

令和 5 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19018

研究課題名（和文）革新的光触媒機能を有する擬似酸化物の創製

研究課題名（英文）Synthesis of pseudo-oxides with high-performance photocatalytic function

研究代表者

西井 準治（Nishii, Junji）

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：60357697

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では可視光での光触媒機能の発現を目指し、擬似酸化物(TiNF)に着目した。この物質は1976年に提案された物質であるが、現状は実現に至っていない。我々はイオン拡散を制御し、TiNCIからのClイオンの除去とFイオンの導入を同時に行うことでこの物質の実現を目指した。まずは母相となるTiNCIの合成条件を確立し、これに伴う物性の変化を明らかにした。さらに、圧力・温度・電圧を同時に制御する独自の合成技術により、TiNCIの一部のClをFに置換することに成功した。TiNFの実現にはさらなる研究が必要であるが、本研究を通して培った合成技術を活用し、複数の新規準安定物質を合成することに成功している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TiO₂は優れた光触媒として知られているが、活性を得るには紫外線の照射が必要である。一方、擬似酸化物(TiNF)は可視光だけで清浄環境を作り出す革新的光触媒材料となる可能性があり、TiNFが合成されれば、社会的な価値を見出すと期待される。本研究ではTiNCI中の全てのClをFに交換することで、TiNFの実現を目指し、研究期間を通してClの一部をFに置換することに成功した。TiNFの実現には更なる研究が必要であるが、このようなイオンの拡散を制御する合成技術は、通常の加熱処理だけでは実現し得ない準安定な物質を数多く実現するものであり、この技術の発展は学術的にも大きな意義がある。

研究成果の概要（英文）：This study focused on pseudo-oxide (TiNF) expected to exhibit photocatalytic function under visible light. This material was proposed in 1976; however, it has not yet been synthesized. This study aims to realize the material by controlling ion diffusion: extracting Cl ions from and introducing F ions to TiNCI simultaneously. Firstly, we optimized the synthesis condition of the mother material (TiNCI) and clarified the relation between physical properties and the synthesis condition. In addition, a part of Cl ions was successfully substituted for F ions by the original synthesis technique, which can adjust pressure, treatment temperature, and voltage at the same time. Although further investigation is necessary to achieve TiNF, owing to the improvement of ion controlling technique via this research, a few other thermodynamically metastable materials were successfully synthesized.

研究分野：無機材料合成

キーワード：光触媒 高压合成 電気化学 擬似酸化物

1. 研究開始当初の背景

本研究では、これまでの異種金属のドーピングや担持とは一線を画するアニオンの複合化、すなわち酸素の代わりに窒素とハロゲンを共ドーピングした複合アニオン化合物(TiNF)に着目する。この物質は TiO₂ の酸素サイトを窒素とフッ素に置換した「擬似酸化物」として、1967年に提唱されている¹。これは、窒化物イオン(N³⁻: 1.46Å)とフッ化物イオン(F⁻: 1.33Å)の平均イオン半径および平均価数が、酸化物イオン(O²⁻: 1.40Å)とほぼ等しいため、窒素とフッ素が等量混合した複合アニオン化合物は、酸化物と類似の基本構造や機能発現が実現できるという考えから生まれた概念である。しかしながら、未だに実現には至っておらず、その物性も未知の状態である。

一方、TiO₂の酸素サイトをNとFで交互に置換した構造を仮定し、第一原理計算を行った結果、TiO₂に比べてバンドギャップが2/3程度に縮小することが確認された。つまり、TiNFは可視光領域の大部分を吸収する物質である。これはTiNFがTiO₂と同様に高い光触媒機能を有する場合、可視光域での触媒作用の発現が期待できることを意味している。

2. 研究の目的

本研究では、TiNFの作製にあたり、TiNCl中のClイオンをFイオンに全置換することで実現する。これに伴い以下の研究目的を設定した。

- (1) TiNClの合成プロセスの確立
- (2) 塩化物イオンの除去とフッ化物イオンの導入を同時に進めるためのイオン拡散技術の開発およびTiNFの合成と評価。

3. 研究の方法

- (1) TiCl₄をアンモニアNH₃と反応させると、アンモニアを取り込んだ非晶質TiCl₄·xNH₃を作ると言われている。この物質をアンモニアに富んだ雰囲気中で加熱すると段階的にClがNH₃に置換され、最終的にTiCl(NH₂)₃が形成されると見込まれる。このような反応の過程では、TiCl₄とNH₃との高い反応性により、(NH₄)₂TiCl₆、NH₄Cl、TiCl₃(NH₂)等も形成されていると考えられている。

