

(様式5)

指導教員 承認印	主	副	副
	Ⓜ	Ⓜ	Ⓜ

学 位 (博 士) 論 文 要 旨

論文提出者	生物システム応用科学府 生物システム応用科学専攻 博士後期課程 <u>物質機能システム学</u> 専修 平成 <u>23</u> 年度入学 氏名 <u>鈴岡 健司</u> Ⓜ				
主指導教員 氏 名	神谷 秀博	副指導教員 氏 名	Wuled Lenggoro	副指導教員 氏 名	
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				
論文要旨 (2,000 字程度)					
<p>本論文は、透明導電材料として使用可能な低抵抗錫化合物粉末の合成を In や Sb 等の劇物を使用せず、且つ高温焼成など製品化の際の高コスト化要因となる特殊な操作を行なうことなく、水溶液中での簡便な合成のみで検討した結果をまとめたものである。検討の過程で、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、さらに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) 共存下での合成を検討した。具体的には、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、錫化合物を合成した。その結果、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。そこで本研究では、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た。第二に、本化合物の合成系において PVA 有無、H₂O₂ 水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することを目的とした。また、この層状錫化合物は大気中 300℃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た。大気中 600℃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と、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た。主な結果および結論は次の通りである。</p> <p>第二章では、合成温度を 90℃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したところ、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た。XRD パターンで観察された面間隔 9.4 Å と同じ層間を有する構造が FE-TEM 観察により確認され、Sn が規則的に配列した層状錫化合物であることが明らかとなった。本錫化合物は層状構造であり低抵抗物質と考えられたので、粉末電気抵抗率を四探針法で測定したところ、$1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗を示した。これは不純物として高抵抗の Sn₃O₂(OH)₂ が混在しているためと考えられたので、H₂O₂ 水で n 型半導体の SnO₂ へ変化させることを検討したところ、層状錫化合物を変化させることなく SnO₂ とすることに成功した。層状錫化合物の XRD パターンは大気中 300℃まで確認することができ、120℃から 300℃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℃乾燥時において $2.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$、300℃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が明らかとなった。また、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℃まで確認することができ、500℃になると SnO₂ と Sn へ不均化反応を起こすことを確認した。</p> <p>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</p>					

び電気抵抗率との関係を体系的に検討した。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が明らかとなった。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 水処理したところ、最も小さな電気抵抗率 = $1.0 \times 10^2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。さらに、得られた層状化合物を TEM により詳細観察したところ、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が明らかとなった。

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へ与える影響を検討した。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 $1 \times 10^1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ を示す低抵抗物質となった。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 $9 \times 10^2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ であり、ITO 粉末と同じ $10^2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 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がわかった。

以上、本論文では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によって明らかにした。また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することができ、本合成粉末を工業的に利用できる可能性を示した。