ISSN 1342-5129

「(ルテニウム、チタン) 酸塩」に関する研究

Study on Ruthenium Titanates

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

1999

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第107号

目　　次

1．　研究概要及び構成 …… 1

1．1　はじめに …… 1

1．2　研究概要 …… 1

1．3　研究グループの構成員 …… 1

1．4　研究会 …… 2

1．5　執筆分担 …… 2

2．　合成に関する研究 …… 3

2．1　RuO 2 -TiO_2系粉体の合成 …… 3

2．2　Ru 含有ペロブスカイトの合成 …… 11

2．3　薄膜合成 …… 16

3．　物性に関する研究 …… 24

3．1　光物性に関する研究 …… 24

3．2　イオン伝導に関する研究 …… 28

3．3　熱物性に関する研究 …… 36

4．　化学特性に関する研究 …… 43

4．1　表面活性・触媒に関する研究 …… 43

4．2　金属イオン分離に関する研究 …… 44

5．　研究の総括と今後の展望 …… 54

6．　研究成果 …… 55

6．1　口頭発表 …… 55

6．2　論文発表 …… 55

6．3　特許・表彰 …… 63

Abstract

It is wellknown that TiO_2 exibits the photocatalytic effects which are useful to decomposition of water and the environmental harmful substances. However, the many problems conscerning to the surface revitalization of TiO_2 via the visible radiations are unsolved yet. On the other hand, RuO_2 is one of the highest electrical conductive oxides. In this research, we noticed the structural similarity and the characteristic differences between both oxides, because Ti_4^+ and Ru_4^+ have extremely similar ionic radious and MeO_6 (Me:Ti or Ru) structural units are found in the crystal flameworks of some their compounds. The metastable materials such as anatase are included as some of the important substances in Ti-Ru-O system. Also, the dissoiciation of RuO_2 exclude the normal procesing techniques for the crystal growth, sintering, and new substance research on the Ru-containing compounds. Therefore, the high pressure and HIP method were applied to synthesize the Ru-containing compounds. The thin film epitaxy techneque and ion implantation method were applied to synthesize the high orientation thin films or the non-equilibrium materials. The properties of the obtained materials were investigated from view points of the possibility of environmental applicationsons by using the optics, NMR, thermal measurements and chemical separation techniques. Some of the important results in this research are summalizes as following: the preparation of high quality and high orientation anatase thin film, the discovery of hydrophilici/hydrophobic switching phenomenon, some creation of new Ru-based perovskites, the basic research on the dynamics of elementary charge separation/decay processes of the die/TiO_x system with the femtosecond laser system, the CO_2 recovering and the three-dimentional movement of ionic conductive Na in one-dimensional structure of $Na_3Ru_4O_9$, and developement of the triple phase separation method.

第1章　研究概要及び構成

1．1　はじめに

7研究グループでは，これまでに二酸化チタン及びチタン酸塩化合物系を中心に研究を行ってきた。チタン酸塩は多様な組成，構造，電荷を取ることが出来るため多くの新規化合物が創製されてきた。更に，新たな成分元素の導入により，新物質探索の可能性が一層広がると期待される。新たな成分元素としてRuを中心に取りあげた。Ti_4^+とRu_4^+のイオン半径は極めて類似しており，二酸化物は共にルチル型が基本形でMeO_6八面体(Me:Ti，Ru)が構造ユニットになっている。TiO_2については，当所での課題終了後に光触媒効果(本田-藤島効果)が報告され，現在環境汚染物質の分解など多様な光触媒効果が世界的に広く研究されている。しかし，可視光活性化，表面活性の持続性等解決すべき課題は多い。RuO_2は電極材料や触媒の観点からかなり多数の研究がなされているが当所で研究対象とされたことは無い。TiO_2は誘電体であるに対してRuO_2は代表的な高電気伝導性酸化物である。本研究では，両者の構造的類似性と特性変化に注目し，TiO_2-RuO_2系及びチタノルテニウム酸塩系の物質合成，各種機能の評価，及び環境材料的機能発現・高度化を研究目標とした。これまでの報告によれば，これらの系は多くの非平衡物質を含むとことが予想される。非平衡物質の合成には反応系のエネルギーが出来るだけ高い状態から生成系をみる必要があるのでイオン注入やエピタキシーの利用による薄膜合成，また，RuO_2成分の分解(RuO_2は大気中で1000°C以上で分解)を抑制するためにはHIP法等の高圧法が有効と思われる。これらの観点から(ルテニウム，チタン)酸塩(A-(Ru, Ti)-M-O)とその関連物質について，光触媒，イオン交換材等への環境用機能材料，イオン導伝体，電極材料への応用を期待し，これらの基盤研究の視点から，イオン注入，スパッター法，ゾルーゲル法，CVD，共沈法を用いて，材料合成を行うとともに，その基礎となる相関系及び化学・物理的諸特性を光物性，NMR，熱測定，及び分離化学の立場から明らかにすることを目的とした。

1．2　研究概要

A_2O-TiO_2系における多様な構造の存在，並びに，TiO_2とRuO_2の構造類似性を踏まえて，RuO_2-TiO_2系，A_2O-RuO_2系及びA_2O-RuO_2-TiO_2系の相関係の検討を行った。更に，ルチル型MO_6構造単位(M：金属イオン)の改質，改造を図り，非平衡相の材料化の視点から新規材質の探索を試みた。

RuO_2-TiO_2系材質を中心に，光学的手段によるバンドパラメターや光学特性を評価し，光励起後の電荷分離過程，界面電荷分離過程等の光触媒機能や光起電力効果に基本的な関係を持つ素過程と，更に，湿式太陽電池における界面電荷移動と関連させながら，無機骨格高分子(MX-鎖)特有の電気伝導現象や非線形光学効果等の機能発現の素過程の解明を目指した。

電子伝導を示すルテニウム酸アルカリ化合物群には，構造的にイオン伝導が期待されるものがあり，固体電池の電極材料等への応用が考えられる。この系はこれまで殆ど研究されていないので，本研究ではNMRを主手段としてこの系のイオン伝導特性を検討した。

TiO_2-RuO_2系，AnO-TiO_2-RuO_2系の比熱，熱拡散率，熱伝導率等の熱的基本定数を測定し，特に，これらの系特有の電子伝導及びイオン伝導と格子比熱，格子熱伝導の関係を検討し，熱的機能性材料としての可能性を検討した。

表面活性及び光触媒機能を評価し，基盤研究の視点から環境材料の開発の可能性を検討した。特に，MOCVDで合成したアナターゼ膜にCrイオンを10^{-16} ions/cm^{2}を注入し，大気中熱処理をした薄膜は，紫外光/可視光選択により親水性/疎水性スイッチング機能を示すことを見いだした。この現象は薄膜表面の高フラクタル次元性とCr注入が密接に関係していると思われる。分離化学的観点から，水溶液中のイオンの分離に関する研究を行い，高機能イオン交換材の開発を目指したが，特に，三相間分離法など高度分離手法の開発を行った。

1．3　研究グループの構成員

課題責任者氏名：三橋武文

研究者氏名：小野田義人，小松　優，渡辺明男，和田芳樹

客員研究官：黒田一幸(早大)，山崎淳司(早大)，梅谷重夫(京大)

STAフェロー及び招へい研究者：Jiri　malek，V.

Balek

学生及び非常勤：杉村　渉，角　直樹，見矢木崇平，酒井和子

1．4　研究会

チタノルテニウム酸塩研究会

熱測定による材料のキャラクタリゼーション　平成6年12月

光機能性セラミックスの創製と評価　平成7年3月

高温超伝導体NMRの研究　平成8年3月

分離化学の研究　平成8年11月

高温熱量測定の研究　平成9年8月

先端材料の熱的キャラクタリゼーション　平成10年11月

金属イオンの分離について　平成11年1月

親水性・疎水性の研究　平成11年3月

1．5　執筆担当

第一章　三橋武文，第2章1，2節　渡辺明男，第2章3節　三橋武文　第3章1節　和田芳樹，第3章2節　小野田義人　第3章3節　三橋武文，第4章1節　三橋武文，第4章2節　小松　優，第5章及び第6章　三橋武文

第2章　合成に関する研究

2．1　共沈法による RuO_2-TiO_2系粉体の合成

2．1．1　共沈条件の決定

2．1．1．1　緒言

TiO_2は電子材料，触媒，顔料など広い分野で，RuO_2は電子材料や触媒に利用・研究されている。また，RuO_2-TiO_2系は RuO_2側の組成領域では電極材料[1]として，TiO_2側の組成領域では光触媒[2]等に利用・研究が進められている。RuO_2と TiO_2はいずれも正方晶系のルチル型の結晶構造をとり，Ru と Ti のイオン半径はそれぞれ $r_{Ru(IV)}=0.062$nm, $r_{Ti(IV)}=0.067$nm とにも大きな違いがないにもかかわらず，固相反応では狭い固溶領域しか持たないことが報告されている[3]。一方，液相を媒介とした湿式法によって合成された RuO_2-TiO_2系では非平衡的に広い固溶領域を持つことが報告されている[4][5]。この RuO_2-TiO_2系の非平衡的な固溶体の安定性や結晶化のプロセスについてはその詳細については明らかでない点も多い。液相を媒介とする合成方法には共沈法，アルコキシド加水分解法などがあるが，我々は入手が容易な $RuCl_3$を原料として，共沈法によって RuO_2-TiO_2系の合成条件を検討した。

2．1．1．2　実験

原料には市販の $RuCl_3$(フルヤ金属：金属不純物<0.25%)と $TiCl_4$を使用した。Ru 成分は $RuCl_3$を 2 NHCl に溶解させて $RuCl_3$溶液として使用した。$TiCl_4$は 2 NHCl に溶解させた後，さらにイオン交換水で希釈して使用した。

沈澱 pH の測定には pH メータ横河電機 PH8888-J を使用した。

2．1．1．3　結果

共沈試料を作成するために Ru, Ti の両成分の沈澱条件を調べた。なお，ここで扱う沈澱条件は共沈法による粉体作成のための沈澱条件なので，通常の分析化学で行われる溶液に比べて濃度がかなり高い。また pH メータでの読み取りに不適切な強酸性の領域でも測定を行っている。

濃度約0.01M の $RuCl_3$溶液および $TiCl_4$溶液210ml を攪拌しながら0.1N のアンモニア水(または NaOH 水溶液)をゆっくり滴下した。アンモニア水を滴下すると同時に生成した沈澱は初めは攪拌によって再溶解するが，いずれは再溶解しなくなる。この再溶解しなくなる pH を pH メータで読み取り沈澱開始 pH とした。

また，さらにアンモニア水を滴下して沈澱が多く析出している間は溶液の pH はほぼ一定であった。さらに滴下を続けるとまた pH がアルカリ側へ変動する。

この時点で滴下を止め沈澱をロ過し，ロ液にさらにアンモニア水を滴下して沈澱がもはや生成しなくなったことを確認し，沈殿終了 pH とした。

この沈殿条件を表1に示す。この沈殿 pH はアンモニア水でも NaOH 水溶液でも同じであった。また，濃度を変えて約0.1M の Ru 溶液，Ti 溶液でも沈澱条件を調べたが，同じ結果が得られた。なお，Ru の水酸化物は強アルカリに可溶との報告もあるが[5]，本実験ではこの沈殿は 2 N のアンモニア水にも NaOH 水溶液にも溶解しなかったので沈殿作成・洗浄時に再溶解はしないものとして扱った。

Ru と Ti の沈殿 PH に大きな差異があることから，沈殿の作成には Ru と Ti の混合溶液にアンモニア水を滴下するのではなくて，アンモニア水中に混合溶液を滴下して沈殿を作成した。

Ru の水酸化物の沈殿は黒色で多くの水酸化物と同様のゲル状の沈殿ではあったが，Ti の水酸化物とは異なりロ過性は良かった。また，Ru と Ti の共沈体も Ti 水酸化物よりもロ過性は良かった。

Ru 溶液中の Ru 濃度の決定は重量分析により行った。重量分析を行う時には Ru 成分の昇華の問題がありあまり高温で焼成できない。

焼成温度を決めるために Ru の水酸化物の熱分析 DTA-TG を行った。図1に熱分析の結果を示す。

熱分析の結果からは Ru の水酸化物は約300°Cで結晶化し脱水による重量減少はおさまり，1000°C付近から再び Ru 成分の昇華による重量減少が始まる。この発熱ピーク後の試料は粉末 X 線回折から RuO_2であった。

表1　Precipitate pH of Ru and Ti

	Ru	Ti
沈殿開始pH	3.5	0
沈殿終了pH	5.5	0

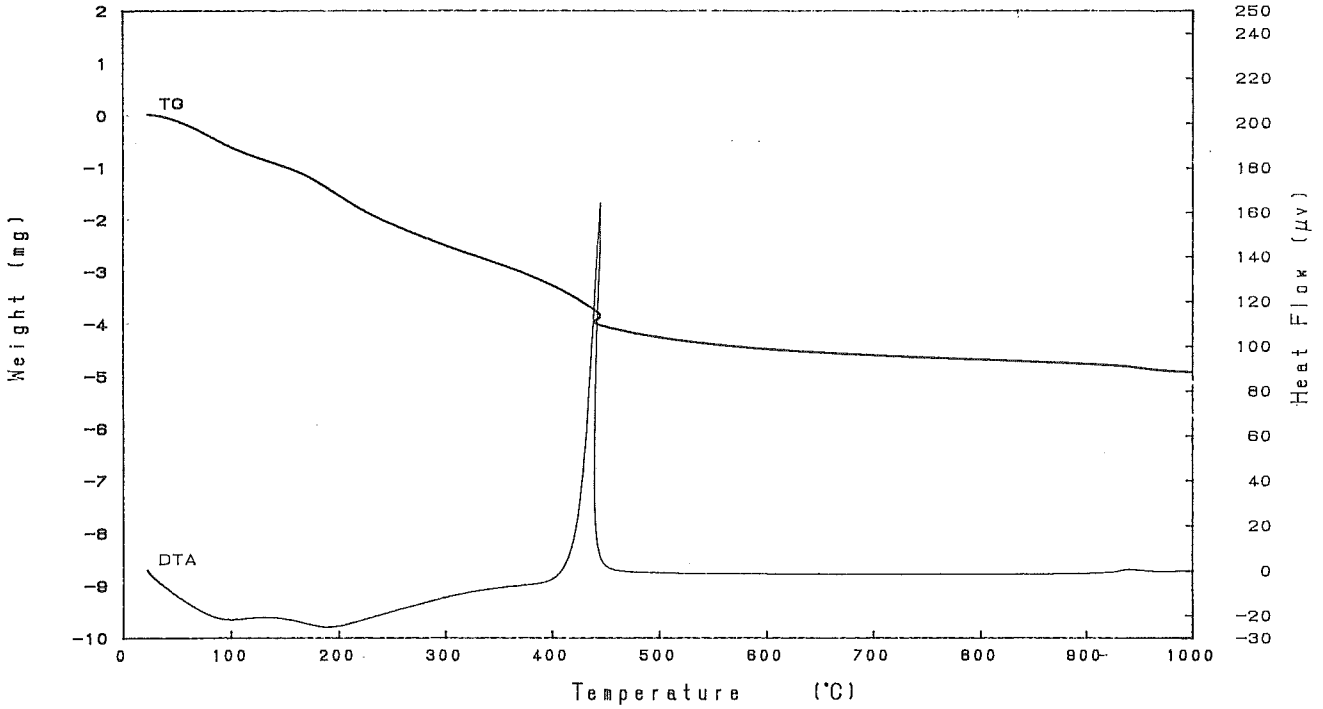


Fig. 1　DTA-TG curve of Ru-hydroxide at 10K.min^{-1}..

本実験の出発試料は3価のRuであり，酸化に伴う発熱ピークも重量増加も示していないことから，アルカリ添加によって得られたRuの沈殿は120°Cでの乾燥中に酸化されたものと推定した[6]。

熱分析の結果は動的な結果であって静的に各温度で長時間焼成した場合には1000°Cよりも低い温度で昇華が始まる可能性があるので，RuO_2をフタをしたるつぼに入れて各温度で10時間焼成した時の重量減少を調べた。重量減少を調べるのに使用したRuO_2は，重量分析の条件にあわせるため，市販のRuO_2は使用せず，沈殿を800°Cで1時間焼成して作成したものを使用した。その結果を表2に示す。

900°C以下での焼成ではRu成分の昇華による重量減少は認められなかったが，ロ紙の燃焼により短期的に温度が上昇することを考慮して重量分析に当たっては沈殿は電気炉中で800°C，2時間の焼成を繰り返して恒量値を求めた。

尚，この方法ではロ紙の燃焼により短期的に800°Cよりも高温となっている可能性も残されているが，本実験ではそのことで生じる誤差は実験に差し支えないものと考えられる。

2．1．1．4　まとめ

沈殿作成の出発試料には$RuCl_3$を塩酸に溶解させたRu溶液が安定であった。また，溶液中のRu濃度の測定にはRuO_2の蒸発に注意すれば重量分析で行うことができる。

表2　Weight loss of RuO_2 during heating for 10h

Heating temperature(°C)	Weight loss(%)
800	0
850	0.1>
900	0.1
950	0.2
1000	0.3
1050	0.5
1100	0.9

共沈体を作成する場合にはRuとTiの沈殿pHが大きく異なるので，アルカリ溶液中にRuとTiの混合溶液を滴下することが好ましい。

2．1．2　非晶質RuO_2の結晶化の速度論

2．1．2．1　緒言

非晶質の前駆体からの微粉体の合成では粉体特性の制御のために発熱反応を伴う結晶化のプロセスの制御が重要となっている。この結晶化プロセスの制御には信頼できる速度論的な取り扱いが必要であるが，こうした系では核生成や結晶化の過程が複雑であり数学的に取り扱うのは難しいものがある。

一方，経験的な速度論モデルを適用することで実在系に有効な記述ができることが報告されており，非晶

質の結晶化のプロセスについてDSC測定による非等温データを使用して等温条件の結晶化に有効な速度論のパラメータが得る方法が提案されており，本研究では湿式法により作成した非晶質RuO_2の結晶化に適用を試みた。

2．1．2．2 速度論モデル

結晶化の過程を考察すると，熱流束ϕは結晶化の速度 ($d\alpha/dt$)に直接係わるから，

$$\phi = \Delta H \cdot [d\alpha/dt] \quad (1)$$

と表現できる。ここでΔHは結晶化のエンタルピーである。速度定数のArrhenius温度依存性$K = A \cdot \exp(-E/RT)$を使用するとこの式は

$$\phi = \Delta H \cdot A \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

と表現できる[7]。ここで，Aは定数，Eは活性化エネルギー，αは結晶化率を表す。速度論モデル関数$f(\alpha)$は非晶質固体と新たに生成した結晶相との界面での物質移動に由来する関数である。

核生成と結晶化を伴う過冷却液体や非晶質固体の等温結晶化の解釈の理論的な基礎はVolmerとWeber[8]，JohnsonとMehl[9]，Avrami[9-12]およびKolmogorov[13]により報告され，Christian[14]によりまとめられている。ここで理論的な取り扱いの基本は結晶化度αの時間依存性の記述にあり，この式はJohnson-Mehl-Avrami (JMA)式として知ら下式で表される。

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = K \cdot t \quad (3)$$

ここでnはAvrami指数と呼ばれている。単純な結晶化の例については速度論指数nとその場合の結晶化の機構が明かにされている。

式(3)の時間の微分と式(1)(2)を使用してJMAモデルに対応する$f(\alpha)$は次のように表現できる。

$$f(\alpha) = n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n} \quad (4)$$

厳密にはこの式は等温条件でないと適用できないが，小沢[15,16]が示したようにこの基本式(3)は核がすでに存在していてランダムな核生成が無視できるとき非等温条件でも適用できる。これは核の数が物質の熱履歴に依存しない結晶成長の場合とランダムな核生成の温度範囲が結晶成長とは明確に分離されている場合に相当する。この場合は核の数は結晶成長時には変化しないが，核生成温度範囲の熱履歴には依存することになる。同様の結論がHenderson[17,18]およびDeBruijn等[19]からも報告されている。従って，(4)式で定義されるJMAモデルは以下の条件を満たす非等温条件にも適用することができる。

(i) 均一核生成であるか，不均一核生成で第2相にランダムに分散している場合。

(ii) 新相の成長速度は温度にのみ依存して時間には依存しない場合。

しかしながら，JMAモデルは上記の2点を満たしていても異方性の強い結晶成長には適用できないことがShepilovとBaik[20]により報告されている。

JMA速度論モデルが実在の系の適用できるか検討する必要がある。近年，下に定義された$z(\alpha)$関数を基礎にして検討する方法が提案されている[21]。

$$z(\alpha) = \phi \cdot T^2 \quad (5)$$

$z(\alpha)$関数は単純なDSCによる転移測定と熱流束ϕから求めることができ，速度論のパラメータを必要としない。Malek[21]によればJMAモデルは$z(\alpha)$関数の最大が$\alpha_p^\infty = 0.632$である。ここで重要なのはα_p^∞値は速度論のパラメータEやA，あるいはJMAモデルの速度論指数nに依存しないことである。実際にはこの値はDSCのセルの熱伝導度，試料の熱容量，熱不活性効果等にわずかに依存する。それでも，JMAモデルの場合は$\alpha_p^\infty = 0.632$の値を3％越えることはない。実在系でα_p^∞の最大値がに適用できる場合は熱分析の結果はJMAモデルにより記述することができる。

この方法を適用すると，1本のDSC曲線だけでJMAモデルの適用可能性を検討することができる。実際には加熱速度を変化させた数本のDSC曲線からの$z(\alpha)$関数を算出することになる。

$z(\alpha)$関数の最大値が$\alpha_p^\infty < 0.632$であって前述の条件を1つまたはそれ以上満たさない場合はJMAモデルでは実験結果を記述できない。通常，核生成と結晶成長のプロセスの重なりによって引き起こされる。その結果として，JMAモデルの理論値から$z(\alpha)$関数が異なってしまう。この場合は結晶化のプロセスを記述するためのより適用範囲の広い経験的な速度論モデル関数$f(\alpha)$，例えばSestak-Berggren速度論モデル(SB)[22]，を適用する。

$$f(\alpha)=\alpha^{M}(1-\alpha)^{N} \qquad (6)$$

このSB関数に含まれる適用範囲の広いパラメータは実際にはJMAモデルにも含まれている。図4（あるいはMalek[23]）で示されるようにパラメータMとNには関連があり，JMAモデルの速度論指数（n≧1）に対応する。従って，SB速度論モデルは部分的に核生成と結晶成長が重なるようなより複雑な結晶化の過程も定量的に記述することができる。式(7)における速度論指数MとNは，実際の物理的な意味を見いだすのはかなり難しいのではあるが，特定の結晶化過程に特有なものであり，この物理的に意味のないパラメータMは0＜M＜1の範囲でなければならない[24]。

JMAおよびSBモデルの速度論指数は式(2)におけるArrheniusパラメータEおよびlnAと同様にMalekによる方法[23]によって計算することができる。ここで非等温条件で得られる速度論パラメータは等温条件下での系の挙動を予測するTTT線図（時間・温度・転移）により構築される。こうした予測には等温条件の式(1)および(2)を積分した以下の式を使用することができる。

$$t=\frac{\exp(E/RT)}{A}\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)} \qquad (7)$$

式(7)の積分はJMAモデル$[-\ln(1-\alpha)]^{-1/n}$では解析的に求めることができるがSBモデルでは数値積分により求めることになる。

2．1．2．3　実験

非晶質RuO_2の作成には先に述べたように市販の$RuCl_3$（フルヤ金属：金属不純物＜0.25%）を使用した。この$RuCl_3$を1Nの塩酸に溶解させてRu溶液を作成した。

沈澱はこのRu溶液を2NNH_4OH水溶液中に滴下して作成した。さらにこの沈澱を3回イオン交換水で洗浄した後，120°Cで10時間乾燥させた。なお，Ruはこの乾燥によりRu(III)からRu(IV)に酸化されている。

DSCの測定はPerkin-Elmer Model DSC-7を使用し，試料はアルミニウム製の試料ざらに約10mgを入れ，乾燥窒素雰囲気中で測定した。また，装置は事前にIn，PbおよびZnを使用して検定した。非等温DSC曲線は25-600°Cの温度範囲で，2-20Kmin^{-1}の昇温速度で測定した。DSCデータの速度論的解析にはTA-SYSTEMソフトウエア[23]を使用した。熱重量分析はPerkin-Elmer Model TGA-7を使用し，乾燥窒素雰囲気中で測定した。

RuO_2の相の同定には粉末X線回折装置理学電機Model RINT2000を使用した。測定はCuKα線を使用し，2θは50-100°の範囲で走査速度0.6°2θ/minで測定した。結晶化前後の試料の形態の観察は走査型電子顕微鏡（SEM）日立製作所Model S-5000を使用した。

2．1．2．4　結果と考察

図2に乾燥試料の代表的なTGおよびDSC曲線を示す。昇温に伴って徐々に脱水が進み，結晶化はこの脱水がほぼ終了した時点で開始する。また，結晶化の間の脱水による重量減少は1.2%未満であった。DSC曲線は結晶化の前後で大きく異なり，また昇温速度が早くなるほど相違は大きくなった。これは脱水による試料の収縮や非晶質と結晶との熱伝導度の違いに起因するものと推定される。得られた結晶化のエンタルピーは$\Delta H_c=175\pm5\ Jg^{-1}$であった。一方，等温条件での加熱では300°C以上の温度で結晶化し，結晶化度は温度によって異なる。この等温熱処理によって異なった結晶化度のRuO_2を作成した。この結晶化度と熱処理温度を表3に示す。

この結晶化度α_cは一部結晶化させた試料を非等温DSCにより得られた結晶化エンタルピーΔH_cより算定

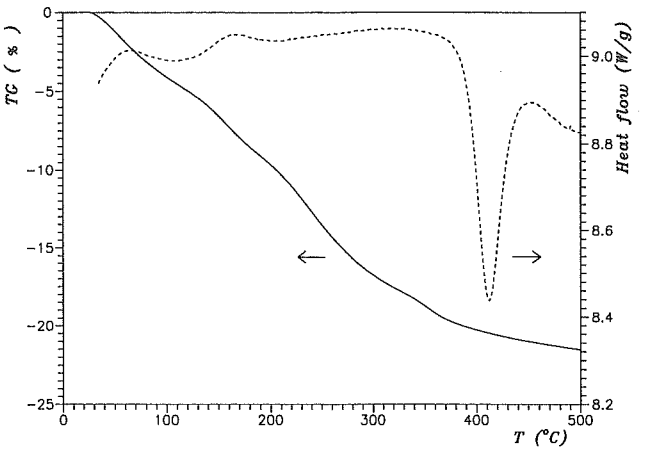


Fig. 2　Typical TG (full line) and DSC curve (broke line) of as prepared sample A measured with nitrogen gas flow at 5K.min^{-1}.

表3　Preparation and characterization of RuO_2 samples

Sample	Method of Preparation	$-\Delta Hc/J.g^{-1}$	α_c
A	as prepared sample	175±5	0
B	treatment at　310°C for 1h	149±5	0.15±0.03
C	treatment at　340°C for 1h	135±7	0.23±0.04
D	treatment at　350°C for 1h	99±7	0.43±0.05
E	treatment at　360°C for 1h	61±4	0.65±0.06
F	heating at 10K/min up to 600°C		1

した。

図3に乾燥 RuO_2 (表3の sample A) の典型的な結晶化の速度論の解析結果を示す。種々の昇温速度で得られた DSC の測定結果を図中のプロットで, SB モデルにより算出された DSC 曲線を実線で表している。式(5)により算出した $z(\alpha)$ 関数の値を図中左上に挿入した。$z(\alpha)$ 関数の最大値は JMA モデルの固有値 $\alpha_\infty{}^p$ よりもかなり低い。同様の結果が試料 B-E でも得られている。図4に示すように $z(\alpha)$ 関数の最大値は結晶化度によってわずかに変化はするものの JMA モデルから予測される値よりもいずれもかなり低い。このことは本系は JMA モデルを適用できなず, 2パラメータの SB モデルを適用することが望ましい。SB モデルで計算された速度論パラメータを表4に示す。

活性化エネルギーの値は通常の実験誤差範囲内である10%以内であった。速度論指数 N は結晶化度に依存していないが, 指数 M は結晶化度によって変化している。図5に M と N の関係を示す。また, 図中に実線で JMA モデルが適用できる場合の M と N の変化を示した。この結果からも今回の RuO_2 の結晶化が JMA モデルが適用できないことが判る。また, SB モデルにおける速度論指数の値は実際の結晶化機構を説明するものではない。従って今回得られた値の JMA モデルからの乖離が何に起因するか定量できないし, M と N の値は結晶化プロセス全体を表現する数値と理解すべきものである。

非等温 DSC から得られた速度論パラメータは等温条件での結晶化のプロセスの制御に有効である。図6に実験結果と予測される結晶化度を示す。この図から実

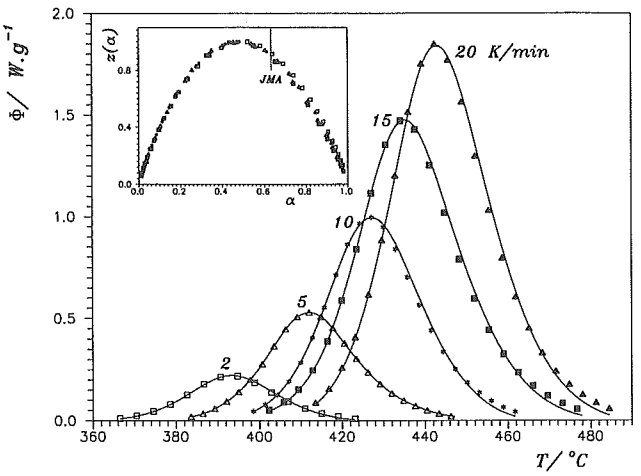


Fig. 3 Experimental DSC curves for sample A (points) measured with nitrogen gas flow at different heating rates 2-20 K.min^{-1}. Full lines were calculated for the SB model using kinetic parameters shown in Table 3. Inset shows the $z(\alpha)$ dependences calculated from DSC data using Eq. (5). The $\alpha_p{}^\infty$ value typical for the JMA model is marked by line.

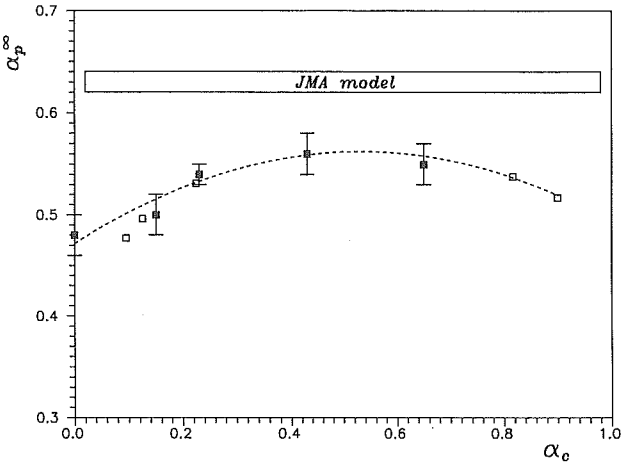


Fig. 4 The $\alpha_p{}^\infty$ value as a functionof the fraction crystallized α_c for the samples A-E(points). Broken line is drawn as visual guide. Full lines represent limits for applicability of the JMA model.

表4 Kinetic parameters for crystallization of amorphous and partially crystalline RuO_2 samples

Sample	M	N	E / kJ.mol^{-1}	Ln[A/S^{-1}]	$\alpha_p{}^\infty$
A	0.63±0.02	1.31±0.06	168±3	25.0±0.1	0.48±0.02
B	0.53±0.04	1.28±0.09	179±7	27.2±0.1	0.50±0.02
C	0.38±0.02	1.30±0.03	185±6	28.1±0.1	0.54±0.01
D	0.21±0.03	1.31±0.03	195±2	29.9±0.2	0.56±0.02
E	0.18±0.04	1.22±0.04	181±5	27.2±0.1	0.55±0.02

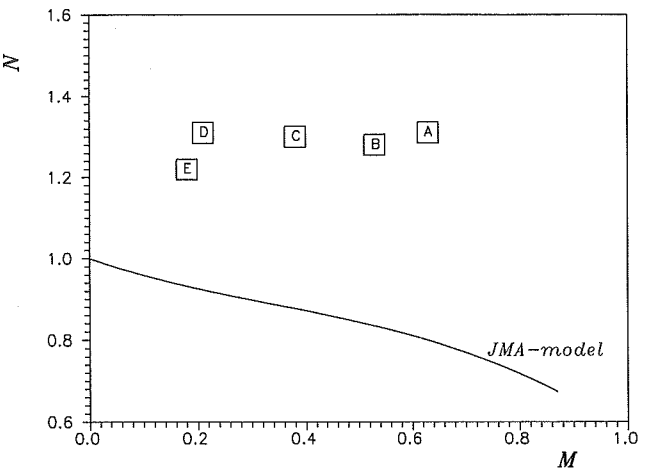


Fig. 5 MN diagram for the SB mode. The combinations of kinetic exponents corresponding to the JMA full line. Points corresponds to kinetic parameters for the sample A-E.

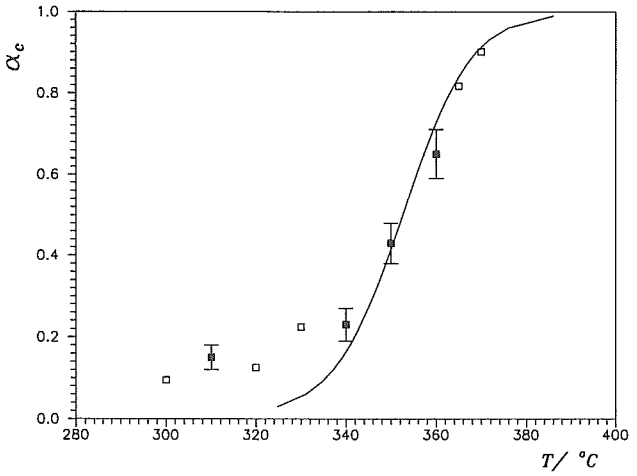


Fig. 6　The fraction crystallized after 1h treatment of amorphous RuO_2 as a function of temperature. Experimental data are shown by points : (■) samples B-E, (□) other measurements. The curve was calculated by Eq. (8) for the SB model using kinetic parameters for as prepared sample A (Table 4).

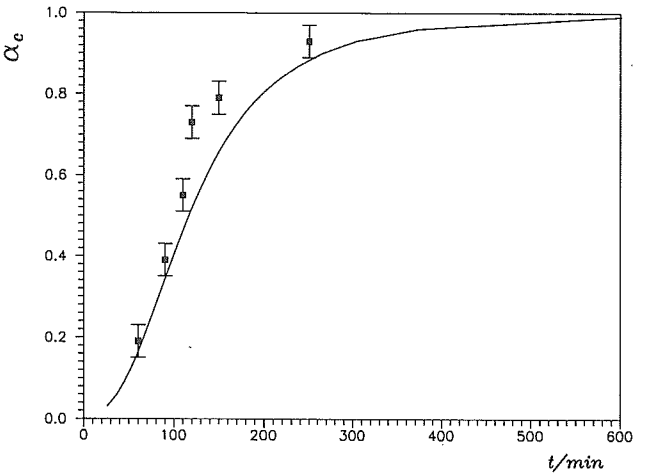


Fig. 7　Isothermal dependence of the crystallized fraction of amorphous RuO_2 for 340°C. Experimental data are shown by points. The curve was calculated by Eq.(8) for the SB model using kinetic parameters for the sample A (Table 4).

験結果と予測される結晶化度が良く対応していることが判る。非晶質 RuO_2の結晶化の速度論の直接測定には結晶化による発熱効果と脱水による吸熱効果が重なるために十分な精度が得られないという問題がある。そこで，等温熱処理をした試料を DSC を使用して10K の昇温速度で残された結晶化のエンタルピー(ΔH_R)を測定した。ここで，結晶化度 α_cは次の式

$$\alpha_c = (\Delta H_c - \Delta H_R)/\Delta H_c$$

で表せる。ここで，ΔH_cは等温熱処理を行っていない試料の結晶化のエンタルピーである。図 6 に示したプロットは各温度で 1 時間等温熱処理をして結晶化させたもので，実線は試料 A から(7)式により計算した速度論パラメータである。340°C以下を除けば等温実験の結果と非等温測定の結果は良く一致している。図 7 には非晶質 RuO_2を340°Cで熱処理を行った場合の結晶化度の時間依存性を示した。この温度以上では経験的な SB モデルによって非晶質 RuO_2の結晶化のプロセスは記述できる。

乾燥試料 A と完全に結晶化させた試料 F の粉末 X 線回折線図を図 8 に示した。試料 A は典型的な非晶質のパターンを示した。一方，結晶化した試料では正方晶系の RuO_2相であった。計算された格子定数の結果(a_0=0.449±0.0002nm，c_0=0.318±0.0002nm)は報告されている JCPDS のデータによく一致した。結晶子の大きさは(110)のピークの半値幅より約10nm と推定

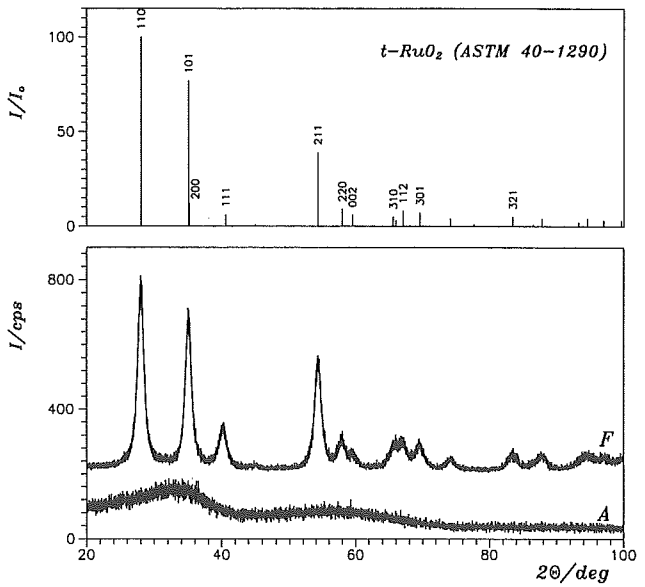


Fig. 8　XRD pattern for amorphous and fully crystallized RuO_2 (samples A and F). The bar diagram corresponds to the JCPDS data for tetragonal RuO_2.

された。この結果は SEM 観察の結果より小さい。SEM 観察の結果からは結晶子の大きさは15-30nm であった。

2．1．2．5　結論

非晶質からの微結晶 RuO_2の結晶化のプロセスの速度論敵解析を行った。昇温速度を変化させた非等温測定により結晶化プロセスの速度論パラメータを算出した。簡便で有効な方法は Johnson-Mehl-Avrami モデルを適用することであるが，本系では適用できなかった，

一方，2パラメータの Sestak-Berggren 式が本系では有効であった。

非等温 DSC により得られた速度論パラメータは等温条件での結晶化の速度論の推定に有効であることが，実験と等温結晶化の計算結果から明かとなった。

2．1．3　ルチル型固溶系 $(TiO_2)_x(RuO_2)_{1-x}$ の合成

2．1．3．1　緒言

TiO_2 と RuO_2 はいずれもルチル型構造をとり，Ti と Ru のイオン半径も近いことから，連続固溶体あるいは広い固溶範囲を持つものと想定されるが，実際の系では殆ど固溶しないことが報告されている。化学輸送法による単結晶の合成では1000°Cでの RuO_2 側の固溶量は $x \leqq 0.02$ で TiO_2 側の固溶領域も $x \geqq 0.98$ であってその間の $0.02 < x < 0.98$ は2相共存領域である[25]。一方，アルコキシドによる加水分解から得られた系では広い範囲の固溶体を形成することが報告されている[4]。また，$RuCl_3$ と $TiCl_4$ のエタノール溶液の加水分解では $x \leqq 0.6$ の範囲で固溶体を形成してそれよりも Ti 側ではアナターゼとの混合相との報告がある[26]。

本項では共沈法により $(TiO_2)_x(RuO_2)_{1-x}$ 系の固溶体を作成し，結晶化過程を検討するとともに固相反応による結果と比較を行った。

2．1．3．2　実験

原料には市販の $RuCl_3$（フルヤ金属：金属不純物＜0.25%）と $TiCl_4$ を使用した。Ru 成分は $RuCl_3$ を2 NHCl に溶解させて $RuCl_3$ 溶液として使用した。$TiCl_4$ は2 NHCl に溶解させた後，さらにイオン交換水で希釈して使用した。沈殿は Ru と Ti を所定比（$Ru_{1-x}Ti_xO_2$：x＝0，0.1，0.2・・・0.9，1.0）の混合溶液とした後，2 N アンモニア水中に滴下しした。次いで洗浄（2回），乾燥（120°C，10時間）して作成した。

2．1．3．3　結果と考察

共沈体

図9に乾燥した TiO_2 と RuO_2 の粉末 X 線回折線を示す。RuO_2 は非晶質のパターンを示したのに対して，TiO_2 は120°Cの乾燥ですでに結晶化してアナターゼ相であった。また，固溶系では $x \leqq 0.8$ の領域では非晶質であったのに対して $0.8 < x < 1$ の範囲では非晶質とアナターゼの混合相であった。

この系の乾燥試料の空気中での TG の結果を図10に示す。$(TiO_2)x(RuO_2)_{1-x}$ 系粉体の脱水による重量減少は20%以上であったのに TiO_2 単体の重量減少は14%であった。

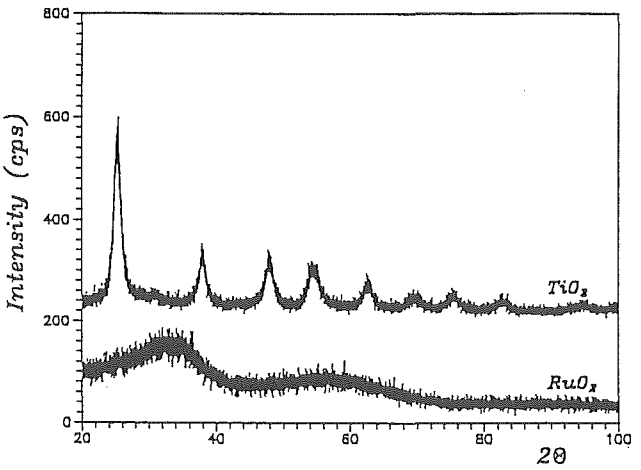


Fig. 9　XRD patterns for dired (100°C) precipitate of TiO_2 and RuO_2.

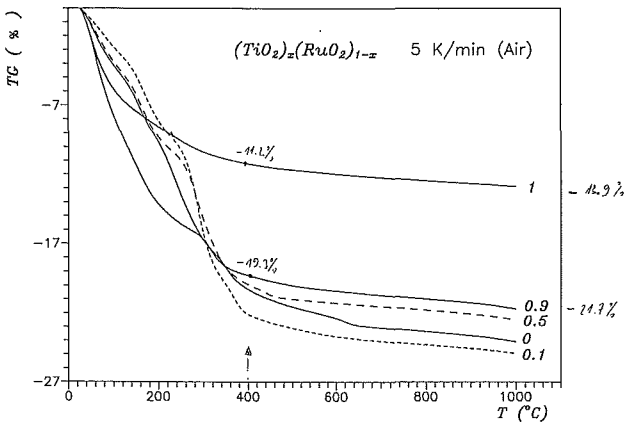


Fig. 10　TG curves for coprecipitates of $(TiO_2)_x(RuO_2)_{1-x}$ in Air.

固溶体はこの乾燥試料を DSC を使用して乾燥窒素雰囲気中で600°Cまで加熱して作成した。この系の典型的な DSC 曲線を図11に示す。結晶化の温度は RuO_2 単成分のものが最も低く，Ti の置換固溶にともなって結晶化温度が上昇し，x＝0.6で最大値をとり，以後再び低下する。この非晶質 RuO_2 の結晶化の速度論については前説に述べたが，JMA モデルは適用できず，SB モデルによって記述が可能であった。同様に固溶系においても SB モデルで取り扱いが可能であった。SB モデルの式は(2)式と(6)式から以下のように表現できる

$$\phi = \Delta H \cdot A \cdot \exp(-E/RT) \cdot \alpha^M (1-\alpha)^N \qquad (8)$$

ここで ϕ は熱流，A は定数，E は活性化エネルギー，α は結晶化度，M と N は速度論指数である。得られた

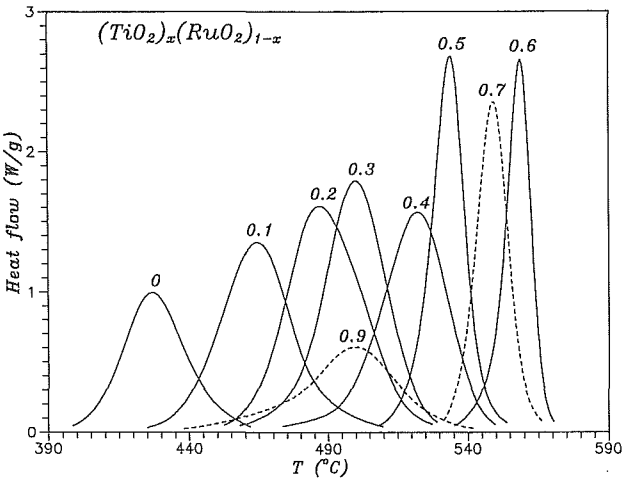


Fig. 11　Typical DSC curves of the crystallization process with nitrogen gas flow at 10K.min^{-1}.

表5　Crystallization enthalpy and kinetic parameters for amorphous $Ru_{1-x}Ti_xO_2$ powders

x	ΔHc　J.g^{-1}	M	N	E / kJ.mol^{-1}	Ln[A/S^{-1}]
0.00	175	0.63	1.31	168	25
0.10	261	0.52	1.50	247	36.3
0.20	328	0.42	1.25	241	34.2
0.25	290	0.45	1.03	182	24.3
0.30	308	0.63	1.15	219	30.3
0.35	288	0.30	1.07	229	30.2
0.40	279	0.58	1.03	232	31.1
0.45	250	0.79	1.22	264	35.8
0.50	253	0.99	1.11	285	39.6
0.60	191	0.90	0.80	363	49.8
0.70	206	0.92	1.10	275	37.1
0.90	130	0.52	1.32	251	35.1

結果を表5にまとめる。

結晶化のエンタルピーの変化を図12に示す。x＝0.2の組成が最大で，最小値の2倍以上の値となった。活性化エネルギーの変化を図13に示す。一方，活性化エネルギーの変化は複雑で，最小値と最大値の差は結晶化のエンタルピーと同様に2倍近い差があるものの，x＝0.25に極小値がx＝0.6に極大値があった。

結晶化した$(TiO_2)_x(RuO_2)_{1-x}$系の粉体は，共沈体を乾燥窒素中で600°Cで焼成して作成した。RuO_2単相では結晶径は15-30nmであることは先に述べた。

図14に$(TiO_2)_x(RuO_2)_{1-x}$系の粉末X線回折線図を示す。TiO_2端成分はアナターゼ型のTiO_2であって，格子定数はa_0＝3.7875A，c_0＝9.4971であった。0≦x≦0.7の範囲ではルチル型の固溶体であった。この結果はTi側ではアナターゼとの混合相となる点でLebedev等[26]の報告に一致した。また，得られた格子定数を表6にまとめた。図15には固溶体の格子定数比c_0/a_0の変化を示した。図中の点線はVegard則に従う場合である。

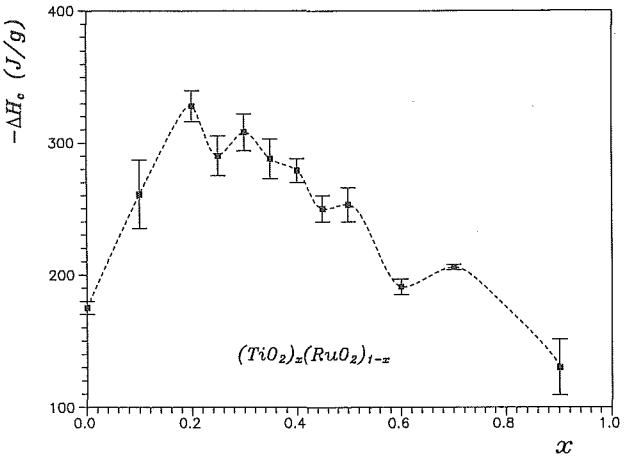


Fig. 12　Crystallization enethalpies calculated by Eq.(8) for the SB model.

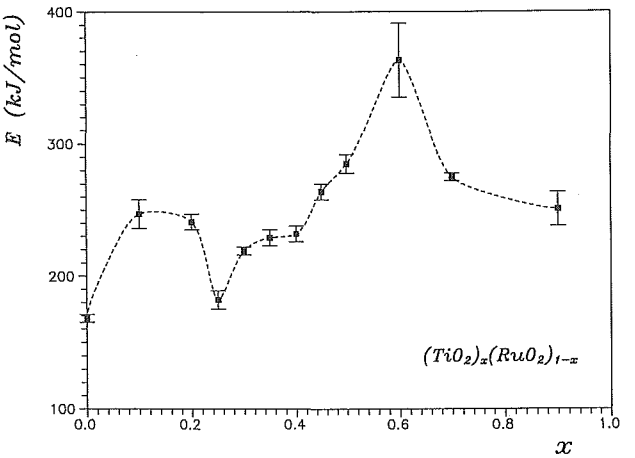


Fig. 13　Activation enrgies calculated by Eq.(8) for the SB model.

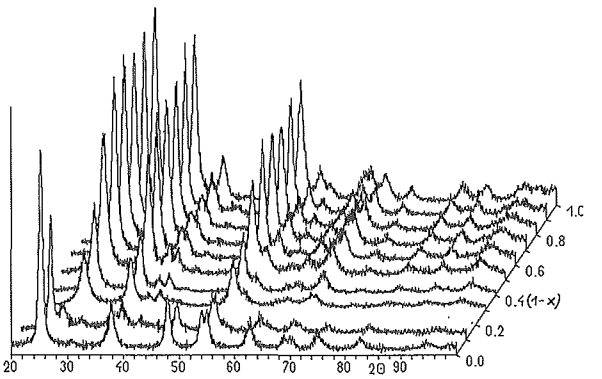


Fig. 14　X-ray diffractograms of the crystallized $(TiO_2)_x(RuO_2)_{1-x}$ powders.

図から判るように0.1≦x≦0.3，0.45≦x≦0.7の範囲でVegard則からの大きなズレが認められた。

詳細な検討のためにRietveld法により詳細な測定を

表6　Lattice parameters of $Ru_{1-x}Ti_xO_2$ solid solution prepared by coprecipitation method

x	a_0 A	c_0 A	c_0/a_0
0.00	4.4997	3.1077	0.6906
0.10	4.5236	3.0849	0.6820
0.20	4.5327	3.0648	0.6762
0.25	4.5379	3.0584	0.6740
0.30	4.5384	3.0502	0.6721
0.35	4.5353	3.0567	0.6740
0.40	4.5400	3.0460	0.6709
0.45	4.5573	3.0210	0.6629
0.50	4.5758	3.0107	0.6580
0.60	4.5685	2.9856	0.6535
0.70	4.5743	2.9906	0.6538

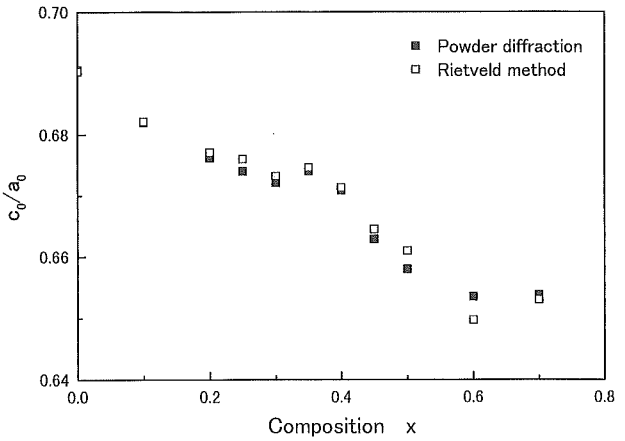


Fig. 15　Compositional dependence of tetragonal ratio of lattice parameters obtained by X-ray powder diffraction (■) and by Rietvelt mmethod (□).

表7　Lattice parameters of $Ru_{1-x}Ti_xO_2$ solid solution calculated by Rietveld method

x	a_0	c_0	c_0/a_0	u	Rp	Rw
0.00	4.5020	3.10778	0.6903	0.3045	10.34	13.95
0.10	4.5247	3.08610	0.6821	0.3000	12.04	16.97
0.20	4.5328	3.06910	0.6771	0.3011	10.65	14.36
0.25	4.5339	3.06500	0.6760	0.3000	18.74	26.69
0.30	4.5388	3.05530	0.6732	0.2986	10.47	14.40
0.35	4.5319	3.05730	0.6746	0.3015	12.44	16.94
0.40	4.5417	3.04870	0.6713	0.2983	11.16	14.92
0.45	4.5572	3.02820	0.6645	0.2990	11.96	16.66
0.50	4.5679	3.09140	0.6610	0.2949	10.79	14.55
0.60	4.5764	2.97310	0.6497	0.2967	17.03	22.60
0.70	4.5717	2.98550	0.6530	0.2980	15.81	21.11

行った。その結果を表7に示す。酸素座標と格子定数の変化について明確な傾向はなかった。Rietveld 法による c_0/a_0の変化も図15に載せた。

固相法

共沈法との比較に固相反応によって固溶体の合成を試みた。

反応温度は1120°Cとした。本系では反応温度が低いとほとんど固溶せず，逆に反応温度が高いと RuO_2の昇華の問題がある。本系の焼成実験によると焼成時間は約1時間で反応は終了し，反応時間を長くしても(33時間まで)固溶量には変化が見られない。本実験では3時間焼成したものを試料とした。

この格子定数の変化を表8，9に示した。また，この結果を図16に示した。固溶は RuO_2側で $x \leqq 0.2$, TiO_2側で$0.9 \leqq x$ であった。

2．2　Ru 含有ペロブスカイトの合成

2．2．1　$Sr(M_{1/3}Ru_{2/3})O_3$の合成

2．2．1．1　緒言

Ru の酸化物としては通常4価と6価のものがよく知られているが，安定なものは4価である。単純酸化物 RuO_2はルチル型構造をとり，室温で金属伝導を示すことから電極などへの研究・利用が進められている。また，複合酸化物としてアルカリ土類との化合物は，$SrRuO_3$と $CaRuO_3$がペロブスカイト型構造を取り，$BaRuO_3$は六方晶系のペロブスカイト類似の積層構造を取る。また，Ru を主成分として含有するペロブスカイトおよび関連構造をとる化合物には特徴的な性質があるものが多く，$SrRuO_3$は低温で強磁性体であり，Sr_2RuO_4は La_2CuO_4と同じ結晶構造で超伝導性を示す。

こうした特異な性質を有する Ru ペロブスカイトであるが，ペロブスカイト型構造を取るときに限り5価も

表8　Lattice parameters of $Ru_{1-x}Ti_xO_2$ solid solution prepared by solid state reaction (Ru-rich phase)

x	a_0 A	c_0 A	c_0/a_0
0.000	4.4904	3.1059	0.6917
0.025	4.4912	3.1045	0.6912
0.050	4.4936	3.1032	0.6906
0.075	4.4920	3.1039	0.6910
0.100	4.4926	3.1030	0.6907
0.125	4.4920	3.1036	0.6909
0.150	4.4940	3.1019	0.6902
0.175	4.4934	3.1018	0.6903
0.200	4.4960	3.1000	0.6895
0.250	4.4965	3.0990	0.6892
0.300	4.5010	3.0860	0.6856
0.400	4.5031	3.0855	0.6852
0.500	4.5066	3.0850	0.6846
0.600	4.4970	3.0903	0.6870
0.700	4.5030	3.0844	0.6850
0.800	4.5013	3.0861	0.6856
0.900	4.5030	3.0920	0.6867

表9　Lattice parameters of $Ru_{1-x}Ti_xO_2$ solid solution prepared by solid state reaction (Ti-rich phase)

x	a_0 A	c_0 A	c_0/a_0
0.200	4.5940	2.9620	0.6448
0.250	4.5940	2.9620	0.6448
0.300	4.5930	2.9620	0.6449
0.400	4.5930	2.9620	0.6449
0.500	4.5909	2.9627	0.6453
0.600	4.5920	2.9620	0.6450
0.700	4.5924	2.9635	0.6453
0.800	4.5920	2.9615	0.6449
0.900	4.5921	2.9627	0.6452
0.950	4.5930	2.9608	0.6446
0.970	4.5928	2.9614	0.6448
1.000	4.5926	2.9586	0.6442

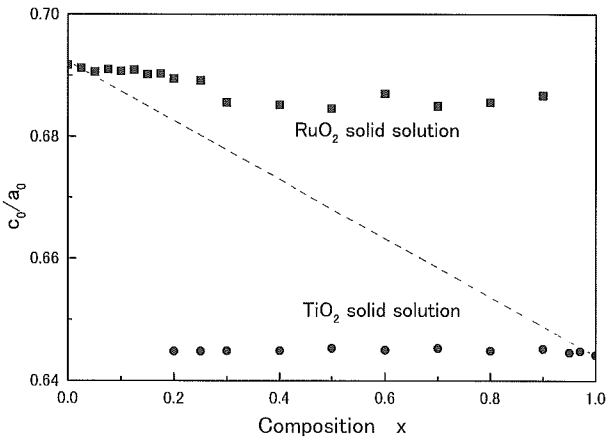


Fig. 16　Compositional dependence of tetragonal ratio for $(TiO_2)_x(RuO_2)_{1-x}$ samples prepared by solid state reaction at 1120°C.

とることが知られている[27)28)29)]。5価のルテニウムを含むペロブスカイトとしてBサイトを2価の金属元素と5価のRuが1：2の比率で占有する規則型の複合ペロブスカイトとしてBa化合物の $Ba(M_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ M＝Sr, Ca, Mg, Cdについては存在が報告されているが，Srを含む $Sr(M_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ については従来は報告されていなかったが，O_2-HIP処理をすることによって合成ができた。

2．2．1．2　実験

原料には市販の $SrCO_3$（関東化学，鹿特級），$CaCO_3$（関東化学，試薬特級），塩基性 $MgCO_3$（関東化学，鹿特級），ZnO（白水化学，99.9%）および RuO_2（フルヤ金属，99.9%）を使用した。

原料をSr：M：Ru＝3：1：2の割合になるように乾式混合し，1000°Cで2時間，ついで1100°Cで4時間空気中で仮焼した。

この仮焼粉体を98MPaの圧力で円柱状に成型した後，おのおの1300°Cで4時間，Ar-O_2混合ガス（O_2＝20%）を使用して130MPaの圧力（Po_2＝26MPa）でO_2-HIP処理を行った。

また，試料の同定及び格子定数の測定はPhilips社製の粉末X線回折装置PW1800を使用した。

磁気特性の測定にはSQUIDを使用した。

2．2．1．3　結果と考察

図17にO_2-HIPにより合成された $Sr(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ の粉末X線回折線図を示す。これはGalasso等により報告されている $Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$[30)]と同様に六方晶系の規則型のペロブスカイトで指数配当ができ，その格子定数は a_0＝0.553nmn, c_0＝1.378nmであった。同様に $Sr(Ca_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ および $Sr(Mg_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ も六方晶系の規則型ペロブスカイトで指数配当ができた。

表10-12に $Sr(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$，$Sr(Ca_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ および $Sr(Mg_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ 面間隔，相対強度を示す。表4にはそれぞれの化合物の格子定数をまとめた。また，表

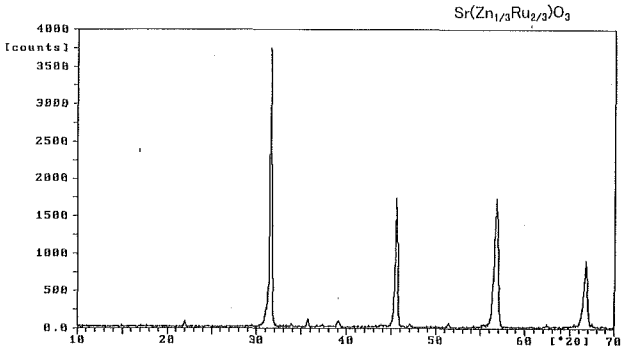


Fig. 17　XRD pattern for $Sr(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$.

表10　Observed and calculated d-spacing, h k l and normalized intensity values of $Sr(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$

h	k	l	dcalc (nm)	dobs (nm)	I/I_0 (%)
0	0	1	0.6868	0.6862	0.5
1	0	0	0.4792	0.4788	0.5
1	0	1	0.393	0.3914	4
0	0	2	0.3434	0.3432	1
1	1	0	0.2767	0.2772	100
2	0	2	0.1965	0.1964	23
1	0	4	0.1616	0.161	1
2	1	2	0.1602	0.1604	12
2	1	3	0.1421	0.1422	13
2	0	4	0.1396	0.139	1
2	2	2	0.1283	0.1272	6

表11　Observed and calculated d-spacing, h k l and normalized intensity values of $Sr(Ca_{1/3}Ru_{2/3})O_3$

h	k	l	dcalc (nm)	dobs (nm)	I/I_0
0	0	1	0.7013	0.7003	2
1	0	0	0.4921	0.4923	3
1	0	1	0.4028	0.4024	3
0	0	2	0.3066	0.3508	1
1	0	2	0.2856	0.2855	93
1	1	0	0.2814	0.2805	100
2	0	2	0.2014	0.2015	53
1	0	4	0.1652	0.1653	14
2	1	2	0.1643	0.1643	36
2	0	4	0.1427	0.1429	9
2	2	0	0.1421	0.1422	11
2	1	4	0.1276	0.1277	8
3	1	2	0.1272	0.1273	10

13には比較のため報告されている　$Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$と$Ba(Mg_{1/3}Ru_{2/3})O_3$の格子定数ものせた。

$Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$と$Sr(M_{1/3}Ru_{2/3})O_3$では格子定数がほぼ等しいのに対して$Ba(Mg_{1/3}Ru_{2/3})O_3$の格子定数は

表12　Observed and calculated d-spacing, h k l and normalized intensity values of $Sr(Mg_{1/3}Ru_{2/3})O_3$

h k l	dcalc (nm)	dobs (nm)	I/I_0
0 0 1	0.6855	0.6763	1
1 0 0	0.4781	0.4783	4
1 0 1	0.3921	0.3912	4
0 0 2	0.3428	0.3464	0.5
1 1 0	0.276	0.277	100
2 0 2	0.1961	0.196	19
2 1 2	0.1599	0.1603	14
2 0 4	0.1393	0.1391	6
2 2 0	0.138	0.1383	3

表13　Lattice parameters of $A(B_{1/3}B'_{2/3})O_3$ type compounds

compound	a_0	c_0
$Sr(Ca_{1/3}Ru_{2/3})O_3$	0.568	0.701
$Sr(Mg_{1/3}Ru_{2/3})O_3$	0.552	0.686
$Sr(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$	0.553	0.688
$Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	0.566	0.695
$Ba(Mg_{1/3}Ru_{2/3})O_3$	0.5765	1.413

c_0が特に大きく，Ba と Sr のイオン半径の差を考慮に入れるとほぼ2倍となっている。これは同じような規則型のペロブスカイトでBサイトが1：2の規則構造ではあるが，$Sr(M_{1/3}Ru_{2/3})O_3$と$Sr(M_{1/3}Ru_{2/3})O_3$では M と Ru の積層構造が異なっているものと推定される。

図18に SQUID により測定した$Sr(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$の帯磁率の温度変化を示す。低温で帯磁率が大きくて，Tc より高温では帯磁率がほぼ0になる強磁性体と同様に温度変化を示した。しかしながら，この化合物に特徴的なのは Tc 近傍で急激に帯磁率が低下するのではなくて，徐々に低下している。図19に$SrRuO_3$との磁気特性の温度変化を示す。比較のため$Sr(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$の結果も示した。$SrRuO_3$は強磁性体の典型的な温度変化をしている。また，$SrRuO_3$と$Sr(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$では Ru の原子価が4価から5価へ変化し，Bサイトに Ru の一部が Zn に置換固溶しているにもかかわらず Tc が同じ140 K である。

図20に$Sr(Ca_{1/3}Ru_{2/3})O_3$の帯磁率の温度変化を示した。構成元素が一部異なるために g 当たりの帯磁率こそ異なるもののその温度変化は$Sr(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$と同じ挙動を示した。また，$Sr(Mg_{1/3}Ru_{2/3})O_3$Sr と Ru を含む複合ペロブスカイトとしては$Sr(Li_{1/4}Ru_{3/4})O_3$が報告されているが，Tc 近傍で急激に帯磁率が低下するのではなくて，徐々に低下していることと Ru の原子価が4

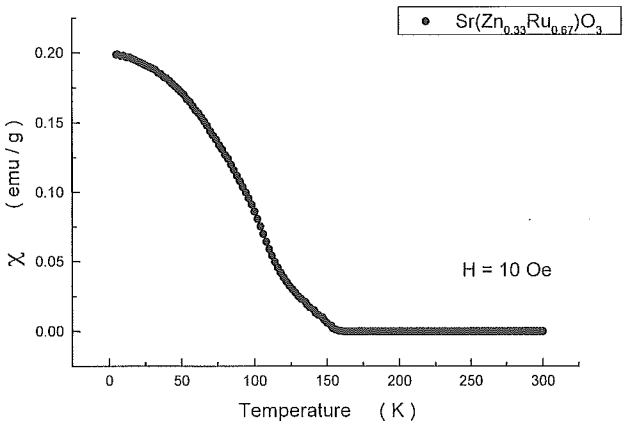


Fig. 18　Temperature dependence of magnetic susceptibility for $Sr(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$.

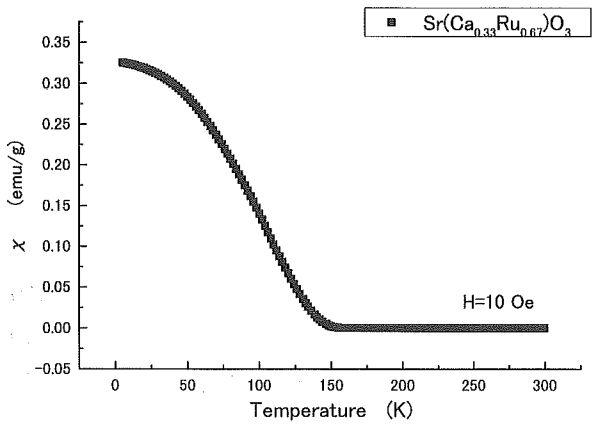


Fig. 19　Temperature dependence of magnetic susceptibility for $Sr(Ca_{1/3}Ru_{2/3})O_3$.

価から5価へ変化し，Bサイトに Ru の一部が Zn に置換固溶しているにもかかわらず Tc が同じ140K であることは同じであった。

2．2．2　ペロブスカイト型 $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ の合成

2．2．2．1　緒言

前項に述べたように Ru の酸化物としては通常4価と6価のものがよく知られおり，安定なものは4価であるが，ペロブスカイト型構造を取るときに限り5価もとりことがあり，規則型の複合ペロブスカイト $Sr(M_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ については O_2-HIP 処理をすることにより合成できた。

Ru の4価から5価への酸化反応がどの程度の酸素分圧で起こるのか調べることを目的として，大気中で合成ができる $Ba(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ と高酸素圧下で合成される $Sr(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ の固溶系 $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$

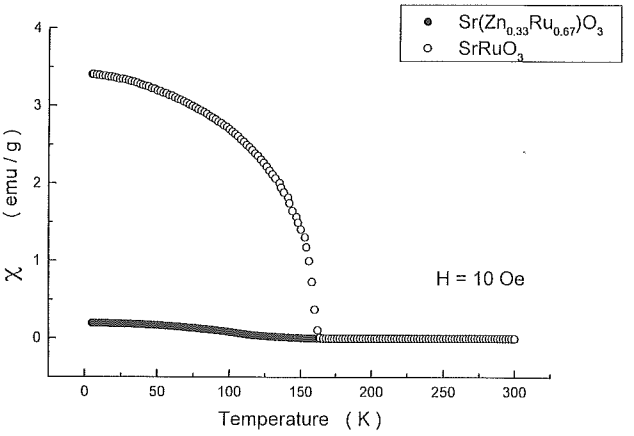


Fig. 20　Temperature dependence of magnetic susceptibility for $SrRuO_3$ and $Sr(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$.

の組成と合成できる酸素分圧の関係を調べた。

2．2．2．2　実験

原料には市販の $BaCO_3$（和光純薬，試薬特級），$SrCO_3$（関東化学，鹿特級），ZnO（白水化学，99.9%）および RuO_2（フルヤ金属，99.9%）を使用した。原料を $Ba_{1-x}Sr_x$：Zn：Ru＝3：1：2の割合になるように乾式混合し，1273K で2時間ついで1373K で4時間仮焼した。この仮焼粉体を98MPa の圧力で円柱状に成型した後，おのおの1523K で4時間，酸素分圧を変化させて O_2-HIP 処理を行った。高圧ガス下での酸素分圧の制御は Ar-O_2の混合ガスを使用して，圧力容器内の最終圧力が49MPa となるように Ar と O_2の混合比を変化させて初期圧力を設定することにより行った。

また，試料の同定及び格子定数の測定は Philips 社製の粉末 X 線回折装置 PW1800を使用した。

2．2．2．3　結果と考察

Ba 側の端組成の $Ba(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ については高酸素圧処理を行わなず酸素雰囲気中での焼成によっても単一相の化合が合成できた。この試料の粉末 X 線回折線図を図21に示す。Darriet 等により報告されている $Ba(Ca_{1/3}Ru_{2/3})O_3$[27]と同様に六方晶系の規則型のペロブスカイトで指数配当ができその格子定数は a_0＝0.575nm，c_0＝1.409nm であった。

固溶系の酸素分圧と単一相になる組成の関係をを図22に示す。図中の●は単一相が得られた点で，×は単一相が得られなかった点を示している。

Sr の添加量が多くなるにつれて合成に必要な酸素分圧も大きくなり，x＝0.4の時に PO_2＝0.784MPa となった。また，0.5≦x≦0.9の組成範囲では酸素分圧によ

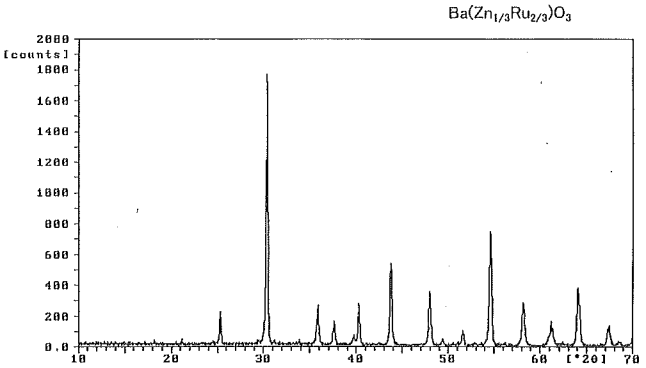


Fig. 21 XRD pattern for $Ba(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$.

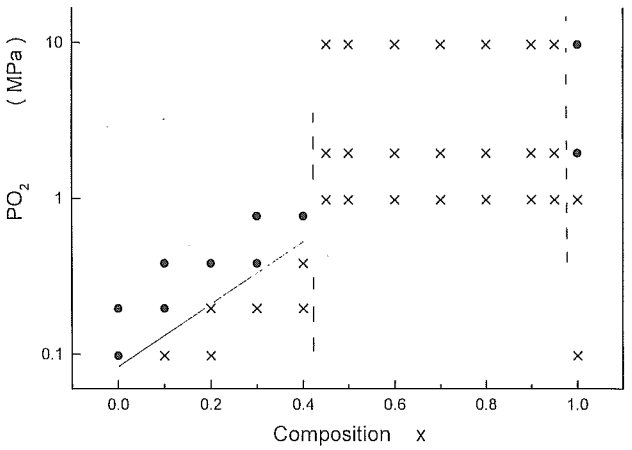


Fig. 22 Formation map for $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ as a function of partial oxgen pressure. under 49MPa (total pressure) at 1523K. Obtained condition are shown by points(●).

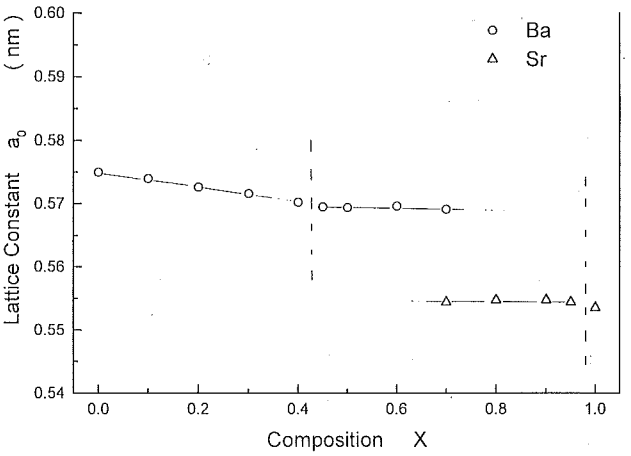


Fig. 23 Compositional dependence of a_0 for $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$.

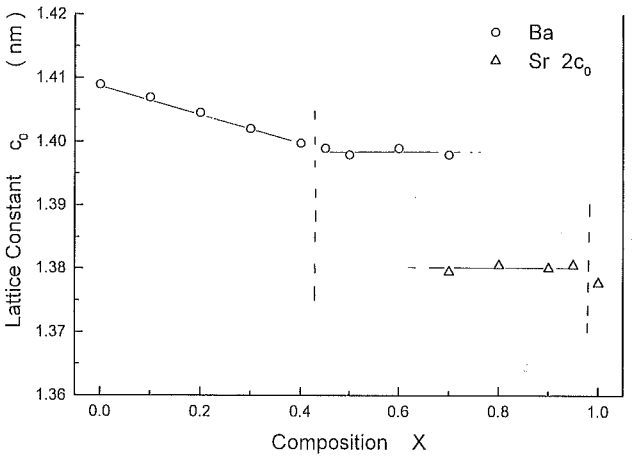


Fig. 24 Compositional dependence of c_0 for $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$.

