

令和元年6月6日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04494

研究課題名(和文) 金属フラックスを利用した新規遷移金属酸ビスマス化物の合成

研究課題名(英文) Synthesis of new transition metal bismuthide-suboxides using a metal flux

研究代表者

山根 久典 (Yamane, Hisanori)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：20191364

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：ビスマス・フラックスを用いて $Ti_8Sn_xBi_{1-x}O_7$ や $Ti_{11.17}Sn_{2.55}Bi_{0.45}O_{10}$ 、 $Ti_{12-x}Ga_xBi_3-xO_{10}$ の新規化合物が単結晶の形態で合成され、X線回折結晶構造解析によりビスマス化物イオンや酸化物イオンがチタンイオンの多面体内に存在することが示された。このフラックスは、 $Ti_7Ga_{206}$ や $Ti_3Ga_0$ などの新規亜酸化物の単結晶育成にも有効であった。 $Ti_7Ga_{206}$ は新規構造を有し、既知の侵入型酸素を含む亜酸化物よりも酸素の割合が高い特徴がみられた。この試料作製の過程で、新規構造の酸化物 $BiGaTi_4O_{11}$ が見出され、室温付近で40～65程度の比誘電率が測定された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、現在、材料として広く利用されている金属酸化物の他に、それらよりも酸素の含有量の少ない亜酸化物が多数存在することや、これらの亜酸化物の合成にビスマス・フラックス法が有効であることが見出された。合成された新規化合物の結晶構造の特徴や導電性が明らかにされ、さらには誘電体材料として期待される新規金属酸化物も合成されるなど、無機固体化学、結晶化学、無機材料化学の学術的発展に貢献する成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Novel suboxides, such as  $Ti_8Sn_xBi_{1-x}O_7$  and  $Ti_{12-x}Ga_xBi_3-xO_{10}$ , containing bismuthide anions were prepared in forms of single crystals by using bismuth flux. The crystal structure analysis of the suboxides by X-ray diffraction revealed that bismuthide and oxide anions are contained in titanium polyhedra. It was also clarified that the bismuth flux was effective to obtain single crystals of novel suboxides,  $Ti_7Ga_{206}$  and  $Ti_3Ga_0$ , containing Ti. Electrical resistivities were measured for single crystals and polycrystalline samples of some suboxides, and metallic behaviors were observed. A new quaternary oxide  $BiGaTi_4O_{11}$ , crystalizing in a new structure type, was found during the polycrystalline sample preparation. Relative dielectric constants of 49-46 were measured for the oxide at room temperature.

研究分野：無機固体化学、結晶化学、無機材料化学

キーワード：新規物質合成 体 ビスマス・フラックス ビスマス化物 亜酸化物 X線結晶構造解析 電気導電率 誘電

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本研究代表者らは、以前より金属ナトリウム Na を利用した多元系の複金属窒化物をはじめとする新規化合物の合成と結晶化学的研究に取り組んできた。窒素(N)は 15 族元素の中でもっとも原子量が小さく、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )では形式イオン価数が+5 価、窒化物では形式イオン価数が-3 価となり、様々な化合物を形成する。同じ 15 族元素のなかでビスマス(Bi)は最も大きな原子量(209)をもつ融点が  $272^\circ\text{C}$  の金属で、宇宙年齢より遙かに長い半減期のため実質的に安定元素として利用されている。+3 や+5 の Bi 陽イオンは、多種多様な酸化物誘電体や超伝導体を構成する主要な元素である。一方、アルカリ金属やアルカリ土類金属、希土類金属元素を含む化合物の中には、-2 や-3 価の Bi ジントルポリアニオンや、孤立した-3 価のビスマス化物イオンを含む化合物がある。しかし、 $\text{Ba}_4\text{Bi}_2\text{O}$  や  $\text{La}_2\text{BiO}_2$  といったビスマス化物イオンと酸化物イオンが共存した化合物の報告は限られており、Ti と Bi、O の系や Ti 以外の遷移金属と O の組み合わせで Bi が陰イオンとして存在する化合物の合成法や結晶構造に関する報告は、研究開始時には本研究代表者らが見出した  $\text{Ti}_8\text{BiO}_7$  以外になかった(引用文献①)。そこで、この新規物質関連の新たな機能性無機材料の候補となる物質群が開拓されることが期待された。重原子の Bi は、軽元素の N と異なり、相対論的な効果による化学結合の特異性や重原子ならではの大きなスピン軌道角運動量効果と、それらの影響による特異な結晶構造や反応性、機能発現の可能性も秘めている。本研究により、無機結晶構造化学や固体化学の学術的観点において、新物質開拓による新たな研究領域創成の起点となる成果が期待された。

