# 研究課題名

分子およびイオン交換機能を有するセメント関連鉱物の合成

研究代表者名

一関工業高等専門学校・物質化学工学科・大嶋江利子

1. はじめに

セメントに含まれる複数のケイ酸塩鉱物は、結晶内に水分子や重金属イオンを取り込むことが知られて いる。これらの化合物は特異な層状構造を有し、分子やイオンはその層間に取り込まれることが分かって きている。これらセメント関連鉱物は主に構造材料としての観点から研究がなされてきたため、詳細な組 成、結晶構造、物性に関する情報が充分に得られていない。

本研究では、このセメント関連鉱物の分子およびイオン取り込み機能を生かして、機能性材料としての 可能性を検討している。機能性材料として利用するためには、詳細な組成、結晶構造、物性に関する研究 が不可欠である。さらに、エレクトロニクス分野への応用を考えれば、ある程度の大きさの結晶を育成し たり、化合物の組成、構造、純度を制御したりすることも重要になる。

今年度はセメント関連鉱物のひとつである 11Åトバモライト Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>・5H<sub>2</sub>O に着目し、単相試料が 得られる合成条件の検討を行った。また得られた試料の重金属イオン取り込み機能についても検討した。

2. 研究経過

11Åトバモライトは水熱法により合成した。原料は市販の SiO₂と市販の CaCO₃を用い、CaCO₃はあら かじめ 1000℃で処理して CaO とした。Ca と Si のモル比(C/S)、反応温度、反応時間を変化させて合成 を行い、得られた試料を粉末 X線回折(XRD)により評価した。また、結晶粒の観察を走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微(TEM)で行った。

得られた試料の中でほぼ単相に近い試料を用いて、重金属イオン Pb<sup>2+</sup>の取り込み機能を検討した。Pb<sup>2+</sup> 水溶液には酢酸鉛水溶液を用い、11Åトバモライトを浸漬させ、浸漬前後の水溶液中の Pb<sup>2+</sup>濃度を ICP で 調べた。

3. 研究成果

合成条件を検討した結果、C/S が 0.7~0.833、反応温度 180~190℃、反応時間 36 時間以上のとき、 ほぼ単相に近い 11Åトバモライトが得られることがわかった。図1に C/S = 0.7 、反応温度 190℃で反応 時間を変化させたときの 11Åトバモライトの XRD パターンを示す。反応時間 36 時間以上では不純物とし

てわずかな SiO2 が観察される が、ほぼ単相であることがわか る。

C/S が 0.6 では SiO<sub>2</sub>が、0.9 では CaCO<sub>3</sub>が不純物として多 くなった。また反応温度 195 $^{\circ}$ 以上では、トバモライトととも にケイ酸塩鉱物の一種である ゾノトライトが生成した。

得られた 11Åトバモライト を SEM および TEM で観察し たところ、粒径  $1 \sim 2 \mu m$  程度の 板状結晶であることがわかっ た。

次に、C/S = 0.6、反応温度 180℃、反応時間 48 時間で合成 した、ほぼ単相の 11Åトバモ ライトを酢酸鉛水溶液に浸漬 させ、重金属イオン Pb<sup>2+</sup>の取り 込み機能を検討した。その結果、 Pb<sup>2+</sup>濃度 10~1000ppm の水溶液



図1 11Åトバモライトの XRD パターン C/S = 0.7 反応温度 190℃ T:11Åトバモライト S:SiO<sub>2</sub>

で浸漬後の Pb<sup>2+</sup>濃度が 1/10 以下に減少することがわかった。この Pb<sup>2+</sup>濃度の減少量は、環境汚染物質である重金属イオンの水溶液からの除去という観点から考えると、有効性が充分あると判断できる。また、

酢酸鉛水溶液に浸漬後の11ÅトバモライトをXRD で調べたところ、浸漬前より格子定数が小さくなっていた。このことは層間隔が減少したことを示唆し、水溶液への浸漬により層間の水分子がより小さい Pb<sup>2+</sup> と交換したと考えられる。

4.まとめ

セメント関連鉱物の分子およびイオン取り込み機能を生かして、機能性材料としての可能性を検討する ため、11Åトバモライトに着目し、合成条件の検討と重金属イオン取り込み機能の検討を行った。11Åト バモライトの合成は水熱法により行い、ほぼ単相に近い試料が得られる条件を見出した。また、重金属イ オン Pb<sup>2+</sup>の 11Åトバモライトへの取り込みについても調べた。その結果、酢酸鉛水溶液への 11Åトバモ ライトの浸漬により、Pb<sup>2+</sup>濃度が浸漬前より 1/10 以下に減少した。このとき、Pb<sup>2+</sup>は 11Åトバモライト の層間に水分子と交換して入ったと考えられる。 多元系スズ酸塩セラミックスの誘電特性評価

東北大学・多元物質科学研究所・山根久典 東北大学・金属材料研究所・塗 溶、後藤 孝

1. はじめに

最近、スズを含む多成分系酸化物において蛍光体の母結晶となる新たな化合物や固溶体が合成され、それらの結晶構造や付活イオンが導入されるサイトと蛍光発光特性が明らかにされてきた[1-5]。母結晶の多元系酸化物は絶縁体で、スズとチタンの元素置換が可能なものも多いが、これらの化合物の誘電特性に関する研究はほとんど行われていない。

本研究では、CaO-SnO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系で合成される4元系化合物の結晶構造を明らかにするととも に、それらの多結晶セラミックスを合成し、複素インピーダンス法を用いて誘電率とその温度 変化を調べ、新たな誘電材料の可能性を探ることを目的とした。

2. 研究経過

CaCO<sub>3</sub>(99.99%)、SnO<sub>2</sub>(99.99%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%)および TiO<sub>2</sub>(99.99%)の各原料粉末を所定量秤量 し混合後、ペレット状に圧粉成型した。この成形体を白金板上で電気炉を用いて加熱した。 Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> と Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub>の単結晶は、出発原料中の金属元素モル比 Ca: Al: Sn がそれぞれ 5:1:4 と 8:10:1のものを 1823 K まで加熱後、1773 K まで 5 K/h で冷却することにより作 製された。単結晶 X 線回折法で、これらの化合物の結晶構造を解析した。

各金属元素が  $Ca_2Sn_2Al_2O_9$  と  $Ca_7SnAl_6O_{18}$ の組成の割合となるように秤量・混合した原料粉末 を 1773 K で 24 h 加熱し、固相反応法で多結晶焼結体試料を作製した。この試料に金ペースト で金箔電極を焼き付けた後、インピーダンスアナライザーと電気炉を用いて各温度における誘 電率を測定した。

3. 研究成果

CaO-SnO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では、Barbanyagre と Kotlyarov により Ca<sub>8</sub>Al<sub>10</sub>Sn<sub>7</sub>O<sub>37</sub> と Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub>の 2 つ の化合物が報告されていたが[6]、それらの結晶構造は明らかにされていなかった。本研究では、 Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> と Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub> の組成の単結晶が合成された。結晶構造解析の結果、Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> は斜方晶系 a = 8.9866(6), b = 5.4894(11), c = 14.9030(18) Å、空間群 *Pcan* で Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (ramsayite)と同型構造であることが示された。Fig.1(a)に VESTA[7]で描いた Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> の 結晶構造を示す。Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub> の X 線回折ピークは斜方晶系 a = 7.6555(2), b = 10.6162(4), c = 10.8004(4) Å(空間群 *Pnnm*)で指数付けすることができた。Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub> の結晶構造は基本的 には Na<sub>12</sub>Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub> (imandrite)と同型構造で、Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub>の六員環と SnO<sub>6</sub>の八面体が酸素 原子を共有して 3 次元網目構造を成し、その網目の中に設けられた隙間サイトに Ca 原子が 統計的に入っている (Fig.1(b))。電子線回折パターンでは、*Pnnm* の格子定数で説明される 基本反射ピークに加え、Ca の不規則配列を反映したディフューズなストリークが観察され た。



