

# チタノガリウム酸塩に関する研究

1 9 9 4

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第 79 号

# 目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 各章の概要	1
1.3 研究構成員	2
1.4 チタノガリウム酸塩研究会	2
1.5 執筆分担	2
2. 材料合成に関する研究	3
2.1 はじめに	3
2.2 ガロチタノガリウム酸塩単結晶の育成	3
2.3 チタノガリウム酸塩単結晶の育成	7
2.4 ガロチタン酸ナトリウム単結晶の育成と結晶構造	9
2.5 フロイデンバージャイト単結晶の育成と結晶構造	12
2.6 $\beta$ -ガレート単結晶の育成	15
3. イオン導電性に関する研究	18
3.1 イオン導電体の単結晶構造解析	18
3.2 トンネル構造とイオン伝導	22
3.3 NMRによるガロチタノガリウム酸塩のイオン伝導機構の研究	32
4. 熱特性に関する研究	44
4.1 レーザフラッシュ法に関する研究	44
4.2 熱特性の評価	55
5. 化学反応性に関する研究	59
5.1 $\beta$ -ガレート結晶のイオン交換性	59
5.2 $\beta''$ -ガレートの触媒特性	60
6. 層状チタン酸塩に関する研究	67
6.1 ソフト化学的合成	67
6.2 イオン交換と分離化学	76
7. 関連物質に関する研究	90
7.1 ナトリウムプリデライト単結晶の育成と結晶構造	90
7.2 チタノアルミン酸ナトリウムウイスカーおよび繊維の合成	93
7.3 チタノニオブ酸によるイオン交換特性	104
8. 将来展望	106
9. 研究成果	107
9.1 発表論文	107
9.2 特許出願	111
9.3 表彰	111

# 1. 研究概要及び構成

## 1.1 はじめに

本報告は平成元年4月から元成6年3月までの5年間に渡って行われた第7研究グループの課題「チタノガリウム酸塩に関する研究」をまとめたものである。

前課題において新物質として創製した大型トンネル構造を有するガロチタノガリウム酸塩  $A_xGa_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}$  (AGGTO と略;  $A=K, Rb, Cs$ ) とその関連物質に関する研究を行った。これまでの研究からガロチタノガリウム酸塩は理論的限界値に近い交流イオン伝導度を持つことが明らかになったが、十分な直流イオン伝導度を示さなかった。この原因としてトンネル内の不純物障壁の存在が予測されてきたが、その実体やイオン伝導機構についても不明な点が多い。この物質は  $TiO_6$  八面体,  $GaO_6$  八面体,  $GaO_4$  四面体等の多面体を構造単位として、これらの結合によってトンネル状や層状の骨格を形成する。トンネル内のイオンの挙動は物理化学的相互作用と幾何学的サイズに大きく依存するので、イオン置換によるトンネル径の制御あるいは新たなフレームワークの構築によりイオン伝導度の改善や新たなイオン導電体の創製が期待される。

本研究ではこのような状況を踏まえて、二次固体電池電解質への応用を期待して、ガロチタノガリウム酸塩の直流イオン伝導度の大幅な改善、新規超イオン導電体の探索、1次元超イオン導電体の導電機構等の解明を図るために、フラックス法による単結晶合成、 $x$ 線回折等による結晶構造化学、イオンのミクロ的運動解析に重点を置いた。また、上記多面体の結合により、トンネル構造以外に二次元フレームワークが構築され、それらの多くはホスト的の化学機能を示す。触媒、イオン交換、ソフト化学の立場から、これら層状物質を多面的に検討し、化学機能性を明らかにしようとした。レーザフラッシュ法による熱定数測定については従来から研究をしてきたが、更に汎用性と機能の拡張に関する研究を推進し上記物質の熱特性を明らかにしようとした。

本研究の報告に際し、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(名古屋工業大学)、またガリウムチタン酸塩研究会に出席され有意義なご議論を頂いた諸先生に、また、前課題に引き続きイオン伝導の分野で共同研究をお願いした

吉門進三先生(同志社大学)、研究生として研究に参加された西尾俊幸氏(ユニチカ)と有井忠氏(理学電気)の方々に深く感謝する。

## 1.2 各章の概要

第2章では主にフラックス法による単結晶合成を中心にまとめた。① AGGTO ( $A=K, Rb, Cs$ ) の育成条件と組成置換効果を検討した。その結果、Ga サイト ( $GaO_6$  八面体内) の Mg による部分置換によりトンネル内 K の占有率が増加し、高周波域のイオン伝導度が向上し、また、K サイトの Rb 部分置換によって低周波域のイオン伝導度が改善された。② チタノガリウム酸塩に関しては、 $A_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$  と同型の新物質  $A_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12}$  (ATGO,  $A=Na, K$ ) と新たなトンネル構造を有する新物質  $NaTi_{2-x}Ga_{4+x}O_{10}$  ( $x \sim 0.8$ ) を合成し単結晶を育成した。③ ガロチタン酸ナトリウム  $NaGaTi_5O_{12}$  の単結晶を育成し、存在が予想されていた  $A_2Ti_6O_{12}$  と同型であることを明らかにした。④ 天然には存在しないフロイデンバージャイト型  $Na_xGa_xTi_{4-x}O_8$  単結晶の育成と詳細な構造解析を行った。⑤ Na-及び K- $\beta$ -ガレート単結晶を育成した。

第3章ではイオン導電体のキャラクタリゼーションと物性を中心にまとめた。構造研究の立場からは、主に、イオン伝導路の形状とトンネル内障壁について検討した。また、NMR を用いた微視的な解析からイオン伝導機構を検討した。特に、1) 上記の  $NaTi_{2-x}Ga_{4+x}O_{10}$  ( $x \sim 0.8$ ) について、トンネルの形状、トンネル内のイオン分布を詳細に調べ、更に、一次元系では珍しい Na イオン伝導体であることを明らかにした。また、端成分の構造の CS 操作からチタノガリウム酸塩系の多くのトンネル構造が予測でき、新規構造の予測に有効であることを示した。2) 一次元イオン伝導特性は、通常の熱活性型以外に、温度と周波数に依存するプリデライト型や AGGTO 型等に分類でき、プリデライト型は移動箱型モデルと一次元無秩序障壁モデル、AGGTO 型は自由イオンモデルと高障壁モデルから基本的に説明できることを示した。3) AGGTO の  $GaO_4$  四面体からフレンケル欠陥としてトンネルに移動した Ga は酸素によって安定化し、高いエネルギー障壁の原因となっていることを明らかにした。

第4章では熱特性に関する研究をまとめた。レーザーフラッシュ法による熱定数の測定法の標準化とセラミックスの透光性が検討され、それらの結果はJISの制定に反映された。この方法により、一次元構造型焼結体は優れた断熱特性を持つことが示された。また、スポット状レーザー光を用いた局所照射法は、基板上的薄膜の熱拡散率測定に有効であることが理論的検討と共に各種試料について実証された。更に、一次元トンネル構造型酸化物の比熱が高温DSCを用いて評価され、高温比熱の解析が行われた。

第5章では $\beta$ -ガレートの化学特性についてまとめた。溶融塩中のイオン交換において、一価陽イオンの親和性は $Ag > K > Rb > Li > Na$ で、Naイオンに関しては $\beta$ -アルミナと著しい差が有ることを見いだした。又、 $\beta''$ -ガレートの触媒特性を検討した結果、K-及びRb- $\beta$ -ガレートはメタン燃焼反応に高い活性を示すことを見いだした。

第6章では層状チタン酸塩に関する研究をまとめた。層状チタン酸塩をホスト材とした非平衡的な低温化学プロセス（インターカレーション、デインターカレーション等の操作）を利用することにより、複数の新物質を合成することに成功した。又、四チタン酸繊維イオン交換材は海水からのウラン回収や炉水のコバルト回収に優れた有効性を見いだした。更に、溶媒抽出法との併用は放射性廃液等多種イオンを含む溶液の群分離に大きな効果が有ることを明らかにした。

第7章では関連研究についてまとめた。1) ナトリウムプリドライトの単結晶育成と構造解析、2) チタノアルミン酸ナトリウムのウイスキーと繊維の合成法、3) チタノニオブ酸のイオン交換特性に関する研究を行った。1) は前課題研究を発展させたものであるが、今回、初めてナトリウムプリドライトの単結晶育成に成功し、特徴的なナトリウムの分布を明らかにした。2) の物質はアスベストの代替材料として期待されている。ウイスキーの合成条件と共に、前駆体繊維からの繊維合成法を確立した。3) の物質はジグザグ状の層状構造を持つ物質で、四チタン酸塩とイオン交換特性が比較検討された。

### 1.3 研究構成員

第7研究グループ 平成元年4月発足

総合研究官

藤木 良規 (平成元年3月～平成3年3月)

三橋 武文 (平成3年4月～平成6年3月)

主任研究官

三橋 武文 (平成元年4月～平成3年3月)

小野田義人 (平成元年4月～平成6年3月)

渡辺 遵 (平成元年4月～平成6年3月)

小松 優 (平成元年4月～平成6年3月)

佐々木高義 (平成元年4月～平成6年3月)

研究員

道上 勇一 (平成元年4月～平成6年3月)

技術員

矢島 祥行 (平成元年4月～平成6年3月)

客員研究官

永長 久彦 (平成元年4月～平成6年3月)

大鉢 忠 (平成元年4月～平成6年3月)

富永 博夫 (平成元年4月～平成6年3月)

### 1.4 チタノガリウム酸塩研究会

年月	議 題	外 部 出 席 者
89. 4.26	FZ法 KGGTO 単結晶の育成及び評価	大鉢 忠 (同志社大) 吉門 進三 (同志社大) 大阪 俊明 (東北大) 原田 秀文 (チタン工業) 工藤 幸嗣 (チタン工業)
90.11.17	AGGTO のイオン伝導機構と評価	大鉢 忠 (同志社大) 石井 忠男 (岡山大) 吉門 進三 (同志社大)
90.11.28	最近の燃焼触媒反応について	富永 博夫 (東大) 荒川 裕則 (化技研)
91. 5.18	AGGTO の構造安定化とイオン伝導度の評価	大鉢 忠 (同志社大) 石井 忠男 (岡山大) 大阪 俊明 (東北大) 吉門 進三 (同志社大)
92. 8.25	化学機能材料の最近の研究動向	御園生 誠 (東大) 富永 博夫 (東大)
93.12.13	レーザーフラッシュ法と熱測定	安積 忠彦 (真空理工) 山根 常彦 (東レリサーチ) 橋本 寿正 (東工大) 床並 正安 (東大) 荒木 信幸 (静岡大) 高橋 洋一 (中大)

### 1.5 執筆分担

本報告の内容は1.3に示す研究構成員と内外の研究協力者の寄与を含むが、グループ研究者が以下のように分担執筆した。

1. 三橋, 2.1, 2 藤木, 2.3, 4, 5藤木, 道上, 2.6藤木, 3. 1道上, 3.2渡辺, 3.3小野田, 4. 三橋, 5.1佐々木, 5.2道上, 6.1佐々木, 6.2小松, 7.1道上, 7.2藤木, 7.3小松, 8. 三橋



## 2. 材料合成に関する研究

### 2.1 はじめに

チタノガリウム酸塩としては次の一般式で示すガロチタノガリウム酸塩,  $A_x [Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$  ( $A = K, Rb, Cs$ ), (AGGTO と略す)物質を代表材料として, その一次元超イオン導電性の導電機構の解明を行うべく合成の立場から単結晶の合成を研究した。まず単結晶の合成条件を確立すべく努力した。次に, ac イオン伝導度測定の結果, 低周波域におけるアルカリ金属イオンの遮断障壁の実体がトンネルの枠組を構成している  $GaO_4$ 四面体中の Ga イオンの一部 (約 3%) がトンネル内にはみ出して不規則に分布しているためであることが明らかになったため, それを解決する方向でイオン伝導度の改善を目指した合成研究を行った。これは  $GaO_6$ 八面体または  $TiO_6$ 八面体の  $Ga^{3+}$ または  $Ti^{4+}$ 席の一部を低原子価, 特に  $Mg^{2+}$ で置換し, トンネル内のアルカリ金属イオンの占有率を現在の1/2から3/4位まで高めることを目標にして合成した。また, トンネル内で  $K^+$ とイオン半径の大きい  $Rb^+$ を固溶させることにより結晶構造の改善とイオン伝導度への影響についても併せて検討した。

その他, 特異なトンネル構造を有するチタノガリウム酸塩  $A_{1-x}Ti_{2+x}M_{5-x}O_{12}$  ( $A = Na, K, M = Ga, Al$ ) 物質および新物質  $Na_xTi_{2-x}Ga_{4+x}O_{10}$  ( $x \sim 0.8$ ), さらに, 新物質ガロチタン酸塩,  $NaGaTi_5O_{12}$ , これと構造的関係の深いフロイデンバージャイト  $Na_xGa_xTi_{4-x}O_8$  ( $x \sim 0.8$ ) 及び端成分物質として考えている  $\beta$ -ガレイト物質などの合成についても報告する。

### 2.2 ガロチタノガリウム酸塩単結晶の育成<sup>1)2)3)</sup>

ガロチタノガリウム酸塩,  $A_x [Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$  ( $A = K, Rb, Cs$ )の単結晶を合成し, 一次元伝導イオンであるアルカリ金属イオンの占有率を変えることにより伝導特性がどのように変化するかを検討した。

#### 2.2.1 育成方法

合成方法はフラックス法で行った。それに用いた試薬は99.99%の  $Ga_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MoO_3$ 及び99.9%の  $K_2CO_3$ ,  $Rb_2CO_3$ ,  $MgCO_3$ でいずれも粉末であった。これらのうち  $A_2CO_3$  ( $A = K, Rb$ )の一部と  $MoO_3$ は  $A_2O$  ( $A = K, Rb$ )- $MoO_3$ 系のクラックスとして用いた。

本物質の基本的なフラックス合成法については既に報告しているが<sup>4)</sup>, その手法の概略は原料の所定のモル比混合物の結晶組成物とフラックス組成物を20対80のモル百分率に混合したものを出発物質とし, 100ml 白金ルツボに充填し, シリコニット電気炉を用いて1300°Cで10時間溶解後1000°Cまで4°C/hの速度で徐冷し, 後は大気中で放冷した。要するに, 結晶育成は溶解-析出反応である。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

単結晶合成に対する組成条件と得られた結果については表2.1に示す。AGGTO 単結晶育成の最適組成条件は ( $A_2O$ ), ( $Ga_2O_3$ ), ( $TiO_2$ ), ( $A = K, Rb, Cs$ )のモル比混合物を結晶組成, ( $A_2O$ ) ( $MoO_3$ )<sub>1.5</sub>のモル比混合物をフラックス組成とした場合であった。この組成条件でも RGGTO ( $R = Rb$ ) は単独相として得られるが, KGGTO 及び CGGTO ( $C = Cs$ ) は  $\beta$ -ガリア相等と共存する。特に KGGTO の場合,  $MoO_3$ の添加量を変えて融液の塩基性度を制御して検討した結果, 上述の最適組成条件よりも塩基性度が低下するとルチル相, 逆に増大するとチタノガリウム酸カリウム  $K_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12}$  (KTGO と略す) 相やプリデライト相が生成し, 塩基性度が増大するほど KTGO 相が優勢となる<sup>3)</sup>。図2.1は RGGTO 単結晶の光学顕微鏡写真と SEM 像である。形態は KGGTO も CGGTO も同様に繊維状である。結晶サイズは長さ 5~10mm, 直径20~100 $\mu$ m程度である。表2.2はイオン伝導度の改善を検討するために検討した  $Mg^{2+}$ 及び  $Rb^+$ の固溶単結晶育成の組成条件と結果を示す。温度条件その他はすべて AGGTO 単結晶の育成と同じである。AGGTO の場合と同様に少量の  $\beta$ -ガリアが共存し単独相は得られなかった。Mgを固溶した KGGTO (KGMGTO と略す) については  $MgO$ の  $Ga_2O_3$ に対するモル比が0.5で最大となり, これを越えると K-Mg-プリデライトの生成が優勢になる。これら固溶体単結晶の外形と大きさは KGGTO のそれと同じであった。

表2.3は得られた単結晶の EPMA による分析結果を示す。通常の組成条件で合成すると一般式  $A_x [Ga_8Ga_9Ti_{15}O_{56}]$ 中の  $x$  は1.0となる。この事はトンネル中に配

表2.1 フラックス法によるガロチタノガリウム酸塩単結晶合成の組成条件と結果

No.	結晶組成					フラックス組成				融体組成 C/F (モル%)	結晶相
	$(\text{Cs}_2\text{O})_x$	$(\text{Rb}_2\text{O})_x$	$(\text{K}_2\text{O})_x$	$(\text{Ga}_2\text{O}_3)_y$	$(\text{TiO}_2)_z$	$(\text{Cs}_2\text{O})_n$	$(\text{Rb}_2\text{O})_n$	$(\text{K}_2\text{O})_n$	$(\text{MoO}_3)_m$		
1	—	—	0.7	0.7	1.0	0	0	1.0	1.25	15/85	KGGO, (R), ( $\beta$ -G)
2	—	—	0.8	0.8	1.0	—	—	1.0	1.5	20/80	KGGO, (R)
3	—	—	0.8	1.0	1.0	—	—	1.0	1.5	20/80	KGGO, ( $\beta$ -G)
4	—	—	1.0	1.0	1.0	—	—	1.0	1.5	20/80	KGGO, ( $\beta$ -G)
5	—	—	1.0	1.0	1.0	—	—	1.0	1.75	20/80	KGGO, (R)
6	—	—	1.0	1.0	1.0	—	—	1.0	1.25	20/80	KTGO, P
7	—	—	1.0	1.0	1.0	—	—	1.0	1.5	30/70	KTGO
8	—	—	1.0	1.0	1.0	—	—	1.0	1.5	40/60	KTGO
9	—	0.67	—	0.5	1.0	—	1.0	—	1.5	20/80	RGGO, (P), (R)
10	—	0.67	—	0.7	1.0	—	1.0	—	1.5	20/80	RGGO, P
11	—	1.0	—	1.0	1.0	—	1.0	—	1.5	20/80	RGGO
12	0.67	—	—	0.5	1.0	1.0	—	—	1.5	20/80	CGGO, ( $\beta$ -G)
13	0.67	—	—	0.7	1.0	1.0	—	—	1.5	20/80	CGGO, ( $\beta$ -G)
14	0.8	—	—	1.0	1.0	1.0	—	—	1.5	20/80	CGGO, ( $\beta$ -G)
15	1.0	—	—	1.0	1.0	1.0	—	—	1.5	20/80	CGGO, ( $\beta$ -G)

\* : KGGO-ガロチタノガリウム酸カリウム, RGGO-ガロチタノガリウム酸ルビジウム, CGGO=ガロチタノガリウム酸セシウム, R=rutile, P=K-Ga-プリダライト, KTGO= $\text{K}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ,  $\beta$ -G= $\beta$ -ガリア, ( ) =少量, ( ) =痕跡

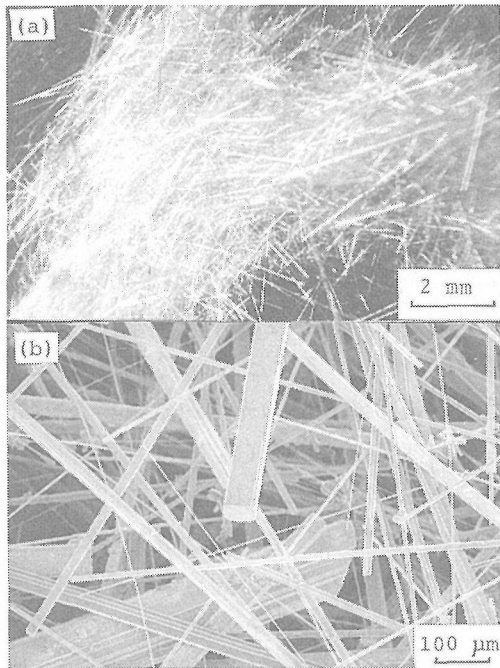


図2.1 RGGTO 単結晶：(a)光学顕微鏡写真  
(b)SEM 像

位するアルカリ金属イオンの占有率が結晶学的には  $x = 2$  まで可能であるがその半分であることを意味し、半分は空席となっていることである。本質的にはトンネル枠組の  $\text{Ti}^{4+}$  席が  $\text{Ga}^{3+}$  に置換されにくい事を暗示している。そこで、A イオンの占有率が小さい事が原因で前述したように  $\text{GaO}_4$  四面体中の  $\text{Ga}^{3+}$  の一部がトンネル内にはみ出している事が明らかとなりイオン伝導の

大きな障害となっている<sup>5)6)</sup>。これを解決するための方策はA イオンの占有率を高める事、そのためには  $\text{GaO}_6$  または  $\text{TiO}_6$  八面体中の  $\text{Ga}^{3+}$  または  $\text{Ti}^{4+}$  席の一部を低原子価金属イオンで置換することであるが、今回は KGGO に対し  $\text{Mg}^{2+}$  で置換した。その結果、 $\text{MgO}$  は 1.4wt % まで固溶し、K イオンの  $x$  値は 1.0 から 1.6 まで増大した。これは  $\text{K}^+$  の占有率が 50% から 75% に増大し、その空席が 1/2 から 1/4 に減少した事になる。実際にこの効果は現れており、表 2.4 に示すように KGGO よりも Mg ドープ KGGO (以下 KGMGTO と略す) の方が ac イオン伝導度が増大した。室温下 10MHz では  $4 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  から  $1 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  へ、32.5GHz では  $6.8 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  から  $8.0 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  へと増大した。しかし、まだ不十分である。もっと低周波域で大きな増大が望ましい。一方、 $\text{Rb}^+$  を  $\text{K}^+$  と固溶さすことでアルカリ金属イオン占有率の増大を図ったが表 2.3 の結果で示すように  $\text{Rb}_2\text{O}$  は 0.6wt % まで固溶し (K, Rb)  $x$  とすれば  $x$  値は 1.1~1.2 程度で極く僅かは増加したが  $\text{Mg}^{2+}$  程の増大は得られなかった。Rb ドープ KGGO (以下 KRGGTO と略す) の ac イオン伝導度は低周波域に特徴があり、100KHz~10MHz では RGGO のよりは低い、KGGO や KGMGTO より高い値を示している。しかし、32.5GHz の高周波域ではそれらよりも低い伝導度となっている。

固溶体 KGMGTO 及び KRGGTO の格子定数など結晶学的性質は表 2.5 に示す。結晶系は正方晶系、空間

表2.2 フラックス法によりルビジウム及びマグネシウムを固溶したガロチタノガリウム酸カリウム単結晶合成の組成条件と結果

結晶組成					フラックス組成(F)			融体組成	結晶相 <sup>a)</sup>
(K <sub>2</sub> O)	(Rb <sub>2</sub> O)	(MgO)	(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>	(K <sub>2</sub> O)	(Rb <sub>2</sub> O)	(MoO <sub>3</sub> )	C/F	
									(mol %)
1	—	0.1	1	1	1	—	1.5	20/80	KGMGTO, ( $\beta$ -G)
1	—	0.2	0.7	1	1	—	1.5	20/80	KGMGTO, ( $\beta$ -G)
1	—	0.3	0.7	1	1	—	1.5	20/80	KGMGTO, ( $\beta$ -G)
1	—	0.5	0.5	1	1	—	1.5	20/80	KMTO, KGMGTO
—	1	—	0.7	1	1	—	1.5	20/80	KRGGTO, ( $\beta$ -G)
—	1	—	0.7	1	0.5	0.5	1.5	20/80	KRGGTO, ( $\beta$ -G)

<sup>a)</sup> KGMGTO = K<sub>x</sub>[Ga<sub>8</sub>(Mg,Ga)<sub>8+x</sub>Ti<sub>16-x</sub>O<sub>56</sub>], KRGGTO = (K, Rb)<sub>x</sub>[Ga<sub>8</sub>Ga<sub>8+x</sub>Ti<sub>16-x</sub>O<sub>56</sub>],  $\beta$ -G =  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KMTO = K<sub>x</sub>Mg<sub>x/2</sub>Ti<sub>8-x/2</sub>O<sub>16</sub>, ( ) = 極微量

表2.3 AGGTO 単結晶及び KGMGTO, KRGGTO 単結晶の化学組成

							(EPMA 分析による)	
K <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	MgO (wt %)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	合計	化学組成	
2.05 (2.06)	—	—	—	55.62 (55.97)	41.70 (41.96)	99.38 (100.00)	K <sub>1.0</sub> [Ga <sub>8</sub> Ga <sub>9</sub> Ti <sub>15</sub> O <sub>56</sub> ]	
—	3.94 (4.00)	—	—	54.14 (54.90)	40.53 (41.10)	98.62 (100.00)	Rb <sub>1.0</sub> [Ga <sub>8</sub> Ga <sub>9</sub> Ti <sub>15</sub> O <sub>56</sub> ]	
—	—	4.77 (4.76)	—	53.50 (53.36)	42.00 (41.88)	100.27 (100.00)	Cs <sub>1.0</sub> [Ga <sub>8</sub> Ga <sub>9</sub> Ti <sub>15</sub> O <sub>56</sub> ]	
2.60 (5.59)	—	—	0.66 (0.66)	54.35 (54.16)	42.75 (42.59)	100.35 (100.00)	K <sub>1.6</sub> [Ga <sub>8.0</sub> Mg <sub>0.5</sub> Ga <sub>8.4</sub> Ti <sub>15.1</sub> O <sub>56</sub> ]	
2.60 (2.60)	—	—	1.45 (1.44)	52.21 (52.07)	44.00 (43.89)	100.26 (100.00)	K <sub>1.6</sub> [Ga <sub>8.0</sub> Mg <sub>1.0</sub> Ga <sub>7.6</sub> Ti <sub>15.4</sub> O <sub>56</sub> ]	
2.64 (2.64)	—	—	1.43 (1.43)	51.40 (51.29)	44.73 (44.64)	100.20 (100.00)	K <sub>1.6</sub> [Ga <sub>8.0</sub> Mg <sub>1.0</sub> Ga <sub>7.3</sub> Ti <sub>15.6</sub> O <sub>56</sub> ]	
1.50 (1.53)	0.63 (0.64)	—	—	55.07 (56.15)	40.88 (41.68)	98.08 (100.00)	(K <sub>a0.9</sub> Rb <sub>0.2</sub> )[Ga <sub>8.0</sub> Ga <sub>9.1</sub> Ti <sub>14.9</sub> O <sub>56</sub> ]	
1.64 (1.64)	0.57 (0.57)	—	—	55.85 (56.04)	41.61 (41.74)	99.67 (100.00)	(K <sub>1.0</sub> Rb <sub>0.2</sub> )[Ga <sub>8.0</sub> Ga <sub>9.1</sub> Ti <sub>14.9</sub> O <sub>56</sub> ]	

表2.4 室温における KGMGTO 及び KRGGTO 単結晶の ac イオン伝導の比較

	KGGTO <sup>a)</sup> (Scm <sup>-1</sup> )	KGMGTO <sup>b)</sup> (Scm <sup>-1</sup> )	RGGTO <sup>c)</sup> (Scm <sup>-1</sup> )	KRGGTO <sup>d)</sup> (Scm <sup>-1</sup> )
100kHz	4.1×10 <sup>-6</sup>	1.9×10 <sup>-6</sup>	1.6×10 <sup>-5</sup>	3.9×10 <sup>-6</sup>
10MHz	4.1×10 <sup>-4</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>	7.1×10 <sup>-2</sup>	4.3×10 <sup>-3</sup>
32.5GHz	6.8	8.0	5.1	4.1

<sup>a)</sup>KGGTO = K<sub>1.0</sub>[Ga<sub>8</sub>Ga<sub>9</sub>Ti<sub>15</sub>O<sub>56</sub>]; <sup>b)</sup>KGMGTO = K<sub>1.6</sub>[Ga<sub>8.0</sub>Mg<sub>1.0</sub>Ga<sub>7.3</sub>Ti<sub>15.6</sub>O<sub>56</sub>].

<sup>c)</sup>RGGTO = Rb<sub>1.0</sub>[Ga<sub>8</sub>Ga<sub>9</sub>Ti<sub>15</sub>O<sub>56</sub>]; <sup>d)</sup>KRGGTO = (K<sub>0.9</sub>Rb<sub>0.2</sub>)[Ga<sub>8.0</sub>Ga<sub>9.1</sub>Ti<sub>14.9</sub>O<sub>56</sub>].

群 I 4/m である。格子定数は単結晶の X 線粉末回折図形から得た d 値を用いて最小二乗法で計算した。純粋な KGGTO と比較して KGMGTO は特に a 軸長に影響が現れており、当然のことながら Mg の含有量に比

例して増大している。KRGGTO は Rb の固溶量が少ないため殆んど変化が認められない。

固溶体の熱的性質については KGMGTO について示差熱分析を行った。その結果を KGGTO と比較して図 2.2 に示す。KGMGTO は 1530°C で分解熔融し、その冷却過程は非常に複雑な発熱反応を示すことが判明した。

次に AGGTO の IR スペクトルを図 2.3 に示す。構造が類似する  $\beta$ -ガリア及びプリデライトと比較して示す。特徴的な吸収帯は 440cm<sup>-1</sup> と 475cm<sup>-1</sup> にある。440cm<sup>-1</sup> の吸収帯はプリデライトでも知られるように TiO<sub>6</sub> 八面体中の Ti-O 伸縮振動に帰属する<sup>7)</sup>。GaO<sub>4</sub> 四面体及び GaO<sub>6</sub> 八面体の Ga-O 伸縮振動も同じ帰属と考えられる。 $\beta$ -ガリアの IR 及びラマン散乱スペクトルは Dohy ら<sup>8)</sup> の報告によれば 475cm<sup>-1</sup> の吸収帯は 474cm<sup>-1</sup> と 468cm<sup>-1</sup> に関係した 2 つの振動モードの重複したものであ

表2.5 KGMGTO 及び KRGGTO 単結晶の結晶学的性質

化学組成	格子定数			
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$q$ (gcm <sup>-3</sup> )
K <sub>1.5</sub> [Ga <sub>8.0</sub> Mg <sub>0.5</sub> Ga <sub>8.4</sub> Ti <sub>15.1</sub> O <sub>56</sub> ]	18.1458(7)	2.9996(1)	987.68	4.76
K <sub>1.6</sub> [Ga <sub>8.0</sub> Mg <sub>1.0</sub> Ga <sub>7.6</sub> Ti <sub>15.4</sub> O <sub>56</sub> ]	18.1554(9)	3.0011(1)	989.22	4.72
K <sub>1.6</sub> [Ga <sub>8.0</sub> Mg <sub>1.0</sub> Ga <sub>7.3</sub> Ti <sub>15.6</sub> O <sub>56</sub> ]	18.1559(9)	3.0012(1)	989.31	4.70
(K <sub>0.9</sub> Rb <sub>0.2</sub> )[Ga <sub>8.0</sub> Ga <sub>9.1</sub> Ti <sub>14.9</sub> O <sub>56</sub> ]	18.1400(7)	2.9975(1)	986.36	4.80
(K <sub>1.0</sub> Rb <sub>0.2</sub> )[Ga <sub>8.0</sub> Ga <sub>9.1</sub> Ti <sub>14.9</sub> O <sub>56</sub> ]	18.1397(9)	2.9975(1)	986.32	4.80
K <sub>1.2</sub> [Ga <sub>8.0</sub> Ga <sub>9.1</sub> Ti <sub>14.9</sub> O <sub>56</sub> ]	18.1339(4)	2.9970(1)	985.53	4.80

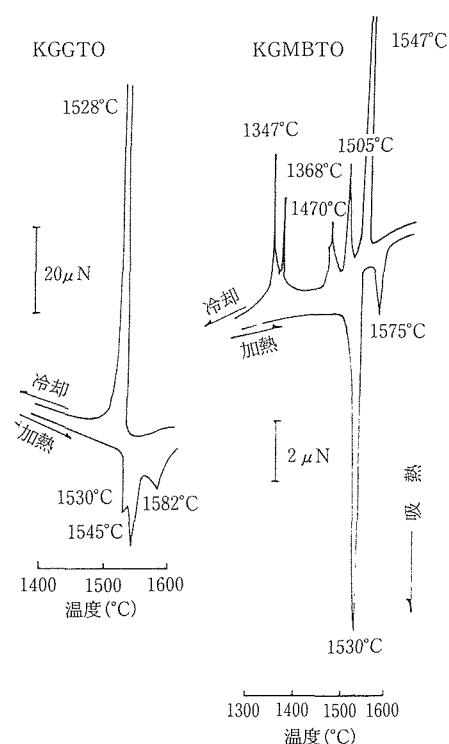


図2.2 KGGTO 及び KGMGTO 単結晶の DTA 曲線

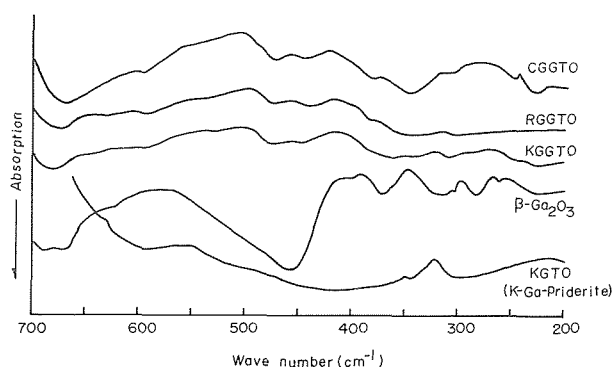


図2.3 AGGTO (A=K, Rb, Cs) の IR スペクトル

る。このモードは IR では不活性であるとしている。もし、それに従うならば  $475\text{cm}^{-1}$  のそれは Ga (Ti) -O-Ga (Ti) の変角振動に帰属されることになる。次に AGGTO の A イオンの相違によるこれら 2 つの吸収帯のシフトについて調べたが殆んど認められなかった。

これは格子定数にも変化がないことからトンネル枠組の結合が強固でトンネル間隔が広いために枠組への影響が小さいためであろう。

### 2.2.3 結論

AGGTO (A = K, Rb, Cs) 単結晶をフラックス法で育成した。そのフラックスには  $\text{A}_2\text{O}$  (A = K, Rb, Cs) -  $\text{MoO}_3$  系を使用した。特に KGGTO 相との共存相は融液の塩基性度に著しく影響された。イオン伝導度向上のために KGGTO 対象に K 席の占有率の増大を目的に  $\text{GaO}_6$  八面体の Ga 席に  $\text{Mg}^{2+}$ , K 席に  $\text{Rb}^+$  を固溶した単結晶を育成した。その結果,  $\text{MgO}$  は 1.4wt % まで固溶し, それに伴い K<sup>+</sup> 席の占有率は 50% から 75% に増大し, 高周波域のイオン伝導度を向上させた。一方,  $\text{Rb}_2\text{O}$  は 0.6wt % まで固溶し, K と Rb の固容占有率は 50% から 60% に僅かであるが増大し, 低周波域のイオン伝導度を改善した。

### 参考文献

- 1) Y. Fujiki, M. Watanabe, Y. Onoda, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, *Solid State Ionics*, **52**, 347 (1992)
- 2) Y. Fujiki, M. Watanabe, T. Sasaki, T. Mitsuhashi, Y. Onoda, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, *Solid State Ionics*, **40/41**, 136 (1990)
- 3) 藤木良規, 渡辺 遵, 佐々木高義, 竹之内 智, *日本セラミック協会誌*, **98**, 1245 (1990)
- 4) 藤木良規, オクトチタン酸塩に関する研究, 無機材質研究所研究報告書第57号, 10 (1989)
- 5) M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado and T. Ohachi, *Solid State Ionics*, **28-30**, 275 (1988)
- 6) M. watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshkado, T. Ohachi and Y. Kudo, *Solid State Ionics*, **40/41**, 139 (1990)
- 7) Y. Fujiki, S. Takenouchi, Y. Onoda, M. Watanabe, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, *Solid State Ionics*, **25**, 131~137 (1987)
- 8) D. Dohy, G. Lucazeau and A. Revcolevshi, *J. Solid State Chem.*, **45**, 180-192 (1982)

### 2.3 チタノガリウム酸塩単結晶の育成<sup>1)</sup>

チタノガリウム酸塩は一般式として  $A_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12}$  ( $A=Na, K$ ) で示し、新組成で初めて合成された新物質である。しかし、Ga 席を100% Al で置換したチタノアルミン酸塩、 $A_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$ 、については既に報告されており、ここでは併せて両単結晶を合成し、特異な一次元構造の特性について比較検討した。

また、これとは別の新たなトンネル型構造を有する新物質  $Na_xTi_{2-x}Ga_{4+x}O_{10}$  ( $x\sim 0.8$ ) の合成にも成功したので、あわせて報告する。

#### 2.3.1 育成方法

合成方法はフラックス法である。使用試薬は99.99%の  $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $MoO_3$  及び99.9%の  $Na_2CO_3$  と  $K_2CO_3$  でいずれも粉末であった。フラックスには  $Na_2O$  (または  $K_2O$ )- $MoO_3$  系の混合物を使用した。前述の AGGTO 単結晶の育成と内容的には殆んど同じである。所定出発組成の混合物を  $1300^\circ C$  で10時間溶解した後、 $1000^\circ C$  まで  $4^\circ C/h$  の速度で徐冷して溶解-析出反応で育成した。ただし、 $Na_xTi_{2-x}Ga_{4+x}O_{10}$  については徐冷温度を  $1300^\circ C$  から  $1200^\circ C$  までとした。

#### 2.3.2 結果と考察

表2.6は  $A_{1-x}Ti_{2+x}M_{5-x}O_{12}$  ( $A=Na, K$  及び  $M=Al, Ga$ ) 単結晶育成に対する組成条件と得られた結果を示している。 $K_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12}$  (KTGO と略す) の最適出発組成は  $(K_2O)$ 、 $(TiO_2)$ 、 $(Ga_2O_3)$  のモル比混合物を結晶組成とし、その30~40mol% と  $(K_2O)$ 、 $(MoO_3)_{1.5}$  のモル比混合物をフラックス組成とし、その60~70mol% の割合とした場合であった。この組成

条件では単独相の単結晶が得られるが、それ以外では KGGTO、プリデライト、 $K-\beta$ -ガレイト、ルチルなどの相が共存する。この共存相の関係は熔融液中の塩基性度に関係し、最適組成から  $MoO_3$  成分が多くなり塩基性度が低下すると KGGTO 相が優勢になり、プリデライトやルチル相も生成するようになる。KTGO 単結晶は図2.4に示すようにウイスキー状で育成され、そのサイズは長さ0.5~2mm、直径は2~50 $\mu m$  である。

一方、 $Na_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$  (NTAO と略す) の最適組成条件は  $(Na_2O)_1 (TiO_2)_1 (Al_2O_3)_1$  のモル比混合物を結晶組成とし、その30mol% と  $(Na_2O)$ 、 $(MoO_3)_{1.5}$  のモル比混合物をフラックス組成とし、その70mol% の割合とした場合であった。しかし、それでも単独相では得られず、何時もルチルまたはフロイデンバージャイトが共存する。共存相は  $Al_2O_3$  または  $MoO_3$  成分が熔融液の塩基性度に影響し、最適条件より

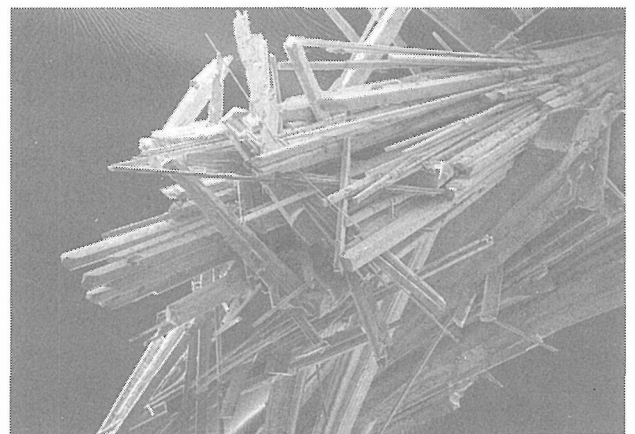


図2.4 フラックス法で育成した  $Ka_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12}$  単結晶の SEM 像

表2.6 フラックス法による  $A_{1-x}Ti_{2+x}M_{5-x}O_{12}$  ( $A=Na, K$ , 及び  $M=Al, Ga$ ) 結晶の出発組成条件と得られた結果

結 晶 組 成 (C)					フラックス組成 (F)			熔融液組成	結 晶 相*
( $Na_2O$ )	( $K_2O$ )	( $TiO_2$ )	( $Ga_2O_3$ )	( $Al_2O_3$ )	( $Na_2O$ )	( $K_2O$ )	( $MoO_3$ )	C/F	
(モ ル 比)					(モ ル 比)			(モル%)	
—	1	1	1	—	—	1	1.5	20/80	KGGTO, ( $\beta$ -G)
—	1	1	1	—	—	1	1.5	30/70	KTGO,
—	1	1	1	—	—	1	1.5	40/60	KTGO
—	1	1	1	—	—	1	1.5	20/80	KTGO, (P)
—	1	1	1	—	—	1	1.75	20/80	KGGTO, (R)
1	—	1	—	1	1	—	1.5	20/80	R, ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ )
1	—	1	—	1	1	—	1.5	30/70	NTAO, (R)
1	—	1	—	1.25	1	—	1.5	30/70	NTAO, (F)
1	—	1	—	1.5	1	—	1.5	30/70	NTAO, $\beta$ -A, F, (R)
1	—	1	—	1	1	—	1.5	40/60	F, $\beta$ -A, (NTAO)

\* KGGTO= $K_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$ ,  $\beta$ -G= $\beta$ - $Ga_2O_3$ , KTGO= $Ka_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12}$ , P= $K_xGa_xTi_{8-x}O_{16}$ , R= $TiO_2$  (ルチル), NTAO= $Na_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$ , F= $NaAlTi_3O_8$ ,  $\beta$ -A= $\beta$ - $Al_2O_3$ , カッコ内の結晶は微量

も塩基性度の低下はフロイデンバージャイトや  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の生成を優勢にする。なお, NTAO 単結晶の育成は  $1200^\circ\text{C}$  以下の溶解温度では成功しなかった。得られた単結晶はウイスキー状でそのサイズは KTGO と殆んど同じであった。

KTGO (または NTAO) の結晶構造は図2.5に示すように特異なトンネル形状をもつ一次元トンネル構造材料である。構造の詳細は渡辺ら<sup>2)</sup>により3章2節で説明されるのでここでは省略する。合成した単結晶の結晶学的性質については表2.7に示す。格子定数は KTGO の方が大きいが, これは  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.53\text{\AA}$ ) と  $\text{Ga}^{3+}$  ( $0.62\text{\AA}$ ) のイオン半径の相違によるものである。化学組成は EPMA で分析し, 一般式中の  $x$  値として  $0.2$  を与えた。これはトンネル内の A イオンの占有率が  $80\%$  であり, A イオン5席のうち1席が空席となっている。従って A イオンはこの空席を介して一次元的な伝導を示すことを意味する。実際に吉門ら<sup>3)</sup>により測定され, 4章で説明されているように  $\text{K}^+$  及び  $\text{Na}^+$  は非常に高い ac 伝導度を示している。

また, この単結晶の熱的性質は KTGO は  $1390^\circ\text{C}$ , NTAO は  $1418^\circ\text{C}$  で分解溶解する。

$\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$  に関する結果を表2.8に示す。最良の結晶が得られたのは  $(\text{Na}_2\text{O})_{1/3}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_1(\text{TiO}_2)_1$  組成の混合物と, フラックス  $(\text{Na}_2\text{O})_1(\text{MoO}_3)_1$  を  $20:$

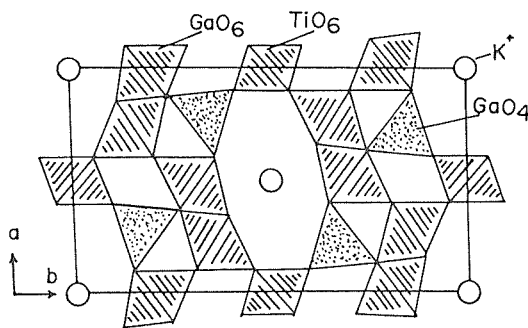


図2.5 新物質  $\text{K}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$  の結晶構造

表2.7 KTGO 及び NTAO の結晶学的性質

KTGO	NTAO
$\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{Ga}_{4.8}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{Al}_{4.8}\text{O}_{12}$
斜方晶系	斜方晶系
$a(\text{\AA}) = 9.265$	9.080
$b(\text{\AA}) = 16.329$	15.519
$c(\text{\AA}) = 2.984$	2.919
$d(\text{g/cm}^3) = 4.88$	3.06
$z = 2$	2

表2.8 フラックス法による  $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$  単結晶の育成実験における出発物質と生成物

C: 結晶組成			F: フラックス組成			生成物
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MoO}_3$	C/F	
1	1	1	1	1.5	20/80	105, R
					30/70	125
					40/60	105, (151)
1	1	1	1	1	20/80	X, (105)
					30/70	105
					40/60	X
1/3	1	1	1	1	10/90	115, (105)
						115, (T)
						115, (105, T)
1/3	1	4/3	1	1	20/80	105, 115, (T)
1/3	1	2/3	1	1	20/80	105
1/3	1	1/2	1	1	10/90	105, (R)
					20/80	105
1/3	2	1	1	1	20/80	105
1/3	2/3	1	1	1	20/80	115, (105, T)
						115, (105, T, F)
0	1	1	1	1	20/80	105, 151
0	2	1	1	1	20/80	105

105:  $\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_8$

F: フロイデンバイジャイト ( $\text{Na}_x\text{Ga}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_8$ )

115:  $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$  (目的物質)

T: チタン酸ナトリウム

125:  $\text{Na}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{12}$

R: ルチル ( $\text{TiO}_2$ )

151:  $\text{NaTi}_5\text{GaO}_{12}$  ( $=\text{NaGaTi}_5\text{O}_{12}$ )

X: 帰属不明

( )内は少量

80の割合で混合したものを出発組成とした場合であった。なお, 表中においては各々の生成物に対しそのトンネル内を Na イオンが最大限に占めた場合(つまり各組成式において  $x = 1$  とした場合)の Na, Ti, Ga の組成比に応じて略号を用いた。(例えば  $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$  では  $x = 1$  としたとき  $\text{Na}:\text{Ti}:\text{Ga} = 1:1:5$  となるから, これを表中では 115 と表記した。) 目的の結晶が得られる条件は上述の最適条件の近傍に限られるのに対し,  $\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_8$  は試みた大部分の条件下で生成が認められた。この化合物は六員環の一次元トンネル型構造を有しており, 広範囲に不定比組成をとることが報告されている<sup>4)</sup>。なお,  $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$  はインピーダンス測定の結果から交流イオン導電性を示すことがあきらかとなった。これについては結晶構造とあわせて3章1節で詳しく述べる。

### 2.3.3 結論

$\text{A}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{M}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$  及び  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) および  $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$  の単結晶がフラックス法で育



成された。フラックスには  $K_2O$  (または  $Na_2O$ ) -  $MoO_3$  系が適する。特に KTGO は NTAO の類縁物質であるが、今回初めて合成された新組成の物質である。いずれもウイスキー状で合成される。また、 $Na_xTi_{2-x}Ga_{4+x}O_{10}$  ( $x \sim 0.8$ ) は構造的にも組成的にも全く類例のない新物質である。これらは特異なトンネル形状を有する A イオンの一次元超イオン導電体であることが判明した。

## 参考文献

- 1) Y. Fujiki, M. Watanabe, Y. Onoda, S. Yoshikado and T. Ohachi, J. Ceram. Soc. Jpn., **98**, 1169-1171 (1990)
- 2) M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado and T. Ohachi, Solid State Ionics, **35**, 369-75 (1989)
- 3) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, M. Watanabe, Y. Fujiki and Y. Onoda, Solid State Ionics, **35**, 377-85 (1989)
- 4) G. V. Chandrasekhar, A. Bedonowitz and S.J. La Placa, "Fast Ion Transport in Solids" p. 447, eds. P. Vashista, J. N. Mundy and G. K. Shenoy (North Holland, Amsterdam, 1979)

## 2.4 ガロチタン酸ナトリウム単結晶の育成<sup>1)</sup>と結晶構造<sup>2)</sup>

ガロチタン酸ナトリウムは組成式として  $NaGaTi_5O_{12}$  (NGTO と略す) で示す新物質であるが、この結晶構造は1962年 Andersson と Wadsley<sup>3)</sup>により存在の可能性が予言された  $A_2Ti_6O_{12}$  (A = アルカリ金属) と同構造である。 $Na_2Ti_6O_{12}$  組成の物質は合成出来なかったが、筆者らは  $Ti^{4+}$  席の一部を  $Ga^{3+}$  で置換することにより  $NaGaTi_5O_{12}$  の単結晶育成に成功した。

### 2.4.1 育成方法

単結晶育成方法はフラックス法である。使用試薬は 99.99% の  $TiO_2$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $MoO_3$  及び 99.9% の  $Na_2CO_3$  の各粉末である。フラックスには  $Na_2O$  -  $MoO_3$  系の混合物を使用した。単結晶育成法の詳細は前述の AGGTO や ATMO 単結晶の育成と内容的には殆んど同じである。所定出発組成の混合物を  $1350^\circ C$  で 10 時間溶解後  $1000^\circ C$  まで  $4^\circ C/h$  の速度で徐冷して溶解-析出反応で育成した。

### 2.4.2 結晶構造解析

結晶構造の解析は単結晶 X 線構造解析法および電子顕微鏡による高分解能格子像の観察により行った。格子像 (図 2.6) は透過型電子顕微鏡 (JEOL, JEM-2000 EX) により針状結晶の断面に垂直な方向 (格子の b 軸

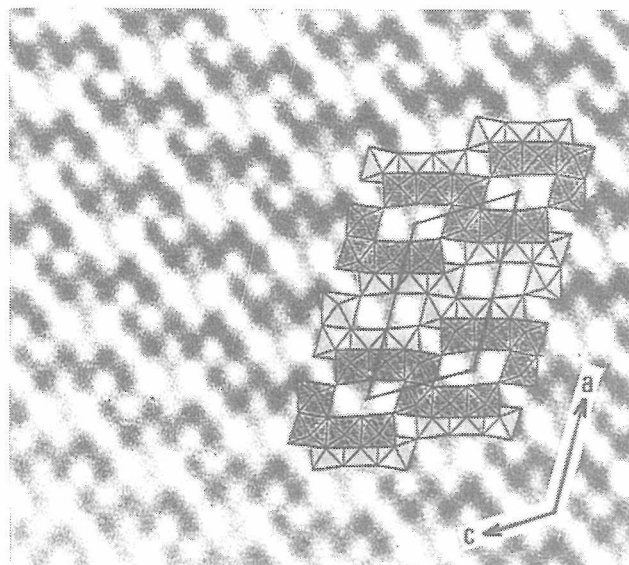


図 2.6 [010] 方向に投影した  $NaGaTi_5O_{12}$  の格子像

方向) から観察した。格子定数および X 線回折強度の測定は四軸型自動回折計 (理学 AFC-5 型) を用いておこなった。格子定数は  $50^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  の 24 個の回折角から最小二乗法により精密化した。回折強度測定条件および各種実験パラメーターを表 2.9 に示す。高分解能格子像を参照して重原子の位置を決め、フーリエ合成および差フーリエ合成により残りの原子の位置を決めた。金属原子サイトにおける Ti と Ga の占有率は両原子の占有率の和が各サイトで 1 になるという条件と構造全体の電荷の中性条件のもとで精密化を行った。アルカリカチオンがトンネル内を占有する場合、その占有率は 1 に満たないことが多いが、本物質では構造解析の過程で Na の占有率を可変パラメーターとして最小二乗法の計算を行っても占有率は 1 からほとんど変化せず信頼度因子 (R 値) も減少しなかったことなどから Na の占有率は 1 に固定した。

表 2.9  $NaGaTi_5O_{12}$  の単結晶 X 線回折強度の測定および解析条件

結晶サイズ	0.1 × 0.2 × 0.4 mm
X 線種	MoK $\alpha$ (0.71069 Å)
スキャン速度 (2 $\theta$ )	2°/min
測定範囲	2 $\theta$ ≤ 90°
測定指数範囲	-30 ≤ h ≤ 30, 0 ≤ k ≤ 7, 0 ≤ l ≤ 18
標準反射の測定条件	100 反射ごとに 3 個
標準反射強度の変動	1.6% 以内
測定反射数	2129
計算に用いた反射数	1947
透過因子	0.258 ~ 0.579
消衰補正因子	2.92 × 10 <sup>-5</sup>
信頼度因子 R, wR	0.024, 0.027
残差	-1.2 ~ 1.6 e Å <sup>-3</sup>



2.4.3 結果と考察

表2.10は NGTO 単結晶育成に対する組成条件と得られた結果を示している。最適出発組成条件は  $(\text{Na}_2\text{O})_1(\text{Ga}_2\text{O}_3)_1(\text{TiO}_2)_1$  のモル比混合物を結晶組成とし、その30~35mol %と  $(\text{Na}_2\text{O})_1(\text{MoO}_3)_{1.5}$  のモル比混合物をフラックス組成とし、その65~70mol %の割合とした場合であった。しかし、結果として NGTO の単独相は得られず何時も  $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_8$  (NTGO と略す) 相と共存した。特に、NTGO 相が優勢に合成される条件下で目的の NGTO 結晶は得られた。組成条件によってはルチル相が優勢に合成されることがあるが、針状結晶である。図2.7は育成された NGTO 単結晶である。形態は針状結晶であるが、c 軸 (またはトンネル軸) に平行に伸長している。色調は無色透明である。

原子座標および等価温度因子を表2.11に原子間距離を表2.12に示す。結晶構造は図2.8に示す。これは(010)面上への投影図である。3個の(Ga, Ti)  $\text{O}_6$  八面体が一組で連結し、八面体2個分のトンネルの枠組を形成するのが特徴である。トンネル内には Na イオンが配位する。このトンネルの枠組構造は  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  のそれに類似するがトンネルの大きさと  $\beta$  アングルの相違する。表2.13に NGTO と  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  の結晶学的性質を比較して示す。表2.14は EPMA で分析した NGTO 単結晶の化学組成を示す。化学組成はトンネル口径が小さいために定比組成を示し、トンネル内の  $\text{Na}^+$  は伝導性を示さない。

一方、NGTO 多結晶の合成も固相反応で検討した結果、1250°C 以上でないと得られない。1200°C 以下では Na-Ga-フロイデンバージャイト ( $\text{Na}_{0.7}\text{Ga}_{0.7}\text{Ti}_{3.3}\text{O}_8$ ) 相だけが合成される。Na-Ga-フロイデンバージャイトを1250°C で再加熱すると NGTO へ相転移することが判明した。図2.9は Na-Ga フロイデンバージャイトの DTA 曲線を示す。1238°C の吸熱ピークは NGTO 相への相転移、1336°C の大きな吸熱は調和融融を示す。この相転

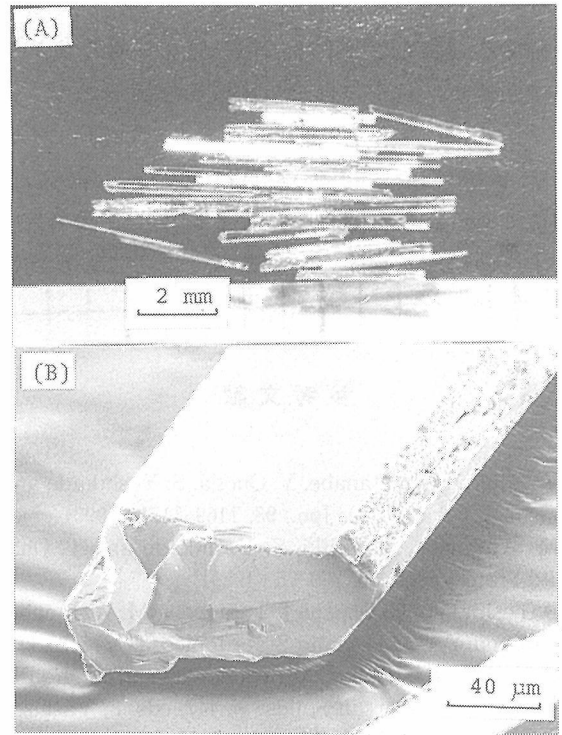


図2.7 フラックス法で育成した  $\text{NaGaTi}_5\text{O}_{12}$  に単結晶 (A)実体顕微鏡写真, (B) SEM 像

表2.11  $\text{NaGaTi}_5\text{O}_{12}$  の原子座標および等価温度因子

Atom	Position	x	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
Na	2(a)	0	0	4.77(9)
M (1)	4(i)	0.39941(2)	0.50918(3)	0.459(7)
M (2)	4(i)	0.34252(2)	0.12173(3)	0.379(6)
M (3)	4(i)	0.27837(2)	0.75087(3)	0.423(7)
O (1)	4(i)	0.19699(9)	0.89370(4)	0.46(3)
O (2)	4(i)	0.39302(9)	0.98421(5)	0.60(3)
O (3)	4(i)	0.25930(10)	0.26114(5)	0.52(3)
O (4)	4(i)	0.13415(10)	0.54100(5)	0.55(3)
O (5)	4(i)	0.45799(9)	0.34194(5)	0.59(3)
O (6)	4(i)	0.35873(11)	0.66449(17)	0.83(4)

$$B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j, y=0,$$

占有率 M (1) : Ti=0.894, Ga=0.106  
 M (2) : Ti=0.747, Ga=0.253  
 M (3) : Ti=0.859, Ga=0.141

表2.10 フラックス法による  $\text{NaGaTi}_4\text{O}_{12}$  単結晶の育成に対する出発物質の組成条件と得られた結果

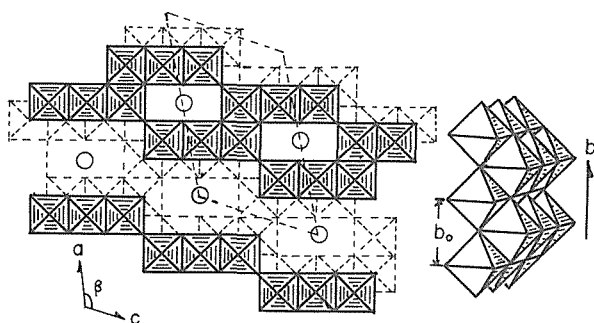
結 晶 組 成 $(\text{Na}_2\text{O})-(\text{Ga}_2\text{O}_3)-(\text{TiO}_2)$ モ ル 比			フラックス組成 $(\text{Na}_2\text{O})-(\text{MoO}_3)$ モ ル 比		メルト組成 C/F モ ル %	結晶相*
0.5	0.5	5.0	1.0	1.5	30/70	$\text{TiO}_2$ , NTGO
0.5	0.5	3.5	1.0	1.5	20/80	$\text{TiO}_2$ , NTGO
0.75	0.5	1.5	1.0	1.5	20/80	$\text{TiO}_2$ , NTGO
1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	30/70	NTGO, NGTO, $(\text{TiO}_2)$
1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	35/65	NTGO, NGTO
2.0	1.0	1.0	1.0	1.5	30/70	NTGO, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
1.0	1.0	1.0	1.0	1.25	30/70	NTGO, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

\*NGTO= $\text{NaGaTi}_5\text{O}_{12}$ , NTGO= $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_8$ ,  $\text{TiO}_2$ =ルチル, ( ) =少量

表2.12 NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>における原子間距離

$M(1)-M(1)^I$	3.1563(8)	$M(2)-O(1)^{IV}$	2.105(1)
$M(2)$	3.2387(6)	$O(1)^{II}$	$1.9418(5) \times 2$
$M(2)^I$	3.5962(6)	$O(2)^{IV}$	1.812(2)
$M(3)$	3.5894(6)	$O(3)$	2.246(2)
$M(3)^{II}$	$3.1179(4) \times 2$	$O(5)$	1.865(1)
$M(2)-M(2)^{III}$	$3.1278(5) \times 2$		
$M(3)^{II}$	$3.2554(5) \times 2$	$M(3)-O(1)$	2.249(2)
$M(3)^{IV}$	3.0553(5)	$O(2)$	1.937(1)
		$O(3)^{II}$	$1.9373(5) \times 2$
$M(1)-O(3)$	2.160(1)	$O(4)$	2.023(1)
$O(4)^{II}$	$1.9252(4) \times 2$	$O(6)$	1.786(2)
$O(5)$	2.169(2)		
$O(5)^I$	1.855(1)	$Na-O(2)^{II}$	$2.429(1) \times 4$
$O(6)$	1.853(2)		

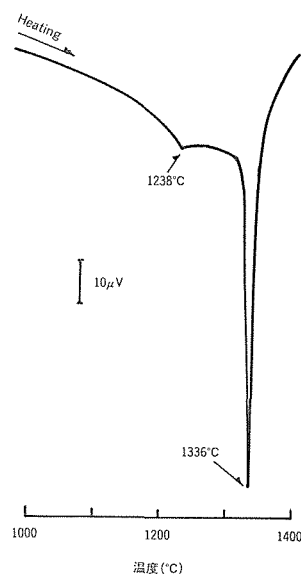
対称操作：(i)  $-x+1, y, -z+1$  (ii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1$  (iii)  $-x+1/2, y+1/2, -z$  (iv)  $x, y, z-1$ .

図2.8 新物質 NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>の (010) 面上へ投影した結晶構造表2.13 NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>と K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>の結晶学的性質の比較

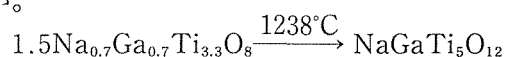
NaGaTi <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (NGTO)	K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> (KTO)
単斜晶系	単斜晶系
$a(\text{\AA}) = 15.202$	15.131
$b(\text{\AA}) = 3.732$	3.745
$c(\text{\AA}) = 9.317$	9.159
$\beta^\circ = 122.04$	99.3
$V(\text{\AA}^3) = 448.1$	512.1
$D(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}) = 3.88$	3.51
$z = 2$	2

表2.14 EPMA で分析した NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>単結晶の化学組成

No.	(Na <sub>2</sub> O)	(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (wt %)	(TiO <sub>2</sub> )	Total	化学組成
1	6.245 (6.152)	17.522 (17.260)	77.751 (76.588)	105.518 (100.000)	Na <sub>1.04</sub> Ga <sub>0.96</sub> Ti <sub>5.01</sub> O <sub>12.00</sub>
2	6.396 (6.339)	17.182 (17.029)	77.328 (76.640)	100.898 (100.000)	Na <sub>1.07</sub> Ga <sub>0.95</sub> Ti <sub>5.02</sub> O <sub>12.00</sub>
3	6.328 (6.211)	19.147 (18.795)	76.403 (75.00)	101.870 (100.000)	Na <sub>1.05</sub> Ga <sub>1.05</sub> Ti <sub>4.94</sub> O <sub>12.00</sub>

図2.9 固相反応 (1200°C, 25h) で合成した NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>組織の多結晶 (フロイデンバーチャイト) の DTA 曲線

移現象は次の式で示すように組成変化を伴うことはない。



なお、新物質 NGTO の類縁物質として KGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> と LiGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の存在可能性について 1250°C で固相反応合成を検討したが不成功であった。前者ではルチル、プリデライト及び K<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>、後者ではルチルと LiGaTiO<sub>4</sub> が得られた。また、NaAlTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の可能性についても 1200°C と 1250°C で合成を試みたが、不成功に終り Na-Al-フロイデンバーチャイト (多分 Na<sub>0.7</sub>Al<sub>0.7</sub>Ti<sub>3.3</sub>O<sub>8</sub>) 相のみが得られた。このフロイデンバーチャイト相は 1350°C ではフロイデンバーチャイト (多分 Na<sub>0.7-x</sub>Al<sub>0.7-x</sub>Ti<sub>3.3+x</sub>O<sub>8</sub>) と Na-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に熱分解した。

#### 2.4.4 結 語

新物質 NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 単結晶がフラックス法で合成された特異な一次元トンネル構造を示し、Na<sup>+</sup> はトンネル内を占有するがイオン伝導性は示さない。この物質は

Na-Ga-フロイデンバージャイトの高温相であり、その転移温度は1238°Cである。また、1336°Cで調和熔融する。この相のK及びLi類縁相は存在しない。またGaをAlで置換した類縁相も存在しないことが判明した。

### 参考文献

- 1) Y. Fujiki, Y. Michiue and M. Watanabe, J. Jpn. Ceram. Soc., **99**, 338-40 (1991)
- 2) Y. Michiue, M. Watanabe, Y. Kitami and Y. Fujiki, Acta Crystallogr. **C48**, 607-610 (1992)
- 3) S. Andersson and A. D. Wadsley, Acta Cryst., **15**, 149-201 (1962)

### 2.5 フロイデンバージャイト単結晶の育成と結晶構造

Bayer ら<sup>1)</sup>は各種金属酸化物と NaNO<sub>3</sub>および TiO<sub>2</sub>から、一連の化合物 Na<sub>x</sub>M<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub> (M=Mg, Co, Ni, Zn, Al, Cr, Fe, Ca, Ti<sup>3+</sup>)を得ている。このうちM=Feのものはフロイデンバージャイト (Freudenbergit) という名の鉱物として以前より知られており、1961年の Frenzel らによる最初の報告<sup>2)</sup>に続き1963年には Mckie ら<sup>3)</sup>により格子定数が決められている。これらはいずれもその粉末X線回折図形の類似性から、Andersson らにより構造の解かれたチタンブロンズ Na<sub>x</sub>Ti<sup>3+</sup><sub>x</sub>Ti<sup>4+</sup><sub>4-x</sub>O<sub>8</sub> (あるいは Na<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>)<sup>4)</sup>の同型構造であることが推定された。その後石黒ら<sup>3)</sup>は単結晶X線回折によりフロイデンバージャイト (NaFeTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) がチタンブロンズの同型構造であることを確認している。そのためこれらの構造はチタンブロンズ型構造とよばれることも多いが、ここではフロイデンバージャイト型構造とよぶことにする。

Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>は基本的にはフロイデンバージャイト型構造であることが推定されるものの、詳しい構造および特性に関する研究は行われていない。また、Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>をガロチタン酸塩の一種としてみた場合、前節の NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>と組成的に近いばかりでなく構造的にも密接な関連をもつ点で興味深い物質である。本節ではフラックス法により Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>の単結晶を育成しX線回折法によりその構造データをもとめ、その結果をもとに NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>との関連性等に関する考察を行った<sup>6)</sup>。

#### 2.5.1 実験

Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>単結晶の育成は以下に示す方法により行った。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>系フラックス (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> :

MoO<sub>3</sub> = 1 : 1.5) に Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>および Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の等モル比混合物を加え(フラックスと混合試料の比は6 : 4), 蓋付き白金るつぼを用いて1300°Cで10時間保った後4°C/hで1000°Cまで徐冷した。次に室温まで放冷した後熱水中でフラックスを溶かし生成物を取り出した。得られた Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>単結晶試料は走査型電子顕微鏡 (SEM) により形態を観察し、EPMA により化学組成を分析した。格子定数およびX線回折強度の測定は四軸型自動回折計(理学 AFC-5 型)を用いておこなった。格子定数は51° ≤ 2θ ≤ 57°の24個の回折角から最小二乗法により精密化した。結晶学的データを表2.15に、回折強度測定条件および各種パラメーターを表2.16に示す。

#### 2.5.2 結果と考察

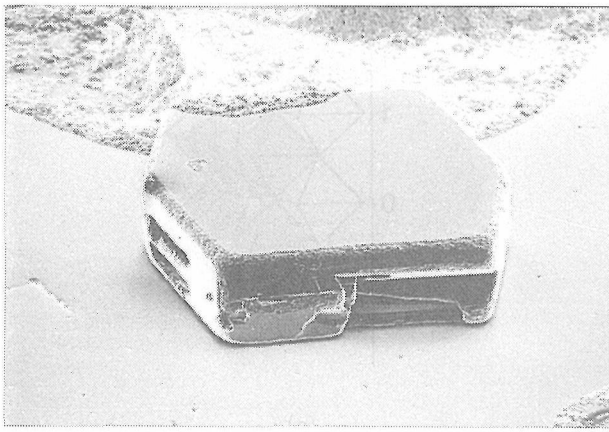
Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>の典型的な外形をもった結晶のSEM像を図2.10-(a)に示す。これは同じフロイデンバージャイト型構造の Na<sub>x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>で報告<sup>7)</sup>されている結晶形に類似している。最も広く発達した面が(001)面であり、この面を共有して双晶となったものも観察される

表2.15 Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub> (x~0.8)の結晶学的データ

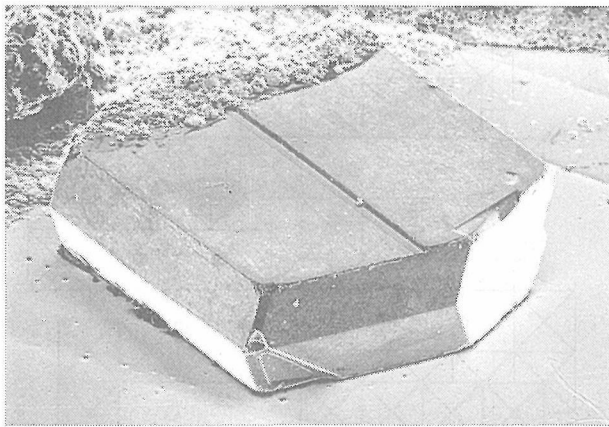
晶系	単斜晶系
空間群	C2/m
格子定数	
a (Å)	12.219(2)
b	3.7927(7)
c	6.4760(8)
β (°)	107.30(1)
V (Å <sup>3</sup> )	286.54(8)
Z	2
計算密度(g/cm <sup>3</sup> )	4.12
線吸収係数(MoKα) (cm <sup>-1</sup> )	80.7

表2.16 Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub> (x~0.8)の単結晶X線回折強度の測定および解析条件

結晶サイズ	0.35×0.35×0.13mm
X線種	MaKα (0.71069 Å)
スキャン速度(2θ)	1°/min
測定範囲	2θ ≤ 90°
測定指数範囲	-24 ≤ h ≤ 24, 0 ≤ k ≤ 7, 0 ≤ l ≤ 12
標準反射の測定条件	100反射ごとに3個
標準反射強度の変動	3.6%以内
測定反射数	1383
計算に用いた反射数	1276
透過因子	0.105~0.360
消衰補正因子	5.3×10 <sup>-5</sup>
信頼度因子 R, wR	0.030, 0.041
残差	-2.2~1.7e Å <sup>-3</sup>



(a) 20 $\mu$ m



(b) 10 $\mu$ m

図2.10  $\text{Na}_x\text{Ga}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_8$ 単結晶のSEM像

(図2.10-(b))。EPMA による分析の結果、組成式  $\text{Na}_x\text{Ga}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_8$  において  $x$  は0.8程度と見積られる。

単結晶X線回折の結果得られた  $\text{Na}_x\text{Ga}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_8$  の原子座標および等価温度因子を表2.17に示す。なお、Naの占有率および各金属サイトにおけるTiとGaの占有比は結晶全体の電荷が中性に保たれる条件の下で精密化した。その結果得られた組成比はEPMAの結果より得られたものにほぼ一致した。骨格構造は図2.11-(a)に

表2.17  $\text{Na}_x\text{Ga}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_8$ の原子座標および等価温度因子

Atom	Position	x	z	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$
Na	2(a)	0	0	1.79(8)
M(1)	4(i)	0.29942(3)	0.70865(6)	0.416(9)
M(2)	4(i)	0.39790(3)	0.29845(7)	0.521(10)
O(1)	4(i)	0.3713(2)	0.9958(3)	0.67(4)
O(2)	4(i)	0.2355(2)	0.3461(3)	0.49(4)(3)
O(3)	4(i)	0.4423(1)	0.6333(3)	0.55(4)
O(4)	4(i)	0.1364(2)	0.7087(3)	0.52(4)

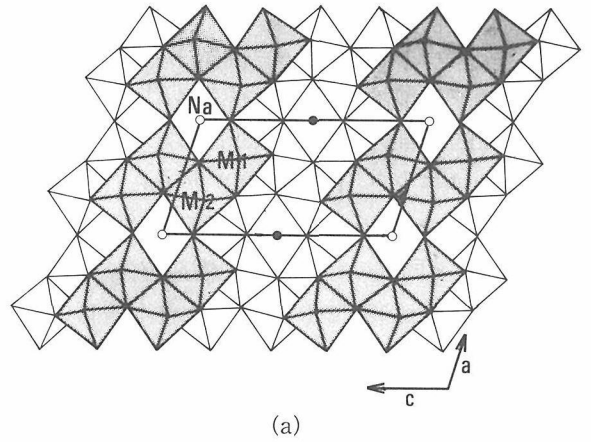
$B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j, y=0.$

占有率 Na=0.811, M(1):Ti=0.731, Ga=0.269  
M(2):Ti=0.863, Ga=0.137.

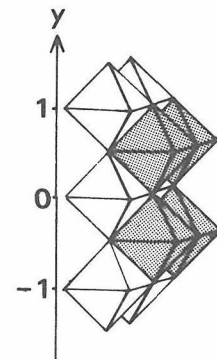
表2.18  $\text{Na}_x\text{Ga}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_8$  ( $x \sim 0.8$ ) における原子間距離

M(1)-O(1)	1.805(2)	M(2)-O(1)	1.889(2)
O(2)	2.243(2)	O(2) <sup>ii</sup>	2.097(2)
O(2) <sup>i</sup>	1.9529(5)×2	O(3)	2.073(2)
O(3)	1.948(2)	O(3) <sup>iii</sup>	1.869(2)
O(4)	1.992(2)	O(4) <sup>i</sup>	1.9396(5)×2
平均	1.982	平均	1.968
Na-O(1) <sup>i</sup>	2.459(1)×4		
O(2)	3.077(2)×2		
O(3) <sup>i</sup>	2.956(1)×4		
O(4) <sup>ii</sup>	2.865(2)×2		

対称操作：(i)  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$  (ii)  $x, y, z-1$   
(iii)  $-x+1, -y, -z+1$ .



(a)



(b)

図2.11  $\text{Na}_x\text{Ga}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_8$  ( $x \sim 0.8$ ) の結晶構造 (a) および基本となる構造ユニット (b)

示すように  $\text{MO}_6$  (M=Ti, Ga) 配位八面体により構成され、Naを取り囲む一次元トンネルを形成している。この構造は Andersson らの報告した  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$ <sup>4)</sup> と基本的に同一である。

$\text{Na}_x\text{Ga}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_8$  の構造は配位八面体が二個ずつ  $b$  軸方向にジグザグ状に連なったユニット (図2.11-(b)) から構成されているとみることができる。この構造ユニットは  $\text{NaGaTi}_5\text{O}_{12}$  におけるユニットを八面体一列分だけ小さくしたものであり、全体の構造を作り上げるための構造ユニット間の結合様式は二つのガロチタン

酸塩において全く同一である。ただし、トンネル内における Na イオンの位置は二つのガロチタン酸塩のあいだで違いがみられる。NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>において Na は 8 個の酸素により囲まれる近似的な立方体の中心、すなわち Andersson らの言う“cubic position”を占有せず二つの“cubic position”の境界に位置していたが、Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>では Na の占有するサイトは構造上“cubic position”以外にはありえない。ただし、このとき Na を取り囲む酸素の近似的立方体は著しく歪んでおり Na-O 間距離は 2.459(1)と 2.956(1)にわかれている。従って Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>でも Na は最近接の四個の酸素と平面四配位を形成しているといえる。

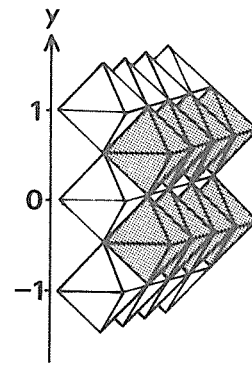
四チタン酸塩 A<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (A = Na, K, Rb, Ag, Tl)<sup>8)9)</sup> および八チタン酸塩 A<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub> (A = K, Rb)<sup>10)11)</sup>の構造中には配位八面体が四個ずつ b 軸方向にジグザグ状に連なったユニット (図 2.12-(a)) がみられる。仮にこれを構造ユニットとして Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub> および NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>と同様の結合様式で構造を組み上げたとすると、その結果は図 2.12-(b)に示すような新しい構造となる。この構造は、トンネル内部の形状は六チタン酸塩 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>と同一であり、従って Na の配置は Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>と同一であると仮定した場合が図に示されている。このとき組成は Na<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (= NaGaTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)となるが実際にこの組成では通常条件で試みるかぎりフロイデンバージャイト Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>が生成し、図 2.12 に示すような化合物は現在までのところ得られていない。なお、これを拡張し一般に n 個の配位八面体が b 軸方向にジグザグ状に連なったユニットを考えることによりさらに大きなトンネル構造を構成することができ、これら一連のガロチタン酸ナトリウムの組成は Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>2n-x</sub>O<sub>4n</sub> (n = 2, 3, ...) と表すことができる。

### 2.5.3 ま と め

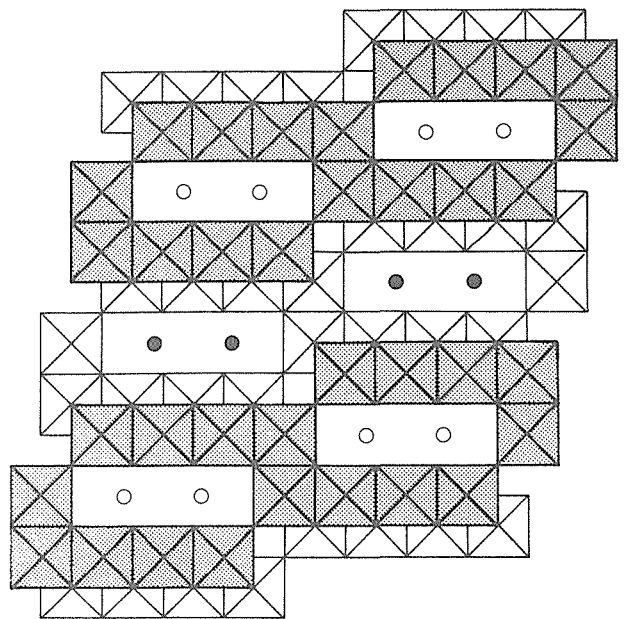
フラックス法により Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>の単結晶を育成し、X線回折法によりそれがチタンブロンズ Na<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> およびフロイデンバージャイト NaFeTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>の同型結晶であることを確認した。また、Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>と NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>は構造ユニットの大きさが異なるもののユニット間の結合様式は同一であり、その類推から Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>2n-x</sub>O<sub>4n</sub> (n = 2, 3, ...) で表される一連のトンネル構造化合物の可能性が示された。

### 参 考 文 献

1) G. Bayer and W. Hoffmann, *Z. Kristallogr.*, **121**, 9 (1965).



(a)



(b)

図 2.12 Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub> および NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> から類推される仮想的構造 (a) 基本構造ユニット (b) 全体の構造

- 2) G. Frenzel, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **12** (1961).
- 3) D. McKie, *Z. Kristallogr.*, **199**, 157 (1963).
- 4) S. Andersson and A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.*, **15**, 201 (1962).
- 5) T. Ishiguro, K. Tanaka, F. Marumo, M. G. M. U. Ismail, S. Hirano, and S. Somiya, *Acta Crystallogr.*, **B34**, 255 (1978).
- 6) Y. Michiue, M. Watanabe and Y. Fujiki, *Mater. Res. Bull.*, **26**, 597 (1991).
- 7) 杉村, 大里, 山口, 窯業協会誌, **87**, 198 (1979).
- 8) A. Verbaere and M. Tournoux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 1237.
- 9) M. Dion, Y. Piffard, and M. Tournoux, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 917 (1978).
- 10) R. Marchand, L. Brohan, R. M'Bedi, and M. Tournoux, *Rev. Chim. Miner.*, **21**, 476 (1984).
- 11) T. Sasaki and Y. Fujiki, *J. Solid State Chem.*, **83**, 45 (1989).

## 2.6 ベータガレイト単結晶の育成<sup>1)</sup>

アルカリ金属のベータガレイト ( $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) はベータアルミナ ( $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) と等構造を有し、同様にイオン導電性、触媒性、陽イオン交換性などの機能性を示すことが知られている。本報では特に熔融塩中での陽イオン交換性を調べる目的で  $\text{Na}^-$  及び  $\text{K}^-$ - $\beta$ -ガレイトの単結晶を育成した。

### 2.6.1 育成方法

単結晶育成方法はフラックス法である。使用試薬は 99.9% の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  の各粉末である。フラックスとしては 2 種類を使用し、その一つは  $\text{AF-A}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{K}$ ) 系と他は  $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$  系である。育成方法は前述の KGGTO, AGMO, KGTO と同様に結晶組成物とフラックス組成物を所定比に混合した出発組成物質を  $1200\sim 1300^\circ\text{C}$  で 10 時間溶解した後  $900\sim 1000^\circ\text{C}$  まで  $4^\circ\text{C}/\text{h}$  の速度で徐冷して育成した。育成後の結晶分離はホウ酸塩系フラックスは  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  濃度の硝酸温水溶液, モリブデン酸塩系フラックスは沸とう水でそれぞれフラックスを溶解して行った。

結晶の組成は化学分析で決定したが、その分析方法は結晶をオートクレーブ内で塩酸水溶液で分解して試

料溶液を作成した。次に、 $\text{K}$  と  $\text{B}$  は ICP,  $\text{Ga}$  は  $\text{CyDTA}\cdot\text{Zn}$  逆滴定で定量した。一方、 $\text{F}$  は結晶を別の方法で分解・溶解した硫酸水溶液から  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  として蒸留して作成した試料溶液を用いて  $\text{La-ALC}$  吸光光度計で定量した。

### 2.6.2 結果と考察

表 2.19 は  $\text{KF-K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  系フラックスから  $\text{K-}\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成の出発組成条件と得られた結果を示している。この系のフラックスは高溶解度であるけれども非常に有効であった。 $\text{KF}$  成分はホウ酸塩中の  $\text{O-B-O}$  結合鎖を切断して溶融液の粘性を低下させる重要な役割を演じている。更に、結晶サイズは  $\text{KF}$  成分の添加量で制御できることが判明した。図 2.13 内の (a) と (b) 図は表 2.19 の中で矢印で示す (a) と (b) の組成に相当し、 $\text{KF}$  分量だけが異っている。 $\text{KF}$  量の増大に伴い結晶サイズも比例的に大きくなる。図 2.13 (c) は同じ  $\text{KF-K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  系フラックスから育成した最大のサイズを示すが、約  $2\text{mm}$  までの板状結晶が得られた。

表 2.20 は  $\text{Na-}\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶の育成について  $\text{NaF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  系フラックスを用いた場合の出発組成条件と得られた結果を示している。結果として  $\text{Na-}\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶は育成できるが、しばしば  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  相と共

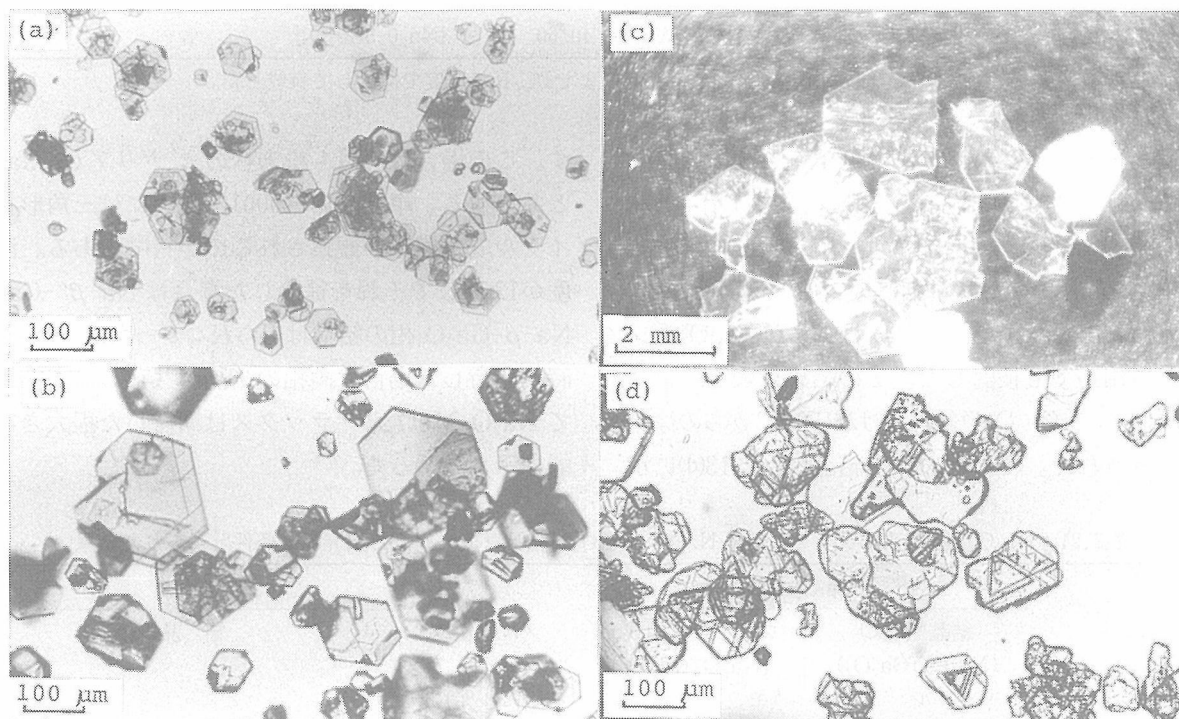


図 2.13 フラックス法で育成した  $\text{K-}\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶, (a), (b) 及び (c) は  $\text{KF-K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  系フラックスから育成した  $\text{K-}\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶, (d) は  $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$  系フラックスから育成した  $\text{Na-}\beta''$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶



表2.19 KF-K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>系フラックスから K-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶の育成に対する出発組成条件と得られた結果

出 発 物 質					結 果
結 晶 組 成(C) (K <sub>2</sub> O) (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (モ ル 比)	フラックス組成(F) (KF) (K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ) (モ ル 比)		メルト組成 C/F (モル%)		結 晶 相 (サイズ)
	1	5.6	4	1	45/55
1	5.6	4	1	50/50	// (M)
1	5.6	4	1	55/45	// (S)
2	5.6	2	1	50/50	// (S)
2	5.6	3	1	50/60	// (S)
1	6.0	4	1	50/50	// (M)←(a)
1	7.0	4	1	50/50	// (S)
1	6.0	8	1	50/50	// (L)←(b)

育成法：出発物質は1200°Cで10時間溶解し、その後950°Cまで4°C/hの速度で徐冷して育成した

\*：(L)=大, (M)=中, (S)=小

表2.20 NaF-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>系フラックスから Na-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶の育成に対する出発組成条件と得られた結果

出 発 物 質					結 果
結 晶 組 成(C) (Na <sub>2</sub> O) (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (モ ル 比)	フラックス組成(F) (NaF) (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ) (モ ル 比)		メルト組成 C/F (モル%)		結 晶 相
	1	5.6	2	1	30/70
2	5.6	2	1	35/65	// ,Na-β"-gallate
2	5.6	2	1	40/60	// "
1	6.0	1	1	40/60	β-gallia
2	6.0	2	1	40/60	Na-β-gallate, Na-β"-gallate
1	7.0	4	1	30/70	Na <sub>2</sub> O·3Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (β-gallia)
2	7.0	4	1	30/70	Na <sub>2</sub> O·3Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	6.0	3	1	40/60	3Na <sub>2</sub> O·5Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ?

育成法：出発物質は1200°Cで10時間溶解し、その後950°Cまで4°C/hの速度で徐冷して育成した。

存する。NaF成分は熔融液の粘性低下剤としての有効性はあるが、KFのような結晶成長促進効果は殆んど認められない。NaF成分の増加によっては目的物は生成せずNa<sub>2</sub>O·3Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の針状単結晶の合成が優勢となる。

一方、Na-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶育成はNa<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>系フラックスを用いても検討した。その結果は表2.21に示すようにNa-β"-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶だけが1300°Cからの徐冷により育成された。その得られた結晶は図2.13(d)に示

す。この場合は何時も粉末状のβ-ガリア(β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と共存する。単結晶の{0001}面上には三角形スライル成長模様が観察されるのが特徴である。溶解温度が1250°Cでそれを徐冷した場合はNa-β"-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もNa-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相の結晶は得られなかったが、徐冷せず70時間保持した場合は両相の結晶が共存した。結果としてNa<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>系フラックスは期待した程大きな溶媒能は示さなかった。

表2.21 Na<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>系フラックスから Na-β"-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶育成に対する出発組成条件と得られた結果

温度条件 (°C)	出 発 物 質				結 果	
	結晶組成(C) (Na <sub>2</sub> O) (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (モ ル 比)		フラックス組成(F) (Na <sub>2</sub> O) (MoO <sub>3</sub> ) (モ ル 比)		メルト組成 C/F (モル%)	結 晶 相
	1300→1070	1	6	0.89		
1250→950	1	6	1	2	10/90	β-gallia
1250, 70h	1	6	1	1	20/80	Na-β"-gallate, Na-β-gallate, β-gallia
1250→950	1	6	2	1	10/90	β-gallia



表2.22はフラックス法で育成し、図2.13で示したK-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びK-β''-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶の化学組成を示す。フラックス成分であるB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とF成分は殆んど無視できる。K-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相のK<sub>2</sub>O成分が理想組成のK<sub>2</sub>O・11Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と比較して若干高いがこれは表2.24でも示しているように既に報告されている<sup>2)3)</sup>。Ikawaら<sup>1)</sup>はK-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>伝導面の過剰のK<sup>+</sup>の陽電荷は格子間Ga<sup>3+</sup>に配位しているMO席中のO<sup>2-</sup>で調整されると報告している。Na-β''-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では一般にスピネルブロックの中のGaO<sub>4</sub>四面体中のGa<sup>3+</sup>を過剰のNa<sup>+</sup>が置換する事は良く知られている。

表2.23は今回の異なる合成法で育成したK-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びK-β''-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶の結晶学的性質を比較して示したものである。格子定数はP6<sub>3</sub>/mmc空間群を用いて六方晶系で計算している。Na-β''-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対しても菱面体晶系であるけれども六方晶系として計算した。表2.24はK-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について既に報告されているメルト法や蒸発法の結果と今回のフラックス法の結果を比較して化学組成や格子定数を示したが良く一致している。

### 2.6.3 結 語

K-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶はKF-K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>系フラックスで効果的に育成された。特にKF成分は熔融液の粘性低下と結晶成長促進に対し重要な役割を演じている。Na-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶はNaF-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>系フラックスではしばしばNa-β''-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶と共存して育成される。NaF成分の結晶成長促進効果は認められなかった。一方、Na<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>系フラックスはNa-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりもむしろNa-β''-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶の育成に適した。しかし、溶媒能は小さいことが判明した。

### 参 考 文 献

- 1) Y. Fujiki, T. Sasaki and Y. Komatsu, Proc. Int. Conf. Ion Exch., Tokyo, 247 (1991)
- 2) H. Ikawa, T. Tsurumi, M. Ishimori, K. Urabe and S. Udagawa, J. Solid State chem., **60**, 51 (1985)
- 3) M. P. Anderson, L. M. Foster and S. J. Laplaca, Solid State Ionics, **5**, 211 (1981)

表2.22 フラックス法で育成したK-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びNa-β''Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶の化学組成

相	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	H <sub>2</sub> O	合 計	化 学 組 成
β	—	5.90 (5.92)	93.69 (94.08)	0.002	0.005	—	99.6 (100.00)	1.37K <sub>2</sub> O・11Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fig. 2.13 (a)) (K <sub>2</sub> O・8.03Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
β	—	6.14 (6.15)	93.70 (93.85)	0.002	0.002	—	99.84 (100.00)	1.43K <sub>2</sub> O・11Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fig. 2.13 (b)) (K <sub>2</sub> O・7.69Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
β''	3.64 (3.69)	—	92.21 (93.46)	—	—	2.80 2.85	98.65 (100.00)	Na <sub>2</sub> O・8.39Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2.6H <sub>2</sub> O (Fig. 2.13 (d))

表2.23 フラックス法と蒸発法で育成したK-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びK-β''-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶の格子定数の比較

育成方法	Flux	Flux	Flux	Vapourization*
フラックス	Flux	Flux	Flux	—
結 晶 相	KF-K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	KF-K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> O-MoO <sub>3</sub>	—
格子定数	K-β-phase	K-β-phase	Na-β''-phase	Na-β''-phase
a(Å)	5.8468	5.8570	5.8212	5.852
c(Å)	23.4467	23.2882	34.5721	35.174
V(Å <sup>3</sup> )	694.16	690.16	1014.16	11043.28
D(g・cm <sup>-3</sup> )	5.24	5.28	—	—

\*単結晶は1350°C一定でNa<sub>2</sub>O・3Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成のメルトから45時間Na<sub>2</sub>O成分を蒸発させて育成した。

表2.24 異なる育成法で育成したK-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶の化学組成と格子定数の比較

育 成 方 法	メ ル ト 法	蒸 発 法	フ ラ ッ ク ス 法
化学組成	1.28K <sub>2</sub> O・11Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.34K <sub>2</sub> O・11Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.37K <sub>2</sub> O・11Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
格子定数	(K <sub>2.56</sub> Ga <sub>22</sub> O <sub>34.28</sub> )	(K <sub>2.44</sub> Ga <sub>22</sub> O <sub>34.22</sub> )	(K <sub>2.74</sub> Ga <sub>22</sub> O <sub>34.37</sub> )
a(Å)	5.839	5.84	5.846
c(Å)	23.47	23.45	23.45
文 献	Ikawa et al., (1985) <sup>2)</sup>	Anderson et al., (1981) <sup>3)</sup>	this work

### 3. イオン導電性に関する研究

#### 3.1 イオン導電体の単結晶構造解析

##### 3.1.1 チタノガリウム酸ナトリウム

これまで一次元イオン導電体の研究はプリデライトおよびガロチタノガリウム酸塩など、カリウムあるいはルビジウム、セシウムを伝導種とするものが中心であった。それに対してナトリウムを伝導イオンとする一次元イオン導電体の研究例は少ないが、1979年 Chandrashekar ら<sup>1)</sup>は新たに合成したチタノガリウム酸ナトリウム  $\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_8$  ( $x \sim 0.7$ ) が  $300^\circ\text{C}$  において約  $10^{-2}$  (S/cm) のイオン導電度を示すことを直流法と交流法の両方で確認している。これは六員環のトンネル型構造を持った化合物であり、一次元系において直流法でイオン伝導が観測されたという点で特に興味深い。

各種イオンを伝導種とする様々なトンネル形状の化合物についてその伝導特性や伝導イオンの分布状態を比較することは一次元イオン導電体の伝導機構に対する理解を深めるうえで有効である。そこで、チタノガリウム酸塩系における結晶構造の多様性に着目しナトリウムをトンネルイオンとする新たな一次元トンネル型構造を有する化合物の探索を試みた結果、 $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$  ( $x \sim 0.8$ ) の組成式であらわされる新物質を見だしその結晶構造を決定した<sup>2)</sup>。さらにトンネルの形状およびトンネル内でのイオンの分布状態など、一次元イオン導電体としてみた場合に重要となる構造的な特徴を調べた。また、実際に単結晶を用いた複素インピーダンス測定によりイオン伝導性の評価を行った。

##### 3.1.1.1 結晶構造

X線回折強度の測定は  $0.25 \times 0.2 \times 0.1$  mm の単結晶を用い、四軸型自動回折計 (Rigaku AFC-5) により行った。結晶学データを表3.1に、実験パラメータ等を表3.2に示す。パターン図により重原子の位置をもとめ、フーリエ合成および差フーリエ合成により Na および酸素の位置を決めた。Na の占有量および金属サイトにおける Ti と Ga の占有比は結晶全体の電荷の中性条件の制約のもとで精密化を行った。吸収および消衰の効果による補正を施した後、最終的に得られた原子座標、占有率および等価温度因子を表3.3に示す。

結晶構造を配位多面体であらわすと図3.1のようになる。ただし、b軸から少し傾けた方向より投影してい

表3.1  $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$  ( $x \sim 0.8$ ) の結晶学データ

晶系	単斜晶系
空間群	$C2/m$
格子定数	
$a$ (Å)	12.093(2)
$b$	3.0117(5)
$c$	10.4134(9)
$\beta$ (°)	92.29(1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	378.94(9)
$Z$	2
計算密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.00
線吸収係数 (cm <sup>-1</sup> )	181

表3.2 回折強度の測定条件

結晶サイズ	$0.25 \times 0.2 \times 0.1$ mm
X線種	MoK $\alpha$ (0.71069 Å)
スキャン速度 ( $2\theta$ )	$2^\circ/\text{min}$
測定範囲	$2\theta \leq 100^\circ$
h	-26~26
k	0~6
l	0~22
標準反射の測定	100反射ごとに3個
標準反射強度の変動	1.3%以内
測定反射数	2242
計算に用いた反射数	2006
信頼度因子 $R$	0.0367
$wR$	0.0314

る。結晶学的に独立な金属サイトは四面体サイトが一つと八面体六配位のサイトが二つで計三つあり、解析の結果そのうちの二つのサイト Ga1および Ga2はガリウムが100%占有するが、残りの MI サイトはチタンとガリウムが固溶しており、その固溶比は Ti が59%、Ga が41%という結果が得られた。従って組成式  $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_8$  において  $x = 0.81$  となり、EPMA による分析結果もほぼこれに一致した。構造中には六個の八面体と二個の四面体により囲まれた八員環のトンネルが b 軸方向に沿ってみられ、その中をナトリウムイオンが占有している。

このトンネルの壁は O2-O3-O2-O3 および O4-O5-O4-O5 の各々四個ずつの酸素の層が図3.2に示すように b 軸方向に相互に積層することにより構成されている。この二つの面でトンネル壁を構成している酸素間の距離は O4-O4間が  $4.352 \text{ \AA}$ 、O2-O2間が  $4.923 \text{ \AA}$  である。

表3.3  $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$  ( $x \sim 0.8$ ) の原子座標および等価温度因子

Atom	Position	Occupancy	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Na1	2(c)	0.57(13)	0	0	0.5	4.0(69)
Na2	4(h)	0.12	0	0.285(58)	0.5	3.2(68)
Ga1	4(i)	1	0.06370(4)	0	0.16338(4)	0.33(2)
Ga2	4(i)	1	0.32353(4)	0	0.10149(4)	0.34(2)
M1 (Ga/Ti)	4(i)	0.41/0.59(4)	0.26466(5)	0	0.62584(5)	0.52(3)
O1	4(i)	1	0.1640(2)	0	0.0316(3)	0.34(12)
O2	4(i)	1	0.1304(2)	0	0.3244(3)	0.55(14)
O3	4(i)	1	0.2047(2)	0	0.7896(3)	0.53(13)
O4	4(i)	1	0.3243(2)	0	0.4461(3)	0.60(14)
O5	4(i)	1	0.4803(2)	0	0.1431(3)	0.53(12)

$$B_{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

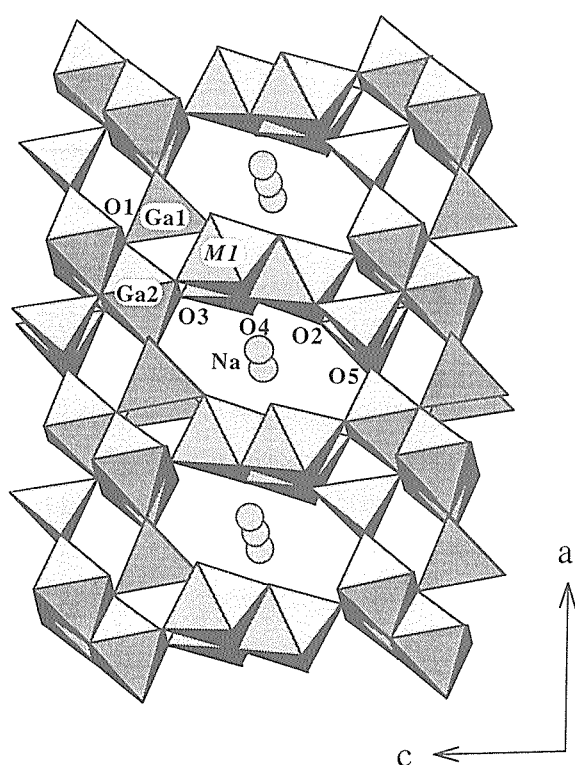
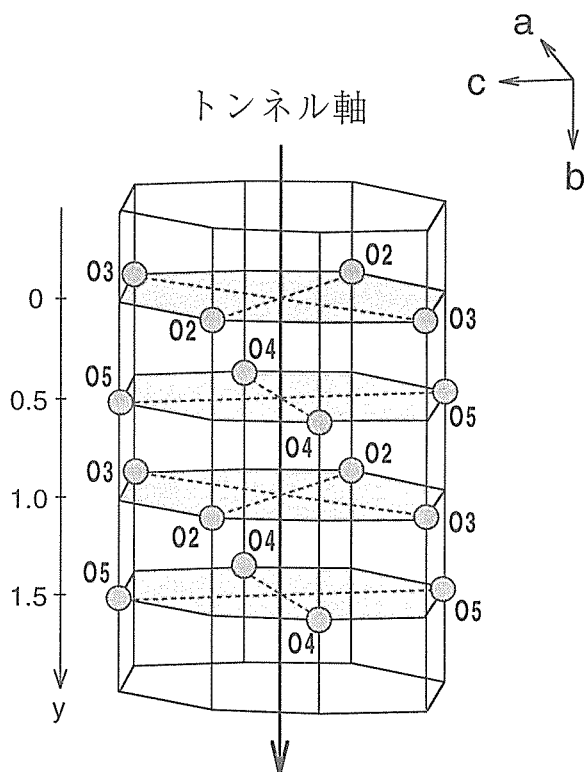
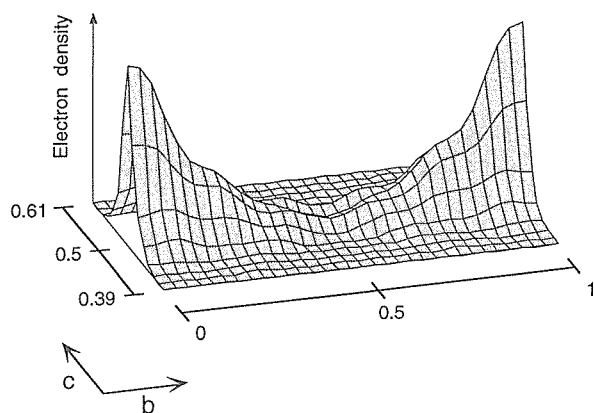
図3.1  $\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$  ( $x \sim 0.8$ ) の結晶構造

図3.2 トンネル壁を構成する酸素原子の配置

従って  $y = 0$  の面においてはナトリウムが二つの O2 酸素の中間に位置した場合、ナトリウム-酸素間は  $2.461 \text{ \AA}$  となりほぼ理想的な値となる。このときさらにナトリウムは  $y = \pm 1/2$  にある四つの O4 に対しても  $2.646 \text{ \AA}$  の距離にあり、計六個の酸素と歪んだ八面体六配位を形成して安定化されると考えられる。これに対して  $y = 1/2$  の面においては O4-O4 間が近いためにナトリウムは O4 からの静電的反発をうけることが予想される。このときトンネルの中心から少しずれることによって O4 からの反発を避けることは可能であるが、その場合には  $y = 0$  および  $y = 1$  面にある O2 酸素との距離が近くなるためそれからの反発が大きくなると考えられる。従ってこのトンネルを伝導パスとしてナトリウムイオン

が動く場合、 $y = 1/2$  の面がいわゆるボトルネックの効果を示すことが予想される。

以上の点をふまえて、実際にトンネル内におけるナトリウムイオンの分布状態を検討するため、X線回折データをもとに電子密度分布をもとめた。なお、近年情報理論における最大エントロピー法の原理を、構造因子の値から電子密度分布をもとめる問題に適用する方法が開発されその有用性が示されている<sup>3)</sup>。そこで本研究でも電子密度分布の解析にこの手法を用いた。得られた電子密度の  $x = 0$  面における様子を図3.3に示す。 $(0, 0, 1/2)$  付近で最も電子密度が高い。ここは先に述べた六配位のサイトで、実際にそこでナトリウムイオンの存在確率が非常に高くなっていることが確認

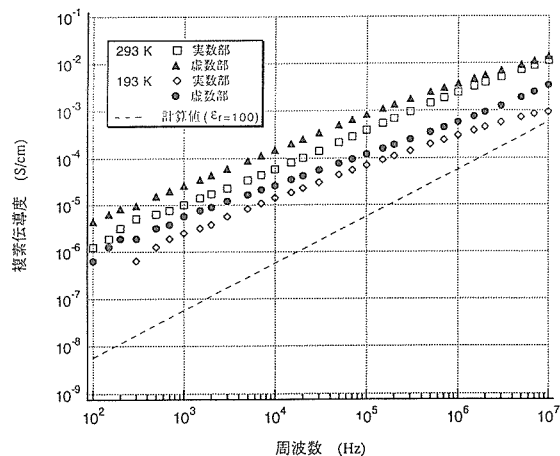
図3.3 トンネル軸方向に沿った電子密度分布 ( $x=0$  面)

された。そこから  $y=1/2$  にかけてトンネルとしての有効径が小さくなるため徐々に電子密度が低くなっており、ボトルネックとなっていることも確認される。しかし全体として電子密度がなだらかで連続的に分布していることからナトリウムイオンはトンネル内においてかなり束縛の弱い、自由な状態にあることがわかる。また、トンネル軸に対して垂直な断面の電子密度分布を調べた結果、 $y=1/2$  の面では O4 の酸素が近くにあるため、それからの反発を避けるように中心がくびれた分布をしていることもはっきりと確認できた。このように、トンネルイオンの分布はそれを取り囲むトンネル骨格との幾何学的な関係を非常によく反映していることがわかる。

### 3.1.1.2 イオン伝導特性

複素インピーダンス測定を HP4192ALF インピーダンスアナライザーを用いて 100 Hz から 10 MHz の周波数範囲で行った。測定試料は針状の単結晶をポリスチレン樹脂に包埋し、電極として金を真空蒸着したものをを用いた。結晶を包埋していないものとの差をとることにより迷容量や形状容量による効果を除去することができる。

トンネル軸方向における複素伝導度の周波数依存性を図 3.4 に示す。試料の伝導度に寄与するものがイオン分極のみである場合には、比誘電率を仮に 100 とすれば図の破線で示すような伝導度の虚数部が観測されることになる。今回のデータにおいてはそれよりもはるかに大きな値を示し、さらに実数部も低周波数側へ行くに従って減少するものの、20°C の場合で例えば 10 MHz では  $10^{-2}$  (S/cm) 程度という高い値が観測されている。また、温度の上昇によりこれらの値が向上していることから伝導度の原因が熱的な活性化過程によるもので

図3.4  $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$  ( $x \sim 0.8$ ) のトンネル方向における複素伝導度

あることもあきらかである。以上のことから、ここで観測された伝導度はトンネル内におけるナトリウムイオンの運動によるものであることが結論される。

### 3.1.1.3 まとめ

チタノガリウム酸ナトリウムの系より新規な一次元トンネル型構造を有する化合物を合成し、その結晶構造を決定した。さらに電子密度分布の解析によりトンネル内のナトリウムイオンの分布状態を調べ、トンネル形状と密接に関連していることなどを確認した。さらに、単結晶試料を用いた複素インピーダンス測定によりこの新化合物のイオン伝導性を確認した。

### 3.1.2 ガロチタノガリウム酸カリウムのAl置換効果

一次元トンネル型構造を有する  $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}$  (以下 KGGTO と略す) は高周波領域において高い交流イオン伝導性を示す一次元イオン導電体であるが、低周波領域における急激な伝導度の低下などいくつかの問題点や疑問点も残されている<sup>4)</sup>。イオン伝導度を制御する方法の一つとして、トンネル骨格を構成している金属の一部をイオン半径の異なる金属で置換してトンネルの有効径等を変化させることが考えられる。そこで、本研究では KGGTO に様々な割合で Al を添加し、金属置換が結晶構造におよぼす影響について調べた。

単結晶の育成は KGGTO の場合<sup>5)</sup>と同様にフラックス法により行った。出発原料における Al/(Al+Ga) 比を 10, 30, 40 および 50% に調製して合成を行い、さらに Al/(Al+Ga) 比 40% を除く三つの試料について単結晶 X 線回折法により構造の精密化を行った。回折強度の測定条件等を表 3.4 に示す。

表3.4 回折強度測定の実験条件

	Al=10%	30%	50%
結晶サイズ( $\mu\text{m}$ )	100×100×200	100×200×250	25×50×200
$2\theta$ の最大値(度)	100	100	100
指数範囲 h, K	0~39	0~39	0~38
l	0~6	0~6	0~6
解析に用いた反射数	2463	2464	1863
信頼度因子 R(%)	3.72	3.44	5.97
wR(%)	2.75	2.94	5.88

各々の原料組成における生成物の組成をEPMAにより分析した結果を図3.5に示す。生成物中のGaおよびAlの割合は原料組成比  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})$  にともなって変化するが、KおよびTiの量は各試料で有意な差はみられずほぼ一定であった。従って原料中に添加されたAlはTiにはほとんど影響をおよぼさずGaを選択的に置換するものと考えられる。生成物における実際の  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})$  比は原料組成に対応して増加し、原料比  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga})=50\%$  の場合で生成物中のGaは40%程度までAlに置換されている。また、生成物の組成に対して格子定数をプロットするときわめてきれいに直線にのることも確認される(図3.6)。

KGGTOの基本構造についてはすでに詳しく報告<sup>4)6)</sup>されているのでここでは省略する。その構造中には独立な金属サイトとして四配位のサイトM1と三種類の六配位のサイトM2~M4が存在する。M4サイトは常にTiが100%近くを占めているが、残りの金属サイトにおけるAlとGaの占有率を図3.7に示す。横軸は各結晶にお

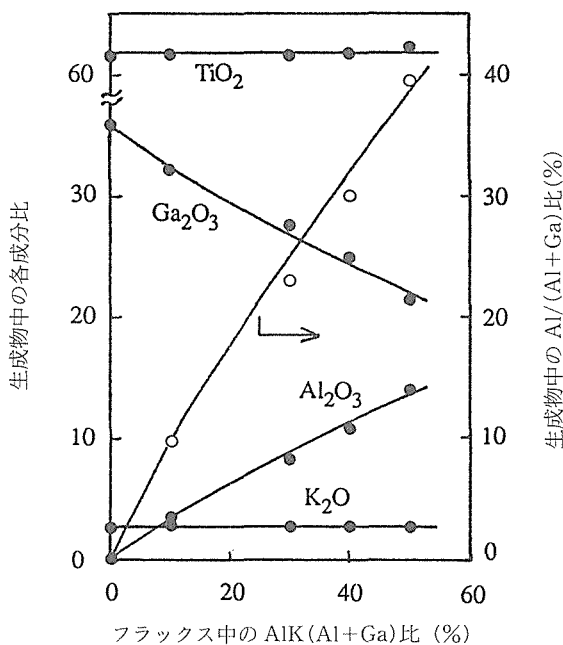


図3.5 原料組成の変化にともなう生成物の組成変化

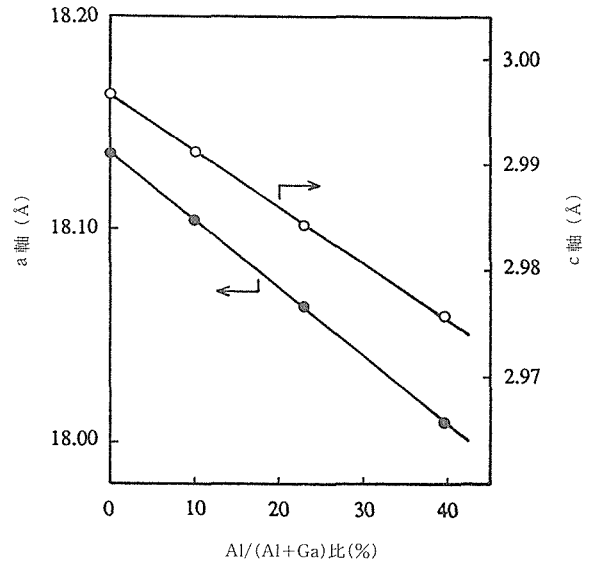


図3.6 格子定数の組成依存性

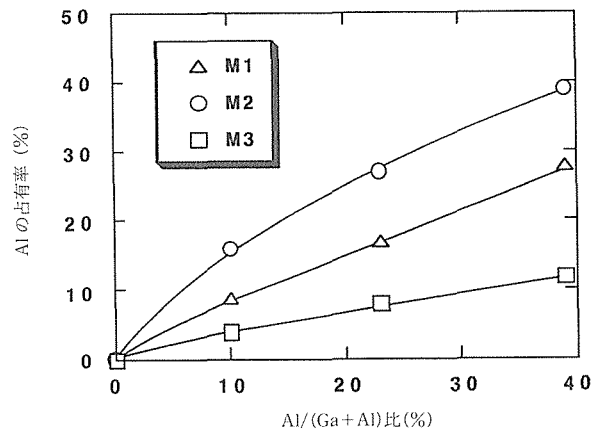


図3.7 各金属サイトにおけるAl占有率の組成依存性

けるAlとGaの組成比である。結晶全体としてのAlの置換量が多くなるにつれ、各サイトごとにほぼ一定の割合でAlの占有率が増加している。また、各配位多面体における金属-酸素間の平均距離の組成依存性を図3.8に示す。M1, M2サイトにおいて変化が著しいが、これは両サイトにおいてAlの置換量が多いという解析結果を裏付けている。さらに、トンネル口径の変化を

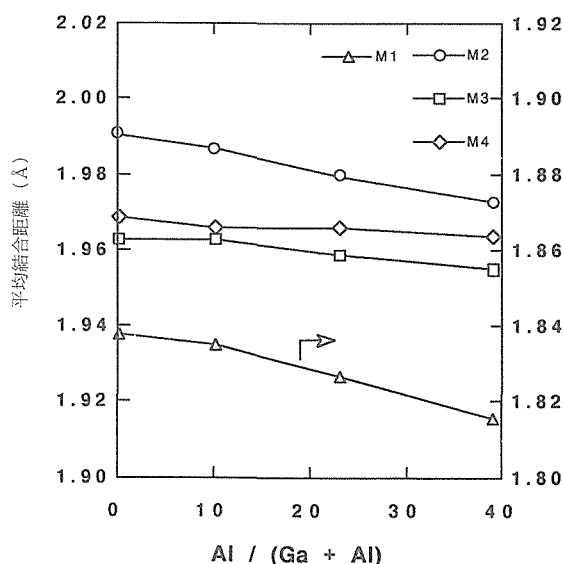


図3.8 各金属サイトにおける金属-酸素間の平均距離の組成依存性

図3.9に示す。広い方の径 (O7-O7) ではほとんど変化がみられないのに対し、狭い方 (O6~O6) では Al の置換量が増えるに従い徐々に狭くなっていく傾向がみられる。

### 参考文献

- 1) G.V. Chandrashekar, A. Bednowitz and S. J. La Placa, *Fast Ion Transport in Solids*, p. 447, eds: P. Vashista, J. N. Mundy and G. K. Shenoy (North Holland, Amsterdam, 1979).
- 2) Y. Michiue & M. Watanabe, *Solid State Ionics*, in press (1994).
- 3) D.M. Collins, *Nature*, 298, 49 (1982).  
M. Sakata, M. Sato, *Acta Crystallogr.*, A46, 263 (1990).  
他
- 4) 無機材質研究所研究報告書第57号第3章

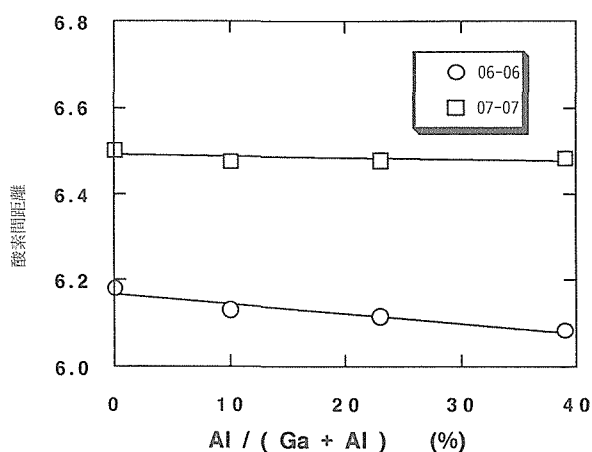


図3.9 トンネル口径の組成依存性

- 5) Y. Fujiki, M. Watanabe, T. Sasaki, T. Mitsuhashi, Y. Onoda, S. Yoshikado and T. Ohachi, *Yogyo-Kyokai-shi*, 94, 1021 (1986).
- 6) M. Watanabe, T. Sasaki, Y. Kitami and Y. Fujiki, *Acta Crystallogr.*, C43, 392 (1987).

### 3.2 トンネル構造とイオン伝導<sup>1),2)</sup>

イオン導電体の構造研究の役割は一般に、1) 伝導路の形状および次元性、2) 障壁の形状、位置および高さ、3) 伝導に有効な空格子点の割合等に関する情報を与えることである。

1) では次元性が重要である。イオン伝導の一次元性は①伝導路間での導電イオンのホッピングが起こるかどうかが、②異なった伝導路内の導電イオン種間に相互作用があるかどうかの二点で基本的に評価できる。前者は導電イオンの大きさおよび隣接トンネルへのバイパスの有無で判断できる。後者はトンネル間相互作用に伴う散漫散乱等の測定によりある程度評価できる。2) については伝導路における導電イオンの電子密度分布図が役に立つ。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高さを反映すると言われる。固有障壁は伝導路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であり、不純物障壁とは違って平均構造的性質のものである。特に、一次元イオン導電体では伝導路の隘路を形成する酸素原子と導電イオンの剛体的斥力がその主たる要因である。電子密度はポテンシャルと同一ではないが、このようなポテンシャルの傾向を定性的に把握するのに有効である。3) は導電イオンのホッピングのしやすさに関係するが、これについては伝導路中における導電イオンの数とそのイオンが利用できる結晶学的に等価な座席の総数との比から求められる。

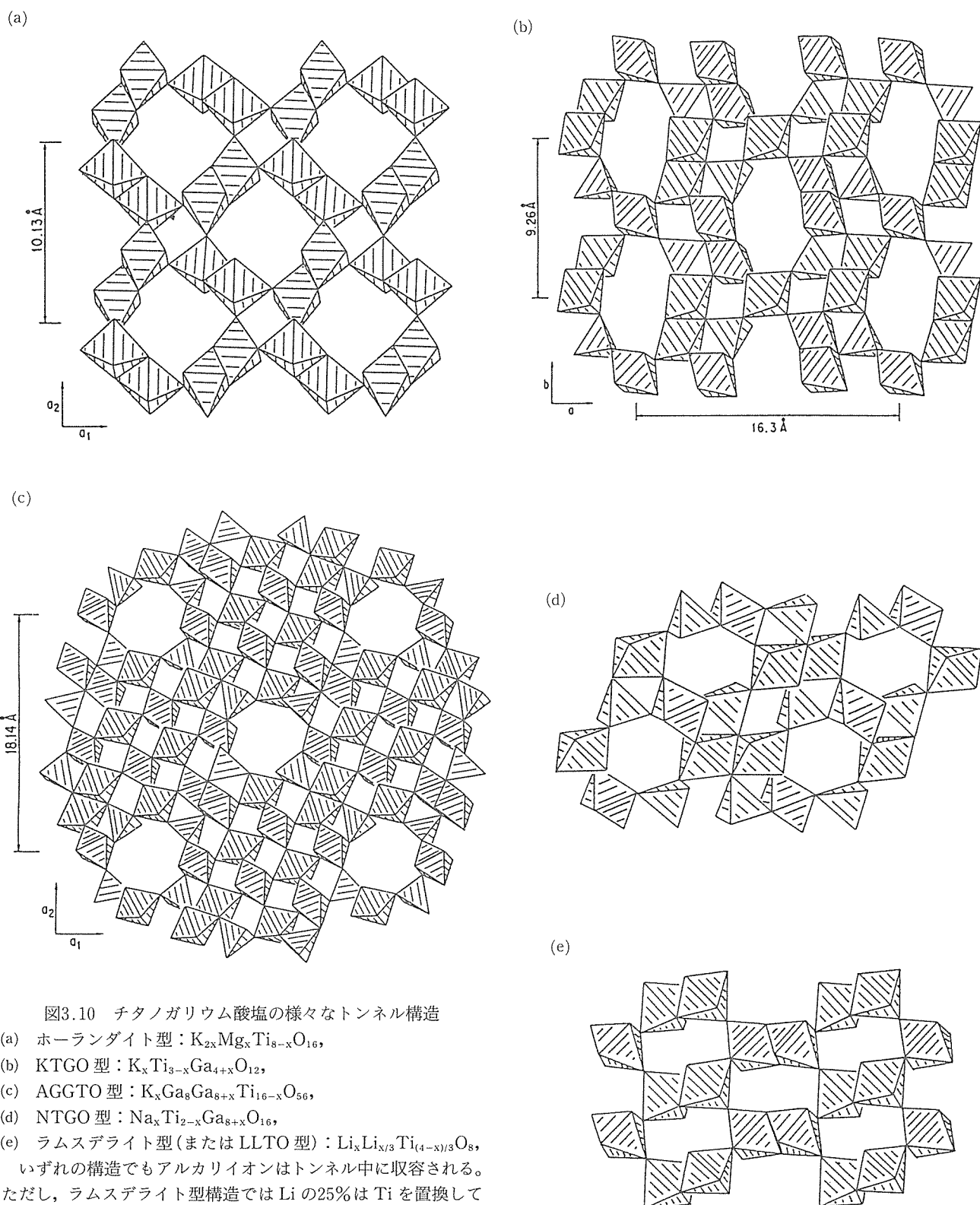
上記の点を踏まえこれまで各種の一次元イオン導電性物質の研究を行ってきたが、それらのうち本節ではチタノガリウム酸塩系の一次元イオン伝導特性の特徴、一次元系の基本問題となる。伝導障壁および直流伝導性について記述する。また、チタノガリウム酸塩系のように端成分の構造要素のインターグロス（以下、交互成長と訳す）で形成される物質群では、端成分に結晶学的せん断操作（以下、CS 操作と略）を適用することにより、物質の必要条件としての構造および組成を効率的かつかなり厳密に予測できることを紹介する。

#### 3.2.1 チタノガリウム酸塩系のトンネル構造

以下に関連してくるチタノガリウム酸塩系の5つの一次元トンネル構造物質の結晶構造および伝導路の構

造を説明する。それらの代表的化学組成と構造型は、①  $K_{2x}Mg_xTi_{8-x}O_{16}$  : ホーランドイト型, ②  $K_xTi_{3-x}Ga_{4+x}O_{12}^{2)}$  : KTGO 型, ③  $K_xGa_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}^{3)}$  : AGGTO 型, ④  $Na_xTi_{2-x}Ga_{8+x}O_{16}^{4)}$  : NTGO 型, ⑤  $Li_xLi_{x/3}Ti_{(4-x)/3}O_8^{5)}$  : ラムスデライト型 (LLTO 型) である。①と③は正方晶の (001) 面, ②と⑤は斜方晶の (001) 面, ④は単斜晶の (010) 面への骨格構造の投

影を図3.10に示す。①~④ではアルカリイオンがトンネルの中に導入され, ⑤では Li の1/4は Ti の代わりに骨格構造の八面体に入り, 残りはトンネル内に收容される。伝導路の幾何学的理解を深めるため AGGTO 型トンネルを例にとり, その配位多面体による表現を図3.11に示した。このトンネルは4本の四面体鎖と八面体鎖で囲まれる。前者は頂点共有で, 後者は稜共有で





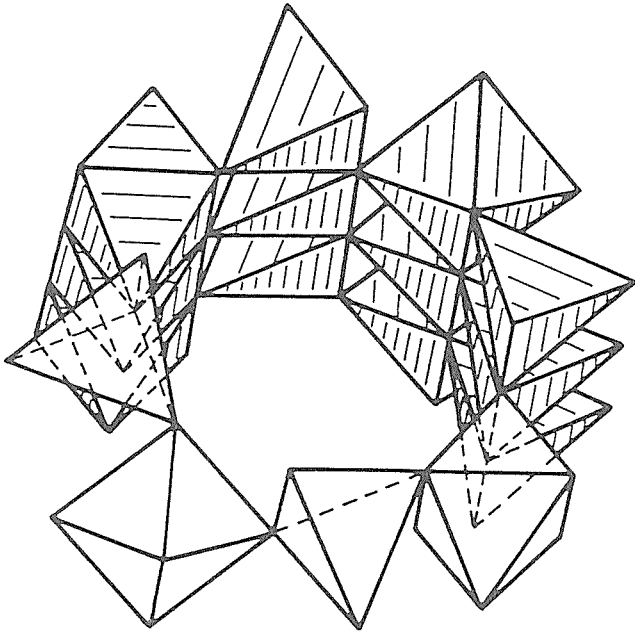


図3.11 AGGTO型トンネルの配位多面体配列

前図(c)のAGGTO型トンネルの1本を表す。トンネル方向に沿って、八面体は稜共有でまた四面体は頂点共有で鎖を形成する。八面体鎖と四面体鎖は交互に配列し、各4本の鎖でトンネル壁を形成する。

鎖となる。両種の鎖は交互に配列し、隣接鎖は頂点共有で結合し、トンネル壁を形成する。上記のいずれのトンネルでもその内壁は酸素原子で構成され、2種類の酸素多員環がトンネルの基本周期の半分(約1.5Å)で交互に積層する。積層様式および各酸素原子と環の中心との距離を図3.12(a)~(e)に図解する。図中の黒丸と白丸はトンネル方向の座標が相互に半周期異なることを意味する。ホーランダイト型伝導路では大きさの異なる2種の正方四員環が伝導路の中心線の周りに45°回転して積層する。KTGO型では2種の平行四辺形四員環が積層する。AGGTO型では2種の正方四員環がホーランダイト型と同じように積層するが、両環が大きくかつ同程度なのが特徴である。以上の伝導路とは異なり、NTGO型、LLTO型では2種の3員環の積層となる。

### 3.2.2 一次元イオン伝導<sup>6)-9)</sup>

#### 【1】チタノガリウム酸塩系のイオン伝導特性

熱活性型イオン導電体のイオン伝導度は通常温度のみに依存し、 $\sigma = (\sigma_0/T) \exp(Ea/kT)$  で表せる。前項で記述した一次元イオン導電体のうちNTGO等はこ

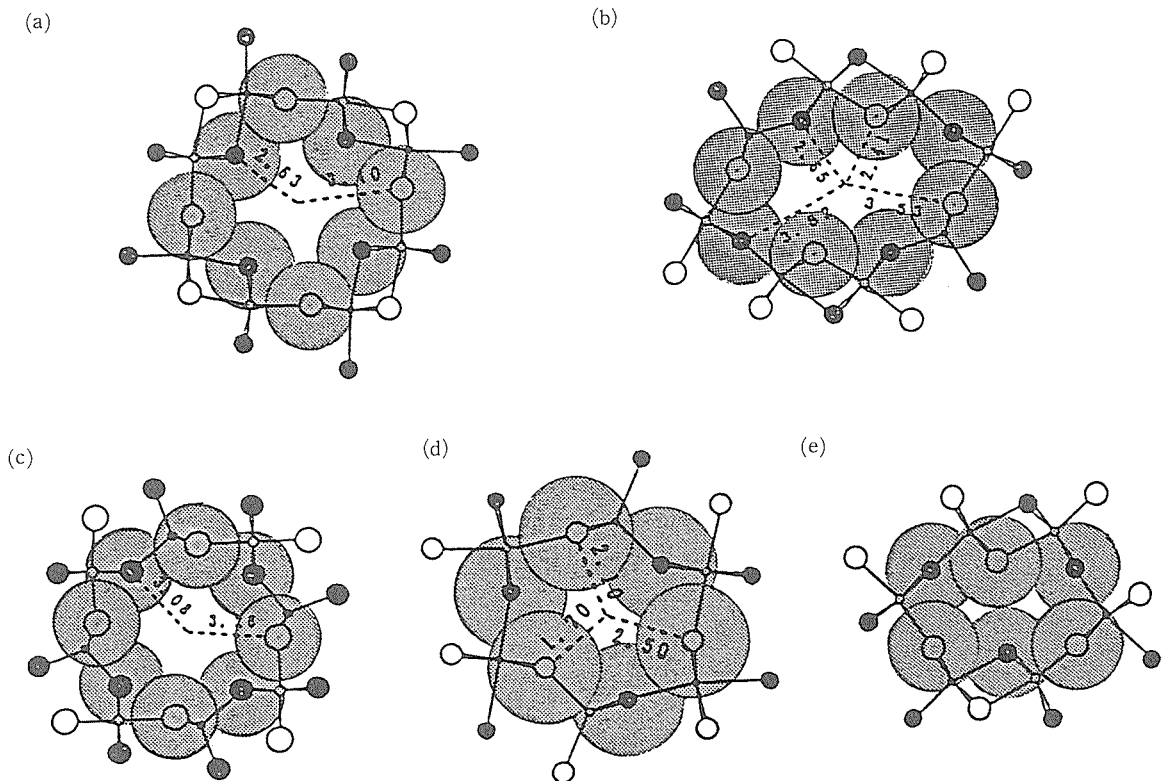


図3.12 トンネルを構成する酸素原子の積層様式

(a)ホーランダイト型、(b)KTGO型、(c)AGGTO型、(d)NTGO型、(e)ラムスデライト型、各トンネルについて黒丸および白丸は酸素原子のトンネル軸に沿った座標が半周期ずれることを意味する。大きな灰色の丸は酸素イオンの大きさ(1.40Å)を示す。図中の数字は非等価な酸素のトンネル中心からの距離を示す。

の型のイオン伝導特性を示すと言われているが、プリデライト型、KTGO型、AGGTO型などの一次元イオン導電体は温度および周波数にも依存する特異なイオン伝導性を示す。この3種のイオン導電体は伝導特性に基づいてプリデライト型とAGGTO型の二グループに分けられる。KTGOはプリデライトと類似した伝導挙動を示す。二グループの伝導特性を比較するため、室温における複素イオン伝導度の実数部の周波数依存性をKMTOとKGGTOを代表例として図3.13に示す。いずれもマイクロ波周波数領域におけるイオン伝導度は極めて大きい。同種の方法で測定したNa $\beta$ -アルミナの値より10倍以上も優れており、これら一次元イオン伝導体中の固有障壁がかなり低いことを暗示する。プリデライト型では周波数の減少に伴う伝導度の低下は小さく、実数部と虚数部が同じような周波数依存性を示すのが特徴である。この伝導特性は一次元伝導路中に存在する不純物障壁による周波数分散として一次元無秩序障壁モデルで基本的に説明される。更に人為的な不純物の添加による伝導路内での異種イオン間の相互作用の伝導特性への影響が移動箱モデルで説明されたことによりプリデライトの伝導特性の基本的な理解は成功している。他方AGGTO型については、マイクロ波周波数領域におけるイオン伝導度は室温で5~8S/cmにも達しかつマイクロ波誘電率が温度の上昇とともに負になるため高周波領域において導電イオンが自由粒子のごとく振舞うと考えている。前図の低周波数領域で明らかなようにAGGTO型伝導度の周波数依存性はプリデライト型とはかなり異なる。実数部は近似的に $\omega^2$ に、虚数部は $\omega$ に比例して減少する。高周波から低周波数領域に至るこのようなイオン伝導特性は高周波における導電イオンの自由粒子モデルと低周波にお

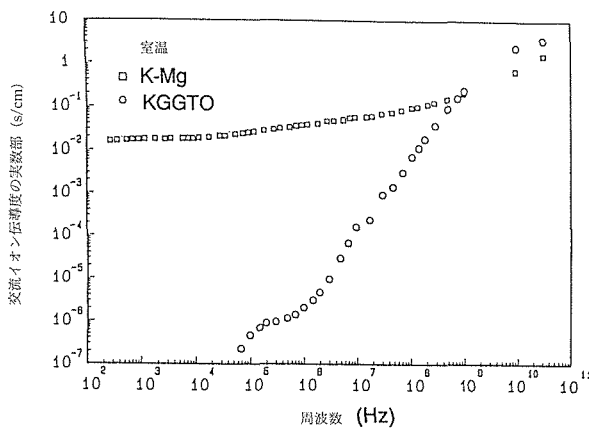


図3.13 ホーランド型とAGGTO型交流イオン伝導度実数部の周波数依存性の比較

ける非常に高い不純物障壁に挟まれた導電イオンセグメントの集団運動に基づく分極によって解釈され、実験と理論の好一致を得ている。ここでいう高い不純物障壁とは伝導路中に存在する遮断障壁すなわち導電イオンが越えられないような高い障壁を意味する。この遮断障壁による導電イオン鎖のセグメント化がプリデライト型とAGGTO型の伝導特性における本質的な違いと考えられる。

【2】 不純物障壁の実体例<sup>10),11)</sup>

不純物障壁は一次元イオン伝導特性を現象論的に解析するうえで重要な概念であるが、これまでその実体についてはあまり明らかになっていない。カリウムプリデライト(例えば $K_{2x}Mg_xTi_{8-x}O_{16}$ )のKの一部を動きの悪い大型イオンのCs等で置換してトンネル内に人為的に障壁を形成し、伝導機構への影響を検討した例がある。他方、 $K_xGa_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}$ では単結晶を用いたX線構造解析で明快な欠陥構造が明らかになった。その欠陥構造を図3.14に示す。図はKGGTO中の伝導路の断面を示す。伝導路は各四つの $GaO_4$ 四面体と $(Ga, Ti)O_6$ 八面体が頂点共有により交互に結合して輪となり、トンネル外周を形成する。KGGTOの結晶構造の単位胞には8個の $GaO_4$ 四面体が含まれる。この内の約3%において中心金属イオン(図中M1)が四面体を飛

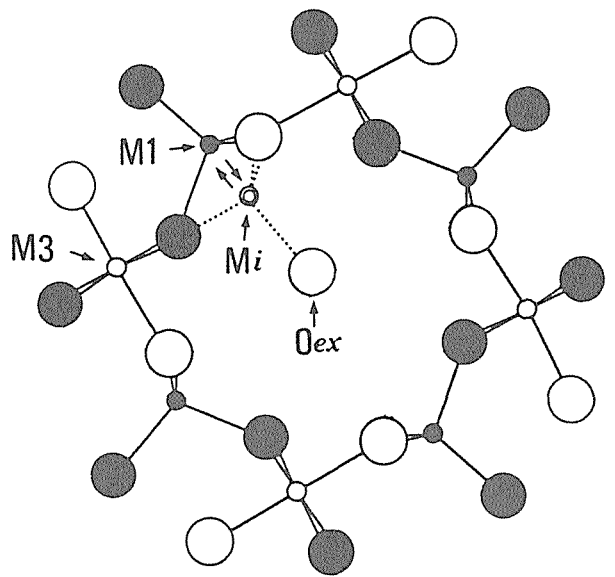


図3.14 KGGTO型トンネル中の欠陥構造

M1, M3, Miはそれぞれ四面体座席, 八面体座席, 格子間座席を表す。M1はGaに、M3は(Ti, Ga)によって占められる。O<sub>ex</sub>はトンネルの中に取り込まれた酸素原子を意味する。M1座席のGaの一部がMi座席に移動して、欠陥構造が形成される。Mi座席のGaはO<sub>ex</sub>を得て四面体配位を達成し安定化できる。大きな丸は酸素、小さな丸は金属元素を表す。黒丸と白丸はトンネルに沿って相互に半周期ずれることを意味する。

び出してトンネル内部の格子間位置 (図中 Mi) に移動する。これは空格子点と格子間イオンの対から成るフレンケル欠陥の生成を意味する。欠陥数は単位胞当たり約0.24個, トンネル当たりではその半分の0.12個である。1本のトンネルでは平均8単位胞毎に欠陥が発生する。トンネル方向の結晶周期は約3Åであるから, トンネル内で隣接する欠陥の平均間隔は約25Åである。単結晶試料の EPMA 分析はK:Ga:Tiの原子比に関して1.2:16.8:15.2を与え, この単結晶に関する構造解析は約2500個の独立な反射点を用い, 当該組成に関して高い信頼因子 ( $R=2.35\%$ ,  $wR=2.65\%$ ) を与えた。これらの結果から化学組成は  $(K_{0.8}Ga_{16.8}Ti_{15.2}O_{56}) \cdot (0.2K_2O)$  と決定された。前者は KGGTO の理想組成, 後者は不純物化学種を意味する。不純物は伝導路内部に取り込まれ, 不純物中の酸化物イオン (図中  $O_{ex}$ ) が Mi 座席へ移動した  $Ga^{3+}$  の安定化に寄与すると考えられる。これらの Ga や  $O_{ex}$  が  $K^+$  イオンの伝導の妨害になることは明らかである。 $Ga^{3+}$  は伝導路の中心から2.14Å離れているが, 酸素による十分な遮蔽がないため  $K^+$  イオンが接近すると電気的かつ剛体的な反発を高め  $K^+$  の並進を阻害する。他方,  $O_{ex}$  イオンは  $K^+$  イオン鎖に組み込まれており, トンネル内では幾何学的制約のためそれらは相互に場所を入れ換えることができない。両イオンの電荷は逆符号であるから, 電場の作用によりそれらは互いに逆向き力を受ける。結果としてのその酸化物イオンも  $K^+$  の伝導を妨害する要因となる。このような障害の強さ (障壁の高さ) は欠陥の安定性と直接的に関係し, Mi 座席の  $Ga^{3+}$  と  $O_{ex}$  イオンの結合の強さに依存するはずである。この結合が極めて強いと伝導路は  $O_{ex}$  酸素原子によって遮断され,  $K^+$  イオンの並進は阻止されるので直流イオン伝導は得られない。交流電場のもとでは両端を  $O_{ex}$  酸素原子で固定された平均25Åのセグメント内で  $K^+$  がシフトし, それにともなう分極により応答が可能である。他方その結合が弱ければ,  $O_{ex}$  イオンはセグメント内の  $K^+$  の集団に押し流されることが推定される。この状況はいわゆる移動箱モデルに相当するが, 付加的な現象として図3.15に示すようなフレンケル欠陥の伝搬が伴うと予測される。図には伝導路に沿った断面を模式的に示してある。図の左半分は a, b, c の Mi 位置に  $Ga^{3+}$  が移動し,  $O_{ex}$  により安定化されてフレンケル欠陥を形成した状態を示す。右半分は  $O_{ex}$  を含んだトンネルイオン鎖の並進により a, b, c の  $Ga^{3+}$  が  $O_{ex}$  を失い不安定化して M1座席に戻り, 隣の Mi 座席 a', b', c' が  $O_{ex}$  を得て  $Ga^{3+}$  を M1座席から得たことを示す。すなわちトンネルイオンの

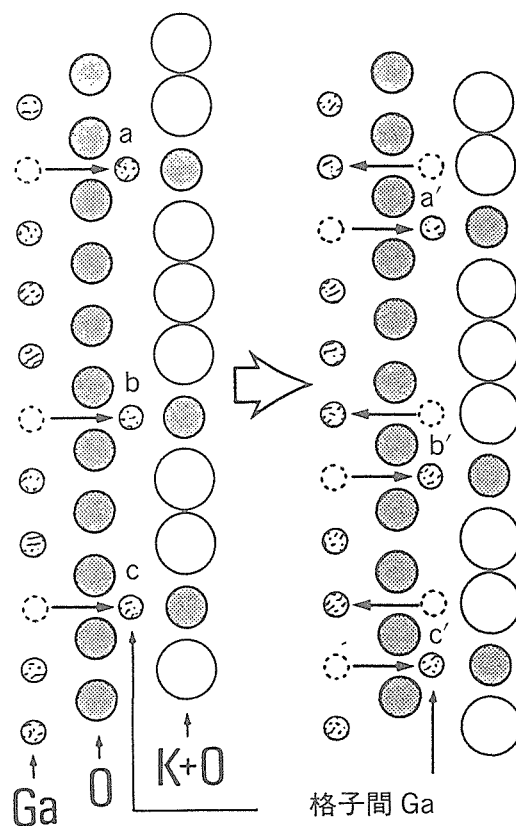


図3.15 導電イオンの移動に伴うフレンケル欠陥の伝搬

図中の左右の丸印の並びはトンネルの模式的原子配列を意味する。小さい丸は四面体座席の Ga, 中丸は酸素, 大丸はトンネル中のカリウムイオンを表す。カリウム配列中の中丸は  $O_{ex}$  を表す。左半分はある瞬間の模式的原子配列であり, 正常な四面体座席の Ga のうち3個が a, b, c にある格子間座席 Mi に移ったことを表す。右半分はカリウム列がトンネルに沿って移動し, a, b, c の Ga が  $O_{ex}$  を失い, 本来の M1座席へ戻り, 同時に  $O_{ex}$  を得た隣の Mi 座席 (a', b', c') が M1座席の Ga を獲得したことを意味する。

並進に伴うフレンケル欠陥の伝搬を意味する。

KGGTO はマイクロ波領域では数 S/cm 以上の非常に高い複素イオン伝導度の実数成分を示すが, 低周波数領域では近似的に周波数の自乗に比例して急激に減少する。これは伝導路中に存在する強固な不純物障壁による。この障壁の実体は上記のフレンケル型欠陥構造と考えられる。KGGTO の優れたイオン伝導を直流成分として活用するにはそれらの欠陥を除去する必要がある。原理的には欠陥の安定化に寄与する  $O_{ex}$  を取り除くことである。除去のための最も単純な手法は高温下での焼鈍である。FZ 法で育成した単結晶から直径160~260 $\mu$ mの球状結晶を作製し, 1200~1350°Cにて焼鈍後室温に戻し, 格子定数, 化学組成, 結晶構造の変化を逐次追跡した。熱処理前の試料結晶はいずれも無色透明である。熱処理後の変化は概略二通りに分けられる。一つは1200°Cでの焼鈍時間の増加に伴い無色

→淡緑色→褐色と変わり、95時間程度でルチルと Ga<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>への分解に至る。図3.16に示すように、淡緑色になった状態の格子定数はフラックス育成した結晶の値に最も接近するが、更に加熱すると褐色化して格子定数は遠ざかる。第2は1200°Cで30時間程度加熱すると、直接的に褐色化する(図中のハに相当)。褐色化した試料は熱処理の履歴によらず互いに近似した格子定数を与える。EPMAによる数種の化学組成を表3.5で比較した。また、構造精密化により見積もられた欠陥量を表

3.6にまとめた。EPMAの結果から次のような特徴が指摘できる。FZ法で育成しかつ未熱処理の結晶のGa含有量はK含有量から期待されるよりかなり少ない。淡緑色の結晶は出発結晶とほとんど同じ化学組成をもつ。褐色化した結晶は、経路によらず、K含有量が50%程度に減少する。欠陥量については以下の特徴が指摘できる。未熱処理FZ結晶では約3%、淡緑色結晶でもほぼ同じであるが、褐色化すると欠陥量は約5%に増加する。他方、フラックス育成の結晶は欠陥含有量が約0.6%と極めて少ない。

フラックス育成結晶のフレンケル欠陥はFZ結晶の20%程度しかない。この原因は結晶育成温度の相違にあると考えられる。KGGTO結晶は約1550°Cで非調和溶解する。FZ法では1550°C近くで育成するため包晶的成長を繰り返し組成の揺らぎが生じ易いが、フラックス法では約1300°Cで結晶成長させるため融液から準平衡的な析出が可能となり不純物の取り込みが減少すると考えられる。FZ結晶は熱処理により淡緑色化したときトンネル内の電子分布や格子定数が顕著に変化するが、化学組成や欠陥量はほとんど変化しない。この現象はFZ結晶の包晶的析出に伴う組成と構造の局所的揺らぎを熱処理により緩和する過程と解釈することにより説明できる。他方、KGGTO結晶の褐色化過程は揮発成分の逸散を伴うため上記過程と本質的に異なる。この過程ではトンネル中の半分近くのKを失うので、トンネル構造の安定化のためにGaのフレンケル欠陥が増加

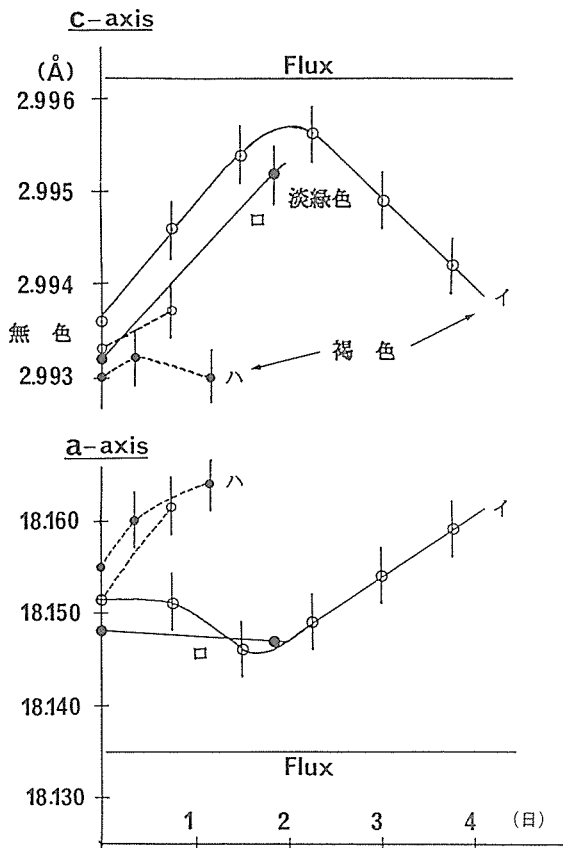


図3.16 KGGTO-FZ結晶の熱処理に伴う格子定数変化  
図中の'Flux'はフラックス法で育成した単結晶の格子定数を示す。

表3.5 EPMAによる各種KGGTO単結晶の化学組成

FZ-KGGTO	
Unannealed Colorless	$K_{1.2}Ga_{16.8}Ti_{15.2}O_{56}$
Annealed Indirect Brown	$K_{0.6}Ga_{16.5}Ti_{15.5}O_{56}$
Annealed Direct Brown	$K_{0.6}Ga_{16.6}Ti_{15.4}O_{56}$
FX-KGGTO	
Unannealed Colorless	$K_{1.3}Ga_{17.2}Ti_{14.8}O_{56}$

表3.6 各種KGGTO単結晶の欠陥量(%), 平均セグメント長(Å), カリウムの占有率(%)

	Defect ratio (%)	Mean segment length (Å)	Occupancies of K ions (%)
FZ-KGGTO			
Unannealed Colorless	3.0	25/4.2*	60/12**
Annealed Indirect Pale-green	2.9	26/4.2*	60/12**
Annealed Indirect Brown	3.9	19/6.6*	30/16**
Annealed Direct Brown	5.7	13/5.7*	30/23**
FX-KGGTO			
Unannealed Colorless	0.6	125/4.5*	65/2**

\*セグメント中でのKイオン間平均距離(Å)

\*\*Oexの予想占有率(%)

すると考えられる。しかし、この欠陥量の増加には  $O_{ex}$  の増加も必要であり、このため骨格構造に酸素欠陥が導入され着色すると推定される。

$O_{ex}$  は各トンネルをブロック化する。ブロックの平均長は欠陥量から見積もれる。未熱処理 FZ 結晶と熱処理後の淡緑色結晶は概ね同じブロック長 (約25 Å) をもち、平均8~9 単位胞毎に  $O_{ex}$  が取り込まれていることになる。両結晶を区別する要因はブロック長分布の相違にあり、前者が幅広い分布を、また後者は鋭い分布をもつ。これらのブロック構造モデルに基づき熱処理過程に伴う欠陥の均一分布化や電子密度分布の変化を解釈できる。本報告では頁数も限られるため、詳細については参考文献を見て欲しい。

### 【3】 直流イオン伝導について

一次元イオン導電体が固体電解質として不利であることはよく言われることである。この主たる要因には不純物や転位による伝導路の切断が挙げられ、迂回路を持たない一次元系の弱点と考えられてきた。しかし、AGGTO や KTGO と類似性の高い構造をもつ NTGO については一次元的でありながら熱活性型のイオン伝導特性を示し、 $Na^+$  イオンの比較的高い DC イオン伝導度が観測されている。現実には他の一次元系チタノガリウム酸塩ではどうなのであろうか、ここでは最初に少し違った観点からプリデライト等の一次元イオン導電体でも直流伝導が期待できる実験事実を紹介したい。チタン酸塩系列に二酸化チタンブロンズなる化合物群がある<sup>12)</sup>。このブロンズは LLTO,  $A_2Ti_8O_{16}$  のように  $TiO_2$  組成の母格子にアルカリ金属等を不定比に固溶させた物質である。このうち A が K の場合にはホーランド型構造になる。 $K^+$  イオンはトンネルに収容され、電荷中性のため骨格構造中の Ti の一部が還元されて混合原子価状態となる。この混合原子価状態を溶液中で酸化するとトンネル中の  $K^+$  イオンを抽出できる。 $K_xTi_8O_{16}$  で  $x \sim 1$  の単結晶から抽出した結果を示す<sup>13)</sup>。K 抽出前後の結晶の光学写真を図3.17で比較する。透明結晶が酸化反応後である。EPMA で分析したこの透明結晶の化学組成は  $x < 0.05$  である。構造解析により得られた  $TiO_6$  八面体の4本の非等価 Ti-O 原子間距離の組成依存性を図3.18に示した<sup>14)</sup>。  $x = 0.5$  および  $1.35$  については文献値を用いている。格子定数は表3.7に記載した。出発結晶 ( $x \sim 1$ ) は不透明暗紫色であり、単位胞中の8個の Ti イオンのうち1個が3価、残りが4価である。酸化反応により  $K^+$  イオンが抽出されると、 $Ti^{3+}$  は4価に変わるため結晶の暗紫色は次第に薄れる。 $x \sim 0.05$  ではわずかに青色をとどめた透明結晶である。

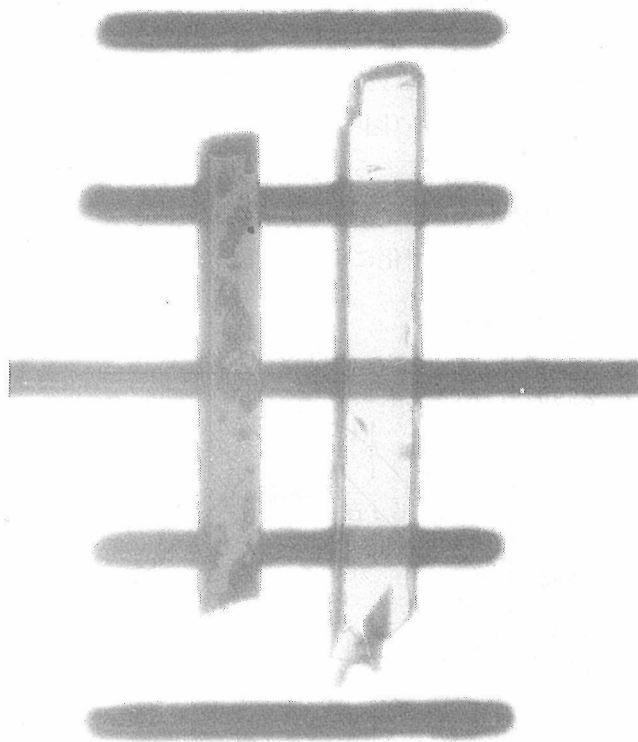


図3.17  $KTi_8O_{16}$  と  $K_{0.0}Ti_8O_{16}$  単結晶の光学写真による比較  
黒色は  $KTi_8O_{16}$  単結晶、透明結晶はカリウムを酸化抽出したあとの  $K_{0.0}Ti_8O_{16}$  単結晶である。構造はいずれもホーランド型である。1div.=100 $\mu$ m

図3.18でも明らかのように、各 Ti-O 原子間距離は K 含有量すなわち Ti の電荷の変化に対してきれいな相関性を示し、明らかに K の含有量が線形的に減少している事実を支持する。以上の結果から、次のことが期待できる。ホーランド型トンネルでは少なくとも300 $\mu$ m 程度の長さであれば十分に  $K^+$  イオンが輸送される。従来考えられてきた転位や不純物によるイオン伝導路の遮断は必ずしも一次元系の共通的弱点ではないことが示唆される。この物質は空気中で加熱されても約380°C までは耐酸化性があるので、その温度までは混合導電性を活かして電極材料としての利用が期待できる。

プリデライトや KGGTO の直流イオン伝導はどうであらうか。フラックス育成した KATO 単結晶 (0.5 $\times$ 0.5 $\times$ 1mm) と焼結体 (焼結密度約70%, 6mm $\phi$  $\times$ 1mmH) および FZ 法で育成した KGGTO 単結晶 (1.5 $\times$ 2.0 $\times$ 1mm) の直流イオン伝導度の測定を試みた。KATO 柱状結晶を樹脂に包埋し、柱状両端の (001) 面を鏡面研磨し、その端面に電極材を圧着して2端子回路を形成し、真空下で200~320°C で、バイアス  $\pm 20V$

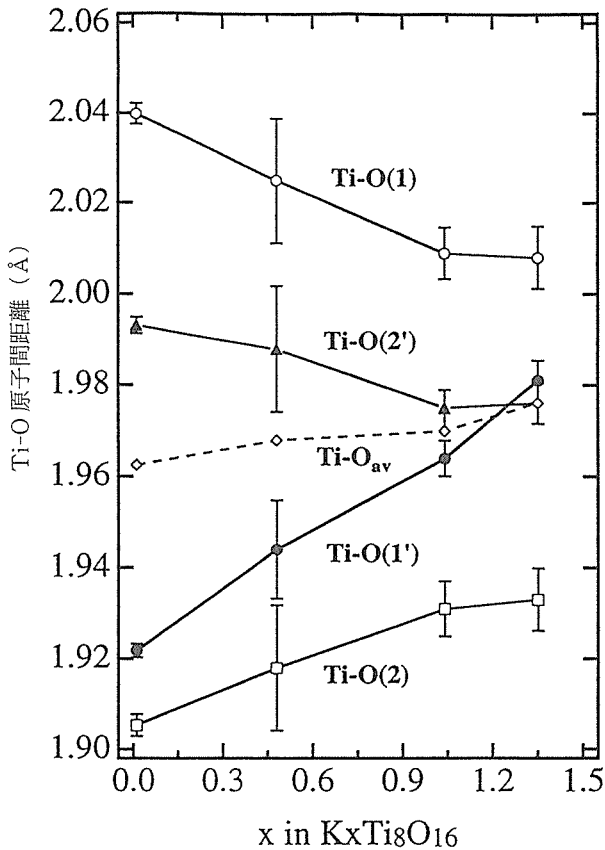


図3.18 Ti-O 原子間距離の組成依存性

ホーランド型構造の単位胞は相互に結晶学的に等価な八つの八面体から成る。その八面体は4本の非等価なTi-Oの結合を含み、それらの結合距離はトンネル中のKの含有量に応じてほぼ線形的に変化する。

表3.7  $K_xTi_8O_{16}$  と  $K_{0.0}Ti_8O_{16}$  単結晶の格子定数の比較

$K_xTi_8O_{16}$	$x \approx 1.0$	$x \approx 0.05$
a(Å)	10.1776(5)	10.164(2)
c(Å)	2.9614(2)	2.9631(7)
V(Å)	306.8(1)	306.1(1)

の範囲でIV特性等を測定した。KATO焼結体についても同様に測定した。KGGTOについてはFZ育成した母結晶から(001)を端面とした板状結晶を切り出し、両端面を鏡面研磨して測定試料とした。一連の測定の電極材にはKチタンブロンズの焼結体を用いた。以下に結果を簡略に示す。①KATO単結晶：250°C程度以下では電流値が小さくて測定が難しいため、250~320°Cで10V以上の電位をかけて実験した。概ね線形のIV特性を示した。320°Cでバイアス20Vでは $10^{-4}$ S/cmの伝導度が安定して維持させたので、継続して5時間通電したのち試料を調べた結果、エレクトロクロミック現象の起きたことが確認された。②KATO焼結体：250~320°Cで-12~+12Vのバイアス範囲で測定した。

IV特性はきれいな線形関係を示し、逆極性でも同様の結果を与えた。伝導度は320°Cで $10^{-6}$ S/cmの程度である。③KGGTO単結晶：試料結晶が大きいとチュバント法による定量を試みた。380°C、15Vで約2週間通電し続け、数ミリgのKの析出を目指した。実験後の試料結晶にエレクトロクロミック現象を示す色調の変化は見られなかったが、両電極の重量に有為な差は生じなかった。以上の結果は残念ながら思いいものではない。しかしながら、単結晶試料の大きさ、焼結密度の低さ、電極材と試料の密着性の悪さ、電極/試料界面の電気化学的安定性など実験自体に様々な問題点があるため、以上の結果が直ちにこれらのイオン導電体の本質であるとは言えない。より効果的な実験のためには、特に電極材料についてプリライトやKGGTOなどチタンを主成分とするイオン導電体に適した電極材料を見いだす必要がある。

### 3.2.3 CS操作によるトンネル構造の予測<sup>15)</sup>

チタノガリウム酸塩を与える擬三元系  $A_2O-TiO_2-Ga_2O_3$  (Aはアルカリ金属)では、先にも示したようにさまざまな一次元超イオン導電性物質が合成されている。AGGTO, O-ATGO, m-NTGOなどが代表的である。o-は斜方晶系, m-は単斜晶系を意味する。いずれの結晶構造も(Ti, Ga)  $O_6$ 八面体と  $GaO_4$ 四面体で形成される独特のトンネル構造である。これらの骨格構造(図3.10参照)は図3.19に示すようなルチルとβ-ガリアの構造素片が単位胞レベルで規則的に配列して構成される。これらの規則的配列は端成分(この場合はルチル)の結晶構造に結晶学的せん断操作(以下CS操作)を作用させることにより誘導できる。本項では、端成分のルチル構造から上記の各種物質の骨格構造と

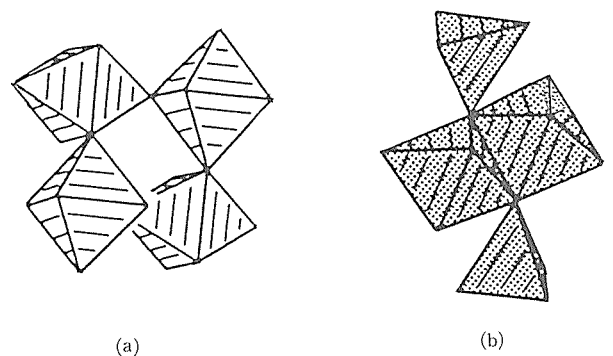


図3.19 ルチルとβ-ガリアの構造素片

(a) 4個の  $MO_6$ 八面体が相互に頂点共有して、4員環を形成する。(b) 各2個の八面体と四面体から構成される。通常、四面体はGaによって占められるが、八面体は他の金属イオンとの混合になるうる。2個の八面体は稜共有で結合する。

化学組成を誘導できることを示し、更に新規な物質群の構造と組成の予測にも役立つことを示す。

CS操作はルチル ( $\text{TiO}_2$ ) とホモロガスシリーズ (以下、同族系列と訳す) のマグネリ相 ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ) との構造及び組成の関係を解析するために考えられた概念である。化学式から分かるようにマグネリ相は  $\text{TiO}_2$  から酸素が欠損した相である。 $\text{TiO}_2$  から  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  への移行は、 $\text{TiO}_2$  の一部を  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  で置換することにより達成できる。マグネリ相の結晶構造はルチル構造に酸素の面欠陥を規則的に導入したものである。面欠陥部では隣接する八面体間で面共有が形成され、この部分では Ti と O の組成比が  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  になる。これは丁度、ルチル構造の中にコランダム型  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  を層状に挿入することに相当する。CS操作はコランダム型  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  層を挿入すべき面指数及び周期と“n”の関係を示すことができる。この概念は  $\text{W}_n\text{O}_{3n-2}$  や  $\text{Re}_n\text{O}_{3n-1}$  などの酸素欠損型同族系列の解釈にも利用されている。以上の系列ではいずれも化学組成の変化に対応する酸素面欠陥の生成を低酸化物層の導入に置き換えて解釈される。この考え方は、酸素欠損とは無関係に、端成分の構造要素が交互成長しうる系では拡張して適用できる。CS操作の特徴は次のように要約できる。①CS領域では配位多面体の結合は密になり、陰イオン/陽イオンの比は減少する。②通常、CS領域は特定な指数で規定される面を母格子中に形成し、その両側の母格子を相互に特定なベクトルだけ変位させる。これを変位ベクトルと呼ぶ。③CS領域が母格子中に規則的に繰り返すと交互成長構造を有するCS相となる。④酸化物中のCS領域では酸化物イオンの面欠陥が発生し、その面に沿って構造の再配列が起こる。通常、この再配列により形成される欠陥構造は固溶される端成分酸化物の有する構造である。

$\text{TiO}_2$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系では  $\text{Ga}_4\text{Ti}_{21}\text{O}_{48}$  や  $\text{Ga}_4\text{Ti}_{25}\text{O}_{56}$  などが X線構造解析や電子線格子像でルチルと  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の交互成長構造として確認されている。この例では  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  層の導入をあたかも酸素面欠陥の生成という概念によって類比的に扱う。Ti や Ga の還元ではないが、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  層の部分ではその両側の  $\text{TiO}_2$  部と比べ、金属と酸素の比が  $1/2$  から  $1/1.5$  に変わるので、酸素の面欠陥が挿入されたのと同様に解釈できる。ルチルと  $\beta$ -ガリアが交互成長構造を形成する場合、その変位ベクトルは面指数によらず  $[1/2, 1/4, 1/2]$  である。以上の知識を基礎に以下では AGGTO, o-ATGO, m-NTGO 等の骨格構造をルチル構造から誘導する。

#### 【1】 $\text{A}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}$ 構造の誘導<sup>3)</sup>

$\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 層を挿入する面指数は、ルチル構造の(120)

およびそれに直交する ( $\bar{2}10$ ) である。等価な他の組合せでも構わない。この挿入に伴う変位ベクトルは(120)に関して  $[1/2, 1/4, 1/2]$ , ( $\bar{2}10$ ) に関して  $[\bar{1}/4, 1/2, 1/2]$  となる。両ベクトルは構造的に等価な変位を与え、変位量は同じであるが、方位が異なる結晶構造の完全な変換はこれら2種の等価かつ互いに直交する操作を周期的に適用することで実現できる。この周期はルチル構造の(001)面上で  $(2\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \times (-\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2)$  の超格子で表せる。 $a_1$  および  $a_2$  はルチル構造の格子定数である。変位ベクトル  $[1/2, 1/4, 1/2]$  は  $[(\vec{a}_1/2 + (\vec{a}_2)/4 + \vec{c}/2)]$  を意味する。CS操作に伴う骨格構造の化学組成の変化は次のようになる。単成分操作の段階で  $\text{Ga}_8\text{Ti}_{18}\text{O}_{48}$ , 両成分の実施後は  $\text{Ga}_{16}\text{Ti}_{16}\text{O}_{56}$  である。この組成は標記 AGGTO の化学式において  $x=0$  に相当する。

#### 【2】 o- $\text{A}_x\text{Ga}_{4+x}\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12}$ 構造の誘導<sup>16)</sup>

ルチル構造から o-ATGO の骨格構造を誘導する流れを図3.20に図解する。(a)図のルチル構造は同じく(001)面である。この場合のCS操作は結晶学的に等価な2成分から成るが、相互に斜交する。操作面と変位ベクトルの組は、(130)  $[1/2, 1/4, 1/2]$  および ( $\bar{1}30$ )  $[1/2, \bar{1}/4, 1/2]$  である。操作の繰り返し周期はルチル構造の(001)面上で  $(\vec{a}_1 - 3\vec{a}_2) \times (\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2)$  の面心超格子で与えられる。2成分の操作はどちらが先でも構わない。単成分の操作で誘導される骨格構造とその化学組成を図(b)に示してある。両成分が施された結果は図(c)であり、この時の組成は  $\text{Ga}_3\text{Ti}_6\text{O}_{24}$  となる。AGGTO に同じく、この組成は標記 o-ATGO の化学式で  $x=0$  に相当する。CS操作の実施面は結晶学的に等価な(310)と( $\bar{3}10$ )の組み合わせでも好い。

#### 【3】 m- $\text{Na}_{0.7}\text{Ga}_{4.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_8$ 構造の誘導<sup>15)</sup>

m-NGTO は上記の2例とは多少異なる。欠陥の挿入面は(120)またはその等価な面の1種類だけである。変位ベクトルは  $[1/2, 1/4, 1/2]$ , 繰り返し周期はルチル構造の(001)面上でベクトル  $\vec{a}_2$  で与えられる。これにより生ずる骨格構造の化学組成は  $\text{Ga}_4\text{TiO}_8$  であり、標記物質の化学式で Na が無い場合である。CS操作領域で見られる原子配列は、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 系でのCS構造に関する初期の研究において、 $\text{TiO}_2$ 中の局所欠陥構造として見出された。その後CS研究とは全く無関係な分野で標記の物質として合成された。この物質は Na の超イオン導電性を示し、一次元系ながら交流法と直流法によるイオン伝導度が概ね一致する希少なイオン導電体である。



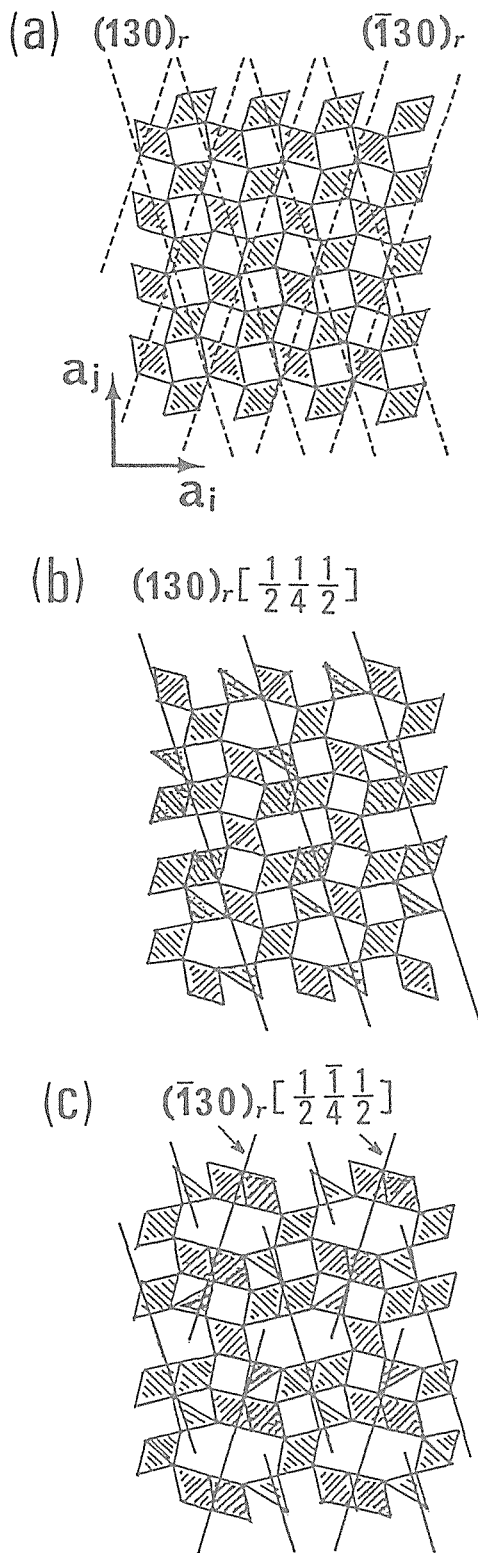


図3.20 o-ATGO型骨格構造の誘導

(a) ルチル構造の(001)面投影である。 $a_i$ ,  $a_j$ は(a)ルチル構造の(001)面投影である。 $a_i$ ,  $a_j$ はルチルの格子定数を表す。 $(130)_r$ と $(\bar{1}30)_r$ はCS操作の導入面である。添え字rはルチルを意味する。

(b) ルチル構造からo-ATGO構造への全変換は二つの等価な成分 $(130)_r [1/2 \ 1/4 \ 1/2]$ と $(\bar{1}30)_r [1/2 \ 1/4 \ 1/2]$ の和で達成できる。本図は前者をルチル構造に操作した結果を示す。この段階の化学組成は $Ga_4Ti_6O_{18}$ である。(c)に残りの操作を加えた結果である。最終骨格構造の化学組成は $Ga_8Ti_6O_{24}$ となる。

【4】期待される新化合物 $A_xGa_{8+x}Ti_{10-x}O_{32}$ <sup>15)</sup>

AGGTOの具体例で明らかのように、 $\beta$ -ガリアの構造素片がルチル構造の中に面欠陥として最適な形で組み込める単純な面指数は $\{120\}$ である。この面内ではその構造素片が完全な形で周期的に組み込まれる。他指数の面では余分な空隙や周期性の乱れが発生する。他方、構造素片の一部が周期的に組み込まれる場合がある。単純な結果を与える面指数は $\{130\}$ であり、o-ATGOがこの例である。新物質という観点ではCS操作を施す周期が異なる場合もそれに該当するが、ここでは骨格構造が基本的に異なりかつCS操作の単純成分からなる場合を考える。 $\{120\}$ 面の直交系および $\{130\}$ 面の斜交系が実在するので、合成が期待できる単純な系として $\{130\}$ 面の直交系で誘導できる骨格構造を図3.21に示した。この化学組成は $Ga_3Ti_{10}O_{32}$ である。この構造中ではAGGTO型とホーランドイト型トンネルが混在する。3.2.2の【1】項で記述したように両トンネルは全く異なった次元イオン伝導特性を示す。従って、それらの混在系のイオン伝導特性が総体としてどのような挙動を示すか非常に関心のある問題である。この混在系が実現される場合には安定化のためにトンネル内にアルカリイオン等が收容されると推定されるので、 $A_xGa_{8+x}Ti_{10-x}O_{32}$ の化学組成が期待される。結晶系は正方晶に属し、 $a=13.9\text{\AA}$ 、 $c=2.99\text{\AA}$ の格子定数が予測される。

【5】ルチル以外の $TiO_2$ を用いた場合<sup>15,17)</sup>

$TiO_2$ 組成を有する骨格構造には色々な種類がある。例えばホーランドイト型、ラムスデライト型、アナタ

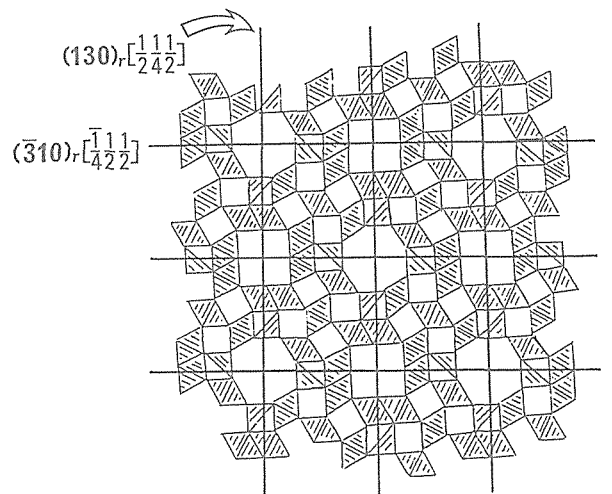


図3.21 合成が期待される新型骨格構造

ルチル構造(001)面で $(130)_r [1/2 \ 1/4 \ 1/2]$ に等価な操作のうち相互に直交する二つの操作を実施することにより得られる。

ーゼ型などである。CS 操作はそれらを基本とする交互成長構造に対しても適用できる。ここではルチル構造に類似した構造様式を有するラムスデライト型骨格構造について一つの CS 相を紹介する。ラムスデライト型  $\text{TiO}_2$  は斜方晶系に属する。その (110) 面に  $\beta$ -ガリアの構造素片を導入すると、図3.22に示した骨格構造が得られる。導入周期はラムスデライト構造の  $(a-b)/2$  である。結晶系は単斜または斜方晶、化学組成は  $\text{Ga}_8\text{Ti}_4\text{O}_{20}$  である。トンネルが大きいいため、この構造が実現されるためにはトンネル内にアルカリイオン等が収容され、化学組成が  $\text{A}_x\text{Ga}_{8+x}\text{Ti}_{4-x}\text{O}_{20}$  となると予測される。これに該当する物質は A が Na に関して合成され、Na の超イオン導電材料としての期待が高い。

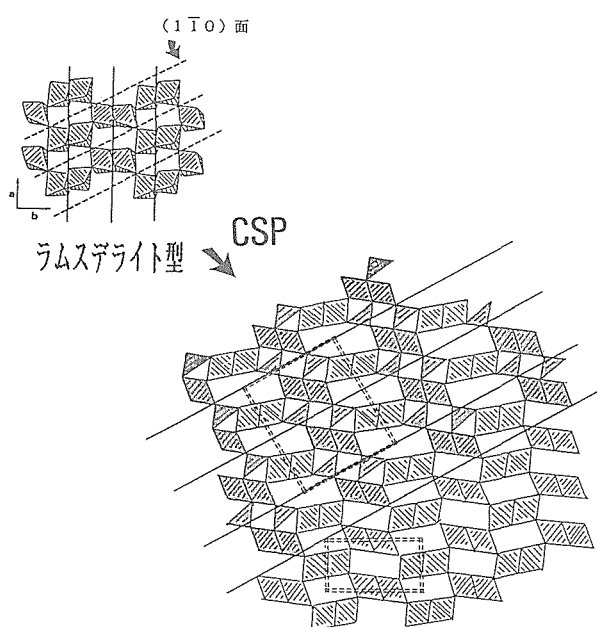


図3.22 ルチル型以外の出発構造による新型骨格構造の誘導  
ルチルと構造的に類似しかつ同組成を有するラムスデライト型構造と  $\beta$ -ガリア構造との交互成長の検討例である。トンネルが大きいためアルカリ金属等による安定化が必要と考えられる。近年、 $\text{Na}_x\text{Ga}_{8+x}\text{Ti}_{4-x}\text{O}_{20}$  の化学組成で実際に合成された。

### 参考文献

- 1) M. Watanabe, et al., Solid State Ionics, 28-30, 257 ('88)
- 2) M. Watanabe, et al., Solid State Ionics, 35, 369 ('89)
- 3) M. Watanabe, et al., Acta crystallogr., C43, 392 ('87)
- 4) G.V. Chandrashekar, et al., in Fast Ion Transport in Solids, eds. by P. Vashista, et al., (North Holland, Amsterdam, '79) p. 447
- 5) J.C. Mikkelsen Jr., J. Crystal Growth, 47, 659 ('79)
- 6) J. Bernasconi, et al., Phys. Rev., 22, 2988 ('80)
- 7) S. Yoshikado, et al., Solid State Ionics, 35, 377 ('89)
- 8) S. Yoshikado, et al., Solid State Ionics, 28-30, 173 ('88)
- 9) 渡辺 遵, 固体イオニクス研究会要旨集 (1990年7月) pp.

23-32

- 10) M. Watanabe, et al., Solid State Ionics, 40/41, 139 ('90)
- 11) M. Watanabe, et al., Solid State Ionics, 53-56, 784 ('92)
- 12) M. Watanabe, et al., J. Solid State Chem., 92, 80 ('91)
- 13) M. Watanabe, et al., Solid State Ionics, in press
- 14) T. Sasaki, et al., Acta Crystallogr., B49, 838 ('93)
- 15) M. Watanabe, et al., to be published
- 16) 渡辺 遵他, 第18回固体イオニクス討論会要旨集, 1992年, p. 119
- 17) Y. Michiue, et al., Solid State Ionics, in press

### 3.3 NMR によるガロチタノガリウム酸塩のイオン伝導機構の研究

今までにホーランド型構造を持つオクトチタン酸塩、K-Al-プリデライトの一次元イオン伝導特性を  $^{27}\text{Al}$  の NMR により観測し、固有障壁および不純物障壁が伝導特性を支配する様相を基本的に把握し、一次元無秩序障壁理論に基づいた分布関数を用いての解析からそれらの分布についての情報を得てきた<sup>1,2)</sup>。さらに伝導イオン  $\text{K}^+$  に少量の  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  をドーピングした試料や、一価の  $\text{Rb}^+$  あるいは二価の  $\text{Ba}^{2+}$  に置換した試料の測定から、置換やドーピング効果が固有障壁や不純物障壁にもたらす変化についての知見を得てきた<sup>2)</sup>。

今回報告する一次元イオン導電体ガロチタノガリウム酸 ( $\text{A}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}$ , A:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , AGGTO と略称) の合成法, 組性, 構造, 交流伝導特性については既に前回の報告書に一部報告され, 興味深いイオン伝導特性が明らかにされている<sup>2)</sup>。その主要な特性は 1) トンネルは口径の大きい酸素の 8 員環で構成され, 2) マイクロ波域の交流伝導度は  $8 \text{ S/cm}^2$  とほぼ理論限界に近い伝導度を示し, 近距離的には伝導イオンが自由粒子として振舞っている, 3) 低周波数域では一次元無秩序障壁理論<sup>3)</sup>と異なる伝導特性が観測され, 遮断障壁によって一次元系がセグメントに分断され, 長距離の拡散運動が阻害されている<sup>4)</sup>, などである。しかし, この系で何故一次元無秩序障壁理論に基づく周波数分散が観測されないのか, 遮断障壁が何によるのか, などが未解決の問題として残されていた。

AGGTO の NMR では伝導イオンの  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{133}\text{Cs}$  および不動イオンの  $^{71}\text{Ga}$  あるいはそれを置換した  $^{27}\text{Al}$  を NMR プローブに使えるという利点がある。本節では NMR という微視的な視点で AGGTO の伝導機構の研究をした結果について述べる。本節第 2 項では各種観測核の線形を示し,  $\text{Ga}^{3+}$  あるいはそれを置換した  $\text{Al}^{3+}$  が 4 配位あるいは 6 配位位置へ分布する様子などについて述べる。第 3 項ではスピン-格子緩和時間の温度依存性が 3 温度領域に分かれること, 周期ポテンシャ

ルに対応する“固有障壁”は10meV程度であること、低温領域や高温領域を支配する運動様式について説明する。

### 3.3.1 実験

測定試料はFZ法で作られた単結晶 (KGGTO-xtl)<sup>5)</sup>、およびフラックス法で作られた粉末試料で、伝導イオンがそれぞれK<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>であるKGGTO-flux, RGGTO, CGGTO、およびK<sup>+</sup>の一部をRb<sup>+</sup>で置換した(K, Rb)GGTO、また、KGGTOの枠組構成イオンのGa<sup>3+</sup>を一部Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>で置換したKGMGTO, KGAGTOである<sup>6)</sup>。このうち(K, Rb)GGTOは伝導イオンの一次元鎖の中に異なった質量、イオン半径のアルカリイオンをドーパした場合の伝導特性の変化から伝導機構を探る鍵を得る目的で、また、KGMGTO, KGAGTOは直流伝導を阻害する主因と考えられているトンネル中の不純物Ga<sup>3+</sup>を減らすことを期待して作られた。

図3.23にAGGTOの結晶構造のc面への投影を示す。小さい黒丸はGa<sup>3+</sup>あるいはTi<sup>4+</sup>の金属イオンを表し、白丸はO<sup>2-</sup>、灰色に塗りつぶされた丸印は一次元トンネル中のK<sup>+</sup>あるいはRb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>を表す。トンネルの壁は酸素の8員環からなる。枠組中の金属イオンの位置は図に示したようにM<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>の4個の位置がある。M<sub>1</sub>位置は4配位位置、残りは6配位位置であ

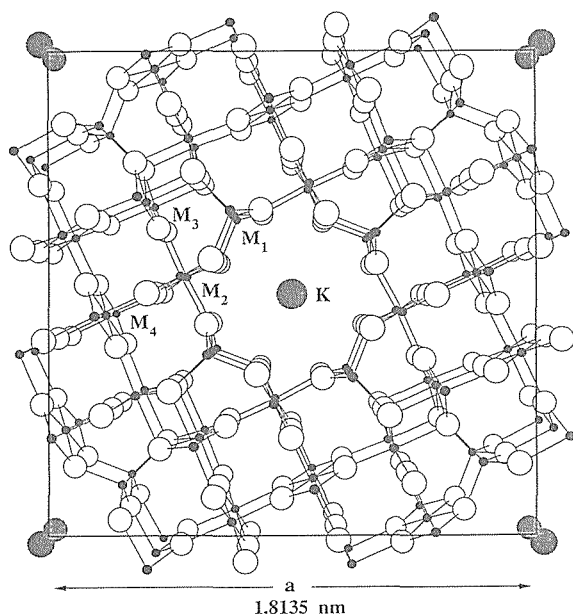


図3.23 ガロチタノガレート構造のトンネル軸(c-軸)方向への投影図。M<sub>1</sub>位置は4配位位置でGa<sup>3+</sup>が主に占有する。M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>位置は6配位位置でX線構造解析の結果ではGa<sup>3+</sup>の占有率はM<sub>2</sub>で83%, M<sub>3</sub>で31%, M<sub>4</sub>で0%である。

る。X線構造解析の結果ではGa<sup>3+</sup>の占有率はM<sub>1</sub>位置が100%, M<sub>2</sub>位置で83%, M<sub>3</sub>位置で31%である。M<sub>4</sub>位置はTi<sup>4+</sup>で占有される<sup>7)</sup>。

3.2節に述べたようにKGGTOの単結晶のX線構造解析の結果では約3%のGa<sup>3+</sup>が枠組中の正常な四面体位置からトンネル中のある位置へ飛び出ている(図3.14)ことが明らかにされている<sup>8)</sup>。その位置を今後擬四面体位置(M<sub>im</sub>, im: impurity)と呼ぶことにする。この試料の交流伝導度は他の試料に比べて異常に低く、M<sub>im</sub>位置に多量のGa<sup>3+</sup>があるためであると考えられている。フラックス法で作られた試料の遮断障壁もこのM<sub>im</sub>位置の不純物Ga<sup>3+</sup>によると考えられている<sup>9)</sup>。

表3.8に伝導イオン種がそれぞれK<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>であるKGGTO, RGGTO, およびCGGTOの格子定数を示した。プリデライトのに見られたようにイオン半径の大きさによる格子定数の変化はほとんど見られない。

NMR測定の際、伝導イオンの直接観測プローブとしては<sup>87</sup>Rbと<sup>133</sup>Cs(<sup>39</sup>KのNMR感度が低過ぎて使えない)を用い、枠組中の不動イオンによる間接測定にはM<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>上の<sup>71</sup>Gaまたは<sup>69</sup>Gaを、そしてGa<sup>3+</sup>の一部Al<sup>3+</sup>で置換した試料では<sup>27</sup>Alをプローブに用いた。表3.9に今回使用したNMRプローブの特性をまとめた。共鳴周波数は主磁場強度が9.4テスラ(T)での数値である。これらは全て核スピンのI ≥ 3/2の四重極核であり、スピン-格子緩和は観測核周辺の電場勾配の揺動がもたらす四重極緩和である。

<sup>133</sup>Csのスピン-格子緩和時間T<sub>1</sub>の測定は飽和回復法を、線幅の広い<sup>87</sup>Rb, <sup>71</sup>Ga および<sup>69</sup>GaのT<sub>1</sub>の測定には飽和回復法にソリッドエコー法を合わせた方法を用いた。プリデライトと同様AGGTOも観測核の磁化の回復は1成分や2成分の指数関数では表せない非指数関数的回復を示すので、T<sub>1</sub>の代わりに磁化の回復(M<sup>∞</sup>-M(t))/M<sup>∞</sup>が初期値の1/eに回復する時間T<sub>1</sub>\*を測定した。Ga核の場合、<sup>69</sup>Gaの線幅が広過ぎ、測定に長時間がかかること、また<sup>69</sup>Gaの粉末線形から得られる有用な情報がないため、粉末試料のGa核の測定には<sup>71</sup>Gaを主に用いた。また、粉末試料の<sup>71</sup>Gaのスピン-格子緩和時間の測定では線形全体の積分面積から求めたT<sub>1</sub>\*をプロットした。従って、4, 6配位位置のT<sub>1</sub>\*の加重平均値を見ている。

表3.8 格子定数

	a (nm)	c (nm)	V (nm <sup>3</sup> )
KGGTO	1.8135±0.0001	0.2996±0.0001	0.9853±0.001
RGGTO	1.8139±0.0001	0.2997±0.0001	0.9863±0.001
CGGTO	1.8139±0.0001	0.2997±0.0001	0.9860±0.001

表3.9 測定核の特性表 (測定磁場：9.4T)

測定核	共鳴周波数 MHz	相対感度 S	核スピン数 I	四重極モーメント Q ( $\times 10^{-24} \text{cm}^2$ )	反遮蔽因子 $\gamma$	$\gamma Q$
$^{27}\text{Al}$	104.26	0.206	5/2	0.150	-3.6	-0.54
$^{69}\text{Ga}$	96.04	0.042	3/2	0.168	-17	-2.9
$^{71}\text{Ga}$	122.03	0.057	3/2	0.106	-17	-1.8
$^{87}\text{Rb}$	130.93	0.048	3/2	0.130	-53	-7
$^{133}\text{Cs}$	52.48	0.047	7/2	-0.003	-111	0.33

### 3.3.2 線形

#### $^{87}\text{Rb}$ と $^{133}\text{Cs}$ の線形

図3.24- a に RGGTO 中の  $^{87}\text{Rb}$ , 図3.24- b に CGGTO 中の  $^{133}\text{Cs}$  の線形を示す。 $^{133}\text{Cs}$  の線幅が狭いのは  $^{133}\text{Cs}$  の核四重極モーメントの大きさ  $Q$  が表3.9に示したように他の核に比べて一桁以上小さいためである。 $^{87}\text{Rb}$  の  $Q$  は普通の大きさであるが, Sternheimer の反遮蔽因子  $\gamma$  が大きいため, 四重極相互作用パラメター  $\nu_q (= 3eqQ^2/2I(2I-1)h, q$ : 電場勾配テンソルの主値) が大きくなり, 図のように幅の広い線形を示す<sup>10)</sup>。 $^{87}\text{Rb}$  の線形の両側のピークは対をなしていて, 四重極相互作用の二次摂動の粉末線形で非対称性因子  $\eta$  が 0 の場合の線形に良く似ている。図3.25の小さい白丸は実測の線形, 実線は四重極相互作用パラメター  $\nu_q = 7.8$

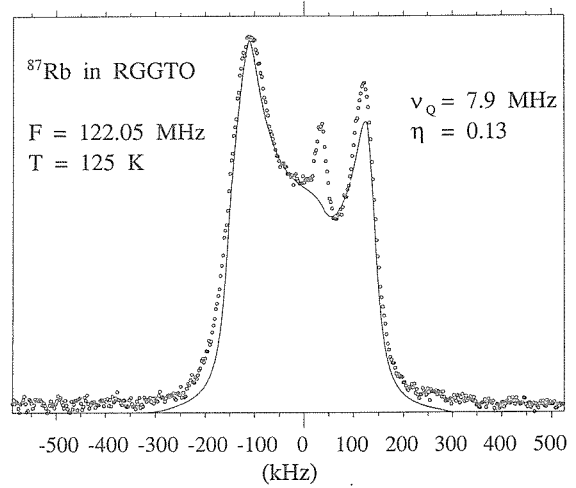


図3.25  $^{87}\text{Rb}$  の線形の両側のピークが四重極相互作用の二次摂動の粉末線形のピーク対であると考えて線形解析をした結果。図の白丸が実測線形, 実線が1成分で合わせた結果である。この四重極結合パラメターは  $\nu_q = 7.9$  MHz, 非対称性因子は  $\eta = 0.13$  である。

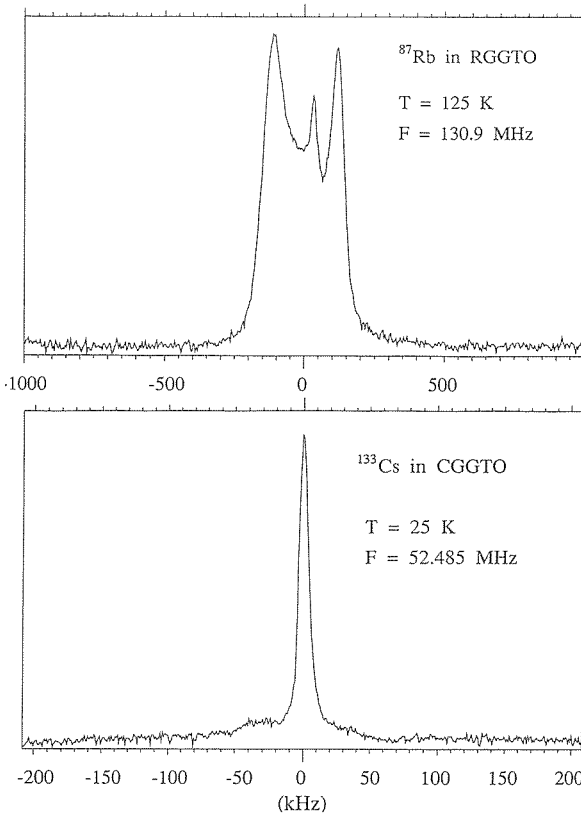


図3.24 a : ソリッドエコー法で測定した RGGTO 中の  $^{87}\text{Rb}$  の吸収線形, b : 通常の単一パルス法で測定した CGGTO 中の  $^{133}\text{Cs}$  の吸収線形。

MHz, 非対称性因子  $\eta = 0.13$  の理論線形である。実測との不一致は線幅が広過ぎるため正しい線形を得ることが難しいこと, 図では一成分しか扱ってないことのためである。図の結果は  $\text{Rb}^+$  の周囲の電場勾配はほぼ軸対称であること, 従って  $\text{Rb}^+$  はトンネルのほぼ中央に存在していることを示している。トンネルの径に対して  $\text{Rb}^+$  イオン半径が適度な大きさとトンネルの一方の壁に片よることがないことを表している。 $\eta$  が 0 でないのは 6 配位位置に  $\text{Ga}^{3+}$  あるいは  $\text{Ti}^{4+}$  が無秩序に存在するため, あるいはそれに起因する  $\text{O}^{2-}$  の位置のずれのためであろう。良い S/N 比の線形をとるのが難しく, 正しい線形で比較していないのではっきりとは言えないが, 線形の変化は測定温度範囲でないようである。 $^{133}\text{Cs}$  の場合は四重極相互作用が小さく, 線幅にその二次摂動の影響が現れていない。

#### $^{71}\text{Ga}$ と $^{69}\text{Ga}$ の粉末線形の比較

$\text{Ga}$  核には  $^{71}\text{Ga}$  と  $^{69}\text{Ga}$  の二つの同位体があり, ともに NMR 感度が高く有効な NMR プローブとなりうる。図3.26で CGGTO 中の  $^{71}\text{Ga}$  および  $^{69}\text{Ga}$  の線形を比較

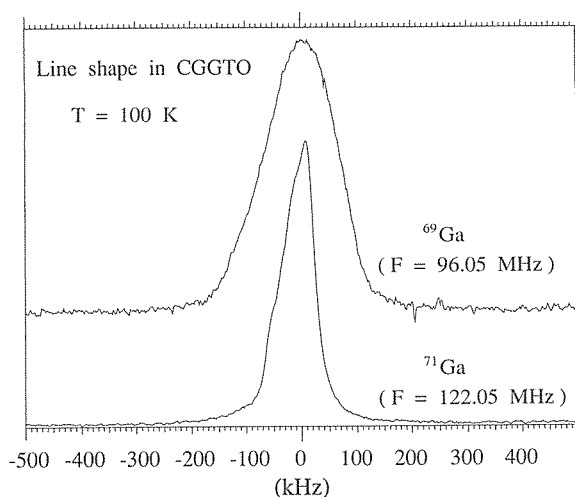


図3.26 CGGTO中の $^{71}\text{Ga}$ と $^{69}\text{Ga}$ の粉末線形の比較。測定磁場強度は9.4T。

した。 $^{87}\text{Rb}$ 程でないがGa核は四重極相互作用が大きいため線幅はともにならかなり広い。 $^{71}\text{Ga}$ と $^{69}\text{Ga}$ での線幅の違いは核四重極モーメントの自乗の比(約2.4)にほぼ相当する。4配位位置と6配位位置の $\text{Ga}^{3+}$ の化学シフトによるピーク分離は大きいはずであるがより強い四重極相互作用によってマスクされている。

AGGTO中の $^{71}\text{Ga}$ の線形は僅かであるが高温になるにつれて変化する。これはトンネル中の伝導イオンの運動の激化と関係するが、 $\text{MO}_4$ あるいは $\text{MO}_6$ の変形に結びつけることは残念ながら困難である。

#### KGGTO単結晶中のGa核のNMR線形

Ga核のNMR吸収線位置は四重極相互作用と化学シフトによって決められ、両者とも主磁場と結晶軸との角度に依存する。 $^{69}\text{Ga}$ 核の場合四重極相互作用が大きく、粉末試料の場合、図3.26に示したように二次摂動による粉末線形の幅が広くなり過ぎて実際上有効でない。しかし、単結晶中の場合その難しさがなく、 $^{69}\text{Ga}$ も有力な情報を提供する。

図3.27は $^{71}\text{Ga}$ と $^{69}\text{Ga}$ の線形が主磁場 $B_0$ と結晶c軸との角度に依存する様子を表したもので、上が $^{71}\text{Ga}$ の場合、下が $^{69}\text{Ga}$ の場合で、横軸のスケールは上下同じである。 $\text{MO}_4$ 、 $\text{MO}_6$ 中のGa核の場合、化学シフトの異方性は大きくなく、図の角度依存性はほとんど四重極相互作用による。 $^{71}\text{Ga}$ と $^{69}\text{Ga}$ の核四重極モーメント $Q$ の違いにより、横の広がりが違うが、線形はすべての角度でほぼ相似形である。上下とも線形は基本的に二つのピークからなる。この二つのピークは次に述べるように4配位位置と6配位位置の $\text{Ga}^{3+}$ を表している。それぞれのピークの線幅は4あるいは6配位位置の個々

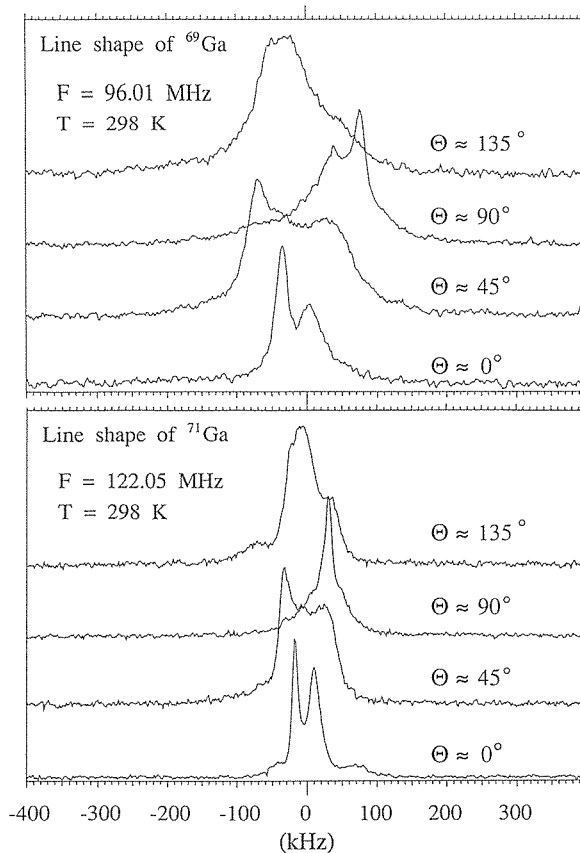


図3.27 FZ法で作られたKGGTO単結晶中の $^{69}\text{Ga}$ と $^{71}\text{Ga}$ のNMR吸収線形の角度依存性。 $\Theta$ は主磁場 $B_0$ と結晶c軸との角。

の $\text{Ga}^{3+}$ イオン周辺の電場勾配の乱れによるもので、 $^{69}\text{Ga}$ の場合は2.4倍程度広がっている。

図3.28に $B_0 \parallel c$ 軸の場合の $^{71}\text{Ga}$ と $^{69}\text{Ga}$ の線形を比べて描いてある。この二つのピークは先に述べたようにそれぞれ4配位位置と6配位位置の $\text{Ga}^{3+}$ に対応する。もしこの分離が四重極相互作用によるものならピーク

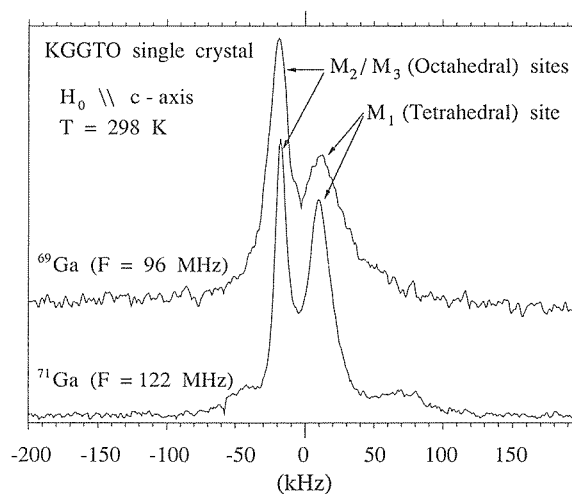


図3.28 KGGTO単結晶中の $^{69}\text{Ga}$ と $^{71}\text{Ga}$ の線形の比較。主磁場( $B_0$ )と結晶c軸が平行な場合。

間距離は $^{71}\text{Ga}$ と $^{69}\text{Ga}$ で2.4倍異ならなければならないが、実測は $^{71}\text{Ga}$ で約28kHz、 $^{69}\text{Ga}$ で約35kHzであり、2.4倍よりかなり小さい。従ってこの試料では四重極相互作用は $\Theta \sim 0^\circ$ で小さくなり、ピークの分離は主に化学シフトで起きると結論することができる。 $\text{Ga}^{3+}$ と等電子構造を持つ $\text{Al}^{3+}$ の場合、 $\text{AlO}_4$ 面体中の $^{27}\text{Al}$ は $\text{AlO}_6$ 面体中の $^{27}\text{Al}$ に対して60~100ppmの正の化学シフトを示すことが良く知られている。 $\text{Ga}^{3+}$ の化学シフトは一般に $^{27}\text{Al}$ より大きく、4配位と6配位位置での30kHz程度のピーク分離は化学シフトで十分説明できる。従って、図の高周波側のピークは4配位位置の、低周波側のピークは6配位位置の $\text{Ga}^{3+}$ の吸収であると断定できる。図の積分面積から求められた4配位( $M_1$ )位置と6配位( $M_2, M_3$ )位置の占有量比は約1.1で、X線解析から求められた約0.9という値と有意の差を示している。

図3.29でKGGTOの単結晶の $\Theta \approx 0^\circ$ での $^{71}\text{Ga}$ の線形とフラックス法で作られたKGGTOの試料の $^{71}\text{Ga}$ の粉末線形とを比較した。粉末線形は図に示したように全方位の線形を重畳したものになっているため図のように幅広くなっているが、大雑把に左半分は6配位位置の、右半分は4配位位置の $\text{Ga}^{3+}$ の成分からなると言える。

図3.30でAGGTOの粉末試料の $^{71}\text{Ga}$ の線形を比較した。RGGTO、CGGTOに比べ、KGGTO、(K, Rb)GGTO、KGMGTOの線形は左半分がやや膨らんで、かつRGGTOなどにみられる肩などの構造を無くした形になっている。これは $\text{K}^+$ のイオン半径がトンネルの最適イオン半径より小さく、トンネルの一方の壁に偏り、 $\text{Ga}^{3+}$ の周辺の電場勾配を乱していることを反映していると考えられる。

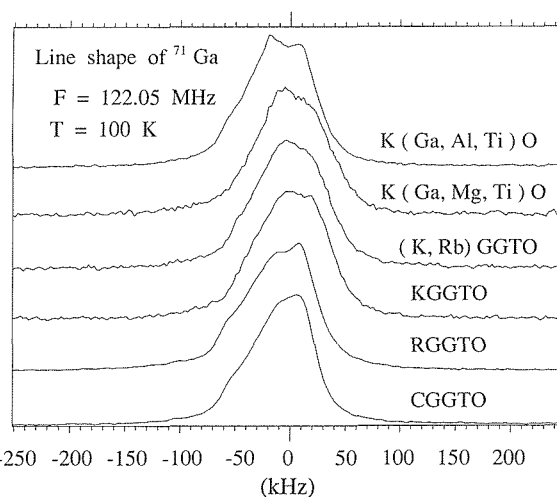


図3.30 各種AGGTO粉末試料中の $^{71}\text{Ga}$ の線形の比較。

**$\text{Al}^{3+}$ をドーピングしたKGGTOO中の $\text{Al}$ 核の粉末線形**

$^{27}\text{Al}$ 核の四重極相互作用パラメーター $\nu_Q$ は $^{71}\text{Ga}$ 核の約1/4であり、四重極相互作用の二次摂動による粉末線形の線幅は1/10以下になる。図3.31にKGGTO中の $\text{Ga}^{3+}$ を仕込み量で10%の $\text{Al}^{3+}$ で置換した試料中の $^{71}\text{Ga}$ と $^{27}\text{Al}$ の線幅を比較したが、 $^{27}\text{Al}$ の線形には四重極相互作用の二次摂動のパターンはほとんど現れず、化学シフトによる二つのピークが観測される。図3.32に10%ドーピングと50%ドーピングとの $^{27}\text{Al}$ の線形を比較してある。ガウス型で近似できる二つのピークからなり、左側のピークは6配位位置にある $\text{Al}^{3+}$ の、右側のピークは4配位位置の $\text{Al}^{3+}$ の吸収線である。線形解析による両者の存在比は10%ドーピングで3:1、50%ドーピングで5.5:1と求められる。 $\text{Al}^{3+}$ は $M_1$ 位置よりも $M_2$ か $M_3$ 位置の $\text{Ga}^{3+}$ を好んで置換することが判る。

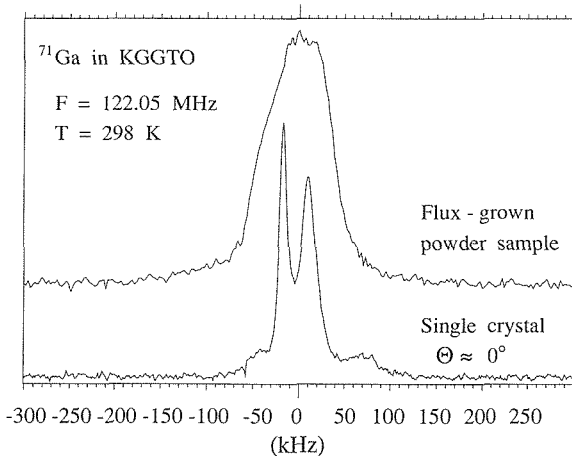


図3.29 KGGTO単結晶中の $^{71}\text{Ga}$ とKGGTO粉末試料中の $^{71}\text{Ga}$ の線形の比較。

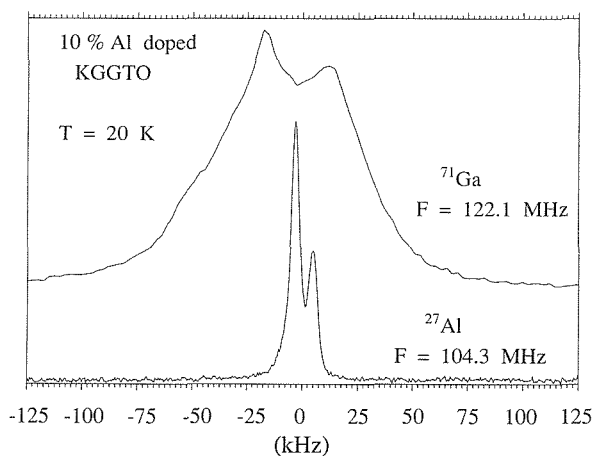


図3.31 KGGTO中の $\text{Ga}^{3+}$ を約10% $\text{Al}^{3+}$ で置換した試料の $^{71}\text{Ga}$ と $^{27}\text{Al}$ の線形の比較。

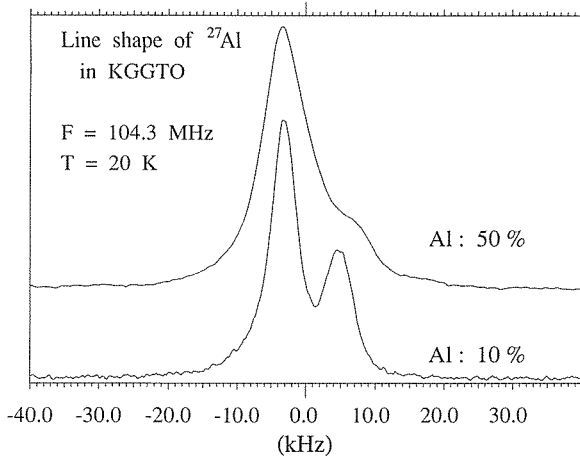


図3.32 Al<sup>3+</sup>10%ドーブと50%ドーブ試料の<sup>27</sup>Al線形の比較。

### 3.3.3 スピナー格子緩和時間 $T_1^*$ の温度依存性

#### 3.3.3.1 中温度領域

図3.33- a に RGGTO 中の<sup>71</sup>Ga と<sup>87</sup>Rb, および CGGTO 中の<sup>71</sup>Ga と<sup>133</sup>Cs の  $T_1^*$  の全温度域の温度依存性を示した<sup>11)</sup>。<sup>133</sup>Cs の  $T_1^*$  が 2 桁以上大きいのは<sup>133</sup>Cs の四重極モーメントが小さく、イオンの運動に伴

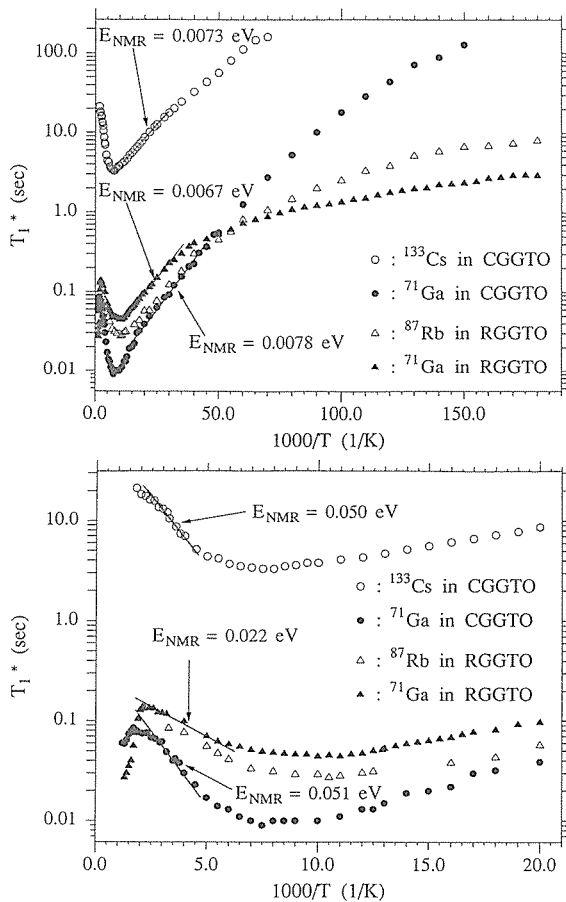


図3.33 RGGTO 中の<sup>87</sup>Rb および<sup>71</sup>Ga, CGGTO 中の<sup>133</sup>Cs および<sup>71</sup>Ga の  $T_1^*$  の温度依存性。a : は低温部分, b : は高温部分の拡大図。

う電場勾配の揺動成分が同様に小さくなることによる。両試料とも伝導イオンによる直接測定と不動イオンによる間接測定とは基本的に同じ温度依存性を示す。これはスピナー格子緩和を引き起こす電場勾配の揺動が伝導イオンの運動によることによる理論的な帰結である。

30K より高温で<sup>133</sup>Cs と<sup>87</sup>Rb の  $T_1^*$  の比 ( $\sim 75$ ) はそれらの  $\gamma Q$  (表3.9) の比の自乗 ( $\sim 450$ ) の約1/6であり,<sup>133</sup>Cs の電場勾配の揺動部分は<sup>87</sup>Rb の約 $\sqrt{6}$  倍大きいことを意味する。また, CGGTO 中の<sup>71</sup>Ga の  $T_1^*$  は RGGTO 中の<sup>71</sup>Ga の  $T_1^*$  の約1/4である。これは CGGTO 中の Ga 核の電場勾配の揺動成分が RGGTO の Ga 核のより約 2 倍大きいことを示す。電場勾配の揺動が周辺のイオンの変移を伴わないトンネル中の電荷の運動のみによれば、構造のほぼ等しい両試料での  $T_1^*$  の差は僅かのはずである。点電荷モデルによる静的な電場勾配の計算でも、トンネル中のアルカリイオンの寄与は小さい。この大きな  $T_1^*$  の差異は伝導イオンの運動の際、周辺の酸素イオンの変移を伴いながら動くこと、Gs<sup>+</sup>のイオン半径が Rb より大きいため、運動の際に GaO<sub>4</sub> または GaO<sub>6</sub> を揺さぶる効果は Rb<sup>+</sup> より約 2 倍大きいことを示している。

両試料とも 20K あるいは 30K より高温での温度依存性は図に示したように直線を示し、その傾きから求めた活性化エネルギーは CGGTO の<sup>71</sup>Ga で  $E_{\text{NMR}} = 7.8$  meV, <sup>133</sup>Cs で  $E_{\text{NMR}} = 7.3$  meV, RGGTO 中の<sup>71</sup>Ga で  $E_{\text{NMR}} = 6.7$  meV, 図では省略してあるが<sup>87</sup>Rb で  $E_{\text{NMR}} = 6.8$  meV である。これらの値は極めて小さく、今までにもっとも小さい活性化エネルギーとして以前報告したプリデライトの値,  $E_{\text{NMR}} = 29$  meV (図3.35) の1/4程度である。この活性化過程を担うイオンの運動はプリデライトと同様固有障壁を越える運動と考えられる。AGGTO の大きいトンネル径がこの小さい活性化エネルギーの原因である。ただしここで言う固有障壁とは枠組が作る周期ポテンシャルそのものではなく、それに伝導イオン間のクーロン力が働いた系 (Frenkel-Kontorova モデル<sup>12)</sup>) で実際に伝導イオンがボトルネックを越えて拡散運動するために必要とする活性化エネルギーを指す。

これらの値を温度換算すれば 80K 程度であり、室温付近では熱励起された伝導イオンは冷やされて周期ポテンシャルに捕捉される確率がほぼなくなる。伝導イオンは枠組の格子振動と結合しながら、かつ同じトンネル中の伝導イオンと互いに衝突し合いながら運動する準自由粒子系という描像が成り立つことを示してい



る。マイクロ波周波数領域での誘電率が高温になるにつれ正から負に変わる現象の説明に Drude モデルを適用できる根拠を NMR は提供する。

図3.34に RGGTO の  $T_1^*$  の温度依存性を前回の報告書に記載した方法<sup>13)</sup>で解析した結果の障壁値の分布を示した。図の低温領域は769Kまでの高温測定を終えた後で再び低温領域を測定し直した時に得られたデータを用いている。このデータの違いについては次項の低温領域の部分で述べる。上の図の左側のピークは低温領域の活性化過程の分布で、中央の幅広い分布が固有障壁の分布である。プリデライトと同様に AGGTO の場合も化学的な不純物や格子欠陥などによる不純物障壁がトンネル中にあると考えるのが自然である。図の結果は固有障壁の分布に不純物障壁の分布が重なっている可能性を示唆する。

### 3.3.3.2 低温度領域

図3.35に今回測定した RGGTO および CGGTO 中の  $^{71}\text{Ga}$  の温度依存性の結果を前回は報告した K-Al-プリデライト (KATO) の結果と比較した。プリデライトの場合低温側に  $T_1^*$  値で3桁近い直線が見られる。このことから、 $T_1^*$  への格子振動項の影響はほとんどない

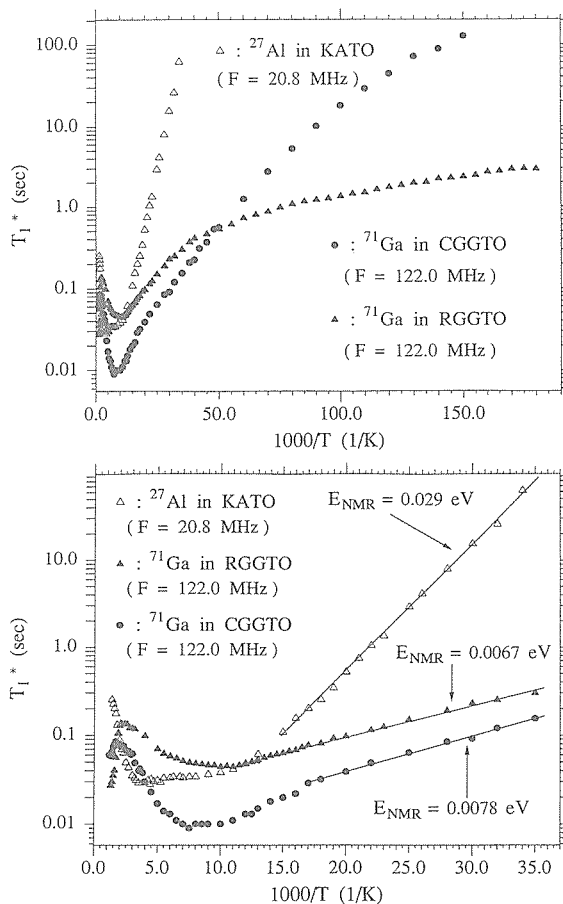


図3.35 K-Al-プリデライト (KATO) 中の $^{27}\text{Al}$ と RGGTO, CGGTO 中の $^{71}\text{Ga}$  の  $T_1^*$  の温度依存性の比較。測定磁場は $^{27}\text{Al}$  の場合1.8T,  $^{71}\text{Ga}$  の場合9.4T。a : は低温部分, b : は高温部分の拡大図。プリデライトの直線部分は  $T_1^*$  値で3桁近くにわたる。

こと、 $T_1^*$  は活性化型のイオン運動のみに依存し、かつ活性化エネルギーの分布があるとしても鋭いカットオフがなければならないことを示していた<sup>2)</sup>。

AGGTO の場合は約30K以下の低温で直線よりのずれが見られ、特に RGGTO の場合はその傾向が顕著である。また、この温度領域では  $T_1^*$  が室温から窒素温度、窒素温度からヘリウム温度に試料を冷し、昇温測定し、再び冷却し、再測定をすると異なった値を示すという温度履歴が観測される。図はデータが少し落ちついた状態での値を示してある。冷却、昇温測定の繰り返して  $T_1^*$  は一般に長くなる。すなわち電場勾配の揺動成分は小さくなる。

この温度域の  $T_1^*$  の温度依存性は一見  $T_1^* \propto T^{-n}$  の温度の冪乗則に従っているように見える。図3.36に図3.33. a の横軸を  $\log(T)$  に変換したプロットを示した。<sup>133</sup>Cs の場合は  $T_1^*$  が長くなり過ぎるためより低温での測定が困難で、測定温度範囲内で直線部分が見られないが、他の場合は直線で近似しても良いと思われ

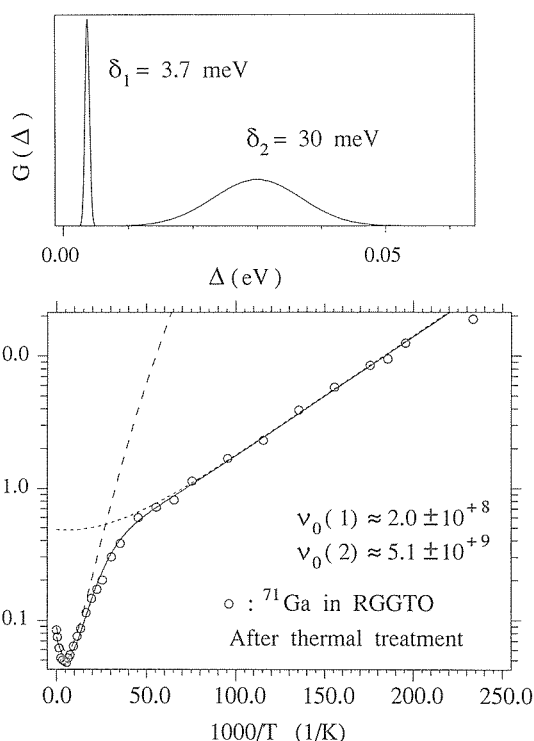


図3.34 RGGTO の  $T_1^*$  の温度依存性の解析結果。上図は最適化計算の結果得られた低温領域と中温領域のスピン-格子緩和を支配する運動モードの活性化エネルギーの分布。

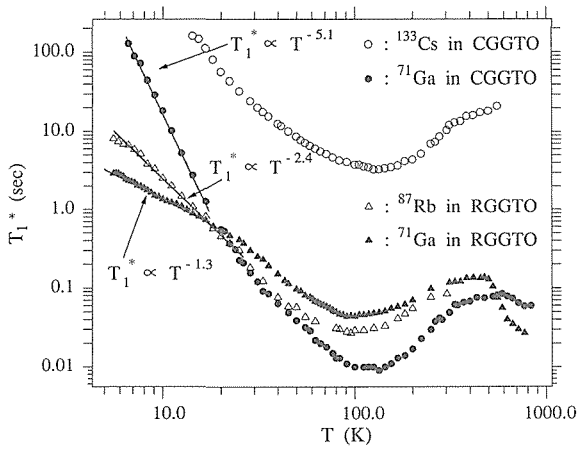


図3.36 図3.34の横軸を  $\log(T)$  にして描き直した図。

る部分が現れる。温度の冪で表した場合の  $n$  は RGGTO の  $^{71}\text{Ga}$  で 1.3,  $^{87}\text{Rb}$  で 2.4, CGGTO の  $^{71}\text{Ga}$  で 5.1 と求められる。

図3.28に明らかなように KGGTO の単結晶の  $\theta = 0^\circ$  での  $^{71}\text{Ga}$  の場合、4 配位位置と 6 配位位置との線形の重なりが小さい。従ってそれぞれの  $T_1^*$  を独立に求めることができる。図3.37はその測定結果で、a は全体図、b は高温部分の拡大図である。低温部分では 4 配位位置

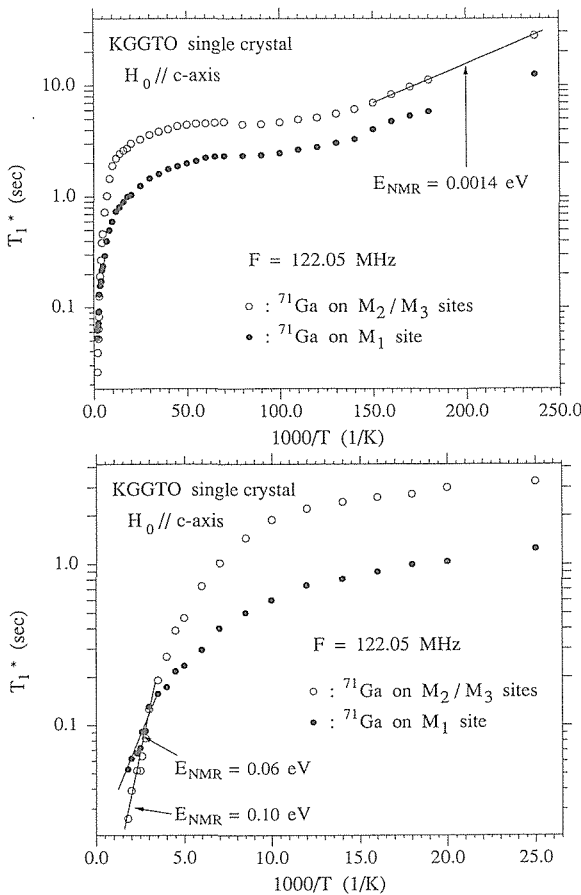


図3.37 熱焼鈍を行なった単結晶試料の  $^{71}\text{Ga}$  の  $T_1^*$  の温度依存性。a : は低温部分, b : は高温部分の拡大図。

と 6 配位位置との  $T_1^*$  はほぼ同じ温度依存性を示し、10 K 付近に  $T_1^*$  の浅い極小を持つ非対称な V 字形をとっている。従って KGGTO 単結晶の場合のこの温度領域での  $T_1^*$  の緩和の主因は活性化型のイオンの運動をもたらす電場勾配の揺動によるものである。イオンの低温側の傾き  $E_{\text{NMR}} = 1.4 \text{ meV}$  よりこの運動の活性化エネルギーは高々数 meV 程度の小さい値であることが判る。

問題はこの低温度領域での温度依存性が活性化型のイオンの運動のみによるのか、温度の冪乗則をもたらすような緩和過程が働いているのかである。以下、この温度域の温度依存性を説明し得る三つの可能性について考察する。

### 1: TLS プロセス

アモルファス物質では  $n \approx 1.3$  の冪を持つ温度依存性が低温で観測され、エネルギー準位がほぼ等しい二つの原子配置間の低エネルギー励起<sup>14)</sup> (TLS: Two level system tunneling) で説明されている。AGGTO 系の場合もトンネル中の伝導イオンの一次元鎖は後述のように二重井戸の周期ポテンシャルからなるという点で TLS が成り立つ系とも考えられる。しかし、原理的に同じ冪を示さなければならない  $^{87}\text{Rb}$  の冪が異なっていること、他の AGGTO の温度依存性が温度の冪乗に従うとして求めた冪が 1.3 より大きくずれることから、RGGTO の  $^{71}\text{Ga}$  の  $n \sim 1.3$  の冪は偶然であり、TLS は AGGTO 系の低温での緩和の主因ではないと考えるのが妥当である。

### 2: 格子振動

四重極核の格子振動のラマン過程による単純な緩和理論<sup>15)</sup>では、測定物質のデバイ温度  $\Theta_D$  を目安にして  $T \gg \Theta_D$  では  $T_1 \propto T^{-2}$ ,  $T \ll \Theta_D$  では  $T_1 \propto T^{-7}$ , その中間の温度では 2 ~ 7 の冪を示すとされている。AGGTO の  $\Theta_D$  は 100 K より高いと推定される。CGGTO の  $^{71}\text{Ga}$  の場合は中間温度のラマン緩和で説明することができよう、しかし RGGTO の場合は  $\Theta_D$  より低温での冪は 2 近い、あるいは 2 より小さく通常の格子振動項では説明できない。もともと一次元イオン導電体のように強い異方性が考えられる物質に等方的なフォノンの分布を仮定する  $\Theta_D$  を用いることに無理がある。AGGTO 系では c 軸方向に大きい振幅を持ち、かつ周波数の極めて低い格子振動モードが存在すると考えられる。従って実効デバイ温度は 1 桁以上小さくなっている可能性がある。もし、温度の冪乗則が成り立ち、冪  $n$  が 1 に近い数字になる時は通常は無視される 1 フォノン過程 ( $T_1^* \propto T^{-1}$ ) の可能性も考えるべきなのかも知れない。

3 : 活性化過程

図3.37に示した KGGTO の単結晶の例や, RGGTO の場合で769Kまでの高温測定を終えた後で再び低温測定をすると12Kより高温での  $T_1^*$  の再現性は非常に良いが, 低温では  $T_1^*$  が図3.33-a より長くなり, 10K付近に  $T_1^*$  の僅かなへこみがありそうなプロットになること, また図3.38に示した KGGTO-flux や図3.39に示した (K, Rb)GGTO のこの温度域の温度依存性が温度の冪よりは活性化過程を示す直線で合わせられることなどのため, この温度域の緩和は活性化型のイオン運動による可能性が高い。

低温での運動モード

X線構造解析の結果ではボトルネック間の中間の位置 (0.5c) にある酸素イオンはボトルネックを構成する酸素イオンより約0.02nm 内側に存在して, より口径の大きいボトルネックを形成する。従って AGGTO のトンネルは正しくは二重井戸型ポテンシャルの連鎖となる。“固有障壁”を越える運動が支配的な30K以上の温度では中間のボトルネックのポテンシャルの山は問題にならず, 底の広い一重井戸ポテンシャルで近似で

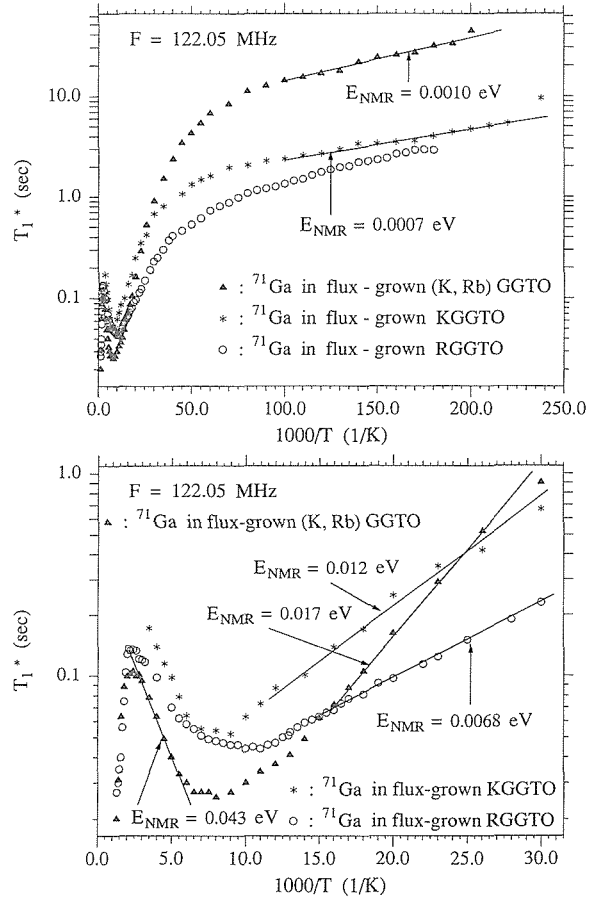


図3.39 伝導イオンの  $K^+$  を一部  $Rb^+$  で置換した (K, Rb)GGTO と RGGTO および KGGTO の  $^{71}Ga$  の  $T_1^*$  の温度依存性の比較。a : は低温部分, b : は高温部分の拡大図。

きよう。20K以下では伝導イオンおよび酸素イオンの外側のソフトなポテンシャル部分の衝突が問題となり, 実効のイオン半径が大きくなり, 中間のボトルネックを越えにくくなる。低温の温度依存性は単位格子内でこのボトルネックを越える局所的な運動が主因と考えられる。

熱履歴現象は, 室温あるいは窒素温度からの急冷により長距離の一次元鎖で伝導イオンの配置がエネルギーの高い状態で凍結され, そのために二重井戸型ポテンシャル中での運動は起こりやすくなる。それが温度サイクルの過程で徐々に安定な配置に変わり, 動きにくくなり,  $T_1^*$  が長くなると説明できる。

$T_1^*$  の極小の深さが浅いことはこのホッピング運動による電場勾配の揺動が小さいことを表している。遠方の伝導イオンのホッピングが近傍の伝導イオンの僅かな変移をもたらすためである。また, 長距離の一次元鎖のイオンの配置の多様さによる二重井戸の中間のポテンシャルの高さの分布を考えた場合, 分布関数の形状次第では TLS が成り立つ可能性を残している。

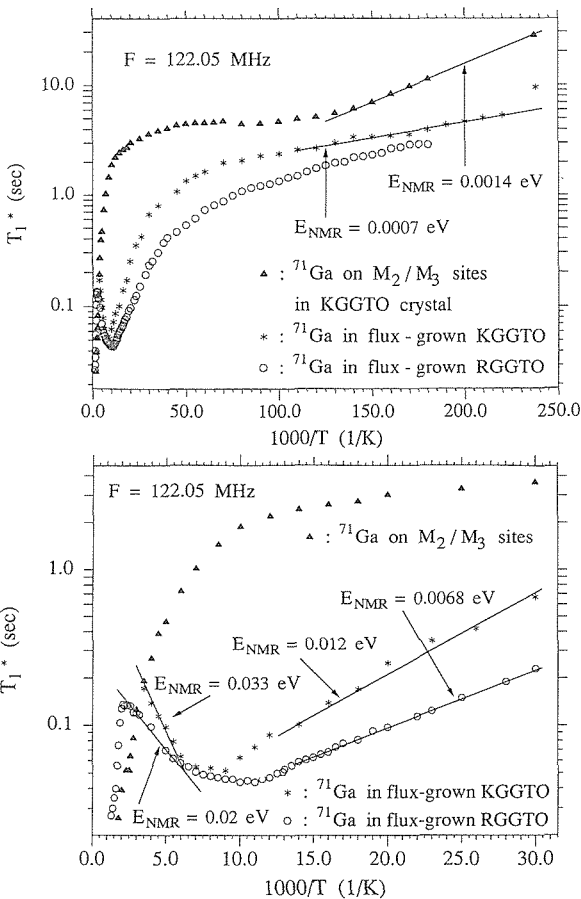


図3.38 KGGTO 単結晶の6配位位置の  $^{71}Ga$  の  $T_1^*$  の温度依存性とフラックス法で作られた KGGTO, RGGTO の  $^{71}Ga$  の  $T_1^*$  の温度依存性の比較。

RGGTO で熱焼鈍後に  $T_1^*$  が長くなり、温度の幂依存性が活性化過程的な温度依存性を示す結果は、熱焼鈍により系が安定な配置になり、中間のポテンシャルの分布が狭く鋭くなるためと解釈できる。また、格子振動項が寄与している可能性も捨て切れない。

### 3.3.3.3 高温領域

図3.33-b に示したように500Kより高温で両試料の<sup>71</sup>Ga の  $T_1^*$  は再び減少する。図3.39 に示した (K, Rb) GGTO でも同様である。この減少は格子振動のラマン項が効き始めるためではない。RGGTO の傾きは  $T^{-2}$  より大きく、かつ800K付近で  $T_1^*$  の減少が止まるような挙動を示す。これは明らかに新しいイオンの運動モードが起き始めていることを示している。この運動モードがどのような運動なのかを明らかにする手がかりを KGGTO 単結晶のデータが与えてくれた。

#### KGGTO 単結晶の $T_1^*$ の温度依存性

KGGTO 単結晶の特徴はフラックス法で作られた RGGTO, CGGTO, KGGTO の温度依存性と高温部分で全く異なった挙動を示すことである。単結晶試料の大きさが十分でないため526Kまでしか測定できてないが、図3.37 に示したように40Kから526Kまで  $T_1^*$  は単調に減少するのみで、他の試料で100K付近で見られる  $T_1^*$  の極小が見られない。図3.38 に示したように、この減少はフラックス法で作られた AGGTO の高温域での  $T_1^*$  の減少と対応しているようである。もう一つ特徴的な現象は約330Kで4配位位置と6配位位置との  $T_1^*$  の値の大小が逆転することである。

実はこの  $T_1^*$  の逆転と似た現象はフラックス法で作られた試料でも観測されていた。既に述べたように RGGTO, CGGTO, KGGTO 粉末試料の線形は4配位位置と6配位位置との線形が重なりあって分離は困難である。しかし、4配位位置の<sup>71</sup>Ga の寄与が大きいと思われる線形の右側一定部分と6配位位置の寄与が大きいと思われる左側の一定部分の積分面積からそれぞれの  $T_1^*$  を不正確ながら求めることができる。RGGTO, (K, Rb) GGTO の場合500Kより高温領域でそれぞれを求めると、6配位位置の<sup>71</sup>Ga の  $T_1^*$  が4配位位置の<sup>71</sup>Ga の  $T_1^*$  に等しくなり、あるいは小さくなる傾向があった。従って、単結晶の100Kより高温での現象はフラックス試料で500Kより高温で起きている現象と同じ原因で生じると考えられる。

KGGTO の単結晶の場合、 $M_{1m}$  位置に  $M_1$  位置から3%という大量の  $Ga^{3+}$  が不純物として飛び出ている。この不純物  $Ga^{3+}$  は一次元系を短いセグメントに分断(c

軸長の約8倍程度)し、8c程度の長さで両端を固定することによりイオンの配置の多様性を奪い、ボトルネックを越えるような大きい変位を伴う運動をほとんど不可能にしていると考えられる。

$M_{1m}$  位置に  $Ga^{3+}$  が飛び出ている時、枠組中の  $M_1$  位置は空席になっている。そのため飛び出た  $Ga^{3+}$  が元の  $M_1$  位置に戻ったり、また出たりする“出入り”運動をすることが考えられる。周期ポテンシャルを越える運動は比較的穏やかと考えられ、 $T_1^*$  の逆転を伴うとは考えにくい。3価イオンの出入りという激しい運動であれば  $T_1^*$  の逆転を説明できる可能性がある。我々は、この“出入り”運動を高温領域でのスピン-格子緩和を支配する活性化型運動モードの内容であると考えている。

フラックス法による AGGTO 試料での500Kより高温での現象も同じ運動によると考えられる。3価のイオンの運動にしては RGGTO の  $E_{NMR} \approx 0.3eV$ , KGGTO で  $E_{NMR} \approx 0.1eV$  という数値は小さ過ぎる感じがするが、“出入り”運動がセグメント中の伝導イオンの運動と協力的に起きるとすれば説明可能と思われる。単結晶 KGGTO の場合  $M_{1m}$  位置の  $Ga^{3+}$  の多量の存在が活性化エネルギーをさらに下げていると考えるべきであろう。

“出入り”運動が固定した場所で起きるのか、移動し得るのか判断する根拠を持っていないが、いずれにしても不純物  $Ga^{3+}$  が元の  $M_1$  位置に戻った時に伝導イオンが通り抜けることによって、セグメント内の伝導イオン数が増える。RGGTO などの500Kより高温でのスピン-格子緩和はこの変化に応じて起こる単位格子当たりの平均電荷の揺動が主因であると考えられる。KGGTO の単結晶の場合はその揺動も寄与すると思われるが、 $T_1^*$  の逆転現象などから、“出入り”運動そのものが直接周辺の電場勾配の揺動を引き起こす効果が大きいと推定される。

### 3.3.4 ドーピング効果

図3.39に  $K^+$  を一部  $Rb^+$  に置換した試料の  $T_1^*$  の温度依存性を KGGTO, RGGTO の特性と比較した。プリライトの K-Rb 混合系の場合、凍結して動かない  $Rb^+$  にはさまれた  $K^+$  の局所的なホッピング運動による  $T_1^*$  の極小が低温域に分離して観察されていた。これに対し、(K, Rb) GGTO ではそれが高温側に寄り、 $Rb^+$  の運動による  $T_1^*$  の極小と接近したため、一見、一つの極小しか無いように見える。低温側の傾き  $E_{NMR} = 0.017eV$  が RGGTO の  $E_{NMR} = 0.0068eV$ , KGGTO の  $E_{NMR} =$

0.012eV より大きくなるのは、凍結した  $\text{Rb}^+$  によってゼグメント長が短くなり、エネルギー的に許容される配置が少なくなり、最低の活性化エネルギーが高くなるためと思われる。高温側の傾き  $E_{\text{NMR}} = 0.043\text{eV}$  が KGGTO-flux の  $E_{\text{NMR}} = 0.033\text{eV}$  より大きくなるのはボトルネックの大きさが多数イオンの  $\text{K}^+$  に合うよう小さくなっているためであろう。

$\text{Ga}^{3+}$  を仕込み量で 10%  $\text{Al}^{3+}$  に置換した KGAGTO 試料で図 3.31 に示したように  $^{27}\text{Al}$  の線形のみならず  $^{71}\text{Ga}$  の線形もピークが比較的是っきり観測されるので、強引かも知れないが 4 配位, 6 配位位置の  $T_1^*$  の温度依存性を求めることができる。図 3.40 に  $^{27}\text{Al}$  の温度依存性と合わせてプロットした。いずれも基本的に同じ温度依存性を示しているが、しいて違いを挙げれば、本来同じ位置にあるべき  $M_1$  位置の  $T_1^*$  の極小がやや高温側にずれ、かつ、より深くなっている。 $M_1$  位置の  $T_1^*$  が

より短くなるのは KGGTO 単結晶での高温側での傾向と逆である。固有障壁を越える運動が激しくなると四面体の変形が起き、電場勾配テンソルの静的成分が大きくなり、それに付随して揺動成分が大きくなる、そして極小位置も見かけ上移動するのかも知れない。

### まとめ

線形の比較から  $\text{Rb}^+$  がトンネルのほぼ中央に存在していること、それに対して  $\text{K}^+$  はトンネルの一方の壁に偏在しているらしいことが判った。KGGTO 単結晶における 6 配位と 4 配位位置の Ga 核の化学シフトを推定し、 $\text{Ga}^{3+}$  の占有量比を求めた。また、ドーブされた  $\text{Al}^{3+}$  は 6 配位位置を選好することが明らかにされた。

プリダイトの場合、枠組中の不動イオンを使ってイオンの運動を正しく観察できているかどうか若干の不安があったが、今回、 $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{133}\text{Cs}$  による直接測定と  $^{71}\text{Ga}$  による間接測定とで  $T_1^*$  の温度依存性はほぼ同じになることから、間接測定でもイオンの運動を正しくとらえていることが確認された。“固有障壁値”は RGGTO が一番小さく  $E_{\text{NMR}} = 0.007\text{eV}$  という極めて小さい値が得られた。伝導度の解析に用いられた自由粒子モデルを支持する結果である。しかし、固有障壁の分布はかなり広く、不純物障壁と重なりあっている可能性を示唆する。20 K 以下の低温領域のスピナー格子緩和には二重井戸型周期ポテンシャルの低い障壁 ( $\sim 1\text{meV}$ ) を越える活性化型のイオン運動が主に寄与すると推定された。500 K より高温領域で現れる新しい運動モードは  $M_{\text{im}}$  位置の  $\text{Ga}^{3+}$  の“出入り”運動に帰結され、その活性化エネルギーは  $E_{\text{NMR}} = 0.3\text{eV}$  と 3 価イオンの運動としては比較的小さい値が得られた。

### 参考文献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第38号第3章, 1984年
- 2) 無機材質研究所研究報告書第57号第3章, 1989年
- 3) J. Bernasconi, H. U. Beyeler, S. Strässler and S. Alexander, Phys. Rev. Let. **42** (1979) 819
- 4) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, M. Watanabe, Y. Fujiki, and Y. Onoda, Solid State Ionics, **28-30** (1988) 173
- 5) Y. Kudo, H. Harada and Y. Fujiki, Prep. 33th Discussion Meeting on Artificial Minerals, **32** (1988) (in Japanese)
- 6) Y. Fujiki, M. Watanabe, T. Sasaki, T. Mitsuhashi, Y. Onoda, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, Solid State Ionics, **40/41** (1990) 136
- 7) M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado and T. Ohachi, Solid State Ionics, **28-30** (1988) 257
- 8) M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and Y. Kudo, Solid State Ionics, **40/41** (1990) 139

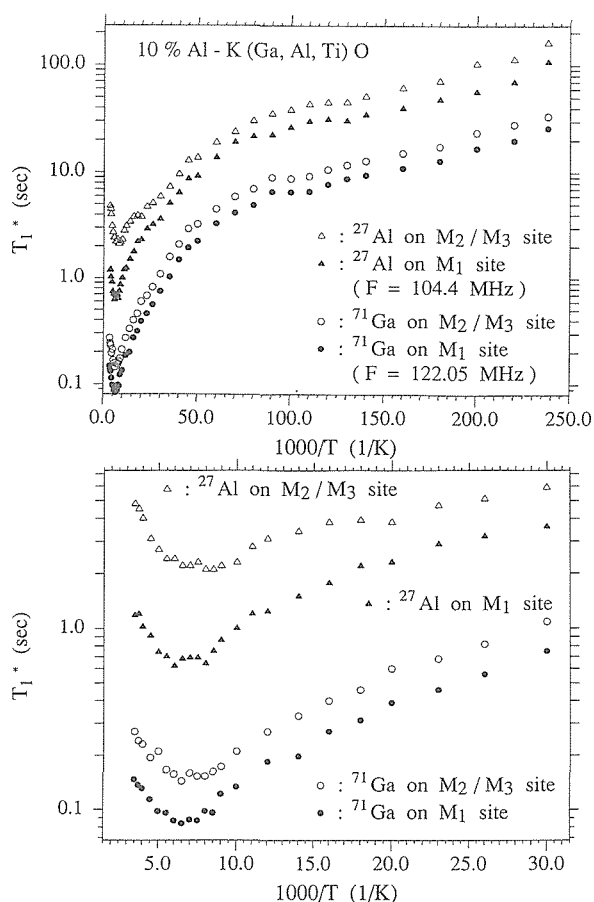


図3.40  $\text{Ga}^{3+}$  を仕込み量で 10% の  $\text{Al}^{3+}$  で置換した K (Ga, Al, Ti)O の 4 配位位置および 6 配位位置にある  $^{71}\text{Ga}$  および  $^{27}\text{Al}$  の  $T_1^*$  の温度依存性。a : は低温部分, b : は高温部分の拡大図。なお、 $^{71}\text{Ga}$  の  $T_1^*$  は図 3.30 の K (Ga, Al, Ti)O の線形でお互いに 4, あるいは 6 配位位置の粉末線形の重なりが少ないと思われる領域の積分面積から求めた。

- 9) 本報告第3.2節.
- 10) Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, *Solid State Ionics*, **35** (1989) 387
- 11) Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, *Solid State Ionics*, **40/41** (1990) 147
- 12) H. U. Beyeler, L. Pietronero and S. Strässler, *Phys. Rev.*, **B22** (1980) 2988
- 13) Y. Onoda, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, *Solid State Ionics*, **18&19** (1986) 878
- 14) J. Szeftel and H. Alloul, *J. Non-Cryst. Solids*, **29** (1978) 253
- 15) J. Van Kranendonk, *Physica*, **20** (1954) 781.

## 4. 熱特性に関する研究

固体物質の熱特性に関して、材料研究の基礎、基盤としての重要性は一般に認識されているが、完全に確立されている手法は極めて少ない。その大きな原因は手法や精度が物質の形状、物性、化学安定性、測定温度域等に大きく左右されることにある。我々は、固体の熱定数（熱拡散率、比熱、熱伝導率）の評価法としてレーザーフラッシュ法を対象とし、測定精度の向上と適用の拡張を目指して、長年取り組んできた。今回、大きな問題の一つであるセラミックスの透光性に関して、その多様性と測定の際の対策について検討した。これらの経験と成果を JIS-R-1611 に反映させた。この方法に準拠して、チタノガリウム酸塩の熱定数が評価された。しかし、この方法は形状（厚みと面積）がほぼ一定の平板試料に限定されている。これまでに、自立膜の測定を可能にするリングフラッシュを確立したが、今回は微小試料や基板状薄膜に適用できるスポットフラッシュ法に関する研究を行った。一方、比熱測定に関しては、最近開発されたサーモパイル型高温 DSC に関する測定法の改良及びチタノガリウム酸塩の測定と解析を行った。

### 4.1 レーザフラッシュ法に関する研究<sup>1)~3)</sup>

#### 4.1.1 多層解析と透光性に関する研究

レーザーフラッシュ法による熱拡散率測定は広く普及しているが、セラミックス試料の場合しばしば予想外に大きな誤差が生じることが問題になっている。特に、高熱伝導性 SiC 及び透光性 AlN 焼結体等について測定値のばらつきが大きいことが指摘されており、信頼できる測定手法の確立が要求されている。我々は、多層モデルを適用して、受光膜、照射強度、輝度分布の影響等の誤差要因について検討した。

##### 4.1.1.1 図式法による二層モデルの解析法

二層モデルによる解析では、簡便な図上解析法を考案した。図4.1に示すように、 $i$  層の厚み、比熱、密度、熱拡散率を  $l_i, c_{pi}, \rho_i, \alpha_i$  とする。熱履歴曲線から求めた  $t_{0.25}/t_{0.5}$  の値 ( $t_x$ : 最大温度上昇に対する温度上昇の割合が  $x$  に達する時間) と  $\eta_{1/2} (= l_1/\sqrt{\alpha_1})/(l_2/\sqrt{\alpha_2})$  を熱容量比  $H_{1/2} (= c_{p1}\rho_1 l_1/c_{p2}\rho_2 l_2)$  に対して理論計算して作成したマップを図4.2に示す。ここで、荒木の式<sup>5)</sup>

を理論式として用いた。また、 $i$  層を未知試料層としたときのフーリエ数  $K_{0.5} (= \alpha_i t_{0.5}/l_i^2)$  と  $\eta_{1/2}$  の関係を  $H_{1/2}$  に対して理論計算したマップを図4.2に示す。熱容量比が既知の場合、 $H_{1/2}$  が特定出来るので、図4.3を用いて測定値の  $t_{0.25}/t_{0.5}$  に対する  $\eta_{1/2}$  を読みとり、この値を用いて図4.2より  $K_{0.5}$  を読みとり、目的層の  $\alpha_i$  を求める。このとき、図上の  $\eta_{1/2}$  の点は  $H_{1/2}$  の値に無関係に各層のフーリエ数が一義的に決まる特殊な点である。

#### 多層モデルの回帰分析

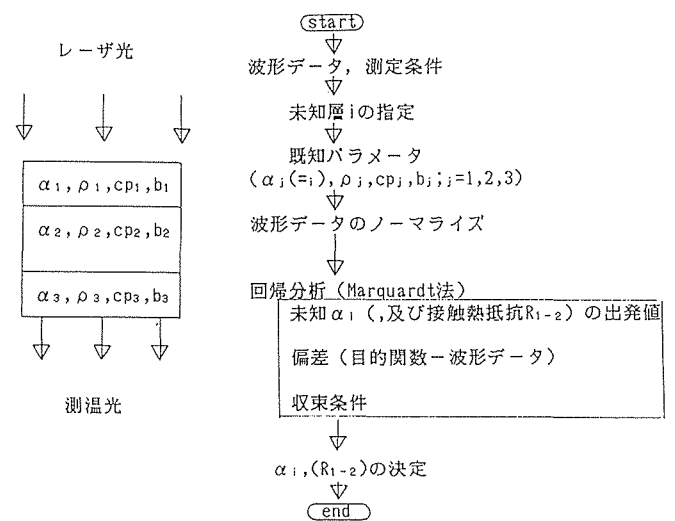


図4.1 多層試料と回帰分析のフローチャート

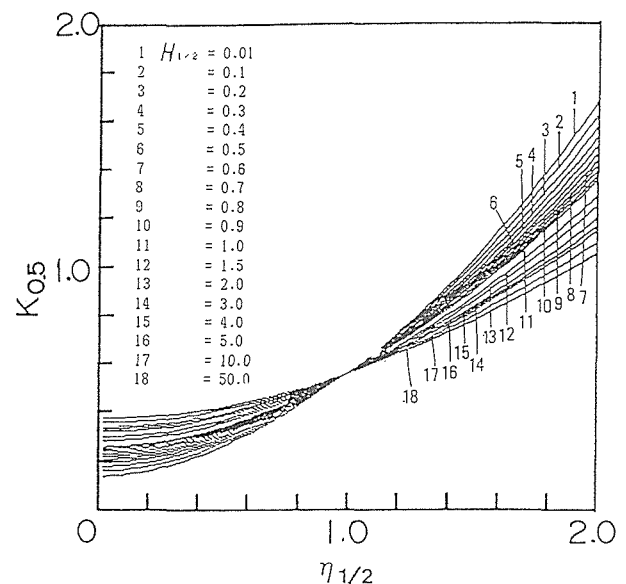


図4.2  $H_{1/2}$  に対する  $t_{0.25}/t_{0.5}$  と  $\eta_{1/2}$  との理論マップ(図中の番号は、図4.3と同じ)



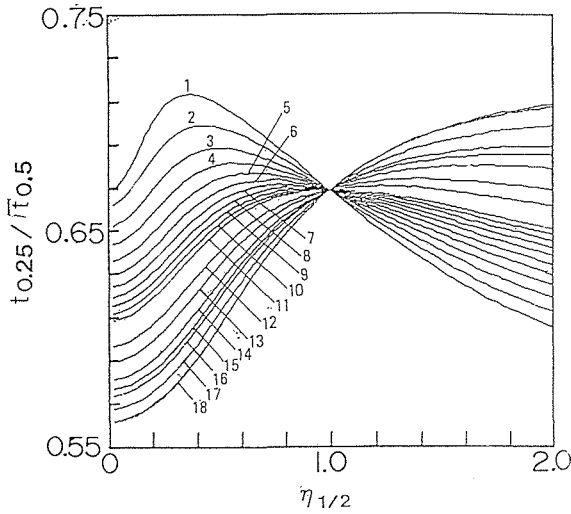


図4.3 第二層未知試料下での  $H_{1/2}$  に方する  $K_{0.5}$  と  $\eta_{1/2}$  との理論マップ

#### 4.1.1.2 非線形回帰分析 (Marquardt 法) による多層モデルの解析法

代表的な多層モデルの理論式を既に開発した非線形回帰分析法に組み込み特定層の熱拡散率, あるいは接触熱抵抗を求めた。回帰分析のフローチャートを図4.1に示す。

#### 4.1.1.3 セラミックスの透光性

実験：直径10mm, 厚さ (b) が0.25 – 6 mm の高熱伝導性 SiC (日立ヒタセラム, 密度 ( $\rho$ ) 3.07 – 3.22 gcm<sup>-3</sup>), 透光性 AlN (徳山ソーダ, シェイパル, 密度 3.24 gcm<sup>-3</sup>) に, 黒鉛微粒子 (DGF) を各種の厚さ ( $l_f$ ) で試料に塗布した。また, 金をスパッターで蒸着 (50nm 以下) し, 黒化処理をした。熱定数測定装置のルビーレーザーパルスはガラスフィルター等で強度及び輝度分布を制御した。測定は298K, 真空下で行い, 試料裏面の一定領域の温度変化は InSb センサーで検出した。 $t_{1/2}$  法により熱拡散率  $\alpha$  を求める場合, レーザパルスの重心を考慮に入れて熱拡散率を求めた。非線形カーブフィッティング法から計算する場合は, 単層モデルを用いて輝度分布 ( $g(r) = 1 - cr^2$ ,  $r$  は試料中心から径方向への距離) を示す定数  $c$  を評価した。

塗膜の厚さと透過現象： 図4.4に1 mm 厚さの SiC に関する黒鉛塗膜と熱履歴曲線の関係を示す。膜厚が 2  $\mu\text{m}$  以下では照射強度に関係なく塗膜無しの場合とほぼ同じ波形を示したが, 5  $\mu\text{m}$  以上になると透過光が急に増大し, 照射強度を 1.5 Jcm<sup>-2</sup> 以下に減衰させないと解析不能になると言う透過光の異常現象が観測された。AlN における塗膜の厚さと熱履歴曲線の関係を図4.5に示す。試料内部からの漏洩光を ( $t_{1/2}$  が評価出来る程度

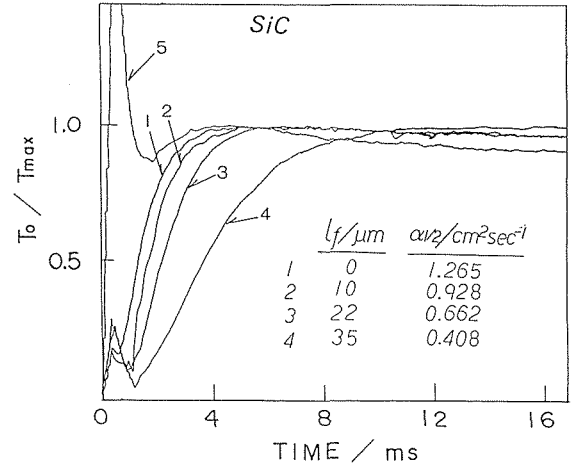


図4.4 SiC の熱履歴曲線と黒鉛塗膜

1-4: 本文参照, 5:  $l_f = 5 \mu\text{m}$ , 照射強度 = 1.97 Jcm<sup>-2</sup>

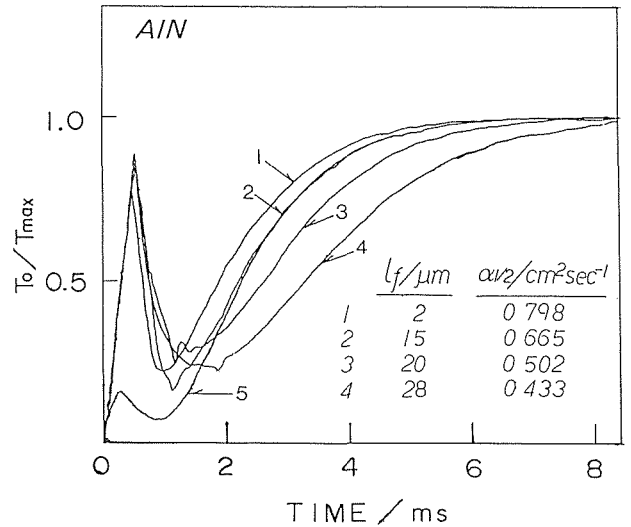


図4.5 AlN の熱履歴曲線と黒鉛塗膜

1-4: 本文参照, 5: 照射側塗膜 15  $\mu\text{m}$ , 測温側塗膜厚 17  $\mu\text{m}$

まで) 遮断するのに必要な膜厚は塗布状態に大きく依存し, 黒鉛塗膜の場合では 1  $\mu\text{m}$  から 30  $\mu\text{m}$  程度まで変化した。測温側 (試料の裏面) にも塗膜が必要で, 透過光が強い場合には膜厚が 2  $\mu\text{m}$  では透過光によるピークが観測された。AlN の場合も黒鉛塗膜の厚さによって異常透過現象が観測された。今まで報告されていないこの異常透過現象は塗膜の厚さと照射強度に依存し, 透光性試料の測定を複雑にする大きな要因になっている。この原因として照射された塗膜の温度上昇による輻射光の透過を考え, 試料の赤外吸収スペクトルを観測したが合理的な説明は得られなかった。

塗膜の厚さと熱拡散率：単層モデル ( $t_{1/2}$  法) による解析結果を図4.4及び5に示す。試料の厚みが 1 mm の場合, 30  $\mu\text{m}$  程度の厚さに塗膜した場合, SiC では約70%,

AlN では約50%程度小さな熱拡散率を示した。これらの試料について多層モデルを用いて解析すると、塗膜黒鉛の熱拡散率は、SiC 基板では10, 22, 35 $\mu\text{m}$ 厚のときそれぞれ1.81, 2.86,  $2.28 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , AlN 基板では15, 20, 28 $\mu\text{m}$ 厚のときそれぞれ4.17, 2.85,  $2.79 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , 又, 1 mm 厚の Cu 基板に32 $\mu\text{m}$ 塗布した場合は $4.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ と評価された。ここで, 多層モデルで解析する時の SiC と AlN の熱拡散率の値には厚い試料の実測値が用いられた。荒木等は同様な塗膜について我々の結果よりやや大きな値 $5.1-9.1 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ を報告しているが, 単純な操作(吹き付け等)で塗布していることを考慮すれば, 両者の値は良く一致していると言えよう。

金蒸着の効果: 透光性が強い AlN に Au をスパッターで蒸着してから黒鉛を塗布した。図4.6に示すように, 黒鉛膜厚が2  $\mu\text{m}$ 程度でも透過光は殆ど遮断された。試料の厚さと塗膜: 1 から 6 mm の厚さの試料について, 塗膜を試料両面にそれぞれ2  $\mu\text{m}$ の厚さで塗布 (AlN は金蒸着後に塗布)したときの測定結果を図4.7及び8に示す。SiC の場合, 塗膜の影響を多層モデルを用いて補正すると, 塗膜なしの SiC の場合と1%以内で一致した。なお, 図4.7の厚みが2 mm の時の変化は密度の変化に対応している。AlN において, 金蒸着無しで直接2  $\mu\text{m}$ の黒鉛を塗布すると, 試料が厚い場合は見かけの熱拡散率は低くなったが, 薄くなるとむしろ大きくなった。これは黒鉛膜からの放射に起因すると思われる。金蒸着後に塗布すると AlN の値は4%程度低い値を示し, 三層モデルで補正すると誤差1.5%以内で補正する事が出来た。

輝度分布: 上記のデータに関して非線形回帰分析によ

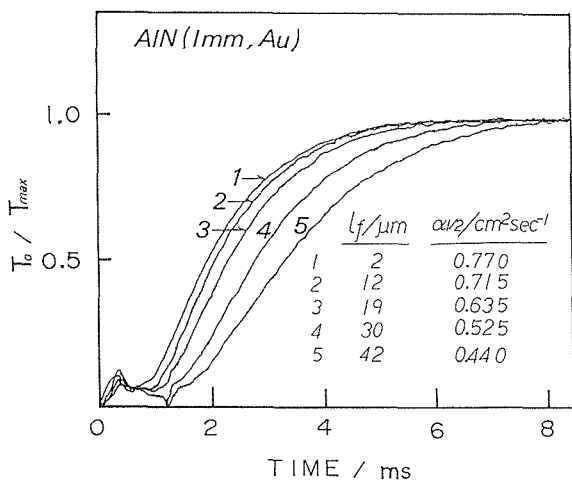


図4.6 AlN 試料における金蒸着の効果  
測温側塗膜2  $\mu\text{m}$ , 照射強度2  $\text{J}/\text{cm}^2$

り, 輝度分布  $g(r) = 1 - cr^2$  を考慮に入れて解析すると,  $c = 2.0 \pm 0.1 \text{cm}^{-2}$  を与え, 1次元単層モデルによる熱拡散率より最大2%程度低い値を示した。但し, 輝度分布は個々の装置と測温の光学系の条件により大きく異なり, 解析結果が10%以上異なることがあった。

#### 4.1.1.4 まとめ

高熱伝導性および透光性セラミックスの熱拡散率測定において黒鉛塗膜単独 (2  $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上の強い照射) では異常透過現象が見いだされが, 黒鉛塗膜と金蒸着

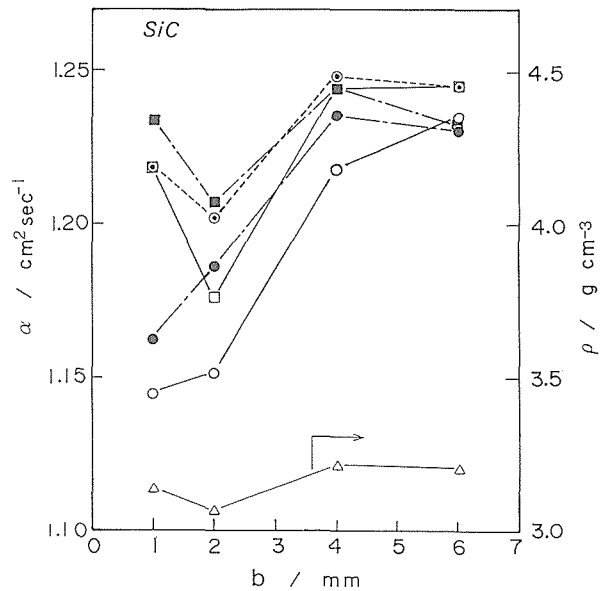


図4.7 SiC の熱拡散率の厚み依存性と塗膜等の補正  
○: 輝度分布補正 (塗膜; 裏表各2  $\mu\text{m}$ ), ●: 輝度分布補正無し (塗膜; 同上), ◎: ●を塗膜補正, □: 輝度分布補正 (塗膜無し), ■: 輝度分布補正無し (塗膜無し), △: 密度

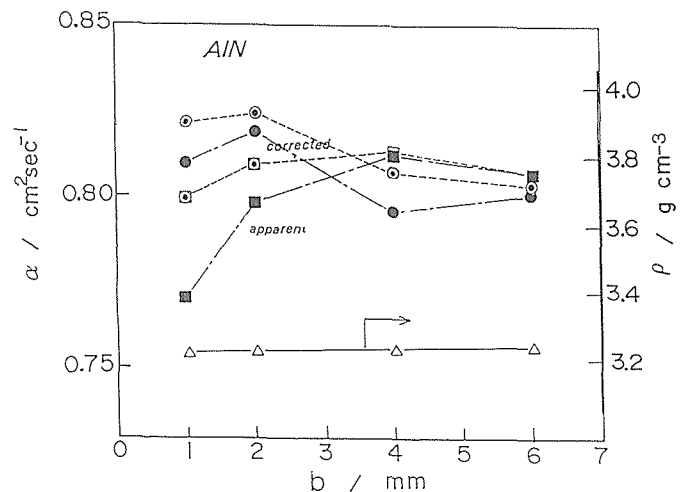


図4.8 AlN の熱拡散率の厚み依存性と塗膜補正  
■, ●: 単層モデルで解析, □, ◎: 多層モデルで塗膜補正, 塗膜: 裏表各2  $\mu\text{m}$ , 金蒸着<50nm, ●, ◎: 金蒸着無し

の組み合わせは、透光性が高い試料にたいして十分有効であることを示した。多層モデルの適用方法を提案し、塗膜補正においてその有効性を実証した。

文 献

- 1) 有井 忠等, 1990年セラミックス協会年会講演要旨集, 13
- 2) 三橋武文等, 1991年熱測定シンポジウム講演要旨集
- 3) 三橋武文, 第27回熱測定講習会テキスト, 21 (1994)
- 4) 三橋武文等, 理学電気ジャーナル, 19, 16 (1988)
- 5) 荒木信幸等, 熱物性シンポ講演論文集, 469 (1978), 179 (1988), 104 (1989)

4.1.2 レーザフラッシュ法による熱定数評価法の標準化<sup>1),2),3),5),6)</sup>

1988年から3年間にわたりファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率, 比熱容量及び熱伝導率の試験方法に関する調査・研究が行われ, 1991年に JIS R 1611-1991(ファインセラミックスのレーザフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率試験方法)が制定された。筆者は JIS 原案作成委員会熱分科会主査としてこれらの活動に参加した。規定の要約を表4.1-6に示す。各調査参加機関独自の方式で測定されたラウンドロビンテストの結果では誤差は20%を越えたが, 本 JIS に準拠すれば誤差 5%以内が期待される。以下では主な項目について概要を示す。

熱拡散率測定

均一でち密質のファインセラミックスが試験対象とされる。大きな気孔率をもつ試験片では, 気孔の形状や高温における熱放射の問題が試験結果に大きな影響を与えることが知られている。多層または異方性試験

表4.1 試験装置

項 目	内 容
試験装置	レーザフラッシュ法
熱源	レーザパルス
パルス時間幅	0.1- 3 ms
パルス径	≥10mm,
温度計	
試験片温度	熱拡散率: 非接触温度計 比熱容量: 熱電対 熱電対
雰囲気温度	熱電対
回路応答性	熱拡散率: ≥20kHz 比熱容量: ≥ 4 HZ
加熱炉	
加熱範囲	熱拡散率: ≤1700K 比熱容量: ≤1000K
エネルギーモニター	相対強度: ≤ 2%

片についてはそれぞれ特有の評価法が要求されるので, 本規格の適用外とされている。現実の試験片は何らかの不均一性を持つことが多いが, 適用限界に関する定量的規定はなされていないので, ユーザーはそれらの点を考慮に入れて試験する必要がある。試験条件を総合的に考慮すると, 測定できる熱拡散率の範囲は $10^{-7} \sim 5 \cdot 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ 程度になるが, この範囲はほとんどのち密質ファインセラミックスを含んでいる。試験温度は室温から1700K までが規定されている。1700K より高温になると, 温度の計測制御や受光膜の調製等に関

表4.2 熱拡散率試験法(1)

事 項	内 容
試験片	
(1) 形状	
直径	8 (内接円) - 10 (外接円)
厚さ	$t_{1/2} : 3 \tau - 100\text{ms}$
面平行度	厚さの0.5%以内
面の荒さ	1.6S 以下
(2) 黒化材塗布	
材質	非透光性試験片; 必要時のみ 透光性試験片; 両面塗布不可欠
膜厚	炭素, 金属+炭素等 $2 t_{1/2} (\text{塗膜}) / t_{1/2} < 0.02$ 但し, 透過光の影響; $\Delta T_f / \Delta T_m < 0.05$

表4.3 熱拡散率試験法(2)

事 項	内 容
試験方法	
標準試験片	数種類の厚み
パルス重心	リアルタイム, 積分法, 外挿法の 何れかにより評価
試験片の厚さ	1 $\mu\text{m}$ 単位まで計測
温度の安定性	$\pm 0.2\text{K} (100t_{1/2})$
照射強度	$\Delta T_m \leq 10\text{K}$
試験温度	$T_b + \Delta T_m (\sim T_b)$
記録範囲	$c \cdot T_{1/2} > 0.005$ 熱損評価が出来る範囲

表4.4 熱拡散率の計算

(1) ハーフタイム法	
熱損補正	温度履歴曲線の強度比を利用 (Cowan の方法) 温度緩和係数を利用
輝度分布補正	標準試料を利用
(2) 対数法	熱損補正, 輝度分布補正を必要としない条件下

表4.5 比熱容量試験法(1)

項目	内容
試験方法	
質量測定	0.1mg 単位まで計測 (試験片, 受光板, 膜, 接着剤)
熱電対の接着	(a) 平行+導電ペースト (b) 溶接+ (絶縁) ペースト
受光膜, 板の塗布, 接着	
温度の安定性	$\leq +0.2K$ , または $\leq +0.01\Delta T_m (100t_{1/2})$
照射強度	$\Delta T_0 \leq 10K$
試験温度	$T_b + \Delta T_0 / 2$
記録	$100t_{1/2}$ または 10s 以上の時間
測定回数	3 回以上, 平均化が望ましい

表4.6 比熱容量試験法(2)

項目	内容
試験方法	指数関数近似による外挿温度上昇 $\Delta T_0$
真の温度上昇 (熱損補正)	
室温 $C_R$	受光板方式 (標準試験片に対する相対値) $Q = a + b \cdot q$ ; 全熱容量 (受光板+標準または試験片+接着剤) $\cdot \Delta T_0$
高温 C	$C_R = (Q - \Delta Q) / (m \cdot \Delta T_0)$ 受光膜方式 (室温に対する相対値) $C = (\Delta T_{0,R} / \Delta T_0) \cdot C_R$

して, 1700K 以下とはかなり異なった技術が要求されるのみならず, 技術的に確立されていない事柄が多い。

黒化材と表面処理: レーザ光を試験片の表面で効率よく熱に変換し, また非接触温度計による测温感度をあげるために, 試験片表裏面を黒化する必要がある。このとき, 塗膜自体も熱抵抗を持つため, 塗膜はできるだけ薄くする必要がある。通常使用される黒鉛系塗膜の熱拡散率はかなり小さいので, 比較的大きな熱拡散率を持つ試験片を測定する場合には塗膜の厚さに十分注意する必要がある。各種試料に関する塗膜の影響は図4.10に示されている。熱拡散率の測定精度への影響を抑えるために, 塗膜単独のハーフタイムは試験片のハーフタイムの2%以下とされている。また, 透光性のある試験片では, レーザ光の透過や固体内輻射の影響により, ハーフタイムは真値からずれる。したがって, 透光性のある試験片を測定するときには, 金等の金属膜を蒸着して透過光を防ぐ必要がある。測定値に与える透過光の影響を抑えるための具体的基準とし

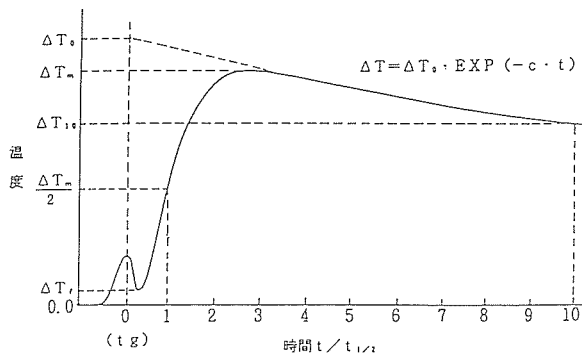


図4.9 レーザパルスの照射による試験片裏面の温度履歴曲線  $\Delta T_0$ : 試料からの熱損失を指数関数近似によって補正したときの最高温度上昇(真の温度上昇),  $\Delta T_m$ : 見かけの最大温度上昇  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_{10}$ : 時間  $t_{1/2}$  及び  $10t_{1/2}$  における温度上昇,  $\Delta T_r$ : 透過光による見かけの温度上昇,  $c$ : 温度緩和係数,  $t_g$ : 時間原点を装置基準にとったときの, パルスの重心

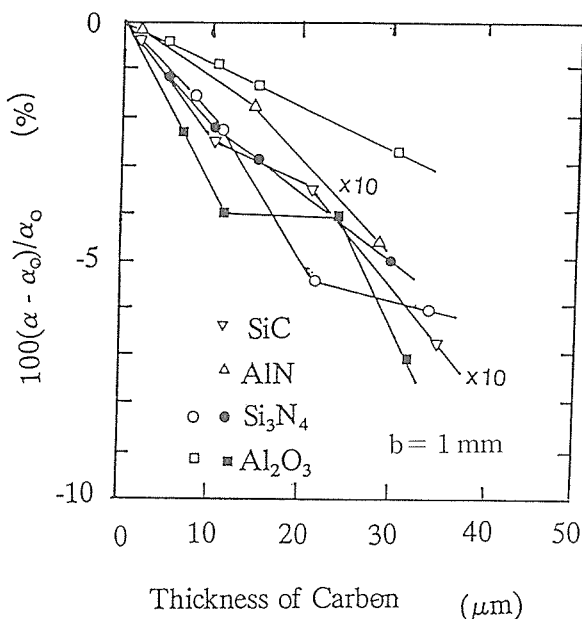


図4.10 各種セラミックス試料における塗膜の影響

て, 図4.9中の  $\Delta T_r / \Delta T_m$  が 0.05 以下にすることが規定された。なお, 輻射率の小さな金属膜は塗布する炭素層を薄くするのに役立つ。更に, 多くのセラミックスは高温下では黒鉛と反応するが, このような場合, 金属蒸着膜は塗膜と試験片の化学反応を抑えるためにも有効である。

計算: 熱拡散率の計算法や各種の補正法に関しては多くの報告がある。我々が採用している二次元モデルに基づく非線形カーブフィッティング法が最も汎用性が高い。馬場等はより簡略化した線形フィッティング法を提案している。しかしながら, これらの方法は市販装置の多くには組み込まれていないため, 現在最も広く普

及しているハーフタイム法(式1)とパルスの不均一性や熱損失による影響が小さい対数法(式2)が採用された。

$$\alpha = \frac{0.1388 \cdot k_1 \cdot k_2 (d+e)^2}{t_{1/2}} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{(d+e)^2}{4h} \quad (2)$$

ここで、 $d$ ：試験片の厚さ(熱膨張 $e$ は試験温度範囲で1%を越えないとき無視できる)、 $k_1, k_2$ ：それぞれパルスの不均一性が熱損失に関する補正係数。誤差が3%以内とみなされる時は1と置くことができる。 $h$ ：温度履歴曲線の最大温度上昇の30から60%までの範囲で、 $\ln(\sqrt{t \cdot \Delta T})$ を $1/t$ に対してプロットしたときの傾き。

なお、 $k_1, k_2$ がそれぞれ、0.9, 0.92以下の場合には、(1)式を用いて補正する。 $k_1$ は標準試験片の標準値を実測値で除した値に等しいと置くことができる。 $k_2$ はCowanの方法(3式)か、指数関数を利用する方式(4式)のいずれかから求める。

$$K_2 = A + B \cdot n + C \cdot n^2 + D \cdot n^3 + E \cdot n^4 + F \cdot n^5 \quad (3)$$

$$K_2 = 1 - B_1 \{ \sqrt{(1 + A_1 \cdot c \cdot t_{1/2})} - 1 \} \quad (4)$$

ここで $n = \Delta T_{10} / \Delta T_1$ 、 $A = 0.39499$ 、 $B = 1.20301$ 、 $C = -2.06077$ 、 $D = 2.04296$ 、 $E = -0.96565$ 、 $F = 0.17347$ 、 $c$ ：指数関数の時間 $t$ の係数、 $A_1, B_1$ は3種類の試料形状に対してそれぞれの値が示されているが、厚さに対する半径の比( $L$ )が0.4以下のときは、 $A_1 = 96 / (1 + L)$ 、 $B_1 = 0.084$ である。

上記の温度緩和係数 $c$ を用いる方法では指数関数近似が十分に成り立つ範囲から $c$ を求めなければならない。強度比を用いる方法は、 $\Delta T_{10} / \Delta T_1$ が1~2の範囲で適用出来るが、パルスの不均一性による影響を強く受けるので、注意が必要である。 $k_1 > 0.9$ 、 $k_2 > 0.92$ の条件は、対数法を適用した場合、それぞれの理論的誤差が約1.5%以下になる範囲に対応している。したがって、これらの方法を実際に運用する場合は、試験温度と温度履歴曲線を良く検討してから、適切な方法を選択する必要がある。

パルスの不均一性は装置によってかなり異なる。理論的には裏面の測温領域をできるだけ広げた方が良いが、厳密にこの条件を満足させることは難しい。また、オプティカルファイバーによる均一化は、まだ、あまり普及していない。この規格では、標準試験片(金属)に関する標準値 $\alpha_0$ と実測値 $\alpha_m$ の比から補正係数 $k_1$ を求める。一般の試験片については、対応した厚みの $k_1$

を用いて、真の熱拡散率 $\alpha$ を計算することになる。

又、熱伝導率が低い場合には照射部の温度上昇が非常に高くなる。これらの場合は照射強度を十分低くすることが必要になる。通常は $T_0$ が10K以下が望ましいとされる。

#### 比熱容量測定

測定誤差を2-4%程度まで下げることは技術的には可能であるが、現在の市販装置の性能と試験の簡便さを考慮して、測定誤差が5-7%程度以内の範囲に入るように試験方法が規定されている。但し、規定の試験温度の上限1000Kは高温材料に関しては明らかに不十分であるが、高温では、安定な受光膜が見出されていない事と、真空雰囲気下での白金系熱電対の使用にも問題が生じてくることが予想されるので、1000Kが上限とされた。1000K以下でも、受光膜の剝離、試験片との反応が避けられないことがある。また、本文では触れていないが、 $\Delta T_{10} / \Delta T_1 < 1.7$ の場合、外挿温度上昇 $\Delta T_0$ と理論値の差が3%を越える事がある。その程度の程度は試験片の形状や測温位置に大きく依存するので、上記の条件を満たすように注意する必要がある。

#### 熱伝導率

比熱容量、試料の密度、熱拡散率から計算する。熱膨張の効果は密度の温度依存性に関係するが、高温までの評価は必ずしも容易ではないので便宜的に室温の値で代用しても良いとされている。比熱容量は低温域では断熱法、高温域では投下法(エンタルピー法)等レーザフラッシュ法以外の測定法により信頼性の高いデータが発表されていることが多いので、これら文献値を用いることにより、熱拡散率と同じ温度範囲の熱伝導率を求めることが出来る。

#### 文 献

- 1) 昭和62年度石油代替電源用新素材の試験・評価方法の標準化に関する調査研究報告書、日本ファインセラミックス協会(1988)
- 2) 昭和63年度石油代替電源用新素材の試験・評価方法の標準化に関する調査研究報告書、日本ファインセラミックス協会(1989)
- 3) 平成元年度石油代替電源用新素材の試験・評価方法の標準化に関する調査研究報告書、日本ファインセラミックス協会(1990)
- 4) 高橋洋一、村林真行、神本正行：熱・温度測定と熱分析・1974, p45, 科学技術社(1974)
- 5) 三橋武文, エレクトロニク・セラミクス, 17, 8(1986)
- 6) W.J. Parker et al., J. Appl. Phys. 32, 1679(1961)
- 7) 高橋洋一, 山本一生, 大里哲夫, 熱測定, 15, 103(1988)
- 8) 高橋洋一, 安積忠彦, 菅野昌義, 熱測定, 8, 62(1981)

- 9) R.D. Cowan ; J. Appl. Phys. 34, 926 (1963)
- 10) T. Azumi, Y. Takahashi, Rev. Sci. Instr., 52, 1411(1981)
- 11) 安積忠彦, 高橋洋一, 菅野昌義, 日本熱物性シンポジウム講演論文集, 2, 19 (1981)
- 12) Y. Takahashi et al., J. Chem. Thermodynamics, 11, 379 (1979)
- 13) 三橋武文, 熱測定, 12, 174 (1985)
- 14) 三橋武文, 無機材研報告 38, 48(1984)
- 15) 三橋武文, 日本熱物性シンポジウム講演論文集, 11, 319 (1990)
- 16) 三橋武文, 熱測定, 16, 241 (1989)
- 17) JIS-R-1611, 1991

4.1.3 新規レーザーフラッシュ法に関する研究<sup>6)</sup>

薄膜の熱拡散率・熱伝導率の計測手法として光を利用する方法には、光 a.c 法, 光音響法, レーラー散乱法, レーザフラッシュ法等を挙げることが出来る。そのほか放射冷却や細線通電加熱法等各種提案されているが<sup>1),2)</sup>, どの手法にも限界があり, 有効性は測定条件や試料の性状によって大きく左右される。レーザーフラッシュ法に関しては, Donardson<sup>3)</sup>, 安積等<sup>4)</sup>, 太田等<sup>5)</sup>, 筆者等<sup>6)</sup>によってそれぞれ固有な方法が提案されている。自立膜の面方向の測定に関してはかなりの程度確立されたと見ることが出来るであろう。一方, 薄膜の厚み方向, 基板上の薄膜, 改質層, あるいは傾斜機能性材料等の熱拡散率測定はレーザーフラッシュ法に限らずいずれの方法でも解決すべき多くの問題を抱えている。我々はスポット状のレーザーパルスを用いる熱発散型フラッシュ法による薄膜の熱拡散率測定の信頼性と問題点を検討し, いくつかの試料への適用を試みた。

4.1.3.1 熱発散フラッシュ法の原理

図4.11のように円筒座標系を取り, 半径 a, 厚み b の試料前面に軸対称的な熱パルス  $q=Q_0f(x)g(r)\phi(t)$  が,  $f(0)=1, g(r)=1-cr'^2(r_1<r<r_2, c:con-$

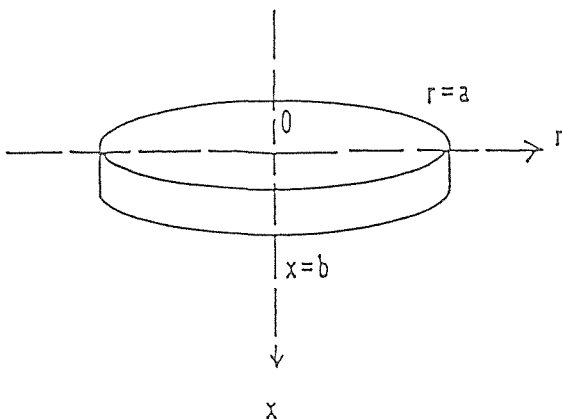


図4.11 円板試料と円筒座標

stant),  $\phi(t)=1$  で示されるインパルスとして照射された時, 試料裏面の半径  $r_3$  と  $r_4$  で囲む範囲の平均温度変化  $T^*(t)$  は次式で与えられる。

$$T^*(t) = T_0 \sum Y_i(1) Y_i(0) \sum 2 z_j^2 H_j G_j \exp(-G_{ij}(\alpha t/b^2)) / \{a^2(z_j^2 + L_3) J_0^2(z_j)\} \quad (1)$$

$$Y_i(X) = 2^{1/2}(\beta_i^2 + L_2^2)^{1/2}(\beta_i \cos \beta_i(X) + L_1 \sin \beta_i(X)) / \{(\beta_i^2 + L_1^2)(\beta_i^2 + L_2^2 + L_2) + L_1(\beta_i^2 + L_2^2)\}^{1/2}$$

$$H_j = 2 a \{r_4 J_1(z_j r_4/a) - r_3 J_1(z_j r_3/a)\} / \{z_j(r_4^2 - r_3^2)\}$$

$$G_j = \{A(r_2) - A(r_1)\} / \{(r_2^2 - r_1^2)(1 - c(r_1^2 + r_2^2)/2)\}$$

$$A(r) = \{2(a/z_j) J_1(z_j r/a) + 8c(a/z_j)^3 J_1(z_j r/a) r - 4c(a/z_j)^2 J_0(z_j r/a) r^2 - 2c(a/z_j) J_1(z_j r/a) r^3\}$$

$$c_{ij} = -\alpha(z_i^2/a^2 + \beta_i^2/b^2)$$

$$\tan(\beta_i) = \beta_i(L_1 + L_2) / (\beta_i^2 - L_1 L_2) \quad (2)$$

$$z_j J_1(z_j) - L_3 J_0(z_j) = 0 \quad (3)$$

ここで,  $T_0$ : 熱損が無いときの最大温度上昇,  $\alpha$ : 熱拡散率,  $L_{1,2,3}$ : 試料前面 ( $i=1$ ), 裏面 ( $i=2$ ), 側面 ( $i=3$ ) におけるビオ数,  $J_0, J_1$ : 0次, 1次のベッセル関数,  $\beta_i, z_j$ : (2), (3)式の正根,  $B=b/a, R_1=r_1/a, R_2=r_2/a, X=x/b, F=\alpha t/b^2$

熱源パルスの波形  $\phi(t)$  を考慮に入れた任意の時間の応答関数  $T(t)$  は(4)式で示される。

$$T(t) = \int T^*(t-t') \phi(t') dt' / \int \phi(t') dt' \quad (4)$$

この式は単層モデルでは最も拡張性が高い。 $t > 2t_g$  ( $t_g$ : パルスの重心) ならば, (4)式は(1)式の  $t$  に  $t-t_g$  を代入することによって現される。(1)式は図4.12に示すような照射-测温方式に対して解析解を与える。(A)をリングフラッシュ (r.f) 法, (B), (C)をスポットフラッシュ (s.f) 法と称している。前者は熱収束フラッシュ法, 後者は熱発散フラッシュ法とも呼ばれる。(D)は通常のフラッシュ法に相当する。今回はスポットフラッシュ法を中心に検討した。レーザー光に対して基板が透明な場合, 方式(d)と同じ原理で, 図4.13に示すように, レーザ光を基板側から入射して, 膜を直接照射し, その裏面の温度変化を計測することが出来る。(A)から(D)の方式で観測された温度履歴曲線は図4.14に示すように, 測定条件によって種々の温度履歴曲線を示すが, 目的関数(1)への非線帰帰分析から,  $\alpha, L_m, T_0$ の最確値が求められる。(4)式のパルスの波形は, 十分に薄い金属箔の温度履歴曲線を通常の前面照射法で測定し時間微分する事に実効的な波形が得られる(図4.15)。試料部とデータ処理以外は, 通常の市

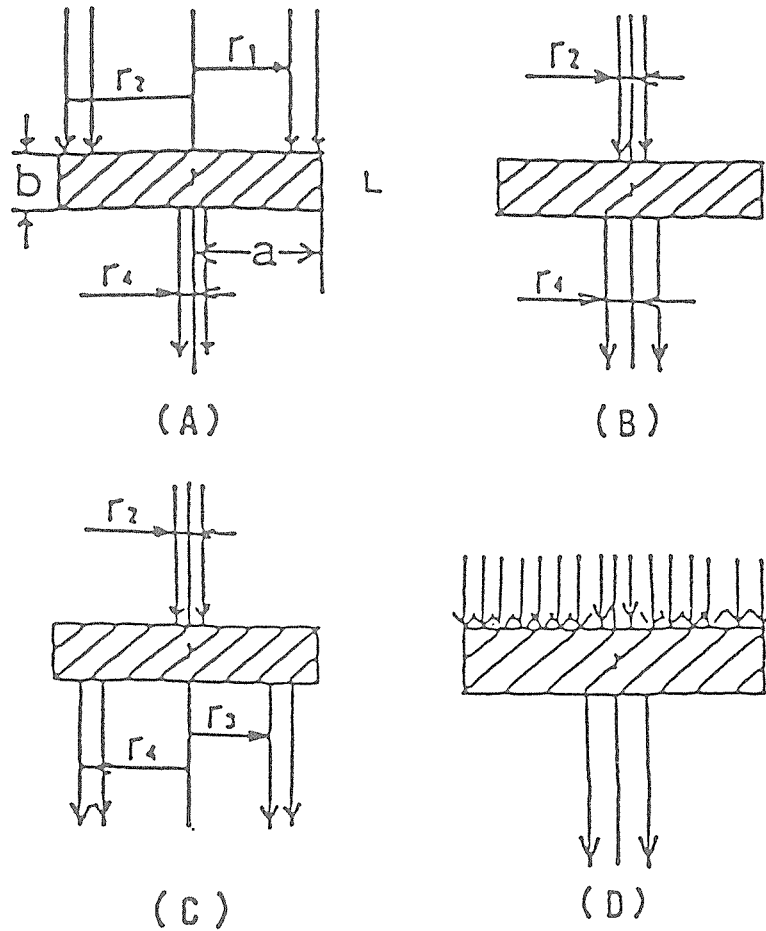


図4.12 フラッシュ法におけるタイプの分類  
 (A)：リング照射(熱収束型)，(B)，(C)：スポット照射(熱発散型)，(D)：従来型

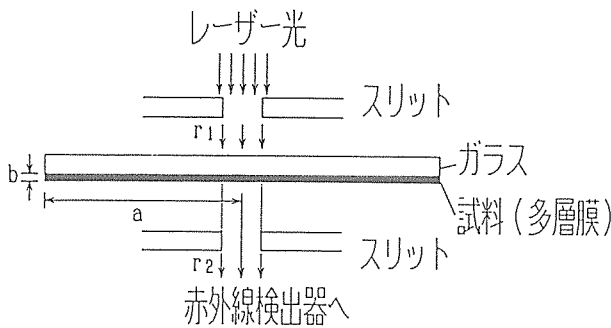


図4.13 透明基板上の薄膜の測定構成

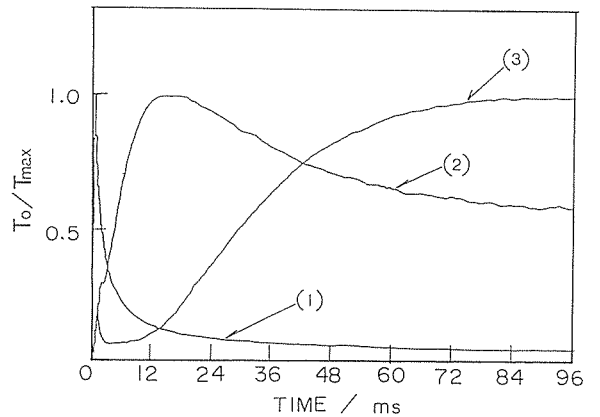


図4.14 温度履歴曲線の分類  
 1：熱源と測温部が近接，2：中間距離，3：両者が十分な距離で分離

販装置が利用出来ることも大きな特徴である。

4.1.3.2 スポットフラッシュ法の特徴と信頼性

自立膜に関しては、標準試料として金属箔が利用できるのだからかなり正確に評価することが出来る。図4.16に室温における文献値と実測値を示す。●はスポットフラッシュ法、それ以外はリングフラッシュ法で測定された。3μmより厚い金属箔の面方向の測定では、両方式共、測定誤差は3%以下を示している。自立膜で

は、数μm以下になるとリングフラッシュ法よりスポットフラッシュ法の方が高精度測定が期待できる。図4.17に厚さ20μmの金属薄膜と厚さ100μmのAlN薄膜についてリングフラッシュ法で測定された熱拡散率の温度依存性を示す。リングフラッシュ法はかなりの



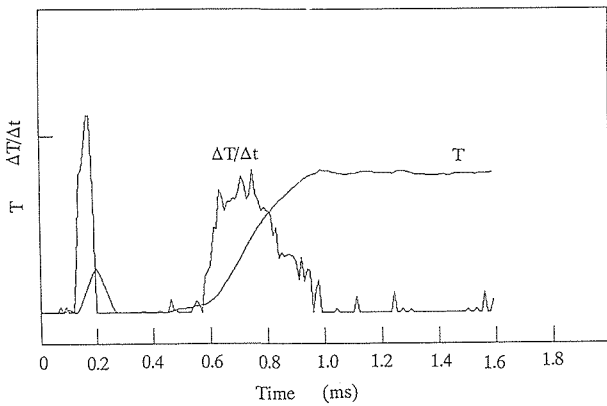


図4.15 パルス波形の求め方  
Cu(厚さ 5 μm, 半径 5 mm) の全面照射による温度履歴曲線と時間微分曲線

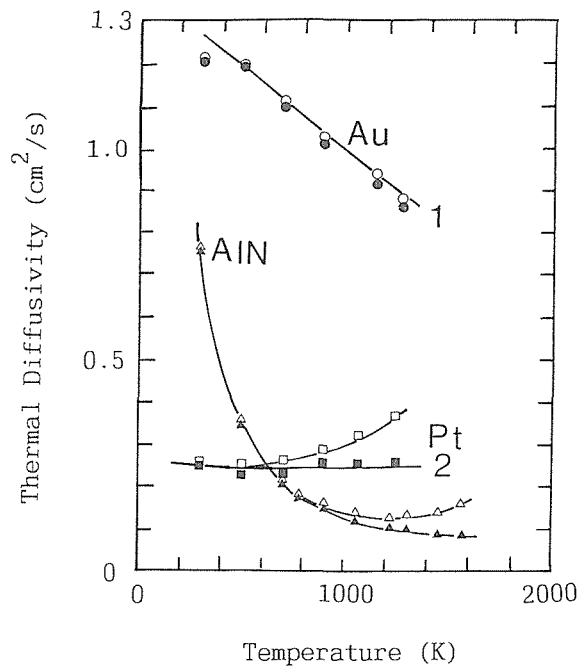


図4.17 各種膜の熱拡散率の温度依存性  
実線：文献値，白抜き：熱損補正無し，塗りつぶし：熱損補正有り，膜厚  $b$ ：20 μm (Au, Pt), 100 μm (AlN), 半径  $a$ ：各 5 mm

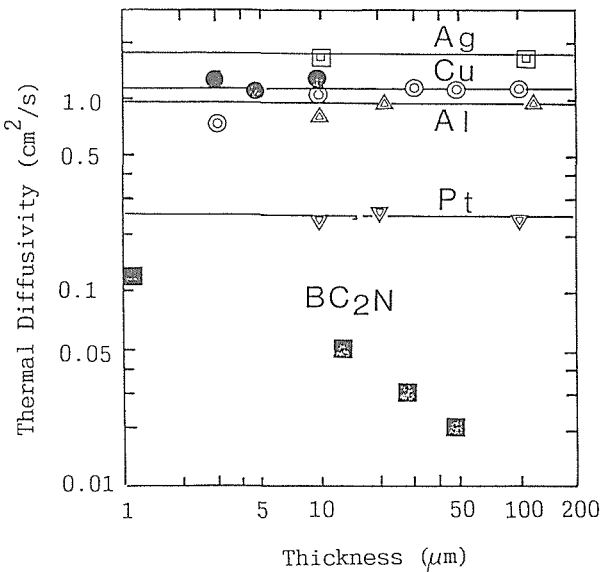
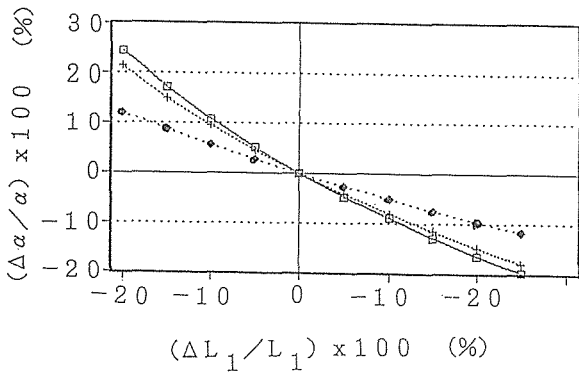


図4.16 各種自立膜の熱拡散率  
実線：対訳値，●，■：スポットフラッシュ法，その他：リングフラッシュ法，室温

高温まで高精度測定が可能であることを示している。一方、透明基板上的の薄膜については、膜厚が既知であれば、図4.13の方式から基板の情報を必要とせずに直接熱拡散率を評価する事が期待される。この方法では、基板の影響は薄膜からの熱損失の中に含まれる。しかし、基板上的の薄膜に関しては標準的試料が与えられていないので、熱損失、照射径、及び試料の膜厚が熱拡散率の評価に与える影響について理論的に検討した。更に、これらの結果を踏まえて、金属膜における電気抵抗率と熱拡散率の相関性からスポットフラッシュ法の信頼性を検討し、金属多層膜の熱拡散率を測定した。なお、リングフラッシュ法では、基板が存在する場合、温度の減衰が速いために測定が困難になる。

スポットフラッシュ法は熱源と測温部の距離を試料の厚み  $b$  の値まで近づけることができるので、強い測温強度が得られ、また、それにより照射領域を狭くできることから、基板上薄膜への適用が可能になる。(1)式を用いて、変数  $L_1, r_1, b$  の変化に対応したフーリエ数  $F(t=t_{1/2}$ ：減衰領域の半値時間) を計算し、これらの誤差の影響を評価した。原則として、 $B=0.0002, R_1=R_2=0.1, L_1=10 \cdot L_2=10 \cdot L_3 \cdot B=0.0001$  とした。

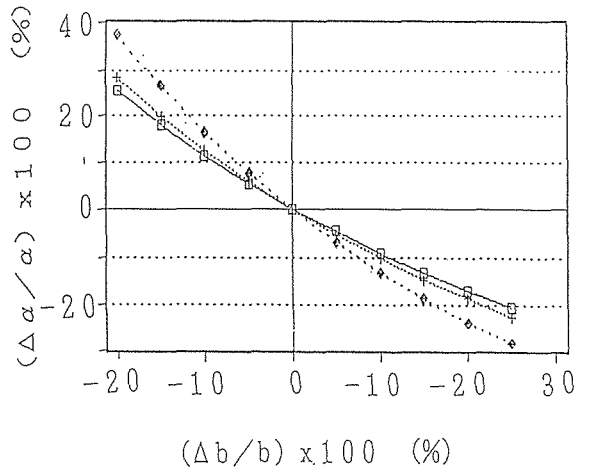
熱損失：基板が存在すると、自立膜と比較して、膜からの熱損失が極端に大きくなる。回帰分析では、熱損の評価は熱拡散率の評価に直接影響する。ビオ数  $L_1$  の評価誤差が熱拡散率に与える影響を図4.18に示す。ビオ数が大きい場合ほど、誤差の影響が大きくなる。 $L_1$  の大きさが  $10^{-4}$  から  $10^{-3}$  程度のとき(実際の実験条件下のビオ数にほぼ対応している)、 $L_1$  の誤差は熱拡散率に対して、同じ程度の誤差を与えることを示している。照射面積：図4.19から明かなように、照射径の誤差は測定精度に大きな影響を与える。影響の程度は、測温径にも依存し、 $R_2/R_1=0.5, 1.5$  の場合は、照射径の誤差は熱拡散率の測定精度に対して、2-3倍程度の強い影響を与える。しかし、照射径と測温径がほぼ同じ場合には、照射径が2%程度変化しても、測定精度にほとんど影響を与えないことが示された。膜厚：図4.20から明らかなように、膜厚の誤差による



$B=0.0002, R_1=R_2=0.1,$

$L_1=0.001 (\square), 0.0001 (+), 0.00001 (\diamond)$

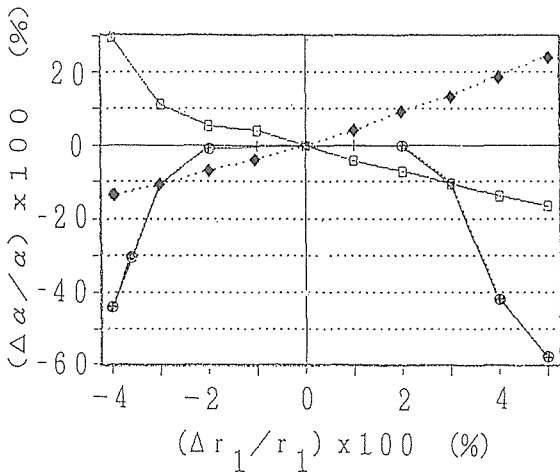
図4.18 熱損の誤差と熱拡散率の誤差の相関性



$R_1=R_2=0.1, L_1=0.0001,$

$B=0.002 (\diamond), 0.0002 (+), 0.00002 (\square)$

図4.20 厚みの誤差と熱拡散率の誤差の相関性



$B=0.0002, L_1=0.0001, R_1=0.1$

$r_2=0.5r_1 (\square), 1r_1 (\odot), 1.5r_1 (\diamond)$

図4.19 照射径の誤差と熱拡散率の誤差の相関性

影響は、膜厚が厚くなるほど、強くなった。 $B=10^{-3}$  ( $a=3\text{ mm}, b=3\text{ }\mu\text{m}$ ) のとき、1.5倍程度、 $B<10^{-4}$  ( $b<0.3\text{ }\mu\text{m}$ ) では、膜厚の誤差とほぼ同じ程度の影響を与えることが示された。

模擬試料による検討：基板上的薄膜は欠陥が多く、バルクの値からずれているのが通例である。図4.21の曲線1と2は厚さ5 $\mu\text{m}$ の自立させた銅箔の温度履歴曲線で、曲線3は銅箔を照射孔と測温孔を持った金属板で接触させ、熱損失を変化させた場合である。曲線1と2では解析領域の温度変化が小さく、30-15%程度の不確かさがあった。曲線3の解析結果は $\pm 2\%$ 以内でリング法による測定値と一致した。但し、図4.22に示すように、解析範囲は適切に設定する必要がある。特に、温度上昇部を含む範囲では信頼できる結果が得ら

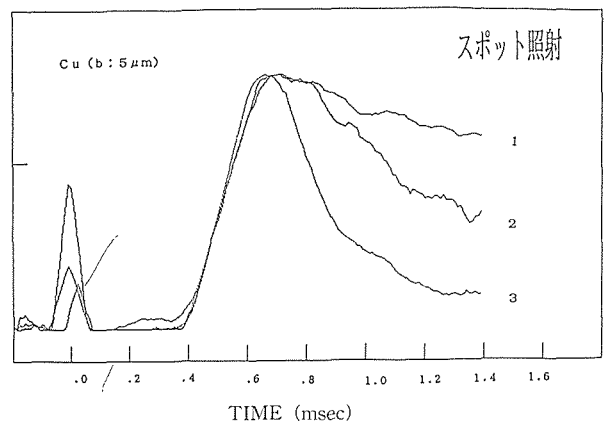


図4.21 基板一薄膜模擬試料における熱履歴曲線

1：自立膜（照射径2 mm，測温径1 mm），2：自立膜（照射径，測温径各1 mm），3：金属板で密着（照射径，測温径各1 mm）

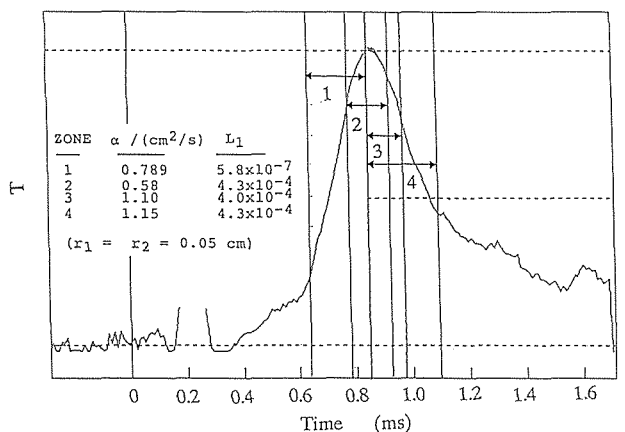


図4.22 回帰分析のデータ範囲と解析結果

れなかった。この原因としては装置の応答性に問題が有ると思われる。

4.1.3.3 透明基板上的金属薄膜の熱拡散率

試料：高周波マグネトロンスパッター装置を用いて、パイレックスライドガラス基板上に各種の金属膜が作成された。スパッター用 Ar 圧力は  $5 \times 10^{-3}$  Torr, スパッター速度は、約40nm/min であった。積層周期の長さは×線回折法で評価し、多層膜の面内の電気抵抗は直流4端子法で測定した。熱拡散率は5.5mm角(a=3.1mm), 膜厚1-2 $\mu$ m( $B=3.2-6.4 \cdot 10^{-4}$ )の試料を用いて、 $r_1=r_2=0.5$ mm( $R_1=R_2=0.16$ )の条件下で測定された。積層周期によって大きく異なる温度履歴曲線の実測例を図4.23に示す。純金属 Al, Ag, Ni 膜の熱拡散率と電気抵抗率の測定結果をバルクの文献値と共に表4.7に示す。スパッター膜の熱拡散率と電気抵抗率はいずれもバルクの値(文献値)より大幅に小さい。しかしながら、Wiedemann-Frantz (W.F) 則を用いて計算されたローレンツ定数Fはバルクに近い値を示した。特に、AlとAgは、数%以内で一致した。多層膜の測定結果を a.c 法によるデータと共に図4.24に示す。

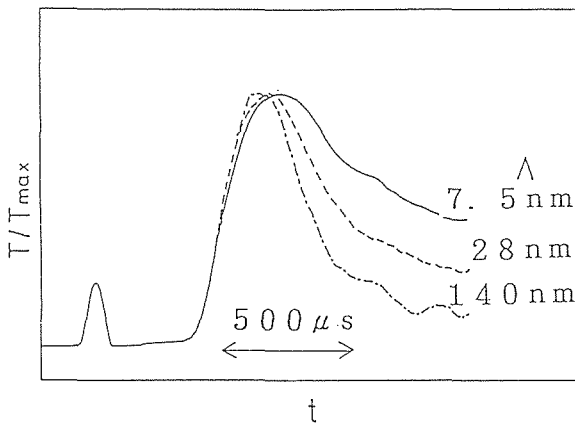


図4.23 Ag/Al 多層膜の周期と温度履歴曲線最大温度でノーマライズ、膜厚2 $\mu$ m

表4.7 金属薄膜における熱拡散率, 電気抵抗, 及びローレンツ数の相関関係

Sample	b ( $\mu$ m)	a ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$\rho$ ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	U ( $10^{-8} \cdot \text{W}\Omega/\text{K}^2$ )
Al	2.05	0.582	4.34	2.08
		(0.968)	(2.67)	(2.12)
Ag	2.26	1.51	1.94	2.44
		(1.74)	(1.63)	(2.36)
Ni	1.5	0.13	12.4	2.15
		(0.229)	(7.6)	(2.31)

( ): bulk

積層周期が10-20nm 以下の時、熱拡散率は大きく変化する傾向を示した。Ag/Cu 系では s.f 法と a.c 法はほぼ一致したが、熱拡散率がより小さい Ag/Al 系では前者がかなり大きな値を示した。この不一致については、なお検討が必要である。

4.1.3.4 微小試料と BC<sub>2</sub>N 薄膜片の熱拡散率

レーザ光のスポット径の限界は0.5-1mm 程度である。これは InSb デテクターの測温感度によって決まる。理論計算から、膜の直径がビーム径の2倍以上有れば外形の影響を受けないことが示されたので、サイズが3mm 程度の不定形膜の評価ができることが明らかにな

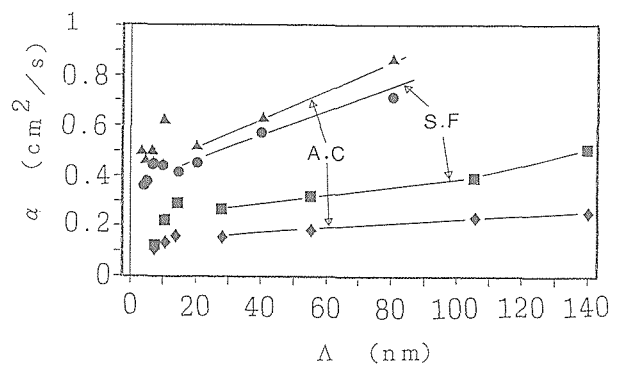


図4.24 スポットフラッシュ法と光 a, c 法による金属多層膜の熱拡散率の測定結果の比較  
●, ■: スポットフラッシュ法, ▲, ◆: 光 a, c 法, ●, ▲: Ag/Cu 多層膜, ■, ◆: Ag/Al 多層膜, 横軸: 積層周期

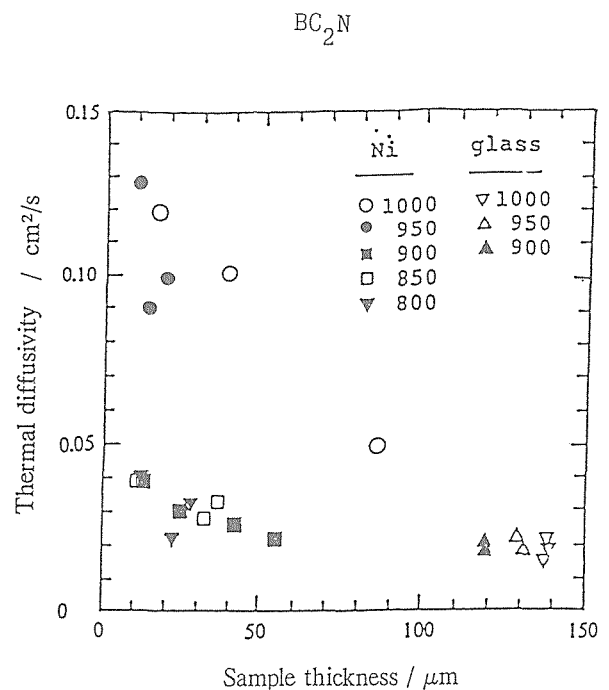


図4.25 BC<sub>2</sub>N 膜の熱拡散率  
図中の数字: 析出温度 (°C), 基板: Ni 及びガラス

った。CVDによりNiまたはガラス基板に析出後剝離した $BC_2N$ 微小片の測定結果を図4.25に示す。基板から剝離すると数ミリ径程度の微小片に分断されてしまうため、リングフラッシュ法では測定できなかった。熱拡散率は基板の種類に大きく依存し、また、成長速度が遅いほど高い値を示した。更に、析出温度が $900^\circ C$ 以下とそれ以上では膜の特性が顕著に変化する事が明らかになった。

#### 4.1.3.5 ま と め

(1) 自立膜の面方向の熱拡散率の測定法としてのスポットフラッシュ法はリングフラッシュ法以上に、膜厚や試料形状について広い適用性があることが実証された。

(2) 透明基板上の薄膜に関して、W.F則による評価と理論的検討から、スポットフラッシュ法は比較的高熱拡散率の薄膜の熱拡散率測定法として十分に有効と思われる。

(3) スポットフラッシュ法は膜の外形に関係なく直径3mm程度のサイズまで適用できる。この方法による $BC_2N$ 膜片の熱拡散率と合成条件との対応関係が見いだされ、膜のキャラクタリゼーションとしての有効性が示された。

(4) 今後の課題としては、不透明基板上の薄膜、表面改質層等の評価にはフロント型スポットフラッシュ法が有効と思われるが、透明薄膜の測定については解決すべき課題が多い。高温測定に関しても検討が必要である。

## 文 献

- 1) 岸 証, セラミックス, 25, 649 (1990)
- 2) 小野 晃, 熱物性, 6, 200 (1992)
- 3) A.B. Donaldson, J. Appl. Phys., 43, 4226 (1972)
- 4) 安積忠彦他, 第6回日本熱物性シンポジウム講演論文集, 123 (1989)
- 5) H. Ohta et al., Rev. Sci. Instrum., 60, 317 (1989)
- 6) T. Mitsuhashi, et al., 理学電気ジャーナル, 19, 16(1988), 第6回日本熱物性シンポジウム講演論文集, 123 (1990), 同7回, 434 (1991), Proc. 4th Int. Symp. ANER, 302 (1992); Y. Kumashiro et al., J. Appl. Phys. 65, 2 147 (1989)
- 7) I. Hatta et al, Rev. Sci. Instrum. 56, 1643 (1985)

## 4.2 熱特性の評価

### 4.2.1 トンネル構造型酸化物の熱容量測定<sup>1),2)</sup>

トンネル構造型チタン酸塩では、六チタン酸塩系、プリドライト系、ガロチタノガリウム系等が耐熱繊維

や一次元系超イオン導電体等の観点から興味を持たれている。これらの高温熱容量は、材料機能、相安定、他の物性評価に必要な基本特性であるが、本格的な評価は十分には行われていない。我々は、室温以上の高温熱容量をサーモパイル型DSC(セタラム, マルチ検出器型高温熱量計)と内部熱補償型DSC(パーキンエルマーDSC 7型)で測定したのでそれらの結果について報告する。

## 実 験

試料: 純度99.9%以上の試薬 $A_2CO_3$  (A: Na, K, Rb), 酸化物及び $TiO_2$ を所定の組成比で秤量, 混合し,  $1473-1573K$ で30時間以上で加熱, 粉碎, 混合を2回以上行ったものをそれぞれ試料とした。粉末x線回折測定から生成物の同定を行い, 単一相であることを確認した。次の物質(略号, 記号)を測定対象とした:  $A_2Ti_6O_{13}$  (A=Na; NT, O: A=K; KT, O), プリドライト系 $A_xB_yTi_{8-y}O_{16}$  ( $A_x=Ba_{1.4}$ ,  $B_y=Al_{2.8}$ ; BATO,  $\diamond$ :  $A_x=K_{1.5}$ ,  $B_y=Al_{2.36}$ ; KATO,  $\triangle$ :  $A_x=K_{1.56}$ ,  $B_y=Zn_{0.76}$ ; KZTO,  $\square$ ), ガロチタノガリウム系 $AGa_8Ga_9Ti_{15}O_{56}$  (A=K; KGGTO,  $\bullet$ : A=Rb; RGGTO,  $\blacksquare$ ),  $NaGaTi_5O_{12}$  ( $\square$ )。

測定: 室温から500KまではパーキンエルマーDSC 7型(走査法, 温度ステップ: 75K, 昇温速度: 5-10K/min, 試料量: 12-17mg, 窒素雰囲気), 室温から1500Kまではセタラム高温熱量計(走査法, 温度ステップ: 400-800K, 降温速度: 3-5 K/min, 試料量: 500-1000mg, 大気中)を用いて測定した。サファイアを標準試料とした。サファイアの熱容量の測定精度は, DSC 7型では $\pm 2\%$  (<500K)であった。セタラム熱量計では測定精度を上げるために対流防止機構を組み込み, 更に, 試料回りの均熱の向上を図り(図4.26), 測定の最適条件を検討した。その結果, 図4.27に示すように, サファイアに関する測定の非再現性は $\pm 5\%$ から $\pm 2.5\%$ 程度 (<1500K)まで向上した。

## 結果と考察

300-500Kの熱容量: グラム原子量当たりの熱容量のDSC 7型による測定結果を図4.28に示す。測定した試料は全て5%以内で一致した。これら一次元構造の骨格の主成分であるルチル(鎖線)やガリヤ(一点鎖線)の文献値もこの範囲内で一致した。特に,  $327K$ では, KTを除いた他の試料の値は2%以内で一致した。これらの結果は室温近傍では, 測定対象とした試料に関して, 結晶構造, 組成, イオン伝導度等の差による熱容量への寄与は2%を越えないことを示している。図4.29に各化合物の熱容量と成分化合物の熱容量の和との偏

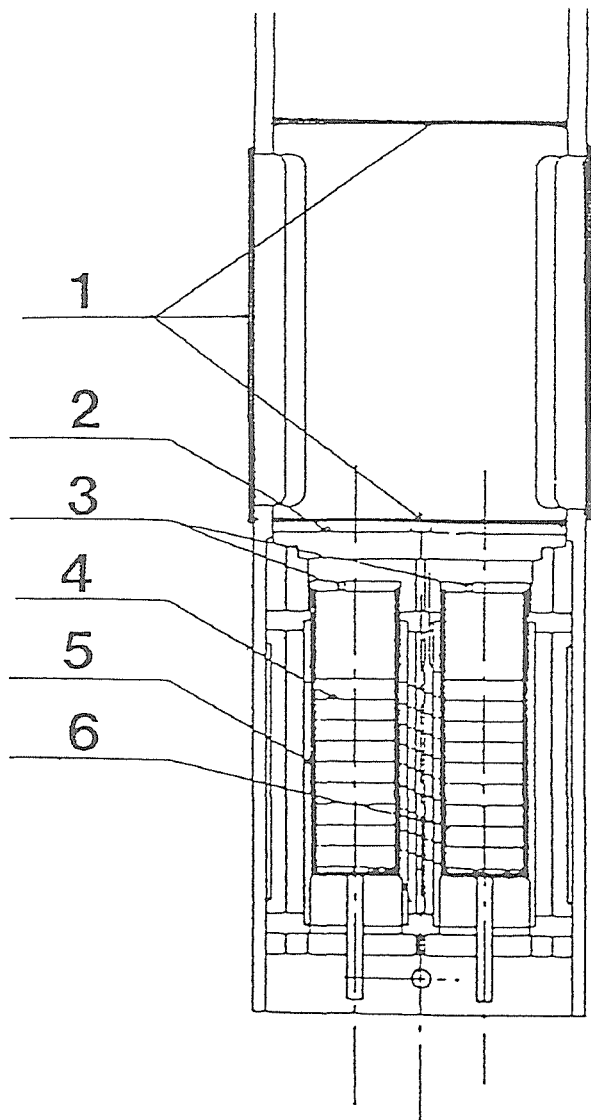


図4.26 サーマピル型DSCの試料回り  
1: 対流防止及び均熱用的金部材, 2: 試料室の蓋, 3: 試料セルの蓋, 4: サーマピル型熱流検出器, 5, 6: 試料セル

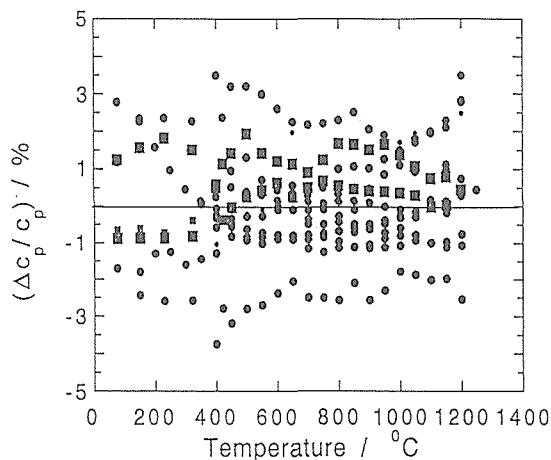


図4.27 サファイアの熱容量測定値の再現精度  
試料量: 0.8-1.3g, 操作速度: 5 K/min, 雰囲気: Heガス (<大気圧)

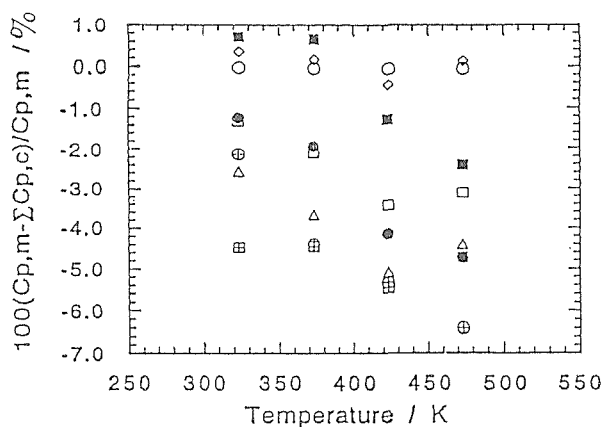


図4.28 試料の熱容量(実測値)と成分酸化物の熱容量(文献値)との差の相対値

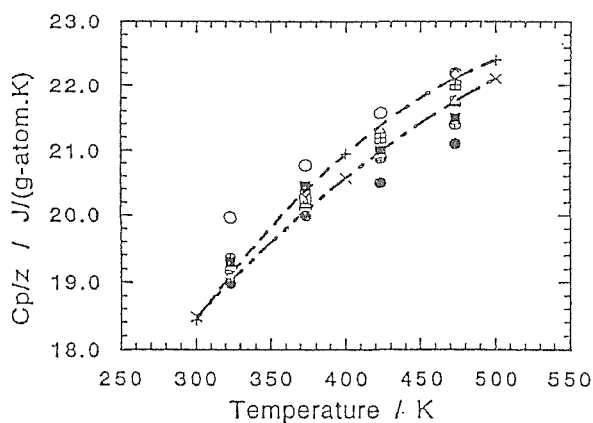


図4.29 トンネル構造型複酸化物のグラム原子熱容量(<500K)  
点線: ルチル, 一点鎖線: ガリア

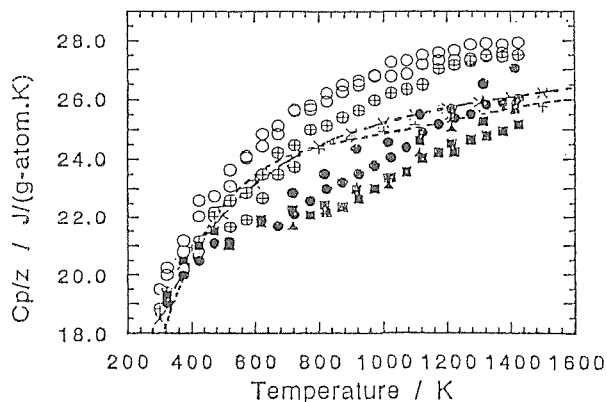


図4.30 トンネル構造型複酸化物のグラム原子熱容量 (<1500 K)  
x: ルチル, +: ガリア

差を示した。熱容量の加成性は室温近傍では5-7%以内で成立した。

300-1500Kの熱容量: NT, KT, KGGTO, RGGTOのグラム原子当たりの熱容量をルチルとガリアの文献

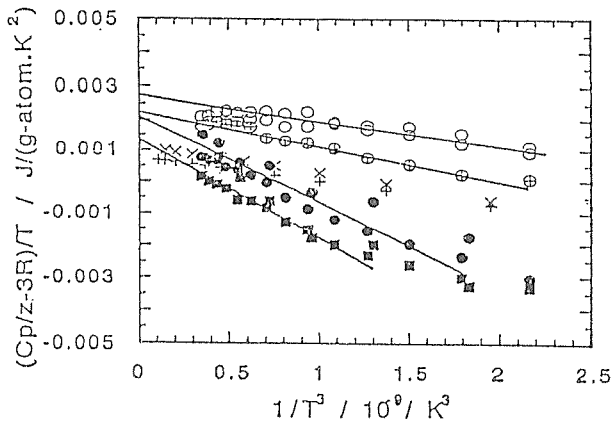


図4.31  $(C_p/z-3R)/T$  vs  $T^{-3}$   
 ×: ルチル, +: ガリア

値と共に、図4.30に示す。500K 以下は主に7型で測定し、より高温では、セタラム熱量計で測定した。低温域と高温域のデータはKT, NT, KGGTO に関してはほぼ滑らかに接続しているが、RGGTO は900K 以下で他と異なった温度依存性を示した。全温度域での測定精度は±4%以内で、グラム原子当たりの熱容量の大きさは、 $KT > NT > KGGTO > RGGTO$  となった。図4.31に、これら試料の  $(C_p/z-3R)/T$  と  $1/T^3$  との関係を示す。 $C_p = C_v$  のとき、直線の勾配は  $-3R\theta_\infty^2/20$  に等しい ( $\theta_\infty$ : 高温デバイ温度)。 $A_2Ti_6O_{13}$ 系よりAGGTO系の方が見かけ上明らかに高い高温デバイ温度を示している。デバイ温度は融点と一定の関係がある。AT系よりAGGTO系の方が150-200K 以上高い融点を示すことと良く対応していることが示された。

## 文 献

- 1) 三橋武文等, 熱物性シンポジウム講演論文集, v 14, 33(1993)
- 2) 三橋武文等, 第29回熱測定討論会講演要旨集, 246 (1993)
- 3) MALT, JANAF Tables, and Thermochemical Data of Pure Substances (1989)
- 4) Y. Takahashi et al., Proc. 11th Japan Symposium on Thermophysical Properties, 339 (1991)
- 5) M. Asou et al., Proc. 12th Japan Symposium on Thermo-

physical Properties, 237 (1992)

6) M.W. Chase et al., JANAF Thermochemical Tables, Third Ed., 1985

### 4.2.2 トンネル構造型複酸化物の熱伝導特性<sup>1)</sup>

一次元トンネル構造を持つ物質は針状ないし繊維状になり易いので、高融点物質は耐熱性断熱材料として期待される。トンネル構造と化学組成に注目し、熱特性を評価した。

#### 実 験

試料：焼結体試料は所定の組成比になるように  $(Na_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12})$ ,  $x \sim 0.15$ , NTAO;  $(Na_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12})$ ,  $x \sim 0.2$ , NTGO;  $(K_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12})$ ,  $x \sim 0.2$ , KTGO) 秤量・混合した粉体を1200°Cで仮焼してから、十分に粉碎混合し、13mmφ, 厚さ約3mmの円板状にラバープレスした後、1350°Cで20時間以上焼成した。密度の理論値, 実測値, 相対値はそれぞれ, 3.60, 2.58, 0.72 (NTAO), 4.88, 4.34, 0.89 (NTGO), 4.87g·cm<sup>-3</sup>, 3.30g·cm<sup>-3</sup>, 0.68 (KTGO) であった。

測定：JIS-R-1611に準じて測定した。

#### 結果と考察

焼結体の密度, 熱拡散率, 比熱容量, 熱伝導率の比較を表4.8に示す。値は実測値で、気孔率の補正はしていない。断熱性に優れている  $K_2Ti_6O_{13}$ とAGGTO(A=K, Rb, Cs; 焼結密度約92%)の熱伝導率もあわせて図4.32に示す。NTAOとKTGOの焼結密度(相対値)は72%以下であったので他の焼結体と直接比較出来なかったが、室温近傍の熱伝導率の実測値は  $KTO > NTGO > KGGTO$  の順になった。気孔率を補正しても順序は変化しなかった。NTGOもかなり低い熱伝導率を示し、断熱材としての特性を備えていることを示している。半経験的なKeyesの理論に依れば、熱伝導率は融点の2/3乗と密度の2/3乗に比例し、平均原子量の7/6乗と温度に半比例する。融点  $T_m$  (K) は、1643 (KTO), >1663 (KTGO, 分解溶解), >1803 (KGGTO, 分解溶解), 理論密度  $\rho$  (g·cm<sup>-3</sup>) は

表4.8  $Na_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$  (NTAO),  $Na_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12}$  (NTGO) 及び  $K_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12}$  (KTGO) 焼結体の熱定数

T (°C)	$\alpha$ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup> S <sup>-1</sup> )			Cp (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )			$\lambda$ (Wcm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )		
	NTAO	NTGO	KTGO	NTAO	NTGO	KTGO	NTAO	NTGO	KTGO
25	7.7	8.6	8.0	0.85	0.80	0.60	0.016	0.030	0.015
200	6.7	6.2	6.9	1.00	0.95	0.65	0.017	0.025	0.015
400	5.9	5.6	6.6	1.10	1.00	0.75	0.017	0.025	0.016
600	5.6	5.6	6.6	1.15	1.05	0.80	0.017	0.026	0.017
800	5.6	6.0	6.8	1.25	1.10	0.85	0.018	0.028	0.018

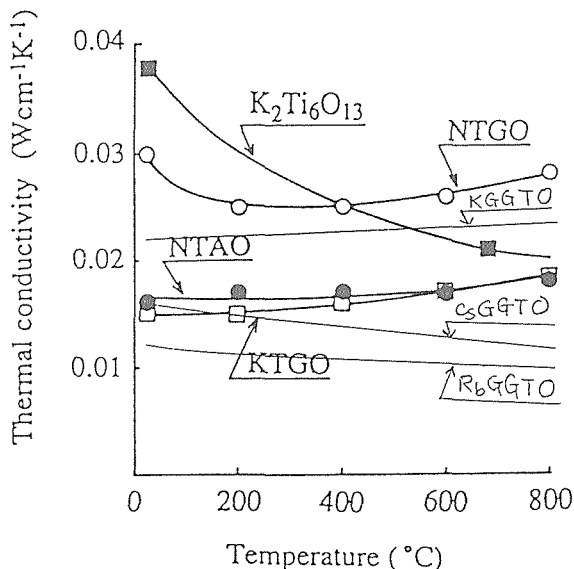


図4.32 トンネル構造型複酸化物焼結体の熱伝導率

3.5 (KTO), 4.87 (NTGO), 4.78 (KGGTO), 平均原子量Mは27.3(KTGO), 31.9(KGGTO)から,  $T_m^{3/2} \cdot \rho^{2/3} \cdot M^{-7/6}$ の値は  $KTO < NTGO < KGGTO$  となり, 熱伝導率の実測値との対応はみられなかった。一方, 結晶構造の観点からは異方性が強いトンネル構造型結晶の焼結体では (マイクロクラックの検討が必要であるが), トンネル径が大きくなるほど熱伝導率は小さくな

る傾向を示している。

### 文 献

- 1) 道上勇一, 三橋武文, 藤木良規, Gypsum & Lime, 232, 152 (1991)
- 2) T. Mitsuhashi, H. Tanaka, Y. Fujiki, Yogyo-Kyoukai shi 90, 676 (1982)
- 3) 無機材質研究所報告書, 57, 70 (1989)
- 4) R.W. Keyes, Phys. Rev., 115, 564 (1959)

### 4.2.3 ま と め

市販のサーモパイル型 DSC を一部改良することにより, 粉体試料(微粉末を除く)の比熱容量を400-1200°Cの温度範囲で±2-±3%以内の不正確度で測定することが可能になった。更に, 1%程度までの向上が期待される。これにより, 新物質を含む一連のセラミックスの比熱容量の系統的評価を行う足がかりが得られた。

トンネル構造型複酸化物の比熱容量は, フレームワークを構成する  $TiO_2$ ,  $Ga_2O_3$ の寄与が大きい。

トンネル構造型複酸化物の熱伝導率は何れも低い値を示し, 良い断熱特性を示した。トンネル径が大きいほど低い値を示す傾向を示した。



## 5. 化学反応性に関する研究

### 5.1 $\beta$ -ガレート結晶のイオン交換性

#### 5.1.1 はじめに

$\beta$ -ガレートは組成式  $A_{2+x}Ga_{22}O_{34+x/2}$  ( $A$ : 1価陽イオン,  $0 < x < 1$ ) で表され  $\beta$ -アルミナと同形の六方晶構造を有する<sup>1-6)</sup>。 $\beta$ -アルミナについては固体電解質の観点から注目されておりその可動イオンが熔融塩中で容易に他のイオンに置き換えることができることから、様々な陽イオン種とその伝導性、結晶構造との関連などが研究されている<sup>7-11)</sup>。これに対して  $\beta$ -ガレートに関するこの種の報告は少なく系統的に全体像を把握するには至っていない。ここではフラックス法によって育成された  $\beta$ -ガレート結晶(2章参照)を用いて熔融塩中のイオン交換性を調べるとともに、生成したイオン置換体のキャラクタリゼーションを行なった<sup>12)</sup>。

#### 5.1.2 実験

K- $\beta$ -ガレート結晶  $K_{2.66}Ga_{22}O_{34.33}$  (平均  $50\mu\text{m}$  角  $\times$   $20\mu\text{m}$  厚) は粉砕することなく硝酸塩メルトと  $350^\circ\text{C}$  で反応させた。硝酸塩は  $MNO_3-KNO_3$  ( $M=Rb, Na, Li, Ag$ ) の混合系であり、その比率を様々に変化させた。また熔融塩中の陽イオン量はモル比で固相中のKの10倍とした。反応後放冷し、硝酸塩を水に溶解して結晶を回収した。また完全置換体(Cs, Rb, Na, Li,  $NH_4$ , Ag型)はそれぞれの硝酸塩メルトを大過剰に用いて数回反応を繰り返すことにより合成した。

得られた結晶は酸に溶解後、アルカリ金属, Ag に関しては原子吸光法で, Ga はキレート滴定法で定量して化学組成を決定した。また粉末X線回折データから格子定数を精密化した。

#### 5.1.3 結果と考察

$350^\circ\text{C}$ でのイオン交換反応速度は十分に速く約8時間で平衡に達した。24時間反応により決定された Rb/K, Na/K, Li/K, Ag/K の交換等温線を図5.1に示す。Liは固相中Kの約30%を交換するまでしか反応は進まなかったが、他の陽イオンに関しては完全置換が達成された。交換等温線の形から固溶体的に反応が進行することが示唆されるが、事実固相のX線回折図形の追跡からも確認された。Na/Kの場合を一例として示すが(図5.2)、全領域で Vegard 則が成立する。

また交換等温線図から  $\beta$ -ガレート構造に対する1価陽イオンの親和性は  $Ag > K > Rb > Li > Na$  の順であると結論できる。Yao等<sup>9)</sup>はNa- $\beta$ -アルミナについて同様な検討を行なった結果親和性は  $Ag > Tl > K > Na > Rb > Li$  の順番であることを報告した<sup>9)</sup>。 $\beta$ -ガレートと  $\beta$ -アルミナの最大の違いは前者に対するNaの親和性が低いことである。 $\beta$ -ガレートは  $\beta$ -アルミナよりその

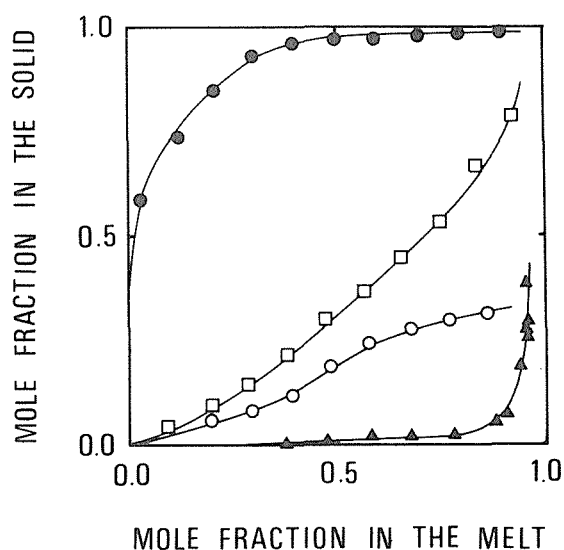


図5.1 イオン交換等温線  
反応温度:  $350^\circ\text{C}$ , Rb/K( $\square$ ), Na/K( $\blacktriangle$ ), Li/K( $\circ$ ), Ag/K( $\bullet$ )

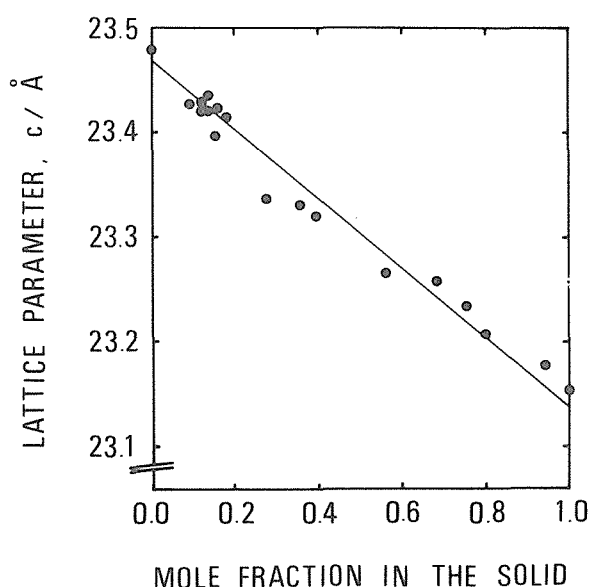


図5.2 Na/K 交換過程における  $c$  軸長の変化

単位胞体積が大きいことより伝導面上の陽イオンサイトの大きさも増大し Na イオンには適合しづらくなった結果親和性が低下したと推察される。このことは Na- $\beta$ -ガレートが他のイオン型に比べて際だって吸湿性が高い事実とも符合する。

もう一つの注目すべき特徴として Ag が Na とほぼ同じイオン半径であるにもかかわらず非常に高い親和性を示すことである。 $\beta$ -アルミナについても同様の現象が報告されている。図5.3は各種イオン置換体の c 軸長をイオン半径についてプロットしたものである。イオン半径には六配位に相当するものを使った。Cs, Rb, K, Na,  $\text{NH}_4$ についてはほぼ直線関係が成立する。これらの陽イオンは  $\beta$ -アルミナ型構造中の伝導面上の Beevers-Roth (BR), Mid-Oxygen (mO) と呼ばれる 2 種類の六配位席に主に分布していることが知られており、六配位に相当するイオン半径と直線関係を示すことと相関していると考えられる。これに対して Ag 型は直線から顕著なずれを示し、異なった配位席の占有が示唆される。Ag 型結晶の予備的な構造精密化の結果から Ag は BR 席だけでなく anti-Beevers-Roth (aBR) 席およびその周辺にかなり分布していることが示された。aBR 席は上下のスピネルブロックからの酸素にはさまれた二配位席、さらにその周辺は四配位となり Ag が好む配位環境<sup>13)</sup>を提供している。一方 Na よ

り大きいアルカリ金属イオンではそれらの配位サイトに収容されることは難しい。Ag 型では BR 席のみならず aBR 席周辺にも分布できるためアルカリ型に比べて伝導面上での正電荷の偏りが小さいものとなる。 $\beta$ -アルミナ型構造では伝導面付近での電荷バランスが負側にくずれて不安定性の一因となっていることが指摘されている<sup>14)</sup>。Ag イオンの一様に近い分布はより有効的な電荷補償を達成し、その結果として Ag の高い親和性をもたらされると考えられる。

## 参考文献

- 1) L.M. Foster and H.C. Stumpf, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1590 (1951)
- 2) M.P. Anderson, L.M. Foster, and S.J. La Placa, Solid State Ionics, **5**, 211 (1981)
- 3) A.Kahn, J.P. Boilot, and J. Théry, Mater. Res. Bull., **11**, 397 (1976)
- 4) H. Ikawa, T. Tsurumi, M. Ishimori, K. Urabe and S. Udagawa, J. Solid State Chem., **60**, 51 (1985)
- 5) R. Collongues, D. Gourier, A.Kahn, J.P. Boilot, Ph. Colomban, and A.Wicker, J. Phys. Chem. Solid. **45**, 981 (1984)
- 6) J.P. Boilot, J. Théry and R. Collongues, Mater. Res. Bull., **8**, 1143 (1973)
- 7) B.C. Tofield in "Intercalation Chemistry", M.S. Whittingham and A.J. Jacobson, Ed., pp181-227, Academic Press, New York (1982)
- 8) N.A. Toropov, M. M. Stukalova, C. R. Acad. Sci. USSR, **24**, 459 (1939)
- 9) Yung-Fang Yu Yao and J.T. Kummer, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2435 (1967)
- 10) R.H. Radzilowski, Inorg. Chem., **8**, 994 (1969)
- 11) R.H. Radzilowski, and J.T. Kummer, Inorg. Chem., **8**, 2531 (1969)
- 12) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, New Developments in Ion Exchange, Eds. M. Abe, T. Kataoka and T. Suzuki, 163 (1991)
- 13) F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, New York (1966)
- 14) A.R. West, Mater. Res. Bull., **14**, 44 (1979)

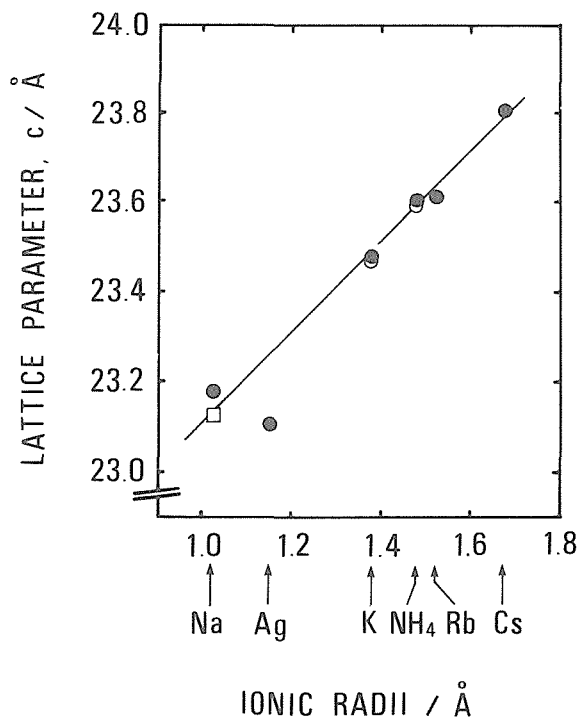


図5.3 可動イオンサイズと c 軸長の相関  
●, □, ○で示したデータはそれぞれ本研究によるもの、文献3および6によることを表す。

## 5.2 $\beta$ -ガレートの触媒特性

### 5.2.1 はじめに

$\beta$ -および  $\beta'$ -ガレートに関して触媒材料としての観点からその特性を調べた研究例はなく、またガリウム化合物全体をみてもこれまで触媒として利用された例はほとんどみることができない。 $\beta$ -ガレートは構造的な多様性に加え、構成元素の部分置換あるいは溶融塩を用いたイオン交換等を施すことも可能であり、化学的な活性化が期待できる物質である。そこで  $\beta$ -ガレートの触媒材料としての機能を評価するため、メタン燃

焼活性を中心とした触媒特性の評価を行なうとともに金属置換等による活性への影響を調べた。また、近年層状アルミネート ( $\beta$ -アルミナ) が高温接触燃焼用触媒として優れた特性をもつことが報告されており<sup>1)-3)</sup>、ガレートとアルミネートの特性を比較するうえでも有意義であると思われる。

### 5.2.2 実 験

試料の調製は Na- $\beta$ -および  $\beta''$ -ガレート<sup>4),5)</sup>あるいは K- $\beta$ -および  $\beta''$ -ガレート<sup>6)</sup>の合成例を参照して以下の方法で行なった。A<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (A=Na, K, Rb, Cs) および  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を各モル比でエタノールを分散剤として混合し、90°Cで2時間乾燥した後白金のつぼを用いて1200°Cで20時間焼成した。また、K-および Rb- $\beta$ -ガレートは  $\beta''$ -ガレートをさらに1300°Cで20時間焼成することにより調製した。各種金属による置換体試料の調製は酸化物 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, ZnO) および炭酸塩 (MgCO<sub>3</sub>) を用い類似の方法により行なった。また Ag 塩は Na- $\beta''$ -ガレートを熔融硝酸銀 (215°C) 中で20時間処理した後充分水洗いすることにより調製した。粉末 X 線回折測定により生成物の同定を行ない、窒素を吸着ガスに用いた BET 法により比表面積をもとめた。また、いくつかの試料に対して走査型電子顕微鏡 (SEM) による形態観察を行なった。

メタン燃焼活性を以下の条件で調べた。通常の流通式反応装置 (反応管径10mm) を用い、粉末状試料1.0g を石英砂4.0g と混合し原料ガス (N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>=82:16:2) を100ml/min で供給した。生成物の分析は Porapak-Q カラムと熱伝導度検出器 (TCD) を用いた

ガスクロマトグラフにより行なった。

CO 酸化反応は流通法により行なった。試料1.0g に反応ガス (N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:CO=76:20:4) を100ml/min で供給し、生成物をガスクロマトグラフ (モルキュラーシープ 5 A および Porapak-Q カラム, TCD 検出器) により分析した。

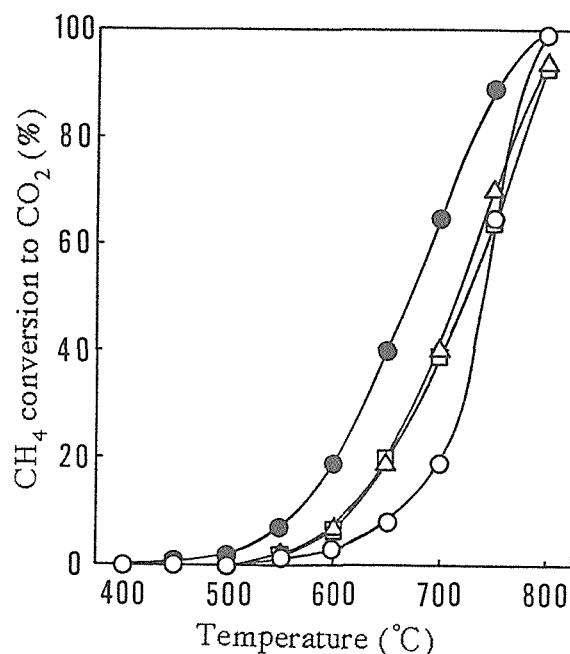


図5.4 Rb- $\beta''$ -ガレートのメタン燃焼活性  
前処理条件 ○: N<sub>2</sub>中400°C, △: N<sub>2</sub>中800°C  
□: O<sub>2</sub>中800°C, ●: 反応ガス中800°C

表5.1  $\beta$  および  $\beta''$ -ガレートの比表面積とメタン燃焼活性

	$T_{cal}^{a)}$ (°C)	$T_{10\%}^{b)}$ (°C)	$T_{90\%}^{c)}$ (°C)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
Na- $\beta''$ -gallate	1200	>800	>800	0.8
K- $\beta''$ -gallate	1200	570	770	0.8
K- $\beta$ -gallate	1300	670	795	0.4
Rb- $\beta''$ -gallate	1200	565	755	0.9
Rb- $\beta$ -gallate	1300	695	>800	0.3
Cs- $\beta$ -gallate	1200	765	>800	0.0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	445	630	2.5
	1200	650	>800	0.9
$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	445	650	11.2
	1200	650	>800	1.3

a) 最終的な焼成温度

b) CH<sub>4</sub> から CO<sub>2</sub> への転化率が10%になる温度

c) CH<sub>4</sub> から CO<sub>2</sub> の転化率が90%になる温度

反応ガス N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>=82:16:2, 100ml/min.  
試料1.0g

5.2.3 結果と考察

(a) メタン燃焼活性<sup>7)</sup>

各試料の反応実験に先立ち試料の前処理による影響を Rb- $\beta''$ -ガレートを用いて検討した参果, 図5.4にみられるように反応ガス気流中800°Cで前処理した後に最も高い活性を示すことがわかった。従って以後の実験では反応に先立ち試料を反応ガス中800°Cで処理することとした。

$\beta$ -,  $\beta''$ -ガレートおよび  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比表面積および

メタン燃焼反応における活性を, メタン燃焼反応に対し最も高い活性を示す金属酸化物の一つとして知られる Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>8)</sup>とあわせて表5.1に示す。メタンの CO<sub>2</sub>への転化率が10%および90%に達したときの反応温度, T<sub>10%</sub> および T<sub>90%</sub>で活性を比較した。

$\beta$ -および  $\beta''$ -ガレートの比表面積はいずれも1.0m<sup>2</sup>/g以下であった。SEMにより観察した  $\beta$ -および  $\beta''$ -ガレートの試料形態を図5.5および図5.6に示す。Na-, K-, Rb- $\beta''$ -ガレートは試料形態が類似しており, 微

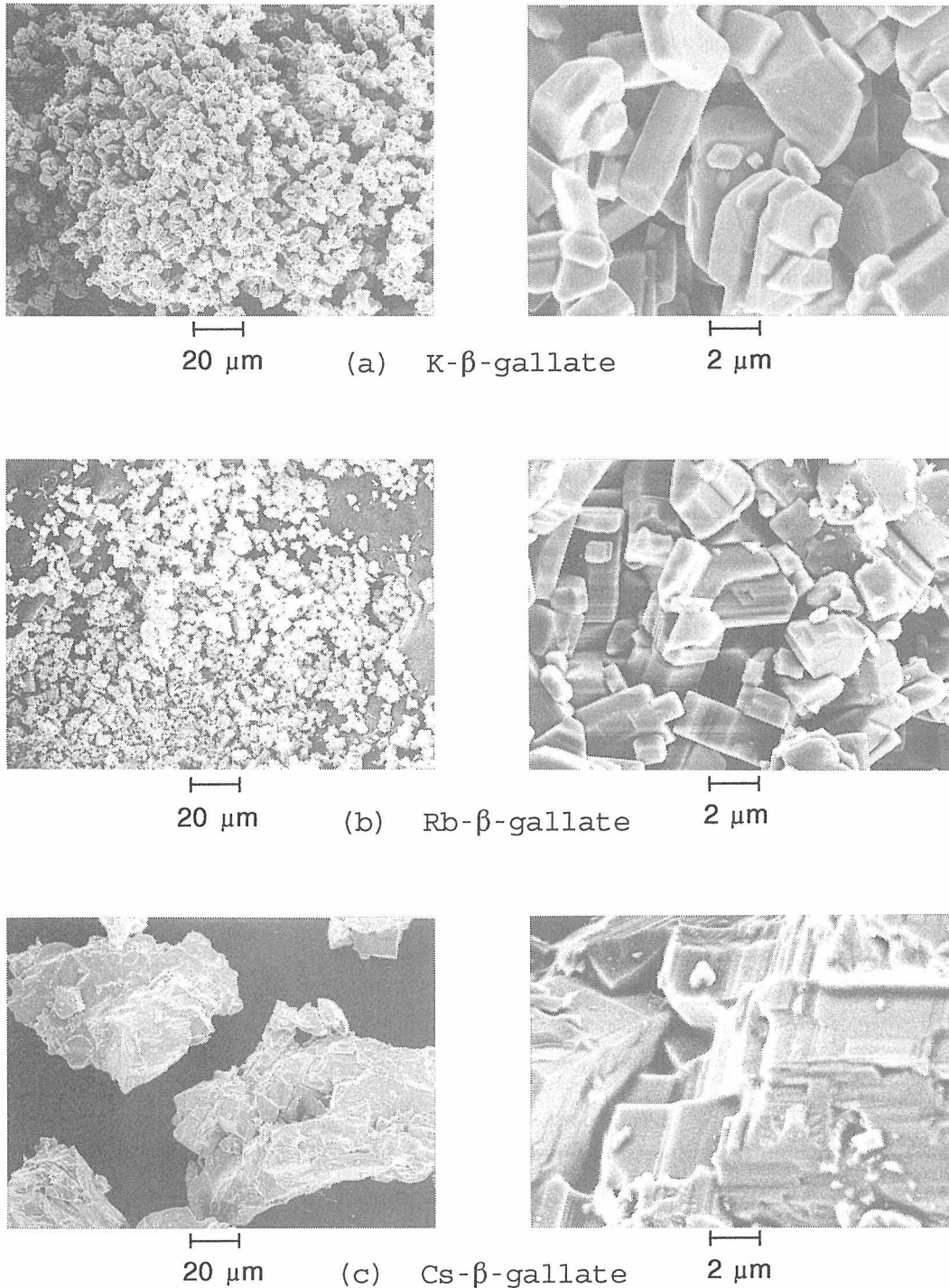
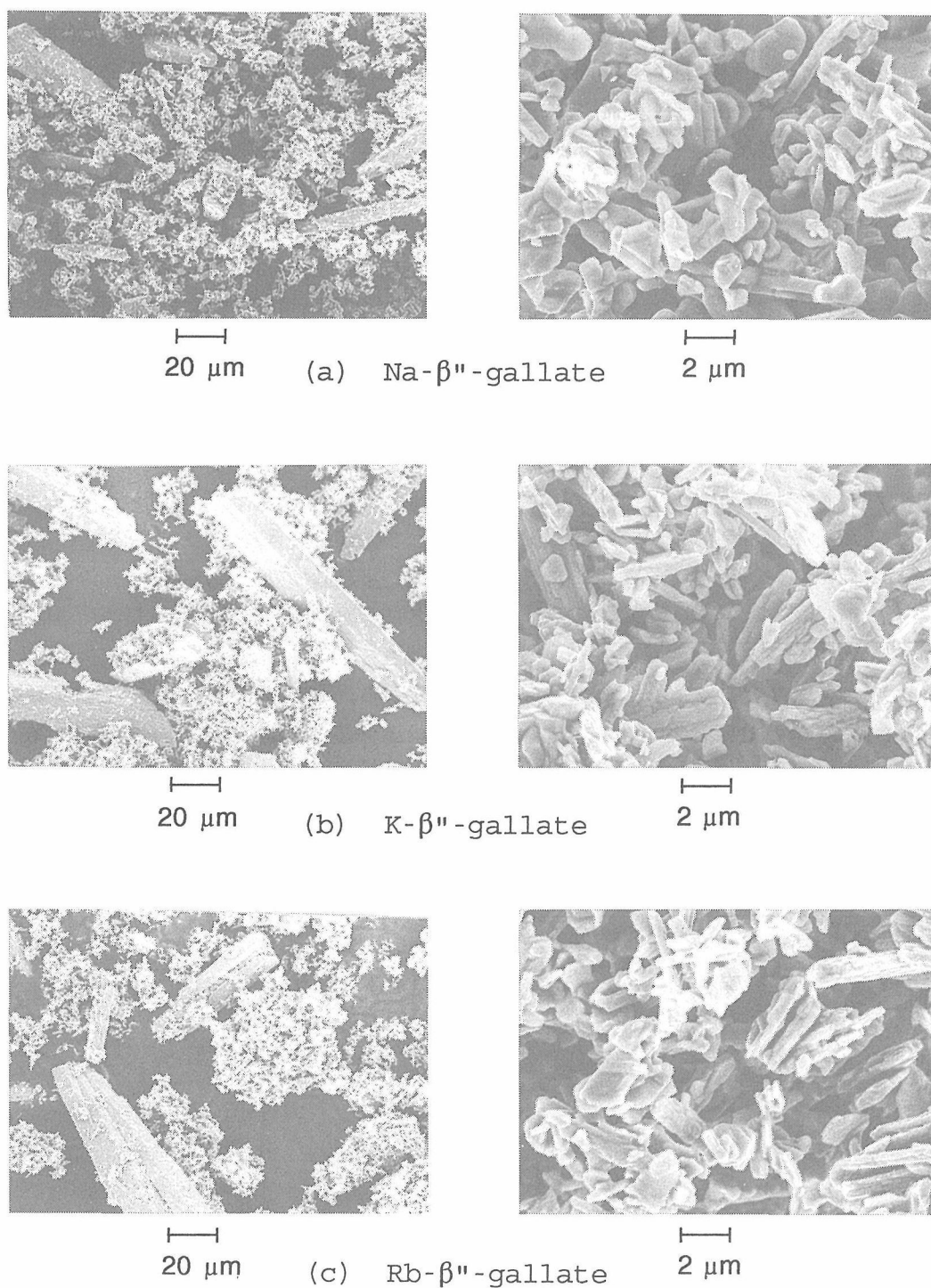


図5.5  $\beta$ -ガレートのSEM像

図5.6  $\beta''$ -ガレートのSEM像

細粒子とそれよりはるかに成長した長さ数十 $\mu\text{m}$ の柱状粒子がみられる。微細粒子部分をさらに拡大すると長さ数 $\mu\text{m}$ の柱状（あるいは棒状）粒子および板状粒子がみられる。 $\beta$ -ガレートはこれらとはあきらかに異なりK-およびRb- $\beta$ -ガレートは数 $\mu\text{m}$ の粒子から成る。また、Cs- $\beta$ -ガレートは特に粒成長が著しい。なお、 $\beta$ -アルミナは耐熱性担体としてすぐれ、例えばBa- $\beta$ -アルミナは1450°Cで焼成した後も6.0 $\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を保持することが知られているが<sup>2)</sup>、その粒子サイズは

BaCO<sub>3</sub>と $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より1450°Cで固相合成したもので0.5~1.0 $\mu\text{m}$ 、金属アルコキシドを原料とした場合は0.3 $\mu\text{m}$ と報告されており<sup>9)</sup>、 $\beta''$ -ガレートの粒子より約一桁小さい。このような粒子形態および粒子サイズの違いが各試料の比表面積の違いに影響していると考えられる。Na-, K-, Rb- $\beta''$ -ガレートはそれぞれほぼ等しい比表面積を有し試料形態も類似しているが、メタン燃焼活性には顕著な違いがみとめられる。Rb- $\beta''$ -ガレートが本実験で調べたガレートのうちで最も優れた活

性を示すのに対し、Na- $\beta''$ -ガレートは極めて活性が低く800°Cにおいても10%以下の転化率しか得られない。また、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に匹敵する高い活性を示すことがわかったが、これらの金属酸化物は1200°Cで20時間処理することにより比表面積が減少し、活性も著しく低下する。1200°Cで処理した後の活性を比較すればK-およびRb- $\beta''$ -ガレートはこれらの金属酸化物よりもすぐれている。

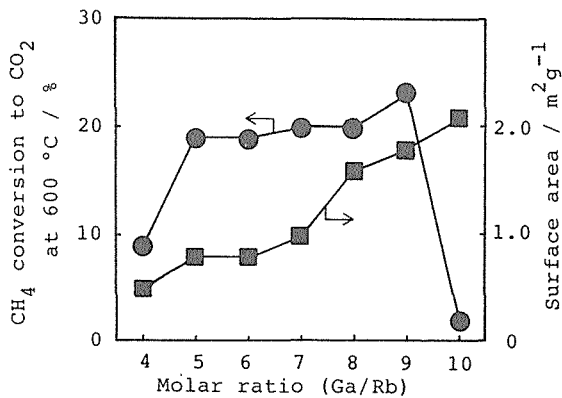


図5.7 Rb<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系における比表面積と活性

Rb<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系においてGaとRbの原料組成比を変えたときの表面積およびメタン燃焼活性の変化を図5.7に示す。なお、粉末X線回折測定よりGa/Rb=5~8の範囲ではRb- $\beta''$ -ガレートの単一相と判断されたが、Ga/Rb=4ではRb- $\beta$ -ガレートが、またGa/Rb=9, 10では $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がそれぞれRb- $\beta''$ -ガレートと共存することが確認された。比表面積はGa/Rb比とともに増大したが活性はGa/Rb=5~9の範囲でほぼ一定であった。Ga/Rb=10では高い比表面積を保持するにもかかわらず活性は低下した。RbがGaに対し不足した領域(Ga/Rb=9)でも高い活性を示すということは、活性の原因が試料中に残留したRb<sub>2</sub>O(あるいはRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)によるものではないことを示している。したがって、 $\beta''$ -ガレート構造が触媒活性の発現に重要な役割をもつことが示唆される。

#### (b) 金属置換効果

各種金属元素を添加した試料の比表面積とメタン燃焼特性を表5.2に示す。粉末X線回折測定による試料の同定から、添加した金属はCrの場合を除いてGa原子の一部を置換し $\beta''$ -ガレートの構造中に取り込まれてい

表5.2 金属置換した $\beta$ -および $\beta''$ -ガレートの比表面積とメタン燃焼活性

Mixing ratio	Product <sup>a)</sup>	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	CH <sub>4</sub> conv. <sup>b)</sup> (%)
Rb : Ga : Cr = 2 : 10 : 1	$\beta'' + \text{Rb}_2\text{CrO}_4$	1.1	0
2 : 15 : 1	$\beta'' + \text{Rb}_2\text{CrO}_4 + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	1.6	0
Rb : Ga : Mn = 1 : 5 : 1	$\beta''$	0.7	10
2 : 10 : 1	$\beta''$	0.7	12
2 : 15 : 1	$\beta'' + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	1.6	2
Rb : Ga : Fe = 2 : 10 : 1	$\beta''$	0.7	4
2 : 15 : 1	$\beta'' + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (tr)	1.2	0
Rb : Ga : Co = 2 : 10 : 1	$\beta''$	0.9	6
2 : 15 : 1	$\beta'' + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (tr)	1.4	0
Rb : Ga : Ni = 2 : 10 : 1	$\beta''$	0.9	4
2 : 15 : 1	$\beta'' + \beta$	1.2	0
Na : Ga : Zn = 1 : 5.7 : 0.3	$\beta''$	0.8	0
1 : 7.6 : 0.4	$\beta''$	1.2	0
K : Ga : Zn = 1 : 5.7 : 0.3	$\beta''$	1.4	6
1 : 7.6 : 0.4	$\beta'' + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	2.5	27
Rb : Ga : Zn = 1 : 5.7 : 0.3	$\beta''$	1.1	9
1 : 7.6 : 0.4	$\beta'' + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (tr)	2.2	12
Na : Ga : Mg = 1 : 5.7 : 0.3	$\beta''$	0.2	0
1 : 7.6 : 0.4	$\beta''$	0.8	2
K : Ga : Mg = 1 : 5.7 : 0.3	$\beta''$	1.5	16
1 : 7.6 : 0.4	$\beta''$	1.7	4
Rb : Ga : Mg = 1 : 5.7 : 0.3	$\beta''^*$	1.4	13
1 : 7.6 : 0.4	$\beta''$	1.5	13
Ag : Ga = 1 : 6	$\beta''$	0.7	6

a) tr : 痕跡量

b) 600°CにおけるCH<sub>4</sub>からCO<sub>2</sub>への転化率



ると考えられる。これらのうち Zn を添加した K- $\beta''$ -ガレート (K : Ga : Zn = 1 : 7.6 : 0.4) が最も比表面積が大きく、金属を置換しない K-および Rb- $\beta''$ -ガレート試料より活性も向上した。この SEM 像を図 5.8 に示す。図 5.5 の  $\beta''$ -ガレートとは明らかに異なり、粒子サイズはこれらよりやや大きいが稜線が明瞭である。さらに拡大すると (図 5.8(c)) 六角板状に成長した跡が観察される。なお、 $\beta$ -アルミナでは遷移金属を添加することにより燃焼活性が向上し、特に Mn を加えた場合

にその効果が顕著であることが報告されているが<sup>10),11)</sup>,  $\beta''$ -ガレートにおいては遷移金属による置換は活性の向上に効果的ではなかった。

CO 酸化活性を表 5.3 に示す。メタン燃焼活性とは異なり Ag 塩および Mn で置換した試料が高活性である。一方メタン燃焼反応に高活性であった K-, Rb- $\beta''$ -ガレートおよび Zn で置換した K 塩 (K : Ga : Zn = 1 : 7.6 : 0.4) は活性が低い。これらの CO 酸化活性が低いことは遷移金属化合物にみられるような酸化-還元機構

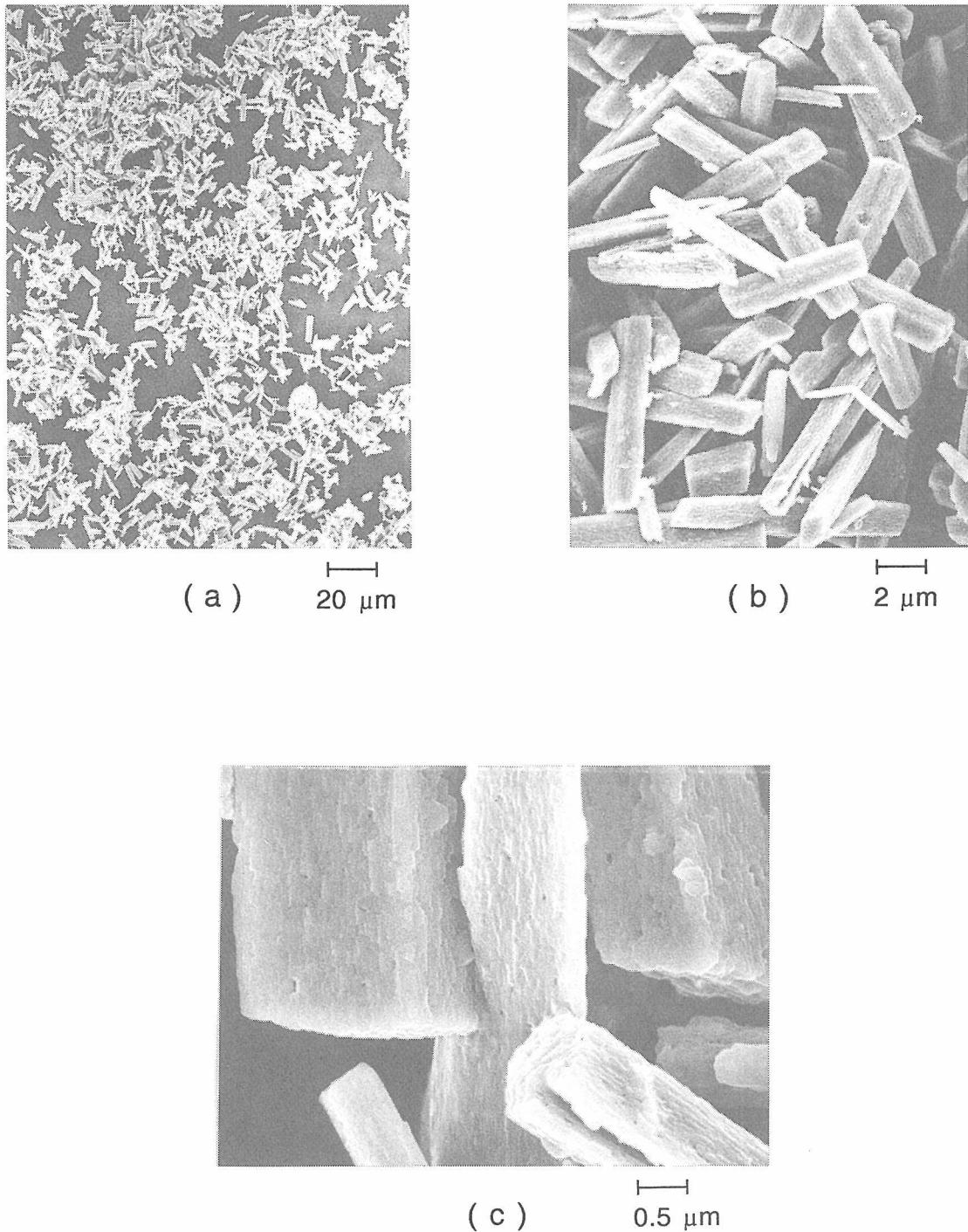


図 5.8 Zn-置換した K- $\beta''$ -ガレートの SEM 像  
(K : Ga : Zn = 1 : 7.6 : 0.4)

表5.3  $\beta''$ -ガレートのCO酸化活性

Sample	CO conv. <sup>a)</sup> (%)	
	400°C	500°C
Na : Ga = 1 : 6	1	12
K : Ga = 1 : 6	4	48
1 : 8	5	42
Rb : Ga = 1 : 6	6	55
1 : 8	4	51
K : Ga : Zn = 1 : 7.6 : 0.4	3	19
Rb : Ga : Mn = 2 : 10 : 1	58	98
2 : 15 : 1	28	77
Rb : Ga : Co = 2 : 10 : 1	5	31
Ag : Ga = 1 : 6	100	

a) CO から CO<sub>2</sub> への転化率反応ガス N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> : CO = 76 : 20 : 4, 100ml/min

試料1.0g

が機能し難いことから容易に理解される。従って  $\beta''$ -ガレートは、低温域におけるCO等に対する酸化力は強くないが、高温域でメタンを活性化作用を持ち、それがメタンの燃焼活性の要因であると考えられる。メタンの酸化二量化反応に関しては触媒の塩基性が活性の重要な要因であることが知られているが、 $\beta''$ -ガレートにおいてもアルカリ金属塩であることが高温でのメタンの活性化に重要な役割を果たしていると推定される。

#### 5.2.4 結 論

本実験により  $\beta''$ -ガレートの触媒特性に関して以下の点が明らかとなった。

(i) K-およびRb- $\beta''$ -ガレートは高温(1200°C)処理にもかかわらずメタン燃焼反応に対して高い活性を示す。(ii)各種金属元素の添加により試料形態や活性に変化がみられ、Znを添加したK- $\beta''$ -ガレート(K : Ga : Zn = 1 : 7.6 : 0.4)が最も比表面積が高く、高活性である。(iii)  $\beta''$ -ガレートは遷移金属等を添加しない限り低温域でのCO酸化活性は高くない。

#### 参 考 文 献

- 1) S. Matsuda, A. Kato, M. Mizumoto, and H. Yamashita, 8th Int. Congress on Catalysis, Proceedings, Vol. 4, 879 (1984)
- 2) M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, *Chem. Lett.*, **1986**, 151
- 3) M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Catal.*, **103**, 385 (1987)
- 4) J.P. Boilot, J. Thery, and R. Collongues, *Mater. Res. Bull.*, **8**, 1143 (1973)
- 5) L.M. Foster, G. V. Chandrashekar, J.E. Scardefield, and R.B. Bradford, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **63**, 509 (1980)
- 6) K. Kuwabara and T. Takahashi, *J. Solid State Chem.*, **19**, 147 (1973)
- 7) Y. Michiue, Y. Fujiki and H. Tominaga, *Chem. Lett.*, **1990**, 2039
- 8) R.B. Anderson, K.C. Stain, J.J. Feenan, and L. J. E. Hofer, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 809 (1961)
- 9) M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3659 (1988)
- 10) M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, *Chem. Lett.*, **1987**, 767
- 11) M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Catal.*, **120**, 377 (1989)



## 6. 層状チタン酸塩に関する研究

### 6.1 ソフト化学的合成

#### 6.1.1 はじめに

層状物質は無機固体の中で高い反応性(イオン交換, インターカレーション, デインターカレーション)を示し, それに伴って発現する機能性も多岐にわたることから多くの研究が行なわれてきた。最近このような特異な化学反応性を無機材料合成手段として利用する, いわゆるソフト化学的合成が盛んになりつつある<sup>1-5)</sup>。この手法は低温非平衡のプロセスが特徴であり, 通常のセラミックス合成法では得られない物質を誘導することができる。

チタンとアルカリ金属の複合酸化物は多様な層状物質を含みソフト化学的合成手法を適用する格好の対象である<sup>6)</sup>。我々は以前よりこの物質群について様々な角度より研究を行なってきたが, 新しい展開として新規層状チタン酸の合成, 層状構造からトンネル構造さらにはトンネルと層のハイブリッド構造への変換等について検討した。

#### 6.1.2 新規層状チタン酸の合成

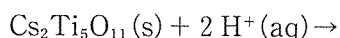
層状構造を有するチタン酸化物である  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  および  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  を酸処理すると基本構造を保ったまま水素型に変換され  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  が生成する<sup>7-11)</sup>。これらの物質は一種の固体酸であり陽イオンや有機分子を層間に取り込み複合体を生成したり触媒活性を示す。最近上記の化合物とは異なる構造を有する2種類のチタン酸セシウム  $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ ,  $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$  ( $\square$ : 空孔) が報告された<sup>12,13)</sup>。これらの物質の水素型への変換の可否の検討, 可能である場合の固体酸性の解明を目指して研究を行なった。

【合成】<sup>14,15)</sup>

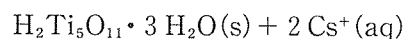
$\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ ,  $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$  は  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  を混合しそれぞれ  $1000^\circ\text{C}$  および  $800^\circ\text{C}$  で焼成して合成した。 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$  は  $\text{Cs}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  が  $1/5.5 \sim 1/5.0$  の範囲で単一相となり組成式中の  $x$  は  $0.67 \sim 0.73$  となった。

水素型への変換は固相  $1\text{g}$  につき  $1$  規定の塩酸水溶液  $1\text{dm}^3$  を  $24$  時間  $\times 3$  回接触させて試みた。生成物の化学分析からいずれの化合物についても層間 Cs イオンの  $98\%$  以上が溶脱することが確かめられた。酸処理前後の粉末 X 線回折図形を図 6.1, 2 に格子定数を表 6.1 に示

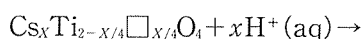
した。いずれも母相のホスト骨格は保持されており次式に従って層状チタン酸が生成したと結論された。



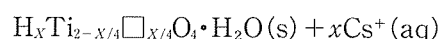
[9.4 Å]



[10.4 Å]



[8.6 Å]



[9.4 Å]

角括弧内の数字は層間距離を示す。

生成したチタン酸は図 6.3 に示す結晶構造を有する。 $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  では水分子が層間で 2 列に配列する。導入された水素イオンの半分はホスト層の折れ曲がる位置の酸素(八面体間に共有されない酸素)と結合して水酸基をつくり, 残り半分は層間水に付加して  $\text{H}_3\text{O}^+$  の形態をとる。水酸基の位置に関しては類似のホスト骨格を有する  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  でやはり折れ曲がりの位置の酸素に付加することが実験的に証明されている<sup>9,11,16)</sup>。最近理論計算でもその位置の酸素の酸性度が最も高いことが示された<sup>17)</sup>。一方  $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  では層間の八配位席を 1 個ずつ水分子が占有する。この物質ではホスト層に折れ曲がりはなく水素イオンはすべて  $\text{H}_3\text{O}^+$  として存在している。水素イオンのこの存在形態に関しては赤外吸収データの解析によっても支持された<sup>14,15)</sup>。

表 6.2 はこれまでに報告された層状チタン酸を比較したものである。 $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  については大きな層間距離, 小さなホスト層陰電荷密度が特徴である。これはかさ高いゲストを取り込む能力に富んでいることを示唆している。

【固体酸性の解析】

$\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の酸性度の指標を得る目的でアルカリ金属イオンによる滴定実験を行なった。固相  $0.2\text{g}$  と ( $\text{MCl}-\text{MOH}$ ) 混合溶液 ( $\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$ )  $20\text{cm}^3$  を  $25^\circ\text{C}$  で 7 日間接触させ, 平衡到達後の液相の陽イオン濃度と pH 値を測定した。溶液のイオン強度は  $0.1$  に調整し, 塩化物と水酸化物の割合を変化させて塩基性を制御した。

図 6.4 は得られた滴定曲線である。 $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

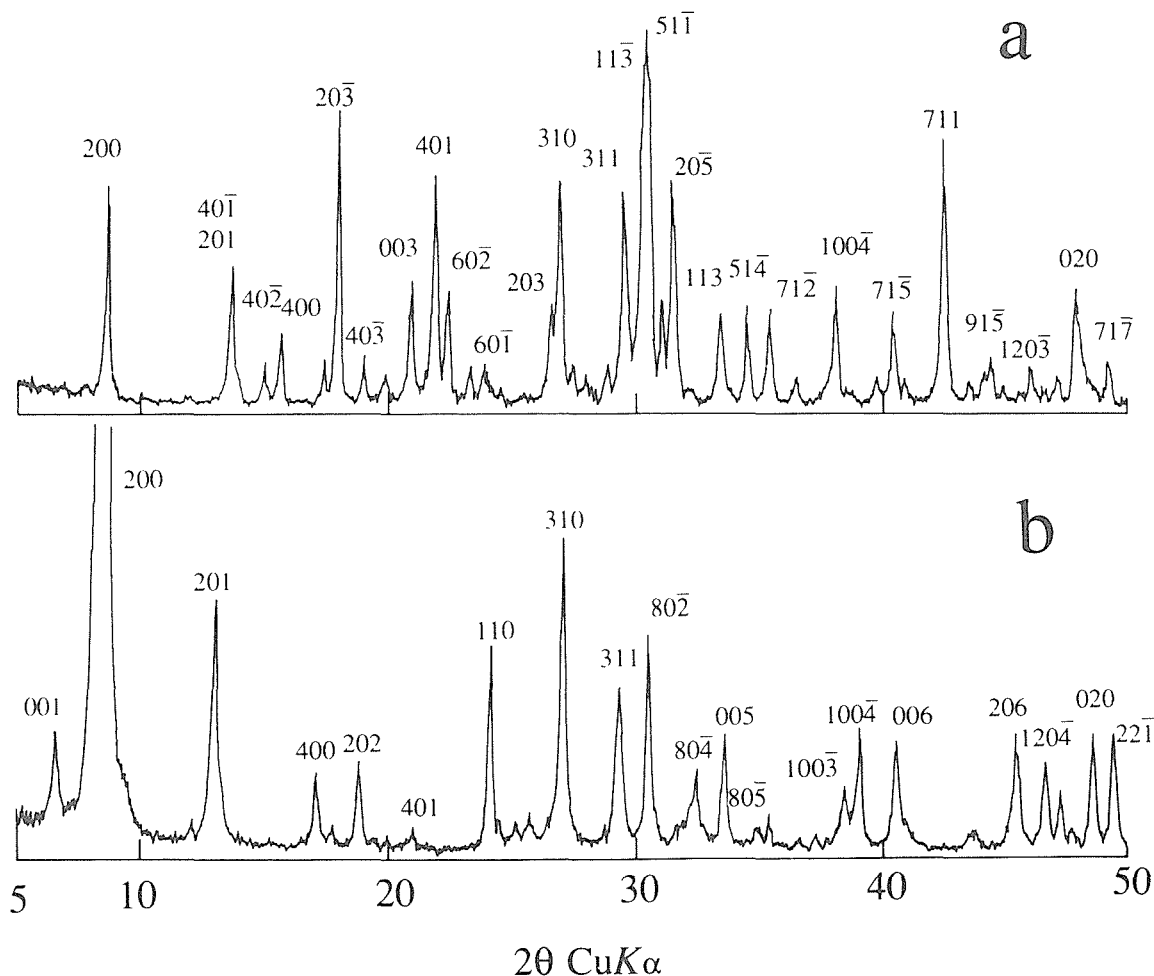
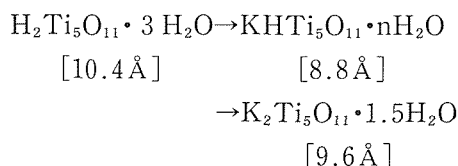


図6.1 酸処理に伴う粉末 X 線回折図形の変化  
a:  $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ , b: 酸処理生成物

上では  $\text{K}^+$  は交換性水素イオンのほぼ全て、 $\text{Cs}^+$  でも 90% 弱まで置換した。また置換量が理論交換容量の半分に到達した点で顕著な折れ曲がりが見られ、二塩基性であることがわかる。これに対して  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  では滴定曲線はなめらかで一塩基性の固体酸である。この事情は滴定生成物の構造変化を追跡することによりさらに明確になった。 $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  では層間距離の不連続な変化が観察され、下式のように 1/2 置換相を経由して 2 段階で反応が進行していると結論された。



一方  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  では層間距離は陽イオンの取込み量に比例して連続的に変化し、固溶体を形成しながら反応が進行することが確認された。

段階的な反応スキームは  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  についても見られる<sup>9,18,19)</sup>。その原因はホスト層が折れ曲がっていることにより層間が二次的に分割される (八面体席

を 4 ないし 5 個を含む領域) という構造上の特徴に記することができると思われる。

### 6.1.3 ホスト層の脱水縮合による構造変換

層状チタン酸化物の一つである四チタン酸塩  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  (図 6.5 a) の層間のアルカリ金属の半分をイオン交換法により水素イオンに入れ換えた後、 $300^\circ\text{C}$  前後に加熱すると隣接したホスト層がトポクティブに縮合してトンネル構造の八チタン酸塩  $M_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}$ ) (図 6.5 b) が生成する<sup>7,20)</sup>。この化合物はチタンとアルカリを化学量論比に混合して焼成する通常の方法によっては合成することができず、イオン交換と加熱脱水という特異なソフト化学的プロセスによってはじめて得られるものである。本研究ではこのプロセスを発展させてトンネルと層が単位胞レベルで混ざり合った構造を有する化合物を誘導した。また八チタン酸塩についてはトンネルイオンの超格子配列を解析したのでその結果も記述する。

【層/トンネル互層物質の合成】<sup>21)</sup>

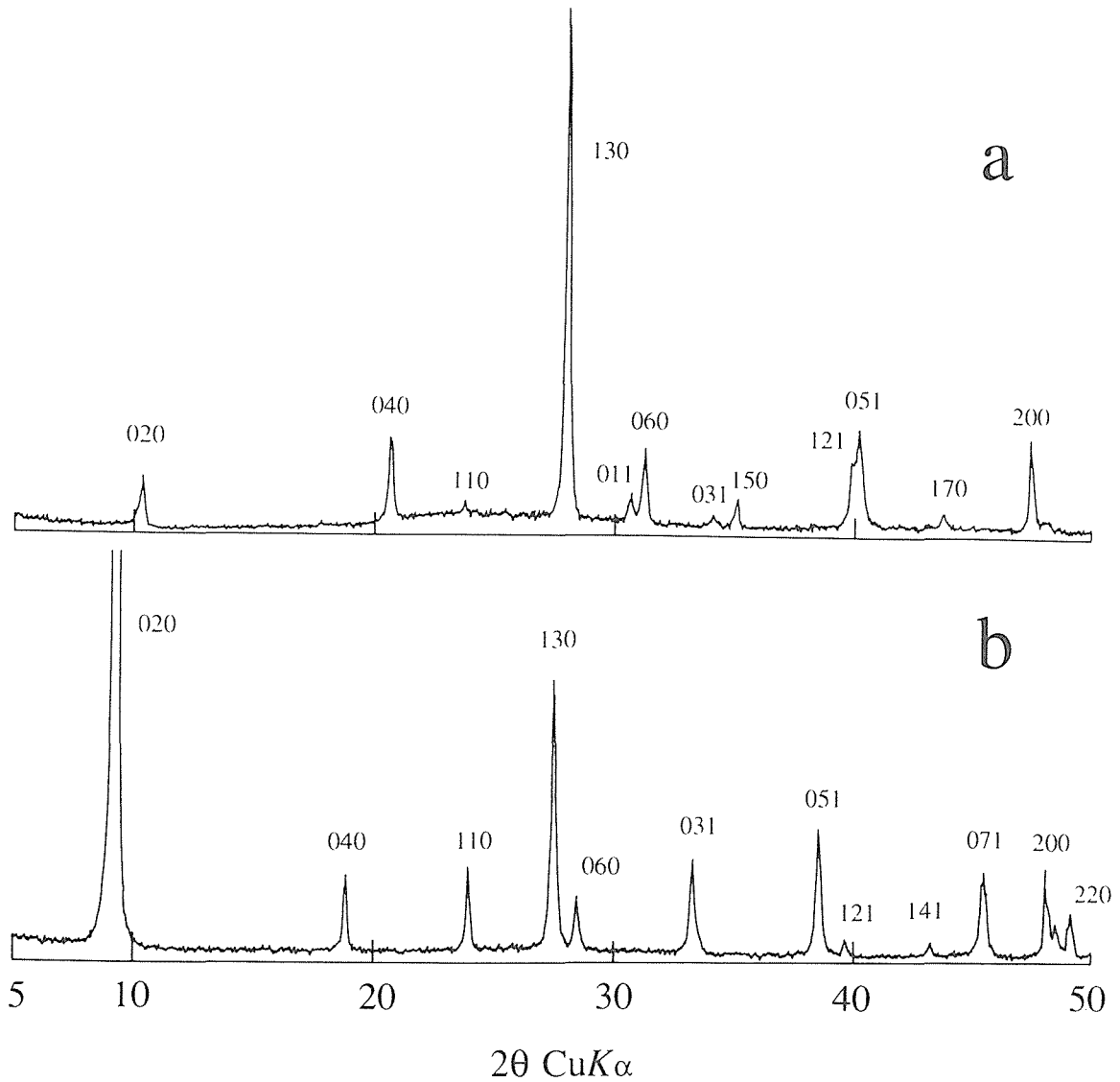


図6.2 酸処理に伴う粉末 X 線回折図形の変化  
 a :  $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ , b : 酸処理生成物

表6.1 酸処理前後の結晶学的データの変化

化合物	晶系	空間群	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)
$\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}^a$	単斜	$C2/m$	19.719(8)	3.808(1)	15.023(6)	106.93(3)
$\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}^b$	単斜	$C2/m$	23.431(4)	3.749(1)	15.029(3)	117.16(2)
$\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4^{a,d}$	斜方	$Immm$	3.837(1)	17.198(3)	2.960(1)	
$\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{c,d}$	斜方	$Immm$	3.783(2)	18.735(8)	2.978(2)	

$a, b, c$  : 文献12, 14, 15,  $d$  :  $X=0.7$

四チタン酸塩  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  の層間組成の調整はいったん水素型  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  に変換した後、これを  $\text{K}^+$  もしくは  $\text{Rb}^+$  で滴定する方法をとった。固液比  $100\text{cm}^3/\text{g}$ 、イオン強度 0.1、反応温度  $25^\circ\text{C}$  の条件下では  $\text{OH}^-/\text{Cl}^- > 28/72$  で交換性水素イオンの半分以上を置換することが可能であった。このようにして生成した  $M_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x > 1$ ;  $M = \text{K}, \text{Rb}$ ) は  $300^\circ\text{C}$  で 3 時間加熱する

と完全に脱水した。脱水相の相関係を図6.6にまとめた。 $x=1.0, 2.0$  近傍ではそれぞれ  $M_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  および  $M_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  が生成するのに対して  $x=1.3-1.6$  の範囲でこれらとは別の相が単一で存在する。この相の (200) 面間隔は  $M_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  と  $M_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  の間で組成に依存して変化する。この化合物は以下に記述するように  $M_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  と  $M_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  のインターグロスであり組成式  $M_{6+\delta}\text{Ti}_{16}\text{O}_{35+\delta/2}$

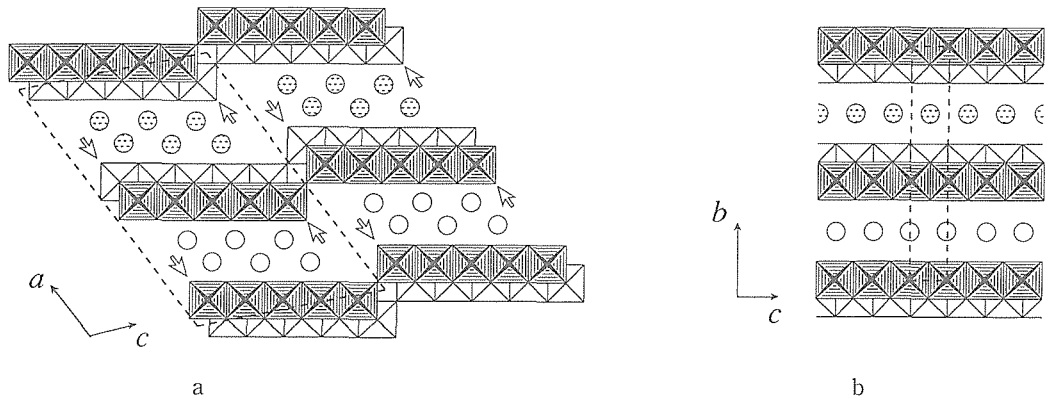


図6.3 結晶構造 (a)  $H_2Ti_5O_{11} \cdot 3 H_2O$ , (b)  $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$   
 矢印：水酸基, ○:  $H_2O$  ( $H_3O^+$ )

表6.2 層状チタン酸の比較

組成式	イオン交換容量 (ミリ当量/g)	層間距離 (Å)	陰電荷密度 (Å <sup>-2</sup> )
$H_2Ti_3O_7$	7.76	7.9	1/17.2
$H_2Ti_4O_9 \cdot 1.2H_2O$	5.57	9.1	1/22.5
$H_2Ti_5O_{11} \cdot 3 H_2O$	4.24	10.4	1/28.2
$H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$ ( $x=0.7$ )	4.12	9.4	1/32.2

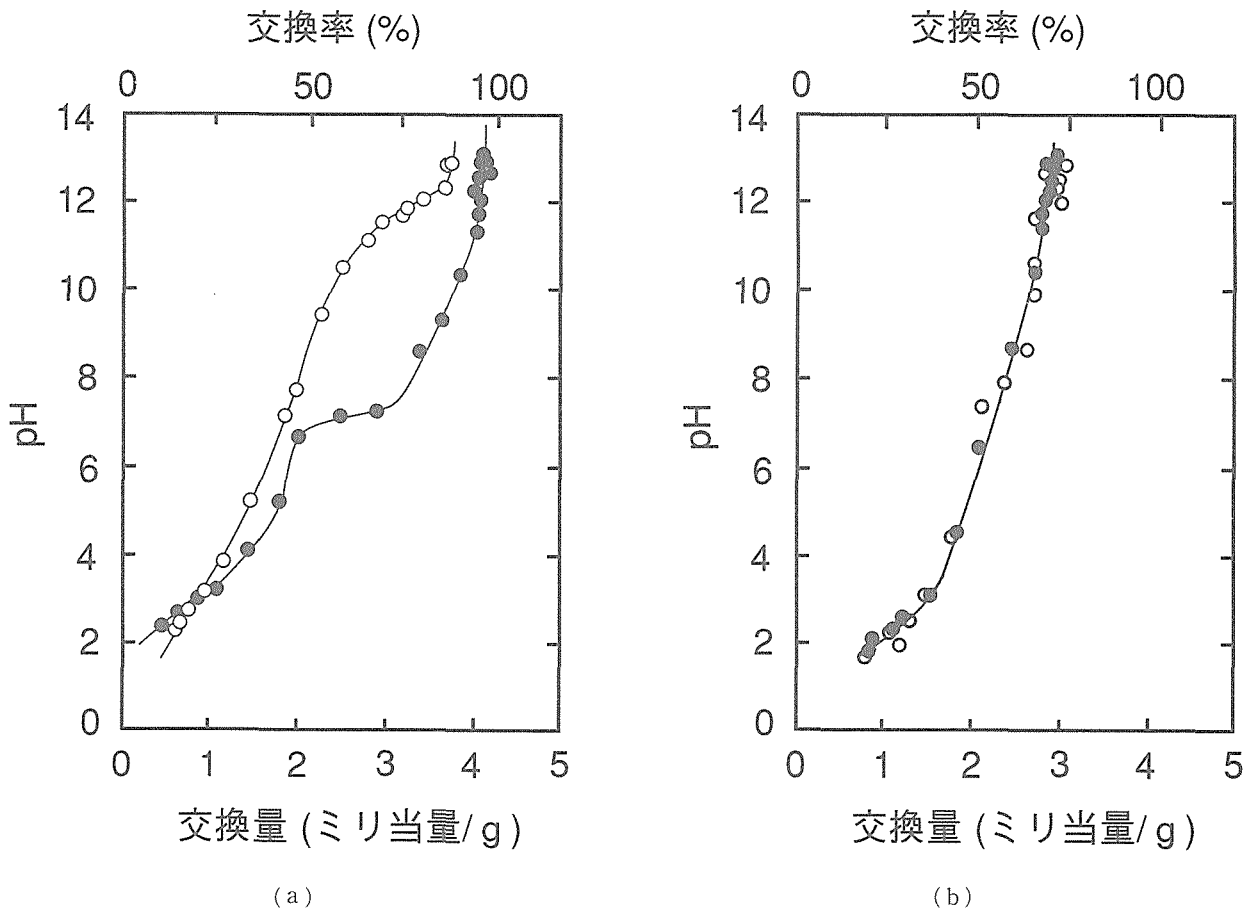


図6.4 滴定曲線 (a)  $H_2Ti_5O_{11} \cdot 3 H_2O$ , (b)  $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$   
 (●) K, (○) Cs

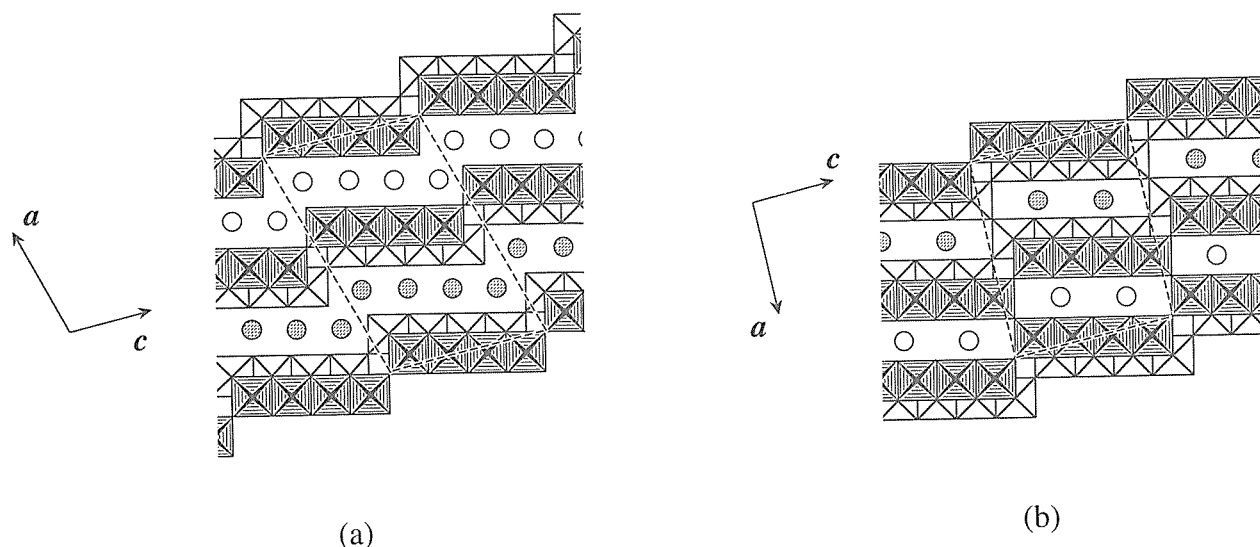


図6.5 結晶構造 (a)  $K_2Ti_4O_9$ , (b)  $M_2Ti_8O_{17}$   
○：アルカリ金属イオン

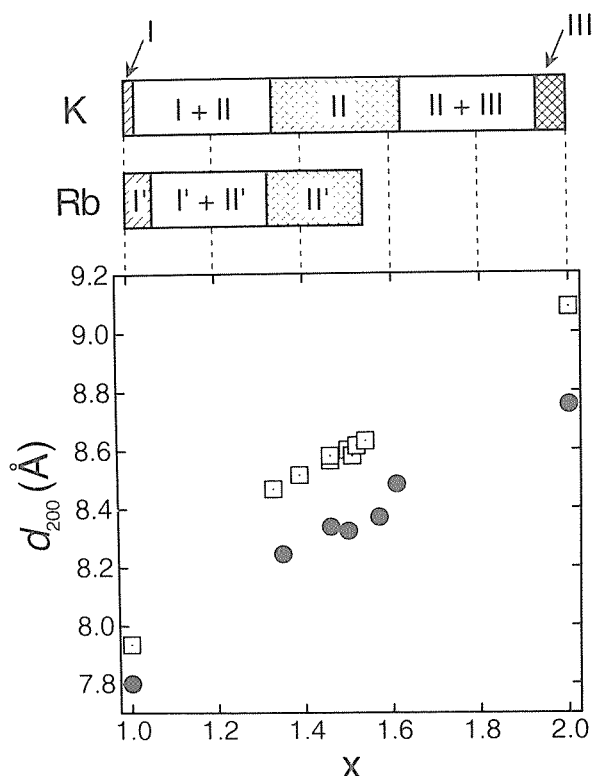


図6.6 脱水相関係 I, I':  $M_2Ti_8O_{17}$  ( $M=K, Rb$ ), II, II':  $M_6Ti_6O_{35}$ , III:  $K_2Ti_4O_9$ , (●) K, (□) Rb

( $-0.7 < \delta < 0.5$ ) で示される。

【層/トンネル互層物質の構造の特徴】<sup>21)</sup>

上記の結晶構造に関する推察を確認するために  $x=1.5$  由来、すなわち  $\delta=0$  の組成の場合について構造面からのキャラクタリゼーションを行なった。粉末X線データより精密化した格子定数を表6.3に示す。 $b$  および  $c$  軸長が  $M_2Ti_8O_{17}$  と  $M_2Ti_4O_9$  のそれとほぼ一致することより、それらの基本構造要素、すなわち  $TiO_6$  八面

表6.3 層/トンネル互層物質および関連化合物の格子定数

化合物	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)
$K_6Ti_{16}O_{35}$	16.581(7)	3.790(1)	11.956(6)	95.54(5)
$K_2Ti_4O_9^a$	18.25(1)	3.791(1)	12.01(1)	106.4(1)
$K_2Ti_8O_{17}^b$	15.678(2)	3.775(1)	11.951(1)	95.67(1)
$Rb_6Ti_{16}O_{35}$	17.144(7)	3.806(2)	11.953(7)	95.57(6)
$Rb_2Ti_4O_9^a$	18.92(1)	3.797(5)	12.05(1)	106.2(1)
$Rb_2Ti_8O_{17}^b$	15.961(3)	3.786(1)	11.918(2)	96.05(2)

$a, b$ : 文献22, 20

体が4個稜共有で連鎖した単位は  $M_6Ti_{16}O_{35}$  中でも共通していることがわかる。さらに  $h0l$  逆格子面に相当する電子線回折図形(図6.7)から、この物質が単純単斜格子を有することが確認された。これらの事実と(200)面間隔が  $M_2Ti_8O_{17}$  と  $M_2Ti_4O_9$  のほぼ平均に等しいことを総合することにより  $M_2Ti_4O_9$  型の層状構造と  $M_2Ti_8O_{17}$  型のトンネル構造がインターグロスしていることが結論できる(図6.8参照)。なお  $h0l$  逆格子面(図6.7)には基本格子の他にそれより長い周期を持ち  $a^*$  軸から約  $10^\circ$  傾いた明るいスポットの帯が観察される。これは実構造中で破線で囲んだ構造単位が擬格子的に繰り返すことによって引き起こされる、一種の coincidence-site lattice<sup>23)</sup> であり、crystallographic shear によって生成する Magneli 相などが示す回折挙動に類似したものであることを示したが、詳しい議論は原報<sup>21)</sup>を参照されたい。

この結晶構造は高分解能電子顕微鏡による格子像の直接観察によっても確認された。図6.9中で黒い矩形のブロックがホスト骨格の基本単位(八面体4個分の幅)

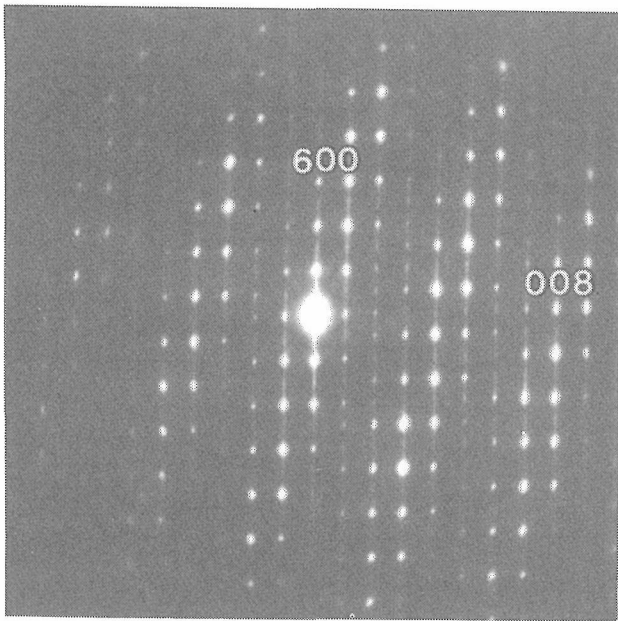


図6.7 Rb<sub>6</sub>Ti<sub>16</sub>O<sub>35</sub>の電子線回折図形  
h0l 逆格子面

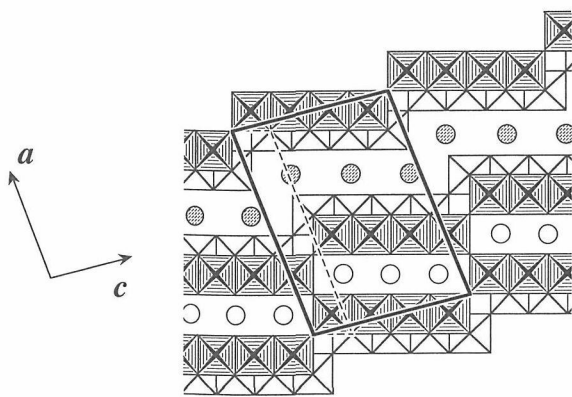


図6.8 M<sub>6</sub>Ti<sub>16</sub>O<sub>35</sub>の結晶構造

の *b* 軸投影に相当し、その間の空隙が層状空間またはトンネルに対応する。層状構造部分とトンネル構造部分の厚みはそれぞれ9.07 Åと8.00 Åであり格子像を詳細に検討すればこの約1 Åの差を検知することができる。しかしそれよりも層状構造部分とトンネル構造部分でのホスト骨格の *a* 軸方向に沿った相対的位置関係の差異の方がより明瞭に認識することができる。図中に折れ線で示したようにこの構造中では矩形のブロックが *a* 軸に沿ってジグザグに並んでおり層状構造とトンネル構造がインターグロスしていることを明確に示している。M<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>の純粋なトンネル構造もしくはM<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の層状構造の場合には同様なプロットはいずれも直線となる。

この構造は母相である四チタン酸塩の半分の層が連結し残りはそのままだと残るというトポクティックな

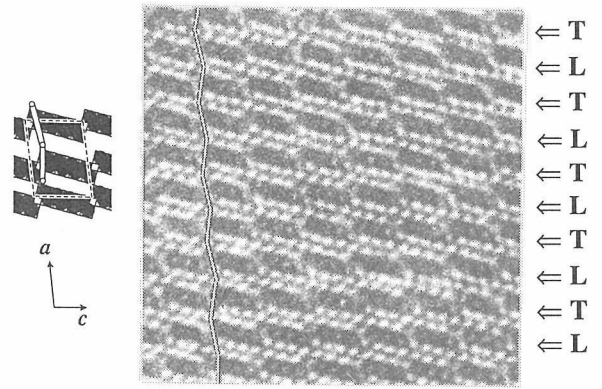


図6.9 (010) 格子像

LおよびTは層状およびトンネル構造部分を示す。

構造変化によって生成したことがわかる。この物質は大きな不定比性 ( $-0.7 < \delta < 0.5$ ) を有し、これはトンネルと層の比が36/64~62/38の範囲で変動可能なことを示している。合成過程で四チタン酸塩の層間の組成をアルカリ過剰 ( $x > 1.5$ ) にすると層の割合が、逆ではトンネルの数が増大する。

この物質は可逆的なイオン交換性を示す。表6.4に酸水溶液に浸漬した時のK<sup>+</sup>の溶離挙動をまとめた。K<sub>6</sub>Ti<sub>16</sub>O<sub>35</sub>からは約半分のK<sup>+</sup>が溶脱した。これは層状構造部分に含まれているK<sup>+</sup>がイオン交換し、トンネル内のK<sup>+</sup>は不活性であることを示している。

また四チタン酸塩型の層間には陽イオンが疎であり、その空隙にKやLiを還元的に挿入することも可能である。Kは真空中260°Cで金属蒸気を作用させることによって、Liは室温でn-BuLiのヘキサン溶液に接触させると固相は青黒色に変化しホスト相の還元を伴うインターカレーションが起こったことが示唆された。X線回折、化学分析により基本構造は保たれており、A<sub>x</sub>M<sub>6</sub>Ti<sub>16</sub>O<sub>35</sub> (A=K, Li;  $x < 1.5$ ) の混合原子価化合物が得られたことが確認された。

【八チタン酸塩のトンネルイオンの配列状態の解析】<sup>24,25)</sup>

八チタン酸塩 M<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>はTiO<sub>6</sub>八面体4×1個分を断面とする一次元トンネル構造を有している(図6.5 a)。トンネル一単位分には4個の八配位席が存在するがそ

表6.4 酸処理によるKイオンの溶脱挙動

化合物	溶離(%)	構造
K <sub>6</sub> Ti <sub>16</sub> O <sub>35</sub>	48	層/トンネル
K <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>17</sub>	2	トンネル
K <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	100	層状
K <sub>1.5</sub> H <sub>0.5</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ・1.2H <sub>2</sub> O	98	層状

実験条件：固相，0.2g；液相，0.2規定HCl，20cm<sup>3</sup>，温度，80°C

のうちの2個しか陽イオンによって占有されておらず、疎なトンネルイオン密度がこの物質の大きな特徴になっている。このためこの物質は準安定であるとともに、ホスト・ゲスト反応<sup>20)</sup>やイオン伝導<sup>26)</sup>などの興味深い性質を示す。これらの物性の理解のためにはトンネル内でのイオンの配列状態を知ることが重要である。

$K_2Ti_8O_{17}$ では $K^+$ は4個の八面体席を統計的に占有する(両端の2個を約70%, 中央の2個を30%の確率)ことがリートベルト解析により明らかになった<sup>24)</sup>。これに対して $Rb_2Ti_8O_{17}$ の粉末X線回折図形(室温)には基本格子の2倍の周期を示す超格子回折線が観測され $Rb^+$ が秩序配列していることが示唆された。そこでその解析を目的として電子線回折法を使って逆空間の対称性を調べた。図6.10に一例として $hk3k$ 逆格子面を示した。 $C$ 底心の基本格子に基づく反射の他に $(h/2, k/2, l/2)$ (ここで $h, k, l$ は奇数)の超格子スポットが明瞭に観測される。結晶片を $a^*$ および $c^*$ 軸のまわりで回転させて得られる数種類の回折図形について同様な検討を行なった結果、図6.11aに示すような逆格子を有することが結論された。この格子はブラベー格子のいずれにも対応せず、 $b, c$ の2種類の $B$ 底心三斜格子の双晶と考えるのが妥当である。超格子( $a_s^*, b_s^*, c_s^*$ )と基本格子( $a_0^*, b_0^*, c_0^*$ )の関係は次式で与えられる。

$$a_s^* = (\pm a_0^* + b_0^*)/2$$

$$b_s^* = (\mp a_0^* + b_0^*)/2$$

$$c_s^* = \pm c_0^*$$

その他超格子スポットが $a^*$ 軸方向に顕著に伸びてい

ること、強い電子線照射下でストリークに変化して(図6.12参照)秩序配列の3次元→2次元転移が起こることが特徴として挙げられる。

この逆格子の対称性を基にして $Rb^+$ の超格子配列を演繹した。詳細は原報<sup>25)</sup>に譲るが図6.13に示す2種類の構造モデルが導かれた。 $a, b$ の2種類の構造は双晶を形成することが可能でありそれぞれ図6.11の逆格子 $b, c$ に対応する。その様子は $c$ 軸投影図(図6.14)により明瞭に理解できる。この2種類の配列はエネルギー的にほとんど差がないことから短い間隔で双晶を作りながら繰り返すと考えられ超格子スポットが $a^*$ 軸方向に伸びていることを説明できる。また $a$ 軸に沿った秩序は陽イオン間にホスト骨格が介在するために他の軸方向に比べて失われ易く加熱等により3次元→2次元転移が起こると理解できる。さらに $K_2Ti_8O_{17}$ での短距離秩序配列もこのモデルを基にして議論できるが<sup>25)</sup>、ここでは割愛する。

### 参考文献

- 1) R. Schöllhorn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 983 (1980)
- 2) M. Figlarz, *Chem. Scr.* **28**, 3 (1988)
- 3) J. Livage, *Chem. Scr.* **28**, 9 (1988)
- 4) A. Clearfield, *Chem. Rev.* **88**, 25 (1988)
- 5) Papers in "Soft Chemistry Routes to New Materials", Eds. J. Rouxel, M. Tournoux and R. Brec, *Trans Tech Publications: Aedermannsdorf*, 1993
- 6) T. Sasaki and Y. Fujiki, *Trends in Inorganic Chemistry*; Eds. J. Menon, **3**, 193 (1993)

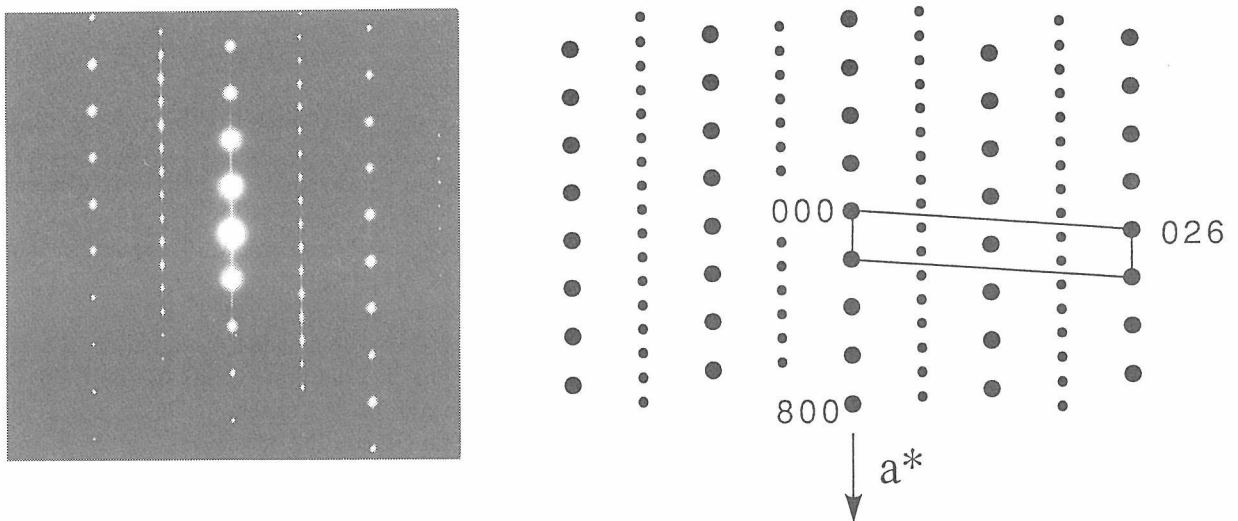


図6.10  $Rb_2Ti_8O_{17}$ の電子線回折図形  
 $hk3k$ 逆格子面, 大丸: 基本格子スポット, 小丸: 超格子スポット, 実線で囲んだ部分は基本単位胞に相当する。

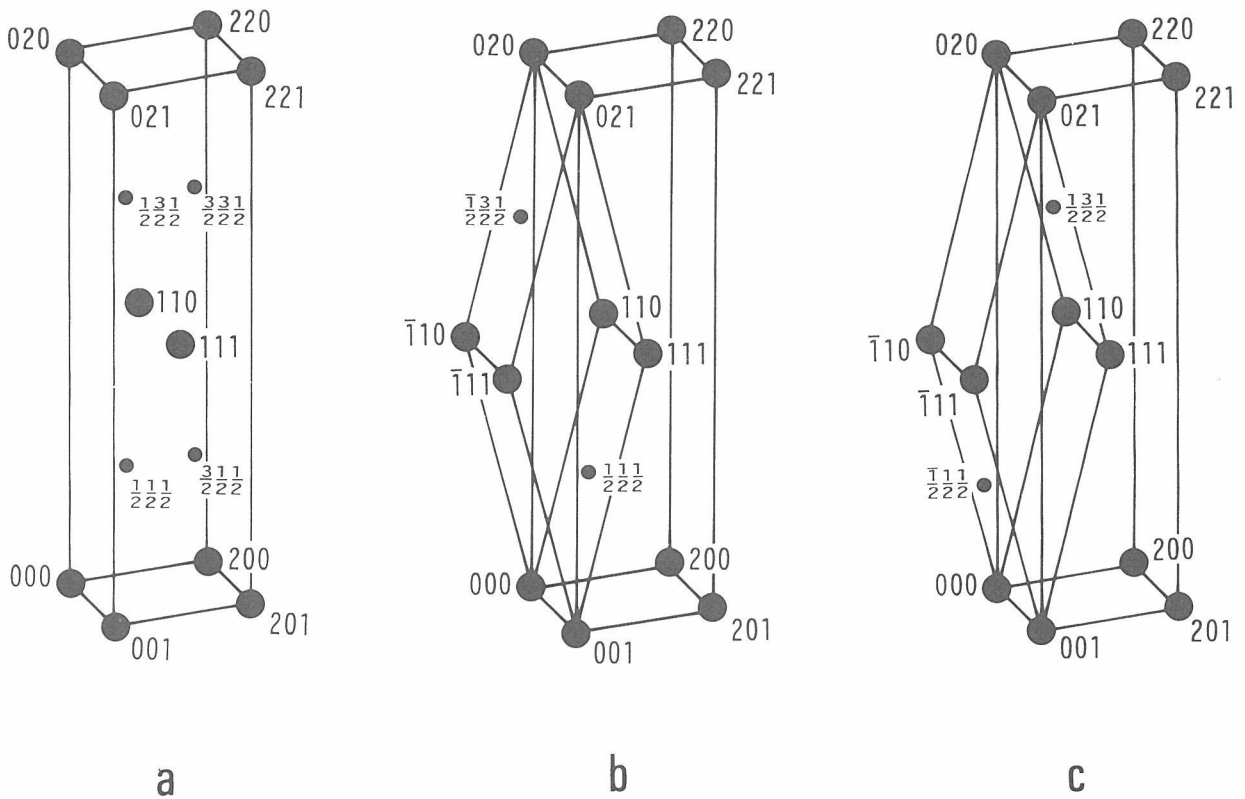


図6.11 (a)  $\text{Rb}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ の逆格子, (b), (c)双晶成分, 大丸: 基本格子スポット, 小丸: 超格子スポット

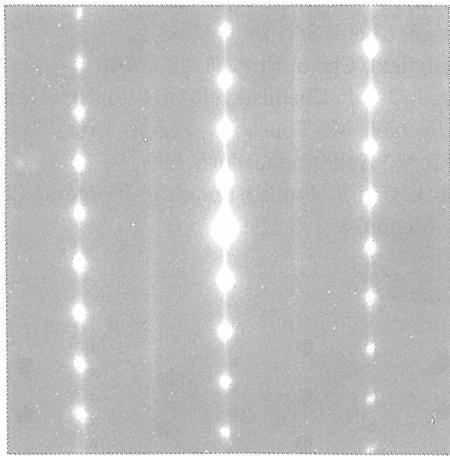


図6.12 電子線照射後の  $hk3k$  逆格子面

7) R. Marchand, L. Brohan and M. Tournoux, Mater. Res. Bull. **15**, 1129 (1980)  
 8) H. Izawa, S. Kikkawa and M. Koizumi, J. Phys. Chem. **86**, 5023 (1982)  
 9) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Inorg. Chem. **24**, 2265 (1985)  
 10) T.P. Feist, S.J. MocarSKI, S.J. Davies, P.L. Jacobson and J.T. Lewandowski, Solid State Ionics **28-30**, 1338 (1988)  
 11) T.P. Feist and P.K. Davies, J. Solid State Chem. **101**, 275 (1992)  
 12) I.E. Grey, I.C. Madsen, J.A. Watts, L.A. Bursill, J. Kwiatkowska, J. Solid State Chem. **58**, 350 (1985)

13) I.E. Grey, I.C. Madsen and J.A. Watts, J. Solid State Chem. **66**, 7 (1987)  
 14) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Chem. Mater. **4**, 894 (1992)  
 15) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 817 (1991)  
 16) M. Tournoux, R. Marchand and L. Brohan, Prog. Solid St. Chem. **17**, 33 (1986)  
 17) R. Dronskowski, J. Am. Chem. Soc. **114**, 7230 (1992)  
 18) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **58**, 3500 (1985)  
 19) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Inorg. Chem. **28**, 2776 (1989)  
 20) T. Sasaki and Y. Fujiki, J. Solid State Chem. **83**, 45 (1989)  
 21) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Fujiki and Y. Kitami, Chem. Mater. 印刷中  
 22) M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux, J. Inorg. Nucl. Chem. **40**, 917 (1978)  
 23) W. Bollmann, Surf. Sci. **31**, 1 (1972)  
 24) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kitami and M. Yokoyama, J. Solid State Chem. **92**, 537 (1991)  
 25) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Fujiki and Y. Kitami, J. Solid State Chem. **105**, 480 (1993)  
 26) J. Patarin and R. Marchand, C. R. Seances Acad. Sci. Ser. II **300**, 667 (1985)



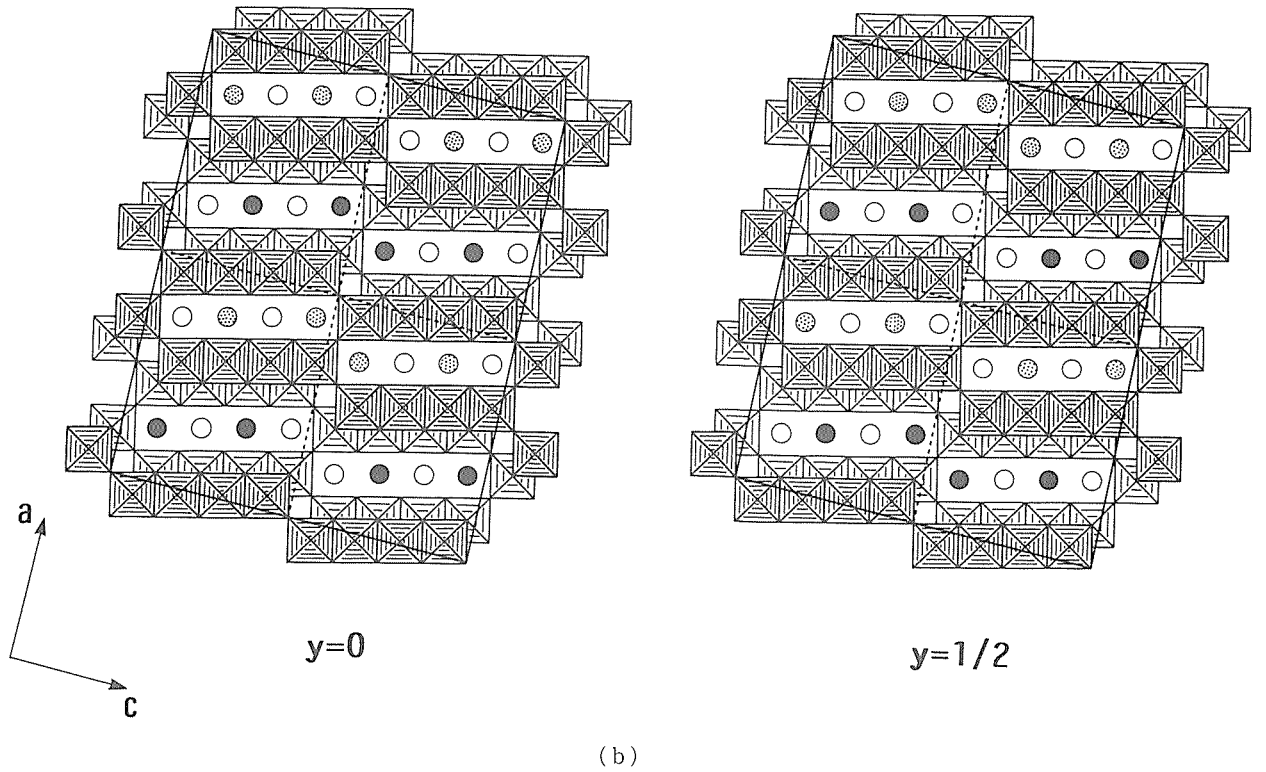
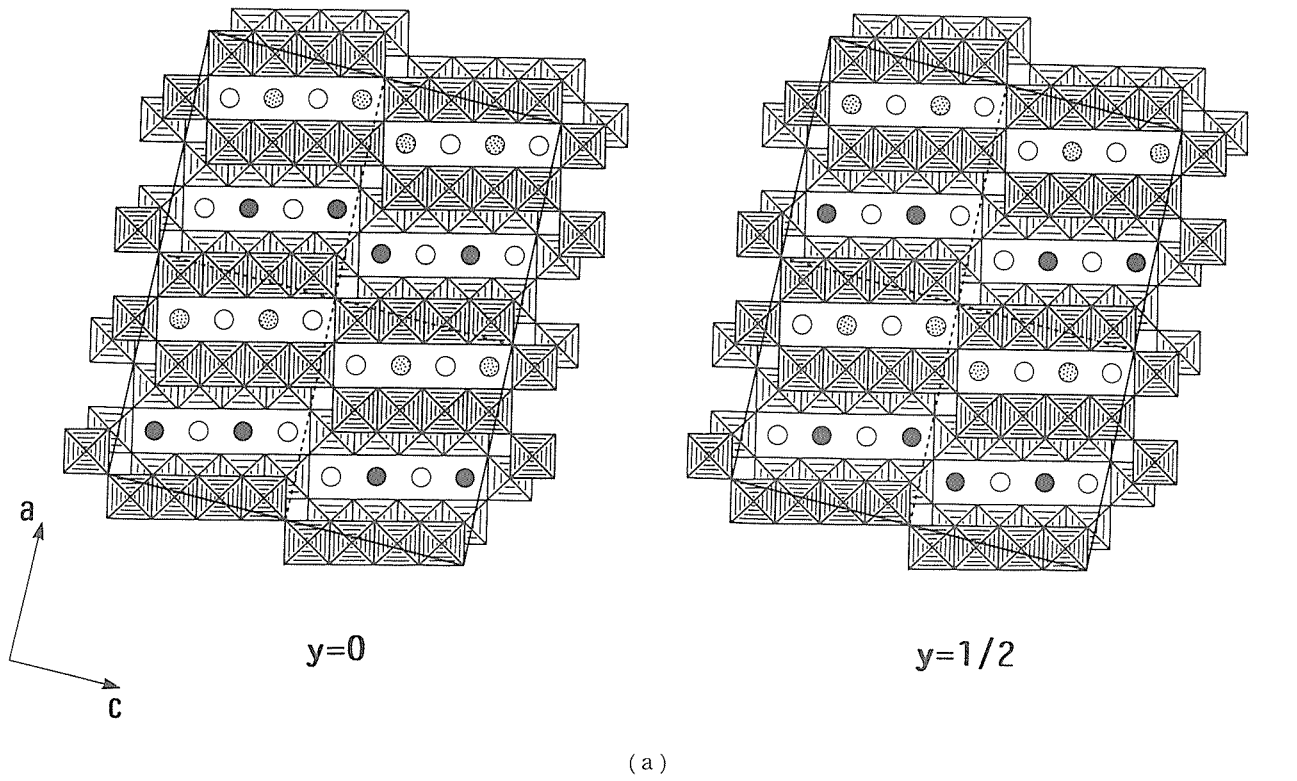


図6.13 Rb イオンの秩序配列モデル  
 ● : Rb ( $y=0, 1/2$ ), ● : Rb ( $y=1/4, 3/4$ ), ○ : 空孔,  
 基本格子および超格子は破線, 実線で示す。

## Twin Boundary

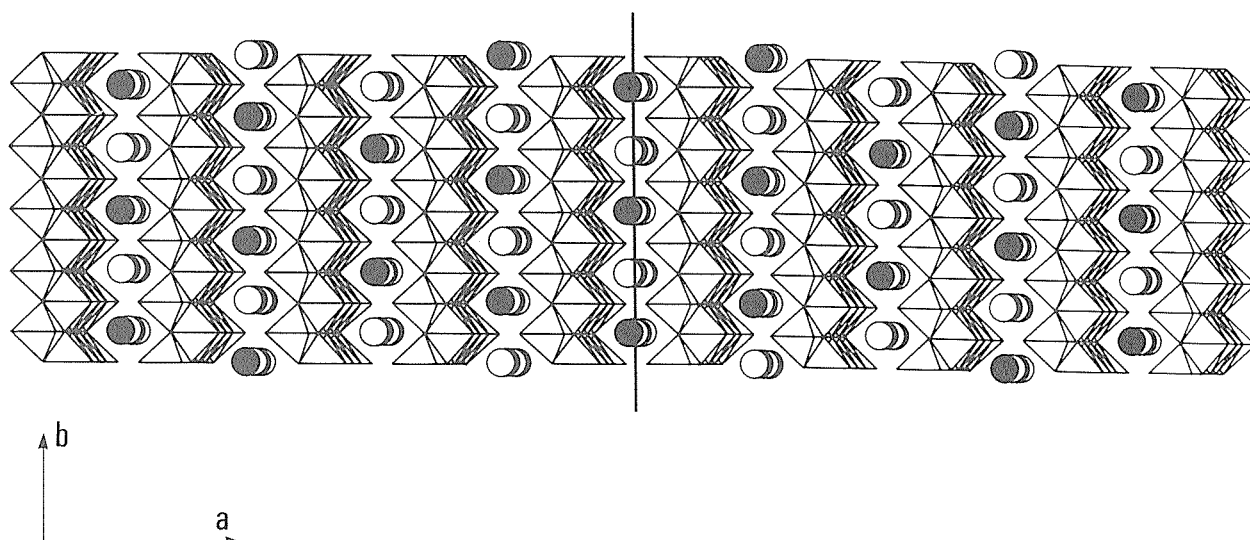


図6.14 秩序配列の双晶

●：Rb, ○：空孔, 左側は図6.13aに右側はbに対応する。

## 6.2 イオン交換と分離化学

### 6.2.1 はじめに

チタン酸アルカリ金属化合物群は、アルカリ金属含有量が増加するに従って、トンネル構造から層状構造・食塩型構造へと変化する<sup>1)</sup>。この中  $K_2O \cdot nTiO_2$  で示されるチタン酸カリウム化合物群では、 $n=2$  から5のものが層状構造を有する。今回は  $n=4$  組成の四チタン酸カリウム ( $K_2Ti_4O_9$ ) に着目し、繊維状化合物を合成した。この四チタン酸カリウム繊維は、鉄骨被履・耐熱性シート等の「断熱材」、電線被履・電気絶縁紙等の「絶縁体」、高レベル放射性廃液処理・金属イオン分離等の「イオン交換材」、ブレーキライニング等の「摩擦材」及び金属・プラスチック等の「補強材」としての用途が期待される。

本章では層状構造四チタン酸カリウム繊維の「イオン交換特性」に着目し、この繊維の誘導体であるH型四チタン酸、 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$  を作成し、イオン交換特性に関する研究を行った。既に行った研究結果から、この繊維はアルカリ金属イオン<sup>2-4)</sup>、アルカリ土類金属イオン<sup>5-8)</sup>、二価遷移金属イオン<sup>9-10)</sup>、希土類金属イオン<sup>11)</sup>などとイオン交換反応を行う事を見いだしている。今回はこれらの基礎データを基に、下記の3つの観点から研究を行った。

- (1) 原子力への応用の観点から、本チタン酸繊維によるウランの濃縮、および原子炉冷却水中のコバルトイオンの回収。
- (2) 金属イオンのイオン交換分離の観点から、アルカリ土類金属イオン中のバリウムイオンの分離、

およびナトリウムとカリウムのイオン交換分離。

- (3) イオン交換法では分離が困難または不完全な金属イオンの組み合わせ、即ち希土類金属イオン及びアルカリ土類金属イオンに対する溶媒抽出分離。

### 6.2.2 結晶質四チタン酸繊維によるウランのイオン交換反応

我が国の原子力発電への依存度は、既に総電力量の3分の1を越し<sup>12)</sup>、更に年々増加している。日本は原料であるウランのほとんどを輸入に頼っており、資源確保が重要な課題である。深さ20kmまでの地殻中には $10^{14}$ トンのウランが存在すると言われているが<sup>13)</sup>、そのうち鉱石として利用可能なものは、 $3.5 \times 10^6$ トン(旧ソ連を除く)に過ぎない。このようにウランの需要と比べ埋蔵量自体が少なく、我が国の立場は深刻と言わざるをえない。ウランの生産能力は、5万トンU/年程度と見込まれている。今後使用量の増加が予測されており、近々ウラン不足の事態を招くことは明らかである。

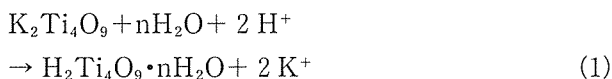
一方、海水成分中には約3ppbのウランが存在することが知られている。非常に低濃度ではあるが、総量では約40億トンと推定され、利用可能な鉱石中の存在量の1000倍にあたる。また、この量は1985年に我が国で原子力発電に利用された年間使用量の88万倍であり、有効利用が検討されている。

ウラン回収技術に関する研究は、既に40年ほど前からイギリスを中心に進められてきた。その後多くの研究者により多方面から検討され、いくつかの解説もな

されている<sup>14-22)</sup>。無機系材料に関しては、Hawell 原子力研究所の Davis 等が<sup>3)</sup>、1965年までに115種類の無機塩類に対するウラン吸着能に関する研究を報告<sup>23)</sup>している。この中で、チタン酸による濃縮反応で700マイクロ g/g・Ti という最高値を与えた。その後の研究では、チタンまたはチタンを含む複合材料<sup>24)</sup>が有力である。複合吸着剤に関しての研究は、四国工試を中心に行われている。主なものは、含水酸化チタン-活性炭系複合吸着剤の造粒条件<sup>25)</sup>、粒状の含水酸化チタン-活性炭系複合吸着剤を用いたカラム及び固定床海水槽（潮汐式海水槽）によるウランの吸脱着<sup>26)</sup>（この研究でイエローケーキ0.7 g が採取された。）、ウランの脱着速度を早める研究（炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム系混合溶液）<sup>27-29)</sup>等である。

我々は、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四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<sup>30)</sup>。今回は、核燃料材料であるウランの回収を目的に、結晶質四チタン酸繊維によるウランのイオン交換特性に関する研究を行った<sup>31)</sup>。

結晶質四チタン酸カリウム繊維 ( $K_2Ti_4O_9$ ) は、二酸化チタンと炭酸カリウムを原料とし、フラックスであるモリブデン酸カリウムを用いて合成した。即ち、これら3種類の化合物を均一に攪拌後、1423K に加熱し、4 K/h の冷却速度で1173K まで徐冷する事により繊維状化合物を合成した<sup>32)</sup>。この四チタン酸カリウムは層状構造を持ち、層間に含まれるカリウムイオンは、酸処理により酸溶液中の水素イオンと次の式に従って置き変わる事ができる。



イオン交換特性本実験では、合成した四チタン酸カリウム繊維約20g を内径25mm のカラム中に充填し、1 規定塩酸溶液を流出液中のカリウムイオンが無視できる量 ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) までカラムに流した。次に過剰に付着している酸を除去するため、流出液中の pH 値が5 以上になるまでイオン交換蒸留水をカラムに通した。得られた生成物は、相対湿度70% に調整した恒湿ボックス内で保管し、試料として用いた。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は298K 恒温室で行い、水溶液中の水素イオン濃度は塩酸を加えて調整した。反応中の固-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-液接触させた。平衡到達後両相を分離し、上澄液の金属イオン濃度を

ICP 発光分光光度計 (Daini Seikosha Model SPS-1100) で測定した。また反応実験に用いたウランは硝酸ウラニルを塩酸処理する事により塩化ウラニルに変換したものを用いた。

実験は、①結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンと水溶液中のウランのイオン交換速度。②ウランのイオン交換反応時の反応形態。③ウランイオン交換反応における水溶液中の水素イオン濃度依存性。以上3つのシリーズについて調べた。

#### ① 結晶質四チタン酸繊維中の水素イオン水溶液中のウランのイオン交換速度について

結晶質四チタン酸繊維に対するウランのイオン交換量と接触時間の関係を調べたところ、特異な結果を示した。即ち、現在までに得られた結果では、結晶質四チタン酸繊維に対して、例外なく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。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。この原因を調べるために、結晶質四チタン酸繊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。

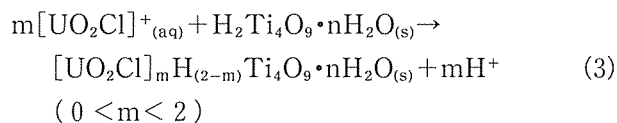
#### ② ウランのイオン交換反応時の反応形態。

結晶質四チタン酸繊維とウランのイオン交換反応におけるウランの分配量を知るために、イオン交換されるウラン量と水溶液中の pH の関係を調べた。

固-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。

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

(ここで示す結晶質四チタン酸繊維の重量は、湿度70%の恒湿状態に保ったまま測定した値である。) 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。即ち水溶液中のウランの溶存状態は、 $UO_2Cl^+$  が大部分を占めており<sup>33-34)</sup>、(3)式に従って反応が進行していると結論できる。



次に海水中のウランの回収を考え、結晶質四チタン酸繊維中の水素イオン-ウラン間のイオン交換反応に及ぼすウラン濃度の影響を調べた。この結果、ウランは水溶液中で低濃度の時ほど結晶質四チタン酸繊維中に

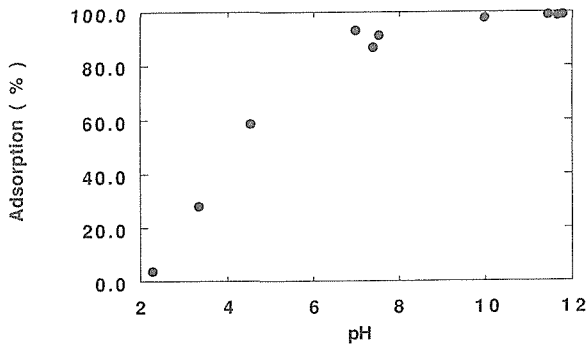


図6.15 結晶質四チタン酸繊維によるウラン捕獲反応のpH依存性

よく取り込まれた。

- ③ ウランのイオン交換反応に対する水溶液中の水素イオン濃度依存性。

上記2シリーズの結果は、海水中のウラン回収に結晶質四チタン酸繊維が優れている事を示唆している。そこで海水のpH領域を含むpH 2から12までの領域で、溶液中のウランと結晶質四チタン酸繊維のイオン交換実験を試みた。結果を図6.15に示す。図から、この繊維中の水素イオンとウランのイオン交換反応において、水溶液中の水素イオン濃度がpH 7からpH12の領域では、90%以上のウランを繊維中にイオン交換できる事が結論された。

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) 結晶質四チタン酸繊維によるウランの採取は可能である。
- (2) この繊維にウランの取り込まれる速度は比較的速く、アルカリ金属イオンとほぼ同じである。
- (3) 結晶質四チタン酸繊維は、海水中のウランのような超希薄なウランの濃縮・採取等に特に優れている。
- (4) 海水中の水素イオン濃度であるpH 8付近では、ほとんど全てのウランが固相である結晶質四チタン酸繊維中に移動できる。

### 6.2.3 298K-523Kの温度領域における結晶質四チタン酸繊維によるコバルトのイオン交換反応

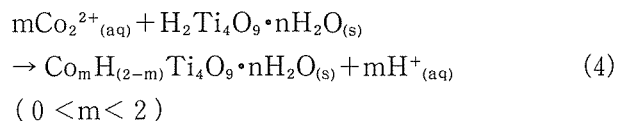
原子炉冷却水の温度は約550Kであり、この溶液中に放射性コバルトイオンが存在する。このため冷却水の処理・処分には、生成された危険核種 (Co-59) の回収が必要である。このコバルトイオンの処理は、現在イオン交換能に優れた有機のイオン交換樹脂を利用して行っている。しかしイオン交換樹脂には耐熱性が無い

ため、使用済冷却水の温度を320K付近まで下げ、コバルトイオンの回収を行っている。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四チタン酸繊維を用いて、298K-523Kの間のコバルトイオン交換特性について研究を行った<sup>35)</sup>。

実験は、次の順序で行った。

- ① 結晶質四チタン酸カリウム繊維を合成する。
- ② この繊維を塩酸により組成変換し、結晶質四チタン酸繊維を作成する。
- ③ この繊維0.1gとコバルトイオンを含む水溶液10cm<sup>3</sup>を、298K-523K間で平衡に到達するまで固-液接触させる。
- ④ 固-液分離後、固相は粉末X線解析を行い、水相中のコバルトイオン濃度は原子吸光法 (日立180-80) で測定し、併せて水溶液のpHも測定する。

図6.16に結晶質四チタン酸繊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。(図6.16 a : 反応温度領域298K-373K, 図6.16 b : 反応温度領域373K-523K) この結果、298Kから373Kの温度領域では、分配係数の対数値がpHに対して2次の依存性を示し、次式に従って反応している。



即ち、水溶液中のコバルトイオン1個が、結晶質四チ

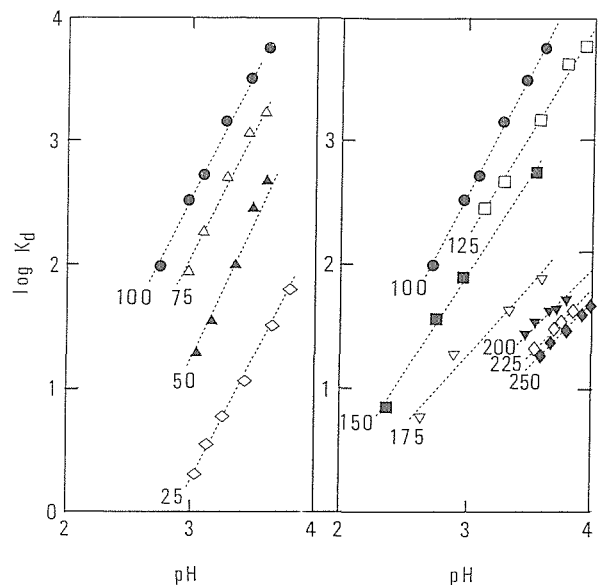


図6.16 結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンと水溶液中のコバルトイオン交換反応におけるpH依存性  
 図6.16 a : 反応温度領域: 298K (25°C) - 373K (100°C)  
 図6.16 b : 反応温度領域: 373K (100°C) - 523K (250°C)

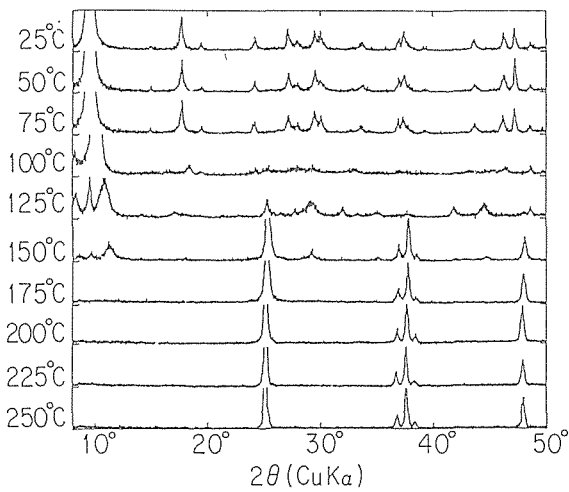


図6.17 結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンと水溶液中のコバルトイオン交換反応後のイオン交換体の構造変化 (反応温度領域は、298K (25°C) から523K (250°C) である。)

タン酸繊維中の水素イオン2個とイオン交換反応を行っている。しかし反応温度が高い領域 (図6.16 b) では、直線の傾きに減少が見られ、理想的なイオン交換反応からのズレが生じる。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、反応温度の上昇と共に反応量の増加が見られる。しかしこれ以上の温度では、次第に反応量が減少する。この原因を追求するために、イオン交換反応後の固体サンプルの粉末X線解析を行った。(図6.17)

図6.16および図6.17の結果から、反応温度が298K から348Kの間では結晶構造が保たれるが、これ以上の温度領域で反応させた試料では結晶性がやや悪くなっている。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、層状構造の層間を表わす10°付近のピーク以外は消滅する。しかし373K以上の高温領域では、25°あたりにアナターゼのピークが新たに現われ、結晶構造の変化が見られる。これらはイオン交換反応実験結果とよく一致している。

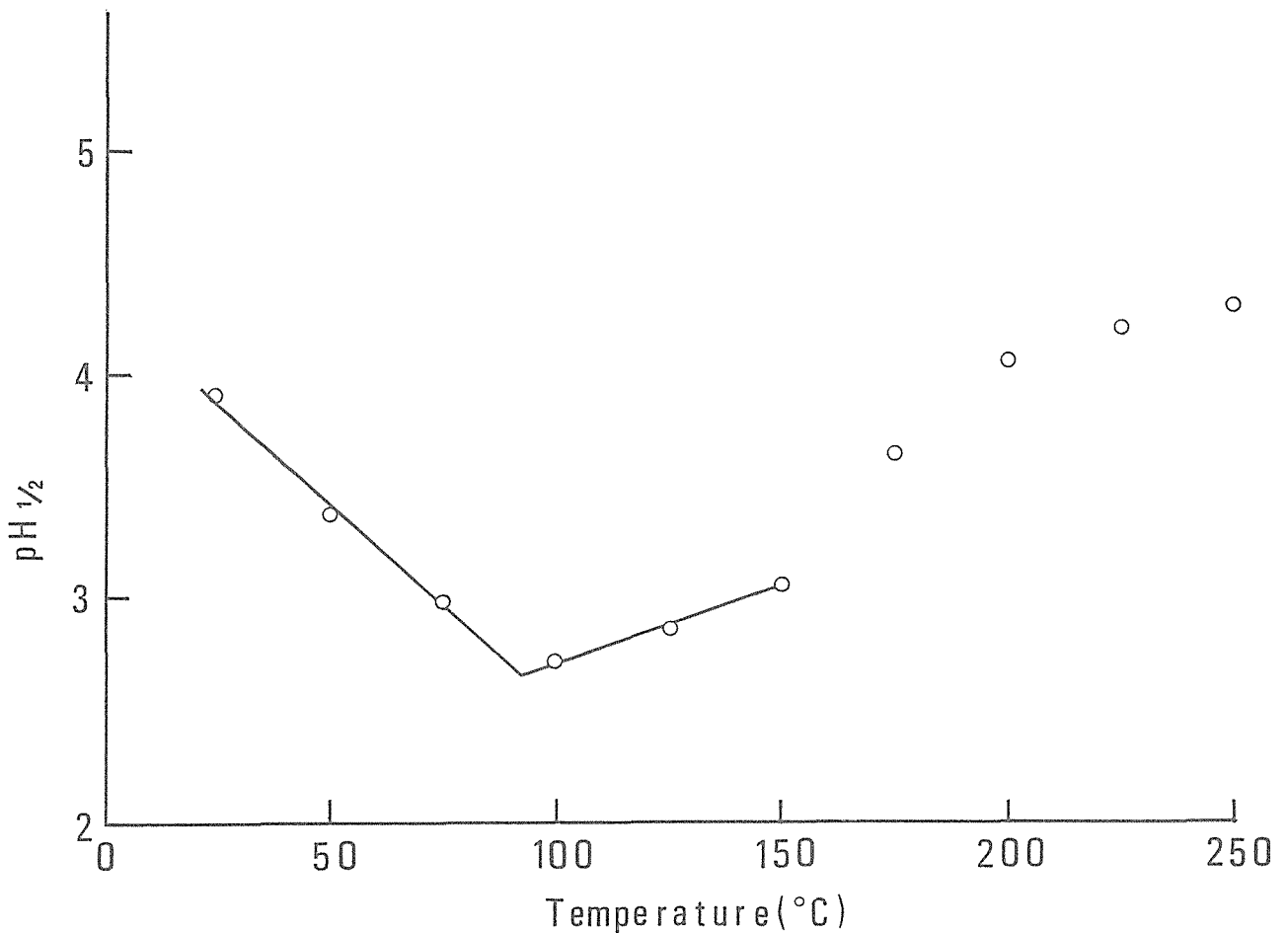


図6.18 結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンと水溶液中のコバルトイオン交換反応における反応温度  
反応温度領域は、298K (25°C) から523K (250°C) である。  
pH<sub>1/2</sub>は、最初水相中に含まれていたコバルトイオンが50%固相中に移動する条件での水相中のpH値を示す。

次にイオン交換量の目安として、最初水相中に含まれていたコバルトイオンが50%固相中に移動する条件の水相中の pH を  $pH_{1/2}$  で示し、反応温度との関係を探った(図6.18)。この結果、結晶質四チタン酸繊維によるコバルトイオン交換反応は、反応温度が298K から高くなるに従って上昇し、370K 付近で最大値を示す。その後反応量は減少するが、523K においてもかなり反応が進行する。

以上の結果から、次の結論を得た。

- (1) 水相中のコバルトイオンは、結晶質四チタン酸繊維とイオン交換反応を行う。またこの反応は温度依存性を持ち、結晶質四チタン酸繊維の構造中の層間が保たれている373K までは、交換量が増加する。
- (2) 373K より高い温度の反応では、イオン交換量の減少が見られる。この原因は、金属イオンと反応する結晶質四チタン酸繊維中の層間の水素イオン量の減少であると考えられる。
- (3) 高温領域(図6.16b)における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、結晶構造の乱れに起因するものと推定出来る。
- (4) 298K-373K 間のイオン交換反応は、可逆的であり反復利用が可能である。373K-523K 間でもイオン交換能を持つが、層状構造が壊れ反復利用する事によりイオン交換能が劣化する。しかし550K 付近の温度で存在する冷却水の処理には冷却を要し、直接結晶質四チタン酸繊維を利用する方法と冷却後利用する方法は、経済効率等を考慮して選択すべき問題である。

#### 6.2.4 結晶質四チタン酸繊維によるナトリウムとカリウムのイオン交換分離および反応温度依存性

金属イオン分離に関する研究は、種々の無機イオン交換体を用いて行われている<sup>36-42)</sup>。しかし同族イオン間の分離は、化学的性質の類似性により困難なものが多い。本研究においては、結晶質四チタン酸繊維をイオン交換体としてアルカリ金属イオン間のイオン交換分離を試みた。この結果、298K におけるイオン交換量は、

$$Cs > Rb = K > Na > Li \quad (5)$$

の順を示し、ナトリウムとカリウム間で特に高い分離値を得た。そこで無機イオン交換体の特徴である耐熱性を利用し、常温から高温までのナトリウムとカリウムの分離を試みた<sup>43)</sup>。

イオン交換実験は、298K, 313K, 333K 及び353K で行った。20cm<sup>3</sup>遠沈管中で結晶質四チタン酸繊維0.1g および  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  のナトリウムまたはカリウムを含む水溶液10cm<sup>3</sup>を固-液接触させ、3日間で平衡に到達させた。固-液分離後、両相の金属イオン量を原子吸光法で測定し、下記の式に従って分配係数を求めた。

$$K_d = (C_1/g)/(C_2/\text{cm}^3) \quad (6)$$

( $C_1$ : 固体1g中に含まれる金属イオン濃度,  $C_2$ : 水溶液1cm<sup>3</sup>中に含まれる金属イオン濃度)

この結果、結晶質四チタン酸繊維に対するナトリウムとカリウムのイオン反応は、298K から353K の温度範囲で一定値を示した(図6.19)。この系のイオン交換分離能は下式で解析を行い、アルカリ土類金属イオン間の分離係数値と共に表6.5に示す。

$$\log sf = \log (K_d(K)/K_d(Na)) \quad (7)$$

(sf: 分離係数,  $K_d$ : 金属イオンの分配係数値)

表6.5から、アルカリ土類金属イオン間では、反応温度が上昇すると分離能が低下する傾向がみられる。一方ナトリウムとカリウム間の分離は、298K から353K のいずれの反応温度領域でもほぼ一定値を保つ。また分離係数値は約100(対数値で2)であり、非常に高い分離値を持つ。

次にカラム法により、結晶質四チタン酸繊維による

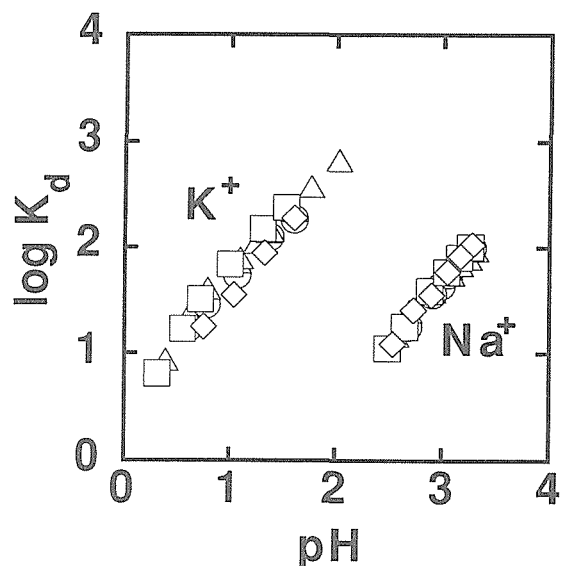


図6.19 結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンと水溶液中のナトリウム及びカリウムイオン交換反応における pH 依存性

反応温度領域は、298K (25°C) から353K (80°C) である。

○: 298K (25°C)

△: 313K (40°C)

□: 333K (60°C)

◇: 353K (80°C)

表6.5 各温度における結晶質四チタン酸繊維によるナトリウムイオンとカリウムイオン交換反応におけるイオン交換分離係数の対数値と他の金属イオン間の分離係数の対数値

	298K	313K	333K	353K
Na-K	2.00	2.13	2.11	1.94
Mg-Ca	2.25	2.00	1.94	1.55
Ca-Sr	0.71	0.84	0.56	0.63
Sr-Ba	2.24	2.24	2.07	1.77

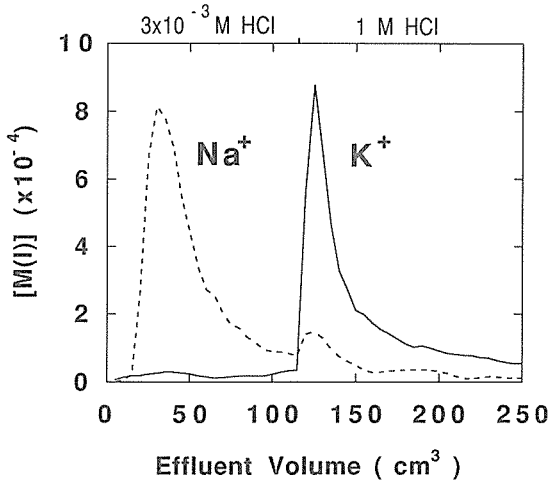


図6.20 カラム法によるナトリウムとカリウムの分離  
イオン交換カラム：結晶質四チタン酸繊維を内径10 mm カラムに充填  
流入液：HCl 溶液  
流入速度：0.25cm/min  
縦軸：金属イオンの流出量  
横軸：カラムからの流出液量

ナトリウムとカリウムの分離を試みた。2 g の結晶質四チタン酸繊維を直径10mm のカラムに詰め（高さ150 mm）、少量の純水を通す事によりスクリーニングした。次に  $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  のナトリウム及びカリウムの塩化物を  $2 \text{ cm}^3$  ずつ中性で通す事により、2種類のアルカリ金属イオンをカラム中に保持した。次に  $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の塩酸溶液を  $0.25 \text{ cm}^3/\text{min}$  の速度で  $125 \text{ cm}^3$  流し込み、その後流入液の酸濃度を  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  に変えた。

(図6.20) この結果、弱酸性溶液を流入させた前半ではナトリウムだけが流出し、塩酸濃度を高くした領域ではカリウムも流出された。従って、結晶質四チタン酸繊維を分離材とするこの方法で、ナトリウムとカリウムを分離できる事が結論される。

### 6.2.5 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ土類金属イオン中のバリウムイオンの分離

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も多くの問題点がある。我々は廃棄物の減容化の為の群分離に主眼を置き、同族イオン間の分離を行っている。前回行ったアルカリ金属イオン間でのセシウムの分離は、イオン交換能が

$$\text{Cs} > \text{Rb} = \text{K} > \text{Na} > \text{Li} \quad (5)$$

の順であり、セシウムに対するイオン交換能が他のアルカリ金属イオンより大きい。さらにセシウムとルビジウムの分離値が大きい為、結晶質四チタン酸繊維のみにより分離可能である。しかしアルカリ土類金属群でのイオン交換能系列は、

$$\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} \quad (8)$$

である。即ち、ストロンチウムはバリウムとカルシウムの間に位置している為、セシウムを分離した方法のみでは分離出来ない。我々はアルカリ土類金属イオン中のストロンチウムの分離に関して、イオン交換法によりバリウムと他のアルカリ土類金属イオン群を分離し、次に溶媒抽出法によりストロンチウムとマグネシウム及びカルシウムを分離する方法を考案した。本章では、イオン交換法によるバリウムと他のアルカリ土類金属イオンの分離方法について述べる<sup>44)</sup>。

実験は、最初に平衡到達時間を求めるためのバッチ法による金属の固-液分配実験を行い、次に2種類の金属イオンを用いたカラム法による分離実験を行った。

図6.21に、水溶液中のアルカリ土類金属イオンと結晶質四チタン酸繊維のイオン交換反応速度を示す。4種類のアルカリ土類金属イオン（バリウム、ストロンチウム、カルシウム及びマグネシウム）共、6日間で少なくとも80%以上イオン交換されるが、平衡に到達するまでには約2週間を要した。そこでカラム法による分離実験は、出来るだけ水相の流入速度を遅い条件で行った。

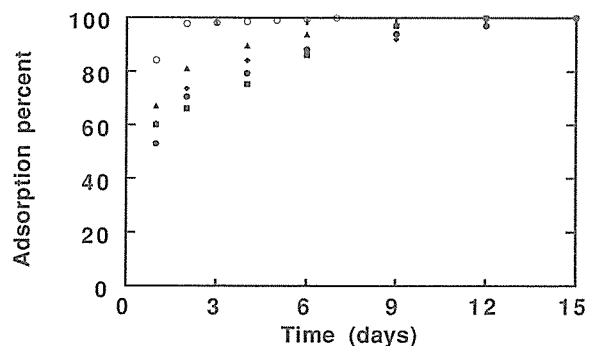


図6.21 食溶液中のアルカリ土類金属イオンと結晶質四チタン酸繊維の中の水素イオン交換反応速度  
●：Ba, ◆：Sr, ▲：Ca, ■：Mg(参考値：1価Cs (○)の値)

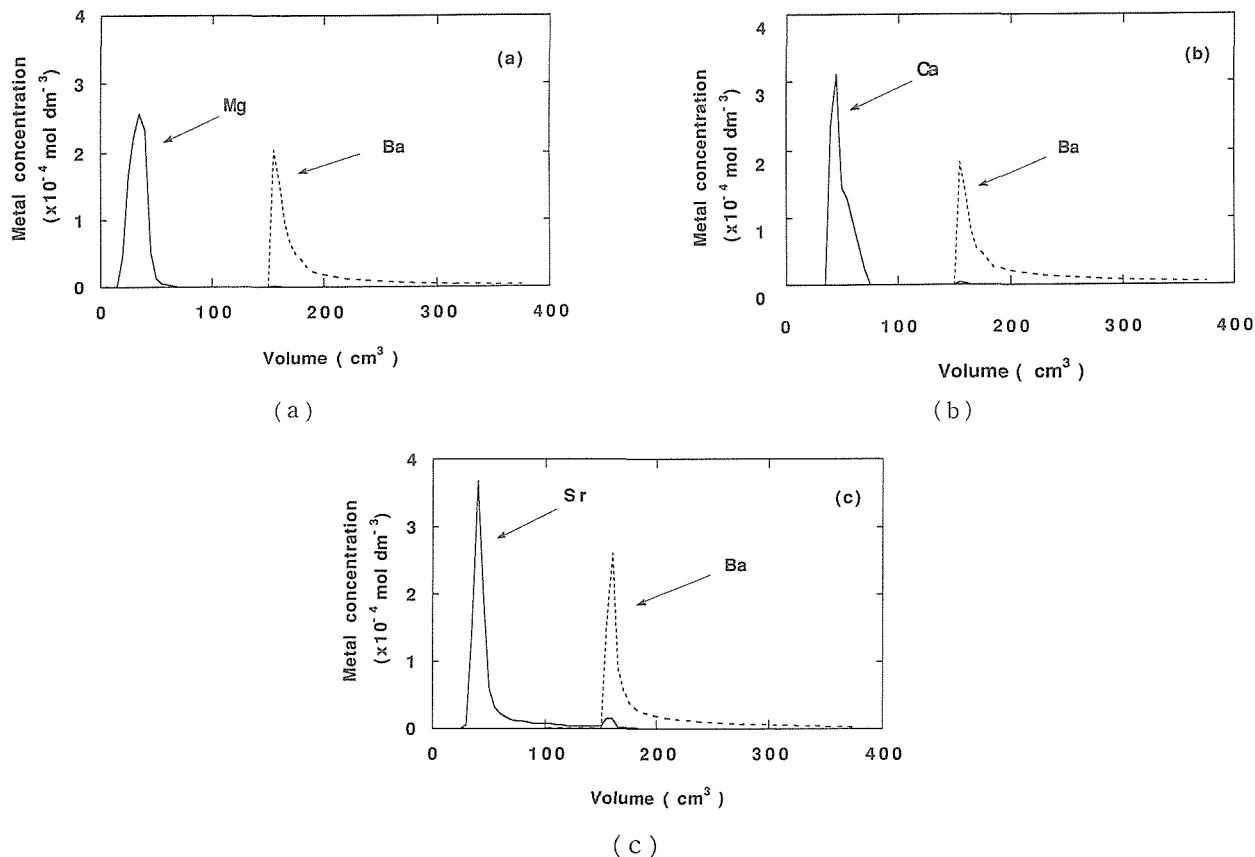


図6.22 カラム法によるバリウムと他の3種類のアルカリ土類金属イオンの分離

イオン交換カラム：結晶質四チタン酸繊維を内径10mm カラムに充填

流入液：HCl 溶液

流入速度：0.25cm/min

図6-22(a) Ba-Mg 系

図6-22(b) Ba-Ca 系

図6-22(c) Ba-Sr 系

図6.22にカラム法によるバリウムと他の3種類のアルカリ土類金属イオンの分離実験の結果を示す。イオン交換カラムは、直径10mmの硝子管に約18cm<sup>3</sup>の高さまで結晶質四チタン酸繊維を充填したものをを用いた。このカラム上部にバリウムと他のアルカリ土類金属イオンを保持した後、0.25cm<sup>3</sup>/minの流速で150cm<sup>3</sup>のpH2.8塩酸溶液を通し、次に流入液の酸濃度をpH0に上げた。図から酸濃度がpH2.8の領域ではいずれの場合もバリウム以外のアルカリ土類金属イオンのみが流出し、バリウムイオンは結晶質四チタン酸繊維カラム中に完全に保持される。次に流入液の酸濃度を高くした場合は、バリウムイオンが流出し2種類の金属イオンを分離する事が出来る。図6.22(a)及び(b)の結果から、マグネシウムとカルシウムは弱酸溶液で完全に流出される。ストロンチウム(図6.22(c))は僅かに保持されており、バリウムと完全分離するには至らなかった。しかし弱酸性溶液を流入した場合、バリウムイオンは

カラム中に完全に保持されており、もう少し弱酸性溶液の流入を続ければ完全分離できる。以上の結果から、結晶質四チタン酸繊維によりバリウムと他の3種類のアルカリ土類金属イオンの分離が可能である。しかし、ストロンチウムとカルシウムの分離は、結晶質四チタン酸繊維に対するイオン交換能に差が少ないため、他の方法に頼らざるを得ない。

#### 6.2.6 TTA-TOPOによるアルカリ土類金属イオンの溶媒抽出

結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ土類金属イオンの分離では、マグネシウム-カリウム及びストロンチウム-バリウム間で優れた分離結果が得られた。しかしカルシウム-ストロンチウム間での分離は不十分であり、他の方法を併用せざるを得ない。現在確立されている金属イオンの二相間分配法としては、溶媒抽出法を挙げることが出来る<sup>45-47</sup>。溶媒抽出系はイオン交換法と



比べ、一般的に反応速度が速い傾向にあり、アルカリ土類金属イオンに関してもこの事実は確認されている<sup>48-49)</sup>。

今回は、抽出剤としてセノイトリフルオロアセトン(TTA), 協同抽出剤としてトリオクチルフォスフィンオキシド (TOPO) を用い、アルカリ土類金属イオンの溶媒抽出挙動に関する研究を行った<sup>50-51)</sup>。

実験に用いた抽出試薬 TTA 及び協同抽出剤 TOPO は、Dojinndo Laboratories のものを用いた。他の試薬は、全て特級試薬を用いた。有機相として用いた TTA-TOPO-四塩化炭素溶液は、TTA のケト-エノール平衡を考慮して作成後20時間経過したものを用いた。アルカリ土類金属イオン ( $1 \times 10^{-4} \text{mol dm}^{-3}$ ) 及び緩衝剤 (酢酸:  $5 \times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$ ) を含む過塩素酸ナトリウム溶液  $8 \text{ cm}^3$  を水相として用い、TTA ( $0.1 \text{mol dm}^{-3}$ ) 及び TOPO ( $0.1 \text{mol dm}^{-3}$ ) を含む四塩化炭素溶液  $8 \text{ cm}^3$  を有機相として用いた。水相の pH 調整は過塩素酸及び水酸化ナトリウムで行った。両相を 2 日間液-液接触させた後、金属イオン濃度を原子吸光法または ICP 発光分光法で測定した。アルカリ土類金属イオンの反応温度依存性については、298K, 308K 及び 318K で行った。液-液接触後のアルカリ土類金属イオン分配は、次に示す分配比より求めた。

$$D = C_{M(o)} / C_M \quad (9)$$

(D: 分配比,  $C_{M(o)}$ : 有機相中の金属イオン濃度,  $C_M$ : 水相中の金属イオン濃度)

図6.23に、金属イオンの分配比 (対数表示) と水相中の pH の関係を示す。金属イオン抽出の pH 依存性は、

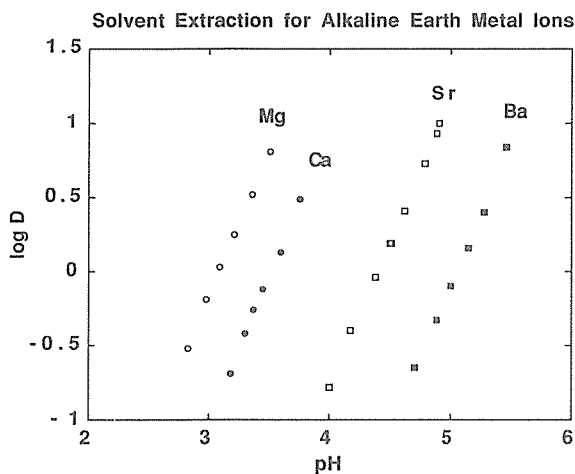
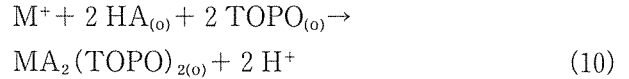


図6.23 溶媒抽出法によるアルカリ土類金属イオンの抽出平衡  
抽出剤: TTA  
協同抽出剤: TOPO  
有機相: 四塩化炭素  
■: Ba, □: Sr, ●: Ca, ○: Mg

いずれの温度においても全て傾き 2 の直線を示す。抽出剤及び協同抽出剤濃度に対する試薬濃度依存性と水相中の水素イオン濃度依存性の結果から、水相中の金属イオン 1 個が有機相中の TTA 2 個及び TOPO 2 個と結合した形で有機相中に抽出され、(10)式で表す事が出来る。



(HA: TTA, 添字 (o) は有機相中の成分)

またこの溶媒抽出反応における金属イオンのイオン交換能は、



の順であり、(12)式に示す結晶質四チタン酸繊維によるイオン交換反応の順序と正反対の関係にある。



この原因は、イオン交換反応では反応の推進力が金属イオンの水和力であるのに対し、溶媒抽出反応では溶媒和が大きいことによると考えられる。

次に溶媒抽出反応における反応温度依存性に関する結果を、結晶質四チタン酸繊維で行ったイオン交換反応から得られた結果と比較検討した。横軸に反応温度をとり、縦軸に最初水相中に溶存させた金属イオンが 50% 相移動する時の pH をプロットした (図6.24)。図から、イオン交換反応の場合、反応温度が高くなるに従って反応効率が良くなる。一方、溶媒抽出系では温度依存性は持たない。しかしイオン交換反応の場合、イオン交換能の低い金属イオンほど大きな温度依存性

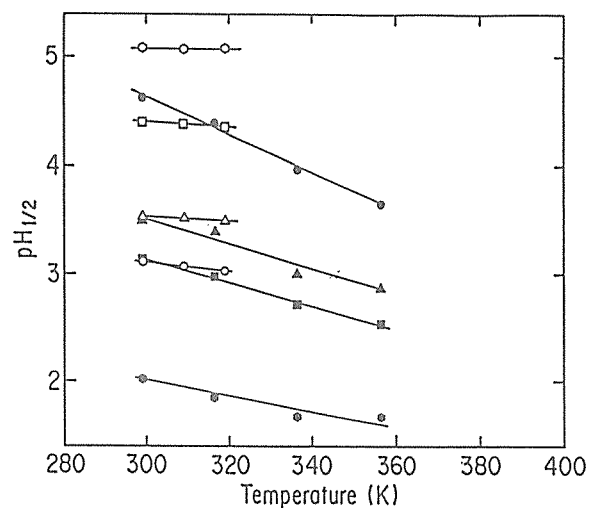


図6.24 アルカリ土類金属イオンの抽出に及ぼす反応温度の影響  
溶媒抽出反応  
○: Ba, □: Sr, △: Ca, ●: Mg  
イオン交換反応  
○: Ba, ■: Sr, ▲: Ca, ●: Mg

表6.6 アルカリ土類金属イオン間の分離係数値

## A TTA-TOPO 系における溶媒抽出反応

反応温度	Mg-Ca	Ca-Sr	Sr-Ba
298K	6.61	52.5	22.9
308K	7.94	52.5	22.9
313K	8.71	52.5	27.5

## B 結晶質四チタン酸繊維によるイオン交換反応

反応温度	Mg-Ca	Ca-Sr	Sr-Ba
298K	174	5.25	174
313K	100	6.92	174
333K	87.1	3.63	120
353K	36.3	4.17	60.3

を持つため、分離能は高い温度の場合ほど減少する(表6.6)。従って分離化学的観点からは、298Kにおける分離を行うのが効率的である。また298Kにおける分離係数の値は、イオン交換法ではMg-CaおよびSr-Ba間で大きな値を示し、Ca-Sr間では充分大きいとは言えない。一方、溶媒抽出法では、Ca-Sr間で大きな値を示す。一般的に分離係数の値が30以上で分離可能であり、上記両手法を併用することにより全てのアルカリ土類金属イオンの分離が可能と推測される。

### 6.2.7 イオン交換法と溶媒抽出法を併用したアルカリ土類金属イオン中のストロンチウムの分離

各アルカリ土類金属イオンの分離に関しては、イオン交換法及び溶媒抽出法により下記の結果を得た<sup>52)</sup>。

A. 結晶質四チタン酸繊維によるイオン交換反応  
 $Mg \ll Ca < Sr \ll Ba$  (13)

B. 抽出剤 TTA, 協同抽出剤 TOPO による溶媒抽出反応  
 $Ba < Sr \ll Ca < Mg$  (14)

との結論を得た。本研究では、前章までに得られた単一の金属イオン反応の結果を基にして、4種類のアルカリ土類金属イオンを含め溶液中からの金属イオンの分離を下記の方法で求めた。

- ① 4種類のアルカリ土類金属イオンを含む中性水溶液を調整する。
- ② 抽出剤として $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ TTA (抽出剤) 及び協同抽出剤として $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ TOPO を含む四塩化炭素溶液を調整する。
- ③ 上記の水相及び有機相を液-液接触する事により、全てのアルカリ土類金属イオンを有機相中に溶媒抽出する。
- ④ 少しpHを下げた(酸濃度を上げた)水溶液を作成し、アルカリ土類金属イオンを含む四塩化炭素溶液

と液-液接触させる。この反応で一部のアルカリ土類金属イオンが、水溶液中に逆抽出される。

- ⑤ 残りのアルカリ土類金属イオンを含む四塩化炭素溶液と、さらにpHを下げた新たな水溶液の逆抽出反応を行う。この操作をpH6.5から2の領域で7段階行う。

- ⑥ 各段階の水溶液中のアルカリ土類金属イオン濃度とpHの測定を行い、金属イオンの逆抽出量と水溶液のpHを測定する。

結果を図6.25に示す。図から、この系では溶媒抽出能の低いBaが最初に逆抽出され、Baが十分に相移動する前にSrの逆抽出反応が始まる。次にSrの逆抽出がほぼ完了した段階で、Caの逆抽出反応が起こりMgも僅かに遅れて逆抽出される。グラフ中のpH4付近での逆抽出結果では、Ba-Sr群が既に水溶液中に逆抽出されているが、Ca-Mg群は四塩化炭素中に残っている。即ち、この方法で4種類のアルカリ土類金属イオンを2群に分離する事が出来た。

次にBa-Sr及びCa-Mgの分離を、結晶質四チタン酸繊維をイオン交換体として試みた。一例として図6.26にBa-Sr間の分離実験の結果を示す。結晶質四チタン酸繊維を無機イオン交換体としてカラム中に充填し、このカラムに $\text{BaCl}_2$ 及び $\text{SrCl}_2$ 溶液を流入する事により、金属イオンをカラムに保持した。次に弱酸性溶液(pH2.8の塩酸)を $125 \text{ cm}^3$ 流入し、以後流入液を $1 \text{ mol dm}^{-3}$ 塩酸に変えた。流出速度はマイクロチューブポンプで $0.25 \text{ cm}^3$ に調整し、流出液は $5 \text{ cm}^3$ ずつフラクションコレクターに分取した。

図6.26中の縦軸は流出液中の金属イオン量(系内の全量に対する%表示)を、横軸は流出溶液量を示す。

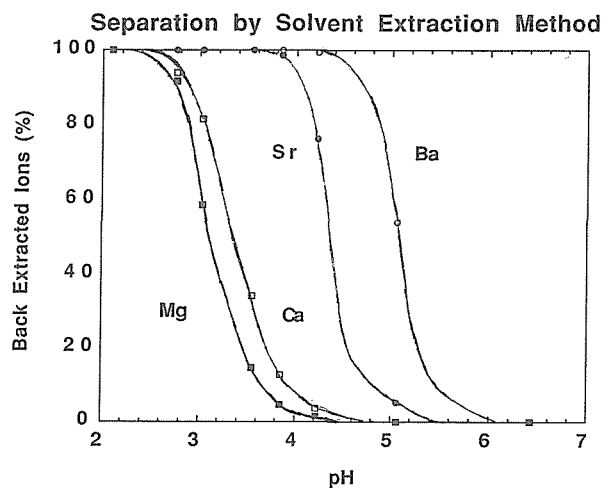


図6.25 有機相中のアルカリ土類金属イオンの逆抽出反応に及ぼすpHの影響

○ : Ba, ● : Sr, □ : Ca, ■ : Mg

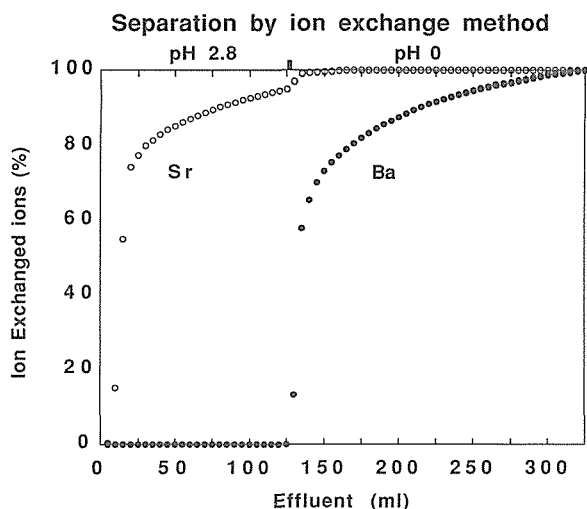


図6-26 カラム法によるバリウムとストロンチウムの分離  
● : Ba, ○ : Sr

この結果、酸濃度が低い状態では Sr のみが流出し、酸濃度を上げると Ba も流出させる事が出来た。

以上の結果から、次の結論を得た。

- 1) 四種類のアルカリ土類金属イオン (Ba, Sr, Ca, Mg) は、溶媒抽出法 (TTA-TOPO-CCl<sub>4</sub>系) により Ba-Sr 群と Ca-Mg 群に分離可能である。
- 2) Ba-Sr 間の分離は、結晶質四チタン酸繊維によるイオン交換カラム法で可能である。Ca と Mg 間の分離は、イオン交換分離係数値が大きく (Ba-Sr 間の分離係数値174と同じ)、酸濃度を調整する事により可能である。

### 6.2.8 希土類金属イオンの溶媒抽出法分離

N殻の4f電子が充填されていくLaからLuまでの15元素を、希土類元素という (Laを含まない定義もある)。しかしこの一群は、O殻に8または9及びP殻に2つの電子を持つ内部遷移元素である。即ち最外殻電子配置が類似しており、水和力の差もあまり無い。従って水和エネルギー依存性を持つイオン交換反応では、希土類金属イオン間の分離は不可能である<sup>11)</sup>。

今回は溶媒和エネルギーの差を利用した溶媒抽出法により、希土類金属イオン間の分離を試みた<sup>53)</sup>。

実験に用いた抽出のための試薬は、次の通りである。

抽出剤 : Bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinic acid (HBTMP)

協同抽出剤 : TOPO (trioctylphosphine oxide), CMPO (octyl (phenyl)-N, N-diisobutyl carbamoylmethylphosphine oxide), MBDPO (methylene bis (diphenyl phosphine) oxide) の3種類

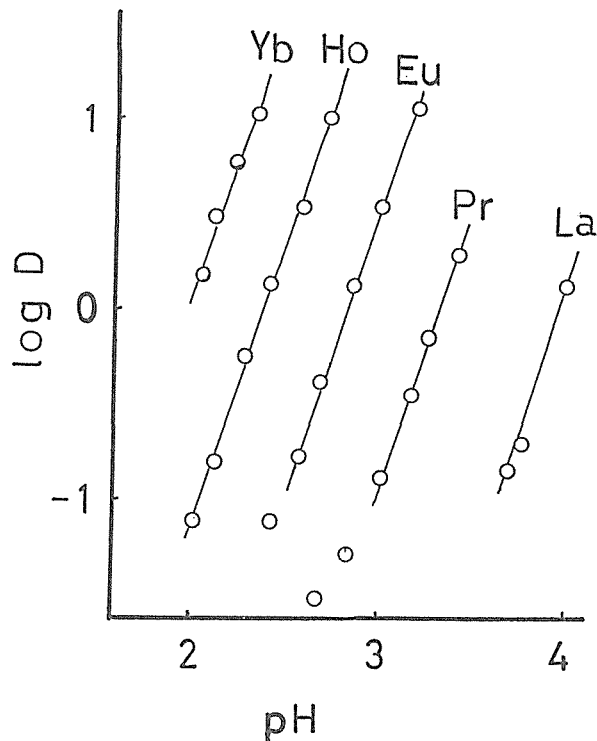


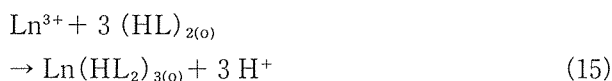
図6.27 希土類金属イオンの液-液分配における pH 依存性  
抽出剤 : Bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) Phosphinic acid (HBTMP)  
有機相 : クロロフォルム

有機相は、抽出剤 HBTMP 単独または協同抽出剤1種類を含むクロロフォルムを用いた。水相は、希土類金属イオンを含む過塩素酸ナトリウム溶液、または希土類金属イオンのみを含む水溶液を用いた。水相の酸濃度は、塩酸または水酸化ナトリウムで調整し、緩衝液として琥珀酸を用いた。図6.27に各金属イオンの液-液分配に及ぼす pH 依存性を示す。縦軸は下式で示される分配比の対数値を、横軸は反応後の水相の pH を示す。

$$D = C_{M(o)} / C_M \quad (9)$$

(D : 分配比, C<sub>M(o)</sub> : 有機相中の金属イオン濃度, C<sub>M</sub> : 水相中の金属イオン濃度)

この結果、金属イオン抽出に対する pH 依存性は3を示す。同様に抽出剤濃度依存性に関する実験を行ったところ、試薬濃度の対数値に対し抽出量は3次の依存性を示した。以上の結果から、この反応は下式に従って行われている。



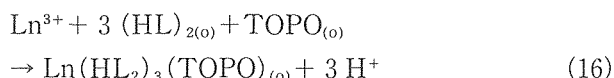
(Ln : 希土類金属, (HL)<sub>2</sub>は抽出剤 (2量体), 添字 (o) : 有機相)

次に希土類金属イオン抽出に対する協同抽出剤の効果調べるために、TOPO, CMPO 及び MBDPO を有

表6.7 希土類金属イオン抽出の分離係数対数値

システム	log sf (分離係数)			
	La/Pr	Pr/Eu	Eu/Ho	Ho/Yb
HBTMPP alone (ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> present)	1.77	1.50	1.50	1.29
HBTMPP alone (ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> absent)	1.92	1.50	1.32	1.20
HBTMPP with TOPO (ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> absent)	1.08	1.59	1.02	1.17

機相に加えた実験を行った。この結果、TOPO のみに対して効果を示し、(16)式に従って反応が促進された。



即ち、希土類1個が抽出される時、TOPO 1個が同時に抽出された。抽出量を比較検討するために、下記の(17)及び(18)式より抽出定数を求め、さらに抽出定数より算出した分離定数値を表6.7に示す。

A) 抽出剤のみによる希土類金属イオンの抽出定数

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Ln}(\text{HL}_2)_3]_{\text{o}} [\text{H}]^{+3}}{[\text{Ln}^{3+}]_{\text{o}} [(\text{HL})_2]_{\text{o}}^3} \quad (17)$$

B) 抽出剤に協同抽出剤 (TOPO) を加えた系による希土類金属イオンの抽出定数

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Ln}(\text{HL}_2)_3(\text{TOPO})_{\text{o}}] [\text{H}]^{+3}}{[\text{Ln}^{3+}]_{\text{o}} [(\text{HL})_2]_{\text{o}}^3 [\text{TOPO}]_{\text{o}}} \quad (18)$$

表6.7より、いずれの組み合わせにおいても、分離定数の値は10以上 (分離定数の対数値が1以上) である。この中で、抽出剤 HBTMPP 単独 (過塩素酸フリー) の抽出系で最大分離値が得られた。

以上の結果から、次の結果が得られた。

- 抽出剤 HBTMPP により、希土類金属イオンを溶媒抽出する事が出来る。
- 無機イオン交換体 (結晶質四チタン酸繊維) では分離不可能な希土類金属イオンは、HBTMPP を抽出剤とする溶媒抽出分離が可能である。
- 溶媒抽出分離係数値が1.5以上の組み合わせ (La/Pr, Pr/Eu 及び Eu/Ho) では、完全分離が可能な値であり、Ho/Yb 間でもほぼ分離可能な値 (1.29) である。
- 3種類の協同抽出剤 (TOPO, CMPO, 及び MBDO) の中では、TOPO に協同抽出効果があり、希土類金属イオンの抽出量を上げる事が出来る。しかし溶媒抽出分離の観点からは、抽出剤のみの場合で高い分離値が得られた。

## 6.2.9 結論と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、項目ごとにまとめる。

A) 結晶質四チタン酸繊維によるウランのイオン交換反応に関する研究

① 結晶質四チタン酸繊維は、水溶液中のウランに対して無機イオン交換体として働く。この反応を利用して、海水中のウラン摂取は可能である。

② 水溶液中のウランは、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>にアニオン1つがついた錯イオンを形成し、結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンと1:1でイオン交換反応を行っている。このため、ウランの取り込まれる速度は比較的速く、アルカリ金属イオンとほぼ同じである。

③ 結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンと水溶液中のウランのイオン交換反応は、ウラン濃度が減少するほど効率よく進行する。従って、この繊維は海水中のウランのような超希薄なウランの濃縮・回収等に優れている。

④ 海水中の水素イオン濃度である pH 8 付近では、ほとんど全てのウランが固相である結晶質四チタン酸繊維中に移動できる。

B) 298K-523K の温度領域における結晶質四チタン酸繊維によるコバルトのイオン交換反応に関する研究

① 水相中のコバルトイオンは、結晶質四チタン酸繊維の水素イオン2個と1:2のイオン交換反応を行う。またこのイオン反応は反応温度依存性を持ち、結晶質四チタン酸繊維の構造中の層間が保たれている298-373K 間では、高温ほどイオン交換量が増加する。

② 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。この原因は、金属イオンと反応する結晶質四チタン酸繊維層間に存在する水素イオン量の減少によると考えられる。また373K 以上の反応温度でのイオン交換反応は、結晶質四チタン酸繊維中のまだ残っている層間で、主な反応が行われていると推測出来る。

③ 373K 以上の領域でのイオン交換反応の pH 依存性のズレは、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。

④ 298K-373K 間のイオン交換反応は、可逆的であり反復利用が可能である。373K-523K 間においてもイオン交換能を持つが、層状構造が壊れ反復利

用する事によりイオン交換能が劣化する。しかし 550K 付近の温度で存在する冷却水の処理には冷却を要し、直接結晶質四チタン酸繊維を利用する方法と冷却後利用する方法は、経済的な面で決まるものと思われる。

C) 結晶質四チタン酸繊維によるナトリウムとカリウムのイオン交換分離および反応温度依存性に関する研究

- ① ナトリウムとカリウムは共に結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンと 1:1 のイオン交換反応を行う。
- ② ナトリウム-カリウム間の分離係数は 298K から 333K 間で、約 100 であり反応温度依存性を持たない。従っていずれの温度領域においても、充分大きな分離係数を持つと結論出来る。
- ③ 結晶質四チタン酸繊維を無機イオン交換体としたイオン交換カラム法で、ナトリウムとカリウムを完全分離することが出来る。

D) 結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ土類金属イオン中のバリウムイオンの分離に関する研究

- ① アルカリ土類金属イオンは、結晶質四チタン酸繊維中の水素イオン 2 個と 1:2 のイオン交換反応を行う。
- ② バッチ法によるイオン交換反応実験から、アルカリ土類金属イオンと結晶質四チタン酸繊維のイオン交換量は、同じ pH 条件では Ba>Sr>Ca>Mg の順を示した。
- ③ カラム法による 2 種類のアルカリ土類金属イオンの分離実験の結果、バリウムイオンは他の 3 種類のアルカリ土類金属イオンと完全分離可能との結論を得た。
- ④ Sr-Ca 間の分離に関しては、イオン交換能の差が充分でなく、この方法では分離出来ない。

E) TTA-TOPO によるアルカリ土類金属イオンの溶媒抽出

- ① 水溶液中のアルカリ土類金属イオンは、セノイルトリフロロアセトン (TTA, 抽出剤) 及びトリオクチルフォスフィンオキシド (TOPO, 協同抽出剤) を含む四塩化炭素中に、溶媒抽出することが出来る。
- ② この反応は、水溶液中のアルカリ土類金属イオン 1 個が、TTA 中の水素イオン 1 個と置き変わり 1 価錯イオンを形成する。次に他の TTA 中の水素イオンとさらに反応し、1:2 のキレート化合物を形成し有機相中に抽出される。抽出効率を上げる

ために加えた TOPO は、このキレート化合物と 2 個が結合し、有機相中で安定な錯体を形成する。

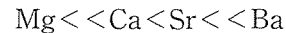
- ③ TTA-TOPO によるアルカリ土類金属イオンの反応は、同一条件では Mg>Ca>Sr>Ba の順であり、カルシウムとストロンチウム間で抽出能に大きな差がみられる。従って、この方法でアルカリ土類金属イオンを Mg-Ca 群と Sr-Ba 群に分離できる。

- ④ 298K-333K 間で行った反応温度依存性に関する研究から、この系は反応温度依存性を持たない。従って分離係数値も一定であり、いずれの温度条件でも分離能が保たれている。

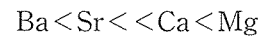
F) イオン交換法と溶媒抽出法を併用したアルカリ土類金属イオン中のストロンチウムの分離

- ① バッチ法によるアルカリ土類金属イオンの反応率は、

結晶質四チタン酸繊維によるイオン交換反応



抽出剤 TTA, 協同抽出剤 TOPO による溶媒抽出反応



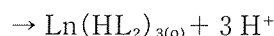
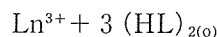
である。この中で、「>>」で表した金属間の分離係数が 30 を上回っており、分離可能と結論出来る。

- ② 水溶液中の 4 種類のアルカリ土類金属イオンを、全て有機相中に溶媒抽出し、水溶液中の pH を順次下げていく「連続逆抽出法」で分離を試みた。この結果、Ba, Sr, Ca, Mg の順に逆抽出されるが、Ba-Sr 間で完全分離できた。
- ③ ②の方法で、4 種類のアルカリ土類金属イオンを Ba-Sr 群と Ca-Mg 群に分離した後、結晶質四チタン酸繊維をイオン交換体としたカラム法によるイオン交換分離で、Ba-Sr 間の分離が出来、Sr を他のアルカリ土類金属イオンと完全分離できる。

G) 希土類金属イオンの溶媒抽出法分離

水和エネルギー依存性を持つイオン交換反応では、希土類金属イオン間の分離は不可能である。今回は溶媒和エネルギーの差を利用した溶媒抽出法による希土類金属イオン間の分離を試みた。

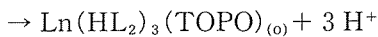
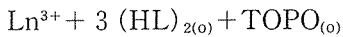
- ① 抽出剤として HBTMP を用いて、有機相であるクロロホルム中に希土類金属イオン抽出を試みたところ、5 種類 (La, Pr, Eu, Ho, Yb) の金属イオンとも下記の式に従って抽出された。



- ② 溶媒抽出分離係数値が 1.5 以上の組み合わせ La/

Pr, La/Eu, La/Ho, La/Yb, Pr/Eu, Pr/Ho, Pr/Yb, Eu/Ho, Eu/Yb 間では、完全分離が可能な値である。Ho/Yb 間では、分離係数値が1.29であり、2段階での分離を行うことにより完全分離が出来る。

- ③ 3種類の協同抽出剤 (TOPO, CMPO, 及びMBDPO) の中で、TOPO で協同抽出効果があり、下記の式に従って反応が進行した。



希土類金属イオンの抽出量を上げる為には、協同抽出剤である TOPO を使用すると効率的である。

しかし溶媒抽出分離の観点からは、抽出剤のみの場合で高い分離値が得られた。

- (2) 今後に残された問題点

本章では、イオン交換法及び溶媒抽出法で行った研究成果について述べた。今後更に分離化学的観点から研究を進める上で、次のような研究が必要であると思われる。

- ① 結晶質四チタン酸繊維によるウランの採取に関する研究から、この系でほぼ完全に海水中のウランを採取できた。しかし実用化に向けては、コストの問題、海水中に存在する微生物の影響（イオン交換サイトを微生物が覆う）及び無機イオン交換体の拡散を防ぐ方法の検討を行い、実用化へ向けての改良に関する研究が必要であろう。
- ② 原子炉冷却水中のコバルトイオンの除去に関する研究においては、結晶質四チタン酸繊維により高温で直接除去できる方法を開発した。しかし373 K以上の温度領域では、イオン交換体の劣化がみられ、反復使用に耐えられない事がわかった。現在実際に行われている方法では、有機のイオン交換樹脂により333K以下まで冷却後イオン交換反応を行っている。しかし、結晶質四チタン酸繊維を使用すれば373Kまで冷却を行えば良い。さらに冷却水中で直接この繊維を利用する事も可能であるが、イオン交換反応を行う温度は経済コストの計算に任せる事となろう。
- ③ 放射性廃棄物処理の観点から行った結晶質四チタン酸繊維によるイオン交換反応の研究では、セシウム、ストロンチウム等の危険核種を固体内に取り込む事が出来た。群分離の観点からは、溶媒抽出法を併用する事により、危険核種のみ取り込む事が出来、当初の目的は達せられた。今後溶媒抽出法とイオン交換法を組み合わせ、さらに容易

に分離を行う方法とさらに分離能の向上を図る為のより効率的に危険核種の分離方法の開発が必要である。

- ④ 結晶質四チタン酸繊維では分離不可能であった希土類金属イオンの分離は、溶媒抽出法で行いほぼ完全に分離する事が出来た。しかし Ho/Yb 間の分離は多段分離法が必要であり、抽出剤及び協同抽出剤を検討し更に分離能の良い溶媒抽出系の探索を行う必要がある。

## 参考文献

- 1) Y. Fujiki, Y. Komatsu, T. Sasaki : 日本イオン交換学会ニュースレター No. 7, 15-26 (1989)
- 2) Y. Komatsu, Y. Fujiki : Chem. Lett., 1525-1528 (1980)
- 3) Y. Komatsu, Y. Fujiki, T. Sasaki : Japan Analyst, Section E. vol. 31, E225-E229 (1982)
- 4) T. Sasaki, Y. Komatsu, Y. Fujiki : Inorg. Chem. 28, 2776 (1989)
- 5) T. Sasaki, Y. Komatsu, Y. Fujiki : Chem. Lett., 957-960 (1981)
- 6) Y. Komatsu, Y. Fujiki, T. Sasaki : Japan Analyst, Section E, vol. 32, E33-E39 (1983)
- 7) Y. Komatsu, Y. Fujiki, T. Sasaki : Japan Analyst, Section E, vol. 33, E159-E162 (1984)
- 8) Y. Komatsu, Y. Fujiki, T. Sasaki : Yogyo-Kyokai-Shi, vol. 92, 665-668 (1984)
- 9) T. Sasaki, Y. Komatsu, Y. Fujiki : Sep. Sci. Technol., vol. 18, 49-58 (1983)
- 10) Y. Komatsu, Y. Fujiki, T. Sasaki : Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 59, 49 (1986)
- 11) T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki : Rad. Nucl. Chem. Lett., vol. 107, 2 (1987)
- 12) 春 英彦 (東京電力) 私信
- 13) NEA (OEDA), Uranium Resources, Pruduction and Demand, Dec. 1975
- 14) 菅野昌義, 原子力学会誌, vol. 23, 36 (1980)
- 15) 尾方 昇, 海水学会誌, vol. 34, 3 (1980)
- 16) I. Tabushi : Science, vol. 10 (12), 20 (1980)
- 17) 江川博明, 日本の科学と技術 vol. 23, 68
- 18) 菅坡和彦, 加藤俊作, 海水学会誌, vol. 35, 317 (1982)
- 19) 田伏岩夫, 小夫家芳明, 海水学会誌, vol. 36, (4)205(1982)
- 20) 加藤俊作, 菅坡和彦, 海水学会誌, vol. 40, (5)265(1987)
- 21) 藤木良規, 電気評論, 533 (1988)
- 22) 小松 優, 三菱総研科学技術報告書, 1-22 (1993)
- 23) R.V. Davis, et al., Nature, Vo. 203, 1110 (1964)
- 24) 仁宮章夫, 菅坡和彦, 藤井綾子, 工化誌, vol. 74, 1486(1971)
- 25) 宮井良孝, 北村孝雄, 加藤俊作, 宮崎秀甫, 海水学会誌, vol. 33, 102 (1979)
- 26) 加藤俊作, 坂根幸治, 広津孝弘, 藤井綾子, 北村孝雄, 菅坡和彦, 海水学会誌, vol. 35 (3), 156 (1981)
- 27) 坂根幸治, 広津孝弘, 藤井綾子, 加藤俊作, 菅坡和彦, 海水学会誌, vol. 35 (5), 274 (1981)
- 28) 広津孝弘, 藤井綾子, 坂根幸治, 加藤俊作, 菅坡和彦, 海水学会誌, vol. 37 (3), 159 (1981)
- 29) 広津孝弘, 藤井綾子, 坂根幸治, 加藤俊作, 菅坡和彦, 海

- 水学会誌, vol. 37 (5), 290 (1984)
- 30) Y. Komatsu, T. Sasaki, and Y. Fujiki : Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 60, 4443 (1987)
  - 31) Y. Komatsu, Y. Fujiki, Y. Yajima, and T. Sasaki : New Developments in Ion Exchange, 537 (1991)
  - 32) Y. Fujiki, N. Ohta : Yogyo-Kyokai-Shi, vol. 88, 111 (1980)
  - 33) L.G. Sillen, A.E. Martel : "Stability Constants" the Chemical Society, Spec. Pub., 17 (1964)
  - 34) J. Stary : Collect. Czech Chem. Commun., vol. 25, 890 (1960)
  - 35) Y. Komatsu, Y. Fujiki, T. Sasaki : Solv. Extra. and Ion-exch., vol. 8 (1), 173-185 (1990)
  - 36) M. Abe : Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 42, 2683 (1969)
  - 37) A.J. Khan, M. Abe, M. Tsuji, Y. Kanzaki : Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 64, 694 (1991)
  - 38) S.K. Srivastava, S. Kumar, C.K. Jain, S. Kumar : J. Indian Chem. Soc., vol. 69, 317 (1988)
  - 39) H. Sekino, I. Tamita : Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 46, 1005 (1973)
  - 40) US-ERDA, Alternatives for managing wastes from reactors and post-fission operations in the LWR fuel cycle, ERDA-76-43 (1976)
  - 41) A. Clearfield, J. Lehto : J. Solid State Chem., vol. 73, 98 (1988)
  - 42) M. Abe, K. Uno : Sep. Sci. Technol., vol. 14, 355 (1979)
  - 43) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki : Solv. Extra. and Ion Exch., vol. 11 (1), 159-169 (1993)
  - 44) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki : Analytical Sciences vol. 7, 153 (1991)
  - 45) T. Sekine, D. Dyrssen : Anal. Chim. Acta., vol. 37, 217 (1967)
  - 46) T. Sekine, Y. Komatsu, M. Sakairi : Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 44, 1480-1485 (1971)
  - 47) 関根達也, 小松 優 : 分析化学 vol. 24, 94-101 (1975)
  - 48) T. Sekine, Y. Koike, Y. Komatsu : Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 44, 2903-2911 (1971)
  - 49) 関根達也, 小松 優 : 分析化学 vol. 23, 222-231 (1974)
  - 50) Y. Komatsu, Y. Fujiki, Y. Michiue, Y. Yajima, T. Sasaki : Solv. Extra. and Ion Exch., vol. 9 (3), 471 (1991)
  - 51) Y. Komatsu : Solvent Extraction 1990 Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC '90), 521-526 (1992)
  - 52) Y. Komatsu : Solv. Extra. in the Process Industries, vol. 2, 775-782 (1993)
  - 53) Y. Komatsu, H. Freiser : Anal. Chim. Acta, vol. 227, 397-404 (1989)

#### 将来の展望

層状構造チタン酸繊維群は、当研究グループの手で

開発した新しい無機イオン交換材である。特に結晶質四チタン酸繊維は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、二価遷移金属イオン、希土類金属イオン及びウラン等に対するイオン交換能を持つ。またアルカリ金属イオン中のセシウムイオンを選択的にイオン交換するため、社会的ニーズの大きい放射性廃棄物の群分離処理への応用が期待される。同じく高レベル放射性廃液中に溶存するストロンチウムに関しては、溶媒抽出法によりバリウムを除去した後、他のアルカリ土類金属イオンと分離できる。これらに危険核種を群分離後、安定な固定化体にする技術も開発しており実用化へ向けての諸条件の検討が重要である。原子炉冷却水中の放射性コバルトイオンの捕獲に関する研究では、結晶質四チタン酸繊維により直接冷却水温度でコバルトを捕獲出来た。しかし反復利用するためには冷却が必要であり、今後このイオン交換体による利用方法を検討すると共に、更に耐熱性のある材料の開発をおこない、実用化への進展が期待される。結晶質四チタン酸繊維では分離不可能であった希土類金属イオンは、溶媒和エネルギーを利用した溶媒抽出法によりほぼ完全に分離できた。分離能向上のためには、この金属イオン群では溶媒和エネルギーの差を利用する方法が優れている。従って、抽出剤や協同抽出剤の組み合わせを検討することにより、更に良い分離能の発現が期待できる。最近開発した無機イオン交換体である結晶質チタノニオブ酸は、層状構造を有し結晶中の水素イオンと水溶液中の金属イオンが理論的にイオン交換する。また、チタノニオブ酸は結晶質四チタン酸繊維と異なり、層間水の脱離の恐れはない。従って水溶液中または恒湿中に保管する必要はなく、広い応用範囲が期待される。今後機能性材料として、他の金属イオンとの反応に関する研究が重要である。また分離化学的観点からの研究の結果、分離能に関して万能の材料はない。従って目的金属イオンの分離には、種々の分離法を併用する事が必要である。今後、無機イオン交換体の開発、溶媒抽出系の開発及びこれらの組み合わせにより、社会的ニーズに合わせた分離化学的研究が益々重要と思われる。

## 7. 関連物質に関する研究

### 7.1 ナトリウムプリデライト単結晶の育成と結晶構造

プリデライトは組成式  $A_xM_yTi_{8-y}O_{16}$  で表わされ、ホーランド型の一次元トンネル型構造を有する<sup>1)</sup>。一般にはトンネルイオン (A) として K, Rb, Cs のアルカリ金属イオンあるいは Ca, Ba のアルカリ土類金属イオンがよく知られている。一方、プリデライトの組成でアルカリ金属として Na を用いた場合、かなり広い組成および温度領域でフロイデンバイジャートとよばれる化合物が生成することが報告されている<sup>2)</sup>。これは2章5節に述べられたようにやはりその構造中に一次元状のトンネルを含むが、その中の空隙はプリデライトに比べるとはるかに小さい。以上の事実から一般的には、K 以上の大きなカチオンをトンネルイオンとした場合にはプリデライト相が生成するが Na 程度の小さなカチオンの場合にはフロイデンバイジャート相の方が安定であると考えるのが結晶化学的観点からも合理的と思われる。しかし、Bayer ら<sup>2)</sup>によると Ti と固溶する骨格金属 (M) として Cr を用いた場合にトンネルイオンが Na でもフロイデンバイジャートだけでなくプリデライトも生成することが報告されている。以上のように Na をトンネルイオンとするプリデライト  $Na_xCr_xTi_{8-x}O_{16}$  (以後 NCTO と略す) は結晶化学的に特異な例と考えられるばかりでなく、一次元イオン導電体としての可能性も含んでおり K-プリデライト等と伝導特性を比較するうえでも興味深い。これまで Na-プリデライトに関する研究はほとんどなく、先の Bayer らの論文においても固相反応による多結晶体の生成についてわずかに述べられているのみである。そこで本研究ではまずフラックス法により Na-プリデライトの単結晶を育成し、単結晶 X 線回折法により結晶構造を調べ構造的特徴等をあきらかにした。

#### 7.1.1 実験

単結晶の育成はフラックス法により行なった。各種の育成条件を試みたなかで最適のものは次のとおりであった。 $Na_2CO_3$  3.40g および  $MoO_3$  4.60g (モル比  $Na_2CO_3 : MoO_3 = 1 : 1$ ) からなる混合物をフラックスとし、これに  $Na_2CO_3$  0.56g,  $Cr_2O_3$  0.82g および  $TiO_2$  0.64g (モル比  $Na_2CO_3 : Cr_2O_3 : TiO_2 = 2 : 2 : 3$ ) を加え、

白金るつぼを用い  $1300^\circ C$  で10時間保持した後  $4^\circ C/h$  で  $1200^\circ C$  まで除冷する。るつぼを炉外に取り出し室温まで放冷した後、水中に浸しフラックスを溶解することにより針状のナトリウムプリデライト単結晶を得る。結晶は一見黒褐色であるが顕微鏡下で観察すると濃青色である。

X 線回折強度の測定は  $0.05 \times 0.05 \times 0.10 mm$  の単結晶を用い、四軸型自動回折計 (Rigaku AFC-5) により行なった。格子定数の測定は  $48^\circ < 2\theta < 64^\circ$  の16個の反射を用いて行なった。結晶学データを表7.1に、実験パラメータ等を表7.2に示す。原子の初期座標には文献値<sup>3)</sup>を用いた。フーリエ合成および差フーリエ合成により Na イオンの位置を決めた。Na の占有量および金属サイトにおける Ti と Cr の占有比は結晶全体の電荷の中性条件のもとで精密化を行なった。

表7.1  $Na_xCr_xTi_{8-x}O_{16}$  ( $x \sim 1.7$ ) の結晶学データ

晶系	正方晶系
空間群	$I4/m$
格子定数	
a (Å)	10.058(1)
c	2.957(1)
V (Å <sup>3</sup> )	299.1(1)
Z	1
計算密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.8
線吸収係数 (MoK $\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	55.6

表7.2 回折強度の測定条件

結晶サイズ	$0.05 \times 0.05 \times 0.1 mm$
X 線種	MoK $\alpha$ (0.71069 Å)
スキャン速度 ( $2\theta$ )	$2^\circ/min$
測定範囲	$2\theta \leq 100^\circ$
測定指数範囲	$-21 \leq h \leq 21, 0 \leq k \leq 21, 0 \leq l \leq 6$
標準反射の測定条件	100反射ごとに3個
標準反射強度の変動	1.0%以内
測定反射数	1884
計算に用いた反射数	884
透過因子	0.585~0.611
消衰補正因子	$4.71 \times 10^{-6}$
信頼度因子 R, wR	0.0375, 0.0275
残差	$-1.7 \sim 1.6 e \text{ \AA}^{-3}$



7.1.2 構造の概略

最終的に得られた NCTO の原子座標, 占有率および等価温度因子を表7.3に示す。c 軸方向に投影した構造を図7.1に, また主な原子間距離を表7.4に示す。

骨格構造は典型的なプリデライトの構造である。トンネル壁は各々四個ずつの酸素からなる二種類の層が c 軸方向に沿って c/2 の周期で交互に積層することにより形成される。すなわち一つは四個の O1 酸素からなる(これを以後 O1-window とよぶ) もう一つは同じく四個の O2 酸素からなる(以後 O2-window)。Na イオンは表7.3に示すように, トンネル内の Na 1~Na 3 の三種類のサイトに位置している。Na イオンの量は単位格子あたり1.71個であり, 従って組成式  $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$  において x は1.71となる。これは EPMA の結果とも大体一致している。Na 3 と四個の O1 原子間距離は表7.4に示すとおり Na-O 間の結合距離として正常な値である。すなわちナトリウムイオンの一部は O1-Window の中心に位置して四個の O1 と平面四配位を形成することにより安定化されている。Na 1 のサイトは図7.1に示すようにトンネルの中心からほぼ O2 酸素

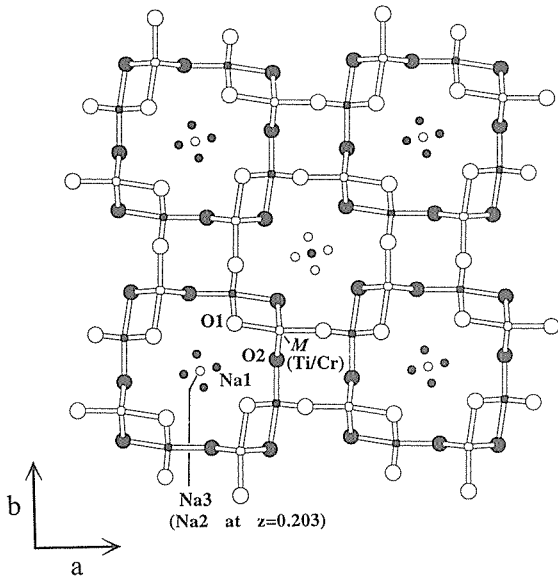


図7.1  $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$  ( $x \sim 1.7$ ) の構造

の方向に向かって少しずれた位置であり, 表7.4に示すように四個の O1 と一個の O2 から適切な距離を保っている。

7.1.3 トンネルの形状とトンネルイオンの分布

トンネル径を O1-window の対角にある O1-O1 間距離と比較すると NCTO では5.130(4) Å に対し, K-プリデライトでは例えば  $\text{K}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$  ( $x \sim 1.5$ ) (以後 KATO) で5.18 Å である<sup>3)</sup>。骨格を構成する金属イオンのサイズがほぼ同一の場合, トンネル内に入るイオンの大きさによりトンネル径の大きさが変化することはよく知られており<sup>4)</sup>, 上述の値も Na と K のイオン半径の差によるものであると解釈できるが, 一方トンネルイオンの占有量の違いもトンネル径のサイズに大きく影響することが報告されている<sup>4)</sup>。例えば, プリデライト型チタンブロンズの系においては, トンネル内の K イオンの量が多いほどトンネル壁の O1 酸素が K イオンとの間のクーロン力によりトンネルの中心に強く引きつけられ, 結果的に O1-O1 間距離が短くなっている。NCTO と KATO の場合も NCTO ではトンネルイオンの占有量が多いので同様に考えることができる。従って, NCTO では K-プリデライトに比べてトンネルイオンのサイズが小さいことおよびその占有量が多いことによりトンネル径が小さくなっていると解釈される。

O1-window の有効径を対角の O1-O1 間距離から各酸素のイオン半径 (=1.4 Å × 2) を差し引くことにより見積ると NCTO および KATO では2.33および2.38 Å である。K のイオンサイズは八配位の場合で約

表7.4 原子間距離 (Å)

M	-O1	2.012(2)	Na 1	-O1 × 2	2.54(2)
	-O1 × 2	1.964(1)		-O1 × 2	2.60(2)
	-O2	1.925(2)		-O2	2.66(2)
	-O2 × 2	1.953(1)	Na 2	-O1 × 4	2.634(7)
Average		1.962(1)	Na 3	-O1 × 4	2.565(2)

表7.3  $\text{Na}_x\text{Cr}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$  ( $x \sim 1.7$ ) の占有率, 原子座標および等価温度因子

Atom	Position	Occupancy	x	y	z	Beq (Å <sup>2</sup> )
Na 1	8 (h)	0.110(5)	0.072(2)	0.014(3)	0.5	4.3(10)
Na 2	4 (e)	0.16(4)	0	0	0.203(10)	7.0(14)
Na 3	2 (a)	0.10(8)	0	0	0	5.3(5)
M (Ti/Cr)	8 (h)	0.786(3)/0.214	0.35161(4)	0.16876(5)	0	0.64(1)
O 1	8 (h)	1	0.1545(2)	0.2029(2)	0	0.59(5)
O 2	8 (h)	1	0.5429(2)	0.1643(2)	0	0.67(5)

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

3.02 Å<sup>5)</sup>であるから K-プリデライトでは O1-window の有効径はトンネルイオンの大きさよりはるかに小さい。従ってトンネル軸に沿って K イオンの分布をみた場合に O1-window のレベルでは存在確率が非常に小さく、いわゆるボトルネックの効果を示していることが報告されている<sup>6)</sup>。これに対し NCTO ではトンネルの有効半径では K-プリデライトよりもやや小さいものの、トンネル内のイオンが Na (イオンサイズ: 2.32 Å<sup>5)</sup>) であるために O1-window においてトンネルイオンとほぼ同程度の有効径を持つこととなっている。このことが先述したように Na イオンの一部が O1-window の中心に位置するという状況を可能としている。このことはまた、Na イオンが O1-window を通過してトンネル内を容易に移動しうること、すなわち NCTO においては O1-window がもはやボトルネックとしての効果を失うことを示唆しており、従来の K-, Rb-および Cs-プリデライトとの根本的な違いを示している。

次に O2-window の有効径をもとめると NCTO において 4.01 Å となり Na のイオンサイズよりはるかに大きい。そのためこのレベルにおいて Na イオンの多くはトンネルの中心から少し壁の方にずれた場所 (Na1 サイト) に位置している。このことは NCTO を一次元イオン導電体としてみた場合、その伝導路が O2-window 付近で分枝し蛇行することを意味する。以上の点はイオン伝導特性に対しても何らかの影響をおよぼすものと考えられるが、NCTO のイオン伝導度測定については現在計画中である。

#### 7.1.4 ナトリウムプリデライト構造の安定性

Na をトンネルイオンとするホーランダイト型構造の化合物としてこれまでに知られているものでは NaAlGe<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>7)</sup> および NaRu<sub>4</sub>O<sub>8</sub><sup>8)</sup> がある。a 軸長はそれぞれ 9.648 および 9.872 Å と報告されており、NCTO に比べてはるかに短い。従ってこれらの同型化合物ではトンネルの有効径等も NCTO に比べて小さいと推定されるが、いずれも原子座標等の構造データは示されていないため現在のところそれ以上詳細な比較は不可能である。

はじめに述べたようにプリデライト構造 (すなわち TiO<sub>6</sub> を主成分とするホーランダイト型構造) のトンネルは Na イオンを安定に収納するには大きすぎると考えられるため、通常の結晶化学的考察から Na-プリデライトの生成は不可能であると推定される。例えば Kesson ら<sup>9)</sup> はホーランダイト型構造に対する tolerance factor をトンネル骨格とトンネルイオンサイズの幾何学的な関係によって定義し、各種の骨格金属とトンネルイオン

の組み合わせについて tolerance factor を計算し、その理想値からのずれの程度により各々のホーランダイト型構造の生成の可否が判断できると報告している。しかし、Na-プリデライトについて tolerance factor を計算すると NCTO に対しては 0.876 となり、理想値 (= 1) からは大きくはずれている。従って Kesson らの考え方では NCTO の生成および安定性を説明することはできない。

現実に NCTO が生成する原因を今回の構造解析の結果をもとに考察すると、Na<sub>3</sub> サイトすなわち O1-window の中心に配置した Na イオンが NCTO の安定性に貢献していることが考えられる。上述のようにこの位置はいわゆるボトルネックの位置であり、ここにトンネルイオンが存在するのは通常のプリデライトの構造から考えれば異常なことである。しかし NCTO の場合はトンネル骨格に比べ Na イオンが非常に小さいため、O1-window が Na イオンをその中心に取り込んで安定化させるのにちょうど適したサイズとなっている。このようにして O1-window の中心に配置した Na イオンは構造的にみれば周囲のトンネル壁をささえる役割をし、NCTO 全体としての構造を安定化させていると推定される。Kesson らの考え方ではトンネルイオンはあくまでも各 O1-window 層の間にはさまれた広い空隙に配置しているという前提で安定性を判断しており、NCTO のようにトンネルイオンが変則的に配置するような場合については予期していない。このような例外的な化合物の安定性を議論するためには本研究で行なったようにトンネルイオンの分布状況を実際に調べてみる必要があると考えられる。

#### 7.1.5 ま と め

Na-プリデライトの単結晶をフラックス法により育成し、X線回折法により結晶構造を調べた。このプリデライトはそのトンネル内においていわゆるボトルネックの位置にも Na イオンが分布している等、従来のプリデライトとは著しく異なる特徴を持つことがあきらかとなり、そのイオン伝導特性等への効果に興味もたれる。また、この Na イオンの特異的な配置は一見不安定と思われる Na プリデライト構造の安定化の要因ともなっていることが示唆される。

#### 参 考 文 献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第57号第2, 3章
- 2) G. Bayer and W. Hoffmann, *Z. Kristallogr.*, **121**, 9 (1965)

- 3) M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kanazawa and K. Tsukimura, *J. Solid State Chem.*, **66**, 56 (1987)
- 4) T. Sasaki, M. Watanabe and Y. Fujiki, *Acta Crystallogr.*, **B49**, 838 (1993)
- 5) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976)
- 6) H.P. Weber and H. Schulz, *J. Chem. Phys.* **85**, 475 (1986)
- 7) A.F. Reid and A.E. Ringwood, *J. Solid State Chem.*, **1**, 6 (1969).
- 8) I. S. Shaplygin and V. B. Lazarev, *Russ. Jour. Inorg. Chem.*, **25**, 1837 (1980)
- 9) S.E. Kesson and T.J. White, *J. Solid State Chem.*, **63**, 122 (1986).

## 7.2 チタノアルミン酸ナトリウムウイスキー及び繊維の合成

チタノアルミン酸ナトリウム  $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$  (NTAO と略す) は、2章では NTGO と等構造であるため NTGO と併せて大型単結晶の合成とトンネル構造の特性について比較検討した。ここでは特に関連物質として取り上げウイスキー及び繊維の合成の目的から研究した結果について報告する。本物質のウイスキー及び繊維については耐熱性、断熱性及び耐化学性に優れた材料であることからアスベスト代替材料としての期待が大きい。また、3章で述べているように一次元超イオン導電体としても  $\beta$ -アルミナに匹敵する程優れた特性を示す物質である。

### 7.2.1 ウイスキーの合成<sup>1)</sup>

#### 7.2.1.1 実験方法

原料は99.99%以上の  $\alpha$  型  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、ルチル型  $\text{TiO}_2$  及び特級  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の市販粉末試薬を使用した。ウイスキーの育成方法は過剰の  $\text{Na}_2\text{O}$  成分を用いた焼成法で検討した。そこで過剰  $\text{Na}_2\text{O}$  成分を含む出発物質の組成式を  $\text{Na}_{1-x+y}\text{Ti}_{2+x}\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12+y/2}$  で示し、 $x$  値は単結晶合成の研究から既に判明している0.2に固定し<sup>2)</sup>、 $y$  値で過剰の  $\text{Na}_2\text{O}$  量を示すことにした。その  $y$  値は0から0.4までの範囲内で検討した。試薬は上記組成式に従う組成の混合物約20g を一度1000°~1050°Cで30分仮焼し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を分解した後大気放冷後磨砕混合して出発物質とし、焼成温度はすべて1350°Cで行った。

合成相の同定は粉末X線回折法で行い、ウイスキーの成長状態はSEM像で観察した。

なお、反応過程の研究に使用したフロイデンバーグサイト ( $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_8$ ) は  $x=0.8$  組成で、 $\text{Na}-\beta''$ -アルミナは  $\text{Na}_2\text{O}-8\text{Al}_2\text{O}_3$  組成としていずれも1200°C、20 h の条件で合成した。

#### 7.2.1.2 固相反応

図7.2はNTAOウイスキーの  $y$  値の異なる組成条件による合成過程の結果をX線粉末回折図形からの同定に基づいて鉱物相の変化として示したものである。図7.2(A)プロセスの  $y=0$  の組成条件下では反応5時間ではNTAO相は痕跡程度であるが、15時間では最も優勢な合成相となる。しかし、多くの未反応相が残っている。

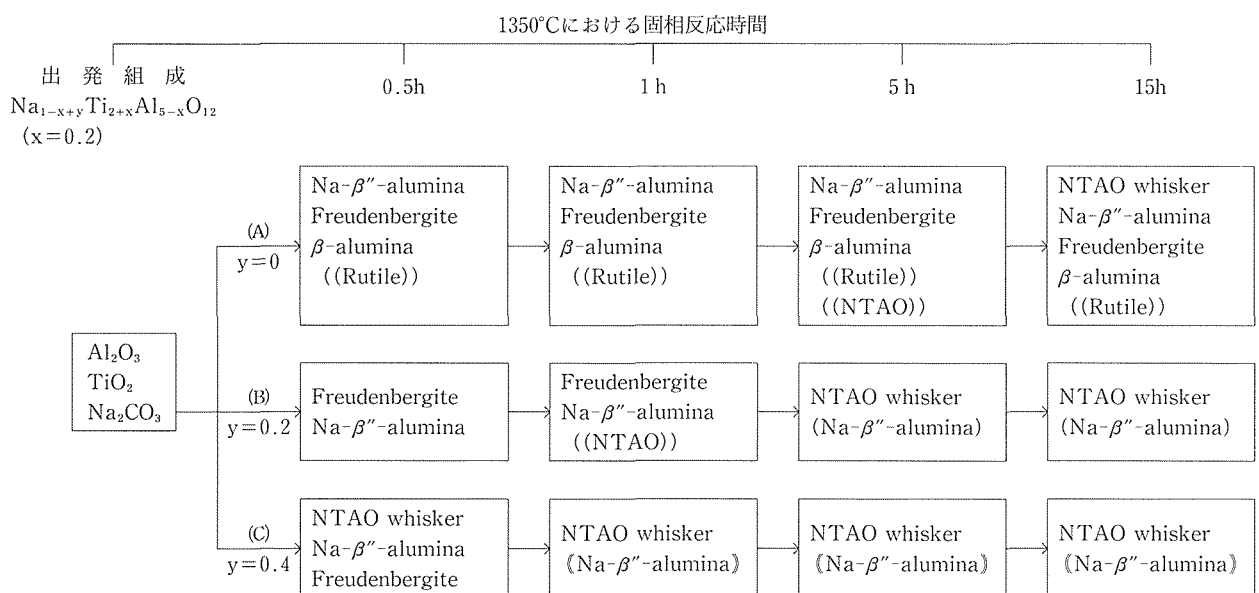


図7.2 1350°Cにおいて  $\text{Na}_{1-x+y}\text{Ti}_{2+x}\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $x=0.2$ ) 組成式の中の種々  $y$  値 (過剰  $\text{Na}_2\text{O}$ ) に対する NTAO ウイスキー育成の固相反応プロセスの比較; ( ) = 少量, ( ) = 微量

図7.2(B)プロセスの  $y=0.2$  の  $\text{Na}_2\text{O}$  成分過剰 (約 1 wt %) の組成条件下では反応 1 時間で NTAO 相は痕跡程度であるが、5 時間では最優勢相となり反応は平衡に近い状態となる。図7.2(C)プロセスの  $y=0.4$  の  $\text{Na}_2\text{O}$  成分過剰 (約 2 wt %) の条件下では反応 0.5 時間でも NTAO 相は最優勢相となり、反応 1 時間では平衡に近い状態となる。それでも完全な単相ではなく極く微量の  $\text{Na}-\beta''$ -アルミナ相が未反応で残る。図7.3はこの図7.2(C)プロセスの反応時間に対する粉末 X 線回折図形を示す。図7.3の中で  $1300^\circ\text{C}$  では目的物は生成せず、 $\text{Na}-\beta''$ -アルミナとフロイデンバーチャイトの 2 相が安定に生成する。要するに図7.2の示す結果は  $\text{Na}_2\text{O}$  成分の過剰添加効果が非常に明白である。その過剰量は全体組成のわずか 1~2 wt % であるが、反応時間で比較すると  $y=0.4$  の 0.5 時間の反応は  $y=0$  の 15 時間以上よりも進行していることになる。さらに、NTAO ウィスカー合成の反応過程は 2 段階に進行することがわかる。第 1 段階は  $\text{Na}-\beta''$ -アルミナとフロイデンバーチャイトが生成し、第 2 段階でそれらの結晶相間の固相反応で NTAO ウィスカーが生成する。過剰の  $\text{Na}_2\text{O}$  成分はそれらの一連の固相反応を促進する上で重要な役割を演じている。

図7.4は  $\text{Na}_2\text{O}$  成分の添加効果を  $y=0$  から  $y=$

0.8 (約 4 wt %) までの広い組成範囲について 25 時間の固相反応で得られた NTAO ウィスカーの SEM 像を比較して示す。この SEM 像から  $y$  値の増大に伴いウィスカーの形状も変化し、伸長方向に比較して径方向の成長が促進され、アスペクト比が低下する。この図7.4に対応した合成相の X 線粉末回折図形が図7.5である。この図から注目されるのは NTAO と  $\text{Na}-\beta''$ -アルミナの相関係である。 $y=0.2$  の条件では  $\text{Na}-\beta''$ -アルミナ相は最も少いが、 $y$  値の増大に伴い増大し、逆に NTAO 相が減少する。従って  $\text{Na}_2\text{O}$  成分の過剰添加量は規制すべきであり、結果として、 $y=0.2\sim 0.4$  の組成範囲が適当と思われる。

### 7.2.1.3 ウィスカーの生成過程

$\text{Na}_2\text{O}$  成分の過剰添加効果とウィスカー生成過程の実証も含めて更に詳細に検討する。そのために別に合成したフロイデンバーチャイト ( $\text{Na}_{0.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{3.2}\text{O}_8$ )、 $\text{Na}-\beta''$ -アルミナ ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 及び試薬のルチルとナトライト ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) を用いて固相反応させ、反応の進行過程を鉱物相変化として追求した。その結果は図7.6に示す。図7.6(A)プロセスの  $y=0$  の条件の鉱物反応は次式で与えられる。

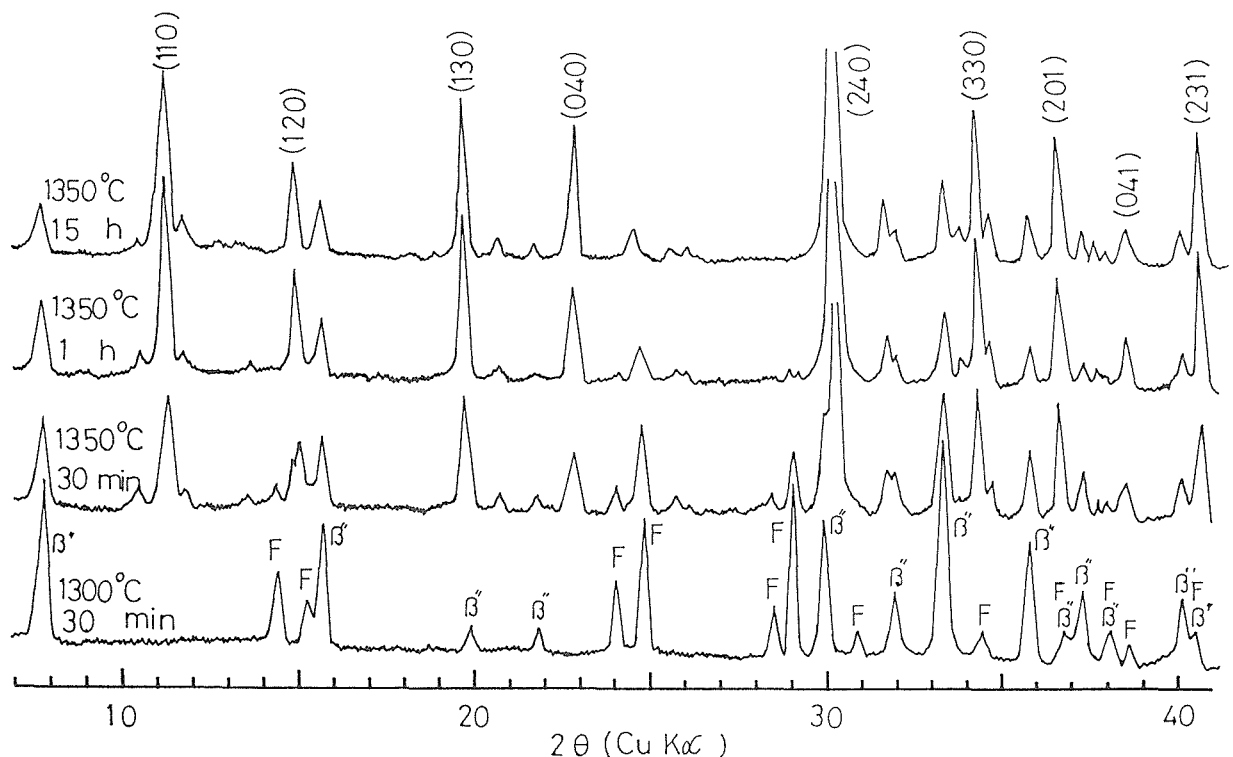


図7.3 図7.2(C)反応プロセスで反応時間に対する合成相の変化を示す X 線粉末回折図形； $\beta''$ = $\text{Na}-\beta''$ -アルミナ、F=フロイデンバーチャイト

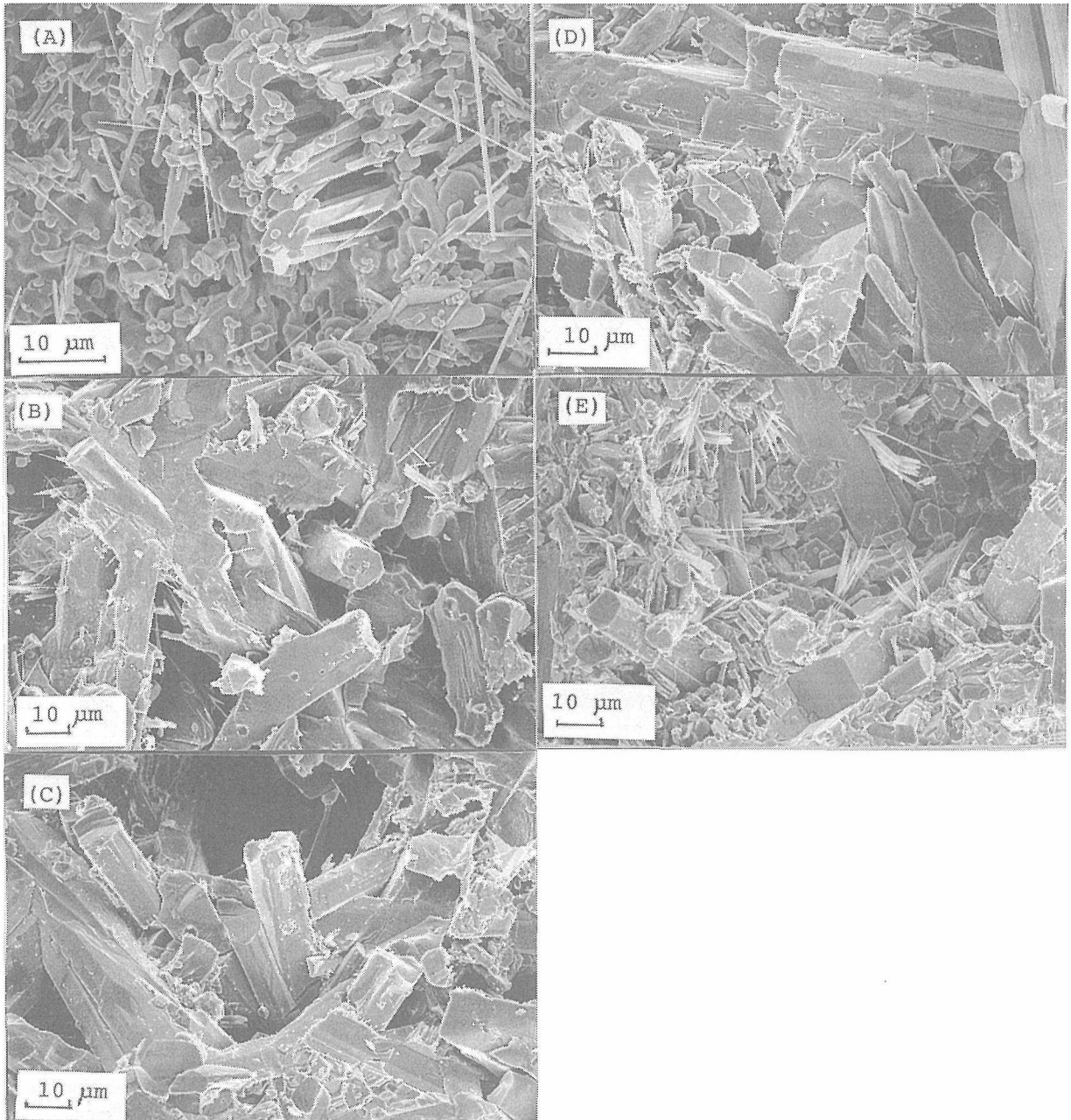
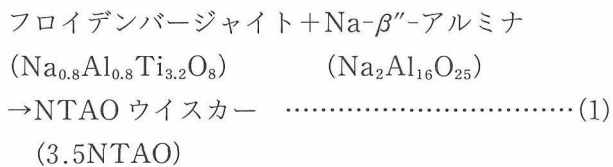
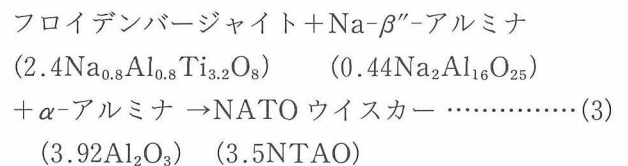
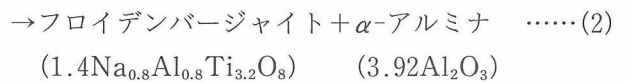
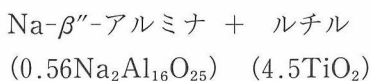


図7.4 1350°C, 25時間の固相反応において  $\text{Na}_{1-x+y}\text{Ti}_{2+x}\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12+y/2}$  ( $x=0.2$ ) 組成式中の  $y=0$  から  $y=0.8$  迄の種々  $y$  値の組成条件で育成された NTAO ウィスカーの SEM 像の比較; (A)  $y=0$ , (B)  $y=0.2$ , (C)  $y=0.4$ , (D)  $y=0.6$ , (E)  $y=0.8$

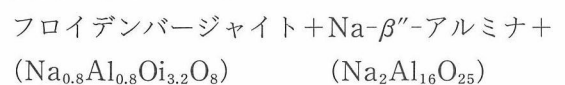


この(1)式の反応過程に対応する鉱物相変化は図7.7に示す。その結果として(1)の反応は2段階に進行しており、第1段階では次の(2)式の反応に従い、第2段階では(3)式の反応により NTAO ウィスカーが生成する。



実際には(3)式の反応は完結せず未反応相が残る。

次に図7.6(B)プロセスの  $y=0.4$  の条件の鉱物反応は次の(4)式で与えられる。



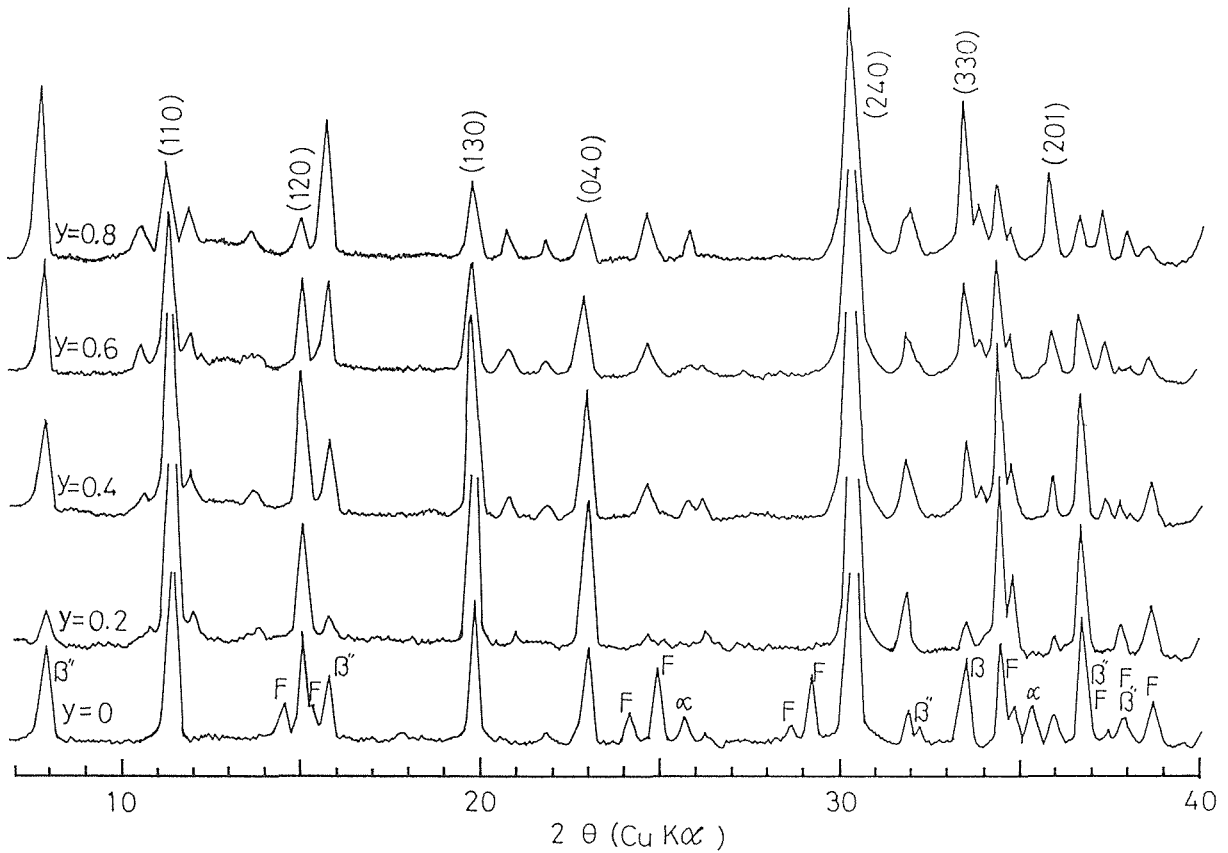


図7.5 図7.4で示した y 値の異なる反応プロセスと同じ合成相の X 線粉末回折図形の比較

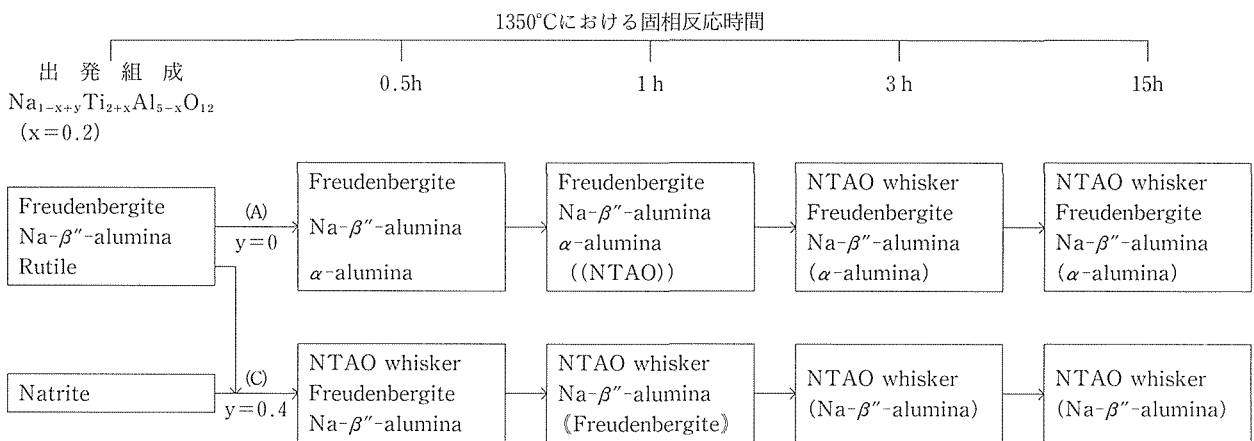


図7.6 図7.2と同じ合成条件であるが、出発物質に合成鉱物を用いて調べた NTAO ウィスカー育成の固相反応プロセスの比較；  
( ) = 少量, ( ) = 微量

ルチル + ナトリイト → NTAO ウィスカー  
 $(4.5\text{TiO}_2) (0.7\text{Na}_2\text{CO}_3) (3.5\text{NTAO})$   
 + 酸化ナトリウム ..... (4)  
 $(0.7\text{Na}_2\text{O})$   
 (4)式の反応過程に従う鉱物相の変化は図7.3と殆んど同様である。反応0.5時間でも NTAO は最優勢相となり、ルチル相も α-アルミナ相も認められない。これは

明らかに  $\text{Na}_2\text{O}$  成分の過剰添加効果である。(4)式の反応もやはり 2 段階に進行していると考えられる。第1段階は(5)式に従い、第2段階は(6)式に従っている。  
 $\text{Na-}\beta''\text{-アルミナ} + \text{ルチル} + \text{ナトリイト}$   
 $(0.07\text{Na}_2\text{Al}_6\text{O}_{25}) (4.5\text{TiO}_2) (0.49\text{Na}_2\text{CO}_3)$   
 → フロイデンバーチャイト ..... (5)  
 $(1.4\text{Na}_{0.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{3.2}\text{O}_8)$

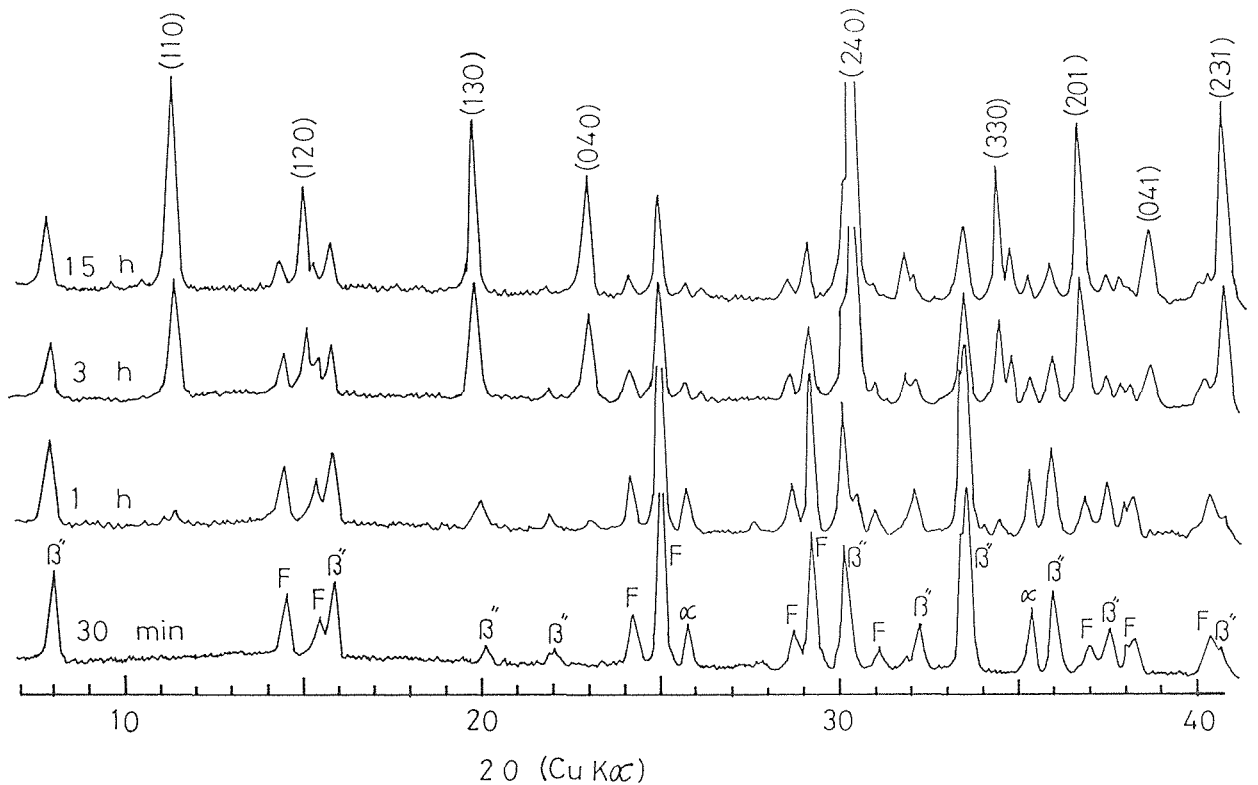
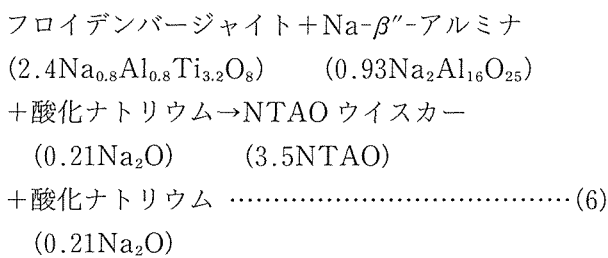


図7.7 図7.6(A)反応プロセスで反応時間に対する合成相の変化を示す X 線粉末回折図形

この(5)式の反応は非常に早いので0.5時間でも第2段階の反応が既に始まっている。



(6)式の反応は3時間でフロイデンバーチャイト相が消滅し、反応は殆んど平衡に達するが Na-\$\beta''\$-アルミナ相は少量残っている。結論として、過剰の Na<sub>2</sub>O 成分は最初にルチル相と Na-\$\beta''\$-アルミナ(原料から出発すると Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Na<sub>2</sub>O の反応で生成する)からフロイデンバーチャイトを生成する反応を促進し、次に液相として鈳物粒子表面(粒界層)に存在しているため、これを介してフロイデンバーチャイトと Na-\$\beta''\$-アルミナの固相反応が促進されるために短時間でもウィスカーが生成し育成すると考えられる。

7.2.1.4 鈳物固相反応と結晶構造

NTAO ウィスカーの合成反応プロセスを物質設計的に考察すると第2章の KGGTO で設計したような構造単位の接合で鈳物反応の説明が可能かどうか検討した。

図7.8は出発物質である鈳物相フロイデンバーチャイトと Na-\$\beta''\$-アルミナの結晶構造を示す。図7.9は NTAO のトンネルの枠組<sup>9)</sup>を立体的に示し、その幾何学的配位体の結合様式を分解し、図7.8に示した鈳物の結晶構造との相関性を検討したものである。その結果、図7.9の(a)と(c)は Na-\$\beta''\$-アルミナの結晶構造の中にあり、(b)はフロイデンバーチャイトの構造の中にあり、いずれも基本的結合様式である。この事実は鈳物間の固相反応が特定の結合単位(換言すれば化学種)までそれぞれ分解し、新しく再結合して構造を形成するものと考えられる。過剰の Na<sub>2</sub>O 成分は液相で介在し、この一連の分解-再結合反応を促進する触媒的役割を演じているものと解釈される。

7.2.1.5 結 論

NTAO の一般組成 (x=0.2) よりも全体組成として僅か 1~2 wt % 過剰の Na<sub>2</sub>O 成分を添加することにより 1350°C 以上の固相反応で NTAO ウィスカーが良く成長する。

ウィスカーの合式プロセスは2段階に進行し、第1段階の反応はフロイデンバーチャイトと Na-\$\beta''\$-アルミナ相を優勢に生成し、次の第2段階ではその両相が反応して NTAO ウィスカーを生成する。

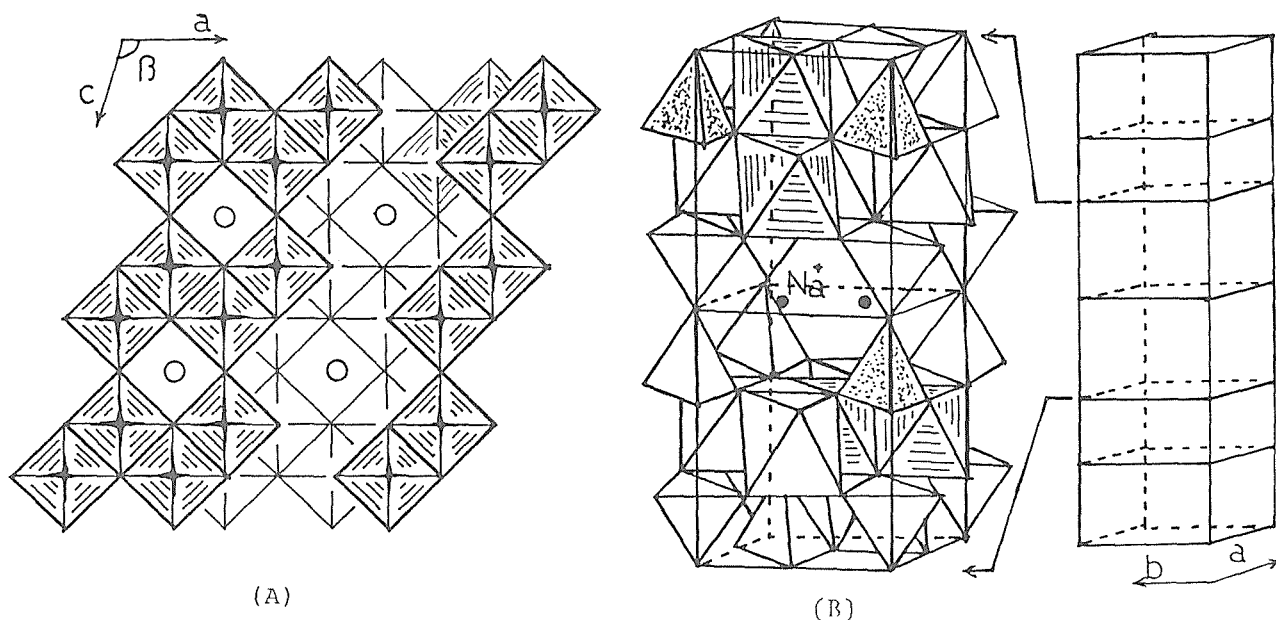


図7.8 フロイデンバージャイト(A)と Na-β''-アルミナ(B)の結晶構造

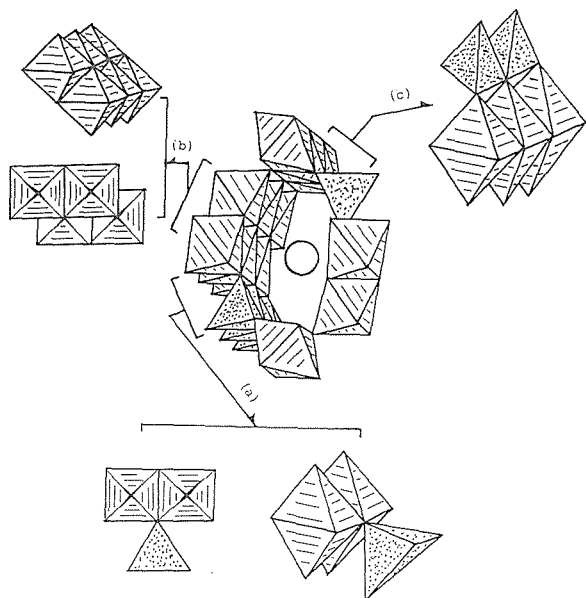


図7.9 NTAO 結晶のトンネル枠組を形成している幾可学的結合様式

( $\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) とシュウ酸二水和物 ( $(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の各特級試薬を用いた。

前駆体繊維の作成方法には大別して Method A (M-A 法と略す) と Method B (M-B 法と略す) の 2 方法で検討した。M-A 法には更に 2 方法があり、その一つは簡単に云えば  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を使用したクエン酸単独系である。まず  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  とクエン酸を蒸留水に溶解し、この溶液に  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  を加え溶液が透明になるまで数時間激しく攪拌する。その後この溶液に  $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$  を加え白色の粉末が消失し溶液が透明になるまで激しく数時間から一日間攪拌する。その後これに  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を加え  $\text{CO}_2$  ガスの発生が止まり、溶液が透明化するまで攪拌する。この状態で  $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  のモル比が 2/1 ~ 1/5 であり、Al と Ti の総和に対する水のモル比 ( $\text{H}_2\text{O}/(\text{Al}+\text{Ti})$ ) は 25 とした。以下この方法を M-A-a とする。次の方法は簡単に云えば  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を用いたクエン酸・シュウ酸複合系である。まず  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  とクエン酸・シュウ酸をそれぞれ蒸留水に溶解する。その後は M-A-a と同様の順序で漸次  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$  及び  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加して溶解せしめ透明溶液を作成する。これも  $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  のモル比は 2/1 ~ 1/5 であり、 $\text{H}_2\text{O}/(\text{Al}+\text{Ti})$  のモル比は 25 である。以下この方法を M-A-b とする。M-B 法にも更に 2 方法があり、その一つは簡単に云えば  $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用いたクエン酸単独系である。 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  が  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の代りに使用される以外は上記 M-A-a と同様であり、以下この方法は M-B-a とする。次の方法は簡単に云えば  $\text{AlCl}_3\cdot$

過剰の  $\text{Na}_2\text{O}$  成分は液相で存在し、固相反応の促進剤として触媒の重要な役割を演じている。しかし、過剰添加量が 3 wt % 以上になると、Na-β''-アルミナ相が漸次優勢となるため注意を要する。

## 7.2.2 繊維の合成<sup>4)</sup>

### 7.2.2.1 実験方法

原料は一級の  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$  及び特級の  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  試薬を使用した。また、多座配位有機酸としてクエン酸-水和物 (HOC



6 H<sub>2</sub>O を用いたクエン酸・シュウ酸複合系である。これも AlCl<sub>3</sub>・6 H<sub>2</sub>O が Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9 H<sub>2</sub>O の代りに使用される以外は前述の M-A-b と同様であり、以下この方法を M-B-b とする。

以上に示した4方法はいずれも Na<sub>1-x</sub>Ti<sub>2+x</sub>Al<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> 組成式で x=0.2 に調整されている。これらの方法で作成された溶液は100°Cに加熱され、約1時間で濃縮し紡糸液とした。得られた粘稠溶液を60°Cに加熱した乾燥器の中に入れ、これを直径5 mm のガラス棒を挿入し攪拌しながら手動にて迅速に引き上げるにより紡糸可能な粘稠状態の判定を行うと共に紡糸したものを前駆体繊維とした。

得られた前駆体繊維は120°Cの乾燥器中にて乾燥させた後、電気炉中で1000°Cまで2°C/min で昇温し、一時間保持後、電気炉中で1000°Cまで2°C/min で昇温し、一時間保持後、所定の温度の電気炉に移し、そこで所定の時間保持した後大気中に取り出して目的の繊維とした。

合成物の同定はX線粉末回折法、前駆体繊維の熱的挙動はDTA-TG法、また前駆体繊維の加熱過程の構造変化はIRスペクトルで解析した。繊維の形状、表面構造はSEM像で観察した。

### 7.2.2.2 前駆体繊維紡糸液の調製

図7.10はM-A法の結果を示す。縦軸はAl(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>のモル比、横軸はAlとTiの総量に対するクエン酸の比、既ち、クエン酸/(Al+Ti)のモル比である。焼成において熱分解する有機成分があまりにも多

いことは形成される繊維の緻密さに悪影響を及ぼすことが容易に考えられるためクエン酸/(Al+Ti)のモル比は1以下に限定した。なお、シュウ酸/(Al+Ti)のモル比がゼロの場合がM-A-aであり、シュウ酸/(Al+Ti)のモル比が0.2及び0.5の場合がM-A-bである。ここで指標として(Al+Ti+Na)モルを使用せず(Al+Ti)モルを用いるのはNa量が(Al+Ti)量に比較して少なく、Al(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>を添加し溶解させる段階で透明溶液になるものはその後のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加した後も透明であり、濃縮により紡糸可能な溶液になるのに対し、Al(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>を添加し溶解させる段階で透明溶液にならないものは次にNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加しても透明にはならず、紡糸液を作成することができないからである。

まずクエン酸/(Al+Ti)のモル比がゼロの場合、曲線で囲まれた白丸で示す領域が紡糸可能であった。これに対し、シュウ酸/(Al+Ti)のモル比が0.2の場合にはゼロの場合よりも紡糸可能領域が広くなり、特にクエン酸の量が少なくなる組成条件の方へ拡大している。さらにそのモル比が0.5の場合には0.2よりも紡糸可能領域が一層拡大し、特にAl(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>モル比の大きい方へ拡大している。この結果、M-A法の中ではM-A-a法よりもM-A-b法の方が紡糸可能領域が広くなり、それはAl(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>のモル比の増大で拡大することが明らかとなった。

図7.11はM-B法の結果を示す。縦軸はAl(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub>のモル比、横軸はクエン酸/(Al+Ti)のモル比である。この場合も前述の理由でクエン酸/(Al+Ti)のモル比の値は1.0以下の範囲で検討した。また、シュウ

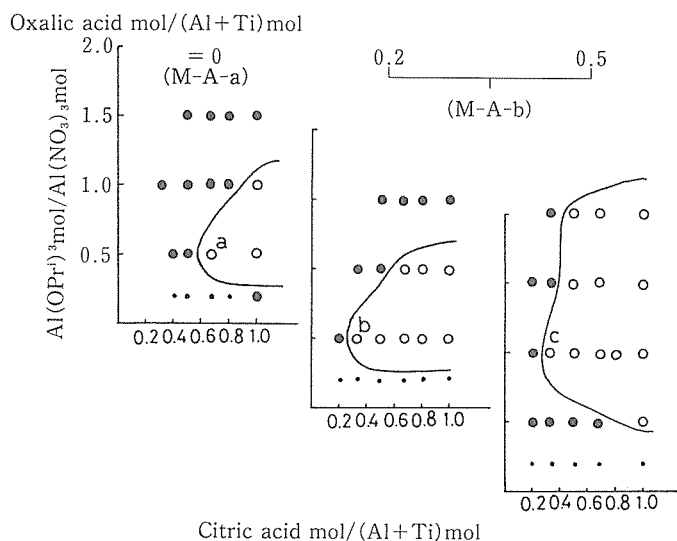


図7.10 Method Aにより合成された前駆体紡糸液の紡糸領域  
○：紡糸良好，●：不透明化により紡糸不可  
・：非固相化により紡糸不可

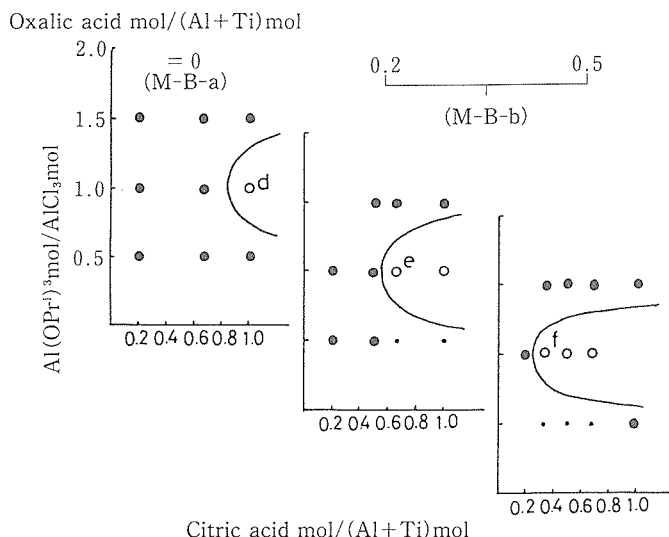


図7.11 Method B により合成された前駆体紡糸液の紡糸領域  
 ○：紡糸良好，●：不透明化により紡糸不可  
 ・：非固相化により紡糸不可

表7.5 Al と Ti の結合手 1 本に対する有機酸の結合形成可能基の数

方法	試料	有機酸結合可能基の数
A	a	0.81
	b	0.52
	c	0.70
B	d	1.21
	e	0.93
	f	0.70

(試料は図7.10と図7.11参照)

酸/(Al+Ti) のモル比がゼロの場合が M-B-a の方法であり、その比が0.2と0.5の場合が M-B-b の方法である。図中の白丸で示し、曲線で囲まれた領域が紡糸可能組成領域である。明らかに M-B-a と比較して M-B-b の方が紡糸可能領域が広がっており、シュウ酸量の多い程、クエン酸量の少なくなる方向へ拡大している。しかし、図7.2で示す M-A 法と比較すれば M-B 法の方がより狭い領域に限定されていることがわかる。また、両方法ともシュウ酸だけを用いた場合は濃縮過程で沈殿物を生じて紡糸不可能であった。

表7.5は1つの指標として Al と Ti の結合手 1 本当たり平均何個の有機酸の結合形成可能基（クエン酸は3個のカルボキシル基と1個の水酸基、シュウ酸は2個のカルボキシル基）が関与しているかを示している。表7.5中の方法と試料の記号は図7.10及び図7.11に対応している。紡糸可能領域での値であり、値が小さい程、有機酸の量が少なくて紡糸できることを示している。結果として M-A 法、特に M-A-b の方法での前駆体織

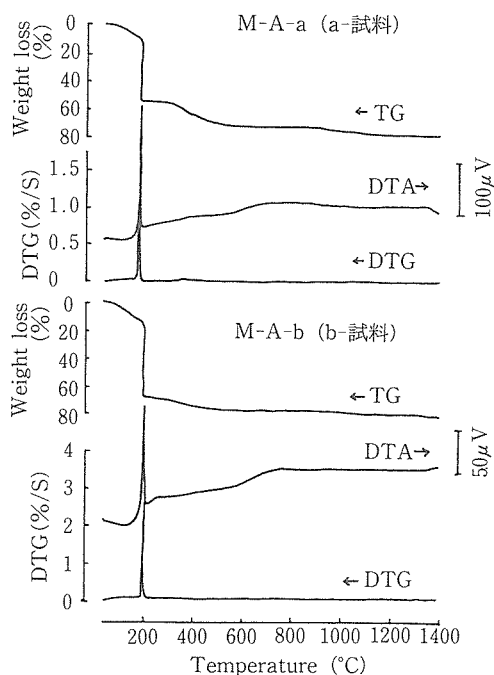


図7.12 Method A により合成した2種類の前駆体繊維の DTA, TG 及び DTG 曲線の比較

維の合成が最も有機酸の量が少なくて済むことが分る。これは系中に存在する NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と Cl<sup>-</sup> の効果の相違によるものである。M-A-b 法での有機酸の結合可能基の数の下限が0.5~0.7の値は筆者らが既に発表したアルミナ繊維の合成の場合と同様である<sup>5),6)</sup>。

### 7.2.2.3 前駆体繊維中の有機成分の熱分解過程

図7.12は図7.10中の M-A-a (a-試料) 及び M-A-b

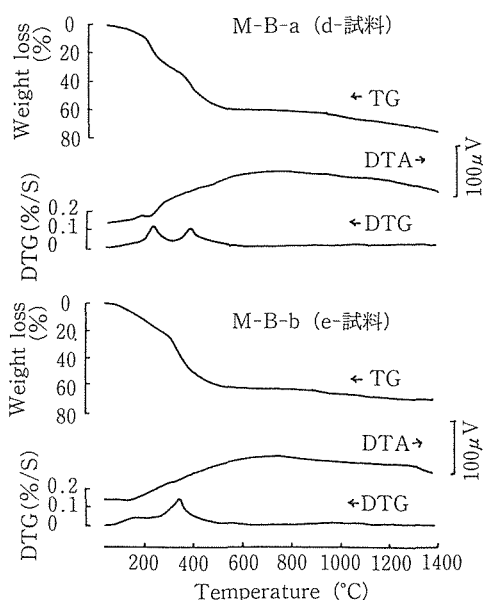


図7.13 Method Bにより合成した2種類の前駆体繊維のDTA, TG及びDTG曲線の比較

(b-試料), 図7.13は図7.11中のM-B-a (d-試料) 及びM-B-b (e-試料) に対応した方法で得られた前駆体繊維のDTA-TG-DTG曲線を示す。図7.12で示す特徴は2種類とも200°C付近に大きな重量減少(43%~54%)とこれに伴う鋭い発熱ピークを示す。これは急激な熱分解反応が原因と思われる。この反応は図7.13では観察されないことから硝酸塩に起因したものと考えられる。また350°C付近にも小さい重量減少(9%~17%)が認められる。総重量減少率は78%~79%である。図7.13で示す特徴は200°C~350°Cの付近にかけて2段で重量減少し、それに伴う発熱ピークが観察される。図7.12で示したような200°C付近の鋭い重量減少と発熱反応はない。総重量減少率は70%~78%である。

以上の結果からM-A法とM-B法で得られた前駆体繊維は組成元素と有機酸の結合状態が異なるために熱分解挙動が異なるものと解せられ、これはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>の相異が大きく関与しているものと考察される。

図7.14は図7.10中のM-A-a (a-試料) 及びM-A-b (b-試料), 図7.15は図7.11中のM-B-a (d-試料) 及びM-B-b (e-試料) に対応した方法で得られた前駆体繊維を200°Cから1000°Cまでのそれぞれの温度で1時間焼成したときのIRスペクトルを示す。M-A法及びM-B法で共通的なことは1400cm<sup>-1</sup>と1600cm<sup>-1</sup>は付近の吸収はカルボキシル基に、3000cm<sup>-1</sup>付近の吸収は水に帰属している。また、M-A-bとM-B-bでは1700cm<sup>-1</sup>付近に吸収があるが、これは遊離したカルボン酸に帰属している。図7.14の600°C焼成物において2337cm<sup>-1</sup>に現

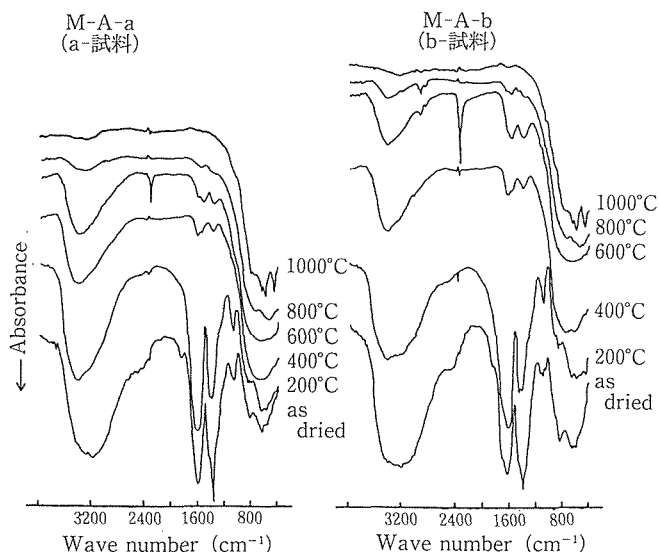


図7.14 Method Aにより合成した2種類の前駆体繊維に対し、種々温度で1時間熱処理後の赤外線吸収スペクトルの比較

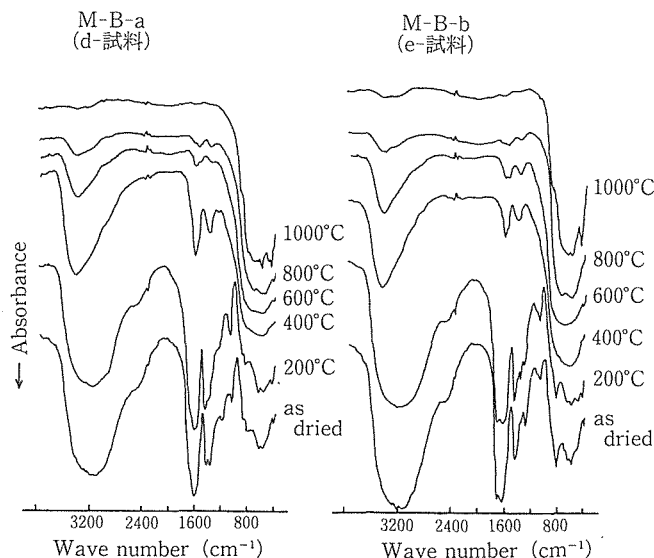


図7.15 Method Bにより合成した2種類の前駆体繊維に対し、種々温度で1時間熱処理後の赤外線吸収スペクトルの比較

れる吸収はCO<sub>2</sub>に帰属しているものと推定される<sup>7)</sup>。溶液のゲル化を空気中で行ったために大気中のCO<sub>2</sub>が溶解したと思われる。しかし、通常大気中のCO<sub>2</sub>に帰属するのは2343cm<sup>-1</sup>と2360cm<sup>-1</sup>に吸収<sup>7),8)</sup>を示すが、この場合は吸収帯が1つなので若干相違しているが、詳細は不明である。全体的にM-A法とM-B法からの試料を比較すると大差はないが、400°C以上の熱処理で残留する有機成分量はM-B試料の方が若干多いが、1000°Cではいずれも完全に消失する。

図7.16は図7.10中のM-A-a (a-試料) 及びM-A-b (b-試料), 図7.17は図7.11中のM-B-a (d-試料) 及

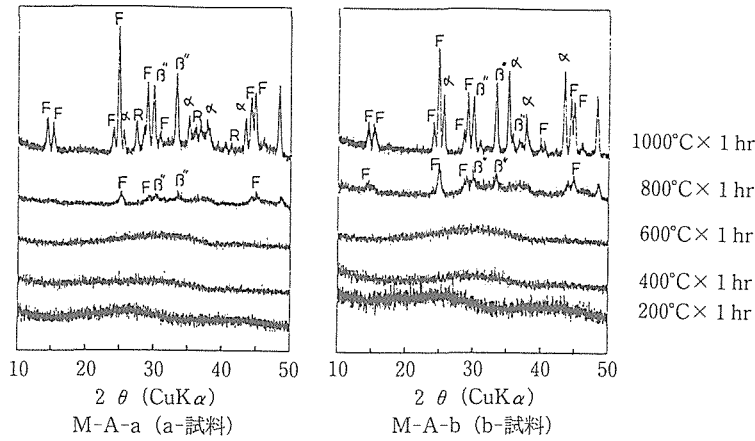


図7.16 Method A により合成した2種類の前駆体繊維に対し、種々温度で1時間熱処理後のX線粉末回折図形の比較；  
 F；フロイデンバージャイト ( $\text{Na}_{0.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{3.2}\text{O}_8$ ), R；ルチル,  $\beta''$ ；Na- $\beta''$ -アルミナ ( $\text{Na}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{25}$ ), x； $\alpha$ -アルミナ

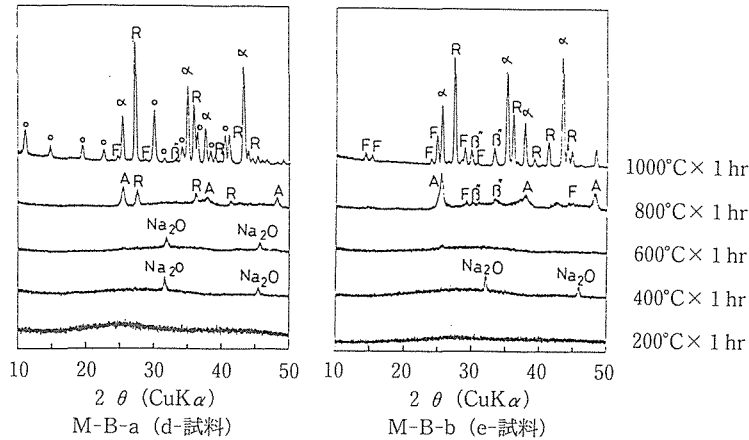


図7.17 Method B により合成した2種類の前駆体繊維に対し、種々温度で1時間熱処理後のX線粉末回折図形の比較  
 (A；アナターゼ, その他の記号は図7.16に同じ)

び M-B-b (e-試料) に対応した方法で得られた前駆体繊維を200°Cから1000°Cまでそれぞれの温度で1時間焼成した試料 (図7.14及び図7.15と同試料) のX線粉末回折図形を示す。M-A法による試料はいずれも600°Cまでは非晶質であり, 800°C以上で結晶化が始まり, 初期の合成相はフロイデンバージャイトと Na- $\beta''$ -アルミナ相である。これを1000°Cに加熱すると, 更に結晶化が進行し, この2相は優勢相となり, その他に, M-A-a 試料では  $\alpha$ -アルミナ及びルチル相が出現するが, M-A-b 試料ではルチル相は認められない。一方, M-B法による試料は400°Cでいずれも  $\text{Na}_2\text{O}$  相が最初に結晶化する。次に M-B-a 試料では800°Cで  $\text{Na}_2\text{O}$  相は消失するが, ルチルとアナターゼ相が出現し, 1000°Cではアナターゼはルチルへ相転移しルチルが優勢相となり, そ

の他に  $\alpha$ -アルミナ, NTAO, 少量のフロイデンバージャイトと Na- $\beta''$ -アルミナが生成し混合相となる。また, M-B-b 試料では600°Cで  $\text{Na}_2\text{O}$  相は消失し再び非晶質状態となるが, 800°Cではフロイデンバージャイト, Na- $\beta''$ -アルミナ, アナターゼが結晶化する。1000°Cではアナターゼはルチルへ相転移し, 優勢相となり, その他に,  $\alpha$ -アルミナ, フロイデンバージャイト, Na- $\beta''$ -アルミナが生成し混合相となる。一方, NTAO 相合成の固相反応では筆者らにより前述の如く2段階に反応が進行することが判明している。すなわち, 1段階では Na- $\beta''$ -アルミナとルチルが反応してフロイデンバージャイトと  $\alpha$ -アルミナを生成し, この混合相が2段階で更に Na- $\beta''$ -アルミナと反応して NTAO 相を合成する。このプロセスと比較すると1000°Cまでの熱処理ではM-

A-b>M-A-a>M-B-b>M-B-a の順序で反応が進行していると考えられる。

次に図7.18は前駆体繊維から目的物の NTAO 繊維に至るまでの熱処理による結晶化過程を X 線粉末回折図形で調べた結果である。試料は上述したように1000°Cまでの熱処理で最も固相反応が進行する M-A-b 試料である。1100°C 5 時間以上では NTAO 相が最優勢となり、反応平衡には1300°C, 5 時間以上が必要であることが分かる。しかし若干の未反応相として  $\alpha$ -アルミナとフロイデンバーグナイトが残る。

図7.19は前述の図7.10中の M-A-b の方法で得られた前駆体繊維 b 試料について1000°Cから1350°Cまでの各温度, 各時間焼成したときの SEM 像を示す。1000°C, 1 時間焼成は図7.19(1)で示すように表面は有機物燃焼に伴うガス揮発の穴は認められず断面も稠密である。しかし, 1100°C, 5 時間ではその表面に不均一に成長した細長い粒子と粒子間に穴や隙間が観察される。更に, 1200°Cではその成長粒子や隙間が均一化するようになる。1300°Cでは粒子状のものは無くなり, 大きな穴が発生する。しかし, 針状結晶もみられる。さらに高温で1350°C, 10時間焼成すると表面は球状結晶の集合体となり, 粒子間に大きな穴や隙間が発生し, 強度も極端に弱くなる。この形態変化のプロセスをもう少し詳細に調べるために図7.19と同じ焼成試料について EPMA の反射電子線像を観察し図7.20に示す。この反射電子線像は元素の原子番号に比例した白黒の濃淡を

示している。1100°Cでは粒子状結晶が最大に成長し, 組成的に不均一であることが明瞭で, 1200°Cではその粒子が反応して変化し, 小粒子化し, 組成的に均一化の方向に進行し, 1300°Cでは殆んど組成的に均一化した状態となっている。

#### 7.2.2.4 結 論

前駆体繊維作成のための紡糸液合成は Method A (硝酸アルミニウム使用) と Method B (塩化アルミニウム使用) の2方法で比較検討した。その結果, 前者の方法がより効果的であることが判明した。それは系中の有機酸の量が少ないためである。その原因は  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{Cl}^-$  の効果の違いに起因している。上記2方法で得られた前駆体繊維の熱分解挙動もそれぞれ異なるが, これも  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{Cl}^-$  の効果の相違を反映している。また, 1000°Cまでの焼成による結晶化挙動においても Method A-b と Method B-b (両方ともクエン酸・シュウ酸複合系) からの前駆体繊維について比較検討したが, 後者の  $\text{Cl}^-$

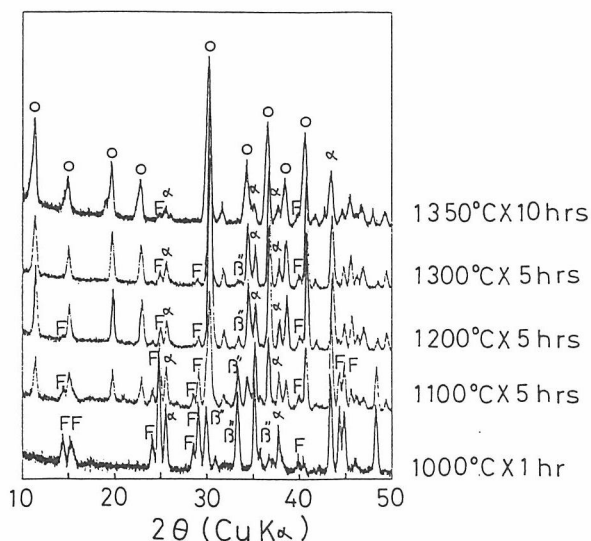


図7.18 Method A-b (b 試料) により合成した前駆体繊維に対し, 1000°Cより1350°Cまでの種々温度で加熱処理した後の X 線粉末回折図形;  
○; NTAO, F; フロイデンバーグナイト ( $\text{Na}_{0.8}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{3.2}\text{O}_8$ ),  $\alpha$ ;  $\alpha$ -アルミナ,  $\beta$ ;  $\text{Na-}\beta'$ -アルミナ ( $\text{Na}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{25}$ )

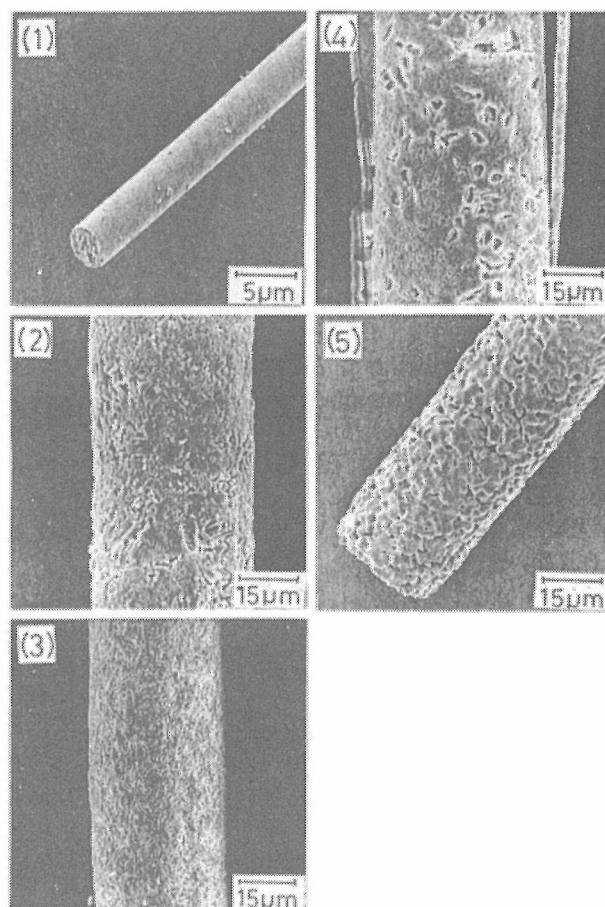


図7.19 Method A-b (b 試料) により合成した前駆体繊維の種々温度における熱処理後の SEM 像;  
(1) 1000°Cで1時間, (2) 1100°Cで5時間,  
(3) 1200°Cで5時間, (4) 1300°Cで5時間,  
(5) 1350°Cで10時間

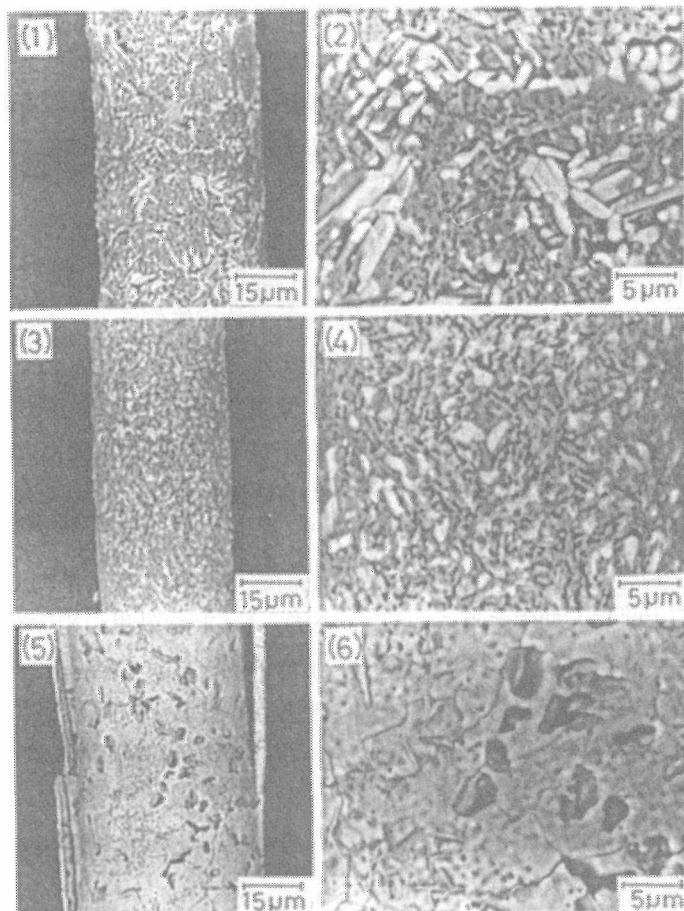


図7.20 Method A-b (b 試料) により合成した前駆体繊維の種々温度における熱処理後のSEMの反射電子線像  
 (1) 1100°Cで5時間, (2) (1)の拡大像  
 (3) 1200°Cで5時間, (4) (3)の拡大像  
 (5) 1300°Cで5時間, (6) (5)の拡大像

を含む系の方が不均一に反応が進行するため、前者の方が好結果を生じ、これを更に加熱すると1100°CでNTAO相が最優勢相となり、1350°C、5時間で反応は平衡に達した。

#### 参考文献

- 1) 藤木良規, 西尾俊幸, 渡辺 遵, J. Ceram. Soc. Jpn., **100**, 54-58 (1992)
- 2) Y. Fujiki, M. Watanabe, Y. Onoda, S. Yoshikado and T. Ohuchi, J. Ceram. Soc. Jpn, **98**, 1169-1171 (1990)
- 3) M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado and T. Ohuchi, Solid State Ionics, **35**, 369-75 (1989)
- 4) 西尾俊幸, 藤木良規, J. Ceram. Soc. Jpn., **100**, 815-822 (1992)
- 5) T. Nishio and Y. Fujiki, J. Ceram. Soc. Jpn., **98**, 1223-1230 (1990)
- 6) 西尾俊幸, 藤木良規, 日化誌, 1346-1354 (1991)
- 7) 梅田 鉄, 幸塚広光, 作花済夫, J. Ceram. Soc. Jpn., **98**, 705-715 (1990)
- 8) 西野順也, 塩原 融, 田中昭二, J. Ceram. Soc. Jpn., **100**,

138-143 (1992)

### 7.3 チタノニオブ酸によるイオン交換特性

#### 7.3.1 はじめに

高レベル放射性廃液中に含まれるセシウムやストロンチウムを安全に処理・処分する事は、近年益々重要性を増してきている。我々はチタン酸ベースの無機イオン交換体に関する研究を続けており<sup>1-2)</sup>、6章では結晶質四チタン酸繊維によるストロンチウムの分離に関する研究の報告を行った。今回は、無機イオン交換体としてチタノニオブ酸カリウムを合成し、セシウムのイオン交換特性について検討し、結晶質四チタン酸繊維による結果と比較検討した<sup>3-4)</sup>。

#### 7.3.2 チタノニオブ酸によるセシウムのイオン交換反応

層状構造を持つ結晶質チタノニオブ酸は、酸化チタン、酸化ニオブ及び炭酸カリウムを原料として固相法

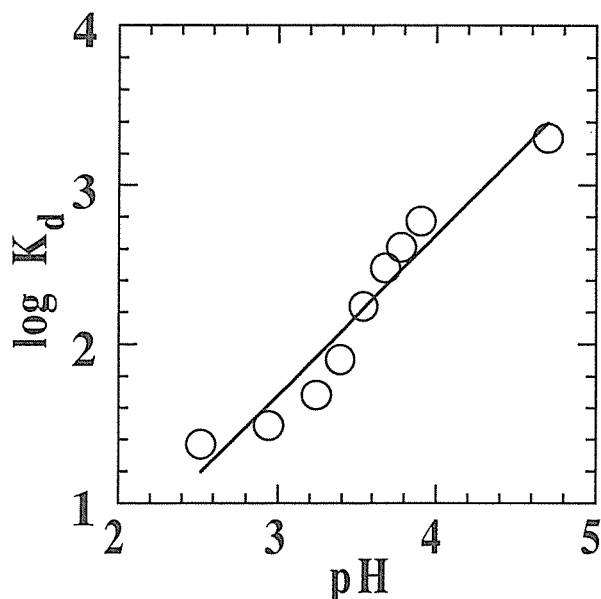


図7.21 結晶質チタノニオブ酸によるセシウムイオン交換反応における pH 依存性

で合成し、同定は粉末X線回折法により行った。合成された試料  $\text{KTiNbO}_5$  は  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸処理により、水素型無機イオン交換材 ( $\text{HTiNbO}_5$ ) に組成変換した。イオン交換反応は、すべて  $298\text{K}$  恒温室で行った。固相としてチタノニオブ酸  $0.1\text{g}$ 、液相としてセシウムを含む水溶液  $10\text{cm}^3$  を用い、3日間固-液接触させた後、原子吸光法により両相の金属イオン濃度を測定した。図7.21に見られるように、セシウムイオン交換反応は水溶液中の水素イオン濃度に1次の依存性を持つ反応であり、(19)式であらわす事が出来る。



この反応は、結晶質四チタン酸繊維の場合と基本的には同様である。イオン交換能に関する比較では、結晶質四チタン酸繊維のイオン交換能が優れている。しかし結晶質四チタン酸繊維の場合、常温においても結晶水の減少がみられ、イオン交換能も減少する。このため結晶質四チタン酸繊維の場合、常に湿度70%の状態に保つ必要があり、これらの無機イオン交換体は利用条件により使い分ける必要がある。

### 7.3.3 結論及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) 結晶質チタノニオブ酸カリウムを合成し、構造中のカリウムイオンを水素イオンに組成変換反応により、無機イオン交換体を作成した。
- 2) 結晶質チタノニオブ酸は、セシウムイオンに対しイオン交換能を持つ。またこのイオン交換体は組成がしっかりしており、脱水などによる劣化がみられない。

以上が、無機イオン交換体結晶質チタノニオブ酸によるイオン交換反応実験の結果である。

#### (2) 今後に残された問題点

現在、チタノニオブ酸はセシウムイオンに対しイオン交換能があることを見つけた段階である。今後は、

- 1) ストロンチウム、ウラン、コバルト等、エネルギー関連金属のイオン交換反応について、知見を得る。
- 2) アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン等の系列のイオン交換反応をチタノニオブ酸により行い、金属相互間の分離能について研究を行う。

等、種々の系に関する研究を行っていくつもりである。特に、現在までに行った方法では分離が難しい、複数の金属イオンの組み合わせに対する研究が、この系において重要と思われる。さらに金属イオン交換能を持つ無機イオン交換体の合成、及び反応に関する分野まで研究を進めることは、大変意義のあることと思われる。

### 参考文献

- 1) 小松 優：SUT Bulletin 9, 56 (1985)
- 2) 小松 優：SUT Bulletin 8, 53 (1988)
- 3) 小松 優, 佐々木高義, 道上勇一, 木島 剛：第54回分析化学討論会予稿集 (1993)
- 4) 小松 優, 佐々木高義：日本分析化学会第42年会予稿集 (1994)

## 8. 将来展望

一次元系イオン導電体の研究は基本的に二つの方向で研究されてきた。一つは固体二次電池用電解質への応用に向けた材料合成中心の研究であり、他方は一次元系のイオン伝導機構と評価を中心とする研究である。前者の研究では、AGGTO系のイオン伝導度をいかに大きくするかと言う点に力点を置き、トンネル内不純物障壁の除去とトンネルの形状制御について検討を行ってきた。試薬の高純度化と育成結晶の熱処理によって直流イオン伝導度がかなり改善されたがまだ不十分である。残された不純物障壁の主要な原因はフレンケル欠陥としてトンネル内にはみ出したGaイオンであることが明らかになったが、この欠陥の発生はエントロピー効果によるのか外因的要因によるのかはなお定かではない。しかし、試料のトンネル長を短縮化することにより、低い活性化エネルギーを持った直流イオン伝導を実現できる可能性が出てきた。それを実現する方向としては薄膜化の研究が重要になると思われる。

フラックス法による単結晶合成を通して、新物質発見に関して多くの成果が得られたが、トンネル形状には多くの多様性が有り、関連物質系の中にはイオン伝導や触媒材料として有効な未発見物質を多数秘めている可能性が高い。今後、これら未発見物質を効率的に探索する方法論の構築が重要になる。本課題では、結晶化学と配位多面体結晶幾何学を踏まえた物質設計的考察が有効であった。今後、イオン間の結合力も考慮に入れたCADの構築も必要になるであろう。

一次元超イオン導電体の伝導機構に関する研究では、マイクロ波にわたる高周波帯域での交流伝導度測定やNMR測定によるデータに基づいて各種の理論モデルが検討された結果、AGGTOのイオン伝導に関しては自由粒子モデルが支持されることを明らかにした。しかし、固体中のイオンの運動を支配するエネルギー障壁の問題は完全に解明されたとは言えない。それぞれの評価法による結論は必ずしも一致しない部分がある。これまでの研究で、現実の一次元系の伝導機構はかつての予想より相当複雑であることが明らかになってきた。合成、各種評価法、理論化に関する有機的研究がなお要求されている。

レーザーフラッシュ法による一定形状のセラミックスの熱定数の標準化についてはJISの制定によって一応帰結したが、評価手法の標準化は社会からの要請と評価技術の水準に依存する。測定の標準化は材料研究の基盤技術の一つとして今後とも重要な課題である。一方、自立膜の熱拡散率の評価手法については我々の開発したレーザーフラッシュ法は多くの特徴を持ち、適用性に優れていることを示した。しかし、基板上の薄膜や傾斜機能材料のように分布を持つ試料等特殊形状の試料の熱定数の評価技術は十分には確立していない。特に、チタノガリウム酸塩の様な微小結晶や繊維を直接評価するためには充填材との複合系として検討する必要がある。

本研究では層状物質として主に、 $\beta$ -ガレート系とアルカリチタン酸塩系について研究をした。層状物質は無機固体の中で高い反応性（イオン交換、インターカレーション、イオン引き抜き）を示し、それにとまって発現する機能も触媒やその他多岐に亘る。特に、アルカリチタン酸塩に関してはソフト化学的手法を駆使して、新規層状チタン酸や層状とトンネル構造からなるハイブリッド構造物質を合成する事が出来た。当所において従来から提唱してきた組成・構造変換プロセスの成果である。この高い反応性を利用した低温非平衡プロセスにより、通常のセラミックス合成法では得られない多数の物質を誘導できる可能性が高く、新しい物質設計としての今後の発展が期待される。イオン交換については四チタン酸繊維を中心に検討された。本繊維による海水中ウラン採取は、改良を加えることにより有望な実用技術になり得ると期待される。イオン交換と溶媒抽出の併用は放射性廃棄物処理等に関する群分離手法として、また希土類イオン間の分離にも有効で、より選択性に富んだイオン交換材の探索・開発により、多種金属イオンに対する高機能分離技術が可能になるであろう。

関連研究として研究された物質は何れもチタノガリウム酸塩系とは異なる優れた特性を持ち、これらに関する研究成果は今後の材料研究の重要なシーズとなり得ることを示唆している。



## 9. 研究成果

## 9.1 発表論文

- 藤木 良規, 佐々木高義, 小松 優 “イオン交換反応の活用と材料合成” 日本イオン交換学会ニューズレター, No. 7, 15 (1989)
- 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, 谷口 一郎, “Flux Growth of  $A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$  ( $A=K, Rb, Cs$ ) Single Crystals”, *Solid State Ionics*. **40/41**, 136 (1990)
- 藤木 良規, 渡辺 遵, 小野田義人, 吉門 進三, 大鉢 忠, “Preparation of Whiskers of  $A_{1-x}Ti_{2+x}M_{5-x}O_{12}$  ( $A=Na, K$  and  $M=Al, Ga$ )”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **98**, 1169 (1990)
- 藤木 良規, 渡辺 遵, 佐々木高義, 竹之内 智, “フラックス法による新物質  $A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$  ( $A=K, Rb, Cs$ ) 単結晶の育成”, *日本セラミックス協会学術論文誌*, **98**, 1245 (1990)
- 藤木 良規, “一次元トンネル構造物質の多機能性—オクトチタン酸塩—”, *Gypsum & Lime*, No. **230**, 41 (1991)
- 西尾 俊幸, 藤木 良規, “前駆体繊維化法によるセラミックス繊維の合成 (第1報) —アルミナ繊維—”, *日本セラミックス協会学術論文誌*, **98**, 1223 (1990)
- 藤木 良規, 道上 勇一, 渡辺 遵, “Synthesis of a New Compound  $NaGaTi_5O_{12}$ ” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 338 (1991)
- 藤木 良規, 佐々木高義, 小松 優, “Synthesis of Alkali - Metal -  $\beta$  - Gallate Crystals by Flux Method.” in *New Developments in Ion Exchange*, 阿部, 片岡, 鈴木編, 講談社, 東京, 247 (1991)
- 西尾 俊幸, 藤木 良規, “前駆体繊維化法によるアルミナ繊維の合成” *日化誌*, **1991**, No.10, 1346
- 西尾 俊幸, 藤木 良規, “前駆体繊維化法によるアルミナ繊維の合成—Al-Al ( $NO_3$ ) -クエン酸溶液からの繊維” *日化誌*, **1991**, No.10, 1355
- 藤木 良規, “ホスト・ゲスト反応活用による材料合成” *セラミックデータブック*, 工業製品技術協会, 101 (1991)
- 藤木 良規, “一次元トンネル構造物質の多機能性—チタノアルミン酸塩” *Gypsum & Lime*, No. **236**, 50 (1992)
- 藤木 良規, 西尾 俊幸, 渡辺 遵, “過剰  $Na_2O$  成分を用いた焼成法による  $Na_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$  ウィスカ—の合成” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 54 (1992)
- 西尾 俊幸, 藤木 良規, “ゾルーゲル法によるムライト繊維の合成” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 654 (1991)
- 藤木 良規, “一次元トンネル構造物質の多機能性—ガロチタノガリウム酸塩” *Gypsum & Lime*, No. **233**, 256 (1991)
- 藤木 良規, 佐々木高義, 渡辺 遵, 西尾 俊幸, “Ba 及び Sr を固溶した繊維状四チタン酸カリウムによる繊維状  $(K, Ba)_2Ti_6O_{13}$  及び  $(K, Sr)_2Ti_6O_{13}$  の合成” *Gypsum & Lime*, No. 247, 12 (1993)
- Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, “Solid State Ionics”, **35** (1989) 387
- Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, “Solid State Ionics”, **40/41** (1990) 147
- 三橋 武文, 有井 忠, 牟田 史仁, 藤木 良規, “Thermal Diffusivity Measurement by Thermar Convergence and Thermal Divergence Laser Flash Method”, *Proc. 10th Jpn. Symp. Thermophys. Props.* 123 (1989)
- 熊氏 幸伸, 三橋 武文, 岡谷 伸一, 牟田 史仁, “Thermophysical Properties of thick Wafers of boron phosphide”, *High Temp. -High Press.*, **21**, 105 (1989)
- 三橋 武文, “熱分析における回帰分析”, *熱測定*, **16**, 80 (1989)
- 三橋 武文, “フラッシュ法によるセラミックスの熱伝導率及び比熱容量測定に関するラウンドロビンテスト”, *熱測定*, **16**, 241 (1989)
- 三橋 武文, “熱伝導率, 比熱試験方法の研究,” 昭和63年度新素材の試験・評価方法の標準化に関する調査研究報告書, 日本ファインセラミックス協会, **5** (1989)
- 三橋 武文, “IC 基板の熱伝導”, *新熱分析の基礎と応用*, 日本熱測定学会編, リアライズ社, 129 (1989)
- 三橋 武文, “新熱分析の基礎と応用”, *日本熱測定学*

- 会編 129 (1989)
- 三橋 武文, 渡辺 遵, 他, “熱物性ハンドブック”日本熱物性学編, 250 (1990)
- 三橋 武文, “レーザフラッシュ法によるセラミックスの熱定数測定 of JIS 化の現状”, 日本熱物性シンポジウム講演論文集, **11**, 319 (1990)
- 三橋 武文, 佐々木高義, 有井 忠, 羽田 肇, 藤木良規 “熱発散型フラッシュ法による微小域の熱拡散率測定” 日本熱物性シンポジウム講演論文集, **11**, 433 (1990)
- 三橋 武文, “新 JIS によるセラミックスの熱伝導評価法” 電子材料の新 JIS による熱物性評価法, 日本ファインセラミックス協会, p. 1 (1992)
- 三橋 武文, “レーザフラッシュ法による熱定数の原理と測定法” 初心者のための熱分析の基礎と応用, 日本熱測定学会, p. 27 (1991)
- 奥田 博, 他, 三橋 武文, 他, “ファインセラミックスのレーザフラッシュ法による熱拡散率, 比熱容量, 熱伝導率試験法”, JIS R 1611, 日本規格協会原案作成委員会, 1991
- 奥田 博, 他, 三橋 武文, 他, “ファインセラミックスのビッカース硬さ試験方法”, JIS R 1610, 日本規格協会原案作成委員会, 1991
- 三橋 武文, 羽田 肇, 大谷 茂樹, 加納 茂機, 吉田 英一, “Ion Diffusion and Degradation in Ceramics”, Proc. Int. Symp. Mat. Chem. Nucl. Envi., p. 109 (1992)
- 高嶋 正則, 寺田 寛美, 渡辺 明男, 羽田 肇, 三橋 武文, 白崎 信一, “Bonding between Lanthanum Transition Metal Perovskite and Zirconium Oxide”, Proc. 2 nd Japan Int. SAMPE Symp., p. 264 (1991)
- 三橋 武文, 羽田 肇, 佐々木高義, 藤木 良規, 有井 忠, 牟田 史仁, “Extended flash method on thermal diffusivity measurement of solids”, Proc. of 4th Int. Symp. on Nucl. Energy Research, JAERI, 302 (1992)
- 三橋 武文, 貝塚 健志, 菱田 俊一, 羽田 肇, 山本 良一, “スポットフラッシュ法による基板上薄膜の熱拡散率測定”, 第13回日本熱物性シンポジウム講演論文集, 日本熱物性学会, 17 (1992)
- 小谷 和夫, 小須田幸助, 和田 健二, 三橋 武文, “しらす・黒耀石を原料とした再溶融ガラスの熱性評価における DTA-TG と DSC”, 第13回日本熱物性シンポジウム講演論文集, 日本熱物性学会, 137 (1992)
- 羽田 肇, 関田 正寛, 三橋 武文, 白崎 信一, 柳谷 高公, “透光性 YAG セラミックスの合成と特性評価”, エレクトロニクス・セラミクス, '93, 1月号, 17 (1993)
- 三橋 武文, 池上 隆, 渡辺 明男, 松田 伸一, “Thermodynamics of zirconia system with a possibility of intelligent characters”, Proc. of 1st Int. Conf. on Intell. Mat., 155 (1992)
- 三橋 武文, 羽田 肇, 池上 高康, “サーモパイル型 DSC による高温熱容量測定”, 日本熱物性シンポジウム講演論文集, V14, 35-38 (1993)
- 三橋 武文, 渡辺 明男, “セラミックス系材料”, 環境応答・内部診断機能自蔵型材料の創製に関する調査研究報告書, スマートストラクチャー研究会, 149-165 (1993)
- M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi, Solid State Ionics, 35, 369 (1989) “Structural features of a new compound  $K_{1-x}Ti_{2+x}Ga_{5-x}O_{12}$  Which exhibits one-dimensional ionic conduction”
- S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Onoda, Solid State Ionics, 35, 377 (1989) “Ion conduction in one-dimensional ionic conductors  $A_{1-x}Ti_{2+x}B_{5-x}O_{12}$  (ATBO, A=Na or K and B=Al or Ga)”
- M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi, Y. Kudo, Solid State Ionics, 40/41, 139 (1990) “Defects inhibiting 1-D ionic conduction in  $K_xGa_{16+x}Ti_{16-x}O_{56}$ ”
- S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Onoda, Solid State Ionics, 40/41, 142 (1990) “Contribution of the thermal treatment to the ionic conductivity of the one-dimensional superionic conductors  $A_xGa_{16+x}Ti_{16-x}O_{56}$  (A=K, Rb)”
- 渡辺 遵, “チタン酸アルカリ金属化合物のトンネル構造とイオン伝導” 固体イオニクス研究会資料集, 23 (1990)
- M. Watanabe, Y. Komatsu, T. Sasaki, Y. Fujiki, J. Solid State Chem., 92, 80 (1991) “A new oxidation process of potassium titanium dioxide bronze with the hollandite structure”
- M. Watanabe, Y. Fujiki, K. Kosuda, S. Yoshikado, T. Ohachi, Solid State Ionics, 53/56, 784 (1992) “Annealing effect on the Frenkel type defect of

- gallium in fast ion conductor  $K_xGa_{16+x}Ti_{16-x}O_{56}$ "
- S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, M. Watanabe, Y. Onoda, Y. Fujiki, *Solid State Ionics*, 53/56, 754 (1992) "Ion conduction in one-dimensional ionic conductors  $Mg^-$ ,  $Rb^-$  & Al-doped  $K_xGa_{16+x}Ti_{16-x}O_{56}$  single crystals"
- 大鉢 忠, 吉門 進三, 渡辺 遵, 小野田義人, 「マイクロポーラス化合物のイオン導電性」化学総説No.21, 79 (1994)
- M. Watanabe, "Application of host-guest reactions to synthesis of new materials : The case of S. T. A. project in Japan", *Materials Science Forum* Vols., 152-153, 81 (1994)
- Y. Komatsu and H. Freiser "Extraction Separation of Tervalent Lanthanide Metals with Bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) Phosphinic Acid" *Analytica Chimica Acta*, vol, 227, 397-404 (1989)
- Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki "Adsorption Behavior of Cobalt (II) Ions on Layered Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers in the Range from 298 to 523" *Solvent Extraction and Ion-exchange* Vol. 8 (1), 173-185 (1990)
- Y. Komatsu, Y. Fujiki, Y. Yajima and T. Sasaki "Ion-Exchange Equilibrium of Uranium Ions Between Crystalline Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers and Aqueous Solutions" *New Developments in Ion Exchange* 537 (1991)
- Y. Komatsu, Y. Fujiki, Y. Michiue, Y. Yajima, and T. Sasaki "Solvent Extraction Separation of Alkaline Earth Metal Ions with Thenoyltrifluoroacetone and Trioctylphosphine Oxide in Carbon Tetrachloride" *Solvent Extraction and Ion Exchange* Vol. 9 (3), 471 (1991)
- Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki "Ion-Exchange Separation of Barium Ions and Other Alkaline Earth Metal Ions by Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers at 298 K" *Analytical Sciences* Vol. 7, 153 (1991)
- Y. Komatsu "Solvent Extraction Separation of Alkaline Earth Metal Ions in Sodium Perchlorate Media at Various Temperature" *Process Metallurgy* 7A, 521-526 (1992)
- I. Lambert, H. L. Clever, H. Einga, Y. Komatsu, J. Hala, J. W. Lorimer, A. F. Vorob'ev, and D. I. Mustafin "Alkaline Earth Hydroxides in Water and Aqueous Solutions" *IUPAC Solubility Data Series Volume 52*, (1992)
- 小松 優, "海水からのウランの回収"三菱総合研究所 科学技術報告書, 1-22 (1993)
- Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki "Ion-Exchange Separation of Sodium and Potassium Ions on Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers at Various Temperatures" *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 11 (1), 159-169 (1993)
- Y. Komatsu "Separation of Alkaline Earth Metal Ions by Solvent Extraction and Ion Exchange Methods" *Solvent Extraction and Process Industries*, vol. 2, 775-782 (1993)
- 小松 優, "無機イオン交換体 (II) 層状構造四チタン酸繊維のイオン交換特性とその応用" *日本イオン交換学会誌*, vol. 4, No.3, 202-208 (1994)
- T. Sasaki and Y. Fujiki, "Synthesis and Characterization of Fibrous Octatitanate  $M_2Ti_8O_{17}$  ( $M=K, Rb$ )" *J. Solid State Chem.* 83, 45 (1989)
- 佐々木高義, "電子欠乏または過剰の新しいグラファイト類縁化合物の設計" *化学と工業* 42, 1067 (1989)
- T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, "Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> Incorporation Mechanism and Hydrate Structures of Layered Hydrous Titanium Dioxide" *Inorg. Chem.* 28, 2776 (1989)
- T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, "A New Layered Hydrous Titanium Dioxide  $H_xTi_{2-x/4}O_4 \cdot H_2O$ " *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 817
- T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kitami, and M. Yokoyama, "Crystal Structure of Octatitanate  $M_2Ti_8O_{17}$  ( $M=K, Rb$ )" *J. Solid State Chem.*, 92, 537 (1991)
- T. Sasaki, Y. Komatsu, Y. Fujiki, and S. Takenouchi, "Cation-Exchange Properties of  $\beta$ -Gallate Crystals" *New Developments in Ion Exchange*, Eds. M. Abe, T. Kataoka, T. Suzuki, 163 (1991)
- 佐々木高義, "レドックスインターカレーション/デインターカレーションを活用した物質合成の展開" *化学と工業* 44, 1967 (1991)
- 佐々木高義, 藤木 良規, "層状チタン酸塩のトポクテリックな組成・構造変換によるトンネル構造八チタン酸塩及びその類縁物質の合成" *セラミックス*, 27, 432 (1992)
- T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, "Protonated

- Pentatitanate : Preparation, Characterizations and Cation Intercalation” *Chem. Mater.* **4**, 894 (1992).
- 佐々木高義, “イオン交換反応の微視的な視点からの解明の試み—層状チタン酸塩の場合—” 日本イオン交換学会誌 **4**, 53 (1993)
- T. Sasaki, M. Akaishi, S. Yamaoka, Y. Fujiki, and T. Oikawa, “Simultaneous Crystallization of Diamond and Cubic Boron Nitride from the Graphite Relative BC<sub>2</sub>N under the High Pressure/High Temperature Conditions” *Chem. Mater.* **5**, 695 (1993)
- T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Fujiki, and Y. Kitami, “Tunnel Cation Ordering in K- and Rb-Octatitanates” *J. Solid State Chem.*, **105**, 480 (1993)
- T. Sasaki, M. Watanabe, and Y. Fujiki, “Structure of K<sub>1.0</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>16</sub> and K<sub>0.0</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>16</sub>” *Acta Crystallogr. Sect. B*, **49**, 838 (1993)
- T. Sasaki and Y. Fujiki, “Soft Chemistry of Layered Titanates” *Trends in Inorganic Chemistry*, Eds. J. Menon, **3**, 193 (1993)
- J. Kouvetakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K. M. Krishnan, and N. Bartlett, “Novel Aspects of Graphite Intercalation by Fluorine and Fluorides and New B/C, C/N and B/C/N Materials Based on the Graphite Network” *Synth. Metals* **34**, 1 (1989)
- E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki and Y. Matsui, “Direct Oxidation of La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> in an Aqueous Solution of KMnO<sub>4</sub>” *Physica C* **207**, 97 (1993)
- Y. Michiue, M. Watanabe, and Y. Fujiki, “Structural Properties of Na-β”-Gallate” *Solid State Ionics*, **35**, 223 (1989)
- Y. Michiue, Y. Fujiki, and H. Tominaga, “β- and β”-Gallate, Gallium Analogues of β- and β”-Alumina, as Catalysts for High Temperature Combustion of Methane” *Chem. Lett.*, **1990**, 2039
- Y. Michiue, M. Watanabe, and Y. Fujiki, “Structure of Sodium β”-Gallate” *Acta Crystallogr.*, **C47**, 495 (1991)
- Y. Michiue, M. Watanabe, and Y. Fujiki, “Flux Growth and Structure Refinement of Na<sub>x</sub>Ga<sub>x</sub>Ti<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>” *Mater. Res. Bull.*, **26**, 597 (1991)
- 道上 勇一, 三橋 武文, 藤木 良規, “Na<sub>1-x</sub>Ti<sub>2+x</sub>Al<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>型化合物の合成およびキャラクターゼーション” 石膏と石灰, **232**, 152 (1991)
- Y. Michiue, M. Watanabe, Y. Kitami, and Y. Fujiki, “Structure of NaGaTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>” *Acta Crystallogr.*, **C48**, 607 (1992)
- Y. Michiue, T. Sasaki, M. Watanabe, and Y. Fujiki, “Synthesis and Structure Refinement of Sodium Titanogallate containing one-dimensional tunnels of large cross section” *Mater. Res. Bull.*, **28**, 173 (1993)

## 9.2 特許出願

出願番号	発明の名称	発明者
特願平1-14675号 (登録1778727)	$A_{1-x}Ti_{2+x}M_{5-x}O_{12}$ で示される斜方晶系トンネル構造化合物の繊維または膜状物の製造法	藤木 良規・西尾 俊幸
特願平1-99692号 (登録1778734)	$A_xGa_{16+x}Ti_{16-x}O_{56}$ で示される正方晶系トンネル構造化合物の繊維又は膜状物の製造法	藤木 良規・西尾 俊幸
特願平1-148888号	酸化物超電導線材およびテープ状体の製造法	藤木 良規・石澤 芳夫・西尾 俊幸
特願平1-165082号 (登録1778735)	チタノガリウム酸バリウム繊維又は膜状物の製造法	藤木 良規・西尾 俊幸
特願平1-275658号	耐熱性断熱材料	藤木 良規・三橋 武文・道上 勇一
特願平1-284298号	酸化物超電導線材またはテープ状体の製造法	藤木 良規・石澤 芳夫・西尾 俊幸
特願平1-298476号	アルミナ繊維又は膜状物の製造法	藤木 良規・西尾 俊幸
特願平2-883号	ナトリウムとカリウムをイオン交換分離する方法	小松 優・藤木 良規・佐々木高義
特願平2-86815号	ブロンズ様八チタン酸塩の製造方法	佐々木高義・小松 優・藤木 良規
特願平2-117135号	ムライト繊維または膜状物の製造法	藤木 良規・西尾 俊幸
特願平2-268625号	$Na_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$ 化合物ウイスキーの製造法	藤木 良規・道上 勇一
特願平2-278447号	$Na_xGa_xTi_{6-x}O_{12}$ で示される単斜晶系トンネル構造を有する化合物及びその製造法	藤木 良規・道上 勇一・佐々木高義・渡辺 遵
特願平3-93545号	組成式 $H_2Ti_5O_{11} \cdot nH_2O$ で示される単斜晶の層状構造を有する化合物およびその製造方法	佐々木高義・藤木 良規
特願平3-152121号	組成式 $H_xTi_{2-x/4}O_4 \cdot nH_2O$ で示される斜方晶の層状構造を有する化合物およびその製造方法	佐々木高義・藤木 良規
特願平3-229460号	複合六チタン酸ストロンチウム繊維の製造法	藤木 良規・佐々木高義
特願平3-231217号	複合六チタン酸バリウム繊維の製造法	藤木 良規・佐々木高義
特願平4-57539号	$A_xM_yTi_{2-y}O_4$ で示される斜方晶系の層状構造板状結晶の製造法	藤木 良規・佐々木高義
特願平4-70206号	$H_xM_yTi_{2-y}O_4 \cdot nH_2O$ で示される斜方晶系の層状チタン酸板状結晶の製造法	藤木 良規・佐々木高義
特願平4-140740号	$Na_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$ で示される斜方晶系トンネル構造化合物の繊維又は膜状物の製造法	藤木 良規・西尾 俊幸
特願平6-83986号	層状構造を有するチタン酸化物およびその誘導体を光触媒とする水の分解方法	佐々木高義・渡辺 遵・藤木 良規・堂免 一成
特願平6-83988号	層状構造とトンネル構造が互層した構造を有するチタン酸化物およびその誘導体を光触媒とする水の分解方法	佐々木高義・渡辺 遵・藤木 良規・堂免 一成
特願平2-332726号	ペロブスカイト型微粉体の合成法	羽田 肇・三橋 武文・田中 順三・寺田 裕美
特願平3-270172号	ランタン遷移金属ペロブスカイト型酸化物電極の製造方法	羽田 肇・三橋 武文・高嶋 雅則

外国特許登録

小松 優, 藤木 良規, 佐々木高義 “Method for separating sodium and potassium by ion exchange” No. 5043231 (米国) (1991年8月)

## 9.3 表彰

藤木 良規 渡辺 遵 佐々木高義	科学技術庁注目発明選定証	$M_xTi_{16-x}Ga_{16+x}O_{56}$ 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	H.1.4
三橋 武文	科学技術庁長官表彰	熱伝導解析のための理論式を導出しレーザーパルスによる薄板の熱拡散率測定法の開発を行い材料科学の発展に貢献した。	H.1.5

赤石 實 佐々木高義 田中 順三 藤木 良規 山岡 信夫	科学技術庁注目発明選定証	立方晶 B-C-N 結晶の製造法	H. 3. 4
佐々木高義	イオン交換学会奨励賞	層状構造チタン酸塩のイオン交換性の解明とその応用	H. 4. 10
小松 優 藤木 良規 佐々木高義	科学技術庁注目発明選定証受賞	“ナトリウムとカリウムをイオン交換分離する方法”	H. 5. 4

---

発行日 平成6年11月24日

無機材質研究所研究報告書第79号

チタノガリウム酸塩に関する研究

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

---