



固相を利用した水熱条件下での低温構造転換反応の研究

西田, 孝昌

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2019-03-25

(Date of Publication)

2020-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7440号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007440>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博 士 論 文

固相を利用した水熱条件下での
低温構造転換反応の研究

平成 31 年 1 月

神戸大学大学院理学研究科

西田 孝昌

目次

第1章 序論	1
1. 1 低温合成反応の意義	1
1. 2 水熱条件下の固相を利用する意義	1
1. 3 本研究の研究対象とその研究意義	3
1. 4 本研究の目的	5
1. 5 論文の構成	5
1. 6 参考文献	6
第2章 測定装置と実験方法	10
2. 1 粉末 X 線回折	10
2. 2 原子吸光分析	10
2. 3 SEM 観察	10
2. 4 TEM・STEM 観察	11
第3章 基礎知識	12
3. 1 1次元金属と CDW 状態	12
3. 1. 1 1次元金属とそれに起因する特異な電子状態	12
3. 1. 2 パイエルス転移と CDW 状態	12
3. 1. 3 CDW のスライディング	13
3. 2 結晶構造	14
3. 2. 1 方向と面	14
3. 2. 2 逆格子ベクトルと晶帯軸	14
3. 3 長範囲規則構造と散乱強度	15
3. 4 参考文献	17
第4章 水熱条件下でのコバルト・ニッケルモリブデン酸塩の構造転換反応	19
4. 1 緒言	19
4. 2 水熱条件下での $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp-CoMoO_4 への 構造転換に関する知見	20
4. 3 実験方法	20
4. 3. 1 本研究で用いた $\text{MMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) 試料の調製	20
4. 3. 2 水熱処理	22

4. 3. 2. 1	水熱溶媒への添加効果と接種効果	22
4. 3. 2. 2	$\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 溶液の調製	22
4. 3. 3	試料のキャラクタリゼーション	22
4. 4	結果と考察	22
4. 4. 1	それぞれの方法による水化物の調製と キャラクタリゼーション	22
4. 4. 2	$\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の構造転換に及ぼす 水熱溶媒への種々の添加効果	23
4. 4. 3	$\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$) の構造転換挙動	24
4. 4. 4	接種効果	24
4. 4. 5	白金セルを用いた $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の位置固定	25
4. 4. 6	水熱条件下での $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp-CoMoO_4 への 構造転換の時間依存	25
4. 4. 7	$\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (水化物溶液) による水熱処理	26
4. 4. 8	$\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の粉碎による効果	27
4. 5	$\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp-CoMoO_4 への構造転換反応メカニズム	27
4. 6	第4章のまとめ	29
4. 7	参考文献	30
第5章 水熱条件下でのモリブデンブロンズの構造転換反応		56
5. 1	緒言	56
5. 2	モリブデンブロンズに関する知見	57
5. 2. 1	水和アルカリ金属モリブデンブロンズに関する知見	57
5. 2. 2	水素モリブデンブロンズを出発物質とした 水熱条件下での構造転換反応に関する知見	59
5. 3	実験方法	60
5. 3. 1	出発物質の調製	60
5. 3. 1. 1	水和ナトリウムモリブデンブロンズの調製	60
5. 3. 1. 2	水和カリウムモリブデンブロンズの調製	60
5. 3. 1. 3	水和セシウムモリブデンブロンズの調製	60
5. 3. 2	水熱処理	60
5. 3. 3	試料のキャラクタリゼーション	61
5. 3. 4	化学分析	61
5. 4	結果と考察	61
5. 4. 1	新たな構造の水和カリウムモリブデンブロンズ	61
5. 4. 2	水和カリウムモリブデンブロンズを用いた単一相	

カリウムブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの調製	62
5. 4. 3 水和セシウムモリブデンブロンズを用いた単一相 セシウムブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの調製	63
5. 4. 4 水和カリウムモリブデンブロンズから カリウムブルーモリブデンブロンズへの転換挙動	64
5. 4. 4. 1 粉末 XRD による解析	64
5. 4. 4. 2 SEM 観察	65
5. 4. 4. 3 TEM・STEM 観察	65
5. 4. 4. 4 水和カリウムモリブデンブロンズから カリウムブルーモリブデンブロンズへの 構造転換メカニズム	67
5. 5 第5章のまとめ	67
5. 6 参考文献	69
第6章 総括	86
謝辞	88

第1章

序論

1. 1. 低温合成反応の意義

セラミックスや蛍光体などの機能性無機材料を合成する方法として、高温での固相反応による焼結法や熔融法などがしばしば用いられる。これは、機能性材料として用いられる無機物質は一般的に水や有機溶媒にはほとんど溶解せず、反応を起こさせるためには高温に加熱し物質中の原子間の強固な結合を切る必要があるためである。一般的に、そのような高温の反応では、その温度での熱力学的に最も安定な相が生成し、常温に戻す際もその構造が凍結されて最終生成物として得られることが多い。高温での反応は原子・イオンの拡散によって支配されているためコントロールの余地がほとんどなく、また、拡散のための活性化エネルギーはその温度での最も安定な相への相転移の活性化障壁を容易に超えてしまうため、生成物の組成や構造のコントロールは難しく、生成プロセスが注目され議論されることは少ない。このことは、原子の電気陰性度の違いなどに基づき官能基をピンポイントで位置選択的に導入することなどにより合理的に設計・合成される有機化学や生化学の反応とは対照的である。

近年、無機材料の合成でも生成物の構造や組成のコントロールを可能にし、有機化学のような合理的な物質設計を可能とするソフトケミストリーと呼ばれる合成法が注目されている。ソフトケミストリーには、電気化学法、ゾルゲル法、層間挿入法、イオン交換法、水熱法などが含まれ、比較的常温・常圧に近い条件で行われる。エネルギー効率が良く、大掛かりな設備や特殊な装置を必要としないため、省エネルギーや環境負荷などの観点から幅広い分野で研究がなされている。物質の構造はその生成する温度や圧力に強く依存するため、無機材料の合成にソフトケミストリーを用いることで高温の反応では達成できなかった新たな特性・機能性を持った新規の構造を持つ化合物に繋がる可能性がある。

1. 2. 水熱条件下の固相を利用する意義

機能性無機材料の低温合成法としてソフトケミストリーの一種である水熱法がしばしば用いられる。水熱法とは100℃以上、且つ1気圧以上の水が関与する反応と定義される水熱反応を利用した合成法である。水の密度、粘性、表面張力、誘電率、イオン積などの性質は温度の上昇と共に連続的に変化する。水は372.4℃、22.1 MPaで臨界点を

迎え、それ以上の温度・圧力の水を超臨界水と呼ぶ。水の誘電率は温度の上昇と共に減少し、常温常圧での水の誘電率は 80 程度であるが、超臨界水の誘電率は 10 以下となり、四塩化炭素 (2.2) やジエチルエーテル (4.3) など無極性の有機溶媒と同程度になるため、無極性の有機物をよく溶解するようになる。また、水のイオン積は温度の上昇と共に緩やかに増加し、250°C付近で極大となり、 6×10^{-12} 程度となる。その後 350°C 付近から急速に減少し、臨界点では 2×10^{-16} となり、常温より 2 桁ほど小さな値となる。このように超臨界水は通常の常温常圧の水とはかけ離れた性質を持ち、非常に特異な反応場となり得る。しかしながら、超臨界状態を達成するための条件は非常に過酷であり、その条件を達成できる反応容器・反応装置は限られる。そのため、特別な設備・装置を必要としない臨界温度よりも少し低い亜臨界水やさらに低い 100°C から 250°C 程度の温度領域での水熱合成が活発に研究されている。この温度領域でも誘電率は常温常圧に比べて半分程度であり、また、この温度領域ではイオン積が大きく、酸触媒反応の効果が高いとされている。このように水熱条件下の水は常温常圧の水とは異なった非常に特異な環境となっている。

一般に金属酸化物などの固体の溶解度は水の温度上昇に伴って増大する。さらに、温度効果によって溶解速度も増加するので、大きな反応速度が期待できる。加えて上述の水熱条件下の水の特異性から、常温常圧の水では溶解しないような様々なものを溶解し反応させることができる。また、空気中で加熱すると分解してしまうため気相中の固相反応では合成が困難な炭酸塩や水酸化物なども水熱反応を利用すれば比較的容易に合成可能である。多くの水熱反応では核生成後の溶解-析出による結晶成長によって、結晶性が高く、均質な生成物を得ることができる。これらの性質を利用して、有機産業廃棄物処理や汚泥の可溶化などのバイオマスへの応用[1, 2]、セラミックスなどの機能性無機材料の合成[3-17]、水晶、ルビーなどのシリカ・アルミナ系の鉱物の人工合成[18-21] など様々な分野で水熱法が利用されている。

このように一般的に水熱法は、水熱条件下にある水が物質を非常によく溶かすという性質を利用したものである。無機材料の合成においては、この場合、図 1-1 に示すように出発物質は溶解の過程でその構造を失うので、生成物の構造は出発物質の構造には影響を受けず、水熱処理時の温度・圧力や溶液条件 (pH, 濃度など) によって決まる場合が多く、出発物質の構造・組成を利用した生成物の構造・組成の制御は比較的困難であり、そのため、生成プロセスが議論されることも少ない。しかし、水熱条件下で完全には溶解しない固相を出発物質として用い、水熱条件下に意図的に固相を残すことによって、その固相の構造・組成を利用して生成物の構造・組成を制御することができる可能性があり、また、それによってまだ知られていない新たな構造・組成を持った物質に繋がる可能性もある。従って、水熱条件という特異な環境下での溶け残った固相が起こす反応を調査し、理解することは、目的意識的に生成物の構造・組成を制御する新たな機能性無機材料の合成法の開発に非常に重要である。

1. 3. 本研究の研究対象とその研究意義

本研究での研究対象とした物質とそれらを研究する意義について簡潔に述べる。詳細についてはそれぞれの章で詳しく述べる。

(i) コバルト・ニッケルモリブデン酸塩 ($M\text{MoO}_4$, $M = \text{Co}, \text{Ni}$)

アルカリ土類金属, 及び遷移金属のモリブデン酸塩 ($A\text{MoO}_4$, $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{etc}$) は, 蛍光材料 ($\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$), 磁性材料 ($\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), 光触媒 ($\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$), 酸素発生触媒 ($\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) など様々な分野での応用が研究されている重要な遷移金属酸化物である。その中で, コバルト及びニッケルのモリブデン酸塩 ($M\text{MoO}_4$, $M = \text{Co}, \text{Ni}$) は水素化脱硫触媒など工業的に重要な触媒として用いられている物質である[22]。近年では, ナノパーティクルなどのナノ構造材料として, 還元触媒[23], スーパーキャパシタ[24, 25], ガスセンサー[26]などへの応用が盛んに研究されている。これらモリブデン酸ナノ構造体は, 環境的に安全であり, 且つ, 対応する酸化物のバルク状態に比べて高いパフォーマンスを示す[25]。

これらの物質では, 低温安定型の α 相 ($\alpha\text{-}M\text{MoO}_4$) [27], 高温安定型の β 相 ($\beta\text{-}M\text{MoO}_4$) [28], 高压相 ($\text{hp-}M\text{MoO}_4$) [29, 30], 及び水化物 ($M\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$) [31] の 4 つの多形が知られている。これらの内, $\alpha\text{-CoMoO}_4$ から $\beta\text{-CoMoO}_4$ への相転移が Lipsch ら[32]と Haber[33]によって報告されている。 hp-CoMoO_4 は, 通常は, 高温高压を必要とする非常に過酷な条件 (873 K, 5 GPa) で合成される[29]が, Livage らによって水熱法による低温合成 (473 K, ~2 MPa) が報告されている[30]。

Livage らの主張によると水熱法での hp-CoMoO_4 の生成は溶液プロセスであるとされている。これは水熱処理に用いた物質がすべて可溶性であるため, 必然的に hp-CoMoO_4 は溶液から生成する, すなわち溶液プロセスであるというものであるが, その生成プロセスの詳細な検討はなされていない。著者の所属する研究室での種々の Co 源, Mo 源を用いた先行研究[34]により, hp-CoMoO_4 が $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ を中間生成物として水熱条件下での固相反応により通常の生成条件 (873K, 5 GPa) より著しく緩和化された条件で生成することが明らかとなっており, Livage らの報告している合成法においても, この $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ が中間生成物として生成している可能性が指摘されている。しかしながら, この水熱条件下での $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp-CoMoO_4 への構造転換の反応メカニズム・プロセスの詳細は明らかとなっていない。このような生成条件の著しい緩和の他の系への応用やそれを利用した新規の機能性材料の調製法の探索を考える際に, 詳細な反応メカニズムの解明・理解は不可欠である。

(ii) ブルーモリブデンブロンズ ($M_{0.30}\text{MoO}_3$, $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$)

モリブデン酸化物系の化合物にはブロンズと呼ばれる金属光沢と耐酸性をもつ化合

物がある。それらは水素モリブデンブロンズ (H_xMoO_3 , $0 < x < 2$), 水和金属モリブデンブロンズ ($[M(H_2O)_n]_xMoO_3$, $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Mg, Ba, Sr, Ni, \text{etc.}$), 金属モリブデンブロンズ ($M_xMo_yO_z$) の3種類に大別される。金属モリブデンブロンズはさらに色や対称性によってパープルモリブデンブロンズ ($M_{0.9}Mo_6O_{17}$, $M = Li, Na, K$), レッドモリブデンブロンズ ($M_{0.33}MoO_3$, $M = Li, K, Rb, Cs$), ブルーモリブデンブロンズ ($M_{0.30}MoO_3$, $M = K, Rb, Cs, Tl$), 六方晶モリブデンブロンズ ($M_{0.13}MoO_3$, $M = Cs$) の4種類に分けられる[35].

ブルーモリブデンブロンズは電荷密度波 (CDW) 物質としてよく知られており, MoO_6 八面体からなる[010]方向と[102]方向に広がった無限シートを層間のカチオンが繋いだ構造を持ち[36], [010]方向には MoO_6 八面体が頂点共有によって無限鎖を形成し, 常温ではこの方向に高い伝導性を示す擬1次元物質である。低温ではパイエルス転移を起こして CDW 状態を取り, この CDW の滑り運動に由来した非線形電気伝導, メモリー効果, 光応答など様々な興味深い挙動を示すことで古くから興味を持たれて研究されている [37-41]. CDW 物質は, 結晶サイズが CDW のコヒーレンス長程度である場合に CDW 挙動がその結晶サイズに影響を受けるため, サイズ効果に興味を持たれている[42-44]. そのためブルーブロンズでも, 近年, その結晶のサイズ効果の研究がなされるようになってきた[45]. しかしながら, ブルーモリブデンブロンズは通常の合成法[46]では比較的大きな結晶になってしまうため, サイズ効果の研究にはバルク結晶を繰り返しへき開させるなどの方法により細片化された結晶が用いられており, $NbSe_3$ [47-49]や TaS_3 [47, 48, 50-52]などの他の CDW 物質のようにナノワイヤーなどのナノサイズ化された結晶での研究は行われていない。また, ブルーモリブデンブロンズは層間のカチオンの種類によって層間距離が変化するため, CDW 挙動も変化すると考えられるが, 層間の最も大きなセシウムブルーモリブデンブロンズは通常の合成法では, 競合する他の安定相が存在するため生成しない[46, 53, 54]. 著者の所属する研究室での水和セシウムモリブデンブロンズや巨大ポリモリブデン酸塩の熱分解を利用した低温固相反応の研究[55,56]により, セシウムブルーモリブデンブロンズは合成されており, パイエルス転移などの観測も行われているが, 得られる試料が粉末であるため, その物性についてはほとんど調べられていない。したがって, カチオン種の異なるブルーモリブデンブロンズのナノサイズ化された結晶 (ナノワイヤー, ナノリボンなど) の調製法の開発し, その物性を調査することは重要である。加えて, ナノワイヤー, ナノリボン状にすることで比表面積が比較的大きくなるため, センサーや触媒などとしての新たな機能が発現される可能性もある。

著者の所属する研究室での先行研究[57-59]により, 水素モリブデンブロンズの不活性ガス雰囲気の水熱処条件下での水和カリウムモリブデンブロンズを中間生成物としたカリウムブルーモリブデンブロンズへの固相の構造転換反応が見出されており, また, この際, 中間生成物結晶からの生成物結晶の剥離・細片化が見出されている。しかしながら, 反応系の複雑さ (出発物質と中間生成物の共存) と競争反応となる出発物質の水熱

条件下での分解プロセスの存在のため、その反応メカニズムの詳細は明らかにされていない。ブルーモリブデンブロンズのような擬1次元物質のCDW挙動の理解や新たな物性、機能性の探索のためには、カチオン種の異なるブルーモリブデンブロンズのナノサイズ化された結晶（ナノワイヤー、ナノリボンなど）の調製法の開発やその反応メカニズムの解明・理解は重要である。

1. 4. 本研究の目的

水熱条件という特異な環境下での固相の起こす反応のメカニズムの解明・理解は、固相の情報（構造・組成）を利用した新規の機能性材料の合成法の探索・開発に非常に重要な要素である。著者の興味はそのような機能性材料の目的意識的な構造・組成の制御を可能にする合成法の開発にあり、本研究では数多くある水熱条件下での固相反応の極一部ではあるが、コバルトモリブデン酸塩とブルーモリブデンブロンズの構造転換反応の反応メカニズムを明らかにすることと、その利用（生成物の特定方向に伸長したナノリボン化）の検討を行った。

1. 5. 論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。この第1章に続き、第2章では本研究で共通して利用した測定装置や実験方法についてまとめて述べる。第3章では本研究での実験、解析、議論に必要となる基礎的な知識を大まかに述べる。第4章ではコバルト・ニッケルモリブデン酸塩の構造転換反応の研究の詳細を述べる。第5章ではアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズの構造転換反応の研究の詳細を述べる。第6章では研究全体の総括を述べる。本論文中で使用する図と表は各章の後にまとめて示す。

1. 6 参考文献

- [1] A. R. K. Gollakota, N. Kishore, S. Gu, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **81** (2018) 1378–1392
- [2] 村上定瞭, 谷口稔, 清水英男, 竹内正美, 石川宗孝, 中西弘, *環境技術*, **28** (1999) 566-570
- [3] S. Somiya, R. Roy, *Bull. Mater. Sci.*, **23** (2000) 453-460
- [4] M. Booy, T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, **56** (1978) 402-403
- [5] H. Cheng, L. Wu, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15** (1996) 895-897
- [6] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.*, **7** (1995) 663-671
- [7] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, **14** (1998) 3160-3163
- [8] M. Avudathai, T. R. N. Kutty, *Mat. Res. Bull.*, **22** (1987) 641-650
- [9] R. Vivekanandan, S. Philip. T. R. N. Kutty, *Mat. Res. Bull.*, **22** (1986) 99-108
- [10] A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 2447-2452
- [11] Y.-B. Zhang, J. Yin, L. Li, L.-X. Zhang, L.-J. Bie, *Sens. Actuators B Chem.*, **202** (2014) 500-507
- [12] K. Yanagisawa, Q. Feng, N. Yamasaki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **16** (1997) 889-891
- [13] A.-W. Xu, Y.-P. Fang, L.-P. You, H.-Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 1494-1495
- [14] C. Guo, M. Cao, C. Hu, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5** (2005) 184-187
- [15] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710-712
- [16] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834-10843
- [17] E. Kato, A. Nagai, M. Hirano, Y. Kobayashi, *J. Mater. Sci.*, **32** (1997) 1789-1794
- [18] L. A. Thomas, N. Wooster, W. A. Wooster, *Discuss Faraday Soc.*, **5** (1949) 341-345
- [19] A. C. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **36** (1953) 250-256
- [20] R. A. Laudise, A. A. Ballman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 2655-2657
- [21] 甲木和子, 吉野諭吉, *日本化学会誌*, **3** (1989) 364-367
- [22] J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, J. L. Brito, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 770-781
- [23] F. Al-Wadaani, A. Omer, M. Abboudi, H. O. Hassani, S. Rakass, M. Messali, M. Benaissa, *Molecules*, **23** (2018) 364
- [24] L. Q. Mai, F. Yang, Y. L. Zhao, X. Xu, L. Xu, Y. Z. Luo, *Nat. Commun.* **2** (2011) 381–385
- [25] G. K. Veerasubramani, K. Krishnamoorthy, S. Radhakrishnan, N.-J. Kim, S. J. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* **39** (2014) 5186–5193
- [26] M. Rosić, A. Zarubica, A. Šaponjić, B. Babić, J. Zagorac, D. Jordanov, B. Matović, *Mater.*

Res. Bull., **98** (2018) 111-120

- [27] G. W. Smith, J. A. Ibers, *Acta Cryst.*, **19** (1965) 269–275
- [28] P. Courtine, P. P. Cord, G. Pannetier, J. C. Daumas, R. Montarnal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **12** (1968) 4816–4820
- [29] M. Wiesmann, H. Ehrenberg, G. Wltschek, P. Zinn, H. Weitzel, Fuess, *J. Magn. Magn. Mater.*, **150** (1995) L1–L4
- [30] C. Livage, A. Hynaux, J. Marrot, M. Nogues, G. Ferey, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 1423–1425
- [31] K. Eda, Y. Uno, N. Nagai, N. Sotani, M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.*, **178** (2005) 2791-2797
- [32] J. M. J. G. Lipsch, G. C. A. Schuit, *J. Catal.*, **15** (1969) 163–174
- [33] J. Haber, *J. Less Common Metals*, **36** (1974) 277–287
- [34] K. Eda, Y. Uno, N. Nagai, N. Sotani, C. Chen, M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 1453-1458
- [35] M. Greenblatt, *Chem. Rev.*, **88** (1988) 31-53
- [36] J. Graham, A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr. B*, **20** (1966) 93-100
- [37] A. Wold, W. Kunnmann, R. J. Arnott, A. Ferretti, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 545-547
- [38] G. H. Bouchard, J. Perlstein, M. J. Sienko, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 1682-1685
- [39] J. Dumas, C. Schlenker, J. Marcus, R. Buder, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1983) 757-760
- [40] R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **28** (1983) 6996-6999
- [41] N. Ogawa, A. Shiraga, R. Kondo, S. Kagoshima, K. Miyano, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 256401
- [42] J. McCarten, D. A. DiCarlo, M. P. Maher, T. L. Adelman, R. E. Thorne, *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 4456-4482
- [43] P.J. Yetman, J.C. Gill, *Solid State Commun.*, **62** (1987) 201-206
- [44] D.V. Borodin, F.Ya. Nad, Ya.S. Savitskaya, S.V. Zaitsev-Zotov, *Physica B*, **143** (1986) 73-75
- [45] J. Dumas, J. Marcus, *Phys. Lett. A*, **373** (2009) 4189-4193
- [46] A. F. Reid, J. A. Watts, *J. Solid State Chem.*, **1** (1970) 310-318
- [47] S. V. Zaitsev-Zotov, *Microelectron. Eng.*, **69** (2003) 549-554
- [48] E. Slot, Ph. D. Thesis, Leiden University (2005)
- [49] E. Slot, M. A. Holst, H. S. J. van der Zant, S. V. Zaitsev-Zotov, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 176602
- [50] D. V. Borodin, S. V. Zaitsev-Zotov, F. Ya. Nad, *J. Exp. Theor. Phys.*, **66** (1987) 793-802
- [51] H. S. J. van der Zant, E. Slot, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 126401
- [52] E. Slot, H. S. J. van der Zant, R. E. Thorne, *Phys. Rev. B*, **65** (2001) 033403
- [53] W. G. Mumme, J. A. Watts, *J. Solid State Chem.*, **2** (1970) 16-23

- [54] B. T. Collins, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.*, **77** (1988) 348-355
- [55] K. Eda, T. Miyazaki, F. Hatayama, N. Sotani, *J. Solid State Chem.*, **137** (1998) 12-18
- [56] K. Eda, F. Kunotani, N. Uchiyama, *J. Solid State Chem.*, **178** (2005) 1471-1477
- [57] K. Eda, K. Chin, M.S. Whittingham, *Chem. Lett.*, **28** (1999) 811-812
- [58] K. Chin, K. Eda, N. Sotani, M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.*, **164** (2002) 81-87
- [59] K. Eda, K. Chin, N. Sotani, M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.*, **178** (2005) 158-165

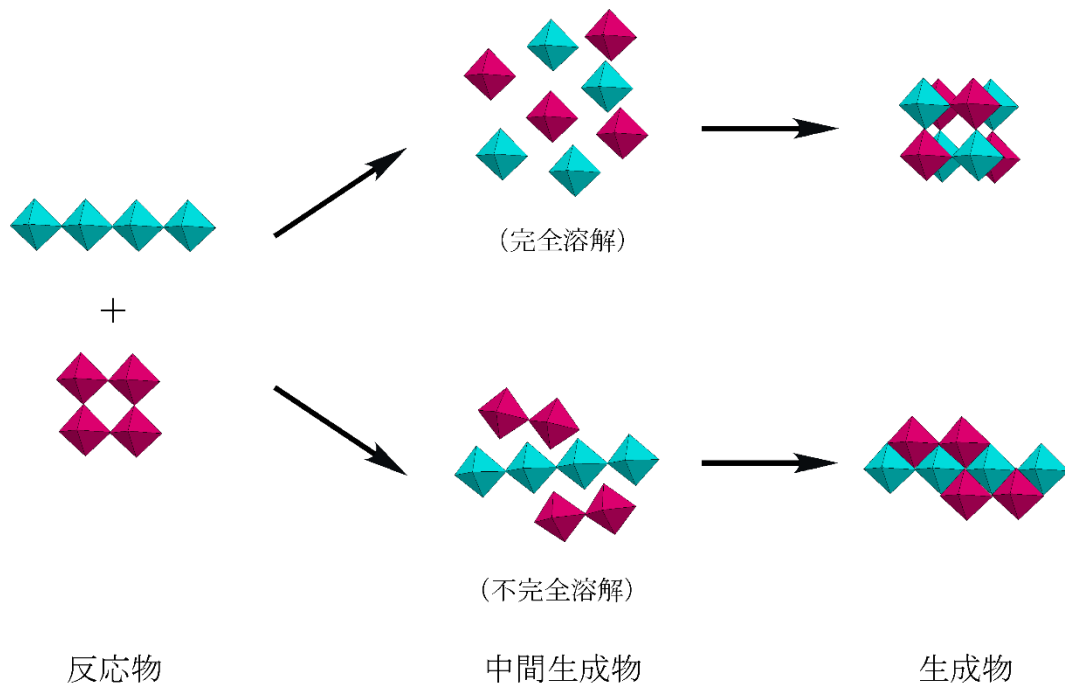


図 1-1. 水熱条件下での物質生成の概念図

第 2 章

測定装置と実験方法

本章では、本研究全般で共通して使用した測定装置や実験方法を説明する。

2. 1 粉末 X 線回折

試料の粉末 X 線回折測定は (株) リガク製 SmartLab を用いて行った。検出器は半導体素子を用いた 1 次元検出器 D/teX を使用し、X 線は $\text{CuK}\alpha_1$ 線 (波長 1.54056Å)，フィルターは Ni を使用した。管電圧は 40kV，管電流は 30mA とした。試料が十分にある場合には、測定はガラスホルダーを用いて行い、測定範囲 $5-60^\circ$ ，ステップ 0.02° ，走査速度 $5^\circ/\text{min}$ として行った。試料の少ない場合には、測定は無反射試料板を用いて行い、測定範囲 $5-60^\circ$ ，ステップ 0.01° ，走査速度 $5^\circ/\text{min}$ として行った。

2. 2 原子吸光分析

試料中に含まれる格アルカリ金属イオン及び、コバルト、ニッケル、モリブデンの絶対量は原子吸光分析により求めた。測定装置は HITACHI Z-2010 偏光ゼーマン原子吸光度計を用い、光源には中空陰極ランプを使用し、スペクトル線は、Na 589.0 nm, K 766.5 nm, Cs 852.1 nm, Co 240.7 nm, Ni 232.0 nm, Mo 313.3 nm を用いた。測定は検量線法により行った。また、セシウムの測定には、干渉抑制効果、検量線の直線性を向上させるために、イオン化干渉制御剤としてカリウム濃度が 5000 mg/L となるように硝酸カリウム KNO_3 を添加して測定を行った。

2. 3 SEM 観察

試料の SEM 観察は日本電子株式会社 (JEOL) 製の JSM-5610LV を用いた。試料の固定にはカーボンテープを用いた。通常の測定では、加速電圧は 15kV で行った。EDS スペクトルの測定は付属の検出器で行い、試料の元素組成の簡易定量を行った。EDS による分析は、定性的な分析に利用し、正確な元素分析には利用していない。

2. 4 TEM・STEM 観察

試料の TEM・STEM による分析は、日本電子株式会社（JEOL）製の JEOL-2100F を用いて行った。試料の固定にはコロジオン支持膜を用いた。通常の測定では、Be₂ 軸ホルダーを用い、加速電圧は 200kV で行った。EDS スペクトルの測定は付属の検出器で行い、試料の局所的な元素組成の簡易定量を行った。

第3章

基礎知識

本章では、本研究での実験、解析、議論に必要な基礎知識を簡潔に説明する。

3. 1 1次元金属と CDW 状態

3. 1. 1 1次元金属とそれに起因する特異な電子状態

1次元金属は、その特異な電子構造により古くから高温超伝導への期待などもあって常に研究者らの興味を惹きつけてきた[1]。すなわち、1次元金属中の電子は通常の金属（3次元金属）中のそれとは異なり、その動き（移動のために使用できる空間）が制約された電子で、互いに強く（クーロン）相互作用し、集団的に動きやすい。このため、集団励起されて、べき乗則にしたがって動くラティンジャー液体[2,3]として振舞ったり、以下に示すメカニズムにより一種の電子の凝集状態である CDW 状態に（パイエルス）転移したりする。この CDW 状態は超伝導現象を示す可能性をもつことがフレーリッヒ（Fröhlich）により示唆され[4]、Lee, Rice, Anderson らによってその超伝導（フレーリッヒ超伝導）が理論的に可能であることも示されている（ただし、CDW は不純物によって格子にピン止めされるため、現実に超伝導現象が起こることはないと言われる）[5-7]。

3. 1. 2 パイエルス転移と CDW 状態

1次元金属は以下のメカニズムにより CDW 状態へパイエルス転移する[8]。

長さ L の 1次元の空間に閉じ込められた自由電子を考えると、その電子のエネルギー E は波数 k を用いて

$$E(k) = \frac{\hbar}{2m} k^2 \quad (3.1)$$

と表せる。ここで、 m は電子の質量、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったものである。また、この系の電子の状態密度 $D(E)$ は

$$D(E) = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} \quad (3.2)$$

で与えられ、 $E=0$ で発散する（現実の系では、物質の持つ 3次元性のため、完全に発散することはない）。また、現実の金属では、系中に格子間隔 a で並ぶカチオンによる周期的なポテンシャル(外場)が存在のため、電子系のエネルギーは

$$k = \pm \frac{\pi}{a} \quad (3.3)$$

でエネルギーギャップ E_g を形成する。

1次元電子系はこの外場の変調による影響も受けやすく、そのためその変調により電子系に大きな密度揺らぎを生じる。この外場 V_q に対する密度揺らぎ ρ_q は応答関数 $\chi(q)$ を用いて次式のように定義できる。

$$\rho_q = \chi(q)V_q \quad (3.4)$$

ここで外場ポテンシャルの下での電子のハミルトニアン H を波数 k の電子の生成・消滅演算子 a_k^\dagger, a_k により記述し、電子スピンを無視して、電子密度 ρ を平面波に分解し、しかも簡単のため外場が $\pm q$ 成分のみを持つものとする。

このとき電子密度 $\rho_{k,k'}$ は $\rho_{k,k'} = a_k^\dagger a_{k'}$ であり、その熱平均 $\langle a_k^\dagger a_{k'} \rangle$ はフェルミ分布関数 $f(E)$ を用いて次式で表せる。

$$\langle a_k^\dagger a_{k'} \rangle = \delta_{k,k'} f(E_k) \quad (3.5)$$

このことと ρ の 1 次微分 $\dot{\rho}$ が ρ と H の交換関係と関係付けられることを利用すると $\chi(q)$ は次式で与えられる。

$$\chi(q) = \sum_k \frac{f(E_k) - f(E_{k+q})}{E_k - E_{k+q}} \quad (3.6)$$

絶対零度 $T = 0 \text{ K}$ では

$$f(E_k) = \begin{cases} 0 & \text{for } k > k_F \\ 1 & \text{for } k \leq k_F \end{cases} \quad (3.7)$$

であるので、

$$\chi(q) \propto \frac{1}{q} \ln \left| \frac{q+2k_F}{q-2k_F} \right| \quad (3.8)$$

となり、 $q = 2k_F$ の時 $\chi(q)$ は発散する。このため、絶対零度では電子系に自発的な分極が生じ、電子密度の濃淡が周期的に繰り返す電子の集合状態としての CDW が生じる。この際、電子系のエネルギーは

$$E = E_F \quad (3.9)$$

でエネルギーギャップを形成し、絶縁体となる。

最近では有限温度でも非対角長距離秩序 (ODLRO) をもつ 1 次元励起子・ポラリトン凝集体なども見出されているが、マーミン・ワグナー (Mermin-Wagner) の定理に従うと 1 次元系や 2 次元系では有限温度で ODLRO を示すことはないので、純粋な 1 次元金属では $T = 0 \text{ K}$ 以外の有限温度で CDW 状態を形成することはないとされている。多くの物質で有限温度での CDW が認められるのは、それらの物質において 3 次元的な相互作用が存在するためであると言える。

3. 1. 3 CDW のスライディング

CDW は不純物などとの相互作用により通常特定の位置でピン止めされている。しかし CDW 状態の物質に電場をかけると物質にもよるが数十 mV/cm 程度の小さいある特

定の電場（しきい電場, E_I ）で電気伝導度が大きく変化する。これは一定の電場を加えることによって CDW のピン止めが外れ（デピンニング）、集合状態である CDW の形を崩すことなく集団的に運動（スライディング）するためである。このしきい電場は、試料の結晶性や純度に依存することが知られている。

3. 2 結晶構造

3. 2. 1 方向と面

結晶中での任意の方向 \mathbf{r} は, $[uvw]$ で表し, 単位胞の基本ベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} を用いて次のように表す。

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (3.10)$$

ただし, この時, u , v , w は共通の約数を持たない最も簡単な整数で表す。

結晶内での周期構造や母結晶と析出相との方位関係などを表す時にしばしば面を用いる。単位胞の a 軸, b 軸, c 軸とそれぞれ

$$\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l} \quad (3.11)$$

の点で交わる面を (hkl) と表し, この時, h , k , l は最小の整数で表す。面が軸に平行な場合は, 無限大で交わると考え指数は 0 とする。

3. 2. 2 逆格子ベクトルと晶帯軸

逆格子ベクトルと晶帯軸について簡単に述べる。面に垂直な方向で面間隔の逆数の大きさを持つベクトルをその面の逆格子ベクトルといい, \mathbf{a}^* のように表す。 (hkl) 面の逆格子ベクトルは (100) 面, (010) 面, (001) 面の逆格子ベクトル \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* を用いて次のように表される。

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3.12)$$

また, 互いに平行ではない 2 つの面 $(h_1 k_1 l_1)$ と $(h_2 k_2 l_2)$ は直線を共有して交わる。その直線が $[uvw]$ 方向にあるとき, その方向を晶帯軸 $[uvw]$ と呼び, これらの面 $(h_1 k_1 l_1)$, $(h_2 k_2 l_2)$ は晶帯 $[uvw]$ に属するという。逆格子ベクトルと晶帯軸の定義から, 晶帯に属する面の逆格子ベクトルと晶帯軸は直交する。その関係を用いて, 観測された回折パターン

から晶帯軸を求めることができる。

3. 3 長範囲規則構造と散乱強度

結晶中に規則構造の周期のずれが見られることがある。これは面欠陥の一種であり、この境界を逆位相境界 (anti-phase boundary, APB) と呼ぶ。この逆位相境界が一定の範囲にわたって規則的に並んでいる構造を長範囲規則構造 (long-range ordered structure) と呼ぶ[9]。結晶軸 a 軸, b 軸, c 軸のそれぞれの方向に x 軸, y 軸, z 軸をとり, 原子位置のずれを変位ベクトル $\boldsymbol{\tau}$ で表すとすると, $\boldsymbol{\tau}$ は x 軸, y 軸, z 軸のそれぞれの単位ベクトル \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} と適当な係数 ε_x , ε_y , ε_z を用いて

$$\boldsymbol{\tau} = \varepsilon_x \mathbf{x} + \varepsilon_y \mathbf{y} + \varepsilon_z \mathbf{z} \quad (3.13)$$

と表すことができる。

逆位相境界が 1 次元方向にのみ規則的に並んでいる場合に, これを 1 次元長範囲規則構造と呼ぶ。また, 変位ベクトルが逆位相境界の周期的に並んでいる方向の成分を含まない場合を第 1 種変位ベクトル, 含む場合を第 2 種変位ベクトルとそれぞれ呼ぶ。

第 1 種変位ベクトルによる 1 次元長範囲規則構造とそれによる電子回折パターンの散乱強度について Cu_3Au 型の架空の結晶 A_3B を例にとって述べる。図 3-1 に示すように逆位相境界を挟んだ 2 つの領域中の基本ユニットをユニット I, II とし, それぞれの構造ユニット中の原子位置を表 3-1 に示す。ユニット II の原子位置はユニット I に対して変位ベクトル分だけずれた位置にあり, ユニット I が x 方向に M_x 個つながった後に変位ベクトル分だけずれたユニット II が M_x 個つながっている。 y 方向と z 方向については元の構造と同じである。この構造の厳密なユニットセルは元のユニットセルの一辺を a とすると $2M_x a \times a \times a$ となる。逆格子点 $hkl = q_x q_y q_z$ での散乱強度 $I(q_x, q_y, q_z)$ は次の式で表される。

$$I(q_x, q_y, q_z) = [F^{\text{I}}(q_x, q_y, q_z) + F^{\text{II}}(q_x, q_y, q_z)e^{-2\pi i M_x q_x}]^2 \times \left(\frac{\sin \pi M_x q_x}{\sin \pi q_x}\right)^2 \times \left(\frac{\sin \pi N_x * 2M_x q_x}{\sin \pi 2M_x q_x}\right)^2 \quad (3.14)$$

ここで F^{I} と F^{II} はそれぞれユニット I, II の $q_x q_y q_z$ での干渉関数を表している。 N_x はこの 1 次元長範囲即構造のユニットセルの繰り返し周期である。第 1 項はユニット I, II からなる構造ユニットの構造因子を表しており, 第 2 項はその構造ユニットの見かけ

上のラウエ関数を表している。第3項はこの長範囲規則構造結晶子のラウエ関数を表している。原子A, 原子Bの原子散乱因子をそれぞれ f_A , f_B とすると, F^I , F^{II} はそれぞれ次の式で表すことができる。

$$\begin{cases} F^I(q_x, q_y, q_z) = f_A \left\{ e^{-2\pi i(\frac{1}{2}q_x + \frac{1}{2}q_y)} + e^{-2\pi i(\frac{1}{2}q_y + \frac{1}{2}q_z)} + e^{-2\pi i(\frac{1}{2}q_x + \frac{1}{2}q_z)} \right\} + f_B \\ F^{II}(q_x, q_y, q_z) = f_B \left\{ e^{-2\pi i(\frac{1}{2}q_x + \frac{1}{2}q_z)} + 1 + e^{-2\pi i(\frac{1}{2}q_x + \frac{1}{2}q_y)} \right\} + f_B e^{-2\pi i(\frac{1}{2}q_y + \frac{1}{2}q_z)} \end{cases} \quad (3.15)$$

式の第1項を F^{I+II} と表し, $q_y = k$, $q_z = l$ として, $hkl = q_x kl$ での q_x 方向の散乱強度を考えると, 式の第1項は k と l の値によって次のように場合分けされる。

$$\begin{cases} F^{I+II}(q_x) = \{f_A(1 - 2e^{-\pi i q_x}) + f_B\}(1 + e^{-2\pi i M_x q_x}) & k \text{ と } l \text{ が 奇数の場合} \\ F^{I+II}(q_x) = \{f_A(1 + 2e^{-\pi i q_x}) + f_B\}(1 + e^{-2\pi i M_x q_x}) & k \text{ と } l \text{ が 偶数の場合} \\ F^{I+II}(q_x) = (f_A - f_B)(e^{-2\pi i M_x q_x} - 1) & k \text{ と } l \text{ が 奇偶混合の場合} \end{cases} \quad (3.16)$$

ここで, k と l が奇偶混合の場合に, q_x 方向の散乱強度が hkl の位置には強度を持たず,

$$q_x = h \pm \frac{1}{2M}, \pm \frac{3}{2M}, \dots \quad (3.17)$$

の位置に極大を持つことになり, その結果スポットは q_x 方向に分裂する。

3. 4 参考文献

- [1] G. Grüner, *Density waves in solids*. Addison-Wesley (1994) New York
- [2] S. Tomonaga, *Progress of Theoretical Physics*, **5** (1950) 544–569
- [3] J. M. Luttinger, *Journal of Mathematical Physics* **4** (1963) 1154
- [4] H. Fröhlich, *Proc. R. Soc. London A* **223** (1954) 296
- [5] P. A. Lee, T. M. Rice, P. W. Anderson, *Solid State Commun.* 14 (1974) 703-709
- [6] T. M. Rice, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1889
- [7] P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.*, **158** (1967) 383
- [8] 前田京剛, 博士論文, 東京大学 (1989)
- [9] 今野豊彦, 物質からの回折と結像, 共立出版 (2003)

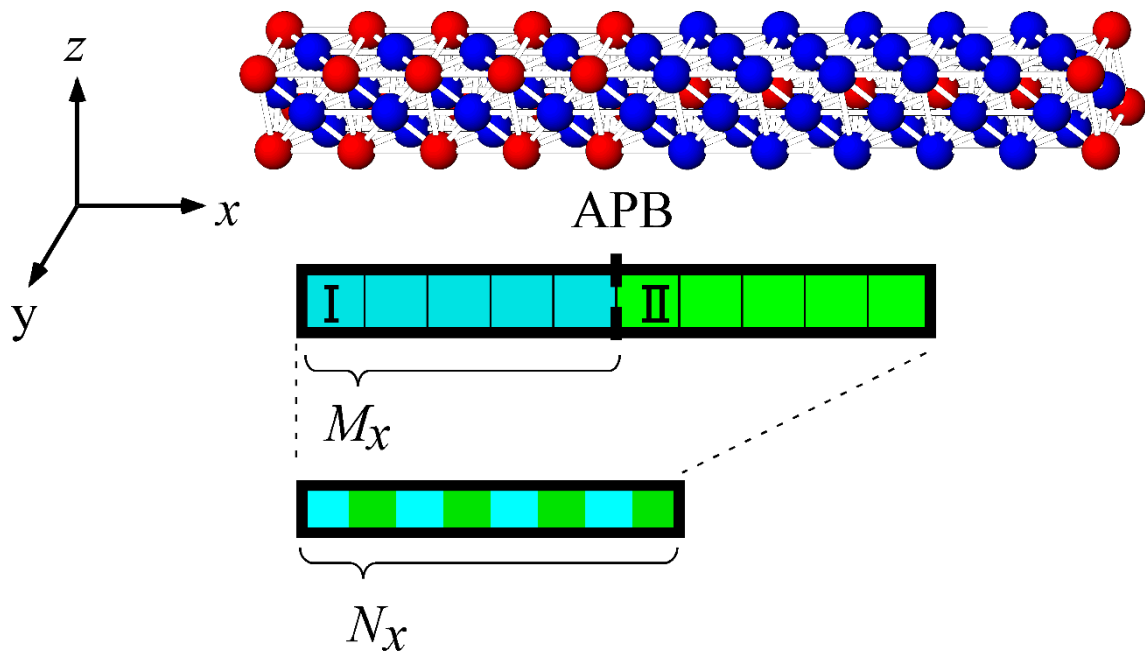


図 3-1. 1次元長範囲規則構造の模式図

表 3-1. 1次元長範囲規則構造の原子位置の例

	A						B			
I	0.5	0.5	0	0	0.5	0.5	0.5	0	0	0
II	0.5	0	0.5	0	0	0	0.5	0.5	0	0

第4章

水熱条件下でのコバルト・ニッケルモリブデン酸塩の構造 転換反応

4. 1 緒言

CoMoO₄には、 α -CoMoO₄, β -CoMoO₄, hp-CoMoO₄, CoMoO₄·3/4H₂O の4つの多形が知られており、これらのうち hp-CoMoO₄は、従来、高温高压 (873 K, 5 GPa) の非常に過酷な条件で合成されていたが、Livage らによって水熱法による低温合成 (873 K, ~2MPa) が報告されている[1]のは序論で述べた通りである。Livage らによるとこの水熱条件下での hp-CoMoO₄ の生成は溶液プロセスで起こるとされているが[1], その生成反応プロセスの詳細な検討・議論はなされておらず、水熱処理中での中間生成物の生成の有無などの確認も行われていない。そのため、溶液を出発物質としていても途中で中間生成物が沈殿し、その中間生成物が固相反応を起こすことによって hp-CoMoO₄ の生成が起こっている可能性も残る。一方で、著者の所属する研究室での様々な Co 源, Mo 源を用いた水熱実験により、中間生成物として CoMoO₄·3/4H₂O を経由して固相反応により hp-CoMoO₄ が生成することを見出している[2]。この生成条件が著しく緩和された条件での CoMoO₄·3/4H₂O から hp-CoMoO₄ への構造転換反応は両者の構造の類似性に起因するものと考えられている[2]。

図 4-1 に示すように CoMoO₄·3/4H₂O は CoO₆ 八面体と MoO₄ 四面体で構成され、hp-CoMoO₄ は CoO₆ 八面体と MoO₆ 八面体で構成される。CoMoO₄·3/4H₂O と hp-CoMoO₄ の CoO₆ 八面体の結合様式は似ており、MoO₄ 四面体と MoO₆ 八面体も配位数は異なるもののその配列は似ている。このように、両者は非常に似通った構造をしている。このような構造の類似性が CoMoO₄·3/4H₂O から hp-CoMoO₄ への構造転換反応の著しい条件緩和の原因となっていると考えられるが、その詳細な反応メカニズムは明らかとなっていない。

このような出発物質と生成物との構造の類似性に基づく生成条件の著しい緩和の反応メカニズムを解明・理解することは、他の生成条件の厳しい機能性無機材料の生成条件の緩和や、条件緩和によってそれまで得られていなかった新たな構造を持った無機化合物を探索するためには重要である。

4. 2 水熱条件下での $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp-CoMoO_4 への構造転換に関する知見

先行研究[2]により見出された水熱条件下での著しく条件緩和された hp-CoMoO_4 の生成反応では中間生成物として $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ を経由している。この時、生成した $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ は水熱処理とともに結晶性が向上し、その後 hp-CoMoO_4 へと構造転換することが見出されている。また、水熱処理の過程で結晶性が向上した $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ を一度母液から取り出し、新しい水で水熱処理をしても hp-CoMoO_4 への転換が起こらないことと低結晶性の $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ は理想組成と比較して Co/Mo 比が小さく、結晶性の向上とともに Co/Mo 比が上昇することも見出されている。これらのことから、溶液中に溶解出した成分がこの構造転換反応に関係している可能性が考えられている。

また、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ と同一構造タイプである $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ では同様の水熱条件下での hp-NiMoO_4 への構造転換が起こらないことがわかっている。 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の違いの 1 つに脱水温度がある。 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ に比べて $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ は大気中での脱水温度が約 100°C ほど高温であることがわかっている [3]。 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp-CoMoO_4 への構造転換は脱水を伴っているため、この脱水温度の差が構造転換反応挙動の違いに関係している可能性がある。

本研究では、この水熱条件下で起こる出発物質と生成物の構造類似性に基づく著しい生成条件緩和を他の系へ応用することを目指し、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ とその同構造タイプである $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 、そして、それらの混晶を出発物質として用い、水熱溶媒への添加効果など様々な水熱条件を調査し、その構造転換反応メカニズムの解明に取り組んだ。

4. 3 実験方法

4. 3. 1 本研究で用いた $M\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) 試料の調製

本研究で出発物質として用いた $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-CoMoO}_4$, $\beta\text{-CoMoO}_4$, hp-CoMoO_4 , $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$) は以下に述べる方法で調製した。

(i) Co 水化物 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の調製

Co 水化物 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ は次に示す均一沈殿法により調製した。500 mL のメスフラスコに $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 59.48 g と $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 44.14 g をそれぞれ量り取り、蒸留水で溶解した。得られた溶液をビーカーに移しマグネチックスターラーで攪拌しつつ恒温槽で 88°C まで加熱し、そのまま 30~150 分保持した。沈殿を吸引濾過により回収し、 88°C まで加熱した蒸留水で洗浄後、空气中で乾燥させた。

(ii) Ni 水化物 $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の調製

Ni 水化物 $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ は先行研究による方法[3]に基づいて調製を行った。以降は引用論文を参考にこの方法を便宜的に枝水熱法と呼ぶ。 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を Ni : Mo が 1 : 1 となるように量り取り、メノウ乳鉢でペースト状になるまで 1 時間程度すり潰した後、テフロン容器に移し 180°C で 1 日煨焼した。得られた固体を蒸留水で洗浄し、空气中で乾燥させた。こうして得られたアモルファスの $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を 1g ずつ量り分け、それぞれを蒸留水 15 mL に懸濁し、 180°C で 1 日水熱処理した。得られた沈殿を吸引濾過により回収し、蒸留水で洗浄後、空气中で乾燥させた。

(iii) Co・Ni 混晶水化物 $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$) の調製

$\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$) は次に示す枝水熱法と Ding 水熱法の 2 種類の方法で調製した。

(iii-A) 枝水熱法

$\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ と同様に先行研究による方法[3]を参考に調製を行った。 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を (Co + Ni) : Mo が 1 : 1 になるように量り取り、メノウ乳鉢でペースト状になるまで 1 時間程度すり潰した後、テフロン容器に移し 180°C で 1 日煨焼した。得られた固体を蒸留水で洗浄し、空气中で乾燥させた。こうして得られたアモルファスの $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{MoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を 1g ずつ量り分け、それぞれを蒸留水 15 mL に懸濁し、 180°C で 1 日水熱処理した。得られた沈殿を吸引濾過により回収し、蒸留水で洗浄後、空气中で乾燥させた。

(iii-B) Ding 水熱法

Ding らによって報告されている方法[4]を参考に調製を行った。この方法を上述の枝水熱法と区別するために、便宜的に Ding 水熱法と呼ぶ。 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を (Co + Ni) : Mo が 1 : 1 になるように、また、全体で 2g 程度になるように量り取り、蒸留水 15mL に溶解し、 140°C で 6 時間水熱処理した。得られた沈殿を吸引濾過により回収し、蒸留水で洗浄した。

(iv) α - CoMoO_4 , β - CoMoO_4 , hp- CoMoO_4 の調製

α - CoMoO_4 は $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ をマッフル炉で 500°C , 12 時間加熱し、得られた β - CoMoO_4 をメノウ乳鉢で粉砕することで調製した。 β - CoMoO_4 はメノウ乳鉢で粉砕した $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ をマッフル炉で 500°C , 12 時間加熱することで調製した。hp- CoMoO_4 は先行研究[2]の方法で調製したものをメノウ乳鉢で粉砕して使用した。

4. 3. 2 水熱処理

4. 3. 2. 1 水熱溶媒への添加効果と接種効果

出発物質とする水化物と添加物 (CoO, α -MoO₃, α -CoMoO₄, β -CoMoO₄, hp-CoMoO₄, am-MoO₃·*n*H₂O, HCl) を調製した水熱処理溶液に懸濁し、テフロンで裏打ちされたステンレス製の耐圧容器 (オートクレーブ) に入れ、様々な反応条件で水熱処理を行った。特に宣言しない限り、水熱処理溶液は 15 mL とし、容積 28 mL のオートクレーブを用いて水熱処理を行った。

4. 3. 2. 2 CoMoO₄·3/4H₂O 溶液の調製

CoMoO₄·3/4H₂O 30 mg を 0.01M HCl 15 mL に懸濁し、180°C で 6 時間水熱処理した。水熱処理後の溶液を吸引濾過により集め、これを CoMoO₄·3/4H₂O 溶液 (水化物溶液) とした。1 回の水熱処理で得られる溶液が少量であるため、上記の実験を複数回行い得られた水化物溶液を 1 つにまとめ、それを実験に用いることとした。

4. 3. 3 試料のキャラクタリゼーション

試料の同定はリガク製の SmartLab の Cu-K α 線 (40kV, 30mA) による粉末 X 線回折により行った。試料の SEM 観察は JEOL の JSM-5610LVS を用いて行った。試料中のコバルト、ニッケル、モリブデンの絶対量は Hitachi Z-2010 偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いた原子吸光分析により行った。測定方法の詳細は第 2 章で述べた通りである。

4. 4 結果と考察

4. 4. 1 それぞれの方法による水化物の調製とキャラクタリゼーション

図 4-2, 4-3 に得られた CoMoO₄·3/4H₂O と NiMoO₄·3/4H₂O の典型的な XRD パターンとそれぞれの結晶構造データ (ICSD-153169) と文献値[3]から計算により求めたパターンを示す。いずれも計算により求めたパターンとよく一致しており、いずれも X 線的に純粋な単一相が得られた。

混晶水化物 Co_xNi_(1-x)MoO₄·3/4H₂O (0 < *x* < 1) を調製する際、CoMoO₄·3/4H₂O と同じ均一沈殿法では、NiCl₂·6H₂O を少量加えただけで収率が極端に低下し、また、原子吸光による組成分析の結果得られた沈殿には、Ni がほとんど含まれていなかった。そこで、NiMoO₄·3/4H₂O と同様に枝水熱法による合成を試みた。枝水熱法では Ni(NO₃)₂·6H₂O と (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O をメノウ乳鉢に入れ、それぞれの水和物から出る水でペースト状になるまで粉碎する。この時、反応を早めるために少量でも水を加えるとその後の工程で不純物の生成が起りやすくなるため、水を加えてはならない。混晶水化物の調製では Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O を (Co + Ni) : Mo = 1 : 1 となるよ

うに $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を様々な比でメノウ乳鉢に入れ粉碎したが、Co/Ni の比が高くなるとペースト状にならず、また上述の理由から水を加えてはならないため合成が困難であり、この合成法で可能な組成比は $\text{Co} : \text{Ni} = 1 : 1$ 程度までであった。枝水熱法で合成が困難な Co/Ni 比の高い水化物試料は Ding 水熱法[4]を参考に調製した。Ding 水熱法では、Co/Ni 比の低い水化物試料から高い水化物試料まで得られるが、一度の水熱合成で得られる量が非常に少ないため、十分な量の均質な水化物試料を得るためには数十回に亘り調製した水化物試料をそれぞれ分析し、不純物の含まない組成の同じ試料を混ぜ合わせて1つの水化物試料とする必要がある。従って、研究を効率的に進めるために、Ding 水熱法では枝水熱法で合成が困難であった Co/Ni 比の高い水化物試料を合成し、Co/Ni 比の低い水化物試料は枝水熱法で合成することとした。図 4-4 に得られた水化物試料の XRD パターンと計算により求めた $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ のパターンをそれぞれ示す。原子吸光法による分析の結果、試料の組成はそれぞれ $\text{Co}_{0.79}\text{Ni}_{0.21}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_{0.26}\text{Ni}_{0.74}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_{0.14}\text{Ni}_{0.86}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ であった。

4. 4. 2 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の構造転換に及ぼす水熱溶媒への種々の添加効果

先行研究[2]では、低結晶性の $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ が hp- CoMoO_4 への構造転換前に水熱処理とともに結晶性が向上し、その際に $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の Co/Mo 比が上昇していることから、水熱溶媒中への Mo 源の溶出とその溶出した Mo 源による $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の構造転換への影響が考えられた。図 4-5 - 4-7 に CoO、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 、 $\text{am-MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ添加したときの得られた生成物の XRD パターンを示す。Co 源を添加した場合には、生成物に変化は見られなかった(図 4-5)。Mo 源を添加した場合には、図 4-6, 4-7 に示すように、Mo 源を固相 ($\alpha\text{-MoO}_3$)、液相 ($\text{am-MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) のいずれで添加した場合にも hp- CoMoO_4 の生成が確認された。また、hp- CoMoO_4 の生成は添加量が 2.0 wt% の時に最も生成しやすく、hp- CoMoO_4 の生成には適正な濃度が存在することがわかる。Mo 源として $\text{am-MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を添加した際の水熱処理前の水熱溶媒の pH を表 4-1 に示す。 $\text{am-MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の添加量の増加に従って水熱溶媒の pH が低下しているのがわかる。 MoO_3 も水熱処理中に溶解し同様に振舞うと考えられるので、これらの結果は添加した Mo 源が Mo 源として働いた可能性と、単純に酸として働いた可能性の両方が考えられる。そこで、比較のために単純な酸として HCl の水熱溶媒への添加効果を調査した。図 4-8 に HCl の濃度を変化させたときの得られた生成物の XRD パターンを示す。図に示すように HCl の添加でも hp- CoMoO_4 の生成が確認された。また、HCl の添加量が多い場合に赤茶色の針状物質が生成した(図 4-8 (d))。これは著者の所属する研究室で最近同定された物質 $\text{CoMo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であることがわかっている[5]。これらの結果から、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp- CoMoO_4 への構造転換には水熱溶媒中の酸が影響していると考えられる。また、構造転換には適正な酸濃度があり、一定の酸濃度を超えると溶液反応

による $\text{CoMo}_4\text{O}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成が優先される。

4. 4. 3 $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{MoO}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$) の構造転換挙動

$\text{CoMoO}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp-CoMoO_4 への構造転換は配位水の脱水を伴っているため、この配位水の脱水のしやすさが構造転換に影響している可能性が考えられる。そこで、調製した水化物の配位水の脱水挙動を熱重量示差熱分析 (TG-DTA) により調査した。図 4-9 に $\text{CoMoO}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の TG-DTA の結果を示す。図に示すように、350 - 550 K で格子水の脱水が起こり、550 - 650 K で β 相への構造転換を伴う配位水の脱水が起こる。構造転換による DTA の発熱ピーク温度は水化物試料の組成に依存し、 $\text{NiMoO}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ は $\text{CoMoO}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ に比べて約 100°C ほど高くなっている。図 4-10 に示すように、この DTA の発熱ピークの温度は Ni/Mo 比におおよそ線形依存していることがわかる。水化物から高压相への構造転換挙動の違いが配位水の脱水のしやすさ (DTA の発熱ピークの温度差) に起因している場合、Co 含量の高い水化物試料であれば高压相への構造転換が起こる可能性があると考えられる。

水熱溶媒への酸の添加により $\text{CoMoO}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp-CoMoO_4 への構造転換が促進されることから、 $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{MoO}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$) についても同様に水熱溶媒への酸 (HCl) を添加し水熱処理を行った。 $\text{CoMoO}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ は HCl の添加条件では 3 日程度で十分に hp-CoMoO_4 へと転換している (4. 3. 2)。これに比べて十分長い時間である 7 日間の水熱処理を行ったが、図 4-11 に示す得られた生成物の XRD パターンから、 $\text{CoMoO}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ を出発物質とした場合にのみ、高压相の生成が確認され、他の試料ではいずれも変化が見られなかった。このことから、出発水化物試料中に少量でも Ni が含まれることにより、高压相への構造転換が著しく阻害されることが明らかとなった。この結果は、配位水の脱水のしやすさが水化物から高压相への構造転換のしやすさと同等ではないことを示唆している。

4. 4. 4 接種効果

図 4-12 にそれぞれの条件で得られた生成物の XRD パターンを示す。 $\alpha\text{-CoMoO}_4$ 、 $\beta\text{-CoMoO}_4$ 、 hp-CoMoO_4 を接種相としてそれぞれ添加したときに、接種相と同じ相が主生成物として得られ、 $\text{CoMoO}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ と接種相以外の第 3 相の生成は観測されなかった。 $\beta\text{-CoMoO}_4$ を添加した試料で、 $\alpha\text{-CoMoO}_4$ のピークが観測されているが、これは XRD 測定の際の試料充填の際に応力がかかり、水熱処理で生成した $\beta\text{-CoMoO}_4$ の一部が $\alpha\text{-CoMoO}_4$ に相転移してしまったことによるものである。このことから、 $\text{CoMoO}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ を出発物質として、任意の相を接種相として添加し水で水熱処理することで任意の相へ転換させ得ることが明らかとなった。また、 hp-CoMoO_4 については少量の種結晶の接種により試料全体が構造転換していることから、 hp-CoMoO_4 の核成長プロセスは水を溶媒としても十分に進行することが明らかとなった。

4. 4. 5 白金セルを用いた $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の位置固定

hp- CoMoO_4 の核生成プロセスが溶液からの均質核生成か固相の構造転換または固相表面へのヘテロエピタキシャル析出による不均質核生成のどちらで起こるのかを調査するために、出発物質である $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ を白金セルにより水熱容器内での位置を固定して水熱処理する実験を行った。

hp- CoMoO_4 の核生成プロセスが $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の固相での構造転換または $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 表面へのヘテロエピタキシャル析出，すなわち不均質核生成で起こる場合，hp- CoMoO_4 は白金セル内にのみ生成するはずである。一方，溶液からの均質核生成であれば，hp- CoMoO_4 の生成は白金セル内にとらわれず水熱溶媒中のどこでも生成するはずである（図 4-13 参照）。結果は，表 4-2 と図 4-14 に示すように，15 mg と 20 mg の試料では $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ はすべて hp- CoMoO_4 へと転換しており，また，hp- CoMoO_4 の生成は白金セル内にのみ確認された。これらの結果から，水熱条件下での $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp- CoMoO_4 への構造転換反応における hp- CoMoO_4 の核生成プロセスは不均質核生成によるものであると考えられる。また，出発物質の量を多くした試料では，hp- CoMoO_4 と $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の混合物が（いずれも白金セル内にのみ）得られた。この時，hp- CoMoO_4 は $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の表面に蓋をするように生成しており，生成した hp- CoMoO_4 で覆われた $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の水熱溶媒との接触が不十分となり反応の進行が妨げられたと考えられる。

4. 4. 6 水熱条件下での $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp- CoMoO_4 への構造転換の時間依存

$\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp- CoMoO_4 への構造転換メカニズムを詳細に調べるためには，hp- CoMoO_4 の核生成初期の前後の粒子を SEM，TEM などにより直接観察するのが最も効果的である。そこで，hp- CoMoO_4 生成初期段階を調査するため， $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp- CoMoO_4 への構造転換反応の処理時間依存を調査した。

得られた生成物の XRD パターンを図 4-15 に示す。XRD の結果から 24~36 時間処理辺りから hp- CoMoO_4 のピークが観測され始め，48 時間処理ではほぼ完全に hp- CoMoO_4 へと転換していることがわかる。得られた生成物の SEM 観察の結果から，48 時間処理後の試料では全体的に大きく発達した hp- CoMoO_4 の粒子が観測された（図 4-16 (d)）。15 時間処理の試料（図 4-16 (c)）で hp- CoMoO_4 と思われる粒子が観測され，この前後で hp- CoMoO_4 が生成し始めると考えられる。しかしながら，試料全体での hp- CoMoO_4 含量が微量のため XRD では観測することができず，また，13 時間処理の試料の SEM 像（図 4-16 (b)）に示されるように $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の溶解により観測すべき箇所が不明確となっているため，hp- CoMoO_4 の核生成初期の前後の粒子の SEM，TEM による直接観察は困難である。

4. 4. 7. $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 溶液（水化物溶液）による水熱処理

hp- CoMoO_4 の核生成プロセスが $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の表面を利用したヘテロエピタキシャル析出によるものか $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の固相での構造転換によるものかを調査するため、水化物溶液（4.2.2）を水熱溶媒に用いた水熱処理を行った。

$\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ をHClと水化物溶液それぞれで水熱処理後得られた生成物のXRD測定の結果（図4-17）から、水化物溶液を水熱溶媒に用いた場合、単純な酸中での水熱処理に比べてhp- CoMoO_4 への転換反応の進行が早いことがわかった。hp- CoMoO_4 の核生成プロセスが $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の表面を利用したヘテロエピタキシャル析出である場合、水化物溶液を用いることで $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の溶解のプロセスがすでにある程度進行しているため、単純な酸添加の場合よりも反応が早く進むと考えられる。一方で、hp- CoMoO_4 の核生成プロセスが $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の固相中での構造転換である場合、溶液中の水化物濃度はhp- CoMoO_4 の核生成に直接は関与せず、固相中での変化が必要であるため、反応は単純な酸添加の場合と同程度の早さで進むと考えられる。従って、上述の結果は、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ からhp- CoMoO_4 への構造転換反応の核生成プロセスが $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の表面を利用したヘテロエピタキシャル析出であることを示唆している。

hp- CoMoO_4 の核生成プロセスが $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の表面を利用したヘテロエピタキシャル析出である可能性をさらに詳細に調査するため、出発物質に $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ ではなく $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ を用いて、水化物溶液による水熱処理を行った。 $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ は $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ と同型の構造タイプを持っており、格子定数も非常に近い（表4-3）が、本研究での水熱条件ではhp- NiCoMoO_4 含む他の相への構造転換は起こらないことがわかっている。図4-18に $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 5 mgを水化物溶液24時間、72時間処理後の試料のXRDパターンの示す。図からわかるように24時間処理の段階でわずかにhp- CoMoO_4 のピークが観測され（図4-18(a)）、同一構造タイプである $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 上でのhp- CoMoO_4 の核生成が可能であることが明らかとなった。また、このことは異なる水化物上での高圧相の生成を示しており、hp- CoMoO_4 の核生成プロセスがヘテロエピタキシャル析出であることを支持するものである。72時間処理の試料ではより明確にhp- CoMoO_4 のピークが観測され（図4-18(b)）、これは生成したhp- CoMoO_4 が溶解・析出により成長することを示していると考えられる。図4-19は得られた試料のSEM観察像と対応するNi, Co, Mo, OのEDSマッピング像である。24時間処理の水化物粒子にはNiが多く含まれているのと比較して、高圧相粒子にはCoが多く含まれNiはほとんど含まれていないのがわかる（図4-19(c), (e)）。これらの結果も、hp- CoMoO_4 が $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 表面で核生成していることを示唆しており、hp- CoMoO_4 の核生成プロセスが水化物表面でのヘテロエピタキシャル析出であることを支持するものであると言える。

4. 4. 8 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の粉砕による効果

未粉砕と粉砕した $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ出発物質とし、水熱溶媒として水化物溶液を用いて 180°C で 12~72 時間水熱処理後の得られた生成物の XRD パターンを図 4-20, 21 に示す. 未粉砕試料では 48 時間まで hp- CoMoO_4 の生成が確認されないのに対し、粉砕試料では 24 時間で hp- CoMoO_4 の生成が確認されていることから粉砕によって hp- CoMoO_4 への構造転換が促進されることがわかる. さらに、水熱溶媒として水を用いた場合でも、未粉砕の水化物試料では hp- CoMoO_4 への構造転換は起こらないが、十分に粉砕した水化物試料であれば図 4-22 に示すように、hp- CoMoO_4 の生成が確認された. この原因として、図 4-23 (a) の SEM 観察像に示すように粉砕前にロッド状であった水化物粒子が図 4-23 (b) のように細かく粉砕されたことでロッドの内部にあった結晶面の露出が増加し、その増加した面を利用した hp- CoMoO_4 のヘテロエピタキシャル析出による核生成の可能性が考えられる. したがって、この結果も hp- CoMoO_4 の核生成プロセスがヘテロエピタキシャル析出であることを支持するものと言える.

