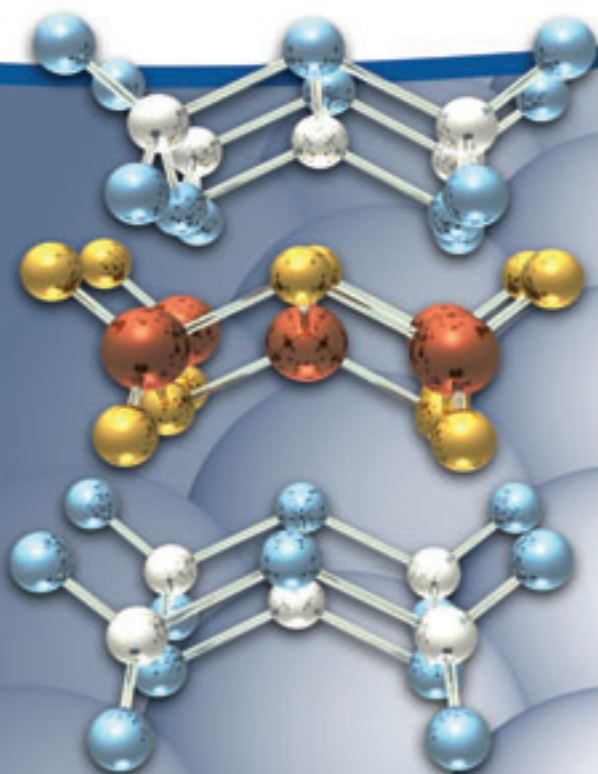


Material Matters™

Vol. 4, No. 2

ALDRICH
Chemistry

先端セラミック材料 Materials and Applications



Ceramics—more than just common materials

鉄ニクタイト超電導体
ホウ素系の
高温熱電材料
炭化ケイ素
メソポーラス酸化物と
その水素貯蔵への応用

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

セラミックスを大まかに定義すると、金属イオンと非金属イオンの無限に続く配列で構成された非金属無機固体であるといえます。一般に、セラミックスは金属の酸化物、ホウ化物、炭化物、ヒ化物、窒化物やその他の各種無機化合物が結合して、元の成分とは大きく異なる特性を持つ複合材料です。

「セラミックス」の語源は、ギリシャ語で「陶器」を意味する「keramos(ケラモス)」です。さらに、サンスクリット語で「陶工」を意味する「Shrapika」という単語まで遡ることもできます¹。長年の間、セラミック材料は粘土を焼成することによって製造され、タイル、調理器具、煉瓦などの一般的なセラミック製品は今でもこの方法で作られています。

20世紀に入り先端材料研究が盛んになると、粘土を原料としない新たなセラミック材料が開発されました。「先端セラミックス」と呼ばれるこの材料は、金属酸化物を用いたセラミック成形法²によって、もしくは前駆体物質を用いたゾルゲル法³、原子層堆積法⁴、または気相合成法⁵によって製造されます。先端セラミックスは、現代の科学技術のほとんどの分野で非常に重要な役割を果たしていると言っても過言ではありません。その用途には、電子材料および電子デバイス、ナノ材料、コーティング材料、構造材料、複合材料などが挙げられます。

代替エネルギーは、先端セラミックスが特に有用であることが明らかな分野です。たとえば、高温超電導セラミック材料は、電気システムや電気機器のエネルギー損失を低減し、エネルギー効率を向上できる大きな可能性を持つことが実証されています。熱電セラミックスは、廃熱を電気に変換してクリーンなエネルギーを生成することができます。高度に多孔質な複合酸化物材料は、水素などのエネルギー密度の高い気体を安全に貯蔵するための媒体として使用することができます。この他にも、セラミックスは、発光ダイオード用基板、固体酸化物燃料電池(SOFC)用電極および電解質、高効率絶縁体などに使用されています。

本号は、代替エネルギーおよびエレクトロニクス分野での先端セラミック材料の応用に関する4編の論文を掲載しています。最初は、東京工業大学の細野秀雄教授による近年開発された新規超電導セラミック材料の論文です。つくばの物質・材料研究機構の森孝雄博士による論文では、新規熱電セラミックスについて論じ、ニューキャッスル大学(英国)のNicholas Wright教授とAlton B. Horsfall博士による論文は、炭化ケイ素をベースとする材料についてレビューしています。最後に、米国ローレンスパークレー国立研究所のSamuel Mao教授のグループが、水素貯蔵やその他のエネルギー関連用途に向けたナノポーラス酸化物の特性を報告します。

Material Matters™では、各記事の後に先端セラミック材料研究に役立つ弊社製品の紹介が掲載されています。材料科学研究用の材料をお探しであれば、sigma-aldrich.com/ms-jpをご覧ください。**Material Matters™**に関するご意見やご質問、製品のご提案についてはsialjpts@sial.comまでご連絡ください。

References:

- (1) http://www.iitk.ac.in/infocell/Archive/dirjuly3/techno_ceramics.html (last accessed May 5, 2009)
- (2) Carter, C.B., Norton, M.G. *Ceramic Materials*, Springer: New York, London, 2007.
- (3) *Material Matters* **2006**, 1, 3, 8-9.
- (4) *Material Matters* **2008**, 3, 2, 28-30.
- (5) *Material Matters* **2009**, 4, 1, 2-4.

表紙について

セラミック材料は、これまでも、そしてこれから人間の生活と切り離すことができない材料であり続けるでしょう。セラミック材料は、現代のあらゆる技術や装置、とりわけコンピュータ、ディスプレイ、自動車、宇宙探査機などにとって欠かさない基本要素です。硬さ、耐久性、高い電気抵抗と熱伝導抵抗、磁気的性質など、各種特性の多様な組み合わせが可能であるため、セラミック材料は幅広い応用分野で用いられています。なかでも最も特筆すべきものは、ある種の複合セラミックスの電気抵抗が比較的高温でゼロになるという高温超電導と呼ばれる性質です。表紙に示した構造は、東京工業大学で開発された一般式がLaFeAsOである高温超電導体化合物を表しています。このユニークな物質については、4～7ページの細野教授による論文をご覧ください。



Viktor Balema, Ph.D.
Materials Science
Sigma-Aldrich Corporation

Material Matters™

Vol. 4 No. 2

目次

先端セラミック材料

はじめに	2
表紙について	2
“Your Materials Matter.”	3
鉄ニクタイト超電導体：発見と現状	4
ホウ素系の高温熱電材料	10
炭化ケイ素 —The return of an Old Friend—	16
メソポーラス酸化物と その水素貯蔵への応用	21

容量と価格は sigma-aldrich.com
をご覧ください

本カタログに掲載の製品及び情報は2009年10月現在の内容であり、掲載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、米国Webサイト(sigma-aldrich.com)の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

"Your Materials Matter."



Joe Porwoll

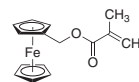
Joe Porwoll, President
Aldrich Chemical Co., Inc.

材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。「こんな物質を探している」、「こんな製品があればいいのに」といったご意見がございましたら、sialjpts@sial.comまでご連絡ください。

ウィスコンシン大学（マディソン）の Padma Gopalan 教授から、フェロセニルメチルメタクリレート（**アルドリッチ製品番号 700479**）の製品化のご提案がありました。金属を含有したこのモノマーをブロック共重合体構造の中に組み込むことで、ナノ構造材料に新たな機能を加えることができます。その例には、レドックス活性、光物理、導電性、触媒、またはプレセラミックなどがあります。フェロセン（**アルドリッチ製品番号 F408**）を含むポリマーは、主として酸化還元反応によるモルフォロジー変化、磁性材料¹や触媒材料の前駆体物質としての役割、およびプラズマエッチング耐性ナノテンプレートとしての用途に広く使用されています。フェロセニルメチルメタクリレートは、各種精密ラジカル重合法によって重合可能²であり、さまざまな機能性ポリマーを簡便に合成することが可能です。

Ferrocenylmethyl methacrylate, 95% (NMR)

FMMA
[31566-61-7] C₁₅H₁₆FeO₂ FW 284.13



mp 52 to 54 °C

700479-1G 1 g

References:

- (1) Rider, D. A.; Liu, K.; Eloi, J.-C.; Vanderark, L.; Yang, Ling.; Wang, J.-Y.; Grozea, D.; Lu, H.-Z.; Russel, T.P.; Manners, I. *ACS Nano* **2008**, 2(2), 263.
- (2) Sakakiyama, T.; Ohkita, H.; Ohoka, M.; Ito, S.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1366.

本号で特集する先端セラミックスと関連製品

材料カテゴリー	内容	Page
2元系材料	ヒ化物: (M) _x (As) _y	7
	リン化物: (M) _x (P) _y	7
	ホウ化物: (M) _x (B) _y	11
	窒化物: (M) _x (N) _y	12
	ケイ化物: (M) _x (Si) _y	17
	炭化ケイ素: SiC	17
	炭化物: (M) _x (C) _y	17
複合金属酸化物	アルミン酸: M(Al) _x (O) _y	8
	フェライト: M(Fe) _x (O) _y	8
	チタン酸: M(Ti) _x (O) _y	25
	タングステン酸: M(W) _x (O) _y	26
	ジルコン酸: M(Zr) _x (O) _y	26
	ニオブ酸: M(Nb) _x (O) _y	26
希土類金属酸化物	ランタノイド元素ベースの酸化物	12
超高純度金属酸化物	アルドリッチ製超高純度無機材料	14
ALD用金属前駆体材料	原子層堆積法(ALD)システムに使用できるスチール製シリンダーに充填された高純度金属前駆体化合物	21
クロロシラン、アルコキシシラン化合物(RSi _x) ₃	メソポーラスセラミックス合成用シラン前駆体化合物	22
金属アルコキシド(M(OAlk) _x)	メソポーラスセラミックス合成用アルコキシド前駆体化合物	23
SOFC材料	固体酸化物形燃料電池(SOFC)用カソード、アノード、電解質化合物	27

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

鉄ニクタイト超電導体：発見と現状



Hideo Hosono^{1,2*}

1. Frontier Research Center & Materials and Structures Laboratory
Tokyo Institute of Technology
Nagatsuta 4259, Midor-ku, Yokohama
226-8503

2. Transparent Functional Oxide Project,
ERATO-SORST
Japan Science and Technology Agency
Japan

*Email: hosono@msl.titech.ac.jp

はじめに

一般に、代表的な金属の酸化物は地球上で最も豊富に存在し、かつ安定な物質であり、しかも環境にやさしい物質です。また、この物質はセメント、ガラス、磁器などの汎用品の成分として使用されてはきましたが、電子活性材料になるとは誰もが考えていなかったことであり、その活性機能はごくわずかしら見つかりません。実際、大学の教科書には代表的な絶縁体であると書かれています。しかし、このような「透明な酸化物は電子活性材料のプラットフォームにはなり得ない」という一般に広く受け入れられている考え方は、現象学的に観察した結果から得たものに過ぎません。我々は、透明酸化物の電子構造に関する深い洞察と、適切なアプローチによって、各種の活性機能を実現することが可能であると考えています。そこで、透明酸化物半導体（TOS：transparent oxide semiconductor）の材料探索とデバイス応用の研究に注力してきました¹。

我々は、結晶構造中に存在する低次元構造、特に3次元（3D）で接続されたナノメートルサイズのかご状構造と、ナローギャップ半導体材料層をワイドギャップ絶縁層で挟んだ2次元（2D）層状構造に焦点を当て、新たな透明酸化物半導体を探索してきました。低次元電子状態からユニークな電子特性が発現することを期待しています。

まず、3次元接続したサブナノメートルサイズのかご状構造に関する代表的な例は、かご状構造が由来の伝導帯に電子をドープすることで、耐火性酸化物である $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （C12A7）を透明な半導体と金属導体の両方に変換するというものです。この物質はバンドギャップが約 7eV のバンド絶縁体で、アルミナセメントの成分として知られています。正電荷を持つかご状構造の壁を形成する Ca イオンの $5s$ 軌道からなる伝導帯の約 2eV 下に、もう1つの伝導帯が形成されます。かごの壁から成る伝導帯に電子をドープすることは電子親和力が低いために不可能ですが、他の方法を用いてかごの伝導帯にドープすることは可能です。ドープされた電子の濃度が $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 程度に達すると絶縁体-金属転移が観察され、金属 C12A7 は $0.2 \sim 0.4 \text{K}$ で超電導転移を示します。これは、「セメント超電導体」が実現されたことを意味します²。

次に、後者の構造である2次元層状構造から得られる代表的な例は、透明な p 型半導体 LaCuOCh （ $\text{Ch} = \text{S}$ および Se ）です。今まで p 型の物質が存在しないことによって、エレクトロニクス材料としての透明酸化物半導体の発展が大きく遅れていました。我々は、1997年に化学設計によって初めての p 型透明酸化物半導体 CuAlO_2 を報告しました³。その後の一連の p 型 TOS の発見によって、全 TOS からなる pn ヘテロ接合（たとえば、 $\text{p-SrCu}_2\text{O}_2/\text{n-ZnO}$ ）への電流注入と紫外線発光が2000年に実現しましたが、より現実的な応用には

p 型 TOS の性能を改善する必要があります。そこで、その候補物質として LaCuOCh を選択しました。この物質は正方格子カテゴリーに属し、半導体（ CuCh ）層と絶縁体（ LaO ）⁺層が交互に積層した構造を持ちます。価電子帯の極大値と伝導帯の極小値の位置がバルクの CuCh_2 と La_2O_3 で異なっているため、不純物ドープした層からキャリア輸送層を空間的に分離できると予測しています。

La_{T_M}PnO の電磁気特性

LaCuOCh において、-3 の電荷を持つプニコゲンアニオン（Pn）で -2 の電荷を持つカルコゲンアニオン（Ch）を置き換えると、 $3d^{10}$ 電子配置を持つ Cu^{+} を +2 の電荷を持つ遷移金属カチオン（ T_M ）で置き換えることができます。 T_M と Pn の金属間化合物は多数存在し、それらはさまざまな磁気特性を持っています。したがって我々は、 LaT_MPnO 化合物中の $T_M\text{Pn}$ の2次元電子構造から生じる、興味深い電磁気特性を見つけられるのではないかと期待しました。それが、この一連の化合物を研究する動機になったのです。

図1に、現在までに明らかにされた LaT_MPnO の電磁気特性をまとめて示します³。電磁気特性は T_M 中の $3d$ 電子の数によって大きく変化します。Mn は反強磁性（AFM：anti-ferromagnetic）半導体ですが Co は強磁性（FM：ferromagnetic）金属であり、Ni は室温では常磁性金属、低温では超伝導体です⁴。一方、 T_M が Fe の場合は Pn が P と As で異なる性質を示します。 LaFePO は 4K で超電導転移を示す常磁性金属で、その挙動は LaNiOCh の場合とほぼ同じです。

T_M^{2+}	Mn(3d ⁵)		Fe(3d ⁶)		Co(3d ⁷)		Ni(3d ⁸)		(Cu)	Zn(3d ¹⁰)	
	P	As	P	As	P	As	P	As		P	As
Pn	Semiconductor		Superconductor		Metal		Superconductor			Semiconductor	
Elect. Prop.	Semiconductor		Superconductor		Metal		Superconductor			Semiconductor	
Magnetism	AFM		Superconductor		FM		Superconductor			Nonmagnetic	
E_g	~1 eV		—		—		—			~1.5 eV	
T_c/T_N	> 400 K		Undoped: 5 K F-doped: 26 K		43 K, 66 K		Undoped: 3 K Undoped: 2.4 K			—	
Ref.	Yanagi et al. JAP submitted		Kamihara et al. JACS(2006), Kamihara et al. JACS (2008)		Yanagi et al. PRB (2008)		Watanabe et al. IC (2007), Watanabe et al. JSSC (in press)			Kayanuma et al. PRB (2007), Kayanuma et al. TSF (2008)	

