

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：22701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18217

研究課題名(和文) 第一原理熱力学に基づく異常高原子価元素含有化合物の合成

研究課題名(英文) Synthesis and Design of Unusual High Valence Dopants with Aid of First-Principles Thermodynamic Calculations

研究代表者

村田 秀信 (MURATA, Hidneobu)

横浜市立大学・国際総合科学部(八景キャンパス)・助教

研究者番号：30726287

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化チタンをモデル物質として異常高原子価元素の発現条件について精査した。大気圧下と超高圧下における合成実験の比較、共添加を行った実験などから、異常高原子価元素発現のためには、母材として添加元素よりも高い価数を持つ物質を選び、価数の低下を招く酸素空孔の形成を妨げることが重要であるとわかった。そのため的手段として、封入、超高圧下における合成、母材よりも高い価数の元素の共添加が有用であると結論した。

研究成果の概要(英文)：We investigated conditions to form unusual high valence cations in TiO₂ as a model matrix. Our results proposed following things: matrix substance is composed of higher valence cations than those of dopants and it is important to prevent oxygen vacancies from forming, which cause reduction of dopants. The latter will be achieved by sealing, using high-pressure conditions and co-doping of higher valence cations than matrix.

研究分野：工学

キーワード：超高圧合成 X線吸収分光 第一原理計算 ドーパント 異常高原子価

1. 研究開始当初の背景

持続可能な発展のためには、有限の資源を最大限に活用する必要がある。物質の特性には電子・原子レベルの寄与が大であり、その状態制御が重要な役割を果たす。そのため、有用な新奇物質を創製するためには、特異な電子状態・原子配列を達成する必要があると考えられる。

近年、酸化物材料中において、通常の単純酸化物よりも高い価数を発現した異常高原子価と呼ばれる元素に注目が集まっており、その特異な電子状態を活かした触媒材料やセンサー材料などへの応用が期待されている。[1, 2]この異常高原子価を発現させるのに複雑で特殊な結晶構造を用いる必要はない。例えばペロプスカイト構造のような広く知られている平易な結晶構造中でも異常高原子価が発現し得ることが報告されている。[1]そのため、異常高原子価を発現する元素に関する知見を集め、情報を統合することで、より広範な物質群への適用を期待することができる。

物質の性質を制御する方法の一つに、母材の構成元素とは異なる元素を添加する手法(ドーピング)があるが、このとき、添加元素は母材の結晶構造・配位環境の影響を受けた状態となり、単体や単純酸化物とは異なる価数・配位数を実現できる可能性がある。

また、異種元素を添加する際に、一種類ではなく、複数の元素を共添加することによっても通常の添加元素とは異なる挙動を示すことがある。これは、共添加元素同士の相互作用が存在することにより生じると考えられ、その組み合わせにより膨大な数の新奇物質候補が考えられる。

このように、異常高原子価の発現や、共添加した際の異種添加元素の相互作用については今後の新奇物質探索のためには重要だと考えられるが、その一方で、添加元素が異常高原子価となるための母材や添加元素の種類、合成条件などに関する知見や、異種元素同士の相互作用の詳細については、複雑な現象であることもあり未解明な点が多く残されている。

2. 研究の目的

本研究では、異種元素を添加・共添加した際の添加元素の価数・配位環境について分析し、特異な電子状態・原子配列を実現するための条件に関する知見を得ることを目的とする。

具体的なモデル物質としては、代表的なエンジニアリングセラミックス材料である二酸化チタン(TiO_2)を対象にし、添加元素の種類、合成条件(温度、圧力など)を変えることで異常高原子価元素の発現や、共添加した異種元素同士の相互作用に関連する条件について精査する。実験条件や分析実験の結果を統合して整理することにより、新奇物質探索のための価数制御方法に関する知見を見出

すことを目指す。

3. 研究の方法

試料は固相反応法とフラックス法によって準備した。 TiO_2 の出発原料には rutile 型 TiO_2 (4N, 粒径 $0.4\mu\text{m}$, 株式会社レアメタリック)を用い、様々な異種元素の酸化物を添加した。フラックス法では、フラックスに CuO を用い、試料回収後、余剰なフラックスは塩酸を用いて除去した。合成は大気圧と超高压下にて行い、超高压の発生にはベルト型超高压高温装置 FB-30H を用いた。超高压実験では、出発原料を白金製のカプセルに封入した。

得られた試料は、粉末 X 線回折で結晶構造の評価を行い、X 線吸収端近傍構造 (XANES) によって価数と局所環境の評価を行った。添加元素の XANES スペクトルは、硬 X 線領域は、Saga-LS BL11 にて半導体検出器を用いた部分蛍光収量法により測定を行った。軟 X 線領域においては UVSOR BL4B で光電子増倍管を用いた全電子収量法で測定を行った。XANES の解釈のために、第一原理計算による理論計算スペクトルの算出も行った。計算モデルの構造最適化には平面波基底 Projector Augmented Wave (PAW)法の計算コードである Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) を用い、その構造を用いて XANES シミュレーションを Augmented Plane Wave + local orbital (APW+lo)法の計算コードである WIEN2k を用いて実行した。この際、内殻空孔効果を導入した。

4. 研究成果

CuO を 1 mol% 添加し、固相反応法で 1200°C で合成した試料は、粉末 X 線回折の結果から、大気圧下では rutile 型 TiO_2 、7.7 GPa では主成分が $\alpha\text{-PbO}_2$ 型 TiO_2 であることがわかった。これらの試料中の Cu の価数・局所環境を分析するために Cu-K XANES の測定を行ったところ、スペクトルの化学シフトから rutile 型 TiO_2 中では Cu^{2+} で固溶していたが、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型 TiO_2 では、一部は Cu^+ として混在しているものの、主成分は Cu^{2+} のものより高エネルギー側にスペクトルがシフトしていた。その化学シフトの量は、文献にて報告されている Cu^{3+} の化合物である NaCuO_2 のシフト量と対応しており、このことから Cu^{2+} よりも高価数である Cu^{3+} の状態となっていると考えられる。Cu の単純酸化物は Cu_2O (+1 価)と CuO (+2 価)であり、 Cu^{3+} は異常高原子価元素といえる。Cu-K XANES スペクトルの強度比から、 Cu^{3+} である量は半分以上であると見積もることができた。本研究の実験条件である 7.7 GPa、 1200°C 、試料封入という条件の下では TiO_2 中において 0.5 mol% 以上の異常高原子価元素を発現することができた。すなわち、 TiO_2 という単純酸化物を母材とした場合であっても、異常高原子価元素の発現が可能であることが明らかとなった。

CuO と TiO₂ は共晶を形成することができ、融点が著しく下がることが知られている。そこで、異常高原子価元素のより詳細な発現メカニズムを検討するために、CuO をフラックスとしたフラックス法により単結晶の合成を行った。7.7 GPa、1200°C の条件で高压高温処理を行い、常温常圧下で回収した試料は塩酸に浸漬してフラックスである CuO を除去した。図 1 に示すように、得られた試料は粒径が約 20 μm の黄色の結晶であった。粉末 X 線回折の結果からは、α-PbO₂ 型 TiO₂ 以外の相は検出されず、また、固相反応法で合成した純粋な α-PbO₂ 型 TiO₂ は灰色を呈するため、この着色は結晶中に微量の Cu が取り込まれていることが示唆される。なお、この約 20 μm の黄色の結晶粉末を少量出発原料に混在させて、高压高温処理を行うと、100 μm 程度の結晶に成長できることも確認された。



図 1 フラックス法で合成した Cu 添加 α-PbO₂ 型 TiO₂ 背景の方眼は 1 mm×1 mm

得られた結晶試料に関して、Cu-K XANES を部分蛍光収量法で測定したところ、固相反応法の際に見られた Cu⁺は観測されず、Cu³⁺に由来するスペクトルのみが得られた。また、蛍光 X 線強度から濃度を見積もると 0.1 mol%程度であり、固相反応法の実験結果から見積もられる α-PbO₂ 型 TiO₂ への Cu³⁺の固溶限とも矛盾しない。さらに、α-PbO₂ 型 TiO₂ 中の Ti⁴⁺を一つ Cu³⁺で置換したモデルに関して第一原理計算で Cu-K XANES を計算したところ、実験で得られたスペクトルの特徴を再現することができた。このことから Cu³⁺は α-PbO₂ 型 TiO₂ 中の Ti⁴⁺を置換していると結論した。

rutile 型 TiO₂ も α-PbO₂ 型 TiO₂ も TiO₆ 八面体が面共有した結晶構造を有しており、その局所環境は非常に良く似ている。にも関わらず、Cu³⁺は超高压下で合成した α-PbO₂ 型 TiO₂ のみで発現した。TiO₂ の Ti サイトは +4 価のサイトであるため、そのまま異種元素が置換固溶すると +4 価として振舞うことが期待される。しかしながら、TiO₂ は 1000°C 以上の高温において、酸素空孔を形成しやすいということが知られている。そのため、置換固溶した異種元素と、酸素空孔が会合することにより、その価数が +4 価から下がるということが予想される。本研究においても、1200°C という高温であるためある程度の酸素空孔の形成は生じていると考えられ、実際に、研究代表者の先行研究において純粋な α-PbO₂ 型 TiO₂ 中における酸素空孔の形成を報告している。[3] しかしながら、超高压下であり、なおかつ金属カプセルに封入しているため、添加元素の量に比べて、少ない量の酸素空孔しか形成されなかったことが異常高原子価である Cu³⁺の発現につながったと考えられる。

