

研究課題名

4,4'-ビピリジルエテン層構造をもつイットリビウム配位高分子の低温導電挙動の観測

研究代表者名

神奈川大学・工学部物質生命化学科・小出芳弘

研究分担者名

神奈川大学・工学部物質生命化学科・織作恵子

1. はじめに

我々は、よる窒素ドナー部位を有する有機化合物をランタノイドアクア錯体周囲に配位させることで、自己組織的に bpe が集積化したランタノイド超分子 $[\text{Yb}_2(\text{OH})_{16}(\text{bpe})_{15}]^{3+}$ (**1**)の合成に成功した。結晶状態の**1**に紫外光照射すると、積層した bpe の二重結合部分が環化付加を起こした。これらは金属イオンの周囲に放射状に配位した 4,4'-bpe が層状に 3.6 Åの間隔で規則正しい構造を持つことに由来した現象であることがこれまでに分かっている。bpe が持つ π 共役系の重なり方向に、導電性が期待されると同時に、超分子が持つ細孔部分にあるアニオンによるイオン電導も予想された。本提案では低温下での導電特性を観測し、新たな物性の開拓を目指す。

2. 研究経過

東北大にサンプルを持参するとともに、共同研究にあたり、**1**の既知の物性、反応性についての説明と質疑、懇談を行った。また、低温伝導率測定と実際の実験操作時の注意事項について説明を受け、準備するサンプルの要件等を検討した。低温下での導電特性を観測には、準備不足であったため、伝導性に先立ち、**1**とほぼ同形の結晶構造を持つ Eu 超分子結晶について中心金属の磁性 (SQUID) 測定を行った。Yb, Nd, Eu の結晶について低温伝導率測定の測定を依頼し、伝導率測定に必要な結晶の面指数、格子と実際の結晶形との対応情報を検討課題として持ち帰った。その後、X線構造解析により、各結晶の面指数、格子と実際の結晶形との関係を推定し、提供した。

3. 研究成果

Eu 超分子結晶では SQUID による磁気測定の結果から、金属中心は Eu(III)に Eu(II)約 10 %程度を含むと考えられた。この値は別途測定した XPS の結果と (10-20 %程度の Eu(II)を含む) ほぼ対応する。従って、10 %程度のプロトンがカチオンとして結晶内に存在すると思われ、イオン伝導性、プロトン伝導性の発現が期待された。また、別途測定した Yb 超分子錯体の SQUID 結果では中心金属のほぼ 100%が Yb(III)と考えられた。ランタノイド種によらず、結晶構造はほぼ相似形を取るが、中心金属の違いが電気および磁気物性には影響すると予想される。またその後、結晶面と結晶構造、多色性発現結晶面との関係が明らかになり、伝導性の方向と軌道方向、結合方向の関係が明確になることが期待される。

4. まとめ

現在、神奈川大学でも SQUID 測定を行っているところであり、東北大学佐々木研究室においては引き続きイオン伝導性およびプロトン伝導性の試験を適宜行っていただき、ランタノイド超分子の磁氣的、電氣的物性を明確にしていくつもりである。

微量元素で置換されたセメントクリンカー化合物の結晶構造と水和反応性

秋田高専・桜田良治

Indian Institute of Science・Abhishek Kumar Singh

東北大学・金属材料研究所・川添良幸

1. はじめに

セメントの主要なクリンカー化合物としてのBelite(C_2S)には、クリンカー熔融状態での高温側から、 α 相、 α'_H 相、 α'_L 相、 β 相、 γ 相の5種の相変態が起こることが知られている。このうち、 $\gamma-C_2S$ は、その結晶配列は対称性が高く安定しているため、水和反応性はなくセメントには適さない化合物である。一方、 $\beta-C_2S$ は結晶配列が非対称で格子ひずみが大きいため、水和反応性を有している。このため、セメントの製造には β 相のBeliteの生成が必要不可欠で、 α'_L 相からの急冷処理により析出する。この $\beta-C_2S$ は焼成時に、クリンカー化合物中の主要な原子であるCaやSi原子の一部が、微量元素と置換固溶し、これが結晶構造の変化やBeliteの安定性に影響することが実験的に確かめられている。しかし、置換の形態や置換量が、 $\beta-C_2S$ の結晶構造の変化と水和反応性に及ぼす影響については、理論的に解明されていない。

本研究では、 $\beta-C_2S$ の結晶構造の安定性に及ぼす微量元素である2個のSr原子をCa-O多面体中のCa原子と置換した場合の置換位置が、結晶構造に及ぼす影響を解析するとともに、Ca-O多面体のCa-O結合におけるCaイオンの原子価を算出した。さらに、 $\beta-C_2S$ の水和活性を、Ca-Ca平均原子間距離を指標として、第一原理計算による数値シミュレーションを基に検討した。

2. 研究経過と解析方法

2.1 研究経過

$\beta-C_2S$ を構成するCa-O多面体中のCa原子を、第1価の原子(Li, Na, K)1個と置換した場合、および第2価の原子(Ba, Sr)1個と置換した場合のそれぞれについて、第一原理計算を行い結晶構造の変化を解析した。さらに、これら微量元素で置換したBeliteのCa-Ca、Ca-Oの原子間距離を指標として、Belite($\beta-C_2S$)の水和活性を解析した。

2.2 解析方法

単斜晶系に属する $\beta-C_2S$ ($a = 5.502 \text{ \AA}$, $b = 6.745 \text{ \AA}$, $c = 9.297 \text{ \AA}$, $\beta = 94.59^\circ$, monoclinic)の第一原理計算(Cell原子数28, $a \times 1$, $b \times 1$, $c \times 1$)を行い、結晶構造を解析した。ここでは、2個のCa-O多面体中のCa原子を2個のSr原子と置換した28全てのケース(#1-2~#7-8)について、Sr原子の置換位置が結晶構造の安定性に及ぼす影響を解析した(図1)。また、Sr原子で置換したSr-O多面体に直接結合しているCa-O多面体のCa-O結合におけるCaイオンの原子価を、Brown-Altarmatt式¹⁾より算出した。さらに、Ca-Ca平均原子間距離を指標として、Belite($\beta-C_2S$)の水和活性を検討した。計算には、第一原理計算プログラムVASPを使用した。結晶系にはPAW擬ポテンシャルと平面波展開による密度汎関数法を用い、交換相関エネルギーの算定には一般化密度勾配近似法GGAを採用した。

3. 研究成果

本研究における第一原理計算結果を、表1に示す。各計算ケースでの全エネルギーとして、7配位のCa原子2個をSr原子と置換した場合(#1-2, #1-3, #1-4, #2-3, #2-4, #3-4)の全エネルギーは-200.97eVを示す。これに対して、7配位のCa原子1個と8配位のCa原子1個をそれぞれSr原子と置換した場合(#1-5, #1-6, #1-7, #1-8, #2-6, #2-7, #2-8, #3-5, #3-6, #3-7, #3-8, #4-5, #4-6, #4-7,

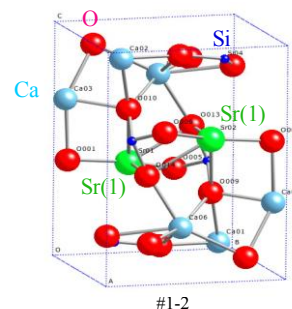


図1 7配位のCa(1)原子2個をSr原子と置換した $\beta-C_2S$

表 1 全エネルギーと生成エネルギー

| Case | Ca atom No. for substitution | Coordination number of CaO _x polyhedra | Doping concentration % | Total energy eV | Formation energy eV | Mean Ca-Ca bond length less than 4Å Å |
|--|------------------------------|---|------------------------|-----------------|---------------------|---------------------------------------|
| Two Ca(1) atoms having 7 Ca-O bonds are doped by #1-2, #1-3, #1-4, #2-3, #2-4, #3-4 | Ca(1) | 7 | 7.1 | -200.97 | 0.99 | 3.54 |
| One Ca(1) atom having 7 Ca-O bonds and one Ca(2) having 8 Ca-O bonds are doped by Sr atoms, respectively. #1-5, #1-6, #1-7, #1-8, #2-5, #2-6, #2-7, #2-8, #3-5, #3-6, #3-7, #3-8, #4-5, #4-6, #4-7, #4-8 | Ca(1), Ca(2) | 7, 8 | 7.1 | -200.89 | 1.07 | 3.55 |
| Two Ca(2) atoms having 8 Ca-O bonds are doped by #5-6, #5-7, #5-8, #6-7, #6-8, #7-8 | Ca(2) | 8 | 7.1 | -200.84 | 1.12 | 3.57 |
| One Ca(1) atoms having 7 Ca-O bonds is doped by Sr #1Sr-7 | Ca(1) | 7 | 3.6 | -201.69 | 0.56 | 3.55 |
| One Ca(2) atoms having 8 Ca-O bonds is doped by Sr #1Sr-8 | Ca(2) | 8 | 3.6 | -201.67 | 0.58 | 3.56 |

#4-8)の全エネルギーは-200.89eVで、7配位のCaイオンを置換した系のエネルギー値より大きい。8配位のCa原子2個をSr原子と置換した場合(#5-6, #5-7, #5-8, #6-7, #6-8, #7-8)の全エネルギーは、-200.84eVとなる。Beliteの結晶構造の安定性からは、7配位のCa原子2個をSr原子と置換した場合が最も安定した状態にあり、次いで7配位のCa原子1個と8配位のCa原子1個をそれぞれSr原子と置換した場合で、8配位のCa原子2個をSr原子と置換した場合が前の2ケースに比べて不安定な状態にある。

Sr原子の置換に伴う生成エネルギーは、7配位のCa原子2個をSr原子と置換した場合で0.99eV、7配位のCa原子1個と8配位のCa原子1個をそれぞれSr原子と置換した場合で1.07eV、8配位のCa原子2個をSr原子と置換した場合で1.12eVとなる。この生成エネルギーの結果は、7配位のCa原子を置換した方が、8配位のCa原子を置換する場合より容易であることを示唆している。一方、1個のSr原子を7配位のCa原子1個と置換した場合(#1Sr-7)、及び1個のSr原子を8配位のCa原子1個と置換した場合(#1Sr-8)の生成エネルギーは、それぞれ0.56eV、0.58eVとなり、1個のSr原子のCa原子との置換は、2個のSr原子の置換より容易である。

7配位のCa-O多面体中のCa原子をSrと置換したBeliteのCa-Ca平均原子間距離($\leq 4\text{\AA}$)は3.54Åであるのに対して、7配位のCa原子と8配位のCa原子をSr原子と置換したBelite、及び8配位のCa-O多面体中のCa原子をSrと置換したBeliteでは、それぞれ3.55Å、3.57Åを示す。7配位のCa-O多面体をSr原子で置換したBeliteのCa-Ca平均原子間距離は、8配位のCa原子をSr原子と置換したBeliteより短くなる傾向にある。K. H. Jost²⁾らは、Ca-Caの結合距離が短いほど水和活性が高いとしており、本研究でのCa-Ca原子間距離の違いも水和活性と相関があることが考えられる。これについては、さらなる追求が必要である。

Sr原子で置換したSr-O多面体に直接結合しているCa-O多面体のCa-O結合におけるCaイオンの原子価を、Brown-Altarmatt式¹⁾より算出した。7配位のCa原子1個と8配位のCa原子1個をそれぞれSr原子と置換した場合において、7配位のCa(1)原子の原子価は1.8+、8配位のCa(2)原子の原子価は2.0+となり、7配位のCa(1)原子の原子価は、明らかに規定の2.0+より小さい値を示す。このことは、Ca(1)イオンの水和過程には、電荷の不均衡を補償するかたちで、中間生成体としての[Ca(1)SiO₄]²⁻の共有結合が存在することを、K. Moriら³⁾が実験より解析した結果より提案している。本第一原理計算によっても、Ca(1)イオンの中間生成体としての、[Ca(1)SiO₄]²⁻の共有結合が存在することが裏付けられ、K. Moriら³⁾の実験結果と一致した。

4. まとめ

今後は、Beliteの物理的安定性の検討に加えて、化学的安定性についても追求していく。本研究を遂行するにあたりまして、東北大学金属材料研究所計算材料学センターのスーパーコンピューティングシステムを利用させていただきました。ここに記して、関係各位に謝意を表します。

発表論文

[1] R. Sakurada, A. K. Singh and Y. Kawazoe, Effect of Doping Position of Sr Atom on Crystal Stability of Beta-Form Belite, 36th Conference on Our World in Concrete and Structures, Vol.30, pp.365-372, Singapore, 2011

[2] R. Sakurada, A. K. Singh and Y. Kawazoe, First-Principles Study on Crystal Structural Properties of Sr-doped Belite, The Fifth General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Organization, Oral-11, 2010.

参考文献 1)I. D. Brown and D. Altarmatt, Acta Cryst., B41, pp.244-247, 1985, 2) K. H. Jost et al., Acta. Cryst., B33, pp.1696-1700, 1977, 3)K. Mori et al., J. of Solid State Chem., 179, pp.3286-3294, 2006.