



Title	PREPARATION AND PROPERTIES OF LAYER STRUCTURED CRYSTAL β -ZIRCONIUM CHLORIDE NITRIDE
Author(s)	Ohashi, Masao
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1137
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	大	橋	正	夫
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	8512	号	
学位授与の日付	平成元年3月15日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	層状結晶 β -ZrCl ₄ Nの合成と性質			
論文審査委員	(主査) 教授 金丸 文一			
	(副査) 教授 河合 七雄 教授 海崎 純男 教授 桑田 敬治			

論文内容の要旨

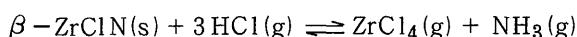
序

層状結晶はインターラーションのホストとして古くから興味が持たれてきた。しかしながら、その対象となる物質は、グラファイトや遷移金属カルコゲン化物、遷移金属酸化物、粘土鉱物などに限られており、新しいホストとなる層状結晶の探索は、重要な研究課題であると思われる。本研究では、新しくホストになりうる層状結晶として β -ZrCl₄Nに着目し、一連の研究を行なった。

 β -ZrCl₄Nの生成機構と新しい合成方法

ZrCl₄とNH₃との反応による、従来の β -ZrCl₄Nの合成方法では、原料のZrCl₄の加水分解による不純物酸素が生成物中に含まれやすい欠点があり、また、合成の昇温過程で昇華性の結晶である(NH₄)₂ZrCl₆が生成し、それが反応系外へ気相で運ばれるため、その収率が低くなることがわかった。液体アンモニアとZrCl₄との反応で、モノアミドを合成、単離し、これをNH₃中で熱分解すれば、(NH₄)₂ZrCl₆を生成しないため、 β -ZrCl₄Nを高収率で合成することができた。

ジルコニウム源としてZrCl₄を用いず、ZrあるいはZrH₂を出発物質として、NH₄Cl蒸気と反応させ、一段階で70~80%の高収率で β -ZrCl₄Nを得る方法を見出した。この方法で得られる β -ZrCl₄Nは不純物酸素を約2%含むが、これはNH₄Clを輸送剤として、低温部から高温部に化学輸送することにより、0.3%以下にすることができた。この輸送反応は、下式により表わされることを明らかにした。



β -ZrCl₄Nへのインターラーション

輸送して得た β -ZrCl₄ はブチルリチウムと反応して、その塩素層間にリチウムがインターラーションした層間化合物、Li_{0.16}ZrCl₄ を生成した。結晶の色調と電気伝導性の変化から、この生成物は、遷移金属酸化物などのブロンズと類似のものと考えられる。この層間化合物は種々の極性有機分子をコーランションした。結晶性の良い試料について、1次元の構造解析を行ない、それらの分子の層間での配向を調べた。電気化学的リチウムのインターラーションについても詳細に検討した。

β -ZrCl₄ 中には水素もインターラーションすることがわかった。H_xZrCl₄ (0 ≤ x ≤ 1.2) は 60 meV の浅いドナーレベルを持つ n 型の不純物半導体であった。結晶化学的考察により、水素は塩素層間ではなく窒素層間にインターラーションすると結論することができた。

論文の審査結果の要旨

層状結晶はインターラーションのホストとして古くから興味が持たれてきた。また近年、低次元物性のモデルとしての興味が加わり、層状結晶やその層間化合物に関する研究が盛んに行われている。しかしながら、その対象となっている層状結晶は一部のものに限られており、新しいホスト層状結晶の探索は重要な研究課題と思われる。大橋君は、合成が難しく、今までほとんどその性質が明らかではなかった層状結晶 β -ZrCl₄ を取り上げ、その合成方法を確立し、この結晶がインターラーションのホストとなりうること及びインターラーションの機構を明らかにした。

まず、従来の合成方法における反応の素過程を検討し、その過程で、簡便な操作により高収率で β -ZrCl₄ を得るまったく新しい合成方法を見出した。さらに化学気相輸送法により高純度で結晶性の良い試料を得ることができることを示し、この輸送の反応中間体の蒸気圧測定およびその気相の質量スペクトルの測定より、この輸送の機構を明らかにした。

次いで、 β -ZrCl₄ の塩素層間には、リチウムがインターラーションすることを見出し、電気伝導度の測定より、この生成物は、遷移金属酸化物などのブロンズと類似のものであることを示した。この層間化合物は種々の極性有機分子をコーランションするが、1次元の構造解析を行ない、それらの分子の層間での配向を調べた。また、 β -ZrCl₄ は水素もインターラーションすることを見出し、光吸収および電気伝導度の測定から、生成物は、リチウム層間化合物の場合と異なり、浅いドナーレベルを持つ半導体であることを示した。さらに結晶化学的考察から、水素は塩素層間ではなく、ホスト層内にインターラーションする新しいタイプの化合物であることを見出した。

以上のように大橋君の研究は、高純度で結晶性のよい β -ZrCl₄ の合成方法を確立し、その合成の機構を明らかにし、さらに、インターラーションに伴う特性の変化を明らかにしたもので、インターラーションのホストとなる新しい層状結晶の研究を開拓したものとして、理学博士の学位論文として、十分価値あるものと認める。