

佐藤徹哉

熊本大学 工学部技術部

## 1. はじめに

結晶構造解析には、大きく二通りの方法がある。その一つは、単結晶試料を用いた単結晶 X 線構造解析法である。これは、一辺が 0.2-0.5 mm 程度の単結晶一粒を用いて反射強度を測定し、反射データから結晶構造を求める手法である。有機化合物をはじめとして、タンパク質などの巨大分子の構造解析も可能であり、測定に適した単結晶一粒さえあれば、信頼性のある結晶構造を求めることができる。しかし、測定できる試料は単結晶のみという制約がある。他方、XRD(X-Ray Diffraction)を用いた結晶構造解析は、多結晶の粉末試料を用いて X 線回折パターンを測定し、得られたデータと構造モデルを用いて構造解析を行う手法であり、リートベルト解析法として知られている。この手法では、単結晶化が困難な試料にも適用でき、また試料の調整や測定法が簡便などの利点がある。そして実際の実用材料の多くは多結晶であり、多結晶での結晶構造を知りたいという要望もある。特に触媒材料の設計支援のための計算化学において、触媒試料の精確な結晶構造の情報が求められる。そこで今回、 $H_2$  エネルギーキャリアとして注目されている  $NH_3$  合成および分解触媒である金属酸化物群を、リートベルト解析法により結晶構造解析を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

粉末試料は外部機関により調製された  $Pr_6O_{11}$  を用いた。X 線回折計は Rigaku 製の Rint 2500 を使用し、X 線管球は Cu 回転対陰極、試料台には回転試料台、受光側の検出器手前に平板グラフアイトモノクロメーター、検出器にはシンチレーションカウンターを用いた。X 線出力は管電圧 40 kV、管電流 200 mA、走査範囲は  $2\theta = 10-120^\circ$  で走査した。スキャン方

法は一定時間計数する Step Scan であり、スキャン幅は  $0.02^\circ$ 、ステップごとの計数時間は 4 sec / step、発散スリットは 0.2 mm、発散縦制限スリットは 5 mm、受光スリットは 0.8 mm、散乱スリットおよびモノクロ受光スリットは開放の条件で測定を行った。得られた回折パターンについて RIETAN-FP<sup>1)</sup>を用いてリートベルト解析を行った。Table 1 に構造モデルの組み合わせとリートベルト解析結果を示す。単相解析では、 $Pr_6O_{11}$ ,  $PrO_2$ ,  $Pr_5O_9$ ,  $Pr_7O_{12}$ ,  $Pr_9O_{16}$  の構造モデルでバックグラウンド関数には 8 次多項式、プロファイル関数は分割疑フォークト関数を用いた。多相解析では、第 1 相は  $Pr_6O_{11}$ ,  $Pr_5O_9$ ,  $Pr_7O_{12}$ ,  $Pr_9O_{16}$  で、第 2 相は  $PrO_2$  の構造モデルの組み合わせであり、バックグラウンド関数には 10 次多項式、プロファイル関数は Thompson, Cox, Hastings (TCH) の疑フォークト関数を用いた。また第 2 相の  $PrO_2$  の格子定数は  $a = 5.40-5.47 \text{ \AA}$  の範囲で文献報告があることから、 $PrO_2$  の格子定数の初期値を No 6 では  $a = 5.40 \text{ \AA}$ 、No 7 では  $a = 5.47 \text{ \AA}$  にそれぞれ設定し精密化を行った。なお等方性原子変位パラメーター  $U$  の精密化において、各サイトで独立して精密化すると負の値やサイトによって大きくかけ離れた値になった結果から、すべてのサイトにおいて同じ値になるよう制約をかけて精密化を行った。

## 3. 結果と考察

まず単相での解析では、いずれの構造でもプロファイルのフィッティングの良さを表す  $S$  は 1.8~2 で、重み付けされたパターンの信頼性因子  $R_{wp}$  は 9~10 % 台であることから、十分な信頼性のある結果とは言い難い。また No 4 の  $Pr_7O_{12}$  では、測定データと構造モデルの反射角度が著しく異なることから、解析途中でエラーになり解析不可であった。次に多相での解析では、全体的に単相よりも  $S$  および信頼性

因子は大きく改善され、No 6 の  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  と  $\text{PrO}_2$  (格子定数の初期値  $a = 5.40 \text{ \AA}$ ) の組み合わせでは、 $R_{\text{wp}} = 5.97 \%$ ,  $S = 1.09$  と最も良好な結果を得た。Fig. 1 に No 6 の  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{PrO}_2$  多相でのリートベルト解析パターンを示す。第 2 相の  $\text{PrO}_2$  の測定データと計算データの反射位置は高角度側でもよく一致していることがわかる。精密化した構造パラメーターにおいて等方性原子変位パラメーター  $U$  では、Pr のほうが O よりも大きくなる結果となった。通常、原子変位パラメーター  $U$  の値は、軽元素ほど大きく重元素ほど小さくなる傾向にある。今回の解析において、精密化初期段階では原子変位パラメーター  $U$  の初期値は  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  の文献値<sup>2)</sup>(O :  $U = 0.01056 \text{ \AA}^2$ , Pr :  $U = 0.0063 \text{ \AA}^2$ ) に設定し、プロファイルのフィッティングがある程度良くなった後に、原子変位パラメーター  $U$  を精密化した。Pr の  $U$  は文献値と比較して近い値となったが、O の  $U$  は大きくかけ離れた値となった。この結果から、測定データに物理的に意味のある  $U$  の値が求まるほど情報が含まれていないなどの理由が

考えられる。

#### 4. 結論

リートベルト解析の結果から、主相は  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  で副相は  $\text{PrO}_2$  の多相状態である可能性が高く、精密化後の定量結果では質量比で  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} : \text{PrO}_2 = 0.7037 : 0.2963$  であった。今後の検討課題として、構造解析に適した質の良い回折強度データの取得と高分解能 TEM による結晶構造像の直接観察などを用いて、構造解析の精度と確度を高める予定である。

#### 5. 参考文献

- 1) F. Izumi and K. Momma, "Three-dimensional visualization in powder diffraction," Solid State Phenom., 130, 15-20 (2007).
- 2) Zhang, J., von Dreele, R.B. and Eyring, L. "Structures in the Oxygen-Deficient Fluorite-Related  $\text{R}_n\text{O}_{2n-2}$  Homologous Series:  $\text{Pr}_{12}\text{O}_{22}$ ," J. Solid State Chem., 122, 53-58(1996)

Table1. 構造モデルの組み合わせとリートベルト解析結果

No	First phase		Second phase		Reliability factors					Comment
	Chemical formula	Space group	Chemical formula	Space group	$R_{\text{wp}}$	$R_p$	$R_R$	$R_e$	$S$	
1	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	P21/c	-	-	10.28	7.45	10.05	5.48	1.88	
2	$\text{PrO}_2$	Fm-3m	-	-	11.85	8.94	12.44	5.48	2.16	
3	$\text{Pr}_5\text{O}_9$	P21/c	-	-	10.33	7.72	10.49	5.48	1.89	
4	$\text{Pr}_7\text{O}_{12}$	R-3	-	-	-	-	-	-	-	・エラー
5	$\text{Pr}_9\text{O}_{16}$	P-1	-	-	9.90	7.24	10.02	5.47	1.81	
6	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	P21/c	$\text{PrO}_2$	Fm-3m	5.97	4.12	5.73	5.48	1.09	・初期値 $5.40 \text{ \AA}$
7	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	P21/c	$\text{PrO}_2$	Fm-3m	7.81	5.53	7.63	5.48	1.43	・初期値 $5.47 \text{ \AA}$
8	$\text{Pr}_5\text{O}_9$	P21/c	$\text{PrO}_2$	Fm-3m	6.25	4.28	5.86	5.48	1.14	
9	$\text{Pr}_7\text{O}_{12}$	R-3	$\text{PrO}_2$	Fm-3m	-	-	-	-	-	・エラー
10	$\text{Pr}_9\text{O}_{16}$	P-1	$\text{PrO}_2$	Fm-3m	6.54	4.47	6.23	5.47	1.20	

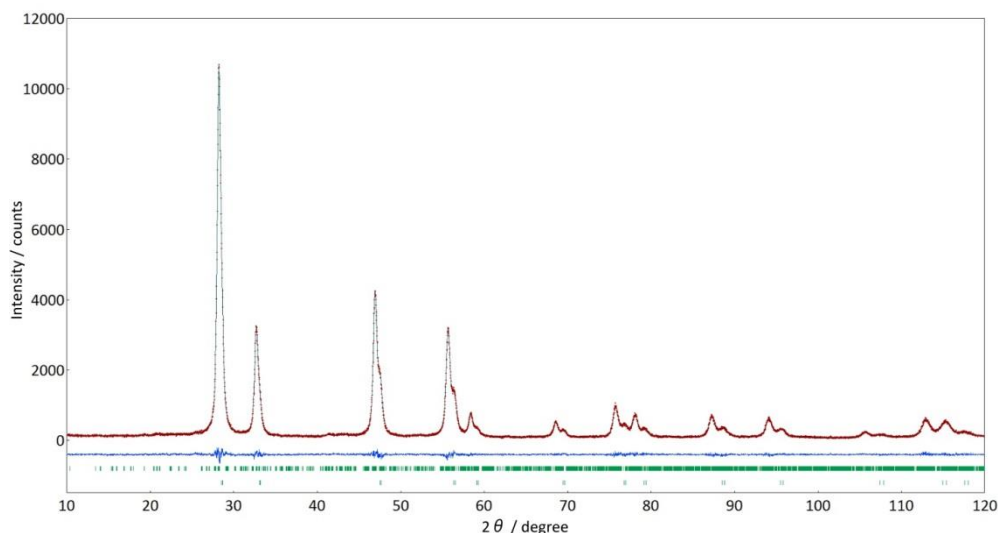


Fig. 1  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{PrO}_2$  多相でのリートベルト解析パターン