

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655200

研究課題名(和文) 高压環境を利用した透明酸化物の機能化に関する研究

研究課題名(英文) Study about functionalizations of transparent oxides utilizing a high-pressure apparatus

研究代表者

宮川 仁 (MIYAKAWA, MASASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・主任研究員

研究者番号：40552667

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：ベルト型高压装置における圧力精度の向上(<3.7 GPa)、及び外気温度の影響によるシリンダー/アンビル、高压部材等の温度変動に伴う、発生圧力の再現性を検証した。結果、発生圧力誤差を従来の半分以下である~0.2 GPa以内に抑えることに成功した。これにより圧力の精密制御が可能になったため、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)結晶中のCaサイトへのMgとSrの置換ドーピングを試みた。Mgドーピングした試料を得ることはできなかったが、Srドーピングには成功し、C12A7-S12A7固溶体を得られた。

研究成果の概要(英文)：Accuracy enhancements of generated pressures (<3.7 GPa) in a belt-type high-pressure apparatus as well as reproducibility of generated pressure under temperature fluctuation of pressure members (anvil/cylinder, gasket etc) due to outside temperatures were examined. As a result, pressure error was reduced within ~0.2 GPa, which was less than a half of that in a previous setup. Using this setup, replacements of Ca ions with Mg and Sr ions in calcium aluminum oxides with Mayenite-structure (C12A7) were examined. Mg-doped C12A7 crystals were not formed, but Sr-doped C12A7 were obtained and solid solutions of C12A7-S12A7 crystals were synthesized.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ベルト型高压装置 高压合成

1. 研究開始当初の背景

SiO₂やAl₂O₃などの典型金属酸化物は、化学的に安定な材料であり、我々の身の回りに豊富な資源として存在し、環境にも優しい物質群といえる。これらの物質は良好な電氣的絶縁体としても知られているがため、電子活性な機能材料としての応用を見込んだ研究はなされなかった。しかしながら、Mayenite型構造をとる12CaO・7Al₂O₃(C12A7)結晶が格子間中に包接されている酸素イオンを電子で置換することにより、絶縁体-金属転移を経て、超伝導状態を示すまでその電気特性が制御できることが見出され、この認識が見直されることに至っている。C12A7結晶では特徴的な結晶構造が機能性発現に重要な役割を果たしており、その構造の特殊性から同じ結晶構造をとる完全同族置換体は12SrO・7Al₂O₃(S12A7)結晶しか見出されていない。つまり、このような物質群をさらに見出していくには、これまでの探索領域を越えた領域に進める必要があると考えられる。

我々の身近にある物質でも、圧力環境に応じてその形態・物性を大きく変化させる。つまりこれまで常圧合成で得られてきた結果というのは、対象物質の全体像の中で、1気圧という圧力条件下における一断面でしかない、といえる。いまだ高压下での物質探索は未踏な領域が多く残っているうえ、上述するように、特に典型金属酸化物を電子伝導性材料という観点で捉えた研究がなかったことから、現状、典型金属酸化物の伝導性制御は未発達な分野であり、資源として豊富であるこの典型金属酸化物群における新規物質の開拓やその導電化方法を開発することが、材料としての応用を目指すうえでは必要な研究であると考えられる。

2. 研究の目的

酸化物では、陽イオンに比べて酸素イオンの方がずっと大きいことが多いため、全イオンの占める体積の90%以上を酸素イオンの体積が占めている。酸化物に高い圧力をかけることにより、一般に、大きな体積を占める酸素イオンが圧縮され、陽イオンが相対的に大きくなると、より多くの酸素イオンが配位した密度の高い構造が安定化される。この高压環境下における物質を構成するイオンの高配位化を利用し、常圧合成では実現が困難な新物質の合成、及びドーピングによる欠陥制御を通じた機能性付与、を推進することが目的である。

3. 研究の方法

常圧合成では困難な新規物質合成を行うのに、背景・目的で述べた観点から、本研究では高压環境を利用する。一連の高压合成実験では、NIMSに設置されているベルト型高压発生装置(FB30H)を用いて行った。通常、1~3 GPaの圧力領域は、異なる高压装置であるピストンシリンダーによりカバーできるが、類似のセットアップで多様な物質系をより高压側まで連続的に展開することを意図し、本研究ではベルト型高压装置を選択した。

