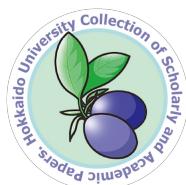




HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	希土類ケイ酸塩酸素アパタイト中の酸化物イオン伝導経路
Author(s)	奥寺, 浩樹; Okudera, Hiroki; 鱒淵, 友治 他
Citation	日本結晶学会誌, 53(1), 86-90 https://doi.org/10.5940/jcrsj.53.86
Issue Date	2011-02-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/73277
Type	journal article
File Information	crystal53.86.pdf



4. 都市鉱物（材料科学）

希土類ケイ酸塩酸素アパタイト中の酸化物イオン伝導経路

金沢大学理工学域自然システム学系 奥寺浩樹

北海道大学工学研究院物質化学部門 鱒渕友治, 吉川信一

Hiroki OKUDERA, Yuuji MASUBUCHI and Shinichi KIKKAWA: Conductuion Pathway of Oxide Ions in Rare-Earth Silicate Oxyapatites

Apatite-type $RE_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ rare-earth silicate compounds are of great interest for their oxide ion conductivity at moderate temperatures. Crystallographic space group and structural parameters of $\text{La/Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ were investigated based on single-crystal X-ray diffraction data at room temperature for $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and at various temperatures from 150 to 900 K for $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Based on the most accurate diffraction data to date, these compounds have an apatite prototype structure (space group $P6_3/m$) with no symmetry lowering, site splitting nor interstitial oxide ion in the structure. Most striking feature of the structure is large anisotropy in thermal motions of the oxide ion at the anion channel site. Even at room temperature, the mean-square displacement of the channel oxide ion in $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ is 16 times larger in $[001]$ than those normal to the direction. Not striking but important point is that there is no sign of interstitial oxide ion which had been proposed as a charge carrier in $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and related compounds. These findings imply straight migration of oxide ion inside the channel as a primary mechanism of oxide-ion conductivity in these compounds. Size and shape of the anion channel might be a key to achieve high oxide-ion conductivity in these compounds.

1. はじめに

内燃機関の代替品として固体酸化物燃料電池が精力的に開発されている。燃料電池の効率を上げるためには使用する固体電解質の特性が重要であることは言うまでもない。その視点、特に比較的低温領域で高い伝導率を示すことから酸化物イオン伝導体としての希土類ケイ酸塩酸素アパタイト ($RE_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$; RE = 希土類元素) が注目されている。本稿ではまずアパタイト構造の特徴とこの構造が注目される理由を説明し、これまでに提案されてきた酸化物イオン伝導の機構と筆者らが行った構造精密化の結果とを比較していく。

1.1 アパタイト構造と陰イオンチャンネル

アパタイト型酸化物の一般式は $A_5(\text{BO}_4)_3X$ で表され、構造中には3つの独立した陽イオン席 ($M1 \sim M3$)、3つの酸化物イオン席 ($O1 \sim O3$)、1つの X 陰イオン席がある。A 陽イオンは $M1$ ($4f\ 3..$)、 $M2$ ($6h\ m..$) 席を占める。配位数は $M1$ 席が9で決まっているのに対し $M2$ 席では陰イオンチャンネル内にある X 陰イオン席の座標次第で7か8になる。 $M3$ ($6h$) 席を占める B 陽イオンは酸化物イオンとともに BO_4 四面体を作り、多くの場合は構造中で剛体的に振る舞う。 BO_4 四面体は互いに独立しており、 $M1$ 、 $M2$ 席を介して接続している。 $M2$ 席と $O3$ ($12i\ 1$) 席は c 軸を囲むようにそれぞれが正三角形に配置しており、これらは

