで固相反応が促進され、低温、短時間で複合酸化物粉体が合成できると考えている。

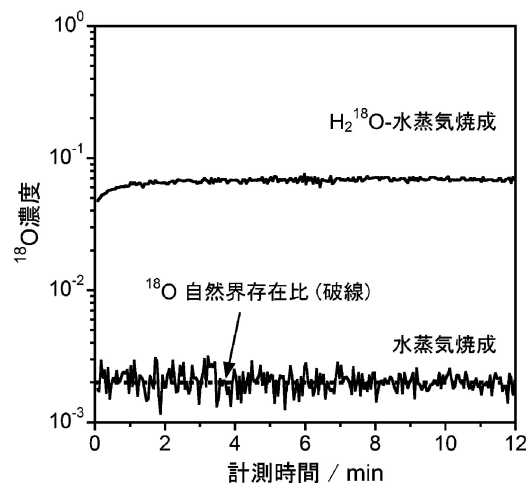


図8 SIMSによるBaTiO₃構造内の¹⁸O分析。

5. 水蒸気固相反応法の今後の展開

本稿で紹介したように、反応場に水蒸気を導入するだけで固相反応が加速され、合成温度の低温化が達成された。将来的には、高温下での水蒸気作用をより明確に捉え、水蒸気固相反応法でしか合成できない機能性材料の創出に繋がっていきたいと考えている。特に、水蒸気雰囲気下での気相輸送や酸素の取り込みは、新材料創出の手掛かりになるのではないかと期待している。

加えて、高温下での水蒸気反応を利用した新しい粉体プロセス技術の開発にも取り組む予定である。これまで著者らは、形態制御された酸化粒子の合成⁽²²⁾や有害廃棄物(フロン、アスベスト)の無害化⁽²³⁾⁽²⁴⁾に対して水蒸気導入を応用してきた。中でも、アスベスト含有廃棄物の無害化処理には固相反応を促進させる水蒸気作用を利用した。人体に有害なアスベスト(繊維状水和ケイ酸塩鉱物)とセメント成分との固相反応が水蒸気雰囲気下で促進されたことから、従来の熔融処理で要した1500℃以上の処理温度を800℃程度まで低温化させることに成功した⁽²⁴⁾。今後は、材料合成・変換や微細構造制御に対して水蒸気反応の可能性を拡げていく予定である。水蒸気固相反応場が新たなグリーン・プロセッシングとして認知され、広く利用されることを期待する。

最後に、本稿で紹介した一連の研究を遂行するにあたり、始終懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜った高知大学理学部附属水熱化学実験所 柳澤和道教授に厚く感謝の意を表します。また、大阪大学接合科学研究所 内藤牧男教授には、本研究に対して粉体工学の観点から御助言を頂き、粉体材料設計へ発展させる機会を頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。またこの度、まてりあ「新進気鋭」に寄稿する機会を与えて頂いた関係者各位に深く感謝申し上げます。

本研究は、科学研究費補助金(特別研究員奨励費、挑戦的萌芽研究)、笹川科学研究助成、新エネルギー・産業技術総合開発機構の支援を受けて遂行された。ここに記して謝意を示す。

文 献

- (1) D. F. K. Hennings, B. S. Schreinemacher and H. Schreinemacher: J. Am. Ceram. Soc., **84**(2001), 2777-2782.
- (2) M. T. Buscaglia, M. Bassoli, V. Buscaglia and R. Alessio: J.

- Am. Ceram. Soc., **88**(2005), 2374-2379.
- (3) L. B. Kong, J. Ma, H. Huang, R. F. Zhang and W. X. Que: J. Alloys Compd., **337**(2002), 226-230.
- (4) Y. Yokogawa, M. Toriyama, Y. Kawamoto, T. Suzuki, K. Nishizawa, F. Nagata and M. R. Mucalo: Chem. Lett., **25**(1996), 91-92.
- (5) M. T. Buscaglia, M. Bassoli, V. Buscaglia and R. Vormberg: J. Am. Ceram. Soc., **91**(2008), 2862-2869.
- (6) T. Kozawa, A. Onda and K. Yanagisawa: Chem. Lett., **38**(2009), 476-477.
- (7) T. Kozawa, A. Onda and K. Yanagisawa: J. Eur. Ceram. Soc., **29**(2009), 3259-3264.
- (8) T. Kozawa, A. Onda and K. Yanagisawa: J. Eur. Ceram. Soc., **30**(2010), 3435-3443.
- (9) T. Kozawa, K. Yanagisawa, A. Yoshida, A. Onda and Y. Suzuki: J. Ceram. Soc. Jpn., **121**(2013), 103-105.
- (10) T. Kozawa, K. Yanagisawa and Y. Suzuki: J. Ceram. Soc. Jpn., **121**(2013), 308-312.
- (11) Y. Wang and W. J. Thomson: Chem. Eng. Sci., **50**(1995), 1373-1382.
- (12) 小嶋芳行, 芹沢玲央, 梅垣哲士: J. Soc. Inorg. Mater. Jpn., **21**(2014), 286-291.
- (13) G. J. Choi, S. K. Lee, K. J. Woo, K. K. Koo and Y. S. Cho: Chem. Mater., **10**(1998), 4104-4113.
- (14) H. Xu and L. Gao: J. Am. Ceram. Soc., **86**(2003), 203-205.
- (15) R. E. Carter: J. Chem. Phys., **34**(1961), 2010-2015.
- (16) J. R. Frade and M. Cable: J. Am. Ceram. Soc., **75**(1992), 1949-1957.
- (17) A. Ubaldini, V. Buscaglia, C. Uliana, G. Costa and M. Ferretti: J. Am. Ceram. Soc., **86**(2003), 19-25.
- (18) V. Buscaglia, M. T. Buscaglia, L. Giordano, A. Martinelli, M. Viviani and C. Bottino: Solid State Ionics, **146**(2002), 257-271.
- (19) F. E. Wagstaff and K. J. Richards: J. Am. Ceram. Soc., **49**(1966), 118-121.
- (20) K. J. D. MacKenzie: Trans. J. Brit. Ceram. Soc., **74**(1975), 127-134.
- (21) A. Beauger, J. C. Mutin and J. C. Niepce: J. Mater. Sci., **18**(1983), 3041-3046.
- (22) T. Kozawa, A. Onda, K. Yanagisawa, A. Kishi and Y. Masuda: J. Solid State Chem., **184**(2011), 589-596.
- (23) K. Yanagisawa, T. Kozawa, A. Onda, M. Kanazawa, J. Shinohara, T. Takanami and M. Shiraiishi: J. Hazard. Mater., **163**(2009), 593-599.
- (24) T. Kozawa, A. Onda, K. Yanagisawa, O. Chiba, H. Ishiwata and T. Takanami: J. Ceram. Soc. Jpn., **118**(2010), 1199-1201.



小澤隆弘

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2012年3月 高知大学大学院総合人間自然科学研究科
博士課程修了
2011年4月-2012年11月
日本学術振興会特別研究員(DC2, PD)
2012年11月 大阪大学接合科学研究所特任研究員
2014年4月 現職
専門分野: 材料科学
◎主にリチウムイオン電池用正極材料の合成や新規材
料合成プロセスの開発に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★