



Title	Fe3S4-Ti3S4系の相関係と結晶構造の研究
Author(s)	中島, 重夫
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31117
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について <a> をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

[4]

氏名・(本籍)	なか 中	しま 島	しげ 重	お 夫
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	2867	号	
学位授与の日付	昭和48年6月15日			
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	Fe₃S₄-Ti₃S₄系の相関係と結晶構造の研究			
論文審査委員	(主査) 教授	森本 信男		
	(副査) 教授	桐山 良一	教授	小泉 光恵
	教授	音在 清輝		

論文内容の要旨

〔研究の目的〕

遷移金属カルコゲナイドは、スピネル型構造に見られる定比化合物のほかに、金属原子の欠陥により、広い組成変化をもつ不定比化合物を作る傾向がある。たとえば、テルル化ニッケルは、NiAs型構造をもつNiTeから、CdI₂型構造をもつNiTe₂まで組成が連続的に変化する。このような関係は、テルル化チタン、テルル化コバルトにも見られるが、その変化が連続的なものは、むしろ例外的で、Fe-S系、Ti-S系、或はCr-S系に見られるように、MXからMX₂への組成の変化の途中で、複雑な超構造をもつことが知られている。なかでも硫化チタンおよび、硫化鉄は、他の金属カルコゲナイドに比べて、特異な構造をもつことが知られている。たとえば、硫化チタンでは、Ti₈S₉、Ti₄S₅、Ti₃S₄、Ti₂S₃、Ti₅S₈等、数多くの組成の化合物が合成され、研究された。その結果、チタン原子の欠陥は、すべての化合物において、統計的な分布をしていることがわかった。また、硫黄原子の配列も、NiAs型構造における六方最密充填に、立方最密充填が入り込んだ構造をもっている。一方、硫化鉄はFe_{1-x}Sに見られるように、組成の変化とともにC軸方向の周期が3倍から7倍に連続的に変化する複雑な超構造をもつことが知られている。

本研究は、金属原子に鉄とチタンを選び、組成をスピネル型構造が期待できるM₃X₄としたFe₃S₄-Ti₃S₄系の相関係を明らかにし、金属原子の分布と挙動、および金属原子の置換による結晶構造の変化を明らかにすることを目的とする。

〔研究の方法〕

試料の作成：鉄スポンジ、チタンスポンジ、および硫黄粉末を所定の割合に計量し、石英ガラス管に真空封入した後、高温にて反応させ、急冷法により粉末試料を得た。又、単結晶Fe₂TiS₄、FeTi₂S₄、およびTi₃S₄は、村中（京大化研）により合成されたもので、粉末試料を塩素ガスとともに石英管

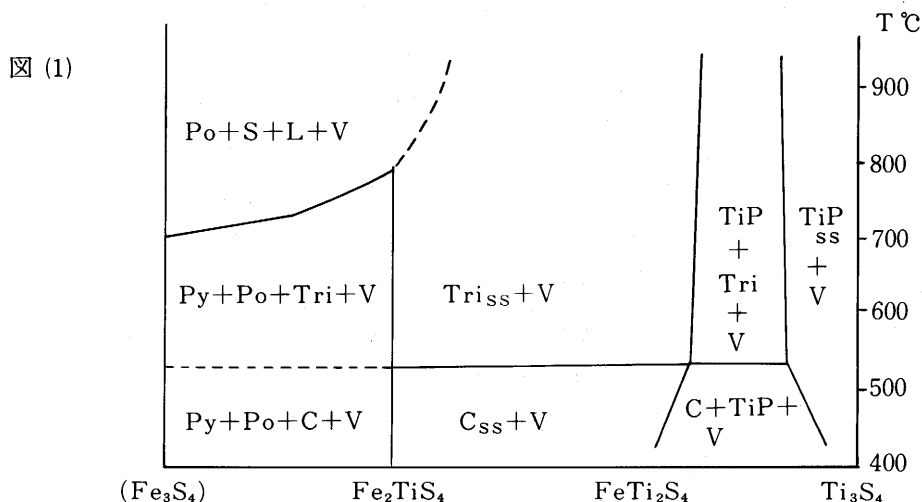
に封入し、高温（900～1,200℃）で、1～2週間保った後、室温まで徐冷して得たものである。

試料の検証：X線粉末回折法、ならびにD. T. A. 法で試料の同定および、転移の有無を調べた。D. T. A. 法により明らかにされた Fe_2TiS_4 — FeTi_2S_4 の高温相の結晶学的情報は、単結晶 Fe_2TiS_4 および FeTi_2S_4 を用いたX線高温実験により明らかにされた。

構造の解析：単結晶 Fe_2TiS_4 、 FeTi_2S_4 、および Ti_3S_4 について構造の精密解析を行った。反射強度は、単結晶4軸自動回折計で測定した。 Fe_2TiS_4 、 FeTi_2S_4 については、フーリエ、およびD合成により金属原子の分布を決定し、 F_o 、 F_c の自乗の差を最小にする最小自乗法により、金属原子および、硫黄原子の座標を求めた。又、 Ti_3S_4 のチタン原子の分布、およびチタン原子、硫黄原子の座標を、最小自乗法により求めた。

〔研究の結果〕

1) Fe_3S_4 — Ti_3S_4 の相関係。 図(1)に、本研究で明らかにされた Fe_3S_4 — Ti_3S_4 系の相関係を示す。 Fe_3S_4 — Ti_3S_4 組成領域では、 FeS_2 （黄鉄鉱）、 Fe_{1-x} （磁硫鉄鉱）および、 Fe_2TiS_4 （単斜晶系）があらわれる。 Fe_2TiS_4 — FeTi_2S_4 組成領域は、単斜晶系をもつ連続固溶体領域で、Jellinek(1957)によって研究された Cr_3S_4 と同形である。この固溶体領域は、高温で、 $\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{2.3}\text{S}_4$ 組成までのびている。D. T. A. 法、およびX線単結晶高温実験により、この固溶体は三方晶系に転移することが明らかにされた。 FeTi_2S_4 — Ti_3S_4 領域では、チタンの量が多い $\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{2.7}\text{S}_4$ — Ti_3S_4 組成は、六方晶系の固溶体でTiP-型の構造をもっている。 $\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{2.3}\text{S}_4$ — $\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{2.7}\text{S}_4$ 領域では、単斜晶系（ Cr_3S_4 -型）と六方晶系（TiP-型）が共存する。



Py 黄鉄鉱 (FeS_2)、

Po : 磁硫鉄鉱 (Fe_{1-x}S)

Tri : 三斜晶系、

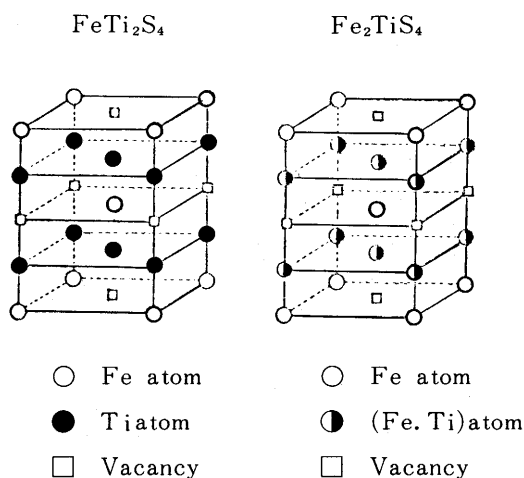
C : 単斜晶系 (Cr_3S_4 -型)

TiP : 六方晶系 (TiP-型)、V : 気相、L : 液相

2) Fe_2TiS_4 、 FeTi_2S_4 の結晶構造。 Fe_2TiS_4 、および FeTi_2S_4 単結晶による構造解析の結果、鉄とチタンの分布状態が明らかになった。(図(2)参照)。この構造では、金属欠陥を含む層と金属原子のみか

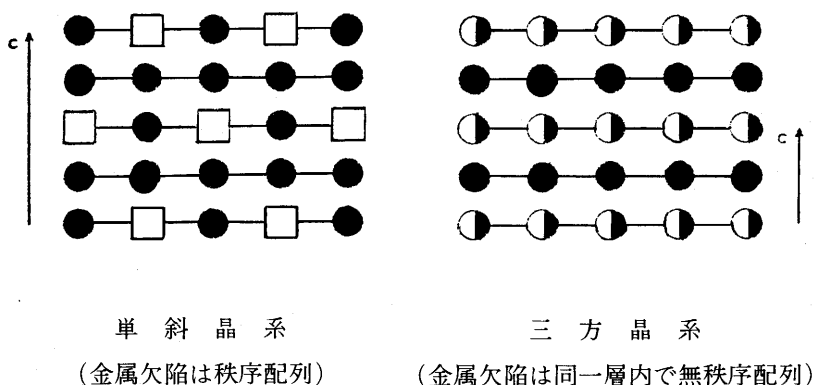
らなる層が、C 軸方向に互層しているが、金属欠陥を含む層に鉄原子が存在し、金属原子のみからなる層には、 FeTi_2S_4 においては、チタン原子が、 Fe_2TiS_4 においては、鉄原子とチタン原子が統計的に分布している。すなわち、 Fe_2TiS_4 – FeTi_2S_4 固溶体領域で、鉄原子とチタン原子が組成に応じて統計的に分布している層と金属欠陥を含む鉄原子からなる層が互層している。

図 (2)



3) Fe_2TiS_4 、および FeTi_2S_4 の高温相の構造。 Fe_2TiS_4 、 FeTi_2S_4 単結晶を用いた X 線高温実験の結果、金属欠陥が秩序配列した単斜晶系の相は、約 540℃ で、金属欠陥が同一層内で無秩序になり、三方晶系に転移することがわかった。(図(3))。

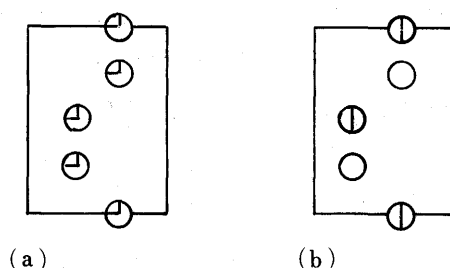
図 (3)



4) Ti_3S_4 の結晶構造。 図(4)にあるように、 Ti_3S_4 の構造は、Hahn と Harder (1956) および、Wadsley (1957) により、それぞれ異った構造が提案されていた。単結晶による精密な構造の解析の結果 Wadsley のモデル(図, 4 b)が正しいことを確認した。すなわち、この構造では、チタン原子の欠陥は一層おきに存在し、層内で統計的に分布している。 FeTi_2S_4 の高温相 (三方晶系) とくらべて、硫黄原子の配列は異なるが (FeTi_2S_4 では AB、 Ti_3S_4 では ABAC)、無秩序な金属欠陥が一層ごとに存在す

る点では、同じである。

図 (4)



論文の審査結果の要旨

遷移金属のカルコゲン化物には、スピネル型構造にみられる定比化合物のほかに、NiAs 型構造を基本構造とする金属原子の欠陥を含む超構造を示すものが多いが、MM'S のような3成分系についての相関係ならびに結晶構造のくわしい研究は少ない。

本研究は金属原子として鉄とチタンをえらび、Fe-Ti-S 系の、とくに Fe_3S_4 - Ti_3S_4 系についての相関係を明らかにすると共に、その系に含まれる化合物の結晶構造を明らかにすることを目的とした研究である。

Fe_2TiS_4 - FeTi_2S_4 の組成領域では 300°C 以上で連続固溶体をつくる。その構造で、NiAs 基本構造の一つおきの層に金属の欠陥が生じている。欠陥を含む層には鉄原子が、欠陥を含まない層にはTi原子および鉄原子が統計的に分布している。 540°C では相転移がおこり、欠陥を含む層内で欠陥と金属原子の分布が無秩序になる。一方、 Ti_3S_4 の結晶についても構造中で、Ti原子の欠陥は一層おきに存在し、層内では統計的に分布しておる。すなわち、 Ti_3S_4 の構造は FeTi_2S_4 の構造とくらべて、硫黄原子の配列は異なるが、金属原子の分布は一層ごとに欠陥を含んでいる点で同じである。

以上のように、本研究では合成ならびに平衡状態にすることの困難な Fe_3S_4 - Ti_3S_4 系について合成ならびに結晶学的方法を馳使して、 Fe_2TiS_4 - FeTi_2S_4 組成領域の連続固溶体を見出し、その結晶構造を明らかにすると共に、温度変化によるその構造における金属原子および欠陥の分布について、単結晶を用いてくわしく研究した。さらに Ti_3S_4 の結晶についても同様の研究を行った。これらの中島君の研究結果は、遷移金属を含む三成分系カルコゲン化物の相関係、結晶構造研究のための方法を確立すると共に、その得られた結果はFe-Ti-S 三成分系化合物の諸物性を解明するための基本的知識を与えるものであり、理学博士の学位論文として十分価値をもつものと認められる。