

硫酸コバルト六水和物(Moorhouseite)の圧力誘起相転移と未知高压相の構造決定

趙政皓、小松一生、山下恵史朗、鍵裕之*(東大院理)、中野智志(物材機構)
Pressure-induced phase transformation of $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Moorhouseite) and determination of crystal structure of a new high-pressure phase

Zhenghao Zhao, Kazuki Komatsu, Keishiro Yamashita, Hiroyuki Kagi* (UTokyo), Satoshi Nakano (NIMS)

氷衛星内部には硫酸塩水和物の存在が推測されており、硫酸塩水和物の高压下での挙動に関心が集まっている。近年、 $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の脱水を伴う圧力誘起相転移が報告され、高压環境では水和数が低いほど硫酸塩水和物が安定化すると考えられている。しかし、他の硫酸塩水和物の高压下での挙動はほとんど未解明である。本研究では、スピン転移や Jahn-Teller 効果が結晶構造に影響を与える可能性がある、 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Moorhouseite) の高压下での挙動に着目した。

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の微小結晶を粉砕することで得た $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末試料を、圧力媒体のヘリウムと共にダイヤモンドアンビル(DAC)に封入して加圧した。室温、高压下での粉末 X 線回折実験は KEK-PF の BL-18C で行った。 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 単結晶試料は 55 °C の CoSO_4 過飽和水溶液から結晶化させて得た単結晶試料を、圧力媒体である 90 %エタノール水溶液とともに DAC に封入して加圧した。XtaLAB Synergy (Rigaku)を用いて、室温条件で単結晶 X 線回折実験を行った。

粉末 X 線回折パターンから、 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は 0.4 ~ 2.3 GPa の圧力範囲で相転移を起こすことがわかった。また、得られた高压相を 16.4 GPa まで加圧しても回折パターンの明瞭な変化はなく、高压相はこの圧力まで安定であった。常圧まで減圧すると常圧相に戻り、圧力誘起相転移は可逆的であった。高湿度環

境で得られた $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Bieberite)粉末試料についても同様の実験を行い、0.6 ~ 1.9 GPa で同一の粉末パターンを示す高压相に相転移することがわかった。

1.3 GPa で測定した単結晶 X 線回折データから直接法により、この高压相の結晶構造を決定した。その結果、本研究で得られた高压相は未報告の $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であることがわかった。得られた構造モデルから粉末パターンをシミュレートしたところ、上記の粉末パターンを再現でき、粉末・単結晶のいずれも同じ高压相に相転移したことを確認した。図 1 に示すように、高压相の構造は $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$ の二種類の配位多面体で構成されており、既に報告された $\text{MSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$) の結晶構造とは大きく異なる。

今後は、氷衛星内部で存在する可能性がある $(\text{Mg}, \text{Co})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ や $(\text{Fe}, \text{Co})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などの固溶体の高压下での挙動を明らかにする必要がある。

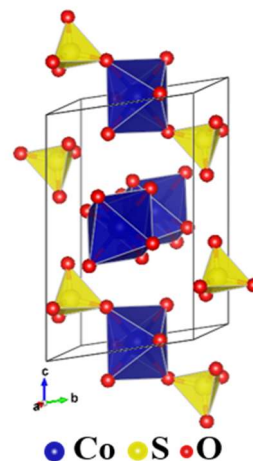


図1 高压下で出現した $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造。水素原子は表示しない。

Keywords: sulfate hydrates, high pressure, phase transition

*Corresponding author E-mail address: kagi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp