

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15106

研究課題名(和文)電気的ニュートラルなCe(IV)層状ペロブスカイトナノシートの創成と光機能

研究課題名(英文)Development of Ce(IV) based Charge-neutral Layered Perovskite Nanosheets and Discovery of Its Photo-functionality

研究代表者

長谷川 拓哉 (Hasegawa, Takuya)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：30793690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、代表者が世界に先駆けて発見したセリウム導入層状ペロブスカイトに対して、その物質系の拡張と、従来の層状ペロブスカイトにはなかったレドックス特性を発現させることを目的としたものである。結果として、ペロブスカイト層を剥離したアニオン性[Ce(III)Ta₂O₇]-を合成し、それを化学的に酸化することで誘導される電荷中性な[Ce(IV)Ta₂O₇]ペロブスカイト層の創成に成功した。これは、従来の層状ペロブスカイトにはない、レドックス能を最大限に引き出すことで達成されたもので、「レドックス性層状ペロブスカイト」という新しい物質系を構築したといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で達成した成果は、無機材料の代表格であるペロブスカイト化合物の一種である層状ペロブスカイトにおける新しい特性を生み出したもので、無機材料化学において革新的なものとなった。特に、原子層レベルのペロブスカイトナノシートの出発物質である層状ペロブスカイトは、ナノ材料化学の観点から極めて重要で、ペロブスカイトナノシートに新たな特性となる「レドックス能」を付与するものとなった。そうした材料科学の主要物質群に対して、新たな機能を付与した本研究は、学術的に大きな意味を持つ研究となった。

研究成果の概要(英文)：This work aims to expand the material series of "cerium introduced layered perovskite", which has been discovered in the world first, and to express the redox property, which was not in the conventional layered perovskite. As a result, we successfully synthesized anionic [Ce(III)Ta₂O₇]- layer by exfoliation of the layered perovskite and succeeded in creation of charge-neutral [Ce(IV)Ta₂O₇] perovskite layer induced by chemically oxidization. This was achieved by drawing out the redox ability which conventional layered perovskite does not have to the maximum, and it can be said that the new material system of "redox layered perovskite" was constructed.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ペロブスカイト レドックス 電子構造 セリウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸化ナノシートは、厚さが原子数個オーダーからなる二次元ナノ構造体で、バルク材料にはない特異的性質を示すため、次世代の電磁気・光学材料として注目されている。例えば、バルク材料に対して数百倍高い比表面積を利用して触媒材料に応用したり、ナノシートの積層化によって電子デバイスへと応用したり、多岐にわたる研究が実施されている。単層剥離処理によってナノシート化が可能な層状ペロブスカイトは、遷移金属酸化物八面体ユニットと希土類金属イオンなどからなるペロブスカイト層間に、比較的大きなカチオンが導入された構造を有する。上述の光機能を利用した多岐にわたる層状ペロブスカイトナノシートが開発されている。特に希土類イオンは、不完全な 4f 軌道電子を持つため、様々な機能に重要な役割を果たす。セリウム (Ce) は希土類イオンの中で唯一 +4 価の状態を安定に維持でき、そうした酸化物は、セリウムのレドックス能から優れた触媒能や酸化物イオン伝導能を示す。さらに、 Ce^{4+} は d^0 の電子配置を持ち、 O^{2-} - Ce^{4+} 間の比較的小さい遷移エネルギーの電荷移動遷移に基づく可視光を吸収する材料が多い。通常の層状ペロブスカイトナノシートは、層間カチオンを有機カチオンで交換して得られるため、ナノシートは負に帯電する (アニオン性ナノシート)。一方、 Ce^{4+} を導入した場合、一般的な層状ペロブスカイトナノシートとは異なり、その層自体に電気的な偏りがなく (電気的中性)、ナノシート自身の完全単離が可能、すなわち有機剥離剤を含まないナノシート懸濁液の作製が可能となる。このように Ce が優れた光学的性質を有するにも関わらず、Ce が組み込まれた層状ペロブスカイトナノシートはもちろん、その母材化合物の存在すら全く知られていない。したがって、Ce 導入層状ペロブスカイトナノシート材料の科学は全くの未開拓領域であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、上述の Ce が組み込まれた層状ペロブスカイトナノシートを実現するために、(1) Ce 含有層状ペロブスカイトの開拓ならびに (2) それから誘導されるナノシートを酸化して得られる電荷中性ペロブスカイト層の創成、さらには (3) その光学機能の評価である。

3. 研究の方法

Ce 含有層状ペロブスカイトを開拓するにあたって、これまでセリウム含有層状ペロブスカイトが発見されていなかった理由は、セリウムの酸化状態にあると考えた。セリウムはランタノイドの中で、唯一 +4 価の状態に酸化物を形成する (プラセオジムやテルビウムは +3, +4 価の混合原子価)。一般的な層状ペロブスカイトは、遷移金属酸化物の一種であるため、空気中下で合成する。したがって、従来法を用いた合成プロセスでは Ce が +4 価の状態に反応するため、ペロブスカイトの A サイトに導入されない。そのため、Ce を +3 価の状態に反応させるためには、還元雰囲気下での反応をすべきところだが、一般的な還元雰囲気下での合成 (水素等の還元ガス中での反応) は、随伴する遷移金属までも還元されてしまう。そのような合成のジレンマにより、セリウム含有層状ペロブスカイトの発見が遅れていたと推測した。そこで本研究では、セリウムの還元に必要な量の固体還元剤としてグラファイト粉末を添加することで、還元量を制御したプロセスにより合成を試みた。また、その反応性を向上させることを目的に、錯体重合法による高品質前駆体を用いて合成した。

合成した Ce 含有層状ペロブスカイトは、一般的なナノシート剥離プロセスにより、そのナノシートを作製した。得られたナノシートは、過マンガン酸カリウムを用いた化学酸化プロセスにより電荷中性ナノシートを創出した。これらの物質に対して、X 線回折や高分解電子顕微鏡に加え、X 線吸収微細構造法により構造解析を行った。

4. 研究成果

(1) Ce 含有層状ペロブスカイトの開拓

遷移金属イオンの還元に対する安定性を考慮し、 $RbCeTa_2O_7$ の合成に着手した。上述の合成手法を用いることで、単一相で空間群 $P4/mmm$ であらわされる層状ペロブスカイト化合物が得られた。この新規化合物は、X 線回折プロファイルを用いた Rietveld 解析によって、詳細に構造解析することに成功した。特に重要なセリウムの酸化状態は、X 線光電子分光法に加え、X 線吸収端近傍構造解析法により確認したところ、100% の割合で Ce^{3+} の状態で A サイトを占有していることが分かった。また、B サイトを占めるタンタルは、目的とする +5 価の酸化状態を取っていることが分かり、適当量の固体還元剤の添加がセリウムのみを還元させることに寄与していることが明らかになった。

さらに、層状ペロブスカイトの特徴の一つであるイオン交換能について調査した。一般的な手法である、熔融塩イオン交換法を実施したところ、層間化学種である Rb^+ は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ および Cs^+ イオンと完全に置換することが明らかになり、他の層状ペロブスカイト同様に高いイオン交換能を有することが分かった。さらに、 $RbCeTa_2O_7$ を原料とし、低温アンモニア雰囲気下で焼成することで、 $Rb_2CeTa_2O_6 \cdot nH_2O$ で表される酸窒化物の合成にも成功した。

更なる化合物の探索を行ったところ、 $ACeNb_2O_7$ (A: Rb, Cs) や $K_2Ce_2Ti_3O_{10}$ といった、B サイ

トが比較的還元されやすい層状ペロブスカイトにおいても、同様の固体還元剤添加法により合成することができた。これらの B サイト遷移金属の酸化状態を確認したところいずれも、還元されておらず、一方、セリウムは+3 価の状態を取っていた。これらの結果から、セリウム含有層状ペロブスカイトの合成法確立に成功したといえる。

(2) 電荷中性ペロブスカイト層の創成

開拓に成功した $\text{RbCeTa}_2\text{O}_7$ は、一般的な層剥離法によって $[\text{CeTa}_2\text{O}_7]$ ナノシートを作製した。このナノシート懸濁液を、過マンガン酸イオンによる化学酸化処理を施すことで、 $[\text{CeTa}_2\text{O}_7]$ ペロブスカイト層のトポケミカル酸化を試みた。得られた試料は、X 線吸収端近傍構造解析と X 線光電子分光法により、セリウムならびにタンタルの酸化状態は+4 価ならびに+5 価をそれぞれ取っていることがわかった。また、X 線回折、広域 X 線吸収分光、高分解透過電子顕微鏡によって、構造を解析すると、ペロブスカイト構造が維持した状態であることが分かった。これらを踏まえると、ペロブスカイト層は電荷中性であるといえ、+4 価の希土類イオンがペロブスカイトの A サイトに導入されている極めてユニークな物質の創成に成功した。とりわけ、先の構造解析から、セリウムの酸化に伴い、面内方向に収縮し、積層方向には拡張するという異方的な構造変化を示した。この解析結果は第一原理計算に基づく構造推定結果ともよく一致していた。 Ce^{4+} のイオン半径は Ce^{3+} よりも約 8 割程度小さくなるため、固体化学の視点に立てば、積層方向も収縮すると考えられるため、この異方的な格子変化が異常であることが分かる。この原因を解明すべく電子密度計算を行った。 Ce^{4+} への酸化に伴って、 Ce^{4+} と Ta^{5+} との間の正の静電反発作用が増大する。 Ce は対称性が高いサイトであるため、対称性の低いサイトを占める Ta がその静電反発を緩和するが、結晶学には積層方向への変位しか許されないため、積層方向には拡張する。一方、面内方向はどの原子も原子変位しないため、 Ce^{4+} への酸化によるイオンの縮小の効果を受けて収縮することが分かった。この電荷中性層は、 $[\text{CeNb}_2\text{O}_7]$ にも適用されることが分かり、同様の構造変化を示すことが分かった。

(3) セリウム含有層状ペロブスカイトの光機能創出

本研究により発見された $\text{RbCeTa}_2\text{O}_7$ は淡緑色の体色を示した。通常、セリウム酸化物は紫外光~青色光を吸収するため、その体色は白色あるいは黄色を示す。したがって、 $\text{RbCeTa}_2\text{O}_7$ は極めてイレギュラーな光吸収特性を示すといえる。事実、分光光度計による光吸収スペクトルを見ると、紫外光と青色光の吸収に加え、近赤外光に弱い吸収も観測された。この原因を突き止めるために、第一原理計算に基づく電子状態計算を行った。その結果、 $\text{Ce}4f$ 電子が禁制帯内に位置し、 $\text{Ce}4f$ 軌道と $\text{Ta}5d$ 伝導帯とが接近しているため、そのエネルギー差は近赤外光の吸収に対応し、 $\text{O}2p$ 価電子帯と $\text{Ce}4f$ 軌道とのエネルギー差は青色光の吸収に相当する。つまり、紫外光、青色光および近赤外光の吸収は、それぞれ $\text{O}2p$ - $\text{Ta}5d$ 配位子 - 金属電荷移動遷移、 $\text{O}2p$ - $\text{Ce}4f$ 配位子 - 金属電荷移動遷移および $\text{Ce}4f$ - $\text{Ta}5d$ 金属 - 金属電荷移動遷移に由来することが分かった。他方、 $\text{CsCeNb}_2\text{O}_7$ は暗褐色の体色を示した。これは、電子構造の変化に由来するもので、価電子帯位置と伝導帯位置が収縮することにより光吸収波長が全体的に低エネルギー化した。

電荷中性ペロブスカイト層は $[\text{CeTa}_2\text{O}_7]$ ならびに $[\text{CeNb}_2\text{O}_7]$ は、 Ce の酸化に伴いいずれも黄色の体色へと変化した。これは、 $\text{Ce}4f$ 電子の消失とともに、その軌道のポテンシャルが価電子帯やや上部に変位することで、近赤外光に相当するエネルギーギャップが消失したことで、その吸収帯もまた消失したことに由来する。つまり、紫外~青色光のみの吸収スペクトルを示したことが分かった。

このペロブスカイト層のレドックスに伴う色彩変化は、クロミック特性の一つであるとも言い換えることができ、電場駆動による色彩変化は、エレクトロクロミズムとしての応用を期待させるものとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hasegawa Takuya, Shigee Atsushi, Nishiwaki Yoshinori, Nagasako Makoto, Hanindriyo Adie Tri, Hongo Kenta, Maezono Ryo, Ueda Tadaharu, Yin Shu	4. 巻 56
2. 論文標題 New layered perovskite family built from [CeTa ₂ O ₇]- layers: coloring mechanism from unique multi-transitions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8591 ~ 8594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03466E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hasegawa Takuya, Iwaki Masato, Tanaka Ryo, Kim Sun-Woog, Yin Shu, Toda Kenji	4. 巻 7
2. 論文標題 Phase stabilization of red-emitting olivine-type NaMgPO ₄ :Eu ²⁺ phosphors via molten-phase quenching	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 4040 ~ 4051
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0qi00880j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hasegawa Takuya, Yamasaki Naoki, Asakura Yusuke, Ueda Tadaharu, Yin Shu	4. 巻 12
2. 論文標題 Ce(IV)-centered charge-neutral perovskite layers topochemically derived from anionic [CeTa ₂ O ₇]- layers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 15016 ~ 15027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1sc03053a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Iimura Reona, Hasegawa Takuya, Yin Shu	4. 巻 61
2. 論文標題 Electrochromic Behavior Originating from the W ⁶⁺ /W ⁵⁺ Redox in Aurivillius-type Tungsten-Based Layered Perovskites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2509 ~ 2516
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c03364	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 長谷川 拓哉, 重江 篤司, 上田 忠治, 朝倉 裕介, 殷 シュウ
2. 発表標題 Ce ³⁺ を含む層状ペロブスカイト酸化物の発見
3. 学会等名 第36回希土類討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川拓哉、殷シュウ、上田忠治
2. 発表標題 Ce含有Dion-Jacobson型層状ペロブスカイト酸化物の発見と特異的光学吸収
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuya Hasegawa, Shu Yin, Kenji Toda
2. 発表標題 Stabilization of Olivine Structure by Rapid Cooling from Molten-phase in Red-emitting NaMgPO ₄ :Eu ²⁺ Phosphor
3. 学会等名 45th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川拓哉, 殷しゅう
2. 発表標題 Discovery of new perovskite family "cerium-based layered perovskites"
3. 学会等名 化学系学協会東北大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川 拓哉, 殷しゅう, 戸田 健司
2. 発表標題 NaMgPO4:Eu2+の急冷プロセスによるオリビン相の安定化
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川拓哉, 上田忠治, 殷しゅう
2. 発表標題 Ce3+を含有した層状ペロブスカイトの電子構造と化学的酸化還元能, 第37回希土類討論会
3. 学会等名 第37回希土類討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Hasegawa and S. Yin
2. 発表標題 Ce-based layered perovskite oxynitride and its optical properties
3. 学会等名 International Conference on Mixed Anion Compounds (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------