

令和元年5月17日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05944

研究課題名(和文) 複合アニオン化合物のアニオン配列と物性制御に関する基礎研究

研究課題名(英文) Study of anion arrangement and physical properties for mixed anion compounds

研究代表者

森 大輔 (MORI, Daisuke)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00432021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では複合アニオン化合物のアニオン配列と物性について、圧力をパラメーターとして、合成条件、組成、構造と物性との相関を明らかにし、固体化学的知見を得ることを目的とした。試料の合成には高圧合成および水熱合成を用いた。200℃での水熱合成により合成したMn<sub>2</sub>V<sub>0.4</sub>Fはフッ素の不規則配列を持つことが分かり、合成条件の違いによりフッ素の配列が異なることが明らかとなった。その他の複合アニオン化合物についても、高圧下での相関関係を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複合アニオン化合物はアニオンの置換に伴いカチオン-アニオン間の化学結合が共有結合性またはイオン性へと変化することで、新しい物性の発現や特性の向上が期待される。本研究では温度、圧力などの合成条件の違いにより異なるアニオン配列を持つ物質の合成に成功した。得られた物質はアニオンの配列に起因した物性を示したことから、今後、より詳細に合成条件とアニオン配列との相関についての知見を得ることで、新しい機能性物質の創成が期待される。

研究成果の概要(英文)：The relationship between synthesis conditions, compositions, anion arrangements and physical properties of mixed anion compounds were investigated under a high-pressure condition using high-pressure synthesis and hydrothermal synthesis. Mn<sub>2</sub>V<sub>0.4</sub>F synthesized by hydrothermal synthesis at 200℃ has the disorder arrangement of fluorine, which demonstrated that the difference of synthesis conditions affected the anion arrangement leading to the variation of physical properties. The phase relation of other mixed anion compounds under high pressure were also investigated.

研究分野：固体化学

キーワード：高圧合成 複合アニオン

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

構成カチオンの違いにより様々な性質を示す酸化物は、大気中で安定であり、合成も比較的容易であることから、機能的材料として電気伝導体、誘電体、磁性体、触媒、蛍光体など幅広い分野で研究および実用化が進められてきた。これらの機能的酸化物の特性向上にあたり、様々なカチオン組成を持つ物質が合成されてきたが、価数やイオン半径等の制約もあり、単純な組成においては考えられるほとんどの物質が報告されている。そこで、近年、異なるアニオンを組み合わせた複合アニオン化合物に注目が集まっている。複合アニオン化合物では、アニオンの組み合わせにより様々な組成の新しい物質やアニオンの価数の違いによりこれまでとは異なるカチオン組成を持つ物質の合成が期待される。また、複合アニオン化合物ではアニオン置換に伴いカチオン-アニオン間の化学結合が共有結合性またはイオン性へ変化することで、物性変化や特性の向上が期待される。これまでに複合アニオン化合物においても、強誘電体、超伝導、光触媒活性など興味深い特性が報告されている。一方で、リチウム二次正極電池材料においても、正極材料中の骨格構造の安定性には共有結合性が、放電電位やイオン拡散が関係する出力特性にはイオン結合性が関与しており、アニオンの組成、配列の制御により、構造中で局所的に結合性をコントロールできれば、現在の酸化物正極材料ではトレードオフとなっている出力、容量などの特性と耐久性、安全性との両立が期待できる。また、磁性材料においては、アニオン配列を制御し、磁気相互作用の強さや次元性を変化させることでフラストレーションなどが生じ、新しい物性の発現が期待できる。

高容量、高電位の二次電池正極材料として期待されている  $A_2MPO_4F$  化合物は構成イオンの違いにより、大きく3つの構造に分けられる。 $Na_2MnPO_4F$  は単斜晶をとり、 $MnO_4F_2$  八面体と  $PO_4$  四面体がフッ素を介して頂点共有している。 $Li_2MPO_4F$  ( $M=Co, Ni$ ) は斜方晶をとり、稜共有した  $MO_4F_2$  八面体の一次元鎖が  $PO_4$  四面体と頂点共有した構造をとる。また、 $Na_2MPO_4F$  ( $M=Fe, Co, Ni$ ) は斜方晶をとり、 $MO_4F_2$  八面体が面と頂点共有した一次元鎖もしくは稜共有した一次元鎖を形成し、 $PO_4$  四面体と頂点共有することで擬二次元層状構造を形成している。一方、フッ素配列に着目すると  $Na_2MnPO_4F$  と  $Na_2MPO_4F$  ( $M=Fe, Co, Ni$ ) ではフッ素が八面体鎖に沿って直線的に配列しているのに対し、 $Li_2MPO_4F$  ( $M=Co, Ni$ ) ではフッ素と酸素が交互に配列している。このように  $A_2MPO_4F$  は構成イオンにより構造やフッ素配列に違いが生じる。また、擬二次元層状構造をとる  $A_2MPO_4F$  の電気化学特性は、 $Na_2FePO_4F$  は放電容量 115 mAh/g と比較的良好な特性を示すのに対し、 $Na_2CoPO_4F$  は 30 mAh/g 程度の放電容量しか示さない。また、 $Na_2NiPO_4F$  は電気化学的に不活性である。このように  $A_2MPO_4F$  の構造、アニオン配列、電気化学特性は構成イオンにより大きく変化する。

これまでに擬二次元層状構造を持つ  $Na_2CoPO_4F$  について、3 GPa の圧力下、600 °C で焼成することで新規高压相の合成に成功した。高压相の構造は常圧相の二次元層状構造から稜共有した  $CoO_4F_2$  八面体の一次元鎖と  $PO_4$  四面体が頂点共有した三次元骨格構造へと大きく変化した。また、フッ素の配列は常圧相では八面体鎖に沿ってフッ素が直線的に配列しているのに対し、高压相ではフッ素と酸素が交互に並ぶ配列に変化した。 $Na_2CoPO_4F$  の磁化率測定の結果、常圧相と異なり 11 K で明確な反強磁性転移が見られた。また、磁化測定の結果、ヒステリシスなどの強磁性的な挙動は見られず、常圧相で観測された弱強磁性の消失が観測された。これは擬二次元層状構造から三次元骨格構造への変化に伴い、 $MO_4F_2$  八面体の配列が変化したためと考えられる。上述のように  $A_2MPO_4F$  はカチオンの大きさにより構造が大きく変化する。高压下ではアニオンとカチオンの圧縮率の違いにより、常圧下とは異なる構造をとることが可能となる。よって、高压合成や水熱合成など圧力を利用した合成により、これまでは新しい構造、特性を持つ物質が得られる可能性がある。

### 2. 研究の目的

フルオロリン酸塩化合物はイオンの大きさだけではなく圧力の変化により構造変化を生じ、物性が変化する。圧力を変化させることで、カチオンとアニオンの相対的な大きさを変化させることができれば、これまでとは異なる構造や物性を示す化合物が得られる可能性がある。本研究では、わずかなイオン半径の違いにより幅広い構造変化を示し、リチウム、ナトリウム二次電池正極材料および磁性材料として注目されている  $A_2MPO_4F$  などのフルオロリン酸塩化合物を中心に、高压合成法、水熱合成法など圧力を利用した合成を行い、組成と圧力をパラメーターとしてフルオロリン酸塩化合物の構造、アニオン配列と物性との相関を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

$Na_2CoPO_4F$  は固相法により合成した。まず、 $NaCO_3$ 、 $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$ 、 $(NH_4)H_2PO_4$  を原料として用い、秤量、混合後、350 °C、750 °C でそれぞれ6時間、12時間の焼成することにより  $\alpha$ - $NaCoPO_4$  を得た。得られた  $\alpha$ - $NaCoPO_4$  と NaF を混合後、白金るつぼ中で、大気雰囲気下、600 °C、計 24 時間焼成することにより  $Na_2CoPO_4F$  の常圧相を得た。その他のフルオロリン酸塩についても固相法により合成を行った。得られた試料を金カプセル中に封入し、パイロフィライト製の圧力媒体中に設置した。電極として Mo 板および SUS リング、ヒーターとしてスリーブ状のカーボン、絶縁体として NaCl 製のスリーブとディスクを用いた。作製した高压セルを用いて、キュービックマルチアンビル型高压装置を用いて、3-7.5 GPa の圧力下で焼成を行った。

得られた試料の同定は粉末 X 線回折測定により行った。また、SEM-EDX 観察により試料の外形観察と組成分析を行った。

$Mn_2VO_4F$  は原料として  $NH_4F$ ,  $(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$ ,  $V_2O_5$  を 4:4:1 のモル比で用いた。蒸留水に溶解させた原料を耐圧容器中に封入し、 $200^\circ C$ 、2 週間の条件で水熱合成を行った。得られた試料の同定は粉末 X 線回折測定により行った。SEM-EDX 観察により試料の外形観察と組成分析を行った。単結晶 X 線構造解析および粉末 X 線リートベルト解析により構造の決定および精密化を行った。磁化率測定は 1 kOe の磁場下、5 - 300 K の温度範囲で、磁化測定は温度 5 K、-10 - 10 kOe の磁場下で SQUID 磁束計を用いて行った。比熱測定は 2-300 K の温度範囲で、PPMS(カンタムデザイン社)を用いて、緩和法により行った。

#### 4. 研究成果

$Na_2CoPO_4F$  について、これまでに 3 GPa,  $600^\circ C$  で高压相に転移することを明らかとなった。その際、さらに高い圧力で別の高压相が存在する可能性が示唆されたため、より高い圧力下で  $Na_2CoPO_4F$  の相関係について調べた。7.5 GPa,  $600^\circ C$  で高压合成した試料では、3 GPa とは異なる XRD パターンが得られた。3 GPa のパターンと比べて反射がブロードであることから、より高压で安定相が存在し、減圧時に高压安定相が不安定になることで相転移が進行したと考えられた。また、より高温で合成を行ったところ、得られた XRD パターンは 7.5 GPa,  $600^\circ C$  の試料のものと反射位置が一致し、反射がシャープになったことから得られた相は減圧に伴う高压相の分解により生成した相ではなく、7.5 GPa での安定相であることが明らかとなった。現在のところ、詳細な構造は分かっておらず、構造解析が今後の課題である。また、誘電率、磁性などの物性評価を行う。 $A_2MPO_4F$  ( $A=Li, Na, M=遷移金属$ ) 化合物について、高压合成の条件を検討し、相関係を調べた。しかし、常圧相から大きな変化が見られないまたは、岩塩型相を含む混合物へと分解が見られ、新規相の合成には至らなかった。Mg 系のフルオロリン酸塩について 3GPa で焼成した場合、焼成温度の上昇に伴い格子定数の変化や結晶性の増加が確認されたが、構造変化に由来する X 線回折パターンの変化は見られなかった。一方で 7.5 GPa で焼成した場合、回折パターンのブロードニングおよび強度比や反射の位置などの回折パターンの変化が見られた。これらの結果から、7.5 GPa では圧力による相変化が生じている可能性が示唆された。

$Mn_2VO_4F$  は水熱法により合成した。数百マイクロメートルサイズのオレンジ色の  $Mn_2VO_4F$  結晶および茶色の  $Mn_2V_2O_7$  結晶が得られた。EDX 分析によりこれらの結晶の組成はそれぞれ、Mn:V:F が 2:1:1、Mn:V が 1:1 であることを確認した。原料に NaF を用いた場合でも同様に  $Mn_2VO_4F$  が得られた。また、Sanjeeva らの報告では  $580^\circ C$  では少量しか試料が得られなかったことから、 $Mn_2VO_4F$  の合成には合成温度が重要なパラメーターであり、比較的低温で生成することが分かった。

$Mn_2VO_4F$  の単結晶 X 線回折の結果、消滅則から空間群は  $C2/c$  もしくは  $Cc$  であることが示唆された。そこで中心対称性を持つ空間群  $C2/c$  を用いて結晶構造解析を行った。大部分の原子位置はチャージフリッピング法により決定し、差フーリエにより酸素の位置を決定した。Fig. 1 に  $Mn_2VO_4F$  の構造を示す。 $Mn_2VO_4F$  はトリプライト型構造を取り、 $VO_4$ 四面体と  $Mn(O,F)$ 多面体が  $[101]$ 方向と  $[010]$ 方向に三次元的に連なった骨格構造を形成していた。これは既報の  $580^\circ C$  の高温で合成された  $Mn_2VO_4F$  の構造と同様であった。一方でフッ化物イオンの位置に関しては違いが見られた。よって、水熱合成条件の違いによりアニオンの配列に違いが生じることが明らかとなった。O と F については結合原子価や異方性原子変位パラメーターに異常な値は見られなく、結合原子価より O と F を明確に区別することができた。本研究で合成した  $Mn_2VO_4F$  は不規則配列したフッ化物イオンが  $[001]$ 方向にジグザグ鎖を形成していた。Mn-O 間の結合距離は  $2.090 \text{ \AA}$  から  $2.165 \text{ \AA}$  であり、一様な結合距離を持つことが分かった。一方で、Mn-F 間距離はイオン半径より想定される距離より短い  $1.911 \text{ \AA}$  と長い  $2.390 \text{ \AA}$  の二種類が存在することが分かった。これはマンガンの 5 配位または 6 配位をとり、フッ素の規則的な配列を持つ  $Mn_2PO_4F$  とは異なる傾向であった。Mn1 サイトと Mn2 サイトの結合原子価はそれぞれ 2.022 と 2.142 であり、マンガンの二価であることが確認できた。また、 $VO_4$ 四面体の V-O 結合距離は  $1.694 \text{ \AA}$  から  $1.709 \text{ \AA}$  で有効イオン半径より想定される  $1.735 \text{ \AA}$  と比較して短い値とな

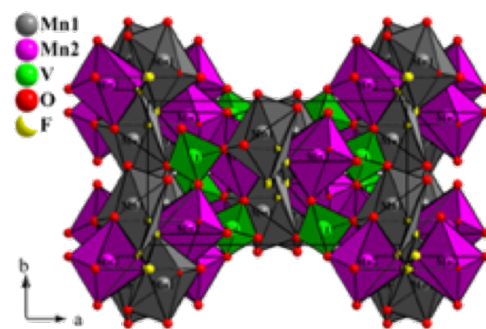


Fig.1  $Mn_2VO_4F$  の構造

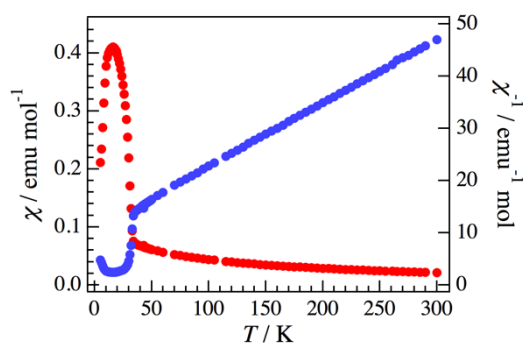


Fig.2  $Mn_2VO_4F$  の磁化率と逆磁化率の温度依存性

った。一方で、バナジウムの結合原子価は5.28となり形式電荷である5価とよい一致を示した。

$\text{Mn}_2\text{VO}_4\text{F}$  の磁化率の温度依存性および磁化の磁場依存性を Fig. 2、Fig. 3 にそれぞれ示す。磁化率測定、 $\text{Mn}_2\text{VO}_4\text{F}$  は 50 K 以上では常磁性的な挙動を示した。また、30 K 以下で磁化率の急激な増加および 16 K 以下での減少が見られた。50 K 以上の温度領域でキュリー・ワイスフィッティングの結果、有効磁気モーメントは  $5.75 \mu_B$  となり、スピン相互作用のみを考慮した場合のマンガンの高スピン配置の理論値である  $5.92 \mu_B$  と近い値となった。また、ワイス温度は  $-88 \text{ K}$  となり磁氣的相互作用は反強磁性であった。一方、スピン相互作用は反強磁性的であるのに関わらず、磁化曲線には 16 K 以下で明確なヒステリシスが見られ、 $\text{Mn}_2\text{VO}_4\text{F}$  は低温で強磁性的な挙動を示した。比熱測定の結果、長距離磁気秩序に対応する転移のエントロピー変化は  $2.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と予想される値よりも大幅に小さかった。よって、 $\text{Mn}_2\text{VO}_4\text{F}$  では短距離磁気秩序が生じているか、フラストレーションにより長距離磁気秩序が抑制されていると考えられる。また、 $\text{Mn}_2\text{VO}_4\text{F}$  のキュリー温度  $-88 \text{ K}$  は同様に稜共有した  $\text{MnO}_6$  八面体鎖を持つ  $\text{AgMnVO}_4$  の  $-62 \text{ K}$  よりも小さい。これは  $\text{Mn}_2\text{VO}_4\text{F}$  中の磁氣的相互作用に関係する Mn-(O, F)-Mn 距離が短いことと一致する。また、33 K 以下での磁化率の急激な上昇は弱強磁性の発現によるものと考えられる。よく似た挙動は  $\text{LiNbO}_3$  型構造を持つ  $\text{Mn}_2\text{FeMO}_6$  ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) の  $R3c$  相においても見られる。 $\text{Mn}_2\text{FeMO}_6$  ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ) では  $\text{Mn}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  を含む  $\text{MO}_6$  八面体は頂点共有、稜共有、面共有で連なっている。180°と90°の  $\text{Mn}^{2+}$ -(O,F)- $\text{Mn}^{2+}$  間の交換相互作用は反強磁性的と考えられる。実際に頂点共有したマンガンの配位多面体を含む  $\text{MnTiO}_3$  や  $\text{MnSnO}_3$ 、 $\text{MnTaO}_2\text{N}$  や稜共有したマンガンの配位多面体を持つ  $\text{MnWO}_4$  では反強磁性的な相互作用が観測されている。 $\text{Mn}_2\text{VO}_4\text{F}$  では2つのサイトのマンガンは稜共有によりジグザクに連なった一次元鎖を形成しており、磁氣的相互作用は酸素やフッ素との結合性の違いに影響される。加えて、フッ化物イオンの不規則配列はマンガンの配位多面体の連結や形状を複雑なものにしている。このような磁気相互作用の強さの違いや構造の複雑性が磁氣的相互作用の競合を引き起こしていると考えられ、これらのフラストレーションがスピンのキャントによる弱強磁性の発現に寄与していると考えられる。よって、本研究では水熱合成条件の違いにより  $\text{Mn}_2\text{VO}_4\text{F}$  のアニオン配列に変化が見られ、磁性に影響することが明らかとなった。

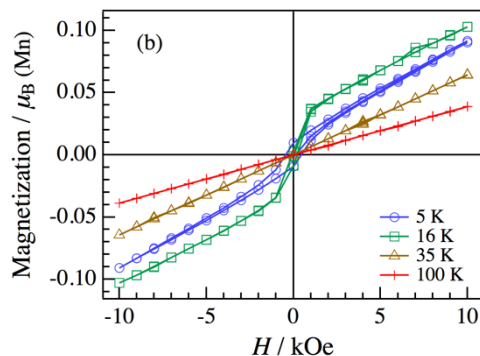


Fig.3  $\text{Mn}_2\text{VO}_4\text{F}$  の磁化曲線

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Daisuke Mori, Hamdi Ben Yahia, Masahiro Shikano, Nobuyuki Imanishi, Yoshiyui Inaguma, Illas Belharouak  
Low temperature synthesis, structure and magnetic properties of  $\text{Mn}_2[\text{VO}_4]\text{F}$   
Journal of Asian Ceramic Societies, 5 (2017) 460-465 (査読有り)  
10.1016/j.jascer.2017.10.002

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

#### (2)研究協力者

研究協力者氏名：稲熊 宜之

ローマ字氏名：(Inaguma Yoshiyuki)

研究協力者氏名：鹿野 昌弘

ローマ字氏名：(Shikano Masahiro)

研究協力者氏名：ベン・ヤヒア ハムディ

ローマ字氏名：(Ben Yahia Hamdi)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。