

(広島大院理) ○ 諸岡正和・大木 寛・山田康治・奥田 勉

【序】我々は $\text{MX} - \text{HgS}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系の MHgSX がカチオンやハロゲンの組み合わせにより多様な構造をとる新規化合物群であり, Cu, Ag が電荷担体となったイオン伝導体であることを見出した。例えば CuHgSI は 611K において Orthorhombic 型から Cubic 型へ急激な構造変化を起こし, イオン伝導度は 1 桁向上した[1]。また, AgHgSI の高温相 (Orthorhombic 構造) は MHgSX 化合物において $1.96 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ (500K) と最も高いイオン伝導性を示した[2]。その他 CuHgSCl , CuHgSBr , AgHgSBr も Orthorhombic 構造のイオン伝導体である。今回新たに合成した AgHgSCl は Monoclinic 構造であり, これまで報告のない未知の化合物であった。本研究の目的は結晶構造と電気伝導性の関係を粉末 X 線回折測定, 示差熱分析測定, 交流インピーダンス測定を用いて検討していくことである。

【合成】標題化合物は AgCl と HgS を化学量論比で混合し, Pyrex 管に真空封管した後, 箱型電気炉内で 300 で 1 週間加熱することにより得た。得られた黄色結晶は空気や水に対し安定であるが, 光により黒色に変色するため, 測定は光を遮断して行なった。

【結果と考察】粉末 X 線回折測定から生成物に原料のピークが残っておらず, 全てのピークに指数付けができたので AgHgSCl と判断し, 空間群と格子定数は $P 2_1/c$, $a = 4.5131(4)$, $b = 6.7660(5)$, $c = 12.7470(10)$

, $\beta = 92.861(7)^\circ$ と決定できた。しかし, AgHgSCl の回折パターンは類似組成の MHgSX と全く異なっているため, 結晶構造の適当な初期

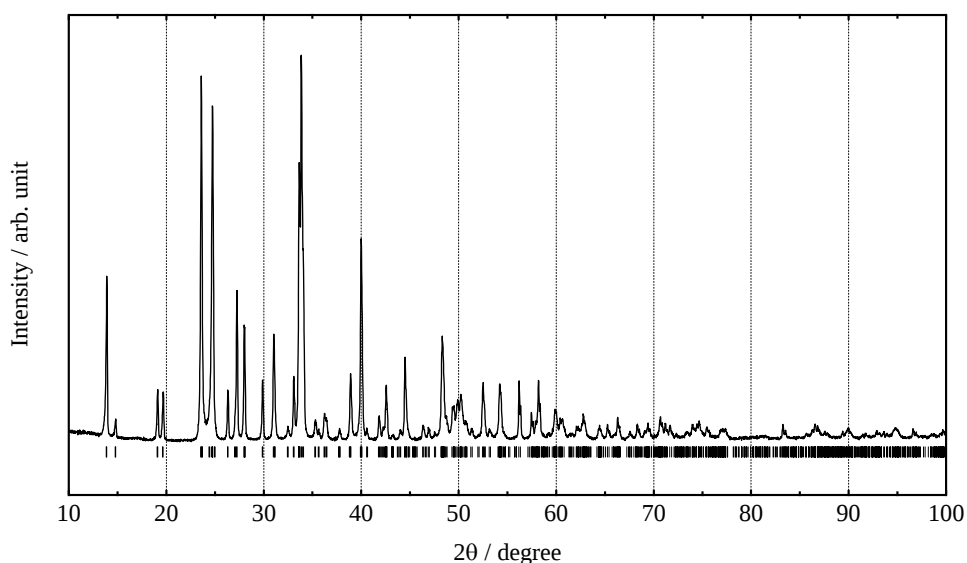


Fig. Powder XRD patterns of AgHgSCl at room temperature.

モデルがない。そこで構造解析プログラム[3]より初期モデルを作製し，リートベルト解析より最終的な結晶構造を決定することを試みた。その結果，Hg 原子と S 原子が交互に並んだジグザグ配列の鎖状構造を形成しており，それら 2 本の鎖の間に Ag 原子と Cl 原子が位置している構造であることが明らかになった。詳細な結晶構造は当日報告する。

また示差熱分析(DTA)を 100K から測定したところ，613K の包晶分解点まで単一安定相であることが分かった。

交流インピーダンス法による電気伝導度測定は HIOKI 3532 LCR meter (42 Hz - 5 MHz) を用いて 300 - 500 K の範囲で行なった。その結果，温度上昇と共に伝導度は急激に増加していき 500K では $1.29 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ の値を示した。また伝導度の傾きから活性化エネルギーは 71 kJmol^{-1} と決定できた。これらの値は Ag^+ イオンの運動を表わしていると考えられる。

そこで電荷担体を直接決定するため，イオンブロッキング法と電子ブロッキング法による輸率の測定を行なった。それらの結果は当日あわせて報告する。

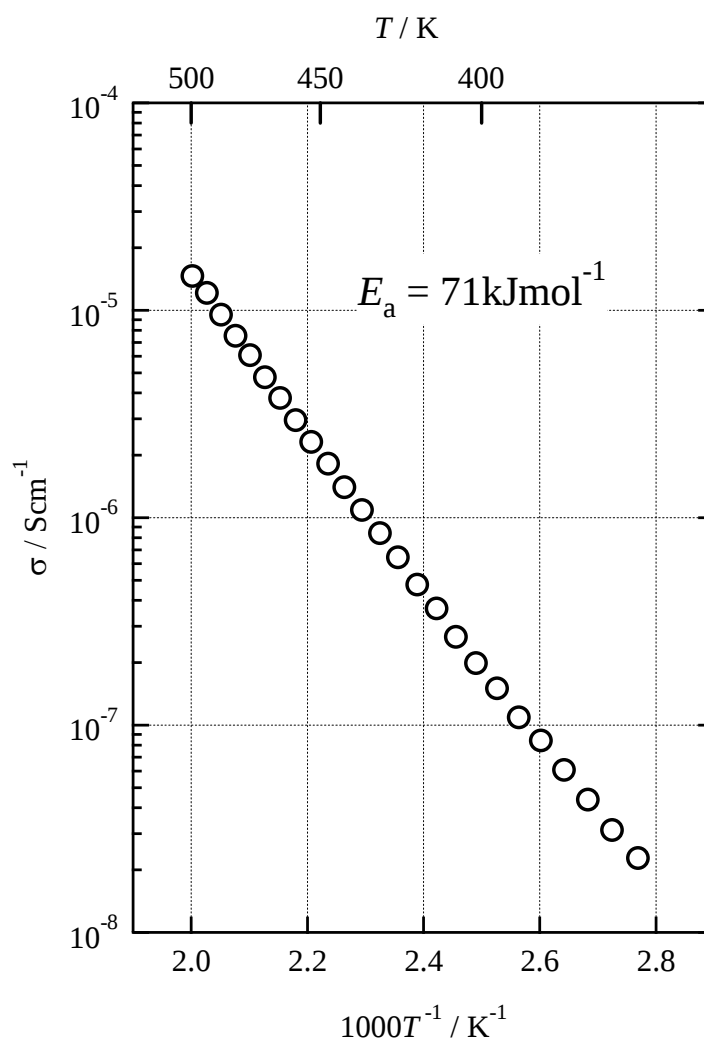


Fig. Temperature dependence of electric conductivity in AgHgSCl.

【参考文献】

- [1] 諸岡，大木，山田，奥田，分子構造討論会，神戸（2002）
- [2] 諸岡，大木，山田，奥田，第 83 春季年会，東京（2003）
- [3] C. Giacobazzo, D. Siliqi, B. Carrozzini, A. Guagliardi, and A.G.G. Moliterni, *J. Appl. Cryst.* **32**, 339-340 (1999).