

むきざい、NOW

NIRIM
National Institute for Research in Inorganic Materials

科学技術庁
無機材質研究所

MAY 1999 No.175

[特集]

平成11年度新グループ紹介 ソフト化学合成の現状と展望

CONTENTS

特集 ソフト化学合成の現状と展望

- 1 ソフト化学合成とは？
- 2 剥離微粒子を知る
- 3 高圧力が特異な層間反応を引き起こす
- 4 層状結晶とインターカレーション
- 5 ティーブ・エコロジー材料の開発を目指して
- 6 環境浄化や保全の視点からセラミックスの機能を探索
- 7 ニュース
- 7 編集後記

ソフト化学合成とは？



第8研究グループ
総合研究官 渡辺 遵

合成プロセスのトータルデザイン

ソフト化学合成では、高温加熱による熱エネルギーの供給を避け、反応系に注入する仕事を量と質において様々に制御することで多様な反応経路とその先に潜む未知の物質を探求します。そのためソフト化学合成では原料の選択からそれらの混合や組織化に用いる反応手法の選択、そしてその後のエネルギーの供給方法に至るまで全体的な反応設計が重要になります。

セラミックス合成では通常、粉末原料を用いるのでそれらの界面を通じた原子の相互拡散がしばしば反応の律速となります。この過程を速やかに進めるため、一般には原料混合物を高温に加熱し反応系にエネルギーの供給を行います。一方、ソフト化学合成では、一言でいえば熱の効果を抑制します。すなわち、高温での強烈なエネルギー供給を避け、反応系に供給する仕事を量や質において様々に制御します。そうすることで隠れていた多様な反応経路をあぶり出し、その先に潜む未知物質や材料を探し出します。

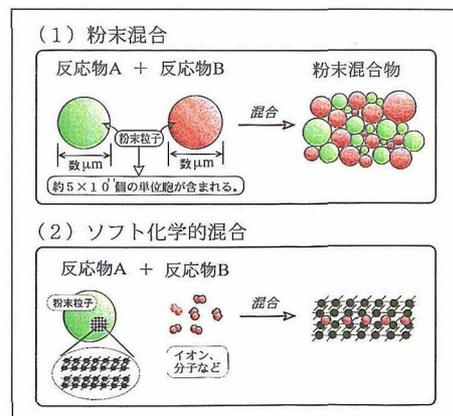
さて、熱エネルギーの供給を抑制するのでソフト化学合成では原料のマイクロレベルでの混合や組織化が重要になります。このため原料自身の化学的特性や各種の化学反応技術（例えば、包接、イオン交換、ゾル-ゲル、剥離-再凝集反応など）を駆使します。すなわちソフト化学合成では原料物質の選択から原料の混合や組織化方法としての反応手法の選択、そしてその後のエネルギーの供給方法に至るまで、全過程を詳細にデザインする必要があります。

粉末混合とソフト化学的混合との相違を図1で概念的に比較します。ソフト化学的混合では、各種の反応手法を用いて層間などの格子内空間に反応物を均一に挿入したり、コロイドを用いて分子や超分子レベルの均質な混合や組織化を行いま

す。このようにマイクロレベルで混合や組織化されると、反応物は強く影響しあい、熱の効果が抑制されても適度のエネルギーを供給するだけで変化を起こします。変化の様子は反応物間の相互作用の強さと反応系に加えられる仕事の量や質に依存することになり、反応経路の選択の自由度が高まります。

外部からの仕事の供給方法は多様です。加熱（穏やかな）、加圧、電磁波励起、超音波励起等があります。穏やかな加熱は最も簡単な方法で、エネルギー量のみに関係し反応系全体に一律に影響する傾向があります。一方、加圧や電磁波励起などは特定な結合状態などに選択的に影響し、反応系の特異な変化をもたらすことで異質な物質や材料の創製に至ることが大いに期待されます。

過去5年ばかりの間我々は、ソフト化学合成が次世代のセラミックス合成の主要な手法になりえるものと確信し、その斬新な要素技術として剥離-再凝集反応や圧力効果を先駆的に研究し、以下で特集するような興味ある成果を得てきました。また、ソフト化学合成を次世代合成技術としてより実り多いものにするには、陽電荷骨格構造の創製方法の開発やアルミナ、酸化チタンなど基幹セラミックス材料の基本結晶構造を構造素片として有する物質の創製などが今後の興味ある課題ではないかと思っています。



