平成14年度奨励賞

受賞論文

ソフト化学的手法による機能性無機材料の合成と制御

馮 旗

香川大学工学部材料創造工学科
〒761-0396 高松市林町 2217-20

(2003 年 3 月 13 日受理)

要 旨

層状マンガ氧化物および層状チタン酸化物のイオン交換反応を利用したソフト化学合成を中心に、イオン交換反応の機能性無機材料の合成および機能制御への応用を紹介する。層状マンガ氧化物のイオン交換特性を利用して、層間に多様な金属イオンをテンプレートとして導入してから、水熱処理することで、層状構造をトンネル構造へ変換できる。このように生成したトンネル構造のサイズはテンプレートイオンのサイズに対応し、イオンふるい材料として利用できる。サンドイッチ層状化合物について、層間のイオンの重合反応、あるいは層状構造の剥離—再積層反応を利用した合成法を開発した。層状チタン酸化物のトポタクチック構造変換反応を利用して、粒子形状を制御した BaTiO_3 や TiO_2 の合成、また、層状構造の剥離—再積層反応とトポタクチック構造変換反応を利用して、多結晶基板上で BaTiO_3 や TiO_2 の配向性薄膜の作製に成功した。

1. はじめに

近年、イオン交換反応は材料合成分野への応用が注目され、盛んに研究開発が進められている。その応用は物質の分離、精製などの研究分野と並び、イオン交換反応の重要な研究分野となっている。イオン交換反応などのホスト—ゲスト反応を利用した合成法は、従来の無機合成法と比べて、比較的低温などの緩やかな反応条件下で合成できることから、ソフト化学合成法と言われ、無機材料や無機—有機複合材料などの合成に利用されている^{1,2)}。

今までの無機材料合成では、固相反応法、フラックス法、水熱法、ゾル—ゲル法、錯体重合法などの方法がある

が、これらの多くは、出発物の組成や構造を一旦バラバラな状態にしてから再結合させ、新しい組成、構造を有する物質を合成する。従って、生成物の組成、構造を予測して合成することが困難である。それらと比べると、ソフト化学合成では、イオン交換などのホスト—ゲスト反応のできる物質(無機イオン交換体など)を出発原料として利用し、その骨格の化学結合を全く切断せずに、あるいは部分的に残して無機化合物を新たな組成、構造に変換することができる^{2,3)}。すなわち、有機合成に近い考えを持つ合成法ともいえる。ソフト化学合成では出発物の化学結合を利用するので、通常比較的低温の緩やかな反応条件下でも合成が

*本稿は平成 14 年度奨励賞研究の内容をまとめたものである。

Qi FENG

筆者紹介

[略 歴] 1959 年 9 月 中国広西省南寧市生まれ
1982 年 1 月 広西大学化学系化学学科卒業
1990 年 9 月 九州大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了 博士(理学)
1990 年 10 月 科学技術庁科学技術特別研究員
1993 年 4 月 工業技術院四国工業技術研究所研究員
1995 年 1 月 高知大学理学部附属水熱化学実験所助手
2000 年 4 月 同助教授
2001 年 4 月 香川大学工学部材料創造工学科助教授

[専 門] 無機材料化学

[連絡先] 〒761-0396 高松市林町 2217-20 香川大学工学部材料創造工学科
Email: feng@eng.kagawa-u.ac.jp

Fig. 1 Illustration of concept of hydrothermal soft chemical process.

可能である。

最近、筆者らはホスト-ゲスト反応と水熱反応を併用したソフト化学法を提案し、それを水熱ソフト化学法と名付けた⁴⁾。Fig. 1には水熱ソフト化学法の基本的概念を示す。この方法では、出発原料として層状構造等、ホスト-ゲスト反応が起こりやすい物質を用いる。まず、層状化合物の層間にホスト-ゲスト反応でゲスト分子やイオンを挿入し、それから水熱処理して層状構造を目的の結晶構造に変換する。出発物質の層状構造が他の結晶構造に変換されるとき、層状構造の化学結合の一部しか切断されないので生成物の構造及び結晶形状の予測や制御が可能である。例えば、層状構造からトンネル構造へ変換する場合、層間のイオンや分子がトンネル構造のテンプレートとなり、イオンや分子のサイズとほぼ同じサイズのトンネル構造が得られる。したがって、ゲストイオンや分子のサイズでトンネルのサイズを制御することができる。また、層間のイオンや分子を重合反応させれば、層状構造はテンプレートとなり、重合反応は層間に沿って二次元的に進行する。

