

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：32606

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22235

研究課題名(和文) 固体フッ素源を用いた遷移金属フッ素化合物の合成とストイキオメトリー

研究課題名(英文) Syntheses of transition-metal fluorides using solid fluorine sources and control of the stoichiometry

研究代表者

稲熊 宜之 (Inaguma, Yoshiyuki)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：00240755

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フッ素を含む化合物の簡便な合成法を開発し、その方法を利用して新規物質の探索および合成を行った。その中で固体フッ素原料を用い高圧下で反応を行うことによって、これまで報告のない新規フッ化物および酸素とフッ素を含む酸フッ化物の合成に成功した。そして、合成した化合物に対して構造解析を行い結晶構造を明らかにした。さらに太陽光を使った水素製造を可能にする光触媒や電池用の電極材料として応用する際に重要な基礎物性である光吸収特性や電気化学特性について調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フッ素を含む化合物は、エネルギー変換およびエネルギー貯蔵材料、電子材料、光学材料として広く応用されているが、酸化物に比べ合成が困難であるために新規物質の開発や新しい機能の開拓が不十分である。本研究において、フッ素を含む化合物の簡便な合成方法を開発し、それを用いて新規化合物の合成に成功したことはフッ素に関連する化学への寄与という点で学術的な意義があるとともに、次世代の電池材料や光を利用した水素製造への応用に繋がるという点で社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to develop facile synthetic routes for fluorine-containing compounds and synthesize novel materials using the methods. We successfully synthesized novel fluorides and oxy-fluorides using solid fluorine sources under high pressure. Moreover, we performed structural refinement of obtained compounds and investigated the optical absorption and electrochemical properties, which are important fundamental properties in application to solar-light driven photocatalyst for hydrogen production and electrode materials for batteries, respectively.

研究分野：無機固体化学

キーワード：フッ化物 酸フッ化物 固体フッ素源 ペロブスカイト 高圧合成

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

フッ化物は無機固体の中で酸化物とともにエネルギー変換およびエネルギー貯蔵、エレクトロニクス、フォトニクス等の応用分野において重要な役割を担っている。その電子構造はアニオンの電気陰性度に依存し、フッ素が酸素よりも電気陰性度が高いことから、酸化物では実現できない機能の発現が期待できる。一方、フッ化物の合成では、フッ化物原料同士の固相反応により合成する方法が最も簡単な方法であるが、所望の価数をとる金属フッ化物原料が入手できない場合、反応性の高い HF ガスや F₂ ガスを用いてフッ素化を行う必要がある。この合成の困難さゆえに、フッ化物の機能開拓がまだ不十分であり、上記のガスを用いないより簡便な合成法を開発し、新規フッ化物を探索合成することが不可欠である。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえて、本研究では、次世代の電池材料や磁性体等の機能性物質の創製と物性制御を念頭に置いて、(1) 固体フッ素源を用いたより簡便な合成法を開発し、新規遷移金属フッ化物の探索を行うとともに、(2) 固体フッ素源を用いることによりフッ素量を調節した遷移金属フッ化物の合成を行い、フッ素の定量分析に基づき遷移金属フッ化物におけるフッ素のストイキオリーを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

試料の合成は固相反応法により行った。常圧での合成は、出発原料を混合後、Ni 管または石英ガラス管に封入して行った。また、高圧合成では、原料を金または白金カプセルに詰め、マルチアンビル高温高圧発生装置を用いて、2-7.7 GPa および 15 GPa の圧力下で行った。得られた試料の相の同定および構造解析は、粉末 X 線回折法により行った。一部の試料については、SPRING8 のビームライン BL02B2[1]において放射光 X 線回折実験を行った。構造解析は RIETAN-FP[2]を用いてリートベルト法により行った[2]。結晶構造の描画には VESTA[3]を用いた。試料の組成分析は、ICP-AES および SEM-EDX を用いて行った。得られた試料の中で酸フッ化物 AgTiO₂F の光吸収特性を調べるために、拡散反射スペクトルを測定した。また、リチウム遷移金属フッ化物については、粉末試料を活物質として電池を作製し、電気化学特性を調べた。

4. 研究成果

以下ではフッ化物および酸フッ化物に関する研究成果の中で、ポストペロブスカイト型ナトリウム鉄フッ化物の合成とイオン拡散経路の検討、固体フッ素源を用いたリチウム遷移金属フッ化物の合成、構造および電気化学特性、そして銀を含む複合酸フッ化物の合成、構造および光吸収特性について述べる。

ポストペロブスカイト型ナトリウム鉄フッ化物の高圧合成とイオン拡散経路[4]

Na イオン電池の活物質の候補として NaFeF₃ について検討した。NaF と FeF₂ を出発原料に用いて、7.7 GPa、1000 °C の条件下で合成を行った。その結果、従来の常圧での合成より短時間で直方晶ペロブスカイト相が得られた。そして、NaFeF₃ ペロブスカイト相を前駆体として用いて 15 GPa、430 °C の条件で合成を行ったところ、これまでの報告[5]より相純度の高いポストペロブスカイト相が得られた。そして、フランス・ルマン大学の Dr. Jean-Marc Grenèche のグループとの共同研究により 57Fe メスバウワー測定を行い、ポストペロブスカイト相は、300 K および 77 K において常磁性を示すことを確認した。さらに、結合原子価に基づく Bond Valence Energy Landscape の計算[6, 7]から拡散の活性化障壁や拡散経路を検討したところ、ポストペロブスカイト相では Na⁺イオンは a 軸方向に拡散しやすく、またペロブスカイト相より拡散が速く、電極活物質として有望であることが示唆された。

固体フッ素源を用いたリチウム遷移金属フッ化物の合成、構造および電気化学特性

遷移金属フッ化物は、フッ素の電気陰性度が高いことから、遷移金属酸化物よりも高い酸化還元電位をもつことが期待され、リチウムイオン二次電池の電極材料として注目されている。一方、所望の酸化数をとる遷移金属フッ化物原料を入手するのが難しく、これが物質探索の障壁となっている。Hoppe ら[8]は、Mo 製の耐圧容器に CuF₂ を入れ、MoF₃ の合成を行っており、この研究を参考にして、CuF₂ や AgF 等の貴な電極電位をもつ元素のフッ化物を固体フッ素源として用いることにより、フッ素量を制御した遷移金属フッ化物を合成できると考えた。以下では、4 価の遷移金属イオンを含む Li₂MF₆ (M は遷移金属元素) の合成、構造、電気化学特性について述べる。

Li₂MF₆ (M は遷移金属元素) の結晶構造は、M⁴⁺のイオン半径(6配位) r_M と相関があり、常圧下において $r_M < 0.54 \text{ \AA}$ で Na₂SiF₆型、 $0.54 \text{ \AA} < r_M < 0.71 \text{ \AA}$ でトリルチル型、 $r_M > 0.71 \text{ \AA}$ で Li₂ZrF₆型を示す[9]。これらの結晶構造は互いに類似しており、容易に相転移する[10]。このことを踏まえ、温度や圧力などの合成条件を検討し、Li₂MF₆の新規相の合成を目指した。

原料の LiF と金属粉末 M (M = Ti, V, Zr, Nb, Mo)、固体フッ素源である CuF₂ または AgF を Ar 雰囲気下で混合後、常圧での合成は、混合粉末をペレット成形し、Ni 製容器に封入した後、400–600 °C の温度条件で行い、高压合成は、混合粉末を Au カプセルに封入して 2–7.7 GPa、500–1000 °C の条件で行った。

種々の条件で合成した結果、得られる相は M⁴⁺ のイオン半径 r_M と合成時の圧力と相関がみられた。 r_M が比較的大きい M = Nb, Zr の場合は、常圧で Li₂ZrF₆ 相 (三方晶、空間群: $P\bar{3}1m$) が合成可能であるが、 r_M が比較的小さい M = Mo, Ti ではそれぞれ 2 GPa、7.7 GPa の圧力を要する。この中で、Li₂MoF₆ はトリルチル型構造をもつ相の報告[11]があるが、今回、高压合成により Li₂ZrF₆ 型構造をとる新規相を見出した (図 1)。このとき、CuF₂ は Cu に変化し、M (M = Ti, Nb, Zr, Mo) は M⁴⁺ に変化したことから、CuF₂ はフッ素源とともに酸化剤として働いていることが明らかになった。一方、M = V の場合、V⁴⁺ を含む Li₂VF₄ の生成がみられなかったことから、目的相の熱力学安定性だけでなく、中間生成物の熱力学的安定性も反応の重要な支配因子であると考えられる。