粉末混合とソフト化学的混合の相違

剥離微粒子を知る



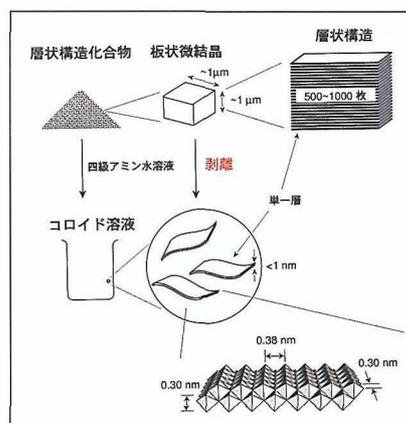
第8研究グループ
主任研究官 佐々木高義

層状結晶の剥離反応とその応用

雲母が機械的に剥離することは一般的に知られていますが、最近ソフト化学的な反応操作を施すことにより様々な層状化合物を層1枚すなわち1 nm前後の薄さにまで剥離できることが明らかになりつつあります。この層1枚に対応する「剥離微粒子」は豊かな応用の可能性を感じさせる魅力ある材質です。

最近ナノメータースケールの大きさを持つクラスター、微粒子およびその集合体が、新しくかつ高度な機能性発現の場として注目されています。表題の「剥離微粒子」はその中の新顔であり、層状構造を持つ化合物を化学処理により剥離することにより得られます(図1参照)。そのため極めて薄くかつ異方性の高い形状が実現できることに加えて、図中に例示したように元の結晶構造を反映してきちんとした原子配列と化学組成を有するため、等方的形状を持つ通常の微粒子では得られない興味深い特徴が導き出されます。これまでリン酸ジルコニウムや遷移金属カルコゲナイドなどの層状物質について剥離が報告されていますが、研究例はまだまだ限定されており、未解明の領域が大きい分野であると言わざるを得ません。例えば剥離の程度の確認、剥離反応プロセスの解明、得られる「剥離微粒子」の示す性質を明らかにすることのいずれに関しても十分な理解が得られたとは言えません。我々は層状チタン酸化物や層状ペロブスカイトに嵩高な四級アミン水溶液を作用させるとコロイド化することを見出し、そのX線回折プロファイルを解析することなどにより、元の結晶構造の最小構成単位である層が1枚1枚バラバラに水中に分散した状態を実現できることを確認するとともに層状結晶が水和膨潤して剥離に至る過程を明らかにしました。得られた「剥離微粒子」の厚みは1 nm前後と分子レベルの薄さ

であり、最近光触媒性その他で大いに注目を集めている酸化チタンや機能性の宝庫であるペロブスカイトの2次元結晶高分子が得られたと捉えることもできます。このような剥離微細化に対応してバルク結晶に比べてシャープで大きくブルーシフトした光特性を示すなど、特異な物性の変化も観察されています。一方「剥離微粒子」は新材料合成の出発素材という観点からも大変有用です。例えば層状チタン酸を剥離して得たゾル溶液を凍結乾燥もしくは噴霧乾燥すると、数十nmの厚みの薄片状ゲルや同程度の薄さの殻を持つ中空粒子が得られ、その後焼成するとそのままの形を保ったまま酸化チタンに変化します。このような薄片状もしくは中空状酸化チタンはこれまで知られておらず、「剥離微粒子」が特異な形状賦与に有効に働くことを示す例と言えます。さらには最新の成果としてLB膜法に類した手法を駆使すると「剥離微粒子」を固体基板の上に一層ずつ積層することも明らかになってきました。この技術を発展させれば、様々な機能性を持つ「剥離微粒子」を積木細工的に積み上げ、人為的に超格子を構築し機能設計を行うこともあながち夢物語とは言えなくなるかもしれません。このように非常に魅力に富む「剥離微粒子」の本性に少しでも迫るべく研究を進めています。



剥離反応の概念図

高圧力が特異な層間反応を引き起こす

圧力誘起層間反応の超高圧下その場観察



第8研究グループ
主任研究官 中野智志

異方性の高い層状物質に高圧力を加えると、常圧室温や高温では起こらなかった特異な層間反応が引き起こされることが分かってきました。これを用いた新規物質の探索と機能材料の開発を目指します。

層状物質は、強い共有結合やイオン結合で作られている層が、比較的弱い結合力で積み重ねられて結晶となった、異方性の高い物質です。その層間は、特殊な化学反応場となっており、他のイオンや分子を取り込んだり排出したり（イオン交換やインターカレーションなど）、興味深い反応を示します。そのような層状物質に高圧力がかけられたとき、層間というミクロな空間ではどんな反応が起こるのでしょうか。

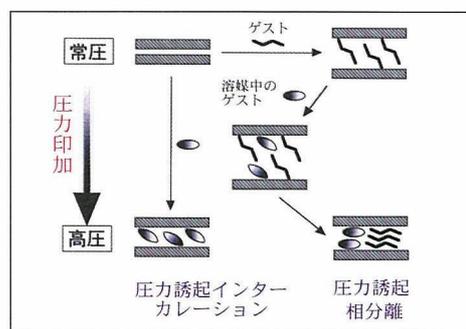
圧力は原子間距離を縮め、同時に反応性を高めます。結晶ならば、等方性の高い構造へと原子の組み替えが起こります（圧力誘起相転移）。典型的には、黒鉛がダイヤモンドに変わる反応です。異方性の高い層状物質の場合、まず結合の弱い部分、すなわち層間での局所的な反応を引き起こします（圧力誘起層間反応）。私たちは、レピドクロサイト型層状チタン酸化物について、この圧力誘起層間反応の研究を行ってきました。

層間にオキソニウムイオン H_3O^+ とペンチルアンモニウムイオン $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3^+$ を持つチタン酸化物複合体を、液体メタノールの中に浸してメタノールごと加圧します。初めは圧力上昇に伴い急激に層間距離が縮まりますが、約1万気圧（1ギガパスカル）の超高圧に達すると、基本的な結晶構造は変えないまま、層間距離が突然広がります。結晶だけに注目すれば、押しつぶしていったらあるところで突然「膨らんだ」こととなります。これは、ダイヤモンド・アンビル・セルという高圧装

置とX線回折を用い、直接観察することが出来ます。そして圧力を下げていくと逆の現象が起こり、結晶が突然「縮み」ます。メタノールをより大きな分子であるエタノールに変えて同様の実験を行うと、2倍の圧力、約2万気圧で同様のことが起こりました。このことから、この一見不思議な現象は、結晶の周囲に満たされていたアルコール分子が、圧力により層間に挿入される反応であることが分かりました（圧力誘起インターカレーション）。

また、オキソニウムイオンとメチルアンモニウムイオン CH_3NH_3^+ を層間に持つ場合は、また違った現象が起こります。今度は、約1万5千気圧でこれら2種のイオンが層間を移動して分離し、アンモニウムイオンの集まった「島」が出来ました（圧力誘起相分離）。X線回折のほか赤外吸収やラマン散乱などの分光測定で観察したところ、これは、層間のオキソニウムイオンが配列の方向を一斉に変える際に、起こる反応であると分かりました。

これらのように高圧力は、常圧室温や高温では起こらなかった特異な層間反応を引き起こします。現在まだ様々な反応が見出されている段階ですが、研究は徐々に新物質探索、そして機能材料化へとシフトしていく予定です。



図：圧力誘起層間反応の概念図

層状結晶とインターカレーション



広島大学工学部
教授 山中昭司

新しい高温超伝導体の開発

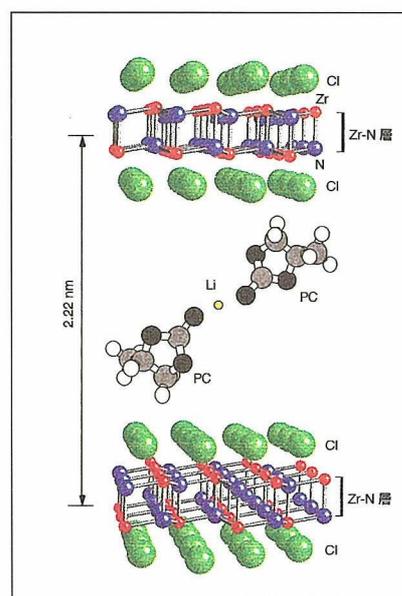
インターカレーション(intercalation)とは元来、層に間(うるう)を入れることを意味する言葉ですが、結晶化学では、層状結晶の層間のすき間に、外から原子や分子、イオンを挿入する反応を意味します。インターカレーションを用いて、層状結晶の機能をデザインし、絶縁物を高温超伝導体に変えることも夢ではありません。

代表的な層状結晶に、グラファイトや遷移金属カルコゲン化物、粘土鉱物(層状ケイ酸塩)などがあります。層状結晶では、化学結合は分子レベルで薄い二次元結晶層内でほぼ完結しており、層と層はファンデルワールス力や水素結合、弱い静電力で積み重ねられているに過ぎません。この層間のすき間を利用して、インターカレーションによってナノ複合体(層間化合物)が作られます。層間に電子の供与体(ドナー)や受容体(アクセプター)をインターカレーションし、層状結晶の電子物性をデザインすることができます。このようなインターカレーションが起こる層状結晶では、結晶の基本構造を変えることなく、広範囲にキャリア(電子と正孔)濃度の制御が可能となり、物性的に興味ある物質群を構成します。

最近、私たちは、新しい層状結晶を開発し、インターカレーションにより超伝導体を得ることに成功しました。それは図に示す β -ZrNCl型層状結晶です。この結晶では金属窒化物層ZrNが塩素の原子層でサンドイッチされています。Zrの酸化数は4価で、d軌道からつくられるバンドが空になっており、 β -ZrNClはバンドギャップが3 eV以上の半導体です。この層間に電子ドナーとなるリチウムをインターカレーションすると、結晶層のdバンドに電子がドーピングされ、これによって、 β -ZrNClは金属となり、臨界温度(Tc)が約13Kの超

伝導体となりました。ZrをHfで置換した、同形の β -HfNClに電子をドーピングすると、Tcは25.5Kとなりました。このTcはこれまで合金系で最も高いNb₃GeのTc = 23.2Kよりも高く、これは新規高温超伝導体と呼ぶに相応しい層状結晶です。インターカレーションの方法により、図に示すように、リチウムに炭酸プロピレンなどの溶媒分子が配位し、層間が大きく広がった化合物が得られます。極めて異方性が高い超伝導体で、超伝導は薄い一枚のZrN(HfN)層内で起こっていると考えられます。

高温超伝導で有名な銅酸化物はどれもCuO₂層を基本とする層状構造になっており、その両側にキャリア量を調整する層がついています。最初から層間化合物の構造をしているわけです。窒化物層はCuO₂層と同様に、さらに高温のTcを有する超伝導体のマトリックスとなることが期待されます。



層間にリチウムと炭酸プロピレン(PC)がインターカレーションした β -ZrNCl層間化合物の構造

ディープ・エコロジー材料の開発を目指して

(Ti・Ru) 基化合物 ($Ti_1Ru_mX_n$)



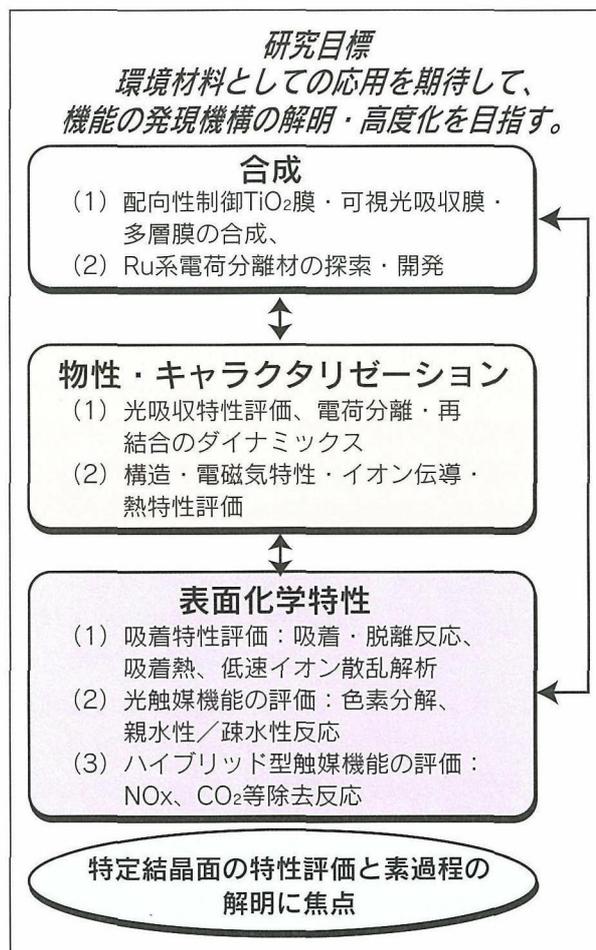
第7研究グループ
総合研究官 三橋武文

TiO₂は、最も有望な環境用セラミックスとして内外で精力的な研究が行われていますが、なお多くの基本的問題が残されています。特に、可視光による光触媒機能発現は大きな課題です。私達は、基盤研究の視点から、表題の材質系に焦点を絞りながら、地球に優しい次世代環境材料としての可能性を追求します。

