

Vol. 2003

セラミックス基盤工学研究センター年報



Annual Report of
the Ceramics Research Laboratory
Nagoya Institute of Technology

名古屋工業大学
セラミックス基盤工学研究センター

セラミックス基盤工学研究センター年報
VOL. 3
2003

名古屋工業大学
セラミックス基盤工学研究センター

目 次

〈解説〉

先端材料の研究以前—工学倫理の制約について—	小澤正邦	1
高機能材料作製のための粒子精密設計	藤 正督・高橋 実	5
Liはどのように固体中を移動するのか？—リチウムマンガンスピネルの場合—	石沢伸夫・立石賢司	15
粉末 X 線回折ピーク形状における有限な結晶粒サイズの効果	井田 隆	23

〈総説〉

セラミックス製品のLCA解析評価と低環境負荷プロセスの開発	蔵島吉彦	37
-------------------------------	------	----

〈論文〉

薄鋼板上の塗装膜の内部摩擦測定	鈴木直樹, 風岡 修, 松井秀智 佐藤市周, 小澤正邦, 鈴木 傑	47
珪化木の模倣によるTiC 化木の作製	水谷 守・木下 昇・太田敏孝	51

〈研究業績〉		57
--------	--	----

〈セラミックス基盤工学研究センターニュース〉		68
------------------------	--	----

Contents

〈Review〉	
Before a study of new materials - Limitation of engineering ethics	Masakuni Ozawa 1
A Precise Surface Design of Particle to Prepare the High-performance Materials	Masayoshi FUJI and Minoru TAKAHASHI 5
How does Li migrate in solid?- A case study for lithium manganese spinel	Nobuo Ishizawa and Kenji Tateishi 15
Effects of Finite Crystallite Size on Powder Diffraction Peak Profiles	Takashi IDA 23
Life Cycle Assessment (LCA) Study of Ceramic Products And Development of Green (Reducing the Environmental Impact) Processes	Yoshihiko Kurashima 37
〈Paper〉	
Internal Friction of Painted Film on Thin Steel Sheet	Naoki Suzuki, Osamu Kazaoka, Hidetomo Matsui, Isshuu Sato, Masakuni Ozawa, Suguru Suzuki 47
Preparation of TiC ceramic by mimicking silicified wood	Mamoru Mizutani, Noboru Kinoshita and Toshitaka OTA 51
〈Research Activities〉	57
〈CRL News〉	68

先端材料の研究以前 —工学倫理の制約について—

小澤正邦

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

Before a study of new materials — Limitation by engineering ethics —

Masakuni Ozawa

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071, Japan

Engineering ethic is now a question, giving some limitation about research, before starting a study of advanced technology in any field. In a research of new materials, environmental ethics, which is one of the engineering ethics, should directly affect the selection of materials, the research target and a theme of a study that can influence coming results and developed products toward citizen society. However, we have no tool to judge whether the handling technology can affect, in the future, well or not to wide spread spectra for citizens' lives and the globe at a starting point of a study. In the limited region of his major about materials, the engineer must determine the possibility concerning about environmental ethics. However, the self-standing technological development, with cross-discipline situation, make his decision difficult if a study is truly novel. Researchers about "applied engineering ethics" are required to give some resolution tool to his situation if possible as well as they ask an individual question on ethics.

1 研究テーマと自由

近年なにかと多くの制約の中で仕事をする必要に迫られるといっても、科学技術の開発・研究の仕事では、いまだになにかしらの自由度が保証されている。これは、研究者・技術者にとって、いわば仕事と生きがいにつながることもあり、また、日頃の仕事の喜びともなっている。技術者は、投資トレーダーのように、個人の判断による高収入の機会にはまだまだ恵まれない。青色ダイオードの発明に対する中村修二博士の成果対価が問題となっているが、地裁の200億円判決は、たぶん史上はじめての、個人によるパテントエンジニアリングドリームであろう。

ふつう、この技術の仕事では、自然法則にかなった様々な装置や物質を扱う。その技術の新規性や発展の見通しなどが、まず、技術者個人の独創に委ねられている点が最大の魅力である。その魅力あるプロセスのはじめには、研究テーマの選択という段階がある。テーマを選ぶ資質

は技術者・研究者として大切であり、みずからの見識を示す第一歩である。しかし、実際の仕事では、いろいろな角度から、選択に条件（コストなど）が付けられることが多く、技術者の悩みの種であり、逆に、飛躍の元でもある。

さて、副題に記した「工学倫理」の問題は、近年、大きく取り上げられるようになった。いわば、聖域であった研究者、科学技術者の誠実さの信仰が崩れてきたからである。研究者が、科学と技術の進歩に誠実に貢献するというイメージを悪用して、いわば利権を悪用した犯罪まがいの行為がクローズアップされるようになったというわけだが、工学倫理といった場合、個人の判断による技術の社会的影響に対する抑制の意味合いが強い。不誠実をあらわす決定的な事件は、チャレンジャーの事故であった。幹部による技術欠陥の隠蔽が最大の事故原因だったことが、同じ会社の開発担当の技術責任者の証言で明らかになったことによる。シール材の危険性を指摘したにもかかわらず、幹部の判断でNASAへの報告が握りつ

ぶされた。米国では、JABEEの関連で、工学倫理の教育が、プロフェッショナルエンジニアの要件とされている。

工学倫理の問題が重視されるようになったもうひとつの背景には、これが工学教育の制度上からは制約できない、個人の人格に係り、そこから派生する問題であるということがある。「倫理をもたない工学者」は、逆に、研究や技術開発の魅力をも剥ぐ役割をしているとさえいわれている。

さて、悪さをはたらく、というような倫理の問題は、まさに個人的な問題で、新たに議論するまでもない。ここでは、先端材料の研究開発にかかわる自由度の一つ、テーマを選ぶときさえ、工学倫理や環境倫理が、研究者、技術者にかかわるかもしれないということについて、触れてみたい。それぞれの人が、誠実に行動してもなお倫理に反するという問題について、環境倫理の一部を例に応用倫理学者に質問するということが本稿の目的である。

2 研究テーマ、2題 ー環境のためとはいいいながらー

先端材料の研究テーマについて、環境倫理という観点で、次の2つの例をみてみよう。

(1) 高温超伝導酸化物

1988年のノーベル物理学賞は、ベドノルツとミュラーによる酸化物高温超伝導体の発見(1986年)に与えられた。強誘電体の専門家である二人は、研究テーマを超伝導に移し、ランタン-バリウム-銅系酸化物の未知化合物が約30Kで超伝導を示すことを報告した。超伝導が室温付近であられるときわめて実用性が高くなるため、新物質の発見競争が展開され、これまで超伝導に関係なかった研究者も、研究テーマとして取り上げた。高温での超伝導を示す物質の発見は当然注目を浴びる。その後、タリウムや水銀を含む物質が高い温度で超伝導を示すことが発見された。さて、タリウム、水銀はかなりの毒性を示すので、化学的知識なしに扱うことができない。物性物理のテーマが、合成化学的な研究者の発想と協力でなされていることも多くなった。さて、こういう物質を、応用を目指した工学で、研究すべきかどうか。物理学者でない、環境のための材料研究を研究テーマとしているものにとっては、おもしろいけどいいかな、と思わせるテーマである。タリウム、水銀含有電線が、空中に張り巡らされた都市には住めないだろう。超伝導の素人は、特定元素を使用する物性研究競争から、研究テーマ選択の段階でリタイヤせざるをえない。もちろん、飛躍的な高性能の物質を見つけたらノーベル賞をもらえるかもしれないし、それなりの研究評価が待っているかもしれないのだが。

(2) 光を電気に、熱を電気に ーエネルギー変換材料ー

地球温暖化は二酸化炭素の大量放出によって引き起こされるとされる、すなわち化石エネルギーの過剰な使用

が原因である。したがって、エネルギー効率の低い石油消費システムをいかに高効率システムに代えるかが今後の課題となる。これには、燃料電池や太陽光発電、熱電変換などの新しい物理化学的エネルギー変換材料が期待されている。

熱電素子の鉛合金、テルルなどの有害元素で構成された素材が、高性能を示すことが知られている。効率向上、材料合成や素子化プロセス等の課題があり、環境問題解決を背景にした材料研究として研究論文になるのである。しかし、地球温暖化防止のため、エンジンの周りにこういう元素を貼り付けて、市中を走り回るのは、なんとなく嫌である。

太陽電池用材料としてセラミックスのカドミニウム系材料が研究されたことがある。シリコン以外の材料としては高効率で、管理された状況で使用すればよいということだが、これも企業研究として、実用化直前で休止した例がある。

こころの倫理は、その人が心の中で反芻して、やがて生涯を終えるまでの人格の美醜の問題であるが、工学倫理で重要なのは、それが外に出て、無いほうがよかった物質や装置や(まさかの)工学者を作ってしまう場合があるという実際のな迷惑につながることにある。

環境倫理に即していえば、いまや、個々の研究者が、環境を汚染したり悪化させる可能性に無関心であることは難しく、このテーマは大丈夫かどうか自問することは大切だ、という点では同意を得られるだろう。ところが、これを考えるには、当然、技術者の視野の広さが前提になり、そしてある程度は、専門化たる個人の見識(倫理)によってなされるものの、結局、テーマ選定の段階で除外されたり実行したりする場合にははっきりした基準があるわけではない。さらに、それだけにとどまらず、技術そのものもつ構造にも依存する。科学技術の進歩の論理と、個人を超えた倫理の問題が絡んでしまう。

3 環境倫理の基準

加藤尚武は環境倫理、技術倫理の問題を集約して一般向けにわかりやすく紹介している⁽¹⁾⁽²⁾。彼があげた環境倫理の原理のうち、「地球と生態系の有限性」について考え、環境のための材料研究のテーマにあわせて議論を続ける。

小さな仮想的な素子開発をめざして材料物性の基礎を扱っているとき、生態系に対してその研究が脅威になるという結論にはすぐにいたらない。つまり、少量の毒物が管理された実験室などで扱われ、その目的が物理上の原理や物質合成であった場合(上記、超伝導材料の例(1))、それらの研究は純粋な知的領域の拡大としての科学の栄誉ある行為に属するのである。一方、実際の利用を目指し、原理追求をこえて工業生産され、普及させることが前提に研究がなされている場合、製品の安全性ははじめから問題になる(上記、例(2))。環境によいエネルギーシス

テムのための材料研究なのに、環境や健康に有毒な物質を利用するのはどうかと、一研究者としても、考え込んでしまおう。

一般の人がもつ環境への関心からみると、健康への影響と自然保護の価値の二つの面が焦点になる⁽³⁾⁽⁴⁾。また、自然に対して利用する価値を追求するか、本然的な自然の価値を想定するかによって、功利的な問題か、環境倫理の問題かに分かれてくる。多く人の関心は、まずは自分や子供の健康維持であり、健康のための清浄基準として自然を保全することに関心があるだろう。つまり、どの地域の生態系か、生態系がどれくらい大ききで、有害物質の使用量、発生量はいかほどならよいかか問題になる。

さらに、少し問題の範囲を広げると、地球温暖化防止の議論が視野に入ってくる。環境によい材料をつくるのに、有機物を大量に燃やして二酸化炭素を発生させる製造法は、目的と矛盾しないかどうか。これは、工学上からは、製品の二酸化炭素発生に関するライフサイクルアセスメントの問題としてもとらえることもできる。一方、環境倫理の基準に照らして、考慮の対象にすることができるはずである。

実は、環境倫理の大きな枠組みである地球とその有限性は、一人一人の体験的判断になかなか入ってこない。どこに基準をとるかが、工学の問題のように定まらないのである。環境と技術の関係の考察で、基準も、アルゴリズムも定まってもいまいとすれば、あいまいなまま開発技術者一人一人に過度の責任が、倫理的に科されてしまう。これが、個々の技術者のおかれた現状である。

4 技術的行為の拡大

科学技術の側からみると、技術はその特質として、有効で優れた技術ほど、よく自発的に拡大する、という現象をとまなう。工学が倫理の問題の対象となってきた背景には、科学技術が自律的に発展してしまい、あるいは自然に還らない所まで進んでいる現象があるのである⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。テレビ番組でコンピューター開発史がおぼろげにわかったところで、中高年に今このテクノストレス状況が納得できるわけではない。もちろん、当然のようにその環境の中に育つ人もいて、それぞれの目に科学技術の自律的ともいえる発展が迫ってくるだけである。知らない間にそこで使う材料開発が仕事になったりする。

心情的な科学技術否定の源には、自分が技術という道具の主人になれない（のにならねばならぬ）もどかしさがある。同じことは、実は科学技術の担い手、技術者自身にも起こるかもしれない。あるいはすでにおこっている。一昔前に聞かれた、謙遜、満足、驚きの入り混じった開発者自身のコメント「こんなになるとはおもいませんでした」には、そんな状況がよく表れている。

材料研究の例では、開発行為の拡大がまずは技術の範囲内で、それが組み込まれるシステムとの葛藤の形であ

られる。材料の研究を、それ自身を組み込んでいたシステムの機能にまで拡張したとき、想定される材料分野の課題の一つが、インテリジェントマテリアルである⁽⁸⁾。この場合、開発行為の拡大をたどることによって工学のテーマ自身に新しい視野が開かれる。つまり、装置がいらす、その塊が、複雑な回路や判断をする材料を開発すればいいというテーマである。

一方、倫理学の視点は、将来の工学あるいは技術が、そういう技術領域の範囲を超えて、行為の拡大を遂げるような機会が、具体的に有効であってほしい。いわば、工学の外にあって内に影響する。

地球を基準とするような問題に、一人の技術者が、それと同じ大きさで自らのテーマを設定することは、現在のところ非常に難しい。仮に対象を限定しても、環境倫理が十分に適用される条件として、今度は、技術開発行為の拡大範囲をどう設定するかが問題になってくる。どこまで行為の拡大の詳細を整理し、技術の利用が予想できるのか、また自律発展する技術に開発者自身がいかほど関与できるかによって、問題の答えが変わってきてしまう。行為の拡大の第一歩である研究テーマの選択に対しては、その拡大の先が完全にわかるわけではなく、ほとんど素手で「良識」をもって立ち会わなければいけない、というのが、技術者の置かれた現状であるのだ。

5 プロフェッショナルエンジニアと倫理 一応用倫理学者に望むこと一

先であげたような、超伝導、熱電変換素子のテーマ選択の例はむしろ単純な方である。いまや、対象となる環境の範囲も拡大し、技術も技術者の手を離れて拡大してゆく。

技術者には、問題を限定的に正確にとらえて、ある範囲で正しく責任を果たそうという特長がある。これは一種の倫理観でもあり、プロフェッソナリズムともいべきもので、冒頭に述べた職業上の楽しさもここに由来する。工学から見れば、地球環境の問題は、このプロフェッソナリズムの拡大を、相対的に小さくなった地球に向って発揮する、しなければならなくなったという要請である。

システムを先端材料で置き換えようとする材料工学のアプローチで環境保全解決に向って進めるかどうかといえば、これはある程度まで環境問題への責任ある処し方を導くはずである。そのような試みは、技術の自律的発展という利点をよく活かした工学自身の方法である。

一方で、環境倫理（工学倫理）の役割は、テーマを設定しようとしている現場、個人のプロフェッソナリズム発揮の場面において、それらの内面から、発揮されるようなロジックを用意するというものはずだが。今のところ、開発が成功しそうか、あるいはした時点で、すなわち行為の拡大が組織の行動としておこった結果を受けて、環境や倫理観からの制約がようやく外から課せら

れるというのが現状である。

研究者が、自らの研究テーマを、着手以前に倫理性の角度から判断することは、現状ではなかなか難しい。せいぜい、専門分野での誠実さを維持し、自己規制するのに精一杯である。これから、研究テーマの発想という技術の鍵となる場面に、倫理学の方法はどれだけ説得力をもって入り込めるか、またどんな具体的な示唆を与えてくれるのか。それは、環境倫理や工学倫理が、科学技術の自律性の内部にどれほど影響しうるかを試す一つの角度でもあろう。技術研究に努力している多くの人にとって、こころの奥に響くような、これからの応用倫理学の研究や提言が期待される。

(本稿は、「工学倫理の条件」(晃洋書房, 2002) 所収, 拙稿「工学側からの提言⑤先端材料の研究をめぐって」に加筆改訂したものである。)

参考文献

- (1) 加藤尚武「環境倫理学のすすめ」(丸善 1991)
- (2) 加藤尚武「価値観と科学/技術」(岩波書店 2001)
- (3) 日本技術士会訳編「科学技術者の倫理」(丸善 1998)
- (4) 日本技術士会訳編「環境と科学技術者の倫理」(丸善 2000)
- (5) 坂本賢三「先端技術のゆくえ」(岩波書店 1987)
- (6) C.ウイトベック著, 札野順・飯野弘之訳「技術倫理 I」(みすず書房 2000)
- (7) C.カストリアデイス著 宇京頼三訳 「細分化された世界<迷宮の岐路Ⅲ>」(法政大学出版会 1995)
- (8) 柳田博明「次世代素材インテリジェントマテリアル」(講談社 1993)

高機能材料作製のための粒子精密設計

藤 正督・高橋 実

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29A Precise Surface Design of Particle to Prepare
the High-performance Materials

Masayoshi FUJI and Minoru TAKAHASHI

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071, Japan

A material that does not have flowability at temperatures below its melting point can exist as a solid in various shapes. The significant feature is degree of the unsaturation of the chemical bond to which the internal structure terminates when the surface of the solid is observed at microscopic scale. It is not possible to be diffused because the activation energy of the surface diffusivity is generally high when the adjacent potential energy is different by atoms, ions or molecules which compose the surface. Therefore, a feature of the solid surface is that it is not able to produce a uniform energy like the liquid surface. Various characteristics of a solid surface are strongly influenced by these two features. On the other hand, the population of an atom, ion, and molecule which compose the fine particle surface becomes more than that of inside. In this case, a lot of peculiar characteristics begin to appear to fine particles. Especially, the property concerning handling the powder and the quantum chemistry characteristic strongly begins to depend on the character of the particulate surface. Therefore, it is important technology how we know the characters of the particle surface and to control them. They are the major technologies in all fields where the powder is used. Moreover, a precise surface design based on the quantitative characterization of particle surface to prepare the high performance material is being paid attention in recent year. In this paper, the knowledge and the methods for preparing the precise particle surface which had aimed physical properties are introduced.

1. はじめに

粒子表面の性質をコントロールすることは、その工業的重要性から各種分野で試みられている。そして、材料の性能や機能性の向上に多大な貢献を果たしてきた。顔料、充填材などの表面改質機能化については、その研究開発の歴史は長い。近年においては薬剤¹⁾、化粧品²⁾、電子材料³⁾、環境工学⁴⁾、生命工学⁵⁾など、更に多くの分野でその成果が見られるようになってきた。

昨今話題のナノスケールの粒子（ナノ粒子）において、粒子を構成する原子のポピュレーションを考えると、粒子内部に比べ粒子表面に存在する原子が多くなる。この場合、微粒子特有の多くの性質があらわれるようになる^{6,7)}。とりわけ粉体のハンドリングに関する特性は粒子表面の性質に強く依存するようになる⁸⁾。したがって、

粒子表面の性質を如何にコントロールできるかが高性能なナノ粒子の実用化に向けたキーテクノロジーとなる。

以上のように粒子表面の性質をコントロールすることは、今も昔も粉体を取り扱う技術者や研究者の大きな課題の一つである。しかしながら、一般に粒子表面は組成的にも、また幾何学的にも不均一であるために、表面状態の精密分析が困難で、それゆえ各種表面処理に基づく物性変化、機能発現の定量的評価が困難である。したがって、実際の表面処理は経験的に行なわれている場合が非常に多いのが現状である。

近年の高性能材料創製の要請を背景に、粒子表面のミクロ物性とマクロ物性との間の定量的評価にもとづく緻密な粒子の表面設計が注目されつつある。ここでは、目的に合致した物性を有する粒子表面を創製する為に必要な粒子表面に関する知識および表面設計法に基づく粒子

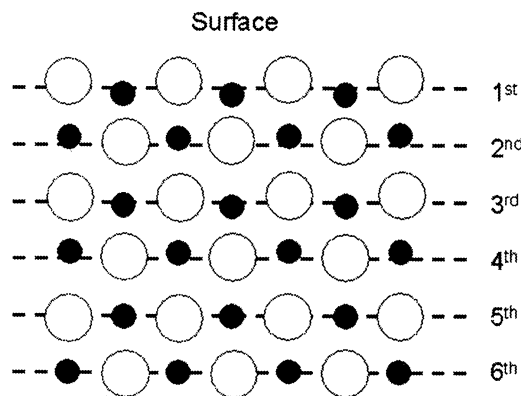
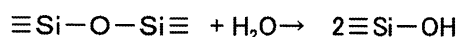


Fig. 1 Physical relaxation model for (100) face of alkali halide. Opened circle is anion. Closed circle is cation. Dotted line indicates the position of inner crystal lattice.

Silicon oxide surface



Silicon nitride Surface

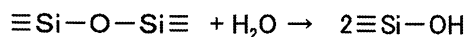
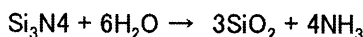


Fig. 2 Chemical relaxation of oxide and nitride.

表面機能化の事例について紹介することにする。

2. 粒子表面

ミクロ的に眺めた固体表面の特徴の一つは、結合の連続性が切断され不飽和な状態である。また、固体表面を構成している原子、イオン、分子のポテンシャルエネルギーが隣接同士の間で違っていても、表面拡散の活性化エネルギーが一般に高いので拡散できず、液体表面のように表面の均一化がはかれない点も大きな特徴である。実際の粒子表面は、これらの高エネルギー状態は物理的緩和、化学的緩和現象で抑制されている。

物理的緩和現象に関しては、G.C.Bensonらのハロゲン化アルカリに関する研究が有名である⁹⁾。Fig.1にハロゲン化アルカリの物理的緩和の概念図を示す。第一層の陰イオンは周りの陽イオンにより分極され、その結果、内部の格子間隔から予想される配置より外側へ移動している。逆に陽イオンは内側へ変位し、電気二重層が形成され安定化している。塩化ナトリウム結晶の場合、(100)面の第一層と第二層の陽陰イオンの平均位置は、内部結晶格子の間隔に比べて3%程度圧縮されている。また、この格子間隔の異常性は、表面から第5まで及んでいる。

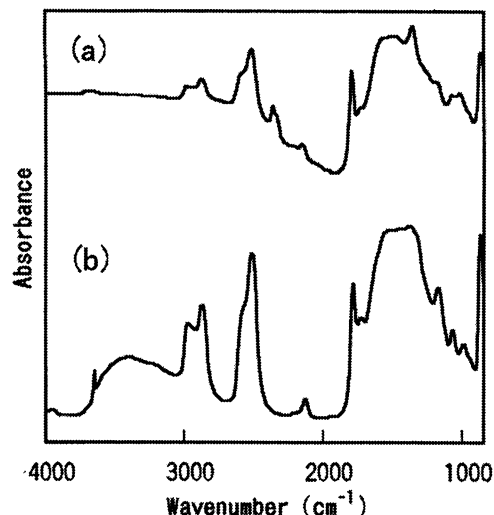


Fig. 3 IR spectra of (a) heavy and (b) colloidal calcium carbonate.

これは表面の不連続性で生じた過剰エネルギーを緩和するために起こる。しかしながら、当然バルクと同様のレベルまでエネルギーが低下することはない。その為、表面層の融点がバルクに比較して低いなど、特徴的な性質を示すのである。ナノ粒子の構造は、このような物理的緩和層の存在が顕著な状態であると、見方を変えたと考えられる。蛍光波長の異常性など量子サイズ効果は表面化学的立場から見れば、物理的緩和現象の特別な場合であるとも理解できる。

一方、多くの物質の表面では化学的緩和現象が起きている。シリカなど多くの無機酸化物の表面が、Fig.2のように大気中の水分と反応し表面水酸基を生成することは良く知られている¹⁰⁾。非酸化物表面でも酸化および酸化後の表面に水酸基が生成することがある¹¹⁾。表面の機能化においてはこれらの現象の有無や程度をしっかりと把握することが重要となる。さらに、水酸基が生成した表面上には多くの場合、雰囲気湿度に対応した量の物理吸着水が吸着する。これらの存在量もまた、精密設計に基づく表面機能化において重要である。

上記で述べた物理緩和、化学緩和および吸着物質の状態と程度は粒子の作製方法や粒子作製後の熱履歴や湿度などの環境要因により影響される。そして、粒子表面は多様かつ鋭敏な性質となる。

粒子表面は以上の様な固体表面の状態が極端に強調された場である。そのため粉体物性は化学組成、結晶構造、粒子径、粒子形状の情報のみから一義的決定できない。したがって粒子表面に関する情報を十分に把握することが精密設計に基づく粒子機能化の基礎となる。次の章以降は、粒子表面の情報を活用した表面機能化の実例について紹介する。

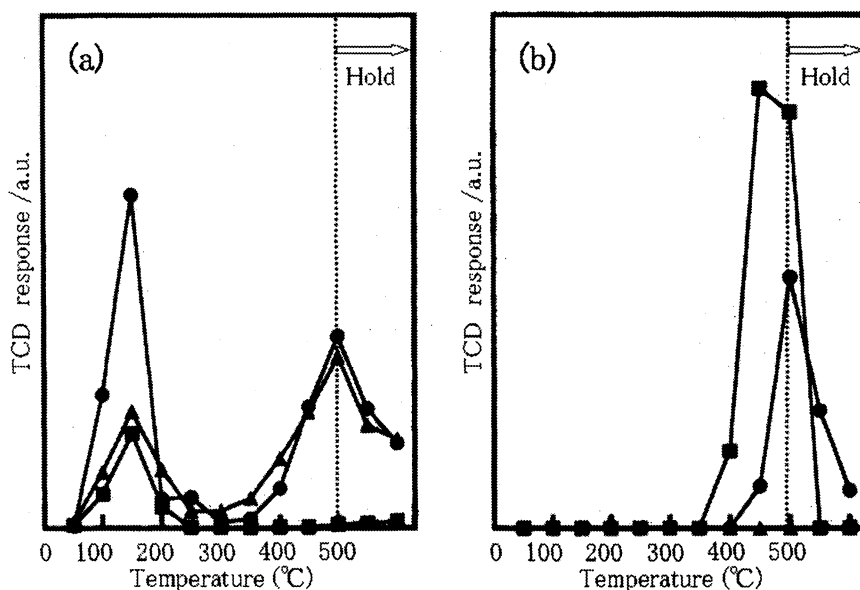


Fig. 4 Desorbed gas analysis with increasing temperature using TPD/GC. (a) CH_3COOH , (b) Decomposed substance.
 ■: Hydrated, ●: Colloidal, ▲: Untreated.

3. 炭酸カルシウム表面とその機能化

各工業分野に広く利用されている炭酸カルシウムには、製法のちがいにより重質炭酸カルシウムと合成炭酸カルシウムがある。前者は天然鉱物である石灰石を粉碎、分級することにより製造されるのに対し、後者は化学的な沈殿反応で製造される。これら重質炭酸カルシウムと合成炭酸カルシウムは、同じカルサイト型の結晶構造であっても、その粉体物性は大きく異なることが多い。これは粒径や粒子形状の差にもよるが、製造方法のちがいによる表面構造や性質のちがいも大きく影響していることが近年明らかとなった^{12,13)}。

Fig.3に重質炭酸カルシウムと合成炭酸カルシウムの一種であるコロイド状炭酸カルシウムに対するIR測定の結果を示す。3500 cm^{-1} 前後の水酸イオンの吸収部に差異が認められる。これは、水酸化カルシウムあるいは炭酸水素カルシウムに近い状態がコロイド状炭酸カルシウム表面に存在しているためである。Fig.4はこれら炭酸カルシウム表面と酢酸の親和性を昇温脱理法で調べた結果である。脱離成分をカラム分離し、その結果を酢酸成分とその他の分解ガス成分に分けてプロットされている。したがって、両者のトータルが全脱離成分である。重質炭酸カルシウムおよびコロイド状炭酸カルシウムいずれも150°Cおよび500°Cにピークトップをもつ脱離が存在する。低温側のピークは物理吸着した酢酸分子の脱離、高温側のピークは化学吸着した酢酸分子の脱離であることが*in-situ* IR測定などから明らかとなっている。これらの脱離ピークは表面積でノーマライズされている。つまり、ピーク強度が各サイトの存在量と考えられる。したがって、コロイド状炭酸カルシウムの化学吸着量が重質炭酸カルシウムのそれよりも多いことがわかる。

炭酸カルシウムがプラスチックのフィラーとして使用される場合、マトリックスとの親和性を改善する為、ステアリン酸などの脂肪酸によって表面改質される。コロイド状炭酸カルシウムが重質炭酸カルシウムにくらべてフィラーとしての性能が高いのは、脂肪酸と炭酸カルシウム間の親和性の高さが関係しているものと思われる。強固に多く吸着することが、分散性の向上と炭酸カルシウム/ステアリン酸/マトリックス界面の安定性向上に関係していることが示唆される。

コロイド状炭酸カルシウムの表面に類似した状態を重質炭酸カルシウムに付与できれば同等のフィラー性能とすることができる。コロイド状炭酸カルシウムに比較して重質炭酸カルシウムの価格は100~1000分の1程度である。安価な方法で重質炭酸カルシウムがコロイド状炭酸カルシウムと同等の性質となれば、市場へのインパクトは高い。上記のコロイド状炭酸カルシウム表面の情報をもとにした重質炭酸カルシウムの高機能化の方法についてつぎに述べる。

コロイド状炭酸カルシウム表面の特徴は水酸化カルシウムあるいは炭酸水素カルシウム類似構造である。すなわち重質炭酸カルシウム表面に水酸イオンを導入する必要がある。表面水酸イオン導入法の一つである加熱水和法の概念をFig.5⁹⁾に示す。加熱水和法は加熱による表面脱炭酸と、その脱炭酸部への水和反応の二段プロセスで構成されている。ポイントは粒子内部からの脱炭酸が起こらない程度の加熱である。本法で作製された水和炭酸カルシウムにたいする酢酸分子の昇温脱離スペクトルが、前述のFig.4に重質炭酸カルシウム、コロイド状炭酸カルシウムの結果と合わせて示されている。重質炭酸カルシウムと加熱水和後の重質炭酸カルシウムの脱離スペクトルを比較すると、加熱水和後のスペクトルには

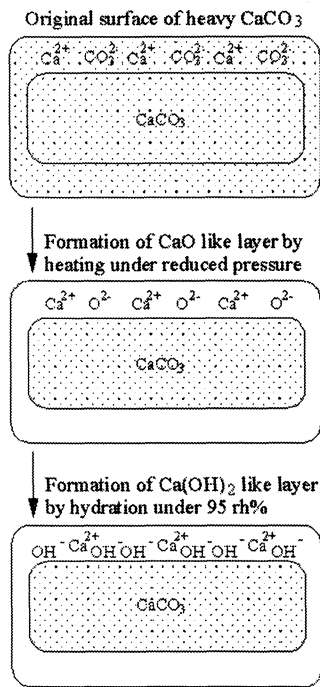


Fig. 5 Process of heat-treatment and hydration to introduce hydroxyl ions onto calcium carbonated surface.

明らかに化学吸着状態の酢酸が多くなっている。その量は、コロイド状炭酸カルシウムの脱離量よりも多い。これはコロイド状炭酸カルシウムの特徴をより強調した状態といえる。したがって、マトリックスへの分散性の向上と炭酸カルシウム/ステアリン酸/マトリックス界面の安定性向上が期待できる。表面物性を僅かに工夫することで高性能を引き出した一例である。

4. シリカ表面とその機能化

4. 1 表面水酸基量の制御

前述した炭酸カルシウムに比較してシリカの表面に関する研究は歴史も長く多数の文献¹⁴⁾ や成書^{15,16)} がある。私の知る限り、シリカの表面水酸基に関する研究は1934年の Hofmann らの報告¹⁷⁾ にはじまる。この表面水酸基は水などの吸着サイト、化学的 surface 改質の基点あるいは水中では表面電位を決定するなど非常に重要な役割を演じる。したがって、この表面水酸基の量やタイプをコントロールすることは精密設計に基づく粒子表面の機能化を考える場合に非常に重要である。

水酸基量の制御法の一つとして減圧加熱処理がある。Young らは、減圧加熱により表面水酸基量が脱水縮合し減少することを報告している¹⁸⁾。また、400℃以下の減圧加熱処理では、脱水によって生成したシロキサンが再水和し水酸基へともどると報告している。一方、400℃以上の加熱では再水和反応が起らず、加熱温度に応じて水酸基量が減少すると報告している。この原因は表面直下の構造が安定化するか否かが関与しているとされている。

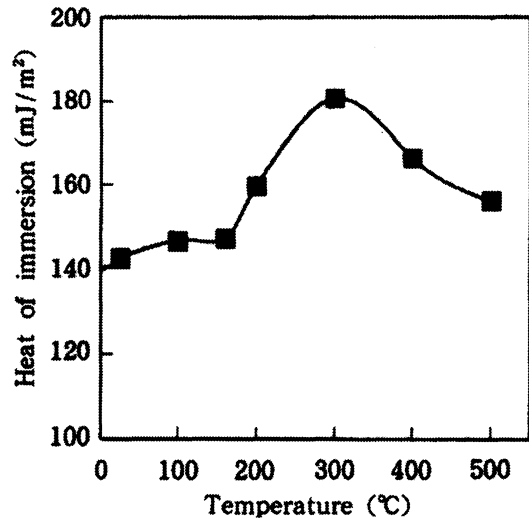


Fig. 6 Variation in the heat of immersion in water for silica powder heat-treated at various temperatures.

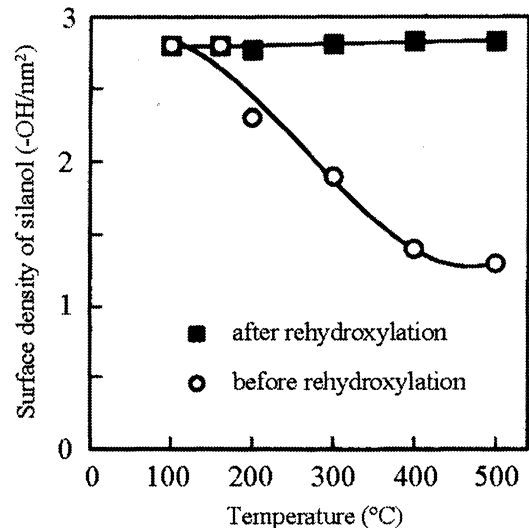


Fig. 7 Surface density of silanol of fine silica powder outgassed at different temperatures and rehydroxylated under saturated water vapor.

同様な系に対し浸漬熱から表面水酸基の加熱減量について検討した報告がある¹⁹⁾。減圧加熱後のシリカに対する浸漬熱測定の結果 Fig.6¹⁹⁾ は300℃前後で浸漬熱の変化が確認されている。しかしながら、グリニヤール試薬法^{20,21)} による水酸基定量結果 Fig.7¹⁹⁾ を見ると、水和前後の水酸基量の変化は認められていない。この結果から考えると、300℃前後のシロキサンの反応性は、加熱温度による構造安定による再水和反応停止というよりも、再水和速度の低下と考える方が妥当であろう。つまり、シリカはアモルファスであるがゆえ、時間のファクターを考えるべきである。したがって、表面状態の把握は、合成から測定までの熱履歴による構造安定化の程度をも考慮しなければならないであろう。つまり、表面の安定性は加熱時間、温度による表面直下の構造安定の度合いと関係していることに注意することが必要である。これら

Table 1 The conditions of hydrothermal treatment

Sample name	Conditions
Original	untreated
IM-1	immersed in water for 4 days at R.T.
IM-2	immersed in water for 3 hrs. at 80°C
IM-3	immersed in H ₂ O ₂ aq. for 3 hrs. at 80°C
IM-4	immersed in NH ₄ OH aq. for 3 hrs. at 80°C
AC-1	steamed for 2hrs. at 120°C under 2atm
AC-2	steamed for 2hrs. at 160°C under 2atm
AC-3	steamed for 2hrs. at 180°C under 2atm
AC-4	steamed for 2hrs. at 244°C under 2atm

IM and AC stand for that the treatments were carried out in various solutions and in autoclave respectively.

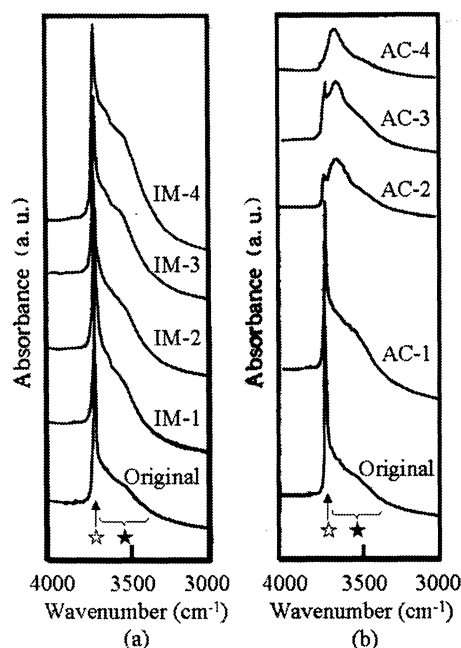


Fig. 8 IR spectra of (a) hydrothermal treated samples in various solutions, (b) hydrothermal treated samples in autoclave.

のことを配慮すれば、表面改質など化学的処理なしに表面水酸基を減少させる方法として、減圧加熱が有効である。

Zhuravlevの報告では、100種のシリカ試料に対する表面水酸基量の平均は4.6個nm⁻²である^{22,23}。個々の水酸基量について見ると、水素炎法などの高温で作製されたシリカは表面水酸基量が少なく、液相法など低温で合成されたシリカは多い傾向があり、定性的に上記の考察を支持する結果である。しかし、実際には合成方法の差はマイクロポアなどの表面幾何学的構造とも関係しており解釈についてはなお議論があるところである。

ここまでは表面水酸基量を減じる方法について述べてきた。次に表面水酸基の増量方法について述べる。表面水酸基量を増加させる為には、シリカ表面のシロキサン結合を切断する必要がある。シロキサン結合を切断する方法としてはアルカリや水蒸気による化学的処理がある²⁴。

各種溶液による浸漬処理およびオートクレーブ表面水

熱処理の条件を Table 1²⁴) にしめす。また、Fig. 8²⁴) に処理前後の IR スペクトル変化を示す。Fig. 8(a) は浸漬処理試料であり、Fig. 8(b) はオートクレーブ処理試料の結果である。IR 測定からは、表面水酸基の強度および種類の変化について考察することができる。図中のオリジナルは未処理試料のスペクトルでもある。Fig. 8(a) から浸漬処理では、全ての試料に共通して、3740cm⁻¹ 付近にフリータイプの水酸基に帰属される鋭いピークが現れている。これに対して3550cm⁻¹ から3650cm⁻¹ の互いに水素結合した水素結合タイプの水酸基に帰属されるブロードなピークは、IM1<IM2<IM3<IM4の順に次第に増加し、アンモニウム水溶液処理試料IM4で最も増大している。一方、Fig. 8(b) のオートクレーブ処理の試料においては、浸漬熱変化と同様に160°C処理を境にピーク形が著しく変化し、鋭いフリータイプ水酸基に代わって水素結合タイプ水酸基のブロードなピークが大きく現れている。

浸漬処理、オートクレーブ処理に共通して、フリータイプ水酸基に代わり水素結合タイプの水酸基が増加している。この結果は、表面水酸基密度が増加したことにより、それまで孤立状態にあった水酸基が互いに水素結合を形成するようになったことを意味する。これに加えて、オートクレーブ処理ではウルトラマイクロポアの生成などにより、水酸基同士の立体的配置が水素結合をとりやすい位置に再配列したものと浸漬熱測定の結果などから考えられている²⁴。

処理前後の表面水酸基量変化を Table 2 に示す。表面水酸基の定量はグリニヤール試薬法^{20,21}) が用いられている。未処理試料では水酸基密度2.6-OH/nm²であったのが、水熱で3時間処理したIM-2では3.7-OH/nm²、160°C、180°Cでオートクレーブ処理した試料ではそれぞれ3.5-OH/nm²、3.6-OH/nm²となった。水酸基量の増加は水熱処理過程で再水和反応が進行したことを示すものである。

以上の様に水熱処理が表面水酸基量増加に効果的であることがわかる。浸漬処理では主に表面シロキサンの再水和反応が進行していると考えられる。一方、オートクレーブ処理では再水和反応に加えて、ウルトラマイクロポアの生成など表面に存在する原子の幾何学的構造や結合状態の再構成が起きていると思われる。目的に合わせて手法を選択する必要がある。

Table 2 Surface silanol density before and after hydrothermal treatment.

Sample name	Silanol density (-OH/nm ²)
Original	2.6
IM-2	3.7
AC-2	3.5
AC-3	3.6

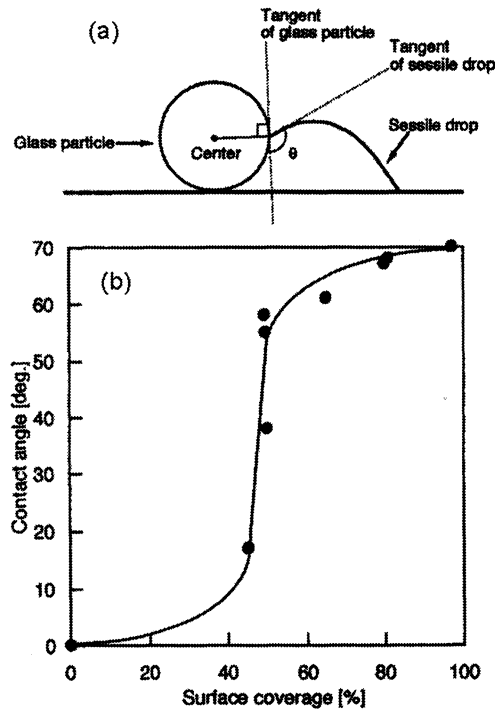


Fig. 9 (a) Contact angle measurement for a glass-bead particle. (b) Relationship between surface coverage and contact angle of water on the modified glass-bead particles. Surface coverage was estimated from surface density of trimethylsilyl group and its molecular cross section 0.55nm^2 .

4. 2 表面改質によるぬれ性制御

粉体の表面改質技術は、粉体に任意の物性や機能をもたせ、理想的な粉体を作製するための技術である。表面改質を効果的に、また精密に行うためには、粒子表面のミクロな改質構造が、表面のぬれ性や分散嗜好性、接触角、溶解性、焼結性等のマクロな表面物性に、どのように関係しているのかを詳細に検討する必要がある。親水・疎水の制御における表面改質においては導入した改質基の大きさ、量、集合状態、表面被覆状態などが分子オーダーでどのように設計されると目的の物性や特性、機能の発現が可能かを明らかにすることが重要である。これには表面改質と物性評価を繰り返すことにより最適な改質法を確立することが必要である。

ここでは、トリメチルクロロシランで改質したガラスビーズの表面性状と濡れ性の関係についてのべる²⁶⁾。種々の程度疎水基(トリメチルシリル基(TMS基): $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$)

を導入したガラスビーズに対する接触角測定の方法とその結果を Fig.9 に示す²⁶⁾。TMS 基による表面被覆率が増すとマクロ濡れ性の指標である接触角が表面被覆率約45%で大きく変化している。これは TMS 基を導入したシリカ微粉体表面の濡れ性が表面被覆率約40%を越えると急激に疎水化される現象²⁶⁾ に似ている。表面被覆率約40%での水蒸気吸着性の変化は、改質基の立体的な障害の為、水分子がシリカ表面上に2次元の水膜を形成できなくなる為起こると推察されている。ガラスビーズの場合でも同様な機構から急激な濡れ性の変化が起こったものと思われる。接触角測定からはミクロ的な水分子の吸着機構は判定できないが、上記のメカニズムでマクロ的な濡れ性が表面被覆率約45%で大きく変化したと予想される。つまり、表面の改質基レベルの構造が試料表面の濡れ性を本質的に支配していることが推測される。この急激なマクロ濡れ性の変化がミクロな目で見た表面構造のどのような変化に対応しているか、種々のデータ^{25,27,28)} に基づく改質表面のモデルから提唱されている。Fig.10²⁶⁾ に断面方向から見たモデルをしめす。Fig.11²⁶⁾ は改質試料表面の被覆構造をシミュレートした結果である。シミュレーションは 100nm^2 の周期境界条件を満たしたユニットセル中へ占有面積 0.55nm^2 の改質基にかさなりを許さない条件で、目的表面被覆率に達するまで行なわれている。

Fig.10 に示すように、TMS 基に対して表面水酸基は1/3程度の高さしかないが、図中Aの様に水1分子が水素結合した場合、TMS 基より、わずかに高くなる。Fig.10からのみ考えると、TMS 基をはさんだ隣の表面水酸基に水素結合した水分子間に相互作用が生じるには、図中Bで示す様に2分子の仲介が必要である。つまり、表面水酸基どうし間に4分子の水が必要となる。これは、TMS 基の直径方向にまたがる場合である。しかし、TMS 基密度が低い場合は、わざわざ遠くの水分子に水素結合する必要はない。Fig.11より、被覆率53%まではTMS 基とTMS 基の間に水分子は容易に入り込むことができ、親水性部分が島状から二次水膜へ発達するが、62%では、入り込めるサイトが非常に少なくなり、島状親水性部分の成長が抑制され二次水膜が完成しにくくなると考えられる。また、接触角測定では、親水性部分がTMS 基の障壁を乗り越え隣の親水性部分とどのくらい相互作用をもてるかが、物性値に大きく影響してくると思われる。このことを考慮して、Fig.10, Fig.11のモデルをみると、被覆率36%、44%までは、わざわざ

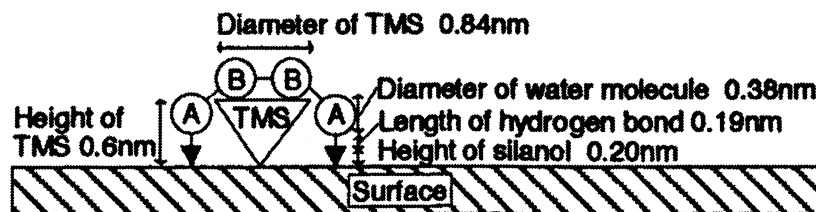


Fig. 10 Cross-sectional model of a modified surface.

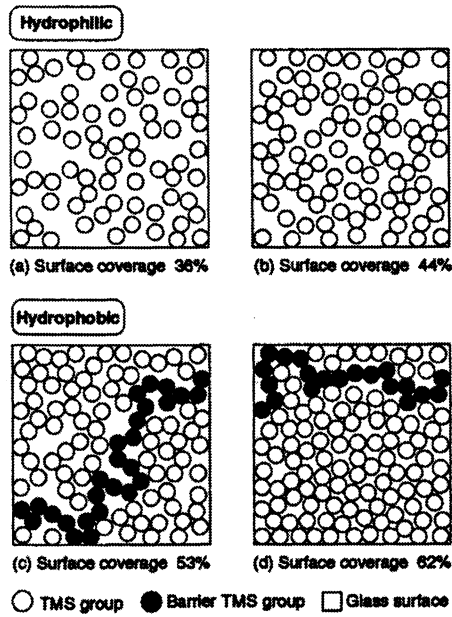


Fig. 11 Typical results of graphical simulation for surface coverage.

TMS基の上を越えること無く隣の表面水酸基と相互作用をもてるが、被覆率53%ではバリアとなるTMS基の連続構造が生成するために、これが難しくなっている。まして、被覆率62%では島状親水性部分すら存在しにくく、相互作用を持つことが非常に困難で有ると考えられる。

以上のことから考えると、被覆率44~53%が、水1分子ないしは2分子で隣の親水性部分と相互作用がもてる限界であり、親水性表面と疎水性表面の境界であると思われる。

ここでは紙面の都合上マクロ的濡れのミクロ的疎水化機構をモデルより説明したが、ミクロ的な疎水化機構の実験的な検証は関連の文献^{25,29,30)}を参照いただきたい。また、ここではトリメチルシリル基の系をしめしたが、直鎖状の疎水基を導入した場合の疎水化メカニズムも基本的には改質基の表面密度、改質基による表面被覆効果と改質基の高さの効果で決定される。ただし、改質基密度による改質基のコンフォメーション変化などが生じる為、若干挙動は複雑となる^{31~34)}。また、被覆構造の定量方法に関しては本誌解説³⁵⁾に示したので、詳しくはご参照いただきたい。

5. 化学的表面改質による光触媒化

5.1 Ti/シリカ系

今日、アナターゼ型TiO₂は高温高圧など過酷な条件を必要とせず、太陽光や照明光によって有害物質を分解できる最も代表的な光触媒として様々な分野で応用が期待されている³⁶⁾。特に環境問題への適用が強く望まれており、有機汚染物質の分解メカニズム^{37~41)}や高活性光

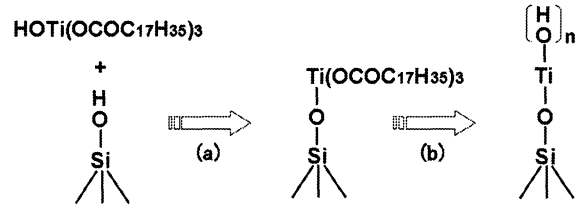


Fig. 12 Photoactive sites introduced onto silica surface. (a) Chemical modification with dehydration, (b) Burn out organic part of modifier and rehydroxylation.

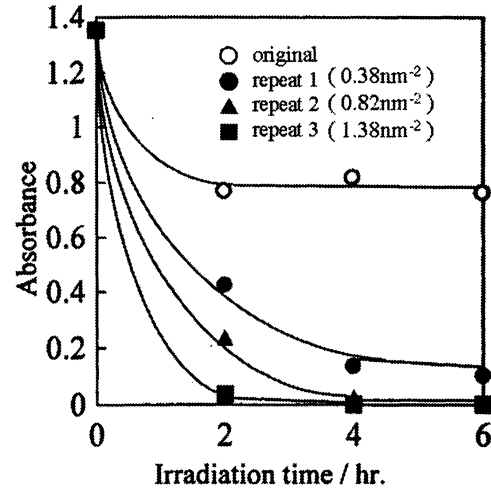


Fig. 13 Degradation of Methylene Blue solution on modified silica.

触媒^{42,43)}の作製に関して多くの報告がなされている。また、高活性光触媒の作製に関して2元金属酸化物の研究は非常に活発である。古くは1985年、KakutaらによりZnS・CdS/SiO₂がその個々の組成の化合物に比べ光触媒活性に優れると報告されている⁴⁴⁾。Andersonらはゾルゲル法で作製したTiO₂/Al₂O₃系光触媒に関する研究において、TiO₂/Al₂O₃比、粒子内でのTiO₂領域サイズさらに吸着能等が光触媒活性に及ぼす影響について報告している⁴⁵⁾。最近ではTiO₂/SiO₂、TiO₂/ZrO₂、TiO₂/WO₃、TiO₂/MoO₃系での調査が行われた^{46~49)}。これらの報告から2元金属酸化物系において光触媒活性の増大が可能であることが示されている。2元金属酸化物の光触媒活性に関してはTiO₂の存在状態や、表面構造が特に重要であり、光触媒能発現に多大な影響を及ぼす。この内容に関して、TiO₂/SiO₂系についてはCVD法⁵⁰⁾、イオン注入法⁵¹⁾、表面改質法⁵²⁾による研究が報告されている。

ここでは化学的表面改質⁵³⁾を利用した、原子レベルでの表面設計によるシリカの光触媒化について紹介する。

Ti導入用の改質剤としてイソプロピルトリイソステアロイルチタネート(CH₃)₂CHO-Ti-(OCOC₁₇H₃₅)₃が用いられている。本改質剤は、疎水性の側鎖有機官能基として3つのステアロイル基、親水性の加水分解性基として1つのイソプロポキシ基(反応基)を持つ。このため改質

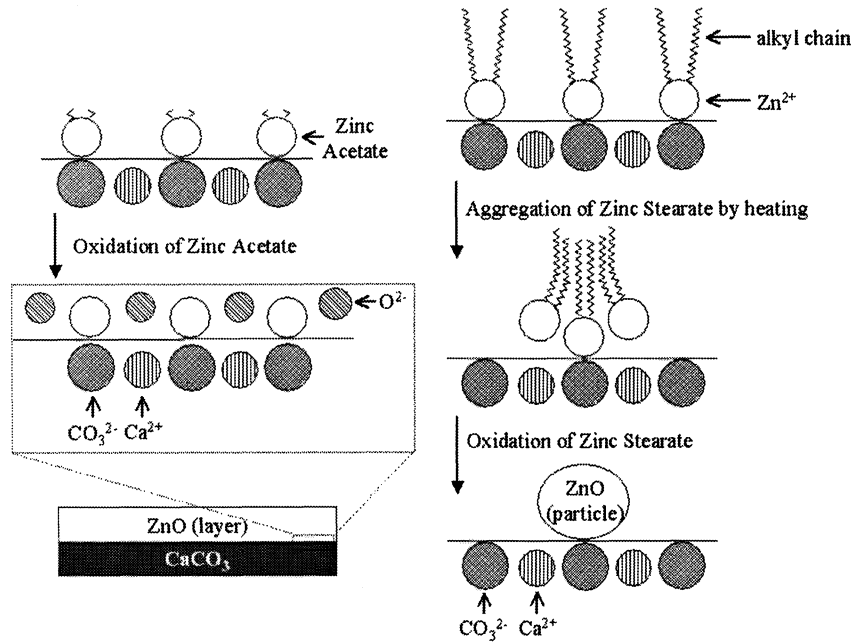


Fig. 14 The model of ZnO-formation process on calcium carbonate surface. (left) modification with zinc acetate, (right) modification with zinc stearate.

剤分子は重合した状態ではなく、必ず単分子で粒子表面に導入でき、かつステアロイル基の立体障害のため、Tiはそれぞれ一定の距離を置き、独立した状態で表面に存在すると考えられる⁵³⁾。Fig.12にTi導入方法の概念図を示す。イソプロポキシ基が加水分解した改質剤が表面水酸基と化学反応を起こす。導入されたステアロイル基を燃焼酸化することにより表面にTiが残存する。以上が化学的表面改質及び有機鎖燃焼酸化を組み合わせた1回の改質工程である。この工程を繰り返すことで表面Ti密度を高くすることが出来る。ただし、二回目以降はTi-O-Ti結合の生成も起こりうる。

本法で作製された光触媒能をメチレンブルー(M. B)の分解能力から評価した結果をFig.13に示す。UV照射源には波長範囲300~400nm(ピーク波長352nm)、6Wのブラックライト2本が用いられている。図中のオリジナル試料は基材に用いたアモルファスシリカである。オリジナルシリカの照射時間に対する吸光度減少はメチレンブルーの吸着によるもので、遮光中でのブランク実験および固体試料を分取すると濃青色へと変化していたことから確認されている。

改質工程一回で 0.38nm^{-2} のTiが表面に導入されている。この試料は一回の工程で作製されたことから、Ti-O-Ti結合は存在しない。酸化工程における加熱条件はわずかに 400°C 、1時間である。したがって表面拡散によるTi-O-Ti生成も起こりえないであろう。しかしながら、明らかなメチレンブルーの分解が認められる。ちなみに分取した試料は無色であることが確認されている。4回改質工程を繰り返した試料のTi表面密度は 1.38nm^{-2} であり、光触媒能が向上している。この試料に関しては

Ti-O-Ti結合生成を否定しきれない。しかしながら、チタニアのバンド構造を十分にとりうる量ではない。また、 1.38nm^{-2} と言う表面密度は改質反応が起きるフリータイプの表面水酸基の表面密度とほぼ同量であることは興味深い。おそらく一回の工程と同様な表面状態でTiが存在するものと考えられる。つまり、 $\equiv\text{Si-O-Ti-(O)}_n(\text{OH})_m(n+m=3)$ サイトの存在により光触媒能が発現したのと考えられる。

アルミナや炭酸カルシウムに対しても同様の研究報告がある^{54,55)}。しかしながら、これらの粒子に対して光触媒能を得るには10回程度の工程を繰り返さなければならない。これは粒子表面にチタニア薄層が生成した後に光触媒能が発現したと考えられる。したがって、シリカの場合とそのメカニズムは決定的に異なる。

シリカはもともとUV透過性が良い。また複雑形状の成形性も非常に良い物質である。これらの成形テクニックとこの表面処理が融合することでUV光を有効に使える光触媒フィルターの作製などが可能となるであろう。

5.2 酸化亜鉛/炭酸カルシウム系

炭酸カルシウムは、日本における埋蔵量が豊富であり非常に安値であること、工業的に非常に幅広く用いられていること、環境に無害であることなど、非常に多くの利点をもつ。炭酸カルシウムに光触媒能を付与することが可能になると、たとえば、炭酸カルシウムがフィルターとして用いられる紙においては消字紙、プラスチックにおいては光分解性プラスチックなどへの応用が期待される。また、易溶解性をもつことから各種工業プロセスへの組み込みも期待できる。その一方で、炭酸カルシウム

は酸や熱に弱いなど非常にデリケートな材料であるため、光触媒化手法には多くの制限が生じる。そこで、炭酸カルシウムの光触媒化には既存の固定化法であるゾルゲル法⁵⁰⁾、CVD法⁵¹⁾などの方法とは異なる、新しい光活性サイト導入法の開発が必要である。また、その際には基材の性質を損なわないよう原子レベルで、最小限の光触媒活性サイト導入が望まれる。ここでは、脂肪酸亜鉛を用いた表面改質法を基礎とする炭酸カルシウムの光触媒化法について紹介する⁵⁰⁾。

炭酸カルシウム表面への光触媒活性導入は、ステアリン酸亜鉛、酢酸亜鉛を用いた液相吸着、および吸着により生成した改質基の有機鎖部分の燃焼酸化(2時間, 350℃)の組み合わせにより行なわれる。この工程をくり返すことにより、試料表面に導入するZn量を制御できる。

脂肪酸亜鉛種(有機鎖長)を変化させることで生成する酸化亜鉛の構造が異なる。ステアリン酸亜鉛を用いた試料では粒状の酸化亜鉛が、酢酸亜鉛を用いた試料では層状の酸化亜鉛がそれぞれ生成する。

Znの定量結果、UV吸収端測定、比表面積測定、XRD測定の結果から、改質剤の有機鎖部の長短で生じる凝集力および表面との親和力の差によってFig.14のようなメカニズムで生成構造の差が生じたのではないかと推察されている。

層状酸化亜鉛は粒状酸化亜鉛に比較して光触媒能に優れている。この原因は酸化亜鉛の有効面積と結晶化度の差であると推定されている。また、試料表面に一層程度の酸化亜鉛を導入することによって、酸化亜鉛と同程度の光触媒能力を持つ炭酸カルシウム試料が作製できている。同様な工程を用いて酸化亜鉛/シリカの量子サイズ効果を示す蛍光体作製についても研究開発されている⁵⁰⁾。

6. おわりに

近年の高性能材料作製の要請を背景に、粒子表面のミクロ物性とマクロ物性との間の定量的評価にもとづく緻密な粒子の表面設計が注目されている。本報では、目的に合致した物性を有する粒子表面を作製する為に必要な固体表面に関する知識および緻密な表面設計に基づく機能的な粒子表面作製に関するいくつかの事例を示した。

粒子表面は多種多様な工業分野と深く関係している。良きにつけ悪しきにつけ、そこで生じる現象には共通の事項が多い。ここで述べたことが少しでも問題解決や新たな発想の源としてお役に立てば幸いである。

参考文献

- 1) For example; M.Otsuka: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **22**, 36 (2001).
- 2) For example; H.Fukui: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **22**, 9 (2001).
- 3) For example; Y.Otsubo: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. **22**, 2 (2001).
- 4) For example: A. K. M. Fung, B. K. W. Chiu and H.W. Lam: Water Research **37**, 1939 (2003).
- 5) For example; Z. Csogor, M. Nacken, M. Sameti, C-M. Lehr and H. Schmidt: Mater. Sci. Engineering **C23**, 93 (2003).
- 6) K. Kawamura: J. Soc. Powder Technol., Jpn **27**, 626 (1990).
- 7) M. Chikazawa and T. Takei: Gypsum & Lime **228**, 255 (1990).
- 8) M. Chikazawa and T. Takei: J. Soc. Powder Technol., Jpn **31**, 342 (1994).
- 9) G.C.Benson and T.A.Clazton: J. Chem., Phys., **48**, 1356 (1968).
- 10) R. K. Iler: "The Chemistry of Silica" (Jhon Wiley & Sons Inc., New York, 1979).
- 11) M. Chikazawa and T. Takei: J. Soc. Powder Technol., Jpn **36**, 205 (1999).
- 12) M. Fuji, H. Kobayashi, T. Takei, T. Watanabe, M. Chikazawa, T. Watanabe and K. Tanabe: J. Soc. Inorg. Mater. Jpn **7**, 13(2000).
- 13) M. Fuji, J. Zhang, T. Takei, T. Watanabe, M. Chikazawa, T. Watanabe and K. Tanabe: J. Soc. Inorg. Mater. Jpn **4**, 330 (1997).
- 14) For example; T. Takei: J. Jpn. Soc, Colour Mater. **69**, 623 (1996).
- 15) E. Papirer: "Adsorption on Silica Surface" (Marcel Dekker, New York, 2000).
- 16) A. P. Legrand: "The surface Properties of Silicas" (Jhon Wiley & Sons Inc., New York, 1998).
- 17) H. Hofmann, K. Endell and D. Wilm: Angrew, Chem., **47**, 539 (1934).
- 18) G. J. Young and T. P. Bursh, J. Colloid Sci. **15**, 361 (1960).
- 19) M. Fuji and M. Chikazawa: J. Soc. Powder Technol. **37**, 19 (2000).
- 20) J. J. Friariat and J. Uytterhoeven: J. Phys. Chem., **66**, 800 (1962).
- 21) H. Naono: Bull. Chem. Soc. Jpn. **48** 1123 (1975).
- 22) L. T.Zhuravlev: Colloids Surfaces **74**, 71 (1993).
- 23) L. T.Zhuravlev: Langmuir **3**, 316 (1987).
- 24) M. Fuji, K. Machida, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: J. Soc. Powder Technol. **35**, 706 (1998).
- 25) M. Fuji, H. Fujimori, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: J. Phys. Chem. B **102**, 10498 (1998).
- 26) M. Fuji, H. Iwata, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: Adv. Powder Technol. **8**, 325 (1997).
- 27) T. T. Wall and D. F. J. Horning: Chem. Phys. **43**, 2079 (1965).

- 28) A. M. Ferrari, P. Ugliengo and A. M. Garrone: *J. Phys. Chem.* **97**, 267. (1993).
- 29) M. Fuji et. al.: *J. Soc. Powder. Technol.* **33**, 740 (1996).
- 30) M. Fuji, H. Iwata, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: *J. Soc. Powder. Technol.* **36**, 528 (1999).
- 31) M. Fuji, K. Machida, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: *Langmuir* **16**, 3281 (2000).
- 32) M. Fuji, S. Ueno, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: *Colloid Poly. Sci.* **278**, 30 (2000).
- 33) M. Fuji, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: *Colloid Surf. A* **154**, 13 (1999).
- 34) M. Fuji, S. Ueno, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa: *Adv. Powder Technol.* **9**, 261 (1998).
- 35) M. Fuji: *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.* **18**, 641 (1998).
- 36) D. F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone: *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1523 (1991).
- 37) C. Chuang, C. Chen and J. Lin: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2439 (1999).
- 38) D. S. Muggli, J. T. McCue and J. L. Falconer: *J. Catal.* **173**, 470 (1998).
- 39) J. Zhuang, C. N. Rusu and J. T. Yates: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6957 (1999).
- 40) J. L. Ferry and W. H. Glaze: *Langmuir*, **14**, 3551 (1998).
- 41) K. E. O' Shea, S. Beightol, I. Garcia, M. Aguilar, D. V. Kalen and W. J. Cooper: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **107**, 221 (1997).
- 42) K. Kosuge, and P. S. Singh: *Chem. Lett.*, **1**, 9-10, (1999).
- 43) H. Kominani, S. Murakami, Y. Kera and B. Ohtani: *Catal. Lett.*, **56**, 125 (1998).
- 44) N. Kakuta, K. H. Park, M. F. Finlayson, A. Ueno, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, S. E. Webber and J. M. White: *J. Phys. Chem.*, **89**, 732 (1985).
- 45) Anderson, C, and A. J. Bird: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2611 (1997).
- 46) X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang and M. A. Anderson: **30**, 647 (1996).
- 47) J. C. Yu, J. Lin, and R. W. M. Kwok: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5094 (1998).
- 48) Y. R. Do, W. Lee, K. Dwight and A. Wold: *J. Solid State Chem.*, **108**, 198 (1994).
- 49) J. Papp, S. Soled, K. Dwight and A. Wold: *Chem. Mater.*, **6**, 496-500, (1994).
- 50) M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, M. Che, C. Louis, and E. Giamello: *J. Phys. Chem.*, **89**, 5017 (1985).
- 51) H. Yamashita, M. Honda, M. Harada, Y. Ichihashi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh and N. Iwamoto: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10707 (1998).
- 52) M. Fuji, N. Maruzuka, T. Takei, T. Watanabe, M. Chikazawa, K. Tanabe and K. Mitsuhashi: *Studies Surf. Sci. Catal.*, **132**, 853-856 (2000).
- 53) M. Fuji, J. Yoshimori, T. Takei, T. Watanabe, M. Chikazawa, T. Watanabe and K. Tanabe: *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn* **7**, 92 (2000).
- 54) M. Fuji, Y. Sugiyama, T. Takei, M. Chikazawa, K. Mitsuhashi and K. Tanabe: *J. Soc. Powder. Technol. Jpn* **36**, 528 (2002).
- 55) M. Fuji, N. Maruzuka, T. Takei, M. Chikazawa, K. Mitsuhashi and K. Tanabe: *Trans. Mater. Res. Bull. Jpn.* **4**, 1203 (2000).
- 56) M. Fuji, N. Shimura, T. Takei, M. Chikazawa, K. Mitsuhashi and K. Tanabe: *J. Inorg. Mater. Jpn* **9**, 485 (2002).
- 57) N. Shimura, M. Fuji, T. Takei, M. Chikazawa, K. Mitsuhashi and K. Tanabe: Preprint of the 39 th Symposium on Powder Science and Technology (2001) p. 174.

Li はどのように固体中を移動するのか？
—リチウムマンガンスピネルの場合—

石沢伸夫・立石賢司

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

How does Li migrate in solid ?
— A case study for lithium manganese spinel —

Nobuo Ishizawa and Kenji Tateishi

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

An answer to the titled question has been given in the light of systematic studies on lithium manganese spinel which is known as an attractive candidate for cathode materials of rechargeable lithium-ion batteries. LiMn_2O_4 presents a first order structural phase transition at 310 K on heating and 294 K on cooling. The crystal adopts a high temperature (HT) ideal spinel phase (cubic $a=8.2468 \text{ \AA}$) above the transition and a low temperature (LT) orthorhombic phase ($3a \times 3a \times a$) below. This material is believed to be a mixed valence compound comprised of distinct Mn^{III} and Mn^{IV} ions and the phase transition is considered to arise from partial charge ordering of the Mn ions. In the HT phase a single site of Wychoff $16d$ symmetry is populated by Mn in the ratio $\text{Mn}^{\text{III}} : \text{Mn}^{\text{IV}} = 1:1$, whereas there are five independent Mn sites in the LT phase, two having Mn^{IV} character with three other Mn^{III} -like sites. The Li-ion dynamics in the HT and LT phases are also different. Self-diffusion of Li ions is only observed in the HT phase where Li ions diffuse along $8a-16c-8a$ diffusion pathways, changing from tetrahedral to octahedral O atom coordinations. The molecular dynamics (MD) simulations have suggested that Li and O atoms vibrate harmonically about mean positions displaced from the ideal HT phase, and that the local structural disorder is strongly dependent on the local distribution of $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ at $16d$ sites. The experimentally observed self-diffusion of Li ions was shown to occur only for a discrete, mixed Mn valence model. The MD studies have been extended, demonstrating that periodical switching of Mn valence states, reflecting an electron hopping model, greatly facilitates the Li-ion self-diffusion. The interaction is mediated by the O atoms which coordinate both cations, and temporarily adopt local distortions based on the three coordinatng Mn valences. Although the O atoms continue to vibrate harmonically about a displaced mean, permitting the Li atoms to migrate, the time and spatial average remains that of the ideal spinel with distributed Li. The Li ions cannot migrate solely in the crystal even under the presence of chemical potential gradient caused by the difference in Li concentration. The migration can only be enabled as a result of localized e_g electron hopping among Mn atoms in the neighbor. In other words, a lithium cation diffuses through crystal in association with a small polaron.

Keywords: diffusion, solid state ionics, localized e_g electron, small polaron, charge ordering, lithium manganese spinel, lithium-ion battery.

1. はじめに

副題の結晶中におけるリチウムイオンの拡散を調べ始めて5年ほどになる。直接的なきっかけは文部省科学研究費特定領域研究「イオニクス素子の全固体化に向けた基礎研究」(領域番号740)に著者の一人の石沢が研究分担者として加わったことにあるが、酸化物イオンの拡散で有名なジルコニア固溶体の結晶化学を長いこと手がけていたこともあり、またLiNbO₃などをはじめとするLiを含む多くの複合酸化物の電子密度分布を調べ、結晶中におけるLiの振舞いにかねてより興味をもっていたこともあって、このテーマはすぐに興味を中心にやってきた。

幸い、もう一人の著者である立石が大学院生としてこの仕事を手伝ってくれることになり、研究は大変はかどった。今までにいくつかの投稿論文を発表してきたが、進めば進むほど、また新しい問題がぼろぼろと出てきた。そして不安なことに、我々の実験結果から導かれる結論は、すでに化学の世界で確立されているはずの固体中における化学拡散の古典的なイメージを少しずつ崩して行く方向にあった。投稿論文の査読結果はほとんど二極化し、掲載不可が半数、無修正で採択可が半数に分かれることが多くなった。悲しむべきは、そのどちらからもあまり建設的で有益なコメントが得られなかったことである。いずれ混乱し、孤立しそうな予感がした。

投稿論文はそれぞれ自己完結しているがゆえに、ある意味で断片的である。我々が完全に孤立する前に、今までにわかったことをもう少し総括的に、日本語で書きとめておきたいと思った。この解説はこうして書かれた。基本的には前掲した科研費の終了報告書の内容を下敷きにしたものであるが、意図はやや違って、著者らのいささか未熟な考察をすこし前面に押し出している。その意味でひとり(ふたり?)よがりになっている可能性がある。10年くらいたって振り返って読み直すと吹き出して笑ってしまう程度のものなのかも知れないし、もしかしたら我々のマイルストーンなのかもしれない。

なおスピネルとはMgAl₂O₄の鉱物名であり、その結晶構造は1915年に西川正治によって決定されている。結晶によるX線の干渉回折現象がLaueによって発見されたのが1912年のことであるから、これに遅れることわずかに3年の素晴らしい研究成果である。このような記念碑的構造を100年近くたってから再び調べるといえる意味で気が重いことではあった。

2. 目的

結晶中の微小な空隙がつながってトンネルを形成するとき、ある種の原子はそのトンネル内を拡散することができる。拡散路はこのように一次元的な場合もあれば、層間を利用する二次元的な場合もある。トンネルが三次元的に交差している場合は拡散も巨視的には三次元的であるといえよう。イオンの拡散を微視的かつ動的に、構

造化学の立場から捉えた例は少ない。リチウムイオン二次電池の正極材料の基本物質のひとつとして注目されているリチウムスピネルにおいても、結晶内の微小トンネル中をLiが拡散してその機能を果たすと信じられているが、その詳細はよくわかっていない。立方晶系をとるMg安定化リチウムマンガンスピネル粉末結晶、およびフラックス法を用いて育成した純粋なLiMn₂O₄単結晶を用いてこのスピネル系結晶の構造ダイナミクスを調べ、結晶中の物質移動についてより深い知見を得ることを目的とした。本解説は末尾に示した五つの原著論文¹⁻⁵⁾を振り返り、結晶中におけるLiの拡散に関する知見をまとめたものである。

3. LiMn₂O₄の高温相の構造と電子密度分布

リチウムマンガンスピネルLiMn₂O₄は室温付近に相転移があり、高温相は局所的にやや乱れた正スピネル型の構造をとり、立方晶系、空間群Fd $\bar{3}m$ 、*a*軸長はおよそ8.2Åであるとされている。いきなり「されている」などとあいまいな書き方をした理由は、つい最近(2004年1月)、我々の行った、放射光を利用した高温単結晶回折実験からは、少なくとも相転移点(第4節参照)の直上の315Kではどうも立方晶系ではないような印象を受けたからである。これが事実だとすると話はまたややこしくなるので、もう少し解析が進むまでは、一般に認められている立方晶系相を仮定して話を進める。なお、定比組成のLi(Mg_{1/6}Mn_{11/6})O₄粉末結晶をもちいた放射光粉末X線回折では、試料は明らかに室温で立方晶系であった¹⁾。すなわち十分高い温度、あるいは室温であってもMnの一部をMgやCoなどの適当な陽イオンで置換することによって、立方晶系のFd $\bar{3}m$ に安定化できることは間違いのない事実と思われる。

この空間群では原点のとり方に2種類あるが、対称中心を原点にとる設定(origin choice 2)を使用した。酸素原子は*x* = *y* = *z* ≈ 1/4の32*e*席に存在し、1個のLiと3個のMnに四面体的にとり囲まれる。Liは酸素原子4個に四面体的にとり囲まれた8*a*席に、Mn原子は酸素原子6個に八面体的に囲まれた16*d*席に存在する。単位胞の原点は16*c*席にあり、6個の酸素に囲まれた空席である。結晶を(110)面に平行に切断した構造をFig.1に示す。スピネル型結晶は酸素がほぼ立方最密充填しており、その四面体間隙と八面体間隙の一部を金属原子が占める、いわば三次元ネットワーク型の構造である。しかし(110)面のスライスを見ると、稜を共有した八面体鎖とこれに繋がる四面体からなるバンド状のユニットが*c*軸方向に積層した一種の層状構造の様子も呈している。四面体席と空の八面体席(16*c*)を結ぶジグザグの線がLiの拡散路とされている。

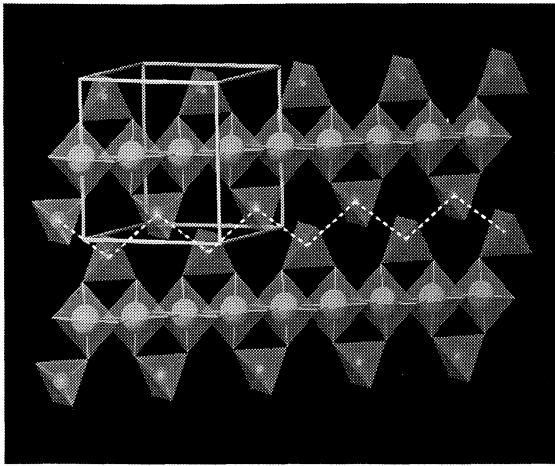


Fig. 1. The (110) slice of the LiMn_2O_4 spinel structure composed of edge-shared MnO_6 octahedra and LiO_4 tetrahedra. The diffusion pathway connecting 8a and 16c sites are shown in broken line.

高温相の電子密度分布は、定比組成の立方晶安定化 $\text{Li}(\text{Mg}_{1/6}\text{Mn}_{11/6})\text{O}_4$ 粉末結晶をもちいた放射光粉末X線回折¹⁾、およびフラックス法で育成された LiMn_2O_4 単結晶を用いた単結晶X線回折法により調べた。両者の結果はほぼ一致していた。(110)面の電子密度分布を Fig. 2 に示す²⁾。その特徴を以下にまとめる。

- (1) Liはスピネル構造中の本来の位置である 8a 席から $\langle 111 \rangle$ 方向にその電子密度分布のローブを張り出し、熱振動に関する大きな非調和項をもつか、あるいは 8a から $\langle 111 \rangle$ 方向に約 0.14 \AA 離れた四つの位置に統計的な分布をもって存在している。
- (2) 酸素原子も Li と同様に本来の 32e 位置から $\langle 111 \rangle$ 方向にその電子密度分布のローブを張り出し、熱振動に関する大きな非調和項をもつか、あるいは 32e 位置から $\langle 111 \rangle$ 方向に離れた位置に統計的な分布をもって存在している。
- (3) スピネル構造では本来空席である八面体配位の 16c 席から約 0.35 \AA はなれたところに電子密度分布の極大が観測された。すなわち、金属原子の一部がスピネル本来の位置を飛び出している。またその位置は八面体型空席の中心位置である 16c 席からわずかに離れている。
- (4) Mnの周りには d 電子に起因すると思われる電子密度分布の極大が、 D_{3d} に歪んだ MnO_6 八面体の 3 回回転軸に沿った比較的大きな空間に搾り出されるように存在している。

上述した電子密度分布の特徴(1)および(2)は、原子の非調和熱振動、あるいは統計的分布に基づく二つの異なった解釈が可能である。その理由は、X線解析では全ての単位胞の原子配列が同じであると仮定しているために、とりだされた構造情報が空間および時間平均されている

からである。そこで分子動力学計算をもちいてこの二つを区別することを試みた。この結果については第5節以降で述べる。なお、(4)の Mn 周りの電子密度分布については分子軌道計算からその妥当性が明らかになった。

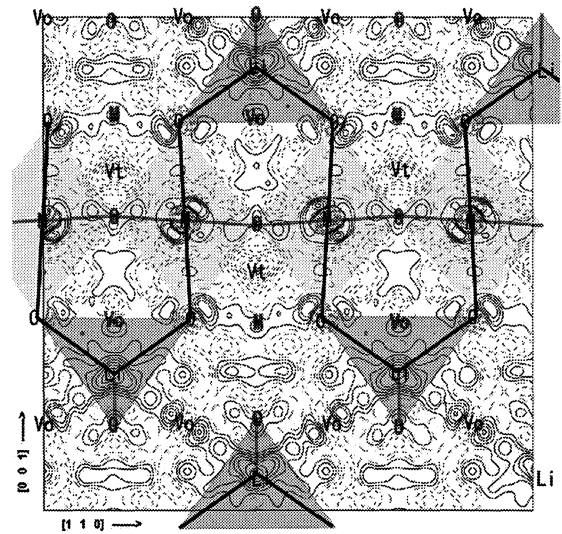


Fig. 2. The difference electron density distribution of $\text{Li}(\text{Mg}_{1/6}\text{Mn}_{11/6})\text{O}_4$ on (110) section with contour interval of $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

4. LiMn_2O_4 の低温相の構造と電子密度分布

フラックス法で育成された LiMn_2O_4 単結晶を用い、放射光を利用した単結晶X線回折法によりその構造を調べた³⁾。この相転移において、低温側では a および b 軸長が高温相の約3倍になる超構造をとる。超構造反射の出現・消失温度を調べた結果、昇温過程では 310 K 、降温過程では 294 K であった。構造の決定は低温で長期間保持した試料について 297 K でおこなった。放射光を利用した単結晶の解析結果は精度の大幅な向上が見られたとはいえ、中性子粉末回折法による既往の報告 (Rodriguez-Carvajal et al., 1998) と基本的に一致している。空間群 $Fddd$, $a=24.7550(9) \text{ \AA}$, $b=24.8832(9) \text{ \AA}$, $c=8.2003(3) \text{ \AA}$, $Z=72$ である。単位胞が大きく、独立な原子の数は Li が4個、Mn が5個、O が9個である。Fig. 3 に示すように、高温相と低温相の構造の座標的な違いはわずかである。しかし、Mnの配位多面体の形状、Mn-Oの結合距離、Bond Valence Sum などから、低温相では Mn の電荷の秩序配列が部分的に起きていることが推定された。すなわち Mn1 から Mn5 にいたる Mn の BVS はこの順に、 3.06 , 3.34 , 3.12 , 3.89 , 3.88 である。また、Mn1, Mn2, Mn3 は体対角の位置にある一対の O 原子との結合距離が長く、 d^4 高スピン配列に典型的なヤンテラー歪をもつ一方、Mn4 および Mn5 は6本の Mn-O にあまり差がみられない。このことから、Mn1, Mn2, Mn3 席には主として Mn^{III} が入り、Mn4 および Mn5 席には主として Mn^{IV} が入ると推定される。しかし、(1)対称中心に近いところに位置する Mn2 は BVS が 3.34

と、3よりかなり大きい、(2)やはり対称中心に近く、Mn₂に配位するO₉原子の原子変位パラメータが他のO原子に比べて大きい、(3)*a*軸と*b*軸のわずかな軸長の違いをこの*Fddd*構造モデルから説明することは難しい、などの問題を有している。対称中心の有無なども含め、構造の詳細を検討中である。

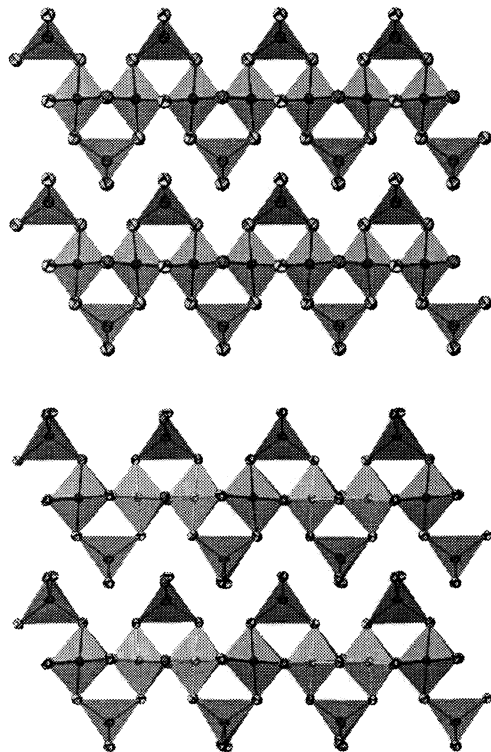


Fig. 3. The (110) section of the high- (up) and low- (down) temperature modification of LiMn_2O_4 . The MnO_6 octahedra enriched with Mn^{III} and Mn^{IV} are shown in different color in the low form.⁵⁾

