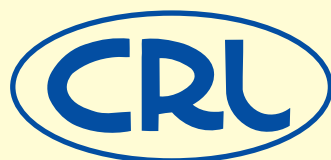


Vol.IV 2004

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

目 次

〈総説〉	
無機中空粒子の合成とその応用 (英文)	ヨン セン ハン・グナワン ハディコ 1
	樽谷圭栄・藤 正督・高橋 実
KTiOPO ₄ の相転移 (英文)	ステファン ノルベルグ 15
磁気光学インディケーターとしての磁性ガーネット薄膜の合成	
.....	安達信泰・植松大輔・太田敏孝 21
	奥田高士・町 敬人・腰塚直己
〈総合論文〉	
LiMn ₂ O ₄ の電子密度分布におよぼすフーリエ級数打ち切り誤差の影響	
—分子動力学シミュレーションと軌道放射光回折データを用いた検討—	
.....	立石賢司・Douglas du Boulay・石澤伸夫 29
太陽電池用高純度シリコンの新しい製造法	島宗孝之・石澤伸夫 37
〈論文〉	
エマルジョン法によるLiNiO ₂ カソード材料の合成と電気化学的性質 (英文)	
.....	Jong-Hwan Kim, Bok-Hee Kim, Su-Jin Hong, Ik-Hyun Kwon 43
	Myong-Youp Song, T. Ida, N. Ishizawa
金属AlとセラミックスAl ₂ O ₃ の接合メカニズムについて	蔵島吉彦 47
ステンレススチール上への耐熱性触媒用 γ -Al ₂ O ₃ コート膜の作製	
.....	小澤正邦・荒木健一 55
〈研究業績〉	61
〈センターニュース〉	77

Contents

Application and Synthesis of Inorganic Hollow Particles	Yong Sheng HAN, Gunawan HADIKO, Yoshie TARUTANI Masayoshi FUJI, Minoru TAKAHASHI	1
Phase transition in KTiOPO_4	Stefan T. Norberg	15
Synthesis of the Magnetic Garnet Film for MO Indicator	Nobuyasu Adachi, Daisuke Uematsu, Toshitaka Ota Takashi Okuda, Takahito Machi, Naoki Koshizuka	21
The effect of Fourier series truncation errors on the electron density distribution of LiMn_2O_4		
– Examination using the molecular dynamics simulation and the synchrotron X-ray data	Kenji TATEISHI, Douglas du BOULAY, Nobuo ISHIZAWA	29
A Novel Fabrication Technique of High-Purity Silicon for Solar Cell Application.	Takayuki SHIMAMUNE, Nobuo ISHIZAWA	37
〈Paper〉		
Synthesis and Electrochemical Properties of LiNiO_2 Cathode Materials by Emulsion Method	Jong-Hwan Kim, Bok-Hee Kim, Su-Jin Hong, Ik-Hyun Kwon Myong-Youp SONG, T. IDA, N. ISHIZAWA	43
Bonding mechanism between alumina and aliminum	Yoshihiko KURASHIMA	47
Formation of thermally stable coated $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ layer on steel substrate	Masakuni OZAWA, Ken-ichi ARAKI	55
〈Research activities〉		61
〈CRL News〉		77

無機中空粒子の合成とその応用 —工学倫理の制約について—

ヨン セン ハン・グナワン ハディコ・樽谷圭栄・藤 正督・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
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

Application and Synthesis of Inorganic Hollow Particles

Yong Sheng HAN, Gunawan HADIKO, Yoshie TARUTANI,
Masayoshi FUJI, Minoru TAKAHASHI,

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

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。特に、無機中空粒子は製紙・ドラッグデリバリー・光触媒・触媒などの幅広い分野で応用されている。その中空粒子の合成方法は2つのカテゴリーに分類される。1つはテンプレート法であり、有機ビーズテンプレート法、炭酸カルシウムテンプレート法、エマルジョンテンプレート法、そして界面活性剤テンプレート法などがあげられる。もう1つは、通常装置を必要とする噴霧熱分解法や静電噴霧法がある。本報では無機中空粒子の合成とその応用について我々の研究も含めて概説した。

Inorganic hollow particles are important fillers in the fields of papermaking, dyes, cosmetics and so on. Some hollow shells have been found extensive applications in catalysis, separations technology, drug delivery, optics, electronics, chemistry and coating system. Recently, many methods have been developed to prepare hollow particles. The applications and synthetic methods of inorganic hollow particles were reviewed in this paper. In the last part of this paper, the original work of our group has been summed up. [Received February 14, Accepted February 21, 2005]

1 Introduction

In recent years, there has been intense interest in the fabrication of micrometer- and nanometer-sized hollow particles. These hollow particles often exhibit special properties that are substantially different from dense particles, such as low density, large surface area, stability and surface permeability. Hollow oxide particles have been widely used for lightweight and thermally insulating fillers^[1], composite materials^[2], dyes and cosmetics^[3]. Some hollow inorganic shells with controlled meso- and macro-porosity might find uses in catalysis, separations technology^[4], capsule agents for drug delivery and protecting sensitive agents such as enzymes and proteins^[5]. Besides, optically hollow shells have extensive applications in the fields of

optics, electronics, chemistry and coating system due to a large refractive index contrast between the core and shell materials and can be used in photonic band gap materials, wavelength selective film and light scattering coating^[6].

2 Applications

The followings are some applications of hollow particles.

2.1 Papermaking

One of the disadvantages of recycled paper when compared to paper from virgin pulp is difficulty to gain high brightness. To improve brightness, papermakers make efforts to develop recycling process such as introducing a strong

surfactant in flotation and intensive bleaching. But, these process demand more water and energy, causing adversity to environment. Another possible idea is to hide gray appearance with an efficient coating or internal loading for high opacity. Hollow spheres made of calcium carbonate could be suitable for this purpose because hollow structure scatters more light result-ing in higher brightness and opacity.

Toshiharu Enomae and Koji Tsujino^[7] have reported the preparation of spherical particles made of calcium carbonate by the interfacial reaction method^[8]. When a potassium carbonate aqueous solution/benzene emulsion at a W/O ratio of 3:7 was poured in a sufficient volume of calcium chloride solution, spherical and sometimes hollow particles of calcium carbonate developed, maintaining the shape of emulsified droplets. The surfactant concentration and emulsifying conditions in dispersion and homogenization determined particles shape, size and distribution. Crystallographically, a portion of them was in vaterite form and the rest of it was in calcite form. When closely observed in a scanning electron

microscope, individual particles appeared to have a rough surface, packed with fine primary particles 50nm in diameter. Prepared spherical particles were tried to be applied to papermaking as a filler and were compared with some kinds of ground calcium carbonate that are all of the commercial grade and of a similar particles size. Spherical particles were observed to disperse evenly while there were, though rarely, large particles 10 μm in diameter for the commercial calcium carbonate, as shown in fig.1.

The density of paper loaded with the spherical particles was lower than that of the unloaded paper. This is often the case with filler loading because of acting as obstruction to interfiber bonding. The spherical particles increased surface smoothness presumably because the spherical particle trended to align with a flat surface due to their shape and no irregularly large particles protruding above the surface. The specific light scattering coefficient also increased with the spherical particles due to their porous structure. This finding suggests that the spherical particles are promising for coating use although attention must be paid to coating rheology. Besides, the possible thermal insulation due to the hollow structure is a unique feature to potentially enhance thermal wax-transfer printing. It was found that more addition of spherical hollow particles provided a larger area of wax ink transfer because efficient thermal insulation due to the porous structure maintained the temperature of the heated head and gave high ratios of wax ink transfer from ribbon to paper.

2.2 Drug deliveries

Silica is an important drug delivery media because its surface is rich in surface silanol groups that can easily react with alcohol and silane coupling agents to produce dispersions that are not only stable in non-aqueous solvents but also provide the ideal anchorage for covalent bounding of specific ligands. In addition, the silica surface confers high stability to suspensions of the particles at high volume fractions, change in pH or electrolyte concentration^[9]

Jian Feng Chen et al.^[10] prepared porous hollow silica nanoparticles by using CaCO_3 nano-particles as the inorganic template. The hollow particles were uniform spherical particles with a diameter of 60-70nm, wall thickness of approximately 10nm and a specific surface area of 867 m^2/g . The as-synthesized hollow particles were subsequently employed as

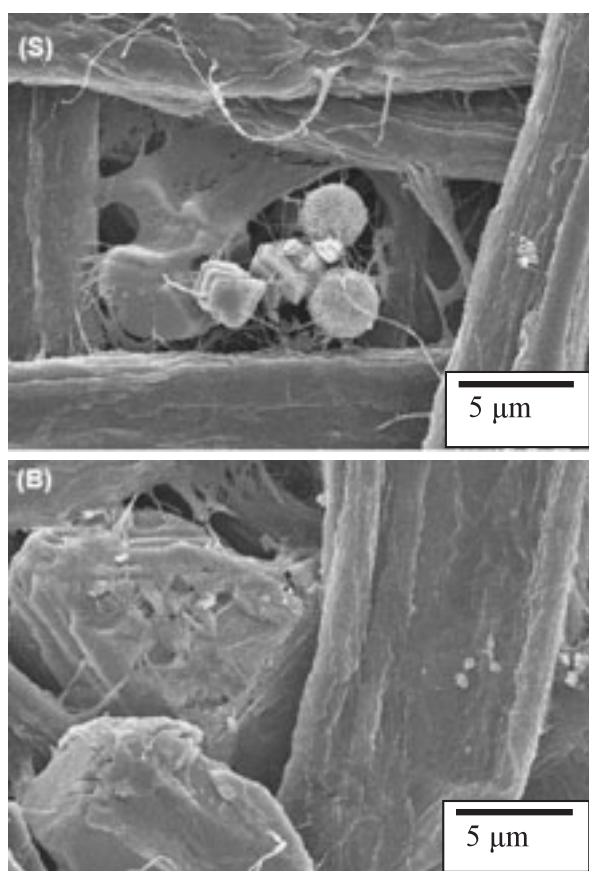


Fig. 1 SEM of a surface of a handsheet loaded with spherical particles (S) and ground calcium carbonate (B)

drug carrier to investigate *in vitro* release behavior of cefradine in simulated body fluid. The preparation of drug carrying is illustrated as figure 2.

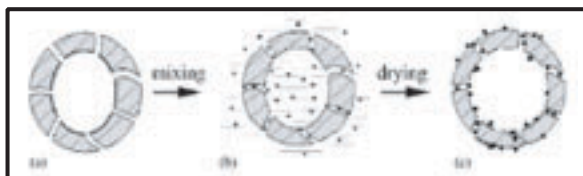


Fig. 2 Preparation of drug carrying for porous hollow calcium carbonate particles.
(a) hollow particles;
(b) suspension of cefradine and hollow particles;
(c) cefradine entrapped in hollow particles

First, cefradine (2.3% aq solution) and the as-synthesized hollow particles were mixed in a suspension with the weight ratio of cefradine/particles = 2:1, which was stirred vigorously for over 30h. After rinsed with acetone to remove unentrapped cefradine, the powder with the entrapped drug was dried in vacuum condition at 40 °C for 3h. *In vitro* release of cefradine was performed by immersing the prepared powder in simulated body fluid (SBF 0.1mol/l HCl solution), which was stirred at 100rpm and maintained at 25 °C via a thermostatic water bath. The aim of stirring was to ensure the uniform distribution of the drug molecules released into the solution. The release ratio of cefradine from powder was calculated by examining the concentration of cefradine in SBF at different time to evaluate the delayed release effects of cefadine entrapped in the hollow particles.

The vitro release of cefradine from the hollow carrier was depicted in Fig.3.

The release profile of cefradine could be divided into three stages roughly. The first stage was a rapid

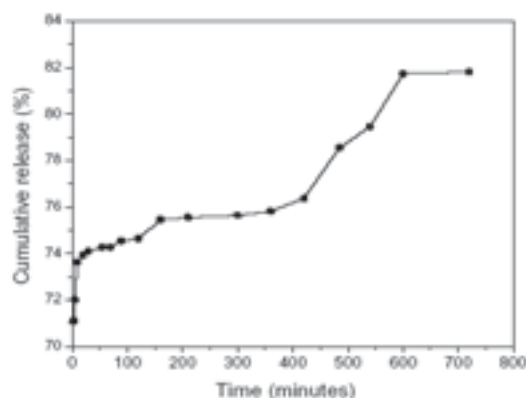


Fig. 3 In vitro release profile of cefradine from hollow particles

release of cefradine which reached near 74% within the initial 20 minutes. It was due to the delivery of the drug adsorbed on the surface of powder. The second stage saw a slow increase of cefradine release from 74% to near 82% within 10h, which might be explained as the release of the drug absorbed between the particles and entrapped in the pore channel of particles. The final stage reached a plateau where the release of cefradine had an insignificant increase from 10 to 12h. This might arise from the release of cefradine from the inside hollow part of carrier and can last a comparatively long time, leading to a delayed release of cefradine.

Recently, the use of magnetic particle for the delivery of drugs or antibodies to the organs or tissues altered by disease has become an attractive field of research. The process of drug localization using magnetic delivery system is based on the competition between force exerted on the particles by flood compartment and magnetic force generated from the magnet, i.e. applied field. When the magnetic force exceed the linear blood flow rates in arteries or capillaries, the magnetic particles are retained at the target site and maybe internalized by the endothelial cells of the target tissue. Tartaj P. et al.^[11] have reported the preparation of silica coated Fe_2O_3 hollow spherical particles with an average size of 150nm by aerosol pyrolysis of methanol solution containing iron ammonium citrate and tetraethoxysilane (TEOS) at a total salt concentration of 0.25 M. It is worth mentioning that the small particles size of the composite renders these particles a potential candidate for their use in *in vitro* application.

2.3 Photocatalysis

Titanium dioxide (TiO_2) is a promising oxide that are able to degrade many kinds of organic pollutants in water with the production of hydrogen by photocatalysis. Although titania has been intensively investigated, its application in photocatalysis is limited because of its low efficiency in energy conversion. To enhance the efficiency, the absorption spectrum of titania is expected to extend to the visible range. Some researchers^[12, 13] found that the hollow titania particle has a smaller band gap and obvious absorption shift towards longer wavelength. Fig.4^[12] are the diffuse reflectance spectra of hollow titania which was prepared by surfactant-assisted templating method. The onset wavelength (λ_{onset}) of the spectra recorded from anatase is about

420nm, while the λ_{onset} of the hollow titania shift toward longer wavelength region. The effective band gap can be derived from the spectra by defining the energy necessary to create an electron (e^-) and hole (h^+) pair, and the excited electron-hole pair forms a bound state, i. e., Wannier exciton. The band gaps estimated from the spectra in Fig.4 give an evident reduction of the band gap for hollow titania compared with anatase, since a red shift of λ_{onset} was observed for hollow titania. This indicates that the present hollow TiO_2 microspheres should be efficient in photocatalysis applications.

Caixia Song et al.^[13] have reported the preparation of silver-coated poly (methyl acrylic acid) (PSA) core-shell colloid particles by an in situ chemical reduction method. They prepared crystalline silver/titania composite hollow spheres by coating the as-prepared PSA/silver particles with

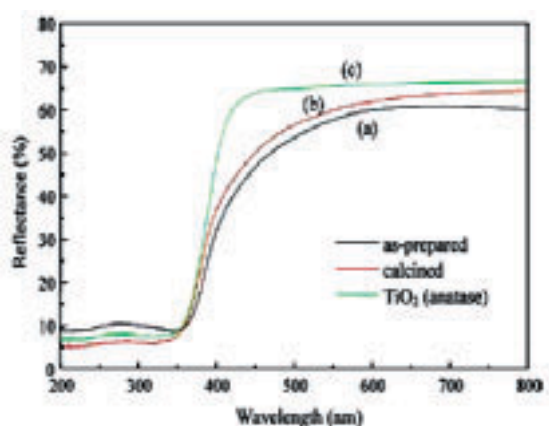


Fig. 4 UV-vis diffuse reflectance spectra of (a) as prepared, and (b) calcined hollow mesoporous TiO_2 microspheres, and (c) a well-crystalline TiO_2 sample of anatase phase

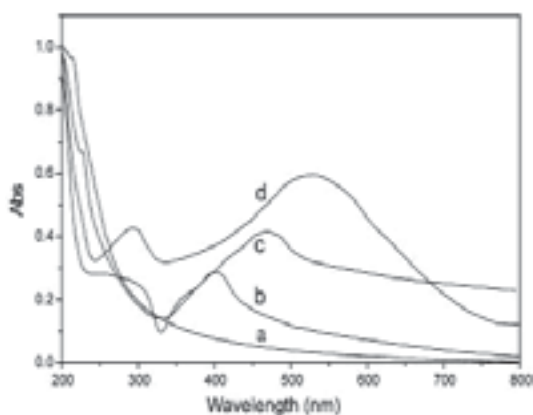


Fig. 5 UV-vis spectra of
(a) PSA,
(b) PSA/silver particles,
(c) PSA/silver/ TiO_2 , and
(d) silver/ TiO_2 hollow spheres.

an amorphous titania layer and subsequently calcinating in Ar atmosphere. UV-vis absorption spectra of the suspension of these composite particles are shown in Fig.5. As can be seen from curve b in fig.5, PSA/silver core-shell particles have a broad absorption at 400-500nm, which is the characteristic absorption of silver-latex composite. For the suspension of PSA/silver/ TiO_2 particles, the absorption (curve c in fig.5) becomes weaker and broader, which may be the results of the scattering of the amorphous TiO_2 layers. The suspension of the silver/ TiO_2 hollow spheres exhibits a UV-vis spectrum containing two peaks (curve d in fig.5), the weaker located at about 300nm can be assigned to Ag^{4+} cluster, and the stronger at about 500-600nm shows obvious red shifts with respect to the usual plasmon peak position of the silver nanoparticles. The obvious shift toward longer wavelengths in the present study might be related to the hollow structure of silver/ TiO_2 particles, although the exact mechanism is not clear. The UV-vis investigation indicated that the as-prepared silver/ TiO_2 hollow spheres showed broad and relatively strong absorption in visible region.

2.4 Catalysis

Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl halides with arylboronic acid, often referred as Suzuki coupling reactions, are versatile method for synthesizing unsymmetrical biaryls. The Suzuki coupling reactions have been applied extensively in the synthesis of natural products, nucleoside analogues, and pharmaceuticals. Many palladium complex have been used as homogeneous catalysis for these reactions. Song-Wook Kim et al.^[14] have reported the preparation of hollow palladium spheres by using the templates of uniform silica spheres. They have investigated the application of these hollow spheres to heterogeneous Suzuki coupling reactions. The results showed that the Pd hollow spheres are highly active for this reaction, in addition, the catalyst can be recycled and reused seven times without losing its catalytic activity. The high surface area of Pd spheres resulting from the nanoparticlar nature of the shell is responsible for the high catalytic activity. Earlier studies by other research groups reported the Pd nanoparticles used in Suzuki coupling reactions were agglomerated after one cycle, resulting in a loss of catalytic activity. Heterogeneous catalysts often suffer extensive leaching of the active metal species during

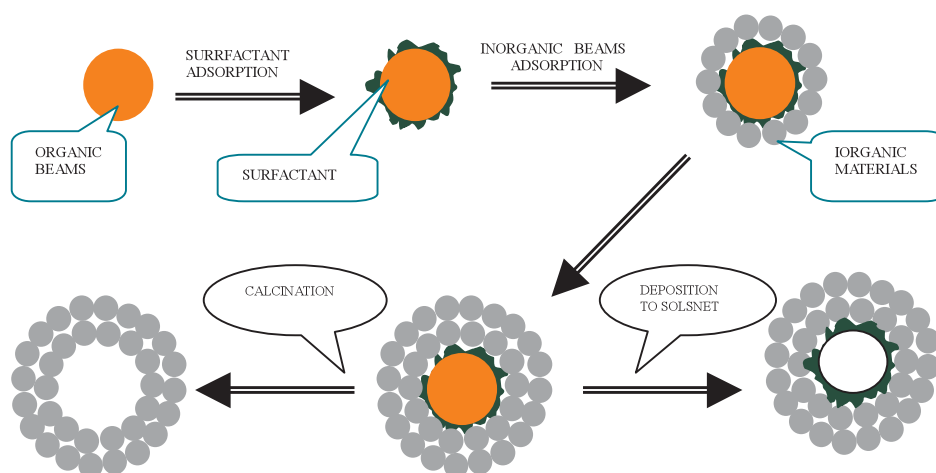


Fig. 6 Illustration for preparing inorganic hollow spheres with organic bean template

reactions and eventually lose their catalytic activities even after seven recycles. Elemental analysis of the filtrate after the reaction demonstrated to no leaching of Pd from the hollow spheres, which is very important when Pd catalysts are used for pharmaceutical production.

3 Synthesis methods

Inorganic hollow particles have been synthesized by different methods, such as organic bean template^[5], emulsion method^[24–27], surface-assisted method [32,33] and spray pyrolysis^[34] or nozzle reactor process. Many interesting results have been reported as below.

3.1 Sacrificial cores method

3.1.1 Organic bean templating method

This method is designed to use some organic beams (polystyrene spheres) as the templates. The desired materials, such as silica^[4, 5, 15], titania, zinc sulfide^[6], CdS^[16], are coated around the organic beams by deposition or electrostatic attraction^[17]. After filtering and drying, the organic cores are removed by calcinations or decomposition to solvent. Fig.6 is the scheme illustration of this method.

Frank Caruso et al.^[5] have reported their result on preparation of hollow silica and silica-polymer spheres by this method. Their first step involved the deposition of three-layer polymer film onto the negatively charged PS latex particles. This film provides a smooth and positively charged surface to aid subsequent adsorption of SiO₂. The SiO₂-PDADMAC multiplayer films were then formed

by alternate adsorption of SiO₂ and PDADMAC. The templated PS latex cores were removed after the formation of multilayer film by calcinations (that is, by decomposition of the organic matter at 500°C). Alternatively, only the templated core was removed by decomposition in organic solvents. The TEM micrographs of hollow silica spheres were shown in fig.7.

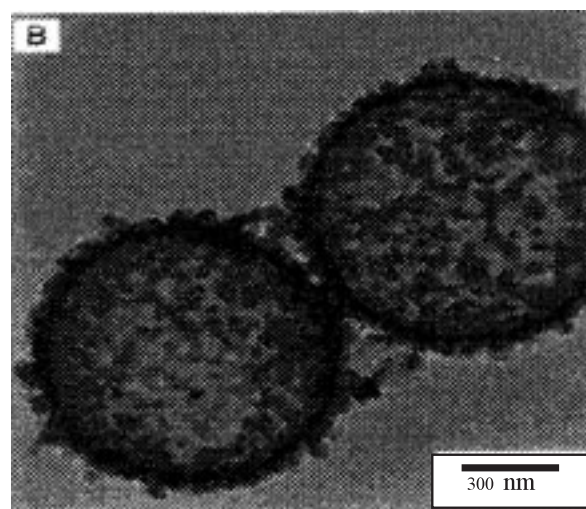


Fig. 7 TEM micrographs of PS (A) and hollow particle after calcinations (B)

Dominic Walsh et al.^[18] have synthesized hollow porous shells of crystalline calcium carbonate using micrometer-sized polystyrene beads as the substrate (as shown in fig.8). They found that the thin cellular frameworks of either mesoporous or macroporous aragonite can be formed from oil-in-water micro emulsions which were supersaturated with calcium bicarbonate and coated around the PS beans. After drying and calcinations, hollow spherical shells with

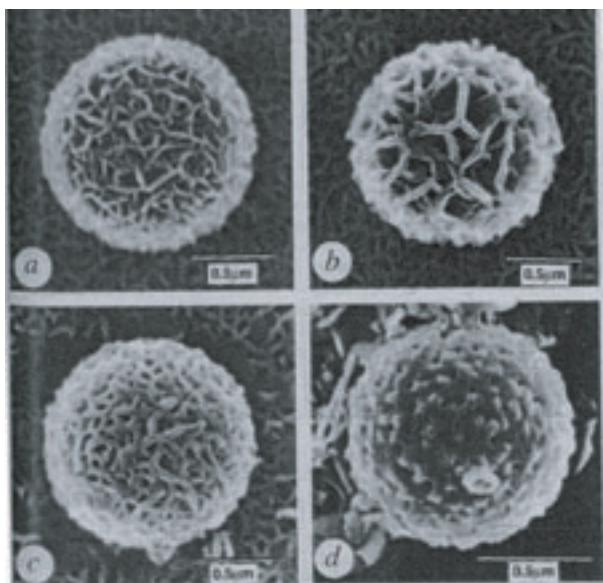


Fig. 8 SEM images of synthetic aragonite shells

honeycomb architecture were produced.

Kojima Yoshiyuki et al.^[19] also synthesized hollow calcium carbonate with the organic template method. The hollow calcium carbonate was prepared by absorbing calcium carbonate onto the octane droplets surface dispersed in calcium chloride solution. This adsorption was based on -COOCa bonding formed by reaction of calcium ion of calcium carbonate and carboxylate ion of palmitic acid, which existed at the octane droplet surface. The modification of calcium carbonate adsorption on the octane droplet surface was calcite and the primary particle size was approximately 0.1-0.3 μm . And the particles have cavity inside after calcinations. Repeating numbers controlled the wall thickness of hollow calcium carbonate. In the case of repeating number of 5, its wall thickness was about 1.3 μm . The average particle size of hollow calcium carbonate was adjusted from 7 to 8 μm by changing concentration of octane.

Caixia Song et al.^[13] have prepared silver/titania composite hollow spheres by coating the as-prepared PSA/silver particles with an amorphous titania layer and subsequently calcinating in Ar atmosphere. SEM and TEM investigation indicated that the silver/titania composite hollow particles were fairly uniform and the wall thickness of the hollow spheres was in the range of 40-80nm, as shown in fig.9.

Marcia C. Neves et al.^[20, 21] synthesized hollow ZnO particles by the organic template method. Marcia C. Neves encapsulated the hollow particles

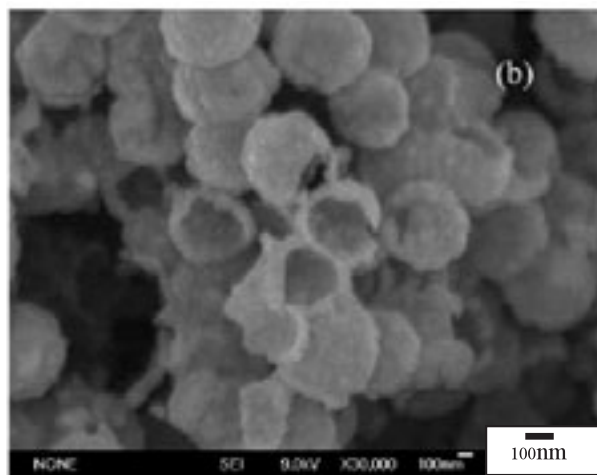


Fig. 9 SEM of silver/TiO₂ hollow spheres

with the BiVO₄ pigment and obtain a high performance pigment with the characteristics of low cost.

3.1.2 CaCO₃ templating method

Recently, some researchers used nano-sized CaCO₃ as the sacrificial core to prepare hollow particles. They removed the CaCO₃ core by acid solution.

Jian Feng Chen et al.^[22] prepared porous hollow silica nanoparticles with a diameter of 60-70nm using CaCO₃ nano-particles as the inorganic template. In their experiments, the sodium silicate (Na₂SiO₃ 9H₂O) was added dropwise within 1h into nanosized calcium carbonate suspension, which was kept at 80°C in a thermostatic water bath and adjusted pH at 9-10 by adding 10wt% HCl solution, to form a mixture with the molar ratio of SiO₂/CaCO₃ = 1/10. The mixture suspension was further stirred for another 2h at the above conditions and after-wards filtered, rinsed with distilled water and ethanol, dried at 100°C and calcined at 700°C for 5h to yield a core-shell composite of CaCO₃ and SiO₂. The composite was then dissolved into HCl dilute solution (10wt%) overnight to remove CaCO₃ template completely. The resulting gel was filtered and rinsed again, followed by calcined at 100°C overnight to obtain porous hollow silica nanoparticles.

In the following, Jian Feng Chen et al.^[23] developed this method to a double-template method, in which the calcium carbonate nanoparticles (CaCO₃) serve as core templates and the cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as wall structure-directing agents. The experimental results indicate that the as-prepared samples have an average external diameter of about 85nm and has occurrence of disordered mesopores in the walls.

3.2 Emulsion templating method

This method is designed to produce hollow structure by inheriting the emulsion template. An emulsion may be defined as a heterogeneous system, consisting of at least two immiscible liquids or phases. Emulsion are thermodynamically unstable, rearrangement from droplets into two bulk liquid will occur with a net reduction in interfacial area, and this is energetically favorable. So the surfactants or polymers, which can stabilize emulsions, are very important for this method.

Jae-hyung Park et al.^[3] prepared hollow silica microspheres in W/O emulsions with polymers. In their experiments, to obtain hollow structures in silica particles, the viscosity of water droplets in W/O emulsion was controlled with polyethylene glycol (PEG) or polyvinylpyrrolidone (PVP). To stabilize the emulsion structure, hydroxypropyl cellulose (HPC) was added to the oil phase. First, an external oil phase was prepared by dissolving HPC in octanol. Second, PEG or PVP dissolved in the water phase. Third, the water phase was added to the external oil phase and agitated to form a stable microemulsion. Then, the reagent TEOS was added into W/O emulsions. TEOS is soluble in the continuous phase of the W/O emulsion, but it becomes water-soluble after its hydrolysis. After the hydrolysis was completed, the samples were centrifuged and washed with ethanol. Then the particles were dried and calcinated to form the hollow structure. The hollow silicas produced by this method are shown in Fig.10.

Miguel Jafelicci Jr. et al.^[24] prepared hollow silica

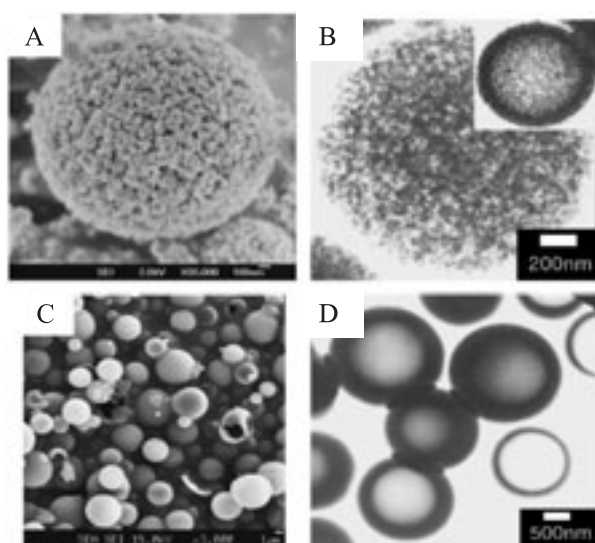


Fig. 10 SEM (A,C) and TEM (B,D) of silica particles

particles from microemulsion. The micro-emulsion reactor is shown in fig.11, which shows the region that is chemically adequate for a precipitation reaction to take phase and form a silica inner shell in the acid region of water pool, i. e. on inter-face, consuming sodium silicate and hydroxonium ion. Their results suggested that silica preferably polymerize on microemulsion droplet interface where ionic strength of nitric acid aqueous solution is favorable for silica polymerization reaction.

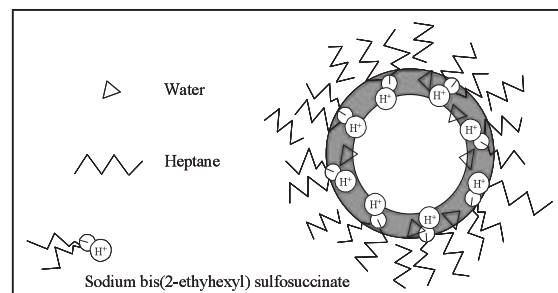


Fig. 11 Schematic representation of microemulsion model

Cheng Zhong Yu et al.^[25] also synthesized siliceous hollow spheres using the emulsion template. The morphologies of prepared particles are shown in fig.12. The hollow spherical particles is about 200nm in thickness and the wall consists of uniform and hexagonally ordered ultra large mesoporous with the diameter of 50nm. The prepared particles have a high surface area ($674\text{m}^2/\text{g}$) and large pore volume ($1.25\text{cm}^3/\text{g}$).

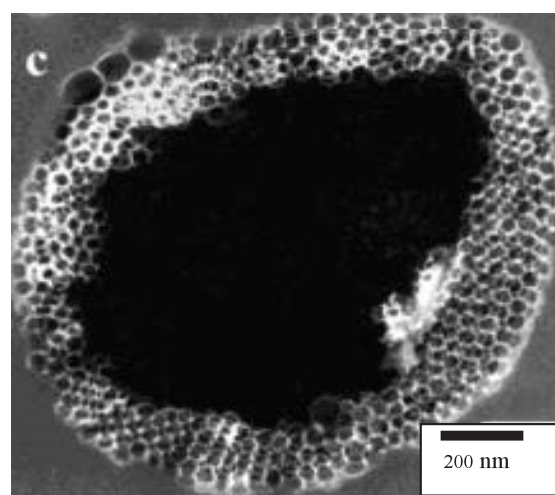


Fig. 12 SEM of hollow shell

Julie A. Thomas et al.^[26] have prepared calcium carbonate microcapsules for the encapsulation of organic and inorganic substrates using a liquid emulsion membrane system. They prepared the

emulsion by mixing a solution of 3.0M sodium carbonate which contains the materials to be encapsulated within the oil membrane phase. The oil phase contains surfactant mixture (sorbitan monostearate/polyoxyethylene sorbitan monolaurate). The two phases were mixed together until a homogeneous macro-emulsion was formed. This water-in-oil emulsion was then added to a solution of 0.2M calcium chloride or calcium nitrate at 30°C. Based on work by Nakahara et al.^[27], this method allow calcium ions to diffuse across the oil membrane into internal aqueous droplets that contains the materials to be encapsulated. Carbonate ions in the internal aqueous phase react with the diffused calcium ions at the oil-water interface and solid calcium carbonate in the metastable vaterite form precipitates at the interface encapsulating any materials dispersed in this phase. The vaterite spheres are prone to transformation to the more stable calcite polymorphy, a process that destroyed the capsules. In order to prevent this transformation, and stabilize the vaterite, L-glutamic acid, a known inhibitor of calcite crystallization was added to the aqueous phase prior to precipitation. Precipitation of the vaterite spheres decanted and centrifugated to recover the solid product, which was then washed with ethanol and water to remove excess oil and surfactant and then dried at 105°C.

Dominic Walsh et al.^[28] have reported a facile one-step, high yield approach to produce the discrete spherical micrometer-sized particles of crystalline calcium carbonate (vaterite) with an elaborate sponge-like micro architecture, as shown in fig.13. They prepared the water-in-oil microemulsions by mixing octane with SDS ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) and a supersaturated $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution ($[\text{Ca}]=10\text{mM}$, $\text{PH}=5.5-6.0$). The microemulsion was left partially uncovered at 25°C to achieve slow evaporation of the volatile components in emulsion. They showed that the passive evaporation of water-in-oil microemulsions containing supersaturated droplets of calcium bicarbonate solution produces patterned mineral particles commensurate in size with the diameter of the water droplets. The spheroids are formed by nucleation of vaterite at the anionic head groups of sodium dodecylsulfate molecules present in the oil/water droplet interface, and patterned by microbubbles of CO_2 entrapped within and at the surface of the water droplets. The dependence of the particles size on the diameter of the droplets, rather than the concentration of the supersaturated

solution, suggests that the nucleation and initial stages of mineral growth are preferentially located at the oil/water interface and not within the interior of the supersaturated water droplets. A possible mechanism of the formation of the vaterite microsponges is illustrated in Fig.14.

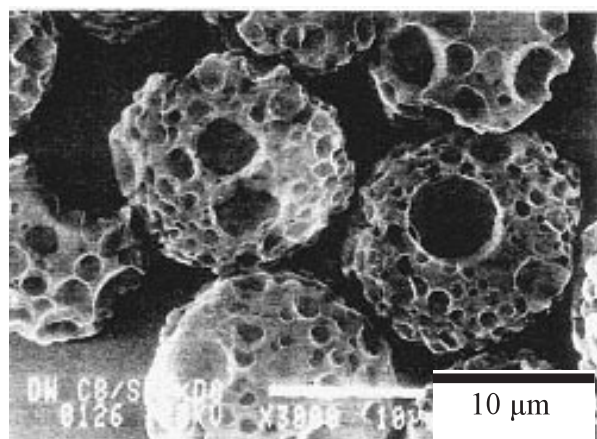


Fig. 13 SEM images of vaterite spheroids

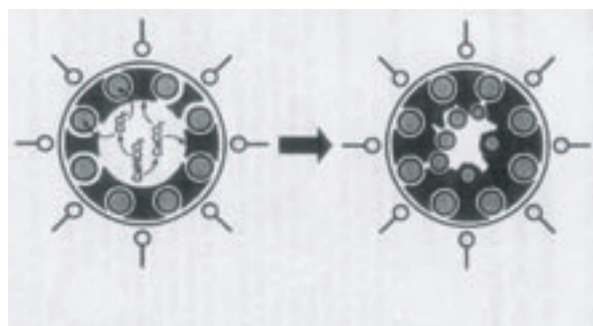


Fig. 14 Mechanism for the formation of vaterite microsponges

Besides, S. Schacht et al.^[29] also prepared hollow silica by oil-water interface templating. A. D. Dinsmore et al.^[30] reported a flexible approach to produce hollow elastic capsules, with size ranging from micrometers to millimeters. Their fabrication process used controlled self-assembly in three steps, as shown in Fig.15. First, aqueous solution is added to oil containing colloid particles that were then adsorbed on the surface of emulsion droplets. Second, particles are adsorbed automatically onto the surface of the droplet to reduce the total surface area. After the droplet surface is completely covered by particles, these particles are subsequently locked together by addition of polycations. Third, if required, the capsules are transferred to water by centrifugation. The resultant structures, which are called “colloidosome”, are hollow, elastic shells

whose permeability and elasticity can be precisely controlled.

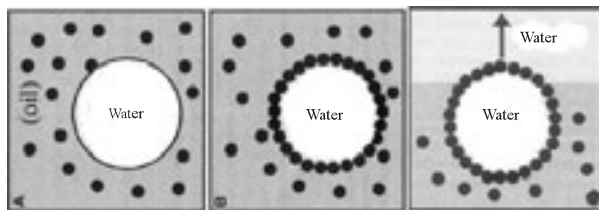


Fig. 15 Schematic illustration of the self-assembly process for colloidosome

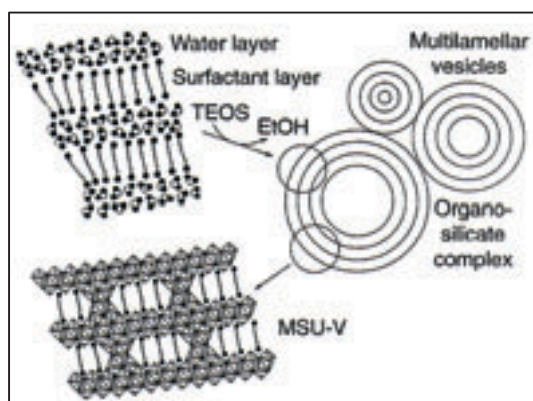


Fig. 16 Vesicular templating mechanism for the formation of porous lamellar silica

3.3 Surfactant-assisted templating method

Templating process based on the hydrolysis and cross-linking of inorganic precursors at the surface of supramolecular surfactant assemblies have been used to prepare hollow particles. Peter T. Tanev and Thomas J. Pinnavaia^[31] reported the preparation of porous lamellar silica that have vesicular structure, a high degree of thermal stability and framework cross-linking, very high specific surface area and pore volume. Their approach is based on the hydrolysis and cross-linking of a neutral inorganic alkoxide precursor in the interlayered regions of multilamellar vesicles of a neutral bola-amphiphile surfactant that contains two polar head groups linked by a hydrophobic alkyl chain. Fig.16 is the illustration of the prepared vesicular templating process. The templating synthesis most likely occurs through the assembly of neutral diamine surfactants into multilamellar vesicles. The multilamellar regions of the vesicles are composed of closed packed layers of surfactant separated by water layers. The additions of TEOS penetrate the vesicle interface, diffuse into the multilamellar regions, and participate in H-bonding interactions

with the lone electron pairs on the surfactant head groups. The simultaneous growth of the parallel silica layer leads to the formation of vesicular particles.

Tie-Zhan Ren et al.^[12] prepared hollow TiO_2 microspheres with mesoporous crystalline shells with the assistance of non-ionic poly (alkylene oxide) surfactant molecules. The preparation of hollow microspheres of mesoporous titania was performed in an ethanol-surfactant system using Decaoxyethylene cetyl ether ($\text{C}_{16}(\text{EO})_{10}$) surfactant as the template. At first a reaction process of alcoholysis of titanium alkoxide takes place slowly once the reactants are mixed. The formed partially hydrolysed alkoxides (titanium oxo cluster of nanosized Ti-O particles) are allowed to interact with amphiphilic surfactant molecules through weak hydrogen bonding, forming mesostructured hybrid inorganic/organic precursor nanoparticles. These hydrophobic partially hydrolysed alkoxides can be emulsified as droplets in the reaction mixture, and stabilized by surfactant at droplets/ethanol interface. Further gelling under autoclaving follows the formation of -O-Ti-O-Ti- network by polycondensation between the nanoparticle precursors, resulting in the production of mesostructured spherical shells.

Michael S. Wong et al.^[32] reported a room-temperature, wet chemical-based synthesis route in which silica and gold nanoparticles are cooperatively assembled with lysine-cysteine diblock copolypeptides into robust hollow spheres. Key determinants in the formation of the gold/silica hollow sphere (as shown in fig.17) are the ability of the sulfhydryl group to form inter and intrachain disulfide bonds and the formation of the gold-

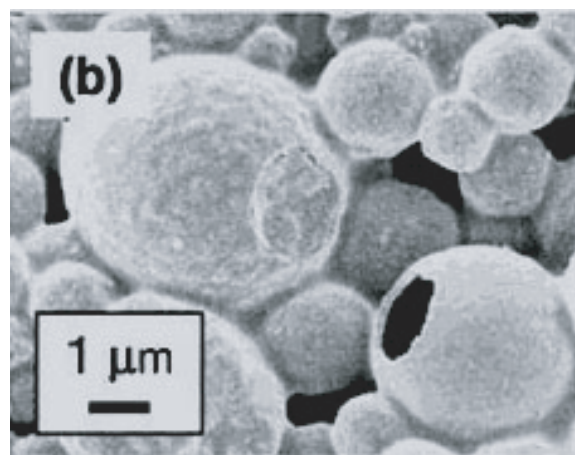


Fig. 17 SEM image of as-synthesized silicasomes

thiolate bonds. Hollow sphere did not form when the block copolypeptide was reacted with n-SiO₂ and then with n-Au but formed only when the copolypeptide was reacted with n-Au prior to reacting with n-SiO₂. The n-Au particles were thus found copolypeptide chains into the submicro/micro-sized aggregated around which n-SiO₂ attached. The scheme illustration of the assembly process is shown in fig.18.

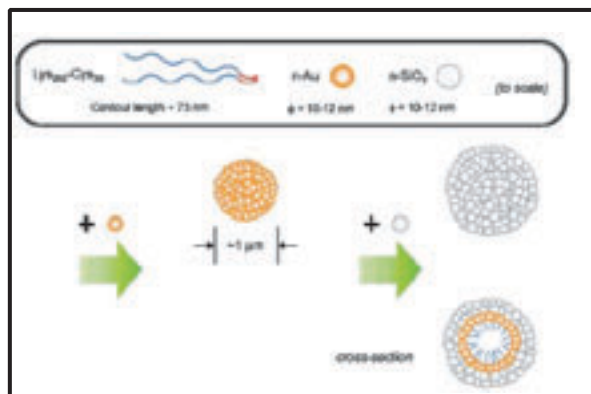


Fig. 18 Scheme of self-assembly of gold and silica nanoparticles

3.4 Others

Spray pyrolysis is a powerful tool to synthesize a variety of materials in powder form including metals, metal oxides, superconducting materials, fullerenes, and nanophase materials. Messing G. L. et al.^[34] reviewed the formation of particles with different morphology using a variety of spray

pyrolysis techniques. The report showed that the spray pyrolysis techniques allow to produce dense (solid), hollow, porous or fibrous particles and even to deposit thin film, but the formation of hollow spherical particle is the most typical.

The general scheme of spray pyrolysis was shown in Fig.19^[34].

First, the precursor solution is pumped into ultrasonic nebulizer operating at a frequency of 2.6MHz. Second, the obtained aerosol is transported with inert, reducing or oxidizing gas (Ar/Ar + H₂, or air), respectively, into the quartz tube of the reactor that placed in a two-heat zone furnace. Hollow particles are formed by the surface precipitation because of rapid drying rate of droplet in thermal condition. The formed particles were separated from the gas phase using an electronic filter placed in the second zone of the furnace at a temperature of about 300°C.

K. T. Wojciechowski et al.^[34] prepared ultra-fine hollow spherical powders using ultrasonic spray pyrolysis (USP) method. The SEM images of prepared samples are shown in fig.20. The microscopic observations have shown that the powders consist of fine spheres with the diameter ranging from 100 to 300nm. Sphere thickness of various materials ranged from 8 to 50nm.

Hongyou Fan et al.^[35] developed a rapid process to synthesize spherical particles, which relies on evaporation-induced interfacial self-assembly confined to spherical aerosol droplets. Their process

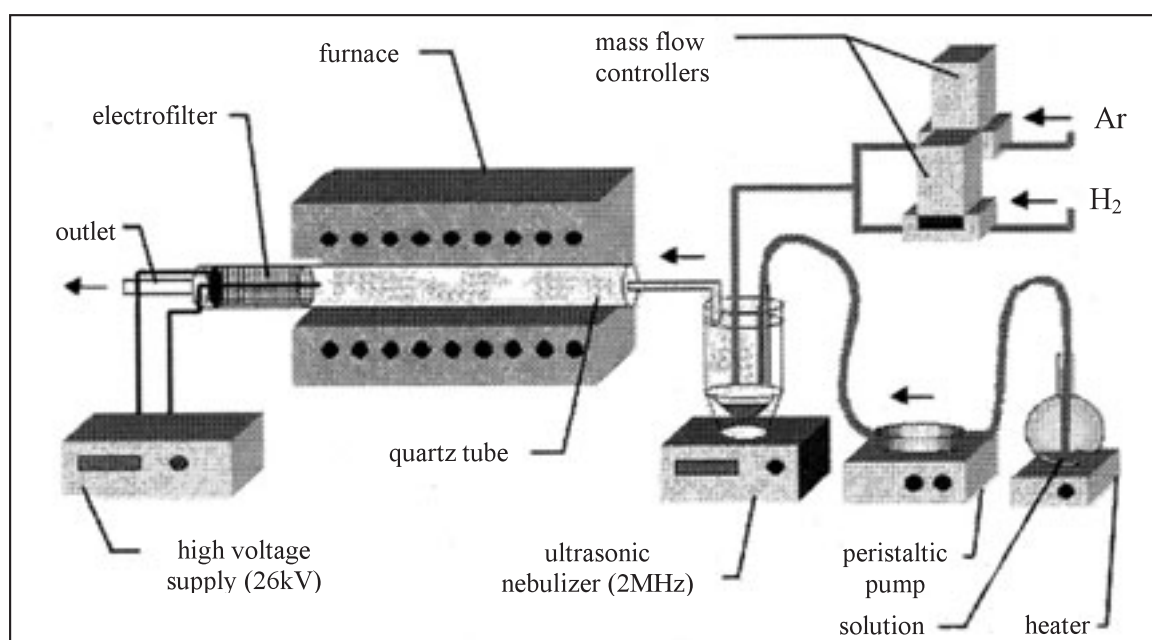


Fig. 19 Scheme of the ultrasonic spray pyrolysis

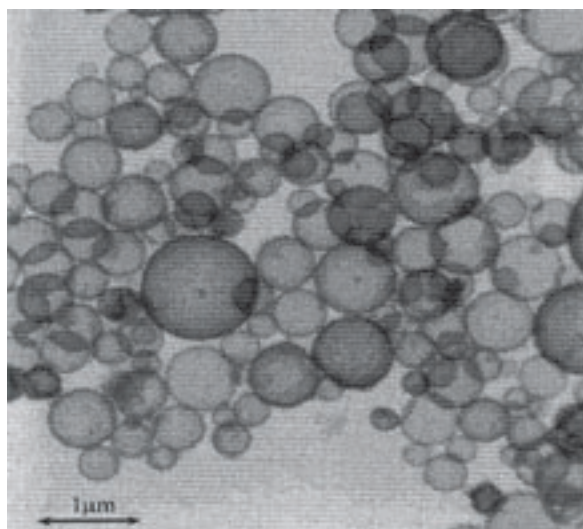


Fig. 20 TEM image of particles with nominal constitution $2\text{CoO} \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$

starts with a homogeneous solution of soluble silica plus surfactant prepared in an ethanol/water solvent with initial surfactant concentration much less than the critical micelle concentration. Using the apparatus depicted in fig.21, they generated aerosol dispersion within a tubular reactor. In a continuous, the aerosol particles are dried, heated and collected. During drying, the preferential alcohol evaporation enriches the particles in surfactant, water and silica, inducing micelle formation. The resulting particles are commonly solid, with highly ordered hexagonal, cubic or vesicular mesostructures. However, the premature solidification usually results in the formation of hollow particles.

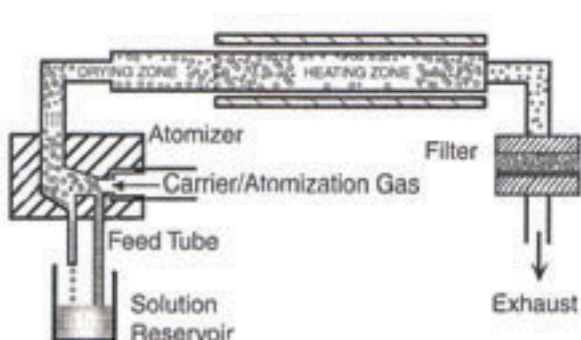


Fig. 21 Diagram of aerosol reactor

Besides, some researchers^[36] proposed to prepare hollow particles using the electrostatic atomization combined with alcohol solidification. The scheme of this method is shown in fig.22.

The nozzle is composed of a stainless-steel hypodermic needle. The ground electrode is an

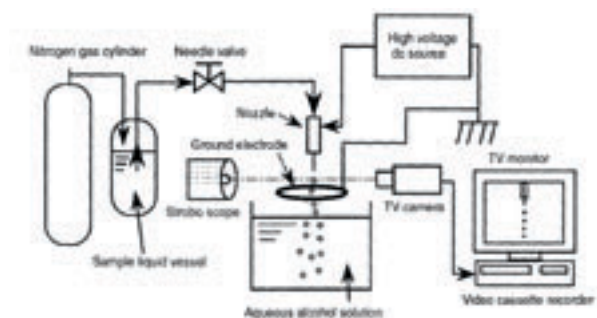


Fig. 22 Scheme of electrostatic atomization combined with alcohol solidification

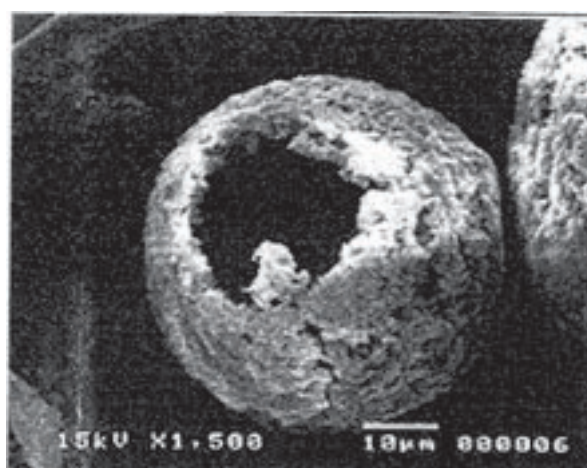


Fig. 23 SEM micrographs of hollow silica particle prepared by electrostatic

aluminum plate with a hole at its center for the produced droplets to pass through. High voltage is applied between the nozzle and the ground electrode using a dc high voltage supply. The material in the sample vessel is pressurized by gas, and flows through the nozzle. The nozzle can control the particle size by adjusting voltage. The produced droplets immediately fall into an alcohol bath to dehydrate their surface. After filtered and dried, the hollow silica particles were produced, as shown in fig.23

4 Our researches

Inorganic hollow particles have been intensively studied in recent years because of their potential application in industrial and biological fields. This paper has reviewed the synthetic method of inorganic hollow particles, including spray drying techniques, templating methods, and so on^[37]. In a typical templating procedure, hollow particles are prepared by coating of the template with a thin layer of the precursor like a sol and a dispersion and

subsequent removal of the template via a thermal decomposition or a chemical dissolution. This process has the advantage of preparing monodisperse hollow particles, while, unfavorably, it has a cumbersome procedure for removing the template. It is therefore, necessary to develop a simple and low-cost process for the preparation of hollow particles, especially for the industrial production. We proposed a new and simple process to prepare hollow calcium carbonate particles by using bubbles as templates^[38, 39]. The advantage of this new approach is to simplify the synthesis of hollow particles by leaving out the removal of template.

We have successfully prepared hollow calcium carbonate particles by bubbling CO_2/N_2 mixed gas into CaCl_2 solution. The bubble is not only the reactive materials, but also the template for the formation of hollow particles. When the CO_2/N_2 bubbles were passed into CaCl_2 solution, the CO_2 gas dissolve into solution and react with calcium ion, forming calcium carbonate precipitation. The initial precipitation is the amorphous calcium carbonate that is unstable and quickly transform to two crystalline phases, namely calcite and vaterite. The freshly crystalline particles with a nano-sized diameter are not stable because of its high surface area. The fine particles tend to aggregate to achieve a minimum of total surface free energy. Some fine particles attach to the N_2 bubbles and aggregate together, forming the hollow particles. So the formation mechanism of hollow particles can be depicted as Figure 24. It generally involves 3 steps. First is the formation of fine crystalline particles. Second is the attachment of fine particles to bubbles. Third is the aggregation of fine particles, forming the solid shell.

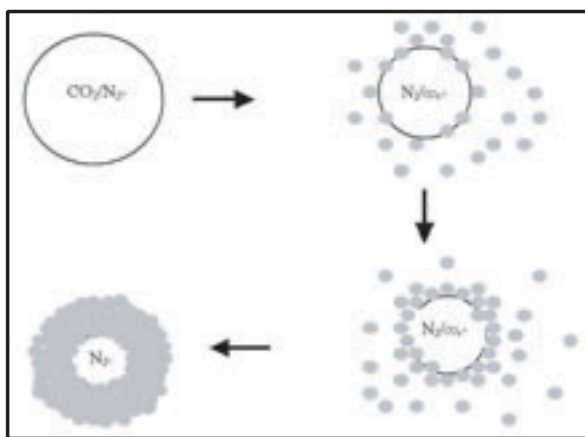


Fig. 24 Schematic mechanism for the formation of hollow CaCO_3

Fig.25 is the SEM image of prepared particles. Some broken particles were observed with void inside surrounding by solid shell with the thickness of several hundred nanometers. These particles were called hollow CaCO_3 particles. As far as our knowledge is concerned, the hollow CaCO_3 particles have not been reported in the carbonation of calcium solution. The formation of hollow particles in our experiments may attribute to the control of bubbles sizes, bubbles composition and other precipitation conditions^[40, #41]. Figure 25c is a part of the hollow particles, indicating that the inside of hollow particles is porous. Figure 25d is another view of magnified hollow particles. It was found that the particles were formed by the aggregation of fine particles with the diameter of 20~30 nm.

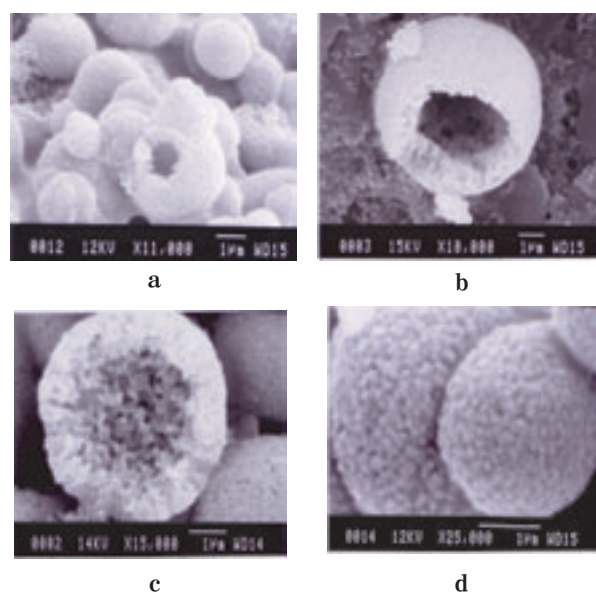


Fig. 25 SEM image of hollow calcium carbonate particles

Although the hollow calcium carbonate particles have been successfully synthesized by the bubble templating method, the yield of hollow particles is not so attractive. To improve the formation of hollow particles, it is necessary to modify the surfaces of particles and bubbles to make them ready for the attachment. In addition, the stability of bubbles is also important for the formation of hollow particles. The bubble that is stable and stay in the solution longer time provides more chances for the attachment of particles to bubble. And the small-sized bubbles are in favor of the formation of hollow particles. It can be speculated that nano-sized hollow particles will be prepared if the nano-sized bubbles are homogeneously supplied to the solution. Besides, the bubble templating method is a promising

method to prepare some other hollow particles, such as hollow silica and hollow titania, by passing bubbles into their colloids or solutions.

This study has been supported by a grant from the NITECH 21st Century COE Program “World Ceramics Center for Environmental Harmony”, and by the Ministry of Education, Science, Sports and Culture, Grant-in-Aid for Scientific Research (B), 15310052, 2003, Japan.

References

1. T. Tani, Hollow alumina particles with the nano-shell structure, R&D Review of Toyota CRDI 34(3), 1999, 9.
2. S. Roy and S. Pal, Characterization of silane coated hollow sphere alumina-reinforced ultra high molecular weight polyethylene composite as a possible bone substitute material, Bull. Mater. Sci. 25 (7), 2002, 609-612.
3. J. H. Park, C. O. Shin, S. K. Moon and S. G. Oh, Preparation of hollow silica microspheres in W/O emulsions with polymers, Journal of Colloid and Interface Science 266 (2003) 107-114
4. D. Walsh, B. Lebeau, and S. Mann, Morphosynthesis of calcium carbonate (Vaterite) Microsponges, Adv. Materials 11(4), 1999, 324-328
5. F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald, Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, Science 282 (1998) 1111-1114.
6. J. L. Yin, X. F. Qian, J. Yin, M. W. Shi, G. T. Zhou, Preparation of ZnS/PS microspheres and ZnS hollow shells, Materials Letters 57 (2003) 3859-3863.
7. E. Toshiharu, T. Koji, Application of spherical hollow calcium carbonate particles as filler and coating pigment, TAPPI Journal online exclusives, Coating & Graphic Arts Conference and Trade Fair, Orlando, FL, United States, May 5-8, 2002, 357-377.
8. Y. Nakahara, T. Tazawa, K. Miyata, Nippon Kagaku Kaishi, Chemical Society of Japan 1976 (5): 132 (in Japanese)
9. P. Tartaj, M. del Puerto Morales, S. V. Verdaguer, T. G. Carreno and C. J. Serna, The precipitation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, J. Phys. D: Applied Phys. 36 (2003) R182-R197.
10. J. F. Chen, H. M. Ding, L. X. Wang, L. Shao, Preparation and characterization of porous hollow silica nano-particles for drug delivery application, Biomaterials 25 (2004) 723-727.
11. P. Tartaj, T. Gonzalez and C. J. Serna, Single-step nanoengineering of silica coated maghemite hollow spheres with tunable magnetic properties, Adv. Materials. 13, 2001, 1620.
12. T. Z. Ren, Z. Y. Yuan, B. L. Su, Surface-assisted preparations of hollow microspheres of mesoporous TiO₂, Chemical Physics Letters 374 (2003) 170-175.
13. C. X. Song, D. B. Wang, G. H. Gu, Y. S. Lin, Preparation and characterization of silver/TiO₂ composite hollow spheres, Journal of Colloid and Interface Science 272 (2004) 340-344.
14. S. W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, and T. Hyeon, Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reactions, Journal of the American Chemical Society, 2002, 124, 7642-7643
15. O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, Porous silica via colloidal crystallization, Nature 389 (1997) 447-448.
16. C. X. Song, G. H. Gu, Y. S. Lin, H. Wang, Preparation and characterization of CdS hollow spheres, Materials Research Bulletin 38 (2003) 917-924.
17. G. Decher, Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites, Science 277, 1232 (1997).
18. D. Walsh, S. Mann. Fabrication of hollow porous shells of calcium carbonate from self-organizing media, Nature 377 (1995) 320-323.
19. K. Yoshiyuki, Y. Tamotsu, Synthesis of hollow calcium carbonate and its particle size control, Journal of the Society of Inorganic Materials 10(303) (2003) 78-85.
20. M. C. Neves, T. Trindade, Preparation of hollow shells of zinc oxide/bismuth vanadate, Materials Research Bulletin 38 (2003) 1013-1020.
21. M. C. Neves, T. Trindade, A. M. B. Timmons and J. D. P. de Jesus, Synthetic hollow zinc oxide microparticles, Materials Research Bulletin 36 (2001) 1099-1108.
22. Y. Le, J. F. Chen, J. X. Wang, L. Shao, W. C. Wang, A novel pathway for synthesis of silica hollow spheres with mesostructured walls, Materials Letters, 2004.
23. Y. Le, J. F. Chen, W. C. Wang, Study on the silica

- hollow spheres by experiment and molecular simulation, *Applied Surface Science* 230 (2004) 319-326.
24. M. Jafelicci Jr., M. R. Davolos, F. J. dos Santos and S. J. de Andrade, Hollow silica particles from microemulsion, *Journal of Non-Crystalline Solids* 247 (1999) 98-102.
25. C. Z. Yu, B. Z. Tian, J. Fan, G. D. Stucky and D. Y. Zhao, Synthesis of siliceous hollow spheres with ultra large mesopore wall structures by reverse emulsion templating, *Chemistry Letters* 62-63 (2002).
26. J. A. Thomas, L. Seton, R. J. Davey and C. E. Dewolf, Using liquid emulsion membrane system for the encapsulation of organic and inorganic substrates within inorganic microcapsules, *Chem. Commun.* 2002, 1072-1073.
27. Y. Nakahara, M. Mizuguchi and K. Miyata, Effects of surfactants on CaCO_3 spheres prepared by interfacial reaction method, *J. Colloid Interface Sci.* 68, 1979, 401.
28. D. Walsh, B. Lebeau, S. Mann, Morphosynthesis of calcium carbonate (Vaterite) Microsponges, *Adv. Materials* 11(4), 1999, 324-328.
29. S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voigt-Martin, G. D. Stucky, F. Schuth, Oil-Water interface templating of mesoporous macroscale structures, *Science* 273 (1996) 768-771.
30. A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaides, M. Marquez, A. R. Bausch, and D. A. Weitz, Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles, *Science* 298 (2002) 1006-1009.
31. P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies, *Science* 271 (1996) 1267-1269.
32. M. S. Wong, J. N. Cha, K. S. Choi, T. J. Deming and G. D. Stucky, Assembly of nanoparticles into hollow spheres using block copolypeptides, *Nano Letters* 6 (2) (2002) 583-587.
33. G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Jayanthi, Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 2707-2726.
34. K. T. Wojciechowski, J. Oblakowski, Preparation and characterization of nanostructured spherical powders for thermoelectric applications, *Solid State Ionics* 157 (2003) 341-347.
35. Y. F. Lu, H. Y. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, C. Jeffrey Brinker, Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles, *Nature*, 398 (1999) 223-226.
36. M. Sato, Formation of hollow silica particles by electrostatic atomization in combination with alcohol solidification, Eighth International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ICLASS 2000), pp.400-406, July 16-20, 2000, Pasadena, CA, USA.
37. M. Takahashi, M. Fuji, Y. S. Han, Synthesis of hollow particles and its application, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 12, 87-96 (2005).
38. Y. S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, A novel approach to synthesize hollow calcium carbonate particles, *Chemistry Letters* 34 (2), 2005, 152-153.
39. G. Hadiko, Y. S. Han, M. Fuji, M. Takahashi, Synthesis of hollow calcium carbonate particles by bubble templating method, *Materials Letters* (accepted).
40. Y. S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, Effect of flow rate and CO_2 content on the phase and morphology of CaCO_3 prepared by bubbling method, *Journal of Crystal Growth* (276 (2005) 541-548).
41. Y. S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, Factors affecting the phase and morphology of CaCO_3 prepared by bubbling method, *Journal of European Ceramics Society* (in press).

KTiOPO₄ の相転移

ステファン ノルベルグ

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 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29Phase transition in KTiOPO₄

Stefan T. Norberg

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

KTiOPO₄ (KTP, チタニルリン酸カリウム) は電気光学素子や非線形光学素子などへ広く応用される良く知られた材料であり、最近では青色発光性を利用した医療手術用レーザー照明関係への応用でも注目されている。非線形光学材料としてのKTP結晶の重要性が認識されて数十年たつが、この物質の強誘電-常誘電相転移の真の姿についていくつかの重要な進展があったのはつい最近のことである。この小稿はこれらの進展についてまとめている。

KTiOPO₄ (KTP, potassium titanyl phosphate) is a well-known versatile material for use in electro-optical and nonlinear optical (NLO) applications. One such application is laser systems for medical surgery that use KTP for generating blue light. However, even though decades have passed since KTP's recognition as a NLO material of choice, its just in recent years that some significant improvements have been made regarding the true nature of the ferroelectric to paraelectric phase transition, and this short article summarize those findings.

[Received February 3, Accepted February 17, 2005]

1. Introduction

The first reported preparation of KTiOPO₄ (KTP, potassium titanyl phosphate) was by Ouvrard and Troost (1890) who synthesised crystals by cooling a melted mixture of TiO₂, K₄P₂O₄, and K₃PO₄. KTP is later on mentioned in the Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (1951), although no further characterisation of the crystal growth or structure had been done. It was not until two decades later that the crystal structure of KTP was determined by Tordjman *et al.* (1974). The structure was found to be non-centrosymmetric with highly asymmetric interatomic bonds, indicating its potential as a nonlinear optical (NLO) material. This was confirmed by Zumsteg *et al.* (1976), who published the first paper on the nonlinear properties of KTP. Since then, KTP has evolved to a well known

material for various NLO applications (Bierlein, 1989; Stucky *et al.*, 1989).

KTP is the material of choice in applications that utilize the second harmonic generation effect for laser-frequency doubling (Boulanger *et al.*, 1994), where a large second-order nonlinear coefficient is needed. The material properties of high thermal stability, chemical resistivity, high nonlinear and high optical damage threshold in combination with a wide optical transmission window are extended to many isostructural compounds. These can best be described with the general formula $ATiBO_4$, with $A = K, Rb, Cs$ or Tl , and $B = P$ or As (Stucky *et al.*, 1989, and references therein). The most common are KTiOAsO₄ (KTA), RbTiOPO₄ (RTP), RbTiOAsO₄ (RTA) and CsTiOAsO₄ (CTA).

However, the actual number of known KTP isostructures is substantially larger. A complete list would include many compounds with reduced or almost non-existent NLO coefficients. It is for instance possible to exchange titanium fully or partly, *e.g.* KGe_{0.18}Ti_{0.82}OPO₄ (Sorokina *et al.*, 1996) and KSnOPO₄ (Thomas *et al.*, 1990), as well as easy to make cation substitutions, *e.g.* Ba_{0.06}K_{0.88}TiOPO₄ (Norberg *et al.*, 2000) and Ag_{0.85}K_{0.15}TiOPO₄ (Phillips *et al.*, 1992). This diversity of similar materials with significantly different properties give material scientists a great opportunity to study fundamental structural related properties, such as pyroelectricity, ferroelectricity, NLO susceptibility, Curie temperature (T_c), and ferroelectric to paraelectric phase transition.

The reversible ferroelectric (space group $Pna2_1$) to paraelectric (space group $Pnan$) phase transition have been studied by a number of techniques including birefringence (Shaldin & Poprawski, 1990), Raman scattering (Serhane *et al.*, 1991), second-harmonic generation (Chu & Hsiung, 1992) and dielectric measurements (Yanovskii & Voronkova, 1986). These experiments clearly demonstrate a continuous change in the physical property studied until T_c is reached, and this suggests that the phase transition is displacive and of second-order type. However, these studies do not involve direct observation of actual structures, and thus fails to give any real structural description of the phase transition phenomenon.

Even so some progress has been achieved related to

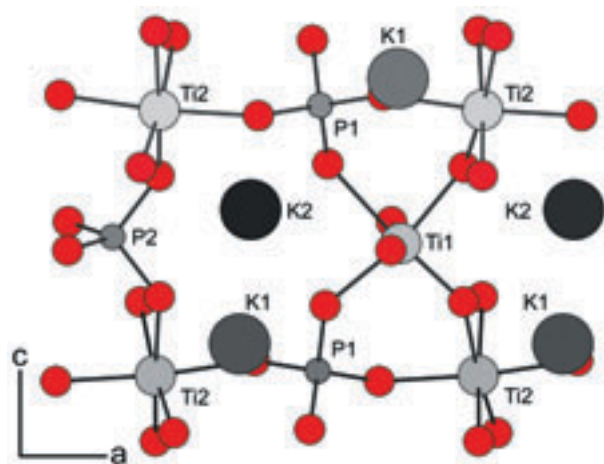


Figure 1 The KTP structure consist of a open framework built by TiO₆ and PO₄ groups, and alkali cations located in framework cavities.

the determination of actual structural changes that takes place prior and during the ferroelectric to paraelectric phase transition. Starting with the first finding of alkali split-cation sites in KFeFPO₄ by Belokoneva *et al.* (1990), as well as the description of alkali hole sites and framework pseudo-symmetry in KTiOPO₄ by Thomas & Glazer (1991). Further investigations related to the structural temperature dependence of alkali sites were done by Delarue *et al.* (1998 & 1999). And more recent studies by Norberg *et al.* (2003a & 2003b) have resulted in a detailed description of the alkali sites behaviour up to T_c . This short review of the KTP phase transition will focus on the observable structural changes that take place.

2. The KTiOPO₄ structure

KTiOPO₄ crystallises in the non-centrosymmetric space group $Pna2_1$, and its unit cell contains eight formula units, and thus two crystallographically independent atomic sites for titanium, phosphorus, and potassium as seen in Fig. 1. The structure is built up by a -TiO₆-PO₄- framework in which the most pronounced feature are the distorted TiO₆ octahedra. This three-dimensional framework contains both channels parallel to the c -axis and large cavities in which alkaline cations are loosely bonded. Stefanovich *et al.* (1996) determined the cavities length along the a , b , and c -axes to be approximately 3, 3.5, and 4.5 Å, respectively.

The potassium cations have rather irregular coordination polyhedra, see Fig. 2, with K1 coordinated to eight oxygen atoms and K2 coordinated to nine oxygen atoms. All of the shorter bonds are in the (001) plane, see Table 1, and the atomic thermal displacement parameters for the K atoms are elongated along the c -axis. Both K1 and K2

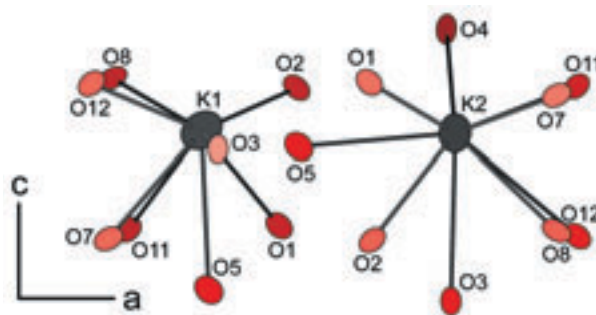


Figure 2 The K1O₈ and K2O₉ coordination polyhedra.

occupies just a part of the available space that their framework cavities holds, and are relatively free to migrate to other cavities through the channels as well as move to other parts of their cavities. The former results in a highly anisotropic ionic conductivity and the latter will be shown to be a major part of the ferroelectric to paraelectric phase transition.

Table 1 Selected bond lengths (Å) (Thomas *et al.*, 1990).

TiO ₆		Ti ₂ O ₆	
Ti1-O1	2.150(2)	Ti2-O5	2.044(3)
Ti1-O2	1.958(3)	Ti2-O6	1.981(3)
Ti1-O11	1.981(2)	Ti2-O11	1.733(3)
Ti1-O12	1.716(2)	Ti2-O12	2.092(4)
Ti1-O3	2.042(3)	Ti2-O7	1.965(4)
Ti1-O4	1.987(3)	Ti2-O8	1.990(3)
K1O ₈		K2O ₈	
K1-O1	2.894(3)	K2-O1	2.677(3)
K1-O2	2.738(3)	K2-O2	2.982(3)
K1-O3	2.712(3)	K2-O3	3.045(2)
K1-O11	2.996(3)	K2-O4	3.117(3)
K1-O12	2.722(3)	K2-O11	2.765(3)
K1-O5	2.872(2)	K2-O12	3.057(3)
K1-O7	3.057(3)	K2-O5	2.806(3)
K1-O8	2.755(3)	K2-O7	2.918(3)
		K2-O8	3.048(3)

Both of the crystallographically unique Ti atom sites are situated in a distorted oxygen octahedra, they are furthermore displaced from their respective octahedron centres, as well as linked together through alternately *cis*- and *trans*-coordination, see Fig. 3. This results in Ti-O bonds that varies between 1.716(2) and 2.150(2) Å, and it is generally believed (although disputed) that the main contribution to the NLO properties are due hyper-polarisation of the Ti-O bonds. The two oxygen atoms that bind exclusively to Ti are denoted O11 and O12, in order to distinguish them from the other eight oxygen

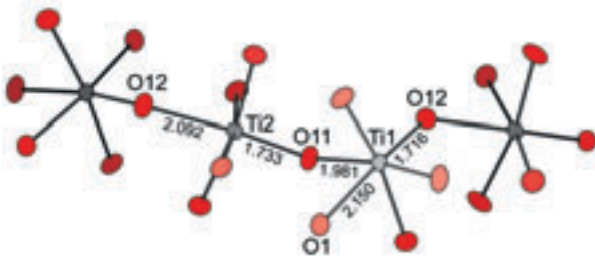


Figure 3 The -O12-Ti2-O11-Ti1- chain with alternating *cis* and *trans* configuration. The distances are given in Å (Thomas *et al.*, 1990).

atoms that bond to both P and Ti.

