

チタン酸アルカリ金属に  
関する研究

1984

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第38号

# 目 次

1. 研究概要および構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究構成員	2
1. 4 チタン酸塩研究会	2
1. 5 執筆分担	3
2. チタン酸アルカリ金属の合成に関する研究	4
2. 1 プリデライト単結晶の合成	4
2. 2 チタンブロンズの合成	7
3. プリデライトのイオン導電特性に関する研究	13
3. 1 単結晶の精密構造解析	13
3. 2 導電率測定と導電機構の解析	17
3. 3 NMR 測定と導電機構の解析	30
3. 4 振動スペクトルの測定と解析	41
4. チタン酸アルカリ金属の熱測定に関する研究	48
4. 1 はじめに	48
4. 2 レーザ照射法熱容量測定の改良	48
4. 3 溶解熱法による相安定の解析	58
5. 層状構造チタン酸繊維のイオン交換性と原子力への応用に関する研究	67
5. 1 はじめに	67
5. 2 結晶質チタン酸繊維のキャラクタリゼーション	68
5. 3 アルカリ金属に対するイオン交換特性	76
5. 4 アルカリ土類金属に対するイオン交換特性	81
5. 5 二価遷移金属に対するイオン交換特性	92
5. 6 アンモニア・アンモニウムイオンの吸着特性	95
5. 7 海水ウラン回収への応用	99
5. 8 模擬高レベル放射性核種の鉍物固化への応用	101
6. 関連物質に関する研究	107
6. 1 含希土類アルカリ珪酸塩ガラスの合成とイオン導電特性	107

7. 将来の展望 .....	112
8. 研究の成果 .....	114
8. 1 発表論文.....	114
8. 2 特許出願.....	116
8. 3 受賞・表彰.....	117

# 1. 研究概要及び構成

## 1.1 はじめに

本報告は無機材質研究所第7研究グループが「チタン酸アルカリ金属 ( $M_2O \cdot (TiO_2)_n$ )」を研究題目として取り上げ、昭和54年4月から昭和59年3月まで5年間にわたって行った研究をまとめたものである。研究の主要内容はホーランド型一次元構造物質プリデライトのイオン導電特性を明らかにすることと層状構造チタン酸繊維のイオン交換特性を明らかにし、原子力研究へ応用しようとして努力したものである。

報告の内容は既に学会誌に発表しているものだけでなく未発表資料についてもまとめているが、前者の場合は概略にとどめているので詳しい情報はそれぞれの発表論文を参照されたい。

この報告書が今後この分野を研究される方々の参考資料になれば幸甚である。

本研究グループの発表に対し、御指導、御尽力を頂いた故山口成人元所長、田中広吉前所長、後藤 優所長をはじめ客員研究官の関根 達也先生（東京理科大学）、大鉢 忠先生（同志社大学）、永長久彦先生（筑波大学）、その他、「チタン酸塩研究会」に御出席下さり御討論頂いた諸先生に厚く御礼申し上げる。

## 1.2 研究概要

酸化チタンに関する研究が終了して次の再編成グループの課題を調査するとき既に発掘していたシーズ材料としてチタン酸カリウム断熱材料があった。このチタン酸カリウムを中心にして周辺材料を調査した結果、チタン酸カリウムの関連物質として層状構造を有するチタン酸繊維の新しいイオン交換体とルチル構造の誘導体として K-プリデライトの一次元イオン導電体の2つが対象物質として有望視できた。当時、チタン酸化物の工業材料並びに次世代材料として研究されている大部分は顔料を中心とする酸化チタンと電子材料を中心とするチタン酸アルカリ土類金属化合物の2群に限定されていた。新たに此処で取り上げるチタ

ン酸カリウム及びその関連物質である K-プリデライトはチタン酸アルカリ金属化合物として新しい材料の一群に位置づけることになる。

チタン酸カリウムは一般的に  $K_2O \cdot nTiO_2$  組成式で示すが特に  $n=6$  の六チタン酸カリウム ( $K_2Ti_6O_{13}$ ) は耐熱性、断熱性が注目され、繊維状形態の合成法の開発が工業材料として発展するための重要な課題であった。この問題は特別研究「チタン酸カリウム繊維の合成に関する研究」として取り上げ、昭和54年度から昭和56年度の3年間にわたり重点的に研究し、報告書34号にまとめた。

K-プリデライト ( $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ ,  $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$ ) はホーランド型 ( $BaMn_8O_{16}$ ) 構造を有し不定比組成をもつ。この構造の特徴は  $(Ti, Mg)O_6$  または  $(Ti, Al)O_6$  八面体の連鎖がつくるトンネル構造で、Kイオンはトンネル中に配位する。トンネル中のKイオンは移動性に富み所謂一次元イオン導電体である。当時は多結晶体の ac 導電率しか知られていなかった。イオン導電体として  $\beta$ -アルミナ以上の材料創製は従来の先入観にとらわれず視点を考えることが大事であると考え、それは最も単純な伝導挙動を示す一次元材料での導電機構を明らかにそれを原点として見直したらどうかと考えた。一次元導電材料は単結晶で研究すべきであるため結晶育成から始める必要があった。フラックス法での単結晶育成に成功し、精密構造解析、NMR 測定及び振動スペクトル測定を行うと共に、大鉢忠客員研究官の御協力のもとに同志社大学で導電率の測定が精力的に行われた。その結果、100 Hz から 37 GHz までの広範囲な周波数領域と 110 K から 500 K までの温度領域での ac イオン導電率を測定し、提唱した等価回路により一次元導電理論を適応して実測値を解析した。Al を観測核とする NMR 測定の解析法を確立し、活性化エネルギーを求めると共に構造解析と振動スペクトルの解析などからトンネル中の Kイオンの分極状態、結合状態などが明らかになった。さらにトンネル中の不純物の検討か

ら材料の高純度化により dc 伝導成分を含む ac 導電率が測定され、dc 導電率の直接測定へと向って発展している。

熱測定では  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系及び  $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系化合物の熱力学的な安定関係を溶解熱測定から明らかにすることに重点を置き、高温双子型微小熱量計を試作して検討した。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系に比較して  $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系のチタンリッチ化合物は安定性が高いが、しかし二チタン酸カリウムは低い安定性を示すことを明らかにした。

層状構造チタン酸繊維は前述したチタン酸カリウム  $\text{K}_2\text{O}\cdot n\text{TiO}_2$  系列の中で  $n$  が 2 と 4 の二チタン酸カリウム及び四チタン酸カリウムの層状構造チタン酸カリウムの誘導体として合成したものである。従来の共沈法によるゲル状チタン酸と比較して全く構造が異なる新規なイオン交換材として 2 種類を開発したものである。この新素材創製の意義は大きい。次に材料のイオン交換特性を明らかにすることが重要である。さらに有効利用のため原子力分野への応用を目的として高レベル放射性廃液の処理材、特に群分離材、さらに放射性核種固定化体の地層処分時の化学バリア材としての用途に必要な特性を調べることに努力した。その結果、模擬核種として水溶液中のアルカリ金属、アルカリ土類金属、二価遷移金属などの各イオンに対する吸着挙動を調べて吸着機構、選択性、吸着容量などを明らかにした。なお、Cs や Sr 及び二価遷移金属などの危険核種の固定化についても検討し独自の固定化技術を開発した。その他、層状構造チタン酸繊維の特性を応用して海水中の微量ウランの回収試験も試みてその有効性を明らかにした。

### 1.3 研究構成員

チタン酸アルカリ金属 ( $\text{M}_2\text{O}\cdot(\text{TiO}_2)_n$ ) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第7研究グループ 昭和54年4月発足  
 総合研究官 藤木 良規 (54年4月～59年3月)  
 主任研究官 大坂 俊明 (54年4月～56年11月)  
 (56年12月 東北大学へ出向)  
 三橋 武文 (54年4月～59年3月)  
 小野田義人 (54年4月～59年3月)  
 小松 優 (54年4月～59年3月)

渡辺 遵 (54年4月～59年3月)  
 研究員 佐々木高義 (55年4月～59年3月)  
 技術員 矢島 祥行 (54年4月～59年3月)  
 客員研究官 関根 達也 (54年4月～59年3月)  
 大鉢 忠 (54年4月～59年3月)  
 永長 久彦 (54年4月～59年3月)

### 1.4 チタン酸塩研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
1	54. 6. 21	1. 高イオン導電体国際会議報告 2. 海水ウランの抽出 3. イオン対の抽出	宮崎 秀甫(四国工試) 関根 達也(東京理大) 大鉢 忠(同志社大)
2	54. 7. 26	最近のイオン導電体の研究について	大鉢 忠(同志社大) 長沢 博(筑波大学)
3	55. 1. 17	海水ウランの採集について	尾方 昇(専売公社) 関根 達也(東京理大) 平野 剛(出光興産) 前原諄一郎(出光興産) 宮崎 秀甫(四国工試)
4	55. 7. 11	放射性廃棄物処理について	菅野 卓治(東北大学) 久保田益充(原 研) 関根 達也(東京理大) 妹尾 宗明(原 研) 中村 治人(原 研)
5	55. 12. 22	放射性廃棄物処理・処分について	久保田益充(原 研) 関根 達也(東京理大) 妹尾 宗明(原 研) 中村 治人(原 研)
6	56. 6. 26	イオン導電体研究の動向	石井 忠男(岡山大学) 大鉢 忠(同志社大) 服部 武志(大阪大学)
7	57. 2. 26	粘土鉱物及び岩石のイオン吸着特性	小野寺嘉郎(東北工試) 菅野 卓治(東北大学) 久保田益充(原 研) 関根 達也(東京理大) 妹尾 宗明(原 研) 中村 治人(原 研) 村上 隆(原 研)

8	57. 7. 1	プリデライトのイオン導電機構について	大坂 俊明(東北大学) 大鉢 忠(同志社大) 吉門 進三(同志社大)
9	57. 9. 14	リチウムイオン導電体の現状	加藤 正義(東京理大) 桑野 潤(東京理大) 関根 達也(東京理大)
10	58. 3. 31	一次元イオン導電機構について	谷口 一郎(同志社大) 大鉢 忠(同志社大) 吉門 進三(同志社大) 大坂 俊明(東北大学)
11	59. 3. 8 59. 3. 9	一次元イオン導電体の研究	石井 忠男(岡山大学) 大坂 俊明(東北大学) 大鉢 忠(同志社大) 末元 徹(東北大学) 田中 通義(東北大学) 寺内 暉(関西学院大) 吉門 進三(同志社大)

### 1.5 執筆の分担

本報告書はグループの全員が分担執筆した。ただし、研究内容は云うまでもなく執筆者以外の研究構成員の寄与を含むものである。各章の担当区別は次の通りである。

1. 藤木, 2.1 藤木, 2.2 渡辺, 3.1 渡辺, 3.2 小野田, 3.3 小野田, 3.4大坂, 4. 三橋, 5.1 藤木, 5.2 佐々木, 5.3 小松, 5.4 小松, 5.5 佐々木, 5.6 佐々木, 5.7 藤木, 5.8 藤木, 6. 渡辺, 7. 藤木, 8. 藤木

## 2. チタン酸アルカリ金属の合成に関する研究

### 2.1 プリデライト単結晶の合成

#### 2.2.1 はじめに

プリデライトは一次元イオン導電体材料として研究対象にした。本材料の呼び方に混乱がある。多くの外国の物性論文の中では「ホランダイト」と呼ばれている。鉱物名を使用する以上は鉱物の命名の規則に従うべきである。ホランダイトは $\alpha$ - $MnO_2$  構造の中で  $BaMn_8O_{16}$  組成に対して命名されており、Mn と Ba が主成分である。プリデライトは最初 Norrish<sup>1)</sup> により報告されたものである。それは  $\alpha$ - $MnO_2$  型構造を示し、 $(K, Ba)_{1.33}(Ti, Fe)_8O_{16}$  組成からなり、Ti と K を主成分とする。Strunz<sup>2)</sup> も Mn の鉱物と対比し、クリプトメレン ( $K_2Mn_8O_{16}$ ) 及びホランダイトから区別している。本報告ではプリデライトをホランダイト型構造と呼び一般組成として  $A(B, Ti)_8O_{16}$  で示す。B には二価と三価があり、実際には  $A_xB^{II}_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$  と  $A_xB^{III}_xTi_{8-x}O_{16}$  の組成式がある。(Ti, B) $O_6$  八面体の連鎖がその八面体2個×2個分の大きなトンネル構造を形成する。Ti 席の

一部を B 元素で置換すると、その電荷を調整するために A 元素がそのトンネル中に配位することになる。A 元素が K である場合、特に高い移動度を示す<sup>3)</sup>。代表的な一次元イオン導電体<sup>4)</sup> である。

研究開始当時、多結晶体のイオン導電性は知られていたが、 $10^{-4}(\Omega \cdot cm)^{-1}$  程度の導電率で一次元材料の特性を議論することはできなかった。研究計画の第一歩は単結晶を作成し、それからイオン導電率を測定することであった。一次元構造であるために単結晶が重要な意味を有する。

#### 2.1.2 フラックス法による合成<sup>5)</sup>

##### (1) 合成方法

A 席元素のアルカリ金属はすべて炭酸塩粉末を使用し、その他  $TiO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $Al_2O_3$  及び  $K_2MoO_4$  粉末を出発原料に使用した。 $K_2MoO_4$ - $MoO_3$  系フラックスを使用した。100 ml 白金ルツボを使用し、育成法は徐冷法で行い、1200~1350  $^{\circ}C$  で 4 h~20 h 保持して溶解させ、その後 950 $^{\circ}C$  ~1000 $^{\circ}C$  付近まで徐冷した。徐冷速度は 4 $^{\circ}C/h$  である。合成後はフラックスを沸とう水で溶解し結晶を分離した。

表 1 K-Mg-プリデライト及び K-Al-プリデライト単結晶の育成条件と結果

徐冷温度 高温→低温 ( $^{\circ}C$ )		結晶組成 (C) $K_2O$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $TiO_2$ (モル比)				フラックス組成 (F) $K_2MoO_4$ - $MoO_3$ (モル比)		メルト組成 C/F (モル%)	結晶* 最大値 (mm)
1200	970	2	2	-	6	1	1	20/80	rutile
1200	920	2	2	-	6	1	0.5	20/80	$MgTi_2O_5$
1200	870	4	2	-	6	1	0.5	20/80	rutile, KMTO
1200	880	6	2	-	6	1	0.5	20/80	KMTO (small)
1350	920	6	2	-	6	1	0.5	20/80	KMTO (0.5×10)
1300	950	6	2	-	6	1	0.5	20/80	KMTO (0.5×10)
1300	950	6	2	-	6	1	0.5	22/78	KMTO (1×10)**
1300	970	6	2	-	6	1	0.5	25/75	KMTO (small)
1300	920	6	-	4	6	1	1	20/80	rutile
1300	950	6	-	4	6	1	0.5	20/80	KATO (small)
1300	870	6	-	6	6	1	0.5	20/80	KATO (small)
1300	800	4	-	4	6	1	0.5	20/80	KATO (1×7)
1300	900	4	-	4	6	1	0.5	20/80	KATO (1×10)**
1300	880	8	-	6	6	1	0.5	20/80	KATO $\beta$ - $KAl_{11}O_{17}$

\* :  $KMTO = K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ ,  $KATO = K_xAl_xTi_xTi_{8-x}O_{16}$ .

\*\* : 徐冷開始温で 20 時間保持

## (2) 結果

最も基本的な組成である K-Mg-ブリデライト及び K-Al-ブリデライト単結晶の育成条件と結果を表1に示す。K-Mg-ブリデライト (KMTO) 単結晶の育成は出発組成に大きな依存性を示す。出発組成は結晶成分の溶解度とフラックスメルトの塩基性度に関係する。メルトの塩基性度は  $K_2O$  成分の増加で増大し、 $MoO_3$  成分の増加で減少する。 $MoO_3$  の添加は溶解度の増大に寄与する。生成物はメルトの塩基性度の増大に従い、ルチル→ $MgTi_2O_5$ →K-Mg-ブリデライトへと変化するが、塩基性度が高過ぎると非晶質相の生成に至る。ブリデライト単結晶の生成は非常に限定された出発組成領域を有する。最適育成条件は結晶成分  $(K_2O)_6(MgO)_2(TiO_2)_6$  の22モル%とフラックス成分  $(K_2MoO_4)_1(MoO_3)_{0.5}$  の78モル%からなる出発組成を用いて  $1300^\circ C$  で20時間保持した後、 $950^\circ C$  まで徐冷して得られた。この時の重量損失は約10 wt%である。単結晶の大きさは針状で最大  $0.5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  までのものが得られた(図1)。

K-Al-ブリデライト (KATO) 単結晶の育成条件も出発組成に大きく影響された。フラックスメルトの塩基性度は  $K_2O$  と  $MoO_3$  成分の添加量で調節できるが、塩基性度の非常に高い状態ではK-Al-ブリデライトは  $\beta$ -K-アルミナと共存する。最適育成条件は結晶成分  $(K_2O)_4(Al_2O_3)(TiO_2)_6$  の20モル%とフラックス成分  $(K_2MoO_4)_1(MoO_3)_{0.5}$  の80モル%からなる出発組成を用いて  $1300^\circ C$  で20時間保持した後  $950^\circ C$  まで徐冷して得られた(表1)。単結晶の大きさは針状で最大  $1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  までのものが得られた(図2)。

K席に  $Li^+$  または  $Na^+$  イオンをドーブした混合イオン種導電体ブリデライトの単結晶も育成した。その育成条件と結果を表2に示す。これらの単結晶はドーバント量の増加で径が細くなる傾向を示した(図3～図4)。なお、Li及びNaドー

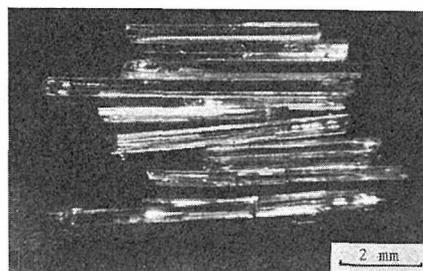


図1 K-Mg-ブリデライト単結晶



図2 K-Al-ブリデライト単結晶

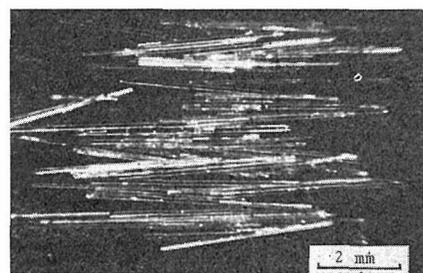


図3 K-Li-Mg-ブリデライト単結晶

表2 Li及びNaをドーブしたK-Mg-ブリデライト及びK-Al-ブリデライト単結晶の合成条件と結果

徐冷温度 高温→低温 ( $^\circ C$ )	結晶組成 (C) $K_2O-Na_2O-Li_2O-MgO-Al_2O_3-TiO_2$ (モル比)	フラックス組成 (F) $K_2MoO_4-MoO_3$ (モル比)	メルト組成 C/F (モル%)	結晶* 最大値 (mm)
1300 960	2 - 4 2 - 6	1 0.5	20/80	KLMT0 (0.5×10)
1300 870	- - 6 2 - 6	1 0.5	30/70	KLMT0 (0.5×10)
1300 900	2 - 4 - 2 6	1 0.5	20/80	KLATO (1×7) >R
1300 960	- - 6 - 2 6	1 0.5	20/80	KLATO (0.5×8) >R
1350 900	- 6 - 2 - 6	1 0.5	30/70	KNMT0 (0.2×10) >MT
1350 950	- 4 - - 4 6	1 0.5	20/80	KNT0 (1×10) >R

\*:  $KLMT0 = (K, Li)_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ ,  $KLATO = (K, Li)_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$ ,

$KNMT0 = (K, Na)_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ ,  $KNATO = (K, Na)_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$ , R=rutile, MT= $MgTi_2O_5$ .

表 3 代表的 K-Mg-プリデライト 及び K-Al-プリデライト単結晶の化学組成と格子定数

組 成	記 号	a(Å)	c(Å)	V(A <sup>3</sup> )	ρ(g/cm <sup>3</sup> )
K <sub>1.6</sub> Mg <sub>0.8</sub> Ti <sub>7.2</sub> O <sub>16</sub>	KMTO	10.155 ± 0.001	2.971 ± 0.001	306.45 ± 0.01	3.6998
K <sub>1.6</sub> Al <sub>1.6</sub> Ti <sub>6.4</sub> O <sub>16</sub>	KATO	10.062 ± 0.001	2.938 ± 0.001	297.51 ± 0.09	3.7596
(K <sub>1.3</sub> Li <sub>0.1</sub> ) <sub>1.4</sub> Mg <sub>0.7</sub> Ti <sub>7.3</sub> O <sub>16</sub>	KLMTO	10.1534 ± 0.0007	2.9689 ± 0.0006	306.07 ± 0.06	3.6628
(K <sub>1.3</sub> Li <sub>0.2</sub> ) <sub>1.5</sub> Al <sub>1.5</sub> Ti <sub>6.5</sub> O <sub>16</sub>	KLATO	10.0888 ± 0.0001	2.947 ± 0.001	300.04 ± 0.01	3.6525
(K <sub>1.4</sub> Na <sub>0.2</sub> ) <sub>1.6</sub> Mg <sub>0.8</sub> Ti <sub>7.2</sub> O <sub>16</sub>	KNMTO	10.141 ± 0.001	2.976 ± 0.001	306.01 ± 0.01	3.6866
(K <sub>1.5</sub> Na <sub>0.1</sub> ) <sub>1.6</sub> Al <sub>1.6</sub> Ti <sub>6.4</sub> O <sub>16</sub>	KNATO	10.0493 ± 0.0009	2.939 ± 0.001	296.82 ± 0.01	3.7292

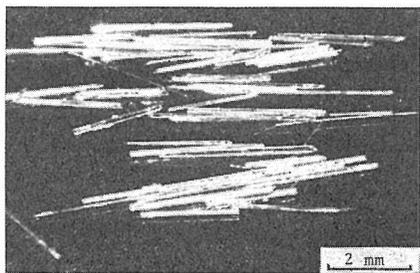


図 4 K-Li-Al-プリデライト単結晶

パントの添加はフラックスメルトの塩基性を低下させるためルチル単結晶の生成を伴う。

### 2.1.3 単結晶のキャラクタリゼーション

#### (1) 化学組成と格子定数

化学組成決定のための分析はピロ硫酸カリウムで熔融し、それを硫酸水溶液に溶解して試料溶液とした。Ti はクペロン沈澱法, Mg と Al は滴定法, アルカリ金属は原子吸光法で行った。代表的な K-プリデライト単結晶の化学組成を表 3 に示す。これらの結果からトンネル中のアルカリ金属イオン席の占有率は80%以下で20%以上の空席の存在が特徴である。これが高イオン導電性の原因となっている。

格子定数は X線粉末回折法からのデータを用いて計算で求めた。化学組成と対比して表 3 に示す。代表的な K-Mg-プリデライトと K-Al-プリデライトの格子定数の比較から明瞭のようにトンネル枠構造の中の Ti 席の一部を置換する B 元素のイオン半径の大きさにより差を生じている。Mg<sup>2+</sup>(0.72Å) と Al<sup>3+</sup>(0.53Å) では Mg を含むプリデライトの方が格子定数が大きい。これはトンネルの大きさに関係し、直接イオン導電率に影響する重要な因子である。

#### (2) 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルは KBr 錠剤法で測定した。代表的な K-プリデライトの赤外線吸収スペ

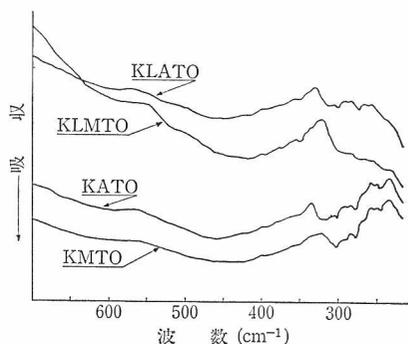


図 5 代表的 K-プリデライトの赤外線吸収スペクトル

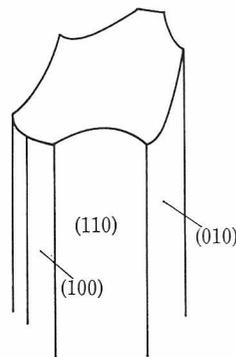


図 6 代表的 K-プリデライト単結晶の形態

クトルを図 5 に示す。特徴的な吸収帯は 400 cm<sup>-1</sup> ~ 500 cm<sup>-1</sup> の範囲に現れる。これは TiO<sub>6</sub> 八面体構造の中の Ti-O 伸縮振動に帰属している。この吸収帯も B 元素のイオン半径に影響されている。B 元素のイオン半径が大きく、トンネルサイズの大きい方が低波数側にシフトする。

#### (3) 外形

K-プリデライトは帯淡黄色を呈し、結晶 c 軸 (トンネル軸と) 平行に沿って伸長した針状結晶である。代表的な晶相は柱面の {100} と {010} 面が良く発達しているが、c 面は殆んど観察されない(図 6)。これらの結晶面の発達はルチル型構造でみられる Hartman モデルに従っている。すな

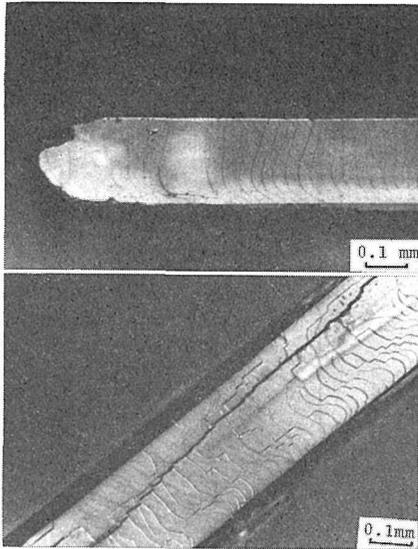


図7 K-Li-Al-プリデライト単結晶の{110}表面の成長ステップ像

わち、(110)面はF面であり、(100)面はS面に相当する。これはK-プリデライトの構造がルチル構造の誘導体であるためである。なぜならばTiO<sub>6</sub>八面体の連鎖様式はルチルと本質的に同じである。

#### (4) 表面観察

単結晶の{100}面及び{110}面を微分干渉顕微鏡下で観察した。成長のステップ像がK-Li-Al-プリデライトの表面で良く観察される(図7)。これらは結晶成長がlayer-by-layer機構であることを明示している。

#### (5) 今後の課題

一次元構造物質の工業材料としての利用は構造の大きな異方性を活用することにある。そのためには今後物理的な育成法による大型結晶の作成、定方位制御多結晶体の合成、さらにはトンネル軸に垂直な方位をもつ薄膜などの合成が重要となってくるであろう。一次元構造材料の合成研究はまだこれから始まる課題が多い。

#### 参考文献

- 1) K. Norrish, Mineral. Mag., 29 (1951) 496.
- 2) H. Strunz, Neues Jahrb, mineral. Mh., (1963) 116.
- 3) S. Yoshikado et al., Solid State Ionics, 5 (1981) 509.
- 4) J. Bernasconi et al., Phys. Rev. Lett., 42 (1979) 819.
- 5) Y. Fujiki, T. Sasaki and M. Kobayashi, Jour.

Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., 78 (1983) 109.

- 6) P. Hartman and W. G. Perdok, Acta Cryst., 8 (1955) 49. 521. 525.

## 2.2 チタンブロンズの合成

### 2.2.1 はじめに

不定比組成でアルカリ金属を含有する三酸化チタン(Stenonite) (A<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>)に代表されるブロンズ型化合物は、一般に、不定比組成、化学的不活性、半導体特性をもつ金属光沢のある酸化物である。多くの研究で、現在では、タングステン以外の金属元素でも上記の性質を共通的に有する酸化物が見出されている。二酸化チタンを母体とするチタンブロンズは、ナトリウムとカリウムに関してはじめて合成<sup>1)</sup>され確認された。その後、リチウム、ルビジウム、セシウムについても同様のチタンブロンズの存在が明らかにされた<sup>2)</sup>。アルカリチタンブロンズの結晶構造はアルカリの種類によって三種類の構造型がある。Liはラムステライト型<sup>3)</sup>、Naはフロイデンバージャイト型<sup>3)</sup>そしてK, Rb, Csはホーランドイト型<sup>1), 2)</sup>のブロンズ母体構造を形成する。これらの内、以下ではナトリウムを含むチタンブロンズに関して合成方法<sup>4), 5), 6)</sup>および化学的性質を、主に不定比性と構造歪、酸素欠陥、ナトリウムの拡散現象等の点から記述する。

### 2.2.2 Naブロンズの合成方法

ナトリウムを含む二酸化チタンブロンズ(以下Bzと略す)の最初の合成はNa<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の水素雰囲気中での加熱還元によって為された<sup>1)</sup>。その結果、化学式Na<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>をもつ暗紫色の導電性結晶が得られている。構造解析によって結晶学的にはx=2まで可能であり、得られた結晶はx~1.6であると報告されている。その後リード<sup>4)</sup>らはNa<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>およびTiの混合物を真空にした容器中で800~1000°Cに加熱してBzを得ている。この方法によってxは1.6から2まで変わることが確認され、Tiの3d軌道の重なりによる非局在化伝導機構モデルに相当する電子吸収スペクトルを与えることから、この化合物の電気伝導度は比較的高く(~10<sup>-2</sup>Ωcm)金属的なものであることが予測された。一方、上記の方法とは全く異なる水熱反応を利用した合成法によりBzと同型

構造のナトリウムのチタン酸塩が執者らによって見出された<sup>5)</sup>。この方法の出発物質は非晶質  $TiO_2$  と  $NaOH$  水溶液である。概ね  $500^\circ C$  以下の温度で合成できる。  $300\sim 350^\circ C$  を境にして、高温側と低温側では相が異なり、高温側の相は Bz 基本構造の超格子をもつことが明らかにされている<sup>6)</sup>。しかしながら、これらの物質には極めて奇妙な特徴がある。それは、ブロンズ型化合物と推定されるにもかかわらず、いずれも白色を有することである。執者らはこの不可解な現象を理解するため新たな合成方法を検討した<sup>7), 8), 9)</sup>。Na の炭酸塩とルチルの粉末を原料にして水素気流中で加熱することにより、x が  $1.3\sim 2.0$  の範囲で Bz が得られている。以下では、この方法で得られた Bz の種々の測定方法による結果を記述し、化学組成等にまつわる基本的性質を明らかにしてみる。

(1) 各種の方法による分析結果<sup>9)</sup>

上記の方法で得られた Bz を X 線粉末回折法、比重測定、重量示差熱分析、高温質量分析、高温ガスクロマトグラフィー、核磁気共鳴の各種の方法で調べた。

(i) 重量示差熱分析の結果を図 8 にしめす。Bz を空気中で加熱すると  $350\sim 650^\circ C$  の温度範囲で発熱ピークをしめしながら重量増加を起す。この現象は Bz の酸化反応によるものである。図 8 でわかるように、酸化過程は組成によって異なる。Na/Ti 比が 0.22 前後以下でははっきりと 2 段階で酸化が起り、0.25 ぐらいでは 1 段階で進行する。0.22 $\sim$ 0.25 の範囲では二本のピークは互に接近してゆく。0.22 以下では 0.2 ぐらいを境にして第 1 と第 2 ピークの強度比が入れ代る。それぞれの段

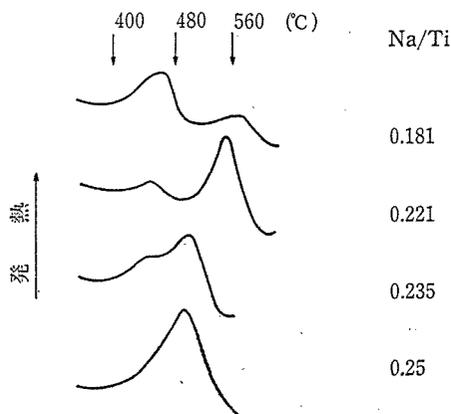


図 8 示差熱分析曲線

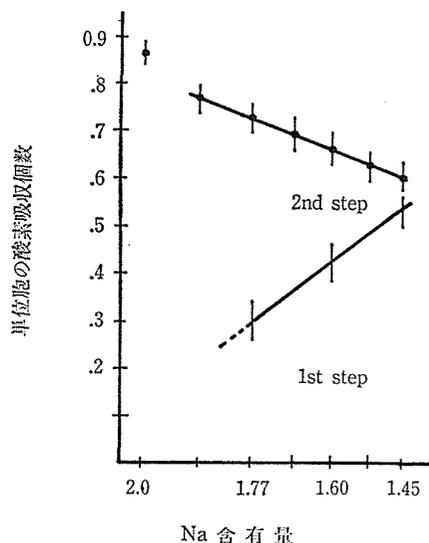


図 9 同型酸化過程の酸素吸収量

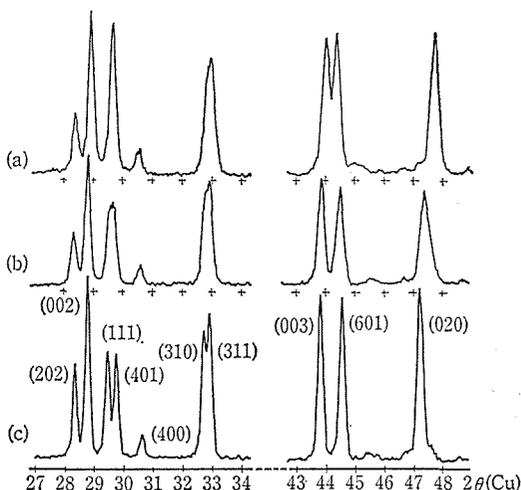


図 10 同型酸化の粉末 X 線回折図による比較  
a) 最終酸化物, b) 中間相, c) 出発相  
(Na/Ti $\sim$ 0.221)

階で吸収される酸素量は図 9 にしめしてある。どの組成の Bz も酸化過程終了後には白色の物質に変化する。2 段階で反応が進行するものでは、第 1 と第 2 ピークの中間で単一相の物質を得ることができるが、これらの相は依然黒色をしめす。

(ii) X 線粉末回折法によって、上記三種類の物質は同型構造をもつことが明らかとなった。図 10 に、Na/Ti が 0.22 の三種類の物質を例に採って、同型関係をしめた。パターンは最も違いがはっきりしている部分を掲載してある。また、これら一連の同型化合物の格子定数は Na 含有量を横軸

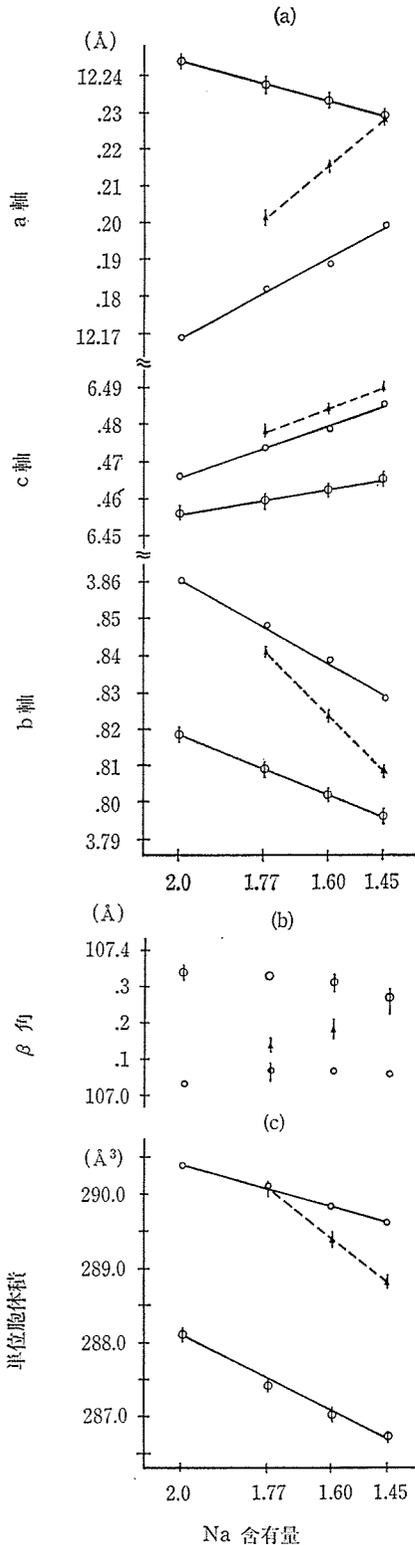


図11 三種の同型化合物の格子定数とナトリウム含有量の関係

○：最終酸化物相 ▲：中間酸化物相 ●：出発相

表 4

Na/Ti	出発相	中間相	最終相
0.25	3.88	—	—
0.221	3.85	3.83	3.75
0.2	3.83	—	—
0.181	3.81	3.80	3.73

化学組成と比重

に採って図11に図解した。

(i) 比重測定 500~800 mg の粉末試料を用いて  $\text{CCl}_4$  中で浮力を測定し比重を求めた。測定法の精度の確認のために Si 粉末を測定し  $s_{20^\circ\text{C}} = 2.331 \pm 0.003$  (文献値<sup>10)</sup> 2.33 (18°C)) を得た。数種の化合物の測定値を表4に記載した。

(ii) 合成方法の特色のために、水素の有意な含有が考えられるため核磁気共鳴および質量分析法で調べ、ガスクロマトグラフィーで半定量を行った。NMR の結果は十分なものではないが、黒・白兩種の化合物が同程度の水素を含有する可能性をしめした。ガスクロマトグラフィーによる結果では、Na/Ti が0.18で、その含有量は0.13個、比が0.2で約0.08個、0.22で約0.05個程度を含有することがわかった。一方質量分析によって、最初と中間の相は  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  mmHg 程度の圧力下では 850°C 以上で水素分子を放出し同時に 950~1100°C で Na を蒸発することがわかった。白色の化合物では 350~600°C で水分が放出され、その後 950°C 以上で水素分子が放出されたが、Na の蒸発は確認されなかった。また、原子吸光および滴定法による Na と Ti の化学分析で、Na/Ti の比はこの同型的酸化過程の間に有意な変化は起らないことがしめされた。

(2) 不定比組成および同型酸化<sup>9)</sup>

水素雰囲気中での合成では、水素、ナトリウムおよび酸素を不定比に含むチタンプロンズが得られる。従来 Na-Bz との大きな相違点は水素の含有とナトリウム含有量に相関する酸素欠陥を含むことである。構造は明らかに従来 Na-Bz と同型である。また、化学組成—ここでは Na 含有量—と格子定数の間には図4にしめたように極めてきれいな相関性が成立している。例えば、出発相では Na 含有量の増加と共に a, c 両軸は約 0.4% 減少し、b 軸は約 1.0% 増加している。β角はほぼ一定であるので単位胞体積は約 0.2% 増える。Na 含有量の減少に伴う b 軸の減少が比較的

大きいのは、この軸に沿って最隣接する Na 相互の反発の効果が減少するためであると考えられる。Na は周囲八つの隣接 Na をもつが、この内 b 軸に沿った二つが他方位に比べて約半分の距離 (~3.8 Å) で接近している。さて、含有量と格子定数の相関性は中間相および最終相においても明瞭に成立しているが、これら三種間の相互の関係にはいささか奇妙な現象が起きている。最も注目すべき点は酸化が進むにつれて単位胞体積が減少してゆくことである。前節で記したように、これらの酸化過程では酸素の吸収と共に重量の増加が起る。この意味するところは、比重が酸化と共に増加すべきことである。しかしながら、この酸化過程における比重の変化は表 1 に記載したごとく正に逆である。この極めて矛盾した現象は酸化過程において 70% 程度の Na が放出されるならば説明可能である。しかし、表面洗浄を十分に行った白色物質の化学分析では、出発および最終両相間で有意な差を確認することはできなかった。また、最終相が有意な Na を含有し、Bz 構造を維持するにもかかわらず白色をしめす事実も改めて不可解な問題である。これらの疑問点は、酸化過程において shottky 型の欠陥が発生すると考えることによって半定量的に説明できる<sup>9)</sup>。これに従えば、出発相は  $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16-3}$  の酸素欠陥型 Bz であり、第一段階の酸化後、酸素欠陥は回復するが 2% 程度の Shottky 型欠陥を含み組成比が  $x/8/16$  の Bz になる。そして第二段階の酸化により、 $\text{Ti}^{3+}$  は  $\text{Ti}^{4+}$  に酸化される。Shottky 欠陥は約 5% に増加し、最終相の組成は、酸素の吸収により、出発相の組成に近似する  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系の組成へ移行する。即ち、第二の酸化では基本の結晶構造こそ維持されるものの組成上は、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  から  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系化合物への変換を意味している。したがって、最終化合物の Bz 構造は余分な酸素と Shottky 型欠陥の含有により局部的には  $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$  型構造へ接近しているものと考えられる。水熱条件下で得られた Bz 構造を有する白色化合物も恐らく同様の現象が起きていると思われるが、そこでは Shottky 型欠陥に水分子が充填されるだろう。詳しくは文献(9)を参照して欲しい。

### 2.2.3 相転移と Na の拡散<sup>11)</sup>

本章 2 節 1 で記述したように、水熱条件下では

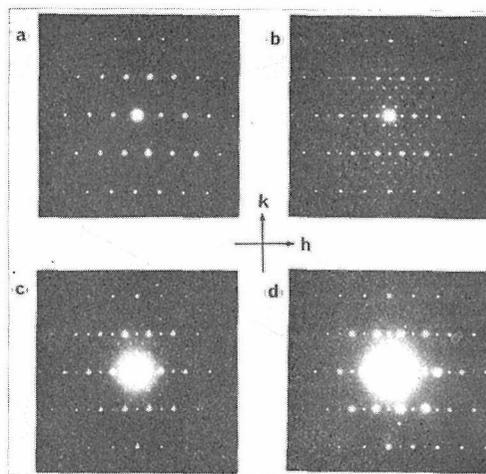
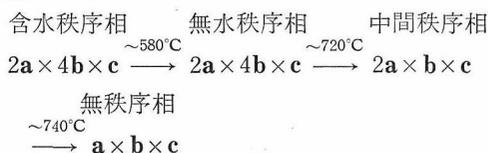


図12 秩序・無秩序相の関係をしめす電子線回折図—hko 逆格子面—  
 a) Na の無秩序配列をもつ相  
 b)  $2a \times 4b$  の秩序配列をもつ相  
 c) b) から c) への移行過程  
 d) 中間的秩序配列をもつ相

温度によって Bz 基本構造を有する二相が生じる。このうち高温側の相では、Bz の骨格構造中で Na の欠落した座席が秩序配列を形成し、その欠陥を概ね補填するように水分子が侵入している<sup>9)</sup>。この相を 360~580°C で加熱すると Na の秩序配列を維持したまま脱水する。更に加熱するとこの秩序相は 2 段階の秩序無秩序転移を経て Na の無秩序配列、即ち Bz の基本格子へ戻る。以下では、この 2 段階の秩序無秩序相転移におけるナトリウムの再配列の様式を解析し拡散径路の検討を行う。

#### (1) 中間秩序相

2 段階の無秩序化は図 5 の電子線回折パターンにしめすように、(hko) 逆格子面における超格子反射点の消滅のし方で理解できる。図 12(a) の基本格子の実空間での周期を  $a, b, c$  とすると、図 12(b) の無水の出発秩序相の周期は  $2a, 4b, c$  となる。この相を 720°C ぐらいまで加熱すると図 12(d) の中間秩序相を得る。中間秩序相の周期は  $2a, b, c$  となる。前二者は C 底心格子をもち、後者は単純単斜格子をもつ。改めてこの相転移の道筋を記すると次のようである。



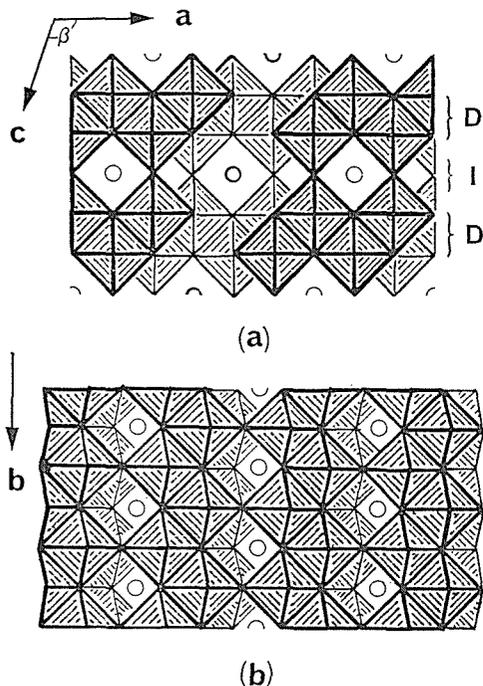


図13 ナトリウムチタンブロンズの結晶構造  
投影図  
a) [010] 投影, b) [001] 投影  
○印はナトリウムの座席をしめす。  
“D”はTiO<sub>6</sub>八面体の二重層を“I”二重  
層間のナトリウム含有層を意味する。

ここでは中間秩序相のNa欠陥の配列様式を解析する。先へ進む前にBzの基本構造を図13で説明する。骨格構造はTiO<sub>6</sub>八面体でできていて、Naはその骨組内部の12配位の座席(図中○印)を占有している。図13(a)でこれらの位置は相互に $\pm(a \pm b)/2$ の関係で結ばれている。したがって、この等価の座席が等確率で占められるならば骨格構造とNaの配列は同じ周期をもつことになり超格子反射は全く出現しない。即ちBzの基本構造を得る。他方、Naが秩序化して配列すると両者の周期は異なり、余分な反射を観測することになる。例えば、図13(b)に現われている超格子反射は図14(a)に図解したNaの秩序配列によることが高分解能格子像で明らかにされた<sup>6)</sup>。図14(a)は図13(b)に対応するが、Naの欠陥が $2a \times 4b$ の周期で配列しているため、これに相当する超周期が超格子反射となって現われる。そこで中間秩序相に関してはどのような状態が考えられるかという、この相ではa軸を除いて基本周期に戻っていかつ単純格子をしめすことから図14(b)に掲載し

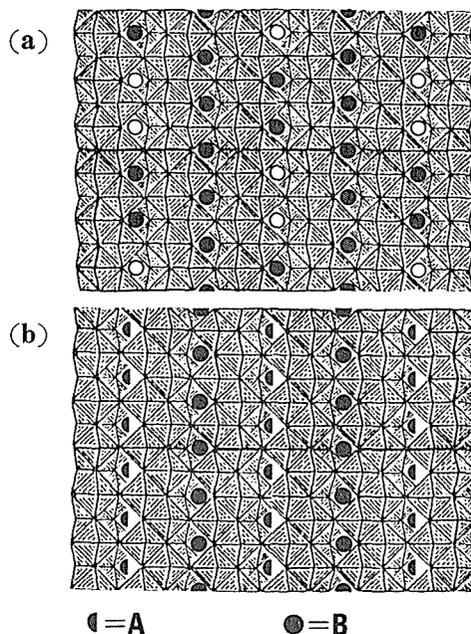


図14 ナトリウムの秩序配列図

- a)  $2a \times 4b$ の秩序配列に相当する。
- b)  $2a \times b$ の秩序配列に相当、但し単純格子である、Aは0.5の重みで占有され、Bは100%占有される座席をしめす。

た配列が最もありそうなものと考えられる。図14(a)との相違点はNaの欠陥がb軸に沿って一列に並んだ座席間で均等化することである。

## (2) 拡散径路

図13(a)と13(b)の構造図から、Naの12配位座席は隣接する八つの同種の座席とチャンネルによって連結していることがわかる。これらのチャンネルは、構造的特徴に基づいて三つに分類できる。(i) 第一グループはb軸に沿って上下の座席へ通じる二つのパスである。(ii) 第二群は同一I層(図6a)内の最隣接の四つの座席へ向うチャンネルである。(iii) 第三は、八面体の二重層を貫いて前後の二つのNa座席を結ぶ通路である。第一群は他の二群のパスに比べて約15%広い断面積と半分程度の長さをもっている。他の二群はこれらの性質に関してほとんど差はないが、第二群のパスは頂点共有の八面体で形成されているのに対して、第三群は稜共有の八面体で囲まれている。これらを考慮すると、第一のパスは他のものに比べて明らかにNaの拡散に適している。したがって、Naの拡散がBz構造中で段階的に起るとするならばこ

のパスに沿った、即ち  $b$  軸に平行な一次元的拡散が最初に進行すると考えられる。この一次元的拡散は図14(a)の配列を図14(b)の配列に変換できる。第二群のパスは頂点共有の八面体で囲まれているため、第三群のものよりは Na の移動に対して柔軟性をもつと考えられる。第二群のパスを利用した拡散が起るとすれば、それは I-層 内で二次元的な拡散を意味する。即ち、図14(b)の Na の配列は全面に渡って平均化される。すべての I-層 内でこのような平均化が起れば、中間秩序相は完全な無秩序相に移行することができる。したがって、現実に観測された相転移の経過は、拡散径路の考察から演繹できるものと全く合致している。これらの化合物は構造の幾何学的性質をイオンの拡散の解釈に利用できる典型的なものであるかもしれない。この考えは更に拡大して、類似の構造をもつ他の物質に適用できる。 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ <sup>12)</sup>は Bz 型の  $\text{TiO}_6$  八面体の二重層が Na, Ti, O を含む層によって架橋されている<sup>13)</sup>。この架橋層には Bz の第一群のパスより断面積で約 2 倍、座席間距離がほぼ同じであるチャンネルが存在する。このチャンネルは先に議論した点からは明らかに Na の拡散が一層容易であることが推定できる。そして、事実、このチャンネルの Na の拡散が電子線照射によって起ることが高分解格子像で明らかにされた<sup>14)</sup>。同じくその構造に含まれている Bz の第一群に同等なチャンネルでは拡散は観測されていない。

#### 2.2.4 結論と今後に残された問題

チタンの酸化物には基礎・応用の両面に渡って関心のもたれるものが極めて多いが、その半面、基本的性質すら明らかでないものが多数ある。こ

こで紹介してきたチタンブロンズもその類である。本物質も、光電極材料等のための半導体として関心はもたれるものの諸物性に関するデータは皆無に等しい。我々のこの数年間に渡る研究によっても、その基本的化学特性の極めて一端が明らかにされたに過ぎず、他のアルカリ金属のチタンブロンズも含め今後の研究に残されたものは多い。

#### 参考文献

- 1) A. D. Wadsley and S. Andersson, *Nature*, 192, 551 (1962).
- 2) M. Lundberg and S. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, 18, 817 (1964).
- 3) S. Andersson and A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 15, 201 (1962).
- 4) A. F. Reid and M. J. Sienko, *Inorg. Chem.*, 6, 321 (1967).
- 5) M. Watanabe, *J. Solid State Chem.*, 36, 91 (1981).
- 6) M. Watanabe and E. Watanabe, *J. Solid State Chem.*, 32, 233 (1980).
- 7) 渡辺遊, 藤木良規, 日本化学会第42回秋季年会講演予稿集(I), 75 (1980).
- 8) 渡辺遊, 藤木良規, 第26回人工鉱物討論会講演集, 19 (1981).
- 9) M. Watanabe and Y. Fujiki (投稿中).
- 10) 化学便覧(改訂2版), 日本化学会編(丸善)58 (1975).
- 11) M. Watanabe and Y. Sekikawa, *J. Solid State Chem.*, 44, 337 (1982).
- 12) M. Watanabe, Y. Bando, and M. Tsutsumi, *J. Solid State Chem.*, 28, 397 (1979).
- 13) Y. Bando, M. Watanabe, and Y. Sekikawa, *Acta Cryst.*, B 35, 1541 (1979).
- 14) Y. Band, M. Watanabe, and Y. Sekikawa, *J. Solid State Chem.*, 33, 413 (1980).

### 3. プリデライトのイオン導電特性に関する研究

#### 3.1 単結晶の精密構造解析

一部のプリデライトは1次元アルカリイオン導電体としてよく知られている。しかし、それらの導電率は通常の熱活性型イオン導電体とは異なりアレーニウス型の式では表現できず、温度と周波数の関数として表わせることが確認された<sup>1)</sup>。近年、吉門らは純度を上げて育成した  $K_{2x}Mg_xTi_{8-x}O_{16}$  と  $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$  では周波数無依存の導電率成分が生ずることを見出した<sup>2)</sup>。導電率は 300k で約  $8 \times 10^{-8} (S/cm)$ 、活性化エネルギーは約 0.28 eV である。これらの値は dc イオン導電性の  $\beta$ -アルミナ系の値に匹敵している。

本節では、最純度化した  $A_2MoO_4-MoO_3$  (A はアルカリ) 系の融剤を使用して育成した  $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$  (KATO) および  $Rb_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$  (RATO) の結晶構造を精密解析し、A または B イオンの相違による A イオンのトンネル構造内部での分布状態を明らかにし、それらの相関性を検討する<sup>3)</sup>。また、本物質系でのイオン伝導機構の解明に構造に関する情報が果たす役割を検討する。

##### 3.1.1 プリデライトの結晶構造

プリデライトはチタンを主成分としたホーランド型構造<sup>3)</sup>の化合物である。化学式は  $A_xB_yTi_{8-y}O_{16}$  で一般的に表現できる。通常、A はアルカリまたはアルカリ土類金属、B は 2 価または 3 価の陽イオンである。ホーランド型は単斜晶系あるいは正方晶系の対称をもつが、プリデライトは普通正方晶系である。空間群は  $C_{4h}^2-I 4/m$  である。ホーランド型結晶構造の C 面投影を図 1 にしめす。構造の特徴は 4 回軸に沿った大きな断面の 1 次元トンネルである。骨格構造は Ti と B の八面体で形成される。これらの八面体の基本的結合様式はルチル型共有の八面体鎖(図 2a)であり、プリデライト中ではそれらが稜共有して二重鎖を作る(図 2b)。骨格の化学組成は  $TiO_2$  であり、Ti の一部が B 元素で置換されると、電気的中性を保つために A イオンがトンネル中に取り込まれる。構造の結晶学的基本周期は化学組成によ

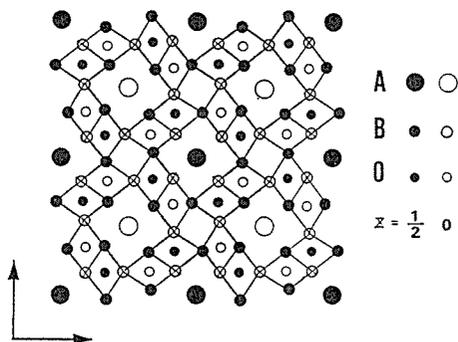


図1 ホーランド型構造の(001)面投影図

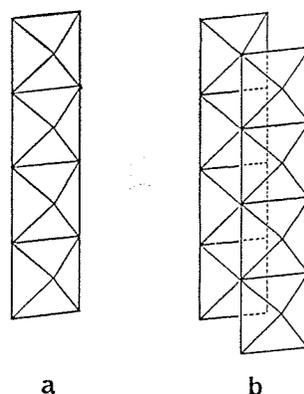


図2 ルチルとプリデライト中の八面体鎖の比較

- a) ルチル中の一重鎖  
b) プリデライト中の二重鎖

て幾分かわかるが、組成に敏感ではない。  $a \approx 10 \text{ \AA}$ 、  $c \approx 2.95 \text{ \AA}$  である。

##### 3.1.2 実験

反射強度は球状に整形した試料結晶を使用し、四軸自動回折計にて測定した。単色化した  $MoK_{\alpha}$  特性 X 線を用い、  $\sin\theta/\lambda$  が約 1.07 以下で第 I および II 象限に含まれる反射約 1800 個を  $2\theta/\theta$  走査法で測定した。得られた反射は結晶学的に等価なもの間で平均化した。  $F_o < 3\sigma(F_o)$  の反射点を除いた約 850 個の独立の反射を解析に利用した。解析は完全マトリクス最小二乗法<sup>6)</sup> およびフーリエと差フーリエ合成法を併用して行った。精密化に際しては、アルカリおよびアルミニウム

イオンの含有量はチタン含有量の従属変数として自動的に収斂させた。最小二乗法の初期値には文献(7)の値を利用した。測定強度は尺度合せをしたあと、吸収、消衰効果の補正を行い、補正のパラメーターを固定し、解析に移った。

### 3.1.3 結果と考察

四軸を用いて室温(25°C)で決定した KATO および RATO の格子定数を表1に  $K_{1.54}Mg_{0.77}Ti_{8.23}O_{16}$ (KMTO)<sup>9)</sup> の値と比較して記載する。精密化で得られたパラメーターと R 因子を表2にしめた。カリウムの占有率から計算した含有量は1.49である。この値は散漫散乱の C 軸に沿っての位置から決定された値<sup>9)</sup>と極めてよく一致する。散漫散乱は C 軸に垂直な層内に分布し、層間の周期は、通常基本周期の非整数倍である。Frenkel-Kontorova モデルに従えば、その周期はアルカリイオンの含有量に相関する<sup>10)</sup>。他方 RATO ではルビジウムの含有量として1.34を得た。RATO の散漫散乱の位置から計算した値は1.44であり、両者間には大きな隔りがある。これについては後で、トンネルイオンの分布の問題と合

せて議論する。骨格構造を形成するチタンとアルミニウムおよび酸素原子の各座標は、これまでに報告されてきた各種のプリデライト<sup>8),11),12)</sup>の座標と大差はない。陽イオンに関しては小数点以下3桁目で1程度の差である。O<sub>1</sub>原子のみが比較的大きな変位をしめす。RATO と BaAl<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub><sup>12)</sup>(BATO)との間で最大の差が見出されている。 $\Delta x \sim 0.003$ ,  $\Delta y \sim 0.006$  である。また、KATO, KMTO と RATO の間では  $\Delta x \sim 0.001$ ,  $\Delta y \sim 0.003$  の差がある。O<sub>1</sub>イオンは各トンネルイオンの最近接の八配位多面体を形成する。Ba→K→Rbの変換にともなう O<sub>1</sub>イオンの変位は O<sub>1</sub>自身をトンネルイオンから遠ざける方向である。Shannon の実効イオン半径<sup>13)</sup>に従うと、八配位の状態で順番に 1.42, 1.51, 1.61 Å であり、O<sub>1</sub>イオンの変位はトンネルイオンのかさ効果によると考えられる。

結晶学的にはプリデライト (A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>Ti<sub>8-x</sub>O<sub>16</sub>) の1単位胞当り、Aが2個(x=2)まで入れることができる。x=2では、同一トンネル内の最隣接A間の距離は丁度C軸の1周期に相当する。KATOではこれは2.937 Å である。K<sup>+</sup>の八配位の実効イオン半径は1.51 Å であるので、C軸の周期はK<sup>+</sup>イオンの直径よりはかなり小さい。したがって、xが2に近い組成では、サイズと電荷による反発が隣接するK<sup>+</sup>イオン間で大きくなると推測

表1 KATO, RATOの室温での格子定数

	KATO	RATO	KMTO(8)
a	10.062(3)	10.1104(8)	10.150(2)
c	2.93693(5)	2.93752(9)	2.972(1)

表2 KATO, RATO の精密化のパラメーターの最終値

#### 1) KATO

ATOM	OCCUPANCY	X	Y	Z	B
K1	0.0240	0	0	0.5	2.5(5)
K2	0.0695	0	0	0.68(1)	2.8(4)
A1	0.0936	0.35149(5)	0.16777(5)	0	0.61(1)
Ti	0.4064	0.35149(5)	0.16777(5)	0	0.61(1)
O1	0.5	0.1556(2)	0.2058(2)	0	0.50(4)
O2	0.5	0.5410(2)	0.1653(2)	0	0.58(4)

R = 3.26% and wR = 4.45%

#### 2) RATO

ATOM	OCCUPANCY	X	Y	Z	B
Rb	0.0832	0	0	0.6209(8)	2.44(6)
A1	0.0832	0.35067(7)	0.16696(7)	0	0.87(2)
Ti	0.4168	0.35067(7)	0.16696(7)	0	0.87(2)
O1	0.5	0.1566(2)	0.2080(2)	0	0.82(7)
O2	0.5	0.5402(2)	0.1654(2)	0	0.84(7)

R = 4.6% and wR = 4.66%

できる。事実、 $x$  が 2 に近い値のプリデライトは、これまで特殊な例を除き報告されていない。概ね、1.3~1.6である。これはトンネルに沿って周期  $C$  で並んだイオンの内の 20~35% が欠けていることを意味する。このような欠陥が生じると、隣接する座席の  $K^+$  イオンはその欠陥へ向けて正規の位置からズレる。プリデライト中でのトンネルイオンのズレ現象は Beyeler によって KMTO の散漫散乱の強度解析<sup>14)</sup>を行う際にはじめて明らかにされた。ブラッグ反射を用いた今回の解析では、KATO 中のカリウムイオンは正規の位置 ( $z=1/2$ ) および  $C$  軸に沿ってそれに前後する二つの座席に分離して存在することがわかった。両側の座席は  $z=1/2$  を通り  $C$  軸に垂直な面に対称的に位置し、座標は  $z=1/2 \pm 0.18$  である。 $z=1/2$  には約 25% のカリウムイオンが居て、両側の座席は統計的かつ択一的に等確率で残りのカリウムによって占められる。約 37% ずつである。RATO では  $z=1/2$  で Rb の存在は見出されず、その両側に互に対称的に位置する座席 ( $z=1/2 \pm 0.12$ ) に 50% の重みで択一的に存在することがわかった。一方、KMTO のブラッグ反射による解析<sup>8)</sup> では、 $z=1/2$  に約 55%、 $z=1/2 \pm 0.237$  に 22.5% ずつ存在することが見出された。これは Beyeler の結果<sup>14)</sup> [20% ( $z=1/2$ ), 10% ( $z=1/2 \pm 0.08$ ), 3% ( $z=1/2 \pm 0.12$ ), 27% ( $z=1/2 \pm 0.24$ )] とやや異なると思えるが、原因は層状散漫散乱強度の解析に際して層内での強度分布が無視されたため、層相互間の強度比が正確でなかったためと考えられる。トンネルイオンのズレ現象は導電体プリデライトのみならず放射性廃棄物処理の固定化体<sup>15)</sup>として注目された Ba プリデライト ( $Ba_{0.98}Ca_{0.03}Zr_{0.02})(Al_{1.10}Ni_{0.48}Ti_{6.4})O_{16}$  においても見出された<sup>12)</sup>。この物質中の Ba の分布は RATO の場合に類似し、 $z=1/2 \pm 0.115$  に 50% ずつの重みで択一的に存在する。

さて、周期  $C$  をもって一次元的に配列するイオンの鎖から、ある割合 ( $\beta$ ) で一部のイオンが欠落する場合を考える。もし欠落が無秩序に起るならば、周期  $C$  は変調されず、プリデライトについてのように逆空間の特定な領域で散漫散乱が集まる<sup>14)</sup> ことはない。しかし、欠落が短距離秩序をもって起るならば、その秩序の厳密性と相関距離に応じて濃縮位置とその線巾が決まる。欠陥の割

合  $\beta$  の場合、最も単純な短距離秩序は単位胞  $1/\beta$  個毎に一個の欠陥が起る様式である。この場合、その変調周期は  $c/\beta$  である。逆空間では  $\beta/c$  の周期で散乱の濃縮が起る。欠陥が生じた場合、一般にはその欠陥へ向けて隣接イオンのシフトが起り、このシフト量は  $\beta/c$  周期で生ずる散乱強度間の相対比に影響を与える。この場合のように変調周期と欠陥の割合が相関するときには、明らかに散漫散乱の位置を知ることによって化学組成を知ることができる。また、その逆も可能である。現在、KATO, RATO に関する十分に信頼できる化学分析値をもたないが、今回の解析で得られた K および Rb の含有量をその代用とするならば、KATO に関しては前述したように両者の値はよく一致している。一方、RATO では、両者の間に大きな隔りがある。精密解析で得られた含有量 1.34 は単位胞三つ毎に一個の Rb が欠落することを意味する。他方、散漫散乱からの値 1.44 は粗く見積って四単位胞当り一個の Rb が欠けることである。1.34 を正しいと仮定するならば、変調の周期と欠陥含有量は単純には相関しないことになり、短距離秩序形成のための欠陥の配置のし方に関しある種の特異性を導入することが必要であ

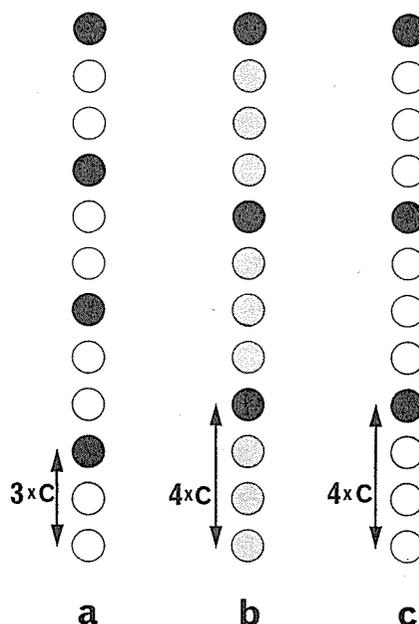


図 3 RATO 中の短距離秩序  
 (a) 欠陥率が  $1/3$ , 変調周期が  $3 \times C$   
 (b) 欠陥率が  $1/3$ , 変調周期が  $4 \times C$   
 (c) 欠陥率が  $1/4$ , 変調周期が  $4 \times C$

る。RATO の場合の、このような一例を図3に示す。即ち基本的には四単位胞毎に一個の割合で欠陥のできる短距離秩序が起り、図上で欠陥のない座席に無秩序に1/9の重みで欠陥が付加される様式である。KATO, KMTO, RATO で注意深く行われた精密解析はアルカリ含有量の有意な差を相互間でしめすにもかかわらず、散漫散乱の位置が概ね  $c^*/4$  の整数倍に近い値をもつのは短距離秩序の起り方に上記のような組成に依存しない特殊性が、K や Rb を含むブリデライトで好まれることを示唆するのかもしれない。

Geisel はブリデライトの散漫散乱の強度分布を説明するために Frenkel-Kontorova モデルを用いて構造因子を誘導した<sup>10)</sup>。このモデルのポテンシャルは骨格構造とその内部に置かれた粒子との相互作用を表わす周期  $c$  の正弦波ポテンシャルと粒子間の相互作用を表わす項から成っている。後者は周期  $b$  で並んだ粒子が相互に力の定数  $\alpha$  のバネで結ばれた調和鎖で表わされる。粒子はこの両種の相互作用のために粒子間距離は  $b$  より長くなったり短くなったりするところがでてくる。粒子間距離の  $b$  からのズレが  $b$  を中心にした分布をもつならば、粒子間平均距離  $b$  と粒子濃度  $n$  との間には  $b=c/n$  の関係が常に成り立つことになり、散漫散乱の位置と組成の間には一義的な関係が成立する。ブリデライト ( $A_xB_yTi_{8-y}O_{16}$ ) に関しては平均粒子間距離  $b$  は  $2c/x$  で求められる。ところで、平均粒子間距離が  $b$  であるにもかかわらず、粒子間距離の分布の中心が  $b$  からズレるときはどうなるだろうか。当然  $b=c/n$  は成立しない。即ち、散漫散乱の位置と組成はかならずしも相関しなくなる。現実のブリデライトにおいてこのような状況が起りうる目安は、トンネルイオン種の大きさと平均粒子間距離から定性的にその限界値を推定できる<sup>5)</sup>。 $A_xB_yTi_{8-y}O_{16}$  が KATO の場合には、 $x \leq 1.4$ 、KMTO では  $x \leq 1.33$ 、RATO では  $x \leq 1.6$  の組成では  $b=c/n$  は成り立たないと考えられる。RATO に関しては前述したように、ブラッグ反射の解析からの含有量1.35と散漫散乱からの値1.44の間には大きな差がある。これは実際に上記の事態が起っていることを示唆しているのかもしれない。

### 3.1.4 結論と今後に残された問題

ブリデライトの化学組成の相違に伴う骨格構造

イオンの変位は小さいが、トンネルイオンの八配位多面体を形成する酸素イオンの変位は他のものと比較して有意に大きく、その変位量と方向が、トンネルイオンの大きさに相関することを見出した。KATO, RATO, KMTO 中におけるアルカリイオンの分布状態は相互にかなり異なり、チタンの置換イオン種の相違およびトンネルイオンの大きさが分布の決定に大きな効果をもつことが推測できる。この相関性の形式と程度が、たとえ現象論的にでも整理でき理解できるならば、導電機構の理解およびより優れた導電体創製のために貢献できるだろう。このためには今後に残された問題として信頼できる化学組成値の獲得および多種のブリデライトに関する同種のデータの蓄積が必要である。

### 参考文献

- 1) J. Bernasconi, H. U. Beyeler and S. Straessler, Phys. Rev. Letters, 42, 819 (1979).
- 2) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe, and Y. Fujiki, Solid State Ionics, 9& 10, 1035 (1983).
- 3) \* A. Bystrom and A. M. Bystrom, Acta. Cryst., 3, 146 146 (1950).
- 4) Y. Fujiki, T. Sasaki, and M. Kobayashi, J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 78, 109 (1983).
- 5) M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kanazawa and K. Tsukimura, (投稿中).
- 6) S. Sasaki, RADYF; ORFLS modified in Stony Brook. (1982)
- 7) S. Yoshikado, T. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, Solid State Ionics 7, 335 (1982).
- 8) H-P Weber and H. Schulz, Solid State Ionics, 9 & 10. 1337 (1983).
- 9) H. Terauchi, T. Futamura, T. Ishii and Y. Fujiki, to be published.
- 10) T. Geisel, Solid State Communication, 32, 739 (1979).
- 11) J. E. Post, R. B. VonDreele and P. R. Buseck, Acta. Cryst., b38, 1056 (1982).
- 12) W. Sinclair, G. M. McLaughlin and A. E. Ringwood, Acta Cryst., B36, 2913 (1980).
- 13) R. D. Shannon, Acta Cryst., A32, 751 (1976).
- 14) H. U. Beyeler, Phys. Rev. Letters 37, 1557 (1976).
- 15) A. E. Ringwood, Safe Disposal of High-Level Nuclear D Reactor Wastes: A New Strategy. Australian National Univ. Press. (1978).

