

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：15501
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22540492
 研究課題名（和文） 5配位という特異な配位環境にある3価鉄の有効イオン半径の再検討と化学結合性
 研究課題名（英文） Re-examination of the effective ionic radius of five-fold coordinated trivalent Fe ion with peculiar coordination environments and its chemical bonding nature
 研究代表者
 中塚 晃彦 (NAKATSUKA AKIHIKO)
 山口大学・大学院理工学研究科・准教授
 研究者番号：80294651

研究成果の概要（和文）：5配位の三価鉄の有効イオン半径と化学結合性の関係に関する重要情報を得ることを目的とし、5配位のFe³⁺を含むFeVO₄とPb₄Fe₃O₈Clの単結晶X線構造解析による結晶化学的研究を行った。これら化合物の5配位Fe³⁺-O距離を精密決定し、正方錐面体配位されたFe³⁺-O結合は、三方複錐面体配位された場合よりも共有結合性が強いことが示唆された。

研究成果の概要（英文）：Crystal chemical study of FeVO₄ and Pb₄Fe₃O₈Cl, with five-fold coordinated Fe³⁺, by single crystal X-ray diffraction has been conducted to obtain important knowledge for the relationship between the effective ionic radius and the chemical bonding nature of five-fold coordinated Fe³⁺. The Fe³⁺-O bond lengths have precisely been determined, and Fe³⁺-O bonds with square pyramidal coordination have been suggested to have stronger covalency than those with trigonal bipyramidal coordination.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学、岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：5配位、有効イオン半径、X線回折、化学結合性、結晶構造

1. 研究開始当初の背景

Shannon が提案した有効イオン半径(Shannon 半径)は、結晶構造の安定性の理解や材料設計する際の極めて重要で有力な指針であることから、地球科学から無機化学・結晶学・材料科学に至る様々な自然科学分野において現在広く用いられている。以前に Goldschmidt、Pauling、Ahrens らによって与えられたイオン半径は、純粋なイオン結晶で、正八面体的な6配位の場合にのみ適用できる

値であったのに対して、この Shannon 半径は様々な酸化物とフッ化物のX線構造解析から観測される原子間距離を、配位数ごとに、また、第一遷移金属に対してはそのスピン状態(高スピンか、低スピンか)ごとに、統計処理して得られた値であることから、共有結合性の影響も経験的に考慮されているという点において極めて画期的なものである。実際、Shannon 半径は、イオン結晶の安定性における大原則の一つである「配位数は陽イオンと

陰イオンの半径比によって決まる」という Pauling の第1則(半径比則)を満たしており、現在まで広く信じられてきた。しかし、我々は、5 配位 Fe^{3+} の Shannon 半径が、実際の 5 配位 Fe^{3+} をもつ化合物で観測される Fe^{3+} -O 距離を説明できない場合が多いことを発見した。

陽イオンの 5 配位状態は複雑な化学組成をもつ誘導構造で見られることが多い。誘導構造とは比較的簡単な化学組成をもつ岩塩型・スピネル型・ペロブスカイト型のようないくつかの基本構造の組み合わせでできた構造のことで、5 配位の陽イオン席はその基本構造単位と基本構造単位の境界領域にあたる特殊な環境にある位置に多く見られる。

この特異な 5 配位という配位状態を配位多面体で考えると、三方複錐面体と正方錐面体の二つに大別できる。正方錐面体配位をとる化合物の平均 Fe^{3+} -O 距離は、Shannon 半径から期待される 5 配位の Fe^{3+} -O 距離(酸素の配位数を考慮して、1.94~1.98 Å)と同程度の値を示すが、一方、三方複錐面体配位をとる化合物では Shannon 半径からの期待値から大きく逸脱しているものがほとんどである。この結果は、Shannon 半径が提案された当時において既知の 5 配位 Fe^{3+} をもつ化合物例が極めて少ないことに由来する。現在では 5 配位の Fe^{3+} をもつ化合物が幾つか報告されているが、その多くは粉末法による X 線構造解析から原子間距離が求められており、その決定精度も悪いものが多く、特に正方錐面体配位をとる場合の報告例は現在でも極めて少ない。したがって、三方複錐面体配位と正方錐面体配位の場合で Fe^{3+} -O 距離が大きく異なるという上記の結果が真実か否かは、単結晶法による X 線精密構造解析から求めた精度の高い原子間距離を用いて再検討する必要がある。原子間距離は化学結合性を反映しているので、上記の結果が真実なら、5 配位の Fe^{3+} -O 結合における化学結合性は配位環境の違いによって大きく異なっていることを示している。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、5 配位 Fe^{3+} における有効イオン半径を再検討すべく、5 配位 Fe^{3+} を含む化合物の単結晶 X 線構造解析から、5 配位 Fe^{3+} の配位環境とその化学結合性の関係を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究の目的達成のために、5 配位 Fe^{3+} をもつ化合物として FeVO_4 と $\text{Pb}_4\text{Fe}_3\text{O}_8\text{Cl}$ を取り上げ、研究期間内(平成 22~24 年度)に以下の実験・解析を行った。

(1) 合成実験

① FeVO_4

Fe_2O_3 と V_2O_5 を出発物質として、これら出発物質を秤量・混合し、ペレット状に成形した後、720 °C で 24 時間焼成した。得られた粉末試料を融点より高い 1000 °C で 5 時間保持した後、700 °C まで 10 °C /h の冷却速度で除冷し、単結晶の育成を試みた。

② $\text{Pb}_4\text{Fe}_3\text{O}_8\text{Cl}$

PbO , PbCl_2 , Fe_2O_3 を出発試料として、これら出発物質を秤量・混合し、ペレット状に成形した後、600 °C で 24 時間焼成した。得られた粉末試料を融点より高い 900 °C で 5 時間保持した後、600 °C まで 10 °C /h の冷却速度で除冷し、単結晶の育成を試みた。

(2) X 線構造解析

$\text{MoK}\alpha$ 線($\lambda = 0.71069$ Å)を用い、 $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ の領域で 4 軸型 X 線回折計により室温(25 °C)で回折強度測定を行った。得られた強度データに対して吸収補正と消衰補正を行った。構造精密化には完全マトリックス最小二乗プログラム RADY を用いた。

4. 研究成果

(1) 合成実験の結果

① FeVO_4

単結晶合成実験の結果、約 0.5 mm 程度の X 線構造解析に十分耐えうるサイズをもつ良質な単結晶を得た(図 1)。



② $\text{Pb}_4\text{Fe}_3\text{O}_8\text{Cl}$

上記の固相反応法によって合成した粉末試料については、少量の不純物相が残存しているものの、単一相に近い試料が合成できた。最適な合成条件を探索したが、上記の条件(600 °C 焼成)が最適であった。しかしながら、単結晶合成については、合成条件を探索したが、X 線構造解析に耐えうるだけの良質な単結晶を得ることができなかった。

(2) X 線構造解析の結果

FeVO_4 は、 FeO_6 八面体と FeO_5 多面体が稜共有し、両者は VO_4 四面体と頂点共有した構造をもつ(図 1)。単結晶 X 線回折実験の結果、この結晶は三斜晶系に属し、その格子定数は

$a = 6.7158(6) \text{ \AA}$, $b = 8.0603(8) \text{ \AA}$, $c = 9.3567(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 96.643(8)^\circ$, $\beta = 106.638(7)^\circ$, $\gamma = 101.523(8)^\circ$ と求めた。構造精密化の結果、信頼度因子は $R = 0.0144$ および $wR = 0.0151$ に達した。構造精密化により得た結合距離を表 1 に、結合距離から計算した各原子の Bond valence sum を表 2 に示す。Bond valence sum は、それぞれの原子の価数とよく一致し、この結晶構造中には 6 配位の Fe^{3+} と 5 配位の Fe^{3+} が共存していることを確認した。本研究において、 FeVO_4 における 5 配位 Fe^{3+} -O 距離 [平均: $1.9486(5) \text{ \AA}$] を、既報の 5 配位 Fe^{3+} -O 距離 [平均: $1.943(7) \text{ \AA}$] よりも高精度に決定できた。両者は誤差の範囲内で一致し、既報の 5 配位 Fe^{3+} -O 距離の妥当性を確認した。差電子密度解析を行ったが、結合電子など化学結合性を明らかにできるような結果には至らなかった。しかしながら、本研究の結果から、正方錐面体配位された Fe^{3+} をもつ FeVO_4 の 5 配位 Fe^{3+} -O 距離は、三方複錐面体配位された Fe^{3+} をもつ化合物の 5 配位 Fe^{3+} -O 距離よりも有意に短いことがわかった。

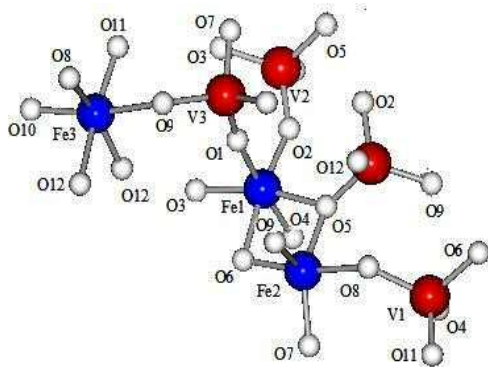


図 1. FeVO_4 の結晶構造

一方、 $\text{Pb}_2\text{Fe}_3\text{O}_8\text{Cl}$ については、わずかに残存している不純物相も考慮し、リートベルト法による多相解析による構造精密化を行った。その結果、既報の結果よりも高精度に構造パラメータを決定できた。 $\text{Pb}_2\text{Fe}_3\text{O}_8\text{Cl}$ は、 FeVO_4 と同様に、正方錐面体配位された Fe^{3+} をもち、その 5 配位 Fe^{3+} -O の平均距離 [$1.948(5)$] (表 3) は FeVO_4 のものと同程度であった。

以上のように、 $\text{Pb}_2\text{Fe}_3\text{O}_8\text{Cl}$ と FeVO_4 の両者とも、5 配位 Fe^{3+} -O 距離は三方複錐面体配位の Fe^{3+} をもつ化合物のものよりも有意に短いことから、正方錐面体配位された Fe^{3+} -O 結合は、三方複錐面体配位された場合よりも共有結合性が強いと考えられる。

表 1. FeVO_4 の Fe-O 距離

6 配位		6 配位	
Fe1-O1	1.971(1)	Fe3-O8	1.992(1)
Fe1-O2	1.980(1)	Fe3-O9	2.074(1)
Fe1-O3	1.970(1)	Fe3-O10	1.944(1)
Fe1-O4	2.003(1)	Fe3-O11	1.961(1)
Fe1-O5	2.044(1)	Fe3-O12	1.944(1)
Fe1-O6	2.049(1)	Fe3-O13	2.114(1)
5 配位			
Fe2-O5	1.966(1)		
Fe2-O6	1.953(1)		
Fe2-O7	1.871(1)		
Fe2-O8	2.016(1)		
Fe2-O9	1.938(1)		

表 2 FeVO_4 における各原子の Bond valence sum

Fe1	3.05	O1	1.94	O7	1.93
Fe2	2.96	O2	1.99	O8	2.05
Fe3	3.07	O3	1.93	O9	2.00
V1	5.04	O4	2.01	O10	2.05
V2	4.92	O5	2.05	O11	2.02
V3	5.00	O6	2.06	O12	2.03

表 3. $\text{Pb}_2\text{Fe}_3\text{O}_8\text{Cl}$ の Fe-O 距離

5 配位		6 配位	
Fe1-O1	2.011(7) × 1	Fe2-O2	1.983(4) ×
Fe1-O2	1.932(4) × 4	Fe2-O3	1.955(1) ×

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

① K. Fujiwara, T. Tamaki, C. Kishimori, R. Titorenkova, A. Nakatsuka, N. Nakayama, Crystal Structures of Cobalt Exchanged Sodium GTS-type Titanosilicates and the Elution Test by Acid Solution, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有, 2013. (印刷中)

② N. Nakayama, K. Takahashi, K. Fujiwara, A. Nakatsuka, M. Isobe, Y. Ueda, Structural Phase Transitions of $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有, 2013. (印刷中)

③ T. Hiratoko, A. Yoshiasa, T. Nakatani, M. Okube, A. Nakatsuka, K. Sugiyama, Temperature dependence of pre-edge feature in Ti K-edge XANES spectra for ATiO_3 (A = Ca and Sr), A_2TiO_4

(A = Mg and Fe), TiO₂ rutile and TiO₂ anatase, Journal of Synchrotron Radiation, 査読有, 2013. (印刷中)

④A. Koganemaru, A. Yoshiasa, L. Wang, T. Nakatani, A. Nakatsuka, M. Okube, H. Arima, K. Sugiyama, Effective pair potential for Ca-O binds in CaGeO₃ polymorphs, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 430, , 2013, 012068.

⑤A. Nakatsuka, M. Shimokawa, N. Nakayama, O. Ohtaka, H. Arima, M. Okube, A. Yoshiasa, Static disorders of atoms and experimental determination of Debye-temperature in pyrope: Low- and high-temperature single crystal X-ray diffraction study - Reply, American Mineralogist, 査読有, 98[4], 2013, 783-784.

⑥M. Okube, S. Sasaki, A. Yoshiasa, L. Wang, T. Nakatani, H. Hongu, K. Murai, A. Nakatsuka, R. Miyawaki, Local structure of Zn in Cretaceous-Tertiary boundary clay from Stevens Klint, Journal of Mineralogy and Petrological Sciences, 査読有, 107[5], 2012, 192-196.

⑦N. Nakayama, T. Itoyama, K. Fujiwara, A. Nakatsuka, M. Isobe and Y. Ueda, Structural phase transition of Li₂MnSiO₄, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有, 37[3], 2012, 475-478.

⑧A. Nakatsuka, M. Shimokawa, N. Nakayama, O. Ohtaka, H. Arima, M. Okube, A. Yoshiasa, Static disorders of atoms and experimental determination of Debye-temperature in pyrope: Low- and high-temperature single crystal X-ray diffraction study, American Mineralogist, 査読有, 96[10], 2011, 1593-1605.

⑨N. Nakayama, T. Itoyama, K. Suemoto, K. Fujiwara, A. Nakatsuka, M. Isobe, Y. Ueda, Structural phase transition and microstructures of Li₂CoSiO₄, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有, 36[3], 2011, 437-440.

⑩A. Nakatsuka, N. Iwasa, K. Fujiwara, N. Nakayama, M. Ohkawa, T. Mizota, Locations of extra-framework cations and water molecules in a natural hydrated heulandite Ca_{2.94}Sr_{0.45}Na_{0.84}K_{0.24}Al_{8.80}Si_{27.42}O₇₂·24.50H₂O, Topics in Chemistry and Material Science: Advanced Micro- and Mesoporous Materials-09, 査読有, 4, 2010, 40-50.

⑪K. Fujiwara, T. Shiode, H. Sugimoto, A. Nakatsuka, N. Nakayama, R. P. Nikolova, V. Kostov-Kytin, Hydration state of GTS-type titanosilicate (K, Na, H)₄Ti₄Si₃O₁₆·nH₂O fine particles, Topics in Chemistry and Material

Science: Advanced Micro- and Mesoporous Materials-09, 査読有, 4, 2010, 184-190.

⑫T. I. Milenov, P. M. Rafailov, M. V. Abrashev, R. P. Nikolova, A. Nakatsuka, G. V. Avdeev, M. N. Veleva, S. Dobrev, L. Yankova, M. M. Gospodinov, Growth and Characterization of La₂CoMnO₆ Single Crystals doped with Pb, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 査読有, 172[1], 2010, 80-84.

⑬N. Nakayama, K. Ohmoto, K. Fujiwara, A. Nakatsuka, A TEM study of Birnessite-type K_{0.33}MnO₂ — In-plane ordering and Layer stacking, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有, 35[2], 2010, 381-384.

⑭A. Yoshiasa, T. Ito, K. Sugiyama, A. Nakatsuka, M. Okube, M. Kurosawa, T. Katsura, A peculiar site preference of boron in MgAl_{2-x}B_xO₄ (x = 0.0, 0.11, and 0.13) spinel under high-pressure and high-temperature, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 査読有, 636[3-4], 2010, 472-475.

[学会発表] (計 44 件)

①中山則昭, 高橋宏輔, 藤原恵子, 中塚晃彦, 磯部正彦, 上田寛, Li₂MgGeO₄の構造相転移, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月22日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(草津市).

②藤原恵子, 岸森智佳, R. Titorenkova, 中塚晃彦, 中山則昭, Sr イオン交換 GTS 型チタノシリケートの結晶構造, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月22日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(草津市).

③松尾龍哉, 中塚晃彦, 中山則昭, 吉朝朗, NaCa₂Mg₂V₃O₁₂ ガーネットにおける V イオンの原子変位挙動, 第13回日本MRS 山口大学支部研究会, 2013年1月12日, 山口大学(宇部市).

