論文特集「溶融塩の化学」

(日本化学会誌, 1982, (6), p.905~909)

© 1982 The Chemical Society of Japan

EXAFS による V_2O_5 融体の構造解析

(1981 年 10 月 30 日受理)

三宅 通博*・奥野 正幸**・鈴木 喬・丸茂 文幸**

酸化バナジウム(V)融体中のバナジウム原子の K 吸収スペクトルを 750°C (mp 690°C) で測定し, EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) を利用して, バナジウム原子の周りの局所構造を解析した。

解析には, V_2O_5 結晶を参照試料とし, Fourier 変換法とパラメーター最適化法とを併用した。Fourier 変換法により得られた V-O 結合距離は, 結晶では 1.60 と 1.90 Å, 融体では 1.80 Å であった。結晶についての値は, 結晶構造解析の結果とよい対応を示している。結晶の EXAFS より V-O 結合に対する位相シフト, 後方散乱振幅と非弾性散乱項の積を決定し, 移行可能 (transferability) の仮説を利用し, 融体中でのバナジウム原子の配位数, V-O 結合距離および結合距離の分散を最小二乗法により決定した。その結果, 結合距離は 1.818 ± 0.003 Å で, 配位数は 4.8 ± 0.2 となった。EXAFS 解析により得られた融体中での V-O 結合距離およびバナジウム原子の配位数は, 結晶中での平均結合距離 (1.828 Å) および配位数 (5.0) に類似していることが明らかとなった。

1 緒 言

融体構造に対する知見は, 溶融塩電解, 溶融塩増殖炉冷却媒, 融体からの結晶成長機構などの研究と関連して重要である。著者らは, 結晶が融解するさいの構造変化を調べる目的で, 融点直上における Na_2WO_4 ¹⁾, $Na_2W_2O_7$ ²⁾, K_2SO_4 ³⁾, Ag_2SO_4 ⁴⁾, Li_2SO_4 ⁵⁾, V_2O_5 ⁶⁾, $PbCl_2$ ⁷⁾ の化合物の融体構造を X 線動径分布法により解析してきた。 Na_2WO_4 , $Na_2W_2O_7$, K_2SO_4 , Ag_2SO_4 , Li_2SO_4 融体は, 短距離範囲内では結晶と類似した構造を保持しているが, V_2O_5 と $PbCl_2$ 融体は, 短距離範囲内でも結晶とは異なる構造をとるという結果を得た。

Stanworth⁸⁾ は原子半径 1.3 Å 以下でかつ電気陰性度 1.8 から 2.1 の原子 (Ge, Si, As, P, B など) の酸化物は急冷によりガ

ラス化すると報告している。これらのガラス中では, 陽イオンの配位数は 4 以下である。一方, バナジウム原子の原子半径は 1.32 Å で, 電気陰性度は 1.6 であり, Stanworth のガラス化範囲より少しはずれるが, V_2O_5 は超急冷 (splat-quenching) 法によりガラス化できる。

V_2O_5 結晶は, VO_5 四角錐が稜と頂点とを共有して結合した層状構造をとるが⁹⁾, V_2O_5 ガラス・融体中でのバナジウム原子の配位状態を研究することは意義がある。一方, X 線動径分布法を用いて解析したガラス¹⁰⁾と融体⁸⁾中でのバナジウム原子の配位数はそれぞれ 4.6 と 3.9 で, V-O 結合距離はそれぞれ 1.85 と 1.75 Å であると報告されている。

本研究では, 非晶質物質の局所構造決定法として, 近年注目されている EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) 解析を利用して, V_2O_5 融体中でのバナジウム原子の配位数を検討した。EXAFS 理論の基本的骨組は, Stern らによって 1970 年代に確立された^{11)~14)}。さらに, Sayers, Stern, Lytle¹⁵⁾¹⁶⁾ は実空間での構造情報を取り出すため, Fourier 変換方式を導入し

山梨大学工学部応用化学科, 400 甲府市武田

** 東京工業大学工業材料研究所, 227 横浜市緑区長津田町

- 1) K. Okada, M. Miyake, S. Iwai, H. Ohno, K. Furukawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74, 1141(1978).
- 2) M. Miyake, K. Okada, S. Iwai, H. Ohno, K. Furukawa, *ibid.*, 74, 1880(1978).
- 3) M. Miyake, K. Okada, S. Iwai, H. Ohno, K. Furukawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 75, 1169(1979).
- 4) H. Morikawa, M. Miyake, K. Okada, H. Ohno, K. Furukawa, *ibid.*, 76, 1185(1980).
- 5) 森川日出貴, 三宅通博, 岩井津一, 岡田 清, 大野英雄, 古川和男, 窯協, 88, 623(1980).
- 6) H. Morikawa, M. Miyake, S. Iwai, K. Furukawa, A. Revcolevschi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77, 361(1981).
- 7) H. Morikawa, M. Miyake, Y. Takagi, F. Marumo, *ibid.*, 77, 1967(1981).
- 8) J. E. Stanworth, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 61(1971).

9) H. G. Bachmann, F. R. Ahmed, W. H. Barnes, *Z. Krist.*, 115, 110(1961).

10) Y. Dimitriev, V. Dimitrov, *Mater. Res. Bull.*, 13, 1071(1978).

11) D. E. Sayers, F. W. Lytle, E. A. Stern, *Advan. X-ray Anal.*, 13, 248(1970).

12) E. A. Stern, *Phys. Rev. B*, 10, 3027(1974).

13) C. A. Ashley, S. Doniach, *ibid.*, 11, 1279(1975).

14) P. A. Lee, J. B. Pendry, *ibid.*, 11, 2795(1975).

15) D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.*, 27, 1204(1971).

16) E. A. Stern, D. E. Sayers, F. W. Lytle, *Phys. Rev. B*, 11, 4836(1975).

Fig. 1 Schematic illustration of EXAFS apparatus

Fig. 2 An electric furnace for EXAFS measurement of molten salt

た。EXAFS 解析に関しては、すでに多くの解説、総説が出されているので¹⁷⁾、細部については、それらを参照されたい。

2 実 験

図1に本研究で使した測定系を示す。四軸型自動X線回折計に分光結晶と加熱炉を位置と、透過法で吸収スペクトルを測定した。検出器系には、シンチレーションカウンタと波高選別器とを併用した。分光結晶により単色化されるX線のエネルギーを連続的に変化させるため、測定は分光結晶とカウンタとの θ - 2θ モードのステップスキャン法で行なった。

図2に融体の EXAFS スペクトル測定に用いた加熱炉を示す。パイロフィライトの焼成物 (1000°C, 30 時間焼成) を炉体に、 $0.3\text{ mm}\phi$ のパイロマックス線を発熱体として用い、厚さ約 0.03 mm の窒化ホウ素板の間に試料を融解した。試料温度を均一にするため、発熱体と窒化ホウ素板との間にステンレススチール板を挿入した。加熱炉にはX線を透過させるための $5\text{ mm}\phi$ の窓を取り付けた。吸収スペクトルの測定を行なった温度は、 V_2O_5 の mp 690°C よりわずかに高い $750\pm 10^\circ\text{C}$ であった。

バナジウム原子の吸収スペクトルの測定は、Cu 対陰極X線管ならびに分光結晶として Si の (111) 面を用い、 $2\theta=0.04^\circ$ の角度間隔のステップスキャン法で行なった。測定範囲としてバナジウム原子のK吸収端 ($E=5.4639\text{ keV}$, Si の 111 反射に対して、 $2\theta=42.429^\circ$) の低エネルギー側約 160 eV ($2\theta=43.8^\circ$) からK吸収端の高エネルギー側約 770 eV ($2\theta=37.0^\circ$) の間が選ばれた。20 秒間の定時間計数法で、20 回くり返し、その合計を観測強度 (I) とした。試料を入れない場合 (窒化ホウ素板のみ) の強度測定 (I_0) も同じ角度範囲で同様の方法で行なった。本測定では、 $0.3\text{ mm}\phi$ のコリメーターおよび 0.3 mm の受光スリットを選択し、測定範囲における測定系の幾何学的分解能を約 10 eV にした。

吸収係数 μt は次式により与えられる。

$$\mu t = \ln I_0/I \quad (1)$$

17) たとえば

- 米沢富美子, 固体物理, 12, 563(1977).
- 細谷資明, 川村隆明, 深町共栄, 応用物理, 47, 708 (1978).
- 岩田深雪, 大柳宏之, 化学と工業, 32, 298(1979).
- 貴井昭彦, 千葉利信, セラミックス, 14, 609(1979).
- 大柳宏之, 細谷資明, 結晶学会誌, 22, 57(1980) など.

Fig. 3 The K-absorption spectra of the vanadium atoms in (A) V_2O_5 crystals and (B) V_2O_5 melt

図3に V_2O_5 の結晶と融体とにおけるバナジウム原子のK吸収スペクトルを示す。なお、参照試料として結晶が用いられた。吸収端から $20\sim 30\text{ eV}$ 高エネルギー側の領域には、電子の空準位の密度分布に反映した Kossel 構造がみられ、これよりさらに高エネルギー側の増減部分が EXAFS である。

3 解析および結果

(2)式で与えられる EXAFS ($\chi(k)$) 部分を, Victoreen 近似式¹⁸⁾と Fourier フィルタ法¹⁸⁾とを用いて, μt 曲線から抽出した。

$$\chi(k) = (\mu - \mu_0)/\mu_0 \quad (2)$$

ここで, μ_0 は孤立したバナジウム原子が与える吸収である。また k は光電子の波数で次式により与えられる。

$$\hbar^2 k^2 / 2m = E - E_0 \quad (3)$$

ここで, E は光電子のエネルギー, E_0 は内部ポテンシャルである。図4に結晶と融体との $\chi(k)$ 曲線を示す。結晶の $\chi(k)$ 曲線と比較して, 融体のそれは単純な様相を示している。これは、融解により長距離秩序構造が欠如したためと考えられる。

18) F.W. Lytle, D.E. Sayers, E.A. Stern, *Phys. Rev. B*, 11, 4825(1975).

Fig. 4 Normalized EXAFS $\chi(k)$ curves for (A) V_2O_5 crystals and (B) V_2O_5 melt

$\chi(k)$ は理論的に次式で表わされる^{11)~14)}。

$$\chi(k) = \sum_i k^{-1} \cdot N_i \cdot A_i(k) \cdot r_i^{-2} \cdot \sin(2kr_i + \phi_i(k)) \cdot \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \quad (4)$$

ここで, N , r , $A(k)$, $\phi(k)$, σ はそれぞれ配位数, 結合距離, 後方散乱振幅と非弾性散乱項の積, 位相シフト, 結合距離の分散を表わす。 $\chi(k)$ 曲線から吸収原子と散乱原子との結合距離や配位数を解析する方法には, Fourier 変換法とパラメーター最適化法の2種の手段がある。本解析では両手段階を用い, V_2O_5 融体の構造を検討した。

3.1 Fourier 変換法

$\chi(k)$ を次式に示す(5), (6)式にしたがって Fourier 変換した。

$$\begin{aligned} F(r) &= \int w(k) \cdot k^3 \cdot \chi(k) \cdot \exp(-2ikr) \cdot dk \\ &= \int w(k) \cdot k^3 \cdot \chi(k) \cdot \cos(2kr) \cdot dk \\ &\quad - i \int w(k) \cdot k^3 \cdot \chi(k) \cdot \sin(2kr) \cdot dk \\ &= \text{Re}F(r) + i\text{Im}F(r) \end{aligned} \quad (5)$$

$$|F(r)| = \sqrt{(\text{Re}F(r))^2 + (\text{Im}F(r))^2} \quad (6)$$

$|F(r)|$ は動径分布を表わすものと考えられている¹⁰⁾。 $w(k)$ は Fourier 変換により生ずる打ち切り効果を減ずるための窓関数である¹⁰⁾。Fourier 変換のさい, 考慮する必要のある位相シフトは, 理論的に計算する方法¹⁰⁾²⁰⁾, または移行可能(transferability)の仮説を利用して計算する方法²¹⁾によって決定される。本研究では, 後者により決定した値を Fourier 変換に使用した。

図5に Fourier 変換により得られた結晶と融体の $|F(r)|$ 曲線を示す。結晶の $|F(r)|$ 曲線は $r=1.60 \text{ \AA}$ 付近に肩を, $r=1.90, 2.40, 2.85 \text{ \AA}$ に極大をもつ。一方, 融体のそれは, $r=1.80 \text{ \AA}$ に極大を示すだけで, 他に顕著なピークを示さない。両者とも $r=3.5 \text{ \AA}$ 以遠では, 顕著なピークが存在しない。このことは, EXAFS 解析によって長距離の原子配列状態を研究する場合の困難さを示しているものと思われる。

図6に V_2O_5 の b 軸投影の模式的な結晶構造図を示す。 V_2O_5

Fig. 5 Fourier transform magnitudes for K-EXAFS of the vanadium atoms in (A) V_2O_5 crystals and (B) V_2O_5 melt

Fig. 6 Schematic illustration of the crystal structure of V_2O_5

V1 and V2 pyramids are pointing up and V3 and V4 down along the b axis.

は斜方晶系, 空間群 Pmn , $a=11.510$, $b=4.369$, $c=3.563 \text{ \AA}$ である⁹⁾。バナジウム原子は5個の酸素原子により囲まれて, VO_5 四角錐を形成する。 V_2O_5 の結晶は, b 軸方向に沿って頂点をたがいに逆方向に向けた2個の VO_5 四角錐からなる単位が, 他の単位と稜および頂点を共有して結合した層状構造をもつ。 VO_5 四角錐において, 頂点の酸素原子との結合距離は $1.585 \text{ \AA}$ であり, 底面にある4個の酸素原子との結合距離は $1.780, 1.878 (2\times), 2.021 \text{ \AA}$ である。また, 層間の V-O 結合距離は $2.785 \text{ \AA}$ であり, 最近接の V-V 原子間距離は $3.084 \text{ \AA}$ である。

結晶の $|F(r)|$ 曲線で, $r=1.60 \text{ \AA}$ 付近の肩は VO_5 四角錐の頂点の酸素原子とバナジウム原子との結合距離に, $r=1.90 \text{ \AA}$ の極大は底面の4個の酸素原子との平均結合距離におおの対応する。 $r=2.40 \text{ \AA}$ の極大に対応する結合距離は, 結晶中には存在しない。したがって, これは Fourier 変換により生じたゴーストピークと考える。 $r=2.85 \text{ \AA}$ のピークは, 視野の広がりより, 層間の V-O と最近接の V-V 原子間距離に対応する2種のピークの合成されたものであると考えられる。Fourier 変換にさいして, V-O 結合距離に対する位相シフトのみを考慮したため,

19) P. A. Lee, G. Beni, *Phys. Rev. B*, 15, 2862(1977).

20) B.-K. Teo, P. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2815 (1979).

21) P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Phys. Rev. Lett.*, 36, 1346(1976).

Fig. 7 Final $k^3\chi(k)$ curves after least-squares parameter fitting for V_2O_5 melt

Solid line : Observed, Broken line : Calculated

V-V 原子間距離は $|F(r)|$ 曲線に正確に現われていない。結晶と融体との $|F(r)|$ 曲線の第 1 ピークの面積の比較から、融体中でのバナジウム原子の配位数は約 4.6 となった。

3.2 パラメーター最適化法

Fourier 変換法により得られた融体中での V-O 結合距離およびバナジウム原子の配位数をパラメーター最適化法によりさらに詳しく検討した。本解析では、構造が既知である V_2O_5 結晶の EXAFS より V-O 結合に対する位相シフト ($\phi(k)$) と後方散乱振幅と非弾性散乱の項の積 ($A(k)$) とを決定し、移行可能の仮説²¹⁾により、その値を融体に対して採用し、V-O 結合距離 (r), 配位数 (N), 結合距離の分散 (σ) を最小二乗法で決定した。 $\phi(k)$ と $A(k)$ に対しては、Teo らにより提案された近似式を用いた²²⁾²³⁾。

$$A(k) = p_0 / \{1 + p_1^2(k - p_2)^2\} \quad (7)$$

$$\phi(k) = q_2 k^2 + q_1 k + q_0 \quad (8)$$

ここで、 $p_0, p_1, p_2, q_0, q_1, q_2$ は決定すべきパラメーターである。

最近接の V-O 結合距離、配位数を解析するため、結晶と融体の $|F(r)|$ 曲線の第 1 ピークのみを逆空間 (k 空間) に逆 Fourier 変換した。結晶、融体とも、 $\chi(k)$ に k^3 を乗じ、Fourier 変換のさいに使用した窓関数 ($w(k)$) の形を考慮して、 $4.0 \leq k/\text{\AA}^{-1} \leq 7.75$ の範囲で (4), (7), (8) 式を用いて、最小二乗法によるパラメーターの最適化を行なった。計算にさいし、結合距離および配位数の初期値には Fourier 変換法により得られた値を、結合距離の分散の初期値には結晶中での値を用いた。図 7 に融体の $k^3\chi(k)$ 曲線の実測値と計算値を示す。実測と計算との曲線の一致度 R は $4.0 \leq k/\text{\AA}^{-1} \leq 7.75$ の範囲において、0.05 間隔で計算した $k^3\chi(k)$ に対して $R=0.258$ の結果を得た。ここで、 R は次式で示される。

$$R = \sum \|k^3\chi(k)_{\text{obs}} - k^3\chi(k)_{\text{cal}}\| / \sum \|k^3\chi(k)_{\text{obs}}\| \quad (9)$$

計算曲線は実測曲線とはほぼ一致している。表 1 に最小二乗法計算により求められた融体中での値を、結晶中での値と比較して示す。

- 22) B.-K. Teo, P. A. Lee, A. L. Simons, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3854 (1977).
23) P. A. Lee, B.-K. Teo, A. L. Simons, *ibid.*, **99**, 3856 (1977).

Table 1 Results of parameter fitting by least-squares calculation for V_2O_5 melt

N : Coordination number, r : Bond length, σ : Debye-Waller factor

Specimen	N	r (Å)	σ (Å)
V_2O_5 crystal ²¹⁾	5.0	1.585	0.180 ± 0.001
		1.780	
		1.878	
		1.878	
		2.021	
V_2O_5 melt	4.8 ± 0.2	1.818 ± 0.003	0.183 ± 0.001

4 考 察

EXAFS 解析では、融体中の V-O 結合距離 (r) は比較的正確に求められたが、バナジウム原子の配位数 (N) は正確に求めることができなかった。とくに、パラメーター最適化法では配位数 (N) と結合距離の分散 (σ) との間に強い相関関係が存在する。そのため、最小二乗法計算は以下の手順で行なった。まず σ を固定し、 N と r とをパラメーターとして収斂させた。つぎに N を固定し、 r と σ とをパラメーターとして収斂させ、最後にふたたび σ を固定して N と r とをパラメーターとして収斂させた。

EXAFS 解析により得られた融体中での V-O 結合距離およびバナジウム原子の配位数は、結晶中での平均結合距離 ($1.828 \text{\AA}$) および配位数 (5.0) に類似している。一方、X 線動径分布解析の結果から、融体中では、V-O 結合距離は $r=1.75 \text{\AA}$ で、バナジウム原子の配位数は $N=3.9$ であり、短距離範囲の構造も結晶構造とかなり相違するものと結論づけた。EXAFS 解析の結合と比較すると、結合距離では約 $0.07 \text{\AA}$ 短く、配位数では 0.9 小さい。動径分布解析にも種々の問題点があるため、どちらが妥当であるとは現段階では結論づけられない。しかし、両解析結果から融体中での V-O 結合距離は $1.80 \text{\AA}$ 前後であり、バナジウム原子の配位数は 5 より小さいものと推測することができる。

本研究では、バナジウム原子が 5 配位をした場合の $\phi(k)$ と $A(k)$ のみを使用した。これらを配位状態が異なると予想される結合対に移行することが可能かどうか疑問が残っている。バナジウム原子が 4 配位をした場合の $\phi(k)$ と $A(k)$ についても検討する必要があるものと思われる。

EXAFS 解析には、白色 X 線を利用するため、封入管から得られるものは非常に弱い。このため、超強力な X 線源を利用して、データの S/N 比を高め、信頼できるデータを収集する必要がある。とくに、融体の構造解析には SOR 光²⁴⁾の利用が熱望される。信頼できるデータの収集により、最近だけではなく第 2, 第 3 近接の原子についても検討可能のものと思われる。ただし、この場合には多重散乱の効果²⁵⁾を考慮する必要がある。

通産省工業技術院電子技術総合研究所の大柳宏之博士と旭硝子株式会社の多田昌史氏により作製された EXAFS の Fourier 変換のプログラムを使用しました。また、本研究の計算には、東京大学情報処理センターの M-200 H コンピューターを使用しました。記して深謝を表わします。

- 24) たとえば、“特集・フォトン・ファクトリー計画”，結晶学会誌，**18** (1976).
25) P. A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev. B*, **11**, 2795 (1975).

Special Articles on
Molten Salt Chemistry

EXAFS Study of Molten V_2O_5

Michihiro MIYAKE*, Masayuki OKUNO**, Takashi SUZUKI
and Fumiyuki MARUMO**

*Department of Applied Chemistry, Yamanashi University ;
Takeda, Kōfu-shi 400 Japan*

*** Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo
Institute of Technology ; Nagatsuta, Midori-ku,
Yokohama-shi 227 Japan*

The coordination numbers of cations are usually not more than 4 in oxide glasses such as GeO_2 , SiO_2 , As_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 , and so on. Though V_2O_5 crystals have a layer structure consisted of VO_4 pyramids, V_2O_5 is successfully transformed into a noncrystalline solid from the melt by use of the splat-quenching technique. Therefore, it is significant to examine the coordination number of the vanadium atoms in molten V_2O_5 .

The EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) of the vanadium atoms above its K-absorption edge has been measured for molten V_2O_5 at 750°C using the crystalline V_2O_5 as a reference material. By the Fourier transform, the V-O bond lengths were determined to be 1.60 and 1.90 Å in crystalline state and 1.80 Å in molten state. The results of the former were in good agreements with those obtained through the crystal structure analysis. The coordination number, bond length, and Debye-Waller factor in molten state were further examined by least-squares calculation, using the coefficients of the phase shift and amplitude functions estimated from EXAFS spectrum of the crystal. By the parameter fitting method, the V-O bond length was determined to be 1.818 ± 0.003 Å and the coordination number of the vanadium atoms was found to be 4.8 ± 0.2 .

On the other hand, the mean V-O bond length and the coordination number of the vanadium atoms are 1.828 Å and 5.0 in the crystal, respectively. The results of EXAFS analysis showed that the values in the melt are close to those in the crystal.

~~~~~