新規物質の開発と鉱物学

吉 朝 朗*

Searchs for New Inorganic Materials by Mineral Scientists

Akira YOSHIASA *

Abstract: Advantages of mineralogical approach in searching new inorganic materials are introduced. Recent developments of synthesis and analysis methods in mineralogy are overviewed. Searchs for new inorganic materials such as new cluster compound $Y_2C_2I_2$ and lithium-intercalated compound $HfNCI$ are reviewed. The application of recently innovated techniques to the characterization of materials under extreme conditions is necessary to understand the earth's deep interior; such as thermal and electrical conductivity mechanism in lower mantle. Recent advances in science and technology for new inorganic materials should be linked to those in mineralogy and vice versa.

1. はじめに

新しい無機材料研究における材料設計法や評価法と、鉱物研究における手法との間には共通点がある。そこには、領域を越えて共有すべき先端技術や新しく開発された手法が多くみられる。かつて鉱物学を専攻したことがある研究者により、優れた無機固体材料の研究開発も行われている。他の分野との境界領域で活躍するそれらの研究者の特長をみることで、鉱物学の学問的特徴も再認識できるはずである。ここでは、数例の研究例を紹介して、新規物質から得られた知見がいかに鉱物研究に影響を与えうるか、新展開の可能性はどうかについて考えてみたい。

2. 新規物質としての無機材料と鉱物

従来のセラミックスの利用に加えて、最近のデバイスとしてのニューセラミックスの開発・応用は目をみはるものがあり、優れた物理的・化学的特性を持つ無機材料が新たに設計されたり発見されている。無機材料の物性は、力学的特性、電気的特性、光学的特性、磁性の4特性に大きく分けられる。光学的特性には誘電的特性が含まれ、電気的特性には超伝導性やイオン伝導性が含まれる¹⁾。天然の無機化合物である鉱物はこれらの特性を少なからず有するのみならず、未知の性質さえ秘めている可能性

表1 新規無機材料の用途別分類

- 半導体材料
電子デバイス用材料, 光デバイス用材料, センサー用材料, エネルギー用材料, 高温環境用材料など
- 誘電体材料
圧電材料, 焦電材料, コンデンサー材料, 低損失マイクロ波誘電体材料など,
- 磁性材料
磁気記録材料, 光磁気記録材料, 磁気光学材料, 高透磁率材料, 磁気弾性材料など
- 光機能性無機材料
発光材料, 光学素材, 音響光学材料, 光検出材料, 光記録材料など
- 超伝導材料
高温超伝導材料, 超伝導エレクトロニクス材料
- ガラス材料
- エンジニアリングセラミックス
- バイオセラミックス

がある。無機材料を特性で分けるには、どの特性を優先するか、境界をどう扱うかなど難しさがあるが、先端材料事典¹⁾におおよそ従うと、表1のように分類できる。

新規無機材料の探索や設計には、基礎知識や基本構造としての鉱物の理解が必要であり、鉱物の研究は、ほとんどの新規無機材料研究と密接に関係している。構造タイプで発現する特性を少しみてみると、ペロブスカイト関連構造では、誘電材料、圧電材料、焦電材料、磁性材料、超伝導材料、超イオン伝導材料、プロトン伝導材料、混合導電材料、光エレクトロニクス材料などの特性が、ガーネット型では、磁性材料、光磁気材料、バブルメモリ用材料、レーザー素子材料などの特性が、また、ゼオライトグループでは、熱交換材料²⁾やフィルター材料など

1999年12月10日受理

* 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻
Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan.

の特性が発現している。多くの材料特性は構造に由来するものである^{1,3)}。岩塩型や閃亜鉛鉱型、ウルツ鉱型、ルチル型、ホタル石型、パイロクロア型、コランダム型、イルメナイト型、スピネル型、ホーランド型などの鉱物名が材料科学的に重要な基本構造名として用いられている。中沢⁴⁾は、フラーレンやカーボンナノチューブもフレームワーク構造の類似性などからアロフェンやイモゴライトのような粘土鉱物と関係すると指摘している。

新規無機材料では、ナノ結晶、準結晶、低次元結晶、非晶質体などの特異な構造¹⁾や組織により発現する特性についても詳しく評価されており、鉱物を研究するうえにも興味深い情報が含まれていることも重要である。

