

オクトチタン酸塩に関する研究

1989

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第57号

目 次

| | |
|---|----|
| 1. 研究の概要及び構成 | 1 |
| 1.1 はじめに | 1 |
| 1.2 研究概要 | 1 |
| 1.3 研究構成員 | 2 |
| 1.4 チタン酸塩研究会 | 2 |
| 1.5 執筆分担 | 3 |
| 2. 材料合成に関する研究 | 4 |
| 2.1 はじめに | 4 |
| 2.2 フラックス法によるプリデライト単結晶の育成 | 4 |
| 2.3 FZ法によるBa-Al-プリデライト及びK-Zn-プリデライト単結晶の育成 | 7 |
| 2.4 ガロチタノガリウム酸塩単結晶の育成 | 10 |
| 3. イオン導電特性に関する研究 | 12 |
| 3.1 単結晶の精密構造解析 | 12 |
| 3.2 伝導度測定と伝導機構の解析 | 26 |
| 3.3 NMR測定と伝導機構の解析 | 40 |
| 3.4 振動スペクトルの測定と解析 | 54 |
| 4. 熱伝導特性に関する研究 | 61 |
| 4.1 汎用レーザーフラッシュの法の開発 | 61 |
| 4.2 ガロチタノガリウム酸塩及びプリデライトの熱定数測定 | 70 |
| 5. 触媒・担体性に関する研究 | 73 |
| 5.1 はじめに | 73 |
| 5.2 プリデライトのC ₁ 化学反応触媒性 | 73 |
| 5.3 ガロチタノガリウム酸塩の触媒特性 | 73 |

| | |
|---|-----|
| 6. 関連物質に関する研究 | 77 |
| 6.1 層状構造チタン酸纖維のイオン交換特性と原子力への応用 | 77 |
| 6.2 $A_2Ti_8O_{17}$ 繊維の合成 | 97 |
| 6.3 チタン酸カリウム纖維の合成 | 103 |
| 6.4 カリウムチタンプロンズの合成 | 108 |
| 6.5 Na- β'' -ガレートの構造解析 | 109 |
| 6.6 グラファイト類縁化合物BC ₂ Nの合成とインタカレーション | 112 |
| 6.7 希土類元素の分離 | 116 |
| 7. 将来展望 | 121 |
| 8. 研究成果 | 122 |
| 8.1 発表論文 | 122 |
| 8.2 特許出願 | 125 |
| 8.3 受賞・表彰 | 127 |

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

本報告は無機材質研究所第7研究グループが「オクトチタン酸塩 ($A_x(B, Ti)_{8-x}O_{16}$)」を研究題目として取り上げ昭和59年4月から平成元年3月まで5年間にわたって行った研究をまとめたものである。オクトチタン酸塩とはホランダイト型構造(一次元トンネル構造)を有するチタン酸アルカリ金属化合物の一種で鉱物名プリデライトに因んでいるが、ここではA席、B席(Ti席)の各種組成置換体も含めて呼んでいる。この材料を中心に一次元トンネル構造に特異な機能性は何か、その機能性はトンネル構造制御及び組成制御でどのように変化するかを基礎研究の立場で明らかにしようとした。特にイオン導電特性の解明を中心に努力したものである。この研究の発展過程でより大型のトンネル構造を有する新物質ガロチタノガリウム酸塩を創製するに至り、一次元トンネル構造材料としての研究の発展に大きく貢献することが出来たので、この物質もプリデライトと同様に位置づけしてまとめることにした。

報告書の内容は既に学会誌に発表しているものだけでなく未発表資料についてもまとめているが、前者の場合は概略にとどめているので詳細な情報はそれぞれの発表論文を参照されたい。

この報告書が、今後この分野を研究される方々の参考資料になれば幸甚である。

本研究グループの発表に際し、研究遂行のために御指導、御尽力を頂いた後藤 優前所長、瀬高 信雄所長をはじめ当所顧問桐山良一先生(大阪大学名誉教授)、客員研究官の富永博夫先生(東京大学)、大鉢 忠先生(同志社大学)、永長久彦先生(筑波大学)、その他「チタン酸塩研究会」に御出席下さり有意義な御討論頂いた諸先生に厚く御礼申し上げる。また、共同研究としてグループ単独では出来ない重要な一部の分担研究に御協力下さった吉門進三先生(同志社大学)、大坂俊明先生(東北大学)、新 重光課長(化学技術研究所)、牧戸 穎課長(久保田鉄工株)、原田秀文主席研究員

(チタン工業株)、桑原勝男設計部副部長(理学計測株)の方々に深謝申し上げる。

1.2 研究概要

前課題の「チタン酸アリカリ金属に関する研究」が終了した時点でプリデライトが一次元超イオン導電体として β -アルミナ以上のacイオン伝導度を示すことが判明していたので、これを見逃すことができず、さらに発展すべきであると考えた事と、一体、一次元トンネル構造に依存する特異な機能性は何か、それを追求しようとしたものである。オクトチタン酸塩はプリデライト $\{A_x(B, Ti)_{8-x}O_{16}\}$ 、 $A = K, Rb, Cs, Ba, B = Al, Fe, Cr, Ga, Zn, Mg\}$ に因んで呼んでいる。従って、組成式中のA及びB金属を変えて、トンネル構造の構造の大きさと組成を変えることで機能性がどのように変化するか、それによって機能性発現の機構を解明すべく努力した。特に、一次元超イオン導電性、低熱伝導性、触媒・担体などに対する機能性の解明が中心となった。

第2章は単結晶の合成に関する研究である。通常の方法としてはフランクス法で育成し、大型単結晶はFZ法で作成した。研究の発展過程で一次元トンネル口径の大型化の必要性から新物質ガロチタノガリウム酸塩 $\{A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]\}$ 、 $x \leq 2\}$ の合成に成功した。その単結晶はフランクス法、一部の組成でFZ法(チタン工業作成)による大型単結晶も得られ、研究の発展に大きな貢献をした。

第3章はキャラクタリゼーションと物性に関する研究である。得られた単結晶の精密構造解析を行い、トンネル中のAイオン分布状態を明らかにした。その上でacイオン伝導度は同志社大学吉門進三助教授の御協力を得て100Hz~37GHzまでの広範囲な周波数領域で測定し一次元導電モデルを適応した等価回路で実測値を解析した。新物質ガロチタノガリウム酸塩ではプリデライトよりもさらに10倍高い室温下、マイクロ波領域のacイオン伝導度として約 $6.0S \cdot cm^{-1}$ の世界最高値が得ら

れた。NMRでは²⁷Al及び⁷¹Gaを観測核としたスピ-ニ格子緩和時間T₁の温度依存性、四重極結合定数などを測定して導電イオンの挙動を解析した。また、当所石井紀彦総合研究官、東北大学科学計測研究所、大坂俊明助教授の御協力でラマン散乱および赤外反射により振動スペクトルの観測も行うことができ、総合的に一次元トンネル構造内の導電イオンの結合状態、動的挙動などが解明された。

第4章は熱測定に関する研究である。レーザフラッシュ法で焼結体試料に対する熱定数を測定し極めて低い熱伝導率を有する特異な材料特性を明らかにした。また、透明体試料に対する測定法の改良を検討しリング状パルス照射法による測定及び解析技術を確立した。

第5章は化学的機能性に関する研究である。主としてプリデライトの触媒性について化学技術研究所の御協力のもとに検討した結果、C₁化学の分野で合成ガスから低級オレフィンの合成に優れた有効性を見出した。

第6章は関連物質に関する研究であるが研究に関与した多種類の材料に及んでいる。これらの中で層状構造チタン酸纖維、A₂Ti₈O₁₇、チタン酸カリウム纖維、カリウムチタンブロンズなどは前課

題研究の成果を発展させたものである。特に、我々によって開発したチタン酸纖維イオン交換材の研究は高レベル放射性廃液処理材や原子炉々水の浄化材などへの応用を期待して必要な材料特性を明らかにすべく努力した。

1.3 研究構成員

オクトチタン酸塩(A_x(B,Ti)_{8-x}O₁₆)研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

| | |
|----------|---------------------------------------|
| 第7研究グループ | 昭和59年4月発足 |
| 総合研究官 | 藤木 良規 (59年4月～元年3月) |
| 主任研究官 | 三橋 武文 (59年4月～元年3月) |
| 〃 | 小野田義人 (59年4月～元年3月) |
| 〃 | 渡辺 遵 (59年4月～元年3月) |
| 〃 | 小松 優 (59年4月～元年3月) |
| 〃 | 佐々木高義 (59年4月～元年3月) (63年7月主任研究官に昇任) |
| 研究員 | 道上 勇一 (62年4月～元年3月) |
| 技術員 | 矢島 祥行 (59年4月～元年3月) |
| 客員研究官 | 大鉢 忠 (59年4月～元年3月) |
| 〃 | 永長 久彦 (59年4月～元年3月) |
| 〃 | 富永 博夫 (62年8月～元年3月) |

1.4 チタン酸塩研究会

オクトチタン酸塩に関する研究

(敬称略)

| 回 | 年 月 日 | 議 題 | 出 席 者 |
|----|------------|--|---|
| 12 | 59. 8. 28 | ゼオライト触媒について | 富永 博夫 (東京大学) 永長 久彦 (筑波大学) 阿部 光雄 (東京工大) |
| 13 | 59. 9. 29 | 無機イオン交換体の核燃料再処理への応用 | 大鉢 忠 (同志社大) 吉門 進三 (同志社大) |
| 14 | 59. 10. 27 | プリデライトイオン導電体の研究の進捗状況 | 大坂 俊明 (東北大学) |
| 15 | 60. 6. 13 | プリデライトイオン導電体研究の進捗状況 | 大鉢 忠 (同志社大) 吉門 進三 (同志社大) |
| 16 | 60. 11. 13 | 1. 無機化合物の状態分析 2. 分光学的手法による電解質水溶液の構造 | 大坂 俊明 (東北大学) 富永 健 (東京大学) 藤原 鎮男 (千葉大学) |
| 17 | 61. 6. 26 | ガロチタノガリウム酸カリウムのイオン導電性 | 大鉢 忠 (同志社大) 吉門 進三 (同志社大) 大坂 俊明 (東北大学) 石井 忠男 (岡山大学) |

オクトチタン酸塩に関する研究

| | | | |
|----|-----------|--------------------|--|
| 18 | 61. 9. 26 | アルカリイオン伝導体 | A.R. West (アバデーン大学, スコットランド) |
| 19 | 62. 7. 10 | ガロチタノガリウム酸塩のイオン導電性 | 大鉢 忠 (同志社大) 吉門 進三 (同志社大) |
| 20 | 63. 2. 29 | 最近の触媒反応について | 大坂 俊明 (東北大学) 富永 博夫 (東京大学) 荒川 裕則 (化学技研) 永長 久彦 (筑波大学) |
| 21 | 63. 2. 22 | ペータガレイトイオン導電体について | 井川 博行 (東京工大) |
| 22 | 63. 4. 20 | 超イオン導電体の最近の研究について | 広田 栄一 (松下電器) 飯島 高志 (松下電器) 近藤 繁雄 (松下電器) |
| 23 | 63. 6. 14 | 希土類金属の分離化学 | H. Freiser (アリゾナ大, 米国) |
| 24 | 63. 8. 30 | ガロチタノガリウム酸塩のイオン導電性 | 大鉢 忠 (同志社大) 吉門 進三 (同志社大) |
| 25 | 元. 3. 6 | 触媒反応 | 富永 博夫 (東京大学) 荒川 裕則 (化学技研) 永長 久彦 (筑波大学) |

1.5 執筆の分担

本報告書はグループの全員が分担執筆した。ただし、研究内容は云うまでもなく執筆者以外の研究構成員や外部の共同研究者の寄与を含むものである。各章の担当区別は次の通りである。

1. 藤木, 2. 藤木, 3. 1 渡辺, 3. 2 吉門,

小野田, 3. 3 小野田, 3. 4. 1 石井, 藤木, 3. 4. 2 大坂, 藤木, 4. 三橋, 5. 1 藤木, 5. 2 道上, 6. 1. 1 小松, 6. 1. 2 佐々木, 6. 1. 3 藤木, 6. 2 佐々木, 6. 3 藤木, 6. 4 渡辺, 6. 5 道上, 6. 6 佐々木, 6. 7 小松, 7. 藤木, 8. 藤木,

2. 材料合成に関する研究

2.1 はじめに

プリデライトは一般式として $A(B, Ti)_8O_{16}$ で示し, Aはアルカリ金属であるが, Bには二価と三価があり, 詳細にはそれぞれ $A_xB_{x/2}^{II}Ti_{8-x/2}O_{16}$ と $A_xB_x^{III}Ti_{8-x}O_{16}$ の組成式がある。この材料の一次元イオン導電体としての特性を研究するためには単結晶が必要であり, フラックス法により単結晶の育成条件を明らかにするためのみならず, 単結晶の組成及び構造とイオン伝導性がどのような関係にあるかを調べることを目的とした。特に, 導電イオン種とトンネル枠組のサイズとイオン伝導度との相関性を詳細に調べようとした。

なお, 固体電解質の開発のためには大型の単結晶が必要であり, そのためにFZ法で特定組成の単結晶の育成を検討した結果, Ba-Al-プリデライト及びK-Zn-プリデライト単結晶の育成に成功した。

また, フラックス法でプリデライトの単結晶合成の研究過程の中でトンネル構造の大型化を検討した結果, 新物質ガロチタノガリウム酸塩単結晶の合成に成功したのでそれについても報告する。

2.2 フラックス法によるプリデライト単結晶の育成¹⁾

2.2.1 育成方法

フラックスには A_2O - M_0O_3 系($A = K, Rb, Ba$)を用いた, その A_2O としては特級試薬の炭酸塩,

M_0O_3 は99.99%純度試薬を用いた。その他の金属酸化物は99.9%以上の純度であった。一般的なフラックス組成は $A_2O(M_0O_3)_{1.5}$ であった。100ml白金ルツボに結晶成分とフラックスを混合・充填し, 1300°Cで10h溶融した後950°Cまで4°C/hの冷却速度で徐冷した。その後, ルツボは大気中で放冷した。結晶の分離は沸とう水でフラックスを溶解して行った。

2.2.2 結果と考察

表2.1は代表的なRb-プリデライトおよびRbと

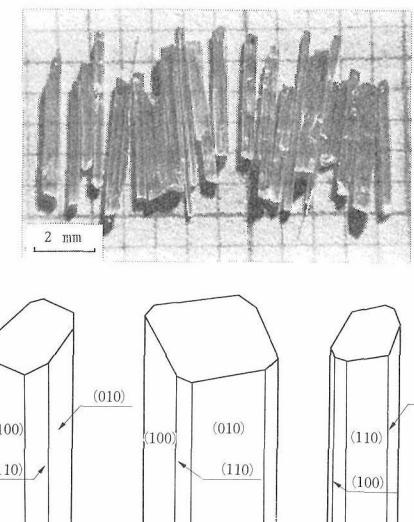


図2.1 フラックス法で育成したRb-Al-プリデライト(RATO)単結晶の代表的形態

表2.1 Rb-プリデライト単結晶のフラックス法による育成条件と結果

| Cooling temp. high→low (°C) | Crystal composition (C) (mol ratio) | Flux comp. (F) (mol ratio) | Melt comp. C/F (mol%) | Crystals ^{a)} symbol; | average size (mm) |
|-----------------------------------|--|-------------------------------|-----------------------------|---|------------------------------|
| 1300→900 | 0.67 | — | 0.67 | — | 1 1 — 1.5 20/80 KATO (0.5×5) |
| 1300→950 | — | 0.67 | 0.67 | 1 — 1 1.5 20/80 RATO (0.5×5) | |
| 1300→1000 | — | 0.67 | 0.67 | 1 0.5 0.5 1.5 20/80 RKATO(1) (0.5×5) | |
| 1300→1000 | — | 0.67 | 0.67 | 1 0.12 0.88 1.5 20/80 RKATO(11) (0.5×5) | |
| 1300→1000 | 0.33 | 0.33 | 0.67 | — 1 1 — 1.5 20/80 KRATO (0.5×5) | |
| 1300→980 | — | 1 | — 0.33 | 1 — 1 1.5 20/80 RMTO (0.5×5) | |

^{a)} KATO=K-Al-priderite, RATO=Rb-Al-priderite, RKATO=(Rb, K)-Al-priderite, KRATO=(K, Rb)-Al-priderite, RMTO=Rb-Mg-priderite.

表2.2 K-プリデライト単結晶のフラックス法による育成条件と結果

| Cooling temp. high→low (°C) | Crystal composition (C) K ₂ O-ZnO-Ga ₂ O ₃ -TiO ₂ (mol ratio) | | | | Flux comp. (F) K ₂ O-MoO ₃ (mol ratio) | Melt comp. C/F (mol%) | Crystals ^{a)} symbol; average size (mm) |
|--|---|------|------|------|--|-----------------------------|--|
| 1300-1000 | 0.67 | - | 0.17 | 1 | 1 | 1.5 | 20/80 R, KGTO (0.8×5) |
| 1300-1000 | 0.67 | - | 0.33 | 1 | 1 | 1.5 | 20/80 KGTO (1×5), X, R |
| 1300-900 | 0.67 | - | 0.50 | 1 | 1 | 1.5 | 20/80 KGTO (0.8×5), X, R |
| 1300-880 | 0.67 | - | 0.67 | 1 | 1 | 1.5 | 20/80 X, R |
| 1250-950 | 1 | 0.67 | - | 1 | 1 | 1.5 | 22/78 KZTO (0.3×6) |
| 1300-1000 | 1 | 0.67 | - | 1 | 1 | 1.5 | 22/78 KZTO (0.3×6) |
| K ₂ O-BaO-MgO-Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (Mol ratio) | | | | | | | |
| 1300-980 | 1 | - | 0.33 | - | 0.88 | 1 | 1 1.5 22/78 KMNTO (1) (0.5×10) |
| 1300-1040 | 1 | - | 0.33 | - | 0.17 | 1 | 1 1.5 22/78 KMNTO (11) (0.5×10) |
| 1300-1000 | 1 | - | 0.33 | - | 0.25 | 1 | 1 1.5 22/78 KMNTO (111) (0.5×7), R, U |
| 1350-1000 | - | 0.67 | - | 0.67 | - | 1 | 1 1.5 20/80 KBATO (0.3×5) |
| 1350-950 | - | 0.67 | 0.67 | - | - | 1 | 1 1.5 20/80 KBATO (0.3×5) |

^{a)} KGTO=K-Ga-priderite, KZTO=K-Zn-priderite, R=rutile, X=K-gallotitanogallate, KMNTO=K-(Mg, Nb)-priderite, KBATO=(K, Ba)-Al-priderite, KBMTO=(K, Ba)-Mg-priderite, U=unknown phase.

Kの固溶する単結晶の育成条件と得られた結果を示している。表中のK-Al-プリデライトは比較のために示している。結果として最良の育成条件は結晶成分20mol%, フラックス成分80mol%の混合組成を用いて1300°Cで10h溶解し, その後950°C付近まで4°C/hの速度で徐冷するプロセスであった。育成した代表的な結晶は図2.1に示す。結晶サイズは平均して0.5×5mm程度であった。<{100}, {101}, {1110}面が良く発達し, C軸方向へ伸長した柱状であるがC面のフラット面は殆んど現れない。結晶のビッカース硬度は824~847kg/mm²でモース硬度では6.5に相当する。表2.2はK-プリデライトであるが, Ti席のB-元素を種々イオン半径の異なる金属イオンで置換した種々な単結晶の育成条件と得られた結果を示している。B元素の置換体はトンネル構造の口径を制御するためである。特にK-Ga-プリデライト単結晶は1×10mmまで育成した。GaとTiの固溶限界を越えてGa成分を多くすると, 新物質ガロチタノガリウム酸カリウムを合成することが判明した²⁾。Ti席を2種類とB元素(Mg²⁺とNb⁵⁺)で置換した単結晶も育成した。この種のプリデライトは一般式として $A_x(B_{\frac{1}{2}}^{II} B_{\frac{1}{2}}^{IV} Ti_{8-(y+z)}^{IV})O_{16}$ で表示される。表2.2ではKとBaの伝導イオンの固溶したプリデライト単結晶も育

成した。これらのK-プリデライト単結晶のサイズや外形は殆んど図1と同様である。

表2.3は表2.1及び表2.2で得られたRb-及びK-プリデライト単結晶の化学組成を示す。この化学組成で注目されるのはAイオンの占める組成の中の不定比数(x)の値である。xは結晶学的には2まで可能であるが, 殆どの場合に1.4~1.6の値を示す。これはトンネルの中に配位している

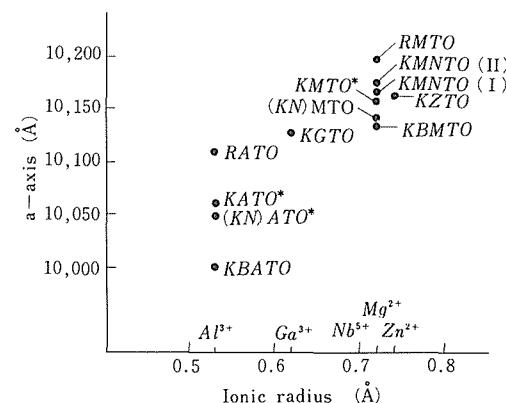


図2.2 トンネル構造枠組サイズの制御に対し, Ti席を置換するB元素のイオン半径とa軸長の相関性; (KN)ATO=(K, Na)-Al-プリデライト, (KN)MTO=(K, Na)-Mg-プリデライトその他は表4と同じである。

表2.3 フラックス法で育成したK-及びRb-プリデライト単結晶の化学組成

| Symbol | K ₂ O | Rb ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | — | TiO ₂ | Total ^{a)} | 組成 |
|-----------|------------------|-------------------|-------|--------------------------------|------|------------------|---------------------|---|
| (wt%) | | | | | | | | |
| RATO | — | 19.50 | — | 11.70 | — | 70.30 | 101.50 | Rb _{1.49} (Al _{1.69} Ti _{6.35})O _{15.92} |
| RMTO | — | 18.10 | 3.90 | — | — | 76.90 | 98.90 | Rb _{1.46} (Mg _{0.73} Ti _{7.27})O _{16.00} |
| RKATO(I) | 5.72 | 9.34 | — | 12.86 | — | 72.82 | 100.74 | (Rb _{0.68} K _{0.83})(Al _{1.73} Ti _{6.72})O _{15.89} |
| KRATO | 10.69 | 1.18 | — | 13.69 | — | 75.65 | 101.21 | (K _{1.49} Rb _{0.08})(Al _{1.77} Ti _{6.23})O _{15.90} |
| (wt%) | | | | | | | | |
| KGTO | 9.90 | — | 19.40 | — | — | 70.50 | 99.80 | K _{1.52} Ga _{1.52} Ti _{6.48} O _{16.00} |
| KZTO | 10.20 | 8.70 | — | — | — | 80.60 | 99.50 | K _{1.52} Zn _{0.76} Ti _{7.24} O _{16.00} |
| (wt%) | | | | | | | | |
| KBATO | 4.80 | 14.70 | — | 15.10 | — | 65.90 | 100.50 | K _{0.74} Ba _{0.69} Al _{2.12} Ti _{5.88} O _{16.00} |
| KBMTO | 5.50 | 10.60 | 5.60 | — | — | 78.10 | 99.80 | K _{0.84} Ba _{0.50} Mg _{1.00} Ti _{7.00} O _{15.92} |
| KMNTO(I) | 11.00 | — | 5.20 | — | 3.20 | 80.00 | 99.40 | K _{1.61} Mg _{0.89} Nb _{0.17} Ti _{6.94} O _{16.00} |
| KMNTO(II) | 11.00 | — | 5.60 | — | 5.80 | 78.00 | 100.40 | K _{1.62} Mg _{0.96} Nb _{0.30} Ti _{6.74} O _{16.00} |

^{a)} Total value normalized on 100% is not indicated.

表2.4 K-及びRb-プリデライト結晶の格子定数、単位容積、密度

| Symbol | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>V</i> (Å ³) | <i>ρ</i> (g/cm ³) |
|-----------|----------------|---------------|----------------------------|-------------------------------|
| RATO | 10.1108±0.0006 | 2.9387±0.0003 | 300.42±0.04 | 4.04 |
| RMTO | 10.1987±0.0005 | 2.9705±0.0003 | 308.97±0.04 | 4.01 |
| RKATO(I) | 10.0888±0.0004 | 2.9380±0.0002 | 299.04±0.02 | 3.84 |
| KRATO | 10.0655±0.0004 | 2.9387±0.0002 | 297.64±0.03 | 3.71 |
| KZTO | 10.1614±0.0006 | 2.9743±0.0003 | 307.11±0.04 | 3.92 |
| KGTO | 10.1723±0.0004 | 2.9596±0.0002 | 303.54±0.03 | 4.00 |
| KBMTO | 10.1316±0.0007 | 2.9714±0.0002 | 305.01±0.05 | 3.89 |
| KBATO | 9.9979±0.0006 | 2.9277±0.0003 | 292.01±0.04 | 4.09 |
| KMNTO(I) | 10.1637±0.0005 | 2.9738±0.0003 | 307.20±0.03 | 3.72 |
| KMNTO(II) | 10.1707±0.0006 | 2.9765±0.0002 | 307.90±0.04 | 3.74 |

Aイオンは4個のうち1個が空席であることを意味し、その空席を介して伝導するものと解せられる。

表2.4はRb-及びK-プリデライト単結晶の格子定数、単位容積、計算密度を示している。これはA元素及びB元素のイオン半径とトンネル口径の大きさの関係を調べたものであるが、予想通りB元素ではAl³⁺(0.53Å)やGa³⁺(0.62Å)を含有する鉱組のものよりもMg²⁺(0.72Å), Zn²⁺(0.74Å)やNb⁵⁺(0.70Å)を含有する方が格子定数は大きい。a軸の大きさをトンネル口径の変化のモニターとしてみた場合にB元素のイオン半径との関係は図2.2のようになる。しかしTi席をMgだけ

で置換したKMTOよりもMgとNb (Mg²⁺よりもイオン半径は小さい)の2種類で置換したKMNTOの方がa₀は大きくなっている。これはNb⁵⁺の高い原子価のために陽イオン間の反発力の影響ではなかろうか、また、A元素についても鉱組のB元素と同様な関係が成り立つ。しかし、Ba²⁺(イオン半径はK⁺と殆んど同じ)を固溶したKBATO及びKBMTOはBaを含有しないよりもいづれもa₀は小さくなるが、これはBa²⁺と鉱組の酸素との強い結合力の影響であろうと思われる。

赤外吸収スペクトルの測定結果を図2.3に示す。これはトンネル鉱組のTiO₆八面体のTi席を種々B元素で置換した時に現れるB元素と酸素との結

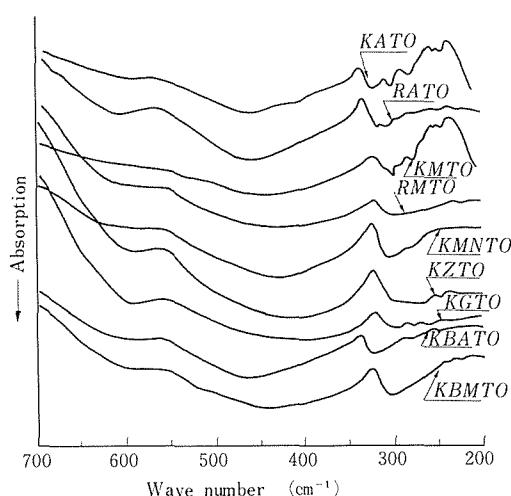


図2.3 K-及びRb-プリデライトの赤外吸収スペクトルの比較

合エネルギーの変化を吸収帯のシフトで調べた結果である。結合エネルギーが小さいと低波数側へシフトし、トンネル口径は大きくなることを意味する。それはB—O原子間距離が長くなるためである。吸収帯のシフトの傾向は格子定数の場合と同様にB元素イオン半径のサイズ効果で説明できる。

イオン伝導度に対する不純物の影響について調べるためにフラックスだけ純度の異なる2種類(1級品と高純度品(99.9%以上))の試薬を用いてKATOの単結晶を育成した。そのフラックスの純度の相違は表2.5に示す。KATO単結晶のacイオン伝導度は1級品フラックスから得られたものは295K, 100Hzで $1.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、一方高純度フラックスからのものでは同じ条件で $1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった³⁾。この結果、結晶中の不純物はフラックスに依存するとすれば表2.5から1級品の方にNaが極端に多いので伝導度の低下はその影響であると結論される。要するにK⁺よりイオン半

径の小さいNa⁺の固溶はK⁺の伝導を大きく妨害する。

2.2.3 結 論

一次元超イオン導電体であるK-及びRb-プリデライト単結晶がK₂O (or Rb₂O)-MoO₃系フラックスから育成された。得られた結晶は化学組成、格子定数、赤外吸収スペクトル、結晶形態及び硬度などの特性付けを行った。トンネル構造の枠組サイズはイオン伝導度に著しく影響するがそのサイズはA_x(B_yTi_{8-y})O₁₆式中のB元素のイオン半径の大きさで制御できる。この式中A元素はxとして1.4~1.6の値を示し、B元素の種類には依存しない。このx値はAイオンが4個に1個の空席を有し、それを介して伝導することを意味するものである。トンネル中のNa⁺はK⁺の伝導に対して不純物障害として作用している。

参考文献

- 1) Y. Fujiki, S. Takenouchi, Y. Onoda, M. Watanabe, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, Solid State Ionics, 25, 131 (1987)
- 2) Y. Fujiki, M. Watanabe, T. Sasaki, T. Mitsuhashi, Y. Onoda, S. Yoshikado and T. Ohachi, Yogyo Kyokai Shi, 94, 1021 (1986)
- 3) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, Solid State Ionics, 9/10, 1305 (1983)

2.3 FZ法によるBa-Al-プリデライト及びK-Zn-プリデライト単結晶の育成¹⁾

2.3.1 育成方法

99.9%以上の原料粉末を混合し、1100°Cで焼成し合成したプリデライトを粉碎し、直径6~8mm、長さ60~80mmのロッドに加圧成形し、Ba-Al-プリデライト(BATO)は1400~1450°C、K-Zn-プリデ

表2.5 フラックス試薬中の不純物の発光分光法による定性分析とLi, Na, Rb, Csの原子吸光法による定量分析結果

| フラックス試薬 | 元素 | | | | | | | | | |
|---------|--------------------------------------|------|------|-----------------|-----|----|----|----------|----|----|
| | Na | Cu | Mg | Al | Si | Sn | Li | Na (ppm) | Rb | Cs |
| 一級純度 | K ₂ MoO ₄ (I) | +++ | +~++ | + | ± | ± | + | 120 | 18 | n |
| | K ₂ MoO ₄ (II) | ++++ | + | ± | ±~+ | + | n | 390 | 16 | n |
| 高純度 | K ₂ CO ₃ | ±~+ | - | - ^{a)} | - | - | n | 47 | 6 | n |
| | MoO ₃ | - | ±~++ | ±~++ | + | + | n | 15 | n | n |

^{a)} (-)Undetection, (±)trace, (+)very weak, (++)weak, (+++)strong, (++++)very strong, (n)nil.

表2.6 FZ法で育成したBATO及びKZTO単結晶の化学組成、格子定数、融点の測定結果

| 記号 | 化学組成 | a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | ρ (g/cm ³) | 融点 (°C) |
|-------|--|-----------|----------|------------------------|---------------------------|------------|
| BATO | Ba _{1.18} Al _{2.36} Ti _{5.64} O ₁₆ | 9.970(1) | 2.923(2) | 290.57 | 4.30 | 1510±10 |
| KZTO | K _{1.56} Zn _{0.75} Ti _{7.25} O ₁₆ | 10.163(4) | 2.973(3) | 307.13 | 3.86 | 1388±10 |
| KATO* | K _{1.50} Al _{1.50} Ti _{6.50} O ₁₆ | 10.62(0) | 2.938(0) | 297.51 | 3.65 | 1435±10 |
| KZTO* | K _{1.56} Zn _{0.76} Ti _{7.24} O ₁₆ | 10.161(4) | 2.973(4) | 307.11 | 3.86 | 1393±10 |

* フラックス法で育成した単結晶

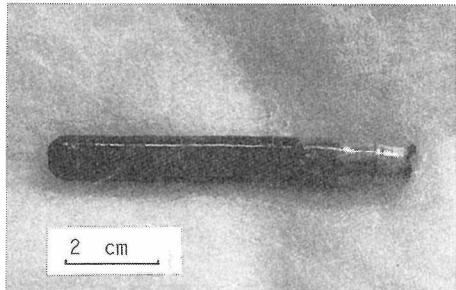


図2.4 FZ法で育成したBa-Al-ブリデライト単結晶

ライト (KZTO) は1300~1350°Cで焼結した。

単結晶の育成はハロゲンランプ使用集光型浮遊帶域装置 (1.5kW) により行った。焼結体ロッドを上部シャフトに種子用単結晶を下部シャフトに固定し、融体形成接合後は両シャフトは逆回転 (28~30rpm) させた。空気を雰囲気ガスとして流通させながら操作した。成長速度はBATOで1mm/h, KZTOで1.5mm~2.0mm/hであった。

2.3.2 結果と考察

BATO単結晶の組成依存性を検討した。Ba_xAl_{2x}Ti_{8-2x}O₁₆で表される組成式の中でx=1.1, 1.2, 1.3の組成ではx=1.2のとき最も良い結果を得た。その単結晶は図2.4に示すように直径5~7mm, 長さ50~80mmであった。図2.4で示す単結晶は右側から成長しており、約15~20mmまでの初期成長では白色状の結晶体が表面を被うがこれはAl₂TiO₅相で結局はBATOとの混合相であるが、それ以後は黒色のBATO単一相が成長した。育成した単結晶は種子結晶の方位を保持していた。なお、x=1.1の組成ではルチル、Al₂TiO₅、BATOの混合相、x=1.3の組成では特に融体の安全性に問題があった。

次にKZTO単結晶の育成条件について検討した。既に別の方法でKZTO単結晶は育成されており、その組成がx=1.5~1.6であることが知られている。

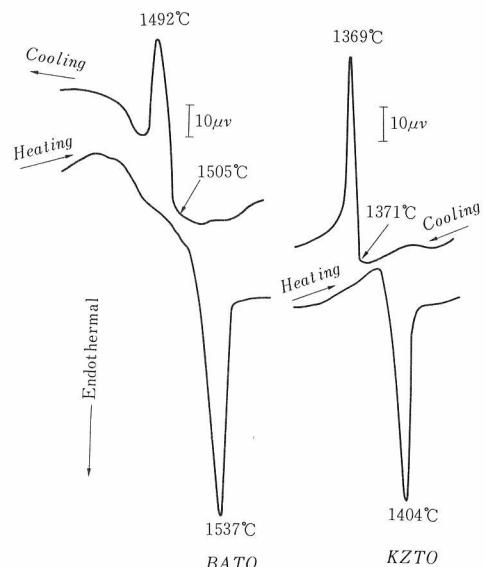


図2.5 BATO及びKZTO単結晶の示差熱分析曲線

る²⁾。そこでFZ法ではx=1.6の焼結体ロッドを用いて結晶育成を行った。結晶育成中融体からの成分の蒸発が僅かではあったがあることが認められた。育成速度は結晶の径にも直接影響するが、2mm/hでBATOよりも速い方が良結果を得た。得られた単結晶は直径6~8mm, 長さ60~70mmであったが、約10mm成長するまではBATOと同様に白色状の結晶体が表面を被っていた。しかし、20mmからは均一な単結晶であった。なお、育成速度1.5mm/hではサブグレインが残り、クラックも入り良質な単一相は得られなかった。

表2.6は得られたBATO及びKZTO単結晶の化学組成、格子定数、単位容積、密度及び融点を示している。BATOの格子定数が比較的小さいのはBa²⁺のイオン半径が小さいこと (Ba²⁺=1.42Å, K⁺=1.51Å) とTi席を置換しているAlの量が多くてそのイオン半径 (Ti⁴⁺=0.605Å,

$Al^{3+}=0.535\text{ \AA}$)が小さいことによるものと考えられる。

融点は示差熱分析より求めた結果を図2.5に示す。両試料と調和溶融であるが、BATOは1510°C, KZTOは1380°Cであった。BATOの高融点の原因はBaが2価のため骨格構造との相互作用でアルカリ金属よりも強く骨格を引きつける縛効果のためと考えられる。

KZTOの化学組成はフラックス法からの単結晶と比較してほぼ一致しているにも拘らず格子定数や融点では差がみられる。この原因は試料の育成法と取り扱いが異なるため明らかでない。例えば、フラックス法で育成した試料は1個の単結晶ではなく、小さい単結晶を集めて化学分析及び融点の測定をしているのでバルクの値であるが、FZ法からの試料は1個の単結晶からの測定値である。

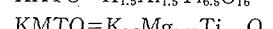
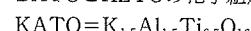
FZ法で育成したBATO及びKZTO単結晶はいずれも黒色を呈するが、フラックス法からのKZTOは帶淡黄色である。そこで、FZ法からの両単結晶を1mm程度の厚さにスライスして800°C～1000°Cで焼鈍した結果、KZTOは帶淡黄色に変化した。これからFZ法は空気流通下で育成しているにも拘らず結晶は還元状態にあると思われる。一方、BATOは焼鈍しても色調の変化は認められなかった。BATOの黒色の原因は Ba^{2+} にあると思われるので、フラックス法でBaをドープした(K, Ba)-Mg-プリデライト単結晶を育成して比較した結果、帶褐淡黒色を呈した。着色の原因はなお明らかでないが、電気抵抗を測定したところ～ $5 \times 10^{-7}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (室温)を示すので伝導電子の発現と関係がありそうである。

キャラクタリゼーションの一つとして交流イオン伝導度を簡単に測定して比較した。表2.7は100KHz, 室温, c軸に平行な方位の値(実数部 σ_{Re})をフラックス法のKATO, KMTOと比較して表2に示す。KZTOのイオン伝導度はKATO及びKMTOよりも低い。Ti席を置換している Zn^{2+} のイオン半径(0.745Å)はAlやMgのそれらよりも大きく、そのために表2.6でみられるように格子定数 a_0 も大きい。このことから単にトンネル口径が大きくなてもイオン伝導度は増大しない。その理由は不明であるが、イオン伝導度には外因的、内因的に種々な要因が考えられる。特に外因的には不純物の問題がある。不純物の影響は合成方法

表2.7 BATO及びKZTO単結晶のacイオン伝導度

| growth method | Crystals* | $\sigma_{Re}(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})^{**}$ | 文献 |
|---------------|-----------|---|----|
| FZ法 | BATO | 9.2×10^{-4} | |
| FZ法 | KZTO | 2.4×10^{-3} | |
| フラックス法 | KATO | 1.6×10^{-2} | 3) |
| フラックス法 | KMTO | 6.1×10^{-2} | 3) |

* BATOとKZTOの化学組成は表1と同じである。



** 100KHz, 室温

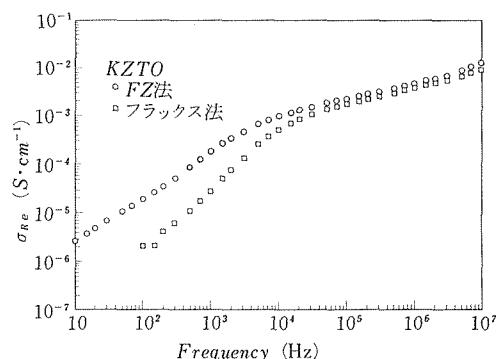


図2.6 FZ法とフラックス法で育成したKZTO単結晶のacイオン伝導度

でも現れるので、フラックス法でもKZTO単結晶を育成し、イオン伝導度を比較した。その結果は図2.6である。

100KHzより高周波域では差はなく、本質的な相違は認められなかった。この事実はトンネル口径と伝導イオンの大きさには特別な相関性があり、プリデライトではKMTOの構造で示すトンネル口径と K^+ の大きさが最も伝導に適した状態にあるものと考えられる。なお、BATOの100Hz以下の測定では電子伝導が優勢になることが判明し、前述の色調の原因の実証となった。

2.3.3 結論

Ba-Al-プリデライト(BATO)とK-Zn-プリデライトの大型単結晶がFZ法で初めて育成された。BATOは $Ba_{1.18}Al_{2.36}Ti_{5.64}O_{16}$ 組成を示し、1510°Cで調和溶融した。KZTOは $K_{1.56}Zn_{0.75}Ti_{7.25}O_{16}$ 組成を示し、1388°Cで調和溶融した。キャラクタリゼーションとして単結晶のacイオン伝導度を測定した結果、100KHz、室温でBATOは $9.2 \times 10^{-4}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

cm⁻¹, KZTOは2.4×10⁻³S·cm⁻¹を与えた。

参考文献

- 1) 工道幸嗣, 坂内英典, 吉門進三, 小野田義人, 藤木良規, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 97 (1988)
- 2) Y. Fujiki, S. Takenouchi, Y. Onoda, M. Watanabe, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, Solid State Ionics, 25, 13 (1987)
- 3) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, Solid State Ionics, 9/10, 1305 (1983)

2.4 ガロチタノガリウム酸塩単結晶の育成^{1,2)}

2.4.1 合成方法

プリデライトのイオン導電機能の向上を目指してトンネル口径の拡大化を試みた。そのためにはプリデライトのTiO₆八面体連鎖のトンネル枠組の中へMO₄ (Mは3価の金属) 四面体を組み込むことであった。このMO₄配位体としてはAlO₄とGaO₄があるが、前者は高温でAlO₆となるため、GaO₄を選んだ。β-Ga₂O₃の構造にはGaO₆とGaO₄が同数含まれ、1740°Cまで安定である。

合成方法はK-Ga-プリデライト単結晶の育成と同様にフランクス法であるが、Ti席に固溶するGaの限界を越える事が重要であり、Ga₂O₃成分を漸次多くして合成条件を検討した。フランクスにはA₂O-MoO₃系 (A = K, Rb, Cs) を用いた。その他の育成条件はプリデライトの場合とほぼ同様である。

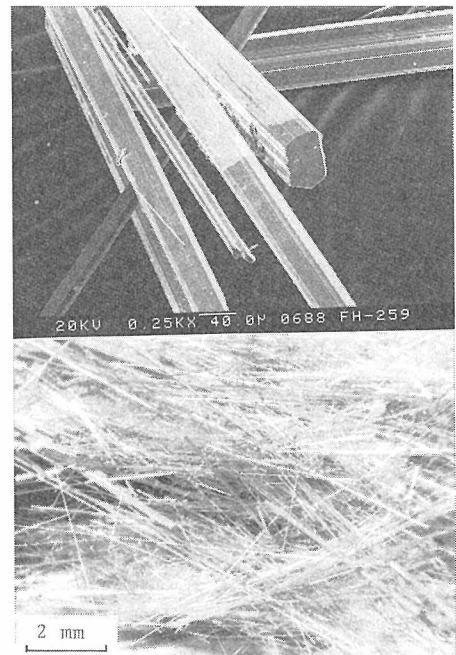


図2.7 フランクス法で育成したガロチタノガリウム酸カリウム単結晶

2.4.2 結果と考察

表2.8はK-Ga-プリデライト単結晶の育成条件からGa₂O₃成分を多くして行く方向で検討した合成過程の組成条件の変化を示している。Ti席をGaが置換して合成されるK-Ga-プリデライトのGaの固溶限界を越えた時、針状結晶が合成される。針状結晶の生成が始まるとGa₂O₃成分の増大に応じてプリデライトの生成は劣勢から次第に認められなくなる。この針状結晶が3章で詳述するよう

表2.8 K-Ga-プリデライトからガロチタノガリウム酸塩単結晶合成への組成条件の変化

| 結晶組成(C) (Cs ₂ O)x(Rb ₂ O)x(K ₂ O)x(Ga ₂ O ₃)y(TiO ₂)z (モル比) | | | | | フランクス組成(F) (K ₂ O)n(MoO ₃)m (モル比) | | 融体組成 C / F (モル比) | 結晶相* |
|---|-----|------|------|-----|--|------|------------------------|-------------------|
| — | — | 0.67 | 0.17 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 20/80 | R, KGTO |
| — | — | 0.67 | 0.33 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 20/80 | KGTO, (KGTO), (R) |
| — | — | 0.70 | 0.70 | 1.0 | 1.0 | 1.25 | 15/85 | KGTO, (R), (β-G) |
| — | — | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 20/80 | KGTO, (β-G) |
| (Rb ₂ O) | | | | | | | | |
| — | 1.0 | — | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 20/80 | RGGTO |
| (Cs ₂ O) | | | | | | | | |
| 1.0 | — | — | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 20/80 | CGGTO, (β-G) |

* R=ルチル, KGTO=K-Ga-プリデライト, KGGTO=ガロチタノガリウム酸カリウム, β-G=β-ガレイト
RGGTO=ガロチタノガリウム酸ルビヂウム, CGGTO=ガロチタノガリウム酸セシウム, ()=少量, ()=微量

オクトチタン酸塩に関する研究

表2.9 ガロチタノガリウム酸塩単結晶集合体の組成及び格子定数

| 記号 | 組成 | a(Å) | 格子定数 | V(Å ³) | ρ(g/cm ³) |
|-------|---|--------|--------|--------------------|-----------------------|
| KGTO | K _{1.0} [Ga ₈ Ga ₉ Ti ₁₅ O ₅₆] | 18.139 | 2.9978 | 986.35 | 4.78 |
| RGGTO | Rb _{1.0} [Ga ₈ Ga ₉ Ti ₁₅ O ₅₆] | 18.140 | 2.9954 | 986.29 | 4.86 |
| CGGTO | Cs _{1.0} [Ga ₈ Ga ₉ Ti ₁₅ O ₅₆] | 18.171 | 2.9954 | 989.09 | 4.92 |

に構造解析の結果、新物質であることが判明した。この新物質はヘテロポリ酸塩の命名法に従い、ガロチタノガリウム酸塩 (KGTO) と名づけられた。結局、KGTOの最良の合成条件は現時点でのようである。結晶成分として (K₂O)₁ (TiO₂)₁ (Ga₂O₃)₁ 組成を20モル%とフラックス成分として (K₂O)₁ (MoO₃)_{1.5} 組成を80モル%の混合物を出发原料として、1300°Cで一定時間溶解後1000°C付近まで徐冷する溶解一析出反応で育成した。K₂O 成分の代りにRb₂Oを用いればガロチタノガリウム酸ルビジウム (RGGTO)、Cs₂Oを用いればガロチタノガリウム酸セシウム (CGGTO) の針状単結晶を育成することができる。育成したKGTO結晶を図2.7に示す。直径は30~100μm、長さは5~10mmである。白色から淡緑色を呈する。

KGTOの化学量論的組成はK_{2.0}[Ga^{IV}₈Ga^{VI}₁₀Ti^{VI}₁₄O₅₆]であり式中Ga^{IV}はGaO₄配位体、Ga^{VI}はGaO₆配位体として区別している。一般的にこの物質は不定比組成を示し、K_x[Ga₈Ga_{8+x}Ti_{16-x}O₅₆]組成式で示す。x値は通常0.8~1.2の範囲内にあり、½は空席となっている。

結晶構造は3章の図3.8を参照されたい。結晶系は正方晶系に属する一次元トンネル構造でその口径は約6.5Å、プリデライトよりも約1Å大きい。β-ガリアとルチルの基本構造が接合して一つの新しい基本構造をつくり、その連結が枠組をつくっており、正八角形に近いトンネル構造である。K⁺はトンネルの中に配位し、½の空席を介して伝導に寄与する。表2.9はバルクの組成と格子定数を示す。K⁺がRb⁺及びCs⁺に代ってもプリデライトほどの大きな変化は認められない。これはマトリックスが大きいためではなかろうか。

図2.8は溶解温度を測定したDTA曲線を示す。KGTOとCGGTOは加熱過程で複雑な挙動を示すことから分解溶融と推定されるがRGGTOだけは1570°Cで調和溶融すると思われる。KGTOの

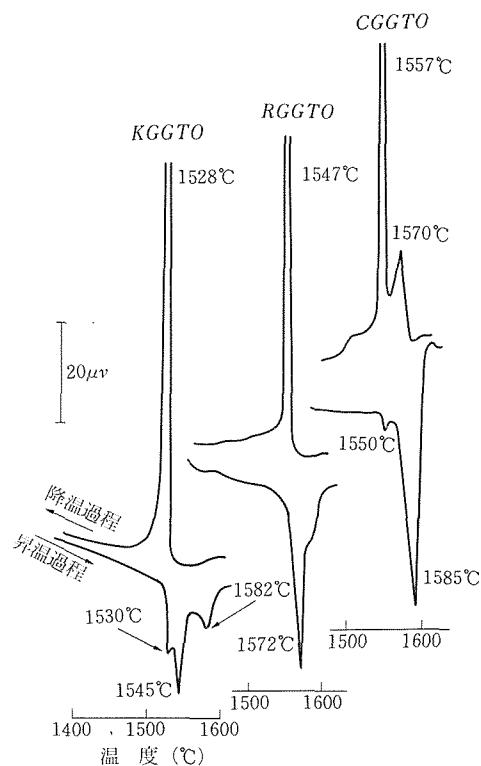


図2.8 ガロチタノガリウム酸塩の示差熱分析曲線

耐熱性が最も低く1530°C、RGGTOのそれは1550°Cで分解溶融する。結局、耐熱性はプリデライトと比較して口径が約1Å大きくなつて約100°C以上向上したことになる。

2.4.3 結論

プリデライトよりもトンネルの大口径化を目指した新物質がβ-ガリアの構造ユニットとルチルの構造ユニットを組み合せてことで合成に成功した。6.5Åの口径を有する八角形のトンネル構造を示す。組成はA_x[Ga₈Ga_{8+x}Ti_{16-x}O₅₆] (A=K, Rb, Cs) で示し、xは0.8~1.2である。ヘテロポリ酸塩形式で命名し、ガロチタノガリウム酸塩と呼んでいる。

3. イオン導電特性に関する研究

3.1 単結晶の精密構造解析

これまで我々はホーランダイト型トンネル構造¹⁾をもつ一連のプリデライト化合物を一次元超イオン導電体として色々な側面から研究^{2)~7)}してきた。本節ではトンネルイオンや骨格構造イオンの置換がプリデライト構造に与える影響を構造解析の手法を通じて調べ、その結果をイオン伝導との関係において考察する。また、プリデライトの研究過程で新物質ガロチタノガリウム酸塩が創製された⁸⁾。この新化合物は大口径かつ隘路のない一次元トンネル構造⁹⁾を持ち、マイクロ波イオン伝導度の測定からプリデライトより優れた一次元イオン伝導性を有することが示された¹⁰⁾。本節ではこの新物質の結晶構造¹¹⁾の一般的特徴や同型化合物について説明し、続いて一次元伝導現象と密接に関係のある構造上の要点についてプリデライトと新物質を具体例として考察する¹²⁾。イオン伝導とは別の問題であるが、新物質の創製の観点か

らガロチタノガリウム酸塩の発見は化学組成と未知構造との関係を吟味する方法としてCSオペレーションの有用性を示唆する。そこで本節では新構造とルチル構造の関係¹¹⁾をCSオペレーションを用いて説明する。

3.1.1 プリデライト

プリデライトはチタンを主成分とするホーランダイト型構造の酸化物であり、化学式は $A_xB_{18-y}O_{16}$ で表せる。Aは通常アルカリあるいはアルカリ土類金属で、BはMg, Znなどの2価陽イオン又はAl, Ga, Feなどの3価陽イオンである。結晶構造の対称は正方晶系に属する。ホーランダイト型構造のc軸投影図を図3.1aに、配位多面体による構造図を図3.1bに示す。BとTiの酸素八面体から成る骨格構造は、ルチルのc軸に沿った柱状構造体が互いに稜共有により結合したものである。ルチル型トンネルとその約四倍の断面を持つホーランダイト型トンネルがc軸に沿って延びており、Aイオンは通常後者のトンネル中に位置する。

【1】 トンネルイオンの置換⁷⁾

上記の化学式でBイオンをAlに決め、AイオンをK, Rb, Baと置換した場合のプリデライト構造

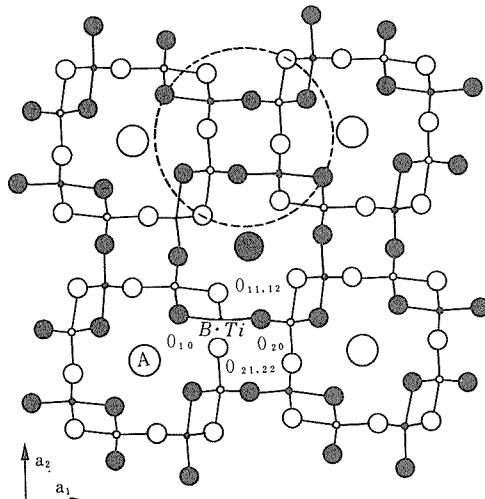


図3.1 a プリデライト構造の(001)面投影図。

大、中、小の丸印は各々トンネルイオン、酸素イオン、八面体金属イオンを表す。黒丸は $z=0$ 、白丸は $z=1/2$ に位置する。点線の丸印はルチル型構造要素を示す。O11とO12はO10に、またO21とO22はO20に等価である。

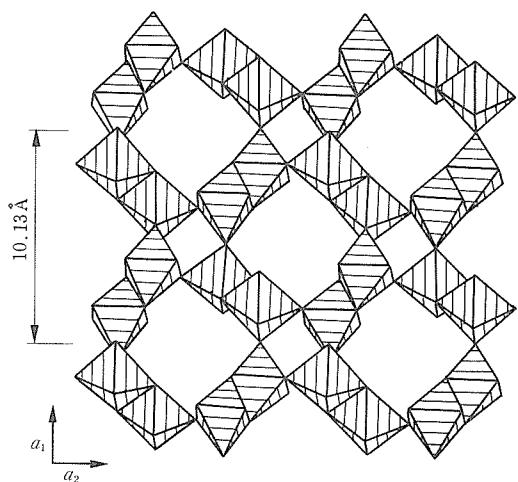


図3.1 b プリデライト構造の配位多面体結合図。

斜線部は $(B, Ti)O_6$ 八面体を表す。ルチル型構造要素は稜共有で相互に結合する。

に起こる変化を調べる。尚、以下では $B=Al$ で $A=K, Rb, Ba$ と置換したプリデライトを各々 KATO, RATO, BATO と略す。また、比較のために掲げた KMg プリデライトを KMTO と略す。

プリデライトの骨格構造は結晶学的に一種類の八面体から成るので、トンネルイオンの置換効果をその八面体の幾何学的性質について調べる。KATO, RATO, BATO, KMTO の八面体の金属 (M)-酸素 (O) 及び酸素 (O)-酸素 (O) 原子間距離を図3.2a, 2b に図示する。図3.2a で分かるように、六本の M-O 結合は四つのグループに分類できる。KMTO では R_{Mg} ($=0.72\text{ \AA}$) $> R_{Al}$ ($=0.54\text{ \AA}$) を反映し、全ての結合が KATO のそれより $0.6\sim1.3\%$ 長い (ここで R は実効イオン半径を意味する)。

また、BATO では M-O11, O12 (図3.1a 参照) の結合が KATO, RATO の対応するものに比べて特異に長い。これは Ba^{2+} が K^+ や Rb^+ に比べて小さくかつ電荷が大きいために O11 と O12 を引き付けるからである。いずれのプリデライトでも M-O10 と M-O20 の金属酸素結合は最大と最小に分離しており、M イオンが八面体の中心から大きくズレることを示す。この様なズレはプリデライトの基本構造となるルチル中では存在しない。プリデライトでは O10-O11 及び O10-O12 が八面体の共有稜となるため O10 や O11 や O12 が電子欠乏状態となり M を遠ざけることに原因する。

図3.2b に示すようにプリデライトでは、一個の八面体の十二個の O-O 結合稜は各二本で六つのグ

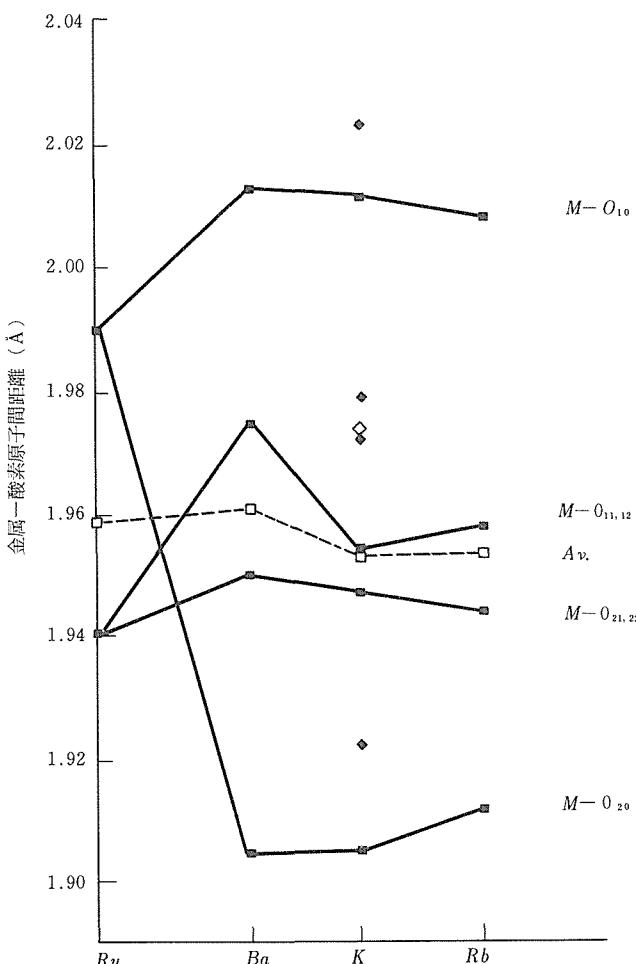


図3.2 a トンネルイオンが異なる場合のプリデライト八面体の金属-酸素原子間距離の比較。

Ru=ルチル, Ba=BATO, K=KATO, Rb=RATO を意味する。◇及び◆印は KMTO のデータである。Av. は平均値を示す。

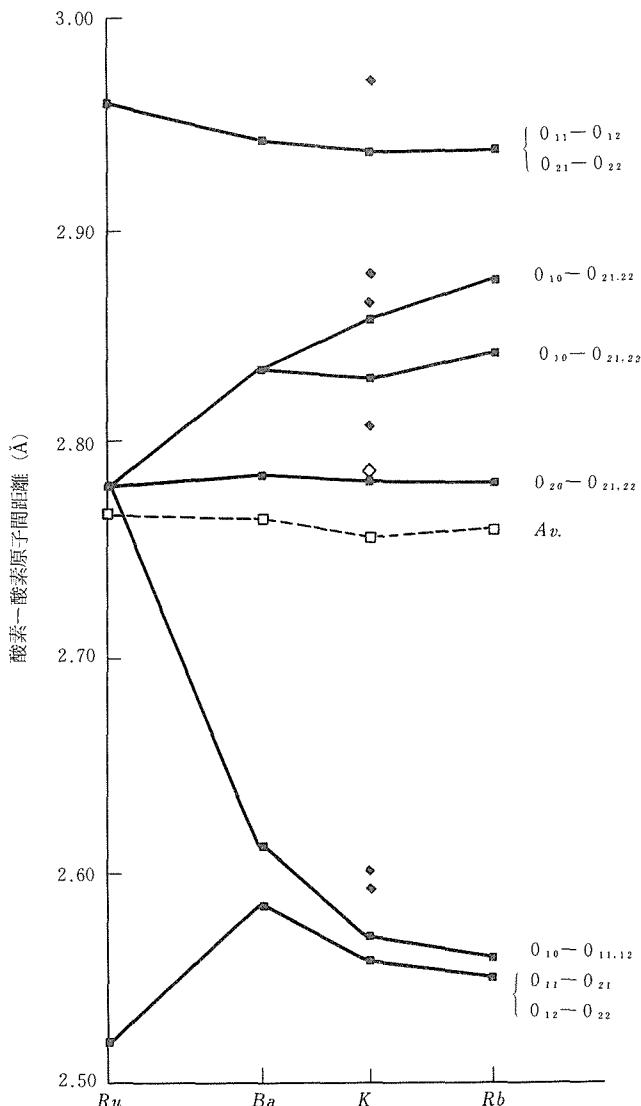


図3.2b トンネルイオンが異なる場合のプリデライト八面体の酸素-酸素原子間距離の比較。

Ru=ルチル, Ba=BATO, K=KATO, Rb=RATOを意味する。◇及び◆印はKMTOのデータである。Av.は平均値を示す。

ループに分類される。トンネルイオンが大きくなるのに伴って二つのグループがはっきりした減少を示し、一つのグループが顕著な増加を示す。この原因是上記と同様に、O10とそれれに結晶学的に等価なO11やO12がトンネルイオンの大きさに応じて移動することによる。尚、これらはプリデライトトンネルの隘路を形成する酸素である。

表1にプリデライトとルチル中の八面体の体積V及びO-OとM-Oの結合距離の分散を示す⁷⁾。ΔOは正規八面体からのズレの指標であり、ΔMはMイオンの八面体中心からのズレの尺度となる。A1

表3.1 プリデライト及びルチル構造中の八面体の体積と酸素-酸素、金属-酸素原子間距離の分散

| COMPOUNDS | V ~ (Å ³) | Δ _O ×10 ⁻³ (Å ²) | Δ _M ×10 ⁻⁴ (Å ²) |
|-----------|--------------------------|---|---|
| RATO | 9.74 | 3.01 | 2.09 |
| KATO | 9.75 | 2.72 | 2.46 |
| BATO | 9.88 | 2.14 | 2.69 |
| KMTO | 10.1 | 2.27 | 2.22 |
| Ru* | 9.88 | 2.15 | 0 |

* Ruはルチルの略

プリデライトでは八面体の体積が増えると正規性は上がりMの中心からのズレは大きくなる。これはO10とそれに等価な酸素がトンネルイオンの大きさと電荷の差に敏感に反応してシフトすることによる。上記の関係の内、Vと ΔO との関係は、O10の特殊なシフトに関連しているためホーランダイト型構造に特有なものであるかもしれない。しかしながら、類似の関係はRMTO, KMTO, BMTOのような他のプリデライト系で成立することは期待できる。他方、Vと ΔO の関係はもっと一般的であると思える。Mイオンの八面体中心からのズレは、M-O結合距離が酸素の実質的な直径の $1/\sqrt{2}$ 以下の場合に起こると考えられる。その場合には張力がO-M-Oに沿って発生し、それを緩和するためにMイオンのシフトが起こる。したがって八面体陽イオンのMが同一ならば、体積の大きい方により大きいMのズレを期待できる。Alプリデライトの系では、MイオンはTiとAlの平均的なものとなるが、この様な場合でも表3.1で明かなように理論から期待できる傾向が見られる。また、表1で明かなようにBAT0とルチル中の八面体は同じ体積をもち、かつ前者の ΔM が後者のそれより大きい。BAT0はAlを含むためMの見かけのイオン半径はルチルのM（即ちTi）より小さい。したがってこの結果も理論による解釈と一致する。

これまでの考察により、プリデライト構造ではトンネルイオンの違いが骨格構造にどの様な変化をもたらすかある程度整理できた。特にイオン伝導の観点からトンネル隘路の酸素がトンネルイオンの大きさに応じて変位する現象はその酸素とトンネルイオンの剛体的斥力がイオン伝導に関する固有障壁の重要な要因となるだけに関心のあるところである。

【2】骨格構造イオンの置換¹³⁾

骨格構造陽イオンのBに3価のAlやGaあるいは2価のMgやZnを置換した四種のプリデライトに関してKイオンの分布など構造上の違いを明らかにし、イオン伝導に関して注目すべき点を簡略に記述する。以下ではB=Ga, Zn, Mgのカリウムプリデライトを各々KGTO, KZTO, KMTOと略記する。四種のプリデライトの格子定数を図3.3に示す。KATOのa軸を除き格子定数は、組成で加重した八面体陽イオンの平均イオン半径 { = $(yR_B + (8 - y)R_{Ti})/2$, ここで R_B と R_{Ti} はBとTi

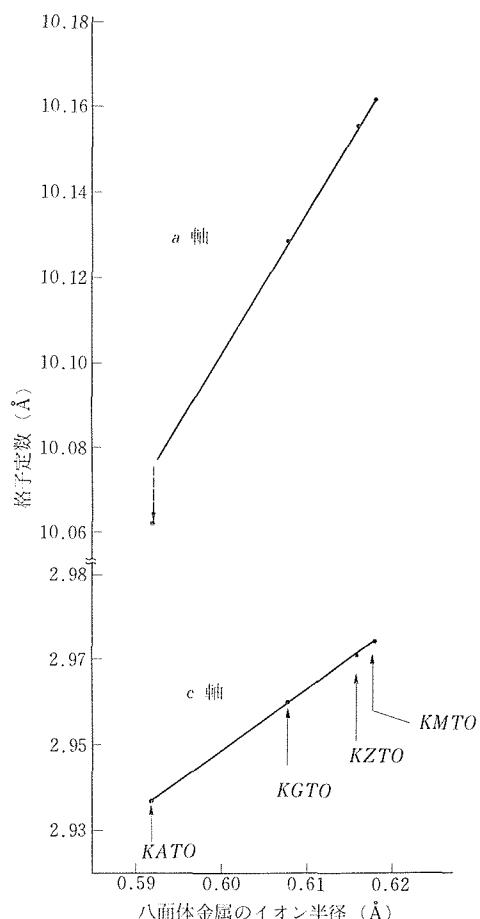


図3.3 八面体金属イオンが異なるプリデライトの格子定数の比較。
横軸は組成で加重平均した八面体金属イオンのイオン半径である。

の実効イオン半径を示す} と良い直線関係を示す。プリデライトの八面体は中心陽イオンと結晶学的に非等価な二種類の酸素イオン（図3.1a参照）から成っている。四種のプリデライトの骨格構造の差は小さいが有意である。実測値の差を原子座標の相対比で示すと、八面体陽イオンでは最大 $\Delta x \sim 0.07$ （%）と $\Delta y \sim 0.12$ （%），O10とO20は各々 $\Delta x \sim 0.02$ と $\Delta y \sim 0.06$ 及び $\Delta x \sim 0.07$ と $\Delta y \sim 0.12$ である。八面体の金属-酸素原子間距離を用いるとこの僅かな差を分かりやすく示すことができる（図3.4）。横軸は加重平均イオン半径である。各結合は置換イオンの大きさに伴って概ね変化するが、その変化の様式は置換イオンの価数によって相違を示す。一方、金属-酸素原子間距離の平均値

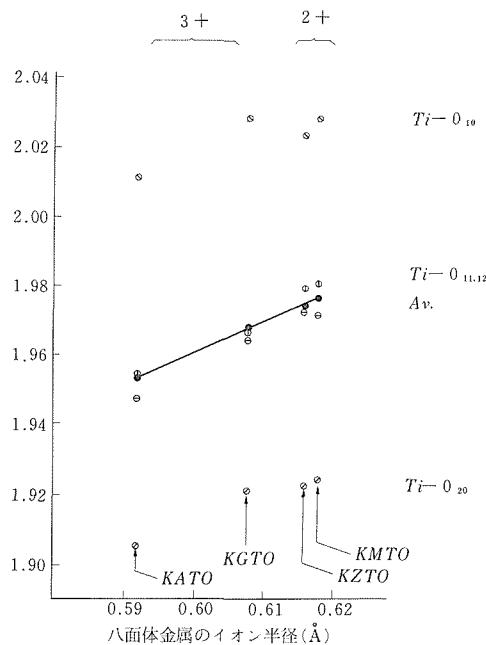


図3.4 八面体金属イオンが異なるプリデライトの八面体金属-酸素原子間距離の比較。
横軸は組成で加重平均した八面体金属イオンのイオン半径である。Av.は平均値を示す。

は加重平均イオン半径と非常にきれいな直線関係を示す。各プリデライト中では、八面体が置換Bイオンの配位特性に応じて特有の変形をするかもしれないが、六本の結合距離の平均値は中心陽イオンの実効的大きさの順番を反映すると言える。イオン伝導の観点からKイオンを収容するトンネルの大きさには特に関心がある。図3.5は四種のプリデライトのトンネル隘路の口径と八面体陽イオンの加重平均イオン半径との関係を示す。両者は極めてきれいな直線関係にある。即ちトンネル口径は八面体の中心陽イオンの大きさと正比例の関係にあり、八面体の大きさが変化すればトンネル壁を構成する八員環の口径も正比例的に変化することを意味する。

Kイオンの分布に関しては、各プリデライトで三種類のモデルを用いて精密化を行い、いずれのプリデライトでも $2a$ ($4/m$) と $2b$ (4) の両座席を統計的に占めるモデルが最良の信頼因子を与えた。解析された分布状態を図3.6に模式的に示す。横軸は c 軸の一周期に相当する。 $z=0$ が $2a$ 座席、その両側の座席が $2b$ である。二つの $2b$ 座席は $2a$ 位置

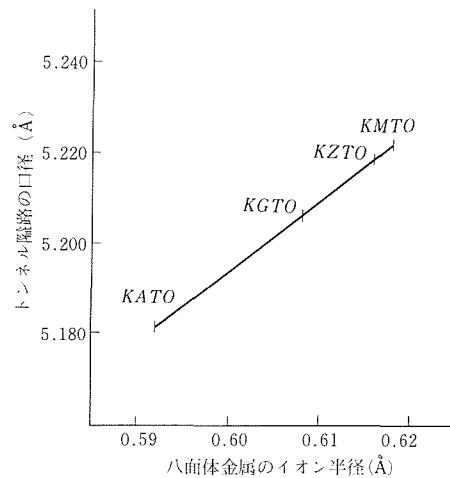


図3.5 八面体金属イオンが異なるプリデライトのトンネル隘路の口径と八面体金属イオンのイオン半径との関係。
横軸は組成で加重平均した八面体金属イオンのイオン半径である。

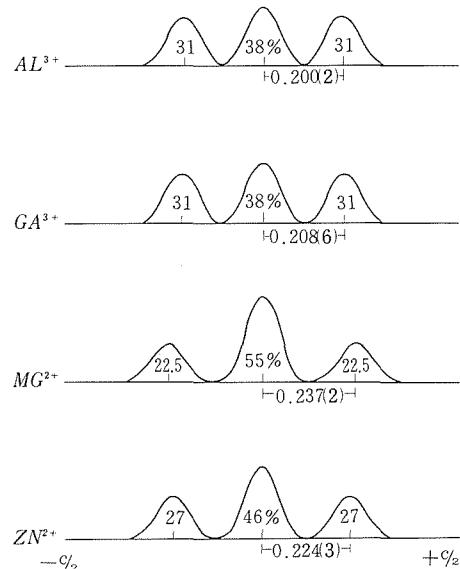


図3.6 八面体金属イオンが異なるプリデライトのトンネルイオンの分布状態の模式的比較。
横軸は c 軸の一周期に相当する。左の金属イオンは Ti^{4+} を置換するイオン種を示す。

の鏡面により対称関係にある。 $2b$ 座席の z 座標がKイオンの変位量 δ を表す。KATOでは $\delta=0.20$ 、 $2a$ と $2b$ 座席の占有比率 ω は38対62%である。KZTOでは $\delta=0.22$ 、 ω は46対54%、KGTOでは

$\delta=0.21$, ω は38対62%, KMTOでは $\delta=0.24$, ω は55対45%である。図3.6でわかるようにKの分布状態を示す δ と ω はTiを置換するイオンの価数によって大別できるように見える。3価イオンを含むものは2価イオンを含むものに比べて変位量が小さく、三つの座席の占有比率が平均化されている。この相違は骨格構造の作るポテンシャルがTiを置換するイオン種の荷電数とそれに相關した含有量の顕著な差に依存することを明瞭に反映する。Kが等量の場合、含まれるMgとZnはAlやGaの半量である。Beyelerらは配置モデルに基づいてKイオン間の相互作用エネルギーと骨格構造の作るポテンシャルとの比を変数としてKMTOのX線散漫散乱強度を解析し最良の一一致を与えるときのKイオンの平均変位が約0.24であることを示した¹⁴⁾。この値はブレーリング反射を用いた平均構造の解析結果として得られたKMTO中のKの変位量 $\delta=0.24$ と一致する。それ故このモデルに従えばKMTOより δ の小さいKZTO, KGTO, KATOの順に骨格構造のポテンシャルの影響が強まり、トンネル内のKイオンの拡散に対する障壁が高まると推定できる。固有障壁の主要な要因はトンネルイオンと隘路の酸素原子の剛的的斥力であるので、トンネル隘路の口径が上記の順で減

少するのは注目に値する。現在我々は以上の系の他にB=Ni, Fe, Ti, Crの同型体も含めてプリデライトのイオン伝導と構造との関係を総合的に考察している。

3.1.2 新物質ガロチタノガリウム酸塩

新物質ガロチタノガリウム酸のアルカリ塩の化学組成は一般式 $A_xGa_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}$ で表すことができる。ここでAはアルカリ原子を表す。以下、この化学式をAGGTOと略し、A=KのときはKGGTOと記する。この新物質の結晶構造¹¹⁾は、フランクス法で育成したKGGTOの針状単結晶⁹⁾を用いて初めて解析された。結晶対称は正方晶系、空間群14/mに属し、格子定数 $a=18.135(2)$, $c=2.9966(4)$ Å, $V=985.5$ Å³, 実測及び計算密度は各々4.69, 4.79である。上の化学式は単位胞当りの組成を表す。

【1】格子像を併用した構造解の解法¹⁵⁾

KGGTOの単位胞に含まれる化学組成は大きくかつ不定比性を含むために複雑であり、実測密度と化学分析値から単位胞中の原子数を構造解析に先立ち決定するのは困難であった。一方、結晶構造は c 軸の周期が3Åと極めて短いため、この方位に沿った格子像は単位胞内金属原子のab面内における位置関係を反映しやすいことが期待された。

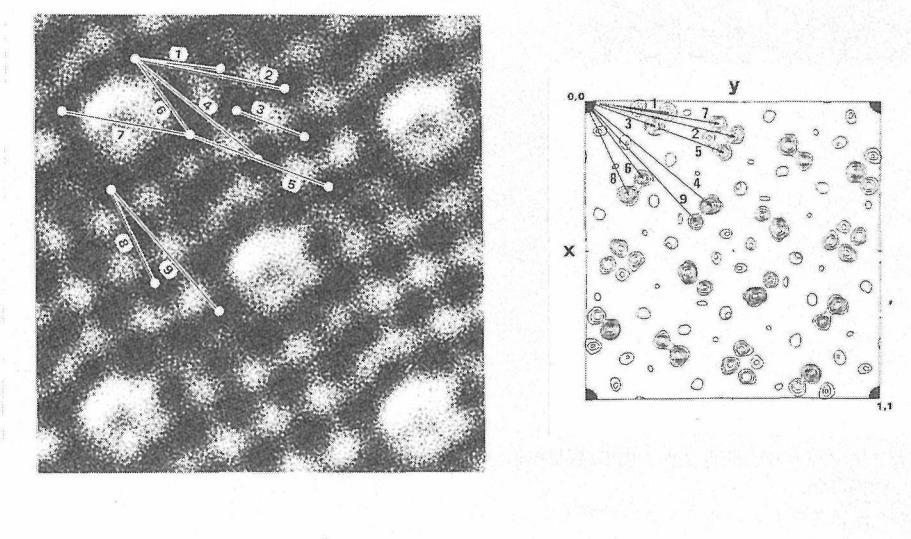


図3.7 $K_xGa_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}$ の(001)面格子像及び(x y 0)パーソン図。

格子像中の白色大斑点が大口径トンネルの投影断面に相当し、黒い斑点は金属原子に帰属できる。両図の対応するベクトルには同じ番号を付けた。

そこでKGGTOの初期構造解を求める過程ではパーソン図と(001)面高分解能格子像を併用し効率化を図った。図3.7にJEOL 4000-EXより80波を用いて最適焦点深度の近傍で撮影した(001)面格子像と単位胞の(xy0)パーソン図を示した。実際上の手続きはパーソン図から金属原子間のベクトルと考えられるものを抽出しそれらのxy面内における位置関係を格子像により調べた。格

子像は投影方向の位相情報を含まないが、この点に関してはパーソン図で十分に補うことができる。例えばパーソン図中に示した九本のベクトルは格子像中の同じ番号のものに対応するが、格子像中にあって(xy0)パーソン図にないものは本構造では(xy 1/2)パーソン図で見いだされた。この手法は類縁化合物の $K_{2-x}Ti_{4+x}Ga_{10-x}O_{24}$ でも成功した¹⁶⁾。

表3.2 $K_xGa_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}$ の原子座標及び温度因子

| | Position | x | y | z | $B_{eq}(\text{\AA}^2)$ |
|-----------|----------|------------|------------|----------|------------------------|
| K | 4(e) | 0 | 0 | 0.242(9) | 8.0 (14) |
| Ga(M1) | 8(h) | 0.16218(5) | 0.11819(5) | 0.5 | 0.36(4) |
| Ga/Ti(M2) | 8(h) | 0.31089(6) | 0.20322(6) | 0 | 0.41(4) |
| Ti/Ga(M3) | 8(h) | 0.03559(7) | 0.22118(8) | 0 | 0.57(5) |
| Ti(M4) | 8(h) | 0.54276(9) | 0.11930(9) | 0 | 0.58(6) |
| O(1) | 8(h) | 0.0201 (3) | 0.4102 (3) | 0 | 0.60(24) |
| O(2) | 8(h) | 0.1507 (3) | 0.3950 (3) | 0.5 | 0.49(24) |
| O(3) | 8(h) | 0.0019 (3) | 0.2803 (3) | 0.5 | 0.60(24) |
| O(4) | 8(h) | 0.1314 (3) | 0.2645 (3) | 0 | 0.56(24) |
| O(5) | 8(h) | 0.2369 (3) | 0.1892 (3) | 0.5 | 0.44(23) |
| O(6) | 8(h) | 0.0673 (3) | 0.1558 (3) | 0.5 | 0.58(25) |
| O(7) | 8(h) | 0.1689 (3) | 0.0613 (3) | 0 | 0.76(25) |

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

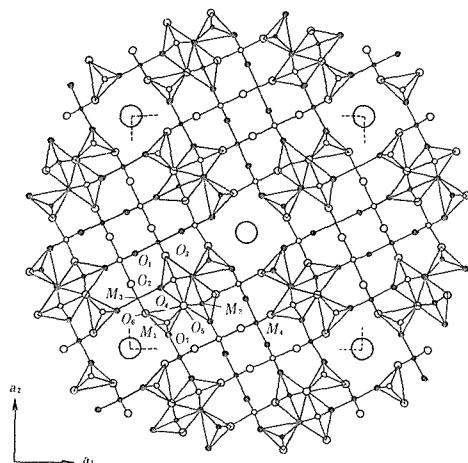
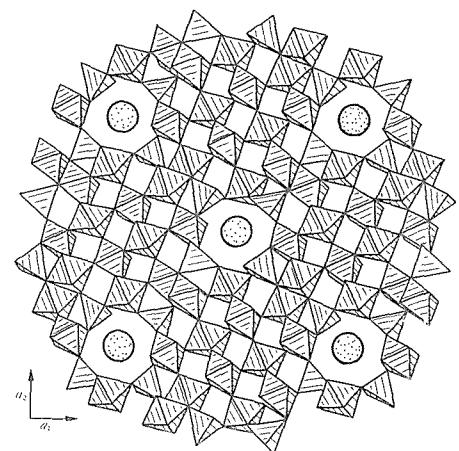


図3.8 a ガロチタノガリウム酸カリウム塩の結晶構造の(001)面投影図。

大、中、小の丸印は各々トンネルイオン、酸素イオン、八面体或は四面体金属イオンを表す。トンネルイオンを除いて、黒丸は $z = 0$ 、白丸は $z = 1/2$ に位置する。 β -ガリアの構造要素は縁どりしてある。

図3.8 b ガロチタノガリウム酸塩構造の配位多面体結合図。八面体と四面体から成っている。 β -ガリアの構造要素にはシャドーを付けた。

〔2〕 骨格構造

得られた座標値と温度因子を表3.2に記載し、結晶構造のc面投影を図3.8aに、配位多面体による構造図を図3.8bに示す。Kを除く全ての原子は $z=0$ あるいは $1/2$ の鏡面上に位置する。この新構造はc軸に沿って伸びたトンネルをもち、骨格構造の基本はルチル(TiO_2 , $a=4.49$, $c=2.96\text{ \AA}$)のc軸に平行なカラムと高温型ガリア¹⁷⁾ ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $a=12.23$, $b=3.04$, $c=5.80\text{ \AA}$, $\beta=103.7^\circ$)のb軸に平行なカラムが本構造のc軸に平行に配向し、(001)面内で交互に配列する。ルチルカラムでは八個の八面体が頂点共有してカラムの(001)断面を形成し、等価な集合体がc軸方向へ稜共有により積層する。ガリアカラムでは稜共有した二個の八面体に二個の四面体が頂点共有で結合して(001)断面を形成し、等価な集合体がc軸方向へ積層する。八面体及び四面体は各々稜共有と頂点共有で結合して積層する。カラム同志はそれらを構成する配位多面体の頂点で相互に結ばれる。各は四本のルチルとガリアカラムが接合するところでは図3.9に示すような八角形の断面をもつ大口径のトンネルがc軸に沿って形成される。トンネルが最隣接する方向は<110>である。最隣接トンネルは 12.8 \AA の間隔で並ぶが、c軸に沿って互いに半周期ずれる。

ガリアカラムの中心軸は2回のらせん軸となっており、二個の四面体($M1O_4$)及び二個の八面体($M2O_6$)は各々この対称軸により等価となる。ルチルカラムの中心軸は4回のらせん軸であり、このカラムは二種の八面体 $M3O_6$ と $M4O_6$ で構成される。 $M1$ は Ga が、 $M4$ は Ti が各々優先的に占める。 $M2$ は Ti と Ga が対83の割合で占有し、 $M3$ におけるその占有比は69対31である。これら各多面体のM-OおよびO-Oの各原子間距離とその平均値を表3.3に示す。

【3】 大口径トンネルの内部構造

八角形断面をもつこのトンネル壁は四本の $M1O_4$ 四面体鎖と同数の $M3O_8$ 八面体鎖で構成される。両種の多面体鎖は図3.10のように交互に並び、頂点共有で互いに結合する。トンネル内壁は結晶学的に非等価な二種類の酸素原子 ($O6$ と $O7$) で形成され、両酸素原子は各々の等価な酸素原子と c 面に平行な正方形状の酸素環を形成する。僅かに大きさの異なるこの二種類の正方形酸素環は

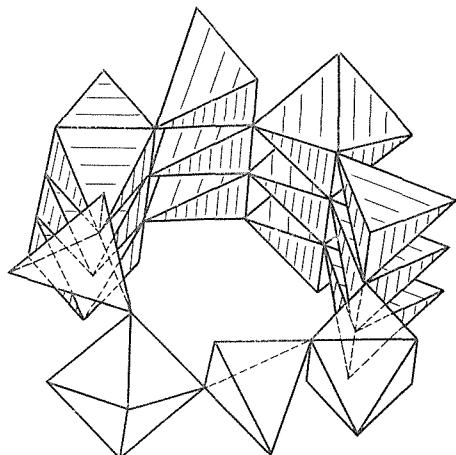


図3.9 ガロチタノガリウム酸塩の大口径トンネルの鳥瞰図。
四面体鎖と八面体鎖が交互に並び互いに頂点共有で結ばれる。四面体は頂点共有で鎖状に、また八面体は稜共有で鎖状になる。

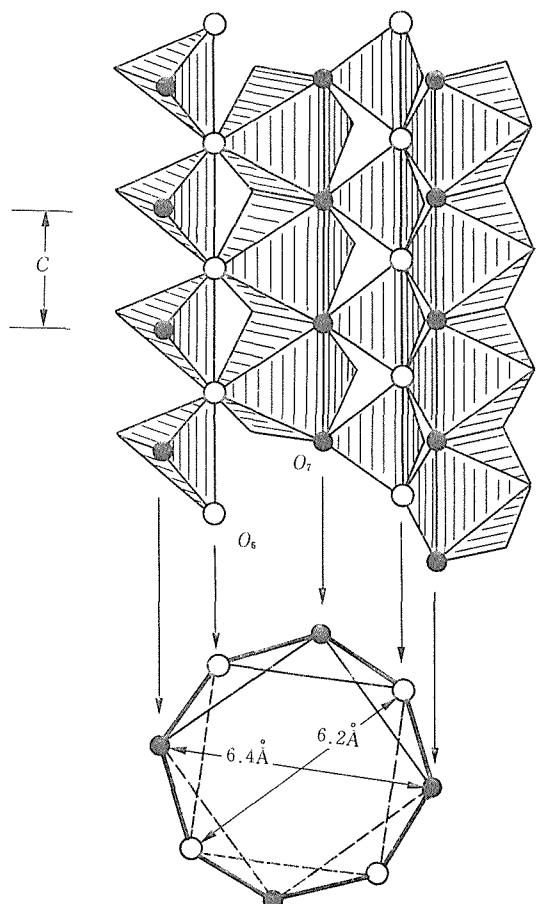


図3.10 トンネルの内壁酸素の積層モード
白丸はO6酸素原子、黒丸はO7酸素原子を表す。

表3.3 $K_xGa_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}$ 結晶構造の代表的原子間距離(Å)

| | | | |
|---|---------------------|---|---------------------|
| K—O(5) | 3.173(8) $\times 4$ | M3—O(2) | 1.941(4) $\times 2$ |
| —O(7) | 3.338(8) $\times 4$ | —O(4) | 1.906(6) |
| <i>M1</i> —O(5) | 1.869(6) | —O(6) | 1.995(4) $\times 2$ |
| —O(6) | 1.852(6) | —O(7 ⁱⁱ) | 1.996(6) |
| —O(7) | 1.823(3) $\times 2$ | | Av. 1.962 |
| | Av. 1.842 | O(2)—O(2) | 2.9966(4) |
| O(5)—O(6) | 3.136(8) | O(2)—O(4) | 2.800(7) $\times 2$ |
| O(5)—O(7) | 3.025(7) $\times 2$ | O(2)—O(6) | 2.550(8) $\times 2$ |
| O(6)—O(7) | 2.929(7) $\times 2$ | O(2)—O(7 ⁱⁱ) | 2.763(7) $\times 2$ |
| O(7)—O(7) | 2.9966(4) | O(4)—O(6) | 2.735(7) $\times 2$ |
| | Av. 3.007 | O(6)—O(6) | 2.9966(4) |
| | | O(6)—O(7 ⁱⁱ) | 2.781(7) $\times 2$ |
| | | | Av. 2.771 |
| <i>M2</i> —O(3 ⁱⁱⁱ) | 1.912(6) | <i>M4</i> —O(1 ⁱⁱⁱ) | 1.957(4) $\times 2$ |
| —O(4 ⁱⁱⁱ) | 1.920(3) $\times 2$ | —O(1 ⁱⁱ) | 1.993(6) |
| —O(5) | 2.027(4) $\times 2$ | —O(2 ⁱⁱⁱ) | 1.991(6) |
| —O(5 ⁱⁱⁱ) | 2.135(6) | —O(3 ⁱⁱⁱ) | 1.961(4) $\times 2$ |
| | Av. 1.990 | | Av. 1.970 |
| O(3 ⁱⁱⁱ)—O(4 ⁱⁱⁱ) | 2.822(7) $\times 2$ | O(1 ⁱⁱ)—O(1 ⁱⁱⁱ) | 2.796(7) $\times 2$ |
| O(3 ⁱⁱⁱ)—O(5 ⁱⁱⁱ) | 2.955(7) $\times 2$ | O(1 ⁱⁱⁱ)—O(1 ⁱⁱⁱ) | 2.9966(4) |
| O(4 ⁱⁱⁱ)—O(4 ⁱⁱⁱ) | 2.9966(4) | O(1 ⁱⁱⁱ)—O(2 ⁱⁱⁱ) | 2.811(7) $\times 2$ |
| O(4 ⁱⁱⁱ)—O(5 ⁱⁱⁱ) | 2.532(8) $\times 2$ | O(1 ⁱⁱ)—O(3 ⁱⁱ) | 2.815(7) $\times 2$ |
| O(4 ⁱⁱⁱ)—O(5) | 2.788(7) $\times 2$ | O(1 ⁱⁱⁱ)—O(3 ⁱⁱ) | 2.524(8) $\times 2$ |
| O(5)—O(5) | 2.9966(4) | O(2 ⁱⁱⁱ)—O(3 ⁱⁱ) | 2.752(7) $\times 2$ |
| O(5)—O(5 ⁱⁱⁱ) | 2.708(9) $\times 2$ | O(3 ⁱⁱ)—O(3 ⁱⁱ) | 2.9966(4) |
| | Av. 2.800 | | Av. 2.782 |

Symmetry codes: (i) x, y, O ; (ii) $-y, x, O$; (iii) $-x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; (iv) $-y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$;
 (v) $y + \frac{1}{2}, -x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

Av.は平均値を示す。

*c*面内で互い約45°ずつ回転しながら*c*軸(トンネル軸)方向に交互に積層する(図3.10)。積層周期は*c*/2(約1.5 Å)である。両酸素環の対角長O6-O6とO7-O7原子間距離は環の口径に相当し、各々6.2と6.4 Åである。酸素のイオン半径を1.40 Åとすると、酸素環の有効開口部の口径はほぼ3.4と3.7 Åとなる。従ってトンネルの有効口径もこの程度と考えられる。この値はK⁺(3.0 Å)やRb⁺(3.2 Å)の実効イオン直径より有意に大きく、Cs⁺(3.5 Å)のそれに匹敵する。このトンネルの最小有効口径(3.4 Å)は他の著名な一次元トンネルのそれよりもかなり大きい。例えば緑柱石(2.4 Å), K_xWO₃

(2.7 Å), KMTO(2.5 Å)等である。

【4】 同型化合物¹²⁾

単位胞に含まれる骨格構造はルチルブロックの十六個のTiO₂とガリアブロックの八個のGa₂O₃から成る。これに基づく化学組成は8Ga₂O₃·16TiO₂ = {Ga₁₆Ti₁₆O₅₆}⁰なり、電気的に中性で、他のイオンによる中和を必要としない。x個のTi⁴⁺がGa³⁺に置換すると骨格構造の化学組成は{Ga_{16+x}Ti_{16-x}O₅₆}^{x-}となりフレームワークは正味“-x”の電荷を帯びる。これを中和するためアルカリイオン等の他種イオンがトンネル中に取り込まれる。これまでのところRbとCsが同型的

に導入できることが明らかである。以下, Rb塩をRGGTO, Cs塩をCGGTOと略記する。フラックス法で育成した結晶を用いて測定した格子定数を表3.4で比較する¹²⁾。K⁺, Rb⁺, Cs⁺の八配位の実効イオン半径は各々1.51, 1.61, 1.74 Åであり, その差に比べると格子定数の変化は極めて小さいことがわかる。これは本結晶構造の一次元トンネルの空隙がCs⁺でも容易に収容できるほど大きいことを示すと共に, これら三種のトンネルイオンと内壁酸素イオンとのクーロン相互作用による内壁の変形(例えばトンネル口径)が小さいことを示唆する。表3.5にそれらのO6-O6及びO7-O7の原子間距離を示した¹²⁾。プリデライトトンネルで隘路の酸素原子がトンネルイオンの大きさに応じて変位するのとは大いに異なる。

*c*軸周期はいずれも約3 Åである。K, Rb, Csのイオン半径に基づいて各アルカリの最大含有量を幾何学的に推定するとと, Kはx<2, Rbはx<1.8, Csはx<1.7である。X線構造解析による結果は各々x~1.0, 1.3, 0.9であった。これらの値は, 同一トンネル中で, Kは平均的に6 Å, Rbは4.5 Å, Csは6.7 Åの間隔で存在することに相当する。

【5】ルチルとガロチタノガリウム酸塩の構造的関係

プリデライトの骨格構造はルチルの構造要素によって構築されかつその組成はルチルと同じくMO₂である(図3.1a参照)。またAGGTOの構造はTiO₂と β -Ga₂O₃の規則化したインターロースによって構築される。いずれもルチルの構造と関わりが深いので以下ではルチルからの構造変換について説明する。プリデライトの骨格構造は, ルチル構造の(100)と(010)の各々に平行なAPB(Anti-phase boundary)を周期的に操作して誘導できる¹⁸⁾。APBの繰り返し周期はルチルの格子定数(a_f)に等しい。バーガーズベクトルはルチルの格子定数を単位として(100)では[1/2 1/4 1/2]また(010)では[1/4 1/2 1/2]である。他方, AGGTOの骨格構造は, ルチルの構造の(210)と(120)面の各々に平行なCSP(Crystallographic shear plane)¹⁹⁾を周期的に操作して誘導できる。CSPの周期はルチルの格子に沿って2.5a_fである。またバーガーズベクトルは(210)で[1/4 1/2 1/2]及び(120)で[1/2 1/4 1/2]である¹¹⁾。(210)

表3.4 ガロチタノガリウム酸アルカリ塩の格子定数(20°C)

| | KGGTO | RGGTO | CGGTO |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| a(Å) | 18.135(1) | 18.142(1) | 18.139(1) |
| c(Å) | 2.9962(1) | 2.9967(1) | 2.9966(1) |
| V(Å ³) | 985.3(2) | 986.3(1) | 986.0(1) |

表3.5 ガロチタノガリウム酸塩同型体のトンネル口径の比較(Å)

| | O7—O7 | O6—O6 |
|-------|-------|-------|
| KGGTO | 6.52 | 6.15 |
| RGGTO | 6.52 | 6.15 |
| CGGTO | 6.50 | 6.16 |

と(120)CSPによるAGGTOの骨格構造の誘導手続きを図3.11a,b,cで図解する。図3.11aはルチル構造を(001)面に投影したものである。図中の二直線は(210)CSPを操作する位置をしめす。この操作の結果, 図3.11bに示すようにルチル構造は(210)面に平行な切断面をもつ三つの部分に分離され, 接合部に新たな配位多面体と酸素六員環のトンネルが形成される。二枚のCSPに挟まれた平板状領域の金属と酸素の組成比はM₁₃O₂₄である。(210)CSPを周期的に操作することによりルチル構造はこのような平板の集合体となる。次に, 図3.11b中に引いた三本の直線の位置で(120)CSPを作用させると, 図3.11bの平板はブロック化され図3.11cのようになる。得られた単位胞は32個の金属と56個の酸素を含む。(120)CSPの結果, 図3.11bの酸素六員環トンネルは八員環トンネルに変換される。これは正にAGGTOの骨格構造に相当し, CSP領域に形成される配位多面体のつながり方は β -Ga₂O₃の構造要素になっている。CSPは酸素の面欠陥のような拡張欠陥(Extended defects)²⁰⁾を含むTiO_{2-x}, WO_{3-x}, ReO_{3-x}などのhomologousシリーズとそれらの母相との構造的関係を統一的に理解する概念として導入され, その後Cr₂O₃-TiO₂やGa₂O₃-TiO₂系などの規則的にインターロースした相と端成分(例えばルチル)との構造的関係を理解するために適用された。この後者の例ではTiO₂にGa₂O₃を導入すると金属と酸素の組成比が金属過剰の方へずれる。したがって, インターロースが起きる場合には, 異種成分の導入は, 酸素の拡張欠陥が生じるのと同

表3.6 一次元イオン導電体

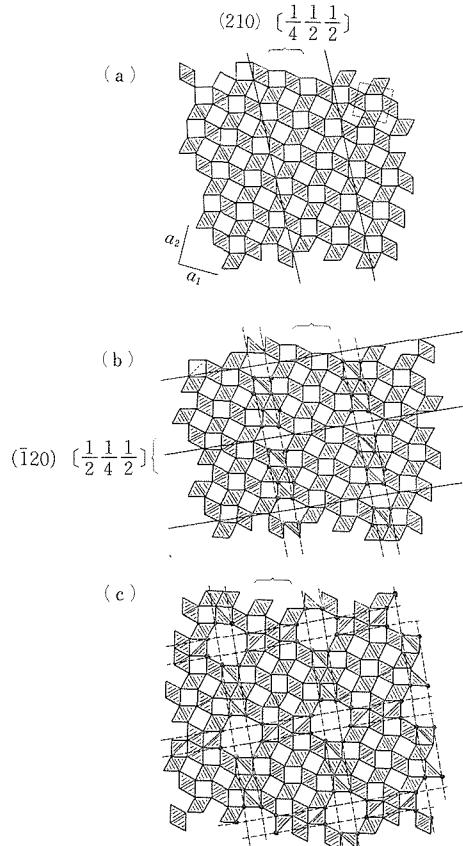


図3.11 CSPによるルチル構造のガロチタノガリウム酸塩構造への変換。

斜線部分は四面体と八面体を示す。図中の直線はCSPを操作する位置を示し、点線に挟まれた狭い領域はCSPによって新たに生じた配位多面体群を含む。(a) ルチル構造(001)面。 a_1 と a_2 はルチル構造のxとy軸方向を示す。(b) (210) [1/4 1/2 1/2] CSP操作後の中間構造。図中の三本の直線に沿って次のCSP (i20) [1/2 1/4 1/2] が操作される。(c) ガロチタノガリウム酸塩構造(001)面。

様の効果を持つ。今回のAGGTOの例でも Ga_2O_3 の増加に伴って、組成が $\text{MO}_2 \rightarrow \text{MO}_{1.85} \rightarrow \text{MO}_{1.78}$ のように変化し、 MO_2 に比べて酸素欠陥が増加したことになる。酸素数の減少はルチル構造中の頂点共有がCSP領域において稜共有と大口径トンネルに変わることにより達成される。類似の構造変換はプリデライトとAGGTOの間でも考えられるが、紙面の都合でここでは割愛する。

3.1.3 イオン伝導とトンネル構造¹⁵⁾

イオン導電体は伝導路がトンネルか、層状か、立体的かによって各々一次元、二次元、三次元

| 化合物 | イオン伝導度 (S/cm, 300°C) | 活性エネルギー (eV) |
|--|-------------------------|-----------------|
| $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ | $\sim 10^{-3}$ | 0.74 |
| $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ | $\sim 10^{-2}$ | 0.47 |
| $\text{Na}_{0.7}\text{Ga}_{4.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_8$ | $\sim 10^{-2}$ | 0.25 |
| $\text{K}_{1.54}\text{Mg}_{0.77}\text{Ti}_{7.23}\text{O}_{16}$ | $\sim 10^{-2}$ | 0.28 |

オノ導電体と呼ばれることがある。伝導路の次元は概ね骨格構造の幾何学的特徴に依存する。一般に一次元イオン導電体は不純物等に基づく伝導路の閉塞に対して弱点をもち、実用的見地から考えると二次元、三次元イオン導電体より不利である。しかしながら一次元系は単純であるが故に理論と実験を対比してイオン伝導現象の本質を検討する目的には適している。表3.6に著名な一次元イオン導電体の例を示す。プリデライト系のイオン導電体はこの観点から色々な手法により綿密に研究されてきた良い例である。ナシコンや $\text{Na}\beta$ アルミナ等のいわゆる超イオン導電体のイオン伝導は熱活性型と考えられ、イオン伝導度は $\sigma = (\sigma_0/T) \exp(-\varepsilon/kT)$ に従う。一方、プリデライトのイオン伝導度は温度のみならず周波数にも依存し、 $\sigma(\omega, T) = C(T)(-i\omega)^{\nu(T)}$ と書ける²¹⁾。この特性は基本的にはトンネル中に存在する障害物と可動イオンとの相互作用に基づくことが明らかにされた。また、試料の高純度化が KAl や KMg プリデライトのマイクロ波領域における高イオン伝導性を低周波数領域まで維持させるために重要であることが見いだされた。イオン伝導のメカニズムを考察するには化学組成や結晶構造は言うまでもなく、系の次元、固有障壁の形態、伝導路の微視的状態など構造と密接に関わる情報を知ることが重要である。以下では一次元イオン導電体についてイオン伝導の構造的側面を検討する。

【1】 トンネルイオンの非局在化¹²⁾

一般にマイクロ波周波数領域のイオン伝導度は伝導路の固有障壁の大きさを反映すると言われる。固有障壁はトンネルの内因的性質として存在するイオン伝導の妨害ポテンシャル壁である。特にプリデライトやAGGTOのような系ではトンネルイオンと隘路の酸素原子による剛体的斥力が主たる要因である。KATOやKMTOのマイクロ波イオ

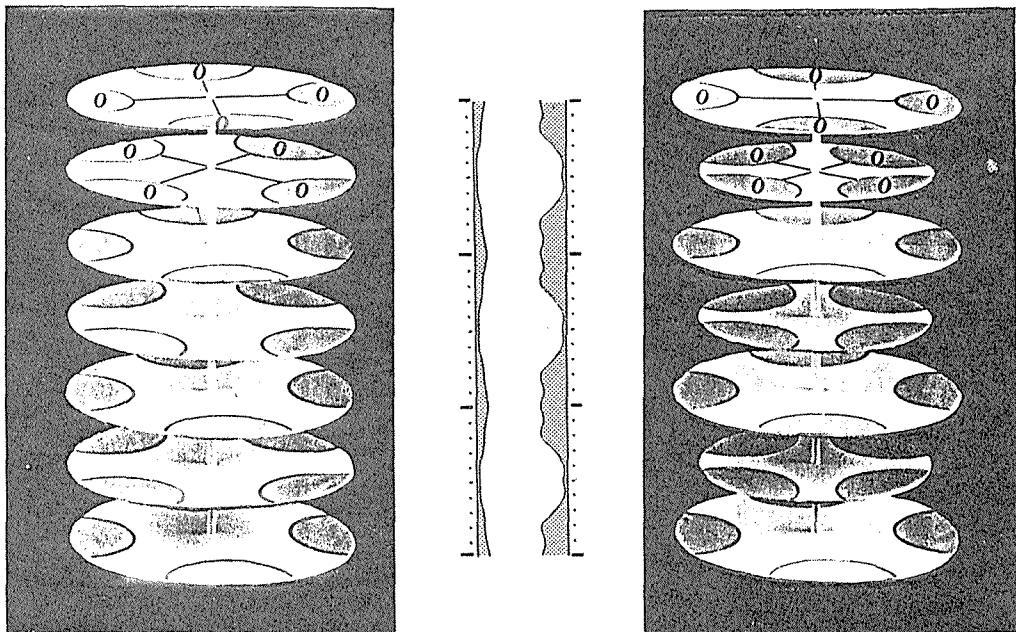


図3.12 ガロチタノガリウム酸塩(左)とプリデライト型トンネル(右)の模型による比較。
各々 c 軸に沿って 3 周期分を含む。O は酸素原子を表す。プリデライトでは、一つおきに挟まれる小さな円板がトンネル隘路の酸素環を表す。図中央の二つの曲線は KGGTO と KATO 中のトンネル軸上の電子密度分布を示す。

ン伝導度は室温で $0.1\sim 1 S/cm$ である²²⁾。この値は同様の方法で測定した二次元超オオン導電体 $Na\beta$ アルミナのそれ²³⁾より一桁程大きく、プリデライト型トンネルのポテンシャル障壁が小さいことを示唆する。驚くべきことに AGGTO 系イオン導電体の室温におけるマイクロ波イオン伝導度はプリデライト系の値を凌ぎ、 Rb^+ の様な大きなイオンの伝導度が最大 $10 S/cm$ に達する²⁴⁾。これは以下で示すように AGGTO トンネル隘路の開口面積がプリデライトのそれより 85% も大きい構造的事実とよく対応し、マイクロ波イオン伝導度とトンネル隘路の大きさの間に定性的な相関があることを示唆する。

AGGTO とプリデライト型トンネルの模型を図 3.12 で比較した。いずれのトンネルも内壁は二種類の正方形酸素環が約 1.5 \AA の周期で交互に積層して形成される。前者では有効口径 3.4 と 3.6 \AA の酸素環が、後者では 2.5 と 3.7 \AA の酸素環が積層する。いずれも小さい酸素環が隘路をなす。前者の隘路 (3.4 \AA) は Cs^+ の実効サイズ (約 3.5 \AA) に匹敵し、後者のそれ (2.5 \AA) は K^+ の実効サイズ (約 3.0 \AA) より有意に小さい。したがって、AGGTO

のトンネルでは Rb^+ や K^+ の並進に対する隘路の幾何学的障害は実質的ではないはずで、ポテンシャル障壁もまた小さいことが期待できる。イオン伝導のみならず印可電場のない場合でも、隘路の効果は熱運動や準安定な座席の数を通じてトンネルイオンの分布状態に大きく影響する。図 3.12 の中央に図示した電子密度分布でわかるようにいずれのトンネルでも K イオンは非局在化しているが、プリデライトでは隘路の部分で電子密度の急激な減少がある。一方、隘路の口径が大きい AGGTO では非局在化の程度が著しいことが明かである。この傾向は A が Rb^+ や Cs^+ の場合も顕著である。図 3.13 にこれらの電子密度分布曲線を KGGTO, KATO, RATO のそれと比較して示す。

【2】 トンネルイオンの相互作用^{12),16)}

トンネルイオンの相互作用は (a) 同一トンネル内の伝導イオン間と (b) 異ったトンネル内の伝導イオン間に働く二種類に分けることができる。後者はイオン伝導の一次元性の評価に関係する。一次元性は厳密には伝導イオンのトンネル間での往来の有無も考慮すべきであるが、プリデライト中の最隣接するトンネルは一層の八面体壁で、また

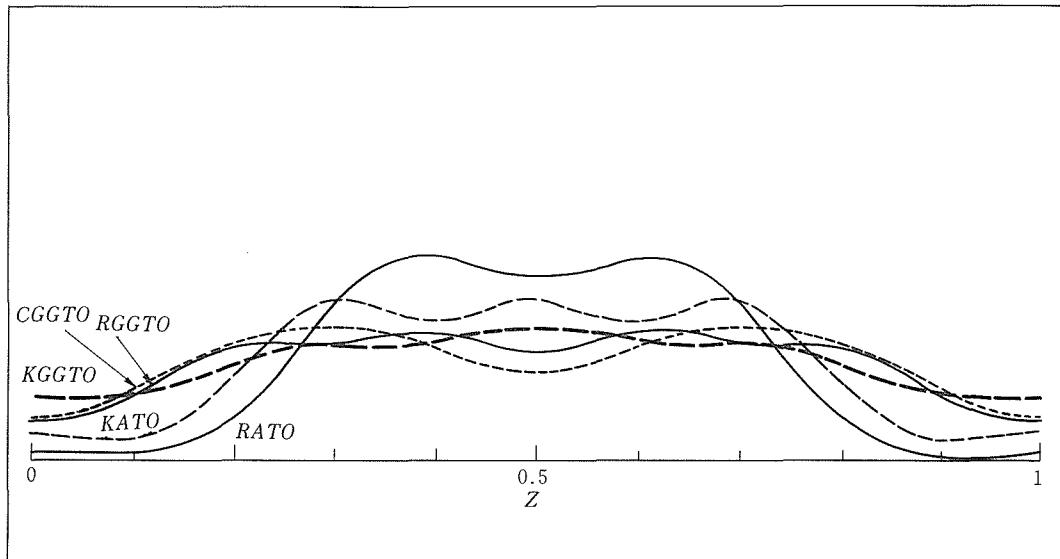


図3.13 ガロチタノガリウム酸塩同型体のトンネル軸上電子密度分布の比較。

横軸はトンネル中心軸を示し, 範囲は $0 \leq z \leq 1$ である。KATO, RATOプリデライトの分布曲線も比較のため添えてある。密度は規格化してある。

AGGTO中の最隣接するトンネルは三層の配位多面体壁によって隔てられており, K^+ より大きいイオンのトンネル間での往来は事実上無視できる。従って, 以下では(a), (b)の二点についてイオン伝導と構造との関係を議論する。いずれの場合も相互作用はトンネルイオン間に短距離秩序を生じる。(a)だけが起こるならば短距離秩序は一次元的であり, 逆空間においてトンネル軸に垂直な層状の散漫散乱が生じる。それらの層の位置は伝導イオンの一次元鎖に起こる短距離秩序の平均的周期に依存する。また, その周期は通常骨格構造の周期とは一致しない。(b)の項が強い, 即ち伝導イオンのトンネル間相互作用が強いならば散漫散乱の各層内はその二次元短距離秩序の周期性を反映し散乱強度の濃淡を形成する。

プリデライトとAGGTOはどちらも層状分布した散漫散乱を示す。これらの化合物に関してX線及び電子線回折法で観測できた散漫散乱層の逆空間内の位置を表3.7に示す。KMTOの各層の位置はGeiselによって一次元鎖の短距離秩序の周期に基づいて説明された。AGGTOについても短距離秩序の周期を変えることにより同様に説明できる。したがって, 両化合物の層状散漫散乱が生じる原因は同じであると考えられる。層状散漫散乱の測定から求めた一次元鎖の短距離秩序の周期は,

表3.7 ガロチタノガリウム酸塩の層状散漫散乱の実測位置 (1/c)

| | KGGTO | RGGTO | CGGTO | K-Mg* |
|------|-------|-------|-------|-------|
| 1 st | 0.34 | 0.32 | 0.35 | 0.23 |
| 2 nd | 0.66 | 0.68 | 0.65 | 0.77 |
| 3 rd | — | 1.32 | 1.35 | 1.23 |
| 4 th | — | ? | ? | 1.54 |
| 5 th | — | 1.68 | 1.65 | 1.77 |

* K-Mgは $K_{1.54}Mg_{0.77}Ti_{7.23}O_{16}$ のデータである。

KMTOで 3.83 \AA , AGGTOで $4.41\text{--}4.62\text{ \AA}$ である。一方, トンネルイオンの組成から推定される一次元鎖の平均粒子間距離は前者で 3.83 \AA , 後者では $A = K, Rb, Cs$ に関して各々 $5, 4.5, 6.7\text{ \AA}$ である。KGGTO及びCGGTOでは組成と散漫散乱の周期から求めた平均粒子間距離の値の間に大きな差がある。この点については組成及び一次元鎖の性質の吟味を含めて今後の問題である。プリデライトの散漫散乱の層内強度分布は一様でなく母格子を反映した二次元周期をもち, トンネル間に相関があることを示す。KATOの例では層内のピークの線幅から相関距離は約 40 \AA と言われている。一方, AGGTOではアルカリの含有量がプリデライトに比べ約 $1/4$ であるため散漫散乱強度が弱い。同じ大きさの結晶で $A = Cs$ の場合でもプリデ

ライト中のKによる散乱強度の約半分である。強度の弱さを補うため電子線回折法で観測したが、これまでのところ母格子を反映するような層内強度分布は観測されていない。AGGTO中の最隣接トンネル間の距離は12.8Åで、プリデライト中の7.1Åに比べかなり増加する。トンネル間のアルカリ相關が主にクローン相互作用によるとすれば、AGGTO中の相關の力は約30%に減少し、隔壁の誘電的性質による遮蔽効果を考慮に入れば更に減ずることが期待できる。したがって、上記の観測結果はプリデライトトンネルの場合に比べ三倍の厚みをもつAGGTOトンネルの隔壁が伝導イオンのトンネル間相互作用を十分に弱めていること、即ちAGGTOがプリデライトに比較しイオン伝導の一次元性において優れていることを反映すると考えられる。

結び

マイクロ波イオン伝導度はプリデライトとAGGTOの一次元イオン伝導に関する固有障壁が非常に小さいことを示した。特に後者はイオン伝導路の幾何学的特徴から推定できるように非常に高いマイクロ波イオン伝導度(10S/cmにもおよぶ)をしめした。この優れた高イオン伝導性を直流成分として活かせれば、有用な材料となることは明かである。一般に言われるように一次元イオン導電体は、構造上の特殊性から不純物等による伝導路の閉塞に弱い。プリデライトとAGGTOのいずれの系でもこの宿命をまだ克服できていない。しかしながらプリデライトでは試料の高純度化により低周波領域までその高イオン伝導性を維持させることに成功し、不純物の除去が重要であることをしめした。一方、AGGTOの系では低周波領域でプリデライト系とは異なった急激なイオン伝導度の低下があり不純物障壁に関して不可解な問題を投げかけていた。極めて最近FZ法によるKGGTO単結晶の育成が成功²⁵⁾し、この試料結晶を用いた単結晶構造解析がAGGTOに潜む不純物障壁の実体を明らかにしつつあり、現在我々はこの障壁の性質を完全に解明することと除去法の開発に向けて努力している。

参考文献

- 1) A. Bystrom and A.M.Bystrom, *Acta Crystallogr.*, **3**, 146(1950).
- 2) Y. Fujiki, T. Sasaki and M. Kobayashi, *J. Japanese Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **78**, 109 (1983).
- 3) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, *Solid State Ionics*, **9&10**, 1305 (1983).
- 4) Y. Onoda, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, *Solid State Ionics*, **9&10**, 1311 (1983).
- 5) M. Ishii, Y. Fujiki and T. Osaka, *Solid State Commun.*, **55**, 1123 (1985).
- 6) T. Osaka and Y. Fujiki, *Solid State Commun.*, **44**, 1325 (1982).
- 7) M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kanazawa and K. Tsukimura *J. Solid State Chem.*, **66**, 56 (1987).
- 8) Y. Fujiki, M. Watanabe, T. Sasaki, T. Mitsuhashi, Y. Onoda, S. Yoshikado, and T. Ohachi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 1021 (1986).
- 9) M. Watanabe, T. Sasaki, Y. Kitami and Y. Fujiki, *J. Solid State Chem.*, **68**, 177 (1987).
- 10) 吉門進三, 大鉢忠, 谷口一郎, 渡辺遵, 小野田義人発表, 1987年11月, 第14回固体イオニクス討論会。
- 11) M. Watanabe, T. Sasaki, Y. Kitami and Y. Fujiki, *Acta Crystallogr.*, **C43**, 392 (1987).
- 12) M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado and T. Ohachi, *Solid State Ionics*, **28-30**, 257 (1988).
- 13) 渡辺遵, 藤木良規, 金沢康夫, 月村勝宏, 発表, 1985年10月, 第12回固体イオニクス討論会。
- 14) H.U. Beyeler, L. Pietronero and S. Strässler, *Phys. Rev.*, **B22**, 2988 (1980).
- 15) 渡辺遵, 日本結晶学会誌, **29**, 326 (1987).
- 16) M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado and T. Ohachi *Solid State Ionics*, (1989) in press.
- 17) S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **33**, 676 (1960).
- 18) L.A. Bursill, *Acta Crystallogr.*, **B35**, 530 (1979).
- 19) B.G. Hyde, A.N. Bagshaw, S. Andersson and M. O' Keeffe, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **4**, 43 (1974).
- 20) "The chemistry of extended defects in nonmetallic solids" ed. by L. Eyring and M. O' Keeffe, Noth-Holland (London) 1970.
- 21) H.U. Beyeler and S. Strässler, *Phys. Rev.*, **24**, 2121 (1981).
- 22) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, *Solid State Ionics*, **7**, 335 (1982).
- 23) U. Strom and K.L. Ngai, *Solid State Ionic*, **9&10**, 283 (1983).
- 24) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, M. Watanabe, Y. Fujiki and Y. Onoda, *Solid State Ionics*, **28-30**, 173 (1988).
- 25) 工道幸嗣, 原田秀文, 藤木良規, 発表, 1988年10月, 第33回人工鉱物討論会

3.2 伝導度測定と伝導機構の解析

Brown Boveri (ブラウンボベリ) 開発研究所のグループの一連の研究以来^{1)~6)}, ホランダイト構造を有するプリデライトはイオン導電体の基礎研究分野で中心的な座を占め続けてきた。それはプリデライトが 1) 高い交流イオン伝導度を持つ理想的な一次元イオン導電体であること, 2) 強いイオン間相互作用の効果や, 伝導路中の不純物障壁の影響による伝導度の周波数分散など多次元イオン導電体にも普遍的にみられる現象が一次元系のために顕著に現われ, 3) かつその理論的取扱いが一次元系の故に比較的容易であることなどの理由による。前の報告書⁷⁾で我々はプリデライトの基本的な伝導特性について整理し, それらを説明する配置モデル (Configurational model)²⁾, 一次元無秩序障壁伝導理論 (Random barrier model)^{3)~5)}, および移動箱モデル (Moving box model)⁶⁾を紹介した。そしてそれらの考えを取り入れた電気的等価回路を提案し, それが広い周波数, 温度範囲での伝導度の測定値を矛盾無く記述することを明らかにした^{8)~10)}。

本報では前の研究グループで部分的に取り扱った異種伝導イオンのドーピング効果, すなわち K^+ イオン系に Rb^+ または Cs^+ を異種イオンとして微量または同じ程度にドープした場合の伝導特性の変化を報告する。また, 最近開発されたばかりの一次元イオン導電体, ガロ・チタノ・ガレート¹¹⁾の伝導特性の研究結果を報告する。この物質はトンネル径の大きさから予測されたように, 現在知られているイオン導電体の中で最高の交流イオン伝導度を持つばかりでなく, イオンが自由粒子として振舞っていることを裏付ける実験事実までを示す。

本節第2項では100Hzから37GHzまでの交流伝導度の測定方法を, 第3項でドーピング効果を, 第4項でガロ・チタノ・ガレートの伝導特性について述べる。

3.2.1 測定方法

既に前の報告書⁷⁾に測定方法を詳しく述べてあるのでここでは簡単に述べる。

低周波数領域での伝導度測定の重要な点は迷容量や試料の形状からくる容量をできるだけ少なくし, また電極でのイオン及び電子のリークをなく

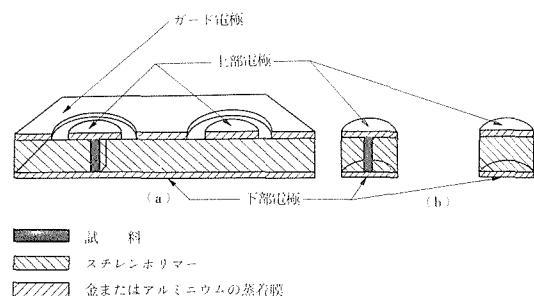


図3.14 低周波数の伝導度測定のための電極の付け方。
a) 100Hzから10MHzまでの測定用,
b) 1MHzから1000MHzまでの測定用。

すようできるだけ完全なブロック電極をとりつけ, 試料本体のインピーダンスを正確に求めることである。図3.14に1GHz以下の低周波数域での試料への電極の付け方を示した。きれいな単結晶をポリスチレン融液に入れ, 固めたあとポリスチレンと一緒にc軸に直角に結晶を切断する。両面を研磨した後, 図のように金を蒸着し, 電極とする。100Hzから10MHzまではHP4192A LFインピーダンスアナライザ, 1MHzから1000MHzまではHP4191A RFインピーダンスアナライザを用いた。前の報告書では1~1000MHzの周波数域では室温でしか測定できなかったが, 現在は130K~330Kの温度範囲で測定できるようになっている。

マイクロ波領域での伝導度の測定には定在波法のうちの開放法を用いた。この方法を用いたのは 1) 広い温度範囲での測定が容易であること, 2) 試料が針状結晶であること, 3) 試料設定に高い精度を必要としない, 4) 低い伝導度でも測定精度が高いこと等のためである。図3.15に導波管への試料の装荷方法を示した。試料は透明性がよく, 空洞や双晶がなく, 断面が四角のできるだけ細い結晶を選ぶ。導波管の中央に結晶のc軸をy軸に平行に立て, その両端を銀ペーストで導波管に固定し, 300°Cで焼き固める。

マイクロ波域の伝導度の測定周波数はXバンドとQバンドの2周波数に限られる。従ってマイクロ波域の伝導特性を議論するためには数少ない測定点の測定精度をできるだけ高める必要がある。前の報告書でのデータ解析方法ではこの点で問題

があった。今回は試料近傍の電磁界分布をマクスウェル方程式を直接解いて電磁波の試料による反射係数を求める方法を採用した¹²⁾。複素伝導度は理論的に求められた反射係数と実測値を比較することにより得られる。詳しい解析方法はここでは省略するが、n型ゲルマニウムの測定値を直流4端子法(van der Pauw法)による値と比較することによって新しい方法の精度が図3.16に示したように十分に高いことが確認された。

3.2.2 (K, Rb)-Al-プリデライトのイオン伝導¹³⁾

a) はじめに

一次元系の特徴は伝導路中に不純物が存在するとき伝導イオンはそれを避けて通ることができないために伝導特性にその影響が顕著に現われることである。不純物障壁による周波数分散は一次元無秩序障壁モデルで基本的に記述できることを前の報告書で明らかにした。しかし例えはK⁺イオンの系に、よりイオン半径の大きいRb⁺またはCs⁺イオンを、またはBa²⁺などイオン半径は小さくても多価イオンを一種の不純物としてドープしたとき、動きの悪いそれらイオンの運動に関連した新しい現象が低周波数領域の伝導特性の中に現れてくる。K-Mg-プリデライトについては既にBeyelerらが微量のCs⁺をドープした系での伝導特性を測定し、一次元無秩序障壁モデルに基づいた「移動箱モデル」を展開し、Cs⁺イオンの運動に関係した現象を基本的に説明することに成功した⁶⁾。彼らの場合微量の異種イオンということを単純化でき、近似式で間に合わせることができた。しかし、Cs⁺よりもう少し動きのよいRb⁺に代えた場合、またドープ量を増やした場合の伝導特性は彼らの式では説明できない。この研究の目的は一連のプリデライトの伝導機構研究の次の発展として、異種イオン間の相互作用の伝導特性への影響を理解することである。以下に述べるように我々は「移動箱モデル」を多様な系に適応できるように一般化し、実測の伝導特性を説明するのに成功した。

b) 結果

図3.17に100Hz～32.8GHzの周波数範囲で測定したKMTO(K-Mg-プリデライト)、KCMTO I ((K, Cs)-Mg-プリデライト-I)、KCMTO IIとCMTO (Cs-Mg-プリデライト)の複素伝導度の実

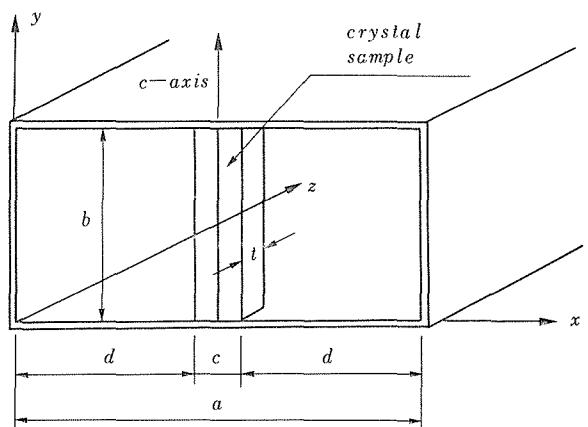


図3.15 導波管への試料の装荷法。a, bは導波管のサイズ, cは試料の幅。試料の上下端は300°Cで焼結されたAgペーストで固定されている。

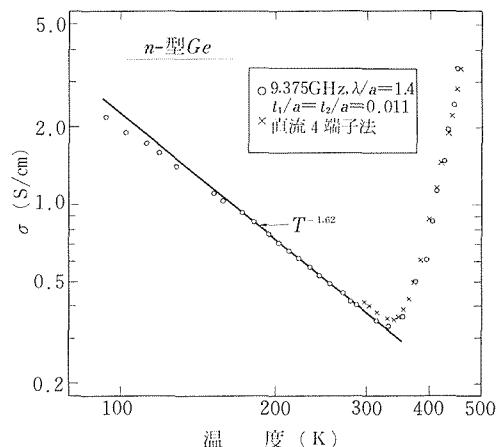


図3.16 9.54GHzの測定周波数で今回の解析方法で得られたn型ゲルマニウムの比抵抗と直流4端子法との値との比較。

数部 $\text{Re}(\dot{\sigma}_b)$ を、図3.18a,bに100Hz～32.55GHzで測定したKATO (K-Al-プリデライト), KRATO I ((K, Rb)-Al-プリデライト-I), KRATO II, KRATO III, KRATO IVとRATO (Rb-Al-プリデライト)の $\text{Re}(\dot{\sigma}_b)$ を示した。ここで $\dot{\sigma}_b$ のbはbulkの意味で、実測値から電極界面の寄与を差し引いて試料本体の伝導度を $\dot{\sigma}_b$ で表わす。これら試料の組成と格子定数は表3.8にまとめてある。表中の $m = (1 - y)/y$ のy値は異種イオンのドープ量で、mは異種イオンの規格化された平均間隔である。なおKCMTO I, IIの試料はブラウン・ボベリ社のBeyeler氏から、CMTOは東北大

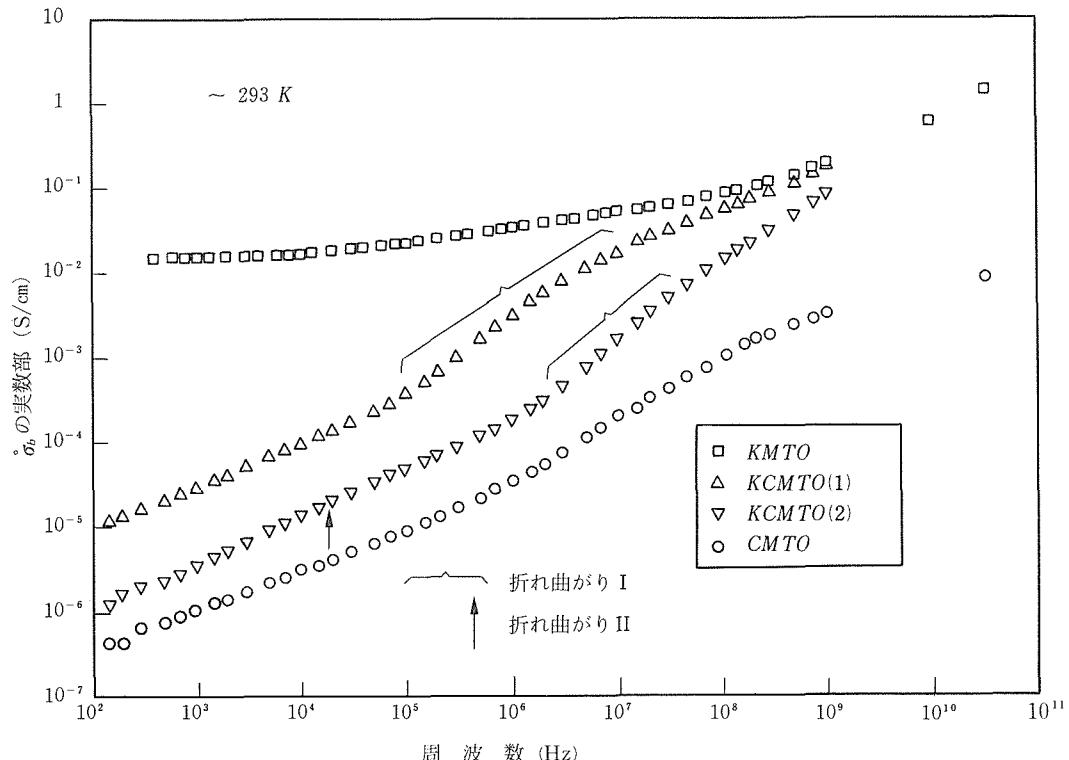


図3.17 KMTO, KCMTO I, KCMTOII, CMTOの293Kでの $\text{Re}(\dot{\sigma}_b)$ の周波数依存性。2種類の折れ曲がりが観測される。

学の石龜教授から頂いたものである。

伝導イオンが2種類になった場合の $\text{Re}(\dot{\sigma}_b)$ の周波数依存性の特徴は図3.17のKCMTO IIの結果に現われているように単一伝導イオン系に見られない折れ曲がり部分が現われることである。このうち低周波数領域に見られる折れ曲がりを折れ曲がり I, より高周波数領域(KCMTOの場合 $10^5 \sim 10^7$ Hz付近, KRATO III, IVの場合, $10^8 \sim 10^{10}$ Hz付近)に見られる折れ曲がりを折れ曲がり IIと名付ける。(Beyeler等の場合測定領域が狭いためこれらの折れ曲がりが見つかっていない⁶⁾。) また, 図3.18のKRATO IIIの $\text{Re}(\dot{\sigma}_b)$ に 10^7 Hz付近で平らな部分すなわち周波数に依存しない部分が見られる。

図3.19にKATO, KRATO II, KRATO III, KRATO IVとRATOの5試料の $\text{Re}(\dot{\sigma}_{\text{tot}})$ の32.55GHzでの温度依存性の測定結果を示した。 $\dot{\sigma}_{\text{tot}}$ は電極界面の寄与も含めた伝導度の実測値であるが, マイクロ波周波数帯では電極界面の寄与は小さく, $\dot{\sigma}_{\text{tot}} = \dot{\sigma}_b$ としてよい。低温ではRATO以外の $\text{Re}(\dot{\sigma}_b)$ は等しくなる傾向を示しているが, この

ことは低温では K^+ イオンの運動が, そして高温では Rb^+ イオンの運動が $\dot{\sigma}_b$ を決めていることを示している。なお, KRATO IIIとKRATO IVの場合, 150K~250K付近で温度変化が小さくなる。

c) 一種類の伝導イオン系の複素イオン伝導度
まず最初に伝導イオンが1種類の場合を復習する⁷⁾。これは既に報告したKMTOやKATOの場合に対応し, その伝導プロセスの等価回路は図3.20で表わされる。複素伝導度関数は次式で表わされる。

$$\dot{\sigma}(\omega) = i\omega\epsilon_{\text{fw}}\epsilon_0 + \frac{(i\omega\epsilon_p\epsilon_0 + \dot{\sigma}_{\text{rb}})\dot{\sigma}_i}{i\omega\epsilon_p\epsilon_0 + \dot{\sigma}_{\text{rb}} + \dot{\sigma}_i} \quad (1)$$

ϵ_p は不純物障壁によって分割された各セグメント内の伝導イオンの分極によって生ずる誘電率である。 $\dot{\sigma}_i$ (iはintrinsicの意味)は固有障壁を越えるイオンの運動による複素伝導度で, 前の報告書の段階では周波数分散を示さないと考えていたので $\dot{\sigma}_{fi}$ (fi はfrequency independentの意味)と表わしていた。しかし現在はトンネル内, およびトンネル間のイオン間相互作用や不純物の影響で固有障

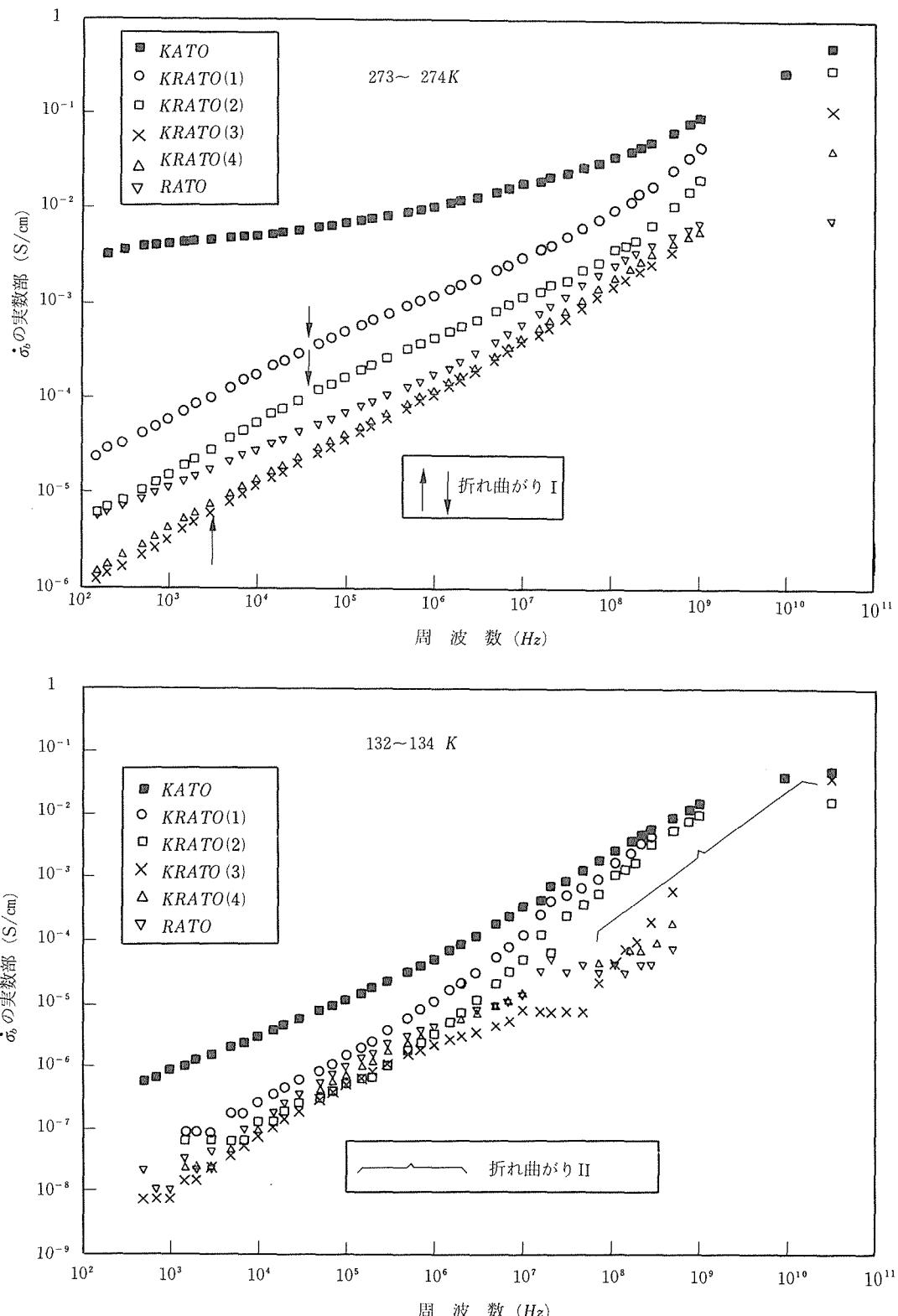
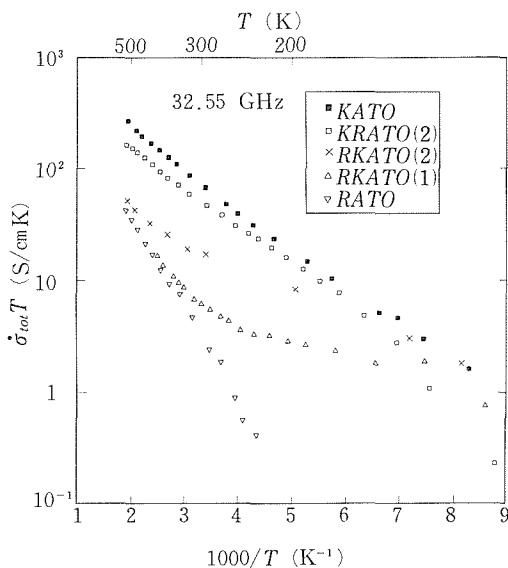


図3.18 KATO, KRATO I, KRATO II, KRATO III, KRATO IV, RATOの $\text{Re}(\epsilon_b)$ の周波数依存性。
a) 測定温度273~274K, b) 測定温度132~134K。

表3.8 組成と格子定数

| 試 料 | 組 成 | 格子定数 (nm) | |
|----------|--|-----------|--------|
| | | a | b |
| KATO | $K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ | 1.0062 | 0.2938 |
| KRATO(1) | $K_{1.49}Rb_{0.88}Al_{1.77}Ti_{6.23}O_{15.90}$ | 1.0066 | 0.2938 |
| KRATO(2) | $m \sim 10$ | — | — |
| KRATO(3) | $K_{0.83}Rb_{0.68}Al_{1.73}Ti_{6.27}O_{15.89}$ | 1.0089 | 0.2938 |
| KRATO(4) | $m \sim 0.6$ | — | — |
| RATO | $Rb_{1.49}Al_{1.65}Ti_{6.35}O_{16}$ | 1.0111 | 0.2939 |
| KMTO | $K_{1.6}Mg_{0.8}Ti_{7.2}O_{16}$ | 1.0155 | 0.2971 |
| KCMTO(1) | $m \sim 75$ | 1.0150 | 0.2967 |
| KCMTO(2) | $m \sim 21$ | 1.0150 | 0.2968 |
| CMTO | $Cs_{1.19}Mg_{0.59}Ti_{7.41}O_{16}$ | — | — |

$$m = (1 - y) / y$$

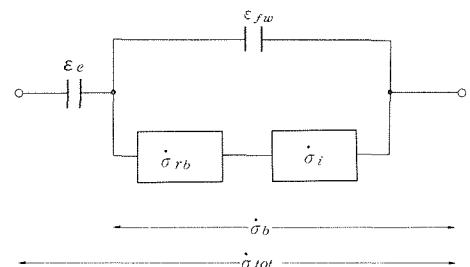
図3.19 KATO, KRATO II, KRATO III, KRATO IV, RATOの32.55GHzでのRe($\dot{\sigma}_{tot}$)の温度依存性。

壁もある分布を持つと考えている。 $\dot{\sigma}_{rb}$ (rbはrandom barrierの意味) は不純物障壁を越える K^+ イオンの運動によるもので、 $\dot{\sigma}_i$ と $\dot{\sigma}_{rb}$ は一次元無秩序障壁モデルで導かれる9式で与えられる³⁾。

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_i(\omega) &= C_i(i\omega) \nu_i, \\ \dot{\sigma}_{rb}(\omega) &= C_{rb}(i\omega) \nu_{rb} \end{aligned} \quad (2)$$

なお、 C_{rb} はセグメントの平均の長さ L の2乗に比例する。

d) 2種類の伝導イオン系の複素イオン伝導度 Beyeler等は Cs^+ を僅かにドープした(K, Cs)-Mg-プリズライト系の伝導特性を説明するのに次

図3.20 単一伝導イオン種の伝導プロセスの等価回路、 ϵ_e は電極界面の実効誘電率、 ϵ_{fw} は枠組み構成イオンの分極による誘電率、 $\dot{\sigma}_i$ は固有障壁を越えるイオンの運動による複素伝導度、 $\dot{\sigma}_{rb}$ は不純物障壁を越えるイオンの運動による複素伝導度

のような「移動箱モデル」(Moving box model)を考えた⁶⁾。イオン半径の大きさのため Cs^+ イオンは低温で動かず、 Cs^+ イオンに挟まれたセグメント(箱)内の K^+ イオンの運動による分極が起こる。高温になると「箱」内の K^+ イオン雲をまとめて動き始める。従って、低周波数領域で伝導特性は Cs^+ イオンの運動で支配され、 K^+ イオンと同様な一次元無秩序障壁理論にしたがう温度、周波数依存性を示す。この考えに従い彼らは次式で与えられる複素伝導度 $\dot{\sigma}$ を得た⁷⁾。

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}(\omega) &= i\omega \epsilon_{fw} \epsilon_0 \\ &+ \frac{C_K(i\omega) \nu_K(i\omega \epsilon_K \epsilon_0 + C_{Cs}(i\omega) \nu_{Cs})}{i\omega \epsilon_K \epsilon_0 + C_K(i\omega) \nu_K} \end{aligned} \quad (3)$$

この式で ϵ_K は二つの Cs^+ イオンで仕切られた移動箱内の K^+ イオンの分極に起因する誘電率で、 C_K と

C_{Cs} は一次元無秩序障壁理論から導かれる伝導度式の係数で、 ν_k と ν_{Cs} はその指數である。

この式は近似式なので、彼らが測定した周波数・温度領域での伝導特性の説明には成功したが、例えば図3.17の折れ曲がりなど低周波数域での伝導特性までカバーしきれていない。そこで我々は上式の近似を取り除いたより一般的な伝導度式を導出した。

2伝導イオン系の伝導イオンを A_1 、 A_2 とする。電界 E がない場合、および加わった場合のイオンに働く力、その運動を表わす模式図を図3.21に示す。実際の A_1 はセグメント内のイオン集団を考えているので図では円筒で表わしている。 A_1 イオンの運動方程式は

$$\gamma(\omega) \frac{dZ_1(t)}{dt} = -f(z_1(t) - z_2(t)) + q_1 E(t) \quad (4)$$

と表わされる。ここで f は力の定数、 q_1 は両端を A_2 イオンで挟まれた箱内の A_1 イオンの電荷で、 A_2 イオン間の間隔が無秩序の時は挟まれた A_1 イオンの数の平均値と考える。 $z_1(t)$ は A_1 イオンの中心の位置 $z = 0$ よりの変位、 $z_2(t)$ は A_2 イオンの中心位置 $z = \pm L/2$ よりの変位である。減衰係数 $\gamma(\omega)$ は次の式で与えられる。

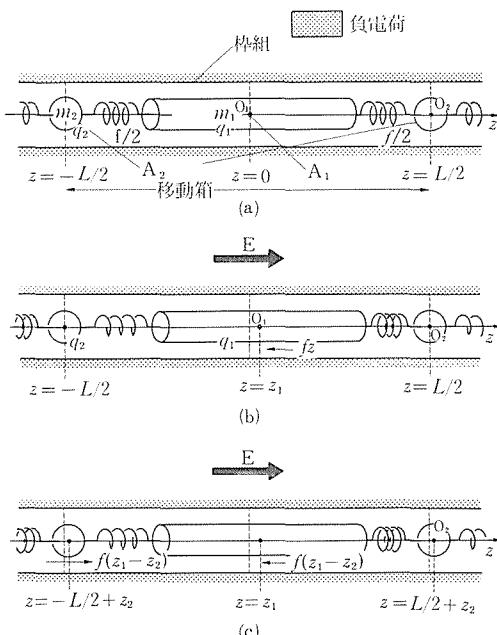


図3.21 2伝導イオン系での移動箱の模式図
a) 外部電界 $E = 0$ 、b) $E \neq 0$

$$\gamma(\omega) = n_b q_1^2 / \dot{\sigma}_1(\omega) \quad (5)$$

n_b は移動箱の密度、 $\dot{\sigma}_1$ は A_1 イオンの複素伝導度である。

A_2 イオンの運動も A_1 イオンと同様に記述されるとすれば

$$\Gamma(\omega) \frac{dz_2(t)}{dt} = -f(z_2(t) - z_1(t)) + q_2 E(t) \quad (6)$$

が得られる。 q_2 は両端を A_1 イオンで挟まれた箱内の A_2 イオンの電荷で、 $q_1 > q_2$ を今後仮定する。減衰定数 $\Gamma(\omega)$ は第5式と同様に次式で与えられる。

$$\Gamma(\omega) = n_b q_2^2 / \dot{\sigma}_2(\omega) \quad (7)$$

$\dot{\sigma}_2$ は A_2 イオンの複素伝導度である。

力の定数 f は

$$f = n_b q_1^2 / \varepsilon_1 \varepsilon_0 = n_b q_2^2 / \varepsilon_2 \varepsilon_0 \quad (8)$$

となる。ここで ε_1 、 ε_2 は A_1 および A_2 イオンの分極による誘電率、 ε_0 は真空の誘電率である。プリデライトの枠組みの誘電定数を ε_{fw} とすれば単位体積あたりの全分極は

$$P(t) = n_b q_1 z_1(t) + n_b q_2 z_2(t) + \varepsilon_{\text{fw}} \varepsilon_0 E(t) \quad (9)$$

で表わされる。2種類の伝導イオン系の複素伝導度関数は最終的に次式で与えられる。

$$\dot{\sigma}(\omega) = i\omega \varepsilon_{\text{fw}} \varepsilon_0 + \frac{i\omega \varepsilon_1 \varepsilon_0 (\dot{\sigma}_1 + \dot{\sigma}_2) + \dot{\sigma}_1 \dot{\sigma}_2 (1 + m)^2}{i\omega \varepsilon_p \varepsilon_0 + \dot{\sigma}_1 + m^2 \dot{\sigma}_2} \quad (10)$$

ここで $m = q_1/q_2$ である。

3式は10式の近似式で $\dot{\sigma}_1 \gg m^2 \dot{\sigma}_2$ を仮定することによって導かれている。しかし、KMTO中の K^+ イオンとCMT中 Cs^+ イオンの伝導度の測定結果を考えた場合、KCMTO系で Cs^+ イオンの濃度が低い、すなわち $m (= q_1/q_2) \gg 1$ の場合は、7式の分母の $m^2 \dot{\sigma}_2$ 項を無視することはできなくなる。この項を無視すると図3.17及び3.18に現われる折れ曲がりIを説明できなくなる。この折れ曲がりは指數 ν_k が ν_{Cs} より大きい場合にはっきり現われる。Beyeler等のデータの場合、 ν_k と ν_{Cs} の違いがあまり大きくなないことと、測定周波数領域が5 Hz～500 kHzであり、観測に必要な領域より狭いため、この折れ曲がりが現われていなかった。彼らの試料がもう少し多量の Cs^+ イオンを含んでいれば伝導チャンネルの弾性歪のため ν_k が ν_{Cs} より大きくなり、この測定周波数領域でも折れ曲がりを観測することが可能であったと思われる。

e) 2種類の伝導イオンを含んだプリデライトの複素伝導度

KCMTO I と KCMTO II の $\dot{\sigma}_b$ は低周波数側で CMTO の $\dot{\sigma}_b$ に、高周波数側で KMTO の $\dot{\sigma}_b$ に似ている。カーブフィッティングを行なう際にこれは有力な手がかりになる。KCMTO I, II のカーブフィッティングの結果から次の事が明らかになった。1) イオン伝導度は折れ曲がり点 f_b より低周波数側では K^+ イオンの運動で支配され、2) f_b より高周波数側では Cs^+ イオンの運動で支配され、3) 更に高周波数であるマイクロ波領域では固有障壁を越える K^+ イオンの運動によって支配される。上の第1点は理解しにくいが、 K^+ イオンの長距離の運動中に障壁値の大きい不純物障壁があり、それによる運動の阻害程度が異種イオンの運動の遅さより大きいとき、その影響が低周波数域に現われてくるということで理解されよう。

KCMTO 中の Cs^+ イオンの低周波数領域の複素伝導度関数 $\dot{\sigma}_{Cs}$ は3式から次のように表わされる。

$$\dot{\sigma}_{Cs} = \left\{ [i\omega \epsilon_{p(Cs)} \epsilon_0 + C_{rb(Cs)} (i\omega)^{\nu_{Cs}}] C_{l(Cs)} (i\omega)^{\nu_{Cs}} \right\} / \left\{ i\omega \epsilon_{p(Cs)} \epsilon_0 + C_{rb(Cs)} (i\omega)^{\nu_{Cs}} + C_{l(Cs)} (i\omega)^{\nu_{Cs}} \right\} \quad (11)$$
上式で $C_{l(Cs)}$, $C_{rb(Cs)}$, ν_{Cs} と $\epsilon_{p(Cs)}$ は1及び2式の C_l , C_{rb} , ν と ϵ_p にそれぞれ対応する。係数 $C_{l(Cs)}$ と $C_{rb(Cs)}$ は Cs^+ イオンの密度イオンの密度に比例するから、 $\dot{\sigma}_{Cs}$ も Cs^+ イオンの密度に比例する。従って CMTO 中の Cs^+ の複素イオン伝導度の $1/m$ 倍に等しくなる。実際、KCMTO I と KCMTO II 中の Cs^+ イオンを A_2 イオンとした場合の複素イオン伝導度 $\dot{\sigma}_2$ をカーブフィッティングで求めると、最もフィッティングがよい場合、CMTO の複素イオン伝導度のそれぞれ 0.006 と 0.015~0.020 倍となる。全複素イオン伝導度に対する $\dot{\sigma}_{Cs}$ の実際の寄与はそれぞれ約 36, 6.6~8.8 である。表 3.8 で KCMTO I の m 値は約 75, KCMTO II の m 値は約 20 であり、これらの値は m に比例していると考えられる。これは 10 式の $\dot{\sigma}_2$ の項には $(m+1)^2$ ($\sim m^2$) がかかるており、一方 $\dot{\sigma}_2$ は $\dot{\sigma}_{Cs}$ の $1/m$ 倍であるから当然の結果であると言える。この比例係数は $1/2$ に近く、KCMTO における A_2 イオンの実効複素伝導度は $\dot{\sigma}_{Cs}$ の $1/2m$ になる事を示唆する。

図 3.22 で実線は KRATO III で 133, 253, 333 K の温度での実測値に対してカーブフィッティングを行い求めた $\dot{\sigma}_b$ の計算値である。KRATO III と KRATO IV の $Re(\dot{\sigma})$ は図 3.18a に示されているよう

に約 10^8 Hzまでの周波数領域では RATO のそれよりも小さい。さらに図 3.18b ではこれらの試料の低温域の $\dot{\sigma}_b$ に 10^7 ~ 10^8 Hz の周波数領域で周波数に依存しない部分がみられる。この部分は固有障壁を越える Rb^+ イオンの運動によって伝導度が支配されている領域で、周波数依存性は殆ど無いと言つていい領域である。これらの試料のカーブフィッティングは RATO のパラメーターを基に行なう。しかし、 Rb^+ イオンの濃度が低い KRATO I と KRATO II の場合は Rb^+ イオンの移動度転移温度 $T_{m(Rb)}$ が RATO の値 (~ 640 k) より小さくなるため、カーブフィッティングのパラメーターはすべて新しく決めなければならない。更にこれらの試料では KCMTO の場合に図 3.19 に現われた折れ曲がり II が見られないため、最適パラメーターを一義的に決定することはできない。もし、この折れ曲がりが観測されれば、 Rb^+ イオンで両端をはさまれた移動箱内の K^+ イオンの分極による誘電率 $\epsilon_{p(K)}$ 求められ、全てのパラメーターを一義的に決めることができる。

KRATO III 中の Rb^+ の複素伝導度 $\dot{\sigma}_2$ は RATO の $\dot{\sigma}_{Rb}$ の約 0.15 倍である。従って、KRATO III ($m=1.12$) のように Rb イオン濃度が比較的高い試料では全複素イオン伝導度への $\dot{\sigma}_{Rb}$ の実際の寄与は $(1+m)^2 \times 0.15 = 0.68$, すなわち $m/2 = 0.56$ におよそ等しくなり、KCMTO の場合とほぼ同じ比例係数が得られる。

3.2.3 新しい一次元イオン導電体ガロ・チタノ・ガレートの伝導特性¹⁴⁾

a) はじめに

プリデライトはトンネル間のイオンのホッピングをほぼ完全に無視できるという点では理想的な一次元系として取り扱えたが、トンネル間のイオン同志の相互作用が無視できず、伝導イオンの三次元的配列をもたらし^{15,16)}、また活性化エネルギーにも影響を及ぼすという点で理想的な一次元系とは言いにくかった。ガロ・チタノ・ガレート(以下 AGGTO と略称する)は前節図 3.8, 3.12 図に示したようにプリデライトよりトンネル間距離が離れ、かつはるかに大きいトンネル径を持つ、理想的な一次元系により近い物質である¹⁷⁾。トンネル径の大きさは Rb^+ のように大きいイオン半径のイオンでさえボトルネックが殆ど無いと言つていいくらいである。そのためこの物質は現在知ら

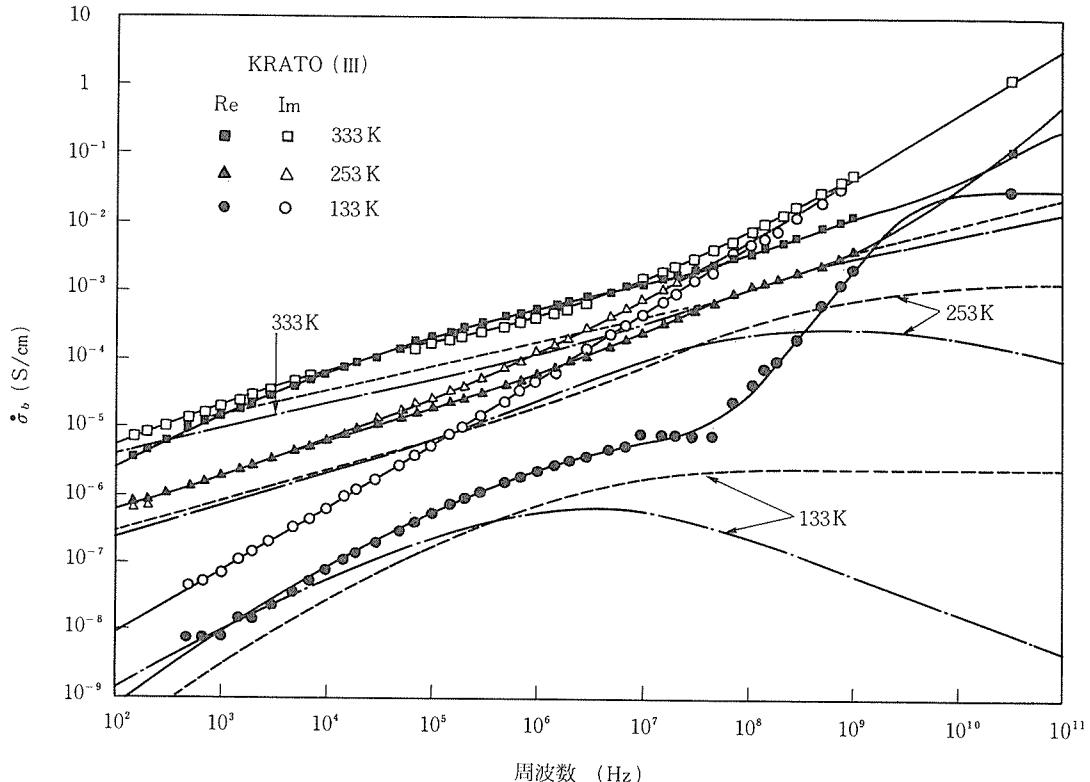


図3.22 KRATO(III)の $\dot{\sigma}_{\text{tot}}$ の周波数依存性。実線は第7式を用いて計算された計算値。破線はその実数部、鎖線は虚数部。

れているイオン導電体で最高の伝導度を示すばかりでなく、室温程度の高温域でイオンが自由粒子として振舞っているらしい挙動をする。この研究の目的は1)イオン伝導特性を調べ、プリデライトとの比較でこの物質の伝導機構を明らかにすること、2)伝導特性に対する不純物の影響、不純物障壁の原因を調べ、不純物障壁をできるだけ少なくし、高直流伝導度の実現を目指すことである。

b) 実験結果

図3.23a,bにKGGTO, RGGTO, CGGTOの室温での $\dot{\sigma}_{\text{tot}}$ の実数部と虚数部の周波数依存性を示した。100MHzから30GHzまでの高周波数領域におけるイオン伝導度($\text{Re}(\dot{\sigma}_{\text{tot}})$)は非常に大きく、RGGTOの場合は約8 S/cmの大きい値になる。このような非常に大きい伝導度はボトルネックが無いといつてもよい大きなトンネル径によることは明かである。低周波数領域では、 $\dot{\sigma}_{\text{tot}}$ の実数部 $\text{Re}(\dot{\sigma}_{\text{tot}})$ は $\omega^{2\nu}$ ($\nu < 1$)、虚数部 $\text{Im}(\dot{\sigma}_{\text{tot}})$ は ω に比例している。プリデライトの場合は $\text{Re}(\dot{\sigma}_{\text{tot}})$ 、 $\text{Im}(\dot{\sigma}_{\text{tot}})$ とも大体同じ周波数依存性を示し、無秩序障壁モデルで基本的に説明された。実測の $\dot{\sigma}_{\text{tot}}$ の周波

数分散は、1) トンネル中に不純物障壁や遮断障壁が無いとした場合の複素伝導度が「一般的な分散式」の ω^n ($n = 1 - \nu$) に比例する周波数分散を示し^{18,19}、2) 伝導イオンの運動がトンネル中の不純物によって完全に遮断され、3) かつ電極界面の電気二重層のに比べて試料の電気容量がはるかに小さいとき、現われてくる。

図3.24はRGGTOの $\text{Re}(\dot{\sigma}_{\text{tot}})$ をRb-Alプリデライト(RATO)のとを比較したものである¹⁰。

図3.25にマイクロ波域(9.375GHzと32.55GHz)での誘電率の温度依存性を示した。誘電率は温度上昇とともに減少し、高温では一定値をとる。RGGTOとCGGTOの場合32.55GHzでは、約200Kより高温で負値になる。後述のようにこの現象はイオンが自由粒子として運動している証拠として考えられる。

c) 解析と考察

これら実験結果を記述するための最も簡単な等価回路を図3.26に示した。電極界面での効果が測定値に現われていないので ϵ_0 を省いている以外は図3.20の等価回路と同じ形である。しかし、後で

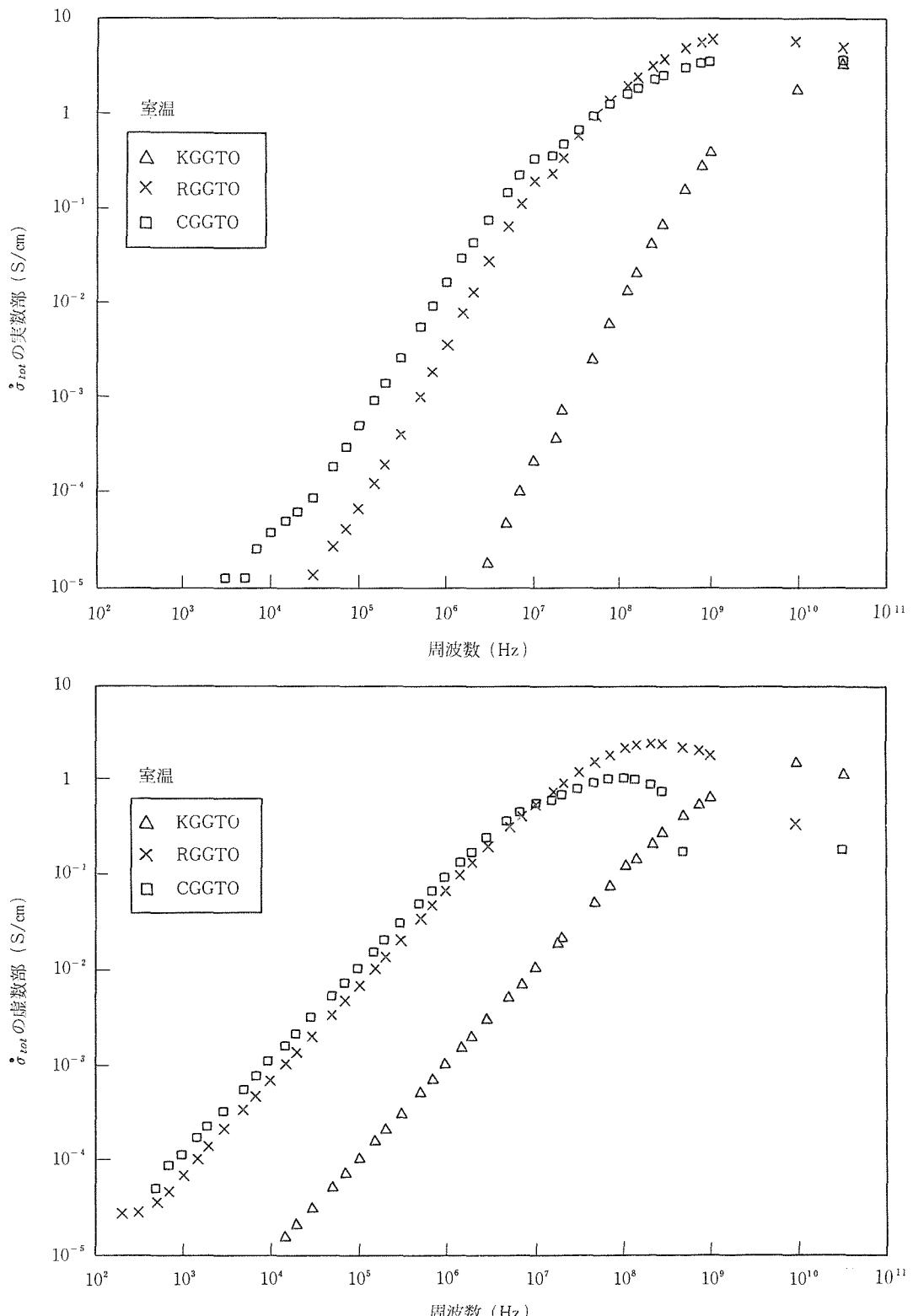
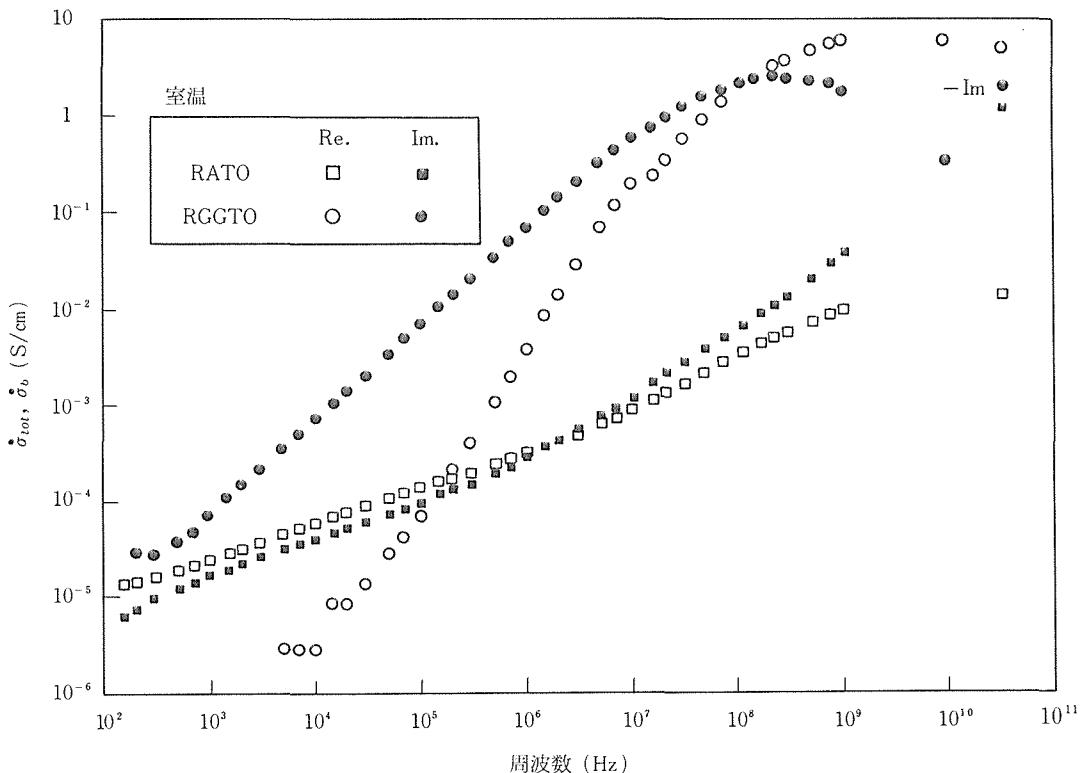


図3.23 KGGTO, RGGTO, CGGTOの全複素イオン伝導度 $\hat{\sigma}_{tot}$ の室温での周波数依存性。
a) 実数部, b) 虚数部。

図3.24 RGGTOの $\dot{\sigma}_{\text{tot}}$ およびRATOのバルク複素イオン伝導度 $\dot{\sigma}_b$ の室温での周波数依存性。

述べるように物理的内容は異なる。この等価回路に対応する現象論式を次式に示す。

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{\text{tot}}(\omega) = & -i\omega\epsilon_{\text{fw}}\epsilon_0 \\ & + \left\{ \left[\frac{\dot{\sigma}_c}{1+i\omega\tau_c} \right]^{-1} + \left[\frac{i\omega\epsilon_p\epsilon_0}{1+(i\omega\tau_p)^n} \right]^{-1} \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (12)$$

上式の第1項はトンネルをとりまく枠組みの誘電率が寄与する分である。第2項は二つのイオン伝導プロセスの寄与を表わしている。第一のプロセス（大括弧第1項に対応）は高周波数領域で支配的になるプロセスで、この領域の複素伝導度が自由粒子としてのイオンの運動によって決定されている側面を表わしている。第二のプロセス（大括弧第2項に対応）は低周波数領域で支配的に現われる伝導プロセスで、「一般的な分散式」で記述される多体効果の項を、すなわち伝導イオンの集団運動を表わしている^{20~22)}。

図3.27a,bはKGGTOとRGGTOに対して12式を適用した結果である。CGGTOの場合、単結晶の太さが最大でも $25\mu\text{m}$ 程度しかなく、測定制度が

十分でないのでカーブフィッティングを行なっていない。両試料とも実測値と計算値との一致はかなり良い。RGGTOで $\text{Im}(\dot{\sigma}_{\text{tot}})$ が 10^{10}Hz 付近で正值から負値になるのは第一のプロセスの効果で、 10^{11}Hz 付近で再び負値から正值になるのは ϵ_{fw} の効果である。

c-1) 高周波数領域—第一のプロセス

第1のプロセスは第1式から明らかなように高周波数領域で支配的になってくる頃で、ドルーデの理論に従った表現をしている²³⁾。これは伝導イオン系を自由粒子系とみなす仮定に基づいている。この仮定の根拠としては1) 結晶構造から見て枠組みイオンがつくる周期ポテンシャルはかなり小さいと考えられること、2) 8 S/cmもの高い伝導度はイオンが自由に動いていると考えなければ説明できないこと、3) 前節第3.13図、トンネル軸上の電子密度分布図に示されたように Rb^+ イオンはトンネル軸上にほぼ一様に分布していること¹⁷⁾、4) 111K~333Kの温度範囲で行なわれた⁷¹Ga, ⁸⁷Rb, ¹³³CsのNMRのスピン-格子緩和時間 T_1^* の温度依存性がK-Al-プリデライト (KATO) 中の

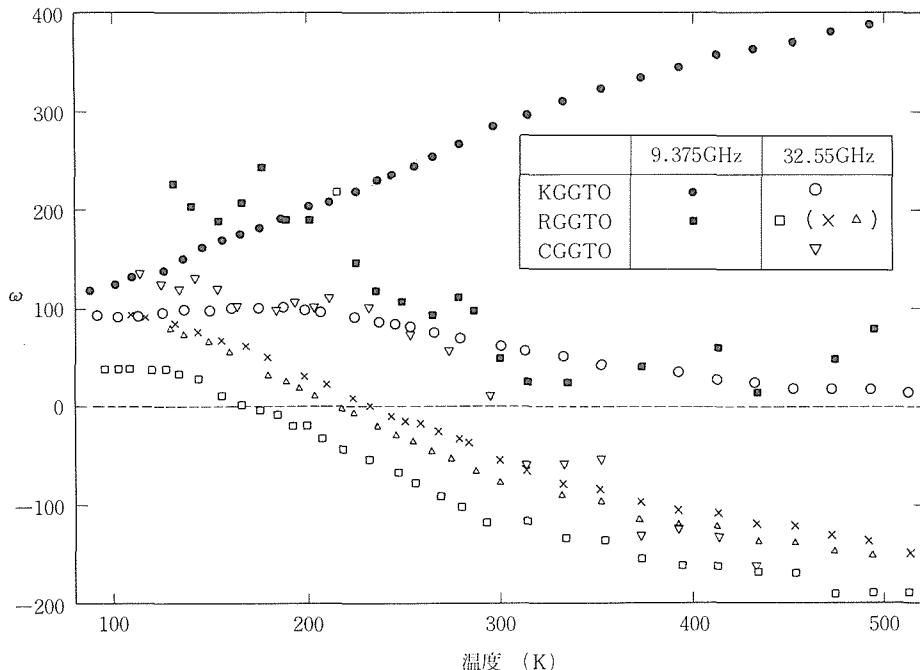


図3.25 9.54および32.55GHzでのKGGTO, RGGTO, CGGTOの誘電率の温度依存性。RGGTOの場合は試料による違いも示してある。

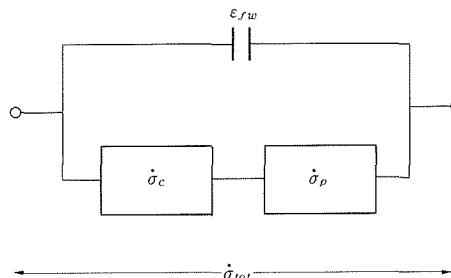


図3.26 AGGTOの伝導特性を解析するための等価回路。
電極界面の影響が実験に現われていないので省いている以外は図20と同じ形をしている。 $\dot{\sigma}_c$ はドルーデモデルに従うイオンの運動による項で、 $\dot{\sigma}_p$ イオンの集団運動による項である。

²⁷Alの T_1^* の場合より小さく、KATOの固有障壁値～0.058eVより小さい固有障壁値を持つものと考えられることなどによる。図3.25の高温域で見られる負の誘電率はこのイオン導電体が自由粒子系として取り扱えるようになり、かつイオンの動きがその慣性のため外場の変化に追随できなくなつたときに現われるとしか考えられない。今までにも高い伝導度を示すイオン導電体でイオンが自由粒子として存在している可能性が指摘されてきたが、実験的な証拠は提示されていなかった。図3.25はその初めての証拠で、ボトルネックが殆

ど無いと言えるほど大きいトンネル径を持つAGGTOだからこそ自由粒子状態が実現すると言えよう。

式中で、 $\dot{\sigma}_c$ のcはcollisionを意味し、伝導イオン同志の、あるいは伝導イオンと鉢組みイオンである酸素イオンとの衝突がこの系の伝導度を決めていることを表わしている。 τ_c は衝突から次の衝突までの平均時間である。ボルツマン方程式によると $\dot{\sigma}_c = N_c e^2 \tau_c / m$ の関係がある。 N_c は伝導イオンの密度（キャリア濃度）で、 m は伝導イオンの質量である。カーブフィッティングで求めた N_c の温度依存性を図3.28に示したが、明らかに熱活性化型を示している。半導体のようにキャリア濃度が $N_c = N_{c0} \exp(-E_c/kT)$ で与えられる熱活性化型であると考えて N_{c0} と E_c を求めるときGGTOでは $N_{c0} = 8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $E_c = 0.020 \text{ eV}$ 、RGGTOでは $N_{c0} = 2.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 $E_c = 0.015 \text{ eV}$ となる。GGTOの N_{c0} は化学分析で求めたK⁺イオン濃度に大体対応する。図3.28の右側の縦軸のスケールは $X_c = 2 N_c / N_s$ を表わす。 N_s はAイオンの組成が $x = 2$ のときの濃度で、 $N_s = 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。RGGTOの場合の N_{c0} は $x = 2$ を少し越えた値になる。

さて、温度に換算して200°C前後の活性化エネルギーがどのような活性化過程に対応するのか残念

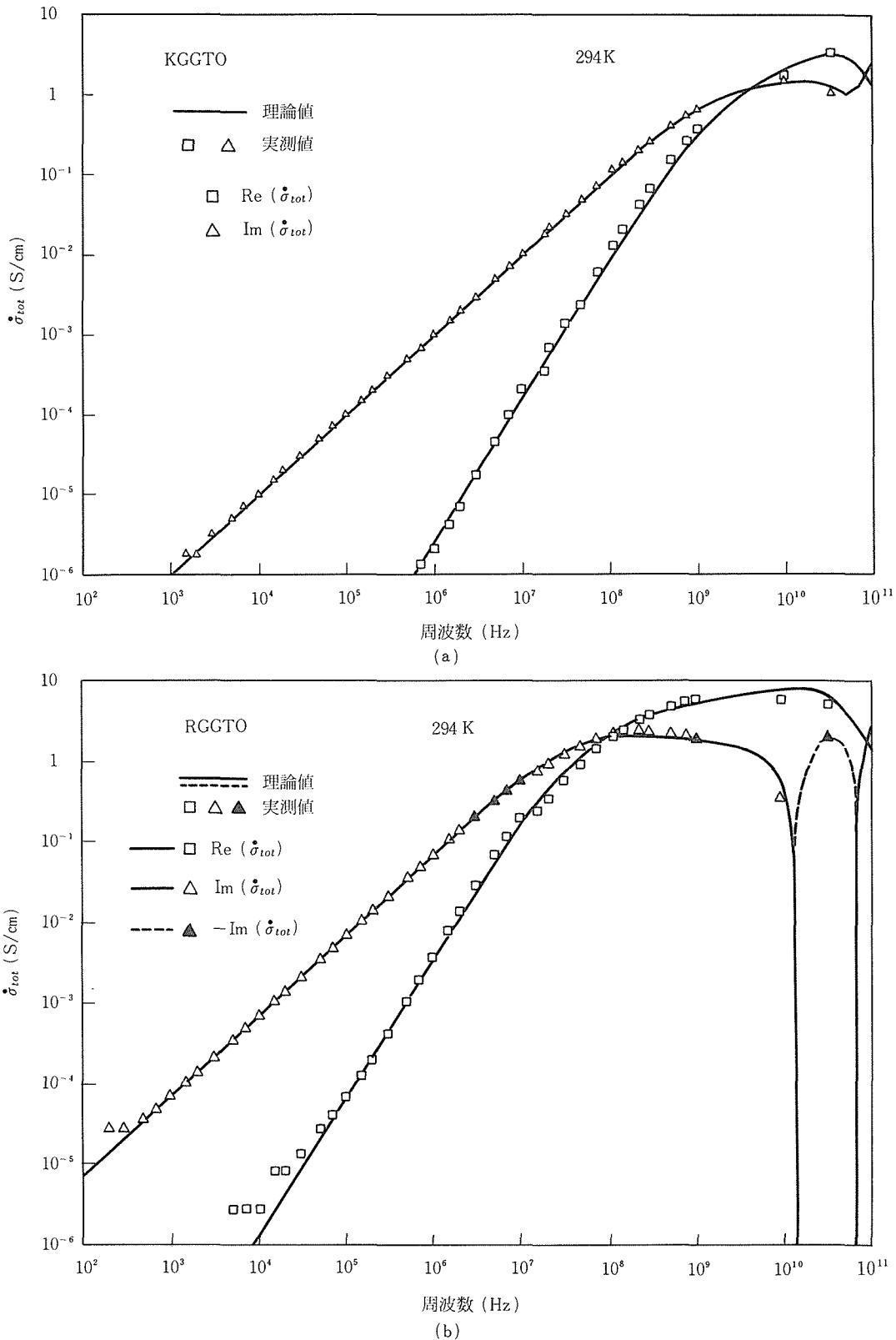


図3.27 式(1)を用いて計算した室温での複素伝導度の理論曲線
a) KGGTO, b) RGGTO。

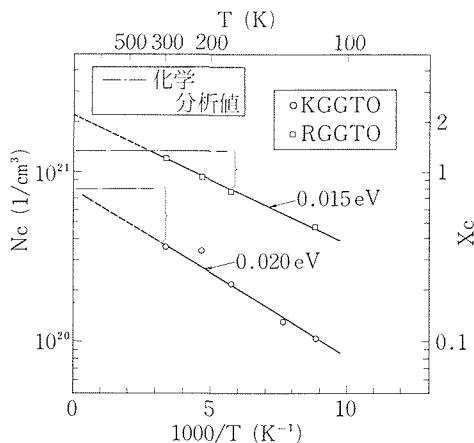


図3.28 KGGTOとRGGTOの場合の伝導イオンの有効密度 N_c と X_c (=2 N_c / N_s)の温度依存性。

ながら明かでない。0.04~0.06eVの固有障壁値をもつプリデライトに比べてトンネル径がはるかに大きいことからこれがAGGTOの固有障壁値に対応しているとも考えられる。NMRなど他の測定によるデータが待たれる。

なお衝突時間 τ_c はKGGTOで $(1.3\sim 5.0)\times 10^{-11}$ s, RGGTOで $(4\sim 8)\times 10^{-12}$ sとなる。

c-2) 低周波数領域—第二のプロセス

第二のプロセスは「素過程」としての第一のプロセスが低周波数側では時間平均されることによって消えてしまい、かわりに一種の集団運動としてのイオンの運動が伝導度を支配し始めることを表わしている。この集団運動をもたらすのは長距離のクローン力と考えられる。(AGGTOの場合トンネル径が大きいため枠組みイオンがクーロン力を遮蔽する効果がプリデライトより小さく、クーロン力がより遠くまで効くことが予想される。)

AGGTOの伝導路にはプリデライトと同じように酸素欠陥が化学的不純物などによる不純物障壁が存在していると思われ、一次元無秩序障壁理論がAGGTOの場合も成り立っていることが考えられる。しかし、図3.23に示したようにAGGTOとプリデライトの低周波数側での挙動は大きく異なる。 $\text{Im}(\dot{\sigma}_{\text{tot}}(\omega))$ が ω に比例し、 $\text{Re}(\dot{\sigma}_{\text{tot}})$ が ω^2 に近い周波数依存性を示していることは伝導路中の遮断障壁の影響を強く表わしている。この場合の遮断障壁とはイオンが飛び越えることを

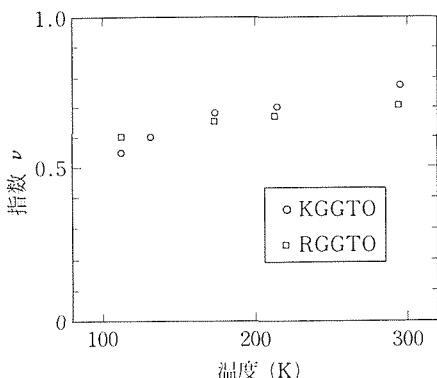
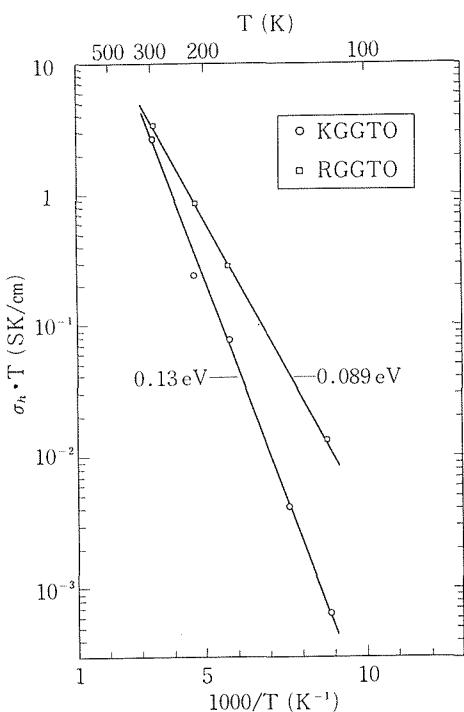
まったく許さない非常に高い不純物障壁の事を表わす。実験には無秩序障壁モデルに基づく伝導特性はあらわには見えていない。従って12式の現象論式では無秩序障壁モデルを採用しないで、既述のようにJonsher¹⁸⁾やNgai等¹⁹⁾の考えにたって、すなわち、周波数分散は伝導イオン同志あるいは伝導イオンと枠組みイオンとの相互作用による一種の多体効果として現われるという考えに基づいて整理している。

式中で ϵ_p は遮断障壁によって生じるセグメント内の伝導イオンの分極によるもので、低周波数領域での $\text{Im}(\dot{\sigma}_{\text{tot}})$ の測定値より、 $\epsilon_p = \text{Im}(\dot{\sigma}_{\text{tot}}(\omega)) / (\omega \epsilon_0)$ の関係式で求めることができる。無秩序障壁モデルの場合 ϵ_p は温度に逆比例したが³⁾、AGGTOでは温度変化を示さない。 τ_p は遮断障壁による伝導イオンの分極に関係した緩和時間で、 ϵ_p と伝導イオンの易動度に依存する。 ν は τ_p の分布に関するパラメーターで、 $\nu = 1$ のとき、 τ_p の分布はなく単一の緩和時間となる。 $1 - \nu$ は集団運動による障壁値の縮小係数となる。第二のプロセスを表わす大括弧の中の第1項は

$$\frac{i\omega \epsilon_p \epsilon_0}{1 + (i\omega \tau_p)^\nu} = \frac{i\omega \epsilon_p \epsilon_0 \dot{\sigma}_h(i\omega)^\eta}{\dot{\sigma}_h(i\omega)^\eta + i\omega \epsilon_p \epsilon_0} \quad (13)$$

と書き直せる。ここで $\dot{\sigma}_h = \epsilon_p \epsilon_0 / \tau_p^\nu$ 、 $\eta = 1 - \nu$ である。右辺は $\dot{\sigma}_h(i\omega)^\eta$ と $i\omega \epsilon_p \epsilon_0$ とが直列に連なった等価回路になる。複素伝導度 $\dot{\sigma}_h(i\omega)^\eta$ は一次元無秩序障壁モデルとの同じ型ではあるが、上述の理由で物理的な内容は異なるものと考えざるを得ない。

図3.29に指数 ν (=1- η)の温度依存性を示した。 η の絶対値および温度依存性は一次元無秩序障壁モデルでは説明できない値になっている。係数 $\dot{\sigma}_h$ の温度依存性を図3.30に示したが、活性化型に見事に合う。その傾きはKGGTOで0.13eV、RGGTOで0.089eVである。 $\tau_p \propto \exp(E/kT)$ すると $\dot{\sigma}_h \propto \tau_p^{-\nu}$ であるから、実際の活性化エネルギーはこれらの値を $1/\nu$ 倍したものであり、約0.2eVと0.14eVになる。問題はこれらの値がいったい何に対応するのかということである。一次元無秩序障壁モデルが成り立っているとすればこれは不純物障壁値分布関数の上限値に対応する。既に述べたように式13の左辺は図3.23の低周波数領域の周波数分散をJonsherやNgai等の「一般的な分散式」に従った表現にしてあるが、その場合活性

図3.29 KGGTOとRGGTOの指数 ν の温度依存性。図3.30 KGGTOとRGGTOの場合の2式の前置係数 σ_h の温度依存性。

化エネルギーの物理的意味は明確でない。この活性化過程の究明が今後の課題である。

3.2.5 まとめと今後の課題

一次元伝導路中へ異質イオンが導入された場合の伝導イオン系の相互作用、伝導過程を理解するため、K-プリデライトに Cs^+ イオンまたは Rb^+ イオンをドープした試料の伝導特性を100Hzから33GHzまでの周波数領域で測定した。近似式であ

る「移動箱」モデルをより一般化した複素伝導度式を展開し、それにより複素伝導度の周波数依存性に見られる折れ曲がりなどの新しい現象が説明されることを示した。また、小数の異種イオンの運動による複素伝導度が系全体の複素イオン伝導度に対して寄与する割合はその濃度が減少するにつれて高まること、すなわち $m/2$ に比例することが明らかにされた。

新しい一次元イオン導電体、ガロ・チタノ・ガレート(AGGTO)の交流伝導度は室温、マイクロ波域で8 S/cmというイオン導電体では最高の、理論限界に迫る伝導度を持つことが明らかにされた。さらにマイクロ波での誘電率が温度の上昇とともに負になる現象が見いだされた。これは電子系と同じくイオンが自由粒子として振舞っていることの実証である。伝導度の温度依存性の解析から高周波数領域と低周波数領域とにそれぞれ異なった活性化過程があることが明らかにされた。前者の活性化エネルギーは0.02eV、後者は0.1eV程度である。

今までのプリデライトの伝導機構の研究で我々は周波数分散を説明するための理論として一次元無秩序障壁理論を一貫して採用してきた。それはこの理論が伝導路中の不純物障壁という具体的な物理的描像を我に与え、我々の実験を基本的に説明してきたからである。AGGTOの場合はこの理論に従うような分散挙動が見られないために、低周波数領域の分散の記述にJonsherやNgai等の多体効果に基づくとされる一般的な分散式を採用した。しかし、多体効果の具体的イメージはこの場合も明かでない。今後の課題として、一般的な分散式に基づく現象論式で現象の記述ができるところから、その物理的イメージを明確にすることが残されている。また、一次元無秩序障壁理論がまったく適用できないとすればその理由を明らかにすることである。さらにAGGTOの場合遮断障壁が何によるのか、それを除去することが可能かどうかの仕事が残されている。

参考文献

- 1) H.U. Beyeler, Phys. Rev. Lett., **37**, 1557 (1976).
- 2) H.U. Beyeler, L. Pietronero and S. Strässler, Phys. Rev., **B22**, 2988 (1980).
- 3) H.U. Beyeler, J. Bernasconi and S. Strässler, in:

- Fast ion transport in solids, eds. P. Vashishta, J.N. Mundy and G.K. Schenoy p. 503, (North Holland, Amsterdam, 1979).
- 4) J. Bernasconi, H.U. Beyeler, S. Strässler and S. Alexander, Phys. Rev. Lett., **42**, 819 (1979).
 - 5) S. Alexander, J. Bernasconi, W.R. Schneider and R. Orbach, Rev. Mod. Phys., **53**, 4311 (1981).
 - 6) H.U. Beyeler, and S. Strässler, Phys. Rev., **B24**, 2121 (1981).
 - 7) 無機材質研究所研究報告書第38号第3章
 - 8) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, Solid State Ionics, **5**, 509 (1981).
 - 9) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, Solid State Ionics, **7**, 335 (1982).
 - 10) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, Solid State Ionics, **9&10**, 1305 (1983).
 - 11) 藤木良規, 渡辺遵, 佐々木高義, 三橋武文, 小野田義人, 吉門進三, 大鉢忠, 窯業協会誌, **94**, 1021 (1986)
 - 12) S. Yoshikado, and I. Taniguchi, IEEE Trans, Micro wave Theory and Tech. MTT-37, to be published.
 - 13) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, Solid State Ionics, **18&19**, 507 (1986).
 - 14) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, M. Watanabe, Y. Fujiki and Y. Onoda, Solid State Ionics, **28-30**, 173 (1988).
 - 15) H. Terauchi, T. Futamura, T. Ishii and Y. Fujiki, J. Phys. Soc. Japan, **53**, 2311 (1984).
 - 16) S. Suzuki, M. Tanaka, M. Ishigame, T. Suemoto, Y. Shibata, Y. Onoda and Y. Fujiki, Proc. XIth Int. Congress on Electron Microscopy, Kyoto, 1717 (1986).
 - 17) M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado and T. Ohachi, Solid State Ionics, **28-30**, 257 (1988).
 - 18) A.K. Jonsher, Thin Solid Films, **36**, 1 (1976).
 - 19) K.L. Ngai A.K. Jonsher and C.T. White, Nature, **277**, 185 (1979).
 - 20) L.A. Dissado and R.M. Hill, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **80**, 291 (1984).
 - 21) U. Strom and K.L. Ngai, Solid State Ionics, **9&10**, 283 (1983).
 - 22) D.P. Almond and A.R. West, Solid State Ionics, **9&10** 277 (1983).
 - 23) P. Drude, Annalen der Physik, **1**, 566 (1900)

3.3 NMR測定と伝導機構の解析

イオン導電体の伝導機構研究の上でNMRは微

観的視点からの情報を得る主要な研究手段の一つとなっている。ホランダイト型構造を持つ一次元イオン導電体プリデライトの場合もK⁺イオンの運動を観測するNMRプローブとして枠組み中の不動イオンである²⁷Al核を用いることによって、K⁺イオンの伝導機構を追求することが可能であった。前の研究グループで我々はK-Al-プリデライト(KATO)のスピン-格子緩和時間T₁の温度依存性や周波数依存性などを測定し、いくつかの重要な事実を研究報告書に表わした¹⁾。それを要約すると、1) ホッピング運動をしているのにも拘らず低温極限でのT₁が連続体モデルで記述される $\omega^{3/2}$ 依存性を示すこと、2) 一次元系の特徴である高温極限での $\omega^{1/2}$ 依存性よりも実測の高温側の周波数依存性は小さくなること、3) 温度依存性は固有障壁を越えるK⁺イオンの運動がT₁を支配している低温領域と不純物障壁を越えるK⁺イオンの運動が支配している高温領域とに分けられること、4) 固有障壁値は僅か0.058eVである、5) 異種イオンをドープした試料の固有障壁値の変化は格子定数の僅かな変化に敏感に対応するなどである。ドーピング効果については、データの数が少なく、解析の手法も確立していなかったので踏み込んだ議論ができなかった。

今回はT₁の温度依存性の非対称な線形が固有障壁と不純物障壁の分布によるという考えにたつてそれら障壁値の分布、および「アテンプト」(attempt)周波数を求める線形解析手法を開発した。その中ではスピン-格子緩和速度式としてT₁の周波数依存性が一次元連続体モデルの依存性に従う試行関数を導入した。本節第2項ではその解析手法を説明し、KATOに適用した結果を報告する。

前回追求不足であったドーピング効果については、データの数を増やし、Rb-Al-プリデライト(RATO)の測定も追加した。イオン半径の違う異種イオンをドープする事によってもたらされる格子定数aの僅かの違いがK⁺イオンの固有障壁値に大きな影響を及ぼすことをここでサイズ効果という言葉で表現する。ボトルネックの広さが格子定数aに比例すると考え、ボトルネックの広さを1に規格化すれば、K⁺イオンのイオン半径が各試料で異なることになるからである。本節第2項ではドーピング効果と、RATOの場合のRb⁺イオン

の場合も含めたサイズ効果についてやや定量的な議論をする。

最後に単結晶Ba-Al-プリデライト (BATO) のNMR測定結果を第3項で報告する。2価イオンであることによる自縛効果のためBa²⁺イオンの動きはアルカリイオンに比べて相当悪くなる。中心線や随伴線線形などの角度依存性とBa²⁺イオンの3次元的配列の関係についても述べる。

3.3.1 T_1 の温度依存性の解析と障壁値の分布関数

前の報告書¹⁾で述べたようにKATO (K-Al-プリデライト) の²⁷Alのスピン-格子緩和は²⁷Al核の周辺の電場勾配の揺動による四重極緩和で, K⁺イオンの運動の位置占有相関関数で決められる。その緩和時間 T_1^* の周波数依存性はホッピングモデルに従う ω^2 でなく, 連続体モデルの $\omega^{3/2}$ 依存性を示した^{2,3)}。ここで ω はNMRの測定周波数に当たる角速度である。既に報告したKATOの T_1^* の周波数依存性⁴⁾を図3.31に示した。測定周波数範囲は狭いが, $\omega^{3/2}$ 依存性に良く合っている。

この実験結果はK⁺あるいはRb⁺イオンの運動による²⁷AlのNMR緩和過程が連続体モデルで記述される事を示す。一方, 一次元系ではイオンの運動の相関関数 $G(t)$ は長時間後には $t^{-1/2}$ に比例して減衰し, 従がって T_1 は $\omega^{1/2}$ に比例するとされている^{5,6)}。

a) 一次元連続体モデルでの線形解析

以上のことから, プリデライトは一次元連続体系として取り扱えると考え, その T_1 の温度, 周波数依存性を示す関数として次式が採用できる。

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{(\tau/\omega)^{1/2}}{(1 + \omega\tau)} \quad (1)$$

ここで τ は $\tau = \exp(\Delta/kT)/\nu_0$ で与えられるイオンのホッピングの相関時間で, ν_0 は「アテンプト」(attempt) 周波数である。この関数形の低温極限と高温極限での表現は次式のようになり, 上述の周波数依存性を満足する。

$$\begin{aligned} 1/T_1 &\propto \tau^{-1/2} \omega^{-3/2} \quad (\omega\tau \gg 1), \\ 1/T_1 &\propto \tau^{+1/2} \omega^{-1/2} \quad (\omega\tau \ll 1). \end{aligned} \quad (2)$$

前の報告書で高温領域での²⁷Alの T_1^* の周波数依存性が $\omega^{-1/2}$ より小さくなる事実を示し^{1,3)}, それが一次元伝導路中の遮断障壁による可能性があることを議論した。1式ではその効果を無視してあ

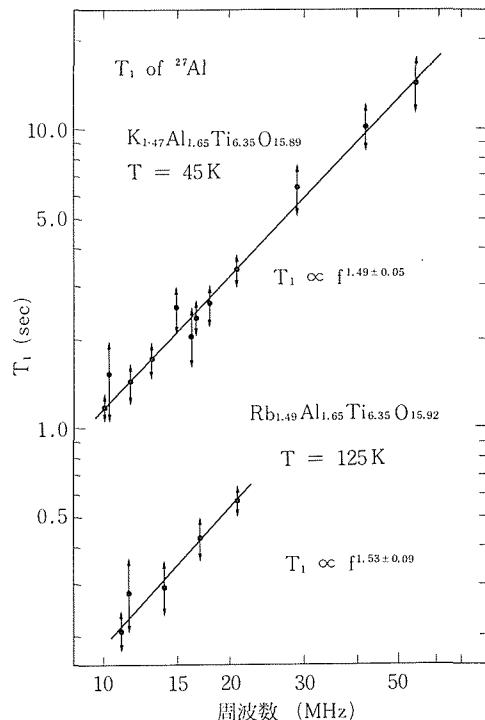


図3.31 KATO, RATO中の²⁷Alの T_1^* の周波数依存性。測定温度はKATOの場合で45K, RATOの場合は125K。

る。

さて, ホッピングの相関時間 τ を決める活性化エネルギー(障壁値) Δ がイオン間の相関や不純物によって分布を持つとき, 1式は次式のように書ける⁷⁾。

$$\frac{1}{T_1} = C \times \int_{\Delta_1}^{\Delta_2} G(\Delta) \frac{(\tau/\omega)^{1/2}}{(1 + \omega\tau)} d\Delta \quad (3)$$

$G(\Delta)$ は Δ の分布関数で, Δ_1 と Δ_2 はそれぞれその下限と上限値を表わす。

前の報告書に述べたようにプリデライトのトンネル中には枠組みイオンがつくる周期的ポテンシャルである固有障壁と酸素欠陥などによるとされる不純物障壁とがある。KATOの²⁷Alの T_1^* の温度依存性にも固有障壁を越えるK⁺イオンの運動によって緩和が支配される低温領域と, 不純物障壁を越えるK⁺イオンの運動が引き起こすセグメント内の平均電荷の揺動によって緩和が支配される高温領域とが見られた^{1,2)}。このように二つの障壁値分布関数が考えられる場合の緩和速度式は, $(1/T_1)_{\text{total}} = (1/T_1)_{\text{intrinsic}} + (1/T_1)_{\text{impurity}}$,

$$= C_1 \times \int_{\Delta_{11}}^{\Delta_{12}} G_1(\Delta) \frac{(\tau_1/\omega)^{1/2}}{(1+\omega\tau_1)} d\Delta \\ + C_2 \times \int_{\Delta_{21}}^{\Delta_{22}} G_2(\Delta) \frac{(\tau_2/\omega)^{1/2}}{(1+\omega\tau_2)} d\Delta \quad (4)$$

と書ける。ここでは $G_1(\Delta)$ は固有障壁の、 $G_2(\Delta)$ は不純物障壁の分布関数を表わす。もし、固有障壁値が分布を持たないとすれば $G_1(\Delta)$ は δ 関数的になる。

4式を我々の T_1^* の温度依存性データの解析に使おうとするとき、分布関数 $G(\Delta)$ にどの様な形を使うかが次の問題となる。一次元無秩序障壁モデル^{8~10)}によれば $(i\omega)^{\nu}$ という形の周波数分散の原因となる不純物障壁の分布関数として

$$G(\Delta) \propto \exp(-\Delta/kT_m), \quad \Delta_1 < \Delta < \Delta_2, \\ = 0, \quad \text{それ以外} \quad (5)$$

が導かれる。ここで T_m は「移動度転移」(Mobility transition) 温度といわれるパラメーターで、障壁値の分布の程度を表わす。周波数分散の指数 ν とは、

$$\nu = (1 - T/T_m) / (1 + T/T_m), \quad (6)$$

の関係がある。しかし、不純物の障壁値分布形としてこの関数形を採る物理的イメージは明確に説明されていない。従ってまず始めに我々は 5式に捕らわれずに、 $G(\Delta)$ として 1) ガウス分布、 2) Δ_1 と Δ_2 で両端を切ったガウス分布、 3) Δ_1 と Δ_2 との間の分布が平らな矩形分布、 4) 5式で与えられる指數関数分布、 5) 5式の逆の形をした分布を検討した。その結果、KATOをはじめとする全ての試料の温度依存性のデータで、低温側(領域 I)のきれいな直線に合わせるには 1 と 5 はまったく不適当で、4の指數関数が最も良い分布関数であること、2の場合は Δ_1 が分布の中心 Δ_0 に近いか、 Δ_0 より高エネルギー側にあること、すなわち、分布形が指數関数形に近い形になることが明らかになった。(3については 5式の T_m が極めて大きくなった場合に含まれる。) このように NMR のデータを説明するためには 5式の分布が一番良い事が判明した。従って、 $G_1(\Delta)$ としては 5式のみ、 $G_2(\Delta)$ としては 5式、そしてある場合には両端を切ったガウス分布を採用した。

4式で $G_1(\Delta)$ 、 $G_2(\Delta)$ の面積を 1 に規格化すれば C_1 は C_2 はそれぞれ固有障壁密度と不純物障壁密度の因子を含む。なお、 C_1 は C_2 には四重極相互作用の揺動成分の大きさも含まれる。

なお、 β -アルミナのNMRデータの解析でベル

研のグループは「アテンプト」周波数 ν_0 が $\nu_0(\Delta) = \nu_0 \times (\Delta/\Delta_0)^{1/2}$ のように障壁値に依存するとしているが⁷⁾、我々の結果では両者に意味のある違いが見られなかったので、障壁値には依存しないとした。

線形解析で求められるパラメーターは 5式の分布関数を用いた場合、固有障壁に関わる部分として Δ_{11} 、 Δ_{12} 、 T_{m1} 、 ν_{01} 、 C_1 、 不純物障壁に関わる部分として Δ_{21} 、 Δ_{22} 、 T_{m2} 、 ν_{02} 、 C_2 の計 10 個である。不純物障壁値の分布関数として両端を切ったガウス分布を用いる場合は、 T_m に代わる半値幅 $\delta\Delta$ と新たに加わる分布の中心値 Δ_0 の計 11 個になる。

b) KATOの解析結果

KATOの図 3.32a は不純物障壁分布として 5式を用い、b は両端を切ったガウス分布を用いてフィッティングした結果である。図 a, b で二つの実線のうち、低温側のは固有障壁を越える K^+ イオンの運動による T_1^* への寄与(4式第1項)、高温側のは不純物障壁を越える K^+ イオンの運動によって生じる電荷の揺動がもたらす寄与(第2項)である。下の図は解析によって得られた障壁値分布関数 $G_1(\Delta)$ 、 $G_2(\Delta)$ 示したもので、横軸はエネルギー、縦軸は密度で任意尺度である。図では積分面積が 1 になるよう規格化してある。実際の不純物障壁、あるいは固有障壁密度に関するパラメーターは C_1 、 C_2 に含まれている。

図 3.32 のフィッティングパラメーターを表 3.10 に KATO-a, b として載せた。表の左側半分は固有障壁の、右半分は不純物障壁に関わるパラメーターである。KATO-b のパラメーター Δ_0 はガウス分布関数の中心のエネルギーである。ガウス分布の半値幅は表では省いてある。初期値を変えてフィッティングを試す過程で明らかになったことは分布関数の下限値 Δ_{11} 、 Δ_{21} に比べて上限値 Δ_{12} 、 Δ_{22} は信頼性が低いこと、また固有障壁に比べて不純物障壁に関するパラメーターの信頼性が低いことである。これらは、両温度領域で高温極限($\omega\tau \ll 1$)の特性を示すデータが欠け、また測定上の限界のため高温領域でのデータが不足しているためである。全ての試料で Δ_{11} の信頼性の高さは低温域での直線性の良さによる。

KATO のフィッティングの結果は両者ともかなり良いが、b の方がパラメーターの数が多いだけ、フィッティングの良さを示す残差 [ρ^2] がやや良く

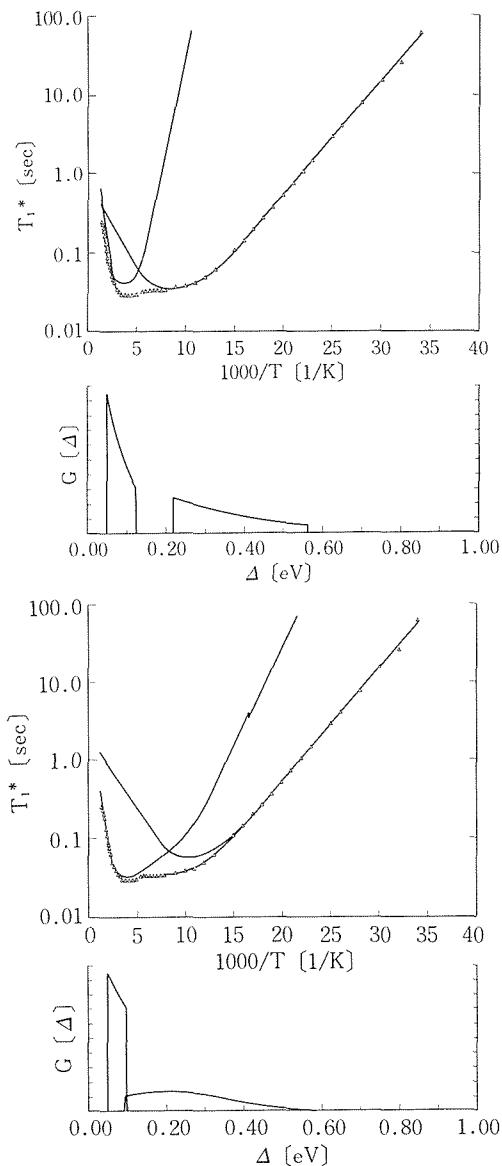


図3.32 KATOの T_1^* の温度依存性の線形解析。
a) は不純物障壁値分布関数に指数関数, b) は両端を切ったガウス分布を用いて解析したもの。
障壁値分布関数 $G(\Delta)$ の縦軸は最高値が1になる
ようにした任意スケール。

なる。しかし、図から明らかのように両者の示す低温、高温領域の T_1^* の温度依存性はかなり異なる。不純物障壁値の分布のピーク値が約0.2eVとほぼ同じ値を持つ以外は ν_{01} , ν_{02} , C_1 , C_2 など他のパラメーターも異なる。小量の不純物をドープしたKLATO, KNATO, KRATO Iの結果(後述)と比べた場合、KATO-bの固有障壁に関わるパラメーターの方がaのより近い値になっている。小量の

ドーピング程度では K^+ イオンが固有障壁を越える運動はあまり変化しないと思われる。このことはbの固有障壁値分布形の方がaの分布形より良く実際を反映していることを示している。aの場合の一致の悪さは Δ_{12} と Δ_{21} の間で分布が0になるのをカバーして T_{m1} と Δ_{12} が大きくなる傾向があることによる。従って、実測の T_1^* の温度依存性を説明するのに固有障壁と不純物障壁との間の連続分布を考えた方がよいことを示している。

不純物障壁の「アテンプト」周波数 ν_{02} はaの場合で 3×10^{14} Hz, bで 5×10^{13} Hzとかなり大きい値になる。ベル研のグループが考えたように ν_0 がエネルギーに依存するとして解析してもあまり違わない結果が得られた。不純物障壁濃度が約1桁小さいことからBeyeler等は⁸⁾ ν_{02} は ν_{01} より1桁小さいだろうと推定したが、我々の結果はその逆である。Beyeler等の推定の是非に議論はあるにしても我々の ν_{02} は大きすぎる。この結果は高温領域まで1式で記述できるとした4式の適用の限界を示しているのかも知れない。4式の第2項を通常のBPP型の式に置き換えることや、石井の理論¹¹⁾に障壁値の分布を取り入れて解析することも考えている。KATO-bの場合も C_2 の大きさはドープした試料の値とほぼ同じである。前に述べたように係数 C_2 の中には不純物障壁密度と四重極相互作用の揺動成分の強さとが含まれている。しかし、²⁷Alの緩和の原因となる電荷密度の揺動はドープしたイオンの運動に起因しても、実際の観測核の緩和は K^+ の運動が担っていると考えられる。それは一次元系であるため自己拡散係数が小さく、ドープしたイオンが観測核の近くにへめぐってくる確率は小さいと思われるためである。従って、 C_1 , C_2 中の障壁密度は等しくなり、約3倍の違いは四重極相互作用の揺動成分が担うことになる。高温領域では固有障壁を越える K^+ イオンの運動が激しくなり、 AlO_6 八面体を激しく揺さぶるためであろう。実際、630Kまで測定したKATO中の²⁷Alの吸収線形は400K付近から高温で幅が広くなり始める。 K^+ イオンの固有障壁値が0.052meVであるから、この付近の温度から熱励起して熱くなった K^+ イオンは冷やされずに自由に運動し始める可能性が高くなり、ボトルネックに存在する確率も高くなる。線幅の増加はそのために AlO_6 八面体がより大きく歪むことを反映していると推定

される。

3.3.2 ドーピング効果とサイズ効果

a) はじめに

K^+ イオン同志が互いに強く相関しながら運動している一次元系に異種イオンを導入した場合、イオン伝導特性、そして T_1^* の温度依存性はどう変化するだろうか。固有障壁値に与える影響や新たにつけ加えられる不純物障壁の効果を理解するために行なったドーピング効果については前の研究報告書で部分的に触れた¹⁾。その中でドーピングによる格子定数の僅かの変化が K^+ イオンの固有障壁を越える活性化エネルギーに大きい影響を与えるらしいことが明らかになった^{1,12)}。今回は線形解析で得たパラメーターを基にドープされたイオンの活性化エネルギーに当たる不純物障壁の分布や、「アテンプト」周波数について議論する。また、 Rb^+ を伝導イオンとする Rb-Al-プリデライト (RATO) についての測定も行い、 K^+ イオンの場合と比較し、 K^+ および Rb^+ イオンの活性化エネルギーの格子定数依存性、サイズ効果についてもう少し定量的な議論をする。

b) 実験

表3.9に今までに測定した試料全ての組成と格子定数を示した。試料はフラックス法で作られた針状結晶¹³⁾で、方位が揃わないようにある程度細かく碎いた粉末試料である。 Li^+ と Na^+ イオンをドープした試料の場合、仕込量はかなり多くしているのにも関わらず実際に入った量は K^+ イオンの1/10以下である。これはトンネル中8配位位置に入るイオンの大きさが K^+ イオン以上でなければホランダイト構造は安定でないことを示している。 Li^+ イオンをドープしたプリデライト (KLATO) の場合はイオン半径が似ていることか

ら格子組み中のBイオン (Ti^{4+} あるいは Al^{3+}) 位置に置換してはいることが可能で、表でその分を分けている。また、 Li^+ イオンはホランダイト構造の大きいトンネルに平行してある小さいトンネルの4配位位置にも入ることが可能である。化学分析値のあるものは少数点以下2桁までだしているが2桁目はあまり信頼できない。

c) ドーピング効果

図3.33は Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ イオンを小量ドープした試料、KLATO、KNATO、KRATO I 中の²⁷Alのスピン-格子緩和時間 T_1^* の温度依存性を KATO のものと比べた図である。ここで T_1^* は核磁化の回復過程が単一の指數関数で表わされないときにスピン-格子緩和時間を便宜的に表わす量で、核磁化の時間変化を $M(t)$ とするとき、 $(M^\infty - M(t))/M^\infty$ が初期値の $1/e$ になる時間で定義される。3試料とも KATO に比べて低温、高温領域の区別がはっきりしている。 E_{NMR} はこの直線部分の傾きが E_{NMR}/kT に比例するとして求めたもので、本当の活性化エネルギーは前項2式、 $T_1 \propto \tau^{1/2}$ の関係より、この傾きの2倍、正しくは線形解析で求められた表10の Δ_{11} で与えられる。

KLATOとKRATO I の線形解析の結果をそれぞれ図3.34、3.35に示した。表10にはKNATOも含めた最適のパラメーターを載せた。

図3.34のKLATOの結果はKATO-bの結果と似ている。平坦に近い幅の広い不純物障壁の分布 ($T_{m2} \sim 2.0 \times 10^6$ K) は Li^+ イオンが6配位位置を置換することや、4配位位置に入る事により、固有障壁値に近い余分の不純物障壁が加わることを表わしているものと思われる。図を省略したが KNATOの固有障壁の分布関数は δ 関数に近い形をしている。KRATO I の場合、50K～83Kで T_1^*

表3.9 組成および格子定数

| 試 料 | 組 成 | 格子定数 (nm) | |
|----------|---|------------|------------|
| | | a | c |
| KATO | $K_{1.47}(Al_{1.65}Ti_{6.35})O_{15.89}$ | 1.0062(1) | 0.2938(1) |
| KLATO | $K_{1.50}Li_{0.09}(Li_{0.14}Al_{1.36}Ti_{6.50})O_{15.90}$ | 1.0089(1) | 0.2947(1) |
| KNATO | $K_{1.40}Na_{0.11}(Al_{1.61}Ti_{6.23})O_{15.95}$ | 1.0049(1) | 0.2939(1) |
| KRATO I | $K_{1.49}Rb_{0.08}(Al_{1.77}Ti_{6.23})O_{15.98}$ | 1.00655(4) | 0.29387(2) |
| KRATO II | $K_{0.83}Rb_{0.68}(Al_{1.73}Ti_{6.27})O_{15.89}$ | 1.00888(4) | 0.29380(2) |
| RATO | $Rb_{1.49}(Al_{1.65}Ti_{6.35})O_{15.92}$ | 1.01108(6) | 0.29397(3) |
| BATO | $Ba_{1.18}Al_{2.36}Ti_{5.64}O_{16}$ | 0.99701(4) | 0.29232(2) |

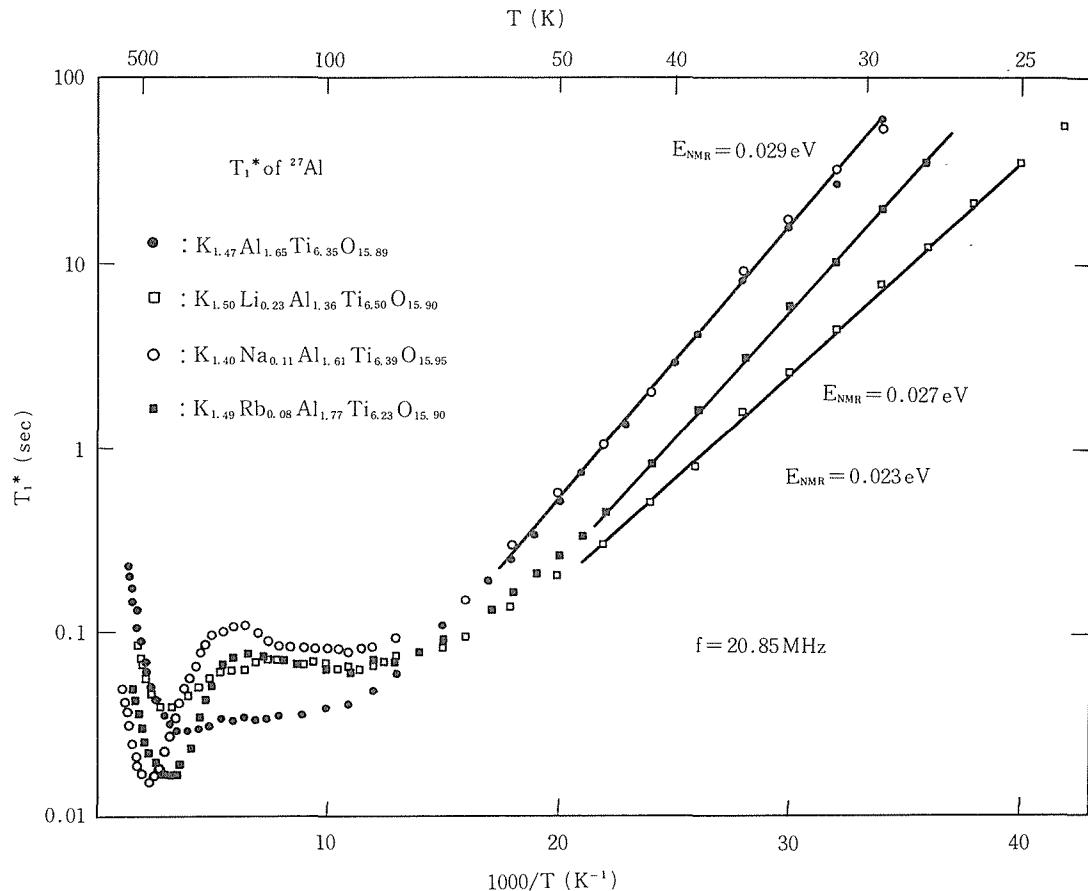
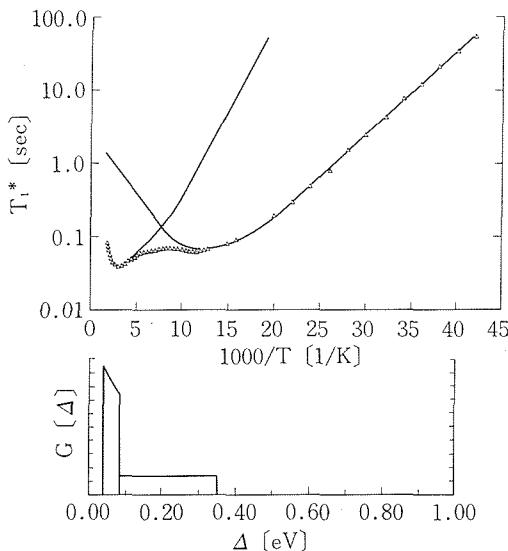
図3.33 KATO, KLATO, KNATO, KRATO I の T_1^* の温度依存性の比較。

表3.10 線形解析によって得られた障壁値分布関数と「アテンプト」周波数

| 試 料 | Δ_{11} eV | Δ_{12} eV | T_{m1} K $\times 10^2$ | ν_{01} Hz $\times 10^{12}$ | C_1 | Δ_0 eV | Δ_{21} eV | Δ_{22} eV | T_{m2} K $\times 10^3$ | ν_{02} Hz $\times 10^{12}$ | C_2 |
|----------|---------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------|------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------|
| KATO-a | 0.052 | 0.12 | 39 | 0.51 | 78 | | 0.22 | 0.57 | 3 | 280 | 110 |
| KATO-b | 0.052 | 0.095 | 18 | 0.97 | 44 | 0.20 | 0.095 | 0.57 | | 53 | 160 |
| KNATO | 0.052 | 0.20 | 4.8 | 1.6 | 44 | | 0.20 | 0.36 | 460 | 0.42 | 140 |
| KLATO | 0.041 | 0.086 | 19 | 1.1 | 36 | | 0.086 | 0.35 | 2000 | 0.97 | 80 |
| KRATO I | 0.049 | 0.13 | 18 | 4.6 | 55 | | 0.17 | 0.32 | 11 | 0.69 | 140 |
| KRATO II | 0.035 | 0.19 | 1.5 | 0.77 | 9 | | 0.24 | 0.77 | 5 | 99 | 460 |
| RATO | 0.23 | 0.89 | 16 | 210 | 730 | | 0.43 | 0.44 | 230 | 30 | 50 |
| BATO | 0.468 | 0.475 | 12 | | | | 0.945 | 2.49 | | | |

の実験値が散らばっているため解析の確度がやや低いが、固有障壁値が比較的広く分布している。表3.9に示したように僅かのRb⁺イオンのドープでも格子定数aは有意の変化をすることから、イオン半径の大きいイオンのドーピングによる格子

の歪みが分布に効いてきているものと考えられる。KRATO I の不純物障壁はRb⁺イオンの運動の障壁に対応すると考えられるが、その値 $\Delta_{21}=0.17$ eVは後で述べるKRATO II やRATOの値より小さい。これはK⁺の一種の集団運動がRb⁺イオン

図3.34 KLATOの T_1^* の温度依存性の線形解析結果。

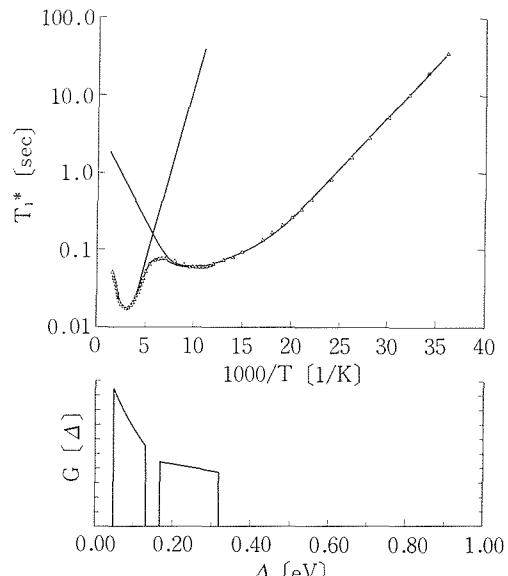
の運動を支援しているという証拠ではないかと思われる^{8,14)}。なお、KNATOの不純物障壁はKRATO I のより平均して高エネルギー側にある。これは小さいNa⁺イオンがトンネル中の隅の深いポテンシャル井戸に捕捉され、イオン半径の大きいRb⁺イオンの動きより悪くなっていることを示唆する。

小量ドープした試料の不純物障壁や「アテンプト」周波数は固有障壁のそれよりやや小さい。これはBeyeler等の推定⁸⁾に合っている。3試料の C_2 はそれぞれの C_1 の約3倍の大きさになっている。KATO-bの場合も C_2 の大きさはドープした試料の値とほぼ同じであった。このことについては前項で議論した。

d) Rb⁺の伝導

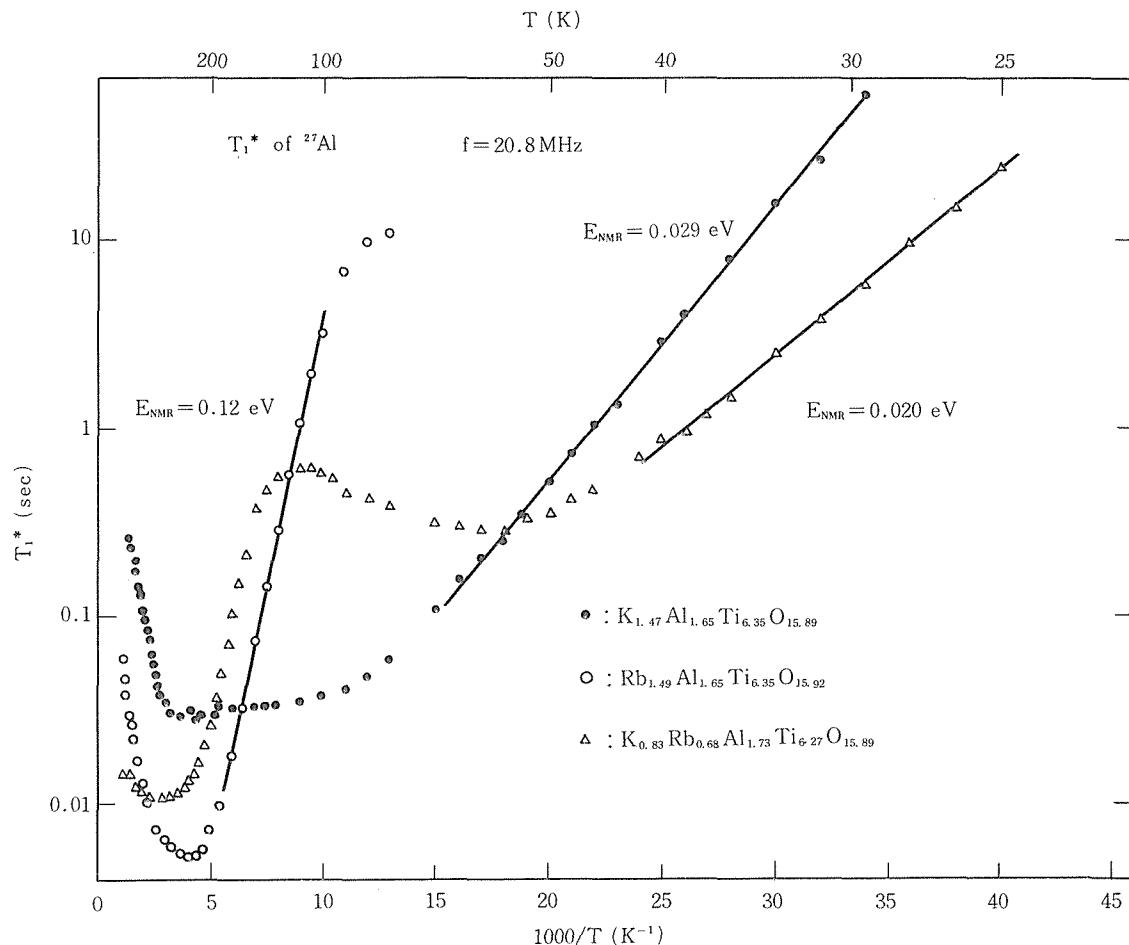
図3.36にRATOと、Rb⁺をK⁺とほぼ等量入れたKRATO II ((K, Rb)-Al-ブリデライト)の²⁷Alの T_1^* の温度依存性をKATOの結果と合わせてプロットした。RATOでは105Kから167Kの間にきれいな直線がみられる。より低温での曲がりは、²⁷Alの緩和速度($1/T_1^*$)が T^2 に比例する格子振動のラマン過程に支配され始める事を示す。 T_1^* は約230Kで最小になり、それから増大していくが、410Kで肩を持つ。これは不純物障壁が存在していることを示している。

KRATO IIの T_1^* の温度依存性は二つの温度領域にきれいに分けられる。低温側ではRb⁺イオン

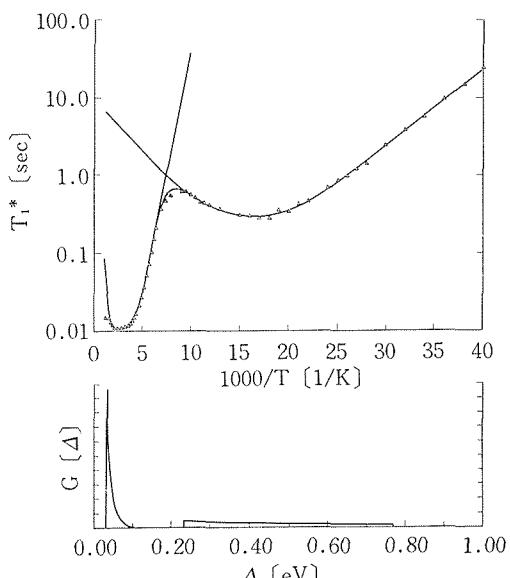
図3.35 KRATO I の T_1^* の温度依存性の線形解析結果。

の運動は凍結していてK⁺イオンの運動のみがNMRに見られている。60K付近に T_1^* の最小があり、その両側の対称性は非常によい。この対称性の良さは後で示すように障壁値の分布がδ関数的であることを意味する。表3.9の化学組成からRb⁺とK⁺イオンはほぼ1対1の割合で存在するが、図の結果はRb⁺とK⁺とが交互に並んでいることを示唆する¹⁵⁾。高温側での挙動はRb⁺イオンの運動によるが、その形はRATOよりはむしろKATOの温度依存性を横軸を圧縮してプロットした形に似ている。高温側の T_1^* データ数点に曲がりが見られるが、これは格子振動のラマン項の寄与による可能性が高い。

図3.37はKRATO IIの線形解析の結果で、K⁺イオンの障壁値の分布はδ関数的になっている。Rb⁺イオンの運動が支配的になる高温領域の分布関数はかなり幅が広くなっている。本来ならRb⁺の固有障壁と不純物障壁との二つの分布関数を考えるべきなのに一つで合わせたためであろう。図3.38はRATOの結果で、この場合は格子振動のラマン項の寄与を4式に取り入れて解析してある。図の温度とともに単調に減少する曲線はその寄与を表わしている。RATOの場合、 Δ_{12} と Δ_{21} が重ならな

図3.36 KATO, KRATOII, RATOの T_1^* の温度依存性の比較。

いという制限をつけた今までの解析では適当な解が得られないで、その制限をはずして行なった。結果は図のように指数関数分布の中に不純物障壁によると考えられるδ関数的分布が混じる解になった。図の分布図では積分面積を1に規格化するという条件をはずしてある。これら試料のフィッティングパラメーターを表3.10に併せて載せた。KRATOIIの固有障壁に相当するパラメーターは K^+ イオンの、不純物障壁に相当するのは Rb^+ イオンの運動に関するものである。KRATOIIの C_2 およびRATOの C_1 が他の試料より大きいのは大イオン半径の Rb^+ イオンが AlO_6 八面体をより激しく揺さぶるためであろう。「アテンプト」周波数は光学測定から得られた値より1桁以上大きい値になっている¹⁶⁾。

図3.37 KRATO IIの T_1^* の温度依存性の線形解析結果。

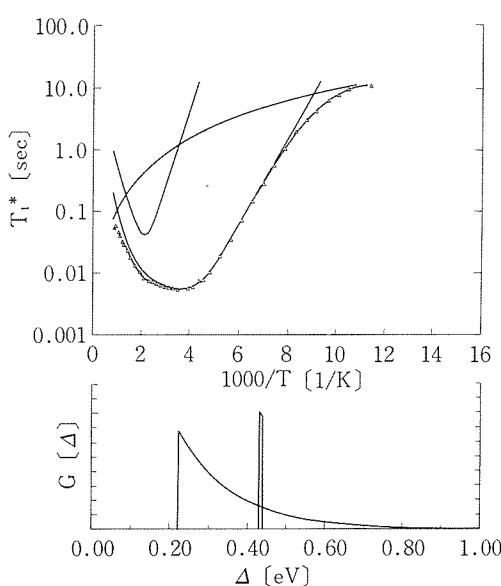


図3.38 RATOの T_1^* の温度依存性の線形解析結果。単調に減衰する項は格子振動の寄与。

e) サイズ効果

既述のように、フィッティングパラメーターの中で固有障壁の下限値 Δ_{11} (KRATO IIの場合 Δ_{21} も)の信頼性は非常に高い。その値はドープした試料の中で少しずつ異なっていた。ボトルネックの大きさが格子定数 a に比例すると考え、今までに測定した試料の K^+ イオンの Δ_{11} を格子定数との関係で整理したのが表3.11aである。表ではKATOの格子定数 a および Δ_{11} を基準にしての変化率 $\delta a/a$

$(=\delta \ln(a))$ および $\delta \Delta/\Delta$ ($=\delta \ln(\Delta)$) を示した。KNATOの例を除いて、ボトルネックの僅かの変化に活性化エネルギーは敏感に反応している。格子定数の変化率に対する活性化エネルギーの変化率の比、すなわち活性化エネルギーの格子定数依存性 $\delta \ln(\Delta)/\delta \ln(a)$ は3試料で約100倍にもなる。

表11-bは Rb^+ イオンの場合を比べた場合で、その比は約20倍である。KRATO IIの場合、激しく運動している K^+ イオンが Rb^+ イオンの動きを促進している可能性がある。他と比べて小さい20という値がその証拠なのかも知れない。表3.12のRATOの数値はもしRATOのボトルネックが Rb と K のイオン半径比に比例するようになれば、同程度の活性化エネルギーが得られるだろうという考え方で整理したもので、八配位位置にあるときの Rb^+ イオンのイオン半径と K^+ イオンのイオン半径比 (r/r_0) でRATOの格子定数 (a) を規格化し (a^*)、その条件下で活性化エネルギーの比を求めている。やはり約100倍という値が得られる。

ここで表3.11、3.12の倍率の算出には極めて粗い仮定を使っていることを注意しておかなければならぬ。まず、ドープした試料で格子定数の変化がドープした異種イオンの近傍のみでなく系全体に一様に広がっているとしている。また、ドープした異種イオンがもたらす局所的な格子の歪みやクーロン相互作用が K イオンの固有障壁にもたらす影響などを考慮していない。表cの場合も両

表3.11 ドーピングによる格子定数と活性化エネルギーの変化
(Δ は固有障壁分布関数の下限値 Δ_{11})

a) K^+ イオン

| 試 料 | a (nm) | $\delta \ln(a)$ $(a-a_0)/a_0$ | Δ (eV) | $\delta \ln(\Delta)$ $(\Delta-\Delta_0)/\Delta_0$ | $\delta \ln(\Delta)/\delta \ln(a)$ |
|----------|----------|----------------------------------|---------------|--|------------------------------------|
| KATO | 1.0062 | 0.0 % | 0.052 | 0% | 0 |
| KNATO | 1.0049 | -0.13% | 0.052 | 0% | 0 |
| KLATO | 1.0089 | +0.27% | 0.041 | -21% | - 80 |
| KRATO I | 1.0066 | +0.04% | 0.049 | - 6% | -150 |
| KRATO II | 1.0089 | +0.27% | 0.035 | -33% | -120 |

b) Rb^+ イオン

| 試 料 | a (nm) | $\delta \ln(a)$ $(a-a_0)/a_0$ | Δ (eV) | $\delta \ln(\Delta)$ $(\Delta-\Delta_0)/\Delta_0$ | $\delta \ln(\Delta)/\delta \ln(a)$ |
|----------|----------|----------------------------------|---------------|--|------------------------------------|
| RATO | 1.0111 | 0.0 % | 0.23 | 0% | - |
| KRATO II | 1.0089 | -0.22% | 0.24 | -4% | -18 |

表3.12 イオン半径で規格化したKATO, RATOおよびBAT0活性化エネルギーの比較

| 試 料 | r (nm) | r/r_0 | a (nm) | a^* (nm) | $\frac{\delta \ln(a^*)}{(a^* - a_0)/a_0}$ | Δ (eV) | $\frac{\delta \ln(\Delta)}{(\Delta - \Delta_0)/\Delta_0}$ | $\frac{\delta \ln(\Delta)}{\delta \ln(a^*)}$ |
|------|----------|---------|----------|------------|---|---------------|---|--|
| KATO | 1.51 | 1.000 | 1.0062 | 1.006 | 0.0% | 0.052 | 0% | |
| RATO | 1.60 | 1.060 | 1.0111 | 0.954 | -5.6% | 0.23 | 440% | - 80 |
| BATO | 1.42 | 0.940 | 0.9970 | 1.061 | 5.3% | 0.47 | 900% | 170 |

注) r は各伝導イオンのハ配位位置でのイオン半径。 a^* はイオン半径の比(r/r_0)で規格化した格子定数。

イオンのイオン半径比を単純に規格化に使うなどイオンのホッピングの素過程を無視した操作をしている。従って、表の数値の信頼性は約100倍という程度だと思われる。

約100倍というサイズ効果すなわち活性化エネルギーの格子定数依存性はかなり大きい数値である。イオン伝導度の圧力効果や分子動力学による計算機実験などこの数値の妥当性を判断する実験データが得られる可能性は少ない。これがプリデライトの K^+ イオンに特徴的な数値なのか、高いイオン伝導度を持つ試料の一般的な特徴なのか、あるいは粗い仮定を細かく検討していく過程でもっと小さい妥当な数値に落ちついていくのか、今後の課題として残されている。

3.3.4 二価イオン Ba^{2+} の伝導¹⁷⁾

a) はじめに

プリデライトのトンネル中にはアルカリイオンだけでなく二価イオンである Ba^{2+} が入りうる。イオン導電体で二価イオンが伝導を担っている例がいくつか知られているが、一般に多価イオンは周辺の反対電荷イオンを引きつけて安定化する傾向が強く(自縛効果)、動きにくい。プリデライトについてはDrydenとWadsley¹⁸⁾がBa-Mg-プリデライト(BMTO)の Ba^{2+} の活性化エネルギーを誘電損失の測定から求め、0.17eVと予想外に小さい値を得た。しかしその後BursillとGrzinic¹⁹⁾が電子線回折と電子顕微鏡像の研究でこの値は Ba^{2+} の長距離の拡散を担う運動に対応したものではなく局所的な往復運動のものであることを、そして格子の変形をともなった強いイオン間相互作用のため Ba^{2+} イオンの大半は三次元蜂の巣状の網目構造を形成していく(図3.39)、非常に動きにくい事を明らかにした。

十分大きな結晶が得られなかつたために今までのプリデライトについてのNMR測定は粉末試料で行なわざるを得なかつた。単結晶試料の場合は

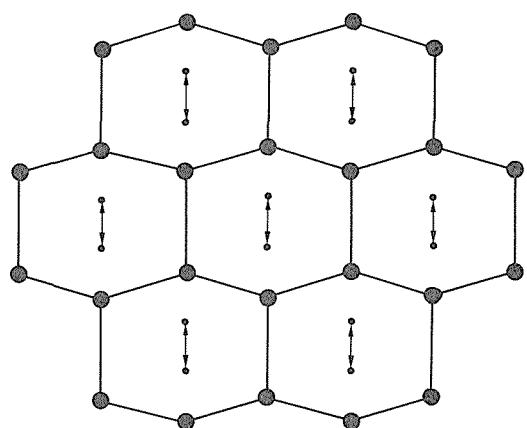


図3.39 Ba^{2+} イオンが形成する蜂の巣構造。小さい黒丸はその形成にあづからない Ba^{2+} イオンですぐ隣の空席との間の往復運動をする。

線形やスピニ-格子緩和時間の角度依存性の情報が加わるため、観測核周辺のイオン配置などプリデライトの静的および動的特性をもう一步踏み込んで解明できる利点がある。今回、我々はBa-Al-プリデライト(BATO)の大きな単結晶の作成に成功した。本項では単結晶試料のNMR測定で得られた伝導特性を1価イオンのと比較して議論する。また、線形などの角度依存性や随伴線形などのデータから Ba^{2+} の配置や Al^{3+} イオンの配置などについて検討した中間結果を報告する。

b) 実験

単結晶は赤外集中加熱方式の浮遊帯法を用いて作成した²⁰⁾。径約6mm、長さ約10mmの黒い円筒状ロッドが得られるが、背面ラウエ法でそれが単結晶であること、そして円筒軸が結晶のc軸にほぼ平行であることを確かめた。化学分析組成と格子定数は表3.9に載せてある。黒い色は多量の酸素欠陥を含んでいると考え、空気中800°Cで約10時間アニールしたが、退色は見られなかつた。BursillらのBMTOの例から退色させるためには1週間

以上のアニールが必要である。多少の伝導電子の存在はNMRの測定に邪魔にならないので黒色のまま使用した。NMRの角度依存性を測定するため、試料を適当に切ってつないで、試料の(001)軸がサンプルコイルの軸に垂直になるように円筒状に再整形して使った。設定角の誤差は5°以内である。コイル軸に平行な試料の方位が(100)であるのか(110)なのは背面ラウエ法では決められないで未定である。

単結晶を使用しているにもかかわらず、緩磁化の回復過程を指數関数に分解できないため、スピニ格子緩和時間として従来と同じく T_1^* を用いている。

c) ^{27}Al の線形の角度依存性

図3.40にBATO中の ^{27}Al の中心線の角度依存性を示した。 θ は主磁場 H_0 と結晶のc軸との角である。 $\theta=50^\circ$ 付近で中心線は2本に分裂する。なお、200Kと400Kでの角度依存性も測定したが、有意の変化はみられなかった。後で述べるようにこの温度範囲では Ba^{2+} イオンはNMR線形に影響を及ぼすほど動かないためである。

図3.41は四重極相互作用の一次の摂動による随伴線の縦軸を拡大して見たものである。拡大率は $\theta=0^\circ$ の場合で5倍、 $\theta=90^\circ$ で50倍である。中心線は途中で切断してある。 $\theta=90^\circ$ の随伴線強度が $\theta=0^\circ$ に比べて約1/10と弱いのは電場勾配テンソルのc軸に垂直な成分が平行な成分に比べて大きく、結果として随伴線の分離が大きくなる、すなわち分布が広がるためである。随伴線の裾の強度は350kHz付近で0になる。これは非常に幅広く分布した随伴線の裾を観測するためには我々の装置の回転磁場強度 H_1 が不足しているためであって、実際の裾はもっと広く広がっているものと思われる。 $\theta=0^\circ$ の線形には幅の広い線形に重畠して少なくとも15対のピークが認められるが、 $\theta=90^\circ$ の線形にはS/N比が悪いため6対しか観測されない。

^{27}Al の四重極相互作用の一次摂動の結果、一本の吸収線が強度比9:8:5の中心線と2対の随伴線とに分離する²¹⁾。幅の広い線形とそれに重畠して15対ものピークが観測されることは、1) 単結晶でありながら Al^{3+} 位置の電場勾配テンソルがかなり乱れている、2) しかしくつかの位置はピークを形成する程度に周辺イオンの配置が規則

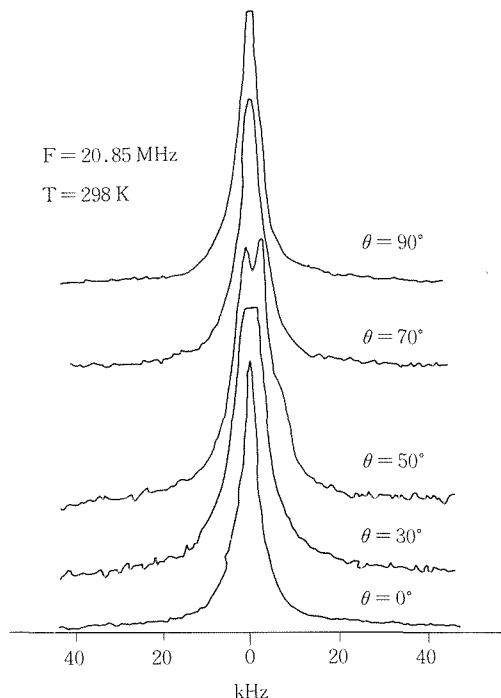


図3.40 298°C, 20.845MHzで測定したBATOの ^{27}Al の線形の角度依存性。 θ は外部磁場 H_0 と結晶のc軸との角。

的であることを表わしている。これは Al^{3+} イオンの Ti^{4+} 位置置換の仕方、および Ba^{2+} イオンの三次元的配列に起因する。従って、これらピーク位置、強度および角度依存性を解析することによって、BATO中の Ba^{2+} イオンの三次元的配列、 Al^{3+} イオン置換の規則性の有無などを明らかにすることが可能と思われる。現在点電荷モデルで、かつ酸素イオンの位置としてX線構造解析で得られた平均位置を固定して用いて、 Ba^{2+} イオンのいろいろな配置、あるいは Al^{3+} イオンのいろいろな置換の場合の ^{27}Al の電場勾配テンソルの変化を計算している。今までに得られた計算の結果は1) 電場勾配テンソルへの最大の寄与はBイオン($\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$)による、2) 随伴線の幅の広さは Al^{3+} の無秩序な置換による、3) Ba^{2+} イオンの寄与は他のイオンの寄与の合計の1/3から1/4である、4) テンソルの主値の最大値はだいたい(110)軸を向いているなどである。4の結果は図3.41の $\theta=90^\circ$ の線幅が広いということと一致する。

d) スピニ格子緩和時間の温度依存性と線形解析

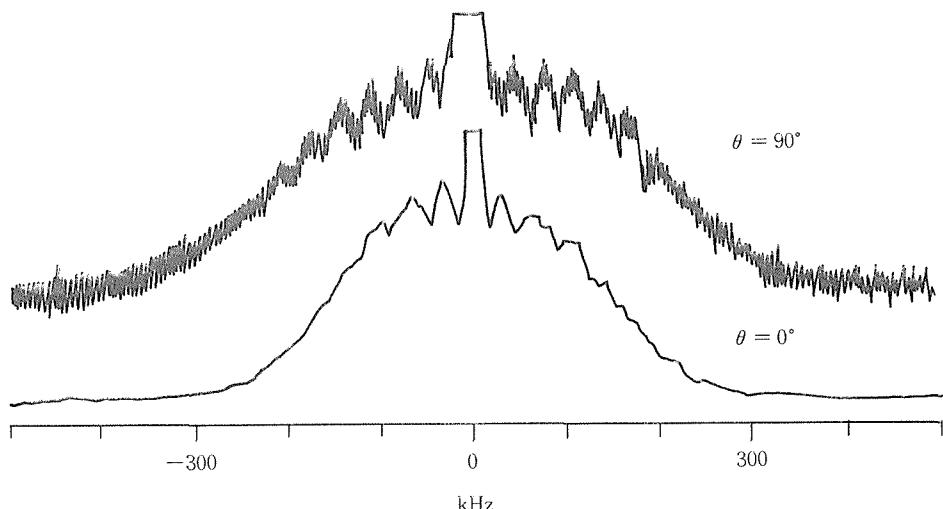


図3.41 298°C, 78.2MHzで測定したBATOの ^{27}Al のサテライトの角度依存性。 θ は外部磁場 H_0 と結晶のc軸との角。サテライト線形をはっきりさせるため縦軸を拡大してある。拡大率は $\theta = 0^\circ$ で5倍、 $\theta = 90^\circ$ で50倍である。中心線は切断されている。

図3.42は T_1^* の角度依存性の結果で、 T_1^* は $\theta = 0^\circ$ のとき最小、 $\theta = 60^\circ$ のとき最大である。スピン一格子緩和速度($1/T_1^*$)は四重極相互作用の揺動成分に比例するから、この結果は電場勾配テンソルの揺動成分はc軸方向が最大であることを示している。図3.41に示した結果および試行計算の4)の結果は電場勾配テンソルの静的成分はc軸に垂直な方向が大きかったが、揺動成分は逆である。このことはトンネル内で Ba^{2+} の位置を動かして電場勾配テンソルを計算した結果の比較でも裏付けられる。

図3.43はBATOの ^{27}Al の $\theta = 0^\circ$ の場合の T_1^* の温度依存性の結果を、KATOおよびRATOの結果と比べている。他の角度の温度依存性を測定していないが、おそらく同じ依存性が観測されるものと思われる。直線の傾きがRATOより大きく、かつ、全体が高温側によっている結果は、 Rb^+ イオンよりイオン半径が小さいにもかかわらず、二価イオンであるため周辺の酸素イオンを強く引きつけ、結果的に深いポテンシャルに捕捉されている（自縛効果）ことを示している。

16, 20.845, 78.2MHzの3周波数で予備的に測定した周波数依存性はBATOの場合も $\omega^{3/2}$ の可能性が高いことを示した。従って、KATOやRATOと同じようにスピン-格子緩和が一次元連続体モデルに従うと考えて、式4を使って線形解析を行

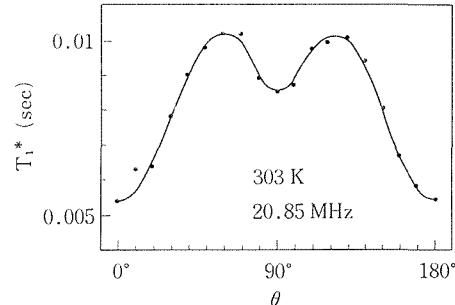


図3.42 298°C, 20.845MHzで測定したBATOの ^{27}Al の T_1^* の角度依存性。

なった。図3.44はその結果で、図で単調に減少する成分は格子振動項で通常は T^{-n} ($n = 2$)に比例するが、ここでは n までを変数にして解析した。その理由は n を2より小さくする事で良いフィッティングが得られることと、高温になるに連れて Al^{3+} の周りの対称性が良くなるだろうと考えたからである。図の結果は $n = 1.4$ の場合である。固有障壁は δ 関数的分布になったが、これはフィッティングの過程で自然と δ 関数的になったもので、何の制限も課していない。この障壁はBursill等の言う蜂の巣状網目形成にあづからない動き易いイオンの往復運動に対応するものと思われる（図3.39）。障壁値0.47eVはBMTOで報告されている0.17eVの倍以上の値である。いくら動き易いといっても0.17eVは Rb^+ イオンの活性化エネルギー

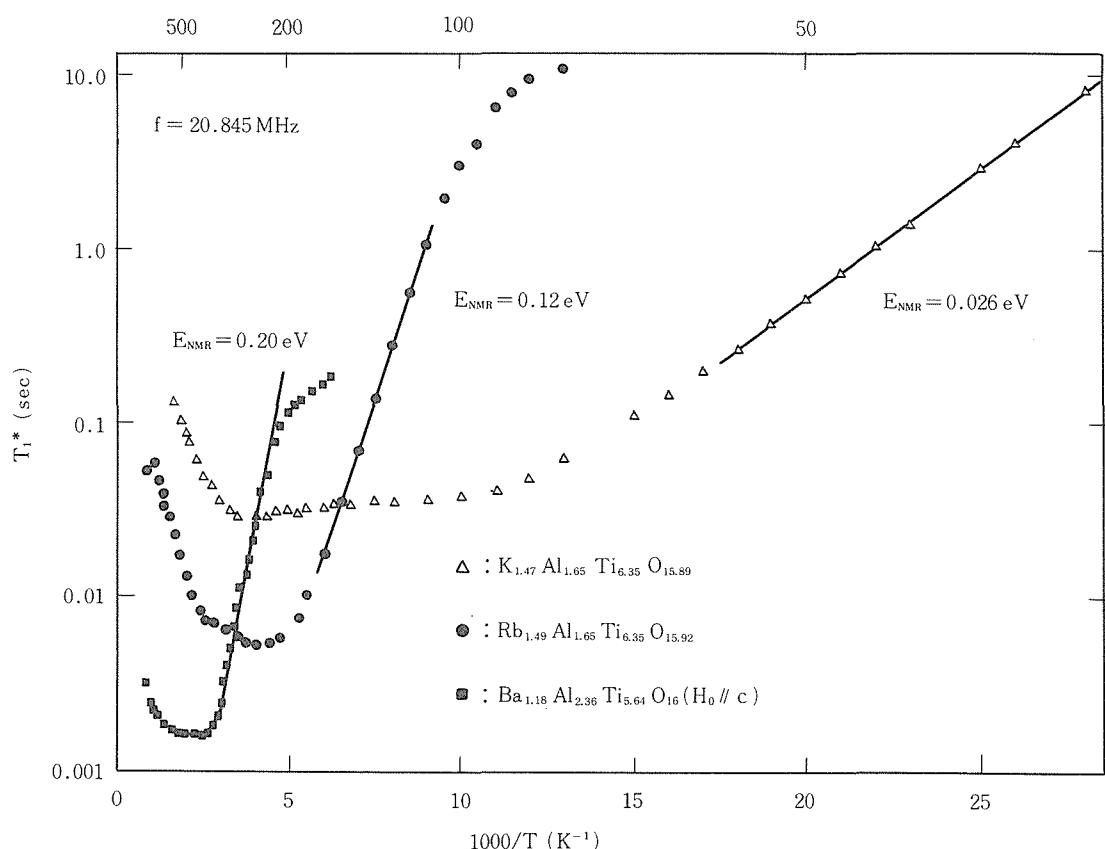


図3.43 20.845MHzで測定したKATO, RATO, BATOの T_1^* の角度依存性の比較。BATOの場合は $H_0 \parallel c$ の T_1^* をプロットしている。

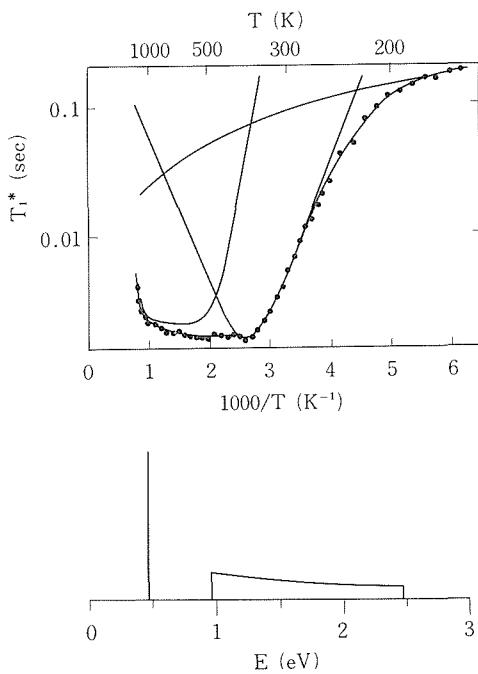


図3.44 BATOの T_1^* の温度依存性の線形解析結果。

を考えてみても小さすぎる。

不純物障壁に当たる幅の広い(0.95~2.5eV)分布は蜂の巣状網目構造の融解をもたらす網目形成イオンの運動の活性化エネルギーに対応する。 T_m が非常に大きいため(13000K), 上限値(2.5eV)の分布密度は下限値(0.95eV)の密度の1/4程度であり, 障壁値の分布は実質的に非常に広くなっている。従って, Ba^{2+} イオンの長距離の拡散運動は起こりにくく, 蜂の巣構造の融解は実質的には起こり得ないことを示している。

自縛効果のために動きにくくなっていることがある程度定量的に表わすために, 前項でRATOの場合に行なったと同様の操作を, すなわちサイズ効果を求める操作を行なった。結果を表3.12に表わした。表では a^* は Ba^{2+} イオンの8配位位置でのイオン半径と K^+ イオンのイオン半径比(r/r_0)でBATOの格子定数(a)を割ったものである。

$\delta \ln(\Delta) / \delta \ln(a^*)$ はアルカリイオンの場合 -100 程度の値であったが Ba^{2+} イオンの場合、符号が反対で約 200 の値が得られた。 Ba^{2+} のイオン半径はホランダイト構造を安定に保てない Na^+ イオンのほど小さくない。従って、伝導イオンが 1 倍から 2 倍になることによる自縛効果はサイズ効果の数倍大きいことを表の結果は示唆している。

図 3.43 で判るように 3 試料の T_1^* 温度依存性のカーブはある程度似たところがある。前項の図 3.37 の説明でも KRATO II の Rb^+ イオンの運動に関わる高温部分と KATO のカーブとの類似性を指摘した。KATO, RATO, KRATO II のデータに適当な横軸の縮小係数を掛け、上下左右に少し移動させると BATO のデータに大体重ね合わせることができた。今まで我々は KATO, RATO の T_1^* 温度依存性をトンネル中の物理的、化学的不純物の存在によると考えて線形解析を行なってきた。BATO ほど顕著でないとしても 3 次元的な伝導イオン間の相関は KMTO (K-Mg-ブリデライト)²²⁾ や CMTO (Cs-Mg-ブリデライト)²³⁾ でも見いだされてきた。従って BATO の今回の結果と Bursill 等の結論とを合わせて考えると、この類似性は不純物障壁の原因として伝導イオン間の 3 次元的相互作用の影響も考慮すべき事を示している。

3.3.4 まとめと今後の課題

一次元連続体モデルに従う試行関数を用いてスピン-格子緩和時間の温度依存性の線形解析を行ない、固有障壁および不純物障壁の分布関数と「アテンプト」周波数を求めた。いくつか試みた分布関数形の中で最適なのは一次元無秩序障壁モデルで導出された指数関数であった。KATO の場合、不純物障壁の分布関数としては両端を切ったガウス分布関数の方が指数関数分布より、妥当な数値が得られた。

ドープした試料の場合、 K^+ イオン雲をまとうドープイオンの運動による T_1^* の極小がはっきり見られ、その運動の障壁値と「アテンプト」周波数が求められた。KNATO を除いて、ドーピングによる格子定数の僅かの変化が K^+ イオンの障壁値に大きな変化をもたらすことが見いだされた。 Rb^+ イオンの場合も、イオン半径比で規格化することにより K^+ イオンと比較できた。サイズ効果、すなわち障壁値の変化率の格子定数の変化率に対する比は約 100 という大きな値になることが明ら

かになった。

BATO の T_1^* の温度依存性の解析から、蜂の巣状の網目形成にあづからない Ba^{2+} イオンの運動の障壁値として 0.47 eV、蜂の巣状の網目を形成する Ba^{2+} イオンの値としては 0.95 eV から 2.5 eV まで幅広く分布していること、従って、 Ba^{2+} イオンは事実上ほとんど動けない事が判った。

前節でも述べたように我々は一次元系でのイオン伝導特性、 T_1^* の温度依存性を決定する要因として固有障壁と不純物障壁を考え、一次元無秩序障壁モデルの立場にたって現象を整理してきた。そして不純物障壁として酸素欠陥などの物理的不純物と化学的な不純物の存在を考えてきた。しかし、第 3 項で述べたように伝導イオン種の異なる KATO, RATO, BATO での T_1^* の温度依存性の類似は不純物障壁は上述の不純物にのみ起因するのではなく、BATO のように伝導イオン間の 3 次元的な相互作用にもよる、あるいはそれが支配的である可能性を指摘する。不純物障壁の原因究明は前の研究グループの課題でもあったし、今回の課題でもあった。Jonsher²⁴⁾ や Ngai²⁵⁾ 等の理論も視野にいれ、未解決の重要問題として今後も追求していきたい。なお、サイズ効果や自縛効果なども、伝導機構の基礎研究課題としてもう少し踏み込んだ検討をする必要がある。

参考文献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第 38 号第 3 章
- 2) Y. Onoda, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, Solid State Ionics, 9 & 10, 1311 (1983).
- 3) Y. Onoda, Y. Fujiki, M. Takigawa, H. Yasuoka, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, Solid State Ionics, 17, 127 (1985).
- 4) Y. Onoda, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, Solid State Ionics, 18 & 19, 878 (1986).
- 5) P.M. Richards, in: Physics of superionic conductors, ed. M.B. Salamon p. 141 (Springer, Berlin, 1979).
- 6) J.L. Bjorkstam and M. Villa, Magnetic Resonance Review, 6, 1 (1980).
- 7) R.E. Walstedt, R. Dupree, J.P. Remeika and A. Rodrigues, Phys. Rev., 15, 3442 (1977).
- 8) H.U. Beyeler, J. Bernasconi and S. Strässler, in: Fast ion transport in solids, eds. P. Vashishta, J.N. Mundy and G.K. Schenoy p. 503 (North Holland, Amsterdam, 1979).
- 9) J. Bernasconi, H.U. Beyeler, S. Strässler and S. Alexander, Phys. Rev. Lett., 42, 819 (1979).

- 10) S. Alexander, J. Bernasconi, W.R. Schneider, and R. Orbach, Rev. Mod. Phys., **53**, 4311 (1981).
- 11) T. Ishii, Prog. Theor. Phys., **75**, 1364 (1987).
- 12) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, Solid State Ionics, **9& 10**, 1305 (1982).
- 13) Y. Fujiki, T. Sasaki, and M. Kobayashi, J. Jpn. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., **78**, 109 (1983).
- 14) H.U. Beyeler and S. Strässler, Phys. Rev., **B24**, 2121 (1981).
- 15) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, Solid State Ionics, **18& 19**, 335 (1982).
- 16) M. Ishii, Y. Fujiki and T. Ohsaka, Solid State Comun., **55**, 1123 (1985).
- 17) Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kudo, T. Erata, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, Solid State Ionics, **28-30**, 79 (1988).
- 18) J.S. Dryden and A.D. Wadsley, Trans. Faraday Soc., **54**, 1574 (1958).
- 19) L.A. Bursill and G. Grzinic, Acta Cryst., **B36**, 2902 (1980).
- 20) 工道幸嗣, 坂内英典, 吉門進三, 小野田義人, 藤木良規, 日本セラミックス協会誌, **96**, 97 (1988).
- 21) M.H. Cohen and F. Reif, Solid State Physics, **5**, 321 (1957).
- 22) H. Terauchi, T. Futamura, T. Ishii and Y. Fujiki, J. Phys. Soc. Japan, **53**, 97 (1984).
- 23) S. Suzuki, M. Tanaka, M. Ishigame, T. Suemoto, Y. Shibata, Y. Onoda and Y. Fujiki, Proc. Xth Intern. Congr. Electron Microscopy (Kyoto, 1986) p. 1717.
- 24) A.K. Jonsher, Thin Solid Films, **36**, 1 (1976).
- 25) K.L. Ngai, A.K. Jonsher and C.T. White, Nature, **277**, 185 (1979).

3.4 振動スペクトルの測定と解析¹⁾

3.4.1 はじめに

プリデライトのラマンスペクトルの報告はいくつかあるが²⁾³⁾⁴⁾、トンネル内に分布する導電イオンの振動モードに関してはCs, Tiを導電イオンとするものについて報告されているのみである⁴⁾。本節ではラマン散乱及び赤外反射によりRb-プリデライト及びK-プリデライトについて導電イオンであるRb⁺及びK⁺の振動モードを明らかにするために測定を行った。その結果、100cm⁻¹以下の振動数領域に明らかに観測することができた。

3.4.2 ラマン散乱

3.4.2.1 実験

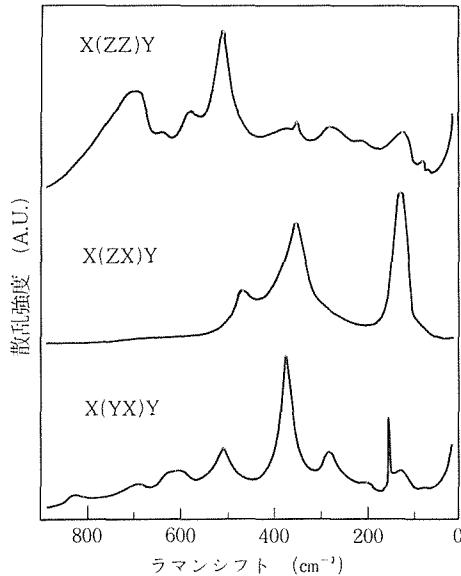
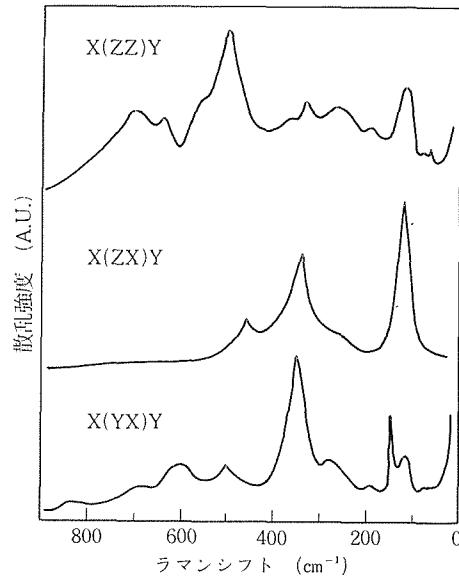
使用した4種類のRb-プリデライトはいづれも

フランクス法で育成⁵⁾したものである。その化学組成は次の通りである; Rb_{1.49} Al_{1.65} Ti_{6.35} O_{15.92} (RATO), Rb_{1.46} Mg_{0.73} Ti_{7.27} O_{16.00} (RMTO), Rb_{0.68} K_{0.83} Al_{1.73} Ti_{6.27} O_{15.89} (RKATO), Rb_{0.08} K_{1.49} Al_{1.77} Ti_{6.23} O_{15.90} (RKATO)。

単結晶の平均サイズは0.5×0.5×5mm³である。ラマンスペクトルの測定はSpex Ramalog 4 ラマン分光計により行ない励起光源にはArイオンレーザーの514.5nmと488.0nmを用いた。RATOとRMTOの実測スペクトルは図3.45と図3.46にそれぞれ示した。RATO, RKATO, KRATO, RMTOに対する100cm⁻¹以下の振動数領域のスペクトルは図3.47にまとめて示す。

3.4.2.2 結果と考察

最初に900～100cm⁻¹の振動数領域で実測されたスペクトルについて述べる。プリデライトの結晶構造は正方晶系、空間群 I 4/m(C_{4h})で化学量論組成がRb₂Ti₈O₁₆とすればプラベ単位格子は13原子(RbRi₄O₈)を含む。この結晶構造に基づけば6Ag+6Bg+3Egの15個のモードがラマン活性になる。これらのAg,Bg及びEgモードはそれぞれX(ZZ)Y, X(YX)Y及びX(ZX)Y(z//c)のラマンスペクトルに観測される筈である。RATO及びRMTO単結晶については、図3.45と図3.46で見られるように900cm⁻¹から100cm⁻¹の振動数領域ではX(ZZ)Y, X(ZX)Y及びX(YX)Yスペクトルにそれぞれ8個、3個及び9個のピークが観測された。この振動数領域のRATOとRMTOのスペクトルはそれぞれ大坂ら²⁾により報告されているK-Al-プリデライト(KATO; K_{1.6}Al_{1.6}Ti_{6.4}O₁₆)とK-Mg-プリデライト(KMTO; K_{1.6}Mg_{0.8}Ti_{7.2}O₁₆)のスペクトルに良く似ている。彼らはKATOとKMTOのラマンスペクトルをプリデライトの(Ti,Al)O₆及び(Ti,Mg)O₆八面体の骨格構造がルチルのそれと類似するとして、ルチルのラマンスペクトルの帰属に基づいて解析した。KRATOとRKATOの固溶体のスペクトルはまたKATOのそれと類似する。従って、今回測定した4種類のRb-プリデライトについてはいづれもKATO及びKMTOの結果を基本にしてそのスペクトルを帰属することができる。その結果は表3.13にKATO, KMTOと比較してまとめている。この表から知られるように100cm⁻¹以上の振動領域ではRATO, RKATO, KRATOのいづれも実測振動数はKATOのそれ

図3.45 RATO ($\text{Rb}_{1.49}\text{Al}_{1.65}\text{Ti}_{6.35}\text{O}_{15.92}$) の514.5nm励起によるラマンスペクトル図3.46 RMTO ($\text{Rb}_{1.46}\text{Mg}_{0.73}\text{Ti}_{7.27}\text{O}_{16.00}$) の514.5nm励起によるラマンスペクトル

と殆ど等しい。また、RMTOの結果についてもKMTOのそれと殆ど等しい。RATOとRMTOについて対応するそれぞれの実測振動数を比較するとRMTOの方が一般に低振動数側へシフトしている。これはRMTOの中の Mg^{2+} と O^{2-} の結合がRATOの中で Al^{3+} と O^{2-} の結合に比較してより弱いためであると考えられる。以上の実験結果はまた 100cm^{-1} 以上の振動数域のRb-プリデライトのラマンバンドが $(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_6$ 及び $(\text{Ti}, \text{Mg})\text{O}_6$ 八面体の振動モードによることを示している。

次に 100cm^{-1} 以下の振動数領域のスペクトルについて述べる。 100cm^{-1} 以上の振動数域のスペクトルについては化学量論的組成の理想的な結晶構造に基づいて解析したが、実際にはこれらの化合物は非化学量論的組成でありRATOの場合ではRb席の $1/4$ は空席である。RATOの結晶構造解析の結果によれば Rb^+ は統計的に2席($z=1/2 \pm 0.121$)に分布しており、定常席($z=1/2$)の占有率はゼロである⁶⁾。理想的構造からのこのようなずれを考えれば、ラマンスペクトルにもこの影響が反映される筈である。実際に、図3.47の中でみられるようにRATOのX(ZZ)Yのラマンスペクトルには室温で88, 80及び71 cm^{-1} の3つのバンドが観測される。室温と液体窒素温度での測定結果の比較から、これらのバンドは2次のラマン散乱によるもので

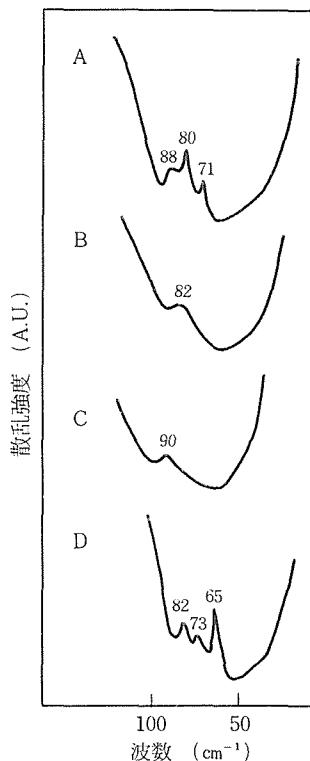


図3.47 Rb-プリデライトの514.5nm励起による 100cm^{-1} 以下の振動数領域のラマンスペクトル (x(zz)Y):
 A=RATO, B=RKATO, C=KRATO, D=RMTO

表3.13 Rb-プリデライトの実測ラマン振動数 (cm⁻¹)

| Observed Raman frequencies (cm ⁻¹) | | | | | | Assignment |
|--|------|-------|------|-----|-----------------|--------------|
| (I) | (II) | (III) | (IV) | (V) | (VI) | |
| | | | 71 | 65 | Vibration modes | |
| | 90 | 82 | 80 | 73 | of alkali ions | |
| | | | 88 | 82 | | |
| 131 | 131 | 130 | 129 | 123 | 121 | E_g |
| 152 | 152 | 153 | 155 | 144 | 146 | B_g |
| 210 | 210 | 210 | 210 | 193 | 196 | A_g |
| 285 | 285 | 285 | 281 | 260 | 260 | (two-phonon) |
| 350 | 350 | 351 | 351 | 331 | 333 | A_g |
| 360 | 357 | 356 | 354 | 344 | 339 | E_g |
| 375 | 375 | 375 | 376 | 350 | 351 | B_g |
| 461 | 463 | 466 | 472 | 455 | 463 | E_g |
| 508 | 509 | 510 | 512 | 505 | 503 | B_g |
| 511 | 512 | 513 | 515 | 497 | 501 | A_g |
| 580 | 580 | 580 | 578 | 550 | 552 | A_g |
| 623 | 623 | 623 | 623 | 610 | 603 | B_g |
| 640 | 640 | 640 | 642 | 635 | 636 | A_g |
| 700 | 695 | 695 | 692 | 690 | 684 | B_g |
| 710 | 710 | 710 | 708 | 702 | 696 | A_g |
| 840 | 840 | 840 | 842 | 840 | 839 | B_g |

(I) : K_{1.6}Al_{1.6}Ti_{6.4}O₁₆(KATO), (II) : Rb_{0.08}K_{1.49}Al_{1.77}Ti_{6.23}O_{15.90}(KRATO)(III) : Rb_{0.68}K_{0.83}Al_{1.73}Ti_{6.27}O_{15.89}(RKATO), (IV) : Rb_{1.49}Al_{1.65}Ti_{6.35}O_{15.92}(RATO)(V) : K_{1.6}Mg_{0.8}Ti_{7.2}O₁₆(KMTO), (VI) : Rb_{1.46}Mg_{0.73}Ti_{7.27}O_{16.00}(RMTO)

はないと考えられる。また、RKATOとKRATOの固溶体では82と90cm⁻¹にブロードなバンドがそれぞれ観測されている。これらのバンドの振動数はK⁺含量の増加とともに高振動数側へシフトする。この振動数シフトの挙動はこれらのバンドがアルカリ金属イオンの振動に関係していることを示していると考えられる。

上述の如く、RATOの実際の構造ではRb⁺の1/4は空席であり定常席($z=1/2$)ではゼロである。これは局部的には結晶の対称性がC_{4h}からC₄に低下したと考えることができる。C₄の対称性によればc軸に平行と垂直なアルカリ金属イオンの振動モードの両方ともラマンスペクトルに活性となりそれぞれX(ZZ)YとX(ZX)Yの配置で観測される筈である。それ故に、X(ZZ)Yスペクトルの100cm⁻¹以下の振動領域に実測されたRATO、RKATO及びKRATOのラマンバンドはc軸に平行なアルカリ金属イオンの振動モードに帰属されることになる。一方、c軸に垂直なモードに帰属されるラマンバンドはX(ZX)Yのスペクトルには観

測されていない。E \perp c偏光によるRATOの赤外反射測定の結果はc軸に垂直なRb⁺の振動モードの振動数は110cm⁻¹(LO)と105cm⁻¹(TO)である⁷⁾。従ってこのモードに対応するラマンバンドは約130cm⁻¹の高強度のバンドから分離されていないと考えられる。E//c偏光でのRATOの赤外反射スペクトルは800～600cm⁻¹の振動数域に高い反射率の非常にブロードなバンドを示すが、c軸に平行なRb⁺の振動モードについては必ずしも明確な知見は得られていない⁷⁾。

RMTOのX(ZZ)Yスペクトルには82、73及び65cm⁻¹の3つのバンドが100cm⁻¹以下の振動数域で観測されている。これらのバンドもc軸に平行なRb⁺の振動モードによるものと考えられる。しかし、その振動数はRATOのそれと比較して低振動数側へ僅かにシフトしている。このシフトはRMTOのRb⁺とTi(Mg)-O枠組との相互作用がRATOのRb⁺とTi(Al)-O枠組とのそれよりも弱いことを反映していると考えられる。

RATOのスペクトルでc軸に平行なRb⁺の振動

モードによる3個のピークが観測される理由はRb席の相違に基づいて定性的に説明できる。RATOでは前述したようにRb席の1/4は空席であり、*c*軸にそうRb⁺の配列は3Rb⁺の次に空席の規則的順序の繰返しが最も確かであると考えられる。構造解析とRb⁺のイオン半径から*c*軸に沿うRb⁺の配列は模式的ではあるが図3.48に示すようなものが最も適当なモデルと思われる。このモデルによれば*a*, *b*, *c*の3つの異なるRb席が存在し、各席と2つの隣接席間のRb-Rb距離は*a*, *b*, *c*席に対してそれぞれ(2.938 Å; 3.648 Å), (2.938; 5.165 Å), (3.648 Å; 5.165 Å)である。2つのRb⁺間の最短距離(2.938 Å)は最短Rb-O距離(2.858 Å)に近く、また、Rb⁺に対する酸素原子の配位状態はRb⁺席の全てに対して同じである。従って隣接Rb⁺間の相互作用の相違(Rb-Rb距離の相違)はRb⁺の振動数に著しい影響を与えることになると考えられる。結果として88, 80, 71cm⁻¹のラマンピークはそれぞれ*a*, *b*, *c*席に局存したRb⁺の振動と関連していると考えられる。RMTOは正確な構造解析がなされていないが、観測した82, 73, 65cm⁻¹の3つのピークは同じ考え方で説明することができる。

参考文献

- 1) M. Ishii, Y. Fujiki and T. Ohsaka, Solid State Commun., **55**, 1123 (1985).
- 2) T. Ohsaka and Y. Fujiki, Solid State Commun., **44**, 1325 (1982).
- 3) B. Alzyab, C.H. Perry and J.B. Sokoloff, Solid State Ionics, **17**, 47 (1985).
- 4) Y. Shibata, T. Suemoto and M. Ishigame, Phys. Stat. Sol. (b) **134**, 71 (1986).
- 5) Y. Fujiki, T. Sasaki and M. Kobayashi, J. Jpn. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., **78**, 109 (1983).
- 6) M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kanazawa and K. Tsukimura, J. Solid State Chem., **66**, (1987).
- 7) T. Ohsaka, Y. Shibata, K. Ishi, S. Takahashi, M. Ishii and Y. Fujiki, Solid State Commun., **55**, 1119 (1985).

3.4.3 赤外反射^{1,2)}

3.4.3.1 実験

ここで対象としたプリデライトは次の2種類である。すなわち、スペクトルを比較することにより導電イオンの関連した振動モードを実験的に明らかにするために、骨格を構成する原子は同じで、アルカリ金属イオンのみが異なるプリデライト

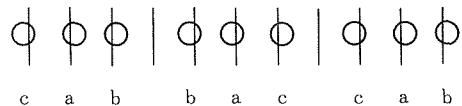


図3.48 RATO ($\text{Rb}_{1.49}\text{Al}_{1.65}\text{Ti}_{6.35}\text{O}_{15.92}$) の *c* 軸に沿う Rb⁺ 席の配列のモデル(丸印は Rb⁺, 太線は Rb⁺の正規の位置を示しており, *a*, *b*, *c* は Rb⁺の 3 席の相違を示す)。

$\text{K}_{1.6}\text{Al}_{1.6}\text{Ti}_{6.4}\text{O}_{16}$ (KATO) と $\text{Rb}_{1.49}\text{Al}_{1.65}\text{Ti}_{6.35}\text{O}_{16}$ (RATO) である。いづれもフランクス法で育成した単結晶で、*c* 軸方向へ伸長した平均的大きさ $0.8 \times 0.8 \times 5 \text{ mm}^3$ のものであった³⁾。しかし、精度よく赤外反射を測定するにはある程度の大きさの面積が必要なので、ガラス板上に上記小結晶を方位を揃えて多数張り合わせて、その表面を光学研磨した。その結果、有効面積が約 $8 \times 8 \text{ mm}^2$ の試料面が得られた。

通常、赤外の反射率は光学研磨された試料面からの反射強度とアルミニウムなどを蒸着した平面鏡からの反射強度の比をとることによって求められる。しかし、ここでは小結晶を貼り合せているので、それによる誤差を出来るだけ小さくするために試料面に直接アルミニウムを蒸着し、それからの反射強度を標準とした。入射角は約 14° である。偏光反射測定は光の電気ベクトルが *c* 軸に平行な場合 (*E* // *c*) と垂直な場合 (*E* ⊥ *c*) について行われた。測定に用いた装置は日本分光製 A-3 型分光計 (5000—330cm⁻¹) と日立製 FIS-3 型分光計 (400—40cm⁻¹) である。偏光測定にはワイヤーグリッド型の偏光子を用いた。

3.4.3.2 結果と考察

KATO, RATO両プリデライト単結晶の赤外偏光反射スペクトルを図3.49, 図3.50に示す。スペクトルを比較検討する際に、反射スペクトルそのものよりもそれを解析することによって得られる誘電関数の形で比較する方がわかりやすい。反射スペクトルを解析する方法として古典分散式と Kramers-Krönig の関係式を用いる方法がある。ここでは Kramers-Krönig の関係式を用いて解析した。その結果を図3.51 と 図3.52 に示す。図には複素誘電率の虚数部が示されており、そのピーク位置から横光学振動モードの振動数を求めることができる⁴⁾。それぞれのピーク位置から求めたた横光学モードの振動数をまとめて表3.14に示す。

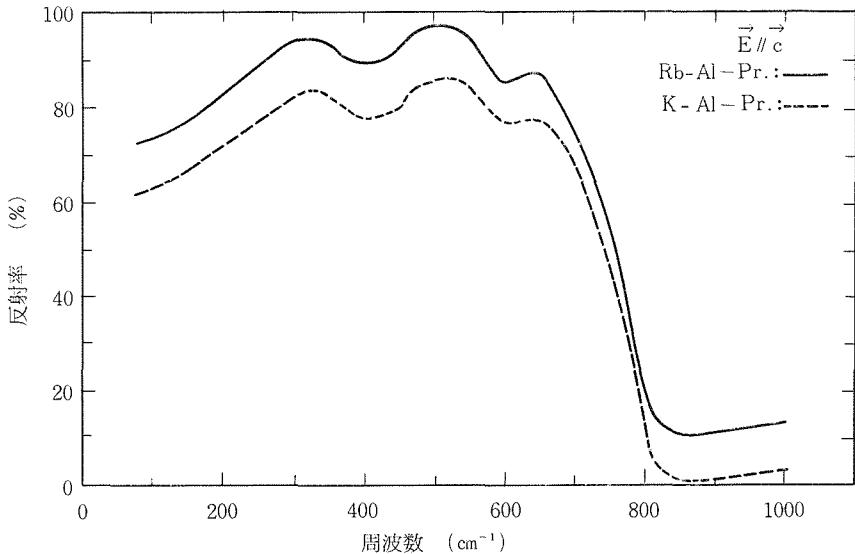
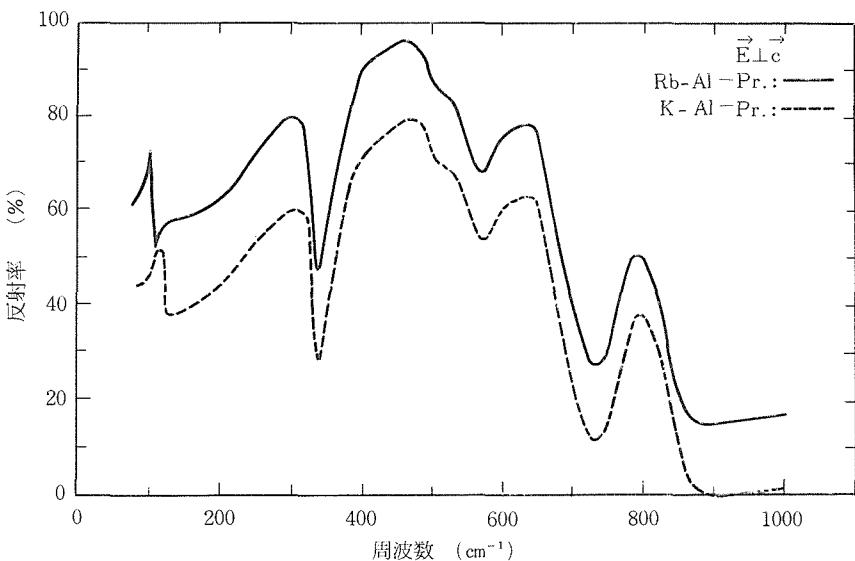
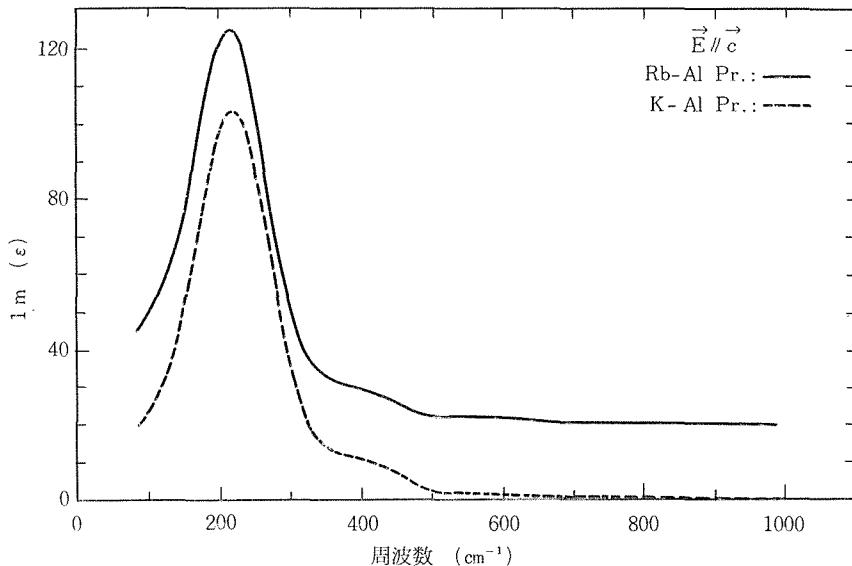
図3.49 $E \parallel c$ 偏光に対するKATOとRATOの赤外反射スペクトル (RATOの反射率は10%上方へ移動させている)。図3.50 $E \perp c$ 偏光に対するKATOとRATOの赤外反射スペクトル (RATOの反射率は10%上方へ移動させている)。

表3.14にはKATO, RATOにおいて対応する振動モードの振動数の比も与えられている。

上に得られたような結晶の振動スペクトルを理解するために結晶の対称性によく群論的考察を行う。ラマンスペクトルの項で述べたことと全く同じ手続きによりプリデライトの赤外活性な基準振動モードは9つあることが分る。すなわち、光の電気ベクトル E と結晶の c 軸が平行な場合($E \parallel c$)に赤外活性なモード Au が3個、垂直な場合($E \perp c$)に活性なモード Eu が6個存在する。この予測は図

3.51と3.52および表3.14に示されるように測定結果と一致することが分る。これは前述した同じプリデライトのラマンスペクトルでは予測より多い幾つかのよく説明できない弱いバンドが観測されているのとは対照的である。すなち、赤外スペクトルはプリデライトが組成的にも構造的にも“乱れ”がなく、また、対称性も理想的であるとしてよく説明されるのである。もっともこのことは赤外の反射スペクトルの場合強いバンドのあるところでは弱いバンドはそれに隠されてはっきりとは

図3.51 $E//c$ 偏光に対するKATOとRATOの誘電定数の虚数部 (RATOの虚数部は20だけ上方へ移動させている)。表3.14 $E//c$ と $E\perp c$ 偏光に対するKATOとRATOの垂直光学モード振動数 (cm^{-1}) とそれらの振動数の比率

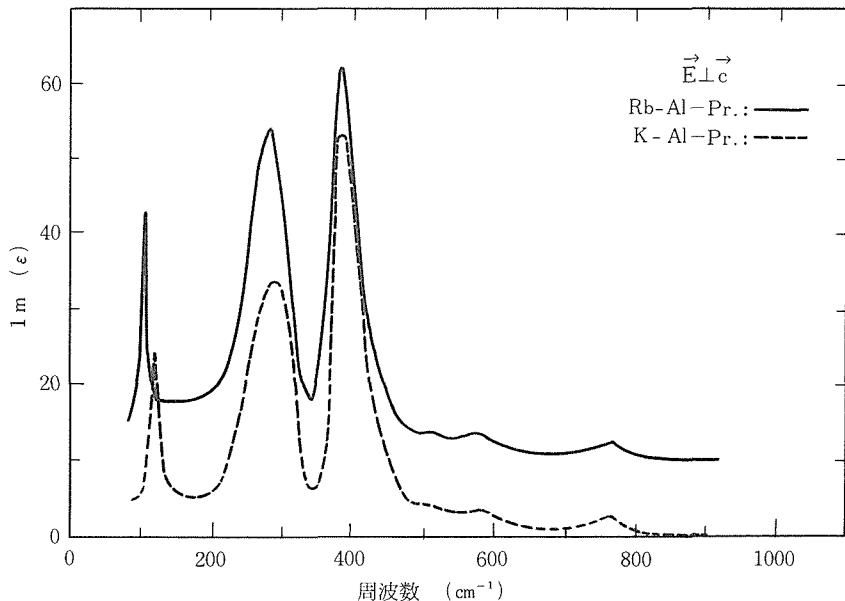
| K-Al-priderite $\nu_{\text{ro}}, \text{cm}^{-1}$ | Rb-Al-priderite $\nu_{\text{ro}}, \text{cm}^{-1}$ | $\frac{\nu_{\text{ro}}(\text{Rb})}{\nu_{\text{ro}}(\text{K})}$ |
|---|--|--|
| $E//c$, Au modes | | |
| 220 | 217 | 0.99 |
| 413 | 410 | 0.99 |
| 600 | 600 | 1.0 |
| $E\perp c$, Eu modes | | |
| 120 | 105 | 0.875 |
| 290 | 282 | 0.97 |
| 387 | 385 | 0.99 |
| 510 | 510 | 1.0 |
| 580 | 575 | 0.99 |
| 770 | 765 | 0.99 |

検出されにくいという事情にも理由があるかと思われる。

次にアルカリ金属イオンの相違によるスペクトルの異同をみてみよう。図3.49, 図3.50および表3.14をみれば分るように $E//c$ のスペクトルにおいては K^+ と Rb^+ の相違の効果は明瞭には認められない。一方、図3.50と3.52および表3.14を見るに $E\perp c$ スペクトルのEuモードの場合には明らかに相違がみられる。すなわち、最も低波数のモードのピークは明らかにRATOの方がKATOのそ

れより低波数側にシフトしており、かつ強度も大きい。次のバンドもやや低波数側にシフトしているものの、より高い振動数のバンドではもはや振動数のシフトは殆んどみられない。このことから可動イオンであるアルカリイオンが関与している振動モードは最も低振動数のEuモードであることが分る。このモードでKATOよりRATOの方が強度が大きいのは Rb^+ の方が K^+ の分極率よりも大きいためであり、また、ピークシフトに関しては Rb^+ の方がイオン半径も、質量も K^+ より大きいのでRATOの方が低波数側へシフトするのは自然である。

イオン伝導に関するアルカリイオンの移動方向はトンネル方向、すなわち c 軸方向であるからもしアルカリイオンの熱振動がイオン伝導に寄与するとすれば c 軸方向に振動する振動モードであると考えられる。そのような振動モードはEuモードではなく、Auモードである。先に述べたように、AuモードではKATOとRATOとの間にはっきりとした相違は認められない。対称性による定性的な考察によればAuモードでは明らかにアルカリイオンが c 軸方向に振動するモードが存在する。それにも拘らずAuモードに関して両プリデライトの間に相違が認められないのはなぜか? 定性的な考察のみからこのことを理解しようとするのは限界があるようと思われる。

図3.52 $E \perp c$ 偏光に対するKATOとRATOの誘電定数の虚数部 (RATOの虚数部は10だけ上方へ移動させている)。

それで我々は剛体イオンモデルによる格子振動の計算を行い、振動数や振動モードの形を求めている。その計算の予備的結果によれば両プリライトのAuモードの間でなぜ相違が認められないのかの理由がある程度推察できる。Auの最低振動数のモードはアルカリイオンとそれを囲んでいる4個の最近接酸素原子が同じ方向、すなわちc軸方向に一体となって振動するような形のモードである。このような振動モードの形ではアルカリイオンは周りに酸素元素にマスクされるような状態になり、従ってアルカリイオンの違いの効果は振動数の違いとして現れにくいであろうことが推察される。Auモードのバンドは図3.49と3.51にみられるように非常に幅が広いので反射スペクトルの

測定でアルカリイオンの関連したバンドを見出すのはかなり困難なように思われる。

参考文献

- 1) T. Ohsaka and Y. Fujiki, Solid State Commun., **44**, 1325 (1982).
- 2) T. Ohsaka, Y. Shibata, K. Ishi, S. Takahashi, M. Ishii and Y. Fujiki, Solid State Commun., **55**, 1119 (1985).
- 3) Y. Fujiki, T. Sasaki and M. Kobayashi, J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., **78**, 109 (1983).
- 4) K.D. Moller and W.G. Rothschild, Far-Infrared Spectroscopy, p. 557, Wiley-Interscience, New York (1971)

4. 热伝導特性に関する研究

4.1 汎用レーザーフラッシュ法の開発

4.1.1 はじめに

レーザーフラッシュ法は、固体の熱定数（比熱、熱拡散率、熱伝導率）の迅速かつ高精度測定法の代表的なものであり、特に、熱拡散率測定法として広く定着している。通常、平板試料の片面全域に一様なレーザーパルスを与え、裏面の温度履歴曲線の最大値の半分に達する時間 $t_{1/2}$ と試料の厚さ b から熱拡散率が計算される。この方法（軸方向熱流法）には、3種類の大きな問題点がある^{1),6)}。(1)時間 $t_{1/2}$ がレーザーパルスの照射時間より短い場合、熱拡散率は求められない。この状況は薄い試料が大きな熱拡散率を持つ場合に発生する。最近、高熱伝導性の放熱基板材料の研究開発が非常に活発に行われていることと関連して、特に、半導体デバイスのウェハーのような厚さが1mm以下の薄い試料の熱拡散率測定が強く望まれている。(2)透光性セラミックスの場合、受光膜を塗布してもレーザー光が試料表面で完全に熱源に変換されるとは限らないために、 b と比較して十分に浅い表面近傍に熱源が付与されるという従来法の基本条件が保障されない。(3)レーザー光の強度分布とパルス幅、試料からの熱損は測定の信頼性に深く関係している。しかし、従来法ではこれらの因子を同時に補正することは無理があり、高精度測定に問題がある。比熱測定に関しては、熱履歴曲線の減衰領域が指数関数に従うという仮定に基づいて、真の温度上昇が評価される。この仮定は限定された条件下でのみ有効で、汎用性に乏しい。

我々は試料内の径及び軸方向の熱流と試料各面からの熱損を考慮に入れた汎用的な熱履歴の理論式を導き、熱発散及び熱収束型測定法を考案し、非線形回帰分析を利用した熱拡散率と真の温度上昇（比熱）の高精度測定法について研究を行った^{1)~5)}。この方法は薄膜に有効であるばかりでなく、従来の軸方向及び径方向フラッシュ法の機能を合わせ持ち、更に、高温下においてもより高精度な測定が期待される。

4.1.2 理論式の導出

半径 a 、厚さ b の円板に、内径 r_1 、外径 r_2 の一様な強度のレーザーパルスを円板と同心円的に照射したとき（図4.1），照射面から x の位置における中心軸からの r_0 の領域の円板の平均温度応答は、試料からの熱損とレーザ光の径方向強度分布を考慮に入れた場合、(3)式で示される。ここで、(1)式は熱伝導方程式、(2)式は境界条件である。(3)式はWattの一般解⁷⁾を利用して得られた。

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{q_{(x,r,t)}}{\lambda} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} + h_m T = 0 \quad (2)$$

$$T(x, r_0, t) = T_0 \sum Y_1(x) Y_1(0) \sum H_j(r_0) G_j \exp(-C_{1j}(t - t_{tg})) \quad (3)$$

$$Y_1(x) = 2^{1/2} (\beta_1^2 + L_2^2)^{1/2} (\beta_1 \cos \beta_1 (x/b) + L_1 \sin \beta_1 (x/b)) / b^{1/2} \{ (\beta_1^2 + L_1^2)$$

$$(\beta_1^2 + L_2^2 + L_1) + L_1 (\beta_1^2 + L_2^2) \}^{1/2} \quad (4)$$

$$H_j(r_0) = (2aZ_j/r_0) J_1(Z_j r_0/a) / (Z_j^2 + L_3^2) J_0(Z_j) \quad (5)$$

$$g(r) = 1 (r_1 < r < r_2) \text{ のとき} \quad (6)$$

$$G_j = (2a/Z_j) (r_2 J_1(Z_j r_2/a) - r_1 J_1(Z_j r_1/a)) / (r_2^2 - r_1^2) \quad (7)$$

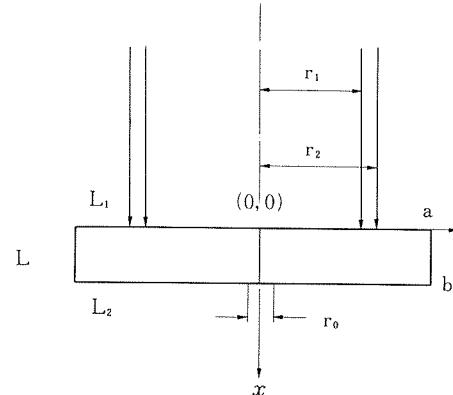


図4.1 円筒座標系とパラメータ

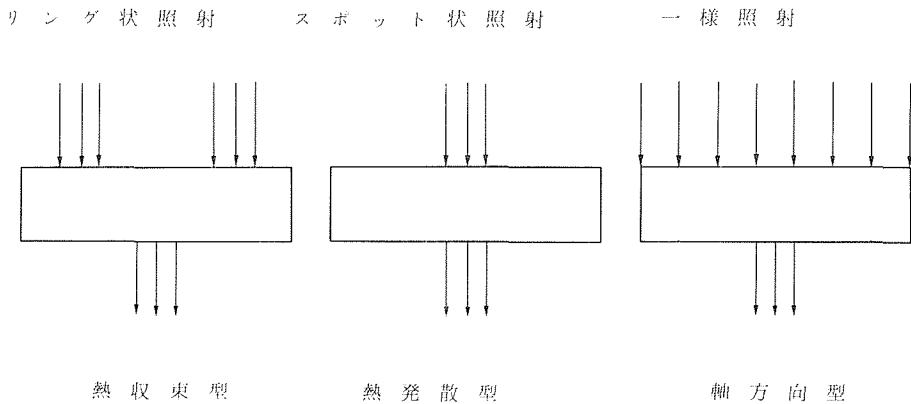


図4.2 フラッシュ法の測定方式

$$g(r) = 1 - cr^2 (r_1 < r < r_2) \text{ のとき} \quad (8)$$

$$G_j = (AG(r_2) - AG(r_1)) / (r_2^2 - r_1^2) \quad (9)$$

$$\{1 - c(r_1^2 + r_2^2)/2\}/2 \quad (9)$$

$$AG(r) = -2ca(a/Z_j)r_2^2J_0(r_2Z_j/a) + a((1+4c(a/Z_j)^2)r_2 - cr_2^3)J_1(r_2Z_j/a) \quad (10)$$

$$C_{1j} = -\alpha(Z_j^2/a^2 + \beta_1^2/b^2) \quad (11)$$

$$\tan(\beta_1) = \beta_1(L_1 + L_2) / (\beta_1^2 - L_1L_2) \quad (12)$$

$$Z_j J_1(Z_j) - L_3 J_0(Z_j) = 0 \quad (13)$$

ここで、 $T_0 = Q/C\pi a^2 b$ 、 $\lambda = \alpha\rho C$ 、 J_0 及び J_1 は0次及び1次のベッセル関数、 β_i 及び Z_j は式(12)及び(13)の正根で、 $i, j = 1, 2, 3, \dots$ である。又 a 、 λ 、 ρ 、 C 、 Q はそれぞれ、試料半径、熱伝導率、密度、比熱容量、円板が吸収した熱源のエネルギーで、 T_0 は真の温度上昇を意味する。更に、 L_m ($m = 1$: 照射面、 $m = 2$: 裏面、 $m = 3$: 側面)、 ε_m 、 σ 、 T_e 、 n 、は熱損の無次元数、有効放射率、ステファンーポルツマン定数、試料の周囲温度、及び試料面の方線方向である。熱源の空間分布関数 $g(r)$ が(6)式のときは分布は一様で、(8)式のときは放物線状の分布を意味する。 tg は熱源の時間分布の重心である。

図4.2に示すように、 $x = b$ としたとき、(1) $r_1 = 0, r_2 < a$ の場合、スポット状照射、(2) $0 < r_1 < r_2 < a$ の場合、リング状照射になり、(3) $r_1 = 0, r_2 = a$ と置けば、従来⁸⁾と同じ一様照射に対応した熱源を表すことになる。この中で、ケース(2)は熱収束法、ケース(1)は熱発散法と呼ばれ、これらの手法により従来不可能であった薄膜の熱拡散率を測定する

ことが出来る。従来の照射方式と同じケース(3)の場合でも、回帰分析の利用は、今までの個別的に考慮していた補正因子の系統的処理を可能にする。

理論式に含まれるパラメータの中で、 a, b, r_0, r_1, r_2 は、通常、実験条件から正確に規定される。但し、高温下での測定において、スリットや試料の熱膨脹の効果が無視出来ないときは補正する必要がある。 tg と c は装置定数であるが、レーザの発信条件等によって変化する。フラッシュ法において熱源パルスの時間一空間分布は測定精度に大きく影響することは知られてきたが、空間分布に関しては適切な補正方法が無かった。これらのパラメータ tg および c は実効値として回帰分析的に評価できる。従って、 $T_0, c, L_1, L_2, L_3, tg$ の6個のパラメータが未知パラメータとなる。

4.1.3 非線形回帰分析の原理

測定データからある一連のパラメータ u_k ($k = 1, \dots, m$)の最確値を求める手法として、目的関数がパラメータに対して線形でないとき、直接探索法と非線形最小自乗法がよく知られている。我々は当初直接探索法の中で最も代表的なシンプルレックス法¹³⁾について(3)式を目的関数として最適化を試みたが、パーソナルコンピュータでは収束時間が長過ぎて実用的ではなかった。最小自乗法の一つであるマルカート法¹⁴⁾ははるかに収束時間が短く、パソコンによるオンライン処理が可能になった。(32ビット対応の数値プロセッサー付きNEC98系で数秒から数分程度)。マルカート法において、 i 番目の測定データを (t_i, T_i) (t : 時

間, T : 温度変化), $T(t_i)$ を目的関数とすると, (14)式の値を小さくするとパラメータの変化量 Δu_k は, c を適当な定数(ゼロか正数)としたとき, (15)式から求められる。 W_i は重みである。

$$X^2(u) = \sum_{i=1}^N W_i \{ T_i - T(t_i; u_k) \}^2 \quad (14)$$

$$B_j = A_{jk} \Delta u_k \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (15)$$

$$A_{jk} = \begin{cases} \sum_{i=1}^N \left\{ W_i \frac{\partial T(t_i)}{\partial u_j} - \frac{\partial T(t_i)}{\partial u_k} \right\} \\ \times (1+c) & j = k \\ \sum_{i=1}^N \left\{ W_i \frac{\partial T(t_i)}{\partial u_j} - \frac{\partial T(t_i)}{\partial u_k} \right\} & j \neq k \end{cases}$$

$$B_j = \sum_{i=1}^N \left[W_i \{ T_i - T(t_i) \} \frac{\partial T(t_i)}{\partial u_j} \right]$$

最初に適当な初期値 u と適当な c と与え, A の逆行列を計算して Δu を求め, $u + \Delta u$ を次の初期値として, 又, 自乗偏差の和 X^2 が減少する様に c を替えながら繰り返し計算をし, 収束条件(16)を満たすとき最適値とする。

$[X^2(u) - X^2(u + \Delta u)] / X^2(u) < 0.02 - 0.001$ (16)
最適化したパラメータの標準偏差 $s(u_k)$ は,

$$s(u_k) = (A_{kk}^{-1})^{1/2} \quad (17)$$

で与えられる。ここで A_{kk}^{-1} は係数行列 A の逆行列の対角項である。

4.1.4 従来の方法との比較

今までに発表された主な方法を実験条件を考慮に入れながら, 上に述べた方法と比較する。マルカート法において, これらの理論式を目的関数として利用することは簡単なことである。

(1) 一様照射(以下(2), (3)も同じ)で, 熱損が無視出来る場合:Parker等⁸⁾が示したフラッシュ法の基本式に基づく $t_{1/2}$ 法(拡張したのが α 法)やラプラス変換によって得られた解を利用した対数法^{15)~17)}(一種の線形回帰分析)の適用が問題無い場合には, 上述の方法を必要としない。しかし, 熱パルスの照射時間幅の効果, 試料の透光性の影響, 又はノイズによって実験データが乱されている場合には α 法や対数法では問題があり, 非線形回帰分析が有効である。対数法の利点は $t < t_g$ の範囲のデータを利用するため, 熱損やレーザ光の影響を受けにくこと¹⁷⁾されているが, 非線形回帰分析は任意の範囲のデータが利用できることからも, 対数法の利点を包含している。

(2) 試料表裏面からの熱損は無視出来ないが, 側面の熱損は無視出来る場合:理論式は(3)式において, $H_j = G_j = 1$, $Z_j = 0$ によって与えられる。この場合, α , L_1 , L_2 , T_0 の4個が未知パラメータになるが, 熱損が大きくないとき, $L_1 = L_2$ と置くことが出来る。Cowan¹⁹⁾やHeckman¹⁸⁾は, $t_{1/2}$ 法における熱損補正図表を与えているが, 熱損が大きくなると図表では精度の良い補正が出来ない。従って, 高温下の測定において回帰分析は非常に有効性を増すと考えられる。

(3) 試料側面からの熱損も無視出来ない場合:理論式は(3)式において $r_1 = 0$, $r_2 = a$ によって与えられる。従来の方法では, Cape & Lehman²⁰⁾は $L_1 = L_2 = L_3 * b/a$, Clark & Taylor²¹⁾は $L_1 = L_2$, $L_3 = 0.01$ と仮定して, kx の補正図を与えている。試料が厚くなり熱損が大きくなると, 従来の方法では二次元モデルを利用していても熱損に関する拘束条件が不適切になり回帰分析による一般的な取扱いが必要になる。

(4) 径方向熱流法(部分照射)の場合:試料の一部にスポット照射し, 試料裏面の $r = 0$ と $r = r_s$ (熱源の照射半径より外の位置)の2点間の温度差^{9,11)}, 又は $r = r_s$ における熱履歴曲線¹⁰⁾から, 図表を利用して α 法により熱拡散率を求める方法や照射面上の温度測定から求める方法¹²⁾等が報告されているが従来の理論式では試料サイズ, 熱損, 測温領域, 照射領域の総てを考慮に入れることは出来ない。又, スポット照射一スポット測温($r = r_s$)ではリング照射と比較して測温強度が極端に弱くなること¹²⁾が指摘されている。

4.1.5 最適化の手順

熱拡散率の解析に関する最適化の基本的フローを図4.3に示す。測定条件次第では6個全てのパラメータの情報を必要としない場合もあるので, 物理的要因を勘案しながら, 多様な解析が出来るようにした。解析結果の信頼性を増すために, 装置定数 t_g と c と他のパラメータは別個に評価し, 評価度は既知値として入力出来るようにした。又, 一様照射によって得られた熱履歴曲線において, 热拡散率の情報は温度の上昇過程に強く現れるが, 真の温度上昇は, 減衰過程に支配される。熱損やレーザ光の不均一性の影響は両者に対してかなり異なる。従って, 測定誤差も考慮した場合, 最初に熱拡散率を重点的に求め, 次に熱拡散率の値を

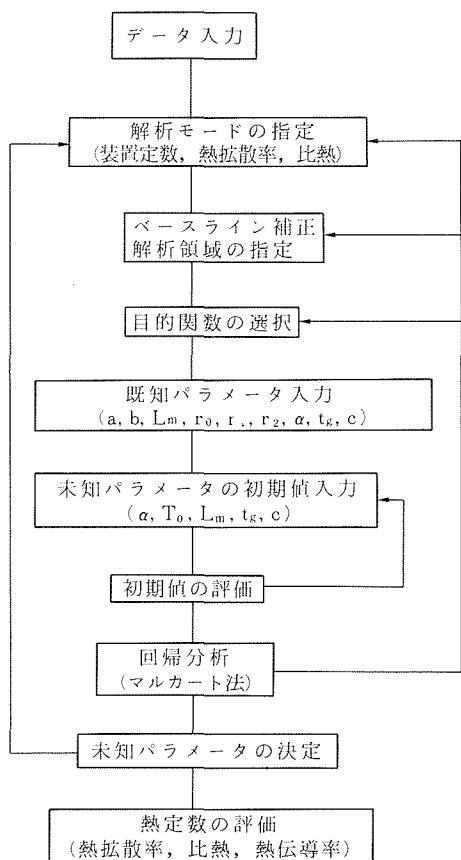


図4.3 フラッッシュ法の回帰分析のフローチャート

既知値として T_0 と熱損等を再評価する方が、完全な同時評価より信頼性が向上する。処理の具体的なプログラムは計算部に関してはフォートランで、図上処理に関しては C で記述するのが便利であるが、フォートランのみで処理することも出来る。

(1) 実験データの入力と選択

適当なベースラインを含む全波形を数値データとして入力する。全波形データからベースラインを補正し、温度変化のみのデータとする。レーザーのトリガーノイズ、レーザー光の照射時間効果、反射による回り込み、試料の透光性に起因する変化等は通常波形データの初期に乗っているので、これらの影響をさけるようにデータ範囲を選択する。熱源と測温部の距離に関しては熱膨張の効果が 0.1—0.2% を超える時は補正する。

(2) 目的関数及びパラメータの選択

適当な目的関数を必要に応じて組み込み、全面、リング、スポット照射等の測定方法、その他の測定条件、及び測定用途に応じて関数の種類とパラメータを選択する。未知パラメータの数が 5 個を超える場合は未知パラメータの数がより少ない予備計算（初期値設定）用の関数の選択をする。

(3) 初期値の入力

非線形最小自乗法において、真の最適値より遠く離れた値を初期値にすると、 X^2 が発散したり、収束性が非常に悪くなり、又、真の値と異なる極小値を持つこともある。この傾向はパラメータの数が多くなるほど強くなる。汎用関数(3)式を目的関数とする場合、最適化の信頼性と迅速性を満足させるために、次の様に、初期値の選定を行う。

波形データの最大値 T_{\max} を T_0 の初期値とし、熱拡散率の初期値 α_{in} は(14)式、熱損の初期値 $L_{1,in}$ 、 $L_{2,in}$ 、 $L_{3,in}$ は(16)式から求める。

$$\alpha_{in} = 0.1388l^2/t_{1/2} \quad (14)$$

$$l = (0.25(r_2 + r_1 - r_0)^2 + b^2)^{1/2} \quad (15)$$

$$L_{1,in} = 10\sigma Te^3 b / \alpha_{in} \quad (16)$$

但し、一様照射の場合、(15)式の r_1 と r_2 は 0 とする。

(4) スポット照射の様に波形データが減衰曲線を示し、 $t_{1/2}$ が観測されない時は、 X^2 の値と物理的条件を勘案しながら初期値を選定する。

(5) 目的関数の計算：無限項の和からなる理論熱履歴式は、通常、10項程度の和によって十分正確に表される。標準的には $i=j=12$ 置く。この際、超越方程式(12)及び(13)の解 β_i 、 z_j 、0 次及び 1 次のベセッル関数、指数関数等は総て倍精度で計算する。

(6)

(7) 最適値の確定：マルカート法のアリゴリズムを図4.4 に示す。探索の方向は目的関数の各パラメータによる微係数とマルカートの定数 c が支配する。微係数を数値微分によって求める際のパラメータの増分は通常パラメータの値の十分の一程度とするが、0 と置くことにより、そのパラメータを固定値とすることが出来る。重み W_i には 1 (等価)、又は、 T_i^{-2} (計測機器による誤差) の何れかを選択する。 X^2 の収束の精度 q は、通常は 0.02—0.001 の値を取る。もし、最終的な最適値の値が、明らかに物理的要因を満足していない場合には、実験データも含め再検討する必要がある。

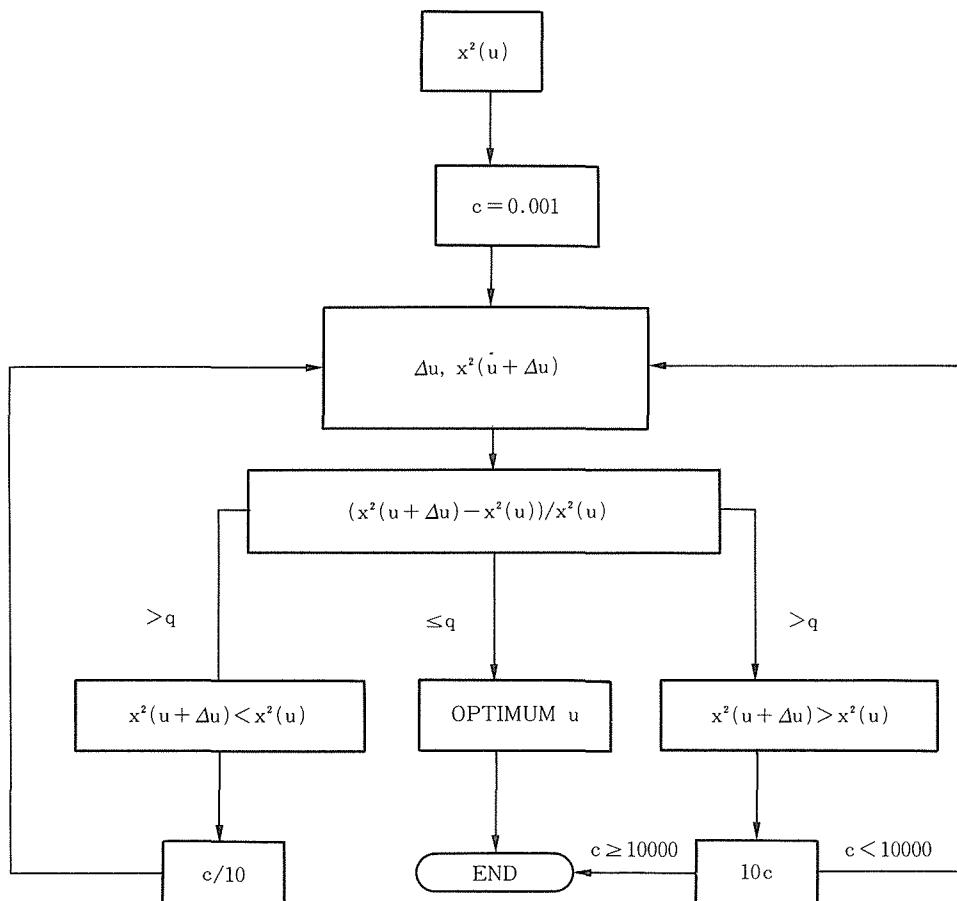


図4.4 マルカート法のアルゴリズム

今までの例では、実験データが正常で、最適値が収束条件 q を見たしているかぎり異常な値を取ることはなかった。但し、 b が小さいとき L_3 は大きめの値をとる傾向があったが、 α や T_0 には有為な影響を与えたかった。なお、例えば、有効（見掛けの）放射率は1を超えることはないので、熱損の最大値を拘束条件として考慮することは可能であるが、拘束条件はマルカート法の流れを阻害しないように配慮しないと、収束性が極めて悪くなることがあった。

4.1.6 各種試料への適用

試料：AlN焼結体（徳山ソーダ、商品名：シェーパル）、Al₂O₃単結晶（新光社、純度99.99%，密度3.97g·cm⁻³）を、直径10mm、厚み0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 1, 2mmに加工した。分光用石英単結晶は c 一軸に平行と垂直な方向に2mm厚×10mm径

に加工した。BP単結晶は(100)及び(111)面を持ったSi基板上にCVD法により成長させた。反応温度は950—1000°C、B₂H₆（1—5%を水素）を反応ガスとした。成長後Si基板をHF-HNO₃で溶解し、厚さ0.15—0.3mm、面積10×20mm²の単結晶ウエハーが得られた。各試料表面には黒鉛微粒子を5—10μm程度に塗布した。

測定方法：BP単結晶の比熱測定を除いて、ルビーレーザーを熱源とした熱定数測定装置により測定した。熱源の形状は各種のスリットにより制御し、試料の温度履歴は赤外線温度計により、又、絶対温度は試料ホールダーの試料に近接した部位に溶接したプラチナル熱電対で測定し、デジタル信号としてフロッピーディスクに記録した。BP単結晶の比熱は内部熱障壁型DSCによって測定された。解析方法：二次元汎用関数(3)式を目的関数に用い、

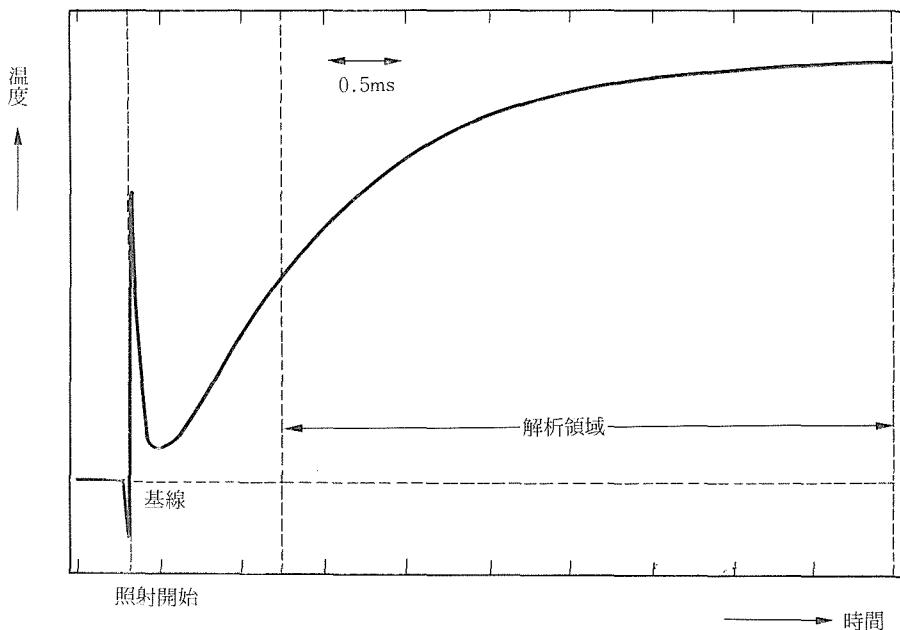


図4.5 热収束方式による解析例

試料: AlN, $\alpha: 5.0$, $b: 0.303$, 測定条件: $r_0: 0.988$, $r_1: 3.0$, $r_2: 4.6\text{mm}$, 解析結果: $\alpha: 0.700\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, $L_1: 0.95 \times 10^{-4}$, $L_2: 0.95 \times 10^{-4}$, $L_3: 0.55 \times 10^{-4}$, $V_0: 4.178$, $t_g: 0.25\text{ms}$ (固定), $c: 0$ (固定)

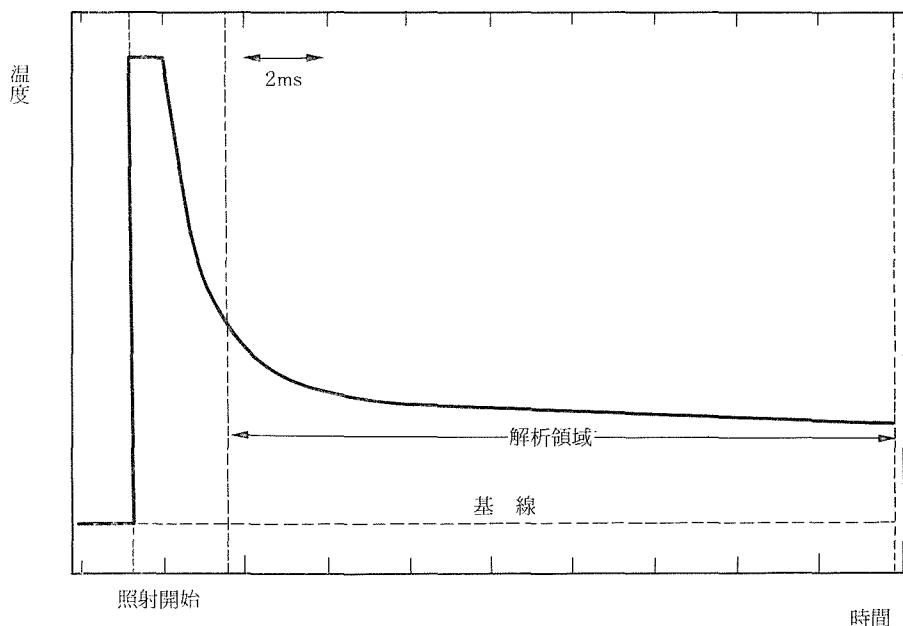


図4.6 热発散方式による解析例

試料: AlN, $\alpha: 5.0$, $b: 0.303$, 測定条件: $r_0: 0.988$, $r_1: 0$, $r_2: 0.5\text{mm}$, 解析結果: $\alpha: 0.691\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, $L_1: 0.70 \times 10^{-4}$, $L_2: 0.32 \times 10^{-4}$, $L_3: 0.96 \times 10^{-2}$, $V_0: 0.610$, $t_g: 0.25\text{ms}$ (固定), $c: 0$ (固定)

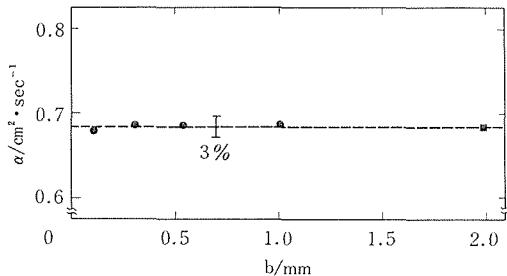
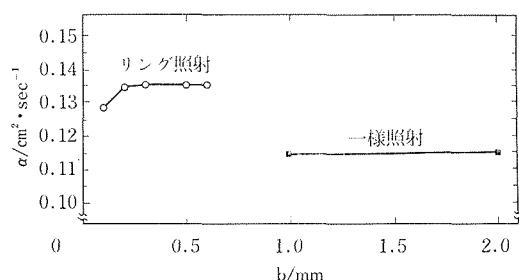
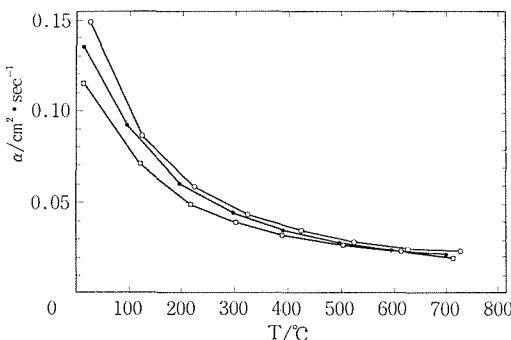


図4.7 AlN焼結体の熱拡散率

図4.8 Al₂O₃単結晶の熱拡散率図4.9 Al₂O₃単結晶の熱拡散率の温度依存性
■：一様照射, ◆：リング照射, ◇：文献値

重み $W_i = 1$ として、実験データの回帰分析をした。

4.1.7 結果及び考察

図4.5に熱収束型、図4.6に熱発散型の熱履歴曲線と解析例を示す。図4.7一に解析結果を示す。

AlN (図4.7) の場合、一様照射において、 $b = 2 \text{ mm}$ の時、 $t_{1/2}$ 法と非線形回帰分析法の結果は一致し、室温において $0.68 + 0.005 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ を得た。 b が 1 mm 以下になると、一様照射では測定出来なかった。一方、リング照射に関する回帰分析の結果は $0.68 + 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となり、厚い試料に関する全面照射の結果と一致した。

透明サファイア (図4.8) の場合、一様照射とリング照射の結果は室温において、15%ほど一様照射の方が低い値を示した。両者の差は結晶の異方性による。TPRC^{24),25)}にはアルミナ単結晶の熱拡散率のデータが記載されていないので、熱伝導率²⁵⁾、比熱容量²⁶⁾、密度からもとめた値と比較し

た。測定値はTPRCの推奨値と実測された文献値との中間の値を示した。リング照射により求めた値は $0.2 - 0.6 \text{ mm}$ の厚さでは一定であったが、 0.1 mm 厚に関しては5%程度低い値になった。図4.9に示すように、温度依存性に関しても室温における傾向が保たれているが、 500°C を超えると異方性やTPRCのデータとの間の差が殆どなくなった。

図4.10は石英単結晶に関する測定結果を示す。最初に熱拡散率 (Δ) を解析し、その値を用いて T_0 を評価し、比熱 (\bullet) を求めた。 $\alpha - \beta$ 転移近傍も含めて、文献値^{24),26)} (\square と実線) を良く一致した。なお、比熱測定に関して、従来の外挿法では 600°C を超えるに従い高めの結果 (\circ) を与えた。

リング照射は熱源パルスの照射幅が広くなり、また試料の厚みが $0.1 - 0.2 \text{ mm}$ 程度になると熱拡散率の値が小さくなる傾向を示した。図4.11は熱拡散率とスリットの幅 (D) および熱源の照射強度 (I/I_0) の相関関数を示している。ここで、試料には最も薄いAlN ($b = 0.1 \text{ mm}$) を用い、レーザー光の照射強度は励起電圧を一定にしガラスフィルターで減衰させた。照射強度が一定 ($I = \sim 3.5 \text{ J/cm}^2$) の時、スリット幅が 1.6 mm のとき、測定値は異常に低い値を示したが、スリット幅が狭くなるにつれて、高い値を示し、スリット幅が 0.5 mm のとき妥当な値になった。又、この実験で最も小さな熱拡散率を示したときの 1.6 mm 幅のスリットを用いて、照射強度を変化させた場合、照射強度が減衰するにつれて、熱拡散率は大きくなり、当初のエネルギー密度 ($3-4 \text{ J/cm}^2$) の20%程度のとき、熱拡散率はほぼ妥当な値になった。現段階ではこれらの現象を理論的に説明することができない。しかしながら、温度に関し同じ検出感度を得るのに、必要な照射

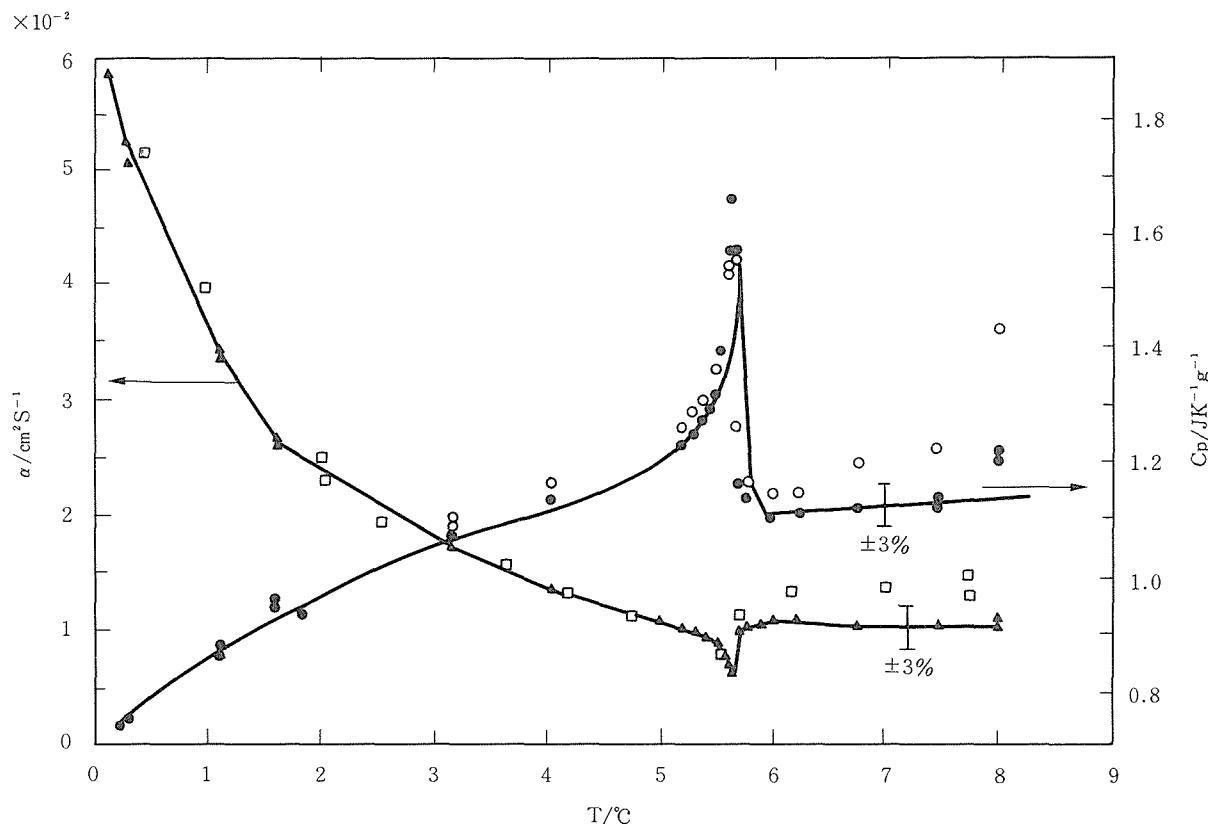


図4.10 石英単結晶の比熱と熱拡散率

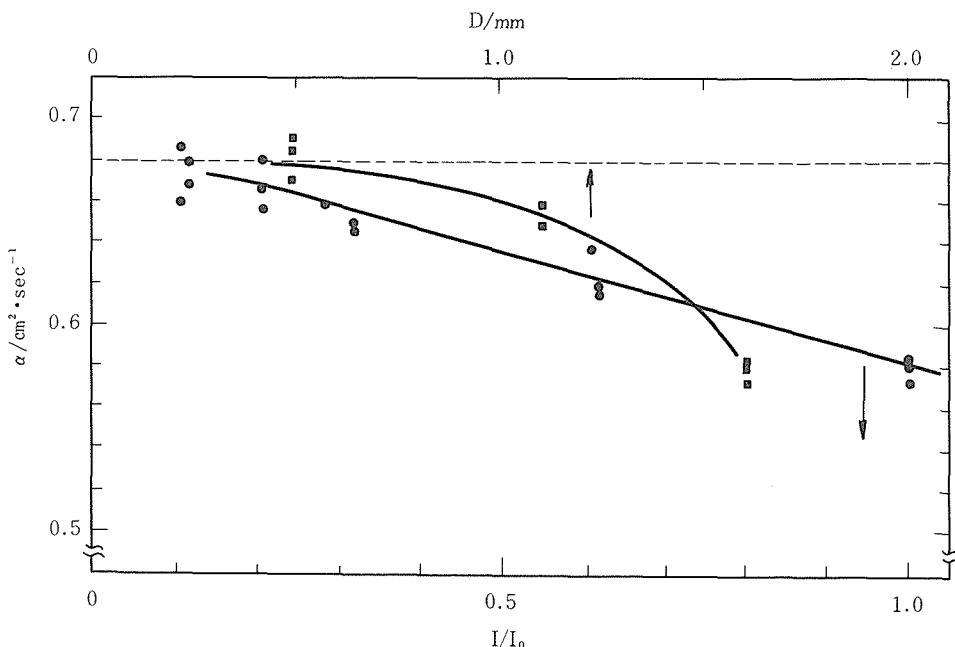


図4.11 照射条件と熱拡散率

試料: AlN, α : 5.0, b : 0.117, 測定条件:
 r_0 : 0.988, r_1 : 3.0, r_2 : 4.8mm, tg : 0.25ms(固定),
 c : 0 (固定), I_0 : 3 ~ 4 J/cm²

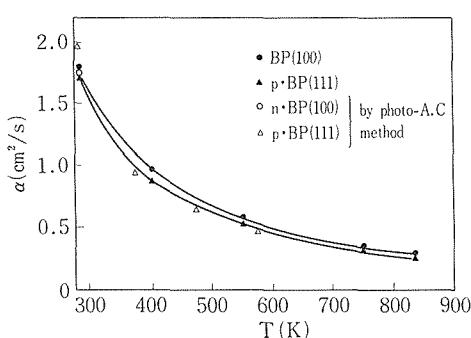


図4.12 BP単結晶の熱拡散率

エネルギー量は試料の厚さに反比例するので、薄い試料の場合は照射強度や照射幅を十分に小さくすることが出来る。従って、実用的にはこれらの影響を十分に小さくすることが可能である。

アルミナ単結晶において、TPRC²⁵⁾の熱伝導率と熱拡散率のデータの整合性は十分ではなく、両者の間に何らかの系統誤差が有ると思われるが、我々の得た値は何れもTPRCの熱伝導率の推奨値²⁵⁾から求めた値と熱拡散率の文献値との中间値を示した。これらの試料について標準試料が確立されていないため、測定値の信頼性を厳密に評価出来ないが、等方性試料に関する我々の測定において、全面照射とリング照射による測定値が互いに十分な精度で一致したことはこの方法の高い信頼性を示すものと言えるであろう。Au薄膜や各種の黒鉛試料においてもリング法の有効性を確認した。リング照射によって、測定されたBP単結晶の熱拡散率を図4.12に示す。DSC法による比熱の測定結果は次式で表された。

$$C_p (J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}) = 11.7591 + 7.5609 \times 10^{-2} T - 39.1656 \times 10^{-6} T^2$$

室温における熱拡散率は $1.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、熱伝導率は $4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であった。図4.13に示すように熱伝導率の温度依存性は十分正確に次式で示される。

$$\lambda = (3/5) 4^{1/3} (k/h)^3 M \delta \theta^3 / r^2 / T$$

BPの熱伝導率は電子の寄与は無視できるほど小さく、3-フォノン過程に支配されることが明らかになった。BP単結晶の熱伝導率はcBNに匹敵する大きな値を示すことから、半導体デバイスの基板として有望であることが本法によって明らかにされた。

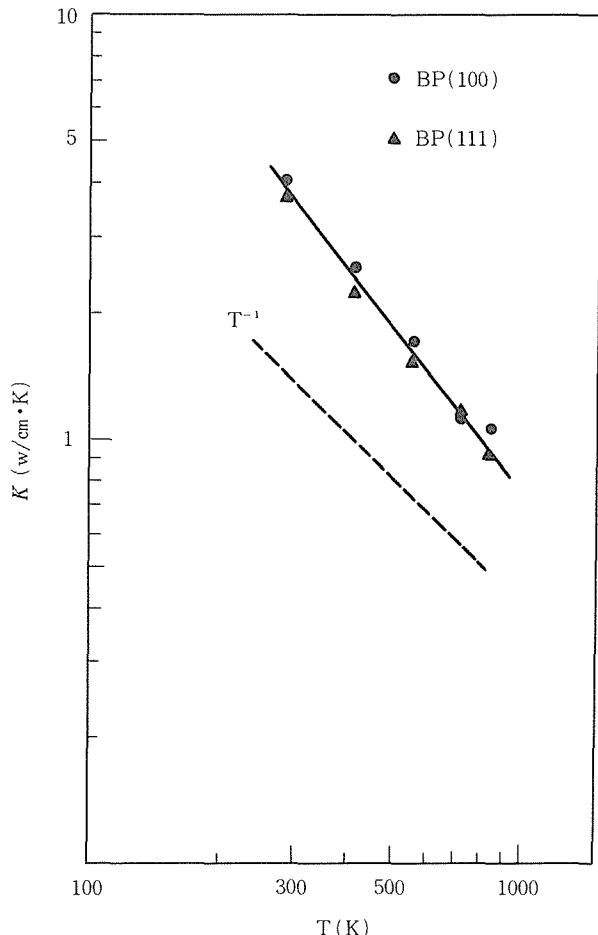


図4.13 BP単結晶の熱伝導率

以上の結果は、従来のフラッシュ法では測定不能な薄膜や透光性薄板の熱拡散率がここで述べた方法により高い精度で求められることを示している。

4.1.8 まとめ

非線形最小自乗法による熱定数測定の原理と実際的手順を確立した。二次元汎用関数を目的関数とする非線形回帰分析法は従来のフラッシュ法の殆ど総ての機能を持ち、特に、リング照射法は従来不可能であった薄膜及び薄板試料の熱拡散率測定法として十分に信頼性があり、透光性試料にも有効な方法であることが実証された。しかし、厚み依存性に関する理論的解明は今後に残された。熱伝導特性の評価対象は極めて多様であり、高温における高精度測定も要求されている。薄膜や透光性試料の熱定数の同時高精度測定、異方性試料、

多層試料への本手法の拡張等は今後の課題として残された。

4.2 ガロチタノガリウム酸塩及びプリデライトの熱定数測定

4.2.1 はじめに

1次元トンネル構造をもつチタン酸化合物は耐熱性断熱材料として期待される。われわれはトンネルの構造と化学組成に注目し、トンネル構造を有する各種のチタン酸化合物の熱特性を評価した。

4.2.2 試 料

焼結体試料はアルカリないしアルカリ土類炭酸塩と他の成分酸化金属を表1に挙げた組成式に対応した量比で、混合粉砕—仮焼—混合粉した後に、ラバープレスし、所定の温度で焼結した。気孔率は表に示すように85—95%であった。単結晶試料はFZ法で育成したKZTOとBATO²⁸⁾をそれぞれC—軸に平行および垂直に切り出し、測定用試料とした。

4.2.3 測 定

試料表面に、グラファイト微粒子(DGF)を塗布し、熱拡散率測定の場合はInSb赤外線検出器を用いて、比熱の場合はPR熱電対を試料に接着し、熱履歴曲線を測定した。試料の透光性が強い場合、塗布膜の厚さを出来るだけ厚く(20μm程度)した。

4.2.4 結果と考察

ガロチタノガリウム酸塩焼結体の熱特性：各種焼結艇に関する測定結果を表4.1と図4.14に示す。熱拡散率と熱伝導率の気孔率依存性をLoebの熱流に垂直な開孔及び閉孔モデルを用いて検討した。図に示されている様に、焼結密度が93.7, 94.6%のKGTOに関してはLoebのモデル²⁹⁾で気孔率依存性が説明できたが、90.1%の焼結体はこれらの関係よりはるかに小さな値を示した(通常の焼結

体において、気孔率が約15%以下ならば、これら二種類のモデルのいずれかまたはそれらの中間的な関係を示す)。表4.1—4.2に示すように、この試料の熱伝導率の温度依存性はミクロクラックが導入されたチタニア焼結体と類似³⁰⁾していることから、結晶構造の強い異方性のために、試料作製の冷却過程において焼結体内部にミクロクラックが発生したのではないかと考えられる。同様な現象は6チタン酸カリウムにも認められた。正常な気孔率依存性を示すと思われる試料系列から、KGTOのイントリンシックな熱伝導率は室温において0.0311W·cm⁻¹K⁻¹と推定された。この値は断熱特性の優れた6チタン酸カリウムの値0.037W·cm⁻¹K⁻¹²⁷⁾よりさらに低いことを示している。

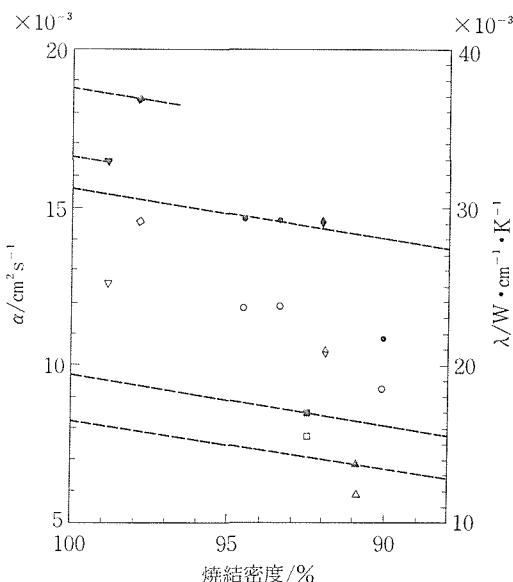


図4.14 KGGTO及びトンネル構造を持つチタン酸塩焼結体の熱定数

表4.1 トンネル構造型チタン酸塩焼結体の熱特性

| 相 成 | 密 度 (g·cm ⁻³) | Cp(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹) 室温 675°C | α(cm·s ⁻¹) 室温 675°C | λ(W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹) 室温 675°C | ξ/ξ ₀ | | | |
|--|---------------------------------|--|---------------------------------------|--|------------------|-------|-------|------|
| K ₁₀ Ti ₁₅ Ca ₁₇ O ₅₆ | 4.43 | 0.56 | 0.77 | 0.0092 | 0.007 | 0.022 | 0.024 | 0.90 |
| Rb ₁₆ Ti ₁₅ Ca ₁₇ O ₅₆ | 4.45 | 0.45 | 0.56 | 0.0059 | 0.004 | 0.012 | 0.010 | 0.91 |
| Cs ₁₀ Ti ₁₅ Ca ₁₇ O ₅₆ | 4.54 | 0.46 | 0.54 | 0.0085 | 0.005 | 0.017 | 0.012 | 0.92 |
| K ₂ Ti ₆ O ₁₃ | 3.50 | 0.71 | 0.98 | 0.015 | 0.006 | 0.037 | 0.021 | 0.98 |
| K ₂ Al ₂ Ti ₆ O ₁₆ | 3.42 | 0.83 | 1.18 | 0.010 | 0.004 | 0.029 | 0.018 | 0.92 |

表4.2 プリデライト単結晶の熱特性

| 試 料 | 比 熟 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ | 密 度 $g \cdot cm^{-3}$ | $\alpha_{\perp c}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ | $\alpha_{\parallel c}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ | $\lambda_{\perp c}$ $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\lambda_{\parallel c}$ $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\lambda_{\parallel c}/\lambda_{\perp c}$ | 融点 K |
|------|--------------------------------------|--------------------------|---|---|---|---|---|---------|
| BATO | 0.61 | 4.30 | 0.0124 | 0.0192 | 0.033 | 0.050 | 1.52 | 1783 |
| KZTO | 0.78 | 3.86 | 0.0089 | 0.0175 | 0.027 | 0.053 | 1.93 | 1688 |

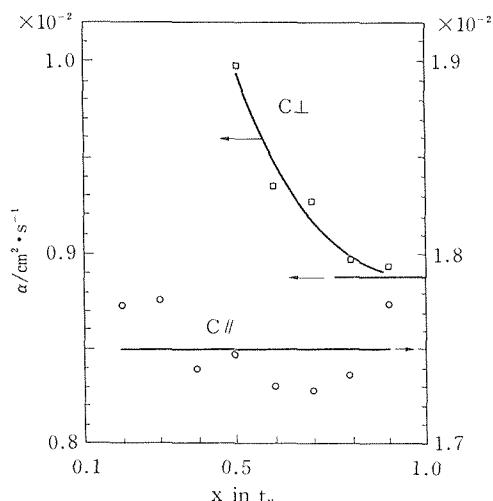


図4.15 プリデライト単結晶の熱拡散率

RGTOとCGTOに関して、測定試料にミクロクラックが存在しないとすれば、イントリンシックな値は、それぞれ19.5, 16.5 $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$ と推定された。

プリデライト単結晶の熱特性：KZTOは熱流がC一軸に垂直な場合、透光性が大きく、tx法で求めた熱拡散率は図4.15に示すように、信頼できる測定値が得られなかつたが、非線形回帰分析から室温における熱拡散率として0.00885($\alpha_{\perp c}$)、0.0175($\alpha_{\parallel c}$) $cm^2 \cdot s^{-1}$ が得られた。BATOに関してはtx法によって求められ、0.0124, 0.0192 $cm^2 \cdot s^{-1}$ が得られた。室温における熱定数を表4.2に示す。Keyesの理論³¹⁾によれば、結晶の熱伝導率はH(= $Tm^3/2\rho 2/3/A/T$, Tm:融点, ρ :密度, A:平均原子量)に比例する。熱伝導率の理論は一般に等方性結晶に関して定式化されているので、極めて異方性が強い1次元トンネル構造を持つ結晶に、直接適用することが出来ない。しかし、BATOや

KZTOは TiO_6 八面体を基本構成単位とし、格子定数も含め構造的に非常に良く類似している。従つて、これらの熱伝導率は近似的にHに比例すると考えられる。表のデータから、 $H_{BATO}/H_{KZTO}=1.1$ と計算される。C一軸に垂直な方向の熱伝導率の実測値の比は1.2であり、計算結果とほぼ一致する。しかし、C一軸に平行な方向の熱伝導率に関してはKZTOの方がBATOより大きな値を示し、Keyesの理論と矛盾する。C一軸方向のKZTOのイオン伝導度はBATOより数倍大きい²⁸⁾ので、イオン伝導が熱伝導に寄与しているのかもしれない。

4.2.5 まとめ

1次元トンネル構造を持つチタン酸化合物の熱伝導率と結晶構造の相関性を定性的に確認し、熱伝導率はいずれも優れた断熱特性を持ち、トンネル構造の大きさとは逆にガロチタノガレイト<プリデライト<6チタン酸塩の順にあることを示した。しかし、熱伝導率の異方性や絶対値の定量的理解やイオン伝導との相関性の解明は、キャラクタライズされた各種単結晶及び焼結体の作製と低温域を含む熱定数の正確な温度依存性、音速、熱膨脹率等の信頼できる情報が必要であり、今後の課題である。

参考文献

- 1) 三橋武文, 牟田史仁, 千葉利信, 藤木良規, 理学電機ジャーナル, 19, 16(1988)
- 2) 三橋武文, 热物性, 6, 15(1989)
- 3) T. Mitsuhashi, Proceedings of P115, The 1st Japan-US Workshop on Advanced Ceramics for Fusion Application, 385(1988)
- 4) Y. Kumashiro, T. mitsuhashi, S. Okaya, F. Muta, T. Koshiro, Y. Takahashi and M. Nirabayashi, J. Appl. Phys. 65, 2147(1989)
- 5) Y. Kumashiro, T. mitsuhashi, S. Okaya, F. Muta, T. Koshiro, Y. Takahashi and M. Nirabayashi, High Temp.-High Press. 1988, (印刷中)
- 6) 三橋武文, エレクトロニクセラミクス, 17, 8(1986)

- 7) D.A. Watt, Brit. J. Appl. Phys., **17**, 231(1966)
- 8) W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler and G.L. Abbott: J. Appl. Phys., **32**(1961), 1679
- 9) A.B. Donaldson: J. Appl. Phys., **43**(1972), 4226.
F.I. Chu, R.E. Taylor and A.B. Donaldson: J. Appl. Phys., **51**(1980), 336.
- 10) 安積忠彦, 岸証: 第6回熱物性シンポジウム講演論文集, (1985), 202.
- 11) M. Amazous, C. Moyne and A. Degiovanni: High Temp-High Press. **19**(1987), 37.
- 12) P. Cielo, L.A. Utracki and M. Lamontagne: Can. J. Phys., **64**(1986), 1172.
- 13) 渡部力, 名取亮, 小国力: 数値解析とFORTRAN, 丸善, (1983), 636.
- 14) P.R. Bevington: Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGRAW-HILL, (1969), 236.
- 15) Y. Tada, M. Harada, M. Tanigaki and W. Eguchi: Rev. Sci. Instr., **49**(1978), 1305.
- 16) H.M. James: J. Appl. Phys., **51**(1980), 4666.
- 17) 高橋洋一, 山本一生, 大黒哲夫: 熱測定**15**(1988).
- 18) R.C. Hcckman: J. Appl. Phys., **44**(1961), 1455.
- 19) R.D. Cowan: J. Appl. Phys., **32**(1961), 1363.
- 20) J.A. Cape and G.W. Lehman: J. Appl. Phys., **34**(1963), 1909.
- 21) L.M. Clark III and R.E. Taylor: J. Appl. Phys., **46**(1975), 714.
- 22) T.A. Azumi and Y. Takahashi: Rev. Sci. Instr., **52**(1981), 1411.
- 23) 高橋洋一, 村林真行, 神本正行: 熱・温度測定と熱分析, 1974, 科学技術社(1974), 45.
- 24) Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and M.C. Nicolau: Thermophysical Properties of Matter, Thermal Diffusivity, TPRC Data Services, Vol. 10, IFI/Plenum, New York, (1973).
- 25) Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho, P.G. Klemens: Thermophysical Properties of Matter, Thermal Conductivity, TPRC Data Services, Vol. 2(1970).
- 26) D.R. Stull and H. Prophet: JANAF Thermochemical Tables, 堀越研究所(和訳), (1971).
- 27) T. Mitsuhashi, H. Tanaka, Y. Fujiki, Yogyo-Kyokaishi, **90**, 676(1982).
- 28) 工藤幸嗣, 坂内英典, 吉門進三, 小野田義人, 藤木良規, 日本セラミックス協会論文誌, **96**, 97(1988)
- 29) J. Franc, W.D. Kingery, J. Am. Ceram Soc. **37**, 99(1954)
- 30) W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York, 1976.
- 31) 中村哲郎, "セラミックスと熱", 技報堂, 1985, 第2章

5. 触媒・担体性に関する研究

5.1 はじめに

プリデライトやガロチタノガリウム酸塩は既に述べてきたように一次元トンネル構造が特徴であることからゼオライト類似構造でもある。その上、前者は約1450°C、後者は1550°Cの溶融温度を有する高耐熱性材料である。

一次元トンネル構造材料に特有な化学的機能性の一つはゼオライト類似の触媒性、しかも熱的に安定であるため高温化学反応に対する触媒性及び担体性が期待される。

プリデライトは化学技術研究所新重光課長らの御協力を得てC₁化学反応である合成ガスから低級オレフィンの合成について検討した。ガロチタノガリウム酸塩では東京大学工学部富永博夫教授の御指導を得てメタンの燃焼反応について検討した。

5.2 プリデライトのC₁化学反応触媒性

触媒用試料はK₂(Fe₂Ti₆)O₁₆の組成式で示す化学量論比にK₂CO₃、Fe₂O₃、TiO₂の各粉末を用いて、1200°C、約20時間の焼成で作成した。得られた単一相プリデライトに対し活性化処理として流速100ml/minの水素気流中500°C、15時間還元処理した。

実験条件は活性化触媒2mlを高圧反応管に充填し、合成ガス(CO/H₂/Ar=45.56/44.32/10.12)を用いて反応圧力10kg/cm²、GHSV=10.000h⁻¹、反応温度350~377°Cで合成ガス転化反応を行った。なお、反応生成物の分析はガスクロマトグラフを行った。

結果の一例を表5.1に示す。表5.1の生成分布の解析結果、炭素数1から4までの低級炭化水素中に占める低級オレフィン(エチレン+プロピレン+ブテン)の生成割合は炭素基準比で81.2~88.9% (重量%基準比では79.4~87.6%)と高いことが判明した。

なお、合成ガスから低級オレフィンを含む炭化水素の製造法としては古くからフィッシャー・ト

ロプシュ法(FT法)が良く知られている。この反応の代表的触媒は西独のRuhr-Chemie社の四元素焼結金属触媒(Fe-V-Zn-K系、Fe-Mn-Zn-K系、Fe-Ti-Zn-K系)がある。この種の触媒系で、炭素数1から4までの低級炭化水素中の低級オレフィンの占有割合は重量%の基準比で70~80%と云われており、K-Fe-プリデライトはそれと比較して非常に高い選択率を示す触媒であることが明白である。

問題点は有効転化率(CO転化率%)—CO₂生成量(%)の低いのでこれを向上させることである。今後、試料の合成方法、粒子形態、結晶学的な構造、さらに活性化の要因などの相関性を追求して行く事が重要である。

5.3 ガロチタノガリウム酸塩の触媒特性

5.3.1 はじめに

ガロチタノガリウム酸塩(K_{1.2}Ga₈Ga_{9.2}Ti_{14.8}O₅₆)(KGGTO)の耐熱性および構造的特徴などに着目し、その触媒特性を調べるためメタンの燃焼反応を行った。この反応は化学式で表すと次に示すように極めて簡単な酸化反応であり、適当な



条件下で通常の火炎燃焼として起こりうる。ただし無触媒条件下では燃焼開始温度や原料の濃度範囲が限られ、しかも局部的に高温になるなど反応を安定に制御することが困難である。燃焼反応を触媒を用いて行う意義¹⁾はより低温であるいは希薄燃料で、有毒な未燃焼生成物を伴なわず安定に反応を進行させうる点にある。近年、メタンの接触燃焼反応は天然ガスの有効利用の観点などからも注目を集め、その用途に応じて多くの貴金属あるいは金属酸化物の触媒活性が研究²⁾されている。本実験においてガロチタノガリウム酸塩の触媒特性を評価するためのテストリアクションとしてまずこのメタンの燃焼反応を選んだのは主に次の理由による。(i)近年実用の面から高温域で長時間の使用に耐え得る燃焼触媒の開発が求められており、耐熱性に優れるというKGGTOの特性が利用でき

表5.1 プリデライト触媒による合成ガス転化反応結果

| 反応時間 (h) | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 |
|---------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 反応温度 (°C) | 350 | 350 | 357 | 376 | 377 | 377 |
| CO転化率 (%) * | 2.48 | 5.32 | 7.79 | 20.76 | 28.18 | 35.46 |
| CO ₂ 生成量 (%) * | 1.07 | 2.24 | 3.33 | 9.40 | 12.89 | 16.24 |
| 有効転化率 (%) ** | 1.41 | 3.08 | 4.46 | 11.36 | 15.29 | 19.22 |
| 選択率 (%) | CH ₄ | 3.18 | 2.82 | 2.83 | 3.41 | 3.50 |
| | C ₂ H ₄ | 10.40 | 9.25 | 8.41 | 8.89 | 8.08 |
| | C ₂ H ₆ | 0.00 | 0.29 | 0.38 | 0.80 | 0.78 |
| | C ₃ H ₆ | 96.2 | 8.93 | 9.22 | 8.82 | 8.24 |
| | C ₃ H ₈ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.58 | 0.49 |
| | C ₄ H ₈ | 4.88 | 5.26 | 8.12 | 7.35 | 6.42 |
| | i-C ₄ H ₁₀ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | n-C ₄ H ₁₀ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.45 |
| | C ₅ H ₁₀ | 0.00 | 0.68 | 1.88 | 2.10 | 3.45 |
| | C ₅ H ₁₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.33 |
| | CH ₃ OH | 0.00 | 0.00 | 0.18 | 0.40 | 0.54 |
| | C ₂ H ₅ OH | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | CH ₃ OCH ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | ベンゼン | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | トルエン | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.49 | 0.44 |
| | キシレン | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | その他 | 71.92 | 72.77 | 68.98 | 67.16 | 67.93 |
| 低級オレフィン** (%) | 88.68 | 88.29 | 88.92 | 83.95 | 81.33 | 81.15 |
| 低級炭化水素*** (%) | 10.00 | 20.55 | 32.07 | 81.07 | 99.01 | 11.94 |

註 * + 有効転化率(%) = CO転化率(%) - CO₂生成量(%)

$$* \text{炭素基準} \quad ** \sum_{n=2}^4 C_n H_{2n} \quad *** \sum_{n=1}^4 C_n H_{2n+2} + \sum_{n=2}^4 C_n H_{2n}$$

る。(ii)メタンや酸素のように比較的小さな分子の関与する反応であればKGGTOの構造中にみられるトンネルの内部あるいは入り口付近が効果的に作用する可能性がある。

5.3.2 実験

試料はK_{1.2}Ga₈Ga_{9.2}Ti_{14.8}O₅₆ (KGGTO) およびそのGaの一部をCr, Feで置換したK_{1.2}Ga₈Ga_{4.2}Cr₅Ti_{14.8}O₅₆ (KGGCTO), K_{1.2}Ga₈Ga_{7.2}Fe₂Ti_{14.8}O₅₆ (KGGFTO) を粉末状にして使用した。さらに触媒担体として使用した場合の効果を調べるためにKGGTOにパラジウムを担持した試料 (KGGTO-Pd) を調整し同様の実験を行った。KGGTO-Pdは通常の含浸法により得た。すなわち塩化パラジウムPdCl₂の塩酸溶液(0.5N)にKGGTOを含浸させ、湯浴上で攪拌しながら蒸発

乾固する。さらに乾燥器内(90°C)で一夜乾燥したものをお素気流中400°Cで1時間加熱した後水素気流中で1時間還元処理した。なおPdの担持量は重量比で0.5%とした。

実験装置は固定床流通式反応装置(図5.1)を用いた。試料1.0gに対し反応ガスとしてメタン10%混合ガス(窒素バランス)および空気をそれぞれ20および80ml/minの流速で流した。反応ガスの組成比はN₂:O₂:CH₄=82:16:2となる。試料はすべて窒素気流中400°Cで1時間加熱処理した後反応ガスに切り換え、反応管温度200°Cから750°Cまで50°Cごとに昇温し各温度での反応生成物をガスクロマトグラフにより分析した。なお本実験装置および反応条件下において試料の活性を評価する基準を得るため、メタンの酸化反応に最も高い活

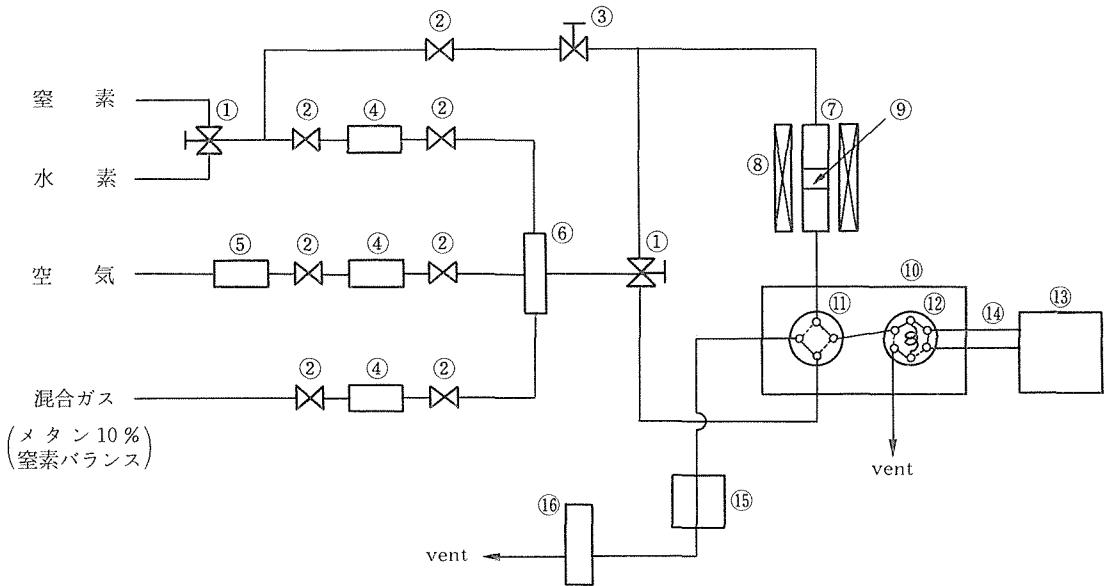


図5.1 固定床流通式反応装置

①三方切り替えバルブ ②ストップバルブ ③ニードルバルブ ④サーマルマスフローコントローラ ⑤乾燥剤 ⑥混合器 ⑦反応管 ⑧電気炉 ⑨試料 ⑩恒温槽 ⑪四方切り替えコック ⑫六方サンプリングコック ⑬ガスクロマトグラフ ⑭リボンヒーター ⑮冷却器 ⑯せっけん膜流量計

性を示す酸化物として知られる²⁾酸化クロム (Cr_2O_3) および四三酸化コバルト (Co_3O_4) を用いてどの程度反応が進行するかをあらかじめ調べた。 Cr_2O_3 および Co_3O_4 は市販の試薬をそのまま用いた。

さらに各試料の比表面積を測定して触媒活性との関連を調べた。測定には市販の装置を用い窒素を吸着ガスとして BET 法により求めた。

5.3.3 結果および今後に残された問題

反応実験の結果を図5.2 に示す。まず Cr_2O_3 による反応では 400°C から CO_2 の生成がみられ、 750°C において収率 100% となり高い活性を示すことが確認された。また Co_3O_4 は一般にはメタンの燃焼反応に対し Cr_2O_3 に匹敵する、あるいはそれを上回る活性があると報告²⁾されているが、本実験においてはむしろ Cr_2O_3 に比べかなり低い活性を示した。同一の物質でも調製条件の違いなどにより粒子の形状、格子欠陥および表面の状態に変化が生じ触媒活性に影響をおよぼすことはよく知られている。酸化クロムを 1300°C で 1 時間処理した結果、図5.2 に示すように著しく活性が低下した。このとき結晶構造には変化がないことを粉末 X 線回析により確認している。

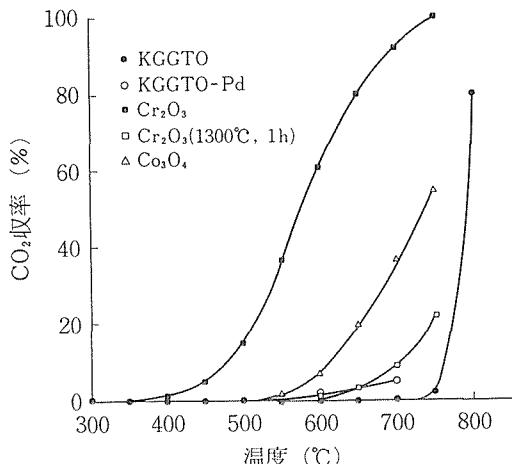


図5.2 メタンの燃焼反応における反応温度と CO_2 収率
 CO_2 収率 = $\frac{\text{CO}_2 \text{の生成量}}{\text{CH}_4 \text{の初濃度}} \times 100 (\%)$

KGGTO ではこれらの酸化物よりも活性は低く、 650°C まで CO_2 の生成は認められない。 700°C から反応がおこり始め 800°C 付近で急速に進行する。ただしこの急激な反応の進行は気相反応によるものと考えられ、ブランクテストの結果からも 750°C から 800°C にかけて急激に反応がおこることが確認された。従ってこの反応条件下では KGGTO の触媒としての寄与は小さいと考えられる。また

KGGCTO および KGGFTO による実験でも KGGTOの場合に比べて有意な変化は認められなかった。

比表面積の測定結果を表5. 2 に示す。KGGTO, KGGCTO, KGGFTOはいずれも $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下であった。比表面積測定で窒素ガスを吸着させた場所と反応条件下で原料ガスの吸着する場所は必ずしも同一ではなく、またそのうち実際に反応をおこさせる効果をもつ活性点の数は単純に表面積に比例するというものではない。しかし本実験の Cr_2O_3 にみられるように、高温で処理することにより比表面積が低下しそれに伴ない活性も低下する現象は多くみられる。また、 Co_3O_4 が予想された程の高活性を示さなかったことは、この実験に用いた試薬が比表面積の非常に小さいものであったことと関連があると思われる。従って KGGTO もまず比表面積の大きな試料を得ることが今後高い活性を得るために必要条件であると考えられる。KGGTOは 1350°C の高温で焼成するため通常のアルコキシド法等では効果が期待できず、新たな調製法を工夫する必要がある。

Pdは貴金属の中でもメタンの燃焼反応に最も高い活性を示し、これを $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ などに担持した試料は優れた燃焼触媒となる²⁾。KGGTOにPdを担持した結果図5. 2 に示すようにKGGTOのみの

表5. 2 比表面積

| | |
|--------------------------------|----------------------------|
| KGGTO | $0.6(\text{m}^2/\text{g})$ |
| KGGCTO | 0.4 |
| KGGFTO | 0.3 |
| Cr_2O_3 | 2.5 |
| Cr_2O_3^* | 0.8 |
| Co_3O_4 | 0.4 |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 142.4 |

* 1300°C 1時間処理

場合に比べて活性は向上し、 550°C 付近から CO_2 の生成がみとめられた。さらに活性を向上させるためには担持成分の分散度を高めることが必要であり、やはり比表面積の大きさが重要となる。

ガリウムに近いイオン半径をもつ遷移金属は比較的多く、KGGTOのGaのサイトを置換できる元素は本実験で行ったCr, Fe以外にもあると推測される。それらの合成も含めて今後試料の調製法を改良すればさらに高活性な試料を得ることが可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 荒井弘通, 表面, 24, 658(1986)
- 2) 小野哲嗣, “触媒講座” 9巻, p. 206 (講談社, 1985)

6. 関連物質に関する研究

6.1 層状構造チタン酸纖維のイオン交換特性と原子力への応用

6.1.1 アルカリ土類金属、コバルト、およびウランのイオン交換特性

6.1.1.1 はじめに

TiO_2 を基本構造とする酸化チタン化合物群の構造は、トンネル構造、層状構造、および食塩型構造に分類することができる。このうち $K_2O \cdot nTiO_2$ で示されるチタン酸カリウム化合物群の中で $n=2$ および 4 組成のものは、層状構造を有する。これらの層状構造チタン酸纖維を酸処理することにより、金属イオンに対する「イオン交換体」を作ることができる。本研究においては、 $n=4$ 組成の四チタン酸カリウムの誘導体である H 型チタン酸、 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ に着目し、以下の 3 つの観点から考察を行った。

- (1) 金属イオンの原子価の違いを利用して「放射性廃棄物の群分離」および原子の大きさの違いを利用してアルカリ土類金属イオン間の分離¹⁾。
- (2) 原子炉冷却水中のコバルトイオンの回収²⁾。
- (3) 核燃料材料であるウランの濃縮方法の確立³⁾。

この結果、結晶質チタン酸纖維に対しアルカリ金属イオンが酸性側で良くイオン交換されるのに対し、アルカリ土類金属イオンは pH が高くなるに従って急激にイオン交換量が増加することを見いだした。高温の原子炉冷却水中のコバルトイオンの回収を目的に行った実験においては、イオン交換反応温度を高くするに連れイオン交換量が増加し、373K あたりで最高値を示すことがわかった。

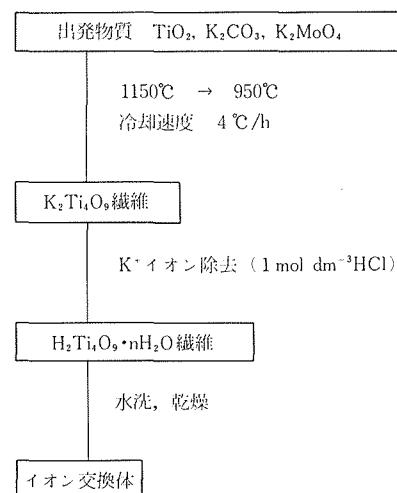
一方、ウランの回収に関しては、海水の pH である中性付近において、ウランがほぼ完全に結晶質チタン酸纖維中に取り込まれることを見いだした。また他の元素、すなわちアルカリ金属^{4~5)}、アルカリ土類金属^{6~8)}、二価遷移金属⁹⁾、および希土類元素¹⁰⁾は、イオンの持つ価数と同じ数の固体中の水素イオンとイオン交換反応を行うのに対し、ウランはウラニルイオンの価数、二価ではなく一個の水素イオンとイオン交換を行っていることがわか

り、反応機構を解明した。

6.1.1.2 イオン交換体の合成とイオン交換実験

実験に用いた層状構造を有する「結晶質四チタン酸カリウム纖維 ($K_2Ti_4O_9$)」は、モリブデン酸カリウム ($KMnO_4$) をフラックスとして合成を行った¹¹⁾。図 6.1 に結晶質チタン酸カリウム纖維 ($K_2Ti_4O_9$) の合成方法と、水素型四チタン酸 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ への組成変換、およびこのイオン反応式を示す。他の試薬はすべて特級試薬を使用した。

イオン交換反応実験の方法は、図 6.2 に示す。298K の場合はイオン交換反応実験を恒温室で行い、これより高い温度における実験は温度をコントロールしたオープン中で行った。なお水溶液中の水素イオン濃度は、塩酸を加えて調整した。また反応中の固一液両相を含む三角フラスコは、毎日 50 回ずつ手で攪拌し平衡に達するまで必要な時間だけ固一液接触させた。平衡到達後両相の分離を行ない、上澄液の金属イオン濃度を原子吸光法



チタン酸カリウムと塩酸の反応

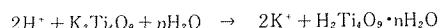


図 6.1 結晶質チタン酸纖維の合成

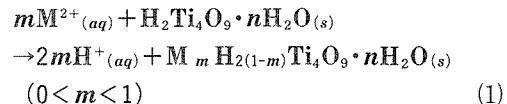
で測定し、併せてpHの測定も行った。

6.1.1.3 アルカリ土類金属イオンに対するイオン交換特性

放射性廃棄物中には種々の金属が含まれており、現在用いられている「一括ガラス固化法」では安全面からも、処分場の確保等の面から多くの問題点があると思われる。我々のグループは、フラックス法で合成した結晶質チタン酸纖維中の水素イオンと水溶液中の金属イオンがイオン交換することに着目し、群分離の観点からアルカリ金属イオン中のセシウム⁴⁻⁵⁾、およびアルカリ土類金属イオン中のストロンチウム⁶⁻⁸⁾の選択的イオン交換分離を行った。この結果、298Kにおいては、セシウム、ストロンチウムとも他の同族元素と良く分離できることが結論された。今回は、放射性廃棄物が高温で生成されることに着目し、迅速な処理を行うための方法として、高温におけるアルカリ土類金属イオンのイオン交換反応について考察を行った¹⁾。すなわち、水溶液中のアルカリ土類金属イオンと結晶質チタン酸纖維中の水素イオンのイオン交換反応を298Kから353Kの間で行い、アルカリ土類金属イオン間の分離に関する考察を行った。アルカリ土類金属イオンに対するイオン交換速度は、アルカリ金属の場合(298Kにおいて3日以内)と比べやや遅く、実験を行った4種類の金属(バリウム、ストロンチウム、カルシウム、及びマグネシウム)とも、298Kにおいて15日間で平衡に達した。しかし反応温度をあげるに従って平衡到達速度は速くなり、313Kにおいて10日、333

Kにおいても7日、353Kにおいて3日で平衡に達した。そこで以後の実験は、この条件下で行った。

図6.3に298K-353Kにおける結晶質チタン酸纖維に対するアルカリ土類金属イオンの分配係数の対数と、水溶液中のpHの関係を示す。水相として $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ バリウム(II)、ストロンチウム(II)、カルシウム(II)、またはマグネシウム(II)の塩化物を含み、塩酸によりpHの値を調節した水溶液 10 cm^3 を、固相として結晶質チタン酸纖維0.1gを用いた。この結果、固相中の水素イオン濃度が反応の前後ではほぼ一定と見なせる領域においては、分配係数の対数の値がpHの値と傾き2で正比例した。

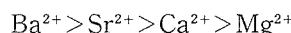


ただし上式における添字“s”および“aq”は固相および水相を示す。

いずれの温度においても、上式に従うイオン交換反応を行っていることがわかる。

また、イオン交換反応におよぼす温度の影響は、いずれのアルカリ土類金属イオンに対しても、 $353 \text{ K} > 333 \text{ K} > 313 \text{ K} > 298 \text{ K}$ の順である。すなわち、アルカリ土類金属群全体を固体中に取り込むには、反応温度が高いほど良い。またアルカリ土類金属イオン間の分離は、温度が低いほど高いことが結論された。しかし結晶質チタン酸纖維は、構造中に結晶水を含んでおり水相中では、高温ほど良いイオン交換能を示すが、真空中に保管すると結晶中の水分子が減少し、温度が353K以下でイオン交換能は減少する。⁸⁾

図6.4に、298Kにおけるアルカリ土類金属イオンのイオン交換量とイオン半径の関係を示す。横軸に金属イオンの半径を、縦軸に金属イオンが50%イオン交換する時のpH(すなわち分配係数の関数、 $\log K_d$ が2の時のpHの値($pH_{1/2}$))を示す。この結果、アルカリ土類金属イオンに対し、イオン交換量は他のイオン交換体¹²⁻²⁰⁾への分配と同様に、



の順であり、イオン半径に対して直線関係が得られた。

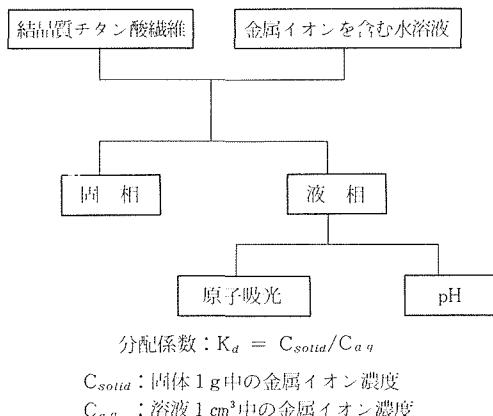


図6.2 結晶質チタン酸纖維の陽イオン交換反応

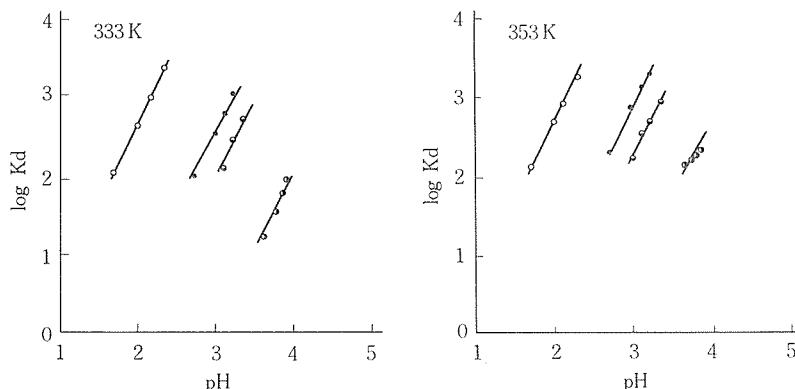
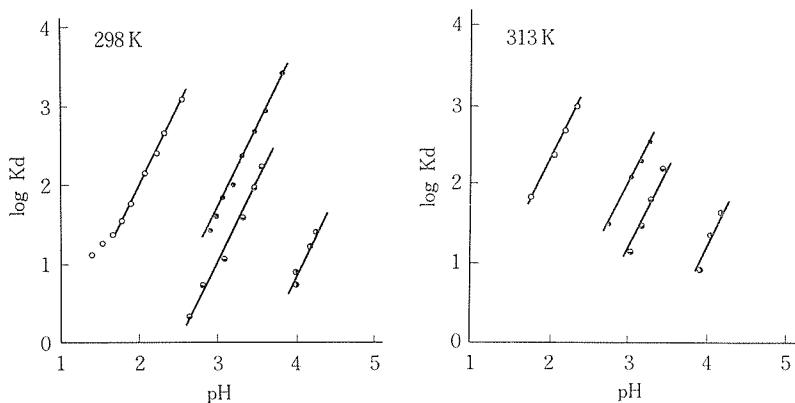


図6.3 298K-353Kにおける結晶質チタン酸纖維に対するアルカリ土類金属イオン交換特性

○: バリウム ●: ストロンチウム
 ◎: カルシウム ◉: マグネシウム

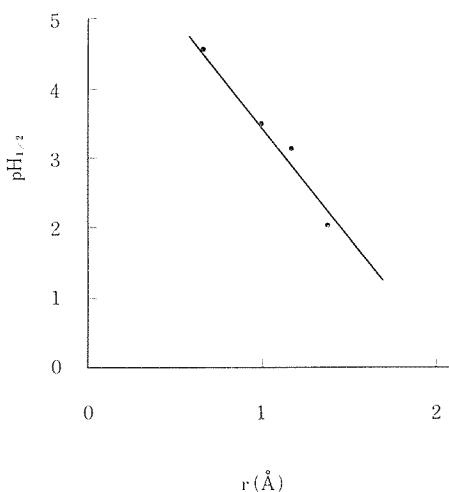


図6.4 結晶質チタン酸纖維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換量とイオン半径の関係

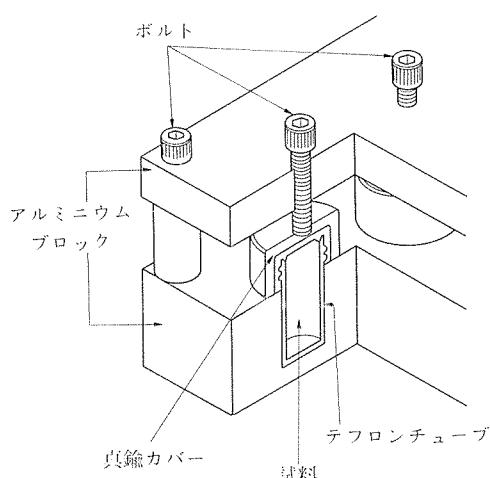


図6.5 イオン交換反応実験に使用する反応容器

6.1.1.4 コバルトイオンのイオン交換反応に及ぼす温度の影響

約570Kの原子炉冷却水は鉄パイプ中を通り、放射能の影響で鉄のごく微量が放射性コバルトに変化する。このため生成された危険核種、Co-59を回収する必要があるが、現在は冷却水の温度を有機のイオン交換樹脂の耐熱限界温度、320K付近まで下げて回収を行っている。我々は耐熱性に優れた無機イオン交換体の中で、高いイオン交換能を有する結晶質チタン酸纖維を用いて、298K-423Kの間のコバルトイオンのイオン交換特性について研究を行った。

図6.5に323Kから423Kの間の温度でイオン交換反応を行った実験における反応容器を示す。また図6.6aに298K-373K、図6.6bに373K-423Kにおける結晶質チタン酸纖維中の水素イオンと水溶液中のコバルトイオンのイオン交換反応に及ぼすpHの影響を示す。分配係数の対数値はpHに対

して、298Kから373Kの間では2次の依存性を示し、(1)式に従って反応している。すなわち、水溶液中のコバルトイオン一個が、結晶質チタン酸纖維中の水素イオン二個とイオン交換反応している事がわかる。しかし反応温度が上がるに従って、図6.6b中の直線の傾きは減少しており、理想的なイオン交換反応からはずれが見られる。またイオン交換量に関しては、理想的イオン交換反応を行っている298Kから373Kの間では、反応温度が高くなるにつれて同じpHでは反応量を増すが、これ以上の温度では次第に減少するという結果を得た。この原因を追求するために行なったイオン交換反応後の固体サンプルの粉末X線解析の結果を図6.7に示し、表6.1に解析の結果得られたd(200)値とイオン交換反応実験における分配係数の対数値(pH 3)をまとめた。図6.7および表6.1の結果から、反応温度が298Kから348Kの間では結晶性の変化はなく、これ以上の温度で反応させたサ

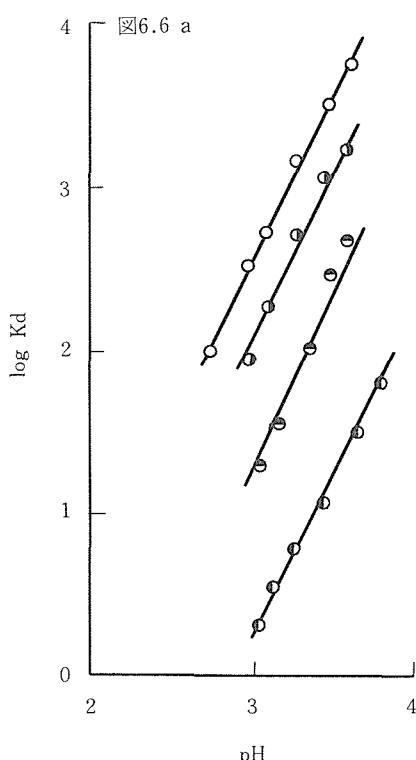
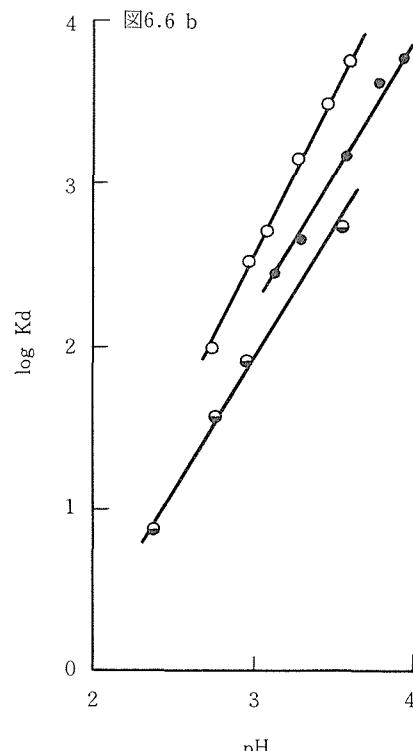


図6.6 結晶質チタン酸纖維に対するコバルトイオンのイオン交換反応におよぼす温度の影響

| | | |
|----------|----------|----------|
| ● : 298K | ○ : 323K | ○ : 348K |
| ○ : 373K | ● : 398K | ○ : 423K |



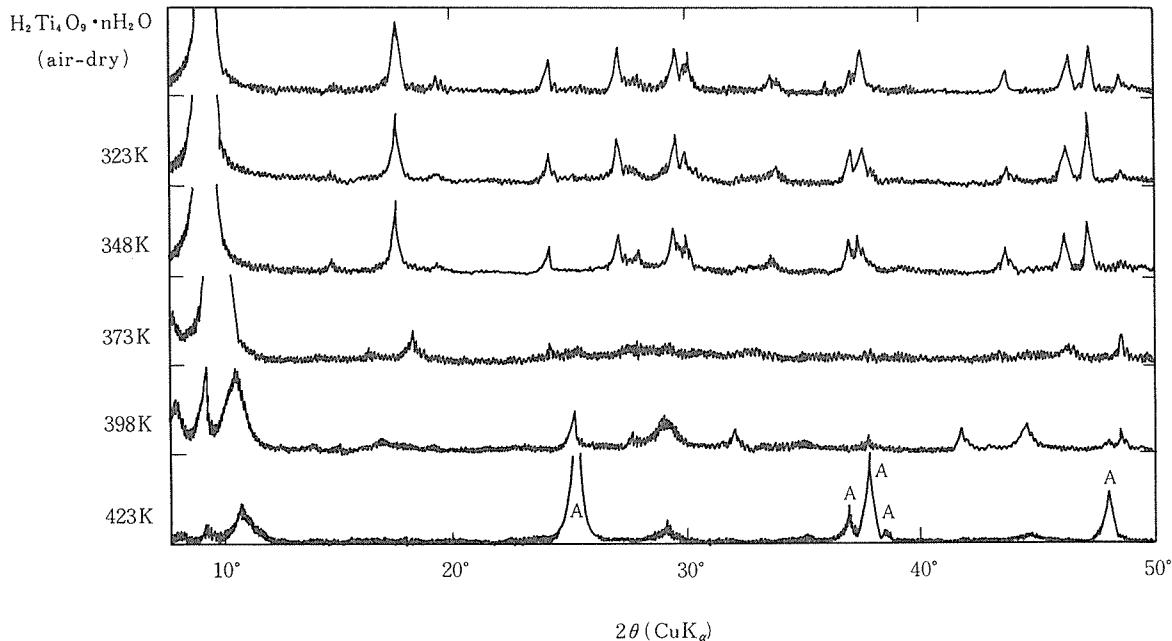


図6.7 結晶質チタン酸繊維のイオン反応後の粉末X線解析

表6.1 イオン交換反応後の結晶質チタン酸繊維の粉末X線解析の結果から得られたd(200)値とコバルトイオンの分配係数の対数値 (pH3)

| 反応温度 (K) | d(200)/nm | log K _d |
|----------|-----------|--------------------|
| 298 | 0.91 | 0.22 |
| 323 | 0.91 | 1.36 |
| 348 | 0.91 | 2.10 |
| 373 | 0.86 | 2.54 |
| 423 | — | 1.90 |

ただし373Kの試料は結晶性に乱れがある。

ンブルでは結晶性が悪くなっている。すなわち、イオン交換反応温度が373Kあたりで結晶構造に乱れが生じはじめる。そして層状構造の層間を表わす10°付近のピークはほぼ保たれているが、他のピークは無くなり結晶性が悪くなっている。しかしこれ以上の温度になると、25°あたりにアナターゼのピークが現在われ結晶構造に変化が見られる。これらはイオン交換反応実験の結果とよく一致しており次のように結論することができる。

- (1) 水相中のコバルトイオンは、結晶質チタン酸繊維とイオン交換反応を行う。
- (2) このイオン交換反応は反応温度依存性を持ち、結晶質チタン酸繊維の構造中の層間が保たれて

いる373Kまでは、同じpHでは交換量が増加する。

- (3) 373Kより高い反応温度ではイオン交換量の減少が見られる。この原因としては、金属イオンと反応する結晶質チタン酸繊維中の層間の水素イオン量が減少するためと考えられる。
- (4) 373K以上の反応温度でのイオン交換反応は、金属イオンと無定形またはアナターゼとの反応ではなく、373K以下の温度で保たれている結晶質チタン酸繊維中の層間の一部が残っており、残された層間中で主な反応が行われていると推測することができる。

- (5) 図6.6b中の直線の傾きの減少に関しては、今後解明するつもりであるが、現在のところごく微量の残存しているカリウムの溶出によるpHの変化の影響に依るものと推定している。

6.1.1.5 ウランに対するイオン交換反応

現在まで、放射性廃棄物の処理・処分材として、種々の金属イオンの結晶質チタン酸繊維に対するイオン交換反応に関する研究を行ってきた。本研究においては、核燃料材料であるウランの回収を目的に、U-138のイオン交換特性を結晶質チタン酸繊維を用いて研究した。

イオン交換実験は、すべて25°C恒温室で行い、

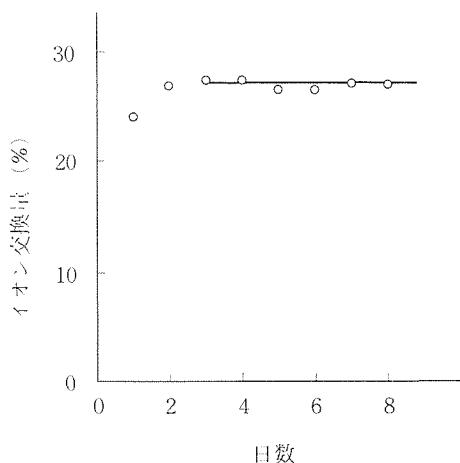


図6.8 結晶質チタン酸纖維に対するウランのイオン交換量と反応時間の関係

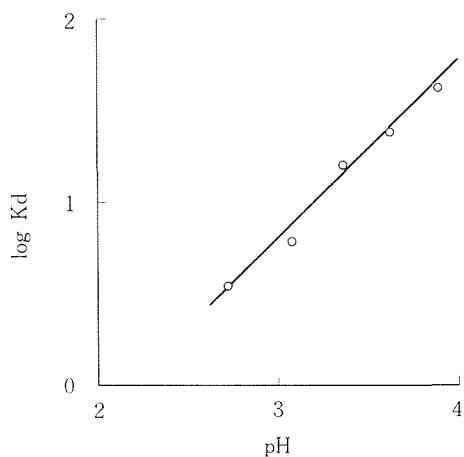


図6.9 結晶質チタン酸纖維に対するウランのイオン交換反応における分配係数とpHの関係

ウラン濃度の測定はICP発光分光光度計 (DAINI SEIKOSHA model SPS-1100) で行った。固一液両相のウランに対する分配係数 K_d は下式より求めた。

$$K_d = ([U^{6+}]_{total}/1g\ of\ solid) / ([U^{6+}]_{total}/1cm^3\ of\ solution) \quad (2)$$

(ここでチタン酸纖維の重量は湿度70%の恒湿状態に保ったまま測定した)

図6.8に、結晶質チタン酸纖維に対するウランのイオン交換量を、接触時間の関数で示す。今までにってきた我々のグループによる研究においては、結晶質チタン酸纖維に対して、例外なく

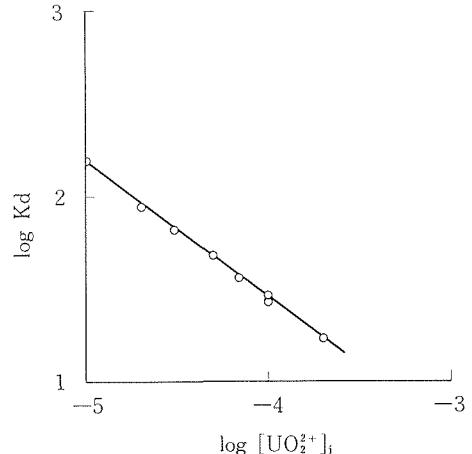
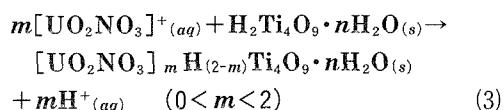


図6.10 結晶質チタン酸纖維に対するウランのイオン交換反応における分配係数とウラン濃度の関係

表6.2 水溶液中における硝酸ウラニルと水酸化ウラニルの錯形成定数

| 反応式 | 安定度定数 |
|-----------------------------------|---------------------|
| $UO_2^{2+} + NO_3^- = UO_2NO_3^+$ | $\log \beta = -0.3$ |
| $UO_2^{2+} + OH^- = UO_2OH^+$ | $\log \beta = -5.0$ |

一価の金属イオンは3日、二価金属イオン15日、そして三価のイオンは約8週間で平衡に達する事がわかっている。しかしウランのイオン交換反応の場合、ほぼ3日で平衡に達し一価金属イオンと類似の傾向を示した。これはウランが UO_2^{2+} ではなく、一価の形で反応に関与しているためと思われる。そこで、結晶質チタン酸纖維とウランのイオン交換反応におけるウランの分配係数とpHの関係を調べた。(図6.9)この結果、グラフの直線は傾き1を示し、ウランが一価の錯イオンとして反応していることが確認された。表6.2に、硝酸ウラニルイオン²¹⁾と水酸化ウラニルイオン²²⁾の平衡定数を示す。表6.2から実験条件における水溶液中のウランの溶存状態は、 $UO_2NO_3^+$ が大部分を占めており、(3)式に従って反応が進行していると結論することができる。



次に海水中のウランの回収を考え、結晶質チタン酸纖維中の水素イオンとウランとのイオン交換

反応に及ぼすウラン濃度の影響を調べた。(図6.10) この結果、ウランは水溶液中で低濃度の時ほど結晶質チタン酸纖維中によく取り込まれる事がわかった。以上の結果から、本研究においては次の事を結論することができる。

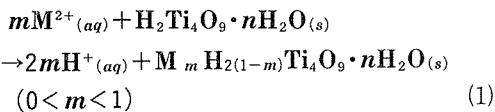
- (1) 結晶質チタン酸纖維によるウランの回収は可能である。
- (2) この纖維にウランの取り込まれる速度は比較的早く、アルカリ金属イオンとほぼ同じである。
- (3) 結晶質チタン酸纖維は、海水中的ウランのよろ超希薄なウランの濃縮・回収等に優れている。

6.1.1.6 結論および今後に残された問題点

(1) 結論

本研究において得られた結果を以下にまとめる。

- ① 結晶質チタン酸纖維中の水素イオンと水溶液中のアルカリ土類金属イオンのイオン交換反応は、下記の式に従って進行している。

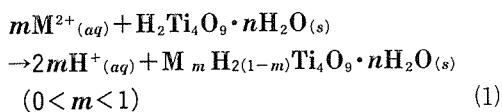


- ② アルカリ土類金属イオンは、298K—353Kのいずれの反応温度においても上記のイオン交換反応に従って反応しており、イオン交換選択性は、



の順である。

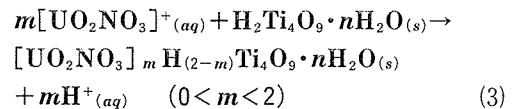
- ③ いずれのアルカリ土類金属イオンにおいても、反応温度が高くなるに従って反応量が増す。
- ④ 結晶質チタン酸纖維の熱処理を行った後、アルカリ土類金属イオンとイオン交換反応を行った場合も、熱処理しないサンプルと比べ交換量は低下するが、反応は(1)式に従い各種金属イオン間では、(4)式と同じ交換量の順を示す。
- ⑤ 297Kから373Kの間において、コバルトイオンは、下記の(1)式に従ってイオン交換反応を行っている。



しかし、これ以上の反応温度における反応では、上記反応式からのずれがみられる。この原因是、図6.7に見られる結晶構造の乱れによるものである。

⑥ コバルトのイオン交換量は、373Kで最大を示し以後次第に減少するが、常温すなわち298Kにおけるよりは高いイオン交換能を示す。

- ⑦ 今まで行ってきた金属イオン交換反応においては、例外なく反応次数は金属イオンの価数に比例しており、反応速度も価数が小さいほど速かった。しかしウランに関しては、予想される平衡到達速度よりはるかに速く一定値を示した。
- ⑧ ウランのイオン交換反応式は、ウラニルイオンの反応に対応する(1)式ではなく(3)式に従う。



- ⑨ 海水のpHは8付近である事が知られているが、結晶質チタン酸纖維中の水素イオンとウランのイオン交換反応においては、中性付近で完全にイオン交換されており、低濃度のウラン吸着には最適であると思われる。

(2) 今後に残された問題点

原子力発電の燃料であるウランの回収、原子炉冷却水中のコバルトイオンの除去、および放射性廃棄物の群分離処理等の観点から、結晶質チタン酸纖維中の水素イオン各種金属イオンのイオン交換反応に関する研究を行ってきた。いずれの金属イオンに対してもイオン交換反応の観点からは、非常によい結果を得た。しかし実用化に向けてはコストを下げる事、および速度を上げることを考慮する必要があると思われる。このためには、反応速度の速い溶媒抽出法²³⁻²⁸⁾や、有機イオン交換樹脂²⁹⁾との併用等を積極的に考えることが大切であると思われる。

参考文献

- 1) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki, Japan Analyst Sect. E 33, E 159 (1984)
- 2) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 49 (1986)
- 3) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 4443 (1987)
- 4) Y. Komatsu, and Y. Fujiki, Chem. Lett. 1980, 1525
- 5) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki, Japan Analyst Sect. E 31, E 225 (1982)
- 6) T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, Chem. Lett. 1981, 957
- 7) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki, Japan Analyst Sect. E 32, E 33 (1983)

- 8) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**, 665 (1984)
- 9) T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, *Sep. Sci. and Technol.*, **18**, 49 (1983)
- 10) T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **107**, 111 (1986)
- 11) N. Ohta and Y. Fujiki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**, 134 (1981)
- 12) M. Honda, *Bunseki Kagaku*, **3**, 132 (1954)
- 13) M. Honda, *Bunseki Kagaku*, **4**, 384 (1955)
- 14) M. Qureshi and S.A. Nabi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2059 (1970)
- 15) J.D. Donaldson and M.J. Fuller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 4311 (1971)
- 16) M. Qureshi, H.S. Rathore, and R. Kumar, *J. Chem. Soc., A.*, **1970**, 1986
- 17) M. Qureshi and S.A. Nabi, *Talanta*, **19**, 1033 (1972)
- 18) J. Lefebvre and D. Huys, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. A*, **260**, 6911 (1965)
- 19) F.E.W. Strelow, *Anal. Chem.*, **32**, 1185 (1960)
- 20) K.H. Lieser, J. Bastian, A.B. Hecker, and W. Hild, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 815 (1965)
- 21) L.G. Sillen and A.E. Martel, "Stability constants" the Chemical Society, Spec. Pub. (1964), p17
- 22) J. Stary, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 890 (1960)
- 23) T. Sekine, Y. Koike, and Y. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2903 (1971)
- 24) T. Sekine, J. Yumikura, and Y. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2356 (1973)
- 25) T. Sekine, Y. Komatsu, and J. Yumikura, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3891 (1973)
- 26) 関根達也, 小松 優, *分析科学*, **23**, 222 (1974)
- 27) T. Sekine and Y. Komatsu, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 185 (1975)
- 28) Y. Komatsu, H. Honda, and T. Sekine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1861 (1976)

6.1.2 アルカリ金属および希土類元素の吸着挙動

チタン酸塩やニオブ酸塩では層状構造を持ち層間にアルカリ金属を含む化合物が数多く知られている。それらの物質の大部分、例えば $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, KTiNbO_5 , KNb_3O_8 等は酸水溶液に接触させると層間陽イオンが溶脱されて水素型に変換できる¹⁾⁻⁷⁾。生成物は母相の化合物の層状構造を基本的に保持しており、それぞれ特異的なインターラーション性や触媒能を示すところから近年注目を集めている。

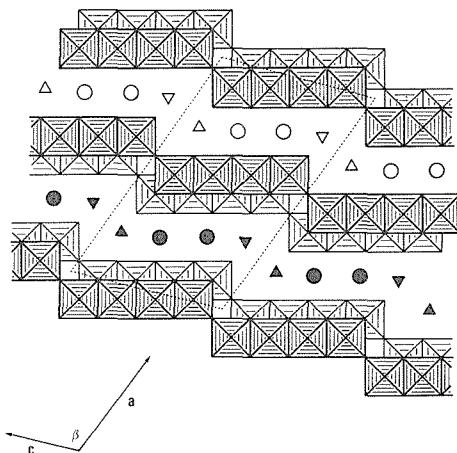


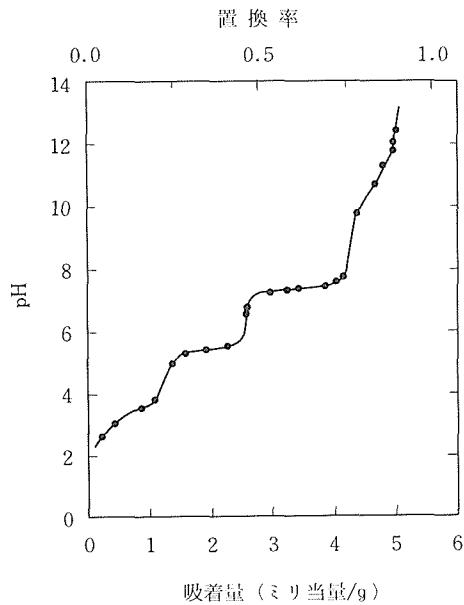
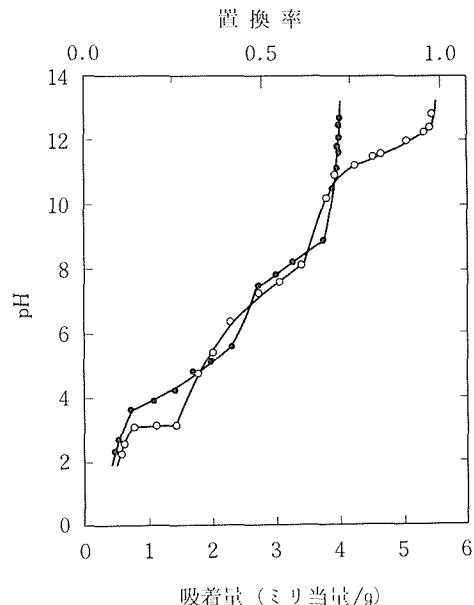
図6.11 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造の(010)面投影図
三角と丸印はそれぞれ水酸基のプロトン、オキソニウムイオンの位置を示す。

層状構造チタン酸纖維 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 1$)は上述の物質の代表例であり四チタン酸カリウム $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ から得られる¹⁾⁻³⁾。その結晶構造は図6.11に示すような単斜晶の層状構造である³⁾。すなわち TiO_6 八面体が頂点および稜共有することにより二次元シート状の巨大陰イオン $[\text{Ti}_4\text{O}_9]_n$ が形成され、その層間に水素イオンが存在して電気的中性を保っている。この水素イオンの半分はオキソニウムイオンとして存在し残り半分は TiO_6 八面体間で共有されていない酸素と結合して水酸基を作っていると考えられている。

この層間の水素イオンは種々の金属イオンと交換可能であるだけでなく、極性有機分子を層間に取り込むことが最近明らかにされつつある^{1),3),8)-12)}。また一方この物質のイオン吸着能を利用して放射性廃棄物の処理処分材、有用微量資源の回収材としての応用面での展開も期待されている^{13),14)}。

このような応用の発展を期待するには、層状構造チタン酸纖維の陽イオンに対する吸着現象をより正確に理解することが必要不可欠である。金属イオンの取り込まれる反応機構や層間での金属イオンの水和や配列状態を巨視的および微視的な両面から説明することは基礎化学的な側面からも非常に興味深い。

このような背景を踏まえて以下にアルカリ金属イオンの層状構造チタン酸纖維へのインターラ

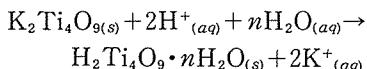
図6.12 Li^+ による滴定曲線図6.13 Na^+ , K^+ による滴定曲線
(●) Na , (○) K

レーションについて、主に滴定挙動、その際の層構造の変化、陽イオンの層間での水和状態などの側面から記述する。

また放射性廃液中の危険核種の処理処分材への応用を目指すためには各種金属イオンの吸着挙動の全体像を把握する必要がある。これまでにアルカリ金属¹⁵⁾、アルカリ土類金属¹⁶⁾、二価遷移金属¹⁷⁾の金属イオン系列について層状構造チタン酸纖維と液相間の分配現象を明らかにしてきたが、今回その一環として希土類元素の挙動についても調べたので最後の項で記述する。

6.1.2.1 実験方法

層状構造チタン酸纖維 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ はフラックス法により育成した四チタン酸カリウム $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ の纖維状結晶を塩酸水溶液で処理後水洗し相対湿度72%に調整したデシケータ中で乾燥したもの用いた³⁾。



組成式中の n の値は1.2であることが800°Cでの重量減少から計算された。

$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に対するアルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+)の滴定実験はバッチ法により以下のようにして行った。すなわち $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 0.2g とアルカリ金属水溶液 20cm³ を

25±0.5°Cの恒温槽中で1週間接触させた。なお予備実験より3日以内で平衡に到達することが確認されている。溶液のイオン強度は0.1、溶質にはアルカリ金属の塩化物と水酸化物を用いてその混合比を変化させることによって液相の塩基性度を制御した。接触終了後、液相についてはpH値をpHメータで、残存陽イオン濃度を原子吸光法で測定した。接触前後の金属イオン濃度変化から吸着量を求めた。固相については口過洗浄後、相対湿度72%の雰囲気中で乾燥させた。得られた固相について水分含量の測定、粉末X線回析法による相の同定、格子定数の決定、重量差熱分析法による脱水過程の追跡などを行った。

6.1.2.2 交換反応機構

図6.12~6.14に Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ の各陽イオンの滴定曲線を示した^{3), 10)~12)}。以下では Li^+ の場合に例をとって交換反応過程について考察する。まず滴定曲線の形から $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が Li^+ に対して四塩基性の固体酸として働いていることがわかる。すなわち最終部分を除き吸着量が固相 1gあたり 1.4 ミリ当量、2.7 ミリ当量、4.1 ミリ当量付近で pH 値がジャンプするのに対してその他の領域では pH 値はほぼ一定か、または変化は緩やかである。pH 値がジャンプする吸着量は組成

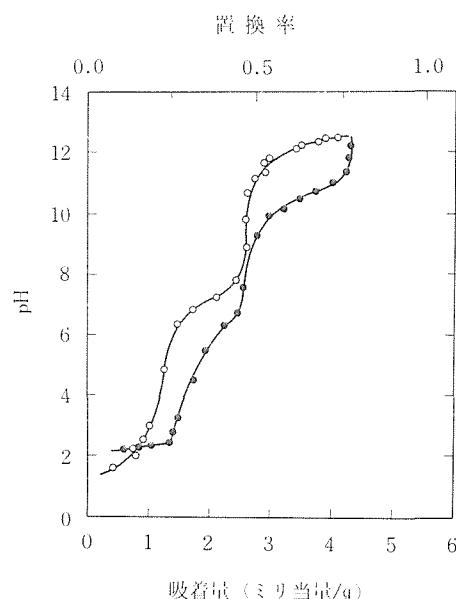


図6.14 Rb^+ , Cs^+ による滴定曲線
(●) Rb , (○) Cs

式 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ から計算される理論容量 (1 gあたり 5.57 ミリ当量) の約 $1/4$, $1/2$, $3/4$ に当たる。したがって Li^+ の交換反応は置換率が $0 \sim 1/4$, $1/4 \sim 1/2$, $1/2 \sim 3/4$, $3/4$ 以上の 4 つの領域に分けられ段階的に進行していると考えられる。このような事情は固相の相変化を調べることによりさらに明瞭になった。置換率が $1/4$, $1/2$, $3/4$ の点でそれぞれ層間距離が 11.4 \AA , 9.0 \AA , 10.1 \AA の相が単一相として現れ、それ以外の領域ではこれらの相が共存した。図6.15に例として置換率が $1/4$ から $1/2$ の領域の X 線回折図形を示した。ここに示した 2θ が 7° から 11° の角度範囲には層間距離を反映する 200 反射が現れる。置換率が $1/4$ の点では面間隔 11.4 \AA の相が単独で存在するが置換量が増加すると面間隔 9.0 \AA の相が生成しそれにともなって面間隔 11.4 \AA の相が消失する。したがって層間距離 11.4 \AA の相は $1/4$ 置換相、 9.0 \AA の相は $1/2$ 置換相と帰属できる。また上述の滴定実験の条件では $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中の交換可能な水素イオンのすべてを置換することはできず、最終生成物は層間距離 10.1 \AA の $3/4$ 置換相と完全置換相と考えられる面間隔 8.7 \AA との混合相であった。完全交換相は 0.2 mol dm^{-3} の LiOH 水溶液 10 cm^3 と固相 0.1 g をオートクレーブ中 110°C で接触させることにより単一相として得られた。

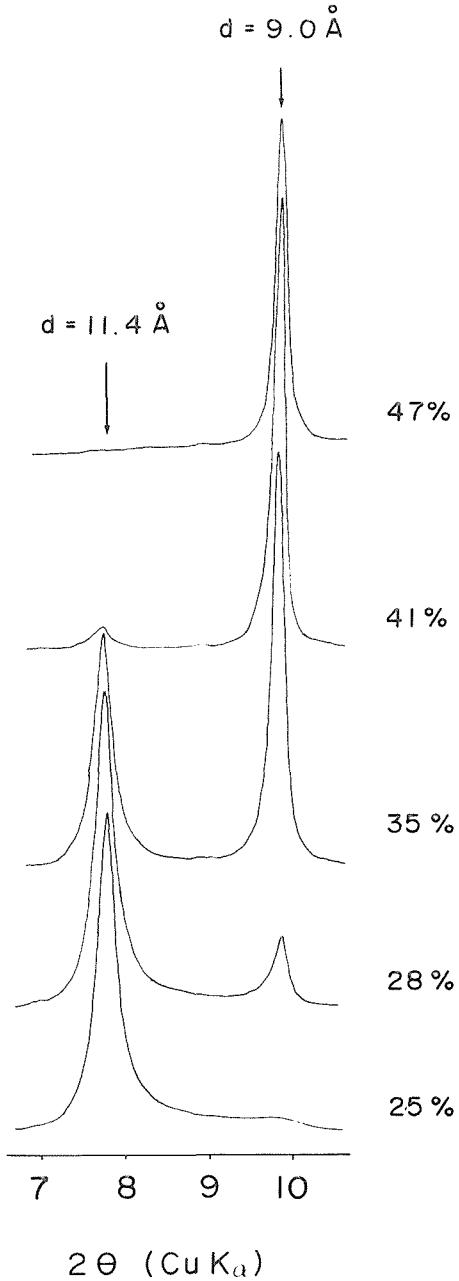


図6.15 Li^+/H^+ 交換過程 (置換率 $1/4 \sim 1/2$) の粉末 X 線回折図の変化

以上から Li^+ の交換反応機構は以下に示すように互いに膨潤度の異なる $n/4$ 置換相 ($n=1, 2, 3, 4$) を経由して 4 段階で進行すると結論される¹¹⁾。

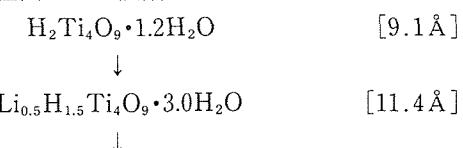
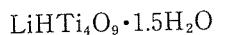


表6.3 アルカリ金属イオンの取り込み過程

| 置換率 | Li^+/H^+ | Na^+/H^+ | K^+/H^+ | Rb^+/H^+ | Cs^+/H^+ |
|-----|--|--|--|--|--|
| 0 | $\overline{\text{HH}} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ [9.1 Å] | $\overline{\text{HH}} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ [9.1 Å] | $\overline{\text{HH}} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ [9.1 Å] | $\overline{\text{HH}} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ [9.1 Å] | $\overline{\text{HH}} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ [9.1 Å] |
| 1/4 | \downarrow $\overline{\text{Li}}_{0.5}\text{H}_{1.5} \cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$ [11.4 Å] | \downarrow | \downarrow $\overline{\text{K}}_{0.5}\text{H}_{1.5} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ [8.6 Å] | \downarrow $\overline{\text{Rb}}_{0.5}\text{H}_{1.5} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ [8.7 Å] | \downarrow $\overline{\text{Cs}}_{0.5}\text{H}_{1.5} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ [8.9 Å] |
| 1/2 | \downarrow $\overline{\text{Li}}_{1.0}\text{H} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [9.0 Å] | \downarrow $\overline{\text{Na}}\text{H} \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$ [11.2 Å] | \downarrow $\overline{\text{K}}\text{H} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [9.0 Å] | \downarrow $\overline{\text{Rb}}\text{H} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ [9.3 Å] | \downarrow $\overline{\text{Cs}}\text{H} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ [9.5 Å] |
| 3/4 | \downarrow $\overline{\text{Li}}_{1.5}\text{H}_{0.5} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [10.1 Å] | \downarrow $\overline{\text{Na}}_{1.4}\text{H}_{0.6} \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$ [11.2 Å] | \downarrow $\overline{\text{K}}_{1.4}\text{H}_{0.6} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ [9.8 Å] | \downarrow $\overline{\text{Rb}}_{1.5}\text{H}_{0.5} \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ [11.3 Å] | \downarrow $\overline{\text{Cs}}_{1.5}\text{H}_{0.5} \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ [11.7 Å] |
| 1/1 | \downarrow $\overline{\text{Li}}\text{Li} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [8.7 Å] | | \downarrow $\overline{\text{KK}} \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ [10.9 Å] | | |

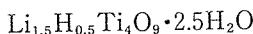
$\text{A}_x\text{H}_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は組成式 $\text{A}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を示す。



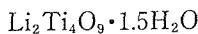
↓



置換率



↓



但し [] 内の数字は各部分置換相の層間距離(200面間隔)を示す。また図6.16に200反射のピーク面積から算出した滴定過程での部分置換相の生成領域を示した。

他の陽イオンについても同様の考察により段階的に反応が起こることが判明した。すなわち Na^+ の場合は1/2置換相を経由して3/4置換まで反応が進み¹⁰⁾, K^+ の場合は1/4, 1/2, 3/4置換相を経由して最終的には完全置換相が得られた³⁾。また Rb^+ , Cs^+ の場合には1/4, 1/2, 3/4置換相が生成したが置換率3/4以上の反応は起こらなかった¹²⁾。表6.3に各陽イオンの交換過程をまとめて示した。

6.1.2.3 交換反応の構造面からの考察

表6.4にアルカリ金属イオンの交換過程に現われた中間相の格子定数をまとめた^{3), 10)-12)}。b軸とc軸の長さはどの相においてもほぼ一定であることから $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の骨格構造は反応中大きな変化を受けないことが確認される。これに対してa軸, β 角にはかなりの変化がみられ、層間への陽イオンおよび水分子の出入りに伴い層間距離の伸縮だけでなく隣接した層のずれが引き起こされることが判明した。

またX線データの解析から交換反応過程で格子型の変化が引き起こされることが明らかになった。すなわち $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ はC底心单斜格子を有

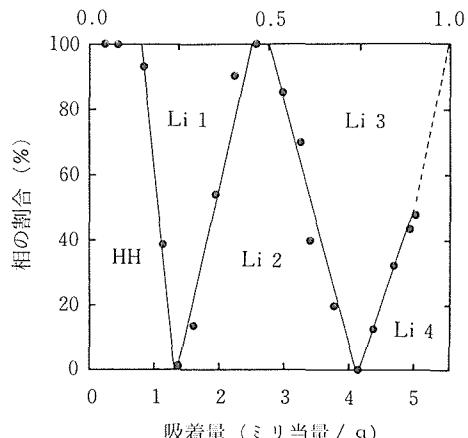


図6.16 Li^+/H^+ 交換過程における部分置換相の生成領域
HH: $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Li1: 1/4置換相, Li2: 1/2置換相, Li3: 3/4置換相, Li4: 完全置換相

しているが、部分置換相のいくつかには $h+k=2n+1$ の禁制反射が現れ単純格子への対称の低下が認められた。これは層間に侵入した陽イオンや水分子がC底心の関係を満足できないような配列をとるためであろうと考えられる。

$n/4$ 置換体 ($n=1, 2, 3, 4$) が中間相として生成することは以下のように説明される。図6.11中に示したように $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は層間に交換可能な水素イオンをオキソニウムイオンと水酸基のプロトンという形で含む。図中に点線で囲んだ単位胞に注目すると、この単位胞あたりの2個の独立な層間が存在する。この2つの層間はb軸方向に半周期ずれているだけであり両方とも2個の

表6.4 部分置換相の格子定数

| 相 | 格子型 | a(Å) | b(Å) | c(Å) | β (°) |
|----|-----|-----------|-----------|-----------|-------------|
| HH | C | 19.968(4) | 3.746(1) | 12.025(2) | 114.01(1) |
| Li | 1/4 | C | 24.715(5) | 3.751(1) | 12.132(3) |
| | 1/2 | P | 18.968(3) | 3.753(1) | 12.028(3) |
| | 3/4 | C | 23.15(1) | 3.763(1) | 12.064(4) |
| | 1/1 | P | 19.62(1) | 3.757(2) | 11.920(7) |
| Na | 1/2 | C | 24.337(5) | 3.763(1) | 12.078(3) |
| | 3/4 | C | 24.378(4) | 3.781(1) | 12.054(3) |
| K | 1/4 | P | 19.303(3) | 3.752(1) | 12.078(3) |
| | 1/2 | P | 18.708(9) | 3.770(2) | 12.005(7) |
| | 3/4 | C | 22.267(9) | 3.782(2) | 12.086(9) |
| | 1/1 | P | 22.399(5) | 3.793(1) | 12.036(2) |
| Rb | 1/4 | P | 19.393(3) | 3.750(1) | 12.104(4) |
| | 1/2 | P | 18.890(4) | 3.769(1) | 12.021(3) |
| | 3/4 | P | 23.178(5) | 3.796(2) | 12.023(7) |
| Cs | 1/4 | C | 19.940(4) | 3.750(1) | 12.125(3) |
| | 1/2 | P | 19.294(4) | 3.772(1) | 12.099(4) |
| | 3/4 | P | 24.044(6) | 3.800(2) | 12.068(6) |

H_3O^+ および2個の水酸基を含み化学的見地から等価である。すなわち $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は化学的には4つの独立な交換席を有していると考えることができる。この4つの交換席が順次陽イオンによって置換されると考えれば6.1.2.2で述べた現象を説明できる。

図6.17はアルカリ金属イオンが層間に侵入する際の単位胞体積の変化を示したものである。この図と表6.4から K^+ , Rb^+ , Cs^+ の交換過程は類似していることが読み取れる。 Rb^+ , Cs^+ で3/4置換以上の反応が起きない点についてはイオン半径の差に帰着できる。これに対して Li^+ , Na^+ の場合は異なった挙動が目につくが、その原因としてさきの三者に比べて大きな分極能を有し水和エネルギーが大きいことが挙げられよう。

6.1.2.4 水和構造

無機結晶の層間やトンネル内等の制限された空間における陽イオンの水和に関しては古くから研究の対象となり、特に粘土鉱物¹⁸⁾, ゼオライト¹⁹⁾, 遷移金属カルコゲナイト^{20),21)}について膨大な蓄積がある。本節で取り扱っている四チタン酸塩に

ついてもいくつかのグループによって層間の陽イオンの水和現象が調べられているが^{1),2),22)}, その結果に混乱がみられる上に構造化学的な考察も皆無である。

以下では前項までに記述したアルカリ金属イオンの交換過程に出現する部分置換相のデータを整理し主に結晶構造に立脚して陽イオンの水和状態についての考察を行う。図6.18はアルカリ金属イオン部分置換相 $\text{A}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Li}$, Na , K , Rb , Cs ; $x = 0.5$, 1.0, 1.5, 2.0) の層間距離と含水量の関係を示したものである。 $\text{Li}^{3/4}$ 置換相を除けば、層間距離が $11.2 \pm 0.5 \text{ \AA}$ と大きい高水和相と層間距離 $9.2 \pm 0.6 \text{ \AA}$ の低水和相の2群に分けられることは明かである。層間に存在する陽イオンと水分子はゲストと捉えることができるが層間距離が $11.2 \pm 0.5 \text{ \AA}$ の相では1分子あたり3.5個以上のゲストを含む。例えば K 完全置換相はその化学組成 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ から1分子あたり2個の K^+ と2.2個の水分子、合計4.2個のゲストを含む計算となる。四チタン酸塩の結晶構造から判断すると K^+ や水分子程度の大きさのゲストが

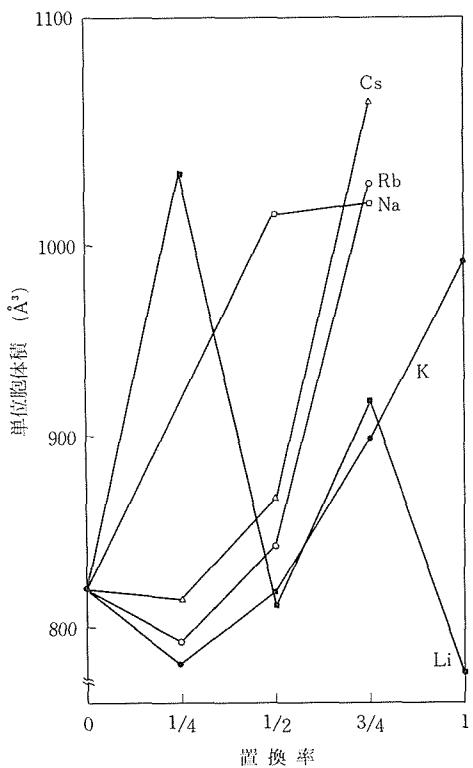


図6.17 アルカリ金属イオンのインターカレーションによる単位胞体積の変化
(■) Li, (□) Na, (●) K, (○) Rb, (△) Cs

一列に配列する場合1分子あたり2個しか収容できないことになる。そのため層間距離が $11.2 \pm 0.5 \text{ \AA}$ に膨潤した相ではゲストは層間で二列に配列していると考えるのが妥当となる。これに対して層間距離が $9.2 \pm 0.6 \text{ \AA}$ の相の大部分は1分子あたりのゲスト含有量は2個以下であり、層間で一列に配列することが可能である。事実これらの相の層間距離はアルカリ金属イオンが一列に配列している四チタン酸塩 $A_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (A : アルカリ金属)のそれ²³⁾とほぼ等しい。

以上のような考察の一例として Rb^+ および Cs^+ の交換過程での水和構造の変化を図6.19に模式的に示した。表6.4に示したように $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に対する Rb^+ , Cs^+ のインターカレーション反応の第一段階では取り込まれた陽イオンのモル数と放出された水分子のモル数がほぼ等しく、 Rb^+ , Cs^+ が層間のオキソニウムイオンを置き換える形で侵入することを示唆している。第二段階では陽イオンの侵入量と等量の水分子が取り込まれ図に示し

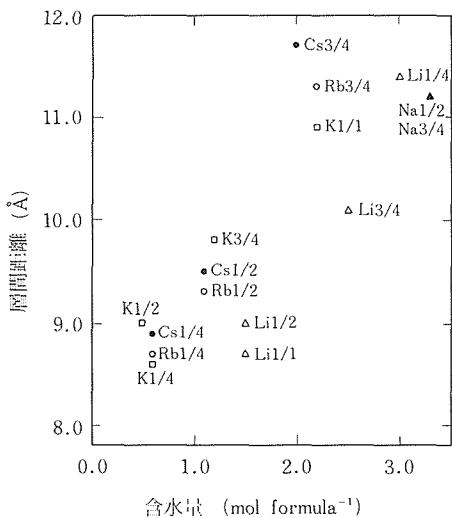


図6.18 アルカリ金属置換相 $A_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の層間距離と含水量の関係

置換率

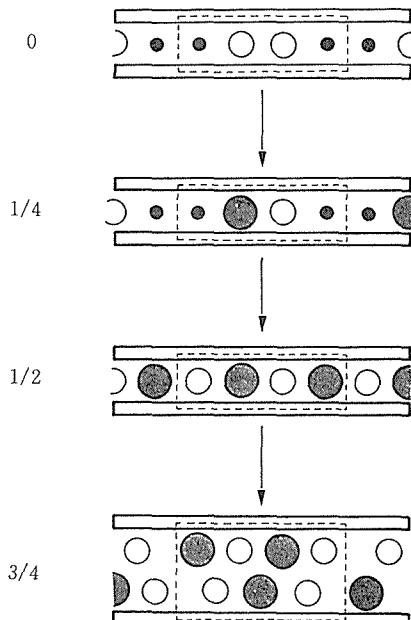


図6.19 Rb , Cs 部分置換相の水和構造の模式図
[$\text{Ti}_4\text{O}_9^{2-}$]_n : $[\text{Ti}_4\text{O}_9^{2-}]_n$, ○ : Rb^+ , Cs^+
○ : $\text{H}_2\text{O}(\text{H}_3\text{O}^+)$, ● : H^+
点線で囲んだ部分は単位胞の半分に相当する。

たような水和構造をとる。侵入した水分子は層間の陽イオン同志の反発を遮蔽する役割をしていると考えられる。第三段階の反応の結果ゲストである水分子と陽イオンが二重層の配列をとる3/4置

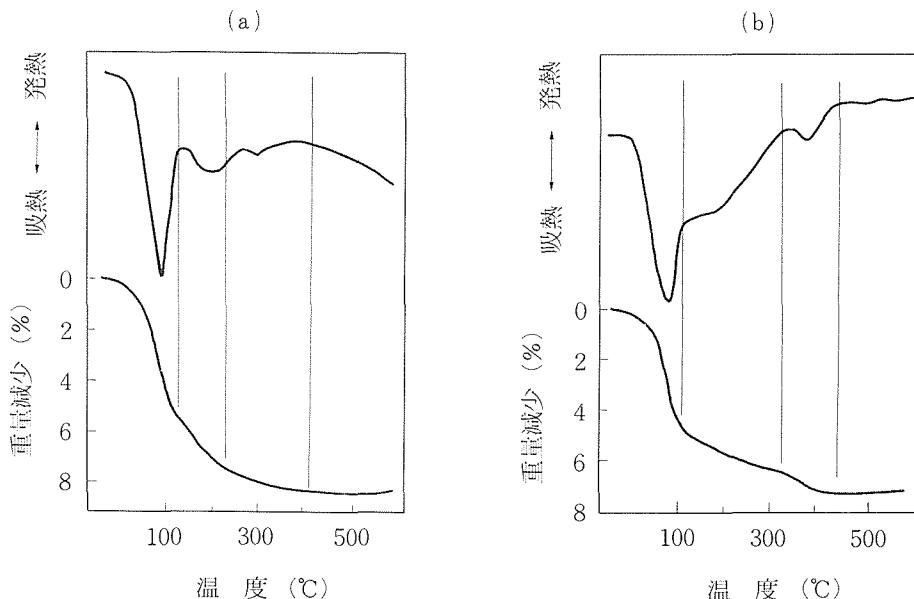


図6.20 Rb, Cs_{3/4}部分置換相の重量示差熱分析曲線
a : Rb3/4置換相, b : Cs3/4置換相

表6.5 Rb, Cs_{3/4}置換相の脱水過程

| | | |
|------|--|--|
| | $\text{Rb}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ [11.3 Å] | $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ [11.7 Å] |
| 第一段階 | ↓ | ↓ |
| | $\text{Rb}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [9.0 Å] | $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [9.6 Å] |
| 第二段階 | ↓ | ↓ |
| | $\text{Rb}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_9$ [8.8 Å] | $\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_9$ [9.3 Å] |
| 第三段階 | ↓ | ↓ |
| | $1/4\text{Rb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 + 1/2\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ | $1/2\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} + 1/4\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ |

[] 内の数値は層間距離 (200面間隔) を示す。

換相が生成する。このようなゲストの二重層配列は陽イオン間の距離を長くして安定化するために生成すると考えられる。もし陽イオンが層間で一列に配列するとお互いに直接接することになり不安定となろう。これは陽イオンが一列に配列した $\text{Rb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ や $\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ が空気中に放置すると吸湿して膨潤することからも示唆される。

RbおよびCsの3/4置換相を加熱すると段階的に脱水する。図6.20に示したようにRb3/4置換相は40~130°C, 130~230°C, 230~400°C, Cs3/4置換相は40~110°C, 110~320°C, 320~400°Cの3段階で水分を失う。各段階の重量減少, X線回折による相の同定から表6.5に示すような脱水過程が示唆される。この現象は陽イオンと水分子が層間で二重層を作っているというモデルで矛盾なく説明

できる。すなわち第一段階ではゲストの二重層配列が一列配列に変化し層間距離も大きく縮小する。第二段階では一列に配列したゲストの中に含まれる水分子がはき出される。このような脱水では層間距離には大きな変化はない。それより高温になると TiO_6 八面体の連鎖様式に変化が起き四, 五, 六チタン酸塩の混合相に変化する。以上ここではRb, Csの場合を例にとって水和構造を模式的に説明した。残りのアルカリ金属イオンでも同様な議論が可能であるがここでは割愛する。

ゲストが二重配列していると考えられる相のうちK完全置換相, RbおよびCsの3/4置換相では以下に述べるように二重層が特殊な配置を取っていると考えられる。すなわちこれらの相の層間距離はそれぞれの四チタン酸塩と比較して2.0~2.2 Å

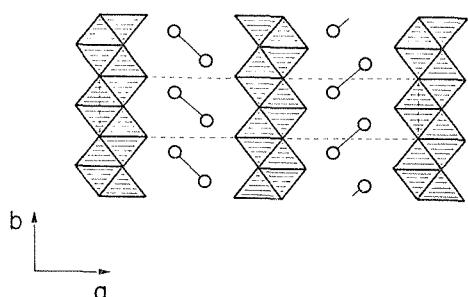


図6.21 ゲストの二重層配列モデル

大きいだけであり、これらの値は水分子の大きさ(2.8 \AA)²⁴⁾よりかなり小さい。この現象から図6.21に示すようにゲストの二重層が010面に対して傾いていることが示唆される。またこれらの相の骨格構造はC底心格子を組んでいるにもかかわらずそのX線データには $h1\ell$ ($h=2n$) という禁制の反射が現れるが、これはゲストの二重層の傾きが隣接した層間で互いに逆になっているというモデルで説明される^{3),12)}。これに対して $\text{Na}1/2, 3/4$ 置換相、 $\text{Li}1/4$ 置換相ではゲストの二重層が010面から傾斜しなくともその層間に収容することができる

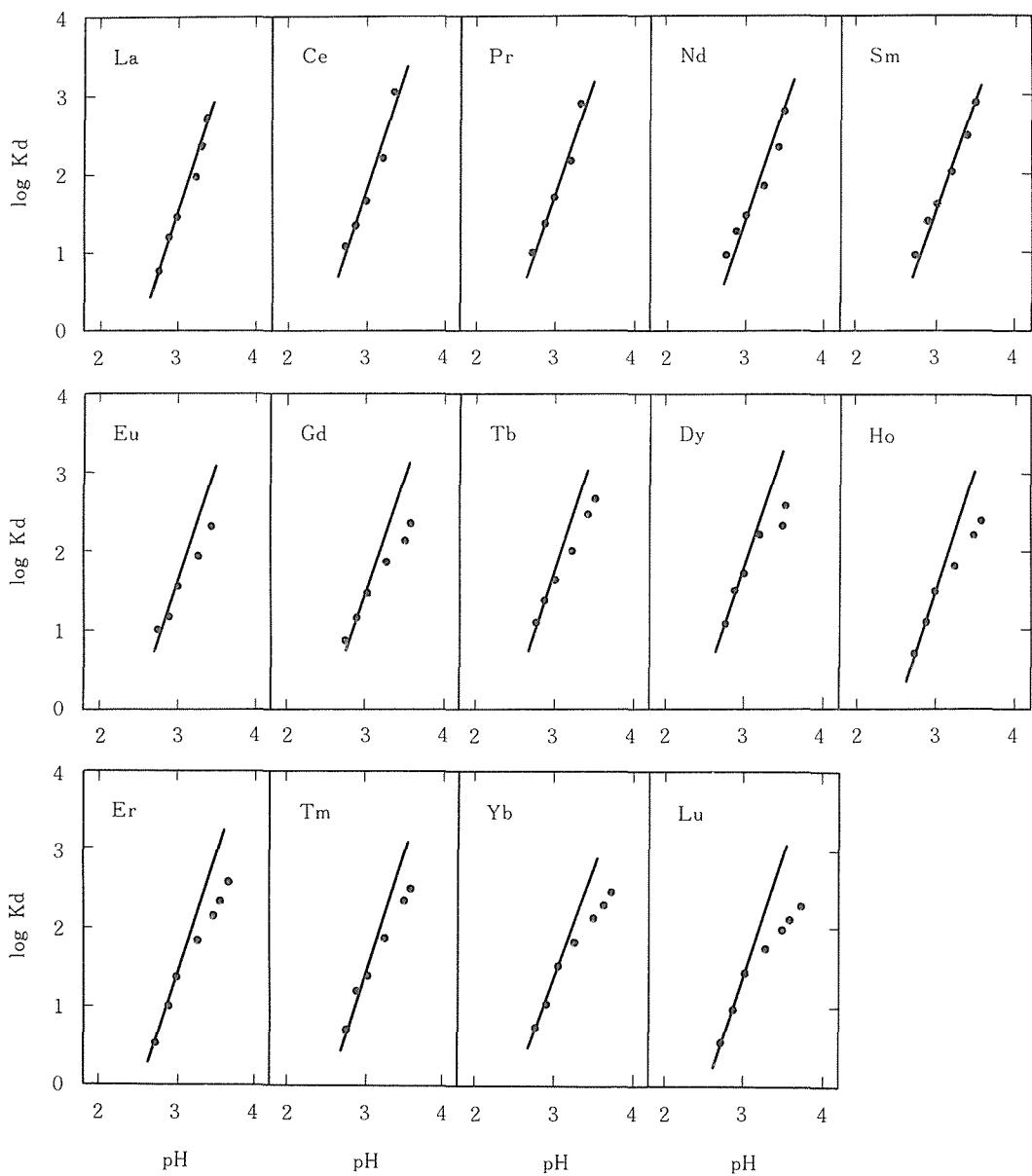


図6.22 希土類元素の分配係数のpH依存性

きる¹⁰⁾。

6.1.2.5 希土類元素の層状構造チタン酸纖維と液相間の分配挙動²⁵⁾

(1) 実験方法

吸着実験は $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 0.1g と希土類元素の水溶液 10cm^3 を $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で接触させて行った。水溶液の調製には各元素の硝酸塩を用い濃度は $1 \times 10^{-4}\text{mol dm}^{-3}$ とした。また pH 値は適量の硝酸を添加して制御した。所定時間振とう後、上澄液の pH 値を pH メータで、イオン濃度を ICP プラズマ発光分光法で測定した。分配係数 Kd は次式により計算した。

$$Kd = (\text{固相 } 1\text{ g 中の希土類元素のモル数}) / (\text{液相 } 1\text{ cm}^3 \text{ 中の希土類元素のモル数}) (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$$

但し固相中の希土類元素量は液相中の初期量と接触後の残存量の差として求めた。

(2) 結果と考察

希土類元素の $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 中の水素イオンに対する交換速度は非常に遅く平衡到達には 60 日以上を必要とした。平衡到達時間はアルカリ金属等の 1 価陽イオンの場合には 1 ~ 3 日^{15),26)}、アルカリ土類金属や二価遷移金属の 2 価イオンでは 10 ~ 14 日間であり^{16),17)}、イオンの価数が大きくなるほど長くなる傾向が見られた。これは陽イオンが $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ に吸着される際に、シート状の巨大陰イオン $[Ti_4O_9^{2-}]_n$ の間を拡散して交換サイトに到達しなければならぬため、大きい価数の陽イオンほど大きなクーロン相互作用で拡散が阻害されるためと考えられる。

図6.22は各希土類元素の分配係数の pH 依存性を示したものである。希土類元素間の化学性が酷似していることを反映して分配係数の元素間の差はほとんど見られなかった。一般に固相中の水素イオンが液相中の n 価の陽イオンが交換する場合、後者の量が前者に比べて無視できるほど小さいという条件下で次式が成立する^{27),28)}。

$$\log Kd = n \cdot \text{pH} + \text{const.}$$

$H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 上でもアルカリ金属、アルカリ土類金属、二価遷移金属イオンに関して上式が成立することが確認されている¹⁵⁾⁻¹⁷⁾。

図6.22中の実線は傾き 3 の直線である。La ~ Sm の軽希土では測定結果はほぼこの直線上にのり吸着現象が水素イオンと三価の陽イオンとの交換反応で説明できることを示している。これに

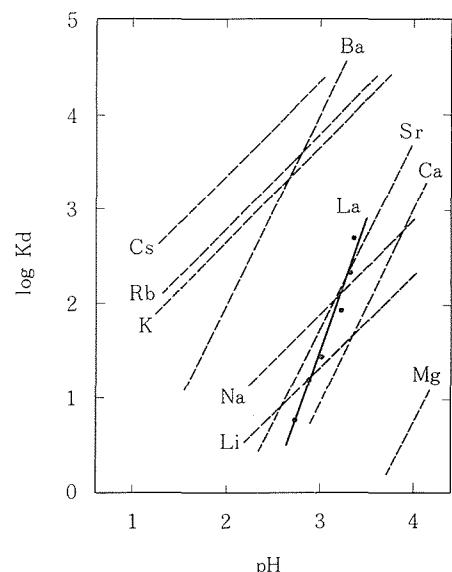


図6.23 La, アルカリ金属, アルカリ土類金属イオンの吸着性

対して Eu ~ Lu の元素では pH 3.0 以上の領域で傾き 3 の直線から下向きのずれが認められ、そのずれは原子番号の増加につれて大きくなつた。この傾向は希土類元素の加水分解のしやすさと一致している^{29),30)}。

図6.23は La の吸着性とアルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンの吸着性を比較したものである。Cs, Rb, K および Ba の吸着性が高く La との間に大きな選択性の差がみられた。この差を利用してクロマトグラフィー的な分離も可能であった²⁵⁾。

6.1.2.6 結論と今後に残された問題

層状構造チタン酸纖維のアルカリ金属イオンのインテーカレーション反応は膨潤度の異なる $n/4$ 置換相 ($n=1, 2, 3, 4$) を経由して段階的に進行することを明らかにした。また層間に侵入した陽イオンの水和構造には置換率に依存して水分子と二列に配列する場合と一列に配列する場合があることを示した。この反応のメカニズム、陽イオンの水和状態等について結晶構造に立脚して微視的に解釈することが可能であった。ただし各陽イオンの挙動の細かい違いを含めて統一的に解釈するにはいたらず推論の域を出ていないものも多い。

参考文献

- 1) H. Izawa, S. Kikkawa and M. Koizumi, J. Phys.

- Chem. 86, 5023 (1980).
- 2) R. Marchand, L. Brohan and M. Tournoux, Mater. Res. Bull. 15, 1129 (1980).
- 3) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Inorg. Chem. 24, 2265 (1985).
- 4) A. Clearfield and J. Lehto, J. Solid State Chem. 73, 98 (1988).
- 5) B. Raveau, Rev. Chim. Miner. 21, 391 (1984).
- 6) H. Rebbah, G. Desgardin and B. Raveau, Mater. Res. Bull. 14, 1125 (1979).
- 7) R. Nedjar, M.M. Borel and B. Raveau, Z. Anorg. Allg. Chem. 540, 198 (1986).
- 8) H. Izawa, S. Kikkawa and M. Koizumi, Polyhedron 2, 741 (1983).
- 9) P. Clement and R. Marchand, C.R. Acad. Sci. 296, 1161 (1983).
- 10) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 58, 3500 (1985).
- 11) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Mater. Res. Bull. 22, 1321 (1987).
- 12) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Inorg. Chem. 28, 2776 (1989).
- 13) 藤木良規, 小松 優, 佐々木高義, 太田進啓, 日本化学会誌 1656 (1981).
- 14) 藤木良規, 小松 優, 佐々木高義, セラミックス 19, 126 (1984).
- 15) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, Bunseki Kagaku Sect. E 31, E225 (1982).
- 16) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, Bunseki Kagaku Sect. E 32, E33 (1983).
- 17) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Sep. Sci. Technol. 18, 49 (1983).
- 18) R.M. Barrer, J. Chem. Soc. 127 (1948).
- 19) G.W. Brindley and G. Brown, "Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification", Mineralogical Society, London (1980).
- 20) R. Schöllhorn and A. Weiss, Z. Naturforsch. B28, 711 (1973).
- 21) A. Lerf and R. Schöllhorn, Inorg. Chem. 16, 2950 (1977).
- 22) T. Shimizu, H. Yanagida, M. Hori, K. Hashimoto and Y. Nishikawa, Yogyo Kyokaishi, 87, 565 (1979).
- 23) M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux, J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 917 (1978).
- 24) R.D. Shannon and C.T. Prewitt, Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 25, 925 (1969).
- 25) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, J. Radioanal. Nucl. Chem. 107, 11 (1986).
- 26) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, 1331 (1984).
- 27) S. Ahrlund and J. Albertsson, Acta Chem. Scand. 18, 1861 (1981).
- 28) M. Tsuji and M. Abe, Solvent Extr. Ion Exch. 2, 253 (1984).
- 29) D.D. Perrin, "Dissociation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution", IUPAC, Butterworth, London (1969).
- 30) R.M. Smith, A.E. Martell, "Critical Stability Constants", Plenum Press, New York, 4, 2 (1976).

6.1.3 模擬核種の固定化と安全性評価

層状構造チタン酸纖維を用いて高レベル放射性廃液中の核種を選択的に吸着分離し、それをチタン酸塩鉱物として固定化する方法を開発し、それを「チタン酸方式」と呼んでいる。模擬核種として水溶液中のCs, Sr及び二価遷移金属の固定化については既に報告¹⁾している。本稿では水溶液中のBa及び希土類元素について固定化体作成とその固定化体の安定性評価の一つである浸出試験について述べる。

6.1.3.1 Baの固定化²⁾

Baは廃液中比較的多い核種に属する。チタン酸纖維のアルカリ土類金属イオンに対する選択性はBa>Sr>Ca>Mgの順序でBaが最も高い選択性を示すことが明らかになっている³⁾。そこで水酸化バリウム水溶液を用いてBaを飽和吸着させた。その結果は表6. 6に2種類のチタン酸纖維を比較して示す。Baの場合は二チタン酸(K₂Ti₂O₅・nH₂O)纖維の方が高い交換容量を示す。

Ba吸着体をチタン酸塩として鉱物化する場合はBaの吸着量により1100°C以下の焼成温度では

表6. 6 2種類のH₂Ti₄O₉・nH₂O及びH₂Ti₂O₅・nH₂Oチタン酸纖維によるバリウムの飽和吸着量の比較

| チタン酸纖維 | 吸着容量 (meq/g) | Ba含量 (wt%) | 含水量 (wt%) | 吸着組成 |
|--|-----------------|---------------|--------------|---|
| H ₂ Ti ₄ O ₉ ・nH ₂ O (ブラックスタイプ) | 2.65 | 15.34 | 11.3 | BaTi ₈ O ₁₇ ・5.7H ₂ O |
| H ₂ Ti ₂ O ₅ ・nH ₂ O (メルトタイプ) | 4.88 | 23.37 | 16.8 | BaTi _{4.2} O _{9.4} ・5.5H ₂ O |

表6.7 Ba飽和吸着体の焼成条件と固定化鉱物相

| Ba飽和吸着体 | 焼成温度(°C), 時間(h) | 固定化体* 鉱物相 |
|---|-----------------|--|
| BaTi ₈ O ₁₇ ·5.7H ₂ O | 1000 | BaTi ₅ O ₁₁ , A-TiO ₂ , R-TiO ₂ , BaTi ₄ O ₉ |
| ブラックスタイル | 1100 | BaTi ₅ O ₁₁ , R-TiO ₂ , BaTi ₄ O ₉ |
| | 1200 | BaTi ₄ O ₉ , R-TiO ₂ |
| | 1200 | BaTi ₄ O ₉ , R-TiO ₂ |
| BaTi _{4.2} O _{9.4} ·5.5H ₂ O | 1000 | BaTi ₄ O ₉ , R-TiO ₂ |
| メルトタイプ | 1100 | BaTi ₄ O ₉ , R-TiO ₂ |
| | 1200 | BaTi ₄ O ₉ , R-TiO ₂ |
| | 1200 | BaTi ₄ O ₉ , R-TiO ₂ |

* A-TiO₂ : anatase, R-TiO₂ : rutile.

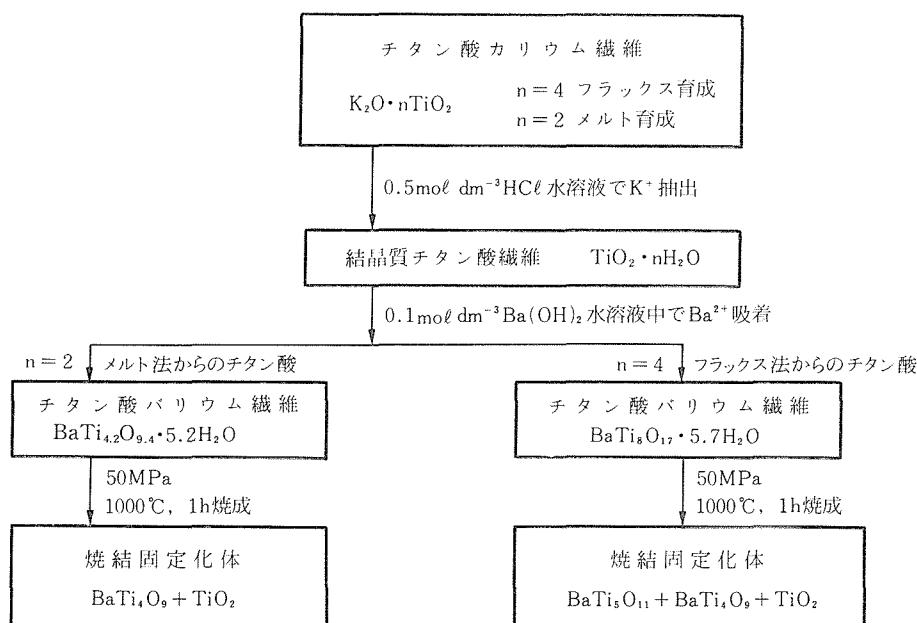


図6.24 チタン酸方式による水溶液中のバリウムの固定化プロセス

生成鉱物相が異なる。実際のBa吸着から固定化体作成までの製造プロセスを図6.24に示す。 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ チタン酸繊維による吸着体の場合に1100°C以下は $BaTi_5O_{11}$ 相の生成が多く、アナタゼ、ルチルおよび $BaTi_4O_9$ 相が生成する。しかし、1200°C以上ではチタン酸繊維の種類によらず $BaTi_4O_9$ とルチル相となり、Baはすべて $BaTi_4O_9$ 相に固定化される。固定化体は減容することが必要であり、吸着体を繊維のまま室温において50MPa以上で加圧し成形した後で焼成すると緻密に焼結した固定化体となる。2種類の吸着体の焼成温度と固定化鉱物相については表6.7に示す。

チタン酸方式はルチル相がマトリックスを形成するのが一つの特徴となっている。

固定化体の純水に対する Ba^+ の浸出率の測定結果を表6.8に示す。浸出率(L)は次式で計算した。

$$L = A / C \cdot S \cdot T \quad (g/cm^3 \cdot d) \quad (1)$$

AはBaの浸出量、Cは固定化体中のBa含有量、Sは固定化体の表面積、Tは浸漬時間である。表6.9は総Baに対する浸出分率を示す。その浸出分率(F)は次式で求めた。

$$F = A / B \quad (2)$$

ここでAは(1)式中のAと同じであるが、Bは固定化

表6.8 2種類のBa固定化体の純水に対する浸出率の比較 (大気圧下25°C)

| 固定化体 | | 浸出率 ($\times 10^{-10} \text{g/cm}^2 \cdot \text{day}$)** | | | | | | |
|-------------|---------|--|-------|-------|-------|------|------|------|
| 焼成条件 | 鉱物相* | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1000°C, 1h | 5T+4T+R | 2.19 | 2.06 | 4.84 | 5.35 | 4.59 | 5.05 | 5.01 |
| 1200°C, 20h | 4T+R | 5.61 | 5.28 | 5.10 | 4.58 | 4.64 | 1.78 | 1.78 |
| 1000°C, 1h | 4T+R | 20.70 | 14.10 | 13.10 | 11.00 | 9.84 | 8.57 | 7.90 |
| 1200°C, 20h | 4T+R | 8.10 | 5.74 | 3.46 | 1.95 | 0.77 | 1.16 | 1.16 |

* 4T : BaTi_4O_9 , 5T : $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$, R : rutile

** 浸出試験は24時間毎に7回繰り返した

表6.9 純水中での固定化体の総Baに対する浸出分率 (大気圧下25°C)

| 固定化体 | | 総Baに対する浸出分率 ($\times 10^{-5}$)** | | | | | | |
|-------------|---------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 焼成条件 | 鉱物相* | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1000°C, 1h | 5T+4T+R | 2.60 | 2.45 | 5.74 | 6.35 | 5.44 | 5.94 | 5.94 |
| 1200°C, 20h | 4T+R | 6.63 | 6.24 | 6.02 | 5.40 | 5.48 | 2.09 | 2.09 |
| 1000°C, 1h | 4T+R | 31.40 | 21.30 | 19.90 | 16.70 | 14.90 | 13.00 | 12.00 |
| 1200°C, 20h | 4T+R | 12.30 | 8.71 | 5.25 | 2.96 | 2.05 | 1.17 | 1.76 |

* 4T : BaTi_4O_9 , 5T : $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$, R : rutile

** 浸出試験は24時間毎に7回繰り返した

表6.10 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ チタン酸纖維による希土類元素の飽和吸着量

| 希土類元素 | 吸着容量 (meq/g) | 含有量 (wt%) | 含水量 (wt%) | 吸着組成 |
|-------|-----------------|--------------|--------------|--|
| La | 1.83 | 7.6 | 20.5 | $\text{LaTi}_{15.6}\text{O}_{32.7} \cdot 20.8\text{H}_2\text{O}$ |
| Ce | 2.72 | 11.0 | 20.9 | $\text{CeTi}_{10.5}\text{O}_{22.7} \cdot 14.8\text{H}_2\text{O}$ |
| Nd | 1.97 | 8.6 | 21.3 | $\text{NdTi}_{14.5}\text{O}_{30.5} \cdot 19.9\text{H}_2\text{O}$ |
| Sm | 1.77 | 8.1 | 21.4 | $\text{SmTi}_{16.1}\text{O}_{33.7} \cdot 22.1\text{H}_2\text{O}$ |
| Gd | 1.73 | 8.3 | 20.7 | $\text{GdTi}_{16.5}\text{O}_{34.5} \cdot 21.8\text{H}_2\text{O}$ |

体中の総Ba量である。

結果として、2種類のチタン酸纖維から作成した2種類の固定化体はいずれも非常に小さい浸出率を示して安定であることが分る。詳細に2種類を比較すると1000°Cで焼結した固定化体については $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ チタン酸纖維を用いた方が複雑な鉱物相を示して浸出率も $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ チタン酸を用いたものより浸出率及び浸出分率もやや大きい傾向がある。これは固定化相の相違が関係している。しかし、1200°Cで焼成すれば固定化鉱物相も同じであり安定となる。

6.1.3.2 希土類元素の固定化⁴⁾

希土類元素はそれ自身の核種としての問題と超ウラン元素の模擬核種の対象としてもみなされる。

本稿ではLa, Ce, Nd, Sm, Gdについて検討した。

希土類元素の吸着は $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のチタン酸纖維よりも $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ チタン酸纖維の方が有効であることが明らかになっている⁵⁾。そこで $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ チタン酸纖維を用いた水溶液中の希土類元素の吸着から固定化体作成までの製造プロセスを図6.25に示す。このプロセスで示した飽和吸着量を表6.10に示す。吸着量の比較ではCeがやや大きい値を示すが、総体的には1.73~2.72 meq·g⁻¹の範囲に入り大体同じとみることがきる。

飽和吸着体の固定化のための熱処理温度は1000~1300°Cまでの範囲内で検討した。その結果

表6.11 希土類元素飽和吸着体の焼成温度と固定化鉱物相

| 飽和吸着体 | 焼成温度 (°C) | 鉱物相 | 焼成温度 (°C) | 鉱物相 |
|--|--------------|--|--------------|--|
| LaTi _{15.6} O _{32.7} ·20.8H ₂ O | 1000-1200 | TiO ₂ , La ₄ Ti ₉ O ₂₄ | 1300 | TiO ₂ , La ₄ Ti ₉ O ₂₄ |
| CeTi _{10.5} O _{22.7} ·14.8H ₂ O | 1000-1200 | TiO ₂ , CeO ₂ | 1300 | TiO ₂ , CeTi ₂ O ₆ , CeO ₂ |
| NdT _{14.5} O _{30.5} ·19.9H ₂ O | 1000-1200 | TiO ₂ , Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄ | 1300 | TiO ₂ , Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄ |
| SmTi _{16.1} O _{33.7} ·22.1H ₂ O | 1000-1200 | TiO ₂ , Sm ₂ Ti ₂ O ₇ | 1300 | TiO ₂ , Sm ₂ Ti ₂ O ₇ |
| GdT _{16.5} O _{34.5} ·21.8H ₂ O | 1000-1200 | TiO ₂ , Gd ₂ Ti ₂ O ₇ | 1300 | TiO ₂ , Gd ₂ Ti ₂ O ₇ |

表6.12 焼成温度の相違による希土類元素固定化体の純水に対する浸出率の比較 (大気圧下25°C)

| 焼成温度 (°C) | 固定化体 鉱物相 | 浸出率(g·cm ⁻² ·d ⁻¹)* | | | | |
|-------------------|--|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1000°C (1h) | TiO ₂ , La ₄ Ti ₉ O ₂₄ | 1.7×10 ⁻¹⁰ | 6.7×10 ⁻¹¹ | 6.7×10 ⁻¹¹ | 6.7×10 ⁻¹¹ | 6.7×10 ⁻¹¹ |
| | TiO ₂ , CeO ₂ | 3.2×10 ⁻¹⁰ | 5.4×10 ⁻¹¹ | 5.4×10 ⁻¹¹ | 5.4×10 ⁻¹¹ | 5.4×10 ⁻¹¹ |
| | TiO ₂ , Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄ | 2.9×10 ⁻¹⁰ | 5.1×10 ⁻¹¹ | 5.1×10 ⁻¹¹ | 5.1×10 ⁻¹¹ | 5.1×10 ⁻¹¹ |
| | TiO ₂ , Sm ₂ Ti ₂ O ₇ | 5.1×10 ⁻⁹ | 6.1×10 ⁻¹¹ | 6.1×10 ⁻¹¹ | 6.1×10 ⁻¹¹ | 6.1×10 ⁻¹¹ |
| | TiO ₂ , Gd ₂ Ti ₂ O ₇ | 5.5×10 ⁻¹¹ | 5.5×10 ⁻¹¹ | 5.5×10 ⁻¹¹ | 5.5×10 ⁻¹¹ | 5.5×10 ⁻¹¹ |
| 1300°C (30min) | TiO ₂ , La ₄ Ti ₉ O ₂₄ | 6.2×10 ⁻¹¹ | 2.2×10 ⁻¹⁰ | 2.3×10 ⁻¹⁰ | 1.5×10 ⁻¹⁰ | 1.2×10 ⁻¹⁰ |
| | TiO ₂ , CeTi ₂ O ₆ , CeO ₂ | 3.8×10 ⁻¹¹ | 3.8×10 ⁻¹¹ | 3.8×10 ⁻¹¹ | 3.8×10 ⁻¹¹ | 3.8×10 ⁻¹¹ |
| | TiO ₂ , Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄ | 7.2×10 ⁻¹¹ | 7.2×10 ⁻¹¹ | 7.2×10 ⁻¹¹ | 7.2×10 ⁻¹¹ | 7.2×10 ⁻¹¹ |
| | TiO ₂ , Sm ₂ Ti ₂ O ₇ | 7.0×10 ⁻¹¹ | 1.4×10 ⁻¹¹ | 1.4×10 ⁻¹⁰ | 1.6×10 ⁻¹⁰ | 7.0×10 ⁻¹¹ |
| | TiO ₂ , Gd ₂ Ti ₂ O ₇ | 7.9×10 ⁻¹¹ | 7.9×10 ⁻¹¹ | 7.9×10 ⁻¹¹ | 7.9×10 ⁻¹¹ | 7.9×10 ⁻¹¹ |

* 浸出試験は24時間毎に5回繰返した。

を表6.11に示す。LaとNdは前者はルチルとLa₄Ti₉O₂₄相、後者はルチルとNd₄Ti₉O₂₄相の集合体となる。このLaとNdの固定化相の結晶構造については明らかではない。Ce飽和吸着体は1250°C以下の温度ではCeO₂とTiO₂に熱分解して2相の集合体となるが、1300°Cではルチル、CeTi₂O₆、CeO₂の3相集合体となる。CeTi₂O₆相はUTi₂O₆型構造を有し、1270°C以上が安定であるが、1365°Cで分解溶融する⁶⁾⁷⁾。SmとGdの飽和吸着体については前者はルチルとSm₂Ti₂O₇、後者はルチルとGd₂Ti₂O₇のいづれも2相集合体となる。SmとGdのこの固定化鉱物相はパイロクロア型構造として良く知られた構造である。SYNROCプロセスの中でもこの構造は重要な固定化相となっている⁸⁾。

次に固定化された希土類元素の純水に対する浸出率を測定した。その結果は表6.12に示す。浸出率は固定化プロセスの最終段階における飽和吸着体の焼成温度を1000°Cと1300°Cの相違により比較検討したが結果としては殆んど差が認められなかつた。全体として浸出率は5.1×10⁻⁹g/cm²·dで

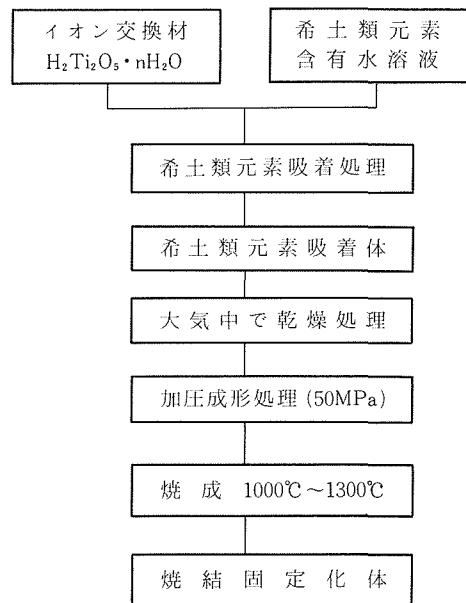


図6.25 チタン酸方式による水溶液中の希土類元素の固定化プロセス

非常に小さい値を示し、化学的には安定な固化体であることを示す。

参考文献

- 1) 藤木良規、無機材研研究報告書第38号、101 (1984)
- 2) Y. Fujiki, Y. Komatsu, and T. Sasaki, Yogyo-Kyokai-Shi, 94, 313 (1986)
- 3) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, Bunseki Kagaku, 33, E159 (1984)
- 4) Y. Fujiki, T. Sasaki and Y. Komatsu, Yogyo-Kyokai-Shi, 95, 465 (1987)
- 5) T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, J. Radioanal. Nucl. Chem., 107, 11 (1986)
- 6) A.M. Lejus, D. Goldberg and A. Rebcolevschi, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 263, 1223 (1966)
- 7) J.P. Guha and D. Kolar, J. Am. Ceram. Soc., 56, 5 (1972)
- 8) A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W. Hibberdson and A. Major, Geochim. J., 13, 141 (1979)

6.2 $A_2Ti_8O_{17}$ 繊維の合成

組成式 $A_2O \cdot nTiO_2$ (Aはアルカリ金属、nは1～9)で示されるチタン酸アルカリ金属化合物群¹⁾のうちn=8のハチタン酸塩は他のチタン酸塩に比べて研究例が少なく現在までK塩の合成について簡単な報告^{2),3)}があるのみであった。そのため結晶構造の詳細やさらには基本的性質すら明らかになっていないのが現状である。本研究では6.1.2に述べた水素型の四チタン酸塩 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$

を出発物質として纖維状の形態を有するハチタン酸塩のK塩とRb塩を得たので以下に合成法、結晶構造、熱的安定性などについて記述する。

6.2.1 合成手順⁴⁾

ハチタン酸塩は酸化チタンとアルカリ金属炭酸塩等を化学量論比に混合して適当な温度で焼成するといういわゆる通常の方法では合成することができず、層状構造を有する四チタン酸塩から出発し、その層間のアルカリ金属の半分を水素イオンに置換後、加熱脱水してトンネル構造に変換することによって得られる。

合成の出発物質として利用した層状構造含水酸化チタン $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ はフランクス法で育成した四チタン酸カリウムの纖維状結晶を塩酸水溶液で処理して得たものである⁵⁾。目的の $A_2Ti_8O_{17}$ (A=K, Rb) を合成する第一段階として $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ の交換可能な水素イオンの半分を陽イオンで置換する必要がある。 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ によるアルカリ金属イオンの層間への取り込みについては 6.1.2 に詳述した。 K^+ と Rb^+ の場合、接触温度 25°C、接触時間 7 日間、液相のイオン強度 0.1、固液比 100cm³g⁻¹ の条件下で液相の溶質である塩化物と水酸化物のモル比を 72/28 にすれば、 $KHTi_4O_9 \cdot 0.5H_2O$ 、 $RbHTi_4O_9 \cdot H_2O$ という組成の 1/2 置換相が得られる^{5),6)}。

このようにして得られた 1/2 置換相の脱水過程を重量示差熱分析法により調べたところ (図

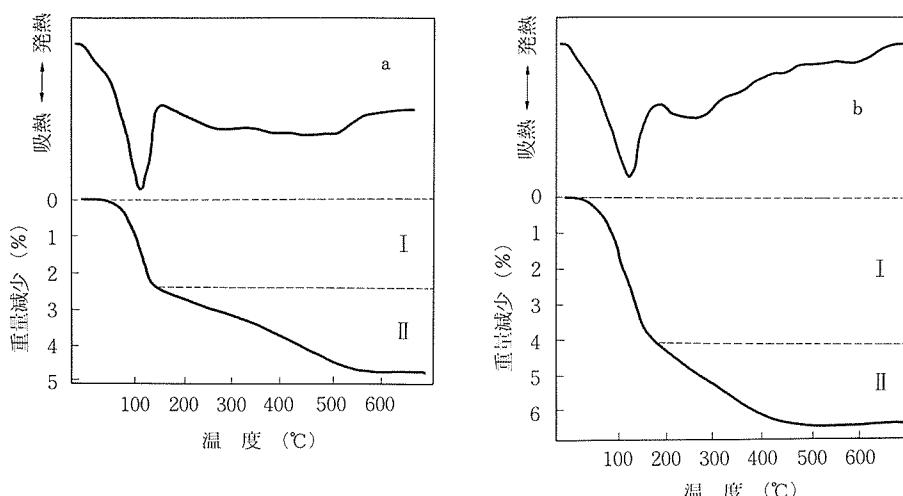
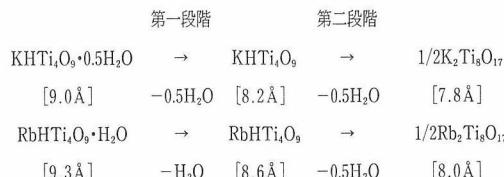


図6.26 1/2置換相の重量示差熱分析曲線
(a) $KHTi_4O_9 \cdot 0.5H_2O$, (b) $RbHTi_4O_9 \cdot H_2O$
昇温速度 $10^{\circ}Cmin^{-1}$

6.26), 140°Cまでの急激な脱水とそれ以降500°C付近までの比較的ゆっくりした脱水の二段階に分けられ、最終生成物としてハチタン酸塩 $A_2Ti_8O_{17}$ ($A=K, Rb$) が得られることが判明した。各段階での脱水量は $K1/2$ 置換体のばあいには 1 : 1, $Rb1/2$ 置換体では 2 : 1 であった。以上を総合すると次のような脱水過程が示唆される。



但し角括弧内の数字は $[Ti_4O_9^{2-}]_n$ シート間距離を反映する (200) 面間隔である。

第一段階での脱水は層間水の脱離と考えられる。中間相の $AHTi_4O_9$ ($A=K, Rb$) は空気中に放置すると再び膨潤することから層状構造を保っていると考えられる。この相の中の水素イオンは骨格を形成している酸素のうち最も電気陰性度の高いものと結合して水酸基を作っている可能性が高い。そのような酸素は TiO_6 八面体間で共有されてい

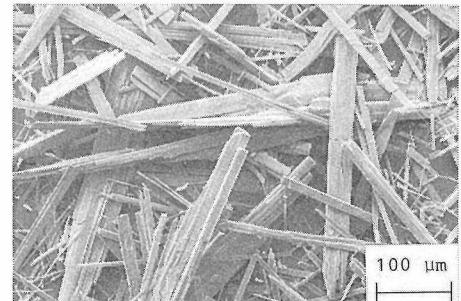


図6.27 $K_2Ti_8O_{17}$ の纖維状結晶

ない酸素、すなわち層面に断差をつけている酸素で単位胞あたり 4 個存在する(図6.11参照)。第二段階の脱水はこのような水酸基間での縮合に帰属される。この縮合により隣接する層の間で新たに頂点共有がトポタクティックに導入され、次項に述べるようなトンネル構造に変換されると考えられる。

得られたハチタン酸塩は初生相である四チタン酸カリウム纖維の形態をそのまま残しており白色纖維状であった。SEM写真(図6.27)から長さ 0.5~1 mm, 太さ 0.01~0.03 mm 程度の纖維集合体であることが判明した。

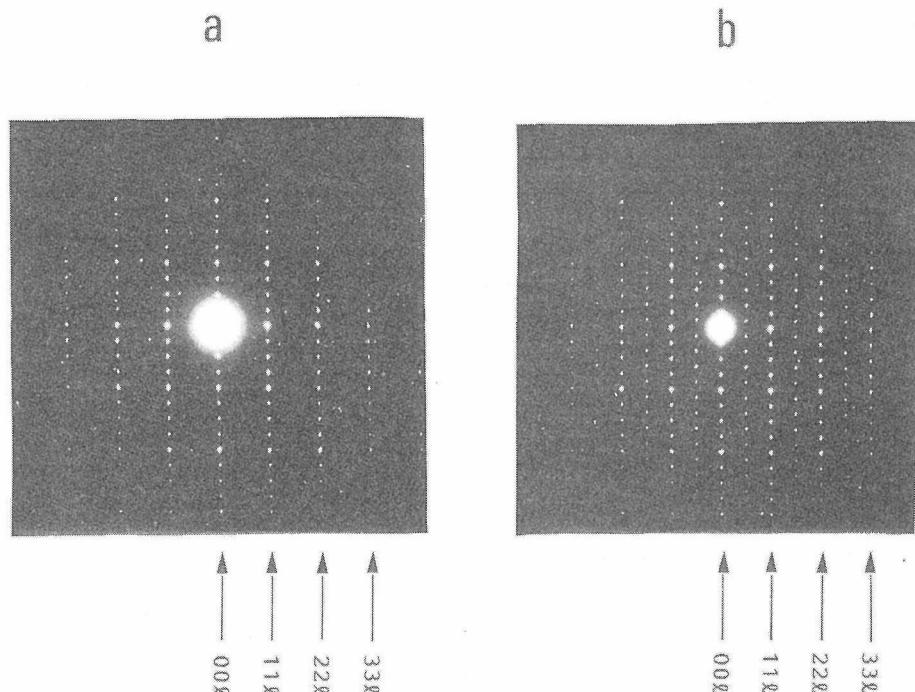
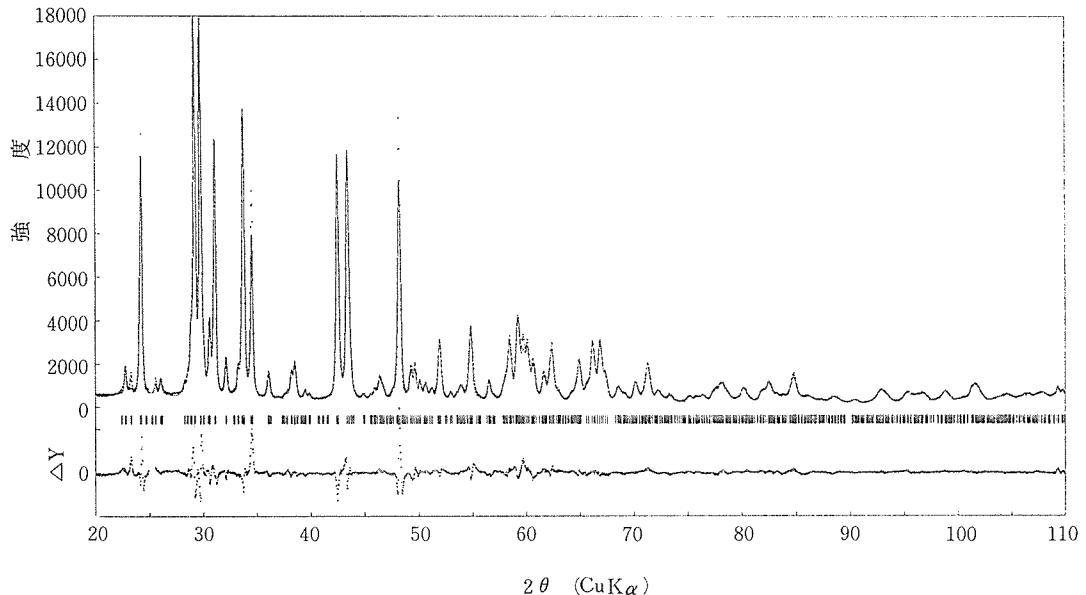


図6.28 電子線回折图形 (110面)

(a) $K_2Ti_8O_{17}$, (b) $Rb_2Ti_8O_{17}$ $Rb_2Ti_8O_{17}$ の指数は基本格子に基づくものである。

図6.29 $K_2Ti_8O_{17}$ のリートベルト解析パターン

6.2.2 結晶構造

$A_2Ti_8O_{17}$ ($A=K, Rb$) の電子線回折図形 (加速電圧100kV) を図6.28に示す。 $Rb_2Ti_8O_{17}$ には超格子反射が観測され、その位置から基本格子を (a, b, c) とすると超格子の大きさは (2a, 2b, 2c) であることがわかる。これに対して $K_2Ti_8O_{17}$ には超格子反射は認められない。

表6.13と6.14に粉末X線回折データと格子定数の値を示した。但し $Rb_2Ti_8O_{17}$ に関する指標およ

び格子定数は基本格子に基づくものである。粉末X線回折でも $Rb_2Ti_8O_{17}$ では超構造の存在が確認された。

$K_2Ti_8O_{17}$ の結晶構造を粉末X線回折図形フィッティング法により精密化した⁷⁾。結晶学データは単斜晶系、空間群C2/m、格子定数は表6.14に示した値、 $Z=2$ 、計算密度は3.458である。回折強度は上述の纖維状結晶を充分に粉碎したものを用いて、理学RAD-2B粉末X線回折装置(単色化CuK α 線)で測定した。精密化は 2θ が20°から110°の3000個の測定点について行った。図6.29と表6.15に最終結果を示す。信頼因子として $R_{wp}=9.54\%$, $R_p=7.34\%$, $R_I=2.49\%$, $R_F=1.36\%$ が得られた。但し同一原子種は同じ温度因子を持つとして精密化を行った。

稜共有で連鎖した4個の TiO_6 八面体が構造単位となり、これがさらに頂点および稜共有することによって図6.30に示すような骨格構造が組み立てられる。その結果 TiO_6 八面体4個と1個を2辺とし b 軸方向に伸張した一次元のトンネルが形成される。以上記述した TiO_6 八面体の配列様式は出発物質である四チタン酸塩の層状構造を色濃く反映している。これは6.2.1で述べた積木細工的な合成法によるものである。

トンネル内には b 軸1周期あたり2個のアルカリ金属イオンが存在するが、これらは4個の酸素

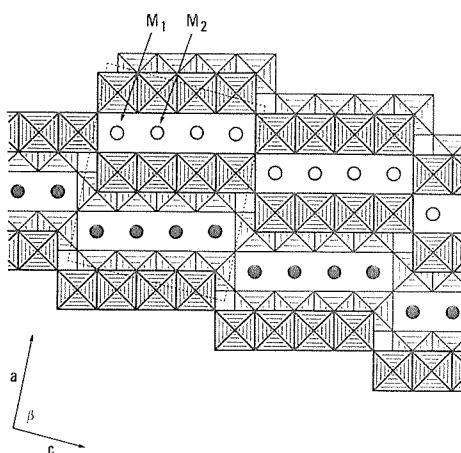


図6.30 ハチタン酸塩の結晶構造
(001)面投影図、●および○はそれぞれ $y=0$, $y=1/2$ の陽イオン席を示す。 M_1 と M_2 の席占有率は合わせて 1 である。

表6.13 ハチタン酸塩の粉末X線回折データ

| h | k | l | K ₂ Ti ₈ O ₁₇ | | | Rb ₂ Ti ₈ O ₁₇ | | |
|-----|-----|------------------|--|-----------|-----|---|-----------|-----|
| | | | d(計算値)(Å) | d(実測値)(Å) | 強度 | d(計算値)(Å) | d(実測値)(Å) | 強度 |
| 0 | 0 | 1 | 11.89 | 11.89 | 2 | — | — | — |
| 2 | 0 | 0 | 7.80 | 7.80 | 917 | 7.94 | 7.94 | 99 |
| 2 | 0 | 1 | 6.84 | 6.83 | 165 | 6.94 | 6.94 | 44 |
| 0 | 0 | 2 | 5.95 | 5.94 | 6 | 5.93 | 5.93 | 9 |
| 1/2 | 1/2 | 3/2 ⁺ | — | — | — | 5.45 | 5.45 | 6 |
| 1/2 | 1/2 | 3/2 | — | — | — | 5.32 | 5.32 | 9 |
| 2 | 0 | 2 | 4.97 | 4.97 | 10 | 5.01 | 5.00 | 6 |
| 3/2 | 1/2 | 3/2 ⁺ | — | — | — | 4.72 | 4.72 | 9 |
| 2 | 0 | 2 | 4.52 | 4.52 | 5 | 4.53 | 4.52 | 6 |
| 1/2 | 1/2 | 5/2 ⁺ | — | — | — | 4.03 | 4.03 | 25 |
| 0 | 0 | 3 | — | — | — | 3.950 | 3.945 | 19 |
| 4 | 0 | 0 | 3.900 | 3.903 | 11 | — | — | — |
| 4 | 0 | 1 | 3.820 | 3.819 | 9 | 3.887 | 3.888 | 27 |
| 1 | 1 | 0 | 3.669 | 3.670 | 72 | 3.682 | 3.688 | 24 |
| 4 | 0 | 2 | 3.420 | 3.416 | 7 | — | — | — |
| 7/2 | 1/2 | 3/2 ⁺ | — | — | — | 3.372 | 3.370 | 10 |
| 1 | 1 | 2 | 3.156 | 3.153 | 7 | — | — | — |
| 4 | 0 | 2 | — | — | — | 3.148 | 3.146 | 10 |
| 3 | 1 | 0 | 3.055 | 3.054 | 95 | 3.078 | 3.079 | 99 |
| 3 | 1 | 1 | 3.001 | 3.000 | 100 | 3.025 | 3.024 | 100 |
| 0 | 0 | 4 | — | — | — | 2.963 | 2.962 | 17 |
| 3 | 1 | 1 | 2.918 | 2.917 | 21 | 2.936 | 2.937 | 19 |
| 2 | 0 | 4 | 2.874 | 2.876 | 68 | 2.876 | 2.876 | 40 |
| 3 | 1 | 2 | 2.784 | 2.781 | 12 | 2.802 | 2.799 | 13 |
| 2 | 0 | 4 | 2.691 | 2.692 | 11 | 2.658 | 2.686 | 18 |
| 4 | 0 | 3 | 2.652 | 2.654 | 73 | 2.664 | 2.665 | 50 |
| 6 | 0 | 1 | 2.594 | 2.596 | 56 | 2.641 | 2.642 | 42 |
| 4 | 0 | 4 | 2.486 | 2.487 | 9 | 2.503 | 2.503 | 11 |
| 10 | 2 | 2 | — | — | — | 2.421 | 2.425 | 8 |
| 3 | 1 | 3 | 2.355 | 2.357 | 9 | 2.360 | 2.362 | 12 |
| 1 | 1 | 4 | 2.337 | 2.337 | 12 | 2.336 | 2.337 | 15 |
| 3 | 3/2 | 3/2 ⁺ | — | — | — | 2.215 | 2.216 | 10 |
| 4 | 0 | 4 | 2.259 | 2.259 | 4 | — | — | — |
| 4 | 0 | 5 | 2.126 | 2.126 | 61 | 2.136 | 2.136 | 46 |
| 6 | 0 | 3 | 2.082 | 2.083 | 64 | 2.099 | 2.098 | 46 |
| 3 | 1 | 4 | — | — | — | 2.073 | 2.073 | 12 |
| 1 | 1 | 5 | — | — | — | 2.015 | 2.014 | 8 |
| 1 | 1 | 5 | 1.975 | 1.974 | 5 | 1.971 | 1.973 | 7 |
| 8 | 0 | 1 | 1.956 | 1.956 | 8 | — | — | — |
| 8 | 0 | 1 | — | — | — | 1.924 | 1.924 | 3 |
| 0 | 2 | 0 | 1.888 | 1.888 | 75 | 1.893 | 1.893 | 66 |
| 6 | 0 | 5 | 1.848 | 1.848 | 10 | 1.865 | 1.866 | 7 |
| 2 | 2 | 0 | 1.835 | 1.836 | 12 | 1.841 | 1.840 | 9 |

Rb₂Ti₈O₁₇に関する指数は基本格子に基づくものである。+印は超格子反射であることを示す。

八配位席に分布することになる。 $\text{Rb}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ に超構造が存在し、 $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ に存在しない理由は前者ではトンネル内で陽イオンが規則配列しているのに対して $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ では統計的に分布しているためであると考えられる。実際 $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ の結晶構造解析では K^+ はトンネル内の M_1 席に約2/3、 M_2 席に残り1/3が存在するとして満足できる精密化が

表6.14 ハチタン酸塩の格子定数

| | $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ | $\text{Rb}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ |
|-------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| a (Å) | 15.678(2) | 15.961(3) |
| b (Å) | 3.775(1) | 3.786(1) |
| c (Å) | 11.951(1) | 11.918(2) |
| β (°) | 95.67 (1) | 96.65 (2) |

表6.15 $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ の構造パラメータ

| 原 子 | 位 置 | 占有率 | x | y | z | B |
|-----|------|---------|-----------|-----|-----------|----------|
| K1 | 4(i) | 0.68(1) | 0.4442(7) | 0.0 | 0.1935(9) | 1.43(22) |
| K2 | 4(i) | 0.32(1) | 0.482(2) | 0.0 | 0.364(2) | 1.43 |
| Ti1 | 4(i) | 1.0 | 0.1084(4) | 0.0 | 0.0716(5) | 0.70(6) |
| Ti2 | 4(i) | 1.0 | 0.1519(5) | 0.0 | 0.3250(7) | 0.70 |
| Ti3 | 4(i) | 1.0 | 0.1947(6) | 0.0 | 0.5768(7) | 0.70 |
| Ti4 | 4(i) | 1.0 | 0.2409(4) | 0.0 | 0.8334(6) | 0.70 |
| O1 | 2(a) | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.58(14) |
| O2 | 4(i) | 1.0 | 0.063(1) | 0.0 | 0.221(2) | 0.58 |
| O3 | 4(i) | 1.0 | 0.108(2) | 0.0 | 0.459(2) | 0.58 |
| O4 | 4(i) | 1.0 | 0.155(1) | 0.0 | 0.705(2) | 0.58 |
| O5 | 4(i) | 1.0 | 0.173(1) | 0.0 | 0.938(2) | 0.58 |
| O6 | 4(i) | 1.0 | 0.226(1) | 0.0 | 0.178(2) | 0.58 |
| O7 | 4(i) | 1.0 | 0.275(1) | 0.0 | 0.428(2) | 0.58 |
| O8 | 4(i) | 1.0 | 0.318(2) | 0.0 | 0.683(2) | 0.58 |
| O9 | 4(i) | 1.0 | 0.364(1) | 0.0 | 0.913(2) | 0.58 |

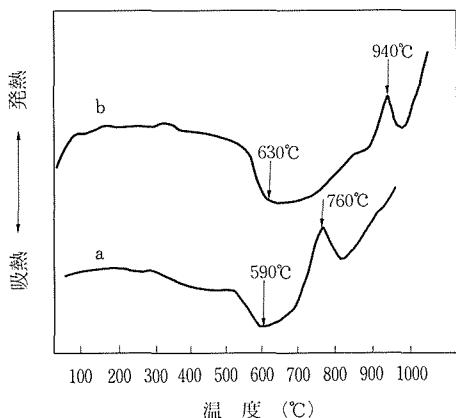


図6.31 ハチタン酸塩の示差熱分析曲線
a : $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, b : $\text{Rb}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$
昇温速度 $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

可能であった。

上述したようにトンネルの容積に比較して配位している陽イオンの数が少なくチタン酸塩として

は比較的大きな空洞を含むことがこの化合物の結晶構造上の特徴である。

6.2.3 热的安定性

$\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, $\text{Rb}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ の示差熱分析曲線(図6.31)は両者とも600°C付近にブロードな吸熱を示した後、前者は760°C、後者は940°Cに鋭い発熱ピークを与える。この過程を粉末X線回折法により追跡したところ発熱ピークより低い温度では6.2.2に述べた構造が保たれていることが判明した。しかし600°C付近から回折線の線幅の広がり、相対強度の変化が現れなんらかの前駆現象が起こっていることを示唆している。発熱ピークより高温側では次式に示すように六チタン酸塩とアナターゼに熱分解した。



ハチタン酸塩ではトンネル内の陽イオンが配位可能な席の半分は空席になっている。そのようなイオン結晶はポーリングの静電荷則⁸⁾によれば電

荷の局所的な中和が完全でなく不安定となる。そのためトンネルサイズが一回り小さく電荷がより有効に中和される六チタン酸塩に変化し余った部分がアナターゼとして結晶化したと考えられる。

6.2.4 トンネル内へのKの挿入反応

最近二次電池の電極材やエレクトロミック表示材料等への応用を目指して無機結晶のトンネル内へのLi等の挿入反応に関する研究が盛んに行われている⁹⁾。今回合成したハチタン酸塩は6.2.2に記

表6.16 K挿入化合物の格子定数

| | $K_xK_2Ti_8O_{17}$ | $K_xRb_2Ti_8O_{17}$ |
|-------------|--------------------|---------------------|
| a (Å) | 15.54(1) | 15.88(1) |
| b (Å) | 3.836(3) | 3.832(3) |
| c (Å) | 12.04(2) | 12.08(1) |
| β (°) | 94.04(8) | 94.63(9) |

述したように大きな空洞を含むのでK原子を挿入することを試みた。実験は $A_2Ti_8O_{17}$ とK金属をガ

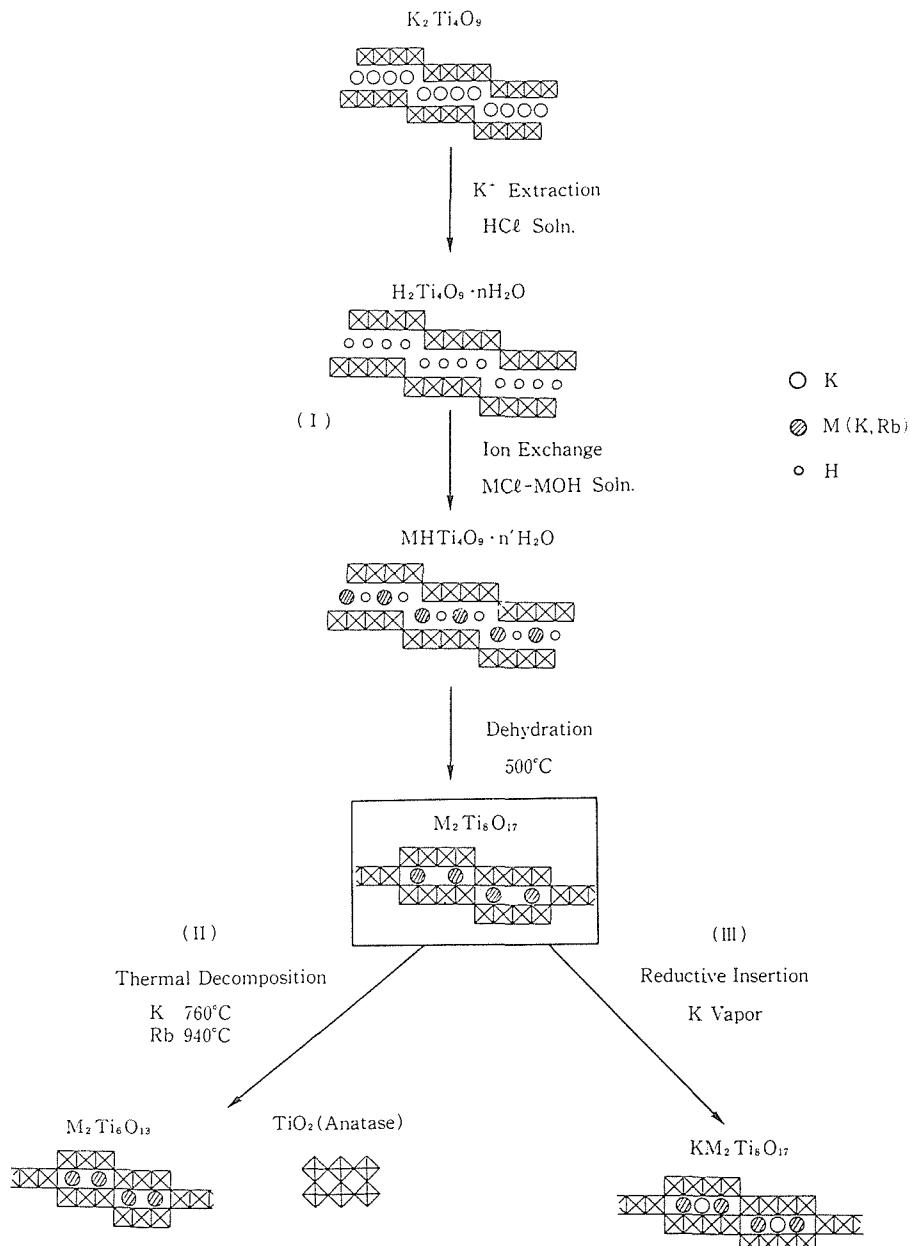
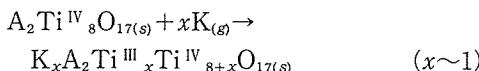


図6.32 ハチタン酸塩の合成経路、熱分解、K挿入反応の模式図

ラス管中に真空封入して200~300°Cに加熱して金属蒸気を纖維状結晶に作用させて行った。240°C前後から反応が始まり260°Cでは3価のチタンに特有な黒色に変化した。生成物の格子定数(表6.16)は反応前のもの(表6.14)と比較して顕著な差はなく反応後も6.2.2で述べたトンネル構造は保持されていることが確認された。また化学分析の結果 $A_2Ti_8O_{17}$ 1分子あたり約1個のKが取り込まれていることが判明した。以上を総合すると次式に示すように $A_2Ti_8O_{17}$ は還元されて混合原子価化合物が生成したと考えられる。



ハチタン酸塩のトンネル内にはb軸1周期あたり4個の酸素八配位席が存在するがそのうちの半分しか陽イオンで占有されていない。Kはこの空席に挿入され、これに伴ってTiの一部が4価から3価に還元されて混合原子価状態になったと考えられる。

このようにして得られたブロンズ様化合物はWattsが報告している $K_2O \cdot TiO_2 \cdot Nb_2O_5$ の溶融塩の電気分解から得られる針状結晶 $K_3Ti_8O_{17}$ と同一と考えられる¹⁰⁾。

6.2.5 結論と今後に残された問題

層状構造を持つ四チタン酸塩の層間をイオン交換法によって組成変換した後、低温で加熱脱水すると一次元のトンネル構造を特徴とするハチタン酸塩に変換できること、そのトポタクティックな合成法を反映してトンネル構造中の TiO_6 八面体の連鎖様式は元の四チタン酸塩のものに酷似していること、トンネル内にアルカリ金属イオンに占有されない比較的大きな空洞を含むことを明らかにした。またこの化合物は高温で六チタン酸塩とアナターゼに熱分解すること、またトンネル内の空席にKを挿入できブロンズ様化合物が生成することが判明した。図6.32は以上を模式図的に示したものである。 $K_2Ti_8O_{17}$ の結晶構造についてはほぼ全容を明らかにできたが、 $Rb_2Ti_8O_{17}$ では超構造の原因と考えられる陽イオンのトンネル内での規則配列を決定するにはいたらなかった。また物性の解明も手つかずの状態であり今後に残された問題は多い。

参考文献

- 1) 藤木良規 固体物理 **16**, 50 (1981).
- 2) R. Marchand, L. Brohan and M. Tournoux, Mater. Res. Bull. **15**, 1229 (1980).
- 3) R. Marchand, L. Brohan, R. M'bedi and M. Tournoux, Rev. Chim. Min. **21**, 476 (1984).
- 4) T. Sasaki and Y. Fujiki, J. Solid State Chem, 印刷中
- 5) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Inorg. Chem. **24**, 2265 (1985).
- 6) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Inorg. Chem., **28**, 2776 (1989).
- 7) 泉富士夫 鉱物学会誌 **27**, 23 (1985).
- 8) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", p547, Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
- 9) M.S. Whittingham and A.J. Jacobson, "Intercalation Chemistry", p539, Academic Press, New York (1982).
- 10) J.A. Watts, J. Solid State Chem. **1**, 319 (1970).

6.3 チタン酸カリウム纖維の合成¹⁾

六チタン酸カリウム ($K_2Ti_6O_{13}$) 纖維はFRP及びFRM用複合素材として重要な工業材料となりつつある。一層の普及を計るためにには製造コストの低減が最重要課題である。そこで原料に注目し、従来は工業製品二酸化チタンを使用していたが、天然のチタン鉱石であるルチルサンド及びアナターゼ鉱石の精鉱を直接使用することを検討した結果、藤木らによって開発したメルト法²⁾では容易に合成できることが判明した。

6.3.1 出発原料と合成方法

表6.16は実験に使用したオーストラリア産ルチルサンドとブラジル産アナターゼ精鉱の化学分析値を比較して示す。この表では0.1%以上含有する成分についてのみ示した。ルチルサンドの粒度は65~125μmの範囲内に分布し、その約70%は90~100μmの粒子である。アナターゼ精鉱の粒度は100~300μmの範囲内に分布し、約80%は200~250μmの粒子であった。 K_2O 原料は市販特級品 K_2CO_3 粉末を用いた。このルチルサンド(又はアナターゼ精鉱)と K_2CO_3 粉末をモル数で2対1の割合に混合し出発試料とした。この場合、鉱石の組成式を $(Ti,M)O_2$ で表示し、Mは表6.16に示すTi以外の不純物とし、この分子量を80として計算した。

合成方法は出発試料約30gを100ml白金ルツボを用いて1100°Cで30分間溶融し、その融体を大気中で金属板上に流し出し、自然放冷で纖維状に結晶化させた。融体から結晶化したものは二チタン酸カリウム纖維の塊状集合体であり、これを約1ℓの水に数時間浸漬して纖維分離した。纖維分離後引き続いて脱カリウム処理を行う。これにより層間に占有しているK⁺の溶出量を制御しており、この組成変換が合成の重要なポイントの一つとなっている。組成変換後は纖維を焼成して構造変換し目的のK₂Ti₆O₁₃纖維を合成する。

6.3.2 結果と考察

図6.33は全体的な合成プロセスの概略を示す。メトル法の合成技術は既に高純度粉末を用いて開発したK₂Ti₆O₅纖維の合成法²⁾と本質的には同じである。

ルチルサンド使用による合成について述べる。

ルチルサンドはこの組成で容易に溶融するので磨碎の必要はない。纖維の分離は水に浸漬して行う。一部K⁺の溶出を伴うが、層間に自然水またはH₃O⁺が占有し、層間を膨潤させる作用によるものと考えている。分離した纖維は①更に水処理を施してK⁺溶出量を制御すればK_{0.67}H_{1.33}(Ti, M)₆O₅•nH₂O組成を経て乾燥・焼成すればK₂(Ti, M)₆O₁₃纖維を合成することができる。このためにはK⁺の溶出処理を試料10g当り1ℓの水に浸漬し1月に1回水を交換して2日間の処理を要した。なお、K⁺の溶出量を制御すればK₂Ti₄O₉単独相纖維も合成することができる。K⁺溶出時間は水温の影響が極めて大きいので水温で処理時間を短縮することができる。②次にK⁺溶出処理を沸とう水で強制的に行い(2g試料に対し1ℓ沸とう水で約1時間処理)，その後乾燥・焼成すればK₂(Ti, M)₆O₁₃-TiO₂(ルチル)-K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O₁₆(プリデライト)相の複合纖維(以下複合六チタン酸カリウム纖維と呼ぶ)をえることができる。この場合K⁺溶出量が多いとルチル相が多くなる。Fe³⁺不純物の存在はプリデライト相の生成の原因となっている。Fe³⁺の他Cr³⁺やAl³⁺なども同じ挙動をとりTi席を置換する。③次にK⁺溶出処理を希塩酸水溶液で処理(バッヂ法で10g当り0.5モルHCl水溶液1ℓ中に浸漬，1日1回交換し，2日間で約98%抽出，後はカラム法で処理)すれば層間のK⁺は全部抽出してチタン酸(H₂(Ti, M)₂O₅•nH₂O)纖維を合成

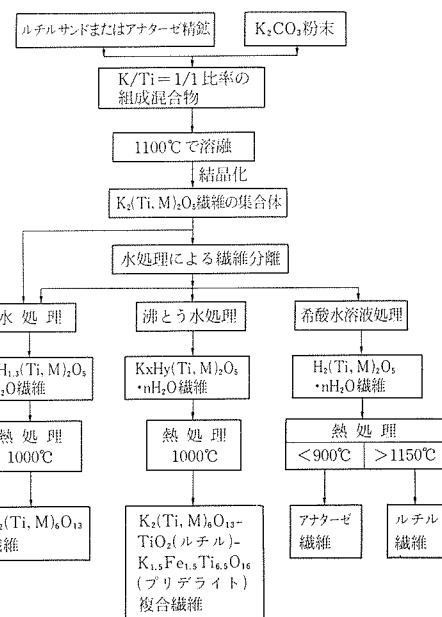
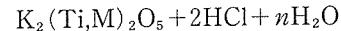


図6.33 ルチルサンドまたはアナーゼ精鉱を用いたメトル法育成によるK₂(Ti, M)₂O₅纖維の誘導体としてのK₂Ti₆O₁₃纖維とその関連複合纖維の製造プロセス

することができる。



酸処理のためFe³⁺は抽出され纖維の色は白色である、チタン酸纖維は優れた陽イオン交換材であるが、この纖維を更に熱処理すれば構造変換し、

表6.16 原料として使用したルチルサンド及びアナーゼ精鉱の化学組成

| 成 分 | ルチルサンド* | アナーゼ鉱** |
|--------------------------------|----------|-----------|
| TiO ₂ | 95.6(%) | 90.7 (%) |
| Fe ₂ O ₃ | 0.6 | 1.8 |
| ZrO ₂ | 0.7 | 0.2 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.3 | <0.1 |
| SiO ₂ | 0.6 | 0.98 |
| V ₂ O ₅ | 0.7 | 0.15 |
| Nb ₂ O ₅ | 0.3 | 1.02 |
| Al ₂ O ₃ | 0.4 | 3.0 |
| CaO | <0.1 | 0.4 |
| P ₂ O ₅ | <0.1 | 0.41 |
| MgO | <0.1 | 0.1 |
| Total | >99.2(%) | >98.76(%) |

* 分析者: Associated Minerals

Consolidated Limited

** 分析者: Rio Doce Co. Ltd.

900°C以下ではアナターゼ繊維、1150°C以上ではルチル繊維、その中間では両相の混合繊維が得られる。

次にアナターゼ精鉱使用による合成について述べる。ルチルサンドと比較した原料組成の相違は表6.16で示したように不純物含量がルチルサンドより多い。TiO₂純度は90%でFe₂O₃、SiO₂、Nb₂O₅、Al₂O₃、CaO、P₂O₅などが多い。合成法はルチルサンドの場合と同様に行ったが、溶融時に融液

が激しく発泡する。そのため少量ずつ処理した。炭酸塩の混入の影響が考えられるが、既に酸処理されており酸では発泡しないのでその原因が良く分らない。この発泡はルチルサンドを等量混合しても多少は弱まるが大幅な改善策にはならない。それから融液の粘性が高い。これはSiO₂やP₂O₅などの不純物の影響である。そのため急冷するとガラス化する。そこで120°Cに保温した金属板上に流し出して結晶化させた。

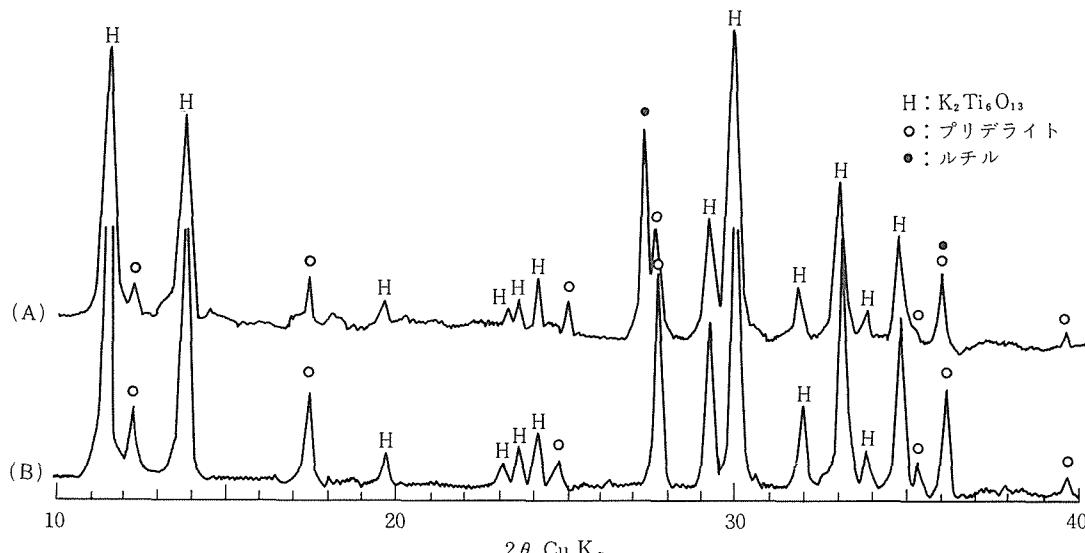


図6.34 ルチルサンド及びアナターゼ精鉱を用いてメルト法で育成したK₂(Ti,M)₂O₅繊維から組成・構造変換により合成した複合繊維のX線粉末回折像の比較
(A)：ルチルサンド、(B)：アナターゼ精鉱

表6.17 K₂(Ti,M)₂O₅繊維からK⁺の抽出処理の相違による水相と繊維中の不純物分布

| Components | 冷水処理 | | 沸とう水処理 | | 0.5M HC1処理 | |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 水相 (ppm) | 繊維 (wt%) | 水相 (ppm) | 繊維 (wt%) | 水相 (ppm) | 繊維 (wt%) |
| Ti | 0.22 | * | 4.01 | * | 12.76 | * |
| Fe | ** | 0.22 | 0.12 | 0.23 | 4.49 | 0.08 |
| Zr | ** | 0.41 | 0.58 | 0.35 | 7.94 | 0.27 |
| Si | 1.56 | 0.36 | 18.95 | 0.36 | 11.41 | 0.11 |
| Cr | 2.48 | 0.009 | 1.59 | 0.011 | 0.27 | 0.010 |
| V | 3.06 | 0.084 | 6.88 | 0.040 | 1.62 | 0.060 |
| Nb | 1.03 | 0.18 | 1.35 | 0.19 | ** | 0.26 |
| Al | 1.55 | 0.12 | 9.76 | 0.08 | 5.05 | 0.01 |
| Mn | ** | 0.004 | 0.01 | 0.004 | 0.13 | 0.003 |
| Ca | ** | 0.034 | 0.10 | 0.015 | ** | ** |
| Mg | ** | 0.012 | 0.02 | 0.011 | 0.26 | 0.010 |
| Sr | * | 0.002 | * | 0.002 | * | 0.002 |

*：分析なし、**：検出なし

表6.18 $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維及び複合繊維中の $K_2Ti_6O_{13}$ 相の溶融温度

| TiO ₂ 原料 | 繊 維 | 融 点 (°C) | 重量損失 (%) |
|---------------------------|-----------------------------|-----------|----------|
| ルチルサンド | $K_2Ti_6O_{13}$ | 1352±10 | 3.6 |
| | $K_2Ti_6O_{13}$ -composite* | 1316±10** | 1.1 |
| アナーゼ精鉱 | $K_2Ti_6O_{13}$ -composite* | 1332±10** | nil |
| アナーゼ精鉱(50%) + ルチルサンド(50%) | $K_2Ti_6O_{13}$ | 1310±10 | nil |
| 高純度ルチル | $K_2Ti_6O_{13}$ | 1370±10 | nil |

* $K_2Ti_6O_{13}$ -ルチル-プリデライト 複合繊維** 複合繊維中の $K_2Ti_6O_{13}$ 相の溶融温度

K^+ の溶出量を制御すればルチルサンドと同様に $K_2Ti_6O_{13}$ 単独相繊維、複合六チタン酸カリウム繊維、チタン酸繊維、アナーゼ及びルチル繊維が得られる。なお、不純物の多い影響で複合繊維は基本的には図6.34に比較するように $K_2Ti_6O_{13}$ とプリデライトの混合相繊維となる。

次にカリウム溶出処理と不純物の挙動を調べた。それは水処理、沸とう水処理、希塩酸水溶液処理の後、水相に溶出した成分と繊維中の成分について比較した。その結果を表6.17に示す。水処理では $V > Cr > Si > Al > Nb > Ti$ 、沸とう水処理では $Si \gg Al > V > Ti > Cr > Nb > Zr > Fe > Ca > Mg > Mn$ 、希塩酸処理では $Ti > Si \gg Zr > Al > Fe > V > Mg > Mn > Ca > Nb$ の溶出順序となっている。複合材料の成因はTi席を固溶している Fe^{3+} が溶出されにくうことから重要な役割を演じている。

次に各種原料から合成した $K_2Ti_6O_{13}$ 単独相繊維及び複合六チタン酸カリウム繊維について1400°CまでのDTA-TG曲線を求めた。代表例としてルチルサンドから合成した繊維のDTA-TG

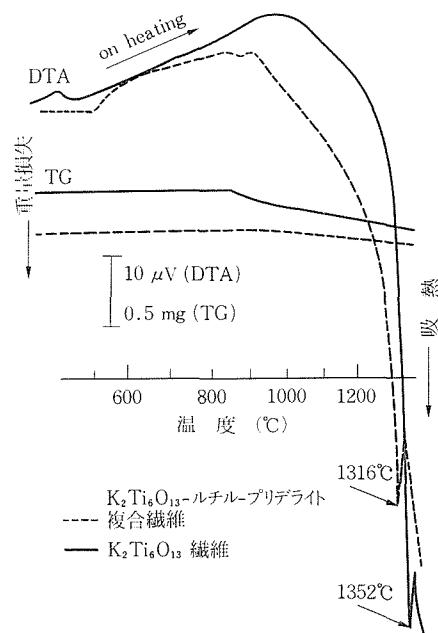


図6.35 ルチルサンドを用いて合成した2種類の繊維のDTA-TG曲線

表6.19 ルチルサンドから合成した繊維を使用して作成した板状焼結体に対するレーザーフラッシュ法によって測定した熱伝導度

| 繊 維 | 焼 結 板 | | | 熱 伝 導 度** | | |
|------------------------|-------------|-------------|------------------------------|--|--------|--------|
| | 直 径 (mm) | 厚 さ (mm) | 密 度 (g·cm ⁻³) | (W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹) | | |
| | | | | 300K | 900K | 1100K |
| $K_2Ti_6O_{13}$ | 11.40 | 1.35 | 3.09 | 0.0276 | 0.0173 | 0.0164 |
| $K_2Ti_6O_{13}$ -複合相* | 11.10 | 1.55 | 3.40 | 0.0200 | 0.0196 | 0.0176 |
| TiO ₂ (ルチル) | 10.60 | 1.35 | 3.84 | 0.0512 | 0.0272 | 0.0232 |

* $K_2Ti_6O_{13}$ -ルチル-プリデライト複合繊維** $K = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$ 式で計算した。ここで α は測定した熱拡散率、 ρ は空隙率の補正をしていない焼結板の密度、 C_p は比熱容量であるが、 $K_2Ti_6O_{13}$ とルチル相については高純度試料の値を使用し、複合相繊維については高純度 $K_2Ti_6O_{13}$ 相の値を代用している。

曲線を図6.35に示す。装置の都合で $K_2Ti_6O_{13}$ 相の融点しか測定出来なかつたがその比較を表6.18に示す結果として高純度 $K_2Ti_6O_{13}$ 相の融点(1370°C)と比較して不純物含有 $K_2Ti_6O_{13}$ 相の融点は1350°Cを最高にして20°C~60°C低下している。

断熱特性評価の一つとしてルチルサンドを用いて合成した $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維、複合六チタン酸カリウム繊維、ルチル繊維についてそれぞれ焼結体を作成し、その熱伝導率を測定した。表6.19は焼結体試料の形状、密度及び300K, 900K, 1100Kの熱伝導率を示している。この熱伝導率は仮定の比熱容量及び空隙率を補正していない密度を使用しているため厳密な値ではないが材料の特徴を知ることができる。図6.36は300Kから1100Kまでの伝導率を比較している。ルチル相との比較が明瞭に現れており、 $K_2Ti_6O_{13}$ 単独相も複合六チタン酸カリウム相も非常に小さい熱伝導率を示し、断熱材として優れた材料であることを示している。

以上で $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維の合成法と繊維のキャラクタリゼーションについて述べた。我々の開発したメルト法プロセスを利用することにより不純物の多い天然原料を使用してもその不純物を有効に利用することができる。このメルト法合成プロセスの重要な特徴は初生相($K_2Ti_2O_5$)の層状構造から層間を占有している K^+ の溶出量を制御して熱処理を施し各種のトンネル構造へ変換することができる。我々はこれを組成の構造変換プロセスと呼んでいる。図6.33の合成プロセスに伴う組成・

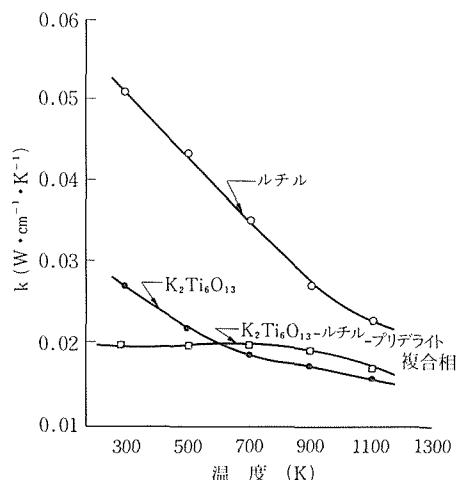


図6.36 ルチルサンドから合成した3種類の繊維を用いて作成した焼結体の熱伝導度の温度依存性

構造変換過程をまとめると図6.37のようになる。この組成・構造変換過程は K^+ の溶出による K/Ti 比としての組成制御と熱処理による構造制御が重要で、それは構造単位を形成しているフレイムの配位体の連鎖の数が少くなる傾向と物質の融点が重くなり熱力学的に安定性が増大する傾向と一致する。

参考文献

- 1) 藤木良規, 三橋武文, 日本セラミック協会学術論文誌, 96, 1109 (1988)
- 2) 藤木良規, 大坂俊明, 窯協誌, 90, 27 (1982)

| 組成 | $K_2Ti_2O_5$ | $K_2Ti_4O_9$ | $K_2Ti_6O_{13}$ | Priderite | Rutile |
|-----------|--------------|--------------|-------------------------|-----------|--------|
| K/Ti 比率 | 1.0 | 0.5 | 0.33 | 0.23 | 0 |
| 構造 | 柱組構造 | | | | |
| * | 配位体の数 | 6 | 4 | 3 | 2 |
| | 溶融温度 | 965°C | 1114°C (incongruent) | 1370°C | 1450°C |
| | | | | | 1840°C |

* 柱組構成単位鎖中の配位体の数

図6.37 $K_2Ti_2O_5$ 相から $K_2Ti_6O_{13}$ 相を経てルチル相に至る組成の構造変換プロセスの概念

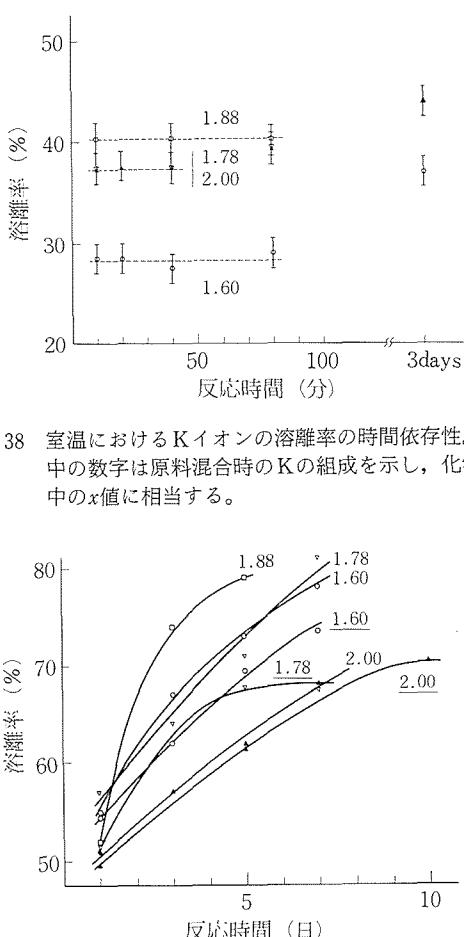


図6.38 室温におけるKイオンの溶離率の時間依存性。図中の数字は原料混合時のKの組成を示し、化学式中のx値に相当する。

図6.39 80°CにおけるKイオンの溶離率の時間依存性。図中の数字は原料混合時のKの組成を示し、化学式中のx値に相当する。

6.4 カリウムチタンブロンズの合成¹⁾

TiO_2 のブロンズ型化合物 $\{A_xTi_8O_{16}x \leq 2\}$ の内カリウムを含むものはホーランダイト型構造(3章図1参照)を持つ。これと同型のカリウムプリデライト(例えば $K_{2x}Mg_xTi_{8-x}O_{16}$)は一次元イオン導電体あるいはマイクロ波誘電体材料等として関心がもたれている。一方、本化合物はブロンズ型化合物の特徴として半導体的性質があり、単結晶による予備的測定では室温で約1Ωcmの比抵抗を示した。また、焼結体による予備的測定ではKイオンの輸率は約0.5であった。このような特徴から混合導電性を活かし、電極材料等の期待がある。ここでは、このブロンズの合成方法と評価の一環として結晶学的データ及び化学組成など化学的属性

表6.20 $K_xTi_8O_{16}(x \approx 1)$ の粉末X線回折データ

| h | k | l | $d_0(\text{\AA})$ | I |
|-----|-----|-----|-------------------|-----|
| 1 | 1 | 0 | 7.220 | 60 |
| 2 | 0 | 0 | 5.103 | 70 |
| 2 | 2 | 0 | 3.604 | 10 |
| 3 | 1 | 0 | 3.222 | 100 |
| 4 | 0 | 0 | 2.547 | 20 |
| 2 | 1 | 1 | 2.484 | 55 |
| 3 | 3 | 0 | 2.402 | 5 |
| 4 | 2 | 0 | 2.278 | 10 |
| 3 | 0 | 1 | 2.232 | 35 |
| 3 | 2 | 1 | 2.044 | 5 |
| 5 | 1 | 0 | 1.997 | 10 |
| 4 | 1 | 1 | 1.897 | 35 |
| 6 | 0 | 0 | 1.698 | 25 |
| 4 | 3 | 1 | 1.679 | 5 |
| 5 | 2 | 1 | 1.594 | 40 |
| 0 | 0 | 2 | 1.481 | 10 |

表6.21 $K_xTi_8O_{16}(x \approx 1)$ の結晶学的データ

| | |
|------|----------------------------|
| 空間群 | : 14/m |
| 格子定数 | $a = 10.188(2) \text{\AA}$ |
| | $c = 2.9626(6) \text{\AA}$ |
| 密度 | $\rho_0 = 3.65 \pm 5$ |
| | $\rho_c = 3.66$ |

性に関わる基本的問題を検討する。

炭酸カリウムとルチル粉末を出発原料にし、それらをモル比で1/8~1/12の範囲で混合する。この混合物を、 H_2 と CO_2 により酸素分圧を制御した雰囲気下に置き1000~1150°Cで3時間以上加熱処理する。この温度領域では、 K_2O と TiO_2 のモル比が1/8~1/9のときブロンズが単一相で合成できる¹⁾。これより TiO_2 成分が多いとルチルが共生する。1/8~1/9の範囲でも酸素分圧が高いと六チタン酸塩が共存する。この酸素分圧の目安は、モル比1/8.5の近傍を例にとると1000°Cで 10^{-19} atm 、1050°Cで 10^{-17} 、1150°Cで 10^{-13} である。モル比1/9の近傍ではこれらよりやや高い酸素分圧でもブロンズが単一相で合成できる。

カリウムチタンブロンズは暗紫色の粉末状物質として得られる。粉末X線回折データを表6.20に、また格子定数と密度を表6.21に記載する。この回折図は他のプリデライトと同様にラウエ群4/m、正方晶系の体心格子で満足に指紋付できる。格子定数の組成依存性はほとんどみられない。上記の対称性は単結晶試料によっても確認した。化学分

析の結果Kの含有量は一化学式当たり $x=0.9\sim1.1$ であった。骨格構造の異なるNaチタンプロンズでは $x=1.3\sim2$ の組成のものが合成できるが²⁾、Kチタンプロンズでは原料混合時の組成 $x=1.6\sim2$ と生成物の組成 $x\approx1$ の間に大きな差が見いだされた。この点を明らかにするため、水溶液中におけるチタンプロンズのカリウムイオンの溶離特性を調べた³⁾。図6.38及び6.39に、 x の値が異なる数種の試料を塩酸水溶液と反応させたときのKの溶離率(=積分溶離量/原料混合時の x 値)の時間依存性を示す。前図は室温で反応時間が10~100分、後図は80°Cで1~10日間の結果を示す。図6.38と6.39の結果から、(i)の開始当初は、試料中に未反応のまま取り残されたK成分の溶出が起こり、(ii)その後緩やかに構造中のK成分が溶出し始めると考えられる。これに従うと $x=2.00, 1.88, 1.78, 1.60$ の原料混合物から得られたチタンプロンズが実質的に含むKの量は、過程(i)から各々1.25, 1.12, 1.11, 1.15となる。これらの値は $x=2.00$ の場合を除き化学分析値と良く一致する。この試料は粒成長及び粒間の焼結が他の試料に比べて顕著であり、これが粒界の未反応K成分の溶出を遅らせると考えられる。Kの実質的溶離が起こる過程(ii)でも試料は暗紫色のままであり、 Ti^{3+} の酸化はないと考えられる。したがって、Kの溶離は溶液中の H^+ とのイオン交換反応と推定される。 H_3O^+ との交換も考えられるが、イオンの拡散パスは有効口径が約2.7Åの一次元トンネルであり、パス中にはKイオンも存在するためこれらのイオン交換は幾何学的に困難と推定される。これまでのところ同型的にイオン交換できる量は約60%で、化学式で示すと $K_{0.4}H_{0.7}Ti_8O_{16}$ である。

Kチタンプロンズは空気中で加熱すると、図6.40の重量示差熱分析曲線が示すように、440~660°Cで発熱的に重量増加をしめす¹⁾。この発熱はプロンズの酸化反応による。酸化により試料の色調は暗紫色から白色に変わり、 Ti^{3+} が Ti^{4+} に変化したことを示す。Naチタンプロンズと同様にKチタンプロンズも酸化過程において同型構造を維持する²⁾。更に加熱すると約880°Cでルチルと六チタン酸塩に分解し始める。酸化に伴う単位胞当たりの酸素原子の実測吸収量は組成依存性が小さく、0.4~0.5個であった。この値からチタンプロンズの単位胞中の Ti^{3+} を見積ると0.8~1.0であり、

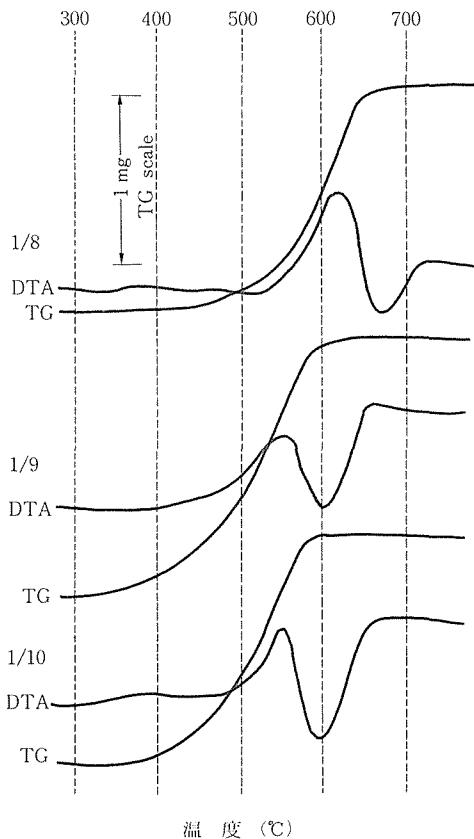


図6.40 $K_xTi_8O_{16}$ の重量示差熱分析曲線。横軸は温度(°C)である。DTAは示差熱分析曲線を示し、上が発熱方向である。TGは熱重量分析曲線を示し、左上のバーが1 mgのスケールである。

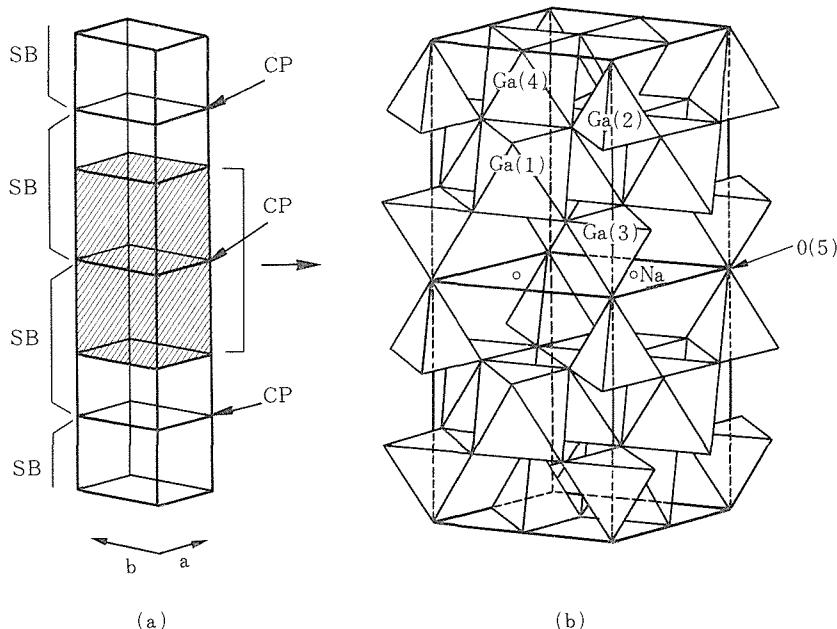
溶離実験の結果と良く一致する。

Kチタンプロンズはホーランダイトイド型構造をもつチタンの酸化物であるのでプリデライトの一種であるが、他のプリデライトに比べKの含有量がかなり少ないのが特徴である。半導体的性質、混合導電性、イオン交換性等有用な性質をもつてゐるので、今後材料として一層の研究が望まれる。

参考文献

- 1) 渡辺遵、藤木良規、発表、1985年10月、第51日本化学会年会。
- 2) M. Watanabe and Y. Fujiki, J. Solid State Chem., 62, 40 (1986).
- 3) 渡辺遵、小松優、藤木良規、発表、1988年9月、第57日本化学会年会。

6.5 Na- β'' -ガレートの構造解析

図6.41 β'' -ガレートの基本構造

(a) 単位胞の構成 (b) 配位多面体モデルによる部分的模式図
SB:スピネルブロック CP:伝導面

6.5.1 はじめに

β'' -ガレートは β'' -アルミナの同型体であり、 β -アルミナあるいは β -ガレートと同様優れたイオン伝導性¹⁾を示す物質として知られる。その構造²⁾は基本的には図6.41に示すようにスピネルブロックとそれにはさまれたイオン伝導面からなる層状構造であり、C軸方向の周期が β -ガレートに比べて1.5倍、すなわち単位胞にスピネルブロックと伝導面を3個分ずつ含んだ形となっている。 β -ガレートは一般に空間群 $P6_3/mmc$ に属するが β'' -ガレートは $R\bar{3}m$ に属し伝導面が鏡面とはならず、また原点に対称心をもつためいわゆるBRサイトとaBRサイトが結晶学的に等価となるなどの特徴をもつ。本研究では β'' -ガレートのナトリウム塩($\text{Na}\cdot\beta''$ -ガレート)に関し特に伝導面内でのナトリウムイオンおよび酸素の分布状態に注目して構造の精密化を行った。 β'' -ガレートの構造はカリウム塩³⁾とアンモニウム塩³⁾について既に詳しく研究されているが、ナトリウム塩では著しい吸湿性⁴⁾をもつため精密な構造的データを得ることが困難であった。今回の実験では従来の方法⁵⁾とは異なる合成法で得た単結晶試料を用い、十分な精度まで構造の精密化を行いカリウム塩との比較、

表6.22 $\text{Na}\cdot\beta''$ -ガレートの結晶学的データ

| | |
|------------|--|
| 組成式 | $\text{Na}_{1.98}\text{Ga}_{10.68}\text{O}_{17}$ |
| 空間群 | $R\bar{3}m$ |
| 格子定数(六方晶系) | |
| a | $5.855(1) \text{ \AA}$ |
| c | $34.570(10)$ |
| V | $1026.3(5) \text{ \AA}^3$ |
| z | 3 |
| 線吸収係数 | $21.9 \text{ mm}^{-1} (\text{M}_0\text{K}_\alpha)$ |

検討を行った。

6.5.2 実験

測定に用いた単結晶は以下の方法で得た。 Na_2CO_3 , TiO_2 , Ga_2O_3 の各粉末を $\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2 : \text{Ga}_2\text{O}_3 = 1.5 : 0.6 : 4.7$ の比で混合し 1300°C で25時間保持した後、 $4^\circ\text{C}/\text{h}$ で 1000°C まで徐冷し炉外にとり出す。主生成物の $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_8$ と共に六角板状の $\text{Na}\cdot\beta''$ -ガレートの結晶を得る。回折強度の測定には大きさ $150\phi \times 35\mu\text{m}$ の単結晶を用い、四軸型自動回折計により 2θ が 90° 以下で $0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 9$, $0 \leq l \leq 40$ の範囲およびそれらの鏡面対称に相当する反射 $(-h, h+k, l)$ の計1742個に對して行った。吸収補正を行った後平均化し、

表6.23 最終的な原子座標、占有率および温度因子

| 原 子 | 位 置 | 占 有 率 | X | Z | Beq(Å ²) |
|-------|-------|-------|-------------|-------------|----------------------|
| Ga(1) | 18(h) | 1 | 0.16702(6) | -0.07202(2) | 0.58(1) |
| Ga(2) | 6(c) | 0.84 | 0 | 0.35010(4) | 0.40(3) |
| Ga(3) | 6(c) | 1 | 0 | 0.45035(3) | 0.50(2) |
| Ga(4) | 3(a) | 1 | 0 | 0 | 0.43(3) |
| O(1) | 18(h) | 1 | 0.1553(3) | 0.0348(1) | 0.80(4) |
| O(2) | 18(h) | 1 | 0.1611(4) | 0.2339(1) | 0.95(5) |
| O(3) | 6(c) | 1 | 0 | 0.2948(2) | 1.02(19) |
| O(4) | 6(c) | 1 | 0 | 0.0983(3) | 1.05(18) |
| O(5) | 18(h) | 1/6 | 0.0535(45) | 0.5004(40) | 2.48(25) |
| Na(1) | 6(c) | 0.35 | 0 | 0.1735(11) | 6.84(197) |
| Na(2) | 18(h) | 0.16 | -0.0659(68) | 0.1725(12) | 6.68(14) |
| Na(3) | 6(c) | 0.16 | 0 | 0.35010(4) | 0.40(3) |

y = -x

$$Beq = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

$F_0 > 3\sigma (F_0)$ の708個の独立な反射を用いて精密化を行った。最終的なR因子は3.3%である。

6.5.3 結果と考察

結晶学的データを表6.22に示す。組成式は構造の精密化の過程で得られた値である。ただしEPMAによりTiの含有量は無視できる程度であるという結果を得ている。最終的な座標および温度因子を表6.23に表す。

スピネルブロックのGa(2)の一部はNaに置換されることが報告⁶⁾されているが、今回の解析でGa(2)サイトの占有率を求めた結果Naの置換量16%で最適値を得た。この値は単位胞当たりに換算して0.96個となりAndersonらの分析結果⁶⁾(0.81個)よりやや多い。Na- β'' -ガレートをイオン交換して得たK- β'' -ガレートでは、イオン交換後も0.52個のNaイオンがGa(2)サイトに残っていると報告³⁾されている。Ga(2)サイトとそれに配位する酸素の結合距離の平均値はNa塩で1.911Å、K塩で1.902Å³⁾であり、それぞれのGa(2)サイトにおけるNaの置換量を反映している。

Z=1/2付近の伝導面の様子を図6.42に表す。D合成図よりNaイオンは6(c)サイトとその近傍の18(h)サイトを占めることがわかり、それぞれの占有率を求めた結果35%および16%で最適値を得た。これは単位胞当たりの数で2.1および2.9個となり約2:3の割合である。従ってBoilot⁷⁾がNa- β'' -アルミナに関して示したような超構造の生じて

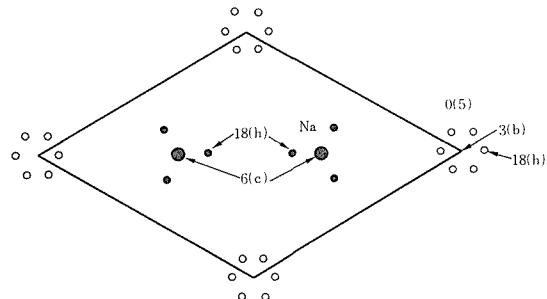


図6.42 Z=1/2付近のNa、Oの分布状態

いる可能性が考えられるが、それを支持する散漫散乱などの現象は観測されていない。

伝導面の酸素O(5)はK塩においてみられた位置(3(b)サイト)をはなれ、その近傍の18(h)サイトに1/6ずつの占有率で存在している。このときの3(b)サイトからの距離は0.54Åである。こうした酸素のシフトは β'' -アルミナで数例が報告^{8),9)}されており、伝導面に入るイオンの大きさの違いに帰因するとして説明される。K- β'' -ガレートの場合、O(5)は両側のスピネルブロックの中のGa(3)にはさまれた位置にありその原子間距離は1.779Å³⁾である。一方Na塩ではKよりもイオン半径が小さいため伝導面をはさむスピネルブロックが接近し、その結果Ga(3)とO(5)の距離が極端に近くなりそれを緩和するためにO(5)が本来の3(b)サイトからシフトしたと考えられる。Na塩において仮にO(5)が3(b)サイトにあったとすれば

Ga(3)との距離は1.72 ÅとなりGaとOのイオン半径から考えて無理な値である。しかしO(5)が18(h)サイトへ移動したことにより現実にはGa(3)–O(5)間は1.79 Åあるいは1.82 ÅでありK塩の場合の値に近い。

6.5.4 吸湿性と結晶軸の変化

今回の実験に用いた単結晶試料の格子定数を長期間にわたり測定した結果C軸長が図6.43に表すような変化を示した。はじめに述べたようにNa- β'' -ガレートは吸湿性が強く、伝導面内に水分子を取り込むために層間が拡がりこのようなC軸の伸張がみられると推定される。粉末試料の場合には特にその傾向が顕著に現れ、湿度50%の空気に90分程度さらすだけで38 ÅまでC軸が伸びる⁴⁾。我々の単結晶ではその変化ははるかに緩慢であり、四軸型自動回折計による4日間の強度測定の前後でC軸の変動は誤差範囲内であった。その後徐々に伸び始めるが、最終的には35 Å位で定常状態になる傾向がみられる。この値はスピネルブロックの間隔が拡がって伝導面の酸素O(5)が18(h)サイトから3(b)サイトへ引き戻されたと想定した状態のC軸の長さにほぼ相当する。(図6.44)

6.5.5 結論

本研究において得られた結果は主に次の四点である。

- (1) スピネルブロックのGa(2)サイトは16%がNaイオンに置換されている。
 - (2) 伝導面内におけるNaの分布は単位胞当たり6(c)サイトに2.1個、18(h)サイトに2.9個としたとき最適値となる。
 - (3) 伝導面の酸素は3(b)サイトから0.54 Å移動して18(h)サイトにあり、上下のスピネルブロックにあるGa(3)との距離は1.79と1.82 Åである。
 - (4) 単結晶試料は時間と共に徐々にC軸が伸び、34.57 Åから2ヶ月後には35.0 Åとなった。
- 今後はC軸の伸張に伴う構造の変化を解析し、吸湿性との関連を解明することが必要である。

参考文献

- 1) G.V. Chandrashekhar and L.M. Foster, J. Electrochem. Soc., **124**, 329 (1977)
- 2) G. Yamaguchi and K. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan **41**, 93 (1968)

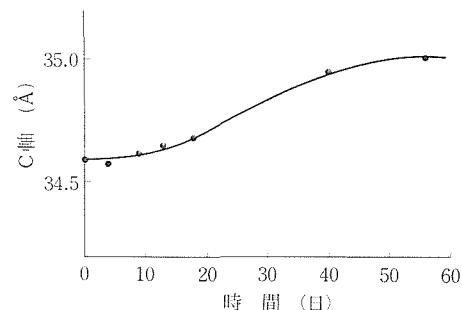


図6.43 C軸長の経時変化

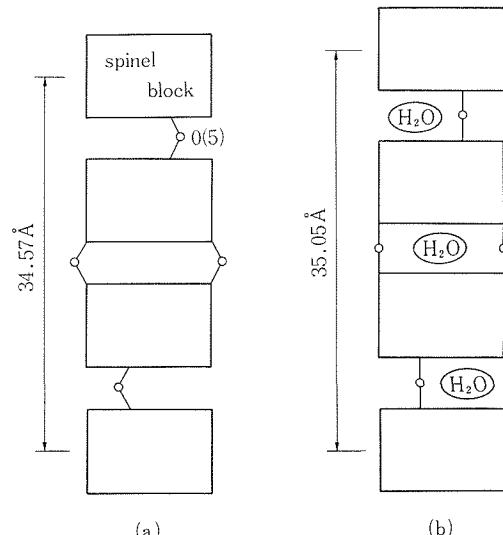


図6.44 水分子の吸収に伴う構造変化の仮想的モデル
(a) 吸収前 (b) 吸収後

- 3) T. Tsurumi, H. Ikawa, T. Nishimura, K. Urabe and S. Udagawa, J. Solid State Chem. **71**, 154 (1987)
- 4) L.M. Foster and G.V. Arbach, J. Electrochem. Soc., **124**, 164 (1977)
- 5) L.M. Foster and J.E. Scardefield, J. Electrochem. Soc., **124**, 434 (1977)
- 6) M.P. Anderson, L.M. Foster and S.J. La Placa, Solid State Ionics, **5**, 211 (1981)
- 7) J.P. Boilot, G. Collin, Ph. Colombe and R. Comes, Phys. Rev. B**22** 5912 (1980)
- 8) G.M. Brown, D.A. Schwinn, J.B. Bates and W.E. Brundage, Solid State Ionics **5**, 147 (1981)
- 9) M. Aldén and J.O. Thomas, Acta Cryst., **C40**, 1763 (1984)

6.6 グラファイト類縁化合物BC₂Nの合成とインターカレーション

グラファイトと六方晶窒化ホウ素(以下h-BN)

は双方とも構成原子が六角網目状に配列した二次元シートが積層した層状構造を有している。ところがこの両者は対照的な物性を示すことが多い。例えばグラファイトは電気的には半金属的な振舞いをするのに対して¹⁾、h-BNは絶縁体であるし²⁾、グラファイトがアルカリ金属等のドナー型の物質からハロゲンのようなアクセプター的なものまでゲストとして層と層の間に取り込み多彩な層間化合物を生成する³⁾のに対してh-BNのインターラーニング化学は非常に限られている。

グラファイトとh-BNの構造類似性から両者のハイブリッド材料、すなわちホウ素、炭素、窒素からなりグラファイトと類似した層状構造を有する化合物（以下B/C/Nグラファイト）の存在が予測される。このB/C/Nグラファイトはグラファイトとh-BNの中間的な性質を示すと予想される。例えば電気的には半導体であると期待されるしインターラーニング能力も両者の中間的なものになると考えられる。このようにB/C/Nグラファイトは合成化学、物性化学の分野で興味深いものであるとともに、将来的には構成元素の組成、配列を制御することにより望みの機能性を材料設計的に引き出せる可能性もある。

以上のような背景を踏まえてこれまでにいくつかのB/C/Nグラファイトの合成の報告があったが^{4)~9)}、それらはすべてホウ素源、炭素源、窒素源の三種類以上の出発物質を反応させる方式であったため、ホウ素源と窒素源の反応によりh-BN、または炭素源の自己分解によってグラファイトを副生する可能性が大きく純粋なB/C/Nグラファイトが得られたとは言い難い状況にあった。そのため物性の解明などもあり進んでいなかった。

そこで本研究では三塩化ホウ素（ホウ素源）とアセトニトリル（炭素・窒素源）の二種類の試薬を出発物質として用い、これをCVD反応させてグラファイトやh-BNが混入していないB/C/Nグラファイトを合成し、併せてその性質を明らかにすることを目的とした。

6.6.1 合成¹⁰⁾

合成に用いた反応装置の概略図を図6.45に示す。予備的検討の結果、反応は混入した水分により大きく影響を受けることが判明したので水分なしの条件で実験が出来るように装置を設計した。液相の三塩化ホウ素（99.9%）とアセトニトリル（特

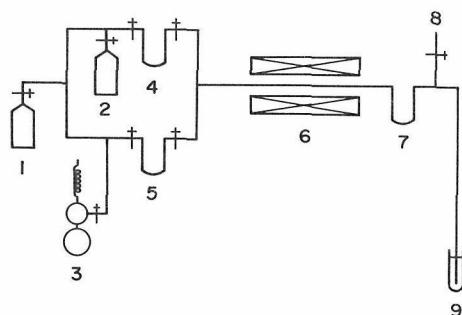


図6.45 CVD合成装置

1 ヘリウムボンベ, 2 BCl_3 ボンベ, 3 CH_3CN 用蒸留器, 4 BCl_3 バブラー, 5 CH_3CN バブラー, 6 電気炉, 7 トラップ, 8 真空ライン, 9 Hgバブラー

級試薬, CaH_2 で乾燥後蒸留して使用)を4と5のバブラーにコンデンスさせ、これにヘリウムガスを通じることによって気化させた。この際反応ガスの蒸気圧はバブラーを適当な温度に冷却することにより制御した。反応ガスは別々に炉中の高温部分(700~900°C)に導きここで反応させて石英等の基板上にデポジットさせた。

三塩化ホウ素とアセトニトリルのガス分圧をそれぞれ60Torr, 20Torrとし反応温度を変化させてデポジットの生成条件を調べたところ、700°C以下

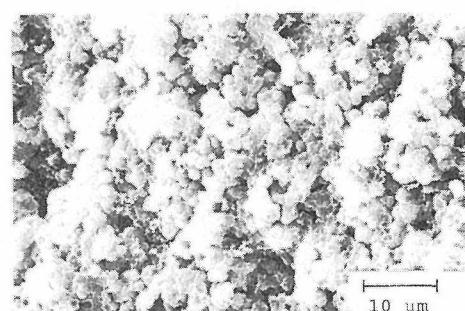
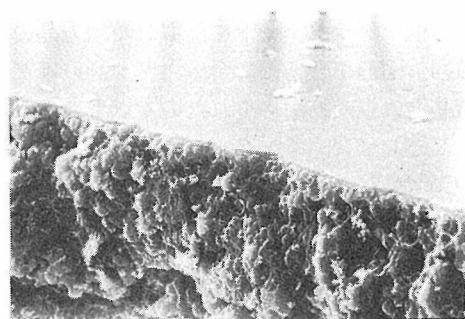


図6.46 SEM写真

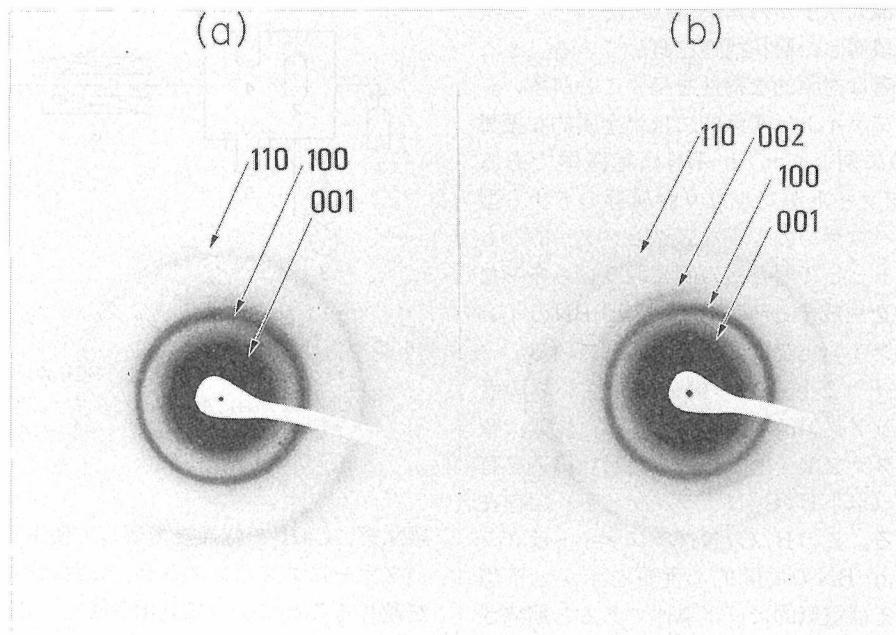


図6.47 電子線回折図形
(a)電子線をフィルム状デポジットに垂直に入射した場合, (b)平行に入射した場合

ではデポジットの生成はほとんど認められずトラップ等の低温部分に大量のアダクト ($\text{BCl}_3 \leftarrow \text{CH}_3\text{CN}$) が生成した。750°C前後から黒色の物質が生成し始め, 850~900°Cでは光沢を有する黒色フィルム状のデポジットが得られた。生成物は結晶性の低いグラファイトに酷似した六方晶の粉末X線回折図形を与えた。合成温度が高いほど良好な結晶性の生成物が得られたので以下のキャラクタリゼーション, インターカレーション実験には900°Cで合成した試料を用いた。この条件下では10時間の反応で200~300mgのデポジットが得られた。図6.46は生成物のSEM写真である。デポジットは径 1 μm 程度の粒が集合して厚さ30~100 μm のフィルム状に成長していることがわかる。

6.6.2 キャラクタリゼーション

生成物の電子線回折図形(加速電圧100kV)を図6.47に示す。(a)はフィルム状デポジットに垂直に電子線を入射させた場合, (b)は平行な場合である。4本のプロードな回折リングまたは弧が現れ, それらは図中に示すように六方晶で指数付けできる。格子定数は回折線から“a”=2.44 Å, “c”=3.40 Åと計算された。この値はグラファイト (a=2.456 Å, c/2=3.35 Å), h-BN (a=2.504 Å, c/2=3.33 Å)に非常に近く生成物が両者によく似た

六方晶の層状構造を有していることを示唆している。回折図形には $(\text{hk}0)$ 反射と (00ℓ) 反射のみ現れ, (hkl) 線が観測されない。このことは隣接したシートの間の積層の規則性がないことを意味している。その意味で格子定数は厳密には定義できない。更にもしシート内でホウ素, 炭素, 窒素の各元素が秩序配列していれば, より大きな六方晶単位胞もしくは別の結晶系を取らなければならぬが, 生成物の結晶性が高くないこと, ホウ素, 炭素, 窒素の散乱能にあまり差がないので超格子は現在までのところ観測されていない。また回折図形(a)と(b)の比較からデポジットはそのC面が基板と一致するように成長する傾向があることが認められた。

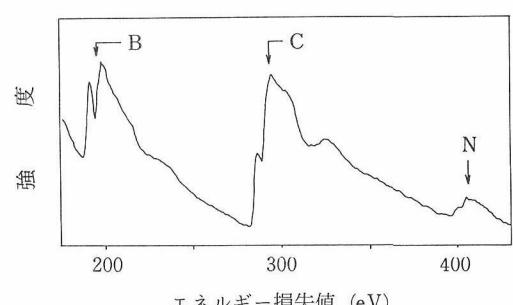
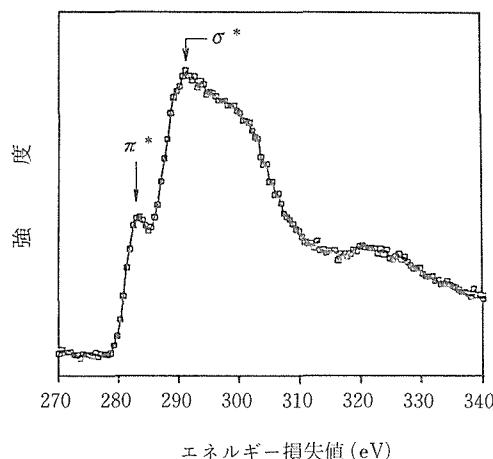
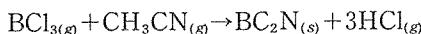


図6.48 電子線エネルギー損失スペクトル (EELS)

図6.49 BC₂N中の炭素のEELSシグナル微細構造

生成物の化学組成に関してはまずオージェ電子分光法によりホウ素, 炭素, 窒素の三元素から成っていること, デポジット内で組成に大きなバラツキがないことが判明した。定量的な化学分析は電子線エネルギー損失分光法(EELS)により行われた。図6.48に示すように損失値が180eV~440eVの範囲に3つのシグナルが現れそれぞれホウ素, 炭素, 窒素のK殻電子による吸収であると帰属された¹⁰⁾⁻¹²⁾。各ピークの面積と各元素の理論断面積から構成元素のモル百分率はB:25±4%, C:52±6%, N:23±6%となった。これらの値は異なる合成ロットの試料のいくつかの測定点の結果の平均値と標準偏差である。この結果から生成物はBC₂Nという化学組成を持つと結論される。このことよりデポジットの生成は以下に示すとおり三塩化ホウ素とアセトニトリルが1:1に反応して3分子の塩化水素を発生することにより進行すると考えられる。



EELSは構成元素の結合状態についても重要な情報を与える。図6.49はBC₂N中の炭素のシグナルの微細構造を示しているが、損失値283eVのピークはK殻電子の π^* 反結合バンドへの励起、290eVのピークは σ^* 反結合バンドへの遷移と帰属される¹⁰⁾⁻¹²⁾。このような2種類の励起モードはホウ素, 窒素の微細構造中にも確認された。このことは構成三元素ともsp²三方混成をしていることを示唆しており、各元素が六角網目状に配列しひ

表6.24 アルカリ金属との反応性

| | Li | Na | K |
|-------------------|------------------|-------|-----------------|
| 処理 | ナフタライド溶液 | 金属蒸気 | 金属蒸気 |
| BC ₂ N | 室温 | 280°C | 260°C |
| 層間距離 | 3.7 Å | 4.6 Å | 5.4 Å |
| 組成 | LiC ₆ | — | KC ₈ |
| グラファイト | — | — | — |
| 層間距離 | 3.70 Å | — | 5.41 Å |
| h-BN | — | — | — |

—は反応性が非常に低いことを示す。

ラファイト類似構造を有していることを裏付けている。

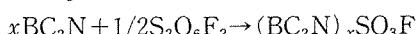
6.6.3 電気伝導度とインターラーション

直流四端子法で測定したBC₂Nデポジット(厚さ80μm)の室温での電気伝導度は10~20ohm⁻¹cm⁻¹であった。この値は半導体領域のものであり、グラファイト($\sigma_{rt}=10^3\sim10^4\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)とh-BN($\sigma_{rt}\sim10^{-14}\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)の中間であった。半導体的な性質は電気伝導度が温度の下降とともに減少することからも確かめられ、アレニウスプロットからバンドギャップとして0.03eVが得られた。この小さなバンドギャップは赤外吸収スペクトルが400cm⁻¹付近まで透過率0%であることからも裏付けられた。

BC₂Nのインターラーション性は以下のようにして調べた。まずアルカリ金属との反応については、金属ブロックと粉末状BC₂Nをガラス管に真空封入後加熱して金属蒸気と直接反応させるか、フラスコ中でアルカリ金属ナフタライド/THF溶液を接触させて行った。接触後粉末X線回折図形は(00l)反射の面間隔が拡大しているのに対して(hk0)線のそれはほぼ一定であり、BC₂Nが還元され層と層の間にアルカリ金属が取り込まれたことを示唆している。表6.24はBC₂Nについて得られた結果をグラファイト, h-BNの反応性と比較して示したものである。BC₂NはLi, Na, Kのいずれとも反応し層間化合物を生成した。このうちLi, Kの場合、その層間距離は第一ステージ構造のグラファイト層間化合物³⁾と一致している。一方h-BNはアルカリ金属とはほとんど反応せず、その意味でBC₂Nの還元的インターラーション能力はグラファイトの方に近いと言えよう。

一方BC₂Nを強力な酸化剤であるS₂O₆F₂で処理

すると以下の反応式で示すように BC_2N は酸化され SO_3F が層間に侵入する。



[3.4 Å] [7.7 Å]

但し角括弧内の数値は層間距離を示す。また上式中の x は反応前後の重量増加から2.0~2.5であると決定された。同様なインターカレーション反応はグラファイト、h-BNの両方で知られておりそれぞれ $\text{C}_7\text{SO}_3\text{F}$ [7.6 Å], $(\text{BN})_3\text{SO}_3\text{F}$ [8.1 Å]という層間化合物が報告されている^{13),14)}。これらの化合物の酸化の度合、層間距離は BC_2N のそれとよく対応している。

表6.25はいろいろな酸化剤に対する BC_2N 、グラファイト、h-BNの反応性をまとめたものである。 $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ を除くと Br_2 、 AsF_5 、 OsF_6 、 IrF_6 はこの順に酸化力が大きくなる。グラファイトはこれらすべての試薬と層間化合物を生成するが¹⁵⁾⁻¹⁷⁾、 BC_2N は Br_2 、 AsF_5 のいずれとも反応しない。これに対してより強力な酸化剤である OsF_6 、 IrF_6 を接触させると BC_2N の層構造自体が破壊されてしまう。この反応性はh-BNのそれと全く同一であった¹⁴⁾。

6.6.4 結論および今後に残された問題

三塩化ホウ素とアセトニトリルのCVD反応によりホウ素、炭素、窒素を1:2:1に含みグラファイトと同様の層状構造を有する化合物 BC_2N が得られた。この物質は半導体であること、グラファイトと同様にドナー型の物質でもアクセプター的な物質でも層間にインターカレートすることを明らかにした。以上の研究は BC_2N の属性のほんの一端を明らかにしたに過ぎず、今後グラファイトとh-BNと対比させての物性の解明が望まれる。そのためにもより結晶性のよいデポジットを合成することが急務である。

またグラファイト→ダイヤモンド変換にならって BC_2N の立方晶物質への変換の可能性を追求することも今後の大きな課題の一つとして残されている。

参考文献

- 1) J.W. McClure, Phys. Rev. **108**, 612 (1957)
- 2) M.B. Khushidman, Sov. Phys. -Solid State **14**, 2791 (1973).
- 3) M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Adv. Physics **30**, 228 (1981).

表6.25 酸化的インターカレーション

| | BC_2N | グラファイト | h-BN |
|----------------------------------|-----------------------|--------|------|
| $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ | ○ | ○ | ○ |
| Br_2 | — | ○ | — |
| AsF_5 | — | ○ | — |
| OsF_6 | × | ○ | × |
| IrF_6 | × | ○ | × |

○: インターカレーション —: 無反応 ×: 分解

- 4) T. Ya. Kosolapova, G.N. Makarenko, T.I. Serebryakova, E.V. Prilutskii, O.T. Khorpyakov and O.I. Chernysheva, Poroshkovaya Metallurgiya **1**, 27 (1972).
- 5) A.R. Badzian, T. Niemyski, S. Appenheimer and E. Olkusnik, Khim. Svyaz. Popurov. Pollumetallah 362 (1972).
- 6) A.R. Badzian, T. Niemyski, S. Appenheimer and E. Olkusnik, Proc., 3rd Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, Salt Lake City, 747 (1972).
- 7) S.H. Chen and R.J. Diefendorf, Proc., 3rd Int. Carbon Conf., Baden-Baden, 44 (1980).
- 8) R.B. Kaner, J. Kouvetakis, C.E. Warble, M.L. Sattler and N. Bartlett, Mater. Res. Bull. **22**, 399 (1987).
- 9) A.W. Moore, Proc., 18th Biennial Carbon Conf., Worcester (1987).
- 10) T. Sasaki and N. Bartlett, 197th Meeting of American Chemical Society, Dallas (1989).
- 11) K.M. Krishnan, J. Kouvetakis, T. Sasaki and N. Bartlett, 1988 Spring Meeting of Materials Research Society, Reno 136 (1988).
- 12) J. Hosoi, T. Oikawa, M. Inoue, Y. Matsui and T. Endo, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **27**, 243 (1982).
- 13) N. Bartlett, R.N. Biagioni, B.W. McQuillan, A.S. Robertson and A.C. Thompson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 200 (1978).
- 14) S. Mayorga, Ph. D Thesis, University of California, Berkeley (1988).
- 15) T. Sasa, Y. Takahashi and T. Mukaibo, Carbon **9**, 407 (1971).
- 16) N. Bartlett, E.M. McCarron, B.W. McQuillan and T.E. Thompson, Synth. Met. **1**, 221 (1980).
- 17) E.M. McCarron and N. Bartlett, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 404 (1980).

6.7 希土類元素の分離

6.7.1 はじめに

溶液中に存在する異種イオンを分離する代表的

な方法として、イオン交換法と溶媒抽出法を挙げることができる。イオン交換法の特徴としては、①液相中のイオンを固相へ移すため、分離後の処理が容易である。②一般的に固相の比重が液相のそれより大きいため、減容化できる。一方、溶媒抽出法の特徴としては、①イオン交換法に比べ、反応速度の速いものが多い。②反応イオンの大きさと共に原子の電子密度が反応に関与する場合が多い。③イオン交換反応と比べ、抽出に及ぼす因子が多い。すなわち、金属イオン、有機溶媒、抽出剤、および共同抽出剤等があり、目的に応じて組合せを変えることができる、等をあげることができる。我々のグループは、結晶質チタン酸纖維による各種元素のイオン交換分離を試みてきた。その結果、アルカリ金属イオン¹⁻²⁾、アルカリ土類金属イオン³⁻⁵⁾、二価遷移金属イオン⁶⁻⁷⁾、および希土類元素イオン⁸⁾に関して、溶液中の金属イオンが良くイオン交換された。しかし同族イオン間のイオン交換分離に関しては、層状構造を持つ結晶質チタン酸纖維は原子半径の異なる元素、すなわちアルカリ金属、アルカリ土類金属及び二価遷移金属に関して非常に有効である。しかし、イオン半径の差が小さい希土類元素同士に関しては、イオン交換能に差が認められず、分離を行うことが出来ない。一方、溶媒抽出法による希土類元素の分離は、オキシン系⁹⁻¹²⁾、ピラゾロン系¹³⁻¹⁴⁾、およびリン酸系¹⁵⁾の抽出剤を用いることにより、高抽出・高分離という結果が得られている。本研究¹⁶⁻¹⁷⁾は、リン酸系抽出剤であるビス(2,4,4-トリメチルペンチル)リン酸(HBTMPP)₂（この抽出剤は通常ダイマーとして反応する）による希土類元素 (La, Pr, Eu, Ho, 及びYbの5種類) のクロロホルム中への抽出を試みた。この結果、非常に高い分配係数と各元素間の非常によい分離が見られた。

6.7.2 抽出剤であるビス(2,4,4-トリメチルペンチル)リン酸(HBTMPP)₂の精製

実験に用いたビス(2,4,4-トリメチルペンチル)リン酸 ((HBTMPP)₂) は、つぎの方法で精製を行った。

- 市販の(HBTMPP)₂をヘキサン中に溶解し、2%炭酸ナトリウム、2M硫酸、および水で洗浄を行い、この操作を数回繰り返す。
- 水酸化ナトリウムでpHを調節した2M硫酸銅

と水との洗浄を5回繰り返す。

- 液一液分離後、回転型吸引器で有機相を蒸発させスラリー状の試料を作成する。
 - この試料をさらに乾燥させるため、一晩放置して固化させる。
 - つぎに試料をアセトン中で加熱・溶解させ、冷却後吸引濾過し、固一液分離する。
 - 固相をヘキサン中に溶解後、0.5M硫酸および水で洗浄する。
 - 固一液分離後、固相を回転型減圧器に移し、50°Cで2時間減圧し、試料中のアセトンを蒸発させる。
 - この固体をフタル酸水素カリウム、及び水酸化ナトリウムで滴定を行い純度を定める。
- 以上の方法で、ビス(2,4,4-トリメチルペンチル)リン酸 ((HBTMPP)₂) の精製を行い、これを溶媒抽出試薬として用いた。

6.7.3 希土類元素の抽出

溶媒抽出反応の実験は、すべて25°Cで行った。50mL用共栓付遠沈管に、抽出剤を含むクロロホルム（有機相）10mLと希土類元素を含む水相10mLを入れ、平衡に到達するまで2時間振とうした。液一液分離後、有機相中の希土類元素は塩酸中に逆抽出し、水酸化ナトリウムでpH2.6に調節した。抽出後の水相も、同じくpH2.6に調整し、分光光度法で溶液中の希土類元素の濃度測定を行った。分光光度法による希土類元素濃度は、次の方法で決定した。

- アルセナゾIII法により比色定量を行った。まずアルセナゾIII自体の吸収を調べるために、ブランクとして水を用いた。サンプル溶液は、蟻酸と塩酸によりpH2.6に調節したアルセナゾIII溶液を用いた。溶液の吸収は、648-656nmの間の波長で測定した。この結果、この波長領域においてはアルセナゾIIIの吸収が見られなかった。

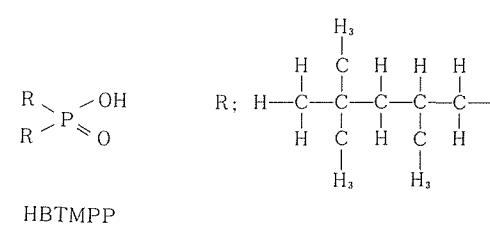


図6.50 ビス(2,4,4-トリメチルペンチル)リン酸の構造式

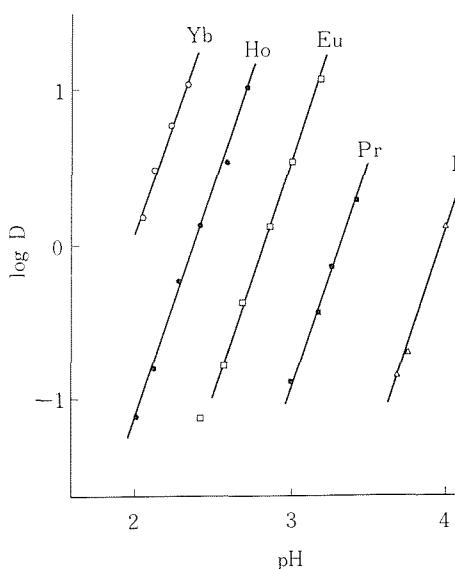


図6.51 ビス(2,4,4-トリメチルペンチル)リン酸による希土類元素抽出におよぼすpHの影響

② 次にアルセナゾIIIを含む溶液をプランクとして用い、試料としてpHを2.6に調節した各種希土類元素を含む溶液を作成した。この溶液の各波長における吸収を調べた結果、いずれの濃度領域でも希土類元素に対し654nmにおいて最大吸収を示し、希土類元素濃度依存性は無かった。そこで以後の測定は、この波長で行った。

図6.50に抽出試薬である(HBTMPP)₂の構造式を示し、解析に用いた式を式(1)から式(3)に示す。

$$D = [M^{3+}]_{org, total} / [M^{3+}]_{aq, total} \quad (1)$$

添字のorg及びaqは有機相水相を表わす。

$$K_{ex} = [M(HL_2)_3]_{org} [H^+]^3 / [M^{3+}] [(HL)_2]_{org}^3 \quad (2)$$

(HL)₂はHBTMPPのダイマーを示す。

$$\log K_{ex} = \log D - 3pH - 3\log [(HL)_2]_{org} \quad (3)$$

図6.51に抽出剤である0.1M(HBTMPP)₂をクロロホルム中に溶解し、水溶液中の希土類元素の抽出を行った結果を示す。この希土類元素抽出における分配比の対数値は、反応後の水相のpHに対して3次の依存性を持つ。すなわち、この系における希土類元素抽出においては、希土類元素一個が抽出されるとき三個の抽出剤のダイマー((HBTMPP)₂)が同時に関与する事がわかる。

図6.52は、抽出剤である(HBTMPP)₂濃度を変化させ、希土類元素の抽出量を調べたものである。

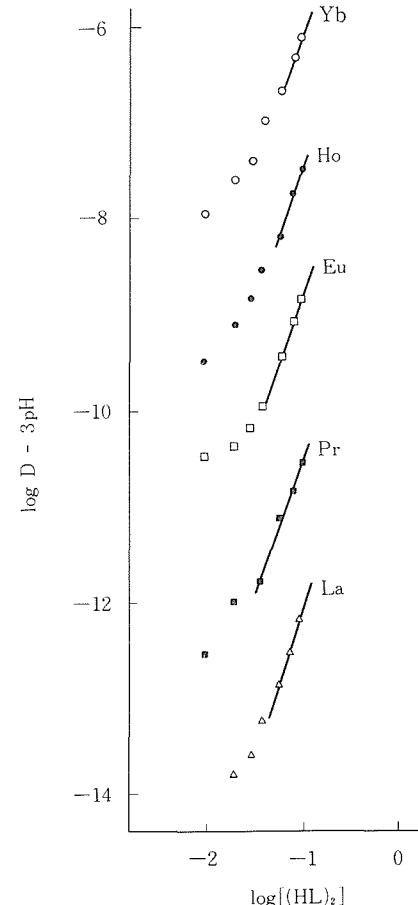


図6.52 ビス(2,4,4-トリメチルペンチル)リン酸による希土類元素抽出におよぼす試薬濃度の影響

表6.26 希土類元素抽出における反応式とpH_{1/2}値

| 希土類元素 | 反応式 | pH _{1/2} |
|-------|---|-------------------|
| La | $Y = (3.29 \pm 0.38) \times - (13.05 \pm 1.46)$ | 3.97 |
| Pr | $Y = (2.78 \pm 0.04) \times - (9.28 \pm 0.13)$ | 3.33 |
| Eu | $Y = (2.86 \pm 0.06) \times - (8.08 \pm 0.16)$ | 2.83 |
| Ho | $Y = (2.97 \pm 0.08) \times - (7.10 \pm 0.19)$ | 2.39 |
| Yb | $Y = (2.97 \pm 0.25) \times - (5.90 \pm 0.55)$ | 1.99 |

図6.51における試薬濃度領域である $\log [(HBTMPP)_2]_{org} = -1$ 付近では、いずれの希土類元素に対しても傾き3の直線を得た。すなわち、この反応において希土類元素一個が有機相中に抽出される際に水素原子三個が放出される事がわかる。図6.51及び図6.52の結果から、希土類元素の抽出反応は、次式に従って進行していることがわかる。

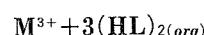


表6.27 希土類元素抽出パラメーターと分離定数

| 希土類元素 | 抽出パラメーター ($\log K_{ex}$) | 分離定数の対数値 |
|-------|-------------------------------|----------|
| La | -8.91 | 1.92 |
| Pr | -6.99 | 1.50 |
| Eu | -5.49 | 1.32 |
| Ho | -4.17 | 1.20 |
| Yb | -2.97 | |



図6.51より求めた希土類元素抽出の結果と, $pH_{1/2}$ の値を表6.26に示す。希土類元素抽出におけるpHに対する分配比の傾きは, すべて $2.8 < x < 3.2$ の値を示し, 約3と見なすことができる。また50%の希土類元素が抽出されるpH($pH_{1/2}$)は, $Yb < Ho < Eu < Pr < La$ の順であり原子番号が増えるに連れ, 同じpHにおいては抽出量が増加する。このことは次のように説明することができる。

- ① 希土類元素のイオン半径は, 原子番号の小さいLaが一番大きく, 陽子の数が増えるに従ってランタニド収縮を起こし小さくなる。
- ② 同系列のイオン間では, 原子サイズの小さい元素ほど活性な陽イオンであり, 抽出剤である(HBTMPP)₂中の水素イオンと交換が容易である。

表6.27に, それぞれの希土類元素に対する抽出パラメーター($\log K_{ex}$)と分離定数を示す。抽出パラメーターの値の大きさはLa<Pr<Eu<Ho<Ybの順であり, この順序はランタニド収縮の効果によるものと推測される。そこで希土類元素の大きさの関数としてイオン半径を用い, 表6.27より求めた抽出定数との関係を調べたのが図6.53である。図6.53から, 希土類元素の抽出は, イオン半径の逆数に対して抽出定数が直線関係にあることがわかる。また実験を行った5種類の希土類元素の抽出量の差より分離定数を算出した。この結果, いずれのpHにおいても, 実験を行った隣接する希土類元素間では抽出定数の差が平均30倍, 最も少なくて約15倍の抽出定数を示した。また原子番号の最も小さいLaと一番大きいYbでは,

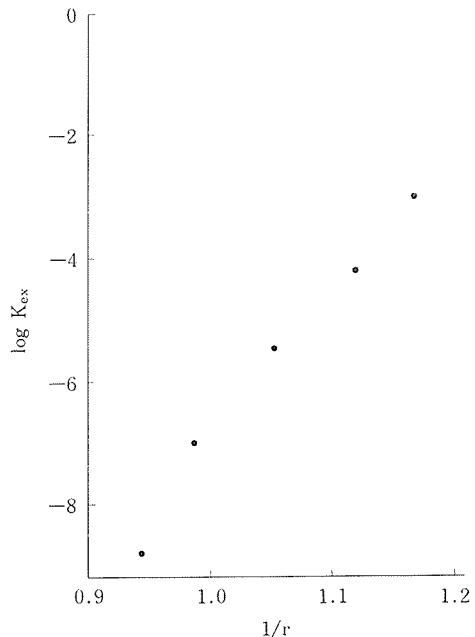


図6.53 ビス(2,4,4-トリメチルペンチル)リン酸による希土類元素抽出における抽出定数と希土類元素のイオン半径の関係

実に100万倍違うことがわかる。

6.7.4 結論および今後に残された問題点

希土類元素の濃縮および同族イオン間の分離は, 希少資源の有効利用という観点から, 非常に重要である。今回溶媒抽出法により行った抽出から, 次のような結論を得た。

- ① リン酸系抽出剤であるビス(2,4,4-トリメチルペンチル)リン酸により希土類元素(今回抽出実験を行った元素は, La, Pr, Eu, Ho, Ybの5種類である。)をクロロホルム中に抽出することができる。
- ② 結晶質チタン酸繊維の水素と, 水溶液中の希土類元素とのイオン交換反応においては, 平衡に到達するまでに8週間以上を要したのに対し, リン酸系抽出剤による溶媒抽出では, 約1時間で抽出平衡に達することができる。
- ③ いずれも三価である希土類元素の抽出量は, イオン半径に依存し, ランタニド収縮の影響で, 原子番号が増えるに従って抽出量は増加する。
- ④ 結晶質チタン酸繊維によるイオン交換法では, 希土類元素間でイオン交換量の差はほとんど見られなかったが, 溶媒抽出法で行った本研究に

おいていは、実験を行った隣接する金属イオン間ににおいて同じpHでは平均30倍以上、LaとYbでは100万倍違うことがわかった。

これらの希土類元素の抽出分離には、この系が適していると思われる。今後さらにこれらの元素イオンの抽出量を上げるには、(HBTMPP)₂に適した中性抽出剤による共同抽出系を見つけることが大切である。

参考文献

- 1) Y. Komatsu and Y. Fujiki, Chem. Lett., **1980**, 1525
- 2) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki, Japan Analyst Sect. E, **31**, E 225 (1982)
- 3) T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, Chem. Lett., **1981**, 957
- 4) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki, Japan Analyst Sect. E, **32**, E 33 (1983)
- 5) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki, Japan Analyst Sect. E, **33**, E 159 (1983)
- 6) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki, Yogyo-Kyokai-Shi, **92**, 665 (1984)
- 7) T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, Sep. Sci. and Technol., **18**, 49 (1983)
- 8) T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, J. Radioanal. Chem., **107**, 111 (1986)
- 9) T. Hori, M. Kawashima, and H. Freiser, Sep. Sci. and Technol., **15**, (4) 861 (1980)
- 10) M. Kawashima and H. Freiser, Anal. chem., **53**, 284 (1981)
- 11) E. Yamada and H. Freiser, Anal. Chem., **53**, 2115 (1981)
- 12) S. Taguchi and H. Freiser, Solvent Extra. and Ion Exchange, **4** (4), 275 (1986)
- 13) O. Tochiyama and H. Freiser, Anal. Chim. Acta., **131**, 233 (1981)
- 14) Y. Sasaki and H. Freiser, Inorg. Chem., **22**, 2289 (1983)
- 15) S. Motomizu and H. Freiser, Solvent Extra. and Ion Exchange, **3**, 637 (1985)
- 16) 小松 優, ヘンリー・フライザー, 日本化学会第54春季年会要旨集 (1987. 4)
- 17) 小松 優, ヘンリー・フライザー, 分析化学討論会要旨集 (1988. 6)

7. 将 来 の 展 望

オクトチタン酸塩研究グループは5年間にわたり課題にそって研究を行ったが、人員、研究者の専門分野、装置などの事情のため特定分野に限定された。しかし、外部との共同研究などを通じ不足を補いながら一丸となって努力し一応の成果を得ることができた。研究は一次元トンネル構造材料の代表的材料としてオクトチタン酸塩をとりあげ、その各機能性とその発現機構を解明すべく努力した。特に一次元バス機構の高いイオン導電性とその伝導機構についての研究成果は学会発表等を通じて国内外から高い関心を集めた。その努力の甲斐があってさらに大型のトンネル構造ガロチタノガリウム酸塩の新物質の創製に結びついた。この結晶の研究は一次元イオン導電体の研究を大きく進展させる原動力となった。そのアルカリ金属イオンのacイオン伝導度は室温、37GHzで $6.0\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と測定された。この値は固体中の物質拡散の限界が $2\sim5\times10^{-5}\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$ と言われており、これから推定されるイオン伝導度の限界は約 $10\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と言われており、それに匹敵する値である。チャンネル中のイオンの挙動は電子の挙動を説明するDrudeモデルでも説明が可能であることを初めて明らかにした。しかし、大きな問題が残っている。dcイオン伝導度の発現機構と電極材料の問題である。この問題は次に引き継がれて一次元イオン導電体の代表的材料として研究すべきものと考えられる。将来の固体電池材料の一つのシーズとしての期待がある。この新物質の構造は特異的で構造単位を組み合せて新物質を設計的に合成する一つの方法論の可能性を暗示した波及効果も大きい。

一方、一次元トンネル構造材料は低熱伝導材料の代表的なものであり、熱測定研究の対象としたが、従来のレーザーフラッシュ法では薄膜試料、透明試料に関しては測定不可能な問題に直面した。この問題に取り組んだ結果、多少の未解決な問題が残るにしても一応の測定方法の改良とデーターの解析方法を解決することが出来た。今後、この方面での利用が期待される。

また、一次元トンネル構造材料の化学的特性を明らかにする努力を行った。その一つが触媒・担体性である。ゼオライト様構造を有し、 $(\text{Ti}, \text{M})\text{O}_6$ 八面体($\text{M}=\text{Ga, Al, Fe, Cr}$)の連鎖で枠組みを形成し、ゼオライトとは組成が異なることから興味があった。その一つは C_1 化学反応で新しい突破口を見出したことである。今後、高温下での種々な化学反応に対する触媒性、担体性を検討し、その特性を明らかにして行くことによりこの方面の新しい材料となり得る期待がある。

なお、グループ本研究の進展の原動力となった関連物質の研究については多くの材料が対象となっている。これらの中には前グループから引き継がれて大きな成果を納めた層状構造チタン酸織維の優れたイオン交換特性と応用に関する研究は原子力をはじめ多くの分野で今後の利用が期待される。八チタン酸塩、チタン酸カリウム、カリウムチタンブロンズなどチタン酸塩の研究は材料合成の上で「組成の構造変換プロセス」として新しい概念を構築しつつあり、その波及効果は大きいものがある。また、ガレイトや BC_2N の層状化合物は特異な構造の材料であり将来の材料研究の重要なシーズとなり得る事を示唆している。

8. 研究成果

8.1 発表論文

- K. Fuda, K. Kishio, S. Yamauchi, K. Fueki and Y. Onoda ¹⁷O NMR Study of Y₂O₃-Doped CeO₂" J. Phys. Chem. Solids, 11/12 1253
- Y. Fujiki, Y. Komatsu, T. Sasaki, S. Katoh, and H. Miyazaki "Heat-Treatment of Crystalline Hydrated Titania and Adsorption Behavior of Uranium from Sea Water" Yogyo-Kyokai-shi, 92, 660 (1984)
- 藤木良規, "チタン酸カリウム繊維の特性と自動車への応用" 自動車研究, 7, 227 (1985)
- 藤木良規, "鉱物繊維" Gypsum & Lime, No. 201 121 (1986)
- Y. Fujiki, T. Sasaki, Y. Komatsu "Immobilization of Divalent Transition Metals from Aqueous Solutions Using Crystalline Hydrated Titania Fibers" Yogyo-Kyokai-Shi, 93, 225 (1985)
- Y. Fujiki, Y. Komatsu, T. Sasaki "Immobilization of Barium from an Aqueous Solution by Crystalline Hydrated Titania Fibers" Yogyo-Kyokai-Shi, 94 313 (1986)
- 藤木良規, 小松優, 佐々木高義 "層状構造チタン酸繊維のイオン交換特性と応用" アイオニクス, [10], 131 (1985)
- 藤木良規, "チタン酸カリウム" 現代商品大辞典, 東洋経済新報社, 62, (1986)
- 藤木良規, "合成に成功した新セラミックス" Engineering, No. 33, 10 (1986)
- Y. Fujiki, M. Watanabe, Sasaki, T. Mitsuhashi, Y. Onoda, S. Yoshikado and T. Ohachi "Synthesis of a New Compound K_x[Ga₈Ga_{8+x}Ti_{16-x}O₅₆]" Yogyo-Kyokai-Shi, 94, 1021 (1986)
- 藤木良規, "層状構造チタン酸繊維のイオン交換性" 表面, 24, 683 (1986)
- 藤木良規, "石綿状鉱物の合成" 粘土ハンドブック, 技報堂, 233 (1987)
- 藤木良規, "構造制御技術" セラミックス材料プロセス, オーム社, 332 (1987)
- 藤木良規, "機能材料キーワード" 工業調査会, (1987)
- Y. Fujiki, S. Takenouchi, Y. Onoda, M. Watanabe, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, "Growth and Characterization of Potassium- and Rubidium-Priderite Single Crystals with Hollandite-Type Structure, Solid State Ionics, 25, 131 (1987)
- 藤木良規, "セラミックスの評価法—繊維の化学的性質" セラミックス, 23, 56 (1988)
- 藤木良規, 西内紀八郎 "六チタン酸カリウムと自動車部材" 自動車研究, 10, 193 (1988)
- 藤木良規, "海水からのウラン回収" 電気評論, [5], 533 (1988)
- 藤木良規, "無機イオン交換繊維" 繊維学会誌, 44, 253 (1988)
- 藤木良規, "酸化物繊維" Gypsum & Lime, No. 216, 342 (1988)
- 藤木良規, "チタン化合物エネルギー関連素材の開発とその応用" Energy and Humanity, 18 73 (1988)
- 藤木良規, 三橋武文 "天然ルチル及びアナターゼ精鉱を使用したK₂Ti₆O₁₃繊維とその関連複合繊維の合成—K₂Ti₂O₅繊維の誘導体として—" 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 1109 (1988)
- 藤木良規, "無機イオン導電体の応用" Gypsum & Lime, No. 219 107 (1989)
- 藤木良規, "チタン酸カリウム繊維" 新材料成形加工事典, 産業調査会, 199 (1988)
- M. Fujimoto & M. Watanabe, "Ti_nO_{2n-1} Magnéli phase formation in SrTiO₃ dielectrics" J. Mater. Sci., 20, 3683 (1985)
- D. Goldschmidt & M. Watanabe, "X-ray diffraction of polycrystalline Ti_nO₇" Mater. Res. Bull., 20, 65 (1985)
- M. Ishii, Y. Fujiki and T. Ohsaka "Raman

- Scattering in One-Dimensional Ionic Conductors Rb-Priderites" Solid State Communications, **55**, 1123 (1985)
- Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki "Adsorption of Alkaline Earth Metal Ions on Crystalline Hydrous Titanium Dioxide Fibers at 298 to 353K" Bunseki Kagaku, **33**, E159 (1984)
- Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki "Heat Treatment of Crystalline Hydrous Titania Fibers and Ion-Exchange Properties for Alkaline Earth Metal Ions in Aqueous Solutions" Yogyo-Kyokai-Shi, **92**, 665 (1984)
- 小松優, "新素材"イオン交換材"の開発——チタン酸カリウム繊維——" SUT Bulletin 9月号, 57 (1985)
- Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki "Adsorption of Cobalt (II) Ions on Crystalline Hydrous Titanium Dioxide Fibers at 298 to 423K" Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, 49 (1986)
- Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki "Adsorption of Uranium from Nitric Acid Solutions Using Crystalline Hydrous Titanium Dioxide Fibers" Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, 4443 (1987)
- 小松優, "物質の分離 5 吸着とイオン交換" SUT Bulletin 8月号, 53 (1988)
- K.M. Krishnan, J. Kouvettakis, T. Sasaki and N. Bartlett "Characterization of Newly Synthesized Graphite Films" Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **121**, 527 (1988)
- 工道幸嗣, 坂内英典, 吉門進三, 小野田義人, 藤木良規 "FZ法によるBa-Al-プリデライト及びK-Zn-プリデライト単結晶の育成とそのイオン伝導度" 日本セラミックス協会学術論文誌, **96**, 97 (1988)
- M. Mitomo, N. Hirosaki and T. Mitsuhashi, "Thermal conductivity of α -sialon ceramics" J. Mat. Sci. Lett., **3**, 915 (1984)
- Y. Kumashiro, T. Mitsuhashi, S. Okaya, F. Muta, T. Koshiro, Y. Takahashi, M. Hirabayashi, "Thermal conductivity of a boron phosphide-crystal water up to high temperature" J. Appl. Phys., **65**, 2147 (1989)
- S. Horiuchi, F. Izumi T. Mitsuhashi, K. Uchida, "Structural studies of β -B₁₂O₃ Stabilized by the Addition of PbF₂" J. Solid State chem., **74**, 247 (1988)
- T. Mitsuhashi and Y. Fujiki, "Thermochemistry of Alkali Metal Titanate" Thermochemical Acta, **88**, 177 (1985)
- 三橋武文, "フラッシュ法によるセラミックスの熱特性の測定"先端技術ハイライト, **17**, 1 (1985)
- 三橋武文, "セラミックスの熱伝導率測定法"エレクトロニク, セラミックス, **17**, 8 (1986)
- 三橋武文, "機能材料キーワード" 工業調査会, (1987)
- 三橋武文, "セラミックスの熱伝導率測定法" セラミックスの基礎と応用, 学献社, 266 (1988)
- 三橋武文, 牟田史仁, 千葉利信, 藤木良規, "レーザーフラッシュ法における非線形回帰分析と熱拡散率測定"理学電気ジャーナル, **19**, 16 (1988)
- T. Mitsuhashi, "Thermal Properties...Thermal Conductivity" Proceedings of 1st Japan-US Work shop on Advanced Ceramics for Fusion Applications" Japan-US Fusion Cooporation Program, 385 (1988)
- Y. Onoda, Y. Fujiki, T. Takigawa, H. Yasuoka, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, "NMR Study of One-Dimensional Ionic Conductor with Hollandite-Type Structure, II Frequency Dependence of Spin-Lattice Relaxation Time of ²⁷Al" Solid State Ionics, **17**, 127 (1985)
- Y. Onoda, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, "NMR Study of One-Dimensional Ionic Conductor with Hollandite-Type Structure. IV, Rb-Priderite" Solid State Ionics, **18 & 19**, 878 (1986)
- Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kudo, T. Erata, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, "NMR Study of Ba²⁺ Motion in One Dimensional Ionic Conductor with Hollandite-Type Structure" Solid State Ionics, **28-30**, 179 (1988)
- T. Ohsaka, Y. Shibata, K. Ishii, S. Takahashi, M. Ishii and Y. Fujiki, "Infrared Reflection Spectra of the One-Dimensional Ionic Conductor K-and Rb-Al-Priderite", Solid State Commun., **55**, 1119 (1985)

- T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, "Sorption of Ammonia/Ammonium Ion on Crystalline Hydrous Titanium Dioxide Fibers", Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, 1331 (1984)
- T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki, "Layered Hydrous Titanium Dioxide: Potassium Ion Exchange and Structural Characterization" Inorg. Chem., **24**, 2265 (1985)
- T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki, "Na⁺/H⁺ Ion-exchange Process on Layered Hydrous Titanium Dioxide" Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 3500 (1985)
- 佐々木高義, 小松優, 藤木良規, "層状構造含水酸化チタンのリチウムイオンによる滴定とそれに伴なう層構造の変化" Gypsum & Lime No. 204 265 (1986)
- T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, "Distribution Coefficients of Lanthanide Elements and Some Separations on Layered Hydrous Titanium Dioxide", J. Radioanal. Nucl. Chem., **107**, 111 (1986)
- T. Sasaki; Y. Komatsu and Y. Fujiki, "Formation and Characterization of Layered Lithium Titanate Hydrate", Mater. Res. Bull., **22**, 1321 (1987)
- 佐々木高義, 藤木良規, "ホウ素・炭素・窒素の二元素または三元素からなる新しいグラファイト類縁化合物" Gypsum & Lime, No. 219 101 (1989)
- S. Suzuki, M. Tanaka, M. Ishigame, T. Suemoto, Y. Shibata, Y. Onoda and Y. Fujiki, "Electron Optical Studies of the Mobile-Ion Arrangement in Hollandite" Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy, Kyoto, 1717 (1986)
- H. Terauchi, T. Futamura, T. Ishii and Y. Fujiki, "X-Ray Scattering Study of a One-Dimensional Ionic Conductor; Hollandite" J. Phy. Soc. Jpn., **53**, 2311 (1984)
- 渡辺遵, 「MIT 雜感」日本結晶学会誌26巻, 357 (1984)
- M. Watanabe and Y. Fujiki, "Isomorphous Oxidation of Sodium Titanium Dioxide Bronze" J. Solid State Chem., **62**, 40 (1986)
- M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kanazawa and K. Tsukimura, "The Effects of Cation Substitution on the Hollandite-type Structure" J. Solid State Chem., **66**, 56 (1987)
- M. Watanabe, T. Sasaki, Y. Kitami and Y. Fujiki, "One-Dimensional Large Tunnels in the New Compound: K_xGa_{16+x}Ti_{16-x}O₅₆ (x≤2)", J. Solid State Chem., **68**, 177 (1987)
- 渡辺遵, 「新しい超イオン伝導材料K_xGa_{16+x}Ti_{16-x}O₅₆ (x≤2)について」日本結晶学会誌29巻, 326 (1987)
- 渡辺遵, "機能材料キーワード"工業調査会, (1987)
- M. Watanabe, T. Sasaki, Y. Kitami and Y. Fujiki, "Potassium Gallotitanogallate, K_x[Ga_{2+x}Ti_{2-x}O₇] (x≤0.25)", Acta Crystallogr., **C43**, 392 (1987)
- M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado and T. Ohachi, "Structural Aspects of the New One-Dimensional Ionic Conductors: A_xGa₈Ga_{8+x}Ti_{16-x}O₅₆ (A=K, Rb, and Cs, x≤2)" Solid State Ionic, **28-30**, 257 (1988)
- S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, "Ionic Conduction in (K, Rb)-Al-Priderites with Hollandite Structure", Solid State Ionics, **18 & 19**, 507 (1986)
- S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, M. Watanabe, Y. Fujiki and Y. Onoda, "Ionic Conduction of New One-Dimensional Ionic Conductors with Large Tunnels: A_x[Ga₈Ga_{8+x}Ti_{16-x}O₅₆] (A=K, Rb or Cs, x≤2)", Solid State Ionics, **28-30**, 173 (1988)

8.2 特許出願

8.2.1 国内

| 出願日 | 出願番号 | 発明の各称 | 発明者 |
|------------|------------------------|--|----------|
| 59. 6. 1 | 59-113721 | チタニア繊維の製造法 | 藤木 良規 遵 |
| 59. 6. 1 | 59-113722 | 結晶質チタン酸繊維の製造法 | 渡辺 良規 優 |
| 59. 6. 1 | 59-113723 | 六チタン酸カリウム繊維または六チタン酸カリウム複合繊維の製造法 | 藤木 良規 文 |
| 59. 9. 14 | 59-192993 (1492179) | 希薄溶液からのリチウム回収方法 | 三橋 健太 |
| 59. 11. 29 | 59-252190 | 水溶液中の二価遷移金属の吸着及びイオン交換材並びに二価遷移金属固定化法 | 井宮 俊作 |
| 60. 2. 14 | 60-026997 | 水溶液中のバリウムの吸着及びイオン交換材並びにバリウムの固定化法 | 藤木 良義 優 |
| 60. 9. 13 | 60-203660 | 冷却水からコバルトイオンを除去する方法 | 小松 良規 優 |
| 60. 11. 1 | 60-246509 | ホーランダイト型カリウムチタンプロンズの製造法 | 佐々木 高義 遵 |
| 61. 2. 14 | 60-030527 (1416342) | 水溶液中のストロンチウムの固定化法 | 藤木 良規 優 |
| 61. 3. 31 | 61-074619 | ウラン吸着材及びその製造方法 | 藤木 良規 優 |
| 61. 4. 3 | 61-077401 | ホーランダイト型構造を有するオクトチタン酸塩単結晶の育成法 | 木崎 秀作 遵 |
| 61. 4. 9 | 61-081622 | 陽イオン伝導体 | 藤木 幸良 遵 |
| 61. 5. 28 | 61-122877 | 耐熱性断熱材 | 木大鉢 良規 文 |
| 61. 5. 29 | 61-124095 | $A_xTi_{16-x}M_yGa_{(16+x)-y}O_{56}$ で示される正方晶系のトンネル構造を有する化合物およびその製造法 | 藤木 良規 遵 |
| 62. 5. 1 | 62-109525 | アルカリイオン伝導体 | 木大鉢 渡辺 忠 |
| | | | 小野田 義人 |

| | | | |
|------------|-----------|--|--|
| 63. 3. 25 | 63-069309 | 熱定数測定法 | 三橋 武規 藤木 良仁 牟田 伸文 熊代 伸文 三橋 武一 岡谷 仁 牟田 一 佐々木 義文 藤木 規文 小松 優 赤石 実義 佐々木 三義 田中 三義 藤木 規文 山岡 夫規 藤木 規文 原田 文 工藤 嗣 藤木 規文 西尾 幸 藤木 規文 西尾 幸 渡辺 遵 小松 優 藤木 規文 藤木 規文 西尾 幸 藤木 規文 西尾 幸 佐々木 遵 藤木 規文 藤木 規文 西尾 幸 藤木 規文 西尾 幸 元. 1. 24 |
| 63. 3. 25 | 63-069706 | ホウ素系化合物半導体からなる放熱基板とその製法およびホウ素化合物半導体素子 | |
| 63. 4. 6 | 63-84746 | 水溶液中の希土類元素の吸着回収材 | |
| 63. 6. 16 | 63-149133 | 立方晶B-C-N結晶の製造法 | |
| 63. 8. 26 | 63-211983 | ガロチタノガリウム酸塩単結晶の製造法 | |
| 63. 9. 8 | 63-225342 | ホーランダイト型構造を有するチタン酸塩の纖維または膜状物の製造法(1) | |
| 63. 9. 8 | 63-225343 | ホーランダイト型構造を有するチタン酸塩の纖維または膜状物の製造法(2) | |
| 63. 9. 29 | 63-245100 | 一般式 $(K_{x-y}H_y)_{Ti_8O_{16}}$ で示されるホーランダイト型構造を有する新組成化合物及びその製造法 | |
| 63. 10. 5 | 63-251634 | ジルコニア纖維または膜状物の製造法(a) | |
| 63. 10. 5 | 63-251635 | アルミナ纖維または膜状物の製造法(b) | |
| 63. 11. 4 | 63-279082 | オクトチタン酸塩の製造方法 | |
| 63. 11. 15 | 63-288150 | シリカーアルミナの纖維または膜状物の製造方法 | |
| | | $A_{1-x}Ti_{2+x}M_{5-x}O_{12}$ で示される斜方晶系トンネル構造化合物の纖維または膜状物の製造法 | |

※カッコ内の番号は特許登録番号

8.2.2 国 外

| 出願国 | 年 月 日 | 番 号* | 発 明 の 名 称 | 発 明 者 |
|-----|-------------|---------------------|---|--|
| 米 国 | 1984. 8. 6 | 637827 (4810439) | Process for Producing Potassium Hexatitanate Fibers | 藤木 良規 三橋 武文 |
| 米 国 | 1987. 2. 11 | 013433 (4818735) | Tetragonal System Tunnel Structured Compound $A_x[Ga_8M_yGa_{(8+x)-y}Ti_{16-x}O_{56}]$ and Cation Conductor and Heat Insulating Material Composed Thereof | 藤木 良規 渡辺 遵 佐々木 高義 小野田 忠人 大鉢 武文 |

※カッコ内の番号は特許登録番号

8.3 表 彰

| 表 彰 者 名 | 表 彰 名 | 表 彰 の 名 称 | 表彰年月日 |
|---------|--------------|----------------------------------|-----------|
| 藤 木 良 規 | 科学技術庁注目発明選定証 | 水溶液中のセシウムの吸着及びイオン交換材並びにセシウムの固定化法 | 59. 4 |
| 小 松 優 | | | |
| 太 田 進 啓 | | | |
| 藤 木 良 規 | 紫綬褒章 | 工業材料としての特殊機能性繊維の開発に関する研究 | 60. 4. 29 |

発 行 日 平成元年11月28日

無機材質研究所研究報告書第57号

オクトチタン酸塩に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒 305 茨城県つくば市並木1丁目1番地
電話 0298-51-3351
