

氏名	佐伯昌宣 さ へ き ま さ の よ
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第601号
学位授与の日付	昭和53年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Studies on the Chemical Transport of Titanium Disulfide (二硫化チタンの化学輸送に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 坂東尚周 教授 高田利夫 教授 大杉治郎

論文内容の要旨

不定比化合物の化学輸送は、輸送された単結晶の組成が出発物と異なるなど複雑な挙動をするため、その輸送機構に関して未解決な問題点が多い。

申請者は二硫化エタンのように硫黄分圧、温度によって組成が変化する場合には、二硫化チタンと平衡する硫黄分圧が、化学輸送の諸現象に対し重要な役割を果たしていると考え、輸送された結晶の組成と平衡硫黄分圧との関係および出発物の組成と輸送速度との関係について研究している。

出発物として $\text{TiS}_{1.83} \sim \text{TiS}_{2.0}$ の各種組成の二硫化チタンを用い、石英管内にヨウ素と共に真空封入する。管内に置かれた出発物を高温側にして、数日間加熱することにより、低温側に単結晶を得ている。化学輸送後、高温側と低温側試料をそれぞれ化学分析した結果、単結晶の組成は高温側試料の組成より常に硫黄豊富となっている。この原因を検討するため、硫化チタンの各種組成について、平衡硫黄分圧-温度曲線を実験的に検討している。その結果、高温側における二硫化チタンの組成に対応する平衡硫黄分圧と、低温側におけるそれと等しいことが判明し、これより輸送中の管内の硫黄分圧は均一であると結論している。

申請者はさらに、輸送速度は二硫化チタンの組成が硫黄豊富になるに従って、著しく減少することを見出し、この原因を化学平衡の立場から解明している。まず二硫化チタンとヨウ素との反応によって生成する気体が、 TiI_4 、 S_2 であることを可視紫外吸収スペクトルによって認め、平衡する各気体の分圧を全圧測定から求めている。その結果、二硫化チタン相の全領域にわたって、 TiI_4 の平衡分圧の温度依存性は殆んどみられないが、二硫化チタン相が硫黄豊富組成になるに従って TiI_4 の分圧は著しく減少することを見出している。なお、硫黄豊富組成では、 TiI_4 の分圧測定が困難なため熱化学計算によってこれを補っている。

申請者は二硫化チタンの輸送速度の律速段階は TiI_4 の拡散であると仮定し、高温側と低温側とで二硫化チタンの硫黄組成が異なることによって生じる TiI_4 の分圧差を用いて、通常の気体の拡散式から

計算した輸送速度は、 TiI_4 の拡散係数を $D_0=0.02\text{cm}^2 \cdot \text{atm}/\text{sec}$ とすれば実験値とよく一致することを確認している。

以上のように、二硫化チタンの化学輸送に関し、硫黄分圧は管内で均一であること、輸送速度は、 TiI_4 の拡散速度によること、高温側と低温側の TiI_4 の分圧は二硫化チタンの組成の相違によること、などを明らかにしている。

参考論文の1～7および9は酸化バナジウムの不定比性と結晶構造、電気的性質との関連を検討したもの、その8は化学輸送による V_5S_8 の単結晶育成について検討したもので本論文の先駆をなすもの、その10～12は V_5S_8 などの相転移、構造、電気的性質を取り扱ったものである。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、二硫化チタンがヨウ素によって化学輸送される場合、輸送された結晶の組成が高温側の試料の組成より硫黄豊富であり、また輸送速度が出発物の二硫化チタンの硫黄成分が増加するに従って減少することを実験的に明らかにし、これらの挙動を各気体分圧の測定結果などを用いて説明すると共に、輸送機構を明らかにしたものである。

二硫化チタンは $\text{TiS}_{1.83} \sim \text{TiS}_{2.0}$ に渉る広い組成範囲を持つ不定比化合物であるが、このような不定比化合物の化学輸送は単結晶合成法として重要であるにも拘わらず、現象が複雑なため、その輸送機構は殆んど解明されていない。

申請者は、低温に生成する二硫化チタン単結晶と高温側試料の組成の相違を、各種組成の二硫化チタンについて測定した平衡硫黄圧—温度曲線と比較検討し、輸送中の管内の硫黄分圧は均一であって、その分圧は高温側および低温側の二硫化チタンの平衡硫黄圧に等しいことを見出している。

この知見は、化学輸送においては特異なものであるが、化学輸送が二硫化チタンの平衡硫黄圧の高い温度領域で行なわれたことおよび二硫化チタンの硫化が早いことを考えれば、妥当なものと判断する。

輸送速度に関しては、高温側と低温側でそれぞれ二硫化チタンとヨウ素とが化学平衡を保持しているとして検討を進めている。まず反応に関与する気体は、 TiI_4 、 S_2 、 I_2 、 I であることを確かめ、硫化チタンの各組成について、各気体の平衡分圧を求めている。この平衡分圧は、平衡する気体の全圧測定から求まるが、測定精度が著しく低下する硫黄豊富組成の二硫化チタンに対しては、熱化学計算によってこれを補っている。その結果、輸送速度を決定すると考えられる TiI_4 の平衡分圧は二硫化チタンの組成によって顕著に変化しており、高温側と低温側との TiI_4 の分圧差は、二硫化チタンの組成の違いによって生じるものと推察している。この推察は、輸送速度を TiI_4 の気体の拡散が律速段階であるとして計算し、それが実験値とよく一致することから妥当性のあるものと考えてよい。

以上のように申請論文の内容は、二硫化チタンの化学輸送における、生成結晶の組成および輸送速度の問題を化学平衡の立場から実験的に解明し管内の硫黄分圧は均一であることおよび高温側と低温側の TiI_4 の分圧差は二硫化チタンの組成が異なることによって生じることなど、これまで化学輸送反応では予想できなかった新しい知見を得ている。

以上要するに申請者は不定比化合物の化学輸送に関していくつかの問題点を明らかにしており、この

分野に寄与するところが多く、主論文、参考論文を通じて豊富な知識と優れた研究能力をもっていることを認める。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。