### 2. 研究の目的

本研究では、Bi 融液をフラックス用いた結晶作製法により、Ti をはじめとする遷移金属と Bi 化物イオンおよび酸化物イオンを含む新規物質の合成を試み、得られた化合物の結晶構造を解析して、それらの結晶化学的な特徴を明らかにすることを目的とした。合成された新規化合物について抵抗率や誘電率などの電気的特性を評価し、それらの新規化合物の新たな機能性材料としての可能性を探った。

### 3. 研究の方法

Ti や Sn、Ga などの金属片や粉末と、 $\text{TiO}_2$  や  $\text{FeO}$  などの遷移金属酸化物や  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  などの典型金属元素の酸化物粉末を出発原料に用いた。Bi フラックスを用いた単結晶作製では、これらの原料を所定量秤量後、BN 製ルツボもしくは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  製ボートに入れ、Bi フラックスを加えた後、Ar ガス雰囲気中、電気炉を用いて  $700\sim 1000^\circ\text{C}$  で 2 h 加熱し、この温度から  $20\sim 25^\circ\text{C/h}$  で徐冷を行った。冷却後の試料から金属 Bi を硝酸水溶液で溶解後、純水で残渣物を洗浄し、単結晶を取り出した。

電気抵抗率測定用のバルク多結晶の合成では、各金属および酸化物原料を所定量秤量し、メノウ乳鉢を用いて大気中または Ar 雰囲気グローブボックス内で混合した。一部の試料合成では、まず、大気中で酸化物原料のみを  $\sim 1000^\circ\text{C}$  まで加熱して酸化物多結晶を作製した。得られた多結晶の粉碎粉に、目的化合物の組成となるように金属粉末原料を加えて、混合粉末原料を調整した。混合原料を角柱状またはペレット状に成型し、Ar 雰囲気下、 $900\sim 1000^\circ\text{C}$  で加熱することにより、多結晶バルク体試料を作製した。

粉末 X 線回折法で生成物の結晶相を同定した。新規化合物の単結晶について、走査型電子顕微鏡(SEM)で結晶形態を観察するとともに、電子線マイクロプローブ(EPMA)で組成分析を行った。X 線回折装置で回折データを収集し、結晶構造解析を行った。また、一部の新規物質については、熱重量・示差走査熱分析装置(TD-DTA)を用いて融点や加熱時の質量変化を調べた。新規物質が導電性の場合には、銀ペーストを電極とした直流 4 端子法で  $10\sim 300\text{ K}$  の温度範囲で電気抵抗率の温度依存性を測定した。試料が絶縁体の場合は、インピーダンスメータを用いて、誘電率や誘電損失、複素インピーダンスの測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) $\text{Ti}_8\text{Sn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_7$

先に合成された  $\text{Ti}_8\text{BiO}_7$  の Bi を一部 Sn で置換した固溶体の合成を試みた。Bi、Ti、 $\text{TiO}_2$  に Sn を加えた混合物を  $900^\circ\text{C}$  から徐冷することにより、双晶を含む直方晶系(空間群  $Cmmm$ )の  $\text{Ti}_8\text{Sn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_7$  単結晶が得られた。単結晶 X 線回折法で結晶構造を解析したところ、Sn は Bi サイトを置換し、その置換量  $x$  は  $0.41\sim 0.935$  であることが示された。

図 1 に O を中心とする Ti の配位多面体で描いた  $\text{Ti}_8\text{Sn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_7$  ( $x = 0.72$ ) の結晶構造を示す。Bi と Sn 原子の大きさの違いを反映して、格子定数は  $x$  の増加とともに  $a = 7.85283(13)$ 、 $b = 16.8007(2)$ 、 $c = 3.01479(5)\text{ \AA}$  ( $x = 0.41$ ) から  $a = 7.83817(15)$ 、 $b = 16.7741(3)$ 、 $c = 2.99499(5)\text{ \AA}$  ( $x = 0.935$ ) まで減少した。Bi や Sn 原子は格子定数  $c$  の間隔で接するため、Bi よりも小さな Sn の原子置換の影響が減少率が最も大きかった  $c$  軸長の変化に直接現れた。

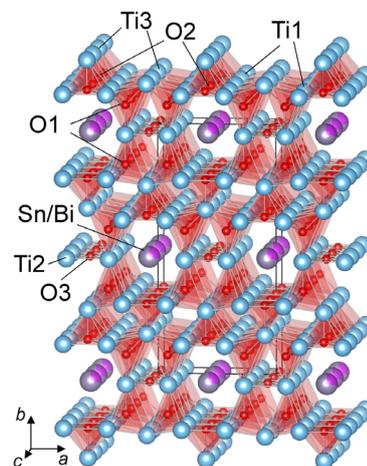


図 1  $\text{Ti}_8\text{Sn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_7$  ( $x = 0.72$ ) の結晶構造

$\text{Ti}_8\text{Sn}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_7$ の組成となるように混合した Bi、Ti、Sn、 $\text{TiO}_2$ の粉末を圧粉成型し、 $900^\circ\text{C}$ 、12 h 加熱することにより、主な相が  $\text{Ti}_8\text{Sn}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_7$  のバルク体が合成された。この多結晶バルク体の電気抵抗率は 300 K で  $5.6 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$  で、温度の低下とともに単調に減少した。

## (2) $\text{Ti}_{11.17}\text{Sn}_{2.55}\text{Bi}_{0.45}\text{O}_{10}$ と $\text{Ti}_{12-\delta}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$

(1)で述べた  $\text{Ti}_8\text{Sn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_7$  の合成の過程で、立方体形状の単結晶が見出された。この単結晶は、結晶構造解析の結果、1999年に Hillebrecht と Ade が報告した  $\text{Ti}_{11.31}\text{Sn}_3\text{O}_{10}$  (引用文献②)の Sn の一部を Bi で置換した  $\text{Ti}_{11.17}\text{Sn}_{2.55}\text{Bi}_{0.45}\text{O}_{10}$  (格子定数  $a = 13.5890(4) \text{ \AA}$ ) であることが示された。さらに Sn を Bi と Ga で置換した新規化合物  $\text{Ti}_{12-\delta}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$  の単結晶が合成された。 $\text{Ti}_{11.31}\text{Sn}_3\text{O}_{10}$  は、Ti-Al-Sn 系化合物の合成の際に、 $1500^\circ\text{C}$  で得られた試料中の副相として含まれていた化合物である。同型構造の化合物の報告としては本研究が二例目で、Bi フラックスを用いることにより、図 2 に示すような立方晶系で  $\{111\}$  や  $\{100\}$  結晶面が発達した単結晶を  $900^\circ\text{C}$  で作製することができた。

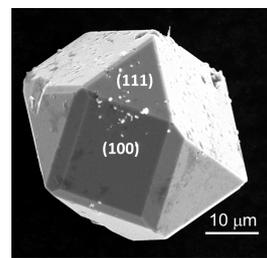


図 2  $\text{Ti}_{12-\delta}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$  単結晶の SEM 写真

$\text{Ti}_{11.17}\text{Sn}_{2.55}\text{Bi}_{0.45}\text{O}_{10}$  や  $\text{Ti}_{12-\delta}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$  の結晶構造は、図 3 に示すように酸化物イオンを中心とした Ti 原子の配位多面体からなる酸化物領域と、Bi や Ga、Sn を中心とした Ti 配位多面体からなる金属間化合物の領域から構成され、Ga や Sn、Bi は形式的に陰イオンとして扱うことができる。結晶構造解析で精密化された Ga/Bi サイトの Ga 占有率は、出発原料中の Ga/Bi 比の増加とともに  $0.472(6)$  から  $0.581(8)$  まで増加した。また、出発原料中の Ga/Bi 比 ( $0.03/3.0 \sim 0.20/3.0$ ) よりも結晶中の Ga/Bi 比の方が大きく、単結晶に Ga が優先的に取り込まれることが示された。

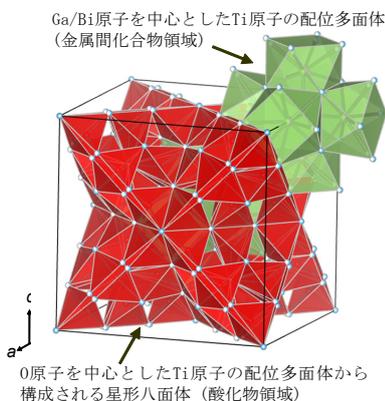


図 3  $\text{Ti}_{12-\delta}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$  の結晶構造

$\text{Ti}_{12-\delta}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$  の Ga 量  $x$  は 1.42 から 1.74 で、格子定数の値は Ga と Bi の原子サイズの違いを反映して  $x$  の増加とともに  $a = 13.5616(3) \text{ \AA}$  から  $13.5402(5) \text{ \AA}$  まで単調に減少した。また、 $x$  の増加とともに Ti 欠損量  $\delta$  が  $0.77$  から  $0.62$  に減少した。このため  $\text{Ti}_{12-\delta}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$  の総価電子数は  $x$  の値に依存せず、ほぼ一定の値 ( $117.1$ ) となった。

本研究では、さらに反応焼結法で  $\text{Ti}_{12-\delta}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$  の多結晶試料の合成を試みた結果、主相が  $\text{Ti}_{11.33}\text{Ga}_2.01\text{Bi}_{0.99}\text{O}_{10}$  の多結晶体 (相対密度約 50%) が得られた。この試料について測定された  $10 \sim 300 \text{ K}$  の抵抗率は  $2.2 \sim 2.4 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$  で、ほとんど温度に依存しなかった。

## (3) Ti-Ga-O 系新規亜酸化物

Ti-Ga-O の三元系では、 $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$  タイライン上の  $\text{TiGa}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiGa}_4\text{O}_8$ 、 $\text{Ti}_5\text{Ga}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Ti}_{m-4}\text{Ga}_4\text{O}_{2m-2}$  の組成で、Ti と Ga、O の形式イオン価数がそれぞれ +4、+3、-2 の酸化物と filled- $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  型構造の侵入型亜酸化物  $\text{Ti}_5\text{Ga}_3\text{O}_x$  が報告されていた。本研究では、(2)で記した Bi を含む新規化合物  $\text{Ti}_{12-\delta}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$  の合成に関する研究の際に、ビスマス・フラックス法により  $\text{Ti}_7\text{Ga}_2\text{O}_6$  と  $\text{Ti}_3\text{GaO}$  の新規化合物と、既知の侵入型酸素を含む  $\text{Ti}_5\text{Ga}_3\text{O}_x$  ( $x = 1$ ) の単結晶も合成された。

$\text{Ti}_7\text{Ga}_2\text{O}_6$  の結晶構造は、単斜晶系 ( $a = 17.3247(12) \text{ \AA}$ 、 $b = 2.9768(2) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.2654(5) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 105.865(2)^\circ$ )、空間群  $C2/m$  で解析され、これまでに報告がない新規構造であることが示された。 $\text{Ti}_7\text{Ga}_2\text{O}_6$  の Ti 原子は O と Ga 原子からなる配位多面体の中に位置し、Ti の周りをすべて O 原子で囲むにはその数が不足している。 $\text{Ti}_7\text{Ga}_2\text{O}_6$  の結晶構造を Ti の配位多面体で描くと図 4 のようになる。3つの O 原子サイトのうち、ひとつは Ti 原子 5 配位の擬正方ピラミッド内に、他の 2つは Ti 原子の歪んだ 4 配位四面体内にある。Ga 原子は 8 個の Ti 原子からなる多面体内に位置している。

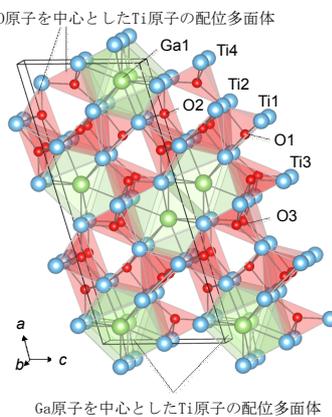


図 4  $\text{Ti}_7\text{Ga}_2\text{O}_6$  の結晶構造

$\text{Ti}_3\text{GaO}$  の結晶構造は filled- $\text{Re}_3\text{B}$  型 (または逆  $\text{CaIrO}_3$  型、逆ポストペロブスカイト型、直方晶系  $a = 3.0952(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 10.6440(7) \text{ \AA}$ 、 $c = 8.3206(5) \text{ \AA}$ 、空間群  $Cmcm$ ) であった (図 5)。大きさ  $0.3 \text{ mm}$  の  $\text{Ti}_3\text{GaO}$  単結晶の  $c$  軸方向について電気抵抗率の温度依存性を測定した。抵抗率は図 6 に示すように、 $1.6 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$  ( $300 \text{ K}$ ) から  $0.15 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$  ( $10 \text{ K}$ ) まで温度の低下とともに減少し、金属的な伝導がみられた。

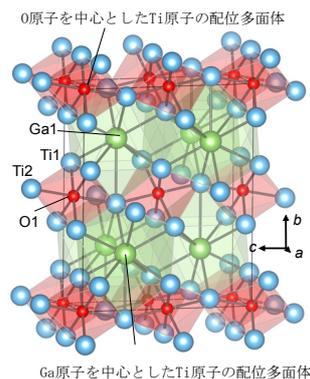


図 5  $\text{Ti}_3\text{GaO}$  の結晶構造

$\text{Ti}_5\text{Ga}_3\text{O}$  は filled- $\text{Mn}_3\text{Si}_3$  型構造の亜酸化物(六方晶系、 $a = 7.5882(2)$  Å、 $c = 5.3017(10)$  Å、空間群  $P6_3/mcm$ )で、O 原子を中心とした Ti 八面体が面共有で  $c$  軸方向に連なり、その間に Ga 原子が配列している。 $x = 1$  の単結晶が合成されたのは、本研究が初めてであった。

図 4 と 5 に示す  $\text{Ti}_5\text{Ga}_3\text{O}$  と  $\text{Ti}_3\text{GaO}$  の結晶構造も Ti 原子の多面体で描いたもので、O 原子を中心とした Ti 多面体からなる酸化物領域と、Ga 原子を中心とした Ti 多面体の金属間化合物領域の組み合わせで、これらの結晶構造を統一的に描くことができる。O 原子は、 $\text{Ti}_5\text{Ga}_3\text{O}$  と  $\text{Ti}_3\text{GaO}$  では Ti 原子の 6 配位八面体内にあるに対し、O の含有率の高い  $\text{Ti}_7\text{Ga}_2\text{O}_6$  では、Ti の 5 配位四角錐や歪んだ 4 配位四面体内に位置している。O 原子が入る Ti の四角錐は、本研究代表者らが(1)で紹介した新規亜酸化物の  $\text{Ti}_8(\text{Sn}_x\text{Bi}_{1-x})\text{O}_7$  や  $\text{Ti}_{12-8}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ti}_{11.17}(\text{Sn}_{0.85}\text{Bi}_{0.15})_3\text{O}_{10}$  においてもみられた。

#### (4) Ti を含むその他の亜酸化物

$\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}$  や  $\text{Ti}_2\text{Ni}_4\text{O}$  など Ti を含む  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  型構造の 3d 遷移金属亜酸化物( $\eta$  相)は、古くから高速度鋼の研究でその存在が知られ、腐食や構造材料分野で報告されてきた。これらの亜酸化物は金属粒界や界面などに現れ、単相を得ることが難しく、単結晶作製の報告例はなかった。 $M$  ( $= \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) の 3d 遷移金属元素について、Bi フラックスを用いて合成を試みたところ、 $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$  で、大きさ  $10 \sim 80 \mu\text{m}$  程度の八面体形状の  $\eta$  相単結晶が得られた(図 7)。これらの単結晶を用いて X 線結晶構造解析を行い、格子間酸素の原子位置とサイト占有率を明らかにした。

これらの Ti を含む亜酸化物の合成の過程で、Bi と Ti の二元系化合物  $\text{Ti}_8\text{Bi}_9$  の Ti 格子間位置に O 原子が入る  $\text{Ti}_8\text{Bi}_9\text{O}_{0.28}$  が新たに見出された。 $\text{Ti}_8\text{Bi}_9$  は格子定数  $a = 10.2737(2)$  Å、 $c = 7.3792(2)$  Å の正方晶系(空間群  $P4/nmm$ )で、 $\text{Ti}_8\text{Bi}_9\text{O}_{0.28}$  も正方晶系で指数付けされ、消滅則も同じであったことから、同じ空間群で結晶構造解析を行った。格子定数の値は  $a = 10.3798(2)$  Å、 $c = 7.3684(1)$  Å で、酸素原子が入ることにより  $\text{Ti}_8\text{Bi}_9$  の値に比べ  $a$  軸が +0.45%、 $c$  軸が -0.15%、侵入型格子体積が +0.75% 変化した。O 原子が、Ti1 サイトの原子で囲まれた四面体空隙内に占有率 0.28(3) で統計的に存在することが示された。

#### (5) 新規酸化物 $\text{BiGaTi}_4\text{O}_{11}$

(2) で述べた  $\text{Ti}_{12-8}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$  のバルク体試料作製の際に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  の三成分系新規酸化物  $\text{BiGaTi}_4\text{O}_{11}$  が合成された。TG-DTA 分析の結果、この化合物は  $1214^\circ\text{C}$  で融解し、融解とともに  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  成分の蒸発が認められた。原料粉末を  $\text{Ti}:\text{Ga}:\text{Bi} = 2:1:1$  のモル比で混合し、大気中  $1250^\circ\text{C}$  で加熱して得られた熔融固化物から  $\text{BiGaTi}_4\text{O}_{11}$  の無色透明で角柱状の単結晶が取り出された。この結晶について X 線回折法で結晶構造を解析した結果、組成式が  $\text{BiGaTi}_4\text{O}_{11}$  で表され、空間群  $Cmcm$ 、格子定数  $a = 3.7476(11)$ 、 $b = 12.298(4)$ 、 $c = 17.818(6)$  Å の直方晶系で、Ga と Ti の混合サイトを有する新規構造が示された。O 原子の配位多面体で描いた結晶構造を図 8 に示す。Ga/Ti1 と Ga/Ti2 を中心とした O 八面体が稜共有で  $a$ - $b$  面に層を形成し、この層間に Ti/Ga3 を中心とする O 八面体が頂点共有で  $a$  軸方向に一次元配列している。一次元鎖と層は頂点共有で繋がり、三次元骨格を形成している。Ti/Ga3 を中心とした O 八面体の一次元鎖間の  $a$  軸方向のトンネル内に、O 原子により 9 配位された Bi 原子が配列している。

$\text{BiGaTi}_4\text{O}_{11}$  の焼結体(相対密度 74%)について、室温、周波数  $150 \sim 100 \text{ kHz}$  で測定された比誘電率は 46 で、誘電損失  $\tan\delta$  は 0.01 以下であった。 $24 \sim 175^\circ\text{C}$  における誘電率の変化は小さく、その温度係数は  $58 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  であった。多結晶試料(相対密度 85%)の高温導電率を直流二端子法とインピーダンス法で測定した結果、 $800^\circ\text{C}$  でそれぞれ  $1.16 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  と  $1.14 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  のほぼ等しい値が得られ、導電種がホールまたは電子であることが示された。

#### (6) まとめ

本研究では、金属 Bi 融液をフラックスとして用いてビスマス化物イオンと酸化物イオンが共存した化合物を探索した結果、 $\text{Ti}_8\text{Sn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_7$ 、 $\text{Ti}_{11.17}(\text{Sn}_{0.85}\text{Bi}_{0.15})_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ti}_{12-8}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$  の新規物質が単結晶の形態で合成され、それらの結晶構造が X 線回折法で明らかにされた。さらに Bi

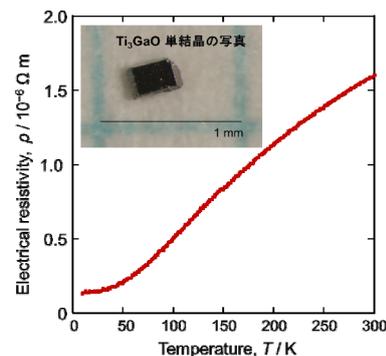


図 6  $\text{Ti}_3\text{GaO}$  単結晶の電気抵抗率の温度依存性

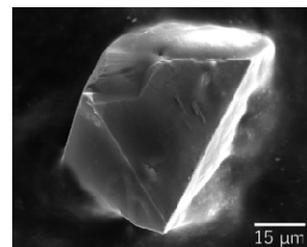


図 7  $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}$  単結晶の SEM 写真

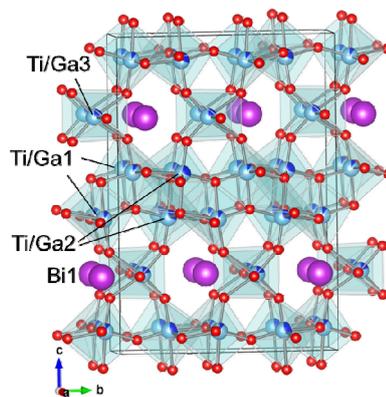


図 8  $\text{BiGaTi}_4\text{O}_{11}$  の結晶構造

フラックス法で、 $\text{Ti}_7\text{Ga}_2\text{O}_6$  や  $\text{Ti}_3\text{GaO}$  の新規亜酸化物の単結晶が合成された。 $\text{Ti}_7\text{Ga}_2\text{O}_6$  は新規構造を有し、既知の亜酸化物に比べ酸化物イオンの割合が高いことが示された。こうした組成域の亜酸化物の存在はこれまでほとんど知られておらず、新たな物質群が開拓される可能性がでてきた。このほか本研究では、従来型の侵入型亜酸化物として  $\text{Ti}_5\text{Ga}_3\text{O}$  や  $\text{Ti}_3\text{Zn}_3\text{O}_{1+x}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}$ 、 $\text{Ti}_8\text{Bi}_9\text{O}_{0.28}$  など、Ti を含む亜酸化物の単結晶が Bi フラックスを用いて合成され、これらの亜酸化物の単結晶作製や物質探査においてもその有効性が示された。新たに見出された亜酸化物では酸化物イオンが Ti の四面体や八面体内に位置し、いずれの結晶構造も O を中心とした Ti の配位多面体で説明することができた。本研究で作製された新規亜酸化物のうち、 $\text{Ti}_8\text{Sn}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_7$  や  $\text{Ti}_3\text{GaO}$  の単結晶では金属的な電気抵抗率の温度依存性がみられた。反応焼結法で作製した  $\text{Ti}_{12-\delta}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$  多結晶体の電気抵抗率は、ほとんど測定温度に依存せず、一定であった。

亜酸化物多結晶試料の作製過程で、新規酸化物  $\text{BiGaTi}_4\text{O}_{11}$  が見出された。この物質については、融液からの結晶成長で単結晶が得られた。この新規酸化物の結晶構造と同型の構造をもつ化合物はこれまで報告がなかった。 $\text{BiGaTi}_4\text{O}_{11}$  の多結晶体で測定された誘電率は 46 で、温度係数 (58 ppm/°C) が小さく、新たな誘電体材料となる可能性が示された。物質データベースが完備され、マテリアルゲノム計画が進む昨今でも、通常の三成分系酸化物において依然として新規構造の新物質が見出されることから、材料の候補となる物質の多様性の理解とさらなる物質探査の進展が期待される。

#### <引用文献>

- ① S. Amano, H. Yamane, Synthesis and crystal structure analysis of titanium bismuthide oxide,  $\text{Ti}_8\text{BiO}_7$ , *J. Alloys Compd.* 675 (2016) 377-380.
- ② H. Hillebrecht, M. Ade, Synthesis and crystal structure of  $\text{Ti}_{12}\text{Sn}_3\text{O}_{10}$  - a low valent oxide of titanium with an oxidic network and intermetallic "islands", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 572-576.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Hisanori Yamane, Ryota Yagi, Akira Hosonoc, Yuji Masubuchi, Synthesis, crystal structure and properties of a compound with a new structure type,  $\text{BiGaTi}_4\text{O}_{11}$ , *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 75, 702-706 (2019) [査読有]  
DOI: 10.1107/S2053229618009634
- ② Hisanori Yamane, Keita Hiraka, Crystal structure of  $\text{Ti}_8\text{Bi}_9\text{O}_{0.25}$  containing interstitial oxygen atoms, *Acta Crystallographica Section E-Crystallographic Communications*, 74, 1366-1368 (2018) [査読有]  
DOI: 10.1107/S205698901801188X
- ③ Hisanori Yamane, Shinsaku Amano, Ternary Suboxides  $\text{Ti}_7\text{Ga}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ti}_3\text{GaO}$ , and  $\text{Ti}_5\text{Ga}_3\text{O}$ , *Inorganic Chemistry*, 57(16), 9941-9948 (2018) [査読有]  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01109
- ④ Hisanori Yamane, Keita Hiraka, Single crystals of the filled  $\text{Ti}_2\text{N}$ -type  $\eta$ -phase  $\text{Ti}_3\text{Zn}_3\text{O}_x$  ( $x = 1.07$  and 1.23) prepared using a Bi flux, *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 74, 917-922 (2018) [査読有]  
DOI: 10.1107/S2053229618009634
- ⑤ Shinsaku Amano, Hisanori Yamane, Synthesis and Crystal Structure of Suboxide Solid Solutions,  $\text{Ti}_{12-\delta}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$ , *Inorganic Chemistry*, 56(19), 11610-11618 (2017) [査読有]  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01538
- ⑥ Hisanori Yamane, Shinsaku Amano,  $\text{Ti}_8(\text{Sn}_x\text{Bi}_{1-x})\text{O}_7$  and  $\text{Ti}_{11.17}(\text{Sn}_{0.85}\text{Bi}_{0.15})_3\text{O}_{10}$ , using a Bi flux and their crystal structures, *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 967-974 (2017) [査読有]  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.068
- ⑦ Kei Watanabe, Hisanori Yamane, Crystal structure of  $\text{TiBi}_2$ , *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 72, 1254-1256 (2016) [査読有]  
DOI: 10.1107/S2056989016012391

[学会発表] (計 13 件)

- ① Hisanori Yamane, Shinsaku Amano, Synthesis and crystal structure of novel nonstoichiometric suboxide solid solutions,  $\text{Ti}_{12-\delta}\text{Ga}_x\text{Bi}_{3-x}\text{O}_{10}$ , *Nonstoichiometric Compounds VII* (2019)
- ② 山根久典、天野晋作、Ti-Ga-O 系新規亜酸化物の合成と結晶構造、第 57 回セラミックス基礎科学討論会、(2019)
- ③ 山根久典、ビスマスフラックスを利用した Ti 系亜酸化物の合成と結晶構造、固体化学の新しい指針を探る研究会第 87 回定例研究会、(2018)
- ④ 八木亮太、山田高広、山根久典、細野 新、鱒渕友治、新規化合物  $\text{BiGaTi}_4\text{O}_{11}$  および  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-3\delta/2}$  の合成と結晶構造解析および特性評価、日本セラミックス協会平成 30 年度東北北海道支部研究発表会、(2018)
- ⑤ 八木亮太、山根久典、鱒渕友治、 $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  系化合物の合成と結晶構造解析および特性評価、日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム、(2018)
- ⑥ 平鹿慧太、山根久典、Bi フラックスを用いた Ti を含む 3d 遷移金属亜酸化物単結晶の作製、

- 日本セラミックス協会 2018 年年会、(2018)
- ⑦ 山根久典、天野晋作、Bi フラックスを用いた Ti-Ga-Bi-O 系亜酸化物固溶体の合成と結晶構造解析、第 56 回セラミックス基礎科学討論会、(2018)
  - ⑧ 平鹿慧太、山根久典、Bi フラックスを用いた亜酸化物  $Ti_3Zn_3O_{1+x}$  ( $x=-0.07\sim 0.27$ ) の合成と結晶構造解析、日本セラミックス協会平成 29 年度東北北海道支部研究発表会、(2017)
  - ⑨ 平鹿慧太、山根久典、Bi フラックスを用いた  $Ti_3Zn_3O_{1+x}$  単結晶の作製と結晶構造解析、日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム、(2017)
  - ⑩ 山根久典、フラックスを利用した素材合成と物質探索、第 11 回日本フラックス成長研究発表会、(2016)
  - ⑪ 渡邊圭、山田高広、山根久典、 $TiBi_2$ 、 $Ti_2Bi$  および  $Ti_3Bi_2O$  の合成と結晶構造解析、平成 28 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、(2016)
  - ⑫ 渡邊圭、山田高広、山根久典、 $TiBi_2$  および  $Ti_3Bi_2O$  の合成と結晶構造解析、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、(2016)
  - ⑬ 山根久典、天野晋作、一酸化チタンの新規多形とチタンを含む多元系亜酸化物、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、(2016)

[その他]

ホームページ等

<http://www3.tagen.tohoku.ac.jp/~CENIM/>

## 6. 研究組織

(1)研究分担者 なし。

(2)研究協力者

研究協力者氏名：山田 高広

ローマ字氏名：YAMADA, Takahiro

研究協力者氏名：天野 晋作

ローマ字氏名：AMANO, Shinsaku

研究協力者氏名：渡邊 圭

ローマ字氏名：WATANABE, Kei

研究協力者氏名：平鹿 慧太

ローマ字氏名：HIRAKA, Keita

研究協力者氏名：八木 亮太

ローマ字氏名：YAGI, Ryota

研究協力者氏名：鱒淵 友治

ローマ字氏名：MASUBUCHI, Yuji

研究協力者氏名：細野 新

ローマ字氏名：HOSONO, Akira

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。