

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19750040  
 研究課題名 (和文) 二価クロムヤーン・テラーイオンを含む新しいタイプの複合硫化物の創製とその物性評価  
 研究課題名 (英文) Syntheses and physical properties of new complex sulfides with Jahn-Teller divalent chromium ion  
 研究代表者  
 手塚 慶太郎 (TEZUKA KEITARO)  
 宇都宮大学・工学研究科・助教  
 研究者番号：00334079

## 研究成果の概要：

これまで、 $\text{Lu}_2\text{CrS}_4$  がまったく新しい結晶構造を持っていることを見いだしたが、その詳細な結晶構造が未知であった。本研究によって、結晶構造の精密化に成功した。この構造では、ヤーン・テラーイオンによる  $\text{CrS}_6$  八面体の歪みも確認された。60 K 付近に反強磁性的転移がみられ、その磁気の単位格子は、核の単位格子と異なることが分かった。また、この化合物に、Mn, Fe, Ni を置換・固溶がある程度の範囲で可能であることを見いだした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,200,000	0	2,200,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	360,000	3,760,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ルテチウム, クロム, 硫化物, 結晶構造, 磁氣的性質

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属硫化物は、遷移金属-硫黄間の結合が遷移金属-酸素間の結合よりもはるかに共有結合性が高い。このことから、硫化物は酸化物とは全く異なる、ユニークな結晶構造と物性を持つことが期待される。そこで、申請者はシンプルな組成である  $\text{Lu}_2\text{MS}_4$  ( $M = \text{金属}$ ) に注目した。その中で、 $\text{Lu}_2\text{MS}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ) は、スピネル型構造をとることが知られている。しかし、 $M$  が Cr である  $\text{Lu}_2\text{CrS}_4$  が、これまでになかった新しい構造をとることを研究により見いだした。このように結晶構造が異なるのは、ヤーン・テラーイオン

である 2 価のクロム ( $[\text{Ar}]3d^4$ ) によって構造に歪みが生じているからと考えられる。XRD パターンは、正方晶系、 $a_0 = 5.2710(2) \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 11.2990(5) \text{ \AA}$  で指数付けられ、構造のシミュレーションによって、クロム原子とルテチウム原子が、硫黄原子によって八面体状に配位されている図 1 のような基本構造をとっていることが明らかになった。しかし、いくつかの弱い反射は指数付けできなかった。

また、この結晶構造は、Cr-S-Cr 角度が  $180^\circ$  に近く、かつ、空サイトを持つという硫化物としては珍しい特徴がある。このため、他の金属イオンの置換・固溶に対してもフレ

キシビリティーを持っている可能性が高い。クロムとマンガンはイオン半径が近いので、 $\text{Lu}_2\text{Cr}^{\text{II}}\text{S}_4$  は  $\text{Mn}^{\text{II}}$  が置換・固溶すると考えられる。しかも、2 価のマンガンは  $d^5$  の電子配置をとり、対称性の良い形状をしているので、歪んでいる 2 価のクロムに対する固溶範囲や結晶構造変化に興味を持たれる。同様に 2 価の Fe や Ni の置換・固溶の挙動も興味深い。

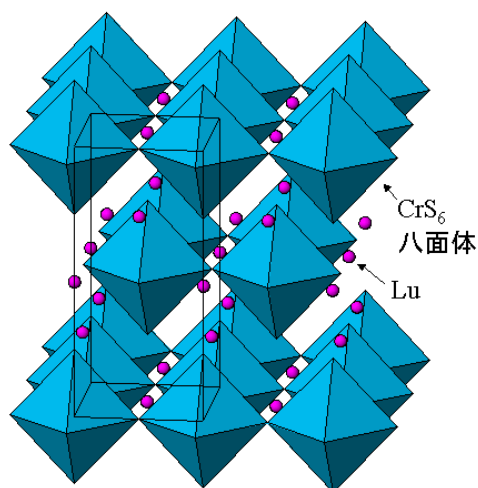


図 1 新規化合物  $\text{Lu}_2\text{Cr}^{\text{II}}\text{S}_4$  の基本構造

## 2. 研究の目的

上述したように、興味深い特徴を持つ新規化合物  $\text{Lu}_2\text{Cr}^{\text{II}}\text{S}_4$  とこれらの関連物質群 (固溶体) の精密合成、結晶構造解析、物性評価を行い、この系の本質を明らかにすることが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

$\text{Lu}_2\text{CrS}_4$  とその固溶体の精密合成を行ったのち、物性測定を行い、結晶構造と電子物性を明らかにした。まとめると次の 3 点になる。

### (1) $\text{Lu}_2\text{CrS}_4$ の精密合成と構造解析

出発原料として用いる金属、硫化物および硫黄を、混合し、石英管に真空封入した後に焼成し、目的物質を得た。合成した試料について粉末 X 線回折測定と中性子回折測定 (日本原子力研究開発機構) を行い、リートベルト解析により構造を決定する。

### (2) 固溶体の精密合成と構造解析

この化合物は、結晶構造に隙間があるので、置換・固溶のさせ方が一般の化合物に比べて多い。そこで、他の金属として、Mn, Fe, Ni を選択し、仕込み比を変化させて、(1) で述べた手法を用いて詳細に明らかにする。

### (3) 化合物の物性測定

$\text{Lu}_2\text{CrS}_4$  とその固溶体について、4.5 K から 300 K までの温度範囲で、1000 Oe の印加磁場における磁化率の測定を行った。また、300 W の Xe ランプを用いて、メタノール分解反応

の光触媒活性も測定した。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{Lu}_2\text{CrS}_4$ の結晶構造

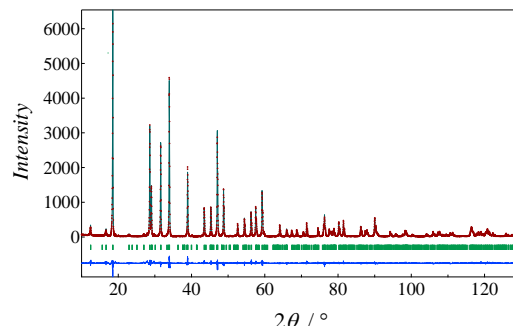


図 2  $\text{Lu}_2\text{CrS}_4$  の XRD パターンフィッティング結果。実測値と計算値はそれぞれ上段の十字マークと実線で表す。中段の縦線は計算された Bragg 反射の位置を示す。下段は計算と実測強度の差を表す。

表 1 原子座標と席占有率

Atom	g	x	y	z
Lu1	1	0.2556(3)	1/4	1/8
Lu2	1	0	0	0.2506(1)
Cr1	1	0	0	0
Cr2	0.5	0.769(1)	1/4	1/8
S1	1	0	0	0.365(4)
S2	1	0	0	0.134(4)
S3	1	0.229(1)	0.225(1)	0.0031(3)

精密合成によって、これまでよりも純度が高く結晶性の高い  $\text{Lu}_2\text{CrS}_4$  の合成に成功した。 $\text{Lu}_2\text{CrS}_4$  の XRD パターンの詳細な指数付けを試みた結果、全ての反射が、正方晶で、格子定数が基本構造の  $\sqrt{2} a_0$  の  $2c_0$  である、 $a = 7.4623(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 22.637(2) \text{ \AA}$  で指数付けできた。この格子定数を用いて、EXPO2004 と RIETAN-2000 による構造解析と構造精密化を行い (図 2)、空間群が  $I42d$  (No. 122) で、原子座標は表 1 に示すように精密化され、図 3 のような結晶構造であることが分かった。 $R_{\text{wp}} = 12.10\%$  で  $S = 1.209$  になった。この構造で、Cr2 の席占有割合は 0.5 でディスオーダーし

表 2 結合距離(Å)と結合角(°)

Cr1-S2	3.04(1)	Cr2-S1	2.751(9)
Cr1-S3	2.402(2)	Cr2-S2	2.548(9)
		Cr2-S3	2.903(7)
Cr2-S1-Cr2	170.8(4)	Cr2-S2-Cr2	170.2(4)
Cr2-S2-Cr1	85.1(2)	Cr1-S3-Cr2	91.0(2)

ている。また、得られた Cr-S 結合距離および Cr-S-C 結合角を表 2 に示す。結合距離は、*c* 軸方向の 2 つが約 3 Å と異常に長いことが分かる。これは、Cr<sup>2+</sup> イオンのヤーン・テラー効果によると考えられ、このことから、Cr<sup>2+</sup> イオンは高スピン状態であることが予想される。結合角については、180° または 90° に近い。

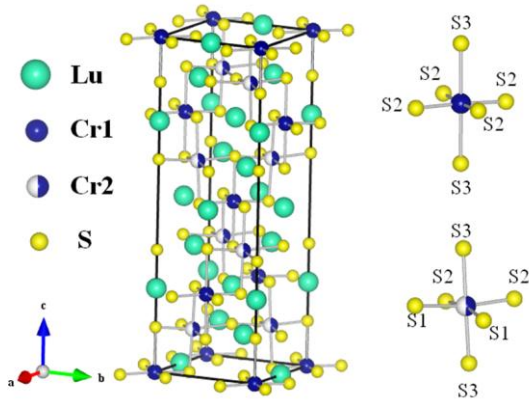


図 3 Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> の結晶構造

(2) 固溶体の合成と結晶構造

Lu<sub>2</sub>Cr<sup>II</sup>S<sub>4</sub> に対して、Cr と同じ価数でイオン半径も近い、Mn<sup>II</sup>、Fe<sup>II</sup>、Ni<sup>II</sup> の置換・固溶を試みた。具体的には、図 4 に示すように主に 3 種類の系についてそれぞれ検討を行った。

まずは、Mn の置換・固溶結果を図 5 に示す。単相として得られたものを○、複相になったものを×で表した。Cr を Mn で置換していく Lu<sub>2</sub>Cr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S<sub>4</sub> 系 (図 4 の①) では、*x* ≤ 0.15 まで単相が得られた。これ以上の組成では、未知の不純物が見られた。Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> に MnS のみを加えていく Lu<sub>2</sub>CrMn<sub>y</sub>S<sub>4+y</sub> 系 (図 4 の②)

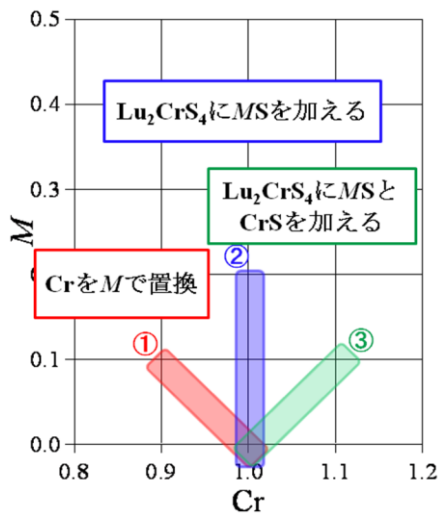


図 4 Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CrS-MS 系の組成範囲 (Lu を 2 に固定)

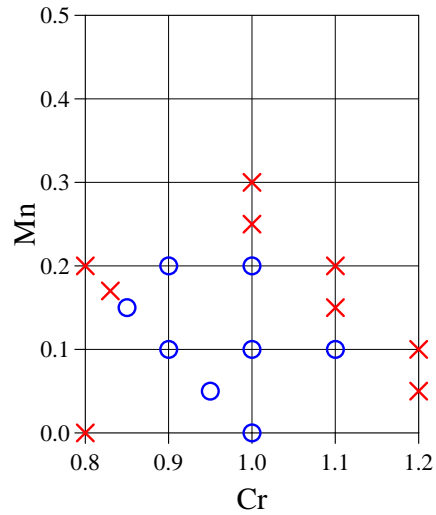


図 5 Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CrS-MnS 系の合成結果

については、 $0 \leq y \leq 0.2$  の範囲で単相を合成することができた。これ以上の組成では、MnS の相が見られた。Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> に MnS、および MnS と CrS の両方加えていく Lu<sub>2</sub>Cr<sub>1+z</sub>Mn<sub>z</sub>S<sub>4+2z</sub> 系 (図 4 の③) でもある程度の範囲で単相が合成できた。これら三つの系の格子定数変化は、置換・固溶が進むにつれて *a* はほぼ一定だが、*c* は減少する傾向が見られた。Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> の CrS<sub>6</sub> 八面体中の *c* 軸方向の Cr-S 距離が他の Cr-S 距離に比べて長いことが、Rietveld 解析により明らかになっていて、これは、Cr<sup>II</sup> のヤーン・テラー歪みによるものと考えられる。これが 3*d* 電子配置という対称性の良い Mn<sup>II</sup> で置き換えることによって、その歪みが減少し、CrS<sub>6</sub> 八面体が正八面体に近づくために、*c* 軸方向の Cr-S 距離が短くなり、結果として、*c* が減少すると考えられる。

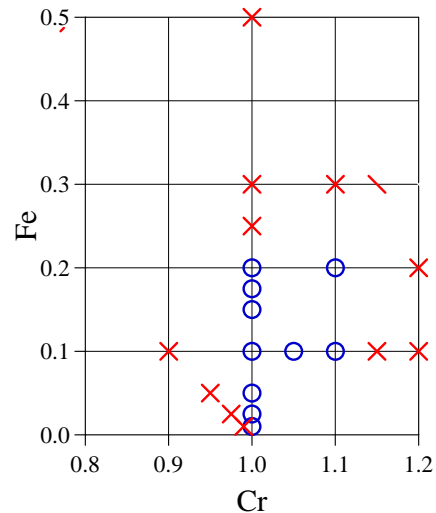


図 6 Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CrS-FeS 系の合成結果

Fe の置換・固溶の結果は図 6 に示す。Cr を Fe で置換していく系 (図 4 の①) では、単相は得られなかった。Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> に FeS、もしくは

は FeS と CrS の両方加えていく系で単相が合成できた。Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> に FeS のみを加えていく Lu<sub>2</sub>CrFe<sub>y</sub>S<sub>4+y</sub> 系 (図 4 の②) については、0 ≤ y ≤ 0.2 の範囲で単相を合成することができた。この系の格子定数は y の増加に伴い a はほぼ一定だが、c は減少した。リートベルト解析の結果、Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> では CrS<sub>6</sub> 八面体中の c 軸方向の Cr-S 距離が他の Cr-S 距離に比べて長くなっていた。しかし、y の増加に伴い c 軸方向の Cr-S 距離が短くなり、CrS<sub>6</sub> が正八面体に近づいていることがわかった。

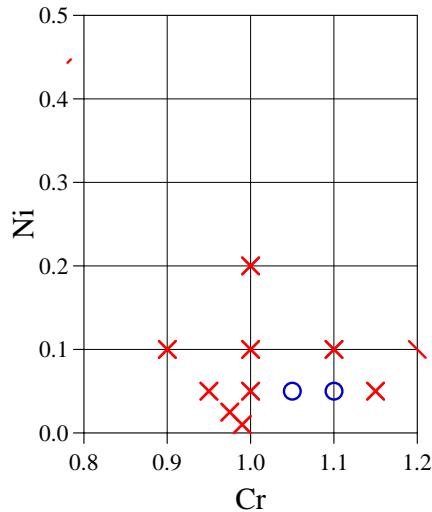


図 7 Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CrS-NiS 系の合成結果

Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CrS-NiS 系の結果を図 7 に示す。Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> に NiS と CrS の両方加えていく系でのみ単相が得られた。

### (3) Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> の物性

まず、磁化率測定を 4.5 K から 300 K の温度範囲で行った。この結果、Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> は 60 K 付近に反強磁性的な転移が見られた。転移点以下の温度でも ZFC と FC に違いは見られなかった。逆磁化率の温度依存性は、200 K 以上で直線になり、Curie-Weiss 則に従ったので、フィッティングを行った。有効磁気モーメントは、4.93 (1) μ<sub>B</sub> で Weiss 定数は -143(2) K となった。Weiss 定数が負であることから、反強磁性的な相互作用が支配的であることが予想される。また、スピンのみで計算される高スピンと低スピン状態での有効磁気モーメントの理論値は、それぞれ、4.90 μ<sub>B</sub> and 2.83 μ<sub>B</sub> である。この値を実測値と比較すると、結晶構造の歪みの存在から推測された通り、クロムは 2 価で高スピン配置をとっていることが分かった。また、転移点温度以下の中性子回折測定を行った結果、核の単位格子と磁気単位格子が異なることが分かった。

300 W Xe ランプを用いて、メタノールの分解反応 (CH<sub>3</sub>OH → HCHO + H<sub>2</sub> → CO + 2H<sub>2</sub>) の水素生成量をガスクロマトグラフで測定した。この結果、2 μmolh<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup> の水素生成が確認され

た。

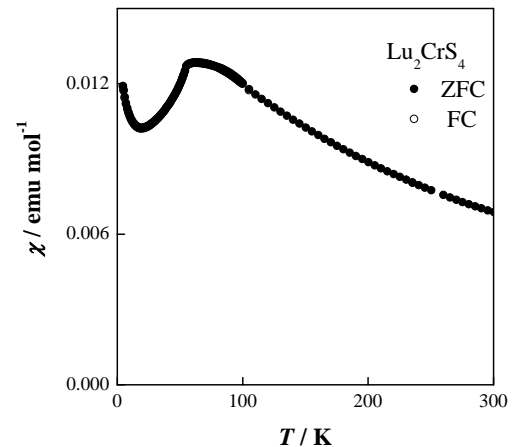


図 8 Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> の磁化率

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 手塚慶太郎, 南保太郎, 野澤昌孝, 単躍進, 井本英夫 “R<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> (R = Y, Dy-Lu) の結晶構造と磁気的性質”, 日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム(名古屋市), 2007 年 9 月
- ② 阿部充, 手塚慶太郎, 単躍進, 井本英夫 “Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CrS-CaS 系新規硫化物の合成と結晶構造”, 日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム(名古屋市), 2007 年 9 月
- ③ 押鐘敬太, 手塚慶太郎, 単躍進, 井本英夫 “Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> と MnS の固溶体の合成と結晶構造”, 第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム(千代田区), 2007 年 12 月
- ④ 手塚慶太郎, 野澤昌孝, 押鐘敬太, 単躍進, 井本英夫 “Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub> と Lu<sub>2</sub>CrS<sub>4</sub>-CrS 固溶体の結晶構造と磁気的性質”, 日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム(北九州市), 2008 年 9 月

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

手塚 慶太郎 (TEZUKA KEITARO)  
宇都宮大学・大学院工学研究科・助教

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし