

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04707

研究課題名（和文）擬似酸化物創出による複合アニオン機能性物質の開拓

研究課題名（英文）Development of Mixed Anion Functional Materials via the creation of Pseudo-oxides

研究代表者

田中 将嗣（Tanaka, Masashi）

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：90597650

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：複合アニオン化合物の開拓を行うべく、層状窒化ハロゲン化合物を起点とした化合物合成を行った。酸素混入の可能性を徹底して排除したアンモニア反応場を構築し、ZrNClのアンモニア分解によって層状の岩塩型ZrNを得た。このZrNは分解条件によって格子定数に0.01 程度のわずかな差を生じ、これが超伝導転移温度と相関することを示した。TiNClの合成法開拓を行い、ナトリウムアミドを用いた新しい合成経路を開発した。これによって15N同位体置換されたTi15NClの合成にも成功し、超伝導の同位体効果がほとんどないことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

層状窒化ハロゲン化合物の合成には高度なノウハウを必要とし、現在では関連物質の合成研究が可能な環境は極めて限られている一方、その超伝導機構は発見後20年以上が経過しても議論が続いている。今回構築したアンモニア反応場によってこの化合物群が再現よく合成可能となり、機構解明に向けた研究が進展した点で学術的な意義がある。また、アンモニアによる反応は種々の窒化物合成にも利用することができ、今後の新規化合物合成の可能性を考えると社会的な意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In order to develop a mixed anion compound, inorganic compounds were synthesized starting from a layered halide. An ammonia reaction field was constructed in which the possibility of oxygen contamination was thoroughly eliminated, and a layered rock-salt type ZrN was obtained by ammonia decomposition of ZrNCl. It was shown that this ZrN causes a slight difference in the lattice constant of about 0.01 angstrom depending on the decomposition conditions, which correlates with the superconducting transition temperature. We have developed a new synthetic route for TiNCl using sodium amide. As a result, we succeeded in synthesizing 15N isotope substituted TiNCl and showed that there is almost no superconducting isotope effect.

研究分野：無機材料

キーワード：複合アニオン 窒化ハロゲン化合物 超伝導

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

複数のアニオンを同一化合物中に含む「複合アニオン化合物」は酸化物や窒化物といった単アニオン化合物と比べて特異な配位構造や結晶構造が得られるため、革新的な機能材料の創生のための設計指針として注目が集まっていた。複合アニオン化合物の開拓を目指し、本研究を行った。

酸化チタン TiO_2 は理想的な白色顔料や光触媒として利用される、数々の重要な特性を持つ化合物である。周期表上で酸素の両隣にある窒素とフッ素は $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{N}^{3-} + \text{F}^-$ という置換を考えた際、その平均イオン半径がほぼ同じであり、 TiO_2 の酸素を窒素とフッ素で完全に置き換えた複合アニオン化合物、窒化フッ化チタン TiNF が合成できれば、その結晶構造は TiO_2 と類似させられると期待される。このような酸化物と同じ構造をとる窒化フッ化物を「擬似酸化物」とよぶ概念は 1960 年代から提唱されており[1]、合成が試みられてきた。

しかし、そのような化合物の合成はこれまで成功した例がなく、過去に存在した合成報告も後に否定されている[2]。また擬似酸化物に限らず、さらにチタン以外の金属で考えた場合であっても、数万にもおよぶ無機酸化物が合成・応用されているにも関わらず、金属窒化フッ化物自体がたかだか 40 種程度しかその報告例がない。

TiNCl などに代表される層状窒化ハロゲン化物(MNX ; $M = \text{Ti, Zr, Hf}$, $X = \text{Cl, Br, I}$) も複合アニオン化合物の一種で、層間へのインターカレーションによって比較的高い転移温度を持った超伝導体となることでよく知られている物質群である。例えばこの Cl をフッ素で置き換えることができれば、構造は違っても組成は TiNF そのものであり、これら層状窒化ハロゲン化物の合成法を起点として窒化フッ化物合成への糸口としようと考えた。