層状構造から目的の構造への変換反応は、水熱反応法に限らず、加熱処理法等でも構造変換が可能な場合がある。また、室温付近の溶液反応を利用する場合もある。しかし、水熱法を用いるソフト化学合成は次のような多くの利点があると考えられる。1)水熱反応は比較的低温でも高い反応性が得られる。室温付近で起こらない構造変換反応が水熱条件下では容易に起こり、ソフト化学合成がより広い範囲に実現できる。2)ソフト化学合成の生成物は熱に弱い準安定相が多く、水熱反応は準安定相の合成に適している⁵⁾。3)水熱反応は溶液で行い、構造変換反応が進みながら、ホスト-ゲスト反応が同時に進行することができ、組成制御がしやすく、単一結晶相が得やすい。4)溶液濃度、pH、溶媒等、様々な反応条件を選択できる。

ここでは、筆者らの最近の研究例を中心に、水熱ソフト化学法による機能性無機材料合成について紹介する⁶⁾。

2. トンネル構造マンガ酸化物の合成

マンガ酸化物には、Fig. 2に示すように様々なトン

ネル構造や層状構造のものが存在する⁷⁾。これらのマンガ酸化物は主に3価と4価のマンガンの MnO_6 八面体構造ユニットから構成される。パーネサイト型マンガ酸化物は層状構造を有し、その基底面間隔が約0.7 nmである。パイロルーサイト型、ラムズデライト型、ホランダイト型、ロマネサイト型、RUB-7型、トドロカイト型マンガ酸化物はそれぞれ一次元(1×1)、(1×2)、(2×2)、(2×3)、(2×4)及び(3×3)トンネル構造を持っている。スピネル型マンガ酸化物は三次元(1×3)トンネル構造を有し、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ は二種類の一次元のトンネルを有する複合トンネル構造を持っている。これらのトンネルマンガ酸化物は、水熱ソフト化学法を用いて層状マンガ酸化物から合成できる。

それらの水熱ソフト化学合成では、まず出発原料として層状構造のパーネサイト型ナトリウムマンガ酸化物を合成する。このパーネサイト型マンガ酸化物はFig. 2(a)に示すような層状構造を持ち、層間に結晶水と Na^+ イオンが入っている。 Na^+ イオンは他のイオンとイオン交換することができる。このパーネサイト型ナトリウムマンガ酸化物をそれぞれ LiCl 、 KCl 、 BaCl_2 、 RbCl 及び MgCl_2 水溶液で処理し、層間の Na^+ イオンをゲストイオン Li^+ 、 K^+ 、 Ba^{2+} 、 Rb^+ 及び Mg^{2+} でイオン交換する。イオン交換したマンガ酸化物はパーネサイトの層状構造を保持している。イオン交換した試料をpHの制御した条件下で水熱処理し、層状構造をトンネル構造に変換する。

この方法ではFig. 2に示した8種類のトンネル構造のマンガ酸化物が得られ、その反応はFig. 3に示す反応モデルで表すことができる。 Li^+ イオンで交換したパーネサイト型マンガ酸化物を LiOH 水溶液中、100℃以上で水熱処理すると、三次元(1×3)トンネル構造を有するスピネル型リチウムマンガ酸化物が得られ、 $\text{LiCl-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で水熱処理すると、一次元(1×2)トンネル構造を有するラムズデライト型マンガ酸化物が得られる⁸⁾。出発原料のパーネサイト型ナトリウムマンガ酸化物を NaOH 水溶液中、350℃付近で水熱処理すると、複合トンネル構造を有する $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ が生成する⁹⁾。 K^+ イオンで交換したパーネサイト型マンガ酸化物を $\text{KCl-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で水熱処理すると、一次元(2×2)トンネル構造を持つホランダイト型カリウムマンガ酸化物が得られる⁸⁾。 Ba^{2+} イオンで交換したパーネサイト型マンガ酸化物を BaCl_2 水溶液中、200℃付近で水熱処理すると、一次元(2×3)トンネル構造を有するロマネサイト型バリウムマンガ酸化物が得られ、 $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で水熱処理すると一次元(1×1)トンネル構造を有するパイロルーサイト型マンガ酸化物が、 Ba(OH)_2 水溶液中で水熱処理するとペロプスカイト型 BaMnO_3 マンガ酸化物が得られる⁸⁾。 Rb^+ イオンで交換したパーネサイト型マンガ酸化物を RbOH 水溶液中、300℃付近で水熱処理すると、一次元(2×4)トンネル構造を有する

Fig. 2 Structures of layered and tunnel manganese oxides.