また、同じ物質系であるZrNClとTiNClが同様の反応経路で合成が進むと仮定すると、以下のような化学反応が考えられる。



実際には、高温でNH₄ClがNH₃とHClに分解することを利用し、以下の化学輸送反応によって結晶が高温側に得られる。



本研究ではこの時の処理温度を変化させてTiNClの構造と物性を評価した。

- (2) TiNCl中の塩化物イオンを除去しながら、フッ化物イオンを導入するための手法として、High pressure diffusion control (HPDC)を活用する。図1にHPDCの模式図を示す。

本研究では、キュービック型高圧発生装置用の圧力セルを改造し、HPDCに用いる。この圧力セルの断面を図1(a)に示す。一般に高圧合成では上下の電極からカーボンヒーターに通電し、試料スペース内の温度を制御するが、本研究では側面からの通電により温度を制御する。さらに、上下の電極を利用して試料スペース内に電圧を印加することが可能である。試料スペース内には図1(b)で示されるような積層構造を採用し、フッ素源から放出されるフッ素をフッ化物イオン伝導体を介してTiNClへと拡散させ、これと同時に塩化物イオン伝導体を介して、TiNClから塩化物イオンを拡散除去する。このようなイオンの拡散は体積の変化をもたらすため、反応が進むにつれて、各物質の粒子界面には弱結合やクラックが形成される場合

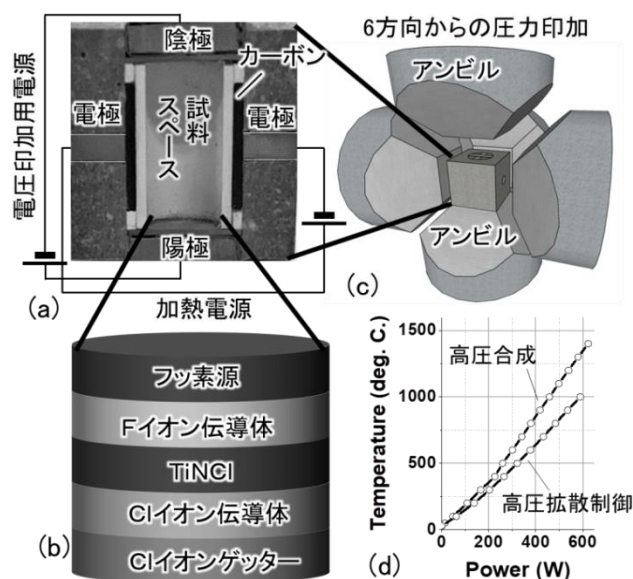


図1. (a) HPDC用圧力セル, (b)試料スペース内の構成, (c)キュービック型の圧力印加方式, (d)電力と温度の関係

がある。本手法では、図 1(c)でみられるキュービック型の圧力印加方式を採用し、6 方向からアンビルを介して圧力セルを押しつぶすため、処理中に良好な界面が維持され、イオン拡散が円滑に進行する。このように、HPDC は温度・圧力・電圧の 3 つのパラメータを同時に制御可能である。

また、本手法は円筒状のカーボンヒーターを側面から通電加熱するが、図 1(d)に示されるように、昇温効率は落ちるものの、600W で 1000°Cまで加熱が可能であることを確認しており、十分合成に利用可能である。

4. 研究成果

- (1) 図 2(a)は化学輸送時の高温側を A: 420°C、B: 410°C、C: 400°Cに変化させて得られた TiNCl の XRD 測定結果であり、各プロファイルのリートベルト解析している。それぞれの R 因子は以下の通りである。

A: $R_{wp}=1.44$, $R_{ex}=2.83$, B: $R_{wp}=2.11$, $R_{ex}=2.78$, C: $R_{wp}=1.61$, $R_{ex}=2.77$

格子定数等の構造パラメータには優位な差はほとんど見られなかったが、不純物として形成した TiN の含有量は A: 8.3wt%, B: 4.8wt%, C: 3.3wt%であり、400°C以上の温度で焼成することにより、徐々に TiN が形成されることが確認された。また、TiN は極めて安定な窒化物であり、一旦形成されると分解することは困難である。

さらに、400°Cから 420°Cにおける微妙な温度変化が、超伝導物性に影響を与えることについても明らかになった。TiNCl は層状構造を有し、層間にゲストイオンを導入することで、超伝導が発現する。図 2(b)は A, B, C の各焼成温度で調整した TiNCl に Na をインターカレーションした時の超伝導転移温度の変化を示している。Na の導入量よりむしろ、TiNCl の焼成温度に応じて、超伝導転移温度が向上していることが確認された。この影響については、現段階では明確な原因が得られていないが、400°Cの低温で焼成した C のサンプルから僅かに水素が放出されることを見出した(図 2(c))。水素がプロトンとして導入されている場合、電子のキャリア密度はプロトン濃度にも依存するため、Na 濃度と超伝導転移温度の相関を見出すことは難しい。しかしながら、水素の導入された試料ではバンドギャップ内に準位が形成され、これが超伝導転移温度を抑制している可能性が示唆された。つまり、低温の合成は TiNCl の質を低下させる。以上のことから、合成はできるだけ高温が望ましいが、長時間の反応は TiN への分解も誘発し、不純物量を増大させるという相反する条件のコントロールが必要であることがわかった。これらの研究成果は、論文としてまとめ国際ジャーナルに掲載されている²。

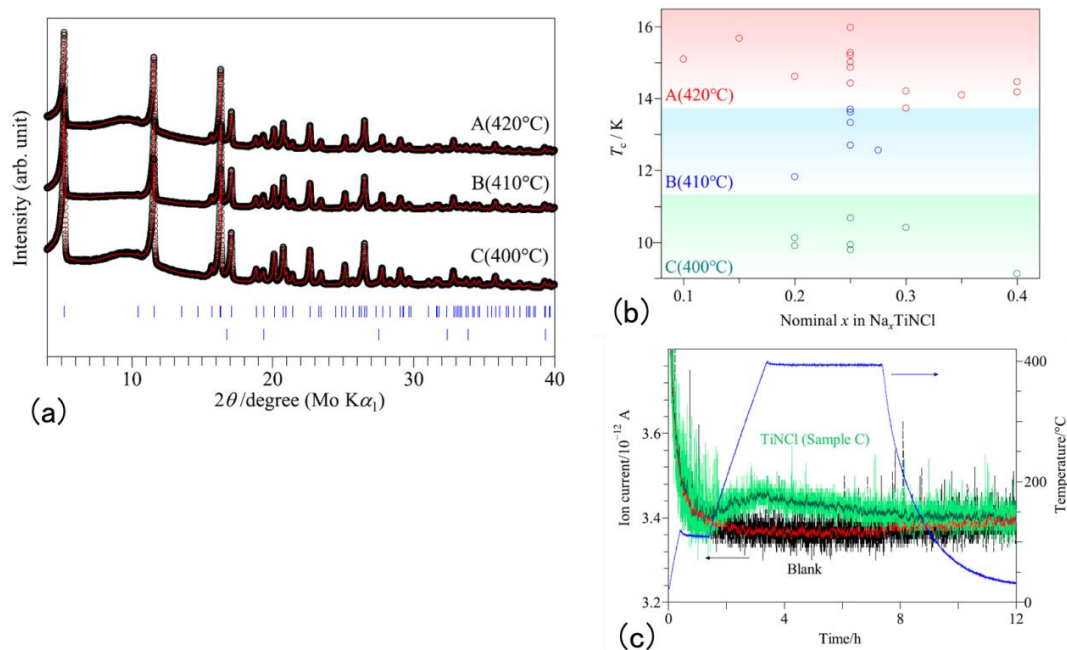


図 2. (a)各温度で合成した TiNCl の XRD プロファイル, (b) TiNCl の合成温度と Na_xTiNCl の Na 濃度、および超伝導転移温度の関係, (c)昇温脱離ガス分析による TiNCl(sample C) の水素含有量の評価 (Ref. 2)

- (2) 本研究では、TiNCl の結合強度の違いを利用し、塩化物イオンとフッ化物イオンの同時拡散による全置換を試みる。第一原理計算から、TiNCl の各元素を無限遠に飛ばすのに必要なエネルギーを見積もると、それぞれ Ti: 17.9 eV, N: 9.7 eV, Cl: 3.8 eV となり、塩化物イオンの結合強度が著しく弱く、温度の上昇に伴い最初に拡散可能な状況に到達すると期待される。

図 3(a)は、電圧を印加しない状態で、温度のみを徐々に上げた時の電流の応答を確認し

ている。この時、確かにフッ素源から塩化物イオンゲッターの方向にアニオンの流れが形成され、240℃付近から負の電流値が増加し始めることが確認された。この温度は、最も化合物中で結合強度が弱い、塩化物イオンの拡散と関連していると考えられる。

図 3(b)に典型的な電流・電圧・温度の時間変化を示した。この条件では、温度を 310℃に設定した状態で、0.15 mA の一定電流を 20 時間程度流し、総電気量が 12 C 程度である。この電気量に対応する塩化物イオンのフッ化物イオン置換が実現すれば、塩化物イオンサイトが約半分程度がフッ素に置換することになる。図 3(c)に示されるように、EDS 測定の結果、確かに一部の塩化物イオンがフッ化物イオンに置換されていることが確認された。また、電圧の変化を確認すると、0.15 mA の一定電流を流すのに必要な電圧が徐々に上昇し、約 12 時間程度たったところで、傾向が逆転し、電圧の減少が確認された。この振る舞いについては、試料スペース内の各種構成要素の時間変化を調査する必要があり、Spring8 を活用したその場観察等を実施することを検討し、現在調査をすすめているところである。

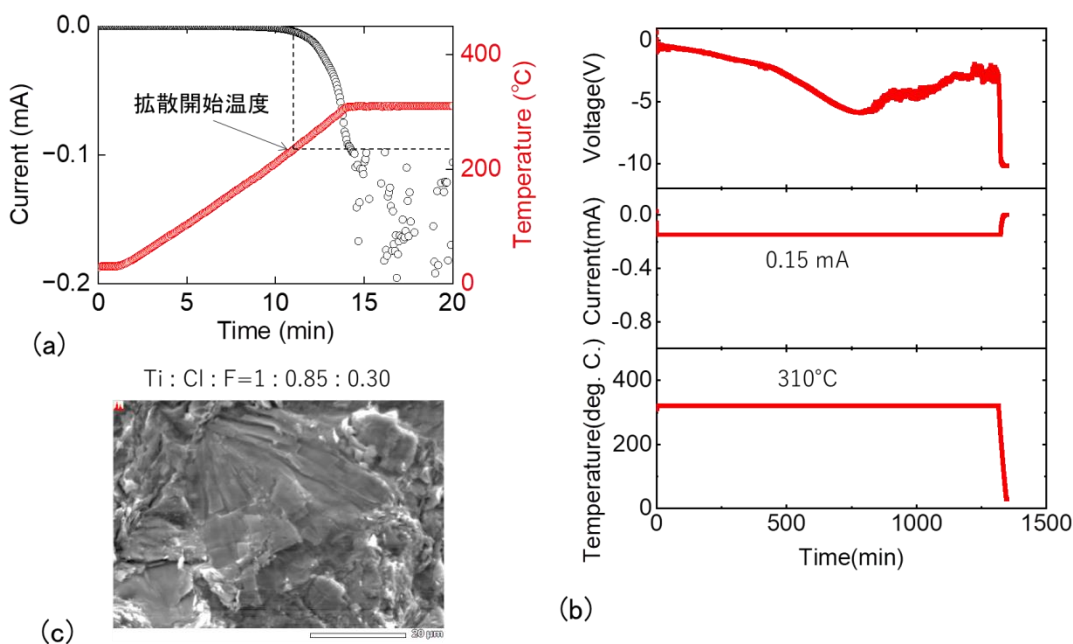


図 3. (a)HPDC による温度と電流の関係, (b) 典型的な電圧・電流・温度の時間変化, (c)SEM-EDS による Cl および F 濃度の評価

- (3) 本研究では、HPDC の知見を高め、TiNCl の塩化物イオンサイトのフッ化物イオン置換を推進してきた。一方で、本手法は様々な固体中の弱結合イオン種に対して適用可能であり、他の熱力学的準安定物質合成にも利用可能である。特に共有結合性骨格と弱結合イオン種から構成される化合物は、イオン拡散に対して、骨格が崩壊されず、効率的にマクロな組成変調を実現すると期待される。近年我々のグループでは、HPDC を活用した様々な新規無機物質の探索を推進している。NaAIB₁₄ はボロンの共有結合性骨格内に Na が内包した化合物であり、本研究で得られた知見に基づき、この物質から Na を完全に除去した準安定物質 AIB₁₄ の合成に成功した。この成果は、国際ジャーナルに掲載され³、論文表紙に採択されている(図 4)。

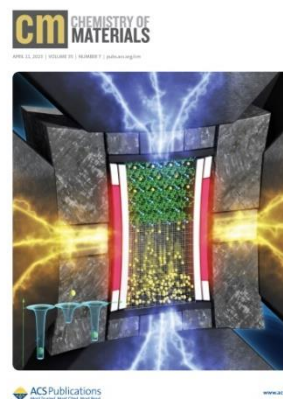


図 4. 論文表紙

<引用文献>

1. S. Andersson, *Ark. Kemi.* 26 (1967) 521.
2. M. Tanaka, N. Kataoka, H. Kobayashi, M. Fujioka, M. Oda, A. Yamamoto, K. Terashima, J. Nishii, H. Tanaka and T. Yokoya, *Mater. Res. Bull.* 153 (2022) 111896.
3. M. Fujioka, M. Hoshino, S. Iwasaki, H. Morito, M. Kumagai, Y. Katsura, K. Zagarzusem, M. Ono, and J. Nishii, *Chem. Mater.* 35 (2023) 3008.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Masashi Tanaka, Noriyuki Kataoka, Ryo Matsumoto, Kei Inumaru, Yoshihiko Takano, and Takayoshi Yokoya	4. 巻 7
2. 論文標題 Synthetic Route of Layered Titanium Nitride Chloride TiNCl Using Sodium Amide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 6375 6380
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c06986	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 -
1. 著者名 M. Tanaka, N. Kataoka, H. Kobayashi, M. Fujioka, M. Oda, A. Yamamoto, K. Terashima, J. Nishii, H. Tanaka and T. Yokoya	4. 巻 153
2. 論文標題 Modification of the synthesis of layered titanium chloride nitride	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Research Bulletin	6. 最初と最後の頁 111896
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.materresbull.2022.111896	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 M. Fujioka, M. Jeem, K. Sato, M. Tanaka, K. Morita, T. Shibuya, K. Takahashi, S. Iwasaki, A. Miura, M. Nagao, S. Demura, H. Sakata, M. Ono, H. Kaiju and J. Nishii	4. 巻 33
2. 論文標題 Intercalation on Transition Metal Trichalcogenides via a Quasi-Amorphous Phase with 1D Order	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2208702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202208702	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 Masaya Fujioka, Mihiro Hoshino, Suguru Iwasaki, Haruhiko Morito, Masaya Kumagai, Yukari Katsura, Khurelbaatar Zagazusem, Madoka Ono, and Junji Nishii	4. 巻 35
2. 論文標題 High-Pressure Diffusion Control: Na Extraction from NaAlB ₄	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of materials	6. 最初と最後の頁 3008-3014
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.3c00318	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 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 藤岡 正弥、岩崎 秀、星野 海大、メルバート ジェーム、小野 円佳、西井 準治
2. 発表標題 高压固体電気化学法の開発と新規物質合成
3. 学会等名 第62回高压討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤岡 正弥、岩崎 秀、星野 海大、メルバート ジェーム、小野 円佳、西井 準治
2. 発表標題 高压下での異方的イオン拡散制御による新規物質合成
3. 学会等名 第69回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Tanaka, N. Kataoka, H. Kobayashi, R. Matsumoto, M. Fujioka, K. Terashima, M. Oda, H. Tanaka, T. Yokoya, Y. Takano, S. Yamanaka
2. 発表標題 Current Understanding of Superconductivity in Layered Nitride Halide $TiNCI$
3. 学会等名 MRM 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Fujioka
2. 発表標題 Thermodynamically metastable materials obtained by ion diffusion control
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Fujioka
2. 発表標題 Intercalation compounds of 1D structured transition metal trichalcogenides
3. 学会等名 日本磁気学会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤岡 正弥
2. 発表標題 イオン拡散制御による新規準安定物質開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 星野 海大、岩崎 秀、森戸 春彦、熊谷 将也、桂 ゆかり、メルバート ジェーム、小野 円佳、西井 準治、藤岡 正弥
2. 発表標題 多結晶NaAlB ₁₄ におけるPt成膜を利用したNa除去
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤岡 正弥
2. 発表標題 イオンの異方的な拡散を利用した合成
3. 学会等名 セラミックス協会地区セミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤岡 正弥
2. 発表標題 異方的なイオン拡散を利用した無機合成
3. 学会等名 第4回電池・レーザー材料研究会 横断合同研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤岡 正弥
2. 発表標題 拡散を利用した準安定相の創出
3. 学会等名 NanoFrontier Materials Conference 2022（招待講演）
4. 発表年 2022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
研究分担者	藤岡 正弥 (FUJIOKA MASAYA) (40637740)	北海道大学・電子科学研究所・助教 (10101)	
研究分担者	田中 将嗣 (TANAKA MASASHI) (90597650)	九州工業大学・大学院工学研究院・准教授 (17104)	

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
---------	---------