(日本化学会誌, 1983, (2), p. 315~316)

© 1983 The Chemical Society of Japan

MPS₃ 層状結晶へのピリジンのインターカレーション

(1982 年 6 月 30 日 受理)

山中 昭司*・服部 信

1 緒 言

組成式 MPS₃ で表わされる一連の化合物は CdCl₂ 型の層状構造をもち, 2価金属イオンMとリン原子対 (P-P) が Cd の位置を, 硫黄原子が塩素の位置を占める。M として, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb を有するもの, およびこれらの固溶体が合成されている。加えて, CdI₂ 型構造をもつセレン置換体 MPSe₃ も種々合成されており, これらはきわめて多様性のある層状物質群を形成している¹⁾²⁾。遷移金属ジカルコゲン化合物と同様に, MPS₃ (M=Mg, Zn, Mn) 結晶層間にも電子供与性 (ドナー性) の有機塩基がインターカレートすることが Yamanaka ら³⁾によって見いだされている。以来, コバルトセンのような有機金属化合物⁴⁾や, リチウム原子⁵⁾のようなドナーとも層間化合物を形成することが調べられており, インターカレーションの機構に興味をもたれている。

本研究では種々の MPS₃ 結晶層間へのピリジンのインターカレーションについて調べ, 金属イオンMによる反応性の差異を検討した。

2 実 験

MPS₃ (M=Mg, Mn, Zn, Fe, Ni) は各金属粉末, 赤リンおよび硫黄を組成比に混合し, 石英ガラス管に真空封入, 約1週間加熱して合成した。固溶体 Mn_{1-x}Fe_xPS₃ および Mn_{1-x}Ni_xPS₃ も同様にして合成した。表1に合成温度と得られた結晶の色調, 層間距離を示す。固溶体の組成はX線マイクロアナライザーにより, 両端組成の結晶を標準物質として分析したが, ほぼ仕込み組成の固溶体が得られることがわかった。

合成した MPS₃ 層状結晶をそれぞれ無水ピリジン中に分散させ, 乾燥窒素中で数日間一定温度に保持した。その後, 結晶を取り出し, 粉末X線回折法 (CuK α) により層間距離を測定し, その変化量から層間へのピリジンのインターカレーションを判断し

広島大学工学部応用化学大講座, 724 東広島市西条町大字下見

- 1) W. Kligen, R. Ott, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **396**, 271(1973).
- 2) J.-P. Odile, J. J. Steger, A. Wold, *Inorg. Chem.*, **14**, 2400(1975).
- 3) S. Yamanaka, H. Kobayashi, M. Tanaka, *Chem. Lett.*, 1976, 329.
- 4) R. Clement, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 1566.
- 5) R. Brec, D. M. Schleich, G. Ouvrard, A. Louisy, J. Rouxel, *Inorg. Chem.*, **18**, 1814(1979).

Table 1 Preparation temperature, color and basal spacing of MPS₃ layered crystals

MPS ₃	Temperature/°C	Color	Basal spacing/Å
MgPS ₃	650	Colorless	6.50
MnPS ₃	680	Green	6.49
FePS ₃	680	Black	6.42
NiPS ₃	680	Black	6.34
ZnPS ₃	490	Light yellow	6.45
Mn _{1-x} Fe _x PS ₃	680	Green~Black	6.49~6.42
Mn _{1-x} Ni _x PS ₃	680	Green~Black	6.49~6.34

Fig. 1 One-dimensional electron distribution map of the pyridine intercalate of MgPS₃

た。

3 結果と考察

表2にピリジンとの反応温度および反応後の MPS₃ の層間距離を示す。MPS₃ (M=Mg, Zn, Mn, Fe) には 30°C でピリジンがインターカレーションし, 層間距離は 12.4 Å に拡大する。NiPS₃ との反応は 30~140°C で試みたが, 層間距離の変化は認められなかった。NiPS₃ へはピリジンはインターカレートしないものと思われる。Mn_{1-x}Fe_xPS₃ の固溶体には, 両端組成の結晶 MnPS₃ と FePS₃ と同様, ピリジンがインターカレートする。MnPS₃ と NiPS₃ も全率固溶体を形成するが, 表に示すように, Mn_{0.33}Ni_{0.67}PS₃ よりニッケル含有量の多い結晶にはインターカレーションは起こらなかった。MgPS₃ のピリジン層間化合物 MgPS₃(C₅H₅N)_{0.75} では, 底面反射によるX線回折線を15次まで観測することができた。

これを用いた一次元 Fourier 合成により, 図1に示す結晶層に

Table 2 Reaction temperature and the basal spacings of the pyridine intercalates of MPS₃ layered crystals

MPS ₃	MPS ₃		Reaction temperature/°C	Basal spacing of the intercalate/Å
	Basal spacing/Å	Band gap/eV ^{a)}		
MgPS ₃	6.50		30	12.3
MnPS ₃	6.49	3.1	30	12.4
ZnPS ₃	6.45	3.4	30	12.4
FePS ₃	6.42	1.5	30	12.3
Mn _{1-x} Fe _x PS ₃	6.49~6.42		30	12.4
Mn _{0.80} Ni _{0.20} PS ₃	6.47		60	12.4
Mn _{0.67} Ni _{0.33} PS ₃	6.44		60	12.4
Mn _{0.57} Ni _{0.43} PS ₃	6.43		60	12.4
Mn _{0.33} Ni _{0.67} PS ₃	6.39		60	—
NiPS ₃	6.34	1.6	30~140	—

a) These data are taken from ref. 5).

垂直方向の電子密度分布図を得た。図から推定して、層間のピリジンは分子面を結晶層に垂直に (a) または (b) の配列をとるものと思われる。MgPS₃ 以外の層間化合物もほぼ同じ層間距離を示すことから、層間のピリジンはいずれも同様な配列をとるものと考えられる。

NiPS₃ や FePS₃ 層間には多量のリチウムがインターカレーションできるので、大容量なリチウム電池のカソード材料として注目されている⁶⁾⁷⁾。一般に、MPS₃ および MPSe₃ 層間へのリチウムの反応性は、結晶の光吸収端から求めたバンドギャップと関係があり、ギャップの小さいものほど反応性が高い。表2にBrecら⁵⁾の報告によるバンドギャップを併記しているが、ギャップが3eV以上のZnPS₃やMgPS₃、MnPS₃にはリチウムはほとんどインターカレーションしない。これはピリジンとの反応性がMgPS₃≈ZnPS₃>MnPS₃>FePS₃≫NiPS₃の順に低下する

のと逆の傾向にあり、リチウムとピリジンはともにドナー性のゲストであるにもかかわらずMPS₃へのインターカレーションの反応機構が異なることを示唆している。

最近、Clement⁸⁾はMnPS₃を水溶液中に分散させるとMn²⁺イオンが一部溶出し、溶液中の異種類の1価陽イオン(G⁺)を層間に取り込むという、次式の特異なインターカレーションが起こるを見いだしている。

この反応はMnPS₃、ZnPS₃、CdPS₃で起こるが、FePS₃やNiPS₃では起こらないと報告されており、本研究で調べたピリジンとの反応性の傾向と類似性がある。以上のことから、ピリジンのMPS₃層間へのインターカレーションの機構の解明には、今後、電荷移動だけでなく、イオン化機構も含めて検討する必要があるように思われる。

8) R. Clement, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 647.

6) A. H. Thompson, M. S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.*, 12, 741(1977).

7) 山中昭司, 電化, 48, 652(1980).

Special Articles

Chemistry of Inclusion Phenomena —Note—

Intercalation of Pyridine into MPS₃ Layered Crystals

Shoji YAMANAKA* and Makoto HATTORI

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hiroshima University; Saijo-cho,
Higashi-hiroshima 724 Japan*

The crystals of MPS₃ (M=Mg, Zn, Mn, Fe, Mn_{1-x}Fe_x) produced pyridine intercalates with a basal spacing of 12.4 Å. One-dimensional electron distribution map of the intercalate showed that pyridine molecules were arranged between the phosphorus-sulfur layers with the molecular planes perpendicular to the layers. The reactivity of the MPS₃ crystals decreased in the following orders, MgPS₃≈ZnPS₃>MnPS₃>FePS₃≫NiPS₃. The NiPS₃ crystal and the solid solution of Mn_{1-x}Ni_xPS₃ (x≥0.67) did not form the intercalate with pyridine. The order is reversed in comparison with the order for lithium intercalation into MPS₃, indicating that the intercalation mechanism is different between these two kinds of electron donors.