

JRR-3 に設置された中性子回折計を用いた無機材料の研究

東工大・理学院・化学系

八島正知

Research of Crystal Structures of Inorganic Materials with Neutron Diffractometers

Installed at JRR-3M Research Reactor

Dept. of Chem., Sch. Sci., Tokyo Inst. of Tech.

M. Yashima

我々のグループでは、研究用原子炉 JRR-3 に設置された回折計 HERMES, KSD, HRPD を用いて様々な無機材料の結晶構造の研究を行ってきた。この招待講演では、その代表的な研究を紹介し、今後の JRR-3 の回折計を用いた研究を考える。ジルコニア固溶体の結晶構造の化学組成依存性を詳細に調べた。その結果、擬螢石格子の軸率 c/a が 1 であるにもかかわらず、酸素が c 軸に沿って変位するために生じる正方晶系 t'' -form の存在を明らかにした[1,2]。また、単斜 ZrO_2 に CeO_2 を添加した固溶体の構造変化も解明した[3]。さらに東北大金研の回折計 HERMES と KSD 用の試料加熱装置を開発した[4,5]。空气中 1600°C 弱の高温まで試料を加熱保持して質の高い中性子回折データを測定できる。この試料加熱装置を用いて様々な無機材料の結晶構造、相転移、不規則構造および可動イオンの拡散経路を明らかにした[6]。特に酸化ビスマス[7]とその固溶体[6]、酸化セリウムとその固溶体[6,8]、ガリウム酸ランタン固溶体[9]、 K_2NiF_4 型 Pr_2NiO_4 固溶体[10,11]、アパタイト型酸化物イオン伝導体[12]などにおける酸化物イオン伝導性セラミックスにおける酸化物イオンの拡散経路の可視化に成功した。また、種々のリチウムイオン伝導体におけるリチウムの位置を決め、リチウムイオンの拡散経路を研究するのに JRR-3 の中性子回折計が活躍した[13-15]。近年、イオン拡散は理

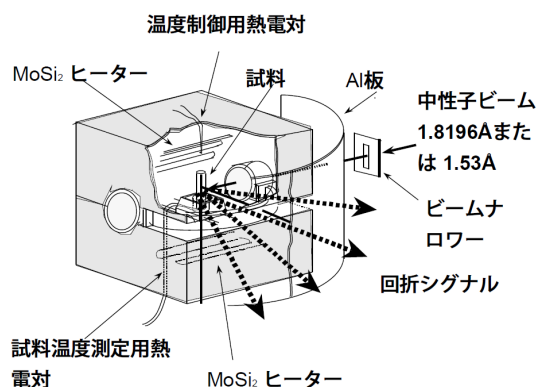


図1 高温中性子回折測定用試料加熱装置の模式図[5] (©日本結晶学会).

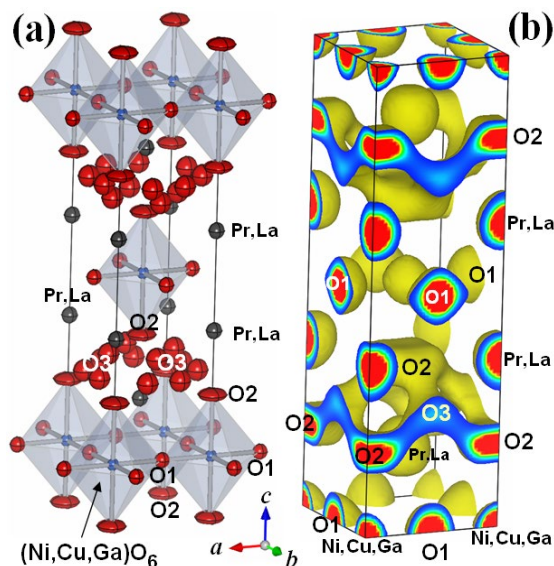


図2 $(Pr_{0.9}La_{0.1})_2(Ni_{0.74}Cu_{0.21}Ga_{0.05})O_{4+\delta}$ の (a)結晶構造および(b)核密度の等値面 (黄色, $0.05 \text{ fm } \text{Å}^{-3}$)と核密度分布(空气中 1016°C) (© American Chemical Society, 2008) [10].

論計算により調べられることが多いが、JRR-3 で明らかにした実験によるイオン拡散経路の可視化の結果は価値が高いものと認められている。CaTiO₃ ペロブスカイトなど高温における構造相転移の研究も数多く実施した[16,17]。HERMES はユーザーが容易に利用できる装置であり、イオン伝導性材料だけではなく、光触媒、誘電体、構造材料、生体材料、ナノ粒子などの新材料の構造精密化でも大いに活躍した[18-24]。そのため、2011年の3.11以降 JRR-3 を利用できないのは本当に手痛い。現在、J-PARC の他、豪州 ANSTO の中性子回折計を用いて研究を実施している。JRR-3 が再起動して再び 1000~1550°C で高温中性子回折実験を行えるようになるのが待ち遠しい。また、室温での中性子回折実験を再び HERMES で気軽に行えるようになると期待している。

