固体反応における結晶の変化と反応機構

坂 東 尚 周*

Crystal Orientation Relationships and Reaction Mechanism in Solid State Reaction

Yoshichika BANDO*

Abstract: When one crystalline material changes to another with the loss or gain of part of the material, and there is accord in three dimensions between the initial and final lattices, then the transformation can be characterized as topotactic. In the topotactic transformation from $\gamma\text{-FeOOH}$ to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, controlling features appear to be the close-packed oxygen frameworks in the interstices of which the mobile iron ions can migrate. The reaction between $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ particles with the hexagonal shape and $\text{Fe}(\text{OH})_2$ fine particles in the aqueous solution generates Fe_3O_4 particles with the same shape as that of $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ changes to Fe_3O_4 with the loss of Ba and O atoms in $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, which comes from the reaction with protons generated by oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ to Fe_3O_4 .

1. はじめに

固体反応は固体-固体, 固体-液体, 固体-気体系の反応が含まれるが, ここでは固体の反応物中または固体の生成物中を成分イオンや電子が移動することにより固体が生成する反応を取り扱う. それには固体から成分が離脱する反応(例えば還元反応, 分解反応)と固体に成分が付加する反応(例えば酸化反応, 固体-固体付加反応)などがある. 固体内の成分や組成の変化は必然的に結晶構造の変化を伴い, その変化は成分の固体内拡散と共に固体反応の重要な研究対象となっている.

金属の酸化反応や付加反応の多くは, 生成物結晶中のイオンの拡散が律速しており, 反応速度はWagnerによって提案された放物線則に従うのが一般である^{1), 2)}. 主として拡散係数を用いて速度定数の理論的な検討がなされてきた³⁾. 一方, 固体反応に伴う結晶の変化に注目した研究も行われてきた. 反応する化合物が結晶であって, 固体反応によって, 一定の結晶学的関連をもって新しい結晶に変化する場合がある. この現象を基礎にして反応機構の解明の手掛かりを得ることができる. さらにもう少し詳しく結晶変化を検討してみると, トポタキシーとエピタキシーに分けることができる. 研究者によって定義が異なるかもしれないが, エピタキシーは反応物と生成物の界面における二次元的な構造によって結晶の方位関係が決まる現象であり, トポタキシーは反応物結晶の三次元的な構造枠が生成結晶の方位に影響する現象を指す.

エピタキシーは一般に, 気相または液相から, 原子または分子が基板結晶に供給されて結晶が析出する場合に用いられている. それに対し, 固体反応の場合には, 界面で反応して反応物結晶が他の結晶に変化するから, 直観的には反応物結晶を壊さないで, 新しい結晶が生成してくるトポタクティクな変化を期待する. その結果, 固体の反応で結晶学的関連があればトポタキシーと考える場合が多い. しかし, これは結晶構造に類似性がある場合にはそうであるが, 大きく違っている場合は, 新しく結晶が再構築され, その際に反応物結晶に対しエピタキシャル成長する場合がありえる.

気相法による酸化物のエピタキシャル成長の機構が最近明らかになったので⁴⁾, 本稿ではそれを基本にして, これまでの固体反応におけるトポタキシーの研究をもう一度見直してみることにする. 最初に気相法による多成分系酸化物の成長機構を説明し, 構成元素のクラスターから生成してくる結晶の最小単位を考える. 次にトポタクティクな変化をする典型的な例を述べて, エピタキシーとの相違を明らかにする. 液相からのエピタキシャル成長と固体反応が同時におこる系について, その反応機構を説明し, 最後に固体-固体反応における結晶学的関連を紹介する.

2. 気相法による酸化物のエピタキシャル成長と成長機構

気相成長法による酸化物薄膜の作製としては, スパッター, レーザー蒸着, 反応性蒸着など物理的方法と有機金属化合物, 無機金属化合物のガスをを用いた化学的方法がある. 薄膜のエピタキシャル成長は基板結晶の種類,

1995年9月13日受理

* 京都大学化学研究所

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto-fu 611

Fig. 1 RHEED oscillations and patterns during growth of (a) BaTiO_3 , (b) La_2CuO_4 and (c) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by reactive coevaporation. The film thicknesses corresponding to one cycle of RHEED oscillations are indicated for respective oxides in the figure.

結晶構造および方位、基板温度、成長速度、酸素分圧などの特定の条件下で生じる。例えば、ペロブスカイト関連化合物である BaTiO_3 、 La_2CuO_4 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)は SrTiO_3 の(001)面に 650°C 以上の基板温度でそれぞれの

Fig. 2 Growth of (a) BaTiO_3 , (b) La_2CuO_4 and (c) YBCO by the monomolecular layer-by-monomolecular layer mode. Monomolecular layers are shown for the respective oxides.

結晶の c 軸を基板面に垂直にした方向にエピタキシャル成長する。 CoO 、 NiO 、 Fe_3O_4 など成分元素が少ない場合は、 200°C 程度の低い基板温度で MgO やサファイヤ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)の上にエピタキシャル成長する。

反応性蒸着法⁵⁾は酸素ガスを基板表面に吹き付けながら化学量論比になるようそれぞれの金属を同時蒸着して酸化物薄膜を作製する方法である。真空容器内は 10^{-4}Torr に排気しているので蒸着しながら反射高速電子線回折(RHEED)を行うことが可能で、エピタキシャル成長や表面構造などをその場でモニターできる⁶⁾。さらに蒸着しながらRHEEDの鏡面反射線の強度を測定するとFig. 1に示すように時間に対して強度が同じ周期で振動する⁴⁾。この振動は二次元核生成とその二次元成長による表面の平滑性の変化をあらわしており、層状成長していることを示す。層状成長の厚さは、1つの周期の間に成長した厚さであるから、容易に求めることができ、Fig. 2に示すように BaTiO_3 では BaO/TiO_2 の2原子層からなる 0.4nm 、 La_2CuO_4 は $\text{LaO}/\text{CuO}_2/\text{LaO}$ の3原子層からなる 0.65nm 、

Table 1 Monomolecular layers of oxides as epitaxial growth unit

Substrate	Crystal structure	Lattice constant (nm)	Growth plane	Monomolecular layer	Thickness of Monomolecular layer
BaTiO ₃	Perovskite type	a=0.3994 c=0.4038	(001)	BaO/TiO ₂	c
La ₂ CuO ₄	K ₂ NiF ₄ type	a=0.5335 b=0.5420 c=1.3107	(001)	LaO/CuO ₂ /LaO	c/2
Ba ₂ Cu ₃ O _{7.8}	Perovskite-related structure	a=0.3878 b=0.3890 c=1.1694	(001)	BaO/CuO ₂ /Y/CuO ₂ /BaO/CuOx	c
NiO	Rock salt type	a=0.4177	(001) (111)	NiO NiO	a/2 √3a/3
α-Fe ₂ O ₃	Corundum type	a=0.5034 c=1.375	(0001)	Fe ₂ O ₃	c/6
MgAl ₂ O ₄	Normal spinel type	a=0.8086	(001) (111) (110)	Mg/Al ₂ O ₄ Al ₃ O ₄ /MgAlMg/O ₄ MgAlO ₂ /AlO ₂	a/4 √3a/3 √2a/4
BaO·6Fe ₂ O ₃	Magnetoplumbite type	a=0.5892 c=2.3198	(0001)	Fe ₃ O ₄ /Fe ₃ O ₄ /Fe/BaO ₃ Fe/Fe/ /O ₄ /Fe ₃ O ₄	c/2

YBCOはBaO/CuO₂/Y/CuO₂/BaO/CuOからなる1.2nmにも及ぶ。この単位は電氣的に中性である上に、化学量論比を満足し、いわば分子層と考えられる。特にBaTiO₃のBaO層とTiO₂層は共に電氣的に中性を満足しているにもかかわらず、結晶の生成単位が分子層である点は興味深い。次に、成分金属を同時に供給するのではなく、例えばY, Ba, Cuと順番に1分子の厚さに相当する量を蒸着しても、Cuを蒸着し終わるとRHEEDパターンが明瞭に現れてYBCO結晶が成長したことを示す。このように別々に蒸着するとその酸化物の結晶、例えばY₂O₃などが生成したり、アモルファスが生成したりするが、成分比が満たされると分子層に相当する1.2nmのYBCO結晶が直ちに生成してくる。したがって、気相のみならず、固相からでも液相からでも、成分が界面に供給されれば気相成長と同じ単位で結晶がエピタキシャルに生成することが充分予想される。なお、スピネル型のFe₃O₄や岩塩型のNiOについて、Lindら⁷⁾は(001)面での成長に対して、0.2nmのRHEED振動を観察しており、これはFe/Fe₂O₄の分子層およびNiO原子層に相当する。したがって、結晶が成長する最小の単位を分子層とするのはほぼ間違いないと思われる。Table 1にここで取り扱う物質の分子層を結晶構造のデータと共に示した。このTableの中のMgAl₂O₄は正スピネルであるが、逆スピネルのFe₃O₄では分子層のMgの位置にFe(III)、Alの位置にFe(II)とFe(III)が占めると考えればよい。BaO·6Fe₂O₃ではTable 1の場合には酸素の最密充填面が、BAB*ABで積層し、B*面の酸素の1/4がBaによって占められている。

一方、YBCO薄膜の高分解断面電子顕微鏡写真によって成長した結晶の一部が酸素イオンビーム照射によって

アモルファス化しているが⁸⁾、結晶が崩壊する単位もYBCOの分子層である。これは、ビーム照射によって加熱され、酸素が離脱してYBCO結晶が壊れたものと考えられる。これをCdI₂型構造のCo(OH)₂が脱水する場合にあてはめると、分子層であるOH/Co/OH単位で脱水によって結晶が壊れることを意味する。このことは後程、熱分解に伴うエピタキシャル成長において参考になる。

以上、気相からのエピタキシャル成長の場合、分子層で成長することが明らかになったが、その結晶方位を決めているのは基板結晶との界面の格子の一致によって生じたものである。酸化物は格子の不一致が14%程度以下であればエピタキシャル成長する⁹⁾。次に典型的なトポタキシーによる結晶変化と考えられる例について述べる。

3. 離脱反応におけるトポタキシーと反応機構

トポタキシーは元の結晶の三次元的な結晶の枠が保持されて、一定の結晶学的関連をもつ新しい結晶が生成する現象を指す。

γ-MnOOHは歪んだルチル型構造でInOOH型であり、空气中で100°Cという低温でルチル型構造のβ-MnO₂に変化する。合成したγ-MnOOHは非常に長い短冊状の単結晶粒子で、β-MnO₂に変化しても粒形は同じでかつ単結晶粒子である¹⁰⁾。β-MnO₂はγ-MnOOHの結晶構造に類似し、単結晶から単結晶に変化するので、離脱するイオンとしては最も小さいプロトンと考えられ、

の反応が予想される。γ-MnOOHの結晶構造の枠がほとん

どそのまま保持されているのでこの変化はトポタキシーである。この反応はMn(III)からMn(IV)への酸化反応で、大気など酸素圧が一定以上ないとおこらない。例えば、 10^{-3} Torr程度の真空にすると γ -MnOOHは200°Cまで変化せず、それ以上の温度になると、 H_2O が離脱して Mn_5O_8 や Mn_2O_3 などに熱分解する。トポタキティックな変化は反応の活性化エネルギーが小さいので100°Cという低温で合成ができたものである。同様に高酸素圧相である CrO_2 はInOOH型の $CrOOH$ を低温で加熱することによってトポタキティックに合成できる。

γ - Fe_2O_3 は準安定相で、これを合成するプロセスは2つしか存在しない。1つは Fe_3O_4 の酸化であり、他は γ - $FeOOH$ の熱分解である。

Fe_3O_4 はスピネル型であり、酸化することによって $Fe(II)$ が $Fe(III)$ に変化し、 $Fe_{8/3}\square_{1/3}O_4$ (γ - Fe_2O_3)という鉄位置が一部空格子となったスピネル型酸化物に変化するが、これもトポタキシーによる変化である。すなわち、表面では、吸着した酸素と

によって γ - Fe_2O_3 格子が作られ、内部の Fe_3O_4 は

によって γ - Fe_2O_3 となる。内部の(4)の変化はトポタキティックである。

一方、 γ - $FeOOH$ を低温で熱分解すると安定な α - Fe_2O_3 にならずに γ - Fe_2O_3 に変化する。何故準安定相が生成するかは α - $FeOOH$ の熱分解と比較して、反応機構がわかれば理解できる。 α - $FeOOH$ はDiaspore型構造で、酸素はhcp型の最密充填をしている。

γ - $FeOOH$ はFig. 3(a)に示すような層状構造で、 $a=0.383$ nm, $b=1.254$ nm, $c=0.309$ nmの斜方晶である。その原子配列をFig. 3(b)に示している。 α と γ の $FeOOH$ を300°Cで熱分解すると前者は α - Fe_2O_3 、後者は γ - Fe_2O_3 に変化する。これらの変化は

のように酸素イオンという大きいイオンが離脱する反応なので、熱分解に伴う体積変化が大きく10nm~20nmの微細な結晶子として生成する。しかし、単結晶の水酸化鉄粒子から脱水して生成した酸化鉄粒子は、母塩の形骸を残し、それは微細な結晶からなっているにもかかわらず、電子線回折像ではネットパターンを示し、いずれの微結晶も同じ方位であることがわかる。すなわち結晶の変化の前後で一定の結晶学的関連を保っている。 γ - $FeOOH$ の場合¹¹⁾は

Fig. 3 The crystal structure of γ - $FeOOH$.

(a) Oxygen atoms are to be imagined at the vertices of each octahedron and Fe atom at its center. The double lines indicates O-H bonds. (b) A projection along b . The unit cell of γ - $FeOOH$ is shown. $a=0.383$ nm, $b=1.254$ nm, $c=0.309$ nm

であることがわかっている。この関係は $(001)_{\gamma\text{-FeOOH}} // (110)_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ でもあるので、いま、Fig. 3(b)の γ - $FeOOH$ (001)面を取り上げ、 γ - Fe_2O_3 への変化を考えてみる。この面においてFig. 4(a)の実線で囲んだ部分が一つの層に相当し、この層はスピネル構造の{110}面の酸素の配列に類似しているが、層間では異なっている。

いまFig. 4(a)の斜線で示した酸素が抜けて、矢印で示した方向に(001)面でこの層が移動したとするとFig. 4(b)になる。ただし、鉄位置は γ - $FeOOH$ の位置のままにして図を描いているので、鉄を無視して酸素の配列だけ注目す

Fig. 4 (a) Arrangement of oxygen atoms before the loss of oxygen and hydrogen. The large shaded circles in (a) are oxygen atoms which may get free from the lattice. (b) Rearrangement of oxygen atoms by movement of the lattice along the arrow after the loss of oxygen.

Fig. 5 Projection of oxygen sublattice of spinel structure along [110].

ると、スピネルの{110}面の酸素の配列であるFig. 5に近い構造が新しく作られたことが理解できよう。酸素のccp構造という大枠が形成されれば鉄イオンは少しの距離を移動してスピネルの位置を占めることによって $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 構造が出来上がるであろう。 $\gamma\text{-FeOOH}$ は各層の酸素がccp型の積層をしており、層間の酸素が離脱して直接、層と層が接合したときにccpの積層が広がり、そこがスピネル構造となる。すなわち、この変化では母塩 $\gamma\text{-FeOOH}$ の層におけるccpという酸素の三次元的な枠が保持されて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成したものであるからトポタキシーである。また、低温におけるトポタキティックな変化だから $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ という準安定相が優先して生成したと考えてさしつかえ

ない。

4. トポタキシーとエピタキシーの相違

以上、気相法によるエピタキシャル成長の機構と固体の分解によるトポタキティックな反応機構について説明した。一方、固体反応においてエピタキシャル成長するということは、反応結晶が分解や不安定性のため一旦崩壊してアモルファスになり、それが反応物の上に新しい結晶となってエピタキシャル成長することを意味する。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の熱分解による CoO の生成¹⁰⁾や $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への相変態¹²⁾は従来トポタキシーによって説明されてきた。それらの関係は

である。これらの関係をエピタキシャル成長によると考えられないだろうか。

反応性蒸着によれば CoO は200°C程度の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面に平行に(111)面が成長し、その分子層は Co/O である。一方、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の脱水によって結晶が壊れる単位は分子層の OH/Co/OH であって、脱水によりアモルファス CoO に変化する。 $\text{Co}(\text{OH})_2(0001)$ 面と $\text{CoO}(111)$ 面の格子のミスマッチは5%程度であるからアモルファス CoO が界面の $\text{Co}(\text{OH})_2$ の上にエピタキシャルに成長することは可能である。この分解反応により生成した岩塩型の CoO には $\text{Co}(\text{OH})_2$ の三次元的な構造枠、すなわち酸素のhcp充填構造が残らないからトポタキティックではなくエピタキティック反応と考えられる。

300°C~450°Cでおこる γ -Fe₂O₃から α -Fe₂O₃への結晶変態は固相内の転移として考察されてきた¹²⁾。結晶から結晶への転移では、酸素はccpからhcpへの変化を必要とするので、転位の運動を伴う機構を考慮しなければならない。300°C~400°Cの低温において酸化物で転位の運動が生じるとするのはやや無理があると思われる。 γ -Fe₂O₃(Fe_{8/3}O₄)の(111)面の分子層はFe_{8/3}O₄/Fe_{8/3}O₄であり、不安定のためこの単位がアモルファスになれば界面の γ -Fe₂O₃の(111)面に α -Fe₂O₃の2分子層が結晶となってエピタキシャル成長できるはずである。気相法による α -Fe₂O₃のエピタキシャル成長は200°C程度の低温でもおこるから¹³⁾、上の成長は充分可能である。高温になると γ -Fe₂O₃がより不安定になるから結晶が壊れ、一旦アモルファスになるという仮説にも無理がないと思われる。次に分子が水溶液から供給される場合、さらに低い温度でエピタキシャル成長がおこることを示す。

