

放射光粉末 X 線および中性子回折を用いた無機材料の精密結晶構造解析

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・材料物理学専攻 八島正知
yashima@@@materia.titech.ac.jp

粉末回折法は粉末あるいは多結晶体である実用材料の結晶構造, 電子密度分布, 核密度分布などを調べる優れた手法である。無機材料の多くは高温で合成され, 固体酸化物形燃料電池や排ガス触媒など多くの無機材料が高温で使用される。また, 高温では多彩な相転移と結晶構造変化が起こる。しかしながら, 1000 K を超える高温で電子・核密度解析を行うことができる施設は全くといっていいほど存在しなかった。そこで我々は, 高温中性子粉末回折を行うための試料加熱装置, 高角度分解能放射光粉末回折測定のための試料加熱装置を 2 台 (BL-4B₂ と BL-6C) を開発した (*J. Appl. Cryst.* (2004, 2005); *J. Am. Ceram. Soc.* (2002, 2006))。それらを活用して空气中, 室温から 1800-1900 K までの高温に試料を保持して測定した粉末回折データのリートベルト解析, 最大エントロピー法 (MEM), MEM に基づくパターンフィッティングにより結晶構造, 電子・核密度を解析してきた。本講演で得られた成果をいくつか紹介する。様々なイオン伝導体および混合伝導体の核・電子密度分布を解析した。その結果, 可動イオンの拡散経路は, 結晶構造に強く依存していることがわかった¹⁾。<100>方向に沿った拡散経路は, 蛍石型酸化物イオン伝導体 $\text{Ce}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.96}$ ²⁾, $\text{Bi}_{1.4}\text{Yb}_{0.6}\text{O}_3$ ³⁾, $\text{Y}_{0.785}\text{Ta}_{0.215}\text{O}_{1.715}$ ⁴⁾ばかりではなく, 陽イオン (Cu^+)伝導体 CuI でも観察された⁵⁾。ペロブスカイト型および二重ペロブスカイト型伝導体では, 酸化物イオンが隣りのサイトへ<110>方向に BO_6 八面体の稜に沿って円弧状に移動し, それぞれ三次元および二次元の拡散経路のネットワークを形成する¹⁾。一方, K_2NiF_4 型酸化物混合伝導体では, ペロブスカイト ABO_3 ユニットの頂点に存在する酸化物イオンが<100>方向に移動して, BO_6 八面体の稜に沿わないで, 岩塩型 AO ユニットの存在する格子間サイトを經由して移動し, 二次元の拡散経路のネットワークを形成する (図 1 (a))⁶⁾。アパタイト型イオン伝導体では酸化物イオンの拡散経路の一つは c 軸に沿った -O4-O4-O4-。もう一つは c 軸に垂直な -O4-O5-O3- 経路である⁷⁾。c 軸に沿った拡散経路ははっきりと隣のセルと連結しており, c 軸に沿った拡散係数が高いことを説明している。リチウムイオン伝導性材料である Li を添加したランタンチタン酸塩のリチウム位置と拡散経路の可視化⁸⁾, Li_xFePO_4 のリチウムの拡散経路の研究⁹⁾, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の構造決定¹⁰⁾ も行った。可視光に応答する光触媒 TaON の核密度は各サイト付近に局在しているのに対し, 電子密度は大きく広がっており, Ta-陰イオン間の化学結合が可視化された¹¹⁾。電子の状態密度から, Ta 5d と N・O 2p 電子が Ta-N・O 結合を形成していることがわかった。電子の状態密度において, 価電子バンドの幅は約 7 eV と広いのは, Ta 5d と O・N の 2p 電子が共有結合性の高い結合を形成したためである。その結果, 価電子帯のエネルギー幅が広がり, バンドギャップが狭くなったのが可視光に対する応答を可能にしたと考えられる。可視光に応答する光触媒 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{4.9}$ の放射光粉末回折データと DFT 計算を用いて電子密度解析を行なった¹²⁾。Ti-O 間には Ti 3d と O 2p の重なりによる共有結合が存在する (図 1 (b))。一方, S および Sm 原子はよりイオン性である。価電子帯の上端の主成分である S 3p および O 2p 軌道のためバンド幅が広がり, 可視光に応答するようになると思われる。また, 多くの材料の相転移機構を原子レベルで明らかにした。以上の研究は PF 等, 放射光・中性子施設のスタッフ, 数多くの共同研究者, 研究協力者, 学生諸氏のおかげであり, 深謝するしだいである。筆者は今後とも材料の構造研究に微力を尽くす所存であるが, PF がこれから更にユーザーを大切に, 材料の構造研究の拠点として, 益々発展されるようお願いしている。

文献: (1) *Solid State Ionics* **179**, 797 (2008); (2) *Faraday Discussions* **134**, 369 (2007); (3) *Appl Phys. Lett.* **87**, 2210909 (2005); (4) *J. Mater. Chem.* **16**, 4393 (2006); (5) *Chem. Mater.* **19**, 3539 (2007); (6) *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 2762 (2008); (7) *Chem. Mater.* **20**, 5203 (2008); (8) *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3491 (2005); (9) *Nature Materials* **7**, 707 (2008); (10) *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 13212 (2008); (11) *Chem. Mater.* **19**, 588 (2007); (12) *Acta Crystallogr. B*, **64**, 291 (2008)。

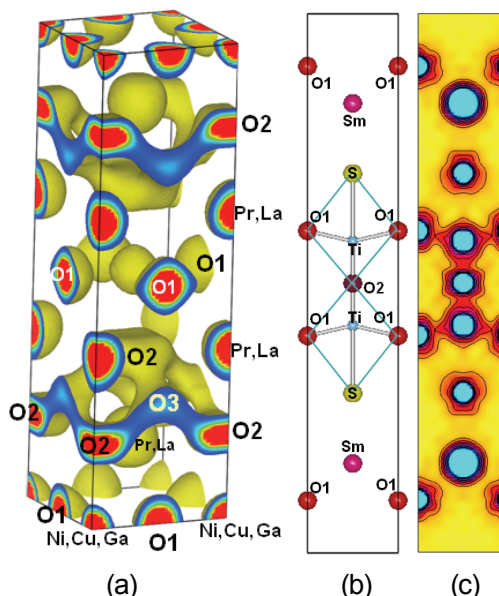


図 1. (a) $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ の等核密度面 (0.05 fm^{-3} , 1289 K)⁶⁾。 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{4.9}$ の b-c 面上 ($x = 1/2$) における (b) 精密化した結晶構造と (c) MEM 電子密度分布¹²⁾。