

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05653

研究課題名(和文)水熱合成酸化物への過剰水酸基導入による特異結晶の創製

研究課題名(英文)Fabrication of unique crystal including hydroxide group in hydrothermal process

研究代表者

稲田 幹 (Inada, Miki)

九州大学・中央分析センター(筑紫地区)・准教授

研究者番号：40624979

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では水熱合成酸化物中の過剰なOH基が特異結晶の生成を促す可能性に着目し、OH基による結晶生成制御、すなわち、ヒドロキシエンジニアリングという新規分野の確立を目指した。

結晶内部の水酸基は必ずしも排除される対象ではないこと、系として安定に酸水酸化物を導入することで特異結晶が得られる可能性があること、酸水酸化物はオストワルド段階に従って安定相である酸化物に結晶成長すること、を明らかにした。計算科学との協働により、OHが結晶内に取り込まれても安定構造を示すことを明らかにし、さらに、機器分析的な構造解析によりそれを実証できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水熱合成物中のOH基に着目し、結晶相との関連を明らかにした研究はこれまでになく、“嫌われ者のOH基が役立つ”という申請者独自の発想である。本研究が達成できれば、OH基を活用した酸化物結晶の新規創製技術の拡大につながる。また、柱状結晶形態を活かした特殊フィラーとしての応用、OH基導入によるプロトン伝導性の発現、親水性付与による吸着特性の変化など、その材料系で見られなかった機能の発現が期待でき、波及効果は大きいと期待される。

研究成果の概要(英文)：The crystallization of cubic BaTiO₃ via dissolution-precipitation of precursor could be suppressed by the addition of ethyleneglycol(EG), resulting in the formation of tetragonal BaTiO₃ under hydrothermal treatment at 200 °C. We found that the synthesized tetragonal BaTiO₃ includes a much amount of OH group and the OH group influences the stability of BaTiO₃ tetragonality. In order to clarify the effect of OH group on the tetragonality, crystal structure and morphology of BaTiO₃, the structural analysis was carried out in this study.

XRD analysis indicates that the oxygen site of synthesized tetragonal BaTiO₃ was partially occupied by OH ion. The OH content and c/a ratio increased by EG addition at hydrothermal treatment. The tetragonality of synthesized nanorod disappeared by heat treatment, indicating that substituted hydroxyl group stabilized the tetragonal crystalline structure.

研究分野：無機材料合成

キーワード：水熱合成 水酸基化学 特異結晶

1. 研究開始当初の背景

電子デバイスの小型化などによりセラミックス原料の微粒化が求められている。セラミックス原料調整法の一つである水熱法は結晶性酸化物粒子の合成に適した手法であり、反応場制御による微粒化など種々のアプローチがなされている。一般に、酸素置換した OH 基は表面層に多く存在するが、生成物に数%オーダーでも OH 基が含まれると結晶欠陥を誘引して材料の特性低下を招き、OH 基を除去するため加熱処理を行うと粒成長し微粒子が得られないという問題がある。これらのことから、OH 基 (= 欠陥) を排除して高結晶性粒子を得る研究がされてきた。しかしながら、結晶性粒子の生成において OH 基は本当に排除されなければならないのだろうか？ 生体親和性やプロトン伝導性を持つヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、ゼオライトの一種であるヒドロキシソーダライト $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ など、OH 基を結晶骨格に持つ機能性化合物は存在する。水熱合成化合物中の OH 基をコントロールできていないことが問題ではないか？

筆者らはエチレングリコールにより反応場を制御した沈殿熟成法により柱状形態の正方晶 BaTiO_3 単結晶を合成し (*Ceram. Inter.*, 41 (2015) 5581)、その酸素サイトの 15% が OH 基で置換されていること、OH 基は結晶格子に規則的に並んでいることを見出した (*Inorg. Chem.*, 57 (2018) 5413-5419)。また、筆者らが過去に行った TiO_2 系において、Ti 塩を酸性条件で自己加水分解させると OH 基を結晶構造に含む含水酸化チタン結晶 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) が生成し、アナターゼと同じ結晶構造を示すことを明らかにした (*工業材料*, 64 (2016) 56-60)。OH 基を含んでいるにもかかわらず通常の水熱法では合成が難しい BaTiO_3 正方晶が単結晶で生成し、 TiO_2 アナターゼナノ結晶が得られたことは、OH 基の導入が結晶性の低下を招くという水熱合成の常識とは全く逆の興味深い結果である。

