

銅シェブレル相硫化物中への酸素拡散

川上義博, 生田博将, 日野出洋文,
内田 隆, 脇原将孝

(平成6年2月10日受理)

Oxygen Diffusion in Chevrel Phase Compounds

Yoshihiro Kawakami, Hiromasa Ikuta, Hirofumi Hinode
Takashi Uchida and Masataka Wakihara

(Received February 10, 1994)

Oxygen amount incorporated into Copper chevrel phase sulfides $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ powder was monitored by TG. Using a kind of relaxation method, the chemical diffusion coefficients of oxygen in $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$ was calculated by the weight change of the specimen. The chemical diffusion coefficients of oxygen was 10^{-13} - 10^{-16} cm²/s over the temperature range of 200-300°C and activation energy of diffusion was 157kJ/mol.

1. 序 論

Chevrel相化合物は、1971年フランスのRennes大学のChevrel¹⁾らによって初めて発表された化合物であり、その後構造、物理的性質の研究が数多く行なわれてきた。その一般式は、 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_{8-y}$ で表される三元系のモリブデンカルコゲナイドで、Mには数十種類の金属イオン、Xにはカルコゲン(S, Se, Te)が入ることが報告されている²⁾。

その構造(Fig.1)³⁾⁻⁵⁾は、ほぼ立方体である Mo_6S_8 クラスターがある距離を保ちながら三次元的に規則正しく配列し、そのクラスター間の隙間に第三成分金属元素Mが陽イオンとして入り込むことにより各クラスター間の結合を安定化させている。しかし、そのクラスターは接触するクラスターとの間の相互作用により単位格子ベクトルに対し平行に位置しておらず、三回反軸を中心にして約27°

回転し歪んでいる。そのため単位格子はFig.1で示した様に菱面体又は六方晶として取り扱うことができる。また、硫黄欠陥の位置はFig.1で示した三回反軸上に位置するクラスター頂点に選択的に存在することが知られている⁶⁾。

Chevrel相化合物の興味ある特徴として、第三成分金属Mの種類によっては超伝導特性を示すことや、高い上部臨界磁場、高電子伝導性等が挙げられる。そのため高機能性材料としての研究が盛んに行なわれてきた^{2),7)-10)}。M=Cuである銅シェブレル相硫化物($\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$)もこのような性質を持っており、超伝導、構造の研究だけでなく二次電池正極材料等の研究も行なわれている。

この銅シェブレル相硫化物が、酸素により高温で温度に依存しながら段階的に酸化され、その初期段階で酸素と固溶体を生成していることが報告されている¹¹⁾。しかし、その機構については明らかになっておらず、またその酸素との反応性についての研究もほとんどなされていないのが実状である。

そこで本研究では、緩和法の一つである熱天秤から得られる重量の時間変化から銅シェブレル相硫化物($\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$)への酸素の拡散を調べ、その化学拡散係数

東京工業大学工学部: 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1
Dept. of Chem. Engineering, Tokyo Institute of
Technology, 2-12-1 Ohokayama, Meguro-Ku, Tokyo 152,
Japan.

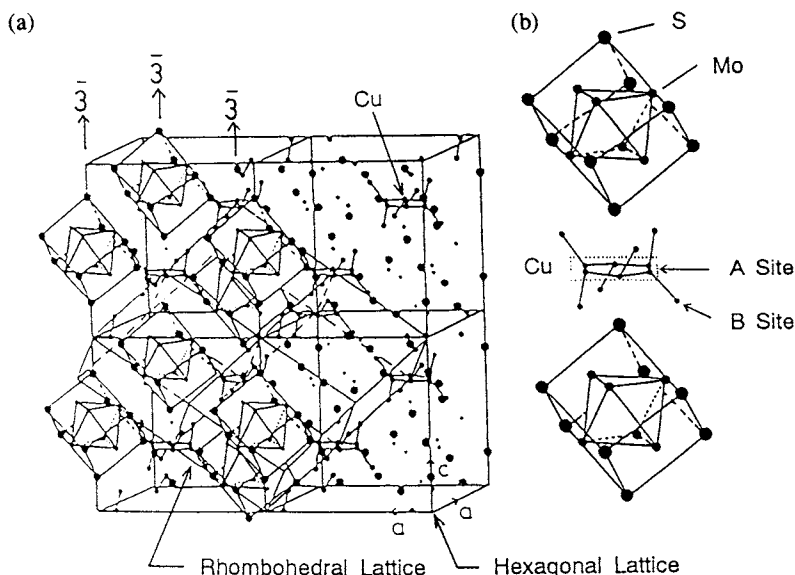


Fig.1 Crystal structure of $Cu_x Mo_6 S_{8-y}$
 (a) Unit cell of $Cu_x Mo_6 S_{8-y}$
 (b) The A-site and B-site between two $Mo_6 S_{8-y}$ clusters along the three-fold axis.

と見かけの活性化エネルギーを算出した。

2. 試料合成および実験方法

本研究で使用した $Cu_2 Mo_6 S_{7.8}$ は、Yamamoto¹²⁾らが確立した 1000℃における銅シェブレル相硫化物の単相領域図を参考にして合成した。出発試料としては、金属銅粉末 (99.9%, 200メッシュ, 添川理化学(株)製), 金属 Mo 粉末 (99.99%, 添川理化学(株)製), MoS_2 粉末 (99.9%, 和光純薬工業(株)製)を用いた。これらの試料を目的組成になるように所定の比に正確に秤量し、よく混合したのち石英管に入れ、真空に引きながら 400℃で 12時間ほど加熱、その後封じて、1000℃まで加熱しその温度で 2日間反応させた。反応終了後、この反応管を氷水中で急冷した。さらに、試料の結晶性、均一性を良くするため、取り出した試料を乳鉢でよく粉砕して再び真空封印し 1000℃で 24時間反応させた。

このように合成した試料について粉末 X線回折測定 (Ni フィルターを用いた Cu-K α 線: 理学電機社製回転対陰極超強力 X線回折装置ロータフレックス RU-200A) を行ない、単一相であることを確認した。

Fig.2に本研究で用いた実験装置の概略図を示す。本研究では、反応測定の自動化を考慮して市販の自動記録式の電気熱天秤 (島津製作所大秤量熱量測定装置 TGA-31) を改良したものを用いた。反応ガスは、空気ガス (1ml/s)

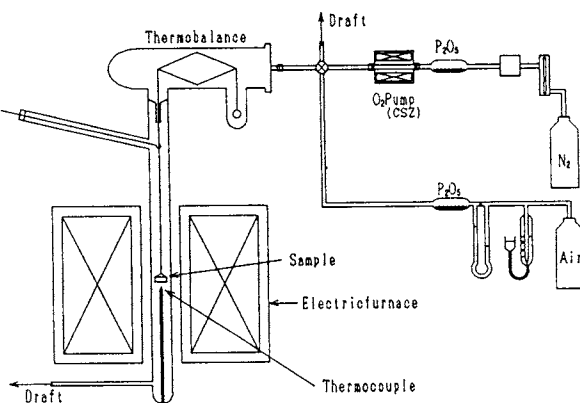


Fig.2 Schematic figure of TG apparatus.

を使用し、490-570Kの温度範囲で測定した。窒素ガスは電気炉の温度設定の時間やTGの定常待ちの間に反応容器中を不活性雰囲気にするために使用した。窒素ガス中の不純物酸素の除去は、カルシア安定化ジルコニア (15%CaO·ZrO₂, 内径7mm, 外径10mm, 日本化学陶業製)酸素ポンプを用いた¹³⁾。気体中の水分は、五酸化リン (P₂O₅) で除去した。試料重量は、約 50mg 程度とし、石英のつばに入れ装置内にセットした。また試料は、粒

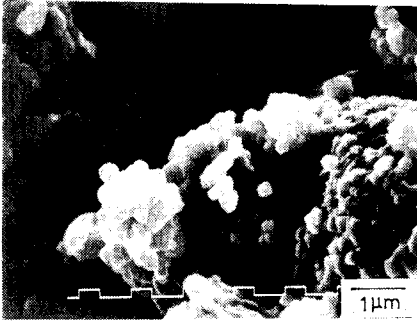


Fig.3 SEM photograph of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}$

径を揃えるために測定前にふるいで処理した。試料のSEM写真(Fig.3)を撮影したところ、粒子の大きさがほぼ均一であることが確認された。そこで、試料の平均的な粒径を、SEM写真とBET吸着法により測定した。その結果、ほぼ一致した値として得られ粒子半径は、 $a=0.17\mu\text{m}$ となった。

3. 拡散係数の算出方法

今回の実験では、測定に際して粉末の試料を用いている。球形状の試料に酸素がその半径方向に侵入していくものと考えられる。そのためその化学拡散係数の算出には、球座標におけるFickの第二法則の式¹⁴⁾が必要になる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1)$$

この形のままで、この式の解を求めるのは困難である。そこで次の様な新たな変数 u を、

$$u = rC(r) \quad (2)$$

と定義すると、式(1)は次の様な簡単な形に変換することができる。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (3)$$

この式は、球体の中心方向に向かっていった拡散流束を線形一次元流束に変換したのと同じと考えることができる。そこで次の様な測定条件に一致する境界条件、初期条件を用いて式(3)を変数分離法により解くと、式(4)が得られる。

$$\begin{aligned} u=0 \quad r=0 \quad t>0 \\ u=aC_0 \quad r=a \quad t>0 \\ u=rf(r) \quad t=0 \quad 0 < r < a \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right)$$

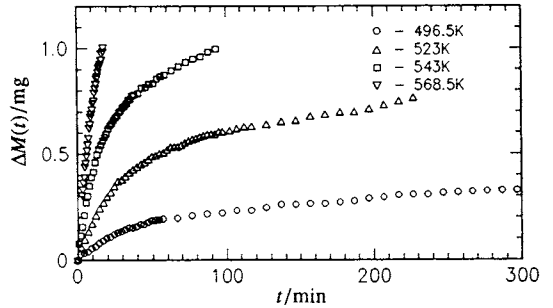


Fig.4 Weight change of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.8}\text{O}_2$ vs. time at various temperatures.

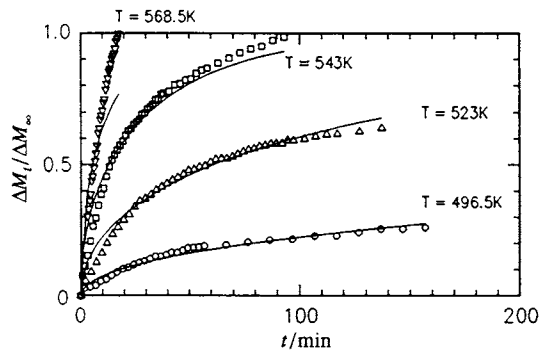


Fig.5 Solid lines show the theoretical curves fitted to the experimental data.

ここで“ a ”は球体の半径，“ r ”は半径方向の座標，“ C_0 ”は球体表面上の拡散種の濃度である。この式(4)に、SEM写真から測定された平均粒子半径を代入することにより、ある化学拡散係数 D における $\Delta M_t/\Delta M_\infty$ vs. t (理論曲線)を求めることができる(今回の算出では、級数項100項まで使用)。この理論曲線と実験から得られる重量の時間変化から求められる、 $\Delta M_t/\Delta M_\infty$ vs. t (実測曲線)を重ね合わせ、各測定時間における両者の差の二乗の和が最小になるような、理論曲線を示す D を試行錯誤法により算出した。

実際には、Fig.3を見てもわかるように試料粒子は完全な球体ではなかった。そのため拡散係数の解析は、形状の影響をあまり受けない初期の反応過程、すなわち粒子表面上の拡散過程に限定される。これは拡散係数が大きい場合顕著であり、Fig.5の523Kを見てもわかるように測定の後半では理論曲線からのずれが見られることから明らかである。

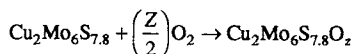
4. 結果と考察

Fig.4に、熱天秤により測定された銅シェブレル相硫化

Table 1 Values of chemical diffusion coefficient.

T/K	log \bar{D}_o	\bar{D}_o (cm ² ·s ⁻¹)
496.5	-15.6	2.5×10 ⁻¹⁶
523	-14.6	2.5×10 ⁻¹⁵
543	-13.9	1.3×10 ⁻¹⁴
568.5	-13.6	2.5×10 ⁻¹⁴

物(Cu₂Mo₆S_{7.8})の酸素固溶体生成時における重量の時間変化を示した。酸素とCu₂Mo₆S_{7.8}の固溶体生成反応は以下の様な反応で進行するものと思われる。



測定終了後の試料は粉末X線回折によりその相の状態を調べた。Fig.4を見てもわかるように、高温において反応が早く、特に520K以上で急激に反応が進行している。また高温(568.5K)で測定した試料のX線回折では反応の初期段階では見られないMoの酸化物(MoO₂, MoO₃)と思われるピークが見られる。よって測定の後半では、Cu₂Mo₆S_{7.8}の分解、特にMo₆S₈クラスターの分解が考えられる。そのため、Fig.4の結果から正確な ΔM_{∞} を得ることができない。本多¹⁵⁾らの研究では、酸素組成Zにおける格子定数の変化により銅シェブレル相硫化物Cu₂Mo₆S_{7.8}への酸素の固溶限界は、Z=1.2としている。そこで近似値として酸素組成がZ=1.2の時の重量変化を ΔM_{∞} とした。この様にして得られた $\Delta M_t/\Delta M_{\infty}$ vs. t 実測曲線と式(4)から求められる理論曲線(実線)との重ね合わせはFig.5に示した。この理論曲線は先にも述べたようにもっとも良く実測値と一致するように試行錯誤法で求めたものである。このときの拡散係数を固溶体生成時の酸素の化学拡散係数であるとした。各温度における拡散係数の結果は、Table 1に示す。得られた化学拡散係数Dは、いずれもかなり小さなものであるが、温度が増加するにつれて大きくなった。この温度依存性は、アレニウスプロット(Fig.6)の結果からも見られ、その直線の傾から酸素のシェブレル相硫化物Cu₂Mo₆S_{7.8}中への拡散における見かけの活性化エネルギーは、約157kJ/mol程度であった。

固溶した酸素の位置は現在検討中であるが、Yvon¹⁶⁾らは、三重回反軸上に存在する硫黄欠陥に選択的に酸素が進入することを報告している。今回の実験での粉末X線回折の結果では、酸素組成Z=1.2まで固溶しても構造を保っており、硫黄欠陥分以上の酸素が進入していると予想される。しかし硫黄欠陥分以上の酸素についての位置決定は行われていない。そのため今後、酸素が構造内で硫黄欠陥以外にどのような位置を占めているのかについて、その構造解析を進める必要がある。

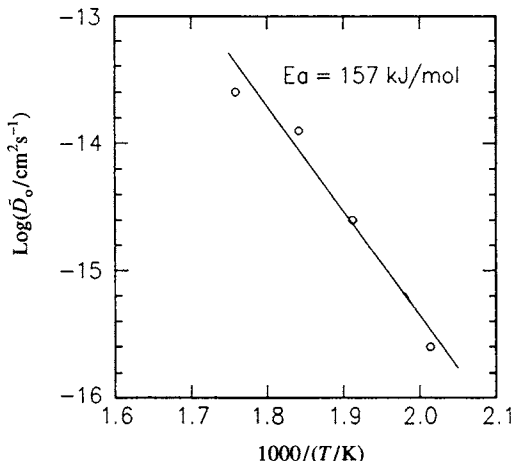


Fig.6 Arrhenius plot of chemical diffusion coefficients.

文献

- 1) R. Chevrel, M. Sergent and J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **3**, 515 (1971).
- 2) Ø. Fischer, *Appl. Phys.* **16**, 1 (1978).
- 3) P. J. Guillevic, H. Lestrat and D. Grandjean, *Acta Cryst.* **B32**, 1342 (1976).
- 4) M. Marezio, P. D. Derneier, J. P. Remeika, E. Corezwit and B. T. Matthias, *Mat. Res. Bull.* **8**, 657 (1983).
- 5) T. Uchida and M. Wakihara, *Thermochimica Acta* **174**, 201 (1991).
- 6) K. Yvon, "Current Topics in Material Science" (ed. E. Kaldis), vol.3, p.53, North-Holland Publ. Co. (1979).
- 7) Ø. Fischer, R. Odermatt, G. Bonghi, H. Jones. R. Chevrel and M. Sergent, *Physics Letters* **45A**, 87 (1973).
- 8) C. K. Banks, L. Kammerdiner and H. L. Luo, *J. Solid State Chem.* **15**, 271 (1975).
- 9) R. Flükiger, R. Baillif and E. Walker, *Mat. Res. Bull.* **13**, 743 (1978).
- 10) M. Wakihara, H. Hinode and C. Inoue, *Solid State Ionics* **53-56**, 413 (1992).
- 11) M. Taniguchi, M. Wakihara and S. K. Basu, *Solid State Ionics* **32/33**, 273-277 (1989).
- 12) S. Yamamoto, K. Matui, M. Wakihara and M. Taniguchi, *Mat. Res. Bull.* **18**, 1311 (1983).
- 13) 脇原将孝 熱測定 **10**(2), 53 (1983).
- 14) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion."

銅シェブレル相硫化物中への酸素拡散

Clarendon Press, Oxford (1956).

- 15) 本多英孝, 修士論文 東京工業大学 工学部化学工学科 (1993).
- 16) R. Cerny, K. Yvon, M. Wakihara and P. Fischer, J. Alloys and Comp. (投稿中).

生成する時の重量の時間変化をTGにより測定し, 酸素の化学拡散係数を算出した結果, 約495~570Kにおいて約 10^{-16} ~ 10^{-14} cm²/secの間で変化することがわかった。

- (2) 各温度で求めた拡散係数をアレニウスプロットした結果, 見かけの活性化エネルギーは157kJ/molと算出された。

要 旨

- (1) 銅シェブレル相硫化物(Cu₂Mo₆S_{7.8})が酸素固溶体を