

氏 名	レン 任	フォン 峰
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)	
学 位 記 番 号	博 甲 第 93 号	
学位授与の日付	平成 7 年 3 月 24 日	
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当	
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科材料科学専攻	
学 位 論 文 題 目	STUDIES ON CHEMICAL STATES AND ROLES OF DOPANTS IN CERAMIC MATERIALS (セラミックス材料中の添加物の化学状態と役割)	
審 査 委 員	(主査) 教 授 石 田 信 伍 教 授 木 島 式 倫 教 授 今 村 成 一 郎 教 授 大 田 陸 夫	

論 文 内 容 の 要 旨

ほとんどのセラミックス顔料の性質は顔料結晶粒子の特性によって決定される。顔料結晶粒子中の発色元素の化学状態と挙動の解明は新規顔料の開発に不可欠なものである。ただし、添加種間の相互作用によって粒界に析出する発色種もある。

一方、材料の性質が結晶粒界の特性によって決定される材料の一例として PTCR サーミスタがある。この半導体は、キュリー温度以上で抵抗が急増するいわゆる PTCR (positive temperature coefficient of resistivity) 特性を示すことはよく知られている。PTCR サーミスタは結晶粒子、粒界、空孔等よりなる複合体である。PTCR 特性は結晶粒子内の現象ではなく、粒界のポテンシャルが誘電分極によってキュリー点付近で変化するためであるが、粒子内の添加物の化学状態及び分布などは PTCT 特性に大きな影響を与える。

本論文は、セラミックス材料(セラミックス顔料と PTCT サーミスタ)内の添加物の化学状態と役割に関しての研究をまとめたものであり、次の 4 章から構成されている。

第 1 章は、固溶体化学の基本原則として、固溶体や粒界及びその近傍における溶質の偏析と相分離の文献調査である。第 2 章ではセラミック顔料に関する研究を述べている。歴史的には人類の文化を起源の一つにするセラミック用顔料でも、未だ科学的説明のつかないものが多く存在する。この製造工程には固溶、粒界析出、原子価制御等セラミック科学の基礎過程が含まれており単純なものでないからである。従って、顔料の基礎的研究が新規色材の開発ばかりでなく他の分野の学術の発展に寄与することも充分あり得ると期待される。

2 章 1 節では、ルチルタイプ酸化物とスフェーン中の発色イオンであるクロムの分布と化学状態を調べ、結晶中の発色イオンの固溶限界、価数等について検討した。ルチル型の SnO_2 と TiO_2 の間は固溶体を形成して、モル比で SnO_2 80%、 TiO_2 20% の固溶体に Cr を添加した場合赤色を示した。Cr-スフェーン系については、 CaSnSiO_5 と CaTiSiO_5 も全固溶体を生成して、Sn/Ti がモル比で 20/80~40/60 の場合この固溶体は赤色を示した。この顔料中のクロムは主に 4 価として存在していた。これらの結果は二元系酸化物の固溶体に発色元素をドーピングすることにより、従来の顔料の色を少し変更したり、あるいは新規顔料を創製できることを示す。

Cr- SnO_2 試料に ZrO_2 を添加した場合、Cr- SnO_2 の元の紫色は脱色した。ESCA と ESR の結果から、 ZrO_2 の添加で大部分の固溶した Cr は遊離状態の Cr^{3+} 及びバルク状態の Cr_2O_3 という形で粒子表面に

凝集したことが分かった。これが脱色の原因であると推定された。

2章2節では、バナジウムを添加した ZrO_2 を 1300°C で焼成し、ESCA、化学分析及び拡散反射スペクトル等を利用して、 ZrO_2 中のバナジウムの分布と化学状態を調べ、 V-ZrO_2 黄色顔料の発色機構を検討した。 V-ZrO_2 顔料の色は主に ZrO_2 に固溶した V^{4+} に由来することがわかった。

Pb 、 Cd の有毒性のため将来使用可能な黄色顔料としては Pr-ZrSiO_4 と V-ZrO_2 くらいのものであろう。しかし、これらの顔料の発色能力は弱い。2章3節では、 Ca^{2+} と V^{5+} を共添加したパイロクロア系 ($\text{Ca}_x\text{Y}_{2-x}\text{V}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$) の新黄色顔料を調製し、その色調とバナジウムイオンの状態について調べた。これは市販の黄色顔料より一層強い色と鮮やかさを示した。

第3章では、PTCR BaTiO_3 セラミックスに関する研究を述べている。

PTCR 特性の向上の為に通常 BaTiO_3 セラミックスにマンガンが添加されるが、粒界層部分に存在するマンガンの役割について、充分に解明されたとはいえない。

3章1節では、六方晶 BaTiO_3 の相安定性に及ぼす Mn 添加の影響について述べた。 BaTiO_3 セラミックスに2モル%の Mn を添加するだけで、六方晶 BaTiO_3 が生成することを見出した。この Mn の機能を、 Mn イオンの原子価状態やサイズに関連づけて調べた結果、 Mn^{4+} イオンのサイズの小ささが六方晶 BaTiO_3 の生成を促進している支配的要因であることがわかった。

3章2節では、化学分析、ESR、及び拡散反射スペクトル等を使用して、 BaTiO_3 セラミックス中のマンガンの化学状態、及び、 Mn とほかの添加物間の相互作用を調べ、PTCR 特性への Mn の役割を検討した。その結果、 Mn^{3+} の生成と同時に酸素欠陥が生成するが La は酸素欠陥の除去剤の役割を果たすことが推定された。ESR の結果から、 Mn-BaTiO_3 または、 Mn-La-BaTiO_3 試料中の La^{3+} - Mn^{3+} ペアは BaTiO_3 粒界に局在した電子のトラップセンターであり、このトラップセンターの能力は Mn^{4+} のそれに匹敵すると推定された。 Mn を添加した、あるいは La を共添加した BaTiO_3 の粒界層に存在する Mn の平均価数は粒子内のそれより低いものであった。このことから、 La は BaTiO_3 粒界層に濃縮し、 Mn の還元剤としても働いたと推定された。 Si の添加で BaTiO_3 中の Mn の均価数が低下したことが認められた。

第4章では、総括及び本研究に関連する将来の研究についての提案等を述べている。

本論文で取り上げたセラミックス材料は顔料と BaTiO_3 の2つに過ぎない。しかし、本研究を通しての方法論である材料の詳細なキャラクターゼーションによって材料特性を説明する手法は他のセラミックス材料にも充分応用できるものと思われる。

論文審査の結果の要旨

本論文の研究対象は、セラミック顔料と BaTiO_3 セラミックスであり、技術的な進歩は既に頭打ちとなっている一方で、機能や特性のさらなる向上が求められているものである。この様な停滞的状況を打開する有力な方法は、もう一度原点に戻って、原子・分子のレベルで材料の機能や微構造などを再検討することである。論文の第2章では、新規顔料設計の指針、従来の顔料の詳細なキャラクターゼーションによる顔料特性の微視的レベルからの説明及びこの延長として新規顔料の調製について述べられている。論文の第3章では BaTiO_3 セラミックスの必須添加物である Mn 詳細な状態分析から Mn の役割について新たな解釈を行っている。この様に微視的立場からの状態分析でセラミックス中の添加元素の役割や相互作用を明らかにしたことは高く評価できるとと思われる。

なお、論文の基となった学術論文は Am. Ceram. Bull. 1 編、J. Am. Ceram. Soc. 2 編、J. Ceram. Soc. Jpn. 2 編である。

以上の研究業績を総括的に評価した結果、これらの業績に対して博士（学術）の学位を授与するに値すると判断した。