

むきざい、NOW

NIRIM
National Institute for Research in Inorganic Materials

科学技術庁
無機材質研究所

NOVEMBER 1999 No.178

[特集]

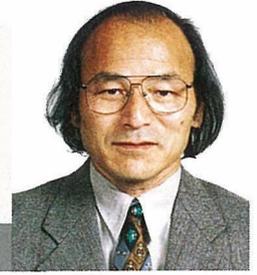
硫化物研究の最先端

CONTENTS

特集
硫化物研究の最先端

- 1 超イオン伝導体を探索する
- 2 超イオン伝導体の格子振動を見る
- 3 未知硫化物を作る
- 4 不整合な周期が共存する物質
- 5 層状硫化ニオブへのコバルトインターカレーション
- 6 サイエンスキャンプ'99感想文
- 7 ニュース
- 7 編集後記

超イオン伝導体を探索する

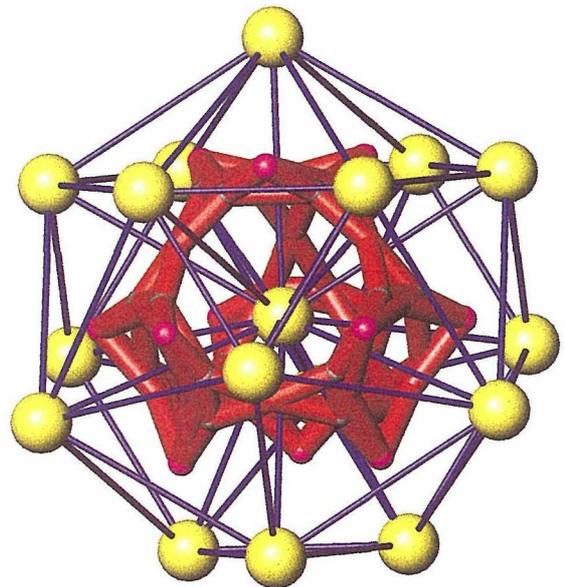
第2研究グループ
総合研究官 和田弘昭

銅族複合カルコゲナイドの創製

銅族カルコゲナイドの多くはイオン伝導体であり、固体アイオニクス材料として電気化学デバイスなどへの応用が期待されています。銅族複合カルコゲナイド (Cu(Ag)-M-X) の新物質創製を目指した探索的研究を通じて、超イオン伝導体の新相を見出しました。単結晶の構造解析により新規銅族イオン伝導体の実態が明らかになりつつあります。

イオン伝導体とは電子ではなくそれよりずっとサイズ*の大きいイオンが固体内を自由に動き電気を伝える物質のことです。銅や銀など分極率の大きな元素を含んだ共有性化合物の多く、特にそのハロゲン化物やカルコゲン化物が高いイオン伝導性を示すことは一般に良く知られています。現在、そうした性質を持つ新しい銅族カルコゲナイドを創製するために、Cu(Ag)-M-X系の相関係や合成の研究を行っています。特に、銀系では周期律表の遷移金属側で見出したアージャイロダイト相 ($\text{Ag}_{12-n}\text{M}^{n+}\text{S}_6$) を中心として研究を展開してきました。ゲルマニウム元素発見のもとになった鉱物アージャイロダイト Ag_8GeS_6 と類似の立方晶系の構造をとる一群です。遷移金属側での探索の結果、この相の出現はMが第V族のNb、Ta、第IV族のTiにのみに限定されることが明らかになりました。Ag⁺のイオン伝導度はいずれも室温で 10^2Scm^{-1} 程度の値を示し、液体の電解質に匹敵する電気伝導度を示す超イオン伝導体であることが分かりました。結晶構造の特徴は陰イオンが四面体的に密充填していて、銀イオンが入ることが出来る空のサイトの総数が132ケも存在することです。四軸X線による構造解析の結果、Nb、Ta系アージャイロダイトでは実際には28ケの銀がそのうちの96ケの四面体に統計分布していることが明らかになりました。こうした平均構造は陽イオンの格子の

みが融解した半融状態を意味し、Agが隣接した四面体の共有面を通じて自由に位置を変えて動き回る超イオン伝導体の特色をよく現しています。一例としてAg₇TaS₆の場合のAg⁺イオンの拡散経路を図に示します。現在、Cu系の同型化合物、Cu₈GeS₆などについても比較研究しています。その他にも、既に新規相としてAg₄Hf₃S₈、Ag₂HfS₃、Cu₂HfS₃、Cu₄Sn₇S₁₆、Cu₄GeS₄、Cu₂SnS₃、Cu₂SiS₃などを見出し、構造解析しました。これらカルコゲナイドの実際の材料への応用としては、高イオン伝導性の固体電解質として全固体二次電池への利用などが考えられます。二次元層状構造や三次元骨格構造の特徴を生かしたりチウム二次電池系正極材への適用などの可能性もあります。イオン伝導のメカニズムの解明ばかりでなく工学的応用の可能性も追求しつつ、今後もこうした銅族複合カルコゲナイドの物質探索的研究を推進していく予定です。

Ag₇TaS₆の28ケの四面体クラスター間のAg⁺イオンパス (赤太線)

超イオン伝導体の格子振動を見る



第2研究グループ
主任研究官 石井紀彦

イオン伝導性と低振動数モード

イオンが固体中を移動し電流を生ずるイオン伝導は、固体電池、センシングデバイス、電気化学デバイス等への応用という観点からも興味ある現象です。このイオン輸送現象は固体中の原子(イオン)の振動と密接な関係があり、イオン伝導性結晶固体の格子振動の研究は、イオン伝導機構の解明に役立ちます。

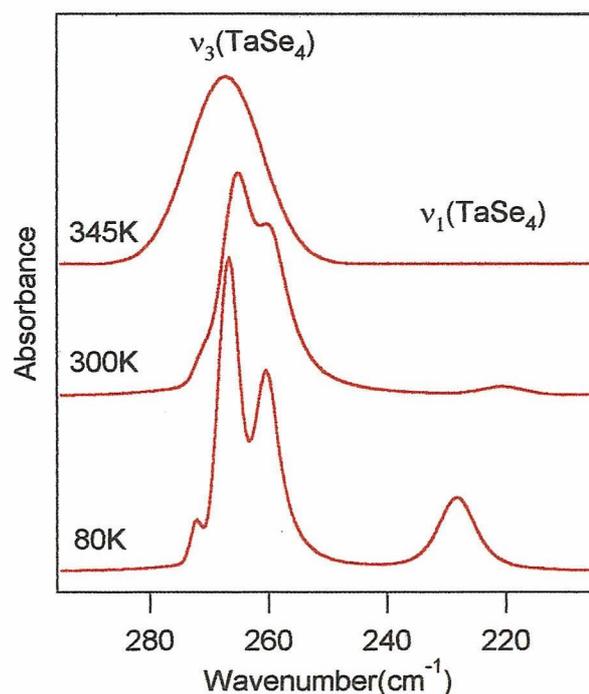
結晶固体中で原子はその平衡位置を中心に振動しています。その振動の振幅は温度の上昇とともに大きくなり、多くの場合、各々の化合物に特有な温度(融点)で、固体は融解し液体になります。ある種の固体では、融点よりはるかに低い温度で特定の原子だけが融解して、液体的な乱れた状態になり、電荷を担って他の原子の作る骨格の間を移動して電流を生ずるものがあります。このように電荷を担った原子(イオン)による電気伝導を示すものをイオン伝導体と呼び、そのうちとくに高いイオン導電率を示すものを超イオン伝導体と呼んでいます。

銀、銅等の原子を含むカルコゲナイドには、超イオン伝導体に分類されるものがあります。これらの化合物は、各々に特有な温度より高温領域(高温相)で銀、銅等が電荷を担って移動し、高イオン導電率を示しますが、それより低温領域(低温相)においても、通常の格子振動数より低振動数の特有な格子振動が存在することが指摘されています。この低振動数の格子振動は、高温相で乱れた状態になる原子(イオン)が振動するもので、高温相での液体的な乱れた状態に関係していると考えられています。イオン伝導性と関連するこのような格子振動の研究は、中性子散乱、光散乱、赤外分光等の測定手法を用いて行われています。

Ag_2S 、 Ag_3SI 等のカルコゲナイドは銀による高いイオン導電率を示す代表的な超イオン伝導体ですが、これら化合物の低温相の中性子非弾性散乱

には、低振動数領域に銀原子の振動による特有なピークが観測されています。当所において新たに合成された、銀による高イオン導電率を示すアージャイロダイト族カルコゲナイド(Ag_7TaS_6 、 Ag_7NbS_6 、 Ag_7TaSe_6 等)の低温相のラマンスペクトルにも、低振動数領域に銀原子の振動によると考えられるピークが観測されており、このような低振動数モードが、高温相の高イオン導電率と関係していると考えられます。

伝導にあずかるイオンの乱れの様子は、骨格を形成する原子の格子振動にも影響を与えます。図に示した Ag_7TaSe_6 のTa-Se骨格の振動による赤外吸収の温度変化は、伝導にあずかる銀イオンの温度による乱れの変化を反映しています。



未知硫化物を作る

アルカリ土類-遷移金属硫化物



第2研究グループ
主任研究官 佐伯昌宣

酸化物、炭酸塩などを二硫化炭素蒸気中で加熱して、20個の未知硫化物を作りました。

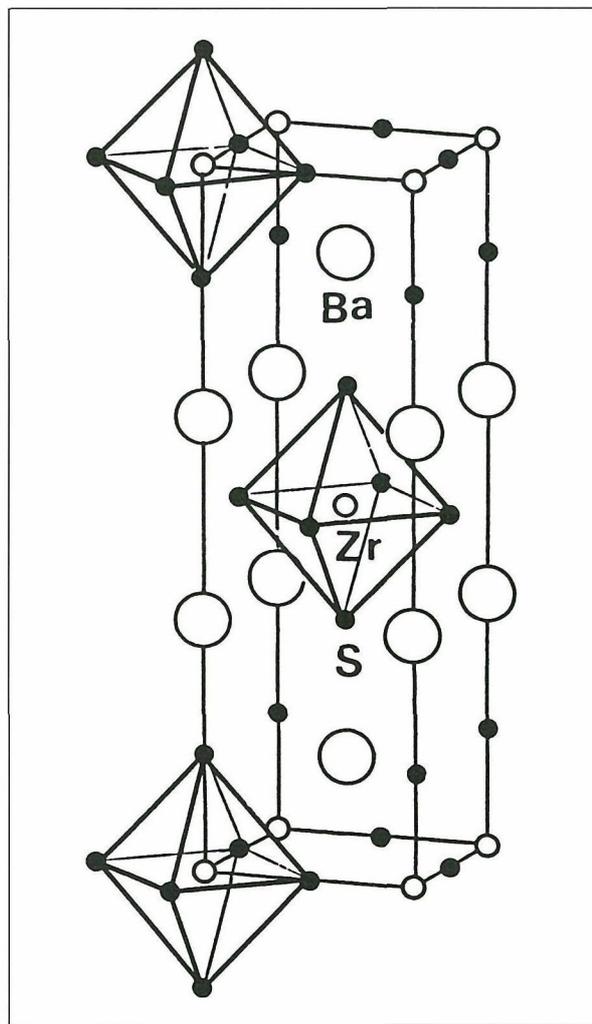
硫化物は、次の2点で注目されています。1つは、複合結晶と呼ばれる複雑な構造の化合物が多く出現していること、他は、太陽光電池、光学材料など、応用に関する研究です。これらの興味深い結晶構造や物理的性質を新たに見出すためには、未知化合物の合成が不可欠です。ここでは、二種類の金属を含む硫化物で、今までに知られていない化合物を作りましたので、その合成方法を紹介します。

最初に、二種類の金属は、アルカリ土類金属と遷移金属の組み合わせを選んでみました。選択理由は、(1) 遷移金属は複数の原子価を持つので、硫黄含量が異なる多くの化合物が存在する可能性があります。(2) アルカリ土類金属は、硫化物中でイオン結合が支配的であり、一方、遷移金属は、共有結合性が強いと言われています。このように、結合様式の異なる二種の金属からなる硫化物は、特異な構造を持つことが期待できます。ここでは、Ba-Nb-S系の未知化合物合成に的を絞ります。

この系では、BaCO₃とNb₂O₅の混合物をCS₂気流中で、加熱すると硫化物になります。得られた硫化物の粉末X線回折を測定すると、既知化合物の混合物であり、未知化合物存在の痕跡はありません。しかし、前述したように、遷移金属Nbを含んでいるので、硫黄含量を変化させることが可能です。まず、CS₂蒸気に水素を混入した雰囲気中で硫黄不足組成にしてみます。あるいは、硫化物を高硫黄圧下に置くと硫黄過剰の硫化物が生成します。このように、雰囲気中の硫黄分圧を調節すると、未知の化合物集団が顔を見せ始めます。BaとNbの狭い組成範囲に8個の未知化合物が出

現しました。

さらに、他の遷移金属とアルカリ土類金属の組み合わせにより、BaTiS₃、SrTiS₃など、組成適応型構造と呼ばれる特異な構造を持つ硫化物も出現しました。また、酸化物超伝導体で有名なK₂NiF₄型構造も、初めて硫化物(Ba₂ZrS₄)で作ることができました。



Ba₂ZrS₄の結晶構造

不整合な周期が共存する物質



第2研究グループ
主任研究官 小野田みつ子

複合結晶

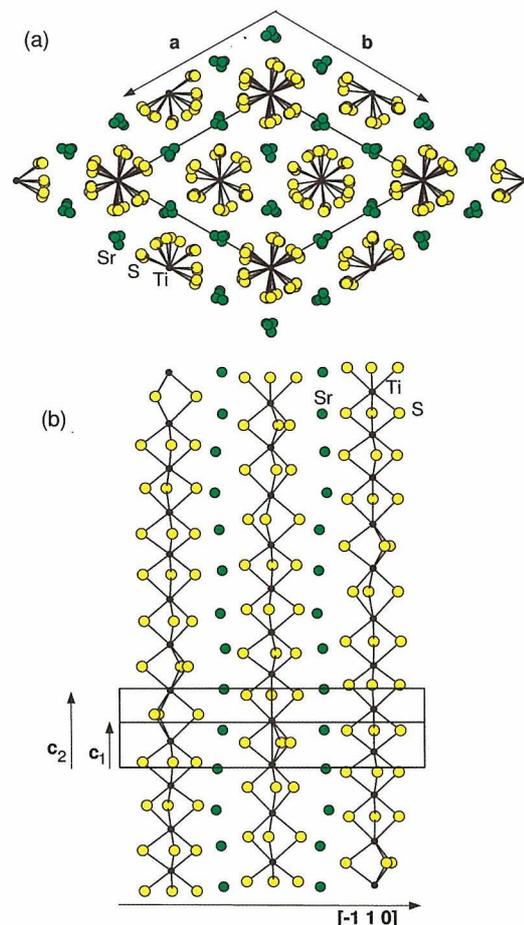
寸法も対称性も異なる二つの部分構造が入り子になった物質があります。複合結晶と呼ばれ、三次元の周期性は無く四次元以上の高次元対称で記述されるものです。解析に成功してみると本当にこんな物質が存在するのかと驚かされます。

二つ以上の周期も対称性も異なる部分構造が互いに貫入した結晶は複合結晶と名付けられています。以前から知られていた例もありますが、1988年頃に三元系カルコゲナイドで、四角形の2次元格子を持つ層と三角形の2次元格子を持つ層が交互に積み重なった化合物（ミスフィット層状化合物）が多種類存在することが知られて注目を集めました。その頃から、ミスフィット層状化合物、カラム状複合結晶、チャンネル状複合結晶、梯子と鎖を含む複合結晶等の多くの複合結晶が解析されるようになりました。

複合結晶も複数の部分の周期の比が簡単な整数比で表されなければ互いに不整合といわれ、構造全体は三次元の周期では記述できません。各部分の基本構造はそれぞれ三次元空間群の対称性を持ちますが、現実の構造では部分間の相互作用のためにゆらぎが生じるのが一般的です。構造全体の記述には高次元対称すなわち超空間群の利用が適当となります。超空間群を利用して複合結晶を解析するためのプログラムの開発が私たちの研究所で行われ今では多種類の電算機プログラムが利用できるようになっています。

私たちのグループで新規化合物 Sr_xTiS_3 ($x=1.145$)が得られましたが、粉末X線回折パターンは一見単純に見えるのに説明できない比較的強いピークが共存していました。電子顕微鏡を用いて電子線回折をとると多くの衛星反射が観測され不整合相であると判断されました。二つの部分構造が互いに

貫入している可能性もあると考えて検討したところ、カラムから成る複合結晶であることが見いだされました。この物質は粉末の形でしか得られませんでしたので4次元超空間群を利用したリートフェルト解析が行われました。TiS₃部 (c方向の周期 $c_1=2.99 \text{ \AA}$) とSr部 (c方向の周期 $c_2=5.22 \text{ \AA}$) の相互作用のために変位のゆらぎが結晶中に存在するとのモデルがたてられ解析されました。解析結果を基に描いた構造モデルの一部を図に示します。特にSの変位のゆらぎが大きいことが図からわかります。



$\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ の結晶構造 (2方向への投影)

層状硫化ニオブへの コバルトインターカレーション

Co_xNbS₂の金属・半導体転移



東京工業大学工学部化学工学科
教授 脇原将孝

層状硫化ニオブNbS₂へコバルトをインターカレートしていくとCo_xNbS₂という化合物ができます。合成温度を1000℃に設定しますと0.15 ≤ x ≤ 0.55の範囲で単相領域が存在することが明らかになりました。液体窒素温度から300Kまでの温度で電気伝導度を測定しますと0.15 ≤ x ≤ 0.48の範囲で金属的、また0.49 ≤ x ≤ 0.55では半導体的な挙動を示し、コバルトの組成の違いにより導電性が異なる現象が見つかりました。

多くの遷移金属MとカルコゲンX(S, Se, Te)の化合物では金属層とカルコゲン原子層とが交互に繰り返す層状化合物が形成されます。このうち一つおきの金属層が抜けた化合物はMX₂になり、隣り合うMX₂層間はファンデルワールス力で結合するギャップが形成され、この層間には種々の金属あるいは分子がインターカレートされ、MX₂で挟まれたサンドイッチ構造となることが知られています。このような層状化合物は六方晶あるいは菱面体晶となり、六方晶のc軸方向へ積層されます。

硫化ニオブNbS₂も層状構造となることが知られており、これまでも種々の遷移金属が層間にインターカレートされることが明らかになっています。今回筆者らはこのNbS₂にコバルトCoを連続的に組成を変化させてインターカレートしたCo_xNbS₂を合成し、その単相領域がどのCo濃度で存在するか、また導電性および磁化率がどのように変化するかを検討しました。その結果、コバルトが層内の約半分のサイトを占めると金属から半導体へ相転移する珍しい現象を捉えましたので簡単に紹介します。

Co_xNbS₂の合成はCo, Nb, Sの所定量を石英管に封印し、400℃で1日間放置した後1000℃で3日間加熱します。粉末X線回折により相の同定をした後、

試料をペレットに成型し、液体窒素温度から300Kまでの電気伝導度を直流四探針法により測定しました。また、SQUID法により極低温から300Kまでの磁化率も測定しました。

X線回折の結果から単相領域は0.15 ≤ x ≤ 0.55の範囲であることが明らかになり、NbS₂がc軸方向に2回の繰り返し単位を持つ六方晶に属することがわかりました。電気伝導は0.15 ≤ x ≤ 0.48の範囲では温度とともに抵抗率が増加する金属的、0.49 ≤ x ≤ 0.55の範囲では温度とともに抵抗率が減少する半導体的挙動を示し、x=0.48付近に金属・半導体転移が存在することが解りました。具体的に図1に0.47 ≤ x ≤ 0.55の範囲の試料の液体窒素温度から300Kまでの抵抗率の温度変化を示します。磁化率は80K以上でキュリー・ワイス則に従う常磁性を示し、Coはx=1/3の対称性の良い組成を除いてほぼ+2価として存在します。この結果はNbS₂の導電性と関連付けることが可能となり、Co濃度の増加とともに十分に満たされていないNbS₂のd_{z²}バンドがx=0.5付近で満たされ、金属から半導体導電性へ変化すると説明できます。面白いことに、六方晶のcパラメータはx=0.15における11.85 Åから組成xとともに増加し、x=0.48付近において最大値11.95 Åとなり、その後は減少します。この金属・半導体転移は構造にも影響を与えていることが明らかになりました。

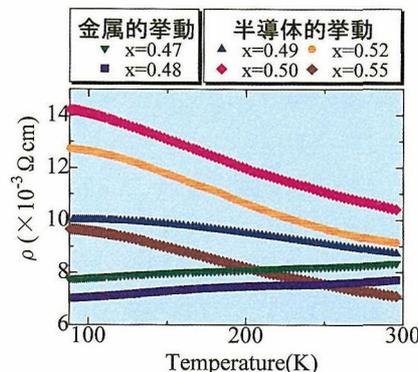


図1 Co_xNbS₂ (0.47 ≤ x ≤ 0.55) の抵抗率の温度依存性

サイエンスキャンプ '99 感想文

高校生のための体験学習

広報委員会

広報委員会

サイエンスキャンプ '99が平成11年7月27日から29日の3日間、当研究所にて開催されました。全国から10名（男4名、女6名）の高校生が参加し、「ダイヤモンドを作る」「光るガラスを作る」「キャップアイを作る」の3コースに分かれ、体験学習を行いました。生き生きと実験に取り組んだ高校生の皆さんの姿が印象的でした。

高校生「体験学習」感想文の抜粋

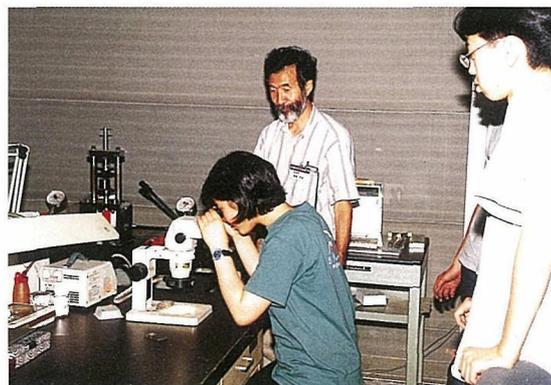
私はキャップアイを作るコースを取ったが、一通りの作る過程をやってみて、本場の研究実験というものに触れた気がした。学校の実験と違い、失敗することも多く、未解明な部分の多い実験だった。私も将来こんな所で働いて色々実験をしたいと思った。（伊藤慎、東京都立戸山高校1年）

このサイエンスキャンプに参加してよかったと思うことは私が科学が好きだということを改めてわかったことです。今までは研究者になりたいとは思っていたのですが、曖昧な感じで、研究者はイメージ的に暗い感じがしてきたのですが、実際に研究者と話したり、一緒に食事をしたりして、研究者は楽しく、明るい人が多いことを知りました。（前田高志、長崎県立島原高校2年）

世界で一番硬いダイヤモンドが人工的に合成されることに興味があったので参加した。超高圧機をかけている間は本当に黒鉛がダイヤモンドに変わったか不安だったが、実際に成功し、きらきら光る小さなダイヤモンドの塊ができてのを見て、びっくりした。またこのような機会があれば是非に参加したい。（関根みず奈、茗溪高校3年）

いろいろな種類の粉を混ぜながらどんな色のガラスができるか楽しみでした。ユーロピウムで作ったガラスは紫外線で照らすとピンク色に光るのでとてもきれいでした。家に帰ってから、光るガラスを使って指輪を作ってみました。また、参加したいと思います。（木島涼子、東京文化高校1年）

「液体窒素の不思議」の実験は楽しかった。液体窒素の中に何も入っていない試験管を入れるとどうなるか？ との問いに、僕は氷ができると思いましたが、実は液体酸素が出来ると思って驚きました。今回参加して、これまで疑問に思っていたことが解けたし、また全国に色々の友達が出来ました。本当に感謝します。（久保田雄一郎、東海大学付属翔洋高校3年）



◆ ニュース

■ マレーシア研究所との科学技術協力

ASEAN科学技術協力の一環として国際協力事業団（JICA）を通し、1987年から始まった当研究所とマレーシア標準工業研究機構（SIRIM Berhad）とのファインセラミックス特性解析プロジェクトのアフターケア協力が新たにマレーシア政府から要請された。そこで当研究所の眞井昭彦及び羽田肇両名とJICA職員で構成される調査団は、1999年8月1日から6日までマレーシア側関係者と協力に関する協議を行った。アフターケア協力に対するマレーシア側の要請（供与された機材の改善と電子セラミックスの技術向上に関するもの）の確認を行うとともに、協力の妥当性及び実施条件に関する調査・協議を行った。双方は合意内容をミニッツにまとめ、1999年8月5日に訪問先のSIRIMにて署名・交換を行ったものである。



■ 行事

平成11年度無機材質研究所講演会

- 開催日 平成11年12月7日（火）10:00~16:40
 開催場所 無機材質研究所共同研究棟4階大会議室
 テーマ 「新しい環境材料：チタニアとその関連材料」
 招待講演者 東京大学大学院工学系研究科教授 藤嶋 昭
 「酸化チタン光触媒の基礎と現状」
 大阪大学大学院工学研究科教授 柳田 祥三
 「自己組織化と光機能」

■ 人事異動

- 平成11年10月1日付け 阿羅 和紀 科学技術庁研究交流センター主幹
 平成11年10月1日付け 杉山 弘 管理部庶務課長補佐
 平成11年10月1日付け 山下 信雄 防災技術研究所管理部企画課国際研究協力官
 平成11年10月1日付け 愛田 信義 管理部企画課国際研究協力官

◆ 編集後記

当研究所では、設立時から長年に渡り硫化物の合成・評価研究に携わり、多くの成果を発信してきました。これは硫化物が電氣的性質や光学的性質において大変ユニークな挙動を示し、また組成的にも構造的にも化学的にも面白いセラミックスのひとつであるからです。そこで本編集では、最近の新しい発見も含めた硫化物研究の最先端を紹介しています。硫化物の面白さがご理解出来たことでしょうか。本編集が今後の更なる硫化物研究の発展に小さな礎となればと願っています。
 （硫化物研究の最先端特集号編集担当：関根利守）

むきざいNOW 発行日 平成11年11月1日 第178号
 編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所



〒305-0044
 茨城県つくば市並木1丁目1番 TEL.0298-51-3363
 FAX.0298-55-2142
 ホームページ <http://www.nirim.go.jp>