

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550087

研究課題名(和文) 中温度領域における強イオン間力反応を用いた準安定化合物合成法の開発

研究課題名(英文) Design of metastable compound synthetic method at middle range temperature

研究代表者

小澤 忠司 (Ozawa, Tadashi)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA研究者

研究者番号：90450288

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究においてPTFEをアルカリ金属イオン抽出剤として用いた独自の準安定化合物合成方法を開発したことは、準安定物質に関する学術的な理解を高めるのみならず、それらの産業面へ応用できる機能を見出すために非常に重要である。また本研究においては、このPTFEを用いたアルカリ金属イオン抽出化学反応が他の既存の化学反応と異なった様々な特徴を有することが明らかにされており、それらの特徴を活用することによってこの研究で開発した化学反応は高機能材料デザインのための新たな手法となる。

研究成果の概要(英文)：We have developed a method to synthesize metastable compounds utilizing PTFE as an active reagent. Such a new synthetic method helps to understand the basic scientific properties of metastable compounds. Furthermore, such knowledge of metastable compounds and the method to produce them can realize their utilization in practical applications.

研究分野：無機固体化学

キーワード：準安定化合物 低温反応 機能材料 反応メカニズム ディインターカレーション

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドやブルッカイトなどの熱力学的に不安定な物質(準安定化合物)群は様々な分野に応用できる機能材料の宝庫として期待されているにもかかわらず、それらの合成が困難であるために機能開発研究が十分には進んでいなかった。

2. 研究の目的

本研究では、これまでは無かった独自の準安定化合物合成方法の開発、その合成反応メカニズムの解明、そして得られた準安定化合物の特性評価を行うことによって、準安定化合物に関する学術的な理解を高めるのみならず、それらの産業面へ応用できる機能を見出すことに挑戦した。

3. 研究の方法

アルカリ金属イオンを層間に持つ様々な層状化合物と PTFE をアルゴン雰囲気中で反応させることによって様々な準安定化合物の合成を行い、その反応メカニズムの解析と得られた化合物の特性評価を行った。

4. 研究成果

(1) PTFE をアクティブ試薬として用いた層状化合物からのアルカリ金属イオン部分的抽出

$K_{0.8}(Li_{0.27}Ti_{1.73})O_4$ (図 1a) と PTFE 粉末を Ar 雰囲気中 350 で反応させると、格子定数は少し変化するものの、結晶構造(原子位置の対称性)が維持されたままアルカリ金属イオンが抽出された生成物が得られる(図 1b)。しかし、この生成物は K_2CO_3 や LiF などの抽出されたアルカリ金属イオンからなる派生物と灰色(図 1b 挿入図)であることと疎水性であることから PTFE 派生物を含んでいることが確認されている。この混合生成物を次に大気中 350 で再加熱することにより PTFE 派生物は酸化分解除去され白色の生成物が得られ親水性となる(図 1c)。さらに、この生成物を水洗浄することによってアルカリ金属塩は除去されるので、出発物質からアルカリ金属イオンの抽出された単相試料 $K_{0.38}H_x(Li_{0.26}Ti_{1.73})O_{4-y}F_y \cdot zH_2O$ (図 1d) が容易に得られる。この生成物と出発物質である $K_{0.8}(Li_{0.27}Ti_{1.73})O_4$ の X 線回折パターンが大きく異なって観られるのは、水洗浄プロセス時に層状ユニットの積層が層間の水和によって c 軸に沿って c/2 ずれたことによる。この例では出発物質の層状結晶構造が大きく変化しない状態で、約 53% の層間 K^+ と約 10% の層内 Li^+ イオンが AEP 反応プロセスによって抽出されている。

この AEP(Alkali-metal ion Extraction

using PTFE) 反応の第一の特徴としては層状ユニットを構成している元素の酸化(ホールキャリアドープ)が抑えられているというユニークな点にある。これは正の電荷を有するアルカリ金属イオンの抽出と同時に、その失われた正電荷を補うかたちで、層状構造ユニットの酸素欠損()や O^{2-} から F⁻ への異価数イオン交換などが起っているためであると考えられるが、今後の実験によってこの点も基礎科学的な重要性から実証したい。

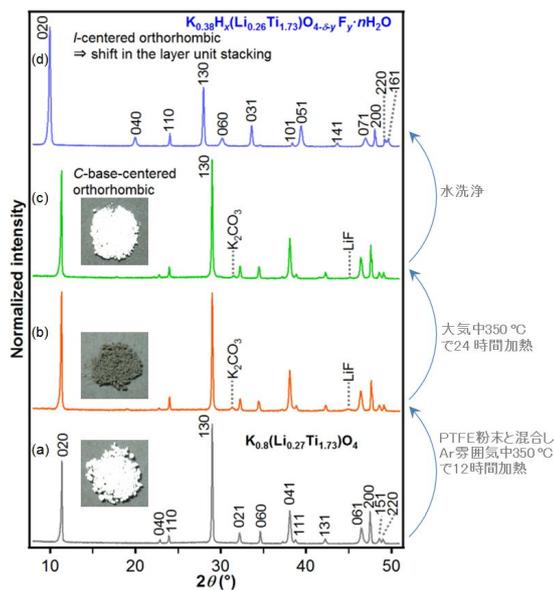


図 1. $K_{0.8}(Li_{0.27}Ti_{1.73})O_4$ 、その AEP 反応生成物および単相化処理後の生成物の粉末 X 線回折パターン。また、挿入図は試料の写真を示す。

さらに、 $Na_2Ti_2Sb_2O$ に対する AEP 反応による Na^+ 部分的抽出実験も行った。その結果、予想どおりに AEP 反応によって Na^+ が $Na_2Ti_2Sb_2O$ から抽出されていることを示す様々な実験結果が得られた。

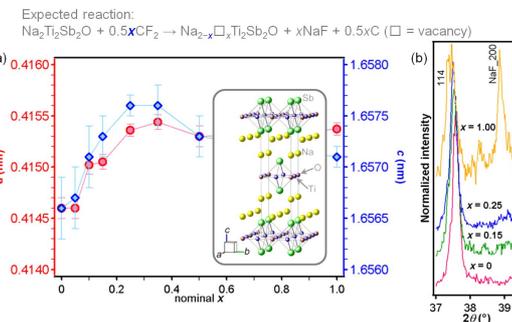


図 2. $Na_2Ti_2Sb_2O$ およびその AEP 反応生成物の (a) 格子定数と (b) 粉末 X 線回折パターン。

$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ と反応させた PTFE 量 (x) の増加に伴い、格子定数がシステマティックに $x = 0.3$ 辺りまで増加していることがわかる (図 2a)。ここで $\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}^{2-}$ 層の積層間隔を反映する格子定数 c の増加は、 Na^+ の抽出に伴って隣接する $\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}^{2-}$ 層のクーロン反発が強まったためによると考えられる。

また、図 2 上部に示した予想されていた化学反応式通りに、反応させた PTFE 量 (x) の増加に伴い $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ から抽出された Na^+ と PTFE からの F によって、より多くの NaF が生成されている (図 3b) ことから、AEP 反応によって $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ から Na^+ が抽出されたことがわかる。

$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ は O^{2-} とともに Sb^{3-} を含むいわゆる multi-anion 系化合物である。また $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ は大気および各種溶媒に対して非常に不安定な物質であると知られている。この結果から AEP 反応によるアルカリ金属イオンの抽出は：

- ・ 構成陰イオンが O^{2-} のみであるシンプルな酸化物だけにとどまらず、multi-anion 系化合物においても有効
- ・ 大気や溶媒に対して非常に不安定な物質にも有効

であることが確認された。特に後者に関しては、通常のソフト化学法や電気化学法などによるアルカリ金属イオン抽出反応では反応に液体媒体を用いる必要があるが、AEP 反応は：

- ・ 主として出発物質 (層状化合物) と PTFE 粉末の固相反応であり液体媒体は必要とされない
- ・ 不活性雰囲気または真空中で行う反応であるというユニークな特徴を有するがゆえに実現する重要な性質である。

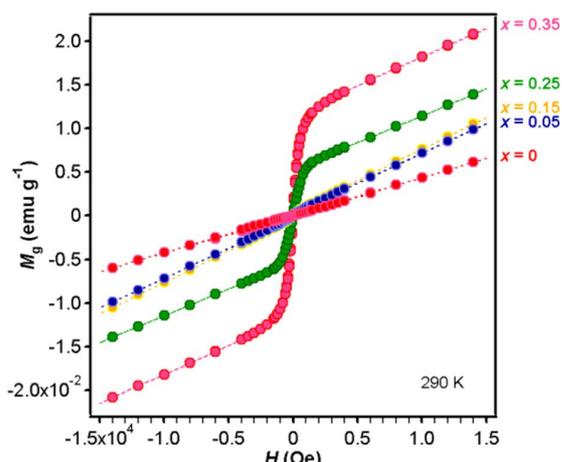


図 3. $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ およびその AEP 反応生成物の印加磁場 (H) の変化に対する磁化率 (M) 変化。

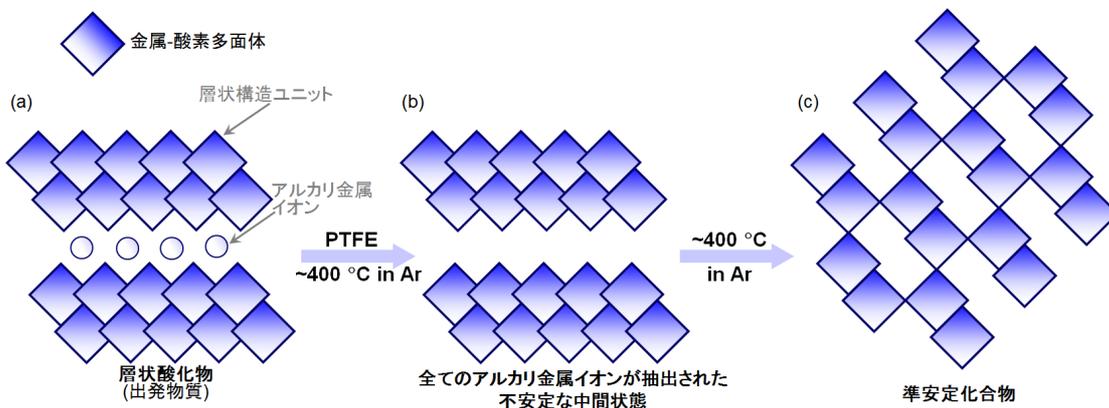
さらに $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の AEP 反応生成物においては、反応させた PTFE 量 (x) の増加に伴い、常磁性からソフト強磁性的な磁化特性への物性の変化が観られた。この結果は、AEP 反応が様々な興味深い物性 (機能特性) を誘起するためにも応用が可能であることを示唆している。

(2) AEP 反応による全アルカリ金属イオン抽出を介した準安定化合物合成

上記の $\text{K}_{0.8}(\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73})\text{O}_4$ および $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$ に関する二つの実験は、AEP 反応によるそれらからの「部分的な」アルカリ金属イオン (K^+ , Li^+ , Na^+) の抽出を示した例であるが、さらには、AEP 反応によって層状酸化物 (図 4a) から **全てのアルカリ金属イオンを抽出する** と、その非常に不安定である過程状態 (図 4b) から、準安定化合物等 (図 4c) を生成することも可能であることがすでに実証されている。例えば、上記に示した $\text{K}_{0.8}(\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73})\text{O}_4$ を出発物質とした例で、AEP 反応の温度を 350 から 400 に上げることによって、 K^+ と Li^+ が全て抽出されたブルッカイト型の TiO_2 、PTFE 派生物、そして抽出された K^+ と Li^+ からなるアルカリ金属塩の混合物が得られる (図 5a)。次にこの試料を大気中 350 で再加熱することによって PTFE 派生物が除去され、試料の色は黒から青っぽいグレーに変わる (図 5b)。そしてこの試料を水洗浄することによってアルカリ金属塩が除去され単相のブルッカイト型 TiO_2 が得られる。しかし、このブルッカイト型 TiO_2 は酸素欠損がある、または O^{2-} の一部が F に置換されているために、少し還元されており、通常のブルッカイト型 TiO_2 に観られる白色ではなく、青っぽいグレー色である (図 5c)。この試料をさらに大気中 600 で再加熱すると O^{2-} サイトが酸化され白色のブルッカイト型 TiO_2 が単相試料としてえられる (図 5d)。この試料が単相のブルッカイト型 TiO_2 であることは、粉末 X 線回折実験のみならず、ラマン分光スペクトル測定によっても確認されている。ブルッカイト型 TiO_2 は自然界に鉱物としても存在する TiO ポリモーフの一種であるが、その熱力学的な準安定性から単相試料の合成法はほとんど報告がない。よってこの結果は **AEP 反応がそのような準安定化合物を創製するための革新的な合成プロセスにもなり得る** ことを示している。