圧力校正は、一般的な方法である、圧力標準物質であるBi、TlとBaに加えCe、及びマンガン/コンスタンタンゲージによる電気抵抗変化から圧力校正曲線を求めた。加圧状態において、マンガン応力ゲージは、試料空間内の歪みによる誤差を受けるため、コンスタンタンゲージとの同時測定による歪み分の補正をおこなった。

4. 研究成果

(1)合成装置の発生圧力再現性改善と12MgO・7Al₂O₃(M12A7)結晶の高压合成

ペロブスカイト構造から、より高密度相であるポストペロブスカイト構造への圧力誘起構造相転移のこれまでの研究において、構成元素の原子番号が小さいほど、より高い圧力を必要とする傾向が示唆されている。またマイエナイト構造をとる物質においても先の研究の結果、C12A7結晶やS12A7結晶が生成する圧力領域もまた同様の傾向を示していた。つまり、Caをより軽いMgに完全置換した場合、M12A7結晶の安定領域が存在するならば、その領域は常圧よりかなり高い圧力領域にあると予測し、2.5-10 GPaの圧力で合成を行った。まず合成実験を始めるのに先立ち、圧力・温度条件をより厳密に再現性よく制御するために、外気温度の変動によるシリンダー/アンビル等の高压部材の温度変化が、圧力発生効率へ与える影響を検証した。本研究で用いた高压装置でモニターできるのは、油圧とストローク値であるので、圧力定点を与える油圧・ストローク値に対する、内/外ガスケット重量/温度、シリンダー内径/温度、高压セル長などのパラメータとの相関を検討した。結果、圧力媒体・高压部材の温湿度管理が効果的であり、とりわけ外ガスケットの品質管理が重要であることがわかった。また装置周りの外気温の制御ができずとも、油圧・ストローク値の両方をモニターすることにより(下図参照)発生圧力誤差を±0.1 GPa程度に抑えられることがわかった。

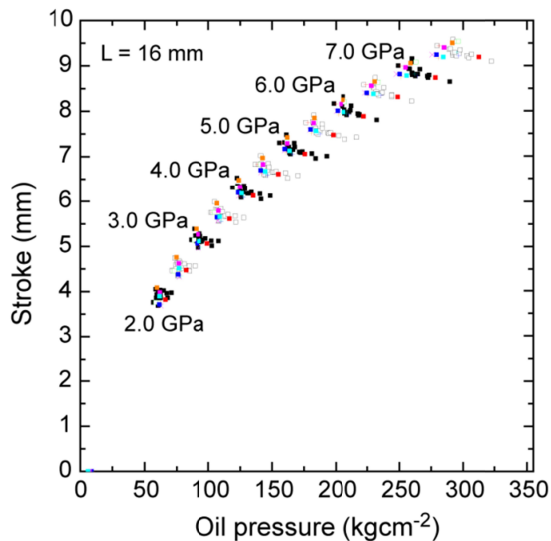


図1 油圧・ストローク値と発生圧力の関係 (FB30H, L=16 mm)。

以上、装置のセットアップを改善したうえで高圧合成後、試料のX線回折装置により評価を行ったが、回収後の試料は $MgAl_2O_4$ が主な生成物であり、目的相の生成を確認するに至らなかった。そこで、構成カチオンの大きさに対する合成条件(圧力・温度)の移り変わりに関する見通しを図るために、まずは高圧合成が可能であるC12A7結晶とS12A7結晶を基点物質として選択し、それら両物質の固溶体合成を高圧下で試みることを次に行った。

(2) 低圧力領域における圧力精密制御とC12A7-S12A7固溶体結晶の作製

C12A7結晶とS12A7結晶、これら両物質は隙間の多い結晶構造をしているため、合成環境として1~3 GPa領域が適当であり、より高圧側ではS12A7結晶、C12A7結晶が分解すること、試料空間内の温度勾配があると単相な試料が作製し難いことがこれまでの研究結果からわかっていた。すなわち1~3 GPa領域で圧力・温度条件を厳密に制御する必要があった。温度制御に関しては、外ガasketを大きくし、ヒーター形状等を最適化した構成(FB30H, L=20 mm)で、ヒーター内温度分布を10以内に抑えることに成功していた。しかし、圧力精度に関しては、NIMSの標準高圧セル構成(FB30H, L=16 mm)における発生圧力誤差(~ 0.2 GPa@5.5 GPa)より悪く(~ 0.5 GPa@2.5 GPa)、1~3 GPaという狭い圧力領域で合成条件を振るためには、圧力精度の改善が必要になり、低圧側(<3.7 GPa)の圧力精度の向上を行った上で、C12A7結晶とS12A7結晶の固溶体作製を試みた。

前述したの高圧セル長16 mmの場合と同様に、外気温度の影響によるシリンダー/アンビル等高圧部材の温度の変動に伴う、発生圧力の再現性を検討した。圧力定点を与える油

圧に対し、優位な影響を与えるパラメータとして、内ガasket/外ガasket重量、シリンダー内径、高圧セル長、シリンダー温度との相関を調べた結果、先の結果と同様に、高圧部材の温度管理が圧力再現性の改善に必須であり、とりわけ加熱ヒーター安定化のため増量した外ガasketの流動性を揃えることが重要とわかった。以上の結果、温度管理後、発生圧力誤差を ~ 0.2 GPa以内に抑えられることに成功した(図2)。

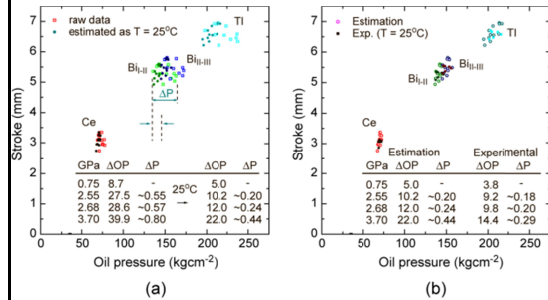


図2 油圧・ストローク値と発生圧力の関係 (FB30H, L=20 mm)。温度管理による予想(a)と実際の実験結果(b)。

その後、最適した高圧装置環境において、マンガン/コンスタンタンゲージを用い圧力校正曲線を求めることで、2.5 GPa以下の発生圧力点を決定した(図3)。

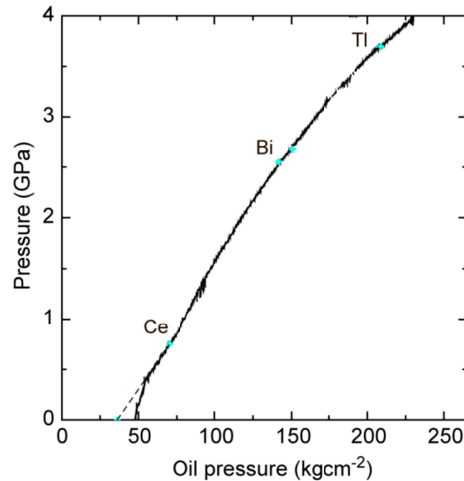


図3 圧力校正結果(FB30H, L=20 mm)。

合成は、出発原料に、CaO, SrO, Al_2O_3 及び $Al(OH)_3$ 粉末を用い、秤量・混合後、混合粉末をAu/Ptカプセルに閉じ込み行った。1.0~2.5 GPa, 400~1300の圧力・温度領域で高圧合成した結果、C12A7-S12A7固溶体結晶の作製に成功した(図4)。以上の結果は、合成するには少なくとも0.25 GPa以下の精度で圧力制御する必要があることも示しており、圧力制御の精度向上が、必要不可欠な過程であったことも確認された。

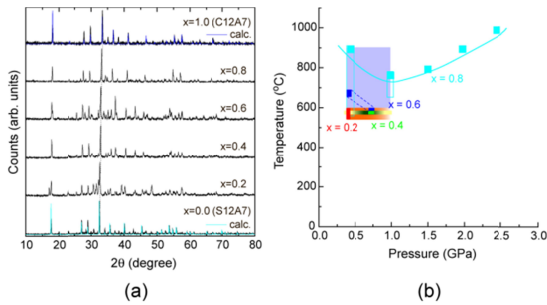


図4 xC12A7·(1-x)S12A7 固溶体結晶の合成結果。(a)XRD パターン、(b)各組成の合成条件

(3) Ca-Mg-Al-O 系における Mayenite 型物質の探索

最初に試みた合成実験、Ca サイトの Mg による完全置換、即ち M12A7 結晶の高圧合成が上手く行かなかったことから、1つ段階を踏み、構成カチオンの大きさに対する合成条件(圧力・温度)の変化を、C12A7-S12A7 固溶体結晶の合成を通して検討した結果、Sr の固溶量に応じて、温度だけでなく圧力も調整し最適な合成条件を求める必要がわかった。

そこで高圧下での Mg ドーピングにおいても同様に、C12A7 結晶の合成条件を基点とし、Mg 固溶(Ca サイトへの Mg 部分置換)の可能性を、Ca の Mg への置換量を増やしながら合成条件を辿っていくことで、最終的に M12A7 結晶が合成できる条件を見出すことを試みた。

出発原料にはこれまでと同じく、CaO、MgO、Al₂O₃ 及び Al(OH)₃ 粉末を用い、目的組成になるよう秤量し、乳鉢を用い混合後、混合粉末を Pt カプセルに閉じ込み、高圧セルへ組み込んだ。合成は、2.0~5.0 GPa、900~1600 の圧力・温度領域で行った。また、C12A7 結晶合成においては、合成時の試料中 OH 濃度が、当該物質の生成に大きく影響するため、OH 濃度も高圧合成のパラメータとした。

結論として、今回の合成条件内では、目的とした Mayenite 型物質(Mg が固溶した C12A7 結晶)の生成は認められなかった。C12A7 結晶が生成できる圧力・温度である、2.5 GPa、~1000 で合成した試料の XRD パターンを図5に示す。

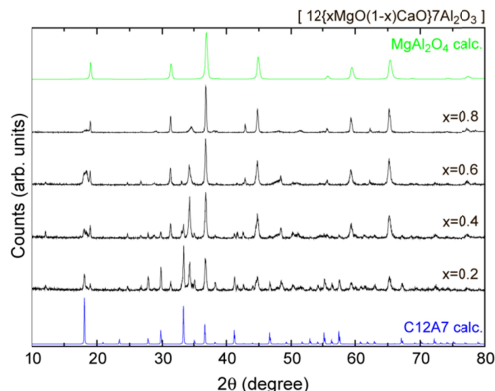


図5 試料の XRD パターン(2.5 GPa, 1000)

Mg 濃度増加にともない、MgAl₂O₄ スピネル結晶が優先的に生成した。C12A7 結晶は、Ca₂Al₂O₅ (高圧相)の生成を経て、Ca(OH)₂ と Mg(OH)₂ の固溶体を生成し、分解した。合成圧力・温度を高くした場合、MgAl₂O₄、Ca₄Al₆O₁₃ (高圧相)のいずれか、若しくは両方が Mg 濃度に依存して優位に生成した。合成時の OH 濃度の影響に関しては、OH 濃度が高いと、水酸化物、Ca₃Al₂(OH)₁₂ と MgAl₂O₄ が主な生成相になった。

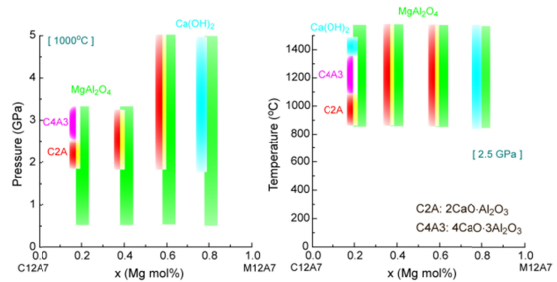


図6 生成された主な生成物質

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 2件)

宮川仁、谷口尚、室町英治、高温高圧合成を用いた Ca-Mg-Al-O 系における Mayenite 型物質の探索、第 54 回高圧討論会、2013/11/14、朱鷺メッセ(新潟)
宮川仁、谷口尚、室町英治、ベルト型高圧装置による酸化物固溶体合成における圧力精密制御~12CaO·7Al₂O₃-12SrO·7Al₂O₃系~、第 53 回高圧討論会、2012/11/7、大阪大学会館(大阪)

6. 研究組織

(1)研究代表者

宮川 仁 (MIYAKAWA MASASHI)

物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・主任研究員

研究者番号：40552667

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし