

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏名	竹入 史隆
論文題目	Topochemical and High-Pressure Routes to Synthesize Transition-Metal Mixed Anion Oxides (トポケミカルおよび高圧合成法を用いた遷移金属複合アニオン酸化物の合成)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、酸化物に替わる新たな機能性材料として注目されている複合アニオン酸化物に関して、新規機能性を有する新物質の合成、および、新しい合成法の開発についてまとめたものであり、序論および二部五章と結論から構成されている。</p> <p>酸化物材料は、その優れた機能と熱安定性のため、電子デバイス、電池、磁石、ディスプレイなど幅広い分野で用いられ、現代社会を支えている。その一方で、ベースとなる化合物はチタン酸バリウムをはじめとして長年変わっていないものが多く、新たなブレイクスルーを生み出す無機材料の登場が望まれている。新たな材料開発のアプローチとして、近年注目を集めているのが、アニオンの複合化技術である。例えば酸窒化物においては、酸素に比べて電気陰性度が小さく、また分極率が大きい窒素のため、酸化物では得られない可視光応答や高い誘電率が現れる。また、酸化物におけるアニオン置換は、これまで酸化物では限られていた金属イオンの配位環境に、飛躍的な自由度をもたらすため、ひいてはこれまでにない機能の獲得が期待される。</p> <p>しかし、複合アニオン酸化物には解決すべき課題が存在する。そのひとつは合成手法の未熟さである。複数のアニオン種を単一の化合物に止めることは、アニオン間の特性の違いのために一般的に難しく、通常の高温固相反応で得られる組成、構造は限られている。また合成報告の少なさゆえに、複合アニオン配位あるいは組成と機能の相関も多くは明らかになっておらず、現状では機能性材料の設計には程遠い。つまり、(1) 合成手法の開発・発展、(2) 複合アニオン酸化物における構造と機能に関する知見獲得、の2点が求められている。</p> <p>第一部では、トポケミカル反応を利用した新規複合アニオン酸化物の合成と反応法の開拓をおこなっている。第一章では、ペロブスカイト構造の酸水素化物 $\text{BaTi}(\text{O},\text{H})_3$ におけるヒドリド (H^-) の高い交換能 (lability) に着目し、同物質をトポケミカル反応の前駆体として用いる手法を報告している。同物質をアンモニア気流中、$350\text{--}500^\circ\text{C}$ で処理したところ、N^{3-}/H^- 交換反応が起こり、酸窒化物 $\text{BaTi}(\text{O},\text{N})_3$ の合成に成功している。“Labile hydride strategy” と名付けた同手法は、低温での反応にもかかわらず、バルク内部まで均一に、大幅なアニオン組成制御が可能である。また本交換反応は、連続的な酸化反応であり、アニオン組成の変化に伴う d 電子物性の制御 (金属-絶縁体クロスオーバー) も観測されている。これら特色はいずれも、1000°C 程度のアンモニア処理を要する従来法ではなし得ないものであり、さらには環境負荷の低減という観点からも、本手法は特筆すべきものである。</p> <p>第二、三章では、ペロブスカイト酸化物に対する CaH_2 反応における H^-/O^{2-} 交換を考察している。第二章では、酸素イオン伝導体の設計指針を模倣して酸素空孔を前駆体にわずかに導入することで、具体的には SrTiO_3 の Ti^{4+} サイトの一部を Sc^{3+} で置換した $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-y}\text{Sc}_y)\text{O}_{3-y}\square_y$ を前駆体として用いることで、わずかな量の酸素欠損導入で H^-/O^{2-}</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	竹入 史隆
<p>交換が劇的に促進されることを示している。第三章では、酸窒化物 ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x$)$\text{Ti}(\text{O}_{3-x}\text{N}_x)$ を前駆体として用いたところ、窒化物イオン存在下では H^-/O^{2-} 交換が大きく抑制されることを見出している。これらの対照的な結果は、これまで複合アニオン系の合成において注目されていなかった、アニオンの拡散性が反応に大きく寄与していることを示唆している。</p> <p>第二部では、高圧合成を用いた新規複合アニオン酸化物の物質開拓を通して、物理機能と構造の相関を検討している。第四章では、$\text{BaFe}_2\text{Se}_2\text{O}$ を高圧合成することで、常圧相とは異なる、層状の新規多形を発見し、同物質が 106 K 以下において強いスピン異方性からなる新奇な反強磁性磁気秩序を採ることを示している。そのスピン異方性の起源について、鉄の配位環境、すなわち <i>trans</i>-FeO_2Se_4 八面体配位に着目した考察をおこなっており、その配位は単分子磁石錯体と類似した擬一次元配位とみなせることを提唱している。</p> <p>第五章では、高圧法を用いることで AgFeOF_2 を合成し、従来 AM_2F (M: 遷移金属) に限られていたペロブスカイト型の酸弗化物のアニオン組成を拡張することに成功している。また、アニオン組成比の異なる既知酸弗化物 AFeO_2F ($A = \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$)、あるいは酸化物 LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$) との比較により、アニオン組成と磁気相互作用の相関を考察し、Fe-O の超交換相互作用の大きさが、Fe-F のそれに比べて有意に大きいことを明らかにした。さらに局所的な <i>cis</i>, <i>trans</i> 配位についても、メスバウア分光測定の結果から、SrFeO_2F と比較、議論をおこなっている。</p> <p>結論では本論文で得られた結果を要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、新たな機能性材料群として注目を集めている複合アニオン酸化物に関して、新規機能性を有する新物質の合成、および、新しい合成法の開発について報告している。論文は二部五章から構成されており、得られた主な成果の概要は以下の通りである。

1. ペロブスカイト構造の酸水素化物 $\text{BaTi}(\text{O},\text{H})_3$ における H^- アニオンの活性 (lability) に着目し、同物質をトポケミカル反応の前駆体として用い、アンモニア気流中、 500°C で処理したところ、 N^{3-}/H^- 交換が起こり酸窒化物 $\text{BaTi}(\text{O},\text{N})_3$ へ変換することに成功した。
2. ペロブスカイト酸化物 SrTiO_3 のアニオンサイトに導入したわずかな量のアニオン欠損が、 CaH_2 反応における H^-/O^{2-} 交換を劇的に促進させることを見出した。
3. SrTiO_3 のアニオンサイトに導入したわずかな量の窒化物イオンが、 CaH_2 反応における H^-/O^{2-} 交換を大幅に抑制することを示した。2. と合わせたこれらの結果は、 CaH_2 還元反応において、アニオンの拡散性が重要な要素であることを示唆している。
4. 層状構造 $\text{BaFe}_2\text{Se}_2\text{O}$ を高圧合成に成功し、同物質で観測された強いスピン異方性と新奇な磁気構造が、鉄の配位環境、すなわち *trans*- FeO_2Se_4 八面体配位に起因することを示した。
5. 高圧法を用いることで AgFeOF_2 を合成し、従来 AMO_2F (M: 遷移金属) に限られていたペロブスカイト型の酸弗化物のアニオン組成を拡張することに成功した。また、既知物質との比較により、アニオン組成と物性の相関を明らかにした。

以上、本論文は、複合アニオン酸化物の合成と物性に関して新規性と独創性のある結果を報告するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 10 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。