-82-

固相反応により合成された Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> と Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub> の多結晶体の相対密度はおよそ 70%であった。図2に周 波数1 MHz で測定されたこれらの試料の比誘電率と誘電 損失 tanδの温度依存性を示す。Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub>の多結晶体の 300 K における比誘電率は 44 で、温度の上昇とともに 徐々に増加し、1073 K で 49 となった。Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の多 結晶体で測定された比誘電率も、室温の 41 から 1073 K の 43 まで増加した。Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub> における tanδの温度依 存性では、400-450 K で 0.005–0.09 の値のピークがみられ た。これに対し Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>では、この温度領域での tanδ の値に大きな変化はなく、ほぼ 0 であった。Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub> で観察された tanδのピークと Ca 原子の不規則配列との 間に何らかの関係があるかもしれない。800 K 以上では、 Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> と Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub>の試料とも tanδの値が急激に 増加し、1060 K ではおよそ 0.025 となった。

Fig.3 に Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub>の試料について 926 K以上で測定 された複素インピーダンスをプロットした。原点を通る 半円がみられ、半円と実軸の交点から見積もった導電率 を Fig.4 に示す。Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub>の導電率は、1061 K で 1.2 x  $10^{-5}$  Sm<sup>-1</sup>の値を示し、温度依存性より求めた活性化エネ ルギーは 1.0 eV となった。Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の導電率は、1062 K で 2.7 x  $10^{-7}$  Sm<sup>-1</sup>で Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub>の値より一桁以上低く、 また、活性化エネルギーは 2 倍程度の 2.1 eV であった。 この事からも Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> は室温付近では高抵抗の絶縁 体であることが示された。

4.まとめ

本研究では、単結晶 X 線回折法で Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> と Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub>の結晶構造を明らかにするとともに、多結晶 試料について複素インピーダンス法で、誘電率や導電率 の測定を行った。

携帯電話などの移動体通信用高周波フィルターに用い られているセラミックス材料では、その比誘電率の値が 20~100程度で、誘電損失が小さく、共鳴周波数の温度係 数が+/-3 ppm/Kと極めて小さい。共鳴周波数の温度変化 は、誘電率の温度変化とも関係しており、Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の 誘電率の温度変化率(3600 ppm/K)は、この基準に対しか なり大きい。今後、既存の材料で行われているのと同様、 元素置換やセラミックスの組織制御によって温度係数を 縮小させることができれば、Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>系の材料が新た な高周波素子材料の候補となる可能性が考えられる。

### 60 Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub> 50 ω 4١ $Ca_2Sn_2Al_2O_9$ 30 20 10 300 500 700 900 1100 T/K 0.030 (b) 0.025 Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub> 0.020 Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 0.015 ਬੁੰ 0.010 0.005 0 500 700 900 1100 Fig.2 Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>とCa<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub>の比 誘電率(a)と誘電損失(b) 3 x 10 Ca7SnAl6O18 Z"/Ω 2 x 10 26 K 1 x 10 3 x 10<sup>5</sup> 4 x 10<sup>5</sup> 5 x 10 Z'/Ωm Fig.3 Ca<sub>7</sub>SnAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub>の複素イン ピーダンスプロット 10-4 10<sup>-5</sup> Ca7SnAl6O18 σ / Sm<sup>-1</sup> 10<sup>-6</sup> Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 10<sup>-7</sup> 10<sup>-8</sup> 0.95 1.05 1.00 1.10 1000 K / T Fig.4 $Ca_2Sn_2Al_2O_9 \geq Ca_7SnAl_6O_{18}$ の導電率の温度依存性

80

70

(a)

#### 文献

1. Y. Kaminaga, H. Yamane, T. Yamada, Acta Crystallogr., C62 (2006) i57-i58.

2. Y. Kaminaga, H. Yamane, T. Yamada, J. Amer. Ceram. Soc., 90 (2007) 1917-1920.

3. Y. Kaminaga, T. Yamada, H. Yamane, Acta Crystallogr., C63 (2007) i10-i12.

4. H. Yamane, Y. Kaminaga, S. Abe, T. Yamada, J. Solid State Chem., 181 (2008) 2559-2564.

5. S. Abe, H. Yamane, H. Yoshida, Mater. Res. Bull., 45 (2010) 367-372.

6. V. D. Barbanyagre, R. A.Kotlyarov, Belgorod. Gos. Tekhnol. Akad. Stroit. Mater., Belgorod, 1 (2001) 42-44.

7. K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 41 (2008) 653-658.

レーザーCVD 法による切削工具用アルミナコーティングの合成と微細構造観察

財団法人ファインセラミックスセンター 木村 禎一

Preparation of alumina coatings for cutting tools by laser CVD and thier microstructure Teiichi Kimura<sup>1</sup>, Hideaki Matsubara<sup>1</sup>, Tetsushi Matsuda<sup>1</sup>, Hiroshi Nomura<sup>1</sup>, Takashi Goto<sup>2</sup> <sup>1</sup>Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587 <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: alumina, laser chemical vapor deposition, coating, microstructure

 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings were prepared by laser chemical vapor deposition (LCVD) and the deposition conditions on phase, orientation and microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film were investigated.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films were obtained at deposition temperature below 1100 K, whereas  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films were obtained at deposition temperature above 1100 K.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films were morphologically characterized by a cone-like structure, while  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films had hexagonal faceted grains. Porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films were formed at high  $T_{vap}$  (443 K) and low  $P_{tot}$  (0.47 kPa). At  $T_{vap}$  = 413 K,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film had hexagonal and rectangular plate-like grains with finely faceted edges. With increasing  $P_{tot}$  = 0.93 to 1.4 kPa, (006)-oriented  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film with a hexagonal terrace texture was obtained.

# <u>1. 緒言</u>

金属の切削加工に用いられる工具には、WC-Co 系の超硬合金が用いられてきた。しかし、近年、切削の高速化、乾式化が 産業界から強く求められており、このような切削プロセスにおける切削中の工具温度上昇に耐えうる工具の開発が急務である。 現在のWC-Co系超硬合金は、1273 K 程度で機械的特性が低下することが知られているが、その表面に、代表的な高硬度セ ラミックスの一つであるアルミナをコーティングすることによって、高温での機械的特性が大幅に改善され、工具の長寿命化、 切削プロセスの高効率化が可能になると期待されている。すでに、アルミナコーティング工具が市販されているが、最高硬度 のα-アルミナをコーティングする技術は開発途上であり、現在よりも低温かつ高速でコーティングできる技術の開発が求めら れている。本研究では、α-アルミナの低温合成を主たる目的として、レーザーCVD 法によるコーティングを試み、成膜速度、 成膜温度、コーティングの微細構造について検討を行う。

## 2. 実験方法

原料にはアルミニウムアセチルアセトナート Al(acac)<sub>3</sub>を用い、403–443 K で気化させて Ar キャリアガスを用いて基板直上へ 搬送し、二重管ノズルの出口で O<sub>2</sub>ガスと混合して CVD 炉内に導入した。Ar および O<sub>2</sub>ガス流量は、ともに 3.3×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (200 sccm) とした。CVD 炉内の全圧 ( $P_{tot}$ ) は 0.47–2.33 kPa の間で変化させた。基板には YSZ 板 (12.5 mm × 12.5 mm × 1.0 mm) を用い、基板ステージ上で予熱した。予熱温度 ( $T_{pre}$ ) は、室温から 973 K とした。Nd:YAG レーザー (波長 1064 nm; 連続発 振モード) を、石英ガラス窓を通して、レーザー光が基板全体を覆うように光学レンズでやや拡大して照射した。レーザー出 力 ( $P_L$ ) は、88 から 260 W の間で変化させた。成膜温度 ( $T_{dep}$ ) は、基板背面の熱電対を用いて測定した。

膜の相同定には、X 線回折を用いた。膜の形態は、走査型電子線顕微鏡を用いて観察した。膜の組成を電子線励起固体 表面イメージング分析システムを用いて調べた。

#### <u>3. 結果および考察</u>

 $T_{dep}$ および  $T_{vap}$ の変化による、 $Al_2O_3$ 膜の生成相の変化は以下の通りであった。いずれの  $T_{vap}$  でも、 $T_{dep} = 1020 \sim 1060 \text{ K}$  ( $P_L = 88 \text{ W}$ ) では、 $\gamma$ 単相膜となった。 $T_{vap} = 403 \text{ K}$  では、 $T_{dep} > 1070 \text{ K}$  以上で、 $\gamma$ と0相の混相膜となった。 $T_{vap} = 413 \text{ K}$  では、 $T_{dep} = 1090 \text{ K}$  ( $P_L = 111 \text{ W}$ ) で $\theta$ と $\gamma$ 相の混相となり、 $T_{dep} > 1116 \text{ K}$  ( $P_L = 134 \text{ W}$ ) では $\theta$ と $\alpha$ 相の混相膜となった。 $T_{vap} > 423 \text{ K}$  以上では  $T_{dep}$ の上昇とともに、 $\gamma$ 相から $\gamma$ と $\alpha$ の混相、 $\alpha$ 単相と変化した。

図1に、種々の $T_{vap}$ 、 $P_{tot}$ および $P_L$ で合成した $Al_2O_3$ 膜の表面SEM像 を示す。T<sub>vap</sub>=443 K、P<sub>tot</sub>=0.93 kPaおよびP<sub>L</sub>=192 W で合成した (104) (006) 共配向α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜では、六角形の自形を有した結晶が、基板と 垂直およびある角度を持って重なり合うように成長した (図1(a))。Ptot を1.4 kPaに上昇させると、(006)面に配向した膜となり、六角形のス テップ・テラス構造が表面に発達した膜となった (図 1(b))。 Ptot=0.93 kPaでPLを238Wに上昇させると、丸みを帯びた六角形および長方 形の結晶が成長した (図1(c))。Ptot = 0.47 kPa および Tvap = 443 K では、 多孔質のα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜となった (図 1(d))。CVD では、生成物の形態が合 成条件によって変化し、原料の過飽和度が増加するにつれて、多孔質 の微細構造になることはよく知られている。本実験でも、高Tvapでは 原料の供給量が実際に他の条件と比べて二倍程度に上昇し、気相中で の過飽和度が上昇して多孔質の膜が成長した。Tvapを433Kに低下さ せると、平らな六角形の板状結晶が基板とある方向を向いて重なり合 うように成長し、板状結晶の側面は微細なファセットが生成した (図 1(e))。Ptotを 2.3 kPa へ上昇させるとy単相膜となり、柱状の断面形態を持 つカリフラワー状の組織が成長した (図 1(f))。

図 2 に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の微細構造に及ぼす  $P_{tot}$ および  $T_{vap}$ の影響をまとめ て示す。低  $P_{tot}$  (0.47 kPa) かつ高  $T_{vap}$  (443 K) では、多孔質の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜となった (図 1(d))。 $P_{tot}$ を 0.47~1.4 kPa へと上昇させると、表面に 六角形のステップ・テラス構造をもつ柱状の結晶が成長し (図 1(a), (b))、一方、 $T_{vap}$ を 433~413 K へと減少させると、側面にファセット が発達した六角形および長方形の板状結晶が成長した $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜とな った (図 1(e))。さらに高い  $P_{tot}$ および低い  $T_{vap}$ では、 $\alpha$ 相と $\theta$ および $\gamma$ 相の混相膜となり、結晶粒がランダムな向きを向いて成長したが、表 面には六角形や四角形のファセットが成長した。 $P_{tot} > 1.4$  kPa では $\gamma$ 相膜となり、コーン状の断面組織を持つ、カリフラワー状組織が生成 した (図 1(f))。

## <u>4. まとめ</u>

LCVD 法により、種々の条件で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を合成した。低  $P_{tot}$  (0.47 kPa) および高  $T_{vap}$  (443 K) では、多孔質の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜となったが、  $T_{vap}$ を 433 ~ 413 K へと減少させると、側面にファセットが発達した六角 形および長方形の板状結晶が成長した。 $P_{tot} = 0.93 \sim 1.4$  kPa では、六 角形のステップ・テラス構造が緻密に成長した c 軸配向の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜 が得られた。

### <u>謝辞</u>

本研究の一部は、東北大学金属材料研究所附属金属ガラス総合研究センターの支援の下で行われました。

# 利用機器名

電子線励起固体表面イメージング分析システム、回転対陰強力X線発生装置



**Fig. 1** Surface SEM images of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared at  $T_{\text{vap}} = 443$  K and various  $P_{\text{tot}}$  and  $P_{\text{L}}$ :  $P_{\text{tot}} = 0.93$  kPa and  $P_{\text{L}} = 192$  W (a),  $P_{\text{tot}} = 1.4$  kPa and  $P_{\text{L}} = 192$  W (b),  $P_{\text{tot}} = 0.93$  kPa K and  $P_{\text{L}} = 238$  W (c), and at  $P_{\text{L}} = 192$ W and various  $P_{\text{tot}}$  and  $T_{\text{vap}}$ :  $P_{\text{tot}} = 0.47$  kPa and  $T_{\text{vap}} =$ 443 K (d),  $P_{\text{tot}} = 0.47$  kPa and  $T_{\text{vap}} = 433$  K (e), and  $P_{\text{tot}} = 2.3$  kPa and  $T_{\text{vap}} = 433$  K (f).



**Fig. 2** Effects of  $P_{tot}$  and  $T_{vap}$  on the texture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared at  $P_L = 192$  W. Open circles:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films; open triangles:  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films; open rhombic:  $\alpha$ - and  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films; open reversed triangles:  $\gamma$ - and  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films; open squares:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films.

# 両極性遷移金属酸化物の高温輸送特性評価

# 研究代表者名 東北大学·多元物質科学研究所·高橋純一

# 研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·後藤孝

# 1. はじめに

熱電変換材料は水素貯蔵材料、固体燃料電池材料などとともに次世代新エネルギー材料と位置づけられている。近年、Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系、(Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(CoO<sub>2</sub>)系、(ZnO)<sub>m</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系、Bi-Sr-Co-O 系など多種の新規高効率酸化物 熱電材料が見出された。遷移金属酸化物は遷移金属元素が安定な混合原子価状態をとりうるため、その実用温度 領域における輸送特性は一般に正孔(p型)、または、電子(n型)をキャリアとするシングルバンドモデルで説明され る。一方、ドーピング元素が規則配列する場合などに正孔と電子濃度が近く、両極性を示すことがある。このような 両極性半導体酸化物はマルチバンドを形成するため、熱電材料としては性能が低いと考えられていた。本共同研 究では熱電特性に及ぼす両極性キャリアの影響について実験的に検討することを目的とし、両極性遷移金属酸化 物の多結晶試料作製、高温度領域における輸送特性(ホール係数、キャリア濃度、キャリア移動度、電気伝導度、 ゼーベック係数、熱拡散率など)の測定と評価を行う。

# 2. 研究経過

スピングラス相として知られる Co<sub>3-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub>は構造式(Co)<sub>tet</sub>[Co<sub>2-x</sub>Ru<sub>x</sub>]<sub>oct</sub>O<sub>4</sub>(添え字のtet および oct はそれぞれ酸素 に配位された四面体位置および八面体位置を表す)で表されるスピネル構造を持つ。Co<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>(*x* = 1)中の Co お よび Ru の電荷分布は,初期の研究では(Co<sup>2+</sup>)[Co<sup>2+</sup>Ru<sup>4+</sup>]O<sub>4</sub>と考えられていたが、<sup>99</sup>Ru メスバウワースペクトル分析に より tet サイトが Co<sup>2+</sup>(high spin), oct サイトが Co<sup>II+</sup>と Ru<sup>III+</sup>(いずれも low spin)であると提案されている。しかしなが ら、過去の論文, JCPDF(ISID)データベースなどでは Co<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>(*x* = 1)が報告されているが、研究代表者らが行っ た Co<sub>3-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub>多結晶体合成と結晶構造解析による格子定数の精密化の結果は、単相が 0.5 ≤ *x* ≤ 0.7 の狭い範 囲でのみ得られ, *x* = 1 の単相は得られていない(*x* = 1 の試料は Co<sub>3-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub>相(*x* ≃ 0.7)と RuO<sub>2</sub>の混合物)。さら に Co<sub>3-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub>(0.5 ≤ *x* ≤ 0.7)では酸素欠損が存在する。これらのことから、Co<sub>3-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub>相中の電荷分布はより複 雑であることが推察される。本研究では Co<sub>3-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub>のゼーベック係数、電気伝導度の温度依存性を説明できる電 荷分布モデルを検討した。

# 3. 研究成果

 $Co_{3-x}Ru_xO_4$ (x = 0.5, 0.6, 0.7)は空気中,室温~800<sup>°</sup>Cの範囲においてゼーベック係数が正値の半導体的導電 性を示した。ゼーベック係数は 130<sup>°</sup>C付近(約 180~230  $\mu$  VK<sup>-1</sup>)に大きな極大と 530<sup>°</sup>C付近(約 70~90  $\mu$  VK<sup>-1</sup>)に 小さな極大があり,800<sup>°</sup>Cでは 60  $\mu$  VK<sup>-1</sup>に収斂した。絶対値を比較すると x が小さい方がゼーベック係数値は大き く,電気伝導度は小さい。電気伝導度の温度依存性は log  $\sigma$  -T<sup>-n</sup>(n = 1/4, 1/2, 1), log  $\sigma$  T-1/T とも直線関係に なく,伝導機構は単純なシングルバンドモデルに基づくホッピング機構では説明できない。検討の結果,低温度領 域では(Co<sup>2+</sup>)<sub>tet</sub>+[Co<sup>3+</sup>]<sub>oct</sub>=[Co<sup>2+</sup>]<sub>oct</sub>+(Co<sup>3+</sup>)<sub>tet</sub>による電荷交換反応,中温度領域では 2[Co<sup>3+</sup>]<sub>oct</sub>=[Co<sup>2+</sup>]<sub>oct</sub>+[Co<sup>4+</sup>]<sub>oct</sub>によ る電荷不均化反応,高温度領域では[Co<sup>3+</sup>]<sub>oct</sub>+[Ru<sup>3+</sup>]<sub>oct</sub>=[Co<sup>2+</sup>]<sub>oct</sub>+[Ru<sup>4+</sup>]<sub>oc</sub>不均化反応により生成する正孔(価電子 帯)と電子(伝導体)が伝導に寄与していると考えられる。

# 4. まとめ

 $Co_{3-x}Ru_xO_{4-d}$ のゼーベック係数,電気伝導度は従来の $(Co^{2+})[Co^{2+}Ru^{4+}]O_4$ や $(Co^{2+})[Co^{3+}Ru^{3+}]O_4$ 構造では説明できない複雑な温度依存性を示す。熱力学的に十分ありうる電荷交換反応や不均化反応を考慮した本モデルは、現時点ではまだ十分定量的ではないが、複雑な変化を説明できる点やドーピング系、多元系に拡張・展開が可能である点、さらに検討するに値する。今後は酸素不定比性、磁気特性などを考慮し、より定量的なモデルの構築を目指す。

## 衝撃波により誘起されるセラミックスの壊れ方機能

### 東京工業大学・応用セラミックス研究所・阿藤敏行

#### 1. はじめに

セラミックス材料における脆性は本質的な特性である。したがって、壊れることを前提とした材料の利 用法という材料開発の方向性が考えられる。すなわち、壊れ方を一種の機能として捉え(これを"壊れ方 機能"と呼ぶ)、システムの一部が壊れることで全体の安全性を高める方法である。そのためには、壊れ方 を人為的に制御する必要があるが。材料がそれ自身の性質として持っている、応力誘起による構造相転移 や化学反応を利用することが出来れば、よりアクティブな壊れ方の制御が可能となるかもしれない。

応力誘起による相転移は数多く知られているが、微視的な組織や破砕挙動に及ぼす影響については、 ほとんど調べられていないのが現状である。ムライトのナノ微細化を始めとした、様々なセラミックスの 衝撃誘起相転移における微視的な機構を明らかとすることができれば、制御された"壊れ方機能"を持っ た様々な応用が可能となるものと予想される。

#### 2. 研究経過

研究代表者のグループでは、超高速の衝突を使った衝撃超高圧実験により、ムライト(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>)が 相変化を伴って顕著なナノ微細化を起こすことを見いだした。ナノ微粒子粉末となる際には膨大なエネル ギーが吸収され、さらに、飛散に際してナノ微粒子の運動エネルギーが空間的に分散される効果もあるた め、二次的に発生する破壊現象を最小とすることが期待できる。ムライトの相転移は,30 GPa 以上で約 10%の大きな体積減少を示し,約70 GPa まで混合相を示すが、この混合相領域の回収試料中に,10 nm 程度の微細な結晶粒が結晶方位を揃えながら分散した特異な組織が観察されている。このようなナノ微細 組織の生成機構としては,結晶構造,また化学組成に起因する酸素欠損の影響によるものと推察している。

今年度はムライトに結晶構造が類似したアルミノケイ酸塩鉱物であるシリマナイト族(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>)の アンダルサイトおよびカイヤナイトについて衝撃回収実験を行い、それらの相転移と微細組織の観察を行 った。得られた結果を、以前に実験を行ったシリマナイトの結果も含めて考察することにより、出発物質 の結晶構造が衝撃圧縮により誘起される相転移や微細組織にどのような影響を及ぼすのかについて検討し た。

## 3. 研究成果

実験に用いたアンダルサイト、カイヤナイトはブラジル産の天然鉱物で、粉末X線回折によりほぼ単相の試料であることを確かめた。試料は直径 14 mm 厚さ1 mm の円盤状に整形し、純鉄製の回収カプセルに収納し、二段式軽ガス銃により 48 - 65 GPa の圧力範囲で衝撃回収実験を行った。

カイヤナイトは 65 GPa までの圧力範囲では相転移を起こさず、TEM により観察した微細組織にも大き な変化は見られなかった。一方、アンダルサイトは 52 GPa 以上でアモルファス相への相転移を起こすこ とが、粉末 X線回折により明らかとなった。52 GPa で衝撃圧縮した試料では、数 10 nm レベルでの積層 欠陥が二次元的に生成し、これらの積層欠陥に沿ってアモルファス化が進行していることが分かった。

以上の結果は、シリマナイトが 38 GPa 以上で相転移する際、数 10 nm の一次元的な層状欠陥に沿って アモルファス化することと対照的である。出発物質の結晶構造の違いにより、相転移圧のみならず、微細 組織も大きく異なることが明らかとなった。

これら3種類の多形の結晶構造を比べると、シリマナイトは4配位と6配位のAl<sup>3+</sup>を構造中に持っているのに対し、アンダルサイトは5配位と6配位、カイヤナイトは6配位のAl<sup>3+</sup>だけを持っている点が特徴である。高圧下では陽イオンは高い配位数が安定化されることが、相転移圧に影響を与えているものと考えられる。シリマナイトとアンダルサイトに見られる微細構造の違いも、出発物質の結晶構造の違いに起因していると考えられる。どちらの結晶構造もAlO<sub>6</sub>からなる6配位八面体が稜共有した柱を持っている。この柱は互いにSiO<sub>4</sub>からなる4配位四面体とともに、シリマナイトでは4配位のAlO<sub>4</sub>で、アンダルサイトでは5配位のAlO<sub>5</sub>で連結されている。アンダルサイトで2次元的な積層欠陥が観察されたのは、異方的なAlO<sub>5</sub>による結合を持つためだと考えられる。

## 4.まとめ

今回の実験結果より、出発物質の化学組成は同じで結晶構造の異なる多形であっても、相転移の有無、 あるいは相転移圧の違い、またその結果生じる微細組織に大きな違いがあることが分かった。このことは、 高温高圧状態が約 1 µ 秒程度のパルス的な衝撃圧縮法の非平衡的な特徴が前面に出た結果と捉えることが でき、新しい壊れ方機能を持った材料を探索する上で、重要な要因であろう。