

Title	リチウムを含む複金属窒化物群の合成と結晶化学的および電気的性質に関する研究
Author(s)	山根, 久典
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/856
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・（本籍）	やま 山	ね 根	ひさ 久	のり 典
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	7189	号	
学位授与の日付	昭和61年3月25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	リチウムを含む複金属窒化物群の合成と結晶化学的および 電気的性質に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 小泉 光恵 (副査) 教授 池田 重良 教授 菅 宏 教授 河合 七雄			

論 文 内 容 の 要 旨

ホタル石型結晶構造をもつ酸化ジルコニウムや β 型フッ化鉛などの化合物が陰イオン伝導体であることが知られている。学位申請者は陽イオンと陰イオンが入れ替った逆ホタル石型結晶構造をもつ化合物の場合には、陽イオン伝導性があるのではないかと考えた。リチウムを含む複金属窒化物群には、逆ホタル石型を基本とする結晶構造をもつ化合物の存在が報告されていた。本研究では、この物質群のうち窒化リチウムと他の金属窒化物 (Mg_3N_2 , AlN , BN , Si_3N_4) とからなる化合物の合成を試み、その化学組成、結晶構造およびイオン伝導性について各化合物間で比較し、この物質群における結晶構造と導電性を体系的に整理することを研究の目的とした。

まず Li_3AlN_2 を始めとするリチウムを含む複金属窒化物がリチウムイオン伝導性をもつことが明らかになった。ケイ素を含む系において荷電担体であるリチウム含有量の多い化合物 Li_8SiN_4 が、本研究で新規に合成された。この物質は本研究で対象とした物質群中最も高い導電率 ($1 \times 10^{-3} \text{Sm}^{-1}$, 298 K) をもつリチウムイオン伝導性を示した。この系については、他に5つの結晶相が合成され、各相の化学組成を明らかにし、結晶構造上の関連を示した。

今まで結晶構造が不明だった Li_3BN_2 について、新しい結晶相 (β) を見いだした。従来から報告されていた結晶相 (α) と β 相との相関係を熱分析と熱処理で調べた。その結果、 α 相は低温相、 β 相は高温相であり、転移温度が 1135 K、融点が 1189 K であった。冷却速度が早い場合には過冷却状態の融液から直接 α 相が結晶化した。両相について X 線単結晶構造解析を行って結晶構造を決定した。それぞれの結晶中には、 $[N=B=N]^{3-}$ 基が存在する。ホウ素が窒素によって直線状二配位されている例は、本研究で示されたものが初めてである。窒素とホウ素の結合距離 1.34 Å はこれまでに報告されているものの中で

は最も短かく、共有結合的な特徴が差フリーエ合成からも認められた。 α 相と β 相の構造については、両相の関連や逆ホタル石型構造との対応づけで説明することができた。さらに両相のイオン伝導性を結晶構造と関連付けて考察した。

論文の審査結果の要旨

リチウムを含む複金属窒化物群において、 Li_3AlN_2 などの化合物は逆ホタル石型の結晶構造をもつことが報告されていた。また結晶構造の明らかでないものや、その存在も疑わしい化合物が多数存在することもわかっていた。一方、ホタル石型の結晶構造をもつ PbF_2 や ZrO_2 は陰イオン導電体としてよく知られていた。そこで陰イオンと陽イオンが入れかわった逆ホタル石型の結晶構造をもつ物質は、陽イオン導電体となる可能性があると考えられる。リチウムを含む複金属窒化物群に関する従来の研究は上記のような段階であり、化学結合性を結晶構造や物性と関連付けて調べた研究はなかった。

山根久典君はこのような観点からリチウムを含む複金属窒化物群を大気中の水分や酸素を除いた雰囲気中で合成し、その結晶構造とイオン伝導性などの物性を調べて次のような知見を得ている。

すなわち (1) Li_3AlN_2 をはじめとする逆ホタル石型関連構造をもつリチウムを含む複金属窒化物群は、リチウムイオン導電体である。(2)このうち Li_3BN_2 には1135 K以上・融点(1189 K)までの温度域で、高温相が存在する。(3)低温および高温両相について単結晶を育成して構造解析を行なったところ、BN間の共有結合性を反映して、構造中には $[\text{N}=\text{B}=\text{N}]^{3-}$ 基がある。(4)ケイ素を含む複金属窒化物群には、リチウムを多く含む Li_3SiN_4 が存在し、室温で 10^{-3} Sm^{-1} 程度の高いリチウムイオン伝導性を示す。

これらの研究成果は、リチウムを含む複金属窒化物群に属する新奇な結晶相の存在を示すとともに、化学結合性と結晶構造およびイオン伝導性などの物性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。