

# 無機材研ニュース

第158号

平成8年7月

## 目次

ラマン・赤外分光法によるアージャイロダイト族銀カルコゲン化合物の研究	1
剝離反応を利用した薄片状態酸化チタンの合成	4
二相間分配反応研究の国際的動向 第12回国際溶媒抽出会議 (ISEC '96) に参加して	6
—特許紹介— テルビウムアルミネート並びにその製法	7
外部発表 (投稿)	8
メ モ	9

## ラマン・赤外分光法によるアージャイロダイト族銀カルコゲン化合物の研究

第2研究グループ

総合研究官 石井 紀彦



### 1. はじめに

ラマン分光法は、紫外・可視・近赤外領域の光を物質に照射したとき非弾性散乱されるラマン散乱光 (ラマン線) の励起光 (レーリー線) からのシフト量、強度等を測定する手法である。得られる情報は、大略  $4000 \sim 1 \text{ cm}^{-1}$  のエネルギー領域のもので、分子の振動や回転、固体中の格子振動や電子遷移等に関する知見が得られる。このエネルギー領域は、物質による赤外光の吸収、反射、発光等を測定する赤外分光法が対象としている領域に対応しているが、両者はそれぞれ選択律を異にし、得られる情報は相補的であることが多い。

第2研究グループでは、これまでに各種の遷移金属カルコゲン化合物について研究を行い、多くの新規化合物を合成してきたが、これらの化合物について格子振動、化学結合の性質、相転移等に関する知見を得るため、ラマン・赤外分光法による研究を行っている。ここではそれらのうち、高イオン導電性を示すアージャイロダイト族銀カルコゲン化合物に関する研究についてその概要を述べる。

### 2. 結晶構造とラマン・赤外活性モード

アージャイロダイト族銀カルコゲン化合物は組成式  $\text{Ag}_{12-n}\text{M}^n\text{X}_6$  ( $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ga}$ 等;  $\text{X} =$

$\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ 等) で表される化合物である<sup>1)</sup>。図1にこれらの化合物のM原子及びカルコゲン (X) 原子により形成される骨格構造を示したが、カルコゲン原子は四面体的に密充填し、M原子はそのうちの特定の四面体位置を占めて比較的孤立した  $\text{MX}_4$  ユニットを形成している。それぞれの化合物に特有な温度以上では、銀はM原子とカルコゲン原子により形成される骨格構造間の各種のサイトに無秩序に分布していると考えられる。このような構造のため、銀は動きやすく高温では銀による高イオン導電性を示すものが多い。これまでM原子がシリコン、ゲルマニウム、ガリウム等のものは知られていたが、第2研究グループにおいては、M原子として遷移金属元素のタンタル、ニオブ及びチタンを含む新規化合物を見いだした<sup>2-6)</sup>。これらはいずれもある温度以上で高イオン導電性を示す超イオン導電体である。このような化合物のラマン・赤外スペクトルからは相転移による局所的構造の変化、可動イオンの拡散運動等に関する情報が得られる。

新規化合物  $\text{Ag}_7\text{TaS}_6$ 、 $\text{Ag}_7\text{NbS}_6$ 、 $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  は300Kでは図1に示したように三次元的な周期性を持つM-S ( $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}$ ) 骨格の間のいくつかのサイトに銀が無秩序に分布した結晶構造をとる。このような乱れた構造の

ため、ラマン活性あるいは赤外活性になる光学的格子振動モードの数は、結晶構造からは見積もれないが、ほぼ孤立しているMX<sub>4</sub>ユニットの振動については、近似的に結晶の対称及びMX<sub>4</sub>のサイトの対称とユニットのモードの関係を予測できる。孤立したMX<sub>4</sub>ユニットが正四面体対称を持っているとすると、そのユニットの振動（分子内振動）はM-X伸縮振動が2個（ $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_3(F_2)$ ）と変角振動が2個（ $\nu_2(E)$ ,  $\nu_4(F_2)$ ）となる。結晶中ではこれらの振動は、結晶の対称性により種々の既約表現に分かれる。これらの化合物は、300Kでは立方晶系の結晶構造（空間群： $F\bar{4}3m(Td^2)$ ）をとり、基本単位胞にはMX<sub>4</sub>ユニット1個が含まれる。この結晶中でのMX<sub>4</sub>の分子内振動はA<sub>1</sub>(R)+E(R)+2F<sub>2</sub>(R, IR)（Rはラマン活性モード、IRは赤外活性モードであることを示す。）となり、このうちA<sub>1</sub>+F<sub>2</sub>の2個のモードがM-X伸縮振動である。Ag<sub>7</sub>TaSe<sub>6</sub>も高いイオン導電性を示す新規化合物で、300Kの結晶構造は立方晶系（空間群： $P2_13(T^4)$ ）で4個のTaSe<sub>4</sub>ユニットが基本単位胞に含まれる。この結晶構造に基づけば、TaSe<sub>4</sub>ユニットの分子内振動は3A(R)+3E(R)+9F(R, IR)となり、そのうちTa-Se伸縮振動は2A+E+4Fである。

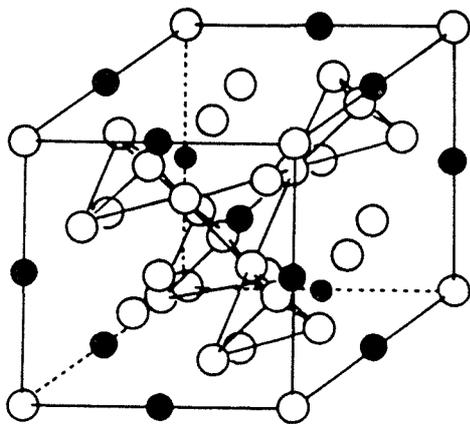


図1 アージャイロダイト族銀カルコゲン化合物 Ag<sub>12-n</sub>M<sup>n+</sup>X<sub>6</sub>のM-X骨格の構造。白丸：X原子、黒丸：M原子。

### 3. MX<sub>4</sub>ユニットのモードと相転移

Ag<sub>7</sub>MS<sub>6</sub>(M=Ta, Nb)及びAg<sub>8</sub>TiS<sub>6</sub>のラマン・赤外スペクトルには、いずれにも450cm<sup>-1</sup>から350cm<sup>-1</sup>の領域にM-S伸縮振動によるピークが観測される<sup>7,8)</sup>。この振動はMS<sub>4</sub>ユニットに局在したモードで、そのスペクトルはMS<sub>4</sub>サイトの対称、結晶の対称を反映して変化する。一方、このユニットの変角振動は銀原子の関係するモード等と混合するためその挙動はより複雑になる。

Ag<sub>7</sub>TaSe<sub>6</sub>については、図2及び表1に示したようにTa-S伸縮振動によるスペクトルには、300Kでは前述したようなモードによるピークが観測されるが、80Kでは $\nu_1$ 、 $\nu_3$ いずれのピークも分裂し、TaS<sub>4</sub>サイトの対称、結晶の

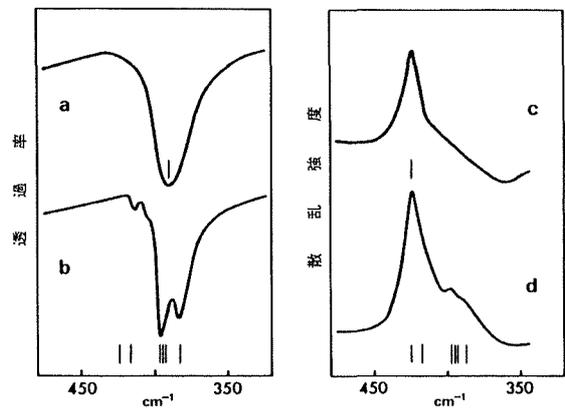


図2 Ag<sub>7</sub>TaSe<sub>6</sub>のラマン及び赤外スペクトル（450～350 cm<sup>-1</sup>）。a：赤外(300K)、b：赤外(80K)、c：ラマン(300K)、d：ラマン(80K)。縦線は計算値を示す。

表1 Ag<sub>7</sub>MS<sub>6</sub> (M=Ta, Nb) 及びAg<sub>8</sub>TiS<sub>6</sub>のM-S (M=Ta, Nb, Ti)伸縮振動数 (cm<sup>-1</sup>)。IR：赤外スペクトル、R：ラマンスペクトル。

		$\nu_1$	$\nu_3$
Ag <sub>7</sub> TaSe <sub>6</sub>	IR (300K)		392
	R (300K)	424	
	IR (80K)	415	384, 397
	R (80K)	424	384, 397
Ag <sub>7</sub> NbSe <sub>6</sub>	IR (300K)		408
	R (300K)	406	
	IR (80K)	395, 401	409, 413
	R (80K)	397	413
Ag <sub>8</sub> TiS <sub>6</sub>	IR (300K)		410
	R (300K)	362	410
	IR (80K)	356	395, 416, 439
	R (80K)	355, 364	416

対称が低下していることを示している。粉末X線回折測定の結果では、Ag<sub>7</sub>TaSe<sub>6</sub>には、280K付近及び170K付近に相転移点があり、280K～170Kの相（低温II相）は単斜晶系（Pc(C<sub>s</sub><sup>2</sup>)S, z=2）の結晶構造に、170K以下の低温III相ではより複雑な超構造になると考えられる<sup>9)</sup>。ラマン・赤外スペクトルの測定結果からは、低温II相と低温III相の区別は明瞭でないが、室温相及び低温II相のTa-S骨格構造を考えたモデルに基づき、ラマンあるいは赤外活性Ta-S伸縮振動数を計算した結果は図2に縦線で示したようになり、300Kの構造に基づくものは300Kの実測スペクトルと、また低温II相の構造に基づくものは80Kの実測スペクトルとよく対応している。モデル計算の結果によれば、TaS<sub>4</sub>サイトの対称の低下は正四面体構造では3重縮退している $\nu_3$ モードの分裂に、基本単位胞に2個以上のTaS<sub>4</sub>ユニットが存在することによるこれらユニット間の相互作用の影響は主として $\nu_1$ モードの分裂に関係する。

Ag<sub>7</sub>NbSe<sub>6</sub>の場合も、粉末X線回折測定の結果によれば、280K付近と140K付近に相転移点があると考えられる。

図3にNbS<sub>4</sub>ユニットのNb-S伸縮振動によるラマンスペクトルの温度変化を示した。300Kでは406cm<sup>-1</sup>に極大を持つピークが観測されるが、270Kでは低振動数側にシフトし、200Kで観測されるようなスペクトルになる。これは280K付近の相転移に対応する変化と考えられる。100Kでのスペクトルでは、ピークの極大振動数は200Kのものと同様であり分裂は見られないが、80Kではピークの分裂が観測される。100Kと80Kの間には、粉末X線回折測定からは、相転移に対応する変化は観測されていないが、ラマンスペクトルでは分裂が観測される。これは回折的手法には明瞭に現れない銀原子の局所的な乱れ、あるいは銀原子の振動の非調和性等が低温で減少することに対応していると考えられる。赤外スペクトルにもこのような構造の変化に対応するピークの分裂等の変化が観測され、結果は表1に示したようになる。Ag<sub>8</sub>TiS<sub>6</sub>についてもこの表に示されているように、同様な相転移があると考えられる<sup>9)</sup>。

Ag<sub>7</sub>TaSe<sub>6</sub>は300Kでは上述したような結晶構造であるが、セレンの一部をヨウ素で置換していくと、より高対称の結晶構造をとるようになる。すなわち、Ag<sub>7-x</sub>TaSe<sub>6-x</sub>I<sub>x</sub>と表示したとき、0.0 ≤ x < 0.2では空間群P2<sub>1</sub>3 (T<sup>d</sup>) の構造であるが、0.2 ≤ x ≤ 1.0では空間群F $\bar{4}$ 3m (T<sub>d</sub><sup>2</sup>) の構造になる。この固溶体のTa(Se, I)<sub>4</sub>ユニットのTa-(Se, I)伸縮振動は、300cm<sup>-1</sup>から200cm<sup>-1</sup>の領域

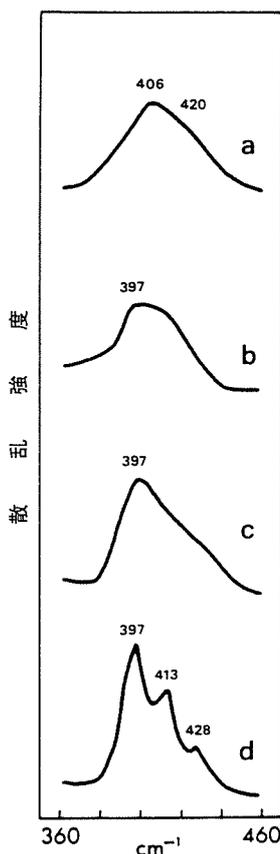


図3 Ag<sub>7</sub>NbS<sub>6</sub>のラマンスペクトル (460~360cm<sup>-1</sup>)。 a : 300K、 b : 200K、 c : 100K、 d : 80K。

表2 Ag<sub>7-x</sub>TaSe<sub>6-x</sub>I<sub>x</sub>のTa-(Se, I)伸縮振動数 (cm<sup>-1</sup>)の組成依存性。

IR: 赤外スペクトル、R: ラマンスペクトル。

x	ν <sub>1</sub>		ν <sub>3</sub>		
	IR	R	IR	R	
0	300K	218	246	259, 265	266
	80K	229	231, 250	261, 267, 272	261, 267
0.2	300K		246	265	266
	80K	229	234, 248	261, 267	268
0.3	300K		246	265	267
	80K	229	249	261, 267	268
0.4	300K		246	264	267
	80K	228	248	260, 266	268
1.0	300K		245	264	266
	80K		245	266	267

に観測される (表2)。この表に示されているように、300Kでは、0.2 ≤ x ≤ 1.0の試料の実測振動数が互いにほぼ同じであるのに対し、x = 0.0の試料のそれにはピークの分裂がみられ、上述したような結晶構造の違いを反映している。一方、80Kではx = 0.2、0.3及び0.4の試料のスペクトルは、いずれも300Kで観測されるピークが分裂を示し、x = 0.0のそれに似た様相を呈するようになる。すなわち、これらの組成の化合物は300Kと80Kの間で結晶構造が変化し、低温ではより低対称の構造になると考えられる<sup>10)</sup>。

#### 4. 銀原子の関係する低振動数モード

Ag<sub>7</sub>MS<sub>6</sub> (M = Ta, Nb) 及びAg<sub>7</sub>TaSe<sub>6</sub>中の銀が主として振動するモードは銀の可動性とも関連して興味があるが、これらは、100cm<sup>-1</sup>以下の低振動数領域に観測されると考えられる<sup>7)</sup>。実際に80Kで測定したAg<sub>7</sub>MS<sub>6</sub> (M = Ta, Nb) 及びAg<sub>7</sub>TaSe<sub>6</sub>の低振動数領域のラマンスペクトルは図4に示したようになる。このうちAg<sub>7</sub>TaSe<sub>6</sub>及びAg<sub>7</sub>NbS<sub>6</sub>のスペクトルは互いによく似た様相を呈し、いずれにもレーリー散乱によるバックグラウンドの上昇に重なって、約60cm<sup>-1</sup>及び40cm<sup>-1</sup>にピークが観測される。一方、高温において銀による高イオン導電性を示す二元系の銀硫化物Ag<sub>2</sub>Sの80Kの低振動数領域のラマンスペクトルもAg<sub>7</sub>MS<sub>6</sub> (M = Ta, Nb) のスペクトルと似た様相を呈し、64cm<sup>-1</sup>と38cm<sup>-1</sup>にピークが観測される<sup>7)</sup>。これらの銀硫化物中の銀原子は80Kではそれぞれ特定のサイトを規則的に占めていると考えられるが、ラマン分光測定の結果は80KではAg<sub>7</sub>MS<sub>6</sub> (M = Ta, Nb) 中で銀原子が占めるサイトがAg<sub>2</sub>S中で銀が占めるサイトと似ていることを示しており、高温で三次元的な高イオン導電性を示す銀硫化物に共通した銀の配列に対応しているとも考えられる。セレン化物Ag<sub>7</sub>TaSe<sub>6</sub>の低振動数モードについては、TaSe<sub>4</sub>ユニットの変角振動が100cm<sup>-1</sup>以下の領域に観測されることもあり、Ag<sub>2</sub>Seの低振動数モードとの対応はかならずしも明確ではない。300Kにおいてはこの領域のラマンスペクトルは、レーリー散乱のピークがより幅広くなり、銀原子のモードによるピークは観測されない。

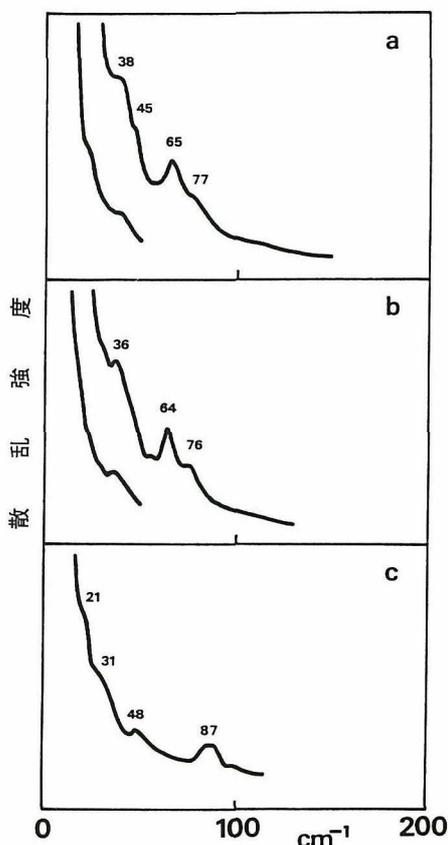


図4 (a)Ag<sub>7</sub>TaS<sub>6</sub>、(b)Ag<sub>7</sub>NbS<sub>6</sub>及び(c)Ag<sub>7</sub>TaSe<sub>6</sub>の低振動数領域のラマンスペクトル (80K)。

これは銀原子の拡散運動を反映していると考えられ、今後より定量的な解析を進めていきたい。

#### 参考文献

- 1) W.F. Kuhs, R. Nitsche and K. Scheunemann, Mater. Res. Bull. **14**, 241 (1979).
- 2) H. Wada and M. Onoda, J. Less-Commo Met. **175**, 209 (1991).
- 3) H. Wada, J. Alloy Compounds **178**, 315 (1992).
- 4) H. Wada and A. Sato, J. Cryst. Growth **128**, 1109 (1993).
- 5) H. Wada, M. Ishii, O. Amiel and A. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, Suppl. 32-33, 179 (1993).
- 6) H. Wada, M. Ishii, M. Onoda, M. Tansho and A. Sato, Solid State Ionics (印刷中) (1996).
- 7) M. Ishii and H. Wada, Mater. Res. Bull. **28**, 1269 (1993).
- 8) M. Ishii and H. Wada, Solid State Ionics **79**, 26 (1995).
- 9) M. Onoda, H. Wada and M. Ishii, Solid State Ionics (印刷中) (1996).
- 10) M. Ishii and H. Wada, Phys. Status Solidi (b) **181**, K81 (1994).

## 剝離反応を利用した薄片状酸化チタンの合成



第8研究グループ

主任研究官 佐々木高義

### 1. はじめに

最近「ソフトケミストリー」と名付けられた新しい合成法が盛んになりつつある。これは常温・常圧もしくはこれに近い穏やかな条件下で、無機化合物自体の示す化学反応性（イオン交換、インターカレーション、デインターカレーション等）を利用して新物質、新材料の合成を行うものである。原料粉末を混合して高温で焼成する伝統的なセラミックス合成法では到達できない特異な組成、構造、形態を有した物質が得られることが特徴である。我々はチタン系酸化物などを対象にして様々なソフトケミカル合成プロセスの研究を行っている。今回その成果の一つとして層状物質を化学的に剝離することによってnmオーダーの厚みの薄片状の酸化チタンを誘導できることを見いだした。本稿では合成プロセスを中心にその性状、期待される用途などについて紹介する。

### 2. 合成プロセス

ソフトケミカル合成の特徴の一つは逐次的に組成や結晶構造を変化させ目的物を導く点にあり、その意味で有機化学合成に類似した物質設計的なセンスを持ち合わせていると言える。本合成プロセスも層間への水素イオン導入、剝離、ゲル化、結晶化の4ステップからなる。図1、2は各段階でのX線回折図および走査型電子顕微鏡像である。出発物質にはレピドクロサイト型の層状構造を有するチタン酸セシウムCs<sub>x</sub>Ti<sub>2-x/4</sub>□<sub>x/4</sub>O<sub>4</sub> (x~0.7, □:空孔)<sup>1)</sup>を用いる。この化合物はCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>を化学量論比に混合して800°Cで加熱することにより図2 aに示したような板状の晶癖を示すμm角の微結晶として得られる。

この化合物の層間に含まれているCsイオンは交換性に富んでおり酸水溶液中で攪拌するとその全てが水素イ

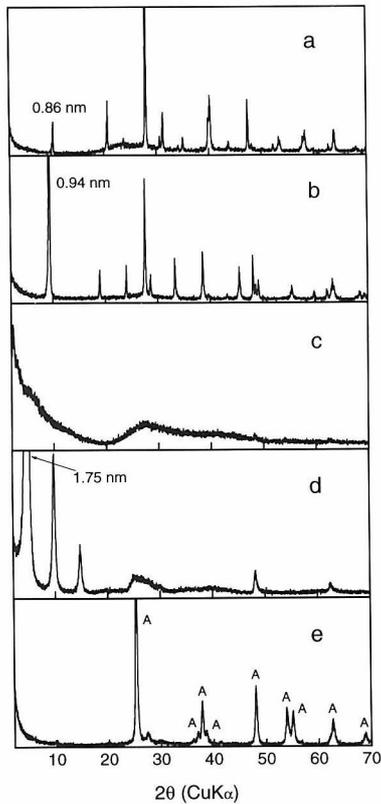


図1 X線回折図形

(a)出発物質  $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ , (b)水素型物質  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (c)剝離ゾルから遠心分離したコロイド, (d)中間相 凍結乾燥ゲル, (e)最終生成物 薄片状酸化チタン (加熱処理温度:  $700^\circ\text{C}$ ) 数字はチタン酸シート間隔、Aはアナターゼのピークを示す。

オンに置き換わる<sup>2)</sup>。その際層状構造はそのまま保持され、層間距離が0.86nmから0.94nmに増大する(図1b)。得られた水素型物質  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は固体酸性を示し塩基性溶液から様々なゲストを層間に取り込む<sup>2,3)</sup>。通常層状物質にゲストがインターカレーションされるとそのサイズに対応して層間が膨潤するが、特定のゲストに対してはこの反応が極限まで進行し剝離が起こることが最近いくつかの物質系で報告され注目を集めている<sup>4)</sup>。本化合物でもテトラブチルアンモニウム  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$  の水溶液中で振盪すると乳白色のゾル溶液に変化する。本稿では割愛するが、このゾル化は結晶構造の最小単位であるホスト層一枚一枚、すなわち厚さ1nm以下までに剝離、水中に分散する反応によることがゾル溶液中のコロイド粒子のX線回折によって明らかになっている<sup>5)</sup>。

次にこのチタニアゾルを凍結して真空乾燥すると綿状の外観を呈する固形物が得られる。その微細組織を観察すると柔軟な薄片が複雑に絡まりあっており(図2b)、板状の母結晶が完全に剝離分解されていることが裏付けられた。そのX線回折データ(図1d)から凍結乾燥によるゲル化に伴って、いったん単層レベルまで分散した

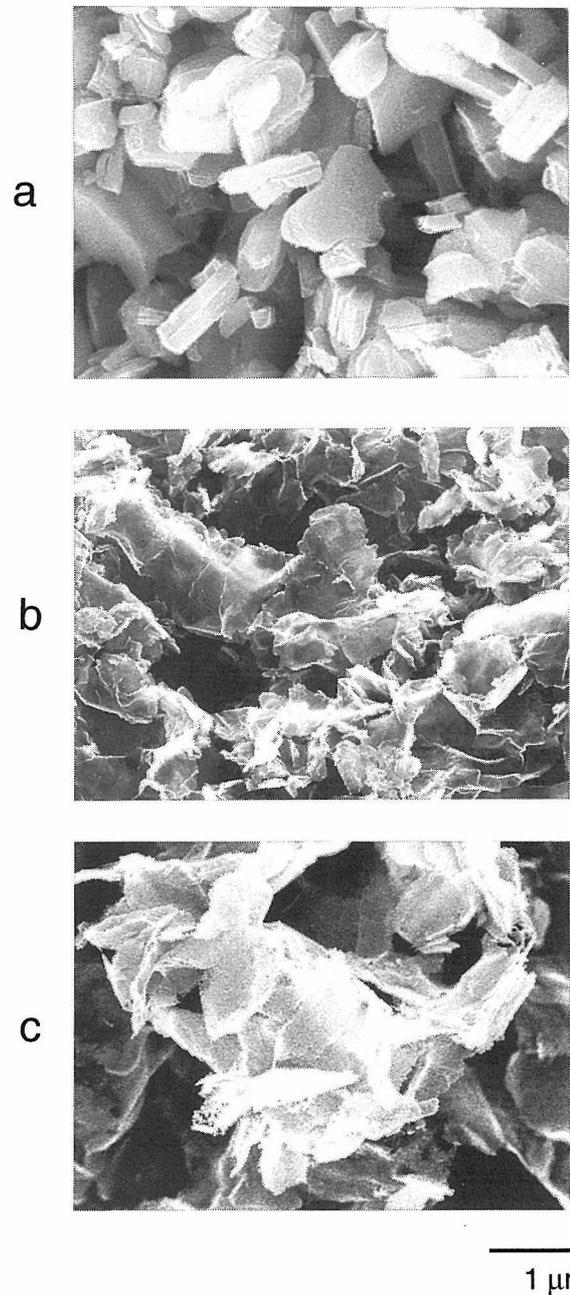


図2 走査型電子顕微鏡写真

(a)出発物質  $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ , (b)中間相 凍結乾燥ゲル, (c)最終生成物 薄片状酸化チタン (加熱処理温度:  $600^\circ\text{C}$ )

結晶剝片(チタン酸シート)が再び積層したことがわかった。回折線巾より求めた結晶子の大きさは約25nmであり、電子顕微鏡により観察した薄片の厚みとほぼ一致している。積層面間隔が1.75nmであることから凝集した枚数は10~20枚程度と算出される。

合成の最終工程としてゲルに加熱処理を施すことにより酸化チタンに変換する。400°Cまでの加熱により、積層したチタン酸シートの間包接されていたアミン、水分が脱離して化学組成は  $\text{TiO}_2$  となる。この段階で積層構造は破壊されほぼ無定形の状態になる。加熱処理温度を400°C以上にするとアナターゼとして結晶化する(図

1 e)。この加熱工程で綿状の外見、薄片状の微細組織は基本的に保持される。すなわち図2cに示すように20~30nmの厚みと $\mu\text{m}$ レベルの横幅を持った薄片状の酸化チタン微粒子が最終生成物として得られる。

### 3. 薄片状酸化チタンの特性と期待される用途

酸化チタンは優れた化学的安定性、隠蔽力、着色性、紫外線カット効果を有しており、塗料、紙、インキ、化粧品などの成分として大量に消費されている。さらには種々の化学反応に対して高い触媒能を発揮するためその見地からの研究も盛んである。これらの多様なニーズに対応して様々な性状の酸化チタン粉末の製造が行なわれている。粒子サイズ10nmオーダーの超微粒子も合成され可視光域での透明性の賦与、触媒能の向上などの成果が得られているが、その形態は大部分が球状である。これに対して今回得られた酸化チタンは薄片微粒子であり、当然酸化チタン本来の上記の特長も具備しているため様々な用途の開拓が期待できる。たとえば球状粒子からなる粉末とは異なり、良好なび、すべり感を示すことよりいろいろなものの表面に薄くコートすることが可能と考えられ、顔料や化粧品として独自の展開が期待される。

さらに本素材は薄片が集合していることにより多孔体として振る舞うことが大きな特徴である。 $\text{N}_2$ ガス吸脱着測定から求めたBET表面積はかなり大きく加熱処理温度が $350^\circ\text{C}$ の試料で $104\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 、 $700^\circ\text{C}$ の試料でも $47\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であった。さらにメソ~マクロポアに及ぶ大きな細孔を含むことが明らかになった。多孔質の酸化チタンは触媒としての関心が高くチタンアルコキシドを出発原料としたゾル・ゲル法によってその合成研究が活発に行なわれている<sup>9)</sup>。これらの酸化チタンゲルの細孔はチタンアルコキシドが重合してできる3次元ネットワークの空隙にあたるものであり、そのほとんどは径が10nm以下である。

これに対して本酸化チタンは20nm以上の細孔が主体となっている。このような特徴的な細孔径分布は図2cに見られるような薄片が乱雑に積み重なったすき間が細孔として働いていることを示唆している。触媒活性は触媒表面の特性に強く影響されることはよく知られており、本素材がこれまでの酸化チタンとは異なる触媒性能を示す期待が高い。現在そのような観点からの検討を進めている。

### 4. 結び

酸化チタンにかぎらず様々なセラミックス材料を薄片化することができればユニークな機能性の発現、新たな応用につながる期待が高い。これまで微粒子の形態制御は一般的には困難であったが、層状物質を化学的に剝離してコロイド化するという手法によってnmレベルまで薄片化することが可能となったわけである。多様な組成、構造の層状物質は数多く知られており、様々な物質を薄片化することへの糸口が見いだせたと考えられる。

### 参考文献

- 1) I.E. Grey, I.C. Madsen and J.A. Watts, J. Solid State Chem. **66**, 7 (1987).
- 2) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi and S. Takenouchi, Chem. Mater. **7**, 1001 (1995).
- 3) T. Sasaki, F. Izumi and M. Watanabe, Chem. Mater. **8**, 777 (1996).
- 4) A.J. Jacobson, Mater. Sci. Forum **152-153**, 1 (1994).
- 5) B.L. Bischoff and M.A. Anderson, Chem. Mater. **7**, 1772 (1995).
- 6) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 229 (1996).

## 二相間分配反応研究の国際的動向 —第12回国際溶媒抽出会議 (ISEC'96) に参加して—

第7研究グループ  
主任研究官 小松 優



国際溶媒抽出会議 (International Solvent Extraction Conference)、略称: ISEC) は、3年毎に国際溶媒抽出委員会主催で開催される。今回行われた第12回国際溶媒抽出会議 (ISEC'96、実行委員長: Dr. G.W. Stevens) は、平成8年3月19日から5日間、初めて南半球のオーストラリアで行われた。ビクトリア州メルボルン市の中心地から約15分のカールトン・ラディソン・ホテルを借りきっての会議は、落ち着いた雰囲気の中で行われた。

本会議では5件の招待講演を含む274件の発表が行われ、34カ国から308名が参加した。日本からは58名が参加し、開催国オーストラリア (61名) について2番目の大所帯であった。他の32の参加国は、世界中に幅広く分布していた。溶媒抽出の研究はスカンジナビア学派と呼ばれる北ヨーロッパの研究者達を中心に発展したが、本会議は世界各地で持ち回り開催されている。このため、回を追う毎に参加する研究者の分布が拡がり、今では全世界の

この分野の研究者が参加する大きな学会となった。

発表はシンポジウム形式で行われ、Fundamentals・Extractants and Diluents・Metal Extraction・Liquid Membranes・Plant Experimente・Analytical Applications・Hydrometallurgy・Supercritical Extraction・Nuclear Fuel Applications・Extraction Equipment and Design・Biotechnology Applications・Effluents and the Environment・Petrochemical Applications・Simulation and Modelling・Organic and Inorganic Product Applicationsの15分野から成り、各々口頭及びポスター発表が行われた。口頭発表は2会場で平行に行われたため、両会場とも拝聴したいことが何回もあった。今回は参加者が多かったため、この形式を取らざるを得なかったと思う。聞くことが出来なかった発表は、初日の参加登録時に配布された論文集で予備知識を得た後、ランチタイムやティーブレイクの時に発表者と接触することにより補った。ポスター発表は午前10時30分から夕方4時まで2日間にわたって展示された。この中で、口頭発表が中断される午前・午後30分ずつの休憩時間と昼休みの合計6回、多数の研究者への説明のチャンスがあった。

私はMetal Extractionのセッションで“Separation of Strontium from Other Alkaline Earth Metal Ions Using Masking Reagent”に関するポスター発表を行った。3月22日及び23日の2日間発表時間を頂いたため、多くの研究者と討論することが出来た。発表内容は、従来のイオン交換法と溶媒抽出法を応用した新規の手法でアルカリ土類金属イオン（マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム）の分離を試みたものである。特にこの系は化学的性質が類似しており、従来法では高い分離値が得られていない。本研究では、カルシウム-ストロンチウム間の分離で525という高い分離係数値（従来値の5倍）を得た。討論中に50枚ほどの名刺を手にした私は、今後今回作り上げた研究者との交流を図りたい。筆者の本学会への参加は、1990年の京都及び1993年のYork（連合王国）に次いで3回目である。今回の会議の特徴は、前に参加した2回と比べ「応用面を考慮した研究の比率が増えた」ことである。環境問題や原子力発電により生じる放射性廃棄物処理を考慮した金属イオン分離等の発表が数多く行われた。このような流れの中

で行われた会議であるため、「放射性廃棄物中のストロンチウム分離」を目的とした私の発表に強い関心を持っていただけたと思う。次回行われるバルセロナ（スペイン）までには、この新規の分離法の完成を目指したい。

本会議に先立ち、実行委員長であるDr. G.W. Stevens研究室を訪問する機会を得た。約10名ほどのスタッフが基礎から応用に至るまでを分担し、一連の流れの中で効率良く研究が行われているように見受けられた。同研究室では「二相間分配反応における界面反応速度の研究」を行っており、二相間分配反応時における金属イオン界面通過機構の解明を目指していた。この分野はアリゾナ大学のH. Freiser教授（本学会学会賞であるThe Carl Hanson Medalを今回受賞）が約30年前に考案した方法を応用しており、筆者も20数年前に学位論文のテーマとして「金属イオン抽出の速度論」の研究を行った。我々の研究は水溶液中の金属イオンが有機相中へ抽出される際の反応機構を「二相間分配反応」として捕えたものであるが、同研究室では両相内での反応に加えて「界面反応」を考慮したものであった。私にとって深い思い入れのある分野の研究であるが、最近の進歩の著しさを痛感させられた。さらに深い討論の時間を望んでいたが、今年末のスチーブンス先生の無機材質研究所訪問の話を当地でまとめることが出来、日本で討論を行えることを楽しみにしている。今後他の研究者とも積極的に討論の機会を作り、研究交流を図っていく所存である。



左からProfessor M. Valiente (ISEC'99実行委員長)、筆者、Dr. G.W. Stevens (ISEC'96実行委員長) (学会会場にて)

## 一特許紹介一

### テルビウムアルミネート並びにその製法

発明者

宮沢 靖人 (第6研究グループ主任研究官)

関田 正實 (第6研究グループ総合研究官)

森田 章二 (三菱重工(株))

関和 秀幸 (日本メクトロン(株))

出願番号 特願平5-177456号

出願日 平成5年6月24日

公開番号 特開平7-10694号

公開日 平成7年1月13日

従来、レーザ材料、蛍光材料は、主として光学的に不活性な母体に、光学活性元素を微量添加することで実現されていた。発光材料としてはペンタフォスフェイトが公知であるが、この製造法では合成炉を著しく損傷する。一方、弗化鉛を主とするフラックス法で、 $Tb_3Al_5O_{12}$ や $TbAl_3B_4O_{12}$ などがテルビウムを構成元素とする化合物として報告されているが、いずれも褐色又は黒色で、その発光も液体窒素温度で完全に消滅してしまう。

本発明は、テルビウムを母体構成元素とし、より高効率な室温においても強い発光を示す新規な発光材料を提供することを目的とする。本発明による発光材料は、少なくともテルビウム、アルミニウム及び酸素を含み、一般式： $Tb_{1-x}Al_{1+x}O_3$ の単結晶及び多結晶からなり、x値を-0.5~0.5の範囲で変えることにより格子定数を制御

できるため、発光の色相を制御できる。その製法としては、還元性雰囲気下で単結晶育成、多結晶合成を行うことにより、4価のテルビウムの混入が阻止され、無色透明でかつ黄緑色あるいは緑色の発光が得られる。上記一般式において、テルビウムサイトをIII a 属元素で、あるいはアルミニウムサイトをIII a 属元素で一部置換することができる。例えば、チョクラスキー法により $TbAlO_3$ 単結晶を育成し、引上げ温度1900°C程度で、不活性雰囲気下で引上げた結晶は茶褐色に着色しているが、還元性雰囲気下で育成した結晶は無色透明となる。

本発明によれば、4価のテルビウムの混入が阻止されるので、無色透明でかつ黄緑色あるいは緑色の発光を呈する、割れのない高品質の単結晶および多結晶からなる発光材料を得ることができる。

## 外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
3542	径の異なる2球粒子の焼結と粒成長速度	田中 英彦	Journal of the Ceramic Society of Japan 103, 2, 138-143, 1995.
3543	Development and application of a 300kV field emission analytical transmission electron microscope	板東 義雄・北見 喜三 倉嶋 敬二・富田 健 本田 敏和・石田 征久	Microbeam Analysis 3, 279-286, 1994.
3544	Microstructure characterization of Yb- $\alpha$ -sialon ceramics prepared by post sintering HIP treatments	白仁田 昭・鮎沢 信夫 高井 政道・吉川 正博 三友 護	Transaction of Materials Research society of Japan 14A, 907-910, 1994.
3545	Preparation and properties of a compound in the B-C-N system	M. Hubacek・佐藤 忠夫	Journal of Solid State Chemistry 114, 258-264, 1995.
3546	ホウ素メラミンの熱分解によるBNの生成	萩尾 剛・小林 和夫 佐藤 忠夫	Journal of the Ceramic Society of Japan 102, 11, 1051-1054, 1994.
3547	High temperature microhardness of Zr-, Sc- and Al-doped rutile	大谷 茂樹・樋口 幹雄 八田 一人・小平 紘平 石沢 芳夫	Journal of alloys and Compounds 216, L17-L19, 1994.
3548	Strong Tb <sup>3+</sup> emission of TbAlO <sub>3</sub> at room temprature	関田 正實・宮沢 靖人 森田 章二・関和 秀幸 佐藤洋一郎	Applied Physics Letters 65, 19, 2380-2382, 1994.
3549	Domain nucleation during polarization reversal in lead germanate	A. Gruverman N. Ponomarev 高橋紘一郎	Japanese Journal of Applied Physics 33, 5536-5539, 1994.
3550	Synthesis and properties of (1-x) PZN-xBZN solid-solution compounds by liquid-evaporation method	S. Kang・H. Kim 高橋紘一郎・月岡 正至	Japanese Journal of Applied Physics 33, 5407-5411, 1994.
3551	Shock compression and isentropic release of granite	関根 利守・T.S. Duffy A.M. Rubin W.W. Anderson T.J. Ahrens	Geophysical Journal International 120, 247-261, 1995.
3552	Electron microscopy study of the eutectic structure in Ti <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> Nb <sub>20</sub> alloy	音田 哲彦・M. Piao 板東 義雄・市野瀬英善 大塚 和弘	Materials Transaction, JIM 36, 1, 23-29, 1995.
3553	セラミックスの高強度化	三友 護	科学技術ジャーナル 4, 3 18-19, 1995.
3554	Electron spin resonance and electron spin echo modulation studies of Cu(II)-doped, Al <sub>3</sub> -pillared tetrasilic mica	山田 裕久・東 直人 L. Kevan	Journal of Physical Chemistry 99, 2110-2113, 1995.

