

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「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」

## 研究終了報告書

研究期間 2014年10月～2020年3月

研究代表者：陰山 洋  
(京都大学大学院工学研究科、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究では、酸化物に代表される「カチオン化学」に代わる次世代の戦略に基づく新物質開発として、無機結晶内でアニオン由来の種が占める空間を「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構造、結合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・物理機能の創出を試みた。これを実現するために、陰山、阿部研究室を有機的に連携した「合成班」、「化学機能班」、「物理機能班」を組織し、アニオン超空間に着目した物質開発を行った。

陰山、阿部の連携が顕著に現れたのが、可視光照射下において極めて安定に水を酸化できる層状酸ハロゲン化物  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  の発見とその後の一連の研究成果である。従来の複合アニオン化合物では、生成した正孔による自己酸化分解が避けられなかったが、同物質では特異な価電子帯構造によりこの問題が解決された。多数の新物質を含む Sillen-Aurivillius 型化合物群を合成し、構造の特徴(層の種類、積層様式など)を実験・理論の両面から調べ、特異なバンド構造の起源が、Bi の孤立電子対と酸素軌道との相互作用、ならびにマーデルングポテンシャルによる酸素の不安定化にあることを解明し、価電子帯位置の精密操作法を提案した。また、純良試料(単結晶)や表面修飾によって、活性化向上を達成した。さらに、各種分光実験によって光励起キャリアの動的性質を検討し、反応過程を見出すとともに、有望物質の迅速なスクリーニング法を提案した。これらの研究は、水分解触媒のみならず、光機能材料全般の開発・設計に重要なコンセプトを与えるものである。また、既存のポリオキシメタレートとは異なる特徴をもつ巨大クラスター構造を酸ハライドの低温プロセス化の過程で偶然見つけた。同物質には光機能性があるため、新しい研究展開が期待できる。

合成に関しては、「酸水素化物を前駆体に用いた複合アニオン化合物の合成(Labile hydride strategy)」、「固体イオニクスに倣ったアニオン欠損導入によるアニオン交換の促進」、「酸窒化物の中温トポケミカル反応」など、重要な合成コンセプトを提示するとともに、トポケミカル反応で軽視されがちな速度論視点の重要性を指摘した。さらに、中温トポケミカル反応の探索過程で、アニオン欠損層の自在な制御方法を発見した(未発表)。

本研究で得た合成・構造制御のもう一つのコンセプトが、アニオン圧縮率の利用である。特に、ヒドリドイオンの異常に高い圧縮率を利用し、アニオン( $\text{H}^-/\text{O}^{2-}$ )秩序-無秩序転移の実現や圧力による局所配位の逆転現象などの新規現象を見出し、ヒドリド伝導の有無を左右する因子を示した。同様に、高压合成した一連の酸カルコゲナイドが、酸化物層とカルコゲナイド層の膨張率の差により、特異な局所環境(例:初の高スピン状態の  $\text{NiO}_4$  平面四配位)をもつことを発見した。

チタン酸水素化物触媒では、アンモニア合成の実用化に向けた企業との共同研究のほか、水を発生する触媒反応(例、 $\text{CO}_2$  のメタン化)での安定性、つまり触媒応用の拡張性の高さを示した。これ以外に、触媒特性に重要と考えられるヒドリド伝導の能力を判別する簡便な手法を提示したほか、最近になって革新的な触媒反応を見出した(未発表)。

$\text{SrVO}_2\text{H}$  の圧力下 XRD 実験によって、酸化物イオンに比べヒドリドイオンが圧倒的に圧縮されやすいことを見出した(約2倍)。興味深いことに、この高い圧縮率にも関わらず高压の金属相でも二次元性が維持される。これは、ヒドリドが s 軌道しか持たない(p 軌道( $\pi$  対称性)がない)ことから、ヒドリドが“化学シザーズ”(Chemical Scissors)として遷移金属間の磁気相互作用を切断する役割を担うことを意味する。また、 $\text{SrVO}_2\text{H}$ 、 $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{H}$ 、 $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_5\text{H}_2$  のヒドリドを用いた次元性制御を実現した。さらた、複合アニオン成膜に特化した薄膜装置を用いて、 $\text{SrVO}_2\text{H}$  の常圧金属化、 $\text{EuVO}_2\text{H}$  の異常磁気異方性、高温超伝導が予測されている超格子酸化物(母体)の作製など、新しい機能創発を予期させる成果が続々と出ている。

以上のように本研究では、複合アニオン結晶の研究推進により、物質合成・機能開拓のいずれにおいても新コンセプトを創出し、次世代のイノベーションに繋がる材料や新しい方向性を打ち出した。固体化学と陰山と触媒化学の阿部が一体となった研究体制・学生指導は、我が国の現状を踏まえると理想的な共同研究のかたちを提示したといえる。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

1. 概要: 複合アニオン化合物は、太陽光エネルギー変換用半導体材料として盛んに研究されているが、光反応中に自己酸化劣化が起こるという本質的課題を抱えていた。我々は Sillen-Aurivillius 構造の層状酸ハロゲン化物  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  において、従来型の複合アニオン化合物とは異なるバンドが形成され、結果として可視光照射下において極めて安定に水を分解できることを見出した。つまり、可視光水分解など光エネルギー変換用の半導体材料の設計に新たな指針を与えることに成功した。

2. 概要: 酸水素化物  $\text{SrVO}_2\text{H}$  の高圧実験と理論により、ヒドリドイオン ( $\text{H}^-$ ) が異常に高い圧縮率をもつことを明らかにした。さらにヒドリドの高い圧縮率を利用し、アニオン秩序-無秩序転移、配位逆転現象などの新規現象を発見するとともに、ヒドリド伝導発現の必要条件を明らかにした。また、 $\text{H}^-$  の最外殻に p 軌道がないため  $\pi$  対称性の金属軌道を切断するという特徴を利用することで、分厚いセパレーターを用いることなしに、電子状態の低次元化が可能であることを示した。  
("The Role of  $\pi$ -blocking Hydride Ligands in a Pressure-induced Insulator-to-metal Phase Transition in  $\text{SrVO}_2\text{H}$ " Nat. Commun. 8, 1217 (2017).)

3. 概要: 酸窒化物は、これまで有毒のアンモニアを  $1000^\circ\text{C}$  以上で流すという過酷な条件で合成されてきたが、本研究では酸水素化物を出発物質とすることで、合成温度を  $400^\circ\text{C}$  以下と大幅に低下させた。後に、単に  $\text{N}_2$  ガスによっても同様の酸窒化物の合成が可能であることも示した。酸窒化物中に存在するヒドリド配位子の交換能を活用したこの反応を、一般に拡張することで様々な新規複合アニオン化合物を得ることに成功した。この合成戦略を「Labile hydride strategy」と名付けた。  
("A Labile Hydride Strategy for the Synthesis of Heavily Nitridized  $\text{BaTiO}_3$ " Nat. Chem. 7, 1017-1023 (2015).)

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 概要: 酸ハロゲン化物の低温変換を用いる新たなカルコハライド合成法を開発した。この手法では、高温でのハロゲン種の揮発が効果的に抑制されるため、価電子帯を主に形成するハロゲン種の固溶による「紫外-可視-近赤外領域にわたる連続的かつ緻密なバンドギャップ制御」が初めて実現できた。すでに、太陽電池への応用や赤外線選択透過膜などへの応用を目的とし、複数の企業との共同研究を実施している。

2. 概要:  $\text{Ru/LnHO}$ 、 $\text{Ru/BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$  触媒にアンモニア合成触媒を見出し、特許申請した。これらの触媒の活性は水素被毒に強く、活性が高いが、活性のさらなる向上を念頭に実際の工業プラントの反応条件により近い条件で活性試験を行った結果、化学平衡で許される最高活性に近い値が得られた。本研究が進めば、工業的なアンモニア合成プロセスに大きな波及効果を与える可能性がある。

3. 概要: これまで光触媒開発、既存の半導体材料を半ば絨毯爆撃的に探索する手法が主であり、その後の最適化と併せて、膨大な労力と時間を要していた。阪大グループとの共同研究により、時間分解マイクロ波伝導度(TRMC)法を駆使することで、各試料の光触媒としての本質的なポテンシャルのみならず、その信号強度と寿命から光触媒性能の最適化条件も予測可能なことを初めて示した。本手法の展開により、光触媒開発プロセスそのものに革新をもたらし、これを基にした太陽光水分解用光触媒材料の開発とその実用化による新産業の創出に繋がることが期待される。  
("Photoconductivity-Lifetime Product Correlates Well with Photocatalytic Activity of Oxyhalides  $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}$  and  $\text{PbBiO}_2\text{Cl}$ : An Approach to Boost Their  $\text{O}_2$  Evolution Rates" ACS Energy Lett. 2019, 4, 1572)

### <代表的な論文>

1. Takeshi Yajima, Fumitaka Takeiri, Kohei Aidzu, Hirofumi Akamatsu, Koji Fujita, Masatoshi Ohkura, Wataru Yoshimune, Shiming Lei, Venkatraman Gopalan, Katsuhisa Tanaka, C. M. Brown, Mark A. Green, Takafumi Yamamoto, Yoji Kobayashi, and Hiroshi Kageyama, "A Labile Hydride Strategy for the Synthesis of Heavily Nitridized BaTiO<sub>3</sub>", *Nat. Chem.* 7, 1017-1023 (2015).
2. Hironori Fujito, Hironobu Kunioku, Daichi Kato, Hajime Suzuki, Masanobu Higashi, Hiroshi Kageyama, and Ryu Abe, "Layered Perovskite Oxychloride Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl: a Stable Visible Light Responsive Photocatalyst for Water Splitting", *J. Am. Chem. Soc.* 138, 2082-2085 (2016).
3. Takafumi Yamamoto, Dihao Zeng, Takateru Kawakami, Kanami Yata, Midori Amano Patino, Nana Izumo, John E. McGrady, Hiroshi Kageyama, and Michael A. Hayward, "The Role of  $\pi$ -blocking Hydride Ligands in a Pressure-induced Insulator-to-metal Phase Transition in SrVO<sub>2</sub>H", *Nat. Commun.* 8, 1217 (2017).
4. Hajime Suzuki, Masanobu Higashi, Hironobu Kunioku, Ryu Abe, Akinori Saeki, "Photoconductivity–Lifetime Product Correlates Well with Photocatalytic Activity of Oxyhalides Bi<sub>4</sub>TaO<sub>8</sub>Cl and PbBiO<sub>2</sub>Cl: An Approach to Boost Their O<sub>2</sub> Evolution Rates", *ACS Energy Lett.* 4, 1572 (2019).

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 陰山グループ

研究代表者: 陰山 洋 (京都大学大学院工学研究科 教授)

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

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)

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) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

・陰山が代表をつとめている複合アニオン新学術領域研究(阿部は、最初の3年間は連携研究者)のネットワークも有効に利用し、CREST課題を加速することができた。例えば、長谷川哲也教授(東大)、木本浩司博士(NIMS)、北川俊作助教(京大)、小林玄器准教授(分子研)、石井悠衣助教(大阪府大)、前園涼教授(JAIST)、本郷研太准教授(JAIST)、越智正之助教(阪大)、山方啓准教授(豊田工業大)、桑原彰秀博士(JFCC)である。

・JSTの海外支援を利用して、米国のライス大学のJ. Kono教授、E. Morroson教授、ジョンズ・ホプキンス大学のT. McQueen教授、米国標準技術研究所のC. Brown主任研究員、ロシアのScoltechのA. Abakumov教授、ベルギーのアントワープ大のJ. Hadermann教授との国際ネットワークを築くことができた。

・産業界では、陰山が3社、阿部が2社の共同研究へと進展している。