5. エピタキシャル成長と固体反応が同時に生じる反応

100°C以下でおこる水溶液反応において、酸化物を直接合成できる鉄塩水溶液の反応の中で、固体反応を伴う系を取り上げ、その反応機構を考察してみることにする。ここで述べることは主として京大化研の高田、木山グループによって行われた研究結果に対し、筆者が適当な解釈を加えたものである。

FeSO₄のようなFe(II)塩の水溶液にアルカリを添加するとFe(OH)₂という固体が析出する。このFe(OH)₂を含むアルカリ性懸濁液を60°C以上にして、空気を吹き込むとFe₃O₄が析出して来る¹⁴⁾。このFe₃O₄は粒状、立方状、または正八面体の形をした単結晶粒子であり、溶液中で結晶が成長したものである。そのプロセスはFe(OH)₂が溶解し、Fe(II)が酸素によって一部Fe(III)に酸化されてFe₃O₄が析出したと考えられている。

酸素ガスによって酸化するかわりに、 α -FeOOHや α -Fe₂O₃というFe(III)の化合物を用いても、これらの化合物とFe(OH)₂が溶けてやはり粒状、八面体などの形をしたFe₃O₄単結晶粒子が析出して来る¹⁵⁾。

ところが、同じFe(III)化合物でも γ -Fe₂O₃またはBaO・6Fe₂O₃をFe(OH)₂と共存させて、反応させると、同じくFe₃O₄が生成するが、その粒子形は粒状、八面体などではなく、針状 γ -Fe₂O₃や六面板状BaO・6Fe₂O₃の粒子形をそのまま保持している。針状 γ -Fe₂O₃の形状が保持されていることから、明らかに γ -Fe₂O₃が溶解したのではなく、 γ -Fe₂O₃はFe(OH)₂によって還元されたものと考えられる¹⁵⁾。

そこで、 γ -Fe₂O₃にFe(OH)₂が析出してFe₃O₄となって γ -Fe₂O₃にエピタキシャル成長する(13)の反応と、 γ -Fe₂O₃がFe₃O₄に還元される(14)の反応が考えられる。

(14)の反応は、Fe³⁺が γ -Fe₂O₃に拡散してカチオンの空格子点を占め、かつFe(III)が一部還元されトポタクティックにFe₃O₄に変化したことを示す。 γ -Fe₂O₃はカチオン空格子点をもっているので、100°C以下の温度でもFe³⁺の拡散は容易であり、この反応が可能になったものと思われる。(13)の反応はFe(OH)₂が析出し、界面反応によってFe₃O₄がエピタキシャルに生成するとともにFe³⁺と電子を γ -Fe₂O₃に与えている。これらの反応が100°C以下の低温で生じていることは注目に値する。

Fe(OH)₂によるBaO・6Fe₂O₃の還元反応はもっとドラスティックであり、また成長の単位を知る手掛かりを与えてくれる。

六角板状のBaO・6Fe₂O₃粒子をFe(OH)₂とアルカリ性水溶液中で共存させ、80°C~100°Cに加熱して数時間反応させると、六角板状のFe₃O₄が生成する¹⁶⁾。BaO・6Fe₂O₃に対してFe(OH)₂の量を減らすと、六角板状の粒子にはBaO・6Fe₂O₃とFe₃O₄が共存し、この粒子の電子線回折から、(0001)_{BaO・6Fe₂O₃}/(111)_{Fe₃O₄}などの関係が得られる。

Fig. 6に六角板状粒子の断面写真を示す。真中にBaO・6Fe₂O₃であることを示す1.2nmの間隔の格子が粒子表面に平行に12枚存在し、その上下にFe₃O₄であることを示す0.5nm間隔の格子が上に9枚、下に12枚平行に並んだ格子像がみられる。すなわち、ここで格子像として見えているのはそれぞれTable 1に示した分子層に相当している。BaO・6Fe₂O₃のc軸方向の単位胞(c=2.3nm)は2分子層に相当し、Fig. 6では単位胞が6個の厚さ、Fe₃O₄の<111>方向の単位胞は3分子層に相当し、それがBaO・6Fe₂O₃の上側に3個、下側に4個分の厚さで成長している。

いま、この反応は木山らによって

と表されることが明らかにされている。すなわち、BaO・6Fe₂O₃のBaは粒子から離脱してBaSO₄になり、またアルカリ性が増加することが確かめられている。いま、BaO・6Fe₂O₃からBaが離脱する機構を考えてみよう。まずFe(OH)₂はBaO・6Fe₂O₃によって酸化され、Fe₃O₄としてエピタキシャル成長することが考えられるので

Fig. 6 TEM image of the BaO-6Fe₂O₃ particle partially transformed to Fe₃O₄ with the electron beam parallel to the hexagonal plane. The particles are prepared by the reaction between BaO-6Fe₂O₃ particles and Fe(OH)₂ particles at 100°C in alkaline aqueous solution. (from Kiyama, M. Honmyo, T., Nakayama, N. and Shinjo, T. (1992): Preparation and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ particles coated with epitaxially grown Fe₃O₄ layers: 6xFe₃O₄(1-x)BaFe₁₂O₁₉. J. Solid State Chem., 99, p. 333, Fig. 3(b)).

