

## 固相制御研究分野 (1995. 1-1995. 12) (研究活動報告)

|     |  |
|-----|--|
| 著者  | 島田 昌彦, 内田 聡, 窪田 俊一, 大須賀 康高, 滝沢 輝夫, 林 高広, 鈴山 雄吾, 野村 誠, 山本 賢太                                    |
| 雑誌名 | 東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University |
| 巻   | 51   |
| 号   | 1/2  |
| ページ | 122-123  |
| 発行年 | 1995-12  |
| URL | <a href="http://hdl.handle.net/10097/34037">http://hdl.handle.net/10097/34037</a>              |

## 研究活動報告

## 固相制御研究分野 (1995. 1~1995.12)

教授：島田昌彦；助手：内田 聡，窪田俊一

研究留学生：R.L. Stangler

大学院生：大須賀康高，滝沢輝夫，林 高広，鈴山雄吾，野村 誠，  
山本賢太

本研究分野は、高性能ファインセラミックス材料の創製と特性評価の研究を行うことを目的として、既存セラミックス素材の高性能化と新規セラミックス素材の探索を中心とした研究を行っている。1995年の研究活動の概略を以下に述べる。

### 1. 高次構造制御機能融合セラミックス材料の開発研究

セラミックスは高強度、優れた耐熱性と耐食性を示し、近年精密機械部品や高効率熱機関へ利用するための開発研究が進められている。最近になり、機能性セラミックスに機械的特性を付与した機能融合セラミックス材料の開発研究も強く望まれている。

強靱化セラミックスを開発するために、応力誘起相転移を有する新しいセラミックス素材として、希土類アルミン酸塩  $(\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Al}_2\text{O}_9$  ( $0 \leq x \leq 0.44$ ) の合成に成功し、斜方晶相準安定化は粒径に依存することが判明した。本固溶体の熱分析結果より、1100℃近傍に低温単斜晶と高温単斜晶、1400℃近傍に高温単斜晶と斜方晶の相転移が存在することが判明し、この相転移挙動はヒステリシス曲線を示し、マルテンサイト型相転移の可能性を示唆している。粒径を大きくすることで、斜方晶相を準安定化することが可能となり、この相は応力場で0.5%の体積膨脹を伴って低温単斜晶相へ応力誘起相転移をすることが分かった。

固体電解質型燃料電池の電解質素材として、高強度高イオン導電性立方晶ジルコニアセラミックス素材を開発するため  $(\text{Y}_{0.16-x}\text{Sc}_x)\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{1.92}$  ( $0 \leq x \leq 0.16$ ) 粉末を共沈法で調製し、空气中800℃で1時間焼成して立方晶固溶体を作製した。アルミナ粒子を20%分散し、空气中1500℃で5時間焼成して得られたアルミナ粒子分散複合焼結体は、破壊強度 350MPa、900℃でのイオン伝導度  $0.16\text{Scm}^{-1}$  と優れた特性を有することが判明した。

### 2. 第1遷移金属—ゲルマニウム系電子化合物の合成と特性評価

第1遷移金属—ゲルマニウム系化合物は、結合の性質が金属結合性にイオン性と共有性が加味され、結晶化学、磁性や電気伝導の振る舞いにおいて興味ある化合物群である。

第1遷移金属—ゲルマニウム系化合物の高圧合成によって、新規化合物である立方晶  $\text{CoGe}_4$  を見出したので、電子数と結晶構造の関係を研究するために、 $\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  と  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$  の2つの固溶体系を6.0~7.3GPa下で1000~600℃の温度域を2時間で徐冷する液相からの析出法で20~50 $\mu\text{m}$ 程度の良質粒子を合成した。本固溶体系では、Co rich側で立方晶、CrおよびFe rich側では擬正方晶 ( $2c = a > b$ ) となった。今回の高圧合成実験の結果、7.3GPaで1000から600℃まで2時間で徐冷することによって新しい4ゲルマニウム化物  $\text{FeGe}_4$  の合成に成功した。現在リートベルト法によって結晶構造の精密化を行っている。

### 3. 高輝度発光材料の開発研究

近年、開発研究が盛んであるハイビジョンテレビ、プラズマディスプレイなどに見られるよう

に、社会の高度情報化に伴い、人間の視覚と情報機器との接点となる、“マン-マシンインターフェイス”としての表示素子・装置の役割は益々重要になり、高性能化が求められるようになってきている。これに呼応し、発光材料においては、実用的に高輝度化が強く求められている。しかしながらこれらの材料に関しては“濃度消光”などの発光材料に見られる様々な現象を未だ詳細に探求できないでいるのが現状である。

そこで濃度消光を起こしにくい高付活剤濃度型発光材料の設計を目的とし、 $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ を母体結晶として用い、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ を付活剤とした $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ta}_7\text{O}_{19}$  ( $\text{R} = \text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ )を合成し、その発光特性について考察した。 $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ はその結晶構造中において $\text{La}^{3+}$ が周囲の $\text{O}^{2-}$ と $\text{LaO}_8^{13-}$ 多面体を形成し、この多面体は $\text{TaO}_7^{9-}$ 、 $\text{TaO}_8^{11-}$ 多面体によって互いに遮蔽されている。このため $\text{La}^{3+}$ 間距離は0.62nmと長く、 $\text{LaO}_8^{13-}$ を含む層間距離は1nmとなり、見かけ上、 $\text{La}^{3+}$ は二次元的に配置されている。 $\text{La}^{3+}$ 間距離が他の発光材料の母結晶の場合よりも長いことから、 $\text{La}^{3+}$ サイトに置換される付活剤間の相互作用が抑制され、いずれの付活剤の場合も、従来の発光材料の臨界濃度よりも高い臨界濃度を示し、優れた発光材料であることが判明した。現在はこの発光材料中の付活剤間でのエネルギー回遊の解析を行い、量子力学的立場からの詳細な検討を行っている。

#### 4. 非対称IV族等電子周期律化合物の合成と特性評価

IV族元素半導体(Si, Ge)と対称等電子化合物であるIII-V族において、III族をII族とIV族とで置換した $\text{IIIV}_2$ 化合物は、IV族元素に対して非対称等電子構造をもち、周期律化合物と位置づけられる。5.5GPa, 1400~1600°C, 0.5~3hの合成条件で $\text{B}_2\text{S}$ 組成の出発原料を六方晶窒化ホウ素カプセル中で高圧合成実験を行った。得られた試料を化学処理した結果数10~100 $\mu\text{m}$ 程度の板状結晶が得られ、ICP分析結果より $\text{B}:\text{S}=1:1$ の化学組成比であることが判明した。X線回析より六方晶系として指数付け可能な新規BS化合物であると考えられるが、この相はIV族元素の等電子化合物でない、変則化合物である可能性が指摘できる。この化合物についての結晶構造解析を現在行っている。

#### 5. ディインターカレーション法による $\text{Na}_x\text{MO}_2$ ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$ )の合成と特性評価

FeイオンやNiイオンを含む酸化物の諸特性は、結晶構造や原子価によって種々の性質を示すが、 $\text{Fe}^{4+}$ や $\text{Ni}^{4+}$ 含有酸化物では、ペロブスカイト型酸化物に関するものに限られている。本研究は、鉄やニッケルをアルカリ水熱法で処理して生成する $\text{NaMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$ )のNaイオンをディインターカレーションすることによって $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ( $0 \leq x < 1.0$ )を合成し、 $x$ の変化によって $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{4+}$ や $\text{Ni}^{3+}-\text{Ni}^{4+}$ の混合原子価状態にある酸化物の諸特性を評価することを研究の目的とする。

鉄を出発原料として、125~250°C, NaOH濃度1~65mol/kg- $\text{H}_2\text{O}$ , 酸素圧0~7MPaの水熱合成によって六角板状粒子が生成した。生成物は六方晶 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型として完全に指数付けでき、 $a$ 軸は $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と同じ値であったが、 $c$ 軸は大きな値を示した。ヨードメトリー法とICP分析の結果より化学組成は $\text{Na}_{0.82}\text{FeO}_2$ と決定され、生成相には約18%の $\text{Fe}^{4+}$ が含有されていると考えられる。ニッケルを出発原料とした場合には、層状構造を有する新しい化合物を合成することに成功した。空气中100°Cで乾燥した試料は六方晶系 $\text{Na}_{0.2}\text{NiO}_2$ で、この試料は層間に水分子を吸着して $c$ 軸長が約2Å長くなった。今後は、 $\text{Na}_{0.2}\text{NiO}_2$ の結晶構造精密化と熱分析を行い、層状化合物としての結晶化学と約80%  $\text{Ni}^{4+}$ を含有する酸化物の電気的、磁気的性質を研究する予定である。