

材料物性学講座 量子材料学分野

逆スピネル型複合酸化物における陽イオン の規則 - 不規則相転移

スピネル型の酸化物は、電気及び磁気デバイスとして広く応用されている。これらの応用において、2種類の陽イオンの配置の詳細な理解と制御が重要となるが、逆スピネルにおける陽イオンの配置や規則 - 不規則相転移については十分に理解されていない。本研究では、代表的な逆スピネルである Mg_2TiO_4 を取り上げ、熱処理による陽イオン配列や構造の変化を粉末 X 線回折測定及びリートベルト解析により調べた。また、Mg を Zn で置換あるいは Ti を Sn で置換したスピネル型固溶体についても同様な解析を行い、6 配位サイト間の規則 - 不規則相転移について系統的な考察を行った。

固相反応法により上記スピネル型酸化物を様々な条件下で合成及び熱処理した結果、 Mg_2TiO_4 については 773 K ~ 943 K、 Zn_2TiO_4 については 823 K ~ 773 K に保持することによって陽イオン配列が規則化した正方晶相が得られた。一方、 Mg_2SnO_4 については、陽イオン配列の変化は観測されなかった。規則 - 不規則相転移を生じる Mg_2TiO_4 と Zn_2TiO_4 を組成の両端に持つ $Mg_{0.5}Zn_{0.5}TiO_4$ では、773 K に保持することで全組成範囲において正方晶相が現れた。 $Mg_{(2-x)}Zn_{(x)}TiO_4$ において Zn は 4 配位サイトを優先的に占有し、6 配位サイト上の相転移温度は Zn 濃度の増加と共に低下することがわかった。一方、 $Mg_2Ti_{(1-x)}Sn_{(x)}O_4$ においては、Sn 濃度が高くなるにつれて相転移温度が低下するものの、6 配位サイト上で陽イオンが規則配列した正方晶相が逆スピネル相よりも安定に存在することが示唆された。

Pt-Ru 固溶体における溶質原子配列の理論的検討

Pt 合金は様々な触媒として利用されており、中でも Ru をおよそ 50 at% 添加した Pt-Ru 合金は固体高分子型電極触媒への応用が期待されている。その触媒機能の的確な設計を行うためには、溶質原子の配列についての詳細な情報が必要である。本研究では、Pt-Ru 合金における溶質原子の原子配列とその温度依存性について、第一原理計算とそれに基づく統計力学シミュレーションを行った。具体的には、様々な組成を持つ Pt-Ru 合金規則構造のエネルギーを第一原理計算により評価した。そして、クラスター展開法とモンテカルロ法を用いた統計力学シミュレーションを $Pt_{50}Ru_{50}$ 合金に対して実施し、合金構造や内部エネルギーの温度依存性を調べた。

fcc および hcp を母格子とする Pt-Ru 合金規則構造に対する系統的な第一原理計算の結果より、Ru 組成が

50 at% 以下で fcc を母格子とする多数の規則構造が負の生成エネルギーを持つことがわかった。また、 $Pt_{50}Ru_{50}$ 合金の絶対零度における安定な原子配列は、Pt もしくは Ru のみからなる (001) 面が交互に二層づつ積層する Z2 型構造であり、Ru 組成が 25 at% から 50 at% の範囲における最もエネルギーが低い構造はこの Z2 型構造を基本とするものであることがわかった。一方で、50 at% を超える Ru 組成を持つ fcc を母格子とする規則構造や hcp を母格子とする規則構造は絶対零度において安定でないことがわかった。これらの結果より Ru 組成が 50 at% 以下の範囲では固溶体の形成が示唆された。

生体活性カルシウムリン酸塩における陽 イオン固溶の第一原理計算

リン酸オクタカルシウム ($Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$, OCP) は、アパタイト層及び水和層が交互に積層した結晶構造を持つ。そのため、骨や歯の生体アパタイトが生成される過程での前駆体の一つと考えられており、生体活性なカルシウムリン酸塩として骨再生材料への応用が期待されている。また、OCP やハイドロキシアパタイト (HAp) をはじめとするリン酸カルシウム塩は種々の陽イオンや陰イオンを結晶内や表面に取り込むことで、生体内での結晶構造安定性やタンパク質の選択的吸着等に重要な役割を果たすことが知られている。そのため、OCP のイオン交換能について知見を得ることが重要である。本研究では、第一原理計算を用いて OCP 中の Ca^{2+} イオンと二価陽イオンとのイオン交換エネルギーを系統的に解析し、各種イオン交換能について検討することを目的とした。具体的には、110 原子から構成される OCP のユニットセル中の Ca^{2+} を様々な二価陽イオンで置換した構造について、構造最適化及び全エネルギー計算を行った。異種陽イオンを含む OCP の飽和水溶液と OCP 結晶との固液平衡状態を考慮することにより、イオン交換エネルギーを算出した。

飽和水溶液中の陽イオン濃度を 1.0×10^{-3} mol/L としたときの、 Ca^{2+} イオンと異種陽イオンにおけるイオン交換エネルギーを求めたところ、 Pb^{2+} が顕著に低いイオン交換エネルギーを示した。置換イオンの電子状態を解析したところ、 Pb^{2+} では他のイオン種と比較して隣接する O^{2-} と強固な共有結合を形成することが判明した。また、イオン交換エネルギーを HAp と比較した結果、多くのイオン種について OCP の方がイオン交換が容易であることが示唆された。

教授 田中 功
准教授 松永 克志
助教 大場 史康