$M2_3$ ($z = -1/4$)、 $O3_3$ ($-0.1 \leq z \leq 0$)、 $O3_3$ ($0 \leq z \leq 0.1$)、 $M2_3$ ($z = +1/4$) の順に連なって陰イオンチャンネルを構成している。これらはまた、正八面体に近い形をした $M2_6$ 反三角柱が面を共有して $[001]$ に連なり、扁平な $O3_6$ 反三角柱がそれらの共有面の中ほどにタガのように嵌っていると見ることもできる (図1)。 X 陰イオン席はこのチャンネル中の位置 $0, 0, z$ にあり、座標 z は組成により異なる。例えばアパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) や $\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ では X イオンは $M2_3$ の中央 ($z = 1/4$) に位置しているが、塩素アパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ では塩素イオンが全体の対称性を単斜晶系に下げつつ $[001]$ に移動し $O3_3$ の一方の中心に入る。鉛塩素アパタイト ($\text{Pb}_5(\text{BO}_4)_3\text{Cl}$; $B = \text{P}, \text{V}, \text{As}$) では塩素イオンはさらに $O3_6$ 反三角柱の中心 ($z = 0$) まで移動している。このように、陰イオンチャンネル中での陰イオン席の位置は自由度が高いため、組成 (電荷) と構造 (原子間距離) を適切に設計すれば良質の陰イオン伝導体が得られるかもしれない。

1.2 酸化物イオン伝導の発見から単結晶実験まで

希土類ケイ酸塩酸素アパタイトの酸化物イオン伝導性が良好であることが1995年に報告され、その後数年で酸化物イオン伝導が c 軸方向に良好であること²⁾と La ケイ酸塩酸素アパタイトが好ましい特性を示すことがわかってきた。³⁾十分に確定していなかった相図も明らかになり、^{4),5)}酸化物イオンの伝導機構の解明と伝導率の向上が

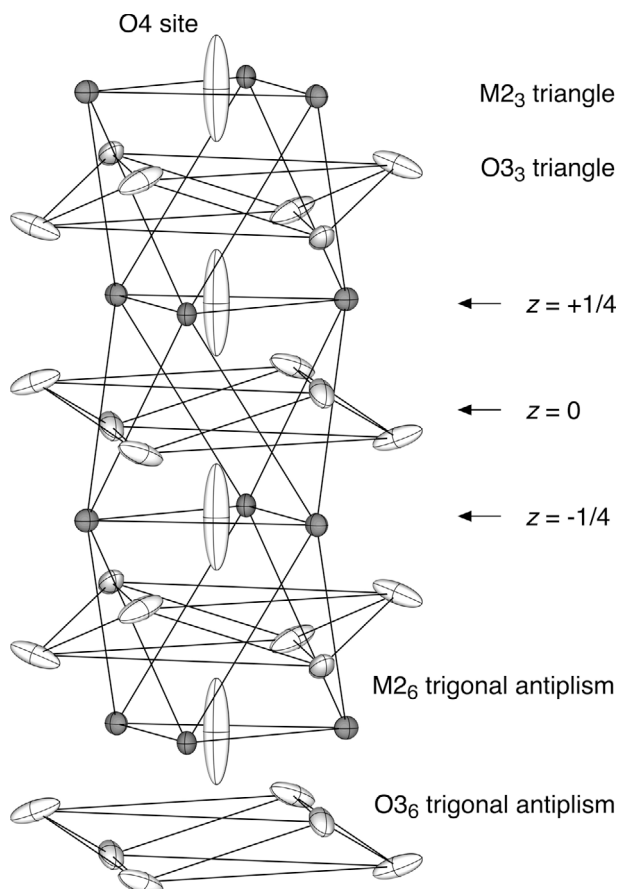


図1 陰イオンチャンネルの構造。(Atomic arrangement of the anion channel in the apatite structure.) $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ を例にとって各原子席を70%楕円で示す。このチャンネルはM2陽イオンから構成されるM2₆反三角柱のつながりと、それぞれの反三角柱の中間に嵌り込んだO3₆反三角柱との組み合わせで構成される。作図はVesta⁶⁾による(以降同じ)。