## 3.2 導電率測定と導電機構の解析

### 3.2.1 はじめに

イオン導電体の歴史でプリデライトの研究は比較的新しい。その最初は NASA の Singer, スタンフォードの Huggins, そして名古屋大学の高橋等であった。Singer 等<sup>1)</sup>は K-Mg-および K-Al-プリデライトの誘電率の測定から伝導率を求め、活性化エネルギーが約 0.22 eV, 伝導率が  $10^{-2}$  S/cm になるのを見出した。Huggins<sup>2)</sup>, 高橋等<sup>3)</sup>は同じく焼結体試料で交流伝導率を測定し、伝導率の温度変化がアーレクス型にならないのを見出した。

しかし、今日のイオン導電体の基礎研究分野でプリデライトを中心的な座に据えたのは、Beyeler を中心とする Brown Boveri (ブラウンボベリ) 社の開発研究所のグループである。彼等は K-Mg-プリデライトの単結晶試料を作り、静的特性を主に X 線散乱のデータ<sup>4)</sup>から、動的特性を主に伝導率の測定<sup>5)</sup>から求め、それらを説明するための理論活動をも勢力的に展開し、プリデライトの主要な導電特性を明らかにした。

K-Mg-プリデライトの諸特性は次のように整理される。1)  $K^+$  イオンの理想的な一次元導電体である。すなわち、1000 K 以下の通常の温度では伝導路間の三次元的ホッピングは完全に無視できる。2) 一次元伝導路中には固有障壁の他に不純物障壁が存在し、導電特性を支配する。3) 交流伝導率は高いが直流伝導率は極めて低い。交流伝導率は周波数依存性を示し、温度依存性はアーレクス型にならない。これらの現象に対して、Bernasconi 等は「可変障壁」<sup>6),7)</sup> (variable barrier) モデルを展開し、伝導路中に存在する不純物障壁と周波数依存性を持つ伝導率の関係を具体的描像をもって明らかにした。4) 固有障壁値は極めて小さい。 $K^+$  イオンの位置は枠組イオンが作る周期的ポテンシャル井戸の底より大きくずれる。特に空席に隣接する  $K^+$  イオンは空席の方へ C 軸長の約 1/4 もずれる。これは周期的ポテンシャルの障壁に比べて、 $K^+$  イオン間の相互作用が大きいためである。Beyeler 等<sup>8)</sup>はこのような相関の強い系での静的・動的特性を「配置」(configurational) モデルで取扱ひ、X 線散漫散乱のデータを説明し、比熱のピーク位置や実効の

固有障壁値を推定し、実測との大まかな一致を得るのに成功した<sup>9),10)</sup>。

しかし、プリデライトの研究にはまだ残されている問題が多い。上記の理論の検証が十分でないばかりでなく、導電特性に限っても、「可変障壁」モデルに従う低周波数域から、周波数に依存しない伝導率を示す 9 GHz のマイクロ波域に至る途中の周波数域の伝導率が未だ測定されていない。途中の特性変化の過程が明らかになっていない。不純物障壁の原因が何か、直流イオン伝導を妨げる不純物が何であるのか、など未解決の問題が多い。

本研究の目的は、1) 各種プリデライトの伝導率を広い周波数範囲で測定し、固有障壁や不純物障壁など導電特性を支配する要因を探ること、2) 彼等が展開した理論を我々のデータに適用し、それらの適用限界、あるいは実験との不一致があればその原因を明らかにすることである。

プリデライトの導電特性を理解するためには極めて広い周波数範囲での伝導率測定が必要である。本節第 2 項では 100 Hz から 37 GHz までの伝導率の測定方法について述べる。第 3 節では Beyeler 等が展開した 3 つの理論を簡単に紹介した後、全周波数域での実測値を説明するため我々が考え出した等価回路について述べる。第 4 節でその等価回路が我々の実験結果を非常に良く記述することを示し、その解析で得られた我々の試料の導電特性、解析の過程で明らかになった問題点について述べる。更にドーピング効果や直流イオン伝導の存在を示唆するデータに触れる。

### 3.2.2 測定方法

イオン伝導率の測定は多くの場合交流法で行なわれる。しかし、電極界面インピーダンスの寄与、あるいは焼結体試料の場合には粒界インピーダンスの寄与の評価、さらに電極界面反応の有無や電子伝導の有無のチェックなど、試料自体のイオン伝導率を正しく測定する上で交流法は経験を要することが多い。特にプリデライトの場合、一次元伝導路中の不純物障壁が原因となって交流伝導率は周波数に依存する。従って、不純物障壁によって支配される  $K^+$  イオンの動的特性を探るためには、低周波領域での広い周波数範囲での測定が必要である。また、固有障壁が支配する  $K^+$  イオンの速い運動を観測するためにはマイクロ波域

での測定が必要となる。本項では低周波域とマイクロ波域とに分けて測定法を述べる。

a) 低周波数域

一般に交流法による伝導率測定では、試料自身のインピーダンス（またはアドミッタンス）のみならず、電極界面容量等を含めた系全体のインピーダンス（またはアドミッタンス）を広い周波数範囲に渡って測定することが必要である。そしてデータを周波数についてプロットし、その描く図形から適当な等価回路を推定し、試料自体に起因する成分を求める。従って、試料自体のインピーダンスをできる限り正確に求めるには、1) 迷容量や試料の形状からくる容量、あるいはリード線のインダクタンスをできる限り除くこと、2) 電極でのイオンおよび電子のリークをなくすようできるだけ完全なブロック電極をつけること、の2点が重要である。

図4に我々の電極のつけ方を示す<sup>11)</sup>。きれいな単結晶を選び、ポリスチレン融液に入れ、固める。ポリスチレンと一緒にC軸に直角に結晶を切断し、両面を研磨する。その後、迷容量と形状容量を除くため、図に示したような形にアルミニウム、または金を蒸着し、電極とする。こうして、試料の入っている部分の測定値から、入っていない部分の測定値を引くことによって、迷容量や形状容量の効果を除去できる。測定は100 Hz から10 MHz までは HP 4192 A LF インピーダンスアナライザ、1 MHz から1 GHz までは、測定容器の都合上図 b) の形状の試料を用い、HP 4191A RF インピーダンスアナライザを使って行われた。

Beyeler 等<sup>9)</sup> は試料に  $Al_2O_3$  薄膜をスパッタ法

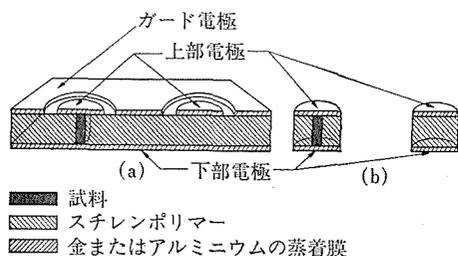


図4 迷容量や形状容量をなくすための電極のつけ方

- (a) は100Hz から1 MHz までの測定、
- (b) は1 MHz から1 GHz までの測定に使われる。

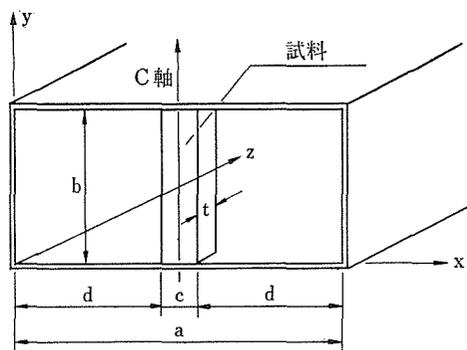


図5 導波管への試料装荷法。cは試料の中、tは試料の厚み。試料の上下端は焼結用銀ペーストで導波管に固定されている。

で製膜し、その上に金属電極をつけるというブロック電極を用いたが、我々の電極も約200 k 以下の低温で良いブロック電極として機能する。初めの頃銀ペーストを焼き固めた電極が使われたが<sup>12)</sup>、この電極は電極界面で周波数依存性を持つインピーダンスを示すことが判明し、現在使われていない。

b) マイクロ波領域

マイクロ波領域でのイオン伝導率の測定には現在波法を用いた。この方法の中には無限インピーダンス法、短終法、開放法などの方法があるが、プリデライトの場合、試料が小さい針状単結晶であること、広い温度範囲で測定する必要があること、そして試料の特性として誘電損失が温度によって大きく変化することの理由で開放法を採用した。

試料の装荷方法を図5に示す<sup>13)</sup>。試料として、透明性が良く、空洞や双晶がなく、断面が四角で、できるだけ細い結晶を選ぶ。導波管の中央に、結晶のC軸をY軸に平行に立て、その上下を銀ペーストを塗り、300°C で焼き固めてしっかりと固定する。

この条件で導波管内の主たる伝搬モードは  $LSE_{10}$  (Longitudinal Section Electric) モードであり、その電場成分は  $TE_{10}$  (Transverse Electric) モードと同一で、y 軸方向成分のみである。従って試料を装荷した導波管内の伝搬モードが  $LSE_{10}$  モードのみの場合、プリデライトの複素伝導度テンソル中のC軸成分のみを求めることができる。

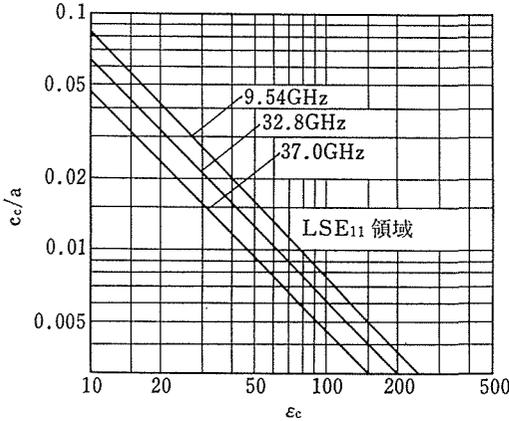


図6 LSE<sub>11</sub> モードが発生する限界厚み  $c_c$  と限界誘電率  $\epsilon_c$  との関係。  $a$  は図2の導波管の横巾で、9.54 GHz の時 2.29 cm, 32.8 GHz の時 0.70 cm.

C 軸方向に平行な複素伝導率成分  $\hat{\sigma}$  は、試料を装荷した導波管内の伝搬定数  $\gamma$  を測定し、次式で与えられる LSE<sub>10</sub> モードの特性方程式を解くことによって得られる。

$$\sqrt{\gamma^2 - i\hat{\sigma}/\omega k_0^2} \tan \{ \sqrt{\gamma^2 - i\hat{\sigma}/\omega k_0^2} \cdot c/2 \} = \sqrt{\gamma^2 + k_0^2} \cot \{ \sqrt{\gamma^2 + k_0^2} d \} \quad \dots\dots(1)$$

ここで  $k_0^2$  は  $k_0^2 = \omega^2 \epsilon_0 \mu_0$  で、 $\epsilon_0$ ,  $\mu_0$  はそれぞれ真空中の誘電率、透磁率であり、 $c$ ,  $d$  は図5に示した長さである。なお、複素伝導率  $\hat{\sigma}$  の実数部および虚数部から次の関係式でイオン伝導率  $\sigma$  と試料の誘電率  $\epsilon$  が求められる。

$$\hat{\sigma} = \sigma + i\omega\epsilon\epsilon_0$$

上記第1式は伝播モードが LSE<sub>10</sub> モードのみの場合に成り立つが、試料が太すぎ、試料の誘電率が大きすぎて、装荷試料による導波管内の電磁場が大きく乱される場合、より高次のモードが発生する。そして LSE<sub>10</sub> モードのみと仮定して求めた伝導率に誤差が含まれるため、我々の測定条件で高次モードが発生しているかどうかを検討する必要がある。

最低次の高次モード、LSE<sub>11</sub> モード、の発生し始める試料の厚さは、試料の損失がないと仮定して、次式で与えられる LSE<sub>11</sub> モードの特性方程式を解くことによって求められる。

$$\sqrt{\epsilon f_n^2 - (a/2b)^2} \tan \{ (c/a)\pi\sqrt{\epsilon f_n^2 - (a/2b)^2} \} = \sqrt{f_n^2 - (a/2b)^2} \cot \{ (1-c/a)\pi\sqrt{f_n^2 - (a/2b)^2} \} \quad \dots\dots(2)$$

ここで  $f_n = a\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$  で  $f$  はマイクロ波の周波数で

表3 測定試料の大きさの一例。KLMTO, KNMTO は KMT0 に Li, Na をそれぞれドーブしたもの, KLATO, KNATO は KATO に Li, Na をドーブしたものである。

試料	測定周波数	試料の大きさ (cm)
KMT0	100 Hz to 10 MHz	0.035 × 0.040 × 0.14
	9.54 GHz	0.014 × 0.017 × 1.02
KLMTO	32.8 GHz	0.007 × 0.007 × 0.36
	37.0 GHz	0.011 × 0.011 × 0.36
KATO	100 Hz to 1 GHz	0.056 × 0.050 × 0.16
	9.54 GHz	0.051 × 0.056 × 1.02
	37.0 GHz	0.007 × 0.007 × 0.36
	37.0 GHz	0.011 × 0.011 × 0.36
	37.0 GHz	0.017 × 0.017 × 0.36
KLATO	32.8 GHz	0.006 × 0.006 × 0.36
	37.0 GHz	0.010 × 0.013 × 0.36

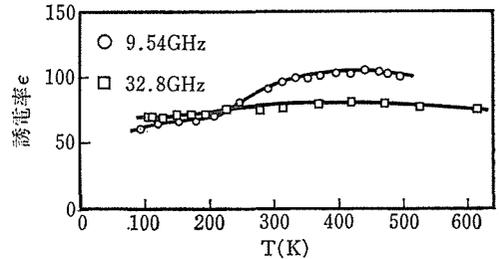


図7 誘電率の温度依存性

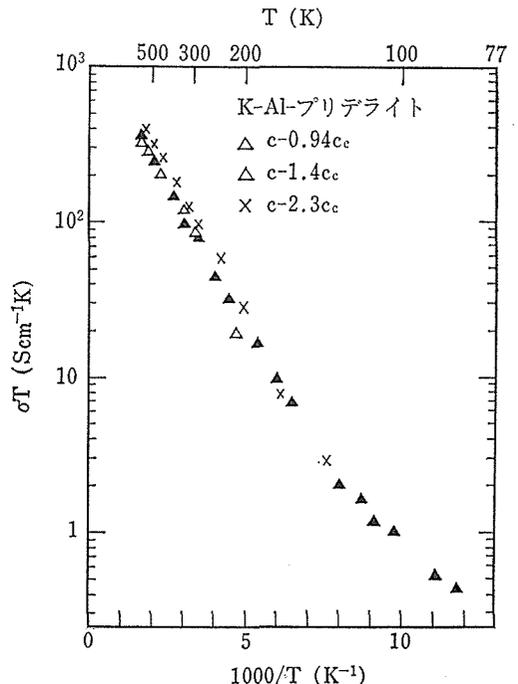


図8 試料厚み  $c$  による伝導率の変化。周波数は 37GHz.

ある。9.45 GHz, 32.8 GHz および 37 GHz での結果を図6に示す。図中の直線より右上方が LSE<sub>11</sub> モードが発生する領域である。この結果はブリダイトのように損失の大きい試料にも適用できることが知られている<sup>14)</sup>。

表3に我々が測定した試料の大きさをまとめて掲げるが、例えば K-Mg-ブリダイト(KMTO)の場合、9.54 GHz 用の試料では  $c=0.017$  cm で、従って  $c/a=0.0074$  となる。この時 LSE<sub>11</sub> モードが発生し始める限界の誘電率は  $\epsilon_c \approx 110$  であるが、KMTO の  $\epsilon$  は図7に示すように 350 K 以下では  $\epsilon < \epsilon_c$  であるので LSE<sub>11</sub> モードは発生しない。一方、32.8 GHz 用の試料では  $c/a=0.01$  であり、 $\epsilon_c \approx 65$  となる。図7に示すように 32.8 GHz での  $\epsilon$  は  $\epsilon_c$  より大きく、LSE<sub>11</sub> モードが発生する領域に入る。図に見られるように高温側での  $\epsilon$  の減少は LSE<sub>11</sub> モードの発生を示唆する。しかし、図8で K-Al-ブリダイト(KATO)の場合に示したように、試料厚さが限界厚さより大きく、高温側で  $\epsilon$  の減少が見られても、伝導率に厚さの違いがほとんど見られない。このことは、限界厚さの数倍程度の厚さの試料で発生する LSE<sub>11</sub> モードはあまり強くなく、伝導率にはほとんど影響を与えないことを示している。

### 3.2.3 モデルと等価回路

実験結果を述べる前に、本項では Beyeler 等によって展開された3つの理論を簡単に説明し、その後全周波数域で我々の実測値を記述できるようにそれらの結果を取り入れた等価回路を説明する。

#### a) 「配置」(configurational) モデル<sup>5)</sup>

一次元伝導路中に枠組イオンが作るポテンシャル井戸の位置、すなわち K<sup>+</sup> イオン席の数を  $N_s$  とし、K<sup>+</sup> イオンの数を  $N$  とすれば、ブリダイトの K<sup>+</sup> イオン密度は  $\rho = N/N_s \sim 0.75$  である。K<sup>+</sup> イオンが空席をはさんで並ぶ配置 (configuration) の数は、無限長の伝導路を仮にイオン席数 ( $N_s$ ) 17 に限り、 $N=13$  ( $\rho=0.765$ ) とすれば、 $(13/17)=2380$  となる。K<sup>+</sup> イオン間に相互作用が働くと、これらの配置にエネルギー差が生じ、K<sup>+</sup> イオンの平衡位置は枠組イオンによるポテンシャル井戸の底からずれる。

Beyeler 等はこのような一次元系に Frenkel-Kontorova モデルを適用し、伝導率など系の動的

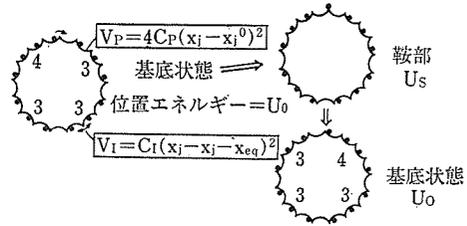


図9 2つのエネルギー的に縮重した配置間の遷移の模式図。一次元無限鎖がここではK<sup>+</sup>イオン席17ケの輪で描かれている。黒丸はK<sup>+</sup>イオン、V<sub>p</sub>は枠組イオンが作る周期的ポテンシャル、V<sub>l</sub>はK<sup>+</sup>イオン間の相互作用。

性質を、配位空間 (configurational space) 内のエネルギー的に安定な1点 (実空間では1つの配置に相当) から他の安定点への遷移問題として扱う「一般化した格子ガスモデル」に基づいて求めた。図9は例として2つのエネルギー的に縮重した配置間の遷移を示したものである。彼等は一次元系の静的および動的性質は  $N_s=17$  の一次元鎖で十分記述できるとしており、図ではそれを輪にして、周期的境界条件を含めている。

系のハミルトニアンとして次式を考える。

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \dot{x}_i^2 + \sum_{i=1}^N V(x_i) + \frac{1}{2} A \sum_{i=1}^N (x_{i+1} - x_i - b)^2 \quad \dots\dots(3)$$

上式で第2項は枠組イオンが作るポテンシャルで  $a$  の周期性 (ブリダイトの場合、結晶の C 軸長) を持っている。部分的に放物線的なポテンシャルを考えると、

$$V(x) = \begin{cases} V(x+a) \\ \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 & |x| < \frac{1}{2} a, \end{cases} \quad \dots\dots(4)$$

である。第3項はイオン間の相互作用で、 $b = a/\rho = aN_s/N$  である。

最終的に系の伝導率は次式で与えられる。

$$\sigma_{conf} = \frac{e^2 a^2 n_v \omega_0}{2\pi kT} \exp\left(-\frac{J_0 s}{kT}\right) f(s) \rho F \quad \dots\dots(5)$$

空席の密度  $n_v$  は  $n_v = n_0(1-\rho)$  で与えられ、 $n_0$  はイオン席の密度である。 $J_0$  は周期ポテンシャルの障壁高で、

$$J_0 = \frac{1}{2} m \omega_0^2 \left(\frac{1}{2} a\right)^2 \quad \dots\dots(6)$$

となる。 $s$  は  $J_0$  の縮小係数で、イオン間相互作用

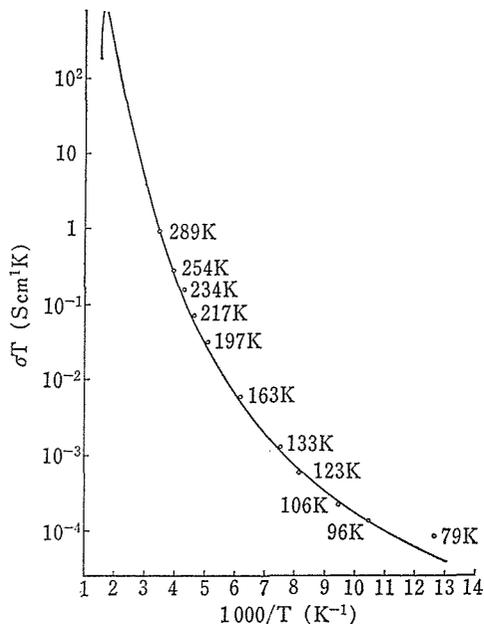


図10 K-Al-プリデライトの 100 KHz での伝導率の温度依存性. 実線は第13式で  $T_m=656\text{ K}$  として求めた計算値.

の強さと周期ポテンシャルの比を  $g=2A/m\omega_0^2$  とすれば,

$$s=(1-\alpha)/(1+\alpha), \quad \alpha=1+(1-\sqrt{1-2g})/g,$$

与えられる.  $f(s)$  は次式で与えられ,

$$f(s)=\left(\frac{1+s}{2}\right)^2 s^{-2/3}, \quad \dots\dots(7)$$

$F$  は 1 に近い定数である.

従って, 拡散運動の実効障壁  $J_0s$  は,  $s$  が小さいほど小さくなる, すなわち, イオン間の相互作用が周期的ポテンシャルに比べて大きい系ほど実効値は小さくなる.

b) 「可変障壁」(variable barrier) モデル

低周波数域でのプリデライトの伝導率は周波数依存性を示し, 温度依存性も焼結体試料で高橋等<sup>9)</sup>が見出したように, アーレウス型にならない. 図10に K-Al-プリデライト (KATO) 単結晶試料の 100 KHz での温度依存性を示す. 実線は第13式を使って計算したものである.

Bernasconi 等<sup>9), 7)</sup>はこの現象が一次元伝導路中に存在する不純物障壁によるものと考え, 無秩序一次元系での伝導理論を適用してこの現象の説明に成功した.

最初に述べたように, 一次元伝導路中には周期的固有障壁以外に少数の不純物障壁が存在し,

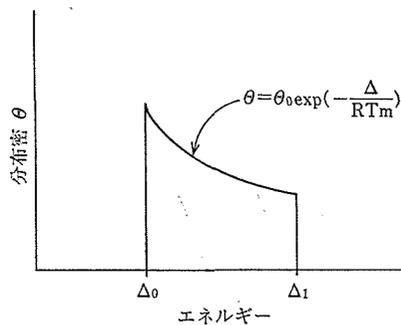


図11 不純物障壁分布関数.  $\Delta_0$  は K-Mg-プリデライトで約 0.2eV と推定されている.

伝導路を分断し, 両端を不純物障壁で仕切られたセグメントに分ける. この不純物障壁の中には極めて高い障壁値を持ち, イオンの運動をほぼ完全に遮断するものもあるが, 大部分のものの障壁値はそんなに大きくなく,  $K^+$  イオンは, 頻度こそ少ないが, この障壁を越えて運動することができよう.

$n$  番目から  $n+1$  番目のセグメントへの遷移速度を  $W_{n,n+1}$  とすれば, それは間にある不純物障壁値  $\Delta_{n,n+1}$  で次のように表わされる.

$$W_{n,n+1}=W_{n+1,n}=f_0 \exp(-\Delta_{n,n+1}/kT) \dots\dots(8)$$

ここで  $f_0$  は不純物障壁に対する「アテンプト」(attempt) 周波数で次式で与えられる.

$$f_0 \sim (a/L)W_0 \quad \dots\dots(9)$$

上式で  $W_0$  は固有障壁を越える遷移速度で,  $L$  はセグメントの平均長である. イオンが不純物障壁を越えることによるセグメント内の電荷の変化は, 外部電場  $E(t)=E_0 e^{i\omega t}$  とすれば, 次の式で求められる.

$$\frac{dq_n}{dt} = \sum_{\sigma=\pm 1} W_{n,n+\sigma} \left[ (q_{n+\sigma} - q_n) + \frac{eLE(t)}{kT} \sigma q_{n+\sigma} \right] \quad \dots\dots(10)$$

この解き方は, あるセグメントに電荷 1 つを余分に与えた時この電荷  $q$  が無秩序一次元系の中を分散していく過程を求める問題と同じである. 不純物障壁値の分布関数が図11のように,

$$\theta(\Delta) = \begin{cases} \theta_0 \exp(-\Delta/kT_m), & \Delta_0 \leq \Delta \leq \Delta_1, \dots\dots(11) \\ 0, & \text{それ以外} \end{cases}$$

で与えられるとすると, 電荷  $q$  の分散していく過程,  $\langle q(t) \rangle$  の長時間後 ( $t \rightarrow \infty$ , あるいは  $\omega \rightarrow 0$ ) の漸近形は,

$$\langle q(t) \rangle \sim t^{-(1-\alpha)/(2-\alpha)}, \alpha = 1 - T/T_m, \dots (12)$$

と簡単な関数形になる<sup>7)</sup>.

最終的に系の伝導度は次式のように求められる<sup>5), 6)</sup>.

$$\sigma(\omega) = C(T)(-i\omega)^{\nu(T)}, \dots (13)$$

$$\nu = (1 - T/T_m)/(1 + T/T_m), \dots (14)$$

$$C(T) = \frac{e^2 n_0 L^2}{kT} \alpha^{2/(2-\alpha)} \Omega_0^{(2-2\alpha)/(2-\alpha)}, \dots (15)$$

$$\Omega_0 = f_0 \exp(-\Delta_0/kT). \dots (16)$$

上式は  $T < T_m$  の温度条件で求められている。ここで  $T_m$  は第11式で明らかのように障壁値の分布形を決めているパラメータで、 $T_m$  が小さいほど分布は下限値  $\Delta_0$  に片寄ってくる。第14式で  $T = T_m$  の時、 $\nu = 0$  となり、第13式は形式上直流伝導度が現われてくるので、 $T_m$  は「転移」温度 (mobility transition temperature) と呼ばれている。

このモデルの問題点は第11式で仮定した分布関数がどの程度実際を反映しているかということと、第12式が得られる周波数領域とであろう。Richard 等<sup>15)</sup>はモンテカルロ法による計算機実験で、第11式の分布関数を仮定すれば電荷の2乗平均変位  $\langle x^2(t) \rangle$  が長時間後に第12式に従うことを見出したが、彼等の長時間後とは周波数で表せば極めて低い周波数をさして、「可変障壁」モデルが低周波域での現象の説明に適用できるかどうか疑問を表明している。

なお、Jonscher<sup>16)</sup>や Ngai 等<sup>17)</sup>は周波数に依存する伝導度を固体に普遍的に見られる非デバイ型の誘電応答現象と同一と考え、それらの原因として拡散イオン間の相関も含む固体中の多体効果を考えた一般論を展開したが、「可変障壁」モデルが示すような具体的描像が明らかでなく、又指数  $\nu$  や  $C(T)$  の内容も明らかにしていない。

c) 「移動箱」(moving box) モデル

「可変障壁」モデルで取扱った不純物障壁に新たに別の障壁を人為的につけ加えたら系の伝導特性はどのように変化するだろうか。Beyeler 等は微量の  $\text{Cs}^+$  をドーピングしたプリゲライトの伝導特性の変化を測定し、「移動箱」モデルと名づける理論で特性を説明した<sup>18)</sup>。イオン半径が  $\text{K}^+$  イオンよりかなり大きいため、 $\text{Cs}^+$  イオンは動きにくく、その拡散運動の活性化エネルギーも大きいと考えられる。このドーピングは不純物障壁値

の分布関数の従来の上限値  $\Delta_1$  よりもエネルギーの高い所に小さいピークをもたらしと考えられる。低温では  $\text{Cs}^+$  イオンは殆んど動かず、 $\text{Cs}^+$  イオンにはさまれたセグメントに  $\text{K}^+$  イオンの分極が起る。高温では  $\text{Cs}^+$  イオンはセグメント内の  $\text{K}^+$  イオン雲をまとった状態で動き始める。この時、低周波数での伝導特性は  $\text{Cs}^+$  イオンの運動で支配され、 $\text{K}^+$  イオンの時と同様、「可変障壁」モデルに従う温度・周波数依存性を示す。これを第13式に従って、 $\sigma_{\text{cs}} = C'(i\omega)^{\nu'}$  で表わすとして、Beyeler 等はこの系全体の特性を表わすものとして次の誘電関数を得た。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_p - \epsilon_{\infty} + C'(i\omega)^{\nu'-1}}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\nu}} \dots (17)$$

$$\tau_0 = \left( \frac{\epsilon_p - \epsilon_{\infty}}{C} \right)^{1/1-\nu}$$

ここで  $C$  と  $\nu$  は第13式の  $C(T)$  と  $\nu(T)$  である。 $\epsilon_p$  は  $\text{Cs}^+$  イオンをはさんでの  $\text{K}^+$  イオンの分極で、 $\text{Cs}^+$  イオンの  $\text{K}^+$  イオンに対する濃度比を  $\nu$  とすると、 $\epsilon_p$  は  $\nu$  と温度  $T$  とで次のように表わされる。

$$\epsilon_p \propto 1/\nu^2 T. \dots (18)$$

d) 等価回路

現在我々が最適と考えている等価回路を第12図に示す。

図で  $\sigma_{\text{tot}}$  は電極界面容量も含んだ全系の複素伝導率で、試料自身の複素伝導率  $\hat{\sigma}$  は次式で求められる。

$$1/\hat{\sigma}_{\text{tot}} = 1/i\omega\epsilon_e\epsilon_0 + 1/\hat{\sigma}_b \dots (19)$$

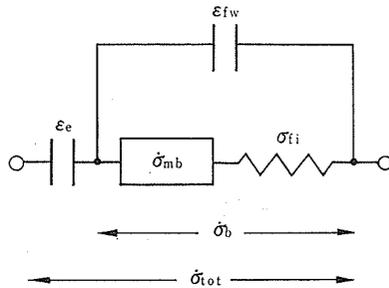


図12 等価回路。  $\hat{\sigma}_{\text{tot}}$  は全系の複素伝導率、 $\epsilon_e$  は電極界面の分極による実効誘電率、 $\hat{\sigma}_b$  は試料本体の複素伝導率、 $\epsilon_{fw}$  は枠組イオンの分極による誘電率、 $\sigma_{fi}$  は周波数に依存しない伝導率、 $\hat{\sigma}_{mb}$  は「移動箱」モデルに従う複素伝導率である。

ここで  $\epsilon_e$  は電極界面の分極による、 $\hat{\sigma}_b$  は次式、

$$\hat{\sigma}_b = i\omega\epsilon_{fw}\epsilon_0 + \frac{1}{\frac{1}{\hat{\sigma}_{mb}} + \frac{1}{\sigma_{fi}}}, \quad \dots\dots(20)$$

で表わされる。 $\epsilon_{fw}$  はプリデライトの  $\text{MO}_6$  八面体からなる骨格の分極による誘電率、 $\sigma_{fi}$  は周波数に依存しない伝導率で、固有障壁を越える  $\text{K}^+$  イオンの運動によるものを表わす。 $\hat{\sigma}_{mb}$  は不純物障壁に支配される  $\text{K}^+$  イオンのゆっくりした運動による複素伝導率であり、その内容は次式で表わされる。

$$\hat{\sigma}_{mb} = \frac{C(i\omega)^\nu [\omega(\epsilon_p - \epsilon_{fw})\epsilon_0 + C'(i\omega)^\nu]}{i\omega(\epsilon_p - \epsilon_{fw})\epsilon_0 + C'(i\omega)^\nu}$$

$$= \frac{i\omega [(\epsilon_p - \epsilon_{fw})\epsilon_0 + C'(i\omega)^{\nu-1}]}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\nu}}$$

$$\tau_0 = [(\epsilon_p - \epsilon_{fw})\epsilon_0 / C']^{1/(1-\nu)} \quad \dots\dots(21)$$

この式は「移動箱」モデルの第17式に似ている。プリデライトの低温の伝導率には不純物障壁による分極効果が相対的に大きな影響をおよぼしている。式が似ているのはこの効果を取り入れるために、「移動箱」モデルを採用しているからであ

る。ここでは高い障壁値を持つ不純物障壁を越える  $\text{K}^+$  イオンの運動を  $\text{Cs}^+$  をドーブしたときの  $\text{Cs}^+$  のゆっくりした運動に見なしているが、 $\text{K}^+$  イオンのみの系であるから分母および分子の  $\nu$  を同じにしている。

この等価回路に使用する7つのパラメータ、 $\epsilon_e$ ,  $\epsilon_{fw}$ ,  $\epsilon_p$ ,  $C$ ,  $C'$ ,  $\nu$ ,  $\sigma_{fi}$  はこの等価回路で測定値が最も良く一致するようにして求められる。

### 3.2.4 結果と解析

Al-プリデライト(KATO) の  $\hat{\sigma}_{tot}$  の温度・周波数依存性の結果を実数部と虚数部に分けて図13に示す。 $\hat{\sigma}_{tot}$  から電極界面での分極効果  $\epsilon_e$  を除いた試料自身の複素伝導率  $\hat{\sigma}_b$  は図14のようになる。両図で白丸は測定点、実線は上述の等価回路を最適パラメータで計算したもので、1 KHz から 37 GHz までの広い周波数範囲で測定値と非常に良く合っている。図15に K-Mg-プリデライト(KMTO) の  $\sigma_b$  の結果を実数部と虚数部に分けて示す。KATO と同様、実線と測定点とは非常に

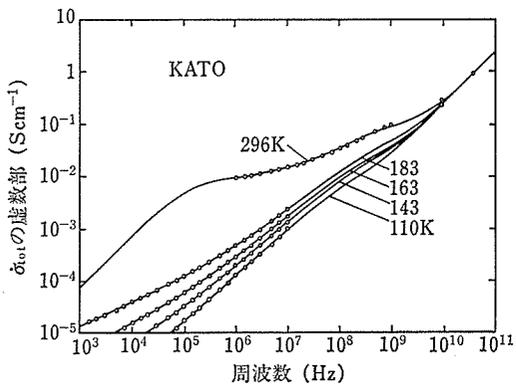
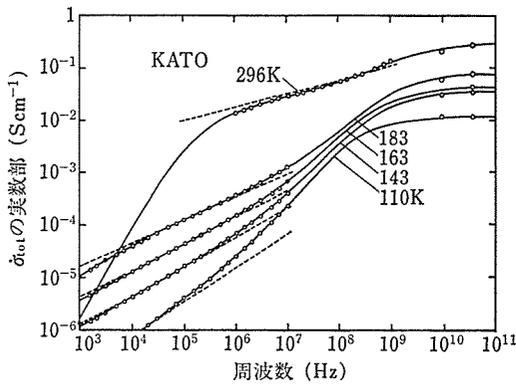


図13 KATO の  $\hat{\sigma}_{tot}$  の周波数・温度依存性。実線は図12の等価回路で最適パラメータを使った計算値。

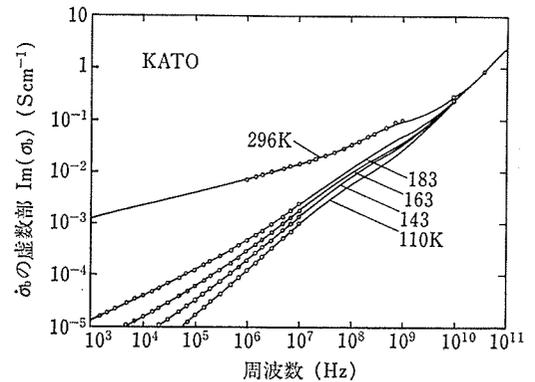
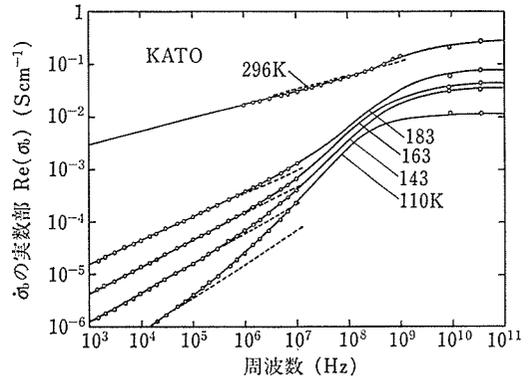


図14 KATO の  $\hat{\sigma}_b$  の周波数・温度依存性。実線は図13と同じ計算値。破線は「可変障壁」モデルに従う  $\hat{\sigma}_{vb}$  の実数部の計算値。

表4 図13の等価回路を KMTO と KATO に適用して得られた最適パラメータ.

KMTO			$\epsilon_{fw}=58$			
T (K)	$\epsilon_0$ ( $\times 10^{-5}$ )	$\epsilon_p$	C' (Scm <sup>-1</sup> sec)	C (Scm <sup>-1</sup> sec)	$\nu$	$\sigma_{fi}$ (Scm <sup>-1</sup> )
80	1.4	226	$1.63 \times 10^{-10}$	$4.2 \times 10^{-9}$	0.728	0.028
95	1.4	243	$6.20 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-8}$	0.685	0.055
110	1.4	267	$1.69 \times 10^{-9}$	$2.9 \times 10^{-8}$	0.645	0.10
125	1.4	290	$7.64 \times 10^{-9}$	$7.7 \times 10^{-8}$	0.606	0.14
144	1.4	340	$3.71 \times 10^{-8}$	$2.5 \times 10^{-7}$	0.559	0.24
160	1.4	367	$1.31 \times 10^{-7}$	$6.6 \times 10^{-7}$	0.518	0.40
186	1.4	446	$8.05 \times 10^{-7}$	$2.8 \times 10^{-6}$	0.462	0.62
KATO			$\epsilon_{fw}=42$			
T (K)	$\epsilon_0$ ( $\times 10^{-5}$ )	$\epsilon_p$	C' (Scm <sup>-1</sup> sec)	C (Scm <sup>-1</sup> sec)	$\nu$	$\sigma_{fi}$ (Scm <sup>-1</sup> )
110	1.0	237	$1.23 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-8}$	0.643	0.012
143	1.0	276	$1.43 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-7}$	0.560	0.039
163	1.2	317	$6.96 \times 10^{-8}$	$5.2 \times 10^{-7}$	0.511	0.049
183	1.4	351	$3.59 \times 10^{-7}$	$2.1 \times 10^{-6}$	0.461	0.086
202	1.4	384	$1.42 \times 10^{-6}$	$6.9 \times 10^{-6}$	0.419	0.12
296	1.4	537	$3.21 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-4}$	0.263	0.40

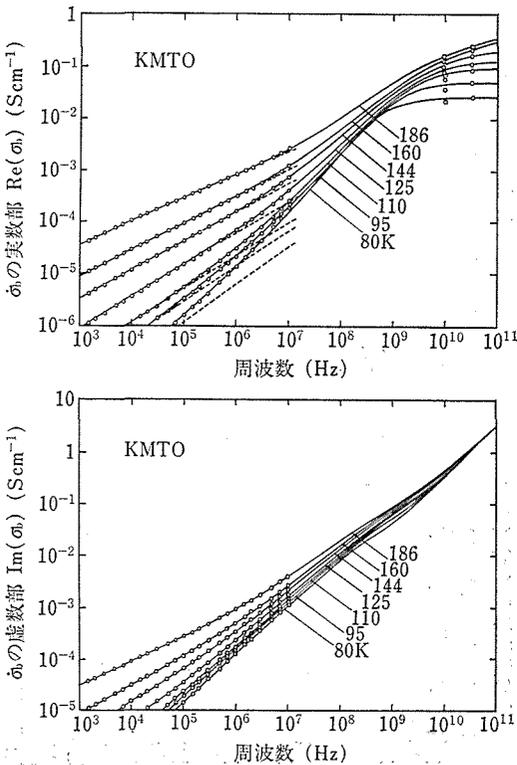


図15 KMTO の  $\sigma_b$  の周波数・温度依存性, 実線と破線は図14と同様の計算値.

よく合っている. これらの実線を描くのに使用した最適パラメータを表4にまとめた.

KATO の  $\dot{\sigma}_{tot}$  と  $\dot{\sigma}_b$  比較すれば明らかのように電極界面容量の効果は高温・低周波数域で顕著である. これはこの領域で  $\dot{\sigma}_b$  が  $i\omega\epsilon_0$  に比べて大きくなるためである.

図13~15で破線は等価回路中の「可変障壁」モデルに基づく部分,  $\dot{\sigma}_{vb} = C(T)(i\omega)^\nu$  の計算値である, 低温での測定値が高周波数側で破線からずれるのは, 先に述べたように, 低温で  $K^+$  イオンは不純物障壁を越しにくくなり, その結果, 障壁をはさんでの分極効果が相対的に大きくなるためである. 高温で測定点は破線によくのっている.

KMTO の枠組イオンの誘電率  $\epsilon_{fw}=58$  は骨格が似ているだけにルチルに近い値である. KATO の値が小さくなるのは,  $Al^{3+}$  のイオン半径が小さく,  $AlO_6$  の八面体が歪んで小さくなるためと思われる.

a) 周波数に依存しない伝導率<sup>11), 13)</sup>

図16にマイクロ波領域の2周波数で測定したKMTOおよびKATOの $\dot{\sigma}_{tot}$ の実数部の温度依存性を示す. 図の実線はBrown Boveri社で作られたKMTOをKhanna等が9GHzで測定した結果である. 彼等が測定した300K以下の温度域で我々の結果は彼等の結果と一致するが, 300K

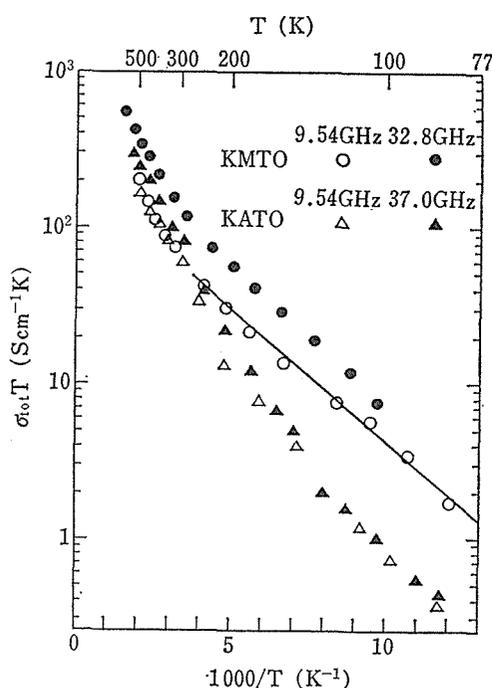


図16 マイクロの波域での KMTO および KATO の伝導率  $\sigma_{tot}$  の温度依存性。実線は Khanna 等<sup>9)</sup>の 9 GHz でのデータ。縦軸は  $\sigma_{tot} T$  でプロット。

以上で我々のデータは傾きが異なる。Khanna 等のデータにも 300 K 付近でその傾向が見られる。

この傾きの折れ曲がりや「配置」モデルに基づいて考えて見る。表 2 の周波数に依存しない伝導率  $\sigma_{fi}$  の温度依存性をプロットすると図 17 のようになる。この温度依存性は 2 つの温度領域 (I, II) に分けられ、領域 I では KMTO, KATO とともに図のように直線になると仮定すれば、その傾きより KMTO で 0.058 eV, KATO で 0.083 eV という活性化エネルギーが求まる。「配置」モデルによると第 5 式の中のパラメータ  $F$  は空席間の相関を表わし、 $KT/J_0 > 0.1$ ,  $\rho > 0.75$  の条件下で、 $F \approx 1$  となり、それ以外で 1 よりずれる。枠組イオンが作る障壁高 ( $J_0$ ) の縮小係数  $s$  を Beyeler 等が推定した値<sup>9)</sup>, 0.5 とすると、KMTO の場合、 $J_0 = 0.058/s = 0.12$  であり、 $kT/J_0 > 0.1$  となる温度は  $T_m \approx 130$  K となる。図 17 で KMTO の  $\sigma_{fi}$  は低温側で領域 I の直線からずれ始めるが、この温度 ( $T_{dv}$ ) は約 120 K である。従って領域 II で直線からずれ始めるのは、 $kT/J_0 > 0.1$  の条件がこの領域で満たされず、 $F$  が 1 から離れてくるためと

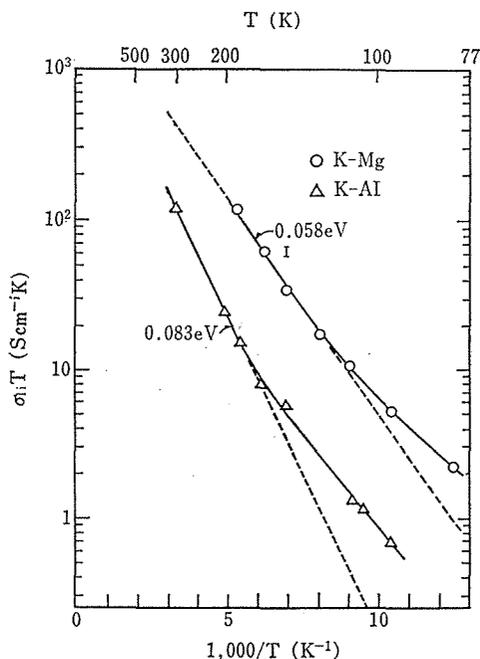


図17  $\sigma_{fi} T$  の温度依存性

表 5 300 K での  $\sigma_{fi}$  と「配置」モデルから求められた計算値  $\sigma_{conf}$ .

試料	$\sigma_{fi}$ ( $\text{Scm}^{-1}$ )	$T_{dv}$ (K)	$J_0 s$ (eV)	$\sigma_{conf}$ ( $\text{Scm}^{-1}$ )	$T_{min}$ (K)
KMTO	1.3	120	0.058	1.0	130
KATO	0.4	170	0.083	0.45	192

考えることができる。このことは KATO でも同様であり、屈曲点が約 170 K と高温側に移るのは  $J_0 s = 0.085$  eV と大きいためであろう。図 17 から求められた 300 K での  $\sigma_{fi}$  (KMTO の場合は実線の延長値) と「配置」モデルの第 5 式を使った計算値  $\sigma_{conf}$  とを表 5 に示す。両者の一致が非常に良いことは、周波数に依存しない伝導率  $\sigma_{fi}$  の領域 I の部分が  $\sigma_{conf}$  に対応させても良いことを示している。

しかし、Khanna 等が出した KMTO の固有障壁値 0.034 eV<sup>9)</sup>, あるいは、次節で示すように NMR から求められた KATO の固有障壁値 0.058 eV<sup>10)</sup> はむしろ領域 II の傾きに近く、 $\sigma_{conf}$  と領域 I を対応させるにはまだ問題がある。逆に、もし領域 II の傾きが  $\sigma_{conf}$  に対応するとすれば領域 I はどのような活性化過程に対応するのかという問題が、そして更に発展させて、一体  $\sigma_{fi}$  はアレニウス型の温度依存性を示すのであろうか、言

率を変えて云えば、 $\sigma_{fi}$ は周波数無依存としたが本当だろうか、という疑問が生じてくる。最近の我々のデータにはマイクロ波域でも伝導率が周波数に依存すると考えた方が説明し易いデータが見られる。この点は「可変障壁」モデルの前提条件とも関連し、理論・実験の両面から興味ある問題として今後に残されている。

b) 周波数に依存する伝導率<sup>19)</sup>

図12の等価回路で我々は「可変障壁」モデルに従う伝導率 $\hat{\sigma}_{vb}=C(i\omega)^{\nu}$ 以外に、より高い不純物障壁に直面して動きが遅くなっている $K^{+}$ イオンの運動を別に扱い、 $\hat{\sigma}_{vb}=C'(i\omega)^{\nu}$ として「移動箱」モデルの中に組み込んだ。表2に示された指数 $\nu$ の温度依存性をプロットすると図18のようなになる。実線は前項第14式を適用して、実測に合うよう最適の $T_m$ を求めて計算したもので、実測値とよく一致している。 $T_m$ は既述のように不純物障壁値の分布関数の形を決めるパラメータで試料に依存する。この実験に使われたKMTO単結晶の場合 $T_m=508$  K, KATOで $T_m=505$  Kと求められたが、一般に $T_m$ は同一バッチで作られた試料でも単結晶によって数%から10%近く変化する。不純物の多い試料では低周波数域で伝導率が低下し、 $T_m$ は高くなる。我々のKMTO試料の場合一番低い $T_m$ 値は450 Kで、Beyeler等の報告した値440 Kにはほぼ一致する。彼等の試料はフラックスとして $B_2O_3$ 系を用い、密閉された白金ルツボ中で作られている。試料作製方法の違いにもかかわらず $T_m$ がこのように等しくなるのは偶然とは考えられない。不純物障壁が何に起因するかという問題を解く1つの鍵はこの点にある。

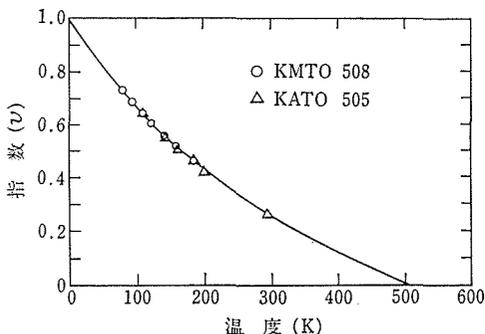


図18 KMTO と KATO の指数 $\nu$ の温度依存性。実線は第14式でKMTOの場合 $T_m=508$  K, KATOの場合 $T_m=505$  Kとした時の計算値。

不純物障壁による分極 $\epsilon_p-\epsilon_{fw}$ は、分極の原因となる高い障壁値を持つ不純物障壁の間の平均距離を $L'$ とすれば第18式に $L' \propto 1/y$ の関係を使い、 $\epsilon_p-\epsilon_{fw} \propto L'^2/KT$ 、で表わされる。

一方、我々の実測値を温度でプロットすれば図19のように、 $\epsilon_p-\epsilon_{fw} \propto T$ の関係が得られる。これら2つの関係から、 $L'$ は温度に比例すること、すなわち、温度が上昇するにつれて $K^{+}$ イオンの動きが良くなって、分極をもたらず障壁間の平均距離が長くなることがわかった。

さて、これまでに低温で第13~15図の破線、すなわち「可変障壁」モデルからのずれが「移動箱」モデルを採用した等価回路で良く説明されることを示した。更に「可動障壁」モデルは理論上前項第12式が成立する領域( $t \rightarrow \infty$ , すなわち $\omega \rightarrow 0$ の低周波数域)で成立することは既に述べた。しかし「移動箱」モデルは本来、「可変障壁」モデルよりも低周波数域で観測される挙動を説明するためのモデルであり、それが高周波数域でのずれを説明するのは理論的に問題がある。我々の実験結果は $\sigma \propto (i\omega)^{\nu}$ の関係がGHz程度の高周波数まで成立する可能性を示しているが、このことは逆に $\omega \rightarrow 0$ を前提とする「可変障壁」モデルに理論的問題が残っていることを示唆している。

c) ドーピング効果<sup>20)</sup>

$K^{+}$ イオンのみの一次元系に異種イオンをドーブした場合、周波数に依存する低周波数域の伝導率に、あるいはマイクロ波域で観測される伝導率にどのような影響が出るかを調べる目的で、 $Li^{+}$ あるいは $Na^{+}$ を入れた試料を合成し、複素伝導率を測定した。表6にそれらの組成、格子定数、 $T_m$ 、および室温100 KHzでの伝導率を示し、図20にKMTOに $Li^{+}$ をドーブしたKLMTOの

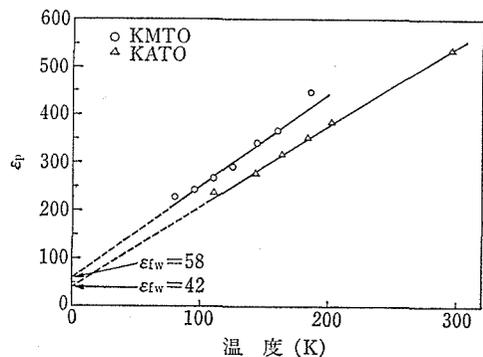


図19  $\epsilon_p$ の温度依存性

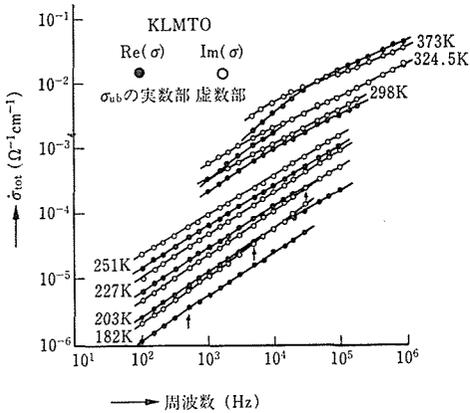


図20 Li をドーブした KLMTO の  $\sigma_{tot}$  の周波数依存性.

$\sigma_{tot}$  の周波数-温度依存性, そして図21に  $\text{Na}^+$  をドーブした KNMTO の  $\sigma_{vb}$  の周波数-温度依存性を示した. 図20では電極界面での分極効果を差引いていないので, 高温のデータは低周波数側にその効果が現われていて, 直線が折れ曲がっている. それを除けば, KLATO のデータは一見して「可変障壁」モデルに従う直線が得られているようであるが, 注意して見ると, 図中の矢印の所で直線が僅かに折れ曲がっている. KNMTO では折れ曲がりよりはより顕著である. 多少様相は異なるが, このような現象は KLATO や KNATO の場合にも現われている. KNMTO の折れ曲がり現象に関しては  $\text{Cs}^+$  をドーブした KMTO の場合に似ているが,  $\text{Cs}^+$  の場合, 「移動箱」の分極による誘電率が第18式のように温度上昇とともに減少するのに対し,  $\text{Na}^+$  の「移動箱」の場合は逆に減少する.

この折れ曲りは, 伝導路に2種類の担体がある場合, それらの障壁値が異なっているか, あるいは移動度が異なっているために, 伝導率が動きの遅いイオン種で決定されることによるのである

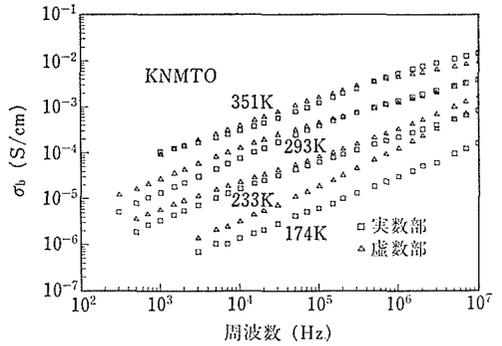


図21 Na をドーブした KMTO の  $\sigma_b$  の周波数依存性.

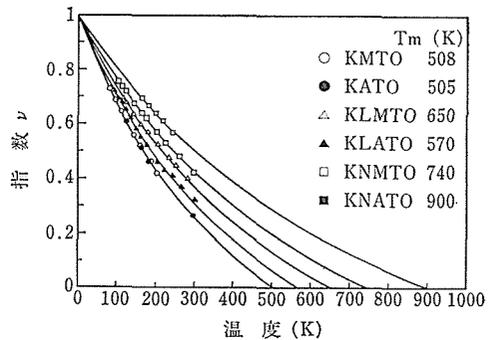


図22 KLMTO, KLATO, KNMTO, KNATO, 指数  $\nu$  の温度依存性. 実線は第14式で  $T_m$  を図中に示した温度にした時の計算値. KLMTO, KNMTO の試料は図20, 21の試料とは異なっている.

う.

折れ曲がり点より高周波数側の傾きが  $\sigma_{vb}$  だとして, 図12の等価回路を適用することによって指数  $\nu$  の最適値が求まる. 図22は図中に与えられた  $T_m$  を用いると  $\nu$  の温度依存性が第14式でよく表わされることを示している.

表6に示したように, 伝導率はいずれもドーブしない試料に比べて1桁あるいはそれ以上に低下

表6 ドーブした試料の組成, 格子定数,  $T_m$  と室温 100 KHz での伝導率

組成	格子定数		$T_m$ (K)	室温, 100 KHz での伝導率 ( $\text{Scm}^{-1}$ )
	記号	a(nm) c(nm)		
$\text{K}_{1.6}\text{Mg}_{0.6}\text{Ti}_{7.2}\text{O}_{16}$	KMTO	1.0155 0.2971	508	$1.5 \times 10^{-2}$
$\text{K}_{1.3}\text{Li}_{0.1}\text{Mg}_{0.7}\text{Ti}_{7.3}\text{O}_{16}$	KLMTO	1.0153 0.2969	650	$4 \times 10^{-3}$
$\text{K}_{1.6}\text{Al}_{1.6}\text{Ti}_{6.4}\text{O}_{16}$	KATO	1.0062 0.2938	505	$1 \times 10^{-2}$
$\text{K}_{1.3}\text{Li}_{0.2}\text{Al}_{1.5}\text{Ti}_{6.5}\text{O}_{16}$	KLATO	1.0089 0.2948	570	$5 \times 10^{-3}$
$\text{K}_{1.4}\text{Na}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{6.4}\text{O}_{16}$	KNMTO	1.0141 0.2976	740	$3.9 \times 10^{-4}$
$\text{K}_{1.5}\text{Na}_{0.1}\text{Al}_{1.6}\text{Ti}_{6.4}\text{O}_{16}$	KNATO	1.0049 0.2939	900	$2 \times 10^{-4}$

し、 $T_m$  も高くなる。ことに  $\text{Na}^+$  のドーピング効果が大きい。これらの事実は、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$  イオンとも  $\text{K}^+$  イオンの運動を阻害する要因となっていることを意味する。 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  イオンはイオン半径が小さいため、伝導路中に  $\text{K}^+$  イオンよりも深いポテンシャルの井戸を探がし出してその位置を占めることが可能である。従ってこれらイオンの運動の活性化エネルギーが  $\text{K}^+$  イオンの固有障壁値より大きくなり、不純物障壁として働いていることがその理由であろう。

マイクロ波域での伝導率に対するドーピング効果を図23、図24に示す。KMTO へのドーピングの場合、低周波数域の場合と同様、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  の順に伝導度が低下しているが、傾き（固有障壁）は 300 K 以下の低温でほぼ等しい。KATO の場合は、KLATO の伝導度は KATO より逆に大きくなり、傾きもゆるくなっている。KNATO の場合伝導度は KATO より小さいが、傾きはほぼ等しい。

KLATO の特異な現象は、この他、表 6 に明らかかなように KLATO の格子定数のみがドーピングで大きくなること、図25に示したように系全体の誘電率で KLATO だけが大きくなることなどに現われている。この点に関して我々は次のよう

に考えている。図 1 に示したように、プリデライトには  $\text{MO}_6$  八面体の稜長を単位にして  $2 \times 2$  の大きさのチャンネルだけでなく、それに隣接して  $1 \times 1$  の大きさのチャンネルが共存する。 $\text{Na}^+$  イオンと異なり、 $\text{Li}^+$  イオンはイオン半径が小さく、この小さいチャンネルに入ることも可能である。又、イオン半径の類似から、 $\text{Li}^+$  が  $\text{Al}^{3+}$  又は  $\text{Mg}^{2+}$  と置換して八配位位置に入ることが可能である。但し、 $\text{Li}^+$  と  $\text{Mg}^{2+}$  との場合、イオン半径がほぼ同じであるため置換による格子定数の変化がないと考えられるのに対して、 $\text{Li}^+$  と  $\text{Al}^{3+}$  の場合、 $\text{Li}^+$  の方が約  $0.2 \text{ \AA}$  も大きく、置換によって格子定数が大きくなることが考えられる。

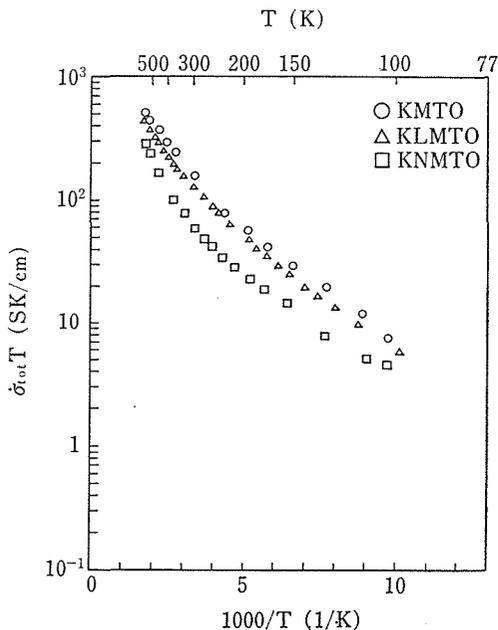


図23 マイクロ波域での伝導率  $\sigma_{tot}$  へのドーピング効果。縦軸は  $\sigma_{tot} T$ 、測定周波数 32.8 GHz.

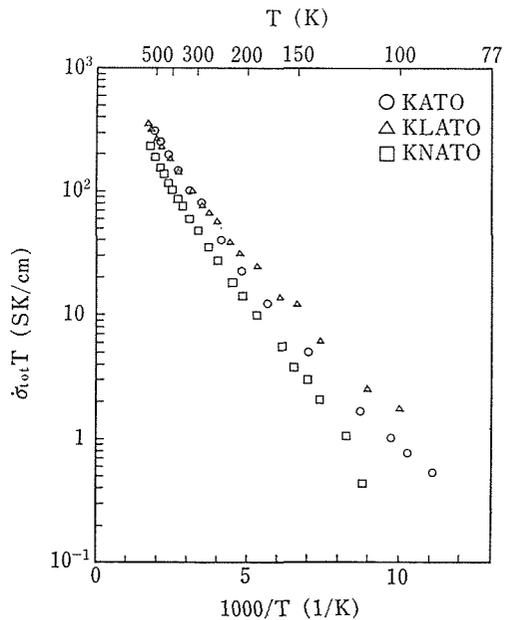


図24 マイクロ波域での伝導率  $\sigma_{tot}$  へのドーピング効果

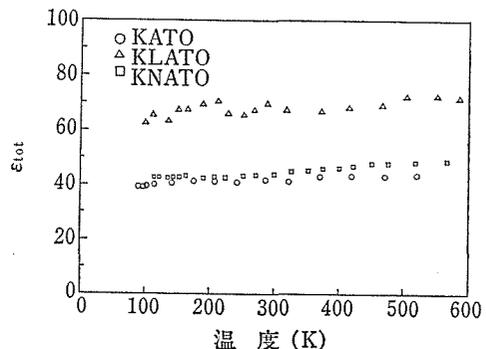


図25 誘電率  $\epsilon_{tot}$  の温度依存性.

KLATO の  $\sigma_{tot}$  が KMTO の値に近づくのは  $MgO_6$  とほぼ同じ大きさの  $LiO_6$  ができるためと推定される。固有障壁が小さくなるのは、格子定数が大きくなり、伝導路中の隘路が拡大されるためと思われる。

$Na^+$  をドーブした試料の低周波数域での伝導率が 1 桁以上小さくなるのは、ドーピングにより伝導路中に新たな障壁が加わり、障壁間の平均距離  $L$  が短くなることと、 $T_m$  が大きくなることのため、第13式中の  $C(T)$  が大きく減少するためである。  $Li^+$  をドーブした場合の伝導率が  $Na^+$  の場合ほど減少しない理由は、先に述べた理由で  $K^+$  イオンの伝導路中に依存している数が少ないためと思われる。

d) 直流イオン伝導<sup>21)</sup>

低周波数域での交流伝導率が第13式、 $\hat{\sigma}_{\infty}(i\omega)^{\nu}$ 、で決められる限り、直流イオン伝導はない。また、

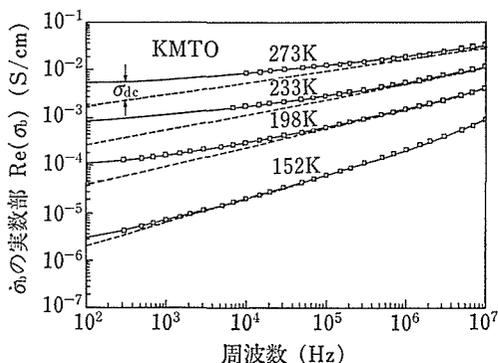


図26 純度の高い原料から作られた KMTO の  $\hat{\sigma}_b$  の実数部の周波数依存性。破線は図13の等価回路を適用したもので、実線は図29の等価回路で計算したものである。

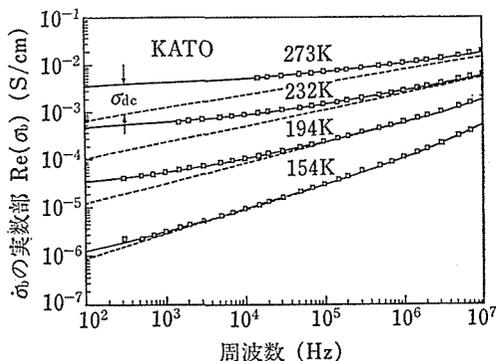


図27 純度の高い原料から作られた KATO の  $\hat{\sigma}_b$  の実数部の周波数依存性。破線、実線は図27と同じである。

同式は、 $T=T_m$  で  $\nu=0$  となり、形式上  $T_m$  より高温で直流イオン伝導が現われる筈であるが、現実の結晶では、伝導路中に非常に高い不純物障壁の存在が考えられ、直流伝導が全くないか、あるいはあっても極めて小さいことが予想される。実際、Brown Boveri 社で測定した結果では、高温でも直流イオン伝導が現われず、電子伝導が先に起こっている。

我々の試料での直流イオン伝導の有無についてのチェックはまだ行っていないが、最近、従来のものより1桁良い純度を持つ出発原料で作られたブリダライトに直流イオン伝導の存在を示唆する現象が見られた。図26に KMTO の、図27に KATO の  $\hat{\sigma}_b$  の実数部の周波数依存性を示す。図中の点

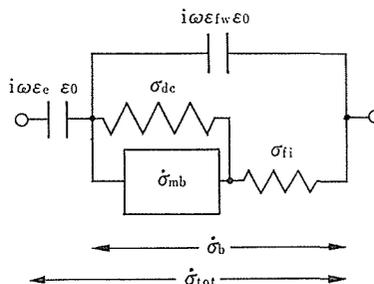


図28 図26, 27の実験結果の解析に使われた等価回路。図13の等価回路の  $\hat{\sigma}_{mb}$  の部分に  $\sigma_{dc}$  を新たに付け加えている。

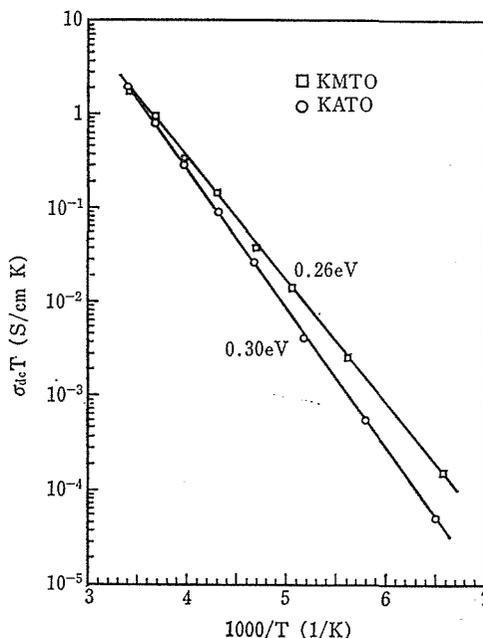


図29  $\sigma_{dc}$  の温度依存性。縦軸は  $\sigma_{dc} T$ 。

線は図12に示した等価回路を用い、得られた最適パラメータで  $\sigma_b$  を計算したもので、従来の試料では点線と実測値とは一致したが、新しい試料では一致していない。この結果に対して図28のように  $\sigma_{mb}$  に並列に  $\sigma_{dc}$  を入れた等価回路を使うと計算値(実線)と測定値とが良く一致することが判った。更にこの等価回路で求められた  $\sigma_{dc}$  の温度依存性をプロットすると図29のようにきれいなアレニウス型になり、その傾きは KMTO で 0.26 eV, KATO で 0.30 eV である。適当なイオン電極を用いて直流イオン伝導を測定しなければ確定的なことを言えないが、上記の結果は直流イオン伝導の存在を示唆する。

なお、KMTO の値 0.26 eV は、「可変障壁モデル」での不純物障壁値分布関数の上限値  $A_1$  (図11) にそのままでは対応しない。詳細は省略するが「抵抗網平均媒質」理論<sup>22)</sup> (resister network effective medium theory) に基づいて実験値に合うようパラメータを求めると  $A_0=0.13$  eV,  $A_{10}=0.30$  eV が得られる。

#### 参 考 文 献

- 1) J. Singer, H. Kautz, W. L. Fielder, and J. S. Fordyce, in: Fast Ion Transport in Solids, edited by W. Van Gool (North-Holland, Amsterdam, 1973).
- 2) R. A. Huggins, Technical Report No. AD-782 365 (National Technical Information Service, Springfield, Va., 1974).
- 3) 高橋武彦, 桑原勝美, 日本化学会誌, 1974 1883
- 4) H. U. Beyeler, Phys. Rev. Lett. 37, 1557 (1976).
- 5) H. U. Beyeler, J. Bernasconi, and S. Strässler, in: Fast Ion Transport in Solids, edited by P. Vashita, J. N. Mundy and G. K. Shenoy (North-Holland, New York, 1979), p. 503.
- 6) J. Beyeler, S. Stässler, and S. Alexander, Phys. Rev. Lett. 42, 819 (1979).
- 7) S. Alexander, J. Bernasconi, W. R. Schneider, and R. Orbach, Rev. Mod. Phys., 53, 175 (1981).
- 8) J. Bernasconi, H. U. Beyeler, L. Pietronero, and S. Strässler, Phys. Rev. 22, 2988 (1980).
- 9) S. K. Khanna, G. Grüner, R. Orbach, and H. U. Beyeler, Phys. Rev. Lett., 47, 255 (1980).
- 10) L. Pietronero, W. R. Schneider, and S. Straessler, Phys. Rev. B24, 2187 (1981).
- 11) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taiguchi, Y. Onoda, M. Watanabe, and Y. Fujiki, Solid State Ionics, 7, 335 (1982).
- 12) Y. Onoda, S. Yoshikado, M. Watanabe, T. Ohachi, Y. Fujiki, and I. Taniguchi, Solid State Ionics 3/4, 331 (1981).
- 13) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe, and Y. Fujiki, Solid State Ionics 5, 509 (1981).
- 14) M. A. Tsankov, J. Phys. E. Sci. Instrum. 8, 963 (1975).
- 15) P. M. Richards and R. L. Renken, Phys. Rev. B21, 3740 (1980).
- 16) A. K. Jonsher, Nature 267, 673 (1977).
- 17) K. L. Ngai and C. T. White, Phys. Rev. B20, 2475 (1979).
- 18) H. U. Beyeler and S. Strässler, Phys. Rev. B24, 2121 (1981).
- 19) Y. Onoda, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi, and I. Taniguchi, Solid State Ionics 9/10, 1311 (1983).
- 20) S. Yoshikado et al, to be published.
- 21) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe, and Y. Fujiki, Solid State Ionics 9/10, 1305 (1983).
- 22) S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. 45, 574 (1973).

### 3.3 NMR 測定と導電機構の解析

#### 3.3.1 はじめに

既述のようにプリデライトは理想的な一次元イオン導電体で、基礎的観点から現在注目を集めている物質である。その主要な特性は電気伝導率<sup>1)</sup>やX線測定<sup>2)</sup>で既に明らかにされているが、残されている問題はまだまだ多い。我々はNMRを用いてプリデライトの導電機構の研究を行なった。

NMR(核磁気共鳴)はイオンの運動が観測核周辺の磁場あるいは電場公配に揺動をもたらす、スピン格子緩和速度あるいはスピン-スピン緩和速度に影響を与える性質を利用する。イオン導電体の可動イオンの殆んどはNMRに敏感な核種である。従ってNMRは微視的な立場からの情報をもたらす有力な研究手段として、イオン導電体の導電機構の解明に大きく貢献してきた。しかし、近年のNMRによる研究の進展は、従来のNMR緩和理論では説明できない幾つかの現象を明らかにした。例えば「アテンプト」(attempt)周波数の異常や、緩和時間の異常な周波数依存性などである<sup>3)-5)</sup>。それらの原因としてはイオン間の強い相関や伝導路の次元性、あるいは試料中の常磁性不純物の影響などが考えられている。そして、これらの問題は揺動する磁場あるいは電場公配の相関

関数形を求めるという困難な問題にかかわってくるだけに、未解決のまま残されている。このように NMR 緩和理論がかかえている問題を解明するためにも、プリデライトのように特性の比較的確切な試料についての実験の集積が現在望まれている。

本研究の目的は、1) 微視的測定手段である NMR を用いて、固有障壁や不純物障壁などプリデライトの導電特性を支配する要因を探ること、2) 理想的一次元系であるプリデライトの NMR の特徴を明らかにすることである。

K-プリデライトの場合、可動イオンの  $^{39}\text{K}$  は NMR 感度が低いため、その直接観測は極めて困難で、我々はまだ成功していない。そのため我々は K-Mg-プリデライトと殆んど同じ導電特性を持つ K-Al-プリデライトを対象物質とし<sup>6)</sup>、枠組形成イオンである  $^{27}\text{Al}^{3+}$  をプローブにして  $\text{K}^+$  イオンの運動を間接的に観測した。

本節では第 2 項で、イオンの運動がスピン格子緩和時間にどのように関係してくるかを簡単に説明し、BPP モデルを紹介する。また不動核  $^{27}\text{Al}$  の緩和時間に影響を及ぼす可能性のある他の因子について検討する。第 3 項、第 4 項で  $^{27}\text{Al}$  の緩和に常磁性不純物が全く影響を及ぼさないこと、 $\text{Al}^{27}$  の緩和は四重極相互作用を介した  $\text{K}^+$  イオンの運動のみによることを示した実験結果を紹介する。第 4 項、第 5 項で K-Al-プリデライト (KATO)、および、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  をドーブした試料の実験結果を述べ、考察する。

### 3.3.2 イオンの運動とスピン格子緩和

K-Al-プリデライト中の  $^{27}\text{Al}$  のスピン格子緩和は後に述べるように、四重極相互作用を介した  $\text{K}^+$  イオン運動によるものである。核四重極と揺動する電場公配との相互作用は次のハミルトニアンで表わされる<sup>7)</sup>。

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= \sum_{i=1}^2 [A_n(I_i)V_{in}(t) + c.c.], \\ V_{i1} &= V_{ixz}(t) + jV_{iyz}(t), \\ V_{i2} &= \frac{1}{2}[V_{ixx}(t) - V_{iyz}(t)] + jV_{ixy}. \end{aligned} \right\} \dots\dots(1)$$

ここで  $V_{in}(t)$  はイオン  $i$  の周辺の電場公配から時間に依存しない成分を取り除いた揺動成分 (テンソル)、 $A_n$  はスピン変数に作用する演算子で、 $A_1$  は  $|\Delta m|=1$  なる単位、 $A_2$  は  $|\Delta m|=2$  なる単位

間の遷移を引き起す。 $m=\pm 1/2 \rightleftharpoons \pm 3/2$  の緩和速度を  $W_1$ 、 $m=\pm 1/2 \rightleftharpoons \mp 3/2$  の緩和速度を  $W_2$  とすればこれらは次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} W_1 &= \left| \left\langle \pm \frac{1}{2} \left| A_1 \right| \pm \frac{3}{2} \right\rangle \right|^2 \\ &\quad \times \int_0^\infty G_1(t) e^{i\omega_0 t} dt, \\ W_2 &= \left| \left\langle \pm \frac{1}{2} \left| A_2 \right| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \right|^2 \\ &\quad \times \int_0^\infty G_2(t) e^{2i\omega_0 t} dt, \end{aligned} \right\} \dots\dots(2)$$

$$G_n(t) = \langle V_{in}(t) V_{in}^*(0) \rangle + c.c. \quad \dots\dots(3)$$

ここで  $G_n(t)$  は揺動テンソル  $V$  の相関関数である。K-Al-プリデライトの場合、 $^{27}\text{Al}$  核は静止しているので  $V$  の揺動は主に  $\text{K}^+$  イオンの運動による。 $^{27}\text{Al}$  核周辺の伝導路中の  $\text{K}^+$  イオンの取り得る位置を  $j$  とし、その占有確率を  $P_j(t)$  とすれば  $V(t)$  は次のように表わされる<sup>8)</sup>。

$$V_i(t) = V_i^0 + \sum_j \Delta V_{ij} [P_j(t) - \langle P_j \rangle]$$

従って  $G(t)$  は位置占有の相関関数になる。 $G_m(t)$  のスペクトラム密度関数を  $J_n(\omega)$  とすれば、第 2 式は次のように表わされる。

$$W_n \propto J_n(\omega), \quad \dots\dots(4)$$

$$J_n(\omega) = \int_0^\infty G_n(t) e^{i\omega t} dt.$$

$^{27}\text{Al}$  のような  $I=5/2$  の核スピン系がスピン格子緩和によって熱平衡値に達してゆく磁化の回復過程は次式で与えられる<sup>9)</sup>。

$$\begin{aligned} M(t) &= M_0 - M_1 \exp(-\lambda_1 W_1 t) \\ &\quad - M_2 \exp(-\lambda_2 W_1 t) - M_3 \exp(-\lambda_3 W_1 t). \end{aligned} \quad \dots\dots(5)$$

ここで  $M_i$ 、 $\lambda_i$  は  $W_1/W_2$  と実験条件で決まる定数である。

さて、イオンが障壁を越えて隣りの位置へ移る跳躍周波数  $\nu$  は、活性化エネルギー  $E$  と「アテンプト」周波数 (attempt frequency)  $\nu_0$  とから次式で与えられる。

$$\nu = \nu_0 \exp(-E/kT). \quad \dots\dots(6)$$

一般に  $\nu_0$  はイオンの格子振動と同程度の周波数 ( $10^{12} \sim 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ ) と考えられている。相関時間  $\tau$  を  $1/\nu$  で定義すれば、 $\tau_0 = 1/\nu_0$  として、

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT). \quad \dots\dots(7)$$

もし、 $G(t)$  が  $\tau$  を相関時間として  $G(t) \propto \exp(-t/\tau)$  のように指数関数で減衰すると仮定すれ

ば、緩和速度 $W$ は次式のように周波数と $\tau$ に依存する。

$$W=1/T_1 \propto \frac{\tau}{1+\omega_0^2\tau^2} \quad \dots\dots(8)$$

この仮定はBPP(Bloembergen-Purcell-Pound)モデル<sup>9)</sup>と云われ、イオン導電体のNMRの解析は多くの場合このモデルでなされてきた。第8式は次の性質を持っている。1)  $\omega_0\tau \gg 1$ , すなわち、温度( $\tau$ )を固定した場合には高周波極限、または周波数を固定した場合には低温極限、において、 $T_1 \propto \omega_0^2\tau$ , 2)  $\omega_0\tau \ll 1$ , すなわち、低周波数極限、または高温極限において、 $T_1 \propto \tau^{-1}$ , 3)  $\omega_0\tau=1$ の時 $T_1$ は最小値をとる。従って $T_1$ の温度依存性を測定することによって活性化エネルギーと $\nu_0$ を求めることができる。しかし、NMRが多くのイオン導電体に適用されるにつれ、NMRから求められた $\nu_0$ が異常値となる例や、 $\omega_0\tau \gg 1$ での $T_1$ の周波数依存性が $T_1 \propto \omega^2$ にならない例が多く知られるようになり、現在はBPPの仮定を越えて $G(t)$ の具体的な形を問うという困難な問題に目が向けられている。

既述のようにスピン格子緩和は観測核周辺の局所磁場あるいは電場公配の揺動により起る。しかしこの揺動をもたらすものはイオンの運動とは限らない。従って不動核 $^{27}\text{Al}$ をプローブにして $\text{K}^+$ イオンの運動を観測しようとするためには $^{27}\text{Al}$ の緩和がイオンの運動のみによることを確認しなければならない。 $^{27}\text{Al}$ の緩和速度は次式のように4成分からなる。

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{双極子}} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{不純物}} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{格子振動}} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{イオン}} \quad \dots\dots(9)$$

第1項は周辺の核スピンとの双極子結合によるもので、この場合は $^{39}\text{K}$ との結合のみが寄与する。しかし、元来双極子結合による緩和効果は小さいと考えられている上、 $^{39}\text{K}$ の $\gamma$ が小さい事から、第1項の寄与は無視できる<sup>7)</sup>。

第2項は試料中に存在すると考えられる微量の常磁性不純物の電子スピンとのスカラー結合によるもので、この寄与は最初から無視することはできない。いくつかのイオン導電体では緩和にこの寄与が大きく効いていることが確かめられている。常磁性不純物の濃度が小さい時この項の寄与

は次式で表わされる<sup>10)</sup>。

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{不純物}} \propto NbD_s, \quad \dots\dots(10)$$

$$b^4 = c/D_s, \quad D_s \simeq W_s a^2$$

ここで $N$ は不純物濃度、 $D_s$ は核スピンの拡散定数、 $W_s$ は隣接する $^{27}\text{Al}$ 核間のスピン反転の速さで、 $a$ は隣接スピン間の距離である。 $c$ は常磁性不純物による緩和の強さを表わすパラメータで、この中には電子スピンの寿命 $\tau_e$ が含まれている。この項が $^{27}\text{Al}$ に実際に寄与しているかどうかについて本節第4項で詳述する。

第3項は、 $^{27}\text{Al}$ 核スピンが四重極相互作用を通じて格子振動と結合し、核スピンのエネルギーが格子系へ流れていくことによる。この結合で緩和に有効とされるラマン過程の場合、緩和速度は次式のように温度のみに依存する<sup>11)</sup>。

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{格子振動}} \propto \begin{cases} T^2 & T \gg 0.5\theta \\ T^7 & T \ll 0.02\theta \end{cases} \quad \dots\dots(11)$$

ここで $\theta$ は試料のデバイ温度である。この項の特徴は上式に表わされているように温度とともに緩和速度が単調に増大することと、周波数に依存しないことである。本節第5項以下に示すようにブリダイト中の $^{27}\text{Al}$ の緩和には第8式のような温度依存性はどこにも見られていない。従って第3項も緩和には寄与しない。

第4項は $\text{K}^+$ イオンの運動が四重極相互作用を通じて緩和に寄与するもので、以下に述べるようにこの項は我々の測定した全温度領域での $^{27}\text{Al}$ の緩和を支配する。

### 3.3.3 $^{27}\text{Al}$ の四重極結合定数

$^{27}\text{Al}$ の緩和が四重極相互作用によるものであることを確認するため相互作用の強さを調べた。

四重極相互作用ハミルトニアン(第1式で $V(t)$ に時間に依存しない静的成分 $V_0$ を加えたもの)は一次の摂動で $^{27}\text{Al}$ の吸収を中心線と両側に等間隔に位置する2本ずつのサテライト線の計5本に分裂させ、二次の摂動でそれらの吸収線の位置を僅かに移動させる。これらの分裂の大きさと変位はテンソル $V$ の主軸と磁場 $H_0$ とのなす角 $\theta$ に依存する。従って粉末線晶の場合の中心線形、サテライト線形は $\theta$ を全空間で積分した粉末線形になる<sup>12)</sup>。四重極結合定数 $e^2qQ/h$ は、中心線形あるいはサテライトの吸収ピーク位置を実験で求め、理論から求められた粉末線形と照合すること

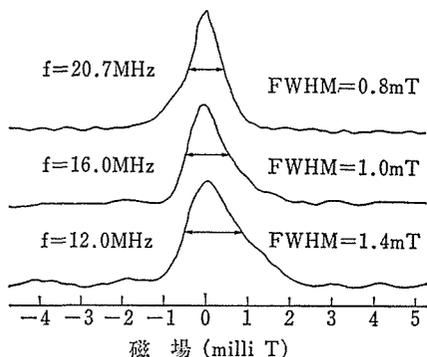


図30 定常波法で求めた<sup>27</sup>Alの中心線巾の周波数依存性. 磁場の中心はそれぞれの周波数での共鳴磁場. 測定温度は室温, 変調磁場は 20.8 MHz で 0.18 mT, その他で 0.3 mT である.

によって求められる. ここで  $eQ$  は核の四重極モーメント,  $e q$  は電場公配テンソル  $V$  の主値  $V_{zz}$  である.

図 30 に定常波法で求めた <sup>27</sup>Al の中心線形の周波数依存性を示した. 測定温度は室温である. この線形には双極子巾が重畳してある. 観測核周辺の <sup>27</sup>Al の核スピンによる双極子巾は, <sup>27</sup>Al 核スピンの試料中に一様に分布しているという粗い仮定で見積ると, 二次モーメント巾で  $\sqrt{M_2} \sim 0.026$  mT (=0.26 ガウス) であり, 図の線巾に比べて小さい. <sup>39</sup>K や, <sup>49</sup>Ti, <sup>17</sup>O などの寄与は完全に無視できる. 従って図の線巾は殆んど四重極相互作用の二次摂動による. 半値巾 FWHM が測定周波数に反比例するのはその証拠である. しかし実験で得られた線形は, 電場公配テンソルが軸対称, すなわち非対称性因子  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} = 0$ , とした場合の理論線形には合わない. 何故なら理論線形は 2 つのピークがあるのに図では  $f = 12$  MHz でも 2 つのピークが観測されていないからである. 仮に  $\eta \neq 0$  としても  $\eta = 1$  以外は理論線形は 2 つのピークを持つ<sup>13)</sup>.  $\eta = 1$  の場合は線形が少し異なる<sup>14)</sup>. 理論線形と実験線形の違いは  $\eta = 1$  という特殊な場合で考えるよりむしろ四重極結合定数の値に分布があるため, すなわち, 電場公配

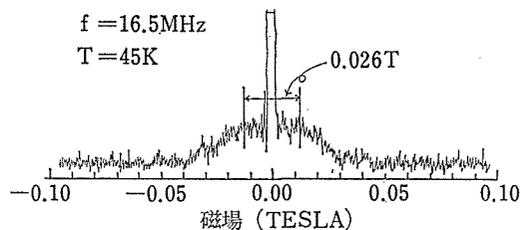


図31 スピンエコー法で求めた<sup>27</sup>Al吸収線の全形. 磁場の中心は 1.49 T である. 中心線の両側の巾広い吸収は第一サテライト線.

の結晶の乱れなどによって場所ごとに異なることによるためと考えた方が良くであろう.

もし実験で得られた半値巾が  $\eta = 0$  としたときの理論線形の巾  $\Delta G$  に等しいとすれば, 次式から結合定数が求まる<sup>9)</sup>.

$$\Delta G = 25 [I(I+1) - 3/4] \nu_q^2 / 9f_0, \quad \nu_q = 3e^2qQ / 2I(2I-1)h. \quad \dots (12)$$

求められた結合定数は  $e^2qQ/h = 2.2$  MHz である.

一方, サテライト線形からも結合定数を求めるためスピンエコー法で線形を求め, 図31にその結果を示した. 測定温度は 45 K, 測定周波数は 16.5 MHz, 横軸の中心は約 1.49 T である. サテライト線は巾が広がっていて, 第二サテライトは観測されない. 第一サテライトも鋭いピークにならず, 肩とも云えるような広いピークになっている. これは上述と同じ理由, すなわち <sup>27</sup>Al の周囲の環境の乱れによるものであろう. 図で示した肩と肩との距離は, 電場公配が軸対称とした理論線形では  $\nu_q$  に等しい. 従ってスピンエコー法で求められた四重極結合定数は  $e^2qQ/h \sim 1.9$  MHz となり, 中心線巾から求めた値と大略一致する. 約 2 MHz という結合定数は  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の <sup>23</sup>Na の値と同程度であり<sup>15)</sup>, 四重極相互作用が <sup>27</sup>Al の緩和に大きく寄与することを示している.

電場公配の乱れを図30, 31の実験データから定量的に求めることは非対称性因子を推定できないこともあり, 困難である. しかし図31の広いサテ

表7 発光分光分析から得られた遷移金属元素の濃度, 単位は ppm.

	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Zr
KATO-I	10~60	60	10~60	60	<10	200	60~200	60~200
KATO-II	10~60	10	—	10	—	200	10~60	10~60

ライトピークは乱れがかなり大きいことを示している。この乱れが、 $\text{AlO}_6$  の八面体の歪みによるものか、隣接する伝導路中の  $\text{K}^+$  イオンの不規則な配置によるのか、はっきりしたことは云えないが、一般に 1), 電場公配には最隣接イオンの位置関係が大きく効くことと, 2),  $T_1$  測定の際観測される  $^{27}\text{Al}$  の自由誘導減衰から得られる見かけの横減衰時間  $T_2^*$  が測定温度範囲で変化しないこと, から測定結果は前者による可能性が大きいことを示している。

### 3.3.4 常磁性不純物の影響

試料中に含まれる  $\text{Fe}^{3+}$  をはじめとする常磁性不純物の影響を検討するため我々は2つの試料を用意した。普通の純度の出発原料から作られた試料 (KATO-I) と, 純度 5N の出発原料から作られた試料 (KATO-II) である。表7に発光分光分析で得られた主な常磁性不純物の濃度を示した。試料 I, II とも Mo が多いのはフラックスとしてモリブデン酸を使用しているためである。この Mo が  $\text{Mo}^{6+}$  として入っているのか  $\text{Mo}^{5+}$  として入っているのかという問題は単に緩和速度にだけでなく, 電子伝導の有無にまでかかわってくる問題で重要である。Co を除いた他のイオンの濃度は試料 II の方が一桁近く低くなっている。Co の場合は感度が低いために同濃度に見えるものと考えられる。

核スピンの緩和への常磁性イオンの影響は, ESR (電子スピン共鳴) で信号が見える程度に線巾が狭い, すなわち電子スピンの寿命  $\tau_e$  が長い常磁性イオンに殆んど限られる。プリデライト中

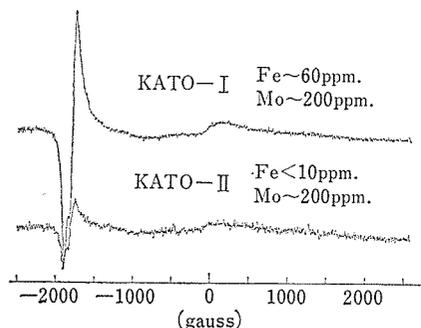


図32 試料中の常磁性不純物の室温での ESR 信号。測定周波数は 9.3 GHz, 磁場の中心は 0.37 T。図は吸収の微分形で位相は逆になっている。試料 I の利得は II に比べて半分になっている。

の常磁性不純物が実際に  $^{27}\text{Al}$  の緩和に影響を及ぼす可能性があるかどうかを調べるため, また  $\text{Mo}^{5+}$  がどのくらい存在するかを知るため ESR の測定をした。試料は KATO-I, II, そして KATO-I に  $\text{Li}^+$  あるいは  $\text{Na}^+$  をドーブした KLATO と KNATO で, 測定温度は室温, 77 K, 4.2 K の3点である。図32に室温での KATO-I と II の信号を示した。周波数は約 9.3 GHz で中心磁場は 0.37 T である。図は吸収の微分形で, KATO-II の場合は感度を2倍にして記録してある。77 K, 4.2 K での線形も線巾が僅か狭くなる事以外は室温と変わっていない。図では  $g=2$  付近に弱いやや巾が広い吸収が,  $g=4.3$  付近に強い吸収が見られる。このような異常に大きい  $g$  値はガラス中に分散された  $\text{Fe}^{3+}$  の場合に観測例がある<sup>16)</sup>。この例では,  $S=5/2$  である  $\text{Fe}^{3+}$  のスピンハミルトニアン中の微細相互作用定数  $E$  が大きくなり,  $D/E \ll 1$  の場合に  $g=4.28$  がありうることを示されている。プリデライトの場合に同じ  $g$  値になることは,  $\text{Fe}^{3+}$  あるいは  $\text{Mn}^{2+}(S=5/2)$  イオンが占める位置, 恐らく  $\text{Ti}^{4+}$  席, の対称性が大きく崩れていることを示している。KATO-II の信号強度が約一桁小さくなっていることは表2の結果と対応している。従って常磁性不純物が  $^{27}\text{Al}$  の緩和に大きく影響しているとすれば, 第10式により KATO-II の緩和速度は I よりも一桁近く小さくなる筈である。

77 K でも 4.2 K でも新しい吸収線が観測されないことは, Mo が六価として存在している可能性が大きいことを示している。何故ならば,  $\text{Mo}^{5+}$  は  $S=1/2$  であり, 微細相互作用が働かないこと, ルチルの  $\text{Ti}^{4+}$  を置換した  $\text{Mo}^{5+}$  の  $g$  値の異方性があまり大きくないように<sup>17)</sup>, プリデライトの  $\text{Ti}^{4+}$  を置換した  $\text{Mo}^{5+}$  の場合も同様で観測不能にするまで線巾を広げるような  $g$  値の異方性が考えられないことのためである。

実際に  $\text{Fe}^{3+}$  を始めとする常磁性不純物が緩和速度に影響を及ぼしているかどうかを調べるため KATO-I と II の試料の緩和時間を 77 K から 588 K の温度範囲で測定した。その結果, 両試料の緩和時間は全温度域で完全に一致することが判った。このことは  $^{27}\text{Al}$  の緩和に常磁性不純物が全く影響を及ぼしていないことを意味する。KATO-I で  $\text{Fe}^{3+}$  イオンが約 60 ppm と比較的多量にあり

ながら  $^{27}\text{Al}$  の緩和に影響を及ぼさないのは、 $^{27}\text{Al}$  の線巾が四重極相互作用でかなり広がっているのに対し、 $^{27}\text{Al}$ - $^{27}\text{Al}$  の双極子結合が小さいため、第10式中のスピンの拡散定数  $D$  が非常に小さくなるためであろう。

以上の結果は  $\text{K}^+$  イオンの運動のみが  $^{27}\text{Al}$  の緩和に寄与していること、従って  $^{27}\text{Al}$  は  $\text{K}^+$  イオンの運動を探るためのいいプローブであることを示している。

### 3.3.5 KATO の温度依存性<sup>18),19)</sup>

KATO 中の  $^{27}\text{Al}$  の場合、スピン格子緩和による磁化の回復過程  $(M_0 - M(t))/M_0$  は図34に示すように単一の指数関数では表わせない。それは、我々の実験条件では四重極相互作用の大きさに比べて高周波パルス磁場  $H_1$  が弱くてサテライト線のスピンまで完全に倒すことができないため、そして  $e^2qQ/h$  に分布があるためである。そこで我々は  $T_1$  の温度依存性を測定するときは時間の節約のために  $T_1^*$  を求めた。 $T_1^*$  は  $(M_0 - M(t))/M_0$  が  $1/e$  になる時間で定義される。

図33に KATO の  $T_1^*$  の 29 K から 656 K までの温度依存性を示した。この結果は  $T_1^*$  が極小となる温度が2つあること、すなわち、異なるイオンの運動様式に緩和が支配されている2つの温度領域があることを示している。約 100 K 付近に  $T_1^*$  極小を持つ約 120 K 以下の低温領域と、270 K で極小となる約 150 K 以上での高温領域である。後述(図40)のように、 $\text{Li}^+$  あるいは  $\text{Na}^+$  をドーブした Al-プリデライトの場合この分離がよりはっきりしている。

#### a) 低温領域

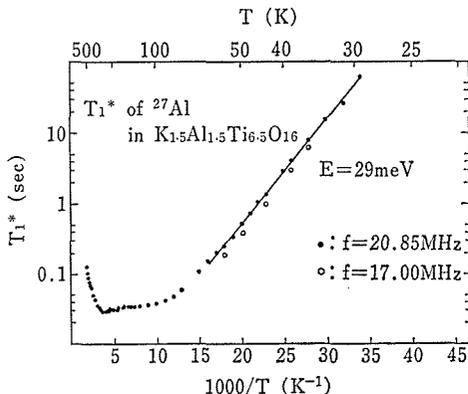


図33 KATO の  $T_1^*$  の温度依存性。

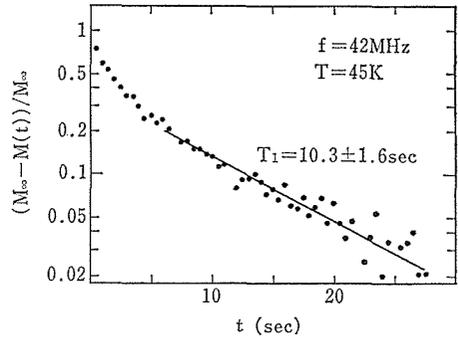


図34  $^{27}\text{Al}$  の磁化の回復過程。

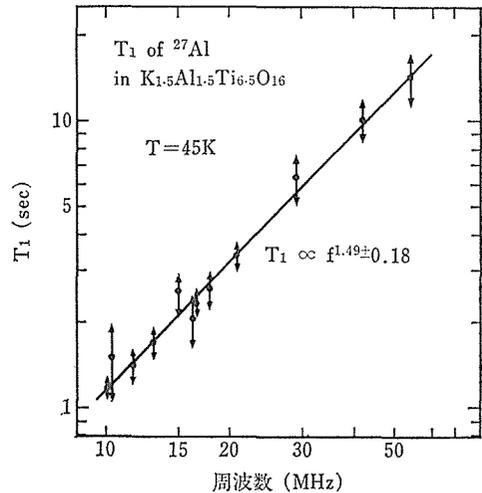


図35  $^{27}\text{Al}$  の 45K での  $T_1$  の周波数依存性。

この領域では不純物障壁を越す  $\text{K}^+$  イオンの運動頻度は非常に小さくなる。仮に不純物障壁値を 0.12 eV、固有障壁値を 0.058 eV、「アテンプト」周波数  $\nu_0, \nu_0'$  を等しく  $10^{12}$  Hz とすれば、70 K の場合に、不純物障壁に対する跳躍周波数は  $\nu' = 2 \times 10^3$  Hz となり、固有障壁の  $\nu (= 7 \times 10^7 \text{ Hz})$  に比べて4桁以上小さくなる。従って不純物障壁を越す運動はこの領域で無視して良く、この領域における緩和は主に固有障壁を越える運動による。29 K から 65 K までの温度域で、 $T_1^*$  値で約三桁にわたる見事な直線が見られる。その傾き  $E_{\text{NMR}} = 0.029$  eV は固有障壁値に関係しているが、この値がそのまま固有障壁値に等しくなるとは云えない。それは既に述べたように、プリデライトの場合も BPP モデルに従わないことが予想されるからである。そのチェックのため、直線領域内の温度 45 K で  $T_1$  の周波数依存性を広い周波数範囲にわたって測定した。より厳密を期すため、図34の

表8 低温極限および高温極限での  $T_1$  の周波数・温度依存性.  $E_{NMR}$  は  $T_1$  の温度依存性の測定から求められた見かけの活性化エネルギー

ホッピングモデル		$\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$			
		$\omega\tau \ll 1$		$\omega\tau \gg 1$	
		$1/T_1$	$E_{NMR}/E$	$1/T_1$	$E_{NMR}/E$
3 D		$\tau$	1	$\tau (\omega\tau)^{-2}$	1
2 D		$\tau \ln(1/\omega\tau)$	$1 + \frac{1}{E/kT + \ln(\omega\tau)}$	$\tau (\omega\tau)^{-2}$	1
1 D		$(\tau/\omega)^{0.5}$	0.5	$\tau (\omega\tau)^{-2}$	1
連続体モデル					
		$\omega\tau \ll 1$		$\omega\tau \gg 1$	
		$1/T_1$	$E_{NMR}/E$	$1/T_1$	$E_{NMR}/E$
3 D		$\tau$	1	$\tau (\omega\tau)^{-1.5}$	0.5
2 D		$\tau [1 - \alpha \ln(\omega)\tau]$	$\leq 1$	$\tau (\omega\tau)^{-1.3}$	0.3
1 D		$(\tau/\omega)^{0.5}$	0.5	$\tau (\omega\tau)^{-1.5}$	0.5

ように  $\log[(M_0 - M(t))/M_0]$  が約 0.15 から 0.05 付近まで直線的に (すなわち単一の指数関数で) 減衰すると仮定して, その傾きを  $T_1$  とここでは定めた. 結果を図35に示したが, 周波数依存性は  $T_1 \propto \omega^{1.49 \pm 0.03}$  となり, やはり BPP モデルの  $T_1 \propto \omega^2$  にはならない.

$T_1$  の周波数依存性, および  $E_{NMR}$  と実際の活性化エネルギー  $E$  との関係については, 2つのモデルがそれぞれ異なった依存性, 関係を導出している. その一つはイオンの運動がホッピング運動であるとする Torrey の立場<sup>20)</sup>で, もう一つはイオンの運動を連続的と仮定し, 連続体の拡散方程式から出発する立場である. 表8にそれぞれのモデルでの関係を, 高温極限 ( $\omega\tau \ll 1$ ) と低温極限 ( $\omega\tau \gg 1$ ), 伝導路が三次元 (3D), 二次元 (2D), と一次元の場合 (1D) とに分けて表示した. なおイオン導電体の種々の異常な, すなわち BPP モデルでは説明できない, NMR データの存在を考慮して, Bjorkstam 等<sup>21)</sup>は, 次のような一般的な関係式を提唱している.

$$1/T_1 \propto \begin{cases} \tau (\omega_0\tau)^{\beta-1}, E_{NMR} = \beta E & (\omega_0\tau \ll 1), \dots (13) \\ \tau (\omega_0\tau)^{-\gamma-1}, E_{NMR} = \gamma E & (\omega_0\tau \gg 1). \end{cases}$$

我々の結果は連続体モデルが予想する依存性に完全に一致した. 固体の場合, 低温極限で連続体モデルは非現実的であるという批判があるにもかかわらず<sup>21), 22)</sup>, プリデライトの周波数依存性が連続体モデルに従うのは次の理由によるのである.

Held と Noack<sup>23)</sup> はホッピングモデルから出発し, ホッピング距離  $l$  をパラメーターにした計算をすると, 低温極限で  $\langle l^2 \rangle \ll d_0^2$  満たされるが時  $f(\omega) \propto \tau (\omega\tau)^{3/2}$  になること, すなわち連続体モデルと同じ結果になることを見出した. ここで  $d_0$  は2つの拡散イオンが近づける最短距離である.

K-Mg-プリデライトの場合,  $K^+$  イオン間の強い相互作用のため,  $K^+$  イオンの位置が枠組イオンの作る周期ポテンシャルの底からずれていることが知られている<sup>23), 25)</sup>. 空席に隣接する  $K^+$  イオンは空席の方へ C 軸長の約 24% も移動し, また  $K^+$  イオンの連なりが4ケの時には空席から2ケ目のイオンは約10%程度移動している. この事は K-Al-プリデライトも同様である. 1個のイオンが図36のように跳躍する時, その距離は約  $0.5C = 0.15 \text{ nm}$  である. ここで C はプリデライトの C 軸長で  $C = 0.3 \text{ nm}$  である. しかし, その動きにつれ, それに隣接していたイオンも例えば  $0.2C = 0.08 \text{ nm}$  だけ同時に動く. 更にそれに隣接したイオンも僅かながら変位する. 空席の反対側の

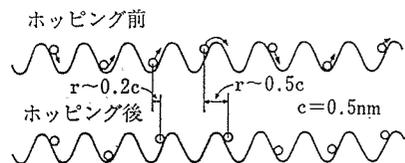


図36 ホッピング前後のイオンの平衡位置. 図では  $4(K^+) - 1(\text{空席}) - 3(K^+)$  系でのホッピングを示している.

イオンも同様である。 $^{27}\text{Al}$  はこれらの動きの平均を見ているとすれば、その平均的な跳躍距離  $l$  は  $\sqrt{\langle l^2 \rangle} \sim 0.07 \text{ nm}$  程度と見積られる。一方、枠組中の  $^{27}\text{Al}$  と伝導路中の  $\text{K}^+$  との最短距離  $d_0$  は  $d_0 \approx 0.35 \text{ nm}$  である。従ってプリデライトの  $T_1$  の周波数依存性が連続体モデルに従うのは Held と Noack の条件  $d_0^2 \gg \langle l^2 \rangle$  が満たされるためであろう。

固有障壁値  $E$  は、 $T_1 \propto \omega^{1.5} \tau^{0.5}$  と第7式より  $E = 2 \times E_{\text{NER}} = 0.058 \text{ eV}$  となる。この値はマイクロ波域での交流伝導度から求められた、周波数に依存しない伝導率  $\sigma_{fi}$  の温度依存性の結果（前節第18図）の領域IIの傾きに近い<sup>6)</sup>。  $T_1^*$  値で三桁にわたる直線は、 $\text{K}^+$  イオンの「アテンプト」周波数  $\nu_0$  を  $10^{12} \text{ Hz}$  とすれば、第6式より跳躍周波数  $\nu$  が  $80 \text{ Hz}$  (29 K) から  $3 \times 10^7 \text{ Hz}$  (65 K) へと変化する間、活性化エネルギーが一定であることを意味している。これは「配置」モデル<sup>24)</sup>に基づいて固有障壁を考える時、この温度域内で固有障壁値の分布が、NMR で見る限りで殆んどないことを意味する。

なお、 $T_1^*$  極小となる 100 K で BPP モデルと同様  $\omega_0 \tau \sim 1$  が成立すると仮定すれば、 $\omega_0 = 1.3 \times 10^8 \text{ rad/sec}$ 、 $E = 0.058 \text{ eV}$  と第6式より「アテンプト」周波数  $\nu_0$  が  $\nu_0 = 1/\tau_0 = 1.1 \times 10^{11} \text{ Hz}$  と求まる。この値は相関の強い一次元系にしては  $10^{12} \text{ Hz}$  からのずれが意外に小さい。

b) 高温領域

連続体モデルに従えば、 $T_1^*$  最小である温度の 100 K より高温側では表2のように  $T_1^* \propto (\omega/\tau)^{1/2}$  で  $T_1^*$  は増加すべきであるが、実際には 150 K 付近より高温側でゆるやかな減少が見られる。これはこの温度付近から不純物障壁を越える  $\text{K}^+$  イオンのゆっくりした運動が始まり、スペクトル密度関数  $J(\omega)$  で  $\omega_0$  と同じ周波数成分が増えるためである。この高温領域では固有障壁を越える  $\text{K}^+$  イオンの跳躍周波数は「アテンプト」周波数  $\nu_0 = 10^{12} \text{ Hz}$ 、 $E = 0.058 \text{ eV}$  として、 $T = 200 \text{ K}$  で  $\nu = 3 \times 10^{10} \text{ Hz}$ 、 $400 \text{ K}$  で  $\nu = 2 \times 10^{11} \text{ Hz}$  と  $\omega_0$  に比べて極めて大きくなりすぎ、緩和には寄与しなくなる。一方、イオンが不純物障壁を越えることによって起こる電荷の増減は、 $\nu$  が大きいため瞬時にセグメント内で平均化される。従って  $^{27}\text{Al}$  の緩和は平均化された電荷の揺動によることになり、

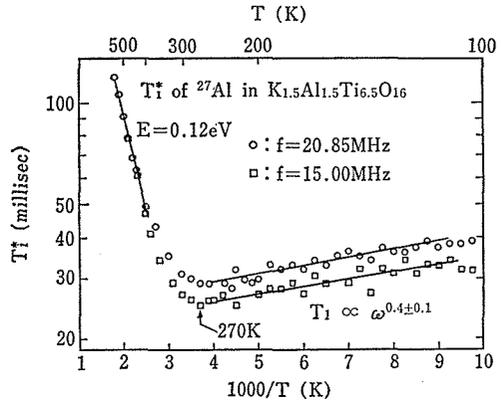


図37 図33の高温領域の拡大図。

前節第12式の電荷の減衰関数<sup>26), 27)</sup> と同じ相関関数に支配される。

図37に図33の高温領域の拡大図を示す。  $T_1^*$  は 270 K で最小になり、その高温側に比較的直線性の良い直線部があり、その傾き  $E_{\text{NER}} = 0.12 \text{ eV}$  は不純物障壁値に関係している。この領域で興味が持たれるのは周波数依存性である。何故なら、表2に示すように両モデルとも一次元系の場合  $G(t) \propto t^{-1/2}$  というゆっくりした減衰を示す相関関数を前提とし、従って  $T_1^* \propto (\omega/\tau)^{1/2}$  という依存性を予測しているにもかかわらず実際にはそのような観測例がないからである。プリデライトの場合も、 $T > T_m$  では  $G(t) \propto t^{-1/2}$  であるので、500 K 付近では  $T_1^* \propto \omega^{1/2}$  が観測されている筈である。

図37では測定周波数 15 MHz での  $T_1^*$  を同時にプロットしてあるが、400 K 付近より周波数依存性がなくなる傾向を示している。この傾向を確認するため 294 K から 500 K までの温度域でもう少し低い周波数依存性を測定した。図34のような  $T_1$  の決定には極めて長い測定時間を必要とするのでここでは  $T_1^*$  を測定した。図38に  $T_1^*$  の周波数-温度依存性を、図39に  $T_1 \propto \omega^n$  の指数  $n$  の温度依存性をプロットした。周波数変化巾が狭いこと、測定回数が少ないことのためデータの信頼性に少し問題が残るが、 $T_1^*$  の周波数依存性がなくなる傾向は間違いない。この現象の説明として以下に3つの可能性を述べ、その是非を推定する。

1) 一次元伝導路間のホッピングが始まり、一次元性の特徴である  $G(t) \propto t^{-1/2}$  のゆっくりした

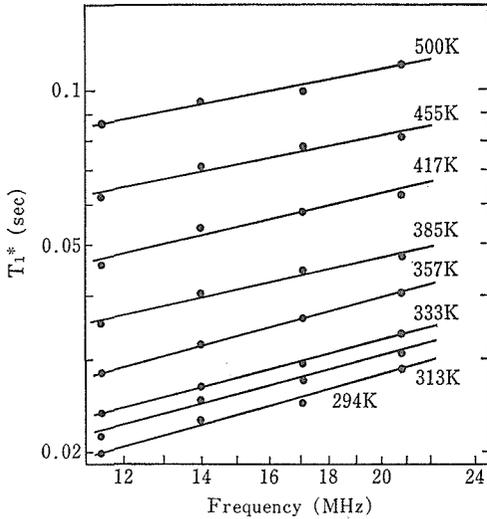


図38 高温領域での  $T_1^*$  の周波依存性.

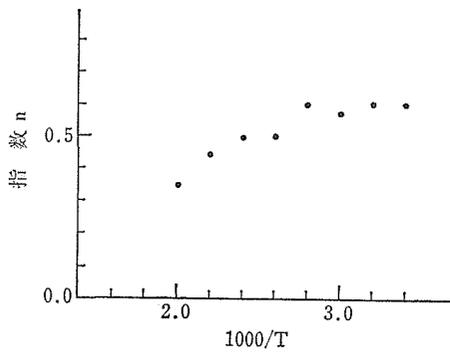


図39 周波依存性の温度変化. 縦軸は  $T_1^* \propto \omega^n$  の指数  $n$  である.

減衰が断ち切られるためという可能性<sup>2)</sup>. このホッピングの相関時間を  $\tau_{\perp}$  とすると,

$$\tau_{\perp} = \tau_{0\perp} \exp(E_{\perp}/kT),$$

として,  $\omega_0\tau \ll 1$  の高温極限は次の2領域に分けられる.

$$\begin{cases} T_1 \propto (\omega_0/\tau)^{1/2}, E_{NMR} = E/2 & (\omega_0\tau_{\perp} \gg 1), \\ T_1 \propto (\tau\tau_{\perp})^{-1/2}, E_{NMR} = (E + E_{\perp})/2 & (\omega_0\tau_{\perp} \ll 1). \end{cases} \dots\dots(14)$$

従って  $\omega_0\tau_{\perp} \ll 1$  が成り立てば  $T_1$  は周波数に依存しなくなる. この可能性があるかどうかは  $E_{\perp}$  の大きさによるが, 残念ながらこの値は実験では求められていない. プリデライトの枠組は緻密に作られていて, この値はかなり大きいと思われる. KATO 中にドーブした  $Li^+$  イオンの三次元拡散運動の活性化エネルギーは 0.5 eV 程度であり<sup>28)</sup>,

イオン半径の大きさから考えて  $K^+$  イオンの  $E_{\perp}$  が 1 eV より小さいことはないであろう. 仮に  $E_{\perp} = 1\text{eV}$  としても,  $\tau_{0\perp} = 10^{-12}\text{sec}$  とし, 500 K で  $\omega_0\tau_{\perp} = 1.6 \times 10^6$ , 1000 K でも  $\omega_0\tau_{\perp} = 2.6 \times 10^2$  であり,  $\omega_0\tau_{\perp} \ll 1$  の条件は満たされない. 従ってこの可能性はプリデライトの場合には成立しない.

2) 次の説明は, 一次元伝導路中の非常に高い障壁値を持つ不純物による反射効果が影響を及ぼし始めているのではないかということである. Kimmich 等は一次元連続媒体を運動する欠陥が反射壁によって多重に反射される効果を取扱い, 高温極限で  $T_1$  が周波数に依存しない次のような結果を得た<sup>29)</sup>.

$$1/T_1 \propto \begin{cases} (\tau_b/\omega)^{1/2}, \omega\tau_b \ll 1 < \omega\tau_a, & \dots\dots(15) \\ (\tau_b\tau_a)^{1/2}, \omega\tau_a \ll 1. \end{cases}$$

ここで  $\tau_b = b^2/2D$ ,  $\tau_a = d^2/2D$  で,  $D$  は欠陥の拡散定数,  $b$  は欠陥部の長さ,  $d$  は反射壁間の距離で  $d \gg b$  である. プリデライトの場合もこのような反射壁はありうる. 例えば酸素欠陥があれば, その場所は  $T_1^{4+}$  の正電荷がむき出しになり, 強い斥力が働くため  $K^+$  イオンはその場所を飛び越すことはできないであろう. 我々の結果に Kimmich モデルを適用すれば, 500 K 付近で周波数依存性がなくなる傾向は,  $\omega\tau_a \gg 1$  から  $\omega\tau_a \ll 1$  へ移る過渡領域を表わしていることになる. プリデライトの場合, 不純物障壁にはさまれたセグメント (平均の長さ  $L$ ) を長さの単位にして, 不純物障壁を越える跳躍周波数を  $\nu'$  とすれば,  $\tau_b = 1/\nu'$  また反射壁間の平均距離を  $L'$  ( $L=1$ ) とすれば,  $\tau_a = L'^2\tau_b$  となり,  $\omega\tau_a \ll 1$  で  $1/T_1 \propto \tau_b$  となる. 従って不純物障壁値は  $E = E_{NMR} = 0.12\text{eV}$  となる. もし不純物障壁に対する「アテンプト」周波数を  $\nu'_0 = 10^{12}\text{Hz}$  とすれば, 500 K で  $\omega\tau_a = L'^2\omega\tau_b = 2.1 \times 10^{-8}L'^2$ , 800 K で  $\omega\tau_a = 7 \times 10^{-4}L'^2$  となる. 仮に 800 K くらいで  $T_1^*$  が周波数に依存しなくなるとすれば,  $\omega\tau_a \ll 1$  の条件を満たすためには  $L'$  は10程度の小さい値でなければならない. これは不純物障壁10個に1個の割合で一次元系を分断する反射壁があることを意味する. このような高密度な反射壁の存在は, 前節第12式の減衰形を否定する<sup>27)</sup>. また, 先節述べたように 500 K 付近が  $\omega\tau_a \gg 1$  から  $\omega\tau_a \ll 1$  へ移行する過渡領域だとすれば, この領域は  $1/T_1 \propto \sqrt{\tau_b}$  から  $1/T_1 \propto \tau_b$  への移行域であり, 図37で  $T_1^*$  極小より高温側の傾

きは、より高温になるにつれ大きくなる筈であるが、結果は  $E_{\text{NMR}}=0.12 \text{ eV}$  を与えるきれいな直線になっている。従って Kimmich モデルがプリダライトの場合に成立している可能性も少いと思われる。

3) 最近 Villa 等は、 $T_1 \propto \omega^{1/2}$  という依存性は理論的にありえても実験にはありえないのではないかということを中心として主張し始めた<sup>3)</sup>。それは、 $G(t)$  が一次元系の特徴である  $G(t) \propto t^{-1/2}$  というゆっくりした減衰を示し始める長時間後には  $G(t)$  は殆んど完全に減衰し切っており、この特徴が緩和に現れないのではないかということである。この疑問は前節でも述べた Richards 等<sup>30)</sup> の疑問にも関連してくる。何故なら、 $\omega_0$  の時間窓でイオンの運動を見ている NMR には、 $G(t) \propto t^{-1/2}$  という長時間後に現われるゆっくりした減衰が 500 K の高温 ( $T > T_m$ ) でもまだ見えず、緩和は  $T_1$  極小より高温側でも  $G(t)$  の速い減衰に支配されることを意味しているからである。彼等はこの領域で三次元系と同じ  $1/T_1 \propto \tau_b$  が成り立つことを主張する。もし彼等の主張が正しいとすれば、不純物障壁値は  $E = E_{\text{NMR}} = 0.12 \text{ eV}$  となる。しかしこの説にも疑問点がある。それは、Richards の不純物障壁を含まない一次元系の計算機実験では比較的速く  $G(t) \propto t^{-1/2}$  が得られること<sup>31)</sup>、そして、実験結果では 500 K でも周波数依存性が残るが、これを低温極限から高温極限へ移る過渡的なものとするには広すぎはしないかということである。

以上、3つの可能性を検討したが、いずれも問題がある。しかし、500 K 付近で周波数依存性がなくなるのが間違いないとすれば、それを説明する最も適当な説は 3) であろう。従って、我々は不純物障壁値は 0.12 eV であると考え。もし不純物障壁が図11のように分布しているとすれば、 $T_m = 450 \text{ K} \sim 500 \text{ K}$  であることを考慮して、 $\Delta_0$  は 0.12 eV より 0.01~0.02 eV 程度小さい値になると思われる。

270 K より低温側の非常に小さい傾き、 $E_{\text{NMR}} \sim 0.004 \text{ eV}$  の原因は、低温領域で支配的な固有障壁を越える  $\text{K}^+$  イオンの運動の緩和効果がまたこの領域で残っていることと、不純物障壁を越える運動による緩和が 270 K の両側で非対称な傾きをもたらすことによるのであろう。その非対称性の

原因としては、不純物障壁値分布関数が図11のように  $\Delta_0$  より低エネルギー側で 0 になるのではなく、実際には低エネルギー側にも尾を引いていることが考えられる。

### 3.3.5 ドーピング効果<sup>32), 28)</sup>

$\text{K}^+$  イオンが互いに強く相関しながら一次元的に運動している系に異種イオンをドーピングした場合、 $^{27}\text{Al}$  の緩和の温度依存性にどのような変化が生ずるであろうか。固有障壁値あるいは実効障壁値にどのような変化をもたらすであろうか。我々はドーピング効果を調べるために KATO に  $\text{Li}^+$  イオンおよび  $\text{Na}^+$  イオンをドーピングした試料 KLA TO および KNATO を作製し、 $T_1^*$  の温度依存性を測定した。結果を図40に示したが、両試料の場合、 $T_1^*$  の温度依存性が2つの温度領域に分けられることをはっきり示している。

#### (a) 低温領域

KNATO の  $T_1^*$  は 60 K 以下で KATO の  $T_1^*$  と完全に一致している。これは  $\text{Na}^+$  のドーピングは  $\text{K}^+$  イオンの固有障壁の実効値に何ら影響を及ぼしていないことを意味し、マイクロ波域での伝導率の温度依存性で KATO と KNATO で傾きがほぼ同じである事実と対応する。 $\text{Na}^+$  イオンがこの領域で完全に止まっているとし、化学分析値が示すように  $\text{K}^+$  イオン15個に対して  $\text{Na}^+$  イオンが1個の割合で平均して存在しているとすれば、KNATO は両端を不動の  $\text{Na}^+$  イオンではさまれた、19のイオン席に15個の  $\text{K}^+$  イオンが一次元運動をしている系になる。この系は Beyeler 等が「配置」モデルで実際に計算した17の  $\text{K}^+$  イオン

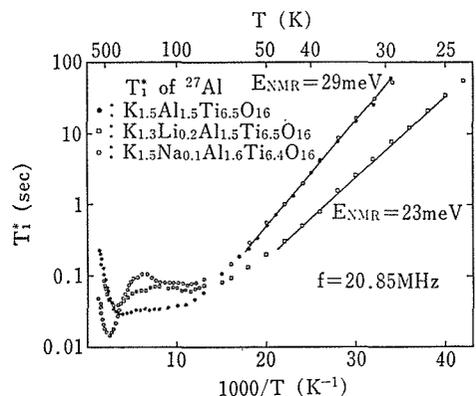


図40 KATO, KLA TO, KNATO の  $T_1^*$  の温度依存性。

表9 低温領域の  $T_1^*$  から求められた3試料の固有障壁値,  $T_1^*$  最小となる温度, そして固有障壁に対する「アテンプト」周波数.

	KATO	KLATO	KNATO
固有障壁 (eV)	0.058	0.046	0.058
$T_1^*$ 最小温度 (K)	~100	~95	~95
「アテンプト」周波数 (Hz)	$1.1 \times 10^{11}$	$4 \times 10^{10}$	$1.5 \times 10^{11}$

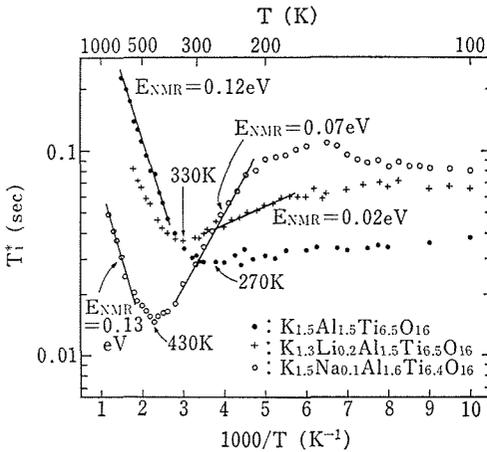


図41 図40の高温領域の拡大図.

席に14個の  $K^+$  イオン系と似ている(図9)<sup>24)</sup>. この実験結果は Beyeler 等の取扱かった系が  $K^+$  イオンの静的・動的特性を計算するのに十分とした彼等の仮定を裏づける.

KLATO の傾き  $E_{NMR}=0.023$  eV が KATO より小さくなる大きな理由は, 前節に述べたように, ドープした  $Li^+$  イオンの大半が  $Al^{3+}$  を置換して六配位席に入り, 前節第4表のように格子定数を大きくするためであろう. しかし僅か 0.3% の格子定数の違いが11%もの実効固有障壁の違いの原因になりうるかどうか, またもしそうだとしたら何故 KNATO と KATO の差に現われないのか, もう少し検討が必要だと思われる.

なお, この領域での周波数依存性は KATO と同じであると期待されるので, 固有障壁値は KNATO で  $E=0.058$  eV, KLATO で  $E=0.046$  eV である. 表9に低温領域での KATO, KLATO KNATO の固有障壁値,  $T_1^*$  が最小となる温度, その温度で  $\omega\tau \sim 1$  であるという条件で求めた「アテンプト」周波数をまとめた.

(b) 高温領域

図41は, 図40の高温領域の拡大図で, ドーピン

グ効果が顕著に現われている. KATO の場合に述べたように, この領域の緩和は, ドーピングイオンの作る障壁も含めて, 不純物障壁を越える  $K^+$  イオンの運動に支配される. KNATO を例にとれば, 両端を  $Na^+$  ではさまれた  $K^+$  イオン15個の「移動箱」が,  $Na^+$  イオンの数より少数の不純物障壁のある一次元系で, 縮小, 拡大等の熱揺動することによって緩和が起る.  $T_1^*$  が極小になる温度は KATO で 270 K, KLATO で 330 K, KNATO で 430 K であり, この順序は室温 100 KHz での交流伝導率がドーピングによって低下する順序と同じである(前節表4). これらの温度より低温側の傾きも同じ順序で大きくなっている. しかし, これら温度より高温側の傾きは, KATO と KNATO とで比べて見た限りでは殆んど変わっていない. KLATO の場合ももう少し高温まで測定すれば同じ傾きが得られるものと思われる. このことは図11のような不純物障壁値分布関数が正しいとすれば, そのピーク値  $d_0$  はドーピングにもかかわらず殆んど変わっていないことを意味する. この領域での周波数依存性が KATO と同じであるとすれば KATO の場合と同じ理由で不純物障壁値 0.13 eV が求まる.

KNATO の場合, 430 K より低温側での傾きの  $E_{NMR}=0.07$  eV は明らかに  $Na^+$  イオンの拡散運動の活性化エネルギー  $E_{Na}$  に関係している. この領域で周波数依存性を測定していないので  $E_{NMR}$  から  $E_{Na}$  を求めることができない. しかし高温側の傾きより上限が得られるので,  $Na^+$  イオンの活性化エネルギー  $E_{Na}$  は 0.07 eV~0.13 eV の間にあると云える. もし, 図11のような単調に減少する不純物障壁値分布関数が KNATO の場合にも成立しているとすれば, 活性化エネルギー  $E_{Na}$  は 0.13 eV に近くなければならない. もしそうでないとすると, 障壁値分布関数に  $d_0$  より小さいエネルギーの位置に  $Na^+$  イオンの活性化エネルギーに対応するピークがあることになる. このピークの高さは固有障壁値のピークの高さに比べれば約1桁低いが,  $d_0$  でのピークの高さに比べれば数倍高いことが考えられる. 前節に述べた低周波域での特異なドーピング効果はこのような  $E_{Na}$  の分布にあるのかも知れない. この問題に関しては,  $Na^+$  イオンのドーピング量を変えたり, あるいはドーピングイオンを  $Rb^+$  や  $Cs^+$  に変えた場合の

表 10 高温領域の  $T_1^*$  から求められた不純物障壁値,  $T_1^*$  最小となる温度, そして不純物障壁に対する「アテランプト」周波数,

	KATO	KLATO	KNATO
不純物障壁 (eV)	0.12	(0.12?)	0.13
$T_1$ 最小温度 (K)	270	330	430
「アテランプト」周波数 (Hz)	$2.3 \times 10^{10}$	$1.1 \times 10^{10}$	$4.3 \times 10^9$

特性の変化から総合的に判断する必要がある。

なお, 表10に高温領域での KATO, KLATO, KNATO の不純物障壁,  $T_1^*$  が極少となる温度, その温度で  $\omega\tau \sim 1$  が成り立つとして求めた「アテランプト」周波数をまとめた。

### 参 考 文 献

- 1) H. U. Beyeler, J. Bernasconi, and S. Strässler, in; Fast Ion Transport in Solid, P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy, (eds.) (North Holland, New York, 1979) 503.
- 2) H. U. Beyeler, Phys. Rev. Lett., **37**, 1557 (1976).
- 3) P. M. Richards, Magnetic Resonance in Superionic Conductors, in: Physics of Superionic Conductors, M. B. Salamon, (ed.) (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- 4) J. L. Bjorkstam and M. Villa, Magnetic Resonance Review **6**, 1 (1980).
- 5) M. Villa and J. L. Bjorkstam, Solid State Ionics **9/10**, 1421 (1983).
- 6) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe, and Y. Fujiki, Solid State Ionics, **7**, 335 (1982).
- 7) A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism (Clarendon Press, Oxford, 1961).
- 8) M. I. Gordon and M. J. R. Hoch, J. Phys. C; Solid State Phys., **11**, 783 (1978).
- 9) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, Phys. Rev., **73**, 679 (1948).
- 10) H. E. Rorschach Jr, Physica, **30**, 38 (1964).
- 11) J. Van Krannendonk, Physica, **20**, 781 (1954).
- 12) M. H. Cohen and F. Reif, Solid State Physics **5**, 321 (1957).
- 13) W. H. Jones, T. P. Graham, and R. G. Barn, Phys. Rev. **132**, 1898 (1963).
- 14) K. Narita, J. Umeda, and H. sumoto, J. Chem. Phys., **44**, 2719 (1966).
- 15) R. E. Walastdt, R. Dupree, J. P. Remeika, and A. Rodrigues, Phys. Rev., **B15**, 3442 (1977).
- 16) T. J. Castner, G. S. Newell, R. G. Barns, and C. P. Slichter, J. Chem. Phys. **32**, 668 (1960).
- 17) T. T. Chang, Phys. Rev. **136**, A1413 (1964).

- 18) Y. Onoda, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi, and I. Taniguchi, Solid State Ionics **9/10** 1311 (1983).
- 19) Y. Onoda et al, to be published.
- 20) H. C. Torrey, Phys. Rev., **92**, 962 (1953).
- 21) J. L. Bjorkstam and M. Villa, Phys. Rev., **B22**, 5025 (1980).
- 22) C. A. Scholl, J. Phys. C: Solid State Physics **14**, 447 (1981).
- 23) G. Held and F. Noack, in; Proceedings of the XVIII Congress Ampere (University Press, Nottingham, 1975) 461.
- 24) H. U. Beyeler, L. Pietronero, and S. Strässler, Phys. Rev. **b22**, 2988 (1980).
- 25) M. Watanabe et al. to be published.
- 26) J. Bernasconi, H. U. Beyeler, S. Strässler and S. Alexander, Phys. Rev. Lett. **42**, 819 (1979).
- 27) J. Bernasconi, S. Alexander, and R. Orbach, Phys. Rev. Lett., **41**, 185 (1978).
- 28) Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi, and I. Taniguchi, Solid State Ionics **3/4**, 331 (1981).
- 29) R. Kimmich and G. Voigt, Z. Naturforsch. **33a**, 1294 (1978).
- 30) P. M. Richards and R. L. Renken, Phys. Rev., **B21**, 3740 (1980).
- 31) P. M. Richards, Phys. Rev., **B16**, 1393 (1977).
- 32) Y. Onoda et al, to be published.

### 3.4 振動スペクトルの測定と解析

この節では, 一次元超イオン伝導体であるプリデライトのラマン散乱および赤外反射スペクトルを測定, 解析し, 可動イオンであるアルカリ金属イオンの挙動を振動論的観点から考察することを目的としている。プリデライトは前にも述べられ, また図12にも示されるように, 例えば,  $K_{2x}Mg_xTi_{8-x}O_{16}$  では,  $(Ti, Mg)O_6$  八面体の連鎖(以後, 母格子と記す)によってつくられるトンネル構造をしており, このトンネルの中に可動イオンである  $K^+$  が位置している。各々のトンネルは単位胞あたり  $K^+$  の席1つを有し, その席は母格子を構成する8つの酸素によって囲われている。これらの席が  $K^+$  によって占められる割合は  $x$  に等しく, 従って  $(1-x)$  の割合で空席が存在することになる。プリデライトがイオン伝導性を示すのはこのような構造的欠陥の存在によっている。

プリデライトはこのような構造的特徴を有しているが, ここで対象とした試料は以下に述べる理

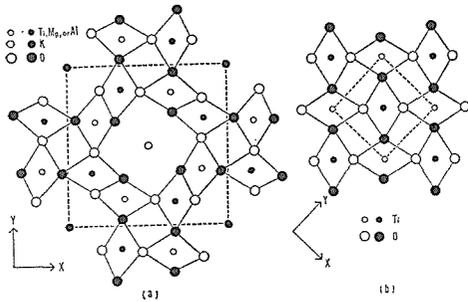


図42 プリデライト (a) とルチル (b) の結晶構造の比較. 白丸は  $Z=0$ , 黒丸は  $Z=1/2$  における原子を表わす.

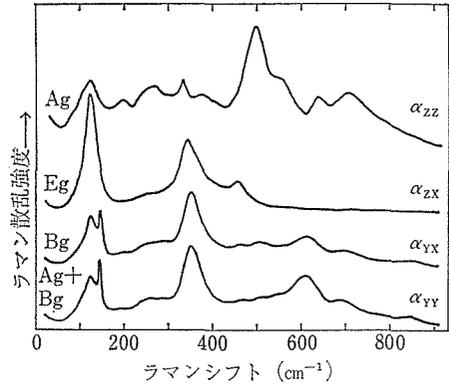


図43 K-Mg-プリデライト ( $K_{1.6}Mg_{0.8}Ti_{7.2}O_{16}$ ) の偏光ラマンスペクトル.

表 11 測定に用いられたプリデライト結晶の組成\*

組 成	本文中の略称
$K_{1.6}Mg_{0.8}Ti_{7.2}O_{16}$	K-Mg-プリデライト
$K_{1.55}Li_{0.05}Mg_{0.8}Ti_{7.2}O_{16}$	
$K_{1.5}Li_{0.1}Mg_{0.7}Ti_{7.3}O_{16}$	
$K_{1.4}Na_{0.2}Mg_{0.8}Ti_{7.2}O_{16}$	
$K_{1.6}Al_{1.6}Ti_{6.4}O_{16}$	K-Al-プリデライト
$K_{1.5}Li_{0.2}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$	K-Li-Al-プリデライト

\* 化学分析された試料のみを示す.

由により, 次のようなものが選ばれた (表11). まず第1に, 可動イオンの関連した振動モードはどのようなものかを知るために,  $K^+$  の一部を  $Li^+$  あるいは  $Na^+$  で置換した試料, 同じく  $K^+$  の一部を  $Li^+$  と  $Na^+$  で同時に置換した試料, 第2に, 可動イオンの関連したモードと母格子との関係を見るために,  $Ti^+$  の一部を  $Mg^{2+}$  あるいは  $Al^{3+}$  で置換した試料である. このようなプリデライトのイオン伝導の機構を解明する一助にということで, その振動スペクトルをラマン散乱と赤外スペクトルで調べることにした. このような研究は, イオン伝導体としてよく知られている  $\beta$ -アルミナなどについては多くの人達によってなされ, 可動イオンとの関連が議論されているが, プリデライトに関しては今までほとんどなされていない.

### 3.4.1 測定と結果

#### (1) ラマン散乱

測定に用いられたプリデライトは, 第2章で詳述されているように, フラックス法により作成された単結晶であり, その組成は表1に示される通りである. 結晶はわずかに黄色味をおびているものの, 透明で, 形は角柱状で, 平均的の大きさは  $0.8 \times 0.8 \times 5 \text{ mm}^3$  程度であった. プリデライトは

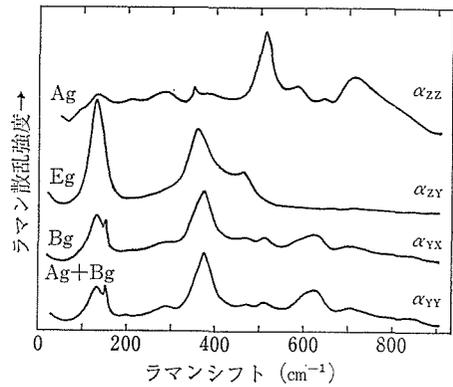


図44 K-Al-プリデライト ( $K_{1.6}Al_{1.6}Ti_{6.4}O_{16}$ ) の偏光ラマンスペクトル.

正方晶であるが, 結晶の長さ方向がちょうど  $C$  軸方向で, かつ角柱の面が  $[100]$  のものを容易に選ぶことができ, ラマン散乱の偏光測定には好都合であった. 測定には Spex の Ramalog 4 分光計, 励起光源としてアルゴン-イオンレーザーの  $4880, 5145 \text{ \AA}$  を用いた. 励起光と散乱光の間の角度は  $90^\circ$  および  $180^\circ$  で測定を行った. いずれの場合にも同一の試料に対しては本質的には同じスペクトルが得られた. 図43, 44 に K-Mg-プリデライトと K-Al-プリデライトの場合の実測されたスペクトルの例を示す. 図にみられるように, スペクトルは複雑ではあるが, K-Mg-プリデライトと Al-プリデライトのスペクトルは二, 三の弱いバンドを除いて相似形の如く相互によく類似している. K-Al-プリデライトの方が K-Mg-プリデライトに比べ対応するバンドが一樣に高波数側にシフトしている. 両者の相異は単に母格子を構成する  $Ti^+$  の一部を  $Mg^{2+}$  あるいは  $Al^{3+}$  で置

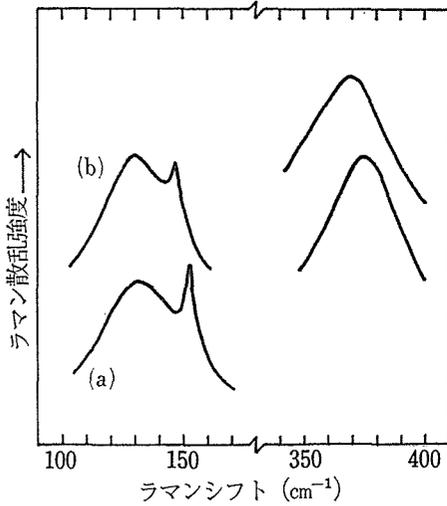


図45 K-Al-ブリデライト ( $K_{1.6} Al_{1.6} Ti_{6.4} O_{16}$ ) (a) と K-Li-Al-ブリデライト ( $K_{1.3} Li_{0.2} Al_{1.5} Ti_{6.5} O_{16}$ ) (b) のラマンスペクトルの比較. 明瞭にピーク位置の異なる部分のみを示している. K-Li-Al-ブリデライトの方が低波数側にシフトしている.

換しているかの相異であり、可動イオンの  $K^+$  は同じであるから、母格子のイオン種のちがいに由るスペクトルの相異を示していることになる。

次に、 $K^+$  の一部を  $Na^+$  で置換したブリデライトのラマンスペクトルは、置換していないブリデライトのスペクトルと比較してみたのであるが、それらの間には特にはっきりとした相異は認められなかった。一方、 $Li^+$  で置換したブリデライトでは二、三のバンドで明瞭なピークシフトが観測された。その例を図45に示す。この図には K-Al-ブリデライトの場合が示されているが、シフトのはっきりみられるのは  $152\text{ cm}^{-1}$  と  $375\text{ cm}^{-1}$  のバンドで、これが  $Li^+$  で一部を置換した試料ではそれぞれ  $146\text{ cm}^{-1}$ 、 $369\text{ cm}^{-1}$  と、いずれも低波数側にシフトしている。

### (2) 赤外反射

赤外反射の測定に用いた試料はラマン散乱の測定に用いたものと同じ組成の結晶で、K-Mg-ブリデライトである。赤外の反射測定にはある程度の大きさの面積が要求されるので、多数の小さな角柱状結晶を方位をそろえて張り合せ、その表面を光学研磨した。その結果、有効面積が約  $8 \times 10\text{ mm}^2$  の試料面が得られた。通常、赤外の反射率は

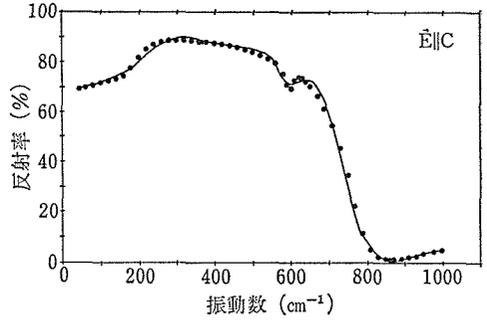


図46 K-Mg-ブリデライト ( $K_{1.6} Mg_{0.8} Ti_{7.2} O_{16}$ ) の赤外反射率 (E||C の場合). 実線は実測スペクトル, 黒丸は古典分散式による計算値を表わす.

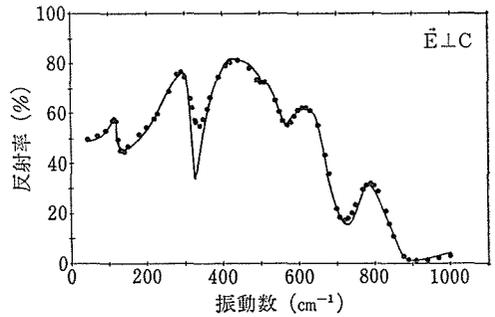


図47 K-Mg-ブリデライト ( $K_{1.6} Mg_{0.8} Ti_{7.2} O_{16}$ ) の赤外反射率 (E⊥C の場合). 実線は実測スペクトル, 黒丸は古典分散式による計算値を表わす.

試料面からの反射強度とアルミニウムなどを蒸着した平面鏡からの強度の比をとることによって求められるが、ここでは小さな結晶を張り合わせているので、それによる誤差をできるだけ少なくするために、試料面に直接アルミニウムを蒸着し、それからの反射強度を標準とした。入射角は約  $12^\circ$  である。測定は光の電気ベクトルが C 軸に平行な場合 (E||C) と垂直な場合 (E⊥C) について室温で行れた。測定に用いた装置は日本分光製 A-300 型 ( $4000\text{--}330\text{ cm}^{-1}$ ) と日立製の FIS-3 型 ( $400\text{--}45\text{ cm}^{-1}$ ) 赤外分光光度計である。図46、47に得られた偏光反射スペクトルを示す。これらの図で、実線が測定スペクトル、後に述べるように、黒丸は古典分散式による計算値である。

### 3.4.2 解析と考察

ブリデライトは前述した化学式から分るように、非化学量論的であるが、ここではまず組成的にも、結晶構造、対称性に関しても理想的である

として解析を進める。ブリデライトは図42に示されるように、正方晶であり、空間群  $C_{4h}^2-I4/m$  に属し、単位胞あたり  $KTi_4O_8$  に相当する13個の原子を含んでいる。このような仮定のもとに、ブリデライトに対して因子群解析を行い、帯域中心でラマンあるいは赤外活性な基準振動モードがいくつあるかを求めた。それによると、ラマン活性なモードは15、赤外活性なモードは9、どちらも不活性なモードは3という結果が得られた。すなわち

ラマン活性なモード

$$6A_g(\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}) + 6B_g(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}) \\ + 3E_g(\alpha_{yz} + \alpha_{zx})$$

赤外活性なモード

$$3A_u(T_z) + 6E_u(T_x, T_y)$$

光学的に不活性なモード

$$3B_u$$

である。

この結果から次のことが分る。第1にラマン散乱の測定が  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xx}$  および  $\alpha_{yy}$  の偏光条件を満足する形でなされれば、上記15のラマン活性なモードを実験的に同定することができる。第2に、赤外に活性なモードに関しては結晶のC軸（ここではZ方向）と電気ベクトル(E)の方向が平行な場合 ( $E \parallel C$ ) と垂直な場合 ( $E \perp C$ ) での偏光反射スペクトルを測定すれば、前者を  $A_u$  モード、後者を  $E_u$  モードと同定することができる。すでに図2, 3および図5, 6に示したように、このような測定条件を満足する形でラマン散乱、赤外反射の測定が行れた。

#### (1) ラマン散乱

表12に K-Mg-ブリデライトおよび K-Al-ブリデライトの主なラマンバンドのピーク値、および以下に述べるそれらに対する説明をまとめて与えておく。さて、図43, 44に示されるようにブリデライトのラマンスペクトルは単純ではなく、理解するのはそう簡単ではない。そこで我々は次の3点を手がかりにして説明を試みた。

- ① 上に述べた因子群解析の結果
- ② K-Mg-, K-Al-ブリデライトの両ラマンスペクトルの相互の類似性
- ③ 図1に示されるように、ブリデライトとルチルの構造の類似性（ルチルのラマンスペクトルは比較的良好に調べられている）

表 12 K-Mg-ブリデライトと K-Al-ブリデライトの主なラマンバンドの振動数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) とその説明

振動数 ( $\text{cm}^{-1}$ )		説明
$K_{1.6}Mg_{0.8}Ti_{7.2}O_{16}$	$K_{1.6}Al_{1.6}Ti_{6.4}O_{16}$	
123	131	$E_g$
144	152	$B_g$
193	210	$A_g$
260	285	two-phonon
331	350	$A_g$
344	360	$E_g$
350	375	$B_g$
370	380	?
455	461	$E_g$
460	463	?
497	511	$A_g$
505	508	$B_g$
550	580	$A_g$
610	623	$B_g$
635	640	$A_g$
690	700	$B_g$
702	710	$A_g$
840	840	$B_g$

#### (i) $\alpha_{xx}$ スペクトル

以上のことを考慮して、まず最も単純な  $\alpha_{xx}$  スペクトルから考えてみる。因子群の解析の結果によれば、この条件下では3つの  $E_g$  モードがラマン活性であり、図43, 44における3つの明瞭なラマンバンドがこれに対応すると考えられる。説明は表12に与えられている。

#### (ii) $\alpha_{yz}$ スペクトル

$\alpha_{yz}$  スペクトルでは同様に6つの  $B_{1g}$  モードが期待される。ところで、K-Mg-ブリデライトのスペクトル(図43)において、小さいがシャープな  $144 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは、まさにルチルの  $B_{1g}$  モードによる  $143 \text{ cm}^{-1}$  のバンドにその振動数、形において酷似している。ルチルのこのバンドは  $TiO_6$  八面体において酸素原子が回転的に振動するモード<sup>1)</sup>である。K-Al-ブリデライトにおいて対応するバンドは  $152 \text{ cm}^{-1}$  である(図44)。同じようにルチルのスペクトル<sup>1)</sup>と対比しながらみると、K-Mg-ブリデライトにおける  $610, 840 \text{ cm}^{-1}$  の両バンドは、ルチルの  $A_{1g}$  モードの  $612 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{2g}$  モードの  $826 \text{ cm}^{-1}$  のバンドにそれぞれ対応していることがわかる。Al-ブリデライトにおいてこれらに対応するバンドは  $623, 840 \text{ cm}^{-1}$

である。更にルチルのスペクトルとの対比から分かることは K-Mg-プリデライトにおける  $260\text{ cm}^{-1}$  近傍の広いバンド、および K-Al-プリデライトのこれに対応する  $285\text{ cm}^{-1}$  近傍のバンドは、ルチルで観測されていると同様に広い  $235\text{ cm}^{-1}$  近傍の結合バンドに対応すると思われることである。これらのバンドが2つの振動モードの結合バンドであると思われる他の理由は、これらのバンドの強度の温度変化を測定してみると、温度を下げるにつれて強度が弱くなって行きルチルのバンドと同様の変化をすることである。他の主なバンドである K-Mg-プリデライトにおける  $350, 505, 690\text{ cm}^{-1}$ 、同様に K-Al-プリデライトにおける  $375, 508, 700\text{ cm}^{-1}$  のバンドも  $B_{1g}$  モードに同定されよう。

他に弱いバンドで、例えば K-Mg-プリデライトにおける  $\sim 460\text{ cm}^{-1}$  のバンドのようによく説明できないバンドも存在する。ところで、プリデライトはもともと非化学量論的であり、構造的にも欠陥を有しており、従ってその対称性も先に考えたような理想的なものから実際には低下しているであろう。このことを考えれば先に理想的であるとしたときに光学的に不活性であった  $B_u$  モードのようなモードが対称性の低下により活性となって現われることもありうる。よく説明できないバンドはこのようなバンドかも知れないし、あるいは  $\sim 260\text{ cm}^{-1}$  のバンドのような結合バンドなのかも知れない。現在のところよく分らない。このようなバンドは Al-プリデライトでも同様に存在する。

#### (v) $\alpha_{zz}$ スペクトル

$\alpha_{zz}$  スペクトルではやはり6つの  $A_g$  モードが観測されることが期待されるが、この場合も上述の  $\alpha_{yx}$  スペクトルと同様に考察を進めることができる。なお、K-Mg-プリデライトにおける  $123\text{ cm}^{-1}$  のバンドおよび K-Al-プリデライトにおける  $131\text{ cm}^{-1}$  のバンドは  $\alpha_{zz}$  スペクトルにおける  $E_g$  モードのうち最も強いバンドが現われているものと思われる。K-Mg-プリデライトにおける6つのバンド  $193, 331, 497, 550, 635$  および  $702\text{ cm}^{-1}$  は予想される6つの  $A_g$  モードに同定される。対応する K-Al-プリデライトのバンドは  $210, 350, 511, 580, 640, 710\text{ cm}^{-1}$  である。また、K-Mg-プリデライトにおける  $\sim 268\text{ cm}^{-1}$  のバンド、

これに対応する K-Al-プリデライトの  $285\text{ cm}^{-1}$  のバンドは、 $\alpha_{zz}$  スペクトルの場合と全く同じ理由により結合バンドであろうと考えられる。 $\alpha_{zz}$  スペクトルの場合にも、例えば、K-Mg-プリデライトにおける  $\sim 370\text{ cm}^{-1}$  のバンドのように、やはり  $\alpha_{zz}$  スペクトルの場合と同様によく説明できない弱いバンドが存在する。

以上述べてきたように、K-プリデライトのラマンスペクトルの主な構造は定性的には説明されることが示された。この際、プリデライトは理想的な化学量論的組成、対称性を有するといった仮定がなされている。しかしながらよく説明できない弱いバンドも存在しており、このことは上記仮定が満足されていない、すなわち非化学量論的組成、欠陥構造の反映を意味しているのかも知れない。以上の説明が表12にまとめて与えられている。

さて、前にも述べ、図43, 44, 表12からも分るように、K-Mg-プリデライトのラマンバンドのピークは対応する K-Al-プリデライトのラマンバンドのピークに対して一様に低波数側に現れている。この傾向は Mg と Al の質量を考えると一見逆のように思えるが、イオン半径を考えると理解できる。すなわち、 $\text{Mg}^{2+}$  は  $\text{Al}^{3+}$  よりイオン半径が大きく、従ってそれぞれの酸素との結合力は  $\text{Mg}^{2+}$  の方が弱く、そのため K-Mg-プリデライトの方が低波数側にシフトしていると考えられる。プリデライトのラマンスペクトルにおけるこのような一様なシフトは、 $\text{Mg}^{2+}$  も  $\text{Al}^{3+}$  も  $\text{Ti}^{4+}$  を置換しているということを考えると、ここで観測されたラマンスペクトルの構造は主として (Ti, Mg)  $\text{O}_6$  または (Ti, Al)  $\text{O}_6$  からなる母格子に関係していて、トンネルの可動イオンである  $\text{K}^+$  には直接的には関係していない、ということの意味しているのではないかと考えられる。そうすると、 $\text{K}^+$  の一部を他のアルカリイオンで置きかえても、スペクトルには変化はないであろうことが推測される。実際、このことは多くの場合にそうなのであるが、ただ  $\text{Li}^+$  で置換した試料に関しては明らかにスペクトルに変化が認められた(図45)。この変化は次のことを示唆していると思われる。 $\text{Na}^+$  の場合にはたしかに  $\text{K}^+$  の一部を置換しているであろうが、これに対して  $\text{Li}^+$  の場合には  $\text{K}^+$  も置換しているであろうが、その一部は  $\text{Ti}^{4+}$  の席にも

入っていると考えられる。そう考えると、ここで測定された各種プリデライトのラマンスペクトルにおいて、 $\text{Li}^+$  で置換した試料においてのみ明瞭なピークシフトが認められたということも矛盾なく理解することができる。また、K-Li-Al-プリデライトにおけるこの低波数側へのピークシフトは、K-Al-プリデライトに対する K-Mg-プリデライトのシフトと同じ理由、すなわち  $\text{Li}^+$  のイオン半径が  $\text{Al}^{3+}$  のそれより大きい、ということにより説明される。このことは逆に  $\text{Li}^+$  が  $\text{Ti}^{4+}$  の席を占めているということの証拠とも考えられる。

## (2) 赤外反射

反射スペクトルの解析は通常、古典分散式またはクラマース・クロニッヒの関係式を用いてなされる。ここでは、古典分散式<sup>2)</sup>による解析を行い、横光学 ( $TO$ ) モードおよびそれに対応する縦光学 ( $LO$ ) モードの振動数を求めた。図5の  $E \parallel C$  の場合の反射率スペクトルに対しては3つの振動子モデルで解析した場合に実測スペクトルと計算値とが一致した。同様に、図47の  $E \perp C$  の反射率スペクトルに対しては6つの振動子モデルでよく一致することが示された。その結果は図46, 47に示される通りである。それぞれの場合の  $TO$  モードと  $LO$  モードの振動数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) をまとめて表13に示す。

この節の最初に述べたように、因子群解析の結果によれば、プリデライトの赤外活性な振動モードは  $E \parallel C$  の場合には  $A_u$  モードが3つ、 $E \perp C$  の場合には  $E_u$  モードが6つ存在することが期待された。この予測は表13に示されるように測定結果と全く一致することが分る。これは同じプリデライトのラマンスペクトルの場合に予測より多いいくつかのよく説明のできない弱いバンドが観測されているのとは対照的である。すなわち、赤外スペクトルはプリデライトが組成的にも構造的にも“みだれ”がなく、また対称性も理想的である

表 13 K-Mg-プリデライト ( $\text{K}_{1.6}\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{7.2}\text{O}_{16}$ ) の横光学 ( $TO$ ) および縦光学 ( $LO$ ) モードの振動数 ( $\text{cm}^{-1}$ )。

$A_u$ モード ( $E \parallel C$ )	TO	141	200	599			
	LO	153	597	781			
$E_u$ モード ( $E \perp C$ )	TO	118	274	376	498	575	756
	LO	128	328	492	567	697	847

としてよく説明されるのである。もっともこのことは、反射スペクトルの場合強いバンドがあるところでは弱いバンドはそれにかくされてははっきりと検知されにくいという事情にも理由があるかと思われる。

ところで、対称性による定性的考察によれば、可動イオンである  $\text{K}^+$  が関与しているであろうと思われる振動モードは  $E_u$  でなく  $A_u$  モードである。また、 $\text{K}^+$  が図1に示されるようなトンネル内の浅いポテンシャルの中に存在していることを考えると、 $A_u$  モードのうちで最も振動数の低い  $141 \text{ cm}^{-1}$  のモードが  $\text{K}^+$  の振動と最も関係が深いであろうことが推察される。イオン伝導性との関連で最も興味のもたれるこれらの点に関しては、アルカリイオンの異なるプリデライトについて同様の測定をし、比較検討することが望まれる。

## 3.4.3 まとめと残された問題点

各種組成のプリデライト単結晶の偏光ラマンスペクトルおよび偏光赤外反射スペクトルを測定・解析し、次のような結果を得た。

(1) ラマンスペクトルの主な構造は、プリデライトが化学量論的組成を有し、対称性も理想的であると仮定して説明された。

(2) しかし、プリデライトの非化学量論性、欠陥構造を反映しているとも思われる、よく説明できない二、三の弱いバンドもみられた。

(3) K-プリデライトの  $\text{K}^+$  の一部を  $\text{Na}^+$  で置換した試料では、スペクトル変化は認められなかった。これに対し、 $\text{Li}^+$  で置換した場合には明瞭な変化が認められた。このことは、 $\text{Li}^+$  はトンネル内の席以外に、母格子の  $\text{Ti}^{4+}$  の席をも占有するとして説明された。

(4) ここで対象としたプリデライトのラマンスペクトルにおいて、可動イオンである  $\text{K}^+$  が主として関与する振動ははっきりとは認められなかった。

(5) 偏光赤外反射率の測定は K-Mg-プリデライトに対してのみなされたが、その結果を古典分散式により解析し、 $E \parallel C$  および  $E \perp C$  の場合について  $TO$ ,  $LO$  モードの振動数などを求めた。

(6) ラマンスペクトルの場合と異なり、赤外反射の場合には、プリデライトを化学量論的組成、構造、対称性に関して理想的であると仮定した予測とバンド数において一致した。

(7) 可動イオンの  $K^+$  は最も振動数の低い  $141\text{ cm}^{-1}$  の振動モードとの関連性が深いことが推察された。

(8) しかし、当初目的とし、興味をもたれた可動イオンの関連した振動モードを明瞭な形で特定することはできなかった。

残された問題点として

(1) ここで対象とした試料は K-プリデライトおよびその一部を  $Li^+$  または  $Na^+$  で置換したものであるが、他のアルカリイオンで完全に置換した形のプリデライトについても調べ、比較検討す

ることが必要である。

(2) 測定は一部を除いて室温でなされているが、高低温における温度変化を調べる必要がある。

(3) 可動イオンの運動に関し振動力学的な考察を行うことも有益と思われる。

#### 参考文献

- 1) S. P. S. Porto, P. A. Fleury and T. C. Damen, Phys. Rev. **154**, 522 (1967).
- 2) F. Seitz, "Modern Theory of Solids" Chap. 17 (McGraw-Hill Book Company 1940).

## 4. チタン酸アルカリ金属の熱測定に関する研究

### 4.1 はじめに

材料の熱的な性質のなかで、熱容量は最も基本的なものの一つで、その正確な値は、材料特性の評価からのみならず、熱物性論や熱化学の立場からも不可欠である。しかし、その測定法は物質の状態や温度領域に大きく依存し、室温から1300 Kまでの領域においても確立しているとは言い難い。我々は、この温度域での精密熱容量測定法として、レーザーフラッシュ法に注目し、装置と測定法の改良について検討を行なった。一方、チタン酸アルカリ金属の中で応用的に重要な  $\text{Na}_2\text{O}$ -

$\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{TiO}_2$  系の相の安定関係は文献に多くの混乱があり、また後者の系ではカロリメトリックな研究は殆んど知られていない。我々は、これらの系の熱化学的研究に有効と思われるカルベ型の高温双子型熱量計を試作し、高温溶解熱法により相の安定関係の解明を試みた。

### 4.2 レーザーフラッシュ法熱容量測定 の改良

熱容量の測定法は今まで多数報告されている。その中でレーザーフラッシュ法は表1のような特徴が挙げられているが、今までのところ信頼でき

表1 主な熱容量測定法<sup>1)</sup>

分類	測定法	長 所	短 所
通常のカロリメーターを用いる方法	断熱法 (ネルンスト法)	(1) 最も正確度が高い (2) 熱緩和現象(熱容量異常)の測定に適している (3) 固・液・気体のいずれでも可能	(1) 試料の量が多い(通常10~100g) (2) 簡便化が容易ではない (3) 高温(室温以上)には困難が多く、1000 K までが限度
	投下法 (エンタルピー法)	(1) 比較的簡便 (2) 1800K までエンタルピー測定としては精度良好	(1) 測定される量が熱容量直接ではなく積分量のエンタルピー変化である (2) 相転移転付近での測定に難点 (3) 急冷するため、最安定相以外の相が出現する可能性がある (4) 500K 以下で精度落ちる。室温以下は困難
温度走査による方法	示差走査熱量測定(DSC)	(1) 試料が少量でよい(数~100mg程度) (2) 比較的簡便で信頼性ある測定が可能 (3) 市販装置あり	(1) 断熱法に比し・正確度ともに劣る (2) 塊状試料は測定困難 (3) 通常は 800 K 以上は測定困難
	高速通電加熱法	(1) 3000K 付近まで測定でき、精度も比較的良好 (2) 電気抵抗、放射率の同時測定可能	(1) 導電性の成形体についてのみ可能 (2) 1500 K 以下は測定できない
パルス加熱法	レーザーフラッシュ法	(1) 試料が少量でよい(1g 以下) (2) 80~1000 K で、ほぼ同一の高精度での測定可能 (3) 比較的簡便	(1) 粉体・液体試料での測定は困難 (2) 潜熱の測定困難 (3) 時定数の長い緩和現象の測定ができない
周期的加熱法	AC 法	(1) 相対的精確度が高い (2) 微量試料で測定可能(10~100 mg) (3) 特殊な条件下での測定が比較的容易 (4) 他の物理量との同時測定ができる	(1) 絶対値の正確度に問題がある (2) 潜熱の測定が不可能 (3) 時定数の長い緩和現象の測定ができない

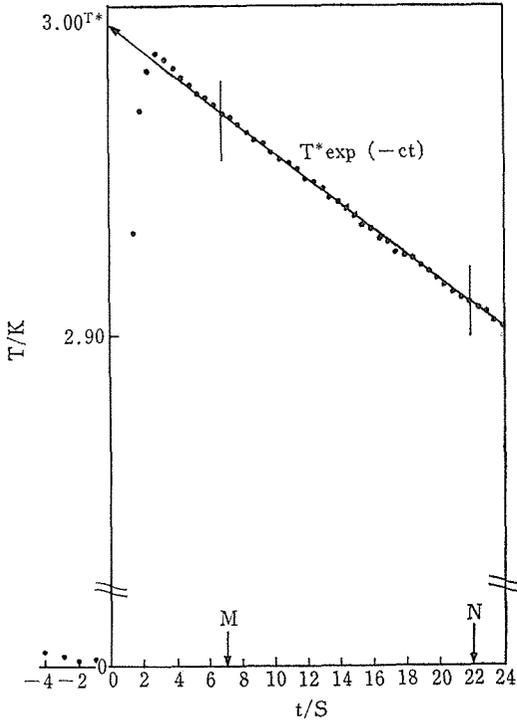


図1 レーザー照射による熱履歴曲線  
 T\*: 外挿温度, C: 熱緩和定数, M: 指数曲線  
 上のデータ処理開始点, N: 処理用データの終点

る測定は比較的熱伝導率の高い試料に限定されて  
 いる<sup>16),17)</sup>. もし粉末試料や低熱伝導率試料に関  
 する高精度測定が可能になり, また測定温度領域  
 が拡張されれば, この方法はセラミックス試料全  
 般に対する汎用的熱容量測定法として無機材質の  
 研究に大きく貢献できるであろう.

板状試料にレーザーを照射したときの試料裏面  
 の温度履歴曲線は図1のようになる. 指数曲線部  
 の照射時刻への外挿点が真の温度上昇に一致する  
 と仮定することがこの(高精度測定)方法の原理  
 となっている<sup>2)</sup>. この仮定の部分的修正は安積<sup>3)</sup>  
 によってなされたが, 一般的ではない. 我々は軸  
 対称二次元熱伝導方程式の一般解<sup>4)</sup>に基づき, こ  
 の仮定の妥当性を吟味し, 測定法と装置の改良を  
 行なった.

4.2.1 理論<sup>4),5)</sup>

軸対称的円柱座標系の熱伝導の一般式は, 図2-  
 1 のようにパラメーターをとると(1)式で与えられ  
 る.

$$\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{q(x,r,t)}{k} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial v}{\partial t} = 0 \dots (1)$$

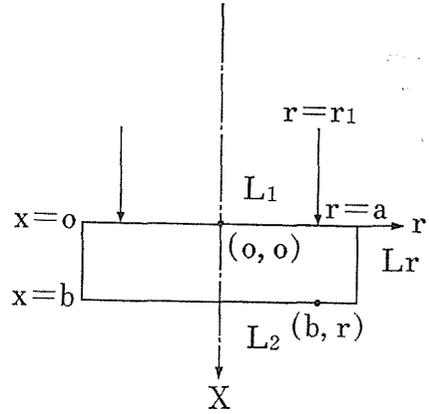


図2-1: 座標軸とパラメーター

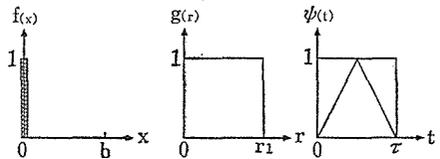


図2-2: 熱源の分布  
 図2 座標軸と熱源

ここで,  $v$ : 温度,  $t$ : 時間,  $q(x,r,t)$ : 熱源,  $k$ :  
 熱伝導率,  $\alpha$ : 熱拡散率(= $k/c\rho$ ),  $c$ : 比熱容量,  
 $\rho$ : 密度

$v$  は一般には定常温度と非定常温度の和である  
 が, フラッシュ法のような非定常測定で必要とさ  
 れる非定常温度  $T$  は(2)式で与えられる.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{q(x,r,t)}{k} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \dots (2)$$

境界条件は, 面  $i$  について  $k_i \partial T / \partial n + h_i T = 0$  ( $k_i$ ,  
 $h_i$ : 定数) であるが, 円板からの熱損が熱放射の  
 みのとき, 円板表面  $i$  の熱伝導係数を  $H_i$  とすれ  
 ば,  $h_i$  は(3)式で与えられ,  $k_i = 1$  となる.

$$h_i = \frac{H_i}{k} = \frac{4\sigma\epsilon_i T_0^3}{k} \dots (3)$$

ここで,  $\partial/\partial n$ : 円板表面の垂直方向の微分,  $T_0$ :  
 時間に独立な周囲温度,  $\sigma$ : Stefan-Boltzmann 定  
 数(= $5.6696 \times 10^{-12} \text{Js}^{-1}\text{cm}^{-2}\text{k}^{-4}$ ),  $\epsilon_i$ : 面  $i$  の放射  
 率であり, また,  $t=0$  のときの瞬間熱源は固体内  
 の初期温度分布でおきかえられる<sup>5)</sup>. このとき,  
 (1)式の第4項は0となり,  $T(x,r,t) = u(x,t) \cdot$   
 $w(r,t)$  ( $u(x,t)$ : 軸成分,  $w(r,t)$ : 径成分) とお  
 けば, (1)式は変数分離型となる.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \dots (4)$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial r} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial w}{\partial t} = 0 \dots (5)$$

(4)式の境界条件は、 $t=0$  のとき  $u(x', 0)=1$ ,  $x=0$  で  $-\partial w/\partial x+h_1u=0$ ,  $x=b$  で  $\partial u/\partial x+h_2u=0$ , (5)式に関しては、 $t=0$  のとき  $w(r', 0)=1$ ,  $r=a$  で  $\partial w/\partial r+h_1w=0$ , である。熱源が  $Qf(x')g(r')$   $\phi(t')$  ( $0 \leq x' \leq b, 0 \leq r' \leq a, t_1 < t' < t_2, f(x'), g(r'), \phi(t')$ : 相対強度) として供給されたときの解は、(4)および(5)式の点熱源のときの解に、グリーンの定理と Duhamel の定理を適用することにより(6)式で与えられる。

$$T_{(x,r,t)} = u(x,t)w(r,t) = \frac{Q}{\rho c} \sum_{n=1}^{\infty} Y_n(x) \int_0^b f(x') Y_n(x') dx' \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z_n^2 J_0(z_n r/a)}{a^2 (z_n^2 + L_r^2) J_0^2(z_n)} \int_0^a r' g(r') J_0\left(z_n \frac{r'}{a}\right) dr' \times \int_{t_1}^{t_2} \exp\left\{-\alpha \left(\frac{z_n^2}{a^2} + \frac{\beta_n^2}{b^2}\right) (t-t')\right\} \Psi(t') dt' \dots\dots(6)$$

ここで、 $L_1 = bh_1$ ,  $L_2 = bh_2$ ,  $L_r = ah_r$  とした。また、

$$Y_n(x) = \frac{\{2(\beta_n^2 + L_2^2)\}^{1/2} \{\beta_n \cos \beta_n(x/b) + L_1 \sin \beta_n(x/b)\}}{b^{1/2} \{(\beta_n^2 + L_1^2)(\beta_n^2 + L_2^2 + L_2) + L_1(\beta_n^2 + L_2^2)\}^{1/2}} \tan \beta_n = \beta_n(L_1 + L_2) / (\beta_n - L_1 L_2) \dots\dots(7)$$

$$z_i J_1(z_i) - L_r J_0(z_i) = 0 \dots\dots(8)$$

である。 $\beta_n, z_i > 0$  ( $n, i=1, 2, 3, \dots$ ) で、 $J_0(z_i), J_1(z_i)$  は 0, 1 次のベッセル関数である。 $Q/\rho c$  は熱損が無いときの温度上昇  $T_\infty$  に等しい。レーザー光を照射したあとの円板の熱履歴曲線は、一般に図1のような形を示すが、指数領域は(6)式の最長寿命項、即ち、 $i=n=1$  項に相当する。今、空間分布が1の強度で、パルス時間幅が  $\tau$ , 半径  $r_1$  のレーザー光を試料円板表面に同心円的に照射したとき、円板内部又は表面上の位置  $(r, x)$  における(6)式の最長寿命項  $T_1$  は次のように表わされる(図2-2 参照)。

$$T_1(r, x, t) / T_\infty = 2Y(x)Y(o)az_1 J_0(z_1 r/a) J_1(z_1 r_1/a) / \{(z_1^2 + L_r^2) J_0^2(z_1) r_1\} \times V(\tau) \exp(-c\tau) \dots\dots(9)$$

$$\text{ここで、 } c = (z_1^2/a^2 + \beta_1^2/b^2)\alpha \dots\dots(10)$$

$$V(\tau) = \begin{cases} 4\{1 + \exp(c\tau) - 2\exp(c\tau/2)\} / (c\tau)^2 & \text{(三角波) } \dots\dots(11) \\ \{\exp(c\tau) - 1\} / (c\tau) & \text{(4角波) } \dots\dots(12) \end{cases}$$

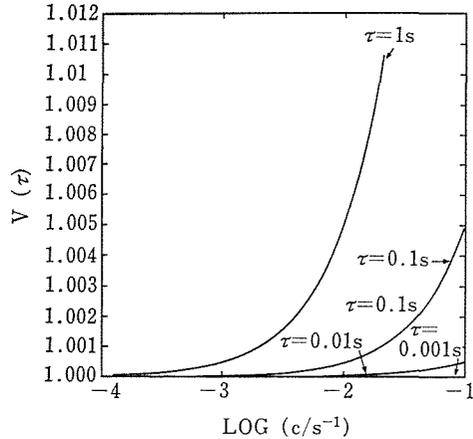


図3 照射時間と補正係数

### 4.2.2 外挿法の精度

#### (1) 照射時間

外挿温度の実験値  $T^*$  は(7)式の指数項の係数  $T_1(r, x, 0)$  に相当する。この式から明らかなように、円板裏面の温度  $T_1(r, b, 0)$  は、レーザー光の輝度分布が一定 ( $g(r)=1, 0 \leq r < r_1$ ) の場合でも、レーザー光の照射時間  $\tau$  と照射径  $r_1$ , 試料の形状  $a/b$ , 測温位置  $r$ , およびビオ数  $H/k$  に依存する。

外挿精度に与える  $\tau$  の影響は、光の時間分布に関係するが、一般に、ルビーレーザーのパルス波形は三角波に近い。今、パルス波形を三角波(11式)又は四角波(12式)として、 $V(\tau)$  と熱緩和定数  $c$  の関係をプロットすると図3のようになる。実験的には、 $c$  は通常  $0.1 \text{ s}^{-1}$  以下であるが、この範囲内では(11)式と(12)式は一致した。ステップ加熱法のように、 $\tau$  を  $1 \sim 10 \text{ s}$  にすると  $V(\tau)$  は  $1.1$  以上になるが、ルビーレーザーの場合、 $\tau$  は  $0.001 \text{ s}$  程度であるので波形によらず  $V(\tau)$  は正確に  $1$  とみなすことができる。

#### (2) 試料の形状、測温位置、照射径

外挿精度に関係する因子の中で、 $a/b, r$  および  $r_1$  は実験的に制御できるが、 $H/k$  は試料の熱伝導率と放射率および測定温度で決まる量である(図4参照)。外挿精度とこれら因子の関係を図5と6に示す。標準的な実験条件にあわせて、 $a=0.5 \text{ cm}, r/a=0, r_1/a=1$  としたとき、図5から明らかなように、 $H/k \leq 0.01 \text{ cm}^{-1}$  の場合、厚み  $b$  に関係なく外挿精度は  $0.1\%$  以内で、 $b/a \div 0.75$  のとき  $H/k=0.16 \text{ cm}^{-1}$  程度までこの精度内で外挿できる。しかし、 $H/k$  がこの値より大きくなると円板の最適な厚みは  $H/k$  が大きくなるほど  $b/$

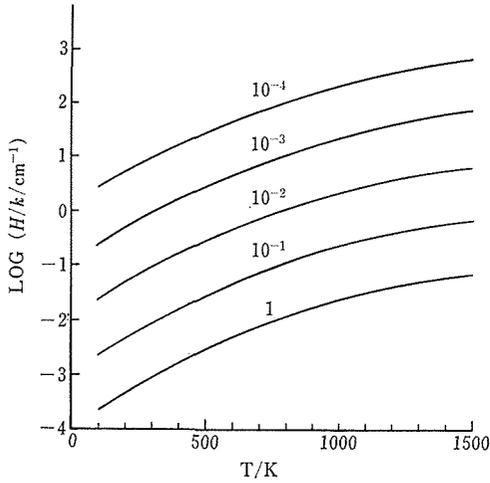


図4  $H/k$ - $T$  曲線

曲線上部の数値は  $k$  ( $W \cdot cm^{-1}K^{-1}$ ) の値を示す.

$\epsilon=1$

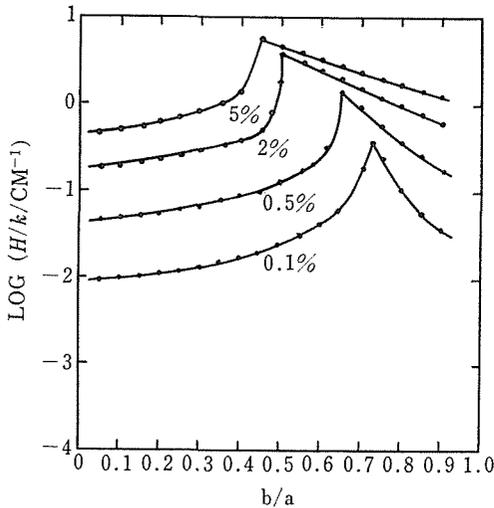


図5 試料の厚みと外挿精度

$r_1/a=1, \epsilon/a=0, a=0.5$  cm

$a$  は小さくなる方向に変化していくと同時に外挿値の系統誤差も大きくなる。安積は  $b/a=0.75$  のとき  $H/k$  の影響をうけないとしているが、上述のように、これは  $H/k$  が小さいときのみ成立することが図から明らかである。

高精度熱容量測定では、通常、 $r_1/a < 1$  にする。この場合最も高い精度を与える測温位置  $r/a$  は  $b/a$  および  $r_1/a$  に依存する。図6は、 $b/a$  が 0.2 の場合、 $\pm 0.5\%$  の外挿精度を与える測温位置と照射径の関係を熱損に対し示してある。 $H/k$  が  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  以下の場合、 $r$  や  $r_1$  の変化は外挿値に対し  $\pm 0.5\%$  以上の影響を与えないが、 $H/k$  が

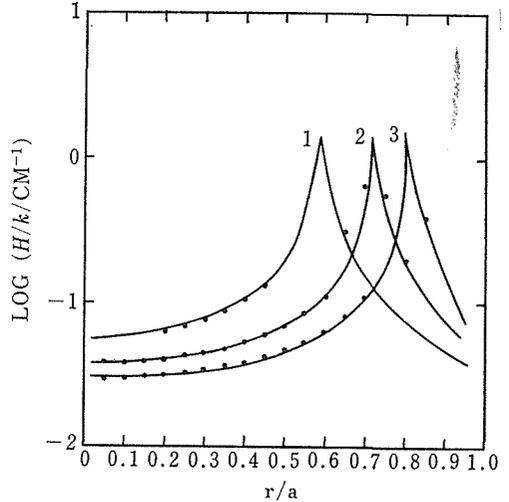


図6 測温位置と照射径の影響

曲線は外挿精度が 99.5% になる関係を示す.

1:  $r_1/a=1$ , 2:  $r_1/a=0.8$ , 3:  $r_1/a=0.6$ ,  $b/a=0.2$

$0.5 \text{ cm}^{-1}$  程度になると大きく関係する。 $H/k \geq 0.5 \text{ cm}^{-1}$  は  $0.1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}K^{-1}$  程度の熱伝導率を持つ物質の場合、1300 K 以上、また、六チタン酸カリウムの場合には、500~700 K 以上における熱損(ただし、 $\epsilon=1$  として計算)に相当する。したがって、 $k \leq 0.05 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}K^{-1}$  の低熱伝導率試料の熱容量測定を可能にするためには、 $b/a$ ,  $r/a$  および  $r_1/a$  を調節するだけでは不十分であり、外挿温度の系統誤差に対する補正が必要である。

#### 4.2.3 外挿温度の補正法<sup>6)</sup>

外挿温度の系統誤差を補正するためには、熱損に関する因子  $H/k$  を知る必要がある。今、(10)式を次のように変形する。

$$z_1^2(b/a)^2 + \beta_1^2 = b^2c/\alpha \quad \dots\dots(13)$$

$c$  と  $\alpha$  は熱履歴曲線から実験的に求められるので、右辺は容易に得られる。左辺は試料サイズ(比)と試料各表面(照射面、裏面、側面)の放射率の比が与えられれば、(7)および(8)式から、 $bH_1/k$  を変数として計算される。計算結果の例を図7に示す。次に、照射径  $r_1$  と測温位置  $r$  が実験的に決めれば、(9)式から、 $T_1(r, b, 0)/T$  が外挿温度に関する補正係数として、 $bH_1/k$  に対して計算される。計算結果の例を図8に示す。今まで  $r$  は点として計算したが、実際には図9に示すように、測温用熱電対をかなり広い範囲にわたってペースト類で接着することが多い(金属の場合はスポット溶接が可能)。したがって、低熱伝導率試

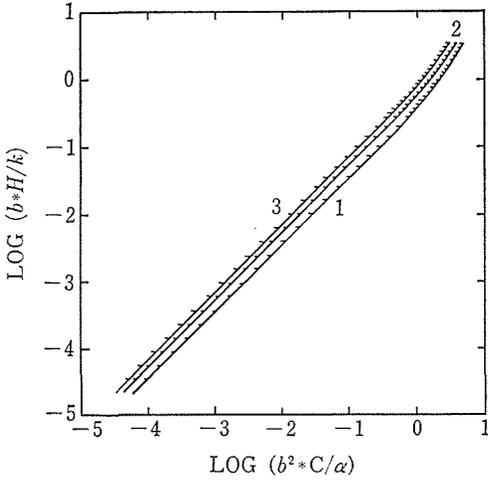


図7 補正曲線1

1:  $H_1=H_2=H_r$ , 2:  $H_1=2H_2=2H_r$ , 3:  $H_1=4H_2=4H_r$ ,  $b/a=0.4$

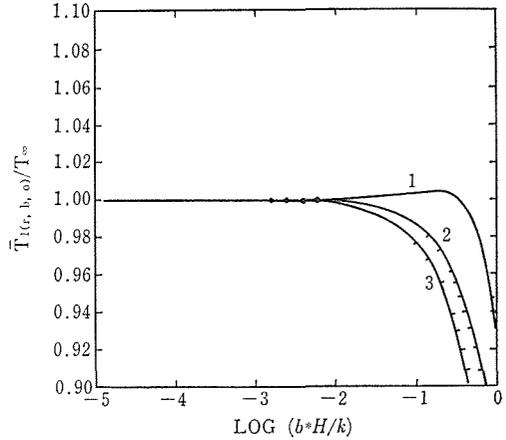


図10 裏面平均温度に対する補正係数

$\bar{T}_1(r, b, 0)$ : 裏面平均温度, 他の条件は図8と同じ

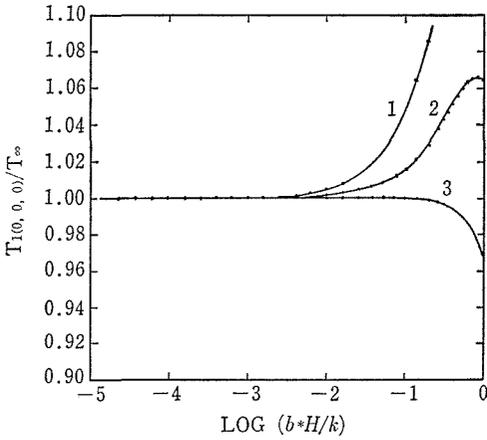


図8 補正曲線2

$r/a=0$ ,  $r_1/a=0.8$ , 他の条件は図7と同じ

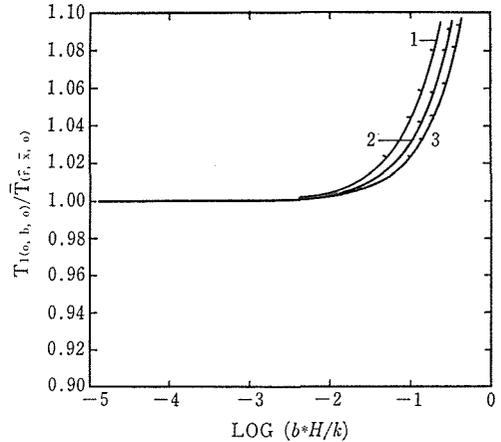


図11 全平均温度に対する補正

$\bar{T}_1(r, x, 0)$ : 試料全域に関する  $T_1$  の平均値, 条件は図10と同じ.

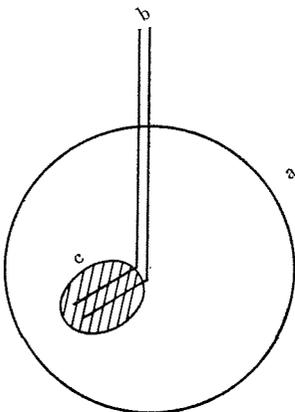


図9 実際の测温位置

a: 試料裏面, b: 熱電対, c: ペースト類

料の場合には熱電対を用いて実験的に求められる温度は試料裏面の平均温度とした方が合理的と考えられる。更に、試料温度はセンサーの位置ではなく、試料内部全域にわたる平均温度で表わすべきと考えられる。これらのことを考慮に入れて求めた補正曲線を図10, 11に示す。

図7~11から明らかなように、補正係数は試料各部の放射率に大きく依存する。個々の試料表面の放射率を実測することは容易ではない。通常、照射面はグラファイト微粒子を塗布するが、他の面も白金、銀又は金などの金属を塗布又は蒸着し、 $\epsilon_i/\epsilon_1$  ( $\epsilon_1=\epsilon_{\text{グラファイト}}\div 0.8$ ) を少なくとも近似的に求めておく必要がある。

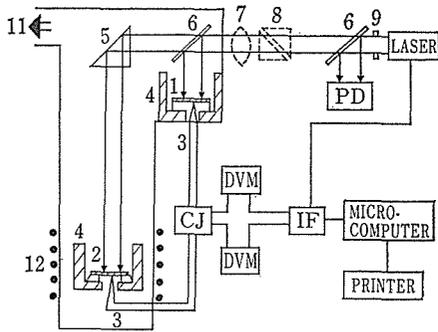


図12 改良型装置のブロック図

- 1: エネルギー検出窓の受光板, 2: 測定試料,  
3: 測温用熱電対, 4: 遮光用円筒, 5: 直角プリズム,  
6: ハーフミラー, 7: 光径調節用レンズ, 8: グラン・テーラープリズム, 9: スリット, 11: 排気系, 12: ヒーター

#### 4.2.4 測定技術の改良<sup>7)</sup>

##### (1) 測定技術に関する問題点

レーザーフラッシュ法で精密熱容量測定を行なおうとするとき、前節で述べたような外挿温度に関する理論的問題以外に、技術的問題として次のような点が挙げられる。(1)エネルギーモニターとして通常用いられている Si 光電素子型エネルギー計の市販品の精度と安定性が必ずしも十分ではない。(2)熱履歴曲線の測定に、熱電対-デジタル電圧計 (DVM)-プリンター方式を用いる場合、図上処理に伴う誤差が無視できず、処理手続きも煩雑である。(3)炉温度又は試料周囲温度を必要に

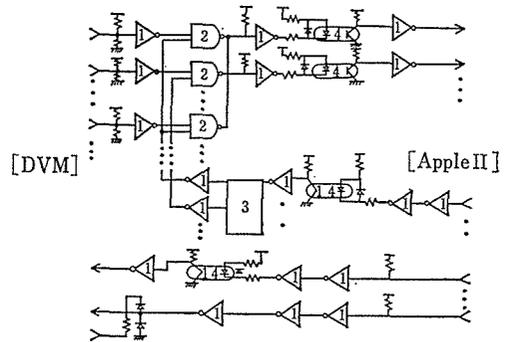


図13 インターフェースの回路

- 1: 74LS14, 2: 74LS01, 3: 74LS138  
4: TLP504

応じて迅速に、また正確に制御することが難かしい。(4)試料回りに関して、レーザーの入射方向が開放されているため、ニュートン則は厳密には成立していない。更に、(5)試料については、試料の受光面に塗布した黒鉛膜の剝離、試料の還元、照射に伴う試料の過熱変化等の可能性がある。

我々は熱履歴曲線のオンライン処理装置と熱電対方式による高精度レーザー出力計の試作を行ない、(4)、(5)についても検討した。

##### (2) 装置の改良

改良型装置のブロックダイアグラムを図12に示す。図中で、円板1は測定試料、同2はレーザー出力計の受光板である。2板の円板のレーザーフラッシュ前後の熱起電力を、それぞれ独立に、2

表2 熱電対起電力の温度換算

	T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	A <sub>6</sub>	A <sub>7</sub>
CRC	65—280	46.195	25.294	-1.1932	0.07079	-1.918E-3	0	2.294	19.211
	280—610	273.2009	17.03949	-0.227304	6.004E-3	-7.015E-5	0	0	0
	610—900	291.708	14.1841	-0.045859	3.841E-4				
	900—1070	340.380	11.2841	0.011864	0	0	0	0	0
	1050—1250	366.194	10.4282	0.0189665	0	0	0	0	0
PL	270—560	273.1634	33.5354	-1.25222	0.100797	-5.461E-3	1.354E-4	0	0
	560—850	290.824	27.3154	-0.24869	4.005E-3	0	0	0	0
	850—1400	327.342	23.3687	-0.10198	2.097E-3	0	0	0	0
PR13	280—570	275.790	176.337	-51.078	22.79	-6.211	0.7138	0	0.7066
	570—1030	324.6222	94.5582	-1.07295	0	0	0	0	32.4275
	1030—1600	317.5850	112.530	-2.5879	0.053933	0	0	0	0

\* If V<0; V=V+9.83722

V: 起電力/mV, T: 温度/K,

$T=A_0+A_1 \times V+A_2 \times V^2+A_3 \times V^3+A_4 \times V^4+A_5 \times V^5+A_6/V+A_7 \times \ln(V)$

$dT/dV=A_1+2A_2 \times V+3A_3 \times V^2+4A_4 \times V^3+5A_5 \times V^4-A_6/V^2+A_7/V$

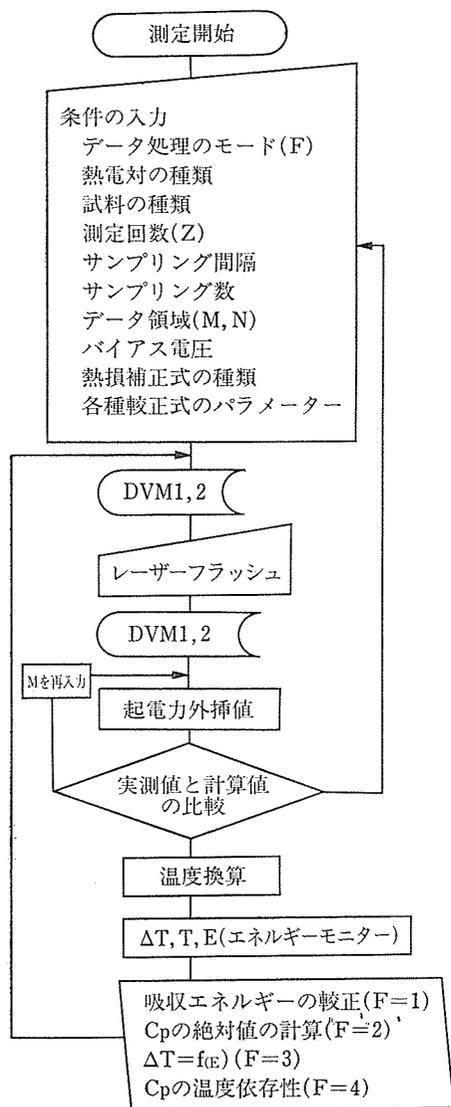


図14 データー処理のフローチャート

台の DVM (YEW 2501, 感度:  $0.1 \mu\text{V}$ ) で TTL レベルの BCD 出力に変換後, これらのデータおよびステータス信号は, 図13に示すように, バッファ (74 LS 14) で波形成形し, ナンドゲート (74 LS 01) とマルチプレクサー (74 LS 138) を用いて 1 バイト並列信号に変換し, ホトカップラー (TLP 504) で電気的に絶縁し, 市販の入出力カード (Apple II 用) を用いてマイクロコンピュータに入力した. 制御信号にもホトカップラーを用いた. 起電力を入力する際, フラッシュ前は適当なサンプリング間隔で移動平均的に, フラッシュ後は  $0.5 \text{ s}$  間隔で適当なサンプリング数 (N) を, 機

械語を用いて入力した. レーザーのトリガー信号はマイクロコンピュータから出力し, フラッシュ時刻の精度は  $\pm 50 \mu\text{s}$  以内であった. フラッシュ時刻におけるフラッシュ前後の起電力外挿値は指数関数を用いて最小二乗法により求めた. なお, フラッシュ後の起電力外挿値を決定する際には, 指数関数に良くフィットする領域のデータ (M 番から N 番目, 図 1 参照) が用いられる. 起電力 (V) および起電力変化 ( $\Delta V/\Delta T$ ) の温度換算に関しては, 表 2 に示すように, 起電力表に対し 5 桁以上の精度の近似式およびその微分式から計算した. プログラム言語は DVM のデータ入力以外は BASIC を用いた. データ処理に関するフローチャートを図14に示す.

(3) 熱電対型レーザー出力計の試作<sup>7)</sup>

Si ホトセルを用いた光検出器の理論的 S/N 比は十分に優れているが<sup>8)</sup>, 我々が入手しやすい検出器の実用精度は  $\pm 0.2 \sim \pm 2\%/25 \text{ h}$  程度であることが多い. フラッシュ法による熱容量測定で必要とされる機能としては,  $0.2 \sim 5 \text{ J}$  程度の波長一定のパルスエネルギーの相対値が高精度 ( $\leq \pm 0.1\%/50 \text{ h}$ ) で測定できることであり, 光検出器のような高感度と高速応答性は必ずしも必要ではない. 今までに, フラッシュ法に熱性検出器<sup>9), 10)</sup>を適用した例は見られないが, 適当な条件のもとではフラッシュ法の原理は殆んどそのままパルスエネルギーの測定にも応用できるであろう. 我々はこのような観点から, エネルギー検出器の試作を行ない, 特性評価を行なった.

出力 P のレーザーパルスに対する円板の吸収率を  $\nu$ , 円板の熱容量を  $C_p$  とすれば, 円板が吸収したエネルギー E は次のようになる.

$$P = \frac{E}{\nu} = \frac{C_p}{\nu} \cdot T_{\infty} \quad \dots\dots(14)$$

室温近傍では,  $C_p$  と  $\nu$  の温度変化は小さい. 一応  $C_p$  の温度依存性が既知の円板を用いれば,  $T_{\infty}$  のみを知ることにより, P ( $\nu$  が不明であれば相対値) は正確に測定できる. 試料円板 2 も  $C_p$  既知の基準物質を用いれば, エネルギー検出器と試料の両円板の吸収エネルギーの比が決まるため, 試料表面の吸収率が不変であれば, 試料の吸収エネルギー検出器として利用できる. 5.2.3 項で示したように, 室温近傍で, 熱損が主に熱輻射によるとすれば,  $H \leq 0.001 \text{ Js}^{-1}\text{cm}^{-2}\text{K}^{-1}$  であるので,

$k$  が  $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$  以上の円板を用いれば、 $T^*$  は他の因子に関係なく  $T_0$  と  $0.05\%$  以内で一致する。黒鉛はこの条件を満たし、更に、吸収率が大きくレーザー加熱に対しても安定であるので、検出器用受光円板に用いた(図12参照)。

この円板 ( $a=0.6 \text{ cm}$ ,  $b=0.05 \text{ cm}$ ) に太さ  $0.005 \text{ cm}$  の CRC 熱電対を銀ペーストで接着し、石英細ピンを介してアルミニウム架台に固定し、その周囲に直径  $2 \text{ cm}$ 、高さ  $15 \text{ cm}$  の黒鉛を塗布したアルミニウム円筒を配置した。ハーフミラーは入射光に対し  $45^\circ$  の角度で設置し、適当な反射率のものが選択できるようにした。これらの受光部は恒温壁条件を満足するように、質量  $30 \text{ kg}$  以上のステンレス製真空槽内に設置した。

試作した検出器の室温における熱電対出力感度は  $0.722 \text{ mV/J}$  ( $\equiv 11.8 \text{ K/J}$ )、応答時間(円板の熱履歴曲線が指数領域に至るまでの時間)は約  $20 \text{ s}$ 、また、冷却の時定数は  $90 \text{ s}$ (真空中)であった。検出器の精度、安定性は検出器の受光円板と試料の吸収エネルギーの比  $E_2/E_1$  から評価した。測定結果を図15および16に示す。レーザー出力変動が  $\pm 10\%$  以内のとき測定値の標準偏差(s.d)は  $\pm 0.09\%$ (図15)、また出力変動が  $\pm 5\%$  のときは  $\pm 0.05$  から  $0.08\%$  であった。Si 光検出器の対応する s.d は高々  $\pm 0.1 \sim \pm 0.3\%$  なので、本検出

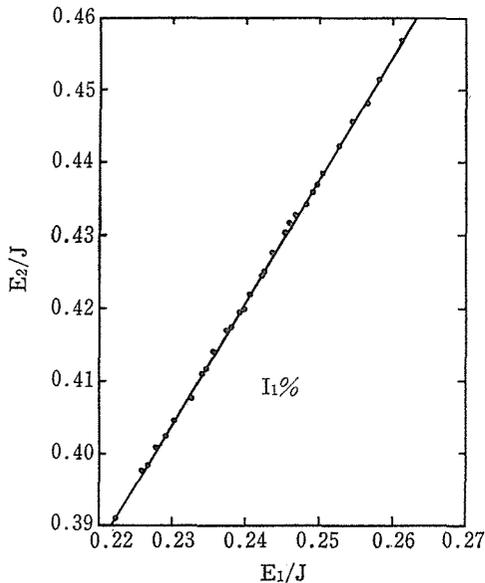


図15 エネルギー検出器の精度(1)

$E_1$ : エネルギー検出器の吸収エネルギー,  
 $E_2$ : 規準試料の吸収エネルギー.

