

遷移金属ニカルコゲン化合物の層間挿入化合物の諸性質について

青山学院大学理工学部

神崎 愷

松本 修

1. 序 論 Rüdorff や Geballe によつて展開された層状遷移金属ニカルコゲン化合物の層間挿入反応はそれまで主に黒鉛に限られていたこの反応について広く発展の途を開いた。特に Geballe による研究はこの反応の多様性を示したものであり注目に値するものである。この反応はこれまでほとんど物理学を専門とする研究者によつて研究されてきており、昨年仏分で開かれた「層状化合物の物理と化学」の国際会議でも化学の面からのアプローチは、アルカリ金属挿入反応を利用した電池や触媒についての研究など少数にとどまっていた。化学の立場から層間挿入反応を見た場合注目される所は (1) この挿入反応を引き起す原因 (自由エネルギー変化の大きさおよびその内容) は何に由来するものか、(2) 層を形成している格子自身や一体どのような役割も演じているものか、(3) このような結晶学的にない、半ば束縛された環境の下で化学反応はいかなる特異性を引き出し得るものか、など多くの疑問が存在している。

我々の当初遷移金属二硫化物のアルカリ金属およびアルカリ金属水酸化物の挿入反応について研究を始めたとき、層内でのアルカリ金属イオンの水和反応に強く興味を引かれた。それはその水和の挙動が水溶液中での水和イオンの挙動とあまりにも良く似ていたからである。つまり結晶という我々の概念から見るとあまりにも自由すぎる振舞いを示したのである。以下にこのような見地から我々がこれまで発見してきた事実を述べそれらについていくつかのコメントを述べてみたい。

2. 遷移金属ニカルコゲン化合物の層間挿入反応による面間隔の延びについて

層内に挿入された物質が「自由」に振舞うことについては、その挿入された物質と層間の延びの関係を調べることにより一つの知見を得ることができると思われる。我々はこれまで遷移金属二硫化物へのアルカリ金属水酸化物およびその延長としての水酸化テトラアルキルアンモニウムの挿入反応について研究を行なつた。その結果を要約して図1に示す。アルカリ金属挿入化合物においてはその原子半径に対応して層間の延びが大きくなるのに対して、アルカリ金属水酸化物挿入化合物においてはその延びは連続的ではなく階段状になっている。これまでこの変則的な延びの原因は同時に挿入された水分子が1層または2層構造を取るためと解釈されており、事実中性子線

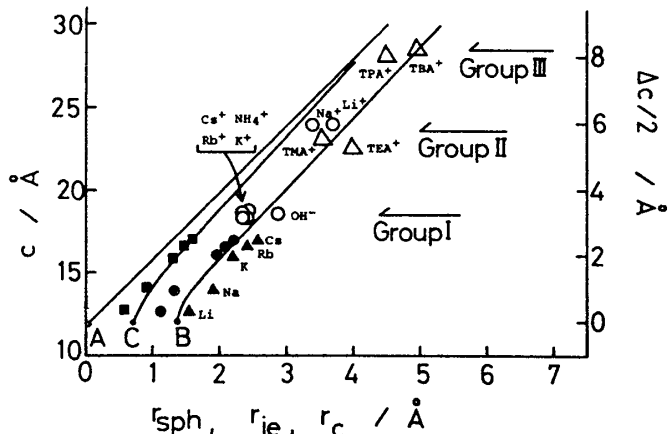


図1 イオン半径とC軸の延びの関係 (2H-TaS₂, 2H-NbS₂). 黒×: アルカリ金属, 白×: 水酸化物

回折による所見によってもこの事実は確認されている。ところがここに二つの疑問点が生じた。その一つは二層構造を取ると仮定した場合層間の延びは水分子の Van der Waals 半径から計算したものよりも明らかに大きい。二番目としてアルカリ金属イオンよりイオン半径の大きく球形近似ができてさらに水和の影響を無視できる水酸化テトラアルキルアンモニウム挿入化合物においてもこの階段状の延びが見られることである。特に後者は決定的である。このため我々これまで報告されている似晶構造を持つ遷移金属ニカルコゲン化合物について、それらの面間隔の延びについて統計的にまとめて見た。図2に示したものがその結果である。面間隔の延びについてその頻度は明らかに周期的である。これから我々は次のような結論に達した。つまり層状化合物それぞれ自身安定な面間隔が存在しており、挿入反応による延びは挿入反応を起こす物質の大きさによりそのいずれかが選択される。この面間隔の延びと挿入される物質の大きさとの関係はニフトリと卵の関係に似ているが我々の得た結論は結晶学的な安定性と挿入物質の自由な挙動を説明するのにより有利である。

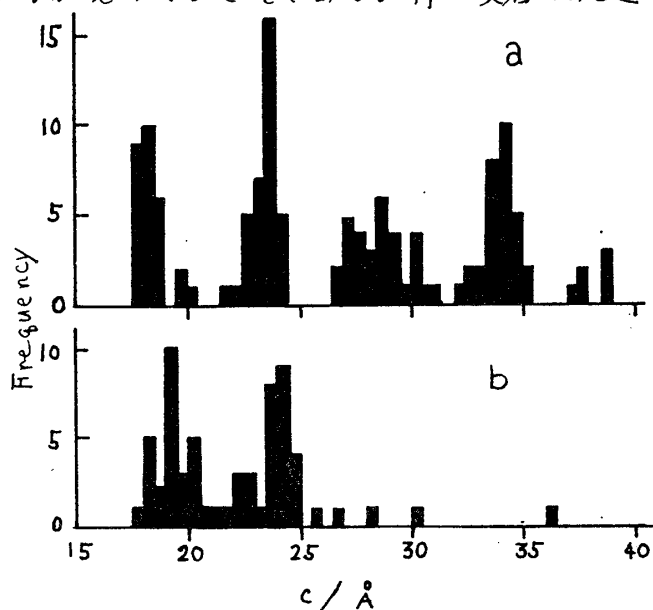


図2. 遷移金属ニカルコゲン化合物挿入化合物のc値 (2層構造として)。a: 溶媒和したアルカリ金属イオン挿入化合物。b: 有機Lewis塩基挿入化合物

3. 挿入化合物の超伝導臨界温度について

遷移金属ニカルコゲン化合物自身は超伝導性を示すものは数少ないが挿入化合物を含めるとこれまでに多くの物質が報告されている。我々はこれまで $2H-TaS_2$, $2H-NbS_2$, $2H-NbSe_2$, $2H-MoSe_2$, $1T-TaS_2$, $1T-TaSe_2$ などのアルカリ金属およびアルカリ金属水酸化物の挿入化合物について超伝導転移温度の測定を行ってきた。アルカリ金属挿入化合物はリン酸ヘキサメチルトリアミド (HMPA) にアルカリ金属を溶解したためによる溶媒和電子の生成反応を利用した方法により合成した。水酸化物挿入化合物は水酸化物水溶液との直接反応またはアルカリ金属挿入化合物を水処理することにより合成した。超伝導転移温度は100 KHzの自己インダクタンス法により測定した。図3にその測定結果の一例を示す。アルカリ金属挿入化合物ではアルカリ金属から格子への電荷移動があり、水酸化物ではないと見えらるので同一の図で比べるのは意味のないことがも知れぬが、 $2H-TaS_2$ の場合 T_c は金属の原子半径が大きくなるにつれて高

