

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14092

研究課題名(和文) ラットリングを示すペロブスカイト型酸化物薄膜の合成と熱電材料への応用

研究課題名(英文) Synthesis of perovskite oxide thin films showing rattling behavior and their application to thermoelectric conversion materials

研究代表者

田中 勝久 (Tanaka, Katsuhisa)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：80188292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：高温高压下での固相反応によりペロブスカイト型構造を持つ新規の準安定酸化物としてCuNbO₃およびCuTaO₃を合成することに成功し、この化合物が極性構造を持つことを明らかにした。また、高温高压相の熱分解反応によってCuOならびにカチオンサイトに欠陥を持つAサイト秩序型四重ペロブスカイト酸化物が生成することを見いだした。熱分析により熱分解反応にともなうエンタルピー変化を算出した。常圧下の固相反応で得られたCuNbO₃に対しても構造解析と熱分析を行い、準安定CuNbO₃の相変化と比較することにより、きわめて珍しい「カチオンの脱離をともなうトポケミカル反応」が起こっていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：By utilizing the solid-state reaction at elevated temperature and pressure, we succeeded in synthesizing new metastable oxides, CuNbO₃ and CuTaO₃, which possess the perovskite structure. The second-harmonic generation measurements reveal that those compounds have a polar structure. It was found that the resultant compounds undergo thermal decomposition reaction to form both CuO and A-site ordered quadruple perovskite oxides with some of the A-sites having cation vacancies. The reaction enthalpy was evaluated by using the thermal analysis. We also examined the thermal decomposition of CuNbO₃ obtained by the solid-state reaction at ambient pressure and compared the thermally induced phase transition with the above-mentioned metastable CuNbO₃. The present thermal decomposition reaction is a topochemical reaction with the elimination of cations, which has been little reported thus far.

研究分野：無機固体化学

キーワード：酸化物 ペロブスカイト型構造 高压合成 構造解析 熱分解 熱分析 トポケミカル反応 反応エンタルピー

1. 研究開始当初の背景

熱エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する熱電材料は、廃熱の有効利用を通じて省エネルギーに大いに資することから、高い熱電変換効率を有する物質・材料の探索が国内外で多くの研究グループによって活発に展開されている。現在、高い熱電変換効率を示す物質として PbTe や Bi₂Te₃ などが見いだされているが、これらは毒性の元素や希少元素を含むため、代替材料の開発が強く求められている。高い熱電変換効率を得るためには電気伝導を高めると同時に熱伝導を抑える必要があるが、金属の自由電子を扱っている限り、これらは完全にトレードオフの関係となってしまう。そこで結晶構造と電子構造の考察に基づき高い性能を持つ物質を探索する試みや、熱伝導を抑制する目的でナノ結晶をベースにした複合材料を作製する試みがなされているが、決定的な物質・材料の発見には至っていない。

研究代表者らは、高圧合成で得た A サイト秩序型四重ペロブスカイト構造を持つ CuCu₃V₄O₁₂ (図 1 に結晶構造を示す) において、Cu²⁺ というイオン半径の小さい 3d-ブロックのカチオンが 12 配位正二十面体の A サイトを占め、ラットリング現象を起こすことを見いだした。ラットリングとは、結晶格子内の相対的に広い空隙に閉じ込められた小さい原子やイオンが大きな振幅で非調和振動する現象であり、フォノンを大きく散乱させる効果があるため、ラットリングが見られる物質では熱伝導の大幅な低下が期待される。したがって、ラットリングを示すペロブスカイト型酸化物を新たに合成することにより、従来とは異なる種類の熱電材料を開発できる可能性がある。

図 2 は CuCu₃V₄O₁₂ の X 線回折から得られた原子変位パラメータの温度依存性である。O²⁻、V⁴⁺、ならびに平面四角形サイトを占める Cu²⁺ と比較して、二十面体サイトを占めた Cu²⁺ は桁違いに大きな原子変位パラメータを示すとともに、その温度に対する上昇の割合も他のイオンと比べると際立って大きなものとなっている。原子変位パラメータの温度依存性の解析により、二十面体サイトの Cu²⁺ の振動に相当するアインシュタ

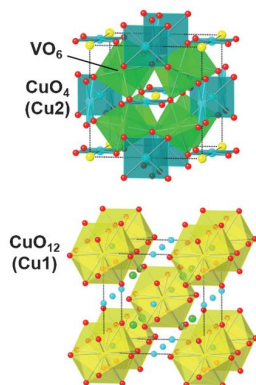


図 1. CuCu₃V₄O₁₂ の構造

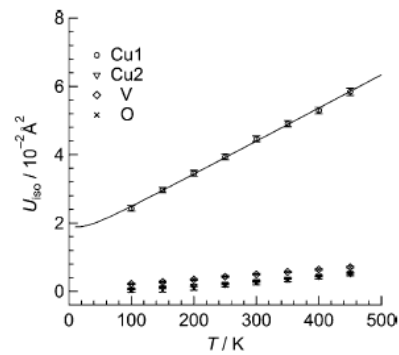


図 2. CuCu₃V₄O₁₂ の原子変位パラメータの温度依存性。最も上のデータがラットリングしている Cu²⁺

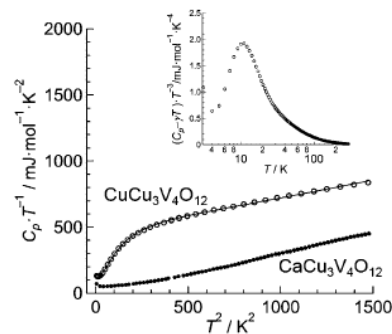


図 3. CuCu₃V₄O₁₂ の比熱の温度依存性

イン温度として $\theta_E = 88$ K が得られる。この値は、たとえば β パイロクロア RO_2O_6 (R はアルカリ金属) に対して報告されている値 $\theta_E = 31 \sim 70$ K などと同程度であり、Cu²⁺ がラットリングに寄与していることが示唆される。

ラットリングは比熱の温度依存性に基づいて考察することも可能であり、比熱を格子比熱と電子比熱に分け、前者はさらに結晶全体の格子振動をデバイモデルで、また、ラットリングしている Cu²⁺ の振動はアインシュタインモデルで近似して、定量的な評価を行うことができる。電子比熱から得られるゾーマフェルト係数は重い電子系としての考察に用いることができ、また、ラットリングを反映するアインシュタイン温度は上記の原子変位パラメータやデバイ□ワラー因子から得られるものとの比較が可能である。図 3 は CuCu₃V₄O₁₂ の比熱の温度依存性の解析結果であり、ラットリングを反映したアインシュタイン温度は 55 K で、原子変位パラメータから見積もられた値 ($\theta_E = 88$ K) と同程度のオーダーであることがわかる。

2. 研究の目的

研究代表者らが発見した新物質 CuCu₃V₄O₁₂ のラットリングは、3d 元素、ペロブスカイト型構造のいずれにおいても初めての例となる。一方で、この物質の電気伝導率は実用的な観点からは十分でなく、高い熱電変換効率を実現するためには、まず電気伝導率を高める必要がある。本研究では Cu²⁺

にはラットリングの役割を担わせたまま電気伝導率を向上させる目的でBサイトの元素置換を行い、熱電変換材料として有望な新規酸化物の合成を試みた。具体的には、BサイトをNbあるいはTaとした酸化物を対象に、Aサイト秩序型四重ペロブスカイト構造を持つ酸化物を合成することを目的とした。結果的には、今回の研究で固相反応を行った温度と圧力の条件では目的のAサイト秩序型四重ペロブスカイト相 CuNbO_3 および CuTaO_3 を得ることはできなかったが、合成条件に応じて新規安定酸化物を合成することに成功するとともに、高温高压相を熱処理することによって生じる熱分解相がカチオンサイトに欠陥を持つAサイト秩序型四重ペロブスカイト酸化物であることを見いだした。そのため、熱分解過程を熱力学的に考察することも研究目的の一つとした。

3. 研究の方法

CuNbO_3 に関しては、出発原料として CuO と Nb_2O_5 あるいは Cu_2O と Nb_2O_5 の2種類の組合せを用いて、高温高压下での固相反応により試料を合成した。原料を化学量論比である1:1の割合で混合したのち、Ptカプセルに封入し、500トン高压合成装置を利用して12GPa、1000℃の条件で30分間保持した。その後、急冷し、室温で減圧して試料を回収した。また、比較の意味で Cu_2O と Nb_2O_5 を出発物質として大気圧下、900℃、窒素雰囲気中で固相反応を行い、 CuNbO_3 組成の化合物を合成した。一方、 CuTaO_3 については、 Cu_2O と Ta_2O_5 を原料として用い、6GPa、1000℃、30分の条件で高温高压反応を行い、試料を得た。

生成物に対して粉末X線回折(XRD)測定を行い、結晶構造を調べた。また、加熱による結晶相の変化を明らかにするために、熱重量・示差熱分析(TG-DTA)ならびに示差走査熱量測定(DSC)を行った。さらに、結晶構造の反転対称性の有無を明らかにするため、Nd:YAGピコ秒パルスレーザー(基本波の波長は1064nm)を光源として室温で光第二高調波発生(SHG)を測定した。

4. 研究成果

(1) CuNbO_3 系の合成と構造

XRD測定より、出発原料の組合せ(CuO と Nb_2O_5 あるいは Cu_2O と Nb_2O_5)に依らず同一の生成物が得られることが明らかとなった。生成物のXRDパターンは既報の常圧安定相(非ペロブスカイト、空間群 $C2/m$)に帰属できないことから、12GPaでの高压合成により CuNbO_3 の新しい多形が得られることがわかった。室温で明瞭なSHGが観察されたことから、この多形の結晶構造には反転対称性がないことが示された。XRDの結果に基づいて LiNbO_3 型構造(空間群 $R3c$)に関連する極性空間群を網羅的に調べたところ、空間群が Pc あるいは Cc の単斜晶ペロブスカイト型

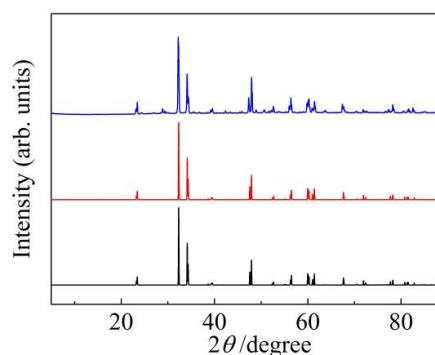


図4. 圧力12GPaおよび温度1000℃の条件で合成した CuNbO_3 のX線回折パターン(上図). 真中の図および下図は、空間群としてそれぞれ Pc および Cc を仮定した場合に計算で得られた回折パターン

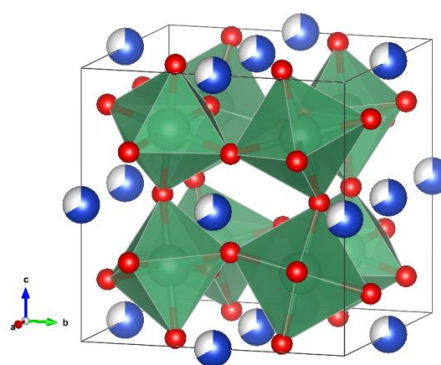


図5. Aサイト(図中の大きな球、Cuが占める)の一部が欠損したAサイト秩序型四重ペロブスカイト $\text{Cu}_{1-x}\text{Cu}_3\text{Nb}_4\text{O}_{12}$ の構造. 小さい球は酸化物イオンで、酸素配位八面体の中心にNbが存在する

構造が有望な候補であることがわかった(図4)。

この単斜晶ペロブスカイト相に対して大気中でTG-DTA測定を行うと、270℃付近で重量の増加をともなった発熱ピークが観察された。300℃以上で熱処理した試料についてXRD測定を行ったところ、単斜晶ペロブスカイト相は CuO と立方晶のAサイト秩序型四重ペロブスカイト(空間群 $Im\bar{3}$)に分解することが明らかとなった。この立方晶ペロブスカイトの組成はAサイトの一部が欠損した $\text{Cu}_{1-x}\text{Cu}_3\text{Nb}_4\text{O}_{12}$ である。結晶構造を模式的に図5に示す。図中の大きい球はCuの占めるサイトであり、一部欠陥が生じている。また、小さい丸は酸化物イオンであり、Nbは酸素配位八面体の中心に存在する。

一方、 Cu_2O と Nb_2O_5 の大気圧下、900℃における固相反応では、組成は CuNbO_3 であるものの結晶構造の異なる化合物が生成した。XRDパターンを図6に示す。結晶構造は RbTaO_3 型に帰属できる。この構造を模式的に図7に示す。 CuNbO_3 の場合、図7における大きい球がCuを示し、Nbは酸素配位八面体の中心を占め、さらにこの八面体が集まって Nb_4O_{16} という組成の構造単位を形成してい

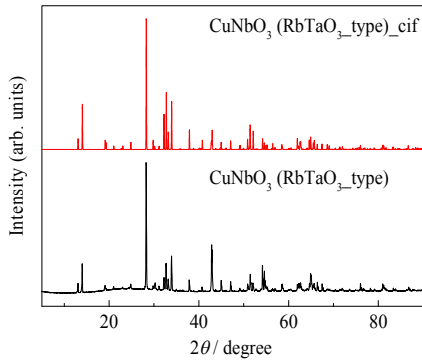


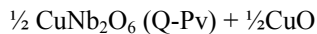
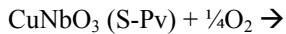
図 6. 常圧での固相反応で得られる CuNbO₃ 相の X 線回折パターン (RbTaO₃ 型構造)

る。この結晶を 700 K 付近で加熱すると、上記の単斜晶ペロブスカイト型 CuNbO₃ の場合と同様、熱分解が起こり CuO と CuNb₂O₆ が生成するが、CuNb₂O₆ 相は A サイト秩序型四重ペロブスカイトとは異なり、単斜晶コロンバイト型構造をとる(結晶構造を図 8 に示す)ことがわかった。

以上のように、12 GPa、1000°C の高温高压下での固相反応により、常圧下での固相反応では得られない新規極性ペロブスカイト型酸化物 CuNbO₃ を合成することに成功した。つまり、本化合物は新規の圧電体であり、このような化合物を合成することは本研究の本来の目的とは異なるものの、とりわけ非鉛系圧電体の実用的見地からの重要性を考えれば、その圧電特性には大いに興味を持たれる。これは予想しなかった新しい知見である。さらに、このペロブスカイト相を常圧下で 300°C 以上で熱処理すると、不可逆的な構造変化の結果、本来の目的であった A サイト秩序型四重ペロブスカイトが得られた。

(2) CuNbO₃ 系の熱分析と反応エンタルピー

CuNbO₃ の熱分解で得られる CuNb₂O₆ の生成過程を熱力学的に考察するために熱分析を行い、データの解析から反応エンタルピーを算出して相の安定性を議論した。高温高压合成で得られる化合物の場合、分解反応は次のように進む。



ここで、S-Pv および Q-Pv はそれぞれ、単純なペロブスカイト型構造ならびに A サイト秩序型四重ペロブスカイト相を意味する。ペロブスカイト型 CuNbO₃ の DSC 測定の結果を図 9 に示す。昇温過程では 600 K 付近にシャープで強い発熱ピークが見られ、さらに 950 K 付近で弱い発熱ピークが観察される。降温過程では熱の出入りを示す変化は見られない。すなわち加熱にともなう反応は不可逆的に進行する。600 K 付近でのシャープなピークに反映される発熱反応はペロブスカイト型 CuNbO₃ から A サイト秩序型四重ペロブスカイト

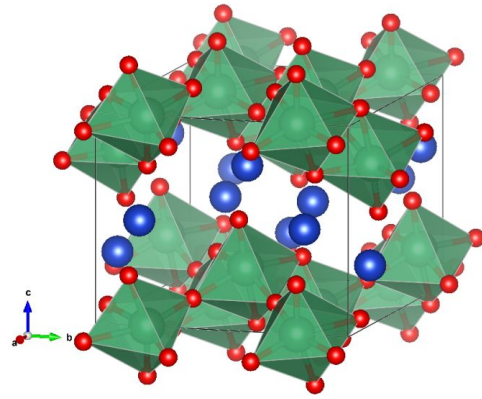


図 7. RbTaO₃ 型構造の模式図 .小さい球は酸素で、酸素配位八面体の中心に Ta (あるいは Nb) が存在する .大きい球は Rb (あるいは Cu) を表す

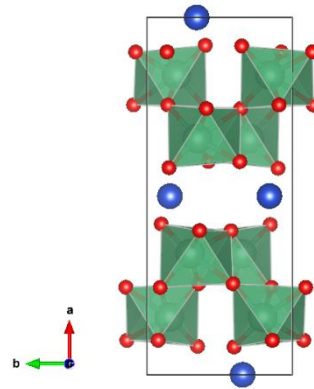


図 8. CuNb₂O₆ の常圧相で見られる単斜晶コロンバイト型構造

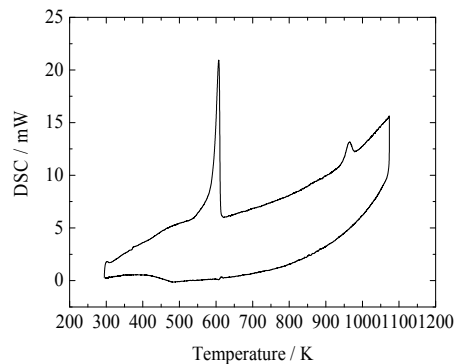


図 9. 高温高压での固相反応で得られたペロブスカイト型 CuNbO₃ の DSC 測定の結果 .600 K 付近のシャープな発熱ピークは CuNbO₃ の分解により A サイト秩序型四重ペロブスカイト Cu_{1-x}Cu₃Nb₄O₁₂ が生じる反応に対応する

イト CuNb₂O₆ が CuO とともに生成する反応に対応する。ピークの面積から、この分解反応のエンタルピー変化は、 $\Delta H = -74.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ と見積もられる。また、950 K 付近の弱いピークは A サイト秩序型四重ペロブスカイト CuNb₂O₆ からコロンバイト型 CuNb₂O₆ への相変化であり、この結晶相の変化にともなうエンタルピー変化は、 $\Delta H = -7.55 \text{ kJ mol}^{-1}$

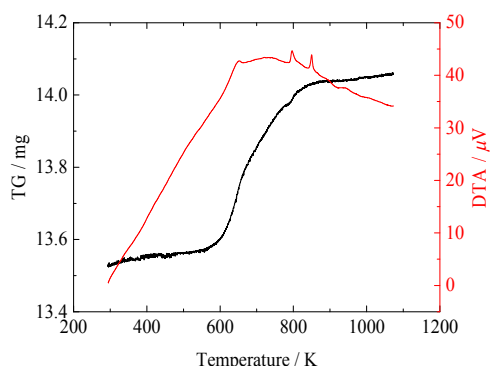
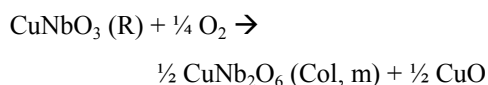


図 10. 常圧下で得られた RbTaO₃ 型 CuNbO₃ の TG-DTA 曲線

であった。

一方、常圧下の固相反応で得られた RbTaO₃ 型 CuNbO₃ の加熱にともなう相変化はやや複雑である。図 10 にこの結晶相の TG-DTA 曲線を示す。TG 曲線は 600 K 付近から急激に増加し、800 K 付近より高温ではほぼ一定となっている。600 K 付近では、DTA 曲線において発熱ピークが見られる。ここでの変化は酸素分子による Cu⁺ から Cu²⁺ への酸化と固相中の酸素原子の割合の増加に対応する。このとき同時に分解反応 (CuO の析出) が起こっていると考えられる。また、800 K と 850 K 付近に比較的明瞭な発熱ピークが現れている。これらの温度付近で熱処理した試料の XRD 測定を行うと RbTaO₃ 型 CuNbO₃ の回折パターンとは異なるパターンが観察される。さらに、950 K 付近にも弱い発熱ピークが見られる。これよりも高い温度、たとえば 1073 K まで昇温して得られる試料に対して XRD 測定を行うと、コロンバイト型 CuNbO₃ と CuO に帰属できる回折線のみが現れることから、温度上昇にともない多様な結晶相の生成と消失が起こっているものの、最終的な反応は

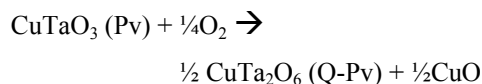


のように進行すると考えられる。DSC 測定とデータの解析の結果、この反応のエンタルピー変化は $\Delta H = -34.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ となることが明らかとなった。上述の反応エンタルピーも考慮すると、RbTaO₃ 型 CuNbO₃ はペロブスカイト型 CuNbO₃ よりも 48.5 kJ mol^{-1} ほどエネルギーが低く、より安定であることがわかる。

以上のように、CuNbO₃ 系では、高温高压での反応によりペロブスカイト型 CuNbO₃ が生成し、高温での分解により A サイト秩序型四重ペロブスカイト CuNb₂O₆ が生じるのに対し、常圧での合成では RbTaO₃ 型構造の CuNbO₃ が生成し、これを加熱すると CuO と CuNb₂O₆ に分解するものの、後者はコロンバイト型構造をとる。高压下と常圧下におけるこのような生成物の相違は加熱前の結晶構造に起因しており、いずれの分解反応も結晶構造を維持したまま進行するトポケミカル

反応であるため、生成物に違いが見られると考えられる。高温高压合成を経た反応はペロブスカイト型構造を維持して進むものであるが、その際、カチオンである銅イオンが抜けることによって反応が進行している。この種のカチオンの脱離をともなうトポケミカル反応は非常に珍しい。

(3) CuTaO₃ 系の合成と構造および熱分解反応
この系では、6 GPa、1000℃の高温高压条件下で固相反応を行うとニオブ酸リチウム型構造の準安定相が生成するという報告がある。本研究では同じ条件で合成を試みたところ、ペロブスカイト型構造 (ニオブ酸リチウム型構造は三方晶系ペロブスカイト型構造とみなせる) を持つ結晶相は得られたものの、実験室レベルでの粉末 XRD パターンはニオブ酸リチウム型構造では十分には説明できなかった。今後、放射光 X 線回折の利用により詳細な構造解析を行う必要がある。一方、作製した高压相を熱処理したところ、CuNbO₃ 系と同様、熱分解反応を経て A サイト秩序型四重ペロブスカイト酸化物 CuTa₂O₆ が生じた。以下のようなトポケミカル反応が進んでいると考えられる。



(4)まとめ

本研究では、当初の目的である A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の熱電変換効率の測定には至らなかったが、A サイト秩序型四重ペロブスカイト酸化物の新しい合成プロセスを見いだすとともに、これが非常に珍しいカチオンの脱離をともなうトポケミカル反応で生成することを明らかにした点では、新規性のある成果が得られたと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計1件)

福田真幸・山田幾也・北條元・田中勝久・藤田晃司、ペロブスカイト型酸化物 CuNbO₃ の高压合成とその特異な熱分解挙動、日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム (名古屋工業大学、2018 年 9 月)、発表予定

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 勝久 (TANAKA, Katsuhisa)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 80188292

(2)研究分担者

藤田 晃司 (FUJITA, Koji)

京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50314240