

# 多彩なレドックス活性層状ペロブスカイト群の創出と 多色性エレクトロクロミックナノシートへの展開

東北大学 多元物質科学研究所 長谷川拓哉

Discovery of Various Redox-active Layered Perovskites and Development of Multicolor  
Electrochromic Nanosheets

Takuya Hasegawa  
IMRAM, Tohoku University

層状ペロブスカイトの元来ペロブスカイトが持つ特有の電氣的, 磁氣的および光学的性質を引き継ぎつつも, 層状材料の優位性を有する興味深い材料群である。本研究では, 新たにエレクトロクロミック能を有する層状ペロブスカイトを開拓するために, 新規な酸化還元能を有するセリウム含有ならびにタングステン含有層状ペロブスカイトを合成, 発見した。その結晶構造の解析, 光学特性評価を行った。さらに, それらからなる電極を作製し, 電気化学分析およびエレクトロクロミック特性を評価した。

Layered perovskites are an intriguing group of materials that inherit the unique electrical, magnetic, and optical properties inherent to perovskites while also possessing the advantages of layered materials. In order to develop layered perovskites with novel electrochromic capabilities, we synthesized and discovered cerium-containing and tungsten-containing layered perovskites with new oxidation-reduction abilities. We conducted analyses of their crystal structures and evaluated their optical properties. Furthermore, electrodes were fabricated from these materials, and their electrochemical analysis and electrochromic characteristics were assessed.

## 1. はじめに

酸化物ナノシートは, 厚さが原子数個のナノオーダー二次元構造体で, バルク材料にはない特異的な性質を有することから, 次世代の電磁気・光学材料として注目を浴び, 例えばバルク材料に対して数百倍高い比表面積を利用して触媒材料に応用したり, ナノシートの積層化によって電子デバイスへと応用したり, 多岐にわたる研究が実施されている。単層剥離プロセスによってナノシート化が可能な層状ペロブスカイトは, 遷移金属酸化物八面体ユニットと希土類金属イオンなどからなるペロブスカイト層間に, 比較的大きなカチオンが導入された構造を有する。上述の光機能を利用した多岐にわたる層状ペロブスカイトナノシートが開発されている。特に希土類イオンは, 不完全な 4f 軌道電子を持つため, 様々な機能に重要な役割を果たす。セリウム (Ce) は希土類イオンの中で唯一 4 価の状態を安定に維持でき, セリウムのレドックス能から優れた触媒能や酸化物イオン伝導能を示す。そのため, 層状ペロブスカイトに特徴的な化学修飾性, すなわち単層剥離能と, セリウム独特のレドックス能を組み合わせた材料は, 層状ペロブスカイトの科学において興味

が尽きない。こうした背景も相まって、過去に層状ペロブスカイトにCeを導入する試みはあるが、その全てで合成に失敗している<sup>1)</sup>。2020年、Ce<sup>3+</sup>を含む層状ペロブスカイト(RbCeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)が世界で初めて発見された<sup>2)</sup>。これは、Ce特有のレドックス能が構造の安定化を妨げることから、効果的な溶液プロセスの適用と、固体還元剤を用いた還元雰囲気制御下での合成技術を活用することで達成された。この新規物質の発見自体もさることながら、この成果で特に興味深いのは、Ce<sup>3+</sup>の4f軌道がバンドギャップ内に存在し、多電子遷移過程を示すことにある。これにより、極めて珍しい緑色の体色を持つCe<sup>3+</sup>の酸化物であることにある。この材料は従来の層状ペロブスカイトと同構造を持つことから、それらと同様にアニオン性の単層が剥離可能である。さらに、Ceの可逆的なレドックス能によって、アニオン性層は酸化処理によって電荷中性レイヤーを作ることができる<sup>3,4)</sup>。このとき、セリウムの原子価状態の変動に伴う電子状態変化に付随して、色調変化が誘発され、[CeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]層においては、淡緑色から淡黄色への劇的な色相変化が生じる。これは、電気化学的プロセスを用いることでエレクトロクロミック材料への応用が期待される。

しかし残念ながら、レドックス活性の層状ペロブスカイトはまだ数える程度しか知られていない。そこで本研究では、セリウムを含む層状ペロブスカイトおよびエレクトロクロミック材料によく用いられるタングステン含有した新しい層状ペロブスカイトの創出を目指した。さらに、それらを用いてエレクトロクロミック特性を評価し、多色化を目指した。

## 2. 実験方法

### 2.1 新規層状ペロブスカイトの合成

#### 2.1.1 新規セリウム含有層状ペロブスカイトの合成<sup>5)</sup>およびナノシートの作製

RbCeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>およびCsCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は錯体重合法により作製した。各種金属硝酸塩あるいは塩化物をクエン酸およびエチレングリコールを所定量加えたメタノールに溶解させ、80℃ 2時間で加熱攪拌した。その後150℃で一夜中加熱することで重合させ、ポリエステル樹脂を得た。この樹脂を400℃で黄色粉末になるまで加熱し、次いで600℃で12時間加熱することで残存炭素を完全に除去した。その後、セリウムに対して0.5モル当量のグラファイト粉末を加えて混合したのち、1000℃で5時間、窒素雰囲気下で加熱した。得られた粉末は水洗したのち60℃乾燥させることで最終生成物を得た。CsCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を2M塩酸酸性下で4日間攪拌することでプロトン交換した。得られたHCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を7wt%エチルアミン水溶液中で層間を膨潤させ、1wt% TBAOH中で7日間反応させることで[CeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup>アニオン性ナノシートを得た。

#### 2.1.2 新規タングステン含有層状ペロブスカイトの合成<sup>6)</sup>

Bi<sub>2</sub>Na<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>TiWO<sub>9</sub> (BNLTW)およびBi<sub>2</sub>LaTi<sub>1.5</sub>W<sub>0.5</sub>O<sub>9</sub> (BLTW)は古典的な固相反応法により合成した。各種金属の酸化物あるいは炭酸塩を所定のモル比で秤量したのち、アセトン中で混合した。これを800℃ 7時間、歌唱したのち、1100℃ 10時間大気下で焼成して得られた白色粉末を水洗し、乾燥することで最終生成物を得た。

## 2.2 キャラクターゼーション

結晶相の同定はX線回折(XRD)法により実施し、XRDプロファイルを用いたRietveld解析はRIETAN-FP<sup>7)</sup>パッケージを用いて行い、これにより結晶パラメータの精密化を行っ

た。得られた粒子形態は走査電子顕微鏡により観察した。試料の光学吸収特性は、紫外可視近赤外分光法により評価した。化学結合状態はX線光電子分光(XPS)法により同定した。

## 2.3 層状ペロブスカイトの電極作製および電気化学分析・EC特性評価

[CeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup>の電気化学分析に向けて、電極を作製した。[CeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup>アニオン性ナノシート懸濁液に、0.2M 硫酸に溶解させた2mM 過マンガン酸カリウム水溶液を滴下することで[CeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup>電荷中性ナノシートを得た。また、電気化学分析をするために、金電極上にポリエチレンイミド(PEI)水溶液を滴下し、これを[CeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup>アニオン性ナノシート懸濁液を滴下したのち、次いで20wt%ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)(PDDA)水溶液を滴下することで、電気化学測定用電極 PDDA/[CeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup>/PEI/Au を作製した。これを作用電極とし、白金線、銀線をそれぞれ対極、参照電極として電気化学測定を行った。電解液には、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>を支持電解質としたアセトニトリル溶液を用いた。

タングステン含有層状ペロブスカイトの電気化学分析ならびにEC特性評価には、FTO電極上にそれらを塗布することで作製した電極を用い、ECデバイスはタングステン含有層状ペロブスカイト粉末を用いて作製した(図1)。各種粉末を0.24g 秤量し、これをジルコニアビーズと一緒にエタノールに混ぜ、一晩中混合した。この懸濁液をスピコート法によりFTO電極上に塗布し、200°C 1時間加熱することでEC電極を作製した。この電極とFTO電極とを0.2M硫酸を電解液として用い、挟み込むことでECセルを作製した。これに、±4.5Vの直流電圧を印加することでそのEC特性を評価した。

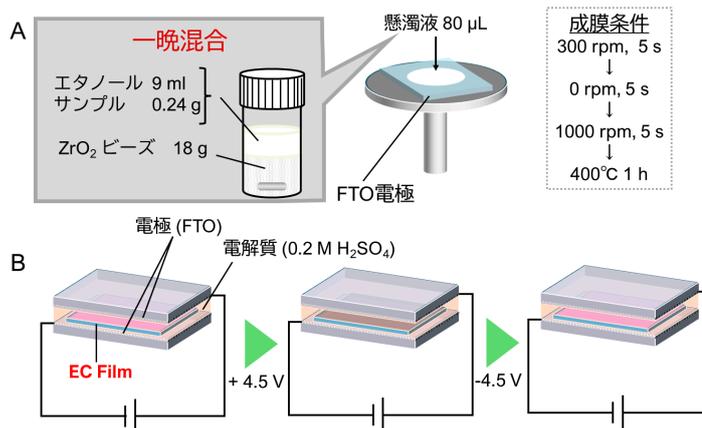


図1. タングステンベースの層状ペロブスカイト EC デバイス. (A) FTO 電極上への EC 膜の作製と (B) 作製したデバイスの EC 性能測定の模式図.

## 3. 結果と考察

### 3.1 ユニークな発色機構を持つセリウム含有層状ペロブスカイトとレドックスナノシートの創成

セリウム含有層状ペロブスカイト材料は、Ceのみを還元するための固体還元剤としてグラファイトを作用させることで合成できる。これによりRbCeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>と同一の合成プロセスによってCsCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の合成に成功した。この新規化合物は、XRDによってその結晶相は同定され、CsCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>はRbCeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>と同一構造となる正方晶系空間群P4/mmmに属するDion-Jacobson(D-J)型の層状ペロブスカイト構造を持つことが分かった。得られたRbCeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>およびCsCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の紫外可視近赤外拡散反射スペクトルを図2に示す。すでに報告されているRbCeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>はO<sup>2-</sup>とCe<sup>3+</sup>およびTa<sup>5+</sup>間のリガンド-金属電荷移動遷移に基づく紫外~青色光吸収だけでなく、Ce<sup>3+</sup>とTa<sup>5+</sup>間の金属-金属電荷移動遷移に基づくユニークな近赤外光吸収を示す。一方、CsCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は紫外~青色光吸収は

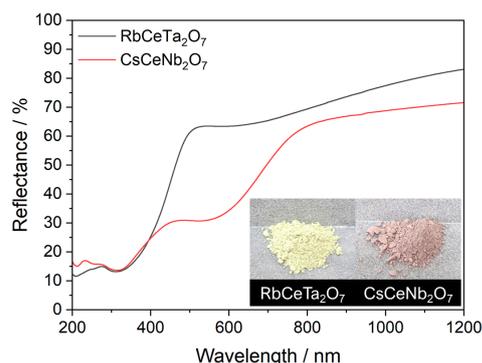


図2. RbCeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および CsCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の紫外可視近赤外拡散反射スペクトル。(挿入図)それぞれの写真。

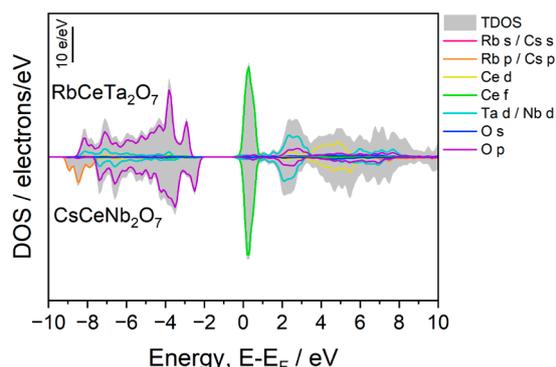


図3. RbCeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および CsCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の状態密度図。

RbCeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> のそれとほぼ同一波長域にあるものの、それに加えて強い緑色から赤色吸収を有する。その結果、RbCeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では淡緑色を示すのに対して、CsCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は暗赤色を示すという、劇的な呈色変化を示した(図2挿入図)。この劇的な色相変化の起源を理論計算から明らかにした。図3に密度汎関数理論に基づいた第一原理計算によって求められた状態密度図を示す。いずれの化合物においても価電子帯はO2p軌道、伝導帯はTa5dあるいはNb4d軌道によって構成され、そのバンドギャップ内にCe4f準位が位置しており、基本的な電子構造はよく似ている。しかし、Ce4f軌道で規格化することで、CsCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> においてはO2p軌道が~1 eV程度高い位置に位置していることが分かる。これにより、O2p-Ce4f軌道間エネルギーが縮小される。つまり、CeとTaおよびNbが含有されることによって生じる独特な色相メカニズムであり、その機構を初めて発見した。通常、Ta<sup>5+</sup>とNb<sup>5+</sup>はイオン半径や安定原子価などの特徴が極めて類似しているため、多くの酸化物材料において固溶体あるいは置換体がよく研究されている。そのほとんどにおける光学吸収特性もまた極めて類似しており、特に色相に関してはほとんど変化がない。これは、同一配位子場に置かれたNbとTaではその電荷移動遷移エネルギーがどちらも大きいため、それらはどちらも紫外域にあることで色相が不変となる。したがって、この材料系がタンタル酸化物、ニオブ酸化物系でいかにユニークな光吸収物性を有するかがよくわかる。

得られたCsCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は、プロトン化を経てTBAOHにより単層剥離した。この諸過程において、X線吸収分光(XAFS)法によりCeの原子価状態が3価のまま変化していないことが確認された。得られた[CeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup>懸濁液を硫酸酸性下のKMnO<sub>4</sub>溶液に滴下して得られた試料は、XRDから層状ペロブスカイト骨格を保持していること、XAFSからCeが+4価の原子価を有していることが分かり、[CeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]電荷中性シートを作製できることが分かった。これらの発色状態を評価したところ、酸化体では還元体に比べて紫外-青色領域の光吸収強度が増加し、赤色吸収強度が減退することで、淡黄色へと明瞭な変化を示した(図4)。この酸化体

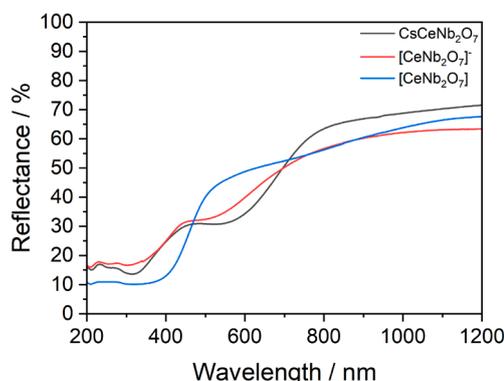


図4. CsCeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, [CeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup>アニオン層, [CeNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]電荷中性層の紫外可視近赤外拡散反射スペクトル。

の呈色挙動はタンタル誘導体でも同様のものである。このレドックス挙動を、サイクリックボルタンメトリーによる電気化学分析を行ったところ、可逆的な酸化還元を示すことが分かった。しかしながら、レドックスのサイクル数増加に伴い、電流値の明確な低下がみられたことから、サイクルに応じてナノシートの電極表面からの脱離が示唆され、ナノシートの成膜方法に課題があることが明らかになった。

### 3.2 新規レドックス活性タングステン含有層状ペロブスカイト

無機エレクトロクロミック材料において、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )は最も知られた材料である。これは電場印加によりWの原子価が変動することで発色あるいは退色する。数ある層状ペロブスカイトにおいて、イオンサイズが近く、高原子価を取るTaやNbなどが構成元素としてよく用いられるにも関わらずタングステンが導入された層状ペロブスカイトは極めて限定的である。そこで本研究では、新規なタングステンを含む層状ペロブスカイトの合成を目指し、 $\text{Bi}_2\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiWO}_9$ (BNLTW)および $\text{Bi}_2\text{LaTi}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ (BLTW)に着目した。これらはAurivillius型と呼ばれる構造群である。この構造は、基本ペロブスカイト骨格は他の層状ペロブスカイトと同じであるが、層間には単独カチオンではなく、主に $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ カチオンレイヤーがサンドイッチされた構造を持つ(図5<sup>8)</sup>)。よく知られたAurivillius型層状ペロブスカイトに $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ があるが、これは八面体ネットワークの空隙Aサイトが完全欠陥した構造である一方、本研究で着目したBNLTWやBLTWは原子が完全にAサイトを占有した構造をとると期待される。どちらの試料もほぼ単相で得られ、特にBLNTにおいては不純物が見られない単一相での合成に成功した。これらの構造は、XRDに基づくRietveld解析によって解析され、いずれも斜方晶系の空間群 $A2_1am$ で示されるAurivillius型構造であることが分かった。 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ を含む3種類のAurivillius型層状ペロブスカイトの光吸収特性は、いずれもほぼ可視光に光学吸収を持たない。これはタングステン酸化物によくみられる挙動である。これらの試料をFTO電極に塗布し、エレクトロクロミック(EC)デバイスを作製した。これらのデバイスに $\pm 4.5\text{V}$ を交互に印加することでEC特性を評価した。いずれの試料においても非印加時においては白色だった電極が、 $+4.5\text{V}$ の電圧印加によって黒色に変化し、逆電圧を印加することで再度白色に戻る挙動が確認された(図6A)。このEC挙動における透

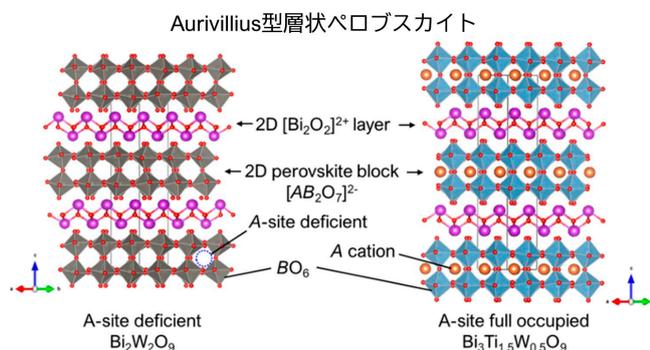


図5. Aurivillius型層状ペロブスカイトの結晶構造。

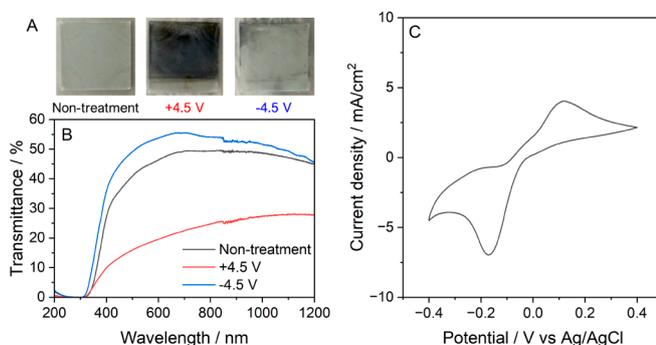


図6. (A) 開発したタングステン含有層状ペロブスカイト EC 電極 (BNLTW) の電圧印加に伴う色相変化および(B) スペクトル変化. (C) BNLTW 電極のサイクリックボルタモグラム。

過スペクトルを測定したところ、非印加時および-4.5Vの電圧印加時はほぼ同様に、紫外光にのみ光学吸収が見られたのに対して、+4.5V電圧印加時では、可視光から近赤外全域にわたって透過率が大きく減少していることが見て取れる(図6B)。層状ペロブスカイト材料におけるEC特性は初めての発見である。このEC挙動の起源を、各電圧印加状態直後のEC電極のXPSにより調査した。ここで、還元反応が起こりうる構成イオンは、 $\text{Bi}^{3+}$ や $\text{W}^{6+}$ 、あるいは $\text{Ti}^{4+}$ に限定され、それらのXPSスペクトルから、還元状態においてのみ $\text{W}^{5+}$ に由来するピークが確認された。したがって、EC特性は $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ 間の酸化還元由来し、一般的な酸化タングステンと同様の機構、すなわち $\text{W}^{5+}$ と $\text{W}^{6+}$ 間のポーラロン吸収に起因していると考えられる。さらに同電極を用いて、サイクリックボルタメトリーに基づく電気化学分析を実施したところ、 $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ に由来する可逆的な酸化還元反応を示した(図6C)。材料に含まれるBiは、+3価のみならず+5価の原子価をとることも知られているため、さらに高電位側でも同様の測定を行ったが、残念ながらBiに由来する酸化波は確認されず、本材料系での多色性を実現することはできなかった。

#### 4. 結論

本研究では、新しい層状ペロブスカイト化合物、具体的にはセリウム含有 $\text{CsCeNb}_2\text{O}_7$ および、タングステン含有 $\text{Bi}_2\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiWO}_9$ および $\text{Bi}_2\text{LaTi}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ を合成し、その結晶構造を解析した。 $\text{CsCeNb}_2\text{O}_7$ はJacobson型の層状ペロブスカイト構造を取り、 $\text{Ce}^{3+}$ と $\text{Nb}^{5+}$ が協奏的に働く光学吸収により、暗褐色の色相を示すユニークな材料であった。これはCeに由来したペロブスカイト層自身の酸化還元を示し、この反応によって劇的な色相変化を示した。他方、 $\text{Bi}_2\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiWO}_9$ および $\text{Bi}_2\text{LaTi}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ はAurivillius型層状ペロブスカイト構造を有することが分かった。これらはいずれも白色あるいは淡黄色の色相を持つが、これらの材料はいずれも電気化学的な酸化還元によって、黒色の色相へと変化した。このエレクトロクロミック挙動は $\text{W}^{5+}$ と $\text{W}^{6+}$ 間のポーラロン吸収に起因することが明らかとなった。残念ながら、ナノシート化によって多色性を提示するには至らなかったものの、上記のセリウムおよびタングステン含有ペロブスカイトナノシートをそれぞれ作成し、適切なプロセスによって電極に塗布する技術を確立すれば、酸化還元に応じて、淡黄色—淡赤色—黒色間の多色性エレクトロクロミック材料を開発することができよう。

#### 5. 謝辞

本研究は、令和3年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

#### 6. 参考文献

- 1) M. Machida, J. I. Yabunaka, and T. Kijima, *Chem. Mater.* **12**, 812–817 (2000).
- 2) T. Hasegawa, A. Shigee, Y. Nishiwaki, M. Nagasako, A. T. Hanindriyo, K. Hongo, R. Maezono, T. Ueda, and S. Yin, *Chem. Commun.* **56**, 8591–8594 (2020).
- 3) T. Hasegawa, N. Yamasaki, Y. Asakura, T. Ueda, and S. Yin, *Chem. Sci.* **12**, 15016–15027 (2021).
- 4) 長谷川拓哉, セラミックス **57**, 507–510 (2022).

- 5) T. Hasegawa, T. Ueda, Y. Asakura, and S. Yin, *Inorg. Chem.* **61**, 20636–20646 (2022).
- 6) R. Iimura, T. Hasegawa, and S. Yin, *Inorg. Chem.* **61**, 2509–2516 (2022).
- 7) F. Izumi, and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15–20 (2007).
- 8) K. Momma, and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653–658 (2008).