



| | |
|--------------|---|
| Title | PREPARATIONS AND PROPERTIES OF INTERCALATION COMPOUNDS DERIVED FROM FeOCl AND Mg(OH) ₂ |
| Author(s) | Kikkawa, Shinichi |
| Citation | 大阪大学, 1979, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/24580 |
| 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) | 吉川信一 |
| 学位の種類 | 理学博士 |
| 学位記番号 | 第 4528 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和 54 年 3 月 24 日 |
| 学位授与の要件 | 理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当 |
| 学位論文題目 | FeOCl および Mg(OH) ₂ をホストとする層間化合物の合成と性質 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 小泉光恵 教授 新村陽一 教授 桑田敬治 |

論文内容の要旨

層状構造をもつ無機化合物のうちには、層間に有機分子や無機イオンなどを取込んで層間化合物を作るものがいくつか知られている。粘土有機複合体、グラファイト層間化合物などの研究が具体例として挙げられる。しかしこれらの層間吸着は、各分野の研究者が各自、限られたホスト化合物について調べたものであって、どのような層状化合物とゲスト物質の組み合せを選べば、どのようなホスト-ゲスト間の結合様式および反応機構によって層間吸着が起こるのか、まだよく分かっていない。

本研究では、従来の層間化合物をホスト層状化合物とゲスト物質間の結合様式に基いて、分子性吸着型、イオン交換型、誘導型の三種類に大別した。次にホスト層状化合物として FeOCl 型の金属酸塩化物および Mg(OH)₂ から導かれる混合水酸化物を用いて実際に層間化合物の合成と物性測定を行なった。他のホスト化合物を用いた場合に、これら三種類の層間化合物をどのようにして合成できるかに関して、この実験結果に基いて検討し、次のような四つの指針を見出した。

- (1) 小さなゲスト物質を用いて、ホスト層間隔をあらかじめ、ある程度押し広げておくことが、さらに大きなゲスト物質を層間吸着させる際に有効である。
- (2) 分子性吸着型のうち、ゲスト物質がホスト層へ電子を移動させて結合しているタイプの層間化合物が生成するためには、ホスト化合物は元の原子価および、より低い原子価の混合原子価をとりやすい性質をもつこと、ならびにゲスト物質はある程度以上の強さの塩基性を持つことが各々必要である。
- (3) 誘導型の層間化合物をある特定のホスト化合物から合成できるか否かは、用いる層状化合物の骨格構造を残したまま陰イオンの一部分を置換して導かれる結晶構造をもつ化合物が現実に存在する

かどうかを調べることによって推定できる。

(4) イオン交換型の層間化合物を合成するためには、ホスト層状化合物に正または負の電荷をもたせる必要がある。酸化物の性質を制御するためによく行なわれるイオン置換が、この場合にも一つの手段として有効である。

層間吸着は反応過程においてホスト化合物の層間隔が著しく変化する特異な反応である。本研究では一例として、 FeOCl 層間へのピリジンの吸着反応速度を調べることにより、この反応が層間隔の押し広げを伴なう核形成過程と、ピリジンが層間内で中心に向かって拡散する過程からなることが明らかになった。

論文の審査結果の要旨

層状構造をもつ無機化合物のうちには、層間に有機分子や無機イオンなどを取り込んで層間化合物を作るものが知られている。ホスト層状化合物とゲスト物質間の結合様式に基づいて層間化合物を大別すると分子性吸着型、イオン交換型、グラフト型の三つの型に分けられる。分子性吸着型のうち半導体的な導電性を示す層状化合物をホストとする電荷移動型の層間化合物の例は少ない。また現在のところ、グラフト型層間化合物の合成例はほとんどなく、さらに陰イオン交換型の層間化合物は合成された例がない。

吉川信一君は、現在までに合成例のないこれらの層間化合物のうち、分子性吸着型およびグラフト型のものとしては、ホスト化合物として FeOCl 型の金属酸塩化物を、また陰イオン交換型のものとしては、 Mg(OH)_2 から導かれる結晶構造をもつ混合水酸化物を用いて合成を行ない、さらに生成物の性質を調べることによって、得られた各々の化合物が目的とした型の層間化合物であることを確め、今後一般の層状化合物をホストとしてそれぞれの型の層間化合物の合成を行なう場合に重要な因子を明らかにした。

また、層間吸着は、反応過程においてホスト化合物の層間隔が著しく膨張する特異な反応であり、どのような機構で反応が進むのかについても興味がもたれるが、現在までに反応機構についての研究例はほとんどなかった。この論文では一例として FeOCl 層間へのピリジンの吸着反応速度を調べ、その反応がホストの層間隔を押し広げる第一段階と、吸着分子がホスト層間において内部へ拡散していく過程が重要な第二段階とから成ることを明らかにした。

これらの研究成果は層間化合物について新しい知見を産み出したものであっ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。