5. LiMn_2O_4 の高温相における原子位置の乱れ

第3節で述べた LiMn_2O_4 の高温相の電子密度分布にみられる種々の問題点、特に(1), (2), (3)を考えるため、分子動力学(MD)計算を行った。Verlet法、NTPアンサンブルを用い、計算時間ステップは2 fsである。圧力は0.1Mpa、種々の温度で行った。結晶単位胞の各辺を4倍にとったMD基本セルを用い、対称性はP1、実効電荷としてLiに+1、 Mn^{III} に+1.4、 Mn^{IV} に+2.4、Oに-1.2を仮定した。16*d*サイトには Mn^{III} と Mn^{IV} が等しい確率で存在するが、これらについては乱数配置した。また100ps以降40ps毎にMnの電荷を再分配し直す計算(model II)も行った。詳細は原著論文^{2,4)}を参照されたい。

スピネル型結晶中のLiの拡散は、Liの本来の位置である四面体中心の8*a*席と、6個の酸素に八面体的にとりかこまれた空の16*c*席とを利用した単純なホッピングであるというのが従来の考え方である。しかし、Fig. 4

を見るとわかるように、300Kにおける実際のLiの空間分布は複雑で、配位四面体から実質的に飛び出しているものすらある。拡散路と考えられる(110)面上のLiの頻度分布(Fig. 5)から想像されるように、約90%のLiは8*a*席から約0.16Åはなれた4つの安定位置のいずれかに存在し、残るおよそ10%のLiは16*c*席から0.2-0.5Å離れたやや広範囲な安定位置のいずれかに存在する。この結果を8*a*-16*c*拡散路にそった電子密度分布の室温における実測値(Fig. 5の挿入図)と比較すると整合的である。

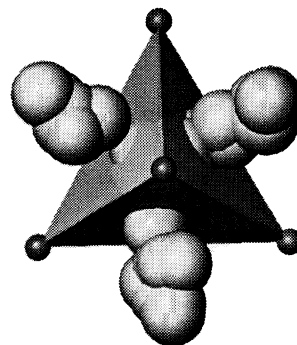


Fig. 4. Spatially superimposed distribution of Li atoms in LiMn_2O_4 obtained by the molecular dynamics calculation.²⁾

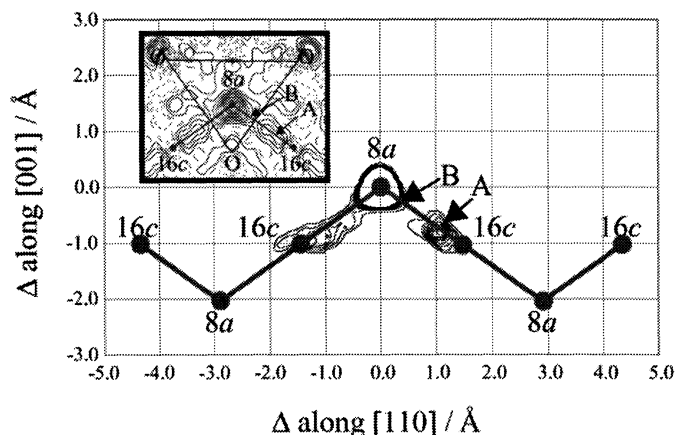


Fig. 5. Distribution of Li atoms on (110) obtained from the MD calculation (model I). The inset shows the experimentally obtained difference electron density distribution.⁴⁾

6. 熱振動の調和性

電子密度分布解析から得られた8*a*席周辺の非球対称的な電子密度分布はLiの非調和的な熱振動に起因するものなのだろうか？それとも単にそれぞれ異なった平衡位置で調和的な振動をしているLiの重ねあわせによって生じたものなのだろうか？分子動力学計算の結果をもちい、特定のLi原子の空間座標の時間変化を追跡することによりこの問題を検討した。Fig. 6は四面体内のLi、および四面体からわずかに飛び出した特定のLiの

確率密度分布で、100-120 ps において統計をとることに
より得られたものである。いずれの確率密度分布もガウ
ス分布関数で近似できることがわかった。すなわち、Li
は 8a 席などの理想的な位置からさまざまに変位した平
衡位置のまわりではほぼ調和的な熱振動をしていると結論
される。酸素原子の分布についても同様にして調べ、や
はりほぼ調和的な熱振動をしていることがわかった。

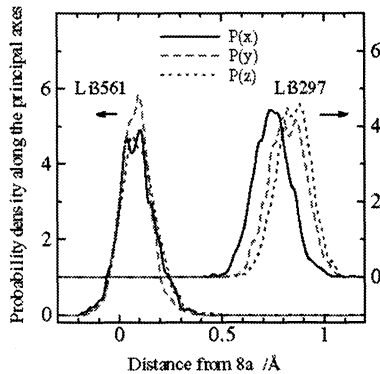


Fig. 6. Probability density distribution $P(x)$, $P(y)$ and $P(z)$ of Li3561 and Li3297 atoms along the orthogonal axes.⁴⁾

7. 平均自乗変位の時間依存性

酔歩理論によると、拡散している原子の平均自乗変位 (MSD) は時間に比例して直線的に増加し、拡散しない場合には時間に対して一定となる。Li 原子の300KにおけるMSDを調べると、構造の緩和した30ps後は時間に対して一定となっていた (Fig. 7の model I)。すなわち、このモデルでは300KでLiの拡散がほとんど起きていない。また、 $Mn^{III}-O$ および $Mn^{IV}-O$ の平均結合長はそれぞれ2.00 Åおよび1.82 Åと異なっていた。全てのMn原子はほとんど変位することなく本来の16d席に存在する。従ってMn-Oの結合長の差異は主として配位酸素原子の変位による。 MnO_6 八面体は酸素を介してLi O_4 四面体とつながっているため、酸素位置の変位はLi O_4 四面体の変形に直接結びついている。

MD計算から得られた結果はLi-Mnスピネルに関する他の論文の実験結果と符合する点が多い。たとえばVerhoevenらが $Li[Mn_{1.96}Li_{0.04}]O_4$ の2次元NMRから計算したLiの自己拡散係数は $\log D = -15.47 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (345K)と非常に小さい。Y. ShiraishiらはMn K-XANESスペクトルとEXAFS実験から $LiMn_2O_4$ のMnは異なる原子価 Mn^{III} , Mn^{IV} をとり、Mn-O結合長はそれぞれ1.98 Å, 1.88 Åと報告している。一方、 $LiMg_{1/6}Mn_{11/6}O_4$ の電子線回折実験からは $\langle 110 \rangle$ 方向に弱い散漫散乱が見られ、これは先に述べたLiおよび酸素原子の位置の乱れを示唆している。

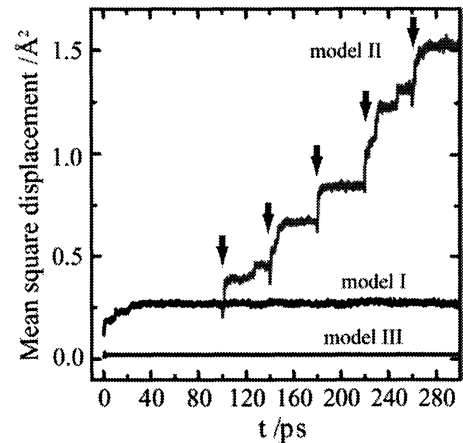


Fig. 7. Changes of the mean square displacements of Li atoms with time: model I (random and time-independent distribution of Mn valences), model II (random and time-dependent [every 40 ps] distribution of Mn valences) and model III (fixed distribution of Mn valences as in the low form).⁴⁾

8. Mn原子価の再分配に基づくLiの擬似拡散シミュレーション

Liの正規の位置である8a席を中心とする第一近接殻には4個の酸素原子があり、第二近接殻には12個のMnが約3.41 Åのところ存在する。Liを囲む酸素四面体の歪み方は周辺のMnの原子価分布によって異なる。そこでMnの原子価分布とLi位置の相関関係を調べるために、電気的中性条件を守ったまま、100ps以降40ps毎に全てのMnの原子価をランダムに再分配させて分子動力学計算を行った。LiのMSDの時間依存性をFig. 7 (model II)に示す。LiはMn原子価の変更点直後から、近隣の安定な位置に向かって移動を始め、10-20ps以内で移動を終了した。このモデル計算から、(1) Mnの原子価分布の変更は必然的に配位酸素の位置の変更をともなうこと、(2) 酸素原子の位置の変化はLiの安定位置の更新に強い影響を与えること、(3) 更新された安定位置にLiがジャンプした後は、Liはその位置の周りにほぼ調和的に振動するのみで、更なるジャンプはしない、すなわちLiの継続的な拡散は起こらないこと、(4) Liが継続的な拡散をするにはジャンプの度にLiの第二近接殻にあるMnの原子価の変化が必要であること、(5) 結晶内のMnの電荷を適当な時間間隔でシャフリングすることによりLiの擬似拡散状態をつくり出すことが出来ること、などが明らかになった。5回のシャフリングを経たLiの(110)面における分布状態をFig. 8に示す。Fig. 5の model Iと較べて、Liが拡散路に沿ってより遠くまで拡散していることがわかる。

Liを拘束する配位四面体の境界面の酸素三角形の大きさについて、その外接円半径をボトルネック半径と定義して統計をとってみると、Liが通過する際のボトルネック半径は平均して1.987(17) Åであった。この値は、Shannonの有効イオン半径表から、イオンの接触半径として求められる値である1.97 Å (Liのイオン半径[0.59 Å]と酸素のイオン半径[1.38 Å]の和)より僅かに大きい、誤差範囲ではほぼ一致している。なお、四面体内にLiが拘束されている場合の(通り抜けられない)ボトルネック半径は平均して1.903(2) Åで、通過できる前者の場合と比べて明らかに0.1 Åほど短い。すなわち、Mnの電荷の変更に連動する隣接酸素原子の変位と、これに伴うボトルネックの拡大がない限り、Liが300Kにおいて自ら飛び出す可能性は大変低いといえる。

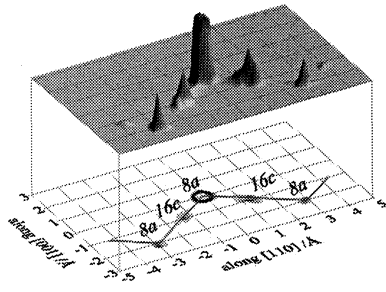


Fig. 8. Distribution of Li atoms on (110) using model II.

9. LiMn₂O₄ スピネル中のLiの拡散機構

スピネル構造中の8a-16cを結ぶ拡散経路に沿ったLiのポテンシャル曲線を知ることは簡単ではない。なぜなら、Liの移動とともに周囲の原子位置も少しずつ変化していくからである。まずはMnの原子価を全て3.5と仮定する平均場近似の結果をみていこう。Fig. 9は8a席と隣接する16c空席およびさらにその隣の8a席近傍の局所構造を示している。Liがこの二つの8a席に入っている場合のポテンシャル曲線はFig. 10の黒線(左軸)のように単調に増加し、8a席の安定性は明らかである。一方、外側の8a席が空いている場合は(これはLiが欠損している場合に相当している)赤線(右軸)の曲線となり、八面体型の16c空席のほうが約0.3eVほどエネルギーが低くなる。3個の酸素原子が三角形をなすボトルネックでポテンシャルエネルギーは鞍点を形成し、Liが8aから16cに移るには活性化エネルギーが約0.5eVほど必要になる。これはほぼ常識的な曲線であり、数値的にも妥当である。

しかし、実際はMnが3価あるいは4価のとびとびの値をとるので、平均場近似は妥当ではない。Fig. 11にその一例を示す。これは16cの周囲が4個のMn^{III}と2

個のMn^{IV}とに囲まれている場合で、ポテンシャルの計算にはMDで得られた実際の局所的原子配列をもとにしている。Liが飛び出す前も、飛び出した後も8a-16c間にボトルネックは存在せず、ポテンシャル曲線は8aから16c方向へ向かって単調に下っていく。途中に鞍点はない。16c席近傍の極小値では8a席よりおよそ1.0eVも安定である。

Fig. 9に示したように、Liの存在する8a席のまわりの第一近接殻は1.93 Åの距離にある4個の最近接酸素からなり、第二殻は3.41 Åの12個のMn (Mg), 3.44 Åの12個のO, および3.56 Åの4個のLiから構成される。第二殻はこのようにLiから遠くにあつて、構成原子の数が多く、その電荷は全体としてむしろ中性に近い。一方、16c席の周りは1.78 Åにある2個のLi(8a席)と、2.14 Åにある6個のO原子が第一近接殻をなし、第二近接殻は2.91 Åの距離に六員環状にとり囲む6個のMnと3.5-3.7 Åにある8個のOからなる。これからわかるように16cは周囲に特異な殻構造をもち、Mnの電荷の影響を強く受けやすい席であるといえる。

16cの周りのMnの電荷分布について統計をとってみると、Liが16c席に入る場合と入らない場合とで明らかに違っており、前者ではMn^{III}の割合が増加することがわかった。16cにLiが入った場合の第二近接殻のMnの電荷の平均値は3.3であり、これは第二殻の構成がMn^{III}が4個、Mn^{IV}が2個になることに相当している。まったくランダムな分布ではこの割合は1:1(電荷の平均値は3.5)なので、Liの8aから16cへの移動と、1個の電子が第二近接殻に移動することとはカップリングしていることになる。

一般に固体中の原子の拡散は拡散原子の濃度勾配を駆動力として進行するとされる。しかし、これまでの議論からわかるように、LiMn₂O₄におけるLiの拡散は、Liの濃度勾配を駆動力にするというよりはむしろ、Mn^{III}のe_g軌道に入る3d電子の濃度勾配を駆動力とみなしたほうがより本質的な理解にたどりつけるように思われる。すなわち、これらの3d電子は熱活性化過程を利用してホッピングすることによりその濃度勾配を変調させることができ、ホッピング元とホッピング先で起きるMnの酸化数変化に伴うMn-Oの化学結合の再構成が生じ、これが配位酸素の変位を促し、LiO₄四面体のボトルネックをこじ開け、そばで待機しているLiを16c空席へ移動させるきっかけになると考えられる。換言すればこれは局所的な電子-格子相互作用に基づくスモールポーラロンの移動にLiイオンが連携して動くことにほかならない。

10. おわりに

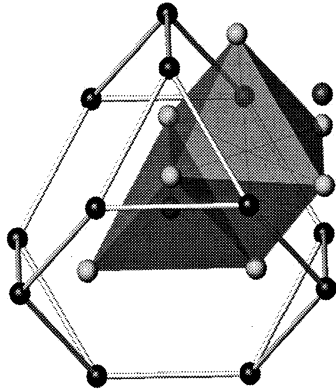


Fig. 9. Second nearest coordination of Mn atoms around 8a and 16c sites in lithium manganese spinel. White spheres show oxygen atoms.

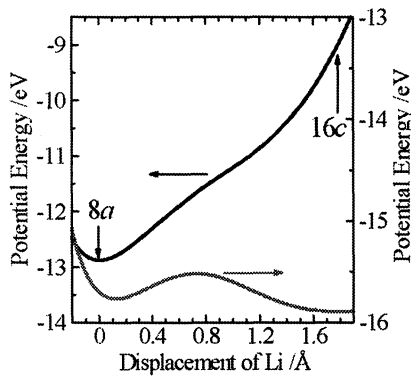


Fig. 10. Potential curve of Li as a function of distance from 8a toward 16c assuming the mean field approximation for Mn valences.

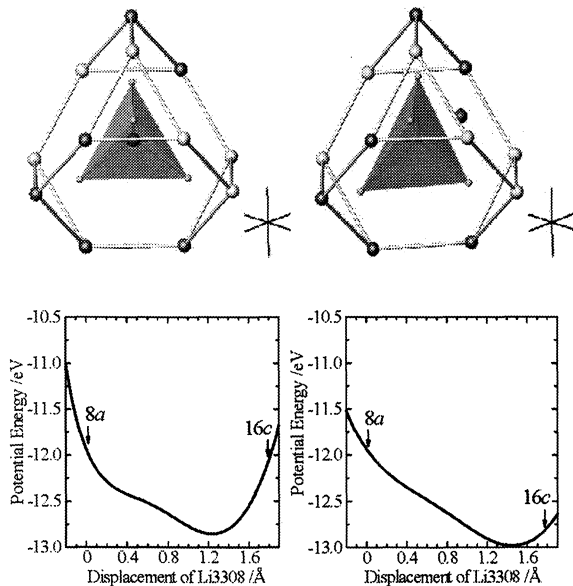


Fig. 11. Potential curves of Li as a function of distance from 8a toward 16c before (right) and after (left) the Li-move in the case of distinct Mn^{III} (yellow or lighter grey in b/w) and Mn^{IV} (green or darker grey in b/w) distributions depicted above.

スピネル系結晶中のLiの拡散は、Liの本来の位置である8a席と、6個の酸素に八面体的にとりかこまれた空の16c席を利用した単純なホッピング機構にしたがうと従来は思われてきた。しかし実際はもっと複雑で、Liの拡散路には8aおよび16c近傍に多くの安定な位置があり、従来考えられてきた対称性の高い8aや16c席にはあまり滞留しない。

また、Liの拡散にはLiをとり囲む酸素四面体の変形が必要である。X線で観測された酸素原子の空間的分布は、時間の重みをつけて平均化されたこの変形の痕跡である。酸素原子の位置の乱れは、まずMn^{III}とMn^{IV}の分布状態によってその初期状態が与えられ、時間の経緯にともなうMnの酸化数の変化によって主として変調される。

すなわちLiO₄四面体の動的変形には近隣のMn間のe_g軌道電子の電子移動を伴う。Liと電子の移動とは対をなし、それらは局所的な格子の変形を介在している。拡散路に沿ったポテンシャル曲線を調べる限り、少なくとも、この結晶ではLiが隣席へ移るために何らかのポテンシャル障壁を越える必要はなく、したがってこれに必要な活性化エネルギーはゼロである。これは思いがけない結論であった。

この研究を通して感じたことは、結晶内のLiの拡散に関する古典的なイメージ、すなわち、Fig. 12に示すようなソリッドな微小トンネル中をLiが自らのエネルギーで、あるいは何らかの化学ポテンシャル勾配を感じて、自分の力で飛び跳ねるように移動するというイメージは、少なくともこのリチウムマンガンスピネルにおいてはあまり適切でないという点である。むしろ、Liは、トンネルの壁そのもののぐにゃぐにゃとした変形によって、受動的に、見えないものに手をとられて導かれるように動くのである。

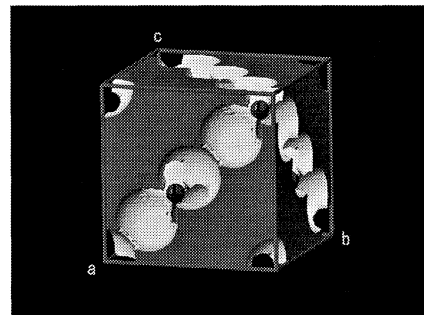


Fig. 12. Schematic view of tunnels connecting 8a and 16c sites in spinel structure.

研究を遂行するにあたり、下記の助成金および共同研究プログラムを利用いたしました。記して謝します。

- ・ 名古屋工業大学・大学研究活性化経費：一般研究
“機能性無機化合物結晶の構造ダイナミクス”
- ・ 文部省科学研究費補助金・特定領域研究（B）領域
番号740 第2班（領域代表者 南 努（大阪府立
大学）、班代表者 脇原将孝（東京工業大学）
“リチウムイオン伝導性全固体イオニクス素子用材
料の探求と界面反応”
- ・ 文部省科学研究費補助金・基盤研究（C）No.
14550663 “放射光を利用した固溶体セラミックス
の局所構造解析技術の高度化”
- ・ 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
放射光共同利用実験課題99G190および2002G042

参考文献

関連文献をすべてリストするとページ数が膨大になるため、我々が雑誌に最近発表したもののみを下記に参考として掲げました。もし興味がありましたらこれらの原著論文から孫引きをお願いいたします。

- 1) N. Ishizawa, D. du Boulay, M. Hayatsu, S. Kuze, Y. Matsushima, H. Ikuta, M. Wakihara, Y. Tabira & J. R. Hester: Structural Disorder and Lithium Diffusion Pathway in Cubically-Stabilised Lithium Manganese Spinel. I. Synchrotron X-ray Studies, *J. Solid State Chem.* **174**[1] 167-174 (2003).
- 2) K. Tateishi, D. du Boulay, N. Ishizawa & K. Kawamura Structural Disorder Along the Lithium Diffusion Pathway in Cubically-Stabilised Lithium Manganese Spinel. II. Molecular Dynamics Calculation, *J. Solid State Chem.* **174**[1] 175-181 (2003).
- 3) K. Tateishi, D. du Boulay & N. Ishizawa: The effect of mixed Mn valences on Li migration in LiMn_2O_4 spinel: A molecular dynamics study, *Applied Physics Letters* **84**[4], 529-531 (2004).
- 4) K. Tateishi, D. du Boulay & N. Ishizawa: Behavior of Li in LiMn_2O_4 : Molecular dynamics study, Proceedings of the 5th International Meetings of Pacific Rim Ceramic Societies, *J. Ceram. Soc. Jpn.* in press (2004).
- 5) K. Tateishi, K. Suda, D. du Boulay, N. Ishizawa & S. Oishi: LiMn_2O_4 - A spinel-related low temperature modification - ; *Acta Cryst. Section E*, **E60**, i18-i21 (2004).

粉末X線回折ピーク形状における有限な結晶粒サイズの効果

井田 隆

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

Effects of Finite Crystallite Size on Powder Diffraction Peak Profiles

Takashi IDA

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071, Japan

New attempts to model the broadening of powder diffraction peak profiles caused by crystallite size distribution as well as the averaged size by analyzing powder diffraction peak profiles are reviewed. Precise expressions and practical methods for evaluating the theoretical diffraction peak profile from spherical crystallites with log-normal size distribution are presented. It has been found that the pseudo-Voigt and Pearson VII functions, which have been frequently used for analyzing the experimental peak profiles, are both unsatisfactory to model the size-broadened profile. It is shown that an experimentally observed Lorentzian or super-Lorentzian diffraction line profile is naturally related to broad size distribution of crystallites.

1. はじめに

結晶の粒が小さいと粉末回折ピークの幅が広がり、逆にその広がり大きさから結晶粒径を見積もることができるとことは良く知られている。しかし、現実の結晶粒のサイズが統計的な分布を持っていることをどのように考慮すれば良いかについて、明確な議論が行われるようになったのはつい最近のことのようである (Langford *et al.*, 2000; Ungár *et al.*, 2001; Popa & Balzar, 2002; Ida *et al.*, 2003)。

原理的に、サイズ効果により広がった回折ピーク強度曲線について、その「積分強度とピーク値の比」として定義される「積分幅」からは、サイズ分布の如何に関わらず体積加重平均粒径が見積もられる (Guinier, 1963)。このことは、以下のように説明される。1つの結晶粒からの回折ピークの積分強度は結晶粒の体積に比例する。一方、回折ピークの幅は回折ベクトルの方向に沿った結晶粒サイズの逆数に比例する。仮に回折ベクトルの方向に沿った寸法を D_{\parallel} 、それと垂直な方向に沿った寸法を D_{\perp} とすれば、体積は $D_{\parallel}D_{\perp}^2$ に比例し、ピーク強度は $D_{\parallel}^2D_{\perp}^2$ に比例する。1つの結晶粒からの回折の積分強度とピーク値にはそれぞれ加成性が成り立つので、例えば N 個の結晶粒の集合体について全体の積分幅 B_{total} が

$$B_{\text{total}} \propto \frac{D_{\parallel,1}D_{\perp,1}^2 + D_{\parallel,2}D_{\perp,2}^2 + \cdots + D_{\parallel,N}D_{\perp,N}^2}{D_{\parallel,1}^2D_{\perp,1}^2 + D_{\parallel,2}^2D_{\perp,2}^2 + \cdots + D_{\parallel,N}^2D_{\perp,N}^2} \quad (1.1)$$

という式で表され、この式の右辺の逆数は体積加重平均粒径に対応する。シェラー Scherrer の方法やウィリアムソン-ホール Williamson-Hall 法 (Williamson & Hall, 1953) による結晶粒径評価はこのことに基づいている。

一方、「規格化された回折ピーク強度曲線」のフーリエ変換の原点付近での傾き (フーリエ初期スロープ) からは、面積加重平均粒径が求められる。このことも、1つの結晶粒からの回折強度曲線のフーリエ変換の傾きがサイズの逆数に比例すること、その傾きに加成性が成り立つことから、全体のフーリエ初期スロープ A_{total} が

$$A_{\text{total}} \propto \frac{D_{\perp,1}^2 + D_{\perp,2}^2 + \cdots + D_{\perp,N}^2}{D_{\parallel,1}D_{\perp,1}^2 + D_{\parallel,2}D_{\perp,2}^2 + \cdots + D_{\parallel,N}D_{\perp,N}^2} \quad (1.2)$$

という式で表されることに対応している。フーリエ初期スロープを実験的に求めるためには、ウォーレン-アバーバッチ Warren-Averbach の方法 (Warren & Averbach, 1950) と呼ばれる解析方法が用いられることが多い。

一般的に結晶粒サイズの統計分布は非対称な分布なので、体積加重平均粒径と面積加重平均粒径の違いから分

布の広がりについての情報が得られる。特にサイズが対数正規分布という分布に従うと仮定して良い場合には、2つの異なる平均粒径から、分布の幅を一意に決定することができる。しかし Warren-Averbach の方法は、基本的に孤立した回折ピークにしか適用できない。したがって、回折ピーク形状分析による粒径分布の評価は、もしできるとしても立方晶など回折パターンが単純なものに対象が限定されるものであった。

しかし、例えば「結晶粒が球形でそのサイズ分布が対数正規分布に従う」というところまで仮定することが許されるのなら、その理論回折ピーク形状を直接実験データにあてはめて最適なパラメータを決定するという単純な操作で、平均的な結晶粒サイズだけでなくサイズ分布の広がりの大きさまで評価することができる。

もちろん、「結晶粒が球形である」という仮定も、「サイズ分布が対数正規分布に従う」という仮定も、モデル化の対象を特殊な場合のみ限定する意味合いを含んでいることは否定できない。そのために、仮に「対数正規分布に従う球形結晶粒の厳密な理論回折ピーク形状の形式」が導かれたとしても、それは一般性のないモデルにとどまってしまう、あまり有効ではないのではないかと疑問視される傾向があったように思われる。

しかし、球形を仮定したモデルから楕円体形状へ拡張することは容易なので、扁平な形状や棒状の形状にもある程度は対応できる。また、電子顕微鏡で撮影された粒子像や、レーザー回折散乱法によって推定される粒子サイズ分布などを詳しく調べると、現実の粒子サイズ分布が対数正規分布に近い場合が非常に多いこと、あるいは拡散律速の凝集過程で対数正規サイズ分布が理論的に予測されることなど、対数正規サイズ分布モデルはかなり一般性を持っているように思われる。

この記事では、対数正規サイズ分布にしたがう球形結晶粒からの理論回折ピーク形状に関する最近の報告について解説し、統計的なサイズ分布を持った有限な結晶粒からの回折ピーク形状をどのように解釈するべきかについて述べる。

2. 理論回折ピーク形状

2.1 球形結晶粒からの理論回折ピーク形状

実測の粉末 X 線回折ピーク形状を詳しく分析して結晶粒径やその分布を評価するためには、結晶粒の大きさや形状によって理論的な回折ピーク形状がどのように変化するかをはじめに明らかにしておく必要があるだろう。

ストークス-ウィルソン Stokes-Wilson の理論によれば、原理的には任意の形状の結晶粒からの理論回折ピーク形状を求めることができるが、実際に粉末回折ピークの幅から結晶粒径を求める場合に、結晶粒が球形であると仮定される場合が多い。結晶粒が球形ではない場合にそのような仮定を適用しても良いかという疑問は当然だが、そのような場合でも特定の回折ピークの線幅から見

積もられる粒径は、その回折ベクトルの方向に沿った「楕円体形状を仮定した平均的な寸法」という一定の意味を持つ。例えば、111 反射ピークの線幅から結晶粒径を見積もった場合に、それは逆格子空間で定義される (111) 方向に沿った平均的な寸法を意味する。

直径 D の球形結晶粒からの理論回折ピーク形状を、散乱ベクトル長 k の関数として表すと、

$$p_s(k; D) = \frac{\pi D^4}{2s^2} \left[1 - \frac{2\sin s}{s} + \frac{4\sin^2(s/2)}{s^2} \right] \quad (2.1)$$

となる (Langford & Wilson, 1978)。ただし、ここで $s \equiv 2\pi k D$ と定義する。散乱ベクトル長 k と回折角 2θ の間には、X 線の波長を λ とすると、

$$k = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad (2.2)$$

の関係がある。式 (2.1) の回折ピーク形状関数は以下の関係を満たす。

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_s(k; D) dk = \frac{\pi D^3}{6} \quad (2.3)$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} p_s(k; D) = \frac{\pi D^4}{8} \quad (2.4)$$

つまり、積分強度は粒子の体積 $\pi D^3/6$ に等しく、ピーク値は $\pi D^4/8$ という値をとる形式になっている。面積 (k についての積分) が 1 になるように規格化されたピーク形状関数の形式は

$$f_s(k; D) = \frac{3D}{s^2} \left[1 - \frac{2\sin s}{s} + \frac{4\sin^2(s/2)}{s^2} \right] \quad (2.5)$$

となる。当然ながら

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_s(k; D) dk = 1 \quad (2.6)$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} f_s(k; D) = \frac{3D}{4} \quad (2.7)$$

の関係がある。図 1 に球形結晶粒からの理論回折ピーク形状を示す。

任意のピーク形状に対して積分幅 integral breadth は積分強度とピーク値の比として定義される。つまり、積分幅とは、ピーク形状関数と面積も高さも等しい長方形を描いた時の長方形の幅を意味する。式 (2.3) と (2.4) あるいは (2.6) と (2.7) から、球形結晶粒の回折ピーク形状について、横軸に散乱ベクトル長 k を取ったときの積分幅は粒の直径 D によって一意的に決まり、

$$B_s = \frac{4}{3D} \quad (2.8)$$

で与えられることがわかる。

一般に、規格化されたピーク形状関数のフーリエ変換の原点での傾き (フーリエ初期スロープ Fourier initial slope) もピーク形状の幅を特徴づけるパラメータである。ただし、積分幅がピーク近傍の形状で決まるのに対して、フーリエ初期スロープはむしろ「ピークの裾の減衰の遅さ」を表すものである。

球形結晶粒の回折ピーク形状のフーリエ変換は以下の

簡単な式で表される。

$$F_S(L) = \int_{-\infty}^{\infty} f_S(k) \exp(2\pi i k L) dk$$

$$= \begin{cases} 1 - \frac{3|L|}{2D} + \frac{|L|^3}{2D^3} & [|L| < D] \\ 0 & [|L| \geq D] \end{cases} \quad (2.9)$$

したがって、球形結晶粒のフーリエ初期スロープは

$$A_S = -\left(\frac{\partial F_S(L)}{\partial L}\right)_{L \rightarrow 0} = \frac{3}{2D} \quad (2.10)$$

という式で与えられる。

2.2 対数正規分布

結晶性の粉末も多結晶試料も、現実の結晶粒径は統計的な分布を持っている。どのような統計分布に従うかは試料によるが、微粒子の集合体における粒子サイズの分布は、多くの場合対数正規分布 log-normal distribution に近い分布に従うことが知られている。

中位数（メジアン） m ，対数標準偏差 ω で特徴づけられる対数正規分布の密度関数は

$$f_{LN}(D; m, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D \omega} \exp\left\{-\frac{[\ln(D/m)]^2}{2\omega^2}\right\} \quad (2.11)$$

累積度数分布は

$$F_{LN}(D; m, \omega) = \int_0^D f_{LN}(x; m, \omega) dx$$

$$= \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left[-\frac{\ln(D/m)}{\sqrt{2}\omega}\right] \quad (2.12)$$

で与えられる。ただし、ここで $\operatorname{erfc}(x)$ は誤差補関数と呼ばれる特殊関数であり、

$$\operatorname{erfc}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad (2.13)$$

で定義される。誤差補関数はデータ解析ソフトウェアには初めから組み込まれていることが多いし、コンピュータを使った計算のしかたは良く知られている (Press *et al.*, 1986)。図2に対数正規分布の密度関数を図示する。

対数正規分布密度関数は以下の式で表されるような性質を持つ。

$$D^j f_{LN}(D; m, \omega) = m^j \exp\left(\frac{j^2 \omega^2}{2}\right) \times f_{LN}(D; m \exp(j\omega^2)\omega) \quad (2.14)$$

したがって、対数正規分布の j 次のモーメント（変数の j 乗の平均）は以下のような式で表される。

$$\langle D^j \rangle \equiv \int_0^{\infty} D^j f_{LN}(D; m, \omega) dD$$

$$= m^j \exp\left(\frac{j^2 \omega^2}{2}\right) \quad (2.15)$$

さらに、以下のような性質が導かれる。

$$\text{算術平均: } \langle D \rangle = m \exp(0.5\omega^2) \quad (2.16)$$

$$\text{分散: } \sigma^2 = \langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2 = \langle D \rangle^2 [\exp(\omega^2) - 1] \quad (2.17)$$

$$\text{面積加重平均: } \langle D \rangle_A \equiv \frac{\langle D^3 \rangle}{\langle D^2 \rangle} = m \exp(2.5\omega^2) \quad (2.18)$$

$$\text{体積加重平均: } \langle D \rangle_V \equiv \frac{\langle D^4 \rangle}{\langle D^3 \rangle} = m \exp(3.5\omega^2) \quad (2.19)$$

2.3 対数正規サイズ分布に従う球形結晶粒からの理論回折ピーク形状 (SLN プロファイル)

ここでは対数正規サイズ分布に従う球形結晶粒からの理論回折ピーク形状 (SLN プロファイル) の数学的な形式について詳しく述べる。

サイズの異なる結晶粒の集合体からの回折ピーク形状は、それぞれの結晶粒からの回折強度の和で表される。したがって、対数正規サイズ分布に従う球形結晶粒からの回折ピーク形状 (SLN プロファイル) は、

$$p_{SLN}(k; m, \omega) = \int_0^{\infty} p_S(k; D) f_{LN}(D; m, \omega) dD$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{\pi D^3}{6} f_S(k; D) f_{LN}(D; m, \omega) dD$$

$$= \frac{\pi m^3}{6} \exp(4.5\omega^2) \int_0^{\infty} f_S(k; D) f_{LN}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD \quad (2.20)$$

という式で表され、規格化された形式は

$$f_{SLN}(k; m, \omega) = \int_0^{\infty} f_S(k; D) f_{LN}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD \quad (2.21)$$

となる。このピーク形状そのものは解析的に解ける形式にはなっていない。しかし、その形状を特徴付ける2つのパラメータ、フーリエ初期スロープ A_{SLN} と積分幅 B_{SLN} は簡単な式で表される。つまり、フーリエ初期スロープが強度に比例するという関係から、

$$A_{SLN} = \int_0^{\infty} \frac{3}{2D} f_{LN}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD$$

$$= \frac{3}{2m} \exp(-2.5\omega^2) \quad (2.22)$$

であり、一方、規格化された関数のピーク値が

$$\lim_{k \rightarrow 0} f_{SLN}(k; m, \omega) = \int_0^{\infty} \frac{3D}{4} f_{LN}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD$$

$$= \frac{3m}{4} \exp(3.5\omega^2) \quad (2.23)$$

で表されることから、積分幅は

$$B_{SLN} = \frac{4}{3m} \exp(-3.5\omega^2) \quad (2.24)$$

となる。さらに、式 (2.17)、(2.18) の関係から、

$$A_{SLN} = \frac{3}{2\langle D \rangle_A} \quad (2.25)$$

$$B_{SLN} = \frac{4}{3\langle D \rangle_V} \quad (2.26)$$

という関係が成り立つ。フーリエ初期スロープは面積加重平均粒径、積分幅は体積加重平均粒径と一意に対応することが確認できる。なお、これらの関係は、対数正規分布に限らず任意の確率分布に対しても成立するが、 $3/2$ や $4/3$ などの係数は、球形粒子の直径をサイズの指標とすることからくるものであり、他の形状については異なる係数をとる。

2. 4 SLN プロファイルのフーリエ変換

前節で導いた SLN プロファイルは積分の形で表され、この積分を解くことができない。しかし、面白いことに、そのフーリエ変換は解くことができる。なお、ここでは関数 $f(x)$ のフーリエ変換を

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(2\pi i k x) dx \quad (2.27)$$

関数 $F(k)$ の逆フーリエ変換を

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) \exp(-2\pi i k x) dk \quad (2.28)$$

と定義することにする。この定義のしかたは結晶学では一般的だが、数学の公式集などの多くはこれと異なる定義のしかたをしていることを注意しておく。ここでの定義に従えば、SLN プロファイル関数のような偶関数（左右対称な関数）について、フーリエ変換と逆フーリエ変換は同一であり、区別する必要がない。

規格化された SLN プロファイルのフーリエ変換は

$$F_{\text{SLN}}(L; m, \omega) = \int_0^{\infty} f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) \exp(2\pi i k L) dk \quad (2.29)$$

で定義されるが、この式を以下のように変形できる。

$$\begin{aligned} F_{\text{SLN}}(L; m, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} f_s(k; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) \\ &\quad \times \exp(2\pi i k L) dD dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-D}^D F_s(x; D) \exp(-2\pi i k x) \\ &\quad \times f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD \exp(2\pi i k L) dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{|x|}^{\infty} F_s(x; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD \\ &\quad \times \exp(2\pi i k (L-x)) dx dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{|x|}^{\infty} F_s(x; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) \\ &\quad dD \delta(x-L) dx \\ &= \int_{|L|}^{\infty} F_s(L; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD \\ &= \int_{|L|}^{\infty} \left(1 - \frac{3|L|}{2D} + \frac{|L|^3}{2D^3} \right) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(|L|/m) - 3\omega^2}{\sqrt{2}\omega} \right) \\ &\quad - \frac{3|L|}{4m} \exp(-2.5\omega^2) \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(|L|/m) - 2\omega^2}{\sqrt{2}\omega} \right) \\ &\quad + \frac{|L|^3}{4m^3} \exp(-4.5\omega^2) \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(|L|/m)}{\sqrt{2}\omega} \right) \quad (2.30) \end{aligned}$$

つまり、SLN プロファイルのフーリエ変換の形式は積分が解けて、誤差補関数を使った解の形式が得られる。図3に SLN プロファイルのフーリエ変換 $F_{\text{SLN}}(L; m, \omega)$ の形状が対数分布幅 ω の値に対してどのように変化するかを図示する。

3. SLN プロファイルの数値計算

3. 1 求積法

「解析的に解けない定積分」で表される式の値を求めるためには、求積法が用いられる。これは基本的には積分の中身（被積分関数）の値に定数をかけて足し合わせるだけの単純な作業の繰り返しなので、コンピュータを使えば苦にならない。数値的な計算で積分を求めると言う意味で数値積分とも呼ばれる。

求積法は、一般的に

$$\int_a^b f(x) dx \sim \sum_{j=1}^N w_j f(x_j) \quad (3.1)$$

という式で表される。重み $\{w_j\}$ と標本点 $\{x_j\}$ の値の取り方にはいろいろな方法があるが、最も単純で応用範囲が広いのは

$$w_j = \frac{b-a}{N} \quad (3.2)$$

$$x_j = a + \frac{(b-a)(j-0.5)}{N} \quad (3.3)$$

という形式で表される中点 mid-point 法というものであろう。中点法以外にも、台形 trapezoid 法、シンプソン Simpson 法、ロンバーグ Romberg 法、ガウス法 Gauss 法などがあるが (Press et al., 1986)、どれも基本的には (3.1) 式を使い、 $\{w_j\}$ と $\{x_j\}$ の取り方だけが異なるものである。

3. 2 Langford らの方法

SLN プロファイルを数値的に評価する試みは、はじめに Langford ら (2000) によって報告された。ただし、Langford らの計算は $\omega \leq \sqrt{\ln 1.25} \sim 0.47$ というかなり狭い分布に対象を限定したものである。計算法の詳細については記述されていないが、示されている式からは以下のような方法に従っていると考えられる。

SLN プロファイルは

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) = \frac{\int_0^{\infty} D^3 f_s(k; D) f_{\text{LN}}(D; m, \omega) dD}{\int_0^{\infty} D^3 f_{\text{LN}}(D; m, \omega) dD} \quad (3.4)$$