Fig. 3 Hydrothermal synthesis of tunnel manganese oxides from layered manganese oxide.

RUB-7 が生成する¹⁰⁾。 Mg^{2+} イオンで交換したバーネサイト型マンガン酸化物を MgCl_2 水溶液中、 150°C 付近で水熱処理すると、一次元 (3×3) トンネル構造を持つドロカイト型マグネシウムマンガン酸化物が得られ¹¹⁾、 $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で水熱処理すると、一次元 (1×1) トンネル構造を持つパイロルーサイト型マンガン酸化物が得られる⁸⁾。

このように層間の金属イオンの種類と反応条件を変えるだけで、様々なトンネル構造を有するマンガン酸化物を合

成することができる。層状構造からトンネル構造への構造変換反応において、層間のゲストイオンはトンネル構造のテンプレートとなり、トンネル構造がゲストイオンのサイズにより制御される。スピネル型マンガン酸化物と hollandite 型マンガン酸化物が生成する場合、そのトンネルサイズはテンプレートの一価金属イオン Li^{+} と K^{+} のサイズに対応する。二価の金属イオンをゲストイオンとした場合、二価金属イオンはより大きな水和エネルギーを持つために、その水和イオンがテンプレートとなるので、より大

きなトンネル構造を持つマンガン酸化物が得られる。 Ba^{2+} の場合、 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ 水和イオンがテンプレートとなり、一次元 (2×3) トンネル構造を持つロマネサイト型マンガン酸化物を生成する。 Mg^{2+} の場合、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 水和イオンがテンプレートとなり、一次元 (3×3) トンネル構造を持つトドロカイト型マンガン酸化物を生成する。アルカリ条件下では、より多くのテンプレートイオンが取り込まれ、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ や RUB-7 のような幅広いトンネル構造が生成する。また、酸性条件では、層間のテンプレートイオンが H^+ にイオン交換されやすく、 H^+ イオンがテンプレートとなるために、小さいトンネル構造を有するラムズデライトやバイローサイト型マンガン酸化物が生成しやすい。

これらのトンネルマンガン酸化物および層状マンガン酸化物は、イオンふるい型イオン吸着剤として利用することができる。例えば、(1×3) トンネル構造を有するスピネル型マンガン酸化物は Li^+ に対して、特異的に高い選択性を有す。 (2×2) トンネル構造を持つホランダイト型マンガン酸化物は K^+ に対して、特異的に高い選択性を有し、 $(2 \times \infty)$ 層状構造を持つバーネサイト型マンガン酸化物は Rb^+ に対して、特異的に高い選択性を有す。 (3×3) トンネル構造を持つトドロカイト型マンガン酸化物は Cs^+ のような大きなイオンに対して、高い選択性を有する⁷⁾。これらの特異的选择性はマンガン酸化物結晶の細孔径に対応する。すなわち、マンガン酸化物のトンネルと層

Fig. 4 Sandwich layered structure of lithiophorite.

状構造骨格を利用して、1セット異なるメッシュのイオンふるいを創製でき、難分離のアルカリ金属イオンなどを篩い分けることが可能である。

3. サンドイッチ層状化合物の合成

リチオフォライト (lithiophorite) は、バーネサイト型マンガン酸化物の層間にリチウム-アルミニウム水酸化物 ($\text{LiAl}_2(\text{OH})_6$) の八面体層が入っているサンドイッチ層状構造を有するマンガン酸化物と、リチウム-アルミニウム水酸化物の複合化合物である (Fig. 4)。マンガン酸化物層はマイナスの電荷を、リチウム-アルミニウム水酸化物層はプラス電荷を持つ。トンネル構造を持つマンガン酸化物の合成と同様に、リチオフォライトも水熱ソフト化学法を用いて、層状構造のバーネサイト型マンガン酸化物から合成することができる¹²⁾。この場合、リチウム-アルミニウム多核水酸化物イオン ($\text{Li}_x\text{Al}_n(\text{OH})_m^{z+}$) をゲストイオンとし、イオン交換反応によりバーネサイトの層間に挿入する。イオン交換した試料を 150°C 付近で水熱処理すると、マンガン酸化物層とリチウム-アルミニウム水酸化物層で構成されたサンドイッチ層状構造のリチオフォライトが生成する。

