

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05501

研究課題名(和文) 新しいアプローチによる新規共有結合性ネットワークの構築と物性評価

研究課題名(英文) A study on new compounds with novel covalent networks

研究代表者

福岡 宏 (Fukuoka, Hiroshi)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・助教

研究者番号：00284175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：V-S系について、高圧装置を用いて、10から13万気圧、700から1000 での高温高圧反応を行った。その結果、これまでに報告のない硫化バナジウムを発見した。この化合物は、これまでにない新しい層状構造をもち、Vの配位数は珍しい八配位であること、構造中に硫化物イオン(S²⁻)とジスルフィドイオン(S₂²⁻)をもつことを見出した。

また、我々が以前発見したCrS₃の単相合成に成功し、この化合物が反強磁性体であることを見出した。現在その磁気構造を中性子線回折測定により解析中である。またMgとBaと炭素との高圧反応により、データベースにない回折ピークを与える生成物が得られ、現在その同定作業を進めている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年地球深部と同等の高圧を発生させることのできる装置の普及によって、高圧下で見いだされた新化合物が興味深い構造や物性を示すという研究成果が、多数発表されている。本研究では、硫化物の系において、新構造を持つ硫化物の合成に成功し、高圧下における遷移金属の配位形態の多様性や、硫黄の重合に関する知見を得ることができた。多彩な化学修飾が可能な構造であることから、物性変換などの研究への展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We have studied the reaction of chromium and sulfur under high-pressure conditions and succeeded in synthesis of a CrS₃ powder as a single phase. CrS₃ has an anti-ferromagnetic property, and the magnetic structure is analyzed using powder neutron diffraction measurement. We have also investigated the reaction of vanadium and sulfur under high-pressure conditions at higher than 10 GPa. A new binary sulfide was obtained. The compound has a layer structure with eight-fold vanadium atoms coordinated by sulfur atoms, and contains both sulfide and disulfide ions.

研究分野：無機固体化学

キーワード：共有結合 高圧合成 硫化物 クラスレート

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

14 から 16 族 (一部 13 族を含む) の典型元素と、アルカリ、アルカリ土類、希土類、および遷移金属との組み合わせからなる化合物は、Zintl 相に代表されるように、いわゆるイオン性化合物や合金にはない特異な構造と物性をもつ化合物群が多く知られている。クラスレート化合物と呼ばれる一連の化合物は、骨格中に共有結合ネットワークをもち、そこに電気的に陽性な金属元素がゲストイオンとして組み込まれた籠状構造を基本とする結晶構造をもつが、それらは、熱電材料の有望な候補であり (一部実用化もされている) またその共有結合ネットワークが金属化した特異な電子伝導体も知られている。後者には、超伝導を示すものも多く報告されており、こうした構造中に陰性元素の共有結合ネットワークをもつ化合物は、構造・物性ともに大きな注目を集めている。また、最近カルコゲナイドの系では、新規な超伝導を示す化合物も報告され、硫化物を含めたカルコゲナイドの研究が見直されてきている。

2. 研究の目的

前項に述べた新しい化合物の探索において、高温高压条件の利用が非常に効果的であることを示す研究例が、近年多く報告されている。特にケイ素、ゲルマニウム、リン、ヒ素、硫黄、セレンといった元素は、高压条件下で電気的に陽性な金属元素と反応させると、それ自身が共有結合で結びついたアニオン、あるいは層状、網目状、カゴ状のアニオン性骨格を形成することが知られてきた。そこで、本研究では、高压条件を利用した新規共有結合性化合物の合成と構造解析、ならびに物性の研究を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

1. 新規遷移金属硫化物の高压合成

クロム、バナジウムと硫黄を様々な比率で混合した粉末試料を、川井型マルチアンビル高压発生装置を用いて 10 ~ 13 万気圧まで加圧し、様々な温度条件での合成を試みた。

2. 炭素-炭素共有結合を骨格に持つ化合物の探索

炭素 炭素共有結合骨格をもつ新規化合物を得ることを目的として、アルカリ土類金属や希土類金属と炭素を、13 万気圧、1000 から 1300 での高温高压条件で反応させ、どのような化合物が生成するか調査をおこなった。

3. 同定と構造解析

生成物の同定には、粉末 X 線回折測定、中性子線回折測定を行った。新化合物の結晶構造を決定するため、単結晶 X 線構造解析を行った。また、生成物の化学分析 (組成分析) には、SEM-EDX 測定、EPMA 測定を行った。また、SQUID 帯磁率測定装置によって、得られた化合物の磁化率を測定した。

4. 研究成果

1. 新規遷移金属硫化物の合成と構造、物性

クロム、およびバナジウムの硫化物系において、 MS_3 型 ($M=Cr, V$) の二種類の新しい硫化物を発見し、その結晶構造を明らかにした。この二つの硫化物は、ほぼ同等の高压合成条件によって生成し、その組成式も同一であるが異なる結晶構造をもつ。 CrS_3 はマーカサイト (FeS_2) 類似の結晶構造をもち、マーカサイトの Fe 原子サイトが 3 個に 1 個欠損した構造をとる。その特徴として、 CrS_6 八面体二個が稜を共有してできた Cr_2S_{10} ユニットが頂点を共有して三次元的に結合しており、全ての硫黄はジスルフィドイオン (S_2^{2-}) を形成している。図 1 に、 CrS_3 とマーカサイト (FeS_2) の結晶構造を示す。含まれる Cr は全て 3 価の酸化数をとる。以上の結果をまとめて論文として発表した。⁽¹⁾ 単相合成にも成功し、 CrS_3 は反強磁性体であることが判明した。

一方 VS_3 は、特異な層状構造を有し、含まれる V は CrS_3 の場合と異なり 4 価である。バナジウムは八個の硫黄に配位された珍しい配位形態をとり、 VS_3 の組成比をもつ中性の層が積層した構造をもつ。また、含まれる硫黄は、スルフィドイオン (S^{2-}) とジスルフィドイオン (S_2^{2-}) の二種類のアニオン形態をとっており、最近興味もたれている複合アニオン化合物の一つであることが明らかになった。 CrS_3 、 VS_3 はいずれもジスルフィドイオンをもち、S-S 共有結合を有する化合物である。また、三元系 Cr-V-S 系における高压反応によって、 CrS_3 と VS_3 の結晶構造の違いに遷移金属の酸化数が大きく影響を与えていることが分かった。Cr は 4 価という高酸化状態を取りにくく、また V は高压下で硫黄分の多い条件では 4 価が安定となる。そのため、三元系においても CrS_3 型の固溶域に比べ、 VS_3 の固溶域は非常に狭い。

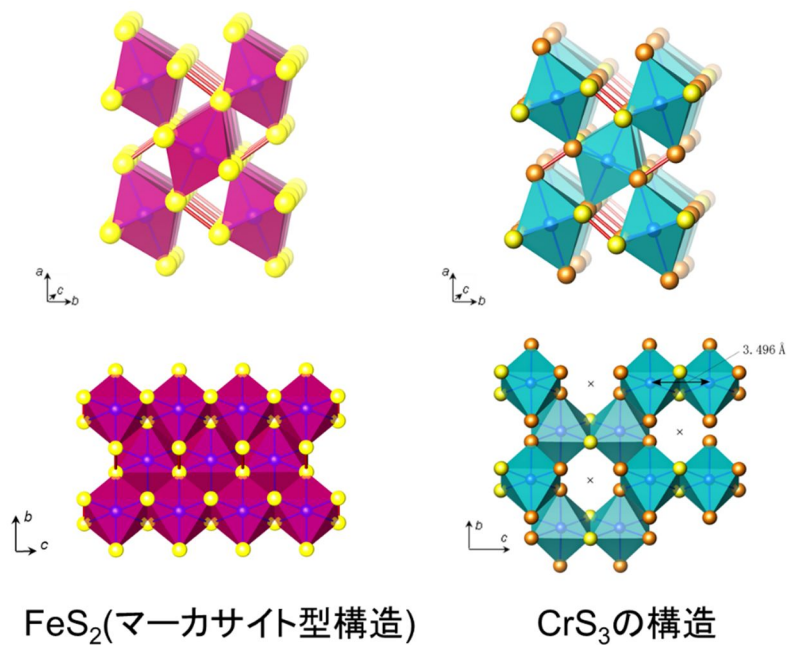


図1 CrS_3 とマーカサイト(FeS_2)の結晶構造の比較⁽¹⁾

2. 炭素 - 炭素共有結合を骨格にもつ化合物の探索

マグネシウム、およびバリウムと炭素を高温高压下で反応させ、生成する化合物を調査した。炭素源には、無定形炭素、フラファイト、フラーレンといった炭素の同素体や、メラミン等の炭素炭素多重結合を有する有機材料を使用した。その結果、生成物の粉末X線回折測定によって、既存の炭素系化合物では説明できない回折ピークを示す試料が得られた。まだ新化合物の同定には至っていないが、これらの結晶性物質は新化合物である可能性があり、同定作業を進めている。

参考文献

(1) Fukuoka, H.; Kawata, N.; Furuta, M.; Katakami, Y.; Kimura, S.; Inumaru, K. High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of the Sulfur-Richest Chromium Sulfide CrS_3 Composed of Cr(III) and Disulfide Ions, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13320–13325.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fukuoka Hiroshi, Kawata Naomi, Furuta Masahiro, Katakami Yuta, Kimura Sota, Inumaru Kei	4. 巻 59
2. 論文標題 High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of the Sulfur-Richest Chromium Sulfide CrS ₃ Composed of Cr(III) and Disulfide Ions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13320 ~ 13325
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.0c01690	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 金原 史武・福岡 宏・木村 奏太・古田 真浩・片上 裕太・犬丸 啓
2. 発表標題 高温高压反応によるCr-S,V-S系化合物の合成
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroshi Fukuoka, Ryoya Hino, and Kei Inumaru
2. 発表標題 High-Pressure Synthesis and Superconductivity of Solid Solutions of LuGe ₃ and YGe ₃ with a Layered Structure
3. 学会等名 APACSilicide2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	Max Planck Institute			