

Title	Crystal Chemistry of Low-Valence Nickelates La ₂ Ni ₂ O ₅ and Ln ₃ Ni ₃ O ₇ (Ln = Pr and Nd)
Author(s)	森賀, 俊広
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3110240
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	もりがとしひろ 森 賀 俊 広
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 2 5 6 8 号
学位授与年月日	平成 8 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条 2 項該当
学位論文名	Crystal Chemistry of Low-Valence Nickelates $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ and $\text{Ln}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Pr}$ and Nd) (低原子価ニッケル酸化物 $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ 及び $\text{Ln}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd) の結晶化学)
論文審査委員	(主査) 教授 金丸 文一 (副査) 教授 海崎 純男 教授 久司 佳彦

論 文 内 容 の 要 旨

1986年の銅酸化物超伝導体の発見以後、ペロブスカイト型構造を基本とした化合物の報告が多数見られる。周期表において、この超伝導体の基本となる銅のとなりに位置するのがニッケルである。ニッケルもペロブスカイト関連構造を持つ化合物が知られている。ニッケルは一般的に2価の状態が安定であるが、1価のニッケルイオンは銅酸化物超伝導体の基本となる2価の銅イオンと等電子数となり、その1価のニッケルイオンを含むペロブスカイト関連構造を有する化合物には非常に興味もたれる。本論文では、ペロブスカイト型 LnNiO_3 ($\text{Ln}=\text{La}$, Pr , Nd) を親化合物としてトポタクティックに還元反応を行ったところ、新しい化合物 $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ 及び $\text{Ln}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd) の合成に成功した。これらの化合物では Ni K-XANES スペクトル解析及び Ni 2p_{3/2} 領域の XPS スペクトル解析により、Ni イオンが3価と1価に不均化を起し、それぞれ Ni^{3+}O_6 八面体6配位、 Ni^+O_4 平面4配位の状態をとっていることが明らかになった。

それぞれの化合物についてX線 Rietveld 解析を行った。 $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ は単斜晶系、空間群 C2/c で、単純ペロブスカイト型格子を基準として $2 \times 2 \times 2$ の超構造をとっており、 $\text{Ln}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd) は共に単斜晶系、空間群 P 2 で、単純ペロブスカイト型格子を基準として $3 \times 1 \times 3$ の超格子をとっていることが明らかになった。また、磁化率の温度依存性を測定したところ、 $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ は140Kをネール温度とする反強磁性体で、その高温部の常磁性部分から求めた有効磁気モーメントはボーア磁子単位で1.8となり、先ほどのNiイオンが不均化したモデルで計算される $\sqrt{3}$ の値とよく一致しており、このことからNiイオンの不均化が支持された。

還元反応の中間相として、化学組成が $\text{La}_3\text{Ni}_3\text{O}_8$ と思われる $\text{LaNiO}_{2.66}$ を見出した。この化合物も $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ と同様に、基本的にはNiイオンのスピンの反強磁性的にカップリングすることに由来する $T_c=230\text{K}$ の弱強磁性体であり、そのNiイオンも Ni^{3+}O_6 八面体6配位、 Ni^+O_4 平面4配位の状態をとっていることが明らかになった。

ペロブスカイト関連構造を有する LaNiO_{3-x} 系、 NdNiO_{3-x} 系について、酸素含有量の変化に伴うX線回折、XANES、XPSの変化から、Niイオンの原子価と構造の関係について考察した。酸素含有量が減少しても親化合物であるペロブスカイト型の構造を保っている間は、Niの価数は平均的に $(3-\alpha)$ で表されるような混合原子価状態をとっていると考えられる。しかし、ある組成よりも少ない酸素含有量になると、Niイオンは不均化を起し、 Ni^{3+} は八面体配位、 Ni^+ は平面四配位をとり、それらが秩序配列することにより $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ 及び $\text{Nd}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$ 等のペロブスカイト型構造の超構造をとるようになると考えられる。

また、ペロブスカイト LnNiO_3 中の Ni^{3+}O_6 が還元されて Ni^{2+}O_4 平面四配位に変化することに着目すると、これらの化合物は基本ペロブスカイト型格子を基準にして、 $[110]$ 方向に並んだ Ni^{3+}O_6 八面体の層が m 枚と Ni^{2+}O_4 平面四配位の層が n 枚を 1 周期として、それが $[001]$ 方向につながっている構造をとり、即ち、組成式 $\text{Ln}_{m+n} [\text{Ni}^{3+}\text{O}_6]_m [\text{Ni}^{2+}\text{O}_4]_n$ でそれぞれの構造を分類できることが明らかになった。ここで、 $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ は $m=1$, $n=1$ のメンバー、 $\text{Nd}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$ は $m=1$, $n=1$ のメンバーと考えられる。

論文審査の結果の要旨

森賀俊広君は、ペロブスカイト型 LnNiO_3 ($\text{Ln} : \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) の還元反応を制御し $\delta = 1/9, 1/6, 2/9$ の値を持つホモロガス化合物 $\text{LnNiO}_{3-\delta}$ の存在を見出すとともに、Ni イオンが八面体 6 配位 Ni^{3+} と平面 4 配位 Ni^{2+} に不均化することを明らかにし、Ni⁺を含む化合物系において新しい知見を得た。従って、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。