

Cs₅H₃(SO₄)₄ 結晶の構造相転移に関する研究

物質地球科学専攻 金 松華 (指導教員: 深水 孝則)

1. はじめに

Cs₅H₃(SeO₄)₄·xH₂O 結晶は温度上昇によって、空間群 Pbcn の斜方晶系 (相 II) から六方晶系 P6₃/mmc (相 I) へ対称性の変化と共に 345K で一次転移を起こす[1,2]。相 II の結晶構造は SeO₄ 四面体からなる四量体で構成されている。これは 3 つの O-H-O 水素結合と共に 4 つの近接している SeO₄ 四面体で作られている。従って、この結晶内には水素ボンドのチェーンが存在していない。相 I は超イオン伝導相で、この相では ab 面内と c 軸方向に水素ボンドのチェーンが存在する。I-II 相転移点において、水素移動による電気伝導度の著しい変化が観測されている。更に、相転移温度、転移エントロピー、電気伝導度は結晶中に含まれている水分子の量 (0 ≤ x ≤ 1) に大きく依存されることが報告されている[4]。低温においては、昇温過程によって測定された温度 245、255、275K で誘電率の異常が観測されている[1]。

一方、Cs₅H₃(SO₄)₄·xH₂O 結晶は 2 つの相転移を持つ。一つは温度上昇によって、414K で六方晶系の空間群 P6₃/mmc (相 II) から六方晶系 P6/mmm (相 I) へ対称性の変化がある[5-10]。もう一つは 260K 以下の温度において、ガラス状態が現れる変化がある。ただし、この結晶の相 I 中の対称性はラマン散乱の実験結果から得られているものであり、結晶構造はまだ決定されていない。また、低温での結晶構造も分かっていない。ここで、Cs₅H₃(SeO₄)₄·xH₂O と Cs₅H₃(SO₄)₄·xH₂O 結晶は 345 と 414K の間の温度領域中において、空間群 P6₃/mmc の全く同じ結晶構造を持つにもかかわらず、2 つの結晶の物理特性に大きな違いがある。つまり、Cs₅H₃(SeO₄)₄·xH₂O 結晶はこの温度領域中で超イオン伝導体であるが、Cs₅H₃(SO₄)₄·xH₂O 結晶は超イオン伝導体でない。更に、

Cs₅H₃(SO₄)₄·xH₂O 結晶の a (又は b) 軸と c 軸方向の電気伝導度の大きさは Cs₅H₃(SeO₄)₄·xH₂O 結晶のものより約 10 倍小さい。図 1 に報告されているこれらの電気伝導度の温度変化を示す。ここで、高温における電気伝導度が水素結合上の欠陥位置間を水素跳躍によって生じるとする。2 つ結晶の結晶構造が同じであるので、これら結晶中の O-H-O 水素結合の幾何学配列は全く同じであろう。従って、この温度領域において 2 つの結晶の電気伝導度は同じ値を持たなければならない。しかし、この値は異なっている。これは多分 O-H-O 水素結合の違いに起因しているものと思われる。

本修士論文の目的は Cs₅H₃(SO₄)₄ 結晶の結晶構造解析を行い、得られた結果を基にして電気伝導度の違いの起因を明らかにすることである。また、I-II 相転移における物理特性を報告することである。

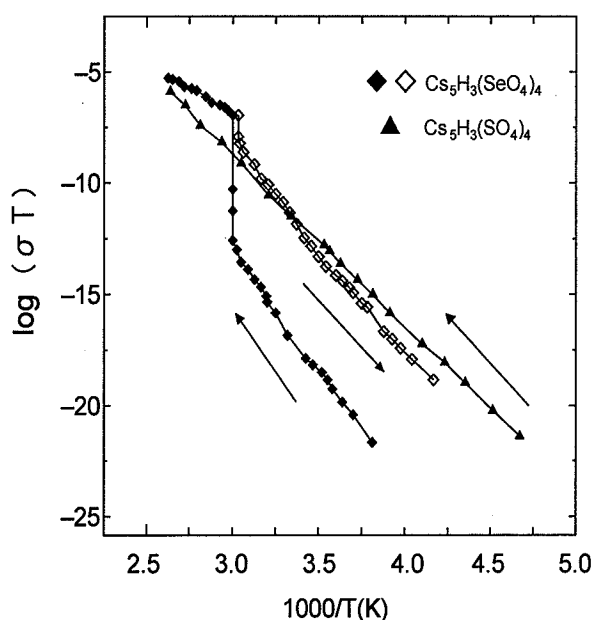


図 1 : Temperature dependence of electrical conductivity for Cs₅H₃(SeO₄)₄·xH₂O and Cs₅H₃(SO₄)₄·xH₂O crystals along the [001] direction on heating and cooling.

