

遷移金属硫化物の燃焼カロリーメトリー

日野出 洋文, 脇原 将孝, 谷口 雅男*

(平成6年8月8日受理)

Combustion Calorimetry for Transition Metal Sulfides

Hirofumi Hinode, Masataka Wakihara and Masao Taniguchi*

(Received August 8, 1994)

Enthalpy changes of combustion (ΔH_c) of nonstoichiometric compounds for Ti-S, Cr-S and Ta-S systems were measured by using a Tian-Calvet type twin-calorimeter. The experimental conditions for combustion calorimetry were discussed from the standpoint of (a) temperature of calorimeter, (b) oxygen partial pressure, (c) particle size of sample, (d) amount of sample. The enthalpies of phase transformation for Ti-S (4H- to 2H-TiS_x), Cr-S (trigonal- to rhombohedral-Cr₂S₃) and Ta-S (2S- to 3S-TaS_x, 3S- to 6S-TaS_x and 6S-TaS_x to 1S-TaS₂) systems were estimated. The relation between the ΔH_c of nonstoichiometric sulfides and the crystal structures were described.

1. 序 論

1.1 緒言

層状構造を有する遷移金属ジカルコゲン化物(MX₂; M=遷移金属, X=カルコゲン)は, その結晶構造を反映して, 電氣的, 磁氣のおよび光学的に大きな異方性を有し, また層間へ第三成分のインターカレーション反応を利用したリチウムの高エネルギー密度二次電池の正極材料としての研究も行われている。

遷移金属カルコゲン化物に関する高温の熱力学的実験は, 高温における装置材料の問題や, 反応性の高い腐食性ガスの発生などのためにかなり難しく, 信頼性の高いデータは希少である。

そこで, 双子伝導型カロリーメーターを用いて燃焼カロリーメトリーを行ない, 不定比硫化物の酸素酸化反応の反応熱を測定し, 各相間の転移熱の算出, 不定比領域の熱力学量と構造の関連性の考察を行った。以下においてTi-S¹⁾, Cr-S²⁾, Ta-S³⁾系硫化物での実験結果について述べる。

1.2 硫化物の呼びかたについて

Fig.1に1S-TaS₂と2H-TiS_xの結晶構造図(六方晶系の(1120)面)を示す。

遷移金属硫化物の綿密な構造解析はJelinek⁴⁾⁻⁶⁾の研究によるところが大きく, S-M-S(S: 硫黄, M: fully occupied layerの金属)のサンドイッチ構造をスラブ(slab)と呼び, このスラブをc軸方向に何層かとることにより, 硫化物の基本構造とした。一方, 硫化チタンは, 無機材質研究所で精力的に結晶構造が研究されている^{7),8)}が, 構造が硫化タンタルに比べて複雑であることから, 硫黄の層の

東京工業大学工学部化学工学科: 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

* 神奈川工科大学 工業化学工学科: 〒243-02 神奈川県厚木市下荻野1030

* Department of Industrial Engineering, Kanagawa Institute of Technology, Shimo-ogino, Atsugi-shi, Kanagawa-ken 243-02, Japan

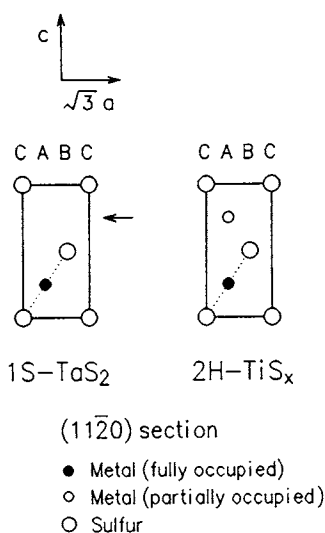


Fig.1 Crystal structures of 1S-TaS₂ and 2H-TiS_x (1120 plane).

数と結晶の対称性(hexagonal, rhombohedral 等)で硫化物の構造を表現している(Ramsdell命名法)。

本研究では、硫化チタンではRamsdell命名法で、硫化タンタルではJellinekの命名法で呼ぶことにする。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本研究で用いたカロリメーターは、当研究室で自作した双子伝導型カロリメーターと呼ばれるもので、650℃まで作動できるように設計されている⁹⁾。2個の伝導型カロリメーターを恒温体中の熱的対称の位置に設置し、サーモパイルの極性が逆になるように接続することにより、測定試料より生じた熱以外の熱変動を相殺するようになっている。このように、双子伝導型カロリメーターは、高い精度、分解能をもっており、微小熱量や精密な熱量測定に適している。

カロリメーターで発生した熱変化は白金-プラチネルサーモパイルにより電気信号(アナログ信号)に変換され、マイクロボルトメーターにより増幅を行ない、ADコンバーターによりデジタル信号に変換しRS-232Cインターフェースを介してパーソナルコンピューター(NEC PC-9801 F2)に送りこまれる。ADコンバーターの分解能は12bitであり、本システムで使用している入力電圧レンジ(-6.554 - 6.554 V)においては、1bit当たり1.6mVの分解能がある。

2.2 燃焼熱測定の留意点

燃焼カロリメーターとは、適当な酸化剤気体中(O₂,

F₂, Cl₂ 等)で試料を燃焼させ、その燃焼熱を測定するものである。本研究では酸化剤気体として酸素を用い、遷移金属硫化物を燃焼させて酸化物とし、その燃焼熱を測定している。カロリメーターの定義“明確に定義された広義の状態の変化に基づく熱の出入りを測る”を考えると、測定試料の反応前後のキャラクタリゼーションが重要になってくる。

我々の研究室では、これまでに種々の遷移金属硫化物の平衡硫黄分圧-組成等温線(以下等温線)を確立し、さらに粉末X線回折法による相の同定、構造解析、電気伝導度および磁化率測定などを行ってきた。これらの経験とノウハウに基づき、“明確に定義された(well-characterized)(組成および結晶相の明らかな)試料”を合成することができる。

燃焼後の試料については、粉末X線回折を行うことにより単一相であることを確認し、さらに酸化物の組成分析を行なった。Ti-S系化合物の場合、燃焼後の試料は、酸化物として最も安定なTiO₂(600℃までの燃焼温度ではアナターゼ型のみ)が得られた。また、Cr-S, Ta-S系化合物においては、それぞれの最高原子価酸化物であるCrO₂, Ta₂O₅に酸化されたが、V-S系化合物においては、その最高原子価酸化物であるV₂O₅の融点が比較的低いため(mp.690℃)、反応時間1時間程度では様々な価数の酸化物(VO₂, V₂O₃, V₂O₅)が生成した(ただし、組成分析を行なうための条件600℃ 24時間では、燃焼後の試料はV₂O₅単相となる)。そのため、V-S系では、測定精度の高い燃焼カロリメーターを行なうことは困難であった。

2.3 試料調製

当研究室で行ったTi-S¹⁰⁾, Cr-S²⁾, Ta-S³⁾系における相平衡研究の結果に基づき、以下に示すような試料合成を行ない、得られた各化合物は粉末X線回折法(CuKα)により相同定を行った。

2.3.1 Ti-S系化合物の合成

蒸留精製した試薬級硫黄(米山化学工業(株)製)と、金属チタン粉末(添川理化学(株)製、純度99.9%)を所定の比に混合し、石英管中に真空封印する。これを、400℃で約24時間反応させ、硫黄蒸気が残っていないことを確かめた後、950℃で3-4日間加熱し、急冷して取り出す。こうして得られた試料の硫黄組成は、 $x=1.656-1.928(x \text{ in TiS}_x)$ であった。

高硫黄組成($x=1.956$ と $x=1.998$)の試料は、さらに500℃で1-2日間反応させることにより得た。また、低硫黄組成($x=1.498-1.634$)の試料は、当研究室で確立した等温線(Fig.2)¹⁰⁾に基づき、硫化水素-水素系緩衝気体混合法により目的組成の試料を合成した。試料の組成分析

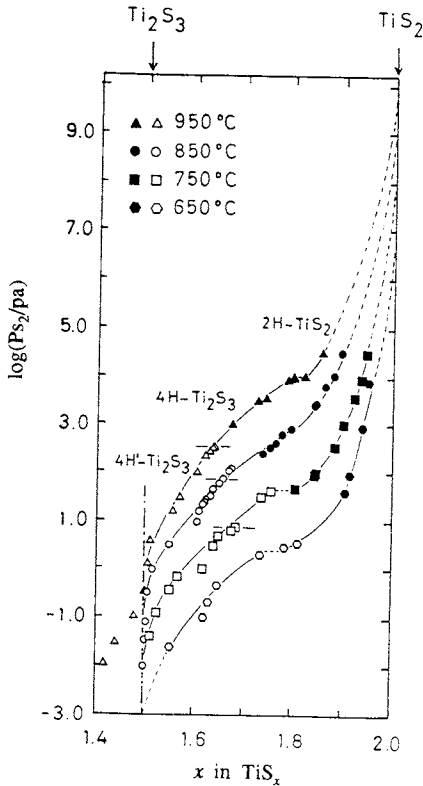


Fig.2 Equilibrium sulfur vapor pressure-composition isotherms in Ti-S system at certain temperatures.

は、40-60mgの試料を精秤し、空气中で950°C、16時間加熱して完全にTiO₂に酸化させる微熱重量法により求めた。

2.3.2 Cr-S系化合物の合成

市販の金属クロム粉末(99.9%, 添川理化学(株))を、磁製ボート上で硫化水素気流中800°C、2日間反応させる。メノウ乳鉢を用いて粉碎した後、再度800°C、2日間硫化することにより高硫黄組成の硫化クロム ($x > 1.5$, x in CrS_x) を合成し、出発試料とした。

各実験試料は、出発試料を当研究室で確立した等温線に基づき (Fig.3)²⁾, 800°Cで硫化水素-水素系緩衝気体混合法により三方晶系Cr₂S₃および菱面体晶系Cr₂S₃を合成した。組成は、約100mgの試料を空气中1000°Cで24時間加熱して完全にCr₂O₃に酸化した前後の重量変化より算出した。

2.3.3 Ta-S系化合物の合成

薄板状(厚さ0.15mm)のタンタル(三和金属(株)製、純度99.9%)を針状に裁断し、アセトンで表面を洗う。針状タンタルを石英製枝管付き封印管の底部に入れ、枝部分には顆粒状硫黄(和光純薬工業(株)製、純度99.9999%)

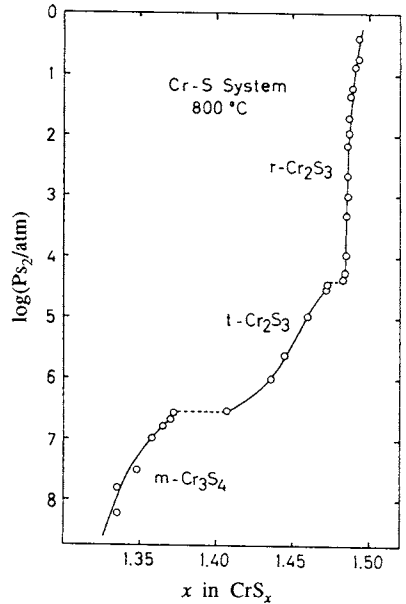


Fig.3 Equilibrium sulfur vapor pressure-composition isotherms in Cr-S system at certain temperatures.

を $S/Ta=2.1$ となるように入れ、真空中に引き5時間以上保った。この際底部は約700°Cにゆっくり加熱するが、これはタンタル中に水素が残存し、反応の際封印管の爆発につながると報告がなされているからである¹¹⁾。その後徐冷し、硫黄を封印管底部に落下させ、真空封印する。1000°Cの電気炉中で約2週間反応させる。このとき、cold tip法を用い、封印管を長くし、一端の温度を硫黄の融点以下にすることにより、反応していない硫黄を液体として存在させ、硫黄による爆発を防ぐと共に、封管中の硫黄分圧を飽和させることにより1S-TaS₂ができる条件としている。一度反応させた後、取り出して乳鉢で粉碎し、未反応のタンタル金属をフルイ(#100)により取り除き、組成分析の後、一度目と同様に硫黄を加えて石英管中に真空封印し、1000°Cで2週間反応させる。この様にして得た硫化タンタル(1S-TaS₂)の組成は、TaS_{1.998}-TaS_{2.000}であった。

上記のTaS₂を当研究室で開発した水素-硫黄蒸気飽和混合法¹²⁾を用い、等温線 (Fig.4)³⁾に基づき950°Cまたは1000°Cにおいて1.5-7時間還元させ、目的組成の試料を合成した。

試料の分析は、100mg程度の試料を精秤し、空气中950°Cで48時間加熱し、完全にTa₂O₅に酸化させる微熱重量法により求めた。

また、2S-TaS₂相試料の合成をGamble¹³⁾の報告を参考にして行った。1S-TaS₂を合成するために1000°Cで2週間

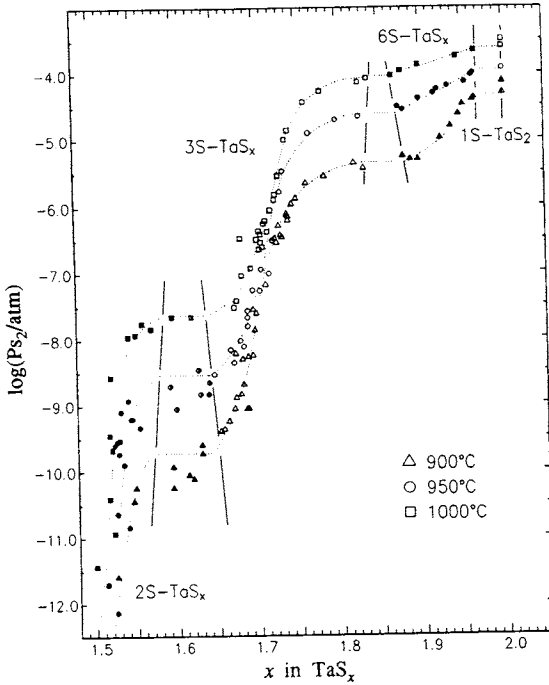


Fig. 4 Equilibrium sulfur vapor pressure-composition isotherms in Ta-S system at certain temperatures.

反応させて取り出した試料に Ta/S = 2 となるように硫黄を加え、石英管中に真空封印した後、410°Cで11日間反応させ、引き続き 900°Cで 6 日間反応させ、その後約 1.5°C/minの速度で冷却した。得られた試料の粉末X線回折によると、6S-TaS₂および2S-TaS₂の回折ピークが観測された。得られた二相の格子定数は、

$$2S-TaS_2; a=3.302\text{\AA}, c=12.10\text{\AA}$$

$$6S-TaS_2; a=3.339\text{\AA}, c=35.85\text{\AA}$$

と算出された。これらの値は、文献値^{4),13)}

$$2S-TaS_2; a=3.30\text{\AA}, c=12.04\text{\AA} \quad \text{Gamble}^{13)}$$

$$6S-TaS_2; a=3.335\text{\AA}, c=35.85\text{\AA} \quad \text{Jellinek}^{4)}$$

とよい一致を示し、微熱重量法によりその組成は、TaS_{1.994}と求められた。

2.4 反応条件の確立

2.2で述べたように、本研究を進めるにあたり測定時間(約1時間)内に試料が完全燃焼して、単相酸化物となる実験条件の確立を目指した。反応条件としては、(a) 温度、(b) 雰囲気(酸素分圧、流速)、(c) 試料の粒径、(d) 試料の量を考えた。

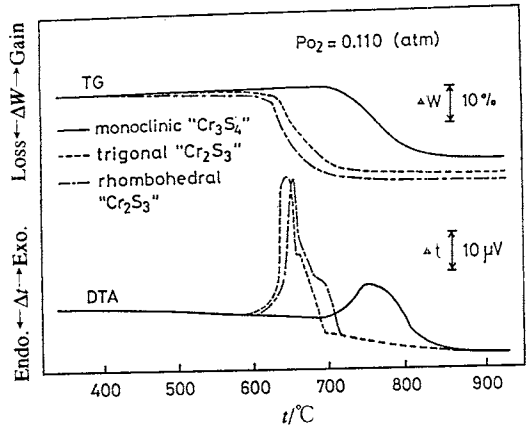


Fig. 5 TG-DTA curves for m-"Cr₃S₄", t-"Cr₂S₃" and r-"Cr₂S₃" at 10°C/min (sample amount 10 mg).

2.4.1 反応温度

反応温度を決定するためにTG-DTA装置を用いて、試料の酸化開始温度を測定した。硫化チタンの場合、当研究室ボスラ¹⁴⁾の酸化反応の動力学的の研究により、380°C以上で酸化反応が起こることが分かっている。そこで、482°C→453°C→406°Cと温度を変化させた。それによると、硫化チタンでは、他の条件が同じ場合、燃焼温度が高くなると未反応の硫化チタンが残り易い傾向が有ることがわかった。この原因としては、酸化反応による自己発熱によって試料の粒子が融解し表面を覆うために、それ以上酸化反応が進まず、内部に未反応の硫化物が残ると考えられる。

同様に、硫化クロムの場合の反応温度の決定にあたっては、当研究室茂垣ら¹⁵⁾の研究結果を参考にした。茂垣らのTG-DTA曲線をFig.5に示す。この図から、単斜晶系Cr₃S₄は700°C付近で、三方晶系および菱面体晶系Cr₂S₃は600°C付近で酸化が起こることがわかる。本研究で用いたカロリメーターの上限温度が 650°Cであることから、予備実験として600°Cから5°C刻みに温度を上げてCr₂S₃相試料の燃焼実験を行った。625°C以下ではピークがブロードになってしまい、ベースラインへのもどりも不完全であったが、630°Cではベースラインにもどる曲線が得られた。このことから反応温度を630°Cと決定した。なお、Cr₃S₄相試料では実験温度範囲において小さいブロードなピークしか得られず、測定が不可能であった。

硫化タンタルでは、TG-DTA測定の結果より測定温度を611°Cと設定した。

2.4.2 雰囲気

空気および酸素を混合することにより、酸素分圧を制

御し、最適条件を求めた。全ての硫化物試料において、高い酸素分圧では未反応の硫化物が残りやすい傾向を示した。また、酸素分圧が低い場合には、測定されるピークの形がブロードになってしまい、再現性の良い結果が得られないなどの問題が生じた。この相反する点に注意しながら、最適条件を確立し、硫化チタンでは、 $P_{O_2} = 4.0 \times 10^4$ [Pa]、硫化クロムでは、温度の項で説明したように反応が進行しにくいことから $P_{O_2} = 1.0 \times 10^5$ [Pa] とし、また、硫化タンタルでは、 7.0×10^4 [Pa] とした。

混合ガスの流速は、ピーク形状、再現性、ガスによる熱の逃げ、酸化に対する酸素供給量などを考慮して、 $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ とした。

2.4.3 試料粒径

試料の粒径の燃焼熱に対するの影響を調べるため、メッシュ数(JIS規格) $150 < d < 270$ および $325 < d < 400$ の粒径範囲の試料について、他の条件を同じにして実験を行った。 $150 < d < 270$ の粒径の試料について燃焼後の試料を粉末X線回折で同定したところ、全ての硫化物で未反応硫化物のピークは認められなかった。 $325 < d < 400$ の粒径の試料では、未反応硫化物の回折ピークが認められた。よって $150 < d < 270$ の粒径すなわち $53 \mu\text{m} \phi$ - $104 \mu\text{m} \phi$ の粒径の試料を実験に用いた。

2.4.4 試料量

試料の量を5, 10, 15, 20mgと変えて実験を行ったところ、試料の量が多い場合、反応時間が長くピークの形がブロードになり、ベースラインにもどる時間も長くなるばかりか、再現性も悪くなった。一方、試料の量が少ない場合は、測定される熱量が少なくなり、誤差の影響が大きくなる。これらの点を考慮して、試料量を約10mgとした。

2.5 実験手順

外径8mmのガラス管(硫化チタン：パイレックス；硫化クロム，硫化タンタル：石英)を引きのばし、外径3-4mm程度にしたものの先をふくらませて直径9mmほどの肉厚の薄い球にし、これをサンプルホルダーとして用いる。このサンプルホルダーにガラス管で自作したロートを用いてホルダー管壁に試料が附着しないように注意して試料を約10mg入れ、0.01mgの単位まで精秤する。その後約30分間脱気して真空封印し、このアンプルをガラス管の先端に取り付けセル内にセットする。

セルの構成図をFig.6に示す。試料をセットしたセルをあらかじめ 550°C で30分間予熱(硫化チタンでは 350°C で15分間)した後、一定温度(硫化チタン： 460°C ，硫化クロム： 630°C ，硫化タンタル： 611°C)に保たれた恒温体中のカロリメーター内にセットした。この際、熱的平衡に達するまでに硫化チタンでは1時間、硫化クロ

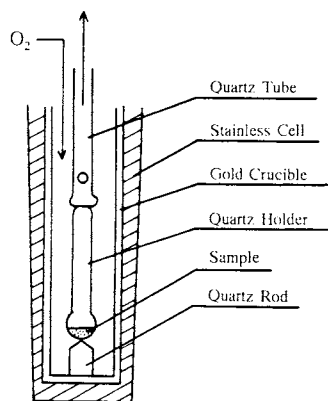


Fig.6 Combustion arrangement in the calorimeter cell.

ムでは1.5時間、硫化タンタルでは2時間をそれぞれ要した。

P_2O_5 により微量含まれる水分を除去した空気と酸素の混合ガスを(硫化クロムでは酸素のみ)セルの管頭より系内に導き、ガラス管の先端にあけた穴より排気する。混合ガスは予熱の段階から流速 $2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ で連続して流し、系内が完全に反応条件の酸素分圧になり、気体を流した状態で熱的平衡になるように配慮した。

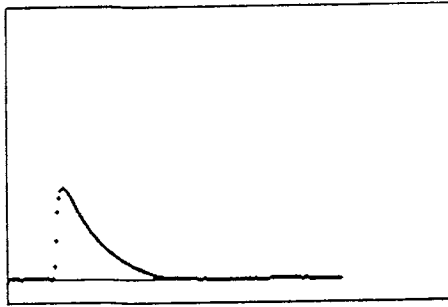
熱的平衡に達した後、ガラス管を上から押しつけ、アンプルの先端部(球の底部)を破壊することにより反応を開始させた。

Fig.7に実際に得られた硫化クロムの場合のディスプレイ画面のハードコピーの一例を示す。グラフは、縦軸が起電力でフルスケール 1.5 mV ，横軸が時間でフルスケール120分である。ピーク面積は、1秒ごとに起電力を読み込み、シンプソン法を用いて計算して求めた。反応開始から終了まで30~40分を要した。

反応後の試料は、セルから取り出した状態およびそれを粉碎した状態の2度に分けて粉末X線回折により試料の同定を行った。その結果、全ての試料で最高原子価の酸化物(TiO_2 ， Cr_2O_3 ， Ta_2O_5)の回折ピークのみが得られた。しかしながら、酸化物のEPMA分析を行ったところ、硫化チタンの場合、組成 $x=1.5$ 付近(x in TiS_x)の試料では5mol%， $x=2.0$ 付近では2.4mol%の残留硫化チタンが検出された。そこで、この値を全実験組成について直線的に補正し実験結果とした。

2.6 キャリブレーション

本研究で用いたカロリメーターではキャリブレーション(校正付け)を行い、キャリブレーションファクターを求める必要がある。キャリブレーションファクターは、一種の装置特性であるから、実際の測定とはほぼ同じ



始点 : (366 , .4928)

終点 : (1392 , .5024)

RUN No.	12
測定日	'88/ 5 / 27
x in Cr S x	1.478
重量 (mg)	9.08
面積	637.4091
Q (J)	85.22734
ΔH_{com} (kJ/mol)	932.8694

データファイルしますか (y / n) ?

Fig.7 Graphic display of experimental result.

方法で得るのが好ましい。

そこで、遷移金属硫化物の燃焼カロリメトリーでは、 NbO_2 が Nb_2O_5 になる酸化反応を用いた。 NbO_2 は市販の試薬級 Nb_2O_5 を H_2 気流中 $950^\circ C$ で14時間反応させ還元することにより得た。微熱重量分析により組成を調べたところ、 $NbO_{2.002}$ と求められた。また、粉末X線回折により NbO_2 単相であることを確認した。

NbO_2 が Nb_2O_5 になる酸化反応の燃焼熱 ΔH を、パソコン用熱力学データベースMALT⁽⁶⁾により算出した($-\Delta H = 153.649 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at $611^\circ C$ ^{(6-a), (6-b)})。 NbO_2 の量を変化させて燃焼熱測定を行い、計算熱量と出力ピーク面積をプロットし、最小二乗法により直線の傾きを求め、キャリブレーションファクターとした(Fig.8)。

3. 実験結果と考察

3.1 燃焼エンタルピーおよび転移エンタルピー

3.1.1 Ti-S 系化合物

実験で得られた各組成 1 mol 当りの燃焼反応のエンタルピーを Table 1 に示し、硫黄組成に対してプロットしたものを Fig.9 に示した。図において、平均偏差をエラーバーで示した。

当研究室で確立した等温線(Fig.2)によると、4H相から2H相への相転移は1次転移であり、等温線に不連続を生じている。一方、4H'相から4H相への相転移は2次あるいはより高次の相転移であり、等温線は連続している。本研究で得られた燃焼エンタルピー (ΔH_c)の結果(Fig.9)においても、 ΔH_c は、4H'相から4H相へは実験誤差範囲内で連続しており、4H相から2H相へは明らかに不連続を生じている。

4H相と2H相の燃焼反応のエンタルピー差から相転移

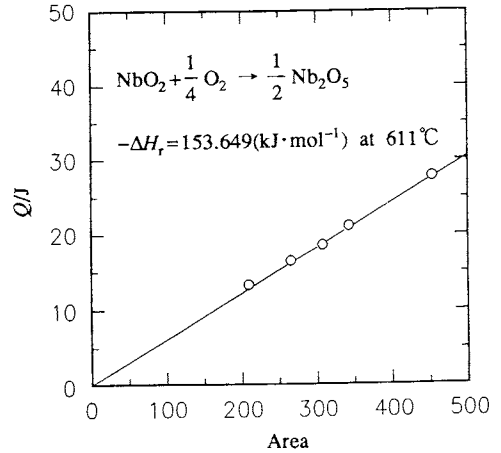


Fig.8 Calibration curve at $611^\circ C$ by combustion of NbO_2 .

のエンタルピー($-\Delta H_f$)を算出した。

$$-\Delta H_f = 75 \text{ kJ/mol}$$

ここで、燃焼エンタルピーと構造の関連性について考える。本研究では、固体を取扱っているのでエンタルピー $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ のうち、 $\Delta V = 0$ とし、さらに(内部エネルギー ΔU)=(結晶の凝集エネルギー U_0)とみることができる。これより、硫化物が酸化する過程を Fig.10 のように考える。すなわち、硫化物 MS_2 が金属 $M(g)$ と硫黄 $S(g)$ に遊離した後、酸素と反応して酸化物になるとする。

$$-\Delta H_c = U_0 - (\Delta H_{cM} + \Delta H_{cS}) \quad (1)$$

Table 1 The enthalpies of combustion for the Ti-S system.

x in TiS_x	$-\Delta H_c$ (observed) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
4H'- TiS_x phase	
1.498	1025
1.513	1080
1.542	1092
1.575	1103
1.643	1110
4H- TiS_x phase	
1.656	1102
1.687	1110
1.710	1108
1.739	1109
1.765	1111
1.801	1119
2H- TiS_x phase	
1.826	1045
1.866	1077
1.917	1102
1.928	1131
1.956	1184
1.998	1249

Table 2 The enthalpies of combustion for the Cr-S system.

x in CrS_x	$-\Delta H_c$ (observed) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
t- CrS_x phase	
1.402	385.8
1.419	517.9
1.424	582.1
1.429	644.8
1.442	822.7
1.457	850.0
1.461	851.6
1.471	855.5
r- CrS_x phase	
1.478	938.6

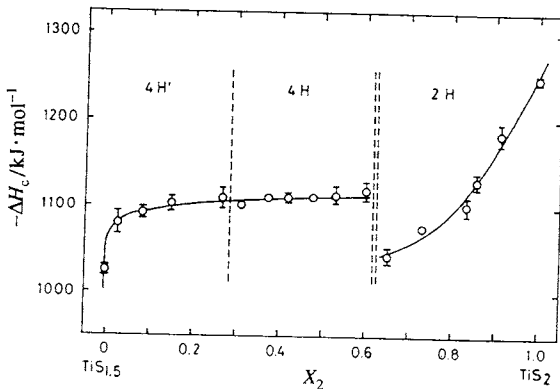


Fig.9 The heat of combustion for the Ti-S system.

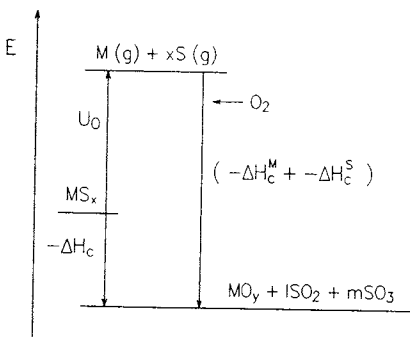


Fig.10 Schematic diagram of the energy state.

