

審査の結果の要旨

氏名 稲葉慶吾

ペロブスカイト型構造をもつ酸化物は多彩な物性を示す機能性材料として研究が盛んに行われている。ペロブスカイト酸化物では、特定のサイトへの異種のカチオンや欠陥の配列、およびそれによる構造歪みが物性に大きな影響を与える。ソフト化学的手法による低温合成プロセスは、固相拡散の影響を抑えることができ微細構造制御に有用であるが、近年その一手法としてナノシートプロセスが注目されている。ナノシートはナノメートルオーダーの厚さの2次元結晶であり、それを用いた合成プロセスはナノメートルオーダーでのイオン配列制御が可能な新規材料合成法として有望視されている。本論文では、ナノシートプロセスによる優れた特性発現のための材料設計指針を得ることを目的とし、ペロブスカイト型構造をもつナノシートからの3次元ペロブスカイト酸化物の合成と構造評価、およびナノシートプロセスがペロブスカイト酸化物の物性に与える影響について研究した成果をまとめたものである。

第1章では、研究背景としてペロブスカイト酸化物の構造と物性やナノシートの特徴を概説し、本研究の目的と方針および意義を述べている。

第2章では、ペロブスカイトBサイトがTaからなるペロブスカイト型ナノシートにより単純ペロブスカイト酸化物 $\text{Sr}_{0.5}\text{TaO}_3$ を合成し、その微細構造評価を行った結果を述べている。層状構造をもつ $\text{H}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ の層間剥離により得られるナノシートを再積層するナノシートプロセス、および層状構造体の直接脱水縮合による方法により、単純ペロブスカイト酸化物を合成した。ナノシートプロセスから得られた単純ペロブスカイト酸化物では、ペロブスカイト八面体のTa-O-Ta結合角が直接脱水縮合から得られた単純ペロブスカイト酸化物の結合角よりも小さい値であることを明らかにした。この結合角の相違は、再積層体ではナノシートの再積層により隣接したペロブスカイト層同士の結晶面が相対的にずれた状態であり、それが3次元構造に変化した後も反映されたものであると考察している。すなわち、3次元ペロブスカイト構造となっても、その合成に用いた2次元層状ペロブスカイト構造の構造的特徴が残存していると言える。このように、ナノシートプロセスを利用することにより、通常の合成法によるものとは異なる局所構造を有するペロブスカイト酸化物の合成が可能であることを明らかにした。

第3章では、Nb系とTa系のペロブスカイト型ナノシートにより複合ペロブスカイト酸化物 $\text{Sr}_{0.5}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ を合成し、その構造評価を行った結果を述べている。固相法から合成した複合ペロブスカイト酸化物では、固相拡散によりNbとTaがBサイト中にランダムに配置される。それに対し、Nb系とTa系の2種類のペロブスカイト型ナノシートの

再積層から合成した複合ペロブスカイト酸化物では、低角側に超格子構造に由来するX線回折ピークが確認されたことなどから、結晶構造中に $\text{Sr}_{0.5}\text{NbO}_3$ と $\text{Sr}_{0.5}\text{TaO}_3$ のペロブスカイトブロックが集合体として存在することを確認した。これにより、ナノシートプロセスを用いて、Bサイトカチオンの配列が通常とは異なる複合ペロブスカイト酸化物の合成が可能であることを明らかにした。

第4章では、ナノシートプロセスにより合成したペロブスカイト酸化物の物性評価を行った結果を述べている。第2章で合成した単純ペロブスカイト酸化物 $\text{Sr}_{0.5}\text{TaO}_3$ の光触媒活性を評価した結果、直接脱水縮合から得られた単純ペロブスカイト酸化物よりも高い光触媒活性を示すことを見出した。この活性の相違は、ナノシートプロセスにより増大した比表面積および局所構造歪みが影響していると考察している。また、第3章で合成した複合ペロブスカイト酸化物の誘電特性を評価した結果、固相法から合成したものよりも低い誘電率を示すことを見出した。単純ペロブスカイト酸化物の誘電特性の結果と合わせ、2種類のAサイトおよびBサイトのカチオンの配置がランダムであるほど高い誘電率を示すと考察している。

第5章では、得られた成果をまとめ、総括と将来展望を記述している。

以上のように本論文では、ナノシートプロセスにより、結合角等の局所構造やBサイトカチオン配列が従来とは異なるペロブスカイト酸化物を合成でき、光触媒活性や誘電特性の制御が可能であることを示している。これらの成果は、新たな材料設計の指針を与えるものであり、無機合成化学、材料工学の分野の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。