

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

2018 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. 研究成果の概要

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。

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年度より酸水素化合物と酸カルコゲナイドに関して重点的に物質探索をしている。低温トポケミカル反応による多段階反応、高圧合成などを駆使して本年度もいくつかの新物質を得ることに成功した。これまで開発に発展した系に関しても、新しいアニオン空間層をもつ物質の発見とその制御、さらに、特異なクラスターをもつ新物質の構造解析に関して、構造、組成の決定に最終的に成功した。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、 $\text{Bi}_2\text{O}_2$  以外の層をもつ系を発見した。マーデルング解析を発展させることによってバンド構造に関してより詳細に制御する手法を開発した。昨年度に報告した 2 段階合成法を利用することで 14 種類の置換体を合成することに成功した。結晶内の  $6s^2$  電子含有イオン濃度および金属イオン間の静電反発をコントロールすることで、バンドレベル、および励起キャリアの電導度の精密な制御を達成した。酸カルコゲナイドに関しては、高圧合成法を用いることによって一連の新規層状オキシカルコゲナイド  $\text{A}_2\text{MO}_2\text{M}'_2\text{Ch}_2$  の合成に成功した。Ni 系において平面四配位をもつものにもかかわらず、低スピンの  $S=0$  でなく  $S=1$  あることがわかった。これは、高圧下では AgSe 層は  $\text{MO}_2$  層に比べ圧縮率が大きく、ミスマッチの度合いが減少し安定化に寄与したと考えることができる。このように高圧合成を使うことで、常圧では合成できない層状物質が戦略的に開拓できるコンセプトを確立した。

### 【代表的な原著論文】

1. Yuki Matsumoto, Takafumi Yamamoto, Kousuke Nakano, Hiroshi Takatsu, Taito Murakami, Kenta Hongo, Ryo Maezono, Hiraku Ogino, Dongjoon Song, Craig M. Brown, Cédric Tassel, and Hiroshi Kageyama, “High Pressure Synthesis of  $\text{A}_2\text{NiO}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) with a High Spin  $\text{Ni}^{2+}$  in Square Planar Coordination”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 756–759 (2019).
2. Akinobu Nakada, Masanobu Higashi, Takuma Kimura, Hajime Suzuki, Daichi Kato, Takafumi Yamamoto, Hiroyuki Okajima, Akinori Saeki, Hiroshi Kageyama, and Ryu Abe, “Band Engineering of Double-Layered Sillen-Aurivillius Perovskite Oxychlorides for Visible-Light-Driven Water Splitting”, *Chem. Mater.* **31**, 3419–3429 (2019).
3. Ya Tang, Yoji Kobayashi, Naoya Masuda, Yoshinori Uchida, Hiroki Okamoto, Toki Kageyama, Saburo Hosokawa, François Loyer, Kei Mitsuhara, Keisuke Yamanaka, Yusuke Tamenori, Cédric Tassel, Takafumi Yamamoto, Tsunehiro Tanaka, and Hiroshi Kageyama, “Metal-dependent Support Effects of Oxyhydride-supported Ru, Fe, Co Catalysts for Ammonia Synthesis”, *Adv. Ener. Mater.* 1801772/1–9 (2018).

## § 2. 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