4. 5 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp- CoMoO_4 への構造転換反応メカニズム

これまで述べてきた実験結果と考察を基に、水熱条件下で起こる $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp- CoMoO_4 への構造転換反応メカニズムについて議論する. 構造転換反応メカニズムは核生成プロセスと核成長プロセスを区別することにより、それらの組み合わせから次の 4 通りのルート (図 4-24) が考えられる.

- i) 水熱溶液中での hp- CoMoO_4 の均質核生成と、その後の溶解・析出による核成長 (完全溶液反応),
- ii) $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 表面を利用したヘテロエピタキシャル析出による hp- CoMoO_4 の不均質核生成と、その後の溶解・析出により核成長 (溶液を介した固相反応),
- iii) $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 内部の欠陥・ディスオーダーなどに起因する固相中での構造転換による hp- CoMoO_4 の核生成と、その後の溶解・析出による核成長 (溶液を介した固相反応),
- iv) $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 内部の欠陥・ディスオーダーなどに起因する固相中での構造転換による hp- CoMoO_4 の生成 (完全固相反応)

ここで、核生成プロセス、核成長プロセスのそれぞれについて議論する.

A) 核生成プロセス

水熱処理中の hp- CoMoO_4 の核生成プロセスは次の 3 つのうちのいずれかである.

- i) 水熱溶液中からの均質核生成
- ii) $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 表面での不均質核生成
- iii) $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の固相中での構造転換による核生成

i) の水熱溶液中からの均質核生成は 4.4.5 で述べた白金セルを用いた $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の位置固定による実験の結果から、本研究での水熱条件では可能性が低いと考えられる。4.4.3 で述べた $\text{Co} \cdot \text{Ni}$ 混晶水化物を用いた実験から、固相の変化のしやすさ（脱水のしやすさ）と構造転換のしやすさは必ずしも同等ではなく、iii) の固相中での核生成を支持しない。4.4.7 で述べた水化物溶液を水熱溶媒として用いた実験により、水熱溶媒中の水化物濃度が hp-CoMoO_4 の生成に影響しており、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ が予め溶けている水化物溶液、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の溶解度が高い酸、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の溶解度が低い水の順に hp-CoMoO_4 の生成に有利であることが明らかとなった。溶液中の濃度が高いほど析出による核生成には有利であると考えられるので、この結果は hp-CoMoO_4 の核生成が溶液中からであることを示唆しており、ii) のヘテロエピタキシャル析出による核生成を支持する。さらに、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ と同タイプの結晶構造を持つ $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ を固相として水化物溶液中で水熱処理することにより hp-CoMoO_4 が生成していることも hp-CoMoO_4 の核生成が水化物表面でのヘテロエピタキシャル析出であることを支持している。一般にエピタキシャル成長は析出相と基板結晶の結晶構造が同じであり、格子定数が近い場合に起こりやすいとされるが、析出相と基板結晶の結晶構造が異なる場合でも起こる[6]。 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ と hp-CoMoO_4 では結晶構造は異なるがそれぞれの原子配置の近い面であればヘテロエピタキシャル析出は可能であると考えられる。4.4.8 で述べたように粉碎した $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ は hp-CoMoO_4 への転換が起こりやすくなり、水熱溶媒に酸や水化物溶液を必要とせず、水のみでも hp-CoMoO_4 が生成することが明らかとなっている。図 4-25 に示すように、水化物試料の粉碎前後で 1 2 1, 0 2 0 反射など特定の XRD ピークの相対強度に若干の変化が見られた。この変化はロッド状の粒子が粉碎されたことによって内部の面の露出が増加したことに起因すると考えられ、その露出の増加した面が hp-CoMoO_4 のヘテロエピタキシャル析出に関与している可能性が考えられる。そこで $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の XRD ピークを参考に様々な面について、原子配置の近い hp-CoMoO_4 の面の有無を調べた。 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の XRD パターンから面を選び出し、その面についてコンピュータシミュレーションにより、ある Mo 原子を基準とした時の隣の Mo 原子までの距離とそのなす角度を hp-CoMoO_4 のそれらと比較して、近い原子配置になっている面のペアを探した。その結果、水化物の (10-3) 面と高压相の (2-1-2) 面の原子配置が図 4-26 に示すように非常に近いことが明らかとなった。図からわかるように、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ と hp-CoMoO_4 で両者の Co, Mo の原子配置は非常に似通っており、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ のこれらの面を利用した hp-CoMoO_4 のヘテロエピタキシャル析出は十分可能であると考えられる。

B) 核成長プロセス

水熱条件下での hp-CoMoO_4 の核成長プロセスは次の 2 つのうちのいずれかである。

- i) 生成した hp-CoMoO_4 の核への $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の溶解・析出による核成長
- ii) 水熱溶媒への溶解・析出とは無関係に固相中での構造転換のみによる核成長

i) の溶解・析出による核成長は基板結晶と同じ結晶が析出する結晶成長でホモエピタキシャル成長と呼ばれ、一般的な結晶成長で起こる現象である。4.4.4 で述べた $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ に対する $\alpha\text{-CoMoO}_4$, $\beta\text{-CoMoO}_4$, hp-CoMoO_4 の接種効果の実験結果から、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ は水を水熱溶媒として溶解・析出により任意の相への転換が可能であることが明らかとなっている。従って、 hp-CoMoO_4 の核成長プロセスは水熱溶媒への $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の溶解・析出によるホモエピタキシャル成長であると考えられる。

以上のことから、水熱条件下で起こる $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp-CoMoO_4 への構造転換反応は、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 表面へのヘテロエピタキシャル析出による hp-CoMoO_4 核生成とそれに続くホモエピタキシャル析出による核成長によって起こると考えられる。

4. 6 第 4 章のまとめ

本研究での水熱条件下で起こる生成条件の著しく緩和された $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp-CoMoO_4 への構造転換反応は、溶液を介した固相反応であり、その反応プロセスは水熱条件下で溶け残った $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の表面でのヘテロエピタキシャル析出による hp-CoMoO_4 の核生成とそれに続く hp-CoMoO_4 のホモエピタキシャル析出による核成長であると考えられる。水熱溶媒への酸添加により $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の溶解性を高めるか、 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ を十分に粉砕しヘテロエピタキシャル析出に適した面の露出を十分に高めることで hp-CoMoO_4 への構造転換が促進される。また、水を溶媒として水熱条件下でのホモエピタキシャル析出により $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から任意の接種相 ($\alpha\text{-CoMoO}_4$, $\beta\text{-CoMoO}_4$, hp-CoMoO_4) へ転換させ得ることも明らかとなった。

4. 7 参考文献

- [1] C. Livage, A. Hynaux, J. Marrot, M. Nogues, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1423
- [2] K. Eda, Y. Uno, N. Nagai, N. Sotani, C. Chen, M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 1453
- [3] K. Eda, Y. Kato, Y. Ohshiro, T. Sugitani, M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.* **183** (2010) 1334
- [4] Y. Ding, Y. Wan, Y. Min, W. Zhang, S. Yu, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 7813
- [5] K. Eda, Y. Ohshiro, N. Nagai, N. Sotani, M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 55
- [6] 中嶋一雄, エピタキシャル成長のメカニズム, 共立出版, 第1章, p. 1-20 (2002)

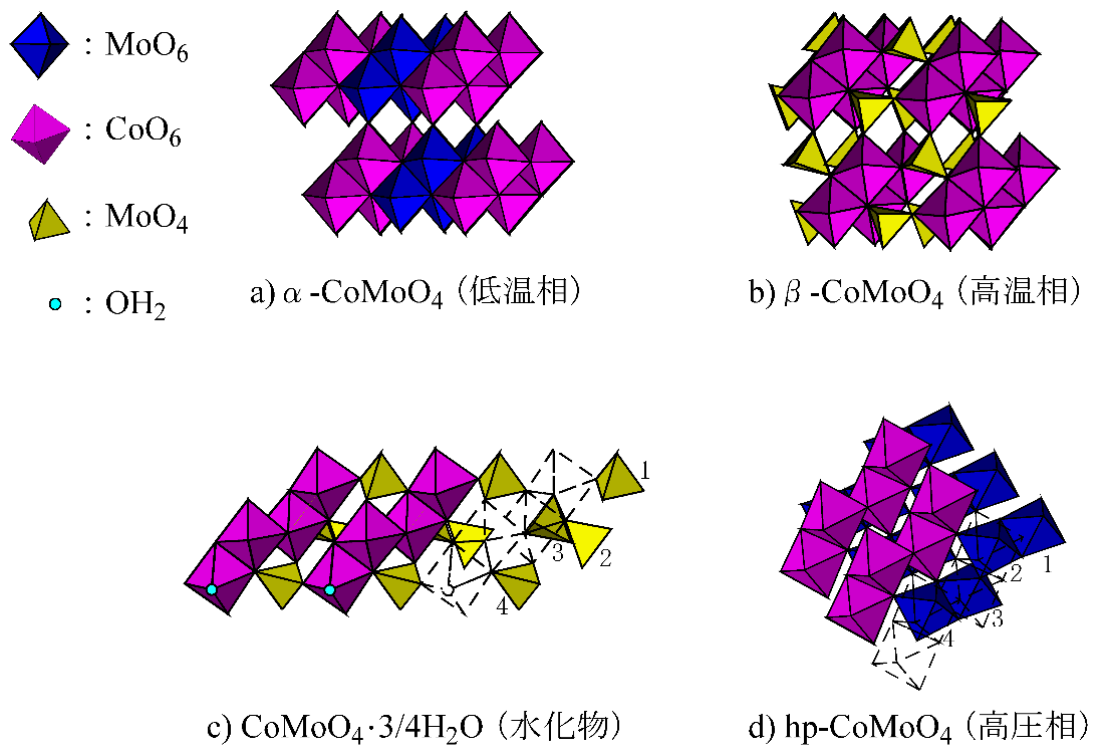


図 4-1. CoMoO_4 の多形とその結晶構造

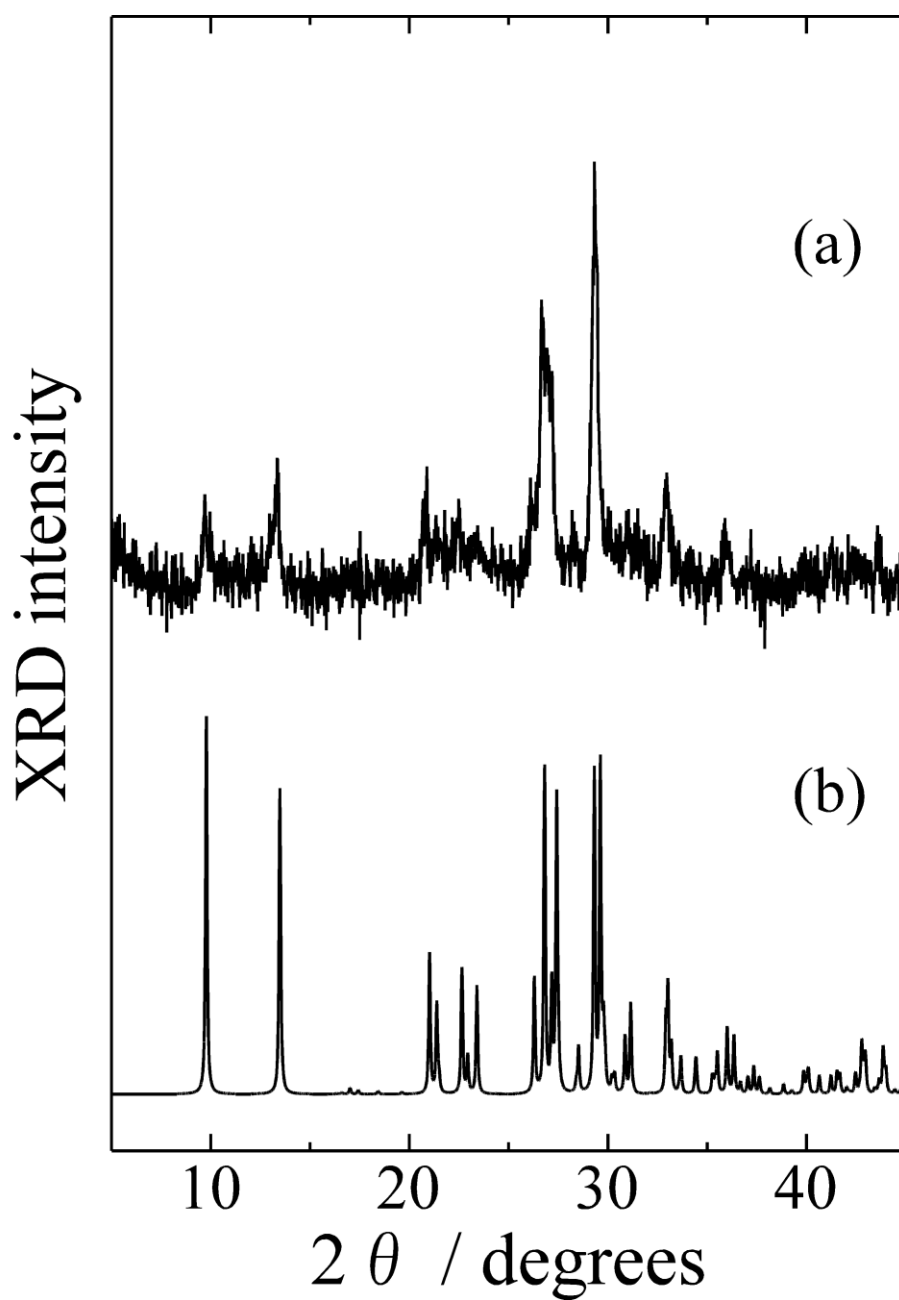


図 4-2. 調製した $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の XRD パターン(a)と結晶構造データから計算により求めた XRD パターン(b)

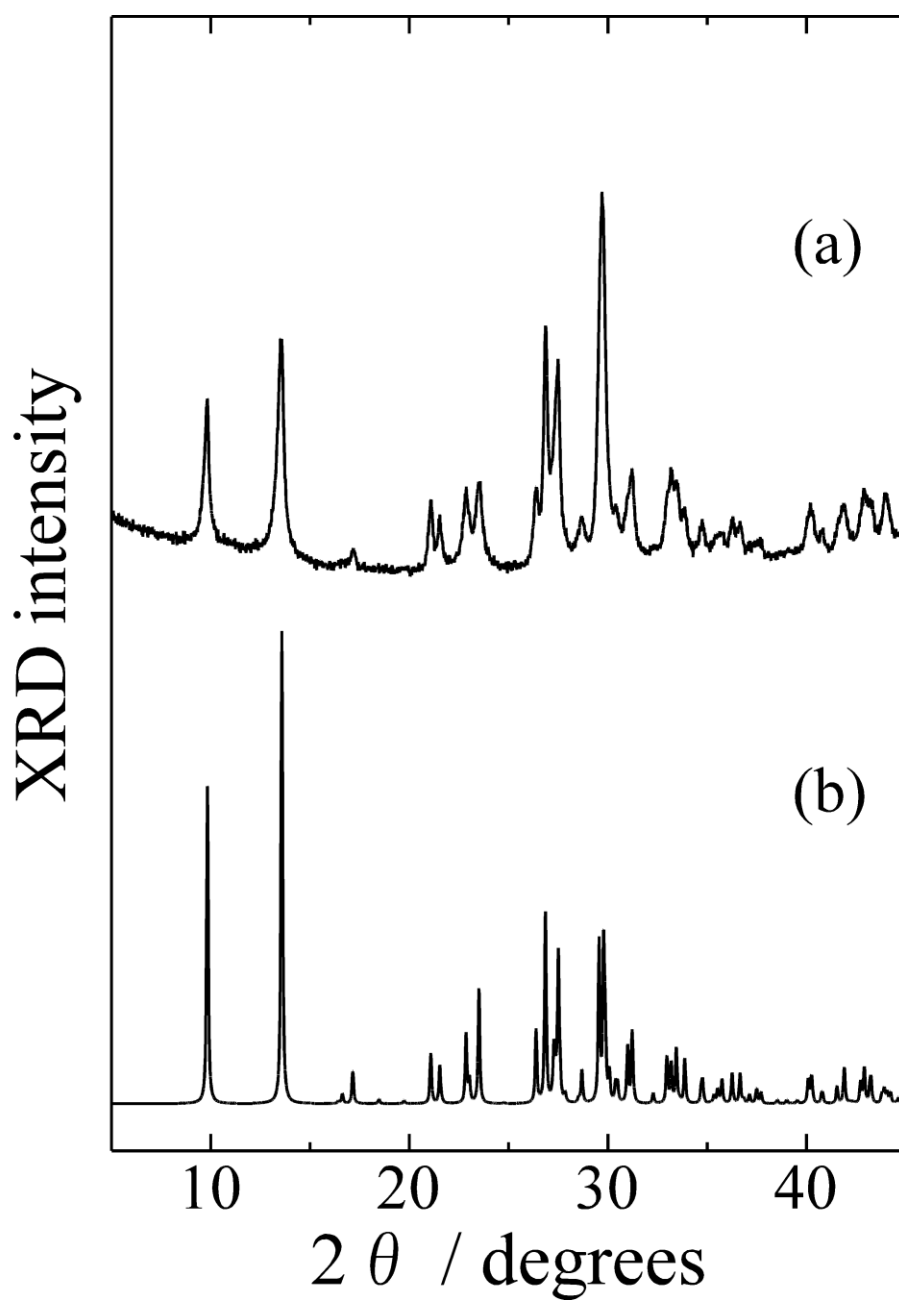


図 4-3. 調製した $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の XRD パターン(a)と結晶構造データから計算により求めた XRD パターン(b)

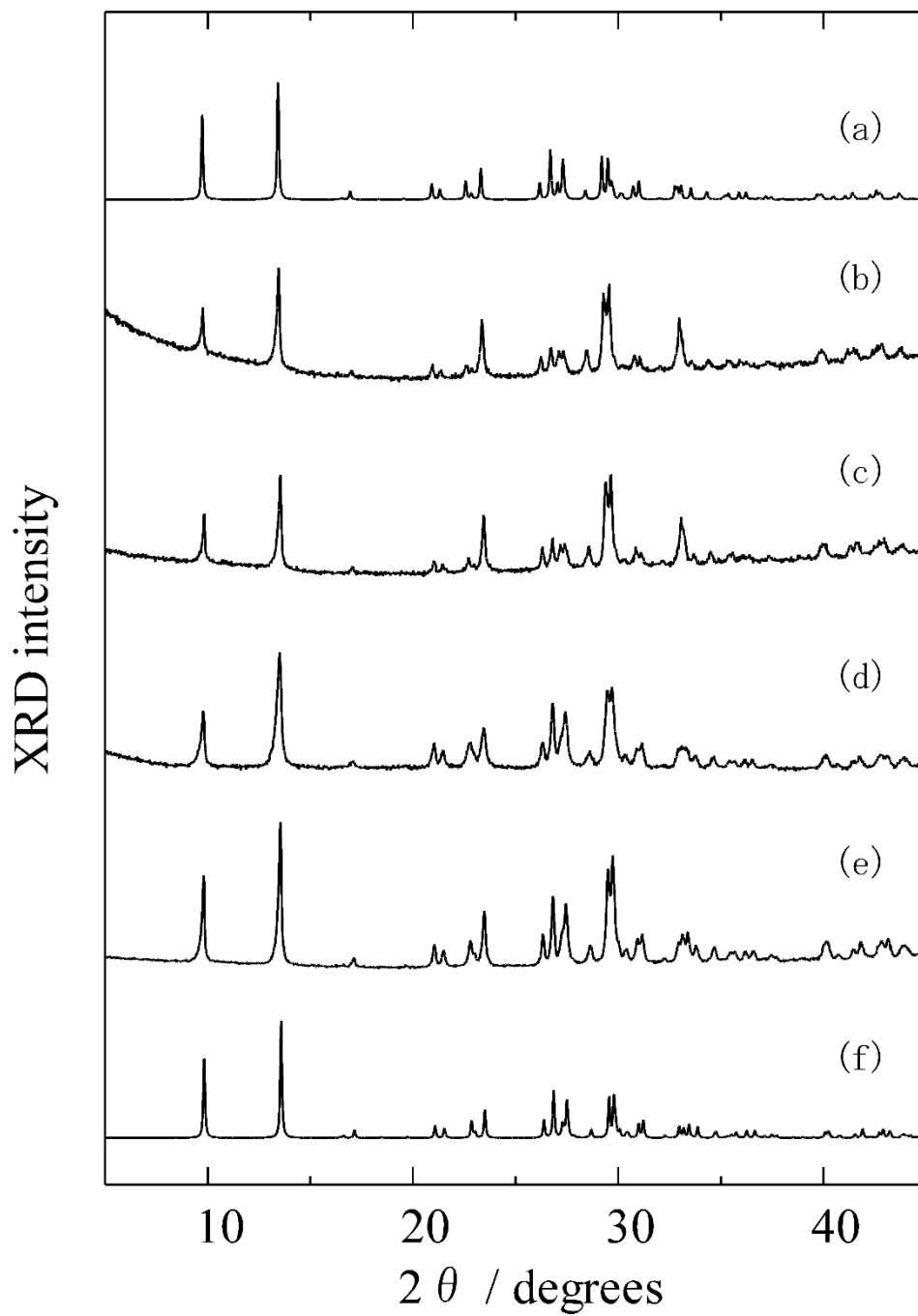


図 4-4. 調製した混晶水化物の XRD パターン：結晶構造データから計算により求めた $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (a), 本研究で調製した $\text{Co}_{0.79}\text{Ni}_{0.21}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{Co}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (c), $\text{Co}_{0.26}\text{Ni}_{0.74}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (d), $\text{Co}_{0.14}\text{Ni}_{0.86}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (e), 結晶構造データから計算により求めた $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (f).

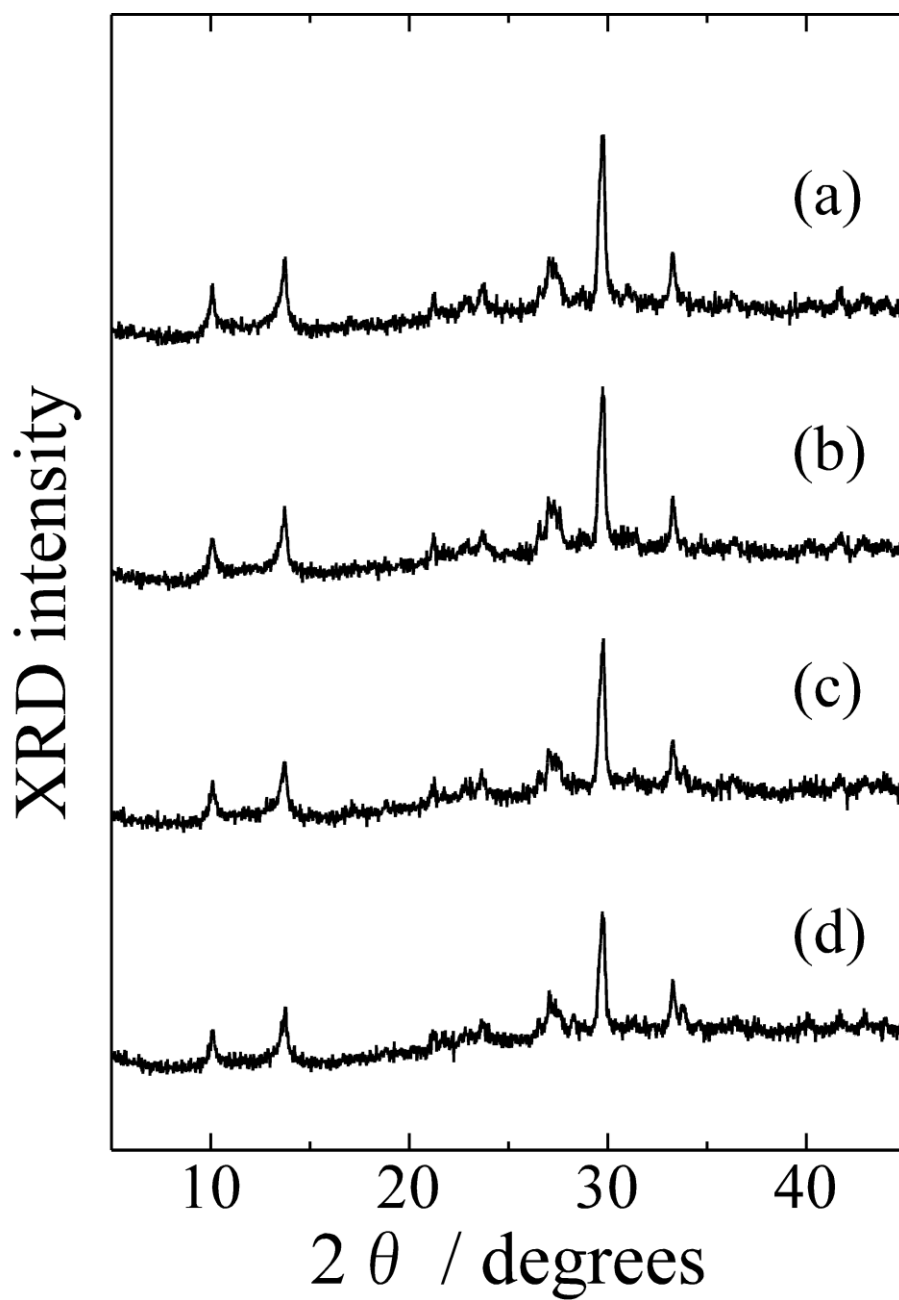


図 4-5. 水熱溶媒へ Co 源 (CoO) を添加した際の得られた生成物の XRD パターン : 453K, 3 日間, CoO 添加なし(a), 0.5 wt/wt%(b), 2.0 wt/wt%(c), 4.0 wt/wt%(d).

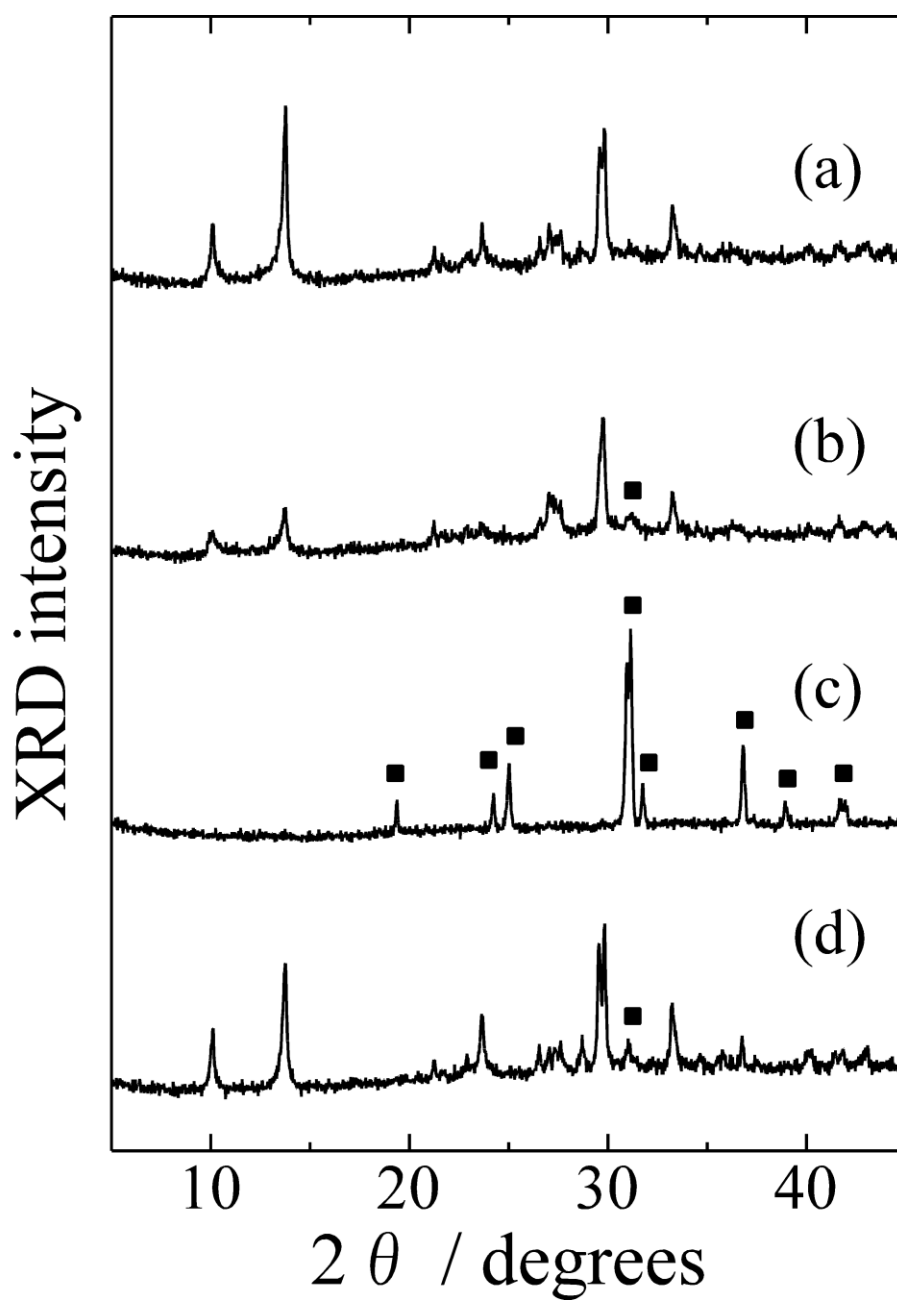


図 4-6. 水熱溶媒へ Mo 源（固体 α - MoO_3 ）を添加した際の得られた生成物の XRD パターン：453 K, 3 日間, α - MoO_3 添加なし(a), 0.5 wt/wt%(b), 2.0 wt/wt%(c), 4.0 wt/wt%(d). ■は hp- CoMoO_4 を示す.

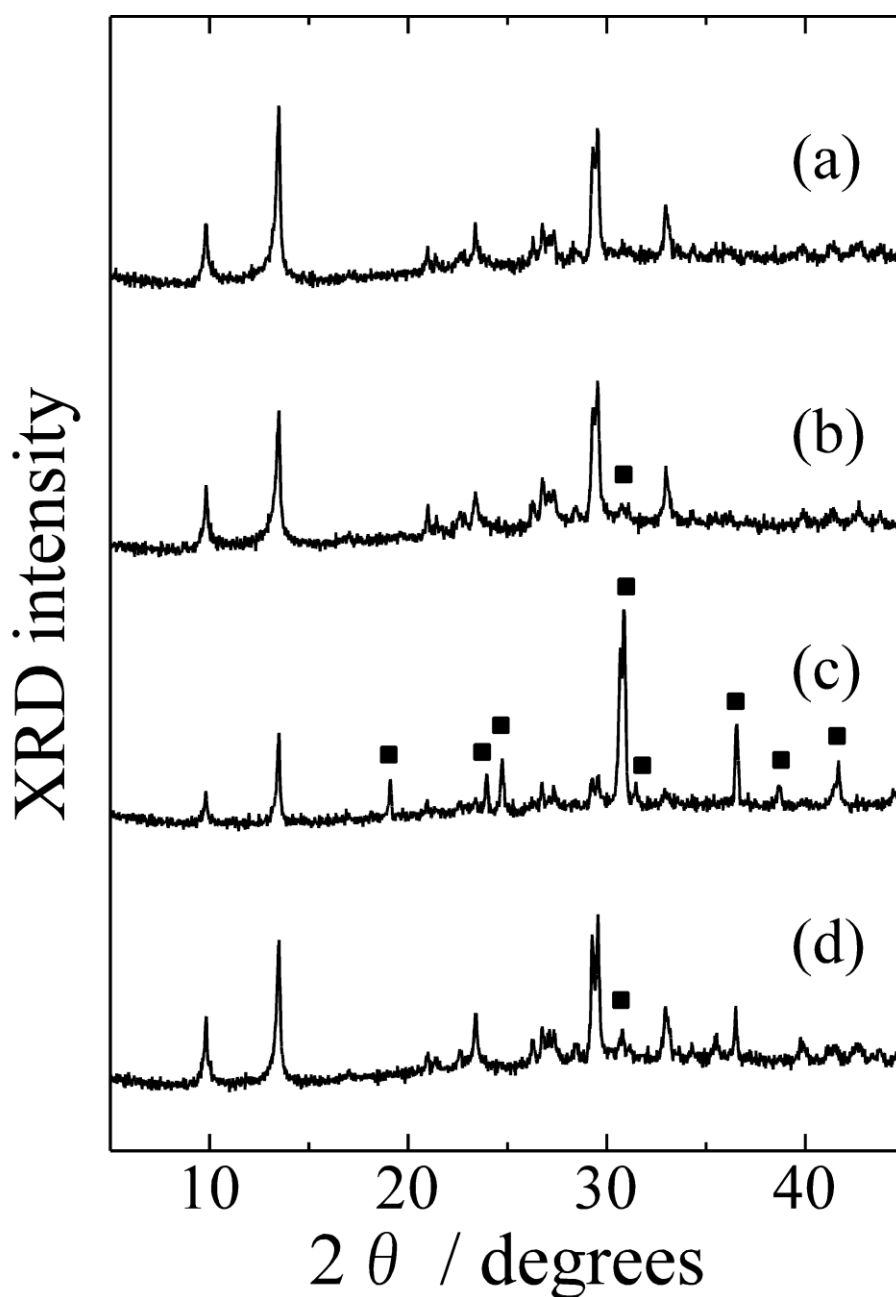


図 4-7. 水熱溶媒へ Mo 源（水溶性 $\text{am-MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）を添加した際の得られた生成物の XRD パターン：453 K, 3 日間, $\text{am-MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 添加なし(a), 0.5 wt/wt%(b), 2.0 wt/wt%(c), 4.0 wt/wt%(d). ■は hp-CoMoO_4 を示す.

