

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2014PM0003 実験課題名 Title of experiment iMATERIA を用いた機能性材料の結晶構造と物性に関する研究 (特電) 実験責任者名 Name of principal investigator 石垣 徹 所属 Affiliation 茨城大 フロンティア応用原子科学研究センター	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL20 実施日 Date of Experiment 2014/4/1~2015/3/31

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)  
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
<p><input type="radio"/> クラスレート/ハイドレート</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・重水素化プロパンハイドレート(Deuterated propane hydrate), <math>8C_3D_8 \cdot 136D_2O</math></li> <li>・重水素化メタンプロパンハイドレート(Deuterated methane propane hydrate), <math>16CD_4 \cdot 8C_3D_8 \cdot 136D_2O</math></li> </ul> <p><input type="radio"/> プロトンイオン導電体</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Guanidine Zinc Sulfate、<math>(C(NH_2)_3)_2Zn(SO_4)_2</math>、粉末</li> </ul> <p><input type="radio"/> リチウム電池材料</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub></li> </ul> <p><input type="radio"/> 有機機能性材料</p> <p>DAST(4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate): <math>C_{23}H_{26}N_2O_3S</math>                  DASC(4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium <i>p</i>-chlorobenzenesulfonate): <math>C_{22}H_{23}N_2O_3SCI</math>                  DASB(4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium <i>p</i>-bromobenzenesulfonate): <math>C_{22}H_{23}N_2O_3SBr</math></p>

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p><input type="radio"/> クラスレート/ハイドレート</p> <p>重水素化プロパンハイドレートは重水で作られた氷の粉末にプロパンガスをおよそ0.3MPa程度加えたまま、263 Kで一週間ほど保持して合成した。重水素化メタンプロパンハイドレートはメタンとプロパンを2 : 1の比率で混合した混合ガス0.6MPaで同様に合成を行った。試料は液体窒素温度にて、専用のバナジウムセルへ充填され、さらにアルミキャップとインジウムシールを用いて密封し、小型ヘリウム冷凍機の先端に100K以下の温度にてセットした。中性子回折実験は10K-200Kで測定を行った。図1に重水素化プロパンハイドレートと重水素化メタンプロパンハイドレートの回折パターンを示す。反射の位置はほぼ同じであるが、強度比が異なっていることがわかる。これはプロパンハイドレ</p>

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

としてのメタン分子やプロパン分子の入り方の違いが反映されている。図2に示すようにプロパンハイドレートに関しては既存のモデルをもとに解析ができ、フィッティングの良さを表すパラメータは $\chi^2=7.04$ ,  $R_{wp}=1.70\%$ ,  $R_e=0.64\%$ と比較的良好な結果が得られた。メタンプロパンハイドレートに関してはまだ、解析途中であるが、メタン分子を含む構造になっていることは明らかであった。

これまでに測定をした、 $C_3H_8$  ハイドレートの測定結果も踏まえると、プロパンハイドレートに関しては150Kの温度ではこれまでに報告されていた構造モデル[1]で良くフィッティングができるが、10Kまで温度を下げると、構造モデルが違うという事がわかってきた。なぜならば、先ほどのフィッティングの良さを表すパラメータ $\chi^2$ が27.7と悪くなる。(  $C_3H_8$  ハイドレートでも同様に150Kと10Kでは $\chi^2$ が6.57から20.8となる)これはゲスト分子として内包されているプロパンが高温側(150K)では回転等を行うことにより平均的にカゴ状の構造の中心に位置しているのが、低温側(10K)では何らかのプロパン分子の配向などが起こり、カゴ状の構造がゆがむなり、中心からずれるなりしているのではないかと考えている。従来の測定結果[1]ではこのような温度による構造モデルの変化はないと報告されており、今回、iMATERIAにおいて、より高分解能での測定をしたことによりとらえられた可能性がある。今後、さらに詳細な構造モデルの解析を行い明らかにする予定である。

[1] C.J. Rawn *et al.*, Can. J. Phys. **81**, 431 (2003).

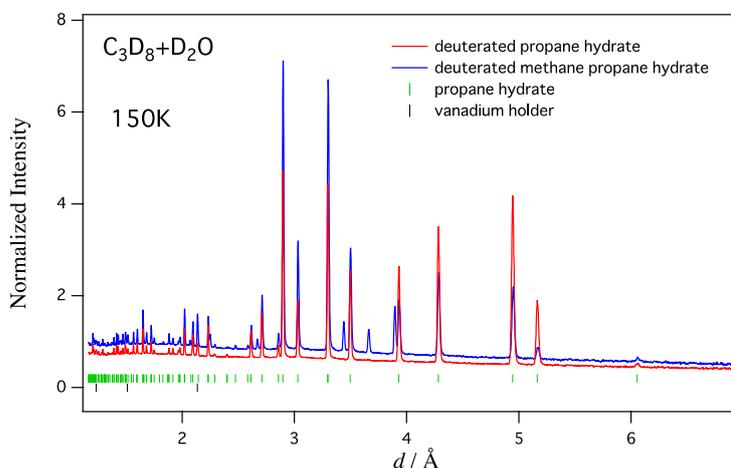


図1.  $C_3D_8$ ハイドレートと $CD_4 \cdot C_3D_8$ 混合ガスハイドレートの中性子回折パターン

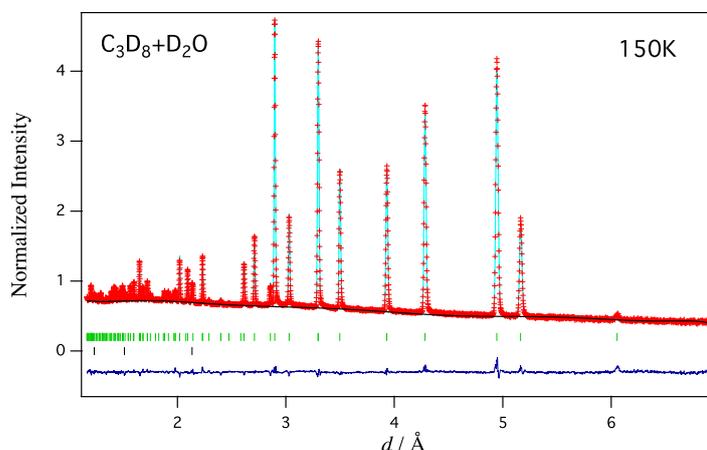


図2  $C_3D_8$ ハイドレートのRietveld解析結果

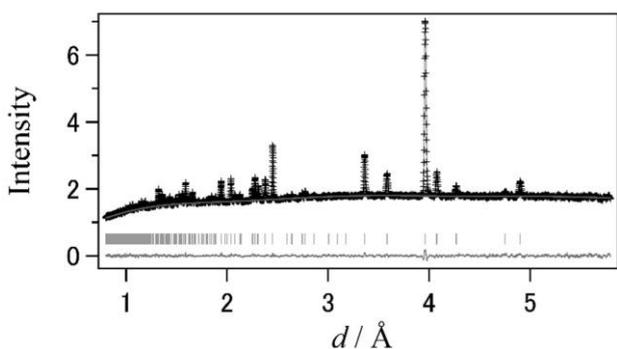
## ○ プロトンイオン導電体

### 実験方法

測定試料 $(C(NH_2)_3)_2Zn(SO_4)_2$ は、Guanidinium sulfate( $[C(NH_2)_3]SO_4$ )、zinc sulfate( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )を1:1の比で合成し、温度を305Kに保った状態で蒸発法により、結晶を成長させた。作製した結晶を、X線、熱測定により結晶性の評価を行い、粉末化しバナジウム容器に入れインジウムでシールした。中性子回折測定は、iMATERIAのロボット搬送機構を使用し、ビーム強度300kWで80分の照射時間で粉末回折測定を行った。解析は、格子定数の検証をConograph、リートベルト解析はZ-Rietveld、MEM解析はZ-MEMを使用した。

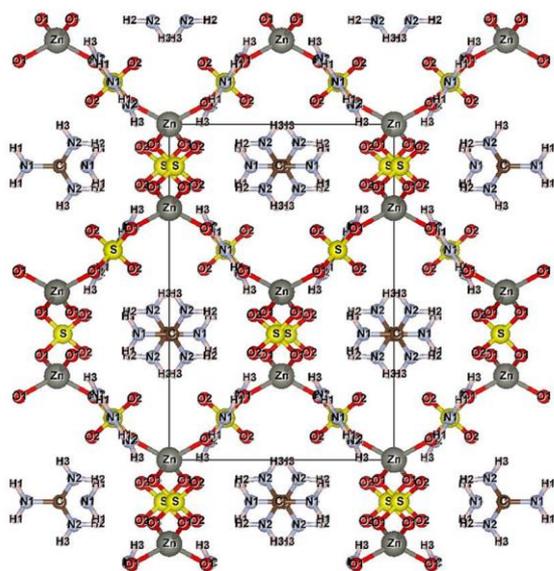
### 実験結果

本測定はそれぞれ特徴を持った複数のバンクで回折データの測定を行っているが、今回は分解能と回折強度の高さから特殊環境バンク(SE)データを使用し解析を行った。Conographを用いて、格子定数、空間群の検証を行いZ-Rietveldを用いて精密構造解析を行った。得られた解析結果を図3に示す(析精度指標の値 $R_{wp}=1.14\%$ 、 $S=2.43$ )、軽水素の結晶においても精度よく水素の位置に関する情報を取得できる事が明らかになった。



(a)

Crystal system	tetragonal
Space group	I-42d
$a(\text{Å})$	9.51026(8)
$c(\text{Å})$	14.3405(1)
$R_{WP}(\%)$	1.14
$R_e(\%)$	0.47
$S$	2.43



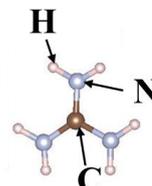
### GZSの構造

Zn-SO<sub>4</sub>イオン



+ (水素結合)

Guanidiniumイオン



(b)

図3 SEバンク粉末中性子回折測定解析結果(室温)

(a) 中性子回折粉末パターンパターンのリートベルト解析

(b) 結晶構造

iMATERIA による Z-Rietveld を用いて得られた解析の情報をもとに、Z-MEM を用いて散乱長密度分布を可視化した(図4)。結果、負の散乱長密度(紫色)が ab 面内で顕著に広がった異方的伝導パス形成が確認された。プロトン伝導度の結晶方位依存性と良く一致した。また本解析から  $\text{SO}_4$  四面体が伝導機構に重要である事が示唆される結果も得る事ができた。

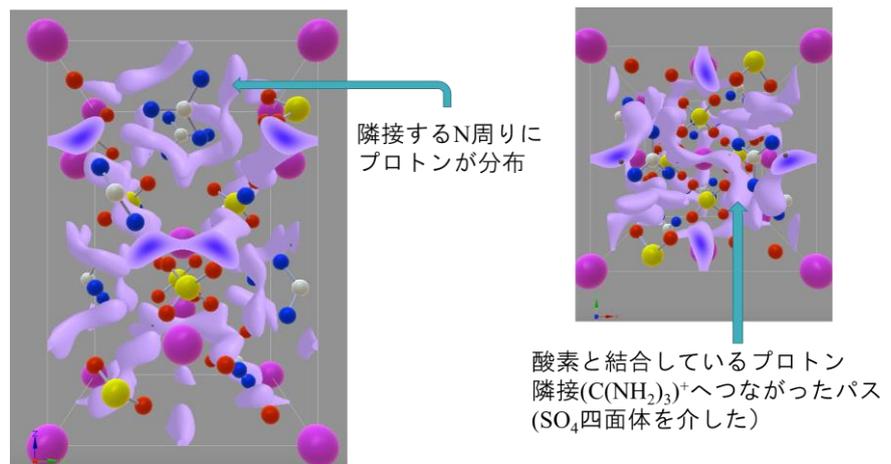


図4 負の散乱長密度分布(MEM 解析)

## ○ リチウム電池材料

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は固溶体正極材料の母物質である。本物質は大きな不可逆容量が存在しているとともに、その合成温度により充放電特性が大きく変化することが知られている。これまでの研究において、合成温度の低いものほど充放電容量は大きくなっており、構造の乱れが大きくなっていることが示唆されている。特に  $\text{MnO}$  八面体が歪んでいることが示唆されている。また、X線による解析では、カチオンミキシングは変化していないとされているが、積層不整合の影響もあり、決定的な結論は得られておらず、Li サイトの寄与を押さえることで Mn と酸素のみの構造を調べることが期待されている。中性子回折では、同位体元素である  $^7\text{Li}$  と  $^6\text{Li}$  で、散乱長が正負の値を取るため ( $b(^7\text{Li}) = -2.22 \text{ fm}$ ,  $b(^6\text{Li}) = 2.00 \text{ fm}$ )、適当な比率で混合することにより、Li の散乱能を仮想的に 0 とする事が可能となり、Mn と酸素のみで構造を議論することが可能となる。

本研究では、固溶体正極材料の母物質である  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  に対し Li の散乱能を 0 とした  $(^7\text{Li}, ^6\text{Li})_2\text{MnO}_3$  を用い、J-PARC に設置されている茨城県構造解析装置 iMATERIA を用いて構造解析を実施した。

$(^7\text{Li}, ^6\text{Li})_2\text{MnO}_3$  試料は、 $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $^6\text{Li}$ :95%, Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 製) と  $^7\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $^7\text{Li}$ :92.41% 高純度化学社製) を所定のモル比になるように秤量し、混合の後、 $600^\circ\text{C}$  および  $1000^\circ\text{C}$  にて固相反応法による焼成を行った。

中性子回折実験は J-PARC/MLF に設置されている茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA) を用いて測定を実施した。

今回の測定では、中性子の吸収の大きい  $^6\text{Li}$  で置換を行っているため、ダブルフレームモードで3時間の測定を室温で行った。結晶構造解析には、背面バンクのデータを使用し、Rietveld 解析プログラム Z-Rietveld2) および Z-MEM を用いた。

図 5 に 600°C 熱処理の (<sup>7</sup>Li, <sup>6</sup>Li)<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> の中性子回折データのリートベルト解析パターンを示す。表 1 に解析により得られた、構造パラメータ、原子間距離を示す。サイトミキシングは 600°C 熱処理試料、1000°C 熱処理試料とも大きな変化はみられていないが、MnO<sub>6</sub> 八面体については 1000°C 熱処理試料の方が等方的になっている。この構造の変化が充電容量の減少に影響を及ぼしているものと考えられる。すなわち、600°C 熱処理試料の方が格子の歪が大きいので、格子歪が入った時に Li が動きやすくなっている可能性がある。

中性子回折で求められた構造パラメータを用いて CASTEP 法で第一原理計算を行っていただいたところ、第一原理計算の結果でも 600°C 熱処理試料の方が Li が動きやすくなっていることが示唆され、このことが充電容量の変化に関係あることが示唆される。

Li サイトを同位体置換した (<sup>6</sup>Li, <sup>7</sup>Li)<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> を合成し、粉末中性子回折を行い構造解析を行った。Li サイトを消しているこ

とにより、ミキシングを評価できるようになった。構造解析の結果から、充電容量の大きくなる低温での熱処理試料の方が、MnO<sub>6</sub> 八面体の歪みが大きくなっており、これが容量の変化に影響を及ぼしているものと考えられる。

## ○ 機能性有機材料

DAST、DASC、DASB は、対応する 4-置換ベンゼンスルホン酸メチルと 4-メチルピリジンとから得られるピリジニウム塩誘導体を、ジメチルアミノベンズアルデヒドと脱水縮合して得た。最終的に、メタノールにより再結晶を行い高純度化した。粉末中性子回折は、J-PARC の茨城県材料構造解析装置 iMATERIA を用いた。DAST(0.82 g)、DASC(0.97 g)、DASB(0.36 g)の測定時間は、それぞれ 3 h、1 h、1 h である。構造精密化には、Z-Rietveld によるリートベルト解析を利用した。

図 6 は DASB のリートベルト解析パターンを示す。結晶構造因子、特に水素原子位置を精密化することにより、良好な R 因子  $R_{wp}=1.64\%$ 、 $R_e = 0.54\%$  を得た。また、その構造は単斜晶で空間群  $Cc$ 、格子定数  $a=10.3780(1)$  Å、 $b=11.19381(5)$  Å、 $c=18.01289(5)$  Å、 $\beta=92.3524(7)^\circ$  であった(構造は過去に報告されている X 線データと同様を確認)。DAST 及び DASC についてもそれぞれ  $R_{wp}=1.93\%$ 、 $1.81\%$  まで精密構造解析した。3 種のスチルバゾリウム誘導体結晶は全て同形であり、 $a$ - $b$  面上にカチオン分子が  $\pi$  スタックしており [001] 方向にカチオン分子とアニオン分子が交互に水素結合により配置している。またこの時、C-H 距離が平均 1.02 Å であったことより、

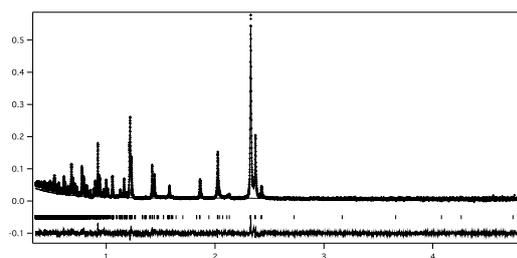


図 5 Rietveld Analysis pattern of (<sup>7</sup>Li, <sup>6</sup>Li)<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> for BS bank data of iMATERIA.

表 1 (<sup>7</sup>Li, <sup>6</sup>Li)<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> の構造パラメータ

Table 1: Selective structure parameter, inter atomic distances and bond angles for (<sup>7</sup>Li, <sup>6</sup>Li)<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>

Structure parameter	( <sup>7</sup> Li, <sup>6</sup> Li) <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> -600°C	( <sup>7</sup> Li, <sup>6</sup> Li) <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> -1000°C
$a/\text{Å}$	4.92503(6)	4.928554(12)
$b/\text{Å}$	8.52651(10)	8.52786(3)
$a'/\text{Å}$	5.020822(5)	5.024135(17)
$\beta/\text{degree}$	109.2525(10)	109.3379(3)
$g_{Mn}$ for Mn site	0.862(6)	0.877(4)
$g_{Mn}$ for Li site	0.138(6)	0.123(4)

Bond	m	( <sup>7</sup> Li, <sup>6</sup> Li) <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> -600°C	( <sup>7</sup> Li, <sup>6</sup> Li) <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> -1000°C
Mn-O(5)	×2	1.933(2)	1.9249(14)
Mn-O(6)	×2	1.8948(18)	1.9026(12)
Mn-O(6)	×2	1.9197(10)	1.9081(5)

Angle	( <sup>7</sup> Li, <sup>6</sup> Li) <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> -600°C	( <sup>7</sup> Li, <sup>6</sup> Li) <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> -1000°C
O(5)-Mn-O(5)	83.37	83.94
O(5)-Mn-O(6)	90.94	91.64
O(5)-Mn-O(6)	91.66	91.75
O(5)-Mn-O(6)	92.49	92.37
O(5)-Mn-O(6)	174.40	174.19
O(6)-Mn-O(6)	176.51	175.44

水素の原子位置を正確に定めていることを確認した。

カチオン-アニオン間の原子間距離として  
X(アニオンの 4 位に置換した元素)...H(カチ  
オンのピリジニウム環

部位の水素もしくはそれに置換されているメ  
チル基の水素)間及び O(アニオンのスルホン  
酸基の酸素)...H(カチオンの芳香環部位の  
水素もしくはジメチルアミノ基の水素)間の距  
離を評価した(図 7)。また、表 2 にそれらの距  
離を示す。 $L_1$  及び  $L_2$  の距離は、メチル基から  
ハロゲンへの置換、さらには置換したハロゲンの原子半径  
が大きくなるにつれて、アニオン-カチオン間の空間的距離  
は拡張することが分かった。DAST と比較すると、最大で  
DASB が 1.4 Å、DASC は 0.9 Å 拡張している。一方で、 $L_3$   
と  $L_4$  方向の空間距離は  $DAST < DASB < DASC$  となり、空間的  
に拡張する領域は、置換原子部位周辺のみであることが  
わかった。

THz 帯における DASB と DASC と DAST の吸収係数の  
関係を調査した。3.1 THz(103  $\text{cm}^{-1}$ )以下では、水素結合由  
来の振動が観測されることから、この DASB と DASC の高  
透過性は、DAST よりも水素結合由来の振動緩和に影響を  
与えて THz 帯の透過特性が向上したと考えられる。また、  
ハロゲン種置換型スチルバゾリウム誘導体結晶のイオン間  
距離が最大 1.4 Å 拡張により、DAST のそれと比較して吸収  
係数は 1/2-1/3 になる。それに伴い、式(1)より FOM は約 2  
倍上昇する。今後、0.2-THz-2.2 THz で DASB の評価を行う  
予定であるが、格子間距離の拡張を考慮すると DASC より  
も小さい吸収係数を示すことが期待できる。 $>3.1$  THz の領  
域においても DASB は DAST よりも小さい吸収係数を示し  
ている。重い原子を置換することにより(回転)振動モードが  
変化することが知られており、そのため、透過特性上昇したものと思われる。粉末中性子解析の結果から、特  
殊な位置に原子置換をすることにより結晶内の分子間距離は制御可能であることを見出した。これに伴い THz  
帯の透過特性も、分子の振動モードが変化することにより制御できた。広い格子間隔を有する材料は、THz 帯  
において高い透過特性を有する傾向があり、THz 素子として有望である。

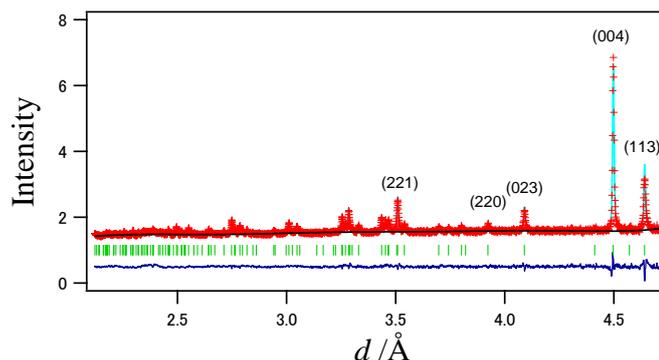


図 6 DASB のリートベルト解析パターン

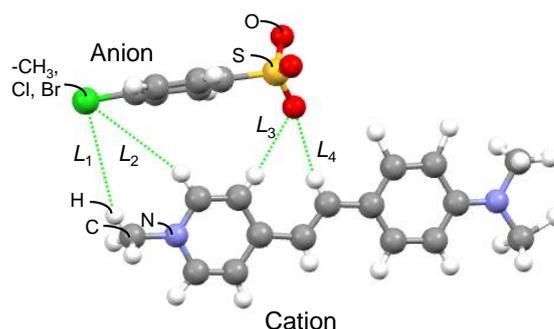


図 7 カチオン-アニオン間の原子間距離

表 2 スチルバゾリウム誘導体のカチオン-  
アニオン間距離

Atomic distance	Length / Å			
	Anion-----cation	DASB	DASC	DAST
$L_1$	$\text{>C-CH}_3 \cdots \text{X-CH}_2\text{-}$	4.328	3.825	3.698 <sup>a</sup>
$L_2$	$\text{>C} \cdots \text{X-CH}_2\text{-}$	3.891	3.814	3.612 <sup>a</sup>
$L_3$	$-\text{SO}_2-\text{O}^- \cdots \text{H-C}$	2.413	2.540	1.866
$L_4$	$-\text{SO}_2-\text{O}^- \cdots \text{H-C}$	2.420	2.474	1.954