リチオフォライトの生成反応機構を Fig. 5 に示す。 Na^+ イオンが $\text{Li}_x\text{Al}_n(\text{OH})_m^{z+}$ 多核水酸化物イオンに置き換えられることにより、バーネサイトの層状構造は 0.72 nm と 0.95 nm の底面間隔を有する混合層状構造に変化する。水熱条件下で $\text{Li}_x\text{Al}_n(\text{OH})_m^{z+}$ 多核水酸化物イオンが不安定となり、お互いに連結してより安定な構造へ変化する。この場合、バーネサイトの層状構造はテンプレートとなるため、 $\text{Li}_x\text{Al}_n(\text{OH})_m^{z+}$ 多核水酸化物イオン同士は二次元的に結合し ($\text{LiAl}_2(\text{OH})_6$) 層状構造が形成される。 $(\text{LiAl}_2(\text{OH})_6)$ 層状構造の形成に伴い、結晶水は層間から追い出され、 0.95 nm 底面間隔相の割合が増加し、逆に 0.72 nm 底面間隔相の割合が減少し、最終的には消失す

Fig. 5 Formation reaction of lithiophorite from layered manganese oxide under hydrothermal conditions.

Fig. 6 Formation reaction of $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6$ -montmorillonite sandwich layered compound under hydrothermal conditions.

る。

水熱処理する時にバーネサイトの層状構造は壊れ、トンネル構造へ変化することも考えられる。しかし、バーネサイト構造はゲストの $\text{Li}_x\text{Al}_n(\text{OH})_m^{z+}$ 多核水酸化物イオンより安定であるためにバーネサイト構造は壊れず、 $\text{Li}_x\text{Al}_n(\text{OH})_m^{z+}$ 多核水酸化物イオンの構造が崩れてサンドイッチ構造へ変化する。このことから、水熱処理により、層状構造がトンネル構造へ変化するか、あるいはサンドイッチ層状構造に変化するかは、ホスト層状化合物とゲストイオンの安定性に依存することがわかった。このことから、トンネル化合物を合成する場合には、層状構造の比較的弱い層状化合物を出発物とした方が構造変換しやすいと予測される。

同じ方法で、他の層状化合物からサンドイッチ層状化合物の合成も可能である。例えば、粘土の一種であるモンモリロナイトからリチウム-アルミニウム水酸化物とのサンドイッチ層状化合物が合成できた¹³⁾。その生成機構を Fig. 6 に示す。モンモリロナイトを $\text{Li}_x\text{Al}_n(\text{OH})_m^{z+}$ 多核水酸化物イオンでイオン交換すると、基底面間隔が 1.61 nm から 1.97 nm に増加する。それを水熱処理すると基底面間隔が減少するが、その反応は二段階で進む。100-150℃の温度範囲では、基底面間隔が 1.70 nm になり一定である。この反応は、層間の $\text{Li}_x\text{Al}_n(\text{OH})_m^{z+}$ 多核水酸化物イオンの加水分解を伴う重合反応に対応する。このように生成した $(\text{LiAl}_2(\text{OH})_6)$ 層はモンモリロナイトのイオン交換容量が低いために、層間スペースの約 2/3 を占有する。水熱処理温度をさらに 200℃ 以上に上げると、 $(\text{LiAl}_2(\text{OH})_6)$ 層の Li^+ がモンモリロナイトシリケート層の八面体空隙サイトへ移動し、基底面間隔が 1.39 nm に減少する。バーネサイトの場合と異なり、モンモリロナイトのシリケート層が非常に頑丈であるために、混合層状構造を有する中間生成物が観測されない。逆にこのような頑丈な層構造をトンネル構造へ変換することは、極めて困難であ

る。

剥離—再積層反応を利用して、サンドイッチ層状化合物の合成もできる。層状無機化合物は、有機アミンなどのインターカレーション反応で、層状構造を剥離して、層状構造を構成した基本層のナノシートコロイド溶液が得られることが知られている。劉らは H^+ 型バーネサイトを $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 溶液で処理すると、バーネサイトが剥離してナノシート溶液が得られることを報告した¹⁴⁾。このようなバーネサイトナノシート溶液に $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を添加して得られた沈殿物を水熱処理して、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 層とバーネサイトの MnO_2 層が交互に積層した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - MnO_2 サンドイッチ層状化合物を合成できる¹⁵⁾。その合成過程と反応は Fig. 7 に示している。 H^+ 型バーネサイトを $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 溶液で処理すると、バーネサイトが剥離してナノシート溶液が得られる。このナノシート溶液はアルカリ性であるため、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を添加すると、瞬間的に $\text{Ni}_x(\text{OH})_y^{z+}$ 錯体イオンが生成する。この錯体イオンはプラス電荷を持っているので、マイナス電荷を持っているバーネサイトナノシートを引き付け、再積層して $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -バーネサイト複合体沈殿が生成する。この時点では、複合体の層状配列がかなり乱れているので、XRD 回折ピークがかなりブロードである。それを 150℃ で水熱処理すると、回折ピークがシャープになり、サンドイッチ層状構造が規則正しく配列するようになる。TEM と電子線回折で構造解析の結果から、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 層とバーネサイトの MnO_2 層が一層ずつ交互に積層した副格子をもつ六方晶系のサンドイッチ層状構造を有することがわかった。積層方向の c 軸 (0.92 nm) は同じであるが、層の面方向の a 軸は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 層と MnO_2 層がそれぞれ異なり、その副格子がそれぞれ 0.296 と 0.276 nm である。

4. チタン酸化物の合成と粒子形状制御

ソフト化学的構造変換反応は *in situ* トポタクチックに

Fig. 7 Reaction model for the formation of sandwich layered $\text{Ni(OH)}_2\text{-MnO}_2$ compound in the exfoliation-restacking process.

Fig. 8 SEM photographs of BaTiO_3 and TiO_2 particles prepared from layered titanates by hydrothermal soft chemical reactions. (a) Plate-like TiO_2 , (b) plate-like BaTiO_3 , (c) book-like BaTiO_3 , (d) spherical BaTiO_3 , (e): silkworm-like TiO_2 , (f) silkworm-like BaTiO_3 .

進むために、反応条件を制御すれば、出発物質の粒子形状を保持したままで構造変換した生成物が得られる。この特徴を利用すると、通常の合成法で得られない形状の粒子を合成することができる。この方法を用いて、層状構造を有するチタン酸塩の板状および繊維状結晶粒子から、 BaTiO_3 やアナターゼ型 TiO_2 の板状および繊維状粒子を合成できた。

清水ら¹⁶⁾は、層状構造を有する繊維状チタン酸塩 ($2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を Ba(OH)_2 水溶液中で水熱処理することにより、ペロブスカイト構造の BaTiO_3 を合成した。このように合成した BaTiO_3 は出発原料の層状チタン酸塩と同じ繊維状粒子形状を有し、高い結晶軸配向性を示した¹⁷⁾。さらにこの層状チタン酸塩をアルカリ溶液中で $\text{Pb}_2\text{O(OH)}_2$ と一緒に水熱処理して、 PbTiO_3 の繊維状粒子を合成した¹⁸⁾。一方、著者らは繊維状 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ を酸処理して得た $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ が $2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 繊維より高い反応性を有することを確認した。繊維状 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ を蒸留水中で水熱処理するとアナターゼ型 TiO_2 繊維が得られ、 M(OH)_2 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 水溶液中で水熱処理すれば、

MTiO_3 繊維が得られた¹⁹⁾。

さらに、この合成法で板状アナターゼ型 TiO_2 や BaTiO_3 の結晶軸配向性粒子を合成することができる²⁰⁾。この場合、まず、層状チタン酸塩 $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ の板状結晶粒子をフラックス法で合成し、酸処理して K^+ と Li^+ を H^+ でイオン交換し、層状チタン酸 $\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$ を得る。このチタン酸を蒸留水中で水熱処理すればアナターゼ型 TiO_2 が得られる (Fig. 8(a))。また、 Ba(OH)_2 水溶液中で水熱処理すれば BaTiO_3 が得られ (Fig. 8(b))。このように合成したアナターゼと BaTiO_3 は出発物質の板状粒子形状を保持し、それぞれ $[103]$ および $[110]$ 結晶軸へ強く配向している。その板状 BaTiO_3 配向方向が $2\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ から合成した繊維状 BaTiO_3 と異なることから、構造変換反応はトポタクチックに進み、配向軸が出発物質の構造に依存することが明らかになった。

層状構造から BaTiO_3 構造への変換反応は、Fig. 9 に示すように進むと思われる。すなわち、層状チタン酸塩は酸処理によって層間の K^+ が H^+ にイオン交換され、層状チタン酸が生成する。 Ba(OH)_2 水溶液中では、 Ba^{2+} が H^+

Fig. 9 Reaction model for hydrothermal soft chemical formation of BaTiO₃ from layered titanate.

Fig. 10 Reaction model for formation of book-like and spherical BaTiO₃ particles from layered titanate.

とイオン交換して層間に入る。水熱条件下では層状チタン酸が BaTiO₃ に変化するが、二種類の BaTiO₃ 生成反応が起こる。その一つは、層間の Ba²⁺ が結晶内部で酸化チタン層と反応してその場で層状構造を BaTiO₃ 構造へ変換する。この反応は、トポタクチックなソフト化学的反応であり、粒子形状は保持されて配向性 BaTiO₃ が生成する。一方もう一つの反応は、通常の水熱反応と同じ粒子表面における溶解析出反応である。すなわち、Ba(OH)₂ 水溶液中では粒子表面の酸化チタンが溶解し溶液中の Ba²⁺ と反応して、板状粒子表面に細かい BaTiO₃ 微粒子が生成する。このように生成した BaTiO₃ 微粒子は配向性を示さない。層状チタン酸からアナターゼへの生成反応は、トポタクチック脱水反応である。中性溶液中では酸化チタンの溶解度が低いために溶解析出反応はほとんど起こらず、アナターゼの板状粒子表面に微粒子の生成が見られない。粒子形状

制御においては、反応条件を選択してソフト化学的構造変換反応の割合を増やし、溶解析出反応の割合を減らすことが重要である。

さらに BaTiO₃ を合成する際に、まず層状チタン酸を有機アンモニウム界面活性剤 (C₁₆H₃₃(CH₃)₃NCl, C₁₆H₃₃(CH₃)₃NOH) で処理してから Ba(OH)₂ 水溶液を添加して水熱処理を行うと、粒子形状をドラマチックに変化させることができる²¹⁾。H_{1.07}Ti_{1.73}O₄ の板状粒子を C₁₆H₃₃(CH₃)₃NCl 溶液で処理してから Ba(OH)₂ を加え、攪拌しない条件下で水熱処理すると、**Fig. 8(c)**のような多くの割目を有する book-like BaTiO₃ 粒子が得られる。一方、C₁₆H₃₃(CH₃)₃NOH を使用して攪拌条件で同じように水熱反応すれば、**Fig. 8(d)**のような球状 BaTiO₃ 粒子が得られる。この反応メカニズムは **Fig. 10** に示す。H_{1.07}Ti_{1.73}O₄ を有機アンモニウム溶液で処理すると、層間の H⁺ が

Fig. 11 Procedure for preparations of BaTiO₃ and TiO₂ oriented thin films by soft chemical method.

有機アンモニウムイオンに交換されて層状構造の基底面間隔が大きく増加し、その状態で Ba(OH)₂ 溶液が添加されると、有機アンモニウムイオンが Ba²⁺ に交換されて基底面間隔が逆に大きく減少する。その時、層方向に沿って多数の割れ目が発生し、book-like 粒子が生成する。攪拌せずに Ba(OH)₂ 溶液中で水熱処理すると、その形状のまま BaTiO₃ へ変換される。攪拌条件下では book-like 粒子が壊れて小さい板状粒子となり、界面活性剤を介在して自己集合が起こり、球状粒子が生成するものと考えられる。同じ方法を用いて、H₂Ti₄O₉ の繊維状粒子から繊維状粒子が自己集合して形成したまゆ状 BaTiO₃ が得られる (Fig. 8(f))。水熱処理するとき、Ba(OH)₂ を加えない場合、低温水熱処理により H₂Ti₄O₉ の繊維状粒子から Fig. 8(e) のようなまゆ状酸化チタンが得られる。

5. チタン酸化物配向性薄膜の作成

配向性薄膜は優れた機能性膜材料としての応用が期待され、盛んに研究開発が進められ、様々な作成方法が開発されている。例えば、スパッタリング法、蒸着法、CVD 法、ゾルゲル法などがあるが、これらの方法は、手法が異なるにしても、共通してエピタキシャル結晶成長原理を利用しているので、単結晶基板を使わなければ、配向性薄膜を得ることが困難である。最近、筆者らはソフト化学反応とトポタクチック構造変換反応を利用して多結晶基板上でも配向性薄膜を作製できる方法を考案してチタン酸化物の配向性薄膜の作成に成功した²²⁾。

配向性薄膜の作製法を Fig. 11 に示す。Lepidocrocite 層状構造を有するチタン酸 H_{1.08}Ti_{1.73}O₄ 粉末試料を出発原料とし、プロピルアミン溶液で処理して、層状構造を剥離して、層状チタン酸ナノシート溶液を調整する。層状チタン酸ナノシート溶液をステンレスや Ti 金属基板上に塗布したのち、乾燥することによってチタン酸ナノシートが再積層させて、層状チタン酸薄膜を作製した。層状チタン酸

Fig. 12 XRD patterns of BaTiO₃ and TiO₂ oriented thin films on stainless steel substrate. (a) Stainless steel substrate, (b) layered titanate film, (c) TiO₂ film obtained by heat-treatment of the layered titanate film at 800°C for 2 hr in air, (d) BaTiO₃ film obtained by hydrothermal-treatment of the layered titanate film in 0.3 M Ba(OH)₂ solution at 150°C. Δ: Rutile phase; ●: BaTiO₃ phase.

ナノシートが基板表面で再積層するとき、基板の結晶構造などの性質に依存せず、基板表面に平衡して積層するので、作製された層状チタン酸薄膜は強い配向性を示す。層状チタン酸配向性薄膜を熱処理や水熱処理で TiO₂ や BaTiO₃ へトポタクチック構造変換して、TiO₂ や BaTiO₃ の配向性薄膜を作製できる。Fig. 12 にはステンレス基板上で作成した層状チタン酸の薄膜、それを加熱処理して得られた TiO₂ 薄膜および Ba(OH)₂ 溶液中で水熱処理して作製した BaTiO₃ 薄膜の XRD パターンを示している。熱処理した場合、600°C では (103) 結晶面に配向したアナターゼ型 TiO₂ 薄膜が得られた。800°C では (110) 結晶面に配向したルチル型 TiO₂ 薄膜が得られた。400°C で熱処

理した層状チタン酸薄膜を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中、 150°C で水熱処理すると、(110)結晶面に配向した BaTiO_3 薄膜が得られた。このように作製した TiO_2 と BaTiO_3 薄膜の配向性から層状チタン酸の構造変換反応がトポタクチックに進行することがわかった。薄膜の配向方位は基板の特性に依存せず、前駆体となる層状チタン酸の構造に依存すると思われる。この方法で作製した BaTiO_3 薄膜は高い誘電率を示し、エピタキシャル結晶成長法を用いて単結晶基板上で作製した薄膜と同等な値である。

6. おわりに

以上、水熱ソフト化学法について、トンネル構造化合物とサンドイッチ層状化合物の構造制御、チタン酸化合物の粒子形状制御および配向性薄膜の作製について、いくつかの例を紹介した。このような無機材料の組成、構造を予測して合成する試みは始まったばかりで、さらなる研究、改良を加える必要がある。筆者らは、この方法はここで述べた材料系に限らず、その他の無機材料系への応用が可能と考えている。近年、ホスト-ゲスト反応に関する研究が盛んに行われ、多くのホスト材料やホスト-ゲスト反応技術が開発された。これらのホスト材料を出発原料とし、新しい技術を取り入れれば、ソフト化学法により無機材料の構造と形状制御に加えて機能制御も可能となり、多くの新規材料の創出を期待できる。当然、このような構造、形状、機能制御は、ソフト化学法に限らずその他の手法での挑戦も必要である。しかし、ソフト化学法は高価な反応装置や試薬を必要とせず、比較的低温でのピーカワークにより制御した材料の合成を実現できる経済的な方法であることを理解していただければ幸いである。

本研究は、産総研四国センターの大井健太博士をはじめ、高知大学の柳澤和道教授、梶芳浩二助教授、東北大学の山崎中道教授、吉林大学の徐躍華博士など多くの研究者および高知大学の学生達との共同作業で得られた成果であり、ここに厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) C. Delmas, J.-J. Braconnier, A. Maazaz and P. Hagenmuller, *Revue de Chimie Minérale*, **19**, 343 (1982).
- 2) 木野村暢一, 熊田伸弘, セラミックス, **27**, 626 (1992).
- 3) 阿部光雄, セラミックス, **27**, 397 (1992).
- 4) Q. Feng, K. Yanagisawa and N. Yamasaki, *Chem. Commun.*, **1607** (1996).
- 5) N. Kinomura, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **7**, 561 (2000).
- 6) 馮旗, 柳澤和道, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **8**, 469 (2001).
- 7) Q. Feng, H. Kanoh and K. Ooi, *J. Mater. Chem.*, **9**, 319 (1999).
- 8) Q. Feng, K. Yanagisawa and N. Yamasaki, *J. Porous Mater.*, **5**, 153 (1998).
- 9) Q. Feng, T. Horiuchi, L. Liu, K. Yanagisawa and T. Mitsushio, *Chem. Lett.*, **284** (2000).
- 10) (a) T. Rziha H. Gies and J. Rius, *Eur. J. Mineral.*, **8**, 675 (1996). (b) Q. Feng, Y. Yokota, Y. Makita, K. Yanagisawa and N. Yamasaki, *High Pressure Research*, **20**, 33 (2001).
- 11) (a) Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai and K. Ooi, *Chem. Mater.*, **7**, 1722 (1995). (b) D. C. Golden, C. C. Chen and J. B. Dixon, *Science*, **231**, 717 (1986). (c) Y. F. Shen, R. P. Zerger, R. N. DeGuzman, S. L. Suib, L. McCurdy, D. I. Potter and C. L. O'Young, *Science*, **260**, 511 (1993).
- 12) (a) Q. Feng, C. Honbu, K. Yanagisawa and N. Yamasaki, *Chem. Lett.*, **757** (1998). (b) Q. Feng, C. Honbu, K. Yanagisawa and N. Yamasaki, *Chem. Mater.*, **11**, 2444 (1999).
- 13) Q. Feng, C. Honbu, K. Yanagisawa, N. Yamasaki and S. Komarneni, *J. Mater. Chem.*, **10**, 483 (2000).
- 14) Z. Liu, K. Ooi, W. Tang and T. Tomida, *Langmuir*, **16**, 4154 (2000).
- 15) Y. Xu, Q. Feng, K. Kajiyoshi and K. Yanagisawa, *Chem. Mater.*, **14**, 3844 (2002).
- 16) T. Shimizu, H. Yanagida, M. Hori, K. Hashimoto and Y. Nishikawa, *Yogyo Kyokaishi*, **87**, 500 (1979).
- 17) Y. Ohara, K. Koumoto and H. Yanagida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2327 (1994).
- 18) Y. Ohara, K. Koumoto, K. Shimizu and H. Yanagida, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, 88 (1994).
- 19) Q. Feng, K. Yanagisawa and N. Yamasaki, *High Pressure Research*, **20**, 149 (2001).
- 20) Q. Feng, M. Hirasawa and K. Yanagisawa, *Chem. Mater.*, **13**, 290 (2001).
- 21) Q. Feng, M. Hirasawa and K. Yanagisawa, *Extended Abstract of Joint 6th Inter. Sym. Hydrothermal Reaction & 4th Inter. Conf. Solvo-Thermal Reaction*, 95 (2000).
- 22) (a) Q. Feng, K. Kajiyoshi and K. Yanagisawa, *Proc. of 5th Inter. Conf. Solvo-Thermal Reactions*, 155 (2002). (b) Q. Feng, K. Kajiyoshi and K. Yanagisawa, *Chem. Lett.*, **32**, 48 (2003).

Review Articles

Soft Chemical Approach to Synthesis and Control of Functional Inorganic Materials

Qi FENG

Department of Advanced Materials Science, Faculty of Engineering, Kagawa University,
2217-20 Hayashi-cho, Takamatsu, 761-0396 Japan

(Manuscript submitted March 13, 2003)

Abstract

The soft chemical approach to synthesis and control of the properties for functional inorganic materials by using ion-exchange reactions of layered manganese oxides and layered titanates were reviewed. The metal ion templates can be intercalated into the layered manganese oxides by ion-exchange reactions. The layered structure of the manganese oxide transforms to tunnel structure under hydrothermal conditions, and the tunnel size is dependent on the size of the template ions in the interlayer space. Eight types of tunnel manganese oxides have been obtained by using this method. The tunnel manganese oxides show excellent ion-sieve properties. The sandwich layered compounds can be prepared by polymerizing ions in the interlayer space, and also by exfoliation-restacking reaction of the layered compound. The BaTiO_3 and TiO_2 with the desired morphology can be synthesized by topotactic structural transformations from the layered titanates. Furthermore, BaTiO_3 and TiO_2 thin films with crystal-axis preferred orientation can be prepared on the polycrystalline substrates by utilizing the exfoliation-restacking reaction and the topotactic structural transformation reaction.