

Title	アルカリ遷移金属二酸化物AM02のデインターカレーション
Author(s)	宮崎, 進
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33932">https://hdl.handle.net/11094/33932</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

【 5 】

氏名・（本籍）	宮 崎 進
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 6 1 7 9 号
学位授与の日付	昭 和 5 8 年 9 月 2 8 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	アルカリ遷移金属二酸化物 $AMO_2$ のデインターカレーション
論文審査委員	(主査) 教授 小泉 光恵 (副査) 教授 池田 重良 教授 金丸 文一

論 文 内 容 の 要 旨

グラファイトや遷移金属カルコゲナイドなどの層状化合物が、その層間にある種の原子、分子、イオンなどをインターカレートし、層間化合物を作ることはよく知られている。しかし、インターカレーションとは逆にホスト骨格内に取り込まれているアルカリ金属イオンを取り出し、新たな層状物質を得るデインターカレーション反応を行なった例はほとんどない。この合成法では準安定な遷移金属の 4 価状態をホスト骨格構造の安定性を生かして取り出し、原料粉を焼成する直接的な方法では合成の困難な新しい化合物の得られる可能性がある。また生成物中では、層間の相互作用がかなり弱くなると考えられ、低次元性化合物の物性に関する新たな研究対象を提供することが期待できる。

本研究では岩塩型から導かれる層状の結晶構造をしており、アルカリ金属イオンがホスト骨格に対してかなりしっかりとつなぎとめられていると考えられる一連のアルカリ遷移金属酸化物  $AMO_2$  について、デインターカレーションを試みた。非水溶媒中でヨウ素、臭素を酸化剤として用いる化学的手法と溶液の電気分解に用いる電気化学的手法を併用して検討し、デインターカレーションと  $A_xMO_2$  化合物の酸化還元電位の関係を明らかにした。

$NaMO_2$  ( $M=Cr, Co, Ni$ ) については、化学的手法により層間から Na イオンを約半分量まで、デインターカレートするトポ化学的な反応が起こり、 $Na_{0.5}MO_2$  が生成することがわかった。しかし、その反応は遷移金属イオンの種類によって異なり、速やかに  $Na_{0.5}MO_2$  が生成する場合と途中に  $Na_{0.75}MO_2$  がみられる場合があった。また、 $LiM'O_2$  ( $M'=Cr, Co$ ) では化学的手法によりデインターカレーションは起こらなかった。この大きな反応性の差異は、一連の化合物群について電気化学的にデインターカレーションを行なって測定した  $A_xMO_2$  化合物および酸化剤の酸化電位を関連づけて説明することが出来た。

また、 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ では層間からNaイオンを約10%程度デインターカレートできた。しかしそれ以上デインターカレートすると、宿主層状骨格がくずれ、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 類似化合物と思われる強磁性化合物に順次変わる反応がおこった。この事実はデインターカレーションの際には酸化電位のみならず、反応生成物の結晶格子の安定性を考慮する必要があると思われる。

また、デインターカレーションにとって重要な層間でのアルカリイオンの化学的拡散係数を電流パルス緩和法を用いて測定したところ、各 $\text{AxMO}_2$ において大きな差異が見られた。この差異は、層間でのアルカリイオンのまわりの配位状態および宿主 $\text{MO}_2$ の電子伝導性と関連づけて説明することが出来た。

デインターカレーションに伴って $\text{AMO}_2$ の性質は一般的に下記のように変化することが明らかとなった。アルカリイオンが抜けることにより層間隔は広がる。特にイオン半径が大きなNaを含む $\text{AMO}_2$ では層間でのNaイオンの占める位置が六配位八面体位置から三方プリズム位置に変化する。また、遷移金属の価数は3価から4価へ部分的に変化し、3価と4価が混在した状態で準安定な4価状態が取り出せる。これに伴って化合物全体の磁気的な性質に変化が見られる。また、電気抵抗も元の $\text{AMO}_2$ に比べて減少する。さらにCo系の化合物のデインターカレート生成物では、 $\text{NaVS}_2$ などの低次元性化合物においてよくみられる電荷密度波に関係した現象と類似した電磁氣的性質が観測された。

## 論文審査の結果の要旨

黒鉛や遷移金属カルコゲン化合物などの層状化合物が、その層間に原子、分子、イオンなどをインターカレートし、層間化合物を作ることはよく知られている。しかしインターカレーションとは逆に、宿主層間に取りこまれているアルカリ金属イオンを取り出すデインターカレーションによって新たな層状物質を合成した例はわずかに $\text{LiVS}_2$ と $\text{KCrSe}_2$ のカルコゲン化合物の2例があるにすぎず、酸化物にデインターカレーションを試みた例はない。

宮崎進君は、岩塩型から導かれる層状の結晶構造を持ち、アルカリ金属が宿主骨格に対してかなりしっかりとつなぎとめられていると考えられる、一連のアルカリ遷移金属酸化物 $\text{AMO}_2$ についてもデインターカレーションが可能であると考え、実際に実験を試みて、 $\text{Na}_{0.5}\text{CrO}_2$ などの新しい化合物を作成することに成功した。

さらに非水溶媒中でヨウ素、臭素を用いる化学的手法と溶液の電気分解に用いる電気化学的手法を併用してデインターカレーションを行ない、この反応によって化合物の酸化還元電位、化合物中におけるイオンの拡散係数、宿主層構造の安定性などが重要な因子であることを明らかにした。

また、得られた $\text{AxMO}_2$ 化合物の結晶構造や電磁氣的性質も検討し、準安定な遷移金属層の四価状態を含む新たな層状物質が生成していることを示した。

これらの研究成果は、今後デインターカレーションという反応を一般の化合物に対して適用することにより、様々な新物質を合成できる可能性を示したものであって、その成果をまとめたこの論文は理学博士の学位論文として十分価値のあるものと認める。