

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05092

研究課題名(和文) 六方晶マンガン酸化物をベースとした層状酸化物の酸素貯蔵機能と結晶構造学的研究

研究課題名(英文) Crystal structure and oxygen storage properties on layered manganese oxides

研究代表者

石橋 広記 (Ishibashi, Hiroki)

大阪公立大学・大学院理学研究科 准教授

研究者番号：70285310

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸素貯蔵機能をもつ層状マンガン酸化物 $\text{RMnO}_3$ について、Mnの一部をTiで置換した層状酸化物の酸素吸収・放出特性と結晶構造との関係を調べた。その結果、 $\text{HoMnO}_3$ のTi置換系において、作成時に過剰酸素を有する組成をもつこと、および $\text{HoMnO}_3$ の酸素吸収相と類似の三方晶の結晶構造をもち、この相が可逆的な酸素の吸収・放出特性を示すことを明らかにした。SPring-8の高輝度放射光を用いた高分解能粉末回折データを用いた精密な結晶構造解析により、酸素吸収・放出過程においてHo原子位置が変位して(Mn/Ti)O面内の酸素占有率が柔軟に変化することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、層状酸化物 $\text{RMnO}_3$ のTi置換体も酸素吸収・放出の挙動を起こすことを新たに見いだした。さらに、高輝度放射光を用いた高分解能粉末回折により、その挙動の動的な変化を原子レベルで捉え、R原子の変位と(Mn/Ti)O面の酸素の占有を柔軟に変化させることが酸素吸収・放出に重要な役割を果たしていることがわかった。これらの新しい知見は、今後の新規な酸素貯蔵材料の開発への指針となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We investigated the oxygen absorption and release properties and the crystal structure of Ti-substituted  $\text{RMnO}_3$  with a layered structure which is known as the oxygen storage materials. The results show that the Ti-substituted system of  $\text{HoMnO}_3$  has a composition with excess oxygen and a trigonal structure similar to the oxygen absorption phase of  $\text{HoMnO}_3$ , which shows reversible oxygen absorption and desorption properties. High resolution X-ray powder diffraction data with high-counting statistics obtained by synchrotron radiation source of SPring-8 revealed that the oxygen occupancy in the (Mn/Ti)O plane can change flexibly due to the displacement of Ho atoms during the oxygen absorption and desorption processes.

研究分野：構造物性

キーワード：結晶構造解析 放射光粉末回折 層状マンガン酸化物 酸素貯蔵材料

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

六方晶マンガン酸化物  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ) は、 $\text{R}$  イオンがつくる三角格子層と 5 配位の  $\text{MnO}_5$  六面体層が  $c$  軸に沿って積層した構造 (空間群  $P6_3cm$ ) を持つ。この物質系は、室温において  $\text{MnO}_5$  六面体が傾斜して  $\text{Mn}^{3+}$  イオンの三量体を形成し、それに伴い  $\text{R}$  イオンが規則的に  $c$  軸方向に変位することにより自発分極を持つ。また、低温で  $\text{Mn}$  イオンが反強磁性的な長距離秩序を示すことから、マルチフェロイック物質としてよく知られている。これらの物性の起源を明らかにするために、 $\text{YMnO}_3$  の  $\text{Mn}$  の一部を  $\text{Ti}$  に置換した元素置換効果の研究がなされているが、 $\text{Ti}$  の置換量  $x$  が  $x > 0.15$  の範囲で六方晶 (空間群  $P6_3cm$ ) から三方晶 (空間群  $R\bar{3}c$ ) へと結晶構造が変化することが報告されている。

