

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 14 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560704

研究課題名（和文）

新規希土類系酸化物の構造と機能発現メカニズムの解明およびダイナミクスに関する研究

研究課題名（英文）

Structural and dynamic analysis of new oxides for mechanism solution of functional properties

研究代表者

中野 裕美（NAKANO HIROMI）

豊橋技術科学大学・研究基盤センター・准教授

研究者番号：00319500

研究成果の概要（和文）：

実施計画にもとづいて研究を遂行し、多くの成果をあげることができた。準備段階で発現した層状ペロブスカイト（ $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  Ln:希土類）の一次相転移については、多くの希土類で同様の一次相転移を起こし、希土類のイオン半径と構造ひずみが相転移時間と密接な関係があることなど、高温 TEM のその場観察により新知見を得ることができた。また、新規材料として、超構造を有する母体に賦活剤として種々の希土類を添加することにより単一母体で広い波長での蛍光体材料を開発し、ミリ波照射による低温・短時間合成の試みなど、今後の実用化に向けた研究に結びつく新たな研究シードを得ることができた。

研究成果の概要（英文）：

We would like to thank to obtain many useful results during the experimental periods. In the layered-perovskites ( $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  Ln: rare earth), first-order transition occurred and the transition time was closely related to the ionic radius of the rare-earth and structural distortions. Those new results are clarified by high-temperature TEM in-situ observations. Besides, a new host material of the phosphor that has a superstructure has been investigated. The bright RGB color emission was obtained using the same host material doped with rare-earth as activators. We tried to synthesize the phosphors at lower temperature for shorter sintering time by millimeter-wave heating as an energy-saving method.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料

キーワード：結晶構造・組織制御

## 1. 研究開始当初の背景

研究の大きな特色は、その場（in-situ）測定にある。正確な静的構造・組織情報に加え、

各温度における動的な構造や相状態の正しい理解は、新規酸化物設計、物質探索において非常に重要な情報となることに研究の意

義がある。また、ナノスケールでの物質の動的情報、ダイナミクスに関わる脱水、吸着、結晶化過程、粒成長過程の情報は、実用化に向けた問題解決のための指針となり、これらの情報発信による波及効果が期待できる。無機材料の分野では、TEM を用いたその場観察に関する研究例は少なく、これは高い観察技術と、TEM の鏡筒内部が汚れるために観察者が少ないということに因る。このため、独創性の高い新知見を報告でき、実際にこれまでの多くの成果を報告してきた実績を持つ。中でも最近の我々の研究で、明らかになった層状ペロブスカイト  $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  の一次相転移は、 $\text{Mn}^{3+}$  のヤーンテラー効果に基づく相転移であり、比較的高い温度域で対称性の低い構造への相転移を起こすことを見つけた。

## 2. 研究の目的

- (1) 準備段階で発現した層状ペロブスカイトのユニークな構造相転移のメカニズムを、結晶構造、電子状態、結合状態など複合的手法を用いて解析し、明らかにする。また構造相転移を利用したTEM中でin-situ熱処理による新相発現の可能性を探り、各温度での相状態を整理する。
- (2) 主に酸素八面体を骨格にして設計した新規希土類系酸化物について、TEM/EELS/EDS、XRD、XPS等による複合的な分析手法を用いて、それらの詳細な新規構造や電子状態を明らかにする。また低温～高温TEM、高温XRDによるその場観察により、相変化の挙動をナノスケールで明らかにし、各温度での相状態を比較・理解し、結晶構造、希土類イオン半径、結合状態、構造相転移や電気特性等の物性との関連性において、系統的なマップ図を作成する。
- (3) 系統的なマップ図とダイナミクスに関わる総合的な情報を元に、機能性発現メカニズムを解明して、次の新たな酸化物設計の指針とする。

## 3. 研究の方法

研究目的に沿って、新機能性発現をめざし、材料の設計・合成を行う。得られた材料については、TEM/EDS、XRD、XPS、SEM/EDS等による複合的な分析手法を用いて、材料解析を行う。