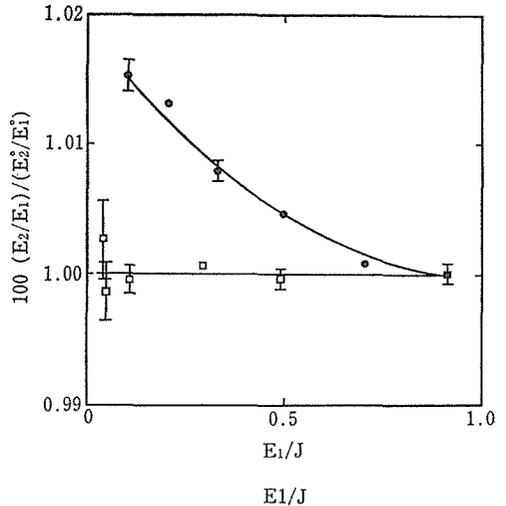


図16 エネルギー検出器の精度(2)  
( $E_2^0/E_1^0$ ) = 3.2,  $E^0 = 1.9 \text{ J}$ , ○印は基準値を示す。

器の精度はかなり改善され、また、Westら<sup>11)</sup>やGunn<sup>12)</sup>によって報告された熱電堆型熱性検出器の値に近いことを示している。

レーザー出力を広範囲に変動させると、図16に示すように、 $E_2/E_1$  は  $1.5\%$  ほど系統的に変動した。レーザー光の入射角はハーフミラーに対し  $45^\circ$  に設置されているので偏光の影響を除くために、グラン・テラープリズムを使用した。上述の傾向は変化しなかった。一方、パルスの輝度分布は、発振出力に依存するので、レーザーポンピング用電圧を一定にして、ガラスフィルターで出力調整をしたところ、 $E_2/E_1$  は誤差範囲内で一定であった。したがって、 $E_2/E_1$  の  $E_1$  依存性は受光円板やハーフミラーの不均一性が大きな原因になっていると思われる。また、 $r_1/a$  から  $0.8$  から  $0.3$  まで変化したとき  $E_2/E_1$  は  $1\%$  ほど変動した。一方、 $(E_2/E_1)_{r_1/a=0.4} / (E_2/E_1)_{r_1/a=1}$  の計算値は  $1 \pm 0.0005$  なので、これも同じ原因と思われる。

受光円板の周囲温度が  $293 \sim 300 \text{ K}$  間で変化したとき、同じ  $E_1$  に対して  $E_2/E_1$  は  $\pm 0.03\%/K$  以上の影響を受けなかった。Westら<sup>11)</sup>は  $\pm 0.05\%$  の精度を得るために、 $\pm 1 \text{ mK}$  で周囲温度を一定にしている。本検出器がこのような厳しい条件を必要としなかった理由として、受光円板の熱容量の温度依存性を考慮していること、(単)熱電対方式のため冷接点(氷)が利用できることなどが考えられる。

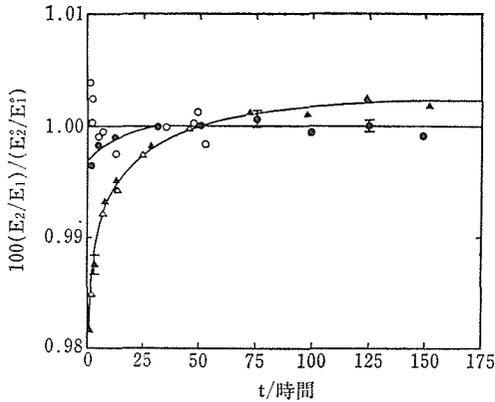


図17 エネルギー検出器の安定性と受光材料の関係  
( $E_2/E_1$ )は各系列に対し排気後 $t=24$ 時間後の値( $E^{\circ}/E^{\circ}$ )で規格化した。

図17に  $E_2/E_1$  と  $Q_D/E_1$  ( $Q_D$ : 大気中に設置されている Si 光検出器の値) の時間依存性を示す。 $E_2/E_1$  および  $Q_D/E_1$  は排気開始後 10 h の間に 0.3~0.6%ほど変化した。黒鉛の代りに、電解黒色アルミニウムおよび 700 K で 0.5 h 熱処理をしたものを円板 2 としたときの  $E_2/E_1$  の経時変化は、図から明らかのように、前者の場合は 50 時間以上にわたって 2% 近く変動したが、後者の場合は、大きさは  $Q_D/E_1$  と同程度であるが、逆方向に変化した。 $Q_D$  の排気前後の系統的变化は無視できると思われるので、経時変化の大きさは、熱処理アルミニウム<黒鉛<アルミニウムの順で変化したので、受光部の表面状態に依存すると思われる。今、レーザーパルスによる受光表面の温度を  $T_s$  とすれば、 $T_s = E / (\pi \rho C_p k \tau)^{1/2} + 285$  より<sup>13)</sup>、吸収エネルギー密度  $E = 10 \text{ J/cm}^2$  に対し、 $T_s = 370 \text{ K}$  (アルミニウムの場合、密度  $\rho = 2.7 \text{ gcm}^{-3}$ 、比熱容量  $C_p = 0.862 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $k = 2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、レーザーパルス幅  $\tau = 0.001 \text{ s}$ ) となり、通常用いられるレーザー出力範囲内ではアルミニウムの表面温度は融点より十分低い。黒鉛の場合、融点と表面温度の差は更に大きい。再現性があることを考慮に入れると、これらの経時変化は受光板表面の気体分子の脱着現象に関係している可能性が大きい。

#### 4.2.5 測定と評価

レーザーフラッシュ法では温度は熱電対を用いて測定される。熱電対の較正は液体窒素温度近傍では  $\pm 0.01 \text{ K}$  以上の精度が要求されるが、室温

以上ではそれほど高い必要はない。例えば  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合、 $\pm 1 \text{ K}$  の較正誤差は室温では  $\pm 0.2\%$ 、1000 K では  $\pm 0.05\%$  程度の測定誤差をもたらすのみである。一方、吸収エネルギーの測定が間接的であることと、光の吸収率は吸収面の状態に敏感に依存することが、この方法の信頼性が必ずしも十分でない原因の一つになっている。 $C_p$  の絶対値を求める場合、同一の受光板をグリースを用いて規準試料と被検試料にはり付ける方法が高橋らによって考案され、高精度測定が可能になったことが報告された<sup>2)</sup>。同一の方法により、改良型装置を用いて再現性の検証を行なった。実験結果を図18に示す。ここで、4セットの繰り返し測定(同じ受光板と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶を使用し、グリースと熱電対はセット毎に交換した)に対し、3セッ

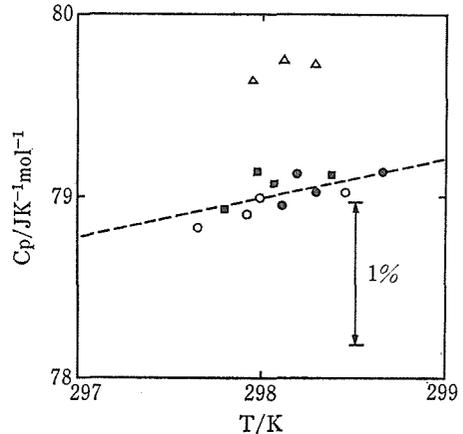


図18  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の熱容量の絶対値  
記号毎にグリースと熱電対を交換、 $a=5\text{mm}$ 、 $b/a=0.4$ 、 $r_1/a=0.8$ 、単結晶

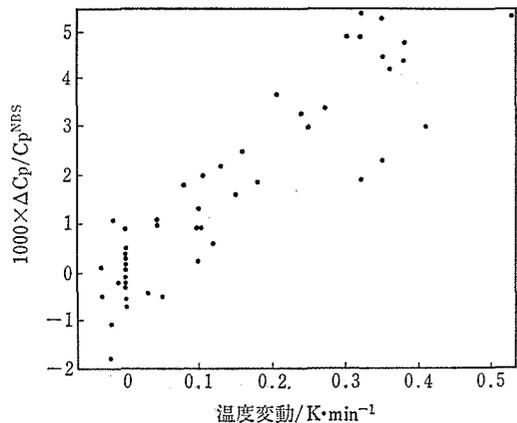


図19 温度変動と熱容量の測定精度  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面に黒鉛微粒子塗布、他の条件は図18と同じ

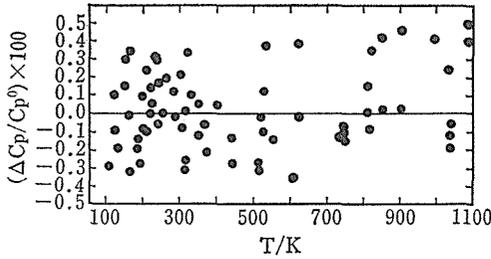


図20 熱容量の測定精度の温度変化  
試料および測定条件は図19に同じ

トの測定値の再現性は  $\pm 0.25\%$  以内であったが、他の1セットの値は約1%ほど系統的に偏倚した。この偏倚は繰り返し測定により除去できるが、原因を確定することは出来なかった。

$C_p$  の温度依存性を測定する場合、炉(恒温壁)の温度を厳密に一定にすることは不可能である。許容される変動幅を明らかにしておくことは実用上重要である。炉の加熱速度と  $C_p$  偏差の相関関係を与える実験結果を図19に示す。ここで、試料は  $Al_2O_3$  単結晶を用い、その表面に黒鉛微粒子(dgf)を塗布し、測定は室温近傍で行った。実験範囲内において、昇温速度と  $C_p$  の偏差の間にはほぼ比例関係が成立した。偏差を0.1%以内におさえるためには、炉の温度変動を0.1 K/min以下にする必要があることが解った。

これらの条件のもとで、室温から1200 Kまでの  $Al_2O_3$  の  $C_p$  の温度依存性を測定した。その結果を図20に示す。なお、室温以下では自然昇温状態で測定し、測温用熱電対はCRCを用いた。また  $C_p$  の標準値としてNBS値<sup>14)</sup>を用いた。測定値の再現性は  $\pm 0.5\%$  以内で、改良前の値1%より、かなり向上した。なお、800 Kより高温側で測定値は系統的に大きくなる傾向があったが、節5.2.4で示した外挿温度に対する補正を行なうと、この系統誤差は殆んど修正することが出来た。このことは、また黒鉛微粒子のルビーレーザー光に対する吸収率の温度変化は殆んど無視できることを意味している。

外挿温度に対する補正法の検証をより明確に行なうために、熱伝導率が  $Al_2O_3$  よりかなり低い石英単結晶の  $C_p$ <sup>16)</sup> の温度依存性を測定した。石英の(全)放射率は石英ガラスとの類似性<sup>15)</sup>から求め、 $H_2/H_1 = H_r/H_1 = 0.9$ とした。また  $r_1/a = 1$  および0.8の条件で測定した。それらの測定結果を

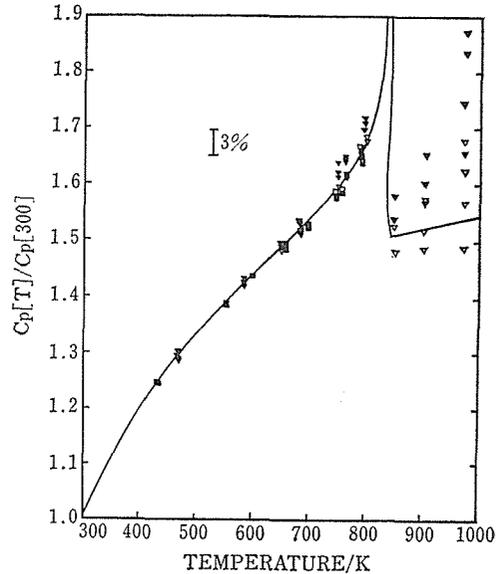


図21 石英単結晶の熱容量

$SiO_2$  表面に黒鉛微粒子塗布、 $9=5$  mm,  $b/a = 0.4$ ,  $\blacktriangledown$ :  $r_1/a = 1$ ,  $\nabla$ :  $\blacktriangledown$  の補正值,  $\blacksquare$ :  $r_1/s = 0.8$ ,  $\square$ :  $\blacksquare$  の補正值,  $H_2/H_1 = H_r/H_1 = 1$ , Z軸上試料円板。

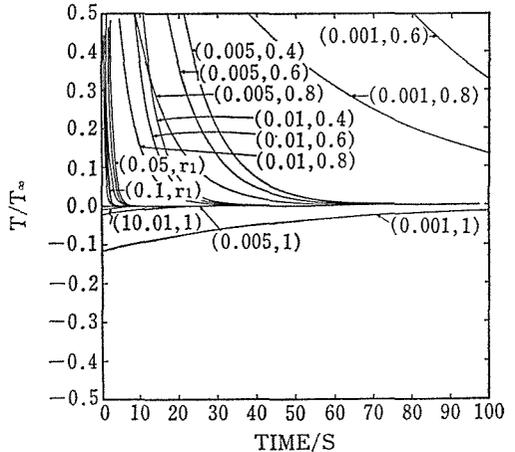


図22 測定条件と熱履歴曲線高次項の減衰時間

曲線は  $i=2$  (式(6), ただし径成分) の計算値 かつこは  $(k, r_1/a)$  を示す。  $a=6$  mm,  $b/a = 0.15$ ,  $k/\alpha = 2$   $J\text{cm}^{-3} K^{-1}$ ,  $H_1 = H_2 = H_r = 0.6$   $W \cdot \text{cm}^{-2} K^{-1}$

図21に示す。  $\log(bH/k) \leq -1.5$  以下の場合、補正值は  $\pm 1\%$  以内で文献値と一致し、この補正法の有効性が検証できた。しかし、 $bH/k$  がより大きくなると測定値は大きく分散するようになった。この原因は、図22に示すように、 $bH/k$  が0.1より大きくなると式6の第2項以下の減衰時

間が極めて長くなることに起因していると思われる。例えば、高次項の減衰時間(図1のM)が30sで、炉温変動が $\pm 0.1$  K/min のとき、外挿温度は通常 0.3~2 K 程度なので、測定誤差は数%から数十%に達する。この誤差を無視できる程度に小さくするためには炉温変動を $\pm 0.01 \sim \pm 0.001$  K/min 以下にする必要がある。この条件は技術的に殆んど実現困難と思われる。更に、熱損が大きくなるほど補正精度は急激に劣化する。したがって、外挿法の適用限界は  $H/k \approx 0.5$  程度であろう。 $H/k$  が 0.5 を越える場合は、受光面以外の試料表面に金や銀などの放射率の小さな金属を蒸着して、 $H$  を小さくすることが有効である。この方法により、比較的熱伝導率の小さなルチン(単結晶)の熱容量を $\pm 1\%$ 以内の精度で1200 K まで測定することができた<sup>19)</sup>。しかし、熱伝導率が $0.03 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  以下の試料を500 K 以上まで高精度で測定することは $H$  を単に小さくするだけでは不十分で、熱媒体法<sup>20)</sup>とうにより試料系の $k$  を大きくする必要がある。この方法では、試料自身の熱拡散率との同時測定は基本的に無理であるが、粉体や低熱伝導率試料の高温熱容量測定法として非常に有効と思われる。

### 4.3 溶解熱法による相安定の解析

$\text{M}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 系の化合物は、組成式  $m\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$  ( $m, n: 1, 2, 3, \dots$ ) で表わされる。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系では、 $(m, n)=(1, 7), (1, 6), (1, 5), (1, 3), (1, 2), (1, 1), (2, 1), (4, 5)$  の相が報告されているが<sup>21)~25)</sup>、この中で、 $(1, 6), (1, 3), (1, 1)$  および  $(4, 5)$  相が一般的に認められている。一方、 $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系では  $(m, n)=(1, 6), (1, 5), (1, 4), (1, 3), (1, 2), (1, 1), (2, 1)$  と  $(2, 3)$  相が報告されている<sup>21), 26)~29)</sup> が、確認されているものは  $(1, 6), (1, 4), (1, 2), (1, 1), (2, 1)$  相にすぎない。これらの相の熱力学的データは極めて乏しく、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系の  $(1, 6), (1, 3), (1, 2), (4, 5)$  と  $(1, 1)$  相に関して、熱容量<sup>25), 30), 31)</sup> 又は生成熱<sup>25), 32)</sup> の実測値又は推定値が発表されている程度で、 $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系については、熱力学データは極めて少ない<sup>33), 34)</sup>。

我々は、これらの相の熱力学的安定関係を明らかにする目的から高温溶解熱法による生成熱測定用の双子型高温微小熱量計を試作し、 $\text{M}_2\text{CO}_3$  ( $\text{M}$

$=\text{Na}, \text{K}$ ) と  $\text{TiO}_2$  の反応により生成した固相の970 K における溶解熱を測定し熱力学的安定関係を考察した。

#### 4.3.1 高温双子型微小熱量計の試作<sup>35)</sup>

##### (1) 原理

カルペ型の子型高温熱量計(使用温度: $\geq 700$  K)の国内での試作例は極めて小数で<sup>36)~39)</sup>、技術的蓄積も不足しており、市販装置は輸入品に限られている。高温溶解熱測定用として見た場合、市販装置では反応室が狭ますぎることと、価格が高いため、試作した。

今、熱容量  $C$ 、温度  $T$  の物体の発熱量を  $dq/dt$ 、熱交換係数を  $H$ 、周囲温度を  $T_0$  とすれば、試料(S)と基準物体(R)に関して(図23参照)、エネルギー保存則とニュートンの冷却則より、式(15)と(16)が成立する<sup>40), 41)</sup>。ただし、物体内部の温度分布は無視できるとする。

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = \frac{dq}{dt} + H_s(T_0 - T_s) \quad \dots\dots(15)$$

$$C_r \frac{dT_r}{dt} = H_r(T_0 - T_r) \quad \dots\dots(16)$$

$\Delta T = T_s - T_r$  とすれば、(16)-(15)より、

$$d(\Delta T) = \frac{dq}{C_s} + \left\{ \frac{H_r}{C_s}(T_0 - T_s) - \frac{H_r}{C_r}(T_0 - T_r) \right\} dt \quad \dots\dots(17)$$

反応(熱の供給)の前後(反応時間: $a \leq t \leq b$ )で、

$$\Delta T_{t=a} = \Delta T_{t=b} = 0 \text{ のとき、全熱量を } q_0 \left( = \int_a^b dp \right)$$

とすれば(17)式より、(4)式が得られる。

$$q_0 = \int_a^b \left\{ \frac{C_s H_r}{C_r}(T_0 - T_r) - H_s(T_0 - T_s) \right\} dT \quad \dots\dots(18)$$

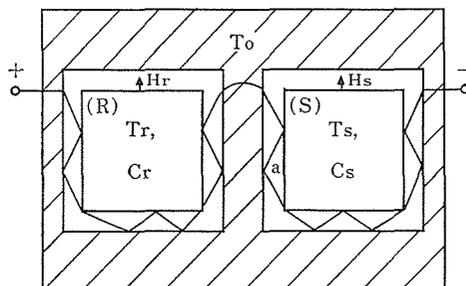


図23 双子型熱量計の模式図

(S): 試料室, (R) 基準試料室,  $T_0$ : ヒートシンク温度,  $a$ : サーモパイル,  $T$ : 温度,  $C$ : 熱容量,  $H$ : 熱伝達係数

s と r の温度の変動速度を  $\phi_s = dT_s/dt$  および  $\phi_r = dT_r/dt$  とおけば、基線  $\Delta T_b$  は次のようになる。

$$\Delta T_b = -\frac{C_s}{H_s}\phi_s + \frac{C_r}{H_r}\phi_r \quad \dots\dots(19)$$

また、 $\phi_s = \phi_r = \phi$ ,  $H_s = H_r = H$  のときには、(18) および(19)式より次のような関係が得られる。

$$\Delta T_b = -\phi(C_s - C_r)/H \quad \dots\dots(20)$$

$$q_0 = H \int_a^b (\Delta T - \Delta T_b) dT = HI_0 \quad \dots\dots(21)$$

(21)式より、両者の温度変動と熱交換係数が等しいときには、全熱量はピーク面積  $I_0$  (観測されるピーク面積  $S_0$  はサーモパイルの起電力を乗じたもの) に比例することがいえる。次に、反応の終点 ( $dq=0$ ) の時間を  $t_0$ 、そのときの温度差を  $\Delta T_p$  とすれば、 $t \geq t_p$  のとき、(17)式より、

$$\Delta T - \Delta T_p = (\Delta T_p - \Delta T_b) \exp\{-(t - t_p)/\tau\} \quad \dots\dots(22)$$

ここで、 $\tau$ (冷却の時定数) =  $C_s/H$  とおいた。

式(15)、(16)は温度分布を無視するなど理想的条件を前提しているが、溶解熱測定のように静的測定を行なう場合は、恒温壁条件 ( $T_0$ :一定) が実現しやすくなることと、 $\phi$  や  $H$  も制御しやすいため、DTA のような動的測定と比較して、式(19)~(22)の定量性は著るしく向上する。式(21)から分るように、同一全発熱量  $q_0$  に対しては、 $H$  が小さいほどピーク面積が広くなり感度は向上する。 $H$  を小さくするためには試料室と周囲の接触部に断熱性の高い材料を用い、また接触面積を狭くする必要がある。しかし  $H$  が小さいと、式

(22)から分るように、ピークは反応終了後もすそをひき、分解能が悪くなると同時に測定時間も長くなる。分解能を上げるためには、 $C_s$  を小さくすることであるが、溶解熱測定の場合には試料室をかなり広くとる ( $>50 \text{ cm}^3$ ) 必要があるので、試料室の壁を薄くするのが効果的である。現実には試料室内部の温度分布はさげられないので、試料室からの熱流束のセンサー (熱電堆) による捕捉率を大きくした方が装置の安定性は向上する。高温では熱損は主に試料室全面からの熱輻射によるため、熱電対は表面全域にわたりできるだけ広く、かつ高い密度で分布させることが望ましい。熱電堆の加工性を考慮に入れて、円筒状試料室が採用されることが多い。装置の精度を上げるためには、更に、炉温度を高精度で制御すると同時に、ヒートシンクの熱容量をできるだけ大きくして、 $\phi_s$  と  $\phi_r$  を 0 に近づけること、また熱的対称性 ( $C_s = C_r$ ,  $\phi_s = \phi_r$ ,  $H_s = H_r$ ) が実現しやすいように、炉体やヒートシンクも含め、高熱伝導材料を使用すると同時幾何学対称性が高くなるように熱量計を作る必要がある。

我々は Kleppa の装置<sup>42),43)</sup> を参考にし、上述の考察に基づいて、室温から  $1000^\circ\text{C}$  で使用可能な装置を試作した。熱量計の中心部の断面図を図 24 a に示す。大気中で  $1000^\circ\text{C}$  以上まで安定で熱伝導率の良いものとして BeO が挙げられるが、入手不可能なので代りにアルミナ(純度: 99.5%) を用いた。アルミナは試料室(セルホルダー)、ヒートシンク、均熱用中間棒および外棒用の材料として用いられた。熱伝導を悪くしたい部分(斜線

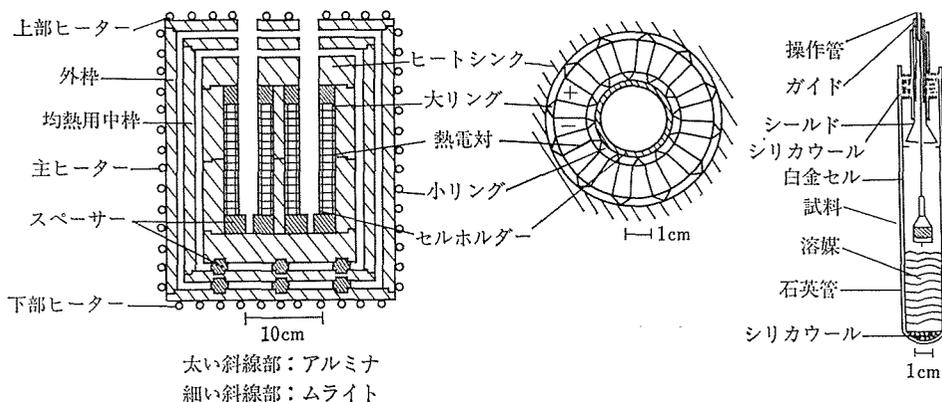


図24 熱量計の構成

a: 熱量計の中心部, b: 熱電推リング, C: 試料セル.

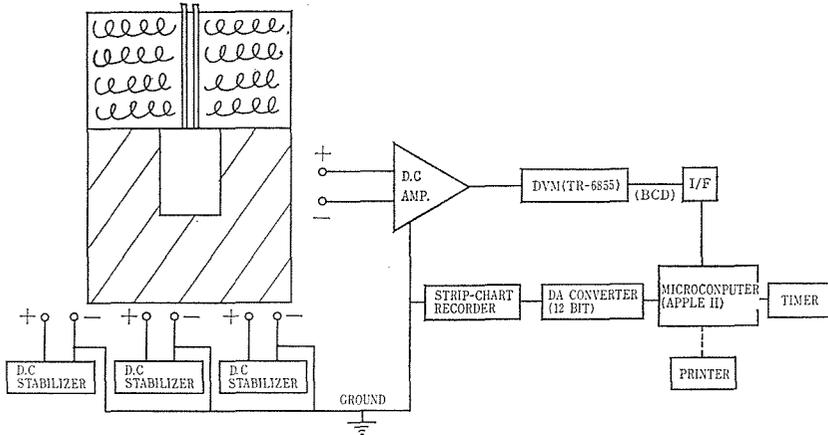


図25 熱量計のブロック図.

部)にはムライトを用いた。ヒートシンクは上中下に3分割し、中間部ヒートシンクは、更に図に垂直な方向に2分割し、接合部を鏡面研磨し、一部分をアルミナセメントで接着した。熱電堆用線材としては高温ではPR系が最も安定性が良いが、ここでは感度を増やすため、熱起電力がPR10の約4倍のプラチネル(線径0.5mm)を用いた。熱電堆は図24bに示すように、一段につき15対の熱電対を長さ15cm、外径3cmのセルホルダー周囲に放射状に配置し、それを15段積み上げ、片側で180対の熱電対を直列に接続した。熱電対は溝をほった大小リング(アルミナ製)とセルホルダー及びヒートシンクの間で機械的に固定した。各部の加工精度は $\pm 50\mu\text{m}$ とした。ヒーター(カルタル線)は上、下及び主部(抵抗:各 $10\Omega$ )に分割され、無誘導的に、アルミナ外枠に巻かれている。ヒーター線はカオーウエットで固定し、その外側の中、下部は耐火レンガ、又上部はカオーウールで充填した。制御用熱電対はPR13を用いた。熱電堆出力は図25に示すように直流増幅(ユニバーサルアンプ(東京理工))後に、デジタルボルトメーター(TR6855(タケダ))を用いてBCD出力に変換し、インターフェース(自作)を介してマイクロコンピュータ(Apple II+)にオンライン的に入力した。外径20mm、長さ100mmの白金ルツボを組み込んだ外径24mm、長さ830mmの石英管をセルホルダーに挿入し、落下法による較正試験を行なった。

## (2) 熱量計の評価

熱電堆出力は、加熱開始後1~2ヶ月間に渡っ

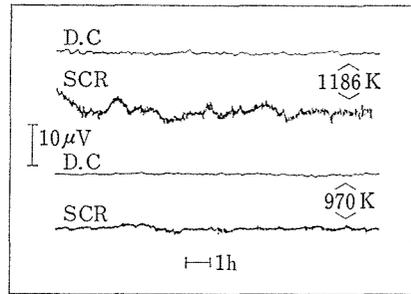


図26 ヒーター制御方式と基線の安定性  
D.C.: 直流安定化電源, SCR: SCR 交流制御

て、数 $10\sim$ 数 $100\mu\text{V}$ の非定常的でスパイク的なノイズが発生した。このノイズの原因は、ヒーター電源や熱電堆の接地の状態に敏感に依存したので、ヒーターと熱電堆間の浮遊静電容量の変化と関係している可能性が大きい。これら初期ノイズが減衰したあとの定常的なノイズに対するヒーターの制御方式の影響について検討した結果を図26に示す。PID-SCR制御の場合、高感度で制御すると、基線に数十 $\mu\text{V}$ 以上のノイズが発生したが、制御感度を低くするとむしろ基線ノイズは減少し、図示されているように、 $970\text{K}$ で約 $\pm 2\mu\text{V/h}$ 、 $1186\text{K}$ で約 $\pm 4\mu\text{V/h}$ のノイズになった。一方、直流安定化電源を用いた場合、それぞれ $\pm 1$ 及び $\pm 2\mu\text{V/h}$ 程度でかなり改善された。通電方式による基線ノイズの増減は前述と同じ理由によると推定される。SCR制御によるノイズを除くためには、ヒーターと熱電堆間を電氣的にシールドすることが有効と思われる。しかし、この対策は予算的に不可能であったので、直流安定化電源を用

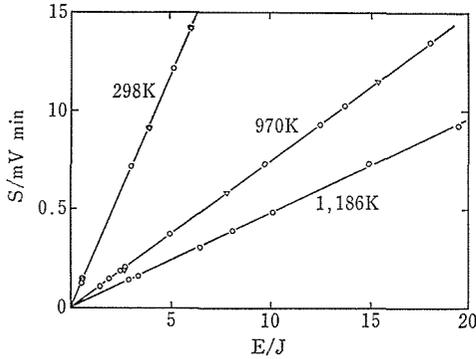


図27 熱量計の較正直線

E: 供給熱量, S: ピーク面積, ○: 白金片, ●: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 片

いると同時に、測定中は測定室の温度調節を中断し、図25のように、接地をすることにより、基線の短周期ノイズを±0.2 μV 程度まで軽減できた。

図27に、298, 970 及び 1186 K における熱量計の較正結果を示す。298 K では白金セル内にヒーターを装着し、ジュール熱法で較正し、970 と 1186 K では室温から白金又は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 片を落下し、エンタルピー法で較正した。較正直線において、3~5 J 以上の熱量 E に対し、ピーク面積 S の直線性は 0.5~3% 以内であった。ただし、落下実験では大きな基線変動が起ることがあり (図28参照)、この場合、再現性は ±5~±10% を越えることがあった。この原因は、落下時の振動によ

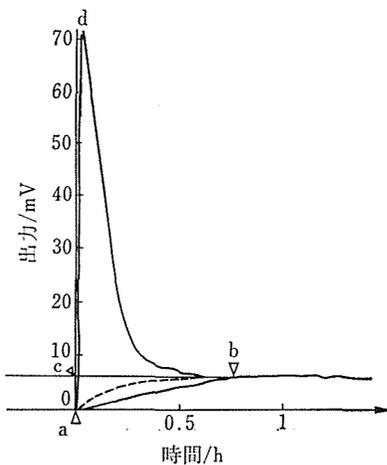


図28 基線変動の大きい出力曲線。

108.6 mg の白金片を 298 K の大気中から 970 K の白金セル中に落下, b: 終点 (熱平衡時刻), 点線: 実際の基線変動の推定曲線, 実験的には面積 abd と同 cbd の平均をとる。

表3 熱量計の特性

温度/K	時定数/s	感 度 J·mV <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> (WK <sup>-1</sup> )	試料部熱容量/J·K <sup>-1</sup>	
			計算値	実測値
298	787	4.21 (0.404)	318	250
970	313	13.33 (1.760)	550	335
1093	247	18.0 (2.21)	547	339
1185	214	21.4 (2.59)	553	344

時定数=C/H, 感度=q<sub>0</sub>/S<sub>0</sub> (式(2)), (2)参照

り、接触熱抵抗 (熱交換係数) が変化することによると思われる。基線に段差が生じない場合、熱量換算ノイズ (検出限界の 1/2) は 970 K において ±0.05 J/h であった。また各温度における装置定数を表 3 に示した。時定数は 787 秒 (室温) から 214 秒 (912 K)、感度は 0.404 JK<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (室温) から 2.51 JK<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (912 K) であった。またセルホルダー内部 (試料部) の全熱容量の実測値と計算値 (=q<sub>0</sub>τ/I<sub>0</sub>) の比は 1.3~1.7 であった。石英管はセルホルダーより上部に伸びており、またセルホルダーも断熱状態にはないため、この値は妥当と思われる。なお、式(21)はピーク面積は全熱量に比例し、その発生速度に依存しないことを示している。この関係は、図29に示すように、実験的にも確認された。即ち、溶解熱測定の際、溶解速度に差があっても、完全に溶解する限り測定値は十分に信頼できることが検証できた。

国内で試作された高温カルペ型熱量計の使用温度は稲葉らのもの<sup>38)</sup>を除いて 700~900 K 以下であるが、我々の装置は、測定時に過度の震動を与えなければ、高温溶解熱測定用として 1200 K まで十分に機能することが実証された。

#### 4.3.2 試料合成とキャラクターゼーション

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (純度: 99.99%, レアメタリック製)

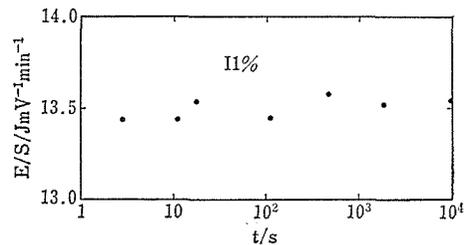


図29 熱の発生速度とピーク面積

セル温度: 970 K, 10 個の白金片を適当な時間間隔で逐次落下, t: 落下終了時刻, 全熱量: 約 10J.

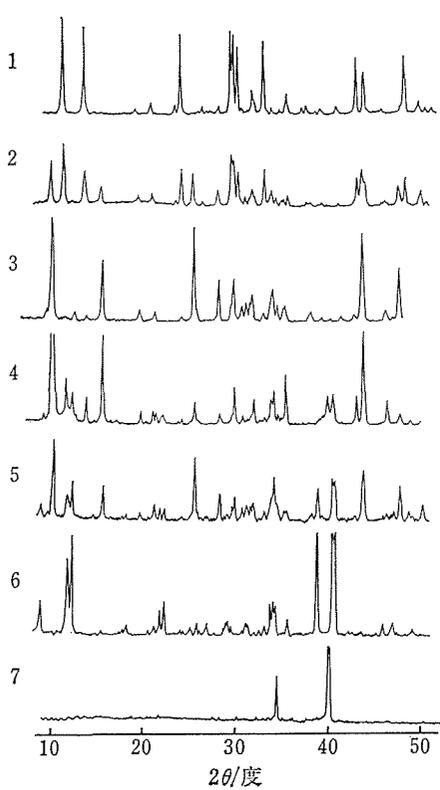


図30  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系生成物の粉末 X 線回折図形 (1); 1:6, (2); 1:4, (3); 1:3, (4); 1:2 (メルトから急冷), (5); 1:2 (粉末合成), (6); 4:5, (7); 1:1.

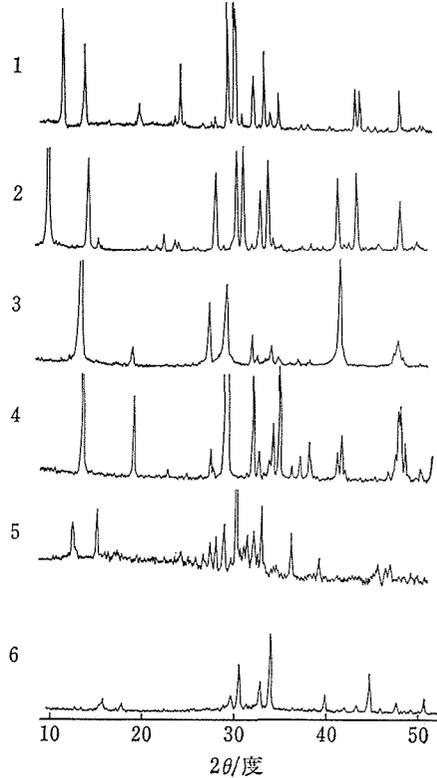


図31  $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系生成物の粉末 X 線回折図形 (1); 1:6, (2); 1:4, (3); 1:2 (メルトから急冷), (4); 1:2 (粉末合成), (5); 3:2, (6); 1:1.

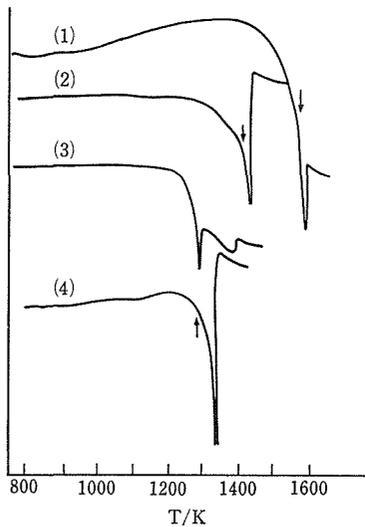


図32  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系生成物の DTA 曲線 (1); 1:6, (2); 1:3, (3); 1:2, (4); 4:5, 加熱速度:  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , 感度:  $\pm 100 \mu\text{V}$  (PR 13), 試料量:  $40\sim 60\text{mg}$ , 矢印は分解又は調和融点.

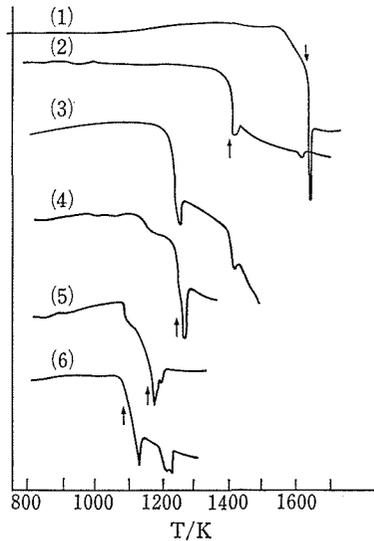


図33  $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  系生成物の DTA 曲線 (1); 1:6, (2); 1:4, (3); 1:3, (4); 1:2, (5); 3:2, (6); 1:1, 他の条件は図32と同じ.

又は  $K_2CO_3$  (同) と  $TiO_2$  (同) との反応により各種化合物を合成した.  $mM_2O \cdot nTiO_2$  において,  $Na_2O-TiO_2$  系 (N 系列) では  $m:n=1:6, 1:4, 1:3, 1:2, 1:1$  および  $4:5$ , また  $K_2O-TiO_2$  系 (K 系列) では,  $1:6, 1:5, 1:4, 1:3, 1:2, 1:1$  および  $2:3$  の組成になるように各試薬を秤量し, 十分に混合してから大気中で白金ルツボを用いて焼成した.  $l=n/m=6, 4, 3$  の混合物は  $900^\circ C$  で  $7\sim 10$  h, 又その他の混合物は  $800^\circ C$  で  $7\sim 10$  h の条件で焼成し, 粉碎, 焼成を 3 回繰り返した. 図 30, 31 に反応生成物の粉末 X 線図形を示す.  $l_N=6, 3, 415$  の生成物は対応する ASTM カードの X 線図形とほぼ一致し,  $l_N=4$  と 2 は, それらをはさむ相の混合物であった. ただし,  $l_N=2$  の融体 ( $\sim 1000^\circ C$ ) からの急冷物は  $6.3, 2.25, 2.1 \text{ \AA}$  の面間隔に対応したかなり強い未確認ピークが観測された.  $l_K=6, 4, 2$  および 1 の X 線図形は ASTM カードと一致した. ただし,  $l_K=2$  の  $800^\circ C$  焼成生成物は融体急冷物の X 線図形とは強度比がかなり異なり, ASTM カードに記載されていない数本の弱いピークが観測された. なお,  $l_K=3/2$  組成の焼成生成物は, ASTM カードの中には記載されていないが, Belyaev ら<sup>22)</sup>によって報告されている相に対応していると思われる. しかし, 両者の X 線図形の一致は良くない.

各生成物の DTA 曲線を図 32, 33 に示す.  $l_N=6, 3, 5/4$  および  $l_K=6, 2$  は明らかに調和溶解を示すが, 他の相は分解溶解を示すと思われる. しかし, ここでは詳細な検討を行なわなかった. なお, 融点は, ピーク位置ではなく, スロープが急激に変化する点から求めた. 焼結とうの収縮現象に伴う基線の変化とはピークの形から区別した.

#### 4.3.3 溶解熱測定と相の安定関係

溶解熱の測定温度は  $697 \pm 2^\circ C$  で, 溶媒として  $35 \text{ g}$  の  $3Na_2O \cdot 4MoO_3$ <sup>44)</sup> を用いた. 質量  $40\sim 50 \text{ mg}$ , 粒度  $200$  ムッシュ以下の試料を白金の試料容器に入れ, 溶媒と熱平衡に達してから, 試料容器を溶媒中に挿入し, 混合, 攪拌を行なった. 溶解熱実験において, 攪拌操作は測定誤差をもたらす大きな要因になることが多い. 我々は攪拌操作を完全に行なうため, 次のような試料容器を用いた. 容器の底は二重底になっており, 一方は可動できるように, 固定底の中央に穴を明け,  $0.3 \text{ mm}$

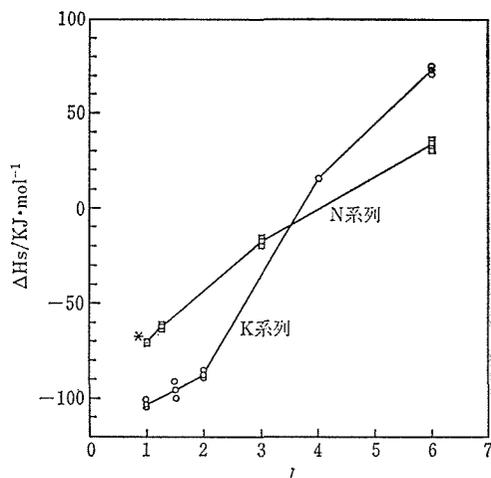
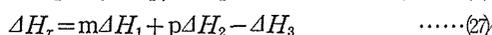
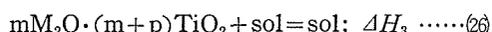
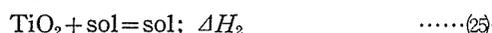
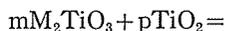


図34  $M_2O \cdot TiO_2$  の  $3Na_2O \cdot 4MoO_3$  への溶解熱測定温度:  $970 \text{ K}$ , □:  $Na_2O-TiO_2$ 系, ○:  $K_2O-TiO_2$ 系, \*: 外挿値.

径ほどの白金棒と接続している. この白金棒の端を溶媒を入れた白金セルの底と接触するまで試料容器を上下して攪拌を行なった. 攪拌操作に伴う熱効果  $Q_s$  は主に, 攪拌時の輻射伝熱量の変化, 溶媒の蒸発と飛沫現象等による. 攪拌操作に伴う熱効果は  $0.35 \pm 0.05 \text{ J/run}$  (吸熱) であった.

溶解熱の測定結果を図 34 に示す. 両系列共,  $l \geq 4$  のときは吸熱, それ以上では発熱になった. N 系列では  $l\Delta H_s$  曲線は比較的単調に変化しているが, K 系列ではその変化は複雑で,  $l < 4$  の領域で急激に変化し, N 系列より一層発熱的になった.  $Na_2O \cdot TiO_2$  は  $950 \text{ K}$  で  $Na_2O$  と  $4Na_2O \cdot 5TiO_2$  に分解することが報告されている. 我々の熱重量分析でも測定温度  $970 \text{ K}$  で減量が認められたので, この相の溶解熱はこの温度では測定できなかった.  $Na_2O$  と  $K_2O$  は大気中で不安定であるため, 測定対象としなかった.

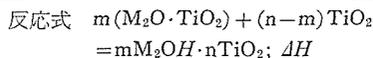
これらの系列で実用的に興味のある組成は  $l \geq 1$  の場合なので, 溶解熱のデータから, 次の反応による反応熱  $\Delta H_r$  を求めることを試みた.



ここで,  $m+p=n$  である.

表4  $mM_2O \cdot nTiO_2$  の反応熱

化合物	$\Delta H_{970}/KJ \cdot mol^{-1}$	
	M=Na	M=K
$M_2O \cdot 6TiO_2$	-57.8	-129.4
$M_2O \cdot 4TiO_2$	—	-91.0
$M_2O \cdot 3TiO_2$	-33.9	—
$M_2O \cdot 2TiO_2$	-20.7	-6.5
$2M_2O \cdot 3TiO_2$	—	-5.5
$4M_2O \cdot 5TiO_2$	-22.9	—



温度 970 K

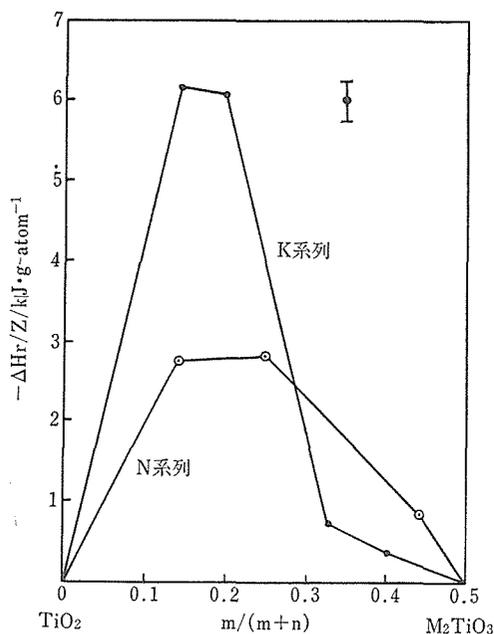


図35  $mM_2O \cdot nTiO_2$  のグラム原子反応熱  
 反応式:  $m(M_2O \cdot TiO_2) + (n-m)TiO_2 = mM_2O \cdot nTiO_2$  温度: 970K.

図34に示されているように、N系列の  $l-\Delta H_s$  曲線は比較的単調に変化しているの、外挿法により、 $Na_2O \cdot TiO_2$  の  $\Delta H_s$  を  $-70.4 KJ/mol$  と求めた。この値は仮想的なものであるが、 $\Delta H_s$  の温度依存性は小さいので、分解温度 950 K 近傍でも、 $\Delta H_{r,970} \doteq \Delta H_{r,950}$  とみなすことができ、実際の反応と対応させることができる。表4に、各相のモル反応熱を、また図35にグラム原子当りの反応熱を示す。

K系列の場合、(1,2) と (2,3) 相は (1,4) と (1,1) 相の化学量論的混合物と比較して、 $\Delta H_r$  は

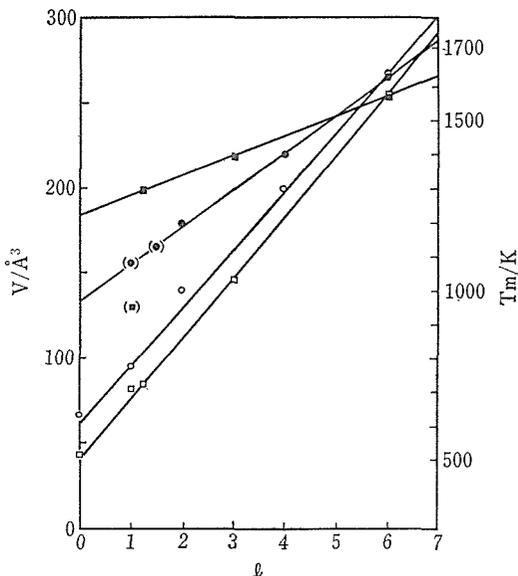


図36 体積および融点と  $l$  の相関関係

$V$ : 単位式量あたりの格子体積,  $T_m$ : . . .

□:  $V(M=Na)$ , ○:  $V(M=K)$ , ◻:  $T_m(M=Na)$ , ●:  $T_m(M=K)$ , ( ): 調和溶融以外の融点.

それぞれ 24.9, 24.5 KJ/mol ほど大きくなった。即ち 0 K ではこれらの相は不安定である。一方、合成実験からはこれらの相は 970 K で安定であることを暗示している。もしそうなら、(1,2) と (2,3) 相の反応のエントロピーは他の相と比べて、異常に大きいと推定される。N系列ではこのような特異な相はなく、どの相もそれを狭む両端の相より負のエントルピーを示した。

図36に示すように、融点  $T_m$ 、およびモル体積  $V$  と  $l$  の間には、 $K_2O \cdot 2TiO_2$  および  $NaO \cdot TiO_2$  を除いて、良い直線関係が成り立つ。K系列では、 $V_k = 61.5 + 34.07 \cdot l$ ,  $T_{m,N} = 965 + 110 \cdot l$ , N系列では  $V_N = 40 + 35.71 \cdot l$ ,  $T_{m,N} = 1220 + 8.6 \cdot l$  となった。 $V_k$  の傾きはアナターゼのモル体積  $34.08 \text{ \AA}^3$  と良く一致していることが注目される。一方、 $K_2O \cdot 2TiO_2$  と  $Na_2O \cdot TiO_2$  のモル体積はこの直線から、膨張側に偏倚している ( $2K_2O \cdot 3TiO_2$  のモル体積は不明)。これら2つの相は結晶構造の中に比較的弱い結合を持っており、相対的に高エントロピー相になっていると推定される。 $K_2O \cdot TiO_2$  も分解溶融するが、 $T_{m,k}-l$  直線上に乗っている。また  $V_k-l$  直線も満足していることから、分解溶融温度と調和溶融温度の差は小さいと考えられ

る。

$T_m-l$  直線から推定した  $M_2O \cdot TiO_2$  の融点 (調和融点:  $K_2O \cdot TiO_2$  では 1160 K,  $Na_2O \cdot TiO_2$  では 1279 K) と他の化合物の  $T_m$  との差を  $\Delta T$  K としたとき,  $\Delta T$  と  $\Delta H_r$  の間には明らかに相関関係がある。特に, 同一又は類似構造を有する化合物については, 系列に関係なく比例関係が成り立つことが解った。これらの事実から次の事柄が考察される。融点  $T_m^l$  は  $\Delta H_m^l / \Delta S_m^l$  ( $\Delta H_m^l$ ,  $\Delta S_m^l$ :  $M_2O \cdot TiO_2$  の融解のエンタルピーおよびエントロピー) に等しいので, 実験結果から次式が成立する。

$$\Delta T = T_m^l - T_m^1 = \Delta H_m^l / \Delta S_m^l - \Delta H_m^1 / \Delta S_m^1 \quad \dots\dots(28)$$

$$= -A \cdot \Delta H_r^l \quad (A: \text{正定数}) \quad \dots\dots(29)$$

今, 1モルの  $M_2O \cdot TiO_2$  融体と  $l$ モルの  $Ti_2O$  融体の混合熱を  $\Delta H_{mix}^l$  とすれば,  $\Delta H_m^l + \Delta H_r^l = \Delta H_{mix}^l + \Delta H_m^l + (l-1)\Delta H_m^r + \Delta C$  である。ここで,  $\Delta H_m^r$  はルチルの融解熱,  $\Delta C$  は熱容量に関する補正項である。この関係と式(28)より, 次式が得られる。

$$\Delta T = -\frac{1}{\Delta S_m^l} \Delta H_r^l + \frac{\Delta S_m^1 (\Delta H_m^l + (l-1)\Delta H_m^r + \Delta H_{mix}^l + \Delta C)}{\Delta S_m^l \cdot \Delta S_m^1} - \frac{\Delta S_m^1 \cdot \Delta H_m^1}{\Delta S_m^l \cdot \Delta S_m^1} \quad \dots\dots(30)$$

したがって, 上式は右边第2項が0で  $A=1/\Delta S_m^l$  のとき式(29)と一致する。

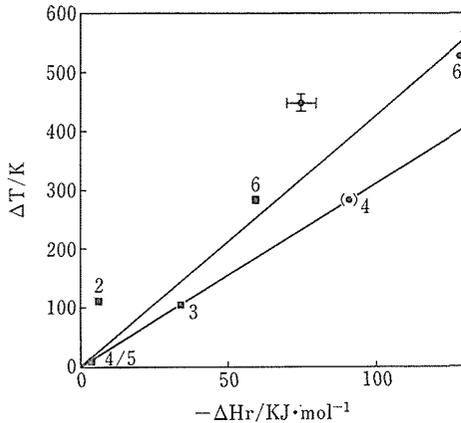


図37  $\Delta T$  と  $H_r$  の相関関係  
 $\Delta T$ :  $T - T_1$ ,  $T_1$  は  $M_2O \cdot TiO_2$  の調和融温度, 数字は  $l$  の値を示す, かつこは図 36 に同じ。

実験結果は, 同一又は類似構造をとるとき, N 系列と K 系列の  $\Delta S_m^l$  は実験誤差範囲内で同じ値をとることを示している。図37より,  $l=6$  (トンネル構造)<sup>45)</sup> のとき,  $\Delta S_m^6 = 0.23 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $n \leq 4$  (層構造)<sup>46), 47)</sup> のとき,  $\Delta S_m^l = 0.33 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  が得られた。  $K_2O \cdot 2TiO_2$  については, 上述の比例関係より高温側にずれている。このことはこの相が高いエントロピーを持つことにより,  $\Delta S_m$  が小さくなったと考えることが出来る。この相は  $Ti^{4+}$  に関し酸素 5 配位構造<sup>48)</sup> を持ち, 熱化学的の特異性と対応している。

反応熱の組成依存性から次のことが推論される。K 系列は N 系列より Ti リッチ側でエンタルピー的により安定になる傾向があり, 融点の組成依存性と一定の関係が認められる。  $l > 6$  の安定相が存在する可能性は K 系列の方が大きく,  $l=3, 4, 5, 6$  の  $\Delta H_r / Z$  ( $Z$ : 化学式中の原子数) は互に近い値を持ち, 生成条件は極めて僅かなエネルギー差によって支配されていると思われる。  $l=2$  は結晶構造と同様, 熱化学的にも特異性が認められる。

参考文献

- 1) 高橋洋一, 神本正行, 熱測定, **10**, 115 (1983).
- 2) Y. Takahashi, H. Yokokawa, H. Kadokura, Y. Sekine, and T. Mukaibo, J. Chem. Thermodynamics, **11**, 379 (1979).
- 3) 安積忠彦, 理学電機ジャーナル, **13**, 16 (1982).
- 4) D. A. Watt, Brit. J. Appl. Phys., **17**, 231 (1966).
- 5) M. Karslow, and J. C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solid" p. 256 (Oxford; Clarendon Press 1959).
- 6) 三橋武文, 藤木良規, 発表, 1983年10月, 第19回熱測定討論会.
- 7) 三橋武文, 赤羽隆史, 長島隆, 藤木良規, 発表 1981年11月, 第17回熱測定討論会.
- 8) H. Melchior, "Laser Handbook," vol. 1, Chap. 6, 7 (North-holland, 1972).
- 9) 鈴木功, "新実験化学講座," vol. 4, 第5章 (丸善, 1976).
- 10) S. R. Gunn, J. Phys. E, **6**, 105 (1973).
- 11) E. D. West, W. E. Case, A. L. Rasmussen, and L. B. Schmidt, J. Res. NBS, **76 A**, 13 (1972).
- 12) S. R. Gunn, Rev. Sci. Instrum., **45**, 936 (1974).
- 13) Z. Jurela and T. Jokie, Rev. Sci. Instrum., **49**, 392 (1978).
- 14) D. A. Ditmars and T. B. Douglas, J. Res. NBS, **75 A**, 401 (1971).

- 15) Y. S. Touloukian and D. P. Dewitt "Thermophysical Properties of Matter," vol, 8, p. 371 (Plenum, 1972).
- 16) H. Yokokawa and Y. Takahashi, *J. Chem. Thermodynamics*, **11**, 411 (1979).
- 17) J. Nakamura, Y. Takahashi, S. Izumi and Kanno, *J. Nucl. Mater.*, **88**, 65 (1980).
- 18) H. Moser, *Physik. Z.* **37**, 737 (1936).
- 19) 三橋武文, 高橋洋一, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 305 (1980).
- 20) 三橋武文, 藤木良規, 発表, 1978年11月, 第14回熱測定討論会.
- 21) K. L. Berry, V. D. Aftandilan, W. W. Gilbert, E. P. H. Meibohm and H. S. Young, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 231 (1960).
- 22) E. K. Belyaev and V. f. Anapoliskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* **16**, 1723 (1971).
- 23) V. G. Batygin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **21**, 762 (1967).
- 24) H. Takei, *J. Mat. Sci.*, **11**, 1465 (1976).
- 25) E. K. Belyaev, N. Sh, Safullin and N. M. Panasenko, *Inorg. Mat.*, **4**, 78 (1968).
- 26) A. J. Easteal and D. J. Udy, *High Temp. Sci.*, **4**, 487 (1972).
- 27) I. P. Belyaev and N. P. Sigada, *Zh. Neorgan. Khimii*, **3**, 425 (1958).
- 28) O. Schmitz-Du Mont H. Rechhard, *Monatsh. Chem.*, **90**, 134 (1959).
- 29) E. K. Belyaev, N. M. Panasenko and V. M. Tomenko, *Inorg. Mat.*, **10**, 395 (1974).
- 30) C. H. Shomate, *J. ACS*, **68**, 1634 (1946).
- 31) B. F. Naylor, *J. ACS*, **67**, 1077 (1945).
- 32) K. O. Bennington and R. R. Brown, *BuMines* RI, 7778 (1974).
- 33) B. I. Panfilou and N. N. Feodosev, *Russ. J. Inorg., Chem.* **10**, 1005 (1965).
- 34) S. A. Kutolin and A. E. Sergeva, *Russ. J. Phys. Chem.*, **39**, 1475 (1965).
- 35) 三橋武文, 藤木良規, 萩原清市, 発表, 1982年10月第18回熱測定討論会.
- 36) T. Maekawa, T. Yokokawa and K. Niwa, *J. Chem. Thermodynamics*, **3**, 143 (1971).
- 37) 神本正行, 萩原清市, 発表, 1979年11月. 第15回熱測定討論会.
- 38) 稲場秀明, 高橋誠一, 美馬敏之, 内藤奎爾, 萩原清市, 発表, 1981年11月, 第17回熱測定討論会.
- 39) 小松哲郎, 脇原将孝, 発表, 第19回熱測定討論会.
- 40) E. Colvet and H. Prat, "Recent Progress in Microcalorimetry" (Pergamon, Oxford, 1963).
- 41) S. C. Mraw, *Rev. Sci. Instrum.*, **53**, 228 (1982).
- 42) O. J. Kleppa, *J. Phy. Chem.*, **64**, 1937 (1960).
- 43) O. J. Kleppa "Calculation of Phase Diagrams and Thermochemistry of Alloy Phases" Edited by Y. A. Chang and J. F. Smith" p. 213, *C. Metallurgical Society of AIME*, (1980).
- 44) A. Navrotsky, "地球科学," 松井義人, 坂野昇編, **V.4**, p. 127, (岩波, 1979).
- 45) S. Anderson and A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **15**, 194 (1962).
- 46) S. Anderson and A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **14**, 1245 (1961).
- 47) A. Verbaere and M. Tournolx, *Bull. Soc. Chim. France*, 1237 (1973).
- 48) S. Anderson and A. D. Wadsley, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 663 (1961).

## 5. 層状構造チタン酸繊維のイオン交換特性と原子力への応用に関する研究

### 5.1 はじめに

チタン酸カリウム化合物の中には一般式として  $K_2O \cdot nTiO_2$  で示す一群がある。この系列の中で  $n$  が 2 と 4 の組成のものは層状構造を有する (図 1)。前者は二チタン酸カリウム ( $K_2Ti_2O_5$ )、後者は四チタン酸カリウム ( $K_2Ti_4O_9$ ) と呼んでいる。これらの層状構造化合物は繊維状に合成することができる。合成方法としてはフラックス法、徐冷焼成法、メルト法などの技術が確立されている。これらの方法で合成した層状構造チタン酸カリウム繊維を二次処理として酸水溶液で処理し、層間のカリウムを全部抽出し、水素イオンで置換した 2 種類の H 型チタン酸 ( $H_2Ti_2O_5 \cdot nH_2O$  及び  $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ ) 繊維は優れたイオン交換材として注目されている (図 2)。

本チタン酸繊維の有効利用のための応用研究として原子力分野での高レベル放射性廃液処理材及びその固定化体の地層処分時の化学バリア材、さ

らに海水ウランの回収材などの材料特性について検討を続けている。

高レベル放射性廃液処理材は「群分離材」の観点から危険な核種を選択的に吸着分離するための検討が重要であり、その吸着分離後はチタン酸塩鉱物として固定化する技術開発が必要である。化学バリア材はキャニスターのパッケージ材を含め、核種が地下水に溶出することを想定し、外部への核種の流出に対するバリアを吸着材で構築するものであり、この種のバリア材は核種の吸着機構、吸着容量、吸着の選択性、吸着条件、材料の化学的安定性などについて検討することが重要である。

層状構造チタン酸繊維は当研究グループが開発した新しいイオン吸着材であり、一つ一つ特性を調べて明らかにし、その上で利用の発展を計りたい。

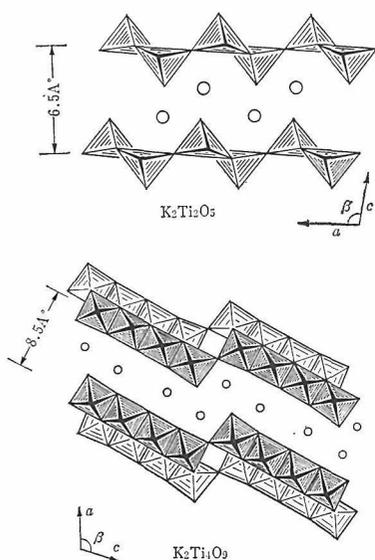


図 1 層状構造チタン酸カリウムの結晶構造の概略図 (丸印はアルカリ金属イオン)

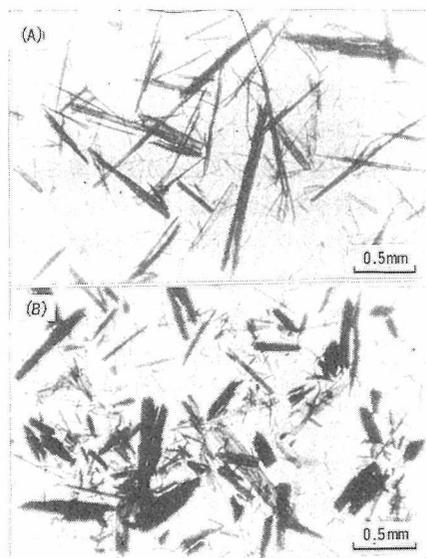


図 2 2 種類の層状構造チタン酸繊維の透過顕微鏡写真  
(A)  $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ , (B)  $H_2Ti_2O_5 \cdot nH_2O$

## 5.2 結晶質チタン酸繊維のキャラクタリゼーション

含水酸化チタンは無機イオン交換体として優れた性質を示すため注目を集めており、その製法、金属イオンに対する吸着特性等について多くの報告がある<sup>1-6)</sup>。この材料は実用的には海水ウランの回収材<sup>7),8)</sup>、高レベル放射性廃液の処理材<sup>9)</sup>として利用しようという研究も盛んである。現在までに三種類の含水酸化チタン、すなわち無定形、アナターゼ型、ルチル型含水酸化チタンが報告されているが<sup>9)</sup>。それらの結晶性は低く、吸着特性等の再現性が悪く、取り扱いにくい等の欠点があった。

一方ここで述べる二種類の結晶質チタン酸繊維は層状構造を有する新しい型の含水酸化チタンであり、高レベル放射性廃液処理等、種々の用途が考えられる興味深い物質である。

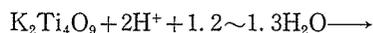
この結晶質チタン酸繊維およびそのイオン交換された物質のキャラクタリゼーションを行なうことは、イオン交換現象をより深く理解する上で不可欠である。またチタン酸アルカリ金属の水和相の研究という観点からも興味深い。現在までにこのような観点からの報告はいくつか見られるが<sup>10)-14)</sup>、それらは系統的なものではなく、報文によって結果が一致しない等の混乱が見られる。そこで本節では、結晶質チタン酸繊維およびそのイオン交換過程において得られたいくつかの固相について主に構造の面からキャラクタリゼーションを行なった結果を示す。

### 5.2.1 四チタン酸カリウムから誘導される結晶質チタン酸繊維

四チタン酸カリウムは層状構造を持ち、その層間に含まれている  $K^+$  イオンは酸処理によって簡単に溶脱できることが知られている<sup>11),12),14)</sup>。本実験では結晶質チタン酸繊維を次のように作製した。まず繊維状の四チタン酸カリウムを既報<sup>15)</sup>に従ってフラックス法によって合成した。この四チタン酸カリウム約 15 g を内径 2.5 cm のカラムにつめ、1 規定の塩酸溶液を溶出液中の  $K^+$  イオン濃度が無視できる量 ( $<1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) になるまでカラムに流した。その後余剰の酸を除去するためにイオン交換蒸留水をカラムに通し、流出液の pH 値が 5 以上になるようにした。このよう

にして得られた生成物を相対湿度 70% に調整したデシケータ中で恒量になるまで乾燥保存した。

結晶質チタン酸繊維を一定量精秤し、濃硫酸と硫酸アンモニウムを加えて加熱溶解させ、 $K^+$  イオンの含有量を原子吸光法で調べた。その結果、結晶質チタン酸繊維 1 g 中の  $K^+$  イオン残存量は 1.02 mg と、四チタン酸カリウム中の  $K^+$  イオンの 99.7% が溶脱できていることがわかった<sup>16)</sup>。また 800°C における重量減少が 10.9~11.5% であることから結晶質チタン酸繊維は化学式あたり 1.2~1.3 分子の水和水を持つことがわかった。以上の結果から四チタン酸カリウムから結晶質チタン酸繊維の作製は次のような反応式で表わすことができる。



得られた物質は白色繊維状でその大きさは平均長さ 1 mm × 直径 0.01 mm であった。

### 5.2.2 結晶質チタン酸繊維 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ の構造<sup>17)</sup>

結晶質チタン酸繊維、 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$  の粉末 X 線パターンは、この物質が四チタン酸カリウムと同じ結晶対称性すなわち C-底心単斜格子 (C2/m, Z=4) を持っているとして指数付けできた。(表 1) 得られた格子定数の値は  $a=19.968(4) \text{ \AA}$ ,  $b=3.746(1) \text{ \AA}$ ,  $c=12.025(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta=114.01(1)^\circ$  であった。これに対して四チタン酸カリウムの格子定数は Dion 等によって  $a=18.25(1) \text{ \AA}$ ,  $b=3.791(1) \text{ \AA}$ ,  $c=12.01(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta=106.4(1)^\circ$  と報告されている<sup>18)</sup>。両者を比較すると a 軸と  $\beta$  角の値に変化が見られるのに対して b 軸と c 軸はほぼ同じ長さであることがわかる。四チタン酸カリウムにおいて b 軸は  $TiO_6$  八面体の体対角線の長さ、c 軸は四個の  $TiO_6$  八面体が稜共有で一列に並んで連結した構造単位の対角線の長さに相当する。したがって四チタン酸カリウムから脱カリウム処理を行なっても  $TiO_6$  八面体の連鎖様式に変化は起きないと考えられる。すなわち結晶質チタン酸繊維は四チタン酸カリウムに比べて層間距離が若干増大し ( $(a \sin \beta) / 2 : 8.75 \text{ \AA} \rightarrow 9.12 \text{ \AA}$ )、隣接した  $(Ti_4O_9^{2-})_n$  の層が c 軸方向に相互にずれてはいるが、基本的な骨格構造はほとんど同じであると結論できる<sup>19)</sup>。図 3 に結晶質チタン酸繊維の骨格構造を示す。この図から、層間は一様では

表1 結晶質チタン酸繊維,  $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$  の粉末 X 線回折データ

hkl	d(計算値)(Å)	d(実測値)(Å)	強度
001	10.99	10.98	vw
200	9.12	9.04	vs
20 $\bar{1}$	9.06		
201	5.93	5.93	vw
20 $\bar{2}$	5.88	5.89	vw
40 $\bar{1}$	4.99	4.99	s
400	4.56	4.56	w
202	4.04	4.03	vw
401	3.711	3.709	m
110	3.669	3.670	s
60 $\bar{2}$	3.286	3.284	m
310	3.189	3.187	m
60 $\bar{3}$	3.020	3.019	m
402	2.965	2.967	s
51 $\bar{1}$	2.728	2.728	vw
601	2.665	2.664	w
60 $\bar{4}$	2.641	2.641	w
80 $\bar{3}$	2.429	2.428	m
40 $\bar{5}$	2.397	2.397	s
20 $\bar{5}$	2.366	2.366	m
602	2.294	2.293	w
801	2.071	2.072	m
205	1.962	1.960	m
60 $\bar{6}$	1.960		
100 $\bar{4}$	1.922	1.923	m
020	1.873	1.873	m
220	1.835	1.835	vw
22 $\bar{1}$	1.834		

vs=非常に強い, s=強い, m=中程度, w=弱い, vw=非常に弱い

なく b 軸の長さを周期として広い部分と狭い部分が繰り返していることがわかる。

結晶質チタン酸繊維の化学式,  $H_2Ti_4O_9 \cdot 1.2 \sim 1.3H_2O$ , は近似的に  $(H^+, H_3O^+)Ti_4O_9$  と表現できる。このことは、層間に二種類の交換可能な水素イオン, すなわちヒドロニウムイオンとプロトンが存在することを示唆している。後者のプロトンは  $(Ti_4O_9^{2-})_n$  シート構造中の電気陰性度の最も高い酸素に結合して水酸基として存在していると考えられる。図3中に矢印で示した酸素は二個の  $TiO_6$  八面体に共有されることがないため最も電気陰性度の高いものである。またこの物質は単位胞あたり四分子から成っているため、四個のヒドロニウムイオンと四個の水酸基を含まなければならない。図3中に示した通り水酸基結合をつくる

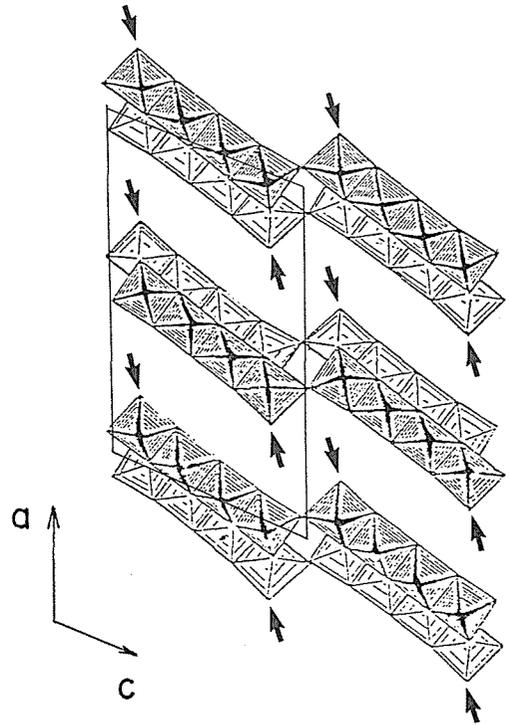


図3 結晶質チタン酸繊維の骨格構造

のに適当な酸素は単位胞あたり四個存在している。残りのヒドロニウムイオンは  $(Ti_4O_9^{2-})_n$  のシート構造がつぶれないように広げる働きをしていると考えられる。図3から明らかなように、結晶質チタン酸繊維は単位胞あたり、二個の互いに独立な層間を有し、それらは b 軸方向に  $b/2$  ずれているだけである。上述の議論から、この互いに独立な層間には四個の交換可能なサイト、すなわち二個のヒドロニウムイオンと二個の水酸基を含むと結論できる。

### 5.2.3 結晶質チタン酸繊維, $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ , 上での $Na^+/H^+$ , $K^+/H^+$ 交換反応とそれに伴う構造変化<sup>20)</sup>

(1) 実験方法 結晶質チタン酸繊維に対する  $Na^+$ ,  $K^+$  イオンの滴定実験はバッチ法により以下のように行なった。結晶質チタン酸繊維 0.2 g と  $Na^+$  または  $K^+$  イオンの塩化物と水酸化物の混合溶液 20  $cm^3$  を  $25 \pm 0.5^\circ C$  で 4 日間接触させた。なおこの実験に用いた結晶質チタン酸繊維の化学式は  $800^\circ C$  における重量減少が 11.0% であることから  $H_2Ti_4O_9 \cdot 1.2H_2O$  であった。混合溶液のイオン強度は  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  に調整し、塩化物と水酸化物の比率 ( $MCl/MOH$ , 但し  $M=Na, K$ ) を