謝辞

HERMES での実験では東北大金研の山口名誉教授と大山教授（現茨城大）をはじめとするスタッフにお世話になりました。また、原研（現原子力機構）のスタッフ、共同研究者、研究協力者と学生諸氏にもお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

1. YASHIMA, Masatomo, et al. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO₂-YO_{1.5} solid solutions. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1994, 50.6: 663-672.
2. YASHIMA, Masatomo, et al. Structural changes of ZrO₂-CeO₂ solid solutions around the monoclinic-tetragonal phase boundary. *Physical Review B*, 1995, 51.13: 8018.
3. YASHIMA, Masatomo, et al. Internal distortion in ZrO₂-CeO₂ solid solutions: neutron and high-resolution synchrotron x-ray diffraction study. *Applied physics letters*, 1998, 72.2: 182-184.
4. YASHIMA, Masatomo. In Situ Observations of Phase Transition Using High - Temperature Neutron and Synchrotron X - Ray Powder Diffractometry. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85.12: 2925-2930.
5. 八島正知. 高温中性子粉末回折装置の開発とセラミック材料の結晶構造の研究. *日本結晶学会誌*, 2002, 44.2: 121-126.
6. YASHIMA, Masatomo. Diffusion pathway of mobile ions and crystal structure of ionic and mixed conductors-A brief review. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2009, 117.1370: 1055-1059.
7. YASHIMA, Masatomo; ISHIMURA, Daiju. Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic Bi₂O₃. *Chemical physics letters*, 2003, 378.3-4: 395-399.
8. YASHIMA, Masatomo; KOBAYASHI, Syuuhei; YASUI, Tadashi. Crystal structure and the structural disorder of ceria from 40 to 1497 C. *Solid State Ionics*, 2006, 177.3-4: 211-215.
9. YASHIMA, Masatomo, et al. Conduction path and disorder in the fast oxide-ion conductor (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05})O_{2.8}. *Chemical physics letters*, 2003, 380.3-4: 391-396.
10. Yashima, M., Enoki, M., Wakita, T., Ali, R., Matsushita, Y., Izumi, F., & Ishihara, T. (2008).

Structural disorder and diffusional pathway of oxide ions in a doped Pr₂NiO₄-based mixed conductor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(9), 2762-2763.

11. YASHIMA, Masatomo; SIRIKANDA, Nuansaeng; ISHIHARA, Tatsumi. Crystal structure, diffusion path, and oxygen permeability of a Pr₂NiO₄-based mixed conductor (Pr_{0.9}La_{0.1})₂(Ni_{0.74}Cu_{0.21}Ga_{0.05})O_{4+δ}. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132.7: 2385-2392.
12. ALI, Roushown, et al. Diffusion path of oxide ions in an apatite-type ionic conductor La_{9.69}(Si_{5.70}Mg_{0.30})O_{26.24}. *Chemistry of Materials*, 2008, 20.16: 5203-5208.
13. YASHIMA, Masatomo, et al. Crystal structure and diffusion path in the fast lithium-ion conductor La_{0.62}Li_{0.16}TiO₃. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127.10: 3491-3495.
14. NISHIMURA, Shin-ichi, et al. Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO₄. *Nature materials*, 2008, 7.9: 707-711.
15. MUKAI, Keisuke, et al. Experimental Visualization of Interstitialcy Diffusion of Li Ion in β-Li₂TiO₃. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2.8: 5481-5489.
16. ALI, Roushown; YASHIMA, Masatomo. Space group and crystal structure of the perovskite CaTiO₃ from 296 to 1720 K. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178.9: 2867-2872.
17. YASHIMA, Masatomo; ALI, Roushown. Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO₃. *Solid State Ionics*, 2009, 180.2-3: 120-126.
18. YASHIMA, Masatomo, et al. Size effect on the crystal structure of barium titanate nanoparticles. *Journal of applied physics*, 2005, 98.1: 014313.
19. YASHIMA, Masatomo, et al. Structure of ferroelectric silver niobate AgNbO₃. *Chemistry of Materials*, 2011, 23.7: 1643-1645.
20. YASHIMA, Masatomo, et al. Crystal structure and optical properties of (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) oxynitride photocatalyst (x= 0.13). *Chemical physics letters*, 2005, 416.4-6: 225-228.
21. LEE, Yungi, et al. Zinc germanium oxynitride as a photocatalyst for overall water splitting under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111.2: 1042-1048.
22. YASHIMA, Masatomo; LEE, Yungi; DOMEN, Kazunari. Crystal structure and electron density of tantalum oxynitride, a visible light responsive photocatalyst. *Chemistry of materials*, 2007, 19.3: 588-593.
23. NAKAMURA, Kazumasa; YASHIMA, Masatomo. Crystal structure of NaCl-type transition metal monocarbides MC (M= V, Ti, Nb, Ta, Hf, Zr), a neutron powder diffraction study. *Materials Science and Engineering: B*, 2008, 148.1-3: 69-72.
24. YASHIMA, Masatomo; SAKAI, Atsushi. High-temperature neutron powder diffraction study of the structural phase transition between α and α' phases in tricalcium phosphate Ca₃(PO₄)₂. *Chemical Physics Letters*, 2003, 372.5-6: 779-783.