2. 実験

$\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ の単結晶はモル比 2:3 の炭酸セシウム Cs_2CO_3 と硫酸 H_2SO_4 の溶液から、室温において蒸発方によって結晶化した。得られた結晶は疑六角形の薄い形を示し、上部の面は(001)である。電気伝導度測定のため、厚さ 1.1mm の試料を準備し、炭素系の伝導樹脂を試料表面に塗って面積 $2.6 \times 2.3 \text{ mm}^2$ の電極を持つ結晶コンデンサーを準備した。DSC 測定のために、得られた結晶をカッターナイフで細かくカットして、測定用の試料に用いた。測定には 1.38~8.02mg の試料を用いた。X線測定用のために、壁面にヤスリが設置された研磨機の中に試料を入れ、エアーポンプで空気を送り試料を回転させることにより研磨を行い、直径 0.3mm の球状に小さくした。得られた球状試料を支持棒に立てられているガラス棒の真上に 2 液混合のエポキシ系接着剤を用いて接着した。

電気伝導度は LCR メータ (NF2330A) を用いて、準備した試料の容量 C と抵抗 $1/R$ を周波数 100kHz を用いて測定した。LCR メータは GPIB によって PC に接続されており、測定されたデータは自動的に転送される。真鍮製の高温装置に挿入された試料は真鍮の周りに巻かれたヒータに電流を流すことによって、暖められる。測定は昇温温度率 0.38K/min.、下降温度率 0.34K/min.によって行った。DSC 測定はセイコー電子工業株式会社製の DSC220 を用いて測定した。昇温温度率は 5 又は 10K/min.を、降下温度率は 5K/min.を用いた。測定は 50ml/min.の窒素ガスを流しながら、窒素雰囲気中で行った。X線測定は 4 軸単結晶解析装置 (Enraf-Nonius CAD4-diffractometer) を用い、室温で行った。X線源は $\text{MoK}\alpha$ (波長: 0.7107 Å) を使用した。結晶構造の精密化はまず PC 上で動作する構造解析ソフトウェア SDP を用いて構造を決定し、最後に VAX4000 ワークステーションの構造解析ソフトウェア MOLEN の最小二乗法を用いて行った。

3. 結果と議論

3. 1 電気伝導度研究

図 2 に昇温と降下を行いながら測定した $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ 結晶の[001]方向の電気伝導度の温度変化を示す。411.3K において電気伝導度の 2 オーダの増加が昇温カーブ上に観測される。この温度は報告されている I - II 相転移点 (414K) と非常に近い。ジャンプ後、電気伝導度は小さい減少を示し、その後、温度の上昇と共に単調に増加する。

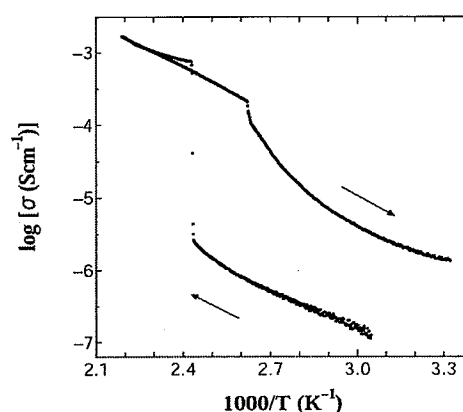


図 2 : Temperature dependence of electrical conductivity for $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ crystal along the [001] direction at 100 kHz on heating and cooling. The sample measured was in the form of a platelet with 1.1 mm in thickness, and the electrodes were about 6.0 mm^2 in area. The rates of heating and cooling were 0.38 and 0.34 K/min, respectively.

これらの変化は報告されている $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ や $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 結晶の電気伝導度のチャート中にも見られる[1,3,4]。温度が 455K に上昇すると、AC 電気伝導度は $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 程度になる。従って、高温相のこの結晶は超イオン伝導体として分類できる。降下測定のチャート上に電気伝導度の小さいジャンプが 382K の温度に観測される。この温度は温度下降における I - II 相転移点であると考えられる。このジャンプ温度はサンプルで変化し、その変化温度量は約 8 K であることが報告されている[11]。Baranov らは温度下降における I - II 相転移は $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 結晶のひび割れに関係して

いることを報告している[3]。測定後にサンプル結晶の表面に現れているひび割れを観測した。温度下降時のチャート中に現れる小さなピークの温度変化はサンプル結晶中に生じるランダムなひび割れが多分原因である。昇温と下降測定における I - II 相転移点の温度ヒステレシスは約 30K であった。イオン移動の活性化エネルギー ΔU は電気伝導度の温度変化から、アレニウス式 $\sigma T = A \exp(-\Delta U/K_B T)$ を用いて求めた。相 I の値は報告されている相 I の $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ や $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ 型の超イオン伝導体結晶の値と近かった。

3. 2 DSC 熱分析

図 3 に昇温と下降時における $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ 結晶の測定された DSC カーブを示す。吸熱と発熱ピークは明らかに 416 と 356K にそれぞれ観測される。下降時におけるピーク温度の変化は約 13K であることが測定されている[11]。しかしながら、昇温時のチャート中にはピーク温度の変化は観測されない。これらのピーク間の温度履歴は約 60K であった。これらは電気伝導度測定から得られた相転移の特徴とよく似ている。吸熱と発熱ピークは相転移の存在を示す。吸熱ピークの始まるの温度は 413K と決定され、これは電気伝導度の変化から測定された I - II 相転移点 (411K) と非常に近い。また、下降時のチャート中のピーク温度は電気伝導度の温度下降時のチャート中の小さなピークの温度と近い。一次相転移の特徴として、転移点の温度ヒステレシスがある。従って、サンプル結晶は報告されている $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4$ 結晶の高温転移と同じように、411K で一次の構造相転移を持つと考えられる。

転移エンタルピー ΔH とエントロピー ΔS は吸熱ピークからそれぞれ 27kJ/mol と 66J/Kmol [=8.0R] と決定された。R はガス定数 (8.314J/Kmol) である。 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4$ 結晶における I - II 相転移のエントロピーは 5.44R であることが報告されている。これは空間群 Pbcn の斜

方晶系 (相 II) から六方晶系 $P6_3/mmc$ (相 I) へ対称性変化を伴う相転移において 3 タイプの O-H-O 水素結合上の水素原子の無秩序化による配置のエントロピーと等しい。そのエントロピー変化は $\Delta S = (\ln 3 + \ln 6 + \ln 12) = 5.38R$ となる[4]。得られた $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ 結晶の転移エントロピーは $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4$ 結晶のものより大きい。従って、 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ 結晶の転移エントロピーの変化は 3 タイプの O-H-O 水素結合より多い水素結合上の水素イオンの無秩序化に数に帰されるであろう。

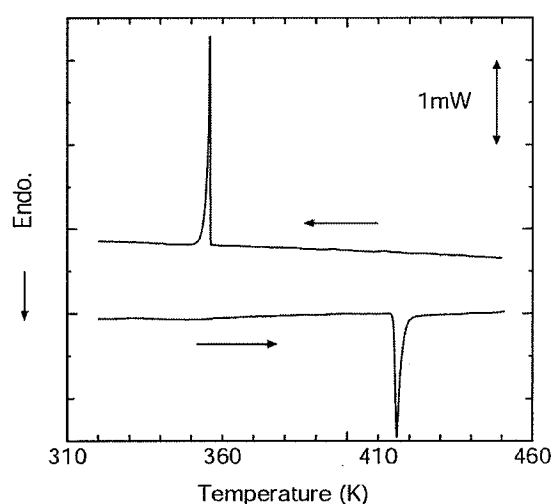


図 3 : DSC curves for $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ crystal on heating and cooling. The sample weight was 1.38 mg, and the rates of heating and cooling were 5 K/min.

$\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ と $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4$ 結晶中に含有されている水の質量減少が再測定を繰り返すことにより起こることが報告されている。しかしながら、今回測定した DSC チャート中では水の蒸発による異常は観測されなかった。また、温度の昇温と下降の繰り返し測定によって DSC ピークの異常な構造変化は観測されなかった。従って、今回の使ったサンプル結晶は結晶内に水を含有していないと考えられる。

3. 3 X線構造研究

図 4 と 5 に室温における a と c 軸方向の $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ 結晶の得られた原子配置の射影図を示す。S(2)O4 四面体の O 原子の占有率の計算

から、S(2)O₄ 四面体の回りには3種類のO原子の9個の原子からなり、そのO原子がS(2)原子の回りの9安定位置間を熱振動による運動によって移動する可能性があることが分かった。得られた全ての原子 (Cs, S(1)O₄, S(2)O₄) は図5に示されているようにミラー面上に位置している。また、S(1)O₄ と S(2)O₄ 四面体を繋ぐ O(2)-H-O(5)水素結合の数は報告されている構造中の6個ではなく、3個であることが得られた。

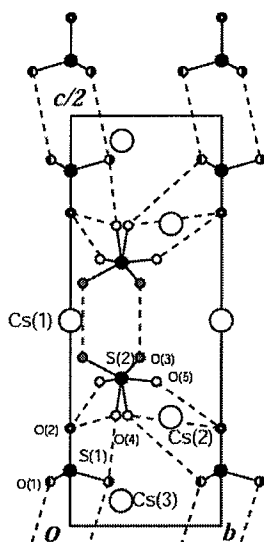


図4 : Projection along the a-axis of the crystal structure of $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ at room temperature. This direction is perpendicular to the mirror plane, therefore, the number of the atoms onto the projection is reduced into halves by the overlap of them.

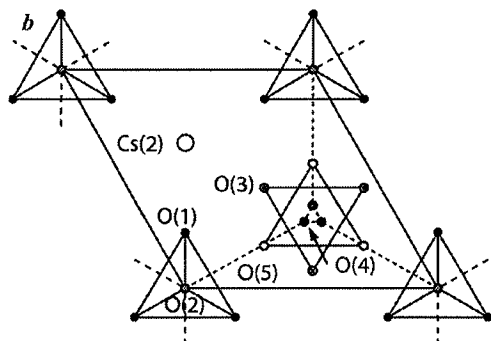


図5 : Projection on the ab-plane of the crystal structure of $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ at room temperature. Dashed lines show O(2)-H-O(4) and O(2)-H-O(5) hydrogen bonds.

O-H-O水素結合を含む結晶中のプロトン伝導はO-H-O水素ネットワーク中のO-H-O水素結合上の欠陥サイト間の水素移動することによって起こっていると信じられている。得られた結果より、 $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ 結晶中のS(1)O₄とS(2)O₄四面体の間を繋いでいるO(2)-H-O(5)水素結合の数は相Iの $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4$ 結晶中と比較して半分になっていることが確認された。O-H-O水素結合の数の減少は水素結合上の欠陥数の減少を導くと考えられる。つまり、水素伝導の減少を導く。従って、345と414Kの温度領域中のこれらの間の電気伝導度の違いはO-H-O水素結合の数の違いに多分原因があると結論される。

参考文献

- [1] A. I. Baranov, V. V. Sinitsyn, V. Yu. Vinnichenko, D. J. Jones and B. Bonnet, *Solid State Ionics* **97** (1997) 153.
- [2] V. V. Sinitsyn, A. I. Baranov, A. F. Gurov, B. V. Merinov, D. Jones and J. Roziere, *Solid State Ionics* **97** (1997) 171.
- [3] B. V. Merinov, A. I. Baranov, L. A. Shuvalov and N. M. Shchagina, *Sov. Phys. Crystallogr.* **36** (1991) 321.
- [4] B. V. Merinov, A. I. Baranov and L. A. Shuvalov, *Solid State Ionics* **69** (1994) 153.
- [5] A. M. Fajdiga-Bulat, G. Lahajnar, J. Dolinsek, J. Slak, B. Lozar, B. Zalar, L. A. Shuvalov and R. Blinc, *Solid State Ionics* **77** (1995) 101.
- [6] B. V. Merinov, A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, J. Schneider and H. Schulz, *Solid State Ionics* **74** (1994) 53.
- [7] B. V. Merinov, *Crystallogr. Reports* **42** (1997) 906.
- [8] A. I. Fedoseev, S. G. Lushnikov, S. N. Gvasaliya, J. H. Ko, S. Kojima and L. A. Shuvalov, *Ferroelectrics* **285** (2003) 119.
- [9] Yu. I. Yuzyuk, V. P. Dmitriev, V. V. Loshkarev, L. M. Rabkin and L. A. Shuvalov, *Ferroelectrics* **167** (1995) 53.
- [10] F. Kadlec, Y. Yuzyuk, P. Simon, M. Pavel, K. Lapsa, P. Vanek and J. Petzelt, *Ferroelectrics* **176** (1996) 179.
- [11] T. Fukami, S. Jin, R. H. Chen, *Ionics* **12** (2006) 257.