

学 位 論 文 題 名

Structure and properties of unusual valence state
rare earth metal (III) chromates (V)

(珍しい原子価を持つ希土類金属 (III)
クロム酸 (V) 化合物の構造および物性)

学位論文内容の要旨

通常取りえない珍しい高原子価状態の遷移金属イオンは配位子酸素や吸着分子からの電子移動を引き起こす性質を持つため、それらの酸化物は特異な電子物性や酸化還元特性を発現することが知られており、新しい機能を示す可能性のある材料として興味深い。しかし、そのような化合物の多くは非常に不安定であり、大気中で容易に還元分解する。ところが、希土類クロメイト(V) ($\text{RE}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}_4$; RE は希土類金属イオン) は異常高原子価である Cr(V) の化合物にも関わらず、大気中で 600°C 程度まで安定である。そのため、これまで各種の合成法が報告されており、また、RE(III) および Cr(V) に由来する磁性に関する研究が行われてきた。しかし、結晶性の良い単一相の試料の合成と原子位置も含めた精密な構造を明らかにした報告は十分ではなく、さらに、電子物性や酸化還元特性等に関する報告は見あたらない。本論文は、一連の希土類クロメイト(V) を単一相で得るための合成方法を確立してそれらの構造を精密に決定し、それらの電気的および磁気的特性を明らかにし、機能を探索することを目的とする。

第1章は序論であり、異常高原子価酸化物の様々な特性と原子価状態との関係について、これまでの知見および最近の研究状況と成果をまとめ、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、希土類クロメイト(V) の合成法ならびに構造、物性等の評価方法について述べた。

第3章では、 RECrO_4 (RE=La-Eu) の合成およびそれらの構造解析について述べた。 RE(III)-Cr(VI) 混合水溶液から前駆体塩を調製し、それを熱分解することによって一連の希土類クロメイト(V) を単一相で得ることに成功した。X線構造解析によって原子位置および結合距離を精密に決定し、 LaCrO_4 は従来の報告通りモナサイト型、RE = Nd-Eu の RECrO_4 はジルコン型構造をとり、それぞれ C_1 および D_{2d} 対称の CrO_4^{3-} 四面体を含むことを明らかにした。

第4章では、Ca(II)置換型化合物の合成と構造について述べた。 $\text{Nd(III)-Ca(II)-Cr(VI)}$ 混合前駆体塩の熱分解により $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_4$ ($x = 0.02-0.20$) が単一相で合成された。Ca(II)置換による正電荷の減少は $\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ の一部が $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ に変化することによって補償され、その結果、化合物は Cr(V)-Cr(VI) 混合原子価状態になることが明らかとなった。原子価制御によるジルコン型構造の混合原子価化合物の合成はこれまで

報告されていない。2種類のクロム酸の共存により CrO_4^{3-} 四面体は歪み (テトラゴナル延伸), これにより $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_4$ へのCa(II) 置換に $x < 0.25$ という上限があることを説明できた。

第5章では $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Y}$ の化合物の合成を行い, これまで報告されていた化学量論組成の RECrO_4 は合成できず, 安定相は RE および O 欠陥を持つ欠陥ジルコン型 $\text{RE}_{0.9}\text{CrO}_{3.85}$ であることを見出した。これらの化合物は, その構造的特徴から, 不安定な $\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}_3$ 不飽和結合種を含むことになるが, これは隣接する CrO_4^{3-} 四面体と酸素を共有して $\text{CrO}_3\text{-O}\cdot\text{CrO}_3$ 二量体を形成することにより安定化し, 欠陥ジルコン型相を形成できると考えられた。

第6章では, RECrO_4 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$) の電気伝導性およびその伝導機構について述べた。一般的なモナザイトまたはジルコン型化合物は, 連続的な Metal-O 間の架橋構造を持たないので幅の広い Metal d バンドが形成されず絶縁体である。これに反し RECrO_4 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$) は半導体で, 電子のバンド的伝導を示した。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_4$ は電子のバンド的伝導と $\text{Cr(V)}\text{-Cr(VI)}$ 間でホールのホッピング伝導を示す混合伝導体であった。これらは全て 50 K 以上で Curie-Weiss 的な磁気挙動を示したことから, Cr 3d 軌道は非常に縮退していることが示唆され, また, メスバウアー分光法により RE 4f 軌道は伝導帯に寄与していないことが判明した。 $\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ クラスタールについて分子軌道法計算から, その基底状態には Cr(V) の異常高原子価状態により金属配位子間電荷移動 (LMCT) 状態が混成しており, その結果 O 2p 軌道由来の LUMO を形成することが示された。さらに, RECrO_4 の構造中には隣り合う CrO_4^{3-} 四面体間の O-O 接触が特定の方向に沿って配列した周期構造があり, LUMO はこの接触を通して重なり合うことが見出された。以上から, 希土類クロメイト(V) は O 2p σ^* 伝導帯を持つ n 型半導体であることがわかり, その電子伝導機構は, Cr 3d 軌道上に局在した d¹ 電子が O 2p σ^* バンドに励起され伝導する, というモデルで説明された。

第7章では, 欠陥型化合物の振動構造と電子物性について述べた。欠陥型化合物では酸素欠損の影響により, CrO_4^{3-} 四面体の振動に基づくラマンスペクトルの分裂が観測された。 $\text{Yb}_{0.9}\text{CrO}_{3.85}$ は低温でスピングラス的な磁気挙動を示したが, 欠陥型化合物の電気伝導性は非欠陥型化合物と同じ電子のバンド的伝導によって支配されていることがわかった。

第8章では, アルコールや炭化水素による還元および大気中での酸化によって希土類クロメイト(V) の構造を可逆的に変えられることを明らかにした。270°C において, NdCrO_4 はメタノールガスとの反応により30分程度でその結晶構造が壊れ, 低結晶性の還元相へと変化した。雰囲気を変えると数分で元のジルコン相へ戻った。 NdCrO_4 の還元は酸素の引き抜きではなくプロトン付加によることが判明した。また, *in situ* ラマン分光法により, ジルコン型化合物の還元的構造崩壊は還元によって生成した $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6$ 八面体間の水素結合の形成を伴っており, 酸化によって水素結合が消失すると構造が回復することが示された。以上のことから NdCrO_4 のメタノールによる還元は, 表面反応によってメタノールから引き抜かれたプロトンが NdCrO_4 中に取り込まれて拡散し, それに伴い Cr(V) が Cr(III) に還元されて $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6$ 八面体による鎖状構造が生じ, 同時にそれらの間に水素結合が形成される, という過程で進行すると考えられた。構造変化は電気伝導率の変化を伴うので, 塗布法によりアルミナ基板上に形成した NdCrO_4 膜はメタノールガスとの接触で急激な抵抗増加を示し, 数 ppm のメタノールガスにも応答することがわかった。従って, 希土類クロメイト(V) は新しい有機ガスセンサー材料としての応用が期待できる。

第9章は本論文の総括である。

以上、本論文は一連の希土類クロメイト(V)の構造とCr(V)に由来する特異な物性、機能材料としての可能性について明らかにしたものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 金 野 英 隆

副 査 教 授 小 平 紘 平

副 査 教 授 吉 川 信 一

副 査 教 授 嶋 田 志 郎

学 位 論 文 題 名

Structure and properties of unusual valence state rare earth metal (III) chromates (V)

(珍しい原子価を持つ希土類金属 (III))

クロム酸 (V) 化合物の構造および物性)

通常取りえない珍しい高原子価状態の遷移金属イオンの酸化物は特異な電子物性や酸化還元特性を発現することが知られており、新しい機能材料として興味深い。そのような化合物の多くは不安定であり、大気中で急速に還元分解する。ところが、希土類金属(III)クロム酸(V) (RECrO_4 ; REは希土類金属イオン) は異常高原子価であるCr(V)の化合物にも関わらず、大気中で600°C程度まで安定であるため、これまでRE(III)およびCr(V)に由来する磁性に関する研究が行われてきた。しかし、結晶性の良い単一相の試料の合成と原子位置も含めた精密な構造を明らかにした報告は十分ではなく、さらに、電子物性や酸化還元特性等に関する報告は見あたらない。

本論文は、一連の希土類金属(III)クロム酸(V)を単一相で得るための合成方法を確立してそれらの構造を精密に決定し、電気的および磁気的特性を明らかにするとともに、それらの機能を探索したものである。主要な成果は以下のように要約される。

(1) 希土類金属(III)酢酸塩とクロム酸(VI)の混合溶液を出発物質として前駆体を調製することにより、結晶性の良い単一相の化合物を合成できる条件を明らかにした。

(2) X線回折データの Rietveld 解析により、得られた化合物の原子位置も含めた精密な構造を明らかにした。その結果、 LaCrO_4 は従来の報告通りモナザイト型、 $\text{RE}=\text{Nd-Eu}$ の RECrO_4 はジルコン型構造で、Pr(III) のイオン半径がこれらの構造の分岐点になることを示した。さらに、従来の報告を覆して、イオン半径が Gd(III) 以下では化学量論組成の RECrO_4 は合成できず、安定相は RE および O 欠陥を持つ欠陥ジルコン型 $\text{RE}_{0.9}\text{CrO}_{3.85}$ であることを見出した。これらの化合物は不安定な $\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}_3$ 不飽和結合種を含むが、隣接する CrO_4^{3-} 四面体と $\text{CrO}_3\text{-O-CrO}_3$ 二量体を形成して安定化することを結晶構造およびエネルギー計算により解明した。

(3) Ca(II) 置換型の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_4$ ($x=0.02\text{-}0.20$) が単一相で合成でき、正電荷の減少は $\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ の一部が $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ に変化することによって補償され、Cr(V)-Cr(VI) 混合原

子価状態になることを明らかにした。原子価制御によるジルコン型構造の混合原子価化合物の合成はこれまで報告されていない。また、2種類のクロム酸の共存により CrO_4 4面体が歪み、これにより Ca(II) 置換量に $x < 0.25$ という上限が生じることを説明した。

(4) 一般に、モナザイトおよびジルコン型化合物は、構造上、幅の広い金属 d バンドが形成されず絶縁体であるが、 RECrO_4 および $\text{RE}_{0.9}\text{CrO}_{3.85}$ の電気伝導率と Seebeck 係数の測定から、これらはいずれも n 型半導体であることを見出した。結晶構造、磁氣的挙動、メスバウアー分光法および分子軌道法計算により、電子伝導機構は、 Cr 3d 軌道の上に局在した d^1 電子が異常高原子価状態が原因で形成される $\text{O } 2p\sigma^*$ バンドに励起されて伝導する、というモデルで説明できることを示した。さらに、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_4$ は電子のバンド的伝導と $\text{Cr(V)}\text{-Cr(VI)}$ 間でホールホッピング伝導を示す混合伝導体であることを明らかにした。

(5) アルコールや炭化水素による還元および大気中での酸化によって希土類金属(III)クロム酸(V)の構造が可逆的に変わることを見出した。 Cr(V) の還元によって破壊された構造が、酸化によって、より安定な Cr(VI) ではなく非常に不安定な Cr(V) に可逆的に戻るという現象はこれまで報告されていない。*in situ* ラマン分光法、赤外分光法および熱分析に基づき、還元の際、 LaCrO_4 では酸素が引抜かれ、 NdCrO_4 ではプロトン付加が起こり構造が破壊されて Cr(III) を含む低結晶性の化合物になること、元の構造への復帰はその逆反応によること、を明らかにした。

(6) 還元/酸化による構造変化は電気伝導率の大きな変化を伴うので、アルミナ基板上に形成した NdCrO_4 膜を用いて構造変化の速度を分単位にできる条件を探索した結果、数10 ppm のメタノールガスにも電圧応答が起こり得ることを明らかにした。希土類金属(III)クロム酸(V)は新しい有機ガスセンサー材料としての可能性がある。

これを要するに、本論文は、一連の希土類金属(III)クロム酸(V)の合成法、精密な構造、珍しい原子価である Cr(V) に由来する特異な物性、機能材料としての可能性について新たな知見を与えるものであり、無機材料化学および工業物理化学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。