

原子・分子の自在配列と特性・機能  
2021 年度採択研究代表者

2022 年度  
年次報告書

加藤 大地

京都大学 大学院工学研究科  
助教

ローンペアの自在配列制御による低次元性・低対称性物質の創成

## 研究成果の概要

$\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ のように  $d^{10}s^2p^0$  の電子配置を有するカチオンでは、 $s^2$  電子がローンペアとして振る舞い立体障害を有するため、例外的に非対称な配位環境をとりやすく、セラミクス材料において様々な物性発現の鍵を担っている。しかし、これらのローンペアカチオンの配列までも自在に制御することは困難である。本さきがけ研究は、これまでの単アニオン系から脱却し複数のアニオンと組み合わせることで、これまで難しかったローンペアの制御された新物質の開発を試みるものである。構造や組成の予測が難しいローンペアを有する複合アニオン系を設計する指針として、「①ローンペアによる 3 次元構造の切断」、「②異種アニオン導入によるローンペアの能動的制御」、「③理論的なローンペア制御の理解および新物質創成」、の 3 つの戦略に基づいて物質開発を進めている。

第 2 年次は、特に①に基づき新たな低次元化合物の合成を試みた。その中で光触媒として近年盛んに研究されてきた酸塩化物  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$  の構造を電子顕微鏡や粉末回折等を利用して明らかにすることに成功した。その結果、本物質はカチオンの列が 6 列ごとにローンペアとハロゲンにより分断された 6 層蛍石と類似のブロックを有することを見出した。さらに、酸素の位置に着目すると、そのブロックは完全な蛍石ではなく、一部の酸素が八面体間隙サイトに存在する岩塩ブロックのような部分が内在するユニークな構造であることが判明した。また、本物質は波状の構造歪みを有することを明らかになり、さらに②の戦略に基づきトポケミカル反応によるフッ化物イオンの導入を行ったところ、波状構造が消失し有機物分解に対する光触媒活性が向上した。今後は、①・②の戦略をイオン伝導体や磁性材料などの機能性材料の開発に応用していくと共に、③の理論の活用も進めていく。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) “Lone-Pair-Induced Intra- and Interlayer Polarizations in Sillén-Aurivillius Layered Perovskite  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$ ”, Chengchao Zhong, Yui Ishii, Cedric Tassel, Tong Zhu, Daichi Kato, Kosuke Kurushima, Yukihiro Fujibayashi, Takashi Saito, Takafumi Ogawa, Akihide Kuwabara, Shigeo Mori, and Hiroshi Kageyama, *Inorganic Chemistry* 2022, 61, 9816-9822.
- 2) “ $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$  with a Sextuple Bi—O Layer Composed of Rock-Salt and Fluorite Units and its Structural Conversion through Fluorination to Enhance Photocatalytic Activity”, Daichi Kato, Osamu Tomita, Ryky Nelson, Maria A. Kirsanova, Richard Dronskowski, Hajime Suzuki, Chengchao Zhong, Cédric Tassel, Kohdai Ishida, Yosuke Matsuzaki, Craig M. Brown, Koji Fujita, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima, Yoji Kobayashi, Akinori Saeki, Itaru Oikawa, Hitoshi Takamura, Ryu Abe, Hiroshi Kageyama, Tatiana E. Gorelik, and Artem M. Abakumov, *Advanced Functional Materials* 2022, 32, 2204112.