

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05731

研究課題名（和文）Pb,Biを含むアニオン複合化物における秩序構造の解明と新規構造物性開拓

研究課題名（英文）Investigation of the anion order in Pb/Bi containing mixed anion compounds

研究代表者

岡 研吾（Oka, Kengo）

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：80602044

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では主にPbを含む酸フッ化物に着目し、研究を行った。その中で新物質である $Pb_2Ti_4O_9F_2$ 、 $Pb_2Ti_2O_5.4F_{1.2}$ を発見した。さらに精密構造解析の結果から、これらの物質中においてO/Fが秩序配列していることも見いだした。これら酸化物イオンとフッ化物イオンの秩序配列はPbの持つ6s<sup>2</sup>孤立電子対に由来する異方的な共有結合を反映しているものと考えられる。また $PbVO_3$ の酸素サイトを一部Fで置換した試料において、高圧条件でしか起こらない構造相転移を常圧条件で起こし、結果巨大負熱膨張現象が発現することもつぎとめた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新しい無機材料として、複数の異種アニオンを構造中に有するアニオン複合化物が注目を集めている。アニオン複合化物において、異種アニオン同士が結晶中でどのように配列するかを明らかにすることは、その特性を理解する上で重要である。本研究では、酸フッ化物を研究対象とし、酸化物イオンとフッ化物イオンの秩序配列に主に着目して研究を行った。結果、Pbの6s<sup>2</sup>孤立電子対に由来する異方的な共有結合を応用することで、アニオンの秩序配列が誘起されていることを示唆する結果が得られた。これは、今後のアニオン複合化物の物質デザイン指針の発展に貢献する重要な結果であり、今後の戦略的な材料開発へと繋がることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this research project, we focused our attention on oxyfluorides containing Pb. We discovered new compounds  $Pb_2Ti_4O_9F_2$  and  $Pb_2Ti_2O_5.4F_{1.2}$ . Precise structural analysis revealed the presence of O/F anion order in these materials. The anion order of oxide and fluoride ions is considered to be resulted from the anisotropic covalent bond arose from the 6s<sup>2</sup> lone pair of Pb. We also studied the oxfluoride  $PbVO_3-xFx$ , in which oxide ion is substituted with fluoride ion. The substitution led structural transition that occurred under high pressure condition to undergo under ambient pressure. As the structural transition occurs under ambient pressure, we succeeded in observe large negative thermal expansion behavior of this compound.

研究分野：固体化学

キーワード：アニオン複合化物 酸フッ化物 アニオン秩序配列 負熱膨張

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、アニオンサイトを複数の異種アニオンが占有する複合アニオン化合物、特に酸化物をベースとして、酸素と他のアニオンを組み合わせた複合アニオン化合物が、その物性と機能から大きな注目を集めている。酸素とヒ素を組み合わせたオキシブニクタイト  $\text{LaFeAsO}$  系が新しい高温超伝導体として大きな注目を集め、『超伝導フィーバー』を起こしたことは記憶に新しい[Kamihara, 2008]。酸素と塩素を組み合わせた超伝導体オキシクロライド  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  が、アニオンオーダーによる良好な  $\text{CuO}_2$  面の劈開性から高温超伝導を解明する研究の舞台として、無機化学の発展に貢献してきた[Hiroi, 1994]。酸素との相性を考えれば、アニオンの中でも、周期律表で両隣に位置する窒素とフッ素が複合アニオン化合物として安定であることは想像に難くない。実際、酸窒化物においては、 $\text{TaO}_2\text{N}$  などの光触媒機能[Maeda, 2010]、 $\text{SrTaO}_2\text{N}$ 、 $\text{BaTaO}_2\text{N}$  の高誘電率[Kim, 2004]、酸フッ化物においては、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$  の超伝導特性[Almamouri, 1994]など興味深い物性と機能が多数報告されている。

### 2. 研究の目的

当初の研究背景を踏まえ、申請者は Pb や Bi と遷移金属との酸フッ化物を研究対象とした新規物質探索を着想した。申請者は過去の研究で、Pb, Bi を含むペロブスカイト酸化物の高圧合成と物性測定を行ってきた。Pb, Bi の特徴は  $6s^2$  孤立電子対の存在であり、そのために以下のような特異的な物性を示す。

- ・  $6s^2$  孤立電子対による異方的な共有結合性 対称性の低い構造の安定化 (巨大正方晶歪み、低次元磁性)

- ・  $6s^2$  孤立電子対の有無による価数の変化  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$  のバレンススキッパーと呼ばれる振る舞い (巨大な負の熱膨張、電荷秩序)

以上の観点から、本研究課題においては、

- ・  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  の持つ  $6s^2$  孤立電子対を利用した特異的な構造を持つ新規酸フッ化物の発見
- ・ アニオンオーダーによってもたらされる新しい物性および機能 (強誘電性、低次元磁性、発光特性、超伝導) の開拓

の二つを目的とし、研究を行った。

### 3. 研究の方法

Pb を含む酸フッ化物に着目し、 $\text{PbF}_2$  粉末をフッ素源とした固相反応での合成を行った。Pb-Ti-O-F 系について、 $\text{PbO}$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  を原料とし、それらを目的の化学量論比で混合し、パイレックス管に真空封入、加熱処理を行うことにより、試料を合成した。ガラス管に真空封入することにより、仕込み組成を維持したまま反応を進めることが可能である。また、ガラス管と試料の反応を防ぐために、合成の際には白金のるつぼを使用した。 $\text{PbVO}_{3-x}\text{F}_x$  に関しては、同様に  $\text{PbF}_2$  粉末をフッ素源とした合成を行ったが、こちらは母物質である  $\text{PbVO}_3$  と同様に 4-6 GPa の高圧条件で合成を行った。

得られた試料については、放射光粉末 X 線回折および電子線回折を行い、結晶構造を詳細に決定した。精密化した構造パラメータを用いて、ボンドバレンスサム (BVS) 法によるアニオンサイトの価数の見積もりおよびマキシマムエントロピー法 (MEM) による電子密度分布の描画を行い、結晶中の O/F 秩序配列を調べた。また、 $\text{PbVO}_{3-x}\text{F}_x$  に関しては、母物質である  $\text{PbVO}_3$  が 3 GPa 以上の圧力で起こす構造相転移が、酸化物イオンの一部をフッ化物イオンで置換することによりどのように変化するかを調べた。

### 4. 研究成果

本研究課題にて、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$  の発見に成功した。粉末 X 線回折パターンから、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$  がパイロクロアと呼ばれる構造群に属することがわかった。さらに放射光粉末 X 線回折および電子回折実験を行ったところ、消滅則からこの物質が理想的なパイロクロア構造の空間群  $Fd\bar{3}m$  ではなく  $F\bar{4}3m$  に属していることがわかった。両者の空間群の違いは、金属イオンが  $[111]$  方向に変位しているか、そしてアニオンサイトに欠損の秩序配列があるかどうかによって由来している。さらに詳細に構造解析を行ったところ、BVS で見積もったアニオンサイトの価数の値および MEM より可視化した電子密度分布で見た共有結合性の違いから、Ti の八面体型配位に対して、O/F が *fac* 型に秩序配列していることがわかった。その理由を結晶学的に考察したところ、アニオンサイトにおける欠損の秩序配列を安定化させるために、O/F の秩序配列が誘起されているということが見いだされた。つまり、この物質中では二つの秩序パラメータが存在し、両者が相関していることがわかった。さらに、Pb 周辺の配位環境から、このような秩序配列は、Pb の  $6s^2$  孤立電子対の立

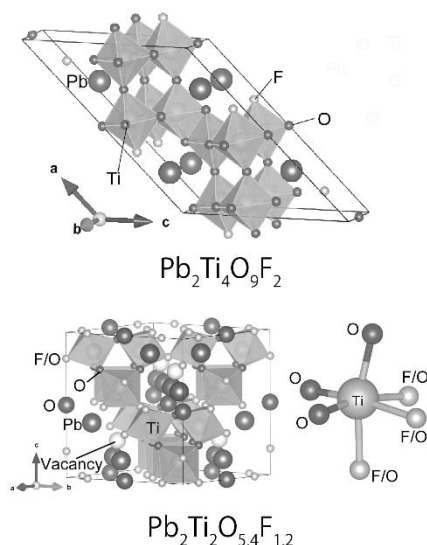


図1  $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$  および  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$  の結晶構造。O/F の秩序配列が存在している。

体障害効果による異方的な共有結合によって誘起されていることが示唆された。また、この構造の乱れに由来し、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$  は約 800 程度の高い比誘電率を有することがわかった。強誘電材料のような構造相転移は起こさないため、高い比誘電率はほとんど温度変化せず、酸フッ化物が誘電材料としての可能性を秘めていることが実験的に明らかにされた。

$\text{PbVO}_{3-x}\text{F}_x$  に関しては、 $x = 0.20$  周辺で構造が正方晶が立方晶へと変化することがわかった。この正方晶と立方晶の構造は、それぞれ  $\text{PbVO}_3$  の常圧相と高圧相の構造に対応しており、フッ化物イオンによる酸化物イオンサイトの置換によって、圧力を加えるのと同様の相転移が起こっていることがわかった。これは、 $\text{PbVO}_3$  の正方晶相が  $\text{V}^{4+}$  の  $d^1$  電子配置によって安定化されていることに由来し、 $\text{O}^{2-}$  の一部を  $\text{F}^-$  で置換することによって、 $\text{V}^{4+}$  の価数が  $\text{V}^{4+x}$  となり、 $\text{V}$  への電子ドーピングによって正方晶相が不安定化されたことを意味している。さらに  $x = 0.21$  の組成では常圧室温において正方晶相と立方晶相が共存し、温度誘起の正方晶相から立方晶相への構造相転移が確認された。両者の間には約 10% もの巨大な体積変化が存在し、二相共存状態において、分率を変化させながら相転移が進むことから、加熱に対して体積が収縮する負膨張という現象が観測される。 $\text{PbVO}_{3-x}\text{F}_x$  においては、その巨大な体積収縮に由来し、線熱膨張係数にして  $-358 \text{ ppm/K}$  という従来材料を凌駕するような巨大な負熱膨張が観測された。本研究成果は、異種アニオンの混合により、対応するカチオンの価数を制御し、新しい機能を発現させた例となる。今後の複合アニオン化合物の機能開拓において、重要な成果である。

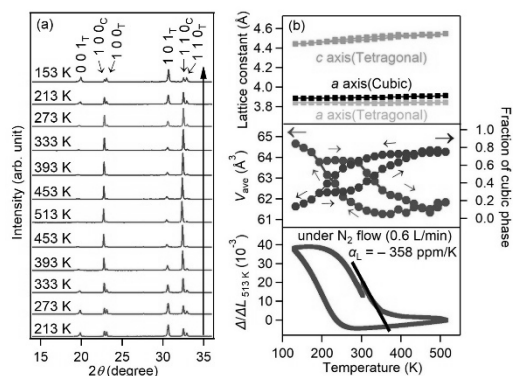


図 2  $\text{PbVO}_{2.79}\text{F}_{0.21}$  における粉末 X 線回折パターンの温度変化および格子パラメーター・格子体積の温度変化と試料片長さの熱機械分析の結果。室温付近で構造相転移に伴い試料片長さが急激に収縮する負熱膨張の振るまいがみられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ogata Takahiro, Oka Kengo, Azuma Masaki	4. 巻 12
2. 論文標題 Negative thermal expansion in electron doped PbV03-xFx	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 023005 ~ 023005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/aafb9b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nishikubo Takumi, Sakai Yuki, Oka Kengo, Mizumaki Masaichiro, Watanuki Tetsu, Machida Akihiko, Maejima Naoyuki, Ueda Shigenori, Mizokawa Takashi, Azuma Masaki	4. 巻 11
2. 論文標題 Optimized negative thermal expansion induced by gradual intermetallic charge transfer in Bi1-xSbxNiO3	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 061102 ~ 061102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/APEX.11.061102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kuriki Ryo, Ichibha Tom, Hongo Kenta, Lu Daling, Maezono Ryo, Kageyama Hiroshi, Ishitani Osamu, Oka Kengo, Maeda Kazuhiko	4. 巻 140
2. 論文標題 A Stable, Narrow-Gap Oxyfluoride Photocatalyst for Visible-Light Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6648 ~ 6655
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b02822	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Su Yu, Tsujimoto Yoshihiro, Fujii Kotaro, Tatsuta Makoto, Oka Kengo, Yashima Masatomo, Ogino Hiraku, Yamaura Kazunari	4. 巻 57
2. 論文標題 Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of Layered Perovskite Scandium Oxychlorides: Sr2Sc03Cl, Sr3Sc205Cl2, and Ba3Sc205Cl2	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5615 ~ 5623
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00573	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wakayama Haruki, Utimula Keishu, Ichibha Tom, Kuriki Ryo, Hongo Kenta, Maezono Ryo, Oka Kengo, Maeda Kazuhiko	4. 巻 122
2. 論文標題 Light Absorption Properties and Electronic Band Structures of Lead Titanium Oxyfluoride Photocatalysts Pb2Ti4O9F2 and Pb2Ti2O5.4F1.2	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 26506 ~ 26511
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b08953	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oka Kengo, Shirota Kensuke, Sato Yoshiki, Oh-ishi Katsuyoshi	4. 巻 6
2. 論文標題 Incorporation of sulfur ions into La2-xSrxCuO4 superconducting cuprate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	6. 最初と最後の頁 284 ~ 288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/21870764.2018.1507611	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Oka Kengo, Yamauchi Touru, Kanungo Sudipta, Shimazu Taku, Oh-ishi Katsuyoshi, Uwatoko Yoshiya, Azuma Masaki, Saha-Dasgupta Tanusri	4. 巻 87
2. 論文標題 Experimental and Theoretical Studies of the Metallic Conductivity in Cubic PbVO3 under High Pressure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 024801 ~ 024801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.024801">https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.024801</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kengo Oka, Hajime Hojo, Masaki Azuma, and Katsuyoshi Oh-ishi	4. 巻 28
2. 論文標題 Temperature-Independent, Large Dielectric Constant Induced by Vacancy and Partial Anion Order in the Oxyfluoride Pyrochlore Pb2Ti2O6 - F2	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 5554-5559
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02509">http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02509</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Kengo Oka, Hajime Hojo, Masaki Azuma, Katsuyoshi Oh-ishi
2. 発表標題 Observation of anion order in the Pb-Ti-O-F oxyfluoride system
3. 学会等名 ICPAC Langkawi
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡 研吾・大石 克嘉・船山 耕生・植田 紘一郎・稲熊 宜之
2. 発表標題 フッ化物アパタイトにおけるイオン伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋期シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡研吾, 林直顕, 高野幹夫, 草野圭弘, 大石克嘉
2. 発表標題 新規Ruddlesden-Popper型層状ペロブスカイトPb <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F <sub>2</sub> の構造および磁気転移
3. 学会等名 日本物理学会第74次年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡研吾・大石克嘉、船山耕生・植田紘一郎・稲熊宜之
2. 発表標題 フッ化アパタイトA <sub>5</sub> V <sub>3</sub> O <sub>12</sub> F (A = Pb, Ba, Sr)におけるフッ素脱離吸収挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡研吾、大石克嘉、林直顕、高野幹夫
2. 発表標題 新規酸フッ化物層状ペロブスカイトPb <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F <sub>2</sub> の磁性
3. 学会等名 日本セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡研吾、大石克嘉、山内徹、上床美也、S. Kanungo, Y. Sakai, 尾形晃宏、上床美也、T. Saha-Dasgupta, 東正樹
2. 発表標題 ressure induced large volume collapse in PbVO <sub>3</sub> and its potential for negative thermal expansion
3. 学会等名 2nd International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡 研吾・大石 克嘉・北條 元・東 正樹
2. 発表標題 パイロクロア酸フッ化物Pb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .4F <sub>1.2</sub> におけるアニオン秩序
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Kengo Oka, Katsuyoshi Oh-ishi, Hajime Hojo, Masaki Azuma
2. 発表標題 Temperature-Independent, Large Dielectric Constant Induced by Vacancy and Partial Anion Order in the Oxyfluoride Pyrochlore Pb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - F <sub>2</sub>
3. 学会等名 ISAMR2016 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 岡 研吾・大石 克嘉 ・ 林 直顕・高野 幹夫
2. 発表標題 新規酸フッ化物層状ペロブスカイトPb <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F <sub>2</sub> の合成と結晶構造
3. 学会等名 日本セラミックス協会2017年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----