らず単一相は得られなかった。

また，この系の格子定数の変化を図23と図24に示す。Ba 側では Sr の添加によって格子定数が連続的に小さくなり，x～0.5近傍まで固溶することがわかった。

一方，Sr 側では Ba の添加による格子定数の変化が小さくほとんど固溶しないものと推定された。

引用文献

1. Y. Takasu et al., Electrochemica Acta, 37 1029-31 (1992)
2. V. M. Lebedev et al., Russ. J. Inorg. Chem., 21 1380-83 (1976)
3. Enrico Borgarello et al., J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 6324-6329
4. 斎藤紳治他，日本セラミックス協会学術論文誌100 (1992) 663-667
5. K. Kameyama et al., J. Electrochemical Soc., 140 1034 (1993)
6. 化学大事典，共立出版社，p39，5巻 (1961)
7. J. Sestak, Thermphysical Properties of Solids, Their Measurements and Theoretical Analysis, Elsevier, Amsterdam, 1984
8. M. Volmer, A. Weber, Z. Phys. Chem., 119 (1926) 227
9. W. A. Johnson, R. F. Mehl, Trans. Am. Inst. Min. (Metall.) Engs., 135 (1939) 416
10. M. Avrami, J. Phys. Chem 7 (1939) 1103
11. M. Avrami, J. Phys. Chem 8 (1940) 212
12. M. Avrami, J. Phys. Chem 9 (1941) 177
13. A. N. Kolmogorov, Izvestia Akad. Nauk USSR, Ser Math. 1 (1937) 355
14. J. W. Christian, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon, New York, 2nd ed., 1975
15. T. Ozawa, Polymer, 12 (1971) 150
16. T. Ozawa, Bul. Chem. Soc. Jpn., 57 (1984) 639

17. D. W. Henderson, J. Therm. Anal., 15 (1979) 301
18. D. W. Henderson, J. Non-Cryst. Solids, 30 (1979) 301
19. T. J. W. DeBruijn, W. A. DeJong, P. J. Van Den Berg, Thermochim. Acta, 45 (1981) 315
20. M. P. Shepilov, D. S. Baik, J. Non-Cryst. Solids, 171 (1994) 141
21. J. Malek, Thermochim. Acta, 267 (1995), in press
22. J. Sestak, G. Berggren, Thermochim. Acta, 3 (1971) 1.
23. J. Malek, Thermochim. Acta, 200 (1992) 257
24. J. Malek, J. M. Criado, J. Sestak, J. Militky, Thermochim. Acta, 153 (1989) 429
25. P. Triggs, H. Bergher, C. A. George, F. Levy, Mat. Res. Bull., 18 (1983) 677
26. V. M. Lebedev, Yu. E. Roginskaya, N. L. Klimasenko, V. I. Bystov, Yu. N. Venevstev, Russ. J. Inorg. Chem., 21 (1976) 1380
27. J. Darriet et al., J. Solid State Chem., 19, 213 (1976)
28. P. D. Battle et al., J. Solid State Chem., 46, 234 (1983)
29. I.-S. Kim et al., Mat, Res, Bul 28, 1029 (1993)
30. Galasso et al., JCPDS 17-180

2．3　薄膜合成

2．3．1　アナターゼ型 TiO_2薄膜

2．3．1．1　はじめに

二酸化チタンは鉱物としてルチル，アナターゼおよびブルッカイトの３つの多形を持っている。ルチル型 TiO_2は誘電材料や白色顔料の原料として広く用いられてきた。最近，アナターゼ型 TiO_2はルチルの光触媒機能より数倍活性が高いことから多くの注目が集まっている[1]。光触媒による水の完全分解は半導体のバンド構造に密接に関係している。ルチルのバンド幅は3.0eV で，アナターゼはそれより0.2eV 程広い。この差は小さいが，アナターゼの水分解による水素製造能力はルチルよりかなり大きくなることが知られている[2]。そのため，粉末状アタターゼやゾルーゲル法による多孔体薄膜の研究は多くの報告が発表されている[3-5]。そしかしながら，これらの試料では光触媒機能に深く関わる光学的特性の正確なキャラクタリゼーションが困難である。したがって，詳細にアナターゼ型 TiO_2の電子的・光学的性質を調べるために，高品質な薄膜を作成する必要がある。

Chan 等は UHV-MOCVD 方法によって $SrTiO_3$基板上を用いてルチル型 TiO_2上にアナターゼ型 TiO_2膜の優先的成長を報告しているが，成長メカニズムは解明されていない。我々は，$SrTiO_3$基板を用いて，分子線エピタクシー法(MBE)によって，アナターゼ型 TiO_2薄膜を形成する事を目的とした。

2．3．1．2　実験

反射高エネルギー電子回折法(RHEED)とエックス線回折法(XRD)によって TiO_2薄膜の結晶及び表面構造を調べ，TiO_2薄膜と基板の間で形成された hetero インタフェースの構造緩和を検討した。MBE システムは高真空反応室(10^{-8}Pa)を持ち，Ti 金属ソースとして Knudsen セル(K-セル)を採用している。使用される酸素ラヂカルはヘリコンプラズマ銃で生成された。鏡面研磨 $SrTiO_3$(001)基板(0.5wt%Nb 添加，サイズ10x10x0.5mm^{3}新光社製)は超音波クリーナーでアセトンとエタノール系によって洗浄し，MBE チャンバーで930°C，1時間，3 x10^{-3}Pa 下で酸素ラヂカルを照射しながらアニールした。TiO_2薄膜は550-600°Cの基板に酸素基と Ti 金属を蒸着させることによって成長させた。成長過程は RHEED 分析器によってモニターした。K-セル温度は1390-1400°Cであった。ヘリコンプラズマ銃は200W，13.56MHZ で励起された。RHEED パターンは，4°の視射角で20kV 電子ビームを用いて得られた(UL-VAC 製)。単色化 Cu-Kα 線を使用して XRD パターンを得た(20kV，10mA，RJNT2000，Rigaku)。

2．3．1．3　結果と考察

Fig. 2.3.1 (a)と(b)はそれぞれ [100] と [110] 方向に観測される $SrTiO_3$ Substrate の RHEED パターンを示している。Fig. 2.3.1 (c)と(d)は図の(a)と(b)に対応して，20nm の厚みの TiO_2薄膜の RHEED パターンを示している。図(c)と(d)は成長した薄膜が成長方向に平行に 4 回対称軸を持っていることを示している。格子定数の a-軸は RHEED パターンから a＝0.381nm が計算された。この値はアナターゼの a-軸とほぼ一致した。Fig. 2.3.2 は TiO_2膜の XRDθ-2θパターンを示す。基板によるピークに加えて，一本の弱いピークがアナターゼの(004)ピークに対応して，2θ＝37.80°で観測された。XRD パターンからアナターゼ薄膜の c 軸は0.9396nm と計算された。このパターンからアナターゼ薄膜は高配向していること，回折線の線幅から計算された結晶子径は膜厚と10%以内で一致した。ルチル型 TiO_2が本実験の成長温度では熱力学的に安定で，anatase 型 TiO_2は不安定である。しかしながら，Table2.3.1 に示すように，$SrTiO_3$に対する格子不整はアナターゼでは－3.1%であるにに対してルチルでは＋17.6%である。格子不整合の量が少ないほどエピタキシ効果によって準

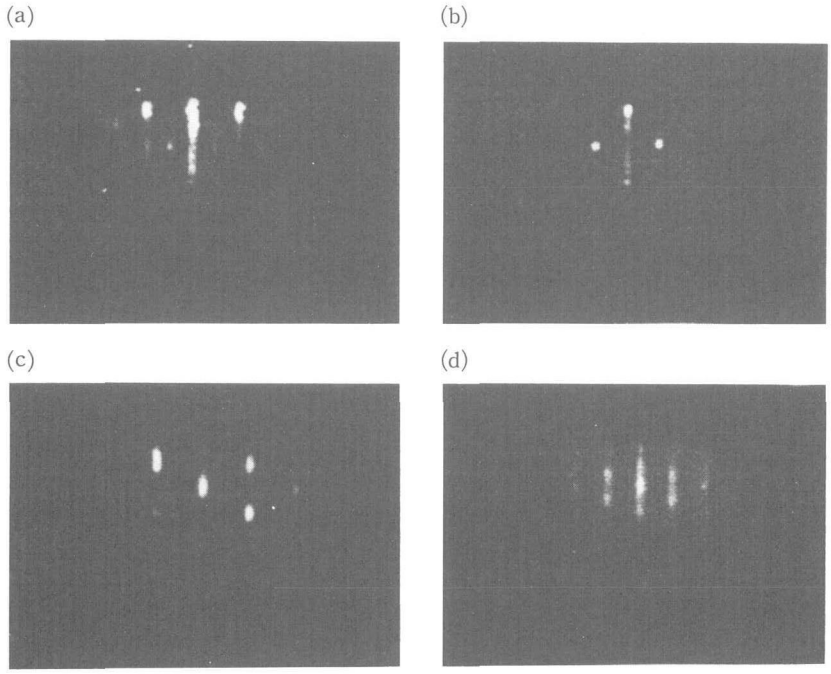


Fig. 2.3.1 RHEED pattern of the $SrTiO_3$(100) substrate above and of the anatase-type TiO_2 thin films below. The directions of the incident electron beam are [110] for (a) and (c), and [100] for (c) and (d).

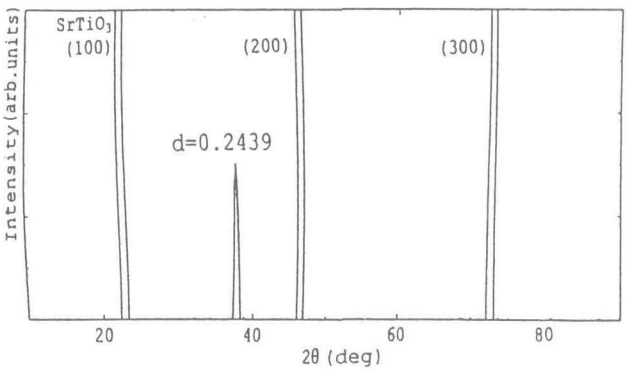


Fig. 2.3.2 The Cu-Kα XRD pattern of a anatase-type TiO_2 thin film grown on a $SrTiO_3$(100) substrate.

Table 1 Comparison of a- and c- values for powder and thin films of anatase-type TiO_2, along the lattice mismatch against the $SrTiO_3$ substrate.

	a-axis (nm)	c-axis (nm)	The lattice mismatch (%)
$SrTiO_3$ substrate	0.3905		
Anatase-type TiO_2 powder	0.3785 (a_b)	0.9512	−3.07
Anatase-type TiO_2 film	0.381 (a_t)	0.9396	−2.46
Rutile-type TiO_2 powder	0.459	0.2959	+17.5
$\varepsilon_{1,2,3}$ $\varepsilon_1=\varepsilon_2=(a_t-a_b)/a_b$	−0.0066	0.0122	

安定アナターゼが安定化した考えられる。表からアナターゼ粉末と比べて，アナターゼ薄膜の a-軸が伸張していることがわかる。他方，膜の c-軸は格子不整合の緩和のため短縮されており，結果として，粉末試料と薄膜試料の単位格子体積はほぼ一定に保たれている。

次に，薄膜の引っ張り応力を評価するために，以下の方程式を適用した：

1

$$\varepsilon_1=(1/E)\{\sigma_1-\nu(\sigma_2+\sigma_3)\} \quad (1)$$

$$\varepsilon_2=(1/E)\{\sigma_2-\nu(\sigma_3+\sigma_1)\} \quad (2)$$

$$\varepsilon_3=(1/E)\{\sigma_3-\nu(\sigma_1+\sigma_2)\} \quad (3)$$

ここで，ε，E，σ 及び ν は歪み，ヤング率，応力，及びポアソン比を示す。添え字 1, 2, 3 はそれぞれ a-軸，b-軸および c-軸を示す。ここで，E および ν は等方性が仮定されている。c 軸方向の応力が 0 であると仮定する($\sigma_3=0$)と薄膜のポアソン比は以下の式になる。

$$\nu=(-\varepsilon_3)/(\varepsilon_1+\varepsilon_2-\varepsilon_3) \quad (4)$$

表の値を用いると $\nu=0.48$が計算された。また，セル容積がほとんど不変になる同様の格子緩和は，MBE 方法を使用して $SrTiO_3$基板上に製膜した $BaTiO_3$薄膜でも観測された[7),8)]。アナターゼ膜の結果は歪み（$\varepsilon_1+\varepsilon_2+$

ε_3)がほぼ0になること，従って，νはほぼ0.5を取ることになると考えられる。多くのセラミックス薄膜のポアソン比は$BaTiO_3$を除いて，通常0.1[9]から0.37[10]の値を取る。連続体力学によれば，ポアソン比の理論限界値は0.5で，実験値0.48は非常に大きな値でる。TiO_2はこの点でも特異な物質であるといえる。なお，c軸の短縮の効果を評価するために，マーデルングエネルギーを計算した。体積一定の過程でc軸の変化を考慮すると，アナターゼ薄膜のマーデルングエネルギーはアナターゼ粉末に対して53kJ/mol程小さくなった。

2．3．1．4　結論

(001)面に配向したエピタキシャルアナターゼ膜をMBE法で酸素ラヂカルを用いて$SrTiO_3$基板上に成長させる事が出来た。この薄膜のa軸は伸張し，c軸は短くなった。また，ポアソン比は$\nu=0.48$と，極めて大きな値になった。

文献

1) M. Sato: Surface 28 (1990) 427.
2) B. Kreutler and A. J. Bard: J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 5985.
3) A. Fujishima and K. Honda: Nature 238 (1972) 37.
4) K. Yanaguchi and S. Sato: J. Am. Chem. Soc. 81 (1975) 1237.
5) E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca and M. Greatzel: J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 6324.
6) S. Chan, M. G. Mason, H. J. Gysling and G. R. Paz-Pujalt: J. Vac. Sci. Tech. A II (1993) 2419.
7) H. Shigetani, M. Fuzimoto, W. Sugimura, Y. Matsui and J. Tanaka: J. Mater. Sci. B 41 (1996) 148.
8) H. Shigetani, K. Kobayashi, M. Fujimoto, W. Sugimura, Y. Matsui and J. Tanaka: J. Appl. Phys. 81 (1997) 693.
9) Y. von Kaenel, J. Ch. Giachetto, J. Stiegler, M. J. Drezet and E. Blank: Diamond Relat. Mater. 5 (1996) 635.
10) H. Huang and F. Spaepen: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 405 (1996) 501.
11) T. Inoue: Dansei Rikigaku-no Kiso (Elastic Mechanics) (Nippon Kogyo, Tokyo, 1979) p. 66 [in Japanese].

2．3．2　RuO_2-TiO 2系薄膜

2．3．2．1　始めに

太陽光のエネルギーを有効利用するためには，可視光でも高い光活性を持つ光触媒物質の開発が求められる。これまでにニオブ酸カリウム系列の層状構造やルチル型酸素欠損TiO_2等の光触媒材料が見出されているが，総合的な視点からはTiO_2に優る物質は得られていない。中でもアナターゼの光活性はルチルの数倍にも及ぶことが知られている。そこで本研究ではアナターゼ型TiO_2をベースにして，Ruを固溶させることにより一連のRuO_2-TiO_2系薄膜の合成を試みた。Ruを選択した理由は第1章で述べた。さらにRuを固溶させるとバンドギャップ中に新しいエネルギー準位(フェルミ準位)が生成され，その結果バンドギャップの幅が縮まるのと同じ効果が得られると期待できる。本研究では，①有機金属化学気相成長法によりRuO_2-TiO_2系薄膜を合成し，表面分析及び電気伝導度測定により膜の構造と物性を調べ，また，②Ruイオンのアナターゼ型TiO_2への固溶限界を明らかにすることを目的とした。

2．3．2．2　実験

実験に用いた有機金属錯体は，トリケミカル研究所㈱製$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_2(O_2C_{11}H_{19})_2$(TiDPM)，$Ru(O_2C_{11}H_{19})_3$(RuDPM)を用いた。いずれの試薬も湿気を嫌うため，開封後は常時シリカゲルデシケークの中に保管した。実験に用いた基板は筑波石英硝子(株)製SiO_2基板，信光社㈱製Al_2O_3基板，MgO基板，および$SrTiO_3$基板の4種類を用いた。基板は前処理として，エタノール(試薬特級二純正化学製)で5分間超音波洗浄した後，基板表面の格子歪みを緩和するために大気中で1000°C，1時間保持したものを製膜に用いた。エタノールでよく洗浄した原料ボートに原料をつめた後，基板及び原料を適当な温度に加熱し，目的の膜厚になるように製膜時間を考慮して製膜を行った。蒸着速度は原料ベッセルの温度により制御した。今回の実験では製膜する際に，2段階の過程を経た。

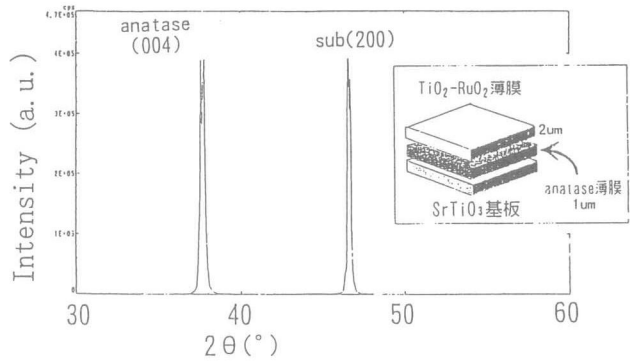
①まず基板上にアナターゼ型TiO_2薄膜の作製，②作製したアナターゼ型TiO_2薄膜上にRuO_2-TiO_2系薄膜の合成。薄膜の評価は粉末X線回折法(XRD)，薄膜X線回折法(thin film XRD)，原子間力顕微鏡(AFM)，走査電子顕微鏡(SEM)，二次イオン質量分析(SIMS)，四端子法伝導度測定，透過電子顕微鏡(TEM)，波長分散型分光器(EDS)を用いて行った。

2．3．2．3　結果と考察

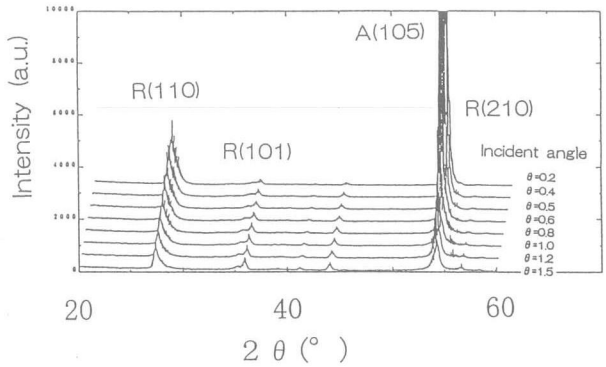
$SrTiO_3$(100)基板上に合成したRuO_2-TiO_2系薄膜の評価

最初にNbが0.05w%ドープした$SrTiO_3$基板上にRuO_2-TiO_2系薄膜を合成した。EDS測定結果より，こ

の膜の組成は20mol%RuO_2-80mol%TiO_2である。また触針式膜厚計から膜厚2 μm と算出された。膜の XRD プロファイルから2 θ：37°, 41°および46°付近に3本の回折ピークが確認された。これはアナターゼ型(004), ルチル型(200)及び $SrTiO_3$(200)に相当する。アナターゼの結晶性が大幅に悪くなっている他に，ルチル型結晶の回折ピークが確認されたことより，この組成比では Ru は，アナターゼ型に完全に固溶しないことが分かった。RuO_2と TiO_2の粉末を用いて熱平衡的な固溶限を調べた報告例によると，RuO_2への TiO_2の固溶限界は約8%，TiO_2への RuO_2の固溶限界は約6%であるが，薄膜では斎藤らの報告[4]によると全組成域で固溶体を形成するとされている。いずれもルチル型への固溶であり，アナターゼ型に固溶するという報告例は一件しかみあたらなかった[5]。この実験系の場合，Ti のみであると $SrTiO_3$(100)単結晶基板上ではエピタキシャル成長した TiO_2薄膜が合成できるが，Ru が加わると，基板上ではエピタキシャル成長しにくいことが確認された。エピタキシーの概念は膜が母結晶と同じ構造を保ったまま一定方向に成長することである。そこで，次に $SrTiO_3$(100)単結晶基板上で緩衝相としてアナターゼ型 TiO_2薄膜を作製し，その上に RuO_2-TiO_2系薄膜の積層を試みた。$SrTiO_3$(100)単結晶基板上にアナターゼ型 TiO_2薄膜を1 μm コーティングし，その上に RuO_2-TiO_2系薄膜を2 μm 合成した。その粉末 X 線回折法を Fig. 2.3.3 (a)に示す。2 θ=23°, 37°, 46°付近に3本のピークが確認された。これは $SrTiO_3$(100)，アナターゼ型(004), $SrTiO_3$(200)に相当する。アナターゼコーティングしていない $SrTiO_3$基板上に合成した薄膜の粉末 X 線回折法のプロファイルと比較すると膜の結晶性が向上しているのと，ルチル型(200)の小さいピークが確認されないことより，合成した RuO_2-TiO_2系薄膜はアナターゼ型に固溶していると推測される。ただし，粉末 X 線回折法は基板も含めた回折パターンになってしまうので，アナターゼ型固溶膜(004)のピークかアナターゼ型 TiO_2(004)のピークなのかを分離するのが難しい。このため，薄膜 X 線回折法による多重記録回折プロファイルを求めた。結果を Fig. 2.3.3 (b)に示す。ここで，X 線入射角度 θ を0.2度から1.5度までの範囲で固定し，20度から60度まで2 θ スキャンさせた。入射角度0.2度毎のパターンを示す。計算から入射角度 θ が1.5°までは下地のアナターゼ型 TiO_2のピークの情報は薄膜 X 線では入ってこないことを計算から確認した。Fig. 2.3.3 (b)から粉末 X 線回折法で確認されなかったルチル型 RuO_2-TiO_2(110)，(211)のピークとマグネリ相のピークを確認した。これらの相は入射角度を変化させても一様に現れていることより微量ながらも RuO_2-TiO_2薄膜中に均一に分散しているのではないかと推測される。アナターゼ型 RuO_2-TiO_2(105)の d 値の変化を Fig. 2.3.5 に示す。横軸に Ru のモル比率，縦軸に選んだ回折線の d 値をとっている。なおアナターゼ型のピークは Ru が35mol%をこえるとピークが消失することから，35mol%



(a)



(b)

Fig. 2.3.3 (a) The Cu-Kα XRD pattern of a anatase-type TiO_2-RuO_2 thin film grown on TiO_2 anatase coated on a $SrTiO_3$(100), (b) Thin film XRD patterns of a anatase-type TiO_2-RuO_2 thin film grown on TiO_2 anatase coated on a $SrTiO_3$(100)

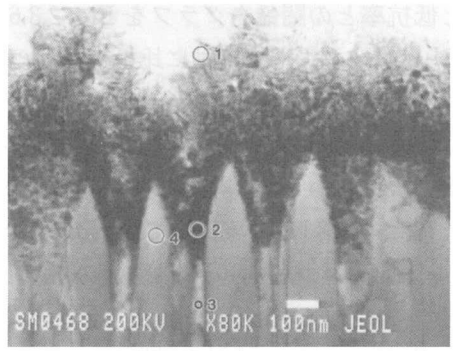


Fig. 2.3.4 Cross-sectional TEM image of the 36mol%RuO_2-TiO_2 thin film, 1: Ti-rich , 2: Ru-rich, 3: TiO_2, 4: Ru-pure

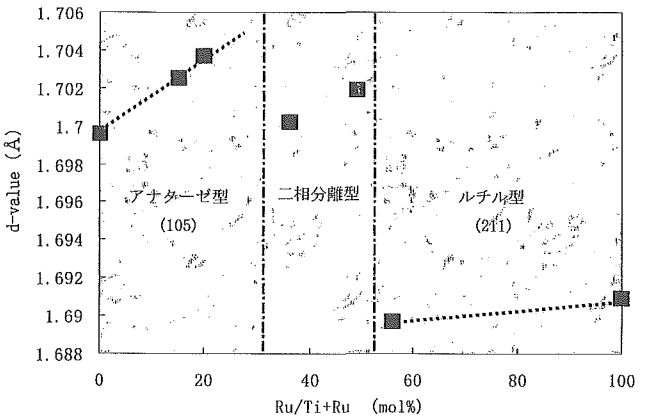


Fig. 2.3.5　Relationship between deposition phases and Ru contents on TiO_2-RuO_2 thin film grown on TiO_2 anatase coated on a $SrTiO_3$(100)

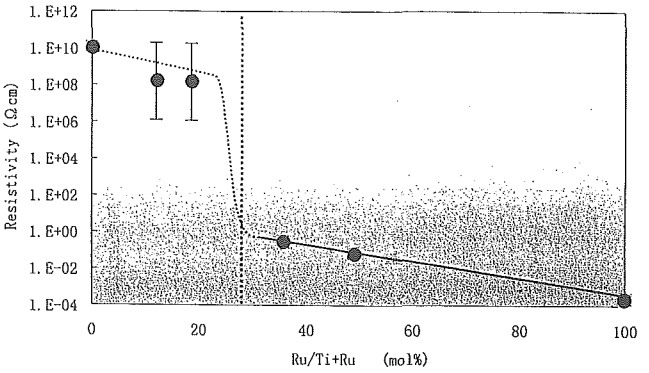


Fig. 2.3.6　Relationship between Resistivity and Ru contents on TiO_2-RuO_2 thin film grown on TiO_2 anatase coated on a $SrTiO_3$(100)

以上のところではこのピークの近くにあらわれたルチル型の(215)反射をプロットした。RuO_2成分が50mol%をこえるとアナターゼ型では存在できずルチル型で固溶しているのではないかと推測される。Ruのモル比率を大きくすると結晶粒子が大きくなり，下地とのエピタキシーが弱くなるようである。なお.Ruのモル比率と表面あらさ計との関係ではRuが15mol%をこえると表面が急激にあらくなっている。20mol%をこえるとエピタキシーとの関係が崩れはじめ，その結果アナターゼ型の構造が保てず，2相混合領域，最終的にはルチル型構造に移行するようである。4端子法によるRuのモル比率と低抗率との関係をグラフをFig. 2.3.6に示す。横軸にRuのモル比率を，縦軸に比抵抗をとった。エラーバーで示した領域は試料の抵抗が高くて測定できなかったために，純粋なアナターゼ型TiO_2薄膜の文献値と測定機の限界値から求めたものである。この図からRuが20～30mol%付近を境にして比抵抗が大きく変化している。比抵抗が小さいRu固溶ルチル相の出現に起因するものではないかと推測される。Fig. 2.3.4はRuのモル比率が36mol%の試料の破断面のTEM像を示す。アナターゼ型TiO_2薄膜とRuO_2-TiO_2薄膜との界面はちょうど鋸の歯ようなジグザグな界面になっているのが観察される。この界面の断面写真をもとにして，4点の元素分析を行った結果から，RuO_2-TO_2薄膜中で深さ方向によりRuとTiの組成が大きく異なっているのが分かった。Ruのモル比率が36mol%の膜の場合，局所的に見るとRuO_2-TiO_2薄膜の表面である点1ではRuのモル比率が17mol%，鋸の歯の中心付近である点2ではRuのモル比率が76mol%，歯の先端付近の点3ではRuのモル比率が2.4mol%と算出された。次にRuO_2-TO_2薄膜の制限視野電子線回折像(SAD)では単結晶的なアナターゼ型スポットと多結晶的なルチル型リングが観察された。薄膜X線の結果と照らし合わせると，最表面にはRuのモル比率が小さいためにアナターゼ型に固溶したRuO_2-TO_2薄膜が作製され，内部はRuのモル比率が大きいためにアナターゼ型の構造が保てず，ルチル型多結晶膜になっている可能性がある。

2．3．2．4　結論

以上のXRD，TEM像観察，及びEDS分析から，アナターゼコーティングした$SrTiO_3$(100)単結晶基板上で合成したRuO_2-TO_2薄膜は20Ruモル%程度まではRuを固溶したアナターゼ型エピタキシー薄膜が合成されるが，20%を越えるとエピタキシーがくずれ，ルチル型固溶膜との混合相になる。ただし，RuO_2-TO_2薄膜の最表面ではアナターゼ型に固溶し，Ruのモル比率の大きい膜内部ではアナターゼ型構造を保てずルチル型の多結晶薄膜になっていると推測される。Ru固溶のルチル型薄膜の電気伝導度は金属的と思われるが，アナターゼ膜の電気伝導度はRuが固溶しても比抵抗は絶縁体に近い。

文献

1）K. Domen, A. Kudo and T. Onishi, J. Catal., 102, 92 (1986)

2）K. Sayama and H. Arakawa, J. Phys. Chem. 97, 531 (1993)

3）竹内浩士他，新規可視光応答型酸化チタン光触媒による環境浄化技術，光触媒反応の最近の展開シンポジウムアブストラクト，58 (1998)

4）S. Saito, K. Okano, C. Hayashi, K. Kuramasu and Y. Takahashi, J. J. Ceram. Soci., 100, 663 (1992)

5) H. Marco, H. Janez, S. Zoran, and D. Giran., J. Mater. Res., 11, 727 (1996)

2. 3. 3 アナターゼ多孔体薄膜へのZnイオンの注入効果

2. 3. 3. 1 はじめに

酸化チタンは光触媒として注目され，現在活発に研究開発が行われている環境半導体の一つである。酸化チタンは，NOxや有機分子の分解など，光触媒機能を利用した環境浄化への応用が期待されている[1]。酸化チタンが光触媒機能を発現するのは，そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光が照射されたときである。したがって，バンドギャップが3.2eVであるアナターゼでは，光触媒機能の発現は紫外光領域に限られる。例えば，室内など太陽光の利用が困難な場所において，有機分子の分解などを効率よく行うためには，より光エネルギーが低い可視光領域で光触媒機能を発現することが望ましい。最近，大阪府大の安保らのグループによって，アナターゼ微粉体にCrやVイオンを注入することで，可視光によって光触媒機能を発現したという報告がなされた[2)~4)]。しかしながら，微粉体における光学特性や電子特性の評価は難しい。今回，ゾル・ゲル法により作製したアナターゼ薄膜へのイオン注入の効果を検討するため，Zn及びArイオンの注入を行い，表面形態や結晶構造，光吸収に関する評価を行った。

2. 3. 3. 2 実験

Fig. 2.3.7に，ゾル・ゲル法によるアナターゼ薄膜の作製方法[5]のフローチャートを示す。氷浴で，マグネティックスターラーにより攪拌しながら，$Ti(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$ (0.1mol)にC_2H_5OH(0.4mol)を加えた。この溶液に，攪拌下で，C_2H_5OH(0.4mol)，HCl(0.008mol)，H_2O (0.1mol)を混合した溶液を1時間かけて滴下した。攪拌を続けながら溶液を室温に戻し，これにC_2H_5OH(3.5 mol) を加えて，TiO_2ゾルとした。多重的な多孔体薄膜を作成する場合はPEGを所定量混合し，デイップコート法で石英ガラス基板上に塗布した。スピンコート法を用いる場合は，TiO_2ゾルを6000rpmで石英ガラス基板上に塗布し，乾燥，熱処理を行った。そして，作製したアナターゼ薄膜に3000rpmでもう一度TiO_2ゾルを塗布し，乾燥，熱処理をした。

ゾル・ゲル法により作製したアナターゼ薄膜に，投影飛程が約50nmになるようにZn及びArイオンを注入した。イオン注入後，酸素または窒素雰囲気において，それぞれ800°Cで5時間熱処理を行った。これらの試料を透過型電子顕微鏡法(SEM)，薄膜X線回折法(XRD)，光熱偏向分光法(PDS)[6]により評価を行った。

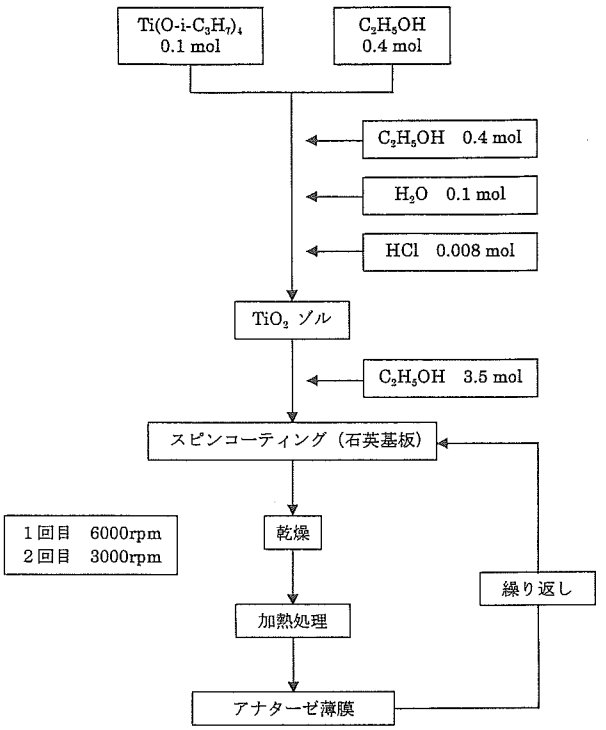
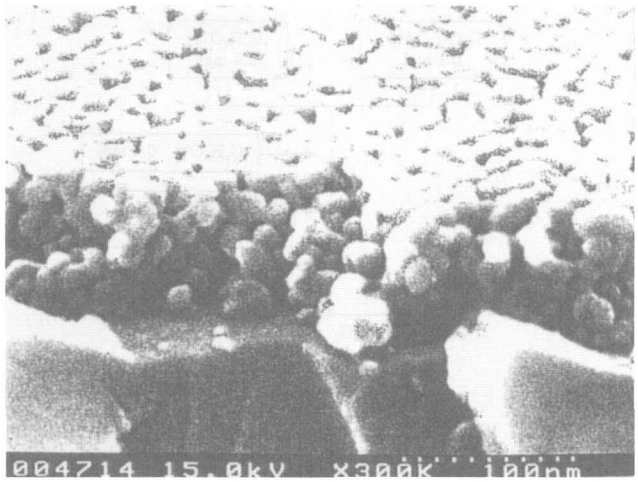


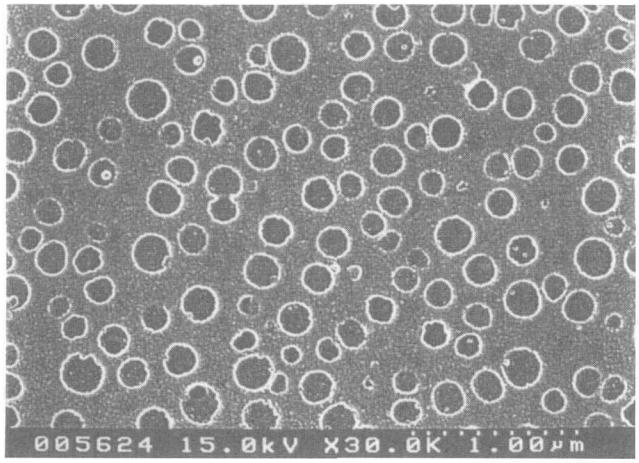
Fig. 2.3.7 Flow chart of porous thin film preparation by sol-gel method

2. 3. 3. 3 結果

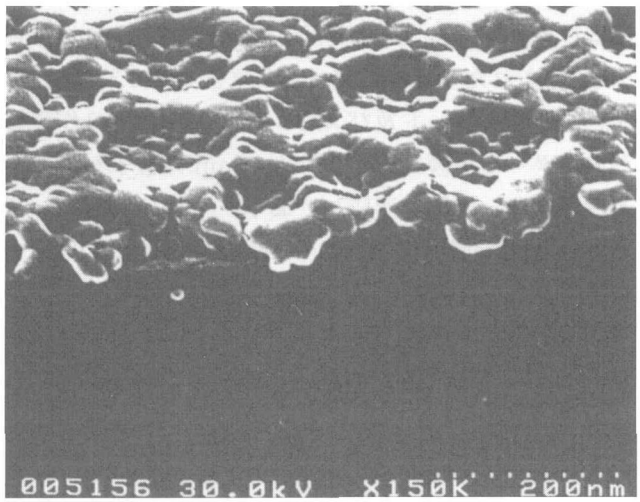
はじめにSEMによる表面形態の観察結果について述べる。得られた多孔体膜のSEM像をFig. 2.3.8 (a)に示す。デイップコート及びスピンコート法により作製したアナターゼ薄膜は，直径約20-25nmの粒子がいくつか積み重なって膜を形成しており，一回の塗布で，70-90nm程度の膜厚のアナターゼ薄膜を得た。(b)はエチレングリコール#2000を6.6mass%添加したゾルーゲル膜のSEM像である。径が数百nmの大きなポアが出来た。(c)は(b)の拡大像である。大きなポアは石英ガラス基板までは達していない。このように，PEGの混合量によって二次的なポアサイズが制御できる。また，スピンコートの場合，表面像から，表面には微少な亀裂が入っていることが確認できる。Znイオン注入後のアナターゼ薄膜のSEM表面像から，Znイオンの注入によって注入前に確認された亀裂が拡大していること，また，断面像から，膜の表面から約60nmの領域で，アナターゼ薄膜の緻密化が確認できた。ゾル・ゲル法により作製したアナターゼ薄膜とそれを窒素または酸素雰囲気で950°C，5時間の熱処理をした試料の薄膜X線



(a)



(b)



(c)

Fig. 2.3.8　SEM images of some porous thin films on silica substrates, (a) particles preparated by the normal procedure, (b) large pores formed in porous thin film by adding 6.6mass%PEG # 2000, (c) enlarged image of large pores formed in porous thin film by adding 6.6mass%PEG # 2000

回折パターンはすべてアナターゼのそれに帰属し，ゾル・ゲル法により作製した薄膜はアナターゼ単相であった。アナターゼ微粉体では，アナターゼからルチルへの相転移温度は500°C程度とされているが，本方法によるゾル・ゲル膜では，窒素または酸素雰囲気下で950°Cで熱処理を施した後も，アナターゼ単相であった。Fig. 2.3.9 に，アナターゼ薄膜に Zn イオンを注入し，その後窒素または酸素雰囲気において800°Cで 5 時間の熱処理を行ったときの薄膜 X 線回折パターンを示す。アナターゼとルチルの最も強い回折ピークはそれぞれ25.28°と27.44°にある。この二つの回折ピークは膜の構造をよく反映している。Zn イオン注入後，窒素雰囲気で熱処理を行った試料では，ルチルの回折ピークのみが認められ，アナターゼからルチルに完全に相転移していることがわかる。一方，酸素雰囲気で熱処理した試料では，アナターゼとルチルの両相の回折ピークが共存し，32.79°に $ZnTiO_3$の回折ピークが認められる。アナターゼ薄膜に Zn イオンを注入し熱処理を行っていない試料では，未注入のアナターゼ薄膜に比べて，アナターゼの結晶性は明らかに低下している。Ar イオンを注入し，窒素または酸素雰囲気において800°Cで 5 時間熱処理を場合も XRD パターンはすべてアナターゼに帰属し，また，熱処理雰囲気の違いも認められなかった。

光吸収に関して，Fig. 2.3.10 にアナターゼ薄膜とそれに Zn をイオン注入し，窒素雰囲気で800°C，5 時間

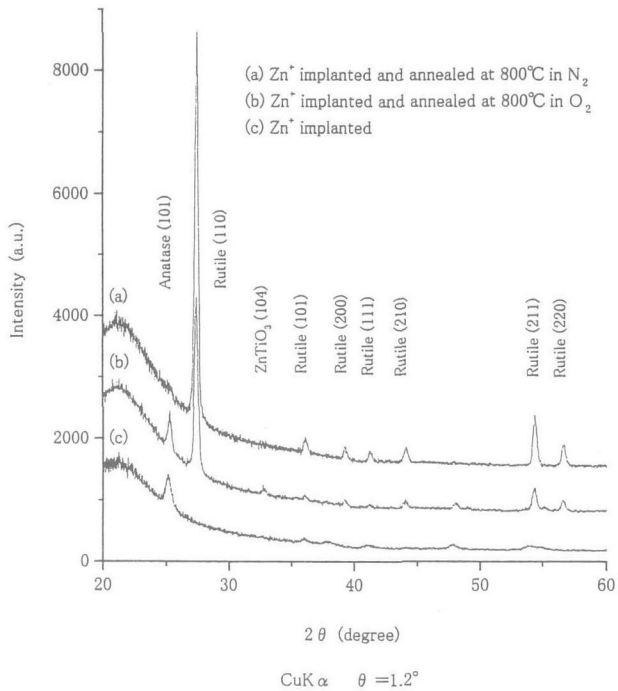


Fig. 2.3.9　Phase changes of Zn+implanted porous thin films by thermal annealing

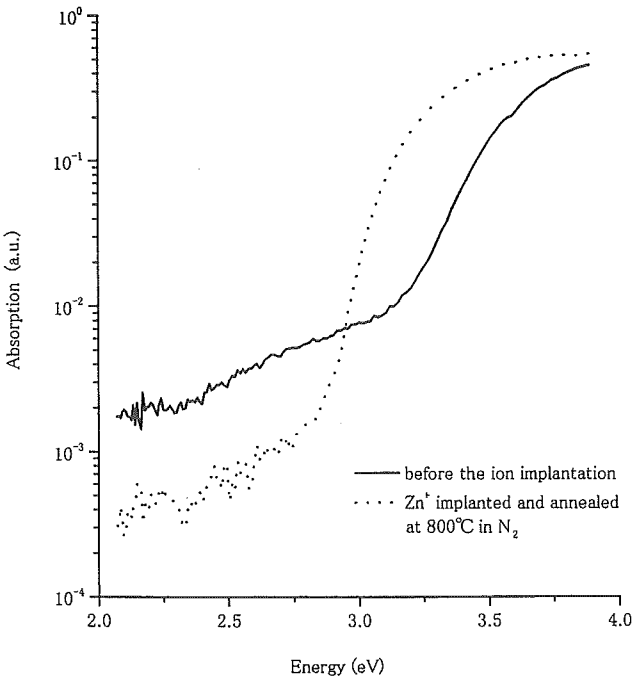


Fig. 2.3.10 Absorption change before and after implanting Zn^+ ions into a porous thin film

