

300 度以下の低温での酸素イオン拡散機構を解明

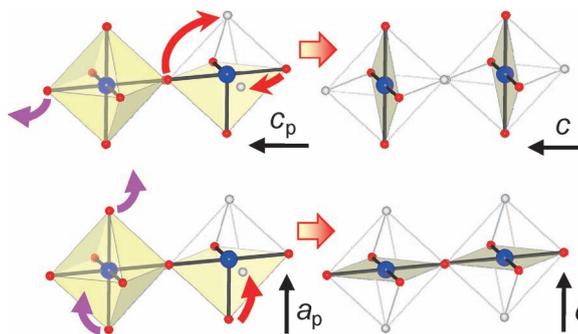
京都大学化学研究所の鳥川祐一教授らの研究グループ（市川能也助教、大学院生の井上暁、河合正徳ら）は、異方的なブラウンミレライト構造をもつ $\text{CaFeO}_{2.5}$ 単結晶薄膜試料が FeO_2 平面四配位無限層構造の CaFeO_2 に還元される過程で、薄膜の積層方向に応じて酸素イオンの拡散方向に 2 通りの可能性があることを明らかにした。

燃料電池、特に固体電解質を用いた SOFC の開発においては現在よりも低温で電解質内のイオン伝導が起こることが望ましい。通常、主に多結晶試料を用いた研究が行われているが、特に異方性のある物質の場合、イオン伝導の機構の詳細な研究には単結晶試料を用いた実験が非常に有効である。 $\text{CaFeO}_{2.5}$ のブラウンミレライト構造は FeO_6 八面体層と FeO_4 四面体層が交互に積層した構造になっている。研究グループは基板の面内格子定数によって $\text{CaFeO}_{2.5}$ の成長配向を制御できることをまず見いだした。すなわち格子定数が比較的大きな SrTiO_3 (100) 基板などを用いると積層方向が基板面に垂直な膜になる。一方、比較的小さい格子定数

を持つ LaAlO_3 (100) 基板などの上では八面体層と四面体層の積層方向が基板面に平行な薄膜になる。

この作り分けられた配向を持つ $\text{CaFeO}_{2.5}$ 単結晶薄膜に対して強力な還元剤である CaH_2 を用いて 300 度以下の温度で還元したところ無限層構造を有する CaFeO_2 相単結晶薄膜を得た。特筆すべきはその配向である。得られたのは還元前のブラウンミレライト構造の配向によらず、常に膜表面に平行に FeO_2 平面が積層する配向であった。これはイオン伝導では比較的低温といえる 300 度以下の温度で図に示したように拡散エネルギーの異なる 2 通りの酸素移動が起こることを意味している。

化学式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構

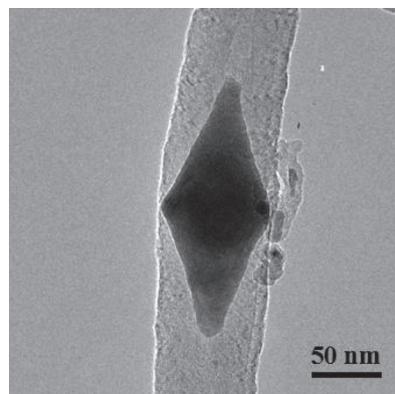


（京都大学化学研究所 助教 市川能也・教授 鳥川祐一 連絡先：〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄）
URL : <http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/> [2010 年 3 月 24 日原稿受付]

CNT 内にダイヤモンド型金属微粒子液相一段合法で作製

特異な性質から幅広い応用が期待されるカーボンナノチューブ (CNT) などのカーボンナノ材料 (CNM) は、一般に気相合法 (アーク放電、レーザー蒸発、化学気相成長法) より合成される。一方「液相一段合法」では、触媒前駆体である有機金属錯体を溶かした有機溶媒 (炭素源) 中で、基板を抵抗加熱して基板上または溶媒内に CNM を析出させる。この方法は精密な雰囲気制御、減圧および触媒調製工程を含まず、かつ簡便な装置を用いた大気圧下のプロセスであるので、最も安価で簡便な CNM 合成法と言える。また、溶媒中に多様な第三の添加剤を溶かし、形態や成長の制御、および新機能付与も容易にできる特色がある。現在までに、ステンレスなどの汎用金属基板上に単層 CNTs、高配向多層 CNT (HACNT)、およびマルチレイヤー HACNT などの多様な CNM が合成されている。また一段工程で金属微粒子を内包や担持させられる。内包粒子は通

常触媒となる金属や炭化物が CNT 内に取り込まれたもので通常外形は均一ではない。これに対して、ダイヤモンド型の金属 (炭化物) 微粒子を内包した CNT を選択的に合成することに成功した (下図 TEM 画像)。直径 50 ナノメートル程の多層 CNT (厳密には CNT とファイバーの中間の形態) に内包されており、TEM-トモグラフィ法 (日本電子 (株)) により両円錐であ



ることがわかった。形状はほぼ均一で、CNT 一本に一個ずつ長さ方向の中間部に内包されている。このようなダイヤモンド型微粒子内包 CNT の選択的合成は初めてである。通常の多層 CNT は、基板表面に生成した触媒微粒子から一方向に成長するが、この例では触媒微粒子が基板から離れ、二方向に成長する過程でダイヤモンド型の形状に変化したと推察される。

ダイヤモンド型微粒子内包 CNT はナノデバイスや電極材料などへの応用が考えられる。各 CNT への電極付けは難しいが、例えば熱処理により内包粒子の一部を CNT 壁の外に露出させて、その部位を電極に利用すれば、簡易なセンサーやデバイスの形成が可能になる。

（東京理科大学大学院総合化学研究科 山際清史・桑野 潤 連絡先：〒162-0826 東京都新宿区市谷船河原町 12-1）
E-mail : jb109711@ed.kagu.tus.ac.jp
kuwano@ci.kagu.tus.ac.jp
URL : www.ci.kagu.tus.ac.jp/lab/inor-ana2/menu/menu.html

[2010 年 4 月 1 日原稿受付]