

氏 名	いく はら ゆ み 幾 原 裕 美
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	論工博第 3781 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Processing and microstructure of functional oxide ceramics with oriented structure (配向構造を有する機能性酸化物セラミックスの合成と微細構造に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 足 立 裕 彦 教授 平 尾 一 之 教授 田 中 功

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、配向構造を有する機能性酸化物セラミックスに着目し、配向構造とプロセス因子の相関、配向構造と機能特性の関係、配向構造と界面微細構造の関係を詳細に解析すると共に、種々の方法で配向構造を制御した材料を作製することによって、酸化物セラミックスの配向性－プロセス因子－機能特性に関する一連の研究結果をまとめたものであり、7章からなっている。

第1章は、序論であり、本研究の背景を概説すると共に、一次元配向構造および二次元配向構造と代表的な酸化物セラミックスの関係について説明した。さらに、配向構造形成のための駆動力とその方法論について考察し、本研究における配向制御プロセスとして、磁場印加プロセス、浮遊帯域溶融法、化学溶液コーティング法を選定した動機と、本研究の目的について述べた。

第2章では、配向構造制御についての知見を得るために、天然に存在する一次元配向材料のウレキサイトについて、配向粒子界面をナノレベルで評価・解析した。ウレキサイトは約10 μ mの繊維状の粒子で構成されており{100}面が配向していることが確認されたが、一つの粒子内では多数の小傾角粒界が形成されていた。また、各粒子間では大傾角粒界が形成されているが、その角度は互いの結晶格子の対応度が比較的高い特定の角度に対応していることが分かった。これより、一方向に結晶粒が配列した配向多結晶体を得るためには、結晶の成長方向が配向方向と一致する様に、設計することが必要であることが示唆された。

第3章では、一次元配向構造形成における駆動力制御の一例として、磁性粒子の粒子界面エネルギーに着目して、配向構造形成過程をモンテカルロシミュレーションによりモデル化した。流体中における10%の磁性粒子の分散系において、磁場を印加した場合は、鎖状粒子がクラスターとして凝集し磁場印加方向に配向することが分かった。また、凝集粒子が1つのクラスターとして運動して得られる配向構造は、粒子単独で運動する場合より、エネルギー的に安定であることを明らかにした。さらに、部分的クラスター運動モデルを導入することで、粒子間相互ポテンシャルの精密化を行った結果、鎖状クラスター同士は互いに一定の間隔を保つような周期的な配向構造を形成することを明らかにした。

第4章においては、二次元配向構造を有するBi系超伝導体であるBi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}の配向構造制御を浮遊帯域溶融法(FZ法)により行った。FZ法で作製したBi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}の粒界には超伝導電流の抵抗となる弱結合が存在していることが確認されたが、これを適切な条件で熱処理することによって、これらの弱結合は消失し超伝導特性が改善されることを示した。透過電子顕微鏡(TEM)による粒界観察の結果、熱処理前の弱結合は粒界アモルファス層の形成に起因しており、これが熱処理によって結晶化し転位粒界へと変化することが、粒界弱結合の消失機構であることを明らかとした。

配向性の高いBi系超伝導体はc面でのへき開性が高く、実用化のためには機械的特性の改善が必要である。そこで、第5章では、配向性Bi系超伝導体の強度改善を意図して銀の添加を試みた。その結果、銀を10%添加したBi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}の曲げ強度および硬度は、銀無添加材と比較して約35%の向上が確認された上、そのばらつきも大幅に減少した。また、銀の

添加によって、接触抵抗も1/1000以下となり超伝導特性も損なわないことが分かった。TEM観察の結果、粒界及び粒内の銀粒子が結合力の弱いBi-O二重層間の一端のBi-Oと直接結合することにより $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ のc面へき開性を低減していることが分かったが、これが銀添加による機械的特性向上の要因であるものと判断した。

二次電池正極材料として期待されている LiMn_2O_4 もまた層間化合物であるが、正極材料として微細かつ結晶性の高い粉末材料の開発が必要である。さらに、リチウムイオンの脱挿入が優先的に行われる{111}面を基板面に垂直に配向させた LiMn_2O_4 膜を開発することで高効率の脱挿入反応が期待できる。第6章においては、Chemical solution deposition (CSD)法を用いて、 LiMn_2O_4 微粉末および(111)面配向 LiMn_2O_4 薄膜の作製を目的とした。その結果、有機金属前駆体から、化学的に安定な[Li-Mn-O]ダブルアルコキシドの合成に成功し、この前駆体溶液を利用して一次粒子径が約20nmの微細な LiMn_2O_4 粉末の低温合成(250℃以上)を行った。また、 LiMn_2O_4 前駆体溶液をスピコーティングによりMgO(110)単結晶基板上に成膜した結果、 LiMn_2O_4 膜の{111}面が膜面と垂直にエピタキシャル成長することが確認された。さらに、MgO(110)単結晶基板上に金をスパッタした表面に LiMn_2O_4 膜を成膜した結果、{111}面が優先成長した LiMn_2O_4 膜が得られた。これら一連の膜の界面微細構造を詳細に評価し考察した。

第7章は、本論文で得られた成果についての総括とする。

論文審査の結果の要旨

本論文は、配向構造を有する機能性酸化物セラミックスに着目し、配向構造とプロセス因子の相関、配向構造と機能特性の関係、配向構造と界面微細構造の関係を詳細に解析すると共に、種々の方法で配向構造を制御した材料を作製することによって、酸化物セラミックスの配向性—プロセス因子—機能特性に関する一連の研究結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 一次元配向材料のウレキサイトについて、配向粒子界面をナノレベルで観察することにより、繊維状の粒子は{100}面が配向しており、一つの粒子内では多数の小傾角粒界が形成されていることを見出した。また、各粒子間では大傾角粒界が形成されているが、その角度は互いの結晶格子の対応度が比較的高い特定の角度に対応していることを明らかにした。
2. 磁性粒子の粒子界面エネルギーに着目して、配向構造形成過程をモンテカルロシミュレーションによりモデル化した。部分的クラスター運動モデルを導入した結果、10%程度の磁性粒子の溶液分散系において、凝集粒子が1つのクラスターとして運動して得られる配向構造は、粒子単独で運動する場合より、エネルギー的に安定であること、鎖状クラスター同士は互いに一定の間隔を保つような周期的な配向構造を形成することを明らかにした。
3. 浮遊帯域溶融法(FZ法)により、二次元配向材料であるBi系超伝導体を作製し、これの熱処理前後の超伝導特性と微細構造の関係を解析した結果、弱結合は粒界アモルファス層の形成に起因しており、これが熱処理によって結晶化し転位粒界へと変化することが、粒界弱結合の消失機構であることを明らかとした。
4. 配向性の高いBi系超伝導体の強度改善を意図して、Bi系超伝導体に銀を10%添加して浮遊帯溶融法により配向材料を合成した結果、機械的強度が向上することを見出した。さらにその微構造観察を行った結果、粒界及び粒内の銀粒子が結合力の弱いBi-O二重層間の一端のBi-Oと直接結合しBi-O-Ag結合することにより、へき開性を低減していることが分かったが、これが銀添加による機械的特性向上の要因であるものと判断した。
5. Chemical solution deposition (CSD)法により、 LiMn_2O_4 微粉末および{111}面配向 LiMn_2O_4 薄膜を低温より合成し、その微細構造と電気化学特性の相関性を評価した。有機金属前駆体から、化学的に安定な[Li-Mn-O]ダブルアルコキシドの合成に成功し、この前駆体溶液を利用して一次粒子径が約20nmの微細な LiMn_2O_4 粉末を低温で合成した。微構造観察より、低温で合成した粉末においても、リチウムイオンが脱挿入しやすい{111}面が表面に配向したファセット構造を形成していることが明らかことから、良好な充放電特性を得ることが可能になったものと推察した。また、 LiMn_2O_4 をMgO(110)単結晶基板上に成膜した結果、 LiMn_2O_4 膜の{111}面が膜面と垂直にエピタキシャル成長することが確認された。さらに、MgO(110)単結晶基板上に金をスパッタした表面に LiMn_2O_4 膜を成膜した結果、{111}面が優先成長した LiMn_2O_4 膜が得られることが分かった。

以上、要するに本論文は、微細構造を制御した配向性機能性セラミックス材料を合成し、その機能特性に及ぼす微細構造を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年1月26日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。