

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, 三輪勇氣, 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次元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

〈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り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 $\text{Li}(\text{Mg}_{1/8}\text{Mn}_{11/8})\text{O}_4$ 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 $\text{Li}(\text{Mg}_{1/8}\text{Mn}_{11/8})\text{O}_4$ 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 $(\text{Lu}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

桑野泰彦, 須田勝美, 石沢伸夫, 山田豊明

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

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (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 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 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 $(\text{Lu}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 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 $\text{Li Mn}_2\text{O}_4$ 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、 $\text{Li Mn}_2\text{O}_4$ 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。 $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$ と $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ は Fd3m 対称の 16d 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、 Mn^{3+} 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。16c 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 16c 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。

LiMn_2O_4 - 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).

LiMn_2O_4 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 LiMn_2O_4 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 $t_{2g}^3 e_g^1$ 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 MgNb_2O_6 crystals from a $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 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)

$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ フラックスを用いて、かすかに茶色がかった透明な MgNb_2O_6 単結晶を育成することに成功した。得られた結晶は $\langle 100 \rangle$ 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、 $5.01(2) \text{ g/cm}^3$ であった。 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 融液中における MgNb_2O_6 の溶解度曲線を測定した。共晶温度は $590(5)^\circ\text{C}$ 、共晶組成は 3mol% MgNb_2O_6 -97mol% $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 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。

〈解

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).

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 集束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 $Y_2(OH)_{4.06}-Cl_{1.1}1.5H_2O$ 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。

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 $Pb_3Ru_2O_{15}$ の単結晶育成と構造解析
赤澤亜美・稲熊直之・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 一分子動力
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、ALN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ALN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なす。しかしながら、完全にALN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ALN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ルタ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。減少速度はフィルタ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。これらの差はフィルタ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 $\infty \sim 10$ 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 $572\text{--}756\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径 $1.25\text{--}1.83\text{ nm}$ 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。

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。

〈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

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、水分吸着にともし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 Tuchimoto, 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

加藤丈明, 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