

むら お れい こ

氏 名 村 尾 玲 子

授 与 学 位 博士(工学)

学位授与年月日 平成23年9月14日

学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項

研究科、専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻

学 位 論 文 題 目 液相を介した反応により生成したランダム系酸化物および
金属微粒子の構造解析

指 導 教 員 東北大学教授 杉山 和正

論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 杉山 和正 東北大学教授 鈴木 茂

東北大学教授 蔡 安邦 東北大学准教授 佐藤 成男

論 文 内 容 要 旨

ファインセラミックスや酸化物ガラスは様々な産業分野で応用されているが、その機能を最大限に発揮する素材を作製するためには、従来よりも高純度で粒度分布の小さい微細な原料粉の利用が不可欠である。原料粉の製法には、焼結法などの固相反応、溶融法などの液相反応、蒸着法などの気相反応、ゾル-ゲル法・水熱合成法などの液相を介した反応などがある。なかでも液相を介した反応は、生産性に優れる方法論として注目を集めているが、一般に反応系が複雑であり生成物の物理化学的特性はプロセス依存性が高い。たとえばゾル-ゲル法は、金属アルコキシドの脱水縮重合反応によりゲルを作製する方法で、得られた非晶質ゲルを低温で焼成することで混合金属酸化物の微結晶体を得ることができる。しかし、非晶質ゲルを作製するプロセスや原料が異なると、焼成時の結晶化プロセスが変化することが知られており、目的とした特性を有する原料粉を製造するためには、非晶質ゲルの構造を解明することが不可欠であると考えられる。同様に、触媒材料として注目されている金属微粒子に関しても、Raney 法など効率的な大量生産が可能な溶液法が注目を集めている。一般に、液相法で得られた金属微粒子は、格子欠陥や格子緩和のある表面層および溶媒などが吸着した吸着層をもち、気相法で作製した単結晶微粒子よりも複雑な粒子構造を示す。このような場合にも、金属微粒子の原子レベルの構造解析が、得られた金属微粒子の特性発現メカニズムを理解するために不可欠である。

本研究では、液相を介した反応で作製した微粒子の構造解析を、X 線散乱測定および X 線吸収スペクトル測定により求めた環境動径分布関数の解析によって行った。そして論文には、ランダム系酸化物として非晶質銅ケイ酸塩鉱物である Chrysocolla や $\text{CuO-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゲル(第3章)、Zircon の前駆体であるゾル-ゲル法で合成した $\text{ZrSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゲル(第4章)、 $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゲル(第5章)を研究対象にランダム構造の詳細を議論している。さらに、第6章では、Raney 触媒微粒子の Raney Rh、Pd、Ru(Ni)および Pt 系微粒子について得られた構造科学的知見を纏めている。

第2章では、本研究で行った測定実験の方法、X線散乱測定の方法、動径分布関数の導出および構造パラメータの導出方法について詳細に議論されている。明瞭な回折ピークを示さない非晶質あるいは微晶質の構造を解析するには、散漫散乱を含む散乱プロファイル全体を使った解析が必要である。特に多成分系材料の構造解析の場合には、構成元素それぞれの環境構造情報も必要となる。そのための方法論のひとつとして、シンクロトロン放射光を利用した高エネルギーX線回折により得られる高分解能の動径分布関数の解析およびX線異常散乱法により得られる環境動径分布解析が有効である。さらに、本研究の根幹である放射光実験施設を用いた高エネルギーX線回折およびX線異常散乱に関しては、その原理に加えて実験を進めるうえでの重要なポイントについても記述してある。

第3章では、Cu-Si-O系非晶質である天然Chrysocolla、微結晶水酸化銅および合成Chrysocolla[CuO-SiO₂ゲル]の構造解析に関する研究成果を纏めている。Chrysocollaの基本構造は、SiO₄および水酸化銅に存在する歪6配位類似のCuO_{4.2}ユニットから構成される。そして、放射光源を利用したX線異常散乱法によって得られた中距離領域のCu周囲の環境構造を比較検討することによって、Chrysocollaの中距離領域構造は水酸化銅とは全く異なるChrysocolla独自の構造であることを実験的に示している。図1にChrysocollaの平均二体分布関数(PDF)およびCu周囲の環境PDFを示す。

SiO₂ガラスのPDFは $r > 1$ nmの領域で振動曲線が急速に減衰する3次元網目状構造をとる酸化物ガラスに典型的な特徴を示すのに対し、ChrysocollaのPDFは、長距離領域まで相関ピークが存在し通常の酸化物ガラスとは異なる傾向を示す。さらに本論文では、実験で得られた干渉関数にAXS-RMC解析を適用することによって、図2に示すChrysocollaの構造モデルを提唱し、Chrysocollaの中距離領域構造は、Kaolinite類似のSiO₄層とCuO₆層が一層ずつ交互に配列した乱れた層状構造で説明可能であることを議論している。また本論文では、TEOSとCu²⁺水溶液からゾル-ゲル反応を応用展開することによって、天然のChrysocollaと同様の熱物性を示す人工Chrysocolla(CuO-SiO₂非晶質ゲル)を合成することに成功した結果について記述している。

第4章では、ゾル-ゲル法で合成したZrSiO₄系非晶質ゲルの構造解析を行っている。オキシ硝酸ジルコニウム二水和物とテトラエトキシシランを出発物質とし、8日間還流して作製したゲルは1300℃での加熱によりZirconが結晶化する。図3はオキシ硝酸ジルコニウムを出発とし8日間還流を行って作製したゲル(A)、室温での2時間の攪拌のみで還流を行わずに作製したゲル(B)およびオキシ塩化ジルコニウ

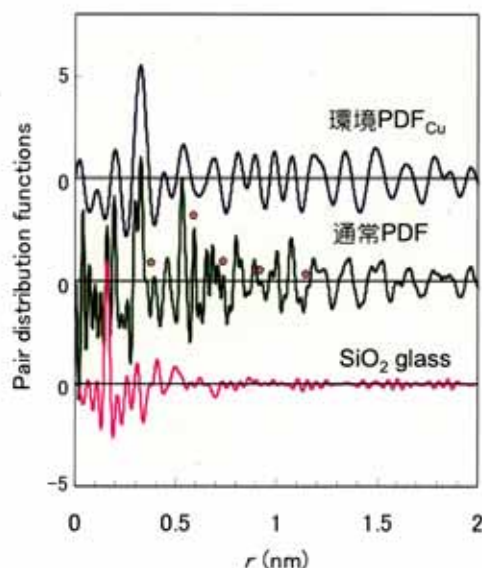


図1 Chrysocollaの通常二体分布関数およびCu周囲の環境二体分布関数。比較のためSiO₂ガラスの二体分布関数も示す。

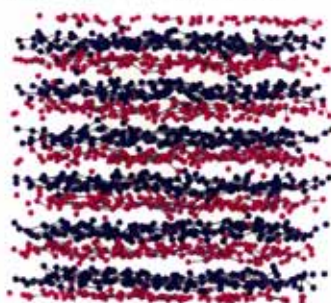


図2 AXS-RMC解析で得られたChrysocollaの構造モデル

ムを出発物質とし 2 日間の還流を行って作製したゲル(C)の $Q < 215 \text{ nm}^{-1}$ までの干渉関数を Fourier 変換することによって求めた二体分布関数(PDF)である。本論文では、得られた動径分布関数を詳細に解析することによって、低温で Zircon が結晶化するゲル(A)の動径分布関数には、中距離領域に Zircon 中に見られる陽イオン-陽イオンに相当する相関ピークが発達し、この特徴的なゲル構造が加熱時に Zircon が結晶成長する際のキーポイントであることを明らかにしている。一方、オキシ塩化ジルコニウム八水和物を出発物質とした場合(C)には、Zircon 類似の中距離領域構造は生成せず Zircon の低温での結晶化は起こらない。すなわち、Zircon の 1300°C での低温合成を可能とするには Zr-O-Si 結合の形成や Zr および Si の原子レベルでの混合だけではなく、Zircon 類似の中距離領域構造の発達が必要であると結論している。

第5章では、非晶質 ZrO_2 ゲルおよび非晶質 $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ ゲルの局所構造解析を行い、結晶相 ZrO_2 との比較を行っている。非晶質 ZrO_2 ゲルの中距離領域に見られる Zr-Zr 相関の位置は、常温での安定相である *monoclinic*- ZrO_2 に類似し、ゲルの低温結晶によって生ずる高密度 ZrO_2 の中距離領域構造とは異なることを明らかにした。加熱すると cubic 相が結晶化する非晶質 $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ ゲルの場合も、非晶質ゲル中に見られる Zr-Zr 相関は *monoclinic*- ZrO_2 に類似し、非晶質 ZrO_2 ゲルで得られた結論を確認している。図4は $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ (8:2) ゲルの通常 RDF および Zr と Er 周囲の環境 RDF である。最近接領域の Zr 周囲の局所構造単位は

Er 添加により大きく変化し、 $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ (8:2) ゲルでは歪んだ 8 配位構造となる。すなわち、非晶質 ZrO_2 ゲルおよび非晶質 $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ ゲル中の局所構造は、構成元素 Zr, Er および O の平均イオン半径に対応した構造を形成していることを明らかにしている。そして、非晶質 ZrO_2 ゲルおよび非晶質 $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ ゲル中の局所構造は、構成元素 Zr, Er および O の平均イオン半径に対応した局所構造を形成するものの、その連結は低温の結晶化プロセスで生ずる *tetragonal* 相や *cubic* 相よりも低密度な構造であること纏めている。

第6章では、Al-X 合金粉末のアルカリリーチングにより作製した Raney 触媒微粒子 (X=Rh, Pd, Ru, Ru) の二体分布関数解析の結果を報告している。また $\text{Al}_3(\text{Ru,Ni})_4$ 金属間化合物から作製した Raney Ru(Ni)微粒子については、Ni 周囲の環境構造解析を EXAFS および X 線異常散乱法により行った。さらに Cu_3Pt 合金から硝酸リーチングで Cu を溶出

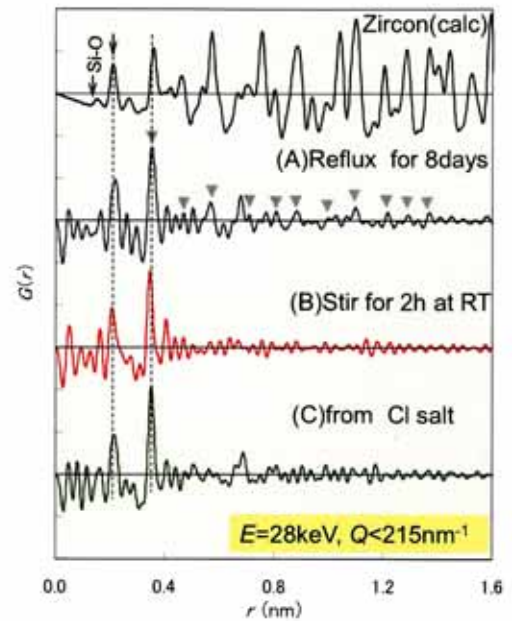


図3 ZrSiO_4 ゲルの二体分布関数(PDF)。▼は結晶 Zircon 中に存在するペア相関に相当するピーク位置を示す。

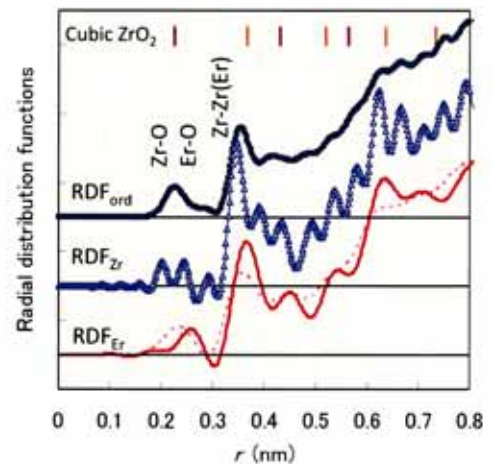


図4 $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ (8:2)ゲルの通常動径分布関数、Zr および Er 周囲の環境動径分布関数

して作製した Pt 系微粒子の Pt および Cu 周囲の環境構造解析も行っている。高エネルギーX線回折法によって得られた二体分布関数(PDF)を詳細に解析することによって、Raney Rh および Raney Pd 微粒子の局所および中距離領域構造は、純金属と同じ特徴を持つことを明らかにした。また、出発合金の構造に由来する原子相関は観察されなかったことを考慮すると、Al 溶出反応課程において貴金属原子の再配列が起こっていると判断できる。図 5 は、Raney Ru および Raney Ru₇₇Ni₂₃ の動径分布関数(RDF)である。Al₁₃(Ru,Ni)₄ 金属間化合物から作製した Raney Ru(Ni)に関しては、Raney Ru₇₇Ni₂₃ の Ni 周囲の環境 RDF には *hcp* 構造の Ni-(Ru)相関の他、Ni-O 相関が観察され、Ni は *hcp*-Ru に固溶しているほか、

一部酸化していることを詳細に解説している。Cu₃Pt 合金から硝酸リーチングで作製した Pt 系微粒子には、*fcc* 構造の Pt-Pt 相関のほか、Pt-O 相関の存在が明瞭に結論できた。Al₂Pt 合金から硝酸あるいは水酸化ナトリウムで Al を溶出して作製した Pt 系微粒子では Pt の酸化は進行せず *fcc*-Pt 微粒子が得られることを考慮すると、Cu₃Pt 合金に含まれる Cu が CuPt₃O₆ などの酸化物を形成するなど Pt の酸化に寄与を及ぼしていると議論している。

第 7 章では、本研究で得られた結果を総括すると同時に、非晶質・微粒子の構造、生成過程および特性発現メカニズムを解明する上での中距離構造情報の重要性を議論している。これまでのランダム系物質の構造解析は EXAFS による局所構造の解析を中心に行われてきたが、本研究が着目する中距離構造情報を得るには X 線散乱測定で得られる高波数ベクトルの平均構造情報および X 線異常散乱法で得られる環境構造解析が不可欠である。特に平均構造情報を含む干渉関数および X 線異常散乱測定により得られる構成元素の環境干渉関数と、RMC simulation 法と組み合わせる解析手法は、構成元素の部分構造を求めることができ、個々の測定実験の誤差が大きい中でも最も妥当な値を選択することができる強力な方法論であると結んでいる。液相を介した反応により生成する非晶質・微粒子の生成過程や特性発現メカニズムを解明し、ファインセラミックス原料粉や金属微粒子の製法・品質を向上するには、中距離領域構造の解析が肝要であると結論している。

