【17】

氏　名（本籍）	耿　　夙　霞（中　　国）
学 位 の 種 類	博　　士（工　　学）
学 位 記 番 号	博　甲　第　5168　号
学位授与年月日	平成 21 年 7 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	**Synthesis and Characterization of a New Anion-Exchangeable Layered Family Based on Rare-Earth Phosphors** （新規アニオン交換性層状希土類水酸化物の合成とキャラクタリゼーション）

主　査	筑波大学教授	理学博士	佐々木　高　義
副　査	筑波大学教授	理学博士	大　嶋　建　一
副　査	筑波大学教授	理学博士	関　口　隆　史
副　査	筑波大学教授	工学博士	桜　井　健　次

論 文 の 内 容 の 要 旨

層状ホスト化合物では室温付近の穏やかな条件でゲストの出入りが起こり、それに伴ってしばしば大きな物性の変化が誘起されること、また無機格子内に規則正しく異種物質が取り込まれたナノ複合体が合成できることなどから古くより興味が持たれ、盛んな研究が展開されている。イオン交換反応性を有する層状化合物は、多種多様な種類が知られているが、そのほとんどは陽イオン交換性であり、陰イオン交換能を持つ化合物は、層状複水酸化物などごく少数の化合物が知られているにすぎない。このような希少性に加えて、層間に包摂が望まれる生理活物質や機能性無機物質には陰イオン性のものが少なくなく、陰イオン交換能を有する新規層状ホストの創製が待望されている。一方希土類元素は優れた光学的、磁気的、電子的特性を示すことから、これをベースとした機能性材料の開発も広範に進められている。本論文では希土類塩の水溶液を均一沈殿させることにより、陰イオン交換性を示す新規層状水酸化物を合成することを目的としている。

論文の構成は次の通りである。序論では上記の研究背景、本研究の動機、目的について述べている。第 2 章では希土類塩化物または硝酸塩の水溶液にヘキサメチレンテトラミンを共存させて加熱し、水酸化物として均一沈殿させる新規層状ホストの合成について記述している。まず Eu に関して、塩濃度（塩化物、硝酸塩）、反応時間などを変化させて系統的に合成実験を行い、高結晶性サンプルの合成条件を確立した。合成物を XRD 測定、TEM,SEM 観察、化学分析、各種分光学的手法を駆使して多面的にキャラクタライズし、新物質であることを示した。この Eu 系の結果を他の希土類元素に拡張し、Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y において同形構造の化合物が得られることを明らかにした。続いて第 3 章において本化合物の構造決定について記述している。サンプル形態はマイクロメートルサイズの板状微結晶であるため、放射光（SPring-8, BL15）において粉末 XRD データを収集し、直接法に基づいて基本構造モデルを構築し、リートベルト解析法を適用して結晶構造を決定している。これにより組成式 $RE(OH)_{2.5}(0.9H_2O)$ で示されるホスト層が積層した斜方晶系に属する層状構造を有しており、層間に Cl- がカウンターイオンとして含まれていることを明らかにしている。さらに本構造をとるすべての希土類元素の化合物の構造精密化を行い、格子定数、原子間距離を系統的に整理し、ランタニド収縮が希土類元素の配位に及ぼす影響を指摘し、本構造の安定性、それに関連した

水和挙動を詳細に考察している。本学位論文の最大のオリジナリティーの一つと評価される。第 4 章では、これに関連して本化合物の湿度ならびに温度に対する安定性を調べ、極めて特徴的な水和挙動が見られることを明らかにし、結晶構造に立脚して議論している。続いて第 5 章では本化合物が各種陰イオンと室温でイオン交換反応を示すこと、また Eu, Tb において特徴的な蛍光特性を示すことを例示し、本化合物の新規性、機能性を実証している。最後に第 6 章においてまとめとともに、本研究の意義、将来展望について記述している。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究では新規希土類層状水酸化物を合成してその結晶構造を解析するとともに、相安定性、化学的、光学的性質などを明らかにした。研究の進め方、データの解析、解釈は合理的に行われており、また導き出された結論も充分吟味されており、妥当なものと判断される。層状複水酸化物など極めて限られた化合物しか知られていなかったアニオン交換性を示す層状ホストであることに加えて、ホスト層が機能性に富む様々な希土類元素から形成可能であることを勘案すると、本化合物は材料科学上大きな発見といってよいと考えられる。また得られた化合物を新相として同定しただけではなく、結晶構造の精密データに基づいて、相安定性、水和状態の変化というマクロな現象と結びつけて詳細な考察、説明を行ったことは、本論文のハイライトと評価される。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。