

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17695

研究課題名(和文) 新しい陰イオン置換反応の確立と混合陰イオン化合物の物性開拓

研究課題名(英文) New route of anion exchange reactions and physical properties of mixed anion compounds

研究代表者

平井 大悟郎(Hirai, Daigorou)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：80734780

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は新しい陰イオン置換反応を確立し、強相関遷移金属酸化物に対する物性制御と混合陰イオン化合物の新奇物性の開拓を目指した。有機物のテフロンやメラミンをアニオン源として用いることで、酸素をフッ素・窒素または炭素に置換することに成功した。この反応を利用して、Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCNという新物質を含め、さまざまな混合陰イオン化合物を合成した。また、非常に強い多色性を示す混合陰イオン化合物Ca<sub>3</sub>ReO<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>の合成に成功し、混合陰イオン化合物に固有な物性を開拓した。

研究成果の概要(英文)：We aimed at establishing a new route of anion exchange reactions for controlling physical properties of transition metal oxides and exploring novel properties of mixed-anion compounds. By using tetrafluoroethylene (teflon)/melamine as anion sources, we succeeded in performing anion exchange reactions. This method enabled us to synthesize various mixed-anion compounds including a new compound Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCN. In addition, we investigated unique properties of mixed anion compounds and discovered a very strong pleochroism in a new mixed anion compound Ca<sub>3</sub>ReO<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>.

研究分野：固体化学

キーワード：複合アニオン化合物 陰イオン置換反応 酸フッ化物 酸窒化物 カルボジイミド 多色性

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は、電子間のクーロン反発に起因し、高温超伝導や超巨大磁気抵抗など多様な物性が発現する舞台である。このような系では、電子数を変化させることで、劇的に基底状態が変化する。これまでに、最も一般的なキャリア制御手法である化学的置換により、多くの新奇電子相が実現されてきた。化学的置換は、遷移金属などの陽イオンに対する置換と、陰イオン(酸素)に対する置換に大別できる。遷移金属は化学的性質が似ているため容易に置換できるが、物性を決定付ける遷移金属サイトに乱れを導入する。このため、キャリア制御による本質的な物性変化がわかりにくいという問題がある。これに対して、陰イオンである酸素への置換では、遷移金属サイトに乱れは導入されない。周期表で酸素と隣り合うフッ素・窒素は、イオン半径が近く、酸化物への有望なドーパントである。しかし陰イオン置換反応のためには、フッ素ガス・アンモニアガスといった有毒なガスを使用し、その腐食性ゆえに専用の配管・排気システムの構築が必要である。このため、酸素に対する置換は遷移金属に対する置換と比べて、あまり行われていない。陰イオンの置換による物性制御と新奇物性の開拓のために、簡便かつ効果的な陰イオンの置換反応の開発が強く望まれる。

## 2. 研究の目的

新しい陰イオン置換反応を確立し、強相関遷移金属酸化物に対する物性制御と新奇物性の開拓を行う。物性制御で通常行われる陽イオンへの置換ではなく、陰イオン(酸素)サイトに対する置換法を確立することで、これまで不可能だった領域までのキャリア制御と、混合陰イオン化合物という新しい物質系の実現を目指す。同時に、同手法を用いて合成した混合陰イオン化合物特有の現象、例えば陰イオンの秩序化による新しい結晶格子の実現や、酸化物とは異なる結晶場による新奇磁性などを開拓する。

## 3. 研究の方法

(1) 遷移金属酸化物に対して、有機物の分解反応を利用した、窒化およびフッ化反応を確立する。有機高分子が室温で安定でありながら、昇温により無機化合物に比べ低い温度で分解することに着目し、有機物をフッ素や窒素源として利用する。具体的には、フッ素源として PTFE(テフロン)などのフッ素樹脂を、窒素源には尿素やメラミンなどの窒素を含む有機物を用いる。遷移金属酸化物に対して網羅的に置換反応を試み、反応条件および反応効率に関する知見を得る。また、反応ガスの分析などから、反応機構の解明にも取り組む。

(2) 陰イオン交換反応により合成した、混合陰イオン化合物に対して、電気抵抗率・磁化率比熱などの基礎物性測定を行い、混合陰イオン化合物に固有な物性を探索する。金属絶縁体転移や超伝導、磁気秩序などがみつかれば、さらに詳細な物性測定を行い、その電子状態や起源に迫る。

## 4. 研究成果

(1) PTFE(テフロン)を用いた遷移金属のフッ素置換反応

さまざまな酸化物に対して、フッ素樹脂 PTFE  $-(CF_2CF_2)_n-$ を用いた、フッ素置換反応を試み、ニオブ、タンタル、モリブデンなどの遷移金属において酸フッ化物の合成に成功した。一方で、ルテニウムやロジウムなどの酸化物は金属まで還元されてしまい、チタン・クロム・亜鉛の酸化物は化学的安定性が高すぎるため、反応しないということがわかった。また、反応中に生成するガスを分析し、PTFE が反応容器に用いた石英と反応していることが明らかになった。今後、異なる反応容器を用いることで、より効率的な置換反応ができる可能性がある。PTFE によるフッ素置換反応が、幅広い酸化物に対して適用できることを明らかにした本研究の成果は、今後、より複雑な化合物の合成に利用する際の指針を与える。

(2) メラミンを用いた遷移金属の窒素置換反応

窒化反応に関しては、まず尿素を使用した窒素置換反応を試みたが、開放系での反応であるため制御性・再現性が低いという問題が明らかになった。そこで、新たな窒素源としてメラミン( $C_3H_6N_6$ )を用いて密封系での反応を試みた。この結果、尿素よりもはるかに制御性と再現性よくタンタルの酸窒素化合物が合成できることが確認された。メラミンを用いた反応はこれまで、2 元系の窒化物および炭化物の合成にのみ適用されてきた。本研究では、合成条件を検討し、アンチペロプスカイト型化合物を合成することで、より複雑な化合物の合成にもメラミンを用いた窒化反応が適用できることを示した。また、合成条件を制御することで、メラミンと酸化物を出発原料として、既知物質の  $ZnNi_3$  と  $ZnNi_3$  の作り分けに成功した。この手法によって、新物質  $SnNiCo_3$  の合成にも成功している。本研究によって開発された、簡便な窒素化合物の合成ルートにより、さらなる新物質の発見が期待される。

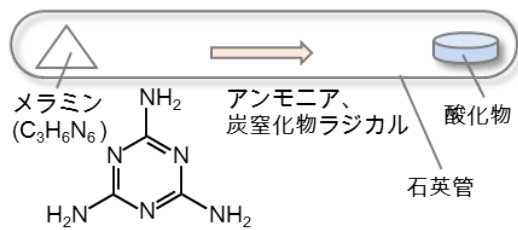


図1.メラミンを窒素源として用いた、窒素置換反応の概略図。メラミンが分解して発生した、アンモニアガスと炭素ラジカルが酸化物と反応する。

### (3) メラミンを用いたカルボジイミドの合成とフラストレートした磁性

メラミンが窒素と炭素の両方を含む点に着目し、直線分子NCNを陰イオンとして含むカルボジイミドの合成にも取り組んだ。メラミンと酸化物を出発原料として合成をおこなった結果、混合アニオン化合物のLn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCNを合成することができた。Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCNは、炭素と窒素が二重結合によって結合したNCN分子が、酸素とランタノイド(Ln)イオンで形成される層をつなぐ、層状の構造を形成する。NCN分子によって、磁性を担うLnイオンの層が大きく隔てられることで、低次元化した磁性を示すことが磁化測定の結果わかった。磁気相互作用に比べて磁気転移温度はかなり低く、Lnイオンの形成する三角格子の幾何学的フラストレーションの効果が現れていると考えられる。カルボジイミドにおける特徴的な磁性は、NCNなどの特異な分子形状をもつ陰イオンを導入することで、物性を大きく変化させられることを示している。

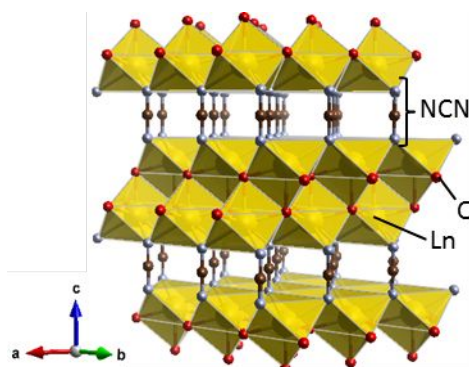


図2.カルボジイミドLn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCNの結晶構造。直線分子NCN<sup>2-</sup>を陰イオンとして含み、層状の構造となる。

### (4) 混合陰イオン化合物Ca<sub>3</sub>ReO<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>における多色性の発見

混合陰イオン化合物の示す特異な物性として、新物質Ca<sub>3</sub>ReO<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>における多色性を見出した。多色性は、見る方向によって物質の色が異なるという光学現象である。混合アニオン化合物では、カチオンのまわりに2種類

以上のアニオンが配位するため、単純な酸化物では実現できない配位環境を作ることができる。Ca<sub>3</sub>ReO<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>では、*d*電子をもつレニウムイオンの周りに5つの酸素が配位し、ReO<sub>5</sub>の四角錐を形成する。この特異な配位によって、光学遷移の選択則が偏光に依存し、Ca<sub>3</sub>ReO<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>は見る方向や、入射光の偏光によって色が変化する。光学測定と第一原理計算によって、この色の変化がReの軌道状態からよく説明できることを明らかにした。この結果は、混合陰イオン化合物の持つ特殊な配位環境に着目した、光学特性のデザインにつながる成果である。

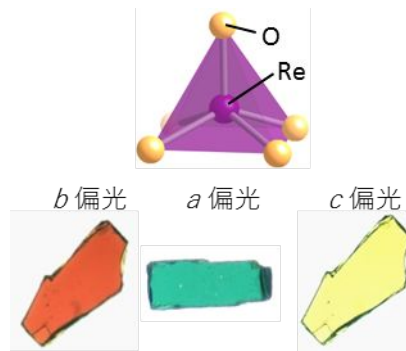


図3. Ca<sub>3</sub>ReO<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>におけるReO<sub>5</sub>四角錐と、偏光方向を変えたときの結晶の写真。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計6件)

平井 大悟郎、異方的三角格子をもつ5*d*量子磁性体Ca<sub>3</sub>ReO<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>、日本物理学会第72回年次大会、2017年03月17日~20日、大阪大学(大阪府・豊中市)

田中 秀岳、平井 大悟郎、広井 善二、金属カルボジイミド化合物における物質開発と磁性、日本物理学会第72回年次大会、2017年03月17日~20日、大阪大学(大阪府・豊中市)

平井 大悟郎、多色性で見える5*d*軌道、第10回新機能無機物質探索研究センター・シンポジウム(招待講演)2017年02月10日、東北大学(宮城県・仙台市)

平井 大悟郎、矢島 健、金 昌秀、秋山 英文、河村 光晶、三澤 貴宏、阿部 伸行、有馬 孝尚、広井 善二、“Visible” orbital state in an oxychloride、16th CEMS-QPEC Symposium on “Emergent Quantum Materials”、2017年01月18日~20日、東

京大学（東京都・文京区）

平井 大悟郎、矢島 健、金 昌秀、秋山 英文、河村 光晶、三澤 貴宏、阿部 伸行、有馬 孝尚、広井 善二、“Visible” orbital state in a pleochroic oxychloride、Workshop on “Solid-state chemistry for oxide and mixed-anion systems”、2016 年 12 月 06 日～08 日、京都大学（京都府・宇治市）

平井 大悟郎、多色性で見る 5d 軌道、日本物理学会 2016 年秋季大会、2017 年 09 月 13 日～16 日、金沢大学（石川県・金沢市）

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

平井 大悟郎 (HIRAI DAIGOROU)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：80734780