(a)合成：アナターゼはルチルより光触媒活性が優れていますが、基本特性の解明に必要な単結晶合成が困難で、主に a 面配向膜について検討されてきました。本研究では、a 面以外の高配向膜の合成方法について検討し、特定結晶面の機能性を探査します。特に、薄膜の可視光吸収化を実現するために、従来の手法と新規に開発予定の薄膜合成法を併用して、環境薄膜材料として必要な結晶構造、配向性、組成、表面組織等の因子を制御した薄膜合成を行います。一方、これまでにHIPにより一連の新規Ru複合化合物の合成の目処を付けたので、光触媒電荷分離用電極材としてのRu複合化合物の合成・探索を進めます。更に、薄膜合成やゾルーゲル法を活用し、Ru錯体を含む多層膜の合成を行います。(b)物性とキャラクターゼーション：光触媒反応や新型太陽電池における太陽エネルギーの有効利用を目的として、超高速光過渡現象解析により、光触媒単体及び複合系(電極やRu増感色素とTiO₂系との多層膜・ゾルーゲル膜)について電荷の分離・移動・再結合プロセスの素過程を明らかにします。一方、高温比熱測定は内在する機能の評価法として有効ですので、NMRによる微視的なイオンの運動状態解析や薄膜の電気伝導度測定を併用しながら、機能評価を行います。新規材質の基本特性を明らかにし、表面活性と同時に他の機能性についても検討します。(c)表面化学特性：上記各種薄膜試料につ

いて、吸着イオンの状態、色素分解反応、親水性/疎水性反応と照射光の波長との相関を検討し、反応機構を明らかにします。更に、吸着・昇温脱離反応や吸着熱測定から表面活性の評価を行い、環境汚染物質の回収・除去、及び、光熱ハイブリッド型触媒の開発についても検討します。

全体の研究の流れを図に示します。合成・キャラクターゼーション・物性-表面化学特性の研究をスパイラル的に発展させながら研究を進めたいと思います。研究期間は3年間なので、研究を効率的に推進するためにも他グループ等からの協力をお願いします。



環境浄化や保全の視点からセラミックスの機能を探索

スズ・チタン酸塩： $Ax(Sn,Ti)O_n$



第8研究グループ
総合研究官 渡辺 遵

セラミックスには光照射で触媒作用を発する物質や水溶液と同じくらいイオンを通し易い物質などがあります。新グループでは標題の化合物を中心に、環境有害物質を光触媒分解する物質やLi伝導性を示す物質について、有害物質の分解機構や導電イオンの振る舞いを解明し、環境浄化や保全に資する新規なセラミックスの創製を目指して研究を進めます。

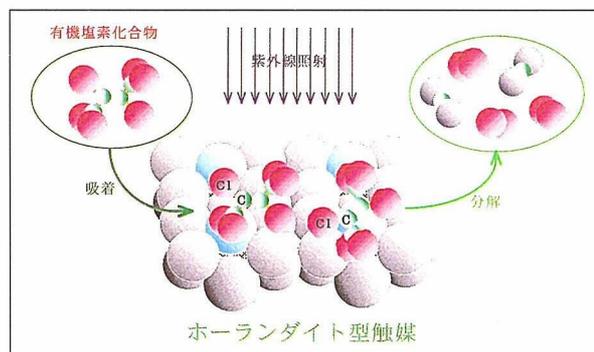
セラミックスは、環境親和な浄化手法として最近マスコミを賑わしている光触媒あるいは各種携帯機器の電源として重用されているLi小型二次電池の要素部材などとしても活躍しています。しかし、材料開発はそれで完了した訳ではありません。更なる向上や斬新な進歩が常に求められています。新グループの研究はそのような要請を踏まえ、新材料の開発に向けた布石となることを目指しています。

有機塩素化合物トリクロロエチレンやダイオキシンなどの発ガン物質や内分泌攪乱物質は微量でも生体の脅威となり、地球規模の深刻な環境問題となっています。近年、光触媒はこのような微量な有害物質の浄化に有効な方法を提供すると言われています。この発端となった酸化チタンは現状で、環境浄化の観点から実用的に検討されている唯一の光触媒材料と言えます。しかし、発ガン物質や内分泌攪乱物質は多種に渡り、存在状態も多様です。それらに効果的に対処するには様々なタイプの光触媒が必須になると考えられます。本研究では、特定な結合を特異的に切断するなど、選択性に富んだ新規な光触媒材料の開発を目指し、そのような特徴の一端を垣間みせる一部のホーランド型化合物（図1参照）についてその反応機構を解明し、新材料の効果的な探索へ繋がります。

また、ポータブル情報機器類の急速な発展に伴

いLi小型二次電池の更なる性能の向上が求められています。このための主要な方策の一つは既存Liイオン二次電池の高性能化ですが、一層の高容量化に向けLi金属二次電池の実現が期待されています。しかし、このためには高エネルギー密度化に伴う安全性への特段の配慮と安定した性能を出せる新規な負極活物質等の要素部材の開発が不可欠となっています。とりわけ負極活物質については、充電過程でLiの析出を安定に制御できる活物質の開発が待たれています。そのような材料への糸口を与えそうな数種の物質が見出されており、その中にチタンを基材とするホーランド型化合物があります。本研究では、主にこのホーランド型化合物におけるLiの伝導・拡散及び析出現象を解析し、優れた負極活物質の効果的な探索に繋がります。

以上のような優れた触媒特性やイオン伝導特性の開発には、格子内空隙、多孔性等の二次構造、粒子径や粒子形状、表面やバルク組成等の諸因子の制御が重要です。このため本研究では、ゾルゲル反応、インターカレーション反応、剥離・再凝集反応、自己組織化反応など多様なソフト化学反応手法を駆使して材料合成や改質を行います。



ホーランド型の光触媒作用概念図

◆ ニュース

■ 第6回先端材料国際シンポジウム (ISAM'99) を開催

平成11年2月28日から3月3日までの4日間、第6回先端材料国際シンポジウム (ISAM'99) が開催され、国内外で254名の来場者があり盛大に行われた。

今回のシンポジウムは、所内研究者の他、国外から多数の著名な研究者を招き、新半導性物質、新超硬物質、また、フラーレンやナノチューブに関する活発な講演が行われた。



■ 運営評価小委員会を開催

平成11年3月5日 (金)、運営評価委員会 (NAC : NIRIM Advisory Council)の小委員会を開催した。

今回の小委員会では、昨年(平成10年1月)の第1回運営評価委員会においてなされた提言項目の改善に係る進捗状況や研究成果等に関する討議が行われた。



■ 表彰

注目発明 (平成11年4月12日)

第7研究グループ	主任研究官	小松	優	3相間分配法による金属イオンの分離方法
第8研究グループ	主任研究官	佐々木	高義	
第8研究グループ	主任研究官	佐々木	高義	チタニアゾルとその製造方法
	総合研究官	渡辺	遵	
第4研究グループ	主任研究官	高橋	紘一郎	ガラスの製造方法
第6研究グループ	主任研究官	宮沢	靖人	

科学技術長官賞【研究功績者表彰】(平成11年4月13日)

超微細構造解析 テーション	総合研究官	板東	義雄	高性能分析電子顕微鏡によるセラミックス構造解析の研究
------------------	-------	----	----	----------------------------

第3回超伝導科学技術賞 (平成11年4月14日)

第11研究グループ	総合研究官	室町	英治	新規高温超伝導新物質の発見と改質評価
-----------	-------	----	----	--------------------

創意工夫功労賞 (平成11年4月15日)

管理部研究支援室	機器設計開発係長	増田	安次	二段式軽ガス銃用試料位置調整装置の開発
----------	----------	----	----	---------------------

◆ 編集後記

新材料の新しい合成方法として現在注目されているソフト化学合成を特集号として取り上げました。この手法は、従来の様にセラミックス原料粉末を高温で加熱して合成するのではなく、できるだけ低い温度で化学反応を起こさせて材料を合成しようとするものです。当研究所は、これまでソフト化学合成の様々な要素技術の開発やその利用研究を精力的に行ってきました。本特集号を通してそれらの最新の研究結果の一端をご理解いただければ幸いです。

(ソフト化学合成特集号担当：板東義雄)

むきざいNOW 発行日 平成11年5月1日 第175号
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 TEL.0298-51-3363
FAX.0298-55-2142
ホームページ <http://www.nirim.go.jp/nirim/japanese/>