以上のことから、異常高原子価元素の発現のためには、(1)添加元素よりも高い価数の元素で形成された母材中への固溶、(2)酸素空孔形成による電荷補償で生じる添加元素の価数低下を妨げる、という二点が重要であると考えられる。

上述の知見は、共添加の場合の添加元素の価数制御に関しても適用できると考えられる。すなわち、酸素空孔の形成を妨げるような元素の添加により、低価数元素の価数を上げるような効果が期待できる。この実証のための実験の一例として、Fe、Nb を共添加することにより、Fe の価数制御を行った結果に関して記述する。

rutile 型 TiO₂、α-Fe₂O₃、Nb₂O₅ を様々な比で混合し、大気中 1200°C で焼成した。この条件で焼成した rutile 型 TiO₂ は白色であり、TiO₂ 中に Fe のみを添加した試料は赤褐色を呈したが、Fe と Nb を共添加した試料では、混合比に応じて赤褐色から橙色、黄色を経て淡緑色まで連続的に変化した。(図 2) 焼成後の試料については粉末 X 線回折より全て rutile 型 TiO₂ であると同定されたが、それらの格子定数に関しては添加元素の濃度に関して単調に変化するのではなく、複雑な振る舞いをしていた。このことは、共添加した Fe と Nb の間に相互作用が生じ、価数に変動が起こっているためと考えられる。

そこで、Fe-L_{2,3} XANES の測定から、添加した Fe の価数評価を行った。rutile 型 TiO₂ に Fe のみを添加した試料では、Fe₃O₄ とよく似た Fe²⁺ と Fe³⁺ が混在したようなスペクトルが得られた。一方、Fe と Nb を共添加した試料では、Nb 濃度によらず α-Fe₂O₃ と同じ特徴を持つスペクトルであり、Fe²⁺ の特徴は観察さ



図2 (Fe, Nb)共添加 TiO₂ の一例
左から、rutile 型 TiO₂(出発原料)、
Ti_{0.990}Nb_{0.005}Fe_{0.005}O₂、 Ti_{0.980}Nb_{0.010}Fe_{0.010}O₂

れず Fe³⁺が支配的であった。これは、Ti⁴⁺より高価数である Nb⁵⁺を導入したことにより酸素空孔の形成を妨げることができ、そのため電荷補償で形成される Fe²⁺がなくなり、Fe³⁺が優勢となったと考えられる。このように、共添加した異種元素同士の相互作用により、価数に変化が生じることが確認された。

本研究によって得られた知見は以下の通りとなる：異種元素添加により異常高原子価を発現するための母材としては、添加元素よりも高価数なものが望まれる。また、酸素空孔が形成されると価数の低下を招くため、酸素空孔の形成を妨げることが重要である。そのための手段としては、封入や超高压下における合成に加え、母材よりも高価数元素の共添加も一つの方法になると考えられる。

<引用文献>

- [1] D. Han et al., "Tetravalent Dysprosium in a Perovskite-Type Oxide", Adv. Mater. 24, 2051-2053 (2012).
[2] 山田幾也, "異常高原子価イオンを含む新奇遷移金属酸化物の高圧合成", 高圧力の科学と技術 23, 167-173(2013).
[3] H. Murata et al., "Photocatalytic activity of α -PbO₂-type TiO₂", Phys. Stat. Solidi RRL 8, 822-826 (2014).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 2件)

- (1) 村田 秀信, 谷口 尚, 田中 功,
「Cu 添加 α -PbO₂ 型 TiO₂ の合成と局所環境解析」

第 56 回高圧討論会

2015 年 11 月 12 日, JMS アステールプラザ,
広島県広島市

- (2) 村田 秀信, 谷口 尚, 田中 功,
「 α -PbO₂ 型二酸化チタン中に添加した Cu の局所環境解析」,
日本物理学会 2016 年秋季大会,
2016 年 9 月 15 日, 金沢大学角間キャンパス,
石川県金沢市

6. 研究組織

(1)研究代表者

村田 秀信 (MURATA HIDENOBU)

横浜市立大学・国際総合科学部・助教

研究者番号：30726287

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし