

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25248016

研究課題名(和文) 遷移金属酸化物の低温還元反応 - 酸化物配位化学の構築へ向けて -

研究課題名(英文) low temperature reduction of transition metal oxides - design of coordination of metal center in oxides

研究代表者

陰山 洋 (Kageyama, Hiroshi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40302640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は「酸化物配位化学」へと将来発展させるための基盤を構築することをめざし、低温トポケミカル反応や高圧合成を中心に機能性をもつ新規酸化物の開拓を行なった。その結果、CaH<sub>2</sub>還元やオゾン酸化、イオン交換などの手法によって、強磁性体BaFeO<sub>3</sub>、一次元磁性体Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>、強磁性酸水素化物EuTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>、二次元正方格子反強磁性体(MCl)LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>などの新物質の合成と特殊配位に由来する新規機能性の開発に成功した。また、LaSrCoO<sub>4-x</sub>H<sub>x</sub>薄膜の基板によるアニオン秩序の制御や、高温トポケミカル反応を使った酸窒化物の合成などの新しい手法開拓にも成功した。

研究成果の概要(英文)：This project aims to develop new functional transition-metal oxides by using various synthetic techniques such as high pressure reaction and low-temperature topochemical reaction, with the ultimate goal of establish the basis of “coordination chemistry in oxides”. Using various soft chemical approaches, e.g., CaH<sub>2</sub> reduction, ozone oxidation, ion-exchange reaction, we have successfully synthesized a number of new oxides with novel properties, such as BaFeO<sub>3</sub> with a “pure” ferromagnetism, Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> with a one-dimensional spin chain, a ferromagnetic oxyhydride EuTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>, a two-dimensional square lattice antiferromagnet (MCl)LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. In addition, we have developed new methods that include strain control of anion order in oxyhydride films (LaSrCoO<sub>4-x</sub>H<sub>x</sub>) and “high-temperature” topochemical reaction to access new transition-metal oxynitrides.

研究分野：固体化学

キーワード：機能性酸化物 低温トポケミカル反応 遷移金属 配位

## 1. 研究開始当初の背景

水素化物を用いた酸化物のトポケミカル還元反応は、1999年  $\text{LaNiO}_2$  の合成をきっかけに、Mn系、Ti系の報告など10報ほどあるが、合成と構造がその研究対象であった。これに対し研究代表者は、2007年に、平面四配位型の鉄酸化物  $\text{SrFeO}_2$ 、 $\text{CaFeO}_2$ 、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaFeO}_2$  などの合成に成功し、高い磁気転移温度、四配位金属では史上初のスピン転移や、低温での選択的な酸化物イオン拡散など、鉄の平面四配位に起因する新規な機能性を明らかにした。また、2012年には、電子機器に広く使われるチタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  に大量のヒドリド H を取り込ませた  $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$  を合成した。安定性ととも、金属的電子伝導や低温でのヒドリド拡散を示すため、新しい機能性材料として注目を集めた。

このように低温トポケミカル反応は、革新的な機能性をもつ無機合成の手段として認知されつつある。しかしながら、これまで、限りなくある酸化物の中ごく一部が試されたに過ぎず、還元剤の水素化物は  $\text{CaH}_2$ 、 $\text{NaH}$  にほぼ限定されていた。また、合成手法もターゲット酸化物/金属水素化物を混合・真空封入・焼成したものに限られていた。このように、ターゲット酸化物、還元剤、合成手法のどれをとってもまだまだ多くの試行、改善の余地があった。

## 2. 研究の目的

本研究では、将来「酸化物配位化学」という学問体系を構築すること念頭におきつつ、個々の研究を進めた。本研究の目的は大別して以下の3つである。

第1に非溶液型の低温トポケミカル法を、従来から進めている鉄、チタンに加えて、3d、4d 遷移金属へと拡張することによって、既存の酸化物から混合アニオンからなる新しい配位状態の実現を目指すことである。具体的には、3d、4d 遷移金属の複合酸化物に対して金属水素化物 ( $\text{CaH}_2$ 、 $\text{NaH}$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$  等) による低温還元法やオゾンを用いた低温酸化反応を適用する。ターゲット物質の例は、ペロブスカイト  $\text{ACoO}_3$  (A = アルカリ土類金属、希土類金属など) である。またバナジウムは五価から二価まで幅広い価数をとることが知られているにもかかわらず、これまで金属水素化物でバナジウム酸化物を還元した例はない。例えば、強誘電性や酸素イオン伝導体として知られる Aurivillius 相バナジウム酸化物の  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  の還元を行う。本手法により還元量の拡張およびヒドリド挿入を目指す。

第2に、超高压条件における高温反応あるいは、低温トポケミカル反応を駆使して、トポケミカル合成の幅を広げる。高压合成では

より密で配位数の高い構造を持つ物質が得られることが知られている。通常の高圧反応、あるいは、高圧反応トポケミカル反応と合わせてローカルな配位構造を合理的にコントロールすることを目指す。また  $\text{CaH}_2$  を用いた還元では、副生成物として水素気体が発生する。ルシャトリエの原理より、高压下で  $\text{CaH}_2$  還元を行えば物質中に水素(ヒドリド)が取り込まれる可能性が高まる。

第3に、異常配位、混合アニオンとその配位に由来する大きな局所歪みを活用し、巨大誘電特性、イオン伝導などの新規物性を開拓する。ヒドリドと酸素の混合アニオン化合物でも類似の局所構造を形成し巨大誘電特性を示す可能性を探る。

## 3. 研究の方法

本計画は、各種合成法を駆使しての新規物質開発により、代表者が近年発見した平面四配位の鉄酸化物やヒドリド含有チタン酸化物を足掛かりとして、低温トポケミカル法を3d、4d 遷移金属へと拡張して既存酸化物から、混合アニオンからなる新しい配位状態の実現を目指した。また従来から行われている常圧下での金属水素化物の還元反応に加え、高压による金属水素化物の還元反応を行った。また混合アニオンからなる新しい配位状態から生み出される新規の物性を探索し、特に巨大誘電特性に着目して研究を進める。また理論とも密接に連携をとり、合理的な材料設計を行った。

## 4. 研究成果

$\text{K}_2\text{NiO}_4$  型層状ペロブスカイト構造をもつ  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  を用いた  $\text{CaH}_2$  低温還元によって、平面四配位をもつ  $\text{Sr}_2\text{FeO}_3$  の合成に成功した。既に代表者のグループで合成していた  $\text{SrFeO}_2$ 、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$  に加え、 $\text{Sr}_2\text{FeO}_3$  が得られたことで、順に無限本足スピン梯子 (= 二次元正方格子)、二本足スピン梯子、一本足スピン梯子 (一次元スピン鎖) という2次元から1次元へ繋がる一連の系が得られたことになる。中性子回折やメスバウアー測定などによって、 $\text{SrFeO}_2$ 、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{FeO}_3$  の順に反強磁性転移温度が減少することが明らかになった。これまでの低次元磁性体の研究は、1次元系、および、2次元系で精力的に行なわれてきたが、1次元と2次元の中間次元については殆ど例がない。1990年代前半に、高压合成によって合成される一連の銅酸化物の  $s = 1/2$  系の基底状態が、梯子の偶奇性によって異なることに加え、高温超伝導が発現する可能性があるとして理論的に指摘されたことから大きな注目を集めた。本系は、 $s = 2$  のバージョンが得られたことになり、スピン数依存性について新たな知見を与えることになった。

京都大学の林直顕博士、高野幹夫教授らと

の共同研究によって、 $\text{BaFeO}_{2.5}$  粉末のオゾン酸化によって、立方晶ペロブスカイト構造をもつ  $\text{BaFeO}_3$  の合成に成功した。フェライト磁石 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) に代表される従来の鉄酸化物 (通常、二価または三価) は、すべて純粋な強磁性体ではなく、フェリ磁性体であることが知られていた。しかしながら、本物質では、微小の磁場を引加だけで、強磁性相になることが明らかになった。 $\text{BaFeO}_3$  の鉄は、異常高原子価である四価をとることから、通常の鉄酸化物とは全く異なる電子状態が実現されたと考えられる。中性子回折等の結果から、ゼロ磁場では、110 方向に伝播ベクトルをもつスパイラル磁性体であることが明らかになった。これは、 $\text{SrFeO}_3$  で観測されている 100 方向の伝播ベクトルをもつスパイラル磁性体とは異なる。本研究では、 $\text{SrFeO}_3$  と  $\text{BaFeO}_3$  との全率固溶体を合成することによって、その相転移の振舞いを明らかにし、理論によって得られた相図と比較した。

混合アニオン系におけるアニオンの秩序 / 無秩序は、物性制御の観点からは非常に重要であるが、カチオンの秩序 / 無秩序とは対称的に殆ど研究例がなかった。我々は、酸素とヒドリドが秩序構造をとることが知られている  $\text{LaSrCoO}_3\text{H}$  について、エピタキシャル薄膜を作成し、基板によってアニオンの秩序度を制御することを試みた。その結果、バルク体と同じ秩序構造をもつ斜方晶構造の単結晶薄膜 (これまでバルクでは多結晶しか得られていない) に加えて、正方晶構造でアニオンが無秩序であると考えられる単結晶薄膜の合成に成功した。

$\text{LaSrCoO}_3\text{H}$  は、高いネール温度をもつことから、Co-H-Co の交換相互作用は非常に強い (少なくとも Co-O-Co と同等) ことが示されていた。しなしながら、遷移金属酸水素化物の磁性は、これまで全て反強磁性に限られていた。我々は、反強磁性絶縁体  $\text{EuTiO}_3$  について、 $\text{CaH}_2$  を用いて低温トポケミカル反応を施すことによって、酸化物イオンの一部が水素化物イオンに置換された  $\text{EuTi}(\text{O},\text{H})_3$  の合成に成功した。磁化率電気抵抗の結果、わずか数%のヒドリド置換によって強磁性金属になることが明らかになった。従来のカチオン置換の研究 (例えば、Eu サイトの La 置換) では、様々な要因によって、転移温度は低かったが、本系では、これまでよりも圧倒的に高い強磁性転移温度をもつことを示し、この原因が、O/H 置換は大きな chemical disorder を与えないことに起因することを見出した。従来は、キャリアドーピングの方法として、カチオンサイトを制御する例が圧倒的に多かったが、本研究では、ヒドリド置換の優位性を示すことができた。ヒドリドイオンはフレキシブルにイオン半径を (周囲の環境に合わせて) 変えられることが、chemical disorder が少ない原因と考えられる。

遷移金属酸化物の  $\text{CaH}_2$  還元反応は、本プロジェクト以前にも報告があるが、その反応過

程については未知であった。従来は、酸化物の粉末を  $\text{CaH}_2$  粉末と混合し、真空封入下にて反応が行なわれていたが、本研究では、「 $\text{SrFeO}_3 + \text{CaH}_2 \rightarrow \text{SrFeO}_2 + \text{CaO} + \text{H}_2$ 」の反応について、 $\text{SrFeO}_3$  と  $\text{CaH}_2$  を空間的に離して、真空雰囲気下、パイレックス管内で反応を行なった。その結果、反応時間は長くなるものの  $\text{SrFeO}_2$  の生成を確認した。このことは、 $\text{CaH}_2$  は酸素ゲッターとして機能 ( $\text{CaO}$  を生成) していることを示す。反応前駆体と  $\text{CaH}_2$  の接触は必ずしも反応進行に必要なことを意味している。得られた結果をもとに、幾つかの平衡反応を考察し、反応機構について議論した。

Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト  $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$  に対する低温イオン交換反応によって、二次元正方格子磁性体 (MCI)  $\text{LaNb}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cr}$ ) を得ることに成功し、その磁性をフラストレーション磁性の観点から議論した。イジング的異方性をもつ Co 系に関しては、興味深いフェリ秩序構造が現れることを示した。

$\text{ACoO}_3$  ペロブスカイト酸化物に対する低温還元反応によって  $\text{ACoO}_2$  の合成に成功した。アピカル酸素が完全に欠損している  $\text{SrFeO}_2$  とは対照的に、 $\text{ACoO}_2$  ではアピカル酸素は完全に充填されており、そのかわり面内酸素のうち半分がランダムに欠損しているユニークな構造であることを明らかにした。つまり、 $\text{CoO}_4$  は歪んだ四面体による三次元ネットワークを形成している。八面体層と四面体層の構造積層からなる  $\text{ABO}_{2.5}$  はブラウンミレライト構造と呼ばれ、八面体 / 四面体比を変えたインターグロース構造も数多く報告されている。八面体のみからなるのはペロブスカイトであるが、本物質は四面体のみからなることから、一連のブラウンミレライト構造のエンド構造が得られたと考えられる。

## 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 11 件)

Takafumi Yamamoto, Hiroshi Kageyama, Chem. Lett., Hydride Reductions of Transition Metal Oxides, 査読有、42 巻、2013、946-953、DOI:10.1246/cl.130581

Naoaki Hayashi, Takafumi Yamamoto, Atsushi Kitada, Akira Matsuo, Koichi Kindo, James Hester, Hiroshi Kageyama, Mikio Takano, Field-induced Ferromagnetism of  $\text{Fe}^{4+}$ -Perovskite System  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), 査読有、82 巻、2013、113702/1-4、DOI:10.7566/JPSJ.82.113702

Cédric Tassel, Liis Seinberg, Naoaki Hayashi, Subodh Ganesanpotti, Yoshitami Ajiro, Yoji Kobayashi, Hiroshi Kageyama,  $\text{Sr}_2\text{FeO}_3$  with Stacked Infinite Chains of  $\text{FeO}_4$

Square Planes, 査読有、52 巻、2013、6906-6912、DOI:10.1021/ic400444u

Yoji Kobayashi、Zhaofei Li、Kei Hirai、Cédric Tassel、François Loyer、Noriya Ichikawa、Naoyuki Abe、Takafumi Yamamoto、Yuichi Shimakawa、Kazuyoshi Yoshimura、Mikio Takano、Olivier Hernandez、Hiroshi Kageyama、Gas Phase Contributions to Topochemical Hydride Reduction Reactions)、査読有、207、2013、190-193、DOI:10.1016/j.jssc.2013.09.006

Guillaume Bouilly、Takeshi Yajima、Takahito Terashima、Yoshiro Kususe、Koji Fujita、Cédric Tassel、Takafumi Yamamoto、Katsuhisa Tanaka、Yoji Kobayashi、Hiroshi Kageyama、Substrate Induced Anion Rearrangement in Epitaxial Thin Film of  $\text{LaSrCoO}_{4-x}\text{H}_x$ 、査読有、16 巻、2014、9669-9674、DOI:10.1039/C4CE01268B

Takafumi Yamamoto、Ryuta Yoshii、Bouilly Guillaume、Yoji Kobayashi、Koji Fujita、Yoshiro Kususe、Yoshitaka Matsushita、Katsuhisa Tanaka、Hiroshi Kageyama、An Antiferro-to-Ferromagnetic Transition in  $\text{EuTiO}_{3-x}\text{H}_x$  induced by Hydride Substitution、査読有、54 巻、2015、1501-1507、DOI: 10,1021/ic502486e

Yaoqing Zhang、Takafumi Yamamoto、Mark A. Green、Hiroshi Kageyama、Yutaka Ueda、Interlayer Communication in Aurivillius Vanadate to Enable Defect Structures and Charge Ordering、査読有、54 巻、2015、10925-10933、DOI:54,10925-10933(2015)

Guillaume Bouilly、Takeshi Yajima、Takahito Terashima、Wataru Yoshimune、Kousuke Nakano、Cédric Tassel、Yoshiro Kususe、Koji Fujita、Katsuhisa Tanaka、Takafumi Yamamoto、Yoji Kobayashi、Hiroshi

Kageyama、Electrical Properties of Epitaxial Thin Films of Oxyhydrides  $\text{ATiO}_{3-x}\text{H}_x$  (A = Ba and Sr)、査読有、27 巻、2015、6354-6359、DOI:27,6354-6359(2015)

Atsushi Kitada、Yoshihiro Tsujimoto、Masakazu Nishi、Akira Matsuo、Koichi Kindo、Yutaka Ueda、Yoshitami Ajiro、Hiroshi Kageyama、Magnetic and Structural Studies on Two-Dimensional Antiferromagnets (MCl)  $\text{LaNb}_2\text{O}_7$  (M = Mn, Co, Cr)、査読有、85 巻、2016、034005/1-6、DOI:85,034005/1-6 (2016)

Atsushi Kitada、Yoshihiro Tsujimoto、Masakazu Nishi、Akira Matsuo、Koichi Kindo、Yutaka Ueda、Yoshitami Ajiro、Hiroshi Kageyama、Magnetic and Structural Studies on Two-Dimensional Antiferromagnets (MCl)  $\text{LaNb}_2\text{O}_7$  (M = Mn, Co, Cr)、査読有、85 巻、2016、034005/1-6、DOI:85,034005/1-6(2016)

Riho Mikita、Tomoko Aharen、Takafumi Yamamoto、Fumitaka Takeiri、Tang Ya、Wataru Yoshimune、Koji Fujita、Suguru Yoshida、Katsuhisa Tanaka、Dmitry Batuk、Artem M. Abakumov、Craig M. Brown、Yoji Kobayashi、Hiroshi Kageyama、Topochemical Nitridation with Anion Vacancy-assisted N/O Exchange、138 巻、2016、3211-3217、DOI:138,3211-3217(2016)

〔学会発表〕(計 43 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

陰山 洋 (KAGEYAMA, Hiroshi)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 4 0 3 0 2 6 4 0

<http://www.ehcc.kyoto-u.ac.jp/eh10>

(1) 研究分担者

藤田 晃司 (FUJITA, Koji)  
京都大学・大学院工学研究科 准教授  
研究者番号：5 0 3 1 4 2 4 0

(2) 研究分担者  
金 延恩 (KIMU, Jyonon)  
公益財団法人高輝度光科学研究センター  
その他部局等 (元) 研究員  
研究者番号：5 0 4 2 6 5 2 4