また、材料の特性を評価し、新機能性発現機構を探り、第一原理計算による構造計算により、材料設計にフィードバックする。

## 4. 研究成果

### (1) 希土類酸化物の構造解析と高温 TEM による構造相転移

$(\text{Sr}_{0.67}\text{Ln}_{0.33})(\text{Mn}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_3$  (Ln: rare earth) を Ar 雰囲気下で合成し、単相を得ることができた。Sr 系では、La 以外では斜方晶 *Pnma* を有する結晶構造であったが、すでに報告されている Ca 系とは異なり反射強度が弱く、このことは、Sr のイオン半径が大きくこのためセルサイズが大きくなったためである。また多くのナノサイズのドメイン形成が観察され、冷却過程内での構造相転移が示唆された。このため高温 TEM による相転移をその場観察した。一般にペロブスカイト酸化物は、酸素八面体の傾斜に基づいた結晶構造を有しており、逐次相転移の場合、高温では対称性の高い結晶構造へ相転移を起こすことが知られている。今回のように電気伝導度データには現れないような微小回転に基づくものについては、高温 TEM による電子回折法の精度の高さを実感した。解析の結果、Nd, Eu, Gd, Sm について、*Pnma* から *Imma* への相転移を確認することができた。相転移温度と希土類のイオン半径、Mn-O 角度、トーランスファクター (*t*-因子) と電気伝導度との相関性について議論し今後の新酸化物設計において指針を得ることができた。

### (2) 希土類系酸化物の低温・短時間合成と物性評価

Li-Nb-Ti-O 系の酸化物については、固溶体はある限られた組成域で、M-相と言われるユニークな周期構造（超構造）を形成する。この系については、West が最初に（1984 年）超構造を有することを発見し、2 日ばかりで合成した。国内では浦部、中野らが West とともに国内では最初にこの研究に取り組み、その特異な超構造形成機構解明に取り組んできた。しかし電気炉による合成では均質な構造にするために 1100°C、24 時間を要する。より低い温度で合成できないか？という発想から、24GHz のミリ波炉による実験を開始し、

たった1時間の熱処理で、焼結温度を数百度下げても均質な超構造を形成することをTEM, SEM, XRD等の複合的分析により明らかにした。また、第一原理計算による構造計算により、この複雑な周期構造が比較的安定であり、このため早い速度でイオン拡散が起こってもこの構造を優先的に形成することがわかった。

また、この特異な構造を利用し、LED用近紫外励起赤色蛍光体としての可能性を見出した。この蛍光体材料についても、23年度～ミリ波照射による低温・短時間合成に取り組み、電気炉とほぼ同等の発光特性が得られるような条件を見出した。まだまだ改良の余地があるか、次の研究段階につながる成果であると考えている。

### (3) 高温 TEM その場観察によるダイナミクスの考察

層状構造を有するペロブスカイト  $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  については、構造相転移を利用し、熱処理温度により多彩な構造を有する酸化物の合成が報告され、高温 XRD や電気伝導度、熱分析による相転移が観察され議論がなされてきた。近年著者らは、高温 TEM によるその場観察の結果、これまでに報告例のない一次相転移を高温域で起こすことを見出し、Gd, Pr においてはすでに報告してきた。今回、Eu や Tb について、同様の一次相転移を起こすことをその場観察により明らかにした。この相転移は明らかにペロブスカイト構造で報告されている酸素八面体の傾斜による逐次相転移とは性格の異なるものである。最近では、このような層状構造（ペロブスカイト+岩塩構造）がハイブリッド構造として、熱電材料においても高機能発現の場として注目されている。もしハイブリッド構造特有の相転移であれば、Mn 系以外の結晶構造においても同様の相転移が起こる可能性があり、物性との関連性が明らかになれば、興味深い研究材料であると考えている。

そのほか、高温 TEM によるダイナミクスの研究に関するこれまでの成果を著書(依頼)に執筆した。多くの研究者に高温 TEM その場観察による材料解析についての魅力が伝われば幸いである。

### (4)機能発現メカニズムの解明

この研究に関しては研究者らとの共同研究により遂行し、なぜこのような機能が発現するのか？なぜ思ったような機能にならなかったのか？について、複合的であり正確に、ナノスケールからマクロなスケールでの解析を行った。

今回は、接合（異相）界面に関する研究でいくつかの成果を上げることができた。セラミックス基材へ Cu 膜コーティングされた異相界面での解析や、金属基材へ  $\text{TiO}_2$  膜コーティングされた異相界面等について、主に TEM による原子レベルでの解析により、これまで不明瞭だったコールドスプレー技術による膜形成機構の解明をすることができた。これらの解析に際し、もっとも苦労したのは、TEM 観察用の断面薄片試料の作成技術である。異材で形成された材料であったため、きれいな薄片試料が作製できるまでに試行錯誤して2か月間を費やしたが、結果として多くの新知見を得ることができた。この実験であらためて TEM 用の観察試料作製の重要性を実感した。

### 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 28 件)

紙面数制限のため抜粋して記載

1. “Rapid synthesis and structural analysis of Li-Nb-Ti-O solid solutions with superstructure by millimeter-wave heating”\_ H. Nakano, T. Saji, M. Yuasa, S. Miyake, and M. Mabuchi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **119** (11) (2011) 808-812. 査読
2. “Microstructure and luminescence of rare earth doped Li(Nb,Ti)O<sub>3</sub> solid solutions, H. Hayashi, H. Nakano, *Materials Science and Engineering*, **18** (2011) 082018. 査読
3. “Crystal structures of solid solution ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x$ )( $\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}$ )O<sub>3</sub> system” H. Nakano, T. Ida, M. Takemoto, H. Ikawa, *Materials Science and Engineering*, **18** (2011) 082023. 査読

4. "Microstructure of interfacial region between cold-splated copper coating and AlN substrate coated with sputtered titanium and copper" H. Nakano, M. Yamada, M. Fukumoto, E. Yamaguchi, *J. Thermal Spray Technology*. **20**(3) 407-411 (2011). 査読
  5. "Synthesis and structural characterization of a new aluminum oxycarbonitride, Al<sub>5</sub>(O, C, N)<sub>4</sub>" H. Inuzuka; M. Kaga; D. Urushihara; H. Nakano, T. Asaka, K. Fukuda, *Journal of Solid State Chemistry* **183** (2010) 2570-2575. 査読
  6. "Enhanced boundary-scattering of electrons and photons in nanograined zinc oxide" Y. Kinemuchi, H. Nakano, M. Mikami, K. Kobayashi, K. Watari, Y. Hotta, *J. Appl. Phys.* **108**, (2010) 053721. 査読
  7. "Imma Perovskite-Type Oxynitride LaTiO<sub>2</sub>N Structure and Electron Density" M. Yashima, M. Saito, H. Nakano, T. Takata, K. Ogisu, and K. Domen, *Chem. Comm.* **46**(2010) 4704-4706. 査読
  8. "Evaluation and preparation of Li<sub>1+x-y</sub>Nb<sub>1-x-3y</sub>Ti<sub>x+4y</sub>O<sub>3</sub> solid solution with superstructure as new phosphor" H. Hayashi, H. Nakano, *J. Alloys and Compounds.* **502** (2010) 360-364. 査読
  9. "Microstructure and luminescence of Eu-doped Li<sub>1+x-y</sub>Nb<sub>1-x-3y</sub>Ti<sub>x+4y</sub>O<sub>3</sub> solid solutions with superstructure" H. Hayashi, H. Nakano and M. I. Jones, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **118**(3) (2010), 226-230. 査読
  10. "Synthesis and Structural Characterization of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>-Homeotypic Aluminum Silicon Oxycarbide, [Al<sub>4.4</sub>Si<sub>0.6</sub>][O<sub>1.0</sub>C<sub>2.0</sub>]C," M. Kaga, T. Iwata, H. Nakano, and K. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **183**, (2010) 636-642. 査読
  11. "In-situ observation of phase transformations in layered perovskite BaEu<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>" H. Nakano, N. Ishizawa, N. Kamegashira, *J. Europ. Ceram. Soc.* 30(2010) 233-236. 査読
- Proceedings**
12. "Rapid synthesis and evaluation of Li-Nb-Ti-O M-phase solid solutions by millimeter-wave heating" H. Nakano, K. Ozono, T. Saji, S. Miyake, H. Hayashi, *Proceedings of ECERS XII*, Stockholm, Sweden, Jun 20-23 (2011).CD
  13. "Crystal structure and phase transition of (Sr<sub>0.67</sub>Ln<sub>0.33</sub>)(Mn<sub>0.33</sub>Ti<sub>0.67</sub>)O<sub>3</sub>(Ln: Nd, Sm, Eu, Gd)" H. Nakano, K. Fukuda, M. Kobayashi, N. Kamegashira, *Proceedings of ECERS XII*, Stockholm, Sweden, Jun 20-23 (2011).CD
  14. "In-situ measurement of phase transition of layered perovskite BaLn<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>" H. Nakano, N. Ishizawa, H. Sato, N. Kamegashira, *Advances in Science and Technology Vol.67* (2010) pp.113-117.
  15. "In-situ TEM Observation of Crystallization Process for LiNbO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub>" H. Nakano, Y. Suyama. *Advances in Science and Technology vol.63* (2010) pp.47-51.
- [学会発表] (計 48 件うち招待講演 7 件)
1. 希土類添加Li-Nb-Ti-O蛍光体の合成と構造解析 大園啓太・中野裕美,佐治他三郎、三宅正司、小林美学 日本セラミックス協会年会 京都大学 (2011)3/19-21.
  2. 層状ペロブスカイトの一次相転移その場観察 中野裕美、石沢伸夫、日本セラミックス協会年会 京都大学 (2011)3/19-21.
  3. ゲルマニウム系ゼオライト類似化合物の形態制御 平靖之、地井元規、中野裕美、日本セラミックス協会年会 京都大学 (2011)3/19-21.
  4. ミリ波照射による希土類添加Li-Nb-Ti-O蛍光体の焼結と発光特性 大園啓太、中野裕美、林裕之、佐治他三郎、三宅正司、日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 (名古屋工業大学) (2011) 12/3 p29.
  5. 希土類添加Li-Nb-Ti-O蛍光体のミリ波加熱による低温短時間合成と発光特性 大園啓太、中野裕美・林裕之・佐治他三郎、三宅正司、日本セラミックス協会秋季シンポジウム、北海道大学、(2011)9/7-9 p295.
  6. 希土類添加Li-Nb-Ti-O蛍光体の短時間合成のための助剤の検討 林 裕之、大