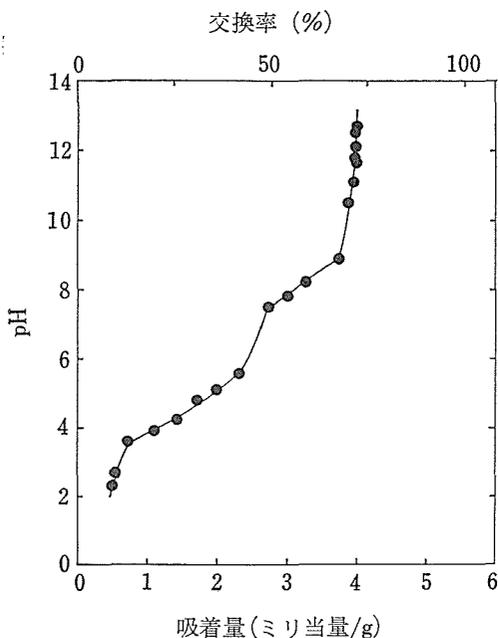


図4 Na<sup>+</sup>イオンによるpH滴定曲線

0.1M/0.0M から 0.0M/0.1M まで変化させた。平衡到達後、液相については pH 値を pH メータで、金属イオン濃度を原子吸光法で測定した。固相は口過洗浄後、相対湿度70%に保ったデシケータ中で乾燥させた。恒量に達した後、800°C における重量減少から水分含量を求め、また粉末 X 線パターンを測定して層構造の変化を検討した。

(2) Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換反応 Na<sup>+</sup>イオンによる滴定曲線を図4に示す。飽和吸着量は、4.0ミリ当量/g であってこの値は理論交換容量 (5.55 ミリ当量/g) の約 3/4 にあたる。また交換率が50%付近で pH 値にジャンプが見られることから、Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換反応は二段階、すなわち 0—50%、50—72% の二領域で進行することが判明した。図5に種々の交換段階における固相の粉末X線パターンを示す。交換量が0.5ミリ当量/g までは粉末X線パターンは連続的に変化することから、Na<sup>+</sup>イオンは固溶体を作って層間に進入すると考えられる。この領域は滴定曲線の最初の pH 値の急上昇している部分に相当する。この領域を越えると層間距離が互いに異なる二つの相が現われる。これらは一方は未交換相、もう一方は交換相である。交換反応の進行とともに後者の割合が高まり、交換率が50%付近では一相のみとなる。このように未交換相と交換相が共存することによってイオン交換

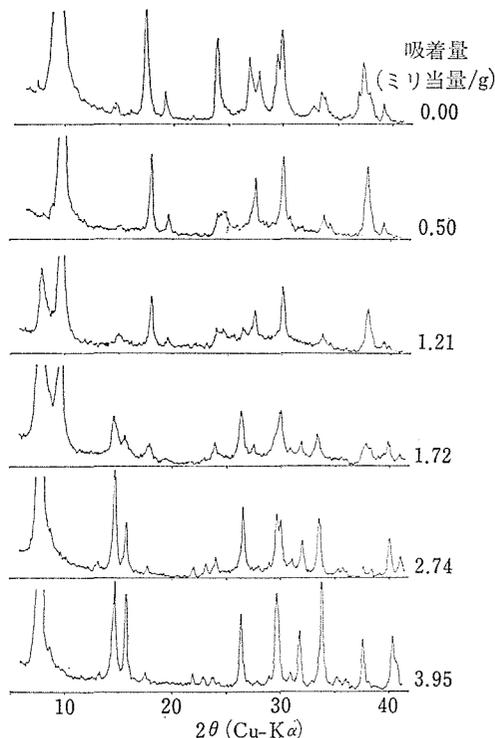
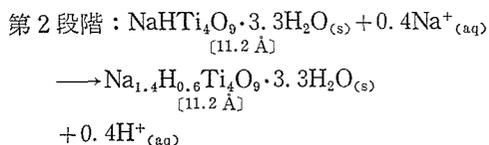
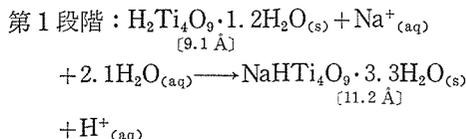


図5 Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>交換過程における粉末X線パターンの変化

反応が進行する現象は層状構造を持つ無機イオン交換体では一般的に見られるものである<sup>21)</sup>。更に Na<sup>+</sup>イオンを交換させると、層間距離、層間水の量を変化させることなく、交換率が72%の点まで反応は進行する。以上の結果は次の2式に要約される。



但し角括弧内の数字は層間距離に相当する(200)面間隔である。表2はこのイオン交換過程において得られた固相の格子定数の値を示している。a軸の値のみに変化が見られることから Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換反応は Na<sup>+</sup>イオンおよび水分子が層間に進入することによる層間距離の増大だけで説明できる。また図6は(200)反射のピーク面積の割合から求めた上述の固相の概略の相対的増減を示した

表2 Na<sup>+</sup> イオン交換相の格子定数

相	化学組成	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å <sup>3</sup> )
HH	H <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·1.2H <sub>2</sub> O	19.968(4)	3.746(1)	12.025(2)	114.01(1)	821.7(2)
Na1	NaHTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·3.3H <sub>2</sub> O	24.337(5)	3.763(1)	12.028(3)	112.52(2)	1017.4(3)
Na2	Na <sub>1.4</sub> H <sub>0.6</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·3.3H <sub>2</sub> O	24.378(4)	3.781(1)	12.054(3)	113.10(1)	1022.1(3)

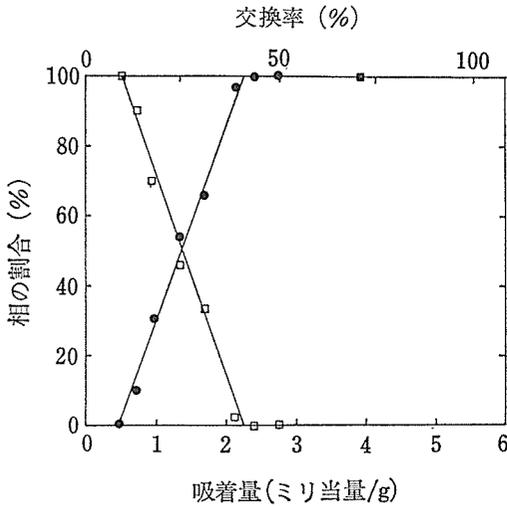


図6 Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換過程に現われる相の相対的増減  
□ : HH, ● : Na 1, ■ : Na 2

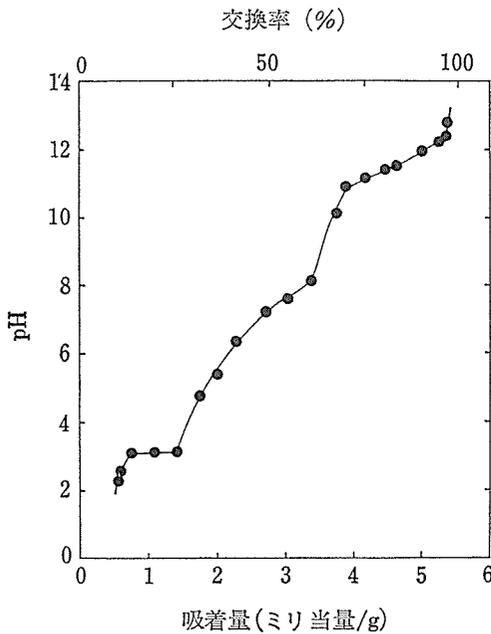


図7 K<sup>+</sup> イオンによる pH 滴定曲線

ものである。

Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換反応の場合、Na<sup>+</sup> イオンは結晶質チタン酸繊維の交換可能な水素イオンのうちの約

3/4 しか置換しないのに対し K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換反応の場合は次の(3)で述べるように同様の条件下ではほぼ100%の交換が達成される。一般に水相中の金属イオンは水和水の全部または一部を失なった形で固相中にとり込まれるが、Na<sup>+</sup> イオンはK<sup>+</sup> イオンに比べて大きな水とエネルギーを持っているため<sup>22)</sup>イオン交換される際により大きなエネルギーを必要とすることに、上述の事実は関係しているものと考えられる。

(3) K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換反応 図7に K<sup>+</sup> イオンによる滴定曲線を示す。飽和吸着量は5.45ミリ当量/gであり、結晶質チタン酸繊維の交換可能な水素イオンの98%が交換された。この滴定実験の結果と、その際の固相の粉末X線パターンの変化から、K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>交換反応は層間距離、K<sup>+</sup> イオンおよび水和水の含有量が異なる四つの固相を経由して段階的に進行することが明らかになった。[第1段階：0—25%，第2段階：25—50%，第3段階：50—70%，第4段階：70—98%] 各段階における固相の化学組成および層間距離の変化は次の四つの反応式に要約される。

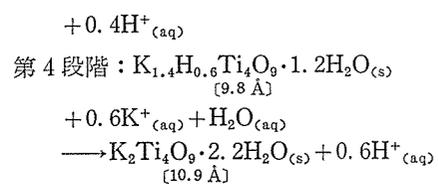
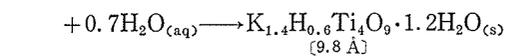
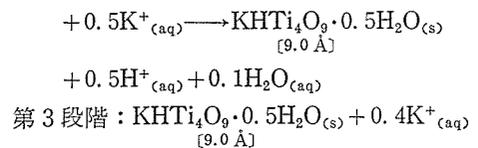
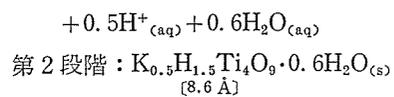
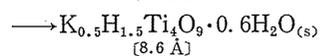
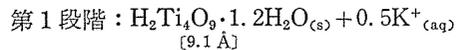


表3 K<sup>+</sup>イオン交換相の格子定数

相	化学組成	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å <sup>3</sup> )
HH	H <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·1.2H <sub>2</sub> O	19,968(4)	3,746(1)	12,025(2)	114,01(1)	821,7(2)
K1	K <sub>0.5</sub> H <sub>1.5</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·0.6H <sub>2</sub> O	19,303(3)	3,752(1)	12,078(3)	116,76(2)	781,0(3)
K2	KHTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	18,708(9)	3,770(2)	12,005(7)	104,54(7)	819,5(6)
K3	K <sub>1.4</sub> H <sub>0.6</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·1.2H <sub>2</sub> O	22,267(9)	3,782(2)	12,086(7)	117,94(5)	899,2(8)
K4	K <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·2.2H <sub>2</sub> O	22,399(5)	3,793(1)	12,036(2)	103,72(2)	993,4(4)

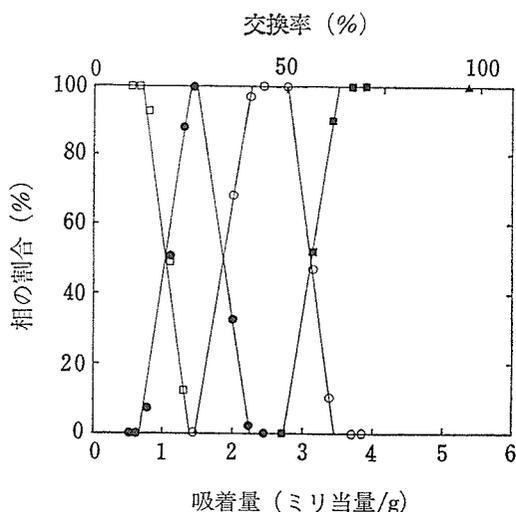


図8 K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>交換過程に現われる相の相対的増減  
 □: HH, ●: K1, ○: K2, ■: K3, ▲: K4

応も理論交換容量の  $n/4$  ( $n=1, 2, 3, 4$ ) の点を区切りとして段階的に進行する傾向がある。この現象は結晶質チタン酸繊維の層間に四個の交換サイトがあることを反映していると考えられる。

図8は K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換過程に現われる固相の相対的増減を示したものである。第1, 2, 3段階においては、二つの固相、すなわち交換量の多い相と少ない相が出現してその比率が変化することにより交換反応が進行するが、第4段階ではそのような現象は見られず、70%交換相が徐々に完全交換相に変化した。表3はこれらの固相の化学組成と格子定数をまとめたものである。a軸とβ角の値に変化が見られることから、K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換反応の場合には層間距離の伸縮だけでなく、隣接した (Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub> の層の c 軸方向のずれも伴っていることが判明した。

上述の反応式からも明らかのように、第1段階では交換した K<sup>+</sup> イオンのモル数と固相から放出された水分子のモル数がほぼ等しいのに対して第

2段階では固相の水含量は変化しない。5.2.2で述べたように結晶質チタン酸繊維は交換可能な水素イオンとして二個のヒドロニウムイオンと二個の水酸基のプロトンを層間に持っている。したがって第1段階では K<sup>+</sup> イオンは二個のヒドロニウムイオンのうちの一個を置換し、次の第2段階では二個の水酸基のプロトンのうちの一個と交換すると結論される。第3および第4段階では K<sup>+</sup> イオンの交換に伴って層間に水分子がとり込まれる。この現象は、K<sup>+</sup> イオンが第3, 4のサイトを占めると隣接した K<sup>+</sup> イオン間の距離が近くなり、その反発力で不安定になるため、この反発力を緩和するように水分子が K<sup>+</sup> イオンを遮蔽する形で層間にとり込まれることを示唆している。

上述のように結晶質チタン酸繊維に対する Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> イオンのイオン交換反応は段階的に起こることが判明した。これらの段階のうち、Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換過程の第1段階、K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換過程の第1~3段階では二つの固相が共存することによって反応が進行する。相律によるとこのような条件下ではイオン交換反応は溶液の pH 値が一定に保たれて進行しなければならない<sup>23)</sup>。実際にはこの現象は K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換過程の第1段階でしか見られず、他の段階では反応の進行とともに溶液の pH 値は徐々に上昇する。この事実はそれらの段階で現われる固相、NaHTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·3.3H<sub>2</sub>O, KHTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·0.5H<sub>2</sub>O, K<sub>1.4</sub>H<sub>0.6</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·1.2H<sub>2</sub>O がその生成点のまわりで広い固溶域を持つためであると考えられる。このことは図6, 図8からも明らかである。これに対して K<sub>0.5</sub>H<sub>1.5</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·0.6H<sub>2</sub>O は比較的狭い固溶域しか持たないため、K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換反応の第1段階は相律を満足して一定の pH 値の下で進行すると考えられる。

#### 5.2.4 K<sup>+</sup>イオン完全交換相, K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·2.2H<sub>2</sub>O, の構造モデル<sup>17)</sup>

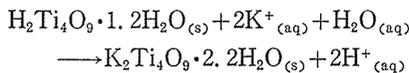
K<sup>+</sup> イオン完全交換相は K<sup>+</sup> イオン滴定実験の

表4 K<sup>+</sup>イオン完全交換相, K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·2.2H<sub>2</sub>O  
の粉末X線回折データ

hkl	d(計算値)(Å)	d(実測値)(Å)	強度
200	10.88	10.85	vs
20 $\bar{1}$	9.12	9.11	w
201	7.16	7.16	s
40 $\bar{1}$	5.45}	5.44	m
400	5.44}		
401	4.54	4.54	m
20 $\bar{3}$	3.981	3.983	w
003	3.897	3.902	vw
60 $\bar{1}$	3.723	3.726	w
600	3.627	3.623	w
210*	3.582}	3.582	m
402	3.581}		
601	3.252	3.252	vw
41 $\bar{1}$ *	3.113}	3.113	m
410*	3.111}		
60 $\bar{3}$	3.039	3.040	w
004	2.923	2.920	s
204	2.669	2.670	w
41 $\bar{3}$ *	2.610}	2.610	w
412*	2.604}		
80 $\bar{3}$	2.530}	2.528	s
801	2.521}		
611*	2.469	2.470	vw
40 $\bar{5}$	2.361	2.361	vw
60 $\bar{5}$	2.220}	2.219	vw
1002	2.219}		
205	2.182	2.182	m
100 $\bar{3}$	2.127	2.128	m
20 $\bar{6}$	2.002	2.003	vw
100 $\bar{4}$	1.985}	1.985	w
405	1.984}		
020	1.896	1.896	m
120 $\bar{2}$	1.861}	1.862	m
120 $\bar{1}$	1.860}		

vs=非常に強い, s=強い, m=中程度, w=弱い, vw=非常に弱い

最終生成物として得られる.



また四チタン酸カリウムは吸湿性であり空气中に放置すると全く同じ相を生ずる.

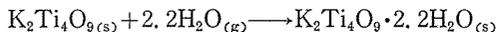


表4はこの相の粉末X線パターンとその指数を示したものである. \*をつけた反射はもしこの相が結晶質チタン酸繊維, H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·1.2H<sub>2</sub>O や四チタン酸カリウム, K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, と同じ結晶対称性すなわちC-底心単斜格子を持っているとしたら消滅則から出現してはならない反射である. 同様な現象

はK<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>交換過程で出現する相, K<sub>0.5</sub>H<sub>1.5</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·0.6H<sub>2</sub>O および KHTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·0.5H<sub>2</sub>O についても見られた. これらの現象は, Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> シート構造はC-底心格子を保ったままであるのに対して層間にとり込まれたK<sup>+</sup>イオンや水分子がC-底心格子を保った配列をとらないと考えることによって, 説明できる. この仮定をふまえて問題の反射の指数および強度, 固相の化学組成等を検討することにより層間におけるK<sup>+</sup>イオンおよび水分子の配列状態をある程度推測することができる.

K<sup>+</sup>イオン完全交換相の化学組成 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·2.2H<sub>2</sub>O は近似的に K<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> と書き改めることができる. よってこの相はK<sup>+</sup>イオンと同じ数の水分子を層間に含むことになりK<sup>+</sup>イオンと水分子が二列に配列していると考えるのが妥当である. また四チタン酸カリウムの水和が起こると, その層間距離は8.75Åから10.88Åへと2.13Å増加する. 水分子の大きさは直径約2.8Åあることから<sup>25)</sup> K<sup>+</sup>イオンと水分子は図9のように010面に対してある傾きを持って配列すると考えられる. また消滅則を破った反射の指数がすべてh1lであることから, この010面に対する傾きは隣りの層間との間で反対になっていなければならない(図9). 但し100および010反射が観測されないことから層間で二列に配列しているサイトの重心はC-底心格子をくずしていないと考えられる. 以上の条件を満足する構造モデルは何種類か考え

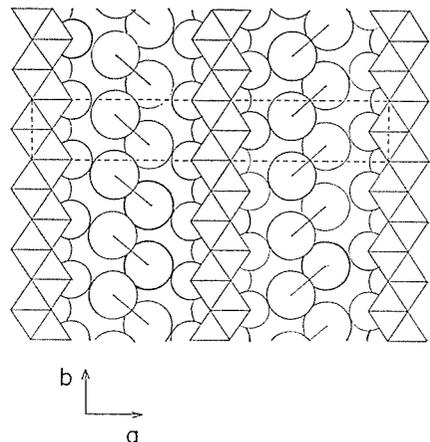
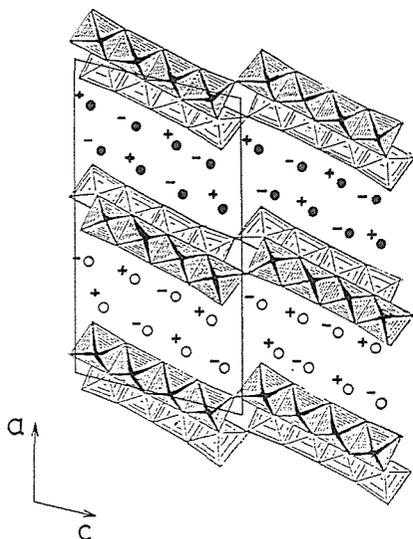
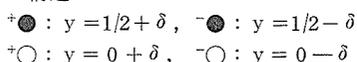


図9 K<sup>+</sup>イオン, 水分子の層間における配列様式

(大きい円はK<sup>+</sup>イオンおよび水分子, 小さい円は層面の酸素を表わす.)

表5 二チタン酸カリウムからの K<sup>+</sup> イオンの溶出

実 験	1	2
秤取した K <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の重量(g) <sup>a</sup>	0.43203	0.62124
a 中の K <sup>+</sup> イオンのモル数 b(×10 <sup>3</sup> モル)	3.4019	4.8918
消費された H <sup>+</sup> イオンのモル数 c (×10 <sup>3</sup> モル)		
1 日	3.260	4.684
2 日	0.137	0.251
3 日	0	0
c の合計 <sup>d</sup> (×10 <sup>3</sup> モル)	3.397	4.935
d/b	0.999	1.009

図10 K<sup>+</sup> イオン完全交換相, K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·2.2H<sub>2</sub>O, の構造モデル

られるがこれらの構造モデルのうち最も妥当なものを選ぶために、層間の K<sup>+</sup> イオンおよび水分子の配列様式にのみ注目して、問題の反射, 210, 410, 41 $\bar{1}$ , 41 $\bar{3}$ , 412, 611 についてその構造因子を計算して各構造モデルのシュミレーションを行なった。この際、K<sup>+</sup> イオン、水分子の初期座標としては同じ骨格構造を持つ四チタン酸カリウムの Ti<sup>4+</sup> イオンの座標<sup>19)</sup>を重心を保つように二つにスプリットさせたものを用いた。また (Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub> の骨格構造は C-底心格子を保っていると仮定しているので計算から省いた。実測された反射の強度は I<sub>210</sub> < I<sub>410, 41 $\bar{1}$</sub>  > I<sub>412, 41 $\bar{3}$</sub>  > I<sub>611</sub> の順であったが、図10はこの実測結果と計算結果がよく一致した構造モデルを示している。二つの等価なサイトが層間に生成し、それらは互いに y=0 または y=1/2 面から上下にずれた位置にあり K<sup>+</sup> イオン、水分子によって等確率で占有されているものと考えられる。

Na<sup>+</sup> イオンの50%交換相である NaHTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·3.3 H<sub>2</sub>O も大きな層間距離を持ち (d<sub>200</sub>=11.2 Å), 化学式あたりの水和水も約3分子含まれることから、層間で Na<sup>+</sup> イオンと水分子が二列に配列していると考えられる。この相の場合には、K<sup>+</sup> イオン交換相と異なり、その粉末 X 線パターンは C-底心格子で指数付けできた。この事実は Na<sup>+</sup> イ

オン半径が 1.18 Å と K<sup>+</sup> イオンに比べて小さいため、Na<sup>+</sup> イオンと水分子は層間で y=0 もしくは y=1/2 面上に上下にずれることなく配列でき、その結果 C-底心格子を保つことを示唆している。このことは四チタン酸ナトリウムの層間距離が 8.34 Å<sup>18)</sup>、この NaHTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·3.3H<sub>2</sub>O 相のそれが 11.24 Å とほぼ水分子の直径(2.8 Å)<sup>25)</sup> の差があることから裏付けられる。

### 5.2.5 二チタン酸カリウムから誘導されるチタン酸繊維

二チタン酸カリウム, K<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, も層状構造を有し<sup>26)</sup>層間の K<sup>+</sup> イオンは酸処理によって溶脱できてその結果新しい型のチタン酸繊維を生ずる<sup>27)</sup>。

実験に用いたチタン酸繊維は次のような手順に従って作製した<sup>28)</sup>。まず二チタン酸カリウムを既法に従って熔融法により繊維状集合体として合成した<sup>27)</sup>。この二チタン酸カリウムを0.1規定の塩酸溶液と接触させることによって K<sup>+</sup> イオンを溶出させた。表5は K<sup>+</sup> イオンの溶脱に関する化学量論性を調べた結果である。実験方法としては二チタン酸カリウム 0.4~0.6 g を精秤し、これを0.1規定塩酸 50 cm<sup>3</sup> と接触させ、24時間後の液相中の残存水素イオン濃度を滴定によって調べることによって K<sup>+</sup> イオンの溶出量を計算した。その結果この条件下で塩酸との接触を二日間繰り返して行なうことにより K<sup>+</sup> イオンは完全に溶出されることが判明した。またこの間に繊維状集合体であった固相は分離して繊維状となった。得られたチタン酸繊維は平均長さ 0.5 mm×直径 0.04 mm であった。

生成物の粉末 X 線パターンは巾広のピークが数

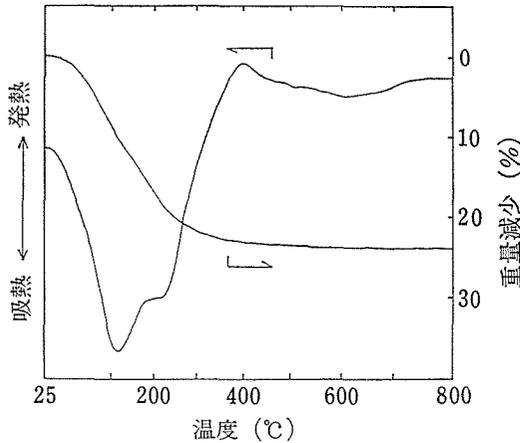
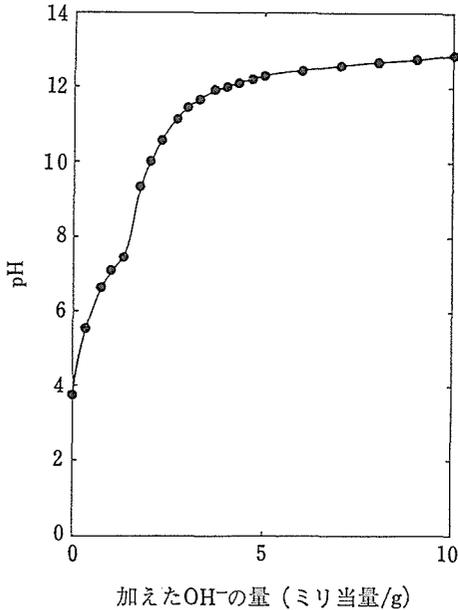
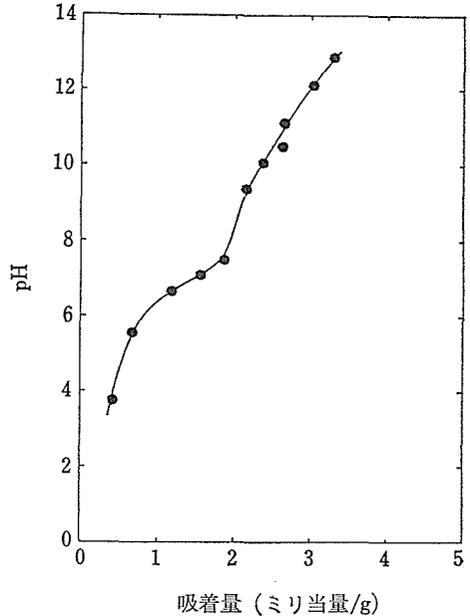


図11 DTA-TG 曲線

図12 Na<sup>+</sup>イオンによる pH 滴定曲線

本観察されるだけであり、格子定数は求められなかった。図11には熱分析の結果を示す。100—300°Cの領域で見られる重量減は脱水によるものと考えられる。また DTA 曲線上に二つの吸熱ピークが見られることにより、脱水反応は二段階で起こり、それぞれ自由水、構造水の脱水に対応していると考えられる。また 400°C 付近の発熱ピークはアナターゼ相の前駆体である中間相への相転移に起因するものであろう。

図 12, 13 は Na<sup>+</sup> イオンによる pH 滴定曲線および吸着量の pH 依存性を示したものである。pH 値が 7.5 付近で変曲点を持つことから、Na<sup>+</sup> イオンの交換反応は二段階で起こり、かつ交換容量は

図13 Na<sup>+</sup>イオン吸着量の pH 依存性

3.3 ミリ当量/g であることが判明した。

### 5.2.6 結論および今後に残された問題

(1)結論 二および四チタン酸カリウムから塩酸処理により層間の K<sup>+</sup> イオンを完全に溶脱することによって新しい型の繊維状含水酸化チタンが得られた。四チタン酸カリウムより得られる結晶質チタン酸繊維、 $H_2Ti_4O_9 \cdot 1.2 \sim 1.3H_2O$  は  $TiO_6$  八面体の連鎖様式を含めてその骨格構造は四チタン酸カリウムのそれとほぼ同様の層状構造を有していることが判明した。その層間には交換可能な水素イオンとして、ヒドロニウムイオンと水酸基のプロトンを含む。この結晶質チタン酸繊維に対する Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> イオンの交換反応は、層間距離および金属イオン/層間水の量が異なるいくつかの固相を経由して段階的に起こった。Na<sup>+</sup> イオンの場合には理論交換量の約 3/4, K<sup>+</sup> イオンの場合にはほぼ 100% まで交換が進んだ。交換過程に現われる固相の格子定数の変化から、これらの反応は層間距離の伸縮および隣接した層面の c 軸方向への相互のずれを伴うことがわかった。また K<sup>+</sup> イオン完全交換相、 $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$  および Na<sup>+</sup> イオン 50% 交換相、 $NaHTi_4O_9 \cdot 3.3H_2O$  は 11 Å 前後の大きな層間距離を持ち、層間で金属イオンと水分子が二列に配列していると推測された。

二チタン酸カリウムから得られたチタン酸繊維は、Na<sup>+</sup> イオンに対して 3.3 ミリ当量/g の交換

量を持つイオン交換体であり、その反応は二段階で進行することがわかった。

(2) 今後に残された問題 結晶質チタン酸繊維に対するイオン交換機構をより明確に把握するために、交換過程に現われる中間相における層間での金属イオンおよび水分子の配列状態を検討する必要がある。更にイオン交換現象について系統的な説明を与えるために  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  イオン以外のイオンの交換反応を調べ、互いに比較しなければならない。

#### 参考文献

- 1) C.B. Amphlett, L.A. McDonald and M. Redman, *J. Inorg. Nucl. chem.*, **6**, 236 (1958).
- 2) Yu. Ya. Bobyrenko, Yu. D. Domal'tov and M. I. Bragina, *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad), **43**, 1152 (1970).
- 3) C. Heitner-Wirguin and A. Albu-Yaron, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2379 (1966).
- 4) H. W. Levi and E. Schiewer, *Radiochim. Acta*, **5**, 126 (1966).
- 5) M. Abe and T. Ito, *Nippon Kagaku Zasshi*, **86**, 1259 (1965).
- 6) M. Abe, M. Tsuji, S. P. Qureshi and H. Uchikoshi, *Chromatographia*, **13**, 626 (1980).
- 7) N. J. Keen, *J. Br. Nucl. Soc.*, **7**, 178 (1968).
- 8) N. Ogata, *Nippon Genshiryoku Gakkai Shi*, **13**, 121 (1971).
- 9) R. M. Merrill and P. A. Harrison, *J. Radioanal. Chem.*, **43**, 93 (1978).
- 10) 藤木良規, 泉富士夫, 大坂俊明, 渡辺遼, 窯業協会誌 **85**, 475 (1977).
- 11) R. Marchand, L. Brohan and M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 533 (1980).
- 12) 太田進啓, 藤木良規, 窯業協会誌, **87**, 1 (1980).
- 13) 清水紀夫, 化学工業, **31**, 503 (1980).
- 14) H. Izawa, S. Kikkawa and M. Koizumi, *J. Phys. Chem.*, **86**, 5023 (1982).
- 15) 藤木良規, 太田進啓, 窯業協会誌, **88**, 111 (1980).
- 16) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Sep. Sci. Technol.* **18**, 49 (1983).
- 17) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *The 1984 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*
- 18) M. Dion Y. Piffard and M. Tournoux, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 917 (1978).
- 19) A. Verbaere and M. Tournoux, *Bull. Soc. Chim.*, **3**, 896 (1972).
- 20) 佐々木高義, 小松優, 藤木良規, 日本化学会第49春季年会 (1984).
- 21) A. Clearfield, "Inorganic Ion Exchange Mater-

ials," p. 26, (CRC Press 1982).

- 22) コットン, ウイルキンソン, "無機化学," 上巻 p. 381. (培風館 1972).
- 23) A. Clearfield, W. L. Duax, J. M. Garces and A. S. Medina, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 329 (1972).
- 24) A. Clearfield and A. S. Medina, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3750 (1971).
- 25) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**, 925 (1969).
- 26) S. Andersson and A. D. Wadsley, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 663 (1961).
- 27) 藤木良規, 大坂俊明, 窯業協会誌, **90**, 19 (1982).
- 28) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1**, 775 (1983).

### 5.3 アルカリ金属に対するイオン交換特性

#### 5.3.1 結晶質チタン酸繊維に対するセシウム(I)の吸着

本研究は、放射性廃棄物の群分離<sup>1)</sup>という観点から30年近い半減期をもち、強い放射能と発熱を伴なうため特に厳重な処理、処分が必要なセシウム(I)に注目し、チタン酸カリウム繊維<sup>2)</sup>の誘導体を吸着材としてセシウム(I)を含む各種アルカリ金属イオンの吸着挙動を以下の3つの観点から考察した。

- (1) セシウム(I)に対する高性能吸着材の開発
- (2) セシウム(I)の完全吸着条件の確立
- (3) アルカリ金属イオン中のセシウム(I)の吸着選択性

この結果、セシウム(I)の吸着材として結晶質チタン酸繊維は非常に優れており、他のアルカリ金属イオンに比べても非常に大きい吸着能を示すことを見出した<sup>3)</sup>。

実験に用いた層状構造を有する結晶質チタン酸カリウム繊維 ( $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ) は、フラックスとしてモリブデン酸カリウムを用いて、炭酸カリウムと二酸化チタンから徐冷法により合成した<sup>2)</sup>。吸着材として用いた結晶質チタン酸繊維は、次のような方法で作成した。

- (1) 結晶質チタン酸カリウム繊維を約 10 g ガラスカラム (内径 2.5 cm) につめる。
- (2) フラックスとして用いたモリブデン酸カリウムを水洗により除去する。
- (3) 1 M 塩酸を 1 l/day の速度でこのカラムに通し、流出液中のカリウム濃度が原子吸光分

光光度計の感度以下( $<1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ )になるまで続け、カリウム(I)を系外にとり出す。

- (4) 過剰な塩酸を除去するため、流出液の pH が 5.25 になるまで蒸留水を 1 l/day の速度で流す。
- (5) カラムから繊維をとり出した後 3 日間風乾し、塩化ナトリウム飽和溶液により湿度を調節した恒湿槽中に保存する。
- (6) 繊維中の水分の量を  $600^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱することにより測定し、含水量が一定になることを確認した上で吸着材として使用する。

他の試薬はすべて特級品を使用した。

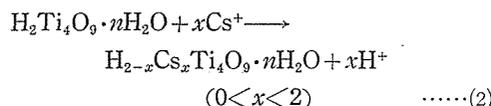
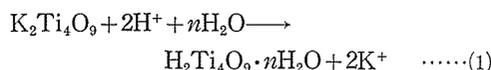
イオン交換反応実験はすべて  $25^\circ\text{C}$  恒温室で行なった。ガラスまたはポリエチレン製の  $20 \text{ cm}^3$  用共栓付遠沈管に吸着材である結晶質チタン酸繊維  $0.1 \text{ g}$  と各種アルカリ金属塩化物を含む水溶液  $10 \text{ cm}^3$  を入れ密閉した。水相中のアルカリ金属イオン濃度は次のとおりである。

- (1) セシウム(I)濃度を変化させ、繊維から放出される水素イオン量と吸着されるセシウム(I)量の関係を求める実験においては、セシウム(I)濃度が  $1 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の範囲で行なった。
- (2) セシウム(I)の繊維に対する最大吸着量を求める実験においては、水酸化セシウムと塩化セシウムの合計が水溶液中の初濃度で  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  になるように調整した。
- (3) セシウム(I)に対する他のアルカリ金属イオンの妨害効果を調べる実験においては、塩化セシウムの初濃度が  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  であり、他のアルカリ金属塩化物の初濃度は最大  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  とした。
- (4) アルカリ金属イオンの吸着におよぼす水素イオン濃度の影響を調べる実験においては、いずれのアルカリ金属イオンの初濃度も  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  とした。

なお水溶液中の水素イオン濃度の調節には塩酸を用いた。また固-液両相を含む遠沈管を  $200 \text{ stroke/min}$  の横型振とう器で振とうを行ない、3 日間で平衡に到達することを確認した。従って以後の実験はすべて 3 日間振とうを行ない、1 昼夜放置後  $4000 \text{ r. p. m.}$  で遠心分離した。上澄液のアルカリ金属イオン濃度は原子吸光法で測定した。また

固相中の金属イオン濃度は、水相中の金属イオンの初濃度から平衡時の濃度を差し引いて算出し、溶液中の pH は TOA pH メーター (TSC-10A) を用いた。

図14は、水相として種々の濃度の塩化セシウムを含む水溶液  $10 \text{ cm}^3$  を、固相として  $0.1 \text{ g}$  の結晶質チタン酸繊維を用いた場合のセシウム(I)の繊維への吸着と水相中の pH の関係を見たものである。この結果、固相中へとり込まれたセシウム(I)量の対数値と水相中の pH の値は比例している。すなわち、作成した結晶質チタン酸カリウム繊維を脱カリウム処理することにより、カリウム(I)と塩酸中の水素イオンが 1 対 1 のイオン交換反応を行ない結晶質チタン酸繊維になる。続いてこの繊維とセシウム(I)を反応させることにより、次式のようなイオン交換反応が行なわれることがわかる。



このことを構造的に見ると、層状構造を形成している結晶質チタン酸カリウム繊維の  $[\text{TiO}_6]$  中の 1 つの酸素イオンと層間に入り込んだ水素イオンが結合することにより水酸基を形成し、繊維中のカリウム(I)と置き換わる。次にさらに同じ位置の水素イオンが溶液中のセシウム(I)と交換すると

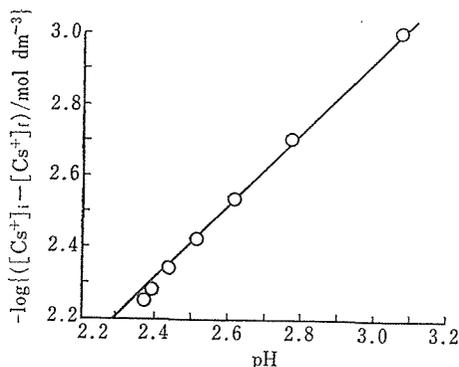


図14 結晶質チタン酸繊維に対するセシウム(I)の吸着量と吸着後の水相の pH の関係直線の傾き: +1  
 $[Cs^+]_i$ : 水相中のセシウム(I)の初濃度  
 $[Cs^+]_r$ : 反応後の水相中のセシウム(I)の濃度

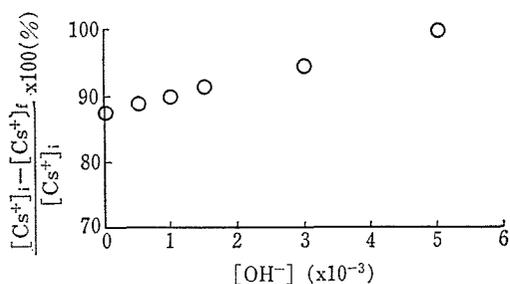


図15 結晶質チタン酸繊維に対するセシウム(I)の吸着量と水相中の水酸イオン濃度の関係  
固相：結晶質チタン酸繊維水和物  
水相： $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  Cs(OH, Cl)

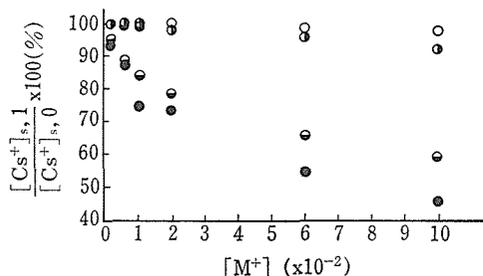


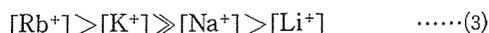
図16 結晶質チタン酸繊維に対するセシウム(I)吸着におよぼす  $\text{Li}^+$  (○),  $\text{Na}^+$  (●),  $\text{K}^+$  (◐), および  $\text{Rb}^+$  (◑) の添加効果  
[Cs<sup>+</sup>]<sub>i</sub> :  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   
[Cs<sup>+</sup>]<sub>s,0</sub> : 他のアルカリ金属イオンを含まないセシウム(I)吸着における固相中のセシウム(I)濃度  
[Cs<sup>+</sup>]<sub>s,1</sub> : 他のアルカリ金属イオンを共存させた場合のセシウム(I)吸着における固相中のセシウム(I)濃度

推定される。

図15は、水相として水酸化セシウムと塩化セシウムの合計が  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  になるように調整された溶液  $10 \text{ cm}^3$  を、固相として  $0.1 \text{ g}$  の結晶質チタン酸繊維を用いた場合のセシウム(I)の固相への吸着量と水相中の水酸イオンの量の関係を見たものである。この結果、結晶質チタン酸繊維はセシウム(I)に対し優れた吸着能を持ち、 $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の塩化セシウム中のセシウム(I)を90パーセント近く吸着することが出来ることがわかった。さらに固相中へとり込まれるセシウム(I)量は水酸イオン濃度の増加に伴って増大し、

$5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の水酸化セシウム溶液からはほぼ完全にセシウム(I)を吸着することが出来た。

図16は、水相として  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  塩化セシウムおよび  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  の他のアルカリ金属イオンを加えた水溶液  $10 \text{ cm}^3$  を、固相として  $0.1 \text{ g}$  結晶質チタン酸繊維を用いた場合のセシウム(I)吸着におよぼす他のアルカリ金属イオンの妨害を見たものである。この結果、セシウム(I)と同量の他のアルカリ金属イオンを含む溶液からの吸着は、いずれのアルカリ金属イオンに対しても85パーセント以上であり、最も妨害効果の大きいルビジウム(I)を含む溶液からの吸着実験において、ルビジウム(I)の量がセシウム(I)の10倍含まれていても50パーセント以上のセシウム(I)が吸着されることがわかった。またセシウム(I)吸着におよぼす共存アルカリ金属イオンの妨害効果の大きさは、次の順序となった。



### 5.3.2 結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ金属イオンのイオン交換特性

原子力科学技術の発展は目を見張るものがあり、例えば発電関係において原子力発電量がわが国の総発電量の1/4におよぶ程生活の中に入り込んでくるに至った。これに伴ない放射性廃棄物の処理・処分問題は、エネルギー発生に関する安全性の問題とともに早急に解決しなくてはならない重要な問題となってきた。近年放射性廃棄物処理の研究は種々の吸着材を用いて行なわれており<sup>4)~10)</sup>、またアルカリ金属イオンのイオン交換分離においてもすでにいくつかの報告がある<sup>11)~13)</sup>。これらの報告によれば、イオン半径の大きいアルカリ金属イオン程吸着能力を持つ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、この結果イオン交換材とより強く反応出来ることにより説明される。本研究<sup>14)</sup>においては、結晶質であり吸着反応後の固-液分離が容易なチタン酸繊維の無機イオン交換体としての性能をアルカリ金属イオンに対して調べ、他のイオン交換体と比較検討を行なった。

図17は、水相として  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の各種アルカリ金属イオン  $10 \text{ cm}^3$  を、固相として結晶質チタン酸繊維  $0.1 \text{ g}$  を用いた場合の水相中のpHと各種アルカリ金属イオンの分配係数の対数の関係を示したものである<sup>15)~17)</sup>。なお図中の分

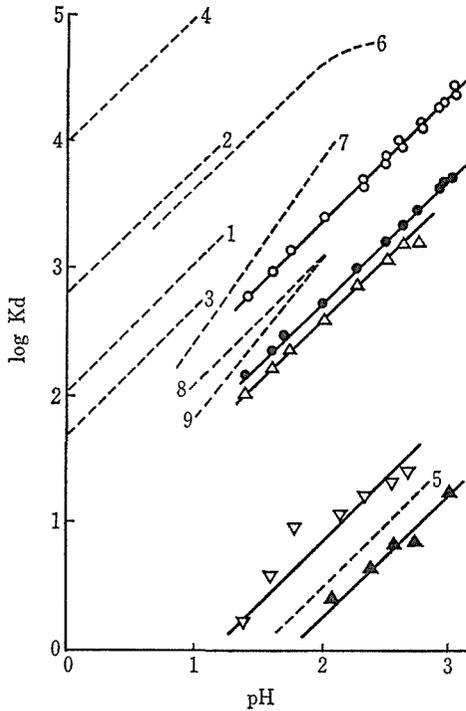


図17 25°C (298K) における結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ金属イオンの分配係数と水相中の水素イオン濃度の関係  
 固相：結晶質チタン酸繊維水和物 (H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·nH<sub>2</sub>O) (0.1g)  
 水相：アルカリ金属イオンを初濃度で 1×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> 含む各種濃度の塩酸溶液 (10cm<sup>3</sup>)  
 記号：Cs<sup>+</sup>(○), Rb<sup>+</sup>(●), K<sup>+</sup>(△), Na<sup>+</sup>(▽) および Li<sup>+</sup>(▲)  
 点線：下記の文献(15—17) 値である。

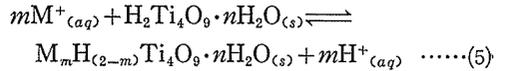
番号	イオン交換体	水相	金属イオン
1	c-SbA	HNO <sub>3</sub>	Cs <sup>+</sup>
2	c-SbA	HNO <sub>3</sub>	Rb <sup>+</sup>
3	c-SbA	HNO <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>
4	c-SbA	HNO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>
5	c-SbA	HNO <sub>3</sub>	Li <sup>+</sup>
6	Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	Cs <sup>+</sup>
7	Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	Cs <sup>+</sup> (5×10 <sup>-3</sup> M)
8	Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	Cs <sup>+</sup> (1×10 <sup>-2</sup> M)
9	Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	Cs <sup>+</sup> (1.5×10 <sup>-2</sup> M)

分配係数の値は下式により求めた。

$$Kd = \frac{\text{mole of } M^+ \text{ per 1g of solid}}{\text{mole of } M^+ \text{ per 1cm}^3 \text{ of solution}} \dots\dots(4)$$

(ここで M<sup>+</sup> はアルカリ金属イオンを示し、結晶質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状態の容器中に放置し含水量が一定になった後測定を行なった) 図17より、固相中の水素イオン濃度がほぼ一定とみなせるこの実験条件では、分配係数の対数の値が水相中の pH の値とすべての金属の場合に比例している。すなわち、アルカリ金属イオンの結晶質チタン酸繊維への吸着が、次式のようなイオン交換反応であることを示している。



(ただし上式における添字“s”および“aq”は固相および水相を示す) 従って結晶質チタン酸繊維中の2つの水素イオンは、溶液中の金属イオン濃度が非常に高いか水素イオン濃度が極端に低い場合、すべての金属イオンと置き換わることが出来る<sup>3), 18)</sup>。

次に各種イオン交換材に対するアルカリ金属イオンの分配係数と分離定数の値を表6に示す<sup>19)</sup>。表6は各種アルカリ金属イオンに対する種々のイオン交換体による吸着のうち定量的数値を求めているものだけを挙げた。含水酸化チタンに関するイオン交換挙動に関する研究もいくつか行なわれているが<sup>20), 21)</sup>、定量値を示した報告は本報がはじめてである。(ただし、0.1 mol dm<sup>-3</sup>以上の濃度の溶液から含水酸化チタン中へアルカリ金属イオンはイオン交換されない<sup>22)</sup>、および熱処理することによりイオン交換特性を示す<sup>23)</sup>等の報告はみられる) 一方、イオン交換樹脂によるアルカリ金属イオンの分離の研究は、すでにかなり行なわれている。これらの吸着挙動は結晶質チタン酸繊維へのアルカリ金属イオンの吸着と類似しており、イオン半径が大きい程吸着性能は増大する。しかしイオン交換樹脂へのアルカリ金属イオンの吸着において、ルビジウム(I)とカリウム(I)の分離という観点からは優れているが、セシウム(I)の分離という観点から見ると、結晶質チタン酸繊維が優れていることは表6から明らかである。無機イオン交換体の研究も種々行なわれているが、代表的な例としてアンチモン酸をベースとしたイオン交換体への吸着を挙げる事が出来る<sup>15), 19)</sup>。結晶質アンチモン酸へのアルカリ金属イオンの吸着においては吸着能が、



であり。セシウム(I)に対して有利な結果は得ら

表6 各種イオン交換体に対するアルカリ金属のイオンの分配係数および隣接イオンとの分離定数(pH=0) (文献19を参照)

イオン交換体		Cs	Rb	K	Na	Li
H <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·nH <sub>2</sub> O	log Kd (log sf)	1.39 (0.64)	0.75 (0.09)	0.66 (1.76)	-1.10 (0.58)	-1.68
Sb-A	log Kd (log sf)	1.26 (0.32)	0.94 (0.25)	0.69 (0.60)	0.09 (1.27)	-1.18
Sb-G	log Kd (log sf)	1.50 (0.15)	1.35 (0.45)	0.90 (1.00)	-0.10 (0.53)	-0.63
Amberlite IR-120	log Kd (log sf)	1.62 (0.22)	1.40 (0.27)	1.13 (0.13)	1.00 (0.29)	0.71
ZrP	log Kd (log sf)	1.79 (0.28)	1.51 (0.42)	1.09 (0.54)	0.55 (0.81)	-0.26
Sb-C	log Kd	2.05	2.80	1.70	4.00	-1.48

\* Kd=(固相1g中の金属イオン量)/(液相1cm<sup>3</sup>中の金属イオン量)

SI=Kd<sub>1</sub>/Kd<sub>2</sub> (1.2は隣接イオンに対するもの)

れていない。しかしながらガラス状および無定形アンチモン酸への吸着は結晶質チタン酸繊維への吸着と同様に、イオン半径の大きいアルカリ金属イオン程多く吸着出来るという結果が得られている。また全体的な吸着量もかなり良好な結果が得られているが、セシウム(I)に対する分離という観点から見ると分離定数の値は特別大きいとはいえない。リン酸ジルコニウムを吸着材とした研究もいくつか行なわれている<sup>16),17)</sup>。富田等によると、リン酸ジルコニウムに対するセシウム(I)の吸着量はかなり大きい。しかしながら理論的なイオン交換反応と比べ(5式)、イオン交換体にとり込まれるセシウム(I)量と溶液中の水素イオン濃度の関係にずれがみられ直接の比較は困難であった。この他にはケイ酸塩の交換体によるセシウム(I)のイオン交換反応に関する研究もいくつか行なわれている<sup>9),10)</sup>。しかし、現在のところ定量化までは至っていない。

### 5.3.3 結論および今後に残された問題点

#### (1) 結論

本研究において得られた結果を以下にまとめる

(i) 結晶質チタン酸繊維はセシウム(I)に対してイオン交換特性を持ち、水相中の水素イオン濃度が減少するに従って吸着性能は増大する。

(ii) 結晶質チタン酸繊維 0.1g に対して 5×10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> の水酸化セシウムを含む水溶液 10 cm<sup>3</sup> 中のセシウム(I)を完全吸着させる

ことができる。

(v) 結晶質チタン酸繊維に対するセシウム(I)吸着におよぼす他のアルカリ金属イオンの妨害は、リチウム(I)およびナトリウム(I)の場合ほとんどなく、カリウム(I)およびルビジウム(I)においてもあまり大きくない。

(vi) 結晶質チタン酸繊維をイオン交換体として水溶液中のアルカリ金属イオンを吸着させると、水相中の水素イオン濃度が一定の時の吸着量の大きさは、



となり、ルビジウム(I)とカリウム(I)の分離にはあまり適性はないが、ルビジウム(I)およびカリウム(I)からのセシウム(I)の分離には最も適している。

(vii) ゲル状の二酸化チタンと比べ、アルカリ金属イオンの吸着量自体は結晶質チタン酸繊維が劣るが、操作の簡便さ、処理および分離の容易さという点では明らかに優位にあるといえる。

以上のような優れた特徴を持つ結晶質チタン酸繊維は、セシウム(I)を選択的に分離する無機イオン交換体として各方面への利用が期待される。

#### (2) 今後に残された問題点

放射性廃棄物処理の観点から、セシウム(I)の分離および固定化は重要な問題であり、セシウム(I)を選択的に吸着する結晶質チタン酸繊維の利用は充分検討に値すると思われる。今後実用化に

あたっては、本研究で行なってきた模擬放射性廃液としてのセシウム(I) に変えて Cs-137 を用いた場合の発熱等の影響を調べることに、および酸性領域からの吸着効率を上げる研究とともに低価格で結晶質チタン酸繊維を製造する方法を検討することに意義があると思われる。

## 参 考 文 献

- 1) 藤木良規, 小松優, 佐々木高義, セラミックス, **19**, 126 (1984).
- 2) 藤木良規, 太田進啓, 窯業協会誌, **88**, 111(1980).
- 3) Y. Komatsu, and Y. Fujiki, Chem. Lett., **1980**, 1525.
- 4) US-ERDA, Alternatives for managing wastes from reactors and post fission operations in the LWR fuel cycle, ERDA-76-43 (1976).
- 5) 菅野卓治, 三村均, 北村強, 日本原子力学会誌, **18**, 518 (1976).
- 6) 菅野卓治, 三村均, 日本原子力学会誌, **19**, 113 (1977).
- 7) 三村均, 菅野卓治, 日本原子力学会誌, **19**, 170 (1977).
- 8) D. M. Strachan and W. W. Schulz, Ceram. Bull., **58**, 865 (1979).
- 9) A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. O. Hibberson, and A. Major, Nature, **278**, 219 (1979).
- 10) A.W. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W. O. Hibberson, and A. Major, Geochem. J., **13**, 141 (1979).
- 11) R. Wickbold, Z. Für Anal. Chem., **132**, 26 (1950).
- 12) C. B. Amphlett, L. A. McDonald, M. J. Redman, J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 220 (1958).
- 13) E. M. Larson, D. R. Vissers, J. Phys. Chem. **64**, 1732 (1960).
- 14) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki, Japan Analyst Sect. E. **31**, E 225 (1982).
- 15) M. Abe, Sep. Sci. and Technol., **15**, 23 (1980).
- 16) H. Sekino, I. Tomita, Bull. Chem. Soc. Jpn., **46**, 1005 (1973).
- 17) L. Baetsle, J. Pelsmaekers, J. Inorg. Nucl. Chem., **21**, 124 (1961).
- 18) Y. Fujiki, Y. Komatsu, and N. Ohta, Chem. Lett., **1980**, 1023.
- 19) M. Abe, Bull. Chem. Soc. Jpn., **42**, 2683(1969).
- 20) M. Abe, Anal. Chem., **23**, 1254 (1974).
- 21) M. Abe, Anal. Chem., **23**, 1561 (1974).
- 22) M. T. Ganzerli-valentini, S. Meloni, V. Maxia, V. Pisani, J. Radioanal. Chem., **16**, 191 (1973).
- 23) S. A. Onorin, V. V. Vol'khin, Zh. Prikl. Khim.,

**49**, 27 (1976).

## 5.4 アルカリ土類金属に対するイオン交換特性

## 5.4.1 結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換特性

放射性廃棄物中の Sr-90 の処理・処分は, Cs-137 と同様群分離の観点から非常に重要な問題である。半減期の短い核種は安全に隔離することにより, 一定期間経過後は安全となる。また半減期の最も長い超ウラン元素は, 再度中性子照射を行なうことにより短い半減期の核種に変える消滅法と呼ばれる処理法が期待出来る<sup>1)</sup>。これに対し Cs-137 および Sr-90 は30年近い半減期を持ち, 強い放射能の発熱を伴うため特に嚴重な処理・処分が必要である。

本研究<sup>2)</sup>においては, ストロチウム(II) に注目し, 結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換特性を求めた。

実験は, 5.3.2 の結晶質チタン酸繊維に対するイオン交換特性に関する研究<sup>3)</sup>と同様の繊維(H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·nH<sub>2</sub>O)を用いて 25°C 恒温室において行ない, 以下の2点を除き同じ手法でアルカリ土類金属イオンのイオン交換実験を試みた。

- (1) バリウム(II), ストロチウム(II), カルシウム(II), およびマグネシウム(II) の4元素に関するイオン交換実験を行ない, 金属イオン濃度はすべて原子吸光法で求めた。ただしアルカリ金属イオンのイオン交換実験においては固-液接触の際の金属初濃度が  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> であったが, アルカリ土類金属イオンの場合原子吸光感度が良好であり希釈誤差を少なくするため, 反応前の溶液中の金属イオンの濃度を  $1 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> とした。
- (2) 一般に2価のアルカリ土類金属イオンの反応は, 1価のアルカリ金属イオンの反応に比べ遅いことが知られている<sup>4)</sup>。結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ金属イオンのイオン交換平衡到達速度は3日間で充分であったが, アルカリ土類金属イオンに対しては10日間を要した。そこで本実験においては, すべて 200 stroke/min の横型振とう器を用いて10日間の振とうを行なった。

図18は, 水相として  $1 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> の各種

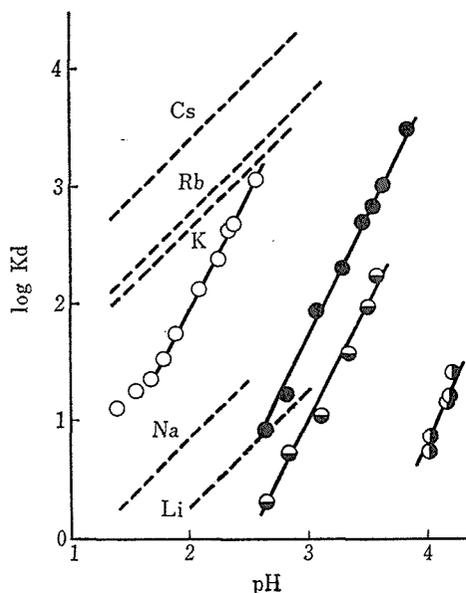


図18 25°C (298K) における結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンの分配係数と水相中の pH の関係  
イオン交換体：結晶質チタン酸繊維 (0.1g)

水相：初濃度で  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  各種アルカリ土類金属イオンを含む塩酸溶液 (10cm<sup>3</sup>)

記号：Ba<sup>2+</sup> (○), Sr<sup>2+</sup> (●), Ca<sup>2+</sup> (◐) および Mg<sup>2+</sup> (◑)

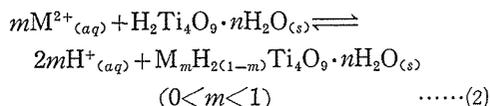
点線：25°Cにおける結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ金属イオンの分配係数と水相中の pH の関係

アルカリ土類金属イオンを含む溶液 10 cm<sup>3</sup> を、固相として 0.1 g の結晶質チタン酸繊維を用いて金属イオンの固-液分配反応を行ない、平衡到達後の水相中の pH と各種アルカリ土類金属イオンの分配係数の対数の関係を求めたものである。なお分配係数の値は下式により求めた。

$$K_d = \frac{\text{mole of } M^{2+} \text{ per 1g of solid}}{\text{mole of } M^{2+} \text{ per 1cm}^3 \text{ of solution}} \dots (1)$$

(ここで M<sup>2+</sup> はアルカリ土類金属イオンを示し、結晶質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状態の容器中に放置し繊維の含水量が一定になった後測定を行なった) この結果、アルカリ金属イオンのイオン交換反応の場合にはこの条件下で傾き 1 の直線関係を示したのに対し、アルカリ土類金属イオンを用いた場合には傾き 2 の直線を示した。すなわち 2 価のアル

カリ金属イオンの場合には、下式のような金属イオン 1 原子に対し 2 原子の繊維中の水素イオンが置き換わっている。



(ただし上式における添字 “s” および “aq” は固相および水相を示す) 従ってこのイオン交換反応においてアルカリ土類金属イオンを結晶質チタン酸繊維に効果的に吸着させるためには、金属イオン濃度を高くするかまたは pH をあげることが必要である。

各種アルカリ土類金属イオン間のイオン交換能は、



という結果を得た。この順序はアルカリ土類金属イオンのイオン半径の大きさの順序と一致しており、アルカリ金属イオンのイオン交換反応と同様に各種金属イオン間の水和力の違いによるものと思われる。

現在までイオン交換体によるアルカリ土類金属イオンのイオン交換反応実験は数多くなされており、必ずしもイオン交換量の大きさが金属イオンの大きさによるわけではない。表 7<sup>2),5)~23)</sup> は、現在までに行なわれた各種イオン交換体によるアルカリ土類金属イオンのイオン交換挙動に関してまとめたものである。

表 8<sup>2),5),18)~20),22)</sup> は、表 7 の中で各種アルカリ土類金属イオンのイオン交換反応に関する分配係数の値を定量的に求めたものに関して、分離定数の値を算出したものである。この結果、本研究における各種アルカリ土類金属に対する分配係数の値は、アンチモン酸等を無機イオン交換体として反応させた場合の値と比べ優れているとはいえない。しかしながら式(3)に示したイオン交換反応における選択性と同じ順序を示す交換体の中では、バリウム(II)とストロンチウム(II)、およびストロンチウム(II)とカルシウム(II)の間の分離定数の値は共に一番大きく、ストロンチウム(II)を効果的に分離するには最も適していると思われる。

## チタン酸アルカリ金属に関する研究

表7 各種イオン交換体によるアルカリ土類金属イオンに対するイオン交換量の順序

順 序	イオン交換体	溶 液	文 献
Ba > Sr > Ca > Mg	H <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·nH <sub>2</sub> O	HCl	(2)
Ba > Sr > Ca > Mg	Colloidal Dowex 50	NH <sub>4</sub> OAc, EDTA	(5)
Sr > Ca > Mg	Colloid al Dowex 50	NH <sub>4</sub> OAc, NH <sub>4</sub> Cl	(6)
Ba = Sr	Silica gel	NH <sub>4</sub> OH	(7)
Ba > Sr > Mg > Ca	Titanium arsenate	NaOH, NaCl	(8)
Ba > Sr > Ca > Mg	Titanium molybdate	NaOH, NaCl	(8)
Ca > Ba > Mg > Sr	Titanium tungstate	NaOH, NaCl	(8)
Ba > Ca > Mg > Sr	Titanium antimonate	HNO <sub>3</sub> (0.01 M)	(9)
Sr > Ba = Ca > Mg	Titanium antimonate	HNO <sub>3</sub> (0.1 M)	(9)
Sr > Ca	Titanium tungstate	HNO <sub>3</sub>	(9)
Sr > Ca	Titanium selenate	NHO <sub>3</sub>	(9)
Sr > Mg	Titanium antimonate	NH <sub>4</sub> Cl, HCl	(10)
Ca > Mg	Titanium antimonate	NH <sub>4</sub> Cl, HCl	(10)
Ca > Ba > Mg > Sr	Titanium chloride Sodium tungstate	HCl, HNO <sub>3</sub>	(11)
Mg > Sr > Ba > Ca	Titanium phosphate Sodium tungstate	HCl, HNO <sub>3</sub>	(11)
Sr > Ba > Ca > Mg	Titanium vanadate	Demineralized water	(12)
Ba > Sr > Mg	Thorium molybdate	Demineralized water	(13)
Ba > Sr > Ca	Cerium phosphate sulfate	HCl	(14)
Ba > Sr > Ca > Mg	Tin (IV) phosphate	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(15)
Ba > Sr > Mg > Ca	Tin (IV) arsenate	NH <sub>4</sub> OH	(16)
Ba > Sr > Ca > Mg	Tin (IV) arsenate	HNO <sub>3</sub>	(16)
Ba > Sr > Ca > Mg	SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	Water	(17)
Ba > Ca > Sr > Mg	SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	(17)
Ba > Sr = Ca > Mg	SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	(17)
Sr > Ca > Ba	Polyantimonic acid	HNO <sub>3</sub>	(18)
Ba > Sr > Ca > Mg	Antimonic acid	HNO <sub>3</sub>	(19)
Sr > Ca > Ba > Mg	Crystalline antimonic acid	HNO <sub>3</sub>	(20)
Ba > Sr > Mg	Stanic tungstate	Water	(21)
Ba > Sr > Ca > Mg	Sulfonated polystyrene AG 50W-X8	HCl	(22)
Ba > Sr > Ca > Mg	Titanium hexacyanoferrate	HCl	(23)

表8 各種イオン交換体に対するアルカリ土類金属イオンの分配係数および隣接イオンとの分離定数 (pH=3)

イオン交換体		Ba	Sr	Ca	Mg	文献
H <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·nH <sub>2</sub> O	log Kd (log sf)	3.96 (2.24)	1.72 (0.71)	1.01 (2.25)	-1.24	(2)
Sulfonated polystyrene AG-50W-X8	log Kd (log sf)	8.10 (0.32)	7.78 (0.15)	7.63 (0.31)	7.32	(22)
Antimonic acid	log Kd	8.17	13.00	12.60	5.55	(20)
Antimonic acid	log Kd	7.45	10.30	9.63	—	(18)
Antimonic acid	log Kd (log sf)	5.49 (0.77)	4.72 (0.11)	4.61 (0.29)	4.32	(19)
Titanium hexacyanoferrate	(log sf)	(0.67)	(0.08)	(1.23)		(5)

\* Kd=(固相1g中の金属イオン量)/(液相1cm<sup>3</sup>中の金属イオン量)  
sf=Kd<sub>1</sub>/Kd<sub>2</sub>(1,2は隣接イオンに対するもの)

#### 5.4.2 結晶質チタン酸繊維によるアルカリ土類金属中のストロンチウム(II)の分離

ストロンチウム(II)とセシウム(I),あるいはストロンチウム(II)とカリウム(I)などのような1価のアルカリ金属イオンと2価のアルカリ土類金属イオンの分離に関しては,すでに溶媒抽出法などの手法を用いて試みられている<sup>24),25)</sup>.本研究<sup>2)</sup>における結晶質チタン酸繊維を用いたアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンの分離は,図18にみられるように酸性の高い領域においてはアルカリ金属イオン,酸性の低い領域においてはアルカリ土類金属イオンのイオン交換性が優れており,価数の違いを利用して酸濃度を調節することにより容易に分離することが出来る.しかしながらアルカリ土類金属イオン中のストロンチウム(II)を他の金属イオンと同一溶液中からイオン交換分離することは,放射性廃棄物中で最も危険なCs-137を他のアルカリ金属イオンと分離する場合と異なり,ストロンチウム(II)の固-液分配係数がバリウム(II)のそれより小さく,またカルシウム(II)およびマグネシウム(II)より大きいということから非常に困難である.

本研究においては,ストロンチウム(II)を他のアルカリ土類金属から選択的に分離することを断念し,次の3段階で分離するという方法を考案した.

- (1) 結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオン間の分配係数の違いを利用してバリウム(II)およびストロンチウム(II)を,カ

ルシウム(II)およびマグネシウム(II)と分離する.

- (2) 結晶質チタン酸繊維中にイオン交換されたバリウム(II)とストロンチウム(II)をカラム法により分離する.
  - (3) 分離されたストロンチウム(II)を処理する.
- (1)および(3)は,すでに今までの結果から明らかにされているので,(2)のカラム法によるバリウム(II)とストロンチウム(II)の分離を行なった.実験方法は次のとおりである.

