

異常原子価イオンを含んだ酸化物の化学と物理：最近の進展

島川 祐一（京都大学化学研究所）

高酸化雰囲気下での物質合成をにより、異常高原子価イオンを含んだ遷移金属酸化物を得ることができる。1960年代には、高圧合成法の発展に伴い、 $\text{SrFe}^{4+}\text{O}_3$ や $\text{CaFe}^{4+}\text{O}_3$ などの合成が報告され、異常高原子価状態に起因する電荷不均化 ($\text{CaFeO}_3: \text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$) のような特異な物性変化も見出された。最近になって、異常高原子価イオンを含んだ幾つかの遷移金属酸化物が相次いで見出され、温度誘起サイト間電荷移動 ($\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}: 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{Fe}^{3.75+} \rightarrow 3\text{Cu}^{3+} + 4\text{Fe}^{3+}$) などの新しい物性も見つかってきている。また、低温トポクテリック物質変換のような新規な合成手法の発展により、異常高原子価イオンの配列次元性を制御したような物質の合成も可能となってきた。異常高原子価電子状態の変化による電荷不均化や電荷移動は、磁性や結晶格子の変化も引き起こしており、異常な電子状態における電荷 - スピン - 格子の相関は興味深い物性研究の舞台ともなっている。幾つかの新物質を取り上げ、最近の研究の進展を概観する。

走査トンネル顕微鏡を用いた金属酸化物の電子状態研究と、 酸化物エピタキシャル成長技術を活用した固体電気化学界面研究

一杉 太郎(東工大 物質理工学院、東北大 AIMR)
hitosugi.t.aa@m.titech.ac.jp

長いタイトルになってしまった。

「固体物質・材料研究の現在と未来」という研究会の主旨に向けて、二つの切り口から、固体化学分野における課題を議論したいと思ったからである。

一つ目は、「原子レベル空間分解能」で固体化学研究を行うことの重要性である。欠陥の空間分布と物性の関係、あるいは、固体中に形成されたナノ構造と物性の関係など、「原子レベル空間分解能での電子状態とマクロ物性を連結する研究」はますます重要になる。しかし、現状では、高温超伝導体以外には発展が無いのが実情である。我々の取り組み例として、ペロブスカイト型金属酸化物薄膜の原子レベル電子状態評価について述べる。

二つ目が、固体内での原子・イオンの動きを自在に制御するという観点である。端的な例で言うと、生体は原子の配置、結合が時々刻々と変化しつつ機能を発現している。しかし、現在の固体化学はそこまでのダイナミックな構造変化に対応できていない。外場による原子・イオンの動きを取り扱う、「固体電気化学」の理解があらたな地平を切り拓くと考えている。「量子力学に基づく固体電気化学の理解」、これが固体化学研究発展のキーワードである。現状は、時間・空間スケールで多くの課題があると痛感している。例として、全固体リチウム電池の界面研究について述べる。

ペロブスカイト型異常高原子価 3d 遷移金属酸化物の高圧合成と新奇物性開拓

石渡晋太郎（東大院工、JST さきがけ）

Fe^{4+} 、 Co^{4+} 、 Ni^{3+} などの異常高原子価 3d 遷移金属イオンを含むペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は、非自明な磁気秩序・電荷秩序を示す興味深い物質群であることが知られている。例としては、多彩ならせん磁気秩序を示す SrFeO_3 や A-B サイト電荷移動による金属絶縁体転移を示す $(\text{Bi}, \text{La})\text{NiO}_3$ などが挙げられる。しかしながら、合成の困難さに理論的な取り扱いの難しさも相俟って、新奇な物質・物性開拓や特異な物性のメカニズム解明は遅れてきた。本研究会では、最近新たに見いだした以下の2つの系を中心に、異常高原子価ペロブスカイト酸化物の特異な構造および構造物性相関を紹介し、その系統的な理解に向けた議論を進めたいと考えている。

i) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$: SrCoO_3 は室温強磁性を示す立方晶ペロブスカイトである。我々は高圧合成や強酸化性溶液を用いて $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ の大型単結晶の作製に成功し、 Co-O ボンドの拡張によって基底状態が強磁性から新奇ならせん磁性へと変化することを見いだした。また、ならせん磁性を示す $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_3$ に 0.7 GPa の圧力を印加すると、強磁性へ転移することが明らかとなった。輸送特性や第一原理計算などから、この系で見いだされたボンド長制御による磁気基底状態の変化（巨大磁気体積効果）の起源について言及する。

ii) $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$: LaCuO_3 は LaNiO_3 と同じ菱面体晶の対称性をもち、金属的振る舞いを示す。我々は高圧合成により $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_3$ の多結晶試料を得ることに成功し、それらの構造や磁性・伝導性を調べた。その結果 $x > 0.5$ の組成では、基本構造が GdFeO_3 型であるにもかかわらず、平面四配位の CuO からなる一次元鎖が実現していること、また構造の変化に伴い体積が 7% 近く増大し、金属から半導体へと変化することが明らかとなった。また、ボンドバレンスサム、XAFS、第一原理計算の結果などから、 d - p 混成軌道だけでなく f 軌道も PrCuO_3 における新奇な電子状態の実現に、重要な役割を果たしていることが明らかになりつつある。

有機強誘電物質科学の創成

堀内 佐智雄（産総研）

不揮発性メモリ、キャパシタ、センサ、アクチュエータ、超音波素子、波長変換、光変調等など多様な応用もあって、強誘電体が注目を集め続けてきた中、鉛・希少金属を含まない材料としての有機分子系の新物質開発に取り組んできた。具体的には、電子やプロトンの授受を特徴とする「ドナー・アクセプター(DA)型強誘電体」(電荷移動錯体、酸一塩基超分子、プロトン互変異性物質)を中心ターゲットに据え、これまでに30例もの新規強誘電体の創出に成功している。構造パラメータを化学修飾により制御した結果、電荷異動錯体では、極低温(量子強誘電体)から室温までの相転移制御を実現[1]し、酸一塩基超分子では室温よりも遥かに高い高温動作化やPVDFと並ぶ高分極化を達成した[2]。PFMなどを活用し、強誘電ドメイン構造・動力学とバルク動作の相関性に関する知見を得る[3]ことで、分極反転動作の高効率化の指針を得た。それをもとに、プロトン系材料では、理論計算結果とも整合する優れた分極値まで最適化することに成功している。デバイス化に必須となる高品質薄膜化技術の確立に向けて、容易に塗布・印刷できる溶液プロセスの開発に取り組んだ。その結果、常温下で強誘電薄膜のパターン塗布に成功し、3V程度の低電圧動作を実証した[4]。

本研究でご支援いただいたJST(CREST)、共同研究者である(産総研)石橋章司氏、長谷川達生氏、(KEK)熊井玲児氏、小林賢介氏、(理研)賀川史敬氏に、深く感謝申し上げます。

[1] S. Horiuchi et al, *Nature Commun.* **6**:7469 (2015).

[2] F. Kagawa et al. *Nano Letters* **14**, 239 (2014).

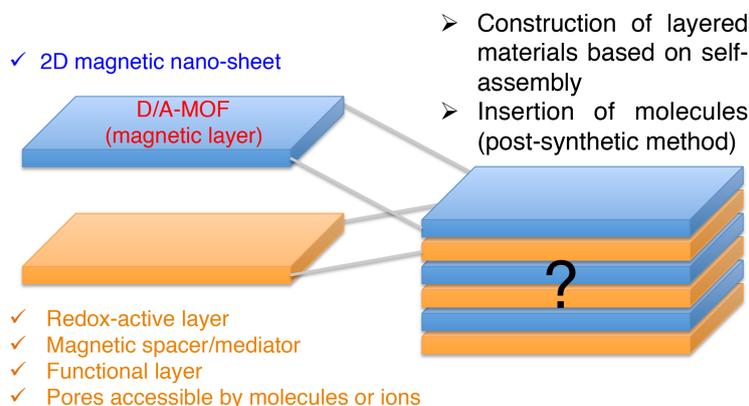
[3] K. Kobayashi et al. *Chem. Euro J.* **20**, 17515 (2014).

[4] Y. Noda et al. *Adv. Mater.* **27**, 6475 (2015).

多孔性分子磁石の研究

宮坂 等 (東北大金研)

Metal-organic frameworks (MOFs) composed of electron-donors (D) and/or – acceptors (A): we call this group “D/A-MOFs” [1]. Since the charge transfer (CT) and electron transfer (ET) of $D^0A^0 \leftrightarrow D^+A^-$ can be rationally controlled by tuning the ionization potential of D and the electron affinity of A, they are really intriguing targets for functional materials with magnetic, conducting, and their synergistic properties, as well as their porous nature for gas/solvent adsorption. We have designed such materials in the combinations of paddlewheel-type diruthenium(II, II) complexes ($[Ru_2^{II,II}]$) as D and TCNQ or DCNQI derivatives as A, and demonstrated the rational control of CT/ET on D/A-frameworks to obtain electronic and magnetic functionalities [1-7]. Among the series, most of D_2A compounds provide layered systems containing crystallization solvents or void space between layers. A class of neutral layered D_2A systems preventing to undergo electron transfer is only paramagnetic [3]. Meanwhile, one-electron transferred D_2A systems, i.e., $D^{0.5+}_2A^-$, allowed to be magnets [2-4], but many of layered D_2A compounds fall down to an antiferromagnetic ground state, because of the existence of interlayer antiferromagnetic dipole interactions [3,4], or to fluctuated magnetism due to the partial elimination of crystallization solvents from between layers [8]. These magnetic properties are thus strongly affected by: i) the oxidation state of layers, and ii) the structure or environment between layers. The rational design of layered systems, including post-synthetic methods that construct artificial lattices [9], is a key factor to create novel molecular magnetic materials.



References

- [1] Miyasaka, H., *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 248.
- [2] Motokawa, N. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7760.
- [3] Miyasaka, H. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1532.
- [4] Miyasaka, H. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5338.
- [5] Nishio, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17715.
- [6] Nakabayashi, K.; Miyasaka, H., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5121.
- [7] Fukunaga, H.; Miyasaka, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 569.
- [8] Motokawa, N. et al., *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2121.
- [9] Kouji, T. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5238.

有機磁性体の分子設計と量子スピン系への適用

細越 裕子 (大阪府立大学理学系研究科)

軽元素から構成される有機ラジカルは磁気異方性が小さく、スピンの量子効果が顕著に現れる特徴をもつ。近年、多次元磁気格子における量子効果に着目し、分子設計性を利用して多次元磁気格子を合成し、その磁氣的性質を調べている。分子間磁気相互作用を多方向へ拡張するためには、ラジカルサイトの増大や、 π 共役平面のねじれの導入が有効である。ラジカル基と隣接する位置にハロゲン原子を置換することで、60度以上の大きな二面角を生じさせることができる。具体例として、ねじれた分子骨格を持つ2つの三次元磁気格子を中心に報告する。ニトロニルニトロキシドピラジカルが形成する三次元的蜂の巣格子、およびフェルダジルラジカルが形成する五角形を基盤とする三次元格子について、分子設計と結晶構造、および磁化に現れる量子効果を述べる。

[1] H. Yamaguchi, T. Okubo, S. Kittaka, T. Sakakibara, K. Araki, K. Iwase, N. Amaya, T. Ono, Y. Hosokoshi, "Experimental Realization of a Quantum Pentagonal Lattice", *Scientific Reports*, **5**, 15327/1-6 (2015).

酸化物イオンの電荷補償を利用した電池用高容量正極材料

藪内直明（東京電機大学）

リチウムイオン電池のさらなる高エネルギー密度化の実現を目指し、次世代の高容量正極材料が必要とされている。これまで Li_2MnO_3 系材料のように、結晶構造中により多くのリチウムイオンを有する材料が高容量の正極材料として期待されており、活発な研究開発が行われてきた。特異的な高容量の発現には遷移金属イオンだけではなく、酸化物イオンの固相酸化還元反応が寄与することが提案されている。このような酸化物イオンの固相酸化還元反応をより積極的に利用するような新規材料の可能性を検討した結果、4 価のマンガンよりも高い酸化数を有する遷移金属イオンとして、5 価のニオブから構成された Li_3NbO_4 が新規高容量材料の候補となることをこれまでに見出している。[1] しかし、**Mn** を置換した試料では可逆的な酸化物イオンの固相酸化還元による電荷補償が進行する一方で、**Fe** を置換した試料では不可逆な酸素の脱離が進行することが、軟 X 線光電子分光法を用いた測定により明らかとなっている。このような酸化物イオンの固相酸化還元反応の可逆性を決める因子と、さらなる高容量材料実現の可能性について議論する。

[1] N. Yabuuchi *et al.*, *PNAS*, **112**, 7650 (2015).

化学のアイデアに基づく超伝導物質開発

野原実 (岡山大基礎研)

金属 Ca は高圧下で 4s 軌道と 3d 軌道のエネルギーが逆転し、3d 軌道が伝導を担うと 25 K の超伝導が現れる [1]。では、化学的手法で原子軌道のエネルギーの順番を入れ替えることはできないだろうか。本講演では、幾つかの例を示しつつ超伝導体開発のアイデアを紹介する。

(1) C_2 分子: B_2, C_2, N_2, O_2, F_2 の分子軌道を眺めると、 N_2 までは下から $\pi, \sigma, \pi^*, \sigma^*$ であるが、 O_2, F_2 では普通の順番 $\sigma, \pi, \pi^*, \sigma^*$ になる。これは 2s σ と 2p σ の軌道反発 (二次摂動) のためである。二重縮退の π^* が半占有になると超伝導を示す。典型例が Y_2C_3 ($T_c = 18$ K) である。

(2) グラファイトと MgB_2 : グラファイトの電気伝導は π 軌道が担う。インターカレーションで超伝導を示すが T_c はせいぜい 1 K である。 MgB_2 では σ と π が逆転する。正の電荷をもつ Mg^{2+} の方向に伸びるホウ素 π 軌道のエネルギーが下がるからである。 σ 軌道の強い電子格子相互作用に起因して 39 K の超伝導を示す。

(3) 鉄系超伝導体: $CaFe_2As_2$ では、圧力やドーピング量に応じて、結晶中に As_2 分子が形成される。 Fe 3d バンドの化学ポテンシャルよりも As_2 σ^* 分子軌道のエネルギー低くなると、反結合性軌道が占有され As_2 分子は解離する。ここで超伝導が発現する。

(4) $ZnTe, CdTe, HgTe$: Zn, Cd, Hg の 3d, 4d, 5d 軌道は閉殻で深く、物性には直接寄与しない。しかし Te 5p との軌道反発 (二次摂動) を通して 5p 軌道のエネルギーを押し上げる。この効果は Zn, Cd, Hg と強くなり、 $HgTe$ ではスピン軌道分裂した Te $5p_{3/2}$ と Te 6s の逆転が起こる。 Te $5p_{3/2}$ が半占有になるトポロジカル半金属である。 $j = 3/2$ の準粒子が電気伝導を担う。 $j = 3/2$ 粒子の対形成が生じないだろうか。 $YPtBi$ で同様の超伝導が議論されている [2]。

[1] R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **75**, 3473 (2015).

[2] P. M. R. Brydon, L. Wang, M. Weinert, and D. F. Agterberg, Phys. Rev. Lett. **116**, 177001 (2016).

水熱合成法による物質探索の現状

佐藤博彦（中大理工）

水熱合成法は、高温高圧下の熱水中での化学反応を利用した合成法であり、石英や人工宝石などの単結晶成長に古くから利用されている。[1] 固相反応法と比べると、合成条件に関するデータの蓄積が少なく試行錯誤に頼らざるを得ないこと、反応の様子をその場観察できないこと、意図的に不純物を混入させて元素置換を行うのが困難であることなどが欠点として挙げられる。その反面、高温では得られにくい準安定相を得やすいこと、ゼオライトのような多孔性の物質を得るのにも適していること、単一のステップで単結晶が容易に得られること、pH や酸化還元雰囲気調整しやすいこと、不純物が混入しにくいことなど多くの利点もある。

我々のグループでは、水熱合成法を用いて、これまでに遷移金属酸化物、水酸化物、硫酸化物など、多くの強相関電子系やフラストレート磁性体の単結晶成長や新規物質探索を行ってきた。本講演では、得られた物質の構造や物性についてもできるかぎり紹介したい。

[1] R. A. Laudise, "Progress in Inorganic Chemistry; Volume III", John Wiley & Sons (1962) pp. 1-47.

ナノラチェットを作る・使う

有馬孝尚（東大新領域）

古典粒子を一方向に流れやすくする方法として、ラチェット、すなわち、のこぎりの歯状のポテンシャルを作ることが考えられる。太陽電池は、基本的にこのアイデアを応用した光電変換素子である。一方、粒子の波動性が顕著になると、非対称なポテンシャルが効果的でなくなると予想される。その代わりとなる「粒子波に対するナノラチェット」として、磁気秩序の利用を提案している。具体的には、トロイダルモーメントというモーメントを、物質中で向きがそろうように配列させると、波動の伝搬方向を制御することが可能である。波動としての性格が最も強い「光」に対しては、そのような研究が進んできた[1-5]。最近では、マグノンについても有効な手法であることが分かってきている。講演では、トロイダルモーメント以外のナノラチェットも含めて紹介する。

- [1] M. Saito, K. Taniguchi, T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 013705 (2008).
- [2] M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117402 (2008).
- [3] M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, T. Arima, *Appl. Phys. Express* **1**, 121302 (2008).
- [4] S. Toyoda, N. Abe, S. Kimura, Y. H. Matsuda, T. Nomura, A. Ikeda, S. Takeyama, T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 267207 (2015).
- [5] S. Toyoda, N. Abe, T. Arima, *Phys. Rev. B* **93**, 201109(R) (2016).

次元交差領域における物質化学

北川 宏 (京大院理)

固体の電子物性については、バンド理論などの固体電子物性論の確立と共に、輸送物性、磁性、光物性、誘電物性などを中心に今日まで発展してきた。電子を止めたり（絶縁体）、動かしたり（金属）、抵抗が0になる超伝導にしたり、自在制御が可能になってきている。純粋な0次元（原子）、及び、1次元（擬1次元電子系）、2次元（擬2次元電子系）、3次元のバルクの研究はやり尽くされた感は否めない。バルクの研究は、電子の自由度（電荷自由度、スピン自由度など）に起因する物性が殆どである。今後、未知の物性現象を探索する上で重要なことは、電子の自由度に加えて、例えば水素の自由度を融合させるなど、系の内部自由度を極限まで高めて、次元交差領域の物質開発を行うことである。ナノ粒子は0次元から3次元の交差領域に、梯子系やチューブ系は1次元から2次元の交差領域に、表面MOF(Metal-organic framework)は2次元から3次元の交差領域に位置している。本講演では、1次元から2次元の次元交差領域に潜んでいる未知の物性探索の研究例について紹介する[1-7]。

- [1] A. Kobayashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12066 (2006).
- [2] G. Li et al., *Nature Materials* **13**, 802 (2014).
- [3] K. Otsubo et al., *Nature Materials* **10**, 291 (2011).
- [4] T. Yamada et al., *Chem. Soc. Rev.* **42**, 6569 (2013).
- [5] R. Makiura et al., *Nature Materials* **9**, 565 (2010).
- [6] S. Sakaida et al., *Nature Chemistry*, **8**, 377 (2016).
- [7] C. H. Hendon et al., *Nature Communications*, in press.

準安定 ABO_3 の相制御と電気・磁気特性

伊藤 満 (東工大フロンティア材料研)

材料科学・固体物性化学の分野では物質開発が重要であるにもかかわらず既知物質に関しては機能が調べ尽くされた感があり、意図する機能・物性を有する物質開発は準安定相を対象を拡げつつある。物質・材料の分野では、酸化物の新物質開発は体積を制御する圧力（静水圧）を利用した高圧合成、基板との2次元の整合歪みを利用したエピタキシャル薄膜作製、あるいは骨格(ホスト)を維持して特定の元素(ゲスト)で入れ替えるトポケミカル反応をはじめとする様々な手法で新物質が多数報告されている。同じ組成式から異なる構造を得る異性体作製の観点から、有機物質では同一組成式から多数の異性体が得られるのに対して、無機物質、特に酸化物では、強いイオン結合性のため金属イオンの配位環境（配位数、配位子の種類）に自由度が少なく、構造アイソマーの概念が構築しにくい環境にある。

本研究では、 ABO_3 型酸化物に焦点を絞り、最近我々が行っている（1）薄膜作製を通して、1つの組成式

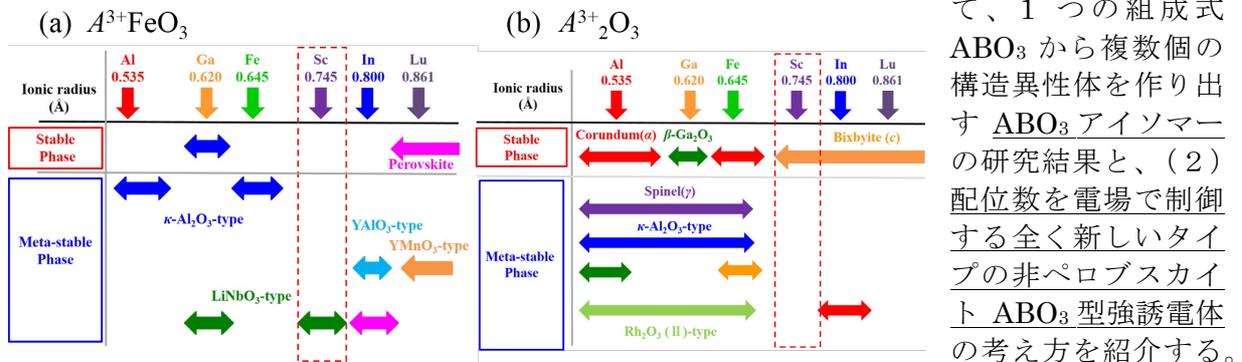


図1 (a) $A^{3+}FeO_3$ と(b) $A^{3+}_2O_3$ で知られている安定相と準安定相

複合アニオン化合物エピタキシャル薄膜の合成と物性

長谷川哲也（東大院理、KAST、JST-CREST）

複合アニオン化合物の物性を議論する上で単結晶試料は欠かせない。最近、薄膜合成技術の進展に伴い、複合アニオン化合物の単結晶エピタキシャル薄膜を直接合成する手法や、酸化物エピタキシャル薄膜にトポタクティック反応を適用して他のアニオンを後から導入する手法が確立されつつある。ここでは、水素や窒素、フッ素を含む複合アニオンエピタキシャル薄膜の合成と物性に関する最近の研究を紹介する。

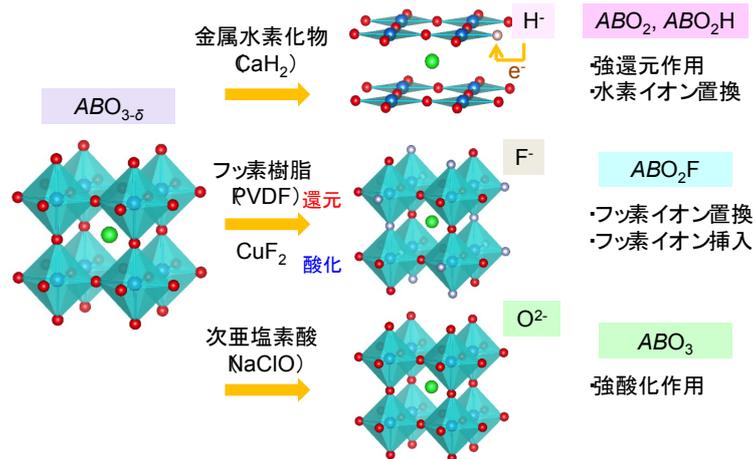


図1. トポタクティックアニオンドーピング

超イオン伝導体の物質探索

菅野了次（東工大・物質理工）

固体中をイオンが高速で拡散する物質は、超イオン伝導体や固体電解質などと呼ばれている。一価のイオンは最も高速に拡散する可能性があり、周期表で軽元素から順に、プロトン、ヒドリド、リチウム、フッ素、ナトリウムが対応する。少し離れて銅、銀も高いイオン拡散特性を示す。各元素で高速イオン拡散の可能性が調べられ、その性質を示す物質が探索されている。講演ではリチウムとヒドリドに着目して、これまでの研究をたどると共に、最近見出された物質について報告する。

リチウムイオン伝導体：リチウム固体電解質の物質探索の歴史は古い。イオン伝導の活性化エネルギーは 20 kJmol^{-1} 程度の低い値で、イオンの集団運動によってイオンが拡散するとされている。 β アルミナ、LISICON、 Li_3N などの結晶、PEO、酸化物や硫化物ガラスなどが1980年代までに開発されたが、伝導性と電位窓を兼ね備えた物質はなく、電解質として利用した全固体電池も知られていなかった。イオン伝導率が室温で 10^{-2} Scm^{-1} を超え、有機溶媒系に匹敵する値を示した物質 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) が最近見出された。塩素などを置換した $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ は更に高いイオン伝導率を示した。このような物質を用いた全固体電池の開発も進んでいる。

ヒドリドイオン伝導体：ヒドリド (H^-) は、イオン伝導に適したイオン半径と、卑な酸化還元電位を持つことから、 H^- を電荷担体とするイオン伝導体を蓄電・発電反応に利用することができれば、高電位・高容量のエネルギーデバイスを実現できる可能性がある。最近見出された酸水素化物 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ は純粋なヒドリド伝導体である。構成元素に H^- より電子供与性の強いリチウム (Li) などを対イオンとして選択し、 H^- からの電子供与を抑制すると H^- 伝導が出現した。この物質を用いる H^- を電荷担体とする全固体型電池が作動した。

機能性低次元系のボトムアップ創製

坂本良太（東大院理）

究極的な厚さが単原子層に達する二次元物質「ナノシート」が新規ナノ材料として注目されている。その主流は結晶性層状化合物を由来とする「トップダウン型」である（例：グラフェン）。これとは対照的に、有機分子・金属イオンから二次元構造を直接紡ぎ上げる「ボトムアップ型」ナノシートという物質群が存在する。その最大の特徴は構成要素（有機配位子・金属イオン）の自由な組み合わせによる組成・構造の多様性である。潜在的には機能性の自在制御も可能であるが、現状では応用展開はおろか、半導体性・導電性など、有用な物性が実証された「ボトムアップ型」ナノシートは存在しない。本講演では、機能性「ボトムアップ型」ナノシートに関する最近の取り組みを紹介する。^[1]

[1] (a) Maeda, H.; Sakamoto, R.; Nishihara, H. *Langmuir* **2016**, *32*, 2527–2538. (b) Sakamoto, R.; Takada, K.; Sun, X.; Pal, T.; Tsukamoto, T.; Phua, E. J. H.; Rapakousiou, A.; Hoshiko, K.; Nishihara, H. *Coord. Chem. Rev.* 10.1016/j.ccr.2015.12.001. (c) Sakamoto, R.; Iwashima, T.; Tsuchiya, M.; Toyoda, R.; Matsuoka, R.; Kögel, J. F.; Kusaka, S.; Hoshiko, K.; Yagi, T.; Nagayama, T.; Nishihara, H. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15357–15371. (d) Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Liu, Q.; Yagi, T.; Nagayama, T.; Kusaka, S.; Tsuchiya, M.; Kitagawa, Y.; Wong, W.-Y.; Nishihara, H. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6713. (e) Kambe, T.; Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Takada, K.; Miyachi, M.; Ryu, J.-H.; Sasaki, S.; Kim, J.; Nakazato, K.; Takata, M.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2462–2465. (f) Kambe, T.; Sakamoto, R.; Kusamoto, T.; Pal, T.; Fukui, N.; Hoshiko, K.; Shimojima, T.; Wang, Z.; Hirahara, T.; Ishizaka, K.; Hasegawa, S.; Liu, F.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14357–14360. (g) Takada, K.; Sakamoto, R.; Yi, S.-T.; Katagiri, S.; Kambe, T.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4681–4689.

水素分子の高速核スピン転換を実現する多孔性金属錯体のナノ空間

堀彰宏、松田亮太郎（名古屋大学）

次世代エネルギー源として最も有力な水素(H₂)を液体状態で効率的に貯蔵するための革新的材料の開発が求められている。燃料気体の液化技術は、エネルギーを大量輸送する上で非常に重要であり、天然ガスでは広く用いられている。一方、H₂の液化技術はその沸点が天然ガスと比較して90 K以上も低いいため格段に難しいだけでなく、液化したH₂が自発的に発熱して蒸発してしまうH₂特有の問題（ボイルオフ問題）がある。これは、液化したH₂中で、核スピンのエネルギーが高いオルソ H₂からエネルギーが低い H₂へ非常にゆっくり転換することで、発熱してしまうことが原因である。この発熱を防ぐには、液化する前にオルソ H₂からパラ H₂へ核スピン転換させることが必須である。核スピン転換を高速で実現するためには、H₂に強磁場や強電場等の強い摂動を与えることが必要とされているが、これを達成する固体材料は創出されていない[1]。そこで、我々は、柔軟に構造変化させることでガス分子を捕捉し、新しい分子集合体を創製することができる多孔性金属錯体のナノ空間に着目した[2]。多孔性金属錯体はナノ空間表面に、磁性イオン、金属イオンを露出させることで、空間内に大きな電場勾配を合理的に構築することが可能である。はじめに、我々は金属イオンであるPd^{II}がナノ空間表面に露出した{Fe(pyrazine)Pd(CN)₄}を合成し、そのナノ空間にH₂を吸着させ、300秒という高速でオルソ H₂からパラ H₂へと転換することをラマン測定によって観測した[3]。さらに詳細な構造解析の結果、吸着過程でH₂が電場勾配の急峻な位置に移動し、オルソ・パラ転換が誘起されていることを明らかにした。ナノ空間ではH₂は分子運動が大幅に制限され、その束縛状態で強い電場が印加されたことで、電場誘起オルソ・パラ高速核スピン転換が起こったと考えられる。本講演では、多孔性金属錯体のオルソ・パラ転換材料としての応用利用について、今後の展開も含めて紹介する。

[1] R. Muhida, K. Fukutani, T. Okano *et al.*, *Thin Solid Films* **509** (2006) 223.

[2] R. Matsuda, A. Hori, S. Kitagawa *et al.*, *Science* **343** (2014) 167.

[3] T. Kosone, A. Hori, E. Nishibori, M. Takata *et al.*, *Royal Society Open Science* **2** (2015) 150006.

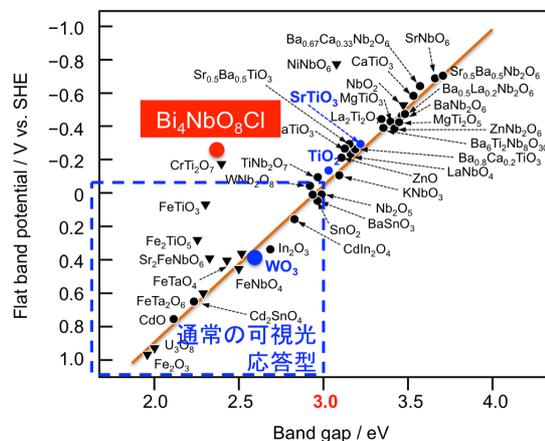
アニオンの特性を活かした機能開発

陰山 洋 (京大院工、CREST)

固体化学における大きな研究対象である遷移金属酸化物では、銅系の高温超伝導、鉄系の磁石、マンガン系の巨大磁気抵抗、コバルト系の熱電特性、チタン系の光触媒のように、金属イオン（カチオン）を主語（主役）にして語られるのが一般的である。では、金属イオンに配位している相棒の酸化物イオン（アニオン）は単なる脇役にすぎないものであろうか？ 上に示した遷移金属で分類された華やかな物性をみるとそれは正しいと思わざるを得ない。

一方で、錯体化学や有機金属化学では、カチオンだけでなく、配位子としてのアニオンに大きなウェイトが置かれていることに気づく。すなわち、金属に配位する配位子の種類を変えることによって、様々な機能を引き出すだけでなく、化学に多様性と設計性を与えていることがわかる。したがって、酸化物においてもアニオンにもっと着目することで、従来の酸化物の枠組みを超えた機能開拓や材料設計ができるのではないか。このような発想に基づいて最近行なっている複合アニオン化合物（複数のアニオン種が存在する物質のこと）の研究を紹介する。

可視光応答性の水分解光触媒の開発は、太陽光エネルギーの有効利用という観点から非常に重要なテーマであるが、1980年に Scaife によって示されたようにバンドギャップと Flat band potential には比例関係 (Scaife plot, 下図) があるため、バンドギャップが可視光領域にはいると水素が生成できないという大きなジレンマがあった。我々が開発した酸塩化物 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ は、バンドギャップが可視光領域にあるにも関わらず Flat band potential が高いため、非常に有望な光触媒でなりうるということが明らかになった [1]。講演では、この研究からわかってきた光触媒材料の新しい設計指針について紹介する。



Scaifeの論文(D. E. Scaife, *Solar Energy*, **25** (1980) 41)をトレース
(●: d^0 または d^{10} 状態のもの、▲: 部分的に満たされたd軌道を有する)

もう一つの例として、 FeO_2Se_4 八面体配位をもつ層状化合物において観測されたユニークな磁性を混合アニオン配位という観点から紹介したい [2]。

[1] H. Fujito *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 2082-2085 (2016).

[2] F. Takeiri, in preparation.