

## 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

コンクリートを構成する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最近分かってきた。

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十分に得られていない。機能性材料として利用するためには、それらの詳細な情報が不可欠である。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。

今年度は合成した 11Å トバモライト  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  への発光特性をもつランタノイドイオンのインターカレーションおよび、Si サイトへの Al 置換を試みた。

## 2. 研究経過

平成 21 年度の研究で、単相に近い 11Å トバモライトを水熱法で合成できる条件を明らかにした。この合成条件を基に合成した 11Å トバモライトを塩化ユウロピウム  $\text{EuCl}_3$  水溶液および酢酸テルビウム  $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  水溶液に浸漬させ、濾別、乾燥した試料の発光特性と結晶構造の変化を調べた。また、Si の一部を Al で置換した 11Å トバモライトの合成も試みた。Al 源として  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  を用いて Al のトバモライトへの取り込まれやすさを比較した。得られた試料は粉末 X 線回折 (XRD) により評価し、結晶粒の観察を走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) で行った。結晶の組成は TEM に付属する EDX で分析を行った。

## 3. 研究成果

## 3-1. 11Å トバモライトへのランタノイドイオンインターカレーション

$\text{EuCl}_3$  水溶液に浸漬後の試料を紫外線 (波長 365 nm) 照射下で観察したところ、赤色の発光が観察された。このことから、浸漬後の試料には Eu イオンが取り込まれたと考えられる。図 1 に Eu 濃度 1 g/L の水溶液に 2 時間浸漬させた前後のトバモライトの XRD パターンを示す。浸漬の前後で XRD パターンに大きな変化は認められない。結晶の層間に Eu イオンがインターカレートされた場合、002 ピークの  $d$  値が変化することが期待されるが、変化は観察されない。水溶液の Eu 濃度や浸漬時間を変化させたときも、浸漬の前後で XRD パターンに大きな変化はなかった。このことから Eu イオンはトバモライトの結晶層間にインターカレートしたのではなく、表面に吸着している可能性も考えられる。 $\text{EuCl}_3$  水溶液に浸漬後の試料を TEM で結晶観察し、単結晶部分の組成分析を EDX で行ったところ、単位格子あたり約 0.1 個の Eu の存在が確認された。

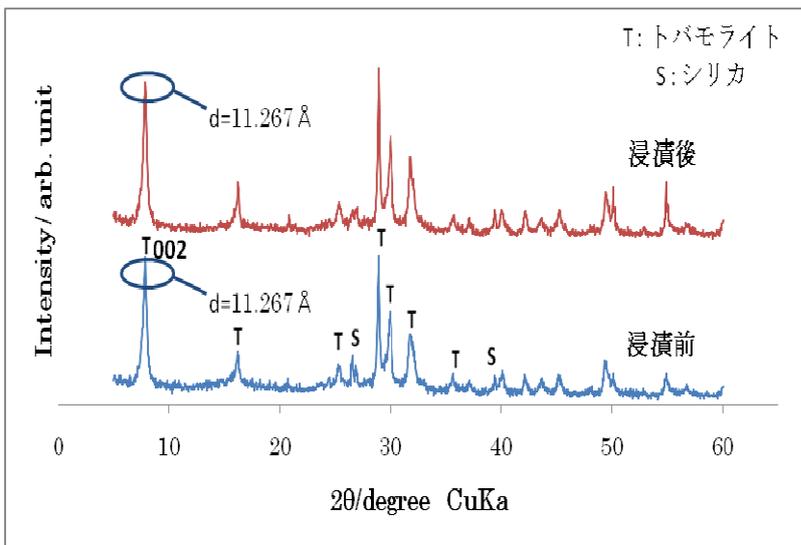


図 1 Eu 濃度 1 g/L 水溶液 2 時間浸漬前後の 11Å トバモライトの XRD パターン

トバモライトを  $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  水溶液に浸漬させ、浸漬後の試料を紫外線 (波長 254 nm) 照射下で観察したところ緑色の発光が観察された。このときも、浸漬の前後で XRD パターンに大きな変化は認められなかった。

### 3-2. 11ÅトバモライトのSiサイトのAl置換

Siの一部をAlで置換した11Åトバモライトを水熱法により合成した。Al源として $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた。図2に $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用いて合成したAl置換型11ÅトバモライトのXRDパターンを示す。Al置換量0.1まではトバモライトが生成している。Al置換量の増加に伴いピーク位置が変化していることから、AlがSiサイトに固溶していると考えられる。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いたときもほぼ同様の結果であったが、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ では未反応の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多く残っていることがXRDパターンから確認できた。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に比べて結晶性が良いため、反応しにくいものと考えられる。

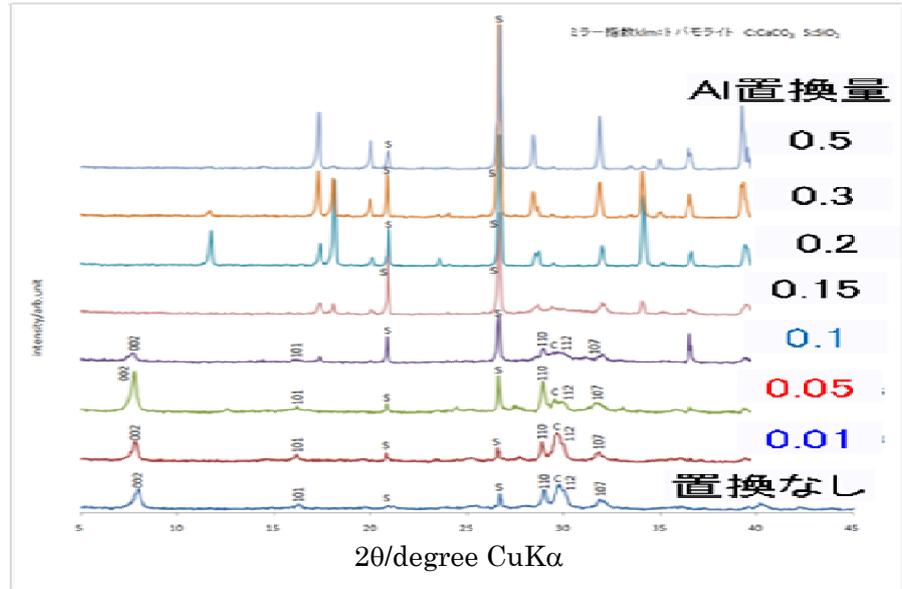


図2  $\text{Al}(\text{OH})_3$ をAl源として用いて合成したAl置換型11ÅトバモライトのXRDパターン

### 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、発光特性をもつランタノイドイオンのインターカレーションおよび、SiサイトへのAl置換を試みた。

11Åトバモライトへ発光特性をもつEuイオン、Tbイオンのインターカレーションを行ったところ、紫外線照射下で赤色および緑色の発光を確認した。また、11ÅトバモライトのSiをAlで部分置換した試料を合成することができた。Al源としては、結晶性の良い $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ではなく、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ や $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ のほうが適していることがわかった。

研究課題名  
再使用型宇宙往還機の耐熱材料の酸化現象に関する研究

研究代表者名  
宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部 八田 博志

研究分担者名  
東北大学 金属材料研究所 複合機能材料学研究部門 後藤 孝  
東北大学 金属材料研究所 複合機能材料学研究部門 塗 溶

東京都市大学 工学部 機械工学科 桃沢 愛  
東京理科大学大学院 基礎工学研究科 久保田 勇希

1. はじめに

宇宙往還機はマッハ 30 程度の速度で大気圏に再突入するので、機体前面に発生する衝撃波による圧力と温度上昇で生じる対流や輻射によって厳しい空力加熱にさらされ 1600°C 以上の超高温状態になる。この時、熱防護材には様々な酸化反応による劣化が生じるのみならず、生成された酸化物はさらに基盤材料と反応し、熔融状態にある酸化物には高速気流によるせん断力が加わり酸化保護膜を除去するなど、多くの現象が生じる。それらを定量的に把握するためには、種々の気流での実験と化学反応を考慮した気流計算による検証が必要である。それらを踏まえて大気圏再突入時に耐熱材料に生じる現象を明らかにできる理論を新しく構築し、再使用型宇宙往還機の開発に活用できる試験・評価手法の確立を目指す。

本研究では熱防護材料の耐熱コーティングに有望とされる SiC および ZrB<sub>2</sub>-SiC に着目し、静的な気流下で酸化試験を実施し気流計算結果との比較を行う。試験での計測が難しいサンプル試料表面の酸素濃度、それが酸化速度に与える影響、サンプルへの伝熱等を定量的に評価して、酸化速度を正しく測定できる酸化試験手法を検討する。

2. 研究経過

SiCの酸化には、SiC表面にSiO<sub>2</sub>の保護膜が生成されて酸化が抑制されるPassive酸化と、SiCがSiO、COとなり損耗するActive酸化の2種類がある。酸化挙動を把握するにはそれぞれの酸化速度とActive-Passive転移を定量的に評価することが重要である。

今年度はSiCの高温酸化試験と熱流体解析ソフトFLUENTによる数値計算を行い、Active酸化速度が試料表面での酸素濃度に依存すること、つまり装置依存性を示すことを試みた。

また、ZrB<sub>2</sub>-SiCの高温酸化試験により、酸化挙動を表す有用な実験式を見出すことを試みた。

3. 研究成果

Active酸化速度を決めるパラメーターの一つが試料表面での酸素分圧であり、酸素の流量で決まるとされてきた。しかし、今までの研究では同流量でも実験装置の違いで酸化速度がばらつく結果を示している。気体の流れ、酸素の拡散、SiCのActive酸化反応を考慮して数値計算をしたところ、実験装置ごとに流速や酸素の拡散が異なるので試料表面での酸素分圧が異なり、それが酸化速度のばらつきを生じさせたことを示す結果が得られた。

Active酸化が生じた際の試料周辺での酸素分圧の計算した。その結果、Active酸化により酸素が短時間に大量に消費されるので試料表面の酸素分圧が試料から遠方の圧力に比べて50分の一程度に減少すること、試料近傍の流れ場や酸素の拡散が異なるため、装置によって

酸素分圧分布が異なることがわかった(図1)。後藤研究室の熱天秤Cahn D-101を用いてSiCの高温酸化試験を行い、Active酸化速度の計算値と比較したところ良好な一致を見た。これらから、Active酸化速度は試料近傍の酸素分圧で酸化速度を説明できると考えられる。

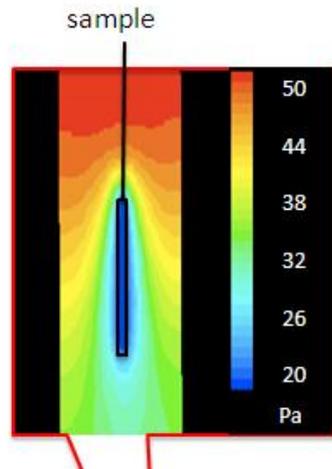


図 1 酸素濃度分布

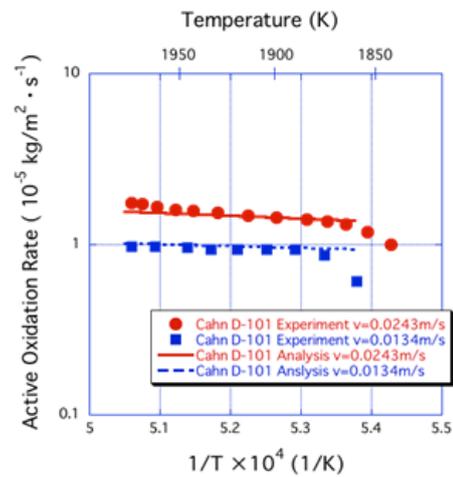
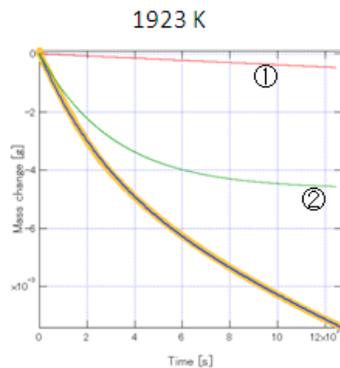


図 2 SiC の Active 酸化速度

ZrB<sub>2</sub>-15%SiCを1923 K, 1723 K, and 1673 Kで酸化試験を実施した。1923Kでの結果を図3に示す。酸化挙動を表す実験式が得られた。



$$y = k_0 t + k_1 (1 - e^{-k_2 t})$$

①                      ②

①: Basic equation: for oxidation  
②: Supplementally equation: expresses saturation

y: mass change (g)  
t: time (s)  
k<sub>0</sub>, k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>: unknown factor

$$k_0 = -3.80 \times 10^{-4} [\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}]$$

$$k_1 = -4.64 [\text{mg}]$$

$$k_2 = 3.25 \times 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$$

図 3 ZrB<sub>2</sub>-15%SiC の酸化

#### 4. まとめ

気流、酸素の拡散、試料表面での酸素分圧、実験装置の形状を考慮した数値計算と高温酸化試験により、Active酸化速度の試料近傍の酸素分圧で酸化速度を説明できることを示した。

また、ZrB<sub>2</sub>-15%SiCの酸化挙動を表す実験式が得られた。

今後は、SiCのPassive酸化速度の評価、Active/Passive転移、ZrB<sub>2</sub>-15%SiCの酸化予測精度の向上を目指す。

## 両極性遷移金属酸化物の高温輸送特性評価

研究代表者

東北大学・多元物質科学研究所・高橋純一

研究分担者

東北大学・金属材料研究所・後藤孝

## 1. はじめに

環境に配慮した新エネルギー材料（環境浄化機能材料，太陽電池用材料，燃料電池用材料，熱電変換材料等）の開発は国際的にも極めて重要な課題と位置づけられている。日本では全一次供給エネルギーの約70%を廃熱として大気中に放出していることから，省エネルギー政策とも関連した形で熱エネルギーの再利用が望まれている。熱電変換材料は熱エネルギーと電気エネルギーを直接変換することが可能であり，それを用いたシステムは燃料電池や太陽電池，水素エネルギーや核融合エネルギーシステムには見られない無可動でメンテナンスフリー・長寿命，無騒音，無振動，無排出物，無充電・無燃料で小型軽量化可能などの特徴を持つ。従来知られている合金系高性能熱電変換材料は Bi, Te, Sb といった環境負荷性の高い物質を含むため，低環境負荷であり，かつ，性能の高い熱電材料の開発が望まれている。酸化物材料はその有力な候補物質として期待されている。遷移金属を含む酸化物は磁性材料や誘電体などエレクトロニクス材料の代表として知られている。これらの多様な特性は酸化物中で遷移金属元素が混合原子価状態をとることによるところが大きい。

1997年，高効率酸化物熱電材料  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  の発見以降，特に日本国内において酸化物系熱電材料の探索的研究が展開され， $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_x(\text{CoO}_2)$ 系， $(\text{ZnO})_m/\text{In}_2\text{O}_3$ 系，Bi-Sr-Co-O系など多種の新規材料が見出された。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。本研究ではコバルト含有酸化物のひとつであるスピネル型  $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{4-d}$  について多結晶試料を合成し，結晶構造解析，電気伝導度，ゼーベック係数，および，電子状態計算から結晶内のイオン分布とキャリア生成因子を評価し，熱電特性に影響を及ぼすキャリアの挙動について検討する。

## 2. 研究経過

$\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  は構造式  $(\text{Co})_{\text{tet}}[\text{Co}_{2-x}\text{Ru}_x]_{\text{oct}}\text{O}_4$ （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。 $\text{Co}_2\text{RuO}_4$  ( $x=1$ ) 中の Co および Ru の電荷分布は初期の研究では  $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}\text{Ru}^{4+}]\text{O}_4$  と考えられていたが， $^{99}\text{Ru}$  メスバウワースペクトル分析では tet サイトが  $\text{Co}^{2+}$  (high spin)，oct サイトが  $\text{Co}^{\text{III}}$  と  $\text{Ru}^{\text{III}}$ （いずれも low spin）であると提案されている。一方，研究代表者らが行った  $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  多結晶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  $0.5 \leq x \leq 0.7$  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  $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  相 ( $x \approx 0.7$ ) と  $\text{RuO}_2$  の混合物)。また， $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  ( $x=0.5, 0.6, 0.7$ ) は空气中，室温～800℃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が，ゼーベック係数は 130℃付近に大きな極大（約 180～230  $\mu\text{V}\text{K}^{-1}$ ），530℃付近に小さな極大（約 70～90  $\mu\text{V}\text{K}^{-1}$ ）を持つ複雑な変化を示す。さらに，電気伝導度の温度依存性は  $\log \sigma - T^n$  ( $n=1/4, 1/2, 1$ )， $\log \sigma T - 1/T$  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。

研究代表者らは昨年度の研究においてこれらの複雑な輸送特性が  $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$ ：電荷交換反応， $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$ ：電荷不均化反応， $\text{Co}^{3+} + \text{Ru}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Ru}^{4+}$ ：不均化反応により生成する正孔＋電子共存によるものと考えた。本研究ではこれら多種のイオンが関与する伝道機構をさらに検討するため，化学分析による酸素量不定比性，ならびに，電子状態計算による電子構造を評価する。

## 3. 研究成果

大気中において固相反応法で合成された  $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{4-d}$  多結晶試料は，焼成温度  $1173 \text{ K} \leq T \leq 1273 \text{ K}$ ，Ru 量  $0.50 \leq x \leq 0.70$  の温度・組成が限られた領域でのみ単一相であった。リートベルド法で精密化された格子定数の組成 (x) 依存性からも確認された。また，ヘリウム搬送融解－赤外線吸収法による酸素量分析結果から  $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{4-d}$  の酸素量は  $3.8 \leq 4-d \leq 3.9$  となり，若干の酸素欠損が存在することがわかった。

$\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  の電子構造と化学結合に関する情報を得るため，DV-X $\alpha$  クラスター分子軌道計算による電子状態計算を行った。基底関数にはスレーター型関数を用い，一電子近似による非経験的な第一原理計算を行った。クラスターの周辺に形式電荷を周期的に配置することでマーデルングポテンシャルを作り，最

外部結合の終端効果を抑制した。酸素八面体の中心に位置する Co を Ru で部分置換した  $[\text{Co}_{24}\text{RuO}_{38}]^9$  クラスタモデルで計算された状態密度 (DOS) を Fig. 1 に示す。計算に用いた原子座標などには  $x = 0.65$  のリートベルド解析で得られた値を用いた。図の曲線は計算で得られた各分子軌道を半価幅  $0.5\text{eV}$  のガウス関数で積算して描写した。フェルミレベルは最高占有軌道にとった。また、Total は全 DOS, その他は各軌道の部分 DOS である。図から、エネルギーレベルが  $-3\text{eV}$  以下は主に酸素の  $2\text{p}$  軌道、フェルミレベル近傍は  $\text{Co-}3\text{d}$  軌道と  $\text{Ru-}4\text{d}$  軌道、 $+5\text{eV}$  以上の非占有軌道は  $\text{Co-}4\text{s}$ ,  $\text{Co-}4\text{p}$  軌道などで構成されていることがわかる。

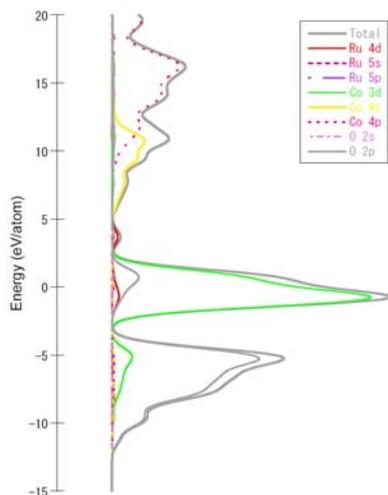
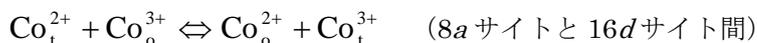
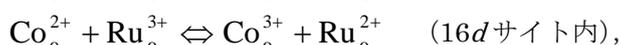


Fig. 1 The total and partial density of states for the octahedral site model cluster in  $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{4-d}$ .

$\text{Ru}_o\text{-O}$ ,  $\text{Co}_o\text{-O}$ ,  $\text{Co}_t\text{-O}$  間 (下付きの  $o$ ,  $t$  は八面体, 四面体サイト) の有効共有結合電荷はそれぞれ  $0.0821$ ,  $0.11613$ ,  $0.20591$ , 有効電荷は  $\text{Ru}$  が  $+1.552$ ,  $\text{O}$  が  $-0.981$ ,  $\text{Co}$  が  $+1.382$  と計算された。これらのことから  $\text{Co-O}$  は比較的共有結合性が高いといえる。また、八面体  $16d$  サイトの  $\text{Co/Ru}$  は高酸化状態をとり、四面体  $8a$  サイトの  $\text{Co}$  は低い酸化状態とした結晶構造解析の結果と一致する。構成元素はフェルミレベルないしそれ以下のエネルギーに分布していることから  $\text{Co}$ ,  $\text{Ru}$  いずれもが電気伝導に寄与している。従って、結晶内での電荷交換反応は、



および、



のいずれか、または両方、電荷不均化反応は、



のいずれか、または両方と記述される。

#### 4. まとめ

本研究では空气中で合成されたスピネル型  $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{4-d}$  多結晶体の単一相は温度・組成が限られた領域 (焼成温度  $1173\text{K} \leq T \leq 1273\text{K}$ ,  $\text{Ru}$  量  $0.50 \leq x \leq 0.70$ ) でのみ得られ、酸素欠損を有していた ( $3.8 \leq 4-d \leq 3.9$ )。結晶構造解析の結果、四面体  $8a$  サイトは  $\text{Co}$  のみに占有され、八面体  $16d$  サイトは  $\text{Co}$  と  $\text{Ru}$  が混合した  $(\text{Co})[\text{CoRu}]_4\text{O}_4$  で表されることが示された。 $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{4-d}$  は空气中、室温  $\sim 1200\text{K}$  の範囲において、電気伝導度は熱活性型半導体的挙動を示した。ゼーベック係数は正の値を示したが、その温度依存性は単調変化ではなく、**bimodal** であった。電子状態計算の結果は  $\text{Ru-O}$  結合、 $\text{Co-O}$  結合のいずれも共有結合性があることを示した。 $\text{Ru}$ ,  $\text{Co}$  のいずれも供与する電子数は  $1.3 \sim 1.5$  個程度であり、結晶内において  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$  が共存する複雑な混合原子価状態である可能性が強く示された。ゼーベック係数の **bimodal** な温度依存性はこれらの混合状態を導く各サイト間の電子交換反応と不均化反応によるといえる。しかしながらゼーベック係数の絶対値評価はまだ十分検討できていないため、**bimodal** な温度依存性がそれぞれどの反応に依存するか、今後の研究により明らかにする必要がある。