次の焦点となった。

Sansom⁷⁾らは粉末中性子回折データに基づいて $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ の構造を報告したが、彼らは(1)対称性が $P\bar{3}$ まで低下しており、さらに(2)陰イオンチャンネル内の酸化物イオンの位置(X陰イオン席あるいはO4席)は[001]に沿っていくつかに分裂している、とした。当時は組成と結晶度が良好な試料の調製に苦心していたところで、結晶度の良い試料を使った単結晶回折強度測定が待たれていた。筆者らは浮遊帯熔融法(FZ法)を用いてまず $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 、次いで $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶を合成し(鱒淵, 吉川),^{8),9)} その結晶構造の精密化を行った(奥寺).⁹⁾⁻¹¹⁾ FZ法では単結晶が合成できない $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ と $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ についても固相反応により得た試料について粉末中性子回折を行いリートベルト解析を行っている(鱒淵, 吉川).¹²⁾

2. 実験

2.1 単結晶試料調製から測定まで

単結晶X線回折強度測定に適した試料が得られなかった理由は主に合成手法にある。焼成による固相反応では組成のゆらぎ、分相、泡の混入などの問題が起こりがちなことに加えて単結晶X線回折実験に使用できる大きさの単一ドメイン試料が得られないことが多い。FZ法は内面が回転楕円体型に整形されて金メッキされているミラーハウジングの一方の焦点にハロゲンランプ(熱源)を、もう一方の焦点に原料棒を置き、集光加熱で原料棒を融解して種結晶上に結晶を育成するもので、上に挙げた問題を避けることができる。これら希土類ケイ酸塩酸素アパタイトの相図と合成の詳細についてはすでに文献にまとめられている。^{4),5)} $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 結晶は紫色を呈するのでFZ法での単結晶育成が可能だったが、集光加熱は無色透明な $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ の合成には向いていない。筆者らも $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 単結晶棒の育成には成功しなかったが、それでも得られた多結晶体から単結晶X線回折強度測定に十分な大きさの試料を取り出すことができた。これらの試料の硬度には異方性がなく、Bond法でほとんど真球に整形することができた。

回折強度の測定から結晶構造の精密化まででは、等価反射間で一致が悪かった回折強度をいくつか取り除いた⁹⁾⁻¹¹⁾ ことを除けば通常と異なる点はないので、ここでは詳細は省略する。強度測定は株式会社AFC-5S四軸自動回折計を使いMo-K α 線で行った。測定は $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ については室温で、 $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ については150~900 Kまでの温度領域について行った。試料の加熱には高温ガス吹き付け装置を使っている。等価反射の一致度は良好で、ほとんどの等価反射群内で最高強度と最低強度との差は10%以内に収まった。

$\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ と $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ は融液が不一致溶液となる組成なので単結晶が育成できない。これらについては固相反応により試料を得て、独日本原子力研究開発機構のHERMES粉末回折計にて波長1.82035 Åで測定した回折データを基にリートベルト解析を行った。これらの解析の詳細については原著を参照していただきたい。

2.2 空間群

Sansom⁷⁾らが報告した対称性の低下は天然の塩素アパタイトで報告されているような[001]に沿ってオフセットした陰イオンが長距離秩序を作るものとは様態が異なり、構造の弱い歪みを除けば陰イオンチャンネル内の酸化物イオンの一部が $z \approx 0.379$ の位置に移動するというものである。キャリアである酸化物イオンがチャンネル内をc軸に沿って移動するという前提で考えれば、低温でチャンネル内の酸化物イオンの位置が分裂しているのはありそうなことに思える。しかしSansomらのモデルでは酸化物イオンはチャンネル内に不均一に分布することになり、

いささか奇異な印象を受ける。筆者らはこの構造から出発して順次構造の精密化と対称操作の付加(空間群の高対称化)を進めて行った。すると、測定したどのデータセットについてもO4席の座標は $z = 1/4$ に、空間群は最終的に $P6_3/m$ に行き着いた。つまり原子の配列とその対称性はアパタイトのプロトタイプ構造とまったく同一であった。ただしO4席の熱振動楕円体の形状はアパタイトとは大きく異なる。⁹⁾⁻¹¹⁾

2.3 O4席の分裂あるいは熱振動楕円体の伸長

アパタイトのプロトタイプ構造ではO4席は $M2_3$ 三角形の中央に位置するからO4席の熱振動楕円体が $[001]$ に伸長することは直感的に理解できるが、それでも平均二乗変位量にして2~3倍程度である(例えば $Cd_5(PO_4)_3Cl^{13)}$ 。しかし希土類ケイ酸塩酸素アパタイトではさらに伸長しており、特に $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ で顕著であった(図2)。 $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ でのO4席の平均二乗変位量 $\langle u^2 \rangle$ は $[001]$ に沿って $0.217 \text{ \AA}^2$ 、それに垂直な方向へは $0.013 \text{ \AA}^2$ であり比率は16倍にもなる。⁹⁾これほど大きな異方性がある場合、O4席がチャンネル内でいくつかの席に分裂して静的な無秩序状態にあることを疑うべきだろう。しかしながら、いくつかの分裂の様態を仮定したものの計算の収束は悪化することはあったが改善することはなかった。用いた仮定のいくつかとそれらの結果はそれぞれの文献に述べられたとおりである。実際、O4席の分裂を仮定しなくとも $R(F)$, $wR(F)$ ともに十分に低い値になっており、 c 軸上の残差電子密度にも席の分裂を伺わせるものはない。つまりチャンネル内の電子密度を記述するには0, 0, $1/4$ の位置にある酸素の異方性調和型温度因子が最良ということになる。

$Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ でも伸長は顕著ではあるが(室温で4.7倍)、900 Kでも電子密度が c 軸に沿って繋がるようなことはなく、異方性調和型温度因子で十分記述できる範囲にあった。^{10),11)}上記の空間群とO4席の熱振動楕円体につ

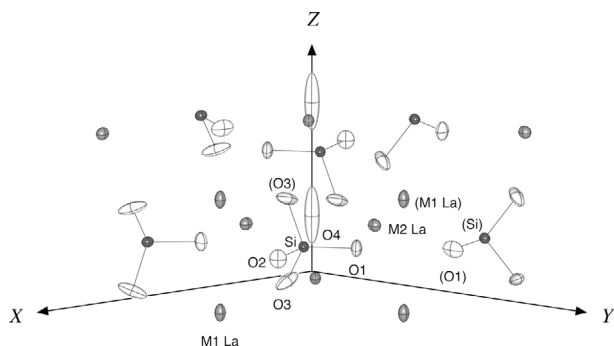


図2 $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ のORTEP図。(ORTEP diagram of $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$.) 各原子席を70%楕円体で示す。 $-0.1 \leq x \leq 0.9$, $-0.1 \leq y \leq 0.9$, $-0.1 \leq z \leq 0.9$ の領域について、独立領域内の席とそれらの等価位置をそれぞれ括弧なし、括弧ありで区別して示す。

いては $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ と $Sr_2La_8(SiO_4)_6O_2$ についても同様の検討を行い同様の結果を得ている。¹²⁾

3. 酸化物イオンの移動経路

3.1 伝導経路：精密化された構造と提案されているモデルとの比較

対称性が低下しているという報告の数年後に、Tolchardらは酸化物イオン伝導の経路として陰イオンチャンネル内での正弦曲線的な酸素原子の移動モデルを提唱した。¹⁴⁾ $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ についての彼らの計算機シミュレーションでは空間群 $P\bar{3}m$ を仮定して構造の変形に若干の自由を与えており、陰イオンチャンネル内酸化物イオンの間隔はわずかに不等間隔になっている。彼らの解釈を言葉で表すのは簡単ではないが、要はO4席の酸化物イオンがまっすぐに隣のO4席に飛び移るのではなく、これとは別の酸素(O4席の酸化物イオンの一部)が周囲の SiO_4 四面体を傾けたり変形させてM2席とO4席を迂回しながらチャンネル内を移動するというものである。その翌年には $La_{9.55}(SiO_4)_6O_{2.33}$ 粉末試料についてX線回折プロファイルと中性子線回折プロファイルを使った構造精密化の結果がLeón-Reinaらによって報告され、空間群は $P6_3/m$ であるものの前述の計算機シミュレーションで予想された位置(O5席)に格子間酸素が見つかったとしている。¹⁵⁾ León-Reinaらはこの結果とインピーダンス測定の結果に基づき、この格子間酸素の移動こそが酸素イオン伝導機構であると結論した。これらの報告を踏まえて残差電子密度を検証してみても、該当する位置(O5席： $x \approx 0.00$, $y \approx 0.22$, $z \approx 0.58$)に有意な残差電子密度は残っていない。 SiO_4 四面体そのものについてもO-Si-O角度は $106 \sim 112^\circ$ の範囲に収まっているし、^{*1} O1~O3の平均二乗変位量の最小値はO-Si結合上にあり、またSiイオンの平均二乗変位量はすべての原子のうちの最小値である。つまり SiO_4 四面体はほとんど変形しておらず、重心を動かさずにその場で秤動している。León-ReinaらはXY面に近い面内で一方向に大きく変位するO3席の原子変位の異方性がO5席(この席はO3席とはほぼ同じXY面内にあって、かつO3席から $1.08 \text{ \AA}$ しか離れていない)からの斥力の存在とそれによる SiO_4 四面体の変形/回転を示しているとしたが、上述の変位の大きな方向は近傍の2つのM2席(La)と1つのM3席(Si)との結合方向から外れた方向であり、その方向の両側には不完全に占められたM1席と第3近接のM2席がある(図3)。^{*2} つまりこの異方性は単に配位環境からの要請に過ぎないように思われる。格子間酸化物イオンの存在について同様の報告は $La_{10}(SiO_4)_6O_4$ についてもある

*1 この分布を歪んでいると取るか否かは意見が分かれる。筆者が検討したところアパタイト構造を取る化合物中の BO_4 四面体はどれも同程度の角度分布を示している。

*2 この異方性自体はアパタイト系無機物に共通している。

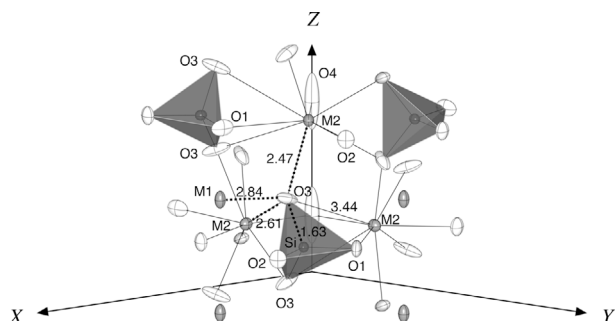


図3 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 構造中でM2席を介した BO_4 四面体の接続をORTEP図として示す。(ORTEP diagram of $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ for BO_4 polyhedra and their linkage via M2 site La atoms.) 投影の向きは図2に同じ。

し、¹⁶⁾ Tolchard らによるモデルのほかにも Béchade らはもう少し複雑なモデルを提唱している。¹⁷⁾ 筆者らの結果は酸素過剰の試料と格子間酸素の存在を否定するものではないが、少なくとも $\text{La}/\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ では上で提唱されているような格子間酸素は存在しない。筆者らが合成した試料では過剰な酸素を格子間に仮定する積極的な理由もないし、なにより伝導が起きている状態での測定ではないから、この結果は至極妥当なものであると考えている。 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ほど伝導率が高くないとはいえ $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ での伝導率の異质性は単結晶試料についての測定結果から明らかであり、チャンネル内の電子密度分布も $[001]$ に長く伸びているから、これらの試料についての $[001]$ への酸化物イオン伝導はチャンネル内酸化物イオンの直線的な移動によると考えるのが妥当に思われる。Ali らは $\text{La}_{9.69}(\text{Si}_{5.70}\text{Mg}_{0.30})\text{O}_{26.24}$ について粉末中性子線回折強度測定¹⁸⁾ を、 $\text{La}_{9.71}(\text{Si}_{5.81}\text{Mg}_{0.18})\text{O}_{26.37}$ について粉末X線回折強度測定¹⁹⁾ を行い、これら酸素過剰の組成では上述のO5位置をわずかながら酸素が占めると報告している。ただし、核密度分布の解析結果から、O5位置を占める酸素イオンは $[001]$ に垂直な方向への伝導に寄与するだろうと述べている。¹⁸⁾

$\text{La}/\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ではM2席はLa/Ndで完全に埋まっていて、M1席のいくらかが空席になっている。それに対して $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ と $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ではM1, M2席ともに陽イオンで完全に満たされている。これら四試料についての伝導率を調べたところ、M1, M2席ともに満たされている後者の二試料がM1席に空席をもつ前者の二試料に比べて明らかに低い伝導率を示した。¹²⁾ M1席の空席配置は無秩序かつ静的なものであり、空席に隣接した BO_4 四面体がO3席を反対側にあるM2席に向かわせるように回転していたとしてもやはり静的なものであろう。しかしこの空席があることがフレームワーク全体の振動モードに影響し、チャンネル内酸化物イオンの移動のしやす

さに貢献しているのかもしれない。

3.2 陰イオンチャンネルの大きさとイオン伝導性

異種陽イオンの注入によるイオン伝導性の向上は早くも2001年にAbramらによって、²⁰⁾ 2003年にはSansom and Slaterによって²¹⁾ 報告されている。その後も多くの報告があるが、多くは構造中の酸素を過剰にしてキャリア酸化物イオンを増やそうとするものである。これらの報告の中ではM2₃とO3₃の2つの正三角形の大きさに関する考察が興味深い。^{16), 22)} YoshiokaはM3席のSiをAl, Mgで置換するとO3₃が拡大し、それが伝導率を大きくしていると指摘している。¹⁶⁾ 一方でKinoshitaらはM3席のSiをMgで置換するとO3₃には変化がなくM2₃が拡大するとしている。²²⁾ すでに述べたようにアパタイト構造でのX陰イオン席の位置は全体の組成により変わるが、リン酸塩塩素アパタイトではO3₆反三角柱が大きくなときにはClがその中心(0, 0, 0)に収まっていることを指摘しておく。これから類推すればO3₃の面積は酸化物イオンの移動度に直接関係するかもしれない。実際、筆者ら(鱒淵, 吉川)が行った粉末中性子回折による検討¹²⁾ ではO3₃の小さなもの($\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$)より大きなもの($\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$)のほうが高い伝導率を示す傾向が見えている。今のところ $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ でのO3₃の面積の報告値をとってみてもYoshioka¹⁶⁾による11.27 Å²から筆者ら¹²⁾による11.94 Å²まで広くばらついていて、現状では精度の高い議論はできそうにないが、この点についてはさらに検証する価値があるように思われる。

4. 今 後

$\text{La}/\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ については格子間酸素の存在を前提とする積極的な理由もないし、なにしろ実際に検出できていないので、この組成で陰イオンチャンネル内酸化物イオンの直線的な移動以外の伝導機構を見つけ出そうと思うなら実際にイオン伝導が起きている状態で回折強度測定を行う必要がある。一方で酸素過剰型試料については伝導経路上にキャリアが取り残されていることが期待できる。多数報告されている酸素過剰型試料についての伝導率はきわめて高い。はたして過剰な酸化物イオンは格子間にあるのか、かつイオン伝導に関与しているのか、それとも陰イオンチャンネル内で $[001]$ に整列しているのか、酸素過剰組成をもつ単結晶試料の合成と高精度な回折強度の測定が待たれる。

文 献

- 1) S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono and Y. Sadaoka: *J. Mater. Chem.* **5**, 1801 (1995).
- 2) S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi, K. Kodaira, M. Sato, S. Kakita, T. Suzuki and K. Itoh: *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 507 (1999).
- 3) S. Nakayama and M. Sakamoto: *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1413 (1998).
- 4) Y. Masubuchi, M. Higuchi and K. Kodaira: *J. Crystal Growth* **247**,

207 (2003).

- 5) M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa and K. Kodaira: *Solid State Ionics* **174**, 73 (2004).
- 6) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653 (2008).
- 7) J. E. H. Sansom, D. Richings and P. R. Slater: *Solid State Ionics* **139**, 205 (2001).
- 8) Y. Masubuchi, M. Higuchi, H. Katase, T. Takeda, S. Kikkawa, K. Kodaira and S. Nakayama: *Solid State Ionics* **166**, 213 (2004).
- 9) H. Okudera, Y. Masubuchi, S. Kikkawa and A. Yoshiasa: *Solid State Ionics* **176**, 1473 (2005).
- 10) H. Okudera, A. Yoshiasa, Y. Masubuchi, M. Higuchi and S. Kikkawa: *Z. Kristallogr.* **219**, 27 (2004).
- 11) H. Okudera, A. Yoshiasa, Y. Masubuchi, M. Higuchi and S. Kikkawa: *J. Solid State Chem.* **177**, 4451 (2004).
- 12) Y. Masubuchi, M. Higuchi, T. Takeda and S. Kikkawa: *Solid State Ionics* **177**, 263 (2006).
- 13) K. Sudarsanan, R. A. Young and J. D. H. Donnay: *Acta Crystallogr.* **B29**, 808 (1973).
- 14) J. R. Tolchard, M. S. Islam and P. R. Slater: *J. Mater. Chem.* **13**, 1956 (2003).
- 15) L. León-Reina, E. R. Losilla, M. Martínez-Lara, S. Bruque and M. A. G. Arda: *J. Mater. Chem.* **14**, 1142 (2004).
- 16) H. Yoshioka: *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3099 (2009).
- 17) E. Béchade, O. Masson, T. Iwata, I. Julien, K. Fukuda, P. Thomas and E. Champion: *Chem. Mater.* **21**, 2508 (2009).
- 18) R. Ali, M. Yashima, Y. Matsushita, H. Yoshioka, K. Ohoyama and F. Izumi: *Chem. Mater.* **20**, 5203 (2008).
- 19) R. Ali, M. Yashima, Y. Matsushita, H. Yoshioka and F. Izumi: *J. Solid State Chem.* **182**, 2846 (2009).
- 20) E. J. Abram, D. C. Sinclair and A. R. West: *J. Mater. Chem.* **11**, 1978 (2001).
- 21) J. E. H. Sansom and P. R. Slater: *Solid State Phenomena* **90-91**, 189 (2003).
- 22) T. Kinoshita, T. Iwata, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, E. Champion, P. Thomas, H. Yoshida, N. Ishizawa and K. Fukuda: *Solid State Ionics* **181**, 1024 (2010).

プロフィール



奥寺浩樹 Hiroki OKUDERA
 金沢大学理工研究域自然システム学系
 School of Natural System, College of Science and Engineering, Kanazawa University
 〒920-1192 石川県金沢市角間町
 Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan
 TEL. 076-264-6525, FAX. 076-264-6545
 e-mail: okudera@kenroku.kanazawa-u.ac.jp
 最終学歴：金沢大学大学院自然科学研究科博士課程修了, 学術博士
 専門分野：鉱物学・結晶学
 現在の研究テーマ：遷移金属酸化物の結晶化学, 機能性薄膜の評価
 趣味：独創的な料理



鱒渕友治 Yuji MASUBUCHI
 北海道大学工学研究院
 Faculty of Engineering, Hokkaido University
 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目
 N13W8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, Japan
 TEL. 011-706-6742, FAX. 011-706-6740
 e-mail: yuji-mas@eng.hokudai.ac.jp
 最終学歴：北海道大学大学院工学研究科博士後期課程 博士 (工学)
 専門分野：無機材料化学
 現在の研究テーマ：新規酸窒化物ナノファイバーの形成と形態制御
 趣味：サッカー (TV 観戦と年数回のプレー)



吉川信一 Shinichi KIKKAWA
 北海道大学工学研究院
 Faculty of Engineering, Hokkaido University
 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目
 N13W8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, Japan
 TEL. 011-706-6739, FAX. 011-706-6739
 e-mail: kikkawa@eng.hokudai.ac.jp
 最終学歴：大阪大学大学院理学研究科博士後期課程修了, 理学博士
 専門分野：無機材料化学
 現在の研究テーマ：機能性金属窒化物および酸窒化物の創製と構造
 趣味：去年までは、雪があればスキー, 消えればホーストレッキングでしたが。