

^{特集}フォーカス 26

フォーカス 26 <第33回>:成果事例クローズアップ(放射光を利用したナノ構造・機能の計測・解析) 放射光でみえてきた無限層鉄酸化物の特異なローカル構造

京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻 セドリック タッセル, 京都大学工学研究科物質エネルギー化 学専攻/京都大学物質細胞システム統合拠点/(独)科学技術振興機構 CREST 陰山 洋 (独)物質・材料研究機構 (NIMS) 松下能孝





上左:京都大学 セドリック タッセル(左), 陰山 洋(右) 上右:物質・材料研究機構 松下能孝

はじめに:鉄の優位性

我が国では、レアメタルの安定確保が喫急の課題であ り、これを企業レベルではなく、政府レベルでの推進も 進んでいる.このような状況の中で、地球上に広くそし て多量に存在するユビキタス元素である鉄元素の存在価 値はますます高まっている.図1は、地殻にある元素の 重量比を表したクラーク数とならべたグラフである.鉄 のクラーク数4.7%は、酸素(49.5%)、ケイ素(25.8%)、 アルミニウム(7.6%)に次いで4番目である.以下、カ ルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムが続く. 対象を遷移金属に絞ると、チタン(10番目、0.46%)、マ ンガン(12番目、0.09%)、ジルコニウム(20番目、0.02%) が鉄に続く豊富な元素であるが、圧倒的に見劣りするこ とがわかる.

鉄は、環境に優しく、生体にも安全であることもその 利用価値を高めている.鉄酸化物は安価な上に、耐酸性、 耐食性、安全性が兼ね備えているため、磁石、アクチュエー タ、カードやテープ用の磁気記録材料などの磁性体とし

* 問い合わせ:

放射光を利用したナノ構造・機能の計測・解析 (独)物質・材料研究機構(NIMS BL15XU) 〒 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1 SPring-8 内 利用実験施設 309 号 独立行政法人 物質・材料研究機構 はりまオフィス 電話:0791-58-0223 E-mail: BL15XUoffice@ml.nims.go.jp て、また、コピー機の黒色トナー、化粧品などの顔料と して、わたしたちの日常生活に広く使われている.生体 に対する安全性から、ドラッグデリバリーの担体として の医療界での利用も考えられている.

このように鉄酸化物を基軸とした物質開発は非常に重要な命題である.しかしながら,無数ともいえる鉄酸化物の構造も,ミクロに見てみると共通点がある.図2に示すように,鉄原子のまわりの酸素原子の配位形態は,FeO₆八面体,FeO₅ピラミッド,FeO₄四面体のようにほとんど全ての場合において立体的である.この共通する配位構造のため,鉄酸化物の機能性の制御にはこれまで大きな制約を伴っていた.



🗵 1 Clarke number, the abundance of elements in the Earth's crust.



図 2 Typical oxygen coordination around iron

ところが陰山を中心とする京都大学のチームは、2007 年に簡便な低温合成法によって、鉄が酸素に平面状に囲 まれた新物質 SrFeO2 を合成することに成功し [1][2][3], その後、立て続けに平面配位をもつ鉄酸化物の合成に成 功した [4][5][6][7][8][9]. その構造解析の過程で、この平 面配位型の鉄酸化物がもつ,通常の酸化物にはない特異 な構造的性質の兆候をつかんだ. 京都大学側はこれを更 に追求したいと思っていたがその手段が無かった. その 折に、本事業参画機関の物質・材料研究機構が SPring-8 の BL15XU に設置された超高分解能粉末 X 線回折装置が 松下らによって開発・運用されていることを知った. 松 下と陰山は、昔、東京大学物性研究所上田寛研究室で同 じ釜の飯を食った仲間である.そして, 文部科学省の「ナ ノテクノロジー・ネットワーク」委託事業で外部研究者 との共同利用が可能になり、今回、我々はこの超高分解 能粉末 X 線回折装置を利用し実験,解析したところ,今 まで解らなかった鉄のナノスケールの異常がかなり明確に なってきた. 現在,海外で行なった中性子回折の結果と合 わせた解析を実行中である.本報では、平面鉄酸化物の合 成と構造についての現状を最新の結果と合わせて述べる.

2. 平らな配位の鉄の誕生

鉄酸化物に限らず金属酸化物は殆どの場合,手に入り やすい出発原料(単純組成の酸化物,炭酸塩,硝酸塩な ど)を混合し,1000℃以上の高温炉で焼成すること(固 相反応)で得られる.しかし,まれに固相反応が500℃ 以下の低温でも進む場合がある.我々が,参考にしたの は英国のグループが1999年に報告した水素化ナトリウ ムNaHを還元剤としてもちいた反応である.彼らは,ペ ロブスカイト構造LaNiO3を出発物質として,NaHと 200℃ほどの低温で反応させることによって,LaNiO2を 得ることに成功した[10].我々は,ありふれたペロブス カイト構造をとる鉄酸化物SrFeO3(図3左)に対して



 \boxtimes 3 Hydride reduction: SrFeO₃ \rightarrow SrFeO₂



 \boxtimes 4 Hydride reduction: Sr₃Fe₂O₇ \rightarrow Sr₃Fe₂O₅

CaH₂を用いた低温還元反応を行なったところ,八面体配 位 FeO₆の上下の酸素が取除かれ,平面四配位 FeO₄をも つ SrFeO₂を得ることに成功した(図3右).正方晶で空 間群は *P4/mmm* である.

固体化学の見地からみた SrFeO₂ の最も面白い点は,鉄 が平面四配位をとっていることである.2 価の鉄は d⁶ で あり, Cu²⁺, Ni⁺ (d⁹) や Mn³⁺ (d⁴) のようなヤーンテ ラーイオンと違って,平面四配位によって安定化される 理由がない.ここで特筆すべきことは,新しい反応経路 の適用が,ヤーンテラーイオンでない鉄が平面四配位を とるというごく基本的な特異性を生んだことである.高 温では不安定な配位状態でも,低温合成を使うことによっ て実現することが可能になることを示している.

3. 平らな鉄酸化物がどんどん出来た

この低温還元法を用いると平面四配位をもつ様々な鉄 酸化物を得ることができることが明らかになった. 例え ば,層状ペロブスカイト Sr₃Fe₂O₇は,二本脚梯子構造 Sr₃Fe₂O₅(図 4)へと変身する(空間群 *Immm*)[4]. 反応式は以下のようにかける.

 $Sr_3Fe_2O_7$ (固) + 2CaH₂ (固) → $Sr_3Fe_2O_5$ (固) + 2CaO (固) + 2H₂ (気)



⊠ 5 Predicted reactions: (a) $Sr_2FeO_4 \rightarrow Sr_3Fe_2O_3$, (b) $Sr_4Fe_3O_{10} \rightarrow Sr_4Fe_3O_7$

Sr₃Fe₂O₅の鉄もやはり平面四配位をとっている.上述 した反応で用いた前駆体は,一連のRuddlesden-Popper 型層状ペロブスカイトSr_{n+1}Fe_nO_{3n+1}のうちのn = 2(Sr₃Fe₂O₇)と $n = \infty$ (SrFeO₂)に相当する.したがって, これらの反応を一般化した反応:

 $Sr_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$ (固) + nCaH₂ (固) → $Sr_{n+1}Fe_nO_{2n+1}$ (固) + nCaO (固) + nH₂ (気)

により,新しいホモロガスシリーズ Sr_{n+1}Fe_nO_{2n+1} が合成 できる,つまり一連の*S* = 2 の *n* 本脚梯子 (*n* = 1, 2, 3, ...) が設計できると予言した (図 5). これを実証するために 現在実験を行なっている.

4. 磁気・電気物性

SrFeO₂ は単なる絶縁体である.また,高い転移温度を もつもののスピンが反対向きに整列した反強磁性体であ るため永久磁石としては使えない.圧力の刺激を与える ことによって物性を大きく変えることに成功した [11]. ここでは、3つの転移が同時に起こる(図6).1つ目は、 高スピン状態(*S* = 2)から中間スピン(*S* = 1)状態への スピン転移である.スピン転移の歴史は80年にも及ぶが 殆ど全ての場合、六配位(八面体)配位の金属において おこり、五配位の場合は極めて稀である.SrFeO₂のスピ ン転移は四配位の金属で初めてのケースである.2つ目 は、反強磁性状態から強磁性状態への転移である.つまり、 磁石になったのである.3つ目は、金属絶縁体転移である. 二価の鉄の酸化物で金属状態が実現した初めての例であ ることも特筆すべき点である.Sr₃Fe₂O₅でも同様の転移 を示す [12].

5. 化学カメレオン

SrFeO₂が発見される以前は,SrFeO₃, の酸素不定比は $0 \le y \le 0.5$ の間で存在することが知られていた.酸素分 圧のコントロールや電気化学的手法によって,この間の y は連続的に変化させることが可能であることが知られて いたが,酸素欠損量が特定の値をとるときには酸素欠損 が秩序することが知られている.特に,y = 1/2のときに は,八面体層と四面体層が交互に積み重なったブラウン ミレライト構造をとることは有名である.y = 1/4や1/8 のときには八面体とピラミッド配位による秩序が観測さ れている.SrFeO_{2.5}は低温でも酸素イオンが動くことが できることが知られているが,その原因としては諸説あ るが,鉄が環境に応じてカメレオンのように八面体,ピ ラミッド,四面体などの様々な配位形態をとり,相互変 換できる能力が重要であると考えられている.

y=1に相当する SrFeO2 の合成により平面四配位という新しい能力が加わったわけであるが,前節で紹介した磁気・電気特性だけではなく,構造的にも新しい特徴



 \boxtimes 6 An *S* = 2 antiferromagnetic insulator SrFeO₂ becomes an *S* = 1 ferromagnetic metal under pressure

を有することがわかってきた. 図7に固溶系 (Sr_{1-x}Ca_x) FeO2の格子状数を示す. Caのイオン半径は Srのそれよ りも小さいことから、格子状数はベガード則にしたがっ て減少していくが, x = 1 では x = 0.8 までの直線的変化 からずれることがみてとれる. SPring-8の放射光 X 線回 折測定によって、x = 0.8 - 0.9 を境に超周期構造が現れ、 図8に示すような構造になることが明らかとなった.理 想的な無限層構造 SrFeO2 と対比して CaFeO2 構造には二 つの事象がおこっている.一つ目は FeO4 平面四配位が c 軸方向に対してコヒーレントに回転することである.二 つ目は平面四配位の対角の酸素対がそれぞれ上下に動く ことによって四面体の方向に歪むことである. 平面四配 位度は約70%であるからその歪みはかなり大きい. 前者 の多面体のコヒーレントな回転は、ABO3ペロブスカイト 構造では頻繁に起こる現象である.しかしながら、ペロ ブスカイト構造では、BO6八面体はいかに回転をしよう が正八面体をなるべく維持しようとすることが知られて いる. つまり、二つ目の特徴はペロブスカイト構造では ない平面四配位型の鉄酸化物に独特の新しい現象である. SrFeO₂のSrは8配位であるのに対し、CaFeO₂のCaは 6 配位である. Sr/Ca サイトに適した配位状態を実現する ために平面四配位を敢えて歪ませたと見ることができる. 前段落では変幻自在な配位数をとることに触れたが、平 面四配位を変幻自在に歪ませることができるという意味 でもやはりカメレオンといえよう.

6. 固溶系の放射光回折実験

前節で述べたように、(Sr_{1-x}Ca_x)FeO₂では x = 0.8 付近 で理想的無限層構造から歪んだ無限層構造への構造相転 移が発現する. 我々は現在, この相転移近傍の組成の試 料について精密構造解析を SPring-8 の BL15XU をもち いて進めている.図9に (Sr_{0.9}Ca_{0.1})FeO2の95Kでの測 定データを示す.図10には同組成の酸素原子およびA サイト原子位置の原子位置の温度変化を示す.現在,こ の仕事に関する論文を執筆中であるため詳細は省略する が、これらのパラメータが図のように温度変化すること は極めて異常である.また、面白いことに、この以上は 相転移付近の組成近傍のみに現れる.現在,これらのデー タを使って, Pair-distribution function (PDF) を用い て静的構造のゆらぎの可視化、さらには、小原真司博士 (SPring-8), David Keen 博士 (ISIS, 英国) らと協力して, 中性子回折測定(GEM, ISIS) を行い, Reverse Monte Carlo(RMC)を用いた解析を精力的に進め、固溶系に現 れる構造異常の起源の解明に挑んでいる.

謝辞

本報告の放射光X線回折の測定は、物質・材料研究機構(NIMS)において、文部科学省の「ナノテクノロジー・



 \boxtimes 7 Cell parameters of the solid solution (Sr_{1-x}Ca_x) FeO₂



☑ 8 Distortion of FeO₄ square planes toward tetrahedral as observed in CaFeO₂



 \boxtimes 9 Synchrotron X-ray diffraction pattern of (Sr_{0.1}Ca_{0.9})FeO₂ measured at 95 K.



☑ 10 Anomalous temperature evolution of atomic coordinates for oxygen and calcium (strontium) in (Sr_{0.1}Ca_{0.9})FeO₂.

ネットワーク」委託事業の一貫として行われた. また, 一連の研究は,日本学術振興会・最先端研究開発支援プ ログラム,科研費・特定領域研究「フラストレーション が創る新しい物性」(No. 19052004),科研費・基盤研究 A (No. 22245009),クレストにより助成を受けたもので ある.

参考文献

[1] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, and W. Paulus, Nature 450, 1062-1065 (2007).

[2] 陰山洋,化学 63, 34-38 (2008).

[3] 陰山 洋, セドリック タッセル, 辻本 吉廣, 山本 隆文, 渡邉 貴志, 吉村 一良, 機能材料 28, 60-66 (2008).

[4] H. Kageyama, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, A. Kitada,
Y. Sumida, K. Kanamori, K. Yoshimura, N. Hayashi, S. Muranaka, M. Takano, M. Ceretti, W. Paulus, C. Ritter, and
G. André, Angew. Chem. Int. Ed. 47, 5740-5745 (2008).

[5] C. Tassel, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, N. Hayashi, A. Kitada, Y. Sumida, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Takano, and K. Yoshimura, J. Am. Chem. Soc. 130, 3764-3765 (2008).

[6] C. Tassel, J. M. Pruneda, N. Hayashi, T. Watanabe,A. Kitada, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, K. Yoshimura,

M. Takano, M. Nishi, K. Ohoyama, M. Mizumaki, N. Kawamura, J. Íñiguez, and E. Canadell, J. Am. Chem. Soc. 131, 221-229 (2008).

[7] L. Seinberg, T. Yamamoto, C. Tassel, Y. Kobayashi, N. Hayashi, A. Kitada, Y. Sumida, T. Watanabe, M. Nishi, K. Ohoyama, K. Yoshimura, M. Takano, W. Paulus, and H. Kageyama, Inorg. Chem. 50, 3988-3995 (2011).

[8] T. Yamamoto, Z. Li, C. Tassel, N. Hayashi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, K. Ohoyama, K. Yoshimura, Y. Kobayashi, and H. Kageyama, Inorg. Chem. 49, 5957-5962 (2010).

[9] 陰山 洋, 辻本 吉廣, 吉村 一良, 高野 幹夫, 固体物理 43, 67-76 (2008).

[10] M. A. Hayward, M. A. Green, M. J. Rosseinsky, and J. Sloan, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 8843.

[11] T. Kawakami, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, Xing-Qiu Chen, C. L. Fu, C. Tassel, A. Kitada, S. Suto, K. Hirama, Y. Sekiya, Y. Makino, T. Okada, T. Yagi, N. Hayashi, K. Yoshimura, S. Nasu, R. Podloucky, and M. Takano, Nature Chemistry 1, 371-376 (2009).

[12] T. Yamamoto, C. Tassel, Y. Kobayashi, T. Kawakami, T. Okada, T. Yagi, H. Yoshida, T. Kamatani, Y. Watanabe, T. Kikegawa, M. Takano, K. Yoshimura, and H. Kageyama, J. Am. Chem. Soc. 133, 6036-6043 (2011).

(京都大学 陰山洋)