

「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

H29 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

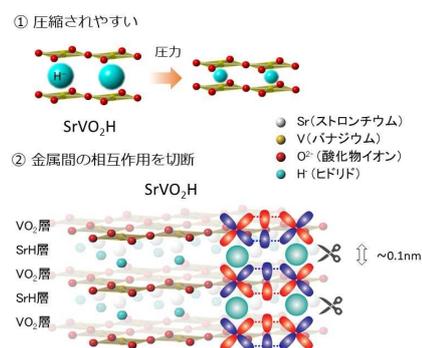
- ① 主たる共同研究者: 阿部 竜 (京都大学大学院工学研究科 教授)
- ② 研究項目
  - ・混合アニオン化合物光触媒および光電極の開発
  - ・層状金属酸化物をベースとする二段階励起型水分解系の構築

## § 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。陰山グループでは、これまでの物質探索で得られた物質を精査した結果、平成29年度は酸水素化物と酸カルコゲナイドに関して重点的に物質探索をすることにした。低温トポケミカル反応による多段階反応、高压合成などを駆使していくつかの新物質を得ることに成功した。これまで開発に発見した系に関しても、新しいアニオン欠陥(空間)層をもつ物質の発見、特異なクラスターをもつ新物質の構造解析に関して大きな進捗が見られた。また、定常的な可視光水分解が可能な物質  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  および周辺物質である Sillen 系、Sillen-Aurivillius 系に関しても、系統的な研究により活性向上を達成することに成功するとともに、その特異なバンド構造とその制御法についての知見を得た。

本年度の代表的な成果の1つは、ヒドリド( $\text{H}^-$ )の2つの新しい性質を発見したことである(図参照)<sup>1)</sup>。酸水素化物  $\text{SrVO}_2\text{H}$  の圧力応答を調べることで、①ヒドリドが極めて圧縮されやすいという性質(酸化物イオンに比べ二倍程度)、②ヒドリドが金属原子間の $\pi$ 結合を対称性の違いでブロックする「 $\pi$ ロッカー」として機能することを見出した。前者は、ヒドリドが電子2個しかもたないこと、また、水素の電気陰性度が中程度であるという事実と関係があると思われる。後者についてはヒドリドが1s軌道のみから構成されp軌道を持たないという、他のアニオンとは異なる特徴に起因する。これらの成果は、ヒドリドを利用することによって、体積をロスすることなく、原子レベルで次元性を制御できることを示している。この新しい設計戦略と組み合わせることによって、次元性をヒドリドによって制御した新しい磁気・電子材料が開発されることが期待される。

もう一つの代表的な成果は、可視光応答水分解触媒である層状酸ハライド  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  と関連構造をもつ一連の周辺物質のバンド構造が、マーデルング解析によって理解することができることを見出したことである<sup>2)</sup>。マーデルングポテンシャルとは、サイトに結晶全体がもたらす静電エネルギーの和であり、バンド位置を決める要素であることは知られていたが、その応用例は  $\text{TiO}_2$  の多形など、ごく単純な系に限定されていた。このマーデルング解析を、上述の物質に適用したところ、実験や第一原理計算で得られた価電子帯の電子構造の傾向を反映することが明らかとなった。この結果より、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )では  $\text{BiOX}$  に比べ  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層の酸素サイトのエネルギーが上がっており、 $\text{NbO}_4$  層の存在が酸素軌道を不安定化する原因だと結論した。本結果は、マーデルング解析が他の系の層状化合物にも一般的に適用可能であり、材料開発に対する大きな波及効果を与えると考えられる。



- 1) T. Yamamoto, Dihao Zeng, Takateru Kawakami, Kanami Yata, Midori Amano Patino, Nana Izumo, John E. McGrady\*, Hiroshi Kageyama\*, Michael A. Hayward\*, “Role of  $\pi$ -blocking Hydride Ligands in a Pressure-induced Insulator-to-metal Phase Transition in SrVO<sub>2</sub>H” Nature Communications, 8, 1217, 2017.
- 2) Daichi Kato, Kenta Hongo, Ryo Maezono, Masanobu Higashi, Hironobu Kunioku, Masayoshi Yabuuchi, Hajime Suzuki, Hiroyuki Okajima, Chengchao Zhong, Kousuke Nakano, Ryu Abe\*, and Hiroshi Kageyama\*, “The Origin and Control of Unusual Valence Band Structure in Layered Bismuth Oxyhalides: Madelung Site Potential Analysis” J. Am. Chem. Soc. 139, 18725-18731 (2017). (JACS Spotlights)