



三浦 章

(北海道大学 大学院工学研究院 応用化学部門)

「硫化物および酸硫化物の合成手法開拓と機能性の発現」

硫化物・酸硫化物の合成においては硫黄の高い蒸気圧を考慮する必要があり、酸化物と異なる合成法が必要である。また、硫黄の大きなイオン半径によって、異方性の高い層状化合物が生成する特色がある。それらを踏まえ、1) 硫化物の合成手法開拓、2) 層状酸硫化物の機能性の発現、における物質合成および機能性の開発を進めた。

1) 硫化物の合成手法開拓

合成経路を熱力学的に可視化する手法として MgCr_2S_4 合成のための擬三元系 $\text{MgCl}_2\text{-CrCl}_3\text{-Na}_2\text{S}$ 相図を作成し、マグネシウム電池電極材料として期待されている MgCr_2S_4 の新規合成法を開発した。具体的には、 $\text{MgCl}_2\text{-CrCl}_3\text{-Na}_2\text{S}$ 粉末と $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ フラックスを用いたメタセシス反応を用い、 500°C 30 分の低温・短時間で MgCr_2S_4 微粉末を得ることに成功した。

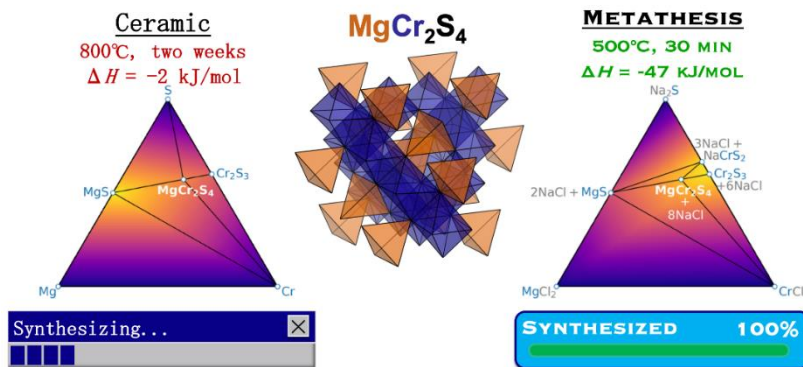


図1 (左) Mg-Cr-S 三元熱力学的凸包相図および(右) メタセシス反応に対応する $\text{MgCl}_2\text{-CrCl}_3\text{-Na}_2\text{S}$ の擬三元熱力学的凸包相図。出発試料を頂点とする5元系相図を Mg-Cr-S の三次元面に投射することで、合成経路の提案が可能になる。

また、全固体固体電池の電解質として着目されている硫化物固体電解質の新たな液相合成法を提案した。具体的には、超音波を用いた短時間の合成手法や、硫化物電解質の形態制御、高イオン伝導性を示す $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 相の新しい合成法などがある。

2) LnOMS₂ 酸硫化物における化学圧力と電子状態制御による機能性の発現

メタセシス反応によって新規酸硫化物である LnOInS₂ (Ln=La,Ce,Pr)の合成に成功し、その結晶構造と電子構造、光触媒能を調査した。LnOInS₂は直方晶であり、インジウムの層面内方向の変位が大きい。ランタノイドイオンを変化させると、原子半径の大きい LaOInS₂ではインジウムが大きな変位を示し、CeOInS₂および PrOInS₂では小さな変位を示していた。大きな変位を示す LaOInS₂では、光吸収から求めたバンドギャップが大きいことから、変位と電子構造の相関が実験的に確かめられた。また、LaOInS₂の光触媒能を明らかにした。

Ln(O,F)OBiS₂では、Lnが小さくなるに従い Bi-S 結合距離が小さくなり、硫黄の面内変位が小さくなることが明らかになった。構造変化と超伝導転移温度の相関性を見出し、化学圧力による構造と超伝導特性の相関性が明らかにした。

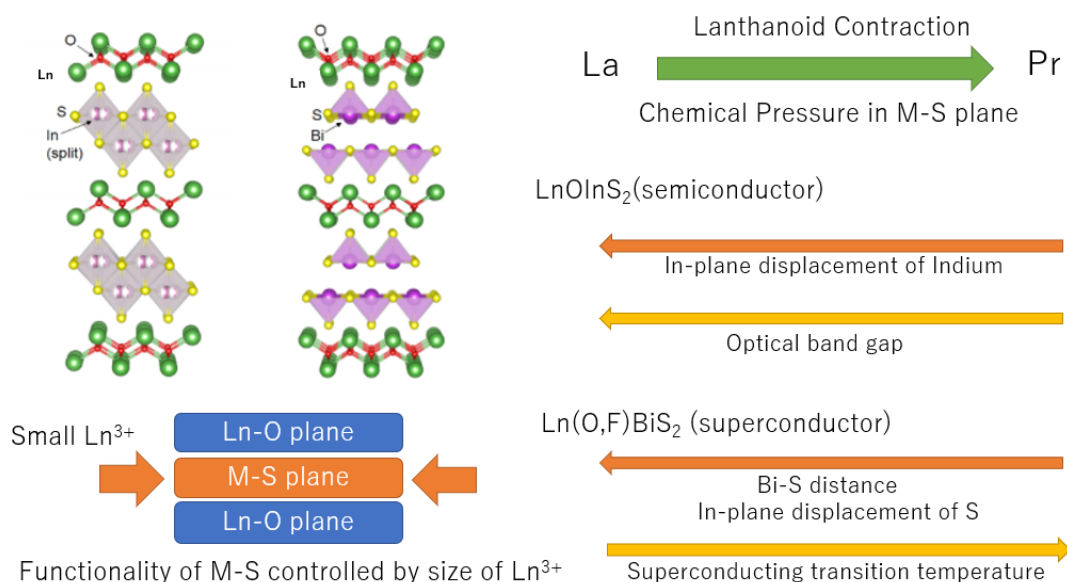


図2 ランタノイド収縮による化学圧力の印可と、結晶構造および電子構造変化の概念図

謝辞

本研究は、北海道大学工学部および山梨大学工学部附属クリスタル科学研究センターで行われた研究の一部であります。忠永先生・ロゼロ先生・王先生・熊田先生・武井先生・長尾先生および学生のみなさまに深く感謝いたします。また、東京都立大学の水口先生・後藤先生、広島大学の黒岩先生・森吉先生にも大変お世話になりました。Berkeley 国立研究所の Sun 博士 (現ミシガン大学)、Bartel 博士、Ceder 先生には、合成反応設計に関する共同研究を進めさせていただきました。今後とも、新しい合成法の開発・合成指針の提示や新規機能性・エネルギー材料を創出できるよう、日々精進していきます。