

氏名	いわさき こうた 岩崎 航太
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成13年3月26日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）材料化学専攻
学位論文題目	低原子価遷移金属複酸化物の結晶化学と物性
指導教官	東北大学教授 遠藤 忠
論文審査委員	主査 東北大学教授 遠藤 忠 東北大学教授 宮本 明 東北大学教授 佐藤 次雄

論文内容要旨

第1章 序論

金属酸化物においては、金属イオンの原子価が低下すると酸化物イオン数に対する金属イオン数の割合は大きくなる（例： $V_2O_5 [V^{5+}] \rightarrow VO [V^{2+}]$ ）。これに伴い、単位体積中における金属イオンは密に存在し互いに近接する。結合性の観点に立つと、金属イオンの低原子価化により酸化物イオンとのイオン結合力は低下することが想定されるが、その一方で、金属イオン同士の近接化による金属-金属間結合が新たに生ずると考えられる。 NbO が Nb_6 八面体の特異な構造ユニットを有する欠陥 NaCl 型構造を示すように、酸化物というイオン結晶場中における金属-金属間結合の存在がこれまでにない新たな結晶構造を生み出すものと期待される。また、イオン結合と金属-金属間結合を合わせ持つこのような化合物では、d 電子の状態が局在-非局在の中間に位置づけられ、そこから発現する電氣的・磁氣的性質も非常に興味深い。

以上の背景から、本研究ではこれまでに研究報告の少ない低原子価遷移金属イオンを含む複酸化物に着目し、それらに関する知見を得ることを目的とした。具体的な内容は、5 族元素の V、Nb の低原子価イオンを含む複酸化物の合成、新規化合物の探索、結晶化学的評価及び電氣的・磁氣的性質の評価である。

第2章 実験方法

試料の合成には固相反応法を用いた。原料粉末

をそれぞれ所定量秤量、混合後、ペレット状に成型した。ペレットを Nb、又は Mo ホイルで包み、Ar 気流中で焼成を行った。

第3章 $Ba_2Nb_{5-x}M_xO_9$ (M:Zr, V) の合成と物性

$A_nNb_{n+3m}O_{3n+3m}$ は n 層の $ANbO_3$ (ペロプスカイト型) ブロックと m 層の NbO (欠陥 NaCl 型) ブロックから構成される層状構造を有する。 $A_nNb_{n+3m}O_{3n+3m}$ の結晶構造に関しては詳細な報告がなされているものの、物性に関連した議論はほとんど見られない。中でも NbO ブロック中の Nb-Nb 結合が物性に与える影響は非常に興味深く、結晶構造と物性の相関を検討することは低原子価遷移金属複酸化物に関する知見を深める上でも非常に有意義である。そこで、本研究では $A_nNb_{n+3m}O_{3n+3m}$ の一つである $Ba_2Nb_5O_9$ (n=2, m=1) (Fig. 1) に着目し、Nb を Zr、V で置換した $Ba_2Nb_{5-x}M_xO_9$ (M: Zr, V) を合成しその結晶化学的、物性的評価を行った。本研究においては結晶化学的な興味から、金属-金属間 (Nb-Nb) 結合を象徴するユニットである Nb_6 八面体を他元素で形成させることも視野に入れた。

Zr 系では原料に $BaZrO_3$ を用いたこともあり、 Zr^{4+} は $BaNbO_3$ (ペロプスカイト型) ブロック中に置換した。一方、V 系 (原料: V) では V が Nb_6 八面体中に置換し、Zr 系と全く逆の傾向を示すことが明らかとなった。V の置換量は $x \leq 1.9$ であり、 V_6 八面体を得るまでには至らなかった。Zr と V の占有サイトの違いには、各ブロックの対称性が大きく

影響していると考えられる。NbO は本来立方晶系に属する化合物であり、NbO ブロックと積層するためには BaMO₃ (ペロブスカイト型) ブロックもそれに準ずる対称性を有する必要がある。BaZrO₃ は正方晶系に属する化合物であり NbO ブロックとの積層に大きな障害はないが、それに対し、BaVO₃ は六方晶系に属するため *a*, *b* 軸方向で NbO ブロックと積層するのは困難であると言える。このため、V は BaNbO₃ (ペロブスカイト型) ブロックではなく NbO ブロックに置換したと考えられる。

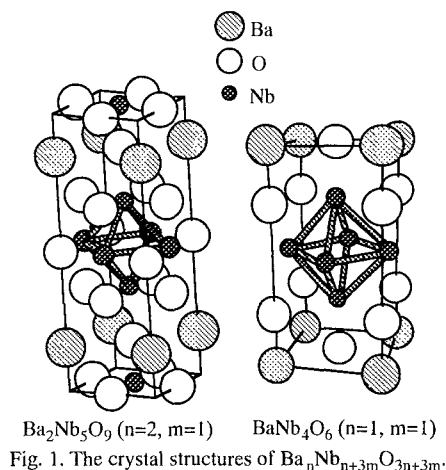


Fig. 1. The crystal structures of Ba_nNb_{n+3m}O_{3n+3m}.

Ba₂Nb_{5-x}M_xO₉ (M: Zr, V)は金属的な電気伝導を示し、ゼーベック係数の測定から主な導電キャリアは電子であることが示された。磁氣的性質においても Pauli 常磁性が示され金属的な電気伝導と対応した。Ba₂Nb_{5-x}M_xO₉ (M: Zr, V)の電気抵抗率の値から、NbO ブロックが電気伝導に大きく寄与していることが示され、Nb-Nb 結合の存在が結晶構造だけでなく物性にも大きな影響を与えていることが明らかとなった。

第 4 章 Ba_{2-x}A_xNb₅O₉ (A:Ca, Sr) の合成と層状構造形成要因の検討

本章では、A_nNb_{n+3m}O_{3n+3m} 層状構造の形成に NbO ブロックと ANbO₃ (ペロブスカイト型) ブロックの格子サイズの整合性が大きく影響していることを明らかにした。

NbO ブロックと ANbO₃ (ペロブスカイト型) ブロックの格子サイズの差が大きい組み合わせほど格子サイズのマッチングが困難となり生成しにくくなると言える (例: Ba₂Nb₅O₉ の方が Sr₂Nb₅O₉ よりも生成しやすい [NbO: 4.21 Å, BaNbO₃: 4.09 Å, SrNbO₃: 4.02 Å])。また、ANbO₃ (ペロブスカイト型) ブロックの格子サイズの伸張が層状構造形成を阻害する。したがって、A_nNb_{n+3m}O_{3n+3m} における

m 層の NbO ブロックと *n* 層の ANbO₃ ブロックといった組み合わせでは、単位格子内の ANbO₃ ブロック数の割合が大きい化合物ほど NbO ブロックによる格子サイズ伸張の効果を緩和できるため生成しやすくなる。

一方、Ba₂Nb₅O₉ に Ca を置換させた場合では、上記の傾向とは異なり (Ba,Ca)₂Nb₅O₉ ではなく単位格子内のペロブスカイトブロック数の割合の小さい (Ba,Ca)Nb₄O₆ (Fig. 1) が優先して生成するという傾向を示した。(Sr,Ca)₂Nb₅O₉ 系においても同様の傾向を確認している。これは立方晶的性質を保っていたペロブスカイトブロックの *a*, *b* 軸方向の対称性が Ca の置換により大きく低下し、ペロブスカイトブロック数の割合の大きい構造ほど NbO ブロックとの積層により不安定になるためと考えられる (ペロブスカイト型の CaNbO₃ は立方晶系ではなく斜方晶、又は単斜晶系と予想される)。

以上の知見は層状構造の合成に際して非常に有用な設計指針になると考えられる。

第 5 章 Ba-V-O 系新規化合物の合成

本章では、低原子価 V イオンを含む Ba-V-O 系新規化合物 BaV₁₃O₁₈ [V^{2.62+}]の合成についての結果をまとめた。種々の焼成条件で合成した BaV₁₃O₁₈ はいずれも格子定数の変化を示さず、カチオン欠損や酸素欠損の無い化学量論的化合物と考えられる。また、大気中 623 K 以下では酸化されず、低原子価の V イオンを含むものの安定に存在することが示された。

第 6 章 BaV₁₃O₁₈ の結晶構造

本章では、第 5 章で見いだされた BaV₁₃O₁₈ の結晶構造について報告した。BaCO₃、V₂O₅、V、Cr 粉末を BaV₁₃CrO₁₉ の組成比で秤量、混合、ペレット成型した後、Mo ホイルで包み Ar 気流中において 1973 K で 40 時間焼成し単結晶を得た。

単結晶 X 線構造解析より、BaV₁₃O₁₈ は菱面体晶系に属し、その空間群は R-3 (*a*_n=12.621(5) Å, *c*_n=7.020(5) Å, vol.=968.4(9) Å³, Z=3, D_{cal}=5.595 g·cm⁻³) であることが明らかとなった。Table 1 に BaV₁₃O₁₈ の結晶構造パラメーターを示す。

Table 1
Atom coordinates and Displacement parameters (Å²) of BaV₁₃O₁₈

Atom site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Ba 3a	0.0000	0.0000	0.0000	0.00690(9)
V(1) 3b	0.0000	0.0000	0.5000	0.0085(2)
V(2) 18f	0.05050(3)	0.43636(3)	0.50393(5)	0.00691(9)
V(3) 18f	0.49112(3)	0.93163(3)	0.17608(5)	0.00829(10)
O(1) 18f	0.47507(12)	0.79055(12)	0.0036(2)	0.0080(3)
O(2) 18f	0.17079(12)	0.40933(13)	0.6587(2)	0.0076(3)
O(3) 18f	0.03574(12)	0.29019(12)	0.3419(2)	0.0071(3)

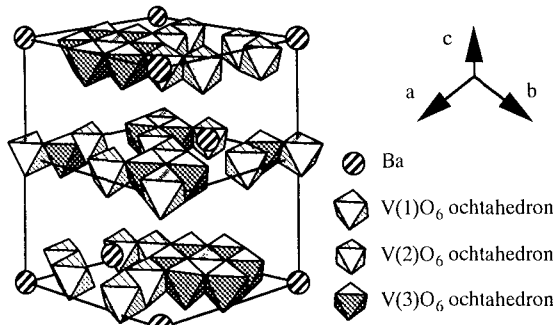


Fig. 2. The arrangement of VO_6 octahedra in $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$.

$\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ では、Ba と O は立方最密充填で配列し、 VO_6 八面体は頂点共有、稜共有で連結する (Fig. 2)。このような VO_6 八面体の連結様式と (Ba,O) 最密充填配列の形成という結晶化学的な特徴は、低原子価 V イオンを含む他の Ba-V-O 系化合物、 $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ ($\text{V}^{2.8+}$)、 $\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$ ($\text{V}^{3.2\sim 3.4+}$) においても見られる。

$\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ における V-V 距離は 2.5012~3.073 Å と様々であるが、V-V 結合形成の臨界距離である 2.94 Å 以下の V-V 距離に注目すると、 VO_6 八面体の稜を介して結晶全体にわたって連続した V-V の連結が存在することがわかる。このように、V-V 結合形成の可能性が結晶化学的な観点から指摘された。

第 7 章 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ の合成と物性

本章では、 $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ と同型構造を持つ新規化合物 $\text{SrV}_{13}\text{O}_{18}$ の合成についてまとめた。また、両化合物の全率固溶体である $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ の合成、及びその物性評価について報告した。

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ の磁化率は 80~300 K の範囲で Curie-Weiss 則に従う常磁性的挙動を示し、その有効磁気モーメントは約 $0.2\sim 0.3\mu_B$ と求まった。3d 遷移金属 1 原子に電子が一つ局在する場合の有効磁気モーメントは $1.73\mu_B$ であり、 $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ の小さな磁気モーメントは V イオンの d 電子が非局在化状態にあることを示していると考えられる。このように、結晶化学的な観点からだけでなく、物性の面からも V-V 結合の形成が示唆された。また、わずかに示される磁気モーメントは V-V 結合の形成に寄与しない 3d 軌道による局在準位の形成が原因と考えられる。

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ [$x\leq 0.75$] の電気抵抗率は温度の上昇に伴い減少し半導体的挙動を示した。 $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ の電気抵抗率の値は $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ のオーダーで、110~350 K における値の変化割合は 1.6 程度である。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ [$x\leq 0.75$] の導電挙動はバリアブル・レ

ンジ・ホッピング伝導モデルと最もよく対応し、3d 軌道による局在準位からの導電キャリアのホッピングが電気伝導に影響を与えているものと推察される。また、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ のゼーベック係数は 80~300 K の範囲で負の値を示し、主な導電キャリアは電子であることが明らかとなった。

V や VO は大気中において徐々に酸化が進行する。それに対し、 $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ 、 $\text{SrV}_{13}\text{O}_{18}$ が低原子価の V イオンを含むものにもかかわらず安定に存在するのは、V イオンの低原子価化により弱まったイオン結合の代わりに新たに生成した V-V 結合が構造を安定化させているためと考えられる。

第 8 章 $\text{BaV}_{13-x}\text{M}_x\text{O}_{18}$ (M: Ti, Cr, Nb) の合成と物性

本章では、 $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ の V サイトへ他元素の置換を試みた結果についてまとめた。本研究ではこれまでに Ti, Cr, Nb の固溶を確認している。しかしながら、その置換量はいずれも少なく、最も置換量の多い Cr でも V サイトの約 25% 程であった。このように、低原子価遷移金属イオンを含む複酸化物においては、遷移金属を他元素に置換することは困難であると言える。この原因としては、d 軌道の重なりのおおきさとそこから形成される結合性軌道を占有する電子数が構造の安定性と密接に関係しているためと考えられる。従来のイオン性結晶では元素の原子価状態とイオン半径の観点から元素置換を設計することが可能であったが、低原子価遷移金属複酸化物の場合ではさらに d バンドの状態密度をも考慮する必要があり、酸化物のカテゴリーに属するもののその材料設計にはこれらに加えて金属間化合物等の設計概念を要すると思われる。

第 9 章 総括

低原子価遷移金属イオンを含む複酸化物はこれまでに報告が非常に少なく、本研究のような「イオン結合に代わる金属-金属間結合の形成による構造の安定化」をコンセプトに用いた研究例は見あたらない。本研究により、低原子価遷移金属複酸化物の分野が物質探索の対象として大きな可能性を有することを示すことができた。元素の組み合わせは非常に多彩であり、今後この分野において数多くの新規化合物の発見と新規物性の発現が期待され、機能材料設計・探索の新領域として飛躍的な発展を遂げるものと信ずる。

論文審査結果の要旨

銅酸化物による高温超伝導体の発見以来、高い導電性を示す遷移金属酸化物に高い関心がもたれている。一般に、遷移金属イオンの原子価が小さくなると酸化物イオン数に対する金属イオン数の割合が増大する結果、単位体積中に存在する金属イオンは互いに近接する。従って、物性論的な興味から新たに金属-金属間結合を生ずる材料系が設計できるものと期待がもたれる。

本研究では、NbO が Nb₆ 八面体の特異な構造ユニットをもつ欠陥 NaCl 型構造であるように、イオン結晶における金属-金属間結合が、これまでにない新たな構造や物性を生み出す可能性を初めて明らかにしたものであり、全編 9 章より構成されている。

第 1 章は、序論である。

第 2 章は、実験方法である。

第 3 章では、 $A_nNb_{n+3m}O_{3n+3m}$ の一つである Ba₂Nb₅O₉ (n=2, m=1) に着目し、Nb を Zr、V で置換した Ba₂Nb_{5-x}M_xO₉ (M: Zr, V) を新たに合成し、その結晶化学的、物性的評価を行っている。金属伝導を示す Ba₂Nb_{5-x}M_xO₉ (M: Zr, V) は、キャリアが電子であることを明らかにしている。また、NbO ブロックが電気伝導性に大きく関与していることを示している。

第 4 章では、 $A_nNb_{n+3m}O_{3n+3m}$ 層状構造の形成に NbO ブロックと ANbO₃ (ペロブスカイト型) ブロックの格子サイズの整合性が大きく関与することを明らかにしている。つまり、 $A_nNb_{n+3m}O_{3n+3m}$ における m 層の NbO ブロックと n 層の ANbO₃ ブロックといった組み合わせでは、単位格子内の ANbO₃ ブロック数の割合が大きい化合物ほど NbO ブロックによる格子の伸張を緩和することができ、生成しやすくなることを初めて知見している。一方、Ba₂Nb₅O₉ に Ca を置換させた場合では、上述の傾向とは異なり、(Ba,Ca)₂Nb₅O₉ ではなく単位格子内のペロブスカイトブロック数の割合の小さい (Ba,Ca)Nb₄O₆ が優先して生成する傾向にあることを示している。これは、重要な結果である。

第 5 章では、低原子価の V イオンを含む Ba-V-O 系化合物の探索を行って、新しい化合物 BaV₁₃O₁₈ [V^{2.62+}] の合成に成功している。BaV₁₃O₁₈ は、大気中 623 K でも酸化されず、低原子価の V イオンを含み、カチオン欠損や酸素欠損のない化学量論組成の化合物であることを知見している。

第 6 章では、BaV₁₃O₁₈ の単結晶を作製し、結晶構造解析を行っている。BaV₁₃O₁₈ は菱面体晶系に属し、その空間群は R-3 (a_b=12.621(5) Å, c_b=7.020(5) Å, vol.=968.4(9) Å³, Z=3, D_{cal}=5.595 g·cm⁻³) であることを明らかにしている。BaV₁₃O₁₈ における V-V 距離は 2.5012~3.073 Å であるが、V-V 結合形成の臨界距離である 2.94 Å 以下の V-V 連結が、結晶全体に亘って存在することを示している。

第 7 章では、BaV₁₃O₁₈ と同形の SrV₁₃O₁₈ を新たに合成し、さらに Ba_{1-x}Sr_xV₁₃O₁₈ を合成し、それらの物性について系統的に評価している。Ba_{1-x}Sr_xV₁₃O₁₈ [x ≤ 0.75] では、3d 軌道による局在準位からの導電キャリア (電子) のホッピング伝導機構が提案されている。

第 8 章では、BaV₁₃O₁₈ の V サイトへの Ti, Cr, Nb の固溶を確認している。従来のイオン性結晶では元素の原子価状態とイオン半径から組成設計することが可能であったが、低原子価遷移金属複酸化物の場合は、さらに金属間結合に基づく d バンドの状態密度を考慮した設計指針の必要性を提案している。

第 9 章は、総括である。

以上要するに本論文は、これまでに報告例の少ない低原子価遷移金属イオンを含む複酸化物を対象に、新規化合物の合成を通して、金属-金属間結合の形成による構造の安定化について議論すると共に、新機能設計・探索の指標を明らかにしたもので、固体物理化学および無機材料化学分野の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。