



Title	Hydrothermal synthesis of alkaline transition metal phosphates
Author(s)	二神, 理恵
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39202">https://hdl.handle.net/11094/39202</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	ふた 二	がみ 神	り 理	え 恵
博士の専攻分野の名称	博	士	(理)	学)
学 位 記 番 号	第	1	1	4 7 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平	成	6 年 6 月 9 日	
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当			
学 位 論 文 名	Hydrothermal synthesis of alkaline transition metal phosphates (アルカリ遷移金属リン酸塩の水熱合成)			
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

NASICON型の結晶構造をもつナトリウムイオン伝導体が興味を持たれている。本研究では $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ に着目した。この系においてはTiが3価と4価の混合原子価をとる $\text{Na}_x\text{Ti}^{\text{IV}}_{3-x}\text{Ti}^{\text{III}}_{x-1}(\text{PO}_4)_3$  ( $x > 1$ ) が報告されている。この不定比性物質はDelmas らにより電気化学的に合成されているが構造解析や物性測定等はい行われていない。そこで本研究では水熱法の特徴を生かして①高還元性水熱条件下における上記の混合原子価化合物の合成②水熱条件下からのプロトン置換型 $\text{Na}_x\text{H}_{1-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x < 1$ ) の直接合成を試み③生成物中のプロトンおよびナトリウムの挙動について調べることを目的とした。

NaOH水溶液、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液、およびアモルファスの $\text{Ti}(\text{OH})_4$ をテフロンで内張りしたミニオートクレーブに入れ、 $150 - 250^\circ\text{C}$ で1 - 5時間反応させた。その結果、 $220^\circ\text{C}$ 5時間の反応で混合原子価型 $\text{Na}_x\text{Ti}^{\text{IV}}_{3-x}\text{Ti}^{\text{III}}_{x-1}(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x > 1$ ) が合成できることがわかった。これらの試料は均質で結晶性がよく、結晶構造解析に必要な粉末X線回折データを十分示すことができた。水熱反応においてはpHを比較的高くし、還元剤を添加することにより、その雰囲気還元性へ制御できることがわかった。

またpHが低く、原料のNa濃度が低い条件においてプロトン置換型 $\text{Na}_x\text{H}_{1-x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x < 1$ ) が合成できることがわかった。高温で焼成した試料についてIR測定を行なったところ、POH伸縮振動が $800^\circ\text{C}$ まで存在していることがわかった。この結晶構造中ではプロトンは $\text{PO}_4$ 四面体に束縛されており自由には移動できないと思われる。複素インピーダンス法により電気伝導度を測定したところ、Naの量が減少すると全伝導度が減少する傾向が見られた。

上記の2通りの不定比性の試料についてX線回折の結果により格子定数を算出した。水熱合成した試料を $800^\circ\text{C}$ で焼成するとa軸は減少しc軸は増加するということがわかった。a軸の減少はM(2)サイトに存在する結晶水の脱離によるものと思われる。また混合原子価型の試料についてリートベルト解析を行ったところ、NaイオンにおけるNa(1)とNa(2)の占有の割合が従来報告されてきた例と異なっており、Naが1を越える場合でもNa(1)に空孔を持っていることがわかった。これが水熱合成試料においてc軸が短い原因であると思われる。焼成後にはNa(1)の占有率は1となり、残ったNaがNa(2)に入る様子が確認できたが、それと同時に対称性が $R\bar{3}c$ から $R3c$ に落ちていることが

明らかになった。電気伝導性はナトリウムイオンによるものと考えられ、非化学量論性が大きくなるに従って増加していた。活性化エネルギーはほぼ一定で0.72eVであった。

### 論文審査の結果の要旨

本論文では水熱条件下においてpHや還元雰囲気を変化させることによって、広い組成範囲でアルカリ含有量を制御したナシコン系のアルカリを含む遷移金属リン酸塩を合成することに成功し、その電気的な性質や脱水挙動および結晶構造について新しい知見を得た。よって博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認める。