2. 研究の目的

本研究では、水熱合成物に含まれる OH 基が結晶構造を安定化することを証明し、ヒドロキシエンジニアリングという新規分野の確立を目指す。ヒドロキシエンジニアリングとは、金属酸化物の三次元結晶格子に OH 基を制御して導入し、その形態・構造制御によって機能向上を目指すもので、酸化物ナノ結晶合成における新規学術分野の構築につながると期待できる。これまでの水熱合成では OH 基は欠陥であり、侵入を防いで高結晶粒子を得ることを目的としていたが、本研究では全く逆のコンセプトとして、OH 基の過剰導入により結晶相制御を行う。

具体的には、 BaTiO_3 と TiO_2 の水熱合成において (I) OH 基による結晶安定化を証明し、(II) 意図的に OH 基を導入するための指針を得る。

(I) OH 基による結晶安定化の立証：これまでの研究により、エチレングリコールを添加した BaTiO_3 水熱合成系において、結晶を安定化する OH の存在が示唆された。他方、 TiO_2 系においてグリコール錯体法により通常の方法では得られにくいブルッカイトやブロンズ型 $\text{TiO}_2(\text{B})$ などの準安定 TiO_2 結晶相の合成が報告されているが (東北大グループ)、OH 基との関係は検討されていない。これらの反応場制御により合成された結晶に対する OH 基の関与を明らかにし、OH 基の存在により特異結晶が安定化されることを結晶構造解析により証明する。

(II) 意図的に OH 基を導入するための指針散策：特異結晶の生成には水熱合成時の核生成と結晶成長の制御が重要である。 BaTiO_3 、 TiO_2 両系において、グリコール添加により生成する TiO_6 前駆体錯体からの核生成時に OH 基が導入され、特定面への吸着により異方成長が誘起されたと考えているが、反応機構を解明できていない。そこで、グリコール添加と OH 基導入、結晶成長の関係を明らかにし、OH ドープ酸化物結晶の設計指針を得る。

3. 研究の方法

具体的な実験は次の通りに行った。

(A) BaTiO_3 合成：Ba 塩と Ti 塩の水溶液に NaOH 水溶液を添加して沈殿を生じ、グリコール系添加剤を加えてスラリーとした。調整したスラリー溶液を耐圧容器に入れて加熱し BaTiO_3 を得た。エチレングリコール添加量や反応時間と OH 基量の変化を調査した。

(B) TiO_2 合成：Ti 塩水溶液の pH を調整した後、耐圧容器中で加熱し、加水分解させて非晶質、アナターゼ、ルチルを合成した。合成条件に伴う OH 基量の変化を調査した。

(C) 構造解析：XRD による結晶相同定とリートベルト解析、SEM による形態観察、XRF-WDX による Ba/Ti 組成比の測定、TG による OH 量の定量、FT-IR による OH 基の結合状態解析を行った。

4. 研究成果

(1) TiO_2 合成における OH 基と生成相の関係

水熱合成により得られた TiO_2 について、XRD、SEM、ダイナミック TG、*in-situ* FTIR を用いて構造解析を行い、生成物中の OH 基と生成相の関係について検討を行った。 TiOCl_2 の自己加水分解では、反応初期にアナターゼ相を示す含水酸化チタン $\text{TiO}(\text{OH})_2$ が生成し、溶解・再析出を

経てルチルの結晶成長が起きることをすでに報告しているが、本研究では、それを詳細な構造解析により証明した。TiO₂ 核生成時に OH が結晶内に組み込まれたアナターゼ相が生成していること、結晶内の OH は 400°C 熱処理でも存在できる程度に安定であることを明らかにした。また、反応時間とともに OH 安定性が低下し、OH の消失とともにルチルが結晶成長しており、オストワルドの段階則に沿った機構で反応が進行したことを証明した。

(2) BaTiO₃ (BTO) 水熱合成物中の OH 基の安定性

水熱合成により得られた BTO について、(高温) XRD、SEM、ダイナミック TG、*in-situ* FTIR を用いて構造解析を行い、OH 基による結晶安定化の証明を試みた。完全水溶液を出発原料とした場合、立方晶 BTO 微粒子が生成し OH 基が粒子表面に存在した。合成時間を長くすると結晶成長が進行し、*c/a* 比の増加(正方晶化)と OH 基量の減少が見られた(図 1)。

正方晶 BTO 中の OH の構造安定性について *in-situ* FT-IR により評価した。24 h 合成試料の *in-situ* FT-IR を図 2 に示す。ピーク強度は OH 量で規格した。24h、72h 合成試料ともに、EG 無添加試料では、室温で観察された OH ピークが温度上昇とともに全体的に減少し 400°C で消失した。一方、EG 添加試料では温度上昇に伴い 3500cm⁻¹ 付近にピークトップを持つ OH ピークが顕著に表れ、低波数側にわずかにシフトする様子が観察された。EG 添加 24h 試料では OH ピークが 600°C で確認されたのに対し、72h 試料では 500°C より高温で消失した。これらの結果は、EG 無添加試料では表面 OH はランダムに存在しているため不安定であること、EG 添加試料中の OH は規則的な構造に導入されており安定に存在できることを示唆しており、DFT 構造計算結果とも一致している。一方、長時間合成により OH 基が不安定化する挙動が確認され、時間とともに OH 基量は減少し立方晶微粒子が生成した。これらの結果から、水熱合成において結晶に取り込まれた OH は比較的安定に存在しており、準安定相を優先的に生成することが示唆された。これは系全体のエネルギーを低下されるためと考えている。さらに、OH 基含有 BTO は時間とともに OH 基を放出して酸化物形態に変化した。OH 基含有 BTO よりも完全酸化物の方がエネルギーは小さいため、最終的には最安定相に変化したと考えている。これらの考察はオストワルドの段階則と一致しており、水熱合成を制御する要素になりうると期待できる。

SrTiO₃ (STO) について BTO と同様の検討を行った。BTO 系ではエチレングリコール添加系において OH 基含有の正方晶単結晶が生成したのに対し、STO 系ではエチレングリコール添加効果は見られなかった。STO 系は Ba 系よりも核生成ならびに溶解・再析出反応が進みやすい傾向が見られ、OH 基導入のコントロールが困難であった。そこで、Sr-Ba 複合系にて合成を行った。構造解析により、結晶内に OH が存在する固溶体の形成は確認されたが、特異結晶は発達しなかった。高温 XRD 測定を行ったところ、高温では立方晶から正方晶への相転移が確認された。結晶への OH 導入には水熱合成時の陽イオンとの結合エネルギーが関係しており、生成物の

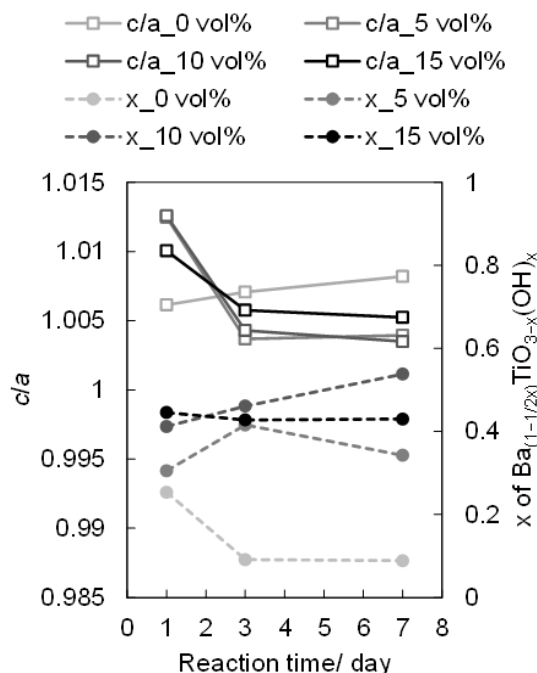


図 1 *c/a*、OH 含有量の時間変化。

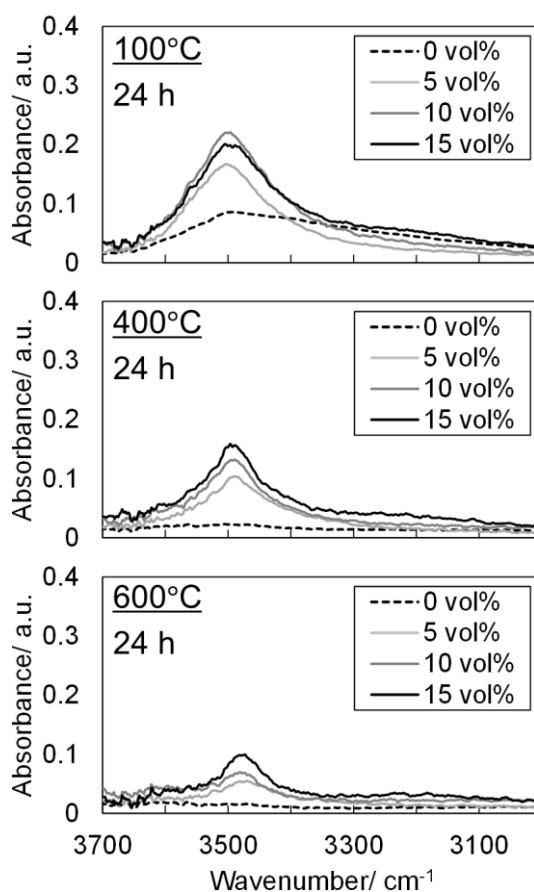


図 2. *in-situ* FT-IR (24 h 合成試料)

安定性の他、反応系としての安定性を考慮する必要があることが示唆された。

以上、本研究を通して、①結晶内部の水酸基は必ずしも排除される対象ではないこと、②系として安定に酸水酸化物を導入することで特異結晶が得られる可能性があること、③酸水酸化物はオストワルド段階に従って安定相である酸化物に結晶成長すること、を明らかにした。計算科学との協働により、OH が結晶内に取り込まれても安定構造を示すことを明らかにし、さらに、機器分析的な構造解析によりそれを実証できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 稲田幹
2. 発表標題 水酸基含有BaTiO ₃ 結晶の水熱合成と構造解析
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2020年度秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 FURUTA, Masahiro; UTIMULA, Keishu; HONGO, Kenta; MAEZONO, Ryo; HAYASHI, Katsuro; INADA, Miki
2. 発表標題 Structural Stability of Ba _{1-(1/2)x} TiO _{3-x} (OH) _x Fabricated by Hydrothermal Process
3. 学会等名 Pacrim13（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Inada, K. Esaki
2. 発表標題 The relationship between TiO ₂ crystalline phase and OH group in selfhydrolysis process
3. 学会等名 The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古田真浩・内村慶舟・本郷研太・前園涼・林克郎・稲田幹
2. 発表標題 水熱法により合成したBa _{1-(1/2)x} TiO _{3-x} (OH) _x の構造解析
3. 学会等名 2019年度日本セラミックス協会九州支部秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Inada
2. 発表標題 Structural Analysis of Ba _{1-x} TiO _{3-x(OH)_x tetragonal nanorods fabricated by hydrothermal precipitation method}
3. 学会等名 ICACC2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州大学研究者情報 https://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K005453/index.html
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------