

(様式第5号)

Co-L 端 XANES スペクトルを用いたペロブスカイト
フッ化物中の Co イオンの化学状態解析
Electronic structures and local environments of fluoride ion in piezoelectric
layered perovskite oxyfluorides

赤松 寛文, 松尾 祐美
Hirofumi Akamatsu, Yumi Matsuo

九州大学
Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要

本研究では、新規 LiNbO_3 型化合物を開拓するために、超低許容因子ペロブスカイト化合物の新合成手法を確立することを目的とする。有機リチウムを用いて ReO_3 型フッ化物 CoF_3 に Li を挿入することにより得られた化合物における Co イオンの電子状態を調べるために、X線吸収微細構造 (XAFS) スペクトル測定を行った。Co-L 端 XAFS スペクトルから、 Co は主に +2 価の状態が存在することが明らかになった。

(English)

In this study, we establish a new synthetic method for ultra-low tolerance factor perovskite compounds in order to explore new LiNbO_3 -type compounds. X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy was carried out to investigate the electronic state of Co ions in the compounds obtained by inserting Li into a ReO_3 -type fluoride CoF_3 using organolithium. XAFS spectra revealed that Co ions are present as Co^{2+} .

2. 背景と目的

許容因子 t はペロブスカイト化合物の構造安定性の記述子として、多くの固体化学の教科書に記載されている。許容因子 t は A, B, X イオンの半径（それぞれ r_A, r_B, r_X ）により、 $t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_B + r_X)$ と定義される。 $t = 1$ の時に、理想的な立方晶ペロブスカイト型構造をとるための幾何学的な条件を満たす。 $0.8 < t < 1$ の時、 BX_6 配位八面体が結晶学的軸周りで回転することにより、ペロブスカイト構造を保つことができる。 LiNbO_3 は非常に小さな許容因子 ($t = 0.75$) をもつペロブスカイトであり、その強誘電性と圧電性を活かし、表面弾性波フィルタや非線形光学材料として応用されている重要な材料である。 $t < 0.8$ の範囲にある時、イルメナイトやコランダム構造などの他の結晶構造が熱力学的に安定となるため、 LiNbO_3 型のペロブスカイト化合物の合成は非常に難しく、時には高温高压の合成条件 (1000 °C、10 GPa 程度) が必要となる [1-4]。本研究では、新規 LiNbO_3 型ペロブスカイト化合物を開拓するために、超低許容因子ペロブスカイト化合物の新合成手法を確立することを目的とする。上述のように、熱力学的安定相として LiNbO_3 型構造をもつ組成は限られているため、 LiNbO_3 型化合物を準安定相として得る合成手法を開発する必要がある。

これまでに申請者は「Aサイトが空の」ペロブスカイト構造である ReO_3 型化合物に陽イオンを還元

的にインターカレートすることにより、低許容因子ペロブスカイト Li_xCoF_3 を得ることに成功した。具体的には、フッ化物 CoF_3 と n -ブチルリチウムを室温で反応させることにより LiCoF_3 を得た。放射光粉末XRD測定により、 LiCoF_3 が高温 LiNbO_3 型構造をもつことを明らかにしたが、Li含有量は明らかになっていない。ICP測定およびリートベルト解析による重量分率評価により、Li量の評価に取り組んだが、含有される非晶質相の影響などにより、堅固な結論には至っていない。このように、本研究の現状として、Coの価数の評価がLi量決定の鍵となっている。本研究では、Co-L端のXAFSスペクトルを測定し、Coの価数の評価を行う。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料は以下のように合成した。反応容器内に出発原料 CoF_3 (0.1 g) を入れ、容器内を N_2 雰囲気にした後、ヘキサン50 mlを加え、超音波処理を行った。そこに1.6 M n -BuLi/ヘキサン溶液(n -BuLi/ CoF_3 mol比 = 0.25-2)を170 $\mu\text{L}/\text{min}$ の速度で注入し、室温で種々の時間(0.25-49 h) 攪拌を行った。ヘキサン洗浄、吸引濾過、真空乾燥を経て Li_xCoF_3 の粉末試料を得た。それらの試料の純度や質はXRD等を入念にチェックした。

本研究では、770-810 eVのX線エネルギー範囲で、全電子収量法によりCo-L端XAFS測定を行った。参照試料 CoF_2 、 CoF_3 についてもXAFS測定を行い、本試料のスペクトルと比較することにより、Coの価数を評価した。また、異なる合成条件で作製した試料および熱処理した試料についてもXAFSスペクトルを測定し、Coの価数からLi量を評価し、合成条件および熱処理が与える影響についても調査した。 CoF_3 についてはグローブボックス中で試料をホルダにマウントし、非暴露で測定チャンバに導入した。

試料の組成	Li_xCoF_3
合成条件	室温、 N_2 雰囲気、24 h、ヘキサン中
測定エネルギー域	770-810 eV
検出方法	全電子収量法

4. 実験結果と考察

図1に Li_xCoF_3 および参照試料 CoF_2 および CoF_3 のCo-L XAFS スペクトルを示した。いずれのスペクトルの形状も類似していた。 CoF_2 および Li_xCoF_3 の吸収端およびピーク位置は近く、一方で CoF_3 の吸収端およびピーク位置は高エネルギー側にシフトすることがわかった。このことから、 Li_xCoF_3 の中でCoは主に+2価の状態が存在していることが明らかになった。

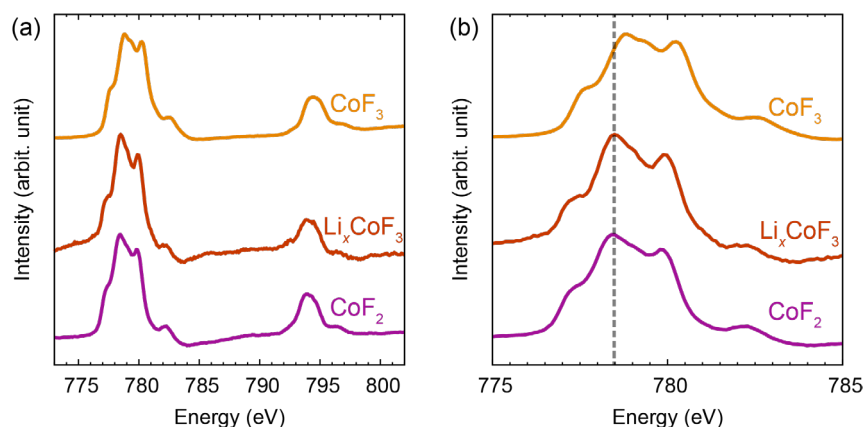


図1. (a) Li_xCoF_3 および参照試料 CoF_2 および CoF_3 のCo-L XAFS スペクトルおよび(b)拡大図。

5. 今後の課題

今回の実験で、XAFS スペクトルから、 Li_xCoF_3 においてCoは主に+2価の状態が存在することが明らかになった。今後は他の ReO_3 型化合物に小さな陽イオンをインターカレートすることにより、新規 LiNbO_3 型ペロブスカイト化合物の開拓をすすめる予定である。

6. 参考文献

- [1] T. Kawamoto, K. Fujita, I. Yamada, T. Matoba, S. J. Kim, P. Gao, X. Pan, S. D. Findlay, C. Tassel, H. Kageyama, A. J. Studer, J. Hester, T. Irifune, H. Akamatsu, and K. Tanaka, *Room-Temperature Polar Ferromagnet ScFeO_3 Transformed from a High-Pressure Orthorhombic Perovskite Phase*, *J. Am. Chem.*

Soc. **136**, 15291 (2014).

- [2] K. Fujita, T. Kawamoto, I. Yamada, O. Hernandez, N. Hayashi, H. Akamatsu, W. Lafargue-Dit-Hauret, X. Rocquefelte, M. Fukuzumi, P. Manuel, A. J. Studer, C. S. Knee, and K. Tanaka, *LiNbO₃-Type InFeO₃: Room-Temperature Polar Magnet without Second-Order Jahn-Teller Active Ions*, Chem. Mater. **28**, 6644 (2016).
- [3] M.-R. Li, M. Retuerto, P. W. Stephens, M. Croft, D. Sheptyakov, V. Pomjakushin, Z. Deng, H. Akamatsu, V. Gopalan, J. Sánchez-Benítez, F. O. Saouma, J. I. Jang, D. Walker, and M. Greenblatt, *Low-Temperature Cationic Rearrangement in a Bulk Metal Oxide*, Angew. Chemie Int. Ed. **55**, 9862 (2016).
- [4] M.-R. Li, M. Croft, P. W. Stephens, M. Ye, D. Vanderbilt, M. Retuerto, Z. Deng, C. P. Grams, J. Hemberger, J. Hadermann, W.-M. Li, C.-Q. Jin, F. O. Saouma, J. I. Jang, H. Akamatsu, V. Gopalan, D. Walker, and M. Greenblatt, *Mn₂FeWO₆: A New Ni₃TeO₆-Type Polar and Magnetic Oxide*, Adv. Mater. **28**, 2098 (2016).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

該当なし。

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

X線吸収微細構造(XAFS)、LiNbO₃型化合物、低温トポケミカル反応

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2024年3月)