- 園啓太、中野裕美、日本セラミックス協会秋季シンポジウム、北海道大学、(2011)9/7-9 p288.
7. The Bonding Mechanism of Cold Sprayed TiO<sub>2</sub> Coating, N. Tjitra Salim, H. Nakano, M. Yamada, M. Fukumoto、日本材料学会セラミック材料部門委員会講演会 7/13 京都工芸繊維大学 (2011)7/13 p9-10.
  8. Li-Nb-Ti系酸化物の構造異方性が作り出したミリ波照射による美的ナノ組織、中野裕美、佐藤裕久、湯浅元仁、馬渕守 日本セラミックス協会2011年年会、静岡大学 (2011)3/16-18, p361.
  9. Al-Si-O-C系における新物質群の結晶構造と分域構造、加賀元了、漆原大典、中野裕美、福田功一郎、日本セラミックス協会2011年年会、静岡大学 (2011)3/16-18, p68.
  10. 排ガス浄化触媒セリアージルコニアナノ粒子の結晶構造解析、佐藤大祐、八島正知、脇田崇弘、中野裕美、日本セラミックス協会2011年年会、静岡大学 (2011)3/16-18, p92.
  11. 超構造を有するLi<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>系固溶体のミリ波照射による低温短時間合成の試み 中野裕美、湯浅元仁、佐治他三郎、佐藤裕久、三宅正司、馬渕守、第49回基礎科学討論会 岡山コンベンションセンター (2011)1/11-12 p24.
  12. *Imma* ペロブスカイト型酸窒化物 LaTiO<sub>2</sub>N, 結晶構造と電子密度分布○齊藤未央・八島正知・中野裕美・高田剛・荻巢清徳・堂免一成 (東工大院総理工・豊橋技科大研究基盤セ・東大院工) 平成22年度 日本結晶学会年会、大阪大学コンベンションセンター (吹田キャンパス) (2010)12/3-5.
  13. 層状炭化物ホモロガス相の合成および結晶構造解析 岩田知之、杉浦啓太、中野裕美、福田功一郎 日本セラミックス協会基礎討論会 沖縄コンベンションセンター (2010)1/2-13.
  14. 可視光応答型光触媒LaTi<sub>2</sub>NOの結晶構造と電子密度分布、斎藤真央、八島正和、中野裕美、高田剛・荻巢清徳・堂免一成 日本結晶学会年年会 関西学院大学 (2010) 12/5-6 .
  15. 体に及ぼす希土類元素の効果 林裕之、中野裕美 第26回希土類討論会 札幌コンベンションセンター (2009) 5/28 p12-13.
  16. 希土類Mn酸化物の層状ペロブスカイト構造特有の一次相転移 中野裕美、石沢伸夫、亀頭直樹 札幌コンベンションセンター(2009) 5/28 p14-15.
- 招待講演**
17. 高熱伝導率発現機構解明のための微構造解析 中野裕美・渡利広司 日本セラミックス協会秋季シンポジウム、北海道大学、(2011) 9/9,p116
  18. (平成21年度学術賞受賞講演) TEMその場観察による酸化物の微構造解析 中野裕美、日本セラミックス協会2011年年会、静岡大学 (2011)3/16, p65.
  19. Rapid synthesis and structure of the M-phase solid solution by millimeter-wave heating H. Nakano et.al *Thermec2011* (ケベック,カナダ) (2011) 8/4.
  20. TEMによる魅惑のナノワールドー機能性発現のための微構造解析— 中野裕美、日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 (名城大学) (2010)12/18 p96.
  21. 機能発現機構解明のための微構造解析ー接合界面の構造ー 中野裕美 溶射技術研究会中部支部 (豊橋技術科学大学) (2010)10/7.
  22. ミリ波照射がLiNbO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系固溶体の超構造形成制御に与える影響 中野裕美、佐藤裕久、亀頭直樹、三宅正司、佐治他三郎 EMAP研究会 (大阪大学) (2010) 10/1.
  23. Microstructure analysis of AlN ceramics by transmission electron microscopy H. Nakano *3<sup>rd</sup> International Symposium on SiAlONs and Non-Oxides*, (カップドキア, トルコ) (2010) 6/1-4.
- [図書] (計2件)
1. “MICROSTRUCTURAL EVOLUTION BY IN-SITUTEM OBSERVATIONS AND SIMULATIONS” H. Nakano and H. Tanaka, MOMENTUM PRESS (2011) in

press

2. “高温 TEM によるセラミック材料の表情の読み取り”「セラミックデータブック (2011 年版) 中野裕美、(株) テクノプラザ発行 (2011) P94-97.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

**総説・解説** (計 5 件) 抜粋して記載

1. Review “Microstructural evolution by in-situ TEM observations of oxides” H. Nakano, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 119(1) 1-7 (2011).
2. “コーロドスプレー法による光触媒酸化チタン成膜技術の開発” 山田基宏, 中野裕美, 福本昌宏 セラミックス **46** No.7 (2011) 536-540.

**受賞**

1. 平成 22 年 日本セラミックス協会 第 64 回学術賞「静および動的観察による微構造形成と機能発現機構の解明」中野裕美

**グループ関連受賞**

2. 平成 23 年日本溶射学会奨励賞“Synthesis of Titanium Dioxide Powders via Hydrolysis of Titanyl Sulphate for Cold Spray Coating”  
○ Noviana Tjitra Salim, 山田基宏, 中野裕美, 福本昌宏、(2010)
3. 平成 23 年日本セラミックス協会秋季シンポジウム若手最優秀ポスター賞「高速衝突交代セラミックス粒子の金属機材表面への付着挙動」○山田基弘、島幸一郎、M.E.Dickson,N.T.Salim, 中野裕美、福本昌宏 (2011)
4. 平成 22 年度 日本結晶学会年会 ポスター賞 Imma ペロブスカイト型酸窒化物 LaTiO<sub>2</sub>N, 結晶構造と電子密度分布○齊藤未央・八島正知・中野裕美・高田剛・荻巢清徳・堂免一成 (東工大院総理工・豊橋技科大研究基盤セ・東大院工) (2011)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野 裕美 (NAKANO HIROMI)  
豊橋技術科学大学・研究基盤センター・准教授  
研究者番号 : 00319500

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

石沢 伸夫 (NOBUO ISHIZAWA)  
名古屋工業大学・セラミック基盤工学研究センター

亀頭 直樹 (NAOKI KAMEGASHIRA)  
豊橋技術科学大学・ 名誉教授・

青井 芳史 (YOSHIFUMI AOI)  
龍谷大学・理工学部・准教授