



Title	パイロクロア型ニオブ酸錫およびタンタル酸錫の酸化により出現する新規な準安定相
Author(s)	喜多, 正雄
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45811">https://hdl.handle.net/11094/45811</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 喜 多 正 雄

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 19490 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 17 年 3 月 25 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当

工学研究科マテリアル応用工学専攻

学 位 論 文 名 パイロクロア型ニオブ酸錫およびタンタル酸錫の酸化により出現する新規な準安定相

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 松尾 伸也

(副査)

教 授 掛下 知行 教 授 田中 敏宏 助教授 小俣 孝久

助教授 勝山 茂

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、 $\text{Sn-Nb-O}$  系および  $\text{Sn-Ta-O}$  系パイロクロア相を酸化することにより新規な準安定相を作製し、その結晶構造、出現機構、および酸素放出挙動と電気伝導性などの物理化学的特性について研究したものである。

第 1 章では、本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、前駆体  $\text{Sn}^{\text{II}}_{1.62}(\text{Nb}_{1.86}\text{Sn}^{\text{IV}}_{0.14})\text{O}_{6.55}$  パイロクロア相を雰囲気酸素分圧、温度、時間を変化させて  $\text{Sn}^{\text{II}}$  を  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  まで酸化することにより、蛍石関連構造、 $\alpha\text{-PbO}_2$  関連構造、ルチル型関連構造の 3 種類の新規な準安定相が出現することを見出した。これら準安定相は前駆体の陽イオンの規則配列を保って酸素がインターカレートされることにより出現すること、および  $\alpha\text{-PbO}_2$  関連構造とルチル型関連構造の 2 相は酸素の積層面の滑りによって出現することを明らかにした。

第 3 章では、前駆体  $\text{Sn}^{\text{II}}_{1.64}(\text{Ta}_{1.88}\text{Sn}^{\text{IV}}_{0.12})\text{O}_{6.58}$  パイロクロアを酸化することにより、 $\text{Sn-Nb-O}$  系と同様に陽イオンの規則配列を保った蛍石関連構造、およびルチル型関連構造の 2 種類の準安定相が出現することを見出した。更にこの蛍石関連構造の相を酸素中、高温で焼鈍することにより、陽イオンが無秩序に分布した  $\alpha\text{-PbO}_2$  関連構造の準安定相が得られることを明らかにした。

第 4 章では、リートベルト解析、 $^{119}\text{Sn}$  メスバウアースペクトル、赤外線吸収およびラマンスペクトル解析を行い、新規な準安定相の空間群、原子座標および陽イオン周りの局所構造を明らかにした。

第 5 章では、 $\text{Sn-Nb-O}$  系および  $\text{Sn-Ta-O}$  系準安定相の熱安定性の差異について Nb と Ta の配位選択性と塩基性の観点から議論し、酸素分圧と温度によって異なる準安定相が出現する理由を明らかにした。

第 6 章では、 $\text{Sn-Ta-O}$  系の蛍石関連構造および  $\alpha\text{-PbO}_2$  関連構造の 2 つの準安定相について酸素放出挙動を調べ、前者の低温における酸素放出速度が大であることを明らかにした。

第 7 章では、準安定相の光吸収スペクトルを基に電子構造モデルを提案し、 $\text{Sn-Ta-O}$  系蛍石関連構造の準安定相の水素ガス中の電気伝導度はキャリア電子の注入により Ar 中と比べ 4 桁も上昇することを見出した。

第 8 章は本論文の総括であり、パイロクロア相の酸化により種々の物理化学特性を有する準安定相の創生が可能であることを述べた。

## 論文審査の結果の要旨

近年のデバイス素材への高度化・多様化の要求に応えるために、既存素材の高純度化や加工の高精度化とともに、新物質の開拓・探索の重要性が増している。特に発生起源の探求の考えに基づいた新規物質群へのアプローチは未知の機能の開拓をも含んでおり、将来の物質科学・材料科学の期待を担う領域となっている。

本研究は、複数の価数を取りえる陽イオンからなるパイロクロア相に酸素イオンがインターカレートされる現象に着目し、2価の錫イオン ( $\text{Sn}^{\text{II}}$ ) を含む  $\text{Sn-Nb-O}$  系および  $\text{Sn-Ta-O}$  系パイロクロア相を酸化して新規な準安定相の作製を新たに試み、得られた準安定相の結晶構造と出現機構、および酸素放出挙動と電気伝導性などの物理化学的特性について研究したものであり、主な成果は以下のとおりである。

- (1)  $\text{Sn}^{\text{II}}_{1.62}(\text{Nb}_{1.86}\text{Sn}^{\text{IV}}_{0.14})\text{O}_{6.55}$  パイロクロア前駆体を種々の酸素分圧、温度、反応時間で酸化することにより、陽イオンの規則配列を有し結晶構造が異なり、 $\text{Sn}^{\text{IV}}_{0.81}(\text{Nb}_{0.93}\text{Sn}^{\text{IV}}_{0.07})\text{O}_{4.085}$  で表される、蛍石関連構造、 $\alpha\text{-PbO}_2$  関連構造、ルチル関連構造の3種類の新規な準安定相が出現することを見出している。
- (2)  $\text{Sn}^{\text{II}}_{1.64}(\text{Ta}_{1.88}\text{Sn}^{\text{IV}}_{0.12})\text{O}_{6.58}$  パイロクロア前駆体を種々の酸素分圧、温度、反応時間で酸化することにより、陽イオンの規則配列を有する蛍石関連構造とルチル関連構造の2種類の準安定相が出現することを見出している。さらに、この蛍石関連構造相を酸素中、高温で焼鈍することにより、陽イオンが無秩序に分布した  $\alpha\text{-PbO}_2$  関連構造の準安定相が得られることを見出している。
- (3) 結晶化学的検討により、パイロクロア前駆体中の陽イオンの拡散を伴わずに蛍石関連構造は出現すること、さらにはその後の酸素の積層面の滑りにより  $\alpha\text{-PbO}_2$  関連構造とルチル関連構造の2相が生じる新しい生成機構を見出している。
- (4) 新規な準安定相について空間群、原子座標および陽イオン周りの局所構造を明らかにしている。
- (5) 蛍石関連構造、ルチル関連構造、 $\alpha\text{-PbO}_2$  関連構造の各準安定相が酸素分圧と温度を変えることにより選択的に出現する理由を明らかにしている。
- (6) 低温における非常に大きな酸素放出速度、および電子注入による電気伝導度の大きな増加など、 $\text{Sn-Ta-O}$  系蛍石関連構造の準安定相の興味ある物理化学的挙動を見出している。

以上のように、パイロクロア相への酸素のインターカレート、およびその後の酸素の積層面の滑りを利用した新しい無機化合物の作製手法を示している。さらには得られた化合物の結晶構造、物理化学特性について新しい知見を提供しており、材料工学および無機化学の発展に寄与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。