

## 研 究 業 績

2004年4月から2005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

### 機能創製部門・環境素材グループ

#### 〈論 文〉

“Effect of oxygen release on the sintering of fine CeO<sub>2</sub> powder at low temperature”

M.Ozawa

Scrip.Mater. v.50, n.1, 61-64 (2004)

低温合成した酸化セリウム微粒子の酸素放出特性の粒子サイズ効果を熱重量分析法により研究した。400℃から700℃付近で重量減少が観察されたがその量は8nm以下の微粒子で顕著で酸素放出能に対する粒径効果が示唆された。酸素放出に関する粒子サイズ依存性はこれまで報告されていないが、これまでの表面酸素の酸素貯蔵放出に関する研究例では粗大粒子の酸化セリウムの内部は反応に関与しないとされており、本報告はこの結果を支持する。

“Sintering curve inflection in densification of fine CeO<sub>2</sub> powders at high temperature”，

M.Ozawa

J. Ceram. Soc. Jpn. v.112, n.6, 321-326 (2004)

20nm以下の微粒子二酸化セリウムの焼結現象を研究した。粗大粒子では温度に対してS字型の通常焼結（収縮）曲線を示し、1600℃で緻密化した、一方、19nmの微粒子では2つの急速な収縮を示す温度域があり焼結曲線に異常な屈曲が観察された。SEMによる微細構造観察、粒度分布、細孔分布の温度変化を焼結曲線に対応させながら追跡した。とくに1200℃付近の収縮速度はきわめて速いので、この現象に着目して研究をしたところ、局所焼結と粒子再配列の繰り返しをもたらす特異な焼結機構が存在することが推察された。このような異常な屈曲は微粒子に特有で最終到達密度は高く粒度も小さいままであることなど特徴があることから実用上有用であると考えられる。

“Effect of aging temperature on CeO<sub>2</sub> formation in homogeneous precipitation”，

M.Ozawa

J. Mater. Sci. Letter. 39, 4035-4036 (2004)

均一沈殿法による酸化セリウム生成における反応温度の影響を、生成物、収率、粒径、比表面積について調べた。反応温度とともに収率は上昇したが、粒径が増大し、

比表面積は温度に大きく影響されなかった。

“Effect of lanthanum modification on thermal stability of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers fabricated by suspension-dip process”，

M.Ozawa

粉体および粉末冶金 v.51, n.2, 81-85 (2004)

セラミックス担体上のアルミナコート層に適するスラリーコート技術において、アルミナへのランタン安定化の効果を研究した。ランタン安定化アルミナは低いゼータ電位を示すので、コート用スラリーの調製において、分散性、粘性調整に注意する必要がある。最適コート条件におけるアルミナ多孔質厚膜は1100℃においても良好な形状安定性を示した。

“High-temperature solid state reaction of cobalt lanthanum alumina NO<sub>x</sub> removal composite catalyst”，

M.Ozawa

粉体および粉末冶金 v.51, n.2, 86-90 (2004)

コバルト-ランタン-アルミナ系の触媒を調製し、その高温での固相反応と生成物、シンタリングを追跡した。窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）除去活性との関係を調べたところ、ランタン添加アルミナ触媒では、高比表面積が得られるものの、活性向上にはつながらなかった。その原因として、コバルト-ランタン間の固相反応によって活性な構造が失われることおよびESRから示唆される異なるコバルトイオンの配位状態が考えられる。コバルト-アルミナ系では、1000℃で熱処理した後も、高速模擬排ガスに対してNO<sub>x</sub>除去率15%を維持した。このセラミックス触媒の耐熱性が高いので簡易な排ガス処理システムに適する。

“ステンレススチール薄板上にスラリーコートした $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の耐熱性”，

小澤正邦，荒木健一

粉体および粉末冶金 v.51, n.4, 206-210 (2004)

触媒担体として有用な $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を耐熱基体にコートして環境用部材として用いる技術の展開の一環として、一

一般的に広く用いられている耐熱金属材料であるSUS（ステンレススチール）系薄板に $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ をコートした場合の高温挙動について研究した。有機質を用いず、固体濃度4.8vol%, pH=9に調整したスラリーから、アルミナコート層が簡易に形成できた。コート層の比表面積は1100°Cでも40m<sup>2</sup>/gを維持し、触媒担体として十分な表面積を保持した。コート層の表面と断面の形態からは、900°C以下では良好な多孔性厚膜の状態を維持し、ステンレス部材の触媒化の広い応用性が期待される。

**“Solid state reaction, sintering and Pb removal activity of hydroxyapatite/zirconia layered composite”,**

**M.Ozawa, M.Kawagoe, S.Suzuki**

**J. Mater. Sci. 39, 1337-42 (2004)**

アパタイトの吸着性とジルコニアの化学的安定性を兼ね備えた複合セラミックスを検討した。混合成形体、2層圧粉体の固相反応から、最適な焼成条件を見出した。さらにドクターブレード法により2層厚膜を成形した。ドクターブレード用スラリーを最適化することによって、一段で複合膜を成形することができた。これらのプロセスを、針状ハイドロキシアパタイト一部分安定化ジルコニア系に適用し、多孔性で排水ろ過特性を有する膜を作製した。水中鉛イオンの固定化に適用したところ良好な除去特性を示した。

**“The effect of heat treatment on aqueous copper removal property of fish-bone waste-originated ceramic”**

**M.Ozawa, K.Satake**

**J. Ceram. Soc. Jpn. supplement. v.112-1, 1398-1401 (2004)**

重金属イオンに汚染された排水処理に有用なセラミックスの一つとして天然魚骨由来のハイドロキシアパタイトの特性を研究した。魚骨の乾燥、熱処理条件の異なる試料について、銅イオンの吸着性能を調べ、0.3mM濃度の酸性銅水溶液では、約60%の除去率が得られた。吸着した銅の状態を電子スピン共鳴で解析したところアパタイト構造中に孤立配位された銅イオンとクラスター状態との共存が示唆された。反応速度の解析から、銅イオンは二つの吸着過程で固定化されていることが推定された。

**“Mechanical loss of  $\text{Zr}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ )”,**

**M.Ozawa, T.Ito, E.Suda**

**J. Alloys & Compounds v.374, 120-123 (2004)**

一連の固溶組成 $\text{Zr}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ について30~500°C、0.1~100Hzでの内部摩擦（機械的損失）を測定した。内部摩擦の温度 - 周波数依存性はデバイ型緩和であらわさ

れた。各試料の緩和強度、緩和時間および活性化エンタルピーを測定した。 $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ では、二つのデバイピークにより結晶内に複数の緩和機構があることが示されたが、 $\text{CeO}_2$ の固溶量増大によって低温側の緩和ピーク強度が急速に減少した。上記諸パラメータは、緩和がサイト間または格子内の近接する位置での酸素移動によることが推察された。さらに、 $\text{CeO}_2$ 添加が一つの酸素緩和過程を抑制するという現象を明らかにした。この系のイオン伝導性は $\text{CeO}_2$ 添加によって低下することが報告されており、機械的な測定から示される酸素緩和からはこれが格子内の酸素移動の低下に基づく現象であることが示唆された。

**“Thermal stabilization of  $\gamma$ -alumina with modification of lanthanum through homogeneous precipitation”,**

**M.Ozawa, Y.Nishio**

**J. Alloys & Compounds v.374, 397-400 (2004)**

高温触媒用アルミナ担体作製のためランタン (La) の添加方法を研究した。スラリー共存下での均一沈殿法によりアルミナ表面を適度にLa修飾を行わせる条件を検討し、最適添加量や耐熱温度などを調べた。作製試料を通常含浸法によるアルミナと比較したところ、1000°C以下の比較的低温域及び1300°Cの熱処理後で本法のアルミナがより高い比表面積を示した。

**“Internal friction of hydroxyapatite and fluorapatite”,**

**S.Suzuki, M.Sakamura, M.Ichiyanagi, M.Ozawa**

**Ceramics Int. v.30 (4), 625-627 (2004)**

ハイドロキシアパタイトとフッ化アパタイト焼結体の内部摩擦を低周波の強制ねじり法によって測定した。フッ化アパタイトでは内部摩擦ピークはないのに対しハイドロキシアパタイトには100°C付近で内部摩擦があらわれた。水酸基の運動によるエネルギー吸収によるものと推察した。

**“Removal of aqueous lead by fish bone waste hydroxyapatite powder”,**

**M.Ozawa, S.Kanahara**

**J. Mater. Sci. v.40, 1037-1038 (2005)**

魚骨ハイドロキシアパタイトを用いた排水中の重金属浄化材料を検討するため鉛イオンの固定化を検討した。0.3mM~0.03mM濃度の鉛イオンに対して浸漬時間3分以内で約40%の除去率を示した。反応生成物をXRD, TEMで調べたところ、アパタイト型リン酸鉛の生成が確認され、この急速な鉛固定過程がアパタイトの溶解析出反応によることが示唆された。

〈口頭・ポスター発表〉

“Materials Design and Thermal stabilization of Alumina support and Ceria OSC Component in Automotive catalyst” (招待講演)

Masakuni Ozawa

Rare Earth 04 Nara (2004 Internal conference of rare earths), 7-12 Nov., 2004, Nara

“Neutron Studies of Rare Earth-Modified Zirconia Catalyst And Yttrium-Doped Barium Cerate Proton-Conducting Ceramic Membranes” (招待講演)

Chun-Keung Loong, Masakuni Ozawa, Ken Takeuchi, Koichi Ui, Nobuyuki Koura

Rare Earth 04 Nara (2004 International conference of rare earths), 7-12 Nov., 2004, Nara

“Formation and decomposition of lanthanum hydroxides by homogeneous precipitation”

Ryota Onoe, Masakuni Ozawa

Rare Earth 04 Nara (2004 International conference of rare earths), 7-12 Nov., 2004 Nara

“Ultrasonic vibration potential and zero charge point of some rare earth oxides in water”

Masatomo Hattori, Masakuni Ozawa

Rare Earth 04 Nara (2004 International conference of rare earths), 7-12 Nov., 2004, Nara

“Internal Friction and Oxygen Migration in  $NdxY_{1-x}Ba_2CuO_y$  ( $x = 0.0-1.0$ ) Superconductors at Low Frequencies”

Masahiko Inagaki, Masakuni Ozawa

Rare Earth 04 Nara (2004 International conference of rare earths), 7-12 Nov., 2004, Nara

“希土類金属複合酸化物の微細構造制御と自動車触媒への応用” (第16回日本希土類学会賞受賞講演)

小澤正邦

第21回希土類討論会 2004.5 大阪

“均一沈殿法により希土類修飾したアルミナ微粒子の熱安定性”

小澤正邦, 西尾吉豊

第21回希土類討論会 2004.5 大阪

“セリア・イットリア・ジルコニア固溶体の内部摩擦”

小澤正邦, 桑原哲, 伊藤高哉

平成16年粉体粉末冶金協会春季大会 2004.5 京都

“均一沈殿法によるランタン添加ガンマアルミナ触媒担体の作製と耐熱性”

小澤正邦, 西尾吉豊

平成16年粉体粉末冶金協会春季大会 2004.5 京都

“希薄燃焼NO<sub>x</sub>浄化用遷移金属酸化物-耐熱性アルミナ複合粒子の高温固相反応”

小澤正邦

第35回中部化学学協会支部連合秋季大会 2004.9 名古屋

“CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系酸素貯蔵能(OSC)触媒の高温X線及び中性子散乱その場観察”

小澤正邦, C.K.Loong

第35回中部化学学協会支部連合秋季大会 2004.9 名古屋

“希土類金属酸化物の水中超音波振動電位とpH依存性”

服部将朋, 小澤正邦

第35回中部化学学協会支部連合秋季大会 2004.9 名古屋

“均一沈殿法による希土類金属酸化物および水酸化物の生成と熱分解”

尾上亮太, 小澤正邦

第35回中部化学学協会支部連合秋季大会 2004.9 名古屋

“Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub>固溶体の内部摩擦と酸素緩和”

小澤正邦, 伊藤高哉

日本セラミックス協会年会 2005.3 岡山

“均一沈殿法で合成した二酸化セリウム微粒子の焼結挙動”

小澤正邦, 加藤啓

日本化学会第85春季年会 2005.3 横浜

## 機能創製研究部門・複合機能研究グループ

### 〈論 文〉

#### “Porous ceramics prepared by mimicking silicified wood”

水谷 守, 高瀬春之, 安達信泰, 太田敏孝, 大門啓志, 引地康夫

Sci. & Tech. Adv. Mater., [9] (2004)

珪化木を模倣して, 木材をセラミックス化した。チタン, アルミニウム及びジルコニウムのアルコキッドを木材に含浸させ, そのまま加水分解することにより, 木材組織中にチタニア, アルミナ及びジルコニアのゲルを析出させ, これを焼成した。ジルコニア化木の場合には, 安定化剤として, カルシウムを固溶させた。えられた試料は, 元の木材の外形を保ち, また, 木材の種類(広葉樹と針葉樹)に応じた微構造を有したチタニア, アルミナ及びジルコニアセラミックスが作製できた。

#### “In-plane magnetic anisotropy of (111) and (100) garnet film prepared for magneto-optical indicator”

安達信泰, 山口貴司, 奥田高士, 町敬人, 腰塚直己

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272-276 (2004) 2255-2256

液相エピタキシー法による磁気光学インディケータ

の作製ためにビスマス置換ガーネット薄膜の磁気異方性に関して基板方位の観点から考察した。従来用いられていた(111)基板に変わって, (100)基板上に作製した(100)膜は, ガリウムの置換量を増量でき, その結果, 飽和磁界を減少させ, 磁界に対する応答感度を上げることができた。

#### “Magnetic Properties of Gd-Al-Substituted Garnet films for Microwave Devices”

安達信泰, 早川 裕, 奥田高士, 五味 学

Transaction of Materials Research Society of Japan 29[4] 1441-1444 (2004)

希土類元素であるガドリニウムイオンを置換物質としてYIGに磁気補償温度を出現させ, キュリー点との間に生まれる磁化一定領域を利用して, 静磁波を用いたマイクロ波デバイスとしての温度安定性を実現することを試みた。成膜は液相エピタキシーを用いて行い, 基板であるGGGとの格子ミスマッチを合わせながら, ガドリニウムとアルミニウムの置換量について, 室温付近である-10°Cから50°Cの温度領域で磁化の変化を10 gauss程度に抑えるの最適条件を見出した。

### 〈解 説〉

#### 「バイオキャスト法による生体模倣構造セラミックスの作製」

太田敏孝

フジコー技報-tsukuru No.12, 11-15 (2004)

バイオキャスト法は, 生体組織を鋳型として, 通常の

セラミックス製造プロセスでは作製が困難な精緻な構造のセラミックスを作製しようとする方法で, 珊瑚からの圧電セラミックスやウッドセラミックス, さらに, 珪化木を模倣した木材を鋳型とした炭化珪素やチタニア多孔体セラミックスの作製法について解説した。

### 〈口 頭 発 表〉

#### マイクロ波デバイス用 $Y_{3-x-y}Gd_xCa_yFe_{5-y}Ti_zO_{12}$ の合成と磁気特性の温度安定化

安達信泰, 早川裕, 大里 齊, 五味 学, 奥田高士

日本セラミックス協会, 2004年年会3月, 湘南

日本応用磁気学会大28回学術講演会, 2004年9月, 沖縄

#### “Temperature Stability of Magnetic Properties on Gd Substituted Garnet Films For Microwave Devices”

Nobuyasu Adachi, Shintaro Yagi, Yutaka Hayakawa, Takashi Okuda, Toshitaka Ota  
Symposium NITECH-CEC Limoges, November 2004

#### 「木の葉天目を模倣した新木の葉釉の開発」

太田敏孝, 鈴木 宏, 水谷 守, 安達信泰

日本セラミックス協会第17回秋季シンポジウム, 2004年9月, 金沢

#### “Porous Hydroxyapatite Ceramics Derived from Woods”

Haruki Yoshida, Nobuyasu Adachi, Toshitaka Ota  
Symposium NITECH-CEC Limoges, November 2004

#### 「マイクロ波デバイス用Gd置換ガーネット薄膜における磁気特性の温度安定化」

安達信泰, 早川裕, 八木慎太郎, 太田敏孝, 奥田高士

「磁界インディケータ用磁性ガーネット薄膜における面内磁気異方性の基板方位依存性」

植松大輔, 安達信泰, 奥田高士, 太田敏孝, 町敬人, 腰塚直己

日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2004年12月, 名古屋

「マイクロ波デバイス用(BiGdY)3(FeTi)5O12ガーネット薄膜の磁気温度特性の安定化」

八木慎太郎, 安達信泰, 太田敏孝, 早川裕, 奥田高士  
日本セラミックス協会第43回基礎科学討論会, 2005年1月, 千葉

「磁気光学インディケータ用ガーネット薄膜の結晶方位に依存した磁気特性」

安達信泰, 植松大輔, 太田敏孝, 奥田高士, 町敬人, 腰塚直己

日本セラミックス協会2005年会, 2005年3月, 岡山

「ZrO2-WO3-P2O5系セラミック材料の作製とその熱膨張特性」

村田正弘, 安達信泰, 太田敏孝, 大門啓志, 引地康夫  
日本セラミックス協会2005年会, 2005年3月, 岡山

## 解析設計研究部門・解析システム研究グループ

### 〈論 文〉

**Growth of MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> crystals from a Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> flux**

S. Oishi, Y. Kawatani, T. Suzuki & N. Ishizawa

*J. Mater. Sci.*, 39 1467-1469 (2004).

Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>フラックスをもちいてコランバイト型構造をとるMgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>結晶の合成に初めて成功した。MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>のNa<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に対する溶解度曲線を決定した。共晶温度は590°Cであった。生成した結晶は長さ最大5.7 mm, 幅2.7 mm, 形状は六角柱状, 側面は{010}および{032}で囲まれ, 先端部の晶癖は{130}, 成長方向は〈100〉, 密度5.01 g/cm<sup>3</sup>であった。

**The effect of mixed Mn valences on Li migration in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel: A molecular dynamics study.**

Kenji Tateishi, Douglas du Boulay, Nobuo Ishizawa

*Applied Physics Letters*. 84[4], 529-531 (2004).

分子動力学法を用い, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶中におけるLiの拡散にあたるMnの原子価の影響を調べた。この結晶中には原子価として三価と四価をとるMnが統計的に分布している。Mnの原子価分布をランダムに与えた初期値をもちいて計算を行うと, Liの位置は格子点近傍で若干緩和するのみで, 実質的な拡散はおきない。しかしMnの原子価分布を適当な時間間隔で再分配すると, 8a-16c-8a-16cと連なる拡散路に沿ったLiの拡散が見られた。Liの拡散時におきる周辺の微構造変化を解析し, 原子価の異なるMn間の電子のホッピングとそれに伴う局所的格子変形がLiの拡散と緊密な関係をもつことが推定された。

**Synthesis and powder diffraction study of Rb<sub>4</sub>Ta<sub>6</sub>O<sub>17</sub> and related compounds**

Atsuko Oono, Katsumi Suda, Douglas du Boulay and Nobuo Ishizawa

*J. Ceram. Soc. Japan, Suppl.* 112[5], S1444-S1450

(2004).

Rb<sub>4</sub>Ta<sub>6</sub>O<sub>17</sub>にはα相とβ相があることが知られているが, その詳細については全くわかっていなかった。本論文はRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を出発原料とし, これらを種々の組成に混合した試料のDTA/TG分析, in-situ粉末X線分析をおこない, これらの相の詳細を調べている。まず, 従来α相およびβ相として報告されている物質は室温でそれぞれ3水和物および2水和物であることを明らかにした。いずれも斜方晶系で, 室温における格子定数はα相でa=44.261(12), b=7.935(2), c=6.465(1) Å, β相ではa=39.594(19), b=7.887(3), c=6.457(2) Åである。脱水はα相で90°C, β相では78°Cでおき, それぞれα'相, β'相になる。脱水後のβ'相の熱膨張係数は各結晶軸方向でかなり異なり, それぞれ26.2×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, 3.9×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, 4.9×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>であった。β'相は78°C以下の空气中で直ちに水和してβ相に変化する。いずれの相も高温で複雑な相変態を示した。

**Behavior of Li in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Molecular Dynamics Study.**

K. Tateishi, D. du Boulay and N. Ishizawa

*J. Ceram. Soc. Japan, Suppl.* 112[5], S658-S662 (2004).

分子動力学シミュレーション法をもちいてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶におけるLi原子の振る舞いを調べた。Mnの原子価分布とその時間依存性について種々のモデルをもちいて検討した。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>には高温で立方晶系, 低温で斜方晶系の対称をもつが, 低温相ではMnの電荷は秩序配列し, Liはほとんど移動しない。高温相の構造を仮定し, Mnの電荷分布を40 ps間隔で再配列させるとLiの移動が確認された。LiO<sub>4</sub>四面体の歪指数を求め, Liが拡散する際の格子変形をしらべた。LiがLiO<sub>4</sub>四面体中にとどまっているときの酸素四面体の各面の大きさを外接円の半径として定義すると, その半径はLi-Oのイオン半径の和

よりも小さい。しかし、Liが四面体をとびだして移動するとき、その方向の酸素三角形のボトルネックは広げられ、Li-Oのイオン半径の和にほぼ等しくなった。Liは本来の8a席からわずかに離れた位置でほぼ調和的な振動をしている。Liの分布に関して時間平均および空間平均をとると、Liの分布の中心は8aに来るが、これはここの原子の熱振動分布と時間平均分布の重畳によるものである。

#### アルミナ/YAG 一方向凝固材料の界面

宮澤昌邦, 田邊靖博, 石澤伸夫, 浦部和順, 中野裕美, 和久芳春, 安田榮一

日本セラミックス協会学術論文誌, 112[3], 159-166 (2004)

ブリッジマン法によって作成した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶一方向凝固体の凝固方向, 配向関係および界面構造を精査し, それらが微細構造に与える影響について検討し次の知見を得た。(1)合成した試料はいずれも $\text{Al}_2\text{O}_3$ とYAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )の二相から構成され, 他の不純物相は存在しなかった。(2)X線回折と電子回折から,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ はYAGに対して約 $7^\circ$ の傾きを保ちながら結晶成長している。(3)四軸回折計をもちいて両相の結晶学的配向関係を特定した。(4) $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相は巨視的には単結晶のようにみえるが, TEMをもちいると, 稜面体晶系のc軸周りの双晶が観測される一方, YAGはすべての測定において単結晶であった。(5)共晶材は二相が不規則なラメラ構造を有するanomalous eutecticsである。(6)両相間の界面は中間層を含まず, 格子整合性に優れた界面である。(7)両相は互いに稠密面を凝固方向に水平に接合して成長する, との結論に達した。

#### X-ray diffraction evidence for a monoclinic form of stibnite, $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , below 290K.

S. Kuze, D. du Boulay, N. Ishizawa & A. Saiki & A. Pring

*Amer. Mineral.* 89[7], 1022-1025 (2004).

輝安鉱という鉱物名で知られる硫化アンチモン $\text{Sb}_2\text{S}_3$ は地球上に大量に存在する硫化物であるが, 結晶の対称性に関しては斜方晶系Pbnmであると長い間信じられてきた。今回, 天然に産する輝安鉱を用い, 放射光を線源とする単結晶四軸型回折計を利用してその回折プロファイルの温度依存性を調べたところ, Pbnmの対称性を満足しない反射の存在が明らかになった。この結晶は290 Kおよび420 Kで相転移を起こし, 420 K以上ではPbnmであるが, 290 K以下では単斜晶系P2<sub>1</sub>, Pmまたは三斜晶系P1であると推定される。回折法で得られた対称性は既往の電気的性質の測定結果と矛盾しない。

#### $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ – a spinel-related low temperature modification –

K. Tateishi, K. Suda, D. du Boulay, N. Ishizawa & S.

Oishi

*Acta Crystallographica Section E*, 60, i18-21 (2004).

$\text{Li}_2\text{MoO}_4$ フラックスを用いて $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 単結晶を育成し, 低温相の構造を決定した。チッソガス吹き付け法により試料の温度を制御し, イメージプレート回折計をもちいて相転移温度を調べた。転移は一次で, 昇温過程で310(1) K, 降温過程で294(1) Kであった。低温側でa軸およびb軸方向に3倍の超構造が観測された。結晶学的データは $a=24.7550(9)$ ,  $b=24.8832(9)$ ,  $c=8.2003(3)$  Åである。消滅側から空間群はFdddであることが確認された。つくばの放射光実験施設BL14に設置された高速四軸型回折計をもちい, 波長0.8Åの放射光X線で単結晶回折データを得た。10732個の反射の回折強度データを収集し, 等価反射を平均したのち, 1557個の独立な反射から構造を決定し, 精密化した。Mnには結晶学的に独立なサイトが5種類あり, いずれも酸素原子に八面体配位している。本結晶中のMnには三価と四価の原子価状態があり, 前者はヤンテラー効果に起因して, 体対角に位置する一対の酸素原子との距離が遠ざかる歪をもつ。すべてのMn-O結合距離を調べたところ, Mn1, Mn2, Mn3原子の周りの酸素八面体はこのようなヤンテラー歪が見られた。結合原子価和 (Bond Valence Sum) を調べたところ, Mn1およびMn3はほぼ3で, Mn2は3.3, Mn4およびMn5はほぼ4となり, Mn1とMn3は三価, Mn4とMn5は四価であると推定された。Mn2席は三価と四価が2:1の割合で統計的に分布していると推定された。このように $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の構造相転移はMnの部分的な原子価分布の秩序化と, これに伴う酸素原子の変位で特徴付けられることが明らかになった。

#### Structures of $\text{LiCaAlF}_6$ and $\text{LiSrAlF}_6$ at 120 K and 300 K by synchrotron X-ray single-crystal diffraction.

Satoru Kuze, Douglas du Boulay, Nobuo Ishizawa, Nobuhiro Kodama, Mitsuo Yamaga, & Brian Henderson

*J. Solid State Chemistry*, 177, 3505-3513 (2004).

コロキライト型構造をとる $\text{LiCaAlO}_6$ および $\text{LiSrAlO}_6$ 間は遷移金属イオンなどを添加して3d-3d遷移を利用した近赤外領域で発光するレーザホスト材料として期待されている。この遷移は, コロキライト型構造中の $\text{O}_h$ 対称場では禁制であるが, 静的あるいは動的な構造の乱れがある場合には可能となる。特に $\text{LiCaAlO}_6$ - $\text{LiSrAlO}_6$ 間の固溶体は固溶原子によってもたらされる局所的歪場が発光特性に強い影響をあたえ, 実用的な観点からも興味を集めている。本研究はこの固溶体の端成分の構造の温度依存性をしらべ, その違いを明らかにしている。実験はチョクラスキー法で育成された単結晶試料をもちい, 放射光実験施設ビームライン14Aに設置された高速四軸型回折計を用いて120 Kと300 Kで行われた。温度の低下にともなう $\text{CaF}_6$ および $\text{SrF}_6$ 八面体の変形の様子に違

いがみられることがわかった。分子軌道法および結合原子価和 (Bond Valence Sum) の計算を行った結果、Srはほぼ完全にイオン化して+2の原子価をもつが、Caはやや共有結合性があり、結晶内で+1.8程度の原子価を示すと推定された。

#### 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).

イットリウムを含む化合物のうち水熱条件下で得られるものについてXRD, IR, SEM, TEM, ICPなどを用いて系統的な研究を行い、いくつかの新化合物を見出した。この中には $Y_2(OH)_{4.86}V_{11.14} \cdot 1.5H_2O$ 、および $Y_2O_3-HCl-NH_3-H_2O$ 、 $Y_2O_3-H_2O-CH_3COOH$ 系から得られた組成未知の新化合物がある。Clイオンの存在と溶液のpHが生成物の形成に重要な役割を果たしていた。

#### Synchrotron X-ray and ab initio studies of $\beta-Si_3N_4$

D. du Boulay, N. Ishizawa, T. Atake, V. Streltsov, K. Furuya and F. Munakata

*Acta Crystallographica Section B*, 60, 388-405 (2004).

軌道放射光をもちい、ほぼ無消費条件、無吸収条件下でベータ型窒化珪素の電子密度分布を調べた。実験にはつくばの放射光実験施設ビームライン14Aに設置された高速4軸型回折計を用い、回折データの収集を150, 200,

および285 Kでおこなった。ベータ型の $Si_3N_4$ は対称中心をもつ $P6_3/m$ と対称中心をもたない $P6_3$ の二つの空間群のいずれが正しいかを巡って過去に多くの論争があった。本研究では、第一原理計算から求められる理論電子密度分布と放射光回折で得られた実測電子密度分布を比較検討し、対称中心をもつ $P6_3/m$ の可能性が高いことを指摘した。

#### GdAlO<sub>3</sub> Perovskite

D. du Boulay, N. Ishizawa and E. N. Maslen

*Acta Crystallographica Section C*, 60 [12], i120-i122 (2004).

GdAlO<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の共晶析出を利用した超高温耐熱セラミックスの共晶界面の方位関係を知るにはGdAlO<sub>3</sub>の正確な構造が必要とされていた。そこでフラックス法を用いてGdAlO<sub>3</sub>単結晶を育成し、その構造を軌道放射光を用いて精密化した。この物質は斜方晶系で、空間群Pnmaに属し、ひずんだペロブスカイト型構造をとる。Gd-Al原子間距離には比較的短いものがあり、金属原子間の直接的結合を示唆している。Gd-Al-Gd結合鎖の存在を考慮すると、この構造中の八面体の大きな回転と傾き方に説明を与えることができる。

#### ラマン分光法による BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の誘電特性の評価

大野智也, 鈴木大輔, 鈴木久男, 井田 隆  
粉体工学会誌, 41, 49 (2004).

ゾル-ゲル法により粒径の異なるチタン酸バリウム(BT)のナノ粒子を作製した。ナノ粒子の粒子径と格子定数はXRDにより決定した。ラマン散乱により格子振動に及ぼす粒径の影響を評価し、格子振動の解析からBTナノ粒子の固有の誘電定数を計算した。さらにキュリー温度のシフトに及ぼすサイズ効果の影響を確認した。

### 〈 報 文 〉

#### Connection of powder diffraction intensity data measured with a multiple-detector system

T. Ida

*Photon Factory Activity Report 2003 Part B*, 157 (2004).

検出器多連装型粉末回折計を用いて測定された区分的

な回折強度データを、Fourier法を用いた数値解析を利用して接続するための新しい方法を開発した。この方法では異なる検出器の装置関数のわずかなずれを自動的に補正して滑らかに接続された回折強度データを得ることができる。

〈口頭またはポスター発表〉

Lithium diffusion in lithium manganese spinel  
Kenji Tateishi, a Douglas du Boulay, b and Nobuo  
Ishizawa

*The Sixth Conference of the Asian Crystallo-  
graphic Associations, Hong Kong, 6. 27-30 (2004)*

9月 金沢

新しい相SrGdMnO<sub>4</sub>の合成と構造解析

中野裕美, 石沢伸夫, 亀頭直樹, **Zulhadjri**, 宍戸統悦  
日本セラミックス協会2004年秋季シンポジウム 2004年  
9月 金沢

3x3x1 superstructure of lithium manganese spinel  
N. Ishizawa, D. du Boulay, K. Suda & S. Oishi  
*The Sixth Conference of the Asian Crystallo-  
graphic Associations, Hong Kong, 6. 27-30 (2004)*

リチウムマンガンスピネル中の構造乱れとLi拡散  
立石賢司, 石沢伸夫

第48回日本学術会議材料研究連合講演会 日本学術会議  
2004年10月, 東京

Correlation between crystal structure and  
ferroelectric phase transition temperature for KTP  
materials.

Stefan T. Norberg, Joacim Gustafsson, Nobuo  
Ishizawa

*The Sixth Conference of the Asian Crystallo-  
graphic Associations, Hong Kong, 6. 27-30 (2004)*

放射光X線回折によるLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>中の構造乱れの研究  
立石賢司・石沢伸夫

日本結晶学会平成16年度年会 2004年11月 大阪

無機化合物の構造ダイナミクス

石沢伸夫

おもひ談話会第2回: 名古屋工業大学 2004年4月 名古屋

検出器多連装型粉末回折計を用いた回折ピーク形状の解  
析

井田隆

日本結晶学会平成16年度年会 2004年11月 大阪

γ-アルミナの軌道放射光粉末回折測定

浅井一浩, 井田隆

第29回東海若手セラミスト懇話会夏期セミナー 2004年  
5月 南知多

放射光粉末回折によるトリスニトロニルニトロキシドベ  
ンゼンの結晶構造の推定

原田俊之・井田隆

日本結晶学会平成16年度年会 2004年11月 大阪

微量試料の高感度密度評価システムの開発

北條奨, 井田隆

第29回東海若手セラミスト懇話会夏期セミナー 2004年  
5月 南知多

中間拡張死時間モデルによる粉末X線回折計の数え落と  
しの評価

岩田吉広・井田隆

日本結晶学会平成16年度年会 2004年11月 大阪

Structure of New Phase SrGdMnO<sub>3</sub>

H. Nakano, N. Ishizawa, N. Kamegashira &  
**Zulhadjri**

Rare Earths '04 in Nara, JAPAN 奈良 November 7-  
12 (2004)

X線回折とMDからみたLiMnスピネルの構造の乱れと  
Li拡散機構 (招待講演)

石沢伸夫・立石賢司

第3回粉末回折法討論会 2004年12月 つくば

Liイオン伝導体LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の構造とダイナミクス

立石賢司, 石沢伸夫

日本セラミックス協会2004年秋季シンポジウム 2004年  
9月 金沢

多連装型粉末回折計による回折強度データの解析 (招待  
講演)

井田隆

第3回粉末回折法討論会 2004年12月 つくば

アルミナ/希土類複合酸化物一方向凝固材の界面

間瀬由章・田邊靖博・宮沢昌邦・石澤伸夫・中川成人・  
須田勝美・安田榮一

日本セラミックス協会2004年秋季シンポジウム 2004年

結晶中のリチウム拡散 ~リチウムマンガンスピネルの  
場合~ (招待講演)

石沢伸夫

平成16年度窯業同窓会東海支部講演会 2004年11月 刈



谷

ニオブ酸カリウム結晶のフラックス成長  
堀田健次, 鈴木孝臣, 大石修治, 石沢伸夫  
日本化学会第85春季年会 2005年3月 横浜

パラジウムフタロシアニン部分酸化塩の合成と物性  
奥田健嗣, 山門英雄, 井田隆  
日本化学会第85春季年会 2005年3月 横浜

**Symmetrization of Diffraction Peak Profiles  
Measured with Angular Dispersion-type Powder X  
-ray Diffractometers (invited)**  
Takashi Ida

*International Meeting on Data Acquisition and  
Reduction for TOF Neutron Biological  
Diffractometer at J-PARC, Tokai-mura, March 4  
(2005)*

BL4B2粉末回折データによるトリスニトロニトロ  
キシドベンゼンの結晶構造決定  
原田俊之, 井田隆  
第22回PFシンポジウム 2005年3月 つくば

BL4B2粉末回折計の数え落としの評価  
井田隆, 岩田吉広  
第22回PFシンポジウム 2005年3月 つくば

## 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〉

**“Fabrication of Porous Construction Ceramics by  
Gel Casting of Waste Resources”**

Koichiro Adachi, Masayoshi Fuji, Minoru  
Takahashi

**Materials Processing for Properties and  
Performance, 2, 219-225 (2004)**

廃棄物資源を原料とした含気泡スラリーを用いてその  
場固化法により多孔体の作製を行った。主原料は窯業原  
料や鉱山廃棄物やアルミナ系廃棄物とした。多孔体の作  
製には廃棄物原料を混合した調合を使用した。混合組成  
を変化させても多孔体成形が可能であることが確認でき  
た。従来建材として使用される緻密質タイルの焼成温度  
が1250℃であるのに対し、本研究ではそれ以下の温度で  
の焼成について検討した。従来品との物性値の比較を行  
った。従来品の1/3以下の嵩密度で、1/4以下の熱伝導率を  
示し、90%以上の吸音率を示す超軽量セラミックス建材  
が得られた。

**“Characterization of Nano-Particle Dispersion in  
a Silica Slurry”**

Chika Takai, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi  
**Ceramic Transaction, 146, 67-72 (2004)**

スラリー中シリカナノ粒子の分散状態を評価するた  
めに、その場固化したスラリーのTEM観察を試みた。固  
定化したスラリーを直接観察することによりスラリー中  
シリカナノ粒子の三次元的構造を把握することができた。  
これらの観察結果をゼータ電位や粘度測定結果を比較し  
た結果、等電点付近で高粘度を示す領域であるpH1-2で  
は凝集体が観察された。pH6.35では三次元的ネットワ  
ーク構造を形成し、pH8.43-10.43では再凝集した。スラ  
リー粘度がほぼ一定であるにもかかわらず、pH6-10にお  
いて粒子の分散凝集状態が顕著に変化した。TEM観察結

果をゼータ電位、粘度測定結果と比較することにより観  
察した構造がスラリー中の実際の構造を反映していると  
いえる。

**“Characterization of a Photocatalyst Prepared by  
a New Method to Introduce Ti Sites on the Surface  
of Silica”**

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

**Ceramic Transaction, 146, 155-162 (2004)**

光触媒は、SiO<sub>2</sub>の表面上の特有な間隔の空間の場所  
にTiを導入する新しい方法を用いて準備された。処理  
された試料は光触媒活性を見せる。表面上にSi-O-Ti構  
造があるが、Ti-O-Ti構造はない。Si-O-Ti構造は、光  
触媒活性が増加することは、オキシダント(例えばヒド  
ロキシルラジカル)によって生成された空孔を生成する  
一因になるかもしれないという仮定がある。Si-O-Ti構  
造とSiO<sub>2</sub>上の表面吸収は、処理したSiO<sub>2</sub>試料中の光触  
媒活性の重要な要因であると考えられている。

**“VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Nanohybrid Particles by Nanocoating  
on Monodispersed SiO<sub>2</sub> Particles”**

Hisao Suzuki, Hidetoshi Miyazaki, Takeshi  
Fujiwara, Noriyuki Yamamoto, Toshitaka Ota and  
Minoru Takahashi

**Journal of the Ceramic Society of Japan, 112, 5,  
994-996 (2004)**

単分散VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ナノハイブリット粒子をV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>ナ  
ノハイブリット粒子を還元することによって得た。パナ  
ジウムアルコキシドと単分散SiO<sub>2</sub>粒子の混合ゾルを修飾  
させ、単分散SiO<sub>2</sub>粒子の上にV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ナノ層をコーティング

することによりV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>ナノハイブリット粒子を調製し、空気中で350℃、2時間アニーリングした。結果として、キレート試薬としてハイブリットしない酢酸を用いたことにより、単分散SiO<sub>2</sub>粒子を効率よくコーティングできた。またVO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>単分散ナノハイブリット粒子はH<sub>2</sub>/Ar雰囲気中で、2時間で500℃に至るまでV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>ナノハイブリット粒子をアニーリングすることによって調製した。またEPMA分析により単分散SiO<sub>2</sub>粒子上のVO<sub>2</sub>ナノ層の均一なコーティングを確認した。

**“吸音壁用石炭灰／高分子廃棄物コンポジットの開発”**

藤 正督, 杉本 隆文, 三浦 牧子, 高橋 実,  
植木 正憲

粉体工学会誌, 41, 9, 36-41 (2004)

石炭火力発電から排出された石炭灰と高分子廃棄物の新しいリサイクルのプロセスが研究されている。本研究では、吸音壁用石炭灰／高分子廃棄物コンポジットを調製するための新たなプロセスを提案する。最初に、直径2.5-5mmまたは5-10mmの造粒体を石炭灰から作製し、その時、造粒体強度を上げるために仮焼した。また、ベントナイトの混合による造粒強度への影響も検討した。高分子粉末と共に、加熱した造粒を混合させることによって、造粒の表面をコーティングさせ、型枠で加熱し、吸音壁コンポジットを得た。その状態と材料の特性とコンポジットの吸音率は、高速道路で吸音壁に応用するために評価した。

**“Effect of A-Site Substitution on Electrical Properties of Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> Thin Films with Chemical Solution Deposition”**

Hisao Suzuki, Daisuke Suzuki, Tomoya Ohno, Toshitaka Ota, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi  
Transactions of the Materials Research Society of Japan, 29, 4, 1155-1158 (2004)

PZT薄膜は高直流電圧バスに用いる極めて薄いフィルムを堆積するためにPBZRに代わって部分的に代用されていた。そして環境に適合するCSD法を用いたフェロ電氣的薄膜の発展のために代用されていた。結果、PBZTのMPBは、PZT薄膜と比較して高Ti濃度の混合物へと移行した格子定数によって決定した。XRD結果もまた、PBZT薄膜は無作為な方位をもっていること示した。X=0.3での残留磁気 (P<sub>r</sub>) と電気コンスタント (ε) は、最も高い値を示しており、この混合物によって考えられた。この結果は格子定数によっての結果と一致している。残留磁化の値と二次電氣的安定性は微細組織の改善によって向上した。電気特性の改善はフィルムの方位の制御によって実行される。

**“Aqueous Tape Casting of Fine Zirconia Powders”**

Kiyoka Yokoyama, Atushi Ito, Junzo Tuchimoto, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

**Materials Processing for Properties and Performance, 2, 212-218 (2004)**

高濃度ジルコニア水溶性スラリーのテープ成形はドクターブレード法により成し遂げられた。ジルコニアの粒子は直径およそ0.5μmで、その粉末を使用した。ジルコニア粉末を加えた分散剤の量は0.15~0.28mass%の範囲内で変化させた。0.15~0.20mass%でスラリー粘度は分散剤を増加させることで減少したが、0.2mass%以上だと粘度が増加する傾向が見られた。これらの結果より、分散剤の最適添加量は0.2mass%であることが決定された。0.2mass%の分散剤を添加したスラリーは、結合剤を添加することでテープ成形に適した粘度に調整した。シート成形体の相対密度はおよそ45%であった。そして、シート成形体は脱脂され、4h1500℃で焼成した。シート焼成体にクラックは確認されなかった。シート焼成体の相対密度は98%であった。

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

Kaori Jono, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi  
J Ceram. Soc. Japan, Suppl., 112, 138-143 (2004)

大気雰囲気下での廃棄物原料を用いた多孔質建材作製において、ゲル化剤として、寒天、カードラン、カラゲナンなどの天然高分子の使用を試みた。廃棄物スラリーと高分子に界面活性剤を加え、気泡後、大気雰囲気下で注型後固めた。湿潤成形体、乾燥体、焼成体の特性はポリマーの種類や濃度に影響を受けた。カラゲナンやカードランは発泡スラリーを注型後、加熱により固まる利点がある。一方、寒天を使った場合はスラリーを注型の前に加熱し、冷却によりゲル化する。高気孔率を持つ多孔質材料であるが、強度値はセラミックスタイルとして十分である。以上より、多孔質建材作製の技術として、カードランやカラゲナンを使用するその場固化方法が確立された。

**“Effect of Rapid Thermal Annealing on Residual Stress in Lead Titanate Thin Film by Chemical Solution Deposition”**

Tomoya Ohno, Hisao Suzuki, Desheng Fu, Minoru Takahashi, Toshitaka Ota, Kenji Ishikawa  
Ceramics International, 30, 1487-1491 (2004)

本研究ではチタン酸塩薄膜の残留応力におけるアニーリング過程の影響を調査した。異なるアニーリング過程での薄膜残留応力はフォノン式シフトから計算された。その結果、速温アニーリングにより沈殿した薄膜の残留応力は通常のアニーリング過程によるものよりも大きかった。さらに、速温アニーリングにより大きくなった薄膜の残留応力は、通常のアニーリングにより沈殿した薄膜の値になるまでアニーリングすることにより緩和された。そのうえ、薄膜の誘電体性質は以前我々の研究で提案し

たDevon Shire理論を変更したものに適っていた。

**“Transparent Observation of Particle Dispersion in Alumina Slurry Using in situ Solidification Technique”**

Minoru Takahashi, Masayo Oya, Masayoshi Fuji  
*Advanced Powder Technology*, 15, 1, 97-107 (2004)

スラリー中粒子の分散状態を固定化する新規手法としてその場固化法を用いた。固定化したアルミナスラリーは薄片化し光学顕微鏡により透過光観察を行った。その結果分散剤添加量の増加に伴い、スラリー粘度が一定である領域でさえ分散状態に顕著な変化が見られた。分散剤不足の領域ではスラリー中粒子は三次元的にネットワーク構造を形成、最適な分散剤量ではほぼ一次分散し、さらに過剰な分散剤存在下では再凝集していた。以上のことから光学顕微鏡を用いた透過光観察はスラリー中粒子の三次元的構造を把握するために効果的であることがわかった。

**“Chemical Solution Deposition of Conductive SrRuO<sub>3</sub> Thin Film on Si Substrate”**

Hisao Suzuki, Yuki Miwa, Hidetoshi Miyazaki,  
Minoru Takahashi, Toshitaka Ota  
*Ceramics International*, 30, 1357-1360 (2004)

SrRuO<sub>3</sub>(SRO)薄膜の導電性金属酸化物は化学溶液法(CSD)でスピニングによってSi(100)基板上に沈殿する。安定した前駆体溶液は2メトキシエタノール中でRu源のRuCl<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>OとSr源のSrCl<sub>2</sub>を用いて調製した。高(200)配位したペロブスカイト構造のSRO膜を600℃以上でアニーリングして得た。結果として、相対的に優良なSRO薄膜は700℃でアニーリングすることでSrとRuCl<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>Oの前駆体溶液から沈殿し、 $1.1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の低い抵抗を示す。

**“Micro-Patterning of Sol-Gel-Derived PZT Thin Film with SAM”**

Hisao Suzuki, Takayuki Mori, Tatsuo Fujinami,  
Toshitaka Ota, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi  
*Ceramics International*, 30, 1811-1813 (2004)

モルフォロピック境界でのPb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>(PZT)のマイクロ模型が、テンプレートとしてSAMを使用することで粒子デザインしたPZT前駆体溶液から準備された。この方法は、選択式の堆積テンプレートによって配列されたSAMを導き、UV光をSAMにあてることによる、光腐食によつての堆積を含む。SAMの配列は、アルコキシドに由来した前駆体溶液から配列したPZT前駆体膜を堆積させるため、金属によってマスクして基板のSAMにUV光を照射することで成形された。結果として、良い電気特性を持ち、 $\mu\text{m}$ サイズで、かつ強誘電体であるPZT膜は首尾よく堆積させることが出来た。

**“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”**

太田琴恵, 豊島健三, 藤 正督, 武井 孝, 近沢正敏  
粉体工学会誌, 41, 3, 169-176 (2004)

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をについてAFMを用いて検討した。直接打錠用の賦形剤に流動化剤として各種工業用および医薬品用ケイ酸を添加し、ケイ酸の形状と流動性改善効果および最適添加率の相関について考察した。次に、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて各種流動化剤と医薬品賦形剤の間に働く付着力を測定し、流動化剤の形状と付着力の相関ならびに流動化剤の形状と流動性改善の発現メカニズムについて考察した。また、流動化剤の最適添加率の決定因子については、IRスペクトル測定を用いて評価を行い、流動化剤と賦形剤の相互作用と最適添加率の関係について考察を行った。

**“Continuous b-Oriented MFI Zeolite Membranes Prepared by in-situ Crystallization”**

Fa-Zhi Zhang, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi  
*ITFIPT2004*, 74-77 (2004)

連続したb配向のMFI膜はその場結晶化によってメソ孔のシリカサブレイヤーコーティングされた多孔性のアルミナの基板に調製された。ゼオライト膜は高い温度でn-ブタン/i-ブタンの高い理想的な選択性を維持することができた。減少している磁性体ブタン異性体はこの温度の変動幅で温度が増加であるのがあるb配向のMFI膜の上で見た。(それは、弱い吸着効果のせいになされた)。これに反して、表面がランダム配向である不連続な膜はコーティングの施していない $\alpha$ アルミナの基板で得られた。

**“Surface Structure and Photocatalytic Activity of Ti Supported on Alumina Powder”**

Masayoshi Fuji, Yoshio Sugiyama, Takashi Takei,  
Masatoshi Chikazawa, Katsuyuki Tanabe, Kohei Mitsuhashi  
*KONA*, 22,159-166 (2004)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へのTiO<sub>2</sub>担持法に表面改質を利用し、原子レベルでの表面設計を試みた。本手法により基材であるアルミナ粒子表面へ直接Ti原子を導入し、段階的にTiサイトを増加させることでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を光触媒化した。作製試料のXPS測定、UV吸収端測定、メチレンブルー分解実験等、各段階での物性評価により表面構造、特にTiの担持状態の解析と光触媒機能発現のメカニズムについて検討した。

**“A Novel Approach to Synthesize Hollow Calcium Carbonate Particles”**

Yong Sheng Han, Gunawan Hadiko, Masayoshi

Fuji, and Minoru Takahashi

Chemistry Letters 34, 2, 152-153. (2005)

中空炭酸カルシウム粒子をCaCl<sub>2</sub>溶液にCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合ガスをバブリングする新規で容易な方法で合成した。中空粒子は気泡表面におけるナノサイズ球状粒子の集合によって形成していた。その形成メカニズムを最初に提案し、気泡を伴う粒子の相互作用を検討した。

“In-Situ growth of continuous b-oriented MFI zeolite membranes on porous  $\alpha$ -alumina substrates precoated with mesoporous silica sublayer”

Fa-Zhi Zhang, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi  
Chem. Mater., 17, 5, 1167-1173 (2005)

連続した $\beta$ -優先のMFI膜は結晶する事によってメソ孔にシリカを副層にコートされた多孔質アルミナ基盤に調製された。MFI膜を通るブタン異性体の単一のガス浸透は298~473Kの温度で機能しました。温度の増加を伴って $\beta$ -優先のMFI膜の上で減少している磁性体ブタン異性体はこの温度の変化幅で見た。それは、弱い吸着効果のせいである。その間、 $\beta$ -優先の膜は高い温度でn-ブタン/i-ブタンの高い理想的な選択性を維持することができることがわかった。これに反して、無作為の最上層を持った不連続の膜がコーティングの施していない $\alpha$ -アルミナの基板で得られた。ゼオライト結晶の優先成長

の理解に焦点をもって、2種類の基板におけるMFI膜の発展におけるさらなる調査は実行された。使用される基板の表面の特性は、異なった組織を持つMFI膜の構成における重要な役割を果たした。

“Effect of coarse particles on the strength of alumina made by slip casting”

T. Hotta, H. Abe, M. Naito, M. Takahashi, K. Uematsu, Z. Kato

Powder Technology, 149, 106-111 (2005)

マイクロ構造のアルミナスラリーにおける粗粒子の効果とスリップキャストによって作られた焼結アルミナボディーの強さ変化を調べた。商業的に利用可能な低ソーダアルミナ粉を原料として使用した。粗い凝集粒子をスリップキャストの直前のアルミナスラリーの中に加えた。アルミナセラミックスをスリップキャスト法で作製した。セラミックの強さと破壊強度を調べた。走査型電子顕微鏡検査 (SEM) で破壊の原因とマイクロ構造を観測した。焼成体の内部の構造を中間の赤外線顕微鏡を使用して、調べた。その結果、Mid-IR顕微鏡を使用する直接観察のテクニックは、我々が焼成体中の少量の粗い凝集粒子について分析するのを可能にした。焼成体の強度の変化はMid-IR線顕微鏡によって検出された粗い凝集粒子のサイズに関連した。

## 〈総説・解説〉

“中空粒子の合成とその応用”

高橋 実, 藤 正督, Han Yong-Sheng

J. Inorganic Materials, Jpn, 12, 3, 87-96 (2005)

近年、ナノからミクロンサイズの中空粒子の合成とその応用に強い関心が集まっている。これは、中空粒子は低密度、高比表面積、物質内包能等の中実粒子と異なる種々の性質を持つからである。これらの性質を活かし、中空粒子は軽量材、断熱材、複合材、色材など幅広い分

野で応用されている。また、シェル厚みが制御されたメソまたはマクロ多孔性中空粒子は、各種分離やカプセル材として使用されている。以上のように、中空粒子は、これまで多用されてきた中実粒子と比較して、多くの特徴を持ち、これらの特徴を生かした多くの用途が考えられている。本報では中空粒子の合成方法および中空粒子の機能と応用について我々の研究も含めて概説した。

## 〈著書〉

“ナノ粒子の測定評価法 (分野別) ナノ粒子・ナノペースト・蛍光体・ディスプレイ・化粧品・発色材料 etc”

藤 正督

情報機構, 第3章 第2節, 83-107 (2004)

粒子を取り扱うには、そのキャラクターについて把握し、その性質を的確に規定することが必要である。粒子のキャラクターは、そのサイズに依存して、大きく変化することは良く知られている。固体を小さくして微粒子化すると、単位重量あたりの頂点、稜などの存在量は当然多くなる。6配位の食塩型結晶の粒子が小さくなると、粒子を構成している原子全体に対する表面原子の割合は増大する。立方体粒子径の一辺、たとえば粒子径/原子直径が50以下になると表面原子の割合が急増する。すな

わち、結合不飽和が多い高活性なイオンの存在量が増加する。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。たとえば、融点の低下、溶解度の向上、量子蛍光の発現、触媒活性の向上などがある。したがって、粒子表面の性質を如何に知りコントロールできるかが、粒子に関わる全ての分野のキーテクノロジーとなる。これらの視点から、ナノ粒子のキャラクターを決定する重要要素である、粒子径および粒子表面の測定評価法について以下に述べた。

“粉体物性図説 第三版 ー粒子表面および構造の測り方ー”

藤 正督

NGTコーポレーション, 74-89 (2004)

微粒子を構成している原子、イオン、分子のポピュレーションは粒子内部に比べ粒子表面に多くなる。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。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。したがって、粉体がかかわる研究開発において粒子表面の性質を如何に知りコントロールできるかがキーテクノロジーとなることが多い。以下、粒子表面のキャラクターを理解する上で重要な事項について述べた。

“ナノ粒子・マイクロ粒子の最先端技術 2 中空粒子”  
藤 正督

シーエムシー出版, 67-81 (2004)

中空粒子はフォトニック材料、波長選択フィルム、光散乱コーティングに用いユニークな性質を得られることができる。コーティング材としては再生紙の質を向上させるために、紙製造で応用されている。再生紙の欠点は、天然パルプから作られた紙と比べて高い輝度を得ることが困難であることにある。輝度を改善するために、中空粒子をコーティングすることによって、再生紙の白色化が試みられている。これは、紙の表面にコートされた中空粒子の中空構造がもたらす特異な光散乱性により、高輝度で不透明の風合いが得られるためである。以上のように、中空粒子は、これまで多用されてきた中実粒子と比較して、多くの特徴を持ち、これらの特徴を生かした多くの応用が考えられている。本書では中空粒子の合成方法および素材別中空粒子を概説した。

“表面・界面工学大系 上巻 基礎編 第2章表面構造  
第2節 セラミックスの表面”

〈口 頭 発 表〉

“地域産業活性化と産学官連携”

高橋 実

粉体工学会中部談話会第3回研究発表会 2004年4月 愛知

“混合粒子系スラリー調整によるキャピラリー電気泳動を用いた粒子パターンニング技術の開発 I”

藤 正督, 高橋 実

粉体接合プロセス研究会 2004年5月 大阪

“Oriented evolution of MFI membranes on porous  $\alpha$ -alumina substrates”

Fa-Zhi Zhang, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi  
The 29<sup>th</sup> Tokai Beach Meeting of the Ceramic Society of Japan for the Younger Researcher, May., 2004, AICHI

藤 正督, 武井 孝

フジテクノシステム, 59-67(2005)

表面処理を施した場合、これらの工程における表面物性の変化が最終材料の表面特性となる。伝統的なセラミックスにおいては釉、ファインセラミックスにおいては各種の化学的、物理的な表面改質が知られている。これらはその機能発現に必要な表面層の厚さがことなる。以上様な観点から、セラミックスおよび原料の表面、焼結とセラミックスの表面・界面、セラミックスの表面処理について概説した。

“先進セラミックスの作り方と使い方 5.5 乾燥・脱脂課程の調べ方 7 スラリーの作り方”

高橋 実, 藤 正督

日刊工業新聞, 119-132, 169-181(2005)

湿式成形では成形体の乾燥は不可欠である。多くの場合に乾燥プロセスが製品破損の原因となる。また、射出成形など有機成分が多い成形法の場合は、脱脂プロセスが製品破損の原因となる。したがって乾燥・脱脂条件の決定はセラミックス成形プロセスにおけるキーテクノロジーの一つである。一方、焼結時における異常粒成長や気孔成長は、強度などの構造敏感性の特性を大きく劣化させる。しかし、異常粒成長は焼結時の温度や雰囲気制御などだけでは解決できず、成形原料の凝集状態さらには成形体の粒子充填構造の制御が不可欠である。これらの制御には、加圧成形用原料である顆粒製造用スラリー調製、鑄込み成形用スラリーの調製、テープ成形用スラリーの調製が重要なキーテクノロジーとなる。本書ではこれら成形前プロセスにおいて注意を払うべき事項および関連の測定技術について解説した。

“その場固化を用いた混合スラリー中ヘテロ凝集の評価”

高井千加, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会東海支部 第29回東海若手セラミスト懇話会 2004年夏期セミナー 2004年5月 愛知

“成形評価法の現状と問題点”

高橋 実

粉体工学会 2004年度春期研究発表会 2004年5月 京都

“多品種対応型成形により作製された環境用セラミックス多孔体”

藤 正督

科学技術交流財団 第1回アシマラブルセラミックス建材研究会 2004年5月 名古屋(依頼講演)

“セラミックス中空粒子の新規合成法と関連技術”

高橋 実  
第25回化学工学講演会 2004年6月 名古屋 (依頼講演)

“ゲルネットワークを利用した導電性セラミックス”

高橋 実, 藤 正督  
名古屋工業大学COEプログラム 環境調和セラミック  
ス化学の世界拠点 環境調和グループ シンポジウム  
2004年6月 名古屋

“b-Oriented silicate-1 Zeolite Membranes for Separation of Phenol from Aqueous Solution”

張 法智  
名古屋工業大学COEプログラム 環境調和セラミック  
ス化学の世界拠点 環境調和グループ シンポジウム  
2004年 6月 名古屋

“粒子マニピレーション法による環境共生セラミック  
スの作製”

高井千加  
名古屋工業大学COEプログラム 環境調和セラミック  
ス化学の世界拠点 環境調和グループ シンポジウム  
2004年 6月 名古屋

“環境同化型セラミックス建材の作製”

藤 正督  
名古屋工業大学COEプログラム 環境調和セラミック  
ス化学の世界拠点 環境調和グループ シンポジウム  
2004年6月 名古屋

“粉体成形—粉を形にする”

藤 正督, 高橋 実  
日本粉体工業技術協会 粉体入門セミナー 2004年6月  
京都

“混合粒子系スラリー調整によるキャピラリー電気泳動  
を用いた粒子パターンニング技術の開発 II”

藤 正督, 高橋 実  
粉体接合プロセス研究会 2004年7月 大阪

“ゲルキャスト法および還元焼成による導電性セ  
ラミックスの作製”

安達 浩一郎, 藤 正督, 高橋 実  
粉体工学会 中部談話会, 2004年9月 岐阜

“ナノ粒子を用いた材料プロセッシング”

藤 正督  
中部化学関係学協会支部連合協議会 2004年9月 名古  
屋 (依頼講演)

“キャピラリー電気泳動を用いたセラミックスラリーの  
簡便管理方法の確立”

井上良宏, 藤 正督, 高井千加, 高橋 実  
日本セラミックス協会 第17回秋季シンポジウム 2004  
年9月 石川

“その場固化を用いた水系混合スラリー中ヘテロ凝集の  
評価”

高井 千加, 藤 正督, 高橋 実  
日本セラミックス協会 第17回秋季シンポジウム 2004  
年9月 石川

“ゲルキャスト法および還元焼成による導電性アル  
ミナの作製”

安達浩一郎, 藤 正督, 高橋 実  
日本セラミックス協会 第17回秋季シンポジウム 2004  
年9月 石川

“Oriented Evolution of MFI Membranes on Porous Alfa-Alumina Substrates Precoated with and without Mesoporous Silica Sublayer”

Fa-Zhi Zhang, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi  
日本セラミックス協会 第17回秋季シンポジウム 2004  
年9月 石川

“Effects of Flow Rate and CO<sub>2</sub> Content on the Phase and Morphology of CaCO<sub>3</sub> Prepared by Carbonation”

Yong Sheng Han, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi, Gunawan Hadiko  
第42回粉体に関する討論会 2004年9月 岐阜

“Formation of b-Oriented MFI Zeolite Membranes on Porous  $\alpha$ -alumina Substrates”

Fa-Zhi Zhang, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi  
第42回粉体に関する討論会 2004年9月 岐阜

“水系混合スラリー中ヘテロ凝集の制御”

高井 千加, 藤 正督, 高橋 実  
第42回粉体に関する討論会 2004年9月 岐阜

“超軽量多孔質セラミックスの開発と応用”

藤 正督  
名城大学オープンリサーチセンター都市情報学研究所  
第二回シンポジウム 2004年9月 名古屋 (依頼講演)

“Preparation of Oriented MFI Zeolite Membranes on Alumina Supports Precoated with a Mesoporous Silica Sublayer”

Fa-hi Zhang, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi  
ISIEM Oct. 18-21, 2004, Eindhoven, Netherland

“Effects of Surfactants on the Properties of Porous Construction Ceramics Fabricated by Gelcasting”

Masayoshi Fuji, Takeaki Kato, Fa-Zhi Zhang, Minoru Takahashi

ISIEM Oct. 18-21, 2004, Eindhoven, Netherland

“Gelcasting Fabrication of Porous Ceramics Using a Continuous Process”

Minoru Takahashi, Takeaki Kato, Fa-Zhi Zhang and Masayoshi Fuji

ISIEM Oct. 18-21, 2004, Eindhoven, Netherland

“Factors Affecting the Phase and Morphology of CaCO<sub>3</sub> Prepared by Carbonation”

Yong Sheng Han, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi, Gunawan Hadiko

ISIEM Oct. 18-21, 2004, Eindhoven, Netherland

“Influence of Inorganic Ion on Synthesis of Hollow Calcium Carbonate by CO<sub>2</sub> Bubbling”

Gunawan Hadiko, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi

ISIEM Oct. 18-21, 2004, Eindhoven, Netherland

“Effect of Magnesium Ion on the Precipitation of Hollow Calcium Carbonate by Bubble Templating Method”

Gunawan Hadiko, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi

日本セラミックス協会 En Cera 04 2004年10月 大阪

“Fabrication of Conductive Alumina by Gelcasting and Reduction Sintering”

Koichiro Adachi, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

日本セラミックス協会 En Cera 04 2004年10月 大阪

“Control of high solid content yttria slurry having low viscosity using gelcasting”

Chika Takai, Masashi Tsukamoto, Hisako Kuroishi, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

Rare earth 04 Nara, Nov. 7-12, 2004, Nara

“Continuous b-Oriented MFI Zeolite Membranes Prepared by in-situ Crystallization”

Fa-Zhi Zhang, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi

International Technical Forum Inspring Powder Technology, 2004 Symposium on Fine Powder Nano-technology 2004年11月 千葉

“Fabrication of Conductive Ceramics by Gelcasting and Reduction Sintering”

Minoru Takahashi, Koichiro Adachi, Menchavez Ruben Labandera, Masayoshi Fuji

Symposium NITECH-CEC Research in advanced ceramics Nov. 16-18, 2004, Limoges, France

“Particle Dispersion in Slurry Observed by in situ Solidification Technique”

Chika Takai, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

Symposium NITECH-CEC Research in advanced ceramics Nov. 16-18, 2004, Limoges, France

“Growth of b-Oriented MFI Zeolite Membranes”

Fa-Zhi Zhang, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

Symposium NITECH-CEC Research in advanced ceramics Nov. 16-18, 2004, Limoges, France

“Precipitation of Calcium Carbonate from Natural Dolomite by CO<sub>2</sub> Bubbling”

Gunawan Hadiko, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi

Symposium NITECH-CEC Research in advanced ceramics Nov. 16-18, 2004, Limoges, France

“その場固化観察を利用した金属ペーストの分散評価”

高井千加

日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部 第14回学生による材料フォーラム 2004年12月 名古屋

“廃棄物成形助剤を用いた多孔質セラミックスの作製”

遠藤洋平, 安達浩一郎, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会 2004年12月 名古屋

“バブルテンプレート法を利用した中空粒子の作製”

樽谷圭栄, Gunawan Hadiko, Han Yong-Sheng,

藤 正督, 高橋 実, 富岡達也

日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会 2004年12月 名古屋

“キャピラリー電気泳動を利用したスラリーの成分分析”

吉田 真継, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会 2004年12月 名古屋

“ゲルキャスト法および還元焼成による導電性セラミックスの作製”

安達浩一郎, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会 2004

年12月 名古屋

“Colloidal Dispersions: Challenges and Opportunities”

Bimal Prasad Singh

科学技術交流財団 第4回アシマラブルセラミックス建材研究会 2004年12月 岐阜 (依頼講演)

“バブルテンプレート法による新規中空粒子作成法”

Gunawan, Yong Sheng Han, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

科学技術交流財団 第4回アシマラブルセラミックス建材研究会 2004年12月 岐阜

“導電性セラミックス多孔体の新規製法”

Koichiro Adachi, Ruben L. Menchavez, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

科学技術交流財団 第4回アシマラブルセラミックス建材研究会 2004年12月 岐阜

“Continuous b-Oriented MFI Zeolite Membranes on Porous  $\alpha$ -Alumina Substrates Precoated with Mesoporous Silica Sublayer”

Fa-Zhi Zhang, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi  
基礎科学討論会 2005年1月 千葉

“A Novel Process to Prepare Hollow Calcium Carbonate”

Yong Sheng Han, Gunawan Hadiko, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

基礎科学討論会 2005年1月 千葉

“A novel approach to synthesize hollow calcium carbonate particles”

Yong Sheng Han, Gunawan Hadiko, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

日本セラミックス協会2005年年会 2005年3月 岡山

“寒天を用いた廃棄物多孔質セラミックスの作製”

遠藤洋平, 安達浩一郎, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会2005年年会 2005年3月 岡山

“灰熔融スラグの二酸化炭素吸収剤としての再利用”

加藤昌宏, 藤 正督

日本セラミックス協会2005年年会 2005年3月 岡山

“熔融スラグを利用した炭酸ガス固定化の研究”

加藤昌宏, 石塚晋一, 藤 正督

第7回東濃四試験研究機関成果発表会 2005年3月 多治見