

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(スタートアップ)  
研究期間： 2008 ～ 2009  
課題番号： 20860044  
研究課題名(和文) 超高温高压熔融状態からの高密度二酸化物ガラスの合成  
研究課題名(英文) High density dioxides glass synthesized from ultra-high pressure and temperature molten state

研究代表者  
丹羽 健 (NIWA KEN)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号： 40509030

研究成果の概要(和文)：本研究では、数万気圧・数千度の酸素超臨界中でのゲルマニウムおよびシリカの二酸化物 ( $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) の熔融・急冷回収実験から中空角柱状の非常に特異な形態を有する単結晶の育成に成功した。高密度ガラスを合成することは難しかったが、超高压下におけるガラス形成能や結晶成長機構の解明、新規機能性材料開発に対する幅広い知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：I have succeeded to grow the rectangular hollow tube oxide crystals with rutile-type structure in a supercritical oxygen fluid under ultra-high pressure and temperature ( a few GPa and thousand Kelvin). Our obtained crystals show very unique crystallographic morphology in comparison with previous study. Our research provides useful and important information on glass formation ability, crystal growth mechanism and knowledge for a development of novel functional materials under high pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

|         | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2008 年度 | 1,130,000 | 339,000 | 1,469,000 |
| 2009 年度 | 960,000   | 288,000 | 1,248,000 |
| 年度      |           |         |           |
| 年度      |           |         |           |
| 年度      |           |         |           |
| 総計      | 2,090,000 | 627,000 | 2,717,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 無機材料・物性

キーワード：超高温高压、二酸化物、ダイヤモンドアンビルセル、ガラス、結晶成長

## 1. 研究開始当初の背景

ガラス材料は我々の生活に無くてはならない機能性材料の一つである。特にシリカなどに代表される二酸化物ガラスは、一般的な窓ガラスの主原料のみならず光ファイバーなど幅広い汎用性を持つ。

一方、数万気圧を超えるような高压力下では物質の状態は大きく変化する。こうした特殊な環境場は積極的に新規材料の開発で用いられている。しかしながら、過去に報告されている超高压発生技術を用いた材料開発は主に結晶に主眼を置いたものがほとんどで、超高压下におけるガラス材料の創製につ

いては殆どない。超高压下で合成されたガラスは屈折率などの光学特性が従来のガラスと異なる可能性がある以外に、地球科学など分野横断的な波及効果が期待される。現在の高温高压実験技術では  $\text{SiO}_2$  などの高融点物質メルトの高温高压その場観察実験は非常に困難であり、高温高压下から直接合成した高压ガラスの学術的研究意義は材料分野に限らず非常に高い。

## 2. 研究の目的

以上のような研究背景から、本研究では超高压下における二酸化物、中でも  $\text{GeO}_2$  および  $\text{SiO}_2$  の二酸化物ガラスの創製を目的に研究をおこなった。これら二酸化物の結晶相は超高压下において、より高密度な構造へ相転移することが報告されている。一方、物質は融点直上の液体状態とその直下の結晶において、局所構造に大きな違いは見られない。従って、高密度な結晶構造をとる圧力領域で二酸化物を熔融・急冷すれば高密度なガラスが得られる可能性がある。本研究から新しい材料創製プロセスが開拓されるものと期待される。

## 3. 研究の方法

超高压下における熔融実験はレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル高压高温発生装置 (図1) を用いておこなった。

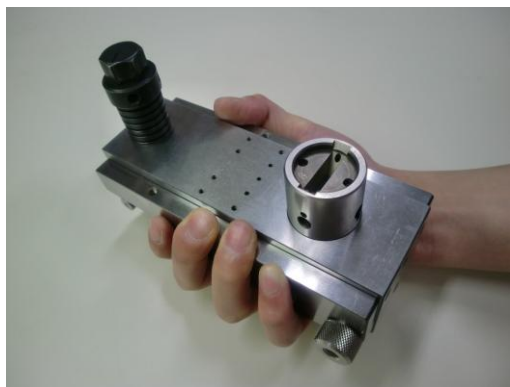


図1. ダイヤモンドアンビルセル高压発生装置

この装置は手のひらにのるくらい小さなものであるが、地球中心部に匹敵する数百万気圧の圧力を発生させることができる。また、赤外レーザーと組み合わせることにより数千度の温度場を実現することができる。

図2に試料を直接加圧する部分の概念図を示す。加圧部は2つの対向したダイヤモンドにより構成されており、その間に試料を挟

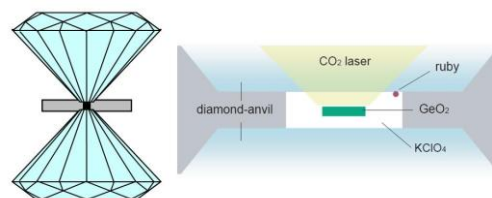


図2. ダイヤモンドアンビルと試料部

むことで高压を加える。試料 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ) は断熱材 (塩化カリウム, 過塩素酸カリウム) で囲み、金属板にあけた試料室に充填する。目的の圧力 (<15 万気圧) まで加圧したのち、赤外レーザー (炭酸ガスレーザーなど) を照射した。

レーザー加熱中、試料から非常に激しい輻射光が観察されたことから、温度は 2500 K を超えているものと思われる。

超高温状態で数秒保持後、室温下に急冷した。試料を常温常圧に回収したのち、X線回折測定により結晶構造を、電子顕微鏡により結晶形態と組成を調べた。

## 4. 研究成果

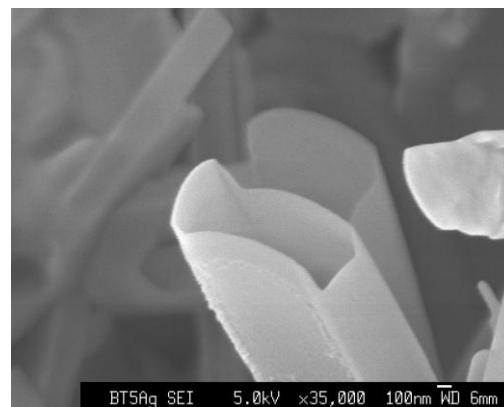


図3. 中空角柱状  $\text{GeO}_2$  単結晶

下図に本研究で得られた試料の電子顕微鏡写真を示す。この試料は  $\text{GeO}_2$  を酸素超臨界中で熔融・急冷して常温常圧に回収したものである。

得られた物質は中空角柱状の形態を有しており、電子顕微鏡による解析から  $\text{GeO}_2$  の単結晶であることがわかった。  $\text{SiO}_2$  でも同様に中空角柱状の物質を得ることができた。本研究の当初の目的であった高密度ガラスの存在は確認できなかった。このことは  $\text{SiO}_2$  や  $\text{GeO}_2$  のガラス形成能が高压下においてそれほど高くないか、もしくは十分な速度で急冷できなかったことが原因と考えられる。一方、超高压高温下で数秒保持して急冷しただけで、数ミクロン程度のしかも中空角柱状の

結晶が得られたことは、結晶成長メカニズムの観点からも興味深い。図4は透過型電子顕微鏡写真と構成元素のエネルギースペクトル、そして結晶が成長している方向と対応した結晶構造図である。

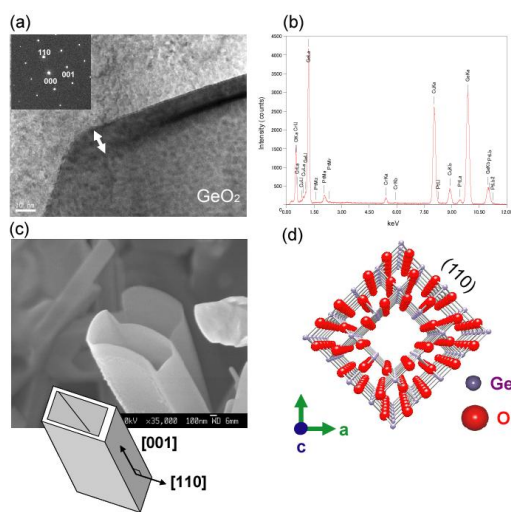


図4. 透過型電子顕微鏡による解析結果

得られた物質はルチル型と呼ばれる結晶構造をしており、成長方向から見ると図4(d)にあるような原子配列をしている。この成長方向は、中空ではない角柱のルチル型結晶の成長方向と一致する。

こうした特異な形態の単結晶が得られた要因に、超臨界流体場での反応と非常に短い成長時間が考えられる。GeO<sub>2</sub>は高压高温下では分解しやすい物質である。本研究では過塩素酸カリウムで試料を挟んだ。高压高温下において過塩素酸カリウムは塩化カリウムと酸素に分解し、分解した酸素が超臨界流体として結晶成長に関与したと考えることができる。また、加熱時間が数秒程度と非常に短く、結晶が成長する上で十分な元素の拡散が起きなかったことと考えられる。GeO<sub>2</sub>はペットボトルを合成する際の触媒として用いられており、こうした表面積の大きな単結晶が育成されると触媒機能の劇的な向上が期待できる。こうした特異な形態を示す結晶は、触媒以外にも光学特性や量子効果が期待でき、今後酸素以外の超臨界も用いた物質合成を行い、高压下で新規形態を有する単結晶試料の育成をおこなっていく予定である。

本研究は多くの方々の協力もおこなわれた。東京大学物性研究所の八木健彦教授、岡田卓助教、浜根大輔研究員には実験方法から結果の考察まで大変有用なご意見を頂きました。名古屋大学大学院工学研究科の長谷川正教授、草場啓治准教授、池谷仁志氏には実験および結果の考察について共に実験および議論していただき研究を大きく発展さ

せることができました。その他、多くの方々のご協力および援助を頂き研究をおこなうことができました。あわせてここにお礼申し上げます。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① K. Niwa, H. Ikegaya, M. Hasegawa, T. Ohsuna, T. Yagi Submicron rectangular hollow tube crystals of rutile-type GeO<sub>2</sub>, J. Crystal Growth, 477 1731-1735 (2010) 査読有
- ② 長谷川正, ダイヤモンドアンビルセルとレーザー加熱を用いた超高压超高温超臨界水中での結晶成長, Jasco Report, 10 17-21 (2010) 査読有
- ③ 長谷川正, 超高压超高温窒素超臨界流体を用いた金属窒化物の合成, Jasco Report, 10 22-27 (2010) 査読有
- ④ 長谷川正, 超高压超高温下での合成と結晶成長, Materials Integration, 22 32-37 (2009) 査読有

[学会発表] (計8件)

- ① 長谷川正, 丹羽健, 草場啓治, 新規超高压高温相の創製と結晶成長および相安定性, 日本金属学会 2010 年春季大会 (第146回), 2010年3月28日, 筑波大学
- ② 池谷仁志, 丹羽健, 長谷川正, 高压高温下での GeO<sub>2</sub> チューブ結晶の結晶成長, 第38回結晶成長国内会議, 2009年11月14日, 名古屋大学 (愛知)
- ③ 池谷仁志, 丹羽健, 長谷川正, 超高压高温下でのルチル型構造を有する14族二酸化物の融解と結晶成長, 第19回 学生による材料フォーラム (東海支部主催), 2009年11月13日, 豊橋サイエンスコア
- ④ 長谷川正, 丹羽健, 超高压超高温下での合成と結晶成長, 日本セラミック協会第22回秋期シンポジウム, 2009年9月18日, 愛媛大学 (愛媛)
- ⑤ 池谷仁志, 丹羽健, 長谷川正, 超高压高温下でのルチル型構造を有する14族二酸化物の融解と結晶成長, 日本金属学会 2009 年秋季大会 (第145回), 2009年9月17日, 京都大学吉田キャンパス
- ⑥ 長谷川正, 丹羽健, 超高压下でのレーザ

一加熱を利用した超高压超高温合成と結晶成長，第145回日本金属学会，2009年9月16日，京都大学（京都）

- ⑦ K. Niwa, H. Ikegaya, M. Hasegawa, T. Yagi, Glass-Formation and Crystal Growth of group14 Oxides under High Pressure, 22th International Conference on High Pressure Science and Technology, 2009年6月30日, Tokyo International Exchange Center (Tokyo)
- ⑧ M. Hasegawa, H. Ohtsuka, K. Niwa, T. Yagi, Synthesis and crystal growth of inorganic materials using supercritical fluid at high pressure and temperature using LASER-DAC, 2009年6月27日, Tokyo International Exchange Center (Tokyo)

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

丹羽 健 (NIWA KEN)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：40509030

### (2) 連携研究者

長谷川 正 (HASEGAWA MASASHI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20218457

草場 啓治 (KUSABA KEIJI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：60186385

### 連携研究者

八木 健彦 (YAGI TAKEHIKO)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号：20126189

### 連携研究者

大砂 哲 (OHSUNA TETSU)  
豊田中央研究所・研究員  
研究者番号：60271962