3. Phase transition

The first measurement of KTP's ferroelectric character was done by Yanovskii and Voronkova (1986) who reported that the ferroelectric phase was stable up to 1207 K after which KTP becomes paraelectric as the space group transforms from *Pna*2₁ to *Pnan*, see Table 2 for the T_c of some common KTP isostructures. The titanium octahedra are centrosymmetric in the *Pnan* phase, and the two alkali cations are symmetry related via the inversion centre. The phase transition is reversible and can be described as displacive for the structures framework and of order-disorder type for the alkali cations (Favard *et al.*, 1994).

Table 2 Curie temperature (T_c) for common KTP isostructures.

	T_c (K)	Reference
KTP	1207	Stefanovich <i>et al.</i> , 1996
KTA	1153	Bierlein & Vanherzeele, 1989
RTP	1062	Stefanovich <i>et al.</i> , 1996
RTA	1073	Marnier <i>et al.</i> , 1989
CTA	943	Marnier <i>et al.</i> , 1989

An early study of domain walls in KTP revealed the existence of alkali cation hole sites. These empty alkali sites are related by pseudo-symmetry to the two crystallographically unique alkali cation sites. It was concluded that the formation of twin domains is through a twofold rotation with the principal feature of the twinning being the displacements of the alkali atoms onto their respective hole sites (Thomas & Glazer, 1991). And such twinning models

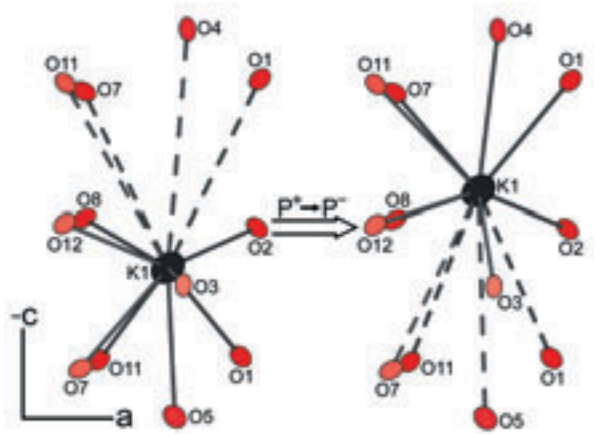


Figure 4 Schematic view of the alkali cation shift during polarisation reversal.

could as well be used for the making of *Pnan* high temperature models.

The relatively large alkali atom displacement is a second order process, so the alkali atom position should change as temperature change. The framework shows on the other hand a high degree of pseudo-symmetry as P1 lies on a pseudo-twofold axis along [010], P2 lies on a pseudo-twofold axis along [100] and a pseudo *n*-glide perpendicular to [001] passes through Ti1. The whole framework is in fact close to being centrosymmetric and only small adjustments of atomic positions is needed as compared with much larger alkali atom shifts. A structural process that basically involves cation shifts is the change in polarisation that takes place then an external electric field of sufficient strength is being applied along the polarised *c*-axis, as depicted in Fig 4.

An accurate high temperature study of KTP was made by Delarue *et al.* (1999) and they found that both potassium sites are separated into multiple sites along the *c*-axis as the temperature is increased towards 673 K. The initial potassium sites and corresponding satellite sites were further separated as the temperature were increased to 973 K. They also noticed that the initially low occupancy of the satellite site slowly increased with temperature. This investigation were later complement by Norberg *et al.* (2003a) as they made a precise structural study of slightly sodium-doped KTP at both 10 K and room temperature. It was noted that the rigid framework of TiO₆ octahedra and PO₄ tetrahedra showed insignificant atomic position shifts. Changes in the Ti-O and P-O bond distances were primarily due to

unit cell contraction as the temperature dropped, this in stark contrast to the detectable movement of the alkaline cations. Both K1 and K2 moved 0.033(2) Å along the polar direction, and these shifts are in good agreement to those measured for Rb in the RTA structure (Almgren *et al.*, 1999).

It seems likely that this separation of split-cation positions and equalisation of occupancy continues until the structure reaches *T_c* and transforms from the ferroelectric to the paraelectric phase. This is depicted in Fig. 5 that combines the cation split and displacement data from Norberg *et al.* (2003a) with those from Delarue *et al.* (1999). The fractional atomic coordinates in the two above mentioned papers were used to calculate the total potassium displacement between 10 and 973 K, which give total cation movement of 0.09(1) and 0.11(1) Å, respectively. No single crystal data are available for KTP at temperatures above 973 K. Nevertheless, a substantial cation displacement might take place between 973 K and *T_c*.

The Abrahams-Jamieson-Kurtz oxygen framework *T_c* criteria (Abrahams, 1994):

$$T_c = (K/2k)(\Delta z)^2 K$$

where *K* is a force constant, *k* is Boltzmann's constant, Δz is the largest displacement component along the polar direction from the zero spontaneous polarisation position, and $(K/2k)$ approximates to $2.00(9) \times 10^4 \text{ K } \text{\AA}^{-2}$, has not been used successfully for ferroelectric *ATiOBO₄*-type structures. The formula were designed for transition metal atoms moving along the polar axis inside a relatively constrained environment as an *MO₆* octahedra, for example Ti in BaTiO₃ and Nb in LiNbO₃. However, it is suggested in Norberg *et al.* (2003a) that the formula can be used in regards to the displacement of the alkali cation, although a lot of experiments are needed for correctly determine a suitable force constant. It is also a matter of selecting an appropriate cation position, *i.e.* a main alkaline site instead of a satellite site, something that can be problematic for low *T_c* compounds.

Using the ferroelectric to paraelectric cation shift model described above, it would seem likely that *ATiOBO₄* compounds with a *T_c* substantially lower than that for KTP should have alkaline split positions at room temperature. And that is indeed the case, as recent structural characterisations of

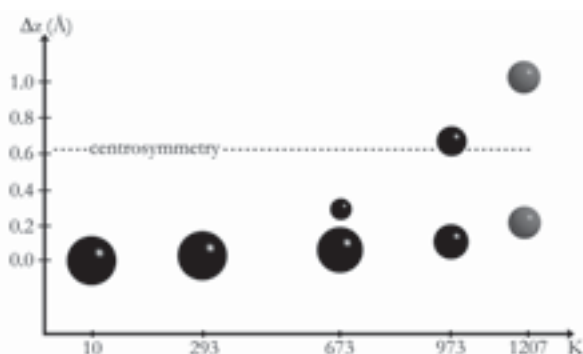


Figure 5 Potassium displacement in KTP, relative Δz (Å) movement plotted versus the crystalline temperature (K). The atomic sizes represent the occupancy parameter at respective temperature. Grey atoms at *T_c* shows likely cation position at the phase transition.

RTA (Streltsov *et al.*, 2000) and CTA (Nordborg, 2000) indicate a substantial alkaline split, even though that implication of the alkaline positions were not discussed in those papers.

Dopant inclusion in $ATiOBO_4$ structures, like for instance the exchange of Ti for either Sn, Ge, or Nb, result in decreased T_c . Such changes might be observable by the appearance or disappearance of alkaline split-cation sites, as well as changes in the alkaline sites population parameters. Investigations of RTP (Thomas *et al.*, 1992; Delarue *et al.*, 1998) give that no alkaline split positions existed at room temperature, so RTP were selected as a test candidate for study if it were, as suspected, possible to directly observe T_c changes from analysing the room temperature structure of similar compounds (Norberg *et al.*, 2003b).

The structures of $RbTi_{0.94}Ge_{0.06}OPO_4$ (GeRTP#1) and $RbTi_{0.83}Ge_{0.17}PO_4$ (GeRTP#2) as well as RTP were determined and all structures are similar with one exception. Alkaline split sites is seen in both GeRTP#1 and GeRTP#2. The separation of the Rb1a and Rb1b atomic site is 0.553(17) Å in GeRTP#1, while Rb2a and Rb2b is separated by 0.45(4) Å. These distances are 0.57(2) Å and 0.60(3) Å in GeRTP#2 and thus indicating that the T_c of GeRTP#1 is above that of GeRTP#2 as well as that both have a T_c below that of RTP. Dielectric measurements on RTP and GeRTP#1 confirmed that the T_c of GeRTP#1 indeed is below that of RTP (Norberg *et al.*, 2003b).

The results in the above investigation were the first in which a number of similar KTP isostructural compounds studied gave information about the compounds T_c from nothing but structural data. Even so, many more studies are needed in order to make any try to calibrate the alkaline cations room temperature positions to actual T_c values. Table 3 lists data for germanium-doped KTP and RTP, as well as for some of the common KTP isostructures, and it seems likely that different types of isostructures, e.g. phosphates and arsenates, needs to be separated. RTP and RTA have approximately the same T_c and only the latter compound has a room temperature structure with alkaline split sites. Nevertheless, the increased distance between the alkaline split sites in CTA ($T_c = 943$ K) compared with RTA ($T_c = 1067$ K) shows that the same trend

exists for arsenates.

Table 3 Alkaline split sites at room temperature and T_c values for some KTP isostructures.

		Alkaline split sites *	T_c (K)
KTP	No		1207
KGeOPO ₄	No		1058
RTP	No		1062
GeRTP#1	Yes	Rb1 [0.93/0.07; 0.553(17) Å] Rb2 [0.94/0.06; 0.45(4) Å]	994
GeRTP#2	Yes	Rb1 [0.88/0.12; 0.57(2) Å] Rb2 [0.94/0.06; 0.60(3) Å]	—
RTA	Yes	Rb1 [0.88/0.12; 0.312(3) Å] Rb2 [0.87/0.13; 0.233(4) Å]	1073
CTA	Yes	Cs1 [0.80/0.20; 0.366(8) Å] Cs2 [0.90/0.20; 0.26(2) Å]	943

* the alkaline atomic sites are given as [occupancy for main/satellite site; distance between sites]

I would like to thank CRL for hospitality, as well as Professor Nobuo Ishizawa for all kinds of help, and JSPS for financial support (post-doctoral fellowship No. P03752).

References

- Abrahams, S. C. (1994). *Acta Cryst.* **A50**, 658-685.
- Almgren, J., Streltsov, V. A., Sobolev, A. N., Figgis, B. N. & Albertsson, J. (1999). *Acta Cryst.* **B55**, 712-720.
- Belokoneva, E. L., Yakubovich, O. V., Tsirelson, V. G. & Urusov, V. S. (1990). *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **26**, 595-601.
- Belokoneva, E. L., Knight, K. S., Davids, W. I. F. & Mill, B. V. (1997). *J. Phys. Condens. Matter*, **9**, 3833-3851.
- Bierlein, J. D. (1989). *SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1104**, 2-11.
- Bierlein, J. D. & Vanherzeele, H. (1989). *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 622-633.
- Boulanger, B., Feve, J. P., Marnier, G., Menaert, B., Cabirol, X., Villeval, P. & Bonnin, C. (1994). *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 750-757.
- Chu, D. K. T. & Hsiung, H. (1992). *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1766-1768.
- Delarue, P., Lecomte, C., Jannin, M., Marnier, G. & Menaert, B. (1998). *Phys. Rev. B*, **58**, 5287-5295.
- Delarue, P., Lecomte, C., Jannin, M., Marnier, G. & Menaert, B. (1999). *J. Phys. Condens. Matter*, **11**, 4123-4134.
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Titan; system-nummer 41, 8th edition (1951). 405.

- Marnier, G., Boulanger, B. & Menaert, B. (1989). *J. Phys. Condens. Matter*, **1**, 5509-5513.
- Nordborg, J. (2000). *Acta Cryst.* C**56**, 518-520.
- Norberg, S. T., Streltsov, V. A., Svensson, G. & Albertsson, J. (2000). *Acta Cryst.* B**56**, 980-987.
- Norberg, S. T., Sobolev, A. N. & Streltsov, V. A. (2003a). *Acta Cryst.* B**59**, 353-360.
- Norberg, S. T., Gustafsson, J. & Mellander, B-E. (2003b). *Acta Cryst.* B**59**, 588-595.
- Ouvrard, L. & Troost, M. (1890). *Compt. Rend.* **121**, 177-179.
- Phillips, M. L. F., Harrison, W. T. A., Stucky, G. D., McCarron, E. M., Calabrese, J. C. & Gier, T. E. (1992). *Chem. Mat.*, **4**, 222-233.
- Serhane, M., Dugauthier, C., Farhi, R., Moch, P. & Pisarev, R. V. (1991). *Ferroelectrics*, **124**, 373-378.
- Shaldin, Y. V. & Poprawski, R. (1990). *Ferroelectrics*, **106**, 399-404.
- Sorokina, N. I., Voronkova, V. I., Yanovskii, V. K., Verin, I. A. & Simonov, V. I. (1996). *Crystallogr. Rep.* **41**, 432-435.
- Stefanovich, S., Mosunov, A., Mill, B. & Belokoneva, E. (1996). *Ferroelectrics*, **185**, 63-66.
- Streltsov, V. A., Nordborg, J. & Albertsson, J. (2000). *Acta Cryst.* B**56**, 785-792.
- Stucky, G. D., Phillips, M. L. F. & Gier, M. T. (1989). *Chem. Mater.* **1**, 492-509.
- Thomas, P. A., Glazer, A. M. & Watts, B. E. (1990). *Acta Cryst.* B**46**, 333-343.
- Thomas, P. A. & Glazer, A. M. (1991). *J. Appl. Cryst.* **24**, 968-971.
- Thomas, P. A., Mayo, S. C. & Watts, B. E. (1992). *Acta Cryst.* B**48**, 401-407.
- Tordjman, I., Masse, R. & Guitel, J. C. (1974). *Z. Kristallogr.* **139**, 103-115.
- Yanovskii, V. K. & Voronkova, I. V. (1986). *Phys. Status Solidi A*, **93**, 665-668.
- Zumsteg, F. C., Bierlein, J. D. & Gier, T. E. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**, 4980-4985.

磁気光学インディケータとしての磁性ガーネット薄膜の合成

安達信泰・植松大輔・太田敏孝・奥田高士*・町 敬人**・腰塚直己**

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 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

* 科学技術交流財団

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町名古屋工業大学しくみ領域内

超電導工学研所

〒135-0062 東京都江東区東雲1-10-13

Synthesis of the Magnetic Garnet Film for MO Indicator

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, gifu 507-0071,

* Aichi Science & Technology Foundation, Nagoya Institute of Technology,

Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555

** Superconductivity Research Laboratory 1-10-13 Shinonome, Koto-ku, Tokyo 135-0062,

In order to clearly visualize the magnetic flux, for example, the magnetic flux penetrated in high T_c superconductors, the epitaxial magnetic garnet films was synthesized as MO indicator by liquid phase epitaxial technique. For the high sensitivity and the high spatial resolution, large Faraday effect and in-plane magnetic anisotropy are key factors. The magnetic anisotropy of the film consists of (1) growth induced magnetic anisotropy, (2) magneto crystalline anisotropy, (3) stress induced magnetic anisotropy and (4) the shape magnetic anisotropy. The large Faraday effect was induced by the bismuth substitution. The magnetic anisotropies was variable with the kinds of rare earth ions, crystalline plane etc. The MO indicator with in-plane magnetic anisotropy was realized under controlling these magnetic anisotropies. [Received Feb.10, Accepted Feb.17, 2005]

1. はじめに

希土類磁性ガーネット $R_3Fe_5O_{12}$ の発見は1950年代にさかのぼる。フランスのPauthenetらが希土類(R)を含むフェライトを作る過程で見出された^[1]。一方、同時に、独立にアメリカのGellerらによって天然宝石ガーネットに磁性イオンを置換し、フェリ磁性体を得ようとして見出された^[2]。結晶構造は立方晶に属し、酸素イオンに囲まれた正12面体位置に希土類イオン、正8面体と正4面体位置に鉄イオンがあり、お互い反平行に磁気モーメントが向きフェリ磁性を示す。フェライト研究の延長上で合成されたこの物質系は、マイクロ波デバイスの材料として注目され、その後、フェリ磁性の特性を活かして、コンピューターのハードディスク用の磁気バブルメモリとして、膨大な研究開発が行われた^[3]。半導体メモリが主流になった後はメモリ材料としての

研究は終わったが、この物質が持つもう一つの大きな特性である大きな磁気光学効果を利用して、1990年代は、光通信が根幹にあるインターネットの普及に伴って、戻り光をカットし、シグナルノイズを防ぐために不可欠な光アイソレーター素子としての利用が定着した。

一方で磁気光学効果を利用したもう一つの試みとして、超電導物質への侵入磁束を視覚化する磁気光学(MO)インディケータとしての媒体に利用され、臨界電流の情報を得る試みも1980年代末から行われてきた^[4]。磁界を視覚化する手法は、電子線を用いたローレンツ顕微鏡や最近では磁気力顕微鏡(MFM)があるが、前者は導入に多額の費用が必要であること、後者は走査して1枚の画像を得るのに時間を要するために、時間的に変化する磁束の動的な観察に不向きである。一方、磁気光学効果による手法は、偏光顕微鏡と光学用クライオスタットによる簡便な装置構成である。性能はMOインディケー

ター用媒体に依存する。極低温では、磁気光学効果の大きな物質としてEuSeやEuSのカルコゲナイト磁性半導体が存在するがキュリー点は液体窒素温度以下となり極低温領域にしか有効でない。1986年の発見以来盛んに研究が続けられている高温超電導物質は臨界温度が液体窒素温度以上になるために、キュリー点が500 K以上にある希土類磁性ガーネットがMOインディケータとしては現在、最も適した物質である。室温以上でも使用可能な磁性ガーネット薄膜を用いたMOインディケータの研究は、その後、EMC（電磁両立性）対策として、高周波回路の磁界センサーとして注目を集めている^[5]。

当初、MOインディケータとしては、ビスマス置換YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) 薄膜が用いられていたが^[4, 6]、面直方向に磁気異方性が強いためにストライプあるいはラメラ状の垂直磁区が現われ、磁束の定量には、極性の反対な磁区の面積比の変化を解析していた。しかし、二次元的に磁束分布をマッピングするには空間分解能が10ミクロン以上ある磁区幅に制限されていた。面内方向に磁化容易方向がある膜を用いれば垂直磁区は現われず、面直方向を貫く磁束によって起こるファラデー回転は鉄スピンの個々の磁気モーメントの面直成分に比例する。その結果、分解能は観察に用いる光の波長領域まで下げることが可能となる。また、磁界の変化に対して、磁壁移動の影響を受けず、単スピンに応答に匹敵する高速応答性が期待できる。

そこで我々は超電導工学研究所との共同研究において、優れたMOインディケータ合成研究を1990年代なかばからスタートさせた。本レポートではそれらの結果を総括し、成膜の設計指針を提示した。

2. 実験

光学的に優れ、均質な膜を得るのに有利な成膜方法は液相エピタキシー法である。磁気バブルメモリや光アイソレーターの製造にも利用され、膨大な実験データが存在する。磁性ガーネット薄膜は、ガーネット組成の酸化原料のほかにフラックスとして PbO 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 を原料として調合し、高温メルト中に単結晶基板を浸して基板上に成膜する。基板には一般にGGGと呼ばれる $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の(111)面が汎用で用いられる。液相エピタキシャル成長では、基板と膜との格子マッチングが膜質に大きく影響する。希土類の組成、ならびに置換量により格子定数が変わるため、基板もそれに合わせた選択が必要だが、基板の研究も同様に行われており、GGGにSc、Ca、Zrなどの元素を置換することで12.37 Åから12.70 Å付近まで連続的に格子定数を変化させることができることもわかっている。

我々は、母体に $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ を選択し、GGG基板を用いた。ビスマスが大きいイオン半径を持つためにYIGにビスマスを置換するよりも、Yよりイオン半径が小さく非磁性イオンであるLuベースの母体を用いるほうが、同

じ基板を用いる場合、ビスマス置換量を多くしながら、基板との格子マッチングが取れると考えたからである。

面内に磁気異方性を向かせるための成膜には以下の点に注意した。膜が持つ磁気異方性には、

(1) 成長誘導磁気異方性 (2) 結晶磁気異方性 (3) 応力磁気異方性 (4) 形状磁気異方性があり、これらの和が膜の磁気異方性エネルギーを決める。

(1) に関してガーネットの成長誘導磁気異方性は磁気バブルの研究で発見された現象で12面体位置に2種以上の元素が規則的に配列したときに生じるが詳細なメカニズムの解明には至っていない。希土類元素の中では、NdとPrイオンの置換効果が面内方向に磁気異方性を生じる^[7, 8]。我々は両方の置換効果について検討した。

(2) に関して、ガーネットの結晶磁気異方性は<111>方向にある^[9]。そのために、磁気バブルの生成には垂直磁区の制御が必要な理由もあり、(111)基板が適しているが面内磁気異方性を制御するには不向きである。我々は(100)基板上に成膜することにより、結晶の磁化容易軸を面直から斜めにすることで垂直方向の磁気異方性を緩和できると考えた。

(3) はエピタキシャル膜特有で基板と膜との歪による磁歪効果によって生じる。 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 母体の磁歪係数の符号が負であるために^[10]、膜の格子定数が大きいと面内方向に磁気異方性が生じる効果が生まれる。

(4) の形状効果は、磁化された際に生じる試料の磁極により反磁界が外部磁界と逆向きに生まれることが原因で、薄膜では、面直方向にもっとも反磁界が生じやすい。すなわち、一般に薄膜形態では、磁化容易方向は面内にむく。

実験では、基板と膜とのミスマッチをゼロかわずかに大きくなるように設計し、Pr、Nd置換効果を調べた。また、(111)基板上への成膜と(100)基板上への成膜を同一メルト、同一成長温度の条件下で行い比較を行った。

メルトの調合には、以下に示すRパラメータ^[11]をもとに容量が50cc~70ccになるように計算した。 R_1 はcサイトに入る希土類イオンとa、dサイトに入る Fe^{3+} イオンとの比であり、ガーネット相の初晶域やメルトの液相温度に関係する。 R_2 はガーネット中のa、dサイトの Fe^{3+} を置換する Ga^{3+} の量に関係する。 R_3 はフラックス中の B_2O_3 の量を定める。 R_4 はメルト中のガーネット成分の割合を表し、 R_5 はcサイトの希土類イオンを他のイオンで置換するときの置換量を定める。 R_6 はフラックス中の Bi_2O_3 の量を定める。図1に示すように、基板固定用の白金ホルダーをアルミナ棒の先端に取り付けて、溶融メルトの液面から5 mm下の位置で基板をディップさせ、かつ水平回転モードで基板両面に均一に成膜した。成膜温度は予備実験の段階で垂直ディップ式で成膜した試料の膜厚と成長温度の関係からメルトの飽和温度を計算し、その温度からの過冷却温度を見積もって成長温度を決定した。

$$\begin{aligned}
 R_1 &\equiv \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\sum \text{R}_2\text{O}_3} & R_2 &\equiv \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{M}_2\text{O}_3} & R_3 &\equiv \frac{\text{PbO}}{\text{B}_2\text{O}_3} \\
 R_4 &\equiv \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3 + \sum \text{R}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3 + \sum \text{R}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3} \\
 R_5 &\equiv \frac{\text{R}_2\text{O}_3}{\sum \text{R}_2\text{O}_3} & R_6 &\equiv \frac{\text{PbO}}{\text{Bi}_2\text{O}_3}
 \end{aligned} \quad (1)$$

R : Ion of the c cite (Y, Lu, Bi, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, etc.)
M : Ion of the a, d cite (Ga, Al, Ge, etc.)

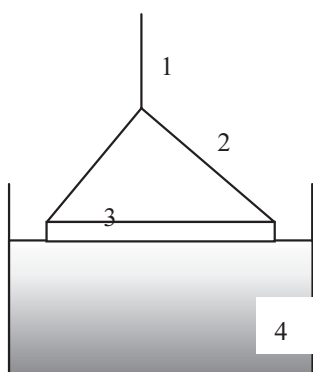


図1. LPE法による成膜実験の模式図. 1. アルミナ棒にとりつけた 2. 白金ホルダーに 3. 基板を固定し、4. 白金つばに入れたメルト中に浸して成膜を行う。

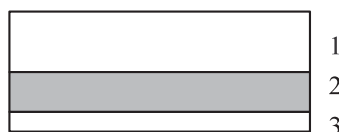


図2. 磁界インディケーターの構造. 1. ガーネット基板 2. 磁性ガーネット薄膜 3. 金反射膜

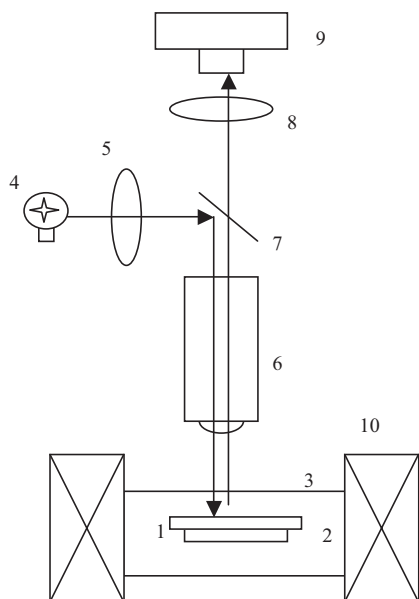


図3. 磁束観察装置の構成. 1. 磁気光学媒体 2. 測定試料 3. 測定試料ホルダー 4. 光源 5. 直線偏光板 6. 対物レンズ 7. ハーフミラー 8. 直線偏光板 9. CCDカメラ 10. 電磁石

図2にMOインディケーターの構造を示す。基板の両面に成膜した場合は、片面の膜を光学研磨して、取り除き、膜側には反射膜である金薄膜をコートティングした。(図2参照)

磁束の観察は、図3に示すように観測したい試料を光学用クライオスタット中に置き、試料直上に磁気光学インディケーターを置いて固定し、偏光顕微鏡でインディケーターを観察する。画像はCCDカメラで取り込むようにした。試料直上の磁束が存在する場所で磁界インディケーターは部分的に磁化され、ファラデー効果により、直線偏光は入射から反射膜により反射する過程で偏光面が膜厚の倍の光路分だけ回転する。その結果生じる光の明暗のコントラストが磁束の大きさに対応する。

3. 結果と考察

I. $\text{Pr}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の合成^[12]

置換成長誘導磁気異方性を利用して面内方向に磁気異方性を向いた膜（面内磁化膜）の例を次に示す。置換したは負の成長誘導磁気異方性（成長方向と垂直方向に磁気異方性を生じる）を示すPrとNdを用いた。これらの元素はファラデー効果を増大する効果もある。

組成は $\text{Pr}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ として希土類元素の置換量を調整した。単結晶基板は $(\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$ (GCGMZG; $a_0 = 12.499 \text{ \AA}$)と $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (NGG; $a_0 = 12.509 \text{ \AA}$)を選択した。表Iに成長条件の一例を示す。合成した膜の磁気特性は大きな面内磁気異方性を示したが、図4に示すようにNd置換物質では、液体窒素温度に冷却すると面直方向に磁界をかけた場合の磁化曲線が階段状になり、磁界に対して線形応答しなかった。それに対して、Pr置換物質の磁化曲線は77Kの低温においても面直方向の磁化に対する直線応答性はよい結果となった。

Table I. 膜の成長条件

	substrate	Tg(°C)*1	ΔT(°C)*2	Δa(Å)	x*3
Nd-LIG1	NGG	906	28	0.016	2.2
Nd-LIG2	GCGMZG	917	17	0	—
Nd-LIG3	GCGMZG	871	49	-0.027	2.44
Pr-LIG1	NGG	793	150	-0.004	1.77
Pr-LIG5	NGG	837	108	-0.013	1.86

*1 Ts: 成長温度, *2 ΔT = Ts - Tg, Ts飽和温度, Δa = a_s - a_f, *3 x: EDAX解析値

一般に $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の1次の結晶磁気異方性定数 K_1 は負の値を示す^[9]。その場合には、磁気異方性エネルギーは<111>方向が低くなり、その結果、磁化容易軸は<111>方向が低くなる。R=Prの場合は例外で、 K_1 は正の符号を示す^[13]。そのために、磁化異方性エネルギーは<100>方向が低くなり、磁化容易軸も<100>方向になる。また、 K_1 は温度依存性を示し、低温になるにつ

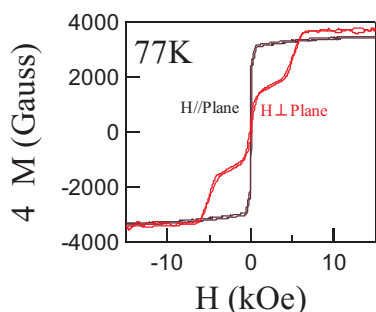


図4. Nd-LIG3の77Kにおける面直および面内方向の磁化曲線.

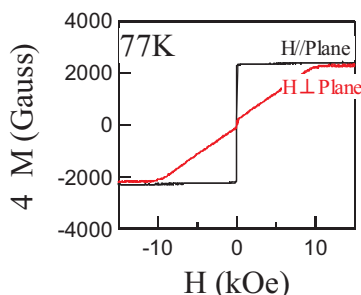


図5. Pr-LIG5の77Kにおける面直および面内方向の磁化曲線.

れて絶対値が大きくなる傾向がある。すなわち、 $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ は、それぞれ、低温になると結晶磁気異方性が低温になるにつれ強くなり $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 方向に磁気モーメントが向きやすくなる。いまの場合、Nd置換物質は低温で面直方向に磁気モーメントが向きやすくなり、成長誘導磁気異方性との競合で、面直方向が特異な磁化曲線になったことが予想できる。実際に膜表面の偏光顕微鏡観察を行うと $\text{Pr}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ は垂直磁区が見えないのに対して $\text{Nd}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ は現われる。そこで $\text{Pr}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ を用いた超電導体への侵入磁界の観測例を図6に示す。Jcが90K付近にある $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ の磁界中への侵入磁束の様子が観察できた。2kOe程度では磁束が完全に排除されるが6kOeでは磁束が侵入していることが見ることができる。

II. $\text{Bi}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ ^[14]

Pr置換磁性ガーネットは成長は成長誘導磁気異方性を利用した系として有効であることが明らかとなったが、磁界が侵入し始める初期過程を感度よく観察するには、面内方向の磁気異方性が大きいと面直方向に磁化しにくくなり、ファラデー回転におけるVerdet定数も小さくなる。そこで以下に掲げる設計指針により、磁界に対する感度を優先した組成設計を考えた。

- 1) Bi置換によるファラデー回転角の増大
- 2) Ga置換による鉄の磁気異方性の減少

ビスマス置換は可視光のファラデー効果を増大させる効果があることはよく知られており、図7の縦軸で示されるファラデー回転係数が大きいほど磁界に対する光の

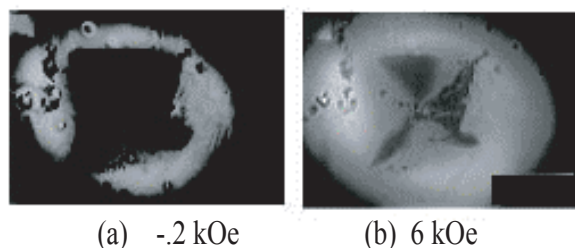


図6. Pr-LIG3を用いて $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ 単結晶表面の磁束観察例。温度5K、磁界2kOeでは磁束が超電導体内部に侵入せず、6kOeでは明るくなった部分に磁束が侵入したことを示す。

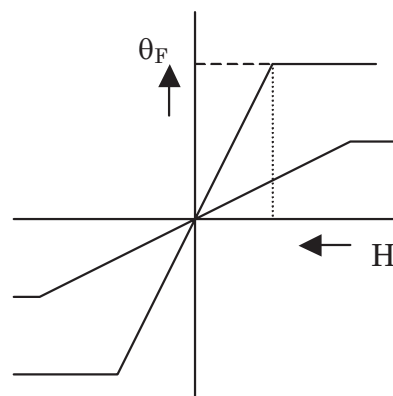


図7. 磁界感度を上げるためのMOインディケータの磁気光学特性のモデル。ファラデー回転係数を増加させ、飽和磁界を現象することで傾き（Verdet定数）が増加して、感度が上がる。

コントラストが大きくなる。またGaは鉄サイトに置換されるために鉄イオンが希釈される。磁界感度がよいMOインディケータは、弱い磁界に対しても光のコントラストが明瞭なるために、磁化されやすいことが必要となるが、その際に垂直磁区が形成されると空間分解能が悪くなる。そこで、面内磁気異方性を維持しながら、その大きさを鉄イオンの希釈で小さくすることを試みた。磁気異方性を弱くすることで、磁化が飽和するために必要な飽和磁界が小さくなり、Verdet定数が大きくなることが期待できる。

そこで、 $\text{Bi}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ の組成にてGaの置換量を調整し、面内磁気異方性が維持できる置換量まで置換し、飽和磁界の小さなMOインディケータの合成を行った。Ga置換量はR2パラメータの調整で組成設計が可能である。Bi置換量は過冷却度に依存するためにメルトの飽和温度と残留フラックスによる表面モルフォロジーの悪影響を考慮しながら $x=1$ 程度を目指して行った。表IIにはそのときのメルトの組成設計に用いた値を示す。R2が小さくなることで鉄イオンのGaイオンに対する組成量が小さくなるので置換量が増す。結果的には6.5より小さくすると成膜後のGa置換量が $y=1.2$ を超えて面内磁化膜が維持できなくなった。

また、成長誘導磁気異方性の大きさは、正20面体サイトに非磁性イオンが入るために小さいと考えられる。面

Table II. 使用メルトのRパラメーター

Melt No.	R1	R2	R3	R4	R5	R6
I	20	—	10	0.1	—	2.5
II	20	16	10	0.1	—	2.5
III	20	10	10	0.1	—	2.5
IV	20	7.5	10	0.1	—	2.5
V	20	6.5	10	0.1	—	2.5

内磁気方性には、結晶磁気異方性や応力磁気異方性の影響が現われると予想した。そこで、汎用の(111)基板以外に、磁化容易軸である<111>方向が面直方向から傾いている(100)基板を用いて、同一メルトからの成膜を行い、結晶面の違いによる磁気異方性の比較を行った。各メルトでの成膜条件を表Ⅲに示す。

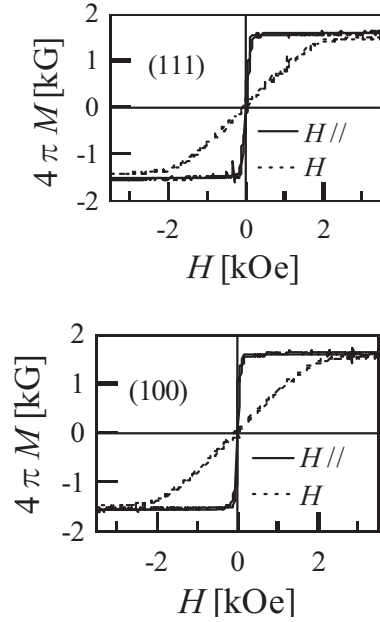
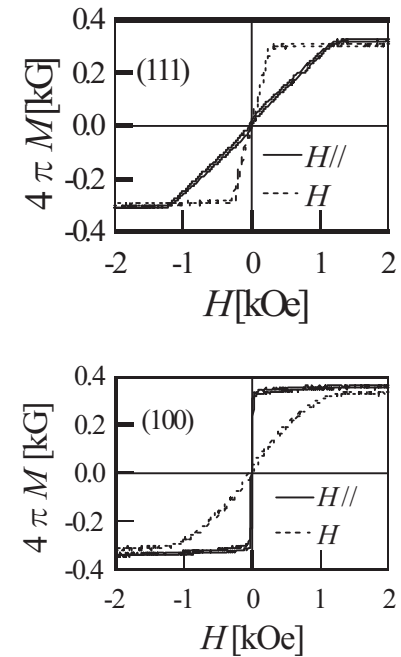
 Table III. $\text{Bi}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Gay O_{12} の成長条件

	melt No.	sub.	$T_s/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
Bi:LuIG1	I	(111)GGG	815	752	63
Bi:LuIG2		(100)GGG			
Bi:LuIG3	II	(111)GGG	831	752	79
Bi:LuIG4		(100)GGG			
Bi:LuIG5	III	(111)GGG	849	753	96
Bi:LuIG6		(100)GGG			
Bi:LuIG7	IV	(100)GGG	872	752	120
Bi:LuIG8		(111)GGG			
Bi:LuIG9	V	(111)GGG	885	749	136
Bi:LuIG10		(100)GGG			

(100)膜、(111)膜について磁気特性の違いを以下に示す。図8に示す磁気ヒステレシス曲線は、Ga置換をしない $\text{Bi}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 膜の結果である。どちらも面内方向に磁化が飽和しやすい面内磁化膜であることがわかる。これらの膜の垂直方向へ磁界をかけたときの飽和磁界は2 kOe程度である。メルトのGaとFeのモル比を変化させて、Ga置換量を増やすにつれて磁気異方性が小さくなり、飽和磁界が減少する。Gaが1.0/f.u.程度置換されたときの(100)膜、(111)膜について図9に室温での磁気ヒステレシス曲線を示す。(100)膜に関しては面内方向に磁化しやすいのに対して、(111)膜は垂直方向に磁化容易方向が変わっていることがわかる。面直方向の飽和磁界は、(100)膜では1kOe程度、(111)膜では300Oe程度でVerdet定数から見ると(111)膜が大きな値を示すが垂直磁化膜隣空間分解能が低くなる。

両者の膜の表面の偏光顕微鏡写真では、図10に示すように(100)膜では、磁区構造を示さないのに対して、(111)膜はストライプ状の垂直磁区が現われた。

このことから基板方位以外に同一条件で成膜を行った場合、鉄イオンをGaイオンで希釈して磁気異方性を小さくする場合に、(111)膜が垂直磁化膜になりやすいことが明らかとなった。これは、<111>方向ある結晶磁気異方性の影響が現われたためと考えることができる。


 図8. $\text{Bi}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (100)膜と(111)の室温における磁気ヒステレシス曲線。両者とも面内方向に磁化容易方向があることがわかる。

 図9. $\text{Bi}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ ($y=1.0$) (100)膜と(111)の磁気ヒステレシス曲線。(111)膜は垂直磁気異方性を示すのに対して(100)膜は面内磁気方性を維持している。

結晶磁気異方性エネルギー E_a は次式で表される^[14]。

$$E_a = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (2)$$

ここで α ($i=1, 2, 3$) は方向余弦、 K_1 、 K_2 はI次、II次の結晶磁気異方性定数である。 K_1 が正で二次以降の定数が無視しうるほど小さい場合、[111]方向では

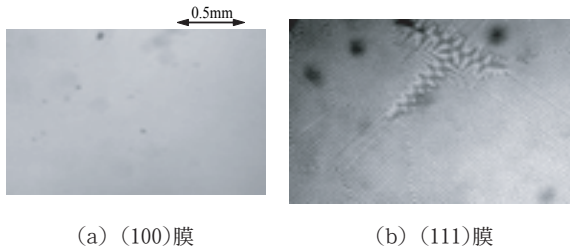


図10. (100)膜と(111)膜表面の偏光顕微鏡写真。(111)膜にストライプ状の垂直磁区が現われている。

$\alpha(i = 1, 2, 3) = 1/\sqrt{3}$ となりEaは[100]の場合よりもエネルギー的に高くなる。そのために、 $\langle 100 \rangle$ 方向に磁化容易方向が向く。逆に、 K_1 が負である場合はEaは[100]の場合よりもエネルギー的に低くなるために $\langle 111 \rangle$ 方向が磁化容易軸となる。磁性ガーネットの場合、 K_1 が負であるために^[9]、結晶磁気異方性は $\langle 111 \rangle$ 方向にある。(111)基板を用いることは、結晶磁気異方性の効果が垂直磁気異方性に寄与する。一方、Ga置換量を増加し、鉄イオンを希釈すると磁化が減少し、反磁界の効果が弱まる。膜の磁気異方性は2節の膜の設計指針で述べたように種々の磁気異方性の和であるので、Gaを置換しない系は形状磁気異方性の効果で(100)膜、(111)膜ともに面内磁気異方性を示したのに対して、Gaを1.0/f.u.ほど置換した膜では(111)膜が先に結晶磁気異方性の影響で垂直磁化膜になったと考えられる。以上により、飽和磁界を小さくするために鉄イオンを希釈することで磁界に対する感度を上げる組成設計では、成膜を(111)方向よりも(100)方向に制御することが望ましいと結論できる。

(100)基板上に成長させた $\text{Bi}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 膜のファラデーヒステレシス曲線を図11に示す。ファラデー回転係数はBiの置換量 $x=0.8$ に依存し、 1×10^4 deg/cm程度を示した。Gaゼロ置換の膜では飽和磁界が2 kOeとなるが、Ga置換量 $y=1.0$ 程度になると飽和磁界が半分程度になり、Verdet定数は、23 deg/(cm・Oe)となった。これはこれまでに我々が作製した面内磁化膜のMOインディケータのなかで最大値となった。

この膜をMOインディケータとして用いて、種々の磁束観察をした例を次に示す。図12にはマグネットブランバイト型フェライト磁石 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ 結晶表面の光学顕微鏡写真とMOインディケータを置いた偏光顕微鏡写真を示す。表面に現われた迷図パターンは磁区構造がわかる。また、図13には、クレジットカードの磁気バーコードをMOインディケータを用いて画像化した例を示す。このように磁気情報の読み取りにも応用でき、磁気ヘッドへの応用の試みもなされている。

この膜を用いて、超電導薄膜の材料評価を行った例を図14に示す。用いた試料はLPE法によって作製した高温超電導体YBCOの薄膜である。LPE法により作製した薄膜は酸素欠陥があるために酸素中でのアニール処理が

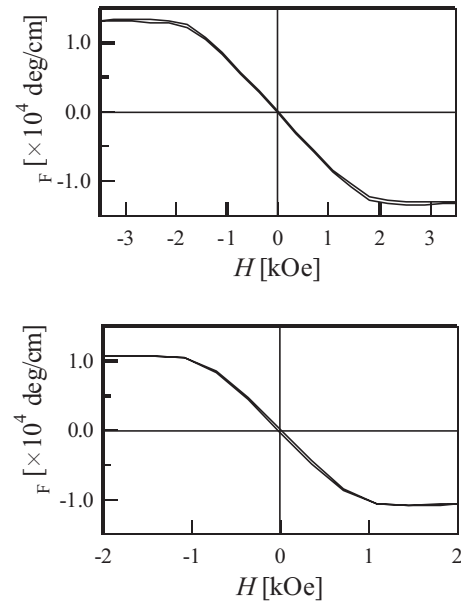


図11. $\text{Bi}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ (100)膜におけるGa置換しない膜(a)と $x=1.0$ 置換した膜(b)のファラデーヒステレシス曲線

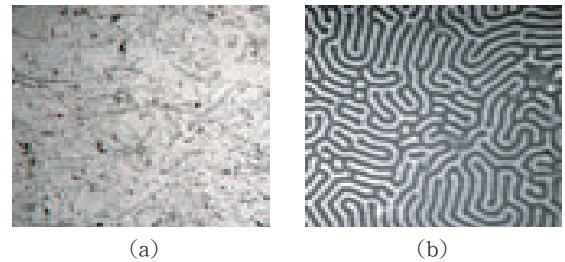


図12. 永久磁石材料 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ の表面写真(a)とその磁区模様(b)の観察

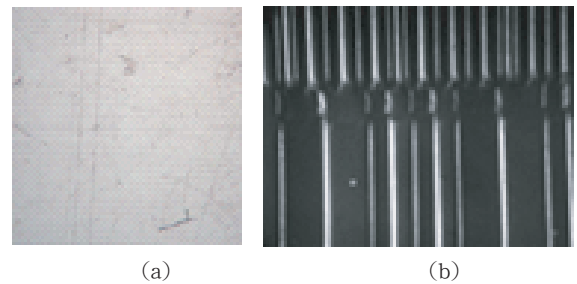


図13. クレジットカードの表面写真(a)の磁気バーコード模様(b)の観察

超電導性には必要である。5Kの極低温で磁界をかけると3 mm角程度の試料の輪郭が現われる。マイスナー効果で磁束を排除するために試料直上のMOインディケータの部分はファラデー回転を起こさないため暗くなるが磁界を印加するにしたがい、画面右側からデンドライト状に明るくなる。これは超電導薄膜試料に磁束が侵入し始めている様子を表している。1750 Oeまでかけると片側半分にはほぼ磁束が侵入している様子がわかる。こののちに5000 Oeの磁界を印加したあとにゼロ磁界に戻す

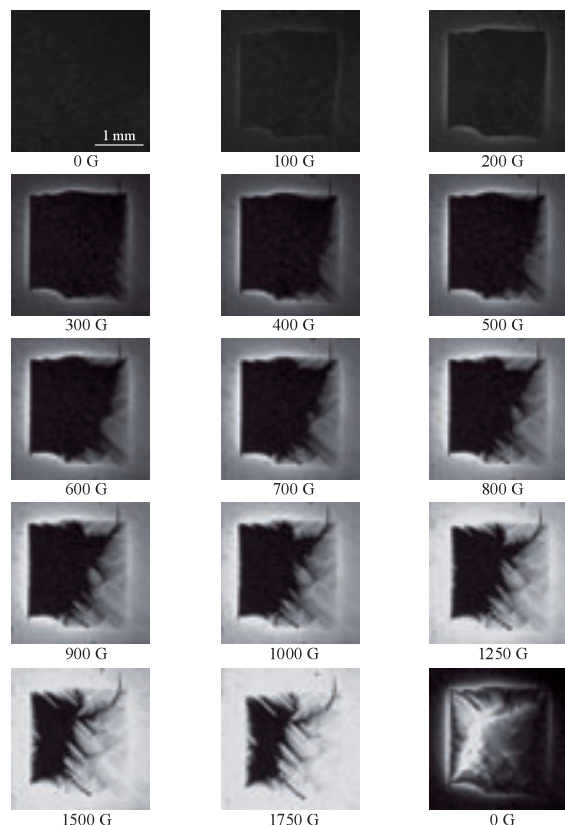


図14. LPE法で作製したYBCO薄膜の温度5Kでの侵入磁束の観測例。磁界を印加するにつれて磁束が右側から侵入し、5kOe印加後にゼロ磁界に戻ると左側部分に磁束がトラップされていることがわかる。

と、左側が明るくなった。これは、高磁界のもとで侵入した磁束がトラップされたことを示している。この磁束侵入の振る舞いから、作製された超電導薄膜の片側が十分に酸素アニールされず、超電導特性が悪いことが判断できる。すなわち、印加磁界増加とともに先に磁束が侵入し、また高磁界印加後に、磁束がトラップされていない片側の部分が超電導特性が悪いことがわかる。以上のように作製したMOインディケーターを用いて、デンドライト状の細部まで明瞭に磁束侵入を観察でき、超電導材料評価に有効な評価法であることが示された。

最後に応力磁気異方性について、母体である $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の磁歪定数が $\lambda_{111} = -2.4 \times 10^{-6}$ と負の値を示すことから^[10]、薄膜の格子定数が基板よりも大きいときは1軸磁気異方性定数 K_1 は負となり逆に基板の格子定数が膜よりも大きいとき K_1 は正となる。すなわち、膜の格子定数が大きいときが面内方向に磁気異方性を向かせるために有効であるが、格子ミスマッチが小さいほう

が膜の結晶性はよいことから、ミスマッチをゼロにして磁歪の影響をなくすか、わずかに膜の格子定数が大きくなるように設計することが望ましい。

4. まとめ

LPE法によりMOインディケーターとしての磁性ガーネット薄膜を作製し、成長誘導磁気異方性、結晶磁気異方性、応力磁気異方性、形状磁気異方性の効果を総合的に制御して、高ファラデー回転を示し、かつ面内に磁気異方性を示す成膜条件を明らかにした。作製した膜を用いた磁束観察において、磁気情報の視覚化や超電導材料などの材料評価に有効であることを示した。

謝辞 本研究をすすめるにあたって磁化測定の一部を自然科学研究機構分子科学研究所ナノスケールセンターの酒井雅弘様他の協力を得て行いました。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] R. Pauthenet et P. Blum: Compt. Rend. **239** (1954) 33, F. Bertaut et F. Forrat: C. R. Acad. Sci. **242** (1956) 382
- [2] M. A. Geler and S. Gilleo: Acta Cryst. **10** (1957) 239
- [3] 泡磁区材料調査専門委員会編, 「バブル技術ハンドブック」電気学会
- [4] A.A. Polyanskii et.al., Sov. Tech. Phys. Lett. **15** (1989) 872-873
- [5] E. Yamazaki, et.al., Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 6637
- [6] Y. Yokoyama et.al. Jpn. J. Appl. Phys. Pt2 **30** (1991) L714-L717
- [7] E. M. Gyorgy, et. al., J. Appl. Phys. **44** (1973) 438
- [8] P. Hansen, et. al., J. Appl. Phys. **60** (1986) 721
- [9] R. F. Pearson, J. Appl. Phys., **33** (1962) 1236S
- [10] S. Iida, J. Phys. Soc. Japan **22**, 1201 (1967)
- [11] S. L. Blank, et. al. J. Cryst. Growth **17** (1972) 302
- [12] N. Adachi, et. al. Advances in Superconductivity XI, Proc. of ISS98 (1999) 275
- [13] S. E. G. Slusky, et. al., Phys. Rev. B **34** (1986) 7918
- [14] N. Adachi, et. al. J. Magn. Magn. Mat. **272-276** (2004) 2255

LiMn₂O₄の電子密度分布におよぼすフーリエ級数打ち切り誤差の影響 —分子動力学シミュレーションと軌道放射光回折データを用いた検討—

立石賢司・Douglas du Boulay・石沢伸夫

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

The effect of Fourier series truncation errors on the electron density distribution of LiMn₂O₄ — Examination using the molecular dynamics simulation and the synchrotron X-ray data —

Kenji Tateishi, Douglas du Boulay and Nobuo Ishizawa

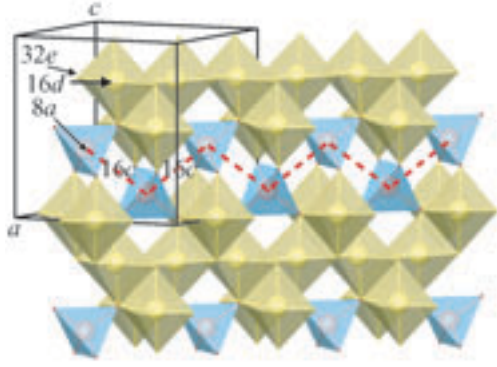
Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071, Japan

The effect of Fourier series truncation errors on the electron density distribution (EDD) of LiMn₂O₄ has been examined using the single-crystal synchrotron X-ray diffraction data and the molecular dynamics (MD) simulation. The MD crystal structure factors obtained from each MD snapshot taken at 2 fs intervals in real space were time-averaged and then reversely Fourier transformed to calculate EDD in a similar way to the X-ray data. The EDD thus obtained in the range $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ was scarcely affected by the series truncation errors, indicating unambiguously that a small portion of Li does exist close to interstitial positions near the 16c site of the space group $Fd\bar{3}m$. The residual EDD assuming a partial structure with eliminating Li atoms also reproduced a mostly correct picture about the distribution of interstitial Li atoms, even though the value of $\sin\theta/\lambda$ of the MD data was reduced to $0.80 \text{ \AA}^{-1}$. The interpretation of EDD obtained from the single-crystal synchrotron X-ray diffraction data was thus verified and reinforced from the MD simulation, not only by looking at the real space distribution of atoms in the snapshots but also by a close examination of their Fourier transform. [Received February 3, Accepted February 17, 2005]

1. 序 論

近年では、放射光を用いることによってX線回折データの測定精度が向上し、結晶構造の詳細まで検討することが可能となってきた。しかし、X線回折法を用いて実測される電子密度分布は原理的に時間および空間平均されたものであり、また消衰効果・吸収効果・計数誤差などの実験誤差を多少なりとも含んでいる。更に、測定できる反射数にも様々な制限があるのでフーリエ級数の打ち切り誤差の問題が生じる。従って、得られた電子密度の解釈には曖昧さや多義性が残る。本研究では、これらの問題をできるだけ小さくし、より正しい理解に近づくためのひとつの方法として、X線回折法と分子動力学(MD: Molecular Dynamics)法を併用したアプローチを用い、電子密度分布に及ぼす級数打ち切りの影響に

ついて考察した。研究対象とした物質はリチウムイオン二次電池の正極材料としての利用が期待されているスピネル型リチウムマンガ氧化物LiMn₂O₄である。結晶構造は稜共有によりつながるMnO₆八面体と、これと頂点共有によりつながるLiO₄四面体から構成される。空間群は $Fd\bar{3}m$ ($a \approx 8.25 \text{ \AA}$)でLi, Mn, O原子はそれぞれ8a, 16d, 32e席を占有している^{1)~4)}。またスピネル構造中にはLiO₄四面体と面共有によりつながるO原子に八面体的に取り囲まれた空席(16c席)が存在し、既往の報告からは一部のLiが16c八面体内に存在すると考えられている^{5)~7)}。LiMn₂O₄の結晶構造をFig. 1に示す。Liが結晶内を拡散するときには、LiO₄四面体と16c八面体によって三次元につながる空間を移動すると考えられている。

Fig. 1. Structure of LiMn₂O₄ and Li diffusion pathway.

2. 実験

2.1. 単結晶X線回折実験

放射光X線回折データの測定はつくば市にある高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設ビームライン14Aの水平型四軸回折計⁸⁾を用いて行った。X線検出器にはAPD (Avalanche Photodiode Detector)⁹⁾を用い、温度は窒素ガス吹き付け装置 (Oxford社製)により320Kに制御した。波長の校正はSi標準試料の格子定数と文献値の比較により行い、 $\lambda = 0.75059 \text{ \AA}$ とした。格子定数は $53^\circ < 2\theta < 66^\circ$ の25個の反射を用いて $a = 8.25130(10) \text{ \AA}$ と決定した。回折データは $1^\circ < 2\theta < 130^\circ$ ($\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$)の全空間に含まれる8316反射 (独立な反射の数は256個)を測定し、 $F > 3\sigma(F)$ の208個の独立な反射に対して等価反射の一致具合を表す R_{int} は2.5%であった。

2.2. MD計算

MD計算プログラムはKawamuraらによって開発されたMXDORTO¹⁰⁾を使用した。MD単位胞の大きさはおよそ $33 \times 33 \times 33 \text{ \AA}^3$ で、これはLiMn₂O₄の格子の $4 \times 4 \times 4$ に相当する。このMD単位胞中にはO原子が2048個、Mn原子が1024個、Li原子が512個含まれる。Mn席には3価と4価のMnが同等の確率で存在するが、これについては擬似乱数を用いて配置した。ポテンシャル関数やパラメータなどMD計算の詳細については既往の論文と同様である^{7), 11)}。

2.3. 電子密度分布と結晶構造因子の計算

電子密度分布 ρ は結晶構造因子 F の逆フーリエ変換として計算されるが、結晶が十分大きい場合は F は h, k, l が整数のところだけ値をもつので、積分は不連続な項の和として

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\} \quad (1)$$

と書くことができる。これをフーリエ級数と呼び、この和をとって電子密度分布 ρ を求める方法はフーリエ合成法と呼ばれる。実験的に得られる値は $|F_o(hkl)|$ であるので、電子密度分布の実測は位相項 φ を用いて

$$\rho_o(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_o(hkl)| \exp(i\varphi_o) \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\} \quad (2)$$

と表される。構造モデルから結晶構造因子は式(3)により計算される。

$$F_c(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n T_n \exp\{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\} \quad (3)$$

ここで、 N は単位胞内の原子の総数、 f_n は原子 n の原子散乱因子で $\sin\theta/\lambda$ の関数として与えられる¹²⁾。 T_n は原子 n の原子変位パラメータで、 x_n, y_n, z_n は、構造モデルで仮定した単位胞内の分率座標である。式(2)の φ_o は知ることができないので、 $\varphi_o = \varphi_c$ と仮定すれば、実測とモデルとの残差電子密度分布は

$$\begin{aligned} \Delta\rho(x, y, z) &= \rho_o(x, y, z) - \rho_c(x, y, z) \\ &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{ |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \} \exp(i\varphi_c) \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\} \end{aligned} \quad (4)$$

である。これは差フーリエ合成法と呼ばれる。差フーリエ合成法は構造モデルの不完全性を知る上で都合が良い。もし不完全性がある場合には、残差電子密度 $\Delta\rho$ に何らかの兆候が観測され、それから、1) 構造モデルで原子を見落としたこと、2) 間違った位置に原子を置いたこと、3) 原子変位パラメータが間違っていること、などの可能性を知ることができる¹³⁾。

MD計算から得られる時刻 t のスナップショットの座標から結晶構造因子は式(5)で計算することができる。

$$F_{md}(t, hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \exp\{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\} \quad (5)$$

ここで、 t は時刻、 N はMD単位胞に含まれる原子の数 (3584個)、 f_n は原子 n の原子散乱因子、 x_n, y_n, z_n は分率座標である。1ステップでの $F_{md}(t, hkl)$ を、 $100\text{ps} < t < 120\text{ps}$ の10000ステップについて平均し、 $4a \times 4a \times 4a$ ($a \approx 8.25 \text{ \AA}$)のMD単位胞を $a \times a \times a$ の結晶学的単位胞に変換して $F_{md}(hkl)$ とした。MD単位胞中のMn席には3価と4価のMnを擬似乱数により分布させた。用いた擬似乱数による依存性を少なくするために、5種類の擬似乱数を用いたMD単位胞を作成し、解析には各MD計算から得られた $F_{md}(hkl)$ の平均値を使用した。構造解析および $F_{md}(hkl)$ の計算にはXtal3.7プログラム¹⁴⁾を使用した。

3. 結果及び考察

3.1. MD計算

Fig. 2 の実線はMD計算から得られた動径方向に沿ったLi座標の頻度分布である。原点は8a席とした。Liの頻度分布は8a席と、そこからおよそ1.5 Å変位したところの合計2つの位置にピークをもっている。8a席から四面体の面（ボトルネック）までの距離は0.64 Åなので、およそ90%のLiは四面体内に、残りの10%が16c八面体内に分布していることがわかる。結晶の周期性を考慮すると、近接する8a席（3.56 Å）にも同様の分布が存在するので結晶中における8a-16c-8aに沿ったLiの頻度分布はFig. 2の破線で示した形となる。

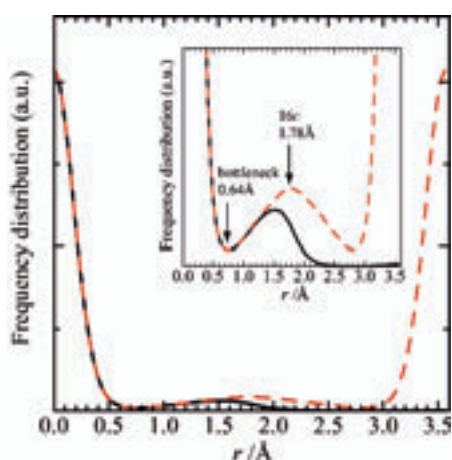


Fig. 2. Frequency distribution of Li atoms obtained from the MD simulations (solid-line) and that being taken into account the periodicity of crystal (dashed-line). The enlarged ordinate is used in the inset.

Liのような軽原子が16c席近傍に少数だけ統計的に分布するような場合の情報を、フーリエ合成法によってどの程度知ることができるであろうか。電子密度 ρ_o は式(2)で得られるが、この和は h , k , l の値を無限までとることを前提としている。実際の計算ではどこかで打ち切る必要があり、そのために電子密度に関する情報が多少なりとも損なわれるはずである。この様子について調べた。

$\sin\theta/\lambda < 1.00$, 1.21 および 3.33 Å^{-1} の範囲に含まれる $F_{md}(hkl)$ （独立な反射の数はそれぞれ141個, 236個, 4052個）から得られた8a-16c席に沿った電子密度分布の実測値 ρ_o をFig. 3に、電子密度分布の計算値 ρ_c をFig. 4に、残差電子密度 $\Delta\rho(=\rho_o-\rho_c)$ をFig. 5に示す。いずれも、理想的スピネルモデル（ LiMn_2O_4 モデルと呼ぶ）を用いて精密化された、原子位置や熱振動振幅などに関する構造パラメータを位相値の計算に用いている。

この構造モデルではすべてのLiが8a席に存在すると仮定しているため、Liの存在しない16c席付近での ρ_c はほぼゼロになるはずである（近傍原子の電子分布の広が

りから必ずしも完全にゼロにはならないこともありうる）。実際、 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ Å}^{-1}$ のデータを用いて計算された ρ_c の分布（Fig. 4, 実線）は16c近傍でほぼ平坦であり、打ち切り誤差の影響を免れている。しかし同じ位相を用いて計算された ρ_o の分布（Fig. 3, 実線）には16c席から $\pm 0.28 \text{ Å}$ の位置に電子密度の極大が観測される。これは残差電子 $\Delta\rho$ の分布（Fig. 5, 実線）をみるより明瞭である。この分布は、MD計算から実空間で直接的に求められたLiの頻度分布（Fig. 2）とよく対応し、真の構造は理想的 LiMn_2O_4 モデルからやや異なり、Liの統計的分布をもつことを示している。

一方、 $\sin\theta/\lambda < 1.00 \text{ Å}^{-1}$ および $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ Å}^{-1}$ のデータから得られる ρ_c の分布（Fig. 4, 破線および点線）は、16c席近傍で波を打っており、フーリエ級数の打ち切り誤差の影響を受けている。 ρ_o （Fig. 3, 破線および点線）も波を打っているが、この波は、打ち切り誤差と、構造モデルの問題の両方の影響を受けている。しかし式(4)の差フーリエ合成法で得られる $\Delta\rho$ は、仮定した構造モデルが真に正しければ、打ち切り部分はキャンセルされて級数打ち切りによる影響はあまり現れない。たとえ仮定した構造モデルがわずかに違っていても、 $\Delta\rho$ の分布は ρ_o のそれに比べて級数打ち切りの問題から相当程度免れる。実際、 $\sin\theta/\lambda < 1.00 \text{ Å}^{-1}$ および $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ Å}^{-1}$ のデータをもちいた $\Delta\rho$ の分布（Fig. 5, 破線および点線）には16c席から $\pm 0.28 \text{ Å}$ の位置に極大が観測されている。もちろん、これらのピークは、 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ Å}^{-1}$ のデータ（Fig. 5, 実線）から得られるピークほどには鋭くない。これは $\sin\theta/\lambda$ の範囲をどこまで広くとるかによって決定される分解能の問題であって、少ない反射から得られたピークがぼやけるのはやむをえない。

以上の考察では、構造モデルとして理想的スピネルモデル（ LiMn_2O_4 モデル）を用いている。このモデルはLiのすべてを8a席に置くという、いわば間違えた部分構造を内包するモデルである。差フーリエ合成法をつかって構造解析を進めるには、問題のある部分構造を省き、残りの真（と思われる）の構造モデルのみをつかって位相を決め、残る部分構造を順次解明していくのが一般的である。このやり方に従って次に検討しよう。

出発となる構造モデルはLiを構造モデルに含めないモデル（ Mn_2O_4 モデルと呼ぶ）である。この Mn_2O_4 モデルから計算される ρ_c の分布にはLiによるピークが現れない。 ρ_o にはLiの情報が含まれているから、 $\Delta\rho$ の分布には、Liが存在する位置に正の残差電子が観測されるはずである。 $\sin\theta/\lambda < 0.80$, 1.00 , 1.21 Å^{-1} の3つの範囲のデータを用いて求めた $\Delta\rho$ をFig. 6に示す。 $\Delta\rho$ の分布はいずれのデータでもほぼ一致し、 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ Å}^{-1}$ のデータを用いて得られた ρ_o の分布（Fig. 3, 実線）と基本的に類似している。このことから、出発モデルに紛れのない部分構造のみを用い、差フーリエ合成法によって残る部分を確定していくという方法は大変実際的であることがわかる。

$\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ という範囲に含まれるすべての回折データを実験的にもれなく正確に収集するのは大変なことである。この範囲を測定するには、波長を0.3 Åまで短くして、なおかつ 2θ が 180° ぎりぎりまで測定しなければならない。放射光実験で用いた波長0.75 ÅのX線では、限界球をはるかに超えていて理論的に無理である。差フーリエ合成法を用いて、 $\sin\theta/\lambda < 0.80 \text{ \AA}^{-1}$ という比較的低角の反射データのみを含む回折データからでもLiの統計的分布に関して $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ の結果と類似の結論を出せるということは、この意味ですばらしいことである。もちろん、低角のデータだけでいつも十分というわけではなく、次の2点についてコメントしておくことは重要であろう。

1) LiMn₂O₄の単位胞中に含まれるLiの数はMnやO原子に較べて少なく、かつLi原子は電子を3個しかもたない。したがってMn₂O₄構造モデルは結晶構造因子の位相の大半を決定しており、Liを含めなくてもその位相はかなりの程度正しかった。どのような結晶でも、任意の部分構造から残りの部分が正しく求められるという保証はない。

2) 本計算では、MDデータから $\Delta\rho$ を求めている。すなわち、式(4)のフーリエ係数である $\{|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|\}$ のなかの、 $|F_o(hkl)|$ の値として、MD原子配置からシミュレーションで求められた「観測値」を使っている。この「観測値」には、実際の回折実験では大きな問題となる「測定誤差」あるいは「実験誤差」と呼ばれる類の誤差が含まれていない。

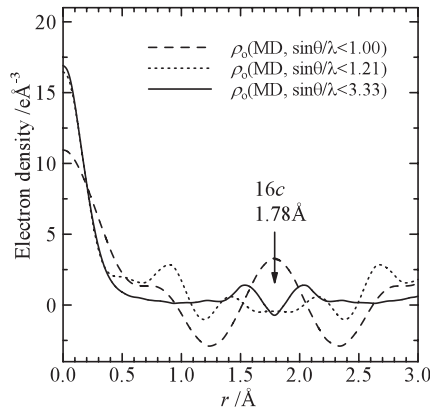


Fig. 3. Observed electron density distribution ρ_o along the 8a-16c tie-line obtained from the MD data within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), 1.21 (dotted line) and $3.33 \text{ \AA}^{-1}$ (solid line). Phases φ_c were calculated from the LiMn₂O₄ model structure.

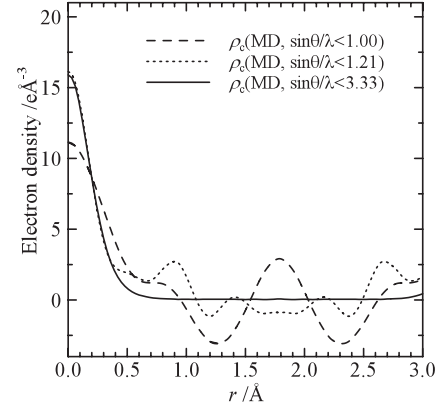


Fig. 4. Calculated electron density distribution ρ_c along the 8a-16c tie-line obtained from the MD data within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), 1.21 (dotted line) and $3.33 \text{ \AA}^{-1}$ (solid line). Phases φ_c were calculated from the LiMn₂O₄ model structure.

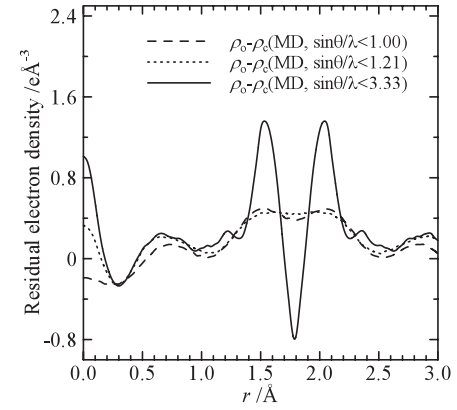


Fig. 5. Residual electron density distribution $\Delta\rho$ along the 8a-16c tie-line obtained from the MD data within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), 1.21 (dotted line) and $3.33 \text{ \AA}^{-1}$ (solid line). Phases φ_c were calculated from the LiMn₂O₄ model structure.

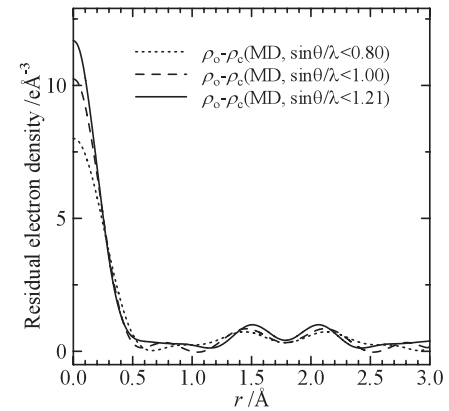


Fig. 6. Residual electron density distribution $\Delta\rho$ along the 8a-16c tie-line obtained from the MD data within the ranges $\sin\theta/\lambda < 0.80$ (dotted line), 1.00 (dashed line) and $1.21 \text{ \AA}^{-1}$ (solid line). Phases φ_c were calculated from the Mn₂O₄ model structure eliminating Li atoms.

3. 2. 放射光X線回折

MD計算と同様な操作を放射光X線回折データを用いて行った。Fig. 7からFig. 10にはそれぞれLiMn₂O₄モデルから得られた $8a-16c$ に沿った ρ_o , ρ_c , $\Delta\rho$, Mn₂O₄モデルから得られた $\Delta\rho$ を示した。 ρ_o および ρ_c の形状はMD計算の結果と類似しているが、Fig. 9の $\Delta\rho$ の形状からはLiの分布を示唆するピークは観測されなかった。一方、Fig. 10の $\Delta\rho$ の形状はMD計算の結果とよく一致している。Fig. 9とFig. 10の結果が矛盾している原因については現在検討中であるが、NMRにより報告されているLiの分布⁵⁾やMD計算の結果を考慮すると、実際のLiMn₂O₄においてもMD計算と同様な分布をしているであろうと考えている。放射光データの解析結果の詳細は膨大なので、別な論文に投稿予定である。

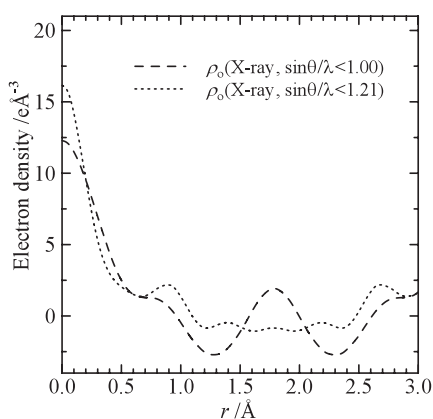


Fig. 7. Observed electron density distribution ρ_o along the $8a-16c$ tie-line obtained from the synchrotron X-ray diffraction within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), $1.21 \text{ \AA}^{-1}$ (dotted line). Phases φ_c were calculated from the LiMn₂O₄ model structure.

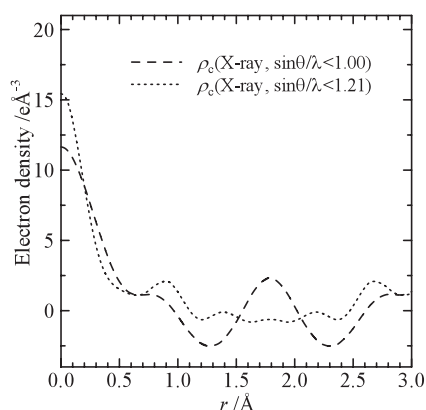


Fig. 8. Calculated electron density distribution ρ_c along the $8a-16c$ tie-line obtained from the synchrotron X-ray diffraction within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), $1.21 \text{ \AA}^{-1}$ (dotted line). Phases φ_c were calculated from the LiMn₂O₄ model structure.

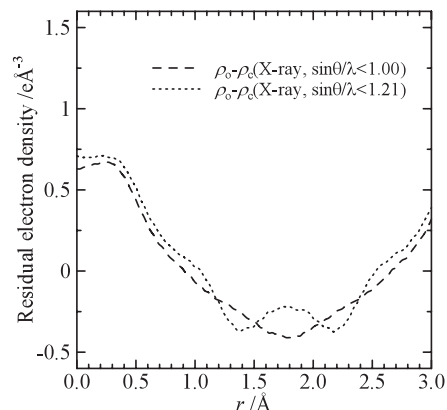


Fig. 9. Residual electron density distribution $\Delta\rho$ along the $8a-16c$ tie-line obtained from the synchrotron X-ray diffraction within the ranges $\sin\theta/\lambda < 1.00$ (dashed line), $1.21 \text{ \AA}^{-1}$ (dotted line). Phases φ_c were calculated from the LiMn₂O₄ model structure.

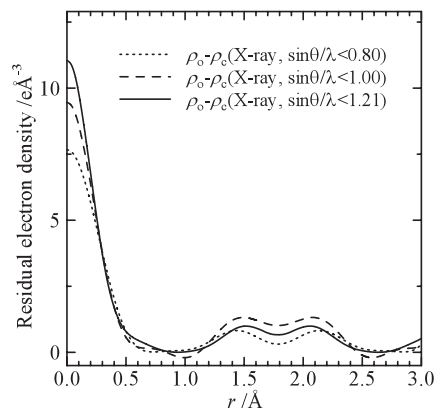


Fig. 10. Residual electron density distribution $\Delta\rho$ along the $8a-16c$ tie-line obtained from the synchrotron X-ray diffraction within the ranges $\sin\theta/\lambda < 0.80$ (dotted line), 1.00 (dashed line), $1.21 \text{ \AA}^{-1}$ (solid line). Phases φ_c were calculated from the Mn₂O₄ model structure eliminating Li atoms.

3. 3. MDとX線回折を併用する有用性

Liを構造モデルに含めずに差フーリエ合成を行うと、Liの分布に起因する残差の他にも多くの残差が観測される。Fig. 11およびFig. 12はそれぞれLiMn₂O₄モデルとMn₂O₄モデルから得られた $(\bar{1}10)$ 面の $\Delta\rho$ マップである (MD, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$)。Fig. 13はLiMn₂O₄モデルから計算される φ_c を使って得られる ρ_o 、Fig. 14はMn₂O₄モデルから計算される φ_c を使って得られる ρ_o マップ (MD, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$) である。 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲のデータを用いているのでフーリエ級数打ち切り誤差は極めて小さい。Fig. 11, 12, 13, 14から空孔四面体席 (Vt) に関して次のことがわかる。

- 1) LiMn₂O₄モデルの $\Delta\rho$ マップ (Fig. 11, MD, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) の空孔四面体席位置には電子はほとんど存在しない。

- 2) 同様に、LiMn₂O₄モデルの ρ_o マップ (Fig. 13, MD, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$) の空孔四面体席位置には電子はほとんど存在しない。
- 3) しかしMn₂O₄モデルの ρ_o マップ (Fig. 14, MD, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$) では φ_c の不確実性によって正負の電子密度が ρ_o マップの空孔四面体席位置に観測される。
- 4) 類似の特徴が同じMn₂O₄モデルの $\Delta\rho$ マップ (Fig. 12, MD, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) にも現れている。

MD計算の結果を実空間で直接調べると空孔四面体席にLiは存在しない。すなわち、3)および4)で述べた空孔四面体席のピークは真の構造とは無関係の偽のピークである。1)と2)から、このような偽のピークが現れた理由は級数打ち切りによるものではないことがわかる。この問題の解決は位相を決定しているモデルの正確さの度合い、すなわち φ_c の確度に求めざるを得ない。LiMn₂O₄モデルには一部(約10%)のLi位置に問題を内在したモデルであるとはいえ、Mn₂O₄モデルではすべてのLiを無視して位相を決定しているのに較べると、モデルとしての正確さはより高いのであろう。なお、Liの統計的分布に関してはMn₂O₄モデルのほうが低角のデータのみで正しい情報を抽出できたことは既に述べた。このあたりが差フーリエ法の微妙なところで、真の構造をとらえるには結晶構造に関する深い知識と解析経験が必要になる所以かもしれない。

フーリエ合成の級数打ち切り問題と構造の乱れに関する上記の議論は、1) 全ての原子の座標が既知である、2) $F_{md}(hkl)$ の値をフーリエ級数打ち切り誤差を無視できる範囲まで拡大して使用できるという、MD計算の恩恵にあずかって進めることができた。もし、X線の結果のみしか利用できない場合はどのようなことになるだろうか？

Fig. 15は放射光X線回折から得られたMn₂O₄モデルの $\Delta\rho$ マップ (Mn₂O₄モデル, 放射光X線, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) である。空孔四面体席には正負の残差電子が観測される。Fig. 16はLiMn₂O₄モデルの $\Delta\rho$ マップ (LiMn₂O₄モデル, 放射光X線, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) である。空孔四面体席には正負の残差電子がほとんど観測されず、フーリエ法で得られたMDのデータと同様な傾向を示していた。興味深いことは、Fig. 16 (LiMn₂O₄モデル, 放射光X線, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) においてLiに起因する16c八面体空席の過剰電子も見えないことである。これはMDで得られた結果 (Fig. 11, LiMn₂O₄モデル, MD, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$) と異なっていた。おそらく放射光をもちいてビームライン14Aで測定された回折強度が、何らかの系統的な実験誤差をわずかに含むことに起因していると解釈せざるを得ない。

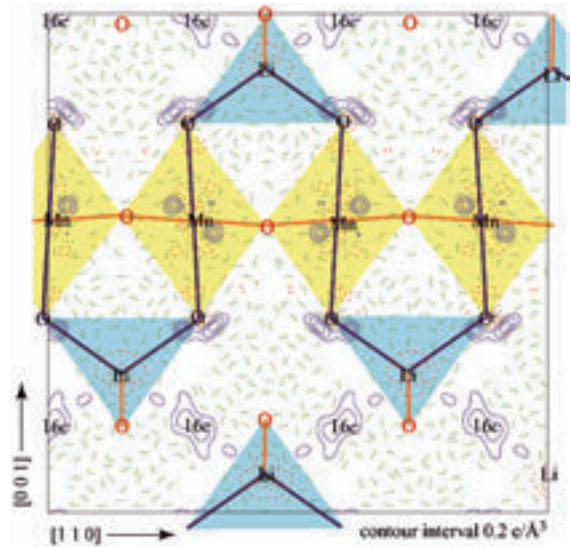


Fig. 11. Difference Fourier map ($\Delta\rho$ map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with $0.2 \text{ e/\AA}^3$ contour intervals, calculated from the LiMn₂O₄ model structure (MD data, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$). Solid and dashed lines denote positive and negative levels, respectively. The atoms and bonds on the plane are marked in black and those close to but not exactly on the plane in gray. Projections of MnO₆ octahedra and LiO₄ tetrahedra are shown in pale colors.

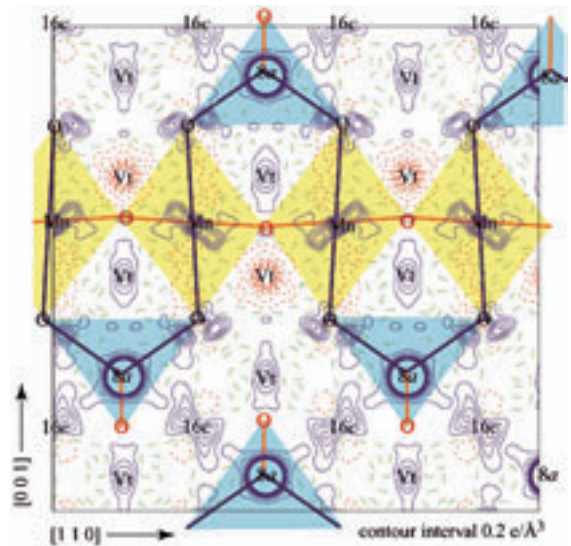


Fig. 12. Difference Fourier map ($\Delta\rho$ map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with $0.2 \text{ e/\AA}^3$ contour intervals, calculated from the Mn₂O₄ model structure (MD data, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$).

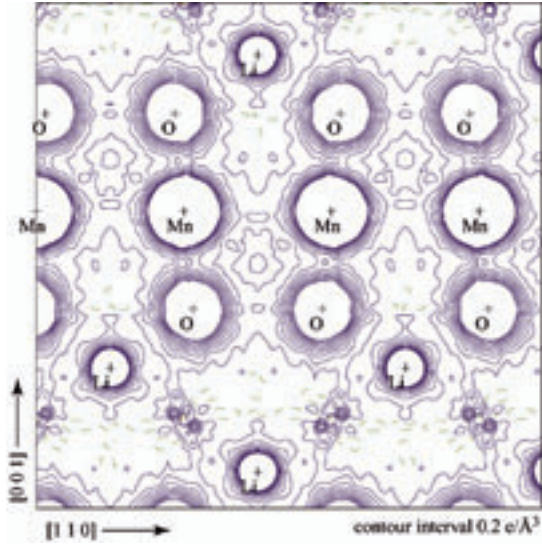


Fig. 13. Fourier map (ρ_0 map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with $0.2 \text{ e/\AA}^3$ contour intervals, calculated from the LiMn_2O_4 model structure (MD data, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$).

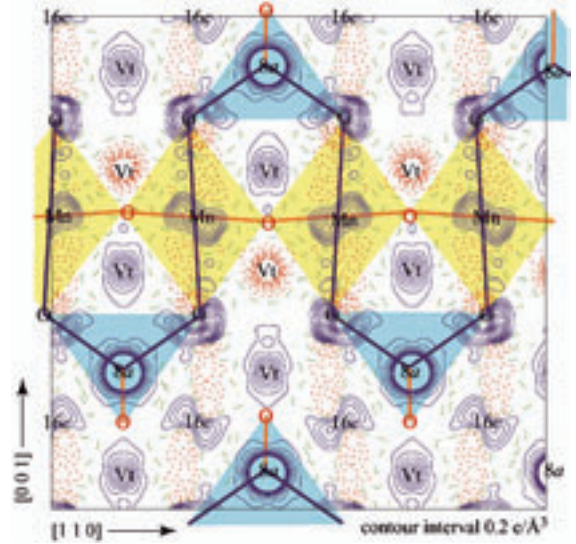


Fig. 15. Difference Fourier map ($\Delta\rho$ map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with $0.2 \text{ e/\AA}^3$ contour intervals, calculated from the Mn_2O_4 model structure (synchrotron X-ray diffraction, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$).

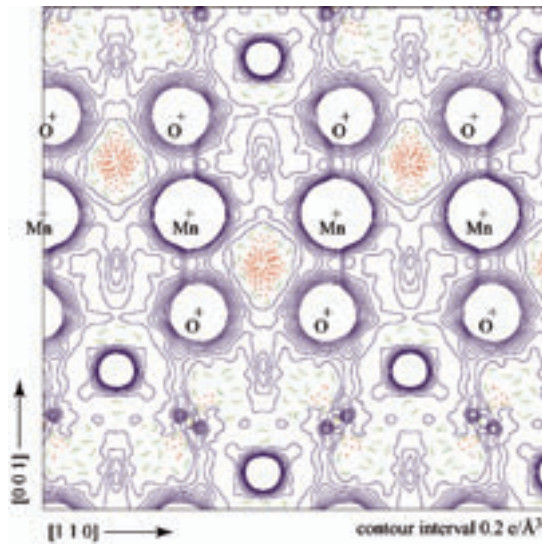


Fig. 14. Fourier map (ρ_0 map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with $0.2 \text{ e/\AA}^3$ contour intervals, calculated from the Mn_2O_4 model structure eliminating Li atoms (MD data, $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$).

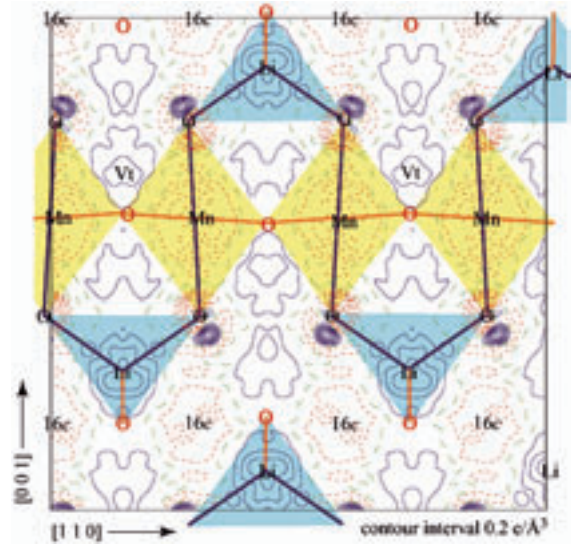


Fig. 16. Difference Fourier map ($\Delta\rho$ map) of a $10 \times 10 \text{ \AA}^2$ section parallel to (110) with $0.2 \text{ e/\AA}^3$ contour intervals, calculated from the LiMn_2O_4 model structure (synchrotron X-ray diffraction, $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$).

4. 総 括

MD計算から得られる時間毎の座標データから結晶構造因子 $F_{md}(hkl)$ を計算した。動径方向に沿ったLiの座標分布を求め、およそ10%のLiが $8a$ 席から $1.5 \text{ \AA}$ の位置に統計的に分布していることが明らかにし、このLiの分布をフーリエ合成法によってどの程度知ることができるかということについて検討した。 $16c$ 席近傍の電子密度分布は $\sin\theta/\lambda$ に依存し、 $\sin\theta/\lambda < 1.21 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲の回折

データを用いるとフーリエ級数打ち切り誤差が大きく、正確な電子密度分布を得ることはできなかった。 $\sin\theta/\lambda < 3.33 \text{ \AA}^{-1}$ ではほぼ正確な電子密度分布を得ることができた。Liを構造モデルに含めないで差フーリエ合成を行うと、 $\sin\theta/\lambda < 0.80 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でも $8a-16c$ 席に沿ったLiの分布を正しく示していた。また、この残差電子密度の $\sin\theta/\lambda$ 依存性は小さいことがわかった。構造モデルに依存して変化する φ_c の違いがフーリエ合成に与える影響について考察し、Liを構造モデルに含

めないことで空孔四面体席周辺の電子密度が影響を受けること、一方で16c席周辺に与える影響は小さいことがわかった。

放射光X線回折から得られた電子密度および残差電子密度分布はMD計算の結果とほぼ一致しており、実際のLiMn₂O₄結晶内においてもMD計算と同様なLiの分布をしていると推測される。

MD法だけでは、使用したポテンシャル関数およびパラメータが現実の系をよく再現しているかという問題が常に残り、X線回折法では実験誤差、フーリエ級数打ち切り誤差、構造モデルの不完全性、化学結合などに起因した電子密度の変形などの問題が残る。2つの手法を組み合わせることで、双方の利点と欠点を吟味することができる。このことは絶対的に信用できるデータを得ることが難しい実験科学的アプローチにとって重要な意味をもつ。LiMn₂O₄だけでなく、構造の乱れをもつような無機化合物の構造物性を調べる上で同様なアプローチが極めて有用であると考えられる。

本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・平成16年度大学研究活性化経費〔基礎研究〕“イオン導電体酸化物の構造物性”。
- ・文部省科学研究費補助金・特定領域研究 (B) 領域番号740 “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2002G042, 2004G037および2004G048。

参考文献

- 1) C. Fong, B. J. Kennedy, and M. M. Elecombe, *Zeitschrift für Kristallographie* **209** (1994) 941.
- 2) J. Rodríguez-Carvajal, G. Rouse, C. Masquelier, and M. Hervieu, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4660.
- 3) J. Akimoto, Y. Takahashi, Y. Gotoh, and S. Mizuta, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3246.
- 4) J. Akimoto, Y. Takahashi, Y. Gotoh, and S. Mizuta, *J. Cryst. Growth* **229** (2001) 405.
- 5) V. W. J. Verhoeven, I. M. de Schepper, G. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens, E. M. Kelder, J. Schoonman, and F. M. Mulder, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4314.
- 6) N. Ishizawa, D. du Boulay, M. Hayatsu, S. Kuze, Y. Matsushima, H. Ikuta, M. Wakihara, Y. Tabira, and J. R. Hester, *J. Solid State Chem.* **174** (2003) 167.
- 7) K. Tateishi, D. du Boulay, N. Ishizawa, and K. Kawamura, *J. Solid State Chem.* **174**, (2003) 175.
- 8) Y. Satow, and Y. Iitaka, *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989) 2390.
- 9) S. Kishimoto, N. Ishizawa, and T. P. Vaalsta, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998) 384.
- 10) K. Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange #026 (private communication).
- 11) K. Suzuki, Y. Oumi, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. Kikuchi, N. Yamazaki, and M. Mita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 4318.
- 12) *International Tables for Crystallography Vol. C* (2004).
- 13) C. Giacovazzo (ED.), *Fundamentals of Crystallography Second Edition*, Oxford University Press (2002) 466.
- 14) S. R. Hall, D. du Boulay, and R. Olthoff-Hazekamp, (2000). Editors. *Xtal3.7*. University of Western Australia, Perth: Lamb. URL: <http://Xtal.crystal.uwa.edu.au/>.

1) C. Fong, B. J. Kennedy, and M. M. Elecombe,

太陽電池用高純度シリコンの新しい製造法

島宗孝之

島宗技術士事務所

〒194-0022 東京都町田市森野4-15-14

石沢伸夫

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

A Novel Fabrication Technique of High-Purity Silicon
for Solar Cell Application.

Takayuki Shimamune

Dr. Shimamune Consulting Engineer Office, 4-15-14, Morino, Machida, Tokyo 194-0022, Japan

Nobuo Ishizawa

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 508-0071, Japan

A novel technique to fabricate silicon from silicon tetrachloride by reduction reaction with zinc at high temperatures has been described for the purpose of providing high-purity silicon materials for silicon solar-cell industries. This technique requires essentially less energy consumption than those now in use, and is expected to provide silicon single- and poly-crystals at a greatly reduced fabrication cost with a reasonable quality for the solar-cell use when it is applied to large scale manufacturing. A preliminary experiment was carried out to investigate the direct reduction of silicon tetrachloride by zinc vapour in the argon atmosphere. The reaction products were examined by the powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy. A formation of well-crystallized silicon micro-fibers with 0.1-5 μm in diameter and 50-5000 μm in lengths was confirmed. [Received February 1, Accepted February 17, 2005]

1. はじめに

地球温暖化問題に端を発し、エネルギー源を化石燃料主体から脱却して多様化させることが社会の至上の課題となっている。究極は40年後に達成を目指している水素化社会である。この水素化社会実現に向けての中心的な課題が太陽光のエネルギー、すなわちソーラーエネルギーの有効活用である。太陽光の電力利用を促進させるため、我が国では家庭用の太陽電池発電に対して補助金制度を設け、意識の向上と太陽電池の普及をはかっている。この普及は、しかしながら、必ずしも順調でないことはよく知られている。これは太陽電池が極めて高価であることに起因している。

太陽電池が高価な理由は明瞭である。現在のところ、10年以上の長期間にわたりエネルギー効率を15%から20%に保持出来るのはシリコン多結晶又は単結晶をもちいた

太陽電池に限られ、そのシリコンが高価で、しかも供給量が少ないからである。

我々は太陽電池に使用されるシリコンを多量かつ安価に製造するために、従来プロセスの問題点を検討してきた。そして、従来法とは異なる、固体シリコンの新しい製造プロセスの可能性を見出した。本論文では、まず既往のプロセス¹⁾を概観し、次に新しいプロセス²⁻³⁾を紹介する。さらに、この方法の中心的反応、すなわち気相中における四塩化ケイ素の亜鉛ガスによる還元と、固体ないし液体状シリコンの析出過程について、試験的実験を行った結果について述べる。

2. 従来の製造プロセス

粗製シリコンは溶鋳炉法に代表される乾式法により安価に多量に供給されている。この粗製シリコンを精錬し

て高純度化するには、シリコンを塩化して四塩化ケイ素を作り、これを蒸留し高純度化し、亜鉛金属を還元剤として還元する方法が知られている。



(または $\text{SiO}_2 + \text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$)



この反応式を使う精錬法は、反応は早い、高純度化が難しく、7N以上の純度を必要とする電子デバイス用や太陽電池用に使うことが難しいとされている。もう少し具体的に述べると、このシリコンの製造方法をつかうと、針状晶の微細なシリコンが生成し、その表面酸化が進みやすく、再溶解が困難なこと、また高純度化が困難なこと、などが指摘されている。また、副生成物として生成する塩化亜鉛の回収・再使用などに多くの技術的な問題があるとも報告されている。実際、今までに多くの試みがなされたが、実用化された例はない。しかしながらプロセスが単純であり、反応が早いために、設備が小さくて済み、製造プロセスにかかるエネルギー消費が小さく抑えられるという利点をもっている。

なお、現在実用的に活用されるシリコンの製造方法としては、シーメンス社によって開発されたトリクロロシラン法が有名である。



この反応では腐食性のある塩酸や高価な水素を大量に必要とするという問題点がある。また、反応③は進行が遅く、選択性が悪い。実際、生成物の50%以上が SiCl_4 になってしまい、 SiHCl_3 の収率が落ちる。また、反応④は水素雰囲気中におけるCVD反応であり、Siの生成速度が遅く、一工程に通常は3日から1週間程度を必要と

する。製造プロセスに費やされるエネルギーは約450kWh/kg-Siである。電子デバイスのように付加価値の高いものであればそれでもコスト的に見合うが、太陽電池のように1kWの発電にシリコンを0.5kgから1kgも必要とする用途には必ずしも適当とはいえない。太陽電池用には、電子半導体向けに製造されたシリコンの不合格品や端材を使っているのが現状である。

またコマツ電子株などで行われているとされるモノシラン法も、シーメンス法と同様に製造過程でエネルギーを多量に消費し、太陽電池用のシリコンを安価かつ多量に生産するのには向いていない。

3. 新しい製造プロセス

前節で示した様に、安価かつ多量にシリコンを製造するためには、反応が早く、生産に必要なエネルギーが小さく、製造に必要なスペースファクターが小さいほど具合がよい。その実現のためには、前出の反応の中では、古くから知られている①及び②の反応を使う方法が魅力的である。この反応を使い、従来の問題点を克服し、7N以上の高純度シリコン製造を可能とする新しい製造プロセスを見出すことができれば都合が良い。

種々の条件を考慮して、最終的に考案した新プロセスのフロー図をFig. 1に示す。左上部の主反応炉では気相反応が行われ、シリコンが生成する。このプロセスの要点はシリコンを主反応炉下部から液体として取り出すところにある。副生物である塩化亜鉛は電解によって原料である亜鉛と塩素に分離させ、同一プロセス内で再使用される。塩化亜鉛はプロセス内で循環し、系外へ排出されない。シリコンは液体あるいは固液混合状態で反応炉

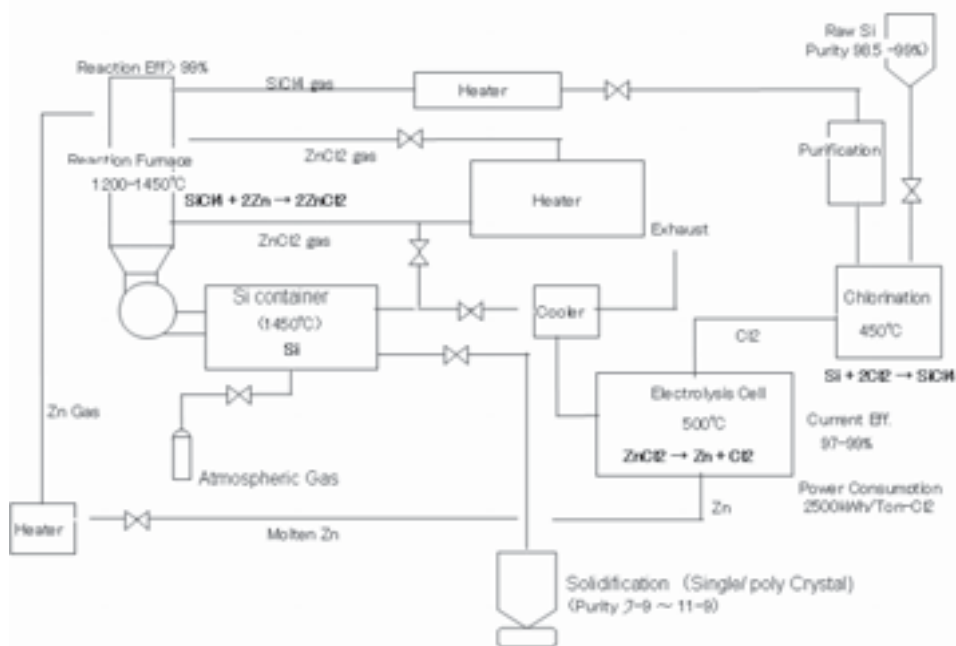


Fig. 1. Flowchart of the novel fabrication system to produce high-purity silicon for solar cell application.

外へとりだされ、前者の場合はそのまま単結晶の引き上げに用いることもできるし、後者の固液混合体の場合はあまりエネルギーを加えることなく大結晶粒のシリコン多結晶体へ転化させることも可能であろう。

この新しい製造法を用いたときに予想されるシリコン製造にかかる消費エネルギーを、従来のトリクロロシラン法（シーメンス法）と比較したものを、Table 1 に示す。前者のプロセスは後者の約1/8の消費エネルギーで済む可能性があると期待される。

Table 1. 従来法（シーメンス法）と本方法の推定消費エネルギーの比較（数値はSi 1kgを製造するために必要な電力（kwh））。

項 目	シーメンス法	本 方 法
精 留 工 程	150	0
還 元 工 程	150	10
単 結 晶 装 置	150	50
合 計 消 費	450	60

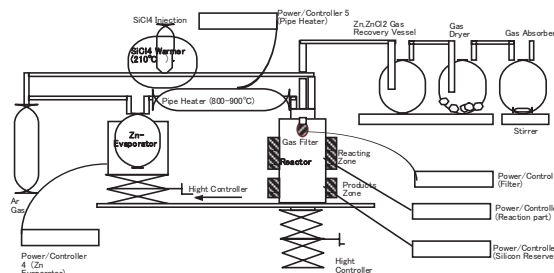


Fig. 2. Schematic drawing of the experimental setup.

4. 実験室系四塩化ケイ素還元装置の製作

前節で述べたシリコンの新しい製造プロセスの一部に組み込まれている塩化亜鉛の電気分解に関して、熔融塩電解法をもちいる手法がすでに特許報告されている⁴⁻⁵⁾。しかし反応式①および②に基づいてシリコンを液体として取り出せるかどうかについてはまだよくわかっていない。そこで、本研究では、四塩化ケイ素の亜鉛による還元をなるべく単純な実験室系で行い、最適条件を探索する試みをおこなった。装置の模式図をFig. 2 に示す。

4.1. 反応炉と反応管

反応物である物質の沸点は、四塩化ケイ素(SiCl_4)が 57.6°C 、塩化亜鉛(ZnCl_2)が 732°C 、亜鉛(Zn)が 907°C であるので、これらを気相で反応させるためには温度を 907°C 以上にすればよいはずである。このとき、シリコン(Si)の融点は 1410°C であるので、反応温度 1410°C 以下では固体のシリコンが析出することになる。また、反応温度 1410°C 以上ではシリコンの液体が出てくるはずである。しかし実際には、微小な固体の実質的な融点は理論値より低くなることもある。そこで反応温度を最低

1000°C 、最高 1500°C の間で設定できるように炉の設計を行った。

反応管内では気相、液相および固相物質が複雑に絡み合う。これらの関係を制御するために管内に温度ゾーンをいくつか作ることにした。今回製作した反応炉は2ゾーンからなる。排ガスフィルターはシリコンの収集に重要であり、それ自身に通電して、付着物に対するヒータとして働くようにした。反応炉には発熱体として棒状の炭化ケイ素を用い、それを水平方向に井桁状に並べて炉心管を囲んだ。発熱体の間隔を調整して炉内上下方向に温度分布をもたせた。炉心管には内径70mmのムライト管を用いた。この中に挿入する反応管には、上下にフランジのついた内径50mmのシリカガラス管を用いた。反応ガスは反応管内で旋回し、シリコン（液、または固液混合体）を炉心に集中させるという、いわゆる旋回溶融法に近づくように、ガス噴出口を反応管の壁に沿った方向に向けて設けた。反応物は底部から取り出される。

4.2. 亜鉛の供給

亜鉛の融解と気化は、シリカガラス製の特注容器を用いて行うこととし、これを反応炉の横に置いた市販坩堝炉に取り付けた。坩堝炉は直径70mm深さ100mmである。アルゴンガスをキャリアガスとし、亜鉛融解容器から反応炉へ亜鉛ガスの供給をおこなった。シリカガラス製の亜鉛ガス搬送管は、管壁への亜鉛の蒸着を防ぐためにカンタル線ヒータで加熱し、保温した。

4.3. 四塩化ケイ素の供給

四塩化ケイ素の沸点は 57.6°C と極めて低いので、 100°C 程度以上に暖められた供給管に入れれば即座に気化し、雰囲気ガスと共に反応管に送られるはずである。しかし現実には四塩化ケイ素液体の供給量や熱伝導の関係などもあって気化が不十分になることがしばしばあった。これを解決するため、実験途中からガス導入管の一部に気化室を設けるように改良した。また四塩化ケイ素の供給を手動で調整し、完全に気化してから反応管に供給するようにした。保温された装置の全景をFig. 3 に示す。

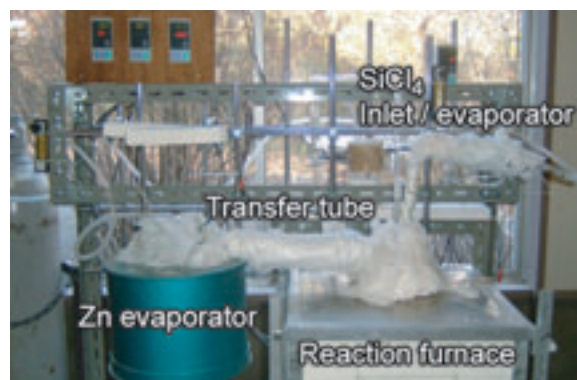


Fig. 3. A view of the experimental setup to carry out reduction reaction of silicon tetrachloride with zinc vapour in argon atmosphere.

5. 試行実験

前節で述べた実験室系四塩化ケイ素還元装置をもちいて、試行実験をおこなった。使用した試薬のうち、四塩化ケイ素は（株）高純度化学製でLot. No. 097693-1および097693-2、純度99.9999%、金属粒状亜鉛は（株）フルヤ金属製で純度99.9999%である。

5.1. 亜鉛熔融試験

亜鉛をシリカガラス製融解容器に入れ、これを加熱して溶融し、アルゴンをキャリアガスとして、所定温度の亜鉛ガスを反応炉へ供給した。実際には200g程度の亜鉛をもちいた。炉の温度が850℃以上であれば目的のガス供給が出来ることを確認した。また、850℃から900℃で30g/hr程度の亜鉛のガス化ができることを確認した。

初期の実験では反応終了後の自然冷却の過程で、亜鉛融解容器の破損、およびガス搬送管と融解容器との固着が起こった。破損はシリカガラスと亜鉛の熱膨張差によるものであった。したがってその後は亜鉛を完全に使い切るまで反応実験を行うこととした。亜鉛とシリカガラスの間の濡れ性は極めてよく、付着性が高いことがわかった。しかし、希塩酸で亜鉛を溶解したところ、容易に溶解され、このときガラス面の腐食は全く起きないことが確認された。

5.2. 四塩化ケイ素還元実験 –その1–

亜鉛の揮散速度を考慮し、投入した亜鉛30gの揮発が約1時間で完結するようにして反応試験を行った。反応温度を1300℃とし、シリコン受け部にあたる反応炉下部の温度を1250℃とした。1300℃という温度はシリコンの融点以下であるが、微小なシリコンでは凝固点降下によってこの温度でも融体化する可能性があることを考慮した。亜鉛を気化させるための融解容器温度は850℃から900℃の間とし、ガス搬送管の温度も同じく850℃から900℃とした。キャリアガスを亜鉛投入側、四塩化ケイ素投入側の両側からほぼ同量を供給した。流量計の不調からガス流量ははっきりしなかったが、合計で4 l/min程度であると思われる。また四塩化ケイ素ガス搬送部分の温度は200℃から220℃とした。

この実験では、昇温とともに熱膨張の違いから反応管と蓋部分に隙間が出来た。このため、生成した塩化亜鉛ガスが隙間から部分的に排出してきたが、そのまま反応を進行させた。反応1時間後に四塩化ケイ素の供給を止め、生成する塩化亜鉛の煙が出なくなったことを確認した。更に亜鉛融解容器が空になったことを確認して電源を落とし、自然放冷した。

反応管の中にシリコン塊の生成は見られなかった。しかし、反応管の蓋部分で温度の低いところが黒色となり、部分的に鱗片状にはげること、また塩酸にもほとんど溶解しないことが分かった。塩酸に可溶性な塩化亜鉛および亜鉛も確認されたが、黒色部は主としてシリコンである

ことがわかった。シリコンが温度の低い部分に析出したこと、そこでは温度が低すぎるために本来ガスとして分離すべき成分までが析出したことなどが考えられた。解体後の反応管上部の蓋部分の写真をFig.4に示した。



Fig. 4. An inner view of the top flange of reaction tube. The black part is mainly composed of crystalline silicon.

析出形態から考えると、シリコンは1300℃で液体又は固液混合体として生成すると推定された。なお、ガスが供給され、反応が行われたと思われる1300℃に保持した部分では、反応管の側壁部分及びガス供給管共に付着物が認められなかった。この実験から、以下の改善が必要になった。

- 1) 亜鉛の蒸発が早く、四塩化ケイ素投入との量的なマッチングを取りにくいので、亜鉛量を過剰とする。
- 2) シリコンの生成を適正に行い、液状で下方に落とすには、反応部の温度を若干下げる。
- 3) 反応管内、特にその上部の温度の低い部分をなくし、反応管内に塩化亜鉛、未反応の亜鉛を残さないようにし、排ガス管からの排気を円滑にする。
- 4) 四塩化ケイ素の供給量を適正化させると共に、確実に気化させてから反応炉へ供給する。

5.3. 四塩化ケイ素還元実験 –その2–

前項で得られた経験に基づき、以下の変更を行った。

- 1) 最初に投入する亜鉛量を30gから50gに変更。
- 2) 反応温度を100℃下げて、1200℃とする。
- 3) 予備実験で温度が低いと考えられる部分を断熱煉瓦で囲み、それより上方へはガスが行かないようにする。
- 4) 反応管とその蓋部の間にグラファイト製のガスケットを入れてガスの漏洩を防ぐようにする。
- 5) 雰囲気ガスであるアルゴンは亜鉛供給側、四塩化ケイ素供給側とも1 l/min(室温)となるようにする。

四塩化ケイ素の供給は0.5g/minとなるようにした。つまり50gの亜鉛が1時間で気化し、反応管に供給され、その50%が四塩化ケイ素の還元に参加すると仮定した。

亜鉛の供給は約0.77 mol/hrであり、可能な四塩化ケイ素の還元量は $0.77/2=0.38$ mol(約65g)である。この1/2とすると1時間あたり約32 gの還元が出来ることになる。

排ガス管部分のフィルターとして、当初はPt/Rh線を巻いて取り付けしたが、部分的に四塩化ケイ素が過剰となるためか腐食が起こした。これが不純物の原因となると考えられたので、今回はとりはずした。

このような変更を施した2回目の実験は以下のように進んだ。

- 1) 亜鉛融解容器の温度を900℃に制御するようにし、850℃から四塩化ケイ素の注入を開始したところ、開始と同時に多量の ZnCl_2 の生成が見られ、反応が順調に進行していることが分かった。
- 2) 1時間経過後も塩化亜鉛の生成が激しく認められたので更に四塩化ケイ素の注入を行い、全体として35回、計35gの注入を行った。
- 3) この間激しく塩化亜鉛の発生が有り、排ガス管の閉塞がしばしば起こった。このためその都度、ワイヤーを通して清掃を行った。
- 4) 35回、70分の反応後、30分程度そのままの温度で保持した。完全に亜鉛の蒸発が済んだことを確認したのち、電源を落とし、放冷した。
- 5) 放冷後の反応管の原料注入部近傍に黒色の綿状物の生成が見られた。また前項の実験では全く変化の無かった高温部分が黒色の析出物で覆われていた。
- 6) 排気管内には多量の析出物が認められた。これに体積濃度約10%に希釈した塩酸を加えたところ、一部は発泡しながら溶出し、無反応の黒色の塊状物が分離された。後述する粉末X線分析からこの物質はシリコンと同定された。
- 7) 反応温度1200℃において明らかにシリコンの生成が見られた。しかし析出形態から見て、固体で析出したように考えられた。シリコンを液体で取り出すには1200℃より高い温度が必要である。この温度域では他の反応物との分離が可能であり、温度とシリコントラップを適切に選択することによりシリコンのみを分離回収出来る見込みがある。

6. 生成物の同定

反応管のあちこちに生成した物質を粉末X線回折法で調べた。回折図形の同定を行った結果、Fig. 5に示すように、生成物は主として金属シリコンである。しかし、一部のサンプルでは微量の金属亜鉛、塩化亜鉛(β型)、二酸化ケイ素(おそらくトリジマイト)が検出された。

前節で述べた黒色の綿状の物質はメノウ乳鉢をつかって容易に粉碎され、その回折パターンは結晶性の良いシリコン微結晶であることを示していた。この綿状物質のSEM写真をFig. 6に示す。この写真を見ると太さ100 nm程度の細い繊維状のシリコンが複雑に絡み合って綿のようになっていることが分かる。シリコン繊維の表面

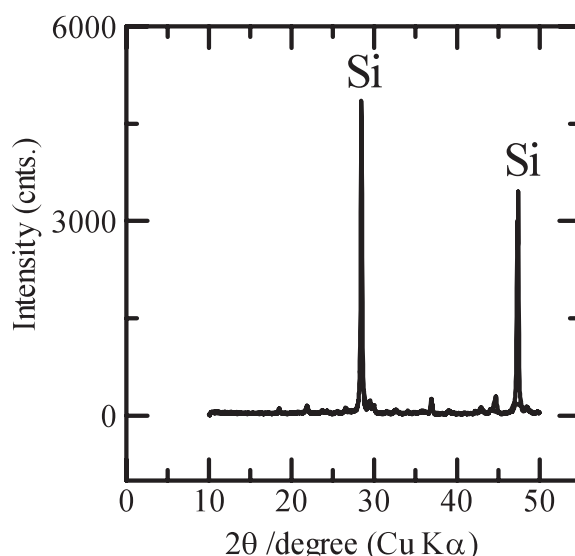


Fig. 5. Powder X-ray diffractogram of a typical reaction product.

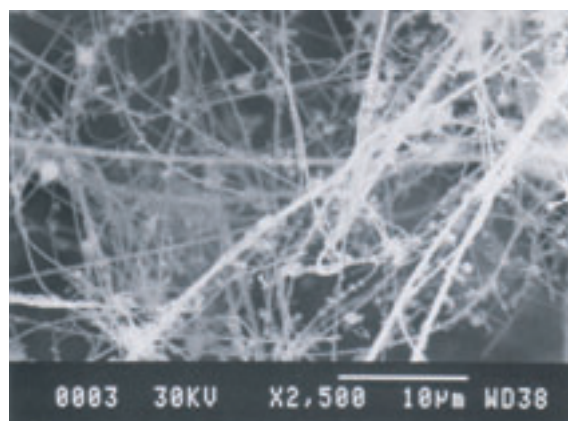


Fig. 6. Scanning electron micrograph of crystalline silicon fibers showing a 10 μm scale bar.

は平滑で、単結晶あるいはチューブのようにもみえる。より詳細な微細構造は、今後行う予定のTEM観察から明らかにしたい。

なお、このような細かい繊維状シリコン以外に長さ数百ミクロン、太さ数ミクロンのまっすぐな針状体も観測された。これは大きき数ミクロン、厚さサブミクロン以下の薄いシリコン板状粒子の集合体であった。

黒色の綿状物質は、このように二つの異なった微構造をもつシリコンから構成されていることがわかった。

7. まとめ

本研究は、四塩化ケイ素を亜鉛で還元し、シリコンを除く他の全ての成分を気相として反応炉外へ排出し、シリコンのみを液相ないし固相の高純度シリコンとしてとりだすことを目的としている。新しい製造方法を確立するにはまだ時間がかかりそうだが、反応温度1200℃では固相、また1300℃ではおそらく液相となるであろうと推定される。反応に関与する他の成分は907℃以上ですべ

て気相となっているので、他成分からシリコンを実験的に完全に分離、生成することについては、かなり期待のもとでそうな段階へ到達したといえよう。

今後の課題として、生成シリコンを液体として反応炉下部から取り出し、しかもガス成分との分離をよりよくするために、反応炉内の温度分布とガス流量の最適化をはかる必要がある。また、既に確立している塩化亜鉛の回収プロセスを組み込み、キャリアガスをアルゴンから塩化亜鉛に変更して、システムの完全な閉鎖化を行い、環境汚染問題をクリアできる実用プロセスにつなげることが課題である。究極の目標とされる水素社会に最も大きく貢献する太陽電池用高純度シリコンの新しい製造プロセスの可能性を見出すことが出来たと考えている。

謝 辞

全ての合成実験は名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター作業棟において実施された。同所における装置架台部分の設計と製作、および反応炉の組み立てと設置の最終段階では名古屋工業大学技術専門職員の荒木規氏に、実験装置の電源回りの工事および生成物のX線分析と電子顕微鏡観察に関しては同日比野寿氏にお世話になった。反応槽およびガス輸送管などのシリカガラス製実験装置の設計と製作についてはマキシマ技研（八王子市明神町4-2-7-206）の牧島量氏にお世話になった。実験の後半からは第一電通株式会社（本社：東京都調布市下石原1-54-1、工場：岐阜県可児市大森 690-1）の佐

藤英範氏にも参画していただいた。

本研究は独立行政法人科学技術振興機構・受託研究実験調査費“高温気相亜鉛還元法によるシリコン製造技術”に基づいて実施された。また、セラミックス基盤工学研究センターにおいて共同実験をおこなうため、名古屋工業大学と島宗技術士事務所の間で共同利用研究「四塩化ケイ素の還元による高純度シリコン製造条件の研究」（研究期間平成16年10月1日～平成17年3月31日）の契約を結んだ。また、名古屋工業大学と第一電通株式会社の間で共同利用研究「高純度シリコンの新しい製造方法の開発」（研究期間平成17年2月1日～平成17年3月31日）の契約を結んだ。

参考文献

- 1) たとえば下記の便覧を参照されたい。
ULSIプロセス材料実務便覧：津屋英樹監修；㈱サイエンスフォーラム社（1992）
- 2) 島宗孝之，吉川公，石澤伸夫： 高純度シリコンの製造方法；特許公開番号2004-210594 特許庁（2004）
- 3) 島宗孝之，吉川公，石澤伸夫：シリコンの製造装置及び製造方法；特許公開番号2004-284935 特許庁（2004）
- 4) 島宗孝之，吉川公：溶融塩電解槽；特許公開番号2003-328173 特許庁（2003）
- 5) 島宗孝之，吉川公：高純度亜鉛の製造方法；特許公開番号2004-256907 特許庁（2004）

Synthesis and Electrochemical Properties of LiNiO_2 Cathode Materials by Emulsion Method

Jong-Hwan Kim¹, Bok-Hee Kim², Su-Jin Hong, Ik-Hyun Kwon, Myong-Youp Song,
T. Ida* and N. Ishizawa*

Division of New Materials Engineering, Research Institute of Advanced Materials Development,
Chonbuk National University,

1-664-14, Duckjin-dong, Duckjin-ku, Chonju-City, Chonbuk, 561-756, South Korea

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

Abstract

Powders of cathode material, LiNiO_2 were prepared by an emulsion method. It has been found that the optimum condition for the synthesis of LiNiO_2 is the heat treatment at 750°C for 24 hr in oxygen atmosphere. The calcined powders have layered structure, and the shape of the particles is smoothly edged polyhedron. The average particle size was estimated at 0.5~1 μm from SEM photographs. For the measurements of electrochemical properties, the cells composed of $\text{Li}/\{\text{1M-LiPF}_6\text{-(EC+DMC)}\}$ /cathode materials were prepared. Charge-discharge tests were carried out galvanostatically in the voltage range between 2.7 V and 4.2 V. The discharge capacity of the LiNiO_2 electrode prepared in the optimum condition was 161 mAh/g at first, and 147mAh/g at the 20th cycle. [Received February 9, Accepted February 17, 2005]

Keywords : Lithium ion secondary battery, LiNiO_2 , Cathode material, Emulsion method

1. Introduction

More than 200 materials have been evaluated for use as positive electrodes of secondary batteries¹⁻⁴⁾ over the past two decades. Of these, LiNiO_2 is a promising cathode material for lithium secondary batteries. It has a higher discharge capacity and is relatively excellent for economics and low environmental pollutions compared to commercial LiCoO_2 ^{5, 6)}. Because of the high vapor pressure of

lithium oxides and the difficulty to convert Ni^{2+} to Ni^{3+} ions, various methods for synthesis of LiNiO_2 have been reported. In an emulsion method, organic phase divides homogeneous mixed solution of starting materials into fine mists by high-speed agitation. All of these divided fine mists, that is, emulsion have spherical shape and homogenized composition. It is considered that these emulsions could be easily decomposed and reacted to synthesize crystalline solid by calcination at proper temperatures. This emulsion method will be more preferable for the synthesis of layered LiNiO_2 powders than any other processes. In this work, we investigated optimum conditions for the synthesis of LiNiO_2 by emulsion method and electrochemical properties of LiNiO_2 such as phase transition, discharge capacity and cycle life, etc.

2. Experimental Procedure

Experimental procedure is shown in Fig. 1.

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.95%, Aldrich Chemical Company,

¹ Tel : + 82-63-270-2380, Fax : +82-63-270-2386
E-mail : hwany100@naver.com

² 韓国のProf. KIM Bok-Hee (金福照) 全北大学教授は日本学術振興会 (JSPS) 二国間交流事業にもとづき, Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF) より指名されて名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター解析設計研究部門の石澤・井田研究室に派遣され, 平成16年12月20日から平成17年1月16日まで同研究室に滞在し, 「酸素分圧を制御した LiNiO_2 の結晶構造解析」を研究テーマとして粉末X線回折を用いた研究を行った。本論文はこの研究交流の背景となった論文である。

Inc.) and Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (99.99%, High Purity Chemicals, Japan) were used as starting materials to prepare mixed aqueous solutions (0.5 mol/L for the LiNiO₂ composition). Aqueous solutions of the starting materials were mixed on the magnetic stirrer for 24 hr. Span 80 (5 v/v%) for the surfactant, kerosene (92 v/v%) for solvent and paraffin oil (3 v/v%) for emulsifying agent were also mixed on the magnetic stirrer for 24 hr to prepare organic phase. The aqueous solution and organic phase were mixed in the ratio of 2:1 and emulsified at the speed of 4000 rpm for 5 min. To evaporate water and petroleum included in the water-in-oil type emulsions, the prepared emulsions were dropped into the petroleum heated at 170°C⁷⁾ in the silicon oil bath and dried at 120°C in the oven. Thermal analysis of the emulsion-derived powders was carried out with heating rate of 10°C /min using DT-TGA. The crystal structures of the calcined powders were examined with an X-ray diffractometer (XRD: Rigaku, D/MAX-111A) with CuKα radiation operated at 40 kV, 40 mA and scanning speed of 4° /min. The shape of the particles and microstructure were observed with a scanning electron microscope (SEM: JEOL JSM-6400). The electrochemical properties of samples were tested at room temperature with half cell in Li metal/ electrolyte 1M LiPF₆-ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (1:1 in volume)/ cathode material. The cathode materials consist of LiNiO₂ powder, acetylene black as conductor and PTFE as binder at the ratio of 88:10:2 by weight. Lithium foil and glass micro-fibre filters (GF/A, Whatman) were used for anode and separator, respectively. The cells were automatically charged and discharged in the range between 2.7 and 4.2 V at 9.5 mA/g.

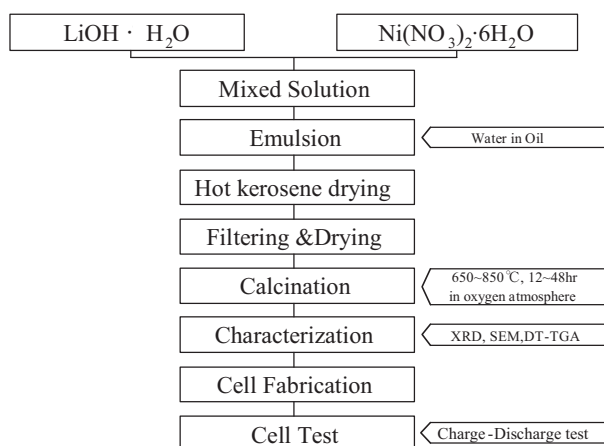


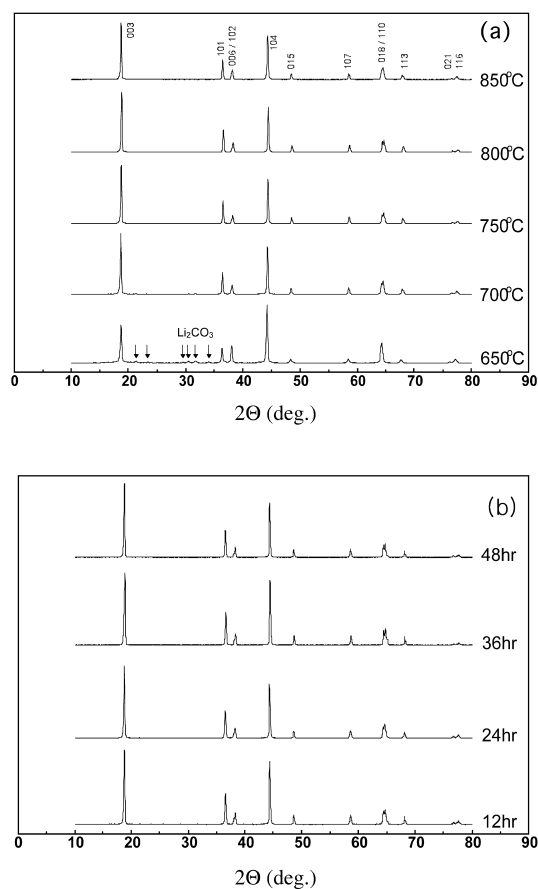
Fig. 1. Experimental procedure.

3. Results and Discussions

The XRD patterns of the LiNiO₂ powder synthesized at 650~850°C for 24 hr in the oxygen atmosphere are shown in Fig. 2 (a). All the observed XRD peaks are assigned to the layered structure except some peaks observed for the powder calcined at 650°C, which can be assigned to residual Li₂CO₃ peaks. From this, it is concluded that 650°C is not a sufficient temperature to form LiNiO₂.

The intensity ratio of the 003 peak to 104 peak, I_{003}/I_{104} is used to examine the cation mixing of Li⁺ and Ni²⁺ in LiNiO₂⁸⁾. The powder calcined at 750°C has the highest I_{003}/I_{104} . It also shows a distinct separation between 006 and 102 peaks in the XRD pattern. These mean that the LiNiO₂ powder synthesized at 750°C has better crystallinity than powders synthesized at any other temperatures.

In order to determine the optimum calcination time at 750°C, the dried powder was calcined for various heating periods. The XRD patterns of the LiNiO₂ powder synthesized at 750°C for 12 hr, 24 hr, 36 hr and 48 hr in oxygen atmosphere are shown in Fig. 2 (b)


 Fig. 2. XRD patterns of LiNiO₂ synthesized (a) at various temperatures for 24 hr and (b) at 750°C for various heating periods.

The XRD peaks of the powders calcined at 750°C for various heating periods show that the specimen is a single phase of LiNiO_2 . We could not determine the optimum calcination time only from the XRD patterns. Thus, investigation of charge-discharge test was carried out for the powder calcined for various heating periods.

The SEM photographs of LiNiO_2 powder dried at 170°C and calcined at 750°C are shown in Fig. 3. The dried powder was a collection of spherical agglomerates of about 100 nm particles. The calcined powder was a collection of particles with similar shape and size. The particles appear to be smooth-edged polyhedron and the average size was approximately 0.5~1 μm .

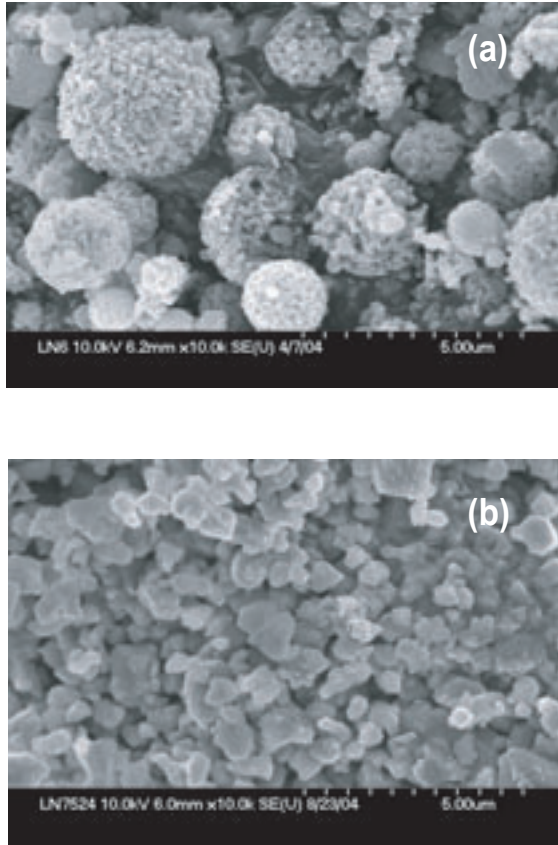


Fig. 3. SEM photographs of powder (a) dried at 170°C, (b) calcined at 750°C for 24 hr

Fig. 4 shows the first discharge curves of LiNiO_2 electrode prepared for various temperatures and calcination periods in oxygen atmosphere. The curves exhibit two or three plateaus, which indicate that phase transitions occur during intercalation and de-intercalation of Li ion. The LiNiO_2 electrode calcined at 750°C has the largest discharge capacity. It was expected from the highest I_{003}/I_{104} ratio of the

powder synthesized at 750°C.

The LiNiO_2 powder synthesized at 750°C for 24 hr has greater first discharge capacity than for any other heating periods.

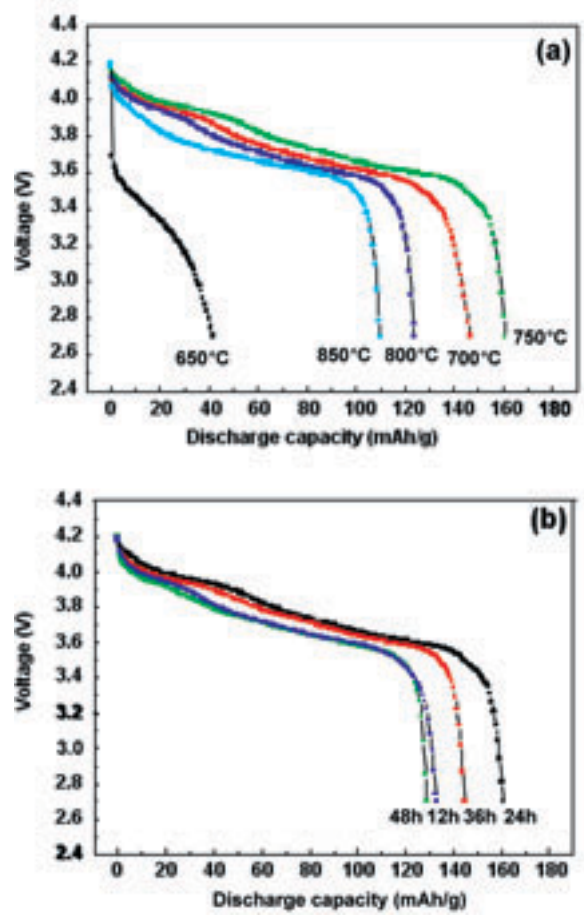


Fig. 4. First discharge capacity of LiNiO_2 calcined (a) at various temperatures for 24 hr and (b) for various periods at 750°C.

Fig. 5 shows the discharge capacity of LiNiO_2 electrode during the initial 5 discharge-charge cycles. The discharge capacity change of specimens for any calcination temperature and periods is not strongly dependent on the cycle number except the specimen calcined at 650°C.

Fig. 6 shows the discharge capacity with cycle number for the LiNiO_2 electrode synthesized at 750°C for 24 hr. The discharge capacity was 161mAh/g at first and 147mAh/g at the 20th cycle and the rate of decrease in discharge capacity was 9% after 20th cycle.

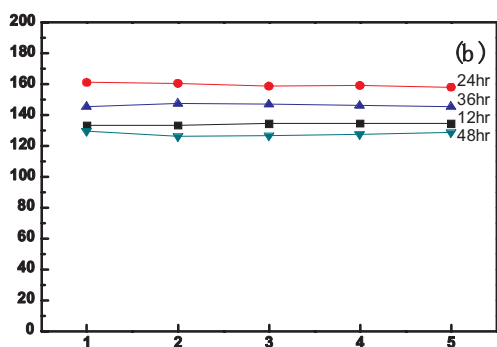
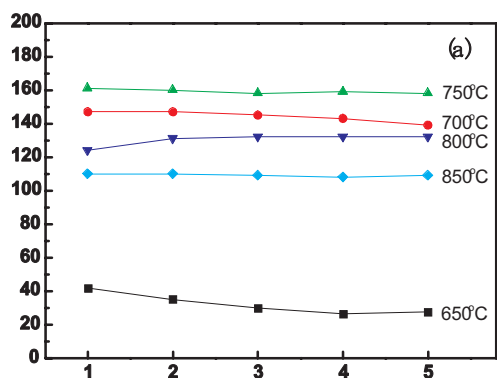


Fig. 5. Discharge capacity of LiNiO_2 synthesized (a) at various temperatures for 24 hr, (b) for various periods at 750°C.

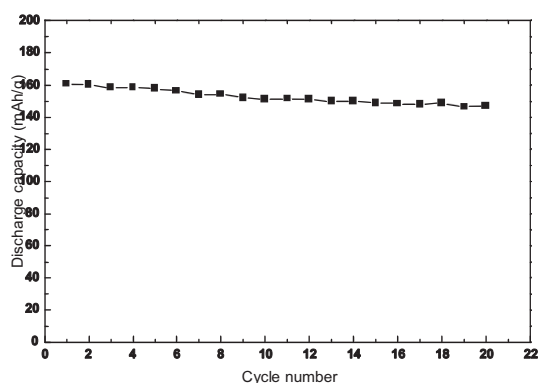


Fig. 6. Discharge capacity of LiNiO_2 synthesized at 750°C for 24 hr for the initial 20 cycles.

Conclusion

The cathode material, LiNiO_2 was prepared by an emulsion method and calcined at various temperatures and periods in oxygen atmosphere. The optimum condition for synthesis of LiNiO_2 cathode material was heating at 750°C for 24 hr. The discharge capacity was 161 mAh/g at the 1st cycle and 147 mAh/g at the 20th cycle.

References

- (1) D. Guyomard, J. M. Tarascon, J. Solid State 69 (1994) 222-237.
- (2) R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, Solid State Ionics 69 (1994) 59-67.
- (3) Liquan Chen, Xuejie Huang, Erix Kelder, Joop Schoonman, Solid State Ionics 76 (1995) 91-96.
- (4) D. Guyomard and J. M. Tarascon, J. Electrochem. Soc., No. 4, (1992) 937-948
- (5) T. Ohzuku, A. Ueda, Solid State Ionics 69 (1994) 201.
- (6) M. Broussely, F. Pertion, P. Biensan, J.M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A.Rougier, J.P. Peres, J. Power Sources 54 (1995) 109.
- (7) S. I. Pyun, Korean J. Ceram. Soc., 14(3), 163-168 (1977).
- (8) J. Morales, C.Perez-Vincente, J. L. Tirado, Mater Res. Bull. 25 (1990) 623.

金属Alとセラミックス Al_2O_3 の接合メカニズムについて

客員教授 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
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

Bonding mechanism between alumina and aliminum

Yoshihiko KURASHIMA

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

The good joining state between Al and Al_2O_3 is to produce $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel in this joint layer that dispersed in anchor shape along the Al metal layer.

[Received February 3, Accepted February 17, 2005]

1. 緒 言

近年、セラミックスは従来の高温、高強度構造材料としての利用の他、電子・電磁氣的機能、光学機能を活かした各種の機能製品として進化し続けている。

しかし多くの機能製品はセラミックスの難加工性、高絶縁性を補うため金属材料との共存使用や異種セラミックス部材との組合せが必要となる。この場合、それぞれの部材間の応力伝達、熱伝達、電子伝導を円滑に行い、全体として機能、品質を発現するため、接合が重要な技術となる。

今回、固体電解質機能を持つ β -アルミナを用いたNaS電池における α -アルミナと金属アルミニウムの接合に関して、接合初期の品質及び数多くの実績に基づく長期データから高信頼性の有る接合技術が達成された。この接合メカニズムについて、従来のアルミナマグネシウムスピネルを中間層とする接合メカニズムより、アルミナマグネシウムスピネルアンカーと金属アルミニウムとの薄層の共存界面がより高強度で信頼性ある接合を可能としていることが明らかとなった

2. 接合部の構造と必要接合品質

(1) NaS単電池の構造

NaS電池は、図1に示すように、常に300℃以上の温度域でNaイオンの高い伝導性を示す固体電解質の β -ア

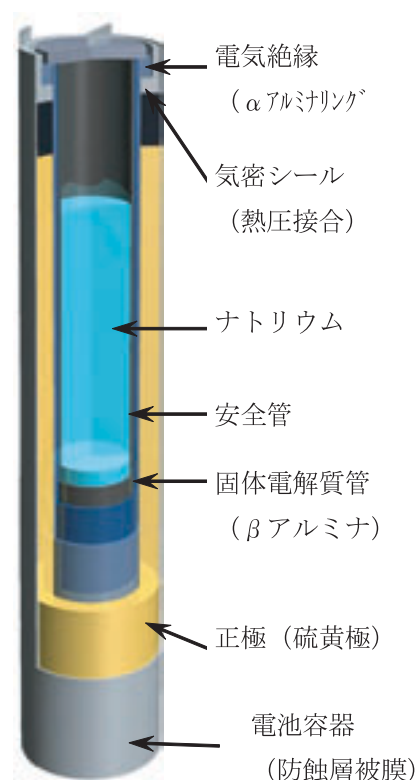


図1 NaS電池構造

ルミナ袋管を用い、管内には熔融した金属ナトリウム、低抵抗で且つ加工に富む金属アルミニウムを用いた外筒と、 β -アルミナ袋管の間には、高機能グラファイトフェルトに含浸した熔融硫黄が満たされている。

NaS単電池は数千～数万本を集積して始めて電力貯蔵システムの機能を発現する物であり、高い品質レベルと、特に10～15年に及ぶ長期の機能信頼性が要求される。更に固体電解質の β -アルミナ袋管内には強還元性を持つ、金属ナトリウムと、外部には強酸化、腐蝕性を持つイオウの危険物を多量に用いるため、高い安全性も必要となる。

(2) 接合部分の構造と使用環境条件

セラミックスと金属との接合部分としては、図2に示すように β -アルミナにガラス接合された α -アルミナリング上下面に金属アルミニウムとの接合部分が必要となる。

特に接合品質として、上部接合部は10～15年間、2000～3000サイクルの充放電による内部温度変化、また負極内部は放電時に真空近くに減圧され、逆に充電末には所定圧力まで増圧されるという内圧変化、更には、熔融した強還元ナトリウムの化学的な侵蝕に耐えなければならない。

図2に示す接合部は中心径 $\phi 70$ と大きく、セラミック

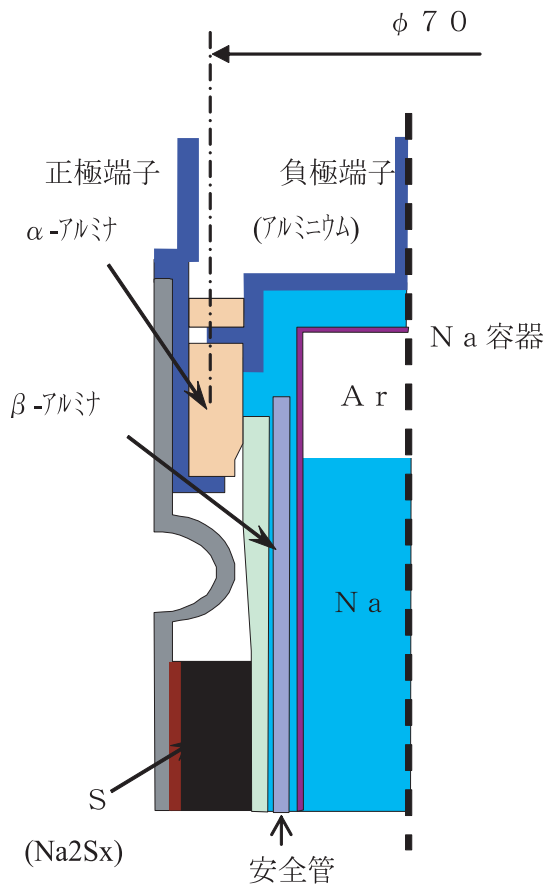


図2 接合部分構造図

スとして低い熱膨張のアルミナと金属としても高い熱膨張率を示すアルミニウムとの繰返される熱膨張率差による応力に耐えなければならない。

(3) 接合部の必要機能と品質レベル

10～15年間に渡る長期接合の信頼性を発現するため

- ・ 高い接合強度と気密性（高真空維持）
- ・ 高温金属ナトリウム侵蝕に対する耐蝕性
- ・ 操作温度280～360℃と、停止時、常温との温度差による熱膨張率差に起因する繰返し応力、特に接合部自由端に発生する引張応力集中（図3参照）に耐える長期安定した接合強度を必要とするが、前述したように全体機能として数千～数万の単電池集積された状態で実使用されるため、より高度な品質レベルとこれを発現できる高い信頼性と経済性を併せ持つ生産技術が必要とする。

3. 接合条件（熱圧接条件）

— Thermal Compression Bonding Conditions

- ・ 中間材としてMg, Si-Al ブレージングシートを使用
- ・ 雰囲気, 真空 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr
- ・ 圧力×時間 $25\text{MN/m}^2 \times 5\text{min}$
- ・ 温度 約560℃ 極めて液相域に近い、固相接合

図4に示す α -アルミナ上面に薄層のブレージングシート及び上部アルミニウム金属部品をセットし徐々に真空中で加熱し加圧接合を行う。アルミニウムは酸素、窒素、炭素との親和性が強く、接合面をクリーンアップしておくことと、周方向、半径方向の均質な接合条件を維持するための水平度の高い、均一加圧も重要な要素となる。

4. 接合品質の評価結果

セラミックスと金属との接合強度を示す統一した指標はないが、T. ISEKI, M.G. NICHOLAS^[1]らの行ったボビン状の引張試験に近い形で、接合金具の押し抜き試験を行った結果、従来の 40MN/m^2 前後の値に対し、 77MN/m^2 前後の値を示し、写真-1に示すように、すべての試料は、 α -アルミナの相で破断する結果となり、接合強度は、 α -アルミナ焼結強度以上の接合強度を発現している。

接合写真は、写真-2に示すように、Si粒及び SiO_2 の山積した接合面内側で自由端としての応力集中と熔融した強還元金属ナトリウムが繰返される応力変化の中、侵入していき接合面を腐食破断していく。この状況については写真-3にその一例を示した。

長期に渡るこの腐食侵蝕破断の進行速度を図-5に示すように温度加速と実温度データから15年 約 13×10^4 時間以上の耐久性を示している。

また、多くの実績（約300万本）において、今まで接合破断したものは無く、高い品質を実証している。

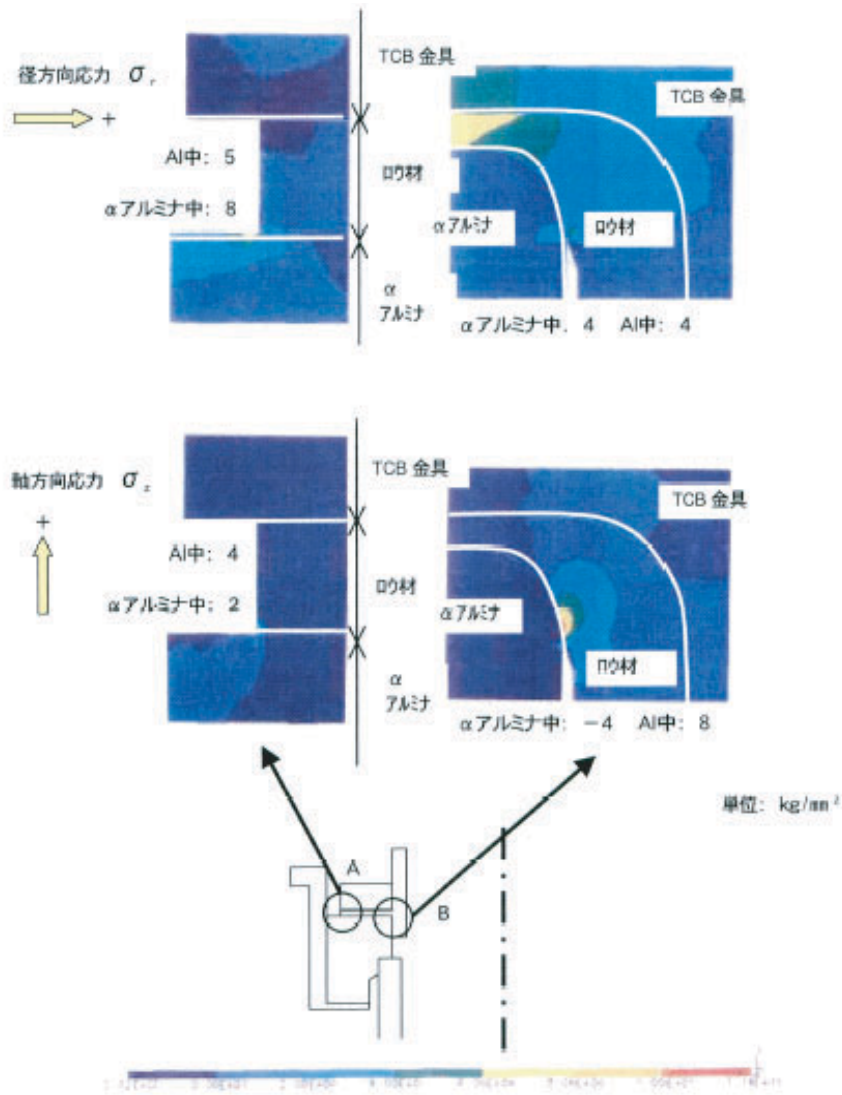


図3 接合部自由端の応力分布

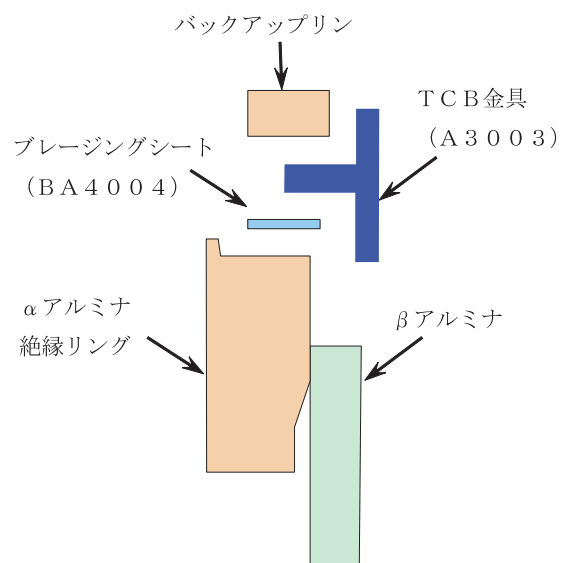


図4 接合部材

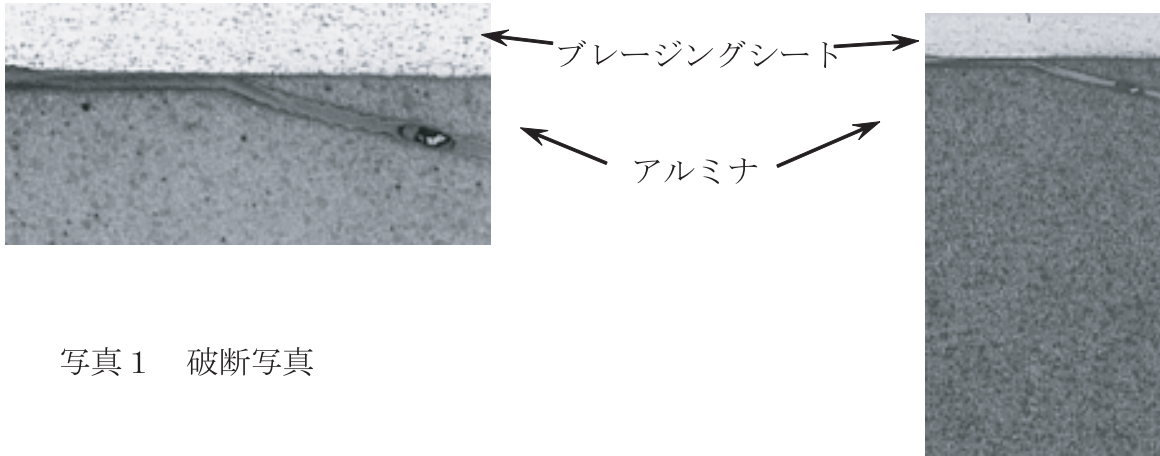


写真1 破断写真

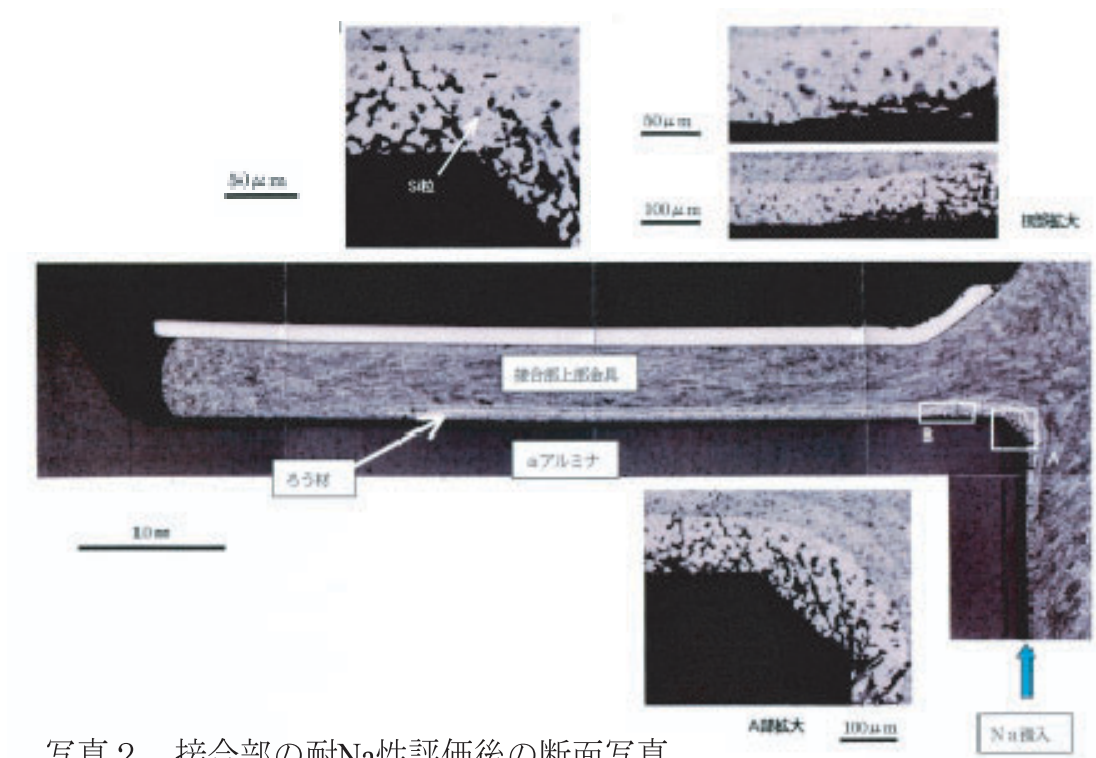


写真2 接合部の耐Na性評価後の断面写真

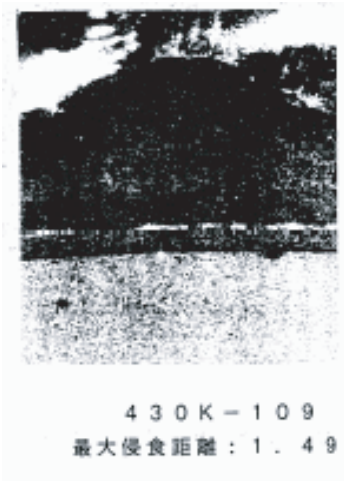
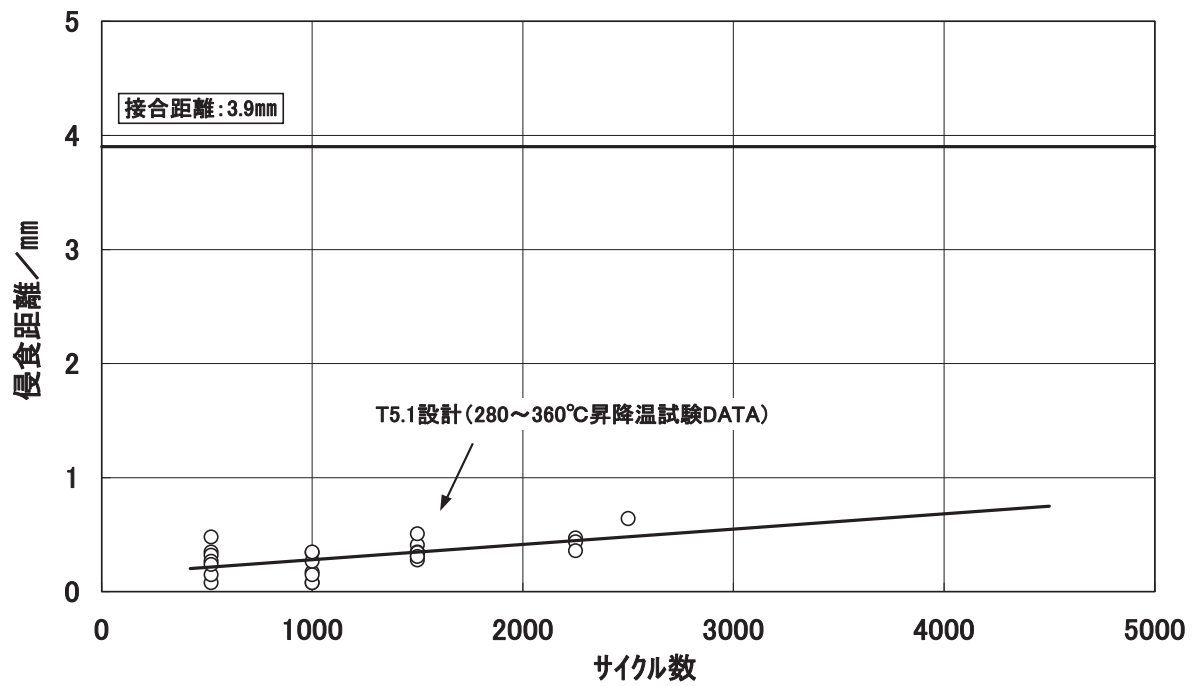
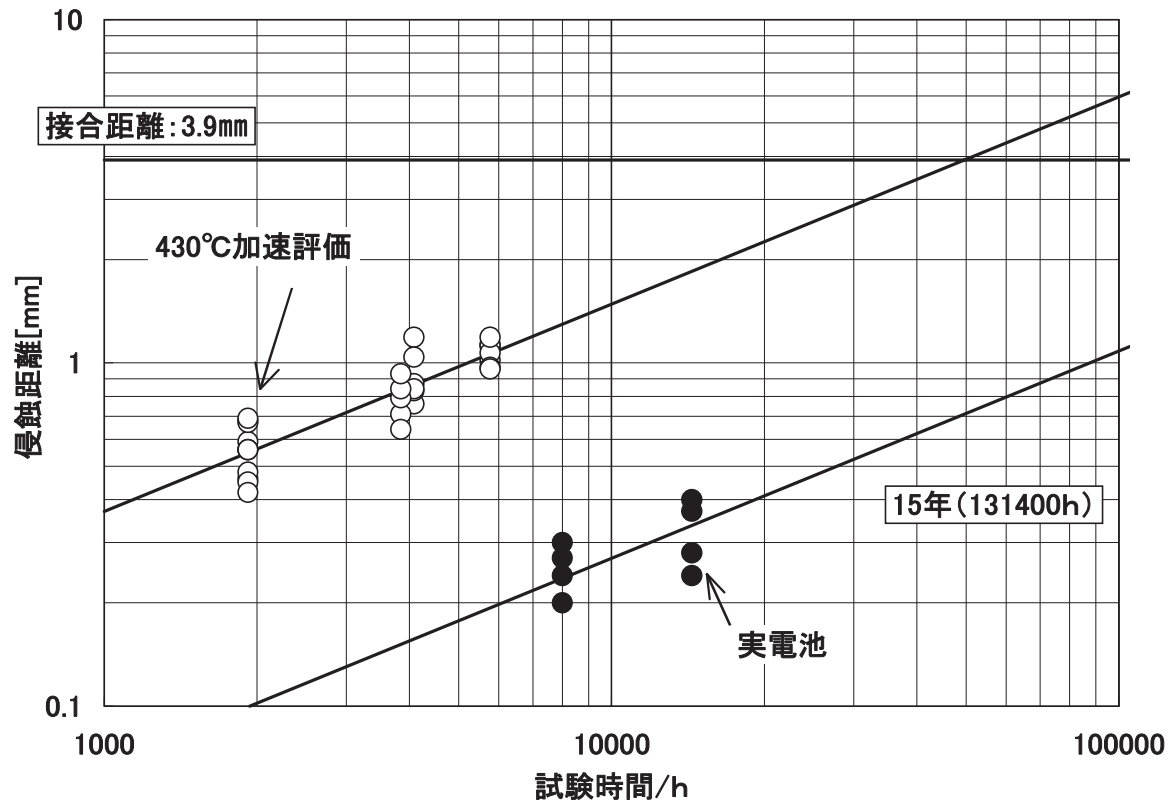


