

無機材研ニュース

第152号

平成7年7月

チタン酸塩関連セラミックスの触媒機能

第8研究グループ
総合研究官 渡辺 遵



1. はじめに

環境問題は世界共通の深刻な課題であり、科学技術に課された責任は大きい。化石燃料に頼らざるを得ない現状では各種環境有害物質の除去法や様々な環境親和型エネルギー創出法の確立が急務である。材料/材質研究を通じてこのような課題の解決に貢献するため、今年度より本特別研究を推進する。

大気汚染物質の除去や太陽エネルギーの活用等環境に関わる多くの努力がなされているが、触媒の研究もそのような重要分野の一つである。本計画の前半では大気汚染の元凶である窒素酸化物の分解/除去に関する触媒の開発に重点を置き、後半では環境親和型化学燃料の水素を効果的に創出する光触媒材料の開発に焦点をあてる。図1に研究目標をイメージ化して示した。以下では、具体的対象、現状の問題点、目標、現在までの成果等を簡略に紹介する。

2. 窒素酸化物選択還元用触媒の開発について

各種排ガス中の有害成分は厳しい濃度規制を受けているが、窒素酸化物による大気汚染は依然深刻である。都市部の窒素酸化物は自然発生濃度（NOで約2 ppb）の10倍以上にもなり、道路脇等の局所濃度は数ppmに達するとも言われる。

窒素酸化物の除去に関しては以下の方法が実用化されている。工場などの高濃度固定発生源に対しては V_2O_5/TiO_2 などを触媒とするアンモニア選択還元法が用いられ、自動車等の低濃度移動体発生源に対してはPt(Pd)-Rh系などを3元触媒とする非選択的還元法が供されている。前者は取扱いが面倒なアンモニアや高価な設備を必要とする。後者は高空燃比状態の排ガスのように、酸素が高濃度（数~10%）で共存する条件下では酸化のために劣化する欠点がある。

酸素共存下での窒素酸化物の除去については、近年、触媒の存在で炭化水素等を還元剤に用いた選択還元法が注目されている^{1,2)}。水素型ZSM-5や活性金属を担持させたアルミナなどが触媒として利用されるが、これらは活性金属等の担持により性能を高めており、実用上は上記3元系と同様に酸化等による劣化が問題になる。このような現状から、新たな発想に基づく抜本的な触媒材料の開発が求められている。

本研究では、低濃度発生源の窒素酸化物を炭化水素等を還元剤に用いて高濃度酸素の共存下でも効率的に選択還元できる新規な触媒材料を開発し、既成概念にとらわれず新たな発想から選択還元性の要因を解明して高性能化を目指す計画である。

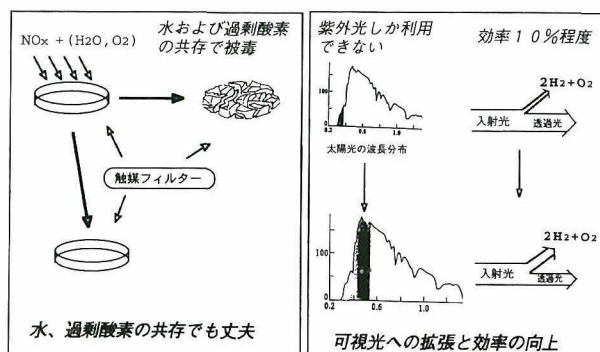


図1 既存材料の問題点と研究目標の概念図

本研究の候補材料は従来の触媒系とは全く異なり、当所でイオン伝導あるいはイオン交換などの観点から多面的に研究してきたチタン酸塩関連化合物である。それらのうち一次元トンネル構造を有するホーランダイト型化合物は、金属無担持かつ極めて低比表面積にもかかわらず、酸素共存下において窒素酸化物の高選択還元性を誘起することを見いだした^{3,4)}。これらのホーランダイト型化合物を触媒に用いた場合の窒素酸化物及び炭化水素（ここでは C_3H_6 ）の転化率の測定例を図2に示した。図には酸素共存と非共存下での場合を示してある。この触媒は一酸化窒素に関して非常に大きな吸着量を呈し、それが選択還元に関与することも明らかになっている。この例では、吸着量は約 $35\mu\text{mol}/\text{m}^2$ に達する。単位胞は正方晶で稜共有した MO_6 八面体からなり、a軸約1nm、c軸約0.3nmである。吸着がトンネル端で起こり易いと仮定して、その吸着量をマイクロレベルで換算すると図3のようになる。これから、かなり多量の吸着が起きることが分かる。

従来の触媒では担持金属の影響や大比表面積化に伴う材料自身の曖昧さなどが反応機構の解明を難しくしてきたが、本触媒の活性はそれ自身の属性に由来するとみなせる。吸着量が多いことから、各種分光学的手法による解析が可能であると思われる。赤外分光では、すでに一部について高温下でその場観察ができ、触媒の金属置換による吸収スペクトルの変化も明らかにになりつつある^{4,5)}。今後、上記活性分子種の実態を明らかにすることにより、当該反応機構の本質に迫れるものと期待している。また、ホーランダイト型触媒のいかなる属性が触媒作用に関与するかを解明し、新規な高性能触媒の材料設計の開発につなげ、地球環境の保全/浄化に貢献したい。

3. 水の光分解用触媒の開発について

地球温暖化など大気環境の破壊は化石燃料の使用によるところが大きい。このため太陽エネルギー、風力、地熱など様々な環境親和型エネルギー源の利用が検討されている。なかでも太陽エネルギーは材料/材質研究と密接に関係する。太陽光を半導体で電気エネルギーに、また光触媒で化学燃料に変換することができる。前者は太陽電池として実用化されている。後者は触媒を用いた水の光分解による水素合成などが代表的である。

水素は魅力的な環境親和型化学燃料である。しかし、既存の光触媒はまだ性能的に十分でない。開発の現状は研究室レベルである。この種の触媒は酸化チタンのようなバルク型と $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ のような層間を反応場とした非バルク型のものに分けられる。前者は歴史的にも古く、半導体光触媒として様々な検討が行われてきた。後者は'80年代半ばに見いだされ、層間の構造的・化学的特性等が水の光分解反応の定常的かつ効率的な発現に寄与すると考えられている。現在、ニオブ酸塩は波長300nmで約

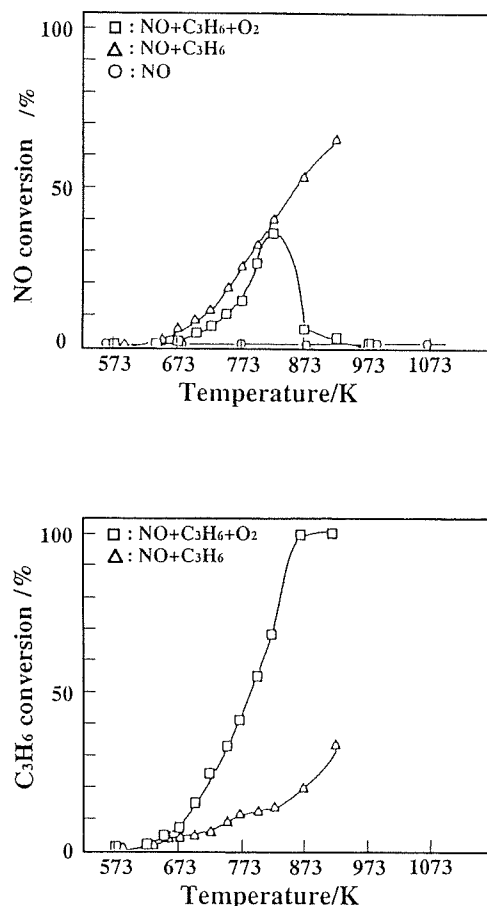


図2 一酸化窒素とプロピレンの転化率

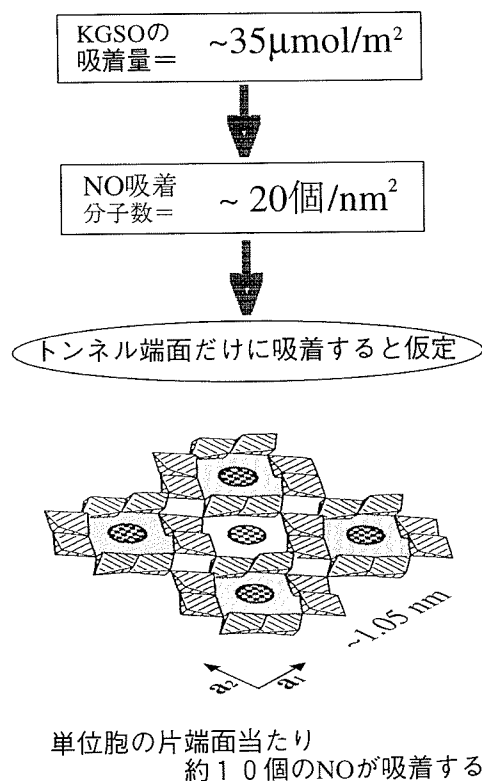


図3 吸着量と構造の関係

10%の量子収率を呈し⁶⁾、水の定常的分解活性という観点では最も優れている。

光触媒による水の完全分解の実用性を検討するには、エネルギー収支の観点から照射光源に太陽光かつ可視光の利用が必須である。従って、本計画では可視光を励起源にできる光触媒材料の開発に焦点をあてる。また研究は緒についたばかりであるので、以下では方針、目標等を中心に記述する。

本研究では新規な非バルク型光触媒材料を開発したいと考えている。層状構造を有するチタン酸塩関連化合物はこのような光触媒材料の素材として注目できる。その理由は以下の通りである。①本物質系の多くのものが、犠牲剤の共存下ではあるが水素発生の単機能に関して活性を示し、中でも層状五チタン酸塩(約44 $\mu\text{mol/h}$)は上記ニオブ酸塩(約70 $\mu\text{mol/h}$)と比較できる特性を呈する。②この物質系の層状構造は組成置換に対して構造的柔軟性を有し、同形置換体の合成が容易である。③イオン交換性、酸化還元性などの様々な化学的性質を活用し、いわゆるソフト化学的反応手法を用いて構造的・化学的に多様な層間修飾ができるなどの特徴を有する。すなわち、これらの特徴は当該化合物群について水の光分解に関する触媒活性の潜在性、可視光に活性な触媒を組成置換により合成できうる柔軟性及び層間修飾により光触媒活性の高性能化を図れる可能性を示唆する。第3点は具体的に想起しにくいと思えるので以下に実例を挙げて内容の補足しておく。水素型四チタン酸塩($\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)は図4に示すようにイオン交換と加熱による脱水縮合によりソフト化学的相変換を起こす⁷⁾。この相変換の特徴は層状構造が層とトンネルの互層構造に変わることである。この結果、水素発生能力は2倍(12 \rightarrow 28 $\mu\text{mol/h}$)以上向上する。原因はまだ解明できていない。隣接層の異

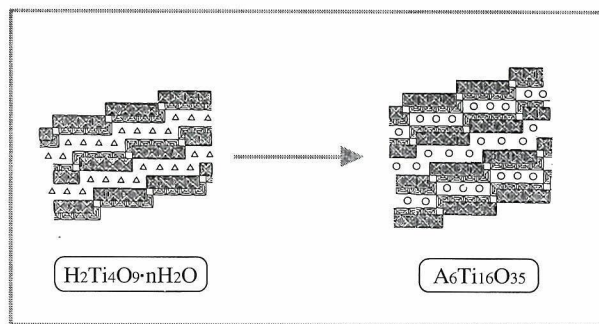


図4 四チタン酸のソフト化学的相変換

なるニオブ酸塩の場合と同様に層の表裏が異質になることにより照射で発生する電子と正孔対の分離がより効果的に達成されるためかもしれない。

本研究では以上のような操作を駆使して伝導帯や価電子帯準位の適性領域への制御あるいは層間反応場の構造的・化学的修飾による逆反応の抑止方法などを検討し、水の光分解用の新規な高性能非バルク型光触媒の開発を目指し、地球環境の保全/浄化に資する。

参考文献

- 1) 岩本正和ほか、触媒、32(6)、430(1990)。
- 2) H. Hamada et al., Appl. Catal., 64, L1(1990)。
- 3) M. Watanabe et al., Solid State Ionics, 79, (1995). in press.
- 4) T. Mori et al., Appl. Catal., (1995). in press.
- 5) 渡辺 遵ほか、機能材料、15巻5号、27(1995)。
- 6) K. Sayama et al., J. Cat., 124, 541(1990)。
- 7) T. Sasaki et al., Chem. Mater., 6, 1749(1994)。

インテリジェント構造材料

第3研究グループ

総合研究官 三友 護



1. はじめに

セラミックスの破壊は亀裂が進行することで起こる。材料に外力を加えると欠陥部分に応力が集中し、最も大きな欠陥が成長して破壊に至る。材料の強度(σ)と欠陥寸法(c)の間には、古典的なグリフィスの式が成立する。

$$\sigma = \frac{K_{Ic}}{Y(c)^{1/2}} = \frac{(2E\gamma_s)^{1/2}}{Y(c)^{1/2}} \quad (1)$$

Yは欠陥の形状に依存する定数、 K_{Ic} は破壊靱性、Eは弾

性率、 γ_s は亀裂が進行するのに要するエネルギーである。一旦、亀裂が成長を始めると(1)式から明らかなように強度は急激に低下する。そこで、亀裂進行速度はますます増大する。このような破壊は脆性破壊と言われるが、その特徴は変形せずに一瞬に破壊することである。これが構造材料として使いにくく、信頼性が低い原因である。

我々は平成3年度から、構造用セラミックスの問題点を解決する方法としてインテリジェント化の研究を進めているので、最近の結果を報告する。ここで言うインテ

リジェント性とは、材料自身が亀裂進展を検知するセンサー機能とそれに応答するアクチュエーター機能を併せ持つことである。このプロジェクトでは破壊挙動の“その場”観察によって亀裂進展挙動を解明し、それを基に自己診断・自己修復機能を持つセラミックスを開発することを目的としている。

2. セラミックスの破壊

(1)式から破壊靱性 (K_{Ic}) が低いと、材料の強度は欠陥寸法に大きく依存することが解る。このようなセラミックスの亀裂を透過型電子顕微鏡で原子レベルの観察をすると、先端まで原子の乱れ (転位) がない。つまり、原子オーダーで亀裂は鋭い。このような破壊挙動では先端における緩和がなく、応力は集中することになる¹⁾。外から与えられたエネルギーは、新しい表面を形成すること ((1)式の γ_s) によってのみ吸収される。このような破壊の特徴は、共有結合化合物をモデルとした破壊のコンピューターシミュレーションによっても示されている²⁾。微細粒子からなる多結晶体でも同様な挙動を示すことが確かめられている。しかも、化学組成の変化や複合化によっても弾性率 (E) は大きく変わらないので、破壊靱性は低く、亀裂寸法依存性を持たない一定値となる。従来、材料の信頼性を増すために高強度化の研究が行われてきた。ところが、亀裂敏感性のある材料では高強度化は必ずしも高信頼性化に直結するものではない。

最近の高靱性材料の製造やその破壊機構の研究から明らかになってきたことは、破壊靱性が材料定数ではなく亀裂寸法依存性を持つことである。複合材料を例に、その主要なメカニズムである架橋モデルを図1に示す³⁾。柱状粒子が架橋によってエネルギーを吸収するので、亀裂先端における応力は低下する。架橋による吸収エネルギーは亀裂寸法に依存し、最初は大きく、ある程度成長すると一定となる。このため、亀裂成長に対する抵抗性である破壊抵抗は、亀裂が大きくなるに従い増大する。これはR曲線挙動と呼ばれ、その曲線の到達点がほぼ破壊靱性に一致する。このような破壊のメカニズムから、高靱性材料は微細で均一な組織でなく、そのようなマトリックスに大きな柱状粒子の成長した図2のような複合組織であることが解ってきた^{4,5)}。

3. 亀裂診断型インテリジェント材料

高靱性材料の窒化ケイ素と低靱性材料のアルミナを試料として用いた。この焼結体に所定の大きさの人工亀裂を導入するために、種々の応力下でダイヤモンド圧子を押した。この試料の4点曲げ強度を測定すると図3になる。アルミナは亀裂の導入によって強度が急激に低下するのに対し、窒化ケイ素はある程度まで強度低下がなく、低下が起こってもその度合いは小さい。その依存性は直線で現され、

$$\text{Log}\sigma = \text{Log}\alpha - \beta \text{Log}P \quad (2)$$

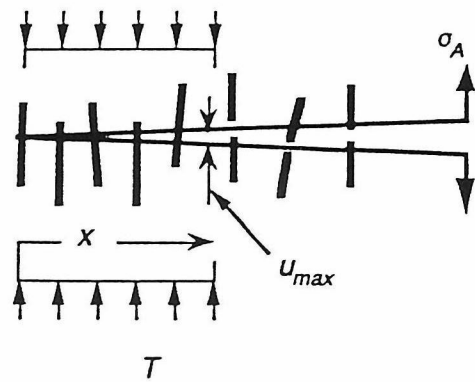


図1 架橋による亀裂先端の応力低下モデル

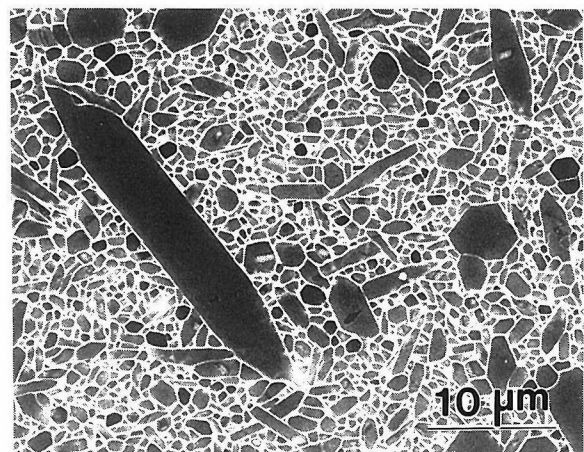


図2 複合組織を持つ高靱性窒化ケイ素

で示される。ここで、傾きである β は低靱性で一定の材料では $1/3$ 、R曲線材料ではそれより小さくなる。アルミナの場合、 $1/3$ であり典型的な脆性破壊である。破壊抵抗 (K_R) は亀裂の大きさの関数で

$$K_R = k(C)^m \quad (3)$$

で近似できる。この値は α 、 β から算出できる⁶⁾。この結果が図4である。アルミナが破壊抵抗が低く一定であるのに対し、窒化ケイ素はR曲線を示す。窒化ケイ素はこのような亀裂に対する非線形挙動を示すために、図3の亀裂抵抗性が発現する⁷⁻⁹⁾。架橋によるR曲線挙動は、材料が亀裂進展を検知し (センサー機能)、高破壊抵抗として反応している (アクチュエーター機能) とも考えることができる。そこで、この種の高靱性材料を我々は亀裂診断型インテリジェント材料としてとらえ、その微構造とR曲線の形状との関連を追求している。

4. 亀裂修復挙動

多くの機能性材料は外部環境の変化に対して非線形的な応答を示すので、インテリジェント性を持つ。しかも、その応答は可逆的である。ここで述べた構造材料では亀裂進展という不可逆的な現象に対応した非線形性を利用

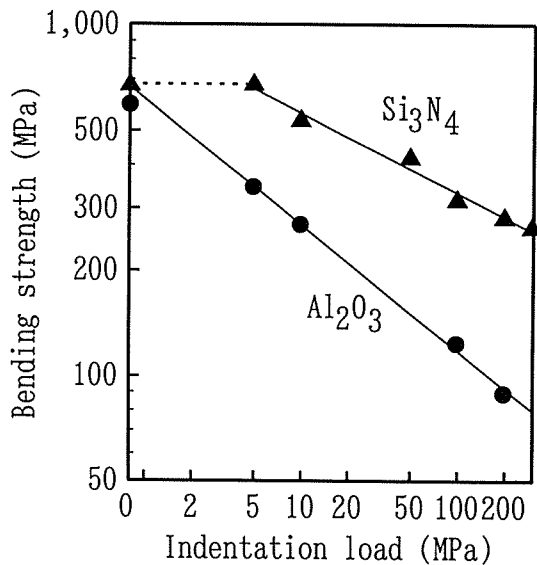


図3 ダイヤモンド圧子の圧入応力と試料の曲げ強度の関係

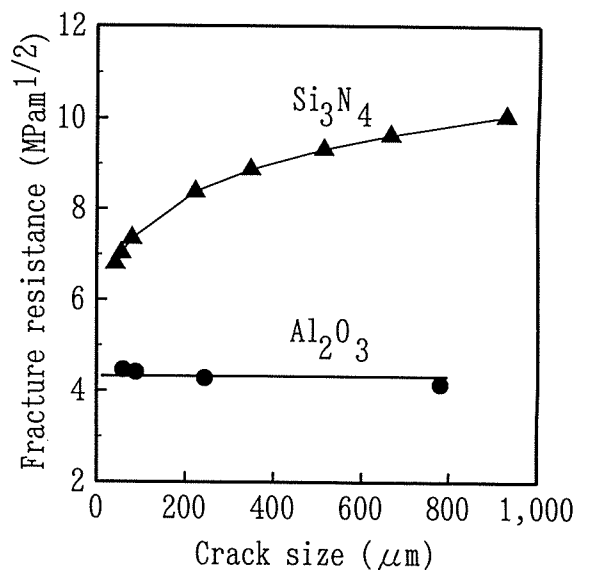


図4 窒化ケイ素とアルミナの破壊抵抗の亀裂依存性の違い

している。可逆性を持たせるためには、インテリジェント材料として利用する機能のサイクルの中に自己修復過程を含ませる必要がある。現在のところ、亀裂の進展と修復を可逆的に行える段階ではない。我々はその予備的な知見を得るために、アニーリングの実験を行いその有効性を検討した。

アルミナに約100ミクロン、窒化ケイ素に200ミクロンの人工亀裂を導入すると、図3、図5のようにそれぞれ初期強度の約20%、40%に低下する。この試料を高温でアニーリングすると、亀裂は小さくなり修復が行われる。強度を測定するとそれぞれ初期強度の約45、85%まで回復する⁹⁾。この回復挙動の相違はアルミナが焼結と同様に拡散によって亀裂表面が減少するのに対し、窒化ケイ素では毛細管力によって液相が亀裂に浸透するため¹⁰⁾と考えられる。

5. まとめ

高靱性の窒化ケイ素セラミックスは、亀裂成長と共に破壊抵抗が増加するR曲線挙動を持ち、亀裂診断型インテリジェント材料として有望であることを示した。そして、亀裂修復が可能であることを明かした。

参考文献

- 1) 田中英彦、板東義雄、三友護、高橋裕、M. Brito、第2回インテリジェント材料シンポジウム、平成5年
- 2) Y. Uemura, Phys. Rev. B49, 6528 (1994).
- 3) P.F. Becher, J. Am. Ceram. Soc. 74, 255 (1991).
- 4) M. Mitomo, N. Hirosaki and H. Hirotsumi, MRS Bull. 20, 38 (1995).
- 5) N. Hirosaki, Y. Akimune and M. Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 76, 1892 (1993).

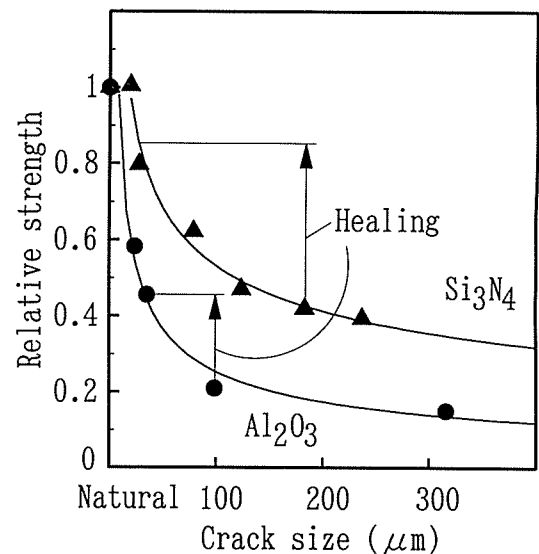


図5 窒化ケイ素とアルミナの亀裂修復挙動の違い

- 6) R.F. Krause, J. Am. Ceram. Soc. 71, 338 (1988).
- 7) Y.W. Kim, M. Mitomo and N. Hirosaki, J. Mater. Sci. in print.
- 8) Y.W. Kim, M. Mitomo and N. Hirosaki, J. Mater. Sci. in print.
- 9) M. Mitomo, T. Nishimura and Y.W. Kim, Extended Abstracts of 3rd Asia-Pacific Workshop on Intelligent Materials, p. 19 (1995)
- 10) S-J.L. Kang, P. Greil, M. Mitomo and J.H. Moon, J. Am. Ceram. Soc. 72, 1166 (1989).

フロンティアセラミックスとは？

—科学技術振興調整費総合研究による研究の推進—



第1研究グループ
主任研究官 羽田 肇

1. はじめに

本年度より、科学技術振興調整費総合研究「フロンティアセラミックスの設計・創製に関する研究（第I期、平成7年度～9年度）」（推進委員長：柳田博明東大教授）という課題名で、フロンティアセラミックスに関する研究を推進していく運びとなりました。16機関の官民学研究者が共同して課題に取り組んでいくわけですが、これは総合研究というプロジェクトの特徴の一つとなっています。ところで「フロンティアセラミックス」とは何か、どのような考えに基づくものなのでしょうか。一言で表わせばセラミックスの界面特性を高度に利用した材料であると言えます。単にこれだけですと機能性セラミックスの一種であると受け取られがちですが、むしろ従来型の粒界機能利用材料をも含んだ幅広い材料あるいは視点を想定して考えられたものです。この記事では、フロンティアセラミックスについて、その研究方向を含め、もう少し詳しく紹介していきたいと思えます。

セラミックス材料は、周知のように現在幅広い分野で利用されています。この傾向は次世紀に向けてますます進展し、さらに従来の枠に捕らわれない多種多様な機能・役割が求められてくるでしょう。将来のセラミックス発展方向を探るべく、一昨年、機能性セラミックスを中心とした官民学の研究者により研究会が組織されました。ここで検討した結果、セラミックスの機能に直結した界面での化学反応・電子輸送に着目した研究開発が、現在、最も求められている方向であり、この基盤となる考え方を構築することが是非とも必要であるという結論に達しました。研究会での結論を踏まえ、平成6年度には、科学技術振興調整費「フロンティアセラミックスの設計・創製に関する調査」という調査研究（FS）で、さらに詳細に研究のあり方について議論を重ねてきました。ここにおいて、セラミックス材料の界面を相互作用場＝機能フロンティアと捉え、その化学パス、物理パスを軸とした基礎科学的二次元設計を通して創製される新しい材料、すなわち「フロンティアセラミックス」を提案するにいたりました。FSでの議論が実り、本年度からは科学技術振興調整費総合研究としてフロンティアセラミックスに関する研究をしていくことになったわけです。以下、これからの新材料や新デバイスを開発するに当たって、「フロンティアセラミックス」の考え方がどのような

可能性を持つかという視点にたって記したいと思えます。

2. フロンティアセラミックスの目指すところ

界面の問題は、半導体、金属あるいはセラミックスに限らず全ての分野の材料科学が取り組んでいくべき基本的な事項の一つであるという考えには、異論を差し挟む余地はないでしょう。別の言い方をすれば、多種・多様なセラミックスの界面に関する現象を解明し、その成果をさらに発展させることにより、他の材料の界面にも適用得る普遍的な「界面の基礎科学」の確立につながっていくと考えられるわけです。「フロンティアセラミックス研究」は、まさにセラミックの界面問題に真正面から取り組んでいこうとする研究姿勢であり、この意味で界面研究の「フロント」なのです。

1万年を越える歴史を持つセラミックスは、つい最近まで天然原料から作製される伝統的な陶磁器をさしてまいりました。これが、ファインセラミックスとして飛躍的な進歩を遂げ、現代の先端技術を支える材料の一つとなっているのは良く知られています。伝統的セラミックスから今日のファインセラミックスにいたる発展段階では、原料の純化により材料特性を組成の関数として明確化することが可能となってきました。伝統的セラミックスのように原料の産地をさほど意識する必要がなくなってきたわけです。さらに、材料科学発展の上で、バルクから界面の特性が際立ってきたことも重要な事柄です。もちろん従来より界面の問題は意識されてはいましたが、TEMやSIMS、SAM等の評価技術の発達により原子オーダーの評価が可能となったことと相俟って、いよいよセラミックスにおいても、このサイズで界面問題を議論していく必要が生じてきました。一方では、この展開はnmオーダーの制御技術をも要求することとなります。これらに答えるべく、界面特性を高度に利用する「フロンティアセラミックス」を提案したわけです。

「フロンティアセラミックス」では、原料をさらに純化させるのみならず、有機金属原料等の先端原料を積極的に扱っていくこととなります。また、プロセスも従来からの焼結主体の方法の他、MBEやスパッター等の先端的プロセスを視野に捉えていく必要があります。この発展はもちろん半導体分野での技術革新を基礎にはしていますが、この技術の応用だけでは不十分です。セラミックス界面の最大の特徴は多様性にあり、それゆえ半導体

分野の技術とは異なったセラミックスに即した科学・技術を構築していく必要もあります。このことから「界面基礎科学」の確立こそが、まず「フロンティアセラミックス研究」の目指すところとなりましょう。

3. 総合研究としての「フロンティアセラミックス研究」と無機材研の役割

「フロンティアセラミックス研究」は謂わば新しい技術を構築していくための目的基礎研究であると位置づけることができます。FSではこの視点から、研究体制について議論を重ねてきました。現時点においてもセンサー、超塑性材料、強誘電体膜等フロンティアセラミックスの萌芽と見なされる材料群は存在します。しかしながら、本プロジェクトでは、あえてこれらの材料群を直接的な研究対象に掲げることはしませんでした。このことがかえって、研究に箍をはめてしまうと考えたからです。多種多様な機能をもったセラミックス材料を新たに創製し、高度化していくためには、偶発的な発見を待つだけでなく、セラミックスの特徴を材料基礎科学的に明らかにすることが是非とも必要です。このような考え方に基づき、第I期ではまず機能フロンティアであるセラミックス界面のモデル化を図ることにしました。

もちろん多種・多様性を特徴とする機能フロンティアを、ただちに一つのモデルで記述していくことは困難です。そこで、図1に示すように、具体的には界面を特異点を対象とした0.1nm程度の領域（界面フロンティア電子）、周期性に基づく特性を対象とする1～10nmの領域（界面配位構造）、あるいは界面の連続体的な取り扱いを目指した10nm以上の領域（界面局所組成）の三つに分類

し、各々のモデルを構築することとしました。

界面フロンティア電子ではとりわけ界面修飾、化学反応、電子間相互作用で特徴づけられるような現象のモデル化を目指すことが重要となります。ここでは、分子軌道法を駆使した解析が有効でしょう。界面配位構造では配位構造、構造間の相互作用とこれに基づく構造変化のモデルの創成を図る必要でしょう。理論的な面では、分子動力学やバンド計算が中心となります。さらに界面局所組成では界面を連続体として捉え、具体的には組成変動、界面反応、あるいは相関での相互作用を記述するモデルの構築をしていくこととなります。連続体の現象の記述には熱力学的な手法が有効ですが、ここでは局所組成を対象とすることを考慮し非平衡熱力学を基礎に取り組みます。ここで述べたモデルを具体化する技術、言い換えれば物理パス-化学パスの相互作用によって生じる現象を計測・制御する手法を総合的に開発することが研究の要となると考えられます。以上の点を鑑み、本プロジェクトでは官民学研究者を結集した総合研究の形態をとることになりました。

無機材研は界面フロンティア電子のグループに属し、「アニオン修飾による界面欠陥生成とフロンティア電子の計測・モデル化に関する研究」を行っていきます。具体的には、酸素イオンに代表される陰イオンあるいは水素のような軽元素の界面での挙動と特性との関係を明らかにしようとするものです。すなわち、界面をこれらの元素で修飾し、発生する欠陥のような特異点の性質をモデル化したいと考えています。これまでの研究でセンサ、PTC、バリスタなどでは酸素イオンが直接、界面機能と

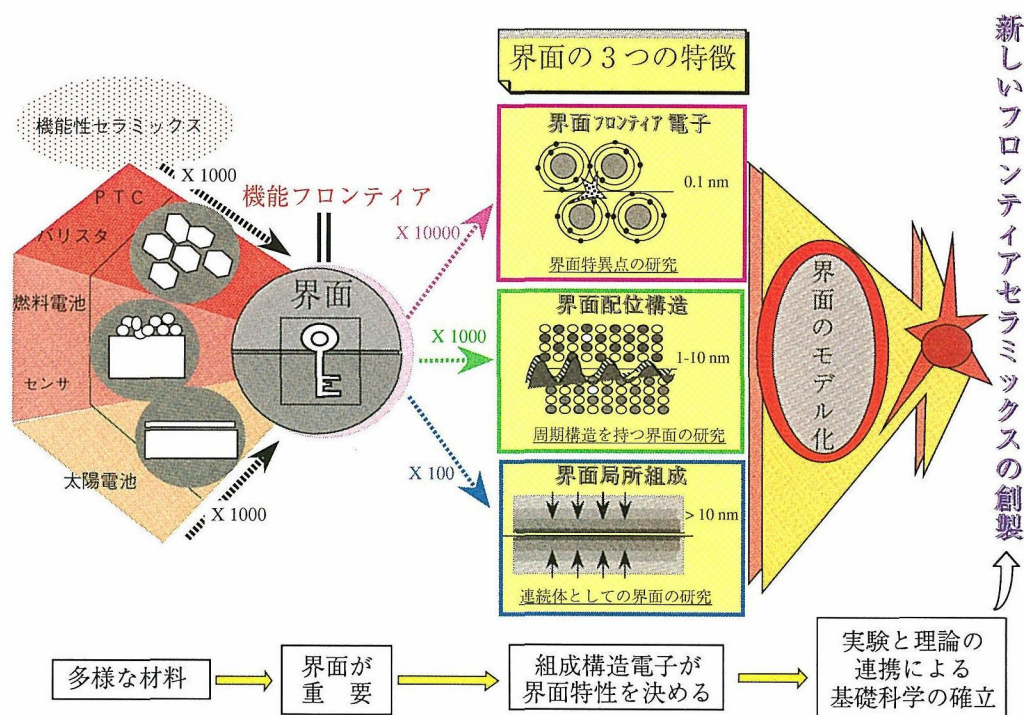


図1 セラミックス界面の三つの特徴とフロンティアセラミックス研究。

関わりがあることが明らかになってきました。図2には、典型的な機能性セラミックスである酸化亜鉛中の酸素粒界拡散を示しました。界面一種である粒界は、酸素イオンの往来が容易な謂わば化学パスの役割を担っています。さらにこれが“物理パス=界面での電子状態”に反映された結果として、センサ、PTC、バリスタのような機能が発現したと見ることができます。この間の関係を界面特異点=欠陥の立場からモデル化すべく検討していきます。界面フロンティア電子のグループにさらに理論的をはじめとし、カチオン修飾、特異点間相互作用、特異点反応について担当するグループがあり、これら他機関の支援を受けつつ、連携を深めることで機能フロンティアのモデル化を進展させていくこととなります。

4. おわりに

以上、フロンティアセラミックスの基本的な考え方や研究の進め方について簡単に述べてきました。誌面関係上、プロジェクト全体を詳細に述べることはできません。この点に関しては、科学技術庁研究開発局でまとめられた「フロンティアセラミックスの設計・創製に関する調査」最終報告書を参考にいただければ幸いです。プロジェクトの対象とする課題は「界面」という非常に大きな分野の一部であり、担当する機関の数も決して十分とは言えないかもしれません。もとより、総合研究の成果は広く公表していく性格のものです。「フロンティアセ

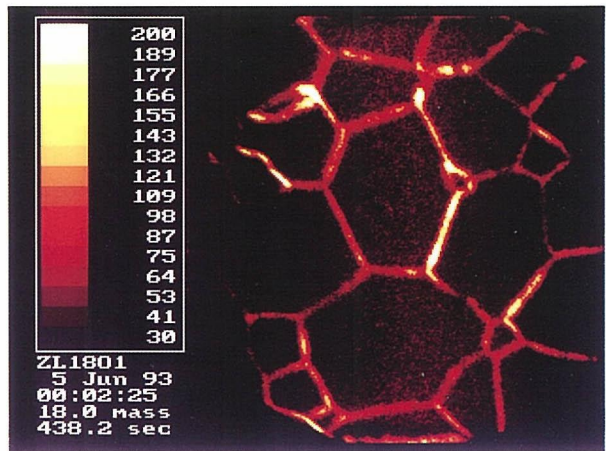


図2 酸化亜鉛セラミックス中の酸素粒界拡散。(画面縦一辺がおよそ150 μm)

酸素安定同位体中で拡散焼鈍した後、二次イオン質量分析計にて同位体イオン像を観察。本図は表面よりおよそ1 μm 深さでの像を示している。この深さでは、バルク拡散の影響は無視でき、化学パスとしての粒界が鮮明に見えている。無気孔試料のため気孔内拡散は無視しうる。(資料提供：渡辺明男7G主任研究官)

ラミックス」がより発展していくためには、直接関わっている研究者以外の方々のご支援、ご批判が不可欠かと存じます。当プロジェクトの幹事の一員として、この点に関しましても宜しくお願いいたします。

ロンドン大学に滞在して



超高压カステーション
主任研究官 谷口 尚

昨年1月より本年3月まで長期在外研究員として英国ロンドン大学 (University College London: UCL) 地質学科に滞在した。

英国の首都であるロンドンは様々な点で実に刺激的な都市であった。街中の建造物の歴史はさきげなく1~2世紀を越え、天井が高い。博物館はかつての大英帝国時代の膨大な遺産を堅持し続け、街角の演劇場では世界一級のミュージカルやオペラが上演されている。そして何と言ってもサッカーの母国イングランドの首都であり、アーセナル、チェルシー等といった6つの人気チームがプレミアリーグで活躍している。大都会でありながら実に多くの緑豊かな公園があり、そこにはリスや水鳥達の姿と共に犬と散歩する人々の姿が多く見かけられる。

UCLは市内中心部の北側に位置しており、大英博物館に隣接している。周辺には大小様々なカレッジが点在しており、それらを総称してUniversity of Londonと呼ん

でいる。この中で創設が1826年と最も古く、歴史的には教育と研究の面で人種、宗教、イデオロギー等にとらわれずに全ての社会層に門戸を開いた最初の大学としてUCLは他のカレッジと一線を画しているようである。大学構内には日本記念碑なるものがある。これは幕末の1863年と1865年に長州、薩摩両藩から伊藤博文や井上馨ら20名が留学した記念碑であり、日本からの留学生の歴史は130年程遡ることになる。現在も文化系、理科系含めて60人程度の日本人学生が留学しているとのことである。

私の在籍した地質科学科、ハスケル高压研究所は主に各種炭酸塩の相関係や物性を研究対象としており、現在は高エネ研との共同で高压下での炭酸塩の粘度や密度の測定をメインテーマとする一方、タンザニアを中心としたフィールドマッピングにより採取した試料観察も研究テーマとしている。人員構成はA.P. Jones博士を筆頭に技官1名と大学院生が3名であった。研究室のある建物

はKathleen Lonsdale Buildingと云い、かつてここで六方晶ダイヤモンド（Lonsdaleite）の研究を行ったLonsdale女史の名を冠している。その名の通り、現在も女史の弟子であるH.J. Milledge博士が天然ダイヤモンドの光学的特性や欠陥についての研究を続けている。Milledge博士は還暦を越えた格幅の良い上品なご婦人であるが、そのもとは世界各国から様々な色や形態の天然ダイヤモンドが持ち込まれては共に滞在して共同研究する人々が絶えなかった。現在はカーボナードに興味があるようで衝撃合成ダイヤモンドを初めて合成したP.S. DeCarli博士も米国から二週間滞在された。この際は私も居室を供にでき、またDeCarli博士も私が10年前に博士の研究所を訪問したことを覚えていてくれたため、思わぬ楽しい再会の期間を得ることができた。Milledge女史の、昼過ぎ頃に現れては毎夜9時過ぎまで顕微鏡観察やスペクトルの解析をコツコツと行っておられた様子は、今回の滞在中で感銘を受けた印象の一つである。

私の在外研究のテーマは10万気圧領域で炭酸塩-黒鉛系からのダイヤモンドの合成を行うことであった。当初高圧装置の立ち上げに多少の時間を費やした末、滞在中の半ばを過ぎてようやくマグネシウム系の炭酸塩からのダイヤモンドの合成を確認することができた。これまでの無機材研の成果より炭酸塩からのダイヤモンド合成自体はもはや目新しいことではないが、滞在中でこの生成プロセスに関わる予期せぬ結果が得られた。これについてその後UCLからの提案を受け、当研究所並びに本庁、そしてUCLの御厚意により2ヶ月の滞在中の延長を認めていただいた。このおかげをもって、実験結果の再現性を詰めると同時に、Milledge女史を始めとするダイヤモンドの評価グループとの共同研究を行えたのは大きな収穫であった。実際に一度の実験で得られるダイヤモンドの量やサイズは僅少であったが、沢山の天然ダイヤモンドのコレクションを持つ評価チームの人達ともそれらとの比較を通じて興味を分かち合えたようである。

大学内での生活といえば、英国人以外にもヨーロッパ各国始め、中国、南米等からの多くの留学生の友人を得ることができた。学科長の部屋で月に数回開かれるランチタイムセミナーや他の講演会などでは様々なトピックが話される。これらの中で今回の滞在中にただ一度だけ不快感を感じたのが神戸地震に関する興味本位で無神経

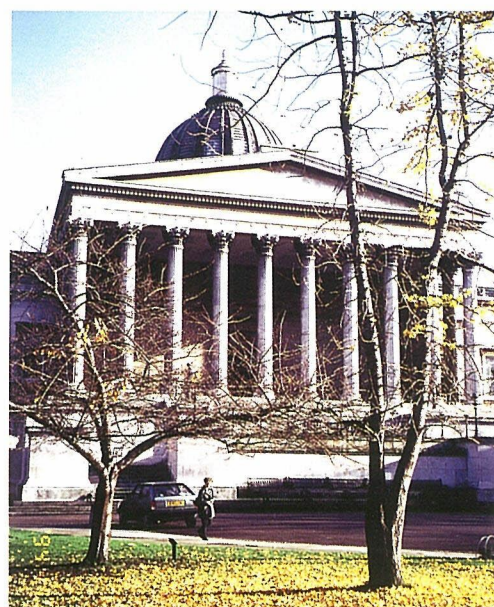
な現場レポートであったが、これに対して同情を示してくれた多くの友人を得ることができたのは幸いであった。

住居は電車で40分程度離れたテニスで有名なウィンブルドンにアパートを借りた。多少家賃が高いものの周辺の治安と環境に優れ、近くの公園ではたまの日曜には草サッカーに興じることもできた。

今回の滞在中を通じて、英国或いは英国人の良さを色々感じる事ができた様に思う。

彼らは弱者に対しては思いやりに満ちて親切であり、人の悪口を言わない。気軽に交わす挨拶が小気味よい。横断歩道では車が必ず止まり、公共施設が幼児連れや老人達にとっての設備として実に行き届いている。郊外には緑があふれ、行楽地からの渋滞がない。サッカーの試合の切符が手に入りやすく、紅茶が美味しく、ワインが安い、等等、色々あるが、考えてみるとこれは異国の異文化と云うよりは単に社会の成熟度の違いということなのかもしれない。充実した日々を過ごさせていただいた今回の貴重な経験を今後の自分の大いなる糧としたいと思う。

最後に今回の長期在外研究の実現並びに滞在中の延長に当たり、ご助力、ご協力を賜りました皆様に厚く御礼申し上げます。



UCL中庭

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
3433	Interactions between main-chain and side-chain in quasi-one-dimensional halogen-bridged organic-inorganic hybrid complexes	和田 芳樹・山下 正廣	Proceedings of the Second International Conference on Intelligent Materials 1269-1278, 1994.

3434	Synthesis and structure of new sodium titanogallate, $\text{Na}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Ga}_{4+x}\text{O}_{10}$, containing one-dimensional channels	道上 勇一・渡辺 遵	Solid State Ionics 70/71, 186-190, 1994.
3435	Critical current densities and irreversibility lines of new oxycarbonate superconductors ($\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$) $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 3, 4$)	熊倉 浩明・戸叶 一正 川嶋 哲也・室町 英治	Physica C 226, 222-226, 1994.
3436	$\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ を添加した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末の焼結と機械特性	広崎 尚登・岡本 祐介 秋宗 淑雄・三友 護	Journal of the Ceramic Society of Japan 102, 8, 790-794, 1994.
3437	高温超電導体YBCOの酸素原子の直接観察	堀内 繁雄	熱処理 34, 1, 1-2, 1994.
3438	The structure and its reconstruction in the decagonal $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{17}\text{Pd}_{13}$ quasicrystal	C. Beeli・堀内 繁雄	Philosophical Magazine B 70, 2, 215-240, 1994.
3439	Subnanometer level analysis by 300kV FE-ATM	板東 義雄	Proceeding of 13th International Conference on Electron Microscopy 591-594, 1994.
3440	Structure determination of homologous compounds InFeO_3 (ZnO) $_m$	内田 信也・板東 義雄 中村真佐樹・君塚 昇	Proceeding of 13th International Conference on Electron Microscopy 891-892, 1994.
3441	超微細領域の分析ポイント	板東 義雄	電子顕微鏡基礎技術と応用 1994~物質のナノ局所解析 180-189, 1994.
3442	Solvent extraction and ion exchange separation of strontium from other alkaline earth metal ions	小松 優・藤木 良規 佐々木高義	Proceeding of International Trace Analysis Symposium '94 1, 305-308, 1994.
3443	Optical SHG effect stoichiometric $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (BNN), Gd-doped BNN, and Nd-doped BNN	月岡 正至・藤本 鉄郎 堤 貞夫	Modern Physics Letters B 8, 785-798, 1994.
3444	New catalysis for diamond growth under high pressure and high temperature	神田 久生・赤石 實 山岡 信夫	Applied Physics Letters 65, 6, 784-786, 1994.
3445	Forming of carbon powders by cyclic-CIP and analysis of their densification behavior	木村 脩七・西村 聡之 安田 公一・松尾陽太郎	Journal of the Ceramic Society of Japan, International Edition 102, 279-282, 1994.
3446	反応性高周波プラズマ反応器の数値解析	渡辺 隆行・神沢 淳 石垣 隆正・守吉 佑介	高温学会誌 20, 4, 169-177, 1994.
3447	サドルフィールド型イオン源によるB-C-N薄膜の作製	田中 耕二	電子情報通信学会誌 J177-C-II, 6, 259-261, 1994.
3448	The chemisorption of hydrogen on diamond surfaces studies by high resolution electron energy-loss spectroscopy	安藤 寿浩・相沢 俊 山本 一雄・佐藤洋一郎	Diamond and Related Materials 3, 975-979, 1994.
3449	CVDダイヤモンド成長面の水素吸着	加茂 睦和 安藤 寿浩・相沢 俊 加茂 睦和・佐藤洋一郎	真空 37, 7, 573-577, 1994.
3450	Vapour-phase oxidation of diamond surfaces in O_2 studied by diffuse reflectance fourier-transform infrared temperature-programmed desorption spectroscopy	安藤 寿浩・山本 一雄 石井 紀彦・加茂 睦和 佐藤洋一郎	Journal of Chemical Society: Faraday Transactions 89, 3635-3640, 1993.
3451	High pressure X-ray diffraction study of barium	竹村 謙一	High Pressure Science and Technology-1993 417-420, 1993.
3452	Diffuse reflectance fourier-transform infrared study of the plasma-fluorination of diamond surfaces using a microwave discharge in CF_4	安藤 寿浩・田中 順三 石井 紀彦・加茂 睦和 佐藤洋一郎・大橋 直樹 下崎 新二	Journal of Chemical Society: Faraday Transactions 89, 3105-3109, 1993.
3453	$\text{NaScSi}_2\text{O}_6$	大橋 晴夫・大沢 俊一 佐藤 晃	Acta Crystallographica C 50, 853-840, 1994.
3454	Effect of W segregation on oxidation of TiC (001) studied by low-energy ion scattering and Auger electron spectroscopy	左右田龍太郎・速水 涉 相沢 俊・石沢 芳夫	Surface Science 15, 93-98, 1994.
3455	Shock-induced phase transformation of fullerties	関根 利守・丸山 有成 永田 正明・水谷 信雄 北川 宏・井口 洋夫	High Pressure Science and Technology-1993 655-658, 1994.
3456	Morphology and bonding measured from boron-nitride powders and films using near-edge X-ray absorption fine structure	L.J. Terminello A. Chaiken D.A. Lapiano-smith G.L. Doll・佐藤 忠夫	Journal of Vacuum Science & Technology A 12, 2462-2466, 1994.
3457	グラフアイト様B-C-N化合物の合成とその高圧相転移	佐々木高義	New Diamond 10, 3, 14-19, 1994.
3458	Determination of bond ionicity using low-energy D^+ scattering	左右田龍太郎・速水 涉 相沢 俊・石沢 芳夫	Physical Review B 50, 1934-1940, 1994.

3459	High-pressure synthesis of superconducting (Cu, C)-1212 compound (Cu, C) Ba ₂ (Y, Ca)C _u ₂ O _z	小野 晃・堀内 繁雄	Japanese Journal of Applied Physics 33, L1149-L1152, 1994.
3460	多結晶中での結晶粒子の方位分布観察 —集束X線を用いた走査型X線回折顕微鏡／粉末X線回折計—	雪野 健・大庭 茂樹 和田 壽璋	理学電機ジャーナル 25, 8-15, 1994.
3461	サファイア基板の還元窒素に関する組織学的検討	平井 伸治・小澤 正義 片山 博・上村揚一郎	日本金属学会誌 56, 5, 541-547, 1992.
3462	Neutron diffraction study of the high-fluoride-ion conductor, PbSnF ₄ , prepared under an HF atmosphere	菅野 了次・大野 孝次 泉 秀勝・河本 洋二 神山 崇・浅野 肇 泉 富士夫	Solid State Ionics 70/71, 253-258, 1994.

メ モ

人事異動

奥津 光 (管理部庶務課長補佐)
 科学技術庁に出向 (科学技術振興局企画課専門職)
 小池 洋二 (管理部企画課専門職)
 管理部庶務課長補佐に配置換
 簗口 正雄 (金属材料技術研究所管理部庶務課専門職)
 管理部企画課専門職に転任

(以上平成7年6月1日付)

外国人の来所

1. 来訪日 平成7年6月6日
 来訪者名 中国 国家自然科学基金委員会
 徐 金堃 総合計画局副局長 他5名

受賞

受賞者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
西村 聡之 三友 護	セラモグラフィック賞 技術部門銀賞 (社)日本セラミックス協会)	自己複合化窒化ケイ素セラミックス	平成7年4月1日
小玉 博志	研究功績者表彰 (科学技術庁長官表彰)	ビスマス系無機陰イオン交換体の創製及び反応に関する研究	平成7年4月20日
和田 健二	業績表彰 (科学技術庁長官表彰)	セラミックス膜の複合化に関する研究において、微細構造を高度に制御することにより、密着性に優れ超耐化学性と新たな機能を有する複合膜の開発に貢献した	平成7年5月19日
沢田 勉 竹村 謙一	業績表彰 (科学技術庁長官表彰)	微小重力下における圧力制御結晶成長に関する研究において、微小重力環境と圧力制御の特性を結合した新しい結晶成長手法の基礎を確立し、材料化学の進展に貢献した	平成7年5月19日
小野田みつ子	業績表彰 (科学技術庁長官表彰)	金属硫化物の構造評価に関する研究において、複雑な結晶構造の解析手法を確立し、硫化物の基礎的研究の進展に貢献した	平成7年5月19日
梅原 雅捷	業績表彰 (科学技術庁長官表彰)	磁性半導体の伝導電子状態と物性に関する研究において、磁気ポーラロンの概念を確立し、磁性半導体の諸特性の発現機構の解明に貢献した	平成7年5月19日
木村 茂行	学術賞 (社)日本セラミックス協会)	酸化物光学単結晶の融液からの成長に関する研究	平成7年5月19日
田中 順三	学術賞 (社)日本セラミックス協会)	セラミックス粒界の組成電子状態評価法の確立と界面電子状態の解明に関する研究	平成7年5月19日

研究会

年 月 日	研 究 会 名	題 目
7. 4. 7	第5回微細構造研究会	合金複合体の微細構造
7. 4. 27	第6回バナジン酸塩研究会	層状ホストと高分子のナノコンポジット材料の合成と評価
7. 4. 28	第1回ソフト化学研究会	n次元結晶学とその固体物理への応用
7. 5. 12	第6回希土類多ホウ化物研究会	PrB ₆ (100)とLaB ₆ (100)表面の酸化吸着サイト
7. 5. 25	第7回希土類多ホウ化物研究会	アルミニウム(111)表面の酸化物初期過程のMEIS(中速イオン散乱法)による解析
7. 5. 29	第2回ペロブスカイト研究会	X線回折強度の精密測定について
7. 6. 5	第67回結晶成長研究会	無機材料における分子軌道計算と材料特性
7. 6. 14	第13回無機/有機複合体研究会	粘土鉱物の分離・精製とその機能化

海外出張

氏 名	所 属	期 間	行 先	用 務
木村 茂行	総括無機材質研究 官	7. 4. 3～7. 4. 9	フランス国 ドイツ連邦共和国	高輝度ビームを用いた物質の構造変化を精密に測定解析するために、欧州の世界的にも顕著な放射光施設を訪問し、新ビームラインの諸問題について調整する
佐藤洋一郎	先端機能性材料研究 センター	7. 4. 5～7. 4. 14	連合王国	無機材質研究所で合成されたダイヤモンドの光中心の解析実験
加茂 睦和	先端機能性材料研究 センター	7. 4. 6～7. 4. 14	連合王国 アメリカ合衆国	「第6回ダイヤモンド及びダイヤモンド状関連物質に関するヨーロッパ組織委員会」出席及びダイヤモンド膜訴訟に関する打ち合わせ並びに証言
遊佐 齊	超高圧カステーション	7. 4. 9～7. 4. 23	アメリカ合衆国	DAC/レーザー超高圧力高温発生技術と物質合成に関する調査及び意見交換
北村 健二	第13研究グループ	7. 4. 28～7. 5. 12	アメリカ合衆国	第95回米国窯業協会年会出席及び講演発表並びに酸化物結晶成長に関する情報交換
橋爪 秀夫	第5研究グループ	7. 5. 25～8. 5. 24	ニュージーランド 国	有機物と粘土鉱物の相互作用に関する研究

発 行 日 平成7年7月1日第152号

編 集 ・ 発 行 科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番

電 話 0298-51-3351

FAX 0298-52-7449