図1. LaT_MPnO 系の電磁気特性のまとめ

これに対して、 LaFeAsO は特異的な温度依存性を示します。 LaFeAsO は高温で常磁性金属ですが、温度が下がるにつれて図2に示すように抵抗率と磁化率が 160K 付近で急に低下し、極小値に達した後再び増加します。超電導転移は観察されませんが、 T_M が奇数個の $3d$ 電子を持つ元素の場合は広い範囲にわたってスピン配列が揃っているために超電導を示しません。一方、 T_M が偶数個の $3d$ 電子を持つ元素の場合には、超電導を示す常磁性金属であることは、注目に値します。現在のところ、 LaFePO または、Ca や F をドープした LaFePO 、および LaNiPnO （ $\text{Pn} = \text{P}$ および As ）についてののみ超電導が観測されています^{5,6}。

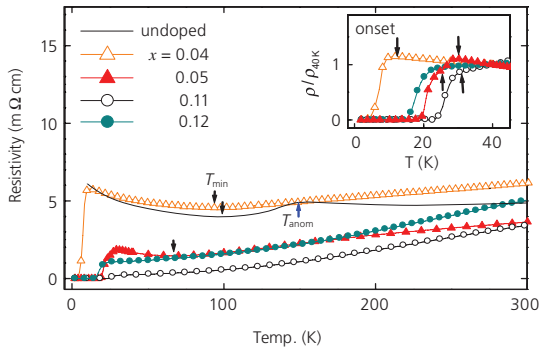


図 2. LaFeAsO_{1-x}F_x の置換量 (x) についての抵抗率 - 温度依存性

LaFeAsO における T_c の出現⁷

Fe 系化合物を担当していた神原陽一博士は、LaFePO での超電導温度 (T_c) の上昇⁵ に関するこれまでの我々の経験に基づいて、LaFeAsO にドーブしたキャリアによる異価置換 (図 3) を試み、非常に大きな成果を得ることができました。すなわち、La サイトに Ca をドーブしても目立った変化は見られませんでした。O サイトに F をドーブすると、図 2 に示すとおり抵抗率 - 温度 (ρ-T) 曲線に大きな変化が生じました。F 含有率 (x) が増加すると 150K 付近の変曲点が消え、F 含有率が 4 モル%を超えると T > 4K でゼロ抵抗が出現し始めます。F 含有率が 11 モル%に増加すると、この温度は 32K (開始温度) までさらに上昇します。観測されたゼロ抵抗は、磁化率と熱容量を測定した結果、バルク中の超電導転移によるものと確認されました。

我々は、T_c の出現によって 160K 付近で抵抗が急に小さくなる点に注目しました。T_c は、LaFePO、LaNiPO、および LaNiAsO で見つかっていますが、そのいずれでもこのような抵抗率の低下は観測されていません。

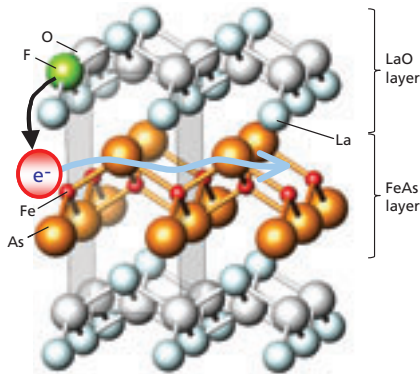


図 3. LaFeAsO_{1-x}F_x の結晶構造および F ドーブの役割

LaFeAsO では 150K 付近で何が起きているのか

我々は、150K 付近で抵抗率が低下することが、高い T_c の出現と密接に関連していると考えました。これは、スピンの秩序化または結晶学的相転移による可能性があります。この可能性を確認するには中性子回折が最適な方法ですが、信頼できるデータを得るだけの試料 (約 15g) を調製するにはかなりの時間が必要でした。そこで我々は、可能な限り早く X 線回折 (XRD) の測定を行うとともに、理化学研究所の高田昌樹博士のご厚意により Spring-8 で低温粉末 XRD を行うことができました。図 4 に示すように XRD の結果⁴ は明白で、ドーブしていない試料では 155K 付近で正方相 (空間群: P4/nmm) から斜方晶相 (Cmma) への転移が観察されましたが、F ドーブした超電導試料ではそのような転移は観察されませんでした。また、ドーブしていない試料の熱容量測定では 2 つのピークが観察され、高温側のピークの位置は結晶相転移の位置と一致します。

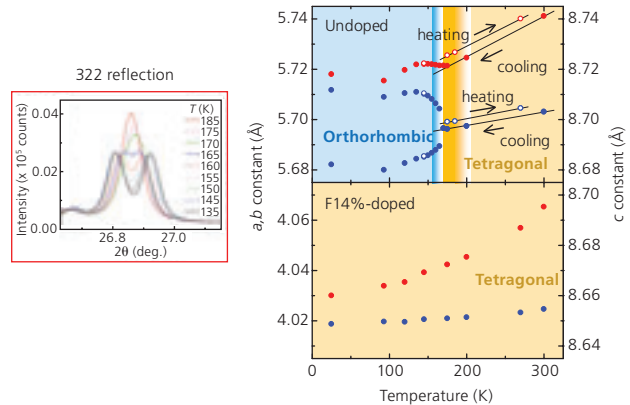


図 4. (左) ドーブしていない LaFeAsO の 322 結晶面 X 線回折ピークの温度による変化。(右) ドーブしていない LaFeAsO とフッ素を 14% ドーブした LaFeAsO の温度による格子定数の変化

局所プローブ法である、¹³⁹La-NMR、および ⁵⁷Fe のメスバウアー分光法からは上記とは異なる情報が得られました。いずれの測定でも 145K 付近でスピンの反強磁性的にそろった状態が生じていることが示されましたが、これは熱容量測定における低温側のピークと一致します。しかし、電子キャリアをドーブすると反強磁性的なスピン配列は連続的に減少し、T_c が出現して最大に達した後、減少します。図 5 は、この系の電子状態に基づいた相図です。

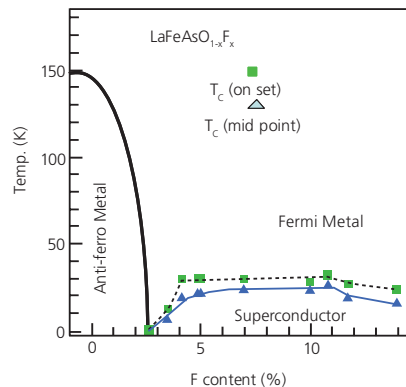


図 5. LaFeAsO_{1-x}F_x の電子状態の相図

鉄（ニッケル）系超電導体の簡単な歴史

我々が $T_c = 26\text{K}$ の $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ を報告して以来、500 編を超える論文（2008 年末の時点）が査読付き学術論文誌に発表され、300 件を超える未発表原稿がプレプリントサーバーに投稿されています。図 6 に、物質の視点から優れた論文を受理日付（プレプリントについては投稿日付）順にまとめて示します⁴。日本大学の高橋博樹グループと我々のグループは、4GPa の高圧を加えることによって $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ の T_c が 43K まで急上昇するという論文⁸ を 2008 年 2 月の終わりに投稿しました。この T_c は、それまでに報告された銅酸化物を除くすべての超電導体の中で最高の値です。このように超電導温度が圧力に非常に敏感であるのは、希土類イオンの中でイオン半径が最も大きい La イオンの置換が原因であることがすぐに明らかになりました。つまり、サイズの大きなイオンをサイズの小さなイオンで置き換えると、結晶構造に対して化学的な圧力効果が生じるからです。この一連の優れた研究は中国の複数のグループ（中国科学院（CAS）、中国科学技術大学（USTC））により行われました。その中で、X. H. Chen ら（USTC）が 3 月 25 日に $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ について $T_c = 43\text{K}$ を報告し、G. F. Chen ら（CAS）は、3 月 26 日に $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ について $T_c = 41\text{K}$ を報告しました。そして、Ren ら（CAS）は、3 月 29 日に $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ について $T_c = 52\text{K}$ 、4 月 13 日には $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ について $T_c = 55\text{K}$ を投稿しました。CAS の Ren ら⁹ は、高圧合成の有効性を初めて提案しました。O サイトを F で置換する代わりに、高圧合成を用いて酸素空孔を形成することによって電子をドーピングすることができました。合成温度を高くすることによって ReFeAsO 結晶の品質は改善されます。しかし、通常の反応容器として使用される石英ガラス管の軟化のために、到達できる最高温度は約 1150°C に制限されていました。高圧合成では、石英ガラス管の代わりに BN 容器を使用するため、温度の制限がなくなります。

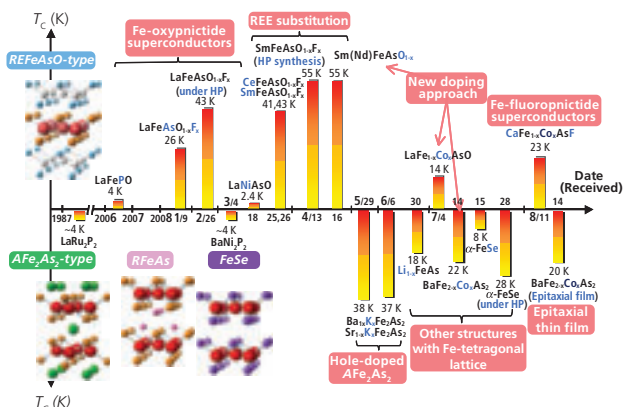


図 6. 鉄（ニッケル）系超電導体の進展

米国オークリッジ国立研グループの Sefat ら¹⁰ は、興味深いドーピング方法として、 Fe^{2+} ($3d^6$) サイトを Co^{2+} イオン ($3d^7$) で置き換えることによる電子ドーピングを最近報告しました。銅酸化物中の Cu^{2+} を他の遷移金属カチオンで置き換えると、多くの場合 T_c が低下します。Fe イオンサイトを置換しても顕著な T_c 低下が見られない現象は Fe ニックタイト超電導体に極めて特有であり、超電導性発現のためのキャリアドーピング方法の柔軟性が高いことがより明らかになりました。

高 T_c 銅酸化物の発展の歴史に倣って、多層構造の TmPn を用いた高 T_c の超電導の探索も進んでいます。この種の材料の超電導は、1987 年に Jeitschko ら¹¹ が LaRu_2P_2 について最初

に報告しました。Mine ら¹² は、2008 年 3 月 3 日に 2 層構造の BaNi_2P_2 で 4K の T_c を報告しました。この化合物では LaNiPnO や LaFePO に見られる 150K 付近での温度による不連続な抵抗変化は見られません。Rotter ら¹³ は、7 月 17 日に $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ について 38K の T_c を報告しました。母物質の BaFe_2As_2 は、140K での正方相 ($I4/mmm$) から斜方晶相 ($Fmmm$) への結晶相転移、 ρ -T 曲線、および反強磁性転移に関して、 LaFeAsO と似た特性を持っています。 BaNi_2P_2 と BaFe_2As_2 との比較から、高 T_c を達成するには、母物質が高温で反強磁性秩序化を伴う結晶相転移を経る必要があることが現象論的に明らかです。この一連の物質で超電導の発現に有効な電荷キャリアのタイプは、Fe オキシニクタイトとは反対であるように思われます。すなわち前者については正孔ドーピングが有効であり、後者については電子ドーピングが有効なようです。超電導の発現に効果のある電荷キャリアは異なっても、Fe ニックタイトの相図は銅酸化物の相図とよく似ています。

ReFeAsO と BaFe_2As_2 に共通する構造単位は Fe の正方格子です。Hsu ら¹⁴ は、 PbO 型構造を持った $\beta\text{-FeSe}$ について 8K での超電導を 7 月 15 日に報告しました。室温で正方対称性を持つこの物質は、無限に積層された FeSe 層の中で Fe が正方格子を形成している単純な結晶構造を持っています。高圧を印加した後、 $\beta\text{-FeAs}$ の T_c が 28K という最高値まで上昇したことが 7 月 28 日に投稿されています。

展望：鉄は熱いうちに打て

表 1 に、3 つの代表的な種類の超電導体の特性をまとめて示します。Fe 系超電導体と銅系酸化物超伝導体の間に多くの類似点が報告されてきました。しかし、この 2 つの物質グループでは、母物質の性質と元素置換を行った際の強固さという 2 つの点で明確な差があります。つまり、高 T_c 銅酸化物の母物質はモット絶縁体であり、Cu の 3d 電子間の高い反発エネルギー U_{dd} で特徴付けられる一方、Fe 系超電導体の母物質は金属と考えられます。後者が持つ Fe 3d 電子の高度に非局在化した性質は、Fe イオンを Co イオンで置き換えたときに目立った T_c の低下が見られない現象と一致します。銅酸化物中の親化合物のバンド構造は、多くの場合、担体（正孔）ドーピングによって変化することが分かっています。単純なバンドモデルによれば、母物質のバンド構造は担体ドーピング後も基本的に変わりませんが、この場合は強い電子相関効果があるために当てはまりません。一方、Fe 系では状況が異なるように見えます。Malaeb ら¹⁵ によると、 LaFeAsO の U_{dd} の大きさは銅酸化物の U_{dd} より小さいというのが最近の評価です。この系のリジッドバンドモデル (rigid band model) による記述が有効であれば、 Fe^{2+} サイトで Co^{2+} 置換から生じるキャリア電子が増加することによって、 LaFeAsO 中の O サイトへの F 置換の効果と同様の結果が得られるはずですが。後者の特徴によって、新たな超電導体の候補物質がさらに発見される可能性が高まります。

表 1. 金属ベース高 T_c 超電導体の比較

	Fe-oxypnictides	MgB_2	Cuprates
Parent Material	(bad) metal ($T_N \sim 150\text{K}$)	metal	Mott Insulator ($T_N \sim 400\text{K}$)
Fermi Level	3d 5-bands	2-bands	3d single band
Max T_c	56K	40K	$\sim 140\text{K}$
Impurity effect	robust	sensitive	sensitive
S_c gap symmetry	extended-s-wave(?)	s-wave	d-wave
$\text{Hc}^*(0)$	100-200T	$\sim 40\text{T}$	$\sim 100\text{T}$
J_c	?		

図7に、既知の超電導体について T_c とその発見日付を示します。鉄ニクタイト超電導体の T_c は銅系酸化物超伝導体の次に高く、すでに MgB_2 を超えています。 MgB_2 はBCS理論(超電導に必要な電子対形成は格子振動によって媒介される)で説明できる従来の金属超電導体の中で最も高い T_c を示します。

我々は、「鉄は熱いうちに打て」という古い諺が多くの場合正しいことを経験してきました。積極的な研究者間の協力と競争によって新規超電導体の T_c が上昇し、室温超電導という究極の目標に向かっていくことが期待されます。

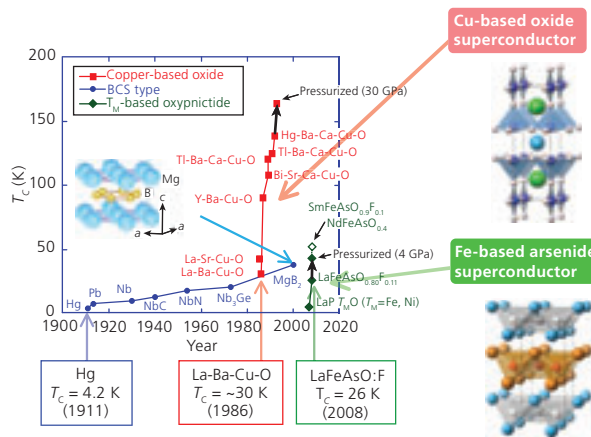


図7. 既知の超電導体の T_c とその発見日付

References:

- (1) Hosono, H.; Kamiya, T.; Hirano, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79.
- (2) Miyakawa, M.; Kim, S.W.; Hirano, M.; Kohama, Y.; Kawaji, H.; Atake, T.; Ikegami, H.; Kono, K.; Hosono, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7270.
- (3) Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. *Nature*, **1997**, 389, 939.
- (4) Hosono, H. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2008**, 77SC, 1.
- (5) Kamihara, Y.; Hiramatsu, H.; Hirano, M.; Kawamura, R.; Yanagi, H.; Kamiya, T.; Hosono, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 10012.
- (6) Watanabe, T.; Yanagi, H.; Kamiya, T.; Kamihara, Y.; Hiramatsu, H.; Hirano, M.; Hosono, H. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 7719.
- (7) Kamihara, Y.; Watanabe, T.; Hirano, M.; Hosono, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3296.
- (8) Takahashi, H.; Igawa, K.; Arii, K.; Kamihara, Y.; Hirano, M.; Hosono, H. *Nature*, **2008**, 453, 376.
- (9) Ren, Z.A.; Lu, W.; Yang, J.; Yi, W.; Shen, X.L.; Li, Z.C.; Che, G.C.; Dong, X.L.; Sun, L.L.; Zhou, F.; Zhao, Z.X. *Chin. Phys. Lett.*, **2008**, 25, 2215.
- (10) Sefat, A.S.; Mi, R.J.; McGuire, A.; Sales, B.C.; Singh, D.J.; Mandrus, D. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, 117004.
- (11) Jeitschko, W.; Glaum, R.; Boonk, L. *J. Solid State Chem.*, **1987**, 69, 93.
- (12) Mine, T.; Yanagi, H.; Kamiya, T.; Kamihara, Y.; Hirano, M.; Hosono, H. *Solid State Commun.*, **2008**, 147, 111.
- (13) Rotter, M.; Tegel, M.; Johrendt, D. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, 107006.
- (14) Hsu, F.-C.; Luo, J.-Y.; Yeh, K.-W.; Chen, T.-K.; Huang, T.-W.; Wu, P.-M.; Lee, Y.-C.; Huang, Y.-L.; Chu, Y.-Y.; Yan, D.-C.; Wu, M.-K.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, 105, 14262.
- (15) Malaeb, W.; Yoshida, T.; Kataoka, T.; Fujimori, A.; Kubota, M.; Ono, K.; Usui, H.; Kuroki, K.; Arita, R.; Aoki, H.; Kamihara, Y.; Hirano, M.; Hosono, H. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2008**, 77, 093714.

ヒ化物

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Iron(III) arsenide	FeAs	99.5% trace metals basis	-	pieces	709018-1G
Zinc arsenide	Zn ₃ As ₂	99.999% trace metals basis	-	pieces	709247-1G
Gallium arsenide	GaAs	99.999% trace metals basis	-	pieces	329010-1G
Gallium arsenide	GaAs	-	diam. x thickness 2 in. x 0.5 mm	<100> single crystal substrate	651486-1EA

リン化物

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Calcium phosphide	Ca ₃ P ₂	-	1 - 7 mm	chunks	400971-100G
Iron phosphide	Fe ₂ P	99.5% trace metals basis	-40 mesh	powder	691658-5G
Iron phosphide	Fe ₃ P	99.5% trace metals basis	-40 mesh	powder	691593-5G
Nickel phosphide	Ni ₂ P	98%	-100 mesh	powder	372641-10G
Gallium phosphide	GaP	99.99% trace metals basis	-	chunks	521574-2G
Indium(III) phosphide	InP	99.998% trace metals basis	3 - 20 mesh	pieces	366870-1G

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

フェライト

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Lithium iron(III) oxide	LiFeO ₂	95%	<1 μm	powder	442712-100G-A
Nickel zinc iron oxide	NiZnFe ₄ O ₄	≥99% trace metals basis	particle size <100 nm BET)	nanopowder	641669-10G 641669-50G
Copper iron oxide	CuFe ₂ O ₄	98.5% trace metals basis	particle size <100 nm BET)	nanopowder	641723-10G 641723-50G
Copper zinc iron oxide	CuZnFe ₄ O ₄	98.5% trace metals basis	particle size <100 nm BET)	nanopowder	641650-10G 641650-50G
Yttrium iron oxide	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	99.9% trace metals basis	particle size <100 nm BET)	nanopowder	634417-10G
Strontium ferrite	SrFe ₁₂ O ₁₉	99.8% trace metals basis	particle size <50 nm XRD) particle size <100 nm BET)	crystalline (hexagonal phase) nanopowder	633836-5G
Strontium ferrite	SrFe ₁₂ O ₁₉	99.5%	-325 mesh	powder	480371-25G
Barium ferrite	BaFe ₁₂ O ₁₉	99.5% trace metals basis	particle size <100 nm BET)	nanopowder	637602-25G
Barium ferrite	BaFe ₁₂ O ₁₉	98%	-325 mesh	powder	383295-250G 383295-1KG

アルミン酸

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Lithium aluminate	LiAlO ₂	-	-	powder and chunks	336637-250G
Sodium aluminate	NaAlO ₂	-	-	powder	13404-2.5KG-R 13404-5KG-R
Magnesium aluminate, spinel	MgO·Al ₂ O ₃	-	particle size <50 nm BET)	nanopowder	677396-5G
Lanthanum aluminum oxide	LaAlO ₃	≥99.99% trace metals basis	10 × 10 × 0.5 mm	<100> single crystal substrate single side polished crystalline (rhombohedral at 25 °C (a = 5.357 Å, c = 13.22 Å); cubic at >435 °C (a = 3.821 Å))	634735-1EA
Aluminum cerium oxide	CeAlO ₃	99% trace metals basis	particle size <50 nm BET)	nanopowder	637866-10G 637866-50G



Nanomaterials

アルドリッチでは、幅広い種類の無機ナノ粒子やナノ粒子分散溶液を取り扱っております。Material Matters Vol.4, No.1では、「ナノ材料とその合成方法」と題した特集記事と弊社ナノ材料の紹介が記載されております。

弊社Webサイトでは、無機・有機金属化合物製品を「周期表」で検索できます。
www.sigma-aldrich.com/nano-jp からお試しください!



SIGMA-ALDRICH®

ホウ素系の高温熱電材料



Takao Mori*

International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA)
National Institute for Materials Science (NIMS)
Namiki 1-1, Tsukuba
Japan 305-0044
*Email: MORI.Takao@nims.go.jp

はじめに

現在、これまで人類が利用してきたエネルギー源やその使用方法は急激な速さでその限界に近づいています。未利用エネルギーを有効活用できる例として、廃熱を有用な電気へ変換できる熱電材料は希望を持たせ、近年その実用化に向けた開発に弾みがついています。特に、工場や発電所や焼却炉での使用や、ラジオサーマル発電用¹として、高温での動作が可能で大きな温度差に耐えうる材料を開発する必要があります。

一般的に、ホウ素を多く含むクラスター化合物は融点が2200Kを超えることから、高温用途には優れた物質です。これらの化合物は毒性がなく軽量で、腐食性および酸性の環境でも際立った安定性を示します。合成方法は比較的簡単で、希土類とホウ素 (RE-B) の組み合わせに少量の炭素、窒素、またはケイ素を添加することで、それがクラスターのネットワークをつなぐ架橋サイトの役割を果たして、新規ホウ素クラスター構造が形成されます²。

ホウ素を多く含むクラスター化合物は、単結晶の場合でも一般に固有の低い熱伝導率 ($\leq 0.02 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) を示すために、物質自体が熱電材料としての利点を内在していると言えます^{2,4}。熱電材料の性能は、 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ で表される無次元の性能指数 ZT で評価されます。ここで、 α はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率です。したがって、 κ が本質的に小さい系ではパワーファクター (power factor) $P = \alpha^2 \sigma$ を最大化することに専念して、材料開発を行うことができます。

本稿では、最近発見された高温熱電用途に有望な2種類のホウ素系化合物に注目します。その化合物とは、ポロシリサイドの $\text{REB}_{44}\text{Si}_2$ (RE = 希土類) と、一連の REB_{17}CN 、 $\text{REB}_{22}\text{C}_2\text{N}$ 、 $\text{REB}_{28.5}\text{C}_4$ の RE-B-C(N) ポロカーバイドです。

新規ホウ素系材料とその調製

ホウ素は意外に多面的な元素であり、化合物の中でクラスターや2次元の原子ネットといった原子ネットワーク構造を形成する傾向があります。その意味では、フラーレン、ナノチューブ、グラファイト関連物質などの原子ネットワーク構造系を形成できる炭素と似ています。しかし、材料科学におけるホウ素の潜在能力はまだ多くの部分が未開発のままです。最近、ホウ素を含む化合物について、 MgB_2 (アルドリッチ製品番号 553913) およびホウ素ドーパダイヤモンドの超伝導^{5,6}、磁性的に希薄な絶縁体中における強い磁気相互作用²、高圧下でのホウ素単体としての新規な構造の形成⁷など、特筆すべき性質がいくつか発見されています。

ホウ素は炭素より電子が1個少ないため、電子不足状態の多原子ネットワーク構造を形成します。こうしたホウ素ネットワーク構造は希土類元素との相性が良く、希土類元素はホウ素の骨格構造に電子を供給して安定化させ、新たな構造 (新しい RE-B 化合物) を形成します。一方、希土類元素の f 電子殻は磁気特性などの興味深い特性をもたらします^{2,8}。

応用という点から見ると、ホウ素クラスターの骨格構造は酸と腐食に耐性を示す軽量かつ強固な「よろい」を提供し、非常に高い温度に耐えることができます。さらに、「内側」から金属原子によって電子的、磁氣的、およびその他の有用な特性を与えることができます。前述したように、炭素、窒素、ケイ素などの元素を少量添加することによって、作製できる新規なホウ素系化合物の数はさらに増加します²。 $\text{REB}_{44}\text{Si}_2$ 化合物の結晶構造を図 1a に示します。これは、結晶学的に独立した5個の B_{12} 二十面体と1個の B_{12}Si_3 多面体で構成されています。この骨格構造の中で、希土類原子が c 軸方向にはしごを形成し、これに沿って B_{12} 二十面体の中の1個が鎖を形成しています。

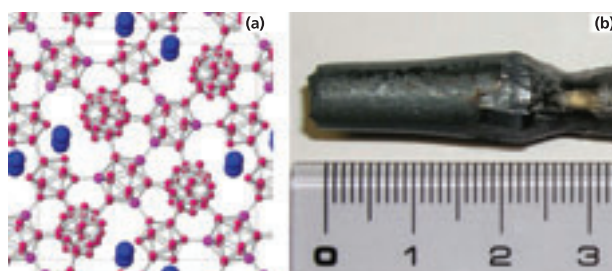


図 1. $\text{REB}_{44}\text{Si}_2$ の (a) 構造、および (b) 成長した結晶 (目盛りは cm)

希土類ホウ素化合物の $\text{REB}_{44}\text{Si}_2$ 、 REB_{17}CN 、 $\text{REB}_{22}\text{C}_2\text{N}$ 、および $\text{REB}_{28.5}\text{C}_4$ は、いずれも同じような方法で合成できます²。まず、対応する希土類酸化物を真空中で加熱し、ホウ素 (アルドリッチ製品番号 266620) で還元します。次に、所定量のケイ素 (アルドリッチ製品番号 633097、343250、267414)、炭素 (アルドリッチ製品番号 699632、699624、496596、496553)、または窒化ホウ素 (アルドリッチ製品番号 255475) を加えて再び加熱し、必要な RE-B-X 化合物を生成します。 $\text{REB}_{44}\text{Si}_2$ の場合、図 1b に示すような大きな結晶を成長させることができます⁹。



ボロシリサイドー新しい高温 p 型熱電材料

REB₄₄Si₂ 化合物は魅力的な高温熱電特性を示します^{10,11}。そのゼーベック係数は温度とともに徐々に増加し、1000 K 以上では 200 μV K⁻¹ を超えます (図 2a)¹⁰。また、約 0.02 W cm⁻¹ K⁻¹ という固有の低い熱伝導率も報告されています (図 2b)¹¹。多くの熱電材料とは異なり、1000 K を超える温度で REB₄₄Si₂ の性能指数は急な増加勾配を示し、ZT は約 0.2 と見積もられています。

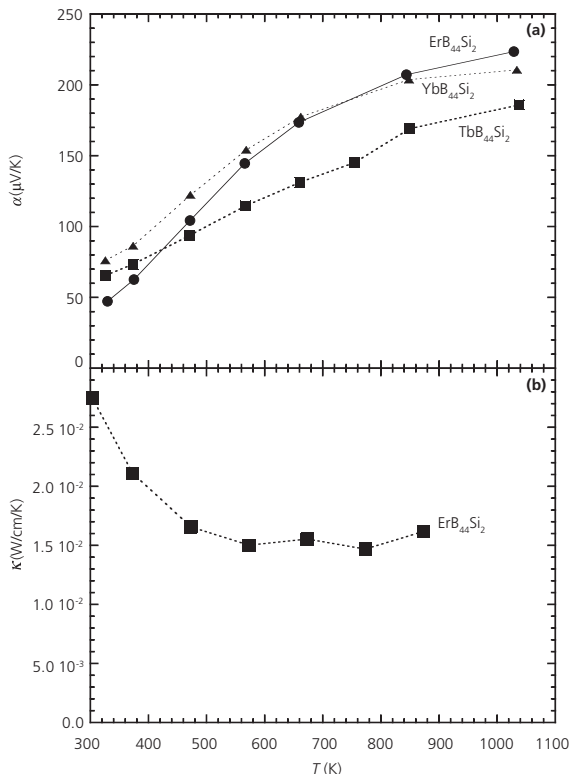


図 2. REB₄₄Si₂ の (a) ゼーベック係数、および (b) 熱伝導率の温度依存性
これらの化合物が未ドーブでありしかも組成が最適化されていない状態で、この性能指数が得られて固有の低い熱伝導率を有していることを考えると、REB₄₄Si₂ は新規な高温熱電材料を開発する上で優れた出発物質であるといえます。たとえば、良く知られている熱電材料である炭化ホウ素では、炭素対ホウ素の組成を制御することによってその特性を大幅に改善できることが知られています¹²。遷移金属のドーピングは、REB₄₄Si₂ の特性を効率的に改良するもう 1 つの方法です。遷移金属原子は結晶格子内のホウ素クラスター間の空隙を占有することができ、我々の予備実験では、ドーブした材料の性能指数が向上する結果が得られています。このようなドーピング手法については、さらに検討する必要があります。

もう 1 つのアプローチとして材料形態 (モルフォロジー) の制御が挙げられます。これは REB₄₄Si₂ 化合物が異方性の高い結晶構造を持っているためであり、結晶方位の整った材料の調製は、その熱電特性を改善する強力な手段となります。

炭化ホウ素に対する REB₄₄Si₂ のもう 1 つの利点は、融点が比較的低い (2200 K 対 2700 K) ために処理が容易であることです。前述した特性に加えて、この利点から、REB₄₄Si₂ は組成の最適化とドーピングによりさらに改良できる可能性を持った、高温 p 型熱電材料として炭化ホウ素の代替物になり得ることが示唆されます。

RE-B-C(N) ボロカーバイドー炭化ホウ素の対になりうる待望の n 型熱電材料

一般的な熱電用途には p 型と n 型の両方の化合物が必要です。このため、n 型 RE-B-C(N) 化合物の発見は、p 型炭化ホウ素に対する高温熱電材料として非常に期待されるため、大きな関心を集めています^{13,14}。

RE-B-C(N) 化合物は c 軸に沿った層状構造を持ち、B₁₂ の二十面体と C-B-C 鎖の層が B₆ の八面体と希土類原子層との間に存在しています (図 3)。層間の B₁₂ 二十面体と C-B-C 鎖の層の数は、REB₁₇CN、REB₂₂C₂N、REB_{28.5}C₄ の順に増加します。B₁₂ 二十面体と C-B-C 鎖の層の数が無限大 (つまり希土類を含む層がない状態) に近づくと、炭化ホウ素に類似したものになります。

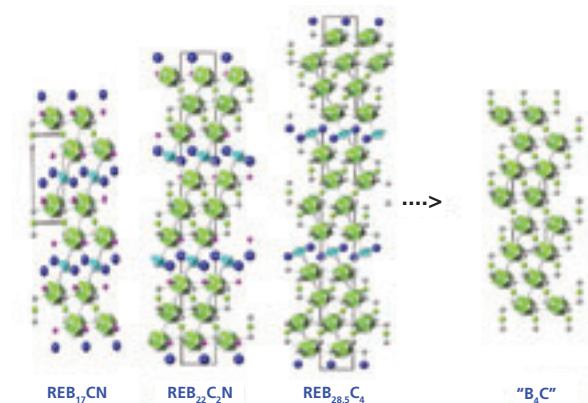


図 3. c 軸に対して横から見た RE-B-C(N) 系化合物

このように、RE-B-C(N) のブロック構造が B₄C と類似している点が、優れた p 型高温熱電材料である炭化ホウ素に対応する n 型物質と見なされている理由です。

RE-B-C(N) 系化合物の最大の課題であり、また今後の可能性の 1 つとして挙げられるのが、効果的に緻密化させる手法の開発です。ホットプレス法やコールドプレス法では、理論値の約 50% の密度を持つ材料しか得られません¹³。放電プラズマ焼結法 (SPS: spark plasma sintering) を使用した最初の実験¹⁴ では理論値の約 70% まで改善されましたが、まだ十分な値ではありません。密度が 50% から 70% に増加したことと、性能指数は 2 桁近く改善されたことから、緻密化手法のさらなる開発が強く望まれます。

RE-B-C(N) 材料の形態を制御する興味深い方法に、数パーセントの金属ホウ化物 (REB₆ など) をシードする方法があります¹⁴。シーディングは密度には影響を及ぼしませんが、ドーブした材料のゼーベック係数や熱伝導率があまり変化せず、抵抗率が最大 2 桁低下するため、性能指数を改善する効果的な手段になります。ドーピングの割合は低いため、パーコレーション、つまり金属ホウ化物粒子による高い電気伝導率をもつチャネルの形成が、観測された効果の原因となった可能性は低いと考えられます。図 4 に見られるように、金属をシードした試料の粒子サイズは未ドーブ試料より大きく、金属ホウ化物を添加することによって RE-B-C(N) 中で結晶粒の成長が促進されることを示しています。従来の熱電材料では、一般に熱伝導率を下げるために結晶粒成長を抑制することが求められるのに対して、ホウ素クラスター化合物は固有の熱伝導率が低いために結晶粒成長が有効である点に我々は注目しています。このように、シーディングは試料の形態を制御してその熱電特性を改善するための効率的な方法になります。

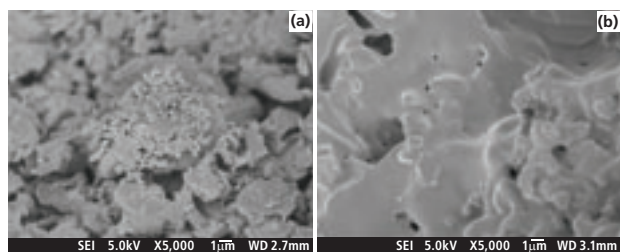


図 4. (a) YB₂₂C₂N および (b) ErB₂₂C₂N:ErB₄ の SEM 画像

また、RE-B-C (N) ボロカーバイドは結晶構造に強い異方性(図 3)を持つため、試料のナノ・ミクロ構造をより制御することがその熱電特性を改善、調整する上で重要な要素となります。今後もこの系の合成プロセス方法と緻密化手法についてより一層の研究が必要であり、炭化ホウ素に対する実用可能な n 型材料として発展することが期待されます。

まとめ

ホウ素系の化合物は、高温熱電特性の点から有望な材料です。これらは、毒性がなく軽量な高温材料（一般に融点は 2200K を超える）であり、腐食性および酸性条件下で際立った安定性を示します。現状では 2 つの新規ホウ素系化合物が特に有望です。まず、REB₄₄Si₂ は、REB₆₆ などのよく知られたホウ素クラスター化合物が示す低い熱伝導率を保持しながら、電気特性と熱電性能指数が改善された p 型高温化合物です。この化合物は炭化ホウ素と比較してより融点が低いため、材料処理の点で有利と考えられます。希土類ボロカーバイドの REB₁₇CN、REB₂₂C₂N、および REB_{28.5}C₄ は、ホウ素クラスター

化合物の中で本質的な n 型特性を備えた最初の化合物で、炭化ホウ素と高い適合性を示すカウンターパートとして興味深いです。いずれの化合物系も最近発見されたものであり、高温の廃熱を有効に電気に変換できる材料の発掘の社会的な恩恵は非常に大きいために、更なる開発が求められています。

これらの化合物の最適化と合成プロセス法の研究はまだ始まったばかりです。組成制御、炭素ドーピング、およびクラスター空隙のドーピングによって、熱電特性が大幅に改善されるはずで、ボロカーバイドの緻密化処理および異方的な化合物である両化合物のナノ・ミクロ構造を制御する方法の確立が、高温熱電用材料の今後の開発に大きく役立つと考えられます。

References:

- (1) *Chemistry, Physics and Materials Science of Thermoelectric Materials: Beyond Bismuth Telluride*, Kanatzidis, M. G.; Mahanti, S. D.; Hogan, T. P., Ed.; Kluwer: New York, 2003.
- (2) Mori, T. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Gschneidner Jr, K. A.; Bunzli, J. C.; Pecharsky, V., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2008; Vol. 38; p 105.
- (3) Mori, T.; Martin, J.; Nolas, G. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 073510.
- (4) Cahill, D. G.; Fischer, H. E.; Watson, S. K.; Pohl, R. O.; Slack, G. A. *Phys. Rev. B*, **1989**, *40*, 3254.
- (5) Nagamatsu, J.; Nakagawa, N.; Muranaka, T.; Zenitani, Y.; Akimitsu, J.; *Nature*, **2001**, *410*, 63.
- (6) Ekimov, E. A.; Sidorov V. A.; Bauer E. D.; Mel'nik, N. N.; Curro N. J.; Thompson J. D.; Stishov, S. M.; *Nature*, **2004**, *428*, 542.
- (7) Oganov, A. R.; Chen, J.; Gatti, C.; Ma, Y.; Glass, C. W.; Liu, Z.; Yu, T.; Kurakevych, O. O.; Solozhenko, V. L.; *Nature* **2009**, *457*, 863.
- (8) Mori, T.; Tanaka, T. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1999**, *68*, 2033.
- (9) Mori, T. *Z. Krist.*, **2006**, *221*, 464.
- (10) Mori, T. *J. Appl. Phys.*, **2005**, *97*, 093703.
- (11) Mori, T. *Physica B*, **2006**, *383*, 120.
- (12) Wood, C.; Emin, D. *Phys. Rev. B*, **1984**, *29*, 4582.
- (13) Mori, T.; Nishimura, T. *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179*, 2908.
- (14) Mori, T.; Nishimura, T.; Yamaura, K.; Takayama-Muromachi, E. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 093714.

ホウ化物

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Magnesium boride	MgB ₂	≥96%	-325 mesh	powder	553913-5G 553913-25G
Aluminum diboride	AlB ₂	-	-325 mesh	powder	399612-5G
Calcium hexaboride	CaB ₆	99.5%	-200 mesh	powder	394785-10G
Titanium boride	TiB ₂	-	<10 μm	powder	336289-50G
Chromium diboride	CrB ₂	≥99%	-325 mesh	powder	336750-50G
Cobalt boride, mixture of 2:1 and 3:1	-	99%	-10 mesh	powder	336777-5G
Nickel boride	Ni ₂ B	99%	-30 mesh	powder	372633-10G 372633-100G
Nickel boride	NiB	99% trace metals basis	-325 mesh	powder	709174-10G
Niobium monoboride	NbB	99.5%	-325 mesh	powder	399515-25G
Niobium diboride	NbB ₂	-	-325 mesh	powder	399507-10G
Molybdenum boride	MoB	99.5% trace metals basis	-325 mesh	powder	709182-10G
Lanthanum boride	LaB ₆	99.5% trace metals basis	-325 mesh	powder	709190-5G
Lanthanum hexaboride	LaB ₆	99%	10 μm	powder	241857-25G
Gadolinium boride	GdB ₆	99.5% trace metals basis	-325 mesh	powder	709212-10G
Hafnium boride	HfB ₂	99.5% trace metals basis	-325 mesh	powder	709204-10G
Tantalum boride (1:1)	TaB	99.5%	-325 mesh	powder	336165-5G
Tantalum boride (1:2)	TaB ₂	99.5%	-325 mesh	powder	336173-5G

バルク供給 / スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com



窒化物

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Lithium nitride	Li ₃ N	≥99.9%	-80 mesh	powder	399558-5G 399558-10G 399558-25G
Boron nitride	BN	98%	~1 μm	powder	255475-50G 255475-250G
Magnesium nitride	Mg ₃ N ₂	≥99.5% trace metals basis	-325 mesh	cubic phase powder	415111-10G 415111-50G
Aluminum nitride	AlN	≥98%	10 μm	powder	241903-50G 241903-250G
Aluminum nitride	AlN	≥98.5%	particle size <100 nm	nanopowder	593044-10G 593044-50G
Silicon nitride	Si ₃ N ₄	-	-325 mesh	predominantly α-phase powder	325171-50G 325171-250G
Silicon nitride	Si ₃ N ₄	≥98.5% trace metals basis	particle size <50 nm spherical)	nanopowder	636703-25G 636703-100G
Silicon nitride	Si ₃ N ₄	≥98% trace metals basis	particle size <50 nm BET)	nanopowder	634581-5G
Silicon nitride	Si ₃ N ₄	≥99.9% trace metals basis	<1 μm	powder	334103-25G 334103-100G
Silicon nitride	Si ₃ N ₄	-	-325 mesh	predominantly β-phase powder	248622-100G 248622-500G
Calcium nitride	Ca ₃ N ₂	95%	-200 mesh	powder	415103-25G 415103-100G
Titanium nitride	TiN	-	<3 μm	powder	595063-25G 595063-100G
Titanium carbonitride (7:3)	TiC _{0.7} N _{0.3}	≥97% trace metals basis	particle size <150 nm	nanopowder	636940-25G
Titanium carbonitride	TiCN	≥97% trace metals basis	particle size <150 nm spherical)	nanopowder	636959-25G 636959-100G
Gallium nitride	GaN	≥99.99% trace metals basis	-	powder	481769-10G 481769-50G
Germanium(III) nitride	Ge ₃ N ₄	≥99.99% trace metals basis	-	powder	447552-5G
Zirconium nitride	ZrN	≥99% trace metals basis	-	powder	594962-50G
Indium(III) nitride	InN	99.9% trace metals basis	100 mesh	powder	490628-1G 490628-5G

希土類金属酸化物

Name	Formula	Purity	Physical Form	CAT. NO.
Lanthanum(III) oxide	La ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder	203556-100G
Lanthanum(III) oxide	La ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	199923-100G 199923-500G
Lanthanum(III) oxide	La ₂ O ₃	≥99.9%	powder	L4000-100G L4000-250G L4000-500G L4000-1KG
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	99.995% trace metals basis	powder	202975-10G 202975-50G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	>99.95% trace metals basis	nanopowder	700290-25G 700290-100G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	-	nanopowder	544841-5G 544841-25G
Praseodymium(III) oxide	Pr ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	558249-10G

Name	Formula	Purity	Physical Form	CAT. NO.
Praseodymium(III,IV) oxide	Pr ₆ O ₁₁	99.999% trace metals basis	powder	204145-2G 204145-10G
Praseodymium(III,IV) oxide	Pr ₆ O ₁₁	99.9% trace metals basis	powder	205176-50G 205176-250G
Neodymium(III) oxide	Nd ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	203858-10G 203858-50G
Neodymium(III) oxide	Nd ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	228656-25G 228656-100G
Neodymium(III) oxide	Nd ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	nanopowder	634611-5G 634611-50G
Samarium(III) oxide	Sm ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder	394394-5G 394394-25G
Samarium(III) oxide	Sm ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	392537-25G
Samarium(III) oxide	Sm ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	228672-10G 228672-100G
Europium(III) oxide	Eu ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder and chunks	323543-1G 323543-5G
Europium(III) oxide	Eu ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	203262-5G 203262-25G
Europium(III) oxide	Eu ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	289221-5G 289221-25G
Gadolinium(III) oxide	Gd ₂ O ₃	≥99.99% trace metals basis	powder	203297-5G
Gadolinium(III) oxide	Gd ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	278513-25G 278513-100G
Terbium(III) oxide	Tb ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	590509-2G 590509-10G
Terbium(III,IV) oxide	Tb ₄ O ₇	99.999% trace metals basis	powder	204579-2G
Terbium(III,IV) oxide	Tb ₄ O ₇	99.9% trace metals basis	powder	253952-10G
Dysprosium(III) oxide	Dy ₂ O ₃	≥99.99% trace metals basis	powder	203181-5G 203181-25G
Dysprosium(III) oxide	Dy ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	289264-25G 289264-100G
Holmium(III) oxide	Ho ₂ O ₃	99.999% trace metals basis	powder	229679-1G 229679-10G
Holmium(III) oxide	Ho ₂ O ₃	≥99.9% (rare earth content, expressed as Ho ₂ O ₃)	powder	H9750-10G H9750-50G
Erbium(III) oxide	Er ₂ O ₃	≥99.99% trace metals basis	powder	203238-5G 203238-25G
Erbium(III) oxide	Er ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	289248-25G
Thulium(III) oxide	Tm ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	204676-1G
Thulium(III) oxide	Tm ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	289167-1G 289167-5G
Ytterbium(III) oxide	Yb ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	204889-10G
Ytterbium(III) oxide	Yb ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	246999-10G 246999-50G
Lutetium (III) oxide	Lu ₂ O ₃	99.99% trace metals basis	powder	203661-1G 203661-5G
Lutetium (III) oxide	Lu ₂ O ₃	99.9% trace metals basis	powder	289191-1G 289191-5G



バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

ハイテク用超高純度金属酸化物粉末

米国イリノイ州アーバナにある当社製造施設では、ハイテク用途からセラミックス、歯科用にいたる幅広い用途に使用される超高純度酸化物を製造しています。その製品ラインナップは、アルカリ土類、遷移金属、希土類金属など、ほとんどの金属元素を含む化合物が対象となっています。当社が金属に関する合成および精製分野で持つ独自の技術により、純度が3N (99.9%) ~ 5N (99.999%) の範囲の金属酸化物を供給することができます。



CAT. NO.	Material	Purity
394394	Samarium (III) oxide	99.999%
204951	Zinc oxide	99.999%
202975	Cerium (IV) oxide	99.995%
450804	Copper (II) oxide	99.995%
590509	Terbium (III) oxide	99.99%
463744	Vanadium (III) oxide	99.99%
554847	Barium oxide	99.99%
675644	Chromium (VI) oxide	99.99%
566284	Copper (I) oxide	99.99%
203238	Erbium (III) oxide	99.99%
215066	Gallium (III) oxide	99.99%
518158	Iron (II/III) oxide	99.99%
203815	Molybdenum (VI) oxide	99.99%
203394	Hafnium oxide	99.95%
415138	Strontium oxide	99.9%

炭化ケイ素 —The return of an Old Friend—



Nicholas G. Wright* and Alton B. Horsfall

School of Electrical, Electronic and Computer Engineering
Newcastle University
Newcastle upon Tyne, UK
*Email: n.g.wright@ncl.ac.uk

はじめに

近年、炭化ケイ素 (SiC) が、多くの材料および工学的用途に不可欠な物質として再び注目を集めています。興味深いことに、SiC は人工的に合成された後で自然界で発見された数少ない鉱物の 1 つです。最初に合成されたのは 1891 年で、Edward Acheson が炭素とアルミナを電気的に加熱した熔融液の中に小さな黒色結晶の SiC を偶然に発見しました¹。その後、この方法が改良され (いわゆるアチソン法)、工業用研磨剤として使用される微細な SiC 結晶 (粉末状に粉砕したもの) が商業的に大量生産されるようになりました²。天然の炭化ケイ素が見つかったのは 1905 年で、ノーベル賞を受賞した化学者 Henri Moissan によって、アリゾナ州ディアブロ渓谷にて発見されました。現在モアッサナイト (moissanite) と呼ばれるこの透明な鉱物は、ダイヤモンドとほとんど同じ輝きと硬さを持つため、宝石用原石として多くの場合使用されます。今日まで SiC の大規模な天然鉱床は発見されていないため、現在使用されている SiC はすべて合成されたものです。

今日、SiC は航空宇宙、エレクトロニクス、工業用炉、耐摩耗性機械部品などの産業で重要な役割を果たす、最も幅広く使用されている材料の 1 つです。SiC はエレクトロニクスやその他のハイテク用途に広く使用されていますが、量的観点からは冶金、研磨剤、および耐火物工業で多く使用されています。

結晶構造

炭化ケイ素は層状の結晶構造を持ち、多くの異なる形態すなわちポリタイプがあります。そして等量の炭素とケイ素からなり、各原子はそれぞれ反対の種類の 4 つの原子と四面体配置で結合しています。SiC 結晶の層には A、B、および C の 3 つの可能な原子配置があり、どのポリタイプも同じ種類の層を含みますが積層順序が異なります (図 1 参照)³。炭化ケイ素は、ある 1 つの層をさまざまな向きでもう 1 つの層の上に積層できる (横方向の移動と回転がエネルギー的に可能) ために多種多様な積層順序が可能であり、それぞれ特有の積層順序によって異なるポリタイプが生成されます (たとえば、立方晶、六方晶、菱面体晶のいずれの構造も生じる可能性があります)。α 型 (非立方晶) と呼ばれる六方晶と菱面体晶構造は結晶化して多数のポリタイプを形成する一方、立方晶構造 (β 型と名付けられている) では今日まで 1 つの形しか見つかっていません。さらに、積層順序内の層の数の後に H、R、または C を付けて⁴、その形が六方晶、菱面体晶、または立方晶のどの構造に属するかを示します。今までに 215

種類を超えるポリタイプが見つっていますが、技術的に重要なもの (主として、4H と 6H の六方晶および 3C の立方晶形) は限られた種類になります⁵。その理由としては、これらのポリタイプが商業的に入手可能であることと、移動度の異方性 (結晶学的方向によるキャリア移動度の違い) が小さいことが挙げられます。

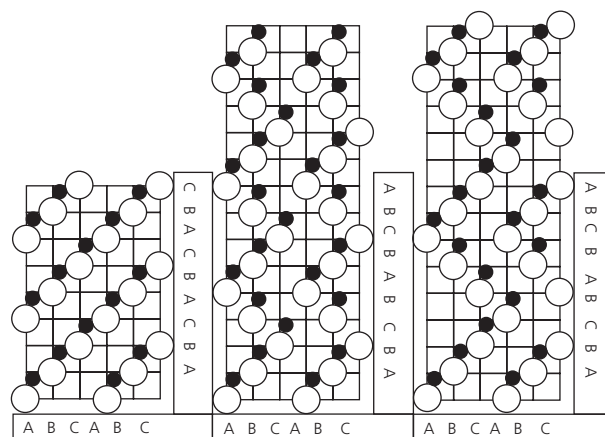


図 1. (a) 3C SiC、(b) 4H SiC、および (c) 6H SiC の結晶構造の積層順序

「炭化ケイ素」という用語の意味することは、実際にはさまざまです。たとえば、機械技術者は「各種結合剤で結合した比較的低純度の SiC 微結晶に、温度と圧力の両方またはそのどちらかを加えて作製されたセラミックス」を表すためにこの単語を使い、一方、電気技術者は「高純度 SiC 単結晶ウエハ」を考えるかもしれません。

機械的特性に基づく用途

どのような結晶構造の炭化ケイ素も、モース硬度が 9 のアルミナと 10 のダイヤモンドの間に位置する硬質材料としてよく知られています⁶。炭化ケイ素は熱伝導率が高く熱膨張が小さいため、他の耐熱材料と比較して非常に高い熱衝撃抵抗を備えています⁶。エレクトロニクス分野での応用例が見つかるまで、商業的に重要であったのは SiC セラミックスの機械的特性でした。

各種セラミック製品を製造するにあたって、まず SiC 粉末の合成が基本的に必要であり、合成した粉末を成形することによりセラミック製品が得られます。さまざまな純度、結晶構造、粒子サイズ、形状、および粒径分布を持った SiC 粉末を、いくつかの合成方法で調製することができます。たとえば、昇華炭素還元 (熱炭素還元、アチソン法)、有機ケイ素ポリマーからの熱変換、気相化学反応などがあります。

炭化ケイ素セラミックスは本来脆いものですが、多くの機械用途で回転部品や静止部品の代表的な材料として使用されています。炭化ケイ素セラミックスの特性は、金属と比較して破壊靱性や限界破壊ひずみが低いという点にあります。一般に炭化ケイ素セラミックス部品の強度は、原材料に存在する欠陥によって決まります。欠陥の種類、サイズ、形状、および位置は極めてさまざまであり、従って強度もさまざまです。異なる方法で作製された炭化ケイ素セラミックスは、機械的性質も大きく異なります。たとえば、焼結炭化ケイ素は高温で強度を維持し、時間に依存する性質であるクリープや亀裂成長に対して高い耐性を示します。これとは対照的に、反応焼結 SiC は微細構造中に遊離ケイ素が存在するため、高温特性はやや劣ります⁷。

バルク供給 / スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com





炭化ケイ素は極めて硬いことから、プレーキライニングや電気接点など耐摩耗性が重要である場合のコーティング材として使用され、また一方、床や階段の踏み板、テラゾータイル、デッキ用塗料、路面などの滑り止め用途にも使用されます。SiC はまた、高い腐食性環境をはじめとするさまざまな厳しい環境で、ポンプ、圧縮機、および攪拌機のメカニカルシーリングに使用されます。炭化ケイ素は、酸化アルミニウム(アルドリッチ製品番号 202606、342750)などの他の研磨材より脆くはありますが硬い材料です。炭化ケイ素研磨材は粒子が砕けやすく鋭い切削作用が保たれるため、通常、チルド鉄、大理石、御影石などの硬くて引張り強度の低い材料や、繊維、ゴム、皮革、銅などの鋭い切削作用が必要な材料の研磨に使用されます。炭化ケイ素は粉末の形でラッピング用(砥粒)に、また、他の材料と混合することで研磨ペーストになります。もしくは、布を裏当て材とすることで研磨シート、ディスク、ベルトとしても利用されます⁶。

電子的および光学的特性に基づく用途

近年、SiC がエレクトロニクス向けの有望な材料として注目されています^{8,9}。ポリタイプによってバンドギャップが異なり、その範囲は 2.4 eV ~ 3.3 eV であるため(ケイ素のバンドギャップは 1.1 eV)、ワイドバンドギャップ材料と見なされます¹⁰。特に、ポリタイプの結晶構造における積層順序の点以外では同じ二重層であるにもかかわらず(図 1 参照)、このようにバンドギャップに大きな幅があるのは注目すべき点です。近年の研究によって、炭化ケイ素の材料特性がエレクトロニクス用途、特にパワーエレクトロニクスとセンサー用に利用可能となりました¹¹。さらに、発光ダイオードの基板材料としても広く使用され、光学活性層を成長させる基礎としての役割を果たしています。これは 6H SiC と窒化ガリウムの格子定数が近いことを利用したもので、さらに SiC の高い熱伝導率を利用して LED 内部で発生した熱の除去も可能になります。

炭化ケイ素の重要なアプリケーションの 1 つに、ガスセンサーがあります¹²。炭化ケイ素はバンドギャップが広いために真性キャリア濃度が非常に低く、内燃機関から放出される汚染物質や噴火口からの硫黄を含む排出物など、非常に高温のガスを検知できます。代表的な炭化ケイ素ガスセンサーは直径約 100 μ m、厚さ数分の 1 ミリメートルで、一般に図 2 に示すような触媒電極を持つコンデンサー(MIS 構造)になっています¹³。このようなデバイスは、誘電体を金属と炭化ケイ素で挟む構造をとることで、900 $^{\circ}$ C を超える温度での動作が可能です¹⁴。この誘電体層は、一般に TiO₂ や HfO₂ (アルドリッチ製品番号 203394 および 202118)などの金属酸化物材料ですが、これらは金属層の in-situ 酸化、もしくは前駆体物質を用いた原子層堆積法などのより高度な製法をはじめとする、さまざまな方法で作製することができます¹⁵。金属表面がガス混合物にさらされるとガス分子の分解が加速し、イオンが放出されてデバイスの電気特性が変化します。水素および水素を含む分子の場合、150 $^{\circ}$ C を超える温度であればミリ秒未満の時間スケールにて、ガス分子が分解した後水素原子は厚みのあるもしくは高密度の触媒電極を容易に拡散し、荷電層が形成されます¹⁶。センサーの応答は、静電容量シフト、静電容量を維持するために必要な電圧シフト、酸化物(誘電体層)のリーク電流など、多くの方法で測定できます。自動車の排気系統のマニホールド部分に近い場所など、周囲の環境条件が急激に変化する場、従来のセラミックセンサーが応答に 10 秒程度を要するのに対し¹⁸、炭化ケイ素センサーは電気的応答速度が速いため、このような環境でのガス種の検知に適しています¹⁷。

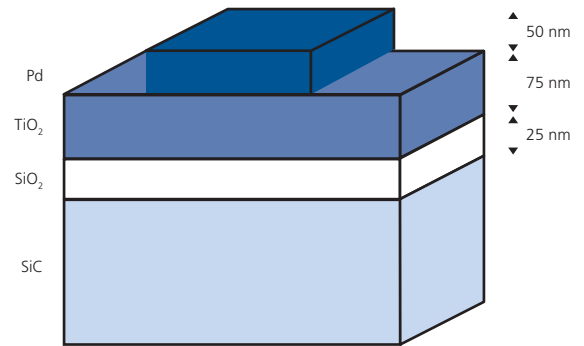


図 2. SiC ガスセンサーの断面図。SiO₂ 層は、その大きなバンドオフセットにより高い動作温度でのリーク電流を低減するため、および SiC/SiO₂ 界面の欠陥密度を下げるために使用されます(図は、許可を得て参考文献 14©2007 IEEE から転載)。通常、SiC は高濃度に窒素ドーピングした厚さ 350 μ m の基板と低濃度にドーピングした厚さ数 μ m のエピ層で構成されます。

ガス混合物の組成を決定するためにそれぞれのガスの影響を分離することは容易ではありません。600 $^{\circ}$ C を超える温度では、ガス種が金属表面で完全に分解するため、個々のガスを特定することは不可能になります。たとえば、メタンとエタンの分子が完全に分解すると、それぞれ 4 個と 6 個の水素イオンが発生します。すなわち、ある濃度のメタンとその 2/3 の濃度のエタンは同じ数の水素イオンを発生するため、これらを識別することはできません。150 $^{\circ}$ C 未満の温度では触媒表面でガス種が解離しないため、センサーはガスに全く反応しません。150 $^{\circ}$ C ~ 600 $^{\circ}$ C ではガス種が部分的に分解するため、存在するガスを一意に識別するそれぞれ特性の異なるセンサーアレイを用いることができます。たとえば、パラジウムは水素に対して感度が高く、白金はアンモニアに対して感度が高いため、それぞれの金属を付けたセンサーを 1 つずつ使用してこれらのガスを識別できます。次に、「ガウス混合モデル」や「主成分分析」などのコンピューターアルゴリズムを使用して、測定されたデバイスの電気的応答を個々のガスについて分解します。この結果、さまざまなガスに対するこれらデバイスの感度は温度によって変化しますが、(すべてのセンサーに対して)校正を行うことによって正確で再現性のある測定値を得ることができます(図 3 参照)。

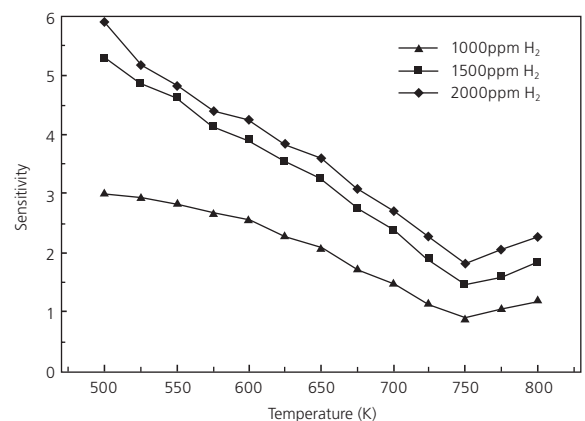


図 3. 代表的な SiC ガスセンサーの感度の温度変化(図は、許可を得て参考文献 14©2007 IEEE から転載)

結論

炭化ケイ素は、近年、機械的用途だけでなくエレクトロニクス用および光学用材料としても技術的に不可欠な材料として注目されています。その優れた材料特性と基礎となる材料作製方法の確立によって、多くの分野で炭化ケイ素が応用されることが期待されています。

References:

- (1) Acheson, E.G. *J. Franklin Inst.* **1893**, 136, 279.
- (2) Acheson, E.G. To the Carborundum Co. U.S. Patent 492,767. Feb. 28, 1893.
- (3) Shaffer, P.T.B. *Acta Cryst.* **1969**, B25, 477.
- (4) Ramsdell, L.S. *Am. Mineral.* **1947**, 32, 64.
- (5) *Properties Of Silicon Carbide*, Harris, G.L., Ed.; INSPEC: London, 1995.
- (6) Silicon Carbide. *Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology*, 5th ed.; Wiley: New York, 2006; Vol 22.
- (7) Srinivasan, M. *Structural Ceramics, Treatise On Materials Science And Technology*; Wachtman, Jr., J.B., Ed.; Academic Press, Inc.: New York, 1989; Vol. 29.
- (8) Baliga, B.J. *Silicon Carbide Power Devices*, World Scientific Press: Singapore, 2006.
- (9) *Silicon Carbide: Recent Major Advances*; Choyke, W.J.; Matsunami, H.; Pensl, G., Eds.; Springer: Berlin, 2006.
- (10) Goldberg, Y.; Levinstein, M.; Romyantsev, S. *Properties Of Advanced Semiconductor Materials*; Levinstein, M.; Romyantsev, S.; Shur, M., Eds.; Wiley: New York, 2001.
- (11) *Silicon Carbide: Materials, Processing And Devices*; Feng, Z.C.; Zhao, J.H., Eds.; Taylor And Francis: New York, 2006.
- (12) Wright, N.G.; Horsfall, A. B. *Journal Of Physics D- Applied Physics*, **2007**, 40, 6345.
- (13) Weng, M.H.; Mahapatra, R.; Wright, N.G.; Horsfall, A.B. *Meas. Sci. Technol.* **2008**, 19, 024002.
- (14) Weng, M.H.; Mahapatra, R.; Horsfall, A.B.; Wright, N.G. *IEEE Sensors Journal*, **2007**, 7, 1395.
- (15) Sigma-Aldrich Catalog (2009-2010).
- (16) Nakagomi, S.; Tobias, P.; Baranzahi, A.; Lundstrom, I.; Maretsson, P.; Spetz, A.L. *Sensors And Actuators B*, **1997**, 45, 183.
- (17) Baranzahi, A.; Spetz, A. L.; Glavmo, M.; Nytoft, J.; Lundstrom, I. *Proceedings, 8th International Conference on Solid-state Sensors and Actuators, and Eurosensors IX, Stockholm Sweden*, **1995**, 741.
- (18) Xiong, W.; Kale, G. *Sensors And Actuators B*, **2005**, 114, 101.



炭化ケイ素

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Silicon carbide	SiC	>95% by XRD	particle size 200 - 450 mesh	powder	378097-250G 378097-1KG
Silicon carbide	SiC	≥97.5%	particle size ~400 mesh	hexagonal phase powder	357391-250G 357391-1KG
Silicon carbide	SiC	>95% by XRD	particle size <100 nm	nanopowder	594911-100G 594911-250G

炭化物

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Aluminum carbide	Al ₄ C ₃	99%	~325 mesh	cubic phase powder	241873-100G
Tungsten(IV) carbide	WC	99%	10 μm	powder	241881-100G
Calcium carbide	CaC ₂	~80%	thickness <10 mm (typically)	pieces	270296-500G 270296-2KG
Calcium carbide	CaC ₂	≥75%, gas-volumetric	particle size 0.3 - 1 mm	pieces	21039-100G-F 21039-1KG-F
Tantalum(IV) carbide	TaC	99%	≤5 μm	powder	280801-10G
Titanium(IV) carbide	TiC	98%	~325 mesh	powder	307807-100G 307807-500G
Zirconium(IV) carbide	ZrC	99%	5 μm	cubic phase powder	336351-250G
Molybdenum carbide	Mo ₂ C	99.5%	~325 mesh	powder	399531-50G
Chromium carbide	Cr ₃ C ₂	99.5%	~325 mesh	powder	402680-50G 402680-250G
Hafnium(IV) carbide	HfC	-	particle size <1.25 μm	powder	594636-25G
Titanium(IV) carbide	TiC	≥95%	<4 μm	powder	594849-25G 594849-100G
Titanium(IV) carbide	TiC	95%	particle size <200 nm BET)	nanopowder	636967-25G 636967-250G

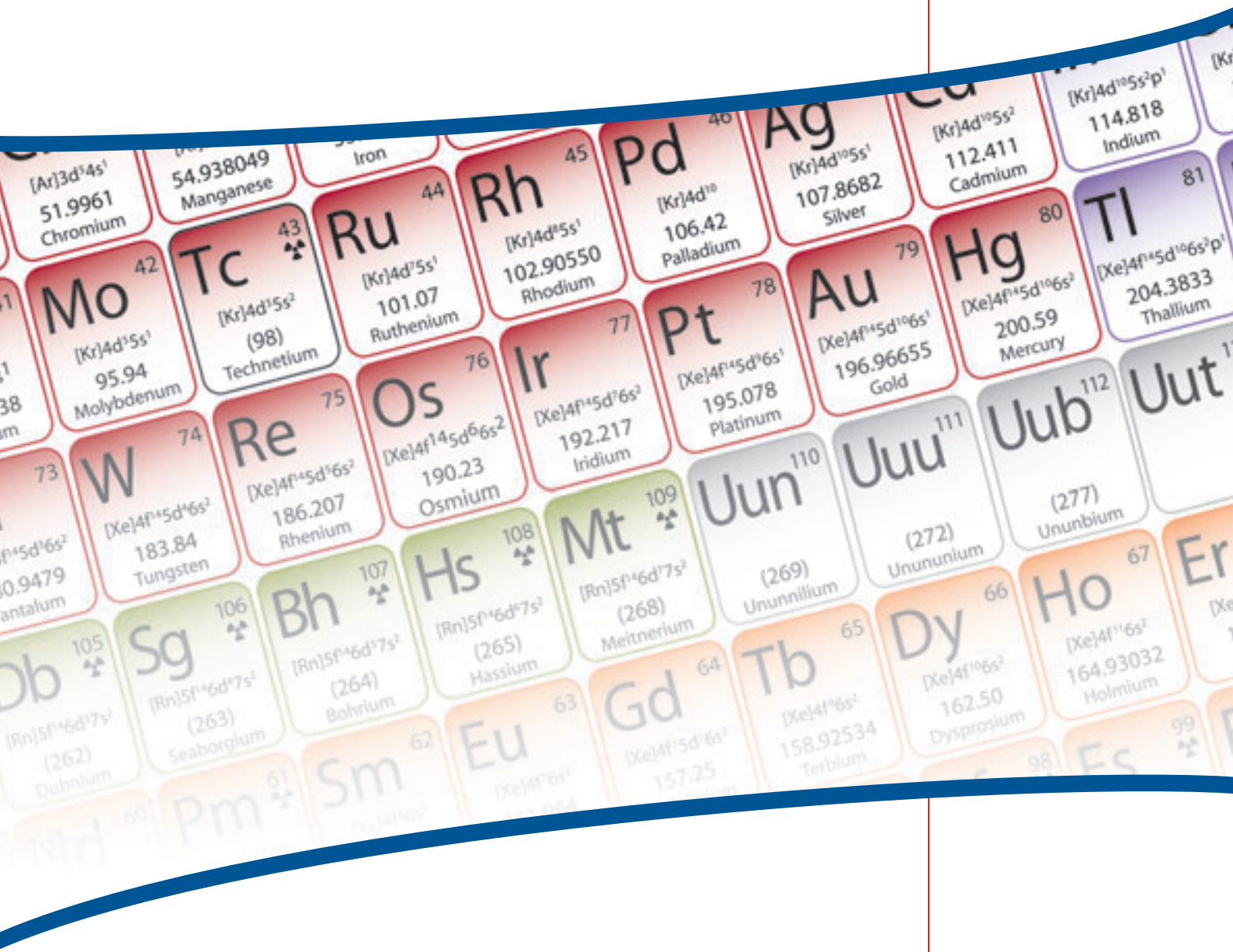
ケイ化物

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Magnesium silicide	Mg ₂ Si	≥99% trace metals basis	~20 mesh	powder	343196-25G
Molybdenum disilicide	MoSi ₂	≥99% trace metals basis	-	powder	243647-250G
Tungsten silicide	WSi ₂	99.5%	~325 mesh	powder	399442-10G
Calcium silicide	CaSi ₂	-	-	powder	21240-250G-F 21240-1KG-F

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

Interactive Periodic Table



無機・有機金属化合物製品を「周期表」で検索が可能です！

これらの製品を周期表の元素をクリックすることで簡単に検索できるようになりました。

- 純金属
- 金属塩類
- 金属酸化物
- ナノマテリアル
- ゼルーゲル法用有機金属・無機塩類
- 蒸着用有機金属前駆体

www.sigma-aldrich.com/metalceramic-jp からお試しください

シグマアルドリッチでは、61の金属元素に関する製品を取り扱っております。

メソポーラス酸化物とその水素貯蔵への応用



Arlon J. Hunt^{1*}, Karl Gross^{2*}, Samuel S. Mao^{1*}

¹Lawrence Berkeley National Laboratory

1 Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720

²H2 Technology Consulting LLC

33902 Juliet Circle

Fremont, CA 94555

*E-mail: ajhunt@lbl.gov, kgross@h2techconsulting.com, ssmao@newton.berkeley.edu

はじめに

固体水素貯蔵は技術的観点からは魅力的ですが、実用的な水素の貯蔵容量とその反応速度に関して大きな課題に直面しています¹⁻³。水素吸着は、解離した原子状水素の化学吸着の場合でも、分子状水素の弱いファンデルワールス型物理吸着の場合でも、材料固有の表面相互作用に強く依存します。高表面積炭素材料と金属水素化物（複合水素化物を含む）は、固体水素貯蔵用の主なカテゴリーを代表する候補材料であり、これまで精力的に研究されています。

最近になって、有機金属構造体（MOF: metal-organic frameworks）^{4,5}が、低密度で比表面積が大きいだけでなく、機能性多孔質構造体として設計可能な、物理吸着型水素貯蔵材料の重要な化合物として注目されています。一方で、金属水素化物などの可逆的の化学吸着材料は高い水素貯蔵容量を示します。ただし、実用的には高い熱力学的安定性が必要（たとえば、MgH₂）であったり、反応速度論的に遅い（たとえば、アラナート）ために、多くの場合その用途は限定されます。この問題を解決して実用的な水素貯蔵を実現するには、反応機構、組成の改良、および反応物の熱輸送と質量輸送といった課題に同時に対応する新たなアプローチが必要です。そこで、我々は低密度金属酸化物ベースのセラミック材料をゾルゲル法で合成し、さまざまな方法でその構造を改良した、活性酸化物ネットワーク材料を作製しました。

低密度メソポーラス酸化物

エアロゲルなどのメソポーラス材料は、大きな表面積（1000 m²/g 以上）や、開気孔率（80 ~ 99.9%の多孔性）、小さな細孔径（一般に 10 ~ 20 nm がピーク）といった特徴をもち、1種類または複数の化合物でメソポーラス構造体の表面をコーティングすることも可能であるために、他の材料にはない、さまざまな利点を備えています。この材料は、ゾルゲル法の後に溶媒抽出法によって乾燥させて作製されます。超臨界処理によって溶媒抽出を行った場合、得られた材料はエアロゲルと呼ばれます。このエアロゲルは 1931 年に Kistler が発見しました⁶。Kistler の先駆的な研究では、「ゲル」が液体を含んだ固体の骨格構造でできていることの説明に重点が置かれていました。ゲルを空気中で乾燥させるとかなり収縮して多くの破片に砕けることから、Kistler は極めて小さな細孔が表面張力によって破壊されると推測しました。Kistler は、この表面張力をなくすために、まずゲル内の液体の代わりにエタノールを使用し、次に温度と圧力をエタノールの臨界点（243.1℃および 63.1 bar）より高くしました。ここで圧力をゆっくり低下させ、液体が膨張してゲルから抜け出せるようにしました。こうして得られた材料は液体の代わりに空気を含んでいたため、Kistler は「エアロゲル」と名付けました。一方、乾燥ゲル（air dried gels）は一般に密度がはるかに高く、キセロゲルと呼ばれます。

エアロゲルは独特の性質をもつため、これまでに幅広い用途が提案されてきました。エアロゲルは最大 99.7%の気孔率を持つ最も軽量の固体材料であり、優れた透明固体断熱材です。さらに、あらゆる物質の中で音の伝導性が最も低い物質です（100 m/秒未満、空気中の音速は 343 m/秒）。エアロゲルは、チェレンコフカウンター、超断熱窓、太陽集熱器カバー、冷凍機、宇宙探査機、温水器、および管の断熱材の作製に使用されてきました。セラミックエアロゲルは他の材料にない衝撃波特性を持っていることから、地球軌道内の宇宙塵収集装置や、流星塵を初めて地球に持ち帰ったヴィルト第 2 彗星（the comet Wilde II）へのスターダストミッションに使用されています。この他にもエアロゲルは、降伏電圧が高いために高性能電気絶縁体として、高表面積のために触媒として、細孔径が小さいためにガスフィルターとして、温度差で駆動する親水性を利用した気相ポンプとして、また、毒性除去材料、音響装置の構成材料、安全性の高い殺虫剤としても試験されています。

開気孔を持つエアロゲル構造体は、さまざまな無機酸化物、炭素、ポリマー化合物から作製できます。実際、エアロゲルのメソポーラス材料は、各種非多孔質物質を用いて「描く」ことができる「3次元のキャンバス」と考えてもよいかもしれません。色々な骨格構造に多種多様な物質を添加することができるため、柔軟性の高い材料作製方法といえます^{7,8}。これは、ゾルゲル前駆体物質に官能基を改質または付加したり、細孔から溶媒を抽出した後に化学気相浸透法（CVI: chemical vapor infiltration）によって行うことができます。CVIは化学的には化学的気相成長法（CVD）に似ていますが、多孔質材料内部で反応が進みます。これらの方法を用いることで、エアロゲル骨格をその数倍の体積の物質で被覆することができます。このように、メソポーラス材料を作製するためのこのアプローチは、水素貯蔵だけでなく他の用途向けにもナノスケールでの材料調製を実現する、柔軟性と費用対効果の高い方法です。



メソポーラス酸化物とその水素貯蔵への応用

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

我々は、エアロゲル技術に基づく超低密度ナノ材料の調製とその性質に関する研究を1980年から行ってきました。また、ゲル内でアルコールの代わりに不燃性の二酸化炭素を使用する技術を開発し、低温で超臨界乾燥を行いました（31.1°Cおよび73.0 bar）⁹。さらに、金属酸化物（ SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Cr_2O_3 、 Zr_2O_3 ）、複合酸化物、その他の化合物を含む多種多様な組成のエアロゲル化合物を調製しました¹⁰。これらの多くの化合物は、超臨界乾燥処理の前後にコーティングまたは堆積を追加して行うことで得られました^{11,12}。さらに、多岐にわたる元素および化合物を、ゾルゲル化学反応、溶媒添加、および化学気相浸透法によって堆積させました。最も詳細に調べた組み合わせは、アセチレンを用いたCVIによって炭素コーティングしたシリカエアロゲルです。図1に、ドーブしていないシリカエアロゲルと炭素ドーブしたシリカエアロゲルを示します。この方法によって、我々はシリカ中への1%~400%の炭素含有（炭素の質量がシリカよりも4倍多い）に成功しました。



図1. 未ドーブ（左）および炭素ドーブ（右）の超低密度 SiO_2 網目構造材料の外観

水素貯蔵用メソポーラス酸化物

超低密度セラミック材料の重要な利点の1つとして、細孔の大きさと酸化物骨格材料の組成および官能性が挙げられます。エアロゲルは、合成パラメーターを変えることによって容易に改質することができます。そのアプローチの1つは、合成時（ゾルゲル段階）における前駆体混合物の組成を変えることです。たとえば、 $\text{Si}(\text{OAlk})_4$ または $\text{Ti}(\text{OAlk})_4$ （22 ページ以降の製品リスト参照）に遷移金属塩またはホウ素化合物をドーブし加水分解することで、遷移金属を酸化物網目構造の中に組み込むことが可能です。このとき、 $\text{A-CH}_2\text{-Si}(\text{OAlk})_3$ （22 ページ以降の製品リスト参照）や $(\text{A-CH}_2)_2\text{Si}(\text{OAlk})_2$ （アルドリッチ製品番号 371890、435171、539260）などの所定の官能基をもつ化合物を前駆体として使用した場合は、A部分と遷移金属の結合によって、酸化物網目構造材料に化学吸着サイトを追加することもできます（網目構造が形成された後に追加されます）。さらに、骨格構造を被覆する材料の組成を変えることで材料の特性を調整できますが、これは水素貯蔵のみならず、さまざまな用途での応用につながると考えられます。

メソポーラス酸化物網目構造が一度調製された後でも、いくつかの方法によって改質することができます。 X-SiO_2 多孔質網目構造の合成に使用された改質の例を図2に示します。ここでXは大容量の水素化合物で、エアロゲルの SiO_2 ナノ粒子の配列内に挿入されて細孔空間の大部分を満たします。

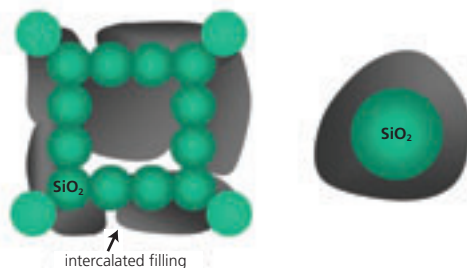


図2. 改質した活性酸化物ネットワークの模式図。右の図は、 X-SiO_2 を形成する水素化合物-Xでコーティングされた個々の酸化物ナノ構造を表しています。

次に、超低密度酸化物網目構造材料の模式図（2次元投影面内）を図3aに示します。これは、直径が約3 nmのシリカナノ粒子のネットワーク構造からなり、ナノ細孔は可視光の波長よりはるかに小さいサイズ（10 nmが代表値）になっています。図3bは合成された試料の透過型電子顕微鏡（TEM）像です。高度に多孔性の媒質が、ランダムに配置されたシリカナノ粒子の網目構造で構成されていることがわかります。コーティングされていないシリカ網目構造の比表面積は、BETによる測定で代表値が $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、かさ密度は約 $0.08 \text{ g}/\text{cm}^3$ です。

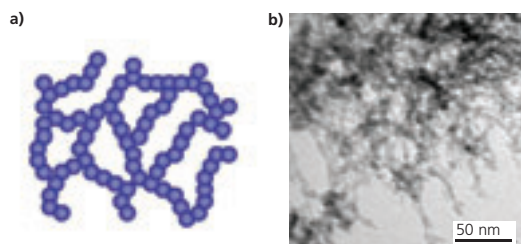


図3. (a) シリカナノ粒子のネットワークで構成された材料の模式図、(b) 超低密度シリカ酸化物網目構造材料のTEM像

我々は、水素貯蔵用に SiO_2 セラミックナノ粒子網目構造材料を改質したときの効果をより理解するために、まずその基本特性について研究しました。その結果、 SiO_2 ナノ粒子のネットワーク構造の表面積が非常に大きいため、物理吸着を利用した水素貯蔵に関して優れた性質を持っていることがわかりました。しかし、この材料の水素貯蔵容量は、まだ米国エネルギー省の質量貯蔵密度および体積貯蔵密度の目標を満たしていません。超低密度シリカ網目構造の液体窒素温度での吸着容量を図4に示します。測定は水素貯蔵体積測定装置（PCTPro、Hy-Energy社）¹³ を使用して行いました。水素吸着容量は40 barまで圧力とともに増加し続けることがわかります。

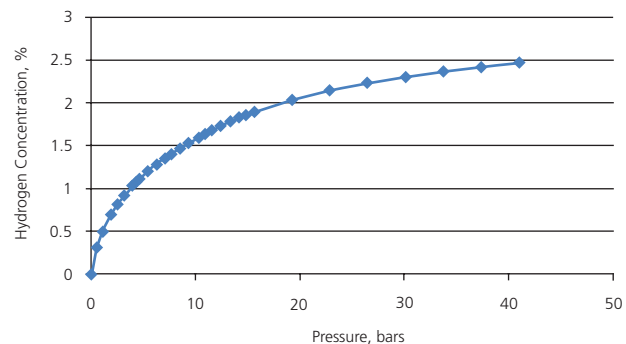


図4. 超低密度ケイ素網目構造材料の水素貯蔵容量と圧力の関係

水素の貯蔵密度を上げるために、高表面積であることに起因する物理吸着特性を残したまま、化学吸着特性を付加する試みを行いました。水素だけでなく他の反応物質の反応表面積の増大と同時に、拡散距離の短縮によって化学吸着速度を大幅に改善できるという別の利点をもたらすはずで

この検証のために、超低密度 SiO₂ エアロゲルナノ粒子網目構造中に MgNi (< 5 重量%) を組み込んだ複合材料を作製しました。マグネシウムを使用して 7.6 重量%の MgH₂ を含有した構造を作製しましたが、水素化物を通過する水素の拡散速度が律速となって、通常この材料の合成速度は遅くなります。一方、Ni は水素解離に有効な触媒であり、また、Mg と結合することで水素リッチな複合水素化物 Mg₂NiH₄ を形成可能な金属間化合物である Mg₂Ni を形成します。

MgNi/SiO₂ エアロゲル複合網目状構造の合成は、pH の調整による加水分解反応とアルコール中でのアルコキシシランの縮合から始まり、その後、CO₂ 置換と超臨界乾燥を行うという 2 段階プロセスで行われました。得られた SiO₂ ナノ粒子網目構造を、高真空環境下で物理気相成長または化学気相成長プロセスを用いて、Mg および Ni の気相浸透を行いました (固体 MgNi 合金ターゲットの気化にはパルスレーザーを使用しました)。予備測定では、改質シリカ網目構造での水素の物理吸着に加えて化学吸着が起こっていることが明らかになっています。

この酸化物ネットワーク構造がもたらす技術的な利点は、サイズ拡張性にあります。我々は、超臨界乾燥/ゾルゲル法に基づいたサイズの大きな材料の作製方法の探索と、化学気相浸透/堆積法による酸化物網目構造の多孔質性を利用したさまざまな化合物の組み込みの研究しています。その結果、さ

まざまな密度、構造、および形状の超低密度材料を作製することができます。たとえば一辺が最大 20 インチ (= 50.8 cm) である単一の正方形材料がパークレー研究所で合成されました (車載輸送用途での利用を想定しています)。このように、超低密度活性セラミック網目構造材料は既存の固体水素貯蔵用多孔質材料の代替品となることでしょう。

まとめ

このように、超低密度改質活性酸化物網目構造にはさまざまな可能性があることが明らかになっています。しかし現状のメソポーラスネットワーク構造の水素貯蔵容量はまだ十分ではなく、目標の水素貯蔵容量と反応速度を達成するためのさらなる研究が必要です。新規材料の最適化は、活性酸化物ネットワーク材料の構造と比表面積の調整、触媒相と化学吸着相の異なる組み合わせの探索などの、プロセス改善によって実現されるでしょう。

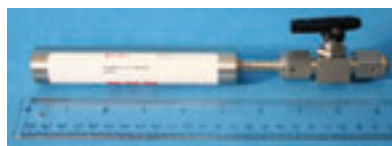
References:

- (1) Satyapal, S.; Petrovic, J.; Read, C.; Thomas, G.; Ordaz, G. *Catalysis Today* **2007**, *120*, 246.
- (2) Schlapbach, L.; Zuttel, A. *Nature* **2001**, *414*, 353.
- (3) Bogdanovic, B.; Sandrock, G. **2002 MRS Bulletin**, September 712.
- (4) Rosi, N.L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D.T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. *Science* **2003** *300*, 1127.
- (5) Rowsell, J.L.C.; Yaghi, O.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670.
- (6) Kistler, S.S. *Nature*, **1931** *127*, 741.
- (7) Mao, S. S.; Carrington, K. R.; Chen, X.; Hunt, A.; Gross, K., Hydrogen storage in ultra-low density silica aerogel, private communication.
- (8) Ayers, M.R.; Song, X.Y.; Hunt, A.J. *J. Mat. Sci.* **1996** *31*, 6251.
- (9) Tewari, P.H.; Hunt, A.J.; Lofftus, K.D. *Mat. Lett.* **1985** *3*, 363.
- (10) Hunt, A. *Encyclopedia Britannica Science Year Book*, **1996** 146.
- (11) Hunt, A.J.; Ayers, M.R.; Cao, W. *J. Non-Cryst. Solids* **1995** *185*, 227.
- (12) Balema, V. P. *Material Matters* **2006** *1*, 3, 3.
- (13) Gross, K. *Material Matters* **2006**, *2*, 2, 26.



ALD 用金属前駆体材料

アルドリッチでは、原子層堆積法 (ALD) システムに使用できるスチール製シリンダーに充填された高純度金属前駆体化合物を取り扱っております。詳しくは弊社ファインケミカル事業部までお問い合わせください。



Product Name	CAT. NO.
Tetrakis(dimethylamido)hafnium(IV)	666610
Bis(tert-butylimino)bis(dimethylamino)tungsten(VI)	668885
Tris(diethylamido)(tert-butylimido)tantalum(V)	668990
Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)	669008
Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)	669016
Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)	679798

Product Name	CAT. NO.
Titanium(IV) isopropoxide	687502
Silicon tetrachloride	688509
Tris(tert-butoxy)silanol	697281
Tris(tert-pentoxo)silanol	697303
Tris[N,N-bis(trimethylsilyl)amide]yttrium	702021

SIGMA-ALDRICH®

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

クロロシラン、アルコキシシラン化合物

Name	Structure	Purity	Physical Form	CAT. NO.
Methyltrichlorosilane		≥98%, GC ≥99.99% (as metals) deposition grade	liquid	679208-50G
Ethyltrichlorosilane		≥98%, GC ≥99.99% (as metals) deposition grade	liquid	679216-50G
Butyltrichlorosilane		≥98% deposition grade	liquid	679224-50G
Pentyltrichlorosilane		≥98% deposition grade	liquid	679194-50G
Trimethoxymethylsilane		≥98% deposition grade	liquid	679232-50G
Allyltrimethoxysilane		≥98% deposition grade	liquid	679267-50G
Isobutyl(trimethoxy)silane		≥98% deposition grade	solution	679364-50G
Trimethoxyphenylsilane		≥98% deposition grade	liquid	679313-50G
[3-(Diethylamino)propyl]trimethoxysilane		≥98% deposition grade	liquid	679356-50G
Triethoxyvinylsilane		≥98% deposition grade	liquid	679275-50G
n-Propyltriethoxysilane		≥98% deposition grade	liquid	679321-50G
Triethoxy(octyl)silane		99.99% trace metals basis 98% deposition grade	liquid	679305-50G
Triethoxyphenylsilane		≥98% deposition grade	liquid	679291-50G
Tetraethyl orthosilicate		99.999% trace metal basis	liquid	333859-25ML 333859-100ML
Tetrapropyl orthosilicate		≥98% deposition grade	liquid	679240-50G
Tetrabutyl orthosilicate		97%	liquid	T5702-25G T5702-100G

メンポラス酸化物とその水素貯蔵への応用

金属アルコキシド

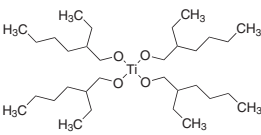
Name	Structure	Purity/Concentration	Physical Form	CAT. NO.
Magnesium acetate	$\left[\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- \right]_2 \text{Mg}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.999% trace metals basis	solid	229768-10G 229768-100G
Magnesium acetylacetonate	$\left[\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}(\text{O}^-)=\text{CH}-\text{CH}_3 \right]_2 \text{Mg}^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98%	solid	129577-25G
Magnesium ethoxide	$\left[\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}^- \right]_2 \text{Mg}^{2+}$	98%	granular	291846-100G 291846-500G
Aluminum acetylacetonate	$\left[\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}(\text{O}^-)=\text{CH}-\text{CH}_3 \right]_3 \text{Al}^{3+}$	99.999%	solid	674753-5G 674753-25G
Aluminum phenoxide	$\left[\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}^- \right]_3 \text{Al}^{3+}$	99.9% trace metals basis	solid	495131-5G 495131-25G
Aluminum-tri-sec-butoxide	$\left[\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}^- \right]_3 \text{Al}^{3+}$	97%	liquid	201073-100G 201073-500G
Titanium(IV) isopropoxide	$\left[\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}^- \right]_4 \text{Ti}^{4+}$	97%	liquid	205273-100ML 205273-500ML 205273-2L
Aluminum acetylacetonate	$\left[\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}(\text{O}^-)=\text{CH}-\text{CH}_3 \right]_3 \text{Al}^{3+}$	99%	solid	208248-100G 208248-500G
Aluminum isopropoxide	$\text{Al}(\text{i-PrO})_3$	≥99.99% trace metals basis	solid	229407-10G 229407-50G 229407-250G
Aluminum isopropoxide	$\text{Al}(\text{i-PrO})_3$	≥98%	solid	220418-100G 220418-1KG
Aluminum tert-butoxide	$\text{Al}(\text{t-BuO})_3$	-	powder	235849-10G 235849-50G
Aluminum ethoxide	$\text{Al}(\text{EtO})_3$	97%	solid	235857-25G 235857-100G
Aluminum acetate, basic	$\text{Al}(\text{OAc})_2(\text{OH})$	-	powder	294853-250G 294853-1KG
Aluminum tributoxide	$\text{Al}(\text{t-BuO})_3$	95%	solid	403350-5G
Aluminum-tri-sec-butoxide	$\left[\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}^- \right]_3 \text{Al}^{3+}$	99.99% trace metals basis	liquid	511609-5G
Aluminum tri-sec-butoxide	$\left[\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}^- \right]_3 \text{Al}^{3+}$	1.0 M in methylene chloride	solution	558907-500ML
Titanium(IV) methoxide	$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$	≥99.99% trace metals basis	solid	463582-25G
Titanium(IV) methoxide	$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$	95%	solid	404950-10G 404950-50G
Titanium(IV) ethoxide	$\text{Ti}(\text{EtO})_4$	-	liquid	244759-50G 244759-250G
Titanium(IV) butoxide	$\text{Ti}(\text{t-BuO})_4$	97%	liquid	244112-5G 244112-100G 244112-500G 244112-2KG
Titanium(IV) tert-butoxide	$\text{Ti}(\text{t-BuO})_4$	-	liquid	462551-25ML 462551-50ML
Titanium(IV) propoxide	$\text{Ti}(\text{PrO})_4$	98%	liquid	253081-100G 253081-500G



メソポーラス酸化物とその水素貯蔵への応用

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

Name	Structure	Purity/Concentration	Physical Form	CAT. NO.
Titanium(IV) isopropoxide	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right]_4 \text{Ti}^{4+}$	99.999% trace metals basis	liquid	377996-5ML 377996-25ML 377996-100ML
Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \text{Ti}^{4+} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_2$	75 wt. % in isopropanol	solution	325252-100ML 325252-500ML
Titanium(IV) oxide acetylacetonate	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 [\text{TiO}]^{2-}$	95%	powder	330833-10G 330833-50G
Titanium(IV) 2-ethylhexyloxide		95%	liquid	333484-250ML
Chlorotrisisopropoxytitanium(IV)	$\begin{array}{c} i\text{-Pr}-\text{O}-\text{O}-i\text{-Pr} \\ \\ \text{Ti} \\ \\ i\text{-Pr}-\text{O}-\text{O}-i\text{-Pr} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	95%	liquid	250627-100G 250627-800G
Chlorotrisisopropoxytitanium(IV)	$\begin{array}{c} i\text{-Pr}-\text{O}-\text{O}-i\text{-Pr} \\ \\ \text{Ti} \\ \\ i\text{-Pr}-\text{O}-\text{O}-i\text{-Pr} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	1.0 M in hexanes	solution	252670-100ML 252670-800ML
Zirconium(IV) ethoxide	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Zr} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	97%	solid	339121-5G 339121-25G
Zirconium(IV) butoxide	$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	80 wt. % in 1-butanol	solution	333948-100ML 333948-500ML 333948-2L
Zirconium(IV) <i>tert</i> -butoxide	$\begin{array}{c} t\text{-Bu}-\text{O}-\text{O}-t\text{-Bu} \\ \\ \text{Zr} \\ \\ t\text{-Bu}-\text{O}-\text{O}-t\text{-Bu} \end{array}$	99.999% trace metals basis	liquid	560030-5G 560030-25G
Zirconium(IV) propoxide	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Zr} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	70 wt. % in 1-propanol	solution	333972-100ML 333972-500ML
Zirconium(IV) isopropoxide isopropanol complex	$\begin{array}{c} i\text{-Pr}-\text{O}-\text{O}-i\text{-Pr} \\ \\ \text{Zr} \\ \\ i\text{-Pr}-\text{O}-\text{O}-i\text{-Pr} \end{array} \cdot \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	99.9% trace metals basis	powder	339237-10G 339237-50G
Zirconium acetate	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right]_4 \text{Zr}^{4+}$	in dilute acetic acid	liquid	413801-500ML 413801-2L
Zirconium(IV) acetate hydroxide	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right]_x \text{Zr}(\text{OH})_y$	-	powder	464600-100G 464600-500G
Zirconium(IV) acetylacetonate	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_4 \text{Zr}^{4+}$	98%	powder	338001-25G 338001-100G
Zirconium(IV) trifluoroacetylacetonate	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{F}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_4 \text{Zr}^{4+}$	97%	solid	383325-1G
Zirconium(IV) bis(diethyl citrate) dipropoxide	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{O}^- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \text{Zr}^{4+} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \right]_2$	-	liquid	515817-1L

チタン酸

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Lithium titanate	Li_2TiO_3	-	-325 mesh	powder	400939-100G 400939-500G
Lithium titanate, spinel	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	>99%	particle size <100 nm TEM) particle size <100 nm BET)	nanopowder	702277-25G
Aluminum titanate	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$	98.5% trace metals basis	particle size <25 nm BET)	nanopowder	634131-20G 634131-100G
Aluminum titanate	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$	-	-	powder	520209-250G
Titanium silicon oxide	$(\text{SiO}_2)(\text{TiO}_2)$	99.8% trace metals basis	particle size <50 nm BET)	nanopowder	641731-10G 641731-50G
Calcium titanate	CaTiO_3	99.9% trace metals basis	particle size <100 nm BET) particle size <50 nm XRD)	nanopowder	633801-25G 633801-100G
Iron(II) titanate	FeTiO_3	99.9%	-100 mesh	powder	400874-25G
Strontium titanate	SrTiO_3	$\geq 99.5\%$ trace metals basis	particle size <100 nm	nanopowder	517011-50G
Strontium titanate	SrTiO_3	99%	5 μm	powder	396141-100G 396141-500G
Strontium titanate	SrTiO_3	$\geq 99.99\%$ trace metals basis	10 × 10 × 0.5 mm	<110> single crystal substrate single side polished crystalline (cubic (a = 3.905 Å))	634670-1EA
Strontium titanate	SrTiO_3	99.99% trace metals basis	10 × 10 × 0.5 mm	<111> single crystal substrate single side polished	638161-1EA
Strontium titanate	SrTiO_3	-	10 × 10 × 0.5 mm	<100> single crystal substrate crystalline (cubic (a=3.905 Å))	634689-1EA
Barium titanate(IV)	BaTiO_3	99.995% trace metals basis	-	powder	256552-10G 256552-50G
Barium titanate(IV)	BaTiO_3	$\geq 99\%$ trace metals basis	particle size <100 nm BET)	nanopowder (cubic crystalline phase)	467634-25G 467634-100G
Barium titanate(IV)	BaTiO_3	99.9% trace metals basis	3 - 12 mm	pieces sintered	342939-50G
Barium titanate(IV)	BaTiO_3	99.9% trace metals basis	<2 μm	powder	338842-100G 338842-500G
Barium titanate(IV)	BaTiO_3	99%	<3 μm	powder	208108-500G 208108-2KG
Lead(II) titanate	PbTiO_3	$\geq 99\%$	<5 μm	powder	215805-250G
Bismuth(III) titanate	$\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{TiO}_2$	-	-325 mesh	powder	403687-100G



メソポーラス酸化物とその水素貯蔵への応用

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

タングステン酸

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Lithium tungstate	Li_2WO_4	98%	-	powder	400912-25G 400912-100G
Ammonium tungstate	$(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$	99.99% trace metals basis	-	powder	322385-10G 322385-50G
Sodium tungstate	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.995% trace metals basis	-	chunks	379751-5G 379751-25G
Sodium phosphotungstate	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99.9\%$ trace metals basis	-	powder	496626-25G
Sodium phosphotungstate	$\sim 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-	-	powder	P6395-25G P6395-100G P6395-500G
Magnesium tungstate	MgWO_4	99.9% trace metals basis	-325 mesh	powder	415073-10G
Potassium tungstate	K_2WO_4	$\geq 99.99\%$ trace metals basis	-	powder	483079-5G 483079-25G
Potassium tungstate	K_2WO_4	94%	-100 mesh	powder	372617-100G
Calcium tungstate	CaWO_4	-	-	powder	248665-100G 248665-500G
Strontium tungsten oxide	SrWO_4	99.9% trace metals basis	-200 mesh	powder	709220-10G
Silver tungstate	Ag_2WO_4	99.99% trace metals basis	-	powder	587362-10G
Cadmium tungstate	CdWO_4	-	-325 mesh	powder	401129-5G 401129-25G
Barium tungstate	BaWO_4	99.9% trace metals basis	-100 mesh	powder	343137-50G
Barium yttrium tungsten oxide	$\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{WO}_9$	99.9%	$< 5 \mu\text{m}$	powder	415170-25G
Bismuth tungsten oxide	$\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$	-	-200 mesh	powder	709239-10G

ジルコン酸

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Lithium zirconate	Li_2ZrO_3	-	-80 mesh	powder	400920-25G 400920-100G
Calcium zirconate	CaZrO_3	99.7% trace metals basis	particle size $< 25 \text{ nm}$ (XRD) particle size $< 50 \text{ nm}$ (BET)	nanopowder	631965-25G
Strontium zirconate	SrZrO_3	-	$10 \mu\text{m}$	powder	396168-250G
Barium zirconate	BaZrO_3	98.5% trace metals basis	particle size $< 50 \text{ nm}$	nanopowder	631884-25G
Barium zirconate	BaZrO_3	-	$< 10 \mu\text{m}$	powder	383309-250G
Lead(II) zirconate	PbZrO_3	99% trace metals basis	-325 mesh	powder	398888-50G 398888-250G

ニオブ酸

Name	Formula	Purity	Dimensions	Physical Form	CAT. NO.
Lithium niobate	LiNbO_3	99.9% trace metals basis	200 mesh	powder	254290-10G
Ammonium fluoroniobate	$^5[\text{NH}_4]^+ [\text{Nb}(\text{O})\text{F}_4 \cdot 2\text{NbF}_7]^-$	99.99%	-	powder	525707-10G
Sodium niobate	NaNbO_3	99.9%	-100 mesh	powder	400653-5G 400653-25G
Potassium niobate	KNbO_3	-	-	powder	541206-25G
Potassium heptafluoronioate(V)	K_2NbF_7	98%	-	powder	336645-25G
Zinc niobate	$\text{Zn}(\text{NbO}_3)_2$	97%	-	powder	548588-50G
Lead magnesium niobate	$(\text{PbO})_3(\text{MgO})(\text{Nb}_2\text{O}_5)$	$\geq 99\%$	-	powder	672874-25G

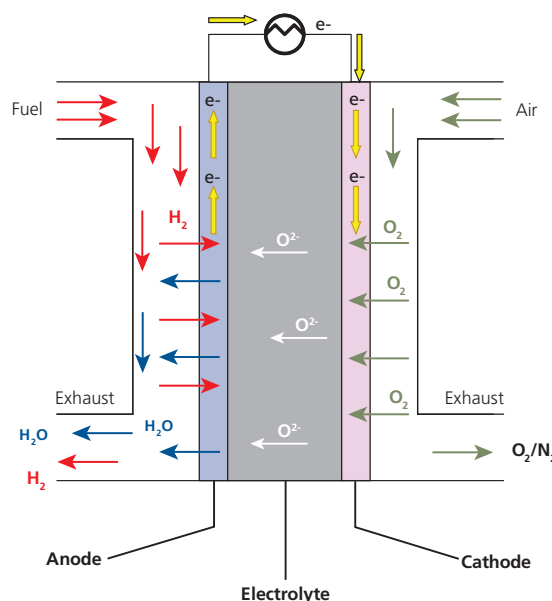
メンポールス酸化物とその水素貯蔵への応用

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 用酸化物

燃料電池は電気化学的反応により水素と酸素から電気を生成するシステムで、アノードとカソード、電解質から構成されます。固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cells) では、カソードとアノード電極は多孔性のセラミックス、電解質は高密度酸素イオン導電性セラミックスでできています (図 1)。よって 1000℃ 付近の高温での運転が可能となり、また内部改質が可能であるため、燃料に天然ガスやディーゼル燃料を利用できます¹。

高温での動作のため、各セル構成部品に非常に高い耐久性が要求されます。したがって、固体酸化物形燃料電池において、低コストで高温耐久性を持つ材料の開発が重要になります²。

固体酸化物形燃料電池のアノード、カソード、電解質にご利用いただける材料を下記の表に示しました。イットリウム安定化ジルコニア (YSZ: Yttria Stabilized Zirconia) やランタンストロンチウムマンガンナイト (LSM: Lanthanum Strontium Manganite)、ガドリニウムドープセリア (GDC: Gadolinium doped Ceria) など、多岐にわたる材料をご提供しております。



References:

- 1 High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells. Fundamentals, Design and Applications; Singhal, S.C., Kendal, K. Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2003.
- 2 U.S. Department of Energy. Energy Efficiency and Renewable Energy. The Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program. www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/ (last accessed May 5, 2009)

カソード材料

Material Name	Composition	CAT. NO.
Lanthanum strontium manganite	(La _{0.80} Sr _{0.20}) _{0.95} MnO ₃ , 50% Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{1.95} , 50%	704237-10G
Lanthanum strontium manganite, ≥99%	(La _{0.80} Sr _{0.2})MnO ₃ , 50% (Y ₂ O ₃) _{0.08} (ZrO ₂) _{0.92} , 50%	704245-10G
Lanthanum strontium cobalt ferrite	(Ce _{0.9} Gd _{0.1})O _{1.95} , 50% (La _{0.60} Sr _{0.40})(Co _{0.20} Fe _{0.80})O ₃ , 50%	704253-10G
Lanthanum strontium manganite, ≥99%	(Ce _{0.9} Gd _{0.1})O _{1.95} , 50% (La _{0.80} Sr _{0.20})MnO ₃ , 50%	704296-10G

アノード材料

Material Name	Composition	CAT. NO.
Nickel oxide - Yttria-stabilized zirconia	Nickel oxide, 66 wt. % Yttria-stabilized zirconia, 34 wt. %	704202-10G
Nickel oxide - Cerium samarium oxide, ≥99% trace metals basis	Cerium Samarium Oxide, 40 wt. % Nickel Oxide, 60 wt. %	704210-10G

電解質

Material Name	Composition	CAT. NO.
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	ZrO ₂ /yttria 3% as stabilizer	572322-25G
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	ZrO ₂ /yttria ~8% as stabilizer	464228-100G 464228-500G
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	ZrO ₂ /yttria ~5.3% as stabilizer	464201-100G 464201-500G
Cerium(IV) oxide-gadolinium doped	CeO ₂ /gadolinium 10 mol % as dopant	572330-25G
Zirconium(IV) oxide-yttria stabilized	ZrO ₂ /yttria 8% as stabilizer	572349-25G
Cerium(IV) oxide-gadolinium doped	CeO ₂ /gadolinium 20 mol % as dopant	572357-25G
Cerium(IV) oxide-samarium doped	CeO ₂ /samarium 15 mol % as dopant	572365-25G
Cerium(IV) oxide-yttria doped	CeO ₂ /yttria 15 mol % as dopant	572381-25G

材料科学研究でお困りのことはございませんか？

Material Matters™

Aldrich 材料科学分野の季刊テクニカルニュースレターです。

最新のトピックス、第一線研究者によるレビュー
アプリケーションノートなどをご紹介します

既刊特集内容(カッコ内は号数)

- ナノ材料の応用最前線 (2-1)
- 水素貯蔵材料 (2-2)
- 有機エレクトロニクス (2-3)
- 先端金属および合金 (2-4)
- 3次元ナノおよびマイクロ構造 (3-1)
- ナノスケール表面改質 (3-2)
- 生体材料 (3-3)
- 代替エネルギー (3-4)
- ナノ材料とその合成方法 (4-1)
- 先端セラミック材料 (4-2)



定期的にお送りいたします！ 新規登録募集中！

お申込は、以下の URL をご利用ください。 <http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp>
または、 sialjp@sial.com へ「Material Matters 定期送付希望」と明記の上ご連絡ください。

・本カタログに掲載の製品及び情報は2009年10月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。
最新の情報は、弊社Webサイト (sigma-aldrich.com/japan) をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途には使用できません。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL:03-5796-7330 FAX:03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL:03-5796-7320 FAX:03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ

SAJ1120 2009.10

SIGMA-ALDRICH®