

氏名(本籍)	小	やま	えい	じ	(茨城県)
学位の種類	理	学	博	士	
学位記番号	博	甲	第	189	号
学位授与年月日	昭和58年	3月	25日		
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当				
審査研究科	化学研究科 化学専攻				
学位論文題目	Crystal Chemistry of Oxide-Sulfides in Bi-O-S System (Bi-O-S系オキサイドサルファイドの結晶化学)				
主査	筑波大学教授	理学博士	長	島	弘 三
副査	筑波大学教授	理学博士	池	田	長 生
副査	筑波大学教授	理学博士	日	高	人 才
副査	筑波大学助教授	理学博士	菊	池	修

論 文 の 要 旨

オキサイドサルファイド(酸化硫化物)とは、化合物中の酸素と硫黄が、硫酸イオンのような分子性イオンを形成せず、独立に陰イオンとして存在する化合物の総称であり、近年、材料科学的にも注目されているものである。例えば、テレビのブラウン管には、ユウロピウムで附活した Y_2O_2S が、赤色蛍光体として用いられている。天然には、アンチモンの酸化硫化物、紅安鉱 Sb_2OS_2 及びサラバウ鉱 $CaSb_{10}O_{10}S_6$ が知られているのみである。本研究は、従来、酸化硫化物の知られていなかったBi-O-S系について、水熱法による合成を試み、新しい化合物 Bi_2O_2S 及び $Bi_3O_2S_2$ を得、これらの化合物の構造解析を行い、その結果について比較化学的考察を行ったものである。

Bi_2O_2S は、酸化ビスマスと硫化ビスマスを2:1の比に混合し、10%水酸化ナトリウムを溶媒とし、 $400^{\circ}C$ 、1000気圧で3日間反応させて得られ、EPMA分析により組成式を決定した。斜方晶系、Pnmm, $a=3.874\text{\AA}$, $b=11.916\text{\AA}$, $c=3.860\text{\AA}$ 。単結晶について四軸自動回析計による強度測定を行い、吸収補正を行い、重原子法とフーリエ合成法による回析を行った。異方性温度因子を用いた最小2乗法によるパラメーターの精密化の結果、最終のR値は $R=5.7\%$ 、 $R_w=4.4\%$ に収斂した。 Bi_2O_2S は、既に構造解析の行われている Bi_2O_2Se と類似した構造をとり、OとBiが形成する OBi_4 四面体が稜共有してできるBiO層の層間にSが位置した基本構造を有し、Biは、4Oと4Sに8配位され、BiO層を形成するBi-O結合距離は、 Bi_2O_3 に見られるBi-O距離とほぼ同じであるが、層間のSとの結合距離は、かなり長く、イオン半径和にほぼ匹敵し、Bi-S結合はかなりイオン性が強いと考えら

れる。

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$ のような、金属と酸素が形成する擬正方対称の層の層間にカルコゲン元素がはさまれた構造をもつ化合物は、ランタノイドの酸化テルル化物（例： $\text{La}_2\text{O}_2\text{Te}$ ）やアクチノイドの酸化硫化物（例： UOS ）に見られ、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Te}$ は $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$ と類似の構造を有する。

$\text{Bi}_3\text{O}_2\text{S}_2$ は、原料の混合比を変えることによって、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$ と同様の方法で得られた。組成式の決定はEPMAによった。構造解析の結果、三方晶系、空間群 $R\bar{3}m$ 、 $a=4.05\text{Å}$ 、 $c=31.03\text{Å}$ となった。最終のR値は、 $R=7.4\%$ 、 $R_w=7.6\%$ となった。基本構造は、 BiS_2 層と BiO 層の積層である。

BiO 層を形成する $\text{Bi}(2)$ 原子は、4 Oと3 Sに7配位され、 $\text{Bi}-\text{O}$ 距離は、 Bi_2O_3 における共有結合距離とほぼ一致している。それに対し $\text{Bi}(2)-\text{S}$ 距離はかなり長く、 BiO 層と BiS_2 層の間の結合は弱いと考えられる。 BiO 層の構造は、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$ における擬正方型と異なり、三方型となっている。このような層は $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ にも見られる。

このように合成したビスマスの酸化硫化物が $\text{La}_2\text{O}_2\text{Te}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ の構造をとることについて著者は幾何学的考察を加え、さらに $\text{Bi}_3\text{O}_2\text{S}_2$ と Bi_2Te_3 との構造的関連について議論している。

審 査 の 要 旨

ビスマスの酸化硫化物の構造を考えると、当然 Sb_2O_3 、 Sb_2S_3 、 Sb_2OS_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2S_3 との関連が考えられるが、それらは共有結合性の鎖状構造を有する。著者の解析した化合物では、そのような鎖状構造は認められず、 BiO 層を有する層状構造を基本としむしろランタノイドやアクチノイドの酸化カルコゲン化合物と類似するものであった。

このことは周期表の第5B族の元素の化学の上で極めて興味深いことである。著者は Sb_2OS_2 において、平面構造をとりえない理由として、 $\text{Bi}-\text{O}-\text{S}$ 化合物における同様の SbO 層を考えると、酸素原子間の反撥が大きくなる点に着目している。また $\text{Bi}_3\text{O}_2\text{S}_2$ が酸化硫化物でありながら、 Bi_2Te_3 ($\text{Te}-\text{Bi}-\text{Te}-\text{Te}-\text{Bi}$ のつみ重ね)と類似の積層 ($\text{Bi}-\text{S}-\text{Bi}-\text{Bi}-\text{S}$) をとり、 $\text{Bi}-\text{Bi}$ 間のOが両 Bi 層を結合しているとする著者の考えは興味ある事実である。実験的には、原子番号が大きく、X線吸収効果の大きいビスマスと軽元素である酸素の組み合わせであり、しかも結晶は極めて薄いものしかえられなかった。それらの困難を克服して精度のよい構造解析を行ったもので、評価しうるものである。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。