表 4-1. $\text{am-MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 添加量と pH 変化

$\text{am-MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (wt%)	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
水熱溶液の pH	3.07	2.80	2.48	2.29	2.18	2.10

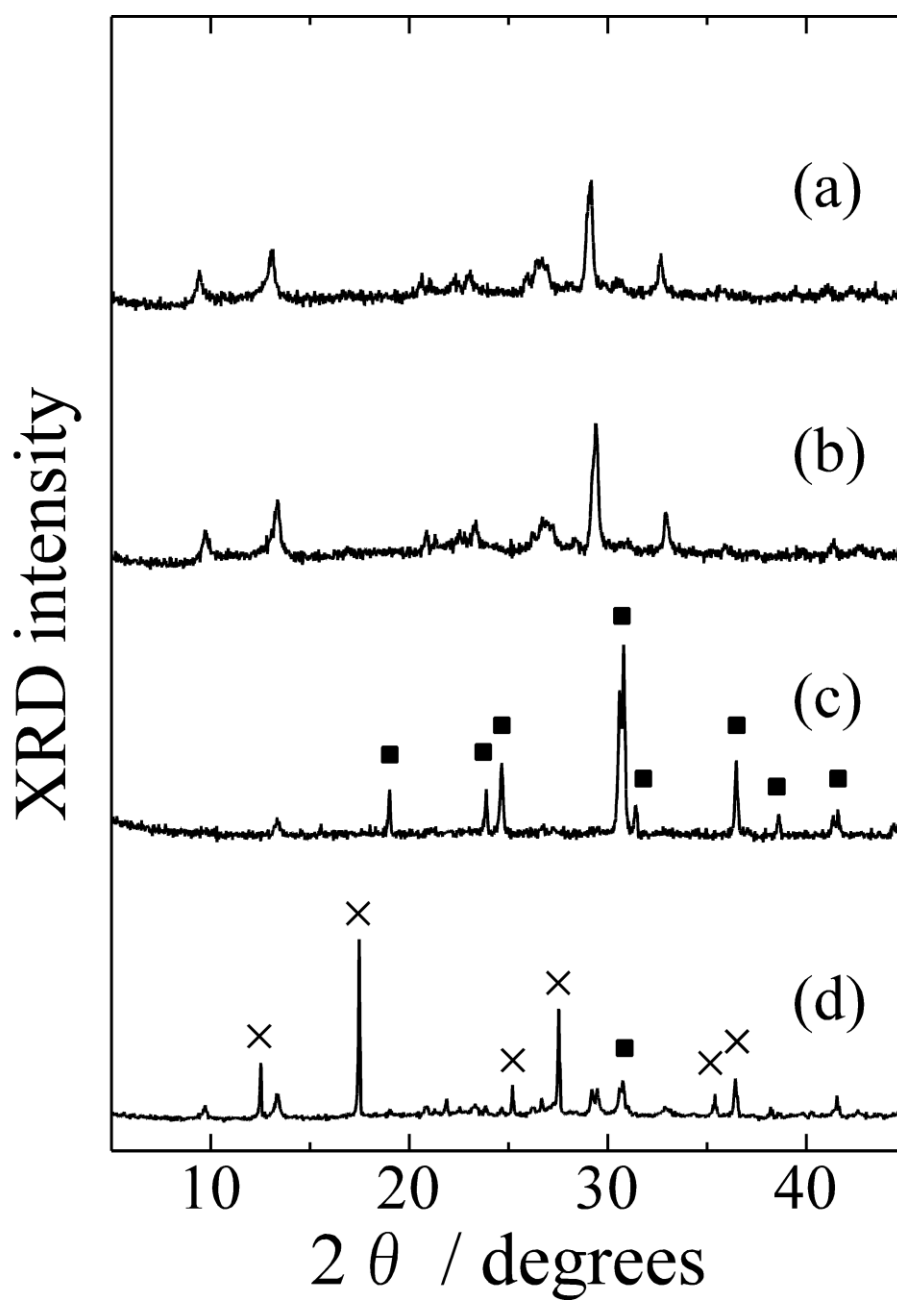


図 4-8. 水熱溶媒へ酸 (HCl) を添加した際の得られた生成物の XRD パターン : 453 K, 3 日間, HCl 添加なし(a), 10^{-3} M (b), 10^{-2} M (c), 10^{-1} M (d). ■と×はそれぞれ hp-CoMoO₄ と CoMo₄O₁₃·2H₂O を示す.

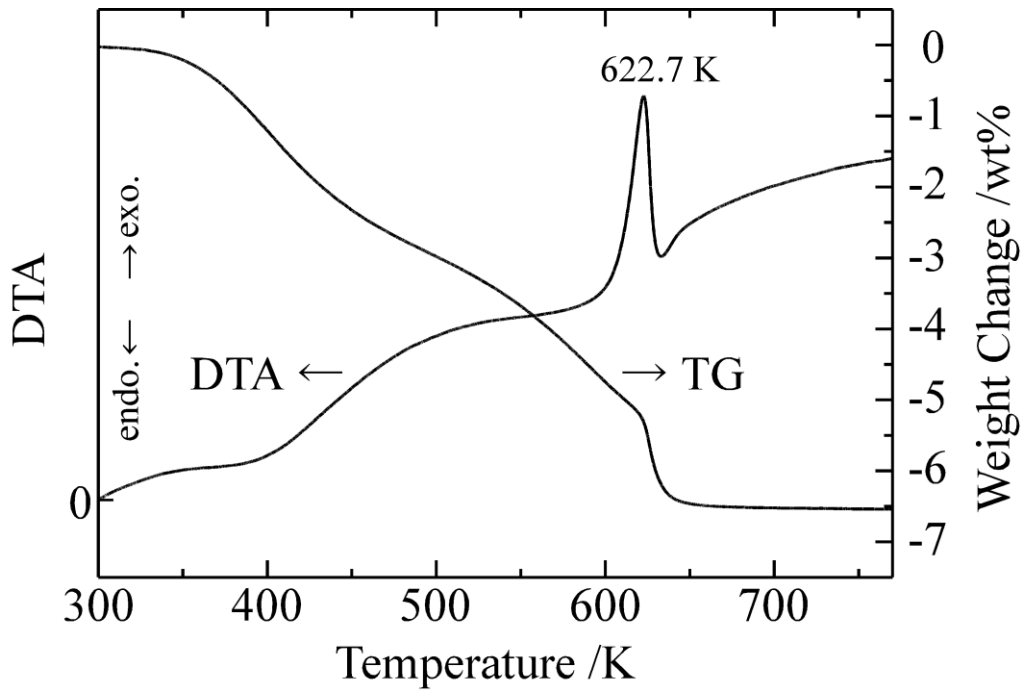


図 4-9. $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の TG-DTA 曲線と DTA ピーク温度

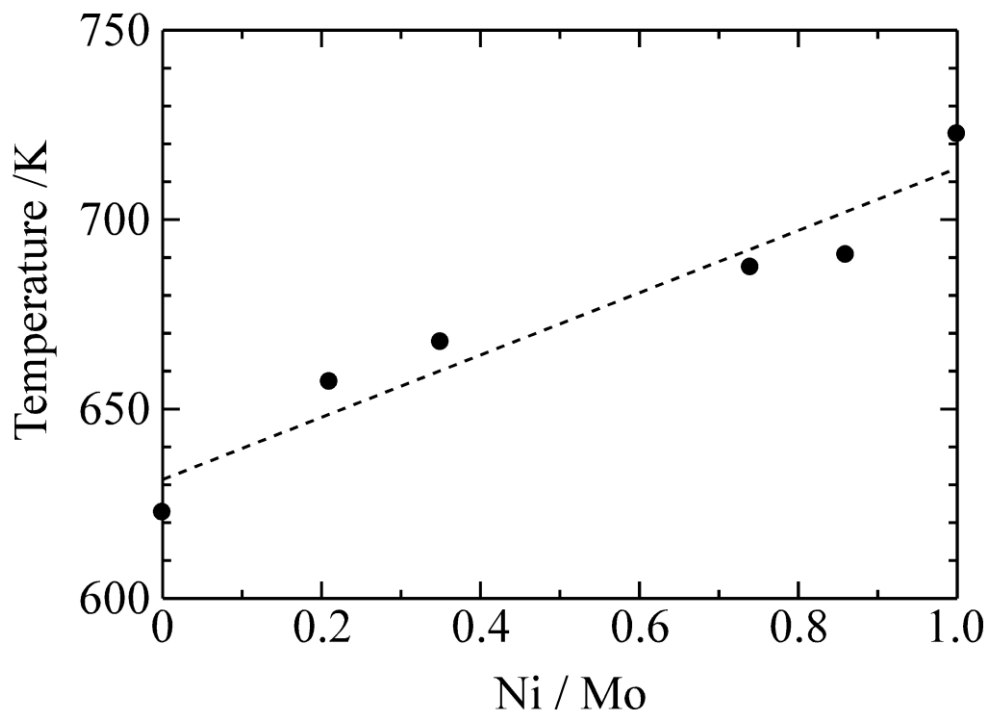


図 4-10. 水化物試料の Ni/Mo 比と配位水脱水温度 (DTA ピーク温度)

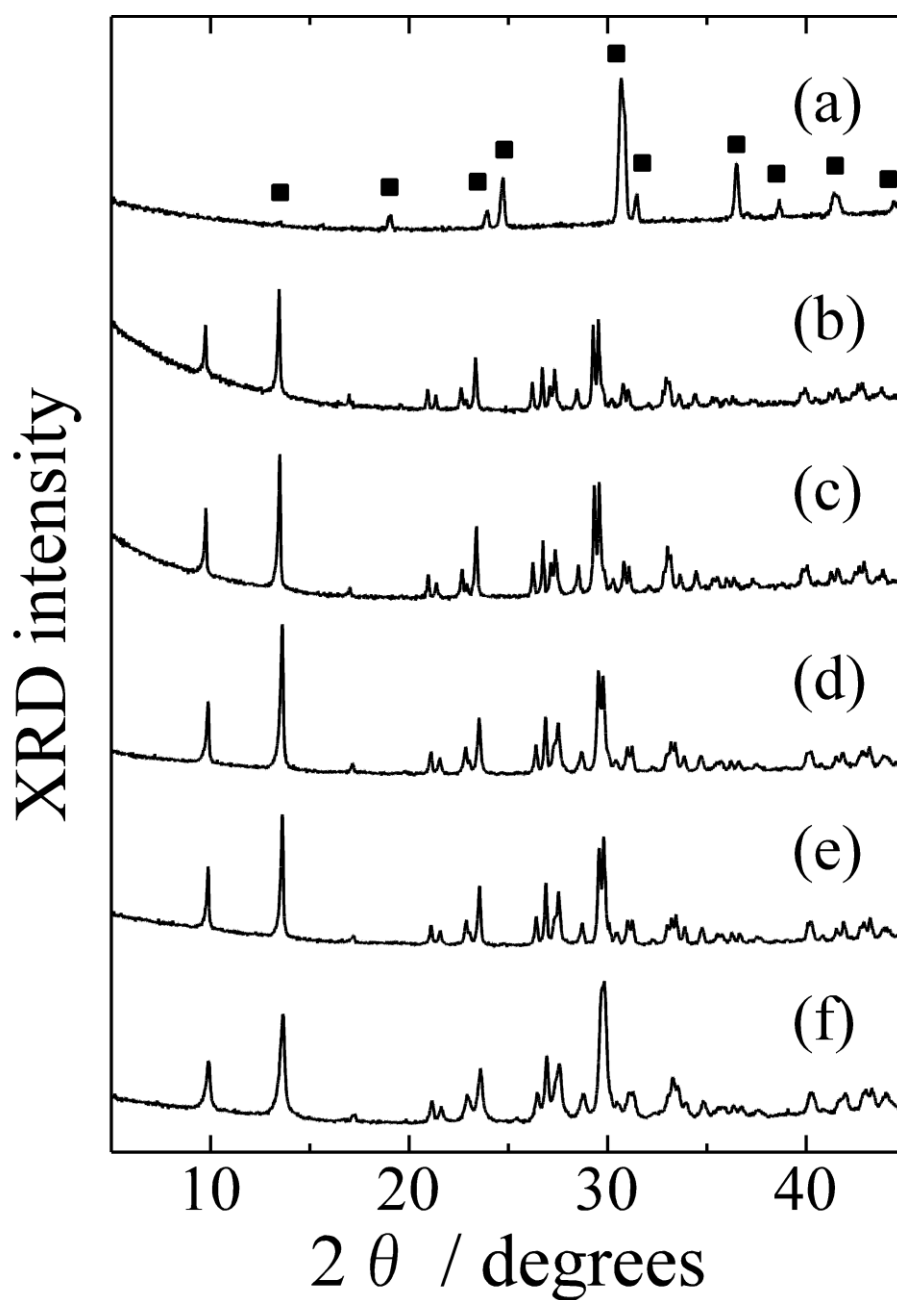


図 4-11. 混晶水化物の 10-2 M HCl での水熱処理後の得られた生成物の XRD パターン : 453 K, 7 日間, 出発物質 $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{Co}_{0.79}\text{Ni}_{0.21}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{Co}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (c), $\text{Co}_{0.26}\text{Ni}_{0.74}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (d), $\text{Co}_{0.14}\text{Ni}_{0.86}\text{MoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (e), $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ (f). ■は hp-CoMoO4 を示す.

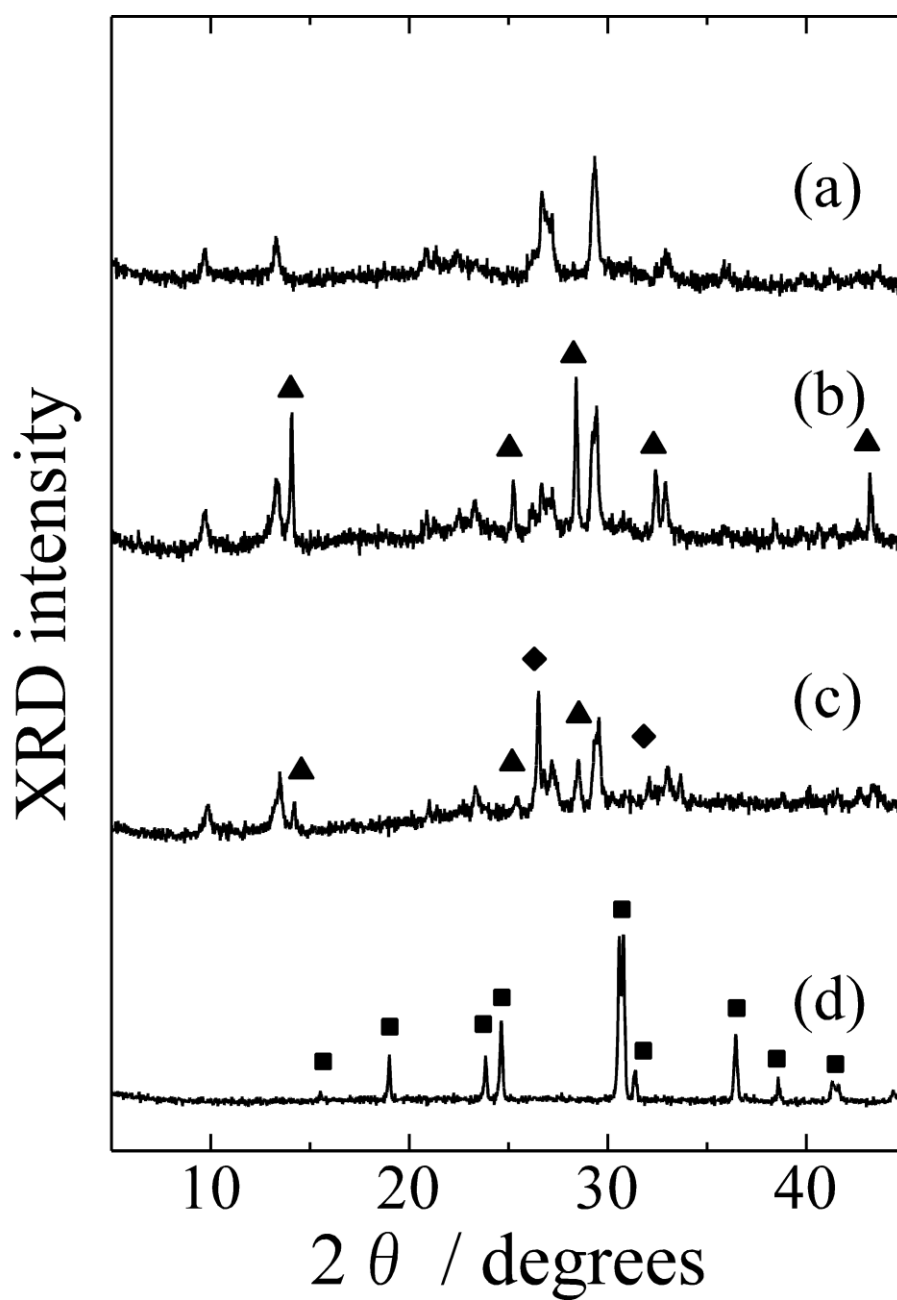


図 4-12. 水熱処理時の固相への接種効果：453 K, 3 日間, 出発物質 (a), α - CoMoO_4 , 5 wt/wt% (b), β - CoMoO_4 , 5 wt/wt% (c), hp- CoMoO_4 , 1 wt/wt% (d). ▲, ◆, ■はそれぞれ α - CoMoO_4 , β - CoMoO_4 , hp- CoMoO_4 を示す.

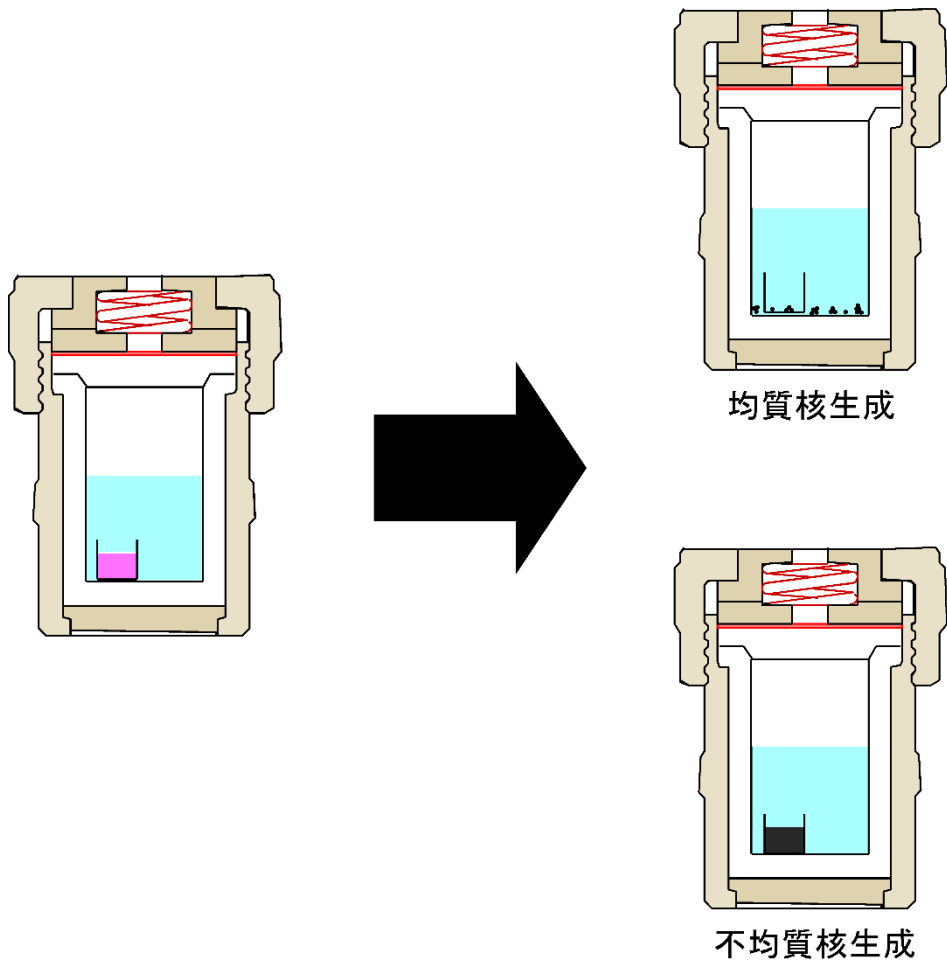


図 4-13. 白金セルを用いた $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 分離実験の模式図.

表 4-2. 白金セルを用いた分離実験の出発水化物重量と生成物

試料重量 (mg)	15	20	30
生成物	hp-CoMoO ₄	hp-CoMoO ₄	hp-CoMoO ₄ CoMoO ₄ ·3/4H ₂ O*

*hp-CoMoO₄ は蓋をするように生成

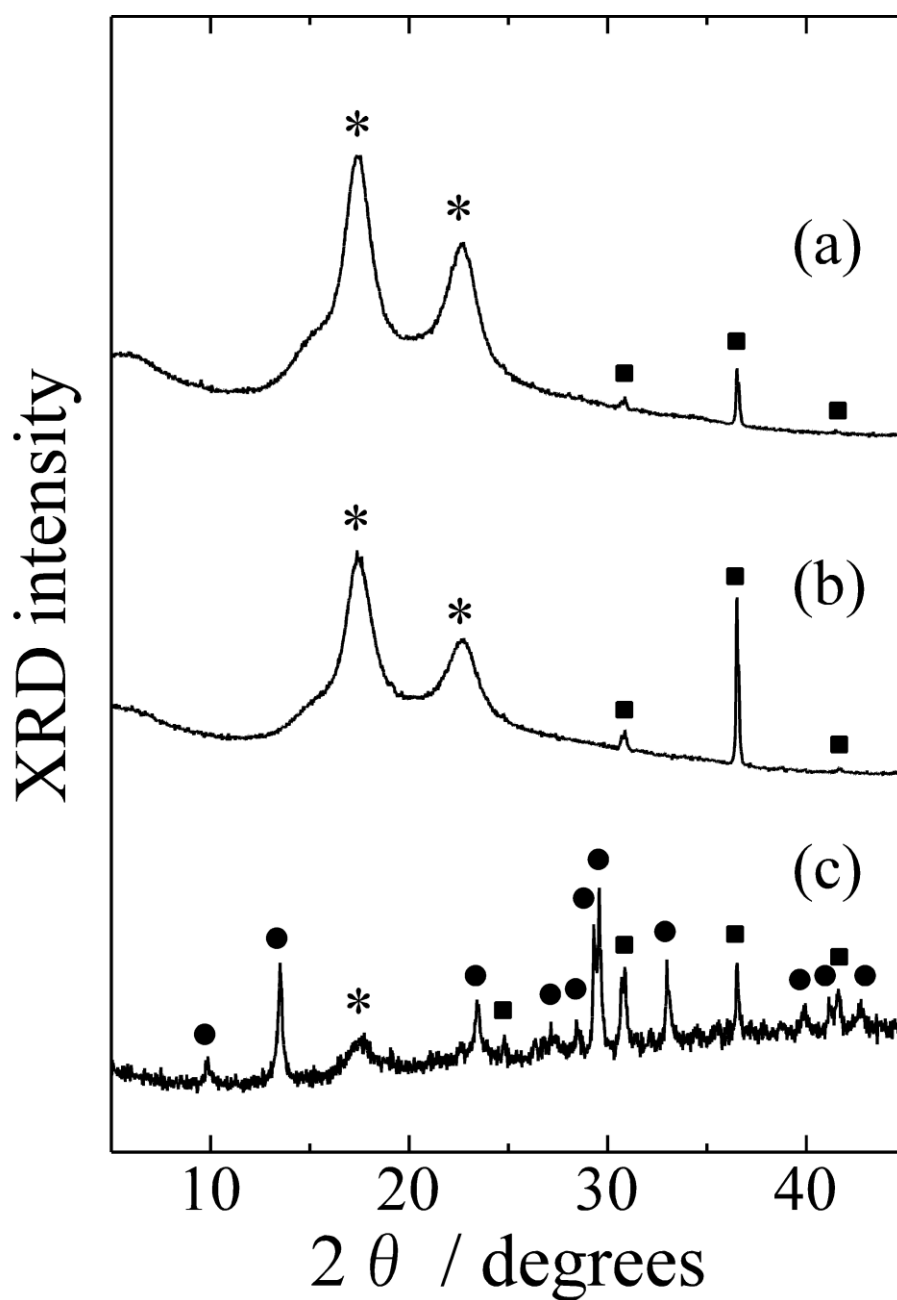


図 4-14. 白金セル中に隔離して 0.01M HCl 中 453 K, 3 日間水熱処理後の白金セル中の生成物の XRD パターン：出発水化物重量 15 mg (a), 20 mg (b), 30 mg (c). ■, ●, * はそれぞれ $hp\text{-CoMoO}_4$, $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$, メンブレンフィルター（濾過膜）を示す.

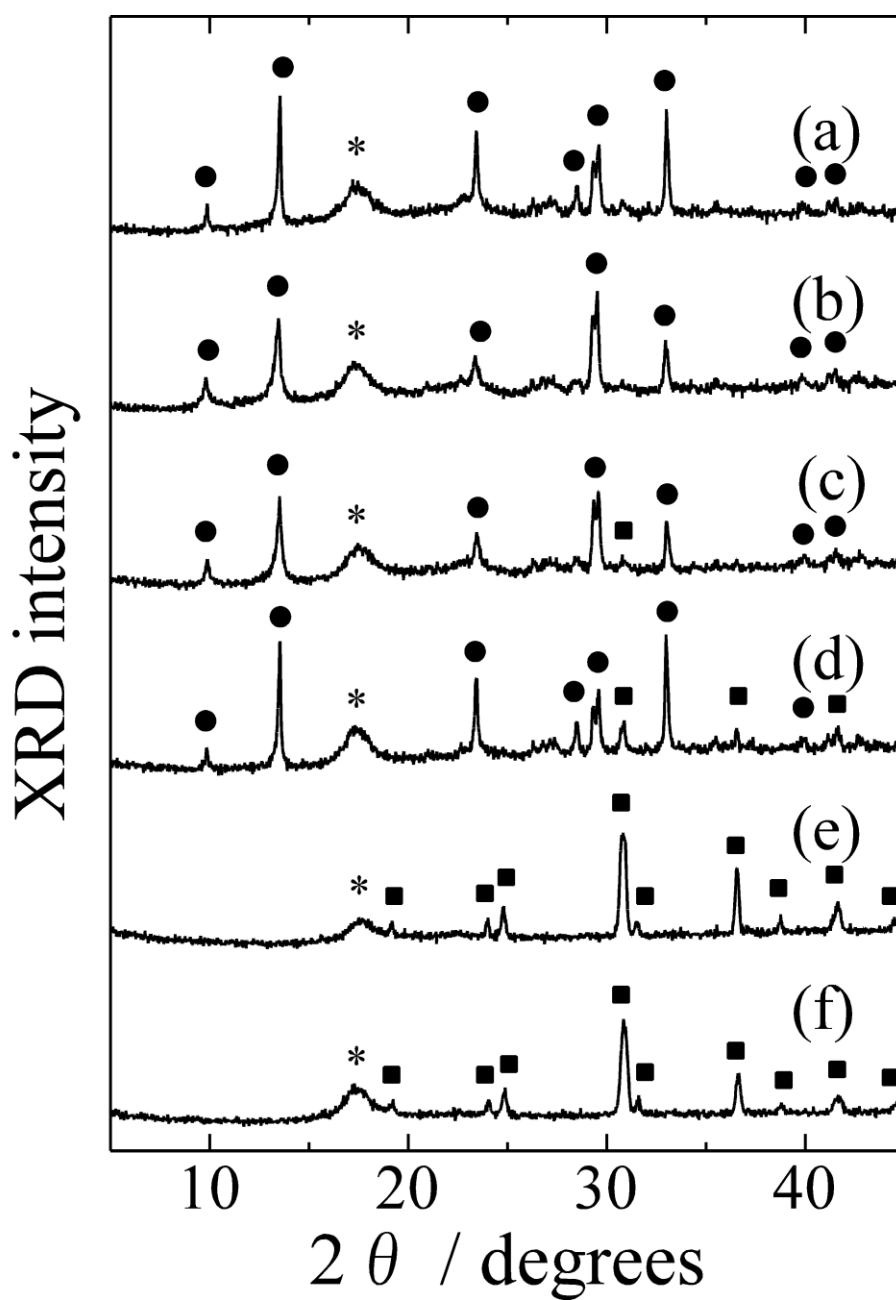
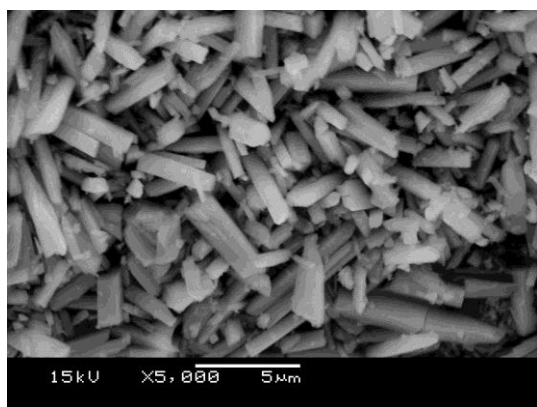
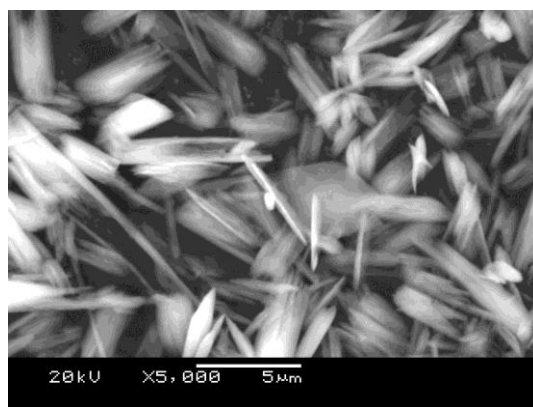


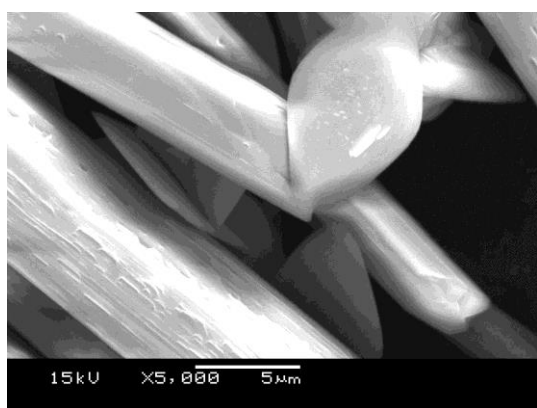
図 4-15. $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 50 mg, 0.01M HCl 中, 453 K での水熱処理後の得られた試料の XRD パターン: 処理時間 12 時間 (a), 18 時間 (b), 24 時間 (c), 36 時間 (d), 48 時間 (e), 72 時間 (f). ■, ●, * はそれぞれ hp-CoMoO_4 , $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$, メンブレンフィルター (濾過膜) を示す.



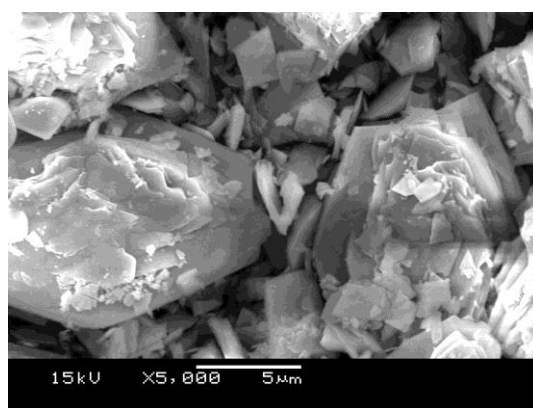
(a)



(b)



(c)



(d)

図 4-16. $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 50 mg, 0.01M HCl 中, 453 K での水熱処理後の得られた試料の SEM 像 : 処理時間 0 時間 (a), 13 時間 (b), 15 時間 (c), 48 時間 (d).

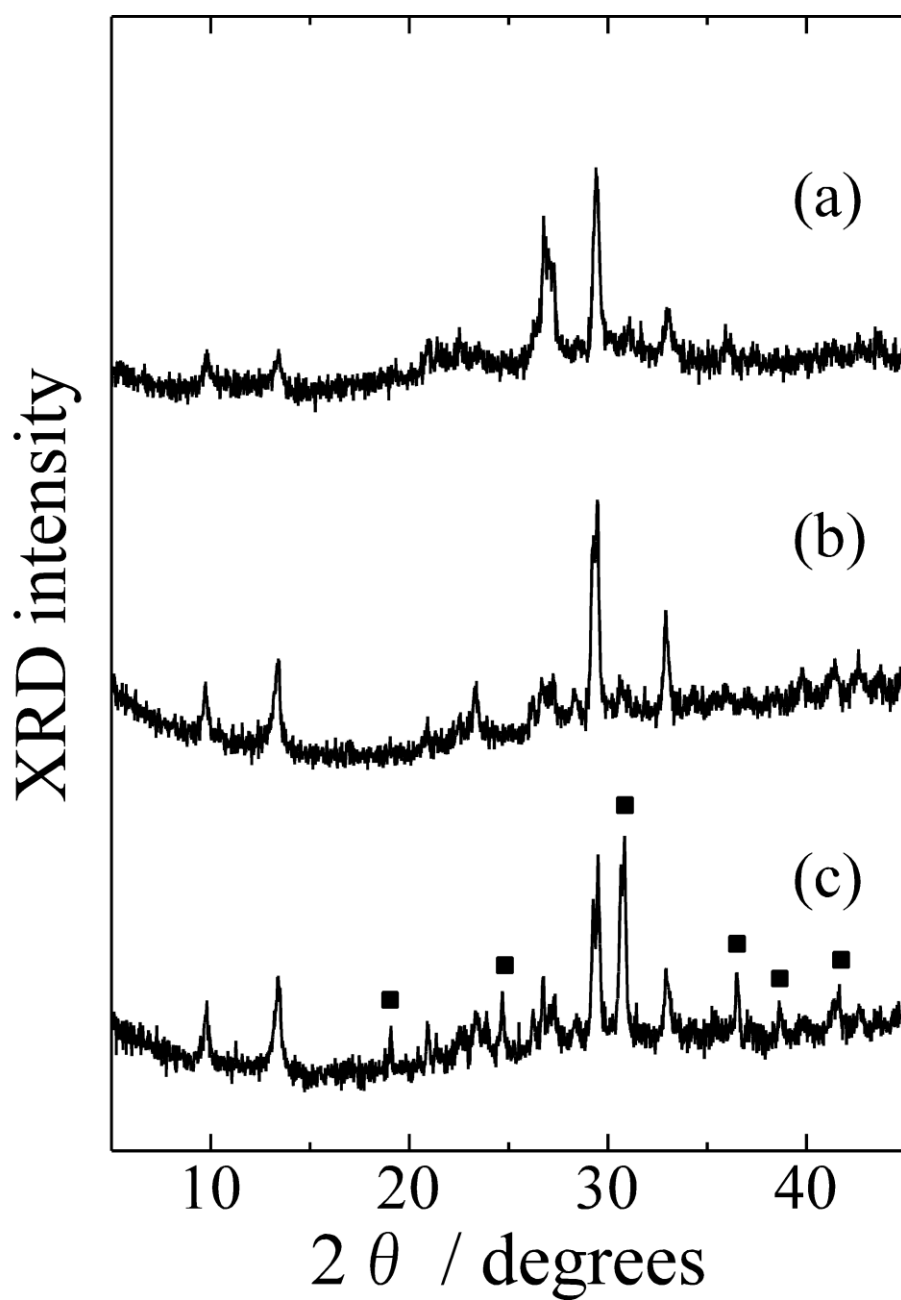


図 4-17. 水化物濃度の異なる水熱溶媒で 453 K, 3 日間水熱処理後の得られた生成物の XRD パターン : 出発水化物試料(a), 0.01M HCl (b), 水化物溶液(c). ■は $hp\text{-CoMoO}_4$ を示す.

表 4-3. $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の格子定数

	a	b	c	α	β	γ
$\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$	6.844	6.933	9.339	76.617	84.188	74.51
$\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$	6.7791	6.8900	9.2486	76.681	83.960	74.218

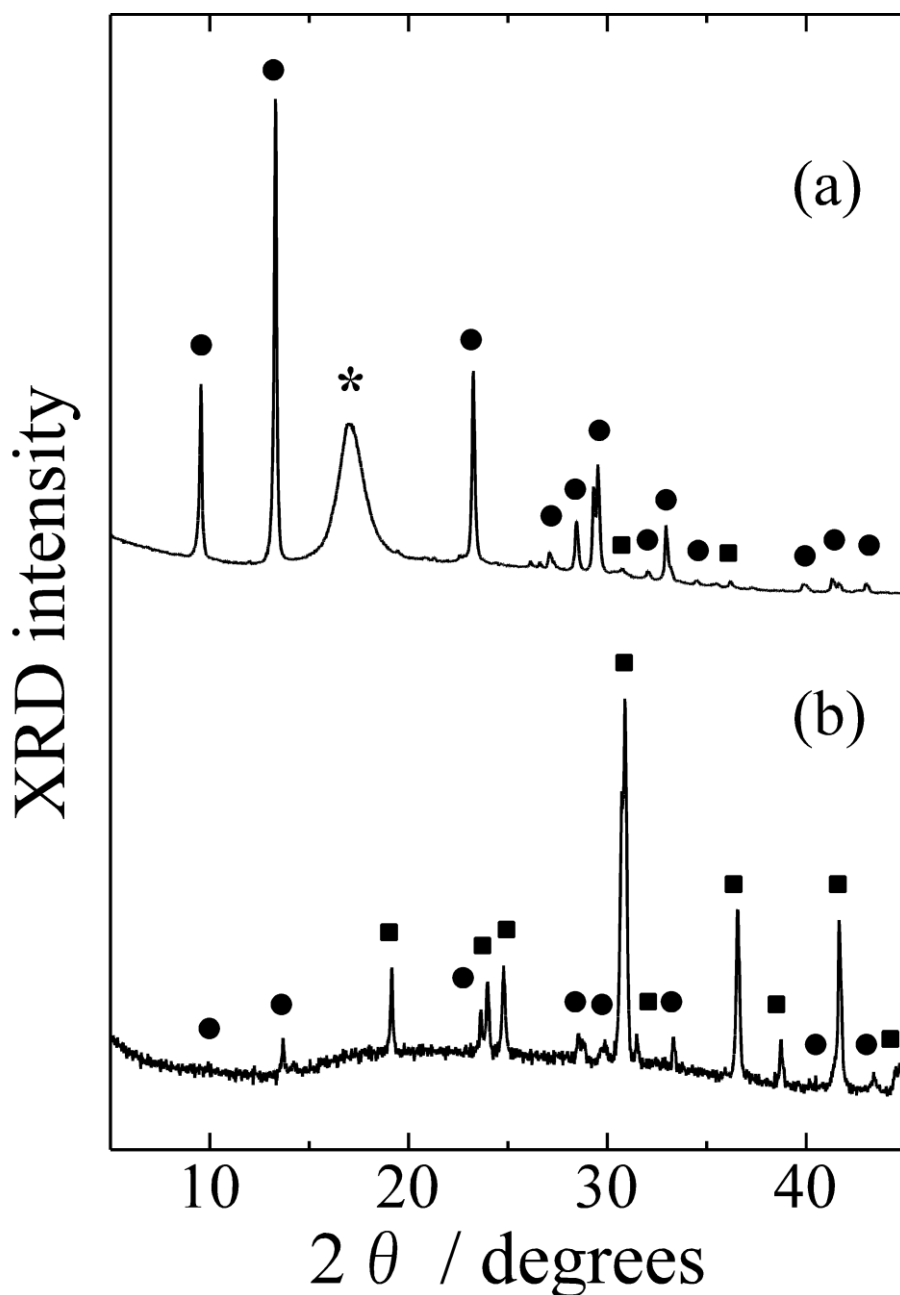


図 4-18. $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 5 mg を出発物質としての水化物溶液を水熱溶媒とした時の得られた生成物の XRD パターン：24 時間処理後 (a), 72 時間処理後 (b). ■, ●, * はそれぞれ hp-CoMoO_4 , $\text{NiMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$, メンブレンフィルター（濾過膜）を示す.

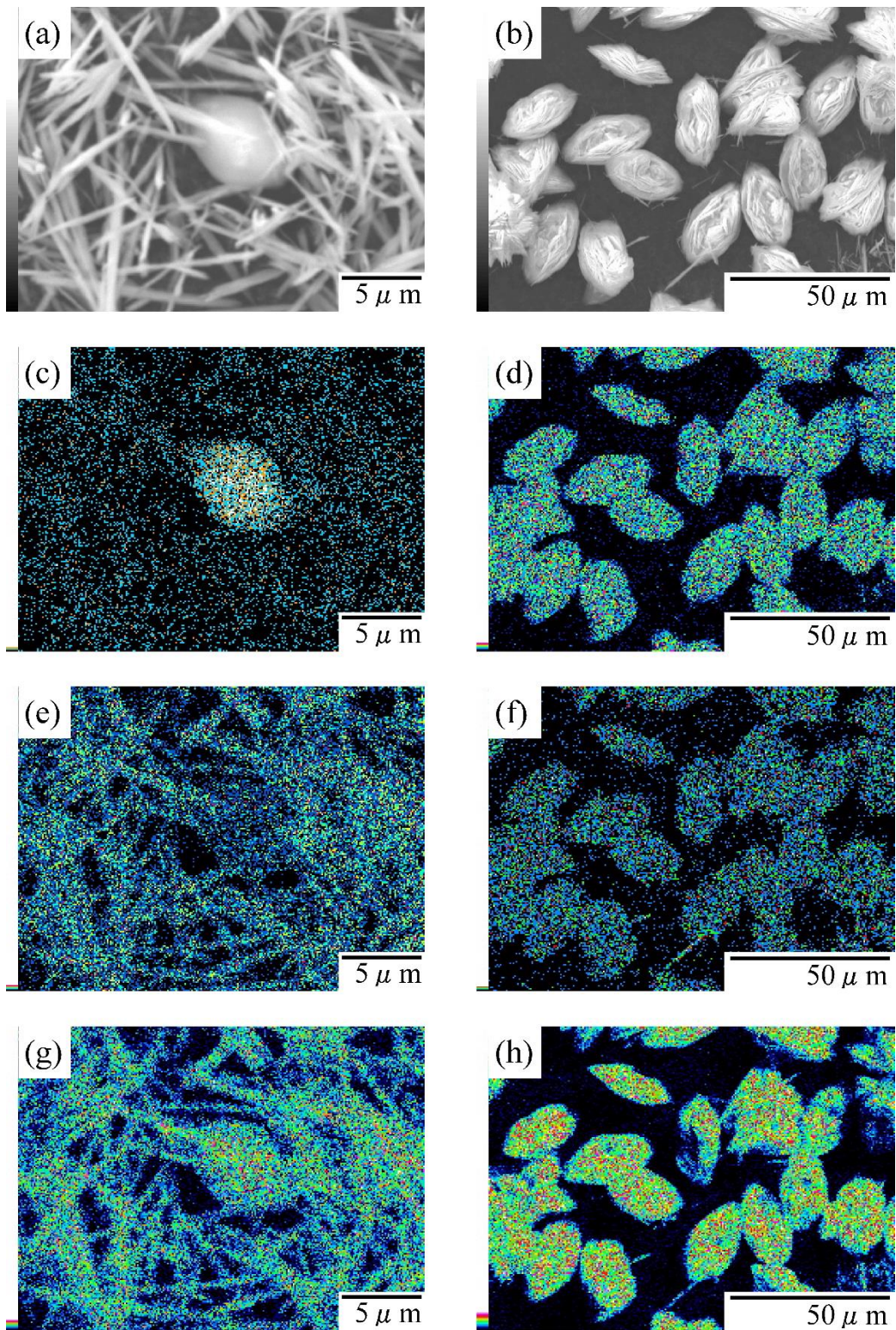


図 4-19. 水化物溶液中で水熱処理後の生成物の SEM 観察像 24 h (a), 72 h (b), EDS マッピング像 Co : 24 h (c), 72 h (d), Ni : 24 h (e), 72 h (f), Mo : 24 h (g), 72 h (h).

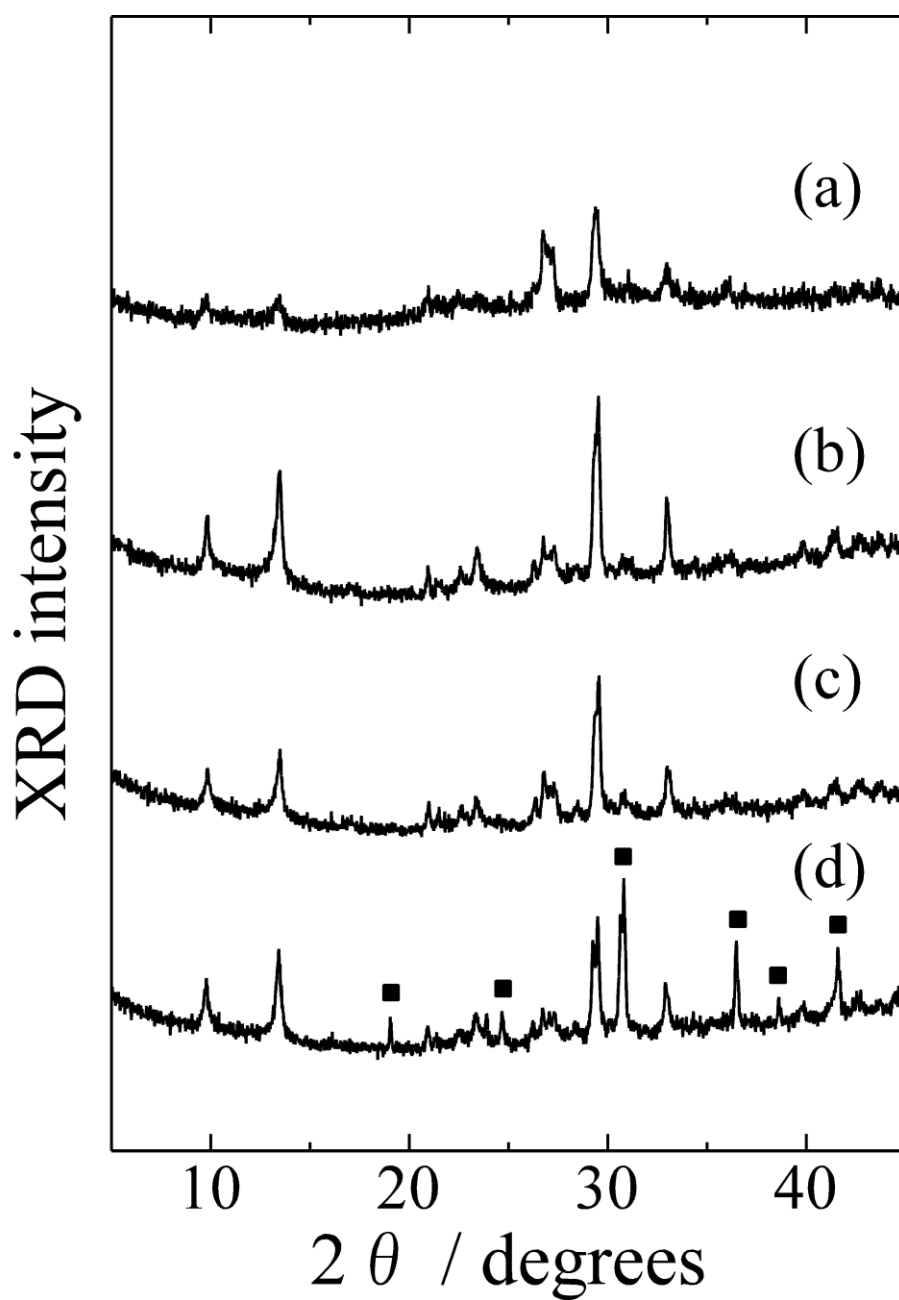


図 4-20. 未粉碎の $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ を出発物質として処理時間を変えて 453 K で水熱処理後の生成物の XRD パターン：出発物質(a), 24 h (b), 36 h (c), 48 h (d). ■は $hp\text{-CoMoO}_4$ を示す.

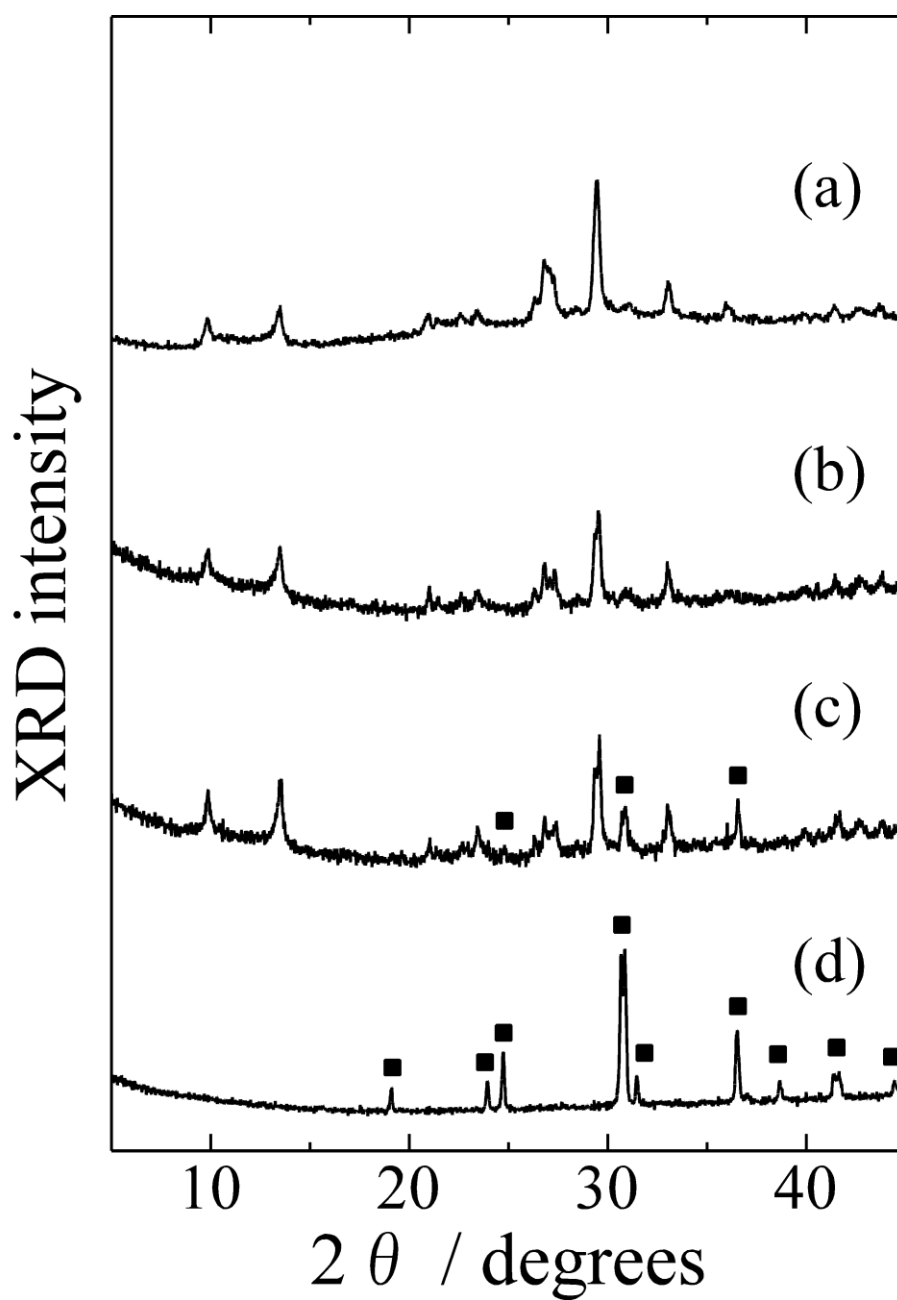


図 4-21. 粉碎した $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ を出発物質として処理時間を変えて 453 K で水熱処理後の生成物の XRD パターン：出発物質(a), 12 h (b), 24 h (c), 36 h (d). ■は $hp\text{-CoMoO}_4$ を示す.

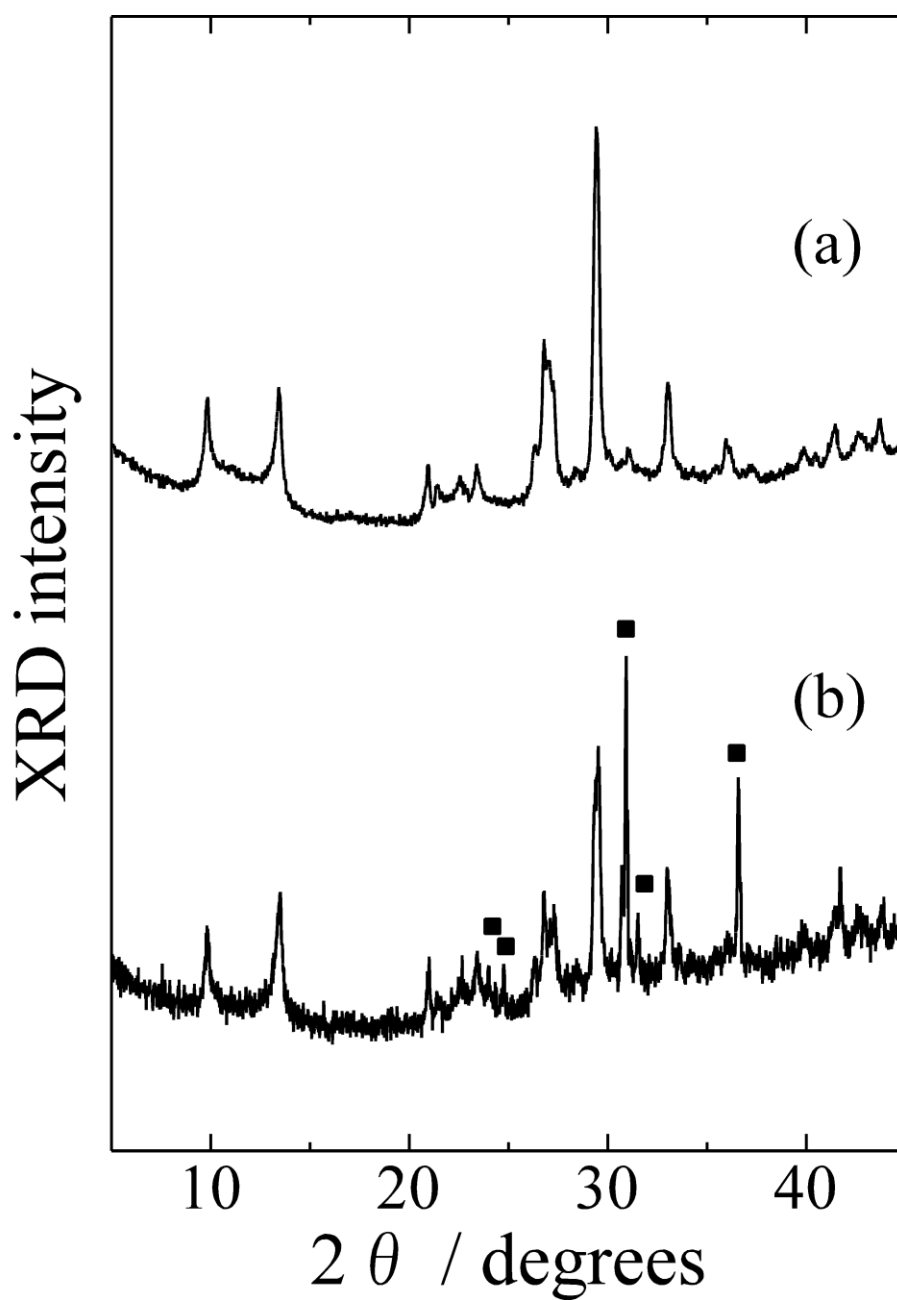
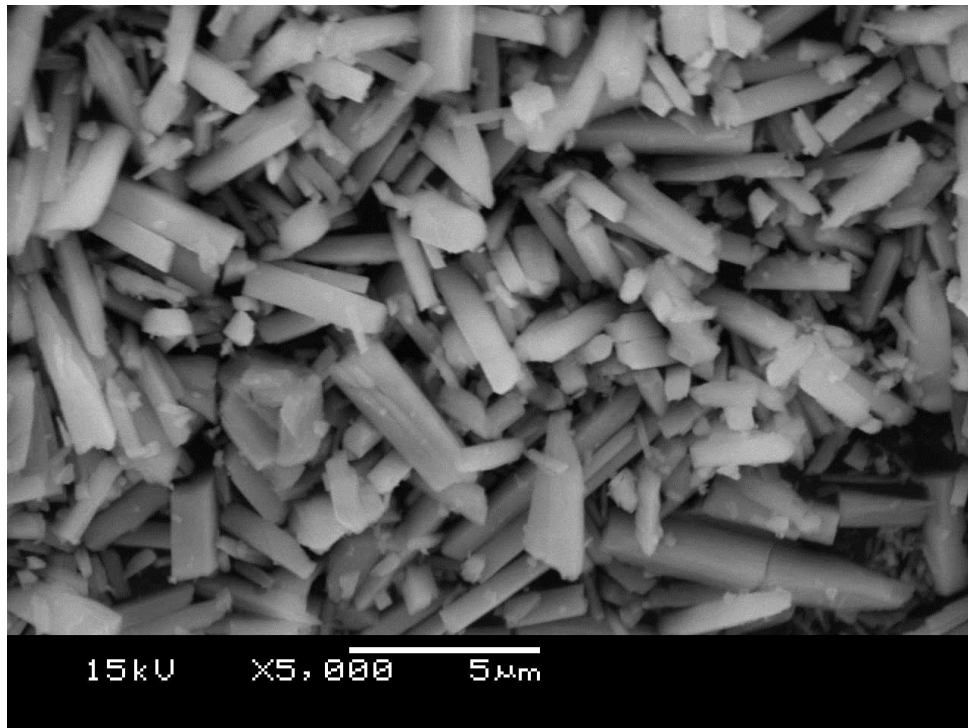
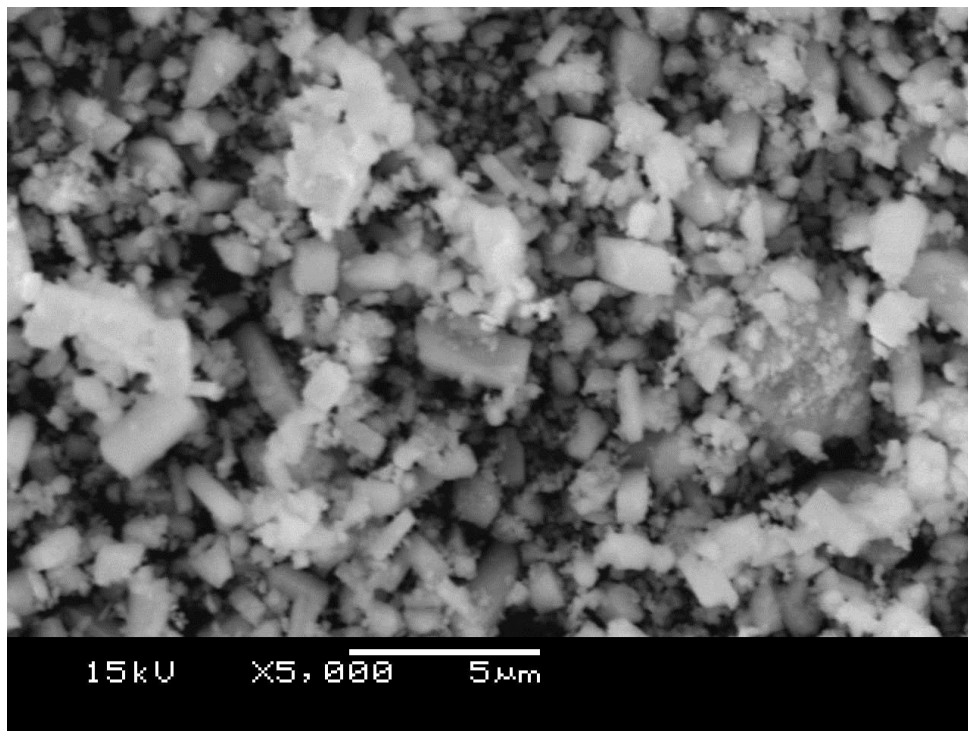


図 4-22. 粉碎した $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ を出発物質として水で 453 K, 72 時間水熱処理後の生成物の XRD パターン：出発物質(a), 生成物(b)



(a)



(b)

図 4-23. 粉碎前後の $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の SEM 像 : 未粉碎(a), 30 分粉碎後(b).

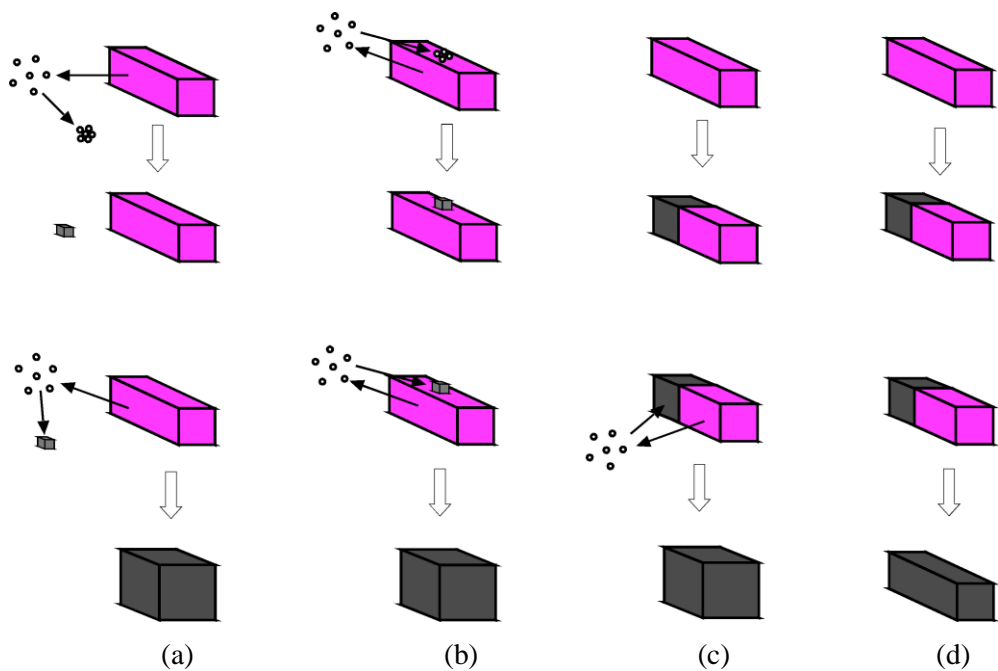


図 4-24. $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ から hp-CoMoO_4 への構造転換反応メカニズムのモデル図：完全溶液プロセス(a)，溶液を介した固相プロセス(b)，(c)，完全固相プロセス(d).

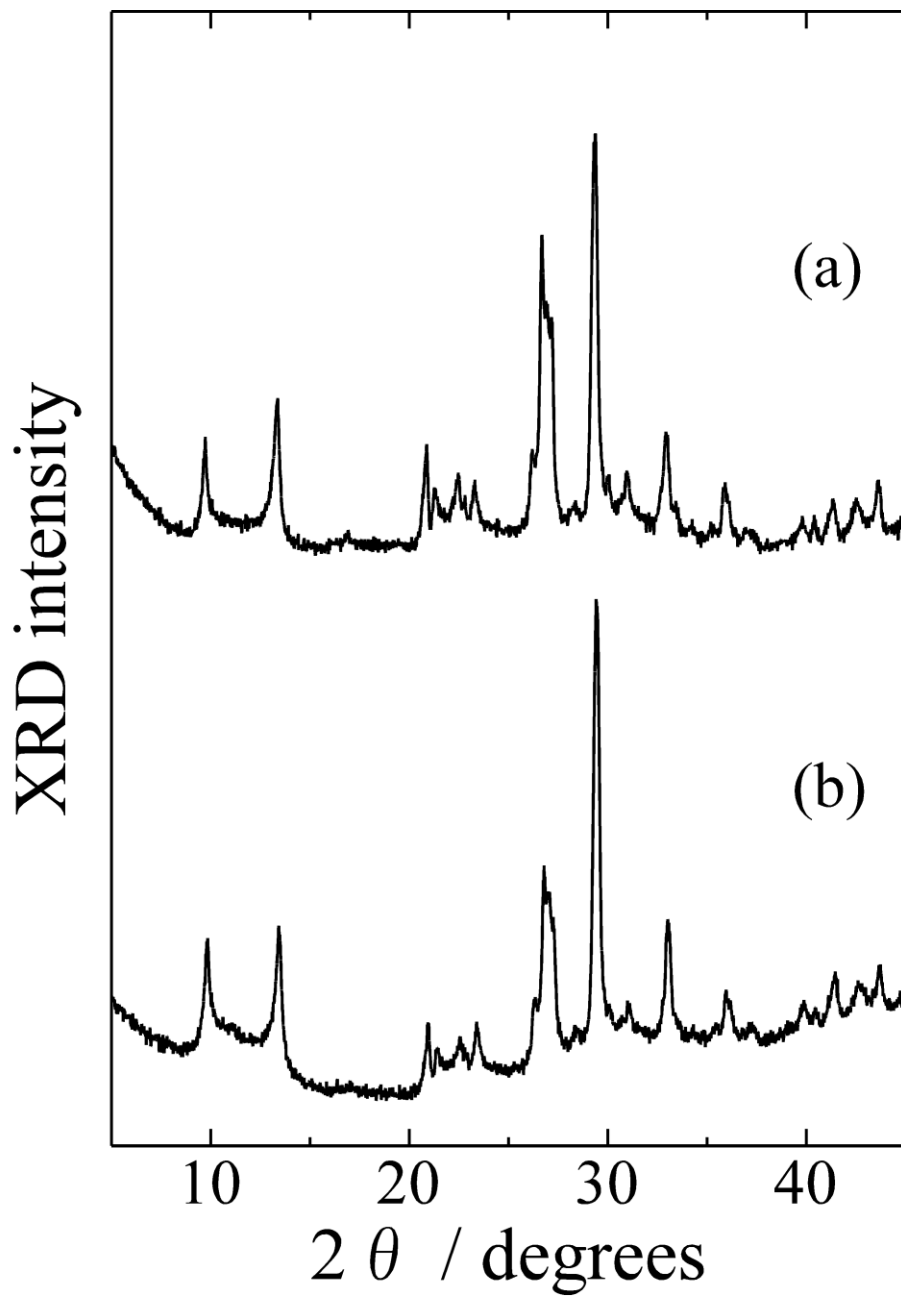


図 4-25. 粉碎による $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ の XRD パターンの変化：粉碎前(a), 粉碎後(b).

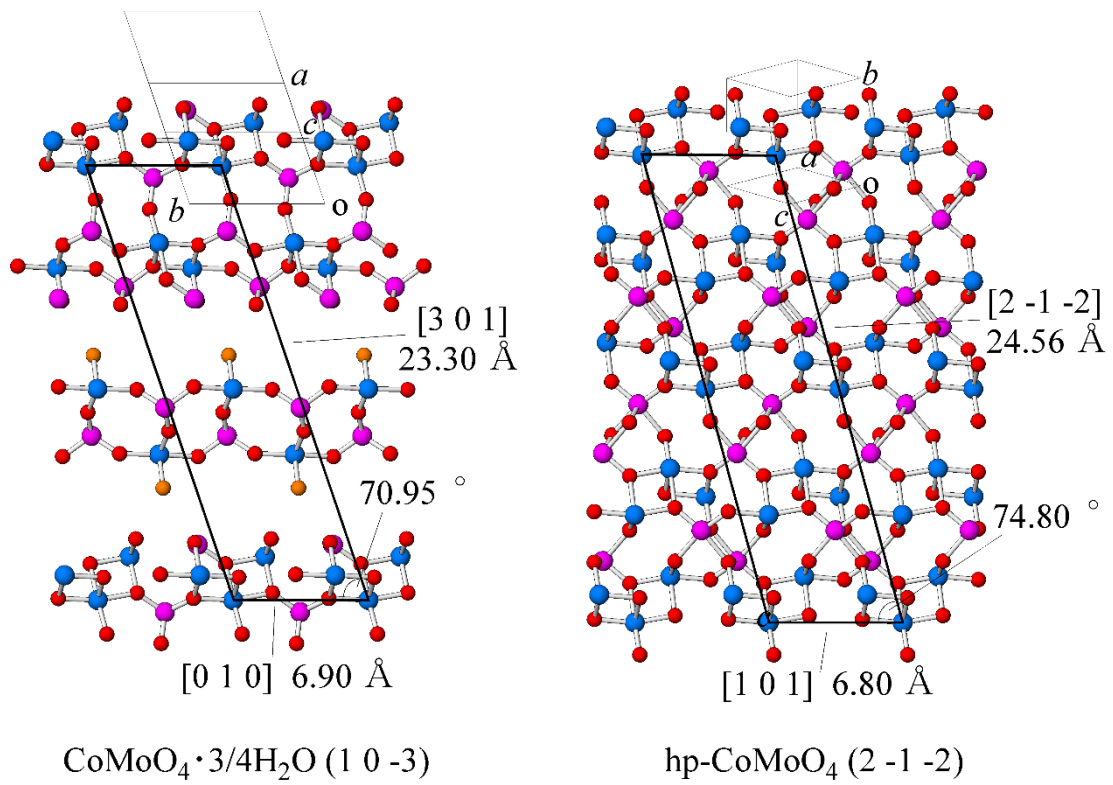


図 4-26. CoMoO₄·3/4H₂O と hp-CoMoO₄ の原子配置の類似した結晶面.

第5章

水熱条件下でのモリブデンブロンズの構造転換反応

5. 1 緒言

第1章, 第3章で述べたように, ブルーモリブデンブロンズを含む擬1次元CDW物質は伝導に関わる擬1次元伝導鎖間の相互作用に依存して電子的振る舞いが増えるため, 結晶の次元性(粒子形状)と元々持つ次元性の相乗効果によりユニークな物性を発現することが期待できる. 実際に, NbSe₃やTaS₃など他の擬1次元CDW物質のナノワイヤー状の粒子を用いた研究ではLuttinger-Liquidなどのユニークな電子状態の解析が行われている[1-4]. NbSe₃やTaS₃はCDWに対する不純物効果を調査するために不純物を導入する際に擬1次元の伝導鎖を構成する原子を置換して不純物を導入する必要があるのに対して, ブルーモリブデンブロンズは擬1次元の伝導鎖で形成されるシートを間の金属カチオンがつながり構造となっているので, 金属カチオンの種類や量を変えることで擬1次元の伝導鎖に手を加えることなく伝導鎖間の距離や不純物特性を変化させることができる. そのため, ナノリボン化したブルーモリブデンブロンズは, CDW物質の伝導鎖間の相互作用による振る舞いの変化や不純物特性などの基礎的な理解, さらに, それらを利用した新たな特性を持った材料の開発に有用であると考えられる. しかしながら, NbSe₃やTaS₃は蒸気輸送法(chemical vapor transport)でナノワイヤーが比較的容易に作成可能であるのに対し[5,6], アルカリ金属ブルーモリブデンブロンズではそのような方法を用いることができず, 通常合成法[7]では比較的大きな結晶になってしまう. 加えて, カチオンのイオン半径の最も大きいセシウムブルーモリブデンブロンズについては, 競合する他の安定相が存在するため, 通常合成法では生成しない[7-9]. したがって, カチオン種の異なるブルーモリブデンブロンズのナノリボン状の単結晶の調製法の開発には意義があり, また, その反応メカニズムの解明・理解も重要である. 第1章で述べたように, 著者の所属する研究室での先行研究[10-12]により水熱条件下での水素モリブデンブロンズからカリウムブルーモリブデンブロンズへの構造転換反応とその際の中間生成物結晶からの生成物結晶の剥離・細片化が見出されている. 本研究では, ブルーモリブデンブロンズの中でカチオンのイオン半径が最も小さく, 伝導鎖間の距離が最も短くなるカリウムと, カチオンのイオン半径が最も大きく, 伝導鎖間の距離が最も長くなるセシウムのものについて, 上述の剥離・細片化を利用し, 1次元の伝導鎖方向への方向選択的に結晶成長させた単結晶のブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンを調製する方法の開発と構造転換反応のメカニズムの解明に取り組んだ. 水熱処理の出発物質としては, 水素モリブデンブロンズの他に, 中間生成物である水和アルカリ

金属モリブデンブロンズも室温での溶液反応で別途合成できることから、水和アルカリ金属モリブデンブロンズも直接の出発物質として検討を行った。水素モリブデンブロンズを出発物質とした系は修士論文でも記述しており、本研究との境界が不明瞭であるため、ここでは水和アルカリ金属モリブデンブロンズを出発物質とした系を中心に述べる。

5. 2 モリブデンブロンズに関する知見

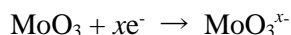
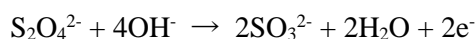
5. 2. 1 水和アルカリ金属モリブデンブロンズに関する知見

水和アルカリ金属モリブデンブロンズは、次のような組成式で表される三酸化モリブデンの挿入化合物の一種である。



アルカリ金属カチオンの挿入反応はトポタクティックに進行するため、水和アルカリ金属モリブデンブロンズは三酸化モリブデン同様の酸化物骨格を保持している。その構造では、2つの稜共有した MoO_6 八面体が構成単位となり、一方向に稜共有、もう一方向に頂点共有で繋がった2次元のシートを形成し、そのシートがファンデルワールスギャップを隔てて積層した構造を持つ (図 5-1(a), (b))。アルカリ金属カチオンはその層間に挿入され、層から突き出たターミナル酸素によって配位される。アルカリ金属カチオンの入ることのできるサイトは Mo 原子 1 つに対して 0.5 あるが、水和水などのために隣接するサイトを占めることはないのでその半分の 0.25 が x の最大値となる。水和アルカリ金属モリブデンブロンズには、水和水を多く含む air-dried (AD) タイプと呼ばれるものと水和水の少ない vacuum-dried (VD) タイプと呼ばれるものが知られている[13]。尚、AD タイプの水和物ブロンズは空气中で徐々に水和水を失い自発的に VD タイプとなる。VD タイプでは、さらに、挿入されるアルカリ金属カチオンの種類によって配位数の異なるタイプが存在する。イオン半径の小さいリチウムやナトリウムでは2つの水和水と4つのターミナル酸素による6配位構造をとる。イオン半径の大きいルビジウムやセシウムでは8つのターミナル酸素による8配位構造をとる。中間のイオン半径を持つカリウムの場合には6配位構造と8配位構造の両方の構造をとることが知られている (図 5-1(c), (d))。

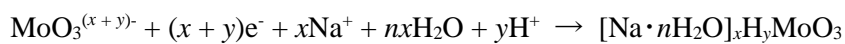
水和ナトリウムモリブデンブロンズは三酸化モリブデン MoO_3 を亜ジチオン酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ により還元することで得られる。その時に起こる一連の反応は以下の通りである。



還元剤となる亜ジチオン酸の分解により生成した電子を三酸化モリブデンが受け取ることにより MoO_3 のシートが負に帯電する。そして、同時にその電荷補償のために MoO_3 の層間にナトリウムイオンが挿入されることによって、水和ナトリウムモリブデンブロンズが得られる。

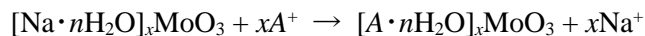


ただし、前述の通り層間に入ることのできるナトリウムイオンの量は Mo 原子 1 個に対して最大で 0.25 である。しかし、 MoO_3 シートはそれ以上に還元を受けることが可能であるため、0.25 を超えて還元された場合にはその電荷補償としてプロトンが挿入される。そのため、 MoO_3 が過剰に還元された場合には次のような反応により、水素共挿入型の水和ナトリウムモリブデンブロンズが得られる。この時、プロトンは MoO_3 の層間ではなく、層内に挿入される (図 5-1(c), (d)参照)。



また、反応溶液中にプロトンが多く存在する場合にも、電荷補償としてナトリウムイオンと同時にプロトンが挿入され、水素共挿入型の水和ナトリウムモリブデンブロンズが得られる。

水和ナトリウムモリブデンブロンズ以外の水和アルカリ金属モリブデンブロンズは水和ナトリウムモリブデンブロンを電解質溶液中でカチオン交換することにより得られる。

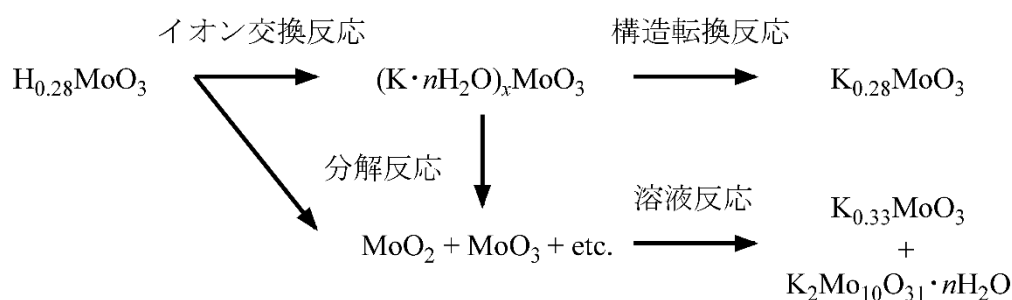


このカチオン交換反応の出発物質が水素共挿入型の水和ナトリウムモリブデンブロンズである場合には、交換対象となるアルカリ金属の大きさによって交換挙動が異なる [14]。イオン半径の比較的小さなカリウムイオンの場合は、上で述べたように 6 配位構造をとることができ、 MoO_3 層内のプロトンとの距離が遠いため静電的な反発は小さく、カチオン交換は電解質溶液中で比較的容易に進行する。しかし、イオン半径が大きく正電荷密度の低いセシウムイオンなどの場合には、層間に挿入されることでターミナル酸素との間に結合を形成することによるエネルギーの利得は小さく、また、図 5-1(d)に示すように層内のプロトンとの距離が近いことにより静電的な反発が大きいため、反発に

逆らってまで層間に挿入されることを好まず、電解質溶液中での完全なカチオン交換は難しい。そのため、電解質溶液中でセシウムイオンへのカチオン交換を完全に進行させるためには、出発物質としてプロトンをほとんど含まない水和アルカリ金属モリブデンブロンズを用いる必要がある[14]。

5. 2. 2 水素モリブデンブロンズを出発物質とした水熱条件下での構造転換反応に関する知見

水熱条件下で起こる一連の水素モリブデンブロンズからカリウムブルーモリブデンブロンズへの構造転換反応と競争反応として起こる反応容器内の酸素による酸化を受けた分解反応について述べる。以下に水素モリブデンブロンズの水熱条件下での反応スキームを示す。



水熱反応の過程で水素モリブデンブロンズのプロトンとカリウムイオンとのカチオン交換が起こり、水和カリウムモリブデンブロンズが生成した後、固相での構造転換反応によりカリウムブルーモリブデンブロンズが生成する。この反応には競争反応があり、反応系内に空気が存在する場合、水素モリブデンブロンズ、または、水和カリウムモリブデンブロンズが反応系内の空気による酸化を受けて分解反応により分解し、その後、溶液反応により、目的外の生成物であるカリウムレッドモリブデンブロンズ $\text{K}_{0.33}\text{MoO}_3$ とデカモリブデン酸カリウム $\text{K}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が不純物として生成する。そのため、単一相のカリウムブルーモリブデンブロンズを得るためには水熱処理前の試料を装填する際にグローブボックスを用いた窒素置換などにより反応系内から空気を完全に除去する必要があった。著者の修士課程での研究により、水熱溶媒に適量のアルコール類の添加がこの反応系内の空気による酸化防止に効果的であり、それによって窒素置換などを必要とせず大気中での試料装填が可能であることを見出している。

5. 3 実験方法

5. 3. 1 出発物質の調製

5. 3. 1. 1 水和ナトリウムモリブデンブロンズの調製

出発物質として用いる水和アルカリ金属モリブデンブロンズは、水和ナトリウムモリブデンブロンズをイオン交換することにより調製した。そのイオン交換元となる水和ナトリウムモリブデンブロンズは、三酸化モリブデンを亜ジチオン酸ナトリウムによって還元する方法で調製した。図 5-2 に合成の模式図を示す。代表的な調製条件は次の通りである。Na₂S₂O₄ 8.71g, Na₂CO₃ 15.90g を蒸留水 100 mL に溶解させ還元用溶液を調製した。この際、Na₂S₂O₄ の分解を抑えるために先に Na₂CO₃ を蒸留水に溶かした後、Na₂S₂O₄ を加えて溶解させた。この Na₂CO₃ は反応途中で Na₂S₂O₄ の分解で生成する亜硫酸を中和し反応溶液を中性に保つ働きも担う。次に MoO₃ 35.99 g を蒸留水 100 mL にマグネチックスターラーで懸濁させつつ、還元用溶液を分液ロートによって 0.1 mL/s 程度の速度でゆっくりと滴下した。還元用溶液をすべて加えた後、試料の均質化と反応が完全に終わるように一晩スターラーで攪拌する。

5. 3. 1. 2 水和カリウムモリブデンブロンズの調製

水和カリウムモリブデンブロンズは水和ナトリウムモリブデンブロンズを塩化カリウム溶液中でイオン交換することにより比較的容易に得られる。本研究では、試料中の Na 残存量を可能な限り減らすために以下に示す塩化カリウム溶液を滴下する方法によりイオン交換した。代表的な調製条件は、水和ナトリウムモリブデンブロンズ 6.0 g を 50 mL の 3M 塩化カリウム水溶液に懸濁し、これを吸引濾過により集め、さらに上から 3M 塩化カリウム水溶液 50 mL を吸引濾過により溶液を取り除きつつ滴下した。溶液をすべて滴下後、蒸留水により数回洗浄した。

5. 3. 1. 3 水和セシウムモリブデンブロンズの調製

水和カリウムモリブデンブロンズを出発物質として、水和カリウムモリブデンブロンズと同様に塩化セシウム水溶液を用いてイオン交換により水和セシウムモリブデンブロンズを得た。代表的な調整条件は、水和カリウムモリブデンブロンズ 6.0 g を 50 mL の 3M 塩化セシウム水溶液に懸濁し、吸引濾過により集め、さらに上から 50 mL の 3M 塩化セシウム水溶液を吸引濾過により溶液を取り除きつつ滴下した。塩化セシウム水溶液をすべて滴下後に蒸留水により数回洗浄した。

5. 3. 2. 水熱処理

水熱処理には第 4 章で述べたものと同様の反応容器を用いて行った。出発物質である水和アルカリ金属モリブデンブロンズを調製した水熱処理溶液に懸濁し、テフロンで裏

打ちされたステンレス製のオートクレーブに入れ、様々な条件で水熱処理を行った。特に宣言しない限り、出発物質 100 mg, 水熱処理溶液 15 mL とし、容積 28 mL のオートクレーブを用いて水熱処理を行った。

5. 3. 3 試料のキャラクタリゼーション

試料の同定はリガク製の SmartLab の Cu-K α 線 (40kV, 30mA) による粉末 X 線回折により行った。試料の SEM 観察は JEOL の JSM-5610LVS を用いて行った。試料の TEM 観察は JEOL の JEM-2100F を用いて行った。試料中のアルカリ金属含量とモリブデンの絶対量は Hitachi Z-2010 偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いた原子吸光分析により行った。測定方法の詳細は第 2 章で述べた通りである。

5. 3. 4 化学分析

水素モリブデンブロンズと水和アルカリ金属モリブデンブロンズの還元度 (Mo^{5+} の含有量) は, Choain らの方法 [15] で調べた。これは, 試料中に含まれる Mo^{5+} で Ag^+ を Ag に還元し, その Ag の量を定量することにより, 試料中に含まれる Mo^{5+} の含有量を求める方法である。合成した試料の約 100mg を精確に秤量し, これを A 液 (チオシアン酸銀 40g とチオシアン酸カリウム 300g を 1000ml の蒸留水に溶解した液) 6mL と B 液 (シアン化カリウム 20g と水酸化カリウム 200g を 1000ml の蒸留水に溶解した液) 3mL の混合溶液に加えてよく攪拌し, 暗所に 30 分以上静置した。これにより, Mo^{5+} が Mo^{6+} へ酸化されると同時に, Ag^+ が Ag へ還元され析出する。析出した銀をブロード型ガラスフィルター (No.4 3G) を用いて吸引濾過し, チオシアン酸イオンが検出されなくなるまで水洗した。チオシアン酸イオンの検出は, 硝酸鉄 (III) 溶液を添加し, 赤色沈殿が見られるかどうかを確認した。その後, 熱濃硝酸 (343 – 353 K) 約 10ml で溶解し, 蒸留水で 100ml に希釈した。これをチオシアン酸カリウム溶液で滴定した。この滴定値と試料の重量から試料の還元度を算出した。

5. 4 結果と考察

5. 4. 1 新たな構造の水和カリウムモリブデンブロンズ

5.2.1 でも述べたように, 水和カリウムモリブデンブロンズは AD タイプと呼ばれるものと VD タイプと呼ばれるものの 2 種類が知られており, VD タイプは K イオンの配位の仕方で 6 配位構造と 8 配位構造の 2 種類が存在することが知られている。通常は水和ナトリウムモリブデンブロンズからのイオン交換後に大気中で乾燥させることにより VD タイプの水和カリウムモリブデンブロンズが得られるが, 本研究ではいわゆる VD タイプと呼ばれるものは得られなかった。図 5-3 に本研究で得られた代表的な水和

カリウムモリブデンブロンズと 6 配位構造のものとの XRD パターンの比較を示す。最も低角に見えている層間隔に相当するピークから 6 配位構造に近いと考えられるが、他のピークの一致はあまりよくない。水和アルカリ金属モリブデンブロンズは MoO_3 のシートをシート間の金属カチオンがつなぐような構造をしているため (図 5-1 参照)、イオン交換などの際にシートがずれてスタッキングする可能性などが考えられる。水和アルカリ金属モリブデンブロンズは直方晶であり、且つ、比較的単純な構造をしているので、6 配位構造から計算される XRD パターンを元に指数付けを行い消滅則と可能性のある構造の違い (MoO_3 シートのスタッキングのずれなど) を試行錯誤的に調べた。その結果、この新たに得られた水和カリウムモリブデンブロンズの空間群は $Pna2_1$ であることがわかり、そこに水和カリウムモリブデンブロンズの構造からもっともらしい原子位置を選んで様々にコンピュータシミュレーションを行ったところ、図 5-4 に示すような MoO_3 シートが [001] 方向に $c/2$ だけ位置がずれてスタッキングした構造の場合に、観測された XRD パターンとよく一致した。シミュレーションに用いた原子配置を表 5-1 に示す。この構造は通常得られる 6 配位構造と 8 配位構造が交互に混ざった構造と言える。また、この新しく得られた構造の水和カリウムモリブデンブロンズの格子定数を最小二乗法により求めたところ、格子定数 $a=3.724$, $b=22.14$, $c=3.931$ であることがわかった。本研究では、この水和カリウムモリブデンブロンズを水熱処理の出発物質とした。

5. 4. 2 水和カリウムモリブデンブロンズを用いた単一相カリウムブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの調製

調製した水和カリウムモリブデンブロンズを出発物質として、単一相のカリウムブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの調製条件の検討を行った。水和カリウムモリブデンブロンズを出発物質とした場合でも、水素モリブデンブロンズを出発物質とした場合と同様に、反応途中での水熱容器内の酸素による試料の酸化を防止する必要がある。水素モリブデンブロンズを出発物質としたカリウムブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの調製法の研究[16]では、容器内の酸素による酸化防止剤として少量のエタノール等のアルコール類の水熱溶媒への添加が効果的であった。そこで本研究でも、水熱溶媒への酸化防止剤としてのアルコール類の添加や出発物質の組成の違いなどを考慮した酸の添加や処理溶液濃度など様々な水熱処理溶液条件で水熱処理を行った。図 5-5 に水熱処理溶液条件を $[\text{KCl}] = 0.5\text{M}$, $[\text{ethanol}] = 1 \text{ v/v}\%$ とし、 HCl 添加なしと $[\text{HCl}] = 0.01\text{M}$ とした時の得られた生成物の粉末 XRD パターンと結晶構造データから計算により求めたカリウムブルーモリブデンブロンズの XRD パターンを示す。エタノールのみを添加した試料ではカリウムブルーモリブデンブロンズの他に不純物としてデカモリブデン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) とカリウムレッドモリブデンブロンズ ($\text{K}_{0.33}\text{MoO}_3$) を含む混合物として得られた (図 5-5(a))。これらの不純物は 5. 2. 2 で述べたように水熱反応

の過程で水和カリウムモリブデンブロンズが反応容器内の酸素による酸化を受けた分解反応により生成することから、水素モリブデンブロンズを出発物質とした場合と異なりエタノールのみでの添加では酸化が十分に防止されていないことが示唆される。エタノールと塩酸を同時に添加した試料では不純物の生成は確認されず、生成物の XRD パターンはカリウムブルーブロンズの結晶データから計算されたそれとよく一致している (図 5-5(b), (c))。これらの結果から、水素モリブデンブロンズを出発物質とした場合と異なり水和カリウムモリブデンブロンズを直接出発物質とする場合には、水熱溶媒へ適量のエタノールと塩酸を同時に加える必要がある。これは出発物質に含まれる水素 (プロトン) 量の違いに起因すると考えられる。本研究での水和カリウムモリブデンブロンズを出発物質とした単一相のカリウムブルーモリブデンブロンズ・ナノリボン調製の最適な水熱処理条件は、出発物質 100 mg, 水熱溶媒 15 mL, $[KCl] = 0.5\text{ M}$, $[ethanol] = 1\text{ v/v\%}$, $[HCl] = 0.01\text{ M}$, 処理温度 180°C , 処理時間 36 時間であった。

図 5-6 に本研究で得られたカリウムブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの SEM 像を示す。得られたナノリボンはたわしのような形に凝集した形状であった。それぞれのナノリボンのサイズは水素モリブデンブロンズを出発物質とした場合[16]と同程度で、長さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、幅 $100\text{-}200\text{ nm}$ 程度であった。

図 5-7 に得られたカリウムブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの TEM 像と SAED パターンを示す。観測された回折スポットはカリウムブルーモリブデンブロンズの格子定数を用いた計算ですべて説明でき、図の回折パターンは晶帯軸 $[104]$ 方向から見た回折パターンであると同定できた。また、ナノリボンの伸長方向と b^* の回折点の並ぶ方向が一致していることから、このナノリボンが水素モリブデンブロンズを出発物質とした時と同様に擬一次元伝導方向である結晶軸 b 軸方向に伸長していることが確認できた。

原子吸光分析の結果から、このブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの K/Mo 比は 0.29 であり、また、還元度滴定の結果から、 Mo^{5+}/Mo 比も 0.29 であった。これらの結果からこのブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの組成は、 $K_{0.29}MoO_3$ と決定でき、ブルーモリブデンブロンズの理論組成 $K_{0.3}MoO_3$ とよく一致している。

5.4.3 水和セシウムモリブデンブロンズを用いた単一相セシウムブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの調製

水和カリウムモリブデンブロンズを出発物質とした場合と同様に、水和セシウムモリブデンブロンズを出発物質とし、単一相セシウムブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの調製条件の検討を行った。水熱処理溶液濃度やアルコール類・酸の添加など様々な条件を検討したが、不純物としてセシウムレッドモリブデンブロンズやデカモリブデン酸セシウムなどを含まない単一相としてセシウムブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンは得られなかった。これは 5.2.1 で述べたカチオンの種類による水和アルカリ金属モリブデンブロンズのイオン交換挙動の違いに起因すると考えられる。5.4.2 で述べたよ

うに水和アルカリ金属モリブデンブロンズを直接出発物質として用いる場合には、酸化防止剤としてエタノールと同時にプロトン（塩酸）の添加が必要であるが、この時、水熱反応中に水和アルカリ金属モリブデンブロンズ中のアルカリ金属イオンと水熱溶媒中のプロトンとのイオン交換が起こることが考えられる。5.2 で述べたようにカチオンがカリウムである場合には、カリウムイオンからプロトン、プロトンからカリウムイオンへのイオン交換は問題なく進行するので、その後の構造転換反応には影響を与えない。しかし、カチオンがセシウムである場合、水和セシウムモリブデンブロンズ中のセシウムイオンと溶液中のプロトンとのイオン交換が起こった場合に、層内へ挿入されたプロトンによって、再度セシウムイオンが層間へ挿入されるのが妨害され、一部はその後の構造転換反応が進まず、分解反応と溶液反応によって不純物の生成に繋がると考えられる。この問題を解決し、水和セシウムモリブデンブロンズから単一相のセシウムブルーモリブデンブロンズを得るためには、酸（プロトン）を用いない酸化防止剤を探す必要がある。

5.4.4 水和カリウムモリブデンブロンズからカリウムブルーモリブデンブロンズへの転換挙動

5.4.4.1 粉末 XRD による解析

水和カリウムモリブデンブロンズからカリウムブルーモリブデンブロンズへの転換メカニズムを明らかにするために、生成物の水熱処理時間による変化を調べた。図 5-8 に、様々な水熱処理時間による得られた生成物の XRD パターンを示す。図に示すように、特定の XRD ピーク 130, 150, 121 の顕著なピーク強度の減少とピーク幅のブロードニングが見られた。同時にピーク位置がわずかにシフトしていることから、格子定数が若干変化していると考えられる。これらのピークの変化は不可逆であり、かつ、ブルーブロンズへの構造転換前に必ず観測されることから、これらの変化はカリウムブルーブロンズへの構造転換に不可欠な過程であると考えられる。この構造の変化はこれまでの水素モリブデンブロンズを出発物質とした研究では、系の複雑さ（出発物質の水素モリブデンブロンズと中間生成物である水和カリウムモリブデンブロンズの混在など）から観測できなかったものであり、本研究で中間生成物である水和カリウムモリブデンブロンズを直接の出発物質とし、系の簡略化を図ることで初めて見出された現象である。これらの XRD ピークの変化を再現するために考えられる様々な構造モデルに基づいて XRD パターンのコンピュータシミュレーションを行った。観測された変化は特定のピーク強度が大きく減少しブロードになっているが、全体としては水和カリウムモリブデンブロンズの構造を保っている。ピーク強度が大きく減少している 130 反射は、 MoO_3 シート内の隣り合ったモリブデン原子の寄与が大きく、このモリブデン原子の位置がずれば、反射された X 線が打ち消し合いその散乱強度が大きく減少すると考えられる。以上のことから、これらの XRD ピークの変化は水和カリウムモリブデンブロンズの構

造を損なわない程度での MoO_3 シートのスタッキングのずれやシート内の Mo 原子位置のディスオーダーに起因することが考えられる。そこで、考えられるスタッキングのずれやシート内のディスオーダーに基づいて XRD パターンのコンピュータシミュレーションを行った結果、これらのピークの変化は MoO_3 シートのシート内のディスオーダーに起因することが明らかとなった。このディスオーダー構造では図 5-9 に示すように、元の水和カリウムモリブデンブロンズの構造と [100] 方向に $a/2$ だけずれた構造が結晶中にランダムに形成されている。観測された XRD ピークの変化は、水熱処理の過程でこのディスオーダー構造が蓄積されていった後に、カリウムブルーモリブデンブロンズへの構造転換が起こることを表している。図 5-9(f)-(h) にそれぞれの構造の割合を変化させた時の計算により求めた XRD パターンをそれぞれ示す。実際の試料で観測されたピーク強度の減少がよく再現されている。ピーク位置のシフトから、この半位相ずれた構造の形成により格子定数が元の $a=3.724$, $b=22.14$, $c=3.931$ から $a=3.783$, $b=22.25$, $c=3.892$ へと若干変化するが、この半位相ずれた構造の割合には関係しない。このシミュレーションの結果から、水和カリウムモリブデンブロンズからカリウムブルーモリブデンブロンズへの構造転換の際に、ディスオーダー構造が徐々に蓄積され転換へとつながると考えられる。

5. 4. 4. 2 SEM 観察

5. 4. 4. 1 で述べた水熱処理時間を変化させた際に得られた生成物の SEM 像を図 5-10 に示す。XRD ピークの劇的な変化が起こる 18 時間処理までの間に、SEM 観察による粒子形状の劇的な変化は観測されなかった。21 時間処理の試料では、粒子の表面にわずかにカリウムブルーモリブデンブロンズへの固相の構造転換による粒子の剥離・細片化の兆候のようなものが観測されたが、18 時間処理と 21 時間処理とで XRD パターンには大きな変化は観測されなかった。これは試料中に含まれるカリウムブルーブロンズが微量であるためと考えられる。21 時間以降の処理時間では伸長したカリウムブルーモリブデンブロンズナノリボンが観測された。この処理条件では、カリウムブルーモリブデンブロンズは核形成後に速やかにナノリボンへと結晶成長するためと考えられる。

5. 4. 4. 3 TEM・STEM 観察

ディスオーダー構造の詳細を調べるために STEM 観察による分析を行った。図 5-11 に出発物質と XRD ピークに大きな変化の見られた 6 時間処理した試料の TEM 像と SAED パターンを示す。図 5-11(d) に示すように、いくつかのスポットで分裂が観測された。100 のスポットに注目してみると、[001] 方向のはっきりとした分裂と [100] 方向へのストリーク状のぼやけた分裂が観測された。このピーク分裂は [100] 方向と [001] 方向の 2 次元の長範囲規則構造 [17, 18] で説明することができる。

ここで、第 3 章で述べた 1 次元長範囲規則構造を基に、同時に 2 つの方向に長範囲規

則構造を持つ2次元長範囲規則構造について考える。図5-12に2次元長範囲規則構造モデルの模式図を示す。ユニットIが元の構造のユニットセルに対応する基本ユニットであり、ユニットII, III, IVはそれぞれ逆位相境界を挟んで1方向(x方向), もう1方向(z方向), 両方向に変位ベクトル分だけずれている。この2次元長範囲規則構造の厳密なユニットセルは1次元長範囲規則構造の場合と同様に $2M_x a \times a \times 2M_z a$ となる。逆格子点 $hkl = q_x q_y q_z$ での散乱強度 $I(q_x, q_y, q_z)$ は次の式で表される。

$$I(q_x, q_y, q_z) = [F^I(q_x, q_y, q_z) + F^{II}(q_x, q_y, q_z)e^{-2\pi i M_x q_x} + F^{III}(q_x, q_y, q_z)e^{-2\pi i M_z q_z} + F^{IV}(q_x, q_y, q_z)e^{-2\pi i M_x q_x} e^{-2\pi i M_z q_z}]^2 \times \left(\frac{\sin \pi M_x q_x \sin \pi M_z q_z}{\sin \pi q_x \sin \pi q_z} \right)^2 \times \left(\frac{\sin \pi N_x * 2M_x q_x \sin \pi N_z * 2M_z q_z}{\sin \pi 2M_x q_x \sin \pi 2M_z q_z} \right)^2 \quad (5.1)$$

ここで $F^I, F^{II}, F^{III}, F^{IV}$ はそれぞれユニットI, II, III, IVの q_x, q_y, q_z での干渉関数を表している。 N_x, N_z はこの2次元長範囲規則構造結晶子中でのそれぞれの方向へのユニットセルの繰り返しの周期である。第1項はユニットI, II, III, IVからなる構造ユニットの構造因子を表しており、第2項はその構造ユニットの見かけ上のラウエ関数を表している。第3項はこの長範囲規則構造結晶子のラウエ関数を表している。1次元長範囲規則構造の場合と同様に、原子位置と変位ベクトルにより、特定の hkl で回折スポットの分裂が起こる。

観測されたスポットの分裂が $[100]$ 方向と $[001]$ 方向であるので、 $[100]$ 方向をx方向、 $[001]$ 方向をzと方向とすると、式(5.1)は簡単に

$$I(q_x, 0, q_z) = [F^I(q_x, 0, q_z) + F^{II}(q_x, 0, q_z)e^{-2\pi i M_x q_x} + F^{III}(q_x, 0, q_z)e^{-2\pi i M_z q_z} + F^{IV}(q_x, 0, q_z)e^{-2\pi i M_x q_x} e^{-2\pi i M_z q_z}]^2 \times \left(\frac{\sin \pi M_x q_x \sin \pi M_z q_z}{\sin \pi q_x \sin \pi q_z} \right)^2 \times \left(\frac{\sin \pi N_x * 2M_x q_x \sin \pi N_z * 2M_z q_z}{\sin \pi 2M_x q_x \sin \pi 2M_z q_z} \right)^2 \quad (5.2)$$

と表せる。スポットの分裂幅は基本ユニットの繰り返し M に依存(スポットの分裂幅は $1/M$ となる)し、広がりには2次元長範囲規則構造のユニットセルの繰り返し N に依存するので、観測されたスポットの分裂幅から $M_x=4, M_z=6$ と見積もり、コンピュータシミュレーションを行った。また、スポットの広がりから、 $N_x < N_z$ であると考えられるため、計算には便宜上 $N_x=2, N_z=4$ という値を採用した。図5-13にこのモデルで計算した散乱強度と式(5.1)の第1項、第2項、第3項の寄与を示す。また、計算に用いた原子配置を表5-2に示す。計算結果は実測のスポットの分裂をおよそ再現している。観測されたスポットは $[100]$ 方向には非常にぼやけているため、実際には M_x は1つの値ではなく複数の M_x が混在している可能性が考えられる。計算に用いた長範囲規則

構造は、[1 0 0]方向には 5. 4. 4. 1 で述べた[1 0 0]方向の MoO_3 シートの半位相ずれたディスオーダーの形成と同様の Mo 、 O の原子位置であり、[0 0 1]方向には MoO_3 シートの構造は変化せず、層間にあるカリウムの原子位置のみで構成されている。水和カリウムモリブデンブロンズとカリウムブルーモリブデンブロンズの構造を比較すると、カリウムブルーモリブデンブロンズの疑 1 次元の伝導鎖である[0 1 0]方向の Mo-O-Mo 結合は水和カリウムモリブデンブロンズの[0 0 1]方向の Mo-O-Mo 結合と一致している。したがって、カリウムブルーモリブデンブロンズへの構造転換には、水和カリウムモリブデンブロンズの[0 0 1]方向の Mo-O-Mo 結合を維持したままこの軸に垂直な方向での Mo-O-Mo 結合の切断が必要である。上で述べた[1 0 0]方向の長範囲規則構造は Mo と O の原子位置の欠陥を伴う (Mo と O が同時に同じ位置には存在できない)。結果として、実際の結晶中では、図 5-14 のモデル図に示すように水和カリウムモリブデンブロンズの[1 0 0]方向の Mo-O-Mo 結合が伸びて切れやすくなった状態になっていると考えられる。一方で、[0 0 1]方向の長範囲規則構造は Mo-O-Mo 結合には関係なくカリウムイオンの位置のみで構成されているので、この方向の Mo-O-Mo 結合はそのまま維持される。そのため、カリウムブルーモリブデンブロンズでの伝導鎖となる[0 0 1]方向の Mo-O-Mo 結合を維持したままそれと垂直な[1 0 0]方向での Mo-O-Mo 結合の切断が起こり、カリウムブルーモリブデンブロンズの伝導鎖方向に伸びた結晶への剥離・細片化が起こると考えられる。

5. 4. 4. 4 水和カリウムモリブデンブロンズからカリウムブルーモリブデンブロンズへの構造転換メカニズム

粉末 XRD による解析から得られた結果と TEM-SAED による解析から得られた結果から、考えられる水和カリウムモリブデンブロンズのカリウムブルーモリブデンブロンズへの構造転換メカニズムを図 5-15 に模式的に表す。水熱処理の過程で出発物質である水和カリウムモリブデンブロンズの結晶中に MoO_3 シートの一部が [1 0 0]方向へ半位相ずれたディスオーダーがランダムに形成され、そのディスオーダー構造が一定量蓄積することによって[1 0 0]方向での Mo-O-Mo 結合の切断を伴うカリウムブルーモリブデンブロンズへの構造転換とその結合の切断に起因する結晶の細片化が起こり、その後、生成したカリウムブルーモリブデンブロンズが急速に伝導鎖方向にナノリボンへと伸長すると考えられる。

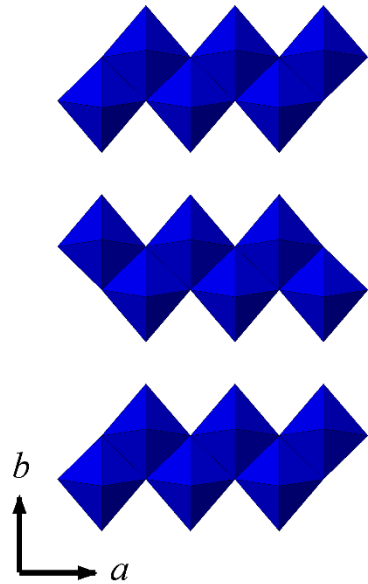
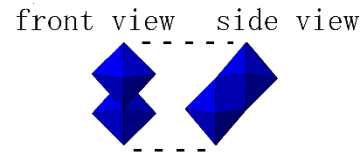
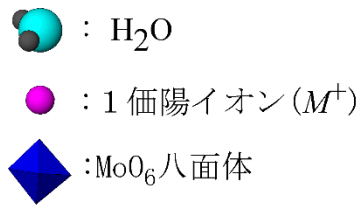
5. 5 第 5 章のまとめ

本研究で新たな構造の水和カリウムモリブデンブロンズが得られた。新たに得られた水和カリウムモリブデンブロンズは MoO_3 シートずれてスタッキングした構造であり、

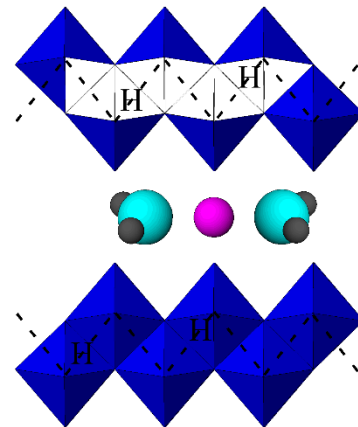
空間群 $Pna2_1$ を持ち、通常得られる 6 配位構造と 8 配位構造が交互に混ざったような構造であった。水和カリウムモリブデンブロンズを出発物質とした場合でも、水熱処理溶液に少量のエタノールと塩酸を加えることで水熱処理中の酸化を防止することができ、反応系内の酸素を除去することなく純粋なカリウムブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンを調製することに成功した。得られたナノリボンは電気伝導方向である $[010]$ 方向に伸長しており、このナノリボン化のメカニズムはカリウムブルーモリブデンブロンズの伝導鎖に対応する水和カリウムモリブデンブロンズの $[001]$ 方向の Mo-O-Mo 結合を維持したままそれと垂直な $[100]$ 方向へのディスオーダーの蓄積とその後の結合の切断により剥離・細片化が起こることによると考えられる。

5. 6 参考文献

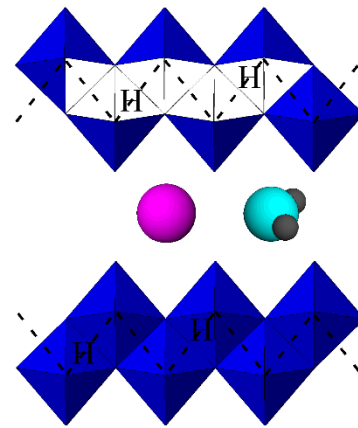
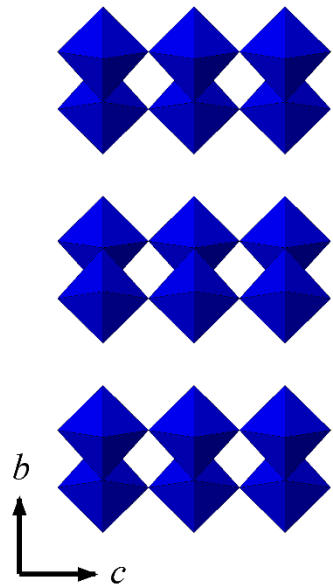
- [1] H. S. J. van der Zant, E. Slot, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 126401
- [2] E. Slot, H. S. J. van der Zant, R. E. Thorne, *Phys. Rev. B*, **65** (2001) 033403
- [3] S. V. Zaitsev-Zotov, *Microelectron. Eng.*, **69** (2003) 549-554
- [4] E. Slot, M. A. Holst, H. S. J. van der Zant, S. V. Zaitsev-Zotov, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 176602
- [5] D. V. Borodin, S. V. Zaitsev-Zotov, F. Ya. Nad, *J. Exp. Theor. Phys.*, **66** (1987) 793-802
- [6] E. Slot, Ph. D. Thesis, Leiden University (2005)
- [7] A. F. Reid, J. A. Watts, *J. Solid State Chem.*, **1** (1970) 310-318
- [8] W. G. Mumme, J. A. Watts, *J. Solid State Chem.*, **2** (1970) 16-23
- [9] B. T. Collins, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.*, **77** (1988) 348-355
- [10] K. Eda, K. Chin, M.S. Whittingham, *Chem. Lett.*, **28** (1999) 811-812
- [11] K. Chin, K. Eda, N. Sotani, M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.*, **164** (2002) 81-87
- [12] K. Eda, K. Chin, N. Sotani, M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.*, **178** (2005) 158-165
- [13] D. M. Thomas, E. M. McCarron III, *Mater. Res. Bull.*, **21**, (1986) 945-960.
- [14] K. Eda, T. Miyazaki, F. Hatayama, N. Sotani, *J. Solid State Chem.*, **137**, (1998) 12-18.
- [15] C. Choain, F. Marion, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 212.
- [16] T. Nishida, K. Eda, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, M. S. Whittingham, *Chem. Lett.*, **42** (2013) 1514-1516
- [17] D. Watanabe, S. Ogawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **11** (1956) 226-239
- [18] T. J. Konno, M. Uehara, S. Hirose, K. Sumiyama, K. Suzuki, *Philosophical Magazine A*, **79** (1999) 2413-2436



a) MoO₆八面体の
2量体クラスター



c) 6配位陽イオン挿入
($M^+=Li^+, Na^+, K^+$)



b) 稜共有と頂点共有による
2量体クラスターの連結
とシートの積層

d) 8配位陽イオン挿入
($M^+=K^+, Rb^+, Cs^+$)

図 5-1. 水和アルカリ金属モリブデンブロンズの構造

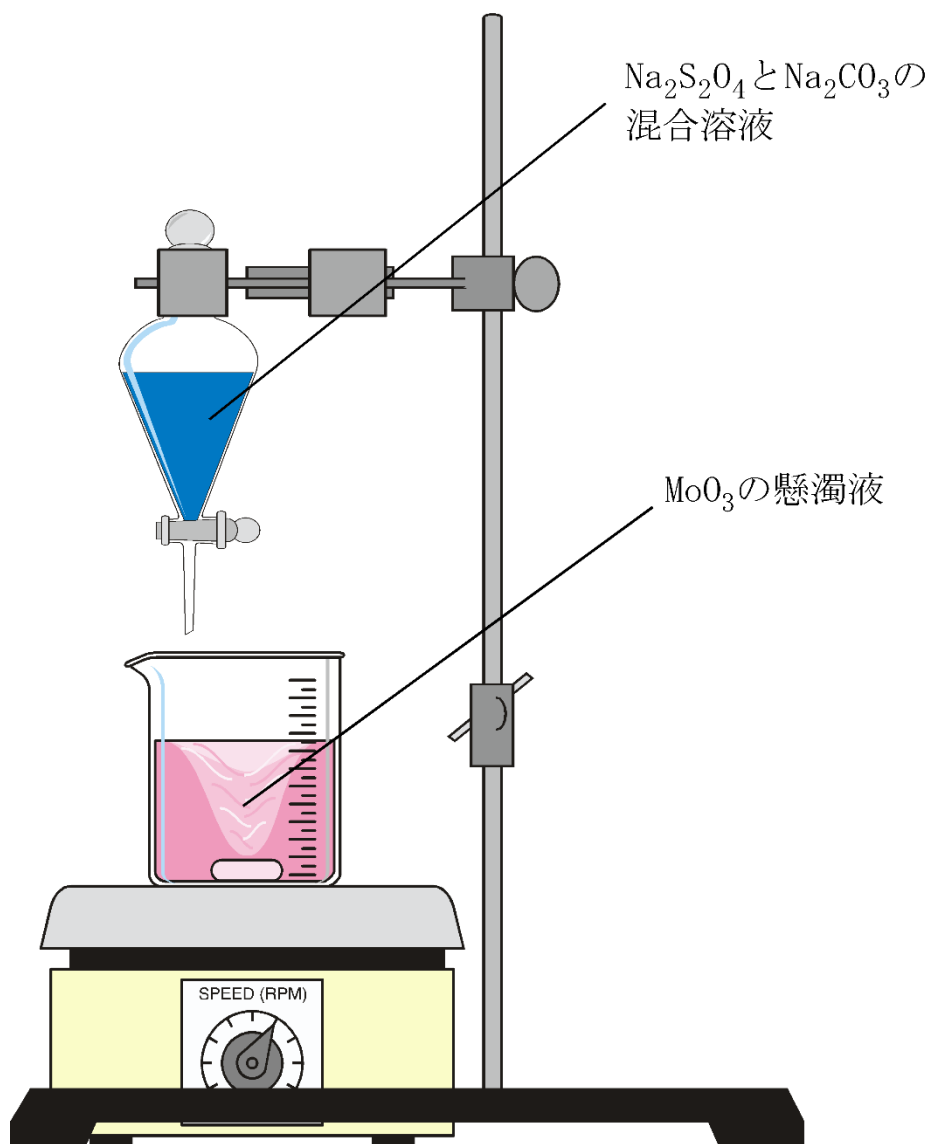


図 5-2. 水和ナトリウムモリブデンブロンズ合成の模式図

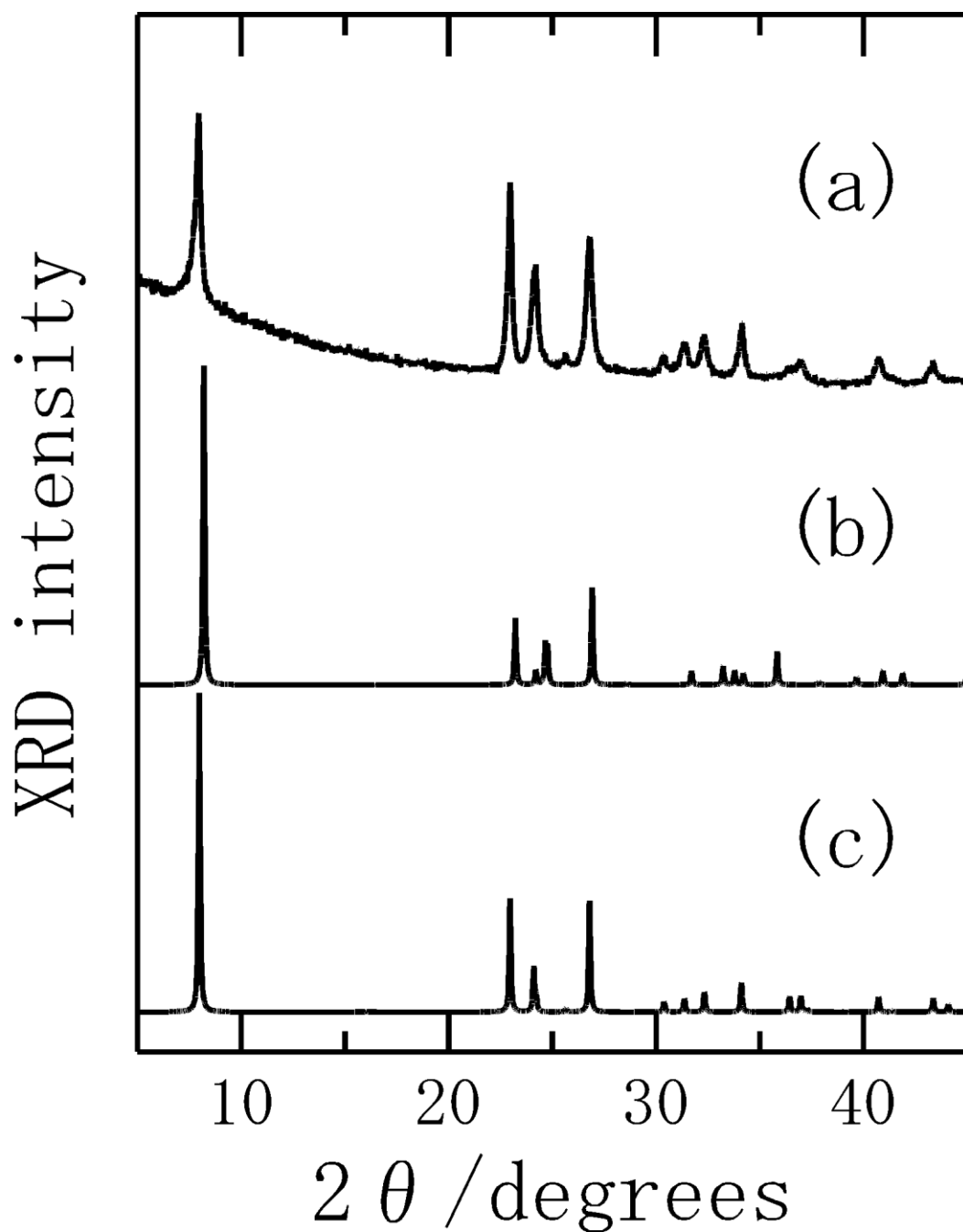


図 5-3. 水和カリウムモリブデンブロンズの XRD パターンの比較. 新たに得られた水和カリウムブロンズ(a), VD6 配位構造から計算されたパターン(b), $Pna2_1$ 構造から計算されたパターン(c)

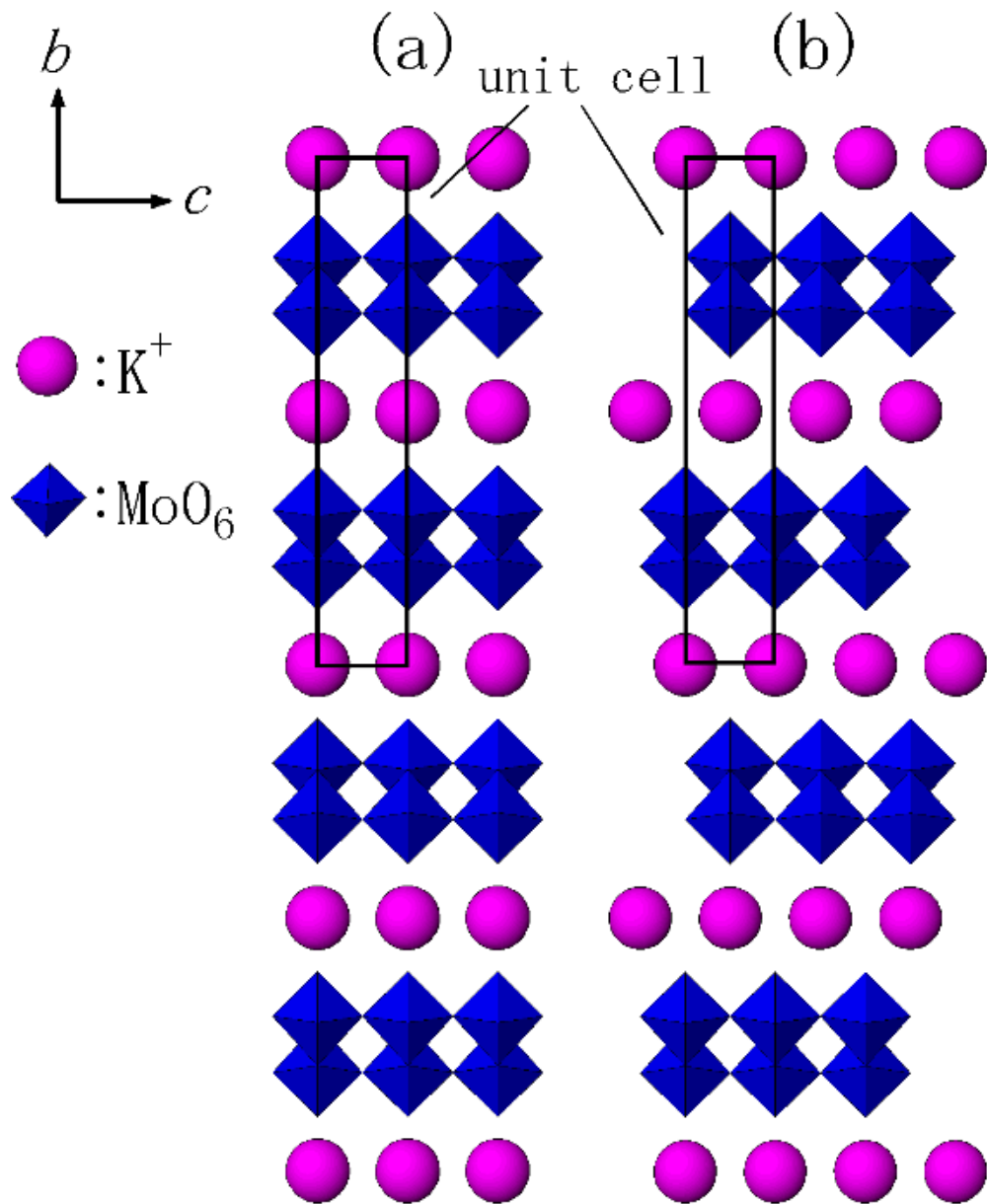


図 5-4. 水和カリウムモリブデンブロンズの構造図. 通常得られる 6 配位構造(a), 本研究で得られた構造(b). ただし, カリウムの占有率は 0.5.

表 5-1. 新たに得られた水和カリウムモリブデンブロンズの原子位置

	x	y	z
Mo1	0.000000	0.184262	0.000000
O1	0.000000	0.292422	0.000000
O2	0.000000	0.194200	0.500000
O3	0.000000	0.106102	0.000000
K1	0.500000	0.000000	0.000000
O4	0.500000	0.000000	0.560520
Mo2	0.500000	0.315738	0.000000
O5	0.500000	0.207578	0.000000
O6	0.500000	0.305800	0.500000
O7	0.500000	0.393898	0.000000
Mo3	0.000000	0.815738	0.500000
O8	0.000000	0.707578	0.500000
O9	0.000000	0.805800	0.000000
O10	0.000000	0.893898	0.500000
K2	0.000000	0.500000	0.500000
O11	0.000000	0.500000	0.060520
Mo4	0.500000	0.684262	0.500000
O12	0.500000	0.792422	0.500000
O13	0.500000	0.694200	0.000000
O14	0.500000	0.606102	0.500000

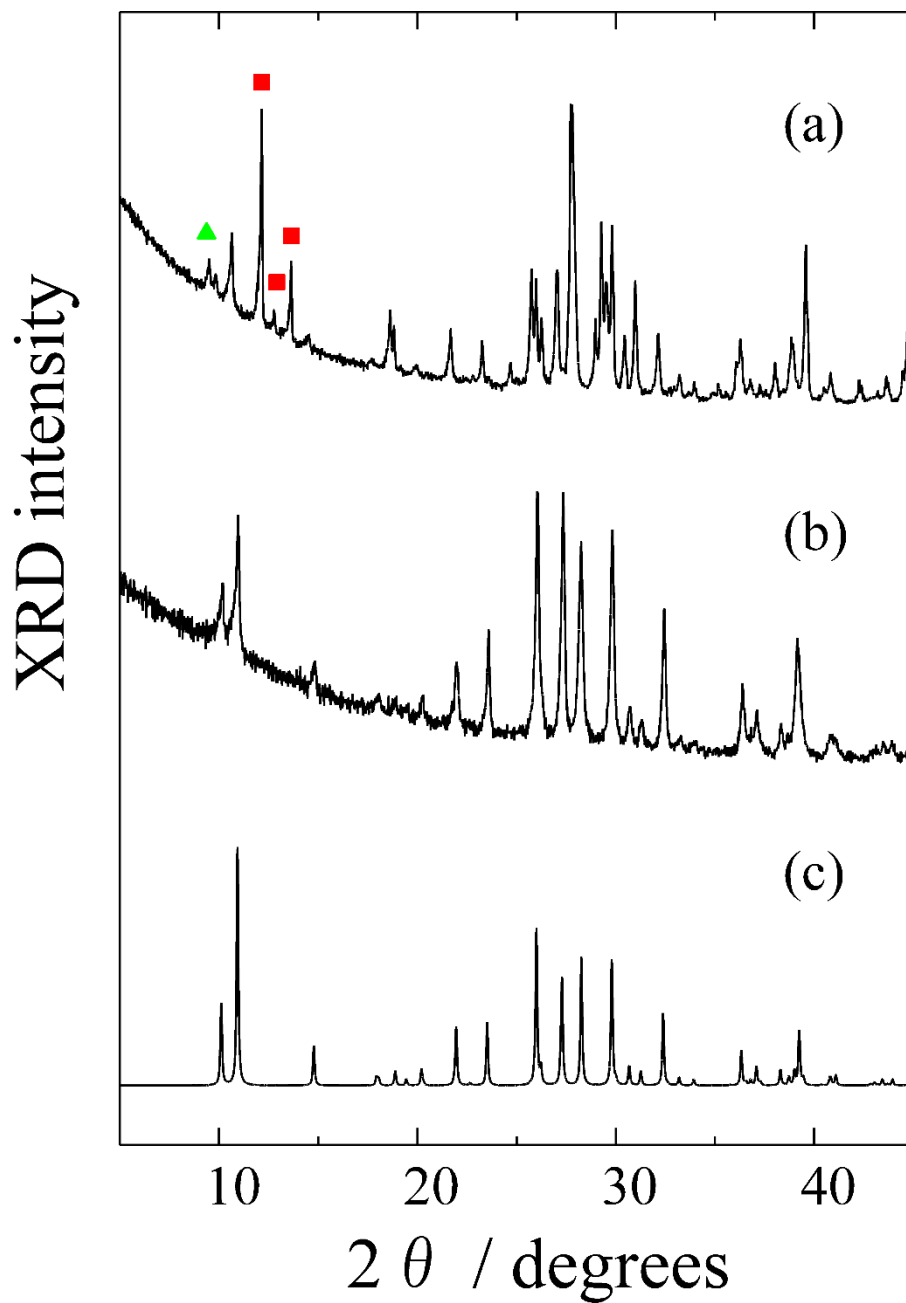


図 5-5. 得られた生成物の XRD パターン : 453K 36 時間処理 [KCl] = 0.5 M, [ethanol] = 1 v/v%, [HCl] = 0 M (a), [HCl] = 0.01M(b). ▲と■はそれぞれ $K_2Mo_{10}O_{31} \cdot nH_2O$ と $K_{0.33}MoO_3$ を示す.

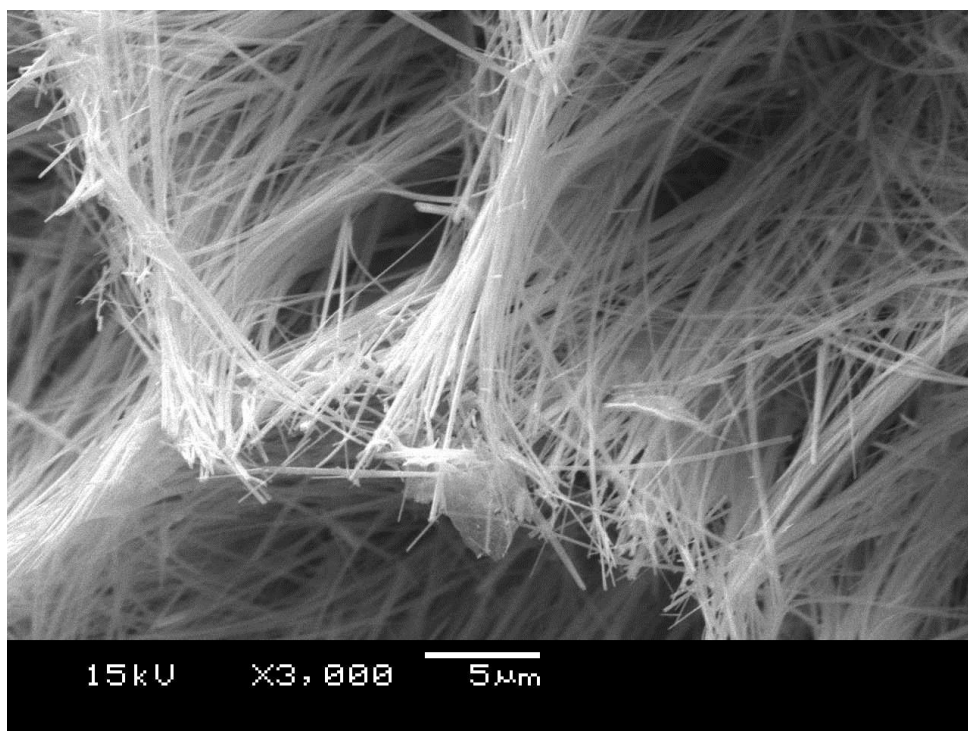
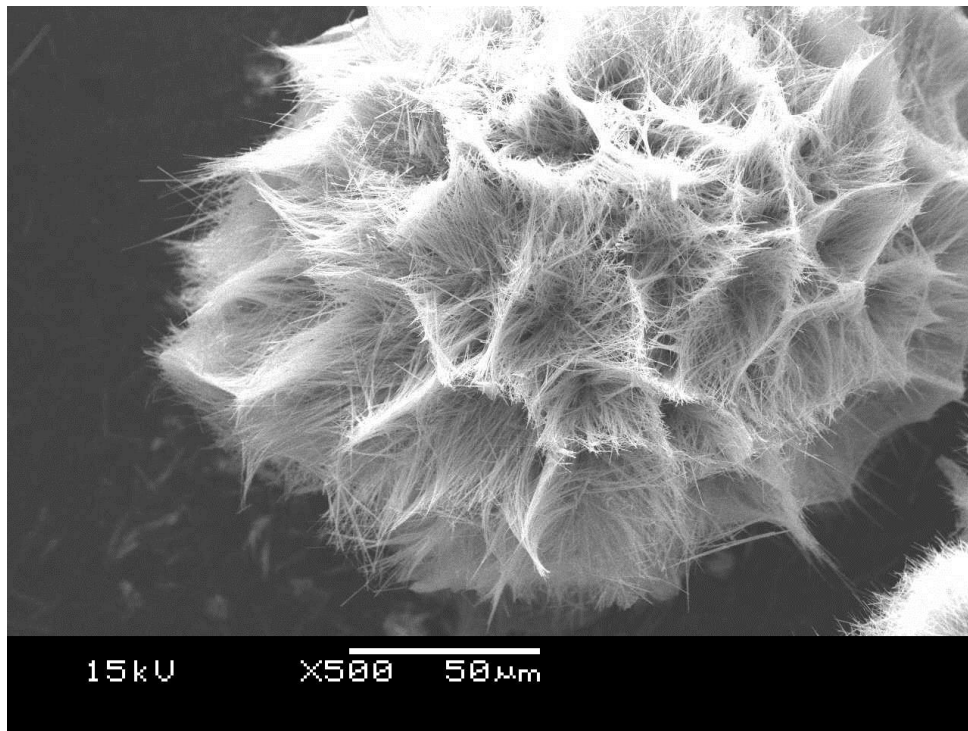


図 5-6. 得られた $K_{0.3}MoO_3$ ナノリボンの SEM 像

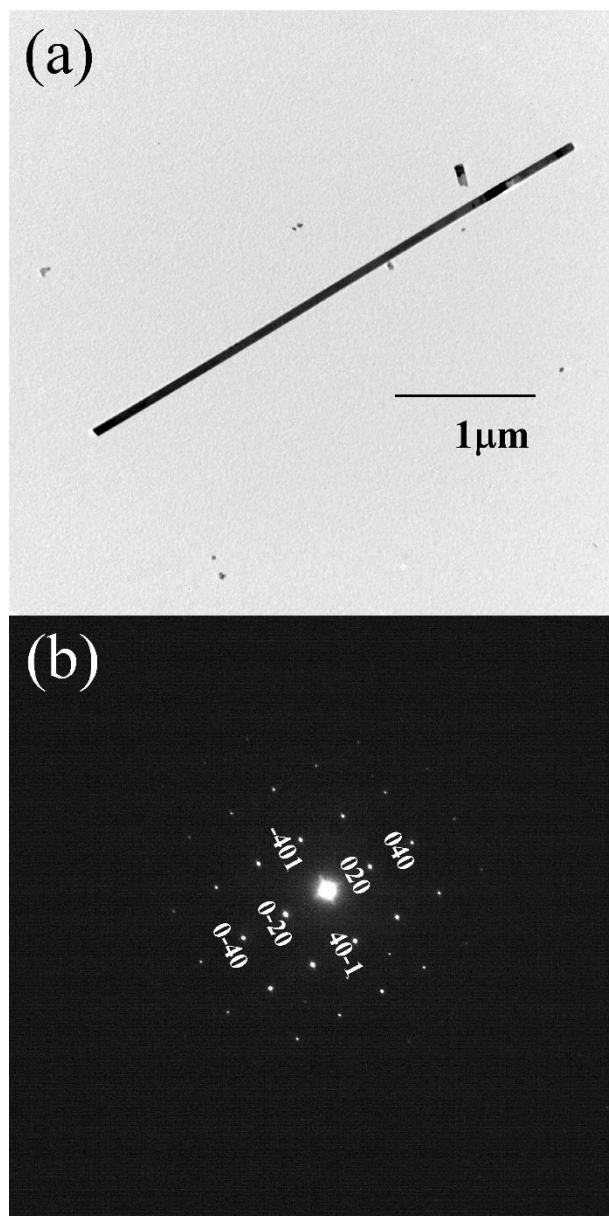


図 5-7. 得られた $K_{0.3}MoO_3$ ナノリボンの TEM 像(a)と SAED パターン(b)

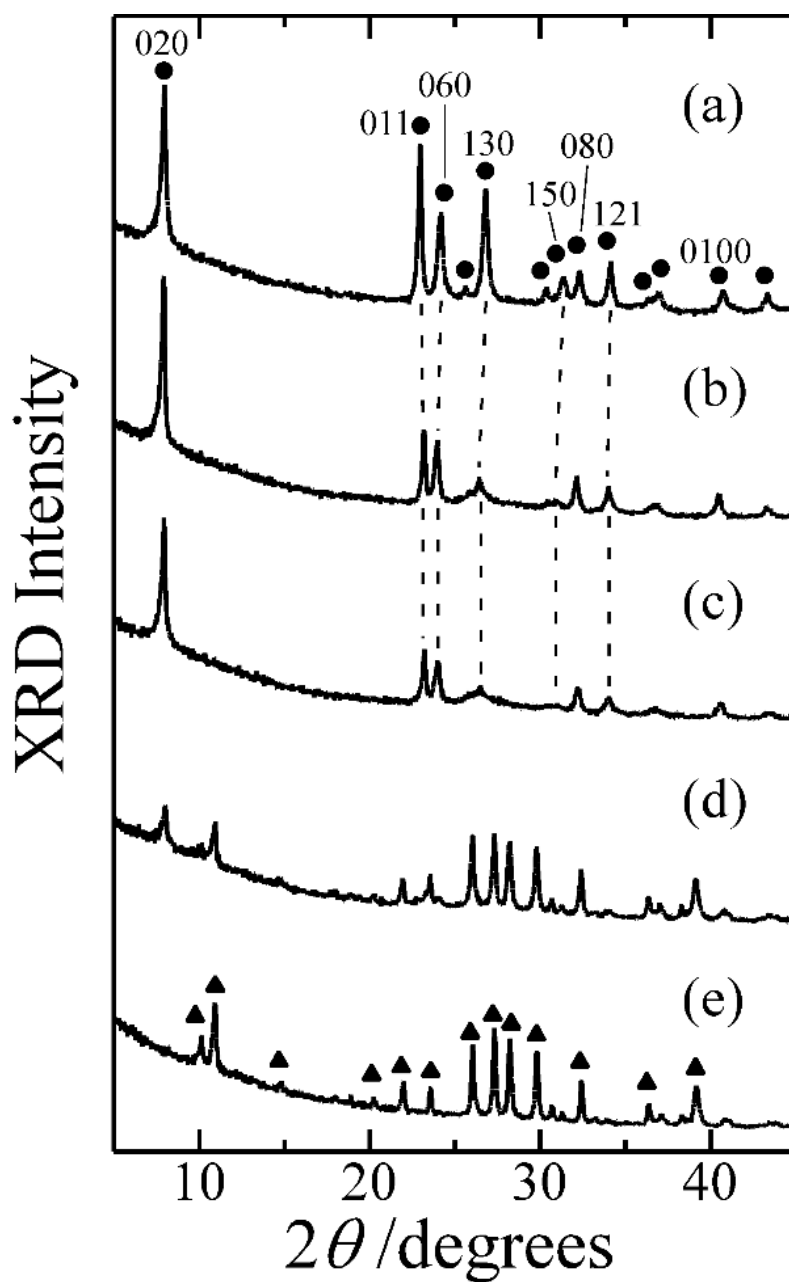


図 5-8. 得られた生成物の XRD パターン. $[KCl] = 0.5M$, $[HCl] = 0.01M$, $[ethanol] = 1 v/v\%$, $453K$, 0 h (a), 6 h (b), 18 h (c), 24 h (d), 36 h (e). ●, ▲はそれぞれ水和カリウムモリブデンブロンズとカリウムブルーモリブデンブロンズを示す.

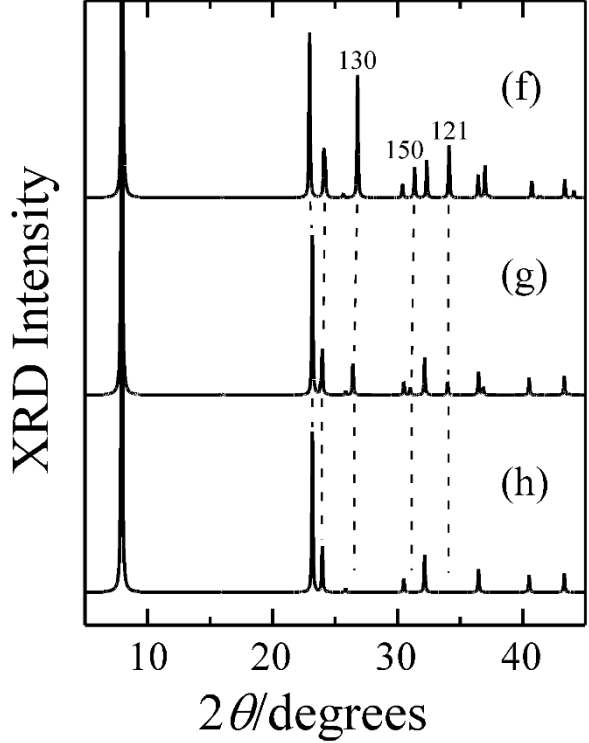
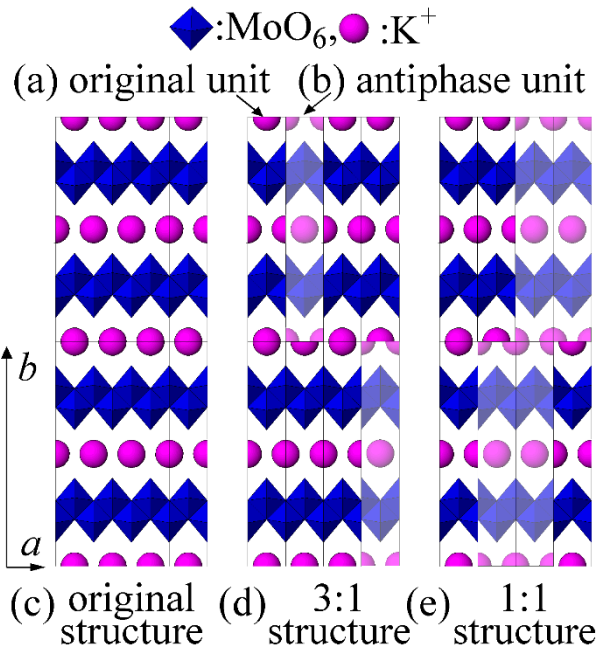
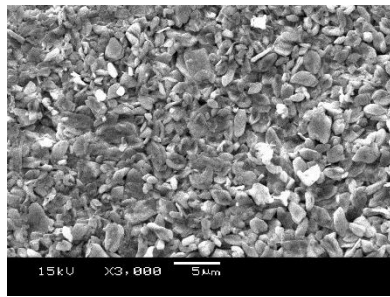
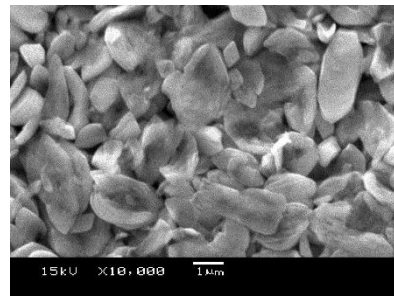


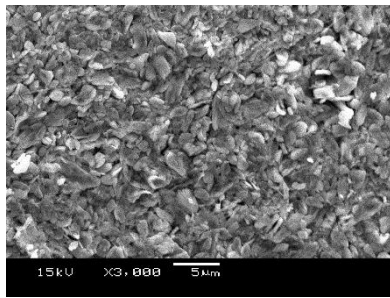
図 5-9. 構造モデルとその XRD パターン. 元の構造(a),逆位相構造(b), 元の構造 : 逆位相構造 = 1:0 (c), (f), 3:1 (d), (g), 1:1 (e), (h)



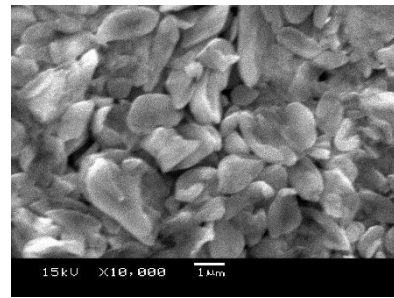
(a)



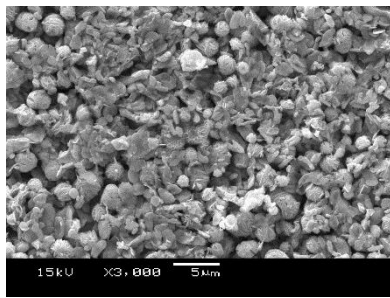
(b)



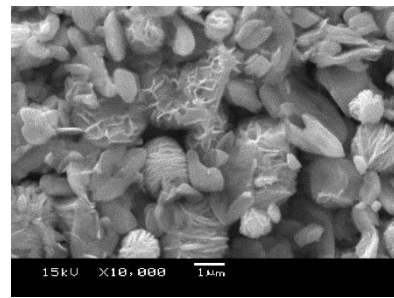
(c)



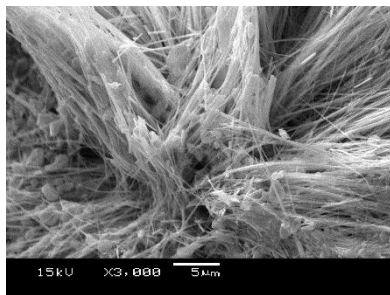
(d)



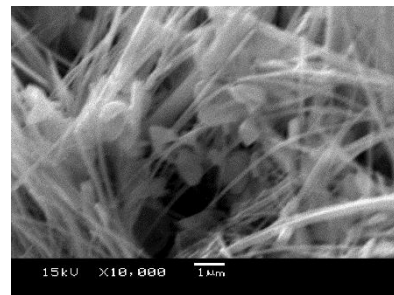
(e)



(f)



(g)



(h)

図 5-10. 異なる水熱処理時間により得られた生成物の SEM 像. 6 h (a), (b), 18 h (c), (d), 21 h (e), (f), 24 h (g), (h)

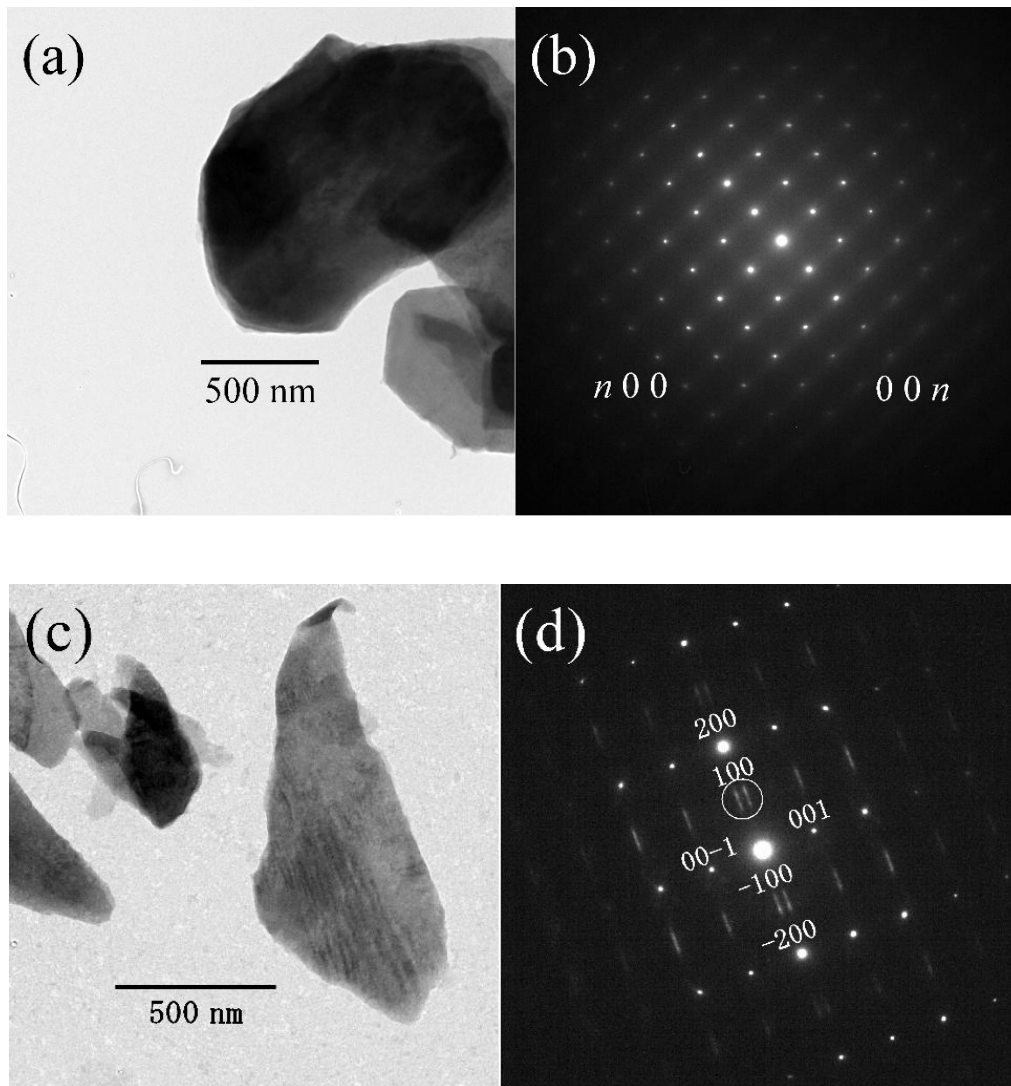
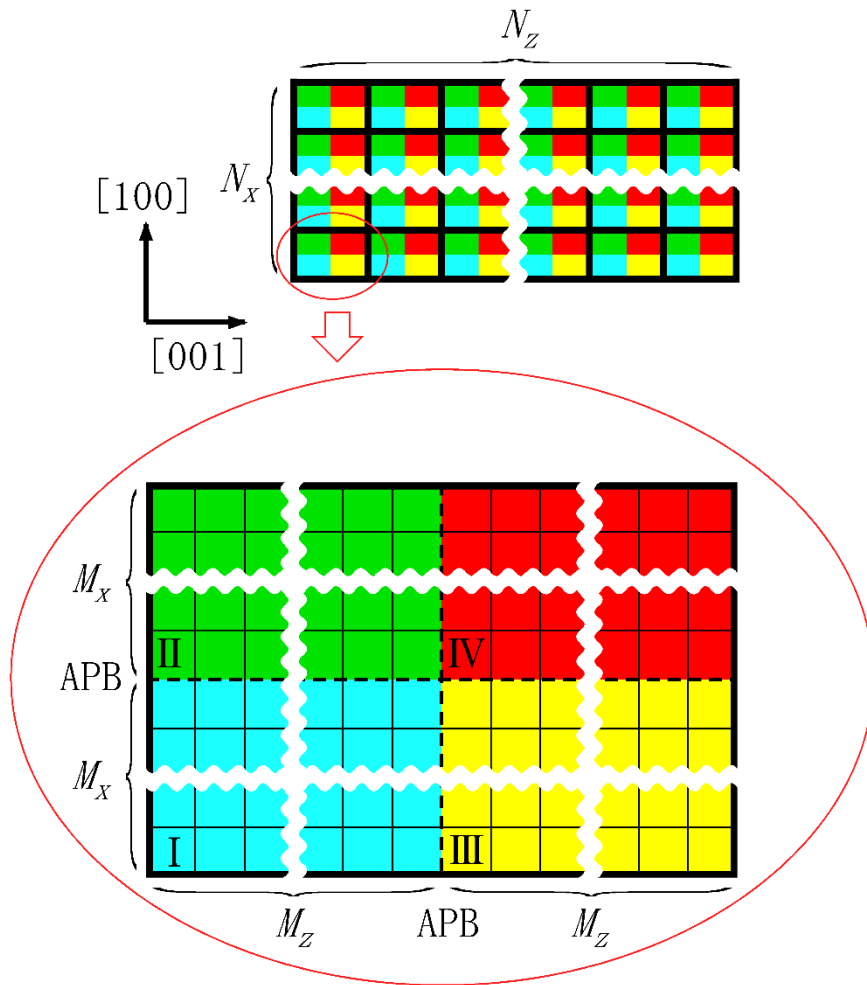


図 5-11. 出発物質と 6 時間処理後の試料の TEM 像(a), (c)と SAED パターン(b), (d)



--- : antiphase boundary (APB)

: a unit (original unit cell of Hyd-K-MB)

: a unit antiphased along a certain direction

: a unit antiphased along another direction

: a unit antiphased along the both directions

図 5-12. 本研究での 2 次元長範囲規則構造の模式図. ユニット I が元の水和カリウムモリブデンブロンズのユニットセルに対応し, ユニット II, III, IV は逆位相境界 (APB) を挟んでそれぞれの方向に変位ベクトル分だけずれている.

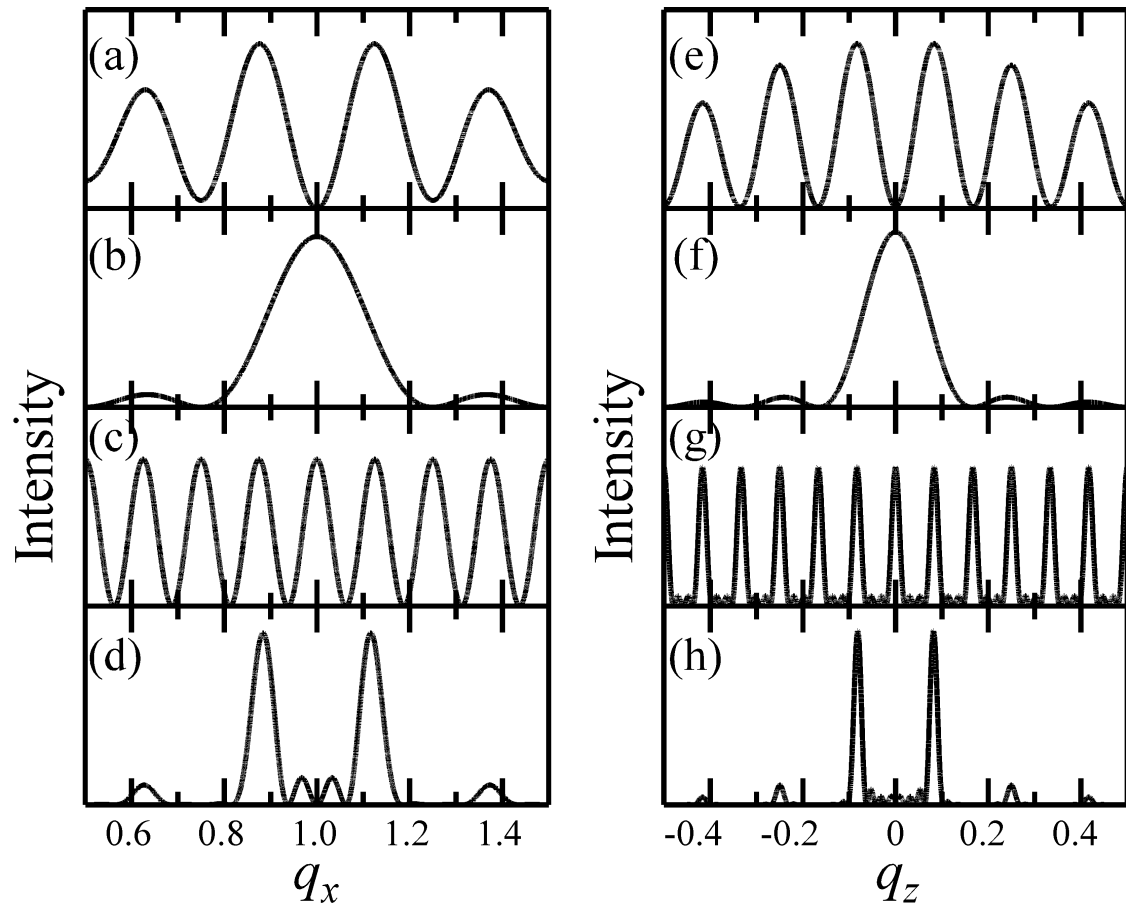


図 5-13. $q_x 0 q_z$ での $q_x 0 0$ ($0.5 < q_x < 1.5$) と $1 0 q_z$ ($-0.5 < q_z < 0.5$) の散乱強度. 第 1 項(a), (e), 第 2 項(b), (f), 第 3 項(c), (g), トータルの散乱強度(d), (h)

表 5-2. 計算に用いた原子位置

UNIT I				UNIT II			
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Mo1	0	0.184262	0	Mo1	0.5	0.184262	0
O1	0	0.292422	0	O1	0.5	0.292422	0
O2	0	0.1942	0.5	O2	0.5	0.1942	0.5
O3	0	0.106102	0	O3	0.5	0.106102	0
K1	0.5	0	0	K1	0	0	0
Mo2	0.5	0.315738	0	Mo2	0	0.315738	0
O5	0.5	0.207578	0	O5	0	0.207578	0
O6	0.5	0.3058	0.5	O6	0	0.3058	0.5
O7	0.5	0.393898	0	O7	0	0.393898	0
Mo3	0	0.815738	0	Mo3	0.5	0.815738	0
O8	0	0.707578	0	O8	0.5	0.707578	0
O9	0	0.8058	0.5	O9	0.5	0.8058	0.5
O10	0	0.893898	0	O10	0.5	0.893898	0
K2	0.5	0.5	0.5	K2	0	0.5	0.5
Mo4	0.5	0.684262	0	Mo4	0	0.684262	0
O12	0.5	0.792422	0	O12	0	0.792422	0
O13	0.5	0.6942	0.5	O13	0	0.6942	0.5
O14	0.5	0.606102	0	O14	0	0.606102	0

UNIT III				UNIT IV			
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Mo1	0	0.184262	0	Mo1	0.5	0.184262	0
O1	0	0.292422	0	O1	0.5	0.292422	0
O2	0	0.1942	0.5	O2	0.5	0.1942	0.5
O3	0	0.106102	0	O3	0.5	0.106102	0
K1	0	0	0.5	K1	0.5	0	0.5
Mo2	0.5	0.315738	0	Mo2	0	0.315738	0
O5	0.5	0.207578	0	O5	0	0.207578	0
O6	0.5	0.3058	0.5	O6	0	0.3058	0.5
O7	0.5	0.393898	0	O7	0	0.393898	0
Mo3	0	0.815738	0	Mo3	0.5	0.815738	0
O8	0	0.707578	0	O8	0.5	0.707578	0
O9	0	0.8058	0.5	O9	0.5	0.8058	0.5
O10	0	0.893898	0	O10	0.5	0.893898	0
K2	0	0.5	0	K2	0.5	0.5	0
Mo4	0.5	0.684262	0	Mo4	0	0.684262	0
O12	0.5	0.792422	0	O12	0	0.792422	0
O13	0.5	0.6942	0.5	O13	0	0.6942	0.5
O14	0.5	0.606102	0	O14	0	0.606102	0

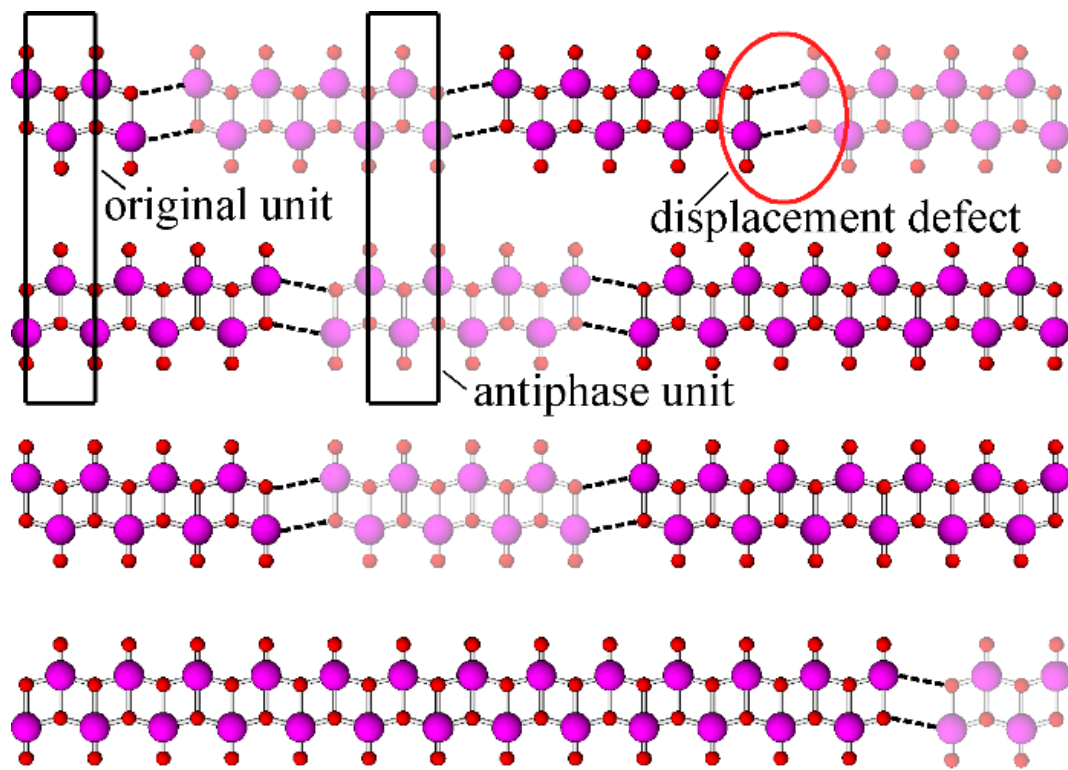


図 5-14. 2次元長範囲規則構造のモデル図

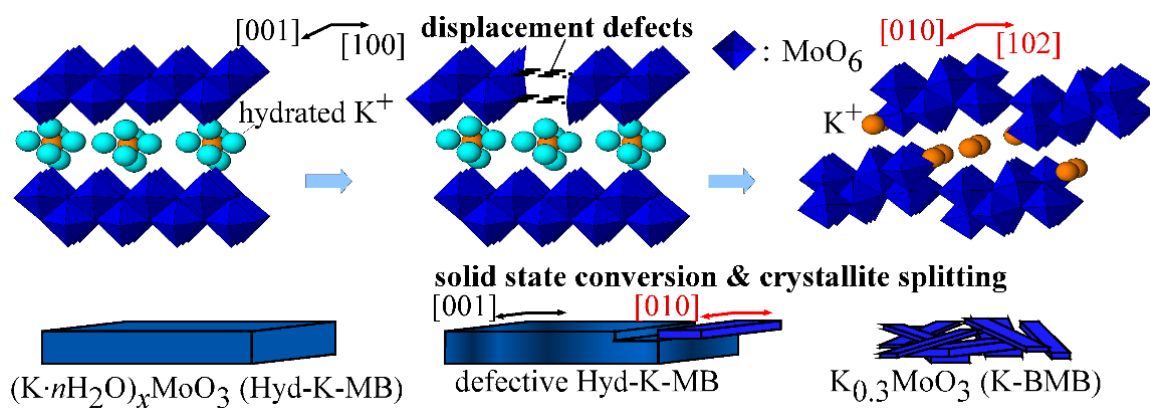


図 5-15. $[K \cdot nH_2O]_x MoO_3$ から $K_{0.3} MoO_3$ への構造転換メカニズムの模式図

第 6 章

総括

本研究では、機能性無機材料の目的意識的な構造・組成の制御を可能にする合成法の開発を目指し、水熱条件という特異な環境下で溶け残った固相の起こす低温構造転換反応に注目し、その反応プロセス・メカニズムの解明と応用の研究を行った。

第 1 章では機能性無機材料の合成法として低温合成反応を利用する意義、そして、水熱条件下にある水の特異性とその水熱条件下という特異な環境下で溶け残った固相を利用する意義について述べた。また、研究対象についてその研究意義とこれまでになされている研究を簡潔に述べ、水熱条件下で起こる低温構造転換反応の重要性と研究の目的を示した。

第 2 章、第 3 章では本研究で共通して用いた実験装置・測定方法及び本研究での議論に必要な基礎知識について簡潔に述べた。

第 4 章では水熱条件下での固相を利用することによる生成条件の著しい緩和の例としてコバルト・ニッケルモリブデン酸塩の水化物から高圧相への構造転換反応の反応プロセス・メカニズムについて議論し、その反応プロセスが原子配置の類似した水化物の結晶面へのヘテロエピタキシャル析出による高圧相の核生成とそれに続く高圧相のホモエピタキシャル析出による核成長である可能性が非常に高いことを明らかにした。

第 5 章では水熱条件下で特異的に起こる水和アルカリ金属モリブデンブロンズからアルカリ金属ブルーモリブデンブロンズへの固相の構造転換とそれに伴う構造転換前後の結晶構造の違いによるナノメートルサイズへの結晶の剥離・細片化の反応メカニズムについて議論し、これが水熱処理の過程での固相中の原子配置のずれを伴うディスオーダー構造の蓄積に起因することを明らかにした。また、その反応を利用し擬一次元の電気伝導鎖方向へ伸長したブルーモリブデンブロンズ・ナノリボンの調製に成功した。

以上のように、本研究では水熱条件という特異な環境下での固相の起こす構造転換反応について、固相の表面を利用したヘテロエピタキシャル析出と固相中でのディスオーダーの蓄積に起因する固相の構造転換という異なる 2 種類の反応プロセスを明らかにした。また、後者の構造転換前後の結晶構造の違いによる結晶の剥離・細片化を利用したナノリボンの調製に成功した。

無機化合物の中には、未発見の構造を持つ化合物や生成しないとされている多形など一般的に知られている合成法では達成されていない化合物が数多くあり、また、それらは新たな機能を持った無機材料となる可能性がある。水熱条件下という特異な環境と敢えてその特異な環境下で溶け残っている固相に注目し、水熱条件下での固相の起こす反応を体系的に調べることで、固相の情報（組成・構造）を利用した生成物の合理的な設

計・合成が可能になると考える。本研究では、そのような数多くある水熱条件下での固相反応の極一部ではあるが、反応プロセス・メカニズムを明らかにし、その応用を検討した。本研究が発展し、それにより無機材料の合理的な設計・合成や新たな機能発現に繋がることを望む。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり，神戸大学理学部化学科準教授 枝 和男 先生に多大なご指導を賜りました．ここに厚く御礼申し上げます．知識的にも技術的にも未熟な私に諦めずに根気強くご指導いただき，心より深く感謝致します．また，電気抵抗測定に際しては，神戸大学理学部化学科準教授 高橋 一志 先生に，磁化率測定に際しては，神戸大学理学部物理学教授 太田 仁 先生ならびに神戸大学研究基盤センター 櫻井 敬博 先生に，透過型電子顕微鏡の使用に際しては，神戸大学理学部惑星学科講師 瀬戸 雄介 先生に多大なるご助力を賜りました．心より御礼申し上げます．

また，本研究を始めてから現在に至るまで，様々な形で支えて下さった神戸大学理学部化学科枝研究室の皆様に深く感謝致します．

最後に，家庭で見守り続けて下さっている親愛なる両親に心より深く感謝致します．