

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22850019

研究課題名（和文） 低温合成法を用いた遷移金属酸化物のアニオン組成制御の研究

研究課題名（英文） Anion lattice manipulation of transition metal oxides using low-temperature techniques.

研究代表者

辻本 吉廣 (TSUJIMOTO YOSHIHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・NIMS ポスドク  
研究員

研究者番号：50584075

研究成果の概要（和文）：遷移金属酸化物の構造、物性を制御する方法として陰イオンに注目した。低温合成法及び高压合成法を用いることにより、ナノ構造を有する強く還元されたチタン酸化物の合成、及び層状構造をもつ鉄、コバルトの酸フッ化物の合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：Anion-lattice manipulation is one such effective approaches for developing the structural and physical properties of transition metal oxides. In my study, highly reduced nanostructured titania, novel layered Co and Fe oxyfluoride materials have been successfully obtained using low-temperature reactions and high-pressure synthesis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,130,000	339,000	1,469,000
2011 年度	1,060,000	318,000	1,378,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,190,000	657,000	2,847,000

研究分野：無機固体化学

科研費の分科・細目：基礎科学・無機化学

キーワード：遷移金属酸化物，酸フッ化物，高压合成法，低温合成法，ナノマテリアル

## 1. 研究開始当初の背景

現代社会の科学技術はセラミックスに支えられているといっても過言ではない。BaTiO<sub>3</sub>の強誘電性、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の超伝導特性で代表されるように、遷移金属酸化物は豊かな物性を示すことで知られているが、それは物性と密接に関わっている組成、特に陽イオンを精密に制御できることに起因している。一方、ハロゲン、窒素などの陰イオンによる組成制御に関する報告例は圧倒的に少なく、構造、物性両面で系統的な研究はまだ十分に行われておらず、この未開の領域を切り開いていくことが今後の物質科学、及び技術発展に向上という観点から重要と考えられる。

## 2. 研究の目的

陰イオンの組成制御が困難である理由として、蒸気圧の高さ、異種イオン間で蒸気圧の高さ、化学的安定性の違いなどが挙げられる。酸素を含めた陰イオン組成を効率的に制御するためには、通常の高温固相反応とは異なるアプローチを開発することは必須である。そこで、本研究ではそのような手法として、低温合成と高压合成の異なる手法を用いることによって、新規な酸化物及び酸フッ化物を合成することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本課題では、陰イオンを効果的に制御する方法として、以下に示す新規な合成手法を用いた。

低温固相還元法はアルカリ金属水素化物を還元剤とした合成法であり、申請者はこの手法で超伝導体と同構造を有する鉄の平面4配位物質 SrFeO<sub>2</sub> の合成に成功している。今回、通常の還元法では得られないナノ構造を有するチタン酸化物の合成に本手法を適用した。

一方、酸フッ化物の合成には、安全で強力なフッ化力を示すテフロンポリマーを用いた低温合成法、及び高圧下で密閉された環境を利用する高圧合成法を用いることによって、層状の鉄とコバルトの酸フッ化物の合成を行った。

#### 4. 研究成果

主な研究成果を3つに分けて説明する。

##### ① 低温固相還元法を用いたチタン酸化物ナノ粒子の合成

二酸化チタンを代表とするチタン酸化物群は、光触媒機能の観点から膨大な数の研究が世界中で行われている。数ある光触媒物質の中で最も注目される理由は、チタンそのものが有する豊富な資源量・高い耐食性、低い環境負荷性にある。しかし、紫外線照射下でないと光触媒特性を示さないため、紫外線領域の光をほとんど含まない自然光照射下では触媒効率が極めて低い。その欠点を補うために金属カチオンや窒素や炭素などのアニオンを TiO<sub>2</sub> にドーブし可視光応答を持たせられることはよく知られている。

一方、別のアプローチとして還元型チタン酸化物 TiO<sub>2-x</sub> が注目されており、可視光下においても光触媒機能を示すことが報告されている。現在の手法では導入できる酸素

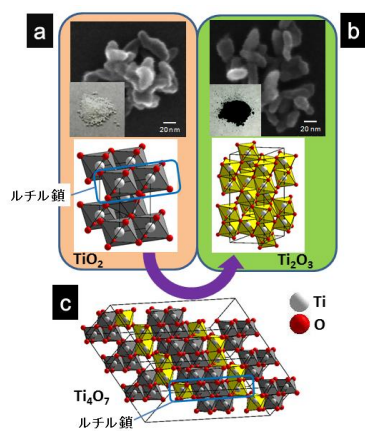


図1. TiO<sub>2</sub> から Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への構造変化. Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> が中間相として存在し、ナノ構造を維持する上で重要な役割を演じる。

