

「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

H26 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
 - ・ 分子内包固体の創製
 - ・ 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26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。初年度であるため、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、いくつかの特色のある新物質の合成に成功した。分子を内包する結晶については、キュービックアンビル高压装置を用いて反応セルなど基本条件を検討した。京都大学(2)グループでは、独自に開発した低温アニオン交換反応を主として、新規可視光応答型半導体群合成を進め、光触媒・光電極としての応用を検討した。新規化合物を含め、複数の有望な可視光応答型光触媒・電極系を新たに見出した。また、酸水素化物触媒に関しては、様々な触媒反応を通じて同物質の塩基性を検討した。

本年度の代表的な成果の1つは、高压法を用いた磁性酸窒化物の合成と磁性である。従来、報告されていた遷移金属酸窒化物のほぼ全ては、合成方法の制約などにより非磁性体であったが、本研究では高压合成法を遷移金属酸窒化物の合成に初めて適用し、 LiNbO_3 型構造の新物質 MnTaO_2N (Mn^{2+} , d^5)を得ることに成功し(図1)、らせん磁性を示すことを見出した。ペロブスカイト型構造と LiNbO_3 型構造の相関に着目し、磁気相互作用の競合が新奇磁性の起源であることを示した。この成果は、数多くの研究がなされているペロブスカイト型物質の知識を生かして、 LiNbO_3 型物質の物性予測ができることを示している。同物質は、極性を有するため、今後、同物質や関連物質においてマルチフェロイクスとして発展する可能性がある。

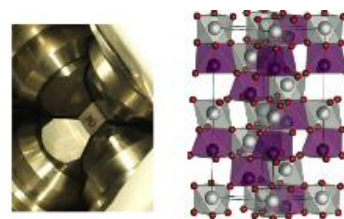


図1 高压合成(左)により得られた新規磁性酸窒化物 MnTaO_2N の結晶構造(右)

もう1つの代表的な成果は、半導体のアニオン組成制御によるバンド自在制御と光機能性材料としての応用展開である。従来のカチオン種に着目した半導体のバンド制御では、その制御範囲と精密さに限界があり、高効率光エネルギー変換系構築の1つの大きな課題となっていた。本研究では、新規に見出した低温アニオン交換反応を駆使し、複数のアニオンからなるミックスアニオン型半導体群を、簡便かつ自在に合成することに成功した。図2にその一例を示すが、単一のカチオン種であっても、アニオン制御によってバンドギャップを精密かつ自在に制御することが可能となり、その多くは可視光応答型の光触媒および光電極として高い性能を示した。今後、カチオン制御と合わせた系統的なバンド制御法の確立と高効率光エネルギー変換系の構築が期待できる。



図2 低温アニオン交換法により合成したミックスアニオン型半導体群