Li₂ZrF₆ 型の Li₂MoF₆ は、図 1 に示すように、MoF₆ 八面体と Li⁺ イオンが交互に積層し、Li⁺ が *c* 軸方向に連なっていることから、Li⁺ の拡散経路は三次元的であり、Li⁺ の脱挿入に有利であることが示唆される。得られた試料を用いて電極を作製し、充放電測定を行った結果、作動電位が 1.7–1.9 V vs. Li/Li⁺ の範囲で動作した。

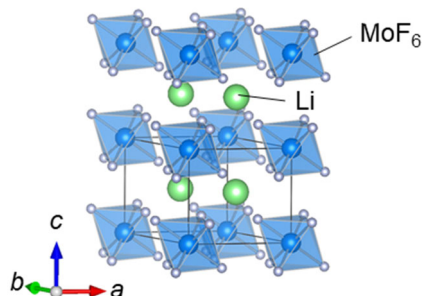


図 1 Li₂ZrF₆ 型 Li₂MoF₆ の結晶構造。

銀を含む複合酸フッ化物の合成、構造および光吸収特性 —HSAB の観点から—[12]

本研究では、Hard and Soft, Acid and Base (HSAB) 則[13,14]を用いたアプローチにより新規酸フッ化物の探索・合成をおこなうことを目指した。HSAB 則では、電気陰性度と電子親和力を用いて“硬さ”を定義し、硬いカチオンは硬いアニオンと、軟らかいカチオンと軟らかいアニオンと結合することにより安定化すると考える。HSAB 則を適用したアプローチの一つとして、ペロブスカイト (Pv) 型チタン酸フッ化物 ATiO₂F (A は一価のカチオン) の合成を試みた。Pv 型 ATiO₂F では、Chamberland[15]が KTiO₂F の高压合成を報告しているが、それ以外の化合物の報告はない。金属フッ化物の中で、AgF は軟らかい酸である Ag⁺ と硬い塩基である F⁻ からなり、HSAB 則から考えると不安定である。一方、酸フッ化物 AgTiO₂F は F⁻ よりも軟らかい塩基 O²⁻ と Ag⁺ よりも硬い酸 Ti⁴⁺ を含むので AgF と TiO₂ の反応により AgTiO₂F の生成が期待できる。A = K も含め A = Na, Ag について合成を試みた。一般に許容因子 t [16] が $0.85 < t < 1.06$ のとき Pv 型構造が安定であるが、これらはこの範囲内に収まっており (t , K: 1.03, Ag: 0.95, Na: 0.91)、すべての化合物が Pv 構造をとることが予想される。

試料の合成は、原料として NaF、KF または AgF と TiO₂ を混合したのち、4–6 GPa の圧力下で合成を行った。図 3 の粉末 X 線回折図形からわかるように、A = Na の場合、NaF と TiO₂ の混合物として回収された。一方、A = K では既報通り[14]、立方晶の Pv 相が、また、A = Ag のとき、格子定数 $a = 5.483 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.768 \text{ \AA}$ をもつ正方晶 Pv 相が得られた。AgTiO₂F については、第二高調波発生の信号が観測されなかったことから対称心をもつことがわかった。AgTiO₂F は単純ペロブスカイト格子を考えた場合、*c* 軸が長い正方晶をとり、正方晶歪は酸素/フッ素のアニオン配列に起因するのではないかとという考えに至った。そこで、室温の放射光 X 線回折データを用いた結晶構造解析 (空間群: $I4/mcm$) を行ったところ、Ti(O,F)₆ 八面体は *c* 軸で反位相でティルトしていることが確認されたが、アニオン配列については長距離ではディスオーダーであることが示唆された。精密化した結晶構造を図 3 に示す。

A = Na と Ag の結果の違いについては、反応物と生成物の体積変化から説明できるが、HSAB 則に即して説明することができる。A = Na の場合は、硬い酸である Na⁺ イオンと硬い塩基である F⁻ イオンからなる NaF が非常に安定であるため、高压下においても Pv 相は生成しなかったと考

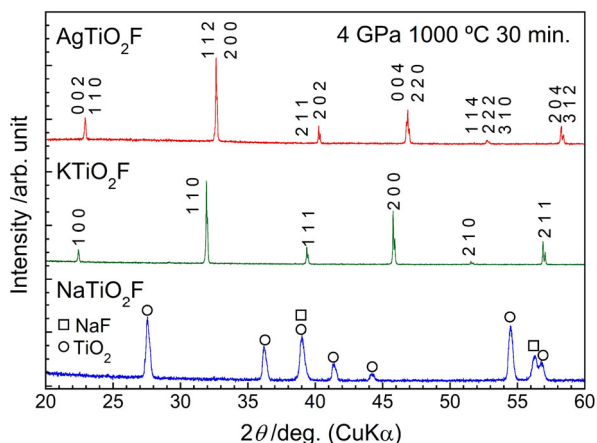


図 2 ATiO₂F (A = Na, K, Ag) の粉末 X 線回折図形。

えられる。一方、 $A=Ag$ の場合は、軟らかい酸である Ag^+ と硬い塩基 F^- の組み合わせからなる不安定な AgF よりも F^- に比べ軟らかい塩基である O^{2-} との結合により安定化が起こり、 $AgTiO_2F$ が生成したと考えられる。

また、拡散反射スペクトル測定から $AgTiO_2F$ は可視光領域に吸収端(吸収端波長: $\lambda=447\text{ nm}$) をもつことが明らかになり、可視光応答光触媒として期待される。可視光領域の吸収が見られたことは、バンド構造の価電子帯の上端において $AgMO_3(M = Nb, Ta)$ [17] と同様に $Ag4d$ 軌道と $O2p$ 軌道の結合に基づく寄与によりバンドギャップが狭くなったことに起因する。このことは $Ag-O$ の共有結合性を示唆し、HSAB 則を支持する。

さらに HSAB 則を用いたアプローチの妥

当性を確かめるために Ti^{4+} と同様、 Ag^+ よりも硬い Zr^{4+} イオンを組合せることにより、立方晶パイロクロア型構造をもつと考えられる新規相の合成に成功した。

本研究全体を通して、固体フッ素源を用い高圧下での合成と組み合わせたフッ化物の合成および HSAB 則を適用した酸フッ化物の合成のアプローチが新規フッ化物および酸フッ化物の探索に有用であることを確認できた。

<引用文献>

- ① S. Kawaguchi, M. Takemoto, K. Osaka, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kubota, Y. Kuroiwa and K. Sugimoto, Rev. Sci. Instrum., 2017, 88, 085111.
- ② F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenomena 2007, 130, 15-20.
- ③ K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 2011, 44, 1272-1276.
- ④ K. Lemoine, A. Wizner, S. Auguste, J. M. Grenèche, H. Kojitani, M. Akaogi, Y. Inaguma, Open Ceramics, 2021, 6, 100123.
- ⑤ F.L. Bernal, K. V Yusenkov, J. Sottmann, C. Drathen, J. Guignard, O.M. Lovvik, W.A. Crichton, S. Margadonna, Inorg. Chem., 2014, 53, 12205-12214.
- ⑥ S. Adams, R. P. Rao, Struct. Bond, 2014, 158, 129-159.
- ⑦ J. Rodríguez-Carvajal, Phys. B Condens. Matter, 1993, 192, 55-69.
- ⑧ F. Averdunk, R. Hoppe, J. Less-Common Metals, 1990, 161, 135-140.
- ⑨ D. Babel, A. Tressaud, "Inorganic Solid Fluorides", edited by P. Hagemuller, Academic Press, 1985, 77-203.
- ⑩ J. Galy, S. Andersson, J. Solid State Chem., 1971, 3, 525-528.
- ⑪ G. Brunton, Mater. Res. Bull., 1971, 6, 555-560.
- ⑫ Y. Inaguma, K. Sugimoto, K. Ueda, Dalton Trans, 2020, 49, 6957-6963.
- ⑬ R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 3533-3539.
- ⑭ R. G. Pearson, J. Chem. Educ., 1987, 64, 561.
- ⑮ B. L. Chamberland, Mater. Res. Bull., 1971, 6, 311-315.
- ⑯ V. M. Goldschmidt, Naturwissenschaften, 1926, 14, 477-485.
- ⑰ H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 12441-12447.

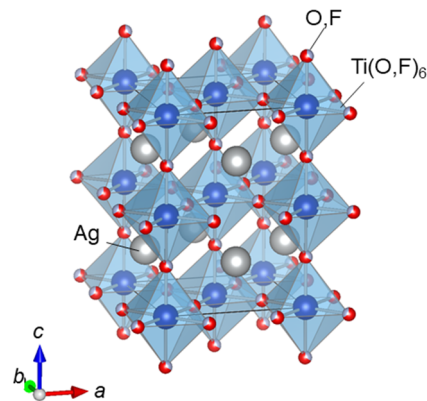


図3 $AgTiO_2F$ の結晶構造。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Inaguma Yoshiyuki, Sugimoto Ken, Ueda Koichiro | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 Synthesis of the perovskite-type oxyfluoride AgTiO ₂ F: an approach adopting the HSAB principle | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Dalton Transactions | 6. 最初と最後の頁 6957 ~ 6963 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT01518K | 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 Lemoine Kevin, Wizner Agnieszka, Auguste Sandy, Grenche Jean-Marc, Kojitani Hiroshi, Akaogi Masaki, Inaguma Yoshiyuki | 4. 巻 6 |
| 2. 論文標題 Benefit of high-pressure structure on sodium transport properties: Example with NaFeF ₃ post-perovskite | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Open Ceramics | 6. 最初と最後の頁 100123 ~ 100123 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.oceram.2021.100123 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件/うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 稲熊宜之 |
| 2. 発表標題 高圧力を用いた無機フッ化物および酸フッ化物の合成 |
| 3. 学会等名 日本フッ素化学会 第13回フッ素化学セミナー (招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 小柳萌美、稲熊宜之、植田紘一郎 |
| 2. 発表標題 固体フッ素源を用いたリチウム遷移金属フッ化物の常圧および高圧合成 |
| 3. 学会等名 日本フッ素化学会 第42回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 稲熊宜之、植田紘一郎、勝又哲裕、野田泰斗、田口綾子、桑原彰秀 |
| 2. 発表標題 Pb ₂ O ₂ F ₂ の固相反応による低温での生成、O/F規則配列およびイオン伝導性 |
| 3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 勝又哲裕、植田紘一郎、稲熊宜之、森大輔、相見晃久、米田安宏 |
| 2. 発表標題 X線PDFを用いたペロフスカイト型酸フッ化物の局所構造解析 |
| 3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム(招待講演) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kevin LEMOINE, Moemi OYANAGI, Koichiro UEDA, Jean-Mark GRENECHE, Hiroshi KOJITANI, Masaki AKAOGI, Yoshiyuki INAGUMA |
| 2. 発表標題 High-pressure synthesis of fluoride materials from solid sources: applications as positive electrode for secondary batteries |
| 3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回関東支部研究発表会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 小柳萌美、植田紘一郎、稲熊宜之、松本一彦、萩原理加 |
| 2. 発表標題 固体フッ素源を用いたリチウム遷移金属複合フッ化物の合成と電気化学特性 |
| 3. 学会等名 日本フッ素化学会 第43回フッ素化学討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yoshiyuki Inaguma, Moemi Oyanagi, Ken Sugimoto, Koichiro Ueda, Tetsuhiro Katsumata |
| 2. 発表標題 High-pressure synthesis of fluorides and oxy-fluorides using solid fluorine sources |
| 3. 学会等名 THERMEC '2021 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 陰山 洋、荻野 拓、長谷川 哲也 編 稲熊宜之 (分担執筆) | 4. 発行年 2021年 |
| 2. 出版社 丸善出版 | 5. 総ページ数 264 |
| 3. 書名 複合アニオン化合物の科学 | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|--|
| <p>稲熊研究室 発表論文 https://www-cc.gakushuin.ac.jp/~19990787/group/publication.html</p> |
|--|

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 |
|-------|-------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 植田 紘一郎 (Ueda Koichiro) | | |

6. 研究組織（つづき）

| | 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 |
|-------|---|-----------------------|----|
| 研究協力者 | レモーネ ケビン (Lemoine Kevin) | | |
| 研究協力者 | 勝又 哲裕 (Katsumata Tetsuhiro) | | |
| 研究協力者 | 糺谷 浩 (Kojitani Hiroshi) | | |
| 研究協力者 | 赤荻 正樹 (Akaogi Masaki) | | |
| 研究協力者 | グアネッシュ ジョンマーク (Greneche Jean-Marc) | | |

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 | | | |
|---------|---------|--|--|--|
| フランス | ルマン大学 | | | |