

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成 30 年度

受付番号 201860349

氏 名 佐々木 俊輔
(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地（派遣先国名）用務地：Institute of Materials Jean Rouxel (IMN)（国名： フランス共和国）
2. 研究課題名（和文）※研究課題名は申請時のものと違わないように記載すること。
新奇トポタクティック挿入反応を利用した層状遷移金属カルコゲナイドの開発
3. 派遣期間：平成 30 年 4 月 1 日 ～ 令和 2 年 3 月 15 日
4. 受入機関名及び部局名
Jean Rouxel 材料研究所/ナント大学
5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意 (A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入も可)**
(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)
(注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1~4 に記入の上、併せて提出すること。

本課題は、層状ポリカルコゲナイド化合物中に存在する分子状アニオンがレドックス反応を示す可能性に着目することで、これを利用した新たなトポタクティック反応を開発し、新たな材料開発へつなげるものであった。派遣先研究機関の創設者である Jean Rouxel らは 80-90 年代、黄鉄鉱 FS_2 のような遷移金属カルコゲナイド化合物 MQ_2 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) においてカルコゲンアニオン同士の共有結合がどのような条件で生じているのか議論し、これらの化合物ではカルコゲンアニオンが遷移金属カチオンに酸化されるような形で共有結合生成が行われていることを指摘した[1]。本課題はまずこの議論で示唆された、分子状アニオンのレドックス反応性を分子科学的視点から再検討するため、代表的なポリカルコゲナイド化合物について DFT 計算を行った。その結果、これら分子状アニオンの電子状態は真空または溶液中の分子と同様に、分子軌道によって記述できることを明らかとした。従ってこの分子状アニオンは少なくとも 1 つ、空の反結合軌道を有し遷移金属のような還元剤とレドックス反応を起こすことが出来る(図 1)。この性質に着目し、これらの分子状アニオンをトポタクティック挿入反応のレドックス中心として用いる新しい合成戦略を提唱した。ホスト物質中に既に存在する遷移金属をレドックス中心として用いる従来型のトポタクティック反応と比較すると、本設計戦略は遷移金属化合物をホスト物質として用いる必要が無いため、今まで使われてこなかった遷移金属フリーな化合物を前駆体とした層状遷移金属カルコゲナイドの設計・合成が可能となる。

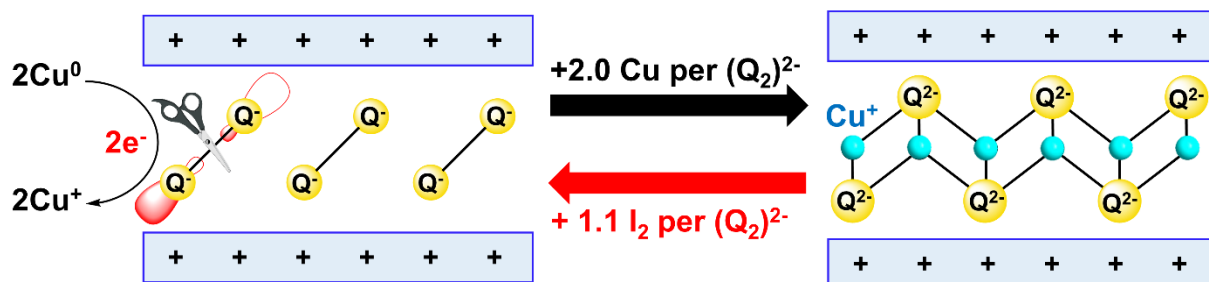


Figure 1. Reversible topochemical insertion of copper into a solid 2D precursor containing $(\text{Q}_2)^{2-}$ dimers ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) to give a product with infinite $2/[\text{Cu}_2\text{Q}_2]^{2-}$ layers.

層状ポリカルコゲナイド $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (図 2 上部) への銅挿入反応をモデル反応とした詳細な検討により、前駆体と生成物は層内で固溶体や中間相を形成せず、生成物の銅カルコゲナイドは相境界を伴って成長することが示唆された。さらにこの挿入された銅原子はヨウ素のような酸化剤の存在下で容易に脱挿入されることが明らかとなった。これは分子状アニオンが本トポタクティック挿入反応において可逆的なレドックス中心として働いていることを意味する。ラマン分光により、この可逆的過程はカルコゲン-カルコゲン結合の切断・再結合を伴うことを明らかとした。

本設計戦略の普遍性を検証するため、さまざまな構造・構成元素を有する層状ポリカルコゲナイドを前駆体として銅原子の挿入反応を行った。 $\text{Ba}_2\text{F}_2\text{S}_2$ は前述したモデル化合物 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ と似た構造を有しているが、そのカチオン性のホスト層は Ba^{2+} と F^- からなる。 $\text{Ba}_2\text{F}_2\text{S}_2$ と銅の粉末を混合し低温で加熱すると固相中で銅の挿入反応が進行し、相当する層状銅カルコゲナイド $\text{Ba}_2\text{F}_2\text{Cu}_2\text{S}_2$ が得られた(図 2 左)。剛直性のないばらばらの Ba^{2+} カチオンをホスト層として有する BaS_2 を前駆体として用いた場合でも、銅原子は低温で速やかに挿入され相当する銅カルコゲナイド BaCu_2S_2 を与えた。本設計戦略の適用範囲は上述した硫黄二量体への挿入反応にとどまらない。 LaSe_2 は岩塩型 $(\text{La}_2\text{Se}_2)^{2+}$ 層の間に分子状アニオンであるセレン二量体 $(\text{Se}_2)^{2-}$ を有する。銅の挿入反応はこの LaSe_2 に対しても進行し、挿入された銅とセレン二量体 $(\text{Se}_2)^{2-}$ がレドックス反応を起こすことで銅セレナイド層 $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ を構築することを明らかとした。この過程においてはホスト層である $(\text{La}_2\text{Se}_2)^{2+}$ の構造も変化するためトポタクティック反応の定義からは外れる。しかし一方で、元素単体(La, Cu および Se)を前駆体として用いた場合には 700 °C 程度の高温が必要な層状化合物 LaCuSe_2 を、本反応を用いた場合は 340 °C 程度の低温で得ることに成功している。従って本反応は依然として結晶構造の分解-再構築を伴わない低温反応であるとみなすことが出来る。 Ba^{2+} からなる底面立方格子の層間に硫黄三量体 $(\text{S}_3)^{2-}$ を有する BaS_3 の場合においても、銅の挿入反応は速やかに進行し相当する銅カルコゲナイド BaCu_4S_3 が得られた。

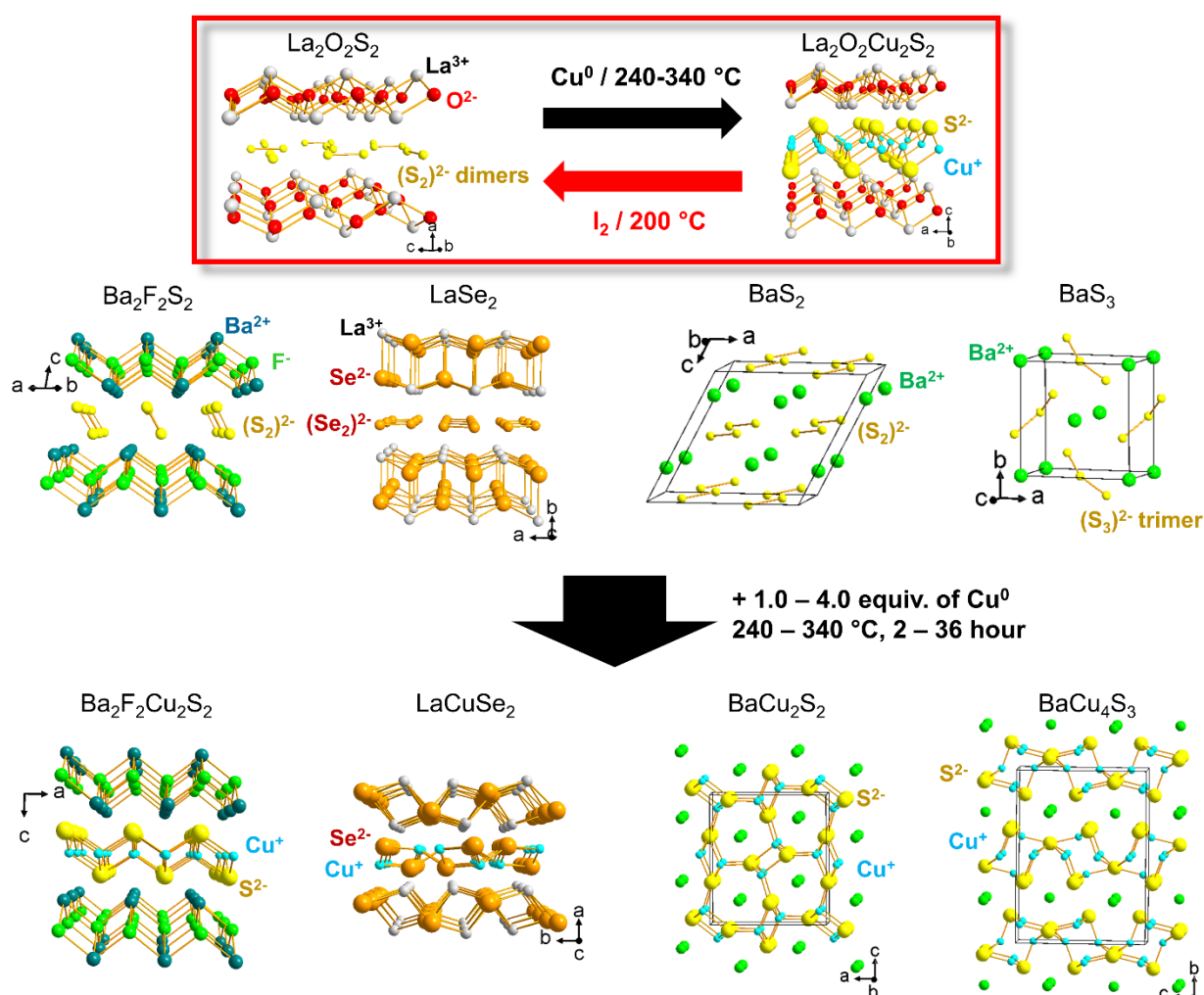


Figure 2. Topochemical insertion of copper into $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$, $\text{Ba}_2\text{F}_2\text{S}_2$, LaSe_2 , BaS_2 and BaS_3 .

この新奇トポタクティック反応に基づく層状遷移金属カルコゲナイドの設計戦略はその新規性および広範な応用可能性から高く評価され、独化学誌「Angewandte Chemie International Edition」に掲載された(S. Sasaki, D. Driss, E. Grange, J.-Y. Mevellec, M. T. Caldes, C. G.-Deudon, S. Cadars, B. Corraze, E. Janod, S. Jobic, L. Cario, “A Topochemical Approach to

Synthesize Layered Materials Based on the Redox Reactivity of Anionic Chalcogen Dimers” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57 (41), 13618–13623)。またこの研究成果はフランス国立科学研究センターよりプレスリリースされている (<https://www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/une-ouverture-pour-synthetiser-de-nouveaux-composes-lamellaires>)。

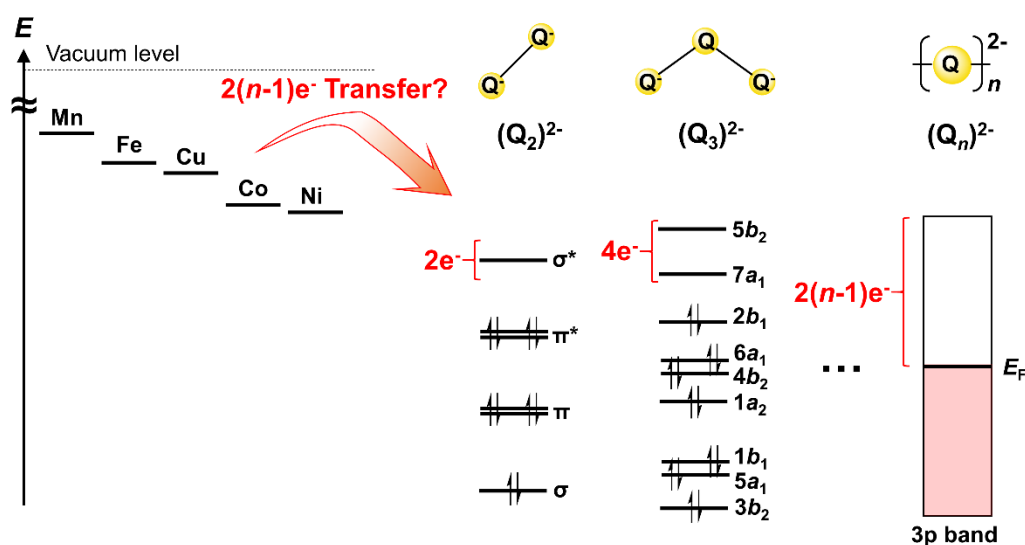


Figure 3. Schematic energy diagram of the redox chemistry between M^0 and $(Q_n)^{2-}$ ($Q = S, Se, Te$). A black bar below a symbol of each transition metal represents its work function [2].

次に、この新奇トポタクティック反応は銅だけでなく他の遷移金属元素の挿入にも適用できることを示した。前述した例では d^{10} の閉殻電子配置を有する Cu^+ カチオンを挿入していたため、得られる化合物はバンド絶縁体または半導体として知られるものばかりであった。一方で Fe^{2+} や Ni^{2+} 等の開殻電子配置を有するカチオンを挿入し層状遷移金属カルコゲナイドを合成できれば、興味深い電子・磁気物性を有する新材料の設計に道を拓くことになる。このトポタクティック反応は遷移金属と分子アニオン間におけるレドックス反応により駆動されるので、遷移金属の d バンドが分子アニオンの空軌道よりエネルギー的に高く位置する限り、原理的にはどの遷移金属元素を用いた場合にも挿入反応は起き得る (図 3)。

そこで、硫黄二量体 $(S_2)^{2-}$ と三量体 $(S_3)^{2-}$ をそれぞれ有する BaS_2 と BaS_3 に対し、ニッケルと鉄の挿入反応を試みた。 BaS_2 とニッケルの粉末は低温で速やかに反応し、相当する二次元物質 $BaNiS_2$ を与えた。生成物である $BaNiS_2$ と前駆体である BaS_2 の構造は非常に類似しており、ニッケルとのレドックス反応による $S-S$ 結合の開裂とこれに伴う Ba_6 八面体の変形、そして Ni^{2+} カチオンの挿入だけで両者間の構造変換を行うことができる (図 4 上部)。このような最小の構造再配列を伴う反応経路は、何故ニッケルの挿入反応が従来の $BaNiS_2$ 合成温度よりもずっと低温で起きたのかに関する一定の説明を与える。同様に BaS_3 も鉄の速やかな挿入反応を受け、一次元物質 $BaFeS_3$ を与えた (図 4 下部)。これらのモデル反応によって得られた $BaNiS_2$ および $BaFeS_3$ はそれぞれ特異的なスピントロニクス材料 [3] およびスピラダー型鉄系超伝導物質の最初の報告例 [4] として知られる。これらの化合物に例示されるように、鉄やニッケルのような遷移金属をポリカルコゲナイドに挿入することで、興味深い電子・磁気物性を示す様々な新奇低次元物質への道を拓くことが期待される。これらの研究成果は英化学誌「Chemical Communications」に掲載された (S. Sasaki, M. Lesault, E. Grange, E. Janod, B. Corraze, S. Cadars, M. T. Caldes, C. G.-Deudon, S. Jobic, L. Cario, “Unexplored Reactivity of $(S_n)^{2-}$ Oligomers with Transition Metals in Low-Temperature Solid-State Reactions” *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 6189–6192)。

この結果を受け、前述した層状ポリカルコゲナイド $La_2O_2S_2$ (図 2) へ鉄、コバルト、ニッケルといった遷移金属カチオンを挿入することで新たな層状遷移金属カルコゲナイドを合成することを試みた。これら遷移金属元素・化合物とホスト物質 $La_2O_2S_2$ を固相、ソルボサーマル等の様々な条件下で反応させた結果、未知の粉末 X 線回折パターンを示す化合物を得た。遷移金属カチオンの挿入は層状ホスト物質の結晶性を大幅に低下させ、また遷移金属の層もランダムに生成していたことから構造解析は困難を極めたが、プリセッション電子線回折、HAADF-STEM、また進化論アルゴリズムを用いた構造予測など多角的な手法を用いることにより、遷移金属のトポタクティック挿入が確かに起きていることを確認した。得られた二次元化合物は $La-O-M-S$ ($M = Fe, Ni$) 相としては初めての例であり、低次元化合物の材料化学において大きな進展をもたらすと期待される。本結果は近日中に学術誌へ投稿予定である。

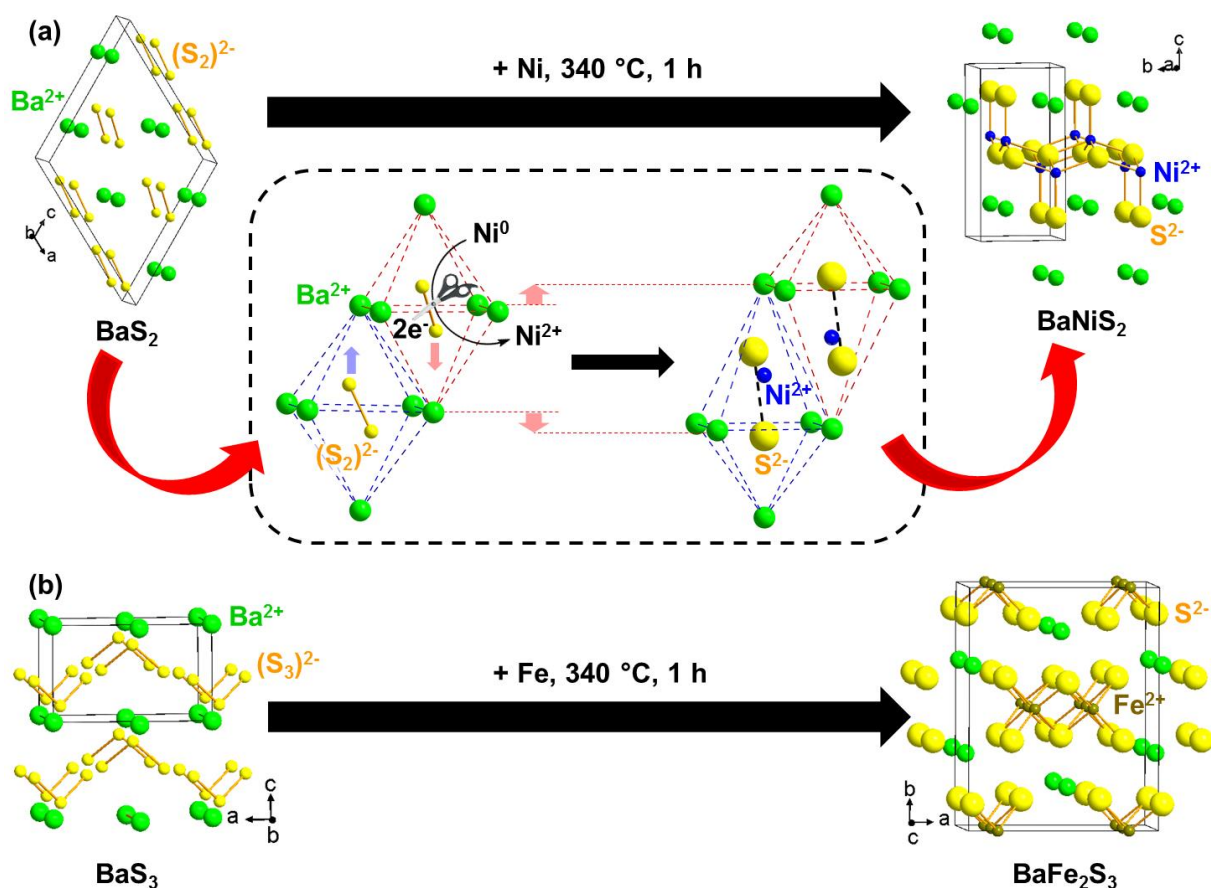


Figure 4. (a) Topochemical insertion of Ni into BaS_2 to give BaNiS_2 and (Inset) its plausible reaction pathway. Two differently distorted octahedra of Ba_6S_2 are colored in red and blue, respectively. (b) Topochemical insertion of Fe into BaS_3 to give BaFe_2S_3 . Plausible reaction pathway can be drawn also for the reaction supposing corrugation of Ba^{2+} layer.

参考文献

- [1] S. Jovic, R. Brec, J. Rouxel, *J. Alloys Compd.* **1992**, 178, 253-283.
- [2] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 4729-4733.
- [3] D. Santos-Cottin, M. Casula, G. Lantz, Y. Klein, L. Petaccia, P. Le Fèvre, F. Bertran, E. Papalazarou, M. Marci, A. Gauzzi, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 11258.
- [4] H. Takahashi, A. Sugimoto, Y. Nambu, T. Yamauchi, Y. Hirata, T. Kawakami, M. Avdeev, K. Matsubayashi, F. Du, C. Kawashima, H. Soeda, S. Nakano, Y. Uwatoko, Y. Ueda, T. J. Sato, K. Ohgushi, *Nat. Mater.* **2015**, 14, 1008.