とも表される。変数変換 $\operatorname{erfc}(-[\ln(D/m)]/\sqrt{2}\omega)/2 \rightarrow \Lambda$ を用いると、

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) = \frac{\int_0^1 D^3 f_s(k; D) d\Lambda}{\int_0^1 D^3 d\Lambda} \quad (3.5)$$

$$D = m \exp(-\sqrt{2}\omega \operatorname{erfc}^{-1}(2\Lambda)) \quad (3.6)$$

となる。この形式を求積法で評価する場合、具体的には

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) \cong \frac{\sum_{j=1}^N w_j D_j^3 f_s(k; D_j)}{\sum_{j=1}^N w_j D_j^3} \quad (3.7)$$

$$D_j = m \exp(-\sqrt{2}\omega \operatorname{erfc}^{-1}(2\Lambda_j)) \quad (3.8)$$

という式を用いることになる。中点法によるならば、

$$w_j = \frac{1}{N} \quad (3.9)$$

$$\Lambda_j = \frac{j-0.5}{N} \quad (3.10)$$

である。この方法で $\omega = 0.5$ の場合について SLN プロファイルを計算した結果を図 4 に示す。図 4 には、厳密なフーリエ解 (図 3) の逆フーリエ変換 (IFT) で求めた値も示している。この計算方法では 256 点の求積法を使っても、正しい解からかなり目立ったずれが残ってしまうことがわかる。

3. 3 Popa & Balzar の方法

Popa & Balzar (2002) は SLN プロファイルの式を

$$\begin{aligned} f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) &= \int_0^\infty f_s(k; D) f_{\text{LN}}(D; m \exp(3\omega^2)\omega) dD \\ &= m \exp(3.5\omega^2) \int_0^\infty \frac{f_s(k; D)}{D} \\ &\quad f_{\text{LN}}(D; m \exp(4\omega^2)\omega) dD \quad (3.11) \end{aligned}$$

と変形し、変数変換 $[\ln(D/m) - 4\omega^2]/\sqrt{2}\omega \rightarrow y$ を用いて、

$$\begin{aligned} f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) &= m \exp(3.5\omega^2) \\ &\int_{-\infty}^\infty \frac{f_s(k; D)}{D} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-y^2) dy \quad (3.12) \end{aligned}$$

$$D = m \exp(\sqrt{2}\omega y + 4\omega^2) \quad (3.13)$$

とし、この形式をガウス・エルミート法で評価する方法で厳密解を得ることを試みている。この場合、

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) \sim \sum_{j=1}^N \frac{w_j f_s(k; D_j)}{D_j} \quad (3.14)$$

$$D_j = m \exp(\sqrt{2}\omega y_j + 4\omega^2) \quad (3.15)$$

という式を使う。これらの式で $\{w_j\}$ と $\{y_j\}$ はガウス・エルミート法の重みと標本点の位置を表す定数である。具体的な重み $\{w_j\}$ と標本点 $\{y_j\}$ の値は、 $N=16$ の場合、表 1 に示すような値をとる。

表 1 16点- Gauss-Hermite 求積法の重みと標本点位置

j	w_j	y_j
1	1.4978147e-10	-4.68873894
2	1.3094732e-07	-3.86944790
3	1.5300032e-05	-3.17699916
4	5.2598493e-04	-2.54620216
5	7.2669376e-03	-1.95178799
6	4.7284752e-02	-1.38025854
7	1.5833837e-01	-0.82295145
8	2.8656852e-01	-0.27348105
9	2.8656852e-01	0.27348105
10	1.5833837e-01	0.82295145
11	4.7284752e-02	1.38025854
12	7.2669376e-03	1.95178799
13	5.2598493e-04	2.54620216
14	1.5300032e-05	3.17699916
15	1.3094732e-07	3.86944790
16	1.4978147e-10	4.68873894

Popa & Balzar は、この方法を用いて比較的広い分布の場合についても SLN プロファイルを評価し、 $\omega \leq \sqrt{\ln 7} \sim 1.39$ までの範囲について計算結果を示している。対数分布幅 ω の値が小さい範囲では、確かに計算結果はかなり正確なようだが、 $\omega = \sqrt{\ln 7} \sim 1.39$ の場合には奇妙な計算結果が示されている。図 5 に Popa & Balzar の方法による $\omega = \sqrt{\ln 7}$ の場合の計算結果を示す。確かに厳密解から遠くない結果が得られるが、求積法の標本点数が少ない場合にはずれが目立っている。なお、Popa & Balzar は、16-点ガウス・エルミート積分の値を「厳密解」とみなしているが、少なくとも $\omega = \sqrt{\ln 7}$ の場合については、目に見えて正しい解からずれていることがわかる。標本点の数を増やせば当然厳密解に近づくが、32 点まで増やしても厳密解からのずれは 16 点の場合の半分くらいになるだけである。このような挙動は、数値計算の技術という観点からは大いに不満である。ガウス・エルミートの求積法は、被積分関数が Gauss 型関数と整級数多項式の積で近似できる場合に良い方法であることが知られている (Press *et al.*, 1986) が、関数 $f_s(k; D)/D$ 、ただし

$$D = m \exp(\sqrt{2}\omega y + 4\omega^2)$$

を y の関数として見た場合、 y の整級数展開は良い近似ではないので、ガウス・エルミートの求積法を使うことの効果が現れないのだと思われる。ガウス・エルミート法の重みと標本点位置を求めるための計算法は知られている (Press *et al.*, 1986) が、それ自体がやや難しい計算なので、標本点の総数をあまり大きくすることは実際には困難であり、実際に使用できるのは標本点の数がせいぜい 100 点でいどまでの範囲だと思われる。したがって、Popa & Balzar の方法では、どうがんばっても達成できる精度は $1/100$ 程度ということになる。その程度の精度で「厳密解」と称するのは、かなり無理があるように思われる。

以上のように、SLN プロファイルを求積法によって正確に求めることは、特に分布の幅が広い場合には、かなり困難な問題のようである。

3. 4 高精度な数値計算法

はじめに、どうして SLN プロファイルを数値計算で評価することが難しいのかについて検討する。

SLN プロファイルは

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) = m \exp(3.5\omega^2) \int_0^\infty g(D) f(D) dD \quad (3.16)$$

$$g(D) = \frac{f_s(k; D)}{D} \quad (3.17)$$

$$f(D) = f_{\text{LN}}(D; m \exp(4\omega^2)\omega) \quad (3.18)$$

と表すことができる。関数 $g(x)$ は原点で極大値 $3/4$ を取り、 $x \geq 0$ の範囲で x 軸と囲む面積が $1/2k$ で表されるような関数である。一方、 $f(x)$ は $x = m \exp(4\omega^2)$ 付近で極大となり、 x 軸と囲む面積は 1 である。2つの

関数が異なる場所でピークをとるので、これらの積で表される関数 $[g(x)f(x)]$ の積分値を数値的に評価することが本質的に困難なのだと考えられる。

このような状況は、2つのピーク関数の畳み込みを数値的に計算する場合と非常に似かよっている。筆者は2つのピーク関数の畳み込みを数値積分により評価するために、それぞれのピーク関数の原始関数の近似形を利用すれば、精度の高い計算が可能であることを見出した (Ida, 1998)。ここでは、この方法を SLN プロファイルを計算するために応用することを試みる。

この方法の要点は、

$$S = \int_a^b h(x) dx \quad (3.19)$$

で表される定積分について、積分変数を、

$$\xi = H(x) \sim \int h(x) dx \quad (3.20)$$

のような関係を満たす変数 ξ に変換すれば、

$$S = \int_{H(a)}^{H(b)} \frac{h(x)}{H'(x)} d\xi \quad (3.21)$$

という形式が自然に導かれ、この被積分関数は滑らかな関数だとみなせるので、少ない標本点の数でも正確に定積分を評価できるはずであるという単純な予測に基づいている。

関数 $g(x)$ を極値と面積の等しい Lorentzian 関数で近似することにすれば、

$$g(x) \sim \frac{3}{4} \left[1 + \left(\frac{3\pi kx}{4} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3.22)$$

と書ける。したがって、関数 $g(x)$ の原始関数の粗い近似として

$$\int g(x) dx \sim \frac{1}{\pi k} \arctan \left(\frac{3\pi kx}{4} \right) \equiv G(x) \quad (3.23)$$

が得られる。一方、 $f(x)$ の原始関数は解析的に解くことができ、

$$\int f(x) dx = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(-\frac{\ln(x/m) - 4\omega^2}{\sqrt{2}\omega} \right) \equiv F(x) \quad (3.24)$$

と書ける。定数 A, B を用いて、

$$\xi = G(AF(x) + B) \quad (3.25)$$

という変数変換の形式を用いるとすると、

$$d\xi = AF(x)G'(AF(x) + B) dx \quad (3.26)$$

という関係があるので、かりに

$$x \sim AF(x) + B$$

という関係が成り立てば ξ は $[f(x)g(x)]$ の原始関数の定数倍を (非常に粗くではあるが) 近似できるとみなせる。被積分関数 $[f(x)g(x)]$ は $x=0$ と $x = m \exp(4\omega^2)$ で大きな値をとるので、この2点で近似が成立すること、つまり、

$$\begin{cases} 0 = AF(0) + B \\ m \exp(4\omega^2) = AF(m \exp(4\omega^2)) + B \end{cases} \quad (3.27)$$

が満たされれば良いとすれば、

$$F(0) = 0$$

$$F(m \exp(4\omega^2)) = \frac{1}{2}$$

を用いて

$$\begin{cases} A = 2m \exp(4\omega^2) \\ B = 0 \end{cases} \quad (3.28)$$

となる。つまり、

$$\xi = G(AF(x)) \quad (3.29)$$

$$A = 2m \exp(4\omega^2) \quad (3.30)$$

という変数変換を用いれば良い。また便宜的に

$$y = G^{-1}(\xi) = AF(x) \quad (3.31)$$

を定義すれば、求めたい積分は、

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) = \frac{\exp(-0.5\omega^2)}{2} \int_a^b \frac{g(x)}{G'(y)} d\xi \quad (3.32)$$

$$\alpha = G(AF(0)) = 0 \quad (3.33)$$

$$\beta = G(AF(\infty)) = G(A) \quad (3.34)$$

という式で表される。関数 $F(x)$, $G(x)$ は両方とも逆関数が求められる形式になっており、

$$F^{-1}(z) = m \exp(4\omega^2 - \sqrt{2}\omega \operatorname{erfc}^{-1}(2z)) \quad (3.35)$$

$$G^{-1}(z) = \frac{4 \tan(\pi kx)}{3\pi k} \quad (3.36)$$

と表される。誤差補関数の逆関数 $\operatorname{erfc}^{-1}(z)$ を求めるための C 言語ルーチンを付録に示す。

最終的に、積分の値を、

$$f_{\text{SLN}}(k; m, \omega) \sim H_0 \sum_{j=1}^N \frac{w_j g_j}{G'_j} \quad (3.37)$$

$$D_0 = m \exp(4\omega^2) \quad (3.38)$$

$$G_0 = \frac{1}{\pi k} \arctan \frac{3\pi k D_0}{2} \quad (3.39)$$

$$H_0 = \frac{\exp(-0.5\omega^2)}{2} G_0 \quad (3.40)$$

$$\xi_j = x_j G_0 \quad (3.41)$$

$$D'_j = \frac{4 \tan(\pi k \xi_j)}{3\pi k} \quad (3.42)$$

$$D_j = m \exp \left(4\omega^2 - \sqrt{2}\omega \operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{D'_j}{D_0} \right) \right) \quad (3.43)$$

$$g_j = \frac{f_s(k; D_j)}{D_j} \quad (3.44)$$

$$G'_j = \frac{3}{4} \left[1 + \left(\frac{3\pi k D'_j}{4} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3.45)$$

という一連の式で計算できる (Ida *et al.*, 2003)。ここで $\{w_j\}$ と $\{x_j\}$ は求積法の重みと標本位置 (0 から 1 の範囲) である。中点法により

$$w_j = \frac{1}{N}$$

$$x_j = \frac{j-0.5}{N}$$

としても良いが、ガウス・ルジャンドル法を用いれば、同じ標本点の数でも、より精度の高い結果が得られる可能性がある。8点のガウス・ルジャンドル求積法を用い

る場合には表2に示す値を用いれば良い。

表2 8点-Gauss-Legendre 求積法の重みと標本点位置

j	w_j	y_j
1	0.05061427	0.01985507
2	0.11119052	0.10166676
3	0.15685332	0.23723380
4	0.18134189	0.40828268
5	0.18134189	0.59171732
6	0.15685332	0.76276620
7	0.11119052	0.89833324
8	0.05061427	0.98014493

以上のような計算方法を用いて、実際に中点法とガウス・ルジャンドル法によってSLNプロファイルを計算した結果を比較したものを図6と図7に示す。確かにガウス・ルジャンドル法ではずれが小さいだけでなく、収束も速いという傾向が見られる。

Popa & Balzar の方法と、変数変換を用いた中点法、変数変換を用いたガウス・ルジャンドル法とで計算したSLNプロファイルの厳密解からの最大偏差を、数値積分の項の数に対してプロットしたものを図8に示す。Popa & Balzar の方法と中点法の結果は、概ね項の数を2倍にすると最大偏差が $1/2$ になるような挙動を示しているが、ガウス・ルジャンドル法では項の数を2倍にすると最大偏差が $1/4$ 程度まで減少する挙動が現れている。筆者の方法では各標本点で $\operatorname{erfc}^{-1}(x)$ の計算が必要になるので、同じ標本点の数だとPopa & Balzar の方法に比べて2倍程度の計算時間がかかってしまう。しかし、ガウス・ルジャンドル法と組み合わせた場合、筆者の方法による2点数値積分が、既にPopa & Balzar の4点法よりも優れた結果を示している。標本点数を増やせば、その優位性はよりはっきりとしたものになってくる。SLNプロファイルを正確に求めるためには、筆者が考案した変数変換法とガウス・ルジャンドル法を組み合わせることがPopa & Balzar の方法よりも常に優れた手法であることが明確に示されている。

4. SLNプロファイルの近似形式

4.1 擬Voigt関数による近似

Langfordらは、SLNプロファイルを擬Voigt関数(Wertheim *et al.*, 1974)によって近似することについて検討している(Langford *et al.*, 2000)。擬Voigt関数は半値全幅の等しいGaussian関数とLorentzian関数の重み付きの和で表される関数で、Gaussian形状とLorentzian形状の中間的な形状を良く再現できるために、粉末回折ピーク形状分析の目的でしばしば用いられる。半値全幅 $\Gamma_{p,v}$ の擬Voigt関数は以下の式で表される。

$$f_{p,v}(k; \Gamma_{p,v}, \eta) = (1-\eta)f_G\left(k; \frac{\Gamma_{p,v}}{2\sqrt{\ln 2}}\right) + \eta f_L\left(k; \frac{\Gamma_{p,v}}{2}\right) \quad (4.1)$$

ここで規格化されたGaussian関数を

$$f_G(k; \gamma_G) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \gamma_G} \exp\left(-\frac{k^2}{\gamma_G^2}\right) \quad (4.2)$$

規格化されたLorentzian関数を

$$f_L(k; \gamma_L) = \frac{1}{\pi \gamma_L} \left[1 + \left(\frac{k}{\gamma_L}\right)^2\right]^{-1} \quad (4.3)$$

で表している。ピーク値は

$$f_{p,v}(0; \Gamma_{p,v}, \eta) = \frac{2}{\Gamma_{p,v}} \left[\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} (1-\eta) + \frac{\eta}{\pi} \right] \quad (4.4)$$

で表されるので、積分幅は

$$B_{p,v} = \frac{\Gamma_{p,v}}{2} \left[\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} (1-\eta) + \frac{\eta}{\pi} \right]^{-1} \quad (4.5)$$

と書ける。

Langfordらはピーク形状を特徴付けるパラメータとして、半値全幅と積分幅の比を用いることを提案している(Langford *et al.*, 2000)。この比が小さければ尖った形状を、小さければ鈍い形状を表現できる。擬Voigt関数について半値全幅と積分幅の比は

$$\frac{\Gamma_{p,v}}{B_{p,v}} = 2 \left[\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} (1-\eta) + \frac{\eta}{\pi} \right] \quad (4.6)$$

という η についての一次式で表される。しかし、SLNプロファイルの半値全幅を正確に求めるのには厄介な計算が必要であるし、それは例えばGaussian関数とLorentzian関数の畳み込みとして定義されるVoigt関数についても同様である。

したがって、半値全幅の代わりにフーリエ初期スロープを用い、フーリエ初期スロープと積分幅の比を形状パラメータとして用いる方がむしろすっきりとするように思われる。擬Voigt関数のフーリエ変換は

$$F_{p,v}(x; \Gamma_{p,v}, \eta) = (1-\eta) \exp\left(-\frac{\pi^2 \Gamma_{p,v}^2 x^2}{4 \ln 2}\right) + \eta \exp(-\pi \Gamma_{p,v} x) \quad (4.7)$$

で表されるので、フーリエ初期スロープは単純に

$$A_{p,v} = \pi \eta \Gamma_{p,v} \quad (4.8)$$

で表される。したがって積分幅との比は

$$\frac{A_{p,v}}{B_{p,v}} = 2\eta \left[\sqrt{\pi \ln 2} (1-\eta) + \eta \right] \quad (4.9)$$

という η についての2次式で表される。この式の値は

$$\eta \rightarrow \frac{\sqrt{\pi \ln 2}}{2(\sqrt{\pi \ln 2} - 1)} \sim 1.55 \quad (4.10)$$

のとき極大値

$$\frac{A_{p,v}}{B_{p,v}} \rightarrow \frac{\pi \ln 2}{2(\sqrt{\pi \ln 2} - 1)} \sim 2.29 \quad (4.11)$$

をとる。

擬Voigt関数には、 $\eta > 1$ の領域ではLorentzian関数よりも尖った形状(super-Lorentzian形状)を表すこ

とができるという特徴がある。しかし、その範囲はごく限られており、Lorentzian形状 ($A_L/B_L=2$) よりほんの少し尖った形状までしか再現できない。さらに、フーリエ初期スロープと積分幅の比で特徴づけられる形状パラメータ $A_{p,v}/B_{p,v}$ に対して η が二通りの値をとりうるということは、擬 Voigt 関数によるピーク形状のモデル化が本質的に不安定さを含むものであることを意味する。

4.2 Pearson VII 関数

Langford らは次式で定義されるピアソン・セブン Pearson VII 関数による SLN プロファイルの近似についても検討している (Langford *et al.*, 2000)。

$$f_{P7}(k; \gamma_{P7}, \mu) = \frac{\Gamma(\mu)}{\sqrt{\pi} \Gamma(\mu-1/2) \gamma_{P7}} \left[1 + \left(\frac{k}{\gamma_{P7}} \right)^2 \right]^{-\mu} \quad (4.12)$$

ここで γ_{P7} は Pearson VII 関数の幅を表すパラメータで、半値全幅は $\Gamma_{P7} = 2\sqrt{2^{1/\mu}-1} \gamma_{P7}$ で表される。上の式で関数 $\Gamma(x)$ は

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt \quad (4.13)$$

で定義され、ガンマ関数と呼ばれる特殊関数である。 μ は Pearson VII 関数の形状を特徴付けるパラメータであり、 $\mu=1$ のときには半値全幅 $2\gamma_{P7}$ の Lorentzian 関数と一致し、 $\mu \rightarrow \infty$ のときには Gaussian 関数に近づく。 $0 < \mu < 1$ の範囲では Lorentzian よりも尖った形状の関数になる。

Pearson VII 関数のピーク値が

$$f_{P7}(0; \gamma_{P7}, \mu) = \frac{\Gamma(\mu)}{\sqrt{\pi} \Gamma(\mu-1/2) \gamma_{P7}} \quad (4.14)$$

と表されることから、積分幅は

$$B_{P7} = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\mu-1/2) \gamma_{P7}}{\Gamma(\mu)} \quad (4.15)$$

となる。したがって、半値全幅と積分幅の比は

$$\frac{\Gamma_{P7}}{B_{P7}} = \frac{2\sqrt{2^{1/\mu}-1} \Gamma(\mu)}{\sqrt{\pi} \Gamma(\mu-1/2)} \quad (4.16)$$

と表される。

Pearson VII 関数のフーリエ変換は解くことができ、その解は

$$F_{P7}(L; \gamma_{P7}, \mu) = \frac{2(\pi\gamma_{P7}|L|)^{\mu-1/2}}{\Gamma(\mu-1/2)} K_{\mu-1/2}(2\pi\gamma_{P7}|L|) \quad (4.17)$$

と表される。ここで $K_\nu(x)$ は第 2 種変形ベッセル関数と呼ばれる特殊関数である。この式から、フーリエ初期スロープについて、

$$A_{P7} = \begin{cases} \infty & [0 < \mu < 1] \\ 2\pi\gamma_{P7} & [\mu = 1] \\ 0 & [1 < \mu] \end{cases} \quad (4.18)$$

となる。したがって、フーリエ初期スロープと積分幅の比は

$$\frac{A_{P7}}{B_{P7}} = \begin{cases} \infty & [0 < \mu < 1] \\ 2 & [\mu = 1] \\ 0 & [1 < \mu] \end{cases} \quad (4.19)$$

という 3通りの値しかとりえないことがわかる。フーリエ初期スロープによってピークの裾の減衰の遅さが特徴付けられるという観点からすると、Pearson VII 関数は「3通りの裾の引き方しかモデル化できない」ということを意味する。サイズに分布を持った結晶粒からの回折ピーク形状は、分布の程度に応じてフーリエ初期スロープと積分幅の比が連続的に変化するので、Pearson VII 関数によって回折ピーク形状を近似することには、本質的に無理があることがわかる。

4.3 Popa & Balzar の近似関数

Popa & Balzar は SLN プロファイルをモデル化するために Gaussian 関数と 2つの幅が異なる Lorentzian 関数の重み付きの和で表現されるような近似形式を導くことも試みている (Popa & Balzar, 2002)。前述のように、Popa & Balzar は不正確な値を厳密値とみなしているため、その時点で説得力を欠いてしまっているが、プロファイルフィッティングなどに応用した場合に計算コストを節約できる可能性のある近似関数の形式について検討する価値はあると思われる。Popa & Balzar の提案した関数形は以下のようなものである。

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}(x) = & \frac{8}{3(1+c)^3} \left[\frac{\eta_1}{a_1} \left(1 + \frac{4x^2}{a_1^2} \right)^{-1} + \frac{\eta_2}{a_2} \left(1 + \frac{4x^2}{a_2^2} \right)^{-1} \right. \\ & \left. + \frac{1-\eta_1-\eta_2}{a_3} \begin{cases} \exp(-4x^2/\pi a_3^2) & [c \leq 1] \\ (1+4x^2/a_3^2) & [c > 1] \end{cases} \right] \end{aligned} \quad (4.20)$$

ただし、

$$c = \frac{\sigma^2}{\langle D \rangle^2} = \exp(\omega^2) - 1 \quad (4.21)$$

である。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Phi}(x) dx = \frac{4\pi}{3(1+c)^3} = \frac{4\pi}{3} \exp(-3\omega^2) \quad (4.22)$$

であるが、

$$x = \pi k \langle D \rangle = \pi k m \exp(0.5\omega^2) \quad (4.23)$$

と定義されているので、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Phi}(x) dk = \frac{4}{3m} \exp(-3.5\omega^2) = \frac{4}{3\langle D_v \rangle} \quad (4.24)$$

となる。規格化されたピーク形状の形式は、

$$f_{PB}(k; m, \omega) = \frac{3\langle D \rangle_v}{4} \bar{\Phi}(\pi k \langle D \rangle) \quad (4.25)$$

と表せる。式中の定数 η_1 , η_2 , a_1 , a_2 , a_3 は c の関数として扱われ、以下の一連の式で計算される。

$$\eta_1 = 0.25631 + 0.018638c + 0.001155c^2 + 3.5671c \exp(-2.0467c^{0.93346}) \quad (4.26)$$

$$a_1 = 4.02326 \exp(-44.6429c) + 3.13982 \exp(-7.01128c) + 0.580742 \exp(-0.0413958c) + 0.381245 \exp(-1.10827c) \quad (4.27)$$

$$\eta_2 = \begin{cases} 0 & [c \leq 0.4] \\ 0.59951 - 0.020058(c-0.4) \\ -0.45347/[1+3.3933(c-0.4)^2] \\ -0.14604 \exp[-0.49272(c-0.4)^2] & [c > 0.4] \end{cases} \quad (4.28)$$

$$a_1 = 0.32781[1+1.5399(c-0.4) - 0.21223(c-0.4)^2 + 0.18158(c-0.4)^3]^{-1} \quad (4.29)$$

$$a_3 = \frac{1 - \eta_1 - \eta_2}{3(1+c)^3/8 - \eta_1/a_1 - \eta_2/a_2} \quad (4.30)$$

上の式から

$$\bar{\Phi}(0) = 1 \quad (4.31)$$

であり、積分幅は

$$B_{PB} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\Phi}(x) dx}{\bar{\Phi}(0)} = \frac{4}{3\langle D \rangle_V} \quad (4.32)$$

となる。つまり、近似形式ではあるが、積分幅については厳密解と常に等しい値になるように調整されている。

さて、Popa & Balzar の近似プロファイル関数について、横軸の値を固定して、分布幅 ω を変化させた時に関数の値がどのように変化するか計算した結果を図9に示す。Popa & Balzar の近似式は見た目に美しくないだけでなく、計算結果にも奇妙な挙動が現れている。ピーク形状モデル関数の値が、形状を特徴付けるパラメータの変化に対して滑らかな変化を示さないとすることは、プロファイルフィッティングなどに応用する場合には致命的な欠陥となる。結局、Popa & Balzar の提案した近似関数の形式は、残念ながら使い物にならないように思われる。

5. 実測回折ピーク形状との比較

5.1 SLN プロファイルと Lorentzian ピーク形状

微細な結晶粒からなる粉末の回折ピーク形状が Lorentzian 関数で表される形状に近くなることは、実際にしばしば観測されることであるが、従来はどうしてそのような形状が観測されるかについて明確には説明されていなかった。

本稿の議論に基づけば、結晶粒の有限なサイズに由来する回折ピーク形状が Lorentzian 形状に近くなることは、結晶粒のサイズが特定の分布幅をもった対数正規分布に従うものと仮定して自然に説明できる。

Lorentzian 関数は一般的に

$$f_L(k; \gamma_L) = \frac{1}{\pi \gamma_L} \left[1 + \left(\frac{k}{\gamma_L} \right)^2 \right]^{-1}$$

と表される。ここで γ_L は半値半幅である。この形式は k について規格化されており、ピーク値が $1/\pi \gamma_L$ 、積分幅が $\pi \gamma_L$ となることは容易に確認できる。上の式のフーリエ変換は

$$F_L(L; \gamma_L) = \int_{-\infty}^{\infty} f_L(k; \gamma_L) \exp(2\pi i k L) dk = \exp(-2\pi \gamma_L |L|) \quad (4.33)$$

という簡単な式で表され、フーリエ初期スロープが $2\pi \gamma_L$ と表されることも容易に導かれる。

したがって、Lorentzian 形状は「フーリエ初期スロープと積分幅の比が2である」という特徴を持っていると言える。一方、SLN プロファイルのフーリエ初期スロープと積分幅の比は

$$\frac{A_{SLN}}{B_{SLN}} = \frac{9}{8} \exp(\omega^2) \quad (4.34)$$

と表される。したがって、対数正規分布の幅が

$$\omega = \sqrt{\ln \frac{16}{9}} \sim 0.76$$

という特定の値を持つ時には、SLN プロファイルは Lorentzian 形状に近い形状になることが予測される。実際に、このような条件を満たす SLN プロファイルと Lorentzian プロファイルとを比較したものを図10に示す。わずかなずれはあるが、ピーク形状の特徴は良く一致していることがわかる。さらに、

$$\exp\left(\sqrt{\ln \frac{16}{9}}\right) \sim 2.14$$

$$1 - \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sim 0.68$$

から、このような分布は、「全体の粒子のうち約68%が代表的なサイズの $1/2.14$ から 2.14 倍の間のサイズをとる」ことを意味しており、いかにも現実にはありそうなサイズ分布のように思われる。

このように、微細な結晶粒の集合体が示す回折ピーク形状が Lorentzian 形状に近くなる場合が多いことは、極めて自然に説明される。

逆に、微細な結晶性粉末について、その有限サイズによる回折ピーク形状が Lorentzian 形状に近いことが実験的に確認できる場合、その結晶粒サイズはだまかに「全体の粒子のうち約70%が代表的なサイズの $1/2$ から 2 倍の間のサイズをとる」ような対数正規分布に従っているとみなしても良いと考えられる。この場合、回折ピーク形状を散乱ベクトル長 $k = 2(\sin \theta)/\lambda$ に対してプロットし、その半値全幅 $\Gamma_L = 2\gamma_L$ を求めれば、球形を仮定した面積加重平均粒径

$$\langle D \rangle_A = \frac{3}{2\pi \Gamma_L} = \frac{3}{4\pi \gamma_L} \quad (4.35)$$

と体積加重平均粒径

$$\langle D \rangle_V = \frac{8}{3\pi \Gamma_L} = \frac{4}{3\pi \gamma_L} \quad (4.36)$$

は即座に見積もられる。さらに、

$$\Delta k = (\Delta 2\theta)(\cos \theta) / \lambda \quad (4.37)$$

の関係から、ラジアン単位の回折角での半値全幅を $\Delta 2\theta$ とすれば、

$$\langle D \rangle_A = \frac{3\lambda}{2\pi(\Delta 2\theta)\cos \theta} \sim \frac{0.48\lambda}{(\Delta 2\theta)\cos \theta} \quad (4.38)$$

$$\langle D \rangle_V = \frac{8\lambda}{3\pi(\Delta 2\theta)\cos \theta} \sim \frac{0.85\lambda}{(\Delta 2\theta)\cos \theta} \quad (4.39)$$

となる。

5. 2 Super-Lorentzian 形状と SLN プロファイル

既に述べたように、擬 Voigt 関数には、 $\eta > 1$ の領域では Lorentzian 関数よりも尖った形状 (super-Lorentzian 形状) を表すことができるという特徴がある。そして、そのようなピーク形状は、あまり結晶性の良くない試料などで実際にしばしば観測されるものである (Plévert & Louër, 1990)。

従来はこの super-Lorentzian 形状の解釈について非常に混乱があったように思われる。Langford らは、「そのようなピーク形状はサイズ分布が単峰性 (分布のピークが1つ) の分布ではなく、二峰性の分布の時に現れる」と示唆している (Langford *et al.*, 2000)。試料を作製した人の気が弱かったら「試料の作り方が悪くて、うっかり粗大な結晶粒が混入してしまったのではないか?」と思ってしまうだろう。

Popa & Balzar ら (2002) は幅の広い対数正規分布では super-Lorentzian 形状が現れうることを指摘しているが、精度の悪い計算結果をもとにした議論なので、あまり説得力がなかった。

Super-Lorentzian ピーク形状を、「フーリエ初期スロープと積分幅の比が2より大きいピーク形状」と定義することができて、球形結晶粒の場合には単峰性の対数正規分布の幅 ω についても

$$\omega > \sqrt{\ln \frac{16}{9}} \sim 0.76$$

の関係があれば自然に説明されるということは、筆者らが初めて明確に指摘したことである (Ida *et al.*, 2003)。

Super-Lorentzian ピーク形状は、今まではどちらかという「奇妙なピーク形状」だと思われるきらいがあったようだが、筆者の解釈ではこれはむしろ「ふつうの」回折ピーク形状である。今までそのように尖ったピーク形状が目立たなかったのは、測定装置の分解能が限られているために、本来尖った回折ピーク形状のものがぼやけたものとしてしか観測されていなかったことによると思われる。

6. おわりに

対数正規サイズ分布に従う球形結晶粒からの理論回折ピーク形状 (SLN プロファイル) を正確に計算する方法を示した。従来有限サイズの結晶粒からの粉末回折ピーク形状の解釈についてはかなり混乱していたが、筆者ら

の研究によって初めて明確な議論が可能になった。

「全体の粒子のうち約70%が代表的なサイズの1/2から2倍の間のサイズをとる」ような場合に Lorentzian 形状に近い回折ピーク形状が観測されること、さらに広い分布をとる場合には super-Lorentzian 形状をとることは自然に予測される。

従来回折ピーク形状分析に用いられて来た擬 Voigt 関数も Pearson VII 関数も、結晶粒のサイズ効果をモデル化するためには不適切である。より適切なモデル関数の形式を導くことが今後の課題として残されている。

付録

A. 逆誤差補関数の C 言語ルーチン

次式で定義される誤差補関数

$$z = \operatorname{erfc}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt$$

の逆関数 $x = \operatorname{erfc}^{-1}(z)$ を近似的に計算するためには、以下のような C 言語ルーチンを用いることができる。これは公開ソフトウェア gnuplot [<http://www.gnuplot.info/>] から抜粋した内容を一部書き直したものである。

```
#include <math.h>
```

```
double erfcinv(double X)
```

```
{
```

```
    double Z,W,WI,F,D,Z2;
```

```
    if (X>1.0) {
```

```
        return -erfcinv(2.0-X);
```

```
    }
```

```
    Z=1.0-X;
```

```
    if (Z>0.85) {
```

```
        W=sqrt(-log(X+X*Z));
```

```
        if (W>=2.5) {
```

```
            if (W>=4.0) {
```

```
                WI=1.0/W;
```

```
                F=0.01078639*WI-0.1498384;
```

```
                F=(F*WI-0.002028152)*WI;
```

```
                D=WI-0.06888301;
```

```
                D=D*WI+0.5211733;
```

```
                D=D*WI+0.09952975;
```

```
                return W+W*(0.1851159E-3+F/D);
```

```
            } else {
```

```
                F=0.06208963*W-0.3166501;
```

```
                F=(F*W+0.3937021)*W;
```

```
                D=W-2.962883;
```

```
                D=D*W+4.666263;
```

```
                D=D*W-6.266786;
```

```

return W+W*(-0.05668422+F/D);
}
} else {
F=0.05073975*W-0.2368201;
F=(F*W-0.1314774)*W;
D=(W-7.586103)*W+21.98546;
D=D*W-44.27977;
return W+W*(-0.1146666+F/D);
}
} else {
Z2=Z*Z;
F=-1.187515+Z2;
F=-2.374996+Z2-0.05496261/F;
F=-3.293474+Z2-1.896513/F;
F=-0.1137730-0.5751703*Z2/F;
return Z+Z*F;
}
}

```

参考文献

- Guinier, A. (1963). *X-ray Diffraction*. San Francisco: Freeman.
- Ida, T. (1998). *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3837-3839.
- Ida, T., Shimazaki, S., Hibino, H. & Toraya, H. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 1107-1115.
- Langford, J. I., Louër, D. & Scardi, P. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 964-974.
- Langford, J. I. & Wilson, A. J. C. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 102-113.
- Plévert, N. C. & Louër, D. (1990). *J. Chim. Phys.* **87**, 1427-1440.
- Popa, N. C. & Balzar, D. (2002). *J. Appl. Cryst.* **35**, 338-346.
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. & Vetterling, W. T. (1986). *Numerical Recipes*. Cambridge University Press.
- Ungár, T., Gubicza, J., Ribárik, G. & Borbély, A. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 298-310.
- Warren, B. E. & Averbach, B. L. (1950). *J. Appl. Phys.* **21**, 595-599.
- Wertheim, G. K., Butler, M. A., West, K. W. & Buchanan, D. N. E. (1974). *Rev. Sci. Instrum.* **11**, 1369-1371.
- Williamson, G. K. & Hall, W. H. (1953). *Acta Metall.* **1**, 22-31.

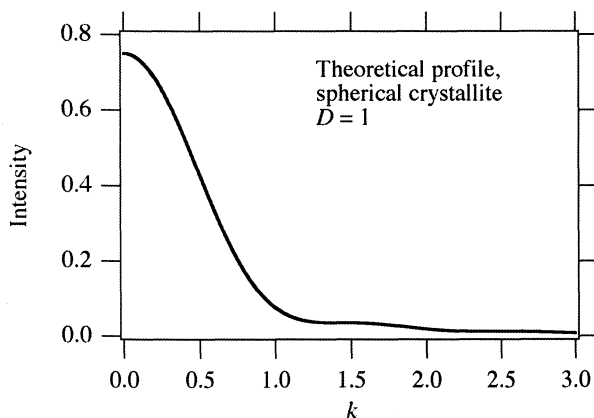


図1 球形結晶粒からの理論回折ピーク形状

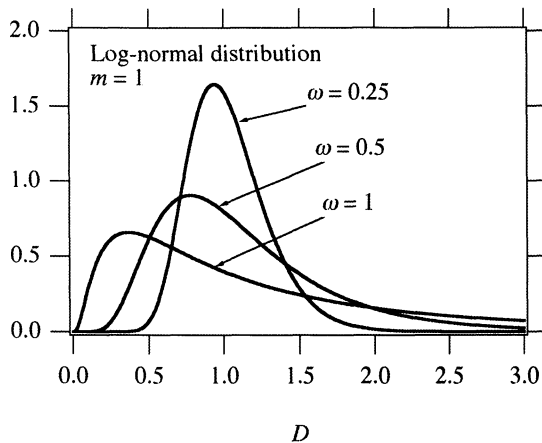


図2 対数正規サイズ分布。中位数（メジアン）を1とする。

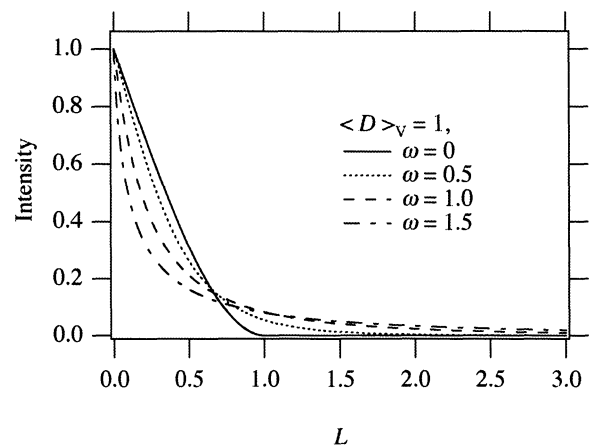


図3 SLN プロファイルのフーリエ変換。体積加重平均粒径が1であるとする。

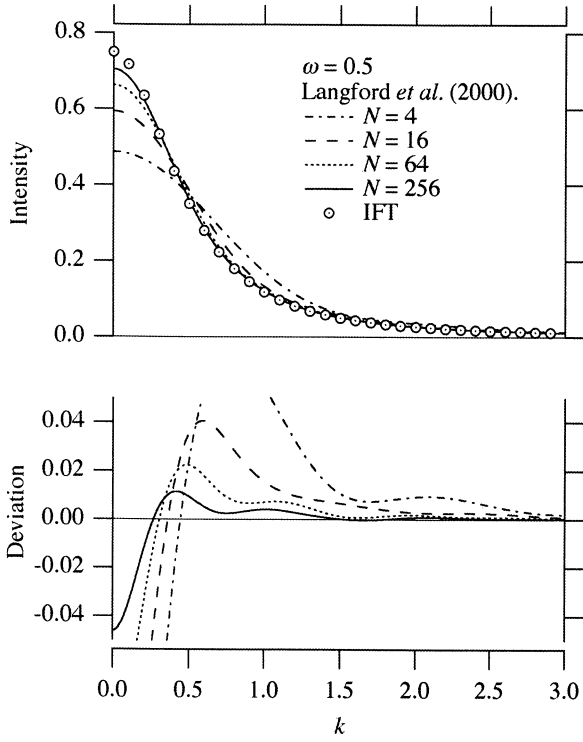


図 4 Langford ら (2000) の方法による SLN プロファイルの計算。白丸 (IFT) は厳密なフーリエ解の逆フーリエ変換により計算されたものを示す。

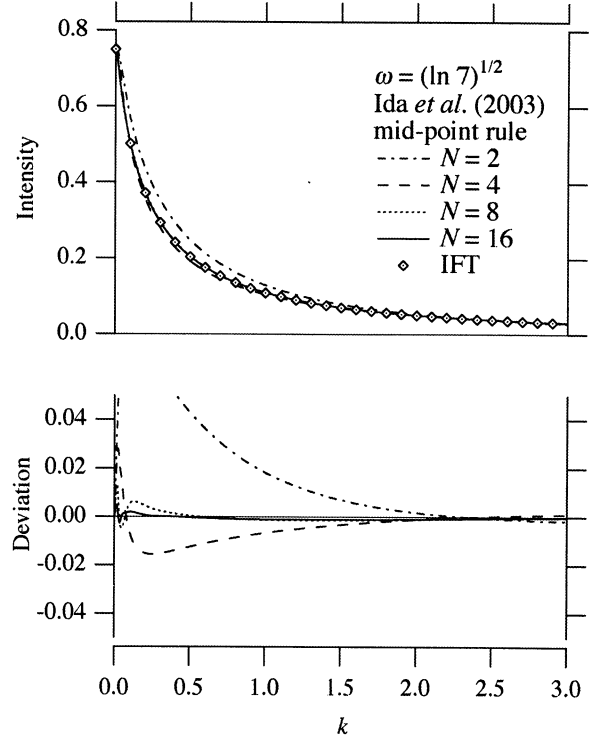


図 6 適切な変数変換と中点法の組み合わせによる SLN プロファイルの計算

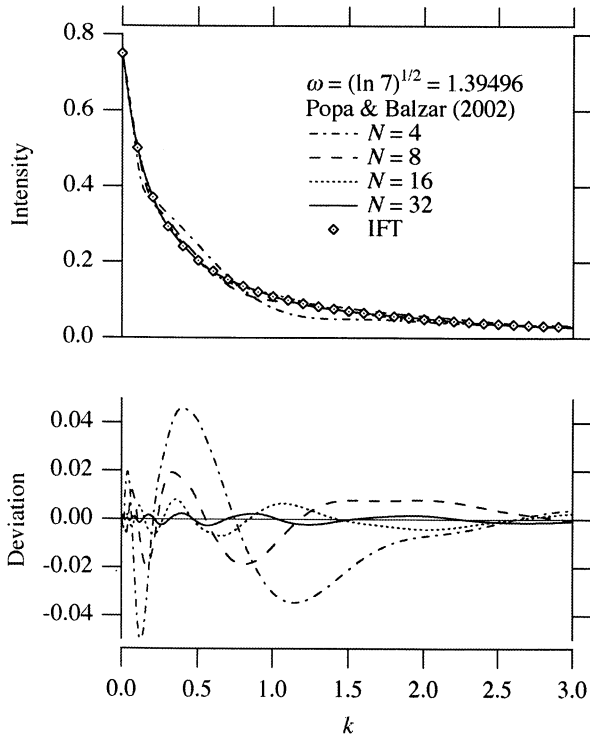


図 5 Popa & Balzar (2002) の方法による SLN プロファイルの計算。

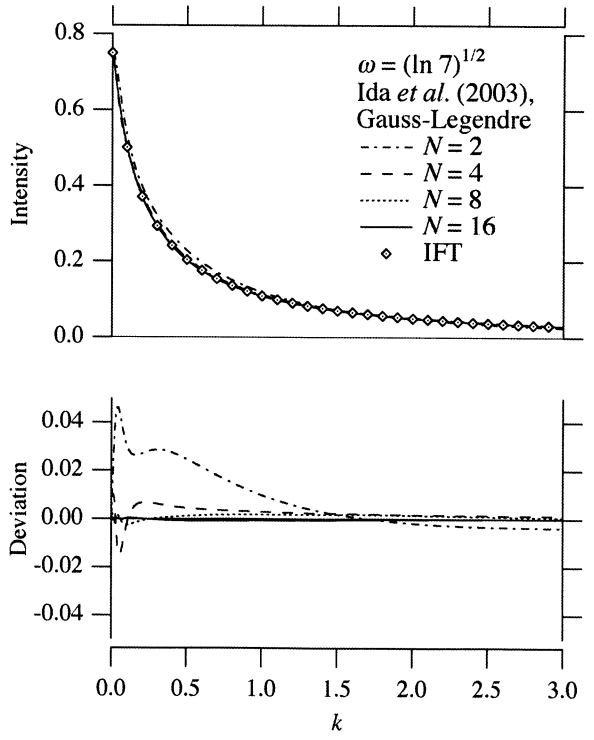


図 7 適切な変数変換とガウス・ルジャンドル法による SLN プロファイルの計算

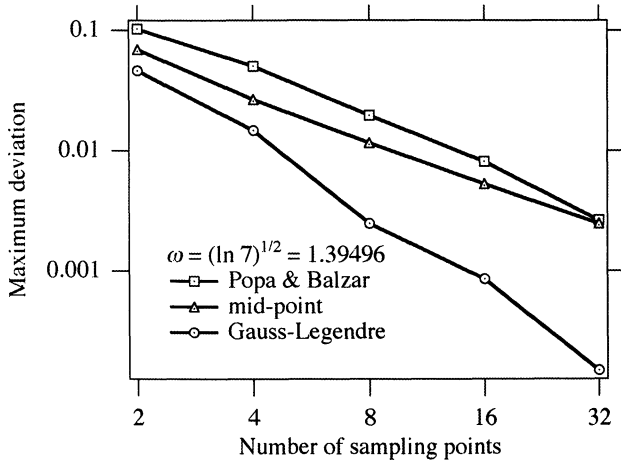


図 8 標本点の数に対する最大偏差の変化

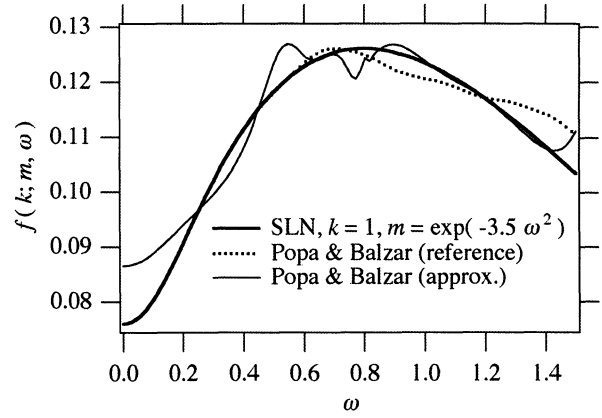


図 9 分布幅を変化させたときの SLN プロファイルの値の変化。太い実線は厳密値，点線は Popa & Balzar (2002) が誤って厳密値とみなした曲線，細い実線は Popa & Balzar が提案した近似式により計算される値を示す。

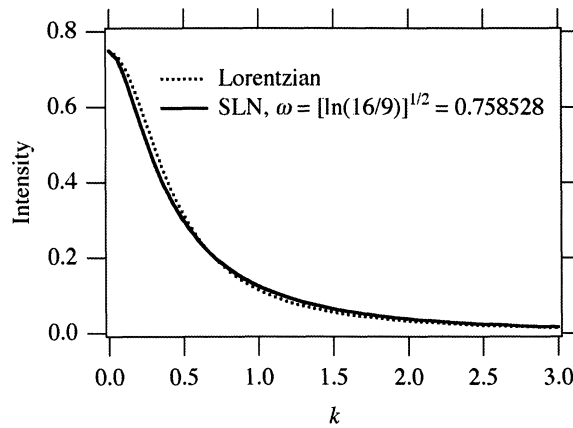


図10 Lorentzian ピーク形状 (点線) と, $\omega = 0.758528$ の SLN プロファイル

セラミックス製品の LCA 解析評価と低環境負荷プロセスの開発

蔵島 吉彦

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29Life Cycle Assessment (LCA) Study of Ceramic Products
And Development of Green (Reducing the Environmental Impact) Processes

Yoshihiko Kurashima

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071, Japan

Ceramic products have been developed as various kinds of active devices to make use of the characteristics of their electromagnetic, optical and mechanical properties. However, the complexity of the production processes increases in order to get the more sophisticated functions and to keep the stability of the mass production. For example, high purity and fine particles are required as a raw powder material and various kinds of organic binders are necessary to form extremely precise products. In addition, higher temperature is necessary for firing operations, and the furnace must be controlled in various kinds of atmospheres during the sintering process. With the evolution and development of ceramics products, more organic binder material is used, and the electric power and the heat energy to produce ceramics are also increased.

On the other hand, the efforts toward environmental improvements, reduction of CO₂ emissions and control regulation of the chemical materials including PRTR (Pollutant Release and Transfer Register), are promoted. Economic society systems should aim for the efficient usage of energy and resources and adapt resource recycling practices centered on the 3R (Reduce, Reuse and Recycle) system.

This time, LCA (Life Cycle Assessment) analysis of the high voltage insulator production process was made as an example of the general-purpose ceramics products. Based on the result, some case studies will be reported which are the ordinary steam recovery system and new concepts of "Co-production" and "Energy pump" to reduce emissions of CO₂ and the enhancement of energy efficiency.

1. はじめに

1) セラミックスの可能性と課題

今日、産業界をリードしてきた基盤素材産業に加え、自動車、IT 機器のように製品個体として差別化された機能（高機能製品、高付加価値製品）がグローバル化の巨大市場において経済動向のリーディングロールを担う状況にある。

セラミックス製品（産業）の可能性として、セラミックスの基本的な特徴である安価で長期の耐久性を示すことを生かしたケイ酸塩ベースの構造体、容器としてセメント、ガラス、陶磁器が生産されてきたが、近年セラミッ

クスの基本的特性としての長期耐久性、耐熱性に加え、他の金属、有機材料にはない電気的、光学的、機械的に優れた機能を付加した能動素子又は機能製品が開発され世界的な規模で生産されている。

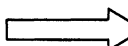
今後、アルミナ質をベースにする「ニューセラミックス」更には無機物質固有の特化した機能と高精度の形状付与とを合わせた各種酸化物、炭化物、窒化物又は複合材料をベースとする機能性セラミックス「ファインセラミックス」として情報通信、資源エネルギー機器、精密機械、医療化学等の新規製品産業への発展が期待される。

表-1に現在までのセラミックス機能材料と応用素子又製品例を示した。

表-1. セラミックス機能材料と応用素子

機能	無機物質	応用素子	機能	無機物質	応用素子
電磁気的機能			機械的機能		
(1)高絶縁性	Al ₂ O ₃ SiC, C	集積回路基板 放熱性絶縁基板	(1)研磨・研削 切削	Al ₂ O ₃ , B ₄ C TiN, TiC	研磨材・砥石 切削工具
(2)誘電性	BaTiO ₃	高容量キャパシタ	(2)高強度	Si ₃ N ₄ , SiC	高強度・耐熱性 (エンジン部品)
(3)圧電性	Pb(Zr _x , Ti _{1-x})O ₃ ZnO	着火素子 弾性波遅延素子	光学的機能		
(4)焦電性	Pb(Zr _x , Ti _{1-x})O ₃	赤外線検出素子	(1)蛍光性	Y ₂ O ₂ S	蛍光体 (ブラウン管)
(5)軟磁性	Zn _{1-x} Mn _x Fe ₂ O ₃ γ-Fe ₂ O ₃	演算素子 磁気テープ	(2)透光性	Al ₂ O ₃	透光性 (Naランプ)
(6)硬磁性	SrO・6Fe ₂ O ₃	磁石	(3)光反射性	TiN	耐熱性金属特性
(7)半導性	ZnO-Bi ₂ O ₃	電圧安定素子 (バリスタ)	(4)導光性	SiO ₂	光通信ケーブル
	BaTiO ₃	抵抗発熱素子	生化学機能		
(8)イオン導電性	β-Al ₂ O ₃	固体電解質	(1)骨材代替	Al ₂ O ₃ , Ca ₃ P ₃ O ₁₂	人工歯・人工骨
			(2)担体性	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	酵素・触媒担持

表-2. セラミックス産業の発展と環境負荷（高機能化と環境負荷）

製品	汎用セラミックス	ニューセラミックス	ファインセラミックス	環境負荷
	陶磁器 (セメント・ガラス)	触媒担体 透明アルミナ管 β-アルミナ	基板 圧電素子 セラミックヒーター エンジン部品	
化学組成	カルシア-シリカ系 アルミナ-シリカ系	コーデイエライト質 アルミナ質	ジルコニア質 チッ化ケイ素 炭化ケイ素 (非酸化物)	
原料	天然原料	工業原料 合成原料	高純度原料 微粒化 微粉化	有機物使用量の増大
粉体調整	天然カオリン 水溶媒 脱水・乾燥	凝集沈殿(ゾル-ゲル法) 再結晶化 有機結合剤 (有機物, 金属塩)	有機溶媒-脱脂 粉体乾燥 有機可塑媒, 共沈法, 気相合成	
成形 (乾燥)	土練・切削成形法 ロクロ成形	押出成形法 鑄込成形法	7インス好クプレス法 (乾式, 湿式) ドクターブレード法 射出成形 カレンダー法	高圧化 印加動力の増大
焼結温度	1200~1300°C 酸化(大気開放)	1400~1500°C 還元雰囲気	1600~1650°C 1800~2000°C 不活性雰囲気(N ₂ , Ar ₂) 強還元雰囲気(H ₂)	印加熱エネルギーの増大
	 環境負荷、特に印加エネルギーの増大			

2) セラミックス産業の発展と環境負荷(高機能化と環境負荷)

各種機能性セラミックスの進化の過程とその生産プロセス(原料調整・成形・焼成)の変化を表-2に示した。

原料は天然原料から合成原料へかつ高純度化、微細化へと高度化し従来のセラミックス原料である天然カオリンの可塑性に代わって各種の有機結合剤、可塑剤を助剤として添加することとなり、有機物への依存度が高まってきた。

成形工程においてもアイソスタティックスプレス法、鋳込成形法、射出成形法と高圧化し成形に必要な印加動力が増大してきている。

最終の焼成操作においては、焼結操作の前段階として前述の添加された有機助剤のガス分解に伴う排ガス処理、主にはアルデヒド類、フェニル基の熱分解無害化処理が必要となり完全分解に必要な800~900℃昇温の為の新たな

熱エネルギーが必要となる他、多くの素子は高機能発現の為に高純度化し、焼結温度はよりその無機物の融点に近づくこととなり操炉温度は表-2に示す様、一層高温化し印加する熱エネルギーは大幅に増大する。

また、焼成雰囲気としては、真空、低圧、還元雰囲気、更にはH₂炉の如く強還元雰囲気、N₂、Ar₂を用いた不活性雰囲気、加圧炉等機能発現の為にエネルギー消費を伴う雰囲気制御が必要となる。

セラミックス、特に機能性セラミックス生産においては添加助剤としての有機物のガス化対策と原料から粉体調整、成形、焼成に渡って増大する熱エネルギー・電力エネルギーに由来するCO₂の排出削減が重要な環境負荷低減への課題となる。

下にその他の環境負荷も合わせ現在低環境負荷に向けて各方面で取り組まれている技術開発課題を列記する。

低環境負荷に向けての技術開発課題

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. 有機添加剤(溶媒) | ○調整剤(有機物)ー緩衝剤(液)、解こう剤、凝集剤、可塑剤
粘結剤(結合剤)、粒成長剤、沈殿剤
潤剤 |
| ➡ | 無機系への変換ー無機バインダー及びそのプロセス開発 |
| 2. 有機系分解ガス処理 | ○熱分解(再加熱)処理ー800~900℃×2sec(×O ₂ rich)
高温熱分解 |
| ➡ | 触媒による低温熱分解 |
| 3. 高温焼結操作 | ○高温操作に伴うCO ₂ 発生 |
| ➡ | 低温焼結法の開発 |
| 4. 釉薬、顔料、添加剤中の重金属(Pb, Cr, Ni)類 | ○無害安定化 |
| ➡ | リサイクル化も含め長期評価データ |

2. セラミックス産業に対する社会的要望(環境規制)

1) 環境規制の動向

環境規制は国内主要基幹産業の地域に特化集約化された公害対策として1960年代に公害対策基本法として開始された。

その後1970年代の二度にわたる石油危機克服の為、エネルギー対策基本法が施行され各種の省エネ対策が主に製造業を中心として取り組まれた。

その後、社会の電化、モダリゼーション等の進展を始めとする高度化に伴い、人(生物)を取り囲む環境その

ものの維持、改善に向けて1990年代に環境基本法が制定された。

しかし、環境の悪化は地球規模で進行しオゾン層の破壊、地球温暖化など顕著な現象として現れ始め、世界的な規模での対策が必要となってきている。

この対策としては、従来の省資源、省エネという削減対策では解決されず、特に日本国において各種製造業を経済の基幹とする国状において今後の産業の拡大、更には生産規模の拡大に対し資源・エネルギーの循環再利用が必須となった。

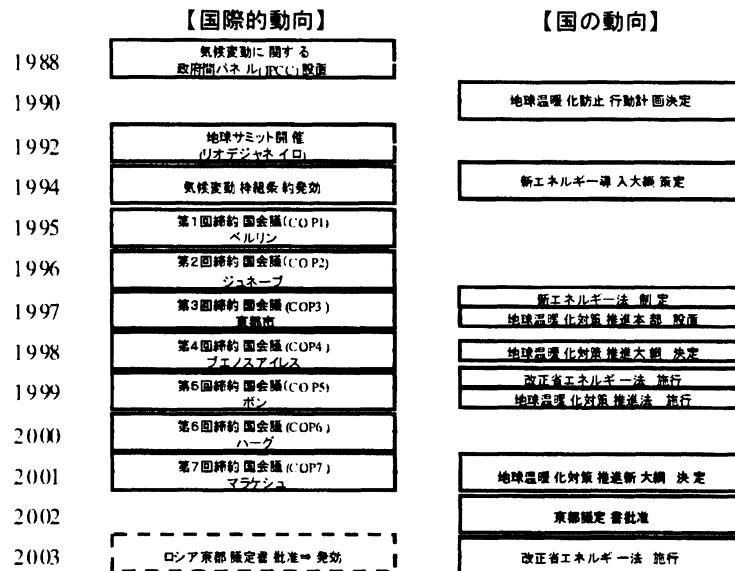
また今日、地球規模の環境規制、例えばCO₂排出抑

セラミックス産業の環境規制

○日本の環境規制(環境関連法)の動向

- | | | |
|---|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ・<u>公害対策基本法(7)</u> 大気汚染防止法(68) 水質汚濁防止法(70) ・<u>廃掃法(70)</u> ・<u>オゾン層保護法(8)</u> ・<u>エネルギー政策基本法</u> | <ul style="list-style-type: none"> ・<u>環境基本法(93)</u> 省エネ・リサイクル法(93) 家電リサイクル法(98) DXN類対策特別措置法(99) PRTR法(99) ・<u>地球温暖化対策推進大綱(1)</u> | <ul style="list-style-type: none"> ・<u>循環型社会形成推進基本法(1)</u> 資源有効利用促進法(00) 建設資材資源化法(00) 容器・包装リサイクル法(00) 食品リサイクル法(00) 自動車リサイクル法(04) グリーン購入法(00) PCB廃棄物特別措置法(00) 改正廃掃法(01) 改正省エネ法(01) フロン回収破壊法(01) 水質基準見直し(01) 大気基準見直し(01) ・<u>地球温暖化新大綱(2)</u> ・<u>土壌新法(02)</u> ・<u>都市環境規制強化(03)</u> |
|---|---|--|

CO₂ 排出規制に向けての国際的動向と対応状況



制、化学物質管理削減（PRTR法）は大きな国際貿易障壁、一種の関税障壁となりうる為、社会経済システムそのものを変革する必要がある2000年循環型社会形成推進基本法が制定され資源有効利用促進法に代表される各種リサイクル法が施行された。

一方、CO₂抑制に関しては政府が中心となり1998年地球温暖化対策推進大綱に続き2002年地球温暖化新大綱となり経産省及び経団連を中心とする産業界が中心となり具体的な実施に向けて準備がなされつつある。

環境問題は従来の有害物質に対する個別の処理対策から社会経済システムそのものを変革し取り組まなければならない国家的な重要課題となった。

上に日本の環境規制（環境関連法）の動向とCO₂排

出規制に向けての国際的動向と政府の対応状況を示す。

2) セラミックス産業界に対する要望（評価）

経産省中央環境審議会地球環境部会において各種産業におけるCO₂排出状況及びその業界の評価がなされているがセラミックス業界が所属する窯業土石に対しては他の化学工業・紙・パルプ又は製造業平均からみてCO₂排出原単位・エネルギー消費原単位が増大しており自主的な改善努力が要望され実報告書の上で特にアンダーラインが施されている状況にある。

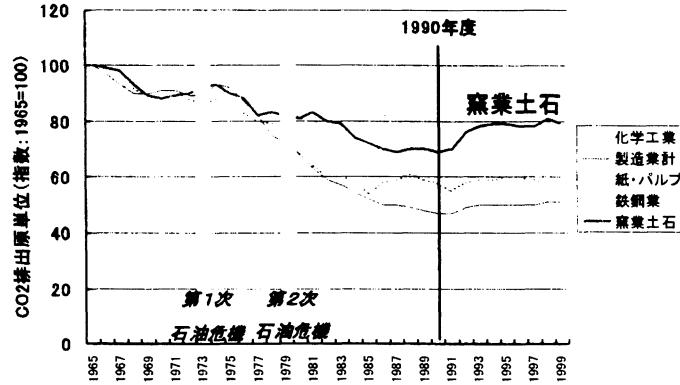
実報告のコメントと他業界との比較のグラフを列記する。

セラミックス産業界に対する要望（経産省における評価）

経産省 中央環境審議会地球環境部会 国内制度小委員会(第5回:平成13年6月)コメント

産業部門のCO₂排出量は、経団連の自主行動計画による削減が求められるが、現在は電力のCO₂排出原単位の改善に大きく依存している。鉄鋼、窯業土石業など製造業全般ではCO₂排出原単位、エネルギー消費原単位が大幅に増大しており、自主努力による改善がほとんどみとめられない。景気後退下でのエネルギー効率の悪化は、投資回収年数の長い省エネ設備への設備投資の停滞や、生産量低下に伴う設備稼働率の低下や、製品の多品種少量生産の進展等による影響が考えられる。

経産省 中央環境審議会地球環境部会 国内制度小委員会(第5回:平成13年6月)資料



3. セラミックス製品生産のLCA解析評価

セラミックス製品の一例として国内で多量に生産されている高電圧用碍子を例にとり、碍子生産プロセスのLCA解析評価を行いCO₂排出の実態と対策について既存技術またシステムである排熱蒸気回収及び蒸気発電を行った場合のCO₂削減効果を示す。

表-4 に示す如く製品kg当り製品以上の4.84/3.54=1.37kg-CO₂/kg-productのCO₂を排出し、発生源としては乾燥及び焼成の熱操作に関わる排出比率13.2+64.3=77.5%にある。この改善の為に今回焼成プロセスにおける熱精算を行いその実態を把握する。

◎

1) 碍子生産プロセスのLCA解析評価

(1) 碍子(懸垂碍子、生産量(口内 約16000~20000トン/年)

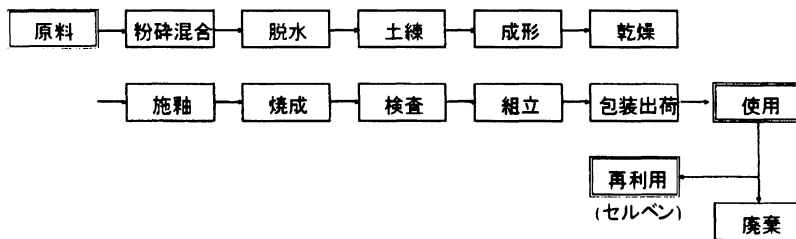
○高絶縁性と高強度を併せ持ち、長期に渡る耐久性を持つ製品

閉気孔ゼロ←電気絶縁性、耐長期腐食性
閉気孔率ミニマム(一桁レベル)←機械強度

○原料←陶石、長石、珪砂、アルミナ、粘土

○焼成後の化学組成及び結晶組成←SiO₂:40~60wt%, Al₂O₃:35~55wt%
Quartz:2~10wt%, Mulite:15~20wt%
Corundum:15~40wt%

(2) 碍子生産プロセス



(3) 碍子LCA解析と評価

・実績値一表-3

120KN懸垂碍子:16099トン/年生産時

工程		粉碎混合	脱水	土練	成形	乾燥
電力	10 ⁴ kwh	249.8	65.6	108.1	147.3	93.2
LNG	Nm ³				46169.0	
軽油	Kl				87.0	
蒸気	ton		759.0		819.0	15562.0

工程		施釉	焼成	検査	組立	包装出荷	計
電力	10 ⁴ kwh	46.2	340.7	48.7	140.7	21.5	1261.8
LNG	Nm ³						46169.0
軽油	Kl		4815.0				4902.0
蒸気	ton	65.0		171.0	6551.0	88	24015.0

・製品1個あたりのCO₂排出量一表-4

・120KN懸垂碍子重量—3.54kg

・ユーティリティ使用量—(例) 電力(kwh/個)=電力(実績値10⁴kwh)÷(16099×1000)÷3.54/個・CO₂負荷—電力:0.42kg-CO₂/kwh, LNG:2.347kg-CO₂/kwh, 軽油:2.64-CO₂/l, 蒸気:0.162kg-CO₂/kg

工程		粉碎混合	脱水	土練	成形	乾燥
電力	kg-CO ₂	0.23	0.06	0.10	0.14	0.09
LNG	kg-CO ₂				0.2	
軽油	kg-CO ₂					
蒸気	kg-CO ₂		0.03		0.03	0.55
kg-CO ₂ (%)		0.23(4.8)	0.09(1.9)	0.10(2.0)	0.19(3.9)	0.64(13.2)

工程		施釉	焼成	検査	組立	包装出荷	計
電力	kg-CO ₂	0.04	0.31	0.04	0.13	0.03	1.17(25.0)
LNG	kg-CO ₂						0.02(0.4)
軽油	kg-CO ₂		2.80				2.80(57.9)
蒸気	kg-CO ₂			0.01	0.23		0.85(17.6)
kg-CO ₂ (%)		0.04(0.8)	3.11(64.3)	0.05(1.0)	0.35(7.2)	0.03(0.6)	4.84(100)

4. 焼成プロセスにおけるCO₂排出削減対策
(炉熱効率向上)

1) 焼成プロセスの熱精算結果を図-1に示す。

焼成プロセスに用いられている大型連続炉は炉長約150mの国内最大規模のトンネル窯であり図-2に示す如く長年の実績に基づき熱効率改善に向けたガス流れを施されたものであるが、熱効率22%となり多くの熱エネルギー

ギーが拡散されている。

2) 排熱回収(蒸気回収・蒸気発電)による総合的熱効率向上

CO₂排出削減に向けて他の産業界で既に多くの適用されている蒸気回収・蒸気発電を用いた場合のケーススタディーを行った結果を図-3に示す。

結果が示す如く、従来技術のカスケードタイプの蒸気回収を適用しても既に予熱帯で製品の昇温に利用された

後の顕熱であり回収蒸気量としても多くはない。また蒸気発電の部分も利用できる温度域と蒸気回収量から高い効率での発電を望むことは難しく、CO₂排出抑制の効果

的な対策とはなり得ず、根本的な解決の為に新たな技術開発が必要となる。

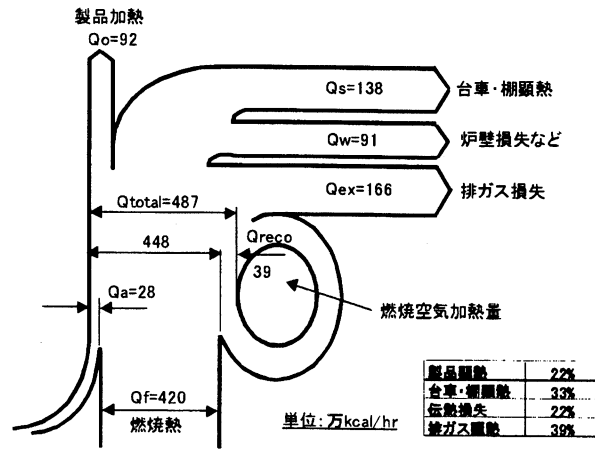


図-1 熱精算

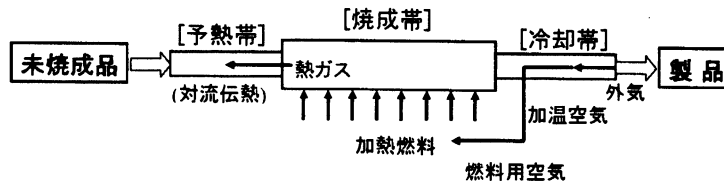


図-2 トンネル窯構造

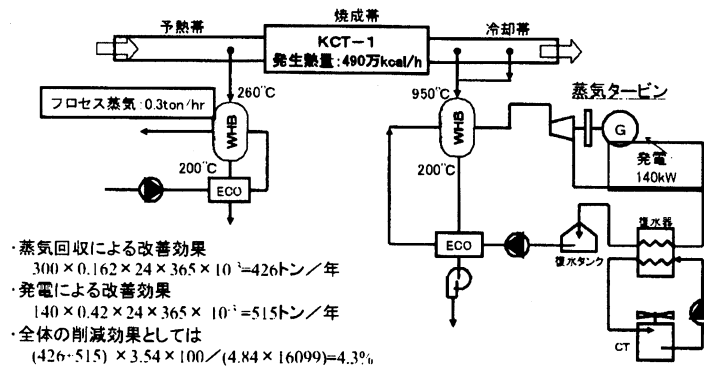


図-3 蒸気生成・蒸気タービン発電

5. ニューコンセプト“コプロダクション” & “エネルギーポンプ” のシステム開発

1) セラミックス製品生産に伴う CO₂ 発生要因として今回のLCA解析が示す如く、焼成プロセスに用いられる燃料と原料調整及び成形プロセスを含む全工程で消費される動力（電力）に依存している。CO₂発生抑制に対しては焼成プロセスで用いられる燃料のエネルギー利用率・熱効率を向上させることが第一ではあるが、多くの工業界同様、加熱炉、焼成炉の設備寿命は長く、かつ設備額も高額であり、またその製品品質を保証する操炉の安定性制御性確保の為に容易に熱効率向上を主目的に炉本体及び制御を含めたシステム全体を再建設する事は難しく、新たな発想に基づく燃料と電力を合わせた総合的な削減思想が必要となる。

今回、熱効率向上として従来の手法である

- ・バーナー効率…燃焼種に最適なバーナー形式と燃焼条件
- ・加熱効率…高温のバーナー火炎及び燃焼ガスからの熱伝達最適条件
- ・熱損失の削減…炉体耐熱断熱構造及び材質の選定

の他に、排ガス顕熱、炉壁損失等の主要な排熱を再利用し使用する燃料量の削減を計る従来法と異なる新たな価値（例えば水素又は電力）を持つ product を生産する

“コプロダクション” の思想を基にカスケードタイプの排熱利用から700~1000℃の温度域を利用し燃料(LNG)を水素化(水蒸気改質)することによる効果を検討した。

これらは一種のケミカルヒートポンプであり言い換えれば“エネルギーポンプ”という概念と思われる。

コプロダクションシステムのフローを図-4に示す。

このシステムの特徴は

- ・ 炉本体の膨大な熱容量から安定した中温域300~1000℃の熱量を水素化反応に供給することができ、従来のCH₄の炭化発生を抑制できる。
- ・ 昇温・昇圧された改質ガスを水素分離膜にて高度な分離性能を負うことなく一部を燃料電池へ供給する。
- ・ 改質ガスの大半は焼成帯の燃料として利用する。

言い換えれば水蒸気改質に関しては水素化率は低位でよくかつ分離膜の性能も従来レベルで燃料電池耐久性を損なうことのない条件下で運転することが特徴である。

2) ケーススタディー結果

図-4のフローに基づき焼成炉への供給燃料を490×104 kcal/Hと一定として、改質率効率 $\eta = 70\%$ 、燃料電池効率 $\eta = 63\%$ として焼成炉排熱利用率 η_{ex} を0.3~0.9まで変化させた結果を表-5に示す。排熱利用率 η_{ex} を0.5~0.7とすることから現行に比べ20~30%のCO₂排出を削減することが可能と思われる。

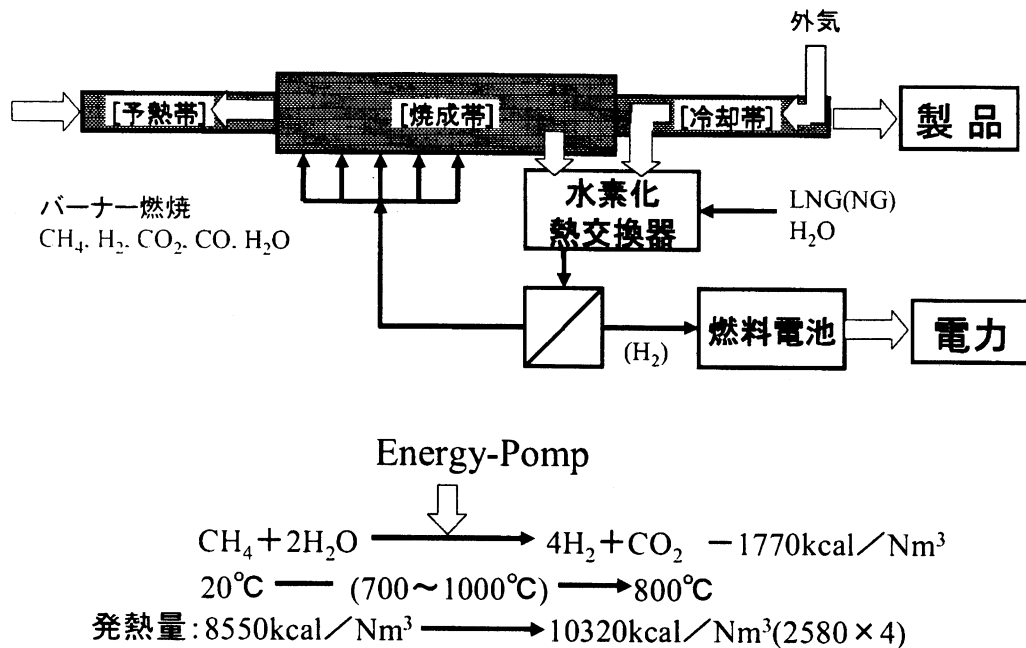
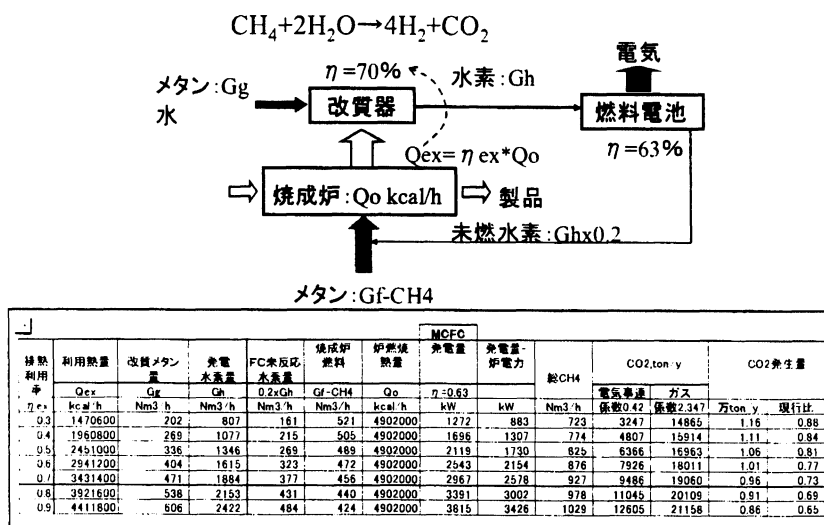


図4 Co-Production

表-5 焼成炉排熱利用/水蒸気改質+燃料電池発電 (コプロダクション)



6. おわりに

セラミックス産業におけるCO₂発生削減に対しては主要な発生源である焼成プロセスの燃料エネルギー効率を改善し排熱を有効利用することと、生産プロセス全体での電力利用率を改善することであるが、前述のケーススタディーから明らかなように従来法ではこれからの時代と社会からの要望に対して十分に対応できない。

今回提案した新たな低環境負荷プロセスとして一種のケミカルヒートポンプ”、エネルギーポンプ”を実現することにより可能性が見出された。

これは現在広く叫ばれている水素化社会への一つのアプローチと思われる。セラミックス焼成排熱を利用し焼成燃料 (LNG, NG, PG) を改質する効果を再度列記してみる。

- 1) メタンの水蒸気改質はエクセルギー変化が前述の如く相当に大きく4モルの水素へとエネルギー向上し熱出力として約30%増大する。これに必要な温度域と熱量が幸い多くのセラミックの焼成温度に対し冷却工程を中心に中温域の700℃前後が放熱量として多量にあることから、従来の燃料電池に比べ水蒸気改質の為に20~30%を自己消費するシステムに比べエネルギー効率面で大きなメリットとなる。
- 2) コプロダクションとして燃料電池を用いて電力を生み出すことは、従来のガスエンジン、小型タービンを用いた発電効率25~35%、更にはスケールメリットを生かした大型集中発電効率40~50%超える燃料電池のシステムにもよるが50~60%の発電効率を生かせ、かつ小型のシステムとしても十分に効率を発揮できる。
- 3) 高い水素化率及び分離性能を必要とせず未反応のメタン又は副生ガスは焼成炉用燃料ガスとして用い、かつ高濃度化するH₂O, CO₂は焼成の為に熱伝達効率の向上に繋がる。更には残留するH₂の燃焼はメタン燃

焼のエクセルギー損失22%に比べ、大幅に低い13%のエクセルギー損失であり熱効率向上に繋がる。

このエネルギーポンプシステムを実現する上で重要な技術課題はセラミックス焼成炉と水蒸気改質器とを融合させリアクター化し排熱利用率η_{ex}を向上させることにある。

今後、焼成炉の構造に適合しかつ焼成炉寿命と同一の機器寿命を発現できる改質管及びその構造と制御方法について基礎実験、ベンチ実験とステップを踏まえ開発していく予定である。

参考文献

- 1) 堤敦司 “エネルギーと物質のコプロダクションによる革命的省エネルギー技術の理論と展開” 金属 Vol.71 (2001) No.11
- 2) 藤邪雄, 田中純 “製鉄プロセス顕熱利用高効率水素製造技術開発” (COGプロジェクト)全体概要 JRCM NEWS No.187
- 3) 小関和雄 “国内外の水素エネルギー施策” エネルギー・資源 Vol.24 No.6 (2003)
- 4) 吉田邦夫 “水素経済は日本の救世主となり得るか” エネルギー・資源 Vol.24 No.6 (2003)
- 5) 第3回コプロワークショップ “コプロダクションによる革新的省エネルギーと新産業創生” 科学技術振興事業団 2003年11月5日
- 6) 地球温暖化対策推進大綱 地球温暖化対策推進本部 平成14年3月19日
- 7) 日本化学会編 “機能性セラミックスの設計” No.37 1982年
- 8) 社団法人窯業協会 “セラミックス製品の製造プロセス” 1984年 — 粉末調整と成形 —

薄鋼板上の塗装膜の内部摩擦測定

鈴木直樹, 風岡 修, 松井秀智, 佐藤市周, 小澤正邦, 鈴木 傑

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

Internal Friction of Painted Film on Thin Steel Sheet

Naoki Suzuki, Osamu Kazaoka, Hidetomo Matsui, Isshuu Sato,
Masakuni Ozawa, Suguru SuzukiCeramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071, Japan

It was tried to measure an internal friction of film painted on a thin steel sheet by a forced torsional vibration method. From the measured data, the internal frictions of the only painted films could be obtained. The internal friction peaks of painted films appeared at the temperature range of 50°C to 70°C in 0.1 – 10 Hz though no peak of thin steel's own appeared, and shifted to the higher temperature side with increasing frequency. The activation energy obtained from the equation, $\ln \omega = Q/RT$, (Q : activation energy, ω : frequency, T : peak temperature, R : gas constant), for relaxation was about 250 kJ/mol.

1. 緒言

塗料は一般的に高分子樹脂中に顔料を分散させた混合液である。そのレオロジー特性を把握するのは難しいが塗料の開発においては特に必要になっている。自動車の塗装工程でも混合液—噴霧粒子—塗着粒子—塗膜と状態を変えることもレオロジー特性を論じることを難しくしている。塗料組成と固化現象、噴霧粒子の形状と乾燥、造膜工程における高分子の架橋や揮発の関係などが絡み現象の把握を難しくしている。塗装後の塗膜のレオロジー挙動を把握することも困難にしているように思われる¹⁾。自動車の塗装では形成された塗膜についてその膜を物理的に剥がしたり化学的な処理により塗膜を取り出し評価する方法が実施されている。しかし、いずれの方法も塗膜状で明確に論じるのは難しい。それは、表面及び内部の物理的、化学的なダメージが非常に大きい計測されたデータでのバラツキが大きくなり、しかも実状と異なる結果を得ることになるからである²⁻⁷⁾。

そこで、今回は薄鋼板上に塗装膜を形成し、塗着の状態をそのまま維持しながら、内部摩擦を測定し塗膜自身の緩和の情報を得られるか否かを検討したので、その結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料

塗膜作製のための塗料については2液混合形ウレタン透明塗料を用いる。主溶剤(クリアベース)はアクリルポリオールで平均分子量は17000、ガラス転移温度は60°C、樹脂水酸基価は82である。硬化剤にはヘキサメチレンジイソシアネート($C_6H_{12}N_2O_2$)を使用した。試験体の作製については、厚みの均一なバネ鋼薄板(旭ゲージKK製)を塗着面として塗料を塗布し、室温で乾燥し試験体とした。実際にはバネ鋼の厚さ0.01mmのものを40mm×5mmの大きさに加工し、その上に刷毛で塗装した(Fig.1)。バネ鋼上に塗装した乾燥後の膜厚は~0.2, ~0.8mmであり、この2種類の塗膜のものを今回の測定用試験体とした。

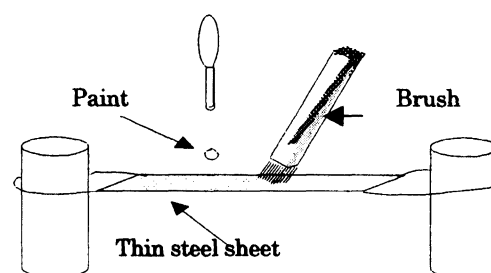


Fig.1 Painted specimen on the thin steel sheet.

