



High Pressure Synthesis, Neutron Diffraction, and Metal-Insulator Transition of Iron and Ruthenium Containing Oxides

武田, 隆史

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2000-03-31

(Date of Publication)

2015-06-19

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2088

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.11501/3173027>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002088>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・(本籍)	武田隆史 (大阪府)
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	博い第135号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与の日付	平成12年3月31日
学位論文題目	High Pressure Synthesis, Neutron Diffraction, and Metal-Insulator Transition of Iron and Ruthenium Containing Oxides (鉄およびルテニウム含有酸化物の高圧合成, 中性子回折と金属絶縁体転移)
審査委員	主査 教授 河本 洋二 教授 出来 成人 教授 曾谷 紀之 助教授 菅野 了次

論文内容の要旨

1章 概要

遷移金属酸化物は磁氣的、電氣的に多様な物性を示し、材料としても重要な物質群である。その中で同族である鉄のペロブスカイト酸化物 CaFeO_3 とルテニウムのパイロクロア酸化物 $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ はともに高圧下で合成され金属絶縁体転移を示す。本研究では、この両物質の合成を行い、中性子回折などを用いて、金属絶縁体転移について調べた。さらにルテニウムの酸化物について、固体酸化物燃料電池 (SOFC) の電極材料としての応用も試みた。結果は3章以降で示された。

3章 CaFeO_3 の合成, 物性

異常原子価である4価の鉄を含むペロブスカイト酸化物 CaFeO_3 は290Kで価数が分離し、4Kでは鉄は3価と5価に不均化する ($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$)。しかし、メスバウアー測定以外では観測されていなかった。本研究では、高酸素圧下でこの CaFeO_3 および固溶体 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の合成を行い、不均化と構造・物性の関係について調べた。まず酸素欠損ペロブスカイト $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+d}$ の合成を行い、単一相の酸素欠損ペロブスカイトに高酸素処理をすることにより、4価の鉄のみを含む試料の合成が可能となった。この試料を用いた物性測定の結果、290Kの不均化の始まる温度で金属から半導体に転移すること、磁化の値も変化することを明らかにした。また固溶体 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ はSrの固溶に伴い、半導体から金属的挙動に変化し、 FeO_6 八面体のつながりの角度 Fe-O-Fe 角度の増加と対応していることを明らかにした。このような変化は精密な合成による試料を用いて初めて明らかにされた。

4章 CaFeO_3 の低温での構造変化

不均化に伴う構造変化を調べるために、低温中性子回折測定を行った。格子定数は不均化の始まる290Kで傾きに変化が観測された。またそれに伴い構造も変化し、低温では、鉄が2つの位置に分かれた。鉄酸素平均原子間距離は長い Fe-O 距離を持つものと、短い Fe-O 距離を持つものに分かれて、これは不均化による価数の変化を示すと考えられた。しかし、この変化は小さく、共有結合性が大き

いと考えられた。

5章 $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-8}$ の合成と構造

ルテニウムのパイロクロア酸化物 $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は A イオンの種類により金属、半導体など様々な性質を示すが、とくに A イオンがタリウムの際には、金属絶縁体転移と非常に興味深い性質を示す。しかし、合成時における原料 Ti_2O_3 の蒸気圧の高さなどから、合成は困難であり、金属絶縁体転移の詳細は明らかではなかった。そこで、高圧力下での合成を行い、構造、組成、物性の関係を調べた。その結果、高酸素圧下で合成した試料は 120K で金属絶縁体転移、磁化の減少を示した。高圧力下で合成すると、50K で金属半導体転移、スピングラス的挙動を示す。中性子回折測定の結果、120K で金属絶縁体転移を示すものは定比組成 ($\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) であり、50K で金属半導体転移を示すものはわずかに酸素欠損がある ($\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.95}$) ことが明らかとなった。さらに、 RuO_6 八面体のわずかな歪みの増加や、八面体の連結角の減少が、金属と絶縁体の変化に対応すること、タリウムパイロクロアは金属と絶縁体の中間の構造を持ち、僅かな変化で物性は大きく変化することを明らかにした。

6章 タリウムパイロクロアの 120K の金属絶縁体転移

さらに 120K の金属絶縁体転移について調べるため、低温中性子回折測定を行った。金属相の立方晶から絶縁体相はタリウム、ルテニウムそれぞれが 1 次元的に規則配列した斜方晶に変化した。平均原子間距離や原子価結合和の変化から、金属絶縁体転移ではルテニウムではなくタリウムが大きな役割を果たすことを明らかにした。さらにメスバウアー測定、 μSR 測定などからもこの金属絶縁体転移がルテニウムが関連する磁気転移でないことを明らかにした。

7章 ルテニウム含有パイロクロアのスピングラス的挙動

高圧下で合成した試料の、金属半導体転移、スピングラス的挙動を調べるため、低温中性子回折測定を行った。パイロクロア構造はルテニウムが 4 面体を形成し、スピンドラフトレーションの可能性はある。転移後でも構造変化は観測されず、長距離の秩序を伴う変化ではない。酸素欠損の有無とスピングラス的挙動の関係を調べたところ、酸素欠損が増加すると転移点が下がり、最終的に観測されなくなることを明らかにした。またこのスピングラス的挙動の原因を調べるため、A イオンに磁性の寄与のない $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ について調べたところ、約 80K でスピングラス的挙動を示した。このことから、スピングラス的挙動がルテニウムの四面体によるものであることが明らかになった。

8章 ルテニウム酸化物の SOFC 電極特性

遷移金属酸化物は応用でも重要であり、触媒などはその代表例である。電子伝導性の高いルテニウム酸化物を SOFC の電極材料として用いたところ、鉛のパイロクロア $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ が従来のマンガンペロブスカイト系材料を上回る特性を示すことを明らかになった。固体電解質との反応性、熱膨張の観点からも優れているが、熱的安定性に問題を持つことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

武田隆史氏は、固体化学の研究手法に立脚して、遷移金属酸化物を合成し、構造と物性を総合的に調べる研究を行ってきた。物性研究と物質合成研究との境界において、金属半導体転移をはじめとす

る興味ある電子伝導性化合物の精密合成を行い、中性子を用いた構造解析で構造面からの詳細な知見を得ようと試みた。さらに基礎研究のみならず、応用を目指して燃料電池電極材料への展開を試みた。本論文では、室温で4価の鉄が低温で3価と5価に不均化する $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ と、金属半導体転移やスピングラス的挙動を示す $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ について、高压法による合成研究と構造、物性研究を行ない、金属半導体転移が構造変化と対応することを明らかにするなど、それぞれの物質系で優れた知見を得ることができた。燃料電池電極材料では、ルテニウムのパイロクロア型酸化物の特性が優れていることを初めて見いだした。

1章は本論文の序章にあたり、本研究を始めるに至った経緯と、これまでに得られていた知見を簡略にまとめ記載している。

2章は実験方法について簡潔にまとめている。

3章ではペロブスカイト型酸化物 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の精密な合成を行い、その合成と物性の関係を明らかにした結果を記述している。出発物の検討を行い、常圧下で合成できるブランミレライト型酸化物を正確に合成して相間関係を明らかにした。その結果を基に高压合成を行い、一連の固溶系において不純物と酸素欠損のない $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ を得ることができた。この物質を用いて電気磁氣的性質を明らかにし、x線回折による構造解析を行った。その結果、 FeO_6 八面体の連結角 Fe-O-Fe が電気伝導度などの物性に大きく影響することや、不均化に対応する電気伝導度や磁化率の変化も明らかにした。

4章では CaFeO_3 の低温中性子回折測定を行い、不均化に伴う結晶構造変化を明らかにし、鉄酸素間の平均原子間距離の変化から3価と5価に対応する鉄の存在を明らかにした。これまでメスバウアー測定でのみ観測されていた不均化反応が構造変化も伴うものであることを初めて見いだした。

5章では $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の精密な高压合成を行った。この物質系では、金属半導体転移やスピングラス転移が現れるが、その詳細は明らかになっていなかった。これは物質合成における再現性がないことが原因であった。本研究によって様々な組成と合成条件で合成し中性子回折で酸素欠損量を決定することによって、僅かな酸素欠損量が物性に大きく影響することを明らかにした。また、一連のパイロクロア酸化物の構造解析結果をまとめることにより、 RuO_6 八面体の歪みなどの構造変化が、金属半導体転移、スピングラスなどの物性の違いに対応していることを明らかにした。

6章では $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ の低温中性子回折測定を行い、金属半導体転移に伴う構造変化を明らかにした。低温での構造は2種類のタリウムと2種類のルテニウムがそれぞれ1次元に配列する興味ある構造を持つことを見いだした。その原子間距離の変化やメスバウアー測定などから、金属半導体転移の機構が構造転移によるものであり、磁氣的な相互作用はあまり関与しないことを明らかにした。さらに構造解析の詳細な検討を行い、120Kの劇的な金属半導体転移はタリウムの不均化反応が関与している可能性があることを考察した。また、上記の構造解析結果に加え、武田氏の作成した資料を用いて測定した μSR スペクトルの解析結果や、バンド計算結果についても併せて考察を行った。

7章では $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ のスピングラス的挙動について詳しく調べ、この転移は構造変化を伴わず、 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ との比較からスピングラス的挙動が Ru 四面体から生じることを明らかにした。ルテニウムタリウム酸化物は、結晶構造変化に伴う劇的な金属半導体転移が現れるとともに、四面体フラストレーション配置を持つルテニウムに起因するスピングラス磁性や、タリウムの6sバンドとルテニウム4dバンドとが重なり合って生じる金属伝導などの物性が、僅かな酸素量の違いによって様々な形を変えて出現し、物性科学の観点から極めて興味深い物質であることを明らかにした。

8章では高温固体酸化物燃料電池 (SOFC) としての電極材料への展開を行い、パイロクロア酸化物 ($\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) が優れた電極特性を有することを見出した。固体電解質燃料電池はエネルギー

ギー問題解決のために最も注目されている電池であり、高温作動型電池の電極材料はペロブスカイト酸化物が主に用いられている。しかし作動温度の低下が問題となっている。武田氏は低温作動型の燃料電池電極材料として現時点で最も優れている物質を見いだしたことは、今後の燃料電池の応用研究にとっても意義がある。このように、武田氏は精密な合成手法に基づいて $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ や $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-8}$ を調べ、不均化、金属半導体転移、スピングラス的挙動などの物性変化と構造に優れた知見を得ると同時に、燃料電池電極材料として優れた物質も見出した。

よって、本研究は鉄およびルテニウム含有酸化物について、固体化学の側面から合成と構造・物性との関連を研究したものであり、組成制御が当該酸化物の構造と物性に大きな影響を与えることを系統的に調べて重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。

よって、学位申請者武田隆史氏は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。

論文審査および最終試験の結果、上記の学位申請者武田隆史は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。