

(様式11)

論文審査の要旨 (課程博士)

生物システム応用科学府長 殿

審査委員 主査 神谷 秀博 ㊞
副査 中田 宗隆 ㊞
副査 銭 衛華 ㊞
副査 Wuled Lenggoro ㊞
副査 富永 洋一 ㊞

学位申請者	物質機能システム学 専修 平成 <u>23</u> 年度入学 学籍番号 <u>11701101</u> 氏名 <u>鈴岡 健司</u>
申請学位	博士 (工学)
論文題目	液相法による新規層状錫化合物の合成とその評価

論文審査要旨 (2,000字程度)

本論文は、透明導電材料となり得る錫化合物の構造を考察し、高分子の官能基と金属イオンが相互に作用して錫が規則的に配列した低抵抗物質の析出を期待し、且つ反応場の粘度上昇による中和沈殿反応の速度制御と析出核の凝集を防止し生成粒子のナノ粒子化を目的に、ポリビニルアルコール (PVA) 共存下での錫化合物の合成を検討したものである。PVA を添加した塩化第一錫水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を反応させることにより錫化合物を合成し、特異な層状構造を有する粒子であることが XRD 測定結果より示唆された。そこで本論文では、TEM 観察など詳細な微細構造観察を行い、特異な構造を有する層状錫化合物であることを実証することを第一の目的としている。第二に、本化合物の合成系において PVA 有無、H₂O₂処理条件および合成時の pH や温度が、得られる粒子の構造と電気伝導性に及ぼす効果について明らかにしている。また、この層状錫化合物は大気中 300°C まではその構造を維持できる物質であるが、それ以上の温度では rutile 型の SnO₂ となる。そこで本層状錫化合物は、電気伝導性が高い n 型半導体である SnO₂ の前駆体であることが期待される。大気中 600 °C までの熱処理温度や、出発原料である Sn 塩をフッ化第一錫に変更することによる合成沈殿物の構造や、粉末電気抵抗率に代表される粉体物性への影響を系統的に検討し、工業的利用の可能性を示した。本論文はその研究結果をまとめたものであり、第一章では本研究の意義、目的が述べられ、第二章以降で具体的な研究結果がまとめられており、それぞれの章では次の重要な結論が得られている。

第二章では、合成温度を 90°C とし PVA を添加した塩化第一錫水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を反応させる簡便な液相反応により錫化合物を合成を試み、既存の XRD データベースと一致しない同一結晶面に起因する XRD 回折ピークのみを有する特異な層状構造の粒子が得られたことを示している。FE-TEM による観察では粉末を薄片状にサンプリングし、XRD パターンから算出された面間隔 9.4 Å と同じ層間を有する構造が確認され、Sn が規則的に配列した層状錫化合物であることを明らかにした。本合成粒子を H₂O₂ 水で処理し熱処理温度と粉末電気抵抗率の関係を調査したところ、層状錫化合物の XRD パターンは大気中 300°C まで確認することができ、120°C から 300°C のいずれの温度範囲においても市販の SnO₂ 試薬および文献値と比較して 2~3 桁低い粉末電気抵抗率を示し、120°C 乾燥時において $2.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、300°C 乾燥においては $7.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ を示す低抵抗物質であることを明らかにした。また、酸素が遮蔽された窒素ガス雰囲気下の熱処理では、層状錫化合物の XRD ピークを 400°C まで確認することができ、500°C になると SnO₂ と Sn へ

不均化反応を起こすことを確認している。

第三章では、層状錫化合物を主成分とする複合粉末について、その析出条件と、生成相とその結晶性および電気抵抗率との関係を体系的に検討している。PVA 共存下、合成温度 90°Cにおいて pH = 2.4~4.2 に調整すると層状錫化合物が主成分として析出することを明らかにした。また、PVA の役割を確認するため、同様に水酸基を有するアルコールの添加合成と比較したところ、層状錫化合物の析出に PVA の介在が重要であることがわかった。第二相として析出した $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ を H_2O_2 水で処理するとその添加量の上昇に伴い複合粉末の電気抵抗率は大きく減少し、 $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Sn}] = 1.0$ の近傍において最小値を示すことを確認した。また PVA 共存下、合成温度を 90°Cとし pH = 2.4 で調整した層状錫化合物が主成分の複合粉末を H_2O_2 水で処理したところ、最も小さな電気抵抗率 = $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ を示すことを明らかにし、本錫化合物は SnO_2 構造を有する錫酸化物よりも低抵抗な物質であることを確認した。さらに、得られた層状化合物の層間構造を TEM により詳細に観察したところ、層間中にも Sn 原子が規則性を持って 2 列存在していることがわかり、層間中の Sn の原子配列の規則性が隣り合う層間で異なっていることを明らかにした。

第四章では、塩化第一錫とフッ化第一錫を錫塩の出発原料とし、水酸化ナトリウム水溶液を反応させることで得られる層状錫化合物と $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ をそれぞれ大気中で熱処理を行うことにより、粉末の電気抵抗率が大幅に減少することを明らかにした。その熱処理条件と結晶構造および電気抵抗率に代表される機能性に与える影響を検討し、Cl を含有した層状錫化合物粒子を大気中 450°Cで熱処理すると XRD 構造が rutile 型の SnO_2 となり、粉末電気抵抗率が $1 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ を示す低抵抗物質となることを確認した。一方、F を含有した $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ を大気中 500°Cで熱処理して得られた SnO_2 粉末の電気抵抗率は $9 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、ITO 粉末と同じ $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 台まで低抵抗化し、TEM 観察と比表面積換算径からその粒子径は 30~40 nm のナノ粒子であることを示した。

以上、新規な層状錫化合物の構造を XRD と TEM による微細構造解析等によって明らかにし、合成諸条件と電気抵抗率に代表される機能性の関係を系統的に調査した結果、本合成粉末を工業的に利用できる可能性を示すことができた。本論文の内容は、導電性粒子の開発に非常に重要な結果を含んでおり、工学的に価値あるものと考えられる。また、これらの内容は査読付きの学術論文誌に 2 編掲載され、その他にも 4 件の特許として出願されており、博士論文として認められる。