

研究課題名

ナトリウム-アルミニウム系錯体水素化物の高強度中性子全散乱測定による構造解析

研究代表者名

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・池田一貴

研究分担者名

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・大友季哉、大下英敏
総合研究大学院大学・高エネルギー加速器科学研究科・藤崎布美佳
東北大学・金属材料研究所・佐藤豊人、松尾元彰、折茂慎一

1. はじめに

大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の高強度全散乱装置 (NOVA) は高い中性子フラックスを利用した実験が可能であり、 AlH_3 (AlD_3) 粒子表面に存在するわずか数%の Al_2O_3 を検出するなどによりその性能を実証してきた[1、2]。これは J-PARC における世界最高レベルのパルス中性子源と NOVA の様々なバックグラウンド低減技術を組み合わせることにより実現しており、水素貯蔵材料の平均および局所構造解析による水素吸蔵放出過程の解明などが期待されている。 NaAlH_4 は数 mol% の Ti 系触媒を添加することで水素放出・再吸蔵反応 ($\text{NaAlH}_4 \rightleftharpoons 1/3\text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2/3\text{Al} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NaH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2$) の速度が 10 倍程度促進されるが[3]、反応機構は未だ明らかにされていない。本研究では、これまでの中性子回折測定・Rietveld 解析結果から Al サイトの数%が Ti に置換されていることを示唆する結果を得ている TiCl_3 添加 NaAlD_4 について、その場中性子散乱測定を実施して水素吸蔵放出反応における構造変化を調べた。

2. 研究経過

LiAlD_4 と AlCl_3 を用いた液相反応により AlD_3 を合成し、 NaD と混合して重水素雰囲気中でミリング処理 (0.3 MPa D_2 , 5 h) することにより NaAlD_4 を得た[4]。さらに、6 mol% の TiCl_3 を添加してミリング処理 (0.1 MPa He, 3 h) を行った。試料を単結晶サファイア製の耐圧試料容器に封入し、温度を 120 °C または 150 °C に保持して重水素ガス圧力を 0~10 MPa の範囲で変化させることによりその場中性子散乱測定を実施した。

3. 研究成果

TiCl_3 添加した NaAlD_4 の重水素を放出して NaD と Al との混合物に分解した後のその場中性子散乱測定により、 NaAlD_4 が再生成した後で Na_3AlD_6 を経て NaD と Al へ可逆的に構造変化することを確認した。各過程における散乱測定データから局所構造解析に取り組んだが、元素の置換や配位数の変化に関する特徴的な構造情報は得られず、その場測定環境におけるバックグラウンドのさらなる低減が必要であることがわかった。

4. まとめ

高強度全散乱装置 (NOVA) においてその場中性子散乱測定を行うことにより TiCl_3 添加した NaAlD_4 の可逆的な構造変化を確認できた。バックグラウンドを改善したその場中性子散乱測定・局所構造解析に加え、放射光科学研究施設 (KEK PF) における NaAlH_4 の X 線吸収微細構造スペクトルや異常散乱の実験から得られる Al および Ti 周囲の局所構造情報から、 NaAlH_4 における固相水素吸蔵放出反応の機構解明を進めている。

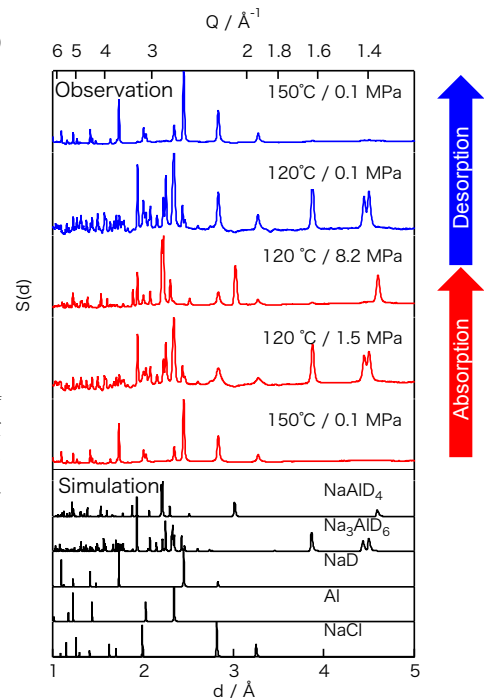


図 NOVA でその場測定した NaAlD_4 -0.06 TiCl_3 の中性子散乱曲線。

- [1] K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, J. Zhang, M. Yonemura, T. Otomo, K. Suzuya, H. Yukawa, M. Morinaga, H.-W. Li, S. Semboshi, S. Orimo, *Mater. Trans.*, 52 (2011) 598.
 [2] 大友季哉, 池田一貴, 大下英敏, 鈴谷賢太郎, まてりあ, 52 (2013) 346.
 [3] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.*, 253 (1997) 1.
 [4] T. Sato, K. Ikeda, H.-W. Li, S. Orimo, *Mater. Trans.*, 50 (2009) 182.

研究課題名 パラダマイト型プロトン伝導体の結晶構造解析

研究代表者名

熊本大学・自然科学研究科・吉朝 朗

研究分担者名

熊本大学・自然科学研究科・陣内 聡

東山口大学・大学院工学研究科・中塚晃彦

東北大学・金属材料研究所・有馬 寛、杉山和正

1. はじめに

パラダマイトは、高いプロトン伝導性を有する含水複合酸化物である。関連構造として、レグランド石やストラシミ石、スペンサー石、アダム石、イボン石等が知られている。これらの鉱物群は、陽イオンの配位関係やフレームワーク構造が異なり、4配位、5配位、6配位席を有する結晶学的に興味深い構造群である。これらの多くは構造中の水素位置は不明で、水素結合や配位席の歪量、関連鉱物内での構造差や共通性等不明な点が多く、高いプロトン伝導性の本質である、水素についての情報が知られていない。これらの構造群は、興味深いことに、ボンド・バレンス計算法により、我々は、推定した水素結合可能位置から伝導経路が、1次元、2次元、3次元と繋がり方に多様性がある。優れた特性を有する物質は各種のデバイス等に応用されているが、新規物質には各種物理的・化学的情報と併せて詳細な結晶学的データの獲得が必要になり、ランダム構造の決定には高度な結晶学的知識と経験を有する[1-3]。ここでは、パラダマイト型含水複合酸化物の水素位置や局所構造変化、ランダム構造決定について、本年度の成果について報告する。

2. 研究経過

これら物性発現機構の詳細を知るために、精密な結晶学的データを獲得し、結晶構造解析や局所構造解析を金研のイメージングプレートを搭載した各種X線回折装置により測定した。精密解析を行うことで空間群決定と水素位置、水素結合の詳細を明らかにした。水素結合のドナー・アクセプター関係や1-3次的に繋がるプロトン伝導経路と導電機構を明らかできた。これらの構造群は、インコメンシュレート相等も報告があり、ランダム性と相変化においても、不明瞭なことが多い。水素が拡散することで起こるプロトンのランダム性とフレームワークの乱れとの関連性も調査した。関連物質群の詳細を原子レベルで明らかにすることは重要で物質の拡散機構や物性発現の原理を知る上にたいへん興味深いことである。ランダム構造の詳細データ収集もおこなった。解析には最新の解析ソフトを用いた。良好な単結晶選別により高精度の解析成果が得られた。

3. 研究成果

これらの結晶群では、明確なプロトン伝導経路(トンネル構造)を有している。水素位置が低温では規則配列しているが、多様な水素結合様式を構造中に有することが、伝導拡散のさいに起こる構造緩和と密接に関係すると考えられ、水素結合様式の詳細研究は、水素の関与する物質の反応プロセスを知ることにも繋がる。関連結晶構造群ではZnO₅多面体が稜や頂点を共有してフレームを形成する。稜共有により、Zn-Zn距離は伸長しO-O共有稜は収縮する。しかし、特異な水素結合により、この法則を破ったような異常な多面体歪や電荷バランスの不均衡が観測される。ポーリングの法則を破ることでおこる局所構造不安定性は結晶学的に興味深い。プロトン経路に多様性があり、アダム石構造では1次元性が強い。結晶方位や局所構造の違いによるプロトン伝導や拡散に対するレスポンスの違いや共有稜間の陽イオン-陽イオン反発の緩和の効果など、物性解釈に繋がる有用な結果が得られた。

4. まとめ

パラダマイトとその関連構造を有する複合酸化物結晶中の水素位置、陽イオンの歪みと不規則構造を決定した。これらの結晶群では、プロトン伝導経路が存在する。水素位置が決定でき、多様な水素結合様式を構造中に有することが、伝導拡散のさいに起こる局所構造緩和等の情報が得られた。この成果に基づき、過剰水素添加や

水素欠損等の条件も操作することで、新規有用デバイス創作に向けた研究へと展開したい。結晶のランダム性・不均一性、ダイナミクスの理解に大きく貢献できると考え、さらなる研究を進めて行く。さらなる研究を展開しており、この成果は国際誌に投稿中である。

[1] Temperature dependence of pre-edge feature in Ti K-edge XANES spectra for ATiO₃ (A= Ca and Sr), A₂TiO₄ (A=Mg and Fe), TiO₂ rutile and TiO₂ anatase. T. Hiratoko, A. Yoshiasa, T. Nakatani, M. Okube, A. Nakatsuka and K. Sugiyama, *Journal of Synchrotron Radiation*, 20 (2013) 641-643.

[2] Local structure of iron in tektites and natural glass probed by X-ray absorption fine structure spectroscopy. L. Wang, A. Yoshiasa, M. Okube, T. Hiratoko, Y. Hu, H. Isobe, H. Arima and K. Sugiyama, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 108 (2013) 288-294

[3] Effective pair potential for Ca-O bonds in CaGeO₃ polymorphs. A. Koganemaru, A. Yoshiasa, L. Wang, A. Nakatsuka, M. Okube, H. Arima and K. Sugiyama. *Journal of Physics: Conf. Series*, 430 (2013) 012068
4pp

研究課題名

Ca-Ge-O-H系ハイドロガーネットの水素位置と構造不規則性

研究代表者名

山口大学・大学院理工学研究科・中塚晃彦

研究分担者名

熊本大学・大学院自然科学研究科・吉朝朗
東北大学・金属材料研究所・杉山和正、有馬寛

1. はじめに

最近我々は、CaGeO₃ 正方晶ガーネットが水酸化した CaGe_{0.924}O₃H_{0.304} 組成をもつ Ca-Ge-O-H 系正方晶ハイドロガーネットの合成に成功した。この化合物は、(GeO₄)⁴⁻ ↔ (H₄O₄)⁴⁻ + □ (□: 空孔) の置換によって、CaGeO₃ 正方晶ガーネット中の 4 配位 Ge イオンの一部が欠損し、欠損した Ge イオンに配位していた酸素が OH 基と置換した構造をもつと推定される。このようなガーネット化合物の水酸化は、グロシュラー (Ca₃Al₂Si₃O₁₂) などの立方晶ガーネットでは報告されているが、低対称ガーネットではほとんど報告がない。CaGeO₃ 正方晶ガーネットでは、非等価な 3 つの 4 配位 Ge 席が存在するため、等価な 4 配位席しかもたない立方晶ガーネットとは対照的に、水酸化に伴い OH 基の席選択性が生じる可能性がある。この正方晶ハイドロガーネットの水素位置を特定し、OH 基の席選択性を明らかにすることは、ガーネットの水酸化メカニズムの解明に重要な情報を与える。本研究において、貴研究所の 4 軸型 X 線回折計を利用し、この正方晶ハイドロガーネットの 98 K と 298 K における単結晶 X 線精密構造解析を行った。ここで、その研究成果を報告する。

2. 研究経過

CaGeO₃ ワラストナイトの合成粉末試料を出発物質とし、CaCl₂ フラックスと H₂O の存在のもと、3 GPa・1273 K の高压高温下で Ca-Ge-O-H 系正方晶ハイドロガーネットの単結晶を合成した。X 線回折実験には、0.18 × 0.17 × 0.18 mm³ のサイズをもつ単結晶試料を用いた。Mo Kα線 (λ = 0.71069 Å) を用い、2° ≤ 2θ ≤ 80° の範囲内で 4 軸型 X 線回折計により、98 K および 298 K で回折強度測定を行った。回折強度データに対して、Lp 補正、吸収補正 (ψ-scan)、消衰補正を行った。構造精密化には、F_o > 3σ(F_o) の精度をもつ独立反射を用い、信頼度因子は、98 K において R = 0.0230, wR = 0.0139、298 K において R = 0.0215, wR = 0.0156 に達した。

3. 研究成果

298 K における構造精密化の結果、O6 酸素のみによって配位されている 4 配位 Z2 (Ge) 席の席占有率は 0.393(2) であったが、他の陽イオン席の席占有率は 1.0 からの有意なずれを示さなかった。O6 酸素以外の各原子の Bond valence sum (BVS) はそれぞれの価数とほぼ一致したが、O6 酸素の BVS は 1.50 と計算され、酸素の価数から大きなずれを示した。このように、OH 基の置換は O6 席のみで生じており、O6 席が OH 置換に対する優先席であることを示している。298 K における差フーリエ図において、残差電子密度ピークが座標 (0.355, 0.169, 0.830) の等価位置で観測された。この残差電子密度ピークと O6 酸素との距離は 0.92 Å であり、一般的な O-H 距離と一致している。これら残差電子密度ピークが水素原子であると仮定して計算した O6 酸素の BVS は 1.87 であり、酸素の価数に近い値を示した。水素原子の位置決定に与える熱振動の影響を低減させるために 98 K の低温で行った構造精密化の結果からも、ほぼ同一の位置 (0.357, 0.171, 0.838) で同様の残差電子密度ピークが観測された。これらの結果から、ここで見出した残差電子密度ピークは水素であると結論した。原子間距離から判断して、水素原子は O2 酸素および O3 酸素との間で水素結合を形成していると考えられる。298 K において、それらの水素結合距離は H···O2 = 2.03 Å および H···O3 = 2.18 Å であり、水素結合角度は O6-H···O2 = 126°、O6-H···O3 = 144° および O2···H···O3 = 90.0° である。このように、水素原子と両アクセプター酸素原子 (O2、O3) との間で、二股の水素結合が形成されていることがわかった。

4. まとめ

本研究において、CaGe_{0.924}O₃H_{0.304} 組成をもつ Ca-Ge-O-H 系正方晶ハイドロガーネットの単結晶 X 線精密構造解析を行い、水素位置の決定に成功した。「3 つある 4 配位 Ge 席のうち、O6 酸素のみによって配位された Z2 席にのみ選択的に Ge 欠損が生じ、その O6 酸素席にのみ OH 置換が生じる」という水酸化メカニズムが明らかになった。さらに、水素原子は 2 つのアクセプター酸素原子 (O2、O3) との間で、二股の水素結合を形成していることを明らかにした。また、この化合物中の水素の存在がプロトン伝導性を発現するかどうかについて検討しプロトン伝導性と結晶構造との関係を明らかにすることは、機能性材料への応用として興味深い。今後、このような応用研究を視野に入れた物性研究へ展開していく予定である。

低対称化した鉍物結晶に観察される秩序-無秩序構造に関する研究： 分域の結晶構造に関して

研究代表者名

東北大学・大学院理学研究科・栗林 貴弘

研究分担者名

東北大学・総合学術博物館・長瀬 敏郎
東北大学・大学院理学研究科・中村 友梨江
東北大学・金属材料研究所・杉山 和正

1. はじめに

天然鉍物では、化学組成が端成分理想式で産することは極めて稀であり、通常、異種元素が普遍的に混在し、固溶体を形成することで多様性を呈している。その際の置換様式は、構造中の特定サイトにおいて単純な置換やマルチ成分でのカップリング置換であり、場合によっては空席が生じる。こうした置換機構では一般的に、異種元素が存在しても元々の鉍物の性質を劇的に変化させることは稀であるが、ある種の鉍物(e.g. トパーズ, ガーネット, 電気石, 沸石鉍物^{[1-5])}では、例えば、対称性の低下が引き起こされ、物理的性質を変化することが知られている。この対称性を低下させる原因の一つとして、特定のサイトでの元素の占有様式(秩序-無秩序配列)による周期構造の乱れが考えられる。周期構造の乱れは、結晶学的には変調構造として取り扱って評価することが可能である。天然の鉍物では、その乱れがいつ生じたかが問題であり、変調構造の詳細を知ることが出来れば、乱れの原因からの類推により鉍物そのものの成因について議論できることが期待される。本研究では、低対称化が観察される電気石に対して単結晶X線回折実験を行うことにより、それら構造を精査した。

2. 研究経過

文献[2]により、マダガスカル産の電気石の中に、対称性が低下した分域を持つものが観察されているが、その構造的要因については明らかにされておらず、対称性の低下に関しては、各分域での偏光赤外分光スペクトルの観察結果からOH基の振る舞いが議論されているのみである。その試料に対して、単結晶X線回折実験を行うことで各分域の結晶構造の詳細を明らかにすることを試みた。また、他の低対称を示す結晶に関しては、共同研究者の中村によって、ガーネットの分域構造に関して精力的に解析が進められている^[4-5]。

3. 研究成果

単結晶X線回折実験により、光学的な観察において最も対称性の低下の傾向が強い分域の格子定数と構造解析に必要なX線回折強度データを取得した。得られた格子定数は、本来の電気石の対称性である三方晶系から3つの軸角ともに明らかにずれておりX線回折実験からも低対称であることが確認され、光学的な観察結果と調和的である。単位格子については、軸変換を行った単斜晶系の格子の可能性が示唆され、回折強度分布の分析から空間群に関しては、有力候補は Cm もしくは $C2$ であるが、三斜晶系の $C1$ まで考慮する必要がある。現時点では空間群の決定までには至っておらず、可能性のある空間群に対して、それぞれの群に対する構造精密化から、モデルの比較を行っている段階である。

4. まとめ

単結晶X線回折実験から今回使用した電気石試料の分域の格子定数を決定した。回折強度データの分布と合わせて対称性と空間群を検討した結果、単斜晶系以下と制約することができた。化学組成分析と結晶構造の特徴から対称性低下の要因として以下の2つの要因：1) Ca-Na 席における秩序配列、および 2) 六配位席における Li-Al の秩序配列、が考えられる。これを解明するためにも引き続き構造モデルの検討を行い、構造パラメータの精密化を行う必要がある。

5. 参考文献

[1] Akizuki, M. Hamper, MS. and Zussman, J. (1979) An explanation of anomalous optical properties of topaz. *Mineralogical Magazine*, 43, 237-241. [2] Akizuki, M., Kuribayashi, T., Nagase, T. and Kitakaze, A. (2001) Triclinic riddicoatite and elbaite intergrowth of tourmaline from Madagascar. *American Mineralogist*, 86, 364-369. [3] Akizuki, M. Kudoh, Y. and Kuribayashi, T. (1996) Crystal structures of the {011}, {110} and {610} growth sector in brewsterite. *American Mineralogist*, 81, 1501-1506. [4] 中村友梨江, 栗林貴弘, 長瀬敏郎 (2012) マリ産低対称化ガーネットの鉍物学的特徴, 日本鉍物科学会 2012 年会. [5] 中村友梨江, 栗林貴弘, 長瀬敏郎 (2014) 三斜晶系ガーネットの構造分域間での陽イオン秩序配列, 日本鉍物科学会 2014 年会