の熱処理を行った試料の PDS スペクトルを示す。Zn イオン注入後，窒素雰囲気で熱処理を施した試料では，2.9eV 以上のエネルギー領域で光吸収が増加していることがわかる。

2．3．3．4 考察

ゾル・ゲル法により作製したアナターゼ薄膜の表面に亀裂が認められるが，これは石英基板とアナターゼ薄膜の線膨張係数の違いによるものと思われる。石英の線膨張係数は$5.5\sim5.8\times10^{-7}deg^{-1}$で，アナターゼは$7.0\sim8.0\times10^{-6}deg^{-1}$であるから，成膜時に500°Cで焼結したあと室温に戻す際，膜が収縮し表面に亀裂が入ったものと思われる。アナターゼ薄膜に Zn イオンを注入した試料では，表面から約60nm の領域で，アナターゼ薄膜の緻密化がみられた。この緻密化された領域は，Zn イオンの注入深さと一致し，注入した Zn イオンによってアナターゼ薄膜の緻密化が起こったものと思われる。イオン注入後の亀裂の著しい拡大は，この緻密化によるものと推察される。

Zn イオン注入後，窒素雰囲気で800°C，5 時間の熱処理を施すと，ルチルに相転移するが，未注入のアナターゼ薄膜では950°Cで熱処理を行っても相転移は認められない。これは，この相転移が単に熱によってのみ誘起されたものではないことを示している。さらに，Ar イオン注入後，窒素雰囲気において800°Cで熱処理を行っても相転移が認められないことから，イオン注入の効果によるものでもないことがわかる。これらの結果は，この相転移が注入した不純物としての Zn によって引き起こされたものであることを示している。一方，Zn イオン注入後，酸素雰囲気で熱処理をした試料では，アナターゼとルチルの両相が共存し，$ZnTiO_3$が生成した。これは，酸素の供給と注入した Zn の化学結合状態が，この相転移と深く関与していることを示している。

Zn イオン注入後，窒素雰囲気で800°C，5 時間の熱処理を施すと試料は，2.9eV 以上のエネルギー領域で光吸収の増加が認められる。この吸収端の変化は，アナターゼのバンドギャップ3.2eV とルチルのバンドギャップ3.0eV とよく対応しており，アナターゼからルチルへの相転移によるものと推察される。

2．3．3．5 結論

ゾル・ゲル法によりアナターゼ単相の多結晶薄膜を作製し，このアナターゼ薄膜に Zn イオンを注入すると膜は緻密化し，その領域は Zn イオンの侵入長とほぼ一致した。イオン注入後のアナターゼ薄膜を窒素雰囲気で熱処理すると，ルチルへの相転移及び著しい粒成長が確認された。一方，酸素雰囲気で熱処理を行うと，ルチルへの相転移が抑制され，$ZnTiO_3$相が生成された。アナターゼからルチルへの相転移に伴う吸収端の低エネルギー側へのシフトを確認した。

文献

1）H. Yamashita, Y. Ichihashi, and M. Anpo : Journal of the Surface Science of Japan vol.16, No.3, pp.194-200 (1995)
2）M. Anpo : Proc. Intern. Conf. Green Chemistry, September, 1997 (Venise)
3）M. Anpo : Proc. 1st Intern. Conf. Protecting the Environment, May 1998 (Rome)
4）M. Anpo, Y. Ichihashi, M.Takeuchi, and H. Yamashita : Res. Chem. Intermed., 24, 151 (1998)
5）T. Yokoo, K. Kamiya, and S. Sakka : Bulletin of the Japan Institute of Metals vol.28 No.3 pp.176-183 (1989)
6）I. Umezu, M. Daigo and K. Maeda : Jap. J. Appl. phys. 33 L873 (1994)

第3章　物性に関する研究

3．1　光物性に関する研究

3．1．1　はじめに

（Ti，Ru）酸塩は，光触媒，太陽電池等，太陽光を利用した環境にやさしい光機能材料として大きな注目を集めている材質である。これらの光機能の発現のメカニズムには初期過程として光励起状態の電荷分離過程が重要な役割を占めている。光励起後の固液界面における電荷移動による化学反応，接合界面中心での光起電力等は，空間的に引き離された電荷(電子，正孔)により引き起こされる。このためこれらの効果が高効率で起こされるためには，光励起後の電荷分離が効率的に起きなければならない。

一方太陽光のクリーンなエネルギーの有効利用のためには，太陽光線のスペクトルのピークに位置する可視領域の光に対し高い効率を有する必要がある。このために，バンドギャップの小さな（Ti，Ru）酸塩を合成する，標準的な物質である TiO_2 等にイオン打ち込み等で不純物をドープする，可視領域の光に感度を有する色素を TiO_2 の表面に吸着させ増感作用を利用する等の方法よる試みがなされている。増感作用を利用した太陽電池として，Ru 錯体：TiO_2 系湿式太陽電池が近年その大きな変換効率から大きな注目を集めている。

本研究では，増感色素を用いるケースの電荷分離課程を明らかにするために，TiO_x：銅フタロシアニン（CuPc）超格子薄膜[1]について，時間分解分光法を用い光励起後の励起子や電荷分離のダイナミックスについて研究を行った。TiO_x：CuPc 超格子薄膜は，ガラスや石英の基板上にイオンクラスタービームにより TiO_x と CuPc を交互に積層させたもので TiO_x はアモルファスになっているが，CuPc は微結晶状に規則正しく配向していることが TEM により観測されている。CuPc は可視領域全体に光吸収を持ち，可視光の光励起により TiO_2 に対し対し電子移動，すなわち増感作用を起こすことが知られている。[1]従って TiO_x：銅フタロシアニン(CuPc)超格子薄膜は，精密な光学測定の難しい Ru 錯体：TiO_2 系湿式太陽電池の高効率化のための電荷分離過程を解明するためのモデル物質と見なすことができる。超格子のサンプルは広島大学の高田純助教授から提供を受けたものである。

3．1．2　電場変調吸収測定

TiO_x：CuPc 超格子の励起状態を明らかにするために交流電場を印可し電場変調吸収スペクトルの測定を行った。電場は，励起状態に摂動として働き吸収強度の変化やエネルギーシフトを引き起こす。その際特に拡がった励起状態に大きく変化を及ぼすことが知られている。Fig. 1 は，TiO_x：CuPc 超格子の吸収スペクトルと電場変調吸収スペクトルである。吸収スペクトルの1.7eV～2.1eV 付近の吸収帯は CuPc の π-π^*遷移に起因するフレンケル励起子による構造である。2.1～2.2eV にわずかに肩状構造が見られるが，電場変調スペクトルでは比較的大きな構造が同じエネルギー領域に見られている。CuPc 単結晶においては，ほぼ同じエネルギーに電荷移動励起子による構造が観測されている。[2]電荷移動励起子は，励起子半径が近接分子まで広がった励起子状態であり分子性の結晶における電荷分離（電子，正孔生成）に重要な役割を持つ状態で

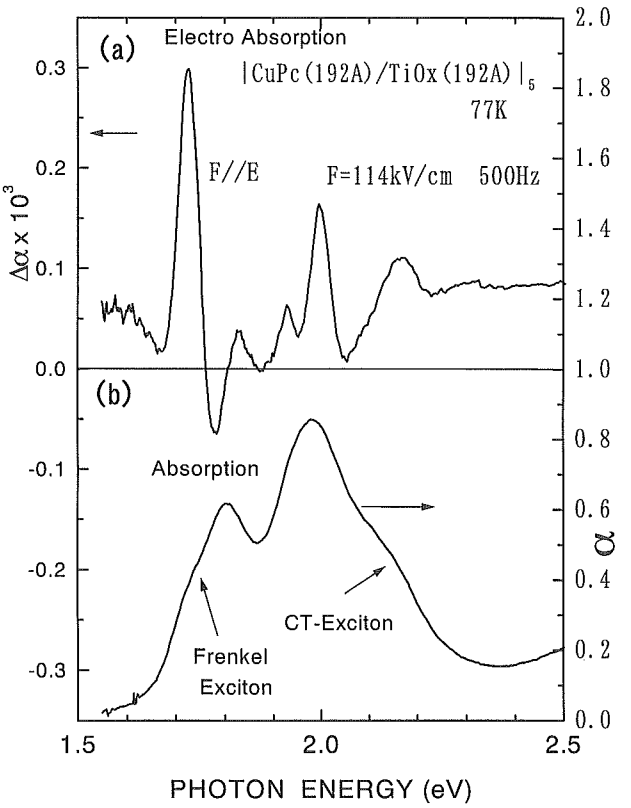


Fig. 3.1:　Electroabsorption (a) and absorption (b) spectra of TiO_x: CuPc superlattice.

ある。Fig. 1における構造は，TiO_x：CuPc超格子においても電荷移動励起子が存在し，これが電場による摂動を受けた結果現れたものと結論づけられる。

3．1．3　電荷分離課程のダイナミックス

3．1．3．1　光過渡現象計測評価装置

TiO_x：CuPc超格子を含め無機材質における光励起後の電子系，格子系のダイナミックスを計測するために光過渡現象計測評価装置を試作した。本装置は，無機材質において様々な時間スケールで起こる様々なダイナミックスの全体像を捕らえることを可能にするため，広い測定時間領域を持つように設計されている。吸収の時間変化測定では100fsec～30secで14桁，発光では2 sec～30secで13桁に及ぶ時間領域での測定が可能である。装置は，1）波長可変フェムト秒光源とフェムト秒白色光発生を用いたフェムト秒過渡吸収測定部，100fsec～5 nsec (Fig. 2)，2）波長可変フェムト秒光源とストリークカメラを用いたピコ秒時間分解発光測定部，2 psec～100μsec (Fig. 3. b)，3）ナノ秒波長可変光源とイメージインテンシファイヤー付きダイオードアレイ検出器を組み合わせたナノ秒過渡発光吸収測定部，5 nsec～30sec (Fig. 3. a) から構成されている。

3．1．3．2　ナノ～マイクロ秒領域のダイナミックス

CuPcには蛍光が観測されないことが知られている。よって可視光励起により生成するCuPcの一重項励起子の寿命は，ピコ秒領域かそれより短い領域にあると考えられる。また用いた試料のCuPc層の厚みが10nm程度と薄いため，TiO_x：CuPc界面での速やかな電子移動が期待される。従って，ナノ～マイクロ秒の時間領域では分離した電荷や正孔が主要な励起状態と考えられる。そこでこの時間領域における励起状態のダイナミックスを明らかにするために，前述3）の装置で過渡光吸収スペクトルの測定を行った。Fig. 4はTiO_x：CuPc超格子(CuPc 6分子層：TiO_x 8 nm)の過渡吸収スペクトルである。1.7～2.0eVにおける過渡吸収スペクトルの谷状構造と吸収スペクトルのピーク，過渡吸収スペクトルのピークと吸収スペクトルの谷状構造のエネルギー位置が一致している。全体として光励起により一重項励起子が退色し，光励起により誘起された吸収帯が現れ，これらが重なっている構造として説明できる。過渡吸収のピーク(1.88eV)と谷の部分(1.80 eV) の強度の時間変化は (Fig. 5) 同じ非指数関数型の時間変化を示す。よって，これらの構造は，電荷分離することによるCuPc層の一重項励起子の吸収強度の減少と1個の正イオンとなったCuPc ($CuPc^+$) による吸収の増加として説明される。過渡吸収は1マイクロ秒程度で減衰するが，これは分離した電子と正孔の再結合によると考えられる。正孔は，CuPc層中の1個の正イオンとなったCuPc上にあり，電子は，CuPc層が薄いため界面での効率的な電子移動が期待されるため，TiO_x層中に存在するものであると考えられる。しかし正確な結論を出すにはTiO_x層の過渡吸収を今後測定する必要があろう。

3．1．3．3　フェムト秒～ピコ秒領域でのダイナミックス

TiO_x：CuPc超格子の電荷分離の初期過程を調べるために，フェムト秒～ピコ秒時間領域での過渡吸収スペクトル測定を行った。Fig. 6は，TiO_x中のCuPc薄膜 (CuPc72nm) の過渡吸収スペクトルである。Fig. 7は，励起後の2.0, 2.4eVにおける吸収強度の時間変化である。様々な厚みの超格子試料についても同様の結果を得た。1.7～2.2eVに見られる構造は，ナノ秒領域に見られるように光励起により1重項励起子の吸収が退色したことによる構造である。ナノ秒の場合と比べ信号は，より負の側にふれている。これは，$CuPc^+$の数が相対的に少ないことを意味している。光励起直後に2.2eV～2.7eV付近に見られる構造の起源は，今のところ明らかではない。1重項-1重項励起子間の吸収，3重項-3重項励起子間の吸収[3]，$CuPc^+$，$CuPc^-$による吸収等，またはそれらが重なっている等の可能性がある。2.0eVで観測した一重項励起子の退色の時間変化には1ピコ秒程度の早い減衰と，10ピコ秒までにあまり減衰しない長寿命の成分が見られる。更に一重項励起子を励起した場合 (E_{ex}=2.13eV) と比べ，より高い光子エネルギーで励起した場合 (E_{ex}=3.10eV) のほうが，遅い成分の割合が大きくなっていることがわかった。これらは以下の様な機構で説明される。

1）光生成した1重項励起子は，1ピコ秒程度の時定数で減衰する。これが短寿命の成分に対応する。2）電荷分離の大部分は，一重項励起子の減衰の時定数内に起こる。分離電荷($CuPc^+$，$CuPc^-$)の生成による中性CuPcの減少による一重項励起子の退色が長寿命成分に対応する。数ピコ秒経過後の吸収変化のスペクトルは，ナノ秒，マイクロ秒領域で観測されているものと同一の起源であると考えられる。3）励起光の光子エネルギーが高いほうが長寿命成分が多かったのは，

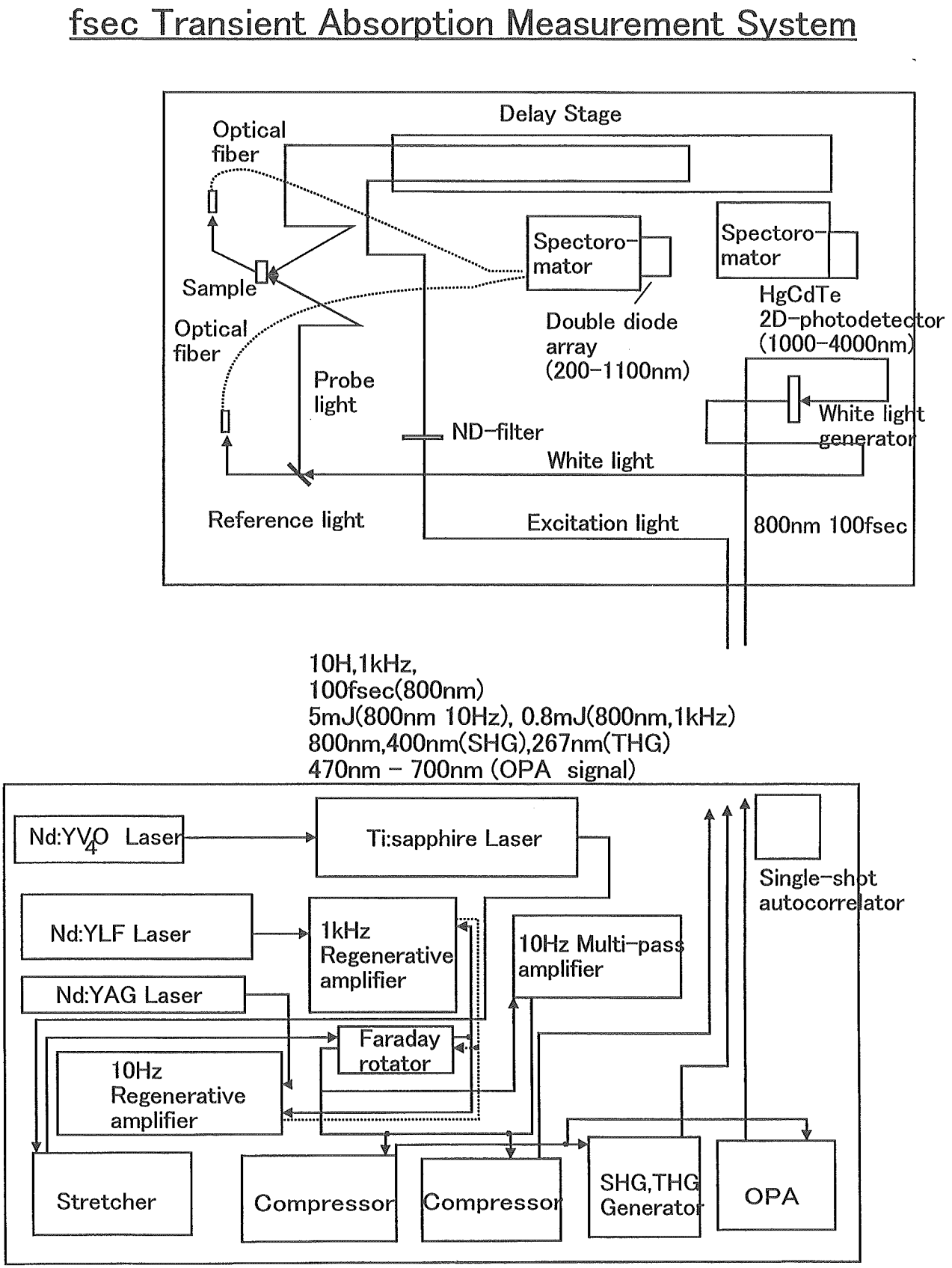


Fig. 3.2: Schematic for the femtosecond time-resolved absorption measurement system.

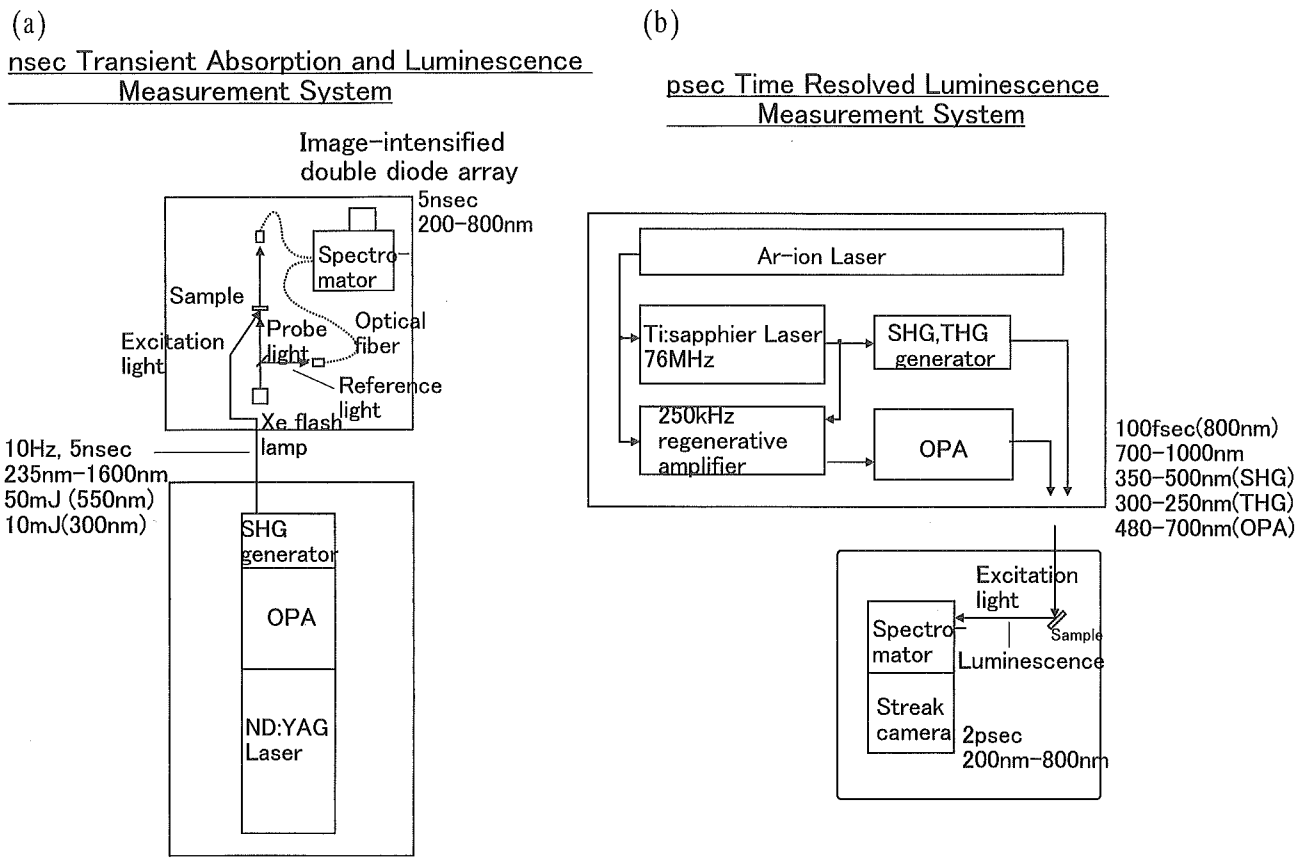


Fig. 3.3: Schematic for the time-resolved absorption and luminescence measurement systems.

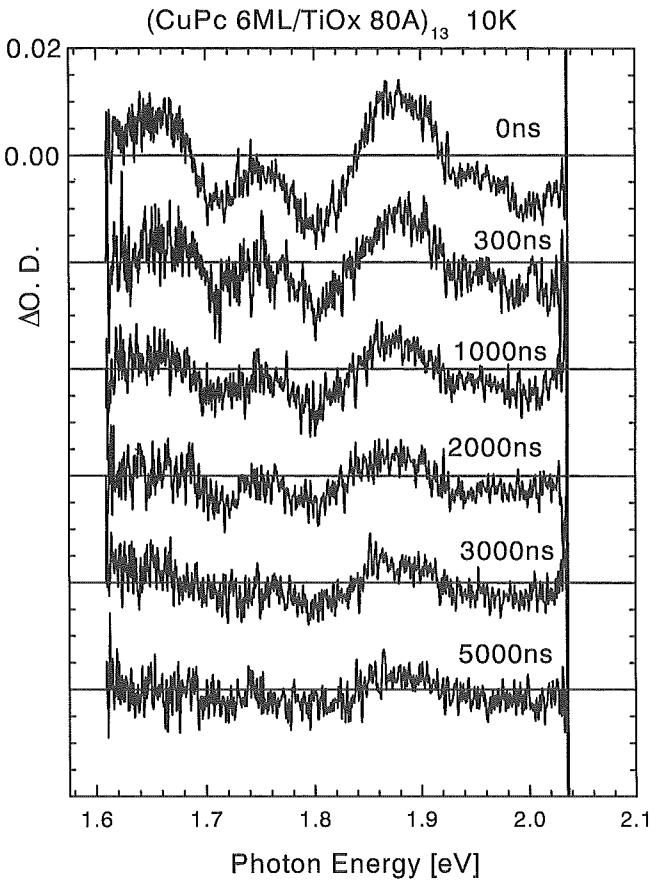


Fig. 3.4: Nanosecond transient absorption spectra of TiO_x: CuPc superlattice.

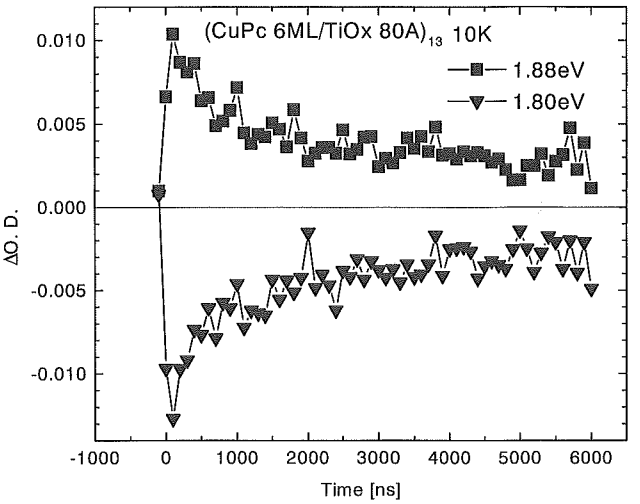


Fig. 3.5: Nanosecond time evolution of the photo-induced absorption change of TiO_x: CuPc superlattice.

光生成した励起状態のエネルギーが高い分，緩和過程で電荷分離を起こしやすいためであると考えられる。

長寿命成分が3重項励起子の存在によるとした場合，2.2～2.7eV 付近に3重項励起子による3重項－3重項励起子吸収3）が現れ，この吸収の長寿命成分の時間変化が1重項励起子吸収の退色の長寿命成分と一致

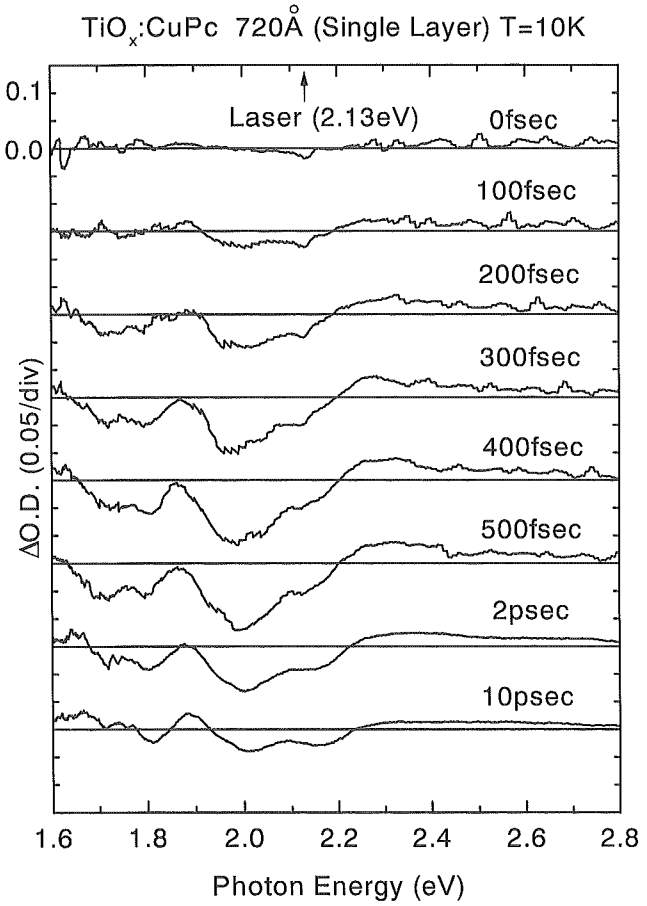


Fig. 3.6: Femtosecond transient absorption spectra of TiO_x: CuPc superlattice.

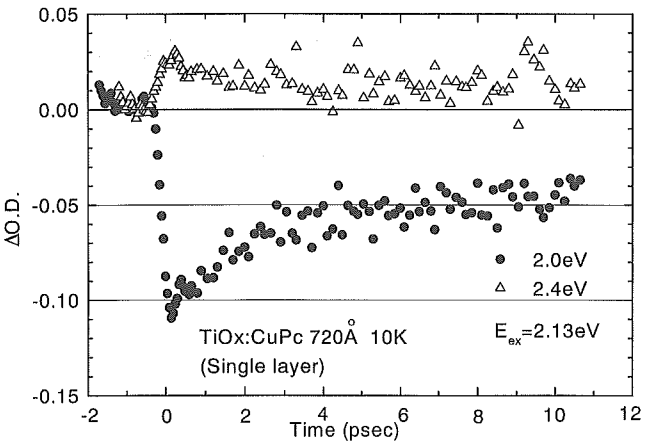


Fig. 3.7: Femtosecond time evolution of the photo-induced absorption change TiO_x: CuPc superlattice.

していなければならない。しかし，2.1～2.7eV 付近の吸収は早く減衰する傾向が見られた。励起強度依存性において一重項励起子の退色と2.2～2.7eV 付近の吸収が異なる依存性を示した。以上のことから１重項励起子吸収の退色の長寿命成分は３重項励起子の存在によるものとは考えられない。

現状では SN 比が悪く過渡吸収の精密な解析が困難である。よって電荷分離が CuPc 層内部で起こっているのか界面で起こっているのか不明確である。超格子の膜厚依存性についてもそれを示唆する傾向が見られるが，SN 比の関係から今のところ確証はえられていない。これらは，今後の課題であろう。

参考文献

1）高田純，応用物理　64，698（1995）

2）Y. Tokura et. al. Chem. Phys. Lett. 102, 179 (1983).

3）M. Ichikawa et. al, Chem. Phys. Lett. 232. 346 (1995)

論文リスト

1）T. Mitani, Y. Wada, M. Yamashita, K. Toriumi, K. Kobayashi, and H. Kobayashi, "Charge Instability in 1D Halogen Bridged Binuclear Metal Complex", Synthetic Metals 64, 291 (1994).

2）Y. Wada, T. Furuta, M. Yamashita and K. Toriumi, "Optical Properties of Quasi-Onedimensional MMX-Chain Compounds: R_4 [$Pt_2(pop)_4X$].nH_2O (R=K and NH_4, X=Cl and Br)", Synthetic Metals 70, 1195 (1995)

3）Y. Wada, U. Lemmer, E. O. Goebel, .M. Yamashita, and K. Toriumi, "Time resolved luminescence study of self-trapped-exciton relaxation in quasi-one- dimensional halogen-bridged mixed-valence metal complexes", Phys. Rev B52, 8276 (1995).

4）Y. Wada, N. Matsushita, J. Tanaka, T. Mitsuhashi, "Dependence of Polaron, Soliton and Self-Trapped Exciton Relaxation on Excitation Photon Energy in Quasi-One-Dimensional MX-Complexes" J. Lumi. 66& 67, 120 (1996).

5）Y. Wada, N. Matsushita, and M. Yamashita, "Relaxation Processes of Photo- Excited States in Wide-GapMX-Chain"', Springer Series in Solid-State Sciences, Vol 124, Springer-Verlag, 75 (1997).

3．2　$Na_{3-x}Ru_4O_9$のイオン伝導：NMR による研究

3．2．1　はじめに

Darriet らはルテニウム金属酸化物の一連の研究で図3.2.1に示すような一次元トンネル構造を持つルテニウム酸化物 $Na_{3-x}Ru_4O_9$を見いだした[1)]。トンネルの枠組みは RuO_6 8 面体１個，２個および３個が稜共有で連な

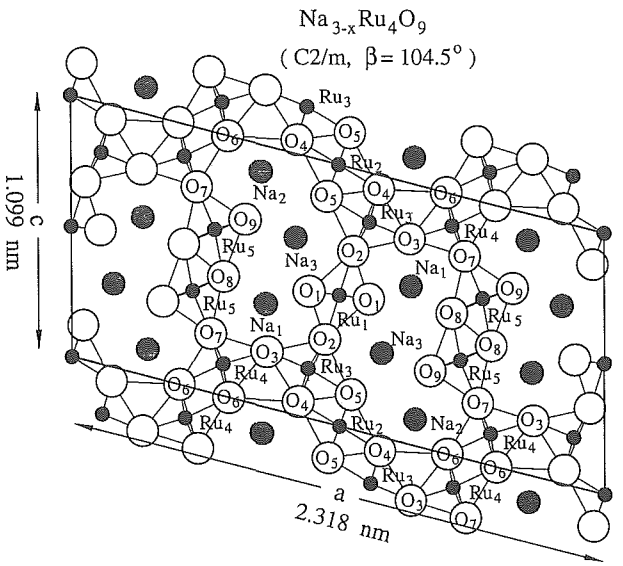


Fig. 3.2.1 Projection of the crystal structure on the b-plane.

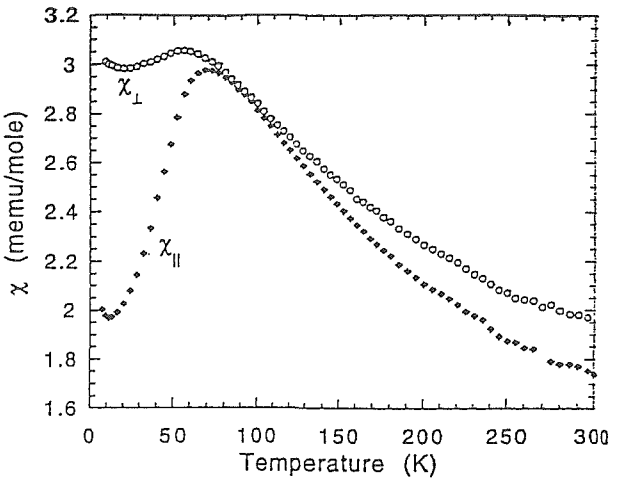


Fig. 3.2.2 The magnetic susceptibility χ (T) vs. T for the as-grown single crystal $Na_2Ru_4O_9$.[5]

った単位がb軸方向に連なって構成され，トンネルサイズはかなり大きい。トンネル中には図に示したように Na_1, Na_2, Na_3の3個の Na^+イオンの位置がある。Darrietの解析では組成のxは約0.9であり，約3割の Na^+イオン位置が空位という欠陥構造をなしている。トンネル軸方向（b軸方向）に Na^+イオンがジャンプする際の酸素イオンからなるボトルネックは比較的広い。従ってトンネル軸方向のイオン伝導度は高いと考えられ，イオン導電体材料としての応用可能性は高いと思われる。今まで当所で研究してきた一次元イオン導電体はイオン伝導度も非常に高く，伝導イオン間の相関の研究など基礎的研究には大変面白い物質であった[2,3,4]。しかし一次元性が非常に良いために伝導路にある不純物が直流イオン伝導を妨げ，またその不純物を除去することが難しいため，応用には不向きであると考えられている。本物質はトンネルが大きいため，トンネル内に化学的，物理的不純物があってもそれをまいて通り抜けることが可能である。またトンネル間を分離する枠組みに頂点共有の RuO_6 8面体一層からなる部分があるためトンネル間のイオン伝導も可能と思われる。

一方，この物質の物性は超伝導関連物質としてFlorida州立大のCao等によって研究され，単結晶での磁性および電子伝導特性が測定されている[5]。伝導度はb軸方向では金属的伝導を示し，b面内では半導体的挙動を示している。300Kでの伝導度の異方性は10^5と高いが，b面内でも10^{-2}S/cmの伝導度がある。図3.2.2に示したように帯磁率は70K付近でピークを示し，その温度以下では短距離的反強磁性オーダーの出現と推定される減少を示す。100Kから300KまではCurie-Weiss的挙動を示し，軸に平行な χ_0として7.9×10^{-4}emu/mole，直交する χ_0として1.1×10^{-3}emu/moleという大きい値を示した。彼らは金属的な伝導度と大きな χ_0とからこの物質の一部の Ru_4+イオン位置の4d電子は局在していると考えている。本NMR研究のデータ解釈上必要となるデータとして，同じくCaoらによって測定された酸素欠陥を人為的に導入した単結晶試料（$Na_2Ru_4O_{9-\delta}$）の帯磁率の温度依存性[5]を図3.2.3に示す。300Kより600Kまでの高温領域で χ_{11}が増加するが，これはスピン一重項から三重項への遷移によるとされている。

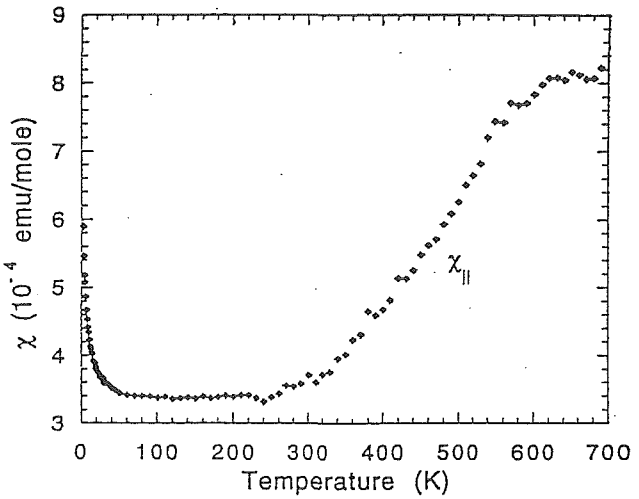


Fig. 3.2.3 The magnetic susceptibility χ_{11}(T) vs. T for the deoxygenated single crystal $Na_2Ru_4O_{9-\delta}$

以上に述べたようにこの物質は電子導電性が高く，

イオン伝導性もかなり高いことが期待されることから固体電池の電極材料としての可能性が考えられる。本研究ではNMRという微視的プローブを用いてこの物質中のNa^+イオン伝導性と応用の可能性を研究した。

3．2．2　実験

単結晶試料が得られていないため，NMR測定は粉末試料を用い，石英管に真空封入して行った。3．3．2項に記述されているようにこの試料はH_2O，CO_2を多量に求蔵する性質を持つ[6]。その影響を評価するため，①H_2Oを取り除くため100°C程度に暖めながら真空封入したもの，②　①と同じ条件で作られた試料で150°C程度で暖めながら真空封入したもの，③　①，②と異なるバッチの試料で空気中に1月ほど長い間放置し，そのまま真空封入したものの3種類を用意した。

NMR測定はBruker社MSL400型装置を用いた。線形は1～2μ秒のサンプリングパルスを用い，デッドタイムディレイを4μ秒以内にとどめFree　Induction Decay (FID)を観測した。線形の周波数依存性は筑波大学のMSL300型装置を借用した。スピン-格子緩和時間の測定は180-90°パルス（Inversion recovery，反転回復）法と飽和回復（Saturation recovery）法とを併用した。

3．2．3　結果と解析

3．2．3．1　線形の温度変化

図3.2.4に試料①の線形の温度依存性を示した。低温領域では線形は二つのピークと一つの肩からなっている。温度上昇とともに線形は徐々に変化し，324Kより高温では急に先幅が狭まり，比熱のピークが観測される390K付近で線形は比較的対称な1本のピークを示す。

低温での線形は一見四重極相互作用の二次摂動による粉末線形に似ている。ここで，四重極相互作用とは^{23}Na核の四重極モーメント$Q(=0.108\times10^{-24}cm^{-2})$が周辺のイオンが核の位置にもたらす電場勾配との間の相互作用である。殆どのNa^+イオンがある一つの位置にあると仮定し，四重極相互作用が線形を支配する主因だとして線形解析を行った結果，四重極相互作用パラメターν_Qとして約2MHz，異方性因子η～0.3が得られたが，フィッティングは良くない。ν_Q及びηについては次項で説明する。

この線形がどのような相互作用に基づく線形なのかを知るために線形の周波数（磁場）依存性を測定したのが図3.2.5である。79.4MHzでの測定条件は105MHz

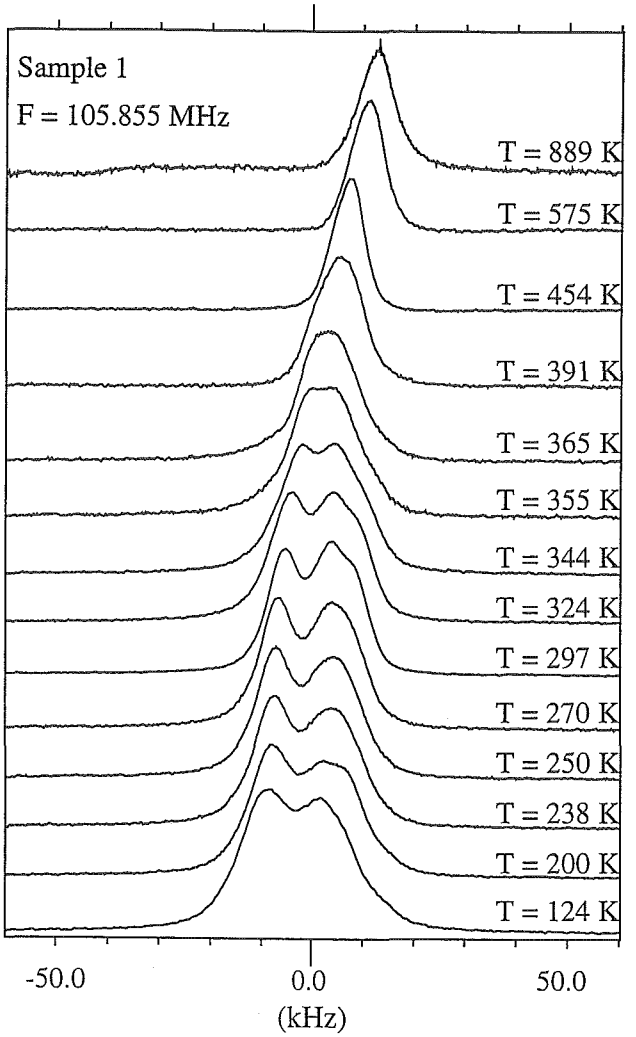


Fig. 3.2.4　Temperature dependent ^{23}Na spectra of the sample-1 measured at 105.855MH (H_0=9.39T). The reference peak position of ^{23}Na in aqueous solution of NaCl locates at 105.8502 MHz.

での測定条件に比べて適切さでやや劣るが，線形は基本的に信頼できる。四重極相互作用の二次摂動理論によると粉末線形のピーク間隔あるいは粉末線幅はν_Q^2/ν_0に比例する[7]。ここでν_0は測定周波数である。もし，ピーク対が四重極相互作用の二次摂動によるものであれば79.4MHzで測定したピーク間隔は105MHzで測定したピーク間隔より広くなっていなければならないが，実験データは逆で僅かであるが狭まっている。このことは二つのピークが通常のNMRシフトで説明されることを明らかにしている。高周波数側のピークが105MHzで肩がはっきりしているのに対して79MHzで測定した線形はより対称に近い線形を示している。これもまた肩のある非対称な線形が四重極相互作用の粉末線形に由来するのではないことを意味する。しかし低周波数側のピークは79MHzで測定した線幅が僅かながら広く

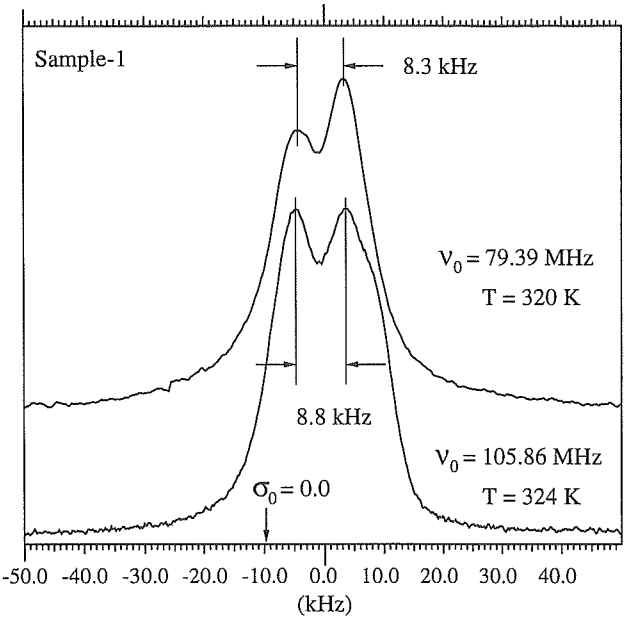


Fig. 3.2.5 Field dependence of the line shapes of the sample-1 measured at 105.855 MHz and 79.39 MHz.

なっている。これは低周波数側のピークの線幅に双極子相互作用による線幅に加えて四重極相互作用の二次摂動効果も寄与していることを示している。また79MHzの線形の裾の部分がより広がっていることも二次摂動効果を無視できないことを示している。

3．2．3．2 点電荷モデルに基づく電場勾配テンソルの計算

この系で四重極相互作用が本当に線形に影響しない程度かどうかを知るため各 Na^+位置の電場勾配テンソルを点電荷モデルで見積もった。Na_1, Na_2, Na_3の占有数として Darriet はほぼ同じ R 値を与える占有数のいくつかの結果を示しているが[1], いずれも $Na_1 \geqq Na_2 \geqq Na_3$の順である。従って計算では, 組成 Na_{3-x}の x は Cao らが考えたように 1 だとし[5], Na_3位置に Na^+イオンは存在しないモデル (ケース-1) を出発点とした。酸素イオン, Ru^{4+}イオンの欠陥は考えず, それぞれの電荷はそれぞれ－2, ＋4 価で局在していると仮定し, さらに試料中に存在していると考えられる H_2O, CO_2の影響は無視している。また, Na_3位置に Na^+イオンがあるときとない時とでは酸素イオンの位置が異なると思われるがその変位も無視している。なお, Sternheimer の反遮蔽因子として $\nu_Q = 4.5$を用いた[7]。表3.2.1に計算結果の一部を示した。ν_Qは四重極相互作用パラメターで $\nu_Q = 3e^2qQ/2I(2I-1)h$ と表わされる。η は異方性因子と呼ばれ, テンソルの主値を V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}とすれば

Table 3.2.1 Calculation results of the quadrupolar coupling parameter based on the point charge model.

	Na_1		Na_2		Na_3	
	ν_Q (MHz)	η	ν_Q (MHz)	η	ν_Q (MHz)	η
ケース-1	-0.29	0.83	1.00	0.76	0.83	0.72
ケース-2	-0.80	0.12	0.94	0.69	-0.50	0.63
ケース-3	-1.46	0.41	1.18	0.36	0.86	0.95

ケース-1：全てのイオンが Na_1, Na_2 位置にある。ただし、Na_3 位置の値は Na_3 位置に 1 個だけあるとして計算。
ケース-2：Na_1 位置のイオンが 1 個 Na_3 位置に移動。
ケース-3：Na_2 位置のイオンが 1 個 Na_3 位置に移動。

$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$で定義される。表でテンソル主軸方向は省略しているが, Na^+イオンの位置, ケースごとに当然大きく変わっている。ケース-2, 3 での値はその移動でもっとも影響を受ける位置の値を表した。結果として, ν_Qの絶対値が 2 MHz を越えることはないこと, ケース-1 の分布が一番多いとすれば Na_2位置の ν_Q が他の位置より大きいが, 大きくても $\nu_Q = 1$ MHz 程度であり, かつ η が0.5以上であるため二次摂動によるピークの分裂は現れにくいことが分かった。

3．2．3．3 線形解析

以上の結果を踏まえ, トンネル中の三つの位置に Na^+イオンが分布し, それぞれが異なった NMR シフトを持つという前提で線形解析を行った結果が図3.2.6である。重畳関数には $y(x) = w^{2P}/(w^2 + 4(2^{1/P} - 1)x^2)^P$で表される Pearson Ⅶ型関数を用いた[8]。ここで w は半値幅, x は周波数, p は関数形が Lorentzian 的か Gaus-

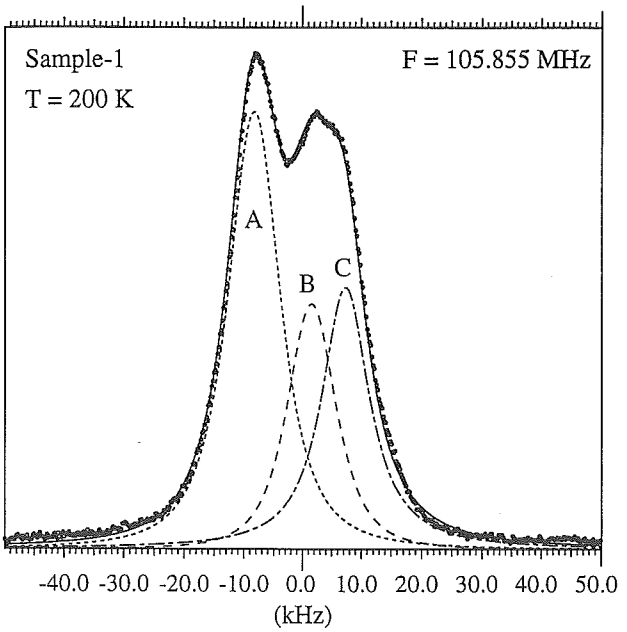


Fig. 3.2.6 A fitting result of the line shape analysis of the spectrrum measured at 200 K and 105.855 K.

Table 3.2.2 Optimum fitting parameters of the ^{23}Na line shape measured at 200K and 105.855 MHz.

	シフト (kHz)	ピーク高	半値幅 (kHz)	p
成分-1	-8.19	0.87	10.3	1.5
成分-2	1.63	0.49	9.8	1.8
成分-3	7.36	0.53	9.6	1.1

sian 的かを表すパラメターで $p=1$ のとき Lorentzian 的，$p=\infty$ のとき Gaussian 的になる。右側の肩を持ったピークを一つの四重極相互作用の粉末線形であると仮定した二成分による解析はあまり良い結果が得られない。パラメターを多く使っているといえば当然かもしれないが，やはり X-線構造解析の結果と同じに三成分で解析した結果が良い結果を与えている。三成分に四重極相互作用の二次摂動の粉末線形を取り入れた解析でも，その非対称性は結果に現れず，図に示したような対称な三成分になる。表3.2.2に最適のフィッティングパラメターを示したが，三成分とも半値幅は約 9 kHz ほどで，Pearson パラメター p はすべて 1 に近く Lorentzian 的である。200K の低温では Na^+イオンはほぼ完全に静止していると思われ，もし線幅が核スピン－核スピン双極子相互作用のみによるとすれば線形は Gaussia 的で，線幅は数 kHz を越えることはない。線形が対称性のよい Lorentzian 的で線幅が 9 kHz もあることはこの線形の主因が 4 d 電子スピンと^{23}Na 核スピン間の双極子相互作用に基づいていることを示す[9]。^{23}Na-^{23}Na 間の双極子相互作用および四重極相互作用も寄与しているが副次的と考えられる。

二つのピーク間隔は15kHz (140ppm) もある。トンネル中の三つの Na^+位置はほぼ似た環境にあり，通常の化学シフトでこの大きなシフトの説明は難しい。Ru^{4+}の 4 d 電子は 3 d 電子より広がっており，NMR シフトにたいする 4 d 電子の影響を評価する必要がある。4 d 電子は 1 ）直接的な transfered hyperfine 相互作用，2 ）酸素の 2 s，2 p 軌道の偏極を通じた間接的な相互作用の二つが考えられる。Na^+位置と Ru^{4+}位置との最短距離は Na_1-Ru_5＝0.307nm，Na_2-Ru_5＝0.311nm，Na_3-Ru_1＝0.303nm である。Herman & Skillman の表によれば Ru 原子の 4 d 軌道の0.3nm の距離における動径分布関数の振幅は最大振幅の約 4 %である[10]。この程度の 4 d 電子の^{23}Na 核位置へのしみ込みがあれば100 ppm 程度のシフトは可能かと思われる。1 ）の直接相互作用が NMR シフトの主因と仮定し，さらに 5 個ある Ru^{4+}位置の個々の電子状態の変化を無視し，単純に，Na^+-Ru^{4+}の最短距離もしくは平均距離の短さが NMR シフトにプラスに効くと仮定すれば，Na_2位置が最短距離でも，平均距離でも Ru^{4+}イオンからもっとも離れており，低周波数側のピークが Na_2位置の信号に対応すると言える。また，Ru_1位置の 4 d 電子の局在性が一番高い可能性があり，かつ Na_2位置は Ru_1位置から一番遠いため，この点からも低周波数側ピークが Na_2位置に対応すると言える。また，点電荷モデルによる四重極相互作用パラメターの計算で，ケース-3 のような数少ない例を除いて，Na_2位置の ν_Qが一般に大きいという結果がでており，図3.2.5で低周波数側ピークの四重極相互作用が大きいという結果と併せて考えるとやはり低周波数側ピークが Na_2位置に対応する結論がでてくる。Darriet の解析結果の占有数は $Na_1 \geqq Na_2 \geqq Na_3$ の順である。表3.2.2に示した線形解析の結果の積分面積強度は低周波数側のピークと，肩を含めた高周波数側のピークとでほぼ同じであり，もし低周波数側ピークが Na_2位置の Na^+イオンに対応すると分布の強度比は Darriet の結果と反する。しかし 2 ）の効果が NMR シフトにどう効くかなど検討していない部分があり，Na^+イオン位置とピークとの対応関係を確定するためにはより慎重な検討が必要である。

3．2．3．4　シフトおよび線幅の温度依存性

図3.2.7にピーク位置の温度依存性を，図3.2.8に二つのピークを含んだ全線幅の温度依存性を示した。点

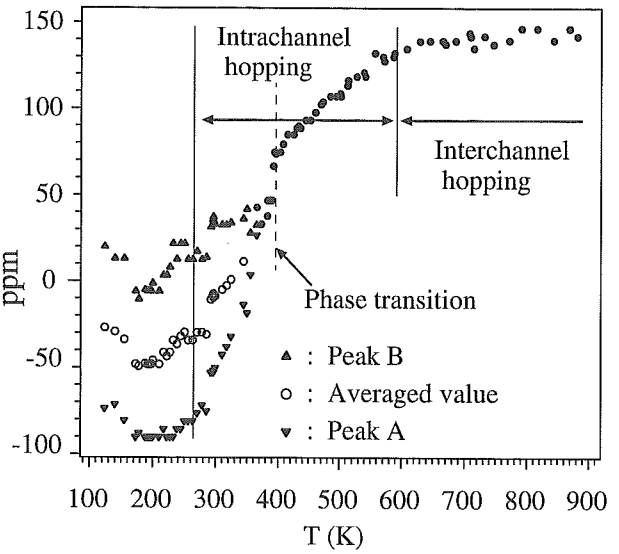


Fig. 3.2.7　^{23}Na peak positions given in ppm as a function of temperature.

のばらつきは温度を上げながら，あるいは下げながらの測定を数回繰り返したデータを全てプロットしたためで，再現性はかなり良い，換言すればこの結晶構造は安定であると言える。図3.2.7でピークAおよびBは図3.2.6のピークAおよびBに対応し，それらを平均した値を白丸で示した。120Kより200Kまで，NMRシフトは低周波数側へのシフトを示し，より高温になるにつれ急速に高周波数側にシフトし，700K付近で変化しなくなる。低温での負方向のシフト，250Kより高温での150ppmもの正方向のシフトは通常の化学シフトの熱膨張効果では説明しにくい。これらの温度依存性は図3.2.2および図3.2.3に示した帯磁率の温度依存性と似ている。低温での負のシフトは単結晶試料で80K以上の温度域で見られるCurie-Weiss的挙動によるχの減少に対応し，高温での正のシフトは図3.2.3に示したように4d電子の三重項化によるχの増加で説明されると思われる。線形解析の項で述べたように，この系の^{23}Naのシフト，線幅にはRu^{4+}の4d電子が強く影響している。

図3.2.8で矢印で二つのピーク領域と書き表した部分は図3.2.6のように二つのピークと一つの肩がある線形をひっくるめて最大強度の半分になる線幅を示した領域である。図に示したように，低温で全半値幅は温度上昇とともに減少する。これは①3個のNa^{+}位置の占有状態の変化，②局在電子スピンのモーメントの減少により電子スピン-核スピン双極子相互作用が弱まる過程，③Na^{+}イオンの運動の開始により核スピン-核スピン双極子相互作用が断ち切られる過程，④Na^{+}イオンがトンネル内の三個の位置を速く飛び移ることにより

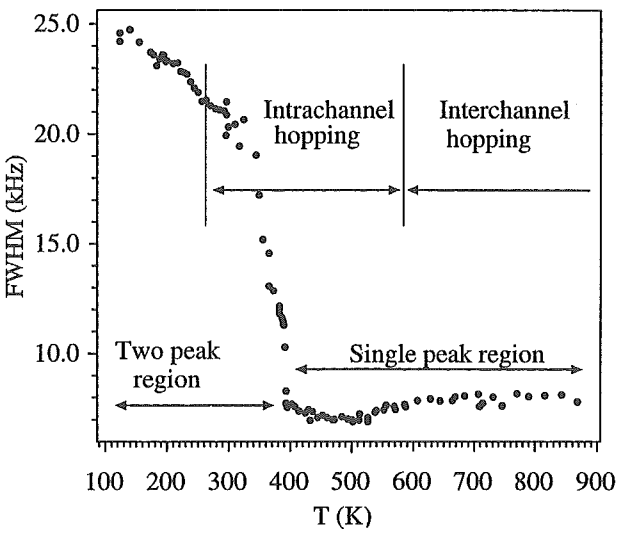


Fig. 3.2.8 Temperature dependence of the overall line width (FWHM).

NMRシフトが運動によって平均化(一本化)される過程，などによる。300K付近までの比較的ゆっくりした減少は①，②および③の，それより高温で370K付近までの比較的急速な減少は④の原因によると思われる。380K～390Kでの急激な線幅の減少は比熱の測定でNa^{+}イオンの運動が誘起した秩序-無秩序転移だと考えられているピークに対応している[11]。半値幅は500Kで約7kHzの最低値を示した後，僅かではあるが700K付近まで増加し，900K付近まで一定値を保つ。後述するようにT_1のデータでは390K以上ではトンネル内でのNa^{+}イオンの運動は非常に高速になり，スピン-格子緩和にはあまり寄与しなくなる(T_1は増加)。580Kより高温ではトンネル間の跳躍が顕著になるためと思われるT_1の再減少が観測され，900K付近での跳躍周波数は100MHzに近くなっていると推測される。一般にイオンが高速に運動しているときは核スピン-核スピン双極子相互作用はもちろん，核スピン-電子スピン双極子相互作用も断ち切られることによる「運動による線幅の先鋭化」が観測されるが，この物質では約8kHzとかなり幅の広い線形を保っている。この理由として最初に考えられるのはトンネル中の三つのNa^{+}位置の電場勾配テンソルの運動による平均化である。実際，このような例はLi^{+}イオン導電体やNa^{+}イオン導電体で観測されている[12,13,14]。しかし，これらの場合，線形に何らかの構造が観測されるのが普通であり，図にみられるような比較的対称なLorentzian的線形は期待しにくい。線幅が500Kより高温で増加することや，NMRシフトの温度依存性とχの温度依存性との類似などから，高温での線幅は局在性の強いRu^{4+}の4d電子の影響，たとえば，Na^{+}イオンの運動と4d電子の運動との強い相関により双極子相互作用が消えずに残ることなどによるのではないかと考えられる。

3．2．3．5 スピン一格子緩和時間の温度依存性

核スピン系で励起状態から熱平衡状態への緩和はゼーマンエネルギーと同じ周波数の外場の揺動によって引き起こされる誘導緩和が主である。イオンのダイナミズムを研究する手段としてスピン-格子緩和時間の測定が有効なのはこのためである。揺動と緩和を結びつける相互作用は双極子相互作用，四重極相互作用，電子系とのスカラー結合や超微細結合などがある。一般のイオン導電体では双極子相互作用や電子系との相互作用はスピン-格子緩和機構として無視されることが多いが，既に述べたようにこの系ではRu^{4+}の4d電子の影響が線形に大きく影響していて，電子スピンとの双

極子相互作用や超微細相互作用項は最初からは無視できない。ただ，揺動する外場の原因がイオンの運動である場合，かつイオンの運動の相関関数が $g(t)=\exp(t/\tau)$ と表される場合（Bloembergen-Purcell-Pound モデル，BPP モデル[15]），スピン-格子緩和速度（スピン-格子緩和時間の逆数）は，主たる相互作用が何であれ，次式で表される。

$$1/T_1=C(J(\omega_0)+J(2\omega_0))+1/T_{1-\mathrm{ph}} \quad (1)$$

$$J(\omega_0)=\int g(\mathrm{t})\exp(-\mathrm{i}\omega_0 t)\,\mathrm{d}t=\tau/(1+\omega_0{}^2\tau^2) \quad (2)$$

ここで τ は運動の相関時間で，イオンの運動が活性化型の場合はイオンの跳躍周波数 υ と

$$\upsilon=1/\tau=\upsilon_0\exp(-E/kT) \quad (3)$$

の関係がある。$J(\omega_0)$ は揺動スペクトル密度関数で ω_0 は観測周波数（ゼーマンエネルギー）で，この実験の場合105.855MHz である。第１式の第３項は格子振動が四重極相互作用を通じて緩和に寄与する項でイオンの運動に関係のない項であるが，実測の温度依存性にこの項の寄与が現れているので付け加えている。

第２式は $\omega_0\tau$ が１より十分大きい場合（低温極限），T_1 は $\omega_0{}^2\tau$ に比例し，$\omega_0\tau$ が１より十分小さい場合（高温極限）は τ に反比例する。従って，τ が第３式で表され，第10図のように縦軸を $\log(T_1)$，横軸を $1000/T$ プロットをすれば，第２式は対称な V 字形の温度依存性を示す。しかし多くのイオン導電体の場合，イオン間相関等のため相関関数が第１式のような単純な形にならず（第４式で表される拡張指数型等[16]），また第３式で E の分布があったりして温度変化は一般に非対称 V 字形を示す。

200K 以下の温度領域で，180°パルスで核スピン系を反転した後，核スピン系が熱平衡状態に戻る回復過程を図3.2.9に示した。τ は180°パルスで核スピン系を反転した後に磁化の回復を測定するまでの時間で，T_1 で規格化された τ/T_1 でプロットすれば磁化の回復過程は温度に関係なく図のように指数関数でない一つの曲線上に乗る。^{23}Na 核（$I=3/2$）のように四重極緩和が主なスピン-格子緩和機構である通常の結晶では核磁化の回復過程は $\Delta m=\pm1$，$\Delta m=\pm2$ の遷移に対応する２成分の指数緩和を示すはずであるが，イオンの運動が遅くかつスピン拡散が遅いためスピン温度が定義されていない低温領域では，図に示したように回復過程は，

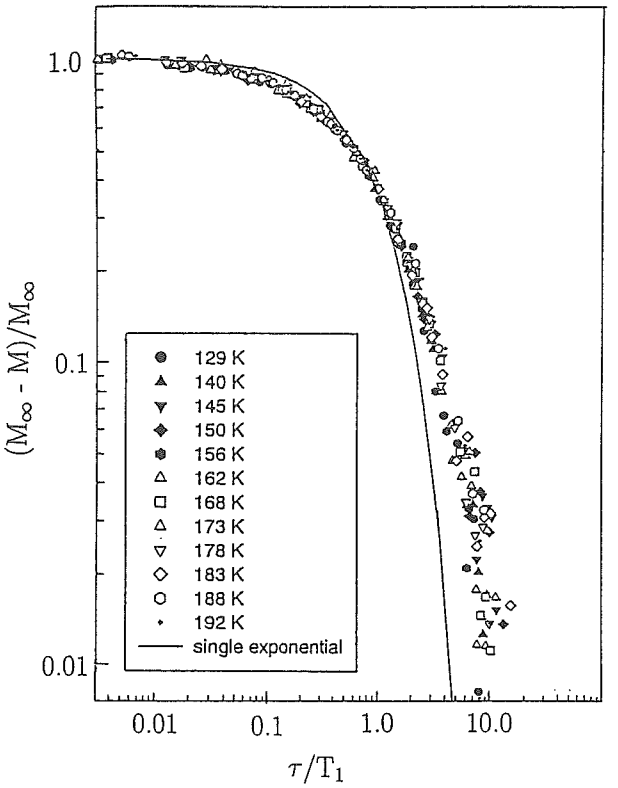


Fig. 3.2.9　Recovery curves of nuclear magnetic moment M below 200K. M_∞ is the magnetic moment at the thermal equilibrium. τ is the pulse spacing between 180 and 90 degree pulses and the horizontal axis is normalized by T_1.

$$y=C\times\exp(-(\tau/T_1)^\beta) \quad (4)$$

で表される拡張指数型関数でよく記述される（$0<\beta\leqq1$）。このような拡張指数型の回復過程はアモルファス物質など乱れた系でよく観測され，低エネルギー励起過程などが原因とされている[16,17]。この物質でも，Na^+ イオンの分布の乱れなどが強いことを反映している。イオンの運動が活発になっている高温領域でも四重極相互作用や上述の電子スピン-核スピン双極子相互作用のため線幅は広く，スピン温度が定義されず，核磁化の回復過程は単一の指数緩和にはならない。従って，スピン-格子緩和時間の温度依存性の測定では核磁化 M が $M_\infty(1-1/e)$ に回復する時間 $T_1{}^*$ を求めた。

図3.2.10は３試料の $T_1{}^*$ の温度依存性の測定結果で，縦軸は $\log(T_1{}^*)$，横軸は温度の逆数でプロットしてある。試料１，２，３は実験の項で述べた試料①，②，③に対応する。図中実線でプロットした線は第１式の第３項で表した格子振動のラマン項の寄与で $T_{1-\mathrm{ph}}$ は温度の自乗に反比例する[18]。200K 以下でイオンは動いてな

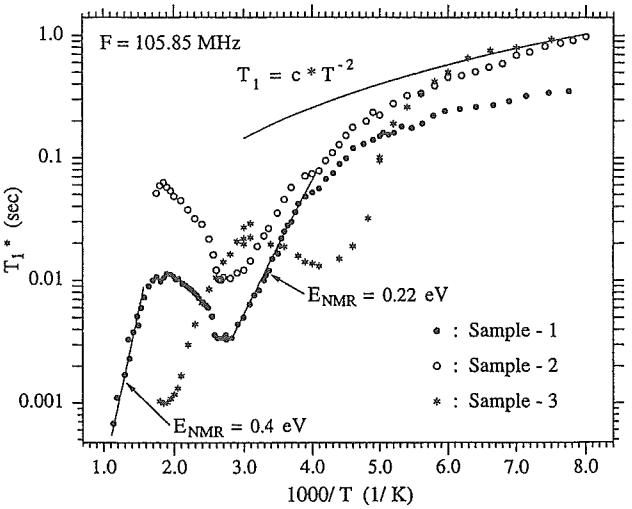


Fig. 3.2.10 ^{23}Na spin-lattice relaxation times measured at 105.855 MHz as a function of inverse temperature for the three samples.

く，スピン-格子緩和は Na^+イオンが乱れて分布している状態での格子振動で支配されている。

いずれの試料も200K 以上でラマン項より強い温度依存性を示し始める。試料-3 は低温で温度依存性が顕著で240K 付近で T_1*は極小値をとり，より高温では増加している。T_1*が240K で極小値をとることはこの温度で跳躍周波数が観測周波数とほぼ同じ約100MHz に達する何らかのイオン運動が起きていることを示している。試料-1，2 の T_1*にもこの運動によると思われるへこみが250K 付近に現れているが，試料-3 ほどではない。このことはこの運動が Na^+イオンではなく，プロトンの運動であることを示唆する。

試料-1 で270K 以上で見られる log(T_1*)-1000/T での直線をもたらす運動は線形の変化やピーク位置の温度依存性のデータをも考え併せて，Na^+イオンの運動であると考えられる。この直線の傾きからこの運動の活性化エネルギーとして E_{NMR}=0.22eV が得られる。ここで E_{NMR}としたのは NMR から得られた活性化エネルギーと伝導度から得られた活性化エネルギー E_σが運動するイオン間の多体効果のため異なることがあるためである[16,19]。大きさと傾きがやや異なるが試料-2 の T_1*も同様な挙動を示す。この活性化エネルギーは代表的な Na^+イオン導電体である β アルミナの値 E_{NMR}=0.17 eV よりはやや大きい[20]。なお，線形が一本化する390K 以下の T_1*は二つのピークをひっくるめて積分して求めたものをプロットしている。そのため個々のピークの T_1*を正しく表していないが，イオンの運動が揺動成分を支配しているとすれば，温度上昇に伴う Na^+イオンの運動の激化は強弱の差はあるが全ての Na^+位置に揺動スペクトル成分の温度変化を同じようにもたらすため，得られた E_{NMR}は比較的正しく活性化エネルギーを反映していると考えられる。

T_1*は370K 付近で極小値をとり，再び増加する気配を見せるが，比熱のピークが見られる390K で T_1*の飛びが観測される。既述したように390K の転移は Na^+イオンの運動がもたらす秩序-無秩序転移と考えられている。Cao らの帯磁率のデータにはこの温度で目立った変化が現れてなく，T_1*の飛びは 4 d 電子系の変化によるものとは考えづらい。一方，スピン-格子緩和が四重極緩和だとすれば，転移点前後で Na^+イオン位置の対称性が良くなり，電場勾配テンソルの揺動成分にかかる係数が小さくなるためスピン-格子緩和速度が小さくなる，すなわち T_1*は大きくなると考えることで説明できる。200K 以下の低温で T_1*の温度変化が四重極相互作用が媒介した格子振動のラマン過程で支配されている事実と考え併せて，この系のスピン-格子緩和は基本的に四重極緩和によるものと結論できる。

390K から530K 付近まで T_1*は増加する。390K の T_1*の飛びで形が崩されているがこの増加は270K から始まる T_1*の減少と対応し，非対称 V 字形の一部であると考えられ，270K から530K までの T_1*は同じモードのイオン運動によって支配されていることを示す。この運動はトンネル中の三つの Na^+位置間を飛び移る Na^+の運動だと考えられる。

590K より高温で T_1*は再び減少し始め，新しい運動モードがスピン-格子緩和を支配し始めることを示している。NMR や熱測定での昇降温測定での再現性の良さから図3.2.1に示したトンネル構造は590K 以上の高温でも基本的に維持されていると考えられている。従ってこの新しい運動モードはトンネル間の Na^+イオンの跳躍運動であると推定される。直線の傾きから求めた E_{NMR}は0.4eV である。一次元イオン導電体プリデライト中の Li*イオンの 3 次元的な運動の活性化エネルギーが0.5eV であった[2]のに比べてこの値は小さいが，Li^+の場合イオン半径が小さいため自縛ポテンシャルに捕獲されていた可能性があり，結果として活性化エネルギーが大きくなることが考えられること，一方この物質の枠組み構造は比較的フレキシブルと考えられ，壁を通り抜けるとき Na^+イオンと Ru^{4+}イオンとの反発項が弱められる可能性があることのため不自然な値ではないと考えられる。

試料-2 の T_1*が温度によって 2 倍から 7 倍程度大きくなっている理由ははっきりしないが真空封入の条件

が少し異なっていることから試料中のプロトン，もしくはCO_2が影響している可能性がある。現在，試料-2でNa^+イオンの三次元的運動の活性化エネルギーが試料-1と異なるかどうかを調べるため，測定温度範囲をより高温まで広げて測定している。

4. まとめ

低温でのピークの分裂がRu^{4+}イオンの4d電子との相互作用が主要因であること，ピーク位置の温度依存性が帯磁率の温度依存性と類似していることなど，^{23}Naの線形，ピーク位置にRu^{4+}イオンの4d電子の影響が非常に強く現れていることが明らかになった。また，線幅が高温でも先鋭化しないことから4d電子とNa^+イオンの運動との強い相関がある可能性が指摘された。

T_1*の温度依存性の測定からトンネル内のNa^+イオン運動の活性化エネルギーとして$E_{NMR}=0.22$eV，トンネル間の運動の活性化エネルギーとして$E_{NMR}=0.4$eVが求められた。はじめに述べたようにこの試料は一次元トンネル中に不純物があってもそれを避けてNa^+イオンはトンネル中を移動できるという点で今までに研究してきた一次元系物質の基本的な欠陥から逃れている。三次元的な運動のE_{NMR}が0.4eVであるということは仮にトンネルが完全に塞がっていてもトンネル間の移動が比較的容易であって，この物質が電極材料として実用的であることを意味している。試料-3のT_1*が240Kで極小を示す運動がプロトンによるものだとすれば，この系はH_2Oを大量に含み得ることからこの試料はプロトン導電性としても有望である。この系でのプロトン導電性を調べるためプロトンNMR測定の準備している。

文献

1) J. Darriet, Acta Cryst. B30, (1974) 1459.
2) 無機材質研究所研究報告第38号，1984年
3) 無機材質研究所研究報告第57号，1989年
4) 無機材質研究所研究報告第79号，1994年
5) G. Cao, S. McCall, J. Freibert, M. Shephard, P. Henning, and J.E.Crow, Phys, Rev. B53, 12215 (1996).
6) T. Mitsuhashi, T. Arai, and A. Watanabe, to be submitted to "Secnd International and Forth Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis"
7) M. H. Cohen and F. Reif, Solid State Physics 5, 321 (1957).
8) M. M. Hall Jr., J. Appl.Cryst. 10, 66 (1977).
9) A. Abragam, "Principles of Nuclear Magetism", Clarendon Press, (1961) p. 123
10) F.Herman and S.Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1963)
11) T. Mitsuhasi, A. Watanabe, and Y. Onoda, "Abstract of International Symposium on New Frontier of Thermal Studies of Materials", (1998)
12) A. Baram, Z. Luz, and S. Alexander, J. C. P. 58, 4558 (1973).
13) R. Messer, H. Birli, and K. Differt, J. Phys.C 14, 2731 (1981).
14) I. S. Pronin, S. E. Sigaryov, and A. A. Vashman, Solid State Ionics 38, 9 (1990).
15) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948).
16) D. Brinkmann, Progress in NMR Spectroscopy 24, 527 (1992).
17) W. Schnauss, F. Fujara, and H. Sillescu, J.Chem. Phys. 97, 1378 (1992).
18) J. van Kranendonk, Physica 20, 781 (1954).
19) 第20回固体イオニクス討論会講演要旨集 103 (1994).
20) R. E. Walstedt, R. Dupree, J. P. Remeika, and A. Rodriguez, Phys. Rev. 15, 3442 (1977).

3．3　熱測定

3．3．1　RuO_2-TiO_2系の熱容量測定値

3．3．1．1　はじめに

TiO_2は代表的な誘電体用素材で，RuO_2はもっとも高い電気伝導性を持つ化合物の1つである。両者の固溶体の熱特性が純粋なRuO_2とTiO_2酸化物の特性とどのように関連するのかを知るのは基礎的観点から，また光触媒や電極材の面からも興味がある。本研究では，測定に先立ってDSCによる比熱測定の高精度化について検討した。

3．3．1．2　実験

試料調製

TiO_2(化学的純度99.99%以上，高純度化学製）とRuO_2(化学的純度99.9%以上，フルヤ金属製)の粉末試料を1570と1220Kでそれぞれ4時間熱処理した。所定組成の酸化物の混合物の粉砕・混合・加熱処理を1220-1570Kで2度行った。得られた粉末試料はXRDとTGによって調べられた。固溶体$(Ti_xRu_{1-x})O_2$は$x<0.15$と$x>0.85$の範囲でルチル型均一相として得られ，$0.15<x<0.85$の範囲では混合相であったので，均一な

ルチル型固溶体と純粋な RuO_2 および TiO_2 の熱容量を測定した。純粋な RuO_2 と固溶体試料では1220K より高い温度で重量減少が観測されたので，1170K 以下の熱容量を測定した。

3．3．1．3　測定方法

熱容量測定には，293～303K の温度領域では熱補償型 DSC(Parkin-Elmar, Type Pyris) を使用し，TiO_2 については350K から1550K，他のサンプルについては1170K までの高温度領域ではサーモパイル型温度検出器を持つ熱流速型 DSC 装置 (Setaram, Type MDHTC) を使用した。標準試料としてサファイア粉 (NBS 熱容量用標準試料) を用いた。熱容量は標準試料と測定試料の信号強度の比較から計算した。測定の条件の最適化のために，試料量，粒径，走査速度 (加熱・冷却)，セル位置，および雰囲気について予備実験を行った。MDHTC には，対流防止板を新たに装備し，0.8-1.2グラム (60-80%のセル容積) の試料量を用いた。Pyris については，25-30mg(およそ50%のセル容積) の試料量を用いた。また，4 - 5 K/min の操作速度で測定した。

3．3．1．4　結果と考察

DSC のような動的な熱量測定法では，試料と熱量計とのあいだの熱交換は多くの因子 (試料ホルダーと試料の固体間接触による熱交換やホールダー－熱量計内部の気体－試料間熱交換) が関与する。測定系内部の熱接触や温度勾配は実験条件で変化する。したがって，測定値の最適化状態は熱量計に応じて実験的に検討する必要がある。Fig. 3.3.1 は Pyris DSC によって測定された実験 Cp データのサンプル質量依存性を示す。20 ml/minHe パージガスの雰囲気中 5 K/min の昇温速度で測定された。1 %程度の良い再現性を得るためには 20mg 以上の試料量が必要であった。Fig. 3.3.2 に示されているように，SETARAM DSC の場合，上で記述された最適化条件のもとでの熱容量の測定値の再現性は350～1500K の温度範囲で2.5%程度であった。

TiO_2 と RuO_2 の熱容量の測定結果を Fig. 3.3.3 に示した。我々の TiO_2 (ルチル) の測定値は 2 %以内で文献値と一致した。しかしながら，RuO_2 に関しては，Cordfunke のデータとは高温で 7 %程ずれた。Cordfunnke のデータは，5 ～350K では断熱法で，410～757K ではエンタルピー法で測定されている。一方，Barin のデータは推定値ではあるが我々の結果と実験誤差範囲でほぼ一致した。固溶体を含む試料の熱容量の測定値を Fig. 3.3.4 に示した。モル熱容量の値は Ru の量が多くなる程増加した。更に，x<0.15の範囲では，850K よりも高い温度で Cp の明らかな増大が観測された。

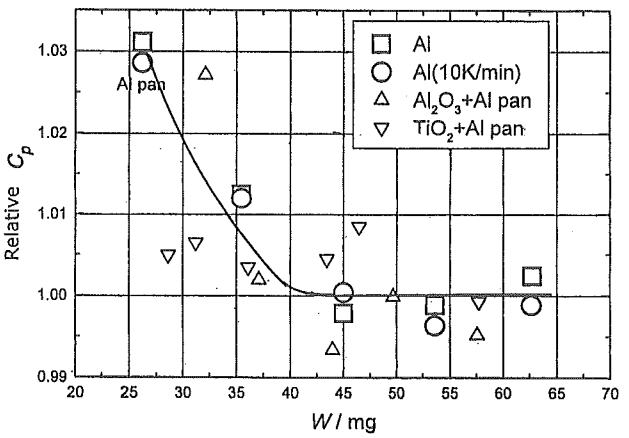


Fig. 3.3.1　Sample mass dependence of heat capacity measurements for various samples under the conditions of scanning range of 293-303K. (Heating rate of 5K/min and the He flow rate of 20ml/min were used for the measurements by Parkin Elmer, Type Pyris.)

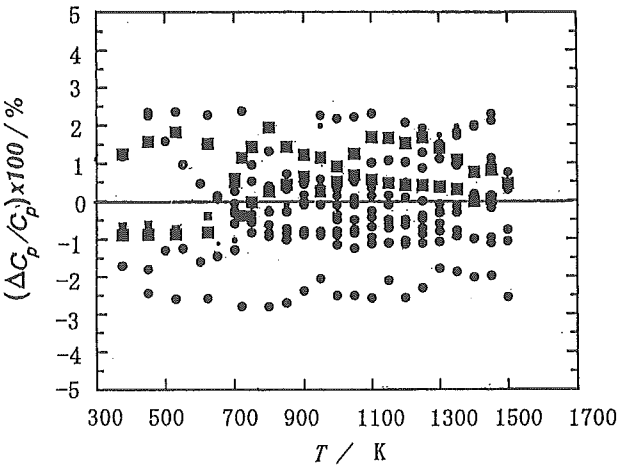


Fig. 3.3.2　Reproducibility of heat capacity measurements for sapphire of 0.9 to 1.2 gram under the conditions of scanning range of 1250K to 330K, (Cooling rate of 3.5K/min and He static gas closed in a chamber were used for the measurements by SETARAM, Type MDHTC,)

実験データを(1)式を用いて解析した。

$$Cp=\{3nR-(3nR/20)\ \theta^2/T^2\}+A\ T+B(T) \qquad (1)$$

ここで，T：絶対温度，n：化学式における原子数で，TiO_2 と RuO_2 では 3，R：気体定数である，θ：格子の調和振動に対応する特性温度，A：定数。

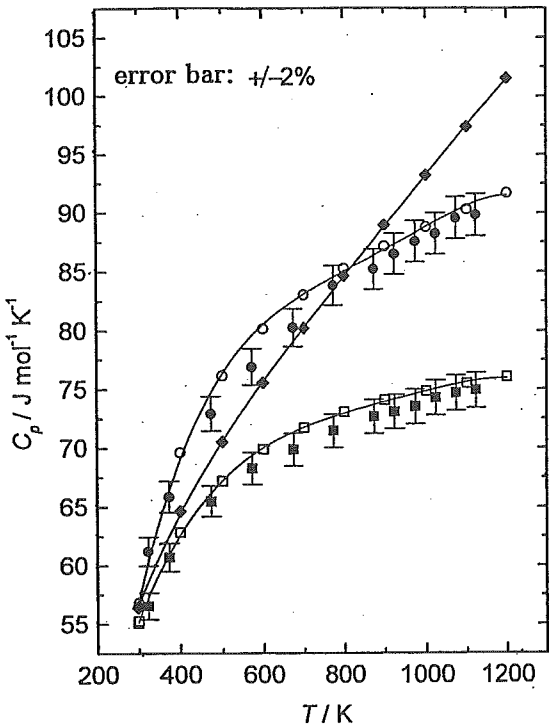


Fig. 3.3.3　Molar heat capacities of TiO_2 and RuO_2; ■:this work on TiO_2, ●:this work on RuO_2, ◆:after Ref.6 on TiO_2, O:after Ref.6 on RuO_2, ○:after Ref.7 on RuO_2

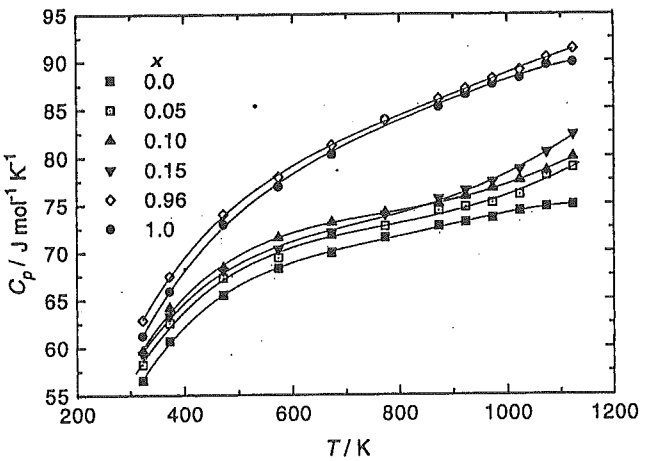


Fig. 3.3.4　Molar heat capacities of TiO_2-RuO_2 system x in $(Ti_x\ Ru_{1-x})\ O_z$

(1)式の最初の括弧はデバイ関数の第一次近似項，ATは熱膨張項，非調和格子振動そして又は電子熱容量を含む項，そしてB(T)は欠陥生成エンタルピーに関連する過剰熱容量や電子正孔対の生成に関する項である。熱容量の調和項とそれ以外の項を分離するために，(1)式を(2)式に書き直した。

$$(Cp-3nR)/T=-(3nR/20)\ \theta^2/T_3+\ A \qquad (2)$$

Fig. 3.3.5 に(Cp-3nR)/T と$1/T_3$の関係を示す。得られたAとθの値をFig. 3.3.6に示した。Fig. 3.3.6からθの値は700±20Kである。したがって，フォノン振動の調和項は固溶体の組成xには強く依存しない。他方，パラメタAの値はRu組成の増加と共に0.7±0.5から

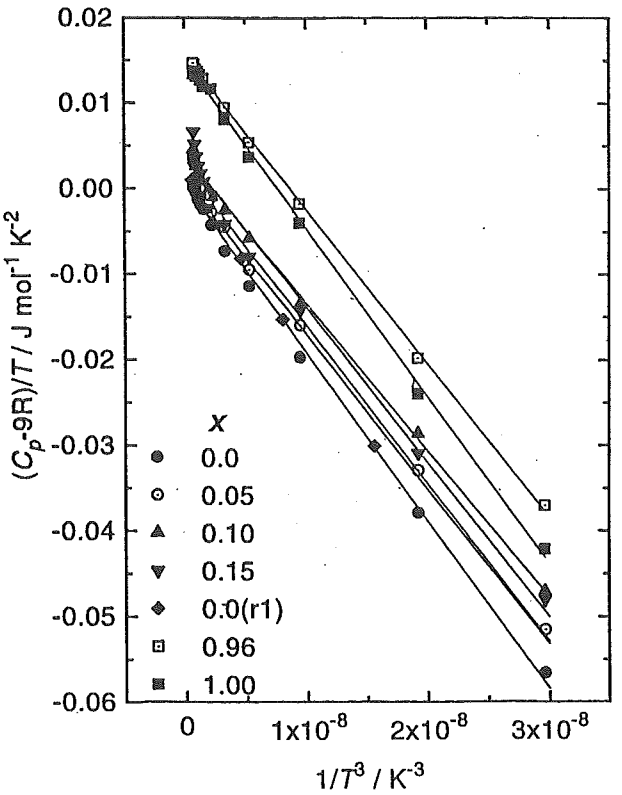


Fig. 3.3.5　Plot of (Cp-9R)/T against $^1/T^3$ on TiO_2-RuO_2 system

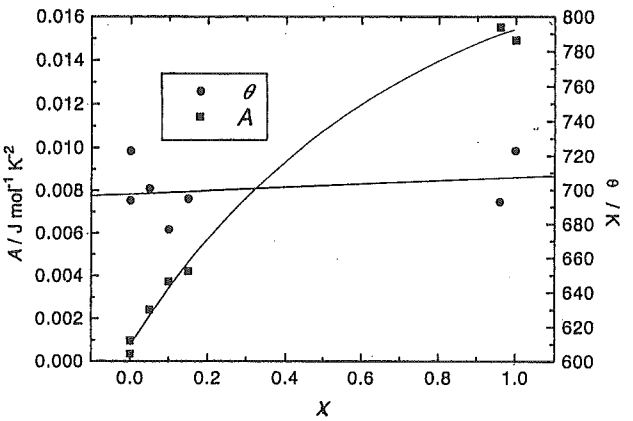


Fig. 3.3.6　Composition dependence of harmonic and anharmonic heat capacities on TiO_2-RuO_2 system; θ and A are parameters in Eq. (2), respectively.

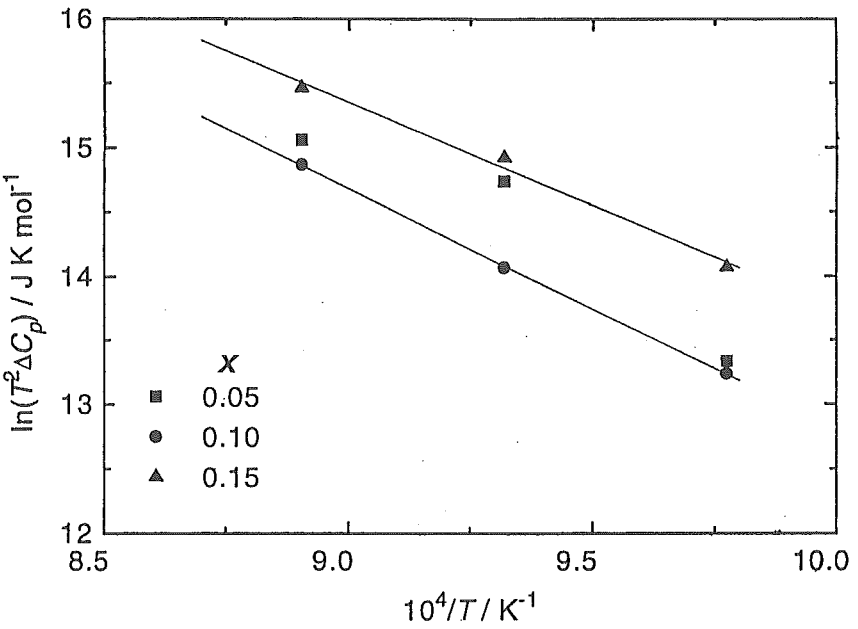


Fig. 3.3.7 Plot of ln ($T^2\Delta Cp$) against $10^4/T$, where the heat capacity ΔCp equals to Cp-9R+(9R/20)s θ^2/T^2-AT (refer to Fig. 3.3.5)

150mJ/(mol・K^2) まで増えた。A の強い x 依存性は電子熱容量か非調和格子振動のどちらかに起因しているが, TiO_2系絶縁体酸化物の A の大きさは通常1.5mJ/(mol・K^2) 以下であること, RuO_2は高い電子伝導性を持つことから電子比熱の寄与が大きいと考えられる。一方, 欠陥生成のエンタルピーを起源とする過剰熱容量は次式で表される。

$$\mathrm{Ln}(RT_2\ \Delta Cp) = -\Delta Hf/RT + c \qquad (3)$$

ここで, ΔCp は過剰熱容量で, (1)式では B(T) の中に含まれる。ΔHf は欠陥生成のエンタルピーで, c は定数である。

(3)式の関係は, Fig. 3.3.7 に示すように, x=0.05, 0.10, 0.15の過剰熱容量成分に対して成立する。Fig. 3.3.7 の直線の勾配から ΔHf は1.5±0.5eV の値が得られた。酸化バナジウムについて Inaba 他同様な値を発表している[3]。純粋な RuO_2[9]では解離エンタルピー ΔHf=2.2eV の値 が報告されている。以上, 過剰熱容量は欠陥生成と関係していることが分かった。

3. 3. 1. 5 結論

DSC 法によって, TiO_2-RuO_2系の熱容量の組成依存性が求められた。$(Ti_xRu_{1-x})O_2$固溶体の熱容量はほぼ同じフォノンの調和成分と組成 x に強く依存する温度一次項 AT で表される。パラメタ A は主に電子熱容量に起因すると考えられる。更に, x<0.15に関して観測される過剰熱容量は欠陥生成モデルに基づいて説明される。

3. 3. 2 $Na_{3-x}Ru_4O_9$の上の熱特性と Na^+イオンの動力学

3. 3. 2. 1 はじめに

$Na_{3-x}Ru_4O_9$は Fig. 3.2.1 に示すようにトンネル構造を持ち, トンネルの中に 3 種類の Na サイトがある。トンネルサイズは 3 つの異なったナトリウムサイトの存在のためにかなり大きい。Na イオンのイオン伝導性はこの材料の結晶構造から期待されるが, 今までに研究されたことはない。電気伝導性については, 二三のレポート2), 3)があり, カオ等2)は c-軸方向では電子伝導性があり, トンネルを横切る方向では半導体特性を示すと報告した. 小野田 et al. 3)はトンネル内の Na イオンの運動を NMR で検討し, イオン伝導性を示すことを明らかにした。最近我々はこの物質が大気中の炭酸ガスを吸脱着する事を見いだした。本研究では, 不活性な雰囲気における, $Na_{3-x}Ru_4O_9$のガス放散の過程を TG-DTA (TG-DTA-MS) によって検討した。また, CO_2と Na イオンの相互作用を調べるために, 298～870K まで DSC によって熱容量測定を行った。

3. 3. 2. 2 実験

化学純度99.9%以上の Na_2CO_3と RuO_2との所定組成混合物をアルゴン気流中で20時間, 1500K で二度熱処理をした。XRD は得られた粉末が Na_3-xRu_4O_9の単

相であることを示した。試料の比表面積は BET 方法によって測定されて，8.2m²/g の値を得た。TG-DTA8120 装置（理学電機製）を用いて重量変化と放出ガス分析を行った。200ml•min⁻¹の He パージガス中で，950°C までの試料の加熱過程を調べた。

熱容量は熱補償型 DSC (Parkin-エルマー Pyris) を用い，MDSC（温度変調 DSC）法で測定した。測定誤差を１％以下にした場合，最も大きい測定誤差は試料パンと試料ホルダー間の接触熱抵抗に大きく関係することが分かった。測定は同じ試料容器を用いて，位置関係も同等になるように配慮をした。典型的な測定条件を以下に示す。試料量；25-35mg，試料粒度：250メッシュ以下，基本昇温速度；３～４K/分，１サイクルあたりの温度上昇幅；２～４K，パージガス；25ml/minN₂。この条件化で熱容量の測定の不正確さは±0.5%程度と評価された。

3．3．2．3　結果と考察

CO_2の吸脱着

数日間空気中に放置した $Na_{3-x}Ru_4O_9$試料について，He 気流中で測定した TG，総イオン電流（TIC）曲線を Fig. 3.3.8 に示す。TG/MAS の結果に依れば，最初の減量は主に H_2O で，一部 CO_2であった。400°C 以上の高温では，CO_2が少量の酸素と共に脱ガスする事が分かった。大気中に放置した試料を He かアルゴン気流中で850°C まで加熱すると，最初の加熱曲線を除いてどんな減量も観測されなかった。これらの熱処理の間，XRD パターンの変化は検出されなかった。なお，900°C までの総減量が ca. 4.2%であり，熱的プロセスは連続的で複雑な脱ガス現象を示した。570°Cでは，CO_2が最強強度を示した。より高温では，質量の減量はおよそ400°C から加速され，850°C で完了したが，570°C で最大の分解速度を示した。Fig. 3.3.9 に570°Cにおけるマススペクトルを示す。m/z18は（H_2O^+）に，17は（OH^+）に，28は（CO^+）に，又，44は（CO_2^+）にアサインされた。二酸化炭素（m/z12，28および44）と酸素（m/z16と32）の放出はそれぞれほとんど同じ温度から開始したが，酸素の放出は二酸化炭素より低温度で完了した。Fig. 3.3.10 は試料を再度大気中に放置したときの質量の減量曲線を示す。減量の量は大気中１週間放置試料について３w%に達した。吸蔵された CO_2の量は組成比で $Na_{3-x}Ru_4O_9$中の総 Na のほぼ半分量に対応する。サンプルの比表面積が８～９m²/g を考慮すると吸着 CO_2の多くは構造的なトンネル内に存在すると推測される。

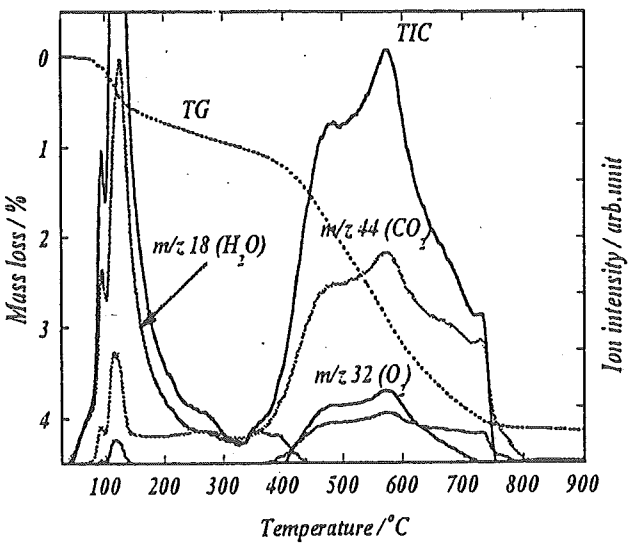
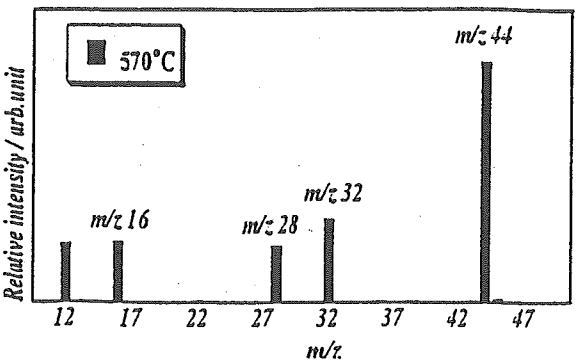
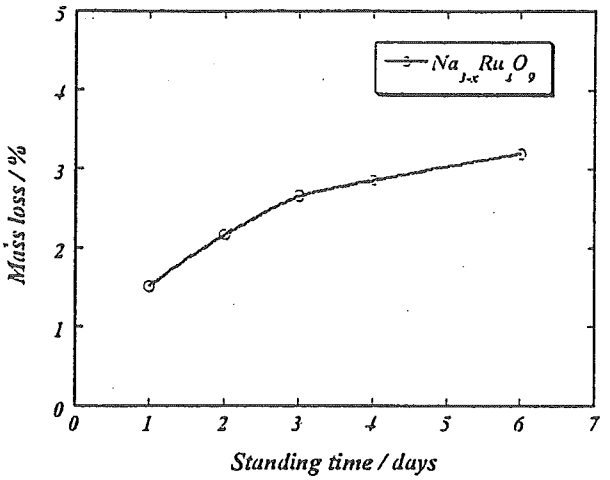


Fig. 3.3.8　Results of TG-MS for thermal process of $Na_{3-x}Ru_4O_9$



(a)



(b)

Fig. 3.3.9　(a) Mass spectrum at 570°C for evolved gases in thermal process of $Na_{3-x}Ru_4O_9$, (b) Mass loss vs. standing time in repeated TG-MS runs of $Na_{3-x}Ru_4O_9$

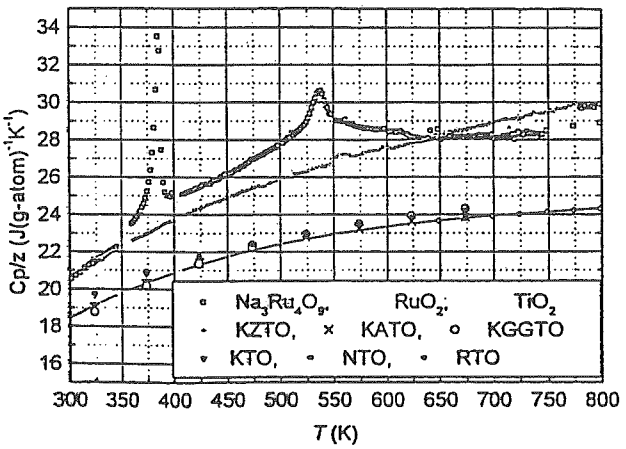


Fig. 3.3.10 Molar heat capacities normalized by numberes of atoms in chemical formula $Na_{3-x}Ru_4O_9$, RuO_2 and TiO_2, and TiO_2 relating compounds (KZTO, KATO, KGGTO, KTO, NTO, RTO)

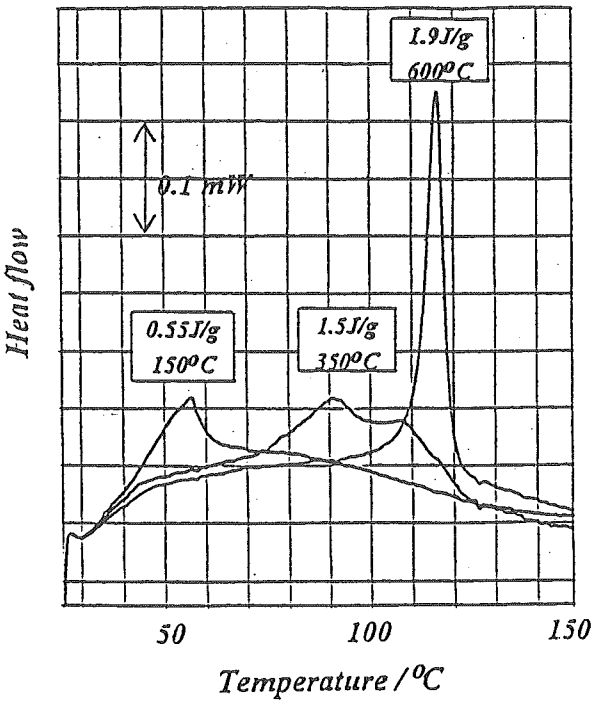


Fig. 3.3.11 Thermal treatment dependence of the first phase transition of $Na_{3-x}Ru_4O_9$, transition enthalpies depending treatment temperatures are shown in the figure.

Na イオン伝導と熱容量

$Na_{3-x}Ru_4O_9$試料を870K まで N_2中で加熱処理をした場合，DSC により，2種類の可逆的な吸熱ピークが室温から800K の間で見いだされた。これらのピークに関する詳細な情報を得るために MDSC 及び DSC 法により熱容量測定値行った。測定結果を Fig. 3.3.10 に示す。測定結果はグラム原子熱容量として示されている。TiO_2（ルチル）と RuO_2の結果と比較される。TiO_2は典型的な誘電体の1つであり，RuO_2は最も高い電気伝導の酸化物の1つである．したがって，前者の熱容量は主として格子熱容量，および後者では格子と電子エンタルピーの変化に対応する。グラム原子熱容量の値は MeO_6 八面体構造単位を基本とする TiO_2系化合物では実験温度範囲で2-3％以内で一致した。したがって，Fig. 3.3.3 の RuO_2と TiO_2の間の Cp の差は電子熱容量の寄与によると解釈することができる。一方，$Na_{3-x}Ru_4O_9$の電気伝導度は RuO_2よりも一桁以上小さい。NMR の結果によれば，この材料のトンネルの中の Na イオンの活性化エネルギは β アルミナの中の Na イオンとほとんど同じ程度に小さい。又，この物質の Na の存在量は他のイオン伝導体と比較しても大きな割合を占めている。したがって，トンネル内の Na イオンの運動が TiO_2と $Na_{3-x}Ru_4O_9$の間の Cp の差を生む大きな主因と考えられる。換言すれば，このグラム原子熱容量の差はイントリンシックなイオン伝導度に関係している可能性が高い。これらの結果は，正確な伝導度が簡単に測れない場合，高温（室温以上の）熱容量測定から機能性を評価出来る可能性を示唆している。$Na_{3-x}Ru_4O_9$試料の二つの吸熱ピークの中の最初のピークは NMR で観測されるトンネル内の Na イオンの運動が変化する温度と一致する。Fig. 3.3.11 に示すように，この転移のエンタルピーは，試料が大気中に放置された場合，熱処理温度によって著しく変化した。熱処理によって，トンネル内に存在する H_2O や CO_2等の吸着ガスの残存量が支配される。熱処理によるエンタルピー変化はトンネル内 Na^+の秩序的配置が H^+や炭酸イオンの存在・拡散によって乱される事に起因すると考えられる。

3．3．2．4　結論

He 中で $Na_{3-x}Ru_4O_9$を加熱すると複雑なガス放散過程を示した。TG-MS によって，水蒸気，二酸化炭素および酸素が明確に検出された。複雑なガス放散過程はトンネルの中の Na イオンとの相互作用の結果と思われる。不活性ガス中の $Na_{3-x}Ru_4O_9$の熱容量測定の結果，117と262°C で相転移が起こることが見いだされた。熱容量測定から，直接測定することが困難な物質のイントリンシックな電子伝導やイオン伝導の予測の可能性を示した。$Na_{3-x}Ru_4O_9$は Na 電池用電極や大気中の CO_2回収剤として有望な特性を持つことを明らかにした。

文献

1) K. R. Thampi, J. Kiwi, M. Graetzel, Nature, 327, 506 (1987)

2) Y. E. Roginskya, V. I. Bystrov, D. M. S hub, Russ. J. Inorg. Chem., 22, 110 (1977)

3) K. M. Glassford, J. R. Chelikowski, Phys. Rev., B47, 125 50 (1993)

4) K. Kuramatsu, S. Saito, K. Okano, and Y. Takahashi, J. Cer. Soc. Jap., (Int. Edition) 104, 840 (1996)

5) D. C. Wallace, Thermodynamics of Crystals. J. Wiley, NewYork (1972)

6) I. Barin, Thermochemical Properties of Pure Substances, VDCH, Weinheim, Germany, 1989

7) E. H. P. Coldfunke, R. J. Konings, E. F. Westrum, JR, J. Phys. Chem. Solids, 50, 429 (1989)

8) H. Inaba, K. Miyahara, K. Naito, J. Chem. Thermodyn., 16 (1984)

9) W. E. Bell, M. Tagami, J. Phys. Chem., 17, 2432 (1963)

10) p. J Darriet, Acta Crystallogr., B30, 1459 (1974)

11) G. Cao, S. MaCall, F. Freibert, M. Shephard, P. Henning and J. E. Crowm Phys. Rev., B53, 12215 (1996)

12) T. Mitsuhahs, T. Arii and A. Watanabe, Abstract of 2th Int. Symp. and 4th JCJSCTA, 152 (1999)

第4章　化学特性に関する研究

4．1　光触媒特性に関する研究

4．1．2　親水性/疎水性スイッチング現象の発現

4．1．2．1　目的

近年，酸化チタン(TiO_0)光触媒はその有機物の酸化分解能力のみならず，光誘起親水化能力が見出され(1)，防汚・防暑材などのセルフクリーニング材料として大きな注目を集めており，防汚性タイルや自動車のサイドミラー用防曇フィルムなどの商品が既に上市されている。一方，現在まで，水の電気分解や空気浄化の分野などでは太陽エネルギー変換効率の向上をねらった金属ドープ酸化チタンによるの光触媒の可視光化の検討が重ねられてきた。我々は，固体表面の水との濡れ性が可視光線に応答する材料を開発するため，イオン注入法で酸化チタン表面に金属イオンをドープしたものについて検討した。

4．1．2．2　実験

酸化チタン膜はCVD法で$SrTiO_3$基板上にc軸配向で成膜し，膜厚が700nmのアナター'ゼ型のものを用いた。この膜に対し，イオン注入法でCrイオンを注入した。イオン注入の加速電圧は500keVで，注入量は10^{16} (ions/cm^2)とした。注入後に450°Cで5時間焼成したものについて，紫外光および可視光照射時の水との接触角を測定した。光源は，紫外光が200WのHg-Xeランプ，可視光は150WのXeランプを用い，色ガラスフィルターを用いてそれぞれ波長が$\lambda<360$nm，430nm$<\lambda<800$nmとなるように設定した。

4．1．2．3　結果

Crイオンを注入した酸化チタン表面に対して，紫外光→可視光→紫外光と繰り返し照射した時の水との接触角の変化をFig. 4.1.1に示す。紫外光照射によって水との接触角が約100°まで親水化し，可視光照射によって接触角は約110°まで疎水化し，この現象が繰り返し再現した。Crイオンを注入していないサンプルについても同様に評価したが，紫外光照射時は0°まで親水化したが，可視光照射時はCrイオンを注入した場合のような大きな疎水化は見られなかった。可視光照射時はサンプル表面の温度が上昇して約100°Cとなり，可視光照射時の疎水化現象が熱によって誘起されている可能性があるため，紫外光照射によって親水化したサンプルを95°C(ホットプレート上)の暗所に保管し，接触角の経時変化を測定した。結果をFig. 4.1.2に示したが，95°Cの暗所では疎水化現象が見られなかった。可視光照射時における疎水化現象は熱によるものではないことがわかった。以上の結果より，酸化チタンにCrイオンを注入したサンプルの表面は，紫外光照射によって親水化，可視光照射によって疎水化するといった，親水→疎水が照射波長によってスイッチングする現象を初めて見いだした。

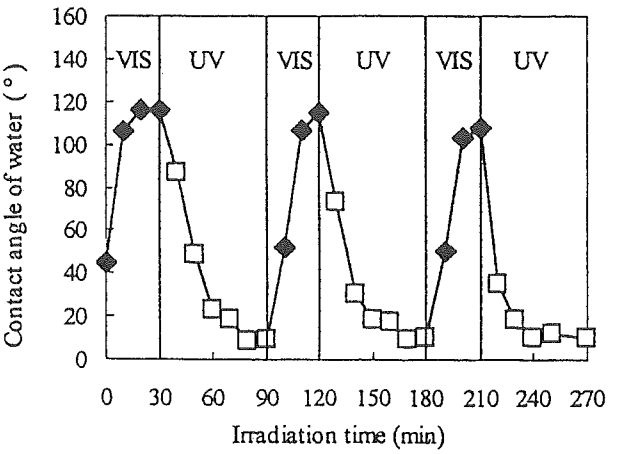


Fig. 4.1.1　Change of water contact angle of a Cr-doped TiO_2 upon VIS-UV-VIS irradiation

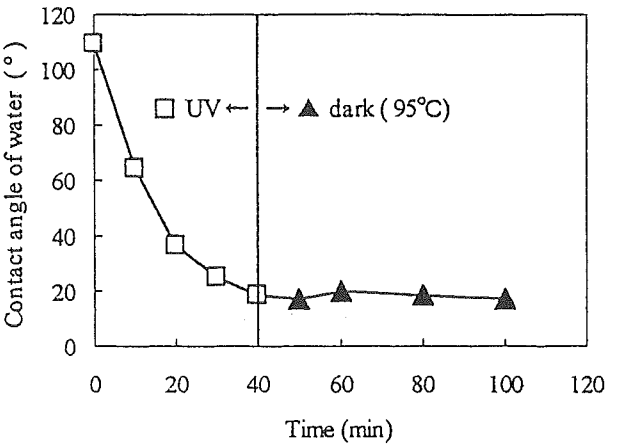


Fig. 4.1.2　Change of water contact angle of a Cr-doped TiO_2 upon UV irradiation-dark (95°C)

参考文献

1）渡部俊也，橋本和仁，粉末及び粉末冶金，**46**，194（1999）

2）R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima. M. Chikuni, E. Kojima, A. KCitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe: "Light Induced Amphilic Surface", Nature, **388** (1997) 431-432.

3）N. Sakai. R. Wang. AFujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: "Effect of Ultrasonic Treatment of Highly Hydrophilic TiO_2 Surface", Langmuir, **14** (1998) 5918-5920.

4）M. B. Hugenschmidt, L. Gamble and C. T: Campbell: "Thc interaction of H20 with a TiO_2 (110) surface", Surf. Sci., (1994) 302-329.

5）M. A. Henderson: "Structural Sensitivity in the Dissociation of Water on TiO_2 Single-Crystai Surfaces", Langmuir, **12** (1996) 5093.

6）宮内雅浩，中島　章，藤嶋　昭，演部俊也，橋本和仁，未枝陽夫，三橋武文，菱田俊一：11金属ドープ酸化チタンの光誘起親水化および疎水化現象.'，第66回電気化学会講演要旨集，(1998) 45，

4．2　金属イオン分離に関する研究

4．2．1　イオン交換法による金属イオン交換反応

4．2．1．1　はじめに

我々が知っているイオン交換現象としては，約2億年前に生存していたと思われる大木が，水中に没し成分中の炭素がケイ素に置き換わった珪化木などの存在を挙げることが出来る。アリゾナ州の北西部にある化石の森(Petrified forest) は壮大であり，直計30km にわたり珪化木が点在しており，イオン交換の始まりをみることが出来る。イオン交換研究としては，1850年頃イギリスの Spence らによる土壌の持つ塩基交換反応の働きの解明あたりから始まり，1955年の Kraus らによる含水酸化物や酸性塩などのイオン交換体研究の頃から本格化した。

本研究は，このようにして行なわれてきたイオン交換反応を利用した研究であり，放射性廃棄物処理方法としては種々の吸着材による研究が進められている。

アルカリ金属イオン交換反応に関しても，このような手法によるいくつかの報告がある[8-10]。これらの報告によれば，アルカリ金属イオン交換反応を行なう場合，半径が大きい程良く交換されることが指摘されている。このことは，イオン半径が大きい程水和が弱く，イオン交換材とより強い結合が出来る事に起因している。

無機材質研究所では，結晶質四チタン酸カリウム繊維中の層間に位置するカリウムイオンが高い反応性を示すことを見出した[11]。この反応活性を利用して，結晶質四チタン酸カリウムを酸処理し，層間のカリウムをプロトンと置き換えたものを無機イオン交換体として利用した。H 型の結晶質四チタン酸繊維中の層間に位置するプロトンは，アルカリ金属[12]，アルカリ土類金属[13]，2価遷移金属[14]，希土類金属[15]等のイオンと交換能を有する。これらの金属イオンと無機イオン交換体である結晶質四チタン酸繊維間のイオン交換反応に関して，定量的な解析を行った。これらのデータから，全ての金属イオンに対して，イオン交換体中に取り込まれた金属イオンの価数と同じ数のプロトンが水溶液中に放出される反応機構を解明した。次に各金属元素群中での同族金属イオン交換分離に関する研究を行った。本章では，原子力発電によって生じる高レベル放射性廃棄物中に存在するセシウム-138及びストロンチウム-90の分離を目的に行った研究成果について述べる。原子力発電によって生じる高レベル放射性廃液中には，数多くの放射性核種が含まれている。現在，これらの危険核種の長期保存には，ガラス一括固化法が採用されている。すなわち全廃棄物一括処理法である。このため，長寿命核種（半減期が28-30年）であるセシウムやストロンチウムの放射能が減衰するまで安全に生活圏から隔離しておく必要があり，狭い国土の日本では保管場所などの問題が生じている。また，ガラス固化法では，使用しているガラスをコンクリートなどでカバーしないと，非晶質であるガラスが結晶化することによる放射能漏出の危険もはらんでいる。この問題解決のためには，原子力発電などの放射性廃棄物発生源を断つか，廃棄物量減容化のいずれかの選択を迫られている。現在我が国では，総発電量の40％程度を原子力発電に依存している。本研究においては，長寿命と短寿命の核種を分離し，長寿命核種のみを安全に保管する方法を考案した。今回は，長寿命核種であるセシウムに関して，比較的分離が困難な同族元素群，即ちアルカリ金属イオン群からの分離をイオン交換法により試みた。セシウムを捕獲したイオン交換体は，捕獲後もイオン交換能を保持しているため，酸性条件下でこれらの金属イオンが再流出する恐れがある。そこで，熱処理による構造変換を行ない，安全に固定化することが出来た。

4．2．1．2 結晶質チタン酸繊維の合成

結晶質四チタン酸カリウム繊維($K_2Ti_4O_9$)は，モリブデン酸カリウム(K_2MoO_4)をフラックスとして，二酸化チタン(TiO_2)と炭酸カリウム(K_2CO_3)より合成した[16]。$K_2Ti_4O_9$の合成時の反応温度は1000°C以上であり，この条件下では出発物質の一つである炭酸カリウム中のカリウムの一部が蒸発する。このため，理論式である4 $TiO_2+K_2CO_3=K_2Ti_4O_9$の割合，即ち4：1の組成比よりわずかに過剰のK_2CO_3を出発物質として加える必要がある。この蒸発を考慮して，合成後にカリウムとチタンのモル比がK：Ti＝2：4となる条件で，$(K_2O)_x \cdot TiO_2$：K_2MoO_4＝3：7の割合で混合したものを出発組成とした。上記混合比のK_2MoO_4，TiO_2及びK_2CO_3をるつぼで攪拌した後，950°Cで約2時間仮焼し，脱CO_2処理を行なった。冷却後に再びるつぼで均一になるまで攪拌し，1150°Cで24時間反応を行なった。$K_2Ti_4O_9$は1114°Cが溶融温度であるため，この状態では全て$K_2Ti_6O_{13}$である。この合成された$K_2Ti_6O_{13}$は，1150°Cから4°C/hの降温速度で950°Cまで50時間徐冷反応を行なうことにより，1114°C以下で$K_2Ti_4O_9$に構造変換する。降温速度が比較的遅い条件を選んだのは，合成される$K_2Ti_4O_9$の長繊維化のためである。るつぼ中の$K_2Ti_4O_9$は，水洗することにより合成時に使用したK_2MoO_4と分離された。$K_2Ti_4O_9$は水洗時に，一部がH_2O中のプロトンと下記のイオン交換反応を起こす。

$$K_2Ti_4O_9+(n+1)H_2O=H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O+KOH \quad (1)$$

このため，合成された繊維は，$K_2Ti_4O_9$と$H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$の混合物となるため，イオン交換体として利用し反応を理論的に解明するためには，カリウム型または水素型に統一する必要がある。本研究には，無機イオン交換体として水素型（$H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$）を選択した。この目的のために，上記混合物約10gをカラム中にセットして，1 l/dの流入速度で1 M HClを流出液中のカリウムイオンが10^{-5} M以下になるまで30日間流入，下記の反応が完了した事を確認した。

$$K_2Ti_4O_9+nH_2O+H+=H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O+K^+ \quad (2)$$

次に流入液をHClからH_2O（流入速度：1 l/d）に交換し，流出液のpHが5.0以上になるまで約30日間流入し，過剰のプロトンを除去した。

このようにして合成された結晶質四チタン酸繊維は，過剰の水を取り除くため風乾した後，NaCl飽和溶液により湿度70％に調整された恒湿ボックス中に保管し，含水量をコントロールした。$H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$中の含水量は，n＝1.26-1.28の値を示したため，金属イオン交換反応にはn＝1.26-1.28の$H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$の試料を用いて行なった。

4．2．1．3 アルカリ金属イオンのイオン交換分離

アルカリ金属イオンを含む水溶液と結晶質四チタン酸繊維を固-液接触させると，約1日間で平衡に達する。本実験においては，3日間固-液接触後水溶液中のpHを測定し，併せて水溶液中に残存する金属イオン濃度を原子吸光光度法で測定した。なお，用いたアルカリ金属イオン及び他の試薬は全て特級試薬を使用した。

結晶質四チタン酸繊維中のプロトンは，合成時にカリウムイオンとイオン交換能を有する事を述べた。((1)式))この反応は，他のアルカリ金属イオンとの間でも行われ，一般式として下記のように書き表す事が出来る。

$$H_2Ti_4O_9+(n+1)H_2O+2M^+=M_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O+2H^+ \quad (3)$$

Fig. 4.2.1に結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンと，水溶液中のアルカリ金属イオンのイオン交換反応結果

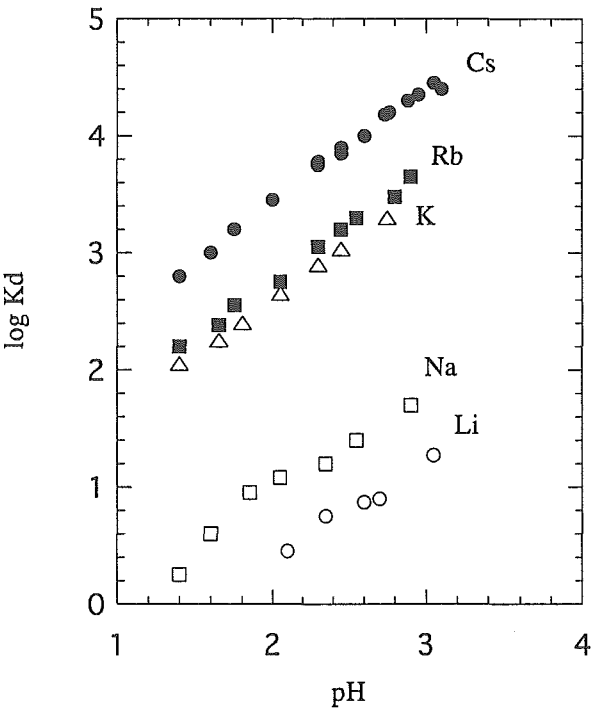


Figure 4.2.1 Distribution of Alkali Metal Ions between Crystalline Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers and Aqueous Solution as a function of pH at 298K.

Table 4.2.1 Summary of Distribution Coefficients in logarithm of Alkali Metal Ions between aqueous solution and the Crystalline Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers at pH 3.

Li	1.32
Na	1.90
K	3.66
Rb	3.75
Cs	4.39

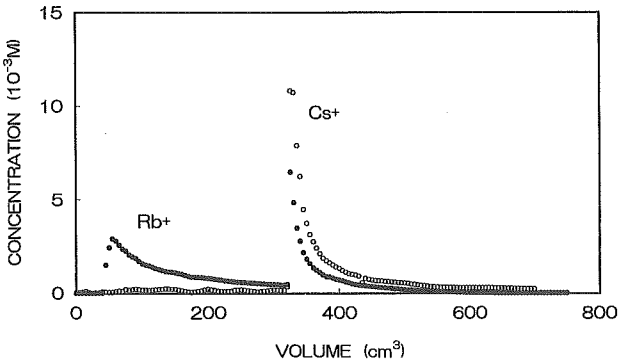


Figure 4.2.2 Separation of Cesium from Rubidium by Column Method using Crystalline Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers at 298K.
Experimental pH Condition
First Stage pH is neutral.
Second Stage pH0.47
Third Stage pH0

を示す。Fig. 4.2.1 中の縦軸を示す分配係数の対数値（log Kd）は，下式より求めた。

$$Kd = (\text{mole of } M^+ \text{ per 1 g of solid}) / (\text{mole of } M^+ \text{ per cm}_3 \text{ of solution}) \quad (4)$$

（但し，M はアルカリ金属イオンを示し，結晶質四チタン酸繊維の重量は，塩化ナトリウム飽和溶液により恒湿にした容器中に放置し含水量が一定になったものを測定した。）

Fig. 4.2.1 より，固体中の水素イオン濃度がほぼ一定とみなせる条件下では，分配係数の対数値が水溶液中の pH の値と全ての金属イオンの場合に比例している。即ち結晶質四チタン酸繊維中の水素イオンと水溶液中のアルカリ金属イオンが，下式に従って反応している事が分かる。

$$2\,M^+_{(aq)} + H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O_{(s)} = M_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O + 2\,H^+_{(aq)} \quad (5)$$

（但し，添字“s”及び“aq”は固相及び水相を示す）

この繊維によるアルカリ金属イオン群中のイオン交換選択系列は，$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$の順を示し，最も反応率の高い$Cs^+$は容易に他のアルカリ金属群と分離出来た。次に各種イオン交換材のアルカリ金属イオンの分配係数値を Table 4.2.1 に示す。

本研究においての目標であるセシウムと他のアルカリ金属イオンとの分離に関して，Table 4.2.1 の文献値の値より結晶質四チタン酸繊維による分離が優れている事がわかる。次にセシウムとルビジウム間分離を結晶質四チタン酸繊維カラム法で行なった結果を Figure 4.2.2 に示す[18]。

Figure 4.2.2 では，セシウムとルビジウム間の分離は不完全である。しかし，分離係数値が 4 倍以上の値を示している事からも，多段式カラム法を用いる事により完全分離が可能であると結論する事が出来る。

4．2．1．4　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とイオン交換分離

放射性廃棄物中のストロンチウムの分離は，セシウムイオンの分離と同様に解決を要する重要な問題である。即ち半減期の短い放射性核種は，安全に隔離する事により，一定時間経過後は安全な非放射性元素に変換される。また，半減期の非常に長い核種は再度中性子照射を行なう事により，短寿命核種へと変換できる。

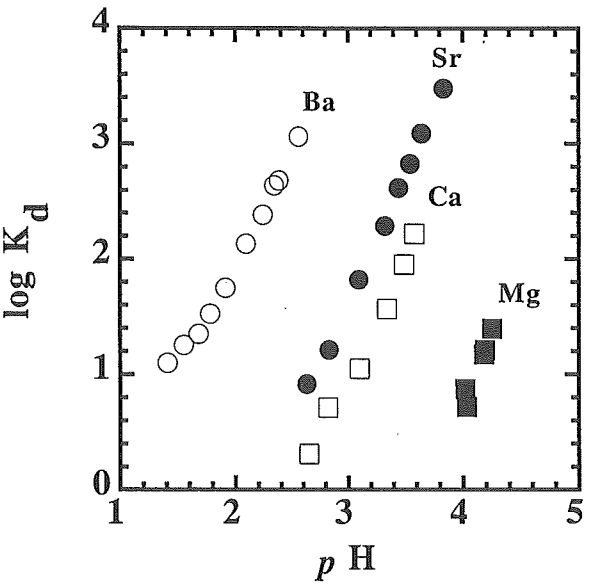


Figure 4.2.3 Distribution of Alkaline Earth Metal Ions on the Crystalline Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers as a function of pH at 298K.

Table 4.2.1 Summary of Distribution Coefficients in logarithm of Alkaline Earth Metal Ions between aqueous solution and the Crystalline Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers at pH 3.

Mg	−1.24
Ca	1.01
Sr	1.72
Ba	3.96

Cs-138やSr-90等の半減期が約30年の核種は,強い放射能による発熱を伴うため，特に厳重に処理・処分する必要がある。

本研究においては，アルカリ土類金属群からのストロンチウムの分離を目的に，結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ土類金属群のイオン交換特性を求めた[19-24]。実験はアルカリ金属イオン交換実験とほぼ同様の操作で行なったが，アルカリ金属イオンと比較して，アルカリ土類金属イオンの反応平衡到達時間が遅いため,固—液両相の接触時間を2週間とした。Figure 4.2.3 に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配反応の結果を示す。

Figure 4.2.3 より,結晶質四チタン酸繊維中のプロトンとアルカリ土類金属イオンの交換反応は，2個のプロトンと1個のアルカリ土類金属イオンが交換する反応である事が分かる。(式(6)) 即ち，反応後の水溶液の pH と分配係数の対数値の関係が,傾き2の直線で表されている。

$$M^{2+}_{(aq)} + H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O_{(s)} = MTi_4O_9 \cdot nH_2O_{(s)} + 2\,H^+_{(aq)} \qquad (6)$$

(但し，添字“s”及び“Aq”は固相及び水相を示す)

Figure 4.2.3 から，アルカリ土類金属イオン間では，この繊維に対するイオン交換選択系列は，Ba＞Sr＞Ca＞Mg の順であった。このことは，アルカリ金属イオン間の選択系列の傾向と同様に，結晶質四チタン酸戦中のプロトンとアルカリ土類金属イオンがイオン交換反応を行なう場合，水溶液中の金属イオンが脱水和して反応を行なう事に起因している。Table 2 にアルカリ土類金属イオン間の分離係数値を示す。

Table 2 中の Ba-Sr 間の分離に関しては十分大きな値であり，結晶質四チタン酸繊維をイオン交換体とした分離方法で Ba と Sr の分離が可能である。

一方，Sr-Ca 間の分離に関しては，1サイクルの分離では十分な値が得られなかった。従って，Sr-Ca 間の分離においては，本方法による多段式分離法または他の分離方法に頼らざるを得ないと結論される。

4．2．1．5 結論と今後に残された問題点

結晶質四チタン酸繊維による金属イオン分離に関する研究は，本研究グループにより継続的に行なわれてきた。現在までにアルカリ金属イオン[11-12,18,24-28]，アルカリ土類金属イオン[13,21,23]，2価遷移金属イオン[14,29-30]及び希土類金属イオン[31-32]に関する反応挙動に関しての知見が得られている。今回は，アルカリ金属群からのセシウムの分離及びアルカリ土類金属群からのストロンチウムの分離を，放射性廃棄物処理の観点から行なった。

得られた結果は，下記の通りである。

1 フラックス法で合成した結晶質四チタン酸カリウムは，イオン交換能を有する。この結晶質四チタン酸カリウムを酸処理する事により，H 型無機イオン交換体である結晶質四チタン酸に組成変換し，本研究で利用する無機イオン交換体とした。

2 結晶質四チタン酸中のプロトンは，水溶液中に溶存するアルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオン，2価遷移金属イオン，希土類金属イオンなどとイオン交換反応を行なう。交換量は水溶液中の水素イオン濃度及び反応する金属イオンの種類に依存する。本研究においては，結晶質四チタン酸繊維中のプロトンとアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンとの交換反応に着目し，反応挙動を調べた。

3 水溶液中のアルカリ金属イオンは，繊維中のプロトンと1：1のイオン交換反応を行なう。イオン交換反応量は，水溶液中のプロトン濃度及び金属イオン種に依存する。今回行なった5種類のアルカリ金属イオン，即ち Cs, Rb, K, Na, Li 間では，同じ pH 領域からのイオン交換反応では,Cs＞Rb＞K＞Na＞Li の順に良くイオン交換された。この理由は，水溶液中の金属イオンがイオン交換体と反応する場合，水溶液中で金属イオンに水和している水を脱水和して繊維中のプロトンと交換するからである。従って，水和エネルギーが小さい，即ちイオン半径が大きい金属イオンから順にイオン交換されやすい。

4 アルカリ金属イオン間では，イオン半径の大きい Cs が最も良く繊維中のプロトンとイオン交換され，次にイオン交換量の多い Rb とは十分なイオン交換

能の差が見られる。カラム法によれば一段階での分離は不完全であったが，一部分分離しており，分離係数値も約4の値を得た。従って，多段式のイオン交換カラム法を用いる事によりアルカリ金属イオン群からのセシウムの分離は可能である。

5　アルカリ土類金属イオン群と結晶質四チタン酸繊維中のプロトンのイオン交換反応は，金属イオンの荷数が2荷であるため，金属イオン1個に対して繊維中のプロトン2個がイオン交換する。イオン交換反応量は，水溶液中のプロトン濃度及び金属イオン種に依存する。今回行なった4種類のアルカリ土類金属イオン，即ちBa，Sr，Ca，Mg間では，同じpH領域からのイオン交換反応では，Ba＞Sr＞Ca＞Mgの順に良くイオン交換された。この理由は，アルカリ金属イオンの交換反応と同様に，水溶液中の金属イオンがイオン交換体と反応する場合，水溶液中で金属イオンに水和している水を脱水和して繊維中のプロトンと交換する。従って，水和エネルギーが小さい，即ちイオン半径が大きい金属イオンから順にイオン交換されやすい。結晶質四チタン酸繊維中のプロトンと水溶液中のアルカリ土類金属イオンとの交換反応では，アルカリ土類金属イオンが2荷であるため，繊維中のプロトン2個と交換するところがアルカリ金属イオン交換反応と異なるが，基本的には同様の交換反応である。

6　アルカリ土類金属イオン間では，イオン半径の大きいBaが最も良く繊維中のプロトンとイオン交換され，次にイオン交換量の多いSr，Ca，Mgの順を示した。これらの金属イオン群からSrを分離する事は，Srがイオン交換選択系列の中位に位置する事から容易ではない。つまり，Srより大きいBaとの分離及びSrより小さいCaとの分離を同時に達成する事は出来ない。特にSrとCa間での分離係数値の差が小さく，他の分離法に頼らざるを得ない。今回イオン交換法ではBaとSrの分離を試みたが，この組み合わせでは一段階のイオン交換カラム分離操作で十分に分離する事が出来た。

今後に残された問題点は，下記の通りである。

1　本法でアルカリ金属イオン間の分離は，結晶質四チタン酸繊維を無機イオン交換体として利用する事によりほぼ達成された。しかし金属イオンの組み合わせによっては，分離能が不十分であったり，多段方式を利用せざるを得ない組み合わせがある。したがって，高分離材の開発及び簡便操作法の開発が望まれる。

2　結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ金属イオン間の分離に関しては，一部達成されたが，Sr-Ca間に見られるように不十分な金属イオンの組み合わせも見られた。したがって，高分離材開発及び他の分離法開発が待たれるところである。

4．2．2　溶媒抽出法による金属イオン抽出反応

4．2．2．1　はじめに

近年の目覚ましい科学技術の発展に伴い，高純度物質の需要が急激に増大している。特に金属イオンに関しては，超高純度原料の創製が要求されている。従来から行われている分離法としては，下記の6種類を挙げることができる。

1　ろ過法
　　1　固-液分離
　　2　粒子サイズ分離
2　再結晶法
　　固-液分離（溶解度の差を利用した分離）
3　蒸留法
　　気-液分離（蒸発）
4　抽出法（溶媒抽出）
　　液-液（水-油）分離
5　昇華法
　　気-液分離（i.e. Naphthalen(e)：$C_{10}H_8$）
6　吸着法（イオン交換）
　　固-液分離

これらは2相間分配反応を利用して，目的の物質を他の相に移動させる反応を利用している。この中で水溶液中の金属イオンを分離する方法としては，「イオン交換法」及び「抽出法」が多く用いられている。いずれも，金属イオンの価数の違いを利用するか，同族イオンの反応力の違いを利用する方法である。この中で金属イオン分離に適した方法としては，抽出法に属する溶媒抽出法及び吸着法の一部であるイオン交換法を挙げる事が出来る。

放射性廃棄物処理方法として，種々の吸着材が用いられている[1-7]。前章では，結晶質四チタン酸繊維によるアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンの分離に関しての結果を報告した。本章では，アルカリ土類金属イオンの溶媒抽出分離に関して行なった発表に関して報告する[39-43]。

4. 2. 2. 2 アルカリ土類金属イオンの溶媒抽出反応と分離

アルカリ土類金属イオンの抽出剤としては，β-ジケトン系，オキシン系及び燐酸系の抽出剤が知られている。この中でβ-ジケトン系のセノイルトリフロロアセトン (TTA) の抽出能に注目し，アルカリ土類金属イオンの反応挙動に関する研究を行なった。

アルカリ土類金属イオンを含む水溶液と TTA を含むベンゼン相を液—液接触させると，約1日間で平衡に達する。本実験においては，2日間液-液接触後水溶液中の pH を測定し，併せて両相に溶存する金属イオン濃度を ICP 発光分光法で測定した。なお，用いたアルカリ土類金属イオン及び他の試薬は全て特級試薬を使用した。

種々の pH の水溶液を TTA を含むベンゼン相と接触させ，各 pH における金属イオンの分配量を Figure 4.2.4 に示す。

Figure 4.2.4 に示す縦軸は分配定数の対数値を表し，下式より求めた。

$$K=[M^{2+}]_O/[M^{2+}] \quad (7)$$

(添字 O は有機相中の成分を示し，M は各相内の金属イオンを示す。)

Figure 4.2.4 から，水溶液中の pH に対してアルカリ土類金属イオンの分配定数の対数値は，傾き2の直線を示す。即ち，アルカリ土類金属イオンの溶媒抽出反応は，一般式で下記のように書き表す事が出来る。

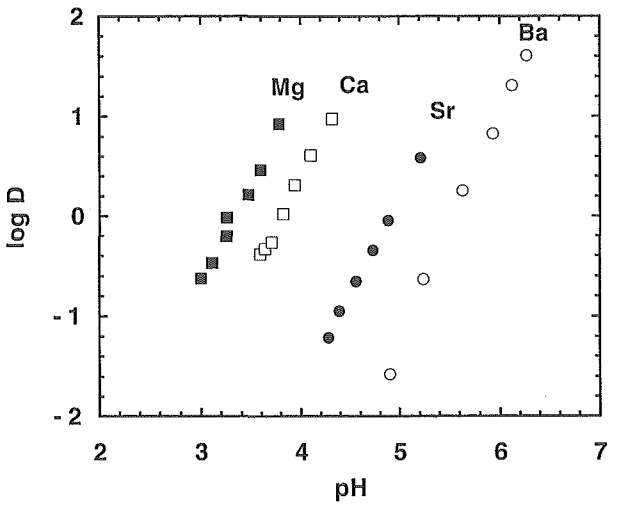


Figure 4.2.4 Distribution of Alkaline Earth Metal Ions between Aqueous Solution containing Metal Ions and Benzene containing TTA as a function of pH at 298K.

Table 3 Summary of the Separation Factors in logarithm given by Solvent Extraction Reaction

Mg-Ca	0.90
Ca-Sr	2.00
Sr-Ba	1.40

$$M^{2+}+2\,HA_{(O)}=MA_{(O)}+2\,H^{+} \quad (8)$$

(添字 (O) は有機相中の成分，HA は酸として働く TTA を示す)

抽出剤・TTA によるアルカリ土類金属イオン群中のイオン交換選択系列は，Mg>Ca>Sr>Ba の順を示し，イオン交換法による分配結果と正反対であった。この現象は，次のように説明する事が出来る。

1 イオン交換反応は水溶液中に溶存する金属イオンの脱水和力が反応量を左右し，水和力の小さい半径の大きい金属イオンほど良く反応する。
2 溶媒抽出反応は溶媒和効果により，半径の小さい抽出種ほど有機相内の極性を乱す割合が小さい。従って，半径の小さい抽出種であるイオン半径の小さい金属イオン種ほど良く抽出される。

Table 4.2.3 にアルカリ土類金属イオンの分離係数値を示す。

Table 4.2.3 より，TTA を抽出剤としてアルカリ土類金属イオンを抽出した場合，Mg-Ca 間及び Sr-Ba 間の分離においては結晶質四チタン酸繊維によるイオン交換分離を上回る結果は得られなかった。しかし Ca-Sr 間の分離に関してはイオン交換法で得られた結果を大きく上回った。

4. 2. 2. 3 結論と今後に残された問題点

抽出剤として TTA を用いた場合のアルカリ土類金属イオン間の分離は，Ca-Sr 間で非常に高い値が得られた。しかし，Mg-Ca 間及び Sr-Ba 間の分離においては結晶質四チタン酸繊維での分離結果が上回った。このように，分離に関して万能の分離材は現在のところ見つかっていない。従って，現時点では複数の分離法の長所を利用した複合分離法に頼らざるを得ない。

本研究においては，多種類のアルカリ土類金属イオンが混在する系では，

1 TTA を用いた溶媒抽出系により，Mg-Ca と Sr-

Ba の 2 つのグループに分離する。

2　結晶質四チタン酸繊維により，Mg-Ca 及び Sr-Ba の分離を行なう。

以上の方法により，従来の単一分離法と比べ効率よく 4 種類のアルカリ土類金属イオンを分離する事が出来る。

以上の複合分離法により，アルカリ土類金属イオン間の分離に関して，従来の分離法による分離値より遙かに高い分離値を得た。

今後の分離研究においては，

1　高分離能を有する溶媒抽出剤の開発。

2　高分離能を有するイオン交換材の開発

3　新規の分離法の開発

の 3 つの観点から，分離研究を継続する所存である。新規分離法に関する研究は，既に開始しており，現在までに得られた結果を次章以下で述べる。

4．2．3　3 相間分配法

4．2．3．1　はじめに

ここまで，アルカリ土類金属イオンの分離に関して，結晶質四チタン酸繊維によるイオン交換反応及び TTA を抽出剤とした溶媒抽出分離に関しての結果を述べた。これらの方法の長所を組み合わせる事により，多段式分離法を用いればアルカリ土類金属イオンを分離する事が出来た。今回の提案の特徴は，アルカリ土類金属イオンのイオン交換反応及び溶媒抽出反応において，正反対の反応選択性を持つ点である。この両手法の特徴を同時に生かすため，新規の分離法である 3 相間分配法を発案した。

4．2．3．2　3 相間分配法の原理

溶媒抽出法による金属イオン抽出においては，同属イオン間では必ず小さい金属イオンほど良く抽出される。これは溶媒和効果といわれる現象であり，有機相中の極性を乱す割合の小さい化学種ほど有機溶媒中に溶存し易い。一方，イオン交換法により金属イオンを交換させる場合，水溶液中で水和している金属イオンの水和水を外して固体中に取り込ませる。同属イオン間では，大きい金属イオンほど水和力が弱く容易に脱水和する。この正反対の性質を利用して，溶媒抽出系に無機イオン交換体を加えた系での反応方法を「3 相間分配法」と名付けた。

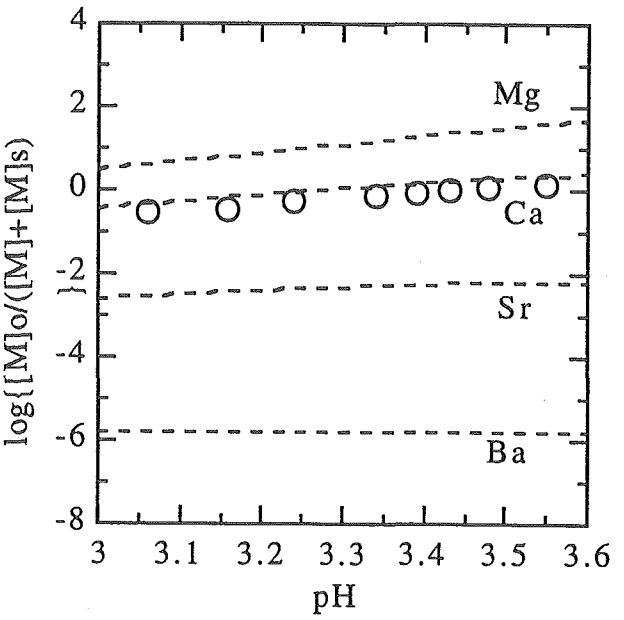


Figure 4.2.5 Three Phase Separation of Strontium and Calcium between Benzene containing TTA, Aqueous Solution containing Metal Ions and the Crystalline Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers as a function of pH at 298K.

4．2．3．3　3 相間分配法によるアルカリ土類金属イオンの分離

TTA による溶媒抽出と結晶質四チタン酸によるアルカリ土類金属イオン間の分離において，分離値が最も小さかった Ca-Sr 間の分離に関して，3 相間分配実験を行なった。

有機相として TTA を加えたベンゼンを用い，Ca と Sr を含む水溶液及び無機イオン交換体である結晶質四チタン酸繊維とともに 3 相を接触させた。結果を Figure 4.2.5 に示す。

Figure 4.2.5 より，イオン半径の小さい Ca は有機相中に抽出され，溶媒抽出法では不純物として混入する Sr を結晶質四チタン酸繊維中に取り込む。このため，有機相中に混入する Sr 量は激減し，有機相中に抽出された Ca と分離する事が出来た。

4．2．3．4　結論と今後に残された問題点

新規に開発した 3 相間分配法では，溶媒抽出法とイオン交換法の長所を組み合わせて，Ca と Sr の分離に成功した。この組み合わせに関しては，従来値と比べ遙かに高い分離値が得られたが，今後の研究において下記のような多少の問題点がある。

1　溶媒抽出法でのアルカリ金属イオンの抽出は容易ではない。

2　結晶質四チタン酸繊維をイオン交換体とした場合，イオン交換法での希土類金属イオン間分離が出来ない。即ち，希土類金属イオンは結晶質四チタン酸繊維中のプロトンと交換するが，交換能に差がなく分離は不可能である。

これらの問題点を解決するためには，

1　溶媒抽出法によるアルカリ金属イオン分離法の確立。

2　希土類金属イオンに分離能を有するイオン交換体の開発。

の2点が望まれる。溶媒抽出法ではクラウンエーテルを用いたアルカリ金属イオン抽出研究が開始されており，今後の応用を期待したい。一方，希土類金属イオン分離材としてのイオン交換体の研究は未開発分野であり，無機イオン交換体に限らずイオン交換樹脂を含めた新規分離材の開発を目指す所存である。

4．2．4　その他の分離法

現在まで，金属イオ分離に関して

1　溶媒抽出法

2　イオン交換法

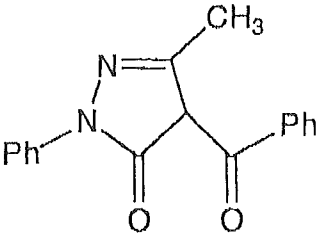
3　3相間分配法

により試みた。これらの方法である程度の分離技術を確立したが，周期律表の全元素を分離するには至っていない。さらに従来法より分離能が向上した金属イオン間の分離に関して，更に新規の分離法の確立が望まれる。

近年，水溶液中の特定金属イオンに対して錯形成能を持つクラウンエーテルやクリプタンドが注目され始めた。本研究においては，ピラゾロン系抽出剤(Figure 4.2.6) に抽出制御剤であるクリプタンド (Figure 4.2.7) を加え，従来法では分離が十分とはいえない Ca と Sr 間の分離を試みた。

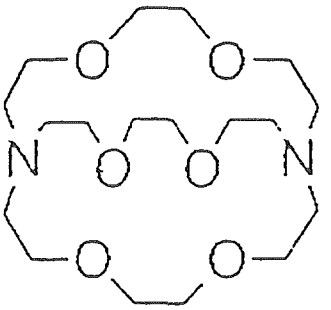
クリプタンドは，水溶液が酸性の場合中性錯体として溶存しており，pH が上がるに従って錯形成能を増す。従って，酸性領域中では，Cc 及び Sr は抽出剤の抽出能に依り抽出剤と結合し有機相中に抽出される。この酸性領域ではクリプタンドの添加効果は現れず，従来法による溶媒抽出結果と同じ抽出挙動を示す。一方溶媒抽出系の水溶液の pH 領域を高くしていくと，クリプタンドの錯形成能が発現し，Sr と水溶液中で錯体を形成する。この錯体は水溶液中に保持され，影響を受けない Ca のみが有機相中に抽出される。この結果を Figure 4.2.8 に示す。

縦軸に抽出率，横軸に水溶液中の pH 値をとれば，Ca は pH が上昇するに従い抽出率を増す。一方，Sr はある pH 領域までは抽出量が上昇するが，クリプタンド効果が現れた pH 領域からはパラボリックカーブを描き，急激に抽出量が減少する。この領域における Ca と Sr の抽出量には大きな差が見られ，従来法と比較して格段に大きな分離値が得られた。次に Ca のみが抽出され Sr が水溶液中に保持される条件で，この水溶液を新たな抽出剤を含む有機溶媒と接触させた。この液-液系中の水溶液の pH を上げていくと，Sr の抽出が始まり Ca を含まない Sr をも抽出可能である事を見出した。



1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone
(HPMBP)
(pKa = 4.02)

Figure 4.2.6 Structure of Pyrazolone.



Cryptand [2.2.2]
(pK_1=7.28, pK_2=9.60)

Figure 4.2.7 Structure of Kryptand

4．2．5　結論と今後に残された問題点

従来の溶媒抽出系の水溶液中にクリプタンドを加え，アルカリ土類金属イオン群を含む水溶液中から Sr を単離する方法を開発した。本法の原理は，水溶液中のクリプタンドが Sr に対して選択的に錯形成する事を利用したものである。Sr に対して抽出能の近い Ca はクリプタンドの影響を受けないため，通常の溶媒抽出挙動

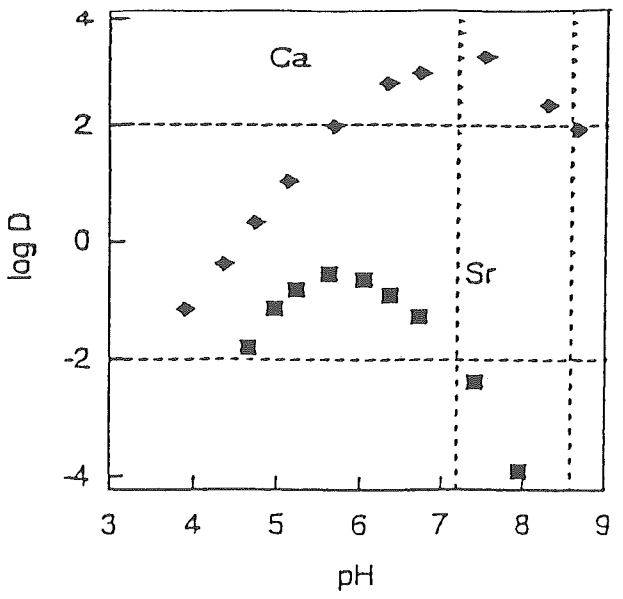


Figure 4.2.8 Distribution of Alkaline Earth Metal Ions between Aqueoussolution containing Kryptand and Benzene containing Pyrazolone as a function of pH at 298K.

を示す。このため，Ca だけが抽出され Sr が水溶液中に保持される領域が拡大し，同時に高分離能が発現した。例えば，pH 7 付近では，Ca の99%以上(log D>2)が有機相中に抽出されているにもかかわらず，Sr は1%以下(log D<－2)の抽出にとどまっている。即ち分離係数値が10000以上の値を示した。本法に関しては，特定の金属イオンに対する錯形成反応を利用したものでり，適用範囲が限定される懸念がある。従って，目的金属ごとに抽出制御剤を選択する必要がある。この点を克服する事により，分離能の高い分離値を得られる可能性があり，今後の抽出制御剤に関する研究が望まれる。

参考文献

1) US-ERDA, Alternatives for managing wastes from reactors and post fisson operations in the LWR fuel cycle, ERDA-76-43 (1976)

2) 菅野卓治，三村　均，北村　強，日本原子力学会誌，**18**, 518 (1976)

3) 菅野卓治，三村　均，日本原子力学会誌，**19**, 113 (1977)

4) 三村　均，菅野卓治，日本原子力学会誌，**19**, 170 (1977)

5) D. M. Strachan and W. W. Schulz, Ceram. Bull., **58**, 865 (1979)

6) A. E. Ringwood, S. E. Kessen, N. G. Ware, W. O. Hibberson, and A. Major, Nature., **278**, 219 (1979)

7) A. E. Ringwood, S. E. Kessen, N. G. Ware, W. O. Hibberson, and A. Major, Geochem. J., **13**, 141 (1979)

8) R. Wickbold, Z. Fur, Anal. Chem., **132**, 26 (1950)

9) C. B. Amphlett, L. A. McDonald, M. J. Redman, J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 220 (1958)

10) E. M. Larson, D. R. Vissers, J. Phys, Chem., **64**, 1732 (1960)

11) Y. Komatsu and Y. Fujiki, Chem. Lett., **1980**, 1525 (1980)

12) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, Bunseki kagaku Section E, **31**, 225 (1982)

13) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, Bunseki kagaku Section E, **32**, 33 (1983)

14) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Sep. Sci. And Technol., **18**, 49 (1983)

15) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, J. Radioanal. Chem., **107**, 2 (1987)

16) Y. Fujiki and N. Ohta, Yogyo-Kyokai-Shi, **88**, 111 (1080)

17) M. Abe, Bull Chem. Soc. Jpn., **42**, 2683 (1969)

18) Y. Komatsu et. al. Symposium on Analytical Chemistry (1998)

19) Y. Komatsu and Y. Fujiki and T. Sasaki, Bunseki Kagaku, Section **E**, **33**, 159 (1984)

20) Y. Komatsu, Y. Fujiki, Y. Michiue, Y. Yajima and T. Sasaki, Solv. Extra. Ion Exch., 9(3), 471 (1991)

21) Y. Komatsu Y. Fujiki and T. Sasaki, Anal. Sci. **7**, 153 (1991)

22) Y. Komatsu Proceedings of the International Solvent Extraction Conference 521 (1992)

23) Y. Komatsu, Solvent Extraction and Process Industries, **2**, 775 (1993)

24) T. Sasaki,Y. Komatsu and Y. Fujiki, Chem. Lett., 957 (1981)

25) Y. Fujiki, T. Sasaki and Y. Komatsu, Yogyo-Kyokai-Shi, **93**, 225 (1985)

26) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Inorg. Chem., **24**, 2265 (1985)

27) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 3500 (1985)

28) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Iorg. Chem., **28**, 2776 (1989)

29) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, 49 (1986)

30) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, Solv. Extra. Ion Exch., 8(1), 173 (1990)

31) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Solv. Extra. Ion Exch., **1**, 775 (1983)
32) Y. Komatsu, T. Sasaki and Y. Fujiki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, 4443 (1987)
33) Y. Komatsu, SUT Bulletin 8, 53 (1988)
34) Y. Komatsu, J. Ion Exch., **4**(**3**), 202 (1995)
35) Y. Komatsu, Isotope, **491**, 14 (1995)
36) Y. Komatsu, J. Ion Exch., **7**(**1**), 83 (1996)
37) Y. Komatsu, J. Ion Exch., 8(**2**), 51 (1997)
38) Y. Komatsu, J. Ion Exch., 8(**3**), 66 (1997)
39) Y. Komatsu, International Solvent Extraction Conference 93, York, England (1993)
40) Y. Komatsu, Y. Fujiki, T. Sasaki, International Trace Analysis Symposium 94, Hokkaido, Jpn., (1994)
41) Y. Komatsu, T. Sasaki, Y. Fujiki, The 1995 International Conference on Ion Exchange, Takamatsu Jpn., (1995)
42) Y. Komatsu, T. Sasaki, The 1995 Pac. Basin Chem. Cong., Honolulu, Hawaii, (1995)
43) Y. Komatsu, International Solvent Extraction Conference 96, Melbourne Australia (1996)

第5章　研究の総括と今後の展望

本課題では，メンバーの専門分野が特定化されていること，更に，グループ研究が各研究者の基盤研究の唯一の受け皿になっていることを踏まえて，課題のターゲットを特定分野に集中する事よりも，本材質系の可能性をそれぞれの分野から探索することに力点を置いた。

合成に関しては，1．TiO_2，2．RuO_2，3．TiO_2-RuO_2系，4．Ru酸塩及びチタノルテニウム酸塩，5．第3金属元素を含む系の合成を試みた。特に，光触媒活性度が高いアナターゼ型TiO_2については，基板のエピタキシーを利用した単結晶的な高配向性薄膜の合成と評価に重点を置いた。成果の一部は，“Handbook of Thin FilmProcess Technology”（IOP出版，英国）への執筆が依頼されるなど国際的にも評価されている。この分野の研究は従来，主に粉末や多孔体薄膜を中心に行われているが，高品質薄膜の研究により，配向性及び表面形態制御など今後の研究の展開に重要な基礎的成果が得られた。高品質薄膜は光触媒の基礎的メカニズムの研究に必要であると同時に，新しい特性を見いだす可能性を秘めている。

可視光活性化に関して，ZnやCrの注入実験からも興味ある結果が得られた。特に，波長選択による親水化/疎水化スイッチング現象はCr注入MOCVDアナターゼ膜で初めて見いだされた。印刷技術や自動車の室外ミラーへの応用等，多様な波及効果が期待される。スイッチング現象の発現機構の詳細は不明であるが，膜表面のフラクタル性とCr注入による不純物準位が関係していると思われる。重要な手がかりは得られたが，研究は緒に付いたばかりで，製造プロセスの最適化や発現機構の解明など解明すべき課題は多い。

物性については，トンネル構造内に3種類のNaサイトがある$Na_{3-x}RuO_4O_9$について，Naイオンは磁性イオンであるRuと相互作用がNMRで観測された。又，三次元的な運動の活性化エネルギーが0.4eVであるということから，これまでの7Gが研究してきたホーランダイトやチタノガリウム酸塩等一次元系物質のトンネル内の大きなエネルギー障壁の問題がこの物質には存在しないことが分かった。更に，大気中のCO_2の吸脱着現象を明らかにし，大気のCO_2の固定化材料としての可能性を示した。このように興味ある特性を見いだしたが，実用的観点からの検討は今後の課題である。

熱特性に関する研究では1．結晶化の動力学，2．比熱測定の高精度化及びフェムト秒過渡格子法装置の試作と各種化合物の評価，3．$Na_{n-x}Ru_4O_9$（N＝2，3）の相転移と大気中のCO_2の吸脱着との関係，4．RuO_2の熱拡散率，熱伝導率の評価とウイーデマン-フランツ則の検証について検討を行った。これらの研究から，粉末試料でもイオン伝導性や電子伝導性物質の持つイントリンシックな値の評価が比熱測定から可能であることを示した。熱力学的な基盤研究ばかりでなく材料設計の視点からも有用なデータを与える手法として活用出来ると考えている。

光物性については，フェムト秒過渡現象解析システムを導入し，錯体及び色素増感錯体とTiO_x膜間の光照射による電荷分離のダイナミックスの素過程を調べた。今後の展開については，シグナルの検出感度と材質合成の問題がネックなっている。大型装置の活用のためには広い視点から研究を進める必要を感じている。

分離化学に関する研究に関しては，溶液中のアルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオンの分離について長年検討を行ってきた。本研究では，層状四チタン酸塩を吸着材したイオン交換，各種有機溶媒による溶媒抽出，又は，マスク材等を組み合わせた複数の手法を考案した。特に，3相間分離法の開発により分離能が大幅に改善した。これらの分離技術は，原子力の再処理過程や水質浄化等への応用が期待される。

第6章　成果一覧

(1)　グループ研究

本課題では基盤研究の視点から各種法の高度化・開発も大きな比重を占めている。これら手法の適用性に関してはグループの物質以外も対象にしているので殆どの成果はグループ研究と関係しているが，一応課題物質系以外の物質に関するものは関連研究とした。

1.　口頭発表。

種　　別	国際会議	国内会議	合　　計
招待講演	8件	3件	11件
一般講演	17件	18件	35件

国内会議

合成

1）渡辺明男，J. Malek，三橋武文，“RuO_2-TiO_2系共沈体の合成と熱分析”，第33回セラミックス基礎科学討論会　平成7年1月

2）杉村　渉，山崎淳司，重谷寿士，田中順三，三橋武文，“アタナーゼ型 TiO_2薄膜の作成と評価”，セラミックス協会第8回秋季シンポジウム，1995年10月

3）杉村　渉，山崎淳司，重谷寿士，田中順三，三橋武文，“MOCVD 法による TiO_2-RuO_2系薄膜の合成”，セラミックス協会第9回秋季シンポジウム，1996年10月

4）古賀明広，柴垣茂樹，小林和義，田中　滋，末次寧，渡辺明男，羽田　肇，田中順三，“還元雰囲気下における MgO-TiO_2接合界面および $MgTiO_3$焼結体の反応挙動”，日本セラミックス協会　第7回秋季シンポジウム　平成6年10月

5）杉村　渉，山崎淳司，菱田俊一，羽田　肇，田中順三，三橋武文，“アナターゼ型 RuO_2-TiO_2系薄膜の合成と評価”，日本セラミックス協会第10回秋季シンポジウム，信州大学（1997.10）

6）渡辺明男，三橋武文，“ペロブスカイト型 $Ba_{1-x}Sr_x(Zn_{1/3}Ru_{2/3})O_3$の合成”，第37回セラミックス基礎科学討論会　平成11年1月

キャラクタリゼーション・物性

1）三橋武文，渡辺明男，“TiO_2-RuO_2系の熱特性”，32回日本熱測定シンポジウム，1995.101

2）三橋武文，J. Cross，渡辺明男，羽田　肇，赤石實，“RuO_2の熱特性”，33回日本熱測定シンポジウム，1996.11

3）小野田義人，S. H. Chung，渡辺明男，三橋武文，“$Na_{3-x}Ru_4O_9$の Na イオンの NMR”，日本物理学会年秋の分科会1997年10月

4）三橋武文，渡辺明男，小野田義人，“DSC によるルテニウム酸化物の熱容量測定”，第33回熱測定討論会，岡山，1997年11月

5）和田芳樹，三橋武文，松下信之，平　理子，“ハロゲン架橋白金族錯体における自由電子正孔対，ハロゲン白金電荷移動励起状態の緩和過程”，日本物理学会99年秋の分科会，琉球大学，平成10年9月

6）三橋武文，渡辺明男，酒井和子，“MDSC による機能性酸化物の熱容量測定”，34回熱測定討論会，平成10年10月

化学特性

1）宮内雅浩，藤島　昭，中島　章，橋本和仁，渡部俊也，木枝暢夫，三橋武文，菱田俊一，“金属ドープ酸化チタンの光誘起親水化及び疎水化現象”，電気化学討論会，平成10年10月

2）宮内雅浩，藤島　昭，中島　章，橋本和仁，渡部俊也，木枝暢夫，三橋武文，菱田俊一，“金属ドープ酸化チタン表面における親水-疎水スイッチング現象”，光機能材料研究会シンポジウム，平成10年12月

3）小松　優，“イオン交換法によるストロンチウムの分離”，第4回イオン交換分離技術委員会，1995.7

4）小松　優，“無機イオン交換体によるセシウムおよびストロンチウムの選択分離”，'95電気化学秋季大会1995.9

5）小松　優，梅谷重夫，“三相間分配法（I）理論とその応用”，第45回日本分析化学会年会，1996.9

6）小松　優，佐々木高義，梅谷重夫“三相間分配法（II）TTA-チタン酸によるアルカリ土類金属イオンの分離”第12回日本イオン交換研究発表会（千

葉大学)，1996.11

7）小松　優，道上勇一，梅谷重夫，角　直樹，鶴房繁和，佐々木高義“結晶質チタン酸によるアルカリ金属イオンのイオン交換カラム分離”，日本分析化学会第47年会，1998.10

8）小松　優“無機イオン交換体による金属イオン分離に関する研究”第14回日本イオン交換研究発表会，1998.10

9）小松　優“無機イオン交換体による金属イオン交換反応とその応用”第14回日本イオン交換研究発表会，1998.10

国際会議

合成

1）Malek. A. Watanabe, T. Mitsuhashi, “Sol-gel preparation of rutile type solid-solution in TiO_2-RuO_2 system”, The 1st Japan-Czeck Workshop on Thermal Charactrization of Adovanced Inorganic Materials, NIRIM, 1998. 11

2）V. Balek, T. Mitsuhashi. J. Subrt, P. Bezdicka, J. Fusek, “Emanation thermal analysis of precursors for ruthenia-based materials”, The 1st Japan-Czeck Workshop on Thermal Charactrization of Adovanced Inorganic Materials, NIRIM, 1998.11

3）V. Balek, Z. Malek, J. Subrt, P. Bezdicka, A, Watanabe, and T, Mitsuhashi, “In-situ microstructure characterization of Titania based materials using emanation thermal analysis”, 2nd NIMC Int. Symp. Photoreaction Control and Photo-functional Materials, 1999.3, Tsukuba

キャラクタリゼーション・物性

1）Y. Wada, M. Matsushita, J. Tanaka, and T. Mitsuhashi, “Excitation Photon Energy Dependent Polaron, Soliton, and Self-Trapped Exciton Relaxation in Quasi-One-Dimensional MX-Complexes” 10th Int. Conf. on Dynamical Processes in Excited States of Solids, Palm Cove, Austrsria

2）Y. Wada, M. Matsushita, and T. Mitsuhashi, “Dynamics of Solitons, Polarons, and Self-Trapped Excitons in Wide GapQuasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Mixed-Valence Metal Complexes”, Int. Conf. on Excitonic Processes in Condenced Matter, Bad Shnandau, Germany, 1996.

3）和田芳樹，松下信之，三橋武文，“Lattice relaxation processes of photo-excited states in quasi-one-dimensional MX-chain.”, 11th Int. Conf. on Dynamical Processes of Excited States in Condensed Matter, 1997. 7, Mittel Berk, Austria

4）和田芳樹，松下信之，三橋武文，“PHOTO-GENERATED SOLITONS, POLARONS, AND SELF-TRAPPED EXCITONS IN QUASI-ONE-DIMENSIONAL HALOGEN BRIDGED-MIXED VALENCE METAL COMPLEXES”, 8th Int. Conf. on Unconventional Photo Reactive Systems, Nara, Aug.

18）和田芳樹，三橋武文，松下信之，平理子，“RELAXATION PROSECESS OF HIGHER EXCITED-STATES IN MX-CHAINS”, Int. Conf. on Science and Technology of Synthetic Metals, Montpellier France, 1998. 8

5）和田芳樹，三橋武文，松下信之，平　理子，“RELAXATION PROSECESS OF HIGHER EXCITEDSTATES IN MX-CHAINS”, Int. Conf. on Science and Technology of Synthetic Metals, Montpellier France, 1998. 8

6）T. Mitsuhahsi, A. Watanabe, “Heat capacities of TiO_2-RuO_2 system”, Int. Conf. Chemical Thermodynamics, 1996. 8

7）T. Mitsuhashi, “Thermal Diffusivity of the Opaque film on Substrate”, Int. Workshop on Aging Materials and Aging Structures in Nuclear and Other Environments, Washinton State U. (U. S. A), 1997. 9

8）T. Mitsuhashi, A. Watanabe, Y. Onoda, “Heat Capacity of $Na_{3-x}Ru_4O_9$”, Int. Symposium on New Frontier of Thermal Studies of Materials, TIT(Nagatsuda), 1998. 10

9）T. Mitsuhashi, A. Watanabe, “Anomalies in heat capacity measurements of RuO_2-TiO_2 system”, The 1st Japan-Czeck Workshop on Thermal Charactrization of Adovanced Inorganic Materials, NIRIM, 1998. 1

10）T. Mitsuhashi, “Thermal diffusivity measure-

ment of thin films on substrates", Int. Meeting on Advanced Thermal measurement, Seville Institute of Material Science, Seville, Spain, 1993. 3

化学特性

1) 小松　優, 佐々木高義, 藤木良規, "Ion Exchange Separation of Alkaline Earth Metal Ions on Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers Using Masking Reagent", The 1995 International Conference on Ion Exchange, 1995. 12
2) 小松　優, "Separation of Strontium from Other Alkaline Earth Metal Ions Using Masking Reagent", Int. Solvent Extraction Conference' 96, 1996. 3
3) 小松　優, "Separation of Metal Ions by Triple Phase Separation Method", The 1st Int. Symposium on Separation Chemistry (無機材質研究所), 1996.11
4) 小松　優 "Separation of Metal Ions", The 4th International Symposium on Separation Chemistry (University of Melbourne), 1997. 3
5) 小松　優, 梅谷重夫, "Triple Phase Separation of Alkaline Earth Metal Ions, The 4th Asia Analysis", (福岡大学) (1997.5)
6) 小松　優, "Separation of metal ions by double and triple phase system", The 5th Int. Symp. on Separation Chemistry (無機材質研究所) (1997.10)
7) 小松　優, "Improving the Selectivity and Effectiveness of Separation for Alkaline Earth Metal Ions by Triple-Phase Separation System", The 49th Pittsburge Conference (Louisiana, USA) (1998. 3)
8) 小松　優, "on Exchange Separation of Metal Ions", Symposium of SeparationChemistry of Los Alamos National Laboratory (Los Alamos, USA) (1998. 3)
9) 小松　優, "Improving the Selectivity and Effectiveness of Separation for Metal Ions by Triple-Phase Separation System", The 11th Int. Symp. on Separation Chemistry (University of Arizona, USA) (1998. 3)
10) Y. Komatsu, "Ion exchange separation of alkali metal ions and their application", The 12th Int. Symposium on Separation Chemistry, University of Arizona, USA, 1998. 9
11) 小松　優, 佐々木高義, "Separation of Alkaline Earth Metal Ions by Solvent Extraction with a Masking Reagent" 1995環太平洋国際化学会議, 1995.12
12) 小松　優 "3相間分配法" 新技術創出のための公開講座(つくば講座), 1998.9
13) Y. Komatsu, "Separation Methods of Metal Ions by Biphasic Systems", The 14th Int. Symposium on Separation Chemistry, NIRIM, 1999. 1

2. 投稿

種　別	欧文誌	邦文誌	プロシーディングス	合計
オリジナル	13件	0件	6件	19件
レビュー	3件	13件	0件	16件

邦文 (レビュー)

1) 三橋武文, "DTA, DSCのはかり方ー高温測定の注意点", 熱分析の基礎と応用, 第3版・, 日本熱測定学会編, リアライズ社, 1995年
2) 三橋武文, "セラミックスの熱定数測定のJIS", ・熱分析の基礎と応用, 第3版・, 日本熱測定学会編, リアライズ社, 1994年
3) 三橋武文, "セラミックスの熱的特性", 「これだけは知っておきたいセラミックス」, セラミックス協会編, 日刊工業新聞, 1996
4) 三橋武文, "熱伝導率測定法", 「熱量測定・熱分析ハンドブック」, 日本熱測定学会編, 丸善, 96(1998)
5) 三橋武文, "熱拡散率測定法", 「熱量測定・熱分析ハンドブック」, 日本熱測定学会編, 丸善, 98(1998)
6) 三橋武文, "JIS-セラミックス, 合金", 「熱量測定・熱分析ハンドブック」, 日本熱測定学会編, 丸善, 295 (1998)
7) 三橋武文, 和田芳樹, 岡谷伸一, フェムト秒レーザ励起熱物性評価技術ー過渡反射回折法装置の試作, 熱物性シンポジウム講演論文集, 30, 392(1999)
8) 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, 熱伝導率測定法", JIS R 1611原案 (1997), 日本規格化協会
9) 三橋武文, 講座"セラミックスの熱伝導率", 耐火

物，投稿中
10) 小松　優「イオン交換反応の基礎」日本イオン交換学会誌，7，83（1996）
11) 小松　優「2相間分配反応」日本イオン交換学会誌，7，104（1996）
12) 小松　優，"複合分離システムでストロンチウムを単離"，展望とトピックス（日本分析化学会）23（1996）
13) 小松　優「ストロンチウムの分離法と固定化法」Isotope News 491，14（1995）

欧文（オリジナル）

合成

1) J. Malek, A. Watanabe, T. Mitsuhahsi, "Crystallization kinetics of TiO_2-RuO_2 system" J. Therm. Anal. Cal., in press.
2) J. Malek, A. Watanabe, T. Mitsuhahsi, "Crystallization kinetics of amorphous RuO_2", Thermochimica Acta, 282/283, 131 (1996)
3) W. Sugimura, A. Yamazaki, H. Shigetani, J. Tanaka, T. Mitsuhashi, "Anatase-type TiO_2 Thin Films Produced byLattice Deformation", Jpn. J. Appl. Phys. 36, 7358 (1997)
4) V. balek, Z. Malek, J. Subrt, P. Bezdicka, A, Watanabe, and T, Mitsuhashi, "In-situ microstructure characterization of Titania based materials using emanation thermal analysis", Extended Abstracts of 2nd NIMC Int. Symp. Photoreaction Control and Photofunctional Materials, 217 (1999)
5) W. Sugimura, J. Tanaka, and T. Mitsuhahsi, "TiO_2 growth by molecular beam epitaxy" in「Handbook of Thin Film Process Technology」, IOP Publishing Ltd., in printing

キャラクタリゼーション・物性

1) T. Mitsuhashi and A. Watanabe, Heat Capacities of TiO_2-RuO_2 System from 300 to 1170K, Proc. of 14thIUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, 224 (1997)
2) T. Mitsuhashi, "Thermal Diffusivity of the Opaque film on Substrate", Proc. Int. Workshop on Aging Materials and Aging Structures in Nuclear and Other Environments, 79 (1997)
3) T. Mitsuhahsi, A. Watanabe, V. Balek, E. Klosova, J. Malek, J. Subrt, and V. Stengel, "In-situ monitoring microstructure changes during heating amorphous ruthenia by means of Emanation Thermal Analysis", Materials Letters, 39, 46 (1999)
4) V. Balek, T. Mitsuhashi. J. Subrt, P. Bezdicka, J. Fusek, "Emanation Thermal Analysis of precursors for ruthenia-based materials", J. Therm. Anal. Cal., in press.
5) T. Mitsuhashi, A. Watanabe, "Anomalies in heat capacity measurements of RuO_2-TiO_2 system", J. Therm. Anal. Cal., in press.
6) T. Mitsuhashi, " Thermal diffusivity measurement of fine ceramics by laser frash method", ISO/TC206 WG15WD, 1999
7) T. Mitsuhashi, Y. Onoda, A. Watanabe, "Thermal properties and Na ion dynamics of Na_3-xRu_4O_9",, Proc. 16th Japan-Korea Seminar on Ceramics, in press.
8) J. Malek, T. Mitsuhahsi, "Comparison between volume and enthalpy relaxation in non-crystalline solids based on the fictive relaxation rate", J. Therm. Anal. Cal., in printing
9) J. Malek, T. Mitsuhahsi, "Testting method of the Johnson-Avrami Equation in Kinetic Analysis of the Crystallization Processes, J. Am. Cer. Soc., submitting
10) Y. Onoda, S. H. Chung, A. Watanabe, T. Mitsuhashi, "Na^+ ion motion in Na_3-xRu_4O_9: an NMR study of 23Na line shape", Solid State Ionics, accepted
11) J. Malek, T. Mitsuhashi, "Report on the Kinetic Analysis project", Thermochimica Acta, in press.

化学特性

1) Yu Komatsu, Yoshinori Fujiki and Takayoshi Sasaki "Solvent Extraction and Ion-Exchange Separation of Strontium from Other Alkaline Earth Metal Ions" Proc. of Int. Trace Analysis Symposium '94, 305-308 (1994)
2) Yu Komatsu, Takayoshi Sasaki and Yoshinori Fujiki" Ion-Exchange Separation of Alkaline Earth Metal Ions on Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers Using Masking Reagent." The

1995 Int. Conf. on Ion Exchange 189 (1995)

3) Yu Komatsu and Shigeo Umetani "Triple Phase Separation of Alkaline Earth Metal Ions", Analytical Sciences, 13, Supplement 107 (1997)

4) Y. Komatsu, S. Umetani, S. Tsurubou, Y. Michiue and T. Sasaki, "Quantitative Separation of Alkaline Earth Metal Ions by Triple-phase Separation Method", Chemistry Letters, 1167 (1998)

5) Yu Komatsu "Separation of Strontium from Other Alkaline Earth Metal Ions Using Masking Reagent", Value Ading Through Solvent Extraction, Vol. 1, 611 (1996)

(2) 関連研究

1. 口頭

国内会議

1) J. Malek, S. Matsuda, A. Watanabe, T. Ikegami, T. Mitsuhashi, "Crystallization kinetics of zirconia-yttria gels", 平成6年10月, 日本熱測定学会第30回熱測定シンポジウム

2) 大山　孝, 竹本　稔, 大橋直樹, 鶴見敬章, 福長脩, 泉富士夫, 渡辺明男, 田中順三, $Ln_{1.9}Sr_{1.1-x}Ca_xCu_2O_{6+\delta}$ (Ln=La, Pr) のキャリアーの挙動と超伝導性, 日本セラミックス協会第7回秋季シンポジウム, 平成6年10月

3) 和田芳樹, 松下信之「ワイドギャップ擬一次元白金錯体の緩和過程の励起光エネルギー依存性, 日本物理学会1994年秋の分科会。1994年9月

4) 和田芳樹, 松下信之, 三橋武文「ワイドギャップ白金錯体の光励起後の緩和過程」日本物理学会1995年秋の分科会。1995年9月

5) 和田芳樹, 松下信之, 田中順三, 三橋武文「擬一次元有機無機複合錯体の光物性」電気学会有機無機ハイブリッド電子材料調査専門委員会, 1995年7月。

6) 和田芳樹, 松下信之, 三橋武文「ワイドギャップ擬一次元白金錯体の光励起後の緩和過程III」日本物理学会1996年年会, 1996.4

7) 和田芳樹, 松下信之, 三橋武文「ワイドギャップ擬一次元白金錯体の光励起後の緩和過程IV」日本物理学会1996年秋の分科会。1996.10

8) 小野田義人, 道上勇一, 渡辺　遵, 吉門進三, 大鉢　忠, "一次元イオン導電体 $Na_xTi_{2-x}Ga_{4+x}O_{10}$ の NMR", 日本物理学会1994年秋の分科会, 1994.9

9) 小野田義人, 道上勇一, 渡辺　遵, 吉門進三, 大鉢　忠, "一次元イオン導電体 $Na_xTi_{2-x}Ga_{4+x}O_{10}$ の NMR", 第20回固体イオニクス討論会, 1994.11

10) 小野田義人, 佐久間 隆, 高橋東之, "$CuXTe_n$ (X：Br, I, n=1, 2) の NMR", 日本物理学会第50回年会, 1995.3

11) 小野田義人, 佐久間隆, 高橋東之, "$CuXTe_x$ の NMR (X：Gr, I, x=1, 2) II", 日本物理学会1995年秋の分科会　1995.9

12) 小野田義人, 佐久間隆, 高橋東之, "$CuXTe_x$ (X：Gr, I, x=1, 2) の NMR", 第20回固体イオニクス討論会　1995.11

13) 小野田義人, 佐久間隆, 高橋東之, "CuITe の NMR シフトと NMR 緩和の温度依存性", 日本物理学会第51回年会　1996.3

14) 佐々木高義, 渡辺　遵, 小松　優, "各種ウロコ鉄鉱型層状チタン酸塩の合成", 第10回日本イオン交換研究発表会, 1994.10

15) 内田吉茂, 小野田義人, 菅　家康, "NaV_6O_{11} の NMR", 日本物理学会第54回年会, 1999年3月

高橋東之, 宍塚和之, 佐久間隆, 小野田義人, "AgI-Ag_2O-V_2O_5系ガラスの構造と物性", 第24回固体イオニクス討論会, 1998年, 11月

16) 柴野靖之, 竹田　稔, 大室泰久, 大鉢　忠, 小野田義人, "NMR による銅インジウム空孔欠陥型スピネルの Cu, In のイオン伝導", 第回固体イオニクス討論会, 1997年12月

17) 高橋東之, 宍塚　貴, 佐久間隆, 小野田義人, "AgI-Ag_2O-V_2O_5系ガラスの NMR", 日本物理学会第53回年会1998年3月

18) 柴野靖之, 大鉢　忠, 小野田義人, "空孔欠陥型硫化物スピネル化合物のイオン導電性", 第24回固体イオニクス討論会, 1998年11月

19) 小松　優, 佐々木高義, "チタノニオブ酸のアルカリ金属イオン交換特性", 第10回日本イオン交換研究発表会, 1994.10

20) 佐々木高義, 渡辺　遵, 小松　優, "Fe, Ni, Cu が固溶したウロコ鉄鉱類似層状チタン酸塩の合成とインターカレーション", 日本化学会第69春季年会, 1995.3

21) 鶴房繁和, 佐々木隆之, 梅谷重夫, 松井正和, 小松　優, "大環状化合物を利用したアルカリ土類金属の高選択的抽出分離法", 日本分析化学会第45年

会（東北大学），1996.9

22) 佐々木高義，小松　優，渡辺　遵，“レピドクロサイト型層状チタン酸の水和挙動”，第12回日本イオン交換研究発表会（千葉大学），1996.11

23) 小松　優，佐々木高義，梅谷重夫，鶴房繁和，“アルカリ土類金属イオンの分離”，第13回日本イオン交換研究発表会（山梨大学）（1997.10）

24) 佐々木高義，飯田正紀，小松　優，竹之内智，泉富士夫，渡辺　遵，“混合アルカリ層状チタン酸塩の合成とキャラクタリゼーション”，第13回日本イオン交換研究発表会(山梨大学)（1997.10）

25) 鶴房繁和，梅谷重夫，松井正和，小松　優，“大環状化合物によるマスキング効果を利用したアルカリ，アルカリ土類金属イオンの高選択的分離法”，日本分析化学会第46年会（東京大学）（1997.10）

26) 佐々木高義，渡辺　遵，小松　優“層状チタン酸化物の剥離反応の構造面からの考察”第14回日本イオン交換研究発表会，1998.10

27) 小松　優“金属イオンの化学分離技術”平成11年度マルチトレーサー研究会，1999.3

国際会議

1) Y. Wada and N. Yamashita, “Interaction between Main-Chain and Side Chain in Quasi-One-Dimensional Halogen Bridged Organic-Inorganic Hybrid Complexes”, 2nd Int. Conf. on Interigent Materials, Wiliamsburg, UAS, 1994.

2) Y. Wada, and N. Matsushita, “Excitation Photon Energy Dependent Generation of Mid-Gap States in MX-chain Compounds”, Int. Conf. of Science and Thecnologyof Synthetic Metals, Seoul, Korea, 1994.

3) Y. Wada, T. Furuta, M. Yamashita and K. Toriumi, “Optical Properties of Quasi-One dimensional MMX-Chain Compounds: R4 [Pt2 (pop)4X]. nH_2O (R=K and NH4, X=Cland Br)”, Int. Conf. of Science and Thecnology of Synthetic Metals, Seoul, Korea, 1994.

4) M. Yamashita, A. Ichikawa, T. Ohishi, H. Miyamae, and Y. Wada, “d-π Interactionin Quasi-One-DimensionalHalogen-Bridged Pt Mixed-Valence Complexes”, Int. Conf. of Science and Thecnology of SyntheticMetals, Seoul, Korea, 1994

5) Y. Wada, T. Furuta, M. Yamashita, and K. Toriumi “Optical, Magnetic, and Electrical Properties of the Metal-Insulator Transition in Mott-Hubbard MMX-chain System”, Int. Conf. of Science and Thecnology of Synthetic Metals, Seoul, Korea, 1994

6) M. Yamashita, A. Ichikawa, T. Ohishi, H. Miyamae, and Y. Wada, “d-π Interactionin Quasi-One-DimensionalHalogen-Bridged Pt Mixed-Valence Complexes”, Int. Conf. of Science and Thecnology of SyntheticMetals, Seoul, Korea, 1994

7) Y. Wada, N. Matsushita, and M. Yamashita, “Relaxation Processes of Photo-Excited States in Wide-Gap MX-Chain”, Taniguchi Symposium, Shima, Japan, 1996.

8) Y. Wada, N. Matsushita, and M. Yamashita “Solitons and Polarons in Wide Gap MX-Chain” Int. Conf. of Science and Thecnology of Synthetic Metals, Snow Birds, USA, 1996.

9) Y. Onoda, T. Sakuma & H. Takahashi, “NMR Study of Cu^+ Ion Motion in CuXTe(X=Br, I)”，第11回固体イオニクス国際会議1997年12月

10) 三橋武文，佐々木孝義，三重野正寛，佐藤忠夫，大橋直樹，田中順三，“Thermal Diffusivity of BC_2N”, 4th Acia Thermophysical Conference, 1995. 9

11) H. Haneda, I. Sakagachi, S. Hishita, T. Mitsuhashi, “Oxygen meta-stable defects in calcium titanate thin films”, The 1st Japan-Czeck Workshop on Thermal Charactrization of Adovanced Inorganic Materials, NIRIM, 1998. 11

12) T. Sato, M. Hubacek, V. Balek. J. Subrt. O. Kriz, T. Mitsuhashi, “Formation of B-C-N ceramis investigated by Emanation thermal analysis, TG and DTA”, The 1st Japan-Czeck Workshop on Thermal Charactrization of Adovanced Inorganic Materials, NIRIM, 1998. 11

13) 佐々木高義，渡辺　遵，小松　優，藤木良規，“Structural Study on Guest Accommodation Manner in a Layered Host of Lepidocrocite Related Titanate”，1995環太平洋国際化学会議，1995.12

2. 投稿

邦文

1) 三橋武文,"IC 基板の熱伝導", •熱分析の基礎と応用, 第3版•, 日本熱測定学会編, リアライズ社, 1995年
2) 三橋武文,"窒化アルミニウムの熱伝導率",「応用熱分析」,日本熱測定学会 編,日刊工業新聞,1995
3) 三橋武文,"複合環境用セラミックスのマルチコンポジット化とその多次元的評価",原子力工業,42, 33 (1996)
4) 三橋武文, 羽田 肇,"原子力用セラミックスの腐食に関する研究",平成6年度国立機関原子力試験研究成果報告書", 科学技術庁,
5) 三橋武文, 羽田 肇, 菱田俊一, 渡辺明男, 左右田龍太郎, 大吉啓司,"複合環境用セラミックスのマルチコンポジット化とその多次元的評価",平成7年度国立機関原子力試験研究成果報告書, 科学技術庁
6) 三橋武文, 羽田 肇, 菱田俊一, 渡辺明男, 左右田龍太郎, 大吉啓司,"複合環境用セラミックスのマルチコンポジット化とその多次元的評価",平成8年度国立機関原子力試験研究成果報告書, 科学技術庁
7) 三橋武文, 羽田 肇, 菱田俊一, 渡辺明男, 左右田龍太郎, 大吉啓司,"複合環境用セラミックスのマルチコンポジット化とその多次元的評価",平成9年度国立機関原子力試験研究成果報告書, 科学技術庁
8) 三橋武文, 羽田 肇, 菱田俊一, 渡辺明男, 左右田龍太郎, 大吉啓司,"複合環境用セラミックスのマルチコンポジット化とその多次元的評価",平成10年度国立機関原子力試験研究成果報告書, 科学技術庁
9) 小松 優「青年期を迎えた日本イオン交換学会」日本イオン交換学会誌, 6, 1 (1995)
10) 小松 優「ヨーロッパのイオン交換の現状」(編集後記) 日本イオン交換学会誌, 6, 39 (1995)
小松 優「環太平洋諸国の分離化学研究の現状」(編集後記)日本イオン交換学会誌, 7, 94(1996)
11) 小松 優,"イオン交換技術の活用による水質改善"(編集後記)日本イオン交換学会誌, 7, 228(1996)
12) 小松 優,"水を大切に", 日本イオン交換学会誌, (編集後記) 8, 82 (1997)
13) 小松 優,"機能性無機イオン交換体",(編集後記) 日本イオン交換学会誌, 8, 123 (1997)
14) 小松 優,"吸着反応とイオン交換反応",(編集後記) 日本イオン交換学会誌, 8, 200 (1997)
15) 小松 優,"元素各論", 基本化学シリーズ9 基礎無機化学 (朝倉書店) 51 (1997)
16) 小松 優,"水資源の確保"(編集後記),9,71(1998)
17) 小松 優,"マルチトレーサー製造技術" (編集後記), 日本イオン交換学会誌 9, 113 (1998)
18) 小松 優,"ダイオキシン汚染", 日本イオン交換学会誌 9, 32 (1998)
19) 小松 優,"ダイオキシン対策" (編集後記), 日本イオン交換学会誌 9, 164 (1998)
20) 小松 優,"環境問題の捕え方あれこれ" (編集後記), 日本イオン交換学会誌 9, 214 (1998)
21) 小松 優,"飲料水の歴史とイオン交換反応" (編集後記), 日本イオン交換学会誌, 8, 282 (1997)
22) 小松 優,"地球規模環境問題へのイオン交換技術の活用", 日本イオン交換学会誌 7, 153 (1996)
23) 小松 優 "自然保護へのイオン交換技術の活用" (編集後記),日本イオン交換学会誌,7,164(1996)
24) 小松 優,"物質の分離2",理科教室,42,79(1999)

欧文

1) 伊崎 暢, 渡辺明男, "Influence of the electronic state of dopants on the piezoelectric properties of PZT doped with transition ions", FOURTH EURO CERAMICS, V. 5, pp33-38 (1994)
2) 伊崎 暢, 渡辺明男, 羽田 肇, 内田吉茂, 田中順三, 白崎信一, "Effects of O_2-HIP on the piezoelectric properties of PLZT", Hot Isostatic Pressing'93, Elsevier, pp. 459-464 (1995)
3) 小野 晃, 堀内繁雄, L. L. He, 渡辺明男, "Preparation and structure of a new layered cuprate $Ga_2(Sr, Nd)_4Nd_3Cu_4O_z$", Physyca C 247, 91 (1995)
4) Y. Wada, T. Furuta, M. Yamashita and K. Toriumi, "Optical Properties of Quasi-Onedimensional MMX-Chain Compounds: R4 [Pt2(pop)4X]. nH_2O (R=K and NH4, X=Cl and Br)", Synthetic Metals 70, 1195 (1995)
5) M. Yamashita, A. Ichikawa, T. Ohishi, H. Miyamae, and Y. Wada, "d-π Interaction in Quasi-One-DimensionalHalogen-Bridged Pt Mixed-Valence Complexes", Synthetic Metals 71, 1959 (1995).
6) Y. Wada, U. Lemmer, E. O. Goebel, M. Yama-

shita, and K. Toriumi, "Time resolved luminescence study of self-trapped-exciton relaxation in quasi-one-dimensional halogen-bridged mixed-valence metal complexes", Phys. Rev B52, 8276 (1995).

7) Y. Wada, N. Matsushita, J. Tanaka, T. Mitsuhashi, "Dependence of Polaron, Soliton and Self-Trapped Exciton Relaxation on Excitation Photon Energy in Quasi-One-Dimensional MX-Complexes" J. Lumi. 66 & 67, 120-124 (1996).

8) Y. Wada, N. Matsushita, and M. Yamashita, "Relaxation of Excited States and Photo-Induced Structural Phase Transitions", Proc. of Taniguchi Symp. Springer-Verlag, in press. 25) M. Takemoto, T. Ohyama, N. Ohashi, J. Tanaka, A. Watanabe, T. Tsurumi, and O. Fukunaga, "Cu K edge X-ray Absorption Spectra of $La_2SrCu_2O_6$-type super-conductor", Physica C, (1997)

9) A. Ono and A. Watanabe, "Superconductivity, Ca content and oxygen deficiency of Ga(Sr, Ca)$_2$(Yb, Ca)Cu_2O_7", Physica C, 300, 281-286 (1998)

10) M. Takemoto, H. Ikawa, N. Ohashi, T. Ohyama, T. Tsurumi, O, Fukunaga, J. Tanaka and A. Watanabe, "Cu K edge X-ray absorption spectra of $La_2SrCu_2O_6$-type superconductor", Physica C, 302, 151-158 (1998)

11) A. Murakami, T. Sakuma, H. Takahashi & Y. Onoda, "Phase Transition of $Cu_xAg_{1-x}BrTe$", J. Phys. Soc. Jpn, 67 502 (1998) 24)

12) A. Murakami, T. Sakuma, H. Takahashi and Y. Onoda, "Phase Transition of Cu_xAg_{1-x} BrTe", J. Phys. Soc. Jap. 67 (1998) 502.

13) A. Murakami, T. Sakuma, H. Takahashi, Y. Onoda and R. B. Beeken, "Ionic Conduction in $Cu_xAg_{1-x}BrTe$ Solid Solutions", Solid State Ionics 120 (1999) 61

14) J. Malek, L. Benes, T. Mitsuhahsi, "Powder Diffraction data and Rietveld refinement of t-ZrO2 at low temperature", Powder Diffraction, 12(1), 1997

15) M. Yashima, T. Mitsuhashi, H. Takashina, M. Kakihana, T. Ikegami, M. Yoshimura, "Tetragonal- Monoclinic Phase Transition Enthalpy and Temperature of ZrO_2-CeO_2 Solid Solutions", J. Am. Ceram. Soc., 78, 2225 (1995)

16) J. Malek, Y. Massaddeq, S. Inoue, T. Mitsuhashi, "The crystallization kinetics of InF_3based glass", J. Mater. Sci, 30, 3082 (1995)

17) T. Mitsuhahsi, T. Sasaki, M. Meno, T. Sato, J. Tanaka, N. Ohashi, "Thermal Diffusivity of Thin Films in B-C-N System, Proc., The 4th Asian Thermophysical Properties Conf., 47 (1995)

18) T. Mitsuhashi, H. Haneda, S. Hishita, A. Watanabe, R. souda, K. Ohyoshi, "Study on Development of Multi-Composie Ceramics", Proc. Int. Symp. Mat. Chem. Nucl. Enviro., 167 (1996)

19) M. Yashima, T. Mitsuhashi, H. Takashina, M. Kakihara, T. Ikegami, M. Yoshimura, "Tranformation Enthalpy of ZrO_2 solid solution", J. Am. Ceram. Soc., 78, 2225 (1995)

20) T. Mitani, Y. Wada, M. Yamashita, K. Toriumi, K. Kobayashi, and H. Kobayashi, "Charge Instability in 1D Halogen Bridged Binuclear Metal Complex", Synthetic Metals 64, 291 (1994).

21) S. Otani, MM. Korsukova, and T. Mitsuhashi, "Floating zone growth and high-temperature hardness of NbB_2 and TaB_2 single crystals", J. Crystal Growth, 194, 430 (1998)

22) S. Otani, MM. Korsukova, and T. Mitsuhashi, "Preparation of HfB_2 and ZrB_2 single crystals by the floating-zone method", J. Crystal Growth, 186, 582 (1998)

23) H. Haneda, S. Hishita, K. Oyoshi, and T. Mitsuhashi, "Corrosion of Ceramics in Potassium Solution", Proc. Int. Symp. Mat. Chem. Nucl. Enviro., 663 (1996)

24) H. Haneda, I. Sakagachi, S. Hishita, T. Mitsuhashi, "Oxygen meta-stable defects in calcium titanate thin films", J. Therm. Anal. Cal. , accepted

25) T. Sato, M. Hubacek, V. Balek. J. Subrt. O. Kriz, T. Mitsuhashi, "Formation of B-C-N ceramis investigated by Emanation thermal analysis, TG and DTA", J. Therm. Anal. Cal.,

accepted
26) S. Otani, M. N. Korsukova, T. Mitsuhashi, Preparation of HfB_2 and ZrB_2 single crystals by the floating-zone method", J. Crystal Growth, 186, 582 (1998)
27) T. Sasaki, Mamoru Watanabe, Yu Komatsu and Yoshinori Fujuki, "Structural Studyon Guest Accommodation Manner in a Layered Host of Lepidocrocite Related Titanate", The 1995 Int. Conf. on Ion Exchange 444 (1995)
28) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi and S. Takenouchi "Preparationand Acid-Base Properties of a Protonated Titanate with the Lepidocrocite-like Layer Structure" Chem. Mater., 7, 1001 (1995)
29) J. Malek, S. Matsuda, A. Watanabe, T. Ikegami, T. Mitsuhashi, "Crystallization kinetics of zirconia-yttria gels", Thermochimica Acta, 267, 181 (1995)

特許

1. 特許取得

1) "冷却水からコバルトイオンを除去する方法", 小松 優, 藤木良規, 佐々木高義 特許番号 1841409 (平成6年取得)

2) "熱拡散率測定装置", 三橋武文, 藤木良規, 牟田史仁 特許番号 2548582 (平成8年度取得)

3) "熱拡散率測定法", 三橋武文, 藤木良規, 牟田史仁, 特許番号2599282 (平成9年度取得)

2. 特許出願

1) "光触媒機能材", 宮内雅浩, 下吹越光秀, 渡部俊也, 橋本和仁, 中島 章, 藤島 昭, 木枝暢夫, 三橋武文, 菱田俊一, 平成10年10月, 特許申請 平10-299323

2) "3相間分配法による金属イオンの分離方法", 小松 優, 佐々木高義 平成7年11月, 特許申請 平7-323779

3) "抽出制御材を用いた金属イオンの高選択的分離法"小松 優, 梅谷重夫, 鶴房繁和, 佐々木高義, 特許申請 平9-286146

表彰

1997年度業績表彰 (科学技術庁) 小松 優

1998年度イオン交換学会賞 (日本イオン交換学会)

小松 優

発　行　日　　平成11年12月３日

無機材質研究所研究報告書第107号

「(ルテニウム、チタン) 酸塩」に関する研究

編集・発行　　科学技術庁　無機材質研究所
〒305-0044　茨城県つくば市並木１丁目１番
電　話　0298－51－3351
ＦＡＸ　0298－52－7449