- (1) 内径 10 mm のパイレックスガラス管をカラムとして用い,底に石英ウールを入れる.(口紙の場合,口紙への吸着等が考えられるためここでは石英ウールを用いた.)
- (2) 2.0 g の結晶質チタン酸繊維をテフロンビーカー中に入れ,蒸留水を加えた後かき混ぜながら上澄液をカラム中に注ぐ.さらにこの操作をくり返し,すべての繊維をカラム中に入れる.(カラム中の結晶質チタン酸繊維の高さは約 15 cm となる.)
- (3)  $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸溶液をカラム中に流した後,蒸留水で洗う.
- (4) このカラムに  $4 \times 10^{-6} \text{ mol}$  塩化ストロンチウム溶液および  $4.5 \times 10^{-6} \text{ mol}$  塩化バリウム溶液を入れる.(カラム上部で両イオンとも繊維とイオン交換されており,この条件下では両方のアルカリ土類金属イオンとも全く流出されず,流出液は水および塩酸のみを含ん

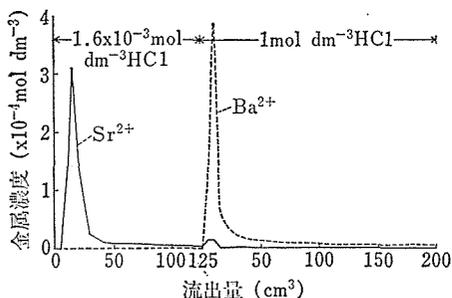


図19 カラム法によるストロンチウム(II)とバリウム(II)の分離

イオン交換体：結晶質チタン酸繊維  
(2.0 g)

カラムサイズ：直径10 mm, 高さ15 cm

流速：0.25 cm<sup>3</sup>/min

アルカリ土類金属イオン量：

Sr,  $4 \times 10^{-6}$  mol

Ba,  $4.5 \times 10^{-6}$  mol

でいる.)

- (5)  $1.6 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液 125 cm<sup>3</sup> を 0.25 cm<sup>3</sup>/min (EYELA micro tube pump にて調整) の速度でカラム中を通し, 流出液を 5 cm<sup>3</sup> ずつフラクションコレクター (ATTO mini collector を使用) で分取する.
- (6) 続いて 1.0 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液をカラムに流し, 同様の方法で 5 cm<sup>3</sup> ずつ分取する.
- (7) 各フラクションごとに, バリウム(II) およびストロンチウム(II) の濃度を原子吸光分光光度計 (Varian AA-875) で測定する.

結果を図19に示す. この図から  $1.6 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> 塩酸をカラムに通すことによりストロンチウム(II)が流出し, 80 cm<sup>3</sup> 流せば約92パーセントのストロンチウム(II)を流出させることが出来る. さらに続けてこの濃度の塩酸を流すことによりストロンチウム(II)を完全に流出させることも可能である. しかしながらバリウム(II)の流出も同時にはじまり完全に分離することは不可能であった. そして  $1.6 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> 塩酸 125 cm<sup>3</sup> をカラムに通すことにより95パーセントのストロンチウム(II)を流出させることが出来たが, 同時にバリウム(II) 0.9パーセントも流出した. つまり  $1.6 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸よりも高濃度の塩酸を使用すればストロンチウム(II)の回収は早く出来るがバリウム(II)が混入し, 塩酸濃度を低くおさえればバリウム(II)の混入は防げるがストロンチウム

(II)の回収率が低下する. またカラム中を流れる溶液の速度をおさえれば分離効率をあげることも期待出来るが, 分離自体に時間を費やし結局は非効率的であると思われる. そこで本研究においては, 図19に示す  $1.6 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液を利用した場合が最も効果的な分離条件であると結論した. 引き続き  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸溶液をカラムに通すことによりシャープなバリウム(II)の流出曲線が現われる. この濃度の塩酸溶液を流すことにより, 流出量が最初の 10 cm<sup>3</sup> でかなりのバリウム(II)が回収されるが, 最初の 100 cm<sup>3</sup> で90パーセント, 200 cm<sup>3</sup> でほぼ定量的にバリウム(II)を回収出来ることが判明した. またバリウム(II)の回収にあたっては, 流出条件として  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸より高濃度の酸を用いることにより早く定量的に回収することが可能と思われるが, 結晶質チタン酸繊維を繰り返し利用することを考えた場合, 操作の容易さおよび繊維の溶解<sup>26)</sup>, いたみ等を考え  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸を利用することが適当と思われる.

#### 5.4.3 結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換平衡におよぼす熱処理の影響

放射性廃棄物処理・処分の研究はすでに種々の無機イオン交換体を用いて行なわれている<sup>20),27),28)</sup>. 本研究においては, 高レベル放射性廃液処理という観点から結晶質チタン酸繊維水和物のイオン交換特性を解明することを目的に, アルカリ金属<sup>3),29),30)</sup>, アルカリ土類金属<sup>2),31)</sup>, および遷移金属<sup>32)</sup>へのイオン交換反応に関する研究を行ない, 優れた無機イオン交換体であることを見出した. ここではイオン交換材である結晶質チタン酸繊維水和物に注目し, 耐熱性の観点から結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換反応におよぼす熱処理の影響について調べた<sup>33)</sup>.

実験に用いた結晶質チタン酸繊維水和物(H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·nH<sub>2</sub>O)は, 25°Cにおける各種金属イオンのイオン交換反応実験に用いた繊維と同じものを使用し, 熱処理の影響を見るために用いた繊維はこの繊維をそれぞれ目的温度にて1時間熱処理を行なった. また粉末X線回折の測定は理学電機(X線回折装置を, 原子吸光分光光度測定は日立ゼーマン原子吸光分光光度計(180-80型)を, そして

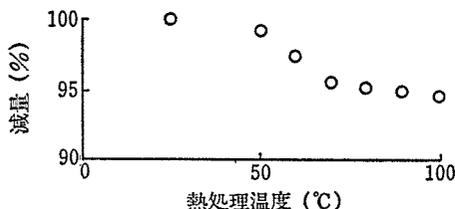


図20-a 結晶質チタン酸繊維に対する熱処理温度と繊維の重量減の関係  
熱処理時間：1時間

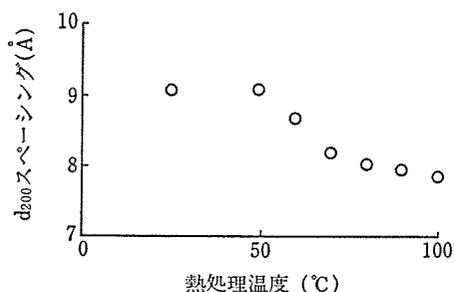
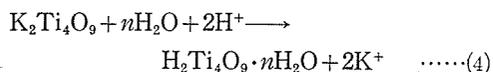


図20-b 結晶質チタン酸繊維に対するX線粉末回折パターンの最強反射ピークから求められた d<sub>200</sub> スペーシングの値と熱処理温度の関係

水溶液中の水素イオン濃度は東亜 pH メーター (HM-20 E) を用いた。

図 20-a は、結晶質チタン酸繊維水和物 (H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·nH<sub>2</sub>O) の熱処理を行なった場合の繊維の重量減少量を見たものである。この結果、この繊維、H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·nH<sub>2</sub>O、の熱処理による影響は 50°C (323 K) あたりまでは非常に少ないが、これ以上の温度ではかなりの重量減が見られる。図 20-b は、熱処理温度の関数として X 線粉末回折中の最強反射パターンから求めた d<sub>200</sub> スペーシングの値を示す。

結晶質チタン酸繊維水和物は、結晶質チタン酸カリウム繊維を塩酸により脱カリウム処理して作成したものであり、この反応は次のように書き表わすことが出来る。



この結晶質チタン酸繊維水和物は層状構造を有しており、カリウム(I) が層状構造を形成する [Ti O<sub>6</sub>] 八面体中の酸素イオンについている水酸イオン中の水素と置き換わったものであり、この繊維の (200) 面にあらわれる最強反射ピークは 2θ の値で約 10° である。このことから図 20-b に示さ

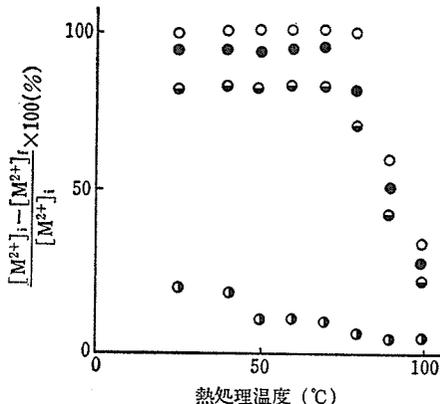


図21 25°C (298K) における結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンの吸着量と熱処理温度の関係  
イオン交換体：熱処理を行なった H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·nH<sub>2</sub>O (0.1g) (ただし繊維の秤量は熱処理前に行なった)  
水相：それぞれのアルカリ土類金属イオンを初濃度で 1×10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup> 含む水溶液 (10cm<sup>3</sup>)  
[M<sup>2+</sup>]<sub>i</sub>：水相中のアルカリ土類金属イオンの初濃度  
[M<sup>2+</sup>]<sub>r</sub>：反応後の水相中のアルカリ土類金属イオンの濃度  
記号：Ba<sup>2+</sup>(○), Sr<sup>2+</sup>(●), Ca<sup>2+</sup>(◐) および Mg<sup>2+</sup>(◑)

れる結果は、熱処理温度が 50°C (323 K) あたりまでは結晶質チタン酸繊維中の層間距離が保たれているが、それ以上の温度においては層間距離が減少することを示している。

図21は、水相として 1×10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup> の各種アルカリ土類金属イオン (バリウム(II), ストロニウム(II), カルシウム(II), およびマグネシウム(II)) を含む溶液 10 cm<sup>3</sup> を、固相として各温度にて熱処理を行なった結晶質チタン酸繊維 0.1 g を用いた場合の、熱処理温度とアルカリ土類金属イオンのイオン交換量の関係を示したものである。(イオン交換反応実験はすべて 25°C 恒温室中において 200 stroke/min 横型振とう器を用いて 10日間振とうを行なった。) この結果、70°C (343 K) あたりまではイオン交換反応に対する熱処理の影響があらわれないが、熱処理温度が 80°C (353 K) をこすあたりからアルカリ土類金属イオンのイオン交換量が急激に減少する。これらの結果は

図20-aおよび図20-bの結果と類似しているが、熱処理による重量の減少およびX線より求めたピークとともに50°C(323 K)をこすあたりから変化しはじめるのに対し、イオン交換反応実験の結果は70°C(343 K)あたりまであまり影響をうけない。このことは次のように説明することが出来る。

- (1) 結晶質チタン酸繊維の熱処理温度をあげていくと、50°C(323 K)あたりから繊維中の水分子が脱離しはじめる。
- (2) これにともない、同じく50°C(323 K)あたりから結晶質チタン酸繊維中の層間距離も減少する。
- (3) 50°C(323 K)~70°C(343 K)で熱処理を行なった繊維と水相中のアルカリ土類金属イオンを反応させる場合、次の2つのことが考えられる。
  - (i) 繊維中の水分子の離脱量が少量であるため層間の縮み方も少なく、アルカリ土類金属イオンの大きさに対し影響力をあまり持たない。
  - (ii) この領域で熱処理を行なった繊維と水相中のアルカリ土類金属イオンを反応させる場合、熱処理により縮まった層間は水相中で元の大きさに戻ることが出来る。  
いずれの場合においても結晶質チタン酸繊維をこの領域で熱処理した場合、アルカリ土類金属イオンとのイオン交換反応においてイオン交換能力は低下しない。
- (4) 80°C(353 K)以上で熱処理を行なった繊維は、水相と接触させても熱処理による層間の縮みは不可逆であり元に戻らない。この結果、この繊維を水相中でアルカリ土類金属と反応させても、層間は縮んだままでありイオン交換量が減少する。

表9 各種温度で熱処理を行なった結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンの分配係数および隣接イオンとの分離定数 (pH=3)

イオン交換体		Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
H <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·nH <sub>2</sub> O	log Kd <sub>1</sub> (log sf)	3.96 (2.24)	1.72 (0.71)	1.01 (2.25)	-1.24
Heat-treated H <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·nH <sub>2</sub> O	log Kd <sub>2</sub> (log sf)	2.65 (1.59)	1.06 (0.44)	0.62	
log Kd <sub>1</sub> -logKd <sub>2</sub>		1.31	0.66	0.39	

\* Kd=(固相1g中の金属イオン量)/(液相1cm<sup>3</sup>中の金属イオン量)  
sfは、隣接イオンに対する分離定数の値を示す

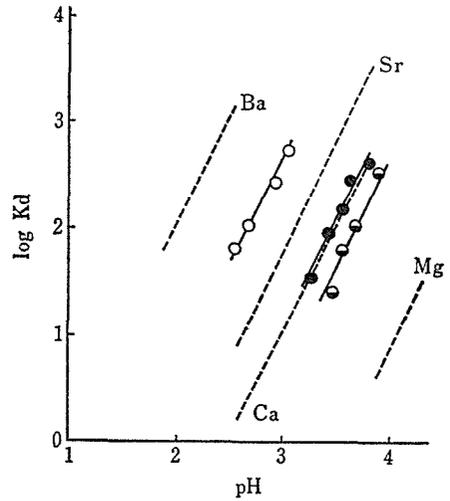


図22 25°Cにおける結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ金属イオンの分配係数と水相中のpHの関係

イオン交換体: 80°C(353K)で熱処理を行なった結晶質チタン酸繊維(0.1g)(ただし繊維の重量は熱処理前に測定した)

水相: それぞれのアルカリ土類金属イオンを初濃度で1×10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>含む水溶液(10cm<sup>3</sup>)

記号: Ba<sup>2+</sup>(○), Sr<sup>2+</sup>(●)およびCa<sup>2+</sup>(◐)

点線: 25°C(298K)における結晶質チタン酸繊維に対する各種アルカリ土類金属イオンの分配係数とpHの関係

図22は、水相として1×10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>のバリウム(II)、ストロンチウム(II)およびカルシウム(II)を含む溶液10 cm<sup>3</sup>を、固相として80°C(353 K)において熱処理を行なった結晶質チタン酸繊維0.1 gを用いた場合の、水相中のpHの値と各種金属イオンに対する分配係数の対数の値を示し

たものである。(ただし繊維の秤量は熱処理前に行ない[ $Ti^{4+}$ ]の絶対量を熱処理の有無にかかわらず一定となるように揃えた。)この結果,固相中の水素イオン濃度がほぼ一定とみなせる領域においては図中の直線の傾きが2となり,熱処理を行わない繊維に対する反応と同様,式(2)に基づくイオン交換反応を行なっていることがわかる。これらのイオン交換反応におけるアルカリ土類金属イオンの分配係数の値および分離定数の値を,熱処理を行わない繊維に対するそれぞれの値と比較して表9に示す。

5.4.4 結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換反応におよぼす反応温度の影響

放射性廃棄物処理を行なう場合,廃液自体の処理とともに冷却水中の放射化されたいろいろな金属イオンの処理等も重要である。しかしこの冷却水自体の温度はかなり高温であり,現在のところこの温度を $50^{\circ}C$ 以下まで冷やしてから有機のイオン交換樹脂でイオン交換反応を行ない金属イオンを除去しているのが実情である<sup>34)</sup>。本研究<sup>35)</sup>においては,結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換反応実験を種々の温度で行ない,反応温度のイオン交換反応速度およ

びイオン交換量におよぼす影響を調べた。

イオン交換反応実験は $20\text{ cm}^3$ 用三角フラスコ中に $1 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ の各種アルカリ土類金属イオンを含む水溶液 $10\text{ cm}^3$ と $0.1\text{ g}$ の結晶質チタン酸繊維を入れ,マルチメーター(Takeda Riken TR 6856)により温度を調節した恒温ボックス内で反応させ,毎日手で100回の振とうを与えた。他の操作は既に示した実験方法に従って行なった。

図23は,水相として $1 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ のバリウム(II),ストロンチウム(II),カルシウム(II),およびマグネシウム(II)を含み塩酸によりpHを調節した溶液 $10\text{ cm}^3$ を,固相として結晶質チタン酸繊維 $0.1\text{ g}$ を用いた場合のアルカリ土類金属イオンの分配平衡到達速度を見たものである。図23からいずれの元素の場合も $25^{\circ}C(298\text{ K})$ においては15日間で平衡に到達することがわかる(この図からバリウム(II),およびストロンチウム(II)の分配係数の対数の値は,15日間の反応によっても未だ平衡に到達しておらずさらに上昇しているようにも見えるが,15日目の分配係数の値が $25^{\circ}C(298\text{ K})$ 恒温室において200 stroke/minで振とうを行なった場合の平衡時の値<sup>2)</sup>と良く一致しており,ほぼ平衡に到達しているものとみなすこと

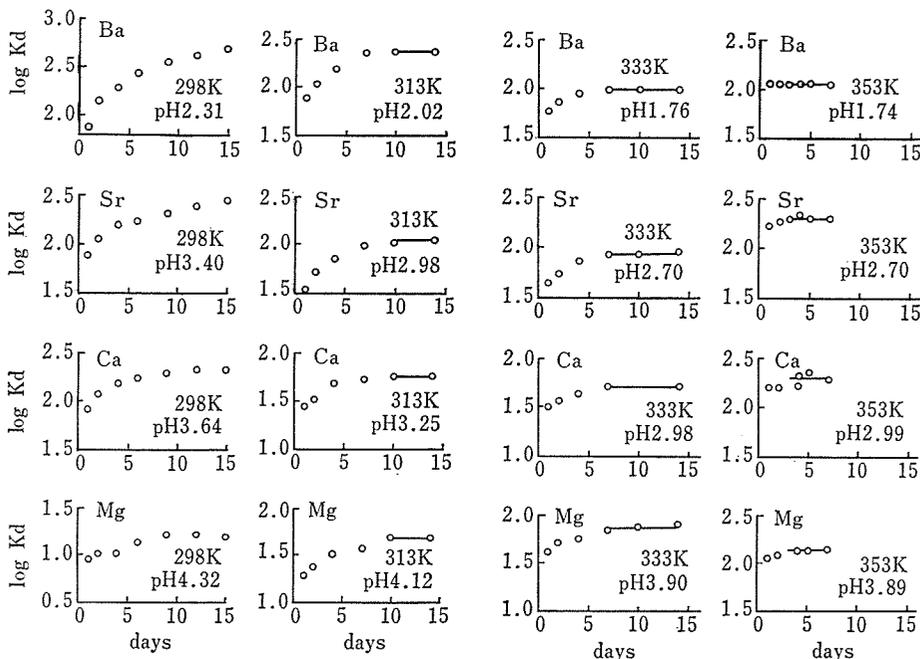


図23 結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンの分配係数と固一液反応時間の関係

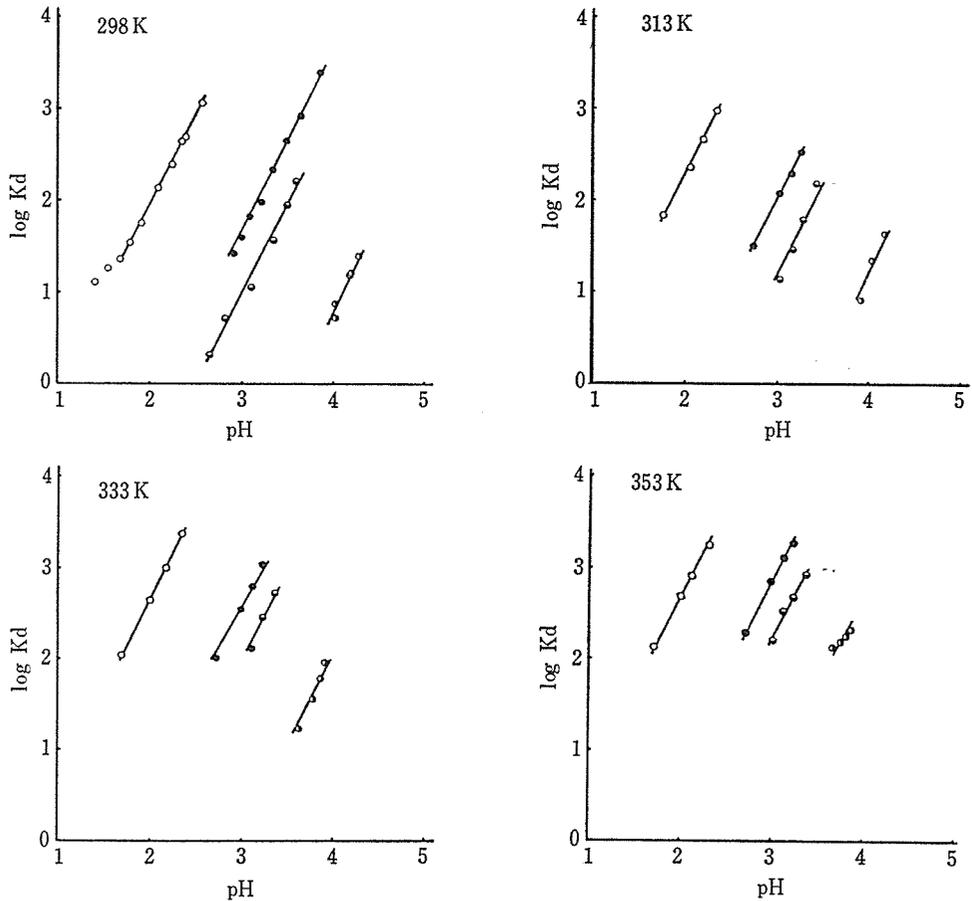


図24 各温度における結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンの分配係数と水相中の pH の関係

イオン交換体:  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (0.1g)

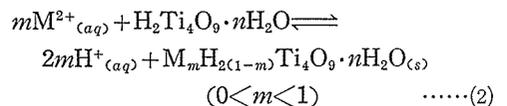
水相: アルカリ土類金属イオンを初濃度で  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  含む各種濃度の塩酸溶液 (10 $\text{cm}^3$ )

記号:  $\text{Ba}^{2+}$  (○),  $\text{Sr}^{2+}$  (●),  $\text{Ca}^{2+}$  (◐) および  $\text{Mg}^{2+}$  (⊙)

が出来る。) これに対して 40°C(313 K) においては10日, 60°C(333 K) においては7日, および 80°C(353 K) においては3日間で平衡に到達している。このように結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換反応速度は, 反応温度の上昇にともなって著しく早まっており, 実用上高温で反応させることは非常に有意義である。

図24は, 水相として  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  バリウム(II), ストロンチウム(II), カルシウム(II), およびマグネシウム(II) を含む塩酸により pH の値を変化させた溶液 10  $\text{cm}^3$  を, 固相として結晶質チタン酸繊維 0.1 g を用いて, それぞれの温度で固-液反応を行なった場合のアルカリ土類金属イオンの分配係数の値を pH の値の関数として示し

たものである。図24から, いずれの温度条件においても固相中の水素イオンイオンがほぼ一定とみなせる領域においては, 分配係数の対数の値が pH の値と傾き 2 で比例する。すなわち,



(ただし上式における添字 “s” および “aq” は固相および水相を示す) 上式に従がうイオン交換反応を行なっていることがわかる。また分配係数の値は, Dowex 50X 8 (50~100 mesh) を用いて同様な実験を行なった場合<sup>36)</sup>, アルカリ土類金属イオンの分配係数におよぼす温度依存性がほとんど見られなかったのに対し, この繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換平衡におよぼす

表10 各種温度における結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンの分配係数および隣接イオンとの分離定数 (pH=3)

温 度		Ba	Sr	Ca	Mg
298 K	log Kd (log sf)	3.96 (2.24)	1.72 (0.71)	1.01 (2.25)	-1.24
313 K	log Kd (log sf)	4.30 (2.24)	2.06 (0.84)	1.22 (2.00)	-0.78
333 K	log Kd (log sf)	4.63 (2.07)	2.56 (0.56)	2.00 (1.94)	0.06
353 K	log Kd (log sf)	4.65 (1.77)	2.88 (0.63)	2.25 (1.55)	0.70

\* (Kd=固相1g中の金属イオン量)/(液相1 cm<sup>3</sup>中の金属イオン量)  
sf=Kd<sub>1</sub>/Kd<sub>2</sub> (1. 2は隣接イオンに対するもの)

温度依存性はかなり大きく、分配係数の値は25°C (298 K) から 80°C (353 K) の間ではいずれのアルカリ土類金属イオンに関しても上昇を示した。

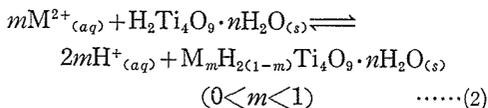
表10は、各温度における結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換反応に関する分配係数の値と分離定数の値をまとめたものである。表から、分配係数の値はいずれのアルカリ土類金属イオンに関しても上昇しており、特に原子番号の小さい元素ほどこの傾向は大きい。例えば 25°C(298 K) における値と 80°C(353 K) における値を比較すると、バリウム(II)が4.9倍、ストロンチウム(II)が15倍、カルシウム(II)が17倍、そしてマグネシウム(II)が87倍になっている。すなわち、水相中のアルカリ土類金属イオンを結晶質チタン酸繊維中の水素イオンとイオン交換反応させる場合には高い温度による反応ほど適している。しかしながら分離という観点からは低い温度における方が適しており、目的に応じて温度を設定することが望ましい。

#### 5.4.5 結論および今後に残された問題点

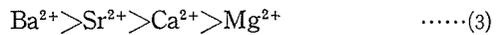
##### (1) 結論

本研究において得られた結果を以下にまとめる。

(i) 結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類イオンのイオン交換反応は、この繊維を熱処理した場合、および高温において反応を行なった場合とも、25°C(298 K)において固-液反応を行なった場合と同様下式に従う。



(ii) 結晶質チタン酸繊維に対する熱処理の有無、および反応温度にかかわらず、アルカリ土類金属イオンのこの繊維に対するイオン交換選択性は、

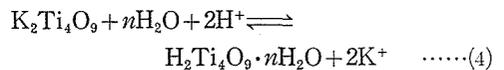


の順であり、他の無機イオン交換体と比べ、ストロンチウム(II)とカルシウム(II)の分離に優れており、ストロンチウム(II)とマグネシウム(II)の分離はさらに容易である。

(iii) 25°C(298 K)におけるこの繊維に対するイオン交換反応において、バリウム(II)とストロンチウム(II)の分離係数の差はあまり大きくないが、カラム法を用いることにより分離することが可能である。

(iv) アルカリ土類金属イオンの結晶質チタン酸繊維へのイオン交換平衡に対する分配係数の値は、図18の実験条件においてはアルカリ金属イオンの分配係数におよばないが、溶液中の水素イオン濃度をさらに低くすればアルカリ金属イオンの値を上回ることが予想される。

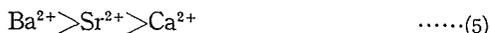
(v) 結晶質チタン酸カリウム繊維に脱カリウム処理をほどこすことにより、次式のような反応を行なう。



そしてこの層状構造を有する水和物繊維を熱処理することにより、H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·nH<sub>2</sub>O中の水分子が離脱して繊維中の層間が縮まる。また熱処理温度が70°C(343 K)を超すあたりから層間の縮まりが激しくなり、アルカリ土類金

属イオンの繊維へのイオン交換能力が著しく減少する。

- (カ) 結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換反応におよぼす熱処理の影響は、



(ただし、マグネシウム(II)のイオン交換反応実験は、中性溶液からのイオン交換反応ですらあまり大きくなく、さらにイオン交換量の減少する熱処理試料について行なうことは困難であり除外した。)

となり、この順序はイオン半径の大きいバリウム(II)から順に影響をうけることにより説明できる。つまり繊維を熱処理することにより層間の free-space が減少し、大きい金属イオンから順にこの影響をうけるためである。

- (キ) 結晶質チタン酸繊維とアルカリ土類金属イオンを種々の温度で反応させた場合の平衡到達時間は、25°C(298 K)において15日間であるのに対し、40°C(313 K)においては10日、60°C(333 K)においては7日、および80°C(353 K)においては3日で到達する。すなわち結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換速度は、反応温度の上昇にともなって著しく早まる。

- (ク) 結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換量は、反応温度を高めることにより著しく向上し、



の順に大きな影響をうける。したがって各種アルカリ土類金属イオン間の分離を目的に結晶質チタン酸繊維を用いる場合には25°C(298 K)においてイオン交換反応を行なうのが最も適しており、全アルカリ土類金属イオンの回収を目的とする場合は80°C(353 K)などの高温においてイオン交換反応を行なうことが望ましい。

以上が、結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンのイオン交換反応を25°C(298 K)において行ない、さらに熱処理を施した繊維に対するイオン交換反応、および40°C(313K)~80°C(353 K)におけるイオン交換反応に関する研究を行ない、比較検討した結果である。

## (2) 今後に残された問題点

放射性廃棄物処理の観点からストロンチウム(II)の分離は非常に重要であるが、バッチ法およびカラム法を組み合わせることにより結晶質チタン酸繊維を用いて他のアルカリ土類金属イオンと分離することが可能となった。今後実用化に向けては、現在まで塩酸性において行なってきた測定条件よりさらに高濃度硝酸酸性廃液を想定すると、さらに安価で簡便な中和の方法を考えることが必要であろう。また中和等の観点にたてば、イオン交換法のみで行なう方法と同時に、すでに平衡論的<sup>24),37)</sup>、速度論的研究<sup>4)</sup>研究が行なわれている溶媒抽出法との併用を考えることも意義深いと思われる。

このように現在まで放射性廃棄物処理という観点から、結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属等へのイオン交換反応の研究を行ない、この繊維が優れたイオン交換材であることを見出した。今後はさらにウラン(VI)等の有用金属イオンに対するイオン交換性能に関する研究を行なうことに意義があると思われる。

## 参考文献

- 1) 藤木良規, 小松優, 佐々木高義, セラックス, 19, 126 (1984).
- 2) Y. Komatsu, Y. Fujiki, and T. Sasaki, Japan Analyst Sect. E, 32, E 33 (1983).
- 3) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, Japan Analyst Sect. E, 31, E225 (1982).
- 4) T. Sekine, Y. Koike, and Y. Komatsu, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 2903 (1971).
- 5) M. Honda, Bunseki Kagaku, 3, 132 (1954).
- 6) M. Honda, Bunseki Kagaku, 4, 384 (1955).
- 7) S. Ahrlund, I. Grenthe, and N. Noren, Acta Chem. Scand, Ser. A, 14, 1059 (1960).
- 8) M. Qureshi, and S. A. Nabi, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2059 (1970).
- 9) M. Qureshi, N. Zehra, S. A. Nabi, and V. Kumar, Talanta 20, 609 (1973).
- 10) M. Qureshi, and V. Kumar, J. Chem. Soc. A., 1488 (1970).
- 11) M. Qureshi and J. P. Gupta, J. Chem. Soc. A., 1755 (1969).
- 12) M. Qureshi, K. G. Varshney, and S. K. Kabiruddin, Can. J. Chem., 50, 2071 (1972).
- 13) M. Qureshi, and W. Husain, J. Chem. Soc. A., 1204 (1970).

- 14) K. H. König and G. Eckstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1179 (1969).
- 15) J. D. Donaldson and M. J. Fuller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 4311 (1971).
- 16) M. Qureshi, H. S. Rathore, and R. Kumar, *J. Chem. Soc. A.*, 1986 (1970).
- 17) M. Qureshi and S. A. Nabi, *Talanta*, **19**, 1033 (1972).
- 18) L. H. Baestle and D. Huys, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 639 (1968).
- 19) J. Lefebvre and F. Gaymard, *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. A*, **260**, 6911 (1965).
- 20) M. Abe and K. Uno, *Sep. Sci. Technol.*, **14**, 355 (1979).
- 21) M. Qureshi and K. G. Varshney, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 3081 (1968).
- 22) F. E. W. Strelow, *Anal. Chem.*, **32**, 1185 (1960).
- 23) K. H. Lieser, J. Bastian, A. B. H. Hecker, and W. Hild, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 815 (1967).
- 24) 関根達也, 小松優, *分析化学* **24**, 94 (1975).
- 25) T. Sekine, and D. Dyrssen, *Anal. Chim. Acta*, **45**, 433 (1969).
- 26) Y. Komatsu, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 265 (1980).
- 27) US-ERDA, Alternatives for managing wastes from reactors and post-fission operations in the LWR fuel cycle, ERDA-76-43 (1976).
- 28) 菅野卓治, 三村均, *日本原子力学会誌* **19**, 113 (1977).
- 29) Y. Fujiki, Y. Komatsu, and N. Ohta, *Chem. Lett.*, **1980**, 1023.
- 30) Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Chem. Lett.*, **1980**, 1525.
- 31) T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, *Chem. Lett.*, **1981**, 957.
- 32) T. Sasaki, Y. Komatsu, and Y. Fujiki, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 49 (1983).
- 33) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, *Yogyo-kyokai-shi* (投稿中).
- 34) 春英彦, 私信.
- 35) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, *Japan Analyst. Sect. E*, **33**, E159 (1984).
- 36) Y. Komatsu, (未発表).
- 37) T. Sekine, M. Sakairi and Y. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1480 (1971).

## 5.5 二価遷移金属に対するイオン交換特性<sup>1),2)</sup>

結晶質チタン酸繊維を高レベル放射性廃液の処理材および地層処分時の人工バリアー材として利用するためには、各種金属イオンの吸着特性を調

べる必要があるが、本節では二価遷移金属イオン ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) の吸着性について検討した。この系列の金属イオンの吸着性については他の無機イオン交換体および有機イオン交換樹脂に関する多くの報告がある<sup>3)~12)</sup>。本節ではこれらの報告と我々が得た結果の比較も行ない結晶質チタン酸繊維のイオン交換体としての性能評価も行なった。

### 5.5.1 実験方法

吸着実験は、結晶質チタン酸繊維 0.1 g を、種々の濃度、pH を持つ二価遷移金属イオン水溶液 10 ml と  $30 \pm 1^\circ C$  で接触させた。なお金属イオン水溶液の調製には配位能の非常に小さい硝酸塩を用いた。平衡到達後、上澄液の pH 値を、pH メータで、金属イオン濃度を原子吸光法で測定した。この測定結果より各金属イオンについて分配係数 (Kd), 分離定数 ( $\alpha_A^B$ ) を次式により算出した。

$$Kd = \frac{\text{固相 1 グラム中の金属イオンのモル数}}{\text{液相 1 cm}^3 \text{中の金属イオンのモル数}} \quad (\text{cm}^3/\text{g})$$

$$\alpha_A^B = Kd^B / Kd^A$$

但し固相中の金属イオン量は溶液中の金属イオンの初期量と平衡到達後の量の差として求めた。

カラム法による二種類の金属イオンの相互分離の検討は次のように行なった。結晶質チタン酸繊維 1.0 g をつめたカラム (内径 1.0 cm) に二種類の金属イオンを含む混合溶液 (各 2  $\mu\text{mol}$ ) を加え、一時間後種々の濃度の硝酸水溶液を 0.3  $\text{cm}^3/\text{分}$  の流速でカラムに流すことによって金属イオンを溶離した。溶離液は 5  $\text{cm}^3$  ずつフラクションコレクターで分取し、その分取液中の金属イオン濃度を原子吸光法で測定した。

### 5.5.2 二価遷移金属イオンの分配係数とその吸着選択性

図25は  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の金属イオン水溶液と結晶質チタン酸繊維を接触させた際の吸着率の時間変化を調べたものである。各金属イオンとも 10~14 日間で吸着平衡に到達した。したがって以下の実験は固相と液相を 14 日間接触させて行なった。

表11は各金属イオンについて溶液の濃度を  $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  から  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  まで変化した場合の分配係数の値をまとめたものである。分配係数は溶液の金属イオン濃度に大きく依

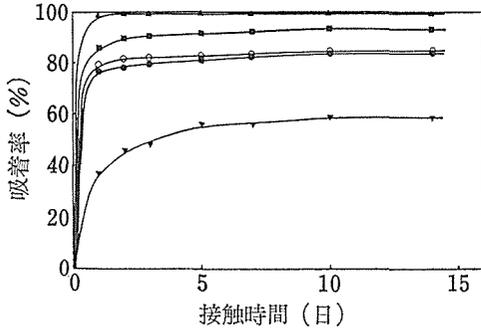


図25 吸着率の時間変化  
液相：初期濃度  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ，  
初期 pH 4.5~5.5  
記号：Cu(▲)，Zn(■)，Mn(○)，  
Co(●)，Ni(▼)

表 11 種々の濃度における二価遷移金属イオンの分配係数 (Kd)

濃度 (M)	Cu	Zn	Mn	Co	Ni
$1 \times 10^{-2}$	21.4	—	—	—	—
$5 \times 10^{-3}$	56.5	19.5	13.2	8.3	—
$2 \times 10^{-3}$	298	33.9	30.2	31.0	—
$1 \times 10^{-3}$	826	58.0	50.2	44.8	11.2
$5 \times 10^{-4}$	2070	108	85.0	81.0	23.2
$2 \times 10^{-4}$	$\sim 10^4$	332	233	216	65.6
$1 \times 10^{-4}$	$> 10^4$	1300	567	521	139

初期 pH: 4.5~5.5 “—” は分配係数が小さすぎて計算が不可能であることを示す。

存し、濃度が大きくなると分配係数は小さくなる。また分配係数の大小関係から結晶質チタン酸繊維に対する二価遷移金属イオンの親和性は  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$  の順であることが判明した。

図26は金属イオン濃度を一定に保った場合の分配係数の pH 依存性を表わしたものである。金属イオンの初期濃度はすべて  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  とし、pH 値は、既知量の硝酸を添加することにより調節した。その結果、分配係数の対数値は溶液の pH 値と直線関係を示し、かつその傾きは +2 前後であり金属イオンの価数と一致した。このことから結晶質チタン酸繊維に対する二価遷移金属イオンの吸着現象は次式に与える水素イオンとのイオン交換反応で説明される。

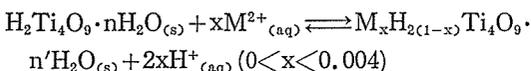


表11、図26より明らかな通り二価遷移金属イオンの吸着選択性は  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$  であっ

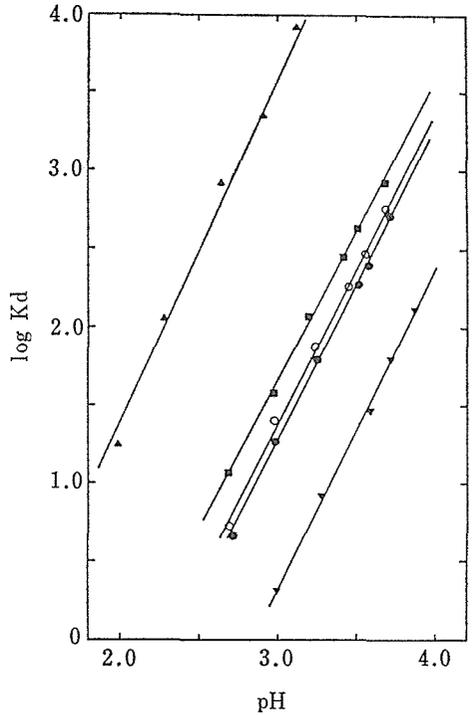


図26 分配係数の pH 依存性  
記号：Cu(▲)，Zn(■)，Mn(○)，  
Co(●)，Ni(▼)

た。これらに対してアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンの吸着選択性は 5.3, 5.4 で述べたようにそれぞれ  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ ,  $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg}$  となり、これらはイオン半径の大きさの順番と一致している<sup>13)</sup>。一般に水溶液中の金属イオンは水和水の全部または一部を脱ぎすてる形で固相中にイオン交換されるため水とエネルギーの大きい金属イオンほど吸着されにくくなる。アルカリ金属、アルカリ土類金属の場合にはイオン半径の大きさの順、すなわち水とエネルギーの小さい順に吸着性がよくなっており上述の説明によく一致している<sup>14)</sup>。一方二価遷移金属の場合には吸着選択性はイオン半径の順番に一致しない<sup>13)</sup>。この事実、この系列の金属イオンはほぼ同じ大きさ ( $0.6 \sim 0.8 \text{ \AA}$ ) を持ち、したがってその水とエネルギーにも大きな差は見られないためであろう。この系列の金属イオンは 3d 電子を持つため、その配位能等いくつかの要因が総合的に吸着選択性を決定しているためであろう。この二価遷移金属イオンの吸着選択性は、他のいくつかの無機イオン交換体でも調べられており、結晶質リン酸ジルコ

表 12 二価遷移金属イオンの分配係数 (Kd) と分離定数 ( $\alpha_i^s$ ) の比較

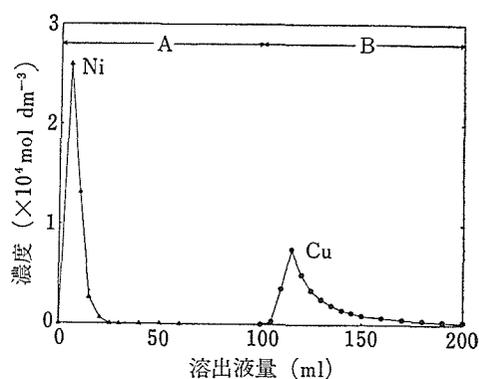
交換体	液相		Ni	Co	Mn	Zn	Cu
結晶質チタン酸繊維	0.001 M HNO <sub>3</sub> (pH=3.0)	吸着選択性					
		分配係数	2.1	19	24	46	3630
		分離定数	9.0	1.3	1.9	78.9	
無定形チタン酸 <sup>3)</sup>	0.1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (pH=4.0)	吸着選択性	Co	Ni	Mn	Zn	Cu
		分配係数	63	104	112	240	575
		分離定数	1.7	1.1	2.1	2.4	
有機イオン交換樹脂 <sup>12)</sup> (AG 50 W -8 X)	0.2 M HNO <sub>3</sub>	吸着選択性	Zn	Cu	Ni	Mn	Co
		分配係数	352	356	384	389	392
		分離定数	1.0	1.1	1.0	1.0	

ニウム等いくつかの交換体について結晶質チタン酸繊維と同じ結果が得られている<sup>2),3),8)</sup>。最近 Clearfield 等は、この順番がヘキサアコイオン、 $M(H_2O)_6^{2+}$  の加水分解速度と一致していると指摘している<sup>15)</sup>。

### 5.5.3 金属イオン間の分離定数とカラム法による相互分離の検討

表12に結晶質チタン酸繊維上の各金属イオンの pH=3.0 における分配係数、分離定数の値を挙げた。比較のため、無定形チタン酸<sup>3)</sup>、有機イオン交換樹脂 (AG 50W-8X)<sup>12)</sup> について報告された結果も併わせて掲げる。有機イオン交換樹脂は溶液の酸性度が高い領域でもかなり大きな分配係数を示すところから、吸着量はここに挙げた二種類のチタン酸に比べて大きい。しかし分離定数の値はほとんど1.0と、金属イオンの吸着性にほとんど差がないため、金属イオン間の分離には適しないという短所も見られる。これに対して二種類のチタン酸はかなり大きな分離定数の値を示す。特に結晶質チタン酸繊維が示す分離定数の値は他の無機イオン交換体についての値と比べても最高の部類に属する。また二種類のチタン酸を比較した場合、結晶質チタン酸繊維についての分離定数の値が、無定形チタン酸より大きいのは、結晶質チタン酸繊維が層状構造を持つ結晶質であることに関係していると考えられる。

結晶質チタン酸繊維上では二価遷移金属イオンはその吸着性に大きな差を示すことが明らかになったが、この利点の応用例としてカラム法による金属イオンの相互分離を試みた。Ni<sup>2+</sup> イオンと Cu<sup>2+</sup> イオンの分離例を図27に示す。溶離液は Ni<sup>2+</sup> イオンについては  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  硝酸、

図27 Ni<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup>の相互分離A : 0.001 mol dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>B : 0.5 mol dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>

Cu<sup>2+</sup> イオンについては  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  硝酸を使用した。Ni<sup>2+</sup> イオンは  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  硝酸を  $30 \text{ cm}^3$  流した時点ではほぼ 100% 溶出し、Cu<sup>2+</sup> イオンは  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  硝酸  $100 \text{ cm}^3$  までに 90~95%、 $150 \text{ cm}^3$  までにほぼ 100% 溶出して相互分離が達成された。同様の手順で Co<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup> の分離も達成された。

### 5.5.4 結論

結晶質チタン酸繊維は二価遷移金属イオンをその弱酸性溶液から吸着し、その吸着現象は固相中の水素イオンとのイオン交換反応で説明できることが判明した。この系列の金属イオンの吸着選択性は Cu>Zn>Mn>Co>Ni の順番であり、各金属イオン間の選択性の大きさの目安となる分離定数も大きな値を示し、他の無機イオン交換体および有機イオン交換樹脂についての値と比較して最高の部類に属することがわかった。この特徴を利用していくつかの金属イオン間のカラム法による相互分離が可能であった。

## 参考文献

- 1) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Sep. Sci. Technol., 18, 49 (1983).
- 2) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Solvent Extr. Ion Exch., 1, 775 (1983).
- 3) M. Abe, M. Tsuji, S. P. Qureshi and H. Uchikoshi, Chromatographia, 13, 626 (1980).
- 4) M. Abe and K. Kasai, Sep. Sci. Technol., 14, 895 (1979).
- 5) M. Abe, J. Chromatography, 153, 295 (1978).
- 6) S. Ahrland, J. Albertsson, Å. Oskarsson and A. Niklasson, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2069 (1970).
- 7) S. Ahrland, N. Björk, R. Blessing and R. Herman, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 2377 (1974).
- 8) A. Clearfield and J. Kalnins, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 849 (1976).
- 9) A. Clearfield and J. Kalnins, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1933 (1978).
- 10) P. U. Sakellariadis and F. Z. Nobelis, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 2599 (1974).
- 11) J. D. Donaldson and M. J. Fuller, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1083 (1968).
- 12) F. W. E. Strelow, R. Rethemeyer and C. J. C. Bothma, Anal. Chem., 37, 106 (1965).
- 13) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr., Sect. B, 25, 925 (1969).
- 14) コットン・ウイルキンソン, “無機化学,” 上巻 p. 381 (培風館 1972).
- 15) A. Clearfield, “Inorganic Ion Exchange Materials” p. 36 (CRC Press 1982).

### 5.6 アンモニア・アンモニウムイオンの吸着特性<sup>1)</sup>

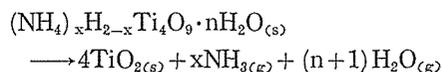
結晶質リン酸ジルコニウム等の無機イオン交換体に対する  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  イオンの吸着特性についての研究は精力的に進められている<sup>2)-8)</sup>。これらの研究はある種の工業排水, 人間の血液からのアンモニアの除去という実用的観点から重要である<sup>9)-11)</sup>。一方結晶質チタン酸繊維の酸, 塩基性, 吸着に伴う層構造の変化等の基礎特性を明らかにする上からも,  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  イオンの吸着機構を調べることは基礎的に重要である。現在までにこの材料に対する  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  イオンの吸着現象は  $n$ -アルキルアミンのインターカレーションという観点から部分的に調べられているにすぎない<sup>12)</sup>。

#### 5.6.1 実験方法

吸着実験はすべてバッチ法で行なった。まず  $\text{NH}_4^+$  イオンの分配係数 (Kd) は結晶質チタン酸

繊維 0.2 g と  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の塩化アンモニウム水溶液 20  $\text{cm}^3$  を  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  で振盪することにより求めた。溶液の pH 値は既知量の塩酸を予め添加することにより調節した。上述の条件で 2~3 日間で平衡に達した。平衡到達後, 上澄液の pH 値を pH メータで,  $\text{NH}_4^+$  イオン濃度をアンモニア選択性電極 (TOA AE-235) で測定した。この結果から, 分配係数, 分離定数を 5.5.1 と同様にして算出した。

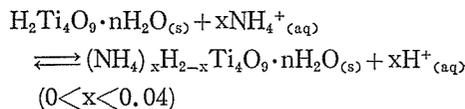
$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  イオンによる pH 滴定曲線は以下の方法によって得られた。まず正方向の滴定実験は結晶質チタン酸繊維 0.5 g と塩化アンモニウム・アンモニア水の混合溶液 50 ml を  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  で 3 日間振盪した。なおこの実験に用いた結晶質チタン酸繊維はその含水量の測定から  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$  であった。混合溶液のイオン強度は  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  とし, 塩化アンモニウムとアンモニア水の比率 ( $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ ) は 0.1M/0.0M から 0.0M/0.1M まで変化させた。平衡到達後液相については, その pH 値,  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  イオン濃度 (ホルマリン滴定法)<sup>13)</sup> の測定を行なった。固相については口過洗浄後室温で風乾して, そのアンモニウム含量 (ケルダール法)<sup>14)</sup>, 水分含量, 粉末 X 線パターン等を測定してキャラクターゼーションを行なった。但し, 水分含量は吸着体が次のように熱分解すると考えて  $800^\circ\text{C}$  における重量減少から求めた。



逆方向の滴定実験は, 正方向の最終生成物 0.5032 g と塩化アンモニウム・塩酸の混合溶液 50 ml を接触させて行なった。その他の条件は正方向の滴定実験の場合と同様とした。

#### 5.6.2 アンモニウムイオンの分配係数

図28に,  $\text{NH}_4^+$  イオンの分配係数の pH 依存性を示す。図中の点線は同一の実験条件で得られたアルカリ金属についての結果を示したものである。(5.3.2 参照) 分配係数の対数と溶液の pH が傾き +1 の直線関係を示すことから, この条件下での  $\text{NH}_4^+$  イオンの結晶質チタン酸繊維への吸着現象は次式に示すイオン交換反応で説明できる。]



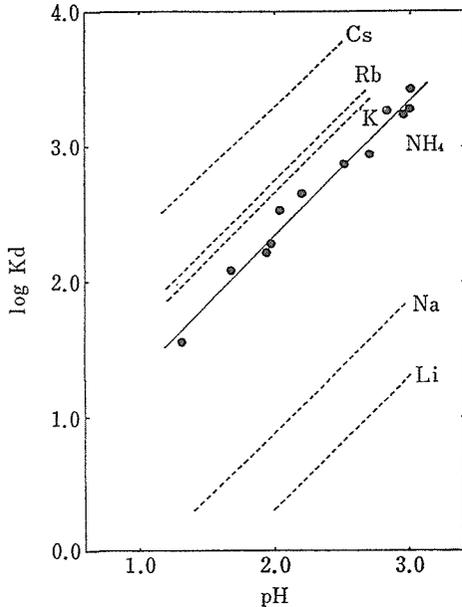


図28 分配係数の pH 依存性

表 13 pH=2.0 におけるアンモニウムイオン, アルカリ金属イオンの分配係数 (Kd) および分離定数 ( $\alpha^H$ )

イオン	Cs	Rb	K	NH <sub>4</sub>	Na	Li
Kd	2460	563	458	225	8.0	2.1
$\alpha^H$		4.4	1.2	2.0	28.1	3.8

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンの吸着性をアルカリ金属イオンの場合と比較すると, その選択性の順番は Cs<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup> となる. アルカリ金属イオンの吸着性はイオン半径の大きさの順番であるが, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンは K<sup>+</sup> イオンと大きさがほぼ等しいため<sup>15), 16)</sup>, 両者はよく似た分配係数の値を示すと考えられる. 表13は pH=2.0 における各金属イオンの分配係数, 分離定数の値をまとめたものである. Na<sup>+</sup> イオンと NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンの間の分離定数が大きな値を示すことから Na<sup>+</sup> イオンを多量に含む溶液, 例えば血液等から NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンを除去するのに結晶質チタン酸繊維を利用することは有望であると考えられる.

### 5.6.3 アンモニア・アンモニウムイオンによる pH 滴定曲線

図29に NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンに対する pH 滴定曲線 (正・逆両方向) を示した. 結晶質チタン酸繊維中の交換可能な水素イオンは NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンの交換に関して広い範囲の酸性度を示すこと, 飽

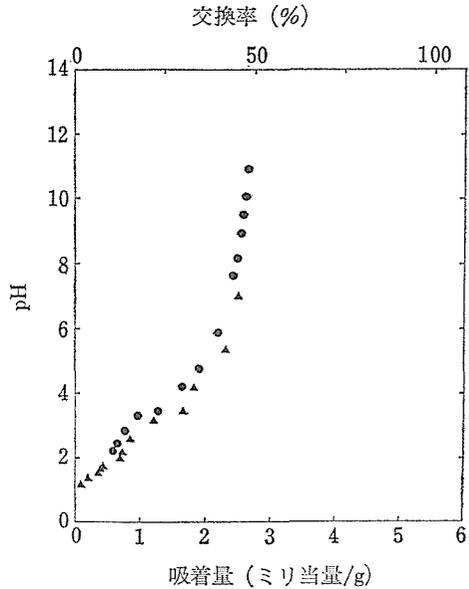
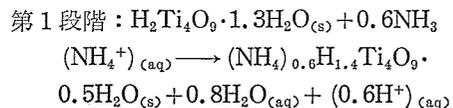


図29 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンによる pH 滴定曲線  
記号: ● 正方向, ▲ 逆方向

和吸着量が 2.63 ミリ当量/g と理論交換容量の約半分であることがわかる. また交換率が25~30%の点で変曲点が見られることから, 交換可能な水素イオンのうちの25~30%は残りより酸性度が高いことがわかる. また正・逆方向の滴定曲線はわずかの差を除いて同じような曲線の形を持つ.

### 5.6.4 吸着に伴う固相の変化

図30は正方向の滴定実験を行なった際の固相の粉末X線パターンの変化を示したものである. 5.2.3で述べた Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交換過程のように未交換相と交換相の二相が共存することによって交換が進行するという現象は見られず, NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンの吸着は固溶体的に進行することが判明した. 図31, 図32は正方向の滴定を行なった際の固相の層間距離(d<sub>200</sub>), 含水量の変化を示したものである. また図33は逆方向の滴定を行なった場合の層間距離の変化を示している. これら三つの図から NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンの吸着-脱着反応は反応率が 0~30%, 30~40%, 40~48%の三つの領域に分けられ, かつほぼ可逆的に進行すると結論される. 以上の結果は次の三つの反応式にまとめられる.



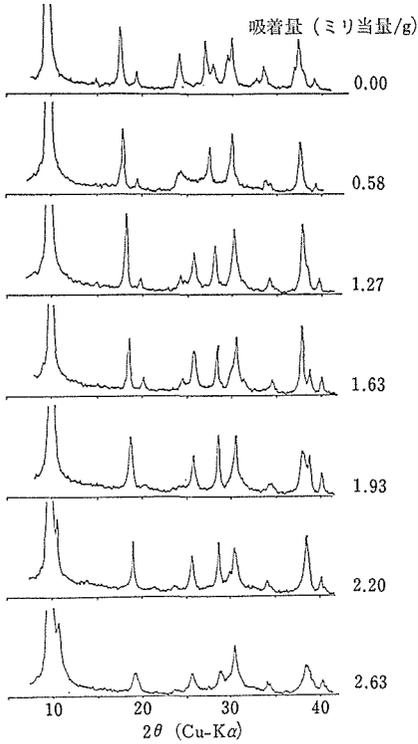


図30  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  イオン吸着過程における粉末 X線パターンの変化

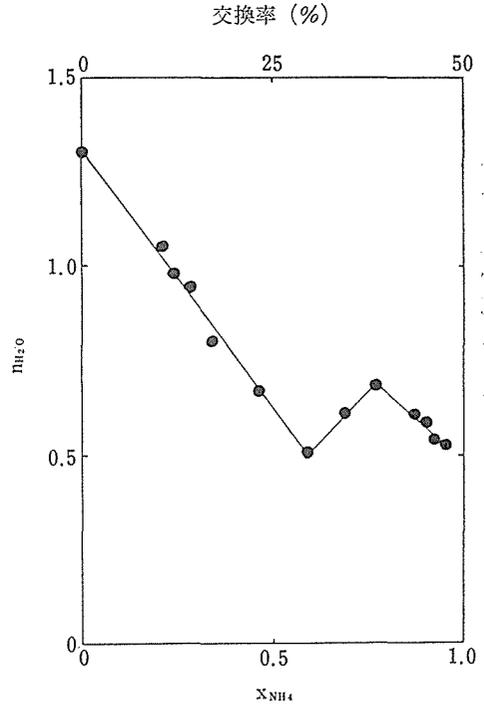


図32  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  イオン吸着過程における層間水の量の変化  
 $X_{\text{NH}_4}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  は吸着体の化学式  $(\text{NH}_4)_x \text{H}_{2-x} \text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  中の  $x$ ,  $n$  に対応

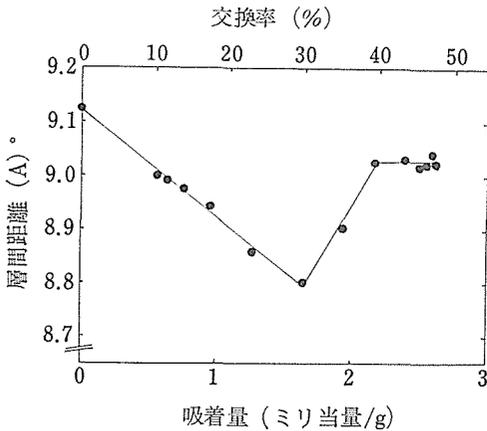


図31  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  イオン吸着過程における層間距離の変化

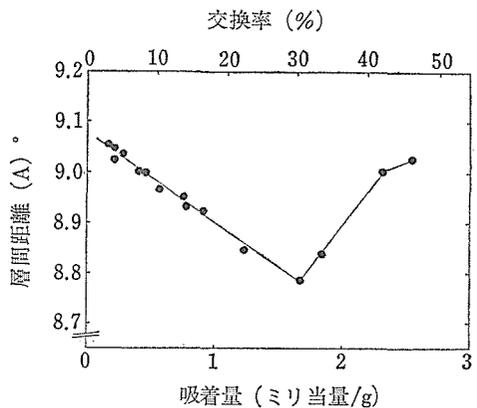


図33  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  イオン脱着過程における層間距離の変化

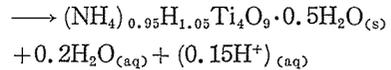
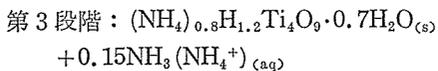
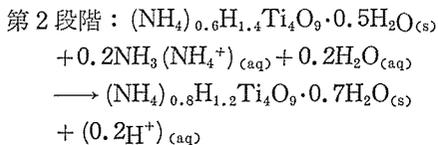


表14に反応率が30%, 40%, 48%の固相の格子定数の値を挙げた。

第1段階では吸着したアンモニウム量と層間水の減少量がほぼ等しいことから、結晶質チタン酸

表 14 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオン吸着相の格子定数

相	化学組成	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å <sup>3</sup> )
HH	H <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> · 1.3 H <sub>2</sub> O	19.968(4)	3.746(1)	12.025(2)	114.01(1)	821.7(2)
NH <sub>4</sub> 1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>0.6</sub> H <sub>1.4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> · 0.5 H <sub>2</sub> O	19.070(4)	3.750(1)	12.079(4)	113.97(2)	789.4(4)
NH <sub>4</sub> 2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> H <sub>1.2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> · 0.7 H <sub>2</sub> O	18.552(8)	3.761(2)	12.057(5)	105.58(5)	810.3(6)
NH <sub>4</sub> 3	(NH <sub>4</sub> ) <sub>0.95</sub> H <sub>1.05</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> · 0.5 H <sub>2</sub> O	18.545(8)	3.762(2)	12.065(5)	105.57(5)	810.8(7)

繊維中のヒドロニウムイオンを置き換えて反応が進むと考えられる。また結晶質チタン酸繊維の格子定数と吸着率30%の固相のそれとを比較すると、a軸の長さが減少していることを除いて、b軸、c軸、β角の値には変化が見られない。したがってこの領域でのNH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの吸着に関してはTiO<sub>6</sub>八面体の連鎖様式を含めて基本骨格構造には変化がなく、層間距離の減少のみが起こると結論される。また図31より明らかな通りこの層間距離の減少は連続的なもので、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>イオンの交換反応の場合のような不連続な変化は見られなかった。この現象は層間に進入したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンがNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>イオンとちがって(Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub>シート構造中の酸素と水素結合を作りうるためではないかと推測される。すなわち吸着が進み層間のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの量が増大すると水素結合の数も増大し、層間をちぢめようとする力が漸増するため、層間距離の連続的な減少がもたらされるのであろう。第2段階では格子定数のa軸とβ角の値に変化が見られる。すなわちNH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの吸着量が理論交換容量の30%を超えると、(Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub>シート構造の隣接した層面が互いにc軸方向にずれることを意味している。第3段階では格子定数にはほとんど変化が見られず、既に層間に吸着しているNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンが“柱”のような役割りを果たすことによって、層構造の変化をもたらすことなく吸着反応が進行すると考えられる。以上のNH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの吸着に伴う格子定数の変化を6.2.3で述べたK<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>反応過程での変化と比較すると両者は非常に似かよった値を示す。この事実は、K<sup>+</sup>イオンとNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンがほぼ同じイオン半径を持っている<sup>15),16)</sup>ことに起因するのであろう。両者の間の大きな差異は、K<sup>+</sup>イオンの場合は100%交換が達成されるのに対して、NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンについては約50%までしか吸着が進まない点である。この点はNH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの場合にはNH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>Oが弱塩基であるため溶液

の塩基性をpH 11付近までしか上げられないこと、またK<sup>+</sup>イオンと異なりNH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの場合には層間にとり込まれた後水素結合を作って安定化すること等に関係していると考えられる。

またK<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>交換反応の場合と同様、NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの吸着反応においても、吸着体の粉末X線パターンが結晶質チタン酸繊維の結晶対称性—C—底心単斜格子で説明できないという現象が観測された。この現象はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンがC—底心格子をとらない形で層間に進入するためと考えられる。

### 5.6.5 結論

結晶質チタン酸繊維に対するNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの吸着は、pH 2~4の弱酸性領域では水素イオンとのイオン交換反応で起こることが判明した。アルカリ金属イオンと比べた場合、その吸着選択性はCs<sup>+</sup>>Rb<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Li<sup>+</sup>の順であり特にNa<sup>+</sup>イオンとの間に大きな吸着性の差が見られた。

NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン系の吸着-脱着反応は三段階のステップを経由してほぼ可逆的に起こるが、結晶質チタン酸繊維の理論交換容量の約半分に達したところで反応は停止する。固相の格子定数の変化からこれらの反応は結晶質チタン酸繊維の層構造の変化、すなわち層間距離の伸縮および隣接の層面のc軸方向へのずれを伴って起こることが判明した。またこの吸着挙動はK<sup>+</sup>イオンのそれと比較していくつかの違いが見出されたが、それらは層間に進入したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンが水素結合をつくりうることに関係していると考えられる。

### 参考文献

- 1) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1331 (1984).
- 2) Y. Hasegawa and H. Aoki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 836 (1973).
- 3) A. Clearfield and R. Hunter, J. Inorg. Nucl.

- Chem., 38, 1085 (1976).
- 4) G. Alberti, R. Bertrami, U. Constantino and J. P. Gupta, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1057 (1977).
  - 5) J. P. Gupta, N. J. Manning and D. V. Nowell, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 87 (1978).
  - 6) J. P. Gupta, D. V. Nowell and M. F. Reilly, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 749 (1979).
  - 7) G. Alberti, M. G. Bernasconi, M. Casciola and U. Constantino, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 1637 (1980).
  - 8) M. Abe, K. Yoshigasaki and T. Sugiura, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 1753 (1980).
  - 9) A. Gordon, O. S. Betler, M. Greenbaum, L. Marantz, T. Gral and H. M. Maxwell, Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs, 17, 253 (1971).
  - 10) 中林宣男, 高分子, 22, 659 (1973).
  - 11) 中林宣男, 人工臓器, 4, 253 (1975).
  - 12) H. Izawa, S. Kikkawa and M. Koizumi, Polyhedron, 2, 741 (1983).
  - 13) F. J. Welcher, "Organic Analytical Reagents," Vol. 1 p. 396 (Van Nostrand 1947).
  - 14) 日本化学会編 "新実験化学講座" 第九巻 p. 179 (丸善, 1976).
  - 15) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr., Sect. B, 25, 925 (1969).
  - 16) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," p. 518 (Cornell University Press 1960).

### 5.7 海水ウラン回収への応用<sup>1)</sup>

海水中のウランの回収は将来のエネルギー資源

として世界中で注目されている研究課題である。2種類の層状構造チタン酸繊維を用いて、四国工業技術試験所と共同で直接ウラン回収のための基礎実験を試みたのでその結果を述べる。

#### 5.7.1 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 吸着材

海水 2 dm<sup>3</sup> 中に吸着剤 0.05 g を浸漬し、25°C 下 200 r.p.m. の速度で攪拌するバッチ法で吸着させた。1日2回海水を交換し連続5日間の吸着結果を図34に示す。吸着材の熱処理温度の増加によりウラン吸着量が増加する傾向を示す。この吸着材の熱処理による相変化は図35の X線粉末回折

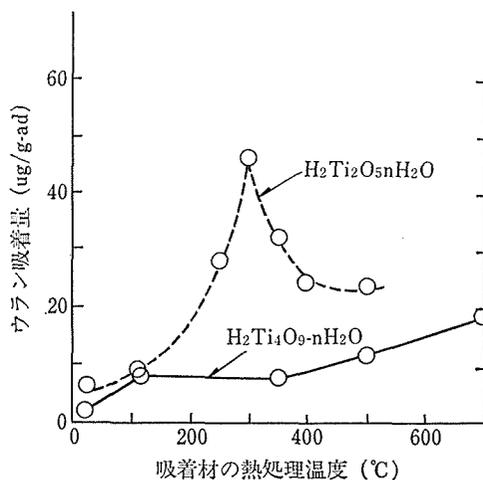


図34 熱処理した2種類の層状構造チタン酸繊維による海水中のウランの吸着挙動

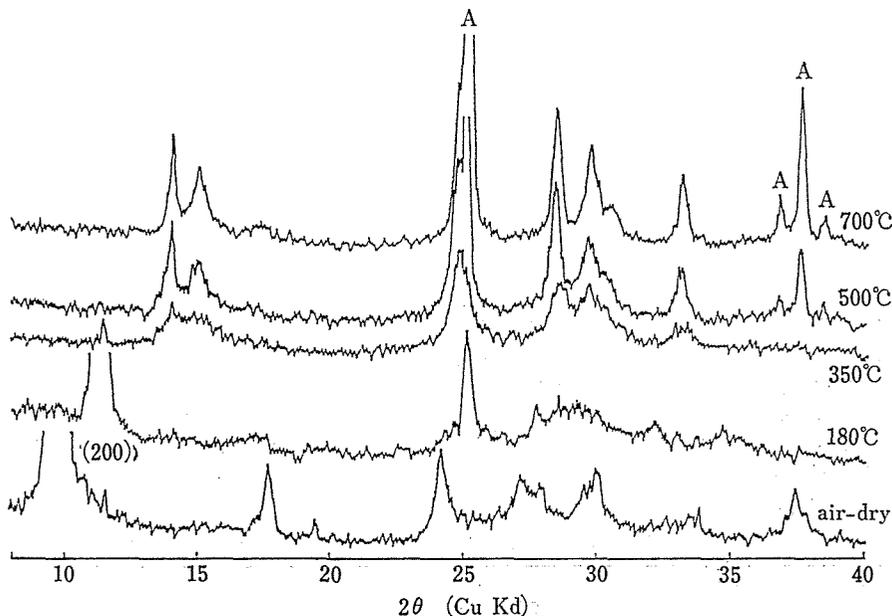
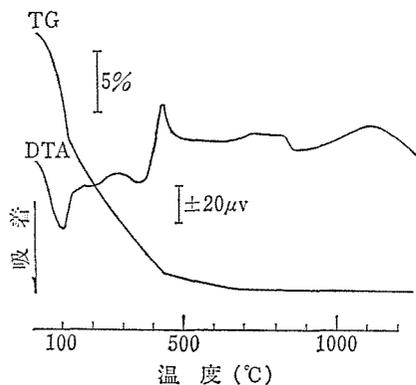


図35  $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$  繊維の熱処理後のX線粉末回折図

図36  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  繊維の DTA-TG 曲線

図と図36の DTA 及び TG 曲線から知ることができる。それによると  $400^\circ\text{C}$  付近で中間相に転移し、 $800^\circ\text{C}$  でアナターゼ相へ転移し、さらには  $1100^\circ\text{C}$  でチル相へ転移する。結局、ウランの吸着量は層状構造を有する状態よりも中間相からアナターゼ相へと増大する傾向を示す。図34の  $700^\circ\text{C}$  で熱処理した試料は中間相とアナターゼとの混合相であるが約  $20 \mu\text{g/g-ad}$  を示した。

### 5.7.2 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 吸着材

本吸着材と海水との接触実験は  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  吸着材の場合と同じである。その結果は図34に示す。この試料の熱処理による相変化は図37の X線粉末回折図と図38の DTA-TG 曲線で示している。図34で示すように  $300^\circ\text{C}$  で熱処理した試料がウラン吸着量の最大値約  $50 \mu\text{g/g-ad}$  を示した。

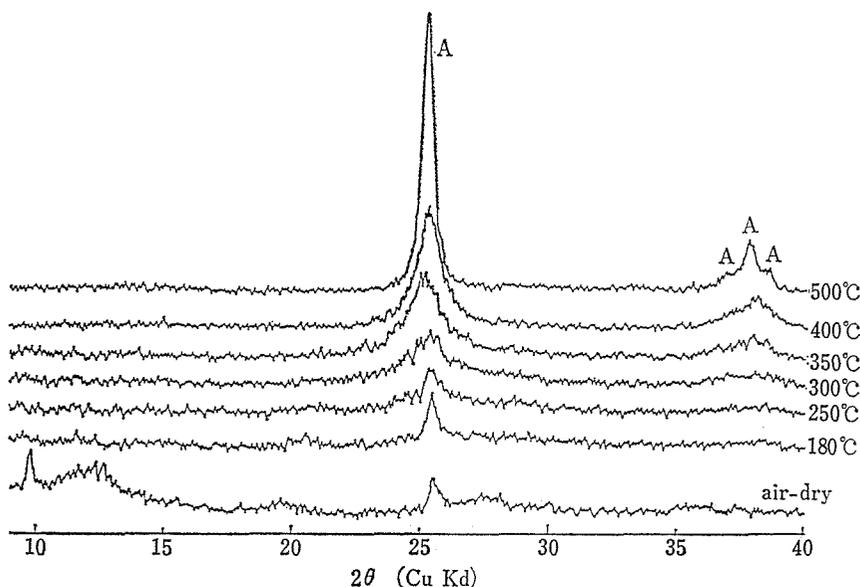
本試料の熱的挙動で  $300^\circ\text{C}$  は丁度層状構造から脱水過程を得て中間相への転移温度に相当する。この温度付近で最大吸着量を示すが、図4で示すように  $500^\circ\text{C}$  で殆んどアナターゼ相へ転移した状態でも約  $25 \mu\text{g/g-ad}$  を示す。DTA 曲線では約  $700^\circ\text{C}$  がアナターゼ相への転移温度になっているが、これは昇温速度の影響である。

### 5.7.3 吸着挙動に対する考察

$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  吸着材を  $300^\circ\text{C}$  で熱処理した試料が最大吸着量に示したが、その原因について  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  吸着材と比較しながら考察すると次の要因があげられる。

$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の構造は  $(\text{Ti}_2\text{O}_5)^{2-}$  のシートからなる層状構造<sup>2)</sup> である。Ti は 5 配位である。加熱過程では脱水後中間相を得てアナターゼ、さらにルチルへと相転移する。アナターゼ相の Ti は 6 配位である。問題の中間相は脱水に伴い層状構造が崩壊し、構造的にはアナターゼ相への前駆体として最も無秩序化した状態となっている。Ti は 5 配位では不安定であり 6 配位にならなければならない。少くとも結晶の表面は化学的に活性化されているものと推定される。この活性化とウランの吸着は何か関係があるものと推定される。

海水ウランの吸着機構は複雑でいまだ明らかでない。その最も大きな要因は溶存状態の化学種が明らかでなく、また吸着剤の表面での反応が解析できないことである。一般的にはマクロ的に吸着

図37  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  繊維の熱処理後の X 線粉末回折図

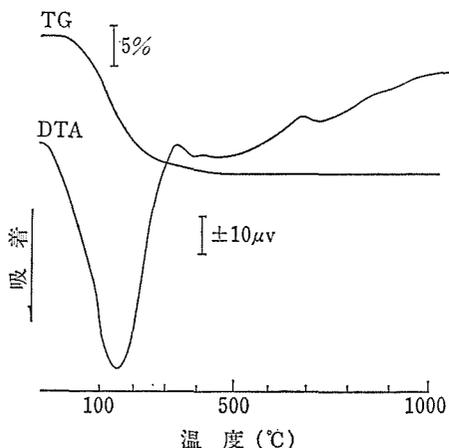


図38  $H_2Ti_2O_5 \cdot nH_2O$  繊維の DTA-TG 曲線

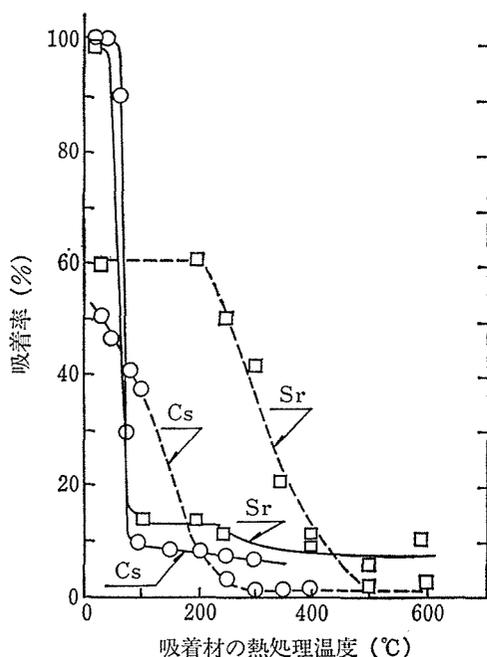


図39 熱処理した2種類の層状構造チタン酸繊維による水溶液中のセシウム及びストロンチウムの吸着挙動  
(実線は  $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$  繊維, 破線は  $H_2Ti_2O_5 \cdot nH_2O$  繊維)

機構の明らかなものと比較するに過ぎない。そこで吸着機構が良く分っている Cs と Sr について熱処理した同じ試料で吸着実験を行い比較した。その結果は図39に示す。これらのイオンは水溶液からであり、pH 条件も異り海水中のウランの場合とは条件が相違する。しかし、Cs と Sr に関しては pH が酸性から中性になっても吸着機構は変わらないことが確認されている。Cs と Sr の吸着機

構は Kd と pH の相関性から層間中の水素イオンと交換反応によるものである<sup>3)</sup>。図39で示すようにこれらのイオンの吸着量は熱処理温度の上昇に伴い急激に減少する。これはウランの場合と逆の傾向であり、吸着機構の相違を暗示している。しかし、ウランの吸着機構を一義的に推定することはできず、かなり複雑な反応によるものと解せられる。

### 参考文献

- 1) 藤木良規, 小松 優, 佐々木高義, 加藤俊作, 宮崎秀甫, 窯業協会誌, (1984) 印刷中.
- 2) S. Andersson and A.D. Wadsley, Nature, 187, 499 (1960).
- 3) Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki, Bunseki, Kagaku, 32, E33 (1983).

## 5.8 模擬高レベル放射性核種の鉱物固化への応用

層状構造チタン酸繊維を用いて廃液中の核種を選択的に吸着分離し、それをチタン酸塩鉱物として固定化する方法を「チタン酸方式」と呼んでいる。ここでは半減期が長くて透過性の強い放射能を伴う核種 Cs-137 と同じく長い半減期と高い発熱を伴う核種 Sr-90 の特に危険なこれらの核種の模擬核種として水溶液中の Cs と Sr, さらに水溶液中の二価遷移金属の固定化について述べる。

### 5.8.1 セシウムの固定化<sup>2)</sup>

水溶液中の Cs のチタン酸繊維による吸着特性は特に、分配係数と水素イオン濃度の相関性からアルカリ金属の中では Cs が選択的に吸着され pH が高いほど吸着量が大きいたことが分っているので水酸化セシウム水溶液を用いて飽和吸着させた。その結果は表15に2種類のチタン酸繊維を比較して示す。交換容量で示すように  $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$  組成のチタン酸繊維の方が高い吸着量を示す。次に Cs 吸着体の熱処理による相変化の挙動を X 線回折図で初生相と比較しながら図40に示している。

表 15 2種類のチタン酸繊維のセシウム飽和吸着量の比較

イオン交換材	飽和吸着量	交換容量
$H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$	$Cs_2Ti_5O_{11} \cdot 4H_2O$	4.4 (meq/g)
$H_2Ti_2O_5 \cdot nH_2O$	$Cs_{1.8}H_{0.2}Ti_6O_{13} \cdot 5H_2O$	2.9 (meq/g)

CsOH 濃度 :  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 水溶液量 :  $10^{-2} \text{ dm}^3$

交換材 : 0.1 g, 接触時間 : 室温で 24 時間

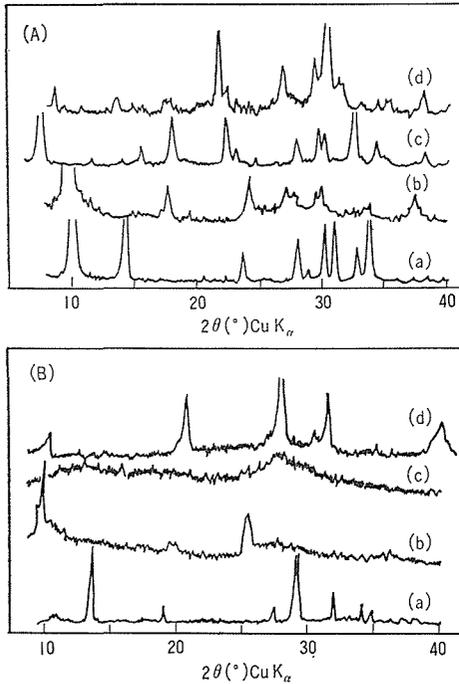


図40 初生相チタン酸カリウム，チタン酸，飽和吸着体，及びその焼成体までの相変化を示すX線回折図

(A) (a)  $K_2Ti_4O_9$ , (b)  $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ , (c)  $Cs_2Ti_5O_{11} \cdot 4H_2O$ , (d) 焼成体 (900°C, 30分)

(B) (a)  $K_2Ti_2O_5$ , (b)  $H_2Ti_2O_5 \cdot nH_2O$ , (c)  $Cs_{1.8}H_{0.2}Ti_6O_{13} \cdot 5H_2O$ , (d) 焼成体 (900°C, 30分)

すなわち(a)初生相繊維，(b)層状チタン酸繊維，(c)飽和吸着体，(d)900°C 焼成体の過程を示している。2種類のチタン酸繊維を比較して結晶性の相違が注目される。

吸着体の鉱物化の問題であるが，Cs イオンはイオン半径 (約 1.8 Å) で特に大きいために安定な結晶体をつくる上で嫌われものである。チタン酸塩として鉱物化する場合の一つの有効な鉱物相は Cs-プリデライト ( $Cs_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$ ,  $1.5 < x < 2.0$  とする方法である。この鉱物相では Cs は (Ti, Al)O<sub>6</sub> 八面体の連鎖が八面体 2×2 個分の大きさのトンネル構造 (ホーランド型構造 (BaMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>) 型構造) をつくりそのトンネル中に酸素 8 配位で閉じ込められる<sup>9)</sup>。実際には図41 に示すような工程を得て吸着体に更に添加剤 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び TiO<sub>2</sub>) を加えて焼成し鉱物化する。最終的には減容化と耐化学性を計るため，高密度な焼結体の固

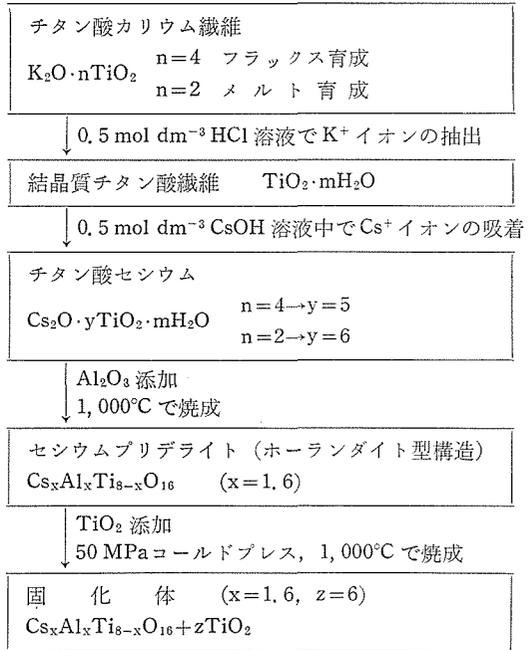


図41 チタン酸方式によるセシウム固化体作成の概念図

表 16 セシウム固化体の室温における純水中のセシウムの浸出率

セシウム固化体* (x=1.6)	浸出時間 (時間)	浸出率 (g·cm <sup>-2</sup> ·day <sup>-1</sup> )
Cs <sub>x</sub> Al <sub>x</sub> Ti <sub>8-x</sub> O <sub>16</sub>	72	2.15 × 10 <sup>-7</sup>
Cs <sub>x</sub> Al <sub>x</sub> Ti <sub>8-x</sub> O <sub>16</sub> + 2 TiO <sub>2</sub>	48	5.45 × 10 <sup>-8</sup>
Cs <sub>x</sub> Al <sub>x</sub> Ti <sub>8-x</sub> O <sub>16</sub> + 6 TiO <sub>2</sub>	72	4.88 × 10 <sup>-9</sup>
Cs <sub>x</sub> Al <sub>x</sub> Ti <sub>8-x</sub> O <sub>16</sub> + 12 TiO <sub>2</sub>	74	3.69 × 10 <sup>-9</sup>

\* TiO<sub>2</sub> はルチル相

化体とする。この固化体はルチルをマトリックスとするもので，これにより Cs の浸出率が低下する効果がある。シンロック方式<sup>9)</sup>が知られているが，次の点で相違する。チタン酸繊維を使用して Cs を選択的に吸着分離するため全体の固化プロセスが相違し，ルチルをマトリックスとするため異なる鉱物の集合体である。

安全性の評価では核種の浸出率が非常に重要である。表16はルチルマトリックス量の異なる固化体の純水中の Cs の浸出率を示している。適量のルチルマトリックスは浸出率を低下させる効果を有する。表17は最適ルチルマトリックス量を含む固化体の水熱条件下における純水溶媒中の Cs の浸出率を示している。水熱条件下での評価は地質学的年代に及ぶ安全期間を短時間で模擬しよう

表 17 セシウム固化体の水熱条件下における純水溶媒中のセシウムの浸出率

固化体*	温度 (°C)	圧力 (MPa)	比率* S/l	時間 (時間)	浸出率 (g·cm <sup>-2</sup> ·day <sup>-1</sup> )	総 Cs に対する浸出分率
P+6R	200	50	17.3	24	1.1×10 <sup>-6</sup>	9.5×10 <sup>-2</sup>
P+6R	400	50	22.9	24	1.1×10 <sup>-5</sup>	6.3×10 <sup>-1</sup>
P+6R	400	100	21.7	24	7.6×10 <sup>-6</sup>	4.4×10 <sup>-1</sup>
P+6R	400	100	23.8	24	1.0×10 <sup>-5</sup>	5.8×10 <sup>-1</sup>
P+6R	600	100	18.5	24	1.1×10 <sup>-5</sup>	6.3×10 <sup>-1</sup>

\* P=C<sub>s</sub>xAl<sub>x</sub>Ti<sub>6-x</sub>O<sub>16</sub> (x=1.6), R=TiO<sub>2</sub>(ルチル), S/l=溶媒/試料の重量比

表 18 2種類のチタン酸繊維のストロンチウム飽和吸着量の比較

イオン交換材	飽和吸着量	交換容量
H <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·mH <sub>2</sub> O	SrTi <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ·6.7 H <sub>2</sub> O	3.7 (meq/g)
H <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·mH <sub>2</sub> O	SrTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·6.7 H <sub>2</sub> O	4.8 (meq/g)

Sr(OH)<sub>2</sub> 濃度 : 0.03 mol·dm<sup>-3</sup>, 水溶液量 : 1 dm<sup>3</sup>  
交換材 : 2 g, 接触時間:室温で6日間

とするものである。極端条件のため相当浸出率は増大するが、10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup> g/cm<sup>2</sup>·day はガラス固化体の大気圧下の浸出率程度である。

### 5.8.2 ストロンチウムの固定化<sup>4)</sup>

水溶液中のアルカリ土類金属イオンのチタン酸繊維による吸着特性は分配係数と水素イオン濃度の相関性から Ba に次いで Sr が高い選択性で吸着され、pH が高いほど吸着量の増大することが明らかにされている。そこで水酸化ストロンチウム水溶液を用いて Sr を飽和吸着させた。その結果は表18に2種類のチタン酸繊維を比較して示す。Sr の場合は Cs と異り H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O 組成のチタン酸の方が高い交換容量を示す。

Sr 吸着体をチタン酸塩として鉱物化する場合は、ペロブスカイト型構造のチタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>) とするのが最も適当である。本鉱物は TiO<sub>6</sub> 八面体 8 個が頂点共有でつくる籠型構造の中に Sr は閉じ込められる。実際には図42に示す工程を得て吸着体を処理すればよい。この工程の中で吸着体を約 1000°C で焼成すれば熱分解して SrTiO<sub>3</sub> とルチルの混合相となるので、これ

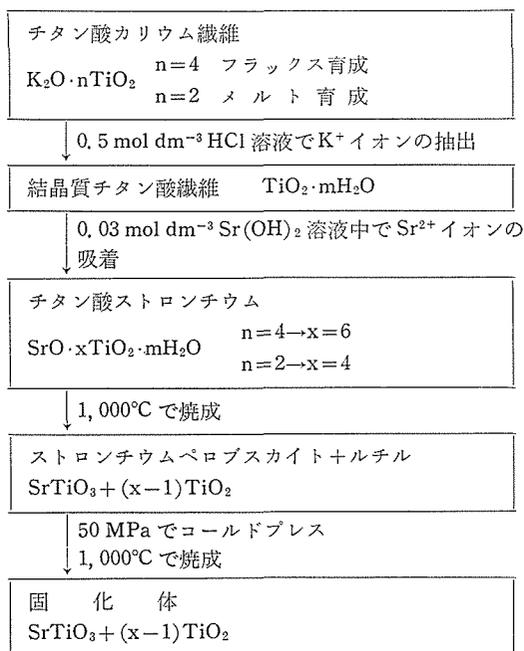


図42 チタン酸方式によるストロンチウム固化体作成の概念図

を稠密に焼結して最終的な固化体とする。このペロブスカイト相もシロックの中の Sr 固定鉱物と同じであるが、全体の固化プロセスとルチルマトリックスの存在は相違する。

ストロンチウム固化体の浸出率の測定結果を表19と表20に示す。表5は大気圧下室温における純水中の Sr の浸出率であるが極めて小さい値を示す。これが水熱条件下でも殆んど変化がなく、極めて安定であることがわかる。

表 19 ストロンチウム固化体の室温における純水中のストロンチウムの浸出率

ストロンチウム固化体*	浸出時間 (時間)	浸出率 (g·cm <sup>-2</sup> ·day <sup>-1</sup> )	総 Sr に対する浸出分率
SrTiO <sub>3</sub> +5 TiO <sub>2</sub>	24	1.4×10 <sup>-10</sup>	1.2×10 <sup>-5</sup>
SrTiO <sub>4</sub> +3 TiO <sub>2</sub>	24	3.6×10 <sup>-10</sup>	3.8×10 <sup>-5</sup>

\* TiO<sub>2</sub> はルチル相

表 20 ストロントウム固化体の水熱条件下における純水溶媒中のストロントウムの浸出率

固化体*	温度 (°C)	圧力 (MPa)	比率* (S/I)	時間 (時間)	浸出率 (g·cm <sup>-2</sup> ·day <sup>-1</sup> )	総 Sr に対する浸出分率
Pv+5R	600	100	30.2	24	4.0×10 <sup>-10</sup>	3.4×10 <sup>-5</sup>
Pv+3R	600	100	24.9	24	1.3×10 <sup>-9</sup>	1.3×10 <sup>-4</sup>

\* Pv=SrTiO<sub>3</sub>, R=TiO<sub>2</sub>(ルチル), S/I=溶媒/試料の重量比

表 21 チタン酸 (H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O) 繊維の二価遷移金属の飽和吸着量

イオン種	吸着剤含水量	交換容量 (meq/g)	吸着組成
Cu	17.2	4.36	CuTi <sub>4.5</sub> O <sub>10</sub> ·5.1H <sub>2</sub> O
Zn	17.1	3.51	ZnTi <sub>5.5</sub> O <sub>12</sub> ·6.0H <sub>2</sub> O
Mn	19.4	1.78	MnTi <sub>11</sub> O <sub>23</sub> ·12.6H <sub>2</sub> O
Co	19.9	1.81	CoTi <sub>11</sub> O <sub>23</sub> ·13.1H <sub>2</sub> O
Ni	21.0	0.84	NiTi <sub>25</sub> O <sub>51</sub> ·30.7H <sub>2</sub> O

吸着剤 2g, 0.1 M 酢酸塩水溶液 200 ml, 25°C, 2週間浸漬.

Cs 吸着体と Sr 吸着体を混合して固定化体を作成し、水熱条件下で Cs と Sr の浸出率を測定したが、上述したそれぞれの結果と殆んど同じであった。

### 5.8.3 二価遷移金属の固定化<sup>5)</sup>

水溶液中の二価遷移金属に対しては2種類のチタン酸繊維の比較から H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O 組成の繊維の方が高い吸着量を示すので本繊維だけを使用した。二価遷移金属の水溶液はアルカリ性では溶解度が低いため酢酸水溶液を使用した。飽和吸着量を表21に示す。Cu と Zn が選択的に吸着される。二価遷移金属吸着体の熱処理による固定化は複雑である。それは各金属により安定な鉱物相が異なるからである。しかし、固定化の工程は同じであり、例えば Cu についての固定化処理工程の概略を図43に示す。1010°C で熱処理した二価遷移金属系列の各金属の固定化相とその特徴的な呈色を表22に示す。Cu 吸着体の場合は Cu が 1010°C 以下での熱処理ではチタン酸塩を生成せず、CuO と TiO<sub>2</sub> の2相に熱分解する。1010°C 以上では Cu が一価の化合物 Cu<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 及び一価と、二価との混合原子価化合物 Cu<sub>2</sub><sup>I</sup>(Cu<sup>II</sup>, Ti)O<sub>4</sub> の混合相として固定化する。勿論、ルチルをマトリックスとする。Zn は逆スピネル型構造のチタン酸塩 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> として固定化する。従って Zn の配位体は四面体と八面体の2種類がある。Mn, Co, Ni はいずれもイルメナイト型構造のチタン酸塩として固定化

### 銅イオンの吸着と固定

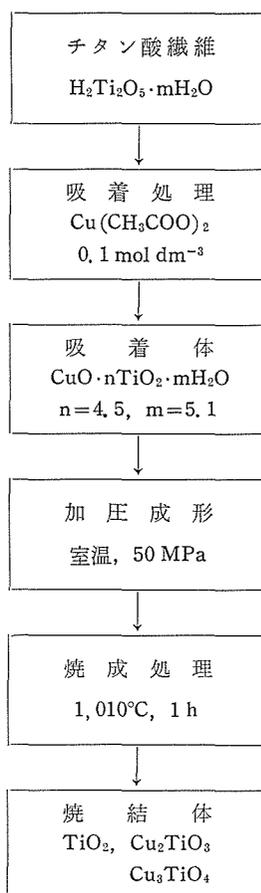


図43 チタン酸方式による銅固定化体作成の概念図

し八面体配位を占有する。1100°C における焼成処理でも表8で示すように固定化相としては変化しないが、Cu の固定化体だけは半融状態相の存在のため外形が若干変形した。

浸出率測定試験は吸着体を 50 MPa でコールドプレスし、1010°C で焼成処理して作成した固定化体について行った。大気圧下室温で純水中の浸出率は表23に示す。表23は24時間毎に純水を新しく交換して浸漬を4日間継続したものである。浸出率からみた安定性は Ni>Co>Cu>Zn>Mn の順

表 22 チタン酸繊維に吸着した二価遷移金属イオンの焼成後の固定化相

吸着イオン	焼成処理		呈色	固定化相
	温度(°C)	時間(h)		
Cu	1010±15	1	帯黒褐	TiO <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> , Cu <sub>3</sub> TiO <sub>4</sub>
Zn	1010±15	1	白	TiO <sub>2</sub> , Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>
Mn	1010±15	1	褐	TiO <sub>2</sub> , MnTiO <sub>3</sub>
Co	1010±15	1	緑	TiO <sub>2</sub> , CoTiO <sub>3</sub>
Ni	1010±15	1	淡黄	TiO <sub>2</sub> , NiTiO <sub>3</sub>
Cu	1100±15	1	帯黒褐	TiO <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> , Cu <sub>3</sub> TiO <sub>4</sub>
Zn	1100±15	1	灰	TiO <sub>2</sub> , Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>
Mn	1100±15	1	褐	TiO <sub>2</sub> , MnTiO <sub>3</sub>
Co	1100±15	1	緑	TiO <sub>2</sub> , CoTiO <sub>3</sub>
Ni	1100±15	1	淡黄	TiO <sub>2</sub> , NiTiO <sub>3</sub>

TiO<sub>2</sub> はチル相.

表 23 二価遷移金属固定化体の24時間々隔繰返し浸出率

固定化体		浸出率 (×10 <sup>-10</sup> g/cm <sup>2</sup> ·day)			
マトリックス	鉱物相	1回目	2回目	3回目	4回目
TiO <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> , Cu <sub>3</sub> TiO <sub>4</sub>	<1.2	<1.2	1.4	4.6
TiO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	0.9	6.7	10.4	8.5
TiO <sub>2</sub>	MnTiO <sub>3</sub>	6.5	32.3	25.9	25.9
TiO <sub>2</sub>	CoTiO <sub>3</sub>	<0.6	1.2	3.0	3.0
TiO <sub>2</sub>	NiTiO <sub>3</sub>	<1.3	<1.3	<1.3	2.5

固定化試料：室温，50 MPa→1010°C，1 h 焼成.

浸出条件：室温，紙水10 ml，試料0.2 g，攪拌

表 24 水熱条件下での二価遷移金属の浸出率

固定化体		S/I (重量比)	浸出率	
マトリックス	鉱物相		(g/cm <sup>2</sup> ·day)	(重量分率)
TiO <sub>2</sub> ,	Cu <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> , Cu <sub>3</sub> TiO <sub>4</sub>	22.3	<2.0×10 <sup>-10</sup>	<1.7×10 <sup>-5</sup>
TiO <sub>2</sub> ,	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	30.9	3.4×10 <sup>-9</sup>	3.5×10 <sup>-4</sup>
TiO <sub>2</sub> ,	MnTiO <sub>3</sub>	19.5	1.2×10 <sup>-9</sup>	1.2×10 <sup>-4</sup>
TiO <sub>2</sub> ,	CoTiO <sub>3</sub>	20.9	<6.5×10 <sup>-10</sup>	<6.4×10 <sup>-5</sup>
TiO <sub>2</sub> ,	NiTiO <sub>3</sub>	27.0	9.1×10 <sup>-9</sup>	8.9×10 <sup>-4</sup>

\* 条件：550°C，100MPa，24 h，Pt管使用.

S/I：溶媒（純水）と固定化体の重量比.

固定化試料：室温，50MPa→1000°C，1 h 焼成.

序を示す. Mn の浸出率が比較的大きいが，他系列のアルカリ金属などと比較すると非常に小さい値である. 水熱条件下での浸出率の測定結果を表 24 に示す. 100 MPa 下 550°C，24 時間の結果であるが，極めて小さい浸出率を示し，安定化していることが良くわかる.

#### 5.8.4 結論と今後の問題

「チタン酸方式」として Cs, Sr, 二価遷移金属

について固定化を述べた. Sr と二価遷移金属の場合は極めて安定な固定化体を作成し得るが，Cs はこれらに比較して安定性が劣るので更に検討が必要である. 今後は希土類元素なども含む多くの模擬核種に対して「チタン酸方式」をどこまで発展させ得ることができるか検討する積りである. 最近の動向<sup>6)</sup>のようにチタン酸塩に限定せず，アルミノケイ酸塩や燐酸塩と複合固定化体作成の検

討も必要となろう。

参 考 文 献

- 1) 藤木良規, 「放射性廃棄物処理処分に関する研究  
開発」天沼涼, 阪田貞弘監修, 産業技術出版, (1983)  
323.
- 2) 藤木良規, 小松優, 佐々木高義, 太田進啓, 日本  
化学会誌, 1981 1656.
- 3) A. E. Ringwood et al., *Geochem. J.*, 13 (1979),  
141.
- 4) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Chem.  
Lett.*, 1981 957.
- 5) 藤木良規, 佐々木高義, 小松優, 原子力学会「昭  
58分科会予稿集 II」(1983) 241.
- 6) 藤木良規, *化学と工業*, 37 (1984) 200.

## 6. 関連物質に関する研究

### 6.1 希土類アルカリ珪酸塩ガラスのイオン導電特性

固体イオン導電体の研究は、主に  $\text{AgI}$ ,  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , NASICON またはそれらの誘導体を中心とした結晶質導電体に関心が注がれてきた。一方非晶質導電体に関する研究は決して多くはないが、1950年代以来着実に行われてきた。非晶質導電体はガラス転移点以下で、一般には  $\ln\sigma T - 1/T$  の関係において熱活性型導電体でみられるような直線性をしめすが、構造に関する知識が極めて貧弱であると同時に、現実に移動しうるイオンの濃度の査定が困難なため導電率に対するキャリアー濃度と輸率の寄与を分離できないため、メカニズムの本質に関する理解は結晶性導電体に比べて多くの未知の問題を残している<sup>1),2)</sup>。

非晶質導電体のこのような未知の挙動は理論的研究の関心を集めると同時に、結晶質導電体に劣らぬ導電特性と化学組成および製造加工過程における勝れた融通性が応用での関心呼び起している。

#### 6.1.1 アルカリ珪酸塩ガラスの導電特性

アルカリ珪酸塩および硼酸塩等のガラスのイオン導電性には幾つかの共通した特徴がある<sup>1)</sup>。以下に要約する。〔イ〕アルカリの低含有量では、主に活性化エネルギーの減少によって含有量の増加に伴う導電率の急激な増加が起る<sup>3)</sup>。〔ロ〕アルカリイオンが大きくなると活性化エネルギーも大きくなる<sup>3)</sup>。〔ハ〕二価陽イオン、いわゆる修飾イオンを添加すると、アルカリの導電率は低下し、活性化エネルギーは増加する<sup>4)</sup>。〔ニ〕二種のアルカリイオンが共存すると導電率は1:1近傍で最低値をとり、イオン半径の差が大きいほど減少は大きくなる<sup>4)</sup>。

さて、結晶性イオン導電体では骨格構造を維持した上でキャリアー濃度を変えたい場合、固溶体化合物を利用することができる。いくつかの典型的結晶性固溶体系導電体では導電率がキャリアー濃度 (C) の二次曲線  $C \times (1-C)$  に従って変わり

うることが見出され、説明された<sup>5)</sup>。他方、ガラス質導電体では、前パラグラフ中の〔イ〕に記したごとく、アルカリ含有量と導電率の相関した増加傾向が広い濃度範囲で観測されている。しかしながら、通常、含有量の調節は  $\text{A}_2\text{O}$  (A:アルカリ) と  $\text{SiO}_2$  の比率を変えることで行われるので、ガラス体の骨格構造の Si と O との比も同時に変わる。結果として、非架橋酸素原子の割合がアルカリ含有量に伴って変わるため骨格構造の変質を無視できない。もし Si/O の比を一定に保ったままでアルカリの含有量を変えた場合、導電率がどのような含有量依存性をしめすかは大変関心のあるところであり、固溶体的にガラス組成を変えることでこの点を検討してみた<sup>6)</sup>。また、一般に二価修飾イオンはアルカリ伝導に対して悪影響を及ぼすといわれている。その理由はガラスの骨格構造の伝導パス中で修飾イオンが非架橋酸素イオンと、その電荷のために強固な結合を形成しアルカリイオンのための伝導パスを塞ぐことによるとされている。これに従うと、希土類元素あるいはそれ以上の多価陽イオンは更に悪い傾向を呈すると推定できる。これまでに報告された La と Ce に関する  $150^\circ\text{C}$  での唯一の実験例<sup>7)</sup> ではこれは正しいようである。しかしながら、上記の既成概念のためであろうが、これまでの実験例が無に等しいため希土類元素等のアルカリイオンの伝導に及ぼす効果は未知のままであるというのが実情であろう。ここでは最近行なった含希土アルカリ珪酸塩ガラス等の導電特性<sup>6)</sup> を簡単に紹介する。

#### 6.1.2 合成と導電率測定

出発原料にはアルカリの炭酸塩、チタニアおよびジルコニア、希土類酸化物そして約 6 wt% 含水している非晶質 2 酸化ケイ素を用いた。ナトリウムを含む混合物は約  $850^\circ\text{C}$  で、カリウムを含む混合物は約  $950^\circ\text{C}$  で脱炭酸を行い、更に  $1000^\circ\text{C}$  で1時間加熱した後、室温へ戻し粉碎した。これらの粉末を箱型白金容器に充填し組成に応じて  $1050\sim 1350^\circ\text{C}$  の温度域で数時間加熱熔融し気泡を除いた後  $900^\circ\text{C}$  まで、数時間かけて  $50^\circ\text{C}$  づつ

段階的に冷却したのち、炉外へ取り出し放冷した。14種のガラス体の合成を行い、その内11種について透明なガラス体の作製に成功した。Na<sub>2</sub>ZrSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub> および K<sub>2</sub>ZrSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub> は 1350°C においても一部成分の溶解が不十分で合成できなかった。また、K<sub>3</sub>LaSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub> は一部成分の結晶化が局部的に進行し合成できなかった。得られたガラス体については、その1部を粉碎し、粉末X線回折法によって非晶質であることを確認した。また、幾つかの試料については DTA を用いてガラス転移点の測定を試みた。

イオン導電率の測定に用いたガラス試料片の形状は約 1.5 mm×1.5 mm×15 mm の柱状である。これらの試料片は全表面を研磨したのち、両端部に白金を蒸着し、その上に白金細線 (0.1 mmφ) を数重に巻いて電極とした。測定は交流法<sup>8),9)</sup> で 2 端子法を用いて行った。周波数領域は 50 Hz から 100 KHz である。測定温度はナトリウムを含むガラスについては 350~660°C、カリウムガラスについては 400~660°C である。測定中は乾燥した酸素気流を通した。Na<sub>2.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub> (NYT) 以外の試料はガラス転移点の直下で焼鈍を行っている。代わりに導電率の測定を 350~660°C の範囲で、加熱冷却を繰り返しながら 3~6 回実施した。NYT は予備測定に使用したのち、転移点直下に近い 605°C で約12時間焼鈍した。

### 6.1.3 結果の説明および考察

K<sub>2.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub> (以下 KYT) を除いた10試料の複素インピーダンス曲線は、この測定周波数領域では、一つの半円あるいはその一部の弧状曲線である。図1に示すように、KYT だけは他の試料とはかなり異なるインピーダンス曲線をも

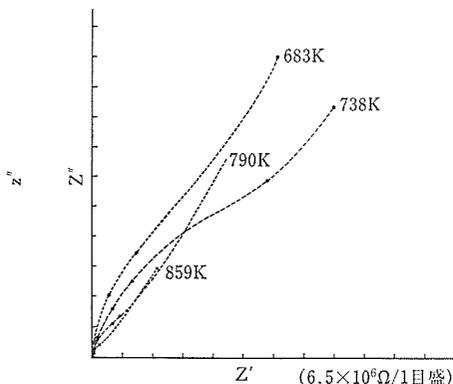


図1 KYT の複素インピーダンス曲線

つ。

各試料の各測定温度で得られたインピーダンス曲線と実軸との交点から求めた比抵抗値に基づいて作製した  $\log \sigma T - 1/T$  の相関関係を図 2a と 2b に示す。いずれも両者の間には十分な直線性が見られるが、幾つかの試料では高温側で屈曲が見られる。これはガラス転移に関連した現象である。さてある温度の抵抗値は加熱冷却の繰り返し

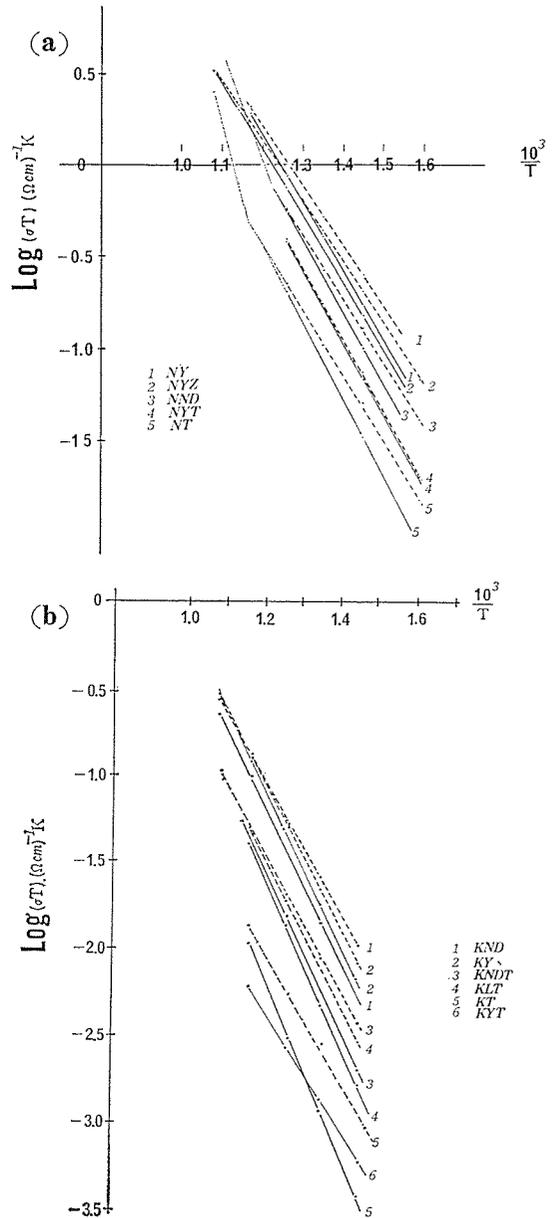


図2  $\log \sigma T - 1/T$  相関図  
a) ナトリウム系ガラス  
b) カリウム系ガラス

の度に次第に増加し収斂する傾向がある。図2でしめした各試料につき二本の直線は最初の測定値と収斂値とに相当する。二直線はNa系ガラスでは600°C前後で、K系ガラスでは700°C前後で相互に交差するような勾配をもっている。図から求めた交差温度を、いくつかの試料についてDTAから決めたT<sub>g</sub>と比較して表1に記載した。これらの温度以下では、どの試料でも初期直線が常に上側になっている。ガラスの熱履歴現象を考慮すると、収斂した直線が焼鈍されたガラス体の関係に近いと考える。事実、今回の試料の内ですべてで焼鈍されたNYTの両直線の間にはほとんど差がなくなっている。

図2の直線関係から、次式に基づいて求めた伝

表1 希土類アルカリ珪酸塩ガラスのガラス転移点とイオン導電率折れ曲り温度

化合物	交差温度(°C)	T <sub>g</sub> (°C)
NY	650	—
NND	550	—
NYZ	640	—
NYT	600	625
NT	570	—
KY	680	705
KND	750	—
KND	680	—
KLT	680	640
KYT	—	—
KT	610	630

導の

$$\sigma = (\sigma_0/T) \text{Exp}(-E_a/kT)$$

活性化エネルギー ( $E_a$ ) および係数部 ( $\sigma_0$ ) を350°Cでの導電率と共に表2にしめした。表には初期値と収斂値の二つを記してあるが、以下では収斂値を有効値として検討する。

Na系ガラスでは、 $E_a$ はNaの含有量の多い方が小さくなっている。導電率は、350°Cの値( $\sigma_{350}$ )を例にとると、Na含有量の多いものほど大きい値をもつ傾向がある。特に、NY-NYT-NTの固溶体系列ではそれが明瞭に現われている。一方、 $\sigma_0$ は含有量との間に特記すべき相関性はないようである。K系ガラスでは、 $E_a$ および $\sigma_{350}$ とK含有量の関係は、KND-KNDT-KTの固溶体系列のみならず全体的にNa系に比べて、明瞭になっている。特に、図2bからわかるように、KYとKND、KNDTとKLTのようにKの含有量によってグループを形成している点はNa系との歴然とした相違である。即ち、カリウムの伝導に対するY, Nd, La各々の影響力の間に差がないことを示唆している。他方、ナトリウムの伝導に対するYとNdおよびZrとTiの影響力にははっきりと差が現われている。

導電率および活性化エネルギーを等濃度のNaを含む純粋珪酸塩ガラスの値と比較する。 $\sigma_{350}$ を比べると、NYおよびNYZの値は純粋<sup>10),11),12)</sup>値にかなりよく一致している。NT, NYT, NNDでは約1/3程度に減少している。活性化エネルギー

表2 希土類アルカリ珪酸塩ガラスのイオン伝導パラメーター

	$E_a$ (eV)	$\sigma(10^4 \Omega \text{ cm})^{-1}$ at 350°C	$\log \sigma_0(\Omega \text{ cm})^{-1} \text{ k}$
Na <sub>3</sub> Y Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	0.66—0.74	1.3 —0.87	4.25—4.66
Na <sub>3</sub> Nd Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	0.69—0.72	0.62—0.42	4.18—4.24
Na <sub>2.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> Y <sub>0.5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	0.66—0.76	1.0 —0.68	4.13—4.77
Na <sub>2.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> Y <sub>0.5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	0.78—0.79	0.31—0.28	4.59—4.64
Na <sub>2</sub> Ti Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	0.70—0.82	0.24—0.13	3.83—4.53
	$E_a$ (eV)	$\sigma(10^6 \Omega \text{ cm})^{-1}$ at 350°C	$\log \sigma_0(\Omega \text{ cm})^{-1} \text{ K}$
K <sub>3</sub> Y Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	0.84—0.88	3.2 —2.3	4.09—4.26
K <sub>3</sub> Nd Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	0.75—0.87	4.6 —1.9	3.52—4.10
K <sub>2.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> Nd <sub>0.5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	0.78—0.91	1.5 —0.67	3.28—3.98
K <sub>2.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	0.84—0.97	1.1 —0.49	3.63—4.24
K <sub>2.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> Y <sub>0.5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	—	—	—
K <sub>2</sub> Ti Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	0.77—1.04	0.44—0.12	2.66—3.96

の純粋値はこれまでの報告の間で約 2 kcal/mole バラツいている。この点は文献(10)に整理されている。これに従うと NY と NND の活性化エネルギーは従来の純粋値の平均に近く、NYZ と NYT に関しては平均より大きい値をしめす。他方、NT は最大の純粋値より約 0.8 kcal/mole 大きくなっている。即ち、 $Y^{3+}$  と  $Zr^{4+}$  は導電率および活性化エネルギーのいずれでも Na の伝導に悪影響を与えていないが、 $Nd^{3+}$  と  $Ti^{4+}$  は共にやや好ましくない。特に、 $Nd^{3+}$  は  $\sigma_0$  を通じて、また  $Ti^{4+}$  は Ea によって導電率を低下させるようにみえる。カリウム系ガラスの  $\sigma_{350}$  はどれも純粋のカリウム珪酸塩ガラスの値<sup>10)~14)</sup> より 5~10倍減少している。また、Ea は 1~2 kcal/mole 増加している。したがって今回検討した三価および四価陽イオンはすべてカリウムの伝導を明らかに阻害するといえる。

図1の KYT の複素インピーダンス曲線は次の二通りの場合で解析できる<sup>15),16)</sup> と考えられる。[イ]より高周波数側に現われる小さな半径の弧と低周波数側に現われるかなり大きい半径の弧から成る場合、[ロ]高周波数側の弧と低周波数側の直線の緩和との重ね合せの場合である。直線的緩和の典型的例はワールブルグインピーダンスを含むようなものである。各実験温度での曲線の高周波数側を近似する弧の大きさは温度と共に変化する。その抵抗率は約  $10^5 \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$  である。温度変化の実験から得られた  $\log \sigma T^{-1}/T$  の関係は図 2b にしめしてある。KT, KY を含むすべての他試料で測定条件が同様であるにもかかわらず、KYT のような緩和曲線は観測されていないので、この挙動は試料と電極との界面における分極あるいは拡散的過程に基づいたものではなく KYT それ自身の分散現象に関連すると推定する。多結晶セラミックイオン導電体の粒界に基づく分散現象<sup>15),17)</sup> を参考にすると、KYT ガラスの場合にも、内部の不均一性によってそのような分散がもたらされていると考えられる。ガラス体における不均一性の典型は分相現象である。もし KT と KY の間で分相が起き、しかも KT が連続相を KY が不連続相ないしは極めてそれに近い状態でガラス化しているならば、図1のインピーダンス曲線において高周波数側の弧は連続相としての KT による分散曲線を表わし、低周波側は KT と

KY 両相界面でのアルカリ濃度の差に伴う分極効果とイオンの拡散的効果<sup>15)</sup>の並列的進行による緩和現象の結果であると解釈できる。図 2b でわかるように、KYT が KT に近似した  $\log \sigma T^{-1}/T$  相関性をしめすのは、KYT の純抵抗率が KT のそれにほとんど依存していることを意味しており、KT が KYT 中で連続相として分相していることをしめす十分な証拠である。

#### 6.1.4 結 論

焼鈍はイオン伝導の活性化エネルギーを増大することで導電率を減少する効果をしめす。これは、アルカリイオンがガラスの骨格構造の中で、焼鈍によってより安定化されたことを明白にしめている。また、多価陽イオンのアルカリ伝導に与える影響は次のように要約できる。カリウムの伝導は導入イオンのすべてによって負の効果を受けている一方、ナトリウムの伝導に関しては、 $Y^{3+}$  および  $Zr^{4+}$  はほとんど悪影響をもたない。アルカリ含有量と伝導パラメーター (Ea,  $\sigma$ ,  $\sigma_0$ ) との相関性は両種のアルカリイオンのいずれの場合にも、絶対値は別として従来いわれている傾向と一致しており、骨格構造の Si/O の比が一定に保たれた場合でもアルカリ含有量の増加は  $\sigma$  を増加し、Ea を減少させることが確認された。修飾イオンとしての  $Y^{3+}$  のナトリウムの伝導に与えている効果は既成概念では理解できない結果であり、今後のガラスのイオン伝導の基礎的研究のテーマとして関心もたれると同時に、応用面では、NASICON に対して NASIGLAS<sup>18)</sup> の合成が成功したと同様、 $Na_5Y Si_4O_{12}$  型珪酸塩<sup>19)</sup> の一連の結晶性超イオン導電体のガラス化への関心を高めるものと信ずる。

#### 参 考 文 献

- 1) H. L. Tuller, D. P. Button, and D. R. Uhlman. *J. Noncryst. Solids*, **40**, 93 (1980).
- 2) M. E. Milberg, in: *Fast Ion Transport in Solids*, Ed by W. Van Gool (North Holland), 373 (1973).
- 3) K. Otto and M. E. Milberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 326 (1968).
- 4) O. V. Mazurin and E. S. Borisovskii, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **2**, 243 (1957).
- 5) J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong, and J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 203 (1976).
- 6) M. Watanabe and B. J. Wuensch (投稿中).
- 7) O. V. Mazurin and V. S. Molchanov, in: *The*

- Structure of Glasses Vol. IV. Ed. by O. V. Mazurin, Consultants Bureau, 30 (1965).
- 8) J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657 (1969).
  - 9) J. H. Sluyters, *Recueil*, **79**, 1092 (1960).
  - 10) R. M. Hakin and D. R. Uhlman, *Phys. & Chem. Glasses*, **12**, 132 (1971).
  - 11) R. J. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 55 (1966).
  - 12) K. Otto and M. E. Milberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 326 (1968).
  - 13) A. Y. Kuznetsov, and J. G. Meljnikova, *zh. fiz. khim*, **24**, 1209 (1950).
  - 14) Y. Gupta, and U. Mishra, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1327 (1967).
  - 15) P. H. Bottelberghs, in: *Solid Electrolytes* Ed. by P. Hagenmuller and W. VanGool, Academic Press Inc, 145 (1978).
  - 16) M. Kleitz and J. H. Kennedy, in: *Fast Ion Transport in Solids* Ed. by Vashista, Mundy, and Shenoy, Elsevier North Holland Inc., 185 (1979).
  - 17) D. Ravaine and J. L. Souquet, in: *Solid Electrolytes* Ed. by P. Hagen muller and W. Van Gool. Academic Press Inc., 277 (1978).
  - 18) S. Susman, C. J. Delbecq, and J. A. McMillan, *Solid State Ionics*.
  - 19) R. D. Shannon, B. E. Taylor, H. Y. Chen, and T. Berzins, *Inorg. Chem.*, **17**, 958 (1978).

## 7. 将来の展望

チタン酸アルカリ金属研究グループは5年間にわたり課題にそって研究を行ったが、人員、研究者の専門分野、装置などのため特定分野に限定された。主として単結晶合成、構造解析、NMR測定、導電率測定、分光物性測定、高温熱測定、イオン交換反応などの専門を中心にして行った。対象とした材料はトンネル構造化合物と層状構造化合物であった。前者の中心は一次元超イオン導電体の導電機構の解明と後者の中心は層状構造イオン交換体のイオン交換反応の解析に努力し、一応の成果を得た。しかし、各分野での実験方法の難さと時間的な制約人員の不足などによりまだ未解決な問題や結論として推論の域を脱していないものも多い。

一次元陽イオン導電体プリデライトは一般的に殆んど知られていない材料である。その原因は一次元的に制限された伝導路中のイオンの移動はその中に存在する種々なバリアをさけて移動することができないために不相当であると云うのが通説であった。しかし、逆の観点から伝導路中のバリアに対する問題を克服すれば特異なイオン導電体になる可能性があった。この可能性を追求すべく未踏の領域でのシーズ研究であった。K-Mg-プリデライトの交流導電率は室温下 100 kHz で  $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  程度と非常に大きい、それは周波数に大きな依存性を示し、マイクロ波領域では  $1.3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  まで増大した。周波数依存性の原因は構造解析及び物性測定の総合的な検討の結果、伝導路中のバリアの問題と隣接伝導路の影響に絞られた。交流導電率の解析法の確立と材料の高純度化に伴い直流導電率を間接的ではあるが観測することに成功した。この成功により今後電極の問題はあるにしても直接に直流導電率の研究が可能になったことの意義は大きく、固体電解質材料に一步近づいたことになる。次は実用材料としての形態を有する結晶の合成技術が重要である。一方では一次元イオン導電に関する新しい理論が展開されており、精密な構造解析と物性測定の詳細な研究が進行しており、近い将来導電機構の全貌が解

明されるであろう。そして二次元及び三次元イオン導電体も一次元理論から見直される時期が来るように思われる。さらに、この一次元イオン導電体プリデライトは特異な構造と組成に基づく機能性の多様化が期待できる材料である。例えば安定化ジルコニアが酸素イオン導電体であると共に特異な構造材料であり、安定化酸化ビスマスでも同様であるように構造材料と機能性材料の両面での用途が期待される。次世代材料としての基礎研究が今後とも多くの研究者により引き継がれることを希望する。

層状構造チタン酸繊維は当研究グループの手で開発した新しいイオン交換材であり、新素材創成の意義は大きい。その材料特性を明らかにすべく努力した。CsやSrに対する高い選択性が明らかになったため、その応用として大きな社会ニーズである高レベル放射性廃液処理・処分材への適用を試み、一応の成果を得た。その成果の一つは核種の半減期に従って群別する群分離材としての有効性を明らかにし、危険な核種をチタン酸塩鉱物として安定に固定化する技術開発である。この鉱物固化技術はシンロック方式とは異なる独自に開発したチタン酸方式を確立しつつあるが、まだ始ったばかりで今後の引き続き基礎研究が重要である。将来は同位体としてCsやSrを分離し、その特異な放射線を利用することも可能となろう。米国では下水処理の廃棄物であるへどろにCs-137からでるガンマ線を照射して殺菌し、肥料化していると云う報告もある。海水ウラン回収材への応用も試みて、一応の成果を得た。海水ウランの吸着機構を明らかにするために材料側から検討する上で適当な材料と思われる。また、将来は層間のインタカレーションを利用して種々な交換基との複合化により機能性の向上、新しい機能性の発現も期待できる。アンモニア・アンモニウムイオンの交換性も興味の一つでその有効性を示したが、燐酸ジルコニウム以上の人工透析材の開発も大きな社会ニーズの一つであり、今後の研究の進展が期待される。耐熱耐化学耐放射性イオン交換材であ

り、商業用原子炉の冷却水の浄化用フィルターへの応用のため高温下でのイオン交換性も検討した結果この方面への利用も期待される。無機イオン交換材の一つの課題は有用な選択性をどうして発現するかであろう。材料設計の面からも重要な課題である。

## 8. 研 究 成 果

## 8.1 発表論文

- H. Einaga and Y. Komatsu,  
“Hydrolytic Precipitation Reaction of Titanium (IV) from (Na, H) Cl Aqueous Solution”  
J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 2443 (1981)
- H. Einaga and Y. Komatsu,  
“Complex Formation and Precipitation Reaction of Titanium (IV) from (Na, H)Cl Aqueous Solution Containing Phosphate”  
J. Inorg. Nucl. Chem., 43 2449 (1981)
- 藤木良規  
“チタン酸アルカリ金属化合物群”  
固体物理 16 49 (1981)
- Y. Fujiki, Y. Komatsu and N. Ohta,  
“A Cesium Immobilization from an Aqueous Solution using the Crystalline Adsorber of Hydrrous Titanium Dioxide Fibers”  
Chem. Lett., 1023 (1980)
- 藤木良規,  
“高レベル放射性廃棄物処理の新技术”  
原子力工業, 26, 12 (1980)
- 藤木良規, 小松 優, 佐々木高義, 太田進啓,  
“結晶質チタン酸繊維による水溶液中のセシウムの国定” 日本化学会誌, 1656 (1981)
- Y. Fujiki,  
“Growth of Mixed Fibers of Potassium-tetritanate and -dititanate by Slow-cooling Calcination Method”  
Yogyo Kyokai Shi, 90 624 (1982)
- 藤木良規,  
“チタン酸カリウム繊維”  
Trigger, 3, 50 (1983)
- 藤木良規,  
“岩石固化”  
放射性廃棄物処理処分に関する研究開発, 天沼 偉, 阪田貞弘監修, 産業技術出版, 323 (1983)
- 藤木良規,  
“徐冷焼成法によるチタン酸カリウム繊維の成長反応”  
窯業協会誌, 91, 189 (1983)
- Y. Fujiki, T. Sasaki and M. Kobayashi,  
“Flux Growth of Potassium-priderite Single Crystals”  
J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., 78, 109 (1983)
- 藤木良規, 小松 優, 佐々木高義,  
“層状構造チタン酸カリウムの特性と応用”  
セラミックス, 19, 126 (1984)
- 藤木良規, 三橋武文,  
“チタン酸カリウム繊維の特性と応用”  
セラミックス, 19, 200 (1984)
- 藤木良規,  
“IVa 族遷移金属化物の材料特性と用途”  
日本鉱業会誌, 100, 176 (1984)
- 藤木良規,  
“チタン酸カリウム繊維”  
特殊機能繊維, 渡辺正元監修, シーエムシー, 106 (1983)
- Y. Fujiki, Y. Komatsu, T. Sasaki and H. Tanaka  
“Hydrothermal Leaching of Cesium and Strontium in Titanates Immobilized from Aqueous Solutions”  
Proc. First Int. Symp. Hydrothermal Reactions, Japan, 346 (1982)
- 藤木良規,  
“高レベル放射線廃棄物処理における鉱物固化の新動向”  
化学と工業, 37 200 (1984)
- Y. Hasegawa, H. Tanaka and Y. Fujiki,  
“Some Properties of Single Crystals of Potassium Hexatitanate”  
Yogyo Kyokai Shi, 91, 565 (1983)
- Y. Komatsu,  
“The Extraction Behavior of Titanium (IV)

- in Concentrated Hydrochloric Acid with Tri-*n*-Butyl Phosphate and  $\beta$ -Diketones”  
*J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 265 (1980)
- Y. Komatsu and Y. Fujiki,  
 “Adsorption of Cesium from Aqueous Solutions using a Crystalline Hydrated Titanium Dioxide Fibers”  
*Chem. Lett.*, 1525 (1980)
- Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki,  
 “Ion-Exchange Equilibrium of Alkali Metal Ions between Crystalline Hydrated Titanium Dioxide Fibers and Aqueous Solutions”  
*Japan Analyst Sect. E*, **31** E 225 (1982)
- Y. Komatsu, Y. Fujiki and T. Sasaki,  
 “Distribution Coefficients of Alkali Earth Metal Ions and Their Possible Applications on Crystalline Hydrated Titanium Dioxide Fibers”  
*Japan Analyst Sect. E*, **32** E 33 (1983)
- T. Mitsuhashi, H. Tanaka and Y. Fujiki  
 “Thermal Properties of Sintered Potassium Hexatitanate”  
*Yogyo Kyokai Shi*, **90**, 676 (1982)
- R. S. Mitchell, Y. Fujiki and Y. Ishizawa,  
 “Note on an X-ray Study of Zirconium Disulfide Single Crystals”  
*Miner. J.* **10**, 344 (1981)
- R. S. Mitchell, Y. Fujiki and Y. Ishizawa,  
 “Structural Polytypism of Tin Disulfide: Its Relationship to Environments of Formation”  
*J. Cryst. Growth*, **57**, 273 (1982)
- 中沢弘基, 渡辺 遵,  
 “高速ラウエカメラ”  
*Progress in Instrumentations for Crystal Structure Studies with Synchrotron Radiation (KEK Reports)*, **32** (1981)
- 中沢弘基, 渡辺 遵,  
 “迅速回折強度記録装置及び試料周辺機器の開発と検討-V 高速ラウエカメラ”  
 文部省特定研究「ミクロ構造」, 成果報告書 160 (1981)
- Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi,  
 “NMR Study of One-Dimensional Ionic Conductor with Hollandite-Type Structure”  
*Solid State Ionics*, **3/4**, 509 (1981)
- Y. Onoda, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi,  
 “NMR Study of One-Dimensional Ionic Conductors with Hollandite-Type Structure”  
*Proc. 4th Int. Conf. Solid State Ionics*, 1311 (1983)
- Y. Onoda, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi,  
 “NMR Study of One-Dimensional Ionic Conductors with Hollandite-Type Structure”  
 文部省総合研究 A 「超イオン導電体の物性研究」
- T. Osaka and Y. Fujiki,  
 “Raman Spectra in Hollandite Type Compounds  $K_{1.6}Mg_{0.8}Ti_{7.2}O_{16}$  and  $K_{1.6}Al_{1.6}Ti_{6.4}O_{16}$ ”  
*Solid State Comm.*, **44**, 1325 (1982)
- Y. Otsuka, Y. Fujiki and Y. Suzuki,  
 “Crystallization and Phase Transformation of Anatase under the Hydrothermal Conditions of Controlled  $Po_2$ ”  
*Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.*, **76** 253 (1981)
- Y. Otsuka, Y. Fujiki and Y. Suzuki,  
 “Impurity Effects on Anatase-rutile Transformation”  
*Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.*, **77**, 117 (1982)
- Y. Otsuka, Y. Fujiki and Y. Suzuki,  
 “Flux Growth and State Analysis of Ilmenite and Pyrophanite”  
*Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.*, **78**, 229 (1983)
- T. Sekine, Y. Komatsu and K. Inaba,  
 “Solvent Extraction of Iron (III) in Concentrated Nitric Acid with Several  $\beta$ -Diketones”  
*Bull. Chem. Soc. Japan* **54**, 295 (1981)
- T. Sasaki, Y. Kanaoka, T. Watanabe and S. Fujiwara,  
 “A Degitized EPR system and Its Application to Saturation Transfer Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy”  
*J. Magn. Res.*, **38**, 385 (1980)

- T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki,  
 "Immobilization of Strontium from an Aqueous Solution using the Crystalline Hydrous Titanium Dioxide Fibers"  
 Chem. Lett., 957 (1981)
- T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki,  
 "Sorption Properties and Some Separations of Divalent Transition Metal Ions on Crystalline Hydrous Titanium Dioxide Fibers"  
 Sep. Sci. Technol., 18, 49 (1983)
- T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki,  
 "Ion-Exchange Properties of Hydrous Titanium Dioxide with a Fibrous Form Obtained from Potassium Ditungstate"  
 Solvent Extr. Ion Exch., 1, 775 (1983)
- J. Tanaka and T. Mitsuhashi,  
 "Magnetic Heat Capacity of Monoclinic  $(La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_3$ "  
 J. Phys. Soc. Jpn., 53, 24 (1984)
- T. Watanabe, T. Sasaki, K. Sawatari and S. Fujiwara,  
 "A New Detection System of Saturation Transfer Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy by a Fourier Transformation Technique"  
 Appl. Spectrosc., 34, 456 (1980)
- M. Watanabe and Y. Sekikawa,  
 "Diffusion Process of Sodium Ions in the Transition of Bronze-type Sodium Titanium Dioxide"  
 J. Solid State Chem., 44, 337 (1982)
- 渡辺 遵,  
 "一次元超イオン導電体"  
 イオン性ハイブリッド化素材についての現状と創製の可能性に関する調査報告書 無機材研 33 (1984)
- S. Yoshikado, Y. Fujiki, T. Ohachi and I. Taniguchi,  
 "Ionic Conductivity of Hollandite Type Compound at 9.54 and 32.8 GHz"  
 Solid State Ionics, 5, 509 (1981)
- S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki,  
 "ac Ionic Conductivity of Hollandite Type Compounds from 100 Hz to 37.0 GHz"  
 Solid State Ionics, 7, 336 (1982)
- S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki,  
 "Frequency Independent Ionic Conductivity of Hollandite Type Compounds"  
 Proc. 4th Int. Conf. Solid State Ionics, 1305 (1983)
- S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki,  
 "Ionic Conduction of Rb-doped Potassium Aluminum Priderite"  
 文部省総合研究 A「超イオン導電体の物性研究」(1984)

## 8.2 特許出願

### 8.2.1 国内

出願年月日	出願番号	登録番号	発 明 の 名 称	発 明 者
54. 7. 7	54-093460		チタニヤ水和物繊維, チタニヤガラス繊維ならびにチタニヤ繊維の製造法	藤木良規, 太田進啓
54. 7. 23	54-093867		繊維状チタン酸アルカリ金属の製造法	藤木良規, 坂根謙二
54. 7. 31	54-098326		繊維状チタン酸アルカリ金属塩の製造法	藤木良規, 坂根謙二
54. 2. 26		157443	ウラン捕捉材	藤木良規, 平野 剛 前原諄一郎
54. 12. 17	54-163752	163752	水溶液中のセシウムの吸着及びイオン交換材並びにセシウムの固定化法	藤木良規, 小松 優 太田進啓
55. 1. 16	55-003352		水溶液中のセシウムの吸着及びイオン交換材並びにセシウムの固定化法	藤木良規, 小松 優
55. 3. 14	55-324510	032451	ホーランドイト型構造のチタン酸アルカリ金属単結晶の製造法	藤木良規, 渡辺 遵 小野田義人
55. 3. 10	55-30134		非晶質チタニヤの製造法	藤木良規, 太田進啓
55. 3. 10	55-30135		チタニヤ繊維の製造法	藤木良規, 太田進啓
55. 3. 10	55-30136		チタニヤガラス繊維の製造法	藤木良規, 太田進啓

チタン酸アルカリ金属に関する研究

55. 5. 13	55-063122	繊維状ウラン吸着材及びその製造法	加藤俊作, 宮崎秀甫 藤木良規, 小松 優
55. 5. 16	55-64730	陽イオン固体電解質	藤木良規, 大鉢 忠 小野田義人, 渡辺遼
56. 7. 24	56-116182	$H_xNa_yTi_6O_{16-2z}$ 系の欠陥型水素ナトリウムチタンプロンズ化合物及びその製造法	渡辺 遼, 藤木良規
57. 8. 12	57-140392	繊維状チタン酸カリウムの製造法	藤木良規
57. 12. 20	57-224588	水溶液中のセシウムの固定化法	藤木良規, 小松 優 太田進啓
58. 6. 28	58-116459	ホーランドナイト型構造の繊維状バリウムチタン酸塩の製造法	藤木良規, 三橋武文
58. 6. 28	58-116460	オクトチタン酸塩耐熱性断熱材料	藤木良規, 三橋武文 田中英彦
58. 8. 4	58-142785	ルチル-ブリデライト-六チタン酸カリウム複合繊維の製造法	藤木良規, 三橋武文
58. 8. 24	58-154352	結晶質チタン酸繊維の製造法	藤木良規, 小松 優 佐々木高義
58. 8. 24	58-154353	チタニヤ繊維の製造法	藤木良規, 三橋武文 小野田義人, 小松優 佐々木高義, 渡辺遼
58. 8. 30	58-158688	六チタン酸カリウム繊維の製造法	藤木良規, 三橋武文

8.2.2 国 外

出願国	出願年月日	出願番号	登録番号	発 明 の 名 称	発 明 者
米 国	54. 7. 25	60375	4265872	Process for Producing Crystalline Fibrous Potassium Titanate	藤木良規
米 国	55. 8. 5	175536		Absorbent and Ion-exchanger for Cesium Component and Method of Fixing Cesium Component	藤木良規, 小松 優 太田進啓
米 国	56. 9. 9	300558		Method of Fixing Strontium Component	藤木良規 佐々木高義, 小松 優

8.3 表 彰

表彰者名	表 彰 名	表 彰 の 名 称	表彰年月日
藤木 良規	科学技術庁業績表彰	チタン酸カリウムの長繊維製造法を開発して高性能断熱材としての実用化に貢献した。	54. 5. 19
藤木 良規	市村賞・功績賞	繊維状チタン酸カリウムの開発	57. 4. 4
藤木 良規 太田 進啓	科学技術庁注目発明選定証	チタニヤ水和物繊維, チタニヤガラス繊維ならびにチタニヤ繊維の製造法	58. 4. 18
藤木 良規 平野 剛 前原淳一郎	科学技術庁注目発明選定証	ウラン捕捉材	58. 4. 18

---

発行日 昭和59年11月22日

無機材質研究所研究報告書第38号

チタン酸アルカリ金属に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
筑波研究学園都市  
電話 0298-51-3351

---