別紙 (作成書式)

新規低原子価遷移金属酸化物の合成と物性評価

山梨大学大学院 熊田伸弘 東北大学 金研 後藤 孝

1. はじめに

ニオブあるいはモリブデンの酸化物では通常の原子価より低い原子価を取ることができ、それらの中に は超伝導体を示す化合物もある。これまでに新しい低原子価遷移金属酸化物の探査を行い、その結晶構造 や性質を明らかにしてきた。特にニオブ酸化物については Rb_{1.51}Nb₁₀0₁₇、K₂YNb₅0₁₅₋₀および CaNb₂0₄等の新しい 化合物を見出し、その結晶構造を明らかにした。また、Rb_{1.51}Nb₁₀0₁₇および LiNb0₂ についてはアルカリ金属 イオンのディインターカレーションなどのソフト化学的な反応も試みた。今回は低原子価モリブデンを含 み層状構造を持つNaMo₂0₄のNa⁺イオンのイオン交換反応を試みた。

2. 研究経過

NaMo₂O₄の単一相を合成することができ、Na⁺イオンとプロトン、アルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンとのイオン交換を行い、イオン交換体の構造の検討および電気伝導度の測定を行った。

3. 研究成果

層状構造を持つ Na_{0.95}Mo₂O₄の Na⁺イオ ンとプロトン、アルカリ金属およびア ルカリ土類金属イオンとのイオン交換 を試みた。NangsMogO4のNa⁺イオンはLi⁺、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ および Mg^{2+} イオンとイオン 交換し(A,Na,H) $_{0.95}$ Mo $_2$ O $_4$ 和H $_2$ O (A=Li, K, $_{fg}$ 6.0 Rb, Cs, Mg) が得られた。Rb⁺および Cs⁺ イオンとのイオン交換生成物中には Nat § イオンは認められなかったが、Li⁺、K⁺、 H⁺および Mg²⁺イオンの場合には Na⁺イオ ンが残っていた。プロトンとのイオン 交換では H_{0.92}Na_{0.03}Mo₂O₄E0.79H₂O が得ら れた。Ca²⁺、 Sr²⁺および Ba²⁺イオンとの イオン交換では AMoO₄(A=Ca, Sr, Ba)が 生成した。図1に示すようにすべてのイ オン交換体の電気抵抗は半導体的な温度 依存性を示し、H、 K、Rb および Cs 交換 体の電気抵抗は脱水相の方が水和相より も小さかった。



Fig.1 Temperature dependence of electric resistivity for hydrated (a) and dehydrated (b) derivatives

4. まとめ

層状構造を持つ NaMo₂0₄の Na⁺イオンはイオン交換可能であることがわかった。これと同形であると思われる CaMo₂0₄の合成にも成功しており、今後その詳細な結晶構造の決定および性質の検討を行う予定である。

5. 発表(投稿)論文

"Ion-exchange of Na⁺ ion in Na_{0.95}Mo₂O₄"

N. Kumada, Y. Yonesaki, T. Takei and N. Kinomura, J. Ion-exchange, 16 (2005) 55-59

低次元構造を有する酸化物の熱電特性評価

東北大・学際センター 山根 久典 東北大・多元研 高橋 純一 東北大・金研 増本 博 東北大・金研 後藤 孝

1. はじめに

 $Ca_3Co_2O_6$ は、 CoO_6 八面体と CoO_6 プリズムが *c* 軸方向に面共有で交互積層した[CoO_3] 鎖とそれらに平行する Ca 原子列 とで構成された擬一次元結晶構造を有する. そのため $Ca_3Co_2O_6$ の特性では、*c* 軸方向における電気抵抗率が *a-b* 面内 方向に比べて $10^3 \sim 10^4$ 程度低く、極めて高い異方性が生ずる. 我々はフラックス法により $Ca_3Co_2O_6$ 単結晶を作製し、 室温から約900°Cにおける出力因子 (S² ρ^{-1} , S:ゼーベック係数、 ρ :電気抵抗率)を評価した. その結果, $Ca_3Co_2O_6$ 単結晶 (*c* 軸方向) では、多結晶体と比べて電気抵抗率が約一桁低く、高出力因子値を示した. 一方、固相反応法に より作製した $Ca_3Co_2O_6$ 基多結晶体 ((Ca, A)₃ (Co, M)₂O₆, A = Y, La, Bi およびM = Cr, Cu) では、A = Bi およびM = Cu の場合に、ドープしていない $Ca_3Co_2O_6$ と比べて出力因子値が向上した.

本研究では、フラックス法により $Ca_3Co_2O_6$ 基単結晶 ((Ca, A) $_3$ (Co, M) $_2O_6$, A = Bi およびM = Fe, Cu) の作製を試み、 得られた単結晶 (c 軸方向) について室温から約800°Cにおける電気抵抗率、およびゼーベック係数測定を行った. 2. 研究経過

(Ca, A)₃(Co, M)₂0₆単結晶(A = Bi およびM = Fe, Cu)は、K₂CO₃を用いたフラックス法により作製した. モル比20: 3.5:1 に秤量した無水 K₂CO₃, CaCO₃/Bi₂O₃,および Co₃O₄/Fe₂O₃ または Co₃O₄/Cu₂O 混合粉末をアルミナルツボに入れ、 空気中で室温から 880~970℃まで 100 Kh⁻¹の速度で昇温し、10~48 h 保持した. その後、577℃まで -5 ~ -200 Kh⁻¹の速度で降温し、電気炉の電源を切った. 電気炉内で室温まで冷却後、ルツボの内容物を水洗し、機械的に結晶 を取り出した.

3. 研究成果

置換成分 (A = Bi および M = Fe, Cu) の量にも依存するが、長さ 3mm 以上の良質な針状単結晶は、おおむね 920 ~940℃で保持した実験で得られた.得られた針状結晶は、黒色で、長い六方柱状または三角柱状の形態を有していた.サイズは、最大で長さ 10 mm 程度、幅 1 mm 程度であった.得られた結晶の破断面について EPMA による元素分析 を行った結果、結晶の組成は目的物である(Ca, A)₃(Co, M)₂0₆ の化学組成とよく一致した. M = Fe の場合、Co に対する 置換量はほぼ仕込み量に比例した.一方、A = Bi, ないし、M = Cu の場合、Ca ないし Co に対する比は仕込み比を下回った.

図1と図2に熱電測定装置 (RZ2001i, オザワ科学)を用いて測定した $Ca_3Co_2O_6$ 単結晶, (Ca, Bi)₃ (Co, Cu)₂O₆ 単結晶, (Ca, Bi)₃ (Co, Fe)₂O₆ 単結晶の *c* 軸方向における電気抵抗率とゼーベック係数の温度依存性を, Ca₃Co₂O₆ および Ca₃Co₂O₆ に Cu や Bi をドープした多結晶体試料で測定された値とともに示す. いずれの試料とも測定温度範囲において p 型半 導体であった. 単結晶 試料で電気抵抗率の値を比べると, その関係は (Ca, Bi)₃ (Co, Fe)₂O₆ > Ca₃Co₂O₆ ~ (Ca, Bi)₃ (Co, Cu)₂O₆ であった. また,各単結晶のゼーベック係数については, (Ca, Bi)₃ (Co, Fe)₂O₆ と (Ca, Bi)₃ (Co, Cu)₂O₆ と (Ca, Bi)₃ (Co, Cu)₂O₆ ともに測定温度範囲で Ca₃Co₂O₆ よりも高い値を示した.

4. まとめ

フラックス法により $Ca_3Co_2O_6$ 基単結晶 ((Ca, A)₃(Co, M)₂O₆, A = Bi および M = Fe, Cu) を作製し、単結晶の伸張方 向 (*c* 軸方向) について室温から約 800°Cにおける電気抵抗率、およびゼーベック係数測定を行った. これらの結果 より求められた出力因子は、いずれの単結晶試料についても測定温度範囲において温度の上昇に伴い増加し、また、 (Ca, Bi)₃(Co, Fe)₂O₆、および、(Ca, Bi)₃(Co, Cu)₂O₆はドープされていないCa₃Co₂O₆よりも高い値を示した.

