

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04644

研究課題名（和文）ペロブスカイト型酸フッ化物の高温高压合成と局所構造解析

研究課題名（英文）Investigation of local structure of high-pressure synthesized perovskite oxyfluorides

研究代表者

勝又 哲裕（Katsumata, Tetstuhiro）

東海大学・理学部・教授

研究者番号：90333020

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：陰イオンとして酸化物イオン、フッ化物イオンを含む酸フッ化物は、酸化物やフッ化物と異なる特異な構造、物性を示す。本研究では酸フッ化物の一つである、ペロブスカイト型酸フッ化物、BaFeO<sub>2</sub>Fに着目し、その物性、局所構造について調べた。その結果、これまで立方晶構造だと考えられてきたBaFeO<sub>2</sub>Fは、その平均構造は立方晶構造であるものの、局所的に極性を持つ構造を有すること、またその局所構造に起因する寄生強磁性など特徴的な物性を示すことが明らかとなった。また、この結果は、酸フッ化物の物性、構造の評価には局所構造の解析が欠かせないことを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

陰イオンとして2種類の陰イオンを含む複合アニオン化合物は、2種類の陰イオンを含むことに起因する特異な物性、構造をしめす。当研究グループでは、複合アニオン化合物である、ペロブスカイト型酸フッ化物に着目し、その結晶構造、特に局所的な結晶構造について継続的に研究を進めてきた。その結果、これら酸フッ化物は平均構造と局所構造が異なっており、また、局所構造を反映した物性を示すことが明らかとなった。このことは、これまであまり検討されることがなかった局所構造の検討が、これら複合アニオン化合物の機能開拓、材料設計には欠かせないことを示しており、今後の研究に与える学術的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：Oxyfluorides containing oxide and fluoride ions as anions exhibit unique properties different from those of oxides and fluorides. In this study, we focused on perovskite-type oxyfluoride, BaFeO<sub>2</sub>F and investigated its physical properties and local structure. As a result, it was revealed that BaFeO<sub>2</sub>F, which had been considered to have a cubic structure, contained a locally polar structure and showed canted ferromagnetism due to its local structure. These results indicates that the local structure analysis is essential for evaluating the physical properties and structure of these oxyfluorides.

研究分野：無機固体化学

キーワード：複合アニオン 酸フッ化物 局所構造 二体相関関数 ペロブスカイト

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ペロフスカイト型化合物は、陽イオンを A、B、陰イオンを X とすると、化学式  $ABX_3$  で表され、酸化物、フッ化物では A、B イオンの組み合わせによって、正方晶、立方晶、直方晶、菱面体晶と構造が変化する。しかし、陰イオンに酸化物イオン、フッ化物イオンが同時に含まれる酸フッ化物では、A、B イオンの組み合わせによらず、ほとんどの化合物が立方晶となり、その原因は良くわかっていなかった。我々のグループではその原因を解明するために、立方晶ペロフスカイト型酸フッ化物の一つ、 $BaInO_2F$  に着目し、その局所構造を調べた。その結果、平均構造(一般的な方法で調べることができる結晶構造。ここでは局所構造と区別するため平均構造と呼ぶ)は立方晶であるものの、局所構造は A、B イオンの組み合わせを反映した、酸化物、フッ化物で見られる歪んだ構造であることが明らかとなった。

この結果は、ペロフスカイト型酸フッ化物を評価する場合には平均構造だけではなく局所構造の評価も重要であり、ペロフスカイト型酸フッ化物を機能性材料として開発していくためには局所構造を踏まえた検討が必要であることを示している。しかしながら、ペロフスカイト型酸フッ化物の局所構造はこれまでほとんど調べられていない。

### 2. 研究の目的

以上のことから、本申請研究では、 $BaInO_2F$  以外のペロフスカイト型酸フッ化物についてその局所構造を調べ、得られた知見を基に、局所構造を反映した材料設計指針を構築することを目的とした。また、ペロフスカイト型酸フッ化物の合成で得られた知見を基に、新規酸フッ化物の合成、機能開拓にも取り組んだ。

### 3. 研究の方法

高温高圧発生装置、低温フッ化法などを利用して、ペロフスカイト型酸フッ化物、層状ペロフスカイト型酸フッ化物、タングステンブロンズ型酸フッ化物の合成に取り組んだ。高純度試料が合成できたペロフスカイト型酸フッ化物、 $BaFeO_2F$  については、放射光粉末 X 線回折、飛行時間型粉末中性子線回折を行い、リートベルト解析を利用して平均構造を調べ、第二高調波発生 (SHG) 測定、磁気測定を行った。さらに、X 線二体相関関数 (Pair Distribution Function:PDF) 測定を行い、局所構造解析に取り組んだ。

### 4. 研究成果

#### (1) $BaFeO_2F$ 、 $Sr_{1-x}Ba_xO_2F$ の局所構造解析<sup>[1]</sup>

図 1 は  $BaFeO_2F$ 、 $Sr_{1-x}Ba_xO_2F$  の SHG 測定の結果である。図より、 $BaFeO_2F$ 、 $Sr_{1-x}Ba_xO_2F$  ( $x=0.9, 0.7$ ) において SHG 発振が確認された。SHG 発振は極性構造を持つ化合物で観察されることから、 $BaFeO_2F$ 、 $Sr_{1-x}Ba_xO_2F$  ( $x=0.9, 0.7$ ) の平均構造が立方晶以外の極性構造、もしくは、平均構造は極性のない立方晶であるものの、局所的に極性構造を含まれていることどちらかであると考えられる。そこで、 $BaFeO_2F$  について飛行時間型粉末中性子線回折を用いてその平均構造を詳細に検討した。その結果、平均構造は Fe イオンが理想位置から  $\langle 110 \rangle$  方向に変位した位置に等確率に分布した立方晶構造 (図 2) であることが明らかとなり、 $BaFeO_2F$  における SHG 発振は、局所的な極性構造を含んでいることが原因だと予想された。そこで、PDF 解析によって  $BaFeO_2F$  の局所構造を調べた。図 3 は  $BaFeO_2F$  の 200K における PDF である。図 3 右図からわかる様に、測定で得られた PDF は図 2 の平均構造では再現できなかった。特に一致が悪かった  $r < 4\text{\AA}$  で詳細に調べたところ (図 3 左図)、Fe と陰イオンの結合には 3 種類 (図中 I、II、III の 3 つのピークが 3 種類の結合に相当) あり、それぞれ長短の結合 (図 3 I、III のピーク) は、ある一定量の Fe イオンが、理想位置から陰イオンに向かって変位した位置にあることを示している。したがって、この理想位置から陰イオンに向かっ

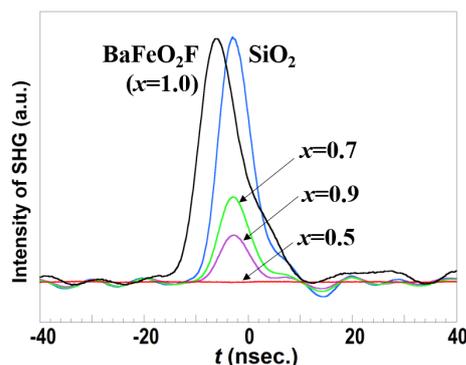


図 1  $BaFeO_2F$ 、 $Sr_{1-x}Ba_xO_2F$  の SHG 発振

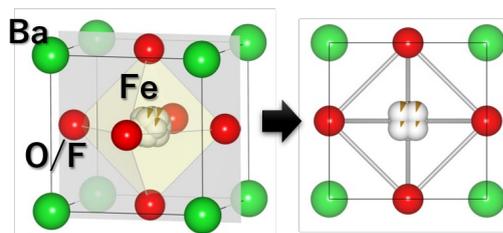


図 2 中性子回折から得られた  $BaFeO_2F$  の平均構造

て変位した Fe イオンが局所的な極性構造の原因だと結論付けられた。この様に、BaFeO<sub>2</sub>F も平均構造だけでは説明できない、局所構造に由来する特徴的な物性を有することが明らかとなった。これらの結果は、従来、立方晶構造だと考えられてきた BaFeO<sub>2</sub>F が極性構造を有していることを初めて明らかにした研究であり、その社会的意義は大きい。また、この研究は、BaInO<sub>2</sub>F と同様に、ペロフスカイト型酸フッ化物の材料設計のためには、局所構造の解析が欠かせない事を示した事例であり、今後の材料開発、機能開拓に大きな影響を与える研究になると考えている。

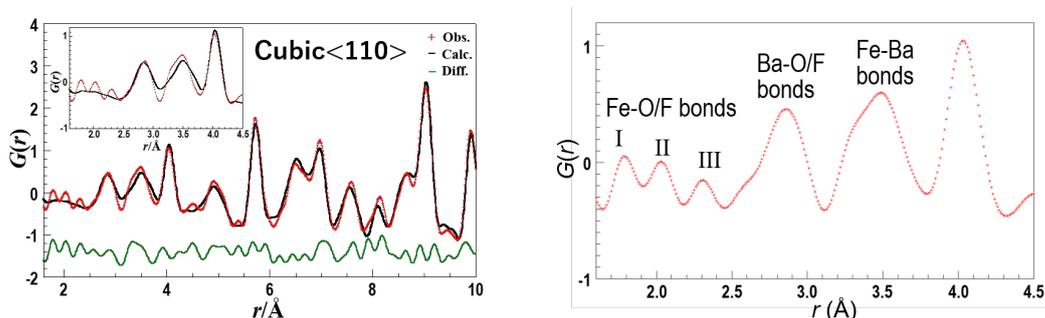


図3 BaFeO<sub>2</sub>F の  $r < 10 \text{ \AA}$  (左図)、 $r < 4.5 \text{ \AA}$  (右図) での PDF。左図、赤十字は実測値、黒線は図2の構造から予想される計算値。黒線は実測値を再現することができず、特に  $r < 4 \text{ \AA}$  では一致しない。右図では Fe と陰イオンの結合に相当する距離に3つのピークが確認できる。

[1] Katsumata *et al.*, *Chem. Mater.*, 2024, **36**, 3697-3704.

## (2) 新規層状ペロフスカイト型酸フッ化物、

Bi<sub>2</sub>M<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>M<sup>2+</sup>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub> の合成と構造解析層状ペロフスカイト型構造の一つである Aurivillius 型構造には、Bi<sub>2</sub>M<sup>5+</sup>O<sub>5</sub>F (M<sup>5+</sup>=Nb, Ta, V)、Bi<sub>2</sub>M<sup>4+</sup>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (M<sup>4+</sup>=Ti) の合成は報告されているものの、Bi<sub>2</sub>M<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>M<sup>2+</sup>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub> については合成の報告がない。そこで高温高压装置を利用して、Bi<sub>2</sub>M<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>M<sup>2+</sup>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (の合成に取り組んだ。その結果、6 種類の新規 Aurivillius 型酸フッ化物、Bi<sub>2</sub>M<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub> (M<sup>3+</sup>=Fe, Mn, Sc, V)、Bi<sub>2</sub>M<sup>2+</sup>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (M<sup>2+</sup>=Mg, Zn) の合成に成功した (図4)。現在これら試料の構造解析、固体 NMR を利用したフッ化物イオン位置の同定に取り組んでいる。また、これら化合物のキャラクタリゼーションに関する研究は、2024 年度より基盤研究 C 「3 価の陽イオンを含む Aurivillius 型酸フッ化物、Bi<sub>2</sub>MO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> の合成と極性の検討」として採用され、今後も継続的に研究を進めていく予定である。

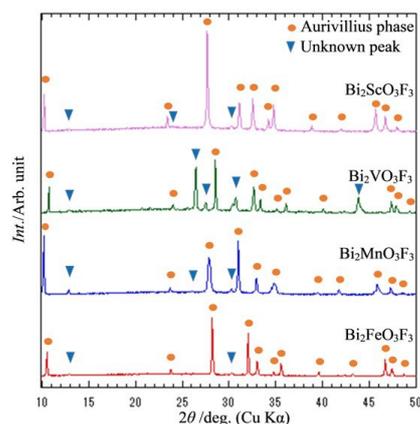


図4 Bi<sub>2</sub>M<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub> (M<sup>3+</sup>=Fe, Mn, Sc, V) の粉末 X 線回折図。Aurivillius 型構造の化合物の存在が確認できる。

## (3) 新規タングステンプロンズ型酸フッ化物の合成と光触媒活性の評価

Sn(II)は高温で Sn 金属と Sn(IV)に不均化するため、Sn(II)を含む酸化物の合成の報告は数少ない。そこで、低融点である SnF<sub>2</sub> を用い、低温で反応させることで、Sn(II)を含む酸フッ化物の合成を試みた。その結果、Sn<sub>0.33</sub>Ta(O,F)<sub>3.3</sub>、Sn<sub>0.33</sub>Nb(O,F)<sub>3.3</sub> の 2 種類の新規酸フッ化物の合成に成功した。また、Sn<sub>0.33</sub>Nb(O,F)<sub>3.3</sub> (SNOF) については光触媒活性について評価した。その結果、SNOF は可視光に反応する光触媒能を有することが明らかとなった (図5)。今後、これら化合物の構造決定に取り組むとともに、より詳細な触媒活性の評価についても進めていく予定である。

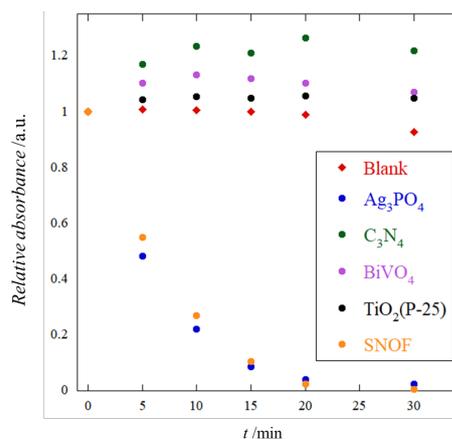


図5 可視光照射下での各光触媒によるメチレンブルーの分解の様子。Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> と SNOF では、時間とともにメチレンブルーが退色しており、光触媒として機能していることが確認できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Katsumata Tetsuhiro, Suzuki Ryo, Satoh Naoto, Oda Ryoya, Motoyama Shingo, Suzuki Shunpei, Nakashima Mamoru, Inaguma Yoshiyuki, Mori Daisuke, Aimi Akihisa, Yoneda Yasuhiro, Shan Yue Jin	4. 巻 36
2. 論文標題 Existence of Local Polar Domains in Perovskite Oxyfluoride, BaFeO <sub>2</sub> F	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 3697 ~ 3704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.3c03275	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 Ishii Tsubasa, Shan Yue Jin, Fujii Kotaro, Katsumata Tetsuhiro, Imoto Hideo, Baterdene Ariunaa, Tezuka Keitaro, Yashima Masatomo	4. 巻 53
2. 論文標題 Synthesis, crystal structure and investigation of ion-exchange possibility for sodium tellurate NaTeO <sub>3</sub> (OH)	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 5373 ~ 5381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d4dt00165f	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14件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Tetsuhiro Katsumata, Ryo Suzuki, Naoto Satoh, Ryoya Oda, Shingo Motoyama, Yoshiyuki Inaguma, Daisuke Mori, Akihisa Aimi, Yasuhiro Yoneda
2. 発表標題 Local Structure of Perovskite-type Oxyfluorides, BaFeO <sub>2</sub> F and BaInO <sub>2</sub> F
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA202 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 黄正航、勝又哲裕
2. 発表標題 新規六方晶タングステンブロンズ, SnxM(O,F)3 (M=Nb, Ta)の合成とキャラクタリゼーション
3. 学会等名 第39回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 越智優希、勝又哲裕
2. 発表標題 新規Aurivillius型酸フッ化物、 $\text{Bi}_2\text{FeO}_3\text{F}_3$ の構造解析と磁化測定
3. 学会等名 第39回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tetsuhiro Katsumata, Yuuki. Ochi, Yousuke Hamasaki, Takanori Mimura, Yoshiyuki Inaguma
2. 発表標題 Synthesis and structure of Aurivillius oxyfluorides, $\text{Bi}_2\text{M}_3\text{O}_3\text{F}_3$ (M=Fe, Mn, Sc, V)
3. 学会等名 26TH CONGRESS AND GENERAL ASSEMBLY OF THE INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY(IUCr2024) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tetsuhiro Katsumata, Yoshiyuki Inaguma, Yasuhiro Yoneda
2. 発表標題 Investigation of local structure for perovskite-type oxyfluorides by X-ray PDF technique
3. 学会等名 The International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS Processing, Fabrication, Properties, Applications (Thermec ' 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 勝又哲裕、鈴木涼、佐藤直人、小田凌也、本山真伍、稲熊宜之、森大輔、相見晃久、米田 安宏
2. 発表標題 ペロフスカイト型酸フッ化物、 $\text{BaFeO}_2\text{F}$ の局所構造
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yoshiyuki Inaguma, Tetsuhiro Katsumata, Shitaro Kobayashi, Shougo Kawaguchi
2. 発表標題 In-situ studies of synthesis of oxy-fluorides and fluorides using solid-state fluorine sources
3. 学会等名 26TH CONGRESS AND GENERAL ASSEMBLY OF THE INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY(IUCr2024) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 稲熊 宜之、山本 和広、三村 和仙、勝又 哲裕、小林 慎太郎、河口 彰吾
2. 発表標題 新規複合酸フッ化物の合成および反応挙動の解明
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黄 正航、勝又 哲裕
2. 発表標題 新規六方晶タングステンブロンズ $\text{Sn}_x\text{M}(\text{O},\text{F})_3$ (M=Nb, Ta)の構造解析
3. 学会等名 日本セラックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 越智 優希、勝又 哲裕
2. 発表標題 Aurivillius型酸フッ化物 $\text{Bi}_2\text{FeO}_3\text{F}_3$ の構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 勝又 哲裕、稲熊 宜之、米田 安宏
2. 発表標題 正方晶ペロブスカイト型酸フッ化物、AgTiO <sub>2</sub> Fの局所構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黄 正航、勝又 哲裕
2. 発表標題 新規六方晶タングステンブロンズSn <sub>x</sub> M(O,F) <sub>6</sub> (M=Nb, Ta)の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 越智 優希、勝又 哲裕
2. 発表標題 Bi <sub>2</sub> M <sub>3</sub> +O <sub>3</sub> F <sub>3</sub> の高圧合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Katsumata, Y. Inaguma, D. Mori, A. Aimi, Y. Yoneda
2. 発表標題 Synthesis and local structure of perovskite-type oxyfluorides
3. 学会等名 3-day International Conference on Materials Science (招待講演) (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	稲熊 宜之  (Inaguma Yoshiyuki)	学習院大学・理学部・教授	
研究協力者	植田 紘一郎  (Ueda Kouichirou)	学習院大学・理学部・助教	
研究協力者	米田 安宏  (Yoneda Yasuhiro)	日本原子力研究開発機構・環境・構造物性研究グループ・グループ長	

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
---------	---------