また、同様の AEP 反応を Ti ではなく Sn に基づいて構成されている化合物である $\text{K}_{0.70}(\text{Li}_{0.02}\text{Sn}_{0.98})\text{O}_2$ に対しても行った結果、やはりアルカリ金属イオンがすべて抽出されてカシテライト型の SnO_2 単相試料が得られている。このことから AEP 反応による全アルカリ金属イオン抽出は Ti ベースの化合物だけではなく様々な元素によって構成されている化合物に対して適応が可能であることが明らかとなった。

さらに出発物質と AEP 反応によって得られ



る生成物の結晶構造を atomic-pair distribution function 解析を用いて検証した結果、AEP 反応でアルカリ金属イオンを全て抽出された化合物は、それと比較的近い結晶構造をもつ、他の化合物へと相転移を起し、それが準安定化合物でもありえることが明らかとなった。この知見から AEP 反応による準安定化合物等の合成は retrosynthetic なアプローチが可能であると考えられる。

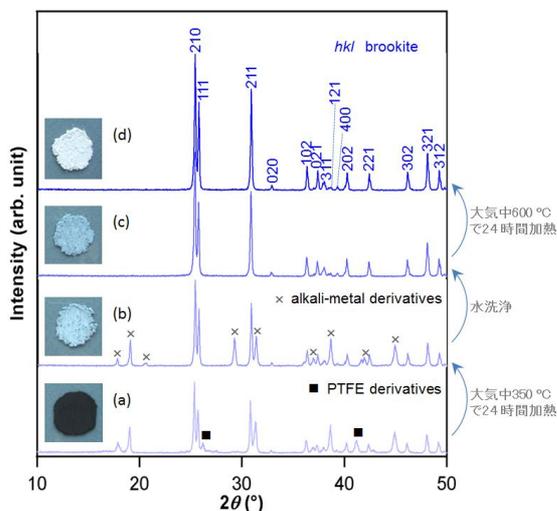


図5. $K_{0.8}(Li_{0.27}Ti_{1.73})O_4$ の AEP 反応生成物およびそのブルッカイト型 TiO_2 単相化プロセス過程での試料の粉末 X 線回折パターン。

(3) まとめと研究の将来展望

AEP 反応は他の化学反応では実現できない様々な特徴を出発物質に付加できることを、本研究で上記のとおり明らかにした。特に (2) でご紹介させていただいた AEP 反応によるブルッカイト型 TiO_2 単相試料の合成などはもっとも分かりやすい例である。ブルッカイト型 TiO_2 はその結晶構造から、アナターゼなどの他の TiO_2 ポリモーフより高い光触媒活性を示すことが予想されてきたが、ブルッカイト型 TiO_2 が準安定化合物であるがゆえに、これまではブルッカイト型 TiO_2 単相

試料の合成が非常に困難であり、ブルッカイト型 TiO_2 の光触媒特性の評価は十分には進んでおらず、実用化への障壁となっていた。従って、AEP 反応を用いた準安定化合物合成法は研究提案者が提供できる物質・材料の新たな創製法の良き一例である。今後この AEP 反応に関する研究をさらに発展させることによって低コスト、省資源化、新エネルギー提供そして低環境負荷などの様々な観点において、より優れた dream materials のデザイン法の確立に通じると確信している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

(1) Ozawa, T. C.; Naka, T.; Matsushita, A.; Kauzlarich, S. M.; Sasaki, T. "Chemical composition and magnetic property modifications of $Na_2Ti_2Sb_2O$ using PTFE as an alkali-metal ion extraction reagent", *J. Fluorine Chem.*, 査読有, **168** (2014)189-192, DOI:10.1016/j.jfluchem.2014.09.028.

(2) Ozawa, T. C.; Sasaki, T. "Partial alkali-metal ion extraction from $K_{0.8}(Li_{0.27}Ti_{1.73})O_4$ using PTFE as an extraction reagent", *Dalton Trans.*, 査読有, **43** (2014)14902-14908, DOI:10.1039/C4DT01869A.

(3) Ozawa, T. C.; Onoda, M.; Iyi, N.; Ebina, Y.; Sasaki, T. "Bulk Functional Materials Design Using Oxide Nanosheets as Building Blocks: A New Upconversion Material Fabricated by Flocculation of $Ca_2Nb_3O_{10}^-$ Nanosheets with Rare-Earth Ions", *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **118** (2014)1729-1738, DOI:10.1021/Jp410522g.

(4) Ozawa, T. C.; Sasaki, T. "Exploration of Mid-Temperature Alkali-Metal-Ion Extraction Route Using PTFE (AEP): Transformation of α - $NaFeO_2$ -Type Layered Oxides into Rutile-Type

Binary Oxides", *Inorg. Chem.*, 査読有, 51 (2012)7317-7323, DOI:10.1021/Ic3006986.

〔学会発表〕(計 8 件)

(1) 小澤忠司, 佐々木高義, "AEP reaction (Alkali-metal ion extraction using PTFE as an active reagent)", 日本化学会春季年会, 2015年3月26日~2015年3月29日, 日本大学(千葉県船橋市).

(2) Tadashi C. Ozawa, Mitsuko Onoda, Nobuo Iyi, Takayoshi Sasaki, "A method of alkali-metal ion extraction using PTFE (AEP) as an active reagent", Vth International Workshop on Layered Materials, 2014年8月27日~2014年8月29日, Mulhouse (France).

(3) Tadashi C. Ozawa, Takashi Naka, Akiyuki Matsushita, Susan M. Kauzlarich, Takayoshi Sasaki, "A method of alkali-metal ion extraction using PTFE (AEP) as an active reagent", Gordon Research Conferences - Solid State Chemistry, 2014年7月27日~2014年8月1日, New London, NH (USA).

(4) 小澤忠司, 小野田みつ子, 井伊伸夫, 海老名保男, 佐々木高義, "希土類イオンを用いた酸化物ナノシート凝集によるアップコンバージョン材料デザイン", 日本化学会春季年会, 2014年3月27日~2014年3月30日, 名古屋大学(愛知県名古屋市).

(5) Tadashi C. Ozawa, Takayoshi Sasaki, "General applicability of alkali-metal ion extraction and phase transformation reaction at mid-temperature utilizing PTFE powder", ECSS14 - European Conference on Solid State Chemistry, 2013年7月7日~2013年7月10日, Talence (France).

(6) Tadashi C. Ozawa, Takayoshi Sasaki, "Exploration of mid-temperature alkali-metal ion extraction from layered compounds using polytetrafluoroethylene and alkali-metal ion extracted layered compounds as precursors for metastable phase synthesis", MANA International Symposium 2013, 2013年2月27日~2013年3月01日, つくば国際会議場(茨城県つくば市).

(7) Tadashi C. Ozawa, Takayoshi Sasaki, "Exploration of mid-temperature alkali-metal ion extraction reactions from layered compounds using polytetrafluoroethylene (AEP) and alkali-metal ion extracted layered compounds as precursors for metastable phase synthesis", IV International Workshop on Layered Materials, 2012年11月26日~2012年11月28日, Campinas (Brazil).

(8) Tadashi C. Ozawa, Takayoshi Sasaki, "Mid-temperature alkali-metal ion extraction from layered compounds using PTFE (AEP) and transformation of the

alkali-metal ion extracted layered compounds as precursors into metastable phases", Gordon Research Conferences - Solid State Chemistry, 2012年7月22日~2012年7月27日, New London, NH (USA).

〔その他〕

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/OZAWA_Tadashi-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小澤 忠司 (OZAWA, Tadashi C.)

独立行政法人 物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

・MANA 研究者

研究者番号: 90450288