

Title	Studies on Synthesis and Properties of Mixed Oxides Containing Bivalent Europium and Niobium
Author(s)	石川, 謙二
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/2319">http://hdl.handle.net/11094/2319</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

[ 3 ]

氏名・(本籍)	石 川 謙 二
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 6 0 2 8 号
学位授与の日付	昭 和 5 8 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ユウロピウム (II) とニオブを含む複合酸化物の合成と物性 に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 塩川 二郎  教 授 田村 英雄 教 授 田中 敏夫 教 授 岡原 光男  教 授 永井 利一

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新しい機能性材料の開発を目的として、2価のユウロピウムとニオブからなる複合酸化物を合成し、その諸物性を検討したもので、緒言と3つの章及び総括からなっている。

緒言では、本研究の目的の概要を述べている。

第1章では、2価のユウロピウムを含有するニオブブロンズをユウロピウムと酸素の組成を種々に変えて合成し、このブロンズがユウロピウムと酸素の濃度に不定比性を持つ化合物であることを見出すとともに、結晶中に酸素欠陥がないブロンズでは、その構造は、Eu/Nb値が0.65以上では立方、0.65以下では正方晶系に属し、多量の酸素欠陥を有するブロンズでは全組成域で立方晶となることを認めている。立方晶系に属するブロンズは、金属的な電気伝導を示し、正方晶系に属するブロンズは半導体的な電気伝導を示すが、その差異の現れる原因をバンドモデルを用い説明している。金属伝導を示す立方晶ブロンズについては、電気抵抗が光学モードの格子振動による伝導電子の散乱によってもたらされること及び酸素欠陥を多量に含んだブロンズでは酸素欠陥と電子の間に静電的な相互作用が存在することを明らかにしている。

第2章では、ユウロピウム (II) ニオブブロンズの気相の酸素に対する耐酸化性と酸化の機構を追求している。このブロンズ中では2価のユウロピウムは 550 K以上で酸化し、その酸化機構が立方晶ブロンズと正方晶ブロンズとでは異なることを見出している。

第3章では、ユウロピウム (II) ニオブブロンズの電気特性を改善、すなわち、電気抵抗の温度係数がきわめて小さな材料の開発を目的として、このブロンズをジルコン酸ユウロピウム (II) あるいは、チタン酸ユウロピウム (II) とともに焼結し、それらの電気特性を検討している。その結果、ジ

ルコン酸ユウロピウム (II) を含む焼結体が電気抵抗材料として有望であるとの結論を得ている。

総括では、各章の結果の概要を述べている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、特異な磁氣的性質を有する2価のユウロピウムと電氣的に興味ある挙動を示すニオブとの複合酸化物を合成し、それらの物性を検討することにより、新しい機能性材料開発のための基礎的資料を得ようとしたものであり、以下の新しい知見と結果を得ている。

- (1) ユウロピウム (II) と酸素の組成が種々に異なるユウロピウム (II) ニオブブロンズの合成に成功し、このブロンズは組成によって立方あるいは正方晶系に属することを認め、また組成による相の変化を構造面から解明している。
- (2) 立方晶ユウロピウム (II) ニオブブロンズは金属伝導、正方晶ブロンズは半導体的な電気伝導を行なうことを見出し、これについてバンドモデルを用いて説明している。さらに、立方晶ブロンズ中において酸素欠陥と伝導電子の間に静電的な相互作用が存在することを実験的に確認している。
- (3) ユウロピウム (II) ニオブブロンズの耐酸化性について検討し、立方晶ブロンズと正方晶ブロンズでは酸化の機構が異なることを見出している。
- (4) ユウロピウム (II) ニオブブロンズは特定の組成で電気抵抗の温度係数が非常に小さくなることを見出し、さらに、このブロンズにジルコン酸ユウロピウム (II) あるいはチタン酸ユウロピウム (II) を添加することにより、特に前者を添加した場合において、より電気抵抗の温度係数が小さな材料の得られることを指摘している。

以上の結果は、新しい機能性材料を開発する上において基礎的な知見を与えるものであって、学術及び応用の両面において、材料化学の分野の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。