④岸森智佳, 藤原恵子, R. H. Titorenkova, 中塚晃彦, 中山則昭, GTS 型チタノシリケートの Sr²⁺ イオン交換, 第13回日本MRS 山口大学支部研究会, 2013年1月12日, 山口大学(宇部市).

⑤A. Nakatsuka, N. Nakayama, O. Ohtaka, A. Yoshiasa, Static disorder of Fe in almandine garnet studied by in-situ single crystal X-ray diffraction under low- and high-temperature, AsCA12/CRYSTAL28, 2012年12月4日, Adelaide (Australia).

⑥A. Yoshiasa, H. Arima, T. Nakatani, A. Nakatsuka, Y. Katayama, O. Ohtaka, Precise structure analyses of advanced materials using in-situ XRD and XAFS methods under high-pressure and high-temperature, AsCA12/CRYSTAL28, 2012年12月4日, Adelaide (Australia).

⑦吉朝朗, 有馬寛, 仲谷友孝, 奥部真樹, 中塚晃彦, 片山芳則, 大高理, 高温高压下での鉱物

と機能性化合物の回折法と XAFS 法による精密構造解析, 日本結晶学会年会, 2012 年 10 月 25 日, 東北大学 (仙台市).

⑧中塚晃彦, 塚本輝, 沖本鉄八, 下川真美, 中山則昭, 吉朝朗, $\text{NaSr}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ および $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ガーネットにおける 4 配位 V イオンの変位挙動, 日本結晶学会年会, 2012 年 10 月 25 日, 東北大学 (仙台市).

⑨小金丸藍, 吉朝朗, 有馬寛, 仲谷友孝, 王玲, 奥部真樹, 中塚晃彦, 大高理, 杉山和正, XAFS 法による CaGeO_3 多形の Ca-O 有効二体間ポテンシャル解析, 日本結晶学会年, 2012 年 10 月 25 日, 東北大学 (仙台市).

⑩N. Nakayama, K. Takahashi, K. Fujiwara, A. Nakatsuka, M. Isobe, Y. Ueda, Structural phase transitions of $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$, IUMRS-ICEMA 2012, 2012 年 9 月 25 日, パシフィコ横浜 (横浜市).

⑪A. Nakatsuka, H. Tsukamoto, T. Okimoto, M. Shimokawa, N. Nakayama, A. Yoshiasa, Single crystal X-ray diffraction study on atomic displacement behaviors of $\text{NaSr}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ garnets, IUMRS-ICEMA 2012, 2012 年 9 月 25 日, パシフィコ横浜 (横浜市).

⑫K. Fujiwara, T. Tamaki, C. Kishimori, R. H. Titorenkova, A. Nakatsuka, N. Nakayama, Crystal Structures of Cobalt Exchanged Sodium GTS-type Titanosilicates and the Elution Test by Acid Solution, IUMRS-ICEMA 2012, 2012 年 9 月 25 日, パシフィコ横浜 (横浜市).

⑬N. Nakayama, T. Fukuda, Y. Teraura, K. Fujiwara, A. Nakatsuka, Crystal Structures and Phase Relations of $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeGeO}_4$, IUMRS-ICEMA 2012, 2012 年 9 月 25 日, パシフィコ横浜 (横浜市).

⑭中塚晃彦, 塚本輝, 沖本鉄八, 下川真美, 中山則昭, 吉朝朗, $\text{NaSr}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ および $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ガーネットの原子変位について, 日本鉱物科学学会年会, 2012 年 9 月 20 日, 京都大学 (京都市).

⑮A. Nakatsuka, H. Tsukamoto, T. Okimoto, M. Shimokawa, N. Nakayama, A. Yoshiasa, Low- and high-temperature single crystal X-ray diffraction study of $\text{NaSr}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ garnets, 7th International Conference on Mineralogy and Museums, 2012 年 8 月 27-29 日, Dresden (Germany).

⑯A. Yoshiasa, L. Wang, M. Okube, T. Nakatani, A. Nakatsuka, R. Miyawaki, XAFS study on local structure of Ti, Fe and Ca in tektite and natural glasses, 7th International Conference on Mineralogy and Museums, 2012 年 8 月 27-29 日, Dresden (Germany).

⑰藤原恵子, 玉木達, 岸森智佳, R. Titorenkova, 中塚晃彦, 中山則昭, Co イオン交換 GTS 型チタノシリケートの結晶構造と含水率, 日本化学会第 92 回春季年会, 2012 年 3 月 26 日, 慶応義塾

大学日吉キャンパス (横浜市).

⑱中山則昭, 糸山隆誠, 藤原恵子, 中塚晃彦, 磯部正彦, 上田寛, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の構造相転移, 日本化学会第 92 回春季年会, 2012 年 3 月 26 日, 慶応義塾大学日吉キャンパス (横浜市).

⑲R. Titorenkova, C. Kishimori, K. Fujiwara, T. Tamaki, V. Kostov, R. Nikolova, N. Petrova, A. Nakatsuka, N. Nakayama, GTS-type Titanosilicate $(\text{H, K, Na})_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - Raman and FTIR spectroscopy study, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2011 年 12 月 21 日, 横浜開港記念会館 (横浜市).

⑳藤原恵子, 玉木達, 中塚晃彦, 中山則昭, ティトレンコヴァ ロシツァ, pharmacosiderite 型構造を持つコバルト交換ナトリウムチタノシリケートの結晶構造および含水率の組成依存性, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2011 年 12 月 21 日, 横浜開港記念会館 (横浜市).

㉑中塚晃彦, 塚本輝, 下川真美, 中山則昭, 吉朝朗, $\text{NaSr}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ガーネットにおけるバナジウムの原子変位について, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2011 年 12 月 20 日, 横浜開港記念会館 (横浜市).

㉒中山則昭, 糸山隆誠, 藤原恵子, 中塚晃彦, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の構造相転移, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2011 年 12 月 20 日, 横浜開港記念会館 (横浜市).

㉓玉木達也, 藤原恵子, Titorenkova Rositsa Hristova, 中塚晃彦, 中山則昭, Na-GTS 型チタノシリケート Co イオン交換体の構造と含水状態, 第 12 回日本 MRS 山口大学支部研究会, 2011 年 11 月 26 日, 山口大学 (宇部市).

㉔矢野昂介, 藤原恵子, 中塚晃彦, 中山則昭, $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ による Co^{2+} および Sr^{2+} イオンの捕捉反応, 第 12 回日本 MRS 山口大学支部研究会, 2011 年 11 月 26 日, 山口大学 (宇部市).

㉕平床竜矢, 吉朝朗, 仲谷友孝, 村井啓一郎, 中塚晃彦, XANES プレエッジピークの温度依存性について: チタン酸化物を例として, 日本結晶学会年会, 2011 年 11 月 25 日, 北海道大学 (札幌市).

㉖中塚晃彦, 吉朝朗, 「陽イオン間斥力からみたガーネット化合物の結晶化学」, 日本化学会西日本大会, 2011 年 11 月 12 日, 徳島大学 (徳島市).

㉗ A. Nakatsuka, The detailed crystal structure of synthetic vanadate garnet series, The Kumamoto International Symposium on Recent Advancements of Mineralogy and Petrology V And The Forth Meeting of Research Consortium on High-pressure Research, 2011 年 9 月 29 日, 熊本大学 (熊本市).

㉘奥部真樹, 吉朝朗, 王玲, 仲谷友孝, 中塚晃彦, 宮脇律郎, XAFS 法による K-T 境界粘土層中の微量元素の局所構造解析, 日本鉱物科学学会年会, 2011 年 9 月 11 日, 茨城大学 (水戸市).

⑳K. Fujiwara, T. Tamaki, A. Nakatsuka, N. Nakayama and R. Titorenkova, Crystal Structures and Hydration States of Cobalt Exchanged Sodium Titanosilicates with Pharmacosiderites-type Structure, 4th International Symposium on Advanced Micro- and Mesoporous Materials, 2011年9月9日, Riviera resort (Bulgaria).

㉑A. Yoshiasa, S. Nishimiya, A. Nakatsuka, K. Iishi, M. Okube and H. Okudera, Crystal structure of vanadate garnet $\text{Ca}_2\text{NaCd}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, 2011年8月25-26日 Madrid (Spain).

㉒A. Nakatsuka, H. Tsukamoto, M. Shimokawa, N. Nakayama and A. Yoshiasa, Static disorder of vanadium ion in $\text{NaSr}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ garnet, XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, 2011年8月25-26日 Madrid (Spain).

㉓T. Hiratoko, T. Nakatani, H. Okudera, A. Nakatsuka and A. Yoshiasa, Temperature dependence of pre-edge feature in Ti K-edge XANES spectra for ATiO_3 , A_2TiO_4 (A = Mg, Ca, Fe, Sr and Ba) and TiO_2 compounds, XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, 2011年8月25-26日 Madrid (Spain).

㉔中山則昭, 糸山隆誠, 末本健太郎, 藤原恵子, 中塚晃彦, 上田寛, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ の構造相転移と微細結晶構造, 日本化学会第91回春季年会, 2011年3月27日, 神奈川大学横浜キャンパス (横浜市).

㉕藤原恵子, 玉木達也, 杉本廣一, 中塚晃彦, 中山則昭, GTS型チタノシリケート Co^{2+} イオン交換体の合成および脱水挙動, 日本化学会第91回春季年会, 2011年3月27日, 神奈川大学横浜キャンパス (横浜市).

㉖藤原恵子, 玉木達也, 杉本廣一, 中塚晃彦, 中山則昭, 2価イオン Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} による GTS 型チタノシリケートイオン交換体の合成, 第20回日本MRS学術シンポジウム, 2010年12月21日, 横浜開港記念会館 (横浜市).

㉗中山則昭, 糸山隆誠, 末本健太郎, 藤原恵子, 中塚晃彦, 上田寛, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ の構造相転移と微細結晶構造, 第20回日本MRS学術シンポジウム, 2010年12月21日, 横浜開港記念会館 (横浜市).

㉘中塚晃彦, 下川真美, 中山則昭, 大高理, 有馬寛, 奥部真樹, 吉朝朗, 低温および高温下における $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ガーネットの単結晶 X 線回折研究, 第20回日本MRS学術シンポジウム, 2010年12月21日, 横浜開港記念会館 (横浜市).

㉙中塚晃彦, 下川真美, 中山則昭, 大高理, 有馬寛, 奥部真樹, 吉朝朗, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ガーネットの原子変位について, 日本結晶学会年会, 2010年12月5日, 大阪大学 (吹田市).

㉚吉朝朗, 杉山和正, 奥部真樹, 中塚晃彦, 伊藤英司, B-Mg-Al系スピネル構造相とオリビン関連構造相の高圧下での不思議な陽イオン席選択性, 日本結晶学会年会, 2010年12月3日, 大阪大学 (吹田市).

㉛糸山隆誠, 藤原恵子, 中塚晃彦, 中山則昭, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の合成と構造相転移, 日本MRS山口大学支部研究会, 2010年11月27日, 山口大学 (宇部市).

㉜塚本輝, 中塚晃彦, 中山則昭, 飯石一明, $\text{NaSr}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ガーネットにおける原子の静的変位, 日本MRS山口大学支部研究会, 2010年11月27日, 山口大学 (宇部市).

㉝平床竜矢, 仲谷友孝, 奥部真樹, 中塚晃彦, 村井啓一郎, 吉朝朗, BaTiO_3 , SrTiO_3 , TiO_2 の Ti K 端 XAFS スペクトルの温度依存比較, 日本鉱物科学学会年会, 2010年9月24日, 島根大学 (松江市).

㉞中塚晃彦, 下川真美, 中山則昭, 大高理, 有馬寛, 奥部真樹, 吉朝朗, パイロープにおける Mg の静的変位, 日本鉱物科学学会年会, 2010年9月24日, 島根大学 (松江市).

㉟藤原恵子, 杉本廣一, 中塚晃彦, 中山則昭, 藤森宏高, Nikorova Rositsa Petrova, Kostov-Kytin Vladislav Vladimirov, $(\text{Na}, \text{K}, \text{H})_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の合成と脱水挙動 - アルカリ金属組成依存性, 日本化学会第90回春季年会, 2010年3月26日, 近畿大学本部キャンパス (大阪市).

[その他]

<http://seigyو. amse. yamaguchi-u. ac. jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中塚 晃彦 (Nakatsuka Akihiko)
山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 80294651

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

中山 則昭 (Nakayama Noriaki)
山口大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00164369

藤原 恵子 (Fujiwara Keiko)
山口大学・大学院理工学研究科・助手
研究者番号: 50253175