ここで、 ΔH_{cM} と ΔH_{cS} はそれぞれ金属Mと硫黄Sの燃焼熱である。本研究では、完全燃焼により最終酸化物は $\text{TiO}_2(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Ta}_2\text{O}_5)$ と一定しているの。これより、燃焼熱の組成依存性が硫黄組成の増加に伴って一次もしくは二次に近い形で単調増加するならば、硫黄の化学量論的影響が主と考えられる。しかし、この依存性に急激な変化あるいは段差が認められる場合は、硫化物の構造変化に由来する安定性の変化と考えられる。

ここで、安定な格子を構成元素まで破壊するのに必要なエネルギー(+ U_0)が燃焼熱($-\Delta H_{cM}-\Delta H_{cS}$)により補われるとすれば、凝集エネルギー U_0 が大きいほど全体としての燃焼熱 $-\Delta H_c$ は小さくなると考えられる。

Fig.9を見ると、 $\text{TiS}_{1.50}$ で急激な燃焼熱($-\Delta H_c$)の減少が見られる。この組成では、partially occupied layerの金属が全サイトの内の1/3を占めている。この様に、partially occupied layerの金属が層内でorderingすることが凝集エネルギー U_0 を増大させ(結晶は安定化している)、燃焼熱を減少させる要因となっていると考えられる。

3.1.2 Cr-S系化合物

各組成1モル当たりの燃焼反応のエンタルピー ΔH_c を**Table 2**に示す。また、この値を硫黄組成に対してプロットし、標準偏差をエラーバーとして示した(**Fig.11**)。

等温線(Fig.3)から、三方晶系 CrS_x と菱面体晶系 CrS_x とのあいだに二相共存領域があることがわかる。これは、転移が一次転移であることを示唆しているが、本研究の結果でも相間の燃焼エンタルピーには不連続を生じており、やはり一次転移であることを示している。また、三方晶系 CrS_x 相と菱面体晶系 CrS_x 相の間の相転移エンタルピーは、 $-\Delta H_t=83.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と見積もられた。

三方晶系および菱面体晶系 CrS_x 相では、硫化物の硫

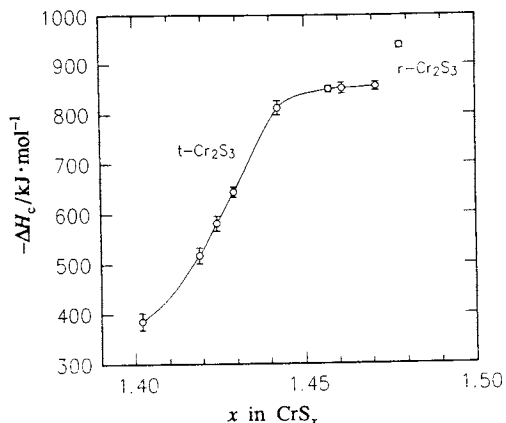


Fig.11 The heat of combustion for the Cr-S system.

黄組成が小さいほど求められる燃焼エンタルピーは小さく、Ti-S系で述べた燃焼エンタルピーと構造の関連性から考えると、Cr-S系では、硫黄組成が小さいほど結晶は安定化しているといえる。さらに、この領域の硫化物は、定比Cr₂S₃のpartially occupied layerに金属原子(Cr)が入り込んでいる構造を有していることから考えると、このpartially occupied layerのCr原子そのものの存在が結晶の安定化に大きく影響しているものと思われる。

Danielewski ら¹⁷⁾は、再平衡法を用いて、不定比のCr₂S₃中における欠陥原子(Cr)の化学拡散係数を算出している。これによれば、クロム硫化物中の欠陥濃度が比較的高い場合でも、欠陥移動度はその濃度に依存しない。従って、欠陥原子同士の相互作用やclusteringといったものは重要ではなく、欠陥原子はランダムに硫化物中に存在していると考えられる。また、Mikami ら¹⁸⁾は、不定比Cr₂S₃の電導度と欠陥原子がランダムに存在すると仮定したとき、Cr²⁺-Cr³⁺対の濃度との関係に直線性を見出し、この化合物の電導性はCr²⁺→Cr³⁺の電子のホッピングに由来するとしている。これらの議論を参考にすると、partially occupied layerの上のCr原子は互いにあまり強い相互作用を持たず、欠陥金属(Cr)はランダムに存在している。よって、結晶の凝集力の大小は層に平行な方向というよりもむしろ層に垂直な方向の相互作用の方が重要であるといえる。

ここで、菱面体晶系および三方晶系Cr₂S₃の構造をc軸に平行な断面に注目して考えてみることにする。両者の構造の違いは、partially occupied layerの金属の位置の規則性の差である。これらにCr原子が固溶して不定比Cr₂S₃相が生成する場合、Cr原子の入る位置のタイプが菱面体晶系では1種類しかないのに対して、三方晶系では2種類ある。これらをそれぞれA, B, Cとする(Fig.12)。

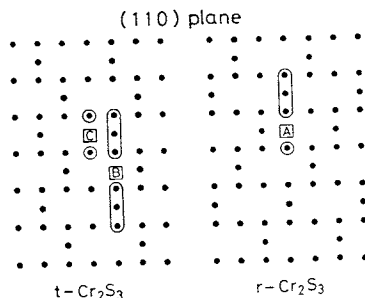


Fig.12 Schematic projection of Cr layers in the trigonal and the rhombohedral Cr₂S₃ on the (110) plane.

硫黄のサイトは全て占有されているので、どのクロムも硫黄に八面体配位されている。今仮にAサイトに1つのクロムが固溶したとすると、このクロムが入り込む前は18個の硫黄に対して4個のクロムが関与していたので、クロム1個当たり4.5(18/4)個の硫黄が関与していたと考えられる。クロムが入り込んだことにより18個の硫黄に対して5個のクロムが関与することになり、クロム1個当たり硫黄は3.6(18/5)個、全体として関与する硫黄の数は(4.5-3.6)×4=3.6個減ったことになる。同様に、Bでは3.43個、Cでは4.00個減る。三方晶系ではBとCに入る確立はそれぞれ1/2と考えられるから

$$\begin{aligned} \text{菱面体晶系 CrS}_x & \quad -3.60 \\ \text{三方晶系 CrS}_x & \quad (-3.43 \times 1/2) + (-4.00 \times 1/2) = -3.72 \end{aligned}$$

と求められ、三方晶系の方がクロムの固溶に対して関与する硫黄の数の減り方が大きいので、それだけc軸方向のつながりが効率的に行われていることになる。もしここで、菱面体晶系CrS_xにある程度の構造安定性が仮定できるとすると、定比Cr₂S₃(菱面体晶系)にクロムが固溶していく場合、初めのうちは構造的な安定性で菱面体晶系を保っているが、一定量固溶すると対称性を失い、より大きな安定化エネルギーを得られる三方晶系に転移すると考えられる。

3.1.3 Ta-S系化合物

実験で得られた各組成1 mol当りの燃焼反応のエンタルピーをTable 3に示し、硫黄組成に対してプロットしたものをFig.13に示した。各点において平均偏差をエラーバーとして表示した。

等温線(Fig.4)によると、2S相、3S相、6S相、1S相の各相間の相転移は1次転移であり、各等温線に不連続を生じている。本研究の結果も各相間でエンタルピー曲線は大きな不連続を生じており、相平衡実験の結果と一致した。燃焼エンタルピーの差から各相間の転移のエンタ

Table 3 The enthalpies of combustion for the Ta-S system.

x in TaS_x	$-\Delta H_c$ (observed) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
2S-TaS_x phase	
1.500	1215
1.517	1224
1.529	1228
1.551	1239
1.595	1243
3S-TaS_x phase	
1.646	1129
1.678	1126
1.683	1132
1.693	1177
1.710	1202
3S-TaS_x phase	
1.728	1249
1.737	1255
1.760	1258
1.780	1262
1.798	1263
1.817	1265
1.825	1269
6S-TaS_x phase	
1.879	1301
1.898	1310
1.934	1314
1.945	1316
1.963	1324
1S-TaS₂ phase	
2.000	1389
(2S+6S)-TaS₂ phase	
1.994	1366

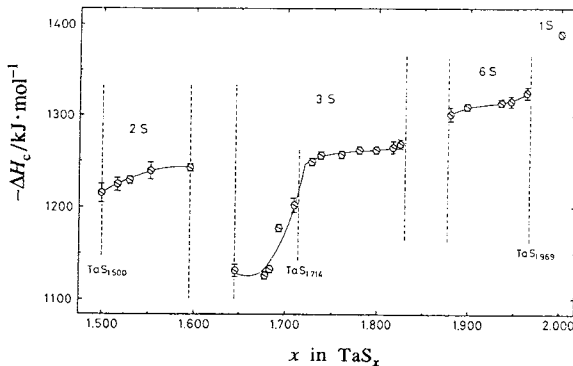


Fig. 13 The heat of combustion for the Ta-S system.

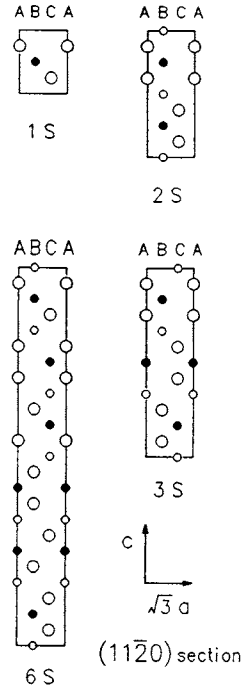


Fig. 14 Crystal structures of Ta-S system ($11\bar{2}0$ plane).

ルビーが以下の様に見積もられた。

$$-\Delta H_f (2S \rightarrow 3S) = -114 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_f (3S \rightarrow 6S) = 32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_f (6S \rightarrow 1S) = 65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2S-TaS₂相と6S-TaS₂相の共存試料(TaSi_{1.994})の燃焼反応のエンタルピーもTable 3中に示した。

ここで、1S-TaS₂、6S-、3S-、2S-TaS_xの各構造をFig.14に示す。定比のTaS₂はCdI₂型、他の不定比TaS_xはvan der Waals gap中にTa原子が入り込んでpartially occupied layerを形成しており、金属に対する硫黄の配位の仕方も異なっている。1Sでは、スラブ内のタンタルは硫黄のoctahedral位置に存在し、3Sと2Sではtrigonal prismaticに配位し、6Sではoctahedral配位(以下OH配位)とtrigonal prismatic配位(以下TP配位)が交互に積み重なっている。

観測される熱量が小さいほど結晶の凝集エネルギーが大きく、結晶が安定に存在すると考えられることは上で述べた。この考えによると、Ta-S系のうち、3S、6S、1S相はこの順にエネルギー的に安定である。このことについて、Huinsmanら¹⁹⁾は、結晶場理論と分子軌道法を用いて遷移金属の固体中でのTP配位の安定性を論じている。その中で彼等は、遷移金属のd電子の共有結合性がTP配位をOH配位より安定化させていることを示唆して

いる。これより、 $1S \rightarrow 6S \rightarrow 3S$ の順でより安定なTP配位が多くなる相ほど燃焼熱($-\Delta H_c$)が減少して結晶が安定化すると理解される。

また、 $2S$ - TaS_2 と $6S$ - TaS_2 の共存相の燃焼熱は、 $1S$ - TaS_2 相の燃焼熱より低くなっている。これからも $2S$ 、 $6S$ 相中のTP配位が $1S$ - TaS_2 中のOH配位より安定であることがわかる。

ここで、単純に考えると $6S$ 相ではTP配位とOH配位を持つスラブがちょうど半分づつ積み重なっているの、 $1S$ - $6S$ 相間、 $6S$ - $3S$ 相間の転移のエンタルピーは同程度の大きさになると予想される。しかしながら、実際に観測された燃焼熱の差から考えると $-\Delta H_1(6S \rightarrow 1S) = 65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-\Delta H_1(3S \rightarrow 6S) = 32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。このように約2倍ほど $6S$ - $1S$ 間の転移熱が大きくなる要因として、

1) 配位子場による安定化エネルギーは、金属イオンと配位子(この場合硫黄)との結合の全エネルギーのほんの5~10%の割合であることから、転移のエンタルピーの全てがこのスラブ内の配位の差(TPとOH)であるとは言えない。

2) partially occupied layerの金属の影響等が考えられる。

一方、 $2S$ 、 $3S$ 相間はやや違った傾向を示している。全体的には $2S$ 相の方が $3S$ より安定しているといえるが、 $3S$ 相の低硫黄組成側($x=1.7$ 付近)の燃焼熱が大きく落込み、この付近に非常に安定な状態が存在していることを示し、それが $2S \rightarrow 3S$ 相の転移エンタルピーを負にしている。ここで、平衡硫黄分圧一組成等温線を見ると、 $x=1.7$ 付近で等温線の傾きが大きくなっており、やはり安定な状態の存在を示唆している。 $2S$ 相と $3S$ 相では配位の仕方は全く同じであるから、それ以外の要因が働いてこのような安定な状態を作りだしていると思われる。その要因の一つとして、partially occupied layerのorderingが考えられる。この組成付近でpartially occupied layer内のTaが対称性良く配置し、それがエネルギーの安定化に最も大きく寄与していると考え、このときの x よりも組成が大きくても小さくても対称性が破壊され、安定性は減少する。 $2S \rightarrow 3S$ 相の転移エンタルピーが負になるのはこの様にして説明することができる。また、 $1.646 \leq x \leq 1.720$ の範囲を除けば $2S$ 相と $3S$ 相のエンタルピーは連続している($2S$ の曲線の延長上に $3S$ の曲線がある)ようにも見える。つまり、 $2S$ 相と $3S$ 相は連続したものではないが、結晶の安定化エネルギーに対する結晶構造の寄与は同程度だと考えられる。

また、等温線での曲線の立上がりが見られない $6S$ 相ではエンタルピー曲線の落込みがないのに対し、等温線

の鋭い立上がりがある $3S$ 相では大きな落込みが見られる。すなわち、安定な状態が相内に存在していることから、同様に $2S$ 相内($x=1.5$ 付近)にもpartially occupied layerの金属のorderingに基づく安定な状態が存在しているものと予想される。

文 献

- 1) N. Kuwata, M. Nishio, H. Hinode and M. Wakihara, *Thermochim Acta* **109**, 181 (1986).
- 2) T. Uchida, K. Asakura, M. Wakihara and M. Taniguchi, *Netsu Sokutei* **18**, 56 (1991).
- 3) A. Oshima, N. Kuwata, K. Asakura, T. Uchida and M. Wakihara, *Thermochim. Acta* **157**, 123 (1990).
- 4) F. Jellinek, *J. Less-Common Metals* **4**, 9 (1962).
- 5) F. Jellinek, *Ark. Kemi.* **20**, 36 (1962).
- 6) G. A. Wiegand and F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* **1**, 510 (1979).
- 7) M. Saeki and M. Onoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 113 (1982).
- 8) M. Onoda and M. Saeki, *Chem. Lett.* **1980**, 665.
- 9) M. Nishio, N. Kuwata, H. Hinode, M. Wakihara and M. Taniguchi, *Thermochim. Acta* **88**, 101 (1985).
- 10) M. Wakihara, Y. Mizuguchi, H. Hinode and M. Taniguchi, *J. Less-Common metals* **105**, 331 (1985).
- 11) K. Hayashi and A. Kawamura, *Mater. Res. Bull.* **21**, 1405 (1986).
- 12) T. Uchida, T. Yoneyama, M. Yoshida, M. Wakihara and M. Taniguchi, *Mater. Res. Bull.* **25**, 1263 (1990).
- 13) F. R. Gamble, F. J. Dasalvo, R. A. Klemm and T. H. Gebble, *Science* **168**, 568 (1970).
- 14) S. K. Basu and M. Taniguchi, *Thermochim. Acta* **109**, 253 (1986).
- 15) Y. Shigegaki, S. K. Basu and M. Taniguchi, *Thermochim. Acta* **133**, 253 (1986).
- 16) 日本熱測定学会, "パソコン用熱力学データベース MALT", 科学技術社, 1986.
- 16-a) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttall, "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 11, Supplement No. 2 (1982).
- 16-b) JANAF Thermochemical Tables
 - (a) D. R. Stull and H. Prophet, 2nd ed. (1971) NSRDS-NBS-37.

- (b) M. W. Chase *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **3**, 311 (1974).
 (c) M. W. Chase *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4**, 1 (1975).
 (d) M. W. Chase *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **7**, 793 (1978).
 (e) M. W. Chase *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22**, 695 (1982).
 17) M. Danielewski, J. Hampton, S. Morewek and G. Sieminska, *Solid State Ionics* **17**, 331 (1985).
 18) M. Mikami, K. Igaki and N. Ohashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 1217 (1971).
 19) R. Huisman, R. DeJonge, C. Hass and F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* **3**, 56 (1971).

要 旨

Ti-S, Cr-SおよびTa-S系不定比化合物の燃焼熱(ΔH_c)を双子型Tian-Calvetタイプカロリメーターを用いて測定した。燃焼カロリメトリーの測定条件の決定について、(a) 反応温度、(b) 雰囲気、(c) 粒径、(d) 試料量の観点から論議した。測定された燃焼熱より、Ti-S (4H- to 2H-TiS₂), Cr-S (trigonal- to rhombohedral-Cr₂S₃) and Ta-S (2S- to 3S-TaS_x, 3S- to 6S-TaS_x and 6S-TaS_x to 1S-TaS₂)系においてそれぞれの転移エンタルピーを求めた。不定比硫化物の燃焼熱と構造との関連性について考察した。

国際会議のお知らせ

G. Med. CAT '95

場 所: Cagliari(Sardina)イタリア

日 時: 1995年9月12日~16日

これは一昨年、Corteで行われた Mediterranean Journeys of Calorimetry and Thermal Analysisの2回目、第17回AICAT、第6回GECATとの共催で行われる。

主 題: 1 Materials

2 Liquid Mixtures and Thermochemistry

3 Solutions and Dispersed Systems

4 Environment and Industry

5 Biothermodynamics

6 Methodologies

アブストラクト(英文4頁以内)締切は1995年4月30日

連絡先: Professor B. Marongiu - G. Med. CAT '95

Dipartimento di Scienze Chimiche

Via Ospedale 72, 09124 Cagliari

Italy

FAX: +39(70)669272