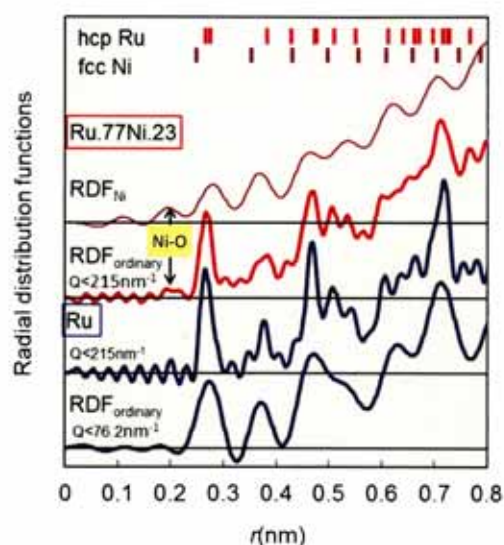


図 5 Raney Ru の動径分布関数および Raney Ru₇₇Ni₂₃ の通常動径分布関数と Ni 周囲の環境動径分布関数。

論文審査結果の要旨

ファインセラミックスは様々な産業分野で応用されているが、その機能を最大限に発揮する素材を作製するためには、従来よりも高純度で粒度分布の小さい微細な原料粉の開発が不可欠である。原料粉の製法には、焼結法などの固相反応、溶融法などの液相反応、蒸着法などの気相反応、ゾル・ゲル法・水熱合成法などの液相を介した反応などがある。なかでも液相を介した反応は、生産性に優れる方法論として注目を集めているが、反応系が複雑であり生成原料粉の物理化学的特性はプロセス依存性が高い。たとえばゾル・ゲル法は、金属アルコキシドの脱水縮重合反応によりゲルを作製する方法で、得られた非晶質ゲルを低温で焼成することで混合金属酸化物の微結晶を得ることができる。しかし、非晶質ゲルを作製するプロセスが異なると焼成時の結晶化プロセスが変化することが知られており、目的とした特性を有する原料粉を製造するためには非晶質ゲルの構造を原子レベルで解明することが不可欠である。同様に、触媒材料として注目されている金属微粒子に関しても、Raney 法など効率的な大量生産が可能な液相法で得られた金属微粒子は、格子欠陥や格子緩和のある表面層および溶媒などが吸着した吸着層をもち、気相法で作製した単結晶微粒子よりも複雑な構造を示す。このような場合にも、金属微粒子の原子レベルの構造解析が得られた微粒子の特性発現メカニズムを理解するために不可欠である。

本研究では、液相を介した反応で作製したランダム系微粒子の構造を、X線異常散乱法(AXS)およびX線微細吸収スペクトル法(EXAFS)により求めた環境動径分布関数の解析によって行なっている。従来のランダム系物質の構造解析は、EXAFS法による局所構造の解析を中心に行われてきたが、論文提出者が着目するランダム系微粒子の構造とその特性発現メカニズムを解明する上では、局所構造の連結様式を議論できる中距離構造の情報が肝要である。論文提出者は、このような研究課題に高エネルギーX線散乱法で得られる高波数ベクトルの平均構造情報およびX線異常散乱法で得られる環境構造解析のドッキングする最新の方法論で取り組んでいる。特に、通常のX線回折によって得られる干渉関数およびX線異常散乱法によって得られる環境干渉関数とRMC法を組み合わせたAXS-RMC法は、構成元素の部分構造を求めることができ、かつ個々の測定実験の誤差が大きい中でも最も妥当な値を選択することができる強力な方法論である。論文では、ランダム系酸化物として非晶質銅ケイ酸塩鉱物であるChrysocollaや $\text{CuO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゲル(第3章)、Zirconの前駆体であるゾル・ゲル法で合成した $\text{ZrSiO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゲル(第4章)および $\text{ZrO}_2\cdot\text{Er}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゲル(第5章)を研究対象に構造の詳細と物理化学的特性との関連性を議論している。また第6章では、Raney Rh、Pd、Ru(Ni)およびPt系などRaney触媒微粒子に関する構造科学的知見を纏めている。さらに第7章では、本研究で得られた結果を総括すると同時に、非晶質・微粒子の構造、生成過程および特性発現メカニズムを解明する上で中距離構造の情報が極めて重要であることを議論している。

論文提出者が着目する液相を介した反応で作製したランダム系微粒子の構造とその特性との関連性を解明するためには、X線散乱法で得られる中距離領域構造の情報が不可欠である。そして、多成分ランダム系微粒子の中距離領域構造の解析には、高エネルギーX線回折およびX線異常散乱の応用が最適である。最適な解析法を駆使して、液相を介した反応により生成する様々な非晶質・微粒子の生成過程や特性発現メカニズムを解明した本研究は、知能デバイス材料学の発展に寄与するところがすくなくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。