

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21208

研究課題名(和文)層状化合物における陽イオン・陰イオン無秩序の化学

研究課題名(英文)Anion-cation disorder in a layered material

研究代表者

陰山 洋(Kageyama, Hiroshi)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：40302640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：NaCl、CsCl、CaF₂、NiAs、ZnSなどの無機固体の構造のバリエーションは、組成・イオン半径・価数などにより多岐にわたるが、共通して陽イオンと陰イオンが隣り合った規則配列をとる。これはクーロン相互作用から自明である。しかし、研究代表者の陰山は、層状ニクタイト化合物の物質探索の結果、新物質Zr₂ZnSb₃では、陽イオン(Zn)と陰イオン(Sb)がランダムに分布ことを発見した。陽イオン・陰イオン無秩序の起源解明、無秩序・秩序の操作と新物質設計の基盤構築、陽イオン・陰イオン無秩序構造に由来した電子物性や触媒機能の開発を共同研究者の鳥屋尾と遂行した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン結晶では陰イオンの周りには陽イオン、陽イオンのまわりには陰イオンが位置する、よってアニオンとカチオンが違うサイトを占有して秩序する。本研究で得られた物質は、その常識とは相反したアニオンとカチオンの無秩序型の構造である。他の物質では、例えば、アニオンサイトのごく一部を、金属原子が占めることは知られているが、この場合、金属原子はネガティブな電荷をもつ点で本研究とは異なる。第一原理計算などの結果、私たちの三元系化合物では特異な結晶構造が重要であることがわかった。また、二次元的な電子状態に起因して電荷密度波の形成を伴う構造相転移が観測されるなど機能材料としても興味深い系であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：The structural variations of inorganic solids such as NaCl, CsCl, CaF₂, NiAs, and ZnS vary widely in composition, ionic radius, and valence, but they all share a common regular arrangement of cations and anions next to each other. This is obvious from the Coulomb interaction. However, in a material search for layered nitride compounds, principal investigator Kageyama discovered that cations (Zn) and anions (Sb) are randomly distributed in a new ternary material, Zr-Zn-Sb. He and co-researcher Toryao carried out the elucidation of the origin of cation and anion disorder, the manipulation of disorder and order and the establishment of the basis for the design of new materials, and the development of electronic properties and catalytic functions derived from the cation and anion disordered structures.

研究分野：固体化学

キーワード：秩序無秩序 層状化合物 アンチモナイド 電子物性 触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸化物は、ホスト構造のカチオン部位を他のカチオンで置換した固溶体を作製することにより、様々な物性を発現することができる。例えば、 $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ の超伝導、 $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ の強誘電体、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ の巨大磁気抵抗などである。カチオン固溶体は、pnictide やカルコゲナイド ($\text{Mg}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ax})_2\text{Sb}_2$ ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Zn}$), $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ など) にも普遍的に存在する。一般に、カチオン種のイオン (または共有) 半径、価数、電気陰性度が近いと固溶体が形成される。逆に、これらの値が大きく異なると、ダブルペロブスカイト型 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ や岩塩型 NaFeO_2 に見られるように、カチオンは固溶体を形成しないか、規則正しく配列していることになる。カチオンの秩序・無秩序は、合成経路を変えることで制御できる。例えば、 $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$ (Ln : ランタノイド) は高温で直接合成すると A サイトが無秩序になるが、トポケミカル酸化を用いると、A サイトが秩序化した $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$ が得られ、電荷・軌道秩序温度が劇的に上昇する。

アニオンを含む固溶体もあり、 $\text{BaTi}(\text{O}_{1-x}\text{H}_x)_3$ のアンモニア合成触媒、 $\text{Na}_{3-x}\text{H}(\text{Se}_{1-x}\text{I}_x)$ のアルカリイオン伝導、 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) の 2 次元超電導など様々な新機能が発現している。しかし、HSAB (Hard and Soft Acid and Base) の原理に基づき、 $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ のような異なるアニオン層が交互に並ぶ層状構造を形成することが多い。また、水素など一部の元素は揮発性が高いため、従来の高温反応による固溶体合成は不可能であった。しかし、 MnTaO_2N や $\text{BaV}(\text{O}_{3-x}\text{H}_x)_3$ 、 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ などのアニオン固溶体の安定化には、高压反応やトポケミカル反応が効果的である。

2. 研究の目的

しかし、研究代表者の陰山は、層状ニクタイト化合物の物質探索の結果、偶然に得られた新物質 Zr-Zn-Sb 化合物において、陽イオン (Zn) と陰イオン (Sb) がランダムに分布ことを発見した。本研究では、クーロン相互作用から導かれる無機固体の構造の原則が破られた予備知見のもと大きく分けて陽イオン・陰イオン無秩序の起源解明、無秩序・秩序の操作と新物質設計の基盤構築、陽イオン・陰イオン無秩序構造に由来した機能開発の目的で分担者の鳥屋尾と遂行した。

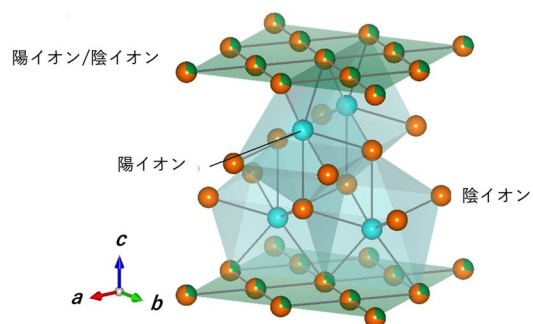
3. 研究の方法

一連の A-M-Sb ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{M} = 3d$ 遷移金属) を新たに合成し、X 線・中性子回折、電子線回折などによって、陽イオン・陰イオンの秩序の有無を検証した。二体分布関数 (PDF) 解析や NMR、XANES などを用いた局所構造解析を行い、Correlated Disorder や、 Sb-Sb の化学結合とそれに伴う歪みの効果を明らかにする。また、計算からも無秩序相の安定性の起源を検証する。各組成の秩序相と無秩序相で第一原理計算を行い、遷移金属の違いによる構造の安定性やバンド構造、局所結合の強さの違いを明らかにする。フラックス法などを用いたバルク単結晶や MBE を用いた単結晶薄膜を作製した。合成条件 (高压合成、高温からの急冷など) により同一物質で秩序相、無秩序相の作り分けを試みた。また、元素置換 (A 、 M 、 Sb サイトの同・異価数置換 (例: $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$, Ta^{5+} ; $\text{Sb}^{3-} \rightarrow \text{As}^{3-}$, Bi^{3-}) あるいは、外的変数 (温度、圧力) の関数として、秩序・無秩序転移を誘起し、これを制御することを試みた。また、例えば、 MSb 面間のブロックの厚みを変化させた未知物質の合成を試み、次元性や電子数との相関の解明を試みた。触媒に関しては、脱在来型石油資源に資する反応を行った。具体的には、 CO_2 から工業的に有用な CO を作る逆水性ガスシフト反応や、プロパンやエタンからオレフィンを合成する脱水素反応を実施した。

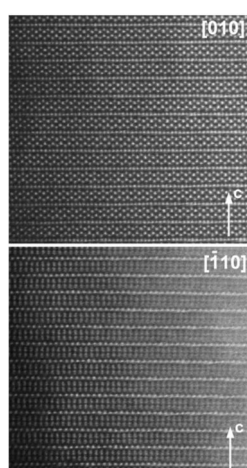
4. 研究成果

第一原理計算を行い、バンド構造、局所結合の強さの違いを調べた。その結果、平面内の Sb は同じく面内の Zn よりも、面直方向の Hf と強く結合していることが判明した。すなわち、 Zn と Sb を入れ替えても Sb は Hf によって安定化されているのである。それに加え、強固な Sb-Sb 結合の形成が無秩序相の安定化に寄与していると結論づけた。陽・陰イオン無秩序構造に由来した機能創発に関しては、単結晶試料を用いて物性測定を行った。c 軸方向に平行及び垂直に電気抵抗を測定した結果、いずれの試料についても金属的な挙動が確認された。しかし、 Hf 相でのみ 250K 付近で相転移が確認された。これは低次元性化合物特有の電荷密度波によるものだと考えた。今後は、透過電子顕微鏡を用いた低温での観察により、相転移後の結晶構造について詳しく調べる予定である。以下の図には得られた結晶構造、電子顕微鏡データ、放射光 X 線回折デー

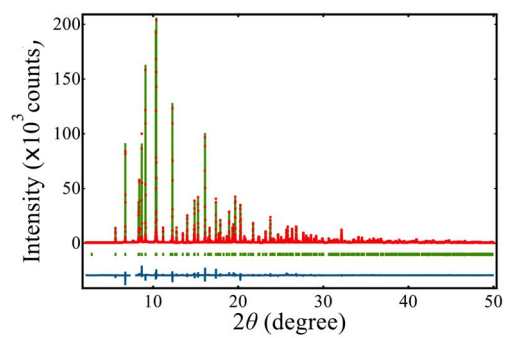
タを示す。現在、物性データと併せて実験、理論計算を継続して行っており、近いうちに論文としてまとめ化学ジャーナルに投稿する予定である。



Zr-Zn-Sb の結晶構造



Zr-Zn-Sb の電子顕微鏡写真



Zr-Zn-Sb の放射光 X 線リートベルト解析

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 陰山 洋
2. 発表標題 複合アニオン化合物の創製と新機能：現状と将来展望
3. 学会等名 科学技術未来戦略ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 陰山 洋
2. 発表標題 複合アニオン研究の最先端：アニオンの構造・組成の制御
3. 学会等名 第一回複合アニオンウェブセミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 陰山 洋
2. 発表標題 複合アニオン化合物の現在と展望
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（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroshi Kageyama
2. 発表標題 Low temperature Synthesis / Soft chemistry
3. 学会等名 Summer School of the IMPRS-CMS & MPI-UBC-UTokyo Center for Quantum Materials（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 陰山 洋
2. 発表標題 複合アニオンの科学と現状と今後の展望
3. 学会等名 第14回 物性科学領域横断研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 陰山 洋
2. 発表標題 複合アニオン化合物の合成
3. 学会等名 第15回ケムステVシンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 雄貴、山本 隆文、藪内 優賀、Olesia Karakulina、野田 泰斗、金 賢得、東 正信、富田 修、夏セイ苾、Craig Brown、本田 孝志、池田 一貴、大友 季哉、下山 雄人、荻原 直希、Joke Hadermann、Artem Abakumov、内田 さやか、阿部 竜、陰山 洋
2. 発表標題 酸性プロトンを有する新規カチオン性アンチモンポリオキソメタレート結晶の合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陰山 洋
2. 発表標題 複合アニオンによる次元制御
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会(2020年) 共催シンポジウム「物理の視点からみる複合アニオン化合物研究の最新の進展」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陰山 洋
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021) CREST「超空間」成果報告会
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
研究分担者	鳥屋尾 隆 (Toyao Takashi) (80775388)	北海道大学・触媒科学研究所・助教 (10101)	

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
---------	---------