

## B11 チタン酸バリウムにおける正方晶-立方晶相転移の研究

(名古屋工業大学<sup>1</sup>・産業技術総合研究所中部センター<sup>2</sup>) ○八反大貴<sup>1</sup>・井田隆<sup>1</sup>・野村勝裕<sup>2</sup>

E-mail: 28411129@stn.nitech.ac.jp

【諸言】チタン酸バリウムは常温で強誘電性の正方晶に属し、120°C-130°C付近では常誘電性の立方晶に相転移すると言われている。正方晶から立方晶への相転移は強誘電的なイオン位置の変位が特定の温度で失われる変位型相転移と言われるが、秩序無秩序型の性格を持つと指摘されている[1]。本研究では粉末X線回折を用いて、チタン酸バリウムの粉末回折図形が正方晶から立方晶への相転移の際にどのように変化するかを調査した。

【実験方法】市販のチタン酸バリウムを乳棒とすり鉢で粉砕したものを試料として用いた。あいちシンクロトロン光センターのBL5S2 ビームラインで二次元X線検出器(Dectris, Pilatus-100K)を用いて高温その場回折測定を実施した。毎分1.5°Cの昇温速度で試料の温度を連続的に変化させ、1分毎に強度を記録した。また、実験室型の粉末X線回折装置(PANalytical, X'pert PRO MTD)を用いて、温度を段階的に変化させて回折図形を記録した。測定した粉末回折図形に逆畳み込み-畳み込み処理を施し、装置収差の影響を除去した[2]。二次元回折強度データの 변환により得られた一次元回折強度データと、実験室型回折計による一次元強度データに逆畳み込み-畳み込み処理を施した結果は、いずれも装置収差によるピーク形状の非対称な変形の効果が含まれていないとみなせる。

【結果・考察】Fig.1は、チタン酸バリウムの正方晶-立方晶相転移における粉末回折図形の温度変化をカラスケール図に示したものである。相転移付近で比較的広い温度領域にわたり連続的に変化しているように見える。学術発表会ではさらに詳細な解析結果を発表する予定である。

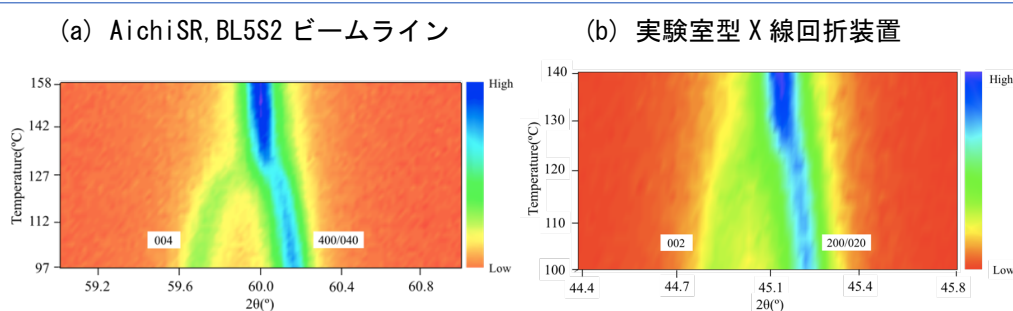


Fig.1 回折強度の温度依存性および回折角依存性

[1] K. Tsuda and M. Tanaka, Appl. Phys. Express 9, 071501 (2016)

[2] T. Ida and H. Toraya, J. Appl. Cryst. 36, 58-68 (2002)

(名古屋工業大学先進セラミックス研究センター<sup>1</sup>・草の頭窯<sup>2</sup>)

○岩瀬信洋<sup>1</sup>、安達信泰<sup>1</sup>、太田敏孝<sup>1</sup>、青山双溪<sup>2</sup>

E-mail: t.ota@nitech.ac.jp

【緒言】瀬戸黒は、安土桃山時代に美濃で焼かれた鉄釉の黒茶碗で、近年、荒川豊蔵らによって再現されている。瀬戸黒は、鉄釉が熔ける高温帯（1,200℃前後）の茶碗を外に取り出し、一気に急冷する「引き出し黒」の技法で作陶される。鉄分は10%前後である。急冷により黒は艶を帯び、また、急激な温度変化によって茶碗の表面には貫入がたくさん生じる。引き出さずに窯の中で据え置いた場合、鉄釉の発色は茶色から褐色となる。



図1(a) 焼成中の瀬戸黒茶碗 (b)引き出した瀬戸黒茶碗 (c)据え置いた茶色い茶碗

【実験及び結果】瀬戸黒の釉薬は、鬼板、木灰、とも土で構成されたと考え、はじめに、鬼板と木灰の比率を変えて、釉調の変化を検討した。その結果、鬼板40%、木灰60%の配合が、古窯跡から出土した瀬戸黒に近い色を示した。これに、とも土を加えて、種々検討を行い、瀬戸黒を再現した。焼成は、ガスと薪の併用窯を用い、還元炎焼成で1230℃、32時間行い、1130-1150℃にて窯から引き出した。また、一部試料はそのまま炉中に据え置き、徐冷した。これら試料について、美濃古窯から出土した瀬戸黒陶片を含め、引き出し及び据え置き試料の違いを、SEM-EDS、XRD、XPS等により検討した。

瀬戸黒釉薬中には、結晶相が検出されない試料もあったが、多くの試料中に、マグネタイト（Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）相が検出され、これが黒色の一因と考えられた。その他、石英、アノーサイト（CaSi<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>）が検出された。一方、据え置き試料中の多くには、ヘマタイト（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）結晶が析出していた。

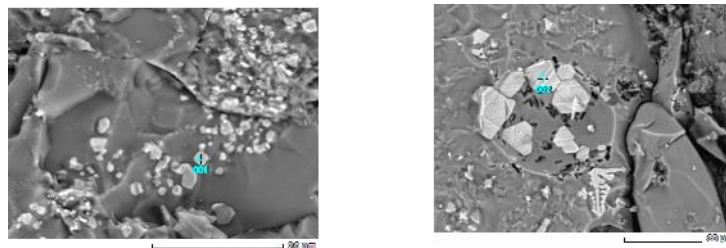


図2(a) 引き出し試料中のマグネタイト結晶 (荒川豊蔵窯陶片) (b) 据え置き試料中のヘマタイト結晶 (浅間窯出土品)

## B13 Cu 担持酸化チタン光触媒の親水性に与える光の波長の影響

(名城大学)○清水建伍, 玉川尚輝, 柴山美沙都, 大脇健史

○K.Simizu, N.Tamagawa, M.Sibayama, and T.Ohwaki

Email: 140444024@ccalumni.meijo-u.ac.jp

### 【緒言】

光触媒は光のエネルギーを吸収して触媒として働く物資であり、環境低負荷な触媒として注目を浴びている。近年では可視光下でも酸化分解性能を発揮する光触媒も実用化されている。その一方で親水性に関しては未だ可視光下での発現が十分ではなく実用化レベルではない。

そこで本実験では光触媒の親水性に与える光の波長の影響を調べるため Cu 担持酸化チタン (Cu/TiO<sub>2</sub>) に紫外光、405 nm 光、450 nm 光を照射しそれぞれの親水性転換評価を行った。

### 【実験方法】

母材となる光触媒粉末に対し、銅イオンが 0.5wt% となるように硝酸銅二水和物を計りとり純水で攪拌し濾過した後に粉碎を行った。作製した Cu/TiO<sub>2</sub> と IPA、TTIP を 1 g : 50 ml : 1 ml の比で混合しコーティング溶液を作製し、スピコート法を用いてガラス板にコーティングして均一な厚さの薄膜を作製した。薄膜に紫外光、405 nm 光、450 nm 光をそれぞれ光強度 1 mW/cm<sup>2</sup> で照射し、照射時間に伴う接触角変化を測定した。測定結果より光の波長による親水性転換の性能比較を行った。

### 【結果と考察】

図 1 に接触角の照射時間変化を示す。紫外光、405 nm 光では親水性が表れ 450 nm 光では親水性が発現しないことが分かった。これは銅担持により TiO<sub>2</sub> 膜の電子励起の為のエネルギーが小さくなり可視光応答化しているが、450 nm 光のエネルギーでは変化したエネルギーにも対応できていない為と考えられる。また紫外光と 405 nm で接触角の落ち方が変化しており、これは紫外光のエネルギーが 405 nm 光のものより強いために親水基のできやすさが違うためと考えられる。以上のことより照射光のエネルギーが親水性発現に重要であることが分かった。講演では FTIR の結果もさらに踏まえ親水性発現について考察する。

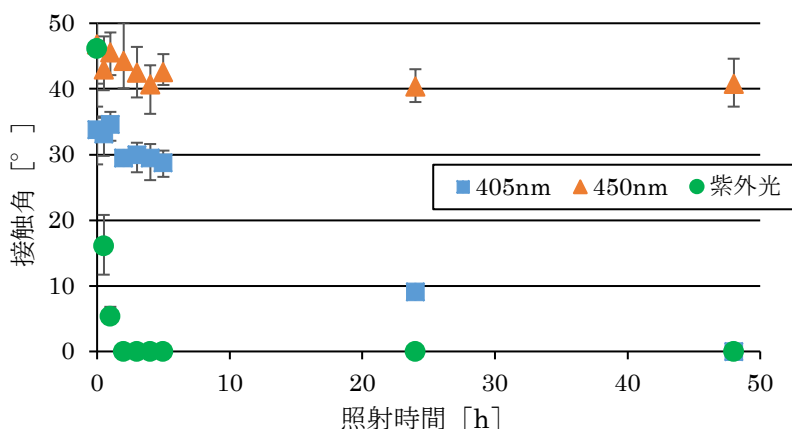


図 1 各波長光の照射時間による接触角変化

## B14 釉薬表面における金属酸化物の構造評価

(名工大 セラ研) ○紫藤壮大、洪正洙、辛韵子、白井孝

E-mail: shirai@nitech.ac.jp

【緒言】釉薬を塗り、焼成した陶磁器表面の色味や質感などの意匠性は含有する金属酸化物に大きく支配される。従来、釉薬の含有金属酸化物と意匠性の関係性については数多くの研究、開発が行われてきた<sup>[1]</sup>。しかしながら、これらの関係性が我々の実生活においてどのような機能性に寄与しているかという研究報告は、銀元素を添加した抗菌セラミックスの開発<sup>[2]</sup>など一部の例を除き数が少ない。そこで本研究では、釉薬の組成や焼成温度の違いによる化学結合状態の変化を調査し、意匠性と機能性の相関について検討した。

【実験方法】一般的に使用されている4種の釉薬（オリベ、ナマコ、イラボ、トウメイ）を使用し、それぞれを磁器タイルに施釉後、最高焼成温度を5つの条件（1150℃～1350℃、50℃刻み）でサンプル作製を行った。また、組成を制御するために長石と添加金属酸化物（ $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CuO}$ ）だけで疑似釉薬を作製し最高焼成温度を1250℃としてサンプル作製を行った。サンプルの結晶性と結合状態をXRDとFT-IR（ATR法）測定を用いて評価した。

【結果と考察】施釉後、乾燥させたサンプルではFT-IR結果より酸化鉄のピークを確認できるが、焼成することでピーク強度は減少している（図1）。これは、XRD結果から $\text{SiO}_2$ やその複合結晶相、アモルファス相の析出により酸化鉄が埋没または溶解してしまったことによると考えられる（図2）。このような表面状態を持つ釉薬がどのような機能性を有しているかについての検討は当日議論する。

### 【文献】

[1] 津坂和秀, "釉薬基礎ノート", 双葉社 (2004)

[2] 今井茂雄, 久野裕明, 山田剛, 前田拓也, 高麗寛紀, "銀添加セラミックスの抗菌作用機構" 無機マテリアル, Vol.6, Nov. 451-456 (1999)

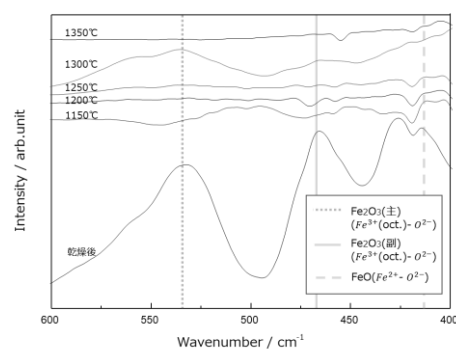


図1 市販釉薬（イラボ）のFT-IR結果

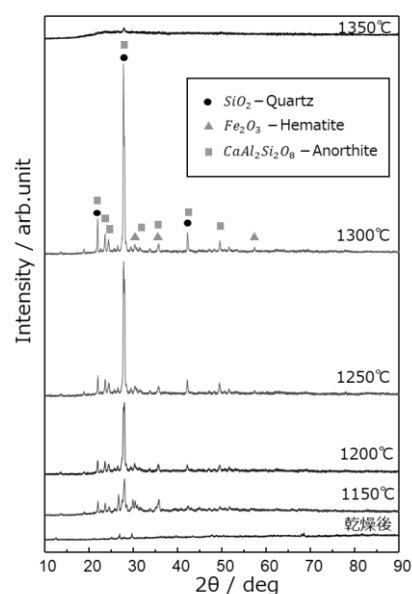


図2 市販釉薬（イラボ）のXRD結果

## B15 加熱下における水酸アパタイトの構造評価及び VOC ガス分解挙動

(名工大 セラ研) ○赤木琢真・西川治光・洪正洙・辛 韵子・白井 孝

E-mail: shirai@nitech.ac.jp

[緒言]水酸アパタイト(以下: HAp)は生体親和性やイオン交換性、高吸着性などの特性を持つ多機能性材料である。近年では、熱誘起による活性ラジカルの生成が示唆された為、揮発性有機化合物(VOC)ガスの酸化分解触媒としての研究が行われているが、加熱下におけるアパタイト構造変化について詳細は分かっていない。そこで本研究では加熱下における水酸アパタイトの構造変化と VOC 分解に関わると考えられるラジカル生成挙動について評価を行った。

[実験方法]VOC ガス分解試験として、石英ウールを用いて石英チューブ内に水酸化アパタイト原料粉体を固定し、VOC ガス(酢酸エチル, 50ppm)と純空気を流速 0.5L/min にて管状炉(光洋サーモシステム KTF030N1)内の石英チューブに透過させた。管状炉にて 300℃まで加熱し、150℃から 50℃刻みで透過したガスの一酸化炭素、二酸化炭素濃度を CO・CO<sub>2</sub> モニター(光明理化学工業 UM-300)にて測定した。また、水酸化アパタイト原料粉体に対し加熱 ESR(日本電子株式会社製、電子スピン共鳴装置 JES-FA200)測定を行った。温度制御には加熱ユニット(ES-Z06011T)を使用し、室温から 400℃まで昇温させ測定を行った。

[結果]図 1 に VOC ガス透過試験の結果を示した。測定した 250℃以上の温度域にて、流した酢酸エチルが二酸化炭素へ酸化分解されたことが確認された。また図 2 に示した加熱 ESR 結果から 300℃付近において水酸基の欠陥に起因したラジカルの生成が確認されたことから、水酸化アパタイト中の水酸基構造変化がガス分解挙動に関係する可能性が考えられる。その他構造解析結果を踏まえて構造変化とラジカル挙動について当日議論する。

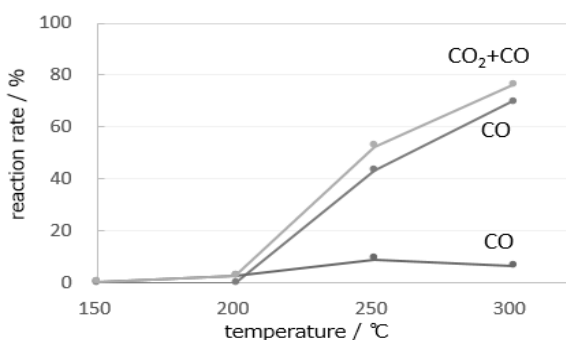


図 1 VOC ガス透過試験結果

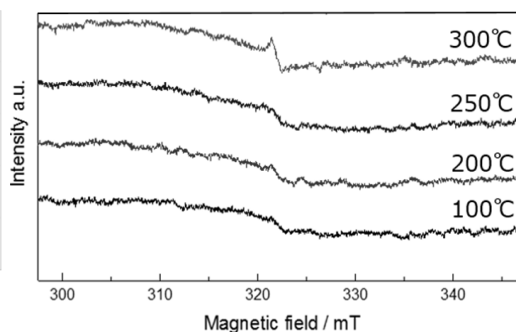


図 2 加熱 ESR によるラジカル生成挙動

[謝辞]本研究の一部は JSPS 科研費基盤研究(B) 16H04184 及び JSTA-STEP シーズ育成タイプにより行われた