

遷移金属硫化物の相平衡

谷口雅男*, 脇原将孝*

Phase Equilibria of Transition Metal Sulfides

Masao Taniguchi, Masataka Wakihara

In order to study the phase equilibria of the transition metal sulfides, it becomes important to establish the P_{S_2} (partial pressure of sulfur) – composition isotherms. The process for controlling the P_{S_2} (it is rather difficult to control it experimentally) and how to correlate it to make the isotherm of the sulfides is also described here. The profile of the isotherm in some transition metal sulfides is introduced from published literature. Moreover, the kind of information obtained from these isotherms is also explained.

1. はじめに

遷移金属カルコゲン化合物は、その多くのが半導体、金属あるいは超電導特性を有するために、またそれらのあるものは高エネルギー二次電池の電極材料として有用な特性を持つために、近年多方面から注目されている。それらの化合物の一種である遷移金属硫化物についても上記の観点から数多くの研究が進められている。遷移金属硫化物の構造的特徴は、ごくわずかの例外、たとえばMn系などを除いて、金属と硫黄が交互に二次元的層状に積み重なることである。このような構造になることは酸素に比べて硫黄の電気陰性度が約30%小さく、硫黄間の共有結合性が増加するためといわれている¹⁻³⁾。熱力学的観点からみると、硫化物MS中の硫黄の活動度を何らかの方法で減少させると(例えばMS-S₂系の分圧制御)、一つおきの金属層内に欠陥が生じ、それはやがてFig. 1に示すような典型的ないくつかのMS₂という構造になる。即ちS-M-Sで一つのスラブ(板)をつくり、上下のスラブは弱いファンデルワールス力で結びついている。1T-TiS₂型では基本構造がNiAs型であり、あとの二つは

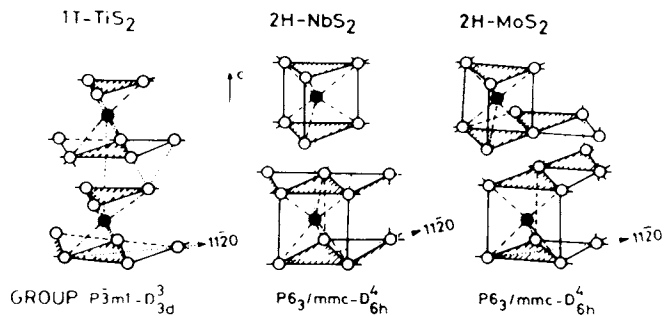


Fig. 1. Perspective structures of MS₂ (M = Ti, Nb and Mo) compounds. Open circles, sulfur and closed circles, metal.

NiAs型において金属と硫黄が逆の位置を占めた場合といえる。そして空位の層内には八面体位置と四面体位置が存在する。そこに挿入(インターカレート)する元素により、あるいはインターカレーション化合物の生成条件の差異により配列が多様化して、その結果多くの多形、超格子、あるいは広範な不定比領域を生ずるものと考えられる。ここに近年特に注目されている層状化合物⁴⁾の一つの典型がみられる。この他にもM₂S, MS₃などの構造もある。以上からわかるように遷移金属硫化物の状態図はかなり複雑になることが予想され、実際にこれまで数多くの研究がなされてきたが、そのいずれも非常に複雑かつ研究者相互の不一致の多い結果になっている。しかし複雑多岐な遷移金属硫化物もそれぞれについての正確な硫黄分圧-組成等温線を決定し、これらに基づいて精度の高い等圧線を含む状態図を確立することにより、

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

その複雑さを美しく整理できるであろう。

本稿では、主として遷移金属硫化物の相平衡研究において、上記の等温線がどのように作成され、またどのように役に立つかについて絞って具体例を基に述べる。

2. 硫黄分圧—組成等温線の作成法

一般に状態図を作成する場合、各種の組成を有する単一あるいは混合した化合物を封印し、一定温度で放置後急冷し、主に化学分析とX線分析による相分析を行うかまたはDTA法などにより相転移点を求めることが多い。しかし関与する気相系の分圧の影響が少ない系や凝縮系の場合とはもかく、得られる状態図は物質が存在するかどうかの日やすを与えるが、どのような温度および分圧で合成が可能であるかについての詳細な情報を提供してくれない。硫化物のように硫黄分圧依存性が高く、即ち広範な不定比組成領域を有する化合物合成を行う場合には、特に再現性のよい合成条件が重要であり、このことは正確度および精密度の高い相平衡研究が意義を持つ。硫化物に関する精度の高い相平衡を研究する場合、一定温度下で凝縮相およびその組成と平衡にある気相の硫黄分圧の関係を解明することが不可欠である。即ち硫黄分圧—組成等温線を作成するのが最良である。この等温線のある温度範囲にわたり決定すると、やがて詳細な状態図を確立できる。以下にまず、組成の決定法と硫黄蒸気圧制御法および相の同定について簡単にふれる。

2.1 組成の決定

2.1.1 熱天びん法：微熱重量変化から組成を決定するが、硫黄雰囲気のため通常の熱天びんをそのまま用いることはできない。天びん部に不活性気体を通じ、硫黄蒸気の混入を防ぎつつ、気体流通系で測定する(通常 MS_x の x として ± 0.003 以内)。あるいは石英製スパイラルスプリングを加熱系中に組み込み、伸縮をカセットメーターで読みとり、重量変化を測定する(通常 MS_x の x として $x = \pm 0.01$ 以内)。この場合、スプリングに凝縮硫黄が付着しないようにする必要がある。天びん法の利点は組成変化を“その場観察”できることである。

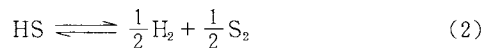
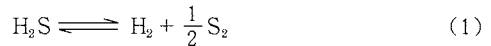
2.1.2 急冷法：平衡状態の試料を何らかの方法で急冷し、相および組成を高湿状態のまま凍結し、取り出す。組成は化学分析、重量分析などにより決定するが、多くの場合重量分析(通常 $MS_x \pm 0.003$ ぐらい)は精度の点で化学分析にまさる。急冷法の利点は直接試料を“手にする”ことができることにあるが、欠点としては硫化物の場合、相の急冷が困難な(急冷過程での部分的な超格子構造の生成など)ものが多く、急冷速度を上げるための工夫が必要となる。

2.2 硫黄分圧, P_{S_2} の制御

2.2.1 常圧付近から高圧の範囲：Rauら^{5,6,7)}は全石英製の特殊ブルドン管を考案して823 Kから1273 Kまでの温度範囲で0.7~144 気圧にわたる硫黄蒸気密度を測定し、硫黄蒸気種について考察を行った。これを多くの遷移金属硫化物系の相平衡研究に応用している(後述)。

2.2.2 常圧付近から $\sim 10^{-4}$ 気圧の場合：設定温度が低い時に緩衝気体混合法を使用すると熱力学的平衡の制約からこの付近の分圧を制御することが不可能になるため、著者らは直接硫黄蒸気圧制御法を考察した⁸⁾。これは液体硫黄リザーバーの硫黄蒸気を純粋窒素をキャリアー気体として凝縮部に送り、一定硫黄蒸気圧に設定したのち反応部へ導くトランスパイレーション法の改変方法であり、詳細は文献^{8,10)}に譲る。この方法によると反応温度によらず、この範囲の分圧制御が容易になる。

2.2.3 $\sim 10^{-4}$ 気圧から 10^{-8} 気圧の範囲：硫化水素と H_2 の混合気体による緩衝気体法が用いられている。この方法は2.2.2の範囲にも部分的に使用できる。



の反応を利用し、上記(1)および(2)式の平衡定数、物質収支、各成分分圧の和が1 気圧になる関係に関連づけて $P_{S_2}^{1/2}$ について6次式を解いて硫黄分圧を計算する¹¹⁾。(2)式の関与する P_{S_2} 領域は H_2S が高濃度の領域のみで $P_{S_2} \leq 10^{-4}$ 気圧では(1)式だけが関与するとみなしてさしつかえないので計算は容易になる。その場合、(1)式から $K = P_{H_2} / P_{H_2S} \cdot P_{S_2}^{1/2} = a \cdot P_{S_2}^{1/2}$ (K : 平衡定数, a は H_2/H_2S の混合比)となり、 P_{S_2} (精度は $\log P_{S_2}$ として $\sim \pm 0.02$)を算出できる。

2.2.4 $\sim 10^{-8}$ 気圧以下の範囲：気体混合器を重複して使用する、いわゆる二段混合法で微量の H_2S を大量の H_2 と混合する方法もあるが、硫化水素中に含まれる不純物の影響を受けやすくなる。そのため推奨される方法はYoungら¹²⁾がCr—S系の相平衡研究に用いたように、あらかじめ H_2 にわずかに H_2S を混入(例えば0.5% H_2S 含有 H_2)した市販調製ポンペ(分析表付き)の気体と H_2 を混合する方法である。この場合の分圧計算は(1)の反応からだけで計算できる。この方法により $\sim 10^{-12} \sim 10^{-18}$ 気圧までの P_{S_2} を制御できる。

2.3 硫黄分圧 P_{S_2} の補正

硫黄蒸気種は S_2 の他に S_1 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 および S_8 が知られているが、低温かつ高圧の条件では S_2 が減少し、分子量のより大きな蒸気種が増加してくる。通

1 気圧(101.325 kPa)

常、等温線では硫黄分圧を P_{S_2} として組成に対してプロットする。また化学反応式における硫黄蒸気種は S_2 とするのが慣例であり、熱力学関数を算出する場合も P_{S_2} が使用される。正確な P_{S_2} を算定するためには補正が必要となる。Brauneら¹³⁾は 350~1273 Kの温度範囲で 10^{-15} ~1 気圧までの硫黄蒸気圧を測定し、硫黄蒸気の平均分子量を得た。また Rauら⁶⁾は硫黄の蒸気密度を測定すると同時に各蒸気種の熱力学関数を整理して発表した。Budininkasら¹⁴⁾は S_1 蒸気は 1500 K以下では無視できることを報告した。これらのデータをもとに著者らは S_2 から S_8 までの蒸気種が存在割合を 350°から 1000°Cにわたって計算し、線図を作成した¹⁵⁾。低温かつ高硫黄分圧では補正が重要となる。また Detryら¹⁶⁾は電気化学的ヌッセンセルと質量分析計を組み合わせ、200 Kから 400 Kでの各蒸気種の分圧を計算した。これらのデータから低温あるいは高硫黄分圧下での P_{S_2} の補正が可能になる。

2.4 相の同定

“その場観察”法としては、硫化物の粉末試料を石英キャピラリーに封じ、適当な小型電気炉などでキャピラリーを加熱しつつ高温 X線回折実験を行い、デバイシェラー環を試料後方のフィルム上に写す方法がある^{17,18)}。この方法の利点は急冷されにくい硫化物試料の秩序-無秩序転移を含めた高温状態の相関係を明らかにできることである。普通は急冷試料を常温での粉末 X線回折法により分析し、相を固定する方法が採られる。このときは試料が急冷されて高温相が凍結されていることが必須である。

3. 硫黄分圧-組成等温線の利用法

遷移金属硫化物の多くが広い不定比組成をもつことはすでに述べたが、その不定比性の意味については別稿¹⁹⁾に譲るとして、ここでは等温線が硫化物研究にどのように利用されるかについて具体例を基に述べる。

3.1 定比および不定比組成を有する硫化物の合成

遷移金属硫化物のうちとくに周期表第ⅣA族、ⅤA族およびⅥA族化合物は、Fig.1のような層状化合物となり、層間にアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいは遷移金属などをインターカレートする。これらの化合物の電気的性質、磁気的性質に関する研究は非常に多い。そのような場合に宿主物質となる二成分系硫化物の等温線は意図する組成を有する物質を合成するためにはなくてはならない。例えば半導体的性質をもつとされるⅣA族硫化物のTi-S系の等温線²⁰⁾をFig.2に示す。この図からわかるように定比組成を有する Ti_2S_3 ($TiS_{1.500}$) を合成する場合、反応温度を 950°Cに設定すると硫黄分圧範

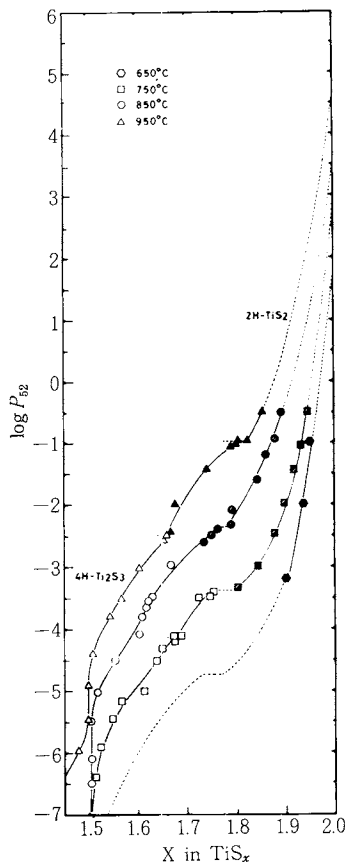


Fig. 2. The P_{S_2} -composition isotherms at temperatures between 650° and 950°C.

囲を 10^{-5} ~ $10^{-6.5}$ 気圧にする必要があることがわかる。また定比組成の TiS_2 は大気圧下での合成が困難で、高圧下あるいは封印合成などの方法を採用した方がよいことも理解できる。以下に現在得られているおもな遷移金属硫化物の等温線あるいはそれに基づいた状態図が確立された系についてまとめよう。

3.1.1 二成分系硫化物:

Ti-S系) 精度の高い等温線はこれまでほとんど報告されておらず、最近著者ら²⁰⁾は急冷法によって $TiS_{1.60}$ ~ TiS_2 までの等温線を温度範囲 650°~950°Cにわたり確立した。また佐伯ら²¹⁾は石英スプリングによる熟天びん法により 900°Cでの等温線を得ている。

V-S系) 著者らは数年間にわたり V-S系の相平衡を研究し、最近 VS ~ $VS_{1.60}$ までの組成範囲の等温線^{23,24)}を確立した (Fig.3)。 $VS_{1.33}$ ~ $VS_{1.60}$ の範囲では広い不定比組成を有する V_3S_4 相および V_5S_8 相が存在し、750°C以下では $VS_{1.60}$ 付近に、やはり不定比組成を持つ V_2S_3 相が存在することがわかった。また Fig.3 の VS ~ $VS_{1.33}$ の

範囲では、Aは V_9S_4 相の不定比組成、B、Cは六方晶VS相と考えられるがB領域では急冷が困難で、X線粉末回折では V_9S_4 相を示した。これは一つおきの金属層にランダムに分布しているバナジウムの欠陥が秩序化し、格子が単斜晶に歪んだとみられる。Dは斜方晶のVS相となるようである。V-S系の等温線についてはこの他に無機材質研究所の報告¹¹⁾もある。

Cr-S系) Jellinek²⁶⁾はこの系に多くの相があることを指摘し、Youngら¹²⁾は700°Cで緩衝気体法により等温線を得た。またRau²⁶⁾は873 Kから1364 Kにわたり石英ブルドンゲージと緩衝気体法により等温線を得た(Fig.4)。CrS相は広い固溶体を形成し、 Cr_3S_4 相は1170 K以下で相分離を起す。 Cr_2S_3 相はクロム過剰側に不定比相が存在することを示している。

Fe-S系) 製鉄上の問題などから状態図については多くの研究^{27~30)}がある。この系では不定比組成を持つ

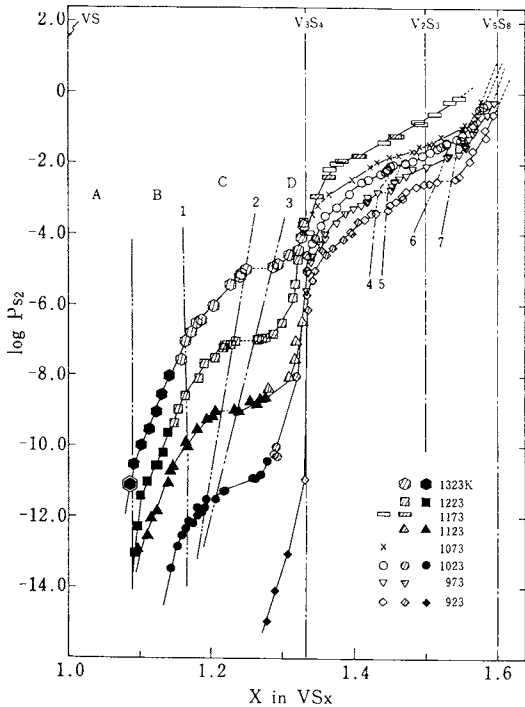


Fig. 3. The P_{S_2} -composition isotherms in the range from VS to V_5S_8 at temperatures from 923 to 1323 K. Solid symbols mean that premixed 0.5 pct H_2S-H_2 gas was used instead of pure H_2S . \odot $VS_{1.086}$ sample quenched from 1323 K.

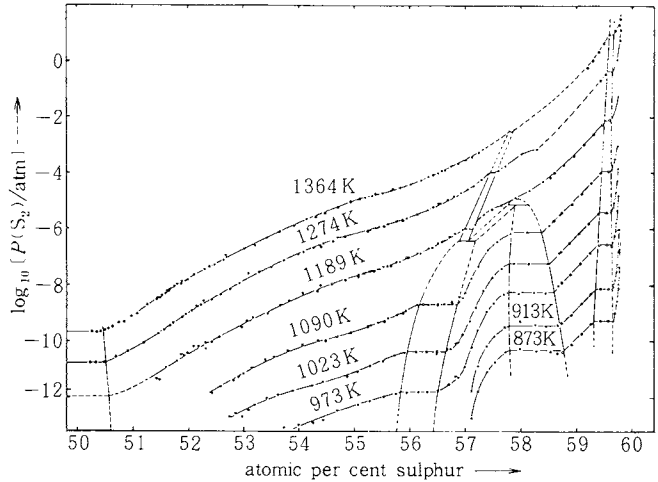


Fig. 4. S_2 partial pressures as a function of the composition of chromium sulfides.

$Fe_{1-\delta}S$ 相(ピロタイト)と、ほとんど化学量論組成を有する FeS_2 相(パイライト)からなっている。最近Scharmaら³¹⁾は液体硫化鉄中に“FeS”の存在を仮定し、熱力学的考察を加えて状態図を確立した。

Co-S系) この系には五つの相が存在し^{27,32,33)}、等温線を含めて、熱力学的検討が加えられている。 Co_4S 相および $Co_{1-x}S$ 相に不定比相が存在し、その他の相は定比化合物となる。

Ni-S系) 状態図はRosenquist³⁴⁾、Kullerudら³⁵⁾により報告され、Rauは不定比組成を有する $Ni_{1-x}S$ 相³⁶⁾と $Ni_{3\pm x}S_2$ 相³⁷⁾について 詳細な等温線を決定し欠陥生成の熱力学関数を求めた。一方Scharmaら³⁸⁾は液体中に“NiS”が存在するとして統計熱力学的に状態図を確立したが、 $Ni_{3\pm x}S_2$ 相は β_1 と β_2 相に分離すると報告している。

Cu-S系) Nagamori³⁹⁾は状態図²⁷⁾をもとに従来発表された不一致の多かったこの系の不定比 $Cu_{2-x}S_2$ 相の等温線を再検討し、熱力学的考察を加え $Cu_{2.0}S_2$ 相の生成ギブスエネルギーは $\Delta G^\circ = -128070 + 28.45 T$ (J/mol $T=873\sim 1273$ K)であると報告している。

Zr-S系) 酸化ジルコニウムは非常に安定で、硫化物に混入しやすいため、この系の相平衡研究は非常に少ない。Larsonら⁴⁰⁾は500 から900°Cの温度範囲で $ZrS_{1.49}$ から $ZrS_{2.00}$ までの等温線を得たが、その際出発物質の ZrS_2 は酸化物の混入をさけるため水素化ジルコニウムを H_2S-H_2 緩衝気体と反応させる方法を採用した。そしてこの系に不定比組成を有する ZrS_3 相、および“ Zr_3S_4 ”相の存在を報告した。Rasneurら⁴¹⁾は1000°~1200°Cでの“ Zr_3S_4 ”相の等温線を得ると同時に硫黄分圧 P_{S_2} 制御

下で電導度を測定している。

Nb-S系) オランダのグロニンゲンの大学の研究グループはこの系の構造についてくわしく研究し、多形を含めて約10種類の化合物を報告した。しかしながら等温線についての報告は不確定部分の多いDelmaireら⁴⁵⁾の研究を除いてほとんどない。著者ら⁴⁶⁾は650℃から1050℃までの温度範囲で P_{S_2} を $1 \sim 10^{-12}$ 気圧まで制御して等温線を決定した。それによるとJellinekら^{42,44)}の3S-Nb_{1+x}S₂相(高硫黄分圧側)および2S-Nb_{1+x}S₂相が(低硫黄分圧側)それぞれ不定比領域をもって存在した。定比組成のNbS₂相の大気圧下での合成は困難であることもわかった。

Mo-S系) この系にはMoS₃⁴⁷⁾, 六方晶2H-MoS₂^{42,48)}(Fig.1参照), 準安定相の斜方晶3R-MoS₂^{49,50)}, 単斜晶MoS₃^{51,52)}および最近, 超電導物性が注目されているシェブレル相の基となるMo₃S₄相⁵³⁾が報告されている。大気圧下での固-気系反応では610℃以上では2H-MoS₂と単斜晶MoS₃が安定であることが報告^{54~56)}されているが, これらの組成範囲は研究者により必ずしも一致していない。著者ら⁵⁷⁾は最近この系の等温線を750℃と950℃で決定した。2H-MoS₂相の不定比領域をFig.5に示す。Rau⁵⁵⁾の結果と較べ, その不定比領域はやや広い。またMo₂S₃相はMoS_{1.60}⁵⁶⁾ではなくMoS_{1.67}となることが明らかとなった。

3.2 三成分系硫化物

周期表第ⅣA族, ⅤA族およびⅥA族層状硫化物(Fig.1)に種々の原子, イオン, 分子をインターカレートする試みは, 物性面から興味を持たれ, それに関する多く

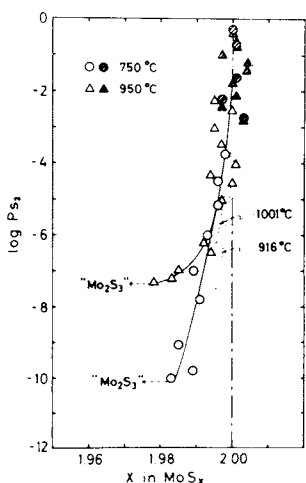
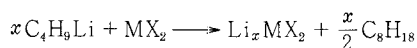


Fig. 5. Nonstoichiometric ranges of MoS₂ phase at 750° and 950°C. Dashed lines are indicated the ranges presented by Rau⁵⁵⁾.

の文献がある^{58~60)}。とくにアルカリ金属, アルカリ土類金属のⅣA族およびⅤA族硫化物へのインターカレーションに関する研究は多い。Rouxelら⁶¹⁾は最近多くの文献を引用してこれらの合成法の分類を行った。それによると, i) ホスト物質(MX₂, MX₃)とアンモニア水中でアルカリ金属と反応させる, ii) インターカラントがリチウムするとき, 不活性雰囲気下, ヘキサン溶液中でn-ブチルリチウムと次のような反応を起させる⁶¹⁾,



iii) インターカラントとMX₂を混合し, 封管中あるいは緩衝気体中で高温で反応させる, iv) MX₂を陰極として水素あるいはアルカリ金属を電気分解反応によりインターカレートする^{62,63)}, v) Shöllhorn⁶⁴⁾により報告されたように800°~1000℃でH₂S気体中でMX₂と溶融ハロゲン化アルカリと直接反応させる, vi) 直接単結晶を合成する, vii) アルカリ金属誘導体の熱分解などの多くの方法がある。このうち等温線を作成できる方法としてはiii)であるが, 現在のところほとんど報告がない。溶液中でMX₂に陽性金属のアルカリ金属がインターカレートして, 六方晶のC軸が伸びる報告^{68,69)}も多いが, 有機物などの同時インターカレーションも考えられ, やはり精度の高い等温線の作成が望まれる。

層状遷移金属硫化物に他の遷移金属がインターカレートする研究についても多くの報告がある。Gambleら⁶⁶⁾と著者らの考察を加えて, MX₂がインターカレートするかどうかをTable 1にまとめた。

第ⅣA族硫化物は鉄族元素と三成分系化合物をつくる。詳細は文献^{66,67)}に譲る。ここでは著者らの研究を含めた2, 3の例についてふれる。第ⅤA族のV-S系では著者ら^{24,68)}はV₃S₄相にC₂₄S₄相が完全固溶することを認め, またV-Cr-S系の部分的な状態図を作成した²⁴⁾。V-Fe-S系については和田^{10,18,69)}がくわしく等温線を研究し, 約570℃でこの系の状態図⁶⁹⁾をFig.6のように

Table 1. Transition metal intercalation compounds of layered dichalcogenides. Parentheses mean that some investigators have reported the compounds.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Ⅳ族	TiX ₂	—	—	—	○	○	○
	ZrX ₂	—	—	—	○	○	○
	HfX ₂	—	—	—	○	○	○
Ⅴ族	VX ₂	—	(○)	—	○	—	—
	NbX ₂	○	○	○	○	○	○
	TaX ₂	○	○	○	○	○	○
Ⅵ族	MoX ₂	(○)	(○)	—	(○)	(○)	—

() は一部報告のあるもの, WS₂反応せず

決定した。Nb-Fe-S系についての等温線は従来ほとんど報告がなく、著者ら⁷⁰⁾は最近900~1100℃で相平衡を研究した。Fig.7に900℃の等温線を示す。FeはNbの1/3まで占めること、また全体としては2S-Nb_{1+x}S₂相の固溶体になり、低いP_{S₂}領域で3S-Nb_{1+x}S₂相の混入がみられた。MoS₂相にはアルカリ金属、あるいは遷移金属⁷¹⁾と化合物を作るという報告もあるが、反応は起らないとする主張もある^{66,72)}。最近話題の多いシェブレル相MMo₆S₈は、準安定相であり平衡反応では合成できないと考えられる。詳細は文献を参照されたい。WS₂は

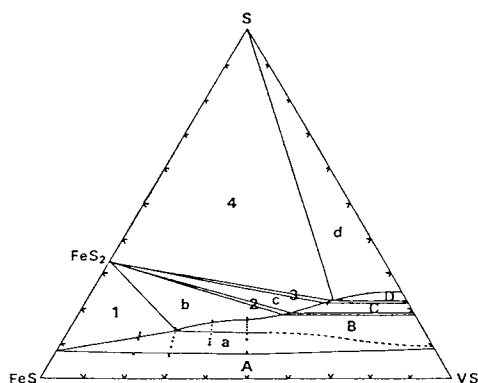


Fig. 6. Phase relations of the Fe-V-S system at about 570°C presented by Wada⁶⁹⁾. A: (Fe,V)_{1-δ}S. B: (Fe,V)₃S₄ S.S. C: (Fe,V)₂S₃ S.S. D: (Fe,V)₅S₈ S.S. Two phase regions are a, b, c, and d. The regions of numerical numbers from 1 to 4 correspond to the univariant assemblages.

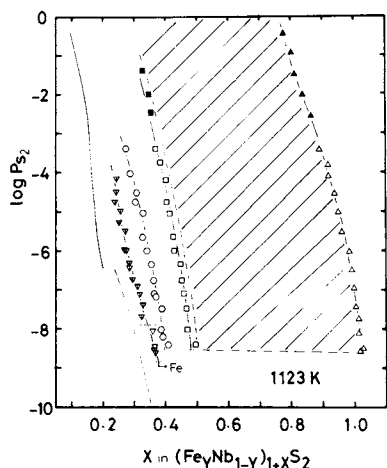
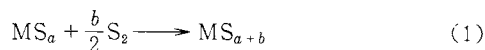


Fig. 7. The P_{S₂}-composition isotherms for (Fe_yNb_{1-y})_{1+x}S₂ at 1123 K. ▽, y=1/10; ○, y=1/5; □, ■, y=1/3; △, ▲, y=1; ▽, a mixture of 2s and 3s phase. Hatched area shows two phase region.

IA, IIA族元素がインターカレートする⁸³⁾以外には第三成分との反応性は乏しいようである。いずれにしても三成分系硫化物の等温線に関する情報は非常に少ないが、この系の重要性から今後明らかになるであろう。

3.3 熱力学関数導出のための等温線の利用

硫黄分圧一組成等温線が得られると、硫化反応のギブスエネルギーを算出することができる。ギブスエネルギーは結晶の歪などに一切関係なく、ある実験条件のもとでその物質自身が存在できるかどうかの日やすとなる量として重要である。いま、



という反応を考えたときMS_aとMS_{a+b}がそれぞれ別の相を有する定比化合物であれば、反応(1)のギブスエネルギーはΔG°(1)=-RT ln K₁=b/2RT ln P_{S₂}(K, P_{S₂}はそれぞれ(1)式の平衡定数, 相転移分圧)から簡単に計算できる。MS_aとMS_{a+b}が不定比組成を有する場合には事情はやや複雑になり、各相の活動度(activity)を求めねばならない。活動度は二成分系の場合にはGibbs-Duhem式N₁d ln a₁+N₂d ln a₂=0(N₁, N₂は成分1, 2のモル分率, a₁, a₂はそれぞれの活動度)を利用して計算できる。これは等温線の各組成における面積積分に他ならない。ギブスエネルギーの温度関数はΔH°(1), ΔS°(1)を与え、活動度のそれからは同様に部分モル量が得られる。詳細については別稿^{8,19,74)}を参照されたい。三成分系の等温線が熱力学的に応用された例として、和田⁷⁵⁾はGeffkenら⁷⁶⁾のCo-Te合金系での揮発性成分の活動度の求め方を参考にして、Gibbs-Helmholtz式を彼の得たV-Fe-S系に適用し硫黄の部分モル量を計算した。

$$\Delta \bar{H}_S = -RT^2 \frac{\ln a_2}{dT} = R \frac{\ln a_2}{d(1/T)} \quad (2)$$

但し a_S=(P_{S₂}/P_{S₂}⁰)^{1/2}≡(P_{S₂})^{1/2}(ここでP_{S₂}⁰=1)。Nb-Fe-S系の2S-(Fe_yNb_{1-y})_{1+x}S₂相へ適用した結果⁷⁰⁾をFig.8に示す。

3.4 化学輸送法による育成単結晶の組成制御への利用

すでに述べたように、遷移金属硫化物は広い不定比組成をもつ例が多く、単結晶を育成する場合、組成制御が重要な問題となる。以下に化学輸送法による単結晶育成を行う際に、輸送管内の高温側と低温側に等温線を適用すると育成単結晶のおおよび組成の制御が可能となる。たとえば、単結晶育成と等温線を結びつけた例としては、Ouvrardら(珪化鉄)⁷⁷⁾、Mercierら(Ti-O系)⁷⁸⁾、佐伯(Ti-S系)⁷⁹⁾などの報告がある。この場合主に三つの仮定がある。即ち a) 封管内では擬平衡が成立する、 b) 蒸気種は容易に管内を拡散できる、 c) 化合物組成を規

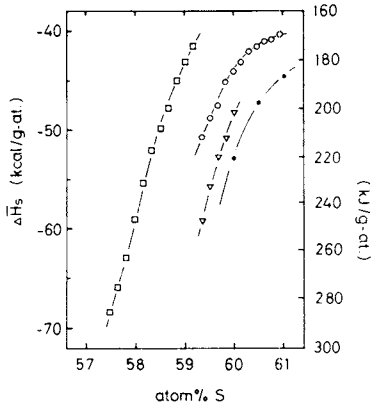
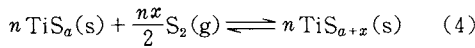
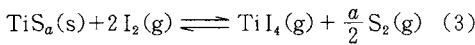


Fig. 8. Partial molar enthalpies $\Delta\bar{H}_s$ as functions of sulfur content for compounds in the Fe-Nb-S system: ∇ , $\gamma=1/10$; \circ , $\gamma=1/5$; \square , $\gamma=1/3$; \bullet , $\gamma=0.46$.

定する成分(硫化物; P_{S_2} , 酸化物; P_{O_2} など)は管内で一定である, ことなどである。佐伯⁷⁹⁾はTi-S系においてヨウ素を輸送剤とする化学輸送法を行い, 低温側に硫黄成分に富む組成を持つ単結晶を育成した。その際封管内では,



の反応が起るとした(但し TiS_a は出発試料の組成, TiS_{a+x} は育成単結晶の組成)。出発試料の置かれている組成と平衡にある P_{S_2} (あらかじめ石英ブルドン管により測定)と育成単結晶の組成を分析し, Fig.9に示す等温線を得た。これは厳密には著者らの得たFig.2²⁰⁾の結果と一致しないが, 大まかとしてはほぼ同様である。それではどの領域まで等温線が有効なのかについて興味を持たれる。著者らは自ら確定したV-S系の等温線^{8,20,80)}にもとづいて, ヨウ素による化学輸送法を試みた^{80,81)}。その結果をFig.10に示す。出発試料を高温側の900°Cに置き低温側をそれぞれ800°Cと750°Cに設定した。Fig.10からわかるように $P_{S_2} > 10^{-2}$ 気圧ではほぼ等温線を満足して不定比組成を有する単結晶が育成されるが, $P_{S_2} < 10^{-2}$ 気圧では育成速度が硫黄の拡散速度よりまきり, もはや擬平衡状態での育成は不可能となる。その結果, 出発試料の組成に非常に近い組成の単結晶しか得られないことになる。このような試みは最近V-Se系でも行なわれた⁸²⁾が, P_{Se_2} が約 10^{-4} 気圧まで擬平衡状態で保たれるようである。著者らはさらにNb-S系についても単結晶育成に際しての等温線の有効性を検討したが, 成功しなかった。このことは, 等温線が利用できるかどうかについて育成

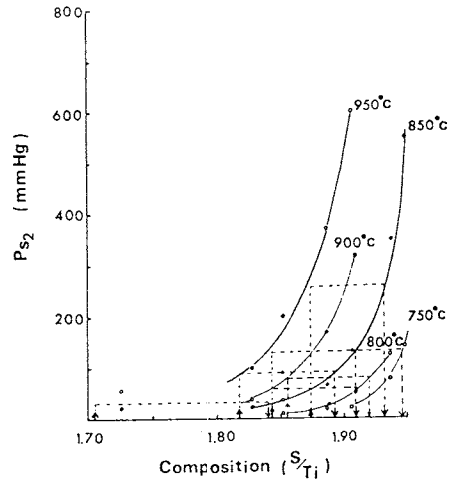


Fig. 9. The P_{S_2} -composition isotherms obtained by the chemical transport, 950° - 850°C, 950° - 800°C, and 950° - 750°C.

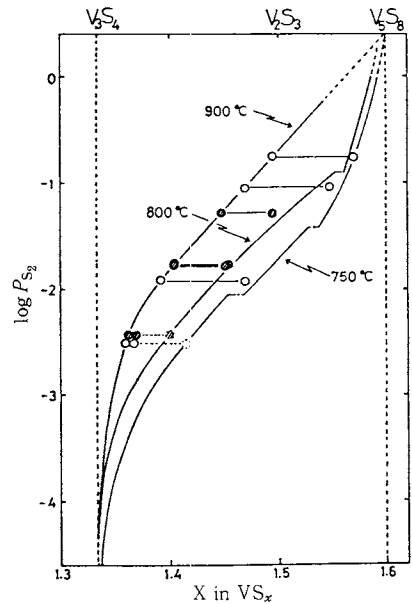


Fig. 10. Plot of composition of VS_x against P_{S_2} using isotherms between 900°C and lower temperatures. The tie lines mean the relation of each composition on the iso- P_{S_2} between residual material and grown single crystal: connected open circles, 900° - 750°C; connected striped circles, 900° - 800°C.

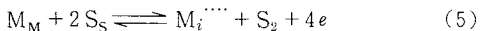
単結晶の構造の違いが大きく影響していると思われる。

3.5 欠陥平衡への等温線の利用

遷移金属硫化物中の格子欠陥がどのようになっているかについては, 構造および物性などの面から多くの研究

者に興味を持たれている。各研究者は様々なアプローチから欠陥モデルを立てるが、そのモデルの信頼性はやはりその結果が硫黄分圧-組成等温線上にのるかどうかによる。

層状遷移金属硫化物の場合、イオン結合性の強い酸化物と違い、共有結合性が強いので簡単な点欠陥モデルではなかなか説明しにくいのが現状である。例えば、硫化物MX₂にMがインターカレートする場合そのMが4つの格子間位置に(M_i^{•••})として入ったとすると、即ちMX₂がM_{1+x}X₂となったとすると、



となり、さらに

$$K = \frac{[M_i^{\bullet\bullet\bullet}] P_{S_2} n^4}{[M_M] [S_S]^2} \quad (6)$$

但し $n = [e]$ 、いま $4[M_i^{\bullet\bullet\bullet}] = n$ 、故に(6)式を変形して、

$$\log [M_i^{\bullet\bullet\bullet}] = -\frac{1}{5} \log P_{S_2} + \text{const.} \quad (7)$$

のような関係が得られ等温線の $M_{1+x}S_2$ ($M_{1+[M_i]}S_2$) と P_{S_2} をプロットして傾きが $-1/5$ になるかどうかをみる。同様にして $[M_i^{\bullet\bullet}]$ 、 $[M_i^{\bullet}]$ 、 $[M_i^{\bullet\bullet}]$ および原子Mの $[M_i^*]$ の傾きはそれぞれ $-1/4$ 、 $-1/3$ 、 $-1/2$ および -1 となる。例えば Fig. 5 に示した MoS₂ 相へのインターカションについて上記モデルを適用すると、測定誤差が大きいため、一つのモデルに限定できない。この理論を利用できる場合は不定比領域がわずかで、かつ MS_x の x を $x = \pm 0.001$ 以内で決定する精度が要求される。Mrowec⁸³⁾ は Fe_{1-x}S にこれに類似したモデルを立て Toulminら²⁸⁾ の等温線を用いて説明しようとしたが満足する結果は得られなかった。Kaplanら⁸⁴⁾ は同じく P_{S_2} 制御下での電導度を測定し、 $1/2 S_2(g) \rightleftharpoons S_S + V_{Fe}^{\bullet} + 2h$ の反応から、Fe²⁺ の欠陥モデルを立てたが、成功しなかった。Libowitzら⁸⁰⁾ は Bragg-Williams 近似を用いて化合物 MX_S に依存する6種類の欠陥種について、無秩序に分布するという立場から、次のようなギブスエネルギー、即ち a) 完全結晶、b) 欠陥生成、c) 欠陥どうしの相互作用、および d) M と X 原子の配置のエントロピーを考慮して、熱力学的に求めた活動度(等温線から導出可能；前述)との関係式を求め、金属水素化物などに各モデルを適用した。紙数の関係で式は省略するが、Ward⁸⁶⁾ はこれまでうまく説明できなかった Fe_{1-Δ}S(ピロタイト)に上記 Libowitzら⁸⁰⁾ の金属空孔モデルを利用し、次のような式

$$\ln \frac{a_S}{\Delta} = \frac{\mu'_{FeS} + g_{\square Fe}}{kT} + \frac{Z_{Fe} \xi_{\square Fe}}{2kT} \Delta(2-\Delta) \quad (8)$$

(但し $\xi_{\square Fe}$ は鉄空孔間の相互作用のギブスエネルギー、 $g_{\square Fe}$ は鉄空孔の生成のギブスエネルギー、 Z_{Fe} は鉄原

子についての配位数、 μ'_{FeS} は定比 FeS の1分子当りのギブスエネルギー、 k ：ボルツマン定数、 T ：絶対温度)を導出して Toulminら²⁸⁾ の熱力学関数(等温線)ときわめてよく一致する結果を得た。また岡ら⁸⁷⁾ は Libowitz のモデルをもとに V-S 系について VS₁₀₀ から欠陥が生成するとして等温線を作成し、実測による著者ら⁸⁾ のそれと比較し、Fig. 11 に示すような一致性を報告した。V₃S₄ の不定比領域ではそれらはかなりよく一致している。最近、中野-小野田ら⁸⁸⁾ は V-S 系について V₃S₄ 相を出発相として、統計熱力学的にこの相の八面体配位の位置を三種類に分けたモデルから、彼らの得た等温線¹¹⁾ を満足するかどうか検討した。全体的にモデルと実測等温線が一致したとは見なせないが、かなりの部分で満足している。著者らは、上述の無秩序性を仮定した Libowitz らのモデル(点綴)を精密な V-S 系や Nb-S 系の等温線(前述)に基づいて機械的にそれぞれ適用したが、超格子構造を示すことが明らかな上記の系についても良好な直線関係が得られ、見掛上、妥当な V 空孔相互作用エネルギーおよび格子間 Nb 相互作用エネルギーがそれぞれ得られた⁸⁹⁾ ことは興味深い。硫化物の欠陥構造を実測の等温線に照らしてモデルの妥当性を問う上記のような試みは、精密かつ正確な等温線の確立をまって今後の発展に期待する処である。

3.6 硫化反応の動力学的解析への応用

表記のテーマおよび拡散係数の測定などへの利用についてはデータの集積をまって後報に譲る。

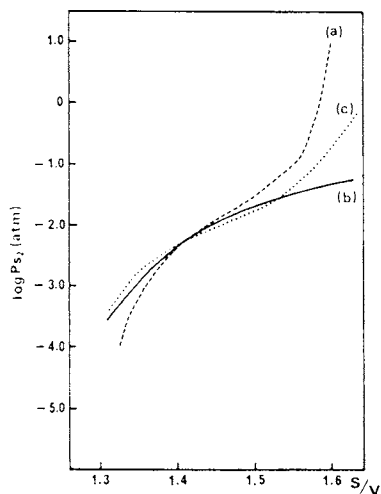


Fig. 11. Calculated and observed isotherms in the V-S system at 800°C. A broken line (a) is the observed P_{S_2} measured by authors⁸⁾ and solid line (b) and (c) are the calculated P_{S_2} by Oka et al⁸⁷⁾.

4. ま と め

硫黄分圧等温線はどのように作成され、またそれがどのように使用されるのかについて概説した。硫化物の等温線作成には実験上の困難さがともなうが、遷移金属硫化物の構造、物性の解明のためにも正確かつ精密な二成分系、あるいは多成分系の等温線のもつ重要性は増大するであろう。

謝 辞

本稿をまとめるにあたり、日頃から有益なご教示、討論を頂いている岡山理科大学教授中平光興先生、科学技術庁無機材質研究所川田功、小野田みつ子、佐伯昌宣、和田弘昭、芝田研爾の各博士に対し、また資料整理に加わって頂いた研究室の大学院博士課程、日野出洋文氏に対し深く感謝の意を表する。

著者らの研究は文部省科学研究費補助金の援助によるところが大きく付記して謝意を表する。

文 献

- 1) C. N. R. Rao, K. P. R. Pisharody, *Progr. Solid State Chem.* **10**, 207 (1975)
- 2) J. B. Goodenough, *Solid State Chemistry*, Ed., C. N. R. Rao, M. Dekker, New York (1974)
- 3) 中平光興, 結晶化学, 講談社(1973)
- 4) 日化第44秋季年会特別討論会〔層状化合物の物理と化学〕, 講演予稿集Ⅲ (1981)
- 5) H. Rau, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 831 (1972)
- 6) H. Rau, T. R. N. Cutty, J. F. R. G. De Carbalho, *J. Chem. Thermodyn.* **5**, 833 (1973)
- 7) 谷口雅男, 脇原将孝, “蒸気圧および気相-固相系反応の平衡圧の測定” 総説, 熱・温度測定と熱分析, pp 51-66 (1979)
- 8) M. Wakihara, T. Uchida, M. Taniguchi, *Mater. Res. Bull.* **11**, 973 (1976), 特公昭51-13757
- 9) 谷口雅男, 遠藤穂積, 新実験化学講座, 「無機化合物の合成 I」, 丸善
- 10) H. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 1368 (1978)
- 11) 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” (1977)
- 12) D. J. Young, W. W. Smetzter, J. S. Kirkaldy, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1221 (1973)
- 13) H. Braune, S. Peter, V. Neveling, *Z. Naturforsch.* **6A**, 32 (1951)
- 14) P. Budininkas, R. K. Edwards, P. G. Wahlbeck, *J. Chem. Phys.* **48**, 2859 (1968)
- 15) M. Wakihara, J. Nii, T. Uchida, M. Taniguchi, *Chem. Lett.* 621 (1977).
- 16) D. Detry, J. Drowart, P. Goldfinger, H. Keller, H. Rickert, *Z. Phys. Chem.* **55**, 314 (1967).

- H. Rickert “Treatise on Solid State Chemistry” vol. 4, N. B. Hannay (ed.) Plenum Press, New York-London (1976) pp 323-328.
- 17) H. Nakazawa, M. Saeki, M. Nakahira, *J. Less-Common Metals* **40**, 57 (1975)
- 18) H. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 2918 (1979)
- 19) 谷口雅男, “不定比化合物の安定領域” 総説, 熱測定, **5**, 19 (1978)
- 20) 水口寿則, 谷口雅男, 脇原将孝, 日化第44秋季年会(岡山), 講演予稿集 I, p.243 (1981)
- 21) 佐伯昌宣, 小野田みつ子, 日化第44秋季年会(岡山), 講演予稿集Ⅲ, p.1712 (1981)
- 22) M. Wakihara, T. Uchida, M. Taniguchi, *Met. Trans.* **9B**, 29 (1978)
- 23) T. Uchida, H. Hinode, M. Wakihara, T. Taniguchi, *ibid.* **1213**, 71 (1981)
- 24) 谷口雅男, 脇原将孝, 内田 隆, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **39**, 119 (1981)
- 25) F. Jellinek, *Acta Cryst.* **10**, 620 (1957)
- 26) H. Rau, *J. Less-Common Metals* **55**, 205 (1977)
- 27) M. Hansen, K. Anderko, “Constitution of Binary Alloys”, 2nd Edn. McGraw-Hill, New York (1958)
- 28) P. Toulmin III, P. B. Barton, Jr., *Geochim. Cosmochim. Acta.* **28**, 641 (1964)
- 29) H. Rau, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 425 (1976)
- 30) W. Burgmann, Jr., G. Urbain, M. G. Froberg, *Mem. Sci. Rev. Met.* **65**, 567 (1968)
- 31) R. C. Sharma, Y. A. Chang, *Met. Trans.* **10B**, 103 (1979)
- 32) H. Rau, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 931 (1976)
- 33) Y. O. Chen, Y. A. Chang, *Met. Trans.* **9B**, 61 (1978)
- 34) T. Rosenquist, *J. Iron Steel Inst.* **176**, 37 (1954)
- 35) G. Kullerud, R. A. Yund, *J. Petrology* **3**, 126 (1962)
- 36) H. Rau, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 1199 (1975)
- 37) H. Rau, *ibid.* **37**, 929 (1976)
- 38) R. C. S. Sharma, Y. A. Chang, *Met. Trans.* **11B**, 139 (1980)
- 39) M. Nagamori, *Met. Trans.* **7B**, 67 (1976)
- 40) A. H. Larson, A. W. Schlechten, *Trans. Met. Soc. AIME* **230**, 862 (1964)
- 41) J. Rasneur, C. Cauchemont, F. Marion, *Rev. int. Htes Temp. Réfract.* **14**, 267 (1977)
- 42) F. Jellinek, G. Brauer, H. Mütter, *Nature* **185**, 376 (1960)
- 43) F. J. Ruysink, F. Kadijk, A. J. Wagner, F. Jellinek, *Acta Crystallogr.* **24B**, 1614 (1968)
- 44) F. Kadijk, F. Jellinek, *J. Less-Common Metals* **19**, 421 (1969)
- 45) J. P. Delmaire, H. L. Brusq, *C.R. Acad. Sci.*

- 275C, 889 (1972)
- 46) K. Tatsuki, M. Wakihara, M. Taniguchi, *J. Less-Common Metals* **68**, 183 (1979)
- 47) W. Biltz, A. Köcher, *Z. Anorg. Alleg. Chem.* **248**, 172 (1941)
- 48) J. C. Wildervanck, F. Jellinek, *ibid.* **328**, 309 (1964)
- 49) R. E. Bell, R. E. Herfert, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3351 (1957)
- 50) N. Norimoto, G. Kullerud, *Carnegie Inst. Washington Year Book* **143** (1961)
- 51) J. P. Hager, J. F. Elliot, *Trans. Met. Soc. AIME* **239**, 513 (1967)
- 52) F. Jellinek, *Nature* **192**, 1065 (1961)
- 53) R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1487 (1974)
- 54) G. H. Moh, Gh. Udubasa, R. Hüller, *Metall (Berlin)* **28**, 804 (1974)
- 55) H. Rau, *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 765 (1980)
- 56) S. C. Schaefer, A. H. Larson, A. W. Schlechten, *Trans. Met. Soc. AIME* **230**, 594 (1964)
- 57) Y. Suzuki, T. Uchida, M. Wakihara, M. Taniguchi, *Mater. Res. Bull.* **16**, 1085 (1981)
- 58) M. S. Whittingham, "Chemistry of Intercalation Compounds: Metal Guests in Chalcogenide Hosts", *Prog. Solid State Chem.* vol. **12**, pp 44-99, Pergamon Press, London (1978)
- 59) F. Levy Ed., "Intercalated Layer Materials" in *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures* vol. 6, Reidel Publishing Co., 1979
- 60) 山中昭司, "層間化合物と電池" 解説, *電気化学*, **48**, 652 (1980)
- 61) M. B. Dines, *Mater. Res. Bull.* **10**, 287 (1975)
- 62) M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 315 (1976)
- 63) D. A. Winn, J. M. Shemilt, B. C. H. Steele, *Mater. Res. Bull.* **11**, 559 (1976)
- 64) R. Schöllhorn, A. Lerf, *J. Less-Common Metals* **42**, 89 (1975)
- 65) M. S. Whittingham, F. R. Gamble, Jr., *Mater. Res. Bull.* **10**, 363 (1975)
- 66) F. R. Gamble, T. H. Geballe, "Chalcogenide Intercalation Compounds" in *Treatise on Solid State Chemistry* vol. 3 Ed., N. B. Hannay, Plenum Press, New York (1976)
- 67) G. V. Subba Rao, M. W. Shafer, 文献56) の p.173-176
- 68) 和田 博, 内田 隆, 脇原将孝, 谷口雅男, 日本化学会第 43 春季年会予稿集 I, p.633 (1981)
- 69) H. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 2130 (1979)
- 70) H. Hinode, M. Wakihara, M. Taniguchi, *J. Less-Common Metals* **80**, 51 (1981)
- 71) R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *C.R. Acad. Sc. Paris* **267C**, 1135 (1968)
- 72) G. Kullerud, *Carnegie Inst. Washington Year Book* p 337 (1965)
- 73) Ø. Fischer, "Chevrel Phases: Superconducting and Normal State Properties", *Appl. Phys.* **16**, 1-28 (1978)
- 74) M. Wakihara, T. Katsura, *Met. Trans.* **1**, 363 (1970)
- 75) H. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 1173 (1980)
- 76) R. M. Geffken, K. L. Komarek, E. M. Miller, *J. Solid State Chem.* **4**, 153 (1972)
- 77) J. Ouvrard, R. Wandji, B. Roques, *J. Cryst. Growth* **13/14**, 408 (1972)
- 78) J. Mercier, S. Lakkis, *ibid.* **20**, 195 (1973)
- 79) M. Saeki, *ibid.* **36**, 77 (1976)
- 80) M. Taniguchi, M. Wakihara, Y. Shirai, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **461**, 234 (1980)
- 81) M. Wakihara, K. Kinoshita, H. Hinode, M. Taniguchi, *J. Cryst. Growth* (In Press)
- 82) T. Ohtani, H. Nakamura, M. Nakahira, M. Ishii, *J. Less-Common Metals* **77**, 185 (1981)
- 83) S. Mrowec, *Bull. Acad. Polon. Sci.* **15**, 517 (1967)
- 84) H. I. Kaplan, W. L. Worrell, "The Variation of the Electrical Conductivity of FeS with Sulfur Pressure at Temperatures between 670 and 900°C" in Ed. L. Eyring, M. O'keeffe, *The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids*, p 561 North Holland, Amsterdam, (1970)
- 85) J. B. Lightstone, G. G. Libowitz, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1025 (1969)
- 86) J. C. Ward, *Solid State Commun.* **9**, 357 (1971)
- 87) Y. Oka, K. Kosuge, S. Kachi, *J. Solid State Chem.* **24**, 41 (1978)
- 88) M. Nakano-Onoda, M. Nakahira, *ibid.* **30**, 283 (1979)
- 89) M. Taniguchi, M. Wakihara, T. Uchida, *Proc. of 9th Intern. Symp., Reactivity of Solids, Cracow, Preprints*, p 552 (1980)