

水素吸蔵シリコンクラスレート化合物の構造解析

カリフォルニア大学デイヴィス校(現:京都大学大学院工学研究科) 岡本 範彦

ローレンスバークリー国立研究所 Q. M. Ramasse

カリフォルニア大学デイヴィス校 D. G. Morgan D. Neiner S. M. Kauzlarich

カリフォルニア大学デイヴィス校・ローレンスリヴァモア国立研究所 N. D. Browning

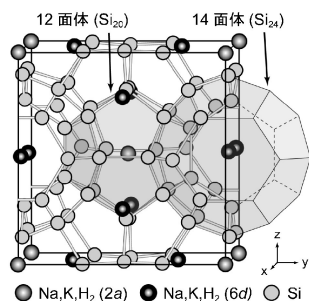


Fig. 1 タイプIクラスレート化合物の結晶構造.

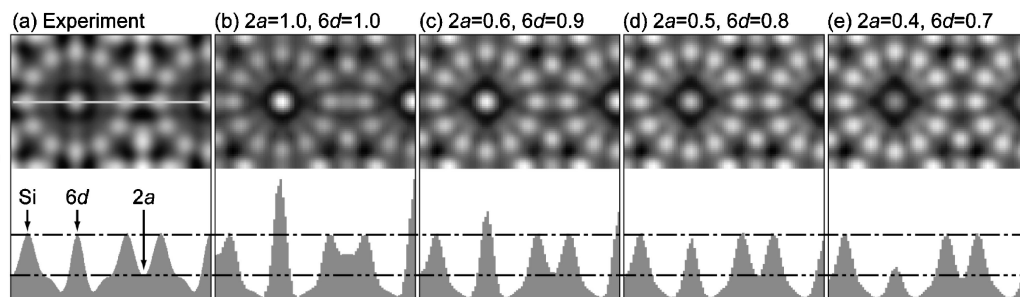


Fig. 3 (a)再構築実験像および白線上での強度プロファイル. (b)-(e) $2a$ および $6d$ サイトの K 占有率を変えて計算したシミュレーション像および強度プロファイル.

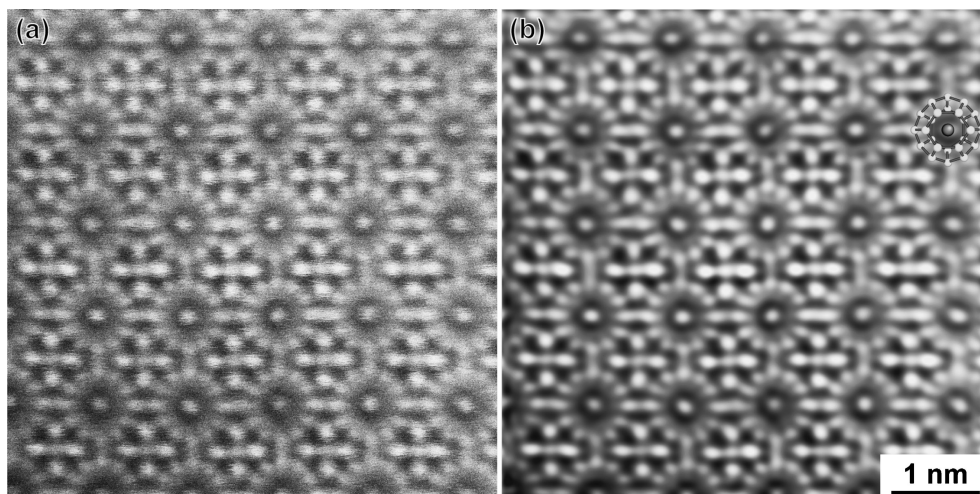


Fig. 2 タイプIクラスレート化合物 $K_x(H_2)_ySi_{46}$ の[001]方位 HAADF-STEM 像の(a)未処理像, (b)ローパスフィルター像.

クラスレート化合物は、12面体や14面体などの大きな空隙を有するケージ構造が異種原子・分子を内包する結晶構造を持つ(Fig. 1). 我々は最近、水素分子を内包し常温常圧でも安定な N-Si および K-Si 系クラスレート化合物の固相反応合成に成功した⁽¹⁾⁽²⁾. 水素分子はケージの中心位置である K 原子サイトを占有すると考えられるため、水素吸蔵能の上限は K 原子サイトの占有率により決定される. 本研究では、球面収差補正走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いてタイプIクラスレート化合物 $K_x(H_2)_ySi_{46}$ における K 原子サイトの占有率を決定する.

Figs. 2(a), (b)は、K-Si 系クラスレート化合物を[001]方位より観察した HAADF-STEM 像の未処理像およびローパスフィルター像である. リング状パターンは14面体ケージ(Si_{24})に対応し、その中心は K $6d$ サイトに対応する. **Fig. 3(a)**に、画像処理ソフトウェア $2dx$ ⁽³⁾を用いて実験像を再構築したものを示す(1.5ユニットセル分). 再構築する際に2次元空間群

$p4mm$ を課した. 一方, **Figs. 3(b)-(e)**は、 $2a$ および $6d$ サイトの K 占有率を変えて計算したシミュレーション像である⁽⁴⁾. 実験像と計算像における Si および K 原子サイトの強度を比較することにより、 $2a$ および $6d$ サイトの K 原子の占有率がそれぞれ約0.5および0.8であることを決定した.

文 献

- (1) D. Neiner, N. L. Okamoto, C. L. Condon, Q. M. Ramasse, P. Yu, N. D. Browning and S. M. Kauzlarich: J. Am. Chem. Soc., **129**(45), 13857-13862 (2007).
- (2) D. Neiner, N. L. Okamoto, P. Yu, S. Leornald, C. L. Condon, M. F. Toney, Q. M. Ramasse, N. D. Browning and S. M. Kauzlarich: submitted to Inorg. Chem.
- (3) B. Gipson, X. Zeng, Z. Y. Zhang and H. Stahlberg: J. Struct. Biol., **157**(2007), 64-72.
- (4) E. J. Kirkland: Advanced Computing in Electron Microscopy, Plenum, New York, (1998).

(2009年7月6日受理)

Structural Characterization of the Silicon Clathrate Compound $K_x(H_2)_ySi_{46}$ for Hydrogen Storage Materials; Norihiko L. Okamoto*, Quentin M. Ramasse**, David G. Morgan*, Doinita Neiner*, Susan M. Kauzlarich*, Nigel D. Browning****(*University of California-Davis, CA. **Lawrence Berkeley National Laboratory, CA. ***Lawrence Livermore National Laboratory, CA)

Keywords: HAADF-STEM, hydrogen storage material, clathrate compound

TEM utilized: aberration-corrected VG HB501 dedicated STEM(100 kV)

Specimen preparation: Synthesized powder was sonicated in *n*-butanol and spread over a gold-mesh grid covered by a thin perforated carbon film