一方、六方晶マンガン酸化物  $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  が比較的低い温度 (200~400°C) において酸化・還元を起こして酸素を吸収・放出するという現象が報告され、酸素吸蔵材料への応用として期待されている。その後、六方晶マンガン酸化物の酸素吸蔵機能に関する研究は、上記化合物以外に  $\text{YMnO}_{3+\delta}$ ,  $\text{HoMnO}_{3+\delta}$ ,  $\text{Y}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$  等のように、 $\text{R}$  のイオン半径を変化させた系に対して行われてきた。これらの物質は酸素を吸収して酸素過剰の  $\text{RMnO}_{3+\delta}$  となり、結晶構造も六方晶の  $P6_3cm$  から  $c$  軸方向に 3 倍周期を持った三方晶の  $R3c$  に変化することが報告されている。しかし、三方晶の相についての過剰酸素位置も含めた精密な結晶構造解析や、結晶構造と酸素吸収・放出特性との相関についての系統的な研究はなされていなかった。

このような背景の中、我々は  $\text{YMnO}_3$  の酸素吸収相と  $\text{Ti}$  置換体  $\text{YMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  で出現する三方晶の相が類似した結晶構造を有することに着目し、層状酸化物  $\text{RMnO}_3$  の  $\text{Ti}$  置換体においても過剰酸素が結晶構造の安定性に重要な役割を果たし、酸素吸収・放出特性が期待できると考えた。そこで、層状酸化物  $\text{RMnO}_3$  の  $\text{Ti}$  置換体について、 $\text{R}$  の種類や  $\text{Ti}$  の置換量を変化させたときの相図を系統的に調べるとともに、精密構造解析により過剰酸素位置も含めた結晶構造が得ることが重要となる。また、これらの  $\text{Mn}$  酸化物をベースとした層状酸化物の酸素吸収・放出の起源を明らかにするためには、酸素吸収・放出にともなう結晶構造の変化を原子レベルで調べることが重要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、酸素吸蔵材料として期待される  $\text{RMnO}_3$  の  $\text{Ti}$  置換体系  $\text{RMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  について、 $\text{R}$  および  $x$  を変化させた試料に対する相図を決定するとともに、高輝度放射光を用いた高分解能粉末回折データを基に、過剰酸素の有無および原子位置も含めた結晶構造を明らかにする。さらに、過剰酸素を有する可能性がある  $\text{Ti}$  置換体においても酸素吸収・放出が期待できることから、その特性を調べるとともに、その過程における結晶構造の変化を原子レベルで追うことにより、それらが示す酸素吸収・放出の現象の起源を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

$\text{RMnO}_3$  の  $\text{Ti}$  置換体について、 $\text{R}$  および  $\text{Ti}$  置換量  $x$  を変えた試料の作成を行った。合成試料について、XANES スペクトルの測定により  $\text{R}$ ,  $\text{Mn}$  および  $\text{Ti}$  の価数の評価を行い、過剰酸素の有無について調べた。また、SPring-8 の高輝度放射光を用いた高分解能粉末 X 線回折データを得ることにより、過剰酸素の位置も含めた結晶構造解析を行った。なお、過剰酸素のような占有率が変化する系に対しては、広い逆格子空間回折データを得ることが重要であると考え、入射 X 線として 30 keV の高エネルギーの X 線を使用した。さらに、過剰酸素が含まれている試料に対して、アルゴンガス、空気、および酸素雰囲気中における熱重量測定を行うことにより、酸素吸収・放出特性を調べた。酸素吸収・放出特性を示す試料に対しては、熱重量測定と同様の条件における結晶構造の変化を追うために、SPring-8 の高輝度放射光を用いた高分解能粉末 X 線回折のその場測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) $\text{HoMnO}_3$ の $\text{Ti}$ 置換系の作成試料における精密結晶構造解析

$\text{HoMnO}_3$  の  $\text{Ti}$  置換体  $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  の作成試料において、放射光粉末回折パターンから、 $x < 0.15$  では  $P6_3cm$  の六方晶、 $x \geq 0.15$  では六方晶と比べて  $c$  軸が約 3 倍の長さをもつ三方晶 (空間群が  $R3c$  または  $R\bar{3}c$ ) の相が出現していることがわかった。また、XANES スペクトルより  $\text{Ho-L}_3$  および  $\text{Mn-K}$ ,  $\text{Ti-K}$  吸収端のエネルギーの評価を行い、 $\text{Ho}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ti}$  の価数がそれぞれ 3+, 3+, 4+ であ

ることが示唆された。この結果から、組成を  $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$  と表すことができ、作成時にすでに 1 組成あたり  $x/2$  の過剰酸素が存在することがわかった。なお、この組成は、 $\text{RMnO}_3\text{-R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  擬二元系と考えることもできる。

次に、高分解能放射光粉末回折データを用いてリートベルト解析による結晶構造解析を行った。図 1 にリートベルト解析により得られた六方晶  $\text{HoMnO}_3$  の結晶構造を示す。Ho イオンの  $c$  軸に沿った変位、 $\text{MnO}_5$  六面体の傾斜、および  $\text{Mn}^{3+}$  イオンの三量体の形成が観測され、これまでの報告と矛盾しない結果が得られた。

一方、三方晶の相については、結晶構造の詳細についての報告がなかったため、初期構造モデルの構築が必要であった。我々は、

HAADF-STEM 像による Ho 原子の直接観測から得られた Ho 原子位置の情報を基に、反転対称を持つ空間群  $R\bar{3}c$  をもつ初期結晶構造モデルを構築した。この初期モデルに基づいてリートベルト解析を行ったところ、観測強度と計算強度が非常に良い一致を示し、三方晶の相に対する結晶構造解析に初めて成功した。

$x=0.3$  の組成 ( $\text{HoMn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{3.15}$ ) に対して得られた結晶構造を図 2 に示す。まず、Ho イオンの変位パターンが六方晶の場合と異なることがわかる。また、(Mn/Ti)O 面において、六方晶の相で  $\text{MnO}_5$  の六面体の頂点位置のひとつである O3 サイトの酸素が一部欠損し、残りの酸素が (Mn/Ti)O 面の隙間位置 (O4 サイト) を占めることがわかった。

さらに、Ti 置換量  $x$  の異なる組成についての構造解析を行い、 $x$  の増加にともなって隙間位置 (O4) の酸素占有率が増加し、O3 サイトの占有率が減少することがわかった (図 3)。これは、 $x$  の増加にともない過剰酸素の量  $x/2$  が増加し、その過剰酸素が優先的に隙間の位置を占めるということである。また、酸素は O3 と O4 の両サイトを同時に占有できないことから、O4 の占有率の増加にともなって O3 の占有率が減少すると考えられる。さらに、Ho2 サイトの Ho イオンは、O3 サイトの酸素占有率と関係があることがわかる (図 3)。このように、Ti 置換量の増減により、O3, O4 サイトの酸素占有率および Ho 原子位置を柔軟に変化させることがわかった。

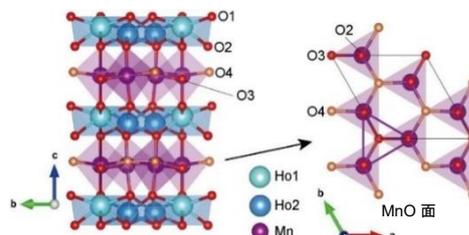


図 1. リートベルト解析により得られた六方晶  $\text{HoMnO}_3$  の結晶構造

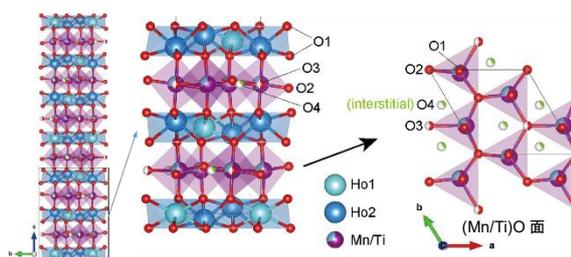


図 2. リートベルト解析により得られた三方晶  $\text{HoMn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{3.15}$  の結晶構造

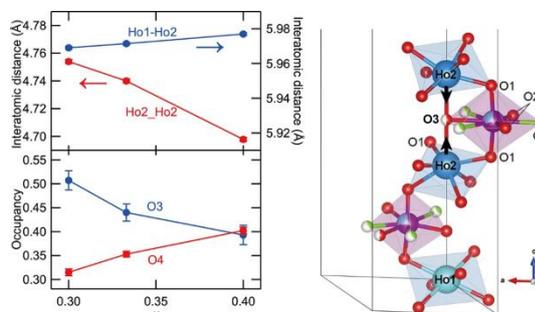


図 3. Ho-Ho 間最近接間距離および O3, O4 サイトの酸素占有率の Ti 置換量  $x$  依存性

## (2) $\text{HoMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+\delta}$ の酸素吸収・放出特性と高輝度放射光回折その場測定

$\text{HoMn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{3.15}$  ( $x=0.3$ ) について、アルゴン、空気、酸素のそれぞれの雰囲気における熱重量測定の結果を図 4 に示す。アルゴン中では昇温により酸素を放出して重量が減少し、空気中および酸素中において酸素を吸収して重量が増加することがわかった。また、この測定においては  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度で温度を変化させており、これまで報告されている  $\text{RMnO}_3$  よりも 1 桁以上速い温度変化をさせても酸素の吸収・放出を起こすことがわかった。

次に、熱重量測定と同様の条件で高輝度

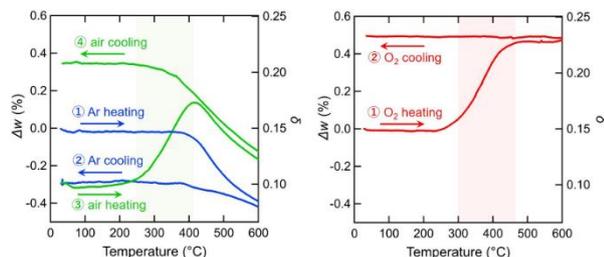


図 4.  $\text{HoMn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{3+\delta}$  のアルゴン、空気、酸素雰囲気における熱重量測定の結果

放射光を用いた粉末回折のその場測定を行った。その結果、酸素放出・吸収しても三方晶の相を保持したままであり、 $\text{RMnO}_3$  のように六方晶から三方晶への対称性の変化を伴う構造相転移を示さなかった。しかし、酸素を放出・吸収する温度領域において格子定数の温度変化に異常がみられた (図 5)。すなわち、酸素を吸収すると格子定数  $a, c$  ともに減少し、酸素を放出すると  $a, c$  ともに増加する傾向があることがわかった。また、過剰酸素量  $\delta$  の異なる放射光粉末回折データの結晶構造解析より、 $\delta$  が増加すると  $(\text{Mn/Ti})\text{O}$  面の隙間位置の酸素の占有率が増加し、取り込まれた酸素は優先的に隙間位置に占有していくことが明らかとなった。さらに、隙間位置の酸素占有率の増加にともない、(1)で述べた $(\text{Mn/Ti})\text{O}_5$  六面体の頂点のひとつである  $\text{O}_3$  サイトの酸素欠損量が増加し、それにもなって  $\text{Ho}_2$  の  $c$  軸に沿った変位が大きくなる傾向がみられた。これらの結果から、 $\text{HoMn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{3+\delta}$  が示す酸素吸収・放出の特性は、 $(\text{Mn/Ti})\text{-O}$  層内の酸素占有率を柔軟に変化させることができる特徴を有することに起因していることが示唆される。

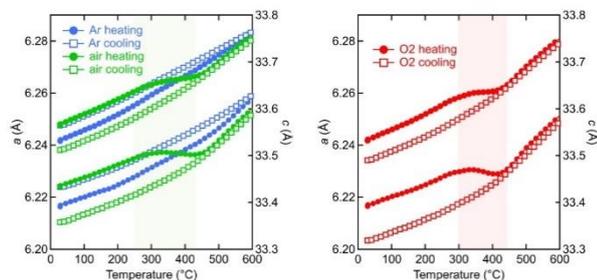


図 5.  $\text{HoMn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{3+\delta}$  のアルゴン、空気、酸素雰囲気における格子定数の温度変化

### (3) $\text{RMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ ( $\text{RMnO}_3\text{-R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 擬二元系) の相図と酸素吸収・放出特性

我々は  $\text{R} = \text{Ho}$  以外の  $\text{RMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$  について、 $x$  を変化させた試料の作成およびその相図の決定を行った。その結果、 $\text{R} = \text{Dy}$  については、 $x = 0$  では層状構造ではないペロブスカイト型構造であったにもかかわらず、 $x > 0.3$  において三方晶の層状構造が現れ、この相についても熱重量測定により酸素吸収特性を示すことがわかった。また、 $\text{R} = \text{Tm}, \text{Yb}$  については、 $x$  を増加させても三方晶の相は現れず、六方晶のままであった。この六方晶の  $\text{Ti}$  置換体について、酸素中における放射光粉末回折その場測定を行ったところ、ある温度領域で格子定数の温度変化に異常がみられたことから、酸素吸収挙動を起こしている可能性を示唆する。このような結果は、マンガン系層状酸化物が示す酸素吸収・放出挙動の起源が六方晶から三方晶への結晶構造の対称性の変化だけに由来するのではなく、同じ結晶系においても  $(\text{Mn/Ti})\text{O}$  面における酸素占有率の柔軟な変化と  $\text{R}$  イオンの変位が重要な役割を果たしていることを示唆する。現在、これらを検証するために熱重量測定および精密構造解析を進めている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hiroki Ishibashi, Cubillas Fernando, Kento Uchihashi, Hirofumi Tsukasaki, Shogo Kawaguchi, Toshiaki Ina, Brown Francisco, Noboru Kimizuka, Shigeo Mori, Yoshiki Kubota	4. 巻 312
2. 論文標題 Phase diagram and crystal structure of Ti-doped HoMnO <sub>3</sub> by high-resolution synchrotron powder diffraction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 123273
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jssc.2022.123273	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

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Cubillas Fernand, 内橋研人, 岡田世界, 中島宏, 塚崎裕文, 石井悠衣, 石橋広記, 久保田佳基, 山崎順, 森茂生
2. 発表標題 六方晶マンガン酸化物のTi置換効果と特異なドメイン構造
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石橋広記, Fernando Cubillas, 内橋研人, 塚崎裕文, 河口彰吾, 伊奈稔哲, Francisco Brown, 君塚昇, 森茂生, 久保田佳基
2. 発表標題 放射光粉末回折による層状酸化物HoMn <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3+x/2</sub> の相図と結晶構造解析
3. 学会等名 日本結晶学会令和4年度年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 正木秀知, 石橋広記, 大谷颯真, 西川圭佑, 芦谷拓嵩, 河口彰吾, 富安啓輔, 森茂生, 久保田佳基
2. 発表標題 層状酸化物HoMn <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3+</sub> (x = 0.3)における酸素吸収・放出挙動と結晶構造変化
3. 学会等名 日本結晶学会令和4年度年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西川圭佑、石橋広記、芦谷拓嵩、正木秀知、河口彰吾、久保田佳基
2. 発表標題 放射光粉末回折実験による擬2元系酸化物R <sub>MnO3</sub> -R <sub>2</sub> Ti <sub>2O7</sub> (R = Dy, Ho, Er, Yb)の相図と結晶構造解析
3. 学会等名 日本結晶学会令和4年度年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroki Ishibashi, Fernando Cubillas, Kento Uchihashi, Hirofumi Tsukasaki, Shogo Kawaguchi, Toshiaki Ina, Francisco Brown, Noboru Kimizuka, Shigeo Mori, Yoshiki Kubota
2. 発表標題 Phase diagram and crystal structure of Ti-doped HoMnO <sub>3</sub> by synchrotron powder diffraction
3. 学会等名 17th Conference of the Asian Crystallographic Association (国際学会)
4. 発表年 2022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
研究協力者	久保田 佳基  (Kubota Yoshiki)		
研究協力者	河口 彰吾  (Kawaguchi Shogo)		
研究協力者	森 茂生  (Mori Shigeo)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
メキシコ	ソノラ大学			