

# MX<sub>2</sub>ホスト化合物誘導体 (R<sub>x</sub>MX<sub>2</sub>)

1999

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第108号

# 目 次

1. 研究概要及び構成 .....	1
1. 1 はじめに .....	1
1. 2 研究概要 .....	1
1. 3 研究構成員 .....	2
1. 4 ソフト化学研究会 .....	2
1. 5 執筆分担 .....	3
2. 剝離/再凝集反応の解明 .....	4
2. 1 水和膨潤—剝離過程の解析 .....	4
2. 1. 1 はじめに .....	4
2. 1. 2 水和膨潤チタン酸コロイドの X 線回折測定 .....	4
2. 1. 3 回折ハロの解析 .....	6
2. 1. 4 膨潤—剝離過程についての考察 .....	7
2. 2 チタン酸ナノシートの構造 .....	8
2. 3 チタン酸ナノシートの再積層反応 .....	9
2. 4 層状ペロブスカイトの層剝離と再構築 .....	12
2. 4. 1 はじめに .....	12
2. 4. 2 ニオブ系層状ペロブスカイト型複合酸化物の合成 .....	13
2. 4. 2. 1 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ .....	13
2. 4. 2. 2 $\text{K}[\text{Ca}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}]$ .....	13
2. 4. 3 層状ペロブスカイトの剝離 .....	13
2. 4. 3. 1 単層剝離の検討 .....	13
2. 4. 3. 2 TBA 以外での剝離 .....	15
2. 4. 4 剝離した層状ペロブスカイトの再構築 .....	15
2. 4. 4. 1 脱溶媒による再構築 .....	15
2. 4. 4. 2 他のイオンによる再構築 .....	15
3. 層間架橋と架橋型複合体 .....	17
3. 1 はじめに .....	17
3. 2 事前架橋反応 .....	17
3. 2. 1 層状チタン酸のヘキシルアミン複合体 .....	17
3. 2. 2 $\text{Al}_{13}$ による層間架橋 .....	17
3. 2. 3 層間架橋型チタン酸塩の熱安定性と細孔特性 .....	18
3. 3 剝離微粒子から架橋型複合体 .....	19
3. 3. 1 二重層 $\text{Al}_{13}$ による層間架橋 .....	19
3. 3. 2 二重層 $\text{Al}_{13}$ 層間架橋型チタン酸塩の熱安定性と細孔特性 .....	21

4.	層状チタン酸化物の圧力誘起層間反応	22
4.1	はじめに	22
4.2	高圧力下における層状複合体の挙動に関する既往の研究	22
4.3	層状チタン酸化物複合体の常圧合成	23
4.4	水素型交換体の圧力誘起相転移	25
4.4.1	高圧下粉末 X 線回折	25
4.4.2	高圧下ラマン散乱測定	26
4.4.2.1	ラマン・ピークの帰属	27
4.4.2.2	水素型交換体の高圧下ラマン散乱測定	28
4.4.3	高圧下赤外吸収測定	30
4.4.4	層間ゲストの再配列モデルの推定	32
4.5	メチルアミン複合体の圧力誘起相分離	33
4.5.1	高圧下 X 線回折による相分離の観察	33
4.5.2	圧力誘起相分離のモデル	33
4.6	ペンチルアミン複合体の圧力誘起インターカレーション	35
4.6.1	高圧下 X 線回折測定による層間膨潤の観察	35
4.6.2	圧力誘起インターカレーションの確認	35
4.6.3	メカニズムの考察	37
4.7	おわりに	38
5.	ゲストイオンの挙動解析	39
5.1	ゲストイオンの分布とダイナミクス	39
5.1.1	はじめに	39
5.1.2	単結晶 X 線回折実験	39
5.1.3	計算機シミュレーション	43
5.2	トンネル型チタノガリウム酸塩のイオン交換反応	48
5.2.1	はじめに	48
5.2.2	Li イオンへの交換と中性子回折	49
5.2.3	各種イオンへの交換	50
5.2.4	まとめ	51
6.	機能評価と応用への展開	53
6.1	はじめに	53
6.2	ホーランダイトの分子吸着と触媒能	53
6.2.1	ホーランダイトの NO 吸着	54
6.2.2	ホーランダイトの熱励起触媒作用	55
6.2.3	ホーランダイトの光励起触媒作用	55
6.3	チタン酸ナノシートの光機能	57
6.4	剝離反応の材料合成への応用	58
6.4.1	薄片状酸化チタンの合成	58

6. 4. 2 薄片状酸化チタンの工業的合成法の検討—中空状酸化チタンの生成—	58
7. 残された問題と将来展望	63
8. 研究成果	64
8. 1 オリジナル	64
8. 2 レビュー	67
8. 3 特許	67
8. 4 受賞・表彰	68
8. 5 プレス発表等	68

## **$\text{MX}_2$ -soft chemical derivatives ( $\text{R}_x\text{MX}_2$ )**

### **Outline of the Research**

The research plan is constructed of (1) Conventional synthesis of host materials as the starting of soft chemical treatment, (2) Synthesis of soft chemical composites and derivatives and analysis of the reaction routes to them, and (3) Analysis of their physical and chemical properties and characterization of their useful functions.

In the first branch, we aimed at diversification of novel host compounds with layer- or tunnel-structure in order to promote wide development of soft chemical preparation. The second is the most essential branch in this project. Making the best use of various soft chemical techniques, we did preparation and characterization of inorganic/organic and inorganic/inorganic composites and studied materials transformation of those composites by mild heat treatment or under high pressures, and grappled development of novel soft chemical techniques. In the third, our interests were focused on catalytic, ion-conductive, and optical properties of host materials and soft chemical composites. Chapters 2 to 6, where research activities are given, were outlined in the following.

In Chap. 2, we will describe advanced research activities on exfoliation and flocculation phenomena of layered titanate and layered perovskite. We succeeded in taking and analyzing an X-ray scat-

tering profile of a paste of particles exfoliated into single layers. The next chapter shows two novel pillaring techniques that can intercalate large  $\text{Al}_{13}$ -Keggin ions into between layers of a host titanate to produce a mono-layer or a double-layer  $\text{Al}_{13}$ -pillared titanate. Those pillarings changed the host titanate to very porous layered materials. The application of high pressures in soft chemistry, described in Chap. 4, would probably be the first trial in this field, and we found pressure-induced intercalation and interlayer phase separation for a methylamine- and a pentylamine- intercalated layered titanate, respectively. In Chap. 5, we introduce research activities on molecular dynamics simulation of mobile ions in 1-D tunnels of which the results are quite consistent with observations and predicted the existence of a low frequency mode connected to the mobile ions. In the next chapter, research activities are described on molecular adsorption and catalysis of hollandite-type compounds, thermo- and photo-catalytic reduction of nitrogen monoxide as typical examples. Finally some descriptions are given of a large blue-shift in UV-absorption edge discovered for exfoliated titanate particles and also of the development and practical use of highly thin titanate particles produced by way of exfoliation reaction.

## 第1章 研究概要及び構成

### 1.1 はじめに

材料の高度化が求められる中で、この課題の提案を思いついた頃は丁度、MBE法などのビーム技術に基づく材料設計的合成手法や非平衡合成手法の研究とその応用が急速に発展していた。一方、それに対し、インターカレーションやテンプレート法などのソフト化学反応に基づく材料合成は、ゼオライトなど極めて限られた材料の特異的合成法として関心を呼んでいたが、反応物間の特異な相互作用を活用した物質・材料の新たな材料設計的合成手法として一般化する努力はなされていなかった。しかし、その糸口は当所元所長の藤木氏が90年に提案し、我々が92年に引き継いだ科学技術振興調整の総合研究プロジェクト「新機能性材料創製のためのホスト・ゲスト反応活用技術に関する基盤的研究」に端を発すると考えられる。同じ頃、ソフト化学を材料や物質合成の新しい手法として一般化する動きがフランスの研究者を中心に活発化し、93年にはフランスのナントでソフト化学に関する初めての国際会議が開催された。一方、科学技術振興調整費によるプロジェクトは先駆的事業としての役目を果たし平成5年に終了した。このプロジェクトでは、チタン酸繊維、Liイオン記憶材料、鋳型黒鉛など幾つかのトピックス的材料について従来にはない特異な合成プロセスの開発に成功した。しかしソフト化学合成が、いわゆる自己組織化的機構に基づく材料設計的次世代合成手法としての基盤的研究を行うという点では不十分であった。本研究課題は、まさにその観点から提案し、ソフト化学合成の有効性を検討するとともに、一般化に向けた基盤の構築を目指してきた。5年間の検証の結果は第7章で総括するとして5年間を総じて振り返れば、セラミックス合成は大きな変革期を迎えており、今後は環境親和を基本理念とした合成プロセスを真剣に探索すべき時代が到来したと感じている。

### 1.2 研究概要

本課題の研究計画は、①ソフト化学手法の出発点となるホスト化合物の合成に関する研究、②ホスト化合物を起点としたソフト化学的複合体/誘導体の合成とその反応プロセスの解析や評価に関する研究、及び③ホスト化合物や複合体等の機能評価あるいは機能発現の

伏線となる物性や化学特性の評価に関する研究を主要な柱として構成し、それらの密接な連携を図り研究を推進してきた。

①では、ソフト化学的手法の広範な展開のためホスト化合物の多様化を図るべく、層状等の新規なホスト化合物や形態制御したホスト化合物の創製を目指した。②項は、本課題の中核を成す要素研究であり、ソフト化学反応手法を駆使した無機/無機複合体や無機/有機複合体の合成及びそれら複合体の熱処理や加圧処理による物質変換とそれらに関わるプロセスの解析、さらには新たなホスト化学反応手法の開発などを目指した。③では、ホスト物質や複合体の触媒特性、イオン伝導性及び光特性等に焦点をあてて研究を進めてきた。以上のごとく多面的に研究してきたが、紙面の制約もあるので本報告書では斬新な成果を中心に概説する。詳細は各章の参考文献を参照していただきたい。以下に各章の概要を紹介する。

第2章では、ソフト化学の斬新な手法として、基礎と応用の両面から高度な研究を展開してきた剝離・再凝集反応について記述する。剝離や再凝集反応は、従来、粘土鉱物や一部の特異な物質についてのみ知られていたが、本課題では酸化チタンのような単純組成の物質でも同種の現象を示すことを発見し、それを克明に解析するとともに剝離微粒子をセラミックス合成の斬新な素材として位置づけるために行った研究の成果を紹介する。

第3章では、層状構造を有する酸化チタンに、事前架橋法を活用して層間に大型無機イオンのAl<sub>13</sub>ケギンイオンを導入し架橋構造を構築するプロセス、及び架橋構造の新規な構築法として層状剝離微粒子と架橋材との共沈によるプロセスを概説し、それらのプロセスで得られた層間多孔性の新物質、単層Al<sub>13</sub>架橋型チタン酸や二重層Al<sub>13</sub>架橋型チタン酸を紹介する。

第4章では、ソフト化学への加圧効果の導入を図って見出した二種の興味ある現象とその解析について記述する。加圧による圧媒体の層間への包接現象、及び加圧による異ゲスト種の層間での相分離現象である。いずれも圧力変化に可逆的であったが、材料合成の新手法として将来性を感じさせるところである。

第5章では、分子動力学計算によるトンネル空間中

でのゲスト種の挙動解析, 及び精密電子密度の解析による非局在状態の構造解析を記述する。これらは主に一次元イオン伝導の問題と密接に関係しており, 分子動力学計算の結果, 一次元系におけるゲストイオンの静的, 動的挙動が二体ポテンシャルを用いた単純な系でも十分に解析できることを示し, ゲスト種の関与する低振動モードの存在をも予測した。

第6章では, ホーランダイト型化合物の分子吸着とそれを活用した触媒作用, 層状チタン酸剝離微粒子の特異な光学特性, 及び剝離反応を活用した機能材料の形態制御プロセスの開発とその実用化について紹介する。一般に, 触媒材料は, 微量金属等を担持させて機能を発現させるのが普通であるが, 本課題では対象無機物質自身の表面特性を触媒作用に活用した窒素酸化物の還元分解を紹介する。また, 層状チタン酸剝離微粒子の光学的特徴として光吸収端の極端な青方偏移の発見と, 剝離反応の活用による酸化チタン超薄片微粒子の実現, 及びその実用化プロセスや製品の特徴について紹介する。

### 1. 3 研究構成員

MX<sub>2</sub>ホスト化合物誘導体の研究に関する研究構成員は以下の通りである。

第8研究グループ 平成6年4月発足

総合研究官

渡辺 遵 (平成6年4月～平成11年3月)

主任研究官

佐々木高義 (平成6年4月～平成11年3月)

道上 勇一 (平成6年4月～平成11年3月)

ファティ・クーリー (平成9年4月～平成11年3月)

研究員

中野 智志 (平成7年4月～平成11年3月<sup>(註1)</sup>)

海老名保男 (平成8年4月～平成11年3月)

客員研究官

吉門 進三 (平成6年4月～平成10年3月)

堂免 一成 (平成6年4月～平成11年3月)

森 利之 (平成7年4月～平成9年3月)

近藤 繁雄 (平成9年4月～平成11年3月)

芳賀 正明 (平成10年4月～平成11年3月)

重点支援研究協力員

鈴木 潤 (㈱化研)

(平成9年12月～平成11年3月)

外来研究員

山内 正一 (東ソー㈱)

(平成6年4月～平成9年3月)

飯田 正紀 (㈱石原産業)

(平成8年4月～平成9年3月)

藤本憲次郎 (東京理科大学)

(平成7年4月～平成11年3月<sup>(註2)</sup>)

手束 英樹 (東京理科大学)

(平成9年7月～平成11年3月<sup>(註2)</sup>)

<注1> 平成10年度より主任研究官

<注2> 平成10年度より連携大学院生

### 1. 4 ソフト化学研究会

ソフト化学研究会は, 本研究課題の推進にあたって新たに設置した研究会である。

第1回 平成7年4月28日

議 題: Nanoscale assembly of polymers: Incorporation within layered hosts

出席者: M. Lerner 氏 (オレゴン州立大学), その他17名

第2回 平成7年7月14日

議 題: グループ課題材料の合成と機能に関する話題提供と討論

出席者: 堂免一成氏 (東京工業大学), 吉門進三氏 (同志社大学), 森 利之氏 (東ソー㈱), その他8名

第3回 平成8年9月12日

議 題: 電気泳動によるセラミックス複合体の合成, 反応機構, 速度論, 応用

出席者: P. Sarkar 氏 (マクマスター大学), その他15名

第4回 平成9年9月4日

議 題: リチウムイオン伝導性ガラスと電池への応用

出席者: 近藤繁雄氏 (松下電池工業), その他29名

第5回 平成10年2月10日

議 題: リチウムイオン電池用電極材料等の動向について

出席者: 近藤繁雄氏 (松下電池工業), その他17名

第6回 平成10年5月12日

議 題: Li<sub>2</sub> 次電池用窒化物負極の研究/二次電池用部材の検討

出席者: 正代尊久氏 (NTT), 近藤繁雄氏 (松下電池工業), その他18名

第7回 平成10年11月11日

議 題: 金属錯体を基本単位とする表面分子集合体の分子構築

出席者: 芳賀正明氏 (中央大学), その他14名

第8回 平成11年2月24日

議 題：“Fabrication and structure of layer-by-layer adsorbed films”

出席者：G. Decher 氏 (レイ・パスツール大学),  
その他14名

#### 1.5 執筆分担

本報告の内容は、研究構成員の項に記した内外の研究協力者の寄与から成るが、執筆は以下の通りグループ研究者が分担した。

第1章渡辺, 第2章1, 2, 3節佐々木, 4節海老名, 第3章渡辺, 第4章中野, 第5章道上, 第6章1, 2節渡辺, 3, 4節佐々木, 第7章渡辺, 第8章渡辺

## 第2章 剝離/再凝集反応の解明

層状物質は2次元方向に強い化学結合を有する層が残る一つの方向に比較的弱い結合で積み重なった結晶であると記述されるが、見方を変えれば2次元状巨大分子の集合体と捉えることもできる。そのため層状結晶をバラバラにできれば、新しい階層の無機高分子が得られることになり、多様な応用展開が可能となると考えられる。例えば機能性結晶を剝離して得られた単一層は素機能のキャリアーと考えることができ、これを構造ブロックとして他の機能性分子と組み合わせれば新しい材料の創製につながる期待が高い。「剝離反応」はソフト化学反応操作の中で新顔ではあるが、このような観点から非常に重要な地位を占めることが予想される。

### 2.1 水和膨潤—剝離過程の解析<sup>1)</sup>

#### 2.1.1 はじめに

スメクタイトに代表される粘土鉱物が水中で剝離してコロイド化することは古くより言われてきたことである<sup>2-5)</sup>、最近では二硫化モリブデンやリン酸ジルコニウム等の一般によく知られた層状物質の剝離が報告され始めている<sup>6-11)</sup>。しかし層状物質の剝離反応の本質に関しては未解明の部分が多く、例えばどの薄さまで剝離するのか、単一層まで剝離するならばどのような過程を経て反応が進行するのか、得られる単一層がどのような化学的、物理的性質を示すか等について十分な理解は得られていなかった。我々はこれまで層状構造を有する一連のチタン酸化物について、合成、構造の解析、インターカレーション性をはじめとした化学性の解明等について研究を進めてきた<sup>12-18)</sup>。ここで蓄積した知見をもとに、本研究では上記の問題点を解決すべくレピドクロサイト型層状チタン酸化物の剝離反応について検討を行った。

#### 2.1.2 水和膨潤チタン酸コロイドのX線回折測定

既報<sup>15,16)</sup>に従って合成した  $H_{0.7}Ti_{1.825}□_{0.175}O_4 \cdot H_2O$  1g に対してテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(以下 TBAOH)水溶液250cm<sup>3</sup>を混合し、10日間以上振盪した。その際 TBAOH 濃度を変化させることにより、チタン酸中の交換性水素イオン量と TBA イオンのモル比(以下 TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>)を0.1~25の範囲で制御した。得

られた試料の膨潤—剝離状態を検討するために、試料室の相対湿度を5~95%の範囲で制御することが可能な粉末X線回折計(Rint-2000S)を用いてX線回折パターンを測定した。

上記の合成操作にしたがって、チタン酸と TBAOH 水溶液を混合、振盪したところ、溶液は白濁した。TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>>0.5の試料については長時間静置してもフラスコの底に残存固体は見られず完全にコロイド化した。特に TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>=1~10の範囲では半透明のゾルが得られた。一方 TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup><0.5の試料に関しては一部残渣がみられた。

図2.1に得られたコロイド溶液をX線試料ホルダーにたらし、そのまま回折パターンを測定した結果を示す。2θが20~50°の範囲に見られる幅広のハロは水相に由来するものである。このハロに付け加えて TBA イオン濃度が高い領域においては、低角度域にシャープな底面反射系列が観測された。例えば TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>=25のサンプルでは4.2nmの面間隔を与える回折線が数本認められる。この層間距離は母相  $H_{0.7}Ti_{1.825}□_{0.175}O_4 \cdot H_2O$  の0.94nmから大きく拡大しており、TBA イオンが層間にゲストとして侵入したことだけでは説明不能であり、大量の水(水分子にして10層以上)が取り込まれたためと考えられる。この推論は試料を乾燥させると該膨潤状態が失われることから裏付けられ、いわゆる“オスモティック膨潤相”と結論することができる。オスモティック膨潤現象は粘土鉱物では報告<sup>2-4)</sup>があるが、それ以外で確認されたのは本系がはじめての例である。

TBA イオンの量を減少させると底面反射の強度も減少し、TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup><10のコロイド溶液では検知されなくなる。TBA イオン量をさらに減少させると(e)に示すように鋭い回折線が2本(矢印)が現れる。

以上のプロセスをより明瞭な形で追跡するためには、水相からの巨大なハロがない状態で解析することが望ましい。そのためコロイド溶液を遠心分離して得られたノリ状固形物について乾燥を抑制した条件、すなわち相対湿度95%中でX線回折パターンの測定を行なった。図2.2(a)は TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>=25のサンプルのデータであるが、8次の底面反射回折線まで検知される非常に良好なパターンが得られた。またその面間隔は4.2nmであり、溶液サンプルそのものから得た値(図2.1(a))

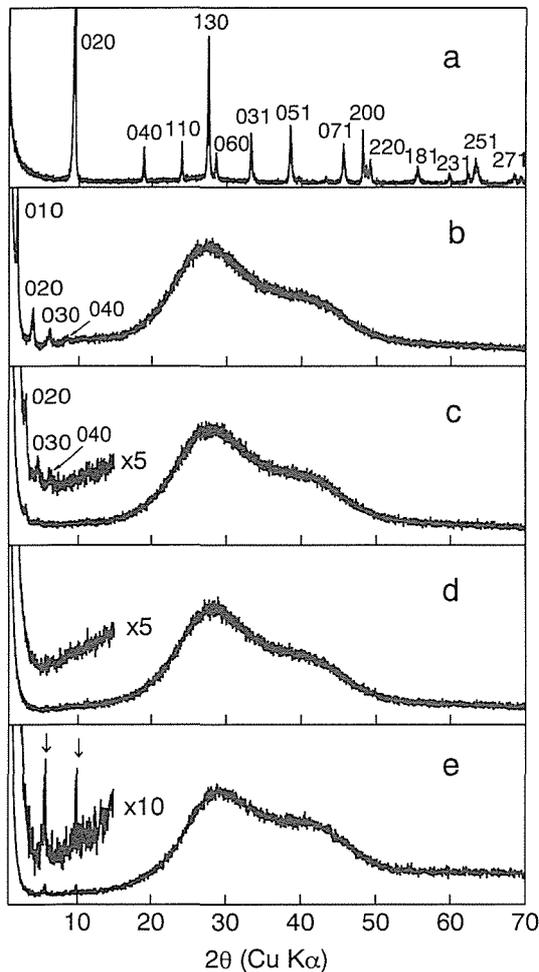


Fig. 2.1. X-ray diffraction patterns: (a) for the protonic titanate of  $H_{0.7}Ti_{1.825}\square_{0.175}O_4 \cdot H_2O$  and (b) - (e) for colloidal suspensions with various TBA contents. The molar ratio of TBA ions over exchangeable protons in the titanate,  $TBA^+/H^+$ , is 25 for (b), 15 for (c), 5 for (d) and 0.1 for (e). The indices given in (a) are based on the orthorhombic layered structure with unit-cell parameters of  $a = 0.3783(2)$  nm,  $b = 1.8735(8)$  nm and  $c = 0.2978(2)$  nm.

と変化しておらず、膨潤状態が遠心分離操作によって影響されていないことが確かめられた。TBA イオン濃度を低下させると、オスモティック膨潤度はさらに増大し、面間隔は10nm 以上となる。同時に  $2\theta$  が  $3 \sim 15^\circ$  にブロードな回折ハロが出現する。図2.2(d)に最も明瞭に現れるこのハロは、剝離されたチタン酸シートの集合体からの散乱(詳しい解析については2. 1. 3参照)によるものである。TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> ≤ 1 になるとオスモティック膨潤に基づくシャープな回折線はほとんど消失し、ブロードなパターンが主体となり、さらに TBA イオン低濃度域に進むと面間隔1.63nm と0.94nm の2系列の底面回折線が現われる(図2.3)。TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> = 0.1のサンプルではブロードな回折成分も消失し、シャープな

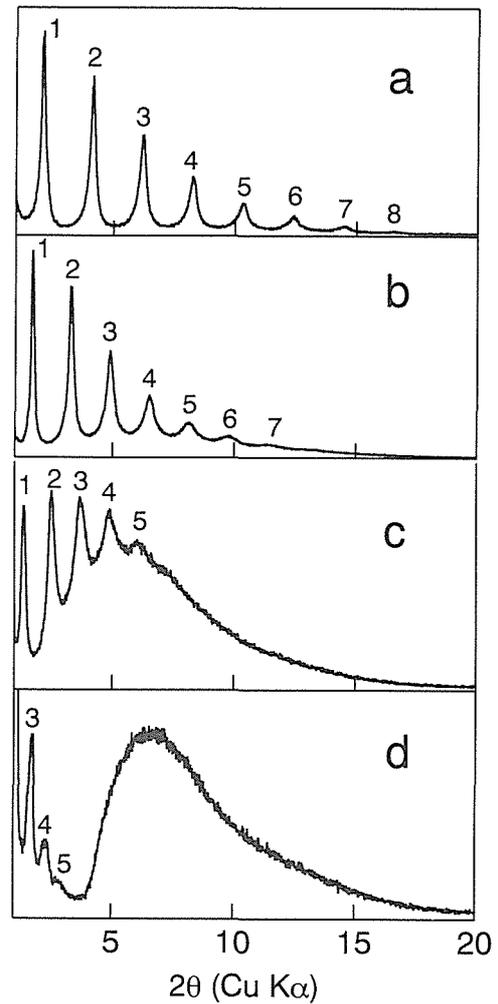


Fig. 2.2. X-ray diffraction patterns for a colloidal aggregate centrifuged from suspensions with various TBA content. The molar ratio of  $TBA^+/H^+$  is 25 for (b), 15 for (c), 10 for (d) and 2 for (e). The numeral at each peak designates the order of basal reflections.

回折線のみとなる。これは、上述したようにこの条件ではコロイド化が進行しないことと対応していると考えられる。

図2.4は各コロイド溶液を乾燥して得られた生成物の粉末 X 線回折データである。上で見てきたように溶液状態では様々な膨潤度を示すが、乾燥すると TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> > 1 では層間距離1.75nm の同一相を与える。この相は TBA イオンがチタン酸シートの間に取りこまれた層間化合物と同定された。TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> = 0.5でも多少の結晶性の低下は見られるものの1.75nm 相が生成する。これに対し TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> = 0.1では乾燥前と基本的に同一(図2.1(e), 図2.3(d))であり、1.63nm と0.94nm の底面間隔を与える2相が共存する。前者は TBA 層間化合物、後者は未反応相である  $H_{0.7}Ti_{1.825}\square_{0.175}O_4 \cdot H_2O$  である。後者のチタン酸は TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> = 0.3でも量は少

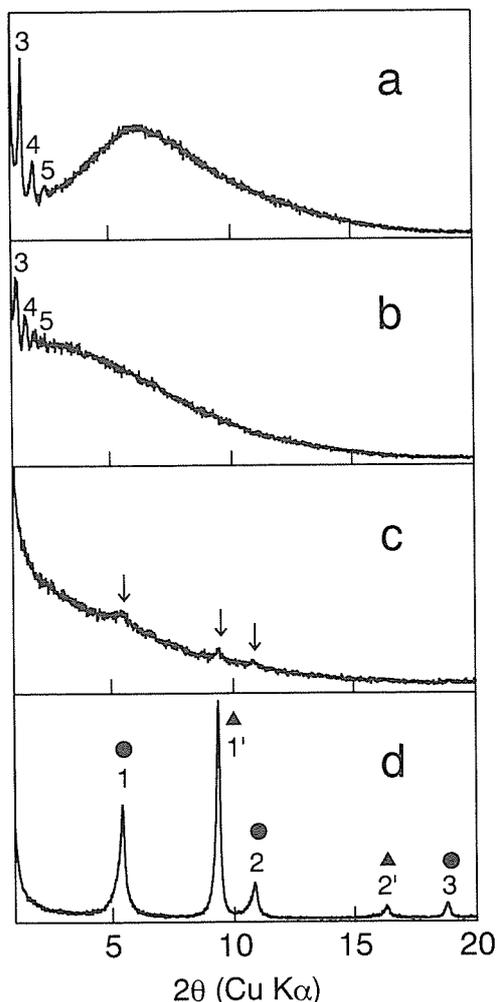


Fig. 2.3. X-ray diffraction patterns for a colloidal aggregate centrifuged from suspensions with  $TBA^+/H^+ = 1$  for (a), 0.5 for (b), 0.3 for (c) and 0.1 for (d). Two sets of diffraction series in (d), designated by circles and triangles, have a basal spacing of 1.63 and 0.94 nm, respectively.

ないが、その存在が認められる。

$TBA^+/H^+ = 0.3$ から $0.5$ で認められるこの顕如な変化は、 $TBA^+/H^+ > 0.5$ ではサンプルがコロイド化しているのに対して、 $TBA^+/H^+ < 0.3$ では、固液共存状態であることを強く示唆している。すなわち  $TBA^+/H^+ > 0.5$ のサンプルを乾燥させて得られる $1.75\text{nm}$ 相はオスモティック膨潤相の脱水和か、もしくは単一剝離層の再凝集により生成したと考えられる。この反応は生成する一つの結晶粒子を考えた場合、その全ての層間で均一に進行すると考えるのが自然であり、実際生成物は高結晶性である。一方  $TBA^+/H^+ < 0.3$ では回折線は比較的ブロードである上に、層間距離も  $TBA^+/H^+ = 0.3, 0.1$ でそれぞれ $1.68, 1.63\text{nm}$ と $1.75\text{nm}$ より若干低い値を与える。この現象はTBAイオンが結晶粒子の

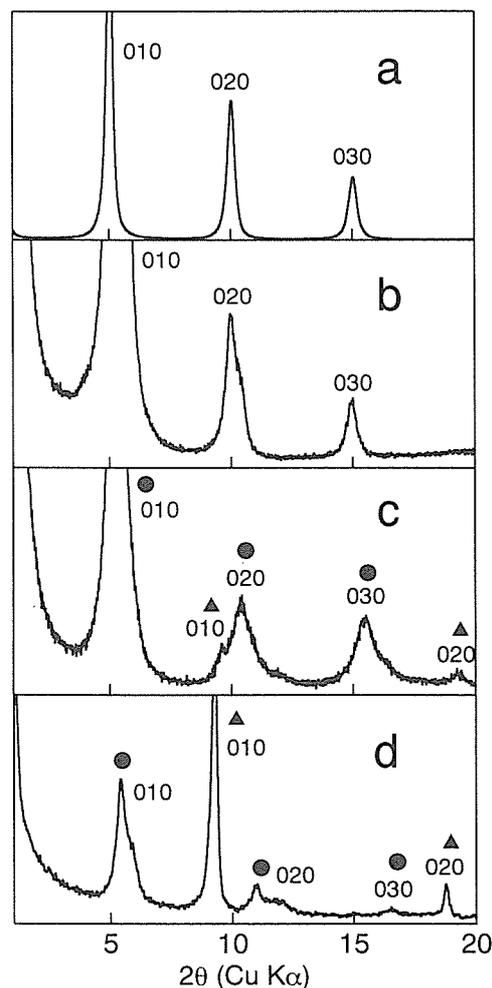


Fig. 2.4. X-ray diffraction patterns for air-dried products from the colloidal suspension with  $TBA^+/H^+ = 1$  for (a), 0.5 for (b), 0.3 for (c), and 0.1 for (d). Intensity ranges in (a) and (b) are 10 and 2 times those in (c) and (d). The data in (c) and (d) indicate the presence of two immiscible phases as designated by circles and triangles.

層間に不均一に侵入すること、いわゆる Interstratificationの結果と考えられる。このような不均一性はゲストが結晶格子内に入り込む過程でしばしば見られる現象である。

### 2. 1. 3 回折ハロの解析

前項で記述した通りオスモティック膨潤の進行に伴って、特徴的なブロードな回折ハロが出現する。本研究の主題の一つである水和膨潤—剝離過程についてより深い理解を得るためには、このハロに対する正確な解析が必須である。

チタン酸シートは図2.5に示すように  $TiO_6$ 八面体が稜共有で連鎖することにより二次元状に広がったもの

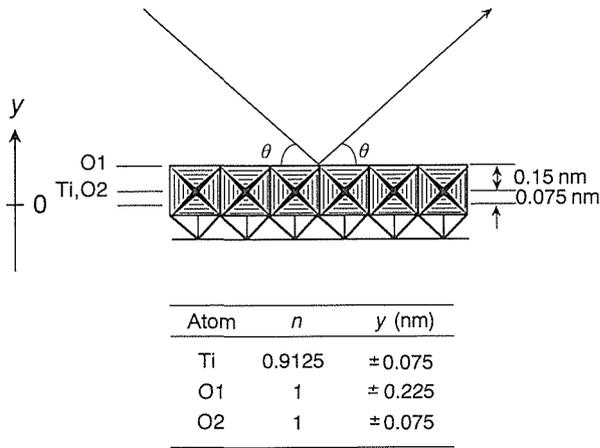


Fig. 2.5. Polyhedral representation of the structure for titanate nanosheet. The nanosheet corresponds to the elementary host layer of  $H_{0.7}Ti_{1.825}O_{4.175} \cdot H_2O$ . Positional parameters listed at the bottom are based on the idealized architecture where a  $TiO_6$  octahedron has a thickness of 0.30 nm.

であり、その底面反射方向の構造因子  $F(\theta)$  は次式で与えられる。

$$F(\theta) = 2 \cdot 0.9125 \cdot f_{Ti} \cdot \cos 2\pi[2 \cdot 0.075 \cdot \sin \theta / \lambda] + 2 \cdot f_{O} \cdot \cos 2\pi[2 \cdot 0.225 \cdot \sin \theta / \lambda] + 2 \cdot f_{O} \cdot \cos 2\pi[2 \cdot 0.075 \cdot \sin \theta / \lambda]$$

ここで  $f_{Ti}$ ,  $f_{O}$  は Ti と O の原子散乱能,  $\lambda$  は X 線波長である。

この構造因子の 2 乗は、チタン酸シートがお互いに位相干渉することなく、単独で X 線を散乱した場合の回折パターンを与えることになる。計算結果が観測されたハロの高角度側テールとよく一致すること (図 2.6) は、本実験データがチタン酸シートが無秩序に集合した状態からの散乱に基づいていることを強く示唆している。それでは低角度側の落ち込みは何を意味しているのだろうか? この答えを得るためにチタン酸シートが N 枚平行に積層し、その間隔 d がガウス分布 (標準偏差:  $\alpha$ ) に従って乱れている系を仮定し、その X 線回折パターンを以下の式によりシミュレーションすることを試みた<sup>19)</sup>。

$$I(\theta) = \frac{F^2(\theta)}{N} \cdot [N + 2 \sum_{n=1}^{n=N-1} (N-n) \cdot e^{-8\pi^2 n \alpha^2 \sin^2 \theta / \lambda^2} \cdot \cos(4\pi n d \sin \theta / \lambda)]$$

図 2.7 に示すように  $\alpha$  が小さい場合すなわち層間隔の乱れが小さい場合には、シミュレーションパターンは通常のブラッグ反射からなるが、 $\alpha$  が大きくなると高角度のプロファイルが  $F^2(\theta)$  に近づいてくる。この結果と実験データを見比べると、後者は  $d=1.2\text{nm}$ ,  $\alpha =$

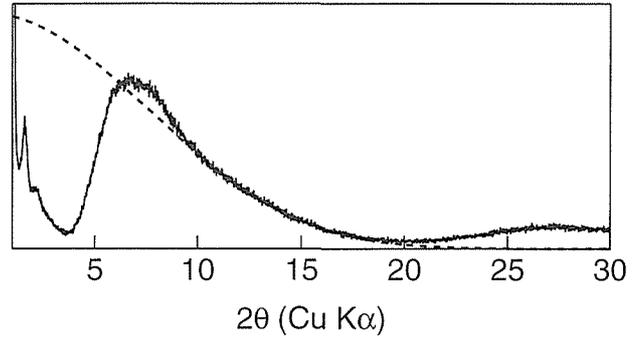


Fig. 2.6. Square of calculated structure factor for the nanosheets and a typical experimental profile of the diffraction envelope. The former is expressed by a broken line.

0.5~1.0nm でよく再現できていることがわかる。図 2.8 はある 1 枚のチタン酸シートを起点として隣のシートがどのような位置に分布しているかを上記のパラメータを使って計算した結果である。得られた分布は液体や高圧ガスの場合に通常見られる状態であり、チタン酸シートは最近傍を除いてほぼ無秩序に集合していることが明らかになった。この回折データはコロイド溶液を遠心分離して得た固形物から得られたものであり、上述の状況は剥離していたチタン酸ナノシートが、遠心分離により水分が抜き取られ強制的に集合させられたために出現したと考えられる。逆に言えば、この回折ハロは単一層剥離の有力な証拠となると結論できる。

#### 2. 1. 4 膨潤一剥離過程についての考察

以上のデータを総合すると、レピドクロサイト型層状チタン酸の水和膨潤一剥離過程は図 2.9 のようにまとめることができる。TBA イオンが大過剰の領域では、当該物質はオスモティック膨潤により高い水和状態を示す。TBA 濃度を低下させると層間距離は拡大し、10 nm 以上に到る。これに伴って単一層への剥離が始まり、 $TBA^+/H^+ < 5$  でほぼ完全な剥離が達成される。一方、剥離コロイド化につながる高い水和反応が起こる臨界濃度 ( $TBA^+/H^+ = 0.3 \sim 0.5$ ) の存在も明らかになった。この濃度以下では液相中のゲストイオン (この場合 TBA) が固相中に取り込まれるという図式での通常のインターカレーション反応が進行する。ここでは詳細な構造化学的考察は割愛するが、 $TBA^+/H^+ = 0.5$  の化学量論比は、TBA イオンがチタン酸層間で密に一層配列した状態に相当する<sup>18)</sup>。しかしこの組成点ではチタン酸の固体酸性度は半分しか中和されておらず、さらな

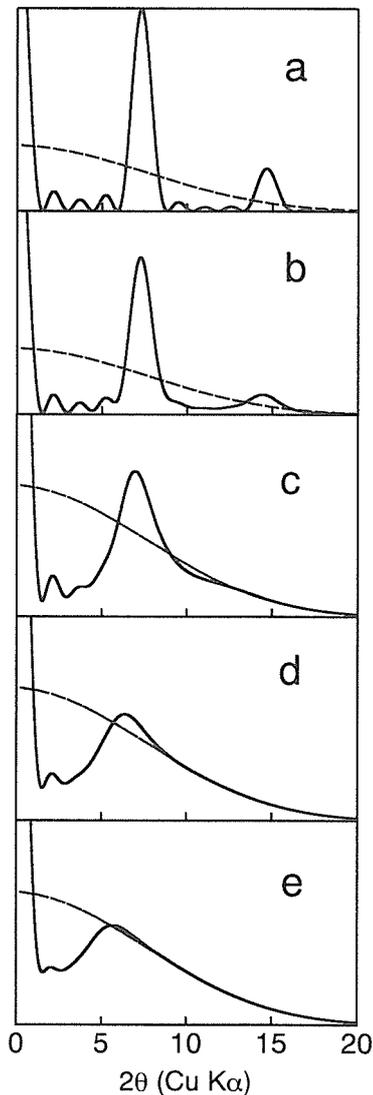


Fig. 2.7. Simulated X-ray diffraction profiles for the 10 parallel nanosheets having various degrees of disorder in intersheet separation. Average intersheet spacing is 1.2 nm. The mean displacement of a for (a) - (e) is 0, 0.2, 0.5, 0.75, 1.0 nm, respectively. The dashed trace denotes  $F^2(\theta)$  for the nanosheet. Intensity scale in (a) and (b) is five times that in (c) - (e).

る中和を達成するために TBA イオンが層間に入り込もうとすると、必然的に急激な層間距離の拡大を伴うことになり、隣接した層同士の静電相互作用が大幅に低下し大量の水が層間に取り込まれることになると解釈できる。

以上の X 線回折データをもとにして構築された膨潤一剝離過程図 (図2.9) は、ゾル溶液の紫外・可視吸収スペクトル<sup>1)</sup>やレーザー光散乱による粒度分布測定の結果とも矛盾なく一致するものであった。

## 2.2 チタン酸ナノシートの構造<sup>2)</sup>

これまでの考察により、レピドクロサイト型層状チ

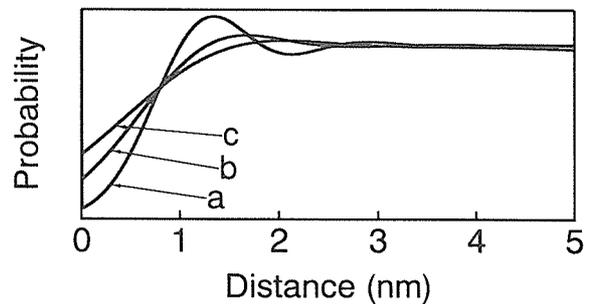


Fig. 2.8. Distribution of nanosheets from one sheet. Average intersheet separation is 1.2 nm. Its mean displacement for (a) - (c) is 0.5, 0.75 and 1.0 nm, respectively.

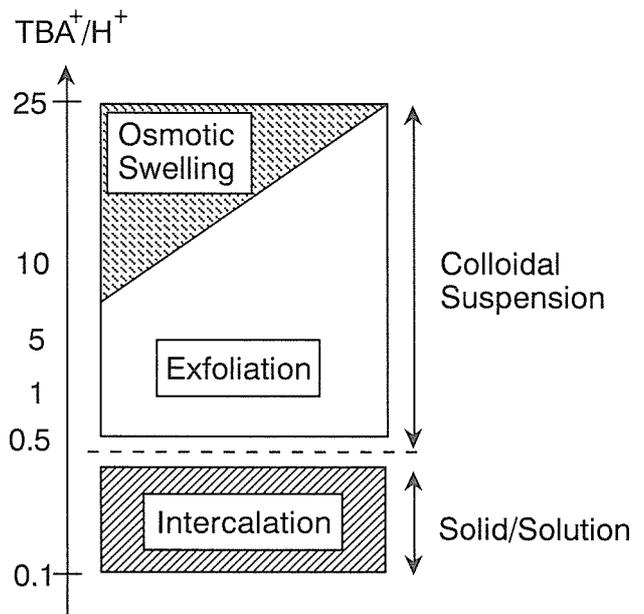
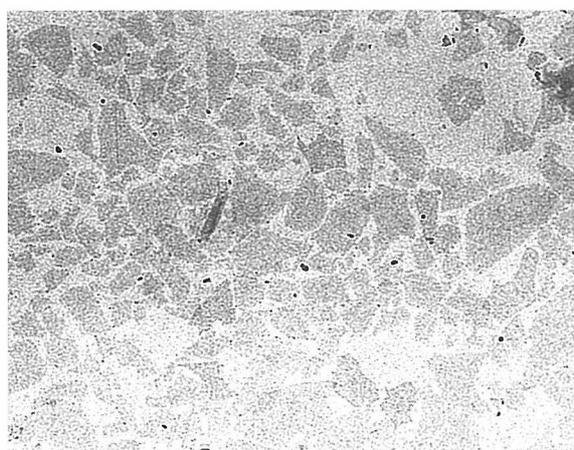


Fig. 2.9. Schematic diagram of the osmotic swelling and exfoliation process.

タン酸化物が単一層まで剝離することが確認された。得られたチタン酸ナノシートは2次元分子状擬酸化チタンと考えられることもでき、その構造を明らかにすることは重要かつ興味深い課題である。

図2.10は単層剝離コロイド溶液を10倍希釈し、その一滴をマイクログリッド上に落とし乾燥させた試料の透過電顕像である。非常に弱いコントラストが観察され、その大きさはほぼ剝離前の母結晶の横方向のサイズと一致した。またコントラストの強さが粒子ごとにほぼ同一であることも特徴の一つとして挙げられ、厚みが非常に薄いだけでなく、一様であることを強く示唆している。この視野からの電子回折パターン (図2.11) はシャープな数本の同心リングからなり、図中に示したように  $0.38\text{nm} \times 0.30\text{nm}$  の2次元格子で指数付けで



1 μm

Fig. 2.10. TEM image for the colloidal nanosheets.

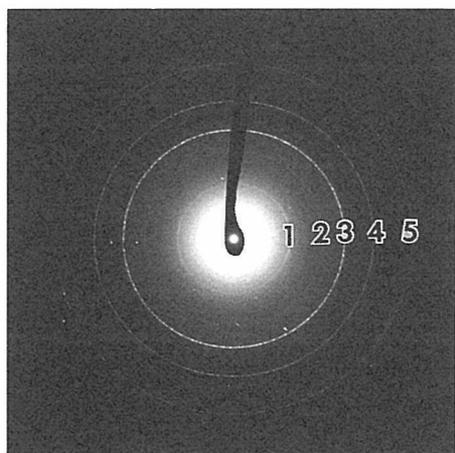


Fig. 2.11. Electron diffraction pattern for the colloidal nanosheets. Indices and spacings for the diffraction rings 1 - 5 are (1) 10, 0.378 nm, (2) 11, 0.237 nm, (3) 20, 0.190 nm, (4) 02, 0.150 nm, and (5) 22, 0.118 nm, respectively.

きた。この対称性は母相のホスト層を底面方向から投影した原子配列を裏付けるものである。さらにサンプルを傾斜すると回折パターンが楕円に変化することから、上記の2次元格子面に垂直な方向は連続的な散漫散乱となっており基本的に周期性は認められないことが明らかになった。詳細は割愛するが、この方向への強度分布は、チタン酸ナノシートの厚み方向の原子配列に基づいて計算した構造因子とよく一致した。以上のデータを総合するとチタン酸ナノシートは確かに図2.12に示すように母結晶のホスト層一枚の原子配列を持った巨大分子状物質であると結論することができる。

### 2.3 チタン酸ナノシートの再積層反応<sup>21,22)</sup>

チタン酸ナノシートの化学性も明らかにすべき大き

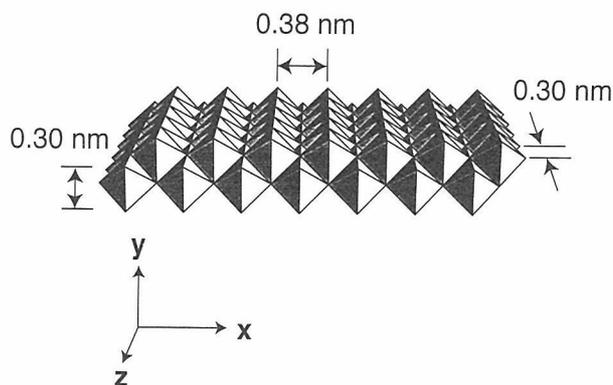


Fig. 2.12. Architecture of the nanosheet-crystallite of quasi-TiO<sub>2</sub>. The coordinate system (x, y, z) corresponds to that for the orthorhombic structure of the parent layered titanate, H<sub>0.7</sub>Ti<sub>1.825</sub>□<sub>0.175</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O.

な課題である。例えば2.1項で剥離ゾルを乾燥させると、剥離促進剤として用いたTBAイオンを間にはさんだ、一種の層間化合物が生成することを示した(図2.13参照)が、その反応はいわば「分子」から「結晶」に到るプロセスとも捉えることができ、その遷移状態を調べることは様々な観点から意義深い。

図2.14は完全剥離ゾルを遠心分離して得たコロイド状固形物を相対湿度95%中で非常にゆっくり乾燥させながら、X線回折パターンを測定し、その時間変化を測定した結果である。測定開始直後においてはチタン酸ナノシートの無秩序集合体からのブロードな成分が大部分を占めるが、これに加えて面間隔10nm以上を与えるシャープな回折線も小角散乱域に検出される。時間の経過とともに乾燥が徐々に進行すると、シャープな成分が優勢となり、無定形成分が消失していく。この過程での結晶相の面間隔の変化を図2.15に示す。初期段階での12nm前後の値が連続的に縮小し、最終的に2.8nmで一定値となる。相対湿度を95%から低下させると、さらなる脱水反応が進行し、1.75nm相が得られる。これは2.1項で記述したTBA層間化合物である。

以上のプロセスは乾燥によりチタン酸ナノシートが再積層していく反応である。この中で最も興味をひくのは乾燥開始直後に現れる12nmという非常に大きな長周期構造を与える相であり、X線回折線のプロファイル解析により、その本質の解明を試みた。観測されたプロファイルは回折線間に平坦な部分がなく、連続的かつ振動的という特徴を持つことから、極めて少ない枚数のチタン酸ナノシートが重なった相からの回折現象であることが強く示唆される。そこで以下のようにN枚のナノシートが間隔d<sub>010</sub>で積層した系についてラ

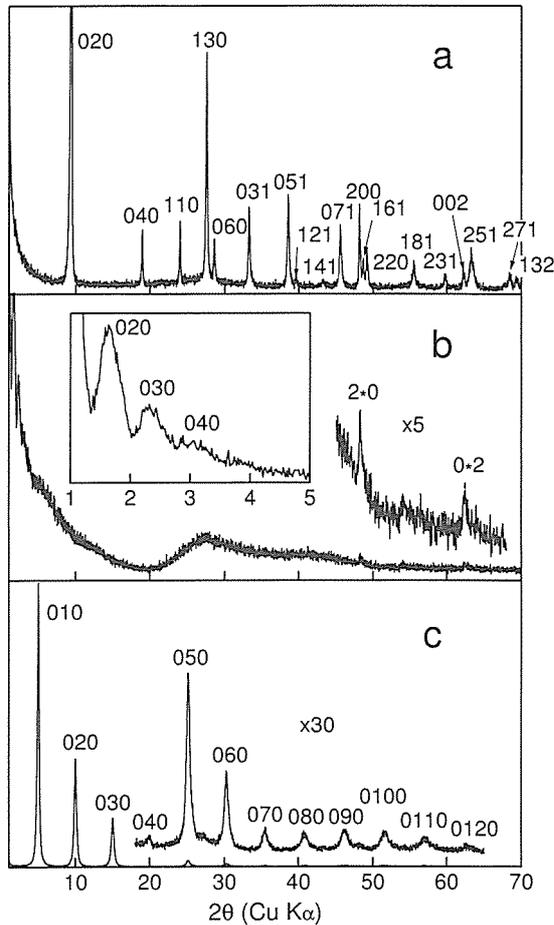


Fig. 2.13. X-ray diffraction patterns before and after the exfoliation. (a) a polycrystalline sample of  $H_{0.7}Ti_{1.825}\square_{0.175}O_4 \cdot H_2O$ , (b) a wet colloidal aggregate centrifuged from the exfoliated titanate suspension. The detailed pattern at a low angular range is in inset. (c) dried for 1 hour at a relative humidity of 20% and temperature of 30°C. Intensity scale in (c) is 20 times that in (b).

ウェ関数を利用して回折パターンを計算し、実測データとの比較を行なった。

$$I(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot F^2(\theta) \cdot \frac{\sin^2(2\pi N d_{010} \sin \theta / \lambda)}{\sin^2(2\pi d_{010} \sin \theta / \lambda)}$$

ここで第一項はローレンツ偏光因子、第二項は図2.16の構造モデルに基づいて次式で計算される構造因子、第三項が干渉関数である。

$$F(\theta) = 2 \int_0^{d_w/2} (f_O/0.25) \cdot \cos 2\pi(2y \cdot \sin \theta / \lambda) dy + 2 \cdot 0.9125 f_{Ti} \cos 2\pi[2(d_{010}/2 - 0.075) \cdot \sin \theta / \lambda] \cdot \exp[-B_{Ti} \cdot (\sin \theta / \lambda)^2] + 2 f_O \cos 2\pi[2(d_{010}/2 - 0.225) \cdot \sin \theta / \lambda] \cdot \exp[-B_O \cdot (\sin \theta / \lambda)^2]$$

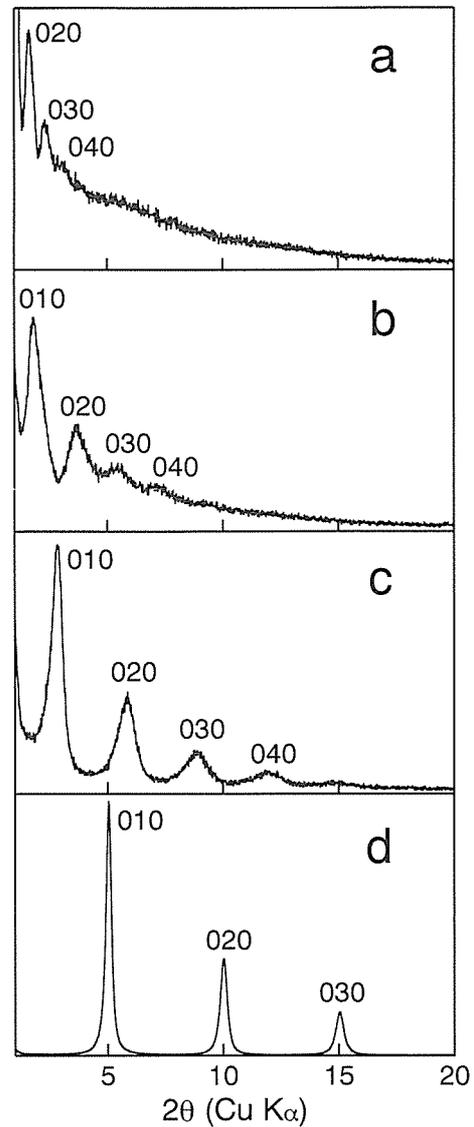


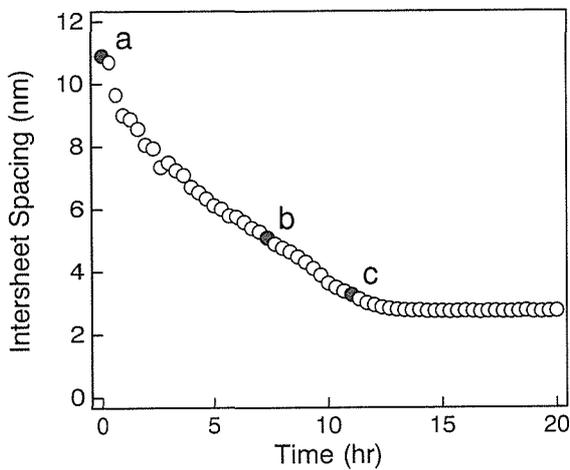
Fig. 2.14. Change in X-ray diffraction patterns in the drying process of the colloidal aggregate.

(a) immediately after separation from the liquid phase, (b) conditioned at a relative humidity of 95 % for 7.7 hours, (c) conditioned at a relative humidity of 95 % for 11.7 hours, (d) dried for 1 hour at a relative humidity of 20 %. Intensity scale in (b) is 20 times that in (a). Temperature was regulated at 30°C throughout.

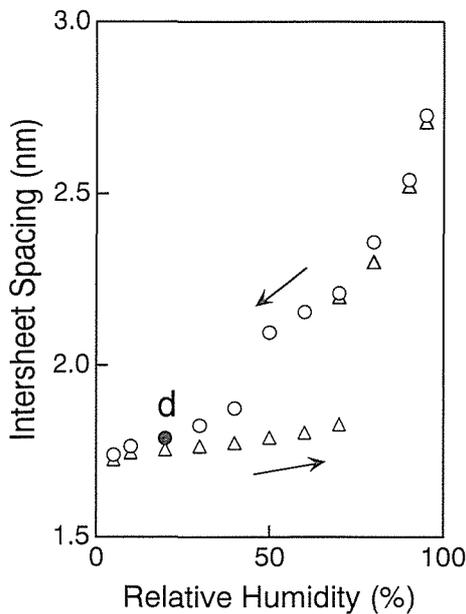
$$+ 2 f_O \cos 2\pi[2(d_{010}/2 - 0.075) \cdot \sin \theta / \lambda] \cdot \exp[-B_O \cdot (\sin \theta / \lambda)^2]$$

第一項は厚み  $d_w$  の液体の水からの散乱能を計算する積分であり、その誘導の詳細については原報<sup>22)</sup>を参照いただきたい。残り三項はチタン酸ナノシートからの寄与を示す。 $f_{Ti}$ ,  $f_O$ ,  $B_{Ti}$ ,  $B_O$ はTiとOの原子散乱能および温度因子、 $\lambda$ はX線波長である。

図2.17に  $d=12\text{nm}$  としたシュミレーション結果を示



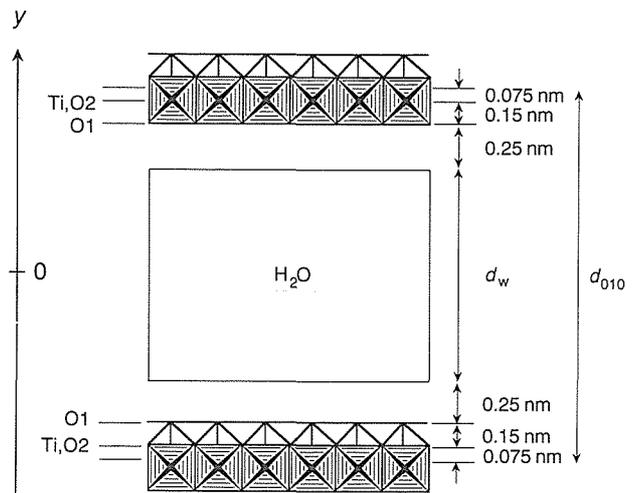
(a)



(b)

Fig. 2.15. (a) Time dependence of the intersheet spacing at a constant relative humidity of 95%. (b) Change in spacing as a function of relative humidity. The product of the process (a) was further examined in (b) by being conditioned at various humidity (step: 10 %) for 1 hour. (○): downward, (△): upward. The data points designated by a-d correspond to the XRD patterns in Fig.2.14.

す。詳細な議論は、これも原報<sup>22)</sup>に譲るが、N = 1, すなわちナノシート2枚がペアになった状態が最も実測データに近い結果を与えることは明らかである。またその強度についての考察から、平行配列しているナノシートは全体の数パーセントにすぎず、この段階では残りは無秩序状態であることも判明した。一方、最終生成物である TBA 層間化合物に対する同様なシュミレ



Atom	n	y
Ti	0.9125	$\pm d_{010}/2 - 0.075$
O1	1	$\pm d_{010}/2 - 0.225$
O2	1	$\pm d_{010}/2 - 0.075$
H <sub>2</sub> O	$d_w/0.25$	$-d_w/2 \sim +d_w/2$ (continuous)

Fig. 2.16. Structure model for the highly swollen titanate. Positional parameters are listed at the bottom.

ーションの結果、14~15枚のナノシートが積層していることも明らかとなった。

以上を総合するとチタン酸ナノシートの再積層過程は次のようにまとめることができる。コロイド溶液中に分散した状態から遠心分離により集められたチタン酸ナノシートはお互いに無秩序に集合した状態にあるが、乾燥が始まるとその一部が2枚ずつペアを作り平行に並び始める。乾燥の進行とともに、ナノシートの間にはさまれている水が徐々に失われるとともに、積層枚数も少しずつ増加し、最終的にはすべてのナノシートが平行に配列し TBA 層間化合物が生成する。その意味でこの過程はまさに「分子」から「結晶」が生成する反応を示していることになり、「2枚のペア」は「核」的なものとも考えることもできよう。

参考文献

- 1) T. Sasaki and M. Watanabe, J. Am. Chem. Soc. **120**, 4682 (1998).
- 2) D. M. C. MacEwan and M. J. Wilson, "Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification", (G. W. Brindley and G. Brown, Mineralogical Society, London, 1980).

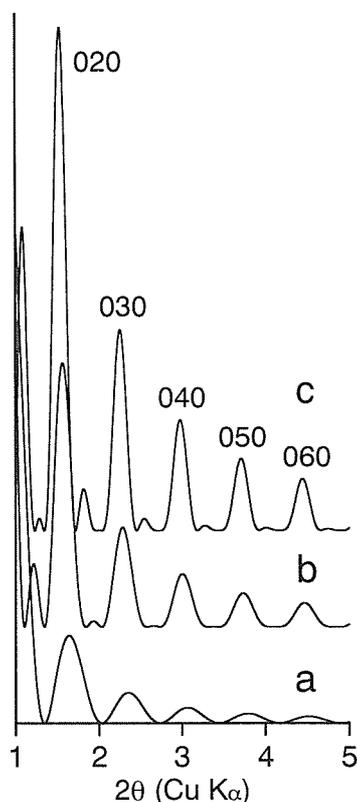


Fig. 2.17. Simulated 0k0 diffraction patterns for the N parallel sheets with the spacing of 12 nm. (a) N = 1, (b) N = 2, (c) N = 3.

- 3) K. Norrish, *Discuss. Faraday Soc.* **18**, 120 (1954).
- 4) G. F. Walker, *Nature* **187**, 312 (1960).
- 5) P. H. Nadeau, M. J. Wilson, W. J. McHardy and J. M. Tait, *Science* **225**, 923 (1984).
- 6) A. J. Jacobson, *Mater. Sci. Forum* **152-153**, 1 (1994).
- 7) A. Lerf and R. Schöllhorn, *Inorg. Chem.* **16**, 2950 (1977).
- 8) D. Yang, S. Jimenez Sandoval, W. M. R. Divigalpitiya, J. C. Irwin and R. F. Frindt, *Phys. Rev. B* **43**, 12053 (1991).
- 9) P. Bonneau, J. L. Mansot and J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **28**, 757 (1993).
- 10) G. Alberti, C. Dionigi, E. Giontella and S. Murcia-Mascaros, *J. Colloid Interface Sci.* **188**, 27 (1997).
- 11) M. M. Treacy, S. B. Rice, A. J. Jacobson and J. T. Lewandowski, *Chem. Mater.* **2**, 279 (1990).
- 12) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Inorg. Chem.* **24**, 2265 (1985).
- 13) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Inorg. Chem.* **28**, 2776 (1989).
- 14) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Chem. Mater.* **4**, 894 (1992).
- 15) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 817 (1991).

- 16) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi and S. Takenouchi, *Chem. Mater.* **7**, 1001 (1995).
- 17) T. Sasaki, F. Izumi and M. Watanabe, *Chem. Mater.* **8**, 777 (1996).
- 18) 佐々木高義, 渡辺 遵, *無機マテリアル* **4**, 272 (1997).
- 19) R. C. Reynolds, Jr., "Modern Powder Diffraction", (D. L. Bish and J. E. Post, *The Mineralogical Society of America*, Washington, D. C., 1989; pp 159-163).
- 20) T. Sasaki and M. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **311**, 417 (1998).
- 21) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 229 (1996).
- 22) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8329 (1996).

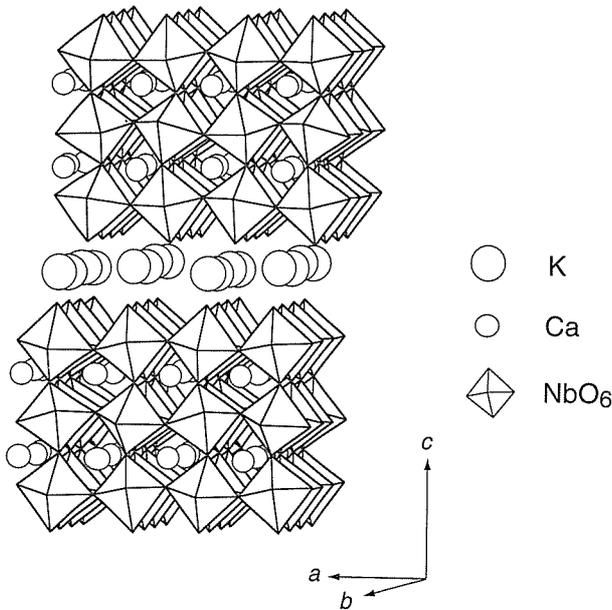
## 2. 4 層状ペロブスカイトの層剝離と再構築

### 2. 4. 1 はじめに

一般式  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  で表わされるニオブ系層状ペロブスカイト型複合酸化物は図2.18に示す構造を持ち、光照射による水の分解の光触媒活性や、超伝導物質として働くなどの機能が見出されている<sup>1,2)</sup>。この構造はペロブスカイト層のカルシウム、ニオブを他の金属に置き換えることができる非常に多くのバリエーションを持ち<sup>3-8)</sup>、それらについても新規な機能を持つことが期待される物質である。

この物質の特徴としては層間内のカリウムイオンが様々な1価の陽イオンと交換することが知られている<sup>9-11)</sup>。とくに、水素イオンと交換した時に層間内は水和され、水の分解の光触媒として利用した時は層間も含めて反応場として利用できるために、高い活性を示すことが知られている<sup>1,12)</sup>。さらに層状ペロブスカイトのバリエーションの一つである  $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  は可視領域に吸収を持ち、可視光での水の分解活性が見出されている<sup>13)</sup>。このように、有用な機能が見つけられている物質であるが、例えば水の光触媒活性を見ても大陽光のエネルギー変換として利用するとなると、犠牲試薬を用いない純水からの分解が達成されていない、可視光の利用率が低いなど、まだまだ物質系の探索が必要である。

近年、このような層状物質においても単層剝離が起ることが報告されてきた<sup>14-16)</sup>。この  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  も単層剝離が特殊な界面活性剤によって進行することが報告されている<sup>14)</sup>。このことから、この層状ペロブスカイトの機能の効率化や新機能の発現を目指して、単層

Fig. 2.18 Structure model of KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

剥離体を出発原料とした新しい物質系をソフト化学的な手法により構築することを行うために、層状ペロブスカイトの単層剥離の検討をした。

## 2. 4. 2 ニオブ系層状ペロブスカイト型複合酸化物の合成

### 2. 4. 2. 1 KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

ニオブ系層状ペロブスカイト型複合酸化物 KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>は K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をモル比 K : Ca : Nb = 1.1 : 2 : 3 になる様に混合し, 1473K で12時間焼成した。これの誘導体である水素イオン交換体 HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O はカリウム体 5g を 5 M の硝酸水溶液 200dm<sup>-3</sup> 中, 室温で72時間攪拌することによってイオン交換し, 濾過, 洗浄することによって調製した。これらの構造は粉末 X 線回折によって確かめられた。

### 2. 4. 2. 2 K[Ca<sub>2</sub>NaNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>]

KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>は NaNbO<sub>3</sub>との固相反応で K[Ca<sub>2</sub>Na<sub>n-3</sub>Nb<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>] ( $n = 4 \sim 7$ ) という NbO<sub>6</sub>の八面体が  $n$  個重なったペロブスカイト層を有する層状複合酸化物を得ることができる<sup>17)</sup>。これも層間のカリウムイオンがイオン交換可能である。K[Ca<sub>2</sub>NaNb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>]は (2.4.2) の KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 2.79g と NaNbO<sub>3</sub> 1.64g を混合し1574K で10時間焼成したのち, 粉碎混合し, さらに1574K で24時間焼成することによって得た。またカリウムイオンの水素イオン交換体も同様に 5 M の硝酸水溶液によって得た。

## 2. 4. 3 層状ペロブスカイトの剥離

### 2. 4. 3. 1 単層剥離の検討

層状ペロブスカイト HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O は界面活性剤  $n$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (M360) によって水溶液中で剥離することが知られている<sup>14)</sup>。しかしながら, この界面活性剤は一般的でなく, また剥離生成物を用いた再構築で, この嵩高い界面活性剤は少なからず影響を及ぼすことが予想される。そこで, 剥離を行う試薬として水酸化テトラブチルアンモニウム (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> (TBAOH) を用いて HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O の層剥離を検討した。実験は, 0.4g の HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O とこの層状ペロブスカイトの層間に存在する水素イオンと同量の TBAOH を100 dm<sup>-3</sup>のイオン交換水に懸濁させ, 1週間激しく振盪した。振盪後, この懸濁液はコロイド溶液となった。この溶液を15000rpm で30分遠心分離し, 沈降した水分を多く含むコロイド状凝集物を取り出し, 水分が蒸発しない様に温度303K, 湿度95%に保てる測定チャンパーを備えた粉末 X 線回折装置で測定を行った。結果を図 2.2に示す。もとの層状構造を持つ HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O の回折パターン (図2.19(a)) に比較して大きく波打った回折パターンがこの実験により得られた (図 2.19(b))。両者を比較すると, 図2.19(a)の積層方向を含まない反射 ( $hk0$ ) は図2.19(b)の回折パターンでも残っていることが分かる。このことから TBA を作用させた後でも, ペロブスカイト層は維持され, 積層方向の周期性が失われた, つまり単層剥離がおきたものと推測される。

そこで, 図2.19(b)の大きく波打った回折パターンに対して, これが剥離による単層ペロブスカイト層からの回折として解析を行った。 $N$  層積層した  $00l$  方向の  $\theta$  における回折強度  $I_{00l}(\theta)$  は式(1)の様に表せる。

$$I_{00l}(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot |F_{00l}(\theta)|^2 \cdot \frac{\sin^2(2\pi N c \sin \theta / \lambda)}{N \sin^2(2\pi c \sin \theta / \lambda)} \quad (1)$$

ここで, 右辺の積の第1項はローレンツ偏向因子であり, 第2項は, 積層方向における構造因子  $F_{00l}$  の平方, 第3項はラウエ関数である。また, 構造因子  $F_{00l}$  は式(2)とした。

$$F_{00l}(\theta) = 2 \sum_i n_{\text{Nb}(i)} f_{\text{Nb}(i)} \cos 2\pi(2z_{\text{Nb}(i)} \sin \theta / \lambda) + 2 \sum_i n_{\text{Ca}(i)} f_{\text{Ca}(i)} \cos 2\pi(2z_{\text{Ca}(i)} \sin \theta / \lambda) + 2 \sum_i n_{\text{O}(i)} f_{\text{O}(i)} \cos 2\pi(2z_{\text{O}(i)} \sin \theta / \lambda) \quad (2)$$

ここで,  $n_{\text{Nb}(i)}$ ,  $n_{\text{Ca}(i)}$ ,  $n_{\text{O}(i)}$  はそれぞれの原子 ( $i$ ) の数,

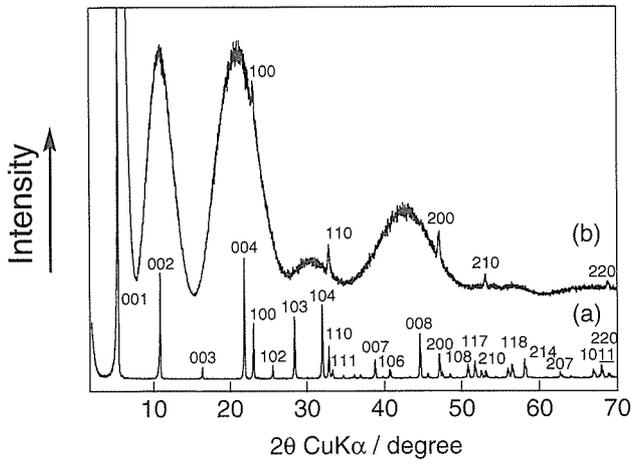


Fig. 2.19 X-ray diffraction patterns for exfoliation. a: before ( $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ), b: after.

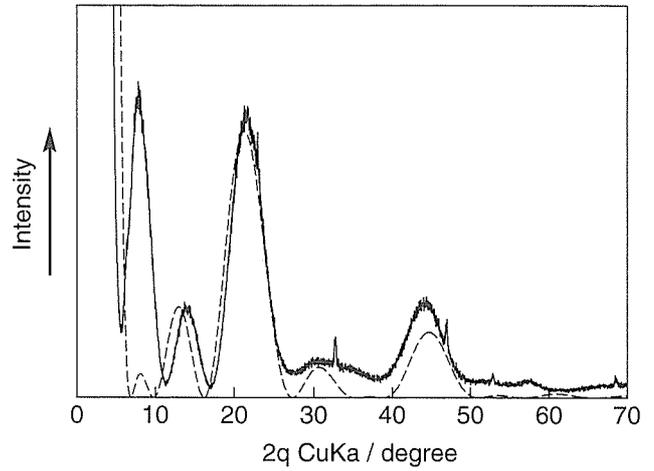


Fig. 2.21 X-ray diffraction pattern for single layer  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]$ . Solid line: observed, broken line: calculated.

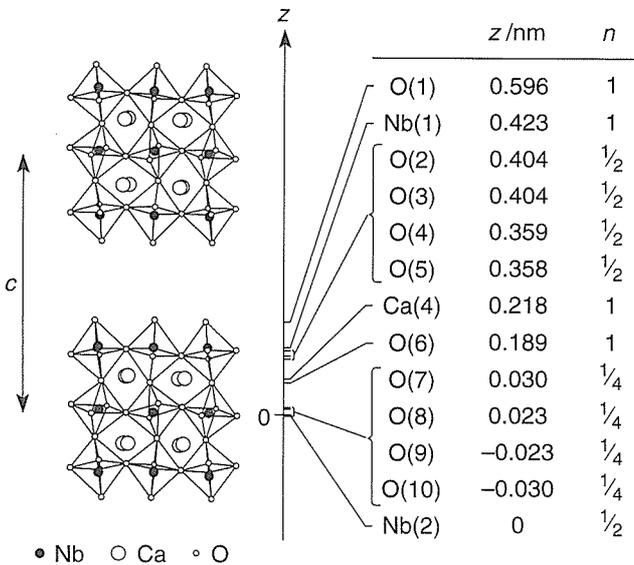


Fig. 2.20 Structure model of a perovskite layer used calculation of  $F_{00l}$

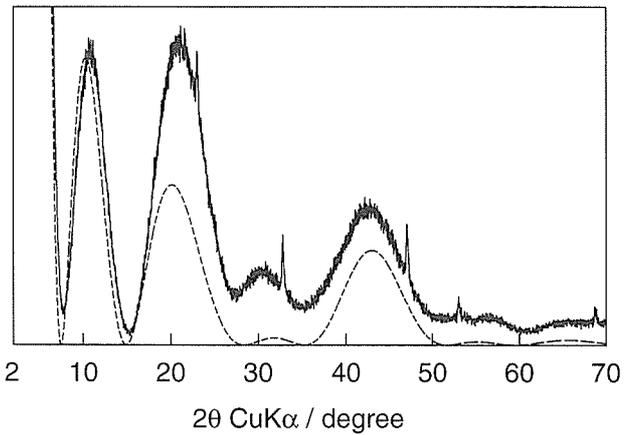


Fig. 2.22 X-ray diffraction pattern for single layer  $[\text{Ca}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}]$ . Solid line: observed, broken line: calculated.

$f$  は原子散乱因子,  $z_{\text{Nb}(i)}$ ,  $z_{\text{Ca}(i)}$ ,  $z_{\text{O}(i)}$  はそれぞれの原子 ( $i$ ) の  $z$  軸の位置であり,  $n$ ,  $z$  の値は  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  と同じペロブスカイト層の構造を持つと考えられる, 結晶構造が報告されている  $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  の構造モデルを用いた (図2.20)<sup>18)</sup>.  $N=1$ , つまり単層状態での計算結果と, 測定結果とを比較したものを図2.21に示す。これから分かるように非常に良く合った結果となった。しかしながら, 完全には測定値と計算値が一致していない。この原因は, 計算に用いた構造モデルが結晶状態の  $[\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]$  であるために単層剝離状態の原子位置とずれている可能性があること, 水, TBA などのハローが重なっていること, 他の  $hkl$  からのやはり単層であるために大きく波打っているであろうプロフ

ファイルが重なっていることが考えられる。けれども,  $N \geq 2$ , つまりある一定間隔で積層があるとした計算結果は測定結果とは全く異なり, 測定プロファイルにそのような状態が含まれていることがないとおもわれる。よって, この測定結果は TBA によって単層までに剝離されたペロブスカイト層  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  を直接観測していることになると考えられる。

また,  $\text{NbO}_6$  の八面体が 4 層重なった層状ペロブスカイト  $\text{H}[\text{Ca}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}]$  も TBAOH によって同じようにコロイド状溶液を与える。これを, 同様の操作で粉末 X 線回折をとると同じように大きく波打った回折プロファイルを得た。これも構造モデルを組んで単層での  $I_{00l}(\theta)$  を計算させて比較したのを図2.22に示す。これもよく一致したので, 単層剝離が進行しているのがわかった。

### 2. 4. 3. 2 TBA 以外での剝離

TBAOH により  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  が単層剝離まで進行することがわかったが、他の試薬で剝離するかどうかの検討も行った。用いた試薬は TBA のアルキル基をかえたもの、つまり水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAOH)、水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAOH)、水酸化テトラプロピルアンモニウム (TPAOH) である。これらを TBAOH の時と同じ条件で  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  に作用させるとコロイド溶液が得られた。これらを温度 303K、湿度 95% で粉末 X 線回折測定した結果が図 2.23 である。これらを比較して分かるようにどれも単層剝離によって得られる構造因子を直接観測した回折プロファイルが得られた。

### 2. 4. 4 剝離した層状ペロブスカイトの再構築

#### 2. 4. 4. 1 脱溶媒による再構築

TBA で単層剝離した  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  は水分がなくなると凝集を起し、層間に TBA がインターカレートした層状構造に再構築する。温度 303K、湿度 7% で (2.4.3.1) でのコロイド状凝集物の水分を除去して粉末 X 線回折を行うと、層間距離 2.73nm の回折線が現れたパターンが得られた。 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  の層間距離が 1.63nm なので明らかに TBA を層間に含んでいることがわかる。これを測定チャンパー内の湿度を上昇させて層間距離がどのように変化するかを調べたのが図 2.24 である。これを見ると湿度上昇させていく時と、湿度を減少させていく時ともに同じ湿度では、ほぼ同じ層間距離であり、湿度の変化に伴って連続的に層間距離が変化した。同様に TBAOH で単層剝

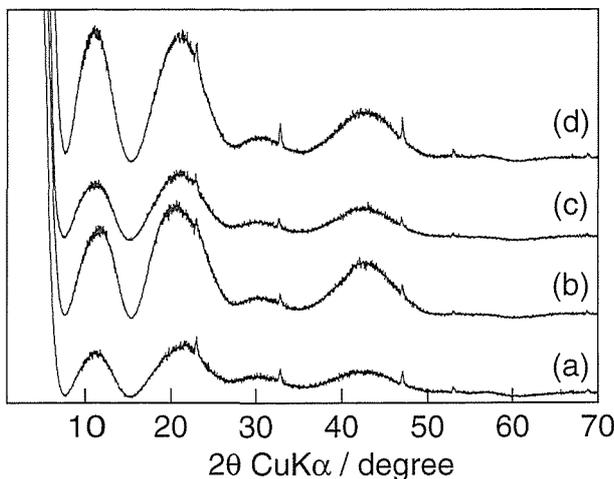


Fig. 2.23 Exfoliations by several tetraalkylammonium ions. a: TMA, b: TEA, c: TPA, d: TBA.

離する  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  における段階がある層間距離の変化<sup>15)</sup>と異なった結果を与えた。この両者の吸水性の差は層剝離の機構の解明に役立つ可能性があるものと思われるが今のところはっきりしない。

#### 2. 4. 4. 2 他のイオンによる再構築

単層剝離したコロイド溶液はイオンの存在下で凝集を起す<sup>19)</sup>。このことは、単層剝離体を出発原料として新たな化合物を作るための反応の一つとして利用できることを意味する。この反応をコントロール可能であれば従来の固相法やイオン交換などでは困難であった新規物質の合成や新機能材料の設計を用意に行える可能性がある。本研究では、この反応でもとの層構造が再構築できるか検討を試みた。

実験は TBA で単層剝離した 1.2g の  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  のコロイド溶液を KOH (2 M, 500dm<sup>-3</sup>) 水溶液に滴下した。この時凝集はすぐにおこり沈澱となったので、濾過、水洗により凝集物を分離した。凝集物を粉末 X 線回折で見ると層間距離 1.69nm を有する層状構造を持つものと思われる回折線が得られた。TBA<sup>+</sup> の大きさを考慮するとこの層間距離から凝集物の層間にはほとんど TBA<sup>+</sup> が残っていないと考えられる。元素分析行ったところ K : Ca : Nb = 0.8 : 2 : 3 であった。DTA-TG 測定によると 373K に約 2% の重量減少を伴

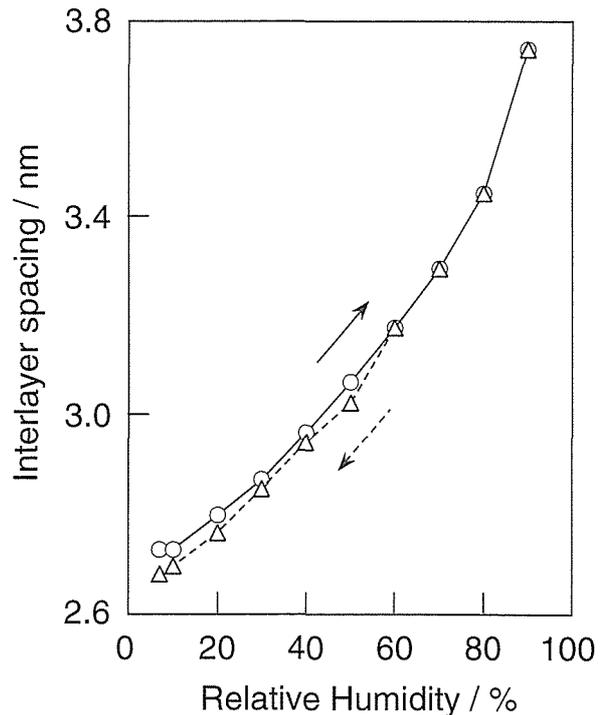


Fig. 2.24 Change in spacing of  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  intercalated TBA as a function of relative humidity.

う吸熱ピークがみられ、また、有機物の燃焼による発熱ピークがみられないことから得られた凝集物は  $K_{0.8}H_{0.2}Ca_2Nb_3O_{10} \cdot nH_2O$  であるものと推測される。液体窒素温度における窒素吸着による BET 表面積は原料の  $HCa_2Nb_3O_{10} \cdot 1.5H_2O$  の時点では  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  であったのが、再構築後では  $27 \text{ m}^2/\text{g}$  と一桁大きくなっていることもわかった。さらに、NaOH や HCl 等によって同様な凝集物が得られ、 $Co^{2+}$  や  $Ni^{2+}$  等のイオン交換では層間にインターカレートが困難な 2 価のイオンも層間用に導入できることがわかった。

## 参考文献

- 1) K. Domen, J. Yoshimura, T. Sekine, A. Tanaka, T. Onishi, *Catal. Lett.* **4**, 339 (1990).
- 2) H. Fukuoka, T. Isami, S. Yamanaka, *Chem. Lett.*, 703 (1997).
- 3) M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux, *Rev. Chim. Miner.* **23**, 61 (1986).
- 4) M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, *Mater. Res Bull.* **23**, 837 (1988).
- 5) S. Uma, A. R. Raju, J. Gopalakrishnan, *J. Mater. Chem.* **3**, 709 (1993).
- 6) S. Uma, J. Gopalakrishnan, *J. Solid State Chem.* **102**, 332 (1993).
- 7) S. Uma, J. Gopalakrishnan, *Chem. Mater.* **6**, 907 (1994).
- 8) J. Gopalakrishnan, S. Uma, N. Y. Vasanthacharya, G. N. Subbanna, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2353 (1995).
- 9) A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski, J. W. Johnson, *J. Less-Common Metals* **116**, 137 (1986).
- 10) A. J. Jacobson, J. W. Johnson, J. T. Lewandowski, *Mater. Res. Bull.* **22**, 45 (1987).
- 11) A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski, J. W. Johnson, *Mater. Res. Bull.* **25**, 679 (1990).
- 12) K. Toda, M. Sato, *J. Mater. Chem.* **6**, 1067 (1996).
- 13) J. Yoshimura, Y. Ebina, J. Kondo, K. Domen, A. Tanaka, *J. Phys. Chem.* **97**, 1970 (1993).
- 14) M. M. J. Treacy, S. B. Rice, A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski, *Chem. Mater.* **2**, 279 (1990).
- 15) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8329 (1996).
- 16) S. W. Keller, H.-N. Kim, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 618 (1994).
- 17) A. J. Jacobson, J. W. Johnson, J. T. Lewandowski, *Inorg. Chem.*, 3727 (1985).
- 18) M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux, *Rev. Chim. Miner.* **21**, 92 (1984).
- 19) A. J. Jacobson, *Mater. Sci. Forum* **152-153**, 1 (1994).

### 第3章 層間架橋と架橋型複合体

#### 3.1 はじめに

層間架橋については、今世紀の半ば頃に粘土鉱物のモンモリロナイトの気孔率を高める研究の過程でその概念が提唱<sup>1)</sup>され、その後粘土鉱物、リン酸ジルコニウム、層状複水酸化物、黒鉛に関して具体的実施例が報告されている。架橋に用いられる物質は、アルキルアンモニウムや金属キレートイオンなどが一般的であるが、ホストが層電荷の小さい粘土鉱物などではアルミニウムケギンイオン([Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup>, 以下Al<sub>13</sub>と略)などの大型陽イオンを架橋材として直接層間に導入できる。一方、チタン酸塩ではナトリウム三チタン酸塩に関して特殊な条件下でAl<sub>13</sub>が導入されているが<sup>2)</sup>、極めて例外的である。一般的にそのような大がかりな陽イオンを層間に導入する場合の手法として事前架橋法が提案されている。本章では、層状チタン酸に関して開発した事前架橋法によるAl<sub>13</sub>導入プロセスとそれにより合成された新物質、及び剥離コロイドとAl<sub>13</sub>イオンとの共沈により層間架橋を行うという全く新しい手法とそれにより合成された新物質を紹介する。詳細は文献3)～6)に記載。

#### 3.2 事前架橋反応

目的化学種をホスト層間に直接導入することが困難なとき、アミン類のように層間導入されやすい化学種で予め層間を拡張しておき、目的化学種の導入を容易にする手法を事前架橋法という。

##### 3.2.1 層状チタン酸のヘキシルアミン複合体

ホスト化合物は、炭酸セシウムと酸化チタンから粉末焼成法により、800°C、20時間で合成したウロコ鉄鉱型セシウムチタン酸塩 Cs<sub>x</sub>Ti<sub>2-x/4</sub>□<sub>x/4</sub>O<sub>4</sub>である。この粉末を1M塩酸で処理し、Cs<sup>+</sup>をH<sup>+</sup>でイオン交換して水素型にする。この水素型チタン酸(以下、H-Tiと略)をn-ヘキシルアミンのヘキサン溶液と室温で反応させ、ヘキシルアミンを層間に導入する。ヘキシルアミンで架橋された層状チタン酸は層間距離約2nmを有する。H-Tiの層間距離は0.94nmである。図1に、それらのX線粉末回折図とテトラブチルアミンを導入したものと併せて比較してある。ヘキシルアミン架橋体が優れた結晶性を有することが分かる。このヘキシルアミン

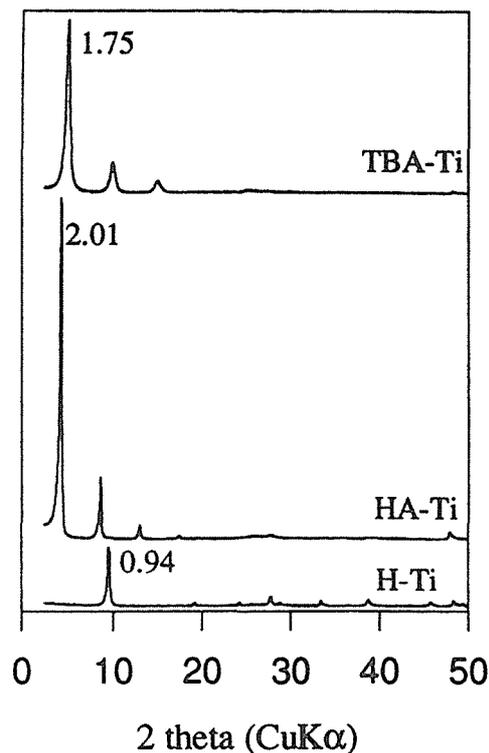


Fig. 3.1 Powder X-ray diffraction patterns of H-Ti and HA-Ti and TBA-Ti.

架橋型層状チタン酸をHA-Tiと呼ぶことにする。以下では、HA-Tiを出発物質にしてAl<sub>13</sub>を、チタン酸の層間に導入する方法を記述する。ホスト化合物から最終生成物に至る一連の合成の手順を図2に要約した。

##### 3.2.2 Al<sub>13</sub>による層間架橋

架橋剤Al<sub>13</sub>を含む溶液は、AlCl<sub>3</sub>またはAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の0.2M水溶液に同濃度の塩基水溶液を滴下して調整した。塩基にはNaOH、テトラメチルアンモニウム水酸化物などを用いたが、最も好ましい結果を与えたのはテトラメチルアンモニウム水酸化物(TMAOH)であった。架橋剤溶液は、実際の使用に先だって、室温で24時間の熟成を行った。

架橋剤溶液にHA-Tiの粉末を加え、その懸濁液中のOH/AL比が2.5(モル比)になるようにTMAOH水溶液で加水分解する。懸濁液を室温で24時間熟成したのち、遠心分離法で沈殿物を回収する。反応温度の影響を調べるため、80°Cで同様の合成実験を行った。合

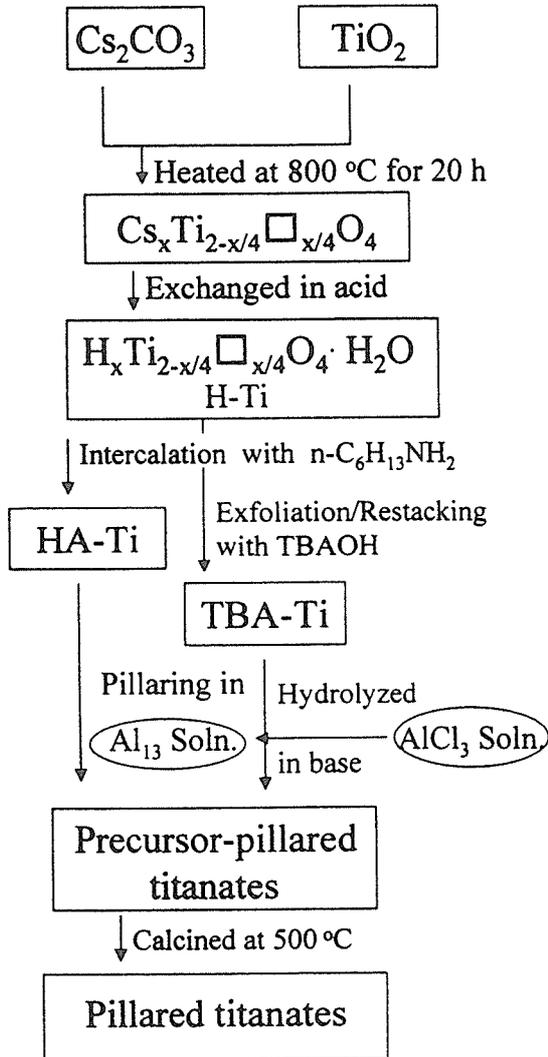


Fig. 3.2 A representative preparation process of  $\text{Al}_{13}$ -pillared titanates

成実験のパラメータには、温度などの他にチタン酸のグラム当たりの Al モル数 (以下, R (モル/g) と略) などがあるが詳細については文献 3) を参照。以下では、塩化物を Al の原料に用い,  $\text{OH}/\text{Al}=2.5$ , 加水分解剤に TMAOH, 反応温度  $80^\circ\text{C}$ ,  $R=16$  の場合について合成結果を示す。図 3 に, 当該条件下での生成物の X 線粉末回折図を, 事前架橋剤 (テトラブチルアンモニウム, 以下 TBA と略) が異なる層状チタン酸を宿主材料に用いた場合の生成物及び H-Ti の回折図と比較した。H-Ti では  $\text{Al}_{13}$  のインターカレーションは起きなかったが, 事前架橋をした HA-Ti ホストでは  $\text{Al}_{13}$  の層間導入が起き,  $1.60\text{nm}$  の層間距離を呈した。TBA で事前架橋したもので  $\text{Al}_{13}$  の層間導入が起きたが, 結晶性は劣っている。無水の H-Ti は層間距離  $0.66\text{nm}$  を有するので,  $\text{Al}_{13}$  をインターカレートしたチタン酸の

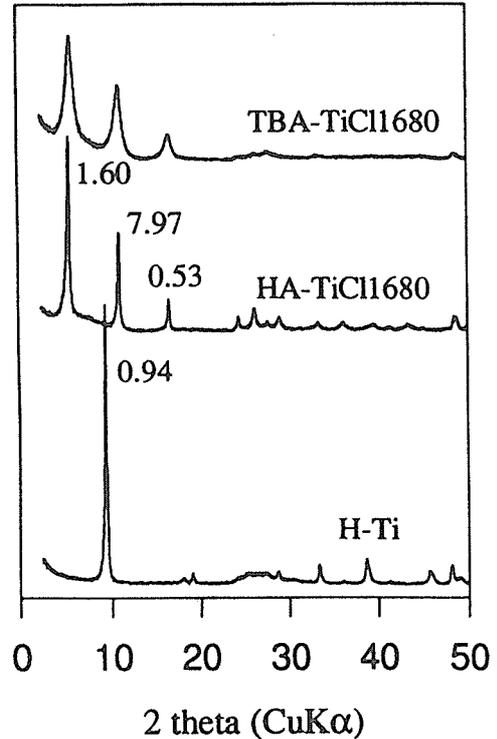


Fig. 3.3 Powder X-ray diffraction patterns of H-Ti and  $\text{Al}_{13}$ -pillared titanates (HA-TiCl1680 and TBA-TiCl1680) from HA- and TBA-Ti, respectively.

層間は正味で約  $0.95\text{nm}$  大きい。 $\text{Al}_{13}$  の大きさは  $0.95 \times 0.70\text{nm}^2$  と言われているので, 層間距離の増分はよく一致している。化学分析の結果では,  $\text{Al}_{13}$  の含有量は  $(\text{Ti}, \square)_2\text{O}_4$  当たり約  $0.1$  である。層電荷は  $-0.7$ , ( $\text{Al}_{13}$ ) は  $+7$  であるから, 層と架橋剤の電荷は概ね釣り合っている。架橋剤溶液を作る際に, MA より強い塩基を用いると  $\text{Al}_{13}$  架橋型チタン酸が優位に合成され, MA では  $1.60\text{nm}$  と  $1.12\text{nm}$  の層間距離を呈する二種の相が現れた。OH/Al モル比に対する生成相の変化は, その比が  $0$  では  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  を層間に含んだ相が現れ, 比が  $1.6$  では  $1.60\text{nm}$  相, すなわち  $\text{Al}_{13}$  架橋相が現れ, OH/Al =  $2.5$  で  $\text{Al}_{13}$  架橋相のみになることを確認した。

### 3. 2. 3 層間架橋型チタン酸塩の熱安定性と細孔特性

層間架橋型物質は, 層間多孔性を活かした触媒材料や触媒担体の機能が期待され, その熱安定度が注目される。そこで  $\text{Al}_{13}$  架橋型チタン酸の熱安定性を調べた。図 4 に水素型,  $\text{Al}_{13}$  架橋型, ヘキシルアミン架橋型の各チタン酸の熱重量分析曲線を比較してある。水素型は,  $140^\circ\text{C}$  までに層間水を失い,  $140\sim 550^\circ\text{C}$  で水酸基の縮合に伴い生じた水を失う。脱水が完了するとチタン酸層

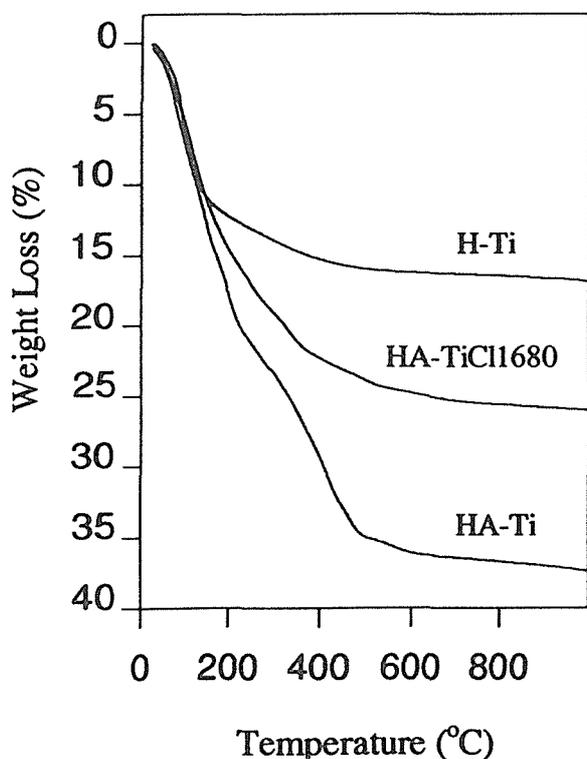


Fig. 3.4 Thermogravimetric curves of H-Ti, Al<sub>13</sub>-pillared titanate(HA-TiCl1680) from HA-Ti, and HA-Ti.

は壊れ、アナターゼやルチルが生成する。HA-Ti は、2段階で重量減少を示した。第1段階の230°Cまでに層間水を失い、引き続いて550°Cまでの重量減少には発熱反応が伴い、層間のヘキシルアミンの燃焼を示す。550°Cまでの重量減少は35%に及び、水素型の17%、Al<sub>13</sub>架橋型の25%に比べてかなり大きい。Al<sub>13</sub>架橋型の熱安定性はかなり優れており、図5に示すように80°Cで合成したものは層間距離が1.60から1.40nmに縮まるものの500°C以上まで架橋型層状構造を維持する。しかし、室温で合成したものは300°C程度で層状構造が破壊した。化学分析の結果を考慮するとAl<sub>13</sub>架橋型チタン酸の熱安定性はAl<sub>13</sub>の層間含有量に関係すると考えられる。

500°Cで焼成したAl<sub>13</sub>架橋型チタン酸の窒素吸脱着等温線を測定し、細孔特性等を調べた。80°Cで合成したAl<sub>13</sub>架橋型チタン酸の500°C焼成物についての等温線は低相対圧ではI型を、また高相対圧部ではIV型を示し、ヒステリシスは示さなかった。500°Cで焼成した架橋型チタン酸の比表面積を表1に化学組成等とともに記載した。比表面積は大きいもので215m<sup>2</sup>/gに及び、室温で合成したものや過去に報告されたアルミナ架橋型四チタン酸等に比べて大きくなっている。Al<sub>13</sub>架橋型チタン酸の細孔特性及び固体酸性の詳細については文献4)に記載してある。

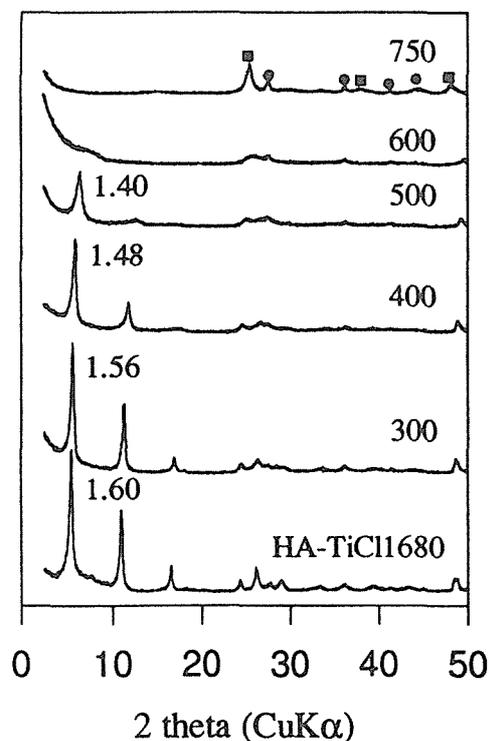


Fig. 3.5 Powder X-ray diffraction patterns of Al<sub>13</sub>-pillared titanate(HA-TiCl1680) from HA-Ti and its calcinated ones at different temperatures(°C).

■ : anatase and ● : rutile

### 3.3 剥離微粒子から架橋型複合体

前章でその詳細を記したように、ホスト物質が層状構造であるなら、単層剥離微粒子は二次元的な結晶性を維持していると考えられる。本節では、層間架橋型複合体の新しい合成法としてこの二次元結晶性微粒子を活用したプロセスを紹介する。

#### 3.3.1 二重層 Al<sub>13</sub>による層間架橋

出発ホスト材料にはH-Tiを用いた。この粉末1gを0.016MのTBAOH水溶液200cm<sup>3</sup>に懸濁させ、室温で7日間振とうし、層状チタン酸の単層剥離溶液をた得た。反応系中のTBA/プロトン比は、剥離に最適な値として1に設定した。剥離溶液の作製に関する詳細については、文献8)を参照。一方、架橋剤溶液は、Al原料に硝酸アルミニウム水溶液、加水分解剤にTMAOHを用い、前節と同様にAl<sub>13</sub>生成の最適条件としてOH/Al=2.5に設定し室温で作製した。層状チタン酸のコロイド溶液を、チタン酸1g当たりのAlミルモル数が16になるように架橋剤溶液に注ぎ、80°Cで攪拌しながら1晩熟成し、生成物は遠心分離法で回収す

Table 3.1 Chemical analysis data of H-Ti and Al<sub>13</sub>-pillared materials, and specific surface areas of their calcined materials at 500°C.

Precursor	R <sup>a</sup>	R <sup>b</sup>	Formula	S <sub>BET</sub>
H-Ti	0	0	H <sub>0.7</sub> Ti <sub>1.83</sub> □ <sub>0.17</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	2
HA-TiCl16rt	16(1.90)	3.1(0.42)	(Al <sub>13</sub> ) <sub>0.06</sub> H <sub>0.26</sub> Ti <sub>1.83</sub> □ <sub>0.17</sub> O <sub>4</sub> ·1.8H <sub>2</sub> O	36
HA-TiCl1680	16(1.90)	4.8(0.78)	(Al <sub>13</sub> ) <sub>0.11</sub> Ti <sub>1.83</sub> □ <sub>0.17</sub> O <sub>4</sub> ·1.6H <sub>2</sub> O	181
HA-TiN1680	16(1.90)	4.4(0.64)	(Al <sub>13</sub> ) <sub>0.09</sub> H <sub>0.05</sub> Ti <sub>1.83</sub> □ <sub>0.17</sub> O <sub>4</sub> ·1.1H <sub>2</sub> O	215
TBA-TiN1680	16(2.08)	5.4(1.00)	(Al <sub>13</sub> ) <sub>0.14</sub> Ti <sub>1.83</sub> □ <sub>0.17</sub> O <sub>4</sub> ·3.0H <sub>2</sub> O	189
HA-TiN480	4(0.47)	3.6(0.42)	(Al <sub>13</sub> ) <sub>0.06</sub> H <sub>0.26</sub> Ti <sub>1.83</sub> □ <sub>0.17</sub> O <sub>4</sub> ·1.7H <sub>2</sub> O	37
HA-TiN880	8(0.95)	4.1(0.57)	(Al <sub>13</sub> ) <sub>0.07</sub> H <sub>0.19</sub> Ti <sub>1.83</sub> □ <sub>0.17</sub> O <sub>4</sub> ·1.6H <sub>2</sub> O	105
HA-TiN2480	24(2.85)	4.9(0.78)	(Al <sub>13</sub> ) <sub>0.11</sub> Ti <sub>1.83</sub> □ <sub>0.17</sub> O <sub>4</sub> ·1.4H <sub>2</sub> O	196

R<sup>a</sup> and R<sup>b</sup> indicate the number of mmols of Al per gram of titanate ratios in the starting solution and in the precursors after the exchange reaction, respectively. Values between parentheses correspond to the molar ratios of Al/Ti.  
<sup>c</sup>m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>

る。合成の詳細は、文献5)に記載してある。

本共沈法では、R 値(チタン酸単位重量当たりの Al モル数)や pH が重要なパラメータであった。図6に、R 値を変えた場合の生成物の X 線粉末回折図を比較してある。主要な生成物は層間距離2.6nm と1.6nm の相である。1.6nm 相は事前架橋法で合成できた相と同じであり、本共沈法でも合成できることは興味深い。一方、2.6nm 相は新しく、Al<sub>13</sub>架橋型層状物質でこのような大層間距離を有する物質が報告された例はない。この物質の実態として二つの場合が考えられる。一つは、TBA と Al<sub>13</sub>の両者が層間に共存する場合、他は多量の Al ポリ水酸化陽イオンが包接された場合である。熱分析及び化学分析等の結果、大きな層間距離は後者の原因によると判断された。新物質は、前節で記述した Al<sub>13</sub>架橋型チタン酸と比較して構造と組成の面から二つの特徴を示す。第1は2.6nm の層間距離に関してである。H-Ti 無水物の層間距離0.66nm であるので、新物質の正味の層間膨張は1.94nm であり、前節の Al<sub>13</sub>架橋型チタン酸の場合の二倍強に達する。第2点は、Al の含有量が前節 Al<sub>13</sub>架橋型チタン酸のほぼ二倍に達することである。化学分析に基づけば、新物質の化学式として (Al<sub>13</sub>)<sub>0.22</sub>Ti<sub>1.83</sub>□<sub>0.17</sub>O<sub>4</sub>·2.88H<sub>2</sub>O が想定される。因みに前節 Al<sub>13</sub>架橋型チタン酸ではほぼ (Al<sub>13</sub>)<sub>0.11</sub> である。以上のことから、新物質は層間に Al<sub>13</sub>イオンを二重層で包接すると考えられる。類似の Al ポリ水酸化陽イオンとしては Nazar ら<sup>9)</sup>が報告した Al<sub>24</sub>O<sub>72</sub>があるが、生成条件の顕著な違いや大きさの有為な差(1.4 nm/1.94nm)を考慮すれば、異なる化学種と判断できる。

Al<sub>13</sub>イオンの電荷は一般的には7+と言われているが、上記の新物質の化学式に従えばその電荷は3.2+となるが、類似のことが Al<sub>13</sub>を包接した粘土鉱物でも見出されている。このような電荷の変化は、層間で隣接する

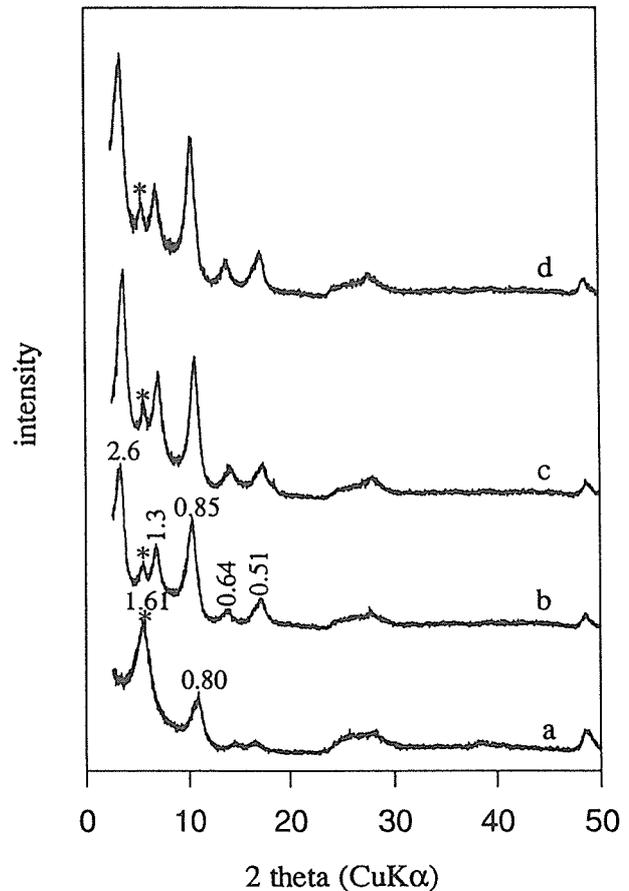


Fig. 3.6 Powder X-ray diffraction patterns of products prepared with different Al(mmol)/titanate(g) ratios. (a) 8(mmol/g), (b) 16, (c) 32 and (d) 40, and (\*) indicates monolayer Al<sub>13</sub>-pillared titanate.

Al<sub>13</sub>イオン間の縮合などによる安定化で説明できる。一例を挙げると、相隣る二つの Al<sub>13</sub>が八面体の複数個の頂点を共有し、両イオンが酸素で橋渡しされた形態が考えられる。例えば、八面体の隣接する二つの頂点が共有され、さらに3+の電荷を与える場合として [AlO<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>24</sub>O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup>の化学式が予測できる。Al<sub>13</sub>の包接は不可逆的で、二重層 Al<sub>13</sub>架橋型チタン酸を80°C

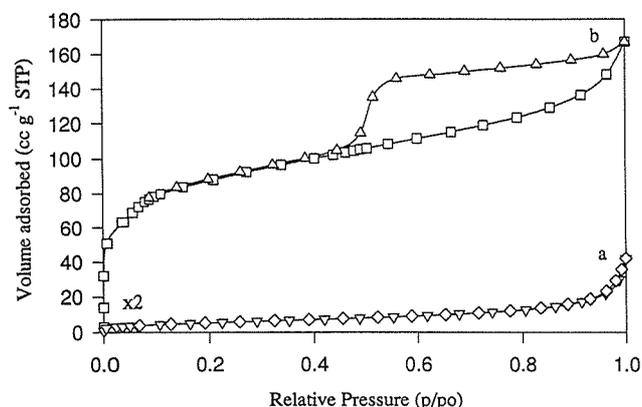


Fig. 3.7 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of H-Ti and a calcined material at 500°C of doublelayer Al<sub>13</sub>-pillared titanate by exfoliation route. (a) H-Ti and (b) doublelayer Al<sub>13</sub>-pillared titanate calcined at 500°C

で一晩水酸化ナトリウム水溶液中で処理しても層間距離に変化はなかった。

### 3. 3. 2 二重層 Al<sub>13</sub>層間架橋型チタン酸塩の熱安定性と細孔特性

二重層 Al<sub>13</sub>架橋型チタン酸は、大気中で熱処理すると層間距離が2.6nm から2.4nm に縮まるが、その架橋構造は600°C程度まで維持される。層間収縮は加熱による Al ポリ水酸化陽イオンの脱水酸基により、架橋材は約600°Cで崩壊し、酸化チタンと α-アルミナの結晶化が始まる。二重層 Al<sub>13</sub>架橋型チタン酸は非常に大きく層間が拡張されており、層間多孔体としての機能が期待される。図7に、500°Cで熱処理し依然架橋構造を維持する焼成物に関して測定した窒素吸脱着等温線を、H-Ti のそれと比較して示す。H-Ti は無孔性を呈する一方、当該焼成物の吸着等温線はII型の特徴をもち、さらにスリット形の細孔の存在を示唆するヒステリシスループを呈している。R=16, 80°Cで合成した二重層 Al<sub>13</sub>架橋型チタン酸及びそれを300~850°Cで熱処理した焼成物の比表面積及び細孔容積を表2にまとめた。熱処理していないものでも水素型に比べ比表面積及び細孔容積が非常に大きくなっていることが分かる。また、焼成物では比表面積及び細孔容積がそれぞれ300m<sup>2</sup>/g, 0.25mL/g に達し、前者で架橋型粘土材料の約30~50%, 後者で25%程度になっている。500°Cで焼成したも

Table 3.2 Specific surface areas and pore volumes of the materials obtained by calcining doublelayer Al<sub>13</sub>-pillared titanates at various temperatures(°C).

Precursor	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore volume*
S-1680(25)	137	0.171
S-1680(300)	300	0.250
S-1680(500)	310	0.252
S-1680(600)	292	0.252
S-1680(750)	107	0.221
S-1680(850)	21	0.182

\* mL (Liquid nitrogen) g<sup>-1</sup>

のでは、メソポア領域の4nm 近傍に優れた単分散性の細孔径分布を示す。細孔特性及び固体酸性の詳細については、文献10)に記載した。

#### 参考文献

- 1) T. J. Pinnavaia, Science Vol.220, 4595(1983).
- 2) M. W. Anderson and J. Klinowski, Inorg. Chem. 29, 3260 (1990).
- 3) F. Kooli, T. Sasaki and M. Watanabe, Micro. & Mesoporous Materls. 28, 495(1999).
- 4) F. Kooli, T. Sasaki, M. Watanabe, C. Martin and V. Rives, Langmuir 15, 1090(1999).
- 5) F. Kooli, T. Sasaki and M. Watanabe, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 211(1999).
- 6) F. Kooli, T. Sasaki, V. Rives and M. Watanabe, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 549, 79(1999).
- 7) K. Peeters, P. Grobet and E. F. Vansant, J. Mater. Chem. 6, 239(1996).
- 8) T. Sasaki and M. Watanabe, J. Am. Chem. Soc. 120, 4682 (1998).
- 9) L. F. Nazar, S. W. Liblong and X. T. Yim, J. Am. Chem. Soc. 113, 5889(1991).
- 10) F. Kooli, et al., to be submitted.

## 第4章 層状チタン酸化物の圧力誘起層間反応

### 4.1. はじめに

層状物質や微小空間を構造的に持つ物質（ゼオライトなど）は、その表面の化学的特性や広い表面積を利用し、触媒や吸着剤などの用途で、古くから工業的利用がなされてきた。近年は、層間での光化学反応などを用いた機能材料の研究も行われている。そのような機能性を付与する方法として、イオン交換、インターカレーションなどによる層間修飾がある。これらはホストとなる層状物質へゲスト種を包接させる、いわゆるホスト・ゲスト反応であり、得られる化合物を複合体ないし層間化合物と呼ぶ。ホストとゲストの組合せにより多様な化合物が考えられること、また全反応系の熱平衡を活用するような高温固相反応法とは異なり、反応系の局所的な熱平衡過程を経て新規物質を合成できることなどから、この反応に関する研究は「ソフト・ケミストリー」という名称で注目される分野のひとつとなっている<sup>1)</sup>。

このホスト・ゲスト反応は、通常、常圧において室温、ないし数百°Cまでの条件で、水溶液中や有機溶媒中で行われる。反応の駆動力は酸化還元などを利用することもあるが、ホストとゲストとの電気的な相互作用と拡散に依拠する場合が多い。その意味では、物質の多様性に比較して、反応場を作り制御できる条件は多いとは言えない。

物質反応に対する外的制御には、状態のパラメーターである温度と圧力を変えることで反応をコントロールするのが、初歩的なアプローチである。しかし、温度の上昇は、ゲストの脱離やホスト構造の崩壊などをもたらす。ホスト・ゲスト反応においては有効なパラメーターとはなりにくい。一方、圧力は原子間距離を縮め、弱いファンデルワールス力や分子間静電引力から強いイオン結合・共有結合に至るまで、圧力レベルに従って、相互作用を引き起こすことが可能である。そのため、局所的な反応過程を経て新規物質を生成するホスト・ゲスト反応において、圧力印可は有効であると考えられ、反応場の条件を拡大し得ると考えられる。

このような観点に基づく圧力誘起層間反応についての概念図を、図1に示す。高圧力の印加は、常圧では起こらないゲスト種のホスト層間への包接（圧力誘起

インターカレーション）や、包接されたゲストの構造や配置の変化（圧力誘起相転移）などにより、新規複合体が合成できる可能性がある。水熱反応を除けば、このような視点からの物質合成・材料研究は、化学分野からも高圧力科学分野からもあまりアプローチがなかった。従って本研究は、ソフト・ケミストリー研究と高圧力物質合成研究との双方への、新たな物質合成プロセスの提起という意味を持つ。

### 4.2 高圧力下における層状複合体の挙動に関する既往の研究

ここでは、様々な観点から行われた、高圧力下における層状複合体等の構造変化・合成に関する既往の研究について概観する。

高圧下での挙動に関する研究が最も行われてきたのは、黒鉛層間化合物 (GIC) である。アルカリ金属・アルカリ土類金属イオンの GIC は、圧力に伴ってゲストの層間での配列が変化し (Order-disorder)、層に垂直な方向にはゲストが存在する層としない層とが周期的に積層する、いわゆるステージングを起こす (図2)<sup>2)</sup>。また、臭素分子をゲストとした GIC については、分子と黒鉛層とのなす角度が圧力とともに変わるという構造変化について、報告がある<sup>3)</sup>。これらは、ホストの層構造を保ったままゲストが再配列したもので、広い意味での圧力誘起相転移と言うことができる。高圧下で黒鉛がゲストを取り込み、GIC を合成する報告もいく

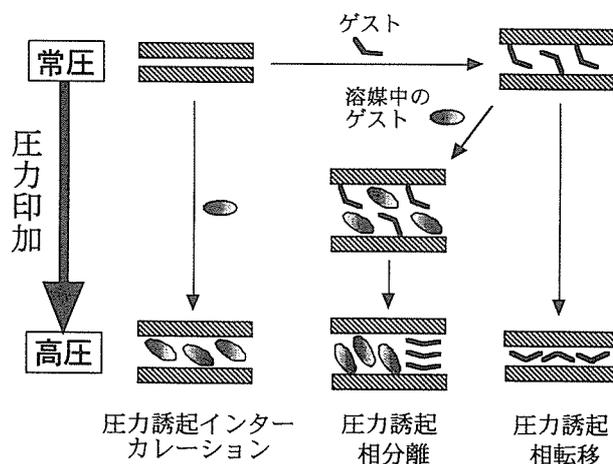


Fig. 1 Schematic models of pressure-induced interlayer reactions.

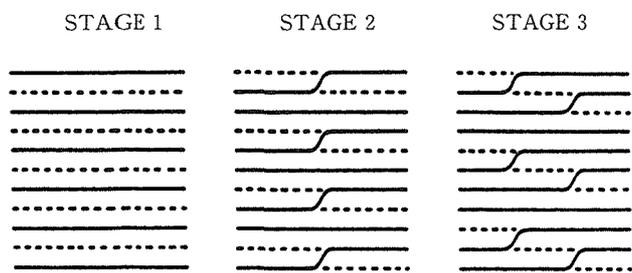


Fig. 2 Staging in graphite intercalation compounds (schematic). Solid lines represent carbon layers and broken lines, intercalant layers<sup>2)</sup>.

つかない<sup>4-6)</sup>。これは圧力誘起インターカレーションと呼ぶべきものであるが、これについては、実際にインターカレーションが起きていることを直接証明するキャラクタリゼーションが不十分で、決め手にやや欠けるところがある。

層状硫化物では、ピリジン/MnPS<sub>3</sub>複合体について、Matsuzaki ら<sup>7)</sup>が高圧下での赤外吸収とラマン散乱を測定し、約 2 GPa で層間のピリジンが再配列をする相転移があると報告している。

粘土鉱物では、高圧力下での膨潤や複合体の生成に類する報告がある。Wada ら<sup>8,9)</sup>によれば、水を包接したカオリナイトや Na-バーミキュライトは、常圧でも水、メタノール、エタノールなどが層間に入って膨潤するが、圧力はそれを促進すると報告した。Smalley ら<sup>10)</sup>は、n-ブチルアンモニウムとバーミキュライトの複合体は結晶相と浸透性膨潤ゲル相とを持ち、その境界は温度・圧力に依存することを示し、圧力温度相図を報告している。

高圧力下における層状複合体に関する既往の研究は、以上のような例にほぼ限られており、非常に限定された物質系についてしか報告されていない<sup>11)</sup>。しかもその多くは圧力誘起による構造変化についてのもので、複合体の高圧力合成という報告は極めて少ない。また、常圧でホスト・ゲスト反応に関する研究が盛んに行われているチタン酸塩やリン酸塩などの層状酸化物複合体については、これまでほとんど報告がない。

本研究では、圧力というパラメータが、層状物質における層間反応に対していかなる寄与をし得るのかを明らかにするところから始められた。対象物質としては、常圧での研究が多い層状酸化物、とりわけ組成に応じて様々な層状構造をとりうるチタン酸化物とその複合体に注目した。まず、いくつかの層状チタン酸化物複合体について高圧力下での構造変化を見ることで、層間ゲストの圧力印加効果に関する基礎的な情報を得

るとともに、さらに新規複合体の高圧力合成を試みた。

#### 4. 3 層状チタン酸化物複合体の常圧合成

チタンとアルカリ金属との複合酸化物のうち、一般式 A<sub>2</sub>O·nTiO<sub>2</sub> (A: アルカリ金属, 1 ≤ n ≤ 9) で表される化合物は、その多くが TiO<sub>6</sub>八面体の連鎖構造を骨格とした、層状 (2 ≤ n ≤ 5) あるいはトンネル状 (n ≥ 6) といった様々な大きさの空間を有する構造をとる<sup>12)</sup>。またチタンの一部を価数の異なる金属で置換することにより、ステップのない二次元平面による層状構造をしたレピドクロサイト型チタン酸化物を得ることがができる<sup>13)</sup>。これらのチタン酸化物は、イオン導電体、耐熱材料、イオン交換体、触媒担体等の用途に研究・開発が行われ、実用化されているものもある。また、この物質群が持つ構造の多様性は、ホスト・ゲスト反応を研究する際に、非常に興味を引くところとなっている。

高圧力下での層間反応に関する研究を進めるに当たっても、このような多様な構造をとるチタン酸化物群を対象にすることは、その展開を期待する上で適当である。本研究では、最も単純な平面層状構造を持つレピドクロサイト型チタン酸化物<sup>14)</sup>から研究を始めた。用いた試料は、ニッケルを固溶したレピドクロサイト型チタン酸化物とそこから誘導される複合体である。それらの合成法<sup>15)</sup>を、以下簡単に示す (図 3)。

初めに通常の固相反応法を用いて、K<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>を合成した (層間イオンがカリウムであることから、これをカリウム型と呼ぶ)。この物質は、図 4 に示すような層状構造を持ち、Ni<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub><sup>0.8-</sup>平面層間に、カリウムイオンが図中の K<sup>+</sup>サイトの 8 割を占有して、電荷のバランスを保っている。

カリウム型チタン酸化物を 1000 mol/m<sup>3</sup> の塩酸中で攪拌すると、カリウムイオンと水素イオンがイオン交換するとともに、水分子が層間に入る。これを濾過後回収すると、H<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O という組成式で示される交換体が得られる<sup>16)</sup> (これを水素型交換体と呼ぶ)。層間の水分子はその 8 割が水素イオンと結合し、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> になっていると考えられる<sup>17)</sup>。

これをさらにアミンの水溶液などで処理すると、層間にアミン分子がインターカレートし、アミン複合体が生成する<sup>18)</sup>。ここでは、最も構造が単純で、層状物質へのインターカレーションの実験に多用される飽和鎖状アルキルアミンを用い、炭素数の異なる鎖状アルキルアミン複合体を合成した。1000 mol/m<sup>3</sup> のアミン水溶液中に水素型交換体を投入して振とうし、濾過、放乾して、アミン複合体を得た。得られた複合体の一般的

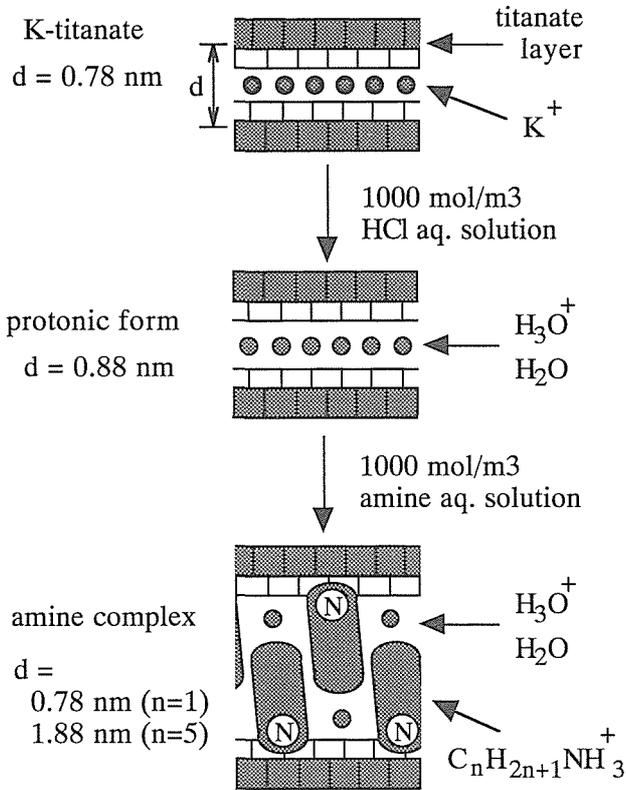


Fig. 3 Synthesis process from  $K_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{1.6}O_4$  (K-titanate) to protonic form and then amine complex.

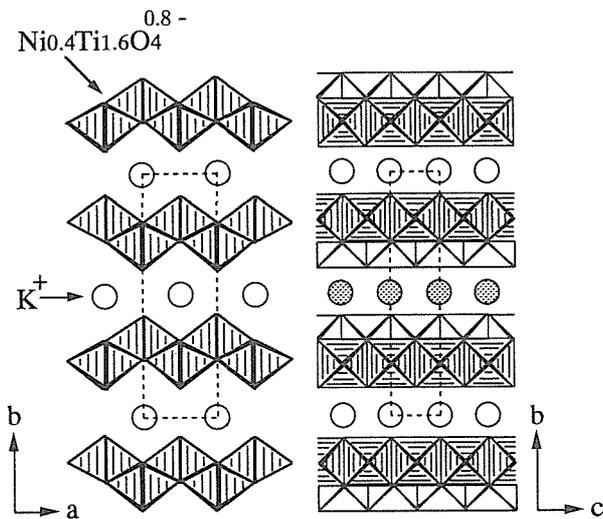


Fig. 4 Crystal structure of K-titanate with a lepidocrocite-type structure. The unit cell is shown by broken lines.

な化学式は、 $(C_mH_{2m+1}NH_2)_xH_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{1.6}O_4 \cdot nH_2O$  となる。ゲストとしてアミンと水が層間に存在するが、その状態については、未だ明らかではない。これまでの層状硫化物複合体に関する研究<sup>18)</sup>をもとに類推すれば、アミン  $C_mH_{2m+1}NH_2$  は、アンモニウムイオン  $C_mH_{2m+1}NH_3^+$  となって水分子と溶媒和し、層間に包接していると考えられる。鎖状アミン分子の炭素数と層間距離と

の関係は図5のようになり、炭素数  $m$  が 0~3 までと 4 以上とでは、異なる直線上に乗っていることが分かる。本実験では、異なる直線上にある二種類、メチルアミン ( $m=1$ ) とペンチルアミン ( $m=5$ ) のアミン複合体を準備した。

これらの層状チタン酸化物及びその複合体の結晶学的データを表1に示す。格子定数のうち、 $a$  および  $c$  軸長がほぼ一定であることは、チタン酸化物ホスト層が、この一連の処理で変化していないことを反映している。それに対し、層間のイオン・分子が変わると層間距離の異なる複合体となり、 $b$  軸長が変化する。高圧力下においても、このホスト層の層間距離の変化を追うことで、層間ゲストの相転移や反応などの変化を間接的に知ることが出来る。

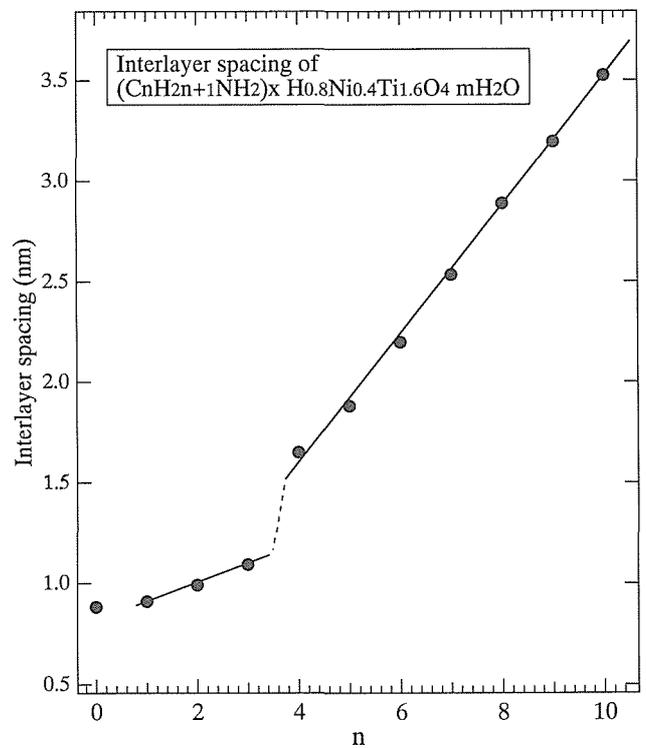


Fig. 5 Relationship between interlayer spacings of alkylamine-titanate complexes and number of carbon atoms in alkyl-chains.

Table 1 Crystallographic data of three kinds of lepidocrocite-type layered titanate.

titanate	lattice type	a (nm)	b (nm)*	c (nm)
K-titanate	C	0.3856(5)	1.560(2)	0.2975(5)
protonic form	I	0.3797(1)	1.758(1)	0.2994(1)
pentylamine complex	I	0.3796(1)	1.752(1)	0.2992(1)
pentylamine complex	C	0.3825(1)	3.760(3)	0.2979(2)

\* twice the basal spacing.

4. 4 水素型交換体の圧力誘起相転移

4. 4. 1 高圧下粉末 X 線回折<sup>20)</sup>

高圧力下での層状チタン酸化物の構造変化については、ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) と粉末 X 線回折を組み合わせ、直接観察により調べた。DAC 内と高圧下 X 線回折実験の模式図を図 6 に示す。先述のように合成された層状チタン酸化物を DAC 中に導入し、圧力媒体には精密分析用メタノール、エタノールないしそれらの混合液 (体積比 4 : 1) を必要に応じて使い分けた。X 線源には、18kW 回転陰極による Mo K $\alpha$  線を黒鉛単結晶でモノクロ化して用いた。回折線はイメージング・プレートにより測定、解析した。圧力測定には通常ルビー蛍光法を用いた。

まず、固相合成したカリウム型チタン酸化物の高圧下での構造変化を調べた。回折パターンの変化と格子定数変化をそれぞれ図 7 及び図 8 に示す。8.5GPa までの圧力範囲において、対称性の変化を含め構造変化は認められず、格子定数もほぼ単調に減少した。層面内の格子定数 *a*, *c* の変化に比較して、層間距離の変化を

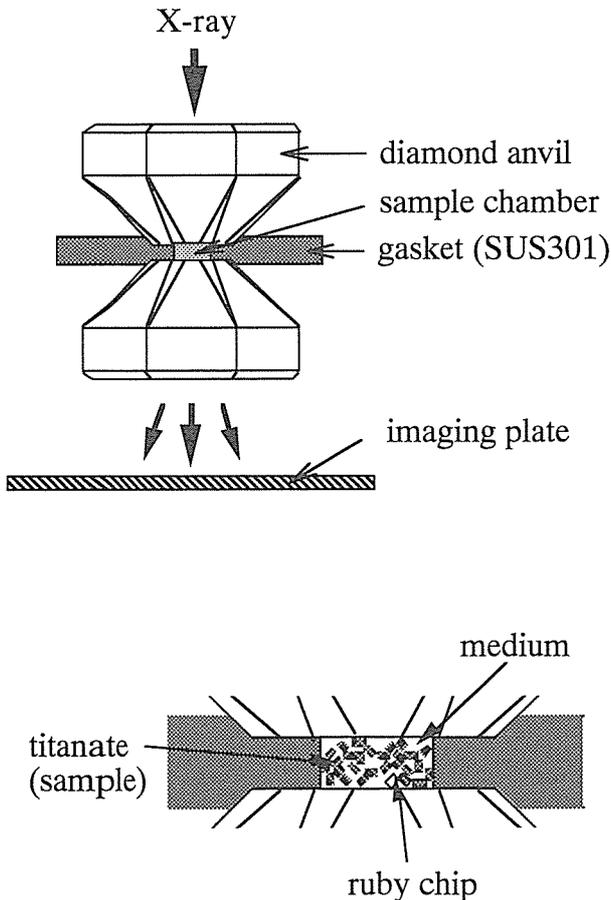


Fig. 6 Schematic diagram of a high-pressure X-ray diffraction system and a sample assembly in a diamond-anvil cell.

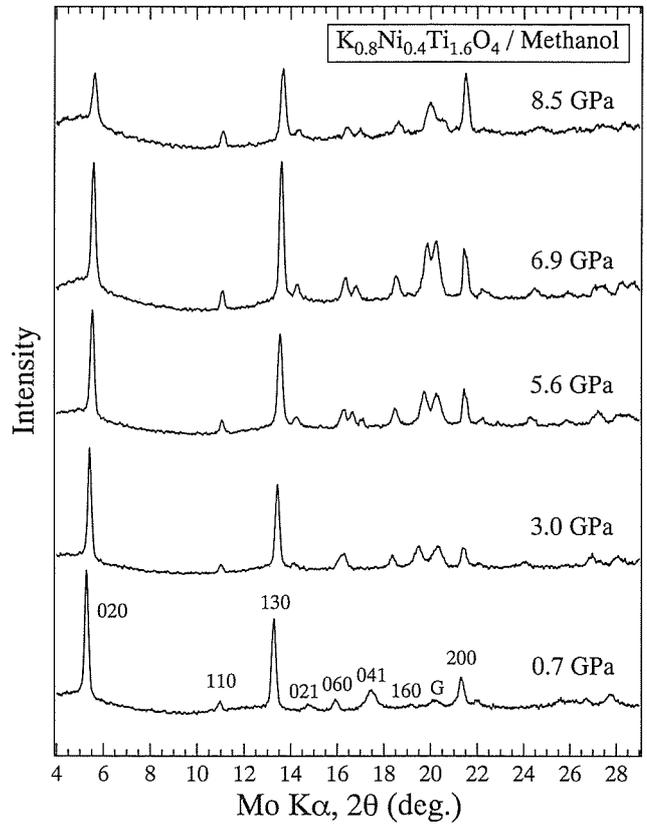


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of K-titanate in methanol medium in the course of compression.

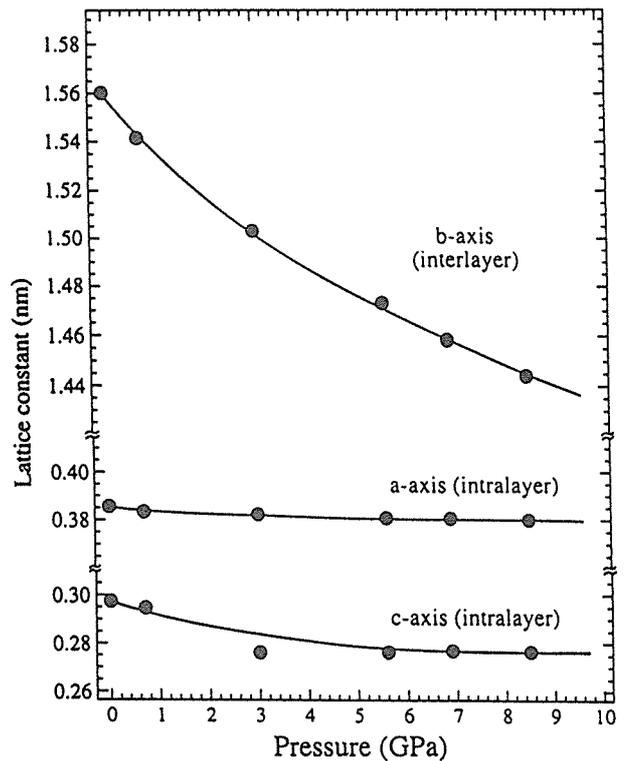


Fig. 8 Pressure dependence of the lattice parameters of K-titanate in a methanol medium.

表す  $b$  軸長の変化は大きく、層間が選択的に圧縮を受けることが示されている。

次に、水素型交換体の回折パターンの変化を図9に示す。大きな構造変化は見られず、基本的な層状構造は維持されていることが分かる。しかし、1.6GPaを越えた圧力下では、高次の反射ピークがブロードになり、斜方晶系である結晶構造の対称性に圧力印加の影響が起こりつつあることも示している。このような回折パターンは、圧力上昇に伴ってブロード化をさらに起こしつつ、少なくとも7.6GPaまで続いた。

このXRDパターンから求めた水素型交換体の  $b$  軸長の圧力依存性を図10に示す。カリウム型の変化と異なり、1.6GPa付近で変曲点が現れ、層間距離の急激な減少が見られた。この圧力は室温の水が固相VI、さらに固相VIIへ相転移する圧力（それぞれ約1GPa, 約2.1GPa）に近いことから、ホスト層と層間オキソニウムイオンないし水分子の水素結合の状態が変化したのではないかと推測される。すなわち、層間のゲストの再配列による、広義の圧力誘起相転移が起こっていると考えられる。

この相転移が層間ゲストの再配列であるとするれば、圧力媒体の違いによる静水圧性の影響は少ない。そこで、これをあらかじめ把握しておくために、赤外吸収測定用の粉末 KBr を圧力媒体に用いた場合と、圧

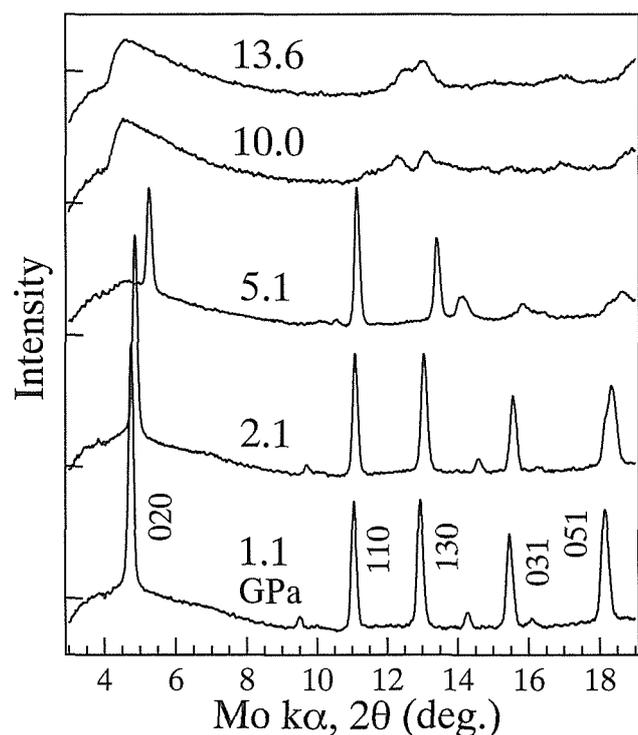


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of protonic form in methanol medium in the course of compression.

力媒体なし（試料のみ）の場合についても、X線回折測定を行った。圧力媒体がメタノール（液体）、KBr（固体）、圧力媒体なしの順に、静水圧性は悪くなると考えられる。KBrを用いた場合は、メノー乳鉢で微粉碎後110°Cで十分乾燥したKBrを、体積比で約1/10の試料と機械的に混合し、そのままガasketの穴に入れた。KBrは、実験中約2GPaでNaCl型からCsCl型へと相転移を起こしたが、それによる試料への影響は見られなかった。

それらのX線回折測定から求められた層間距離の変化を、メタノールの場合と併せて図11に示す。これによれば、メタノール中約1.6GPaで見られた相転移は、いずれの場合も起こることが分かった。しかし、転移圧力は圧力媒体に依存し、KBr中では約1.5GPa、圧力媒体なしでは約0.9GPaで現れた。これは、静水圧性が悪くなるに伴い、相転移圧力が低くなることを示しており、層に平行な方向への剪断応力が層間のオキソニウムイオンや水分子の再配列を促進していると考えられる。とりわけ圧力媒体がない場合は、初期的な層間距離の減少が顕著に起こっており、回折パターンのブロードニングも顕著である。

#### 4.4.2 高圧下ラマン散乱測定

水溶液や有機溶媒中で合成される複合体には、その合成時に、ゲストの包接と同時に一定量の水や溶媒を取り込むものが少なくない。従って、高圧下における

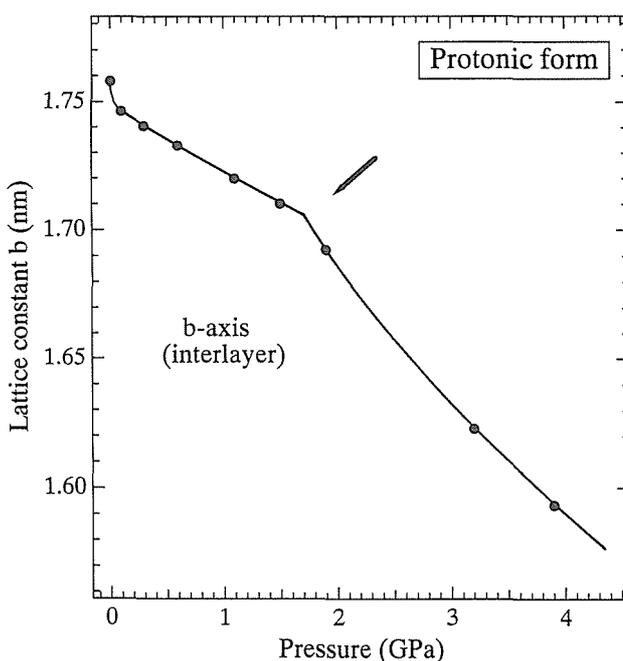


Fig. 10 Pressure dependence of the lattice parameters  $b$  of protonic form in a methanol medium.

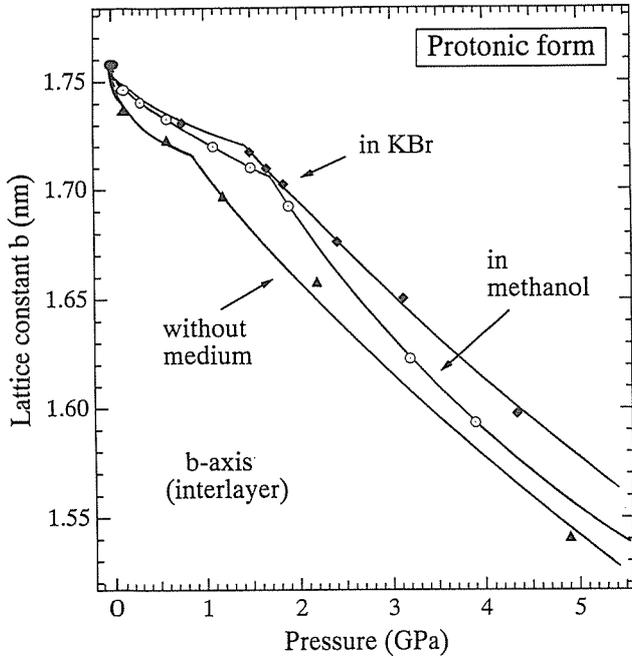


Fig. 11 Comparison of pressure dependence of the lattice parameters  $b$  of protonic form in some media.

層間分子、とりわけ水分子の挙動に関する把握は極めて重要である。この現象を明らかにするためには、X線回折によるホスト構造の変化を見ているだけでは不十分であり、分光学的手法等によりゲスト分子の挙動を直接観察する必要がある。そこで、Ar<sup>+</sup>レーザーを光源とした高圧下ラマン散乱測定を行った。

本実験では、ラマン散乱測定装置 (Jobin-Yvon/愛宕物産製 T64000) により、顕微ラマン散乱測定を行った。光源には、Ar<sup>+</sup>レーザーの緑色線 (波長514.5nm) を用いた。粉末状の測定試料は、スチール製試料ホルダー上に分散して水平ステージに乗せた。顕微鏡を介して試料に10mWの入射レーザー光 (ビーム径約1 $\mu$ m) を照射し、散乱光は後方で集光した (180°後方散乱)。スペクトルは、入射スリット幅を200 $\mu$ mとしたシングル・モノクロメーターで分光し、CCDを用いて観測した (波数分解能2 $\text{cm}^{-1}$ )。

#### 4. 4. 2. 1 ラマン・ピークの帰属

ラマン散乱では、低波数側 (約100-1000 $\text{cm}^{-1}$ ) にホスト構造に起因するスペクトル、高波数側 (約1000-4000 $\text{cm}^{-1}$ ) に層間ゲストに起因するスペクトルが現れるため、ホストとゲストの挙動変化について同時に観察することができるという利点がある。しかし、無機化合物のラマン・スペクトルは典型例を除きデータベース化されておらず、本研究で用いたようなレピドクロサイト型チタン酸化物のスペクトルについては、ピー

クの同定が行われていない。そこで本研究では、同じレピドクロサイト型構造をとる類似のチタン酸化物のラマンスペクトルを比較することにより、あらかじめラマン・ピークに関する大まかな帰属を推定した上で、高圧下でのスペクトル変化について観察した。

まず、同一ホスト・異種ゲストの場合について観察した。先述のカリウム型は、Ni<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub><sup>0.8-</sup>平面層の層間にK<sup>+</sup>を持っていたが、K<sup>+</sup>の代わりにRb<sup>+</sup>を持つもの (ルビジウム型)、Cs<sup>+</sup>を持つもの (セシウム型) を同様に固相合成した。これらは、ゲストイオンの量がやや異なるが、これはイオン半径と層間に入り得るイオン量の兼ね合いによるもので、電荷のバランスはホスト層中のNiの置換量で補われている。これらゲストイオンが異なるレピドクロサイト型チタン酸化物について、常圧でラマン散乱測定を行った結果を図12に示す。カリウム型、ルビジウム型およびセシウム型は、810 $\text{cm}^{-1}$ 付近の強いピークにごくわずかの位置のずれが見られるが、ほぼ同様のスペクトルを示している。それに比べて水素型交換体は全体にスペクトルがブロードとなっており、とりわけ600-1000 $\text{cm}^{-1}$ のスペクトル形状は他と異なる。すなわち、ゲストがアルカリ金属イオン

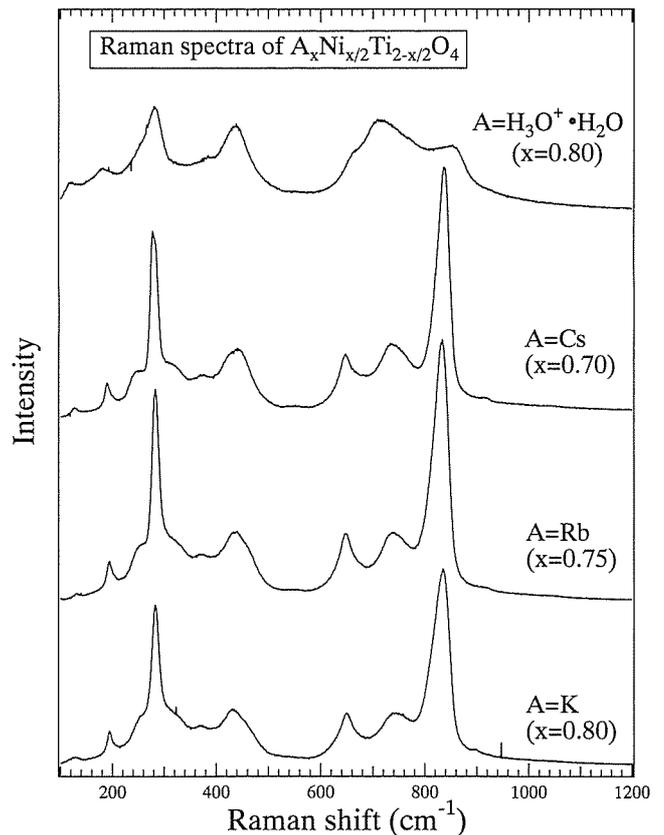


Fig. 12 Raman spectra of Ni-doped lepidocrocite-type titanates accommodating various guests at ambient pressure.

である場合とオキソニウムイオン（及び水分子）である場合との違いが、 $600\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ に顕著に現れていることを示している。また高波数領域について言えば、水素型では、 $3000\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ 付近に-OH伸縮に起因すると見られるブロードなピークが現れたが、カリウム型、ルビジウム型およびセシウム型は、その領域にピークは見られなかった。

次に、異種ホスト・同一ゲストの場合について観察した。すなわち、同じレピドクロサイト構造でありながら、固溶している遷移金属種が異なる化合物（異種ホスト）についてラマン・スペクトルの差異を調べた。先の層状チタン酸化物に固溶していたNiの代わりに、Fe, Co, CuないしZnが固溶したもの、さらにそのサイトが欠陥となったもの、計6種のレピドクロサイト型チタン酸化物について測定した。層間ゲストはいずれも $\text{Cs}^+$ であるもの（セシウム型）を用いた。その結果、いずれも $2000\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ にピークは見られず、低波数側のみスペクトルが現れた（図13）。欠陥型を除けばいずれも大まかなスペクトル形状は類似しているが、同一

ホスト・異種ゲストのスペクトル（図12）に比較して、その差が顕著であることが分かる。これは、図13に表示された $100\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ のスペクトルが、基本的に全てホスト構造に起因したものであることを示している。

以上の2つの比較から、レピドクロサイト型チタン酸化物のラマンスペクトルについて言えることは、以下の3点である。

- (1) 低波数側の $100\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ には、ホストに起因するスペクトルが現れる。
- (2) そのうち $600\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ については、ゲストの違いにも大きな影響を受ける。
- (3) 高波数側 $2000\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ には、ゲスト内の振動に起因するスペクトルが現れる。水素型の $3000\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ 付近には-OH伸縮に起因するピークが見られる。

すなわち、水素型交換体の圧力誘起相転移に関して、層間ゲストであるオキソニウムイオンと水分子の挙動を観察するに当たっては、そのゲスト自体の構造については $3000\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ 付近の-OH伸縮ピークに注目し、ゲストとホスト層との相互作用は $600\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ のスペクトルを見ればよい、とすることができる。

#### 4. 4. 2. 2 水素型交換体の高圧下ラマン散乱測定

高圧下での水素型交換体のラマンスペクトルを測定し、スペクトルに関する上記の大まかな帰属に基づき、圧力誘起相転移に関する考察を行った。DACは散乱光を効率よく集光するために、開き角の大きな台座を持つDACを用いて測定した。アンビル材ダイヤモンドは、I a型およびII a型天然ダイヤモンドの中から、ラマン測定の際にバックグラウンドとなる蛍光の少ないものを選択して用いた。DAC内の構成はX線測定にほぼ同様であるが、圧力媒体からの蛍光が測定を妨げる場合があるため、圧力媒体を用いない測定をまず行った。

図14は、圧力媒体を用いずに測定した、各圧力における水素型交換体のラマン・スペクトルである（昇圧過程）。 $1330\text{cm}^{-1}$ 付近、 $2200\text{-}2700\text{cm}^{-1}$ のピークは、それぞれアンビル材ダイヤモンドのfirst peak, second peakである。この試料構成では先述の圧力誘起相転移が約 $0.9\text{GPa}$ で起こっているはずであるが、見かけ上は大きなスペクトルの変化は見られない。

そこでラマン・ピークの圧力依存性を詳細に検討するために、低波数側（ $100\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ ）のピークを図15のように7つのピーク（図中のA~G）に分離して、そのピーク位置の圧力変化を見た。ピーク分離では、ベースラインのほかピーク位置、半値幅、積分強度を変

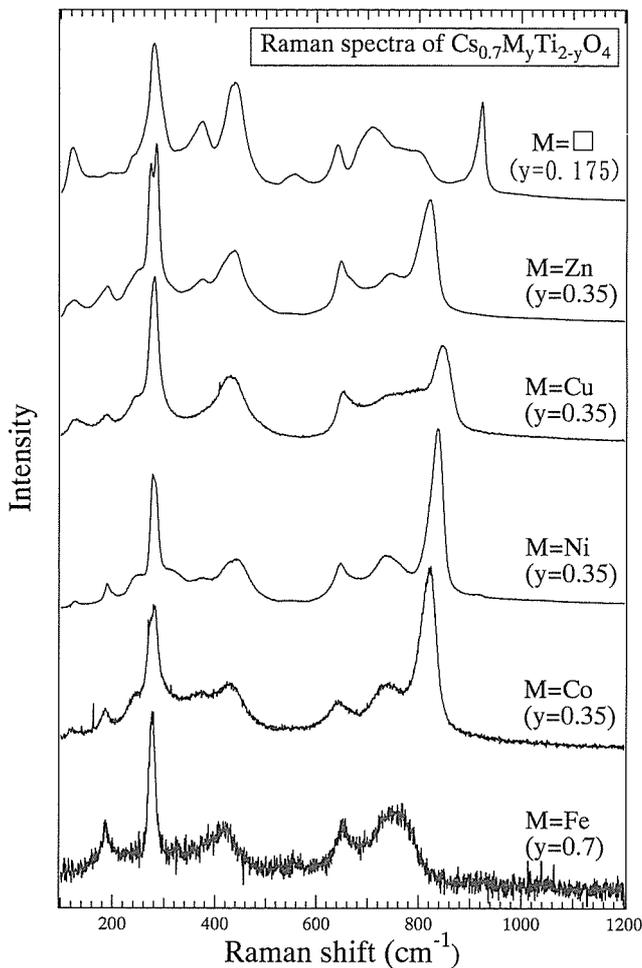


Fig. 13 Raman spectra of lepidocrocite-type Cs-titanates doped various transition metals at ambient pressure.

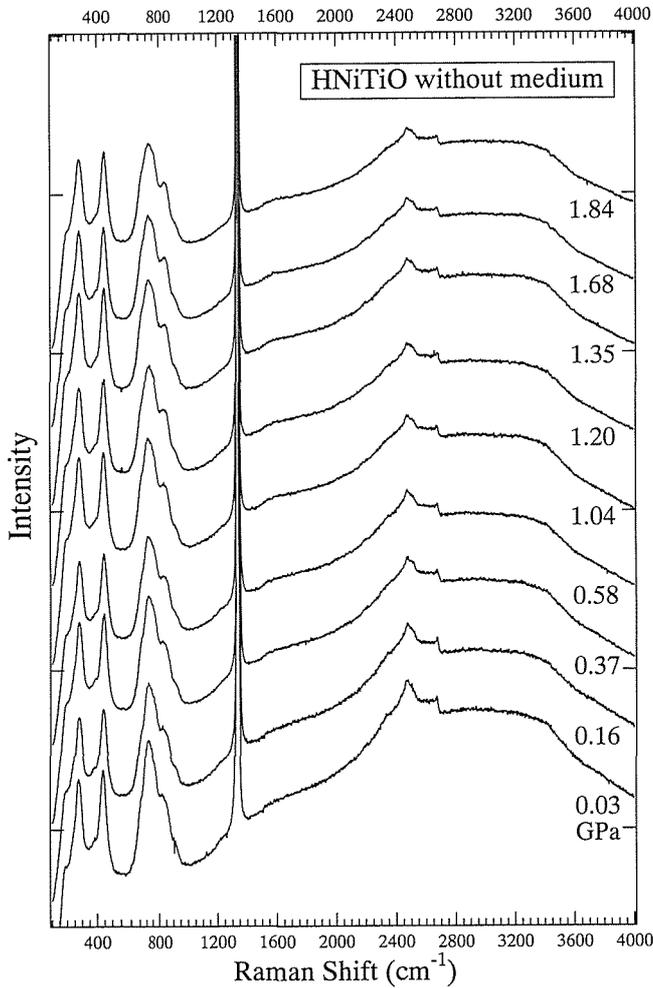


Fig. 14 Raman spectra of protonic form without medium in the course of compression.

数とし、Pearson VII関数を用いてプロファイル・フィッティングを行った。なお、ピークを7本で分離したのは、見かけ上のスペクトル形状から判断された最小必要数であり、物理的な裏付けを根拠にしているわけではない。

ピーク分離の結果、ピーク A および B は、圧力変化にほぼ比例してピーク位置が高波数側にシフトしたが、ピーク C~F は、相転移が起こった約0.9GPa の前後で、ピーク位置の圧力依存性に大きな違いがあることが分かった(図16)。このピーク C~F は、先述の常圧における各種レピドクロサイト型チタン酸化物のラマン・スペクトルの比較から、基本的にはホスト構造に起因するが、層間ゲストにより大きく変わるピークであることが分かっている。0.9GPa 以上では、A, B 同様に圧力にほぼ比例して高波数側にシフトしており、単純な圧縮になっていると考えられる。これに対し0.9GPa 以下の圧力では、増減が一様でなく、しかも大きなピークシフトが起こっており、層間ゲストの状態変化が

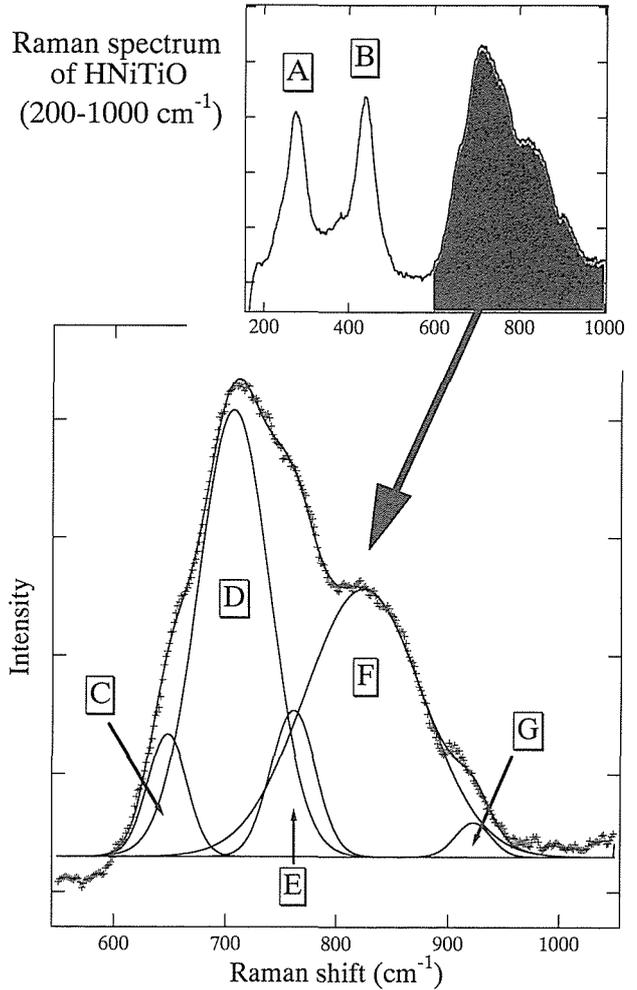


Fig. 15 Peak deconvolution in Raman spectrum of protonic form by profile fittings.

0.9GPa 以上とは異なることを示している。これは、圧力媒体がない場合は約0.9GPa でゲストの再配列による圧力誘起相転移が起こるとい、粉末 X 線回折の結果に対応している。また、ピーク位置の連続的な変化は、加圧初期から層間距離が著しく減少し始めているという X 線回折の結果と対応している。このようなピーク位置の変化は、とりわけピーク F に顕著である。

このラマン・ピーク位置の圧力変化をより明確に確認するために、圧力媒体にメタノールを用い、静水圧性の高い条件でのラマン測定を行った。同様にスペクトルのピーク分離を行い、特徴的だったピーク A, B, F のピーク位置を圧力に対してプロットしたのが、図17である。やはりピーク A, B の変化は一定割合で高波数側にシフトしているが、今度はより顕著にピーク F のシフトが観測された。シフトする圧力約1.4GPa は、X 線測定により観測された転移圧力約1.6GPa に近く、格子振動の変化をみるラマン散乱が X 線回折よりも早めに相転移の開始を観測できるという特性を考えれば、

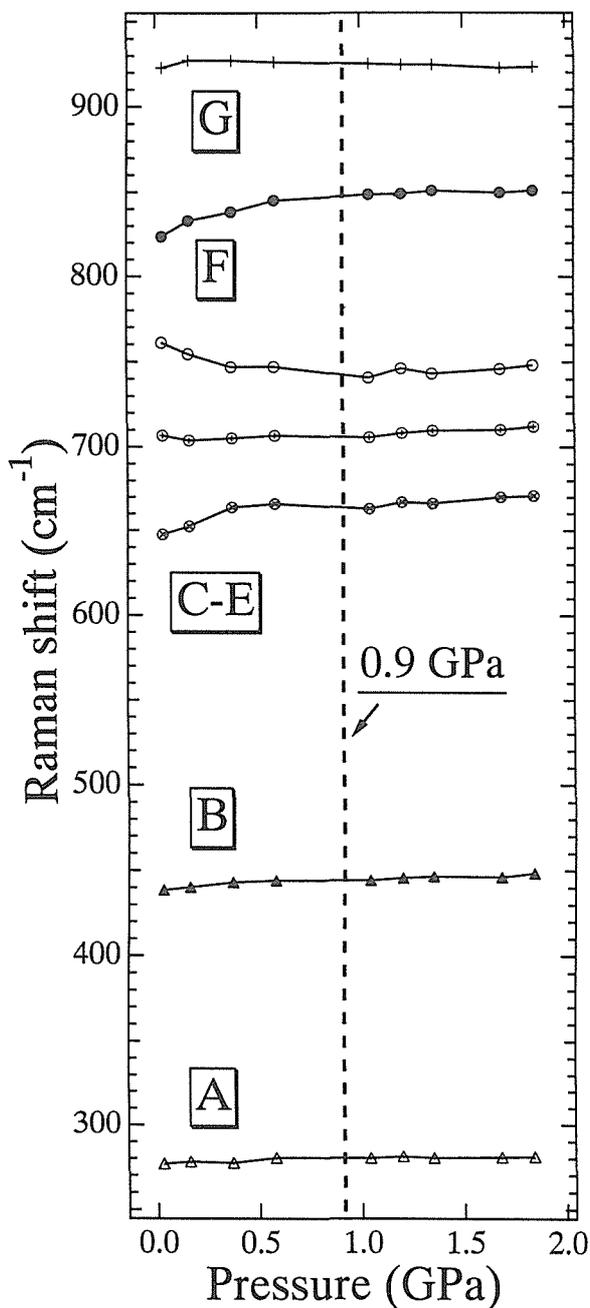


Fig. 16 Pressure dependence of Raman peaks of protonic form without medium.

両者はほぼ対応したものと言って良い。すなわち、ゲストの状態に大きく依存する $600\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ のラマンスペクトル（とりわけ本実験で分離されたピーク F）は、圧力誘起相転移の前後での圧力依存性に大きな違いがあり、この相転移がホストとゲストの相互作用（結合様式）の変化、すなわちオキソニウムイオンと水分子の層間での再配列であることが示された。

#### 4. 4. 3 高圧下赤外吸収測定

水素型交換体の圧力誘起相転移が、層間オキソニウムイオンと水分子の再配列に起因するものであるとい

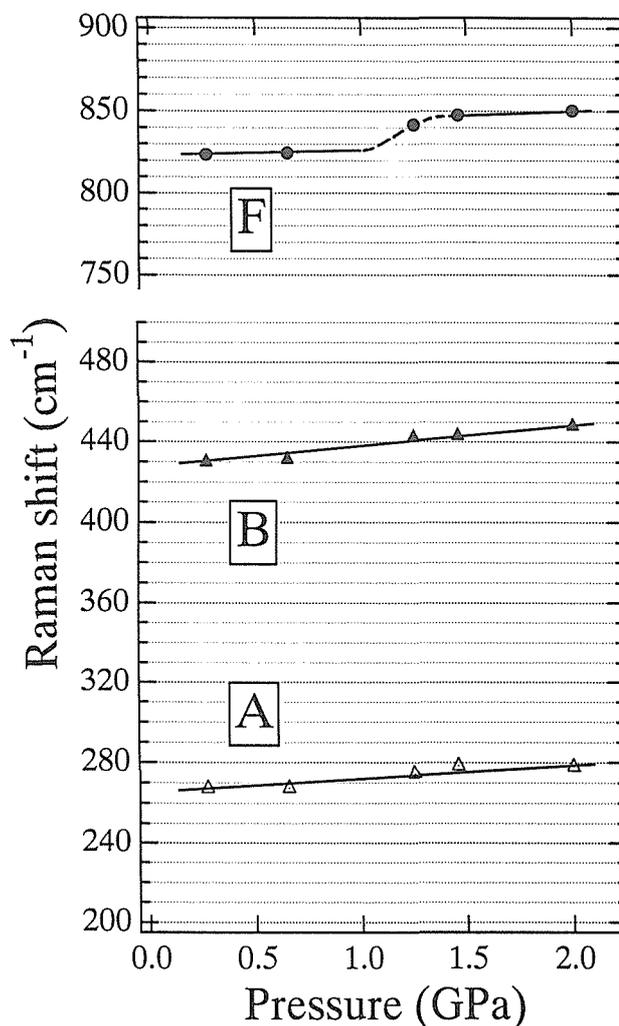


Fig. 17 Pressure dependence of Raman peaks of protonic form in methanol medium.

うことが、ラマン散乱からほぼ明らかとなった。さらにその再配列の構造を推定することは、層間にそれらのゲストを有する層状複合体の圧力誘起層間反応を考える際には、重要である。そこで、ゲスト分子自体の振動をより敏感にとらえることができる赤外吸収スペクトルを測定して、それをもとにゲストが再配列する構造変化について推定を試みた。本実験では、FT-IR測定装置（Bio-rad（株）製 FTS-45RD）の測定試料室内に、ビームコンデンサと DAC を設置し、高圧力下での赤外吸収測定を行った。

本来自由な水分子は、 $\delta_s\text{HOH}$  変角 ( $1596\text{cm}^{-1}$ )、 $\nu_s$  OH 対称伸縮 ( $3652\text{cm}^{-1}$ )、 $\nu_{as}$  OH 逆対称伸縮 ( $3756\text{cm}^{-1}$ ) の赤外吸収をそれぞれ持つが、粘土鉱物などのような層状ホスト中に包接された場合は、変角が $1630\text{cm}^{-1}$ 、伸縮が $3400\text{cm}^{-1}$ に現れることが報告されている<sup>21)</sup>。図18に、KBr 錠剤法により測定した、水素型層状チタン酸化物  $\text{H}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の常圧における

赤外吸収スペクトルを示す。これによれば、水素型交換体においても、粘土鉱物の場合と同様の吸収ピークが見られる。

これらの高圧下での変化を測定することにより、ゲストの配列に関する情報を得ることを試みた。DACはラマン散乱測定の際に用いたものと同様のセルを用いた。アンビル材ダイヤモンドは、自身による赤外吸収の少ないII a型天然ダイヤモンドを用いた。圧力媒体については、アルコールは基本的に吸収が大きく不向きであり、しばしば赤外吸収測定に使用される流動パラフィン(水分子の変角振動付近に吸収があることから、静水圧性の問題はあるものの、ここではKBrを用いた。試料との混合と充填に際しての手順は、X線回

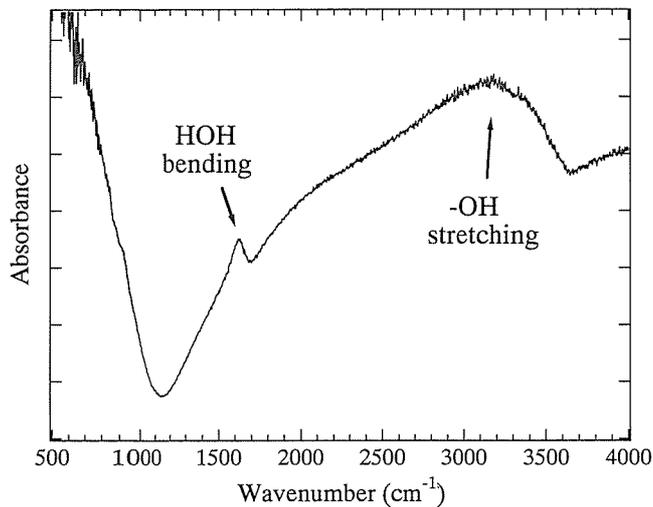


Fig. 18 Infrared absorption spectrum of protonic form at ambient pressure.

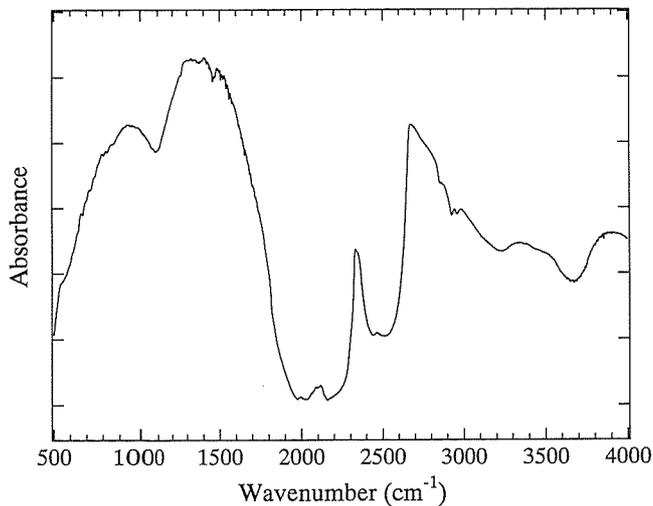


Fig. 19 Infrared absorption spectrum of KBr medium and diamond-anvil (background) at ambient pressure.

折測定の際と同様である。この場合、KBrとダイヤモンドの吸収からなるバックグラウンドは、図19のようになる。

3.9GPaまでの高圧下における水素型交換体の赤外吸収スペクトルは、図20のようになった。ここでは圧力媒体がKBrであるので、X線回折測定より、相転移は約1.5GPaで起こっていると考えられる。OH伸縮振動に起因する吸収は、圧力上昇に伴う急激なスペクトルの変化は見られないが、ブロード化しながらやや高波数側にシフトする傾向を示している。圧力に伴い伸縮振動が高波数側にシフトするのは、原子間距離が減少する際の一般的な変化と理解することができる。加圧初期には2つのスペクトルの重ね合わせとして見えたものが、その差が見分けにくくなっているが、この傾向は、1.5GPaを過ぎてから顕著であるように見受けられる。HOH変角についても急激な変化は見られないが、ピーク位置はわずかに低波数側へシフトした。これは、圧力上昇に伴い、HOH角が広がる方向にあることを示している。また、1.5GPaを越えてからのピーク幅の増大も見受けられた。

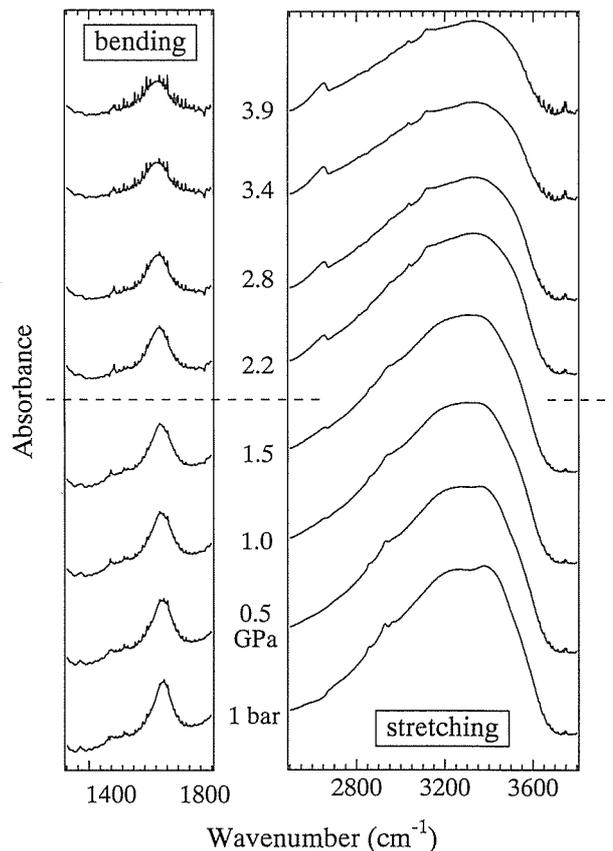


Fig. 20 Infrared absorption spectra for bending and stretching vibrations of H<sub>2</sub>O (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) in the protonic form with KBr medium.

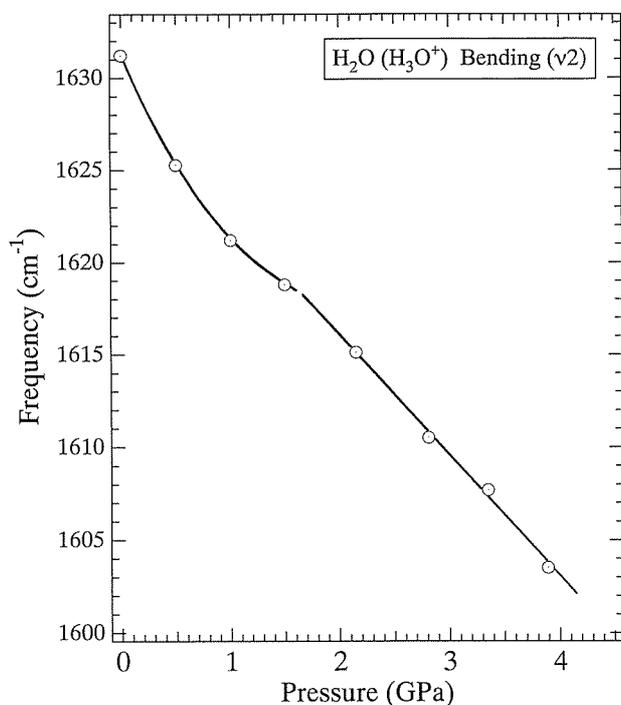


Fig. 21 Pressure dependence of HOH bending vibration frequency of protonic form in KBr medium.

HOH 変角振動のピーク位置を圧力に対してプロットしたのが、図21である。急激なピークシフトはないが、その変化は X 線回折から求められた層間距離と類似した変化を示しており、1.5GPa の前後でピークシフトの圧力依存性が変わっていることが分かる。

#### 4. 4. 4 層間ゲストの再配列モデルの推定

層状チタン酸化物の層間水の結合状態については、粘土鉱物の研究が参考になると思われるが、まだ明らかでないことが多い。ここでは、これまで得られた情報から、常圧及び高圧下における層間水の結合状態について、推定を試みる。

本実験で用いた水素型交換体は、層間ゲストの 8 割がオキソニウムイオンであるが、ホスト層とオキソニウムイオンの構造から、オキソニウムイオンの 3 つの水素は、ホスト表面の酸素に等価な水素結合を持つことはできない。また、層間の中央にオキソニウムイオンがあると仮定すると、隣接オキソニウムイオン同士の中心間距離は 0.3nm となり、層の酸素とのオキソニウムイオンとの距離 0.34nm に比べて近すぎる。従って、オキソニウムイオンはそれを挟む層のいずれかの層の側に寄り、2 つの水素がホスト表面の 2 つの酸素とそれぞれ水素結合を作っていると考えのが妥当であろう(図22)。残りの一つの水素は反対側の層の方向を向いて、ある程度の自由度で振動・回転していると考え

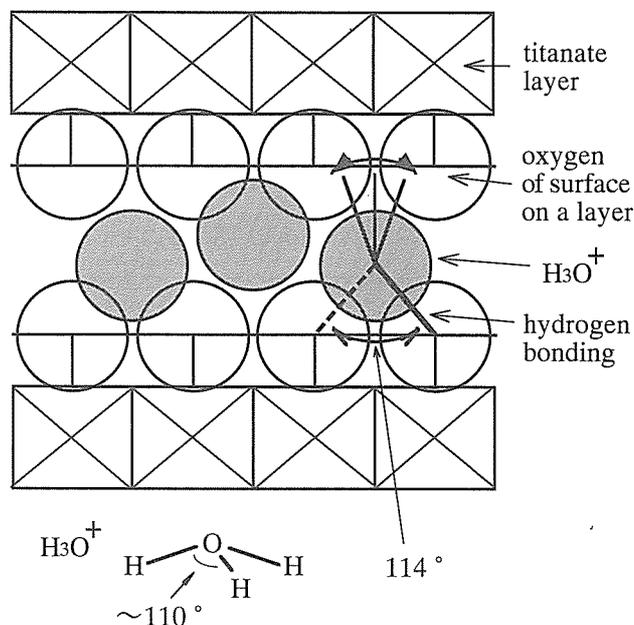


Fig. 22 Schematic illustration of presumed model of bonds between titanate (host) and interlayer  $\text{H}_3\text{O}^+$  (guest).

られる。オキソニウムイオンが層中央から一方の層に約 0.42nm 寄ると、ホストの酸素との距離も隣接オキソニウムイオンとの距離も約 0.31nm となる。一般的な水素結合距離 0.29nm を考えると、それ以上に一方の層に寄って 2 つの水素結合をしていると考えて良い。この時の 2 つの水素結合のなす角度は 114° と計算され、自由なオキソニウムイオンの HOH 角 110° とほぼ一致しており、妥当である。圧力上昇に伴って HOH 変角振動が低波数側にシフトするのは、層間で加圧され HOH 角が広がる方向にあることを示唆しており、上記構造モデルで矛盾はない。

次に圧力誘起相転移における再配列のモデルを考える。X 線回折の結果から、圧力上昇に伴い、ホスト層が平行 ( $a$ ,  $c$  軸方向) にややスライドしながら(結晶の対称性を崩しながら)、層間距離を縮めていくことが分かっている。相転移の後、HOH 変角振動が低波数側にシフトする傾向は変わらないことから、オキソニウムイオンとホスト層との水素結合が切れて上下二層に架橋する形で再結合するとは考えにくい(この場合なら、高波数側へのシフトとなるはず)。従って、二つの水素は同一ホスト層との水素結合を保つことは変わらないと考えるのが妥当である。また、相転移後に HOH 変角振動のピーク幅が増大することは、自由な振動が阻害されることを示唆している。従って、今回測定された圧力誘起相転移は、オキソニウムイオンの 3 つ目の水素が近接した酸素との一定の水素結合を作り、同イオンが層間に規則配列するものではないか

と推定される。

改めて指摘するまでもなく、このモデルは、結晶構造上の原子間距離と X 線回折、ラマン散乱および赤外吸収からのわずかな情報の上で推定したものであり、まず常圧の構造から、詳細なキャラクターゼーションを経て確定されることが必要である。

#### 4.5 メチルアミン複合体の圧力誘起相分離<sup>22)</sup>

##### 4.5.1 高圧下 X 線回折による相分離の観察

オキソニウムイオンや水分子は、層状複合体の層間ゲストとして典型的な無機分子であり、その圧力誘起層間反応を明らかにすることは、極めて重要であった。一方、層間有機分子の高圧力下での挙動も、基礎的情報として重要である。本研究では、やはり層状チタン酸化物複合体の研究で多用される典型例として、鎖状アミン分子を包接した複合体を用いて、高圧実験を行った。層状チタン酸化物のアミン複合体は、3節で述べたように、無機分子である水と有機分子であるアミンが層間に共存する複合体である。このような無機/有機複合体が高圧下でどのような層間反応を起こすかについてはこれまで報告例がなく、その意味でも非常に興味深い。

本研究では、まず、鎖状アルキルアミンのうち最も単純なメチルアミン CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> を包接した、メチルアミン複合体の高圧下での挙動を調べた。なお、このメチルアミンは層間でメチルアンモニウムイオン CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> となっていると考えられるが、ホスト層との結合状態などは今のところ明らかになっていない。

メチルアミン複合体の X 線回折パターンの圧力変化を、図23に示す。約1.6GPa を越えると、層間からの反射である  $0k0$  回折線が 2本に分離することが分かる。ここでは、図中に示すように低角側のピークを A、高角側のピークを B とする。020回折線をプロファイル・フィッティング法により 2本にピーク分離し、それぞれの積分強度を求めたところ、強度比は圧力に依存せず、A : B = 2 : 3 でほぼ一定だった。圧力を解放すると、これらはまた 1本のピークへと戻った (図中の 1 bar)。また、これらの変化の中で層構造を壊すような対称性の変化は認められなかった。この回折パターンの変化から見る限り、層状構造は大きく変化せず、圧力に対し可逆的な二相分離が起こっていると推察される。

この相変化が、GIC に見られるステージングと異なることは、XRD パターンの変化から明らかである。即ち、GIC の場合は、新たな高次のステージを表すピー

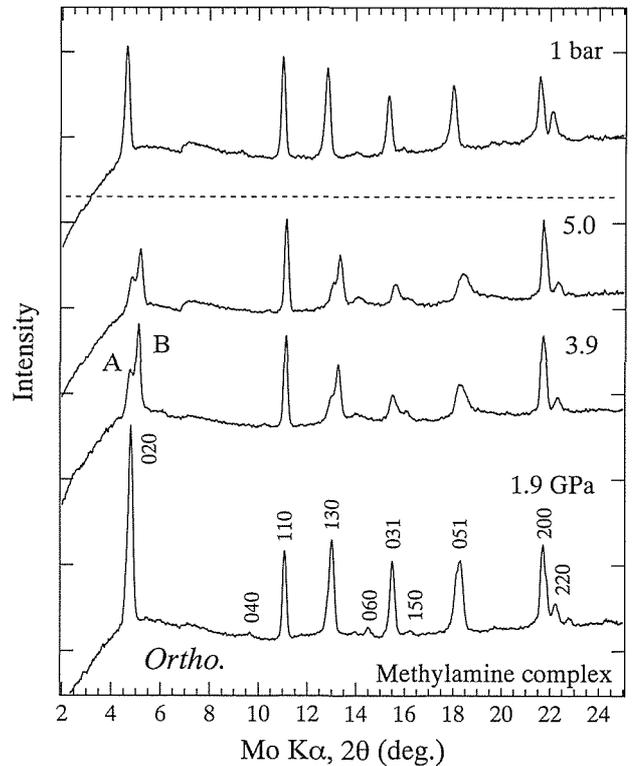


Fig. 23 X-ray diffraction patterns of methylamine complex at various pressures. Indexes are based on the orthorhombic structure.

クが生成した後、圧力の上昇に伴いそのピーク強度が増大し、もとの低次ステージからのピークは減少していく<sup>2)</sup>。それに対しメチルアミン複合体の場合は、二本のピーク強度比は圧力に対し一定である。

メチルアミン複合体の *b* 軸長の変化を、先述の水素型交換体のそれとともに図24に示す。メチルアミン複合体は、水素型交換体の相転移に対応する圧力で二相に分離し、層間距離が約0.02nm 広いピーク A が現れることが分かる。一方、ピーク B の変化は二相分離後も水素型交換体にはほぼ一致する。これは、分離した B の相が水素型交換体とほぼ同じ構造であることを表している。従って、層間のアミンはその多くが A 相に含まれていると考えられる。

##### 4.5.2 圧力誘起相分離のモデル

上記の結果は、約1.6GPa でメチルアミン複合体が、水素型交換体に類似した主に水分子とオキソニウムイオンを層間に持つ相と、メチルアンモニウムイオンを含む相とに二相分離し、また、圧力を下げると再び元の複合体となることを示している。これは、圧力に対し可逆的に層間ゲストが移動して分離と混合が起こっていることを表しており、非常に興味深い。層の積層

方向については、少なくとも X 線回折ピークが現れる程度の厚み (10層程度) で、同種ゲスト層の積層がある。

直感的には、異種ゲストの層は交互に積層する方が系として安定であるように感じられる。実際、今回の

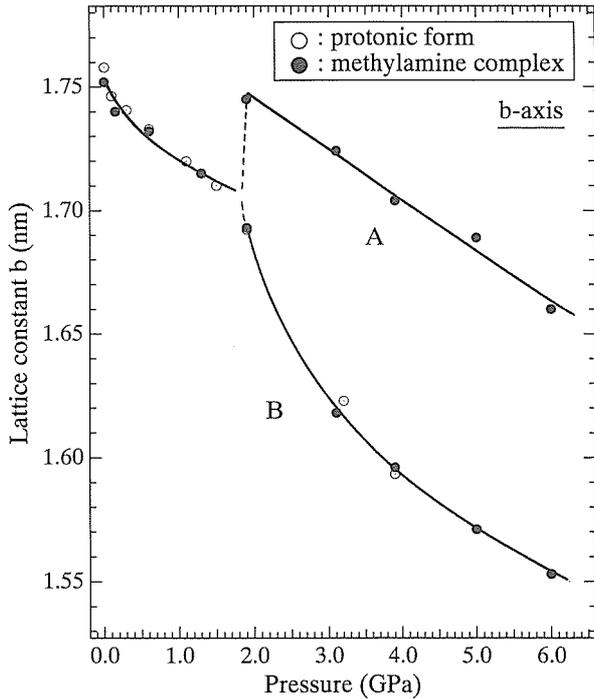


Fig. 24 Lattice parameter b of methylamine complex as a function of a pressure, in comparison with that of the protonic form.

ように相分離した複合体は、これまでの常圧でのインターカレーションに関する報告でもあまり例がない。しかし、層間距離で0.02nm という変化は、異種ゲストの交互の積層を仮定するには小さすぎ、上記の圧力誘起相分離と考えるのが妥当である。

X 線回折ピークの積分強度比と複合体の組成から、分離した 2 相の層間ゲストの配分について計算を試みた。積分強度比は A : B = 2 : 3 であるが、水素型交換体に一致する B 相の層間ゲストは、全てオキソニウムイオンと水分子であると仮定する。一方、化学分析によるメチルアンモニウムイオンとオキソニウムイオン (ないし水分子) の比は、およそ  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ : \text{H}_3\text{O}^+ (\text{H}_2\text{O}) = 1 : 10$  となった。これらを考慮すれば、二相分離はメチルアンモニウムイオンとオキソニウムイオンとの完全分離状態ではなく、その層間ゲストの比は、図 25 に表したようになる。

常圧において層間にインターカレートしたメチルアンモニウムイオンは、おそらくオキソニウムイオン (ないし水分子) と溶媒和した状態で、層間に存在する。約 1.6 GPa で層間のオキソニウムイオンと水分子が規則的な再配列 (相転移) をする際、それよりも大きな分子であるメチルアンモニウムイオンは吐き出されるように層間を移動して集まると考えられる。しかし、それでも溶媒和した状態である方が安定であるために、1 つのメチルアンモニウムイオンあたり 2 つ相当のオキソニウムイオンないし水分子を同伴して移動し、層

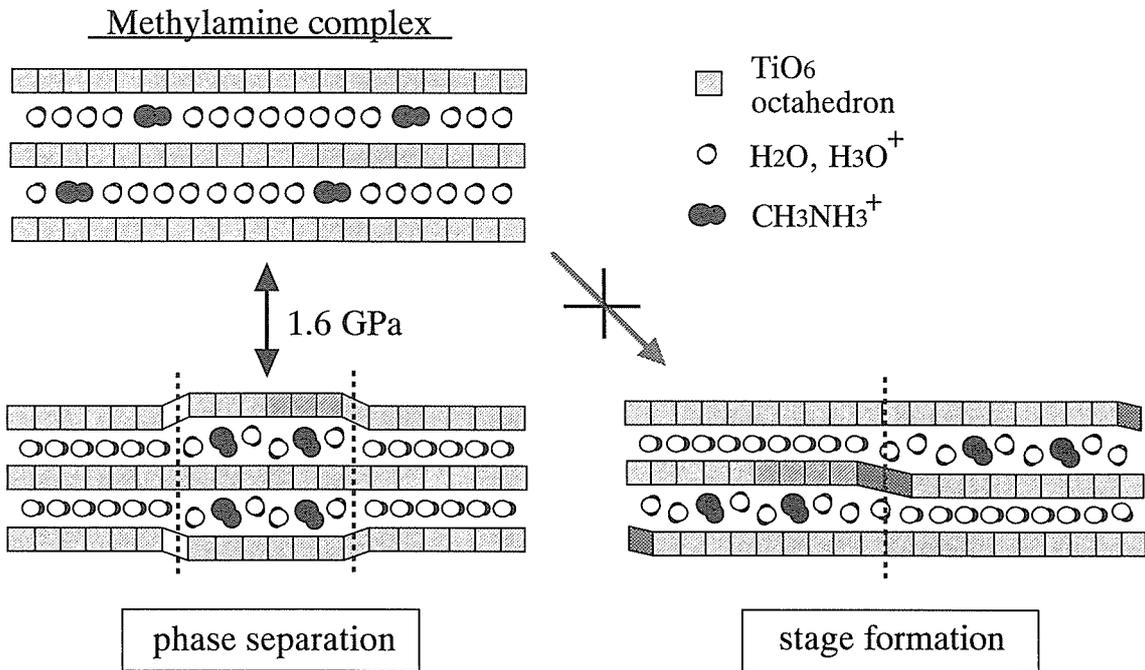


Fig.25 Schematic illustration of presumed model for pressure-induced phase separation of the methylamine complex.

間距離が $\approx 0.02\text{nm}$ 異なる相を構成すると考えられる。異種ゲストではなく同種ゲストが積層するのは、このようなゲストの局在がホスト層に何らかの電氣的局在性を引き起こし、ホスト層の上下で同じような電荷状態が作り出されるためと理解し得る。減圧により再度元の複合体に戻るの、上記の拘束から開放されるためであると考えられる。

このように層状結晶構造を壊さずに二層分離状態が実現されるのは、高圧力に特異な効果であると考えられる。この圧力誘起相分離は可逆反応であるために、現在は二層分離状態を取り出すことには成功していない。高圧下での分光測定によってさらに研究を進めつつ、詳細なキャラクタリゼーションや物性測定、材料化を考える上では、常圧に回収することが急務の課題である。今後、緩やかな加熱などを並行して行うことにより、回収試料を得ることが望まれる。

#### 4.6 ペンチルアミン複合体の圧力誘起インターカレーション<sup>23,24)</sup>

##### 4.6.1 高圧下X線回折測定による層間膨潤の観察

本章の冒頭で述べた圧力誘起層間反応の概念の中でも、圧力誘起インターカレーションなど、高圧下でのホスト・ゲスト反応による新規物質の合成は、極めて重要な課題である。これまでの実験から、圧力印可による体積減少は層間で選択的に起こることが明らかになっているため、あらかじめ層間距離の広い層状複合体を用いることが必要であると考えられる。本研究では、メチルアミンよりも炭素鎖の長いペンチルアミンを包接した層状複合体について、高圧力下での挙動を観察した。

メタノール圧力媒体中におけるペンチルアミン複合体の粉末X線回折パターンを、図26に示す。約1GPaで、 $0k0$ に帰属する回折線が低角側に不連続にシフトしていることが分かる。この変化は、明らかにメチルアミン複合体の場合に見られた相分離ではなく、しかもシフト量ははるかに大きい。格子定数の不連続変化は $b$ 軸にのみ観測され、約 $0.27\text{nm}$ の層間距離の増大が認められた(図27)。これは、常識的に考えれば、インターカレーションにより層間膨潤が起こったとみなすのが妥当である。

また、さらに加圧を続けると、その粉末X線回折パターンは、図28のようになった。約1GPaと約2GPaで格子型の変化が認められ、それぞれ $C \rightarrow P$ ,  $P \rightarrow A$ と対称性が変化していることが分かった。対称性の変

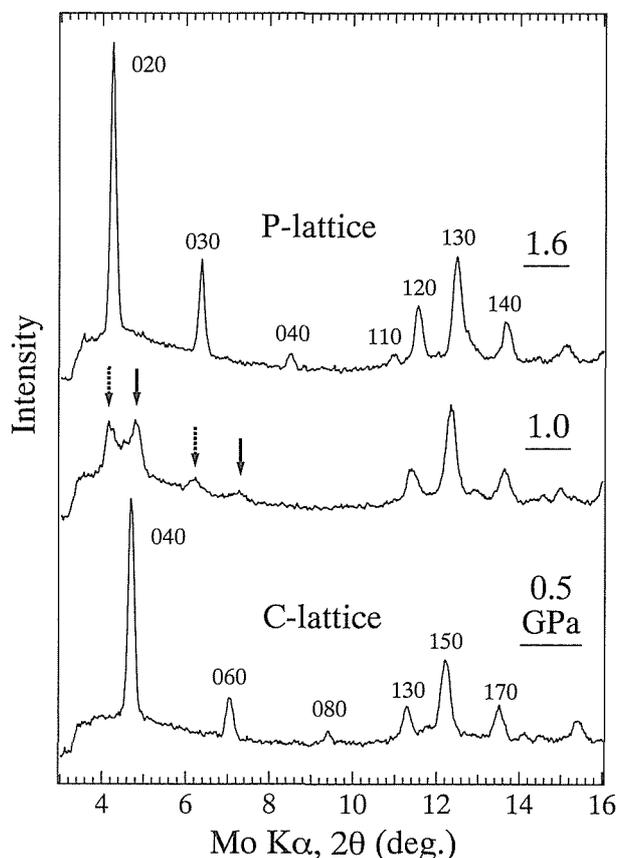


Fig. 26 XRD patterns of pentylamine complex in methanol in the course of compression. Each pattern was indexed as orthorhombic structure. Basal reflections designated by solid and dashed arrows correspond to the phases before and after the intercalation, respectively.

化は、ホスト層の平行な相互のずれ、即ちそれぞれ $a$ 軸方向と $c$ 軸方向のずれで説明される(図29)。これは圧力印加により、層の相対的なずれを伴いながら層間距離が減少していることを示す。

これらの層間膨潤と対称性の変化は、圧力に対し可逆的に起こり、格子定数変化にはほとんどヒステリシスは見られなかった。

##### 4.6.2 圧力誘起インターカレーションの確認

上記のような圧力に抗した層間膨潤は、ペンチルアミン複体内でのステーキングや相転移では説明が付かない。これは圧力媒体として用いたメタノールが、ペンチルアミン複合体の層間に圧力誘起インターカレーションした可能性が高い。その真偽を確認するために、圧力媒体をエタノールに変えて同様の実験を行った。

エタノール中におけるペンチルアミン複合体の粉末X線パターンの変化を図30に示す。1GPaにおいては

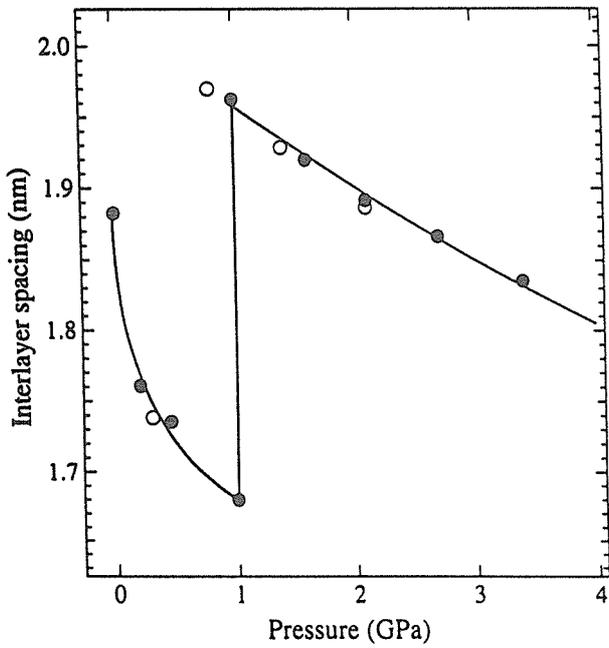


Fig. 27 Pressure dependence of interlayer spacing of pentylamine complex. The closed and open circles denote the data in pressure-increasing and decreasing process, respectively.

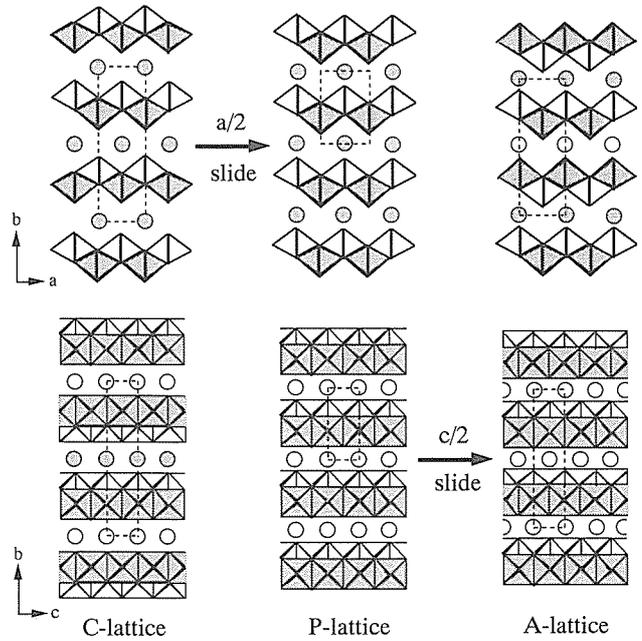


Fig. 29 Possible structural models for the lattice changes from C- to P- and then to A-lattice under high pressure. K-titanate instead of pentylamine complex is illustrated as an example of the layered titanate for simplicity.

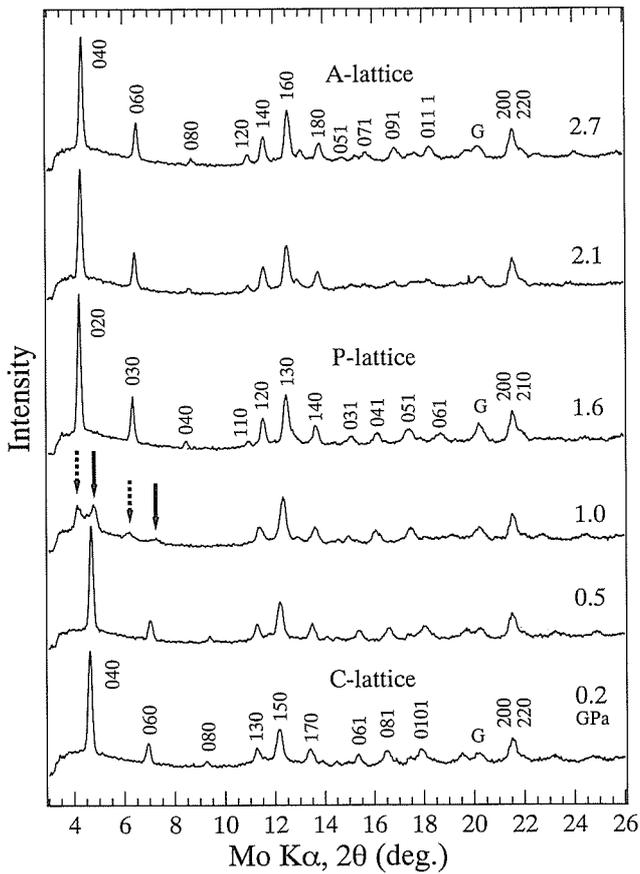


Fig. 28 X-ray diffraction patterns of pentylamine complex in methanol medium in the course of compression.

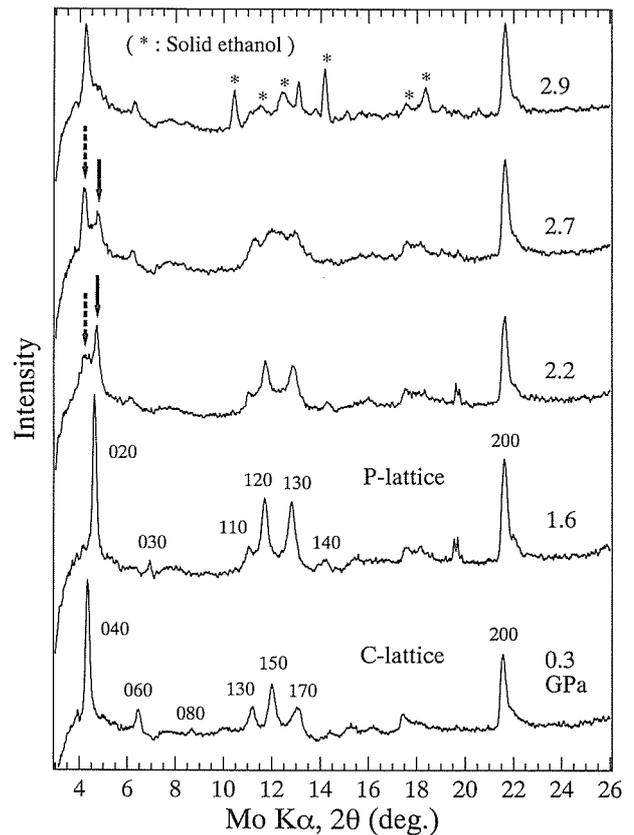


Fig. 30 X-ray diffraction patterns of pentylamine complex in ethanol medium in the course of compression.

メタノール中で起きたような層間膨潤は認められず、格子型の変化のみが起こった。このことは、1 GPa における層間膨潤がメタノールの存在に起因していることを示し、また、対称性の変化は層間膨潤とは無関係に起こることを示している。エタノールの固化条件に近い約 2 GPa まで圧力を上昇すると、初めて類似の層間膨潤が認められた。これは、圧力が上がることでエタノールもメタノールと同様に層間にインターカレーションすることを、間接的に示すものである。層間距離の変化量は約 0.23 nm であった。エタノールは 2 GPa をやや越えたところで固体となるため、それ以上の静水圧実験はできなかった。この層間膨潤もやはり可逆的に起こった。

多くの粘土鉱物は、層間に水分子を取り込むことで、容易に膨潤する<sup>8,9)</sup>。本実験でも、メタノールの実験だけでは、メタノール中に溶解した水分子がインターカレントである可能性が否定できなかったが、エタノールの実験では膨潤に必要な圧力が大きく異なるという結果から、インターカレントは水ではなく、あくまでもアルコール分子であることが分かった。

メタノール・エタノール混合液を用いた場合は、メタノール単味の場合と全く同様の変化が起こった。圧力は 10 GPa まで上げられたが、1 GPa 以上では格子定数の単調な減少のみが認められた。これは、両者が共存して先にメタノールがインターカレートしている場合は、エタノールは入らないことを示している。

赤外吸収測定などで用いられる媒体として、精製した流動パラフィン(Nujol)がある。流動パラフィンは、鎖状炭化水素 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (5 < n < 15) からなる液体であり、粉末試料と均一に練り合わせて赤外吸収測定試料とすることで、固体試料表面での散乱を低減することができる。また DAC 中での赤外吸収測定においても、圧力媒体として使用されることがある。この流動パラフィンを圧力媒体に用いて同様の X 線回折測定を行ったところ、少なくとも 3.4 GPa までの圧力範囲では上記のような層間膨潤は見られず、圧力誘起インターカレーションは起こらなかった。これは、流動パラフィンがエタノールより大きな分子からなっていることに起因していると考えられ、上記の圧力誘起インターカレーションの推定と矛盾しない。

#### 4. 6. 3 メカニズムの考察

本実験で見られた圧力誘起インターカレーションは圧力可逆的であったために、複合体としては回収できなかった。そのため、詳細なキャラクタリゼーション

はなされていないし、圧力誘起インターカレーションのメカニズムや駆動力についても、現在のところ明らかではない。ここでは、これまでの実験結果から推定が可能な事柄について考察する。

層間膨潤での層間距離の増大は、包接されるインターカレントの大きさに依存する。粘土鉱物にメタノールやエタノールがインターカレーションした場合の層間距離の増大は、常圧で 0.24-0.35 nm であることが報告されている<sup>24)</sup>。本実験では、メタノールの場合に 1 GPa で 0.27 nm, エタノールの場合に 2 GPa で 0.23 nm となり、妥当な値である。

この膨潤がすべてアルコールの包接であると仮定すると、層間距離の増大量から包接されたアルコールの量を推定することができ、複合体の分子量を推定することができる。この際、層間にインターカレートしたアルコール 1 分子が占める体積は、高圧下での液体アルコールの密度<sup>25)</sup>から計算される体積にほぼ等しいとする。圧力誘起インターカレーションに伴う単位格子体積の増大は、メタノールでは 0.0615 nm<sup>3</sup> (1 GPa), エタノールでは 0.0524 nm<sup>3</sup> (2 GPa) である。これは、出発試料であるペンチルアミン複合体 (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>H<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (n≒1.5) 1 モルに対し、メタノール 1.6 モル, エタノール 0.4 モルがインターカレートしたことになる。すなわち、包接されるアルコールのモル数は、あらかじめ層間にあったペンチルアンモニウムイオンのモル数 (0.5 モル) にほぼ等しい。これは、このインターカレーションにおいて、アルコール分子とアンモニウムイオンとの間の相互作用の可能性を示唆している。

一般にインターカレーションでは、ホストとゲスト、あるいは層間イオンとゲストとの間での双極子相互作用がある。しかし、本研究での圧力誘起インターカレーションが、ほとんどヒステリシスなしに可逆的に起こったことは、包接したアルコール分子に対する電気的な拘束力はあまり大きくないことを示唆している。

静電相互作用とは別の理由として、このような圧力誘起インターカレーションが、高圧下での体積減少に効果的である可能性が考えられる。すなわち、ペンチルアンモニウムイオンにより広く層間を広げられた層状複合体とその周囲のアルコールは、高圧下でそれぞれ別に存在するよりも、層状複合体層間の空隙にアルコール分子が入り込んだ方が、系全体としての体積が小さくなるのが考えられる。

## 4.7 おわりに

本研究において、圧力印可は層状物質に多様かつ特異な反応を引き起こすことが示された。このような試みはまだ端緒であるが、以上のような例を通して、これまで高圧力物質科学や高圧力材料合成の分野では馴染みのなかった物質群についても、様々な興味深い反応が高圧下で起こりうる可能性が示唆されている。これは同時に、常圧では得られない新規物質が合成できる可能性を示すとともに、高圧力が未だに多くの可能性を秘めており高圧力物質研究の新たな分野を切り開く余地があることを、示している。

しかしながら、本研究の中で見られた圧力誘起層間反応は、全て可逆反応であった。生成物の詳細な分析や物性評価、さらに材料開発という点から、クエンチ試料を得ることは重要である。今後の課題としては、緩やかな加熱を行うなどの反応条件の拡大や、異なる物質系へも対象を広げ、上述の課題の解決を含む新たな展開を図ることである。

## 参考文献

- 1) Proc. of "Soft Chemistry Routes to New Materials" Int. Symp, Ed. by J. Rouxel, M. Tournoux and R. Brecissued (1994).
- 2) R. Clarke, "Physics of Solids under High Pressure", Ed. J. S. Schilling and R. N. Shelton, p223 (1981).
- 3) S. Matsuzaki, K. Toriumi and M. Sano, Solid State Communications, 77, 355 (1991).
- 4) (a) D. Guerard and A. Herold, Carbon, 13, 337 (1975). (b) M. E. Makrini et al., *ibid.*, 18, 203 (1980). (c) D. Guerard et al., *ibid.*, 18, 257 (1980).
- 5) 阿久沢昇, 高橋洋一, 炭素, 102, 101, (1980).
- 6) R. Sonnenschein et al, Phys. Rev. B, 38, 3152 (1988).
- 7) S. Matsuzaki et al., Synth. Metals, 64, 39 (1994).
- 8) N. Wada et al., Solid State Comm., 63, 783 (1987).
- 9) N. Wada, Y. Omura, Abstracts of Papers, 16th International Conference on High Pressure Science and Technology, Kyoto, Japan; AIRAPT and Japan Society of High Pressure Science and Technology: Kyoto, 1997; Abstract p 664.
- 10) M. V. Smalley et al., Clay Clay Miner., 37, 474 (1989).
- 11) 層状物質ではないが、三次元的な微小空間を持つ物質に注目すれば、圧力による各種分子の挿入が、4 A-ゼオライト、欠陥型パイロクロア構造  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ ,  $\text{C}_{60}$ および  $\text{C}_{70}$  フラーレンについて報告されている; (a) R. M. Hazen, Science, 219, 1065 (1983). (b) R. M. Hazen, L. W. Finger, J. Appl. Phys., 56, 1838 (1984). (c) C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada, Phys. Rev. Lett., 78, 2991 (1997). (d) R. A. Assink, J. E. Schirber, D. A. Loy, B. Morosin, G. A. Carlson, J. Mater. Res., 7, 2136 (1992). (e) G. A. Samara, L. V. Hansen, R. A. Assink, B. Morosin, J. E. Schirber, D. Loy, Phys. Rev. B, 47, 4756 (1993).
- 12) 藤木良規, 固体物理, 16, 50 (1981).
- 13) D. Groult et al., J. Solid State Chem., 32, 289 (1980).
- 14) (a) T. Sasaki et al., Inorg. Chem., 24, 2265 (1985). (b) T. Sasaki et al., Chem. Mater., 8, 777 (1996).
- 15) T. Sasaki et al., Chem. Mater., 7, 1001 (1995).
- 16) T. Sasaki et al., Inorg. Chem., 28, 2776 (1989).
- 17) T. Sasaki et al., Chem. Mater., 9, 602 (1997).
- 18) R. Schollhorn and A. Weiss, J. Less-Common Metals, 36, 229 (1974).
- 19) 中野智志, 佐々木高義, 渡辺 遵, 第39回高圧討論会講演要旨集, 45 (1998).
- 20) Y. I. Ryskin, "The Infrared Spectra of Minerals", Ed. by V. C. Farmer, (Mineralogical Society, London, 1974).
- 21) S. Nakano et al., Abstract of AIRAPT-16, Kyoto, p.76 (1997).
- 22) S. Nakano, T. Sasaki, K. Takemura, and M. Watanabe, Proc. 5th NIRIM Int. Sympo. Adv. Mater. (ISAM'98), 217 (1998).
- 23) S. Nakano, T. Sasaki, K. Takemura, and M. Watanabe, Chemistry of Materials, 10, 2044 (1998).
- 24) (a) J. M. Brown, L. J. Slutsky, K. A. Nelson, L.-T. Cheng, Science, 241, 65 (1988). (b) P. W. Bridgman, In "International Critical Tables", p 41 (McGraw-Hill, New York, Vol. 3, 1928).

## 第5章 ゲストイオンの挙動解析

### 5.1. ゲストイオンの分布とダイナミクス

#### 5.1.1 はじめに

ホーランダイト型構造を有するチタン酸アルカリ金属塩は一次元イオン導電体として知られ既に多くの研究が行なわれている<sup>1,2)</sup>が、そのゲストイオン（可動イオン）のおかれている状況を概略的に説明すると以下の通りである。一般にホスト構造の空隙中にとりこまれた可動イオン（例えばKイオン）には骨格構造からのポテンシャルと同時に可動イオン間の相互作用という二つの力が作用していると考えられる。このとき、もし骨格構造からのポテンシャルが可動イオン間の相互作用に比べて極端に強ければ可動イオンは骨格構造が作るポテンシャルの底に位置して、組成的に不足する量に応じて所々に空孔が生じる。この様子を模式的に Fig. 5.1.1 の(a)に表す。通常の結晶中に格子欠陥が生じたような場合は概ねこのような状況であると考えられる。一方、逆に骨格からのポテンシャルの影響が可動イオン間の相互作用に比べて無視できる程度であれば可動イオンは骨格構造が作るポテンシャルとは無関係に互いの原子間距離が均等になるような配置をとることで全体としてのエネルギーを低下させることができる。これは Fig. 5.1.1 の(b)に示すものであり、このとき骨格構造と中のイオンはそれぞれ異なった周期を持つことになる。このような二つの極限的状況の中間的な状態として両者の効果が拮抗するような場合を考え

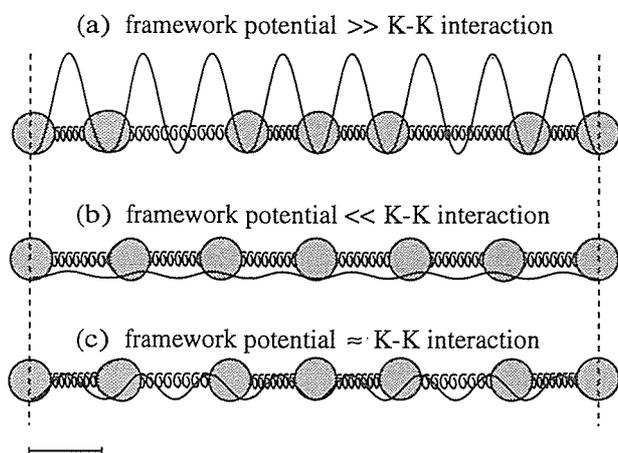


Fig. 5.1.1 Schematic illustration of guest ions under the influences of a framework potential and ion-ion interactions.

ることができるが、ホーランダイト構造における可動イオンの状態はまさにこのようなものであると考えられている<sup>3)</sup>。このとき Fig. 5.1.1 の(c)に示すように各イオン間の距離は骨格ポテンシャルの周期からずれるが、かといって等間隔に並ぶわけでもない。これは(b)の状態にあった可動イオンが骨格構造からのポテンシャルによる変調をうけて乱れたものであるとみなすこともできる。

上述のような構造の不規則性はイオン伝導機能の発現にとっては不可避なものであると言えるが、同時にイオン導電体の研究に多くの困難をもたらしている。本研究では、ホーランダイト型化合物における可動イオン（Na および K イオン）の静的および動的性質についての理解をさらに深めるため、単結晶 X 線回折法（最大エントロピー法による電子密度解析を含む）による解析、および分子動力学法による計算機シミュレーションを行なった。

#### 5.1.2 単結晶 X 線回折実験

##### 5.1.2.1 目的

我々は Na イオンを可動イオンとするホーランダイト型物質であるナトリウムプリデライト  $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$  ( $x \approx 1.71$ ) に着目し、単結晶を用いた X 線回折実験によりトンネル内における Na イオンの分布などを調べてきた。その結果、従来より知られているホーランダイト型物質である K-, Rb-, および Cs-プリデライト等とは異なる特徴的な可動イオンの分布が明らかとなっている<sup>4)</sup>。これは Na イオンが K イオンなどに比べイオンサイズが小さいことによるものと解釈される。そこで、この物質の安定性について引き続き検討を進めたところ、温度の低下にともない正方晶から単斜晶へと対称性が低下することが明らかとなった。今回は温度変化にともなう可動イオン分布の変化などを明らかにするため、低温 ( $-50^\circ\text{C}$ )<sup>5)</sup> および高温 ( $200^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ) による測定を行なった。

##### 5.1.2.2 温度依存性

実験条件および最終的な信頼度因子等を Table 5.1.1 に示す。また、格子定数の温度依存性を Fig. 5.1.2 に示す。晶系は室温以上では正方晶であるが低温 ( $0^\circ\text{C}$

Table 5.1.1 Experimental conditions and parameters for  $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$  ( $x=1.71$ )

Temperature (K)	223	295	473	773
Crystal system	Monoclinic	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Space group	I2/m	I4/m	I4/m	I4/m
2 $\theta$ max. (°)	90	90	90	90
No. of ref.	1246	634	640	620
R (%)	4.80	3.08	3.42	3.34
wR (%)	5.52	2.47	3.46	3.08

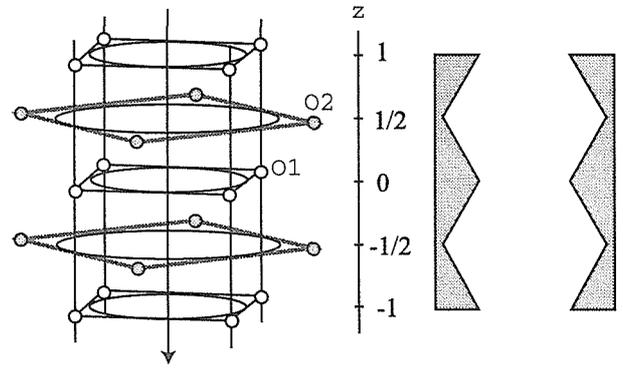


Fig. 5.1.3 Construction of a tunnel in hollandite structures.

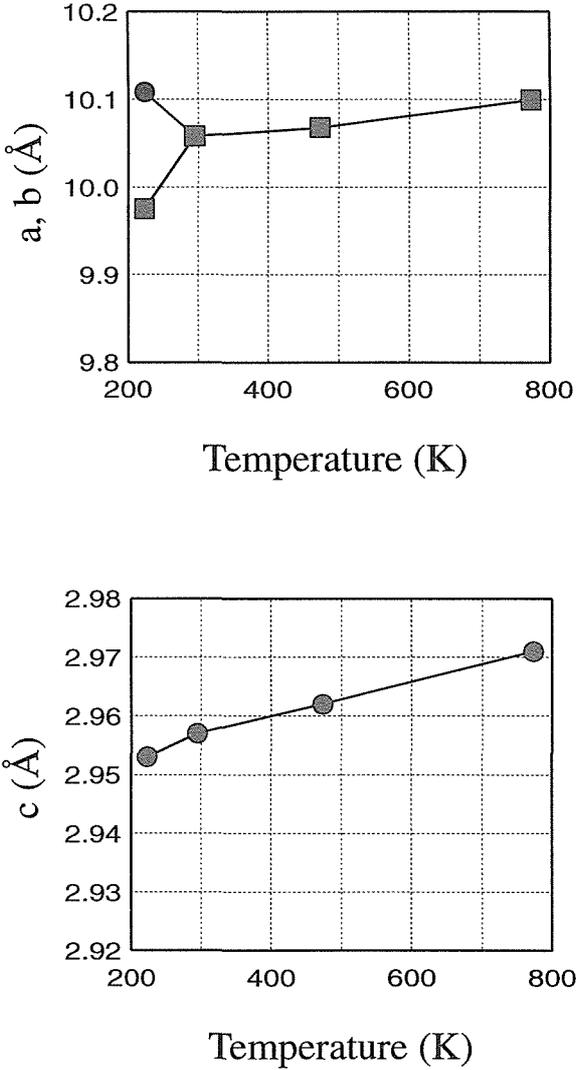


Fig. 5.1.2 Temperature dependence of cell dimensions.

付近から)では単斜晶に転移する。この相転移に際しては  $\beta$  ( $=90.06^\circ$ ) はほとんど  $90^\circ$  に保たれたまま a 軸が伸び、逆に b 軸が縮むという形で格子の変形が起きている。

まず、室温相 (正方晶) の構造の概略について以下に説明する。(なお、室温における解析結果の詳細については既に報告している<sup>2)</sup>。) Fig. 5.1.3 はトンネルを横の方から見た様子を模式的に表したものである。トン

ネルの壁は四つの O1 酸素から成る小さい正方形と、O2 酸素から成る大きい正方形がトンネルの軸方向に沿って交互に繰り返すことで構成されている。従ってトンネルの広さは均一ではなく広い空隙とそれを仕切るボトルネックの部分から構成されるといえる。この空隙は立方体に近い 8 個の O1 酸素と、さらにその胴まわりの 4 個の O2 酸素に囲まれており、いわゆる近似的な cuboctahedral サイトとみることができる。Na イオンの位置としては Fig. 5.1.4 に示すような三種類のサイトがある。Na1 はボトルネックに挟まれた空隙の中である。ただし、この空隙は Na イオンにとっては大き過ぎるため、Na イオンはトンネルの壁に引き寄せられることで安定化し、図に示すように中心からずれた四ヶ所のサイトに統計的に分散している。Na2 はやはり空隙の中心からトンネル軸 (c 軸) にそってずれた位置である。さらに、Na イオンはイオン半径が小さいためボトルネックの中心の位置すなわち Na3 にも安定に存在し平面四配位を形成している。このことは、K, Rb および Cs イオンを可動イオンとする場合にはみられない特徴である。

単斜相への転移ともなつて等価であった空隙内の四つの Na1 サイトが二種類の独立なサイト ( $\text{Na}1^I$ ,  $\text{Na}1^{II}$ ) に分裂し各々の占有率などに有意な差が生じた。すなわち、正方晶ではもともと 11% であった占有率が  $\text{Na}1^I$  では 14% に増加し、 $\text{Na}1^{II}$  では逆に 8% に減少した。また、温度因子も  $\text{Na}1^I$  サイトでは顕著に減少した。このことは  $\text{Na}1^I$  が  $\text{Na}1^{II}$  に比べ Na イオンにとってより安定な配位環境となったことを示唆している。一方、室温以上では特に目立った変化はみられず、 $500^\circ\text{C}$  においても Na イオンの基本的な配置は室温の場合と同じであった。

各サイトにおける Na イオン量の変化を Fig. 5.1.5 にまとめた。なお、単斜相の Na1 については  $\text{Na}1^I$  と  $\text{Na}1^{II}$  の和を用いた。ボトルネックの位置にある Na3 とそ

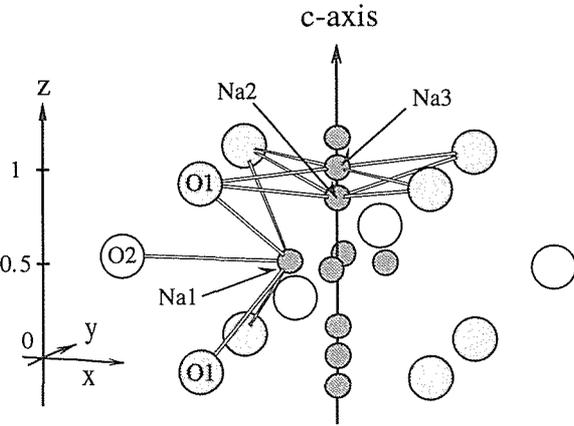


Fig. 5.1.4 Coordination between the sodium and oxygen ions.

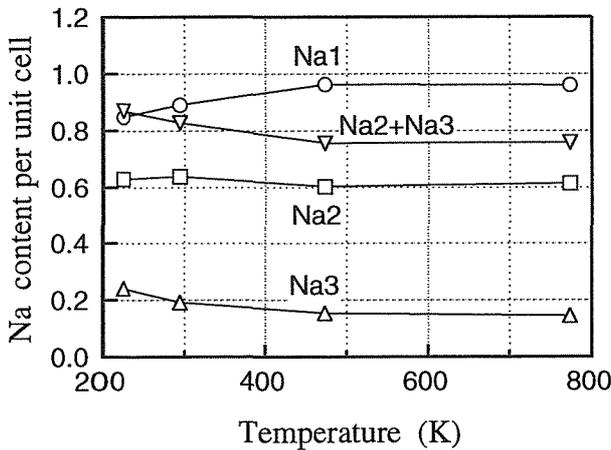


Fig. 5.1.5 Temperature dependence of sodium contents.

の近傍の Na 2 を合わせた量についてもプロットした。温度の上昇とともに空隙内の Na 1 サイトのナトリウムが増加し、ボトルネック (Na 3) およびその近傍 (Na 2) では減少する傾向がみられるが、その変動はわずかである。

### 5. 1. 2. 3 電子密度分布

Na イオン分布の変化をより詳しく調べるために -50°C, 室温および 500°C の各温度について最大エントロピー法<sup>6-8)</sup>によりトンネル内における電子密度分布をもとめた<sup>5,9)</sup>。計算はプログラム MEED<sup>10)</sup>により行なった。

トンネル方向に沿った x = 0 の断面を各温度について見ると Fig. 5.1.6 のようになる。室温以下ではボトルネックの中心 (z = 0) とひろい空隙の部分 (z = 1/2 近傍) のほかにトンネル軸上の z = 0.17 付近にも電子密度のピークがみられるが、これが Na 2 サイトに対応するものである。500°C では分布の平滑化によりボトルネックのピークはほとんど見えなくなっている。次に、空隙の最も広がっている領域におけるトンネルに垂直

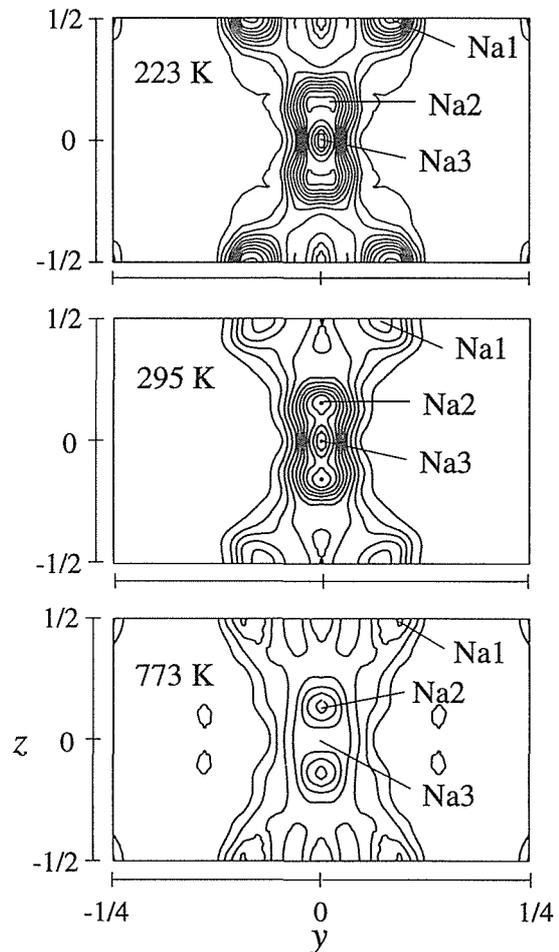


Fig. 5.1.6 Electron density maps at the section  $x=0$  drawn by the maximum entropy method. Contour intervals are  $0.4 e/\text{\AA}^3$ .

な断面 ( $z = 1/2$  面) の電子密度図を室温と -50°C の場合について Fig. 5.1.7 に示す。ここでは最小二乗法の結果でもみられたように、Na イオンが中心から離れてトンネルの壁のほうへと引き寄せられている様子が明瞭に示されている。また、正方晶では等価であった 4 つの Na 1 サイトが単斜晶 (-50°C) では Na 1<sup>I</sup> と Na 1<sup>II</sup> の二種類にわかれ占有率が不均衡になっている様子がよくわかる。

トンネル内にある電子を各  $z$  のレベルごとに面内で足し合わせてプロットすると Fig. 5.1.8 に示すようなトンネル軸に沿った電子密度分布が得られる。電子はトンネル方向のほぼ全体にわたって広く分布しているが、 $z = 0$  のネックの面ではやはり比較的少なく、 $z = 1/2$  のキャビティーの周辺で最も多くなっている。また、温度の上昇により分布が平滑化する傾向がみられるが、全体的な特徴に著しい変化はない。このことは最小二乗法の結果とも一致する。

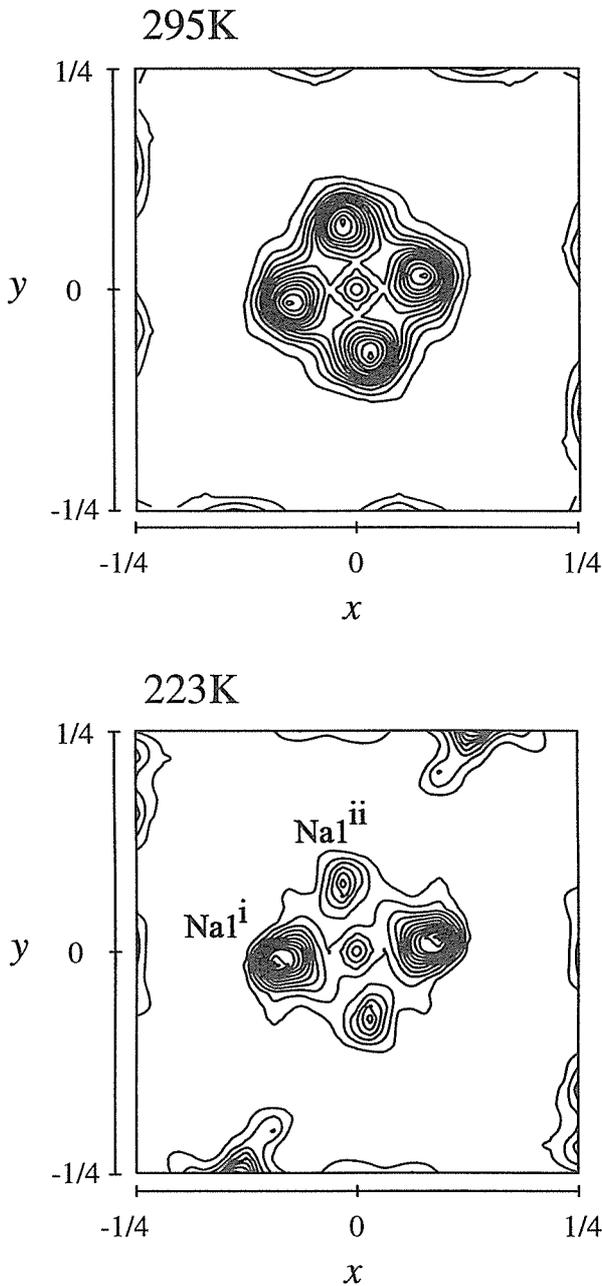


Fig. 5.1.7 Electron density maps at the section  $z=1/2$  drawn by the maximum entropy method. Contour intervals are  $0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

#### 5. 1. 2. 4 ゲストイオンの局所配列

以上の結果をもとにトンネル内における Na イオンの具体的な配置について考察してみる。解析の結果より空隙の内部の他、ボトルネックの位置にも Na イオンが安定に存在することがわかっているが、組成から考えてトンネルの 7 個のサイトに 6 個の割合で Na イオンが詰まっていることをあわせて考慮すれば、Na イオンの具体的な配置としては Fig. 5.1.9 の(a)のようなものではなくむしろ(b)のようなものが妥当であると考えられる。これはボトルネック (Na 3) に 1 個入り、その両側の

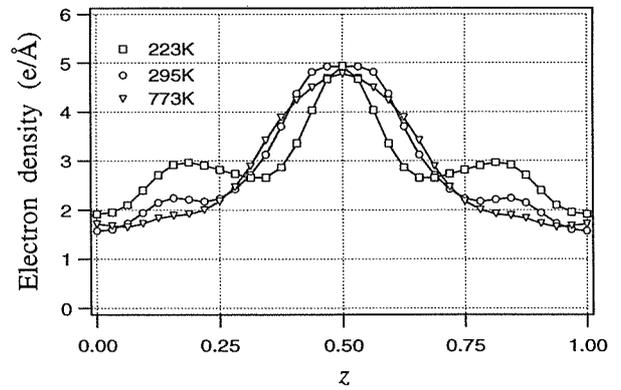


Fig. 5.1.8 Electron density along the tunnel based on the analysis by the maximum entropy method. Electrons within  $(x^2+y^2)^{1/2} < 0.12$  were summed up at each  $z$  level.

単一格子では Na 2 サイトに入り、残り 3 個は空隙の中すなわち Na 1 という配置である。またこのことは、可動イオンが Na イオンの場合には Fig. 5.1.1 のような状態ではなく、骨格構造によるポテンシャルとしてボトルネックの位置にもサブミニマムをもつ Fig. 5.1.10 のようなものを考える必要があることを示唆している。

5.1.9 (b) のモデルに基づけば Na イオンの占有量は Na 1 : Na 2 : Na 3 = 3 : 2 : 1 の比となることが期待されるが、Na 2 と Na 3 はともにトンネル軸上にありその距離も近いので最小二乗法において精密化する際に相互のパラメータ間の相関が強い。従ってこの二つのサイトの占有量をまとめて考えると Na 1 : (Na 2 + Na 3) = 1 : 1 となるが、これは Fig. 5.1.5 の結果と概ね一致しており、特に室温および低温での比はかなりこれに近い。このように、Na イオンが  $-50^\circ\text{C}$  において既に Fig. 5.1.9 の(b)に示すように全体的にばらけてどこが空孔とははっきりいえない状態になっているとすれば、さらに温度を上げて各サイトの占有率がそれほど大きく変化しなかったことも理解できる。なお、もし Fig. 5.1.9 の(b)に示すような七倍の超構造的な配置がきちんと保たれているならば、それに応じた超格子反射 (トンネル間に相関がないとすれば円盤状となる) が観測されるはずであるが、室温での測定からはそのような回折はみられなかった。これは Na イオンの X 線に対する散乱能が比較的弱いことも一因と考えられるが、むしろ実際の Na イオン位置が時間的にも空間的にも著しく乱れているためであると考えられる。

#### 5. 1. 2. 5 まとめ

室温で正方晶のナトリウムプリドライトが低温 (一

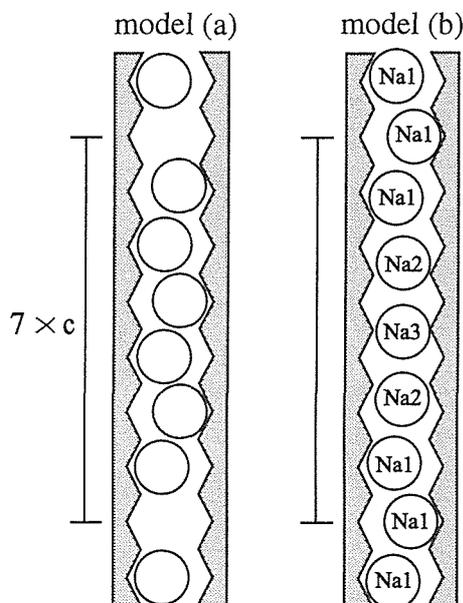


Fig. 5.1.9 Schematic representations of local arrangement for sodium ions in the tunnel.

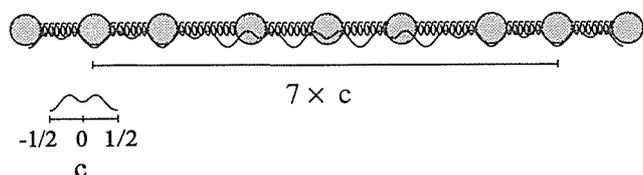


Fig. 5.1.10 Illustration of potentials experienced by sodium ions in a hollandite structure.

50°C) では単斜晶をとることが確認された。これに伴わないトンネル軸に垂直な面内において Na イオン分布の対称性に変化がみとめられた。一方、トンネル軸方向に関しては低温から高温 (500°C) にわたり熱振動の活性化による分布の平滑化以外に顕著な変化はみられないことが、最大エントロピー法による電子密度解析等により示された。また、Na イオンの局所配列についての考察を行ない、解析結果と一致する妥当な配列モデルが導かれた。

### 5. 1. 3 計算機シミュレーション

#### 5. 1. 3. 1 ナトリウムプリデライト

##### 5. 1. 3. 1. 1 目的

ホーランドイト型トンネル内における Na イオンの分布等については前項において報告したように X 線回折実験により多くの知見を得ることができた。しかしこれらの情報はあくまでも平均構造に関するものであり、時間的、空間的に平均化したイオンの存在確率が明らかとなったにすぎない。Na イオンの状態をさらによく

理解するためには以下に述べるような点を明らかにすることが必要であると考えられる。まず第一に、Na イオンの具体的な配列の様子およびその時間的空間的乱れの程度。また、骨格構造の金属サイトは Ti と Cr が固溶置換しているが、これらは価数が 4 価と 3 価でそれぞれ異なるため局所的にみれば静電的ポテンシャルが不均一となる。このことが Na イオンの配置や動きにどの程度の影響を及ぼしているか。以上のような点について検討を行なうため、分子動力学法による計算機シミュレーションを行なった。まずシミュレーションの結果が X 線回折実験の結果を満足することを確認するため Na イオンの分布を中心とした平均構造について調べた後、実験からは得がたい原子レベルでの微視的なデータを解析して上記の問題点などについての考察を行なった<sup>11)</sup>。

#### 5. 1. 3. 1. 2 計算方法

計算には次式に示される二体ポテンシャルを使用した。

$$V_{ij}(r_{ij}) = z_i z_j e^2 / r_{ij} + f_o (b_i + b_j) \exp[(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)] - c_i c_j / r_{ij}^6$$

これはクーロン力、近接反発項および双極子間相互作用 (いわゆる分散項) からなり、各々のパラメータ (Table 5.1.2) は経験的に決められた。シミュレーションには単格子を a 軸および b 軸方向に 2 倍、c 軸方向に 7 倍したセルを用いた。従って全体として 8 本のトンネルを含み、各々のトンネルが 7 個の空隙の連なりから成っている。各トンネルの 7 個の空隙のうち無作為に選んだ 1 個を空孔とし残り 6 個に Na イオンを置いたものを初期構造とした。また、化学組成を実際に得られる単結晶 (Na<sub>x</sub>Cr<sub>x</sub>Ti<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub>, x ≈ 1.71) のものと一致させるため、骨格の金属サイト 224 個のうち無作為に 48 個を選び Cr とし、残り 176 個を Ti とした。温度、圧力一定 (300K, 大気圧) 一定の条件のもとで 1 フェムト秒 (=10<sup>-15</sup>sec) ごとに粒子を動かした。はじめに 5000 ステップの計算により系を安定化させた後、5000

Table 5.1.2 Parameters used for the calculation.

	$z_i$	$a_i$ (Å)	$b_i$ (Å)	$c_i$ (kcal <sup>-1/2</sup> mol <sup>1/2</sup> Å <sup>3</sup> )
Na	1	1.485	0.080	-
Ti	4	1.235	0.080	-
Cr	3	1.150	0.080	-
O	-2	1.629	0.085	20.0

ステップの計算を行ない解析に用いた。計算は全てプログラム *MXDTRICL*<sup>12)</sup>により行なった。

### 5. 1. 3. 1. 3 結果と考察

シミュレーションの過程において、構造の対称性、格子定数および骨格原子の位置はほぼ一定に保たれた。まず、Na イオンの平均分布をみるため、ボトルネックの位置における分布としてナトリウムが  $z = 0$  付近、すなわち  $-0.05$  から  $0.05$  の間に来たときの  $x$  と  $y$  の座標 ( $x, y$ ) をすべてプロットした (Fig. 5.1.11)。次に空隙が最も広がった断面の分布として  $z$  が  $0.5$  付近、すなわち  $0.45$  から  $0.55$  の間に来たときの座標 ( $x, y$ ) に

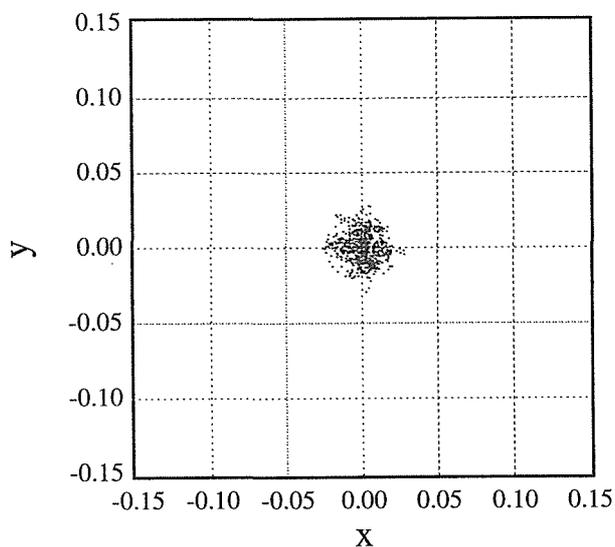


Fig. 5.1.11 Sodium ion distribution in the slab  $-0.05 < z < 0.05$  obtained by the molecular dynamics simulation.

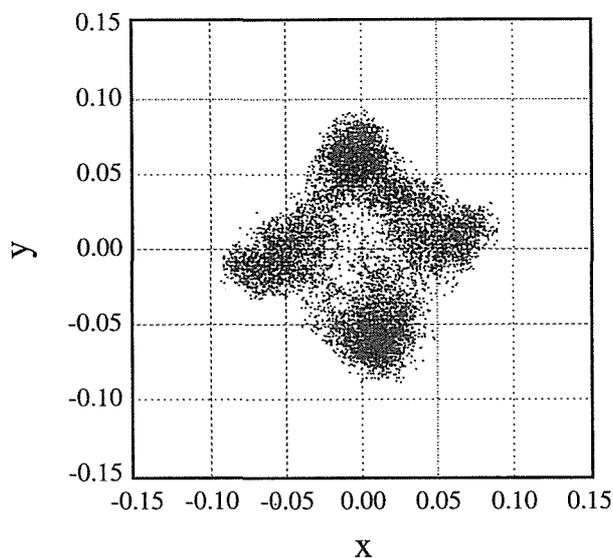


Fig. 5.1.12 Sodium ion distribution in the slab  $0.45 < z < 0.05$  obtained by the molecular dynamics simulation.

についても同様に Fig. 5.1.12 にプロットした。ボトルネック ( $z = 0$ ) においてもかなりの Na イオンの存在がみられ、X 線回折より得られた結果をよく再現している。また、 $z = 1/2$  面においても空隙の中心 ( $0, 0, 1/2$ ) から離れた四ヶ所で Na イオンの存在確率が高くなっており、Fig. 5.1.7 の室温の電子密度図と一致した特徴を示している。以上のことから本シミュレーションの結果は X 線回折の実験結果をほぼ満足しているといえる。

Na-Na 間の二体相関関数を Fig. 5.1.13 に示す。このホーランド型構造では隣のトンネルまでの距離は  $7 \text{ \AA}$  以上であるため、図に示された相関関数は同じトンネル内の隣り合う Na 間のもので考えることができる。トンネル方向 ( $c$  軸) の周期は約  $3 \text{ \AA}$  であるが、実際の Na 間の距離は骨格構造の周期にはあまり束縛されず、かなり幅広く乱れた分布をしていることがわかる。トンネル軸 ( $z$  軸) 方向に関するナトリウムイオンの動きの一例を Fig. 5.1.14 に示す。座標が整数の所がトンネルのボトルネックの位置である。ここに現われる 6 個の Na イオンはそれぞれに異なった状態にあるこ

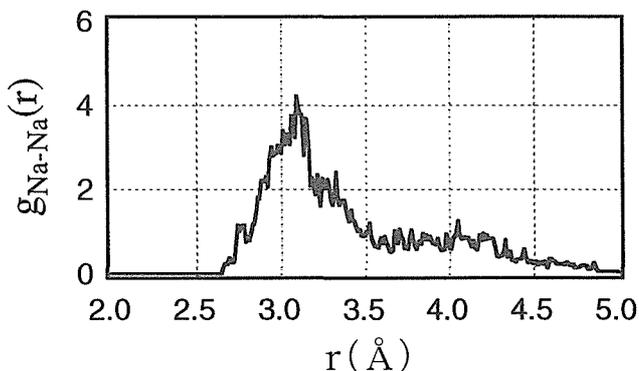


Fig. 5.1.13 Pair correlation function of Na-Na.

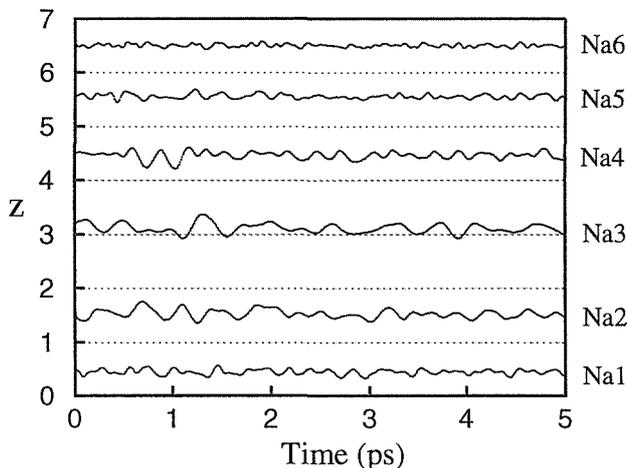


Fig. 5.1.14 Fluctuation of sodium ions along the tunnel.

とがわかる。例えば Na 3 はボトルネックの位置を中心ときおり空隙の方へ揺らいでいる。また、その両隣の Na 2 と Na 4 は概ね空隙の中であって、ときおり Na 3 側へと揺らいでいる。これらに比べてその他の Na イオンは空隙の中であって変動が少ない。この状況は、前項に示した Fig. 5.1.9 の model (b)に近いものであるといえる。また、さらに別のトンネルにおいては二つの Na イオンがネックの位置と空隙の間を不規則に大きく移動する現象などもみられた。以上のように、各トンネルごと、および各 Na イオンごとに様々な状態をとるものが混在しているが、こうした状況は現実の結晶内での様子にかなり近いのではないかと推測される。

次に、これらの Na イオンについて xy 平面内での軌跡を調べたところ、Na 3 はほぼ常にトンネルの中央にあり、そのままトンネルの上下 (z 軸) 方向に運動していることがわかった。ほかの Na イオンは中心からやや離れた位置であってときどき中央のほうへも移動するが、全体的にサイト間での移動は少なかった。特に Na 6 は中心からかなり離れて壁の一方に強く引き寄せられたままであったが、この周囲の環境を調べたところこの骨格構造の金属の多くがたまたま Cr によって占められていることがわかった。4 価の Ti に替わって 3 価の Cr が集中したことで Na イオンの感じるポテンシャルが深くなり、そこにトラップされるような形になったと解釈できる。こうした状況はこの Na イオンに限られたことではなく構造全体としてみられる傾向であることが、Cr-Na と Ti-Na の二体相関関数の比較 (Fig. 5.1.15) からわかる。すなわち 3.8 Å までの短い距離では Cr-Na の相関関数の方が Ti-Na のものより明らかに大きく、Na イオンは Ti よりも Cr に近づく傾向があることを示している。

#### 5. 1. 3. 1. 4 まとめ

分子動力学法による計算機シミュレーションにより、

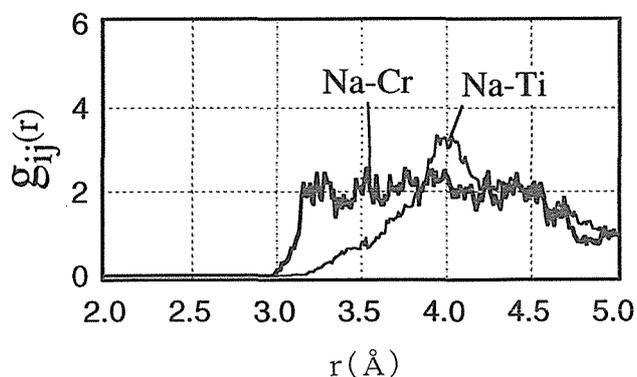


Fig. 5.1.15 Comparison of pair correlation functions of Na-Cr and Na-Ti.

ボトルネックおよび空隙内における特徴的な Na イオンの平均分布がよく再現された。また、イオンの軌跡を個々に調べた結果、各トンネルごと、および各 Na イオンごとにそれぞれ異なる状態にあることが示唆された。また、Na イオンは 4 価の Ti よりも 3 価の Cr に近づく傾向が明瞭にみとめられ、Cr が集中して置換した近傍のサイトには強く捕捉された状態となりうることが示唆された。

### 5. 1. 3. 2 カリウムプリデライト

#### 5. 1. 3. 2. 1 目的

ホーランドイト型構造を有する一次元イオン導電体としては K イオンを可動イオンとするものが一般には広く認識されており、シミュレーションの結果と比較しうる各種実験データも豊富である。また、これまでの X 線回折実験等からも可動イオン種の違いによるイオンの分布およびダイナミクス等における相違が予想される。従ってここでは K イオンを可動イオンとするプリデライト  $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$  ( $x=1.55$ ) について、特に以下にあげる三つの項目に関して実験結果との比較に重点をおきながら検討を行なった<sup>13)</sup>。まず第一には K イオンの平均分布であり、これは単結晶 X 線解析によりもとめたものと比較することができる。次に静的構造因子であるが、これも X 線などの散漫散乱の実験によりとめることができる。最後に、誘電関数あるいは動的イオン伝導度ともよばれるものであり、これは赤外反射スペクトルのデータと比較することができる。

#### 5. 1. 3. 2. 2 計算方法

シミュレーションには Na イオンの場合と同じ二体ポテンシャルを使用した。ただし、各イオンの電荷としてここでは形式電荷ではなく有効電荷を用いた (Table 5.1.3)。単位格子を a 軸および b 軸方向に 1 倍、c 軸方向、すなわちトンネル方向に 40 倍したセルをとり周期境界条件を用いた。2 本のトンネルの各々が 40 個の空隙を含み、そのうち無作為に選んだ 31 箇所を K イオンを入れ、残りの 9 箇所を空孔とした。骨格の金属サイ

Table 5.1.3 Parameters used for the calculation.

	$z_i$	$a_i$ (Å)	$b_i$ (Å)	$c_i$ (kcal <sup>-1/2</sup> mol <sup>-1/2</sup> Å <sup>3</sup> )
K	1.00	1.65	0.110	-
Ti	2.23	1.05	0.090	-
Mg	1.67	0.88	0.065	-
O	-1.185	2.01	0.176	70.4

ト320個のうち無作為に31個を選び Mg とし、残り289個を Ti とした。こうして作られたセルの組成は実際に得られる単結晶 ( $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ ,  $x=1.55$ ) の組成にほぼ一致する。温度、圧力一定の条件で1フェムト秒ごとに粒子を動かし、はじめに10000ステップのエージングで系を安定化させた後の20000ステップのデータを解析に使用した。

### 5. 1. 3. 2. 3 K イオンの平均分布

トンネルに平行な断面における平均分布として K イオンが  $-0.005 < y < 0.005$  の範囲にきたときの  $x$  および  $z$  座標を Fig. 5.1.16 にプロットした。  $z = 0$  および  $z =$

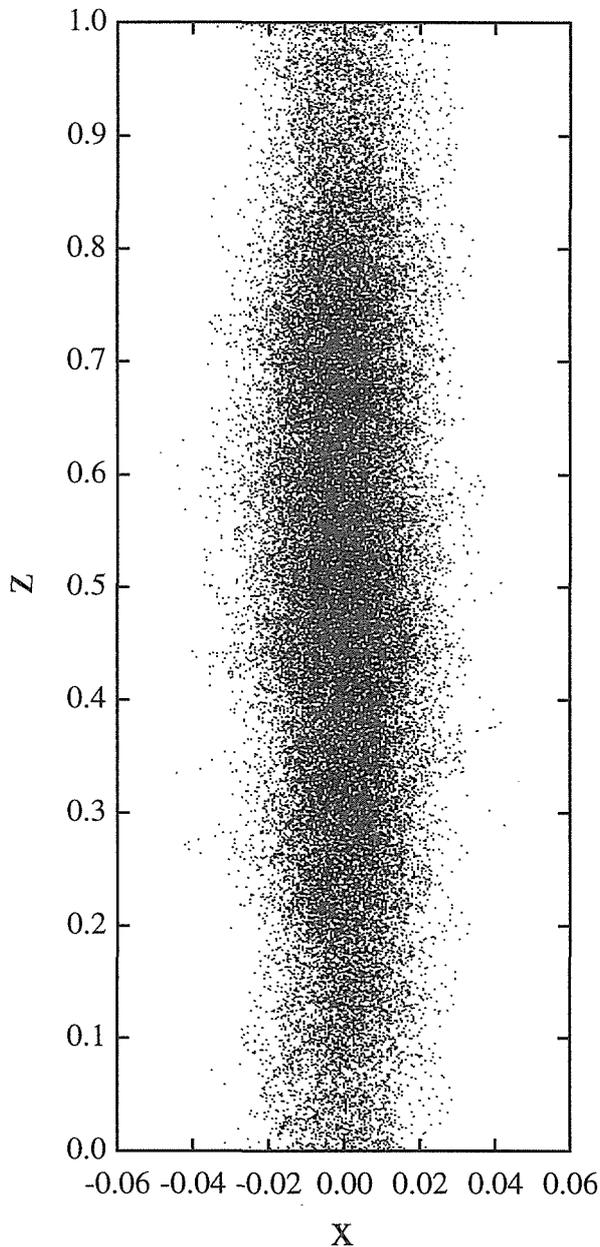


Fig. 5.1.16 Plot of the K ions found in the slab  $-0.005 < y < 0.005$  during the simulation.

1 がボトルネックの位置である。K イオンは空隙の中心部 (0, 0, 1/2) だけでなく、かなり上下にずれた位置においても存在確率が高いことがわかるが、こうした特徴は単結晶 X 線解析<sup>14)</sup>から得られたものともよく一致している。K イオンが何故このような分布を示すかは、Fig. 5.1.1 の(c)をみれば明らかであるが、基本的には以下のように考えることができる。組成式  $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$  において  $x$  が 2 の場合にすべての空隙が 100% K イオンによって占有されることになるが、実際に得られる結晶では  $x$  が 1.5 に近く占有率はほぼ 4 分の 3 となる。つまり、4 個に 1 個は空孔となるため、K イオンが 3 個入って次に空孔という配列を基本に考えることができる。このとき空孔に隣接する K イオンは反対側の空隙内にある K イオンからの反発を軽減するために空孔の方へ少しシフトすることが予想される。こうして空隙の中心からシフトした位置においてもかなりの確率で K イオンがみられることとなる。

### 5. 1. 3. 2. 4 静的構造因子

シミュレーションより得られた K イオンの軌跡をもとに密度相関関数を計算することにより静的構造因子をもとめることができる。一方、実験的には X 線等の散漫散乱パターンに適切な補正を施すことにより静的構造因子に変換することができる<sup>15)</sup>。両者は Fig. 5.1.17 に示すように定性的にはよく一致していると言える。特に注目すべき特徴としては、骨格構造の周期に対して不整合な位置にピークがあらわれるという点である。ホーランド型構造において観測される散漫散乱については既に幾つかの方法で解釈が行なわれている。まず、結晶学的な解釈としては K イオンあるいは空孔をもつ単位格子が 3 個から 6 個つながった 4 種類のユニットを考え、これらが無秩序につながっていくというモデルに基づくものであり、各ユニットの出現確率等を最適化することにより静的構造因子の実測値をよく再現しうることが報告されている<sup>16)</sup>。一方、物理的な解釈としては Frenkel-Kontorova モデルを用いた解釈が行なわれている。例えば Beyeler<sup>17)</sup>らは 17 個のサイトに 13 個の K イオンが入ったモデルに対して配置エネルギーの計算を行ない、ポテンシャル等のパラメータを最適化することによってやはり実験値と非常によく一致したパターンが得られることを示している。さらには、比較的最近モンテカルロ法によっても静的構造因子の解析が行なわれ、実験値とほぼ等しい位置に三つのピークが再現されることも報告されている<sup>18)</sup>。これらはいずれも可動イオンの運動を支配すると思われる本

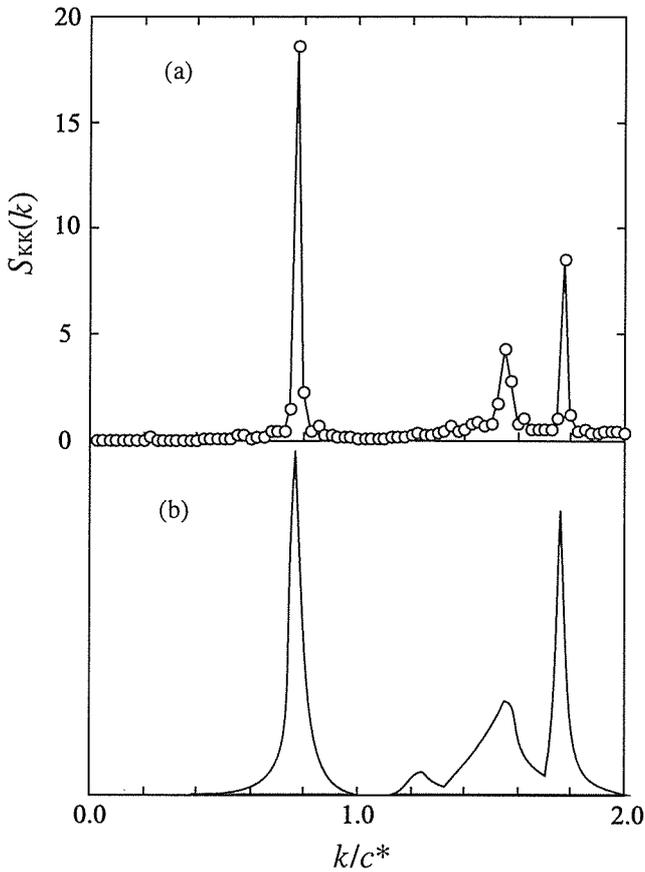


Fig. 5.1.17 Partial static structure factor of K-hollandite. (a): from the molecular dynamics calculation, (b): from X-ray scatterings<sup>19)</sup>.

質的な部分を抽出した理想的物理モデルによる解析である。一方、分子動力学法では実際にホーランドイト型の結晶構造を構成したうえで個々のイオン間の相互作用に基づいてイオンの動きをシミュレーションしていくわけであり、その結果としてやはり静的構造因子の特徴が再現されたということは意義深いことである。

はじめに述べたように可動イオンには骨格構造からのポテンシャルと同時に可動イオン間の相互作用という二つの力がはたらいており、Kイオンの場合には両者の効果が拮抗した Fig. 5.1.1 (c) に示すような状態であると考えられる。シミュレーションにおいてもこのような状況が再現されていることを確認するために K-K 間の二体相関関数を調べると Fig. 5.1.18 のようになる。骨格構造の周期は c 軸の長さに等しいので約 3 Å であり、一方、もし K イオンが等間隔に並んだ場合には c 軸の長さを K イオンの濃度 (=0.775) で割り、約 3.8 Å となる。しかし、Fig. 5.1.18 にはいずれの値においてもピークはみられず 3.3 から 3.5 Å 付近を中心に幅広く分布している。これは K イオンが骨格の周期に完全に束縛されているのではなく、かといって全く自由

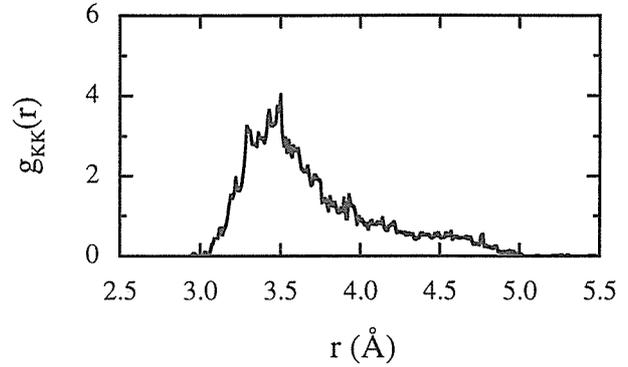


Fig. 5.1.18 Pair correlation function of K-K.

でもなく、それらの中間的な状態にあることを意味している。

### 5. 1. 3. 2. 5 誘電関数

揺動散逸定理に基づき current-current 相関関数のフーリエ変換により、動的イオン伝導度をもとめることができる。これを誘電率に変換したものが Fig. 5.1.19 の実線で表されている。260cm<sup>-1</sup>付近に強いピークがあらわれ、さらに15cm<sup>-1</sup>付近にもやや弱いピークがみられる。これらは当然骨格構造の内部振動からの寄与も含んでいる。そこで、これを取り除くために骨格構造を構成しているイオンのみ、すなわち Ti と Mg および酸素のみで相関関数をもとめ、これを全体の相関関数から差し引いたものを使って同様に動的イオン伝導度を計算した。それからもとめられた誘電率が Fig. 5.1.19 の点線であらわされたものである。ただし、見やすくするために全体的に100だけ上にシフトさせている。後者では260cm<sup>-1</sup>付近の強いピークが完全に消えているが、15cm<sup>-1</sup>付近のピークはそのまま残っている。このことから、260cm<sup>-1</sup>付近のピークは骨格構造の内部振動によるもので、一方、15cm<sup>-1</sup>付近のピークは K イオンの動きに関連した外部モードであると解釈される。

一方、実験データとしては、ホーランドイト型構造の化合物についての赤外反射スペクトルの測定データとして K<sub>x</sub>Mg<sub>x/2</sub>Ti<sub>8-x/2</sub>O<sub>16</sub><sup>19)</sup> および K<sub>x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub><sup>20)</sup> の二つの報告例がある。Kramars-Kronig 変換によりもとめられたトンネル方向の複素誘電率の虚数部にはそれぞれ110cm<sup>-1</sup>付近あるいは220cm<sup>-1</sup>付近に強くブロードなピークがみられている。今回のシミュレーションの結果をもとに推測すると、実験により観測されたこれらのピークは骨格の内部振動によるものとみなすことができるが、K<sub>x</sub>Mg<sub>x/2</sub>Ti<sub>8-x/2</sub>O<sub>16</sub>ではシミュレーションの結果と比較して周波数にかなりのずれがみられるため明確な結論を下すことはできない。また、このシ

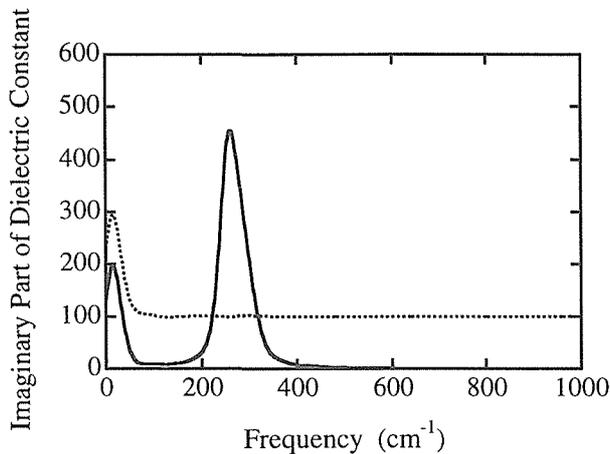


Fig. 5.1.19 Imaginary part of the dielectric constant. Contribution of internal vibrations of the framework structure is excluded for the dotted line, which is displaced upward by 100.

ミュレーションの結果より示唆される興味深い点としては、測定が行なわれた範囲よりさらに低い周波数領域に可動イオンの動きに関連したモードが存在するのではないかとすることがあげられる。

### 5. 1. 3. 2. 6 まとめ

K イオンを可動イオンとするホーランド型化合物についての分子動力学シミュレーションにより以下の結果が得られた。K イオンの平均分布は X 線解析より報告されているように空隙の中心からトンネル方向にずれた位置にもかなりの存在確率がみとめられた。また、静的構造因子のピーク位置の不整合性および相対強度は X 線散漫散乱測定より得られたものをよく再現した。さらに、誘電関数の解析より IR 反射スペクトルから報告されている強い誘電率のピークが骨格構造の内部振動に起因するものであることが推定され、K イオンの動きに関連した外部モードはさらに低周波数領域にあらわれることが示唆された。

### 参考文献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第38号 (1984).
- 2) 無機材質研究所研究報告書第57号 (1989).
- 3) T. Giesel, "Fast Ion Transport in Solids" edited by P. Vashishta, J. N. Mundy, and G. K. Shenoy, p.541 (North Holland, Amsterdam, 1979).
- 4) Y. Michiue and M. Watanabe, J. Solid State Chem. 116, 296 (1995).
- 5) Y. Michiue, A. Sato and M. Watanabe, J. Solid State

Chem. 145, 182 (1999).

- 6) S. F. Gull and G. J. Daniell, Nature 272, 686 (1978).
- 7) D. M. Collins, Nature 298, 49 (1982).
- 8) M. Sakata and M. Sato, Acta Crystallogr. A46, 263 (1990).
- 9) Y. Michiue and M. Watanabe, Solid State Ionics 79, 116 (1995).
- 10) S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata and M. Sakata, J. Appl. Crystallogr. 26, 453, (1993).
- 11) Y. Michiue and M. Watanabe, J. Phys. Chem. Solids 57, 547 (1996).
- 12) K. Kawamura, program code *MXDTRICL*, JCPE (Japan Chemical Program Exchange).
- 13) Y. Michiue and M. Watanabe, Phys. Rev. B59, 11298 (1999).
- 14) H. P. Weber and H. Schulz, J. Chem. Phys. 85, 475 (1986).
- 15) H. U. Beyeler, Phys. Rev. Lett. 37, 1557 (1976).
- 16) R. P. Scaringe and J. A. Ibers, Acta Crystallogr. A35, 803 (1979).
- 17) H. U. Beyeler, R. Pietronero and S. Strassler, Phys. Rev. B22, 2988 (1980).
- 18) K. Takahashi, I. Mannari and T. Ishii, Solid State Ionics 18/19, 219 (1986).
- 19) B. Alzyab, C. H. Perry and J. B. Sokoloff, Solid State Ionics 17, 47 (1985).
- 20) T. Osaka, Y. Shibata, K. Ishi, S. Takahashi, M. Ishii and Y. Fujiki, Solid State Commun. 55, 1119 (1985).

## 5. 2 トンネル型チタノガリウム酸塩のイオン交換反応

### 5. 2. 1 はじめに

イオン交換反応を示す物質は多数知られているが、これをホスト構造の種類により分類すると、三次元的に連結したチャンネル構造あるいは二次元的なチャンネルおよび層状の空間を有する物質にほぼ限られている。それに対して、一次元トンネル構造はイオン交換には明らかに不利であるが、しかし全く不可能なわけではなくこれまでに幾つかの例が知られている。例えば、六チタン酸塩では K 塩から Na, および Na 塩から Li への交換が熔融塩を用いて可能であると報告されている。しかしこれらの実験においては組成分析は行なわれておらず、実際にどの程度まで交換したかは明確ではない。しかも Na から Li への交換では、イオン半径の小さいイオンに交換したにもかかわらず、格子定

数が逆に増大したという結果が報告されている。

本研究では当研究所においてはじめて合成されたチタノガリウム酸塩 Na<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>Ga<sub>4+x</sub>O<sub>10</sub> (x=0.85)<sup>2)</sup>を用いて、その一次元トンネル状空間における Na から Li へのイオン交換を種々の方法により確認した<sup>3)</sup>。さらに、得られた Li 塩の中性子回折実験を行ない Li イオンの配位環境などについても明らかにした<sup>4)</sup>。また、Li 塩からさらに別の各種イオンへの交換反応についても検討を行なった。本研究は一次元トンネル構造物質においてほぼ完全な(100%に近い)イオン交換反応を確認し、ゲストイオンの配位状況の変化まで明らかに示した例としてはおそらく初めてのものであると思われる。

### 5. 2. 2 Li イオンへの交換と中性子回折

出発物質の Na 塩, Na<sub>0.85</sub>Ti<sub>1.15</sub>Ga<sub>4.85</sub>O<sub>10</sub>を熔融 LiNO<sub>3</sub>中に20時間保持した後、室温まで放冷した。これを水洗いして硝酸塩を除いた後乾燥し、再び熔融塩で同様の処理を2回繰り返した。処理後の試料の化学分析を行なった結果, Li<sub>0.81</sub>Na<sub>0.04</sub>Ti<sub>1.15</sub>Ga<sub>4.85</sub>O<sub>10</sub>の分析値を得た。すなわち、Li と Na の比はモル比で95対5となり、大部分の Na が Li に交換されたことが確認された。得られた Li 塩の TG-DTA 分析(室温より1000°Cまで)では約715°Cに大きな発熱ピークがあらわれ、Li 塩の分解がみられた。一方 TG 曲線には何も変化がみられなかったことからイオン交換処理の過程で水和反

応などはおこっていないものと判断される。

中性子回折のリートベルト解析により得られた結果を Table 5.2.1に、また結晶構造を b 軸方向から投影したものを Fig. 5.2.1 に示す。骨格の基本構造はイオン交換の前と同じ構造に保たれたままである。なお、一般に中性子回折は Li イオンの位置を決定するには非常に有効な手段ではあるが、本物質の場合には Li がいくつかのサイトに分散しており、しかも占有率が比較的低いという事情のためその位置決定は必ずしも容易ではない。そこでまず Li を含めない段階での信頼度因子を調べたところ、 $R_{wp}=8.10$  ( $S=1.50$ ),  $R_p=6.20$ ,  $R_I=4.35$ ,  $R_F=2.16\%$ であった。このとき、差フーリエ合成でトンネル内の適切な位置に三個のマイナスピークがみられた。これらをそれぞれ一個ずつ加えて占有率も最適化しながら精密化したところ、それぞれの場合で R 値の改善がみられた。そこでこの三個のピーク位置全てを Li の位置と判断して解析を進めた。最終的に得られた信頼度因子は、Table 5.2.1 に示す値となり、Li を加える前に比べて明らかに改善されている。

トンネル内におけるゲストイオンの配位状況を Na の場合と比較する (Fig. 5.2.2)。トンネルの壁は二種類の酸素の層が交互にトンネル軸方向に積層することにより構成されている。すなわち、y = 0 面の O4-O5-O4-O5 層、y = 1/2 面の O2-O3-O2-O3 層である。Na 塩では大部分の Na イオンは Na 1 の位置にある。

Table 5.2.1 Final parameters for Li-titanogallate

Atom	Position	g	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Li1	4i	0.27 (4)	0.506 (8)	0	0.470 (6)	1.0
Li2	4i	0.11 (4)	0.562 (11)	0.5	0.529 (11)	1.0
Li3	8j	0.015	0.57 (2)	0.37 (4)	0.69 (2)	1.0
Ga1	4i	1.0	0.0625 (5)	0	0.1709 (6)	0.6 (1)
Ga2	4i	1.0	0.3223 (6)	0	0.0991 (7)	0.8 (1)
M1 (Ga/Ti)	4i	0.425/0.575	0.286 (3)	0	0.611 (4)	0.3 (6)
O1	4i	1.0	0.1616 (7)	0	0.0299 (7)	0.9 (2)
O2	4i	1.0	0.1208 (6)	0	0.3325 (8)	0.9 (2)
O3	4i	1.0	0.2153 (6)	0	0.7917 (6)	0.8 (2)
O4	4i	1.0	0.3248 (7)	0	0.4415 (7)	0.9 (2)
O5	4i	1.0	0.4780 (6)	0	0.1475 (7)	0.6 (2)

Monoclinic, C2/m

a = 11.8606 (3), b = 3.0261 (1), c = 10.3746 (3) (Å)

β = 90.101 (2) (°), V = 372.36 (1) (Å<sup>3</sup>), Z = 2

$R_{wp} = 7.62\%$     $R_p = 5.84\%$     $R_I = 3.59\%$     $R_F = 1.81\%$     $S = 1.41$

ここはトンネルの中心を通る二回軸上の位置で、歪んだ六配位サイトである。また、一部の Na は Na 2 の位

置にもみられているが、これも二回軸状の四配位の位置である。一方、Li 塩では最も占有率の高いのは Li 1 の位置であるが、これはトンネルの中心から少し壁の方にずれた位置で、四配位となっている。次に多いのが Li 2 のサイトである。これは Na 1 の位置から少しずれた位置であり、そのため六配位ではなくやはり四配位となっている。さらに、トンネルの中心からはかなり離れた Li 3 の位置にもわずかではあるが Li が存在しているものとみられる。いずれも周囲の酸素との距離を計算してみると Table 5.2.2 に示すようにそれぞれ妥当な値である。以上のように、Na 塩と Li 塩で配位の状況は著しく異なっていることが明らかとなった。さらに、イオン交換に伴いトンネルの有効半径を規定する酸素間距離 (Fig. 5.2.3 参照) の一部にも顕著な違いがみられる。Na 塩では二つの O 2 酸素間の中央に Na イオンが配置していたので、Na と酸素の間で十分な原子間距離を保つために O 2-O 2 間が押し広げられていたと考えられる。トンネル内から Na イオンが除かれたことに伴いその歪みが緩和されて、Li 塩では Table 5.2.3 に示すような小さな値になったと解釈される。

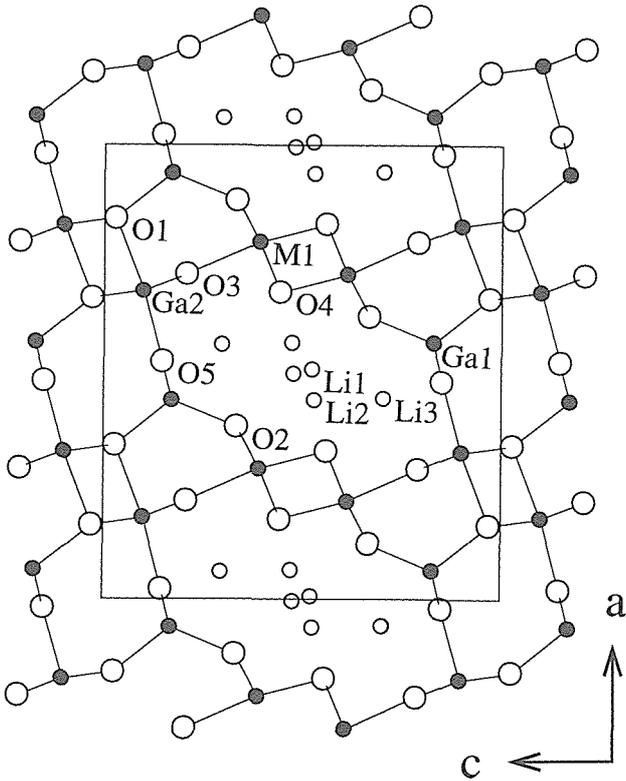


Fig. 5.2.1 Structure of  $\text{Li}_{0.81}\text{Na}_{0.04}\text{Ti}_{1.15}\text{Ga}_{4.85}\text{O}_{10}$  projected along the  $b$ -axis.

### 5. 2. 3 各種イオンへの交換

この宿主空間中にどの程度の大きさのイオンまで収容することが可能かということは、結晶化学的にも

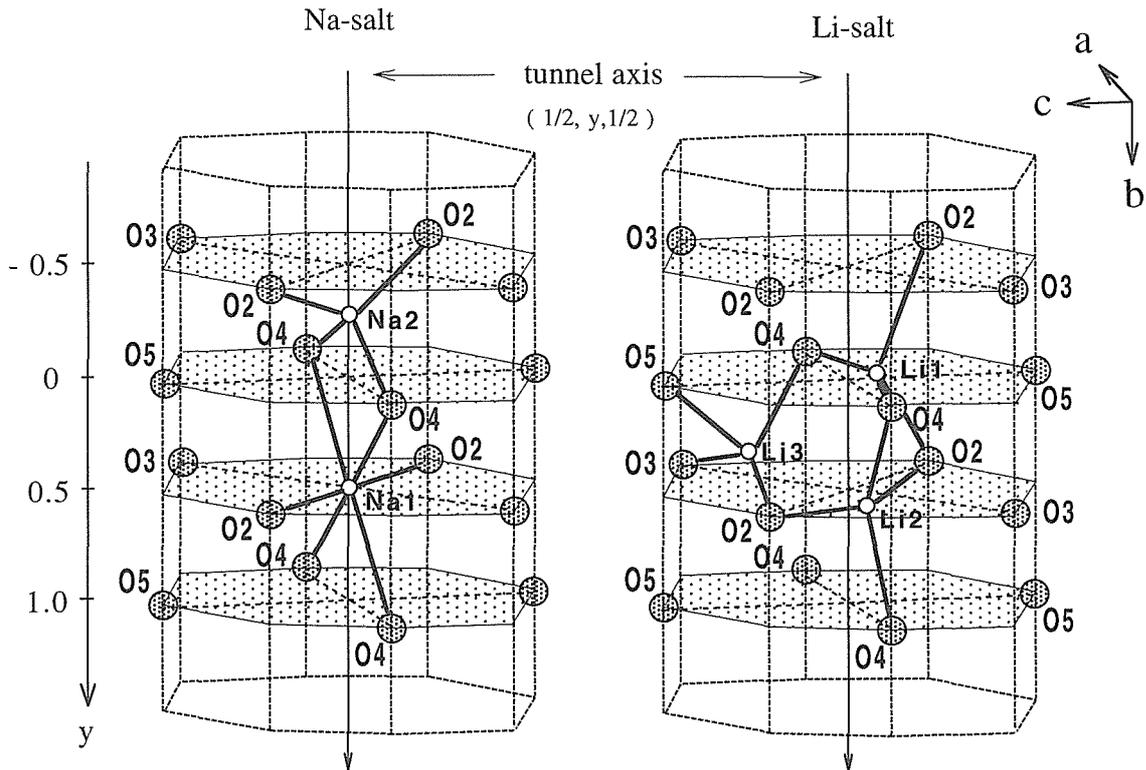


Fig. 5.2.2 Coordination for sodium and lithium ions in the tunnel.

Table 5.2.2 Interatomic distances in Na- and Li-titanogallate

Na - O distances (Å)		Li - O distances (Å)	
Na1 - O2 × 4	2.461(3)	Li1 - O2 × 2	2.49(6)
- O4 × 2	2.646(2)	- O4	2.17(9)
Na2 - O2 × 2	2.61(6)	- O4	2.20(9)
- O4 × 2	2.27(5)	Li2 - O2	2.16(11)
		- O2	2.60(12)
		- O4 × 2	2.04(8)

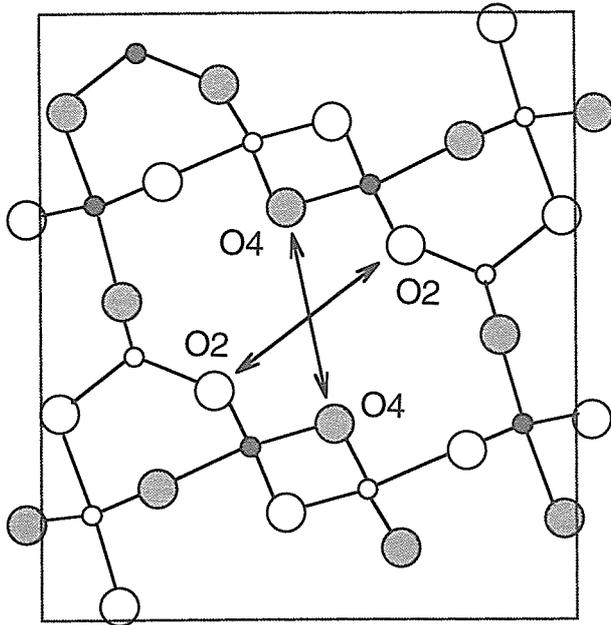


Fig. 5.2.3 O-O distances determining effective tunnel sizes.

Table 5.2.3 O-O distances across the tunnel section

	O2-O2 (Å)	O4-O4 (Å)
Li-salt	4.51(2)	4.33(2)
Na-salt	4.923(6)	4.352(6)

興味深い。そこで、各種熔融塩および水溶液を用いて、Li イオンからさらに各種イオンへの交換を試みた。使用した試薬および処理温度などを Fig. 5.2.4 に示す。Na, Ag, K イオンへの交換はほぼ完全に進行することが組成分析により確認された。従って、Li と Na の間では可逆的な交換が可能であるといえる。一方、Rb, Cs およびプロトンへの交換は部分的にしか進行しなかった。プロトンの場合は一次元的なトンネル構造の中でも三次元的に拡散することが可能であると思われるが、この場合にイオン交換が部分的にしか進行しなかったのは、おそらく処理温度が低く、Li の拡散速度が遅いためであろうと考えられる。

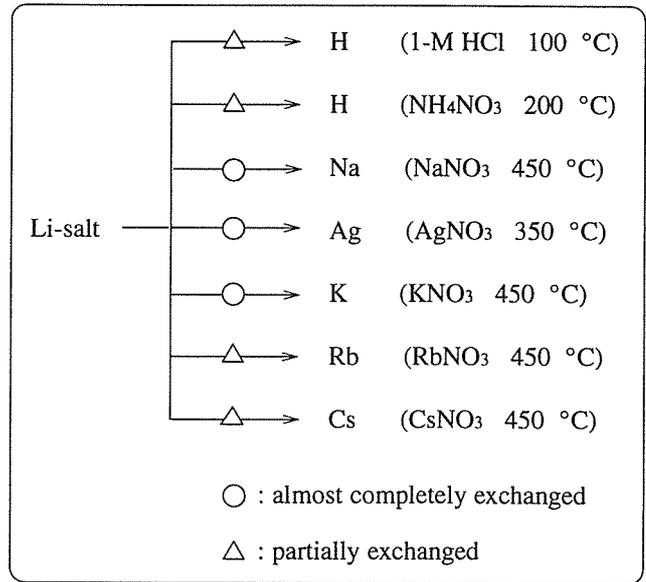


Fig. 5.2.4 Ion exchange with various ion species.

ほぼ完全にイオン交換の確認されたチタノガリウム酸塩について、格子定数をゲストイオンのイオン半径に対してプロットした (Fig. 5.2.5)。a 軸は顕著に変化しているのに対して、他の軸はほとんど変化していない。このような非等方的な変化を示す理由はトンネルの形状を考えると容易に理解することができる。すなわち、大きなイオンを挿入することによってほぼ a 軸に沿った方向にはトンネルが拡がるが、c 軸の方向にはもともと十分な余裕があるのでほとんど拡がる必要がないと考えられる。なお、Rb や Cs の場合に部分的なイオン交換にとどまったのは、こうした大きなイオンが全てのトンネルに入ると全体的な構造の歪みが大きくなり許容限界を越えてしまうためと推定される。

#### 5. 2. 4 まとめ

一次元トンネル構造を有するチタノガリウム酸塩において Na と Li の可逆的なイオン交換が可能であることが確認された。また、トンネル内における Li イオンの配位状況は Na イオンのそれとは著しく異なることが

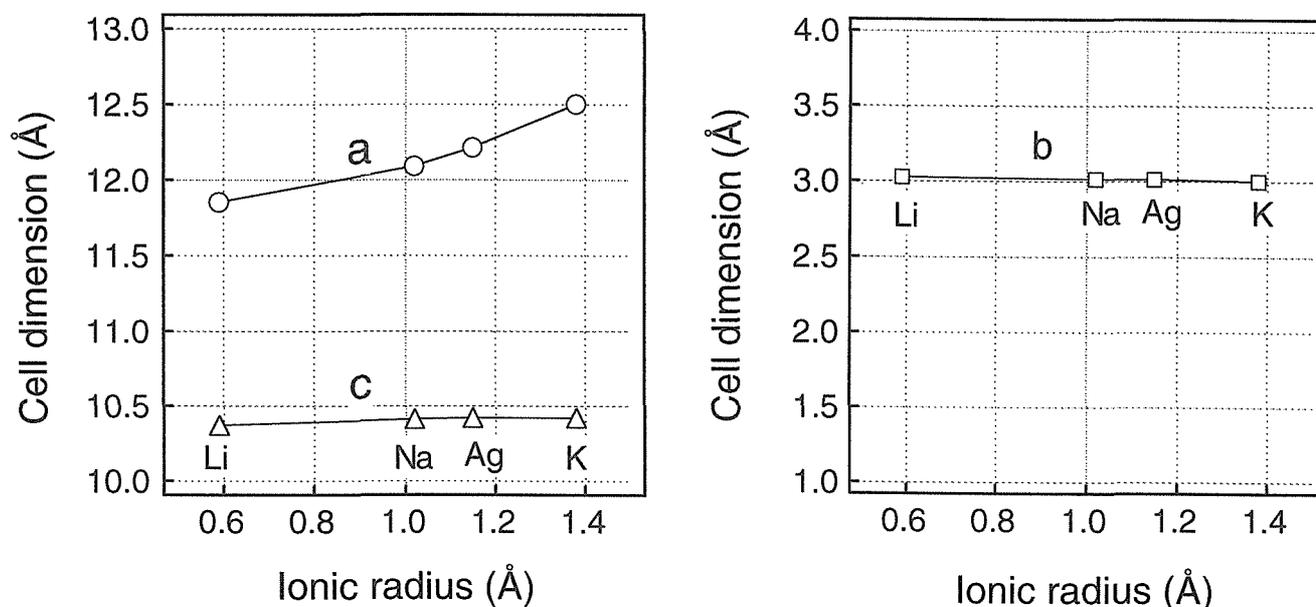


Fig. 5.2.5 Variation in cell dimensions.

中性子回折より明らかとなった。イオン交換により導入されたLiイオンはさらにAgおよびKイオンにほぼ完全に交換されるが、RbおよびCsイオンへの交換は部分的にしか進行しなかった。また、単位格子はa軸に関しては導入されたイオンのサイズに応じて顕著な変化を示すが、bおよびc軸に関してほとんど変化しなかった。この単位格子の非等方的な変化は、トンネル構造の幾何学的な特徴により容易に理解しうる。

なお、ここで述べた実験は全て粉末試料を用いたものであるが、Na塩の単結晶を同様の条件でLiNO<sub>3</sub>で処理した後に格子定数を求めたところ、ほぼ粉末試料の場合に一致した値が得られた。このことから、数百ミクロン程度の単結晶でもイオン交換が可能であると考

えられる。

#### 参考文献

- 1) W. A. England, J. B. Goodenough and P. J. Wiseman, J. Solid State Chem. 49, 289 (1983).
- 2) Y. Michiue and M. Watanabe, Solid State Ionics 70/71, 186 (1994).
- 3) Y. Michiue, S. Takenouchi, T. Sasaki and M. Watanabe, Chem. Lett. 1995, 1105 (1995).
- 4) Y. Michiue, S. Takenouchi, T. Sasaki, M. Watanabe, F. Izumi, Y. Morii and Y. Shimojo, Solid State Ionics 113-115, 471 (1998).

## 第6章 機能評価と応用への展開

### 6.1 はじめに

本章では、ホスト化合物やソフト化学反応による複合体等の機能性、及びそれらの根元となる物理的、化学的特性の評価、さらに応用に向けた研究の過程で得られた成果について概説する。

丁度、本課題を開始した頃、トンネル構造を有するホスト材料のホーランダイト化合物が窒素酸化物に対して特異的に高い吸着能を示すことを見出し、この吸着能が何に起因するのか、またその特性を触媒能として活用できるかが大きな関心事となり、本課題では主にその解明の基盤となる様々な基礎的評価を行ってきた。2節ではその成果の概要を記す。

また、本報告書の第2章で剥離反応について述べたが、この反応を活用して得られた層状チタン酸等の剥離微粒子やそのコロイド溶液は、従来にない特異な属性を有し、斬新な機能を秘めた新素材として、またセラミックス合成の新原料として注目される所であり、基礎と応用の両面において先導的研究を行ってきた。3節、4節ではそれらの成果の概要について記述する。

### 6.2 ホーランダイトの分子吸着と触媒能

ホーランダイト型化合物は、図1に示すように大口径のトンネルを含む異方性の高い結晶構造を有する。このトンネル中にはアルカリ金属やアルカリ土類金属イオンが収容され、前章でも紹介したようにそれらは可動性に富んでおり、イオン伝導現象の理論と実験の対比を行いやすいモデルケースとして詳細な研究がなされてきた<sup>1)~4)</sup>。一方、本節で紹介するのは、そのような異方性の高い結晶構造が化学的特異性の発現要因にならないかという視点から始めた研究の成果である。

ホーランダイト型結晶構造は正方晶系と単斜晶系の二種があるが、通常は正方晶系である。トンネル端面は正方晶系の(001)面に相当し、特異な原子配列を示す。トンネル終端の理想状態の原子配列を図2に示した。これらのトンネルイオンは外部への露呈が大きく、あたかも活性点がミクロレベルで整然と配備された印象を与える。我々は、これらが分子やイオンの特異的吸着能を発揮するとの期待をもって実験を行った。

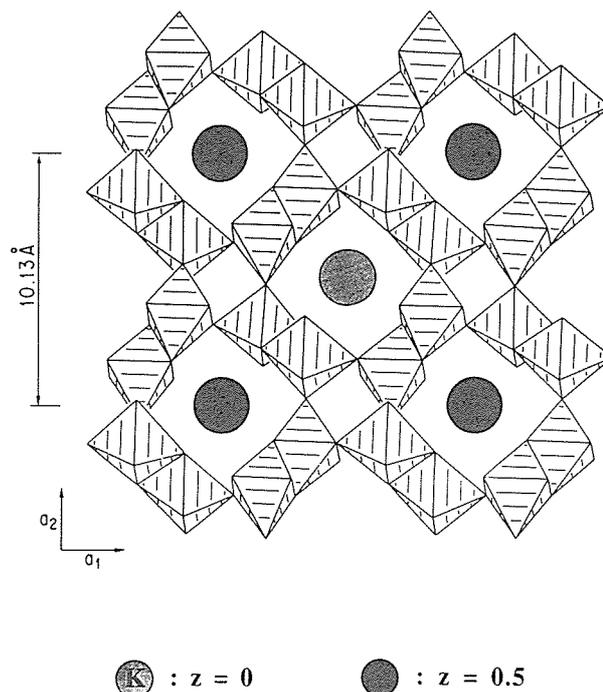


Fig. 6.1 Hollandite structure expressed with metal-oxygen octahedra and viewed along the tetragonal axis.

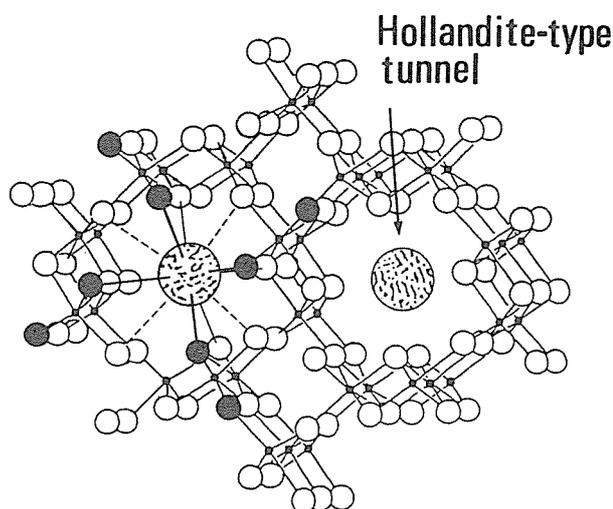


Fig. 6.2 Ideal arrangement of atoms at the end of hollandite-type tunnels.

6. 2. 1 ホーランダイトのNO吸着<sup>5),6),7)</sup>

一酸化窒素は、極性分子であり想定される反応に関して都合のよい化学種である。さらに、大気汚染の元凶としてその吸着剤や分解触媒の開発が強く求められており、実験の対象に選択した。

各種のスズ系ホーランダイトによるNOの昇温脱離(以下、TPDと略)実験の結果を図3に示す。この実験に用いたホーランダイト試料は、通常の粉末焼成法により約1300°C、10時間の熱処理で合成されたもので、比表面積は0.2~1 m<sup>2</sup>/g程度と極めて小さい。TPD測定に先立ち900°C、窒素気流中で1時間ホーランダイト粉末を前処理したのち、He希釈のNOガス(4000ppm)を室温で1時間流通し、NOを吸着させた。

TPD曲線は、元素種によって脱離量が大きく異なるが、脱離ステージは概ね473K前後の低温域と600K程度以上の高温域に集まっている。低温側の脱離は、物理吸着乃至は弱い化学吸着によるNO分子の脱離とみなせる。高温側の脱離は673K以上にピークを呈しており、かなり強固に吸着したNO分子があることを意味する。脱離量は、K<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Sn<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub>(KGSO)が最も多く、34 μmol/m<sup>2</sup>に達する。K<sub>2x</sub>Zn<sub>x</sub>Sn<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub>(KZSO)で29 μmol/m<sup>2</sup>、K<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>Sn<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub>(KCSO)、K<sub>x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub>(KFSO)、K<sub>x</sub>(FeGa)<sub>x</sub>Sn<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub>(KFGSO)でそれぞれ約7, 6, 1 μmol/m<sup>2</sup>である。ここではスズ系のものについてのみ示したが、チタン系でも比較的大きな脱離量を示すものがあり、K<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub>(KGTO)で12 μmol/m<sup>2</sup>が観測された。脱離量の多いKGSOとKZSOについて1 nm<sup>2</sup>当たりのNO吸着量に換算すると約

17~20個に相当する。一般にTPDの測定値は精度に欠けると言われており、NO吸着等温線などの測定を行い確認する必要があるが、かなり多いといえる。元素種による吸着量の相違が何に起因するかは未だ分かっていない。

NO分子の吸着状態を解析するためFT-IR分光計を用いて赤外スペクトルを測定した。吸着量の最も多かったKGSO粉末を用い、750°C窒素気流中で1時間の前処理を行い、室温に戻し1時間He希釈のNOガス(4000ppm)を流通してNOを吸着させたのち、窒素流の下で室温から923Kの範囲でスペクトルの変化を追跡した。

図4に、一連の温度でその場観測した赤外吸収スペクトルを示す。一番上はNOのフローを止めた直後に測定した。気相のNO分子による吸収バンドが1900cm<sup>-1</sup>近傍に2本観測される。1400cm<sup>-1</sup>近傍のダブルレットは吸着したNO化学種による。窒素をフローすると、気相NOによるバンドは消滅し、同時に弱く吸着したNO種もはがされ1400cm<sup>-1</sup>近傍のバンドがより明瞭になる。473Kに加熱すると、1400cm<sup>-1</sup>主バンドの高波数側の広幅な吸収と1250cm<sup>-1</sup>近傍の広巾な吸収バンドが消失し、主バンドが一層明瞭になるとともに主バンド中の高波数側のピークが減衰する。この温度はTPDで多量の脱離が始まる前に相当する。主バンドは673Kでも留まるが、473Kの場合に比べピーク形状の変化に加え強度の減衰が見られ、823Kでは消滅する。この温度領域は丁度、TPDで多量の脱離が起きるところと対応している。主バンドの帰属は未解決に近いが、KNO<sub>3</sub>及びKNO<sub>2</sub>の

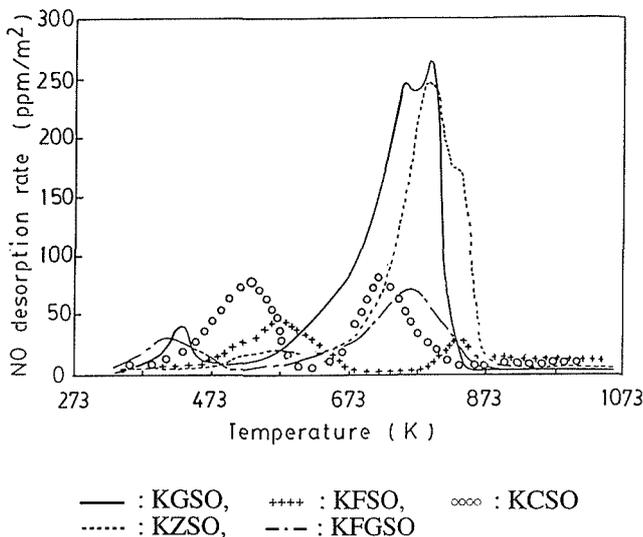


Fig. 6.3 Temperature programmed desorption curves of several tin-based hollandites.

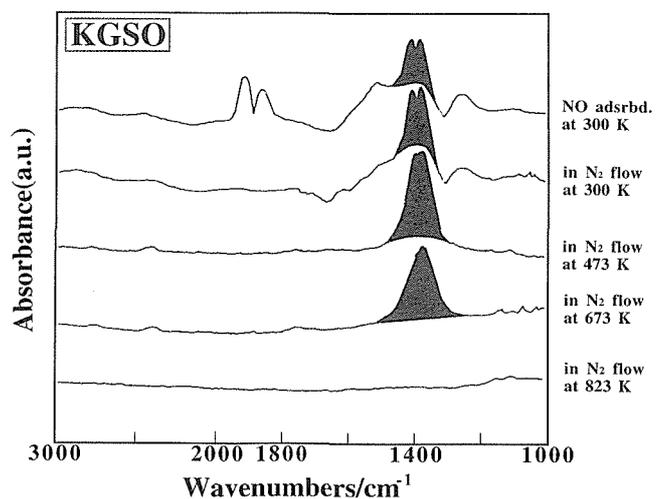
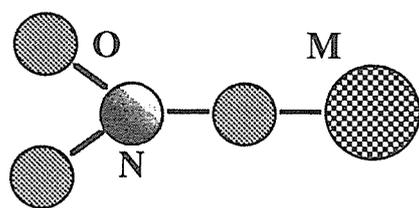
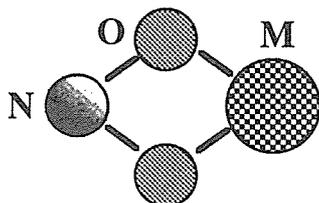


Fig. 6.4 FT-IR spectra of NO species on KGSO measured at various temperatures.



(a) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> unidentate



(b) NO<sub>2</sub><sup>-</sup> chelating

Fig. 6.5 Expected configurations of NO species adsorbed on KGSO.

スペクトルと比較すると、観測されたバンドはNO<sub>3</sub>のものに近い。一方、最近、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上でのNOの吸着に関する詳細なデータが発表された<sup>8)</sup>。それを参考にすると、図5に示すような1250cm<sup>-1</sup>のバンドはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のユニデンテートな状態、1360cm<sup>-1</sup>のバンドはNO<sub>2</sub><sup>-</sup>のキーリング状態によることが示唆される。ホーランダイトにおける吸着の実態を明らかにするため、引き続き、単結晶や粉末試料の表面状態を様々に修飾して吸収バンドの変化を調べている。

### 6. 2. 2 ホーランダイトの熱励起触媒作用<sup>5),9)</sup>

ホーランダイトが窒素酸化物を吸着しやすいことが分かったので、その特性を触媒作用に活かすことを検討した。ホーランダイトはNOをよく吸着するが、それを直接分解することはなつた。そこで、NOと共に還元剤の炭化水素(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)を供給し、熱励起による触媒作用でNOを分解するかどうか調べた。スズ系のホーランダイトは多くのものがC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>によるNOの還元を引き起こすこと、すなわち触媒作用を呈することを見出した。NOの直接分解は観測されていないので、NOとC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の転化速度の間には相関性が期待できる。数種のスズ系ホーランダイトについて、両転化速度の関係をプロットしたものが図6である。明らかに両転化速度の間には線形の相関性がある。この直線の勾配からおおよそ以下の反応式に基づいてNOの還元が起こること

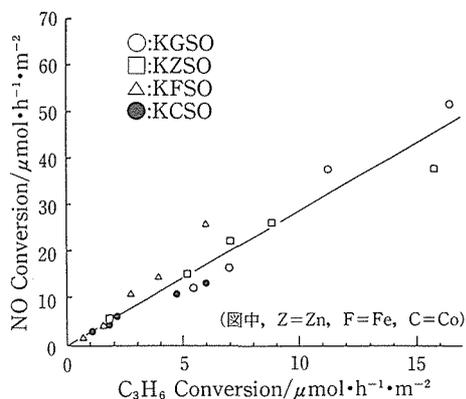
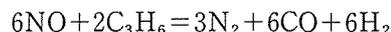


Fig. 6.6 Linear correlation between NO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversions in the catalytic reaction of NO and propene on thermally activated KGSO.

が分かった。



K<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub>などチタン系の一部のホーランダイトも上記の反応式に従う触媒作用を示した。一方、低活性のものでは、その勾配が異なり、より大きな勾配をもつことが明らかになった。

### 6. 2. 3 ホーランダイトの光励起触媒作用<sup>10),11),12)</sup>

ホーランダイト化合物が熱励起の触媒作用を呈することが明らかになったので、励起源を光に換え、熱励起で最も高い触媒活性を呈したKGSOの触媒作用を検討した。しかしKGSOの触媒活性は、焼成法で作製した粉末では観測されなかったため、活性を高める観点から、ゾルゲル法で作製した高比表面積粉末を用いて、光触媒性を調べた。ゾルゲル法粉末は、約20~30m<sup>2</sup>/gを有し、焼成法粉末に比べて50~100倍ほど高比表面積化している。励起波長を知るため可視紫外スペクトルを測定した。図7に光触媒として著名な酸化チタンのそれと比較して、KGSOのスペクトルを示す。KGSOの吸収端は、酸化チタンの380nmに対して約340nm近傍にあり、バンドギャップは約3.6eVと推定される。

光触媒反応としては、熱励起の場合と同様に炭化水素によるNOの還元反応を選択した。炭化水素には反応生成物の同定を容易にするためプロピレンの代わりにエタンを用いた。また、反応の測定精度を上げるため四重極質量分析器を備えた閉鎖循環反応装置を用いた。閉鎖循環反応による観測結果を図8に示す。UV照射とともに、エタンの転化とN<sub>2</sub>の生成が顕著になり、

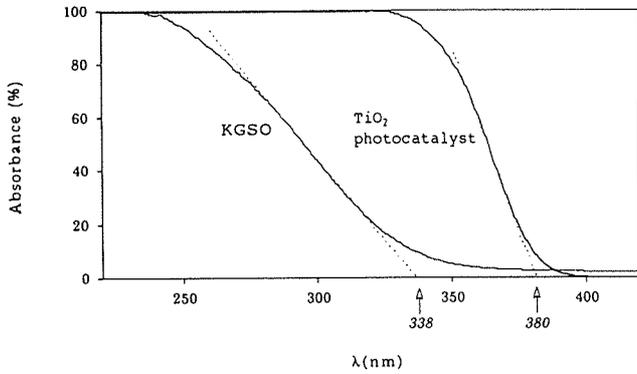


Fig. 6.7 UV-VIS spectra of KGSO and TiO<sub>2</sub>.

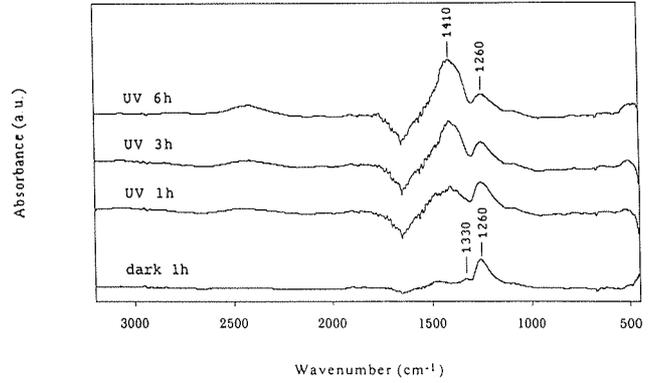


Fig. 6.9 FT-IR spectra measured for KGSO in a NO gas flow under UV-irradiated and dark conditions

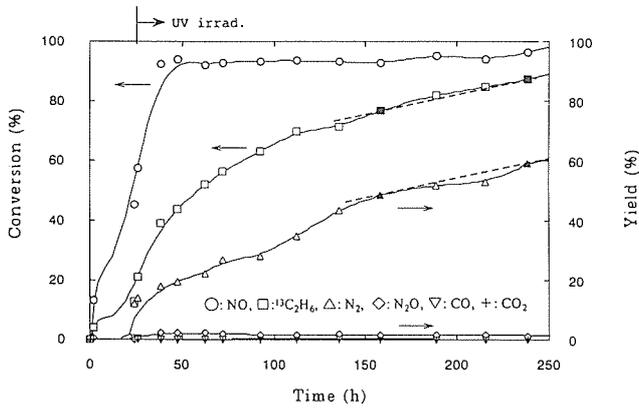


Fig. 6.8 Time-dependency of conversions and yields in the photocatalytic reaction of NO and ethane on KGSO.

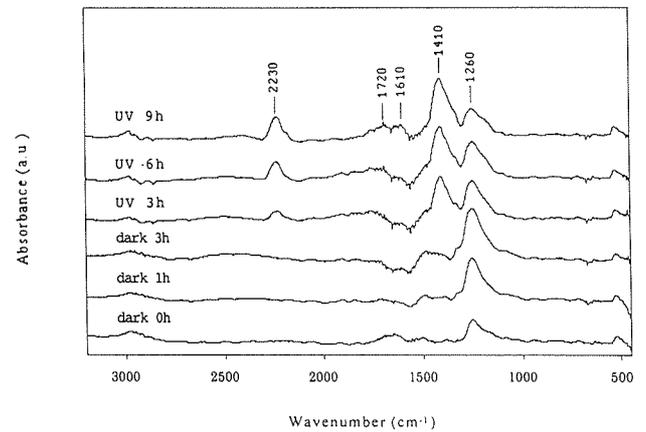


Fig. 6.10 FT-IR spectra measured for KGSO in a mixed gas flow of NO and ethane under UV-irradiated and dark conditions.

反応の初期段階を除けば相互に比例して変化しており、光触媒作用に基づきエタンによるNOの還元反応が起きていることが分かる。しかしながら当該反応に伴う炭素成分の挙動は、閉鎖循環反応では明らかにならなかった。なお、図中でNOの転化が一方向的に大きくなるのは、触媒粉末へのNOの吸着のためである。

炭素成分の挙動の解明するため、FT-IRによるその場観測を行った。第1段階として、ゾルゲル法で作製したKGSO粉末に吸着したNOの赤外スペクトルと、吸着NOに紫外光を照射した場合のスペクトルを調べた。その結果を図9に示す。図から明らかなように光照射により吸着NOの活性種が発生する。次にNOとエタンの混合ガスを通じ、同様の実験を行った。観測結果を図10に示す。エタンは触媒に吸着しないことが分かる。しかし、光照射を開始すると2230, 1720, 1610 cm<sup>-1</sup>に新たなバンドが見出された。2230cm<sup>-1</sup>は-NCO, -OCN, -CNなどの中間体の吸収であり、1720及び1610 cm<sup>-1</sup>はKGSOの表面に吸着したCH<sub>3</sub>CHOの吸収バンドと考えられる。以上のことから、エタンは光触媒反

応によりアセトアルデヒドへ酸化されると考えられる。

#### 参考文献

- 1) H. U. Beyeler, L. Pietronero, S. Strassler and H. J. Wisemann, Phys. Rev. Lett. 38, 1532(1977).
- 2) T. Ishii, Solid State Ionics 9/10, 1333(1983).
- 3) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, Solid State Ionics 9/10, 1305 (1983).
- 4) Y. Michiue and M. Watanabe, Phys. Rev. B 59, 11298 (1999).
- 5) T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura and M. Watanabe, Key Engineering Mater. 111/112, 71(1995).
- 6) 渡辺 遵, 森 利之, 山内正一, 山村 博, 機能材料

15, 27 (1995).

- 7) K. Fujimoto, J. Suzuki, T. Mori and M. Watanabe, to be submitted
- 8) B. Klingenberg and M. A. Vannice, *Applied Catalysis B: Environmental* 21, 19(1999)
- 9) T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura and M. Watanabe, *J. Mater. Sci.* 31, 1469(1996).
- 10) T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe and Y. Hasegawa, *Mater. Res. Soc. Proc.* 549, 125(1998).
- 11) K. Fujimoto, M. Watanabe, T. Mori and S. Ito, *J. Mater. Res.* 13, 926(1998).
- 12) J. Suzuki, K. Fujimoto, T. Mori, M. Watanabe and Y. Hasegawa, to be submitted.

### 6. 3 チタン酸ナノシートの光機能<sup>1)</sup>

酸化チタンはバンドギャップ 3 eV 前後の半導体であり、光触媒その他への応用が脚光を浴びている<sup>2-4)</sup>。また最近いわゆる量子サイズ効果の観点から、酸化チタンの超微粒子の光化学的特性に関する研究が盛んに行なわれている<sup>5-9)</sup>。しかしながらこれまで研究が行なわれてきた酸化チタン超微粒子は、適当なチタン化合物(例えば硫酸チタン)の加水分解で合成されていることから、粒子形、サイズはもちろんのこと、組成、構造、結晶性の精密な制御には問題があった。生成物は低結晶性であったり、ある場合には無定形成分を含むこと、さらには粒子サイズが分布を持つことは避けられないなど、必ずしも高品質試料ではなく、物性論的検討には限界があった。

2章で記述したチタン酸ナノシートは分子レベルの薄さの2次元異方形状を特徴する「擬酸化チタン」であり、高温で合成した結晶を剝離しているため高結晶性であるなど、これまでの酸化チタン超微粒子とは全く異なる特徴を備えており、光特性の観点からも興味深い。

図6.11は2.1項で述べた完全剝離ゾル、すなわち TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> = 1 の試料を希釈して測定した紫外・可視吸収スペクトルである。このスペクトルの特徴は以下の3つにまとめることができる。

- ① Lambert-Beer 則が成立すること。
- ② 吸収端がシャープであり、顕著なピークを伴うこと。
- ③ 非常に大きなブルーシフトを示すこと。

①についてはチタン酸ナノシートが単分散状態で懸濁していることを示し、これまでの結論を間接的に支持している。②、③は従来の加水分解法により合成さ

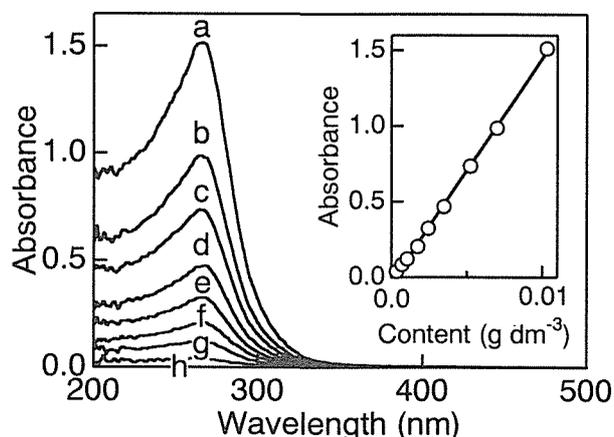


Fig. 6.11. Optical absorption spectra of the colloidal suspension at various concentrations. a: 0.0105 g dm<sup>-3</sup>, b: 0.0070 g dm<sup>-3</sup>, c: 0.00525 g dm<sup>-3</sup>, d: 0.0035 g dm<sup>-3</sup>, e: 0.00245 g dm<sup>-3</sup>, f: 0.00175 g dm<sup>-3</sup>, g: 0.00105 g dm<sup>-3</sup>, h: 0.00035 g dm<sup>-3</sup>. The inset shows the absorbance at 266 nm as a function of the colloid content.

れる超微粒子では見られなかった特徴であり、分子レベルの薄さまで微細化されたことによるためと考えるのが妥当である。吸収ピークエネルギー 4.67 eV (=266 nm) は酸化チタンバルク結晶のバンドギャップ値(アナターゼ: 3.18 eV, ルチル: 3.03 eV),さらには剝離前の H<sub>0.7</sub>Ti<sub>1.825</sub>□<sub>0.175</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O の 3.24 eV と比較して大きくブルーシフトしており、そのシフト量 1.4 eV はこれまで報告された最大値 0.5 eV<sup>5-8)</sup>と比較しても非常に大きい。

一方チタン酸ナノシートは発光でも興味ある挙動を示す。発光スペクトル(図6.12)は見かけ上濃度依存性を示し、濃度の減少とともに発光端は低波長域に移動する。これは図6.11に示した吸収バンドによる再吸収効果と考えられる。このシフトは 0.007 g dm<sup>-3</sup>以下では見られなくなることから、この濃度以下のスペクトルがチタン酸ナノシート本来のスペクトルと考えられる。この発光は、酸素を除去する等の特別な処理を行うことなく室温で観測できること、はっきりとした微細構造を伴うことが特徴である。微細構造ピークについては格子振動との結合によるものとして帰属することは不可能であり、チタン酸ナノシートに含まれる八面体席の空孔により、バンド間準位が形成されるためではないかと考えられる。チタン酸ナノシートが示す光特性は、加水分解法による酸化チタン超微粒子に関するデータとは質的に異なるものであり興味深いが、まだ未解明の問題も多く今後さらに検討を進める必要がある。

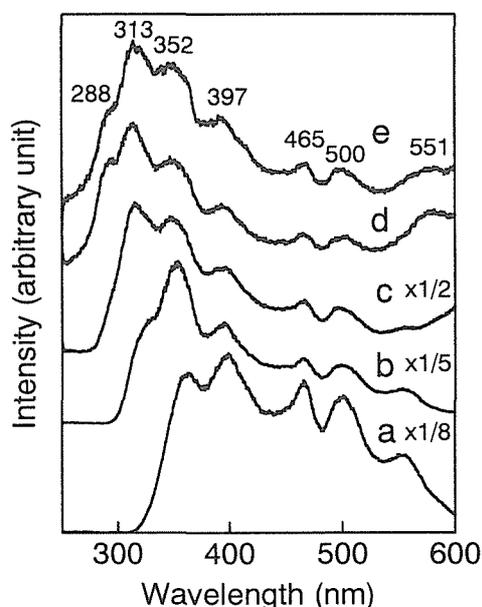


Fig. 6.12. Room-temperature fluorescence spectra of the colloidal suspension. a: 0.35 g dm<sup>-3</sup>, b: 0.07 g dm<sup>-3</sup>, c: 0.0175 g dm<sup>-3</sup>, d: 0.007 g dm<sup>-3</sup>, e: 0.0035 g dm<sup>-3</sup>.

#### 6. 4 剝離反応の材料合成への応用

層状化合物の剝離反応の結果得られる2次元分子状ナノシートはこれまでにない新しいタイプの無機高分子であり、これを材料合成の出発物質に用いるという観点から様々な先駆的研究が始まっている<sup>10)16)</sup>。本項では層状チタン酸化物を剝離して得られるチタン酸ナノシートが分散した新しいタイプのチタニアゾル(2章で記述)を用いた応用例として、これまで知られていなかった薄片状もしくは中空状の形態を持った酸化チタンを合成するプロセスについて記述する。

##### 6. 4. 1 薄片状酸化チタンの合成<sup>17)</sup>

図6.13に本素材の合成プロセスを模式的に示す。第1ステップで層状チタン酸化物を単一層まで剝離コロイド化した後、凍結乾燥処理を施すと(第2ステップ)、綿状のゲルが得られる。X線回折データ(図6.14)より、このゲルはチタン酸ナノシートが十数枚積層したTBA層間化合物であることが判明した。また走査型電顕像(図6.15)からは母相の板状微結晶が非常に薄い薄片状の組織に変化したことが見てとれる。このゲルを400°C程度に加熱すると(第3ステップ)、積層構造は破壊され無定形相に変化する(図6.14)。熱分析、ラマンスペクトル等により、この時点で層間に含まれていた有機成分が除去され組成的にはTiO<sub>2</sub>になっていることが確認された。加熱温度をさらに上げるとアナタ

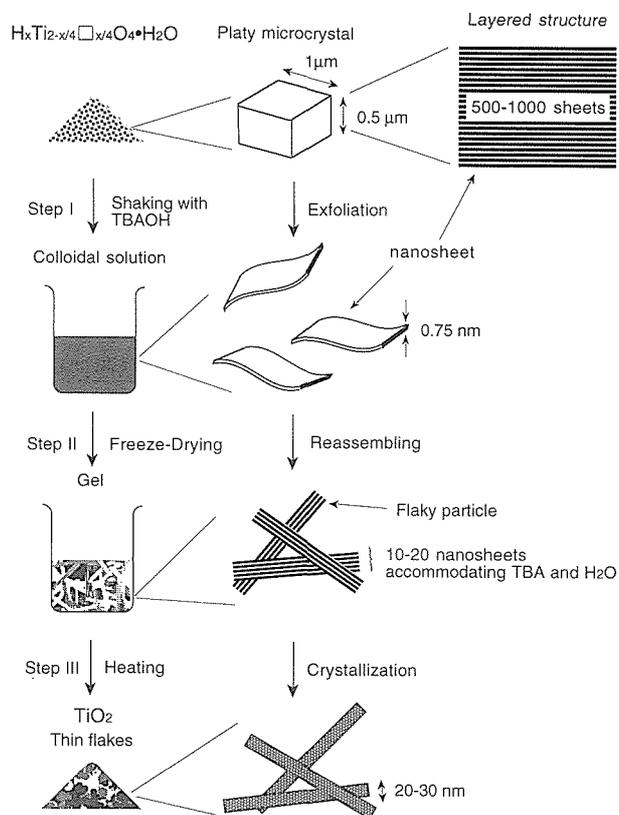


Fig. 6.13. Schematic illustration of synthetic process of the titanium dioxide thin flakes.

ゼが結晶化する。図6.15に示すようにこの加熱過程で薄片状の組織は基本的に保たれ、厚さ20~30nm、横巾~μmサイズのアスペクト比の大きな薄片状酸化チタンが得られる。透過型電子顕微鏡観察、電子およびX線回折データにより、薄片1枚は20~30nmの粒径を有するアナターゼ粒子が2次元方向に連結してできあがっていることが判明した。詳細は原報<sup>17)</sup>を参照されたい。

表6.1に得られた薄片状酸化チタンの比表面積等のデータを示した。出発物質である層状チタン酸化物のBET表面積1~2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>と比べると、本素材の比表面積は剝離微細化を反映して非常に大きく増大している。窒素ガス吸着等温線はH3のヒステリシスを示すType IV<sup>18)</sup>と帰属され、本素材がスリット状細孔を有するメソ多孔体であることが明らかになった。得られた幅広い分布を示す細孔径分布曲線(図6.16)は薄片同士が無秩序に積み重なって、開放空間を内包しているためと解釈される。熱処理温度に依存した細孔構造の変化等についての詳細な考察は原報<sup>17)</sup>にゆずる。

##### 6. 4. 2 薄片状酸化チタンの工業的合成法の検討—中空状酸化チタンの生成—<sup>19)</sup>

酸化チタンは顔料として年間300万トン以上の需要が

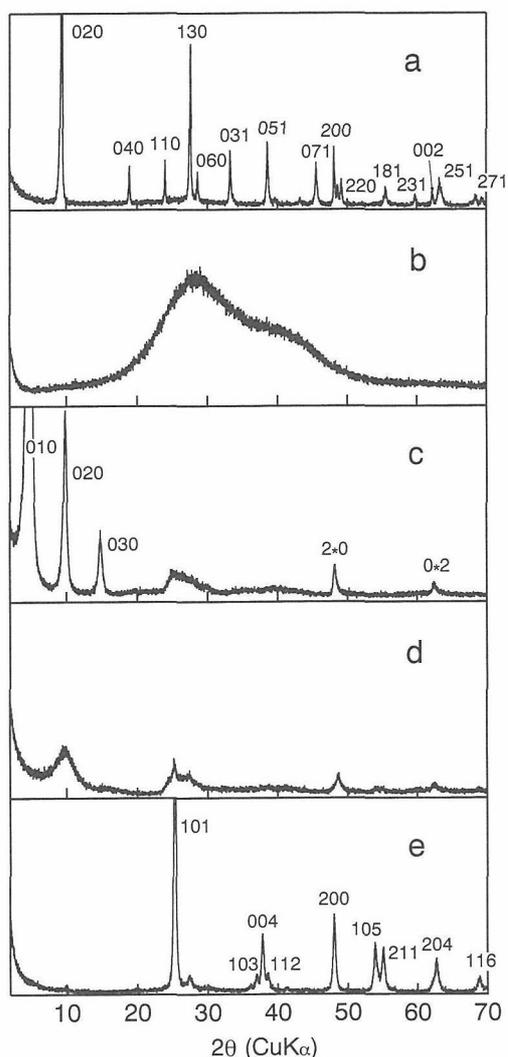


Fig. 6.14. XRD profiles at various stages of the synthetic process. (a) starting material,  $H_{0.7}Ti_{1.825}\square_{0.175}O_4 \cdot H_2O$ , (b) colloidal suspension (recorded as is), (c) freeze-dried product of the suspension, (d) titanium dioxide thin flakes heat-treated at 350°C for 1 hour, (e) the material prepared at 700°C. Indices given in (a), (c), and (e) are based on the orthorhombic layered structure for  $H_{0.7}Ti_{1.825}\square_{0.175}O_4 \cdot H_2O$ , the turbostratic lamellar structure for the TBA intercalated titanate and anatase, respectively.

ある上に、最近では紫外線カット材として化粧品への配合や光触媒効果を利用した有害物質の除去など、用途はますます拡大してきている<sup>20)</sup>。このような応用の高度化や新用途の開拓に対応するためには目的に即した粒子特性が求められる。これまでの酸化チタン粉末は球形粒子からなるものが大部分であり、上述したような特異な薄片状の形態を持った酸化チタンは知られていなかった。本素材は、のび・すべり感に優れているなど従来の酸化チタンには見られない特性を有し、その意味で新素材と言える。そこで本プロセスの工業化

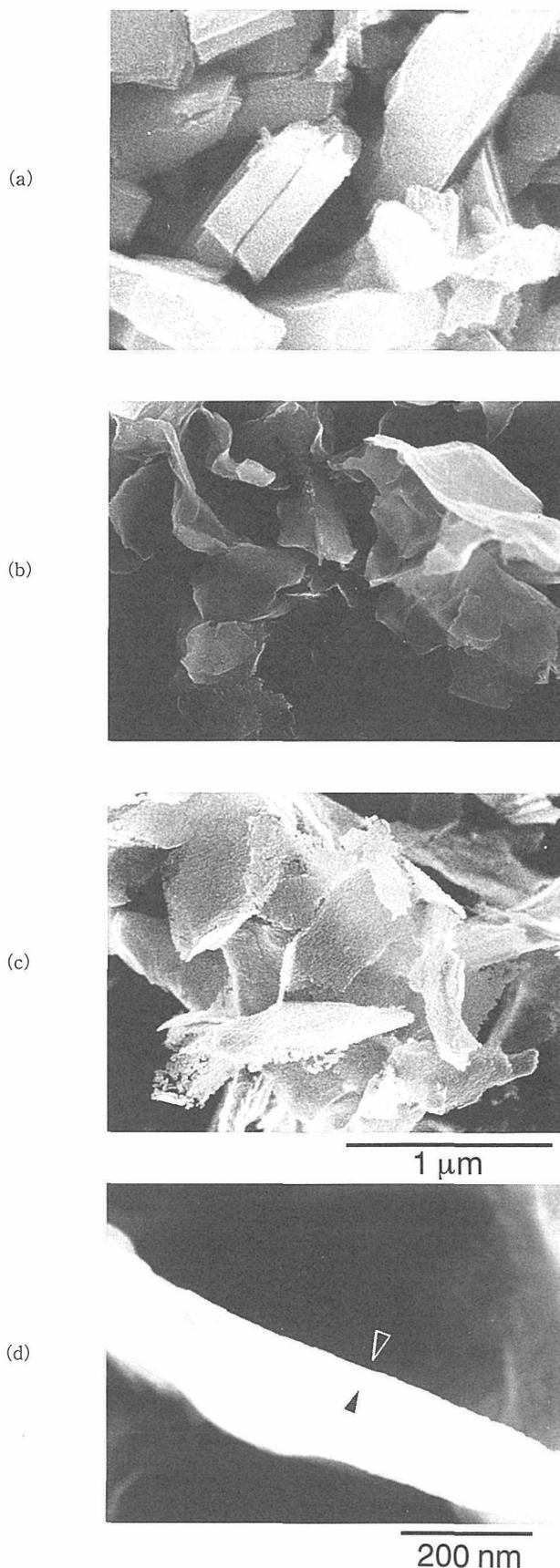


Fig. 6.15. Scanning electron micrographs. (a)  $H_{0.7}Ti_{1.825}\square_{0.175}O_4 \cdot H_2O$ , (b) freeze-dried gel, (c) thin flakes of titanium dioxide heat-treated at 700°C. (d) edge view of the flake. Dots on the surface of the crystals of  $H_{0.7}Ti_{1.825}\square_{0.175}O_4 \cdot H_2O$  are Pt grains deposited.

Table 6.1 Textural Characteristics

	heat-treated temp (°C)		
	350	500	700
specific surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	104	74	47
specific pore volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0.264	0.312	0.257
mode pore size (nm)	23	31	23, 51

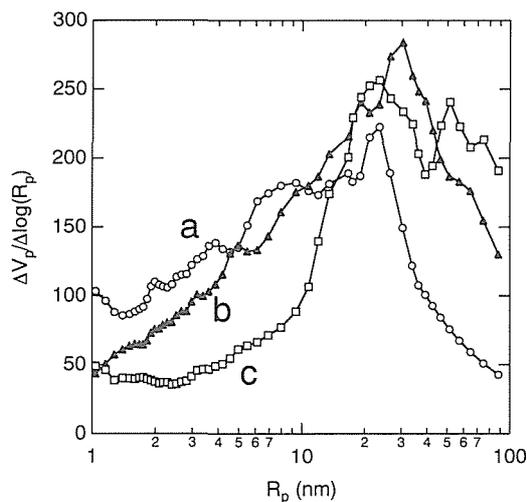


Fig. 6.16. Pore-size distribution curves for the titanium dioxide thin flakes prepared at different temperatures. (a) 350°C, (b) 500°C, and (c) 700°C.

The range of meso- and macropores follows IUPAC definitions.

を目ざして石原産業株式会社と共同研究を行なった。上記プロセスの経済性の向上という観点から検討を行った結果、特に①出発物質、②剥離ゾル化剤、③凍結乾燥処理が高価であることが問題点として浮かび上がった。①については  $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{□}_{0.175}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を得るために高価な Cs 塩、 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{□}_{0.175}\text{O}_4$  を用いていることが問題であったが、種々検討の末、安価な K と Li を混合して用いることにより Cs 塩と同形のチタン酸塩、すなわち Li が Ti 席を固溶したチタン酸化物  $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$  が得られることが明らかになり<sup>21)</sup>、これを酸処理して得られるチタン酸  $\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を採用することで解決した。また②は TBAOH を廉価なアミノメチルプロパノール(AMP)に代替できた。③に関しては低コストであり、かつ乾燥ゲル化過程でのチタン酸ナノシートの再積層をできるだけ抑制するという観点から噴霧乾燥法を採用した。全体のプロセスは図6.17に示す通りである。実験条件の細目については原報<sup>19)</sup>にゆずるが、噴霧乾燥の結果、当初予想していなかった中空状粒子(図6.18)が生成した。X線回折データ等に基づき、生成物はAMPがチタン酸ナノシートにはさまれた層間化合物と同定され、これを加熱すること

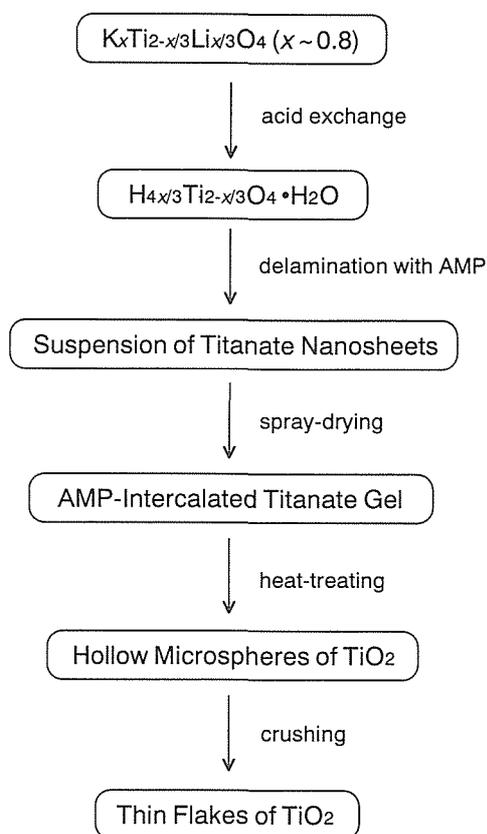


Fig. 6.17. Synthetic process of the titanium dioxide hollow microspheres.

により中空状形状を保持したまま、酸化チタン(アナターゼ)に変換できた。該中空粒子は平均径 $30\mu\text{m}$ 、殻の厚さ $50\text{nm}$ 程度であり、粒子内部の99%以上が空であるという特徴を有する。そのため粉体としての見かけ高密度は $0.02\text{g cm}^{-3}$ と極端に小さく、この特徴を活かして、例えば流体計測用トレーサー等としての応用も期待されている。さらに中空粒子は軽く粉砕することにより、当初の目的である薄片状粒子に変換することもできる(図6.18)。

図6.19は上記の特異な中空状粒子の生成メカニズムを考察したものである。チタン酸ナノシートが分散したゾル溶液が細かい滴として $200^\circ\text{C}$ 程度の温度にさらされると滴内部で沸騰がおり、水滴がちょうど風船のように膨張すると考えられる。その過程でチタン酸ナノシートは外縁部に集められ、結果として内部に大きな空洞を有する粒子が生成すると考えられる。これまで金属塩溶液や通常の加水分解ゾルの噴霧乾燥や、その他超高温プラズマ中での粉末粒子の融解等により、中空セラミックス粒子が生成したという報告<sup>22-27)</sup>はあるが、殻の厚さは薄くても粒子径の10%以上であり、今回得られた中空粒子のように薄い殻をもつのは知られていなかった。この成因の一つは2次元シート状ナ

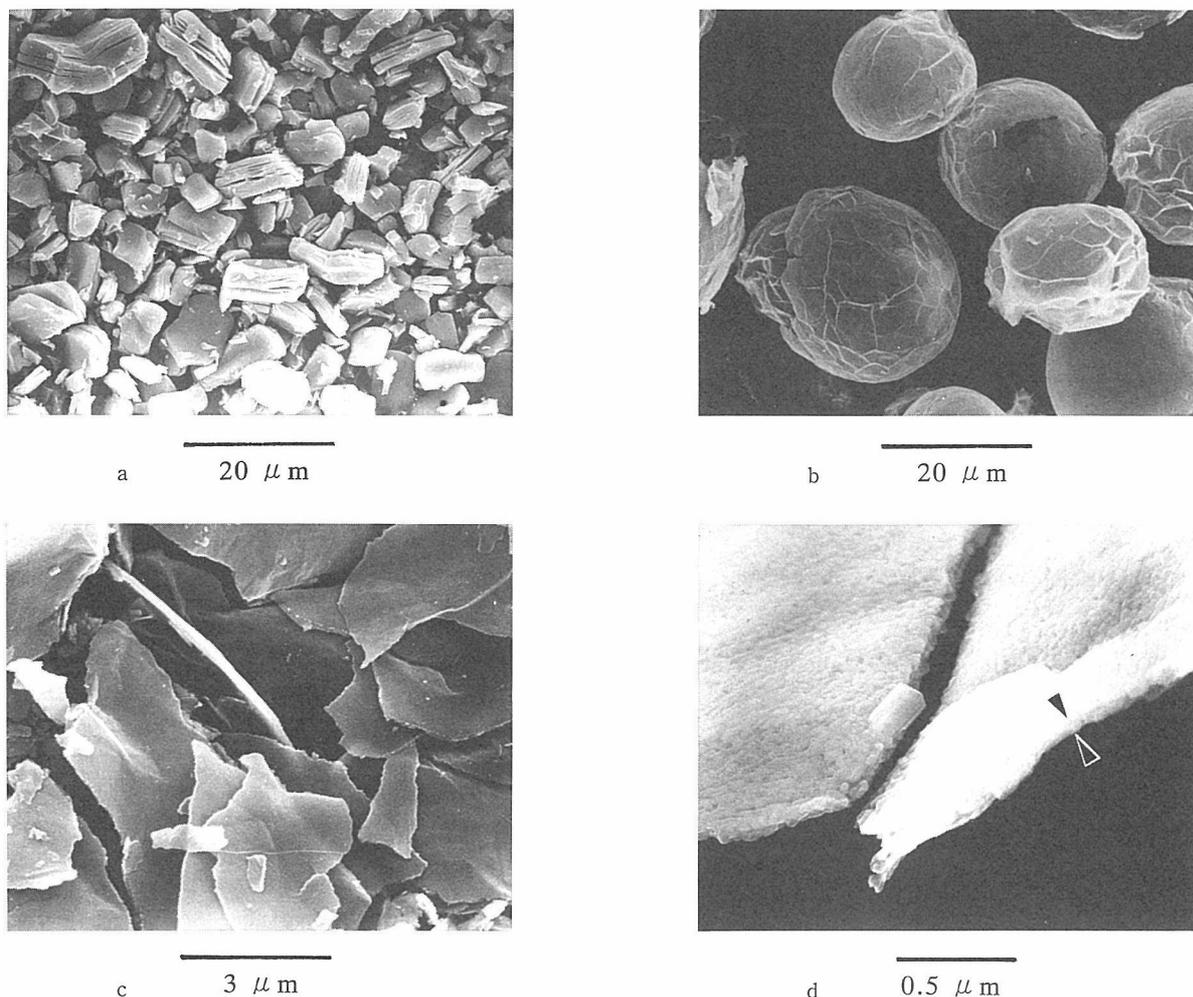


Fig. 6.18. Scanning electron micrographs: (a) platy microcrystals of H<sub>1.07</sub>Ti<sub>1.73</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, (b) hollow microspheres of titanium dioxide heat-treated at 650 °C, (c) thin flaky particulates formed by crushing the microspheres, and (d) edge view of a thin flaky particulate.

参考文献

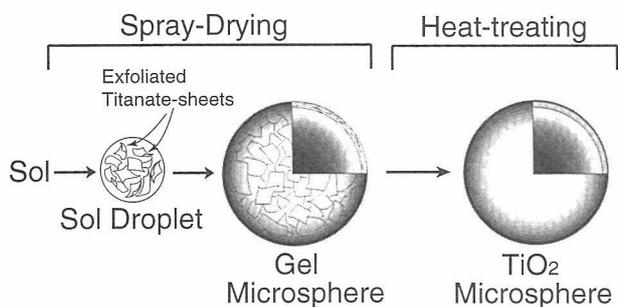


Fig. 6.19. Plausible explanation for the formation of the hollow microspheres.

ノシートの形状が乾燥過程での中空状態の保持に寄与しているためと考えることができる。

- 1) T. Sasaki and M. Watanabe, J. Phys. Chem. B **101**, 10159 (1997).
- 2) A. Fujishima and K. Honda, Nature **238**, 37 (1972).
- 3) B. O'Regan and M. Grätzel, Nature **353**, 737 (1991).
- 4) D. W. Bahnemann, "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", (eds. E. Pelizzetti and M. Schiavello, Kluwer Academic Publications: Dordrecht, 1991).
- 5) M. Anpo, T. Shima, S. Kodama and Y. Kubokawa, J. Phys. Chem. **91**, 4305 (1988).
- 6) C. Kormann, D. W. Bahnemann and M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem. **92**, 5196 (1988).
- 7) L. Kavan, T. Stoto, M. Grätzel, D. Fitzmaurice and V. Shklover, J. Phys. Chem. **97**, 9493 (1993).

- 8) E. Joselevich and I. Willner, *J. Phys. Chem.* **98**, 7628 (1994).
- 9) N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* **99**, 16646 (1995).
- 10) W. M. R. Divigalpitiya, R. F. Frindt and S. R. Morrison, *J. Mater. Res.* **6**, 1103 (1991).
- 11) J. Wu and M. M. Lerner, *Chem. Mater.* **5**, 835 (1993).
- 12) J. P. Lemmon and M. M. Lerner, *Chem. Mater.* **6**, 207 (1994).
- 13) L. Wang, J. Schindler, C. R. Kannewurf and M. G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem.* **7**, 1277 (1997).
- 14) L. F. Nazar, S. W. Liblong and X. T. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5889 (1991).
- 15) E. R. Kleinfield and G. S. Ferguson, *Science* **265**, 370 (1994).
- 16) S. W. Keller, H-N. Kim and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8817 (1994).
- 17) T. Sasaki, S. Nakano, S. Yamauchi and M. Watanabe, *Chem. Mater.* **9**, 602 (1997).
- 18) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
- 19) M. Iida, T. Sasaki and M. Watanabe, *Chem. Mater.* **10**, 3780 (1998).
- 20) 清家 学, 酸化チタン 物性と応用技術, 技報堂出版 (1991).
- 21) T. Sasaki, F. Kooli, M. Iida, Y. Michiue, S. Takenouchi, Y. Yajima, F. Izumi, B. C. Chakoumakos and M. Watanabe, *Chem. Mater.* **10**, 4123 (1998).
- 22) G. L. Messing, S.-C. Zhang and G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2707 (1993).
- 23) A. M. Gadalla and H.-F. Yu, *J. Mater. Res.* **5**, 2923 (1990).
- 24) M. Vallet-Regí, J. Peña, A. Martínez and J. M. Gonzalez-Calbet, *Solid State Ionics*, **63-65**, 201 (1993).
- 25) S. A. Lawton and E. A. Theby, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 104 (1995).
- 26) G. Pravdic and M. S. J. Gani, *J. Mater. Sci.* **31**, 3487 (1996).
- 27) J. G. Liu and D. L. Wilcos, Sr., *J. Mater. Res.* **10**, 84 (1995).

## 第7章 残された問題と将来展望

本課題では、ソフト化学の領域でセラミックス合成という視点からの研究例が非常に乏しかった剝離・再凝集反応、及び新しい試みとして加圧効果の導入に重点をおいて取り組んできた。また従来、インタカレーション反応あるいは事前架橋法とそれらを組み合わせることで無機・無機複合体を合成する手法は、一部の特異な無機化合物（例えば Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, M<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, M<sub>x</sub>FeOCl など）をホストに用いた例がほとんどであったが、本課題では酸化チタンという、より一般的な対象を選択して研究の展開を図ってきた。我々が取り組んだ上記のソフト化学手法についての要素研究は、各章で成果を概説したように、いずれもそれらの将来性を示唆する有益な成果をもたらした。しかしながら、それらは限られた系であり、一般的検証のためにはさらに多くの実験例を加えて行く必要がある。過去5年間の研究で、その際の方向性を多少は明らかにできたと信じている。それぞれの手法で異なるが、例えば、剝離・凝集反応を用いたセラミックス合成手法については、①各種セラミックス基幹材料について剝離状態を実現できる適切なホスト材料の探索や開発、②再凝集反応で目的物質をつくるために適した相手方の探索や開発などの問題がある。これらに関わる具体的な因子は、前者では、ホスト層の表面電荷密度、剝離剤の種類あるいはホストの固体酸性度などである。一方後者では、金属イオン以外の複雑無機ゲストについては残念ながらまだ不明なことばかりであるが、各種のポリオキシ陽イオンの存在は、溶液状態を精密に制御すれば金属イオンは様々な会合状態をもたらす可能性を

示している。また、加圧効果については、前者の①項と同様、目的に応じたホスト材料(剝離の必要はない)の多少が、手法普及の重要な鍵となるし、高圧下で各種の無機ゲストを溶液状態で留められる圧媒体の有無なども問題である。一方、事前架橋法等によるゲストの導入手法についてもホスト材料やゲスト種の多様性が問題となることは言うまでもないが、さらには、ホストに導入したゲストを、目的に応じた形態でホストに整合させる手法の開発などが重要な課題と考えている。

ソフト化学的反應経路は、反応や原料の種類、原料性状、温度、圧力など外部場の種類などの組み合わせを考慮すれば無限に近い、我々はその中から目的物質に達するための経路を探り当てる必要がある。これをいかに合理的に行えるようにするかが科学である。多くの研究者がソフト化学に関心を寄せ、真剣に探求するようになれば、その合理的な探索手法は必ず一つの立派な学問として確立するものと信じている。セラミックス合成は、地球環境保全等の観点からも大きな変革を求められており、今後は環境親和を基本理念とした省エネルギー、安全、安価、平易なプロセスに移行せざるをえない。ソフト化学合成は正にその神髄といえるのではないだろうか。

本研究を推進するにあたり、所内外の多くの研究者、管理部の皆様、及び各界の方々に多大なご支援を賜りました。末尾ながら、これらの皆様方に心より感謝申し上げます。

## 第8章 研究成果

## 8. 1 オリジナル

- 1) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kitami, "Synthesis, Structural Characterizations and Some Chemical Properties of a Fibrous Titanate with a Novel Layer /Tunnel Intergrown Structure", Chem. Mater., 6, 1749 (1994).
- 2) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Takenouchi, "A Protonated Form of the Titanate with the Lepidocrocite-Related Layer Structure", Mater. Sci. Forum, 152/153, 251 (1994).
- 3) Y. Michiue and M. Watanabe, "Synthesis and structure of new sodium titanogallate,  $\text{NaXTi}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$ , containing one-dimensional channels", Solid State Ionics, 70/71, 186 (1994).
- 4) S. Yoshikado, I. Taniguchi, and M. Watanabe, Y. Onoda, Y. Fujiki, "Microwave Ion Conduction in One-dimensional Ionic Conductors  $\text{K}_{1.6}\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{7.2}\text{O}_{16}$  and  $\text{K}_{1.6}\text{Al}_{1.6}\text{Ti}_{6.4}\text{O}_{16}$ ", Solid State Ionics, 70/71, 1(1994).
- 5) M. Watanabe, T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura, "Catalytic Property of the hollandite-type 1-D ion-conductors : Selective reduction of  $\text{NO}_x$ ", Solid State Ionics, 79, 376 (1995).
- 6) Y. Michiue & M. Watanabe, " $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ , priderite with sodium ions in the tunnel structural study for stability and Na ion transport", J. Solid State Chem., 116, 296 (1995).
- 7) Y. Michiue, S. Takenouchi, T. Sasaki & M. Watanabe, " $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  exchange in one-dimensional tunnels of the framework structure", Chem. Lett., 1105 (1995).
- 8) S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki and S. Yamaoka, "Characterizations of several Cubic phases directly transformed from the graphitic  $\text{BC}_2\text{N}$ ", Mater. Sci. Eng. A, 209/1-2, 26 (1996).
- 9) S. Nakano, "Diamond-like B-C-N crystallized from graphitic  $\text{BC}_2\text{N}$  and its phase stability under high pressure and high temperature", Proc. 3rd NIRIM Internatl. Symp. Adv. Mater., 287 (1996).
- 10) T. Sasaki, M. Watanabe, M. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi and S. Takenouchi, "Preparation and Acid-Base Properties of a Protonated Titanate with the Lepidocrocite-like Layer Structure", Chem. Mater., 7, 1001 (1995).
- 11) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki, "Structural Study on Guest Accommodation Manner in a Layered Host of Lepidocrocite Related Titanate", Proc. Internatl. Conf. on Ion Exchange, 444 (1995).
- 12) Y. Michiue and M. Watanabe, "X-ray analysis of sodium ion distribution in the one-dimensional tunnel of priderite", Solid State Ionics, 79, 116 (1995).
- 13) M. Watanabe, T. Mori, S. Yamauchi & H. Yamamura, "Selective reduction of nitrogen monoxide by hollandite-type compounds", Proc. Internatl. Symp. on Environmentl. Issu. of Ceram., 161 (1995).
- 14) M.O. Watanabe, S. Ito, K. Mizushima and T. Sasaki, "Electrical Properties of  $\text{BC}_2\text{N}$  Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", J. Appl. Phys., 78, 2880 (1995).
- 15) T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura and M. Watanabe, "Surface design for catalytic reduction of nitrogen monoxide by hollandite catalysts", Key Engineering Mater., 111/112, 71(1995).
- 16) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, "Reassembling process of Colloidal Single-Layers of an Exfoliated Titanate", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 229 (1996).
- 17) T. Sasaki, F. Izumi and M. Watanabe, "Intercalation of Pyridine in Layered Titanates", Chem. Mater., 8, 777 (1996).
- 18) Y. Bando, K. Kurashima and S. Nakano, "Mod-

- ern applications of a new 300kV field emission transmission electron microscope to the study of advanced materials”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 16, 379 (1996).
- 19) Y. Bando, S. Nakano and K. Kurashima, “A new cubic B-C-N compound revealed by high-resolution analytical electron microscopy”, *J. Electron Microscope*, 45, 135 (1996).
  - 20) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, “Macromolecule-like Aspects for a Colloidal Suspension of an Exfoliated Titanate: Pairwise Association of Nanosheets and Dynamic Reassembling Process Initiated from It”, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 8329 (1996).
  - 21) K. Domen, Y. Ebina, S. Ikeda, A. Tanaka, J. N. Kondo and K. Maruya, “Layered Niobium Oxides - Pillaring and Exfoliation”, *Catal. Today*, 28, 167 (1996).
  - 22) Y. Ebina, A. Tanaka, and K. Domen, “Preparation of Silica Pillared Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> and Its Photocatalytic Activity”, *Chem. Mater.*, 8, 2534 (1996).
  - 23) Y. Michiue and M. Watanabe, “Molecular Dynamics Simulation of Sodium Ions in One-Dimensional Tunnel Structure of Hollandite-Type”, *J. Phys. Chem. Solid.*, 57, 547 (1996).
  - 24) S. Ito, H. Kurosawa, K. Akashi, Y. Michiue and M. Watanabe, “Crystal Structure and Electric Conductivity of K<sup>+</sup>-β-ferrite with Ideal Composition KFe<sub>11</sub>O<sub>17</sub>”, *Solid State Ionics*, 86/88, 745 (1996).
  - 25) T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura and M. Watanabe, “KGa-Priderite and Related Compound for the Selective Reduction of Nitrogen Monoxide with Propylene”, *J. Mater. Sci.*, 31, 1469 (1996).
  - 26) M. O. Watanabe, S. Ito, T. Sasaki and K. Mizushima, “Visible-Light-Emitting Layered BC<sub>2</sub>N Semiconductor”, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 187 (1996).
  - 27) M. O. Watanabe, T. Sasaki, S. Ito and K. Mizushima, “Structural and Electrical Characterization of BC<sub>2</sub>N Thin Films”, *Thin Solid Films*, 281/282, 334 (1996).
  - 28) M. O. Watanabe, S. Ito, K. Mizushima and T. Sasaki, “Bonding Characterization of BC<sub>2</sub>N Thin Films”, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 2962 (1996).
  - 29) S. Yoshikado, H. Funatomi, I. Taniguchi, M. Watanabe, Y. Onoda and Y. Fujiki, “Ion Conduction in One-Dimensional Ionic Conductor Cs<sub>x</sub>Ga<sub>8</sub>Ga<sub>8+x</sub>Ti<sub>16-x</sub>O<sub>56</sub> Single Crystal”, *Solid State Ionics*, 86/88, 1325 (1996).
  - 30) T. Sasaki, S. Nakano, S. Yamauchi and M. Watanabe, “Fabrication of Titanium Dioxide Thin Flakes and Their Porous Aggregate”, *Chem. Mater.*, 9, 602 (1997).
  - 31) F. Kooli and W. Jones, “Systematic comparison of a saponite clay pillared with Al and Zr metal oxides”, *Chem. Matter.*, 9, 2913 (1997).
  - 32) F. Kooli, M. J. Holgado, V. Rive, S. Sanroman and M. A. Ulbarri, “A simple conductivity Study of decavanadate intercalation in hydrotalcite”, *Mater. Res. Bull.*, 32, 977 (1997).
  - 33) E. Serwicka, P. Nowoak, K. Bahranowski, W. Jones and F. Kooli, “Intercalation of electrochemically reduced Keggin anions into layered double hydroxides”, *J. Mater. Chem.*, 7, 1937 (1997).
  - 34) T. Kogiso, Y. Tatsumi and S. Nakano, “Trace Element Transport during Dehydration Processes in the Subducted Oceanic Crust”, *Earth & Planet. Sci. Lett.*, 148, 193 (1997).
  - 35) F. Kooli and W. Jones, “Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation”, *Clay Minerals*, 32, 633 (1997).
  - 36) F. Kooli, V. Rives and W. Jones, “Reduction of Ni<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>Ni<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup> layered double hydroxides to metallic Ni<sup>0</sup> and Cu<sup>0</sup> via polyol treatment”, *Chem. Mater.*, 9, 2231 (1997).
  - 37) F. Kooli, C. Martin and V. Rives, “FT-IR spectroscopy study of surface acidity and isopropanol decomposition on mixed oxides obtained upon calcination of layered double hydroxides”, *Langmuir*, 13, 2303 (1997).
  - 38) Y. Michiue, M. Watanabe, F. Izumi, Y. Morii and Y. Shimojo, “Structure of Lithium Titanogallate Prepared by Ion Exchange Reaction”,

- JAERI Review, 97-012, 19 (1997).
- 39) T. Sasaki and M. Watanabe, "Semiconductor Nanosheet Crystallites of Quasi-TiO<sub>2</sub> and Their Optical Properties", *J. Phys. Chem. B* 101, 10159 (1997).
- 40) T. Mori, K. Fujimoto, and M. Watanabe, "Removal of nitric oxide by selective reduction with propylene on some hollandite-type catalysts", *Proc. 3rd Internatl. Conf. Ecomater.*, 206 (1997).
- 41) Y. Michiue, S. Takenouchi, T. Sasaki and M. Watanabe, "Structural study of lithium titanogallate prepared by ion exchange via one-dimensional tunnel-like pathways", *Solid State Ionics*, 113-115, 471 (1998).
- 42) S. Nakano, T. Sasaki, K. Takemura and M. Watanabe, "Pressure-induced intercalation of alcohol molecules into a layered titanate", *Chem. Mater.*, 10, 2044 (1998).
- 43) S. Nakano, T. Sasaki, K. Takemura and M. Watanabe, "Pressure-induced intercalation of methanol and ethanol into a layered titanate", *Proc. 5th NIRIM Internatl. Symp. Adv. Mater.*, 217 (1998).
- 44) T. Sasaki and M. Watanabe, "Osmotic swelling to exfoliation. Exceptionally high degrees of hydration of a layered titanate", *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4682 (1998).
- 45) T. Sasaki and M. Watanabe, "X-ray diffraction study on crystalline and osmotic swelling of a layered titanate", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311, 417 (1998).
- 46) T. Sasaki, "Molecular nanosheets of quasi-TiO<sub>2</sub>: Preparation and spontaneous restacking", *Supramol. Sci.*, 5, 367 (1998).
- 47) T. Sasaki, F. Kooli, M. Iida, Y. Michiue, S. Takenouchi, Y. Yajima, F. Izumi, B.C. Chakoumakos and M. Watanabe, "A mixed alkali metal titanate with the lepidocrocite-like layered structure: Preparation, crystal structure, protonic form, and acid-base intercalation properties", *Chem. Mater.*, 10, 4123 (1998).
- 48) K. Fujimoto, M. Watanabe, T. Mori and S. Ito, "Synthesis of hollandite-type K<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Sn<sup>-8-x</sup>O<sub>16</sub> fine particles by the sol-gel method", *J. Mater. Res.*, 13, 926-929 (1998).
- 49) M. Iida, T. Sasaki and M. Watanabe, "Titanium dioxide hollow microspheres with an extremely thin shell", *Chem. Mater.*, 10, 3780 (1998).
- 50) T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto and M. Watanabe, "Photocatalytic decomposition of trichloroethylene and nitrate ion in water on hollandite-type catalysts", *J. Mater. Syn. & Processing*, 6, 329 (1998).
- 51) S. Yoshikado, Y. Michiue, Y. Onoda and M. Watanabe, "Ion conduction in hollandite-type one-dimensional superionic conductor Na<sub>x</sub>Cr<sub>x</sub>Ti<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub> (x=1.7) single crystal", *Solid State Ionics*, 113-115, (1998).
- 52) Y. Komatsu, S. Umetani, S. Tsurubo, Y. Michiue and T. Sasaki, "Quantitative separation of alkaline earth metal ions by triple-phase separation method", *Chem. Lett.* 1167 (1998).
- 53) F. Kooli, T. Sasaki and M. Watanabe, "Microporosity and acidic properties of alumina pillared titanates", *Langmuir*, 15, 1090 (1999).
- 54) F. Kooli, T. Sasaki and M. Watanabe, "A new pillared structure with double-layers of alumina", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 211 (1999).
- 55) Y. Michiue and M. Watanabe, "Atomistic simulation study of K-hollandite: Ionic correlation and dynamics of the linearly disordered solid", *Phys. Rev. B*, 11298 (1999).
- 56) F. Kooli, T. Sasaki and M. Watanabe, "Pillaring of a lepidocrocite-like titanate with aluminium oxide and characterization", *Micro. & Mesoporous Mater.*, 28, 495 (1999).
- 57) Y. Michiue, A. Sato and M. Watanabe, "Low-Temperature Phase of Sodium Priderite, Na<sub>x</sub>Cr<sub>x</sub>Ti<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub>, with a Monoclinic Hollandite Structure", *J. Solid State Chem*, 145, 182 (1999).
- 58) T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe and Y. Hasegawa, "Photocatalytic reductions of nitric oxide in gas phase and nitrate ion in water with reducing agents on hollandite catalyst", *Proc. Mater. Res. Soc. Fall Meeting*, (in press).
- 59) S. Yoshikado, H. Funatomi, M. Watanabe, Y.

- Onoda, Y. Fujiki, "Ion Conduction in one-dimensional ionic conductor A<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ga<sub>8+x</sub>Ti<sub>16-x</sub>O<sub>56</sub> (A=K, Pb, Cs)", *Solid State Ionics*, 121, 127 (1999).
- 60) D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sasaki, "Fullerene and onion formation under electron irradiation of boron-doped graphite", *Carbon*, 37, 293 (1999).
- ### 8. 2 レビュー
- 1) 渡辺 遵, "ソフト化学による物質合成の新展開", *日本結晶成長学会誌*, 21巻, 2号, 67 (1994).
  - 2) 渡辺 遵, "ソフト化学的物質合成と材料研究への展開", *無機マテリアル*, 1巻, 253号, 59 (1994).
  - 3) 佐々木高義, "グラファイト様 B-C-N 化合物の合成とその高压相転移", *New Diamond*, 10, 14 (1994).
  - 4) M. Watanabe, "Application of Host-Guest Reactions to Synthesis of new Materials : The Case of S.T.A Project in Japan", *Mater. Sci. Forum*, 152-153, 81 (1994).
  - 5) 渡辺 遵, 森 利之, 山内正一, 山村 博, "無機表面における NO<sub>x</sub> の選択還元—新材料への展開—", *機能材料*, 15巻, 5号, 27 (1995).
  - 6) 渡辺 遵, "NO<sub>x</sub> 選択還元用新触媒の開発", *日本機化学会誌*, *メカライフ*, 41, 18 (1995).
  - 7) 佐々木高義, "ソフトケミカル", *セラミックスのすべて* 日本セラミックス協会編, p24 (1996).
  - 8) 渡辺 遵, "ソフト化学による新機能性物質の合成", *電気化学及び工業物理化学*, 64, 335 (1996).
  - 9) 中野智志, "立方晶 B-C-N の静的高温高压合成と相安定性", *New Diamond*, 12 (1996).
  - 10) 佐々木高義, 渡辺 遵, "薄片状酸化チタン微粒子の合成とその性質", *セラミックデータブック'96 工業製品技術協会編*, 54 (1996).
  - 11) 佐々木高義, "グラファイト様化合物 BC<sub>2</sub>N", *セラミックス*, 32, 114 (1997).
  - 12) 渡辺 遵, "NO<sub>x</sub> 選択還元用新触媒: ホーランド型化合物", *新素材*, 8巻, 2号, 18 (1997).
  - 13) 佐々木高義, 渡辺 遵, "ソフトケミストリーによる変わり種酸化チタンの合成", *無機マテリアル*, 4, 114 (1997).
  - 14) 中野智志, "立方晶 B-C-N の静的高温高压合成とキャラクターゼーション", *高压力の科学と技術*, 6, 222 (1997).
  - 15) 佐々木高義, "B/C/N 系物質の合成と特性", *炭素素原料科学の最近の進歩*, XPCPC 研究会編, 27 (1998).
  - 16) 佐々木高義, "B-C-N 系物質の低压相と高压相の合成研究", *高压力の科学と技術*, 8, 177 (1998).
- ### 8. 3 特許
- 1) 渡辺 遵, 山村 博, 森 利之, "排気ガス浄化触媒", 特願平6-164764号 (1994).
  - 2) 佐々木高義, 渡辺 遵, "チタニアゾルとその製造方法", 特願平7-197076号 (1995).
  - 3) 佐々木高義, 渡辺 遵, 堤 正幸, "薄片状酸化チタンおよびその集合体である多孔体とそれらの製造方法", 特願平7-243562号 (1995).
  - 4) 小松 優, 佐々木高義, "3 相間分配法による金属イオンの分離方法", 特願平7-323779号 (1995).
  - 5) 佐々木高義, 渡辺 遵, 堤 正幸, "薄片状酸化チタンおよびその集合多孔体とそれらの製造方法", 特願平8-61921号 (1996).
  - 6) 佐々木高義, 渡辺 遵, 堤 正幸, "薄片状酸化チタンおよびその多孔体の製造方法", 特願平8-65463号 (1996).
  - 7) 渡辺 遵, 藤本憲次郎, 山内正一, 森 利之, "水中有機塩素化合物浄化触媒", 特願平8-108328号 (1996).
  - 8) 渡辺 遵, 藤本憲次郎, 山内正一, 森 利之, "水中での有機塩素化合物除去用光触媒", 特願平8-108327号 (1996).
  - 9) 佐々木高義, 渡辺 遵, 山内正一, 森 利之, "水中有機ハロゲン化合物除去用の光触媒および水中に含まれる有機ハロゲン化合物の除去方法", 特願平8-172401号 (1996).
  - 10) 佐々木高義, 渡辺 遵, 西浜修二, 福井 寛, "化粧料", 特願平9-29700 (1997).
  - 11) 渡辺 遵, 森 利之, 藤本憲次郎, "ホーランド型結晶構造を有するメソポア多孔体及びその製造方法", 特願平9-249836号 (1997).
  - 12) 森 利之, 渡辺 遵, 藤本憲次郎, 鈴木 潤, "気相における一酸化窒素の還元分解・除去用光触媒及び該触媒を使用した浄化方法", 特願平9-249489号 (1997).
  - 13) 佐々木高義, 渡辺 遵, 道上勇一, 飯田正紀, "斜方晶の層状構造を有するチタン酸混合アルカリ金属塩及び製造方法", 特願平9-254266号 (1997).
  - 14) 佐々木高義, 渡辺 遵, 飯田正紀, "斜方晶の層状

- 構造を有するチタン酸化合物及びその製造方法」, 特願平9-254267号 (1997).
- 15) 佐々木高義, 渡辺 遵, 飯田正紀, 「薄片状チタニアゾル及びその製造方法」, 特願平9-254268号 (1997).
- 16) 佐々木高義, 渡辺 遵, 飯田正紀, 「無機酸化物微粉末の製造方法」, 特願平9-254269号 (1997).
- 17) 森 利之, 渡辺 遵, 藤本憲次郎, 鈴木 潤, 「水中の硝酸イオン分解用光触媒及び硝酸イオン分解除去方法」, 特願平9-268184号 (1997).
- 18) 佐々木高義, 渡辺 遵, 飯田正紀, 「中空状微粉末およびその製造方法」, 特願平9-364908号 (1997).
- 19) 佐々木高義, 渡辺 遵, 飯田正紀, 「薄片状酸化チタン微粉末の製造方法」, 特願平9-364909号 (1997).
- 20) 小松 優, 佐々木高義, 鶴房繁和, 梅谷重夫, 「金属イオンの高選択的分離方法」, 特願平9-286146号 (1997).
- 21) 佐々木高義, 渡辺 遵, 堤 正幸, 「薄片状酸化チタンの製造方法, 薄片状酸化チタンの集合体からなる酸化チタン多孔体及びその製造方法」, 特願平10-15082号 (1998).
- 22) 佐々木高義, 渡辺 遵, 飯田正紀, 「中空状微粉末およびその製造方法」, 特願平10-30541号 (1998).
- 23) 佐々木高義, 渡辺 遵, 「光機能材料」, 特願平10-152320号 (1998).
- 24) 森 利之, 渡辺 遵, 藤本憲次郎, 鈴木 潤, 「気相における一酸化窒素の還元分解・除去用光触媒及び該触媒を使用した浄化方法」, 特願平10-256033号 (1998).
- 25) 森 利之, 渡辺 遵, 藤本憲次郎, 鈴木 潤, 「水中の硝酸イオン分解用光触媒および硝酸イオン分解除去方法」, 特願平10-276657号 (1998).
- 26) 渡辺 遵, Fathi Kooli, 佐々木高義, 「アルミニウム水酸化物架橋型層状チタン酸及びその製造方法」, 特願平10-259528号 (1998).
- 27) 佐々木高義, 渡辺 遵, 飯田正紀, 「薄片状酸化チタン微粉末の製造方法」, 特願平10-30542号 (1998).
- 28) 森 利之, 渡辺 遵, 鈴木 潤, 藤本憲次郎, 「ホーランドライト型光触媒および該触媒を用いた水中フェノールの除去方法」, 特願平11-9944号 (1999).

#### 8. 4 受賞・表彰

研究功績者賞(科学技術庁長官表彰), 渡辺 遵, 平成8年  
業績表彰(科学技術庁長官賞), 佐々木高義, 平成8年  
奨励賞(日本高圧力学会), 中野智志, 平成9年

#### 8. 5 プレス発表等

- 1) No<sub>x</sub>用新触媒材料を開発  
H 7 . 1 . 27  
日経産業新聞他4社
- 2) 薄片状の酸化チタンを初めて合成  
一層状物質の剝離ゾル化で実現—  
H 7 . 11 . 14  
日経産業新聞社他6社
- 3) New catalyst for lean-burn engines  
New Technology Japan, vol. 23-1, 38 (1995).
- 4) バルーン状酸化チタン微粉末を開発  
—薄片状酸化チタンの工業化にメド—  
H10. 2 . 5  
日経産業新聞社他7社
- 5) 「微細薄片状酸化チタンの製造技術」を委託開発  
課題に選定ならびに開発企業を選定  
H11. 2 . 8  
日経産業新聞他4社

---

発行日 平成11年12月3日

無機材質研究所研究報告書第108号  
MX<sub>2</sub>ホスト化合物誘導体 (R<sub>x</sub>MX<sub>2</sub>)

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番  
電話 0298-51-3351  
FAX 0298-52-7449

---