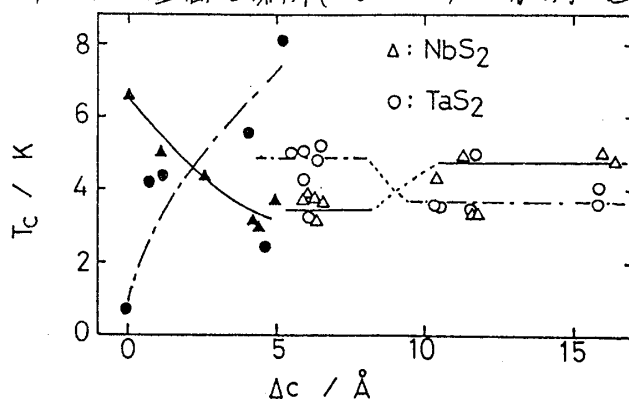


図3. 各種挿入化合物の超伝導転移温度。
白丸: 水酸化物。黒丸: アルカリ金属

くなり、これは $2H-MoSe_2$ の場合と似ている。一方 $2H-NbS_2$ の場合はこの逆の傾向にある。また $2H-NbSe_2$ の場合セレン化合物自身では T_c が高い ($\sim 7.3\text{ K}$) にもかかわらず、アルカリ金属が挿入されると超伝導状態への転移を観測することはできなかった。一方水酸化物挿入化合物のうちで転移温度が観測されたものは $2H-TaS_2$ 、 $2H-NbS_2$ のみであり、他のものでは転移は見られなかった。図3で非常に興味あることは、いくつかの例外はあるにしても一般的傾向として層間の延びが大きくなるにつれて $2H-NbS_2$ では T_c が次第に高くなっていき、 $2H-TaS_2$ では逆に低くなっていく傾向にあることである。水酸化物挿入化合物では挿入物質から格子への電子移動はほとんどないと考えられるのでこの傾向は層間での電子的な相互作用のない理想的な二次元結晶としての性質を代表していると考えられることができるであろう。

上記の超伝導性についての研究には今般解決のつかない重大な欠陥が含まれている。それはイングランド法で測定した場合、完全反磁性体への移行を示す自己イングランドスの変化が他の一般の超伝導物質に比して著しく小さいことである。またこれに対応して Sample 依存性が激しく、極端な例では、 $2H-MoSe_2$ か $2H-TaS_2$ のアルカリ金属挿入化合物において超伝導転移の衰欠がしばしば観測される。この原因はおそらくジョセフソン効果に帰せられるであろうが、我々の行なった実験の範囲では定性的な傾向さえ明らかでないので何らの結論を引き出すことはできなかった。

4. 磁気共鳴法によるアルカリ金属挿入化合物の研究

アルカリ金属挿入化合物中のアルカリ金属原子(イオン)から格子への電荷移動を調べるには磁気共鳴による手法が最も直接的でありかつ信頼性も高い。しかしながらこれまで磁気共鳴による研究はあまり報告されていない。遷移金属二カルコゲン化合物のうちTi系およびV系のもは半導体もしくは絶縁体であり、アルカリ金属挿入反応による付加電子または伝導電子を観測することができるとが期待される。図-4に $1T-ZrS_2$ -カリウム系での測定結果を示す。 $g \approx 2$ 付近の小さな吸収はアルカリ金属原子に局在した電子によるものであり、線中の広い大きな吸収は格子の伝導バンド ($4d_{z^2}$) へ移動した電子によるものと帰属される。前者は $1T-ZrS_2$ -カリウム系において極めて線中の狭い ($\sim 0.01\text{ G}$) カリウム核による超微細構造が観測されたことから証明された。この ESR や NMR の Knight Shift の測定から挿入されたアルカリ金属は 99% 以上イオン化していることが見られた。この事および原子上の寿命が比較的に長いことは上記の超伝導性の測定結果および伝導度の異方性を説明する上で重要なファクターと考える。

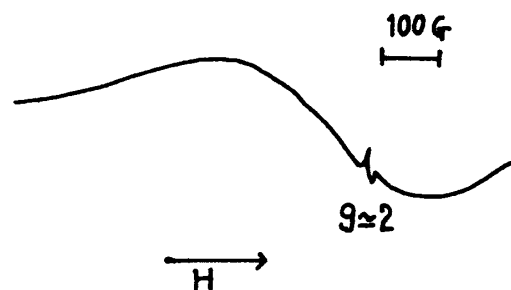


図4. $1T-ZrS_2$ -カリウム系の ESR スペクトル