

トンネル構造を有するマンガンホランダイト酸化物へのイオン導入 Ion-insertion into the tunnel structure of a Hollandite-type manganese oxide

加藤治一^{(a)*}、尾浦翔梧^(b)

KATO Harukazu^(a), OURA Shogo^(b)

^(a) 高知大学工学部 数学物理学科; 〒780-8520 高知県高知市曙町 2-5-1

^(b) 高知大学総合人間自然科学研究科 (修士課程) 理学コース 物理科学分野; 〒780-8520
高知県高知市曙町 2-5-1

*corresponding author: katoharu@kochi-u.ac.jp

要旨

その骨格構造に遷移金属元素の一次元鎖を有し、かつナノトンネルを内包するような結晶構造をとるホランダイト型化合物の合成およびトンネル内へのイオン導入を行った。本研究では特にマンガンを含む系 $A_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ について、ナノトンネル内にイオンを含まない中間化合物を一旦作成した後、それをバリウム硝酸化物と混合し、最適化された反応条件のもと固相反応させることで系内へイオンを導入した。組成式当たり $x < 0.5$ の任意量のイオンを化合物のナノトンネルに外的に挿入することに成功した。

1. 序論

低次元結晶においては、電子の揺らぎが増強されることを反映して通常の三次元系では見られないような新規な秩序や量子的な相が発現しうる。例えば純粋な一次元鎖においては、通常の三次元系で見られるような金属状態は不安定である[1]し、均一な最近接原子同士の相互作用を考えるもっとも単純な模型においてすら、格子系と結合していわゆる Spin Peierls 転移[2]を起こしたり、各原子サイトの電子数が偶数の時は量子的な一重項状態が安定になったりする[3]。このような新規相の発見や素因の追求は強相関物理の大きなトピックスであろう。

一般組成式 $A_xM_8O_{16}$ (A : 非磁性元素, M : 遷移金属元素)で表され、ホランダイト型とよばれる結晶構造をもつ化合物群が知られている。 M サイトの原子は MO_6 八面体を形成し互いに稜を共有しながら一次元に配列する。その結果、 M 原子は図 1 (a) のような zig-zag 一次元二重鎖を形成する。そこに d 電子が存在する場合、低次元磁性が期待される。この二重鎖が c 軸方向に柱の様に並び互いに組み合わされることで図 1 (b) のような大きなトンネル様空隙 (ナノトンネル) が生じ、非磁性イオン A がそのトンネル中に入る。 A イオンは一般に化学不定比性があり、組成式あたり $0 < x < 2$ の範囲を取りうる。

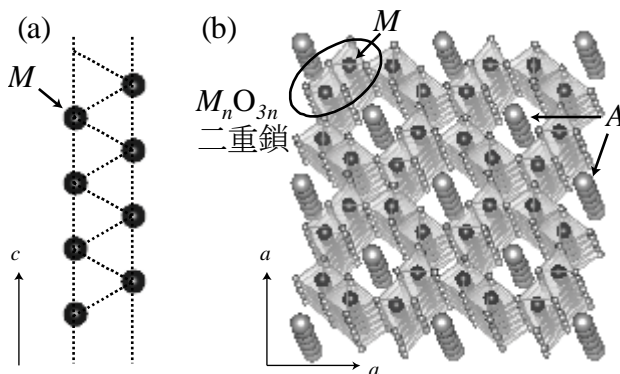


図 1 ホランダイト型結晶構造

トンネル内の非磁性イオンの量を調整すると、それに応じて遷移金属元素 M の平均価数すなわち一次元鎖に存在する電子数が変化する。ここに新規相が発現する余地がある。実際、 A イオンとして Bi が入ったバナジウムホランダイト $Bi_xV_8O_{16}$ においては、イオン量 x が $x \leq 1.7$ のときは金属であるものの、 $x = 1.77$ の近傍でのみ、言い換えるとバナジウムの形式価数が $+10/3$ になり、サイトあたり平均の d 電子数が $1+1/3$ である近傍においてのみ金属絶縁体転移が起こることが知られている[4]。低温の絶縁相は電荷・軌道秩序を伴い一部のスピンの一重項に落ち込んだ量子液体相であると報告されている[5]。なおこの秩序パターン[6]は、別のホランダイト型バナジウム酸化物 $K_2V_8O_{16}$ (平均の d 電子数が $1+1/4$ 個) において現れるそれ[7]とは異なっている。両化合物においてバナジウム原子の配列はほぼ同型であり、 d 電子の数によって現れる量子相が大きな影響を受けうることが暗示される。

マンガンを含むホランダイト型化合物 $A_xMn_8O_{16}$ の人工合成については、これまでにいくつかの報告例がある。例えば Ishiwata らは $Ba(NO_3)_2$ および Mn_2O_3 を原料とし、さらに KCl を Mn に対して 12 mol 倍添加して $900^\circ C$ で固相反応を行うことで $Ba_{1.2}Mn_8O_{16}$ の粉末体試料を得たと報告している[8]。他にも、 $BaMnO_3$ に KCl と $NaCl$ をわずかに混合して $800^\circ C$ で 5 時間加熱することで $Ba_{1.08}Mn_8O_{16}$ の単結晶が得られている[9]。一般に、ホランダイト型化合物に関して、酸化物原料から直接の過程により対象相を得ようとする、トンネル内に入りうるイオンの組成量 x が限定されることが多い[10,11]。大里らは $Ba(NO_3)_2$ および $MnCO_3 \cdot nH_2O$ をモル比を変えて混合し $880^\circ C$ の温度で各々固相反応をおこなうことで、 Ba イオンの仕込み組成量が組成式で $1.23 < x < 1.36$ の範囲でホランダイト相の単相が得られたと報告している[10]。武田は、本著者の一人 (加藤) とともに、 $Ba(NO_3)_2$ および MnO_2 を原料としてそこに KCl および $NaCl$ を相応量混合したものを $800^\circ C$ で焼成を行い、 Ba の組成が $1.0 < x < 1.5$ の比較的広い範囲で $Ba_xMn_8O_{16}$ の単相粉末試料を得ている[11]。

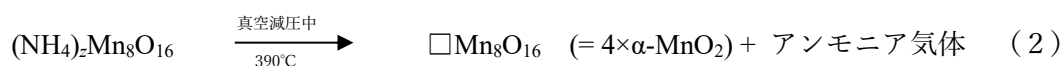
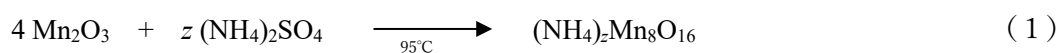
ホランダイト相においては一次元鎖を有する骨格構造とトンネル内イオンは比較的独立

であると見なせる。トンネル内非磁性イオンの不定比量をコントロールできれば、一次元鎖の構造を保ったまま、磁性元素の価数（d 電子数）を微細に調整することができるだろう。そこに新規相が発現する可能性は十分にあるかもしれない。本研究ではそのような想定のもと、マンガンホランダイト化合物 $Ba_xMn_8O_{16}$ を対象に試料合成を行い、トンネル内の Ba イオンの組成量を変化させた化合物を得ることを目指した。特に本研究では、トンネルの中にイオンが全く入っていないホランダイト相を中間化合物として一旦生成し、そこにバリウム硝酸化物を添加して固相反応を行わせることにより、トンネル内にイオンを挿入できないか試みている。中間化合物の合成過程で骨格部分が一度形成されてしまえばその後、外的な力によりトンネル内イオンの量を制御することが可能かもしれない、というのが基本戦略である。

なお、本稿は 2019 年に科研費報告書として報告された成果[12]を下敷きに、より最適な合成条件を探索し詳細な結果を更新したものである。

2. 実験方法

合成過程を次の 3 ステップに分ける。



まず、(1)式に表されるような、アンモニウムイオンがトンネル内に入ったホランダイト化合物 $(NH_4)_z Mn_8O_{16}$ の作成について述べる。wet method 法を採用し、先行文献[13]を参照しながら、より良質の化合物を得るために条件の改善を行った。約 5mol/l 程度の硫酸水溶液に硫酸アンモニウム $(NH_4)_2SO_4$ を約 20g 加え、溶液の入ったビーカーを $95^\circ C$ に加熱したホットプレート上に置く。その後 3g の Mn_2O_3 を加えて攪拌しながら 72 時間保持する。その後ビーカーを氷水につけて急冷することで粒径の大きな固体を得た。ろ過によって固形物を取り出し、純水を使ってよく洗浄し乾燥させることで $(NH_4)_z Mn_8O_{16}$ を得た。次に(2)式のように、得られた $(NH_4)_z Mn_8O_{16}$ からトンネル内のアンモニアイオンおよび wet method から残余の水分・硫酸等を取り除くために、先行文献[13]を参考にして以下を行った； 試料を石英ガラス管中に入れて真空中に減圧しながら $390^\circ C$ で 72 時間加熱し、一度室温まで冷却して大気中で混ぜなおし、その後再び真空中に減圧しながら $390^\circ C$ で 72 時間加熱した。ここで得られたものを中間化合物と以下よぶ。なお本稿においては、トンネル内に全くイオンを含まないホランダイト化合物について、組成式から他の化合物との類推がききやすいように「 $\square Mn_8O_{16}$ 」と表記してある（ \square はイオンを含まないという意）。これは $\alpha - MnO_2$ として知られる化合物と同一である。このようにして得られた中間化合物とバリウム硝酸塩をそれ

ぞれ混合し、開放大気中、低温で固相反応させた（反応式（3））。中間化合物と硝酸塩のモル比を固定した上で反応温度を変化させた場合と、反応温度を固定してモル比を変化させた場合をそれぞれ試行した。各々の試行について、48 時間毎に試料を室温まで徐冷してとりだし、良く混ぜたのちに同温度で再焼成するという操作を最大 4 回繰り返した。

生成した化合物の相同定は粉末 X 線回折によって行った。試料をガラス試料板に薄く均一に塗布し、Rigaku 社の X 線回折装置 RINT-2200 を用いて測定を行った。

3. 実験結果

3.1 $\square\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ の合成

得られた中間化合物に対して粉末 X 線回折測定を行った結果、ホランダイト相として報告のある回折図形と類似のものが得られた（図 2）。指数づけできない他の回折ピークは見られず、単相のホランダイト型結晶構造をもつ化合物が得られたことがわかる。正方晶の指数付けのもと、各回折線の位置を得られたデータにローレンツ型関数を適用して決めたいうえで、格子定数を求めた。144 時間焼成して得られた中間化合物に対しては $a = 10.282(10)$ Å、 $c = 2.862(2)$ Å であった。この値は過去の文献[13]のそれと一致する。また、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ について決定された値 ($a = 9.849(8)$ Å、 $c = 2.852(2)$ Å) と比較すると、とくに a 軸方向（トンネルと直角方向）の膨張が顕著であることがわかる。ホランダイト構造が、正の電荷をもったトンネル内イオンに対して全般に負の電荷を有する骨格構造が引き寄せられ安定化されているとみなすと、正のトンネル内イオンが系から取り除かれることで骨格構造がゆるみ、格子が膨張していると考えられる。図 2 の内挿図は X 線回折図形の一部を拡大したものである。黒が $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ に対するものであり、それを 72 時間（赤）144 時間（青）真空中においた中間化合物についてのものと比較した。中間化合物の回折パターンにおいては、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ のそれとくらべて、反応時間とともに全般に回折ピークが低角側にシフトしていく。これは反応時間とともにアンモニアイオンが欠損していき、それに伴って格子が広がったことを示している。144 時間以上真空中での焼成を続けてもピーク位置はそれ以上変化しなかったことから、得られた中間化合物はトンネル内にアンモニアイオンが全てなくなった理想的な $\square\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ であると考えられる。

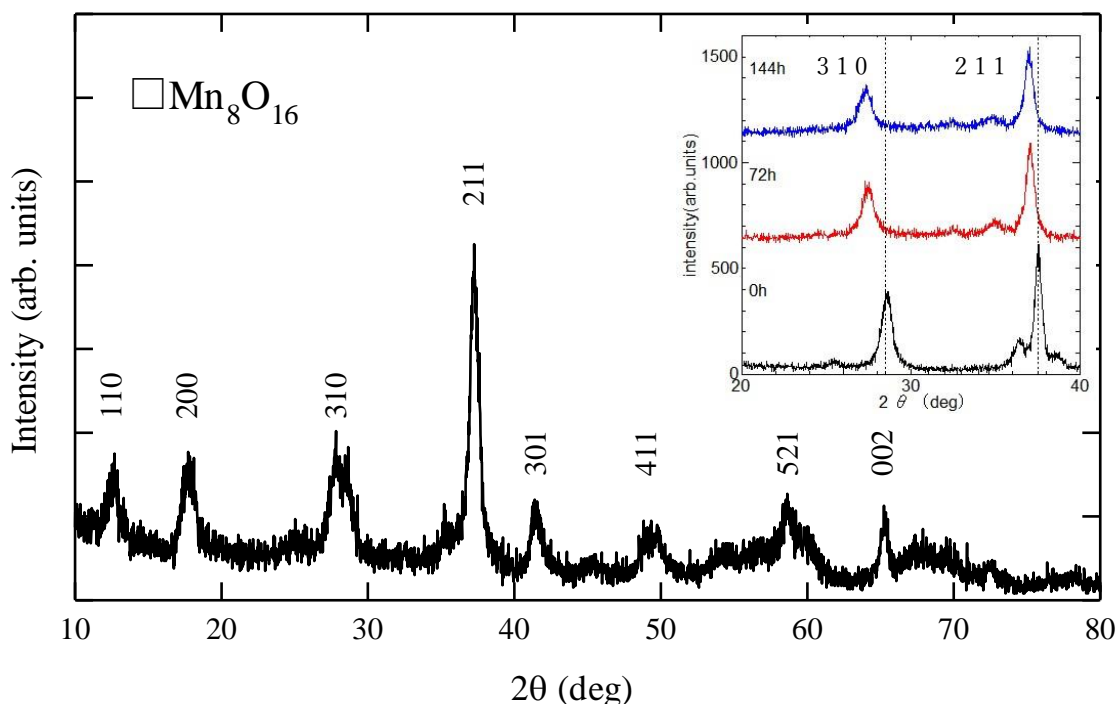


図2 中間化合物の X 線回折図形。正方晶を仮定してミラー指数を振ってある。
内装図は $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ および中間化合物 $\square\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ の X 線回折図形 (拡大)

アンモニアイオンの離脱に伴い、化合物中のマンガンは酸化され、 $\square\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ では Mn^{4+} になる。一般に高温になるにつれ Mn^{4+} は熱力学的に不安定になる。実際ここでも中間化合物を得る過程で焼成温度を $\sim 400^\circ\text{C}$ 以上に上げると、ホランダイト相が急速に不安定になり一部に低価数のマンガンを含む相 (Mn_3O_4 等) が得られるようになる。

3.2 $\text{Ba}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ の合成

ホランダイトの組成式で $x = 1$ の化合物を作成すべく、中間化合物を $\square\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ として $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ と 1:1 モル比になるように秤量・混合し 370°C 、 390°C でそれぞれ固相反応させた。X 線回折図形をみたところ、焼成サイクルごとに原料硝酸化物によるピークが消失していく一方、ホランダイト相について期待されるパターンはその概形を保ったまま徐々に高角側にシフトしていき、そのピーク位置は 3~4 回のサイクルで一定の値に到達する。図 3 に最終的に得られた化合物について回折図形の一部を示す。ピーク位置は中間化合物のそれとくらべて高角側にシフトしており、得られた化合物ではホランダイト相の格子が収縮していることが示される。対照群として、中間化合物のみを同じ条件で加熱してもこのような格子収縮はおきない。中間化合物を論じた際に示したように、トンネル内イオン量と格子定

数は負の相関関係があるため、格子の収縮はトンネル内に一定量のイオンが挿入されたことを示している。つまり、中間化合物として $\square\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ を経ることで、ホランダイトのナノトンネル内に新たに Ba イオンを挿入することができた。

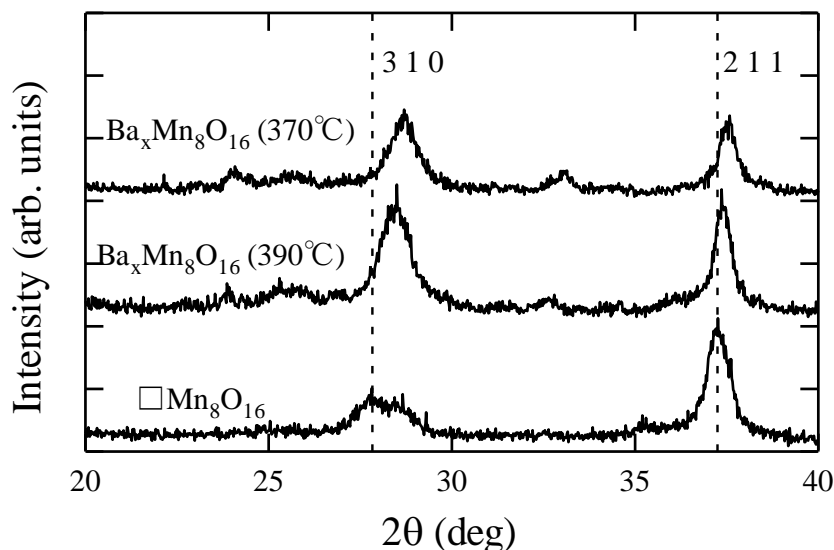


図3 中間化合物 $\square\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ と $\text{Ba}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (仕込み組成は $x = 1.0$) の X 線回折図形 (拡大)
点線は $\square\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ の 310, 211 ピーク位置

回折図形の各ピーク位置から格子定数を決定した。370°Cの焼成条件下で最終的に得られた試料の格子定数は $a = 9.864(8) \text{ \AA}$, $c = 2.852(1) \text{ \AA}$ 、390°Cで得られた試料の格子定数は $a = 9.916(6) \text{ \AA}$, $c = 2.857(1) \text{ \AA}$ であった。後者の方がわずかに a 軸長が長い。トンネル内イオン量と格子定数には負の相関関係があることを鑑みると、より高温の条件下で反応を行わせた場合、トンネル内に実際存在しているイオン量が少なくなっていることを示している。390°Cで得られた試料では、原料で導入した Ba 元素の一部がホランダイト相のトンネル内に入りきらず、別の化合物を形成しているかもしれない。高温になるほどに、Ba イオンがホランダイト相のトンネル内に留まるよりも、よりエントロピーが高い外部の相へ逃げていく傾向があると思われる。いずれにせよ、この第二相は X 線回折図形に強い回折ピークが観測されない程度には少量しかない。特に 370°Cで得られた試料では、多くの Ba イオンがホランダイトのトンネル内に導入されたと思われる。

中間化合物と硝酸化物の比を変えて、すなわち (3) 式の様々な x に対して 370°Cで焼成を行った。ここで得られた試料の X 線回折図形においては、仕込み組成が $x > 1.0$ の場合はわずかに不純物からなるピークが表れるものの、 $x = 2$ を除きいずれの試料ともほとんどのピークはホランダイト相に期待されるものに一致した。 $(x = 2$ に関しては後述する。) 硝酸化物の仕込み組成量 x に対し、ホランダイト相に対応する複数の X 線回折ピークの位置から

求めた格子定数をプロットしたものが図 4 である。 c 軸長は全組成でほぼ一定である一方、 a 軸長に関し、 $x > 0.5$ では一定 ($\sim 9.87 \text{ \AA}$) になる一方、 $x < 0.5$ では格子定数と仕込み組成との間におおむね線形の関係が得られる。その関係を最小二乗法で推定すると、(a 軸長/ \AA) = $-0.56954 \times (\text{仕込み組成}) + 10.14$ となる。少なくとも $x < 0.5$ の範囲内では、X 線回折図形においても不純物からなるピークが明確には現れておらず、硝酸化物にあったバリウムイオンが全てホランダイト相のトンネル内に導入されたと考えるのが妥当であろう。これまで知られているバリウムホランダイト化合物は Ba の組成が $1.0 < x < 1.5$ のものに限られていた[8-11]。本研究のように中間化合物を経ることで、いままで合成できなかった組成量で Ba イオンがトンネル内に存在する新奇なホランダイト相を人工合成できた。

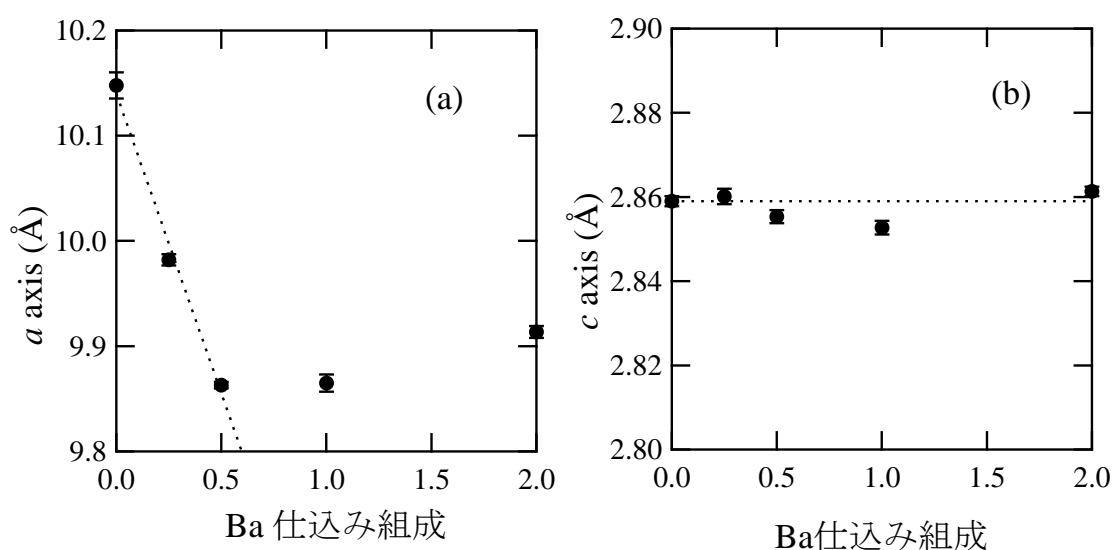


図 4 370°C焼成で得られたバリウムホランダイト相の格子定数。

正方晶として a 軸長 (a)、 c 軸長(b)の値をそれぞれ Ba の仕込み組成量に対してプロットした。

硝酸化物の仕込み組成量が 0.5 を超えた場合、一部のバリウムイオンはホランダイト相に入らず第二相を形成しているかもしれない。特に $x = 2$ では X 線回折測定により BaCO_3 がはっきりと検出されている。ホランダイトのトンネル内に入りきれないバリウムイオンが試料外部に相応量存在し、反応後の冷却過程で大気中の炭酸ガスと結合したものと思われる。

なお、(3) 式において、様々な x に対して 390°Cなる条件下で反応を行った場合も、 $\square\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ に比べて収縮した格子をもつ (=トンネル内にイオンが導入された) ようなホランダイト相が得られる。 a 軸長と仕込み組成のあいだには $x < 1.5$ の範囲内で線形関係がみ

られるが、その相関は 370°C のものと比べて有意に緩やかになる；最小二乗法で相関を推定すると (a 軸長/[Å]) = $-0.20195 \times (\text{仕込み組成}) + 10.152$ となり、仕込み組成に対する傾きが小さい。つまり、より高温で反応を行った場合、特に x が大きくなるにつれ、中間化合物からの格子の収縮幅が小さくなる。 a 軸長とトンネル内イオンの量には負の相関があるという考えからは、高温になるほどにトンネル内に Ba イオンが入りづらくなり、よりエントロピーが高い外部の相へ逃げていく傾向にあるという推論と一致する。

4. まとめと展望

マンガンホランダイト酸化物に含まれるナノトンネルに、外的にイオンを導入できないか試みた。骨格構造が形成された中間化合物とバリウム硝酸塩を低温で固相反応させることにより、組成量 $x < 0.5$ の範囲内で Ba イオンをホランダイトのトンネル内に導入できたと考える。従来までの合成過程で得られなかったような少量のイオンがトンネル内に導入できたことは、一次元鎖の d 電子数をより微細に制御することを可能にする。新規相の発見が期待される。これからは本研究で得られた化合物の物性測定を積極的に行っていきたいと考えている。

本研究では格子定数を手がかりにトンネル内のイオン量を推定した。もちろん実際のイオン量を他の方法で定量することは重要であろう。蛍光 X 線分析はイオン量を直接決定できる手段であるし、あるいはヨウ素滴定などによりマンガンの価数 y を決定すればそこからホランダイト相に含まれるイオンの総電荷量を見積もることも可能であろう。(Ba_xMn₈O₁₆において、化合物内の電荷バランスより $2x + 8y - 16 \times 2 = 0$ が期待される。) 今後の課題としたい。

本研究で示した合成ルートはイオン種によらないかもしれない。Ba 以外のイオンでも同様の方法でトンネル内に導入することが可能であろう。実際、Sr, Ca についても Ba より範囲は狭いものの一定量がマンガンホランダイトのトンネル内に導入できそうである[13]し、K, Na などの一価イオンに対しても試行している。それらの結果はまた稿を改めて報告したい。

Financial Support

本研究は、JSPS 科研費 JP16K05417 の助成を受けたものです。また平成 22 年～平成 27 年にわたって高知大学自然科学学系プロジェクトとして資金面や研究環境整備の援助をいただきました。

引用文献リスト

- [1] 例えば斯波弘行「固体物理学」(裳華房) 1996 3.1 章などに解説がある
- [2] 理論的な解説に T. Nakano and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50** (1981) 2489 など
- [3] F.D.M. Haldane, *Phys.Lett.*, **93A** (1983)464
- [4] H. Kato, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70** (2001) 325
- [5] T. Waki, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73** (2004) 275
- [6] Y. Shibata and Y. Ohta., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002) 513
- [7] A.C. Komarek, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2011) 027201
- [8] S. Ishiwata, *et al.*, *J. Phys., Cond. Mat.*, **18** (2006) 3745
- [9] J. Yu, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **496** (2010) 117
- [10] H. Ohsato, *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.* (窯業協會誌) **94** (1986) 986
- [11] 武田章生 高知大学理学専攻 平成 25 年度 修士論文
- [12] 平成 28~30 年 科学研究費補助金研究成果報告書 「ホランダイト型化合物における新規相探索: トンネル内カチオンの精密制御を通じて」 研究代表者: 加藤治一 課題番号: 16K05417
- [13] Y. Muraoka, *et al.*, *J. Sol. Sta. Chem.*, 144 (1999)136:
- [14] 尾浦翔梧 高知大学理学専攻 令和 2 年度 修士論文