になる。このプロトンと電子のアクセプターとして BaO-6Fe₂O₃を考えると

となり、Ba(OH)₂とH₂Oが格子から離脱して水溶液中のNa⁺とSO₄²⁻と反応し

と考えると(15)の反応の説明がつきそうである。

Table 1に示すようにBaO-6Fe₂O₃の分子層はFe₃O₄/Fe₃O₄/Fe₃O₄BaFe/Fe₃O₄/Fe₃O₄であり、それはBAB*AB 5枚の酸素の積層からなり、真中のB*層は酸素の1/4がBaに置きかわったものである。この層がプロトンと反応して

が生成し、この2種類の分子が、その層にそって粒子の外部に拡散したものとすると、BaO-6Fe₂O₃格子からBaを含む酸素の層が1枚減少して、4枚の酸素層が残る。酸素層2枚が組となってすれば4枚の酸素の積層がBACBというccpの充填に変化するのは容易であり、電子の拡散によって鉄の一部はFe²⁺になるので2分子層のFe₃O₄が生成するであろう。(16)式のFe(OH)₂との反応によってエピタキシャル成長したFe₃O₄は1分子層に相当するので合計3分子層、すなわち単位胞の長さが(15)式の全体反応で生成するFe₃O₄の最小単位である。格子像からは生成したFe₃O₄は単位胞の整数倍であることから上述の反応機構が妥当であることを示している。BaO-6Fe₂O₃分子層の酸素はhcpの充填構造であるが、ABという2枚の

酸素層ごとにBaを含む酸素が抜けるので、酸素層2枚が固着してすべることによってccpに容易に変化すると考えられる。したがって、BaO-6Fe₂O₃からFe₃O₄への構造変化はトポタキシーと考えてもよい。また、この固体反応が80°C~100°Cという極端に低い温度で生じた理由は、固体中を移動するカチオンがプロトンのためである。γ-MnOOHの脱プロトン反応が同じく100°Cで生じていることを考えるとほぼ間違いのない結論であろう。さらにFig. 6に示すBaO-6Fe₂O₃/Fe₃O₄の界面が、原子層オーダーで平滑であることからBa(OH)₂やH₂OはC面に沿って、一様に移動することが予想される。

以上、Fe(OH)₂とFe(III)化合物との界面反応で、Fe(OH)₂から、電子の他にγ-Fe₂O₃はFe³⁺を、BaO-6Fe₂O₃はプロトンをそれぞれ受け取ってFe₃O₄に変化した。これに対し、上の酸化物と同じく水に難溶性である、α-FeOOHやα-Fe₂O₃はH⁺やFe³⁺のアクセプターの機能をもっていないため、最も反応の進行しにくい、溶解というプロセスを通らざるを得なかったことになる。

6. 固体-固体反応における結晶学的関係

固体-固体反応で最もよく研究されているのが、スピネル生成反応である。スピネル生成反応は界面に緻密な膜を生成し、この膜を反応成分が拡散して界面で反応は進む。したがって反応速度はWagnerが提案した放物線則に従い、反応速度定数と拡散係数の関係が検討されてきた。これで、拡散するイオン種や反応を律速するイオン種などが決定された。2種のそれぞれの酸化物側に生成

するスピネルの量の割合をマーカー法で調べ、拡散するイオン種を調べる研究も行われた。スピネル生成反応は相互拡散によって生成する場合が多く、 $\text{MgO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の反応を例にとると Mg^{2+} と Al^{3+} がスピネル膜を互いに反対方向に拡散し、それぞれの界面で

の反応が生じ、その結果 MgO 側と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 側に生成するスピネルは1:3の比になる。

このような相互拡散によって生じるスピネルと MgO または $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との間には一定の結晶学的関連がみられる。その研究の多くは単結晶を用いて調べられてきた。しかし、研究者によって異なる結果が生じる場合があり、接触状態、反応条件などが影響していると考えられる。

結晶学的関連がよく見出されているのは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とスピネルとの関係である¹⁷⁾。

この場合、酸素の積層は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のhcpからスピネル型のccpへと変化する。同じような関係は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ¹⁸⁾、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ などにもみられる。この場合の反応がトポタクティックかエピタクティックかの区別は難しい。

一方、 NaCl 型の酸化物、例えば $\text{NiO}/\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ¹⁹⁾に対して

の関係が見出されている。 $\text{MgO}/\text{MgCr}_2\text{O}_4$ も同じ関係が認められている。この関係は両者とも酸素がccpの充填構造なので、カチオンの交換だけで反応が進み、トポタキシーと考える方が妥当かもしれない。しかしRossiら¹⁷⁾は MgO 単結晶と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶を用いたとき、 $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ には決まった一つの結晶学的関連は見出せなかったとしている。一方、同じ系でLiら²⁰⁾は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶(01 $\bar{1}$ 0)面とその上にエピタクシヤル成長した(110)面 MgO との反応によって生成した MgAl_2O_4 は

の方位関係をもっていると結論している。これは最初に MgO 側にスピネル核が生成したために MgO に対してのみ一定の結晶学的関係が得られたものとしている。Rossiらの結果と異なるのはエピタクシヤル成長した試料を用いているので界面が原子層オーダーでよく接触しているた

めかもしれない。

同じスピネル型のフェライトの生成反応において、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 側のフェライトとの関係は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の場合と同じであることが MgO のみならず、 Mn_3O_4 、 NiO 、 CoO 、 ZnO に対して確かめられている^{21),22)}。 MgO 側については間接的に $(111)_{\text{MgO}}/(111)_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}$ の関係が認められている。

固体-固体反応において、特に高温反応では非接触でも気相や液相の部分発生によって反応が進行し、供給プロセスが異なるため結晶学的関連が乱されることがある。また、界面における結晶面の相違によっても変化する可能性もある。

7. まとめ

気相からの酸化物のエピタクシヤル成長は分子層を単位として層状成長していることが明らかにされた。また、逆に結晶が崩れてアモルファスになる単位も分子層である。基板上に成分元素からなるクラスターが供給されると、分子層の結晶が析出してくるので、エピタクシヤル成長は固体反応でも生じることを示唆している。それを従来研究されていた結晶学的方位関係を示す $\text{Co}(\text{OH})_2$ の熱分解反応や $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の相変態に適用すると、成長する温度や成長単位の点からもエピタクシヤル成長の方が合理的と思われる。また、 100°C 以下の低温で生じる固体反応を伴う酸化-還元反応に対し新しい反応機構を提案した。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の共存によって Fe_3O_4 が生成する反応においては、粒子表面で $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は、 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ によって、 Fe_3O_4 としてエピタクシヤル成長し、 Fe^{3+} と電子は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に移動して $3\text{Fe}_{8/3}\text{O}_4 + \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = 3\text{Fe}_3\text{O}_4$ の反応によって Fe_3O_4 にトポタクティックに還元する。

一方、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の水溶液での反応では、粒子表面において $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は $6\text{Fe}(\text{OH})_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ の反応によって Fe_3O_4 としてエピタクシヤル成長し、 H^+ と電子は Fe_3O_4 中を拡散して、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ と反応し、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ によって、トポタクティックに Fe_3O_4 に変化する。 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 分子と H_2O 分子は $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ のc面を通して粒子の外に拡散し、水溶液と反応して BaSO_4 と NaOH となる。

概して言えば、固体反応においてトポタクティックに結晶が変化するのは準安定相が生成する場合に多く、またそれは低温での反応になる。

低温の固体反応では粒子の形態が変化しないので、結晶の変化のプロセスを追跡し易く、結晶学的関連などから反応機構の解明が比較的容易であった。それに比べ高温における固体反応は反応プロセスの追跡が困難であ

り、研究の対象が反応速度に向けられるのは当然かもしれない。

8. おわりに

筆者は最近、気相成長に関する研究を行っていて、固体反応についてあまり考える機会がなかった。本学会で固体反応のシンポジウムにおいて講演依頼があったのを機会に、過去のトポタキシーの研究を見直したり、最近の報告を調べたりしている間に気相成長の考え方が、固体反応にも適用できるのではないかということに気がつき、それを整理してまとめたものである。しかし、何分短期間の間に急いでまとめたので、筆者の考え方が強くなり過ぎたり、間違っている所があるかもしれない。読者の御批判をお願いする次第である。

なお、本稿を書くに当たり、最も参考になった研究は木山雅雄博士らのBaO-6Fe₂O₃に関するものであり、それを中心にして、木山雅雄博士には鉄塩水溶液の反応、また、堀石七生氏(戸田工業)にはγ-Fe₂O₃とFe(OH)₂の反応についてそれぞれ、教えていただいた。大学院生の和泉真君には図の作成をしていただいた。ここに、各氏に対し紙面を借りてお礼を申し上げる。

文 献

- 1) Wagner, C. (1936): Elementarvorgänge bei der Bildung von Metalloxyd aus Metall und Sauerstoff sowie bei verwandten Reaktionen. *Angew. Chem.*, **49**, 735-740.
- 2) Wagner, C. (1936): Über den Mechanismus der Bildung von Ionenverbindungen höherer Ordnung (Doppelsalze, Spinelle, Silikate). *Z. Phys. Chem.*, **B34**, 309.
- 3) Carter, R.E. (1961): Mechanism of solid-state reaction between magnesium oxide and aluminum oxide and between magnesium oxide and ferric oxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 116-120.
- 4) Terashima, T., Bando, Y., Iijima, K., Yamamoto, K., Hirata, K., Hayashi, K., Kamigaki, K. and Terauchi, H. (1990): Reflection high-energy electron diffraction oscillations during epitaxial growth of high temperature superconducting oxides. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2684-2687.
- 5) Terashima, T., Iijima, K., Yamamoto, K., Bando, Y. and Mazaki, H. (1988): Single-crystal YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films by activated reactive evaporation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L91-L93.
- 6) Terashima, T., Iijima, K., Yamamoto, K., Hirata, K., Bando, Y. and Takada, T. (1989): In situ reflection high energy electron diffraction observation during growth of YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films by activated reactive evaporation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L987-L990.
- 7) Lind, D.M. (1992): Synthesis and properties of single crystalline Fe₃O₄/NiO Superlattices. Ferrite: Proceedings of the sixth international conference on ferrites (ICF6) by the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 866-871.
- 8) Pennycook, S. J., Chisholm, M. F., Jesson, D. E., Norton, D. P., Lowndes, D. H., Feenstra, R., Kerchner, H. R., Thomson, J.O. (1991): Interdiffusion, growth mechanisms and critical currents in YBa₂Cu₃O_{7-x}/PrBa₂Cu₃O_{7-x} superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 765-768.
- 9) 坂東尚周(1994): 酸化物のエピタキシーと界面. 表面科学, **15**, 79-84.
- 10) 高田利夫(1975): トポタキシーと核生成. 化学総説9「固体の関与する無機反応」, 79-84.
- 11) Takada, T., Kiyama, M. and Shimizu, S. (1964): Morphological and crystallographic studies on the oriented transformation in γ-FeOOH and its decomposed oxides. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **42**, 505-510.
- 12) Kachi, S., Momiyama, K. and Shimizu, S. (1963): An electron diffraction study and a theory of the transformation from γ-Fe₂O₃ to α-Fe₂O₃. *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 106-112.
- 13) 藤井達生, 坂本正勝, 浅野光洋, 難波徳郎, 尾坂明義, 三浦嘉也, 高田 潤, 志村健一, 寺嶋孝仁, 坂東尚周 (1992): 活性化反応蒸着法によるFe₃O₄単結晶薄膜の合成. 粉体および粉末冶金, **39**, 981-984.
- 14) Kiyama, M. (1974): Conditions for the formation of Fe₃O₄ by the air oxidation of Fe(OH)₂ suspensions. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **67**, 1646-1650.
- 15) 堀石七生(1995): 磁性酸化物記録媒体の開発と動向. 粉体および粉末冶金, **42**, 685-689.
- 16) Kiyama, M., Honmyo, T., Nakayama, N. and Shinjo, T. (1992): Preparation and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ particles coated with epitaxially grown Fe₃O₄ layers: 6xFe₃O₄(1-x)BaFe₁₂O₁₉. *J. Solid State Chem.*, **99**, 329-335.
- 17) Rossi, R.C. and Fulrath, R.M. (1963): Epitaxial growth of spinel by reaction in the solid state. *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 145.
- 18) Carter, C.B. and Schmalzried, M. (1985): The growth of spinel into Al₂O₃. *Philos. Mag.*, **52**, 207-224.
- 19) Greskovich, C. (1970): Kinetics of NiCr₂O₄ formation and diffusion of Cr³⁺ ions in NiO. *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 498-502.
- 20) Li, D.X., Pinouz, P., Heuer, A.H., Yadavalli, S. and Flynn, C.P. (1992): A high-resolution electron microscopy study of MgO/Al₂O₃ interfaces and MgAl₂O₄ spinel formation. *Philos. Mag.*, **65**, 403-425.
- 21) Ikeda, Y., Bando, Y. and Takada, T. (1980): Crystal orientation of spinel type ferrite during solid-solid reaction. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **58**, 260-268.
- 22) 高田利夫(1980): Topotaxyに関する2, 3の話. 鉱物学雑誌, **14**, 396-400.