写真3 Na浸漬破断面



5. 接合メカニズムについて

気密性、接合強度ともに長期に渡る信頼性の高い接合方法を達成することができ、新しい2次電池として実用化され、今後も電力貯蔵電池として国内外で利用されていくものと思われる。

この接合メカニズムの解明に対し、2つの方法で分析を行った。

- (1) 接合部分を低濃度の NaOH aqで金属部材であるアルミニウム合金類を溶解し、不溶なアルミナ表面（接合界面）を観察し、その表面上の変化を見る。
- (2) 接合部分を透過顕微鏡で観察し、特に接合界面は 45° に試料を薄片化し、接合に関与していると思われる組成を電子線回折により同定してみた。

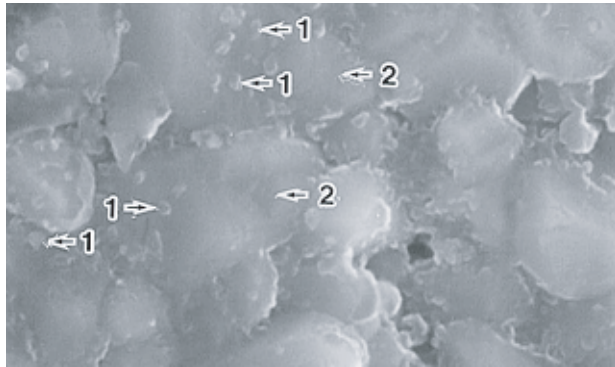


写真5 →が分析箇所

従来接合メカニズムとして T. ISEKI や M.G. NICHOLAS^[1]は、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル層及びその形態が接合及び接合強度に大きく寄与するとの結果を得ているが、(1)の解析結果から接合界面一面に $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル層を形成した場合は、写真-5の様な $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルが分散した条件に比べ、接合強度、腐食耐久性共に大きく劣ることが明らかとなった。T. ISEKI らの写真-6、写真-7に示すような $\mu \sim 10 \mu$ オーダーの層を形成する場合、アルミナとアルミニウムとの接合界面以外に更にマグネシア層とアルミニウムの新たな接合層が生まれることとなる。これに比べ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルが写真-8に示すように分散した条件のものが最も高い接合品質を示している。

これは、S. MOROZUMI^[2]らが明らかにしている

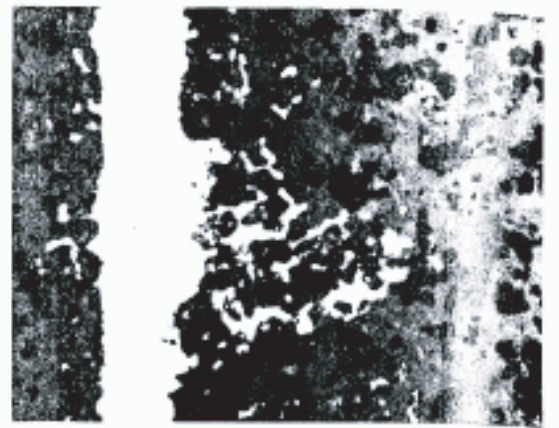


写真6 Cross-section of solderd magnesia sample shoeing penetration of the white aluminium into interconnected porosity, $\times 270$

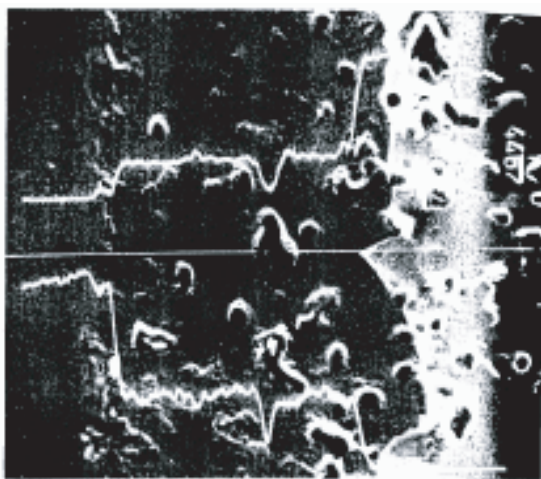


写真7 Electron probe microanalyser composition trace across the interfase of a solderd magnesia sample. Upper trace, Mg; lower trace, Al.

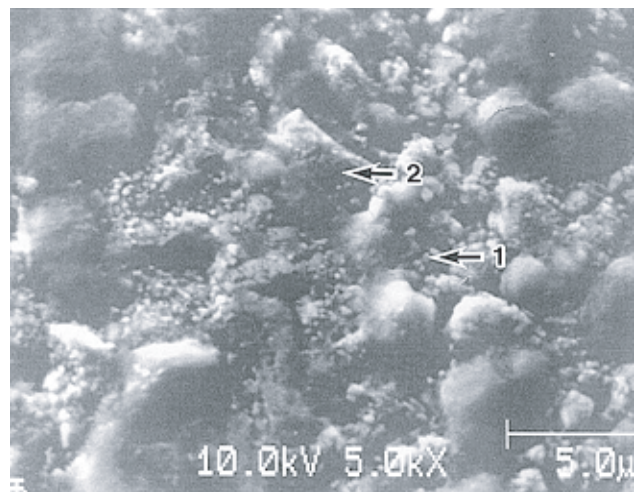


写真8

Nb- Al_2O_3 接合に見られる格子整合性に基づくアルミナ側との化学的結合と $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルアンカー間の薄層金属により熱膨張差に代表される内力を許容しているものと思われる。これはセラミックスと金属接合に多く用いられてきたメタライジングとブレージングを用いた接合、例えば、NiコートMoにおける M.F. TWENTYMAN^[3]の報告にある接合に対して、より薄層化した界面接合の技術進歩へ展開が期待される。

(2)の解析については、接合界面の状況を写真-9に示し、その界面を透過電子顕微鏡で観察した結果を写真-10に示した。また、電子線回折像から分散し点在するアンカー状のものは、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルであることが明らかとなった。(1)の観察によるアンカー状に分散したものが金属アルミニウムとの接合に寄与し、スピネル下部がアルミナとの結合により信頼性の高い接合メカニズムを形成するものと思われる。

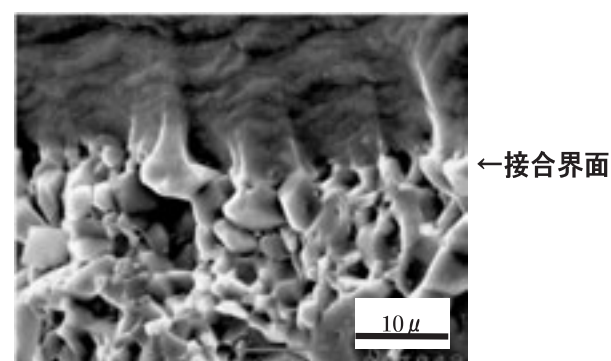
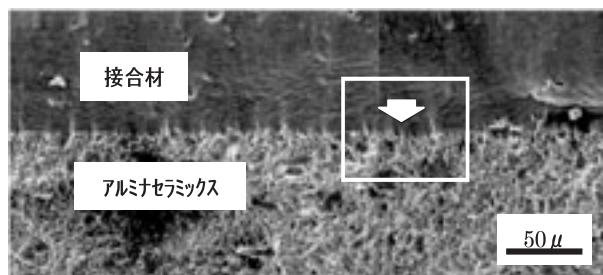
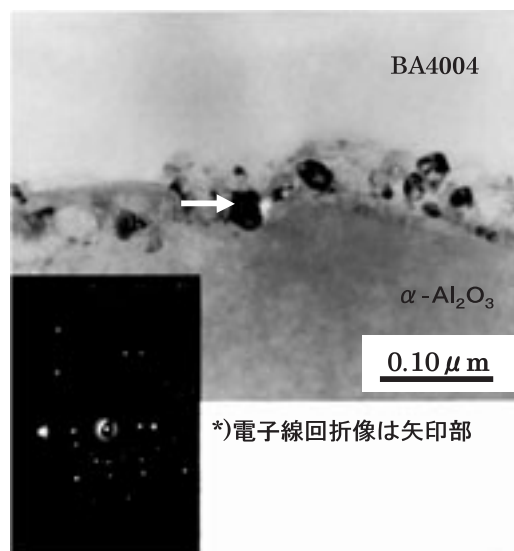
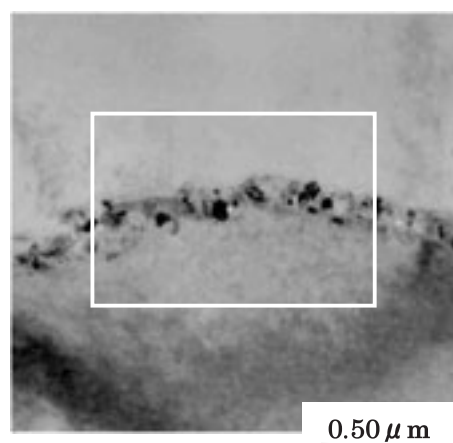


写真9 接合界面断面

参考文献

- [1] T. Iseki and M.G. Nicholas, J. Mat. Sci, 14, 687 (1979)
- [2] S. Morozumi, M. Kikuchi and T. Nishino, J. Mat. Sci., 16, 2137 (1981)
- [3] M.F. Twentyman and P. Hancock, Surface and interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems, ed. J. Pask and A. Evans. Plenum Press, p.535 (1981)



*)電子線回折像は矢印部

Phase name= MgAl_2O_4 (Spinel)			
Cubic (Face-centered)			
Mesured D.	Calculated D.	(h k l)	
D1= 2.080	D1= 2.021	(4 0 0)	
D2= 1.464	D1= 1.429	(0 4 4)	
D3= 1.188	D1= 1.167	(4 4 4)	
Ang[1-2]= 89.1	Ang[1-2]= 90.0	< u v w >	
Ang[1-3]= 54.3	Ang[1-3]= 54.7	< 0 -16 16 >	

写真10 接合の透過顕微鏡写真と電子線回折像界面断面

ステンレススチール上への耐熱性触媒用 γ - Al_2O_3 コート膜の作製小澤正邦^{*}・荒木健一^{*}^{*}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 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

^{*}日立金属株鳥取工場

〒689-1121 鳥取市南栄町1-2-1

Formation of thermally stable coated γ - Al_2O_3 layer on steel substrateMasakuni Ozawa^{*}, Ken-ichi Araki^{*}^{*}Nagoya Institute of Technology, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, Japan.^{*}Hitachi Metals Co., Nan-ei-cho, Tottori, 689-1121, Japan.

SYNOPSIS

Formation of catalytic alumina coating on stainless steel substrate was examined through a simple dipping-drawing process of γ - Al_2O_3 slurry for the purpose of fabrication of a catalytic part which was used under heat condition. Thermal stability of coat layer on stainless steel was examined by the change about surface area, XRD, and SEM morphology in the temperature range of 500-1100°C. The surface area was 108m²/g and 96m²/g after heat treatment in air at 900°C and 1000°C, respectively. The coat layer was stable with porous structure on steel below the temperature of 1000°C. [Received February 10, Accepted February 24]

KEYWORDS: Alumina, Stainless steel, Thermal stability, Dip coating, Oxidation, Catalyst

1 序 論

自動車触媒コンバーター内には、セラミックスハニカム担体上に耐熱性のアルミナコート層が形成され広く用いられている。触媒を目的として γ - Al_2O_3 等の厚膜多孔質層をコートした状態で用いる技術は、自動車排ガス浄化触媒以外でも実用上重要な技術であり、今後とも環境浄化機器の需要増からその必要性が高まってゆくと予想される¹⁻⁵⁾。排ガス処理のような高性能を要求する用途では多くの課題があるためさらなる研究が必要とされるのは当然であるが、これらの技術は汎用的に利用することも可能な広がりのあるものである。たとえば、ステンレス系部材上でセラミックス触媒層を容易に形成できるようになると、これら部材部品の触媒機能化が可能になる。部品の汎用性を考慮すると、成形の難しいセラミックス基材を用いるよりも、むしろ部材の形状自由度の大きい金属薄板上にセラミックスの多孔質を形成するほうが望ましい。材質上からも特殊合金組成でなく、一般的に広く用いられている耐熱金属材であるステンレススチー

ル (SUS) 系に適用できれば設計上適用範囲が広がるためさらに有用であると思われる。本研究では、主としてSUS系基板上に耐熱性のある γ - Al_2O_3 層コートを形成する場合の要因を検討した。

2 実 験

2.1 アルミナ粉末とスラリー調製

比表面積105m²/gの γ - Al_2O_3 粉末と耐熱性 γ - Al_2O_3 担体粉末 (住友化学株式会社製) を用い、蒸留水300mlに対してアルミナ粉末が所定量加わるように秤量し、スターラーで10分間攪拌混合した。その後10分間超音波分散し、さらに5分間減圧脱泡処理を行いその後アンモニア水でpH9に調整し、コート用スラリーを作製した。セラミックスの最適スラリー調整には、主として粘性調整と分散安定性保持のために有機物や無機系の分散調整剤が用いられる⁷⁾。一方、触媒用スラリーでもその状況は同様であるが、触媒の高活性をもたらすため初期組成に影響を与えないようなプロセス設計がさまざまに求められてい

る。本報ではこの点を考慮して不純物になりやすいこれら分散剤をまったく用いず、アルミナ粉末のみを用いてpH調整スラリーを作製した。

2.2 基板へのコート操作

基板へのコート層の作製は、引き上げ速度を調整できる自作装置を用いて行った。攪拌したスラリー中にSUS304ステンレス製薄板を浸し、自動引き上げ操作によりディップコートを行った。基板には厚み0.1mmまたは0.03mmの金属薄板を $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 程度に加工して用いた。これらのコート基板を乾燥機中で 80°C 一夜乾燥させた。さらに試料を空気中および窒素ガス中で昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で3時間保持する熱処理を行った。比較のためコートしないステンレス板とスラリーも同様に空気中で乾燥し熱処理した。

2.3 分析

試料の結晶相について粉末X線回折装置 (XRD, RIGAKU-rint2000) で調べた。熱処理後のスラリーとコート層アルミナの比表面積を、 77K での窒素吸着によるBET法 (Shibata-Kagaku, SA-1100) から測定した。コート前後のステンレス基板について熱処理前後の重量変化を測定した。コート層の断面、微構造について走査電子顕微鏡 (SEM, JEOL-JSM6100) で観察した。

3 結果と考察

3.1 スラリー調製とコート形成

本研究で用いた γ - Al_2O_3 粉末の水中の等電点を超音波振動電位法で測定したところ、 γ - Al_2O_3 粉末で8.5、耐熱性担体粉末で8.8であった。したがって、 $\text{pH}=9$ 付近の条件では、ゼータ電位による分散性の観点からみるとスラリー調整条件としてはかならずしも最適でないと推測される。しかし、実際のスラリーでは攪拌後の放置によってもしばらく粉末は沈降しなかったため、攪拌後すぐに行うようなディップコート操作は可能であった。また、目視でも膜の均一性が十分に保たれているようであった。ただしスラリーに加えるアルミナの体積分率が上昇するとともに、粘性が著しく上がり、コート操作が困難となったので、以降の実験では調整操作がしやすいよう固体濃度4.8vol%で行った。作製した装置での引き上げ速度と基板保持等の再現性からみて引き上げ速度 $4 \times 10^{-3} \text{ m}/\text{sec}$ とした。この条件で得られるアルミナコート層厚みは乾燥後で約 $20 \mu\text{m}$ であった。乾燥によるコート層の剥離はなく、微細構造観察においてもクラック等はみられなかった。

3.2 アルミナコートSUS基板の酸化挙動

高温熱処理では金属基板の酸化とそれにおよぼすコート層の影響が考えられたので、厚み0.1mmの基板を用いた場合の酸化増量を試料面積(cm^2)当たりの重量変化

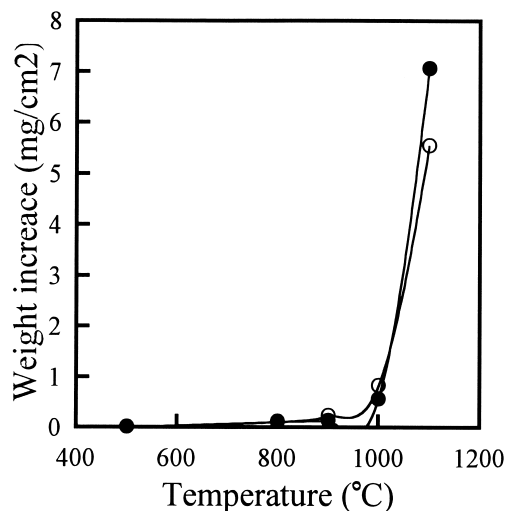


Fig. 1 Weight increase per unit area of SUS substrate (○) and alumina-coated SUS substrate (●) after heat treatment in air at $500 \sim 1100^\circ\text{C}$ for 3h.

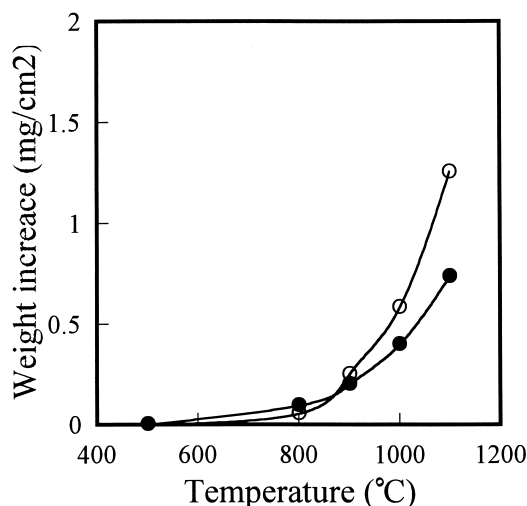


Fig. 2 Weight increase per unit area of SUS substrate (○) and alumina-coated SUS substrate (●) after heat treatment in nitrogen at $500 \sim 1100^\circ\text{C}$ for 3h.

量(mg)によって、熱処理温度、雰囲気条件、試料ごとに比較した。SUS304基板を用いた結果をFig. 1とFig. 2に示す。アルミナコートした基板とコートしないSUS304基板について、各温度で空気中および窒素ガス中3時間保持したときの重量増加を示している。空気中でも $500 \sim 800^\circ\text{C}$ では重量増はほとんどないが、 900°C 以上の温度上昇によって重量増加をすることがわかる (Fig.1)。特に空気中で 1100°C で熱処理するとコート無しの場合で7.3wt%，コート有りの場合で8.7wt%の大きい重量増加があり、空気中使用の場合 1100°C 付近の温度では基板そのものの耐熱性維持の観点からも制約されることを示唆している。また、アルミナコートは酸化をやや早めるという影響がみられた。一方、窒素中試験でもいくらかの酸素増加がみられ (Fig.2)， 1000°C までのデータでは、空気中、窒素中ともにほぼ同等な値を示してい

る。その増加は0.1mm厚み基板で0.7wt%以下であり、窒素中では1100℃で空气中に比べ5分の1程度に減少した。またコート無しに比べてアルミナコートによって1100℃の重量増加率は減少し低酸素分圧下での酸化ではコート層が酸化を抑制する効果がみられた。空气中だけでなく窒素中でも重量増がみられるのは用いた窒素ガス純度が99.9%で、高温では低い酸素濃度にもかかわらず酸化反応がきわめて速いためであると思われる。基板の保護膜の観点からみた場合に、ゾルゲル法によって緻密な膜を形成して耐酸化性を向上させる研究がある^{8, 9)}。本法のような微粉末のスラリーコートでは、粒子間の空

隙を完全になくすることはできず、酸化保護膜としての効果はさほど期待できない。しかし酸化物粉末のコートによって金属板の酸化が著しく促進されることもまたないことを確認した。

3.3 アルミナの比表面積

Fig. 3 に乾燥したスラリーとSUS304上にコートした状態でのアルミナについて比表面積の熱処理温度依存性を示す。比表面積測定試料のスラリー乾燥体については熱処理後固まった状態で1mm程度に粉碎し、またコート層は基板よりはがしてできるだけ膜状のまま測定した。コート層アルミナでは800–900℃でスラリー乾燥体よりも高い比表面積を保っていた。これはコートの際のディップ操作によってせん断力をうけた影響によるものと思われる。また両者の比表面積では1000℃まではコート層アルミナのほうが高いかほぼ同等である。しかし1100℃ではスラリー乾燥体で82m²/gであるのに対しコート層で40m²/gとなり、コート層アルミナでの著しい比表面積低下がみられた。1200℃ではスラリーで10m²/g、コート層で8m²/gとなった。特に1100℃付近での温度での結果にはコート層に対する基板の影響が考えられる。

Fig. 4 に1100℃で熱処理したSUS304基板とアルミナコートしたものとのXRD図形を示す。Fig. 4の(a)と(b)を比較するとまず基板の酸化によるクロム鉄酸化物の生成がみられ、とくにアルミナコートSUS基板では α -Al₂O₃の生成が著しいことがわかる。一般にアルミナの高温での比表面積低下では高温域で準安定相からコランダム型の α -Al₂O₃への相転移にともなう粒子の粗大化がもっとも重要な因子である^{10, 11)}。本アルミナの場合コートしないアルミナ粉末やスラリー乾燥体では1100℃で θ 相を主体とするアルミナとなり α 相の生成は少ない⁶⁾。しかしFig. 4 (b)から γ や θ 相によるXRD強度はほとんどなくなり α 相転移が進んでいることがわかる。SUS上にコートされると下地の遷移金属酸化物のため α 相転移が促進され比表面積低下が起きたものと考えられる。転移性アルミナの α 相への転移温度は、遷移金属酸化物の共存によって低温側に変化することがすでに報告されている^{12, 13)}。前節で示したようにSUS基板の酸化重量増加は1000℃から1100℃に温度上昇する間で著しく進む。このことからある温度範囲でコート層と基板の界面に酸化鉄等が生成しコート層アルミナと接触することが想定される。これらの金属基板から酸化生成した酸化物が α 相転移を促進する影響をもたらし1100℃での比表面積低下につながったものと推考えられる。

3.4 形態変化

Fig. 5 に、窒素中で900℃、1000℃で3時間熱処理したアルミナコートSUS304基板の表面および断面のSEM写真を示す。表面形態としては約1 μ mの凹凸がまず観察されるが、これはアルミナの水中での2次凝集粒子の大きさに相当するものと思われる。アルミナコート層は

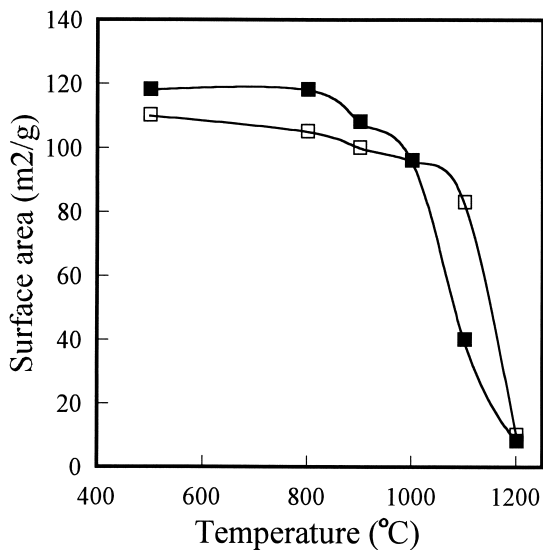


Fig. 3 Surface area of dried alumina slurry (□) and alumina coat layer (■) after heat treatment in air at 500–1100℃ for 3h.

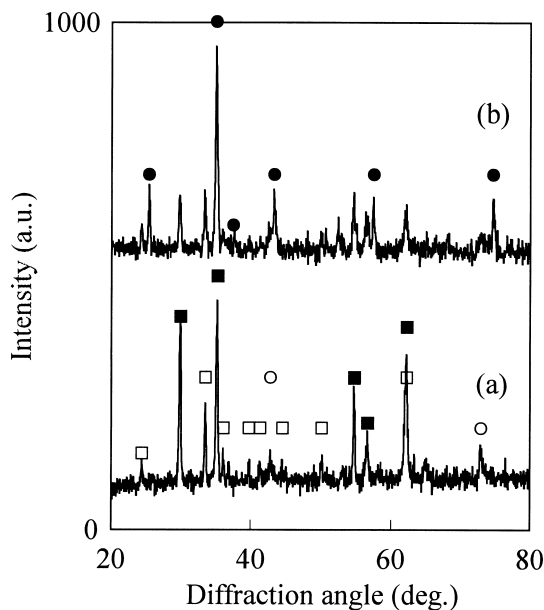


Fig. 4 XRD patterns for SUS (a) and alumina-coated SUS (b) substrates after heat treatment in nitrogen at 1100℃ for 3h. ● γ -Al₂O₃, ■ FeCr₂O₄, □ (Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃, ○ SUS304.

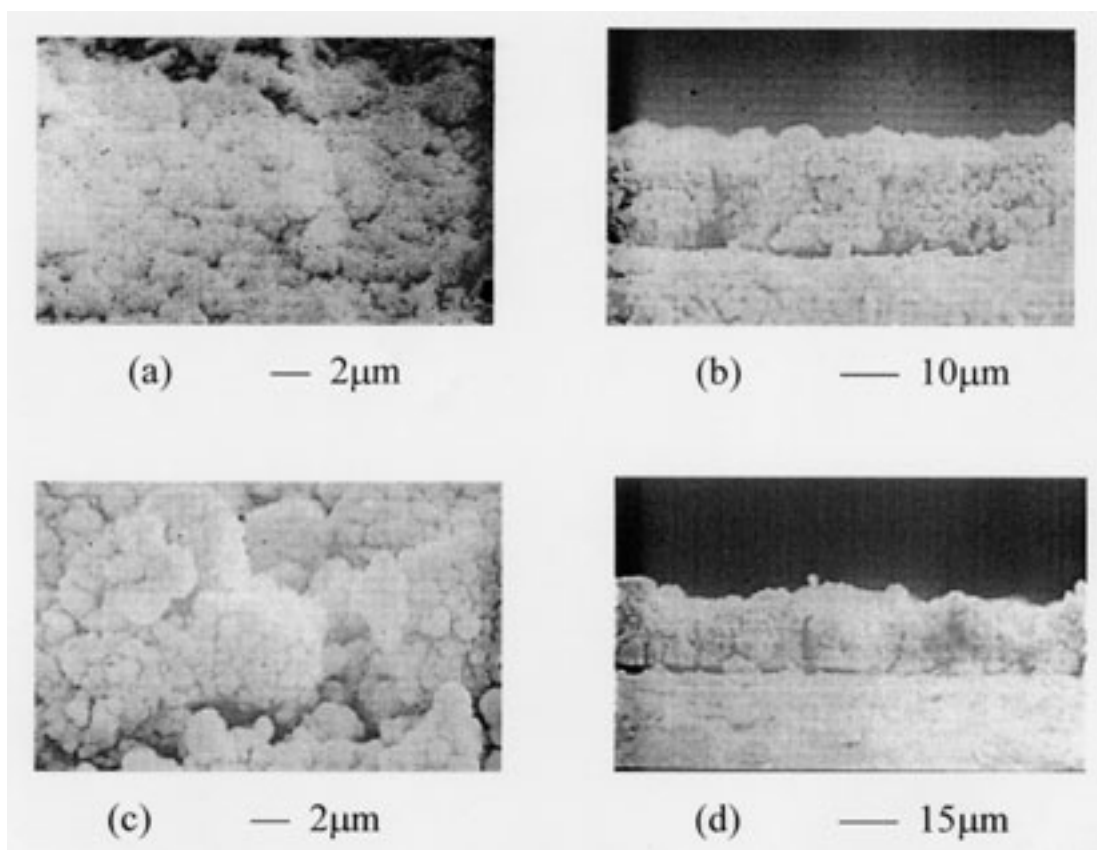


Fig. 5 SEM photograph of alumina coat layers on SUS substrate heated at 900-1100°C for 3h in nitrogen.
(a) Surface, 900°C, (b) Cross-section, 900°C, (c) Surface, 1000°C, (d) Cross-section, 1000°C.

このような粒子の集合よりなり断面においてもこれらの粒子の集合状態とその空隙が観察される。SEM観察の倍率では界面での別の層などは観察されなかった。1000°C熱処理後のコート層表面を900°Cのものと比較すると細かいクラックが部分的に観察されているのがわかる。900°Cと1000°Cでのアルミナの比表面積低下率は500°Cのときに比べ、それぞれ8.5%と18.6%であり、コート層の収縮が大きくなると層内の粒子間の結合が弱いためクラックが生成しはじめるものと思われる。SUS304基板とアルミナ層の熱膨張率は大きく異なると考えられるので、高い温度からの冷却にともなう収縮のためクラックの進展が進むと考えられる。あとで示すように1100°C熱処理後の表面では全体に開いたクラックが観察された。さらに目視でも剥離した部分がみうけられた。1100°Cでのアルミナ層の収縮率は66.1%であり相転移にともなう一次粒子の粗大化が組織の破壊をもたらしたのと考えられる。以上の観察から900°Cの温度ではコート層にほとんど変化がなく、また全体に剥離もみられなかったことから、SUS上コートアルミナ層の耐熱性は少なくとも900°Cまではきわめて良好であると考えることができる。また形態上からは1000°Cにおいてもコート層は維持されると考えられる。

3.5 耐熱担体の検討

1100°Cでの利用可能性を検討するため、耐熱担体によるスラリーコートを検討した。耐熱性アルミナ担体は一般にランタン等の希土類を適切に添加した状態で用いられる。本研究では、きわめて高い耐熱性を示すアルミナを使用した。Fig. 6に、窒素中1100°Cで熱処理したコート層の表面から見た観察例を示す。耐熱担体のコート条件は先の場合とほぼ同じであるが詳細に検討した結果から最適条件とはややずれると判断された（これについては別報で記載する）。写真からは1100°Cにおいて通常のアルミナでは膜中の大きな亀裂がみられるが、耐熱アルミナを利用した場合には割れはほとんどなく膜形状を維持するという相違が明瞭である。組織変化の詳細については今後の課題であるが、表面積低下の大幅な抑制に起因すると推察される。比表面積の低下現象は粒成長をともなう局所的な焼結現象であり膜の収縮は不均一に促進される。高温でも比表面積の低下が少ない耐熱性アルミナ膜では膜全体にわたって収縮が少なく大きな割れを生じない範囲の焼結が起こったと考えられる。スラリー調整についてはさらに検討が必要であるが、耐熱性アルミナ担体を用いると1100°Cでもクラックのないコートができる可能性を見出した。

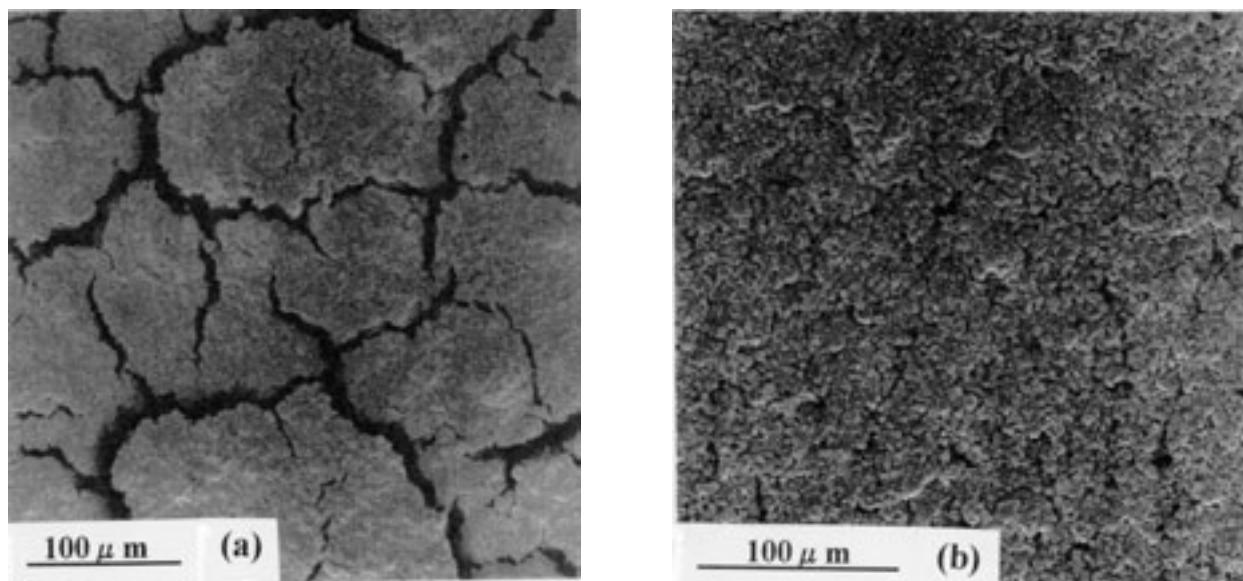


Fig. 6 SEM photograph of the surface morphology of the coated layers from (a) pure Al_2O_3 and (b) La-modified Al_2O_3 subjected to heat-treatment at 1100°C for 3h in air.

4 結 論

触媒および触媒担体として有用な $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ コートした環境用部材の開発の一環として、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検討した。固体濃度 4.8vol%，pH=9 に調整したスラリーから調製したアルミナコート層が作製できた。コート層アルミナの比表面積は 900°C では $108\text{m}^2/\text{g}$ ， 1000°C では $96\text{m}^2/\text{g}$ ， 1100°C では $40\text{m}^2/\text{g}$ であり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 までは安定したコート状態を維持することがわかった。また耐熱性アルミナ担体を用いると 1100°C でもクラックのないコートができる可能性を見出した。以上のように、本研究では SUS 系部材上にコートしたアルミナ層の耐熱性を明らかにしステンレススチールを用いた触媒機能化コート層形成技術の可能性を示した。

文 献

1. K.C. Taylor: "Automotive catalytic converters", pp.120-170 in Catalysis science and technology, vol.8, Edited by J.R. Anderson and M.Boudart, Springer-Verlag, Berlin-NY (1984)
2. B.J. Cooper, W.D.J. Evans, and B. Harrison, "Aspect of automotive catalyst preparation, performance and durability", pp.117-141 in Catalysis and Automotive Pollution Control, Edited by A. Crucq and A. Frennet, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1987)
3. N.Miyoshi, S.Matsumoto, M.Ozawa, M.Kimura, "Development of thermal resistant three-way catalyst", SAE Technical paper No. 891970 (Soc.Automotive Engn., 1989) 1-8
4. M. Ozawa, S. Suzuki, H. Toda, "High temperature automotive catalytic NOx reduction over Cu-La- Al_2O_3 ", J. Am. Ceram. Soc. 80(1997)1951964
5. M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, "The deposition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts", Catalysis Today 69 (2001) 307-314
6. M. Ozawa, "Effect of lanthanum modification on thermal stability of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ layers fabricated by suspension-dip process", J. Powder Powder Metallurgy Jpn. (粉体および粉末冶金) 51 (2004) 81-85
7. 「成形用有機添加剤」, ㈱ティーアイシー (TIC) (1993)
8. K. Miyazaki, K. Suzuki, M-Y. Wey, "Microstructure and oxidation resistant property of sol-gel derived $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ films on austenitic stainless steel substrates", J. Am. Ceram. Soc. 78(1995) 347-355
9. S. Ono, Y. Nishi, S. Hirano, "Chromium-free corrosion resistance of metals by ceramic coating", J. Am. Ceram. Soc. 84(2001) 3054-56
10. M. Ozawa, M. Kimura, and A. Isogai, "Thermal stability and characterization of gamma alumina modified with rare earths", J. Less-

- Common Met. 162(1990) 297: idem, "Alumina catalyst support", Unite State Patent No.4722920 (1988)
11. 小澤正邦, 木村希夫, "Ce添加 γ - Al_2O_3 の熱安定性", 粉体および粉末冶金37(1990) 466-473
 12. M. Ozawa, O. Kato, S. Suzuki, Y. Hattori, M. Yamamura, "Sintering and phase evolution of γ - Al_2O_3 with transition-metals addition at around α -transition temperature", J. Mater. Sci. Lett. 15(1996) 564-567
 13. M. Ozawa, H. Toda, O. Kato, S. Suzuki, "Solid-state thermal behavior of copper-modified alumina toward lean-burn exhaust NO removal catalyst", Appl. Catal. B 8(1996) 122-140

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_2 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_2 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_2 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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った。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_x 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_x ）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_x 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 γ - Al_2O_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℃でも40m²/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℃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ー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℃、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、 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、 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 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 γ -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℃以下の比較的低温域及び1300℃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℃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 $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ ($x = 0.0-1.0$) 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_x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回中部化学会支部連合秋季大会 2004.9 名古屋

“CeO₂-ZrO₂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回中部化学会支部連合秋季大会 2004.9 名古屋

“Y₂O₃添加Zr_{1-x}Ce_xO₂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シ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ー

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℃から50℃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 $Y_{3-x-y}Gd_xCa_yFe_{5-y}Ti_yO_{12}$ 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

「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

「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

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

“Porous Hydroxyapatite Ceramics Derived from Woods”

Haruki Yoshida, Nobuyasu Adachi, Toshitaka Ota

Symposium NITECH-CEC Limoges, November 2004

「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 MgNb₂O₆ crystals from a Na₂Mo₂O₇ flux

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

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

Na₂Mo₂O₇フラックスをもちいてコランバイト型構造をとるMgNb₂O₆結晶の合成に初めて成功した。MgNb₂O₆のNa₂Mo₂O₇に対する溶解度曲線を決定した。共晶温度は590℃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/cm³であった。

The effect of mixed Mn valences on Li migration in LiMn₂O₄ 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, LiMn₂O₄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 Rb₄Ta₆O₁₇ and related compounds

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

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

(2004).

Rb₄Ta₆O₁₇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Rb₂CO₃とTa₂O₅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℃, β相では78℃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26.2×10⁻⁶ K⁻¹ 3.9×10⁻⁶ K⁻¹, 4.9×10⁻⁶ K⁻¹であった。β'相は78℃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 LiMn₂O₄: 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LiMn₂O₄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。LiMn₂O₄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。LiO₄四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LiO₄四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 Al_2O_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、 Al_2O_3 はYAGに対して約 7° 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) Al_2O_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, Sb_2S_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しられる硫化アンチモン Sb_2S_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P2₁, 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。

LiMn_2O_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).

Li_2MoO_4 フラックスを用いて LiMn_2O_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 LiMn_2O_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 LiCaAlF_6 and 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 LiCaAlO_6 および 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 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 LiCaAlO_6 - 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4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 CaF_6 および 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。

GdAlO₃ Perovskite

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

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

GdAlO₃とAl₂O₃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GdAlO₃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GdAlO₃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 BaTiO₃ 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)*

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)*

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)*

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

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

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

Structure of New Phase SrGdMnO_3

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

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

Liイオン伝導体 LiMn_2O_4 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

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・安田栄一

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

新しい相 SrGdMnO_4 の合成と構造解析

中野裕美, 石沢伸夫, 亀頭直樹, Zulhadjri, 穴戸統悦
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

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回日本学会材料研究連合講演会 日本学会議
2004年10月, 東京

放射光X線回折による LiMn_2O_4 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

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

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

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

遠心力を用いた浮遊法による密度評価システムの開発

北條奨・井田隆

日本結晶学会平成16年度年会 2004年11月 大阪

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

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

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ルニトロ
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、SiO₂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SiO₂上の表面吸収は、処理したSiO₂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。

**“VO₂-SiO₂ Nanohybrid Particles by Nanocoating
on Monodispersed SiO₂ 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VO₂-SiO₂ナノハイブリット粒子をV₂O₅-SiO₂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SiO₂粒子の混合ゾルを修飾
させ、単分散SiO₂粒子の上にV₂O₅ナノ層をコーティング

することにより V_2O_5 - SiO_2 ナノハイブリット粒子を調製し、空気中で 350°C 、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_2 粒子を効率よくコーティングできた。また VO_2 - SiO_2 単分散ナノハイブリット粒子は H_2/Ar 雰囲気中で、2時間で 500°C に至るまで V_2O_5 - SiO_2 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_2 粒子上の VO_2 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 $2.5\sim 5\text{mm}$ または $5\sim 10\text{mm}$ 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 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 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と示した。 $X=0.3$ での残留磁気 (P_r) 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 $0.5\mu\text{m}$ 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 $0.15\sim 0.28\text{mass}\%$ の範囲内で変化させた。 $0.15\sim 0.20\text{mass}\%$ 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、 $0.2\text{mass}\%$ 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 $0.2\text{mass}\%$ であることが決定された。 $0.2\text{mass}\%$ 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およそ 45% であった。そして、シート成形体は脱脂され、 4h 1500°C 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 SrRuO₃ Thin Film on Si Substrate”

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

SrRuO₃(SRO)薄膜の導電性金属酸化物は化学溶液法(CSD)でスピンコーティングによって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RuCl₃・2H₂OとSr源のSrCl₂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RuCl₃・2H₂O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)

モルフォトピック境界でのPb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃(PZT)のマクロ模型が、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、光腐食によっての堆積を含む。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上の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、 μm 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プ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 α 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)

Al₂O₃へのTiO₂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Al₂O₃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CaCl₂溶液にCO₂/N₂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 α -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 β -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 β -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、 β -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 α -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)

ミ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リング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リング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リング法で作製した。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) で破壊の原因とミ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”**

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の影響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、鋳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。

〈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

“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

**“Oriented evolution of MFI membranes on porous
 α -alumina substrates”**

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

**“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

“粒子マニピュ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

“粉体成形ー粉を形にする”
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 CO₂ Content on the Phase and Morphology of CaCO₃ 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 α -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_3 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_2 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_2 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

“ゲルキャストリング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 α -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

“灰溶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年会2005年年会 2005年3月 岡山

“溶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

セラミックス基盤工学研究センターニュース（2004年4月1日～2005年3月31日）

【人 事】

高橋 実：2004年4月1日付け副学長併任
 太田敏孝：2004年4月1日付けセンター長併任
 小澤正邦：2004年4月1日付け教授に昇任
 安達信泰：2004年4月1日付け助教授に転任
 楊 小毛：2004年12月20日付け非常勤講師に採用
 蔵島吉彦：2005年3月31日付け任期満了
 張 法智：2005年3月30日付け任期満了
 韓 永生：2005年3月31日付け任期満了
 楊 小毛：2005年3月31日付け任期満了

【学外活動状況】

(財)岐阜県研究開発財団 理事
 (04.4.1～)
 常滑商工会議所中小企業技術研修会 講師
 (02.10～)
 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
 (00.6.16～06.3.31)
 (財)岐阜県研究開発財団 「多機能製建材創製研究会」
 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～)
 (財)科学技術交流財団 地域新生コンソーシアム研究開
 発事業「ナノ中空粒子を用いた超低誘電率絶縁膜及び防
 食膜の研究開発」研究開発委員会 委員長
 (04.8～)
 (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16年度研究協力事業「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
 (04.9～05.2.)
 (財)東海産業技術振興財団選考委員
 (04.3.9～06.3.8)
 (財)科学技術交流財団企画運営委員会委員
 (04.6～06.3)
 岐阜県研究機関外部評価委員会評価委員
 (04.9～05.2)
 (財)ひろしま産業振興機構広島県産業科学技術研究所
 企画評価委員会書面審査委員
 (04.8～05.3)
 日刊工業出版「先進セラミックス材料の作り方使い方」
 編集委員 (04.3～05.3)

【学協会における役員, 委員】

PF懇談会ユーザーズグループ「粉末回折」代表
 (03.4～)
 日本結晶学会 行事委員
 (04.4.1～)
 東海若手セラミスト懇話会 運営委員会委員長
 (05.2.～)
 粉体工学会 学会編集委員
 (96.3～)
 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 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 東海支部幹事
 希土類国際会議 (RE04) 実行委員会委員
 (03.4～04.10)
 Rare Earth 04 Naraプログラム委員
 (04.7～04.10)
 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～)
 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)
 日本応用磁気学会 編集委員
 (03.6～)
 日本セラミックス協会18回秋季シンポジウム
 地球環境保全に役立つセラミックス材料の新展開ー持続
 可能な発展を目指してー
 オーガナイザー (05.3～)
 2004年度粉体工学会秋期研究発表会シンポジウム
 オーガナイザー (04.11～)

日本セラミックス協会第17回秋季シンポジウム・オーガナイザー

(04.4.1～9.30)

Journal of Alloy and Compounds, guest editor

(05.1～)

日本希土類学会 奨励賞選考委員

(04.10～05.3)

第6回高温ガス精製国際会議 評議委員 (04.4～)

第6回高温ガス精製国際会議 国内組織委員 (04.4～)

国際共同研究先導調査事業 (研究者派遣型国際共同研究調査事業) 委員 (05.1～05.7)

【非常勤講師】

太田 敏孝	04.10.18～04.10.19	北見工業大学
小澤 正邦	04. 4. 1～05. 3.31	名古屋大学
藤 正督	04. 7. 1～04. 9.30	岐阜大学

【客員教授】

石澤 伸夫	04. 4. 1～05. 3.31	東京工業大学
-------	-------------------	--------

【公開講座】

“セラミックス研究のフロンティア ー機能を活かす製法と評価法ー”

講師：高橋 実教授・石澤伸夫教授・太田敏孝教授・小澤正邦教授・井田 隆助教授・藤 正督助教授・安達信泰助教授・蔵島吉彦 (客員教授)・國友宏俊 ((独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構)・植松敬三 (長岡科学技術大学教授)・橋場稔 (岐阜大学教授)

期間：04年 9月30日～04年12月 2日

毎週木曜日 18：00～20：00 計10回

平成17年度公開講座予定

“これから役立つセラミックスの技術と学理”

期間：05年10月 6日～05年12月15日

毎週木曜日 18：00～20：00 計10回

【著書・論文発表状況】

	2002.4.1～ 2003.3.31	2003.4.1～ 2004.3.31	2004.4.1～ 2005.3.31
著書数	5	0	3
論文数	26	40	48

【学会等発表状況】

	2002.4.1～ 2003.3.31	2003.4.1～ 2004.3.31	2004.4.1～ 2005.3.31
国 内	59	37	75
国 際	9	24	24

【各種研究助成金】

○平成16年度21世紀COEプログラム

“環境調和セラミックス科学の世界拠点”

高橋 実	1,030千円
太田 敏孝	1,370千円
藤 正督	190千円
安達 信泰	300千円
グナワ (博士2年)	160千円
高井 千加 (博士1年)	160千円

○平成16年度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～”

高橋 実・石澤伸夫・太田敏孝・小澤正邦・井田 隆・藤 正督・安達信泰	1,000千円
太田 敏孝	500千円

○平成16年度科学研究費補助金

高橋 実 (基盤B)

“その場固合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”

2,400千円

石澤 伸夫 (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

太田 敏孝 (萌芽)

“コンニャク石の模倣による曲がるセラミックスの創製”

1,000千円

小澤 正邦 (基盤C)

“排ガス浄化性能を有する複合酸化物の合成と構造制御の研究”

2,100千円

藤 正督 (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”

900千円

安達 信泰 (基盤C)

“半導体上への強力薄膜磁石合成によるマイクロ磁気デバイスの開発”

3,300千円

○文部科学省科学技術振興調整費

石澤 伸夫

“電気光学薄膜の結晶構造解析技術の開発”

5,200千円

○地域新生コンソーシアム研究開発事業

藤 正督

“ナノ中空粒子を用いた超低誘電率絶縁膜及び防食膜の研究開発”

2,422,350円

○平成16年度大学研究活性化経費

石澤 伸夫

“イオン導電体酸化物の構造物性”

500千円

藤 正督
“廃土を利用した高気孔率セラミックス多孔体のゴミ処理システムへの応用に関する研究”

3,000千円

○産官学連携手法に関する研究助成（テクノイノベーションセンター）

セラミックス基盤工学研究センター

“東濃地域陶磁器産業の活性化とイノベーションシステムの構築”

300千円

○奨学寄附金

高橋 実（シーシーアイ㈱） 1,000千円

藤 正督（大同特殊鋼㈱） 800千円

高橋 実（大阪大学接合科学研究所接合プロセス研究会） 700千円

藤 正督（新興窯業㈱） 500千円

太田 敏孝（（財）国土技術研究センター） 2,000千円

高橋 実（住友大阪セメント㈱） 1,000千円

藤 正督（プロクター・アンド・ギャンブル・ファー・イースト・インク） 150千円

井田 隆（㈱三菱化学科学技術研究センター） 1,000千円

太田 敏孝（リンナイ㈱） 1,000千円

太田 敏孝（㈱エフ・シー・シー） 800千円

高橋 実（新東工業㈱） 500千円

【共同研究】

高橋 実（㈱成田製陶所）
“セラミックス多孔体の成形プロセス研究” 420千円

高橋 実（イビデン㈱）
“セラミックス成膜プロセスの研究” 1,350千円

高橋 実（住友大阪セメント㈱）
“微粒子分散プロセス評価技術” 500千円

高橋 実（㈱ヤマセ）
“ヒートアイランド現象緩和と多孔性建築資材の研究開発” 630千円

高橋 実（㈱丸栄産業合作社）
“耐高温セラミックス多孔体作製に関する研究” 1,200千円

太田 敏孝（余語匣鉢㈱）
“東濃イノベーション推進研究プロジェクト
Ⅰ．低熱膨張性セラミックスの応用研究” 500千円

太田 敏孝（マルイクレイアンドセラミックス㈱・有丸八渡辺製陶所）
“東濃イノベーション推進研究プロジェクト
Ⅱ．軽量磁器素材の開発” 920千円

太田 敏孝（品野セラミックタイル工業㈱）
“コンニャク石を模倣した可撓性セラミックタイルの研究” 1,000千円

石澤 伸夫（島宗技術士事務所）
“四塩化珪素の還元による高純度シリコン製造条件の研究” 420千円

石澤 伸夫（第一電通㈱）
“高純度シリコンの新しい製造方法の開発” 420千円

藤 正督（日立化成工業㈱）
“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

藤 正督（瀬戸チップ工業㈱）
“機能性セラミックス多孔体の研究” 200千円

小澤 正邦（三和油化工業㈱）
“廃酸リユース技術の開発による環境負荷の低減” 250千円

小澤 正邦（トヨタ自動車㈱）
“自動車の環境機能材料に関する研究開発” 650千円

【受託研究】

石澤 伸夫（（独）科学技術振興機構）
“高温気相亜鉛還元法によるシリコン製造技術” 2,000千円

太田 敏孝（（独）科学技術振興機構）
“コンニャク石を模倣した可撓性セラミックタイルの開発” 2,000千円

【海外渡航】

石澤 伸夫：アジア結晶学連合国際会議
（香港 04.6.27～7.1）

高橋 実：北京化工大学表敬訪問及び友好協定について協議（中国 04.9.8～9.12）

藤 正督：北京化工大学表敬訪問及び友好協定について協議（中国 04.9.8～9.12）

張 法智：北京化工大学表敬訪問及び友好協定について協議（中国 04.9.3～9.15）

高橋 実：ISIEM国際学会他
（オランダ・ドイツ 04.10.17～10.24）

藤 正督：ISIEM国際学会他
（オランダ・ドイツ 04.10.17～10.24）

張 法智：ISIEM国際学会他
（オランダ・ドイツ 04.10.17～10.24）

韓 永生：ISIEM国際学会他
（オランダ・ドイツ 04.10.17～10.24）

太田 敏孝：名工大COE-EU合同シンポジウム
(フランス 04.11.15～11.22)
高橋 実：名工大COE-EU合同シンポジウム
(フランス 04.11.15～11.21)
藤 正督：名工大COE-EU合同シンポジウム
(フランス 04.11.15～11.21)
安達 信泰：名工大COE-EU合同シンポジウム
(フランス 04.11.15～11.23)
張 法智：名工大COE-EU合同シンポジウム
(フランス 04.11.15～11.21)

【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	0
	2年	1
	1年	1
大学院博士前期課程 (物質工学専攻)	2年	8
	1年	9
学部(応用化学科)	4年	5
学部(材料工学科)	4年	8
第二部(応用化学科)	5年	1
共同研究員		4
外国人特別研究員 (日本学術振興会)		3
特別研究学生		1

【講演】

蔵島 吉彦 04.12.9 15:00～16:30
“低環境負荷プロセスの開発”

【その他】

○外国人招へい

NORBERG, Stefan Tommy 2003.10.1～2006.9.30
(日本学術振興会特別研究員)
Yin Hongfeng 2003.7.11～10.9
(名工大外国人招へい研究者)
Singh Bimal Prasad 2003.10.25～12.23
(日本学術振興会外国人招へい研究者)
KIM, Bok-Hee 2003.12.20～2004.1.16
(日本学術振興会交流研究者)

○研究相談

22件

○訪問・見学等

2004.5.18

岐山高校理数科2年生見学受入 28名

2004.11.15

北京化工大学表敬訪問

副学長 ZHAO Su-Zhen

教授 JI Sheng-Fu

講師 WONG Yong-Sheng

Logistic Company部長 MA Sheng-Yuan

2005.2.8～10

平成16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

○その他

セラミックス基盤工学研究センター後援事業

“超高温材料国際シンポジウム2004 in たじみ”

(2004.10.4～5)

平成16年度公開講座報告

平成16年9月30日から12月2日の木曜日 18:00~20:00
全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：セラミックス研究のフロンティア
ー機能を活かす製法と評価法ー

実施責任者：藤 正督

- 第1回 9月30日「多孔体の作製とその応用／センター
のフロンティア」 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）
- 第2回 10月8日「環境ビジネス」 國友宏俊（独立行
政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構金属資
源開発調査企画グループリーダー）
- 第3回 10月14日「固体中のイオンの動き」 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）
- 第4回 10月21日「粉末X線回折法による微構造の評価」
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）
- 第5回 10月28日「自動車用環境機能材料に関する研究
例」 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）
- 第6回 11月4日「新規評価法によるマクロ構造と特性
の関係解明」 植松敏三（長岡科学技術大学化
学系材料開発工学科教授）
- 第7回 11月11日「天然組織利用セラミックス化プロセス」
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センター長）
- 第8回 11月18日「燃料電池開発の現況及びSOFCの技
術動向について」 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）
- 第9回 11月25日「磁石にみる磁性材料の製法」 安達
信泰（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）
- 第10回 12月2日「セラミックスプロセッシングにおけ
る微細構造観察」 橋場 稔（岐阜大学工学部
機能材料工学科教授）

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、わずかに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ー機能を活かす製法と評価法ー」と題した公開講座を開催しました。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、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構からも講師を招いて多角的視野に立ち講義いたしました。また、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けるよう工夫いたしました。

受講者総数は60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いただいた。3ヶ月にわたる講義でしたが、出席率は高く、皆さん熱心に受講していただきました。



公開講座風景（2004年12月2日）

セラミックス基盤工学研究センター 公開講座2005案内

平成17年度名古屋工業大学公開講座を以下の要領で開催予定です。

講座：『これから役立つセラミックスの技術と学理』

【概 要】

円熟した社会の到来とともに新しい技術開発にその限界が見え始めたときとされるなかにあつて、物質の基礎に根ざした新材料には大きなブレイクスルーのチャンスがあります。セラミックスは、物にかかわる最も古い技術でありながら、いまだに神秘的魅力をもった分野であり、産業上の実際技術から新しい原理による新材料にいたるまで、新材料開発による大きな発展の可能性を秘めています。

当セラミックス基盤工学研究センターは、施設開設以来、25年にわたって大学公開講座を実施しており、当講座は本学の草分け的な公開講座です。今回の講座『これから役立つセラミックスの技術と学理』は、主として若手、中堅の育成を必要とする企業、試験研究機関の皆様に、最新の技術とセラミックスの学理を伝授するためのもので、講師各人の得意とする分野、また大学の講義に基礎をおいて、実際の応用までをわかりやすく講義します。また、個別の講義に関心のある場合には、会社のグループでお申し込みいただいても結構です。（詳しくは、当センター担当者まで直接お問合せください。）

また、希望する方には、この講座期間中に、センター見学や設備案内も計画します。（但、希望者が少数の場合には実施しません。）

当講座の講師陣は、学内外の講義・講演会を担当するのみならず、産学連携や特定プロジェクトに積極的に参加しており、豊富な共同研究経験を有しています。この講座に参加することにより、参加者各位は興味ある分野で専門の技術と学理の理解をより深め、また講師陣と議論するなどしてよい刺激をうけることができます。この機会に、ぜひ公開講座に参加され、皆様の専門技術と学理をいっそう磨かれることをお勧めします。

【日 時】

平成17年10月6日（木）～12月15日（木）
木曜日 18：00 ～ 20：00、計10回連続開講

【実施場所】

セラミックス基盤工学研究センター講義室

【募集人数】

50名

【講習料】

8,200円

【日程、講義名、講師】

変更されることがあります。各回内容と日程は、開講直前にお知らせします。

- | | | |
|------|--------|---|
| 第1回 | 10月6日 | 「高齢化社会に向けたセラミックス技術と産業」
亀山哲也（産業総合技術研究所中部センター・センター長代理（兼名古屋工業大学都市循環専攻教授）） |
| 第2回 | 10月13日 | 「可塑性セラミックス原料の評価と学理」
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、副学長） |
| 第3回 | 10月20日 | 「固体中のイオンの動きーX線結晶学から見たー」
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） |
| 第4回 | 10月27日 | 「天然組織利用セラミックスプロセス」
太田敏孝（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・センター長） |
| 第5回 | 11月10日 | 「セラミックス中空粒子の合成とその応用」
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） |
| 第6回 | 11月17日 | 「粉末X線回折法による微粒子評価技術」
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） |
| 第7回 | 11月24日 | 「磁性材料の新製法と物理」
安達信泰（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） |
| 第8回 | 12月1日 | 「ゾルゲル法による機能性ハイブリッドセラミックス」
余語利信（名古屋大学エコトピア科学研究機構ナノマテリアル部門教授） |
| 第9回 | 12月8日 | 「医学生体用セラミックスの開発と動向」
近藤和夫（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） |
| 第10回 | 12月15日 | 「環境触媒の多孔質スラリーコート技術」
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） |

実施責任者：小澤正邦

名工大セラミックス基盤工学研究センター第2回研究成果報告会

ー東濃イノベーションへ向けてー

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
(<http://www.crl.nitech.ac.jp/>)

共 催：名古屋工業大学テクノイノベーションセンター

後 援：多治見市，瑞浪市，土岐市，笠原町

場 所：多治見市産業文化センター

日 時：平成17年3月2日（木）13：00～

○オープニングセレモニー

東濃四試験研究機関協議会と合同で，

A会場（3階大会議室）13：00～

挨拶 名古屋工業大学学長 松井信行
多治見市陶磁器意匠研究所 河村宏三郎
他

○名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター 成果発表会

B会場（3階中会議室）13：30～

13：30～

- ・センター長挨拶
太田敏孝

13：35～

- ・環境素材研究グループ
小澤正邦

13：45～

- ・複合機能研究グループ
安達信泰

13：55～

- ・解析システム研究グループ
井田 隆

14：05～

- ・インテリジェントプロセス設計研究グループ
藤 正督

14：15～

- ・「セラミックス焼成排気の水素化へのエネルギー
変換について」
客員研究グループ 蔵島吉彦

14：30～

- ・“Preparation, property and catalytic
performance of LaSrCoO₄ mixed oxides”
「LaSrCoO₄ 複合酸化物の合成，物性および触媒
活性」
楊 小毛

14：45～

- ・“Substrate Dependence on Magnetic
Properties of Nd-Fe-B Thin Film Prepared by
RF sputtering with Subsequent Heat
Treatment”

「熱処理結晶化Nd-Fe-B薄膜の磁気特性における
基盤依存性」

坂村雅啓

15：00～

- ・“Crystallographic study on functionally
important inorganic crystals.”

「機能性無機化合物の結晶学的研究」

Stefan NORBERG

15：15～

- ・“b-Oriented MFI Zeolite Membranes:
preparation, oriented growth and gas
permeation properties”

「b-軸配向MFIゼオライト膜：合成，配向成長と
ガス透過特性」

張 法智

15：30～

- ・“A Novel Process to Synthesize Hollow
Calcium Carbonate Particles”

「中空炭素カルシウム粒子の新規合成プロセス」

韓 永生

○ポスターセッション

C会場（5階大ホール）12：00～19：30

○交流会

東濃四試験研究機関協議会と合同で

C会場（5階大ホール）17：45～19：30

第16回日本希土類学会賞（塩川賞）を受賞，小澤正邦教授

（受賞理由の抜粋）

希土類金属酸化物とその複合酸化物は，希土類資源から導かれる有用材料として安定で利用しやすい化学状態にあり，その量的な利用面でも発展が期待できる。学術的には希土類無機化学の基礎研究，応用研究，また新規化合物の物性の利用などが期待され，きわめて重要な希土類化学の研究分野である。小澤正邦君は，無機化学を基として，希土類金属複合酸化物の合成，表面物性，結晶欠陥物性及び微細構造が制御された希土類酸化物材料開発について，一連の研究を行った。(1) 微粒子金属酸化物における微細構造制御の研究では，材料の微細構造設計によって達成される可能性を追求し，希土類複合酸化物を用いた機能分担による自動車触媒設計コンセプトを提案した。とくに転移性アルミナの状態が希土類ドーブ技術により維持されることを見出し，触媒担体の耐熱性向上に関する研究を行い耐熱性自動車触媒を開発に貢献した。(2) 酸素ストレージ能（Oxygen Storage

capacity : OSC) は，自動車触媒設計上不可欠な要素であり，現在，高性能セリア・ジルコニア ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) 系触媒の酸素ストレージ能を積極的に用いる技術が主流となっている。同君は，この系が高いOSCを有することを世界で初めて見出し，その合成及び物性的研究を展開するとともに，これを用いた高酸素ストレージ能排ガス浄化触媒を実用化し，新規な希土類材料の市場展開にも貢献した。小澤正邦君の業績は，無機化学，セラミックス，環境浄化技術分野に及ぶ広い範囲で希土類の有用性を活かした研究として，その業績は海外の関係学会での招待講演などにより，高く評価されている。ゆえに，同君は日本希土類学会賞（塩川賞）受賞に適格があると判断された。



平成16年度プロジェクト創出研究会講演会

～家から学ぶ自然の力と市場の力～

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター，(財)岐阜県研究開発財団，(独)科学技術振興機構 研究成果活用プラザ東海，多治見市の主催で，平成16年度プロジェクト創出研究会講演会～家から学ぶ自然の力と市場の力～が平成16年8月27日（金）多治見市学習館（まなびパーク）多目的ホールにて開催された。講演に先立ち当センターの研究成果を基盤とし応用展開を模索する，多機能性建材創製研究会（座長 藤 正督：名古屋工業大学）の活動報告が行われた。研究会の活動および成果報告では，未利用資源を活用した低コスト化技術及びセラミックスの多孔体製造技術を融合した循環型生産プロセスにより，建材市場で切望されている多機能セラミックス建材の開発動向が報告された。講演会では，多孔ゆえ発現する機能の可能性を模索することで，国際競争力の高いユニークな建材開発の新たなコンセプトが紹介さ

れた。お一人目の講演，松尾廣文氏（松尾園芸），演題「シクラメン生産における鉢物用土について」では，鉢物用土における物理化学性を本物の土がもつ微生物の有機的效果も交え，より良い花をお客様にお届けする為の空気および水のサーキュレーションシステムを考慮した土壌構造設計についてトップ園芸家の立場から講演いただいた。お二人目の講演，東陶機器株式会社・タイル建材事業部タイル建材販売推進部長江戸富士夫氏からは「国内建材市場の動向と拡大する光触媒マーケットに関して」という演題でご講演いただいた。仕上材を中心にした建材市場の動向と，ここ数年広がりを見せている光触媒製品の市場と動向について，ご紹介いただいた。講演会終了後には，産学官の連携とプロジェクト研究への発展について，参加者と意見交換が行われた。



講演会場に設けられた研究成果展示



講演会の様子

〈客員教授紹介〉

近 藤 和 夫 教 授

近藤氏は名古屋市出身で、1971年（昭和46年）名古屋工業大学大学院工学研究科を修了後、日本特殊陶業㈱に入社し、研究部に配属され、一貫して、研究開発部門で、材料開発及び新商品の製品化に携われてきた。特に、情報通信関連においては、サーディップ型ICパッケージ、EPROM（紫外線消去型メモリー）用パッケージ、国内初のファクシミリのサーマルプリンターヘッド用グレーズ基板等を製品化された。

また、異分野、異種事業分野である医療分野の材料開発に着手し、1979年人間の骨組織の代替物として、骨組織の無機成分である水酸アパタイトと、名古屋工業大学の協力を得て開発したリン酸カルシウム系結晶化ガラスとの混合焼成により、骨の皮質骨の強度に匹敵する高強度水酸アパタイト材料の開発に成功した。

この材料を骨補填材として応用するために国立名古屋病院、愛知医科大学、朝日大学歯学部、東京医科歯科大学歯学部などの協力を得て、実用化のための基礎評価及び臨床試験を実施した。当社の定款に「医療用具の製造販売」の項目を追加し、1988年、医療用具メーカーとしての第一歩を踏み出すため厚生省に薬事申請を行い、1989年10月、この骨補填材製品の製造承認を取得した。

販売にあたっては、骨領域の医薬品を大きな柱としている中外製薬と提携し、1990年から東海地方で地域販売、1991年から全国展開された。

その生体材料関連の業績に対し、1998年に（社）日本セラミックス協会より、第52回技術賞、更に1999年に日本無機リン化学会より、第8回技術賞を授与された。また、名古屋工業大学より生体材料の材料開発及び製品化に対して、2000年3月に博士（工学）の学位を授与された。

以上のとおり近藤氏はセラミックス技術を基盤とし、長年に渡って情報通信や生体関連の材料開発及び商品化に従事し、実績を上げられている。

本学では生体材料の環境負荷評価に関する研究を担当し、高齢化社会における次世代の生体用材料開発及び用途展開について研究に取り組んでおられる。

ご本人は、名古屋工業大学には大学、大学院の6年間、大変お世話になり、多くの先生方のご指導に対し、少しでもご恩に報いたいとおっしゃっている。



平成16年度インターンシップ実習生受入

2005.2.8（火）～ 10（木）

岐阜県立多治見工業高校

○多治見工業高校インターンシップ受け入れ

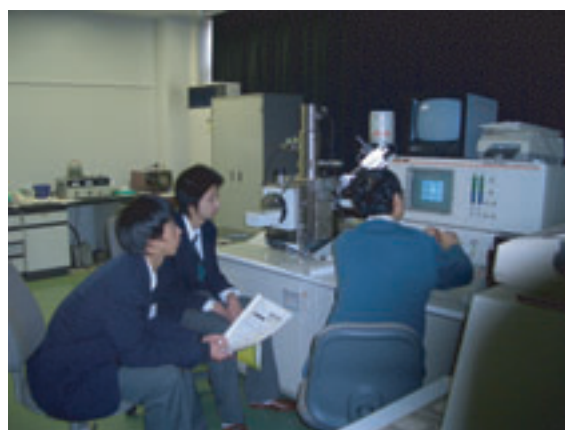
今年度も多治見工業高校セラミック科の2年生が、2月8～10日までの3日間、当研究センターへインターンシップ生として訪れました。

第1日目：交流会館談話室床ワックス掛け及びSEMの試料作成

第2日目：センター見学及びICPによる元素分析実習

第3日目：SEM観察及びEDSでの元素分析実習

以上のスケジュールで当研究センターの仕事を体験してもらった。



SEM観察実習

〈研究員紹介〉

Stefan T. Norberg (JSPS postdoctoral researcher)

My name is Stefan Norberg, and I was born 1972 in the city of Gothenburg, Sweden. I graduated 1998 after doing MSc studies in Chemistry Engineering at Chalmers University of Technology; continued with PhD studies at the same University, and received in May 2003 a doctoral degree in Chemistry after finishing my research study titled "Nonlinear Optical Materials - structural studies of alkali titanium phosphates" at the department for Materials and Surface Chemistry.

I moved the 6 October 2003 to Tokyo after receiving

a JSPS postdoctoral fellowship and joined the research group of Professor Nobuo Ishizawa. Moved again after approximately 6 months in Tokyo, and found myself this time in the city of Tajimi. I am currently working in the Structure

Analysis group at the Ceramic Research Institute and my main research interest lies in study of ferroelectric phase transitions, in particular for nonlinear optical materials like KTiOPO_4 .



Xiaomao Yang (Postdoctoral researcher)

My name is Xiaomao Yang, and I was born in the city of Yingtan, Jiangxi, P. R. China in 1970. I graduated 1998 after doing MSc studies in Chemistry Engineering at Nanchang University; three years later, continued with PhD studies at the same University, and received in June 2004 a doctoral degree in Materials of Physics and Chemistry after finishing my research study titled "Preparation of Co-based A_2BO_4 Mixed Catalytic Materials and Their Structure and Performances" at the Institute of Applied Chemistry.

I moved to Tajimi on December 2004 after receiving a post-doc position and joined the research group of Professor Masakuni Ozawa. I am currently working at the Ceramic Research Institute and my main research interest lies in study of preparation of materials and their structure and performances, in particular for catalytic materials.



編集委員 (○は本号の編集責任者)

小 澤 正 邦 ○

石 澤 伸 夫

太 田 敏 孝

高 橋 実

井 田 隆

藤 正 督

安 達 信 泰

2005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

F A X (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 小澤正邦

印 刷 所 株式会社コームラ

〒501-2517 岐阜市三輪プリントピア3

電話 (058) 229-5858