3555	Electronic structure of Ni-ion in diamond studied by a DV-X $\alpha$ method	大橋 直樹・福長 脩 田中 順三・磯谷 順一 田中 滋	Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology 481-484, 1994.
3556	フラーレン結晶からの衝撃圧縮ダイヤモンド	関根 利守	新材料1995 294-295, 1995
3557	Microstructure in high-Tc Bi(Pb)-family 2212 superconductors as revealed by scanning and transmission electron microscopy	堀内 繁雄・平坂 雅男 堤 正幸・小須田幸助 M.Y. szerec L. Ben-dor	Microscopy Research and Technique 30, 258-246, 1995.
3558	融液成長法	北村 健二	バルク結晶成長技術, 304, 1994.
3559	Composition Control in Crystal Growth of Photorefractive Crystals	北村 健二・井伊 伸夫 木村 茂行	Proc. JAPAN-U.S Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics, Tsukuba. 1994.
3561	A Correlation between Defect Structures and OH in LiNbO <sub>3</sub> : Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	渡辺 優・宗田 孝之 鈴木 克洋・井伊 伸夫 北村 健二・木村 茂行	Proc. JAPAN-U.S. Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics, Tsukuba. 1994.
3562	Melt composition dependence of photorefractive properties of BSO single crystals	久田 重善・北村 健二 峯本 工・藤田 武良	Proc. JAPAN-U.S. Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics, Tsukuba. 1994.

メ モ

人事異動

田中 孝三 (管理部庶務課長)

防災科学技術研究所管理部会計課長に配置換

佐藤 信夫 (金属材料技術研究所材料試験事務所長)

管理部庶務課長に配置換

土橋 昌延 (管理部会計課用度係長)

放射線医学総合研究所に出向

田中 恵美 (管理部会計課用度係主任)

管理部会計課用度係長に昇任

大縄 豊 (管理部企画課)

管理部会計課に配置換

(以上、平成8年5月1日付)

板東 義雄 (第3研究グループ主任研究官)

超微細構造解析ステーション総合研究官に昇任

堀内 繁雄 (第11研究グループ主任研究官)

無機材質研究所特別研究官に配置換

無機材質研究所特別研究官の併任を解除

木村 茂行 (総括無機材質研究官)

第14研究グループ総合研究官の併任を解除

左右田龍太郎 (第12研究グループ主任研究官)

超微細構造解析ステーション主任研究官に配置換

福島 整 (超高压カステーション主任研究官)

超微細構造解析ステーション主任研究官に配置換

吉川 英樹 (超高压カステーション研究員)

超微細構造解析ステーション研究員に配置換

(以上、平成8年5月11日付)

伊藤 正隆 (管理部会計課)

科学技術庁に出向

(以上、平成8年5月16日付)

安藤 勝義 (科学技術庁原子力局政策課)

管理部企画課に転任

坂本 孝史 (管理部企画課専門職)

管理部技術課専門職に併任

管理部技術課管財係長の併任を解除

大平 幹雄 (管理部技術課)

管理部技術課管財係長に昇任

(以上、平成8年6月1日付)

外国人の来所

1. 来訪日 平成8年5月9日

来訪者名 中国 ハルピン工科大学

Prof. Jiang Daming

2. 来訪日 平成8年5月27日

来訪者名 スイス 内務省科学庁教育科学局次長

Dr. Paul-Erich Zinsli 他3名

(日・スイス科学技術協力協定会合スイス側出席者)

3. 来訪日 平成8年6月10日

来訪者名 米国 レンセラー大学

Prof. Minoru Tomozawa

4. 来訪日 平成8年6月11日

来訪者名 米国 フランス ボルドー大学

固体化学研究所長

Prof. Jean Etourneau

## 研究会

年 月 日	研 究 会 名	題 目
8. 6. 10	第6回ガラス・非晶質状態研究会	シリカガラスの表面及びバルクの構造緩和に関する研究
8. 6. 11	第8回金属硫化物研究会	ポルドー大学固体化学研究所における研究活動について
8. 6. 17	第1回超微細構造解析研究会	酸化物超伝導体のX線光電子・オージェ電子スペクトルによる電子構造解析
8. 6. 19	第1回生体活性材料研究会	人工骨材料の生体活性
8. 6. 19	第9回微細構造研究会	電子顕微鏡による先端材料解析

## 受賞

受賞者名	表 彰 名	表 彰 の 内 容	表彰年月日
三友 護 堤 正幸	セラモグラフィック賞 技術部門銀賞 (社)日本セラミックス協会)	炭化ケイ素の組織発達過程	平成8年4月2日
宮沢 靖人 関田 正實	注目発明認定証 (科学技術庁長官表彰)	テルビウムアルミネート並びにその製法	平成8年4月15日
北村 健二 井伊 伸夫 木村 茂行	注目発明選定証 (科学技術庁長官表彰)	光学素子用スカンジウム添加ニオブ酸リチウム単結晶	平成8年4月15日
渡辺 遵	研究功績者表彰 (科学技術庁長官表彰)	窒素酸化物選択還元用触媒材料の開発に関する研究	平成8年4月16日
石井 紀彦	業績表彰 (科学技術庁長官表彰)	新規遷移金属硫化物・酸化物の創製研究において、その基礎となるラマン・赤外分光法による評価手法を確立し材料研究の進展に貢献した。	平成8年5月19日
渡辺 昭輝	業績表彰 (科学技術庁長官表彰)	ビスマス系酸化物の相平衡と結晶化学の研究において、同酸化物の平衡状態図の作成手法を確立し、酸素イオン伝導性材料の開発に貢献した。	平成8年5月19日
佐々木高義	業績表彰 (科学技術庁長官表彰)	チタン系酸化物の合成研究において、新材料の創製に寄与するソフト化学合成プロセスを開発し、物質合成研究の進展に貢献した。	平成8年5月19日

発行日 平成8年7月1日 第158号

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番

電話 0298-51-3351

FAX 0298-52-7449