2. 研究の目的

窒化フッ化チタン TiNF が得られにくいのは、反応時に微量の酸素を取り込んで安定化してしまうが故の合成の困難さに起因していると考えられる。そこで本研究では酸素混入の可能性を徹底して排除したアンモニア反応場を利用し、 TiNF 「擬似酸化物」の合成を試み、関連する機能性材料の創出が本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究で起点とする MNX の合成には高度なノウハウが必要とされ、現在では関連物質の合成研究が可能な環境は極めて限られている。そのためまずは TiNCl や他の MNX 合成環境を整えた。周辺物質の合成によって反応場が正常に機能するかを検証し、この環境を用いて TiNF 擬似酸化物の合成を検討した。

4. 研究成果

(1) アンモニアは高い親水性を持つため、購入したガスボンベから直接供給すると気流中に酸素を含む可能性がある。そこで耐圧ベッセル内にアンモニアを一度液化しアルカリ金属で精製してからガスを使用できる手法を導入し、酸素混入の可能性を徹底して排除したアンモニア気流を高温で流して試料と反応させることができる反応場を構築した。既報を参考にし、本反応場においても再現性よく MNX が合成できた。

本反応場の有効性を検証するために ZrNCl 対し高温アンモニア気流中での分解反応を試みた。高温アンモニア下では Cl が脱離し、岩塩型の ZrN が得られた。通常このような反応において酸素がわずかでも存在すれば、 Zr は極めて迅速に酸化物となっ

まうが、1000℃で2時間以上反応を継続しても酸化物がほぼ含まれず、反応場は正常に機能していることが判明した(図1)。

この手法で得られた ZrN は、層状形態を維持したままの岩塩型結晶構造であり、格子定数を精密化すると分解条件によって 0.01 Å 以下のわずかな差があることが判明した。このわずかに違う格子定数は超伝導転移温度と相関し、これは高温のアンモニアという窒素過剰の環境下で合成したことによる窒素含有量の違いに起因すると考えられた。この手法を用いれば岩塩型構造を有する初めての窒素リッチな化合物が合成できる可能性が示唆された。

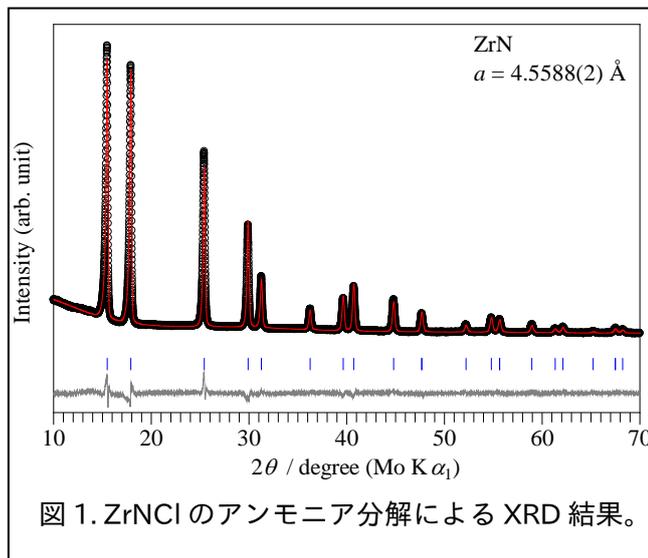


図1. ZrNClのアンモニア分解によるXRD結果。

(2) TiNF 合成の起点とする MNX の一種 TiNCl について、開放系でのアンモニアガスフローを用いない新たな合成ルート開発も検討した。TiCl₄ とナトリウムアミド NaNH₂ を出発物質として用い、パイレックスガラス封管による低温反応を試みた。

この反応では、NaCl の高い生成エンタルピーに駆動されて激しい自己燃焼反応が進行する。これを避けるため、凍結・封管したのち、160℃以下の比較的低温領域まで徐々に過熱し、十分反応させた。ここで得られた固体をそのまま化学輸送しても TiNCl は結晶化しなかった。一方熱重量測定から、この固体は真空中・200℃以下では徐々に質量を減ずるが、それ以上では急激に分解が進むことが判明した。この挙動は文献[3]にある ZrNCl の場合と酷似しており、分解反応過程を次式のように推察した。

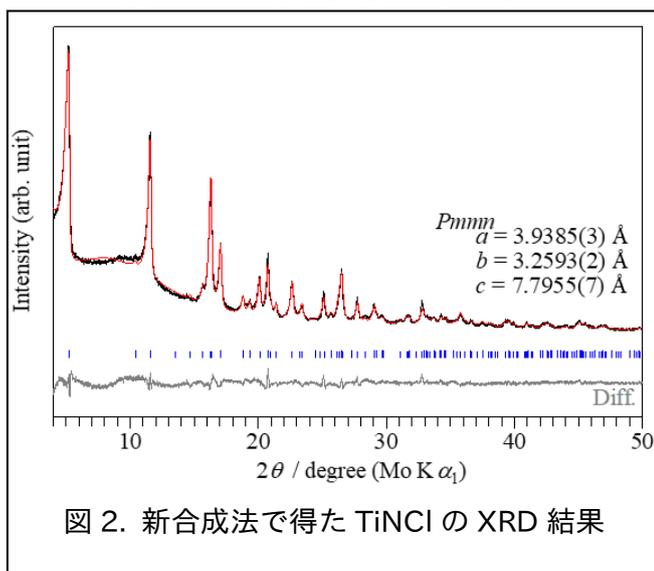
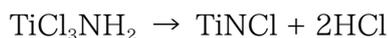
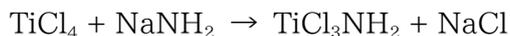


図2. 新合成法で得た TiNCl の XRD 結果



この反応式に従い、1 段目の反応の後 200℃以下で HCl を除去した固体を化学輸送することにより、高結晶性の TiNCl を合成することに成功した(図2)。

(3) MNX のうち HfNCl に代表される、よく知られたβ型の高温超伝導体は ¹⁵N 置換による同位体効果も極めて小さく、すべての実験結果を従来型のフォノン機構のみで説明することは難しいと言われている[4]。一方、TiNCl はα型と呼ばれる構造だけを取ることが知られる。これもアルカリ金属のインターカレーションによって最大で T_c ~16.3 K の超伝導体となるが、ペアリングには層間クーロン結合の重要性が示唆されるなど[5]、超伝導特性がβ型とは大きく異なっており超伝導機構の比較に興味を持たれる。

上記で開発した方法では封管のみによってTiNClを合成できるため、 ^{15}N 同位体でエンリッチされた置換体 Ti^{15}NCl の合成が可能となる。ナトリウムをインターカレートした超伝導体 $\text{Na}_x\text{Ti}^{15}\text{NCl}$ の $T_c = 16.2\text{ K}$ は、図3に示すように非置換体 $\text{Na}_x\text{Ti}^{14}\text{NCl}$ の $T_c = 16.3\text{ K}$ と比べて $\Delta T_c \sim 0.1\text{ K}$ であり、同位体シフト係数は $\alpha \sim 0.09$ と見積もられた。このことから α 型TiNClの超伝導機構も β 型と同様に非従来型であり、フォノン以外の相互作用との関連性が強いことが示唆された。

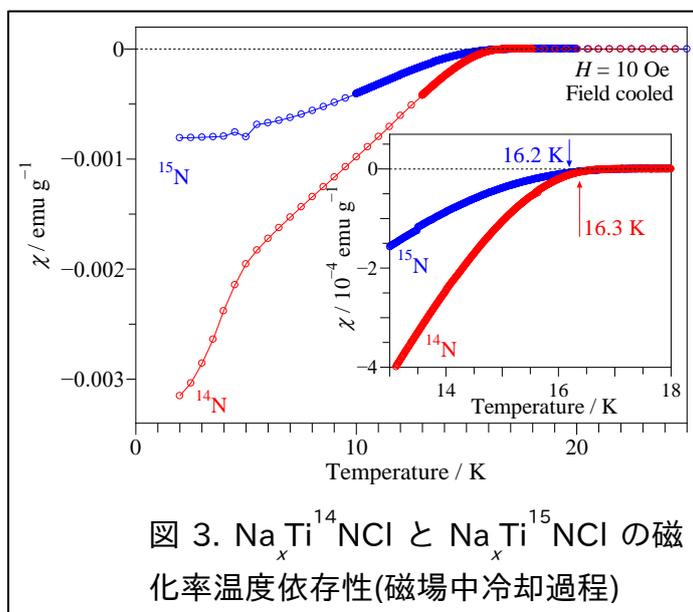


図3. $\text{Na}_x\text{Ti}^{14}\text{NCl}$ と $\text{Na}_x\text{Ti}^{15}\text{NCl}$ の磁化率温度依存性(磁場中冷却過程)

(4) 上記で構築した反応場を用い、TiNF合成を試みた。4価のチタンフッ化物 TiF_4 をアンモニア気流下で熱分解すると、 300°C 程度までは価数を保った化合物を形成するものの、 400°C 程度で3価の TiF_3 へと還元された。一方アンモニアを液化して低温で反応させると非晶質の物質が得られ、アミド TiF_3NH_2 の生成が示唆された。これを首尾よく熱分解できればTiNFが得られる可能性がある。未だTiNF合成には成功していないが前駆体とも呼べる物質が得られた点で前進が見られていると言え、熱分解の手法解明は今後の課題となる。

[1] S. Andersson, Ark. Kemi. 26 (1967) 521.

[2] K. Nukumizu, J. Nunoshige, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, “ $\text{TiN}_x\text{O}_y\text{F}_z$ as a Stable Photocatalyst for Water Oxidation in Visible Light (<570 nm)” , Chem. Lett. 32, 196 (2003).

[3] M. Ohashi, S. Yamanaka, M. Hattori, “Synthesis of $\beta\text{-ZrClN}$ by Thermal Decomposition of Zirconium (IV) Amide Trichloride” , Bull. Chem. Soc. Jpn., 59 2627 (1986).

[4] Y. Kasahara, K. Kuroki, S. Yamanaka, Y. Taguchi, “Unconventional superconductivity in electron-doped layered metal nitride halides MNX ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$; $X = \text{Cl, Br, I}$), Phys. C 514, 354 (2015).

[5] S. Zhang, M. Tanaka, S. Yamanaka, “Superconductivity in electron-doped layered TiNCl with variable interlayer coupling” , Phys. Rev. B 86, 024516 (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10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 Kataoka Noriyuki, Terashima Kensei, Tanaka Masashi, Hosoda Wataru, Taniguchi Takumi, Wakita Takanori, Muraoka Yuji, Yokoya Takayoshi | 4. 巻 88 |
| 2. 論文標題 μ -PES Studies on TiNCI and Quasi-two-dimensional Superconductor Na-intercalated TiNCI | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 104709 ~ 104709 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.104709 | 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 Nagao Masanori, Tanaka Masashi, Miura Akira, Kitamura Miho, Horiba Koji, Watauchi Satoshi, Takano Yoshihiko, Kumigashira Hiroshi, Tanaka Isao | 4. 巻 289 |
| 2. 論文標題 Growth and physical properties of Ce(O,F)Sb(S,Se) ₂ single crystals with site-selected chalcogen atoms | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Solid State Communications | 6. 最初と最後の頁 38 ~ 42 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssc.2018.12.004 | 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 Tanaka Masashi, Yamanaka Shoji | 4. 巻 18 |
| 2. 論文標題 Vapor-Phase Growth and Structural Characterization of Single Crystals of Magnesium Doped Two-Dimensional Fullerene Polymer Mg ₂ C ₆₀ | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Crystal Growth & Design | 6. 最初と最後の頁 3877-3882 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.8b00186 | 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 Nagao Masanori, Tanaka Masashi, Miura Akira, Kitamura Miho, Horiba Koji, Watauchi Satoshi, Takano Yoshihiko, Kumigashira Hiroshi, Tanaka Isao | 4. 巻 289 |
| 2. 論文標題 Growth and physical properties of Ce(O,F)Sb(S,Se) ₂ single crystals with site-selected chalcogen atoms | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Solid State Communications | 6. 最初と最後の頁 38-42 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssc.2018.12.004 | 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 Kataoka Noriyuki, Tanaka Masashi, Hosoda Wataru, Taniguchi Takumi, Fujimori Shin-ichi, Wakita Takanori, Muraoka Yuji, Yokoya Takayoshi | 4. 巻 33 |
| 2. 論文標題 Soft x-ray irradiation induced metallization of layered TiNCI | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter | 6. 最初と最後の頁 035501 ~ 035501 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/abbbc3 | 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 - |

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 田中将嗣, 山中昭司 |
| 2. 発表標題 層状窒化ハロゲン化物超伝導体TiNCIの15N同位体効果 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 片岡範行, 寺嶋健成, 田中将嗣, 細田渉, 谷口拓海, 脇田高德, 村岡祐治, 横谷尚睦 |
| 2. 発表標題 軟X線頭微光電子分光を用いた層状窒化物超伝導体TiNCIの電子構造研究 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 片岡範行, 寺嶋健成, 田中将嗣, 細田渉, 谷口拓海, 脇田高德, 村岡祐治, 横谷尚睦 |
| 2. 発表標題 層状窒化物超伝導体TiNCIの電子構造 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 松本凌, 田中将嗣, 足立伸太郎, 山本紗矢香, 山本貴史, 寺嶋健成, 竹屋浩幸, 入船徹男, 高野義彦 |
| 2. 発表標題 層状窒化ハロゲン化物超伝導体AxTiNCIの高圧力下電気抵抗測定 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中川裕治, 笠原裕一, 田中将嗣, 山中昭司, 岩佐義宏 |
| 2. 発表標題 層状窒化物におけるゲート誘起超低キャリア密度超伝導 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 片岡範行, 田中将嗣, 寺嶋健成, 細田渉, 谷口拓海, 松本美香, 藤森伸一, 室隆桂之, 脇田高德, 村岡祐治, 横谷尚睦 |
| 2. 発表標題 層状塩化窒化物TiNCIの光照射効果 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Masashi Tanaka |
| 2. 発表標題 High Pressure Polymerization of Metal Doped C60 |
| 3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Tanaka, S. Yamanaka |
| 2. 発表標題 High Pressure Polymerization of Metal Doped C60, in an Attempt to Prepare Carbon Clathrate Compounds ” |
| 3. 学会等名 57th European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 田中将嗣 |
| 2. 発表標題 アンモニアを使った物質探索 |
| 3. 学会等名 日本熱電学会第25回研究会「新物質研究会」(招待講演) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Tanaka, M. Ohkuma, M. Nagao, M. Mito, H. Takeya, Y. Takano |
| 2. 発表標題 Superconductivity and its Enhancement under High Pressure in “F-free” Single Crystals of CeOBiS2 |
| 3. 学会等名 E-MRS 2018 Fall Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 田中将嗣, 山中昭司 |
| 2. 発表標題 複合アニオン層状化合物TiNCIの新規合成法 |
| 3. 学会等名 セラミックス協会2019年年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 田中将嗣, 竹屋浩幸, 高野義彦 |
| 2. 発表標題 相分離を伴う鉄系超伝導体 $KxFe_2-ySe_2$ 単結晶の超伝導相直接決定 |
| 3. 学会等名 鉄系高温超伝導体発見10周年記念合同シンポジウム(招待講演) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 田中将嗣, 片岡範行, 横谷尚睦 |
| 2. 発表標題 層状窒化ハロゲン化物超伝導体の合成法再考察 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 片岡範行, 田中将嗣, 脇田高徳, 村岡祐治, 横谷尚睦 |
| 2. 発表標題 層状窒化ハロゲン化物の電子構造 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 松本凱斗, 杉本暁, 田中将嗣, 浴野稔一 |
| 2. 発表標題 型層状窒化塩化物超伝導体 $A_x-TiNCI$ 及び関連物質の低温走査型トンネル顕微鏡/分光法(STM/STS)による状態密度測定 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 田中将嗣 |
| 2. 発表標題 共有結合性金属化合物の合成と評価 |
| 3. 学会等名 日本金属学会第167回講演大会（招待講演） |
| 4. 発表年 2020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 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

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 |
|---------|---------|
| | |