

[rigaku.com](https://www.rigaku.com)で見る

B-XRD1113 - BVS法によるイオン価数の評価

はじめに

結晶構造のイオン価数は材料特性のメカニズム理解や新しい材料のデザインのための重要な結晶構造パラメーターの一つです。イオン価数を実験的に求める方法にはXAFS（X-ray Absorption Fine Structure）、XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）、メスバウアーなどの分光法、Rietveld法に基づいたMEM（Maximum Entropy Method）法、BVS（Bond Valence Sum）法があります。この中でもBVS法は、粉末材料のRietveld解析で求めた結合距離を用いてカチオンの平均価数を求める手法で、実験室系のX線回折装置を使用して簡便に行うことができます。ここでは、2種類のマンガン酸化物のイオン価数を評価した例を紹介します。

測定・解析例

Cu線源を用いて2種類のMn酸化物(Mn₃O₄とMn₂O₃)の粉末X線回折測定を行いました。Mnからの蛍光X線は検出器の蛍光低減モードで除去し、測定角度はMn-Oの結合距離の約1/2~1/3の面間距離（ $d = 0.82 \text{ \AA}$ 、 $2\theta/\theta = 140^\circ$ ）まで測定し、Rietveld解析を行いました。Rietveld解析から得られたMn-Oの結合距離と入力したMnのイオン価数に対応するBond Valence Parameter (Mn²⁺: 1.790(3)、Mn³⁺: 1.760(5)) (1) により計算されるBVS値から、結晶構造に適するカチオンの価数を予測することが可能です（図1）。信頼度因子Rwp = 4.49%、Rp = 2.62%、S = 1.6093のMn₃O₄の結晶構造と、Rwp = 4.55%、Rp = 3.59%、S = 1.1949のMn₂O₃の結晶構造から算出されたBVS値を表1と2に示します。BVS法は結晶構造からイオン価数を簡単に求めることに加え、結晶構造の安定性や妥当性評価にも有力な方法です。

?

×

結晶構造情報

空間群: 141 : I41/amd:1

a(Å): 5.76227

b(Å): 5.76227

c(Å): 9.47347

α(°): 90.000

β(°): 90.000

γ(°): 90.000

+

×

○

S

原子/分子

電子密度ピーク

結合距離

結合角度

元素	x	y	z	Occ.	B	価数	結合価数と
▶ Mn1(Mn)	0.000000	0.000000	0.000000	1.000	0.13(3)	3	1.92276015...
Mn2(Mn)	0.000000	0.250000	0.625000	1.000	0.17(2)	3	2.97990813...
O1(O)	0.000000	0.2228(4)	0.3825(2)	1.000	0.19(4)	0	0

<

図1 Mn₃O₄のBVS計算の入力画面（Mnの価数を3価に入力した場合、Mn1サイトのBVSは1.92（2価）、Mn2サイトのBVSは2.98（3価）に算出される）

表1 Mn₃O₄の結晶構造とMnイオンのBVS値

Space group	141: I4 ₁ /amd:1
-------------	-----------------------------

a (Å)	5.76227(10)	b (Å)	5.76227(10)	c (Å)	9.47347(18)
α (°)	90.000	β (°)	90.000	γ (°)	90.000

Element	x	y	z	Occupancy	B	BVS
Mn1	0.0000	0.0000	0.0000	1.0	0.13(3)	2.085
Mn2	0.0000	0.2500	0.6250	1.0	0.17(2)	2.980
O1	0.0000	0.2228(4)	0.3825(2)	1.0	0.19(4)	–

表2 Mn₂O₃の結晶構造とMnイオンのBVS値

Space group		206: Ia ₃			
a (Å)	9.41533(13)	b (Å)	9.41533(13)	c (Å)	9.41533(13)
α (°)	90.000	β (°)	90.000	γ (°)	90.000

Element	x	y	z	Occupancy	B	BVS
Mn1	0.0000	0.0000	0.0000	1.0	0.46(3)	3.047
Mn2	0.28519(6)	0.0000	0.0000	1.0	0.50(3)	3.026
O1	0.1296(3)	0.1473(3)	-0.0841(2)	1.0	0.50(3)	–

参考文献: (1) I. D. Brown and D. Altermatt: Acta Cryst., B41 (1985) 244-247.

推奨装置・ソフトウェア

- 全自動多目的X線回折装置 SmartLab、SmartLab SE
- X線分析統合ソフトウェア SmartLab Studio II (Powder XRD プラグイン)

おすすめの製品



SmartLab

全自動多目的X線回折装置 *SmartLab*

装置が最適条件を教えてくれるガイダンス機能を実現。



SmartLab SE

全自動多目的X線回折装置 *SmartLab SE*

リガクの分析ノウハウを凝縮した「ガイダンス」機能を搭載。



SmartLab Studio II

X線分析統合ソフトウェア *SmartLab Studio II*

測定から解析まで、X線分析のすべてをこなす統合ソフトウェア