

| | |
|--------------|---|
| Title | Structural Chemistry of New Layer Compounds Ln ₂ O ₂ CN ₂ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) |
| Author(s) | 橋本, 泰宏 |
| Citation | 大阪大学, 1995, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/39074 |
| 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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

| | |
|------------|--|
| 氏名 | 橋本泰宏 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学) |
| 学位記番号 | 第 11727 号 |
| 学位授与年月日 | 平成7年3月23日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻 |
| 学位論文名 | Structural Chemistry of New Layer Compounds $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ($\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$) (新しい層状化合物 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ ($\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$) の構造化学) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 金丸 文一 (副査) 教授 久司 佳彦 教授 徂徠 道夫 |

論文内容の要旨

希土類を含む化合物の中で組成式が $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Y}$ ($\text{Y}: 2$ 価の陰イオン) と表される化合物群は $\text{Ln}_2\text{O}_2^{2+}$ 層と層間の陰イオンからなる層状構造をとる。層間の陰イオンが単原子陰イオンの場合, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Y}$ の結晶系は希土類の種類によらず, 小さな S^{2-} や Se^{2-} イオンでは三方晶系, 大きな Te^{2-} や SO_4^{2-} イオンでは正方晶系である。一方, 平面型イオン CO_3^{2-} については CO_3^{2-} の配向と関連し, 三方晶と正方晶の両方が存在する。本研究では層状化合物 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Y}$ の結晶構造と, 層間の陰イオンの大きさ及び形状の相関を明らかにするため, 最も単純な直線型イオンを層間陰イオンとして持つ化合物に着目し, CN_2^{2-} を含む化合物の合成を試みた。

希土類酸化物や炭酸塩を炭素の存在下, アンモニア気流中, 1073~1223K で加熱して合成した。合成条件を種々検討し, これまで報告のない化合物を単一相で得ることに成功した。CHN及びTG分析の結果, すべての希土類について組成式が $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ であった。赤外スペクトル及びXPS測定から結晶内に CN_2^{2-} イオンを含むこと, 磁化率の測定から希土類イオンの価数は+3であることを, さらにX線回折から結晶系は $\text{Ln}=\text{La, Ce}$ では正方晶系, $\text{Ln}=\text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ では三方晶系であることを明らかにした。 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (正方晶) と $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (三方晶) について, それぞれ空間群を $I4/mmm$ 及び $P3m1$ として, X線回折及び中性子回折パターンのリートベルト解析を行った。その結果, 正方晶 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ では CN_2^{2-} イオンが $\text{Ln}_2\text{O}_2^{2+}$ 層に平行に, 三方晶 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ では CN_2^{2-} イオンが $\text{Ln}_2\text{O}_2^{2+}$ 層に垂直に配列し, 希土類イオンの配位数は正方晶では8, 三方晶では7であることがわかった。

$\text{Ln}_2\text{O}_2^{2+}$ 層の $\text{Ln}_2\text{O}_2^{2+}$ 当たりの面積は, 正方晶が三方晶に比べて大きいことにより大きな陰イオンを含む $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Te}$ や $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ はすべての希土類について正方晶 (又は歪んだ正方晶) をとるのに対し, 小さな陰イオンを含む $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ や $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Se}$ ではすべての希土類について三方晶をとると考えられた。一方, 層間に含まれている陰イオンが CN_2^{2-} のような形状異方性を持つイオンではその配向に自由度があるため, 大きな配位数をとろうとする希土類に対しては層に平行に配列して陰イオンを層に投影した面積を大きくし, 小さな配位数をとろうとする希土類に対しては層に垂直に配列して層に投影した面積を小さくすることで結晶構造が決まると考えられた。

以上, 新しい化合物 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ を合成し, その結晶構造を決定するとともに, 一連の層状化合物 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Y}$ のとりうる結晶構造と, 層間イオンの形状及び大きさの相関を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本研究は、新しい層状化合物 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ (Ln : 希土類) を合成し、 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ には希土類元素の有効イオン半径に依存して2つの結晶形が存在することを見いだすとともに、 Ln^{3+} イオンの配位数および CN_2^{2-} イオンの配向と結晶構造との相関を明らかにしたものである。さらにこの結果を基に、一群の層状化合物 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Y}$ (Y : 2価陰イオン) の結晶構造と Y^{2-} イオンの形態との相関を明らかにした。その成果は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。