

「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

H28 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) 「陰山」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) 「阿部」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うる空間を「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 28 年度、陰山グループでは、低温トポケミカル反応による多段階反応、高压合成などにより、混合アニオン化合物を中心に探索した。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、特に高压合成によって新しい構造の特徴と優れた機能をもつ物質の合成に成功した。さらに、特異なクラスターをもつ新物質の合成に成功するとともに、酸水素化物のヒドリド伝導の測定法を開発した阿部グループでは、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。昨年度発見した定常的な可視光水分解が可能な物質  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  については、両グループの密接な協力により、上記物質のみならず  $\text{Bi}_6\text{NbWO}_{14}\text{Cl}$  など Sillen-Aurivillius 系における周辺物質が有望であり、バンドギャップの精密制御が可能であることを見出した。また、特異なバンドギャップの起源についても明らかになりつつある。

本年度の代表的な成果の 1 つは、 $\text{LiNbO}_3$  の高温構造を有する酸窒化物  $\text{ZnTaO}_2\text{N}$  の合成である<sup>2)</sup>。 $\text{LiNbO}_3$  や  $\text{LiTaO}_3$  は圧電素子やレーザー素子などの用途に使われる古くから知られている実用物質であるが、転移温度が高い ( $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) こともあり強誘電転移の機構は未だに解明されていなかった。 $\text{ZnTaO}_2\text{N}$  において  $\text{LiNbO}_3$  高温相が低温まで安定化されたことで、熱の効果を取り除くことが可能になった。構造解析と理論計算によって、構造相転移は秩序無秩序転移であると結論した。また、報告していた  $\text{LiNbO}_3$  低温相の  $\text{MnTaO}_2\text{N}$  との比較によって、A サイトと構造の関連性を解明した。この結果は、数が限られていた  $\text{LiNbO}_3$  型構造を複合アニオン化合物によって大きく拡張することができることを示している。また、還元性の強い  $\text{NH}_3$  を使う高温アモリシス反応とは異なり、酸窒化物前駆体（本系では  $\text{TaON}$ ）を使う高压合成は、今まで還元性のために高温アモリシス反応では不可能であった酸窒化物が合成できることを意味しており、今後、様々な遷移金属酸窒化物が同手法で得られることを示している。

もう 1 つの代表的な成果は、新規二次元酸セレン化物  $\text{BaFe}_2\text{Se}_2\text{O}$  の合成と新奇物性である<sup>3)</sup>。これまで類似の構造をもつ物質は真空封入法を用いて合成されていたが、高压合成法を用いることによって新しい鉍脈となる物質群を得ることに成功した。通常の磁性体では、 $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  のような反平行にスピンモーメントが向く反強磁性秩序が得られるが、 $\text{BaFe}_2\text{Se}_2\text{O}$  では  $\uparrow\rightarrow\downarrow\leftarrow$  のように直行した極めて特異なスピン配列をもつこと、また、その起源が、 $\text{FeSe}_4\text{O}_2$  八面体における鉄が弱い配位子 Se と強い配位子 O によって繋がっていること (O-Fe-O 擬似直線配位) に起因した強い磁気異方性をよることを明らかにした。このような直線配位状態は通常、錯体のように嵩高い配位子を用いることによって実現されてきたが、本研究では extended solids でも実現可能であり、磁性イオン同志の強い相互作用で多彩な物性の創出が可能であることを示している。

- 1) Hironobu Kunioku, Masanobu Higashi, and Ryu Abe\*, “Low-Temperature Synthesis of Bismuth Chalcogenides: Candidate Photovoltaic Materials with Easily, Continuously Controllable Band gap” *Scientific Reports*, 6, Article number 32664, 2016
- 2) Yoshinori Kuno, Cédric Tassel, Koji Fujita, Dmitry Batuk, Artem M. Abakumov, Kazuki Shitara, Akihide Kuwabara, Hiroki Moriwake, Daichi Watabe, Clemens Ritter, Craig M. Brown, Takafumi Yamamoto, Fumitaka Takeiri, Ryu Abe, Yoji Kobayashi, Katsuhisa Tanaka, and Hiroshi Kageyama\*, “ZnTaO<sub>2</sub>N: Stabilized High-Temperature LiNbO<sub>3</sub>-type Structure” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 138, No. 49 , pp.15950–15955, 2016
- 3) Fumitaka Takeiri, Yuki Matsumoto, Takafumi Yamamoto, Naoaki Hayashi, Zhi Li, Takami Tohyama, Cédric Tassel, Clemens Ritter, Yasuo Narumi, Masayuki Hagiwara, and Hiroshi Kageyama, “High Pressure Synthesis of Layered Iron Oxyselenide BaFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O with Strong Magnetic Anisotropy” *Phys. Rev. B* 94, 184426 (2016).