欠損量は限られており還元型チタン酸化物のさらなる可能性を探る上で、より強く還元された相を合成しその機能を調べることは重要である。しかしながら、

一般的に、大きな酸素欠損量を導入するためには高温の還元雰囲気が必要であり、機能の最適化に必須のナノ構造が得られないという大きな問題があったが、本研究では、CaH<sub>2</sub> を還元剤とした低温固相還元法を用いることにより、これまで報告されている中で最も強く還元されたチタン酸化物 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (= TiO<sub>1.5</sub>) のナノ粒子の合成に成功した。合成の手順として、ルチル構造をもつ TiO<sub>2</sub> ナノ粒子 (20-30μm) を駆動体として用い、これと CaH<sub>2</sub> を 350 度で数日間反応させることにより、還元相 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が得られる。特筆すべき点は、出発物質と生成物質の構造がそれぞれ正方晶と菱面体構造をもつ、つまり、TiO<sub>6</sub> 八面体の骨組みが反応中に大きく変化しているにも関わらず、ナノ構造・形態が維持されていることである。その反応機構の詳細を調べるために ex-situ 放射光粉末 X 線回折実験を行ったところ、中間相としてマグネリ相 Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> が生成していることがわかった。現在、得られたナノ粒子の詳細な電子状態、構造特性、物理化学特性を調べている。

##### ② 新規層状コバルト酸化物の高圧合成

近年、複数の異なるアニオンをもつ複合遷移金属酸化物が固体化学・固体物理双方から注目を集めている。その理由の一つとして、異なる価数、イオン半径、結合性をもつ複数のアニオンをある構造内で安定化させることによって、単一のアニオンしか持たない物質では現れない新奇な物理・化学現象の誘起が期待されるからである。しかし、合成における雰囲気制御や出発物質の化学的安定性といった様々な理由によって、異なるアニオンを含む複合遷移金属物質を合成することは容易ではない。例えば、

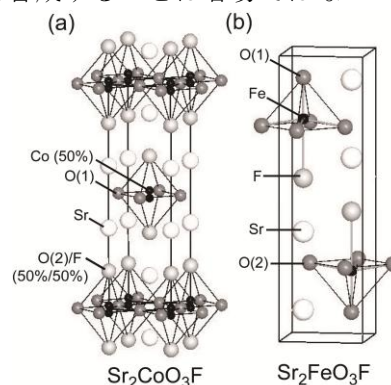


図2. (a) Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>F と (b) Sr<sub>2</sub>FeO<sub>3</sub>F の結晶構造. Co 及び Fe 原子はどちらも正方ピラミッド配位をとっているが、頂点アニオン位置における O/F の秩序パターンが前者では無秩序、後者では秩序化している。

酸フッ化物の場合では、フッ化物原料の反応性が乏しいため、通常の高圧固相反応による報告例は極めて少ない。この問題を克服しうる手法として、低温合成法と高圧合成法が知られているが、これらの手法が適用されている物質例はいまだ限られている。

本研究では、3d遷移金属の中でほとんど取り組まれていないコバルトの酸フッ化物の探索を行った。その結果、1900°C、6GPa という高温高圧環境下で、コバルト元素を含む層状ペロフスカイト酸フッ化物、 $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$  の合成に初めて成功した。本物質は  $I4/mmm$  の正方晶構造をとり、Ruddlesden-Popper 型層状物質  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  に類似した構造を有するが、特筆すべき点は Co 原子が正方ピラミッド型配位構造を持つことと、頂点アニオン位置が O と F 原子によって無秩序に占有されていることである (図 1)。これらの構造的特徴は、他の遷移金属中心を持つ層状酸フッ化物系、例えば、 $\text{Sr}_2\text{FeO}_3\text{F}$  や  $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$  とは異なることから、本物質で実現したコバルト原子周りの特異な配位環境の起源に興味を持たれる。

### ③ 低温フッ素化反応による新規層状鉄酸フッ化物の合成

伝統的によく用いられる低温フッ素化試薬はフッ素ガスである。しかし、フッ素ガスは毒性が強く、また取扱いの難しさから、より安全に取り扱えられるフッ素化試薬の開発が望まれている。

過去に鉄のピラミッド配位を有する  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  がフッ素との反応により、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6\text{F}_{0.87}$  が得られることが報告されている。この反応ではフッ素が母体の酸素欠損サイトにインターカレートする過程を経る。一方、本研究で用いたフッ素化試薬は  $-(\text{CF}_2)-$  単位からなるテフロンポリマーであり、炭素が酸素を奪う役目を果たすため、フッ素をよ

