

氏 名	熊 田 伸 弘
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 3 年 10 月 9 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 58 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻 前期 2 年の課程修了
学 位 論 文 題 目	低温水熱反応によるアルカリ・遷移金属複酸化物の 合成に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平井 敏雄      東北大学教授 鈴木 謙爾 東北大学教授 島田 昌彦

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 言

新しい機能を持つ材料の開発は、新化合物の発見によってもたらされることが多く、新化合物の探査は材料開発の中で重要な位置を占めている。酸化物を中心とした無機材料の合成方法には、焼成法、気相法あるいはゾルゲル法などがあり、これらの方法では高温での反応が用いられることが多い。これに対して、ソフト化学的手法のような室温付近の比較的低温での反応を用いた場合には、高温における反応では得られないような結晶構造や化学組成を持つ化合物が得られることがある反面、これらの化合物の多くは準安定相や比較的低温で分解することが多く、熱的には不安定であるという特徴がある。したがって、これまでこのような反応は、熱的な安定性を要求されることが多い無機材料の合成手段としてはほとんど応用されておらず、またこのような温度領域での反応を用いた化合物の探査も行われていない。

そこで本研究では、低温での反応として材料合成に応用範囲が広いと考えられる低温水熱反応を取り上げ、アルカリ金属と五酸化物 ( $M_2O_5$ ;  $M=Nb, Ta$ ) からなる複酸化物の合成実験を試みた。その結果、 $Na_2O-Nb_2O_5-H_2O$ 系ではイルメナイト型  $NaNbO_3$  および  $A_2O-Ta_2O_5-H_2O$  ( $A=Na, K$ ) 系ではパイロクロア型 ( $A, H$ )  $TaO_3 \cdot nH_2O$  を初めて合成することができた。また、イルメナイト型  $NaNbO_3$  の  $Na^+$  イオンを  $Li^+$  イオンとイオン交換することによってイルメナイト型  $LiNbO_3$  を初めて合成することができた。本論文は、これらの新しい化合物についての合成方法の

検討, 結晶構造および相転移などの結晶化学的な考察を行った結果をまとめたものである。

## 第2章 予備考察

本章では本研究で行った低温水熱反応およびそれによって合成された化合物の結晶構造などについての予備考察を行った。

水熱反応 (Hydrothermal Reaction) とは, 沸点以上の高温高圧下の水の存在下で起こる反応を述べるために地球化学者や鉱物学者の間で使われてきた用語である。水熱条件下では溶解度の低い  $\text{SiO}_2$  あるいは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  といった酸化物の溶解度が高くなることから, 主に鉱物の合成あるいは水晶およびカルサイトの単結晶育成などに応用されている反応である。水熱合成と言えば一般に水晶の育成のように水の臨界温度である  $374^\circ\text{C}$  付近で行われることが多い。これに対して  $200^\circ\text{C}$  以下の温度の水熱条件下では飽和水蒸気圧も15気圧以下であり, 出発物質や溶液の種類を適当に選択することによって, 溶解析出反応ばかりでなくトポクティブな反応などを伴うことがあり, 本研究では特に通常の水熱反応と区別して低温水熱反応と呼ぶことにする。このような意味において低温水熱反応は, インターカレーションあるいはイオン交換反応などのトポクティブな反応を総称したソフト化学の一つとして位置付けることができる。これまで低温水熱反応はケイ酸カルシウム水和物, 水酸アパタイトなどのリン酸塩, ゼオライトあるいは粘土鉱物などの合成のようにまだ限られた系に応用されているにすぎず, 遷移金属酸化物は一部の系にしか応用されていない。本研究では,  $\text{LiNbO}_3$  に代表されるように材料へ応用される可能性のあるアルカリ金属と五酸化物 ( $\text{M}_2\text{O}_5$ ;  $\text{M} = \text{Nb, Ta}$ ) からなる複酸化物の系の低温水熱反応による合成実験を試みた。

アルカリ金属イオン,  $\text{A}^+(\text{A}; \text{Li, Na, K})$  と5価の金属イオン,  $\text{B}^{5+}(\text{B}; \text{Nb, Ta, Sb, Bi})$  からなる複酸化物  $\text{ABO}_3$  では, ペロブスカイト型, イルメナイト型,  $\text{LiNbO}_3$  型あるいは  $\text{LiSbO}_3$  型構造をとることが知られている。Bイオンが遷移金属イオンの  $\text{Nb}^{5+}$  あるいは  $\text{Ta}^{5+}$  の場合には, 両イオンのイオン半径がほぼ等しいことから同じAイオンに対して共通の結晶構造をとり, Aイオンが  $\text{Li}^+$  イオンでは  $\text{LiNbO}_3$  型構造をとり,  $\text{Na}^+$  あるいは  $\text{K}^+$  イオンではペロブスカイト型構造をとる。

パイロクロアは  $(\text{Ca, Na})_2(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6(\text{O, OH, F})$  の鉱物名であり, 一般式が  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6(\text{O, OH, F})$  で表され, Aイオンにはアルカリ金属, アルカリ土類金属あるいは希土類金属イオンなどをとり, Bイオンには4価から6価までの主に遷移金属イオンをとる。パイロクロア型構造はトンネル構造を有し, トンネル内にAイオンと  $(\text{O, OH, F})$  の陰イオンが存在している。パイロクロア型構造の中にはAイオンの一部と  $(\text{O, OH, F})$  の陰イオンが抜けたものがあり, これを欠陥パイロクロア型構造と言う。

## 第3章 イルメナイト型 $\text{NaNbO}_3$ および $\text{LiNbO}_3$ の合成

イルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  は以下のようにして合成された。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  をモル比で10 : 1 になるように混合した後, 白金ルツボで溶融した。冷却後過剰のアルカリ分を水およびエタノールを用いて抽出し, 乾燥させることによりポリ酸塩  $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  を得, これを水熱処理の出発物質とした。ポリ酸塩  $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  を出発物質として,  $0.25 \sim 4 \text{ NNaOH}$  水溶液を用い,

140~190°Cの温度範囲においてイルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  を得ることができた。イルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  の生成機構についてはポリ酸の酸素列の回転を伴う縮合が考えられた。

イルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  の  $\text{Na}^+$  イオンの  $\text{Li}^+$  イオンとのイオン交換は、 $\text{LiNO}_3$  を用いて300°C以上の温度で行うことにより100%のイオン交換が可能であり、イルメナイト型  $\text{LiNbO}_3$  が得られた。

このように本研究では  $\text{ABO}_3$  型複酸化物において安定に存在する結晶構造に反して、ポリ酸塩  $\text{Na}_3\text{Nb}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  を出発物質とした低温水熱反応によりイルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  を得ることができ、さらにこのイルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  の  $\text{Na}^+$  イオンを  $\text{Li}^+$  イオンでイオン交換することによってイルメナイト型  $\text{LiNbO}_3$  を得ることができた。イルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  および  $\text{LiNbO}_3$  は準安定相であると考えられ、500°C付近でそれぞれの安定相であるペロブスカイト型および  $\text{LiNbO}_3$  型構造に相転移した。

#### 第4章 イルメナイト型 $\text{NaNbO}_3$ および $\text{LiNbO}_3$ の結晶構造

イルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  および  $\text{LiNbO}_3$  について、赤外吸収およびラマンスペクトルの測定および粉末X線回折図形を用いた Rietveld 法によって結晶構造の精密化を行った。

赤外吸収およびラマンスペクトルの測定の結果、両イルメナイト型化合物の赤外吸収およびラマンスペクトルは、他のイルメナイト型化合物のそれとよく一致していた。しかし、安定相であるペロブスカイト型  $\text{NaNbO}_3$  および  $\text{LiNbO}_3$  型  $\text{LiNbO}_3$  のそれとは異なっており、その理由はイルメナイト型構造では  $\text{NbO}_6$  八面体は互いに稜共有であるのに対し、ペロブスカイト型あるいは  $\text{LiNbO}_3$  型構造では  $\text{NbO}_6$  八面体は互いに頂点共有していることによると考えられた。

Rietveld 法による結晶構造の精密化の結果、最終の R 因子はイルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  では  $R_{\text{wp}} = 16.9$ ,  $R_{\text{p}} = 12.2$  および  $R_{\text{B}} = 6.1\%$  であり、イルメナイト型  $\text{LiNbO}_3$  では  $R_{\text{wp}} = 13.9$ ,  $R_{\text{p}} = 11.1$  および  $R_{\text{B}} = 5.7\%$  となった。イルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  および  $\text{LiNbO}_3$  における金属イオンと酸素イオン間の距離は、リチウムの場合を除いて異なる構造を持つ酸化物の八面体の原子間距離とよく一致していた。

#### 第5章 イルメナイト型 $\text{NaNbO}_3$ および $\text{LiNbO}_3$ の相転移

イルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  には290°C付近において吸熱を伴う相転移が存在し、この相転移について調べるために、高温での格子定数、イオン伝導度および相転移の潜熱の測定を行った。また、高温での粉末X線回折図形を用いて Rietveld 法による結晶構造の精密化を試みた。その結果、相転移温度付近において格子定数、イオン伝導度に変化が認められ、相転移温度以上では  $\text{Na}^+$  イオンが移動し易くなっていることが示された。また、Rietveld 法による結晶構造の精密化の結果より、この相転移は  $\text{Na}^+$  イオンが、元来占有している八面体サイトから c 軸方向に面共有した空の八面体サイトに移動して無秩序化する秩序-無秩序転移であることがわかった。相転移の潜熱の測定結果もこのような秩序-無秩序転移であることを支持していた。

イルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  および  $\text{LiNbO}_3$  のそれぞれの安定相であるペロブスカイト型および  $\text{LiNbO}_3$  型構造への構造変化についても結晶化学的な考察を行った。イルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  の

ペロブスカイト型構造への相転移については、 $\text{Na}^+$ イオンが無秩序化した後、 $\text{Nb}^{5+}$ イオンが $\text{LiNbO}_3$ 型構造に類似した配列をし、さらに酸素列が回転することによってペロブスカイト型構造に構造変化するトポクティックな機構が考えられた。一方、イルメナイト型 $\text{LiNbO}_3$ の $\text{LiNbO}_3$ 型構造への構造変化は、両者とも酸素イオンが六方最密充填して共通であることから陽イオンの再配列だけによって達成されたと考えられた。

## 第6章 パイロクロア型 $(\text{A}, \text{H})\text{TaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{A}=\text{Na}, \text{K}$ ) の合成

タンタルはニオブと周期表において同一族に属し、イオン半径が類似していることからその複酸化物では同形となることが多く、またニオブと同様なポリ酸を形成する。したがって、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系の低温水熱反応においても新しい準安定相が生成する可能性があることから、この系の低温水熱反応を試みた結果、パイロクロア型  $(\text{Na}, \text{H})\text{TaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  が得られた。また、 $\text{K}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系の低温水熱反応においても同様のパイロクロア型化合物が得られた。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系ではニオブ系と同様にポリ酸塩  $\text{Na}_9\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  を出発物質として、0.5～1 N HCl 溶液を用いて120～160℃の温度範囲でパイロクロア型  $\text{Na}_{0.7}\text{H}_{0.3}\text{TaO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  が得られた。 $\text{K}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系においてはポリ酸塩が安定に存在しないため $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を出発物質として、2～6 N KOH 水溶液を用いて160～400℃の温度範囲においてパイロクロア型  $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{TaO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  が得られ、 $x$ の値は溶液の濃度によって0.2から0.3まで変化した。両パイロクロア型相とも蒸留水で洗浄することにより、 $\text{Na}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{TaO}_3 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{K}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{TaO}_3 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$  となりアルカリイオンの一部がイオン交換され、酸を用いて洗浄した場合には、両化合物ともすべてのアルカリイオンがプロトンによってイオン交換され  $\text{HTaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  が得られた。

パイロクロア型  $\text{A}_{1-x}\text{H}_x\text{TaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  は高温加熱処理することにより、 $x < 0.5$  の場合にはペロブスカイト型  $\text{ATaO}_3$  と  $\text{A}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  に分解し、 $x = 0.5$  では  $\text{A}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  単一相に分解した。分解に到るまでの温度においてプロトンが構造中の酸素を伴って脱離することにより、酸素欠陥を有するパイロクロア型  $\text{A}_{1-x}\text{TaO}_{3-x/2}$  を生じる。この化合物は吸湿性があり空气中で数時間放置することにより、部分的に元のパイロクロア型  $\text{A}_{1-x}\text{H}_x\text{TaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  に戻り、カリウム系の  $x = 0.5$  では完全に元に戻ることがわかった。このようにパイロクロア型  $\text{A}_{1-x}\text{H}_x\text{TaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  では可逆的な結晶水およびプロトンの吸脱着が可能であることからプロトン伝導体への応用が期待できる。

## 第7章 総 括

本章では、本研究で得られた成果を要約した。特に、本研究によって低温水熱反応では溶液中の化学種の状態を変化させることによって新しい化合物が合成できることを明らかにした。

以上のように本論文では、低温水熱反応によるアルカリ・遷移金属複酸化物の合成において、新しいイルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  およびパイロクロア型  $(\text{A}, \text{H})\text{TaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{K}$ ) を初めて合成し、その構造および相転移を詳細に調べ、低温水熱反応が新化合物の探査に有効であることを示した。

## 審査結果の要旨

酸化物を中心とした無機化合物の合成には一般に高温反応が用いられる。これに対して、比較的低温での反応を用いることによって、高温における反応では得られないような結晶構造や化学組成を持つ化合物を合成できる可能性がある。本論文は、低温水熱反応による新しいアルカリ・遷移金属複酸化物の合成と結晶構造および相転移などに関する実験結果と結晶化学的な考察をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の目的と背景について述べている。

第2章では、低温水熱反応および本系の結晶構造についての予備考察を行っている。

第3章では、ポリ酸塩  $\text{Na}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  を出発物質として、 $140\sim 190^\circ\text{C}$ における低温水熱反応により、イルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  を合成できること、さらにはイルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  の  $\text{Na}^+$  イオンを  $\text{Li}^+$  イオンとイオン交換することによってイルメナイト型  $\text{LiNbO}_3$  が合成できることを示した。

第4章では、得られたイルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  および  $\text{LiNbO}_3$  について結晶構造解析を行い、安定相であるペロブスカイト型  $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$  型  $\text{LiNbO}_3$  および他のイルメナイト型化合物との差異を結晶化学的に考察した。

第5章では、イルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  のペロブスカイト型への相転移について、 $\text{Na}^+$  イオンが無秩序化した後、 $\text{Nb}^{5+}$  イオンが  $\text{LiNbO}_3$  型構造に類似した配列をし、さらに酸素列が回転することによってペロブスカイト型構造に構造変化するというトポクティブな機構を提唱した。一方、イルメナイト型  $\text{LiNbO}_3$  の  $\text{LiNbO}_3$  型への構造変化は、両者とも酸素が六方最密充填して共通であることから、陽イオンの再配列によるトポクティブな構造変化であると結論した。

第6章では、低温水熱反応により、ポリ酸塩  $\text{Na}_3\text{Ta}_6\text{O}_{19}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  を出発物質として  $120\sim 160^\circ\text{C}$  でパイロクロア型  $\text{Na}_{0.7}\text{H}_{0.3}\text{TaO}_3\cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  が合成できることを示した。また  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を出発物質とした場合には  $160\sim 400^\circ\text{C}$  でパイロクロア型  $\text{K}_{1-x}\text{H}_x\text{TaO}_3\cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  を合成した。さらにこれらの化合物の熱処理による構造変化を明らかにした。

第7章は結論である。

以上、要するに本論文は、低温水熱反応によるアルカリ・遷移金属複酸化物の合成において、イルメナイト型  $\text{NaNbO}_3$  およびパイロクロア型  $(\text{A}, \text{H})\text{TaO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{K}$ ) を初めて合成し、その結晶構造および相転移を調べ、低温水熱反応が新化合物の探査に有効であることを示したもので、材料物性学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。