3. 鉱物学者の個性と鉱物学的アプローチ

主に天然に産する物質を研究対象としている鉱物学者には、その特長として、産状の記載に始まる、地球規模-フィールドレベル-ハンドスเปシメン-顕微鏡レベル-原子レベルといった空間的な認識の広さと、 10^{-13} 秒 $\sim 10^{18}$ 秒に及ぶ時間的な認識の広さが上げられよう。相としての鉱物を同定するために、各種光学顕微鏡、X線や電子線回折法による原子レベル構造の決定、微小領域の分析、分光法による格子振動や電子構造、局所構造の解析など種々の手法を併用して総合的に情報を集める特長がある。また、高温高压下での鉱物の研究、結晶成長の研究、結晶育成技術、その場観察技術、熱力学的諸条件を巧みに操作した組織などの再現実験のなかにも他分野に優る経験や技術がある。構造解析、微小領域の評価、結晶育成、極端条件下での相図の作成、フィールドワークなどのレベルの維持・高度化は将来に渡り必要であることは間違いない。

最近の研究面での発展として、より複雑な構造(インコメンシュレート相や双晶、準結晶、複合結晶)の解析、サブミクロンサイズの単結晶の精密解析、局所構造の解析、固体反応の素過程の解析と動力学などの解析面での展開、さらに、下部マントルのような極端条件下での鉱物や、生物の関与する元素の濃集や鉱物の沈殿、不活性元素や微量元素の存在状態や挙動、表面・界面の構造と役割、融体や非晶質の構造と性質などの研究対象の広がり、コンピュータシミュレーションや物理的・化学的性質(真性や外因性)の精密測定など鉱物科学の門口を広げる研究が広くなされている。

上記のような個々の方法や研究を総合的・組織的に組み合わせ問題に対処することが、鉱物学的アプローチと考えられよう。

鉱物は、地球や惑星の組成や環境(温度、圧力、酸素

分圧、水蒸気圧など熱力学的な諸条件)の制限を受けて形成されている。従って、周期律表にみられる化合物の無限に近い組み合わせの一部のみが鉱物として産している。鉱物のもつその特徴ゆえに、研究者は無限の可能性を秘めた化合物の全体像の把握に劣る点がある。例えば、岩石圏では酸素イオンに富み、金属イオンに乏しい環境のため、結晶物性の理解に不可欠な金属クラスター化合物は^{5,6)}天然にほとんどみられない。鉱物の研究者は、金属クラスター化合物が示すような性質に関する知識が少なく、そのような性質をユニークな性質として扱いがちである。金属クラスター化合物の研究では、鉱物学的なアプローチが遅れているために複雑な相関係を示す系での研究は後にまわされる傾向にあることも、ここでは指摘したい。SIALONなどの物質群も鉱物結晶化学的にケイ酸塩の特徴をより深く理解する上でも興味深い。鉱物は多成分多相系で扱われるように、必ず固溶体を形成する。不純物を必然的に含み、いろいろな熱履歴をもつ鉱物における物理的・化学的性質の記載の不正確さは、不純物や欠陥などがきちんと記載されない限り免れない。

地球深部のことは、多くの分野の研究者が認めるような状況で定量的に理解されていない。超高温高压技術や新しく開発された材料の利用による先端技術の開発は、常に必要不可欠である。例えば、電気伝導性、熱伝導性や内部摩擦など物性測定分野に、鉱物学的なセンスで新領域を確立する必要があると思われる。岩石のレオロジーを左右する結晶内の欠陥の構造やその温度・圧力変化に対して、内部摩擦の精密測定から重要な情報を得ることができる。地球の熱伝導性や温度構造についても物質科学的見地から現在の理解が正しいか確認する必要がある。

4. 新規物質の研究と鉱物研究の新展開

4.1 金属クラスター化合物固溶体における元素置換と物性の連続変化

Nb_6I_{11} や Ag_2F 、 Gd_2Cl_3 、 Cs_{11}O_3 のような化学組成をとる金属クラスター化合物は、金属同士がつくる四面体や八面体などの多面体を基本にした構造単位があり、陰イオンがその周りを取り囲む構造(クラスター)をもつ物質群である^{5,6)}。金属クラスター化合物 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{X}_2$ は、Y原子よりなる二重層がハロゲン原子(X)の層によって挟まれ、 Y_6 八面体の内部を C_2 エチレンユニットが占有する構造をとる(Fig. 1)。この $\text{XM}(\text{C}_2)\text{MX}$ スラブ同士は、ファンデルワールス力によって結合している⁷⁾。当初新規物質 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{I}_2$ は試料の欠陥量や最良の合成条件などが不明で、超伝導転移温度は6.5Kとされていた⁸⁾。固溶体研究は鉱

Fig. 1 Perspective view of the crystal structure of $\text{Y}_2\text{C}_2\text{I}_2$ ⁷⁾. Carbon atom dumbbells occupy octahedrally coordinated sites in the metal atom bilayer.

Fig. 2 Plot of transition temperature (T_c) vs. averaged ionic radius of halogen of the system $\text{Y}_2\text{C}_2\text{X}_2$ ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)⁷⁾.

物学者の得意とするところであるが、 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{X}_2$ のハロゲンイオンを大きさの異なるもの(I, Br, Cl)によって置換して連続固溶体を合成すると⁷⁾、超伝導相への転移温度が連続的に変化することが明かになった(Fig. 2)。 $\text{Y}_2\text{C}_2\text{I}_2$ 端成分の最良の単結晶合成条件も見出し、種々の方法を用いて総合的に評価して信頼できるデータを得た。 $\text{Y}_2\text{C}_2(\text{I}, \text{Br}, \text{Cl})_2$ 固溶体では超伝導に直接関与していないハロゲン原子の置き換えによって、 C_2 周りの Y_6 八面体のサイズやY-C共有結合性を連続的に変えることができる。単結晶構造解析より得られた原子座標を基にフェルミレベル付近の分子軌道を計算することにより、イオンサイズの違いによる原子配列の変化と超伝導に携わる軌道の微妙な変化が明かになった。拡張したヒュッケル型バンド計算によりY-C結合やC-C反結合様式などが確認でき、強いY-C π 結合が構造の安定化に重要な役割を果たすこと、金属間結合は本質的に存在していないことが明らかになった。超伝導性は、 $\text{M}(\text{C}_2)\text{M}$ 八面体間の $\text{C}_2\pi^*$ 状態を通じて起こるクーパー対の形成による。さらに、拡張したBCS理論により、超伝導転移点近傍の比熱⁹⁾が定量的に説明できる(Fig. 3)ことも明らかになった。詳細は文献^{7,9)}に譲るが、鉱物学的アプローチを切り口に超伝導の発現機構の理解が一步深まったといえよう。

Fig. 3 Difference heat capacities of $\text{Y}_2\text{C}_2\text{I}_2$ ⁹⁾. Full line indicates the fit with the 2fl model⁹⁾. Dashed lines those with the weak coupling BCS theory.

Fig. 4 Structure model of b-ZrNCl^{10,11)}.

4.2 新規層状化合物のインターカレーションによる超伝導特性の出現

超伝導体として、ペロブスカイトの誘導構造をもつ酸化物やフラーレンの研究が話題をよんでいるが、上記の $\text{Y}_2\text{C}_2\text{X}_2$ と密接に関係した、層状化合物 HfNCl や ZrNCl のインターカレーション^{10,11)}について紹介する。b-HfNClとb-ZrNClは CdCl_2 型類似構造で、Cd原子層の位置をHf-N二重層が占める層状構造である(Fig. 4)。HfNClは絶縁体であるがLiなどをインターカレートして電子をドーブすると25.5Kで超伝導体に相転移する。b-HfNClとb-ZrN-

Fig. 5 A model of the electrical conductivity in the mantle¹⁵⁾.

Clは全率固溶体を形成し、Liをインターカレーションすると超伝導転移温度が連続的に変化することも興味深い。低温でみられる超伝導性のような量子効果により現れる顕著な性質の変化は、検出しやすく適正な電子構造のモデル化も可能である。フラーレンボールの隙間にアルカリ金属などをドーピングして得られる超伝導体もインターカレーション化合物と言える。インターカレーションによって母結晶の特性が大きく変わることは、遷移金属カルコゲン化合物などでも知られている。このような研究から、粘土鉱物でのインターカレーションでも電子授与が確実に起こり、物性変化が起きていることが示唆される。高温領域での物性の研究も併せて、粘土鉱物を含めた層状化合物研究の新展開が期待される。

4.3 新規物質開発技術を応用した研究—下部マンツルの導電性・熱伝導性、マンツルのダイナミックス—

下部マンツルは高い導電性を持つことが知られているが、導電機構は明らかにされていない。熱伝導性など基本的な物理定数も知られていない。マンツルのダイナミックスや地球深部におけるパラダイムを築くうえで、下部マンツルの温度構造や熱移動についての物質科学的研究が必要である。下部マンツルの導電機構が明らかになれば、温度構造について大きな制限条件が与えられる。最近、下部マンツルを主に構成していると考えられている、岩塩型 $Mg_{1-x}Fe_xO$ とペロブスカイト型 $(Mg, Fe)SiO_3$ の導電機構の研究が行われている¹²⁻¹⁴⁾。前者は、低温域ではホッピングモデル、1300K付近ではポーラロンモデルにより、また、後者は超イオン導電モデルなどにより説明されているが、試料の評価などに疑問が残る、いずれの研究も最終的な結果を得るに至っていないと思われる。いずれのモデルも、熱活性の特徴があり、温度が上がれば伝導度が上がる。Fig. 5に

本蔵・松島¹⁵⁾により見積もられた地球内部の伝導度を示す。下部マンツルはほぼ一定の伝導度をもち、深度が増すと温度上昇が予想されていることから、熱活性である上記のようなモデルでは説明できない可能性が強い。低温領域でのデータの外挿によって下部マンツルの導電性の説明がなされてきたが、2000K以上での高温高压で、かつ、雰囲気制御した熱伝導度測定や導電機構の解明が必要である。現在の技術力で可能ではなく、今後の研究が期待される。

文 献

- 1) 西澤潤一編(1997): 先端材料事典, 産業調査会事典出版センター.
- 2) 溝田忠人(1999): ゼオライト—水素ヒートポンプ 応用鉱物学の新分野. 鉱物学雑誌, **28**, 47-56.
- 3) 中平光興(1988): 結晶化学, 講談社.
- 4) 中沢弘基(1999): 上部地殻化学進化仮説における粘土鉱物のもう一つの役割. 日本鉱物学会1999年度年会, 講演要旨集, p.28.
- 5) 井本英夫(1982): 金属クラスターをもつハロゲン化合物. 現代化学, 9月号, 48-54.
- 6) 吉朝 朗(1996): 金属クラスターの結晶構造と物性. 日本結晶学会誌, **38**, 167-173.
- 7) Simon, A., Yoshiasa, A., Backer, M., Henn, R. W., Felser, C., Kremer, R. K. and Mattausch, H. (1996): Superconductivity in rare earth metal carbide halides of the type $SE_2X_2C_2$. Z. anorg. allg. Chem., **622**, 123-137.
- 8) Simon, A., Mattausch, H., Eger, R. and Kremer, R.K. (1991): Superconductivity in layered structure of rare earth metal carbide halides. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **30**, 1188-1189.
- 9) Henn, R.W., Schnelle, W., Kremer, R. K. and Simon, A. (1996): Bulk superconductivity at 10K in the layered compounds $Y_2C_2I_2$ and $Y_2C_2Br_2$. Phys. Rev. Letters, **77**, 374-377.
- 10) 山中昭司(1998): 25.5Kで超伝導を示す層状塩化窒化ハフニウム. 固体物理, **33**, 711-716.
- 11) Yamanaka, S., Hotehama, K and Kawaji, H. (1998): Superconductivity at 25.5K in electron-doped layer hafnium nitride. Nature, **392**, 580-582.
- 12) Dobson, D. P., Richmond, N. C. and Brodholt J.P. (1997): A high-temperature electrical conduction mechanism in the lower mantle phase $(Mg, Fe)_{1-x}O$. Science, **275**, 1779-1781.
- 13) Poirier, J. P., Peyronneau, J., Gesland, J. Y. and Brebec, G. (1983): Viscosity and conductivity of the lower mantle. Phys. Earth. Planet. Interiors, **32**, 273-287.
- 14) Katsura, T., Sato, K. and Ito, E. (1998): Electrical conductivity of Silicate perovskite at lower-mantle conditions. Nature, **395**, 493-495.
- 15) 本蔵義守・松島政貴(1997): マンツル電気伝導度標準モデルについて. 地球惑星科学関連学会1997年合同大会予稿集, p.43.