

京都大学	博士 (工学)	氏名	後藤 能宏
論文題目	Synthesis and Structures of Compounds with Anion-Derived Functions (アニオン由来の機能をもつ化合物の合成と構造)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>無機材料は高い熱安定性および多岐にわたる物性から、古くからは陶器、建材、顔料、現代では触媒、電池、電子部品の材料として広く用いられている。無機材料の研究開発は、その組成および構造を制御し、対象となる物性値を制御することで進化し、現代社会を支えてきた。しかしながら、その基本材料は長年変化していないものが多い(例: 誘電体としての BaTiO_3、排気浄化触媒としての $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$)。これは、これまでの無機材料開発の主流が無機材料のカチオン部分の制御であり、その制御パラメータ数に限りがあるためである。無機材料開発に新たなブレイクスルーをもたらし、これまでにない用途を開拓するためには、アニオン部分の制御を可能とし、かつアニオンの物性を司る因子について理解する必要がある。そのため本論文では、アニオンに由来した機能をもつ化合物の新規合成と物性評価から、アニオンが磁性と結晶構造に与える影響、およびアニオンの吸放出現象を左右する因子についてまとめている。</p> <p>第一部では、高圧合成法およびトポタクティック反応法を用いた混合アニオン酸化物の合成を通して、アニオンが磁性と結晶構造に与える影響について研究した。第一章では、高圧合成法により新規に合成した酸水素化物 SrCrO_2H について調べた。中性子回折および放射光 X 線回折実験から、SrCrO_2H は立方晶ペロブスカイト構造を有し、O と H は無秩序構造を持つことが明らかになった。また Cr 3d t_{2g} 軌道と H 1s 軌道は非結合性であるにも関わらず、SrCrO_2H は G 型の反強磁性構造を示し、かつその転移温度 ($T_N = 380 \text{ K}$) は RCrO_3 (R = 希土類) のものより高かった。RCrO_3 は Cr を中心として 6 つの Cr-O-Cr 結合を持つ一方、SrCrO_2H は 4 つ Cr-O-Cr 結合しか持たない。それにも関わらず SrCrO_2H の方が高い転移温度を示すのは、H が共存することで CrO_4H_2 八面体同士の歪みが解消され、Cr-O-Cr 結合の相互作用が高まったためであることを見出した。これはカチオンの制御のみでは到達しえない物性値を、アニオンの制御によって到達できることを実証した成果であると言える。</p> <p>第二章では、高圧合成法により新規に合成した酸水素化物 $\text{LaSrMnO}_{3.3}\text{H}_{0.7}$ について調べた。LaSrMnO_4 のトポタクティック還元では $\text{LaSrMnO}_{3.5}$ しか得られない一方、高圧合成法では $\text{LaSrMnO}_{3.3}\text{H}_{0.7}$ が得られることは、O と H が共存した酸水素化物の相は高い H_2 圧によって安定化することを示している。また $\text{LaSrMnO}_{3.3}\text{H}_{0.7}$ は強磁性的相互作用 ($\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{3+}$) と反強磁性的相互作用 ($\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$) が競合し、スピングラス転位 (24 K) を示す。O^{2-} と H^- の価数が異なるために Mn^{2+} と Mn^{3+} が混合価数状態になるという観点からも、アニオンの制御が物性値に影響を及ぼしたと言える。</p> <p>第三章においても、高圧合成法により酸水素化物 BaScO_2H を合成し、ペロブスカイト構造を持つ遷移元素系の酸水素化物の報告例を追加した。固体 NMR および第一原理計算により H 周りの環境を調べたところ、BaScO_2H における ScO_4H_2 八面体は局所的に cis-構造を好むことが示唆された。結晶内での H 伝導性は確認できていないが、cis-構造にある H 同士の距離は trans-構造のものに比べて近いことから、BaScO_2H へ微量の酸素欠損を導入することで H 伝導が発現し、ヒドリド伝導材料としての応用が期待される。</p> <p>第四章では、トポタクティック反応により得られた酸臭化物 $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の磁気</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	後藤 能宏
<p>構造を中性子回折により解析した。(CuBr)Sr₂Nb₃O₁₀の反強磁性パターンは2種類あり、これらが競合することで偶発的に1/3磁化プラトーを呈することが明らかになった。</p> <p>第二部では、アニオンを吸放出できる化合物に関して、その吸放出現象を左右する因子について研究している。第五章では溶液燃焼法を用いることで、酸素貯蔵材料として実用化されているCe_{0.5}Zr_{0.5}O₂にTiを固溶させてCe_{0.5}Zr_{0.5-x}Ti_xO₂(0 ≤ x ≤ 0.2)を得ることに成功した。このTi固溶はCeとZrサイト間のイオン半径差を広げることでパイロクロア構造型のカチオン秩序構造を誘起し、酸素貯蔵能を高めることを示した。これはカチオン秩序化によって酸素が結晶格子内からトポタクティックに脱離できるようになるためである。またCe_{0.5}Zr_{0.4}Ti_{0.1}O₂(x = 0.1)の焼成温度が結晶構造に及ぼす影響を検討した。HAADF-STEM像を画像解析し、局所的なカチオン配列の変化を観察することで、Tiが結晶格子内で移動しやすいために、容易に脱離してカチオン無秩序化を起こすことを突き止めた。実用材料の性能向上に対して具体的な指針を与えると同時に、その劣化メカニズムの解析手法も確立した観点から、Ti固溶Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂の検討は特筆すべきものである。</p> <p>第六章では、ペロブスカイト構造のLaNiO₃へAl固溶させたLaNi_{1-x}Al_xO₃(0 ≤ x ≤ 1.0)を錯体重合法により合成し、そのAl固溶が還元雰囲気下での耐熱性および酸素放出速度に与える影響を調べた。AlはNiサイトに無秩序に固溶するために、酸素が脱離して生じた酸素欠損の秩序化が阻害される。その結果、還元雰囲気での耐熱性は470℃(x = 0)から800℃以上(0.6 ≤ x ≤ 1.0)に向上することが明らかになった。またAl固溶により酸素の結合力が弱まり、酸素放出速度も同時に向上することが示された。遷移元素系の酸素貯蔵材料は貴金属を付与せずとも酸素を放出できるため、Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂といったCe系酸素貯蔵材料よりも有用であるが、耐熱性に欠けることが難点であった。したがって本検討で得られた知見は、耐熱性と酸素放出性能を同時に向上させる新たな手法を確立したことから、遷移元素系酸素貯蔵材料の実用検討加速に繋がると言える。</p> <p>第七章では、逆ペロブスカイト構造を持つCo₃ZnN、Ni₃ZnN、Co₃InN、およびNi₃InNの窒素放出能を、水素雰囲気下でのアンモニア合成量を指標として検討した。Ni系の窒化物であるNi₃ZnNとNi₃InNの窒素放出能は、Co系の窒化物であるCo₃ZnNとCo₃InNのものよりそれぞれ高いことが明らかになった。Ni系窒化物には窒素の脱離に伴いNi₃ZnN_xおよびNi₃InN_yの中間体が確認されたことから、Ni系窒化物はトポタクティックに窒素を脱離できるために、高い窒素放出能を持つことが示唆された。</p>			

氏名	後藤 能宏
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、アニオンに由来した機能をもつ化合物に注目し、その新規合成と物性評価から、アニオンが磁性と結晶構造に与える影響、およびアニオンの吸放出現象を左右する因子について報告したものである。論文は序論および二部七章から構成されており、得られた成果の概要は以下の通りである。

第一部では、アニオンが磁性と結晶構造に与える影響について報告している。第一章では、酸水素化物 SrCrO_2H が既存の Cr 系ペロブスカイトの中で最も高い反強磁性秩序温度を持つことを示した。これは H の共存が Cr-O-Cr の超交換相互作用を高めるためであることを明らかにした。第二章では、酸水素化物 $\text{LaSrMnO}_{3.3}\text{H}_{0.7}$ において H と O を共存させることに成功し、 Mn^{2+} と Mn^{3+} の共存状態によりスピングラス転位を示すことを明らかにした。第三章では、高圧合成法により酸水素化物 BaScO_2H を合成し、 ScO_4H_2 八面体における 2 つの H は cis-構造を好む可能性について議論した。第四章では、酸臭化物 $(\text{CuBr})\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の反強磁性パターンには 2 種類あり、これらが競合することで $1/3$ 磁化プラトーを呈することを見出した。

第二部では、アニオンを吸放出できる化合物に関して、その吸放出現象を左右する因子について報告している。第五章では、酸素貯蔵材料 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ への Ti 固溶に成功し、この Ti 固溶が Ce-Zr サイト間のサイズミスマッチを広げることでカチオン秩序化を誘起し、酸素貯蔵能を向上させることを明らかにした。第六章では、ペロブスカイト構造の $\text{LaNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ において、Al 固溶は平面構造の NiO_4 の形成を阻害することで耐熱性を高めると同時に、O の結合強度を弱めることで酸素貯蔵能を向上させることを明らかにした。第七章では、逆ペロブスカイト構造の Co_3ZN および Ni_3ZN ($\text{Z} = \text{Zn}, \text{In}$) の窒素放出能について検討した結果、 Ni_3ZN はトポタクティックに窒素を放出できるために、 Co_3ZN に比べて高い窒素放出能を持つことを示した。

以上のように本論文は、アニオン由来の機能をもつ化合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、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 3 年 10 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 1 4 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。