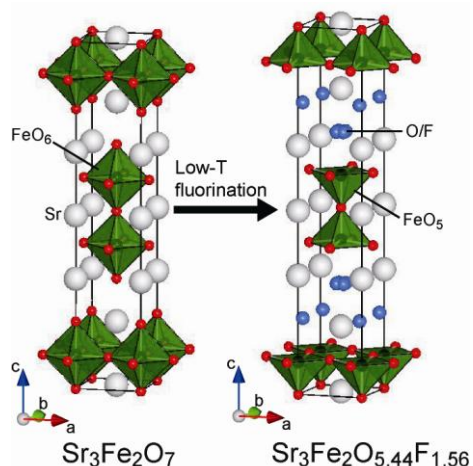


図 3.  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  とテフロンポリマーとの反応により、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{5.44}\text{F}_{1.56}$  が得られる。フッ素は選択的に各ペロフスカイトブロックの端の頂点酸素位置に置換される。

り多く導入できる可能性を秘めている。

実際に、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  とテフロンポリマーを反応させることにより、より強くフッ素化された  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{5.44}\text{F}_{1.56}$  を得ることに成功した。フッ素は、選択的に二重に重なった八面体ブロック層の端の酸素と入れ替わることが分かった。室温ですでに反強磁性秩序しており、400 K 付近に磁気秩序温度を有する。低温では 4 価成分が 3 価と 5 価に不均化していることも明らかになった。

## 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)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Y. Tsujimoto, 他 8 名(筆頭著者), Crystal structural, magnetic and transport properties of layered cobalt oxyfluorides,  $\text{Sr}_2\text{CoO}_{3+x}\text{F}_{1-x}$ , Inorganic Chemistry, 査読有, 51, 2012, 4802-4809.
- ② Y. Tsujimoto, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, Oxyfluoride Chemistry of layered perovskite compounds, Applied Sciences, 査読有, 2, 2012, 206-219.
- ③ Y. Tsujimoto et al. 他 9 名(筆頭著者), Topotactic synthesis and crystal structure of a highly fluorinated Ruddlesden-Popper type iron oxide,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{5+x}\text{F}_{2-x}$  ( $x \sim 0.44$ ), Chemistry of Materials, 査読有, 23, 2011, 3652-3658.
- ④ S. Tominaka, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, K. Yamaura, Synthesis of nanostructured reduced titanium oxide: crystal structure transformation maintaining nanomorphology, Angewante Chemie International Edition, 査読有, 50, 2011, 7418-7421.
- ⑤ Y. Tsujimoto, J. J. Li, K. Yamaura, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, Y. Shirako, M. Akaogi, E. Takayama-Muromachi, New layered cobalt oxyfluoride,  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{F}$ , Chemical Communications, 査読有, 48, 2011, 3263-3265.

[学会発表] (計 7 件)

(全て発表者として登壇)

口頭発表

- ① 辻本吉廣, 他 3 名. 低温固相還元法を用いた還元型チタン酸化物ナノ粒子の合成, 日本セラミックス協会年会, 2012. 03. 20, 於 京都大学(京都市).

- ② 辻本吉廣, 他 8 名. 新規層状コバルト酸フッ化物, 日本セラミックス協会秋季大会, 2011.09.07, 於 北海道大学(札幌市).
- ③ 辻本吉廣, 他 4 名. 新奇層状ペロフスカイト酸フッ化物の合成, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011.03.25, 於 静岡大学(新潟市).
- ④ Yoshihiro Tsujimoto, Study of low-dimensional magnets synthesized by ion-exchange reaction, Pacificchem 2010, 2010.12.16, Hawaii Convention Center (Hawaii) (招待講演)
- ⑤ 辻本吉廣, 低温還元処理を用いた Fe 無限層構造を持つ SrFeO<sub>2</sub> の作製, 粉末冶金協会秋季大会, 2010.11.10, 於 京都大学 (京都市). (招待講演)

ポスター発表

- ⑥ 辻本吉廣, 他 4 名. 新規層状コバルト酸フッ化物の合成と磁性, 日本物理学会年次大会, 2012.03.24, 於 関西学院大学(西宮市).
- ⑦ 辻本吉廣, 他 4 名. 新奇層状鉄酸フッ化物の合成・構造・磁性, JRR-3 改造 20 周年記念シンポジウム, 2011.02.28, 於 日本化学未来館(東京都).

[その他]

プレスリリース関連:

独立行政法人物質・材料研究機構

<http://www.nims.go.jp/news/press/2011/07/p201107061.html>

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

<http://www.nims.go.jp/mana/jp/research/achievement/hdfqf1000002xst.html>

ナノテクジャパン

[https://nanonet.nims.go.jp/modules/news/article.php?a\\_id=1119](https://nanonet.nims.go.jp/modules/news/article.php?a_id=1119)

マイナビニュース

<http://news.mynavi.jp/news/2011/07/12/045/index.html>

SPring-8

[http://www.spring8.or.jp/ja/news\\_publications/press\\_release/2011/110711](http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2011/110711)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

辻本 吉廣 (TSUJIMOTO YOSHIHIRO)  
独立行政法人物質・材料研究機構・  
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・  
若手国際研究拠点  
研究者番号: 50584075

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし