



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)	おお	はし	まさ	お
	大	橋	正	夫
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	8 5 1 2		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 -ZrClN 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

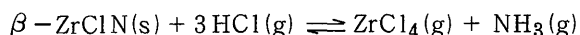
序

層状結晶はインターカレ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 -ZrClN に着目し、一連の研究を行なった。

β -ZrClN 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 -ZrClN 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 -ZrClN 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 -ZrClN を得る方法を見出した。この方法で得られる β -ZrClN 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 -ZrClN へのインターカレーション

輸送して得た β -ZrClN 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カレーションした層間化合物、 $\text{Li}_{0.16}\text{ZrClN}$ 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インターカレーションした。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。電気化学的なリチウムのインターカレーションについても詳細に検討した。

β -ZrClN 中には水素もインターカレーションすることがわかった。 H_xZrClN ($0 \leq x \leq 1.2$) 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カレ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カレーションのホストとして古くから興味を持たれてきた。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、いままではほとんどその性質が明らかではなかった層状結晶 β -ZrClN を取り上げ、その合成方法を確立し、この結晶がインターカレーションのホストとなりうること及びインターカレ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 -ZrClN 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 -ZrClN の塩素層間には、リチウムがインターカレ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インターカレーションするが、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 -ZrClN は水素もインターカレ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カレ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 -ZrClN 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、インターカレーションに伴う特性の変化を明らかにしたもので、インターカレ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。