2. 2 粘性測定

塗料の粘性測定は、粘弾性測定装置（二重円筒型，MR-500，レオロジ社製）を用いて塗料作製後1～4時間までの粘性変化を剪断速度 $10\sim 210\text{s}^{-1}$ の範囲で測定した。また、測定は3回繰り返し再現性を確認した。粘性測定時の温度は $20\pm 1^\circ\text{C}$ とした。

2. 3 内部摩擦測定

前述の粘弾性測定装置の試験体固定治具を平板固定用に換え、2種の塗装試験体について強制振り振動法により内部摩擦を測定した。

実際の測定では塗装試験体に振り振動を与え（最大振れ角 2° ）、周波数及び温度を変化させ遅れ角 $\tan \delta$ を求めた。周波数は、 $0.1\sim 10\text{Hz}$ 、温度域は、 $-100^\circ\sim 130^\circ\text{C}$ の範囲で測定した。また測定時の温度変化による伸びは試験体が撓まないように荷重を掛け調整した。

3. 結果及び考察

3. 1 粘性の時間変化

塗料作製後の時間経過に対する粘性変化をFig. 2に示した。図より塗料はほぼニュートン流動を示すが4時間経過後は粘性が増加し、しかも剪断速度の増加と共に粘性が減少する、shear-thinning現象を示すことがわかった¹⁾。作製後3時間を越えてから急激に粘性が上昇していることから、時間経過とともにウレタン結合による架橋の影響がでてくるものと考えられる。

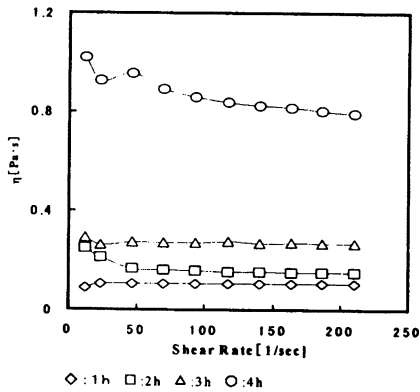


Fig. 2 Viscosity of paint at each passage time after preparing.

3. 2 内部摩擦

塗装試験体の内部摩擦の測定結果をFig. 3, 4に示した。内部摩擦は $50\sim 70^\circ\text{C}$ 付近に明らかな変化を示すピークが現れた²⁾。しかも、周波数依存がみられ、周波数が高いほどピークはより高温側に表れた。

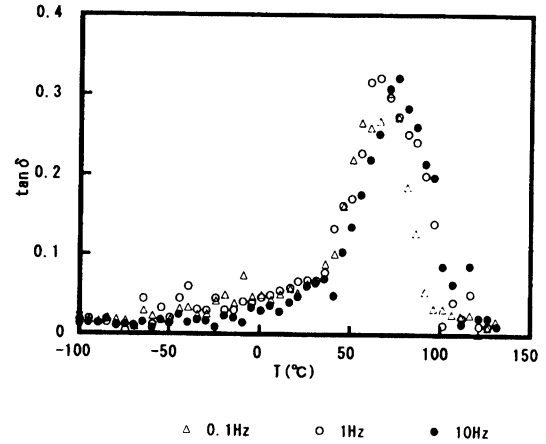


Fig. 3 Internal friction of painted film (0.2mm in thickness) on a thin steel sheet.

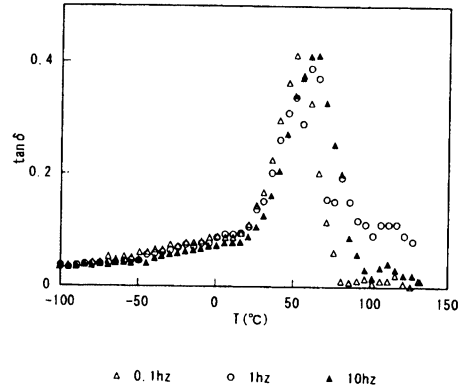


Fig. 4 Internal friction of painted film (0.8mm in thickness) on a thin steel sheet.

次にピーク温度 (T) と周波数 (ω) とより、緩和時の活性化エネルギー (Q) を、 $\ln \omega = (Q/R) \cdot (1/T)$ 、で求めてみると約 250kJ/mol であった。なお R はガス定数を表す。そこで、これらのピーク及び得られた活性化エネルギーが塗膜の緩和挙動を表しているか否かを調べるため、塗料を型に流し込み、乾燥後切り出し、研磨して 1mm 厚の板状試験体を作製し内部摩擦の測定を試みた。結果をFig. 5に示した。

図より、 70°C 付近に明らかな内部摩擦のピークが表れることが判明した。さらにバネ鋼板のみの内部摩擦を測定してみた結果をFig. 6に示した。今回の測定温度範囲、 $-100^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$ 間では内部摩擦は ~ 0.01 以下でほとんど変化せず、従って、周波数依存性及び温度依存性を特に持たなかったとみなせる。つまり、 70°C 付近にも特に変化は見られず、今回の温度範囲内ではバネ鋼板の内部摩擦は小さく、しかも緩和機構の変化もないものとみなすことが出来る。従って、今回のバネ鋼板に塗布した試験体の測定結果は塗膜の内部摩擦の挙動を表していて、実状にあった塗装膜の内部摩擦の挙動データを得る測定法となるものと考えられる。

4. 総 括

薄い塗膜の力学的特性を調べる一環として、支持材として用いた0.01mm厚バネ鋼上に塗装した試験体について強制振り振動法により内部摩擦測定を試み、塗膜の内部摩擦データを得ることが出来た。即ち、塗膜に全く化学的、物理的な処理をせずに実状の塗装膜の力学緩和挙動を評価できることが判明した。今回の内部摩擦測定により以下のことがわかった。

- (1) 周波数0.1~10Hz域では50~70℃にピークが表れ、周波数が高くなる程ピークはより高温側に移行したが、これは塗膜自身の内部摩擦挙動であることがわかった。
- (2) 内部摩擦のピーク温度と周波数とから、塗膜の緩和時の活性化エネルギーを求めると、約250kJ/molであった。

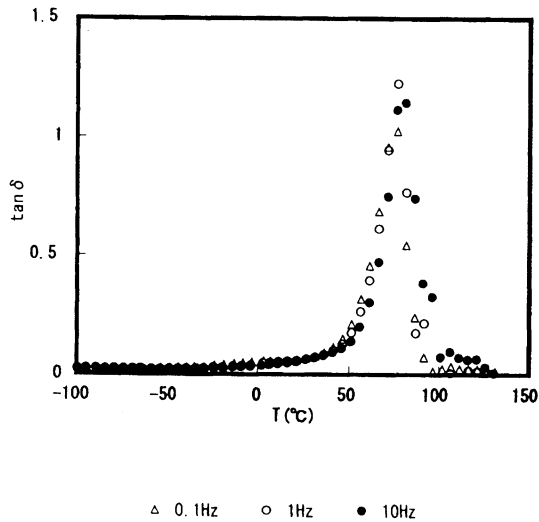


Fig. 5 Internal friction of paint cake.

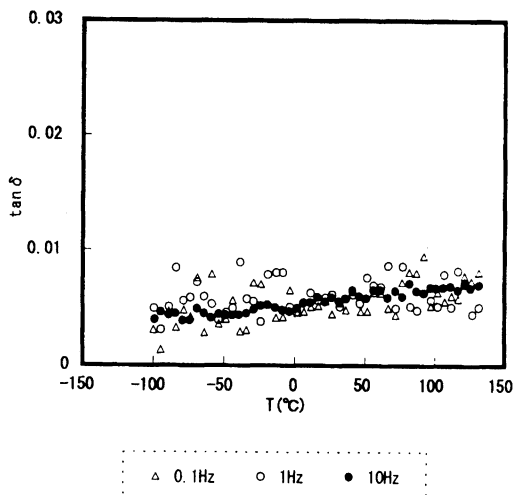


Fig. 6 Internal friction of thin steel sheet.

参考文献

- 1) 永沼俊二, 桜井徹男, 高橋勇蔵, 高分子化学, 29, 105 (1972).
- 2) R.Watanabe, T.Amari, Y.Otubo, J. Appl. Poly. Sci., 29, 57(1984).
- 3) 大坪靖文, 甘利武司, 渡辺鋼市郎, 日本レオロジー学会誌, 12(3) 131 (1984).
- 4) G.W.Becker, G.W.Dikie, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 289(1986).
- 5) R.S.Yamazaki, Off.Dig.35, 992(1963).
- 6) 今井丈夫, 大川敏男, ;色材協会誌.38, 425(1963)
- 7) K.Shibata, S.Besecke, S.Sato, 4th Asia-Pacific Conference, On Advanced Coating, Ink, and Adhesive Technology (May 1994) PRA Hong Kong.

「珪化木の模倣によるTiC化木の作製」

水谷 守・木下 昇・太田敏孝

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

“Preparation of TiC ceramic by mimicking silicified wood”

Mamoru Mizutani, Noboru Kinoshita and Toshitaka OTA

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071, Japan

A TiC ceramic with a woodlike microstructure that was analogous to silicified wood was prepared. Its production was performed using the following process: (i) introduction of titanium tetraisopropoxide (TTiP) into wood materials via vacuum infiltration, (ii) hydrolysis of TTiP in the cell structure to form TiO_2 gel, and (iii) firing at a temperature of 1400 to 1600°C in Ar. The resulting TiC ceramic had the same external and internal forms of the original wood.

1. 緒言

古くより材料開発の一つの方法として“何かをまねる”という手法がある。セラミックスの分野でも生物を模倣するバイオミメティックアプローチが近年注目を浴びている。例えば、圧電セラミックコンポジットの作製に珊瑚の構造をまねたり、貝や真珠、歯や骨等の構造を有したセラミックスの開発及びそれらの生成状況を模倣した新しいセラミック合成プロセスの開発が検討されている¹⁻³⁾。著者等は、その一つとして木の構造を有したセラミックスの作製を計画した。木の構造は、構造用セラミックスの観点からは、軽量高強度、高靱性、低熱伝導性、易加工性等が、また、機能性セラミックスの観点からは、一次元細孔を持った多孔体として触媒担体や異方性セラミックへの応用が期待される。

さて、天然には既に、木がセラミック化した珪化木というものが存在する。これは、太古の樹木が地殻の変動などにより水中や地中に埋没し、何百万年という歳月の内にその細胞内に珪酸溶液がしみ込んで、細胞の一部ないしは全部がシリカで置換した木の化石のことである。その外形は全く木そのものであり、また、その微構造も元の木細胞壁や導管などの内部器官がそのままの形で保存されていることが多い⁴⁻⁶⁾。しかし、このような SiO_2 化の過程は非常に長い年月を要し、複雑かつ微妙であって、その機構はまだ十分に解明されていない。これらに対する研究の中で、R. F. Leoらは木に珪酸エチル溶液

を含浸させ、そのまま加水分解することにより、木の組織中にシリカを析出させ、人工珪化木の作製を試み、天然の珪化木と同様な微構造を有することを報告している⁶⁾。

筆者らは、その人工珪化木と同様に、ゾルゲル法を用いて木材中にシリカを析出させ、それをAr雰囲気下で焼成することにより、木を構成している炭素分とシリカを反応させ、木材組織をそのままSiC化する事、すなわちSiC化木の作製を試み、既に報告した^{7,8)}。また、シリカの代わりにチタニアを析出させて、空気中にて焼成することにより、 TiO_2 化木を作製した^{9,10)}。これを、本論文ではAr雰囲気下で焼成することによりチタニアと木材の炭素分を反応させ、TiC化木を作製することを試みた。

2. 実験方法

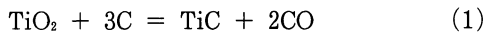
出発物質として、市販の木材、主に檜、他に杉、樺および桂を使用した。これらをおよそ5~10mm角で、長さ30~50mmの角柱に切り出し、110°Cにて乾燥した後、イソプロパノールで希釈したチタンテトライソプロポキシド（以下TTiPと略す）中に浸し、密閉容器中にて真空ポンプで木片内部からの気泡がなくなるまで約1時間引き、木片内部にTTiPを含浸させた。次に、この含浸した試料を超音波振動器中にて、1%の水を加えたイソプロパノール溶液に浸して1時間加水分解を行い、チタ

ニアゲルを木材内部に析出させ、110℃にて乾燥した。この操作を繰り返すことによってチタニアゲルを適当量固定化し、アルミナ管状炉中にて、Ar 雰囲気 (500 cc/min) 下、800℃~1600℃で2~8時間焼成した。

えられた試料について、粉末 X 線回折装置 (RIGAKU: RINT1100) により同定を行い、走査型電子顕微鏡 (JEOL: JSM-6100, JED-2001) により微構造観察及び元素分析を行った。

3. 結果及び考察

TiO₂ 化木の作製実験において、TTiP の濃度が高い場合、導管内部にチタニアゲルが詰まってしまうことが判明したため、イソプロパノールにて10%に希釈した TTiP 溶液を用いた⁹⁾。しかし、濃度が低いと析出量が少ないため、含浸の操作を何回も繰り返す必要があった。そこで本実験においては、少し濃度が高い30% TTiP 溶液を用いた。図1は、含浸・加水分解・乾燥の一連の操作を行った回数と木材試料の重量変化を示す。7回以上の操作で、ほぼ一定となり、それ以上繰り返しても重量増加は見られなかった。TiC は、次式により生成すると考えられる。



木材を炭化したときの重量減から計算した炭素の含有量は約30%であった。これと(1)式より、木材1gを丁度全て TiC 化するためには約0.6~0.7 g のチタニアが必要と計算された。図1に示されるように、含浸・加水分解・乾燥の操作を5回繰り返すことにより、必要とされるチタニア量がほぼ固定されることが分かったので、以後の実験では、その操作を5回繰り返した後に、焼成した。

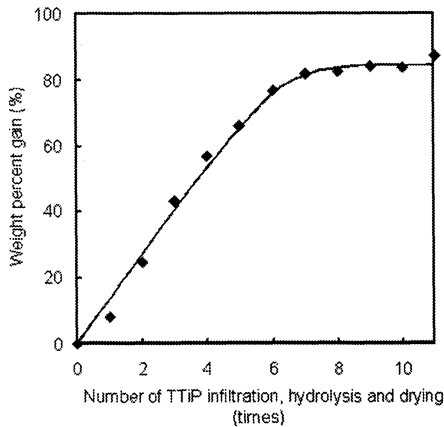


Fig. 1. Weight change of wood specimens after the treatment of TTiP-infiltration, hydrolysis and drying was repeated.

次に、チタニアゲルを析出させた試料を800~1600℃において2時間焼成し、X線粉末回折により生成相を確認した。図2に示すように、800℃及び1200℃ではルチル型 TiO₂ のピークを示し、木材との反応は示さなかつ

た。1400℃及び1600℃ではルチルのピークが消え、TiC のピークが現れた。なお、温度の増加とともにそのピークは高くなった。また、1600℃では、焼成時間を2時間から8時間に長くしても、X線回折図形ではTiCの生成に変化はなかった。

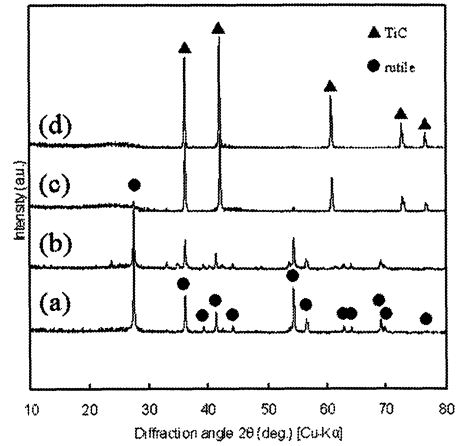


Fig. 2. XRD patterns of wood specimens fired at a temperature of (a) 800℃, (b) 1200℃, (c) 1400℃ and (d) 1600℃ after the treatment of TTiP-infiltration, hydrolysis and drying.

図3は、1600℃で2時間の焼成によってえられた TiC 化した檜を示す。元の木の大きさに比べて約20%収縮した。また、木目が分かるほど、元の木の外観を残していた。密度は約0.3 g/cm³、気孔率は約95%、強度は約50 kg/cm²であった。

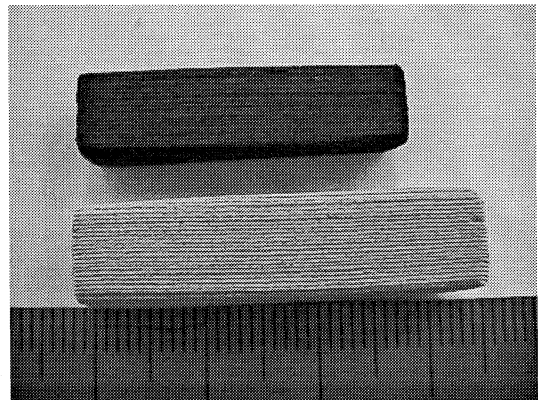


Fig. 3. Photographs of TiC wood (upper side) and the original Japanese cypress (lower side).

図4は、檜を試料に用いて、各温度において2時間焼成したときの微構造の様子を示す。800℃及び1200℃の焼成では、反射電子像の写真、図4(b)及び(d)から明らかなように、細胞壁表面にTiO₂と考えられる微粒子が付着している様子が観察された。一方、1400℃の焼成でえられた試料においては、図4(f)に示されるように、反射電子像は元の細胞壁の内部と表面が一樣な明るさと

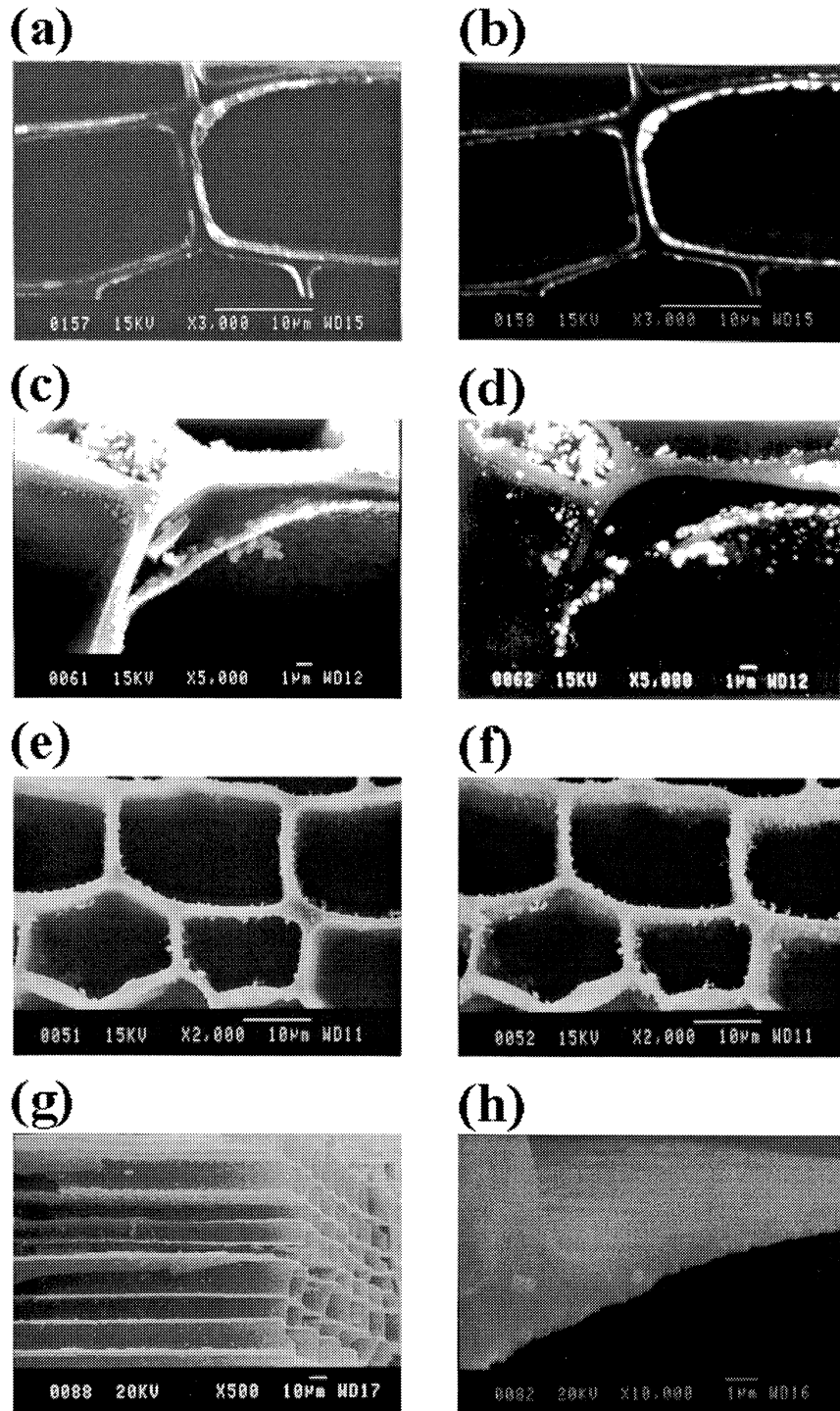


Fig. 4. SEM photographs of TiC woods (Japanese cypress) fired at a temperature of (a)& (b) 800°C, (c) & (d) 1200°C, (e) & (f) 1400°C and (g) & (h) 1600°C.

して検出され、Ti元素が内部にまで入ってTiC化していることが分かる。1600°Cにて焼成した試料を高倍率によって観察した図4(h)では、細胞壁表面に粒子による凸凹が見られるが、図4(a)及び(c)のように表面に微粒子が付着しているわけではなく、細胞壁と一体化しており、全体としてTiCに変化していると考えられる。

図5は、針葉樹の縦及び杉と広葉樹の桂を用いて、1500~1600°CにてTiC化した試料の微構造を示す。いずれもそれぞれの木材が持つ特徴的な組織をそのまま残してTiC化しており、また、図5(g)及び(h)に示すように、0.2~0.5µmのTiC結晶粒子が焼結して元の木の細胞壁を構成していることが分かる。

4. まとめ

木材に TTiP を含浸させ、それを加水分解することによって木材内部にチタニアゲルを固定し、それを Ar 雰囲気下にて1400~1600℃で焼成することにより TiC 化

した。えられた TiC 化木は、元の木と同じ外観および微構造を有していた。なお、えられた TiC 化木の強度は、現段階においては低く、今後、焼結性を高める等の検討が必要である。

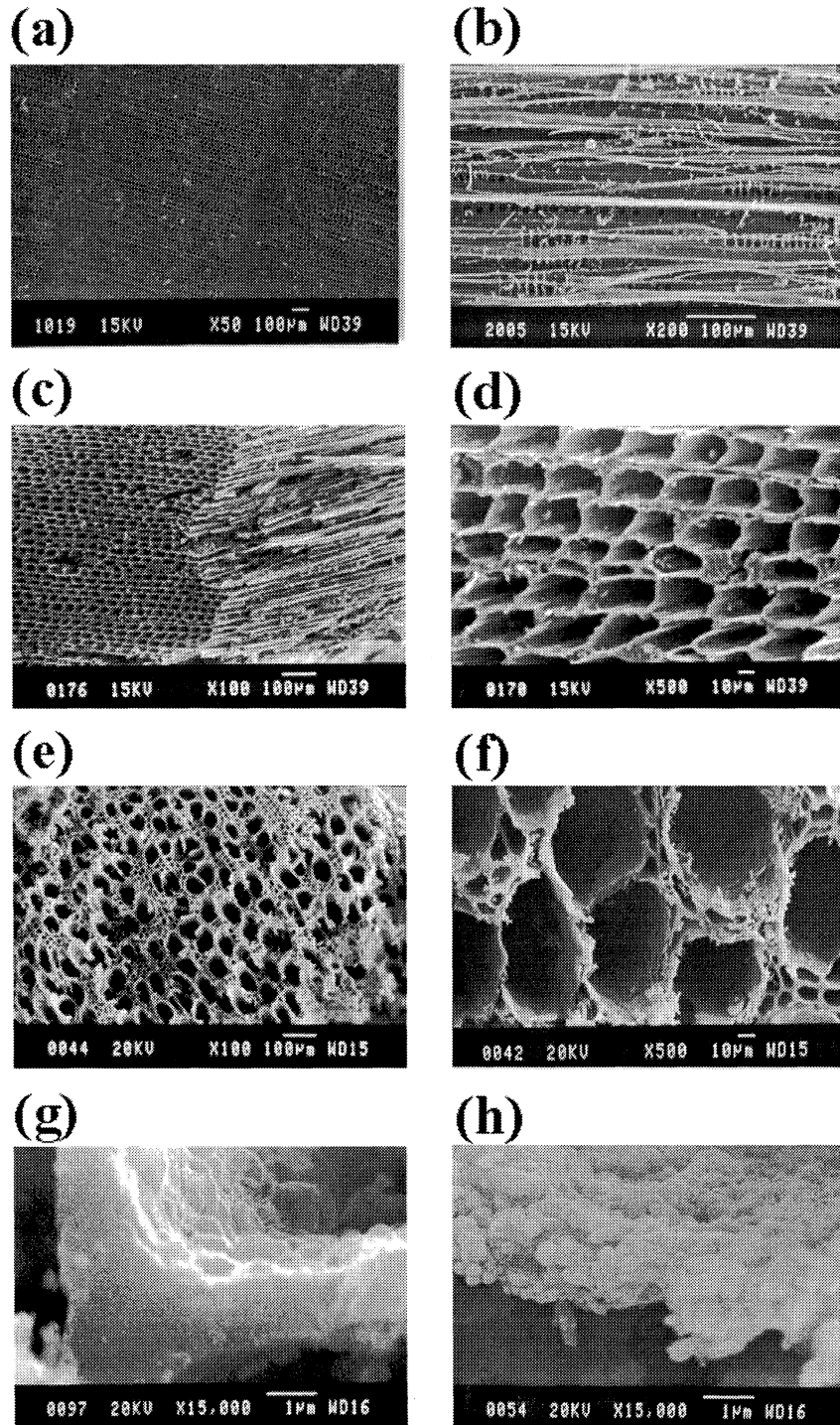


Fig. 5 SEM photographs of various kinds of TiC woods: (a) & (b) fir; (c), (d) & (g) cedar; (e), (f) & (h) katsura tree.

謝辞

本研究は、(財)石川カーボン科学技術振興財団の助成により行われたもので、ここに厚く感謝の意を表す。

参考文献

- 1) A. H. Heuer, D. J. Fink, V. J. Laraia, J. L. Arias, P. D. Calvert, K. Kendall, G. L. Messing, J. Blackwell, P. C. Rieke, D. H. Thompson, A. P. Wheeler, A. Veis and A. I. Caplan, *Science*, **255** 1098-105 (1992).
- 2) R.E. Newnham and G. R. Ruschau, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** 463-80 (1991).
- 3) R. E. Newnham, D. P. Skinner and L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.*, **13** 599-607 (1978).
- 4) G. Scurfield, E. R. Segnit and C. A. Anderson, *Scanning Electron Microscopy 1974 (part II)*, 389-396.
- 5) G. Scurfield, *Aust. J. Bot.*, **27** 377-90 (1979).
- 6) R. F. Leo and E. S. Barghoorn, *Botanical museum leaflet, Harvard University*, **25** [1] 1-47 (1976).
- 7) T. Ota, M. Takahashi, T. Hibi, M. Ozawa, S. Suzuki, Y. Hikichi and H. Suzuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [12] 3409-11 (1995).
- 8) H. Takase, N. Kinoshita, H. Miyazaki, T. Hirashita, T. Ota, K. Daimon and Y. Hikichi, *Trans. MRS-J.*, **25** 637-640 (2000).
- 9) T. Ota, M. Imaeda, H. Takase, M. Kobayashi, N. Kinoshita, T. Hirashita, H. Miyazaki and Y. Hikichi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** 1521-1523 (2000).
- 10) T. Hirashita, H. Miyazaki, H. Takase, N. Kinoshita, T. Ota and H. Suzuki, *Ceram. Trans.*, **112** 521-526 (2001).

研 究 業 績

2003年4月から2004年3月までの間に本年報以外に発表された論文・解説・総説・著書および口頭発表の概要を発表順に記載しています。各項目はそれぞれ次の内容を示します。

論文等：題名，著者名，誌名または書籍名，要旨

口頭発表：題名，発表者名，発表学協会，発表年月日および開催地，要旨

機能創製研究部門・環境素材研究グループ

〈論 文〉

“High-temperature solid-state reaction of CrOx-LaOx-Al₂O₃ catalyst for lean-burn exhaust treatment”,

M.Ozawa, H.Kato, S.Suzuki,
J.Mater.Sci. 38 (2003)2607-2611

リーンバーンエンジン排ガス用の NO_x 浄化触媒として CrO_x-LaO_x-Al₂O₃系複合粒子の耐熱性を研究した。固相反応によって，アルミナとランタン酸化物，クロム酸化物の複合酸化物が生成し，1000℃以上の熱処理温度で複合粒子を形成した。このなかで，NO_x 浄化に有効なクロムイオンの状態を解析し，準安定相（ガンマ相）アルミナに高分散状態で存在し，固溶体を形成するときが有用な触媒となることを ESR，XRD により明らかにした。NO_x 浄化率は，SV=100000h⁻¹ の高速流エンジン模擬排ガスに対して，1000℃熱処理後の試料でも，12%であり，卑金属系触媒としては，比較的高い耐熱性を維持することを見出した。

“Morphology and Sintering of CeO₂ Powders Produced by Homogeneous Precipitation Method”,

M.Ozawa, H.Hibi, S.Suzuki,
粉体および粉末冶金 50 (2003)353-358

均一沈殿法により合成した酸化セリウムの相，形態，および焼結性について調べた。比較的凝集が少なく球状の CeO₂ 粒子を生成する条件を見出した。棒状，平板状等の形態をとる場合もあった。焼結性は，球状粒子が優れており，1400℃で助剤なしで相対密度96%に達した。

“Strengthening Mechanism of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Heat Treatment in Reducing Atmosphere”,

H.Hasegawa, M.Ozawa,
J.Ceram.Soc.Jpn. 111 (2003) 252

セリア (CeO₂) ドープジルコニア (ZrO₂) 焼結体の熱処理による強度向上について研究した。緻密な焼結体を還元ガス中で熱処理すると，曲げ強度および硬度がそれぞれ 倍 倍に高まった。このメカニズムを X線残留応力測定などで調べた。還元処理によって，表面付近に大きな残留応力が生じていた。格子定数を精密に測定し，

表面付近での結晶の膨張現象を見出した。これらから，セリアドープジルコニアの強度向上は，セリウムの4価から3価への価数変動に伴う結晶の膨張が原因であることを明らかにした。還元誘起強化 (Reduction-Induced-Strengthening: RIS) というセラミックスの新しい強化機構を提案した。

“Removal of aqueous chromium by fish bone waste originated hydroxyapatite”,

M.Ozawa, K.Satake, S.Suzuki,
J.Mater.Sci.Lett.22(2003)513-4

魚あら廃棄物の有効利用のため重金属 Cr を含む汚染水の浄化を検討した。0.3mM硝酸クロム水溶液に0.3gの粉末を加える試験で2時間後に26%のCr除去が可能であった。

“Local Structure Stability of Cu-Al₂O₃ NO_x Removal Catalyst”,

M.Ozawa, M.Winterer, C.K.Loong, S.Suzuki,
Materials Science Research International, 9(2003) 114-116

NO_x 浄化に有効な Cu-Al₂O₃ 系触媒の Cu の配位について EXAFS 法を用いて研究した。XRD ではアルミナのガンマ相のみである Cu ドープ試料では，スピネル相 (CuAl₂O₄) に似た XANES を得ており，活性種としては擬似スピネルクラスターが考えられる。

“Effect of anionic surfactant on formation of sulfated zirconia powders”,

M.Ozawa, D.Yokoi, S.Suzuki
J.Mater.Sci.Lett. 22(2003) 1543-1545

自己組織化ジルコニア硫酸の形成において陰イオン界面活性剤の添加効果を検討した。末端にスルホン基を持つ界面活性剤とオキシジルコニウムイオンの自己組織化は不安定で，以前おこなった陽イオン界面活性剤系のようにメソ多孔体への誘導が困難であった。しかし，生成したジルコニア粉体はほぼ球状で，多量の硫酸根が含まれていた。

“Removal of aqueous manganese using fish bone hydroxyapatite”,
M.Ozawa, K.Satake, S.Suzuki,
J.Mater.Sci.Lett. 22(2003) 1363-1364

魚あら廃棄物の有効利用のため重金属 Mn を含む汚染水の浄化を検討した。魚あらの熱処理の効果を調べたところ、乾燥あらに比べ600℃熱処理試料の法が除去能力に優れていた。0.3mM 硝酸マンガンを水溶液に0.3 g の粉末を加える試験で6日後に50%のMn除去が可能であった。

“Low-temperature sinterable $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ powder synthesized through newly devised heat treatment in the coprecipitation method”

E.Suda, B.Pacaud, Y.Montaedi, M.Mori, M.Ozawa, Y.Takeda,

Electrochimistry 71(2003)866-873

固体電解質用セラミックス原料の開発を目的に、沈殿法と熱処理の組み合わせにより焼結性に優れた希土類ドーパ酸化セリウム粉末を合成した。その焼結過程を詳細に研究するとともに緻密な焼結体への加熱条件および焼結体の性質を調べた。従来の粉末が1400℃程度の焼結温度を必要とするのに対し、開発した酸化セリウムは、1100℃で相対密度99%に達し大幅に焼結性が高まった。従来のセリア系セラミックスの難焼結性を改善する新技術を開発した。

〈口 頭 発 表〉

“A modeling of sintering behavior of CeO_2 and $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ fine powders” (a selected oral paper),
M.Ozawa, The Fifth Internal Conference of f-element,
Aug.24-19, 2003, Geneva, Switzerland

“Thermal stabilization of gamma-alumina with modification of lanthanum through homogeneous precipitation process”, M.Ozawa, Y.Nishio, S.Suzuki,
The Fifth Internal Conference of f-element, Aug.24-19, 2003, Geneva, Switzerland

“Mechanical loss of $Zr_{0.8-x}Ce_xY_{0.2}O_{1.9}$ ($x=0-0.4$)”, M. Ozawa, T.Ito, The Fifth Internal Conference of f-element, Aug.24-19, 2003, Geneva, Switzerland

“Sintering behavior of catalytic CeO_2 and ZrO_2 powders”, K.Nishio, M.Ozawa, S.Suzuki, The 5th Internal Meeting of Pacific Rim ceramic Societies, Sept.29-Oct.2, 2003, Nagoya, Japan

“Waste management and application of fish waste originated hydroxyapatite ceramic”, M.Ozawa, S, Suzuki, The 5th Internal Meeting of Pacific Rim ceramic Societies, Sept.29-Oct.2, 2003, Nagoya, Japan

“Piezoelectric $LiNbO_3$ oscillator for oxygen relaxation detection in conductive ceramics”, M.Ozawa, The 5th Internal Meeting of Pacific Rim ceramic Societies, Sept.29-Oct.2, 2003, Nagoya, Japan

「希土類金属酸化物の水中超音波振電位」, 服部将朋, 小澤正邦, 日本化学会第84年会, 2004年3月26-29日, 関西大学(西宮)

「均一沈殿法で生成した希土類金属水酸化物の熱分解反応」, 尾上亮太, 小澤正邦, 日本化学会第84年会, 2004年3月26-29日, 関西大学(西宮)

「 CeO_2 微粒子の焼結における特異現象」, 小澤正邦, 西尾健二, 鈴木傑, 日本化学会第84年会, 2004年3月26-29日, 関西大学(西宮)

「セリアージルコニア固溶体を用いる大量酸素貯蔵放出型三元触媒の開発と実用化」(平成15年度日本化学会化学技術賞受賞講演), 杉浦正治, 小澤正邦, 須田明彦, 鈴木正, 金澤孝明, 日本化学会第84年会, 2004年3月26-29日, 関西大学(西宮)

機能創製研究部門・複合機能研究グループ

〈論文・総説・特許出願〉

Design of ITO/transparent resin optically selective transparent composite

宮崎英敏, 太田敏孝, 安井 至

Solar Energy Mater. & Solar Cells, 79 51-55 (2003)

ITO 粒子を透明ウレタンポリマーに複合したコンポジットの光透過特性について検討した。その結果, 30nm の ITO ナノ粒子を0.2vol%複合した試料で, 赤外領域では不透明であるが可視光は80%透過する透明なフィルムが作製できた。

Preparation and evaluation of LaNiO₃ thin film electrode with chemical solution deposition

宮崎英敏, 後藤 孝, 三輪勇気, 大野智也, 鈴木久男, 太田敏孝, 高橋 実

J. Euro. Ceram. Soc., 24 1005-1008 (2004)

溶液からの化学反応によってシリコン基板上に LaNiO₃ 薄膜を析出させた。薄膜の結晶方位は, 前駆体溶液の濃度を変えることによってコントロールできた。0.3M 溶液からは(100)配向のフラットな膜がえられた。その電気抵抗は $1.85 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ と低く, PZT 上に電極として用いたとき, 全体として優れた強誘電性を示した。

導電性フィラー充填高分子の PTC 特性とパーコレーション

太田敏孝

日本ゴム協会誌, 77 [2] 48-53 (2004) (依頼原稿)

絶縁性ポリマーマトリックスに導電性フィラー粒子を充填したコンポジットは, ある臨界の充填率で導電パスが形成され, 急激な電気抵抗の低下を示す。また, この領域のコンポジットは温度の上昇によってマトリックスポリマーが大きく膨張するため, ある温度以上において導電パスが切断され電気抵抗が増大する, いわゆる PTC 特性を示す。これらの挙動について, パーコレーション理論などを用いて解説した。

可撓性セラミックス製品及びその製造方法

太田敏孝, 水谷 守

特願2003-330743

粒界に3次的にクラックを有することで可撓性を示すことが知られているコンニャク石を模倣した可撓性セラミックスの開発について, 低熱膨張のリン酸ジルコニウムカリウムと高熱膨張のリューサイトを複合することにより行った発明

〈口 頭 発 表〉

バイオキャストリング法による植物バイオマスからの多孔体セラミックスの作製

太田敏孝

(財)中国技術振興センター第6回素材の高付加価値化研究会, 2003年9月, 広島(依頼講演)

Artificial Flexible Stone

水谷 守, 水野智康, 坂之上純司, 市川佳孝, 太田敏孝, 大門啓志, 引地康夫

The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, 2003年9月, 名古屋

水溶液からの KNbO₃ 合成とその応用

松井和也, 小川英朗, 水谷 守, 太田敏孝

平成15年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2003年12月, 名古屋

鍾乳石の模倣による硫酸グリシン単結晶の成長

松井和也, 水谷 守, 太田敏孝, 大門啓志, 引地康夫

第42回セラミックス基礎科学討論会, 2004年1月, 長岡

ZnO 系バリスター粒子/シリコーンゴムコンポジットの導電特性

藤田 剛, 水谷 守, 太田敏孝, 鈴木久男

第42回セラミックス基礎科学討論会, 2004年1月, 長岡

熱収縮性 ZrW₂O₈ セラミックスの焼結に及ぼすリンの添加効果

村田正弘, 水谷 守, 太田敏孝, 大門啓志, 引地康夫

日本セラミックス協会2004年年会, 2004年3月, 藤沢

解析設計研究部門・解析システム研究グループ

〈論 文〉

Synthesis and powder diffraction analysis of tri-rubidium penta-tantalum oxide, $\text{Rb}_3\text{Ta}_5\text{O}_{14}$, with novel three-dimensionally nanostructured Rb-bearing channels

大野敦子, 八島正知, Douglas du Boulay, 石沢伸夫, 佐伯淳, 大石修治

Powder Diffraction, 18, 2-6 (2003).

ルビジウムとタンタルの複合酸化物の一つとして $\text{Rb}_3\text{Ta}_5\text{O}_{14}$ なる組成をもつ新物質を見出し, その粉末回折パターンを測定し, ICDD-PDF データベースに登録した。この物質は三次元的につながったチャンネルを有し, 隣接組成の $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}$ が層状構造をもつことと対照的である。チャンネル内には Rb 原子が存在するが, アルカリイオン交換反応により高 Li イオン導電体としての可能性を示唆した。

Complex Salts Derived from the Reactions of Organotin(IV) with 6-Methylpyridine-2-Carboxaldehyde Phenylhydrazone: X-Ray Crystal Structure of bis[6-Methylpyridine-2-Carboxaldehydehydrazodium]-Tetrachlorodimethylstannate(IV)

S. B. Teo, L. M. Yeow, G. Y. Yeap, 石沢伸夫, B. Eschmann, B. Skelton

J. Coord. Chem., 56, 215-221 (2003).

高分子液晶素材として有望な新規有機スズ錯体の開発を進めている過程で, 新たな化合物単結晶を見出した。これは, 有機スズ (IV) と 6-Methylpyridine-2-Carboxaldehyde Phenylhydrazone との反応によって生成した bis[6-Methylpyridine-2-Carboxaldehydehydrazodium]-Tetrachlorodimethylstannate(IV) 複塩である。単結晶を合成し, その結晶構造をイメージングプレート二次元検出器を用いた単結晶回折装置を用いて決定した。

Structural Disorder and Lithium Diffusion Pathway in Cubically-Stabilised Lithium Manganese Spinel. I. Synchrotron X-ray Studies

石沢伸夫, Douglas du Boulay, 早津雅人, 久世智, 松嶋雄太, 生田博将, 脇原将孝, 田平泰規, James R. Hester

J. Solid State Chem., 174, 167-174 (2003).

マグネシウムイオンを添加することにより立方晶系に安定化したりチウムマンガンスピネルはリチウムイオン電池の正極材料として有用であるが, そのリチウムイオンの拡散機構については殆どわかっていない。この論文では, 精密調製された定比組成の $\text{Li}(\text{Mg}_{1/6}\text{Mn}_{11/6})\text{O}_4$ スピネル粉末結晶を研究対象とし, 放射光粉末回折実験,

電子回折, 放射光 EXAFS などの手法を用いて, 立方晶安定化スピネル構造中における Li 原子の乱れた分布の様子を明らかにした。

Structural Disorder Along the Lithium Diffusion Pathway in Cubically-Stabilised Lithium Manganese Spinel. II. Molecular Dynamics Calculation

立石賢司, Douglas du Boulay, 石沢伸夫, 河村雄行

J. Solid State Chem., 174, 175-181 (2003).

前掲の論文 (I) と対になる論文 (II) である。本研究では, 放射光粉末回折実験, 電子回折, 放射光 EXAFS などの手法を用いて, 実験的に明らかにされた $\text{Li}(\text{Mg}_{1/6}\text{Mn}_{11/6})\text{O}_4$ スピネル粉末結晶中における Li 原子の乱れた分布を分子動力学法を用いた計算機シミュレーションにより検討し, 実験と計算のよい一致を見た。さらに, 実験的には知ることの難しかった Li イオンの動きのダイナミクスについて多くの知見を得た。これに基づいて Li イオンの拡散機構について論じた。

Reinvestigation of α - Li_3TaO_4

D. du Boulay, 坂口顕人, 須田勝美, 石沢伸夫

Acta Cryst. E59, i80-i82 (2003).

Li を含む化合物の系統的な調査の一環をなす研究である。本研究では, 高 Li 濃度を有するアルファ型 Li_3TaO_4 の単結晶をフラックス法により育成し, その構造をイメージングプレートを用いた三軸回折計で決定した。結晶系は単斜晶系である。結晶内を稜を共有して繋がる TaO_6 八面体鎖が c 軸方向に伸びている。Li 原子はこれらの TaO_6 八面体鎖をつなげる役割を果たしている。構造的な理由から諸物性は c 軸方向に特異性をもつことが予測された。

Reinvestigation of the structure of $\text{Cs}_3\text{Ta}_5\text{O}_{14}$

D. du Boulay, 大野敦子, 石沢伸夫

Acta Cryst. E59, i86-i88 (2003).

Li を含む化合物の系統的な調査の一環をなす研究である。本研究では, 高 Li 濃度を有する $\text{Cs}_3\text{Ta}_5\text{O}_{14}$ の単結晶をフラックス法により育成し, その構造をイメージングプレートを用いた三軸回折計で決定した。結晶系は斜方晶系, 空間群 Pbam である。この構造は Ta を取り囲む酸素多面体が頂点や稜を共有して三次元的なネットワークを作り, 間隙に比較的大きい空間が存在する。Cs はその空間内にあり, 多くの酸素と弱い結合を作る。Ta には 6 配位のものが多いが, 一部の Ta は三角両錘体型の 5 配位をとる。一種のメソポーラス構造であり, 触媒的な応用が期待される。

Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines

G-Y. Yeap, S-T. Ha, 石沢伸夫, 須田勝美, P-L. Boey & W.A.K. Mahmood

J. Molecular Structure, 658, 87-99 (2003).

高分子液晶素材として有望な新規物質の開発を進めている過程で、新たな化合物を見出した。これは、para位置を種々の分子で置換した 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines である。単結晶を合成し、その結晶構造をイメージングプレート二次元検出器を用いた単結晶回折装置を用いて決定し、構造と物性の相関について議論した。またこれらの物質の分光学的特性について実験的研究を行った。

Crystal growth and properties of (Lu, Y)₃Al₅O₁₂

桑野泰彦, 須田勝美, 石沢伸夫, 山田豊明

J. Crystal Growth, 260, 159-165 (2004).

Y₃Al₅O₁₂ (YAG) はレーザー光学結晶の中でもっともよく使われる結晶のひとつであるが、用途によっては Lu₃Al₅O₁₂ のほうがはるかに優れた特性をもつ。しかし後者は製造コストが高く、実用化されるに至っていない。本研究では、Lu の特性をもち、かつ製造コストが相対的に低い固溶体 (Lu, Y)₃Al₅O₁₂ 単結晶を引き上げ法によって作成し、その光学特性と格子定数との関係を明らかにした。

The effect of mixed Mn valences on Li migration in Li Mn₂O₄ spinel: A molecular dynamics study

立石賢司, Douglas du Boulay, 石沢伸夫

Applied Physics Letters. 84, 529-531 (2004).

立方晶系に安定化されたリチウムマンガンスピネルはリチウムイオン電池の正極材料として有用であるが、そのリチウムイオンの拡散機構については殆どわかっていない。この論文では、Li Mn₂O₄ スピネル結晶を研究対象とし、分子動力学的手法を用いて結晶中の拡散路における Li の振る舞いのダイナミクスを調べた。Mn³⁺(*t_{2g}³e_g¹*)とMn⁴⁺(*t_{2g}³e_g⁰*)はFd3m対称の16*d*席に同確率で無秩序に分布している。結晶中ではスモールポーラロンによるホッピング伝導が支配的で、Mn³⁺上に局在化した *e_g* 電子は熱活性化過程によって Mn 間を遷移する。16*c* 空席のまわりの6個の Mn のいずれかへの1電子の移動と、Liの移動はカップリングしており、Liは16*c*席でのLi-Mnクーロン斥力の低下によって拡散可能になるとする新しい拡散機構モデルを提出した。

LiMn₂O₄ - a spinel-related low temperature modification -

立石賢司, 須田勝美, D. du Boulay, 石沢伸夫, 大石修治

Acta Cryst. E60, i18-21 (2004).

LiMn₂O₄ は室温付近に電荷秩序型相転移をもつ。高温相では Mn の電荷は 3 価と 4 価をとり、両者はスピネル型構造中の八面体席に無秩序配列している。低温相では、これらの異なる電荷の分布がほぼ秩序配列し、*a* 軸および *b* 軸の長さが 3 倍になった超構造を示す。フラックス法によって合成された LiMn₂O₄ 単結晶試料を用い、放射光 X 線単結晶回折法によって低温相の構造を決定した。ボンドバレンスサム (BVS) の計算から Mn の電荷の秩序度を調べた。3 価の Mn を取り囲む配位酸素八面体は *t_{2g}³e_g¹* 軌道配列特有の正方ヤンテラーひずみを示していた。

Growth of MgNb₂O₆ crystals from a Na₂Mo₂O₇ flux

大石修治, 河谷幸夫, 鈴木孝臣, 石沢伸夫

Journal of Materials Science, 39, 1467-1469 (2004)

Na₂Mo₂O₇ フラックスを用いて、かすかに茶色がかった透明な MgNb₂O₆ 単結晶を育成することに成功した。得られた結晶は <100> 方向に伸びた自形を有し、最長で 5.1mm 程度の大きさであった。ピクノメトリーから比重を求めたところ、5.01(2) g/cm³ であった。Na₂Mo₂O₇ 融液中における MgNb₂O₆ の溶解度曲線を測定した。共晶温度は 590(5) °C、共晶組成は 3mol% MgNb₂O₆-97mol% Na₂Mo₂O₇ であった。

Deconvolution of instrumental aberrations for synchrotron powder X-ray diffractometry

T. Ida and H. Toraya

J. Appl. Cryst., 36(2), 181-187 (2003).

シンクロトロン軌道放射光を用いて収集された粉末回折データについて、回折ビームの軸発散収差によるピーク位置のシフトとピーク形状の変形とをフーリエ変換に基づいたデコンボリューション法により除去する方法を開発した。横軸のスケール変換と高速フーリエ変換アルゴリズムを用いることにより、広い回折角範囲にわたる粉末回折データから、軸発散収差の影響を同時に短時間に除去することができる。また、軸発散収差除去後のピーク形状に含まれる非対称性も、経験的なモデル化に基づいて、まったく同様の方法で除去できることを示した。

Quantitative basis for the rocking-curve measurement of preferred orientation in polycrystalline thin films

H. Toraya, H. Hibino, T. Ida and N. Kuwano

J. Appl. Cryst., 36(3), 890-897 (2003).

粉末 X 線回折法を用いて、多結晶性の薄膜における微細な結晶の配向性を定量的に評価する方法を示した。回折測定には傾斜積層型多層膜反射ミラーあるいはシンクロトロン軌道放射光を用いた平行ビーム光学系を用いる。入射角を変化させて特定の回折ピークの回折強度プロファイルを測定し、ピーク形状分析によって見積もられた積分強度の入射角依存性から、わずかな配向性を高感度に検出することができる。

デコンボリューションによる粉末X線回折データからの装置収差の除去

井田 隆

日本結晶学会誌, 45(4), 249-255 (2003)

一般的に、実験的に得られる強度データが、試料固有の本質的な強度分布形状と、測定装置の影響をモデル化する関数(装置関数)との畳み込みであらわされることを示し、このことに基づいて装置の影響を除去するための新しい方法を提案した。粉末X線回折データの場合には畳み込み関係は局所的にしか成立していないが、横軸に適切なスケール変換を施せば個々の装置収差については大域的な畳み込み関係が成立すること、さらにフーリエ変換を用いたデコンボリューション法により、主要な装置収差のすべてを除去することができることを示した。

Diffraction peak profiles from spherical crystallites with lognormal size distribution

T. Ida, S. Shimazaki, H. Hibino and H. Toraya

J. Appl. Cryst., 36(5), 1107-1115 (2003).

球形の結晶粒が対数正規サイズ分布に従う場合の理論回折ピーク形状を正確に計算するための方法を示した。このピーク形状は特定の分布幅を持っている時は Lorentzian に近い形状になるが、分布幅が極端に広い場合には Lorentzian よりもピーク付近が尖鋭で裾が長い“super-Lorentzian”形状となる。この理論回折ピーク形状を実測の回折ピーク形状にあてはめることにより、結晶粒の平均的なサイズだけでなく分布の広さまで評価できる。

New approach to eliminate the instrumental aberrations from powder X-ray diffraction data based on a Fourier method

T. Ida

The Rigaku Journal, 20(2), 12-20 (2003)

フーリエ変換を用いたデコンボリューション法により、実験室で最も広く用いられている Bragg-Brentano 集中法光学系に基づいた粉末X線回折計によって測定された粉末回折データから、主要な装置収差をすべて除去することができる新しい方法について示した。従来用いられてきた Stokes (1948) の方法と比較すると、標準試料の測定が不要であること、広い角度範囲にわたって重なったピークにも適用できること、誤差評価が可能であることなどの多くの面で有利であることを示した。

Synthesis and characterization of yttrium-based compounds

Y. Mao, K. Yanagisawa, A. Onda, K. Kajiyoshi, N. Ishizawa & C. Udawatte

Hydrothermal Reactions and Techniques: Proceedings of the Seventh International Symposium on Hydrothermal Reactions, Edited by SH. Feng, JS. Chen, Z. Shi, SH. Feng, JS. Chen, & Z. Shi. World Scientific Publishing Co., Singapore pp127-132 (2003)

水熱反応を利用したイットリウム系新規化合物の探索とキャラクターゼーションの一環として、 $Y_2O_3-HCl-NH_3-H_2O$ および $Y_2O_3-H_2O-CH_3COOH$ 系原料から $Y_2(OH)_{4.86}-Cl_{1.1}1.5H_2O$ などいくつかの新しい化合物を見出し、XRD, IR, SEM, TEM, ICPなどを用いて評価を行った。

〈解説〉

X線と材料分析

石沢伸夫

材料の科学と工学, 40, 2-6 (2003).

放射光など強いX線源を利用した近年の材料分析はかつてない発展期を迎えつつある。このような事情に鑑み、本解説ではピコ秒オーダーの時間分解型X線回折、マイクロ秒オーダーの時間分解XAFS、フェムトグラム分析、X線CT、蛍光および吸収X線ホログラフィーなどのトピックスについて述べ、材料分析の将来の方向性についてコメントした。

微小トンネル中の原子の拡散 — リチウムマンガンスピネルの場合 —

石沢伸夫, 立石賢司

セラミックデータブック2003, 31, 54-58 (2003).

説

立方晶系に安定化したリチウムマンガンスピネルはリチウムイオン電池の正極材料として有用であるが、そのリチウムイオンの拡散機構については殆どわかっていない。この解説では、最近我々が報告したいくつかの関連論文を総括している。定比組成の $Li(Mg_{1/6}Mn_{11/6})O_4$ スピネル粉末結晶、およびフラックス法によって合成した純粋な $LiMn_2O_4$ 単結晶を研究対象とし、放射光回折実験、電子回折、EXAFSなどの手法を用いて、立方晶安定化スピネル構造中におけるLi原子の乱れた分布の様子を明らかにした。この分布は分子動力学法を用いた計算機シミュレーションにより再現された。この結晶中ではスモールポーラロンによるホッピング伝導が支配的で、 Mn^{3+} 上の e_g 電子は熱活性過程でMn間を遷移する。16cの第2近接殻を構成する6個のMnリングへの1電子の移動とLiの移動とは連動しているとする新しい拡散機構モデルを提出している。

〈口 頭 発 表〉

粉末 X 線回折法の新展開—平均結晶構造の推定から微構造評価へ—

井田隆

黒田シンポジウム, 2003年4月, 東京 (依頼講演)

加熱による金微粒子/石英ガラス系の色調と構造の変化
宮川達郎, 井田隆

第27回東海若手セラミスト懇話会夏期セミナー, 2003年6月, 岐阜

対数正規サイズ分布に従う球形結晶粒からの回折ピーク形状

井田隆

第27回東海若手セラミスト懇話会夏期セミナー, 2003年6月, 岐阜

Evaluation of microstructure parameters from powder x-ray diffraction data

井田隆, 虎谷秀穂

International Crystallography Meetings, AsCA'03, Broome, Australia (August, 2003).

フタロシアニンを含むフレキシブルな単結晶

山門英雄, 奥野祐之, 佐藤文治, 井田隆, 虎谷秀穂

分子構造総合討論会2003, 2003年9月, 京都

Experimental and Theoretical Electron Densities in β -Si₃N₄

D. du Boulay, 石沢伸夫

The 5th International meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Nagoya,

Japan, Sept 29 - Oct 2, Book of Abstract pp 296 (2003).

Synthesis and powder diffraction study of Rb₄Ta₆O₁₇ and related compounds

大野敦子, 須田勝美, Douglas du Boulay, 石沢伸夫

The 5th International meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Nagoya,

Japan, Sept 29 - Oct 2, Book of Abstract pp 297 (2003).

Behavior of Li in LiMn₂O₄: Molecular dynamics study

立石賢司, Douglas du Boulay, 石沢伸夫

The 5th International meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Nagoya,

Japan, Sept 29 - Oct 2, Book of Abstract pp 152 (2003).

Evaluation of microstructure parameters of SiC powder by x-ray diffraction method

井田隆, 日比野寿

The 5th International meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Nagoya, Japan, Sept. 29 - Oct. 2, Book of Abstract pp 290 (2003)

Structural study of phase transition in Sb₂S₃.

久世智, 石沢伸夫, 佐伯淳, Allan Pring

The 5th International meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Nagoya,

Japan, Sept 29 - Oct 2, Book of Abstract pp 294 (2003).

無機・鉱物結晶構造データベースの再構築と検索システムの開発

大崎健次, 竹内慶夫, 丸茂文幸, 笹田義夫, 植草秀裕, 石沢伸夫, 根本隆

日本結晶学会平成15年度年会, 2003年12月, 熊本

Super-Lorentzian 領域のモデル回折ピーク形状関数

井田隆

日本結晶学会平成15年度年会, 2003年12月, 熊本

Bragg-Brentano 型回折計による回折ピーク位置の精密評価

中田博之, 井田隆

日本結晶学会平成15年度年会, 2003年12月, 熊本

加熱による金薄膜の色調変化と粉末X線回折を用いたその微構造評価

宮川達郎, 井田隆

日本結晶学会平成15年度年会, 2003年12月, 熊本

Electron density distribution of (La, Sr)₂CuO₄ by the single crystal synchrotron X-ray diffraction and molecular dynamics simulation

石沢伸夫, 久世智, 立石賢司, 須田勝美

The proceedings for the 28th ISTC Japan Workshop on Frontiers of X-ray Diffraction Technologies in Russia/CIS, December 4, Nagoya. pp73-81 (2003)

(依頼講演)

リチウムマンガスピネルの構造ダイナミクス

石沢伸夫

文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究 (領域番号 740) 第5回公開シンポジウム「イオニクス素子の全固体化にむけた基礎研究」, 2004年1月, 東京

フラックス法によるパイロクロア型酸化物 $Pb_2Ru_2O_5$ の単結晶育成と構造解析
赤澤亜美・稲熊宜之・勝又哲裕・須田勝美・石沢伸夫
日本セラミックス協会2004年年会, 2004年3月, 藤沢

$LiMn_2O_4$ スピネル中におけるLi拡散機構 —分子動力学計算—
立石賢司・du Boulay Douglas・石沢伸夫
日本化学会第84回春季年会, 2004年3月, 西宮

解析設計研究部門・インテリジェントプロセス設計研究グループ

〈論 文〉

Minoru Takahashi, Yuki Kataoka, Chang Shih Cheih, Masayo Oya, Masayoshi Fuji
“Aqueous Slip-Casting of ALN”

Key Engineering Material, 247, 45-50 (2003)

粉末の表面処理と低温プロセッシングの組合せにより、AINの水系プロセッシングが可能であることを示した。セバシン酸は疎水性の炭化水素鎖の両端にカルボキシル基が存在する。一方のカルボン酸はAINの表面と強く吸着し、他端のカルボキシル基は親水性の役割をになう。しかしながら、完全にAINをコーティングすることは困難であり、工業的な生産においても非現実的である。そこで、加水分解速度を低減すること、さらにはセバシン酸の吸着を安定化させるため低温プロセスを併用し、実用に耐えうる水系AIN鑄込み成形に成功した。

Kotoe Ohta, Masayoshi Fuji, Takashi Takei, Masatoshi Chikazawa

“Effect of geometric structure and surface wettability of glidant on tablet hardness”

Int. J. Pharm., 262, 75-82 (2003)

滑沢剤粒子の表面濡れ性と表面構造がタブレット硬度に与える影響について検討した。滑沢剤と薬物混合粉からなる直接打錠用フィラー中の各種シリカが0.5wt%ステアリン酸マグネシウムの有り無しの条件で一軸式錠剤器で圧縮された。薬物混合粉の流動性はCarr指数測定で評価した。非潤滑性圧縮の場合、タブレット強度はシリカの添加量の関数として低下した。減少速度はフィラーのシリカによる表面被覆率とシリカの親水性に依存した。表面被覆率は幾何構造に関連するので、構造的な影響がタブレット硬度を決める重要な役割を果たすと結論づけられた一方、潤滑圧縮の場合、親水性と混合粉流動性が、タブレット硬度決定要素として働いていた。タブレット硬度の増加は多孔質シリカと小粒子径の親水性無孔質シリカが添加された時のみタブレット硬度の上昇が認められた。他のすべてのシリカはタブレット硬度低下をまねき、特に親水性シリカは著しいに硬度低下を起こすことがわかった。

Kotoe Machida Ohta, Masayoshi Fuji, Masatoshi Chikazawa

“Effect of Geometric Structure of Flow Promoting

Agents on the Flow Properties of Pharmaceutical Powder Mixture”

Pharm. Research 20 804-809 (2003)

流動化剤粒子の表面構造の薬剤流動混合性への影響について検討した。ナノポーラスおよびポーラス流動化剤いずれの場合も流動性が改善された。ナノポーラス流動化剤の場合、流動化改善の効果は粒子径の増加とともに低下した。一方、ポーラス流動化剤の場合、粒子径依存性なしに、いずれも著しい流動化改善効果が認められた。これらの差はフィラーと流動化剤間の粒子間付着力の違いであることがAFMを用いた付着力測定より明らかとなった。

Sunao Toriya, Takashi Takei, Masayoshi Fuji, Masatoshi Chikazawa

“Characterization of silica-pillared derivatives from aluminum-containing kanemite”

Journal of Colloid and Interface Science, 268 435-440 (2003)

Si/Al比のことなるアルミニウム含有カネマイトを合成し、この層間にシリカでピラーリングを行った。XRD測定の結果からSi/Al比が ∞ ~10までは層間が安定に存在し、これ以下では層構造が消失することがわかった。窒素吸着実験の結果より層状構造が安定した試料は、比表面積 $572-756\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径 $1.25-1.83\text{ nm}$ のスリット状メソ多孔体であることがわかった。また、 ^{29}Si MAS NMRおよび ^{27}Al MAS NMRの結果より、合成されたカネマイトシートには4配位構造のアルミニウムのみが存在することがわかった。さらに、ピリジンをプローブ分子としたin-situ FT-IR測定から層表面にLewis酸点があることが明らかとした。

Sunao Toriya, Seiichiro Kobayashi, Takashi Takei, Masayoshi Fuji, Tohru Watanabe, Masatoshi Chikazawa

“Modification of interlayer space of kanemite with trimethylsilyl groups: structure and adsorption properties”

Colloid Polym Sci, 281 1121-1126 (2003)

トリメチルシリル基によるカネマイト層間空間の表面修飾をおこない、層間空間の構造解析および吸着特性に

ついて検討した。表面修飾はジメチルジアルキルアンモニウムイオンでインタカレーションし層間隔を広げ表面改質剤であるヘキサメチレンジアミンの進入を容易にすることにより達成した。表面修飾後のカネマイト層間は、トリメチルシリル基のピラーリング効果により広がり、高比表面積かつスリット状のメゾ疎水性空間を作製することができた。さらに、この分子オーダーの層空間が、各種の立体規則性を制限した有機物合成の場として利用で可能であることを示した。

Minoru Takahashi, Masayo Oya, Masayoshi Fuji
“Transparent Observation of Particle Dispersion in Alumina Slurry Using in situ Solidification Technique”
Advanced Powder Technology, 15, 1, 97-107 (2004)

その場固化法を利用したアルミナスラリーの観察評価法について提案および粘度測定および凍結乾燥法による観察などの比較しその有用性の検証を行った。本法は、スラリーを、その場固化したのち薄片化した後、光学顕微鏡観察し、粒子の分散凝集状態を観察するものである。従来からスラリー評価に使用されている分散剤添加量が多い粘度一定領域においても、重量な粒子分散状態の変化があることがわかった。また、試料の薄片化なしで観察可能な簡便法についても、その妥当性を提案検証した。

〈総説・解説〉

藤 正督

粒子表面の機能化

表面科学, Vol.24, No.10 (2003) 25-34

近年の高性能材料作製の要請を背景に、粒子表面のミクロ物性とマクロ物性との間の定量的評価にもとづく緻密な粒子の表面設計が注目されている。本報では、目的に合致した物性を有する粒子表面を作製する為に必要な固体表面に関する知識および表面設計法について解説した。初めに、実際の粒子表面に関する基本知識を紹介した。次に、精密な表面設計に基づく機能的な粒子表面作製に関するいくつかの事例を示した。また、光触媒などの粒子表面の積極的利用についても紹介した。

高橋 実, 大矢正代, 藤 正督

スラリー中の微粒子分散状態固定化による新観察技術
粉体工学会誌, Vol.40, 410-417 (2003)

我々が近年提案したスラリー中粒子の分散状態を擬似的に固定し、直接観察するその場固化観察法を中心にス

太田琴恵, 豊島健三, 藤 正督, 武井 孝, 近沢正敏
“AFMを用いた医薬品流動化剤の物性評価と流動性改善効果の発現メカニズム”

粉体工学会誌, 41 (3) 169 - 176 (2004)

ケイ酸の形状と医薬品賦形剤の間に働く付着力を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて測定し、流動化剤の形状と流動性改善の発現メカニズムを検討した。また、IR測定からケイ酸の添加率と賦形剤の相互作用を評価し、流動化剤の最適添加率について考察した。以上の結果、流動化剤の形状と流動性改善の発現メカニズムおよび流動性が最も改善される最適添加率について、以下のことが明らかとなった。粒子の形状の差による流動性改善挙動の差異は粒子間の接触点における付着力に依存するものであり、粒子径が等しいケースでは、多孔性の方が付着力が小さくなるため、無孔性に比べて流動性改善の効果が高くなる。粒子の形状の差による最適添加率の差異は、賦形剤に対する流動化剤の被覆状態に依存し、多孔性の方が無孔性と比較して低い添加率で被覆が完成するために、最適添加率も無孔性より小さい値となると考えられる。

ラリー観察について紹介した。また、スラリー中粒子の分散・凝集状態とレオロジー特性の対応についても述べた。

藤 正督

粒子の表面性状と粒子間付着力への湿度の影響

粉体工学会誌, Vol.40, 355-363 (2003)

日本のように湿度が高い環境において、粒子付着が関係する各種現象には水分の影響が大きい。したがって、粉体の製造や種々の粉体プロセスにおいて、あるいは最終製品の品質管理において粒子間付着と水分の関係を理解することは大変重要である。この場合、水分吸着にともない引き起こされる粒子表面の各種の物理的、化学的变化は粒子間付着に密接に関連する。したがって、粒子表面の変化について理解することも重要である。そこで、本論文では、吸着水による粒子表面の物性変化、および吸着水分にもとづく粒子間付着のメカニズムについてシリカを例として解説した。

〈学 会 発 表〉

高橋 実

“材料分野における産学官連携—東海ナノマテリアルプロセス研究会活動紹介—”

岐阜県先端科学技術講演会 2004年3月 多治見

杉本隆文, 藤 正督, 三浦牧子, 高橋 実

“吸音壁用石炭灰/高分子廃棄物コンポジットの研究開発”

日本セラミックス協会環境・エネルギー関連セラミックス研究会 2004年3月 藤沢

安達浩一郎, 藤 正督, 高橋 実

“ゲルネットワークを利用した導電性アルミナの作製”

日本セラミックス協会2004年年会 2004年3月 藤沢

高井千加, 藤 正督, 高橋 実

“その場固化を用いたアルミナノシリカ混合スラリー中ヘテロ凝集の評価”

日本セラミックス協会2004年年会 2004年3月 藤沢

Gunawan Hadiko, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

“Synthesis of Fine Functional Particle Doped Hollow Calcium Carbonate via Bubble Templating Method”

日本セラミックス協会2004年年会 2004年3月 藤沢

Fa-Zhi Zhang, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

“Silicalite-1 Zeolite Membranes: Preparation and Potential Application in Phenol Removal from Water”

21世紀 COE プログラム成果報告会, 2003年12月 名古屋

Fa-Zhi Zhang, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

“Preparation of Silicalite-1 Zeolite Membrane on Porous α -Al₂O₃ Support by In Situ Crystallization”

日本 Ceramics 協会東海支部学研究発表会, 2003年12月 名古屋

太田琴恵, 豊島健三, 武井 孝, 近沢正敏, 藤 正督

“多孔性シリカを核粒子とした徐放性製剤の設計”

粉体工学会 第20回製剤と粒子設計部会 2003年11月

岐阜

進 隆広, 武井 孝, 藤 正督, 近沢正敏, 田辺克幸,

三觜幸平

“ナノ空間を利用したZnO蛍光体の作製と発光特性の制御”

無機マテリアル学会 第107回 学術講演会 2003年11月 名古屋

加藤文明, 藤 正督, 高橋 実, 大森里江, 蓮生博人

“含気泡スラリーを用いた多孔質セラミックスの作製? スラリー連続発泡混合装置による材料特性の制御?”

第41回 粉体に関する討論会 2003年10月 米沢

Fa-Zhi Zhang, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

“Effects of Pre-coated Silica Layer on Silicalite-1 Membrane Formation” International Symposium on Advanced Materials in Nagoya 2003, October, 2003, Nagoya

Fa-Zhi Zhang, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

“Preparation of Silicalite-1 Zeolite Membrane on Porous α -Al₂O₃ Supports with and without Pre-coated Mesoporous Silica Layer”

粉体工学会2003年度秋期研究発表会, 2003年10月, 大阪

Koichiro Adachi, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

“Fabricating of Porous Construction Ceramics by Gel Casting using Waste Resources”

The 8th International Union of Materials Research Society International Conference on Advanced Materials, October 2003, Yokohama

Kiyoka Yokoyama, Atsushi Ito, Junzo Tsuchimoto,

Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

“Aqueous Tape Casting of Fine Zirconia Powders”

The 8th International Union of Materials Research Society International Conference on Advanced Materials, October 2003, Yokohama

Gunawan Hadiko, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

“Synthesis of Hollow Calcium Carbonate in a Bubble Column”

The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, September 2003 Nagoya

Tomoaki Kato, Koichiro Adachi, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

“Porous Construction Ceramics Fabricated by Gelcasting of Waste Resources

— Control of Pore Structure by Surfactants —”

The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, September 2003 Nagoya

Chika Takai, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

“Hetero-coagulation in Silica/Alumina Slurry Observed by in situ solidification Technique”

The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, September 2003 Nagoya

Hisao Suzuki, Takeshi Ogawa, Toshitaka Ota, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

“Electrical Properties of $Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3$ Thin Films on ITO/Glass Substrate”

The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, 2003年9月, 名古屋

Kaori Jono, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

“Porous Ceramics for Building Materials Fabricated by in situ Solidification Method Using Natural Polymer and Weast Resources”

The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, 2003年9月, 名古屋

Masayoshi Fuji, Nanami Maruzuka, Takashi Takei, Masatoshi Chikazawa and Minoru Takahashi

“Surface property and Photocatalytic Activity of Silica Prepared by New Method to introduce Ti Sites on Surface”

International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, September 2003, Kurashiki

Chika Takai, Masayoshi Fuji, and Minoru Takahashi
“Nano Particle Dispersion in Silica Slurry Observed by in situ solidification technique”

International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, September 2003, Kurashiki

井上良宏, 高井千加, 藤 正督, 高橋 実

“キャピラリー電気泳動を用いたスラリーの簡易成分分析”

粉体工学会 第39回夏季シンポジウム 2003年7月 瀬戸

太田琴恵, 豊島健三, 藤正督, 武井 孝, 近沢正敏

“AFMを用いた医薬品流動化剤の物性評価と流動性改善効果の発現メカニズム”

粉体工学会 第39回夏季シンポジウム 2003年7月 瀬戸

高井千加, 藤 正督, 高橋 実, 中平兼司, 堀田 禎

“その場固化観察を用いたスラリー中シリカナノ粒子の分散評価”

粉体工学会 第39回夏季シンポジウム 2003年7月 瀬戸

藤 正督, 高橋 実

“粒子間光反応を用いた材料創製技術 一多孔体の作製一”

日本セラミックス協会東海支部第27回東海若手セラミスト懇話会2003年夏季セミナー 2003年6月 岐阜

安達浩一郎, 藤 正督, 高橋 実

“未利用資源を用いた多孔質セラミックスの作製一成形に及ぼす原料種の影響一”

日本セラミックス協会東海支部第27回東海若手セラミスト懇話会2003年夏季セミナー 2003年6月 岐阜

加藤文明, 高橋 実, 藤 正督

“含気泡スラリーを用いた超軽量建材の作製 一界面活性剤種による気孔制御一”

日本セラミックス協会東海支部第27回東海若手セラミスト懇話会2003年夏季セミナー 2003年6月 岐阜

太田琴恵, 藤 正督, 武井 孝, 近沢正敏,

“シリカ多孔体を担持体に用いた徐放性製剤の設計”

日本薬剤学会 第18年会 2003年4月 京都

セラミックス基盤工学研究センターニュース（2003年4月1日～2004年3月31日）

【人 事】

高橋 実：2003年4月1日付けセンター長併任
 蔵島吉彦：2003年4月1日付け客員教授に採用
 林 友美：2003年4月1日付け事務室に異動
 張 法智：2003年5月1日付け非常勤研究員に採用
 石澤伸夫：2003年10月1日付け東工大より転任
 韓 永生：2004年1月16日付け非常勤講師に採用
 鈴木 傑：2004年3月31日付け定年退官
 水谷 守：2004年3月31日付け退職

【学外活動状況】

(財)岐阜県研究開発財団 理事
 (02.4.1～04.3.31)
 研究学園都市東濃フォーラム
 (04.2.9)
 常滑商工会議所中小企業技術研修会 講師
 (02.10～)
 (財)ファインセラミックスセンター「ワールドマテリアルセンター構築調査研究」ニーズ・シーズマッチング機能調査研究分科会 委員
 (02.4.1～)
 (財)ファインセラミックスセンター委託業務(即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業)「未利用資源を活用した多機能超軽量セラミックス建材の開発」研究開発委員会 委員長
 (02.4.1～)
 東海ナノプロセス・マテリアル研究会 代表幹事
 (02.12.3～)
 (財)ホソカワ粉体工学振興財団 (財)ホソカワ粉体工学振興財団選考委員
 (00.6.16～04.3.31)
 (財)岐阜県研究開発財団「多機能性建材創製研究会」座長
 岐阜県先端科学技術体験センター「第2ステージ基本構想検討委員会 委員
 (03.10～)
 (株)ホソカワ粉体技術研究所 新エネルギー・産業技術総合開発機構 平成15年度委託事業「タイ国の発電システムに資する高温排ガス中有害粒子状物質集塵技術の開発」研究開発委員会 委員
 (03.11～04.2.29)
 岐阜県セラミックス技術研究所客員研究員
 (03.4.～04.3)

【学協会における役員、委員】

P F懇談会ユーザーズグループ「粉末回折」代表
 (94.4～)

P F懇談会運営委員
 (96.4.1～)
 日本結晶学会誌 編集委員
 (02.4.1～)
 粉体工学会 学会編集委員
 (96.3～)
 (社)日本粉体工学技術協会 混合・成形分科会コーディネータ
 (00.4.1～04.3.31)
 粉体工学会 粉体基礎現象研究グループ会 世話人
 (98.4～)
 粉体工学会 粉体物性分析測定グループ会 代表世話人
 (02.11～)
 粉体工学会 第39回夏季シンポジウム 世話人
 粉体工学会 広報委員
 (社)日本粉体技術協会 東京国際粉体工業展委員会 委員
 (01.4～)
 (社)日本セラミックス協会 窯業標準化委員会 委員長
 (01.5.18～03.5月総会)
 (社)日本セラミックス協会 原料部会副部会長
 (01.5.18～03.5月総会)
 (社)日本セラミックス協会 運営委員会委員
 (01.5.18～03.5月総会)
 (社)日本セラミックス協会 東海支部幹事
 (01.5.18～03.5月総会)
 希土類国際会議実行委員会委員
 (03.4～)
 東海若手セラミスト懇話会 幹事
 (02.5～)
 (社)日本材料学会編集委員会査読委員
 (03.5～)
 表面科学会 学会誌編集委員
 (99.4～)
 第14回傾斜機能材料国内シンポジウム実行委員会委員
 (02.4～)
 資源処理学会 副会長・常任理事・評議員
 (01.6～03.6)
 Regional co-chair of International Centre for Diffraction Data
 (01.4.1～)
 Co-editor of Acta Crystallographica Section C
 (02.1.1～)
 日本粉末回折データ専門委員会 委員長
 (98.4.1～)
 日本セラミックス協会 協会賞選考委員会委員
 (02.10.1～04.9.30)
 第5回環太平洋セラミックス国際会議(PacRim5)プログラム委員
 (03.4.1～04.3.31)

【公開講座】

“新しい機能性セラミックスの開発と評価”

講師：鈴木 傑教授・高橋 実教授・太田敏孝教授・小澤正邦助教授・井田 隆助教授・藤 正督助教授・蔵島吉彦（客員教授）・福田功一郎（名工大つくり領域助教授）・井須紀文（INAX 基礎研究所所長）・津越敬寿（産業技術総合研究所主任研究員）

期間：03年10月1日～03年12月3日

毎週水曜日 18：00～20：00 計10回

平成16年度公開講座予定

“セラミックス研究のフロンティア –機能を活かす製法と評価法–”

期間：04年9月30日～04年12月16日

毎週木曜日 18：00～20：00 計10回

【著書・論文発表状況】

	2001.4.1～ 2002.3.31	2002.4.1～ 2003.3.31	2003.4.1～ 2004.3.31
著書数	4	5	0
論文数	38	26	40

【学会等発表状況】

	2001.4.1～ 2002.3.31	2002.4.1～ 2003.3.31	2003.4.1～ 2004.3.31
国内	39	59	37
国際	8	9	24

【各種研究助成金】

石澤 伸夫：大学研究活性化経費（一般研究）

“機能性無機化合物結晶の構造ダイナミクス”

1,900千円

高橋 実：平成15年度研究拠点形成費補助金21世紀COE “環境調和セラミックス科学の世界拠点”

1,000千円

太田 敏孝：平成15年度研究拠点形成費補助金21世紀COE “環境調和セラミックス科学の世界拠点”

1,000千円

太田 敏孝：地域貢献特別支援事業

“陶都・瀬戸ルネッサンス～未来へつなぐ名工大シーズでセラミックス産業都市を活性化～”

1,000千円

高橋 実・鈴木傑・石澤伸夫・太田敏孝・小澤正邦・井田 隆・藤 正督：地域貢献特別支援事業

“陶都・瀬戸ルネッサンス～未来へつなぐ名工大シーズでセラミックス産業都市を活性化～”

1,000千円

太田 敏孝：おもひ領域プロジェクト研究

“ナノ材料インターフェイステクノロジー”（代表：榎

本美久） 300千円

高橋 実：平成15年度科学研究費補助金（基盤B）

“その場固化法を利用した新規セラミックス断熱建材の気孔構造制御”

9,700千円

石澤 伸夫：平成15年度科学研究費補助金（基盤C）

“放射光を利用した固溶体セラミックスの局所構造解析技術の高度化”

1,100千円

石澤 伸夫：平成15年度科学研究費補助金（特定領域研究（B））（領域代表者 南 努（大阪府立大学），班代表者 脇原将孝（東京工業大学））

“リチウムイオン伝導性全固体イオニクス素子用材料の探求と界面反応”

2,000千円

石澤 伸夫：平成15年度科学研究費補助金（特別研究員奨励費）（研究代表者 du BOULAY, Douglas John）

“ナノケモテクノロジーへの応用にむけた機能性無機化合物の高精度電子密度分布解析”

1,200千円

石澤 伸夫：平成15年度科学研究費補助金（特別研究員奨励費）（研究代表者 NORBERG, Stefan Tommy）

“酸化物強誘電体の電子密度分布”

1,200千円

藤 正督：平成15年度科学研究費補助金（萌芽）

“キャピラリー電気浸透流を利用した粒子配列技術の開発”

2,000千円

石澤 伸夫：文部科学省科学技術振興調整費

“電気光学薄膜の結晶構造解析技術の開発”

5,200千円

石澤 伸夫：Australian Research Council (ARC) grant DP0342934（研究代表者 Ray Withers, Australia National University）

“Effects of local strain”

90,000豪ドル

鈴木 傑：奨学寄附金（澤岡 昭）

“セラミックス原料のレオロジー特性”

500千円

高橋実：奨学寄附金（大阪大学接合科学研究所粉体接合プロセス研究会）

“ゲルキャストによる成形プロセス解析”

800千円

井田 隆：奨学寄附金（シーエーシーズ(株)）

“高分解能粉末X線回折に関する研究”

1,000千円

小澤 正邦：奨学寄附金（(財)立松財団）

“第5回 f 電子国際会議 f CFEで発表と論文審査”

200千円

高橋 実：奨学寄附金（昭和電工(株)）

“スラリー中の微粒子分散状態評価に関する研究”

200千円

藤 正督：奨学寄附金（（財）ホソカワ粉体工学振興財団）“キャピラリー電気浸透流を用いた粒子マニピュレーション法の開発” 800千円

高橋 実：奨学寄附金（住友金属鉱山(株)）“微粒子ペーストのその場固化観察技術の開発” 500千円

藤 正督：奨学寄附金（北川工業(株)）“粒子の表面改質と機能化に関する教育指導” 32千円

太田 敏孝：奨学寄附金（（財）国土技術研究センター）“コンニャク石を模倣した可撓性セラミックス構造材料の開発” 2,000千円

【共同研究】

高橋 実（東芝セラミックス(株)）“イットリアのゲルキャスト” 1,000千円

藤 正督（日立化成工業(株)）“高分子樹脂及び溶媒から成る溶液中へのプラスチック粒子分散方法の検討” 1,500千円

高橋 実（イビデン(株)）“セラミックス膜のプロセス研究” 2,370千円

【海外渡航】

井田 隆：アジア結晶学連合国際会議参加及び研究発表（オーストラリア8/9～8/15）

小澤 正邦：第5回 f 電子元素国際会議参加，研究発表，講演，論文審査（スイス8/24～8/31）

【学生・共同研究員・特別研究員】

大学院博士後期課程 （物質工学専攻）	3年	1
	2年	0
	1年	1
大学院博士前期課程 （物質工学専攻）	2年	9
	1年	7
学部（応用化学科）	4年	4
第二部（応用化学科）	5年	3
共同研究員		1
外国人特別研究員 （日本学術振興会）		2
特別研究学生		1

【その他】

2003.9.27（土）～10.6（月）

外国人研究者招へい
Jian Bao Li 教授

2003.11.14（金）

岐阜県立多治見高等学校自然科学コース見学会受入
39名

2004.2.4（水）～6（金）

平成15年度インターンシップ実習生受入
岐阜県立多治見工業高等学校 2名

○多治見工業高校インターンシップ受け入れ

今年度も多治見工業高校セラミック科の2年生2名が、2月4～6日までの3日間，当研究センターへインターンシップ生として訪れました。

当研究センターが，どのような研究及び仕事をしているか理解して頂く為に，第1日目の午前中はセンターの見学と研究及び仕事の内容について簡単な説明を行った。

第1日目：センター見学及びICPによる元素分析実習

第2日目：SEMの試料作成及び観察，EDSでの元素分析実習

第3日目：事務処理の方法及び図書室の整理整頓

以上のスケジュールで当研究センターでの仕事を体験してもらった。

2004.3.8（月）

ヘルシンキ工科大学表敬訪問
岩石工学科長 Prof. Kari Heiskanen
岩石工学科教授 Prof. Roman Nowak

2003.10.1～2004.3.31

日本学術振興会外国人特別研究員受入
Douglas John du Boulay

2003.10.1～2006.9.30

日本学術振興会外国人特別研究員受入
NORBERG, Stefan Tommy

日本化学会化学技術賞を受賞 ー小澤正邦氏ー

日本化学会、平成15年度化学技術賞を、本学小澤正邦氏が、受賞した。学術的に優れ波及効果の大きい化学技術の実用化成果に対して与えられる日本化学会の賞で、課題は「セリア・ジルコニア固溶体による大量酸素貯蔵能自動車触媒の開発」。1986年に、氏が豊田中央研究所在籍中に発明したセリア・ジルコニア固溶体触媒は、はじめにトヨタ自動車でも実用化され、欧州・米国・国内の低排出ガス規制適合の高性能エンジンに使用されるほか、現在では、広く、排ガス処理の基本技術として定着している。

エンジンの排ガスには、有害な一酸化炭素(CO)や窒素酸化物(NO_x)、未燃の炭化水素(HC)が含まれ、人体に直接害をおよぼすとともに、光化学反応を起こし微粒子と結合するなどして、広範囲の大気汚染や被害をもたらす原因となる。これらの排ガスを化学反応の設計と材料技術によって除去するのが、自動車触媒技術であり、環境保全の高いニーズを満たす重要技術である。セリア(二酸化セリウム)は、複雑な浄化反応で、酸化反応に対しては酸素を放出し、還元反応に対しては酸素を吸収して、一連の反応を促進し、酸素センサー等のマクロ制御ではできない、高い浄化率を達成する役割を担

ている。不均一触媒反応は、一般に、固体表面の吸着ガス間の反応によるが、受賞者らは、セリア・ジルコニア固溶体において、表面に加えて結晶内部の酸素を触媒に寄与させうる現象を見出し、その大量酸素貯蔵能によって、高浄化率、高耐熱耐久性を両立した触媒を開発した。この原理は、自動車触媒技術に共通で、広く応用されうる。



触媒開発と実用化に対する受賞であるが、現在、セラミックス原料市場を形成するにいたったセリア・ジルコニア固溶体の開発がその核心にある。小澤らの論文発表は実用化後6年を経て1993年になされた(セリア・ジルコニア固溶体触媒の世界初の学術文献)。共同受賞者は、杉浦正治、小澤正邦、須田明彦、鈴木正、金澤孝明の各氏。技術解説としてセラミックス基盤工学研究センター年報(2003年)「セリアと自動車触媒」を参照できる。

粉体工学会 2nd APT Distinguished Paper Award 受賞

ー加藤真一氏(現:村田製作所)・鵜沼英郎氏(現:山形大学)・高橋 実氏ー

APT Distinguished Paper Award 2002

選考委員会選考理由記事より

On behalf of the Awarding Committee of *Advanced Powder Technology*, we are happy to announce that the following paper is the winner of the 2nd APT Distinguished Paper Award among the papers published in Vol. 11, No. 3 and 4 (2000), Vol. 12 (2001) and Vol. 13, No. 1 and 2 (2002):

Title: Enzyme-catalyzed synthesis of hydrated calcium oxalate
Authors: Shinichi Kato, Hidero Unuma and Minoru Takahashi
(Nagoya Institute of Technology)
Advanced Powder Technology 12 (4), 493-505 (2001).

Endorsement by the awarding committee:

The authors have proposed a new precipitation method using enzymatic reactions for the synthesis of inorganic oxide particles and their precursors. In this paper calcium oxalate hydrate was prepared by a homogeneous precipitation method from a solution consisting of oxamic acid, hydrolase, dimethylformamide and calcium nitrate. The calcium oxalate obtained by the enzyme-catalyzed precipitation method was trihydrate and fibrous, while that obtained by a conventional homogeneous precipitation method was monohydrate and granular. The precipitation rate was easily controlled by using enzymatic hydrolysis. The detailed discussion on the enzyme-inspired reaction suggests that the new homogeneous precipitation technique has a great potentiality for the control of the morphology and size of precipitates. For these reasons, this paper has been adjudicated the 2nd APT Distinguished Paper Award.

平成15年度公開講座報告

平成15年10月1日から12月3日の水曜日 18:00 - 20:00
10回にわたって、セラミックス基盤工学研究センターにおいて以下の通り公開講座を開催しました。

講座名称：新しい機能性セラミックスの開発と評価

- 10/1 「セラミックスの力学特性」
(名工大セラ研) 鈴木 傑
- 10/8 「複合化によるインテリジェント材料創製」
(名工大セラ研) 太田敏孝
- 10/15 「セリウム酸化物の自動車触媒への応用」
(名工大セラ研) 小澤正邦
- 10/22 「NaS 電池用 β -アルミナについて」
(名工大セラ研) 蔵島吉彦
- 10/29 「環境と快適を考えたセラミックスの開発と評価」
(INAX基礎研究所) 井須紀文
- 11/5 「ナノ粒子の測定評価」
(名工大セラ研) 藤 正督
- 11/12 「ナノマテリアル研究開発の現状と動向」
(名工大セラ研) 高橋 実
- 11/19 「粉末X線回折法で構造を調べる」
(名工大セラ研) 井田 隆
- 11/26 「セラミックスの微細組織を解読する」
(名工大院) 福田功一郎
- 12/3 「セラミックス材料の分析法－熱分析を中心として－」
(産業技術総合研究所) 津越敬寿

実施責任者：井田 隆

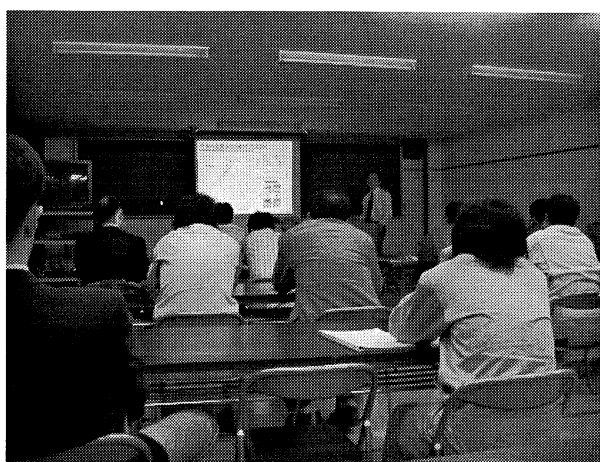
受講者総数は20名であり、東濃地区を中心とした広い地域のセラミックス関連企業、試験研究機関や教育機関からの参加がありました。足かけ3ヶ月にわたる10回の講義でしたが、出席率は高く、皆さん熱心に受講されました。

本学からはセラミックス基盤工学研究センターのスタッフ7名と大学院工学研究科の福田助教授が講師を担当し、新規材料の開発、プロセス設計、物性や構造の評価などそれぞれの専門分野に関連して基礎から応用まで多彩な内容の講義が提供されました。

本年度の外部講師としては INAX 基礎研究所所長の井須紀文氏と産業技術総合研究所中部センター主任研究員の津越敬寿氏をお招きし、それぞれ企業や国立の研究機関での基礎研究への取り組みについて話していただくことができました。

井須氏は水熱合成法によるエネルギー効率の高いセラミック製品の製造や、浄水汚泥を原料とした高機能セラミック製品の開発などの話題を提供されました。材料やプロセスの設計、構造評価などの基礎的な研究によって、高機能でなおかつ環境負荷の低い製品を生み出すことができるようになるということについて説得力のある結果が示されました。

津越氏は2002年のノーベル化学賞の受賞テーマとなったレーザーアブレーションに基づくイオン化質量分析を中心とした熱分析法について講義されました。セラミックス分野ではまだまだあまりなじみのない分析手法ですが、今後発展していく可能性が高い分野でもあり、特に若い人にとって興味深い話であったと思います。



公開講座風景 (2003年10月29日)

平成16年度公開講座案内

平成16年度セラミックス基盤工学研究センターの公開講座を以下の要領で開催します。

講座名称：セラミックス研究のフロンティア ―機能を活かす製法と評価法―

概要：

多くの優れたセラミックスが私たちの実生活で使用されていますが、これらのセラミックスはこれまで蓄積されてきた経験と試行錯誤により膨大な労力と時間を費やして開発されてきたものです。また多くの場合、セラミックスの材料特性がどのようなメカニズムで発現するのかという根元的な問題が取り残されたままになっており、現在のようなハイテク時代においても新しいセラミックスの開発は経験と感に基づいて進められているといえます。セラミックスの物性はその微細構造に由来します。したがって、活用するマクロ的な物性の発現メカニズムを理解するためには、微細構造を詳細に解析し、どのようなメカニズムでその微細構造形成されるのかを知る必要があります。また、微細構造に起因するミクロ物性を理解する必要があります。このような、ミクロ的構造・物性とマクロ的物性との間の定量的評価の対応を理解し活用することが、今後の材料設計、材料開発のキーテクノロジーとなるでしょう。特に、近年開発の進められているナノテクノロジー、ライフサイエンス、環境、エネルギー、ネットワークなどに関する先端的なセラミックス材料では、微細構造がナノスケールにまで微細化されつつあります。この場合、わずか数パーセントのナノ構造状態の変化で、機能特性が大きく変化する事が知られています。これは原子レベルのクラスターやナノスケールの析出物、混合物などが材料の特性を大きく変化させるためだと言われています。このような超微細な領域での組成分析や原子レベルでの構造解析およびこれらの制御が、新規セラミックス研究のフロンティアとなっています。

そこで本年度は、セラミックス材料開発に必要な、微細構造と機能発現メカニズムに関する評価方法、これらの微細構造を制御し活かす方法をテーマとし「セラミックス研究のフロンティア ―機能を活かす製法と評価法―」と題した公開講座を開催します。本年度は当研究センターの教官の他に、長岡科学技術大学化学系材料開発工学科、岐阜大学工学部機能材料工学科からも講師を招いています。講義に関連の深い装置、設備、研究室の見学も計画し、講義の理解を深めていただくとともに、本センターや参加者間の共同研究や依頼試験のベース作りにも活用していただきたいと思います。企業や試験研究機関の研究者、キャリアアップを目指されている方など、多くの方々の参加を歓迎いたします。

受講募集人数：50名

開催日：平成16年9月30日（木）から平成16年12月16日（木）の各木曜日、計10回開講

開催時間：18：00～20：00

講師：

- 石澤伸夫（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター教授）
- 太田孝敏（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター教授）
- 小澤正邦（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター教授）
- 高橋 実（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター教授）
- 井田 隆（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター助教授）
- 藤 正督（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター助教授）
- 蔵島吉彦（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター客員教授、日本ガイシ環境センターセンター長）
- 植松敬三（長岡科学技術大学化学系材料開発工学科教授）
- 橋場 稔（岐阜大学工学部機能材料工学科教授）

実施場所：セラミックス基盤工学研究センター講義室

実施責任者：藤 正督

名工大セラミックス基盤工学研究センター研究成果報告会

— 東濃イノベーションへ向けて —

主催：名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

共催：名古屋工業大学共同研究センター

後援：多治見市，瑞浪市，土岐市，笠原町

セラミックス基盤工学センターは1973年に窯業技術研究施設として名古屋市昭和区の名古屋工業大学に創設され、1987年には現在の岐阜県多治見市旭ヶ丘地区に移転して、本年度30年を迎えました。この間、1991年にはセラミックス研究施設へ、2001年にはセラミックス基盤工学研究センターへと改組をおこなうとともに、岐阜県東濃地区（多治見市，土岐市，瑞浪市，笠原町）を中心とした多くの企業との共同研究，技術指導あるいは公開講座を通して地域社会への貢献に努力を重ねてまいりました。

現センターの設置目的は「21世紀における循環型社会の構築とそれに伴う環境・エネルギー問題の解決に貢献しうるインテリジェントセラミックス開発に必要な要素技術の研究開発」であり，機能創製研究部門および解析設計研究の2部門を擁し，教授，助教授計7名，客員教授1名，技官2名，博士研究員数名のスタッフがこの目的達成に向けて，それぞれの専門を生かした積極的な研究展開を行っています。しかし，大学だけの狭い範囲での努力では本目的の達成は困難であり，幅広い産官学の連携が不可欠です。さらに，国立大学も平成16年度より独立法人化され，より一層の地域社会に対する貢献が要請されています。その一方で，東濃地域の地場産業である陶磁器産業は空洞化を懸念されています。この状況を打破するために，当該センターの革新的研究成果が普く活用されることは望むことであります。

本センターの創立30周年を契機に，日頃の研究成果を公開し，東濃産官学連携（東濃イノベーション）へ向けて皆様の貴重なご意見をお伺いしたく，首題の成果報告会を企画いたしました。

場所：多治見市文化会館

日時：平成16年3月4日（木）



プログラム

1. 挨拶（13:30-14:00）

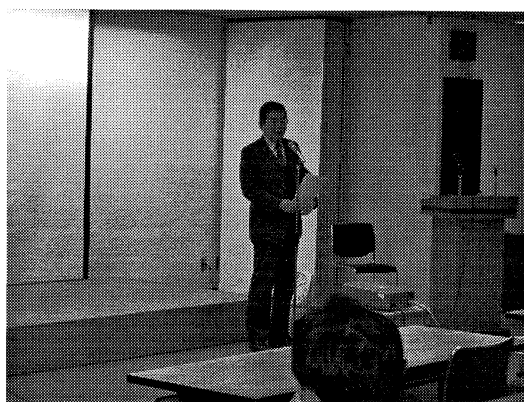
セラミックス基盤工学研究センター長 高橋 実
名古屋工業大学長 松井 信行
名古屋工業大学副学長 長野 靖尚
多治見市長 西寺 雅也

2. 成果報告（14:00-16:00）

- 「機能性セラミックス複合材料の設計とその作製」
機能創製研究部門複合機能研究グループ
教授 太田敏孝
- 「環境調和セラミック素材 —環境浄化のための化学的機能の研究例—」
機能創製研究部門環境素材研究グループ
助教授 小澤正邦
- 「セラミックス製品のLCA解析評価と低環境負荷プロセスの開発」
機能創製研究部門
客員教授 蔵島吉彦
- 「物質解析 —我々にできること—」
解析設計研究部門解析システム研究グループ
教授 石澤伸夫
- 「環境調和セラミックプロセスの開発 —超軽量多孔質セラミックス建材を例として—」
解析設計研究部門インテリジェントプロセス設計グループ
助教授 藤 正督

3. ポスターセッション（16:00-17:00）

4. 懇談会（17:00-19:00）



多治見高校生の見学会

平成15年11月14日、岐阜県立多治見高等学校2年生の校外研修の一環としてセラミックス基盤工学研究センターの見学会が実施されました。はじめに、講義室で高橋実センター長から全体の説明があり、次に各研究グループの教官から研究の内容についての簡単な説明がありました。その後、実験室等で見学が行われました。終了後、高校生から次のような感想が寄せられました。

○これまで多治見市民でありながら陶器にはあまり興味がなかったけど、新素材としてのセラミックスを知った時、とても面白く思えてきました。いろいろ身近なところから、こんなに面白いものにとどり着けると知って、とても楽しかったです。

○実際に研究室の様子などを見ることができ、中の施設や雰囲気が少しでも分かったので良かったです。特に環境素材研究が心に残っていて、どのようにコストを減らして外国製のものに対抗できる製品にするかの研究や、新しい長所を持った素材の開発などとても実用性の高い研究をしておられ、そういう研究もいいなと思いました。

○複合機能研究では、自然界に人間が追いつこうとする本来の研究の姿が見られてとても興味深かった。

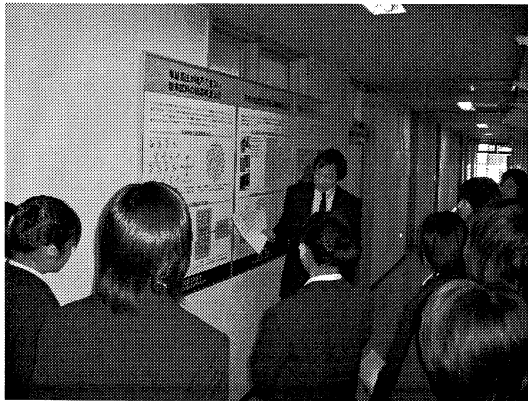
○X線解析では丁寧に説明してくださり、またX線装置を実際に見せてもらえ、良かったです。

○一番興味を引かれたのは、インテリジェントプロセス設計研究です。「セラミックス多孔体は軽く、ゴミから作ることができる」という理想的な物質を作っているところが一番の魅力でした。身近にある物から優れた物を作り出すということは難しく、なかなか思いつかないことなので、そういう発想を学んで日常生活にも生かせるといいと思いました。

○僕はこの研究センターを見るまで、電子とかそういう方面に進もうとずっと思っていたけど、ここを見て、少し考えが変わりました、4つの研究を見せてもらって特に面白く感じたのは、不用物を粉々にしたものとゼリーの元を入れてセラミックスを作るというものです。原料でお金がかかるのはゼリーの元だけというのは低コスト化でき、すごいと思いました。

○軽いタイルに感動した。ゴミからタイルができるのはすごいと思った。このタイルが使われるようになったら、かなりのゴミが減ったり、ダイオキシンが減ったり、また日本のタイル業界などが復活するだろうと思った。

○この地域ではセラミックスが盛んだから興味を持ちました。焼かないでセラミックスを作るというのが不思議でした。また、ぐねぐねと曲がる石が自然界に存在することにすごくびっくりしました。



中学生対象事業「ものづくりに挑戦！」

—陶器を作ってみよう—

実施年月日 平成15年7月29, 30日

○荒木規, 日比野寿, 玉岡悟司, 松原孝至, 土本順造, 澤岡織里部

目的

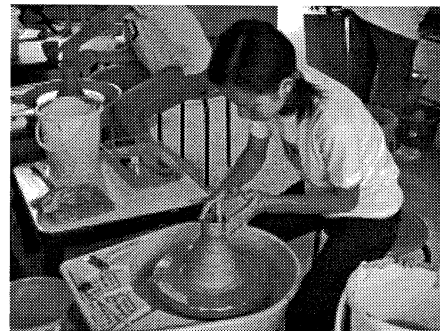
ろくろを使って実際に陶器を作ってもらい、製品が完成されるまでの数々の工程を体験してもらうことに主眼をおき、1つの製品が出来上がるまでには、どれほどの時間と手間が掛るかを知らせてもらう事と、焼成温度の違いによる強度の比較やSEMを使った陶器破断面の微構造観察など、日常使っている陶器類を科学的視点からも理解してもらうことを目的とした。

内容

1. 成形

陶器を作る成形方法には、ろくろ成形、たたら作り、手びねり等、色々な方法があるが今回はろくろ成形で作品を作った。

出来上がった作品を半乾き状態にした後、仕上成形を行い今度はしっかり乾燥した。



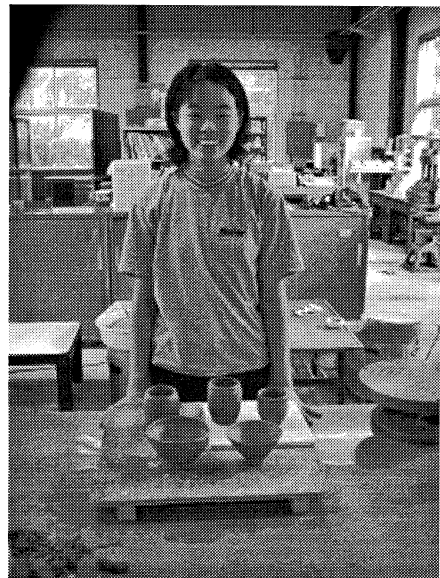
ろくろ成形



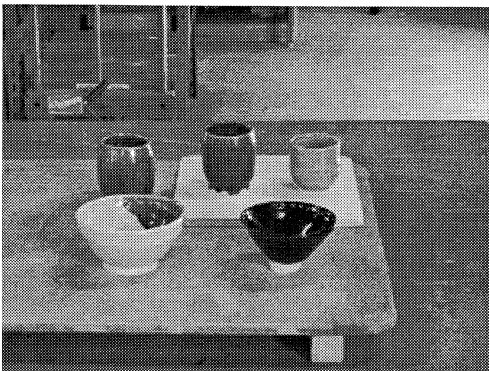
仕上成形

2. 焼成

乾燥した作品を800℃で仮焼成した後、釉薬を掛けた物を1250℃で本焼成して完成作品が出来た。



仕上成形後の作品



完成作品

まとめ

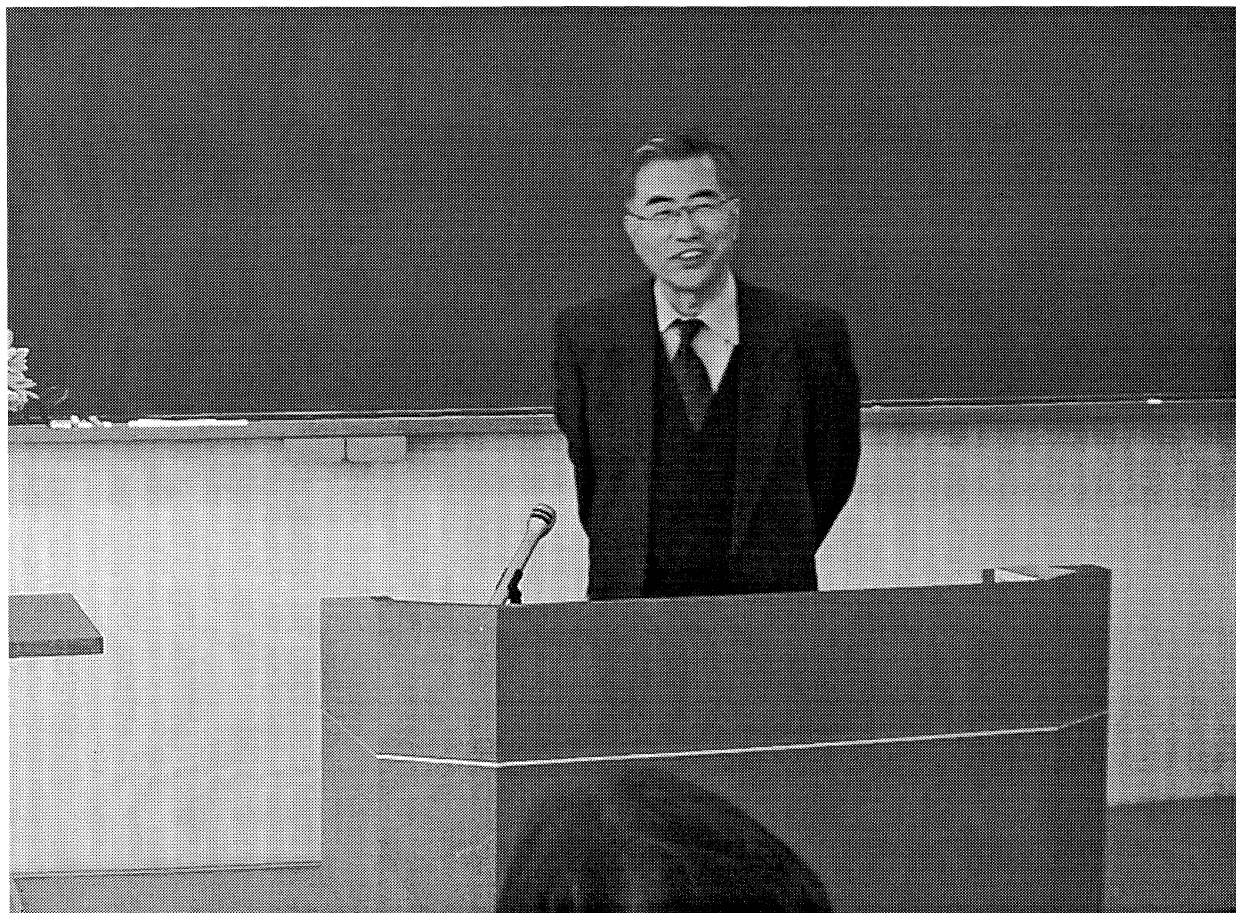
今回は2日間という日程で陶器作りを行ってもらったが、全工程を体験してもらうことが出来なかった。しかし、陶器作りの楽しさや難しさは感じ取って頂けたと思う。

「研究施設雑感」

鈴木 傑

平成16年3月31日を以って定年退職することになりました。昭和48年の窯業技術研究施設（現セラミックス基盤工学研究センター）発足時から関わりを持ち30年を経て国立大学最後の卒業者になりました。30年間という途方もなく永い年月をよくもったものだといながら自分自身に呆れ、感心もしているところです。定年までの残りの年が一桁になると時間の経過が速いと感じるのが普通のようなのですが、最後の10年間は、長として周りの同僚の方々に数多く迷惑をかけながら仕事をしてきましたので、私にとっては永い永い年月に感じられました。組織を運営する役への不適格さをしみじみと感じたものでした。研究棟が本部（鶴舞キャンパス）を離れて多治見市に建つと決まった頃（昭和50年？）に小林教授（現名誉教授）について現地を見に訪れましたが、さすがに軽いカルチャーショックを受けました。周辺は空き地のやまで鳥獣保護区域の看板が立っていました。当時の学長はカミナリ研究の専門家で雷に向かってロケットを打ち上げるのに好

適地だとの話も出たほどでした。そのうち、民家、美濃焼卸団地の建物が建ち始め、実現はしませんでした。自然環境の真っ只中に建立予定地はありました。その頃の印象が強く残り、盛んに表れるのはやはり年の性かも知れません。30年の間に、この研究施設・センターは何度か存続の危機に瀕してきました。昭和60年の大学院博士課程の設置に伴う全学的改組で分散・消滅の危機。平成3年のセラミックス研究施設への名称変更。時限10年が付きましました。平成13年に期限切れに伴うセラミックス基盤工学研究センターへの改組。大きく分けても3つの重大な改組を経験しました。しかし、法人化により、劇的な変化を逃げようとしている現在は過去の変化を外挿した点からは大きく外れるものと予想されます。良いときにやめるねという言葉を受けながら、次の時代を担う教職員の皆さんの更なる発展を祈念してこのページを閉じることにします。有難うございました。

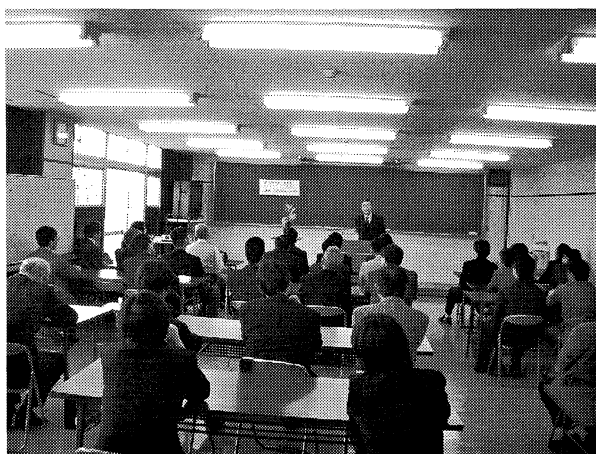
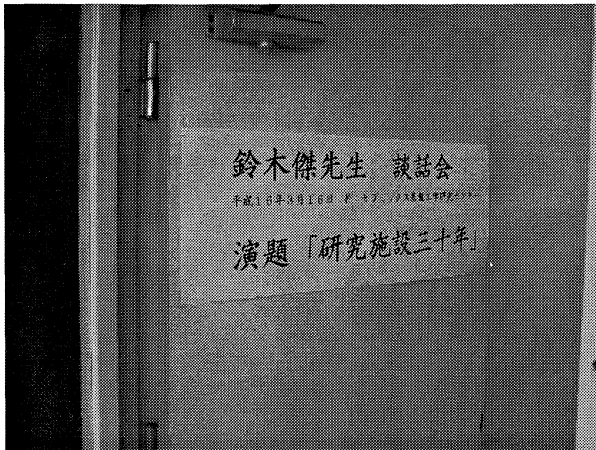


「鈴木傑先生談話会 ―最終講義―」 を開催

平成16年3月16日（火）に、鈴木傑先生の最終講義にあたる談話会が開催された。講義の柄でないとはじめ最終講義をご辞退されたましたが、談話をお聞きする会として開催したところご案内が急であったにもかかわらず、約六十名の参加を得て、先生のお人柄のごとくなごやかな会となりました。演題は「研究施設三十年」。ご談話では、名古屋に来られたときから窯業研究施設設置時の苦労話など、後進のためにやわらかく話され、励みにも

なるようにとの先生のお気持ちが伝わりました。談話後、講義室で歓談会を行い、岐阜県、多治見市の諸方、材料工学科の先生方、同窓生などの交流の場ともなりました。さらに有志で恵那峡で杯を重ねて、先生の長年のご貢献に感謝申し上げます。なお、講義の様子は、当センタービデオライブラリーで保存しておりますのでご利用ください。

（小澤記）



新任教官紹介

石澤 伸夫（いしざわのぶお）教授 （解析設計部門解析システム研究グループ）

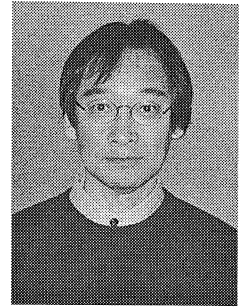
平成15年10月1日付けで当該部門に着任しました。私は昭和54年3月に東京工業大学大学院総合理工学研究科材料科学専攻博士課程を修了し、工学博士（論文題目「ペロブスカイト層を含む $A_2B_2O_7$ 型強誘電体の相転移の研究」）の学位を得た後、昭和57年4月に東京工業大学工学部助手、同63年5月に東京工業大学工業材料研究所（現応用セラミックス研究所）に助教授に採用され、平成15年9月まで勤務しました。この間、東京工業大学大学院総合理工学研究科材料科学専攻（昭和63年5月～平成10年3月）および物質電子化学専攻（平成10年4月～平成15年9月）において結晶学および固体物性化学を担当してきました。また、千葉大学工学部物質工学科、東京農工大学工学部、横浜国立大学工学部物質工学科、秋田大学工学資源部材料工学科、九州大学理学府基礎粒子系科学専攻、学習院大学理学部化学科等において非常勤講師を勤めました。

学会活動等においては、日本結晶学会評議委員、セラミックス誌編集委員、日本セラミックス協会学術論文誌編集委員、日本応用物理学会欧文誌編集委員、日本セラミックス協会関東支部評議員、同幹事、日本結晶学会平成10年度年会プログラム委員長、第5回環太平洋セラミッ

クス国際会議プログラム委員等を勤めました。

私の専門は無機結晶の構造化学です。特に、放射光X線などを利用した単結晶の電子密度分布に関する研究に注力してきました。ただし、電子密度分布解析法そのものの開発や展開よりも、得られた精細な結果をどのように物性と結びつけて理解していくかということに、より強い関心をもって研究にあたってきました。あまり器用なほうではないので、今までにきた道をさらに速くへ、なるべく真っ直ぐに、ゆっくりと進みたいと考えています。

無機結晶の構造は多くの人が思っているほど単純でも剛直でもありません。その多様性、複雑性、環境に対する柔軟で迅速な変化の様子は特筆されます。空間的および時間的に変化する結晶構造のダイナミクスを明らかにし、研究成果を新機能物質の設計へとつなげていくとともに、セラミックスの科学と技術の発展に微力を尽くしたいと考えています。皆様の忌憚のないご指導、ご鞭撻をお願い申し上げます。



安達 信泰（あだち のぶやす）助教授 （機能創製研究部門複合機能研究グループ）

平成16年度4月1日より、複合研究グループの一員として着任しました。これまで「磁性」をキーワードとして、1993年に名工大無機材料コースに着任以来、磁気に関係する材料開発に従事してきました。「磁性体」というと磁石を連想しやすいですが、広義の分類では、様々な対象が広がっています。電子の集合体という視線で磁性体を捉えるとほぼすべての物質が磁性体としての研究対象になります。特徴は電子スピンの振る舞いからの切り口です。具体的に行ってきた研究は、磁界を視覚化するための媒体としての酸化物磁性ガーネットの薄膜合成、希土類薄膜磁石の高特年化、磁性半導体の強磁性化です。これらは、薄膜形態をベースにして、磁性体材料と光学材料、磁性材料とマイクロマシン（MEMS）デバイスといった各分野の境界領域の開拓を狙っています。

セラミックス基盤工学研究センターでの研究は、新たな領域との融合を期待しています。センター設置目的には、「21世紀における循環型社会の構築とそれに伴う環

境・エネルギー問題の解決に貢献しうるインテリジェントセラミックス開発に必要な要素技術の開発研究」とあります。21世紀に入って数年がたち、地球温暖化、異常気象という言葉をよく耳にする今日、環境浄化、エネルギー資源の確保が宇宙船「地球号」を救う急務と言われていています。この観点からの研究は、私にとって全く新しいトライであって、どのように行っていくか自体、試行錯誤から始まりそうですが、機能性薄膜である現在研究中のテーマを有機的に関連させて発展できればこれまで行ってきた研究が微力ながらも環境問題に活かせるかも知れないと思っています。独立法人化初年の年。混沌からの第一歩に気を引き締めながら、自分らしさ＝オリジナリティーを目指して進んでいきたいと思っています。



蔵島 吉彦 (くらしま よしひこ) 客員教授
(インテリジェントプロセス設計研究グループ)

蔵島氏は名古屋市出身で、1969年(昭和44年)東京工業大学機械工学科を卒業後、日本碍子(株)に入社し、碍子を始め各種のセラミックス生産設備、社内環境関連設備の設計業務に従事するなか、本学の二部工業化学科を卒業し、引き続き電気工学科に入学された。

工業化学科を卒業後、環境装置事業部に転籍され、水道、下水道分野及び電力業界における環境関連装置主に熱操作(乾燥、焼却、乾留、焼結、熔融)に係る装置開発、プラント設計に従事する他、1980年代の建設省、通産省等の大型プロジェクト(バイオフィォーカス・アクアルネットワーク)に技術委員として参画し、セラミックス分離膜の開発、バイオリクター担体等セラミックスの適用拡大の為の開発研究に従事された。

1989年より β -アルミナを固体電解質とするナトリウム硫黄電池の開発を東京電力(株)との共研として推進しその実用化の為、 β -アルミナ、グラファイトフェルト機能材料開発、セラミックスと金属の接合技術、プラズマコート技術などの生産技術を始め量産装置開発更にはリサイクル化技術開発に及び広範囲な開発を13年に渡って取り組まれ2001年にその実用化を達成された。

この業績に対し2002年に電気化学会より技術賞(棚橋

賞)を授与された。

その後、日本碍子(株)及び国内外のグループ会社の環境管理を統括する。環境センター長に続き、全社の低環境負荷プロセス、特にCO₂削減に向けた全社プロジェクトEのリーダーとして活躍されている。

以上のとおり蔵島氏はセラミックス技術を基盤として、長年に渡って環境関連機器開発、セラミックスプロセスの開発研究に従事し、実績を上げられている。

本学では、セラミックス生産における環境低負荷プロセスの開発を担当し、セラミックス生産におけるLCA解析評価及び主に焼成工程における熱エネルギー利用率の改善と焼成排熱を利用した燃料電池の適用フィジビリティ研究に取り組んでおられる。

御本人のおっしゃるには、若い時期約6年間二部で多くの先生方に御指導いただいたことに深謝されており、少しでも今回の奉職を通して御恩に報いたいとのことだそうです。



張 法智 (Fa-zhi Zhang)
(COE postdoctoral researcher)

Dr. Fa-zhi Zhang was born in 1970 at HeBei province, China, and graduated from Fushun Petroleum Institute in 1992. He was awarded his Ph.D. degree from Dalian University of Technology in 1999, and worked at State Key Laboratory of C₁ Chemistry & Technology, Tsinghua University as a postdoctoral fellow from 1999 to 2001. From 2001, Dr. Zhang worked at Beijing University of Chemical Technology as an associate professor.

Since May of 2003 he joined the Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, as a COE postdoctoral researcher. Dr. Zhang is engaging in an advisor-given research project "World Ceramics Center for Environmental Harmony" which is attributed to the 21st Century COE program launched by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) of Japan. The main research work includes the following two parts:

(1) *Preparation of zeolite membranes and their pervaporation performances for the separation of organic molecules from aqueous solution.* Membrane techniques have great potential for the preventing of

environment pollution, especially for the pervaporative recovery of organic pollutants from wastewater. Zeolite membranes have shown many excellent performances in many important applica-

tions such as gas separation, pervaporation, and membrane reactors. Considering the facts that polymer membranes have thermal, mechanical and chemical limitations, and the purpose of the exploitation of new applications of zeolite membranes, this part research is focus on the investigation of the separation of phenol from aqueous solution using silicalite-1 membrane.

(2) *Super porous construction materials fabricated by in situ solidification of waste resource.* Amount of ceramics industrial wastes and unused mineral resources are increasing every year. Porous ceramics have high potential for applications related to the environmental and energetic issues. Fabrication of



porous ceramic tile was attempted to overcome the disadvantages of the traditional ceramic tile. Dr. Zhang is currently undertaking research on the

韓 永生 (Han Yong-Sheng)
(postdoctoral researcher)

My name is Han Yong-Sheng. I came from China. I got my doctor degree in Tsinghua University. My tutor is professor Li Jian-Bao who graduated from Tokyo University for his doctor degree. His friendships with Japanese give me a strong influence. I would like to follow him to be a bridge of the friendships between Japanese and Chinese. It is my pleasure to receive the offer from professor Takahashi and join his group which is a competitive and promising group.

I spent nearly 6 years to study Chemistry for my bachelor and master degree. After that, I chose materials science as my major for my doctor study. Mainly two fields have been investigated in my doctor thesis. One is to prepare porous ceramics with controllable pore size. Another is to prepare and investigate the inert anode which is proposed to be applied in aluminum production. Some interesting results have been

developing a modified technique for fabrication of porous ceramics using waste resources.

concluded and reported in journals, such as Journal of The American Ceramics Society, Journal of Porous Materials, Materials Letters, Ceramics International, Materials Science and Engineering A and so

on. Now I plan to prepare some hollow particles with the original technology of our group. I hope I can do some contribution in this group.

As I know, NIT is famous in engineering. I am pleased to be employed in this university. No matter when I leave, I will cherish the life in NIT. I hope I can find more chances to study or cooperate with NIT in the future.



2004年3月31日

発行所 **名古屋工業大学**
セラミックス基盤工学研究センター
〒507-0071 多治見市旭ヶ丘10-6-29
電話(0572)27-6811
FAX(0572)27-6812

編集責任者 名古屋工業大学セラミックス基盤
工学研究センター 藤 正督

印刷所 **株式会社コムラ**
〒500-8227 岐阜市北一色8-7-28
電話(058)229-5858
