

Title	Cu ₂ S (chalcocite) 多形とCu ₅ FeS ₄ (bornite) 多形の結晶構造の温度変化
Author(s)	金澤, 康夫
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31554
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	金 澤 康 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 3 5 5 0 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 25 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	Cu_2S (chalcocite) 多形と Cu_5FeS_4 (bornite) 多形の結晶構造の温度変化
論文審査委員	(主査) 教 授 森 本 信 男 (副査) 教 授 角 戸 正 夫 教 授 桐 山 良 一

論 文 内 要 の 要 旨

金属硫化物には、イオン化合物に似たものから、共有的、金属的性質を示すものまで多くの化合物があり、近年になってその結晶構造の研究もさかに行なわれるようになった。しかし、これまで金属硫化物が高温状態で相転移に伴いどのような構造変化をするかあるいは結晶構造中の金属イオンが高温下でどのような挙動を示すか、ということに関しては精密に構造的研究を行なった例があまりなかった。

金属硫化物の中で、 $Cu-Fe-S$ 系の化合物は地質学的あるいは工業的に特に重要で古くから合成実験による相平衡の研究が行なわれてきたが、本研究ではこの三成分系の中で、それぞれ3つの多形の存在が知られていた Cu_2S (chalcocite) と Cu_5FeS_4 (bornite) について、高温下でのX線単結晶法による構造決定を中心として、金属イオンの結晶構造中での挙動・相転移における構造変化及び多形間の構造的関係を明らかにした。

[実験とその結果及び構造解析]

Cu_2S (chalcocite), Cu_5FeS_4 (bornite) の両結晶について次のような実験を行なった。

- ①天然産と合成の両試料の走査型差動熱量計 (DSC) による熱分析 (室温～450℃まで)。
- ②4軸型X線自動回折装置に小型の加熱炉を取りつけ、室温から約300℃までの格子定数の温度変化の測定。
- ③上と同様の方法で、高温における回折強度の測定。
- ①で測定したDSC曲線には、 Cu_2S と Cu_5FeS_4 の両方とも相転移に伴う2つの吸熱ピークが現われ、温度変化により、それぞれ安定な温度領域をもつ3つの多形が存在することを示した。これらの多形

をここでは低温型、中温型、高温型とよぶ。②で測定した格子定数も DSC 曲線に対応する不連続な温度変化を示した。③の回折強度の測定はどちらも構造の不明確な中温型について行ない、特に Cu_2S については、中温型の安定な温度範囲で報告されている大きなイオン伝導度の増加と結晶構造の関係を明らかにするために数ヶ所の温度で行なった。

中温型の構造解析は Cu_2S については *Sadanaga et al.* (1965) の原子パラメーターから、そして中温型 Cu_5FeS_4 については可能なモデルをたてることから出発し、フーリエ合成と差のフーリエ合成により構造を検討し、最小二乗法を用いて精密化した。

[結論]

- 1) Cu_2S と Cu_5FeS_4 の中温型構造中のイオウ原子はそれぞれ *hcp* 配列と *ccp* 配列をとり、金属原子はイオウ原子の 3 配位あるいは 4 配位またはその中間的配位の位置を統計的に分布する。中温型 Cu_2S では 2 配位位置にもわずかに銅原子が存在する。低温型構造は金属原子が中温型構造中で統計分布していたいくつかの位置を秩序配列することにより生ずる。
- 2) 中温型 Cu_2S の結晶構造中の銅原子の分布は、中温型の安定な温度範囲の比較的低温側では *hcp* 配列しているイオウ原子のパッキング *layer* 間で 2 次元的に連続しているが、温度上昇とともに銅原子の電子密度分布は *broad* になり、イオウ原子のすき間を 3 次元的に連続するようになる。このことは中温型の温度範囲でイオン伝導度の大きな増加があることとよく対応している。
- 3) 低温型 Cu_5FeS_4 の構造中には 2 種類の構造単位、*sphalerite* 型と *anti-fluorite* 型があるが、低温型→中温型の相転移において銅原子と空孔の無秩序及び銅と鉄原子の無秩序がそれぞれの構造単位内でおきる。その結果、中温型の金属原子の分布に長距離秩序が保たれ、低温型で見られた 2 つの構造単位に対応する構造単位が中温型にも存在する。
- 4) $Cu-Fe-S$ 系の多くの化合物はイオウ原子によるパッキング構造をとっているが、その熱的相転移は Cu_5FeS_4 に見られるような金属原子と空孔あるいは銅と鉄原子の秩序・無秩序配列によるものが多い。また Cu_2S の中温型→高温型のようにイオウ原子のパッキングが変わる場合 (*hcp*→*ccp*) でも金属原子の配位関係はほぼ保たれている。

論文の審査結果の要旨

Cu, Fe を含む硫化物は一般に簡単な化学組成であっても、室温付近で複雑な超構造を示し、高温においていくつかの多形変態をもつものが多く知られている。しかしそれらの硫化物の高温状態における結晶構造中の原子の挙動や熱運動、ならびに転移機構についてはほとんど知られていなかった。金沢君は、とくに Cu_2S (*chalcocite*) と Cu_5FeS_4 (*bornite*) について、4 軸型 X 線自動回折計に加熱炉をとりつけ、高温状態における精密な結晶構造解析を行ない、構造中の金属原子の挙動及び多形間の構造変化の機構を解明した。

Cu_2S は室温から順に低温型、中温型、高温型の 3 つの多形があり、特に中温型の安定な温度領域

においては、イオン伝導度の大きな増加があることが知られている。中温型安定領域(103℃—435℃)の6つの温度で解析を行ない、温度変化に伴う構造中の銅イオンの電子密度の統計分布の変化を明らかにした。

さらにFeの加った Cu_5FeS_4 多形についてはX線単結晶法とDSCにより室温付近で安定な低温型は170℃で中温型に転移し、さらに235℃で高温型に転移することを確認すると共に、構造の明らかでない中温型の構造決定を行った。その結果、それらの3つの多形間の相転移がCuおよびFe原子と空孔の統計的分布が段階的に進むことにより、多形転移の行なわれることを明らかにした。

以上の高温状態における結晶構造の研究の成果は、Cu, Feを含む硫化物だけでなく、遷移金属カルコゲン化物の高温相の構造の研究に対する新しい研究方法と転移機構に関する知見を与えたものであり理学博士の学位論文として十分価値あると認める。