

不定比化合物の安定領域 — 相分離の観測 —

谷口 雅 男*

Ranges of Stability of Nonstoichiometric Compounds
— Observations of Separation of Phase —

Masao Taniguchi

Conditions and ranges of stability of nonstoichiometric compounds are thermodynamically reviewed focusing the separation of phase based on the equilibrium pressure – composition isotherm. The recent precedent isotherms for the some of transition metal oxides and sulfides are chosen in this introductory paper.

Nonstoichiometric compounds are essentially high temperature species with wide homogeneity range. At low temperature these high temperature species separate to the super structure species or the equilibrium state of two phases coexistence.

The observations of separation of phase are very significantly for the characterization of chemical structure of solids. Especially the developments of detective technique or high resolution observation and *in situ* experimental procedures will give us the much more precise informations concerning the separation of phase and a new phase with a proper crystal structure.

The well characterized nonstoichiometric high purity compounds are very valuable in the field of material science.

1. はじめに

不定比化合物とはどのように定義できるのか？ 不定比化合物はなぜ安定に存在するのか？ という古くまた今日の課題を考えることは、近年、各分野で重要性が増している無機材料の物性研究や特定の系(相)のキャラクターゼーションの出発点となる。これは好む好まざるにかかわらず、近年における二元系や三元系の精密無機材料・物質の組成と相の安定性は、不定比性の概念あるいは格子欠陥の概念を抜きに考えることはできないからである。諸物性のうち、たとえば熱的性質、電気・磁気的性質あるいは輸送係数などの正確な測定や、材料の精密なキャラクターゼーションを可能にするためには、当該試料が相図の上で、相律により定義できる単一相の化合物か、多相共存の混合物であるのかという認識がまず必要となる。この場合大切なことは、“物質の純度”¹⁾を結晶

性化合物の定比組成的純度あるいはそれからの“ずれ”の程度によって定量的にとらえることである。物質がいわゆる“高純度”であるにこしたことはないが、ある物性値に対し、ある種の不純物は現在の測定技術・精度内では影響を与えないことがわかっているなら、その不純物のことは一応心配しなくてもよいと考える。しかし、ある化合物の物性値はこれこれという場合に、その試料が実は2相以上の混合物であったとしたら、その測定値は再検討が必要となろう。

本稿では二元系の遷移金属酸化物、硫化物などの不定比性の研究例を通して、不定比相(組成可変相)の安定領域の消長について、相分離の観測という視点からのべる。記述は基礎論から各論へと進める。

2. 不定比化合物の定義と安定条件

2.1 定義

合成条件によっては、定比組成からの“ずれ”のある化合物が得られることを主張したフランスのBerthollet(1748~1822)にちなみ、不定比化合物をベルテライド(berthollide)化合物と呼ぶことをはじめ、沿革的なこ

*東京工業大学化学工学科: 東京都目黒区大岡山2-12-1
Department of Chemical Engineering, Tokyo
Institute of Technology,
Ookayama, Meguro, Tokyo 152, Japan

とは既刊の論文²⁾などにゆずる。

最初に二つの定義を与えておこう。

経験的に、また結晶学的なことを大まかに念頭におくと、定義1「X線回折現象としては同一構造型をとるので、X線的に同じ回折像を与え、その限りでは単相であるが、理想的な構造を示す定比組成を中心としてその化学組成がある範囲にわたって変化してもなお安定に存在するものを不定比化合物という」³⁾。

格子欠陥と固溶体の概念を念頭におくと、定義2「基本組成(定比組成)と不定比性を生ずる原因の点欠陥との固溶体が大かれ少なかれ生成して、ある一つの相(構造)が、連続的に変化する組成範囲で安定に存在するものを不定比化合物という」⁴⁾。

相平衡を念頭におくと、定義3「ある組成範囲と温度範囲内で、各成分の化学ポテンシャル μ が固相の組成(x)と温度(T)との連続関数 $\mu = f(T, x)$ となり、bivariantな系としてふるまうものを不定比化合物という。これに反し、定比化合物は組成 x に無関係に温度のみの関数 $\mu = f(T)$ となり、univariantな系としてふるまう」⁵⁾。

上の連続的な組成範囲は Homogeneity range (均一領域)^{6), 6)}と呼ばれ、定比組成からの“ずれ”の幅であるが、表1に示すように多数の実例⁷⁾が知られている。

ここでは、不純物がないと考えられる二元系結晶を例とし、一般式 MX_x により表わそう。Mは遷移元素のように可変原子価をもつ成分、Xは O_2 や S_2 のように蒸発しやすい2原子分子の成分とする。 x は組成比(原子比)である。定比組成では文字通り x が定比例法則を満しているような値をとる。 x の値が定比組成より大きいか、小さいかはM成分とX成分の過不足によるが、これはMの総数を一定として、蒸発成分Xの除去と添加の操作による。具体的には、ある P_{X_2} 分圧をもつ X_2 蒸気雰囲気中、所定温度で MX_x を加熱してXの出入りを調節する^{2), 7), 8)}。

表1から組成幅 Δx は $\sim 10^{-3}$ オーダーの狭いもの、 $\sim 10^{-1}$ のようにある程度の幅をもつもの、 5×10^{-1} オーダー

Table 1. Homogeneity range of nonstoichiometric oxides and sulfides.

$M_x X, MX_x$	Δx
$CuO_{0.999} \sim 0.9916$ (Cu_2O)	0.0016
$NiO_{1.000} \sim 1.001$ (NiO)	0.001
$FeO_{1.045} \sim 1.200$ (FeO)	0.155
$Ti_{0.8} \sim 1.300$ (TiO)	0.5
$Ag_2S_{0.499} \sim 0.501$ (Ag_2S)	0.002
$FeS_{1.95} \sim 2.05$ (FeS_2)	0.1
$VS_{1.24} \sim 1.38$ (V_3S_4)	0.14

—以上のようにかなりの幅をもつものなどがあることがわかる。

さて不定比性を生ずる原因は点欠陥が無秩序に分布していることが前提である。この場合、結晶の構造と組成の均一性をみだす短距離秩序化やクラスター(Cluster, 欠陥凝集)による不均一化も含まれるが、これはその規模が小さく、X線の干渉可能領域に及ばないと考えるからである。

日常、実験室的には定義1に規準をおいてまず作業が進められる。しかしこれまで、ある均一領域をもつ単一相の不定比化合物と信じられていたものが、実験技術の分解能の向上により、他の相(構造)の定比化合物(見かけ上は混合原子価を含む化合物)あるいは、極めて狭い範囲の不定比性をもつ一連の物質(格子欠陥の相互作用により、ある大きさと構造をもつ複合欠陥化合物)の混合物であることが、結晶学的、熱力学的につきとめられた例も少なくない。つまり相分離が起こって安定化するのである。

元来、結晶学データと熱力学データとは矛盾しない筈である。いかえると広い可変組成範囲にわたって統計的に均一な結晶であるのか、特定の相が存在するのかの問いかけに立って、原子の尺度での均一構造と熱力学的尺度での相との合致性を常に検討する必要がある⁹⁾。しかし後述するようにこのことは必ずしも容易でない。特に高温における固一気系化学平衡データと、その高温からの急冷試料のX線回折データとの対応を1:1としてよいかという点である。これは急冷により拡散バスが凍結される以前に、結晶中に局所的な再配列が起る程度に原子の拡散を許すこともあり得るからである⁹⁾。この点から、将来の問題であるがすべての測定が *in situ* で行われることが望ましい^{3), 9)}。

2.2 熱力学的安定条件^{5), 6)}

相平衡の立場から不定比化合物の安定性を考察しよう。熱力学の教えるように、相の安定性の基準は(G, T, x)曲面(生成ギブズエネルギー—温度—組成)による平衡状態図でのエネルギー極小化である。ここで G は原子当りのギブズエネルギー、 x は原子分率組成である。各不定比相はそれぞれ独自のギブズエネルギー曲面により表わされ、これらの曲面の、ある等温断面はギブズエネルギー—組成等温線として画かれる(Fig. 1, 曲線 I, II, III)。定比組成、つまり真の line 相の曲線は無限に薄い刃形となるが、固有欠陥をもつ line 相には組成範囲があり、ギブズエネルギー—等温線は刃形放物線形となる。定比化合物や極めて狭い組成範囲をもつ不定比化合物のギブズエネルギー—等温線は組成の僅かな変化に対して敏感で鋭い曲率で変化する。これに反して、不定比化合物では各成分

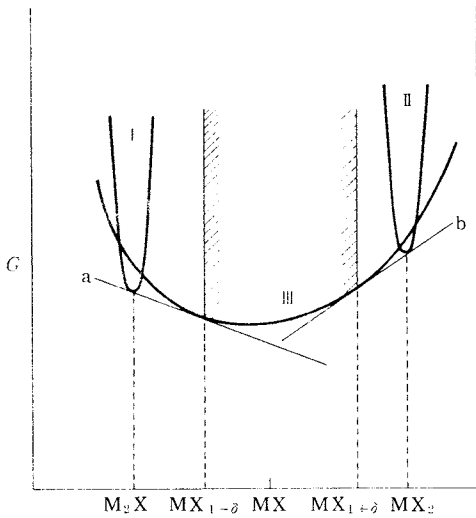


Fig. 1. Phase limits for nonstoichiometric compound MX.

の化学ポテンシャルが分析的オーダーの組成変化により、ゆるやかに変化するので、エネルギー曲面はばけつ底のような平となり、対応したギブズエネルギー等温線が画かれる (Fig. 1 曲線 III)。ここでは、曲線 I, II および III で示される等温線がそれぞれ line 相、 M_2X 相、 MX_2 相および不定比相 "MX" 相の各エネルギー曲面の等温断面となる。

一般に二つの相が平衡状態で共存する条件は、両相の各成分の化学ポテンシャルが等しいことである。従って TK で、 M_2X - $MX_{1-\delta}$ 二相共存は曲線 I と III によるエネルギー曲線の共通切線 (a) により、また $MX_{1+\delta}$ - MX_2 二相共存は同じく共通切線 (b) により保証される。これから曲線 III により、不定比化合物 "MX" 相は $X_{1-\delta}$ から $X_{1+\delta}$ の範囲にその均一領域 (同一構造) を有することが示される。一般に曲線 III のように不定比化合物のエネルギー曲面は非対称形となり、つまりギブズエネルギー極小点および最大曲率の点と定比組成 MX は一致しない¹⁰⁾。これは定比組成を中心として金属過剰側 ($X_{1-\delta}$) と不足側 ($X_{1+\delta}$) とで、それぞれ不定比性をおこすための欠陥生成のエネルギーが等価ではあり得ないからであろう¹¹⁾。以上述べたことは定義 3 の背景と考えられる。

2.3. 均一組成範囲の限界⁵⁾

不定比化合物の組成範囲の限界は原理的には次のような規準で考えればよいであろう。本来、不定比化合物はその物質の高温相である。つまり高温では格子欠陥の生成による内部エネルギーの増大は、無秩序分布する欠陥の配置のエントロピー項 ($T < S_{conf.}$) により相殺され、高温相は同一構造の均一相として広い組成範囲で安定で

ある。しかし低温ではこのエントロピー項の効果は小さく、ギブズエネルギーを低下させるためには、内部エネルギーを減少させねばならない。このために

- a) 点欠陥が互いにはなれて、規則的に配列する超格子構造
 - b) 欠陥が互いに凝集する一クラスター (欠陥凝集)
 - c) クラスターが更に超格子構造を形成する
- などの過程が必要となる。これらの超格子やクラスターは、それぞれある組成を中心とした狭い組成範囲で安定化しており、高温で安定な均一な不定比相は低温では種々の相 (構造) に分離する

1) 隣接する二対の line 相の熱力学的性質の変化により影響される場合

Fig. 1 で示したように、不定比化合物の上限と下限の組成範囲は二対の line 相とのそれぞれの接線条件 (二相共存状態) に支配される。これは二対の line 相のギブズエネルギー曲線の相対的位置により組成の上限と下限を決める接点の位置が変わることによる。ギブズエネルギー曲線の形と相対的位置は上述のようにエントロピーの寄与が各相で異なる限り (特に欠陥分布の配置のエントロピー項 ($-T \Delta S_{conf.}$)) が重要である。温度と共に変化する。直観的に、二対の line 相のギブズエネルギー曲線の相対位置が温度と共に図の上の方へ移ると、2つの接点の幅は広がらるであろう。

ii) 温度増加により line 相から不定比化合物へ変化する場合

a) 低い温度ではギブズエネルギー曲面は対称的な放物線形であるが、温度の増加につれて徐々に非対称的なゆるやかな平たい曲面に変わっていく (Fig. 2-(a))。等温断面は温度増加につれて line 相のエネルギー曲面から不定比相を示すゆるやかな曲線となり、 $T-x$ 面への投影により高温において組成 x に幅が生ずる (Fig. 2-(a) のハッチした影)。これは温度増加につれて、高い欠陥濃度をもちが結晶は無秩序性を増し、ギブズエネルギーを減少させるようになることに対応する。

b) Fig. 2-(b) に示したように、鋭く曲った放物線形エネルギー曲面と大きな曲率のエネルギー曲面とがある温度で交差する場合が考えられる。この温度以下で line 相は低いギブズエネルギーをもち、不定比化合物に相当するエネルギー曲面は高い位置にある。この温度以上では T 度逆の関係となり、 $T-x$ 面への投影は Fig. 2-(b) のようになる。(a) と異なることは明確な転移点 (T) があることである。

これらの事柄は定義 2 の背景と考えられ、温度が高くなると一般に溶解度の増大や固溶化が進行することに対応するであろう

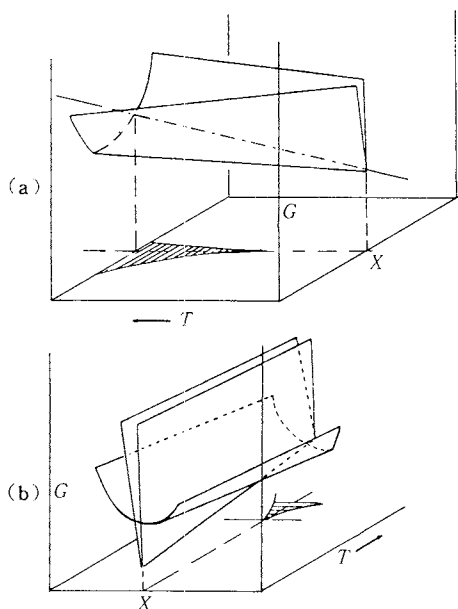


Fig. 2. Free energy surfaces (a) progressive change in shape of free energy surface giving continuous transition from line phase to nonstoichiometric behaviour; (b) intersection of surface for line phase and nonstoichiometric phase.

iii) ギブズエネルギー-組成等温線が spinode 型の相分離を示す場合。

くわしい説明は省略するが、エネルギー等温線が通常のように MX 軸の両端で負の方向に下に凸の傾向で減少し、ほぼ $x = 0.5$ ぐらいの位置に上に凸のような不安定部分が出来、ギブズエネルギー曲線に最小点が2つ現われて相分離が起こることが知られている ($\partial^2 G / \partial x^2 = 0$, 変曲点が2ヶ)。いわゆる spinodal 分離で、ここで一対の共存安定領域に分かれ不混合となる。これは $T-x$ 状態図における非平衡状態で得られる溶解度ギャップのようなものと対応する。温度が高くなると2つの最小点が接近して、ついに臨界温度 T_c では消失し溶け合うことになる。このような例として Anderson⁵⁾ は、 $Fe_{1-x}O$ は高温では平らなギブズエネルギー曲線をもつが、200~350℃ぐらいで準安定なクラスター(欠陥凝集)より超格子 $Fe_{23}O_{32}$ へ spinodal 分離することを紹介している。

iv) 一定組成と構造をもつ一連の同族中間 line 相が生成する場合。

Fig. 3 に、各中間 line 相のギブズエネルギー曲線の極小値より上の位置に、これら一連の line 相の全組成範囲にまたがって、不定比化合物のギブズエネルギー曲線の関係位置がひろがっている場合を示した。これら line 相は

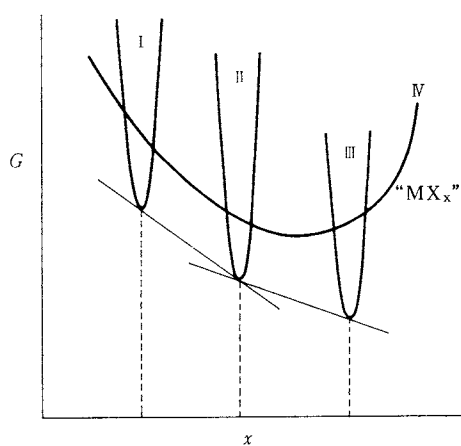


Fig. 3. Relation between free energies of a nonstoichiometric phase and a phase succession.

薄い片形のギブズエネルギー曲線をもち、接近して並列にならぶ、これは不定比化合物の代りに例えば、ブロック構造やシェア構造を有する一連の酸化物^{5, 6, 12)}の生成に対応しており、熱力学的な平衡関係(共通切線関係)が確認されているものも少くない。これらの line 相が単離、同定される前の時代には、曲線 IV に沿って不定比化合物 "MX_x" 相 (x の幅はかなり大きい) として存在が信じられてきた。これらの line 相の典型的な例として、V-O 系の Magneli^{12, 13)} 相や Wadsley 相(後述)がある。相の混在の可能性を意識した"均一領域"の認識は時代時代の相の分離・解析技術の進歩に依存して変わってくる。極限的にどの位の相に分離可能かという点に関しては自から限界がある筈であるが、現在最も議論⁵⁾の多いところといえる(3.2 参照)。

Fig. 3 の line 相同志がさらに非常に接近して多数並ぶような場合は共通切線の勾配の差異が少なく、切線群は見かけ状ならかな曲線になるであろう。

3. 平衡圧-組成等温線と相分離

3.1 不定比化合物の安定領域

不定比化合物の熱力学的情報を (G, T, x) の自由エネルギー曲面によらず、部分モルギブズエネルギーと関連させ (P, T, x) , または (μ, T, x) 空間の曲面による平衡状態として考察すると実際的に便利である⁶⁾。ここではこの曲面の等温断面の平衡圧(蒸気成分の)-組成等温線による不定比化合物の安定領域について述べる。

不定比化合物のうち、定比組成からのずれ幅の狭い場合についての等温線は Wagner-Schottky により理論的に導かれた¹⁴⁾。この場合は、点欠陥が無秩序に分布しその濃度が低く、相互作用も無視され、 δ のオーダーは±

0.01 単位ぐらいの系が扱われている。その後 Anderson はずれ幅の大きな不定比相が安定に存在していることに着目し、欠陥濃度が増すと欠陥の分布はもはや完全に無秩序ではなく、隣接する同種空孔同志の相互作用を考慮する必要性を指摘した。彼により理論的に導びかれた等温線は、多くの不定比化合物が安定に存在するよりどころを実験結果 (U-O 系, Pt-S 系, Ni-S 系などの) と対比させて、最初に与えたものである^{6, 15)}。

例えば、非金属過剰側である $\text{MX}_{1+\delta}$ において、M 空孔の相互作用エネルギーを E_{vv} 、 $\theta_v = N_v/N$ を M 格子点の空の分率とすると、

$$\left(\frac{P(\theta)}{P(\frac{1}{2})}\right)^{1/2} = \frac{\theta_v}{1-\theta_v} \exp\left[-\frac{(1-2\theta_v)E_{vv}}{kT}\right] \quad (1)$$

が導かれる。X 空孔についても類似の式が得られる。

この関係から、高温において $P(\theta)/P(\frac{1}{2})$ vs. 組成等温線において $\theta = 0$ から 1 まで、 θ は平衡圧の連続関数であることがわかる (Fig. 4. 曲線 1, 2)。一方、低温では θ の二つの値 ($\theta = 0.5$ および θ_1, θ_2) を満足する $P(\theta)/P(\frac{1}{2})$ の値が存在することを示す (Fig. 4. 曲線 3)。 θ_1 は "MX 相" 中の欠陥の飽和濃度を、 θ_2 は MX 相の平衡に共存する他の相の飽和濃度をそれぞれ意味する。つまり、相互作用エネルギー E_{vv} により決まる臨界温度 ($T_c = E_{vv}/2k$) 以上、 $T_c < T (E_{vv} < 2kT)$ では一つの θ_v

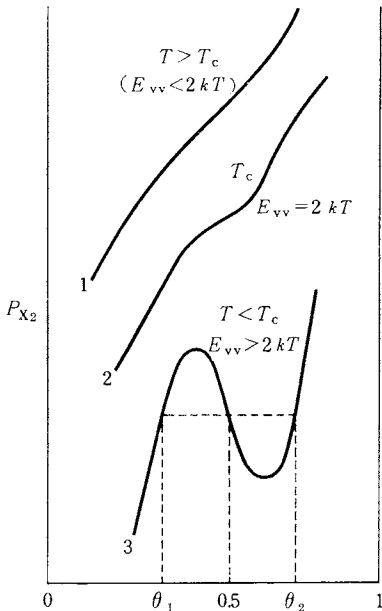


Fig. 4. Theoretical pressure - composition isotherms (Eq. (1)) for a system exhibiting large deviations from stoichiometry.

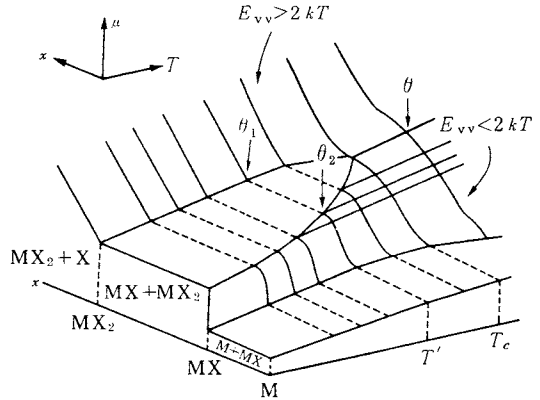


Fig. 5. 3-dimensional μ - T - X diagram for a system with a nonstoichiometric phase $\text{MX}_{1+\delta}$.

の値が存在し、組成のいかんにかかわらず、1 相の不定比化合物が安定に存在する。しかし臨界温度以下 $T_c > T (E_{vv} > 2kT)$ に温度を下げると、欠陥濃度がある限界以下ならば相は安定であるが、ある限界を超えるとこの欠陥結晶は欠陥の相互作用が駆動力となって、空孔に飽和された相 (θ_1) と新しい相 (θ_2) との 2 相に分離するのである。 $P(\theta)$ は不定比化合物が 1 相で存在する平衡圧、 $P(\frac{1}{2})$ は 2 相に分離した 2 相共存の平衡圧に相当する。

Anderson の紹介によると、例えば UO_{2-x} 系では $E_{vv} \approx 16 \text{ kcal}$ ぐらいと見積られている⁹⁾。

M-X 系について (P, T, x) または (μ, T, x) 空間を用いると、等温線の温度変化による形の消長が一目でわかる (Fig. 5)⁶⁾。ここでは昇温方向から議論を進めよう。中央の平らな鞍のような部分は 2 相共存域で、温度が低いと定比化合物の共存関係により角形となるが (定比組成からのずれが零)、温度上昇につれて MX や MX_2 相の不定比組成の幅が現われ、等温線による鞍の面は次第になだらかな曲面となる。温度が T_c にいたると 2 相は溶け合って広い組成の 1 相の不定比化合物となる (2.3(III) 参照)。

3.2 等温線の形と相分離の観測

いうまでもなく、不定比化合物の相分離、熱力学的数値や格子欠陥種^{16~18)}などの精密な諸情報はすべて、等温線で測定した膨大な数の平衡圧-組成数値の点綴により画かれる等温線¹⁹⁾をもとにして得られる。Fig. 6 に示すように、経験的に 6 種類の形の等温線に大別できるであろう。(1) 型は隣接する 2 相が共に line 相で分析誤差範囲内で定比化合物の場合。この場合は、成分 M が同時に 2 種の酸化数を取り混合原子価により化合物が安定している中間 line 相を含んでいる。明瞭な平坦部は 2 相領域であり、相当する P_{X_2} 分圧は 2 相共存の平衡圧であ

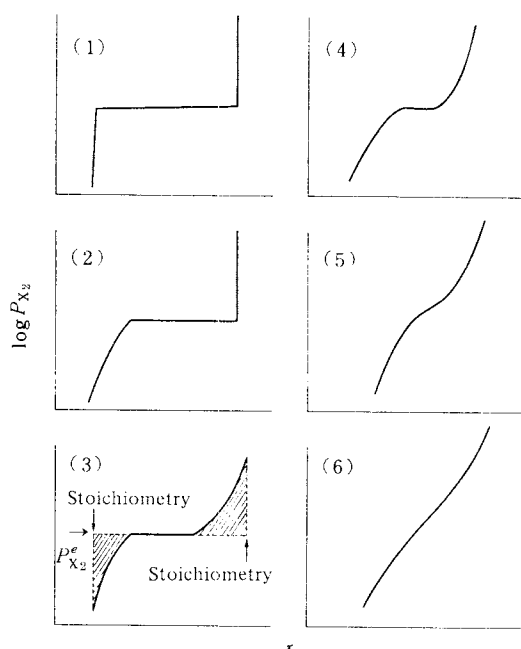


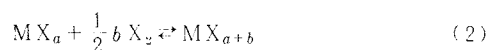
Fig. 6. Typical curves of pressure-composition isotherms for nonstoichiometric compounds.

る。垂直の部分は各相が安定に存在する平衡圧範囲を示している。(2)型は酸化状態の低い相が不定比化合物であることを示す。逆に酸化状態の高い相が不定比化合物の場合もあり得る。(3)型は一對の不定比化合物の2相共存、酸化反応の平衡を示したものである。(4)型は一對の不定比化合物の2相共存域が狭く、明確な測定点が得にくい場合を示しているが、平坦部は確認されており外捜により平衡圧を決めることは難しくない。このタイプは高温における氧化物系や、比較的低温域における硫化物系などにみられる。(5)型は2相共存の平坦部の判定が難しい場合である。多数の平衡圧 vs. 組成測定点を取り、当該試料の急冷物のX線回折像が変曲点を中心に左右に異なった構造を示すことが確かめられるなら、変曲点の外捜により読みとられる P_{X_2} の値は2相共存の平衡圧と見なせる。高温での硫化物の等温線にはこのような場合が多い。(6)型は広い組成範囲で1相の不定比化合物が存在していることを示している。以上は典型的な曲線で、現実には得られている等温線は曲線の下半分、上半分あるいは平坦部の確認程度のことも多い。また成分Mの酸化数が多種の場合や、中間line相の種類が多い場合は、(1)のみ、(1)+(2)あるいは(2)+(3)などの2段、3段の組み合わせによる広い圧力と組成範囲の階段型等温線が画ける(後述)。

相分離の確認あるいは新相の同定と単離はすべて上の

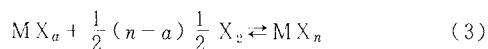
等温線上から試料を急冷(0°C付近へ)し、そのX線回折パターンと比較検討にもついて行われ、更に関連する熱力学的数値が求められるべきである。一般的には(1)~(3)型は氧化物系に(4)~(6)型は硫化物系にみられる。またM-X系の温度変化としてとらえると(Fig.4参照)、温度降下につれて、等温線は(6)型→(5)型→(4)型→(3)型→(1)型へと推移する。

氧化物と硫化物とでは“低温”の相対的概念が異なるが、ある系において不定比化の起こらないような低温では(1)型の等温線が画かれる。二つのline相 MX_a (構造A)と MX_{a+b} (構造B)に相分離⁶⁾すると、



の平衡を保つ。全組成 MX_n をもった反応生成物は2相の混合物で、組成比 $(1-r)MX_a + rMX_{a+b}$ 、 $r = (n-a)/b$ である。化学ポテンシャル $\mu_{X_2}(T)$ (2相共存平衡圧を P_{X_2}) で平衡に達し、 r には無関係である。

一方、高温では1相の不定比化合物 MX_n ($a < n < a+b$) が存在し、平衡式は

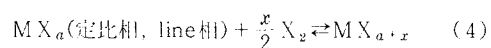


(2)と(3)とは、同じ MX_n の n の内容は全く異なる。高温では格子欠陥が高濃度で無秩序に分布しており、低温で欠陥濃度はかなり減少し、短距離秩序や超格子構造として結晶格子の構成要素となる。

したがって、超格子状態(低温) ⇌ 不定比状態(高温) または、2相共存(低温) ⇌ 不定比状態(1相)(高温)のような可逆的变化がおこる。

3.3. 不定比化合物の活量

MX_{a+x} 系の不定比化合物(固溶体)の活量計算は常法によりGibbs-Duhem式の積分により行う。いま不定比化合物 MX_a が X_2 により酸化され、



により不定比化合物が生成したとする。Gibbs-Duhem積分により

$$\log a_{MX_{a+x}} = -\frac{1}{2} \int_{N_X}^{N_X} \frac{N_X}{N_{MX_a}} d \log P_{X_2} \quad (5)$$

ここで a_{MX_a} は MX_a の活量、 N_{X_2} 、 N_{MX_a} はそれぞれXと MX_a のモル分率である。積分は $\log P_{X_2}$ vs. N_X 等温線により画かれる面積の式積分による。積分の限界は定比組成 MX_a 中のXの分率 N_X^0 から不定比相 MX_{a+x} のXの分率 N_X までである。模式的にはFig.6の(3)型等温線の左側のハッチした影の部分の面積の $\frac{1}{2}$ が(5)式の積分値に相当する。不定比化合物 MX_{a+x} が更に X_2 により酸化され最近接の不定比相 MX_b までを経て定比相 MX_b ま

まで酸化されるとすると、 MX_{b-x} 相中の MX_b の活量は同じく

$$\text{MX}_{b-x} + \frac{x}{2} \text{X}_2 \rightleftharpoons \text{MX}_b \quad (6)$$

$$\log a_{\text{MX}_b} = -\frac{1}{2} \int_{N_x}^{N_x'} \frac{N_x}{N_{\text{MX}_b}} d \log P_{\text{X}_2} \quad (7)$$

となり Fig. 6-(3) 型の右上のハッチした面積から数値積分できる。結局

$$"MX_a" + \frac{X_2}{2} (b-a) \rightleftharpoons "MX_b" \quad (8)$$

による不定比化合物の酸化反応の熱力学的数値は、 a_{MX_a} 、 a_{MX_b} および 2 相共存平衡圧 $P_{\text{X}_2}^e$ (X_2 のフガシチー) から求められる。

また結果的には活量計算と同じことになるが、Smilten^{7, 20)} は Fe_3O_4 - Fe_2O_3 系を例として、不定比化合物間の等温線から、定比化合物同志の反応の自由エネルギー変化に対する補正値を直接求める計算法を提案している。活量計算の常法によらず、不定比化合物の等温線の意義を深く理解する上でも有益な補正法であるが、詳しくは別著⁷⁾ にゆずる。

3.4 等温線作成実験方法の概要⁷⁾

具体的な装置や操作の実際の詳細は今後にゆづりたい。有効数字が重要で、系統誤差と統計誤差に留意する必要がある。(1) 急冷法、(2) 微熱重量法、(3) 固体電解質濃淡電池組み立てによる直接法(現在酸化物系のみ)などがある。

組成決定: 固体のキャラクタリゼーション^{21, 22)}の上で構造決定とならび重要である。初期の原子量決定法(0.001% 正確度)であった古典的な重量分析(0.003~0.01%, 100 mg~1 g 試料量)や容量分析(0.01%)が常用され、Coulomb 滴定法(0.001%)も有効である。

$\text{MX}_p \rightleftharpoons \text{MX}_q$ ($p < q$) への相転移点 $P_{\text{X}_2}^e$ (eq) の決定: 2 相共存領域(平頂部)の平衡圧は内挿法で決める。実験的に決まるのは、それぞれの相が 1 相で存在する P_{X_2} の幅の限界で、2 相共存の $P_{\text{X}_2}^e$ (eq) ではない、したがって、各相の存在幅をできるだけ微小間隔で確かめ還元相の上限の最高値と酸化相の下限の最低値との両側からはさみ込むようにして決める。

雰囲気調節: 常圧流通系の CO_2 - H_2 , H_2O - H_2 , CO_2 - CO 系などの緩衝気体系や^{23, 24)} O_2 -Ar(N_2)系の単純混合系^{25, 26)} が酸化物系に用いられる。 P_{O_2} は $(\text{ZrO}_2)_{0.85} \cdot (\text{CaO})_{0.15}$ 系や $(\text{ThO}_2)_y (\text{YO}_{1.8})_x$ 系などの固体電解質酸素濃淡電池^{24, 27, 28)} の起電力から決める。硫化物系では H_2 - S - H_2 系緩衝気体系や S_2 (液体硫黄からの直接の蒸気)- N_2 (Ar) 混合輸送系²⁹⁾ による。硫化物系固体電池は実用になっていない³⁰⁾。

4. 酸化物や硫化物の平衡圧-組成等温線の実例

酸化物系では固体電池の発達により高精度で固-気平衡実験ができるようになったが、硫化物系では P_{S_2} 制御と測定についてさらに改良が望まれる。クエンチの効いた試料による等温線は、酸化物についてはある程度集積されているが、硫化物についてはみるべきものが少ない。硫化実験^{31, 32)} の難しさに加えて、硫化物のもつ余りにも不定比的性格(均一組成範囲の決定の難しさ、相分離の再限性)やクエンチの難しさによるものと思われる。

本稿では主として、相分離に注目して等温線の実例を示すが、紙数の都合によりこれから得られる関連熱力学数値や格子欠陥種の解析結果および関連する参考文献の詳細には触れない。なお実測値による状態図の紹介であるから原図のまま掲載した。等温線の形については、3.2 節および Fig. 6 の分類を参照されたい。

4.1 酸化物系

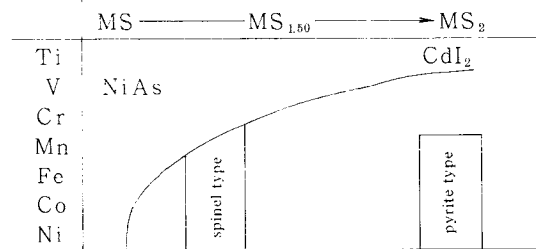
Reed³³⁾ は多くの資料をもとに Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu などの各 3d 遷移金属酸化物の不定比性の有無、連続する各相についての階段型等温線やエリンガム図を総合的にまとめている。Kofstad³⁴⁾ は各族の有名元素の 2 元系酸化物の等温線、不定比性と欠陥種、拡散および電導度の値を広範囲に総説している。

また以下、実際の不定比性を考えるための参考として、遷移金属の酸化物と硫化物との構造的ちがいを表 2 に示

Table 2. Structures of 3d transition metal oxides and sulfides.

	MO	M_3O_4	M_2O_3	MO_2
	NaCl ; 6	spinel ; 4,6	corundum ; 6	rutile ; 6
Ti	+		+	+
V	+		+	magnéli phase +
Cr	+	+	+	
Mn	+	+	+	
Fe	+	+	+	
Co	+	+	+	
Ni	+	+	+	

Each structure has nonstoichiometric homogeneity range



NiAs-CdI₂; nonstoichiometric compound at high temperature, super structure at low temperature.

す^{3,9)}。酸化物ではMO, M₂O₃など岩塩型, コランダム型などそれぞれ酸素の充填と, その隙間の陽イオン分布(極限半径比とクーロン引力で決まる)に支配されるイオン結合による結晶構造をとる。一方, 硫化物は, 例えばVSはその正八面体イオン半径比から考えると表のVOよりNaClとして安定な筈であるが, 実際はNiAs型である。この理由は構成原子間の化学結合により結晶構造が支配されていることを示しており, NiAs型ではその六方c軸に平行な金属-金属間および金属-S間のd-p π 結合が安定性を支配している。

(i) Fe-O系; Fe_{1-x}O (森山ら³⁵⁾ Fig. 7. 8)

[実験条件] 熱天秤法(感度0.02mg)。出発試料, ヘマタイト(α -Fe₂O₃)。CO₂-H₂系雰囲気, ZrO₂

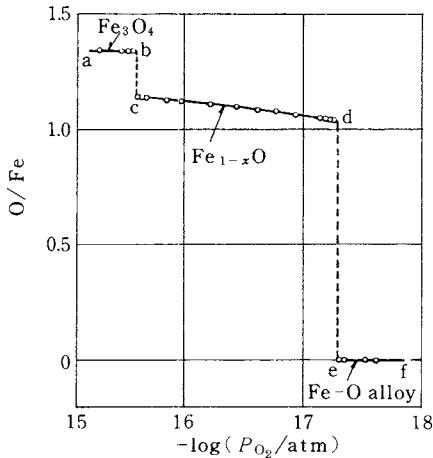


Fig. 7. Oxygen pressure - composition isotherm for the system Fe-O at 866 °C.

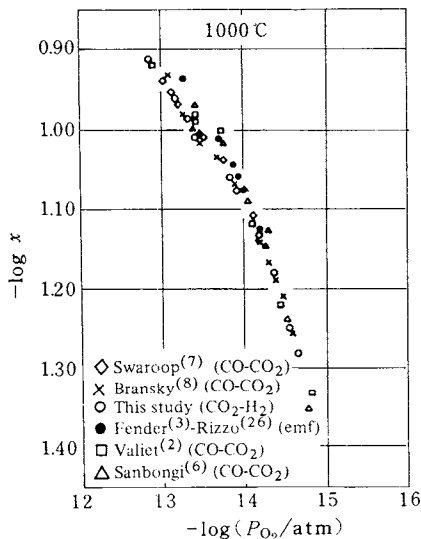


Fig. 8. Oxygen pressure - composition isotherm for Wustite field at 1000 °C.

CaO系固体電解質電池法による酸素分圧決定(EFM, 精度 ± 3 mV, log P_{O₂}換算 ± 0.1 誤差)。685°~1300 °C。

Fig.1で, a,b部分はマグネタイト領域でこの温度でマグネタイト相の組成の変動はほとんどない。b,c部分はマグネタイト相とブスタイト相の2相平衡領域, c,d部分はブスタイト1相, d,e部分はブスタイトと鉄(酸素で飽和された)の2相平衡領域である。特にc,d部分のFe_{1-x}Oについての-log x vs. -log P_{O₂}等温線群(Fig. 8)から各相境界, ブスタイトの熱力学的性質, 欠陥構造の情報が得られている。Fe_{1-x}Oは岩塩型構造でFe³⁺イオンとFe²⁺空孔とのクラスターによる複合欠陥をもつとされている(2.2.3 ii), iii)参照)。この系は均一領域が定比を含まない例である(Fig.1参照)。770 °C, 36 kbar以上で定比FeOが合成される。

(ii) U-O系; UO_{2+x} (斉藤ら³⁶⁾ Fig. 9)

[実験条件] ペレット重ね合わせ型ZrO₂-CaO系固体電解質電池法(Ni-NiO標準極)³⁷⁾。微熱重量法による組成決定(O/U比誤差 ± 0.03)。500°~1100 °C。

不定比酸素過不足相のうち高酸素側のUO_{2+x}の等温線を中心にUO_{2+x}-U₄O_{9-y}系, U₄O_{9-y}-U₃O₈系の消長をFig. 3に示した。

1200 °Cの値は熱天秤法^{10, 11)}によるもので, O/U > 2.08では一致性が良い。低温では研究者毎のデータのばらつきが大きい。

なお, Anderson (J. S.)⁶⁾はRobert⁴⁰⁾らのデータ

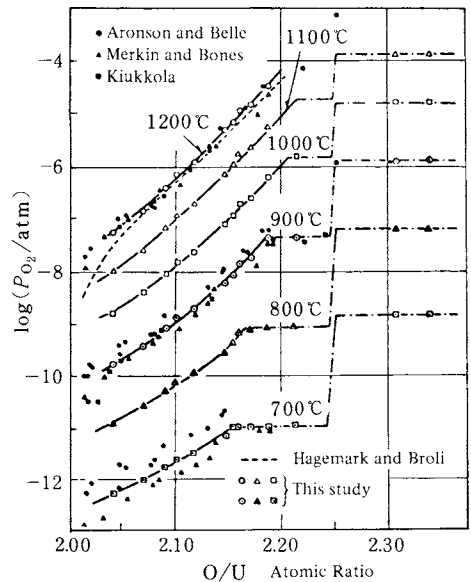


Fig. 9. Oxygen pressure - composition isotherms for UO_{2+x}.

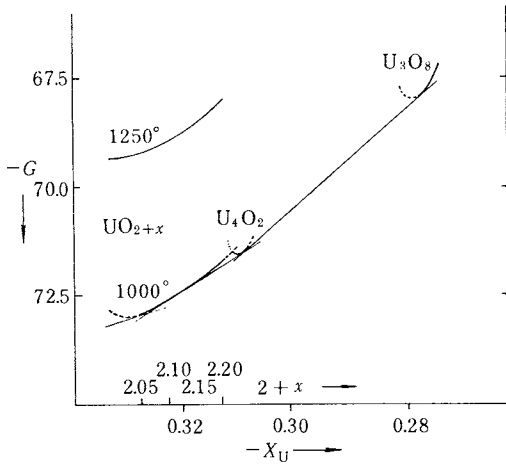


Fig. 10. Integral free energy curves for UO_{2+x} , U_4O_9 and U_3O_8 .

から積分ギブズエネルギー-組成等温線と共通切線関係を画いている (Fig. 10)。

この系は立方晶系螢石型酸化物で、U原子は理想的な螢石型面心格子点にある。大きな空孔が存在し、この隙間に酸素イオンが過剰に入り、一部の U^{4+} が U^{5+} に酸化されて安定化している。 U^{5+} 点欠陥の他に、過剰に入った酸素イオンが酸素空格子および一部の U^{5+} イオンと安定なクラスターを形成する複合欠陥タイプとされている^{41, 42)} いうまでもなく酸化が進み、 U_{2+x} の x が増すと U_4O_9 型構造をとって安定化し、 UO_{2+x} 相中にその微小領域が生成しているであろう。これは U_4O_9 系の複合欠陥の配置のエントロピー項が UO_{2+x} 相のそれより大きいことから推測される。内藤ら⁴³⁾ による U-O 系の不定比性と物性についての総説は有用である。

(iii) Mo-O系; MoO_{2+x} (Alcockら⁴⁴⁾ Fig. 11)。

〔実験条件〕粉末試料用皿型 ThO_2 - $YO_{1.5}$ 系固体電解質電池法 (Fe-FeO標準極)。酸化側と還元側からのターロメトリック法 (5×10^{-6} A) により MoO_2 の組成変化。 H_2O - H_2 - N_2 系雰囲気。組成決定: 800°C 乾燥 H_2 中 ($P_{O_2} < 10^{-22}$ atm) で金属 Mo (最終酸素含有量 1 ppm) まで還元させる微熱重量法。

Fig. 11 の ○印は気-固系平衡法による結果、●印はターロメトリック法による結果である。ターロメトリック法の結果はばらつきが少ないが平衡圧の値はやや低目にでている。電気化学的方法の系統誤差について正確な評価は得られていない。 MoO_{2+x} 系定比組成からの僅かな酸素の過不足 ($x \leq 0.01$) が明らかになった。 MoO_2 は Mo 副格子が一部歪んだルチル構造で、平衡の下限は Mo - MoO_2 、上限は $MoO_2 + Mo_4O_{11}$ (1000°C, $P_{O_2} = 10^{-10}$ atm) である。格子欠陥は希薄溶液モデルが適用

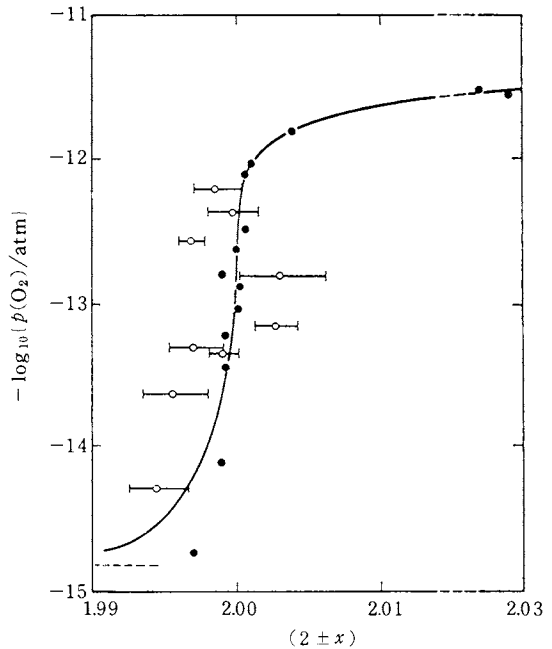


Fig. 11. Oxygen pressure - composition isotherm for MoO_{2+x} at 1273K.

でき、 MoO_{2+x} への O_2 の部分溶解熱 vs. x 等温線や同じくエントロピー等温線から、欠陥の短距離秩序の形成がわかる。粉末 X 線回折パターンから、長距離秩序は認められず、 MoO_y 系の Magnéli 同族中間相を示す回折線も現われていない (2.2.3, i), ii) 参照)。

(vi) V-O系: V_2O_3 - VO_2 ; V_nO_{2n-1} 相 (Magnéli相), VO_2 - V_2O_5 , V_nO_{5n-2} (Wadsley 相) (谷口ら⁴⁵⁻⁵¹⁾, Fig. 12. 13)。

〔実験条件〕急冷法, 熟天秤法 (感度 0.02 mg), 粉末試料用試験管型 ZrO_2 -CaO 固体電解質電池法 (EMF 精度 ± 2 mV, $\log P_{O_2}$ (atm) 換算誤差 $\pm 0.03 \sim 0.01$)。 CO_2 - H_2 系および O_2 -Ar 系雰囲気 (混合比偏差 $\pm 1\%$)。温度精度 $\pm 1 \sim \pm 2$ K。

2.3 iv) 項の場合に相当する有名な系で、特に予備的なことをまえがきしよう。

V_2O_3 - VO_2 系中間相。これらの相の定比組成からのずれは、結晶格子中の空孔や格子間原子によらず面欠陥による。つまり基本格子 (Parent) と隣の基本格子との間に位相のずれがあり、そのずれの部分の O/M 比が基本格子のそれと異なっているような所謂シェア構造である。 V_nO_{2n-1} 相はルチル型 TiO_2 を基本格子にして、その積み重ねでできた長周期の超格子である。O が六方最密充填で、V は O の八面体中心に位置する。この他に Ti_nO_{2n-1} , Mo_nO_{3n-1} , W_nO_{3n-2} などの系が知ら

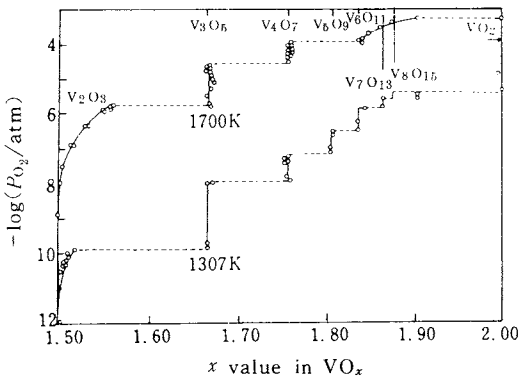


Fig. 12. Oxygen pressure - composition isotherms for the system V_2O_3 - VO_2 at 1307K and 1700K.

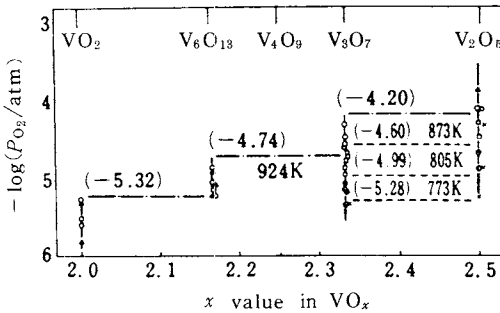


Fig. 13. Oxygen pressure - composition isotherms for the system VO_2 - V_2O_5 .

れており、Magnéli相と呼ばれている¹³⁾。V-O系の間
中間相が単離された沿革や構造・物性の説明は別著⁵¹⁾にゆ
ずり、ここでは等温線を中心に相分離の現状を紹介する。

Fig. 12から V_2O_3 相と V_6O_{11} 相には不定比均一領域
が確認される。 $V_{2n}O_{2n-1}$ で $2 \leq n \leq 9$ まで知られてい
るが、 $n = 9$ の V_6O_{17} は近年、同一固反応(アンブル法)
により合成され、固体電解質電池法によりその熱力学性
質が明らかになったが等温線上に確認された例はない。
また $n = 3$ の V_3O_6 は厳密にはMagnéli相ではない。さ
で、温度が1307Kに下がると、 V_6O_{13} 相の均一領域が
消失し、 V_7O_{13} 、 V_8O_{15} のline相に相分離する消長が
よくわかる^{45~47)}。 V_2O_3 不定比相については3.3節に
述べた方法で活量が求められている⁴⁷⁾。また、例えば
1307Kにおける各line相の酸化段階の ΔG_f° (cal)
 $VO_{3/2}$ を基準として、等温線の左側の段から順次7段階
について求められている。即ち、 -4955 ± 50 cal、
 -1981 ± 30 cal、 -1069 ± 10 cal、 -650 ± 5 cal、
 -417 ± 10 cal、 -299 ± 5 calを経て最終段で $-2022 \pm$
 60 calで VO_2 にいたる。

これらの高さを合計すると $VO_{3/2} \rightarrow VO_2$ への酸化反

応の $\Delta G_f^\circ = -11393 \pm 170$ calとなる⁴⁶⁾。各段階の値
は小さく、精密な実験により有効数字を検討しないと、
相分離の確認は難しい。 V_2O_{3+x} で示される組成 x と諸
物性値や格子欠陥モデルが検討されている^{52, 53)}。

VO_2 - V_2O_5 系中間相。Magnéli相を一般化した形の
シア構造を提唱した故Wadsleyは1953年に V_2O_{5-n}
の不定比相の研究により、 VO_2 - V_2O_5 間に $V_{2n}O_{5n-1}$
に相当する一連の中間相の存在の可能性を示唆した⁵⁴⁾。
現在 $n = 3, 4, 6$ に相当する V_3O_7 、 V_4O_9 、 V_6O_{13} の各
中間酸化物の単離・相分離が確認され、5は未発見であ
る。これらの相は ReO_3 基本格子とする2回のシア操
作によるシア構造をもつ組成のDugterである^{55, 56)}。
 V_6O_{13} 、 V_4O_9 はともに SO_2 ガス還元により始めて単
離されたいきさつがある^{50, 57)}。特に V_4O_9 は著者らによ
り、 V_2O_5 の8hr、430℃の SO_2 等温還元により断続
TG還元曲線上に V_6O_{13} 、 V_4O_9 、 VO_2 の各ステップを
分離させ(V_3O_7 のステップは分離不可)たときに、始め
て単離(急冷試料のX線分析純度で)された⁵⁰⁾。最近、可
知⁵⁶⁾らにより同じく V_2O_5 の SO_2 等温還元により V_NO_{2N-1}
式の $N = 3, 4, 5, \dots, \infty$ に相当する12段ステップがTG還
元曲線上(430℃)で分離された。これによると2段目に
 V_4O_9 、4段目に V_6O_{13} 、12段目に VO_2 が生成し、そ
れぞれの急冷試料のX線回折パターンもよく一致してい
る。しかしその他の段からの急冷試料は上の酸化物の混
合物であり、新しい相として室温で急冷不可である。特
に、 V_3O_7 は上の系からは急冷不可である点は両研究と
も一致していることは興味深い。また450℃では6段階、
500℃では3段階へと低下し、 V_6O_{13} のみが急冷可能で
あった。これらの背景のもとで、また固体電解質電池の
使用可能最低温度限界(500~550℃)との関連もあり、
773~924Kの範囲で VO_2 - V_2O_5 系の平衡圧-組成等
温線を求めた(Fig. 13)^{45, 48, 49)}。 V_4O_9 の相分離を期待
するには温度が高すぎるためか、 V_6O_{13} と V_3O_7 の中間
に V_4O_9 を確認できなかったが V_3O_7 は急冷による相分
離が可能であった。 V_3O_7 は V_6O_{13} の酸化側から求めた
平衡酸素圧によるもので、 V_6O_{13} の酸素酸化により等温
線上では V_4O_9 は分離できない。現在、 SO_2 による還元
側からのみ熱分析的に V_4O_9 は分離可能である⁵⁰⁾。Fig.
13に示した等温線の V_6O_{13} は酸化側からも還元側から
も分離および急冷可能である。中間相の生成機構として
は次のようであろう⁵⁶⁾。適当に低い温度で、かつ弱い還
元雰囲気により、僅かに還元された領域では酸素空孔が
発生し、これらがクラスター化し、円板状となりシア
面の核となる。核の生成と消滅との競走があるので、生
成には長時間を要すると思われる。この円板状での近傍
は歪があり、このエネルギー放出のため欠陥の拡散が進

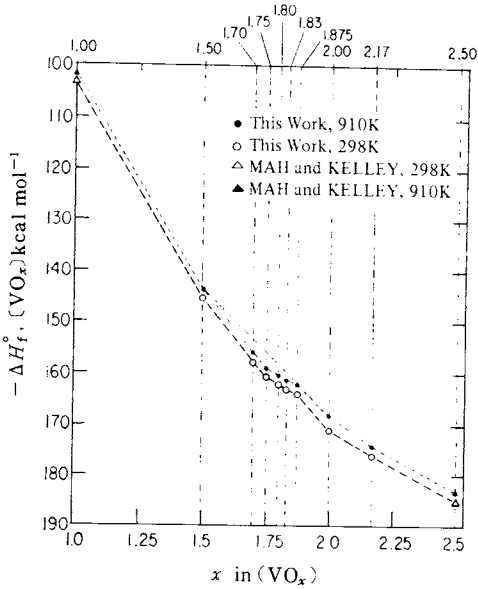


Fig. 14. Enthalpies of formation of vanadium oxides at 298 and 910 K.

む。一たんシェア面の核が形成されると酸素の拡散は容易になり、直ちにシェア構造に生長し中間相が分離してくる。

V₃O₇相とV₄O₉相とではシェア操作上、構造上別グループに属し、また上述の核の生成と消滅および酸素の拡散の難易について、それぞれ相異があり、相分離の挙動にも差異があるのであろう。今後の検討を要するところである。

なお参考のためにKleppa⁵⁸⁾ら的高温カロリメトリによるV-O系酸化物の $-\Delta H_f$ vs. 組成 x 等温線をFig. 14に示す。酸化段階が高くなると ΔH_f が減少することがわかる。

Magnéli相とWadsley相に属する各中間酸化物line相相互の ΔH_f の差は僅かである。

4.2. 硫化物系

Jellinek⁵⁹⁾は630余りの文献により各族元素の2元系、多元系硫化物を系統的に総説している。Mills⁶⁰⁾はカルコゲン化合物(-S, -Se, -Te)の熱力学データを編集している。サムソノフの硫化物便覧⁶¹⁾は有用である。最近Rao⁶²⁾らは遷移金属硫化物の熱力学的性質、物性、構造について769の文献を通して総説している。また森本は不定比性を結晶学的に、Jeannin⁶³⁾はNiAs型、CdI型の遷移金属カルコゲン化合物を素材に不定比化合物の均一相組成範囲をそれぞれ考察している。

一般に遷移金属の硫化物、セレン化物、テルル化物などのカルコゲン化合物は広い均一組成範囲をもつものが

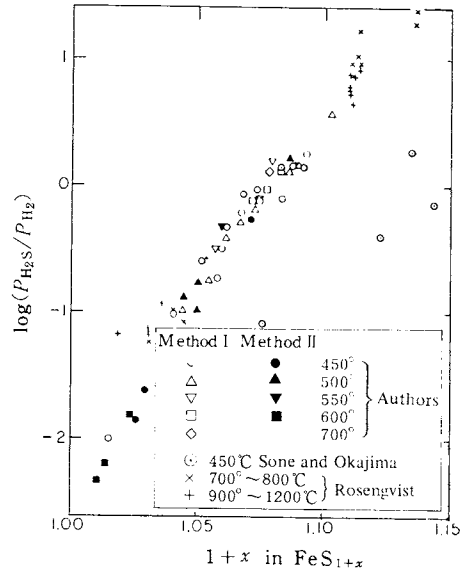


Fig. 15. Sulfur pressure - composition isotherm for FeS_{1+x}.

多い。これらはその酸化物とくらべて物理的性質や結晶の安定性を支配するd電子の挙動に幅があり、不定比性の検討、相分離の確認は特に重要となる⁹⁾。遷移金属カルコゲン化合物には、表2にも示したようにスピネル型(カルコゲンクロマイト); NiAs型(Cr-S系, Fe-S系, V-S系)、パイライト型(FeS₂系)などの構造がある。ここでは蒸発成分の制御の容易な遷移金属硫化物の等温線の実例を示す。

(i) Fe-S系; Fe_{1-x}S(=FeS_{1+x}ピロタイト)(丹羽ら⁶⁴⁾ Fig. 15)

〔実験条件〕熱天秤法(精確度±0.15mg)。組成決定の精度; FeS_{1+x}の x に対し±0.003。H₂S-H₂系雰囲気。450~600°C

他にトランスピレーション法により平衡圧を測定し(24~30hr反応後)、化学分析により組成決定、X線分析により相分析を行っている。Fig. 15中Method Iは熱天秤法、Method IIはトランスピレーション法にそれぞれ対応する。反応はFeS(β)+ $x/2$ S₂=FeS_{1+x}に相当している。FeS_{1+x}中の硫黄および鉄の活量ならびに関連する熱力学的数値が求められている。更にパイライトの熱分解平衡(2/1-x)FeS₂=(2/1-x)FeS_{1+x}+S₂(g)を検討し、不定比化合物の相分離の熱力学計算を行い分解圧(P_{S₂})を求めている。この場合パイライトFeS₂の活量は1と設定している。上にも触れたが、Fe-S系は鉱物としてpyrrhotite(Fe_{1-x}), troilite(FeS)およびmackinawite(Fe_{1+x}S)などが天然に存

在し、NiAs-Cd(OH)₂型構造を有している。

種々の構造の変化はFe原子のd軌道の重なりと、空孔の存在によっておこる。組成範囲はFeS₂からFe_{1+x}S (x = 0.05)までと広く、FeS₂, Fe₂S₃, Fe₃S₄, Fe₇S₈, Fe_{1-x}S, FeSおよびFe_{1+x}Sがそれぞれ詳しく研究⁶²⁾されている。特に最近森本ら⁶⁶⁾によりFeSは相分離してFe_{n-1}S_n(n ≥ 8)の同族列(homologous series)をつくり、それぞれ超格子はきわめて狭い均一領域をもつか、あるいは定比組成のものであることが明らかとなった。Ward⁶⁶⁾は文献値による等温線を基にLightstone-Libowitz点綴⁶⁷⁾を行って、ピロタイト中のFe空孔相互作用を検討している。

(ii) Ni-S系; Ni₃S₂ ~ Ni₃S₄ (T. Rosenqvist⁶⁸⁾ Fig. 16)。

(実験条件) 急冷法; H₂S-H₂系雰囲気(閉鎖系中でピストン使用)による粉末試料の硫化平衡反応による。気体組成決定は浮力天秤による密度法。(H₂S/H₂比を10⁻²以下で決定)。硫化物の組成; 化学分析による金属と硫黄の含有量から決定。両者の合計は99.5 ~ 100%であり、また気体組成と量および出発試料の組成などによる物質収支から硫黄損失は0.2%以下である。温度精度 ± 2°C。

Fig. 16 から温度 1000 ~ 700°C では Ni₃S_{2+x} 不定比相が安定であるが、511°C, 400°C の低温では Ni₃S₂ 定比相と Ni₆S₅, Ni₆S₇ および NiS_{1+x} 不定比相の相分

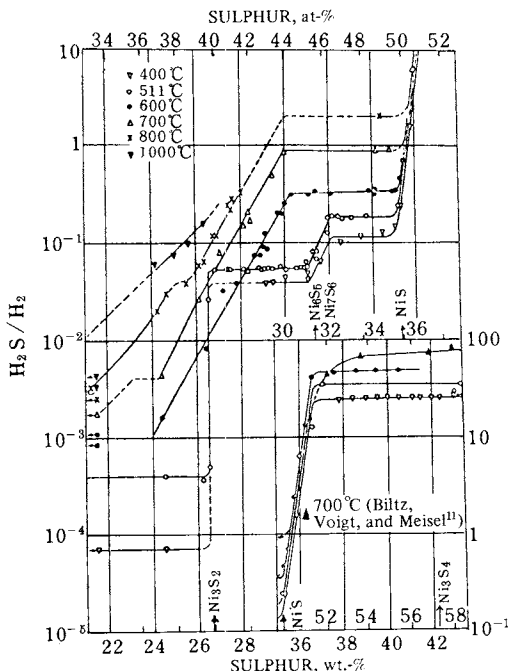


Fig. 16. Sulfur pressure - composition isotherms for the system Ni-S.

離が認められる。Kullerud⁶⁹⁾らの相図からNi₃S₄, NiS₂は356°C以下ではline相として存在し400°CではNi₃S₄はNiSとNiS₂とに不均化することがわかっている。NiSは高温ではNiAs型で、620K以下ではrhombohedral (millerite)型である。NiS₂はパイライト型である。Ni₇S₈相(NiS_{0.857})よりやや高硫黄側にNi₉S₈相(NiS_{0.889})が報告されている⁷⁰⁾。Rau⁷¹⁾はNi_{1-x}S均一領域と欠陥の相互作用を検討している。

(iii) Cr-S系; CrS ~ Cr₂S₃ (Youngら⁷²⁾, Fig. 17)。

(実験条件) 微熱重量法(8時間後に1/10⁴部以内で恒量を確認して平衡達成とみなす)。組成決定; 重量減少率から算出(硫黄燃焼法による化学分析値と ± 0.1 wt % で一致, CrS_xのx換算 x = ± 0.003の精度)。H₂S-H₂雰囲気(低硫黄分圧調整にはH₂-0.5% H₂S混合気体試薬使用)。温度; 700 ± 4°C, 精度 ± 2°C。

Fig. 17 に典型的な段階的等温線が画かれている。二相平衡のP_{S₂}値から直接算出した(つまり各CrS_xの活量・1とみなし)各段階の硫化反応のΔG⁰₉₇₃(kcal/mol⁻¹)は、それぞれ33.5(CrS生成), 30.1(Cr₇S₈), 8.2(Cr₅S₆), 11.1(Cr₃S₄), 6.2(Cr₂S_{3(trig)})である。特にCr₃S_{4+x}の不定比領域が明瞭な等温線により画けるので、NiAs型構造をふまえた上で、Cr空孔を設定し、Wagner-Schottkyの点欠陥理論に基いて、Cr₃S_{4+δ}のδ vs. P_{S₂}の直線関係を導出し、格子欠陥モデルを提案している。

単斜晶系CrSは高温ではNiAs型で、Sが増大するにつれて、NiAs型に基づいて金属層の一つおきに金属

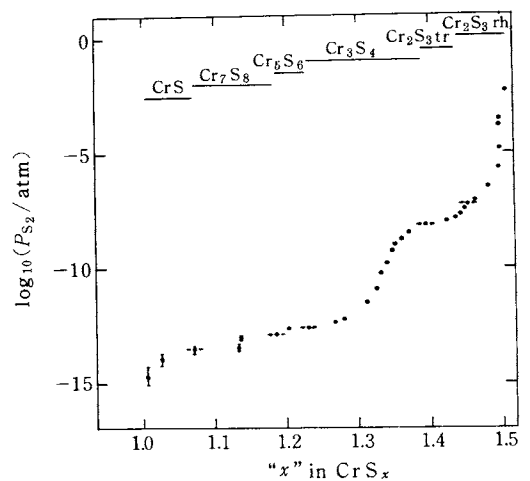


Fig. 17. Sulfur pressure - composition isotherm for the system Cr-S at 700°C. Points with horizontal arrows are in two phase fields.

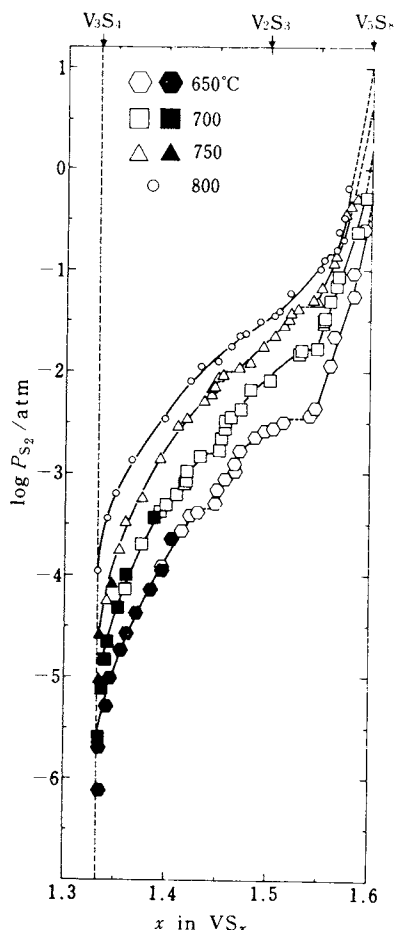


Fig. 18. Sulfur pressure - composition isotherms for the system V-S.

空孔が増して変化し、 Cr_2S_3 は六方晶系である。このように金属の満たされた層と空孔を含む層が交互に積み重なっている構造で、欠陥層の金属が完全になるとCdI₂型のAX₂となる。規則的に配列した金属空孔が生成する各段階で色々の超格子をつくり、定比でないきわめて狭い均一領域のクロム硫化物が得られる(Fig. 17)。組成幅は六方晶系(三方) Cr_7S_8 ($1.130 < x < 1.142$)、六方晶系(三方) Cr_5S_6 ($1.190 < x < 1.230$)、単斜晶系 Cr_3S_4 ($1.286 < x < 1.377$)、六方晶系(三方) Cr_2S_3 (tr) ($1.423 < x < 1.463$)、菱面体晶系 Cr_2S_3 (rh) ($1.463 < x < 1.500$)であって、結局 $Cr_{0.97 \sim 0.67}S$ のような金属不足領域内に沢山のline相が相分離して存在している⁴⁾。最近、Rau⁷³⁾は873~1364 Kの間で、等温線上に3種類の明瞭な2相共存平坦領域を見出している。おそらく、 $CrS-(Cr_7S_8?)$ 、 $(Cr_5S_6?)$ - Cr_3S_4 および Cr_3S_4 - Cr_2S_3 の各共存と思われるが、Youngの結果とは一致しない点がある。

(iv) V-S系; VS, V_3S_4 , V_2S_3 , V_5S_8 (谷口ら^{29, 74, 75)} Fig. 18)。

〔実験条件〕急冷法; $1 \text{ atm} > P_{S_2} > 10^{-4} \text{ atm}$ では液体硫黄から蒸発する硫黄の蒸気圧を正確に調節して使用、 $P_{S_2} < 10^{-4} \text{ atm}$ では $H_2S-H_2-N_2$ 系緩衝混合気体を使用。急冷温度; 0°C付近。VS- V_3S_4 系は H_2S-H_2 雰囲気循環系熱天秤を使用。log P_{S_2} で±0.03以内の精度。組成決定; 試料を V_2O_5 まで酸化する熱重量分析法, VS_x のx換算で±0.002~4の精度。温度の精度±2°C。

Fig. 18に典型的なシグモイド型の等温線を示した。黒印は H_2S-H_2 系、中抜き印は S_2 蒸気による測定である。800°Cの等温線は V_3S_4 の硫黄過剰側と V_5S_8 の硫黄不足側の二相平衡のみを示し、平衡圧は約 $10^{-0.86} \text{ atm}$ である。750~650°Cでは V_3S_{4+x} 相は V_2S_{3-x} 相へ、 V_5S_{8-x} 相は V_2S_{3+x} 相へとそれぞれ相分離することを示す。二相共存の平坦部が観測される。 $V_2S_{3\pm x}$ 相の存在する P_{S_2} 範囲は約 10^{-1} atm の幅で狭い。 $VS_{1+x}-V_3S_{4-x}$ 系の等温線は省略したが P_{S_2} が $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ atm}$ の範囲にある。また、3.3節の方法により、著者ら⁷⁴⁾により V_3S_4 、 V_2S_3 および V_5S_8 の活量が求められている。なお、中平ら⁹⁾は急冷法によりVS- V_3S_4 系の等温線(750~1217°C)を求めている。

現在、アンプル法などで合成され、構造や物性が研究されている既知の硫化バナジウムは、 V_3S から VS_5 までの広範囲に V_5S_4 、 $VS(V_7S_8)$ 、 V_3S_4 、 V_2S_3 、 V_5S_8 、 VS_2 、 VS_4 など10種ぐらいある。等温線上で相分離が確認⁷⁶⁾されているのは上述のようにVS- V_3S_4 - V_2S_3 - V_5S_8 の領域である(Fig. 4)。結晶構造⁷⁶⁾は前述のCr-S系と類似の挙動を示し、NiAs型を基本構造として、規則配列した金属欠陥をもつ超格子(V_3S_4 、 $V_5S_8(V_7S_8)$)である。 V_2S_3 相は単斜晶系である。著者らの等温線および1000 Kにおける中平ら⁹⁾の等温線では見かけ上、相分離が確認されるが、この試料は急冷不可能相と思われ、室温の粉末X線回折パターンは単斜晶系の V_3S_4 のそれとほとんど同じであった。この分離は一種のスピンダール分離と思われるが in situ 実験技術の向上による今後の検討にまちたい。VS相については不明確な点が多く、常圧では不安定で V_7S_8 と V_9S_8 に不均化するとも言われている⁶²⁾。またVS組成近傍(金属不足側)でNiAs型の $V_{0.98}S$ - $V_{0.88}S$ および非対称構造の $V_{0.87}S$ - $V_{0.66}S$ も報告されている。著者ら⁷⁷⁾はVS相を等温線上に認めた(VS_x のx=1.11の相で、X線回折パターンは、上述の $V_{0.98}S$ のそれとよく一致した)が、中平ら⁹⁾の結果とは一致せず、今後の検討を要する。

謝 辞

本稿の基礎論については英国オクスフォード大学 J. S. Anderson 教授の論文および岡山理科大学教授, 中平光興先生の著書, 論文ならびに日頃のご教示, 討論に負うところが少なくない。ここに深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 関 集三, 日化編, 化学総説 No. 10, 化学における精密測定, p. 129, 東大出版会 (1976).
- 2) 森本信男, 化学と工業 **19**, 140 (1966).
- 3) 中平光興, 昭和 51 年度文部省総合研究 B, 固体の構造と反応性 p. 29. (1976).
- 4) 中平光興, 結晶化学 講談社 (1973).
- 5) J. S. Anderson, "The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids", E. Eyring, M. O'Keefe (eds.), North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1970). pp. 1~20.
- 6) J. S. Anderson, "Problems of Nonstoichiometry", A. Rabenau (ed.), North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1970). pp. 1~76.
- 7) 谷口雅男, 日化編, 化学総説 No. 9, 固体の関与する無機反応, p. 154. 東大出版会 (1975).
- 8) 谷口雅男, 日化第 33 秋年会特別講演予稿集 III p. 1162 (1975).
- 9) 科学技術庁, 無機材質研究所研究報告書第 12 号, "複合バナジウム硫化物に関する研究" p. 1~57 (1977).
- 10) R. F. Brebrick, Progress in Solid State Chemistry, H. Reiss (ed), Vol. 3, p. 213, Pergamon Press (1967).
- 11) F. A. Kröger, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1889 (1968).
- 12) L. Mandelcorn (ed.), "Nonstoichiometric Compounds", Academic Press, New York (1964).
- 13) 可知祐次, 小菅皓二, 金属学会編, 金属物性基礎講座 **15**, 非化学量論的金属化合物 pp. 233~276 (1975).
- 14) C. Wagner, W. Schottky, *Z. Phys. Chem.* **B 11**, 163 (1930).
- 15) J. S. Anderson, *Proc. R. Soc., Ser. A* **185**, 69 (1946).
- 16) F. A. Kröger, "The Chemistry of Imperfect Crystals", 2nd Ed., Vol. 2, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1974).
- 17) G. G. Libowitz, "Prog. Solid State Chem.", Vol. 2, Pergamon Press, New York (1965) p. 216.
- 18) W. Van Gool, "Principle of Defect Chemistry of Crystalline Solids", Academic Press, New York (1966).
- 19) N. N. Greenwood, "Ionic Crystals Lattice

Defects and Nonstoichiometry", Butterworths, London (1968); 伊藤経郎, 田巻 繁 訳, モダンケミカル・ライブラリー 12, "イオン結晶, 格子欠陥と不定比性" 培風館 (1973).

- 20) J. Smiltens, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4877 (1957).
- 21) N. B. Hannay (ed.), "Treatise on Solid State Chemistry", Vol. 1, Plenum Press, New York (1973).
- 22) 笛木和雄, 山内 繁, 文献 7) の pp. 7~29.
- 23) L.S. Darken, R.W. Guarry, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1398 (1945).
- 24) R.H. Nafziger, G.C. Ulmer and E. Woermann, and M. Sato, "Research Techniques for High Pressure and High Temperature", G.C. Ulmer (ed.), Springer-Verlag, Berlin (1971) pp. 9~41, 43~99.
- 25) T. H. Etsell, S. N. Flengas, *Met. Trans.* **3**, 27 (1972).
- 26) 遠藤積穂, 谷口雅男, 熱測定 (日本熱測定学会誌), **1**, 116 (1974).
- 27) G.G. Charette, S.N. Flengas, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 796 (1968).
- 28) 齊藤安俊, 文献 13) の pp. 423~468.
- 29) M. Wakihara, T. Uchida and M. Taniguchi, *Mat. Res. Bull.* **11**, p. 973 (1976).
- 30) 金属学会編, 固体電解質利用に関する最近の進歩シンポジウム予稿集 (1974).
- 31) W. Kwestroo, "Preparative Methods in Solid State Chemistry", P. Hagenmuller (ed.), Academic Press, New York (1972) pp. 487~531.
- 32) G. Kuilerud, 文献 23) の pp. 289~315.
- 33) T. B. Reed, 文献 5) の pp. 21~35.
- 34) P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion and Electric Conductivity in Binary Metal Oxides", John Wiley & Sons, New York (1972).
- 35) 小野勝敏, 山口昭雄, 森山徐一郎, 金属学会誌 **35**, 871 (1971).
- 36) 齊藤安俊, 岩野義彦, 日本金属学会誌 **38**, 78 (1974).
- 37) 松下幸雄, 後藤和弘, 金属学会会報 **5**, 133 (1966).
- 38) K. Hagemark and M. Broli, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2837 (1966).
- 39) E. Aukrust, T. Førlund and K. Hagemark: Thermodynamics of Nuclear Materials, Proceeding Series, IAEA, p. 713 (1962).
- 40) L.E.J. Roberts and A. Walter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **22**, 213 (1961).
- 41) B.T. Willis, *J. Phys. Paris* **25**, 431 (1964).
- 42) L. M. Atlas, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1349 (1968).
- 43) K. Naito and N. Kamegashira, Advances in

- Nuclear Science and Technology. Vol. 9, pp. 98~180 Academic Press (1976).
- 44) S. Zazdor, C.B. Alcock, *J. Chem. Thermodyn.* **2**, 9 (1970).
- 45) M. Taniguchi and M. Wakihara, Proceedings of the 1st U.S.-Japan Joint Seminar on Defects and Diffusion in Solids. Held at Tokyo, Oct. 4-6, (1976).
- 46) H. Endo, M. Wakihara, M. Taniguchi and T. Katsura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 2087 (1973).
- 47) M. Wakihara and T. Katsura, *Met. Trans.* **1**, 363 (1970).
- 48) H. Endo, M. Wakihara and M. Taniguchi, *Chemistry Letters*, **1974**, 905.
- 49) 谷口雅男, 脇原将孝, 日化第 35 秋年公予稿集 III p.1178 (1976).
- 50) M. Taniguchi, Proc. of 4th ICTA (1974), Vol. 1, 727 Akademiai Kiadó, Budapest (1975).
- 51) 谷口雅男, 金属酸化物と複合酸化物(青山, 田部, 笹本編) p. 151. 近刊, 講談社サイエンティフィック
- 52) 大島弘歳, 窯協誌 **81**, 42 (1973).
- 53) 科学技術庁, 無機材質研究所研究報告書第 3 号, “酸化バナジウムに関する研究” pp. 1~60 (1972).
- 54) A. D. Wadsley, *Acta Cryst.* **10**, 261 (1957).
- 55) 小菅, 粉体および粉末冶金 **15**, 400 (1969).
- 56) K. Kawashima, K. Kosuge and S. Kachi, *Chemistry Letters*, **1975**, 1131.
- 57) F. Aebi, *Helv. Chim. Acta* **31**, 8 (1948).
- 58) T. V. Charlú and O. J. Kleppa, *High Temp. Science* **5**, 260 (1973).
- 59) F. Jellinek, “Inorganic Sulphur Chemistry”, G. Nickless (ed.), pp. 670-747. Elsevier Pub. Co. (1968).
- 60) K. C. Mills, “Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides”. Butterworths Co. Ltd. (1974).
- 61) ゲ・ヴェ・サムソノフ, エス・ヴェ・ドロズドワ, 硫化物便覧 日ソ通信社 (1972).
- 62) C.N.R. Rao and K.P.R. Pisharody, *Prog. in Solid State Chemistry* **10**, pp. 207~270 (1975).
- 63) Y. P. Jeannin, 文献 6) の pp. 77~129.
- 64) K. Niwa and T. Wada, in “Physical Chemistry of Process Metallurgy” Part 2, G. R. St. Pierre (ed.), Interscience Pub. Ltd. pp. 945-961 (1961).
- 65) H. Nakazawa and N. Morimoto, *Mat. Res. Bull.* **6**, 345 (1971).
- 66) J. W. Ward, *Solid State Communications*, **9**, 357 (1971).
- 67) J. B. Lightstone and G. G. Libowitz, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1025 (1969).
- 68) T. Rosenqvist, *J. Iron Steel Inst.* **176**, 37 (1954).
- 69) G. Kullerud and R. A. Yund, *J. Petrology* **3**, 126 (1962).
- 70) F. Gronvold, R. Mølleurd and E. Røst, *Acta. Chem. Scand.* **20**, 1997 (1966).
- 71) H. Rau, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 1199 (1975).
- 72) D.J. Young, W.W. Smeltzer and J.S. Kirkaldy, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1221 (1973).
- 73) H. Rau, *J. Less-Common Metals*, **55**, 205 (1977).
- 74) M. Wakihara, J. Nii, T. Uchida and M. Taniguchi, *Chem. Letters*, 1977, p. 621.
- 75) M. Wakihara, T. Uchida and M. Taniguchi, *Met. Trans.* 印刷中.
- 76) A.B. deVries and F. Jellinek, *Revue de Chimie Minerale* t. **11**, 624 (1974).
- 77) 谷口雅男, 出沢伸一郎, 日化第 26 春季年公予稿 II P. 886 (1972).