

「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」
平成26年度採択研究代表者

H27 年度
実績報告書

陰山 洋

京都大学 大学院工学研究科
教授

アニオン超空間を活かした無機化合物の創製と機能開拓

§ 1. 研究実施体制

(1)「京都大学(1)」グループ

- ① 研究代表者:陰山 洋 (京都大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・ 新規混合アニオン化合物の合成と手法開発
 - ・ 分子内固体の創製
 - ・ 新規物理機能の探索
 - ・ 酸水素化物触媒の開発

(2)「京都大学(2)」グループ

- ① 主たる共同研究者:阿部 竜 (京都大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・ 混合アニオン化合物光触媒および光電極の開発
 - ・ 層状金属酸化物をベースとする二段階励起型水分解系の構築

§ 2. 研究実施の概要

本研究課題では、無機結晶内でアニオン由来の種が占める空間を「アニオン超空間」と捉え、アニオンの優れた反応性、操作性を活用することで斬新な配位・結合状態、特異な電子状態をもつ新物質群を創製し、アニオンが主導する革新的で産業・社会的に価値のある化学機能や物理機能の創出を目指している。平成27年度は、京都大学(1)グループでは、低温トポケミカル反応による多段階反応、高圧合成などにより、混合アニオン化合物を中心に探索した。研究初期であることから機能性には拘りすぎず、幅広く柔軟な視点から物質探索を進めた結果、アニオン空間を利用した独自の合成法の開拓と、いくつかの優れた機能をもつ新物質の合成に成功した。京都大学(2)グループでは、新規可視光応答型半導体の開発を進め、光触媒・光電極としての応用を検討した。その結果、新規化合物を含め、複数の有望な可視光応答型光触媒・電極系を見出した。特に、京都大学(1)、(2)両グループの密接な協力により、混合アニオン化合物で初めて定常的な可視光水分解が可能な物質を見出した。また、酸水素化物触媒の塩基性を検討した結果、例えば、1-butene の異性化反応に対する活性を比較したところ、酸水素化物と酸化物の間で顕著な反応性の違いが見られた。

本年度の代表的な成果の1つは、マイナス電荷の水素イオン、すなわちヒドリドの高い活性を利用した酸窒化物の新しい合成法の開発である⁴⁾。これまでの酸窒化物合成は、酸化物の高温(900 ~ 1500 °C)でのアンモニア処理が必要であったが、その過酷な環境は、生成物の組成・構造に大きな制限を課してきた。本研究では、出発原料にヒドリドを含有するチタン酸化物を用いることで、この処理温度を500 °C以下まで下げることに成功しただけでなく、組成の精密制御が可能になった(図1)。

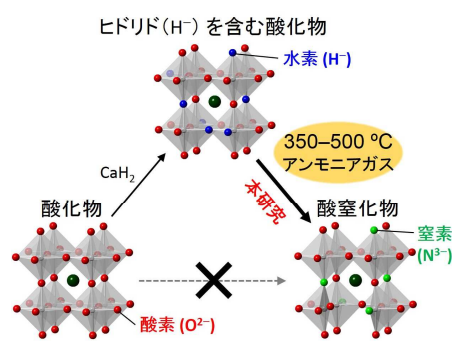


図1. ヒドリドを活用した酸窒化物合成法の模式図。ヒドリドを含む酸化物の合成は2012年に報告した。

同物質は、バルクで強誘電性を示す初の酸窒化物である。さらに検討を重ねた結果、アンモニアの代わりに窒素流中でも同様の酸窒化物が得られる、つまり、酸水素化物中のヒドリドには窒素分子の三重結合を開裂する能力があることが明らかとなった³⁾。さらに、 $H^- \rightarrow F^- \rightarrow OH^-$ のアニオン変換反応によって H^- と H^+ を共存させるにも成功した。今後、本手法を他のヒドリド含有酸化物に適用することで、フッ素、塩素、硫黄など異なる元素を酸化物中に導入するなど大きく発展させられる可能性があり、ヒドリドを起点とした新たな無機反応と新規機能性材料の創出が期待される。

もう1つの代表的な成果は、混合アニオン化合物を用いた安定な可視光水分解の実証である。混合アニオン化合物は一般的にバンドギャップが小さく、優れた可視光吸収特性を有することから、太陽光エネルギー変換用の光触媒材料として注目され、酸窒化物などを中心に盛んに検討されている。しかし、従

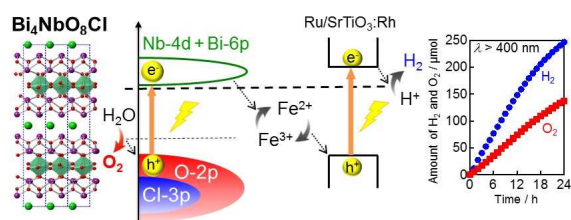


図2 Bi_4NbO_8Cl を用いた可視光水分解

来の混合アニオン化合物では、可視光吸収を付与するために窒素、硫黄、ハロゲンなどのアニオン種を導入すると、これらアニオンの軌道が価電子帯上端を占め、光吸収によって生成した正孔がこれらのアニオン上に局在化することによって自己酸化が進行し、その光触媒活性が容易に失われるというジレンマを有していた。本研究では、Sillen-Aurivillius 構造を有する $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ などの層状酸ハロゲン化物においては、上記のジレンマが解消され、可視光照射下において極めて安定に水を酸化できることを初めて見出した(図2)⁸⁾。これら Sillen-Aurivillius 系酸ハロゲン化物の特異な性質は、安定な酸素アニオンの原子軌道が通常化合物群のそれと比べて異常に高いレベルに価電子帯上端を形成することに起因していることである。今後、一連の化合物群の合成と物性評価、その特異なバンド形成の本質的理解と制御を進めることにより、可視光応答型光触媒材料の新たな設計指針を打ち出すことが出来ると期待される。