

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22230

研究課題名（和文）圧縮率の違いを利用した層状化合物の創製

研究課題名（英文）Synthesis of layered compounds based on differences in compressibility

研究代表者

山本 隆文（Takafumi, Yamamoto）

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：80650639

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：近年1GPaを超える圧力を使った無機化合物合成が一般的になりつつあるが、どのような化合物がどのような圧力で合成できるのかということに関しては明確な指針がないのが現状であった。本研究はイオンの圧縮率（すなわち硬さ・柔らかさ）というパラメータに着目して、高圧下での物質の挙動や、高圧下での安定構造を明らかにした。具体的には、酸化物イオンに比べてニクタイトやヒドリドが柔らかいことに着目して、複数のアニオンを含む複合アニオン化合物における、高圧下の相転移や合成手法について明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではヒドリドの柔らかさに着目した酸水素化物の秩序/無秩序構造の安定化メカニズムに関して、理論と合成の両面からアプローチし、その設計指針を明らかにした。また酸化物イオンに比べてニクタイトやヒドリドが柔らかいことに着目して、高圧下での構造相転移を見出した。このような研究は、近年一般的な合成法になりつつある、GPaオーダーの合成法に関する物質の設計指針や、高圧下での物性制御の指針となるものであり、将来的な新物質探索や新物性探索につながる結果である。

研究成果の概要（英文）：In recent years, the synthesis of inorganic compounds using pressures above 1 GPa has become common, but there are no clear guidelines as to what kind of compounds can be synthesized at high pressures. In this study, we focused on the parameter of ionic compressibility (i.e., hardness/softness) to clarify the behavior of compounds under high pressure and their stable structures. Specifically, we focused on the softness of pnictides and hydrides compared to oxide ions, and clarified phase transitions and synthesis methods under high pressure in mixed anionic compounds.

研究分野：固体化学

キーワード：高圧 圧縮率 層状構造 複合アニオン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

申請者らは、2019年に格子のミスマッチが大きい $A_2NiO_2Ag_2Se_2$ ($A=Sr, Ba$) や $Ba_2MnO_2Ag_2Te_2$ のような層状化合物が、高压合成 ($\sim 7\text{GPa}$) を使えば合成が可能であることを発見した。¹ これらの新物質は一連の $A_2MO_2M'_2X_2$ ($A = Ba, Sr, Ca$; $M =$ 遷移金属; $M' = Cu, Ag, \dots$; $X =$ カルコゲナイド、ニクタイト) と表記される層状物質であり、平面四配位の MO_2 シートと $M'X$ 層の交互積層からなるインターグロス構造をとっている。 $AgSe$ 層より小さな CuS 層を持つ $Sr_2NiO_2Cu_2S_2$ などをはじめとして、 MO_2 シートと $M'X$ 層の格子整合性がよい組み合わせはたくさん合成されていたが、ミスマッチの大きい $A_2NiO_2Ag_2Se_2$ や大きな Te を含む物質は知られていなかった。酸化物に比べセレン化物 (やテルル化物) は圧縮率が大きいことが知られており、例えば同じ岩塩型構造を持つ $SrSe$ と SrO では圧縮率が二倍違う (体積弾性率は SrO が 91GPa , $SrSe$ が 45GPa)。従って圧力下では $AgSe$ ($AgTe$) 層は MO_2 層よりも大きく圧縮され、ミスマッチが解消する方向に働いたことで合成が可能になったと考えている。すなわち、物質の圧縮率に注目して研究を行えば、層状構造のような物質の安定構造を予想できるのではないかと考えた。

また、申請者らは2017年にヒドリド (H^-) の圧縮率が酸化物イオン (O^{2-}) に加え二倍以上大きいことを明らかにした。² さらに2019年には、このヒドリドの大きな圧縮率を利用することで、圧力誘起 $B1-B2$ 構造相転移の相転移圧を低減できることを明らかにした。³ このような観点から、ヒドリドの大きな圧縮率を利用することで、上記のカルコゲナイドを含むような層状化合物と同様に高压下で物質の構造を制御できるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

近年 1GPa を超える圧力を使った無機化合物合成が一般的になりつつあるが、どのような化合物がどのような圧力で合成できるのかということに関しては明確な指針がないのが現状である。本研究はイオンの圧縮率 (すなわち硬さ・柔らかさ) というパラメータを利用することによって、高压下における層状化合物の物質合成や構造設計の指針を打ち出そうとするものである。

3. 研究の方法

(i) 酸化物と水素化物を原料粉末としてグローブボックス内で秤量・混合し、キュービック型マルチアンビルセルを用いてバナジウム酸水素化物 $Sr_{1-x}Na_xVO_3 \cdot yH_2O$ の高温高压合成 (8GPa , 1000°C) を行った。構造を解析するため、X線回折と中性子回折を行った。X線回折は D8 Advance (Bruker) を用いて測定し、中性子回折は J-PARC の BL09 SPICA を用いて ToF 法で測定した。物性評価として、得られた試料の磁化率と電気抵抗率の測定を行った。磁化率は SQUID 磁気センサ (MPMS, Quantum Design) を用いて測定し、電気抵抗はクライオスタット内で4端子法により測定した。さらに高压下での構造の安定性を評価するために、DFT による第一原理計算を行った。

(ii) ヒドリドと酸化物イオンが層状に秩序化した層状ペロブスカイト酸水素化物 Ba_2YH_3O の粉末試料において、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高压放射光 X線回折実験を東京大学物性研及び、SPring-8 の BL12B2 で実施した。さらに高压下での構造の安定性を評価するために、DFT による第一原理計算を行った。

4. 研究成果

(i) トポケミカル低温反応によって合成される $SrVO_2H$ はアニオン秩序型のペロブスカイト構造を有する (図 1b)。⁴ この $SrVO_2H$ はヒドリドが *trans* 配位を形成することで、バナジウムの $3d$ 軌道が結晶場分裂し、 V^{3+} の2つの d 電子がエネルギーの低くなった d_{yz} 軌道と d_{xz} 軌道に入ることでヤーンテラー的な安定化が起こっている (図 1c)。この物質は反強磁性モット絶縁体であり、層状に並んだヒドリドが c 軸方向の相互作用を阻害することから、擬二次元的な電子物性を示しており、高压下で特異な絶縁体—金属相転移を起こすことが報告されている。² また理論計算によってアニオンがランダムに配置した構造に比べ層状にアニオンが配列した構造は体積が小さく、エネルギーの利得が大きいことも報告された。⁵ 従って高压下では、アニオン秩序構造がよ

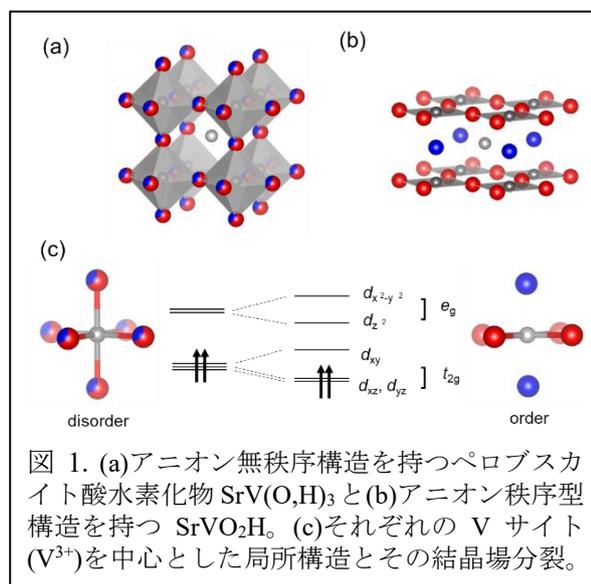


図 1. (a)アニオン無秩序構造を持つペロブスカイト酸水素化物 $SrV(O,H)_3$ と (b)アニオン秩序型構造を持つ $SrVO_2H$. (c)それぞれの V サイト (V^{3+}) を中心とした局所構造とその結晶場分裂。

り安定化することが期待される。

これらの理由から高压下でアニオンの秩序化を制御することを目的に $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{VO}_{3-y}\text{H}_y$ の高温高压合成を行った。⁶ 得られた物質の XRD パターンを図 2 に示す。 $x=0$ の組成においては多量の不純物（層状ペロブスカイト $\text{Sr}_2\text{VO}_{4-x}\text{H}_x$ など）とともに目的相の $\text{SrVO}_{3-y}\text{H}_y$ が得られたが、 x 量を増加させるにつれて不純物が低減し、 $x=0.2$ ではほとんど純良な $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{VO}_{3-y}\text{H}_y$ が得られた。

しかしながら、得られた物質はすべて狙いとして定めたアニオン秩序相ではなく（図 1b）アニオン無秩序相であった（図 1a）。その理由はいくつか挙げられるが、主な理由としては、H⁻ のアニオンにおける比率が $\text{O}^{2-}:\text{H}^- = 2:1$ よりも減っている点である。アニオン秩序型構造は酸化物イオンとヒドリドが 2:1 の割合で存在しており、酸化物イオンと V イオンのみから構成される層と、ヒドリドと Sr イオンのみから構成される層に分けることができる。これに対し、本研究にて合成した試料はヒドリドがアニオンサイトの 1/3 を下回るため、アニオン秩序型構造のような層状パターンを形成する際にはヒドリドと Sr イオンのみで構成される層が形成できず、ヒドリドに酸素が一部浸食したような形となってしまふ。この秩序パターンの崩れによりアニオン秩序型構造は不安定化したと考えられる。

理論的に高压下での秩序/無秩序構造の安定化を議論するために、第一原理計算を行い、アニオンの配列を変化させながらそれぞれのエネルギーを求めた。^{5,6} 図 3 は SrVO_2H の様々な配置の構の安定性を常圧と 8GPa 下で計算した結果である。図 3 の A で示す構造はトポケミカル合成での合成報告があるアニオン秩序型構造、A' で示す構造はすべて *trans* 配位となっているが VO_4 平面が 2 方向を向いた構造となっている。アニオン秩序型構造の安定化が *trans* 配位のみによって起きていると仮定すると、この A' の構造も A の構造と同様エネルギー的に安定となるはずである。しかし、A と A' の間には大きなエネルギー差が存在していた。さらに 8 GPa 下でのエンタルピー差は、常圧に比べ大きくなっていった。このことは圧力を高くするほど秩序構造が安定化することを意味している。ただ、今回の合成温度である 1000 °C におけるエンタルピー項を計算すると $|S_{\text{conf}}| = 1.68 \text{ eV}$ と A と A' の間の差分に比べて大きく、秩序相を安定化させるためにはより高压で、低温の反応が必要であることが示唆された。

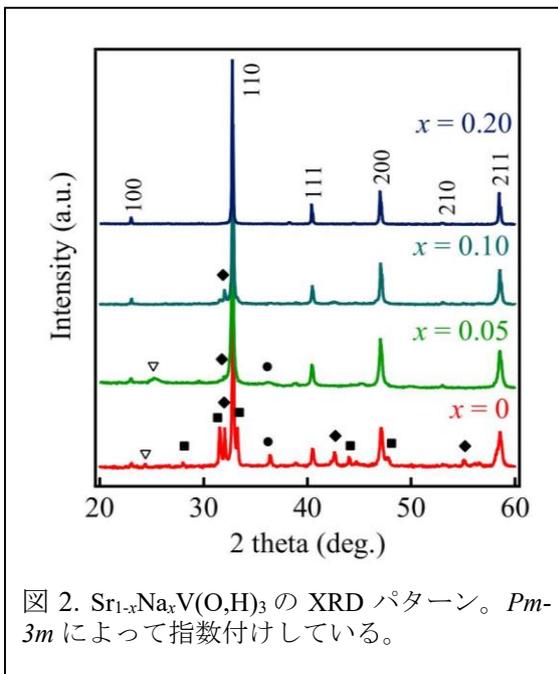


図 2. $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}(\text{O},\text{H})_3$ の XRD パターン。 $Pm\bar{3}m$ によって指数付けしている。

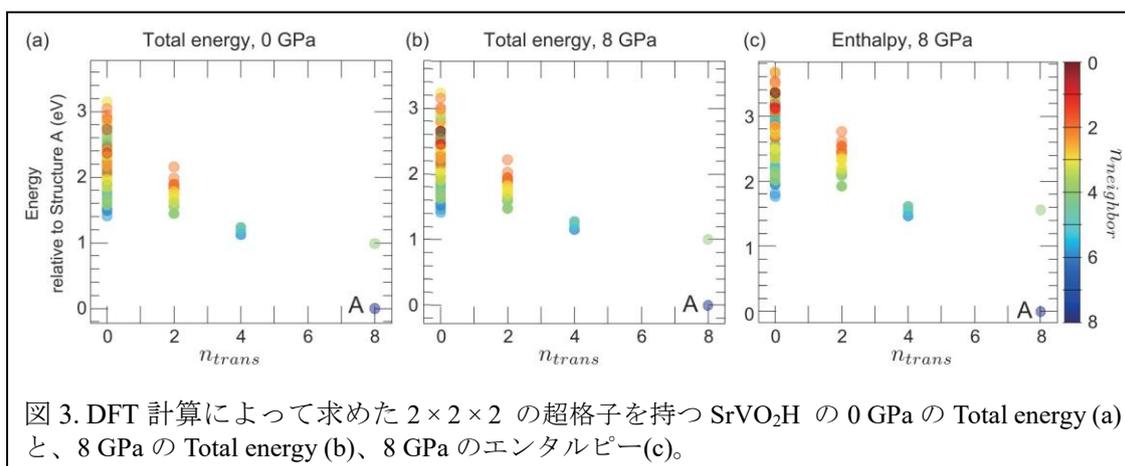


図 3. DFT 計算によって求めた $2 \times 2 \times 2$ の超格子を持つ SrVO_2H の 0 GPa の Total energy (a) と、8 GPa の Total energy (b)、8 GPa のエンタルピー(c)。

(ii) 申請者らは岩塩型構造とペロブスカイト構造のインターグロース（層状）構造を持つ物質において、岩塩型構造を持つ層が塩化セシウム型構造へと変化する圧力誘起構造相転移を示すことを過去に明らかにしてきた。^{3,7,8} また、この構造相転移では、相転移圧がアニオンとカチオンのイオン半径比でプロットできることが分かっており、アニオンの圧縮率に強い相関があることを明らかにしていた。 $\text{Ba}_2\text{YH}_3\text{O}^9$ は岩塩型構造とペロブスカイト構造のインターグロース構造を有しているだけでなく、岩塩層が BaO と BaH に分離しており（図 4i）、それぞれの岩塩層において構造相転移が起こることが期待される。

DFT 計算から常圧安定相(i)から、10-20GPa の間で(ii)の BaH 層が塩化セシウム型へと相転移した構造が安定化し、さらに 30-40GPa の間で(iv)の BaO 層も塩化セシウム型へと相転移した構造が安定化することが分かった（図 4）。¹⁰

この多段階の相転移を実験的にも明らかにするために、ダイヤモンドアンビルセルを用いた X 線回折測定の結果を図 5a に示す。圧力をかけていくと、13 GPa でピーク幅が大きくなり、構造相転移を起こしていることが分かる。さらに圧力をかけていくとピークがブロードニングしていき、詳細な構造を明らかにすることは難しかったが、DFT 計算によって得られた結晶構造と比較することで (図 5b,c)、予想された構造相転移が起こっていると結論づけた。¹⁰

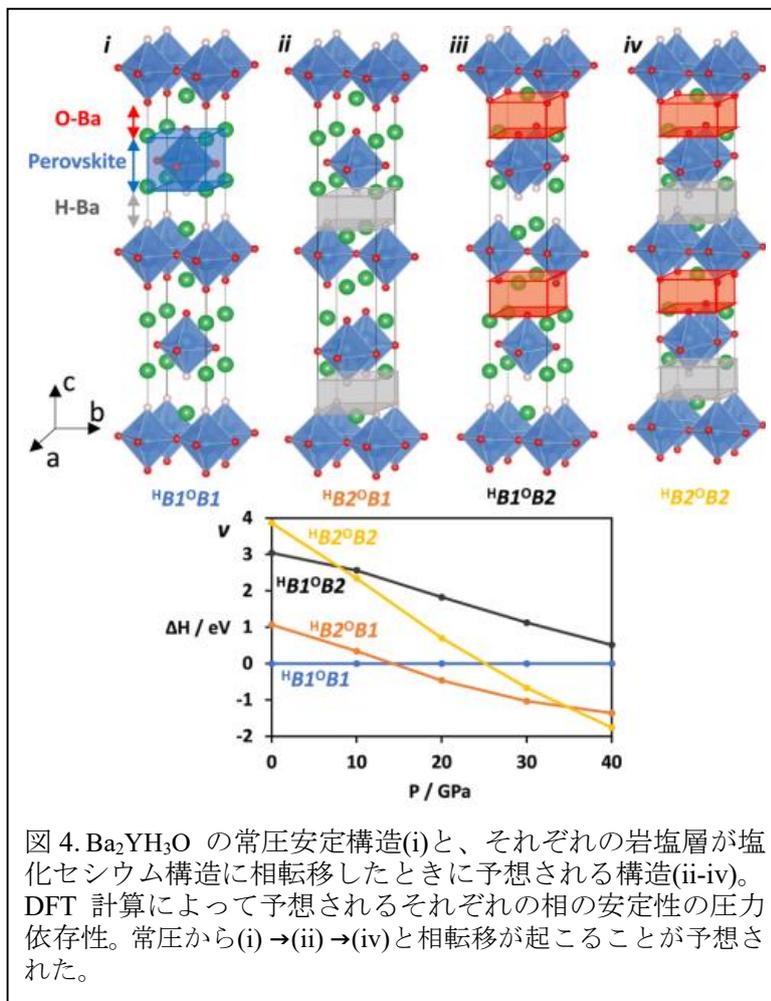


図 4. Ba₂YH₃O の常圧安定構造(i)と、それぞれの岩塩層が塩化セシウム構造に相転移したときに予想される構造(ii-iv)。DFT 計算によって予想されるそれぞれの相の安定性の圧力依存性。常圧から(i) → (ii) → (iv)と相転移が起こることが予想された。

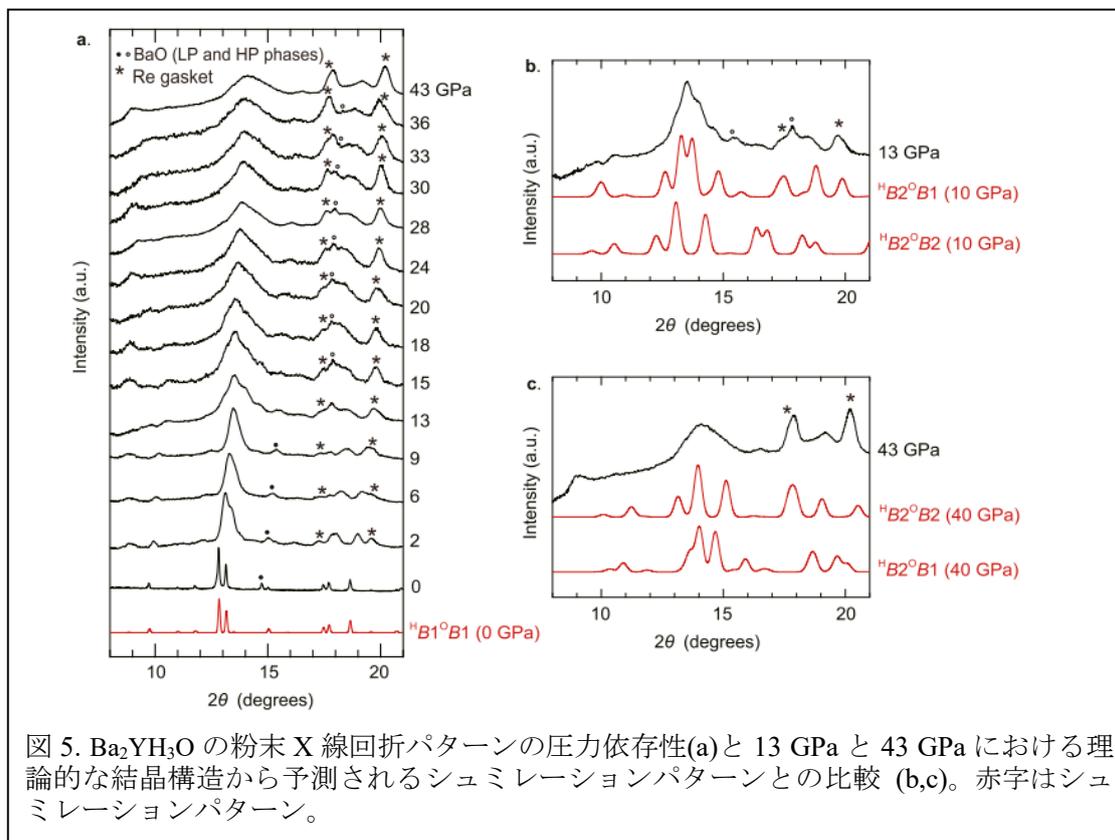


図 5. Ba₂YH₃O の粉末 X 線回折パターンの圧力依存性(a)と 13 GPa と 43 GPa における理論的な結晶構造から予測されるシュミレーションパターンとの比較 (b,c)。赤字はシュミレーションパターン。

References

- 1 Matsumoto, Y. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 756-759 (2018).
- 2 Yamamoto, T. *et al. Nat. Commun.* **8**, 1217 (2017).
- 3 Yamamoto, T. *et al. Inorg. Chem.* **58**, 15393-15400 (2019).
- 4 Romero, F. D. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 7556-7559 (2014).
- 5 Ochi, M. & Kuroki, *Phys. Rev. B* **102**, 134108 (2020).
- 6 Miyazaki, K. *et al. Inorg. Chem.* **60**, 15751-15758 (2021).
- 7 Yamamoto, T. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6036-6043 (2011).
- 8 Yamamoto, T. *et al. Inorg. Chem.* **50**, 11787-11794 (2011).
- 9 Nawaz, H. *et al. Chem. Commun.* **56**, 10373-10376 (2020).
- 10 Morgan, H. W. T. *et al. Inorg. Chem.* accepted (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00465).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamamoto Takafumi, Yajima Takeshi, Li Zhi, Kawakami Takateru, Nakano Kousuke, Tohyama Takami, Yagi Takehiko, Kobayashi Yoji, Kageyama Hiroshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Pressure-Induced Collapse Transition in BaTi ₂ Pn ₂₀ (Pn = As, Sb) with an Unusual Pn-Pn Bond Elongation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2228-2233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c02989	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 Miyazaki Kazumasa, Ochi Masayuki, Nishikubo Takumi, Suzuki Jinya, Saito Takashi, Kamiyama Takashi, Kuroki Kazuhiko, Yamamoto Takafumi, Azuma Masaki	4. 巻 60
2. 論文標題 High-Pressure and High-Temperature Synthesis of Anion-Disordered Vanadium Perovskite Oxyhydrides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15751-15758
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c02399	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 Morgan Harry W. T., Yamamoto Takafumi, Nishikubo Takumi, Ohmi Takuya, Koike Takehiro, Sakai Yuki, Azuma Masaki, Ishii Hirofumi, Kobayashi Genki, McGrady John E.	4. 巻 61
2. 論文標題 Sequential Pressure-Induced B1-B2 Transitions in the Anion-Ordered Oxyhydride Ba ₂ YH ₃	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7043-7050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c00465	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

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 6件/うち国際学会 8件）

1. 発表者名 山本隆文
2. 発表標題 Controlling local structures of oxide-based mixed-anion ceramics
3. 学会等名 錯体化学討論会「New design of coordination geometries centered in solid state materials」(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本隆文
2. 発表標題 アニオンに着目した物質探索
3. 学会等名 新学術領域「量子液晶の物性科学」オンライン研究会 量子物質開発フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本隆文
2. 発表標題 アニオンに着目した物質・機能探索
3. 学会等名 フロンティア材料研究所学術賞受賞講演会及び新任教員講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本隆文
2. 発表標題 アニオンに着目した物質開発
3. 学会等名 第 132 回フロンティア材料研究所講演会（無機化学セミナー）（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takafumi Yamamoto
2. 発表標題 Controlling the local structures of mixed anion compounds
3. 学会等名 The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-11)（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takafumi Yamamoto
2. 発表標題 New opportunities in chemistry from mixed-anion compounds
3. 学会等名 GFMAT-2/Bio-4 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takafumi Yamamoto
2. 発表標題 Controlling the Structure of Mixed Anion Compounds by Using High Pressure
3. 学会等名 iLIM-4 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本隆文
2. 発表標題 複合アニオンによる新機能セラミックスの創製
3. 学会等名 第19回 五セラミックス研究機関(東工大-名工大-JFCC-AIST-NIMS)合同講演会 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本隆文, 陰山洋
2. 発表標題 高压を用いた複合アニオンの構造制御
3. 学会等名 第13回 物性科学領域横断研究会 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takafumi Yamamoto
2. 発表標題 Mixed-Anion Chemistry of Vanadium-Based Oxyhydrides
3. 学会等名 International Conference on Mixed-Anion Compounds (ICMAC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 仁哉、西久保 匠、酒井 雄樹、Zhao Pan、齊藤 寛之、東 正樹、山本 隆文
2. 発表標題 フラックスを用いたバナジウム酸水素化物の高圧合成と反応経路のその場観察
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第60回基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jinya Suzuki, Takafumi Yamamoto, Masaki Azuma, Takumi Nishikubo
2. 発表標題 Single crystal growth of perovskite oxyhydride under high pressure
3. 学会等名 STAC12 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

https://sites.google.com/view/takafumis-homepage

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			
中国	南京理工大学			
英国	University of Oxford			