ソフト溶液プロセス*

—地球の新陳代謝に合わせた高機能材料の作製法(その概念と実現)—

吉 村 昌 弘¹

Soft Solution-Processing

— Concept and realization of fabrication processing of high performance inorganic materials in compatible ways with the metabolism of earth —

by Masahiro YOSHIMURA¹

1. Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Midori-ku, Yokohama 226-8503

Features of materials production in ecological (biological) and industrial systems have been considered in view of environmental impacts based upon mainly energy consumption in both systems. Materials production in industrial systems can be characterized to be just high efficiency, high rate and mass production using processings with unlimited reaction media, raw materials and conditions thus it would bring about high environmental impacts. Materials production in ecological systems is limited in materials and energies included in reactions thus environmentally friendly in comparison with industrial systems. These difference can be interpreted by energy level of materials and reactions. In order to reduce environmental impacts, we must use solution processing in the fabrication processes of inorganic materials in their industrial fabrication.

Based upon above consideration, we have proposed "Soft Solution-Processing" where high performance inorganic materials like ceramics and / or compound semiconductors can be fabricated directly on constituent substrates in solutions. Double oxides, perovskites as BaTiO_3 , SrTiO_3 , Sheelites as BaWO_4 , SrMoO_4 , LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), Hydroxyapatite and some carbon materials could be prepared in film forms on constituent substrates in aqueous solutions at low temperatures of $<200^\circ\text{C}$ mostly $120\text{--}150^\circ\text{C}$. Fabrication of other materials from solution precursors are also discussed.

KEY WORDS : Soft-Processing, Solution-Processing, Ceramics, Low Environmental Impacts, Thin Film, Industrial Production

1. は じ め に

地球は水という特異な媒体に富む宇宙でも珍しい惑星である。この水は地球の環境下で液体、気体、あるいは固体の状態を取り、この水の存在が地球上の多くの物質や物体、さらに生物までも誕生させたことはよく知られている。しかしながら、地球上の水と物質あるいは材料とどのようにに関わり合っているかは必ずしも明らかではない。本報ではまず水などの液体が固体物質や材料に及ぼす相互作用を述べ、次に水が地球上でエネルギーのみならず物質や材料の循環を支配していることを明らかにし、材料プロセスに水や水溶液を応用すること(ソフト溶液プロセス)の重要性を述べる。

2. 水および水溶液の特色

溶液 [Solution] とは溶質 [Solute(s)] が溶媒 [Solvent] に溶解している状態を指し、溶媒は通常液体であるが必ずしも液体である必要はなく、固体や超臨界の流体である場合もある。図1は水 (H_2O) の P-T 状態図であるが、固体、液体、気体および超臨界流体はそれぞれ氷、水、水蒸気および超臨界水と表示されている(山崎ら, 1997)。

水 (H_2O) は強い水素結合を持つため地球上に存在する物質中で

最大の定圧比熱容量を持ち、かつ高融点、高沸点、および高い粘性率などその小さな分子量から見れば極めて特異な性質を示す。またこの水素結合により液体中でも比較的そろった分子配向が保持されることと大きな双極子モーメントのため、高い誘電率を示すこと、またルイス酸あるいはルイス塩基として電荷移動にも大きな寄与をする性質を持っている(大滝, 1995)。このことが、水が各種の電解質や極性物質をよく溶かす優れた溶媒である原因であり、地球上で水が地圏、水圏を通じて物質循環に大きく寄与していることを支え、さらに生命体(生物)を生み出しその活動を維持させてきた源である。水のほかにも無機物、有機物などをよく溶かす溶媒は NH_3 , SO_2 , H_2S , CS_2 , HCN あるいは超臨界 CO_2 などがあるが、これらは常温常圧では液体ではなく、自然界では溶媒としては大きな寄与を示していない。

溶媒作用のみならず、一般に水が固体物質に及ぼす作用は表1のように分類でき、物理的な(1)エネルギー伝達媒体から、純化学的な(4)反応剤までの4段階を考えることができる。地球上の水も、土砂や有機物を輸送したり、岩石を侵食したりする媒体作用から水酸化物や水和物あるいは有機物を作る反応剤まで実に多くの作用をしている。中でも岩石や鉱物の成分を溶解析出させる溶媒作用は岩石や鉱物などの無機物に関与するばかりでなく、多くのミネラルや有機物を溶かして運ぶことにより、生命体の発生や生存、成長などを支えているといえる。

人類を初めすべての生物系が水溶液を基本とする細胞から成り立ち、物質(養分)の摂取、輸送から排泄、はては死後の分解まで水溶液系を用いて行っているという事実、すなわち自然界(エ

* 2000年4月14日受付 5月30日受理

1. 工博 東京工業大学教授 応用セラミックス研究所

[著者連絡先] FAX 045-924-5358 (東工大・応用セラミックス研)

キーワード: ソフトプロセス, 溶液プロセス, セラミックス, 低環境負荷, 工業生産

図 1 水の状態図(1MPa は約 10 気圧)

表 1 水が固体物質へ及ぼす作用

分類	作用	応用
(1) 媒体	熱・圧力・運動エネルギーの伝達	輸送、混合、分離、侵食、加工、成形、HIP
(2) 吸着剤	表面吸着・脱着	反応促進、触媒、結晶化、焼結、イオン交換
(3) 溶媒	成分の溶解・析出	合成、結晶育成、抽出、変性、劣化、エッチング
(4) 反応剤	化合物の形成、変質	水和物、水酸化物、酸化物などの合成、腐食

コロジー的)における物質循環は水溶液系によっているということを確認するならば、人工の物質循環である工業生産—輸送—消費—廃棄—後処理—リサイクルなども水溶液系で行うことが望ましいといえるであろう。このような観点から工業や産業を見直すことは地球の環境問題を問い質すことにつながるのもっと考えられるべきであろう。

3. 生物学的(エコロジー的)生産と人工的(工業的)生産

ある物質や材料を作る場合、生物系は表 2 のようにその反応条件に大きな制限がある。すなわち反応媒体は水溶液のみ、温度・圧力も常温・常圧付近、反応容器も生体材料にかざられるので自ずと大きさ、形、強さなどに制限がある。したがって生体系に含まれる原料および生産物も大きく限定される。例えば生体内には多くの有機物質と限られた(数十種)の無機物質が生産・利用されているが、金属や合金系の物質や材料は全く含まれないようである(Mann, 1996)。すなわち生体内に各種の金属イオンは存在するが、これを還元して金属として析出させることはできないようである。そうであるならば、鉄、銅、アルミニウムなどの各種の金属材料は最終的には熱、電気、あるいは光などを用いた人工的還元法によってのみ生産できることになり、バイオテクノロジーには頼れないことになる。もちろん将来において金属イオンを金属に還元できるバクテリアが発見されれば(この可能性は否定できない、より還元性の環境には居るかもしれない)バイオ的冶金法はむしろ有望である。通常の地表付近では水や酸素、二酸化炭素が存在するので酸化側の雰囲気であり、金属を金属イオンに酸化するバクテリアが圧倒的に多い。これらを用いた金属イオンの抽出、溶解、変性、選別、運搬、濃縮、化合物沈殿等は冶金

表 2 生物学的(エコロジー的)生産と人工的(工業的)生産の比較

条件	生物学的生産	工業的生产
反応媒体	水溶液のみ	制限無し (固体、液体、気体)
温度・圧力	常温・常圧	制限無し
反応容器	生体材料	制限無し
反応機構	溶解/析出、界面反応	制限無し
移動機構	溶液のフロー	制限無し
励起法	化学、電気化学、光化学、熱	制限無し
エネルギー差	小さい	大きい
反応速度	おそい	はやい
選択性	強い	弱い
環境負荷	小さい	大きい
原料・生成物	限定	制限無し

表 3 生物・生体が生産し利用している鉱物・無機材料

鉱物・物質	存在位置・用途
炭酸カルシウム類 (CaCO_3 など)	(貝)殻・(鳥類、は虫類)卵殻・ (ほ乳類)耳石・(三葉虫)目のレンズ
リン酸カルシウム類 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ など)	(貝)殻・(脊椎動物)歯、骨・(魚類)鱗
鉄酸化物類 (Fe_3O_4 など)	(細菌、鮭、鮪)磁気センサー・(ヒザラ貝)歯
シリカ類 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	(珪藻、放散虫)殻・(植物葉)刃・(穀物実)殻・ (カサ貝)歯
アルカリ土類硫酸塩類 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ など)	(クラゲ)重力調整器

この他、バクテリアなどがつくる鉱物は数十種類知られているがそれらはほとんどが代謝生成物として生体外にでき、特に用途はみられない場合が多い。(出所) S. Mann(1996)による

や精錬あるいは廃棄物処理に現在も広く応用されており、将来的にも重要である。特にこのようなバクテリアを利用した溶液プロセスは希薄な金属イオンを多量に処理するのに適しており、環境負荷の観点からも望ましい面が多い。そもそも現存するオーストラリアやブラジルの大鉄鉱床を初め多くの鉱床や鉱山がバクテリア起源によるものであることはこの観点の有効性を裏付けているといえよう。ただし金属への還元と合金化はバイオ反応だけではできないので、ここは人工的(工業的)生産に頼らなければならないであろうし、それに要する熱、電気、あるいは光エネルギーを与える環境負荷は不可避といえよう。

無機材料に関してみると生体が生産しうる無機化合物としては表 3 のように(1)アパタイトなどのリン酸カルシウム、(2)アラゴナイトなどの炭酸カルシウム、(3)マグネタイトなどの鉄酸化物あるいは含水鉄酸化物、(4)アモルファスシリカ、それにごく少数の下等動物が持つ(5)アルカリ土類硫酸塩ぐらいのもので、これまで見出されている他の数十種の鉱物は各種のバクテリア等が作り出していることは確かでも、それらを材料として積極的に利用しているわけではなさそうである(Mann, 1996)。

なぜ常温・常圧の水溶液中でも生成しうる石膏あるいは粘土鉱物やゼオライトなどが生体系に使われなかったのか?植物にはなぜシリカ以外の鉱物が含まれなかったのか?逆に動物ではなぜシリカが利用できないのか?貝殻には炭酸カルシウムもリン酸カルシウムもあるのに脊椎動物では骨や歯はすべてリン酸カルシウムなのはなぜか?その一方、は虫類や鳥類は骨はリン酸カルシウム、卵殻は炭酸カルシウムと使い分けているのはなぜか?など生体系には多くの謎が存在するように思う。恐らくは生物進化の過程で偶発的な選択が起こったためかもしれないが、いずれにしても絶滅したものは残らないのであるから証明することは容易ではない。

いずれにしてもこれらの限られた物質以外の無機物質は人工

(工業)の生産によるしか他に方法がない。人工(工業)の生産では反応条件(温度・圧力・媒体など)を初め、系に含まれる原料や励起法にも絶対的な制限はないから(表2)、生産物にも特に制限はなく、多種多様な人工物質が生産可能なのである。しかも生物的生産と違って高エネルギー差の反応も生起できるから、反応条件を厳しくしたり、大型の容器を用いれば高速・大量生産も可能なのである。つまり高能率な生産が可能なのであるが、それに伴って投入するエネルギーも資源も量、質ともに高い必要がある。逆のいい方をするならば、この人工(工業)的生産は高い化学ポテンシャルを有する原料や高いエネルギー消費が許されるプロセス(のみ)に適しているといいうる。ただし、投入されるエネルギーや資源が高いことは必然的に副生する廃エネルギーや廃物も多くなりがちであるので、環境負荷は工業的生産の方が著しく大きく、高速化・大型化、任意化をすればするほどさらに増大する(図2)。

エクセルギー的な表現を用いるならば（秋山・八木，1998），生産活動とは低エクセルギー物質を原料として高エクセルギー物質である製品を得ようとする行為であるが，エクセルギー〔エネルギーのうち使用可能であるもの，すなわち $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ のうちの $\Delta H - T_0\Delta S$ に相当する。ここで T_0 は環境温度（ $=25^\circ\text{C}$ ）である。〕は常に減少する（熱力学第2法則に対応）から，何らかの高エクセルギー物質である資源を投入して差し引きのエクセルギー損失を補償しなければならない，ということになる。この場合，全エクセルギー損失は，この反応を起こさせる駆動力，つまりシステム内部でのエクセルギー損失（第二種損失）のほかに，廃熱・廃物の形で外に持ち出しされる第一種損失があることである。

人工的（工業的）生産プロセスでは、投入する資源が大きければ当然高度な製品が得られるのであるが、それに伴い必然的に多量の廃熱・廃物が出てきてしまうのである。これに対して生体系のプロセスでは、プラズマ化や高温・高圧あるいは燃焼などの厳しい条件は全く使わず、加水分解や溶解・析出あるいはイオン交換といった小さなエネルギー差のプロセスを積み重ねてカスケード状につなぎ少しずつ生産を行っている。この方が結果としては省エネルギーになるが、効率が悪いのは致し方ない。効率は熱効率ならばカルノー効率 $(1 - T_0 / T)$ で表されうるから高温を使えない生体系の熱効率は低いのも当然である。言い換えれば生体系では容器と媒体の制限により温度や圧力差、濃度差、電位差などが大きく取れない、すなわち人工系のような巨大なエネルギー差を1段階で励起することは不可能なのである。

永山は生体内の反応を熱力学的に正当な解釈を行っており、その結果として大変示唆に富んだ提言を行っている（永山，1999）。すなわち工業のような大きな系を支配しているのが主に重力であるのに対し、生物系の反応は小さな分子の系であり、主に分子間力で支配されているとすれば、物体を一つ指定したときに、この力の比 (N 数) は物体の大きさ (S) と

図2 生産活動におけるエネルギーの変化

図 3
各前駆体からの BaTiO_3
生成のエネルギーダイア
グラム (25 °C, JANAF デー
タに基づく)

g, s および c はそれぞれ気体, 溶液および結晶状態に対応する。すなわち固体反応で 38 kcal/mol, 気体反応で 727 kcal/mol, プラズマ反応で 3,685 kcal/mol に比べて溶液反応では十数 kcal/mol にすぎない。

$$N = \frac{\text{分子間力}}{\text{重力}} \propto \frac{\text{表面積}}{\text{体積}} = \frac{1}{S}$$

のような関係になる。すなわち「自己集積」を基本とする生物的生産はサイズが小さく (N が大きく) 自律的であるのに対して、人工的生産はサイズが大きく (N が小さく) 自律的方法が重力によって阻害されるために多エネルギー消費型になるというのである。これは一面の真理をついていると思うが、サイズを小さくすればエネルギー消費 (浪費) が少なくなるとはいいきれない。最近、ナノテクノロジーやアトムテクノロジーなどとサイズを小さくする技術が流行しているが、これらはエネルギー消費は著しく高い。すなわち裸のアトムや分子は図 3 に示したようにエネルギー状態の高い励起状態にあるからである。この観点から見ればエネルギー消費を下げるためにはサイズだけでなくエネルギーレベルの低い励起状態を反応過程に用いることが重要であると結論できよう。

4. 地球における物質・エネルギーサイクル

(吉村, 1998a, b, 1999a-d)

地球という系は太陽エネルギーを入力、成層圏における長波長輻射を出力とし、水 (H₂O) および大気 (N₂, O₂, CO₂) を循環させるエンジン (定常解放系) とみなすことができる (図 4)。地球が受けている太陽エネルギーの総量は $3.0 \times 10^{24} \text{Jy}^{-1}$ であり、これは現在の全世界のエネルギー消費量の約 1 万倍に当たる (表 4)。このことは質の問題を除けばエネルギー源の完全な潤渇にはまだしばらく余裕があることを意味する。一方現在のエネルギー消費はすでに生態系を支えている気候を支配する大気の流動のエネルギーの数百分の一に、また光合成で固定されるエネルギーの十分の一に達している。すなわち我々人類はすでに自然界のエネルギーバランスを破壊していることは否定できない。

いわゆる地球温暖化が環境問題の最大の難点となっているのはこの点にある。したがって単に CO₂ を減少させればとか、化石燃料に変わるエネルギー源を開発すればといったことではなく、いかに総エネルギー消費量を減少させるか？を考えなければならない。人口が増え、しかもすべての人々が物質的豊かさを追求するならばこの実現は極めて難しい。なぜならば現代の人類は食・衣・住の生活必需品のみならず膨大な家具、什器（電灯、電話、ラジオ、テレビ、ビデオ、冷蔵庫庫、エアコン、バイク、自動車からパソコン、ゲーム機、スポーツ用品、健康グッズ、趣味・娯楽用品までなど）、さらには社会生活を営むための生産、供給、輸送、処

図4 地球系における各サイクルの大きさとエネルギー・エントロピーの受け渡し（室田 武，1983，を一部変更）

表4 地球のエネルギーのサイズ

太陽のエネルギー ↓ (22億分の1)	$1.2 \times 10^{34} \text{ Jy}^{-1}$	
地球の受ける太陽エネルギー ↓ (およそ半分が反射)	$5.5 \times 10^{24} \text{ Jy}^{-1}$	相対値
地表・海面に達するエネルギー ↓ (11～60)分の1	$3.0 \times 10^{24} \text{ Jy}^{-1}$	10,300
大気の流動（風、波、海流）のエネルギー ↓ (90～17)分の1	$(2.7 \sim 0.5) \times 10^{23} \text{ Jy}^{-1}$	850-170
光合成で固定されるエネルギー ↓ (200分の1)	$3.0 \times 10^{21} \text{ Jy}^{-1}$	10.3
食料となるエネルギー	$1.5 \times 10^{19} \text{ Jy}^{-1}$	0.05
世界のエネルギー消費量 その中 化石燃料分	$2.9 \times 10^{20} \text{ Jy}^{-1}$ $2.8 \times 10^{20} \text{ Jy}^{-1}$	1.00 0.95

理、情報、教育、医療、さらに軍事などすべてのシステムにおいて、電気・機械・化学の高性能製品とそれらを動かすための膨大なエネルギーを消費しているからである。日本人一人当たりのエネルギー消費は1950年から1970年までの20年間で10倍になった。その後の20年間はオイルショックのため省エネルギー化が進み、1.6倍程度に止まっているが世界的にも高レベルにある。

しかも現在我々が作り、使い、そして棄てているこれらの製品は圧倒的に人工材料からなる人工製品 [A] であり、天然素材からなる天然製品 [B] ではないことも環境負荷を増している大きな原因である。工業による [A] は農業・林業あるいは漁業によって得られる [B] に比べてはるかに高機能・高性能であり、後者の持たない機能や性能も持っているから、人類はこれを追い求め、その欲求を満たすための大量生産、大量消費型現代工業化社会を作り上げてしまったのである。

しかしながらこれらの人工材料や人工製品は元来自然界には存在しなかったものであるから、本質的に自然循環系からはずれている。したがって（図5）に示すように人工材料や製品のサイクルは、地球が貯えてくれた高品位なかつ有限な資源と化石燃料のような高品位なエネルギー源を消費して、低品位な廃棄物を作り出す産業（主に工業）という一方的な流れであると言わざるを得ない。

これだけでもすでに廃棄物や廃熱・排ガスのために環境問題が起きている。であるからといって廃棄物の完全リサイクルを目指すグリーンテクノロジー、クリーナープロダクション、静脈産業あるいはゼロエミッションといった人工（工業）のプロセスはさらにエネルギーを消費するからさしあたりGDPを増やし経済的利益を上げることはあり得るが、結果として排熱や廃熱（エントロピーやCO₂に換算しうる）を増大させ環境劣化や環境汚染をひき起こすことになる。すなわちエネルギーさえあれば物質はほぼ完全にリサイクルできる（つまり資源問題は解決可能かもしれない）が廃熱と排ガス（特に希薄・大量の）による環境汚染はリサイ

図5 地球における人工材料のライフサイクルと環境・資源

クル（物質循環）だけでは解決しようがない。本質的な環境負荷低減はそれゆえ、

(1) 環境負荷の少ない物質・素材・材料（これらをエコマテリアル（山本，1994）という人もいる）の選択

(2) 環境負荷の少ない生産、精製、製造、加工、さらに後処理までを含む低エネルギープロセス（これをソフトプロセスと呼ぶ）の開発・達成

(3) これら物質・材料および全エネルギー消費の絶対量の減少、があつて初めて可能性がでてくる。

環境負荷の少ないソフトプロセスとはいったい何であろうか？ 前述の天然素材や天然の製品は地球上で主に図4に見られる土圏と水圏を生物圏の助けを借りてほぼ完全に循環している（エコロジーサイクル）。この循環は主に水の循環によって成立している^{a)}。すなわち水の循環に基づく生体系のシステムがもっともソフトなプロセスであるという。とはいっても、すべての物質や材料を生物系によって生産することや処理することはできるはずがない。したがって我々が成し得ることは、人工の材料や製品もできるだけ生体系に近いプロセスで生産し、使用後の廃棄物も同様に処理することであろう。

以上のような基本的な概念をもとに、筆者らは「ソフト溶液プロセス」という考え方を提案しているのである。

5. 溶液プロセスによるセラミックス作製

（吉村ら，1998a, b, 1999a-d）

ソフト溶液プロセスとは溶液（主に水溶液）から高機能材料（セラミックス，化合物半導体，コンポジット，積層膜など）を直接（あるいは間接にでも）作製しようという概念およびその手法である。図6は高機能材料の種々の作製法を示したものであるが、常温・常圧の溶液法が最も環境負荷が小さい。常温・常圧から離れ、高温や低温、または高圧あるいは真空系に向かうと環境負荷が増大する。特に真空系は排気ガスまで含めたら密閉系や循環系にすることは極めて難しい。水溶液系なら完全循環系にできるが、これも環境面では重要なポイントである。

以上のような直感的な環境負荷は熱力学的にも証明される。図3はBaTiO₃生成のエネルギーダイアグラムであり、各状態の前駆体からBaTiO₃結晶を生成する反応の自由エネルギー差（反応の駆

a) これはH₂Oが常温・常圧付近で最も安定な酸素と水素からなる種であることに依っている。このような安定な物質は溶媒や媒体として用いるのには最適であるが、化学原料（資源）とするには適していない。H₂OからHやOを取り出すことや他の化合物に変換させることは熱、光、あるいは化学エネルギーをかければできる。しかしながら大気圧、常温という地球環境下で最も安定であるということはH₂Oがエントロピー最大の状態（最も質の低いエネルギー状態）にあることであり、これを質の高いエネルギー状態の他の物質に変換するには、得られるエネルギー以上のエネルギーを必要とする。この変換に要するエネルギーは結局廃熱や廃エントロピーの形で地球環境中へ放出されるから、H₂Oを資源として用いることによって減らそうというプロセスは熱力学的に見て成り立たないはずなのである。CO₂についてもほぼ同様である。

図6 P-Tダイアグラムにおける種々の材料合成法とその環境負荷
地球上の環境(常温・常圧)から遠ざかるほど環境負荷は増大する。

動力)を示している。溶液反応は、他の反応に比べて明らかにエネルギー差が小さい。

BaTiO₃の出発原料はBaCO₃やTiO₂などの鉱石(固体)であるから、反応の途中で気体やイオンの状態にするためにはそのための励起エネルギーが必要であり、このエネルギーは反応後は系外(すなわち環境場)に放出されなければならない。この励起エネルギー(放出エネルギー)が根本的な熱力学的環境負荷を表すと考えられる。言い換えるならば、現在のハイテクノロジー的手法(気体や真空、あるいは原子やプラズマを用いる、いわゆるドライプロセス)は高い励起状態にある原料を反応させるので大変贅沢な手法であり、高性能製品ができて当然ともいえるのである。

一方、水溶液中では各イオンや分子は裸ではなく、周囲にOHやH₂Oを配位した水和イオンや水和分子になってエネルギー状態を下げて(他の溶媒中でも溶媒和する)(図7)。このため反応の駆動力は小さくなり、溶液からの材料合成が困難なのである。

言い換えれば、溶液プロセスでは反応の駆動力は小さくなっている、これで材料作製が実現できれば環境負荷は小さくて済む。ところがこれが難しいのである。それは図7に示すように脱溶媒和のエネルギー障壁を超える励起(活性化エネルギー)を与える必要があるからである。それでも金属イオンだけならば電気化学的あるいは化学的にそれを還元してやれば金属に戻せるので、金属は電解めっきあるいは無電解めっきができるのである。しかしながらセラミックスのように正負の両イオンを必要とする場合や、複数のイオン種を含む場合にこれらを同時に還元および酸化することは困難である、また水和イオンを同時に励起することも難しい。したがって溶液から多成分のセラミックスを析出させるためには一般的に溶媒を蒸発、熱分解などで取り去ってやるか、沈殿剤などを加えて沈殿として溶媒と分離する方法が取られ

図7 気体および溶液状態からの結晶成長の場合の分子種のエネルギー順位(模式図)

溶液成長の場合は成長の駆動力 $\Delta E = \Delta E_{\text{sol}} - E_{\text{cry}}$ は溶媒和 ΔE_{sol} があるため小さいが、大きな脱溶媒和障壁(ΔE^*)を超えなければならない。

表5 従来型液相法によるセラミックスの合成

1. 液相沈殿反応法(沈殿反応を伴う溶液からの析出)

- 1-1 アルカリ沈殿法(均一沈殿法を含む)
- 1-2 有機酸塩沈殿法(均一沈殿法を含む)
- 1-3 アルコキシド加水分解法(ゾル・ゲル法とも関連)
- 1-4 共沈法
- 1-5 水熱反応法(無機塩加水分解法を含む)

2. 液相重合反応法(縮合重合過程を経由する溶液からの析出)

- 2-1 ゾル・ゲル法(無機重合体経由)
- 2-2 錯体重合法(有機重合体経由)
- 2-3 コロイド・ゲル法

3. 溶液法(溶液からの単純析出)

- 3-1 噴霧乾燥法、噴霧熱分解法
- 3-2 凍結乾燥法
- 3-3 溶媒抽出乾燥法
- 3-4 塗布熱分解法
- 3-5 融剤法(引き上げ法、浮遊帯域法との組み合わせを含む)

るのである。表5は従来型の溶液法によるセラミックスの作製をまとめたものである。従来から溶液法によるセラミックスの合成は行われているが、この表の1および2は主に粉体合成法であり、2と3は主に薄膜厚膜作製法である。これらの手法は現在注目を集めそれなりに発展しつつあるが、前者はもちろん後者においても脱溶媒ないしは溶媒との分離による析出であるから本質的には粉体を経由する方法に近い。これらの方法では溶液中では多成分が均一混合していても脱溶媒ないしは溶媒分離の過程で偏析が起こりやすい。またその析出物は一般に結晶質混合物ないしは非晶質であって図7に示したような結晶性化合物になっていないことが多く、また基板との付着力も弱い。したがって化合物膜を得るには結晶化あるいは反応、さらには膜としての付着力の向上のために後に加熱過程を必要とする。しかしながらこの加熱処理に伴う収縮のため膜の亀裂や剥離が起こる、あるいは気孔の発生、不均一化、さらには基板との反応などの問題も生じやすい。つまり溶液法とはいってもそれはセラミックスの粉体を得る湿式合成であり、析出・乾燥・反応・さらに結晶化のために加熱は不可欠である。しかも粉体から成形体さらに焼結体を得るのに、また高温焼成が必要である。

セラミックスは、昔から「焼き物」と呼ばれているように、原料の粉を練ったり固めたりして形を作り(成形し)、それを高温で焼いて(焼結して)形を固定している。いわゆるファインセラミックスやエレクトロニクスセラミックスなどの高性能セラミックスでも同様で、純度や形状・大きさを制御した原料粉体を合成し、それを精密に成形して焼結している。

6. ソフト溶液プロセスの実例(吉村ら, 1998a, b)

しかしながらこれらの高温での加熱や焼成を最小限にすることができないこともない。そのためにはうまく反応系を選び、界面をうまく励起するなどして反応の ΔE と ΔE^* を供給してやることである。

セラミックスを焼かずに溶液から直接作るために、筆者らは基材と溶液の成分を反応させることを考えた。水熱反応や電気化学反応などで基材表面を励起(=活性化)して反応させれば2成分以上の複合酸化物でも合成できるし、基材に必要な形状と大きさをもたせておけば、その形と大きさをもつセラミックスが直接できてしまうことになる。

この方法だと、粉体合成をしてそれから成形や焼結をするという多段階や高温で焼く必然性がなくなり、複雑な形状物体や多孔体の内面にも化合物が合成できる利点がある。

図8 電気化学法で作製したW基板上のSrWO₄結晶膜(室温, 0.01MSr(H)₂溶液中, 1 mA/cm², 50 分通電)

図9 電気化学法で作製したNi基板上のLiNiO₂結晶膜(125℃, LiOH溶液中, 1 mA/cm², 20 時間通電)

図10 ポリアクリル球(直径4.5 μm)への超音波フェライトめっき(阿部, 1999)

このような手法を応用した水熱法や水熱電気化学法で、タングステン酸ストロンチウムの蛍光体膜(図8)が室温で(Cho ら, 1995),

またチタン酸バリウムなどの誘電体膜が 100 ~ 150℃で作製できることを見出し(Yoshimura ら, 1989), ここ 10 年来発表してきた。最近では、電池材料として注目されているリチウム・ニッケル酸化物やリチウム・コバルト酸化物の膜が 60 ~ 150℃で意外に簡単にできることが分かった(図9)(Han ら, 1998)。このほか、歯や骨の成分であるアパタイトのウィスカーやカーボンコーティング膜も数百℃の水溶液中で作製できることが分かっている。また溶液を流しながら基材と反応させるフロー式装置を用いれば多層膜や傾斜機能膜の作製も可能である(Suchanek ら, 1998)。

現在、日本学術振興会の未来開拓研究プロジェクトの一つとして「ソフト溶液プロセスによる高機能無機材料の創製」を行っているが、その分担メンバーである東京工業大学の阿部正紀教授らはフェライト膜の室温作製に(阿部, 1999), また熊本大学の松本泰道教授らは電気化学・光化学を用いて各種酸化物膜の水溶液からの作製に成功している(松本, 1999)。また垣花真人助教授、堂免一成教授らは溶液中の錯体化学を上手にを使って原子・イオンレベルで組成の均一な高純度超電導酸化物や紫外光で働く新しい複合酸化物光触媒などの高機能材料を作っている(垣花, 1999, 堂免, 1999)。さらに超音波を使ってセラミックスの超微粒子作製やプラスチック小球上へのフェライトめっきも可能である(阿部, 1999)(図10)。

このように溶液プロセスはやってみると思いがけない成果が得られることも多く、面白い研究分野である。

7. ソフト溶液プロセスの目指すもの

(吉村ら, 1998a, b, 1999a-d)

ソフト溶液プロセスの考えの基は環境負荷を低減するには自然界がその基礎をおいている地球上の水循環に物質循環や材料循環を整合させなければならぬということであり、現在の工業生産プロセスがあまりにも生体系のプロセスとかけ離れてしまっていることへの反省が込められている。高性能製品を大量にしかも早く、効率よく作ること、そしてそれを大量に運んで売り、使い、そして廃棄することは確かにGDPを増やし経済的成長をもたらすことは間違いない。廃棄物はリサイクルできるからそれも工業的にやれば産業としてまたGDPへ寄与する。しかしこの行き方はますますエネルギー消費を増やし、廃熱を増やすことになり、環境汚染を増やすことにはほかならない。

これを避けるには生産そのものを減らし、そのプロセスを低エネルギー消費にすることしか考えられない。地球環境に適合したプロセスは、地球そのものの物質と熱の循環がそれに基づき、また生体系が利用している水溶液プロセスである。であるからといってすべてを生体系や生物学的な生産や消費に任せるわけには

いかない。特に前述したように金属材料や多くの無機材料のような生体系に含まれない物質や材料についてはどうしようもない。したがって我々が心がけることは「生体系に学びかつそれに限定されないこと」であろう。ソフト溶液プロセスはそれゆえ表6のような方針で研究するべきものと考えられる。特に大事なことは生体系では溶液を用いて必要な原料を必要ところへ必要なだけ運んで、そこで必要なだけのエネルギーで励起して物質を合成し、必要な形状と大きさにしていることである。

このような生体系の生産の特色は人工(工業)的生産のように常に過剰な原料とエネルギー源を用いて過剰な質と量の製品を生み出すこととは際だった差異を示している。人工(工業)製品は品質保証や供給保証のためどうしても過剰に生産され残りがでることもやむを得ないと考えられてきた。しかしながらこのような生産は環境負荷の面から好ましくない。ソフト溶液プロセスではそれゆえ必要ところに必要最小限の原料とエネルギーを供給して必要なだけの材料を作製することを理想とすべきである。またそれらの生産プロセスやリサイクルプロセスが密閉循環系であることを目指すべきである。このように溶液プロセスを用いて材料の構成要素を必要最少限に集積して作り上げる手法をマテリアルインテグレーション(Materials Integration)(吉村, 2000)と呼ぶことができる。

生体系に類似したプロセスやそれによる材料はこれまでバイオミメティックあるいはバイオミミック(生体模倣)プロセス・材料と呼ばれることが多かった。しかしながら前述したように生体系の物質選択やその材料化には学術的な根拠や論理性よりも生物学的な進化や歴史的偶然性に依っている要因が多いように見える。これに模倣を付け加えるとますます論理性が薄くなり意味が曖昧になるように思われる。極端な例ではあるが、熔融鑄込法あるいは気相充填法によるセラミックス繊維強化アルミニウム複合体を

表6 ソフト溶液プロセスの研究方針

[A] 生体系に学ぶ

1. 水溶液系
2. 常温・常圧付近
3. フローによる積層化
4. バターニング、テンプレートング
5. 電気化学、光化学的励起

[B] 生体系に限定されない

1. 少し高温(高圧も)*
2. 他の励起、少し激しい励起*
3. より多くの化合物系(無機、有機、合金、ハイブリッドなども)
4. より高エネルギー差*の反応

(*)但し、いずれも過大にならない程度

バイオメテック材料と呼んだ例もある。「構造的に竹に似ている」というのであるがこれではほとんどすべての材料がバイオメテックになりうる。すなわち生体組織のどれかに似ているといえるからであるが、このように材質も作製プロセスの原理もバイオシステムとは全く異なるものまでメテック(模倣・類似)に含めるのは拡大解釈であると考ええる。ここまで曖昧な意味まで含むバイオメテックを使わずに、より学術的に意味の明白な言葉あるいは概念を作りたいと考え、我々は生体系の学術的な特色である①溶液プロセスと②環境負荷の少なさ(ソフトさ)に注目し、それらを組み合わせた「ソフト溶液プロセス」という造語(概念)を作ったのである。

もう一つの理由はバイオメテックプロセス・材料などの用語がすでに外国で使われていたことである。(バイオミネラリゼーションは日本から提唱したと思われる。)外国製の用語や概念を安易に用いると(我が国の研究グループ名やプロジェクト名にこの例が多いが)、結果として我が国の研究の創造性やオリジナリティーの欠如を自ら認めることになりかねない。独自の名称や概念を提唱するには、それなりの論拠(理論武装)と実績が必要であり、決して容易ではないが、我が国のオリジナリティーを主張するためには避けられない道であると考ええる。

8. 持続性が発展性か

最近、産業界あるいは産官学界でも社会の持続的発展とそれを支える新しい科学技術や産業技術待望論が盛んである。しかしながらここで人間社会は科学、技術、あるいは産業で [A] 持続性と [B] 発展性を続けられるのか? という命題が可能なのかどうか? を検証しなければならない。現代の日本のような高性能製品(食品から機器、果ては情報まで)の大量生産、大量消費、大量廃棄の社会が今後も 100 年続くと思えない。我々はこのような現代社会を発展しているのとらえているが、物質的あるいは情報的には確かに発展しているといえるかもしれないが、持続性を保証できない社会を我々が作り出してしまうことは後世に対してとんでもない越権行為といえないであろうか? 先祖の浪費と汚染により持続性を失ってしまった社会を押しつけられる後世の子孫は、現在発言する機会すら持ち得ないのだから。いわゆる発展途上国にも我々は発展のつけを回しているのではないであろうか?

その意味では [B] 発展性はとにかく、まず [A] 持続性を優先させることが人間としての使命であると思う。現代の我々は何かを犠牲にして目に見える発展、特に物質的、情動的、および経済的発展を追い求め過ぎているのではないのか? 地球の自浄作用やエネルギーバランスを崩しつつある大量の排熱や廃物、天然には存在せずそれ故自然の循環系ではうまく処理できない大量の化学物質などが、現在または近いそして遠い将来の生態系、さらには微妙なバランスの上に成り立っている微生物や細菌などの系にどのような影響を及ぼしているのか? を検討すること無しにこれまでの道を歩み続けることはとても危険であるように思えてならない。せめて最近の気候変動や温暖化と化学物質のために崩れだした生態系のバランスが何を生ずるかを見守ってから次のステップへ進みたいものである。

ここで今一度、持続可能を優先させて物質的(経済的)発展を

むしろおさえてしまった日本の江戸時代の意義を見直してみる必要を感じている(小野, 1997; 吉村, 1999d)。数学を初め化学や物理学さらには武器や軍船の製作技術を実用や生産に使わずからくりやおもちゃなどの趣味と遊びにしまい、またバイオ技術を駆使して尾長鶏、金魚、朝顔など愛玩物だけ作りだした文化は、不自由さや物の乏しさを逆用して手間暇をかけることにむしろ意義と喜びを見出していたとしか思えないからである。言い換えれば西欧文明や中華文明と同様に絢爛豪華に飾り立てたり巨大な城や寺院を築こうとした織田・豊臣時代とは明らかに逆行しているように見える江戸文明は21世紀の文明の先取りだったかと思えるからでもある。

9. おわりに

地球環境問題は極めて難しい。もしかしたら(あるいは恐らく)究極の解決法はないのかもしれないとさえ思える。しかしここで我々が何かをしなければ後世に浪費と汚染だけを残すことになる。その思いからこのような文を書いている。材料(特にセラミックス)を専門としている著者は決して環境や文明論の専門家でも溶液の専門家でもなく、目下勉強中の一学徒であるにすぎない。したがって本文の中にも理解不足、誤解、偏見、独断がかなりあり得ることを恐れている。諸賢のご指摘とご批判とご寛容を切にお願いする次第である。

本研究は日本学術振興会(素材・プロセッシング 69 委員会)未来開拓事業研究プロジェクト「ソフト溶液プロセスによる高機能無機材料の創製」(No. 96R06901)による。関係各位に心からお礼申し上げる。

引用文献

- 秋山知宏・八木順一郎(1998): エクセルギー, ふえらむ, Vol. 3 [10], p. 723
 阿部正紀(1999): 工業材料(ソフト溶液プロセス特集号), Vol. 47 [4], p. 120-123
 Cho, W.-S., Yashima, M., Kakihana, M. and Yoshimura, M. (1995): J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78 [11], p. 3110-3112
 堂免一成(1999): 工業材料(ソフト溶液プロセス特集号), Vol. 47 [4], p. 112-115
 Han, K.-S., Song, S.-W. and Yoshimura, M. (1998): Chem. Mater., Vol. 10, p. 2183
 垣花眞人(1999): 工業材料(ソフト溶液プロセス特集号), Vol. 47 [4], p. 108-111
 Mann, S. (1996): Biomimetalization and Biomimetic Materials Chemistry, Biomimetic Chemistry, p. 47, edited by S. Mann, VCH Publishers, Inc., New York, USA
 松本泰道(1999): 工業材料(ソフト溶液プロセス特集号), Vol. 47 [4], p. 116-119
 室田 武(1983): エネルギーとエントロピーの経済学, 東洋経済新報社, p. 168
 永山国昭(1999): 生命と物質, 東京大学出版会, p. 194
 小野修一郎(1997): 日本文化に対する科学技術者の考察-持続可能社会の視点から-, マテリアルレポート 97, 材料マニュアル
 大滝仁志(1995): イオンの水和, 共立出版
 Suchanek, W., Watanabe, T., Sakurai, H. and Yoshimura, M. (1998): MRS Symposium Proceedings vol. 517, p. 639-649
 山本良一(1994): エコマテリアルのすべて; 日本実業出版社
 山崎伸道・平野眞一・吉村昌弘編(1997): 水熱科学ハンドブック; 技報堂出版
 Yoshimura, M., Yoo, S.-E., Hayashi, M. and Ishizawa, N. (1989): Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28 [11], p. L2007-2009
 Yoshimura, M. et al. (1998a): ソフト溶液プロセス特集, J. Mater. Res., Vol. 13 [4], p. 796-802
 吉村昌弘(1998b): 環境低負荷型のセラミックス製造プロセス; セラミックス, Vol. 33 [2], p. 91-97
 吉村昌弘(1999a): ソフト溶液プロセス, 工業材料, Vol. 47 [1], p. 106-107
 吉村昌弘(1999b): 工業材料, Vol. 47 [2], p. 1-4
 吉村昌弘ら(1999c): ソフト溶液プロセス特集号, 工業材料, Vol. 47 [4月号], p. 98-102
 吉村昌弘(1999d): 材料の面から見た環境調和型(分相応)社会の提案; セラミックス, Vol. 34 [5], p. 361-367
 吉村昌弘(2000): ソフト溶液プロセスによるマテリアルインテグレーション-材料開発への新しい指針-, マテリアルインテグレーション, Vol. 13 [4], p. 3-9