

領域略称名：複合アニオン 領域番号：2807
---------------------------

平成30年度科学研究費補助金「新学術領域研究  
(研究領域提案型)」に係る中間評価報告書

「複合アニオン化合物の創製と新機能」

(領域設定期間)

平成28年度～平成32年度

平成30年6月

領域代表者 (京都大学・工学研究科・教授・陰山 洋)

# 目 次

## 研究領域全体に係る事項

1. 研究領域の目的及び概要	5
2. 研究の進展状況	7
3. 審査結果の所見において指摘を受けた事項への対応状況	10
4. 主な研究成果（発明及び特許を含む）	12
5. 研究成果の公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公开发表等）	15
6. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況	20
7. 若手研究者の育成に関する取組状況	22
8. 研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）	23
9. 総括班評価者による評価	24
10. 今後の研究領域の推進方策	26
11. 組織変更等の大幅な計画変更がある場合は当該計画	28

### 〈中間評価報告書の公開について〉

科学研究費助成事業「新学術領域研究（研究領域提案型）」の評価要綱に基づき、本報告書（領域代表者が作成した評価資料）は、原則として一般に公開されます。ただし、発表前のデータ等、中間評価のために記載はするものの、一般への公開は避けたい部分については、各事項の【以下、非公開部分】の欄に記述することができます。

なお、評価者は中間評価に当たり、非公開部分も含めた本報告書全体を参照しますが、評価者には守秘義務が課されています。

**研究組織** (総：総括班, 支：国際活動支援班, 計：総括班及び国際活動支援班以外の計画研究, 公：公募研究)

研究項目	課題番号 研究課題名	研究期間	代表者氏名	所属機関 部局 職	構成員数
X00 総	16H06438 複合アニオン化合物の 創製と新機能に関する 研究の統括	平成28年度 ～平成32年 度	陰山 洋	京都大学・工学研究科・教授	10
Y00 支	16K21724 複合アニオン化合物の 創製と新機能に関する 研究の国際活の支援	平成28年度 ～平成32年 度	陰山 洋	京都大学・工学研究科・教授	5
A01 計	16H06439 新規複合アニオン化合 物の創製:物質合成と設 計指針の確立	平成28年度 ～平成32年 度	荻野 拓	国立研究開発法人産業技術総合研究 所・電子光技術研究部門・主任研究 員	11
A02 計	16H06440 複合アニオン化合物の 理解:化学・構造・電子 状態解析	平成28年度 ～平成32年 度	林 克郎	九州大学・工学研究院・教授	14
A03 計	16H06441 複合アニオン化合物の 新規化学物理機能の創 出	平成28年度 ～平成32年 度	前田 和彦	東京工業大学・理学院・准教授	13
総括・支援・計画研究 計5件					
A01 公	17H05479 原子論的結晶育成技術 から挑むガーネット型 混合アニオン固体電解 質材料の開発	平成29年度 ～平成30年 度	是津 信行	信州大学・学術研究院工学系・准教 授	1
A01 公	17H05483 層状複水酸化物を前駆 体とする GaN:ZnO 固溶 体酸窒化物の新規合成 法の開拓	平成29年度 ～平成30年 度	片桐 清文	広島大学・大学院工学研究科・准教 授	1
A01 公	17H05485 極性錯体分子の異方的 集積を利用した一次元 金属窒化物の創成	平成29年度 ～平成30年 度	大谷 亮	熊本大学・大学院先端科学研究部 (理)・助教	1

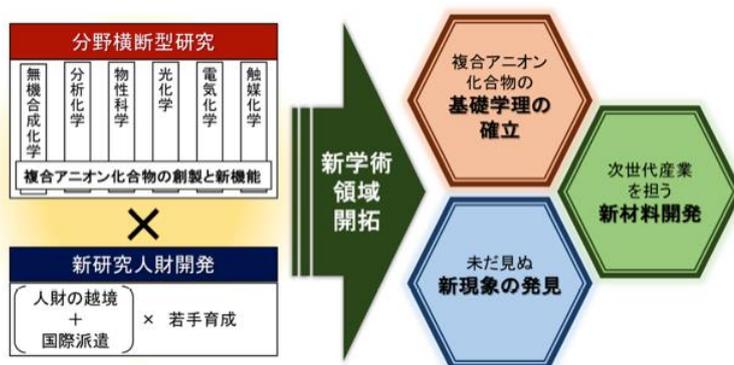
A01 公	17H05489 簡便かつ安価な合成法を用いた新規Pb,Bi含有酸フッ化物の物質探索	平成29年度 ～平成30年度	岡 研吾	中央大学・理工学部・助教	1
A01 公	17H05490 アニオン不定比性酸水酸化物の合成と結晶構造化学	平成29年度 ～平成30年度	本橋 輝樹	神奈川大学・工学部・教授	1
A01 公	17H05493 異常磁気相を示す複合アニオン二次元正方格子磁性体の探索と物性評価	平成29年度 ～平成30年度	辻本 吉廣	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究者	1
A02 公	17H05478 実験グループへの技術移転を目指した新規複合アニオン物質の電子状態計算協働教育	平成29年度 ～平成30年度	前園 涼	北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授	1
A02 公	17H05487 構造揺らぎと伝導電子の相互作用による新機能の創出	平成29年度 ～平成30年度	石井 悠衣	大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教	1
A02 公	17H05473 中性子散乱を用いた複合アニオン化合物の構造解析	平成29年度 ～平成30年度	南部 雄亮	東北大学・金属材料研究所・准教授	1
A02 公	17H05475 複合アニオン薄膜分析用水素検出効率100%の重イオンERDA開発	平成29年度 ～平成30年度	関場 大一郎	筑波大学・数理物質系・講師	1
A02 公	17H05481 強相関複合アニオン化合物の特異な多軌道性と量子揺らぎの動的平均場理論による研究	平成29年度 ～平成30年度	越智 正之	大阪大学・理学研究科・助教	1
A02 公	17H05491 金属酸窒化物光触媒の光励起ダイナミクス	平成29年度 ～平成30年度	山方 啓	豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授	1
A03 公	17H05474 複合アニオンの配置自由度を利用した高機能	平成29年度 ～平成30年度	青山 拓也	東北大学・理学研究科・助教	1

	磁性絶縁体の探索				
A03 公	17H05477 複合アニオン交互積層 体を用いたフォトン・ア ップコンバージョン膜	平成 29 年度 ～平成 30 年 度	由井 樹人	新潟大学・自然科学系・准教授	1
A03 公	17H05482 複合アニオン効果を利用 した新規ハロゲン化 物イオン伝導性固体の 創製	平成 29 年度 ～平成 30 年 度	今中 信人	大阪大学・工学研究科・教授	1
A03 公	17H05484 窒素ドーパ酸化物ナノ シートの作製と光誘起 プロトン伝導の探索	平成 29 年度 ～平成 30 年 度	伊田 進太郎	熊本大学・大学院先端科学研究部 (工)・教授	1
A03 公	17H05488 全固体電池にむけたリ チウムイオン伝導性硫 窒化物の創成	平成 29 年度 ～平成 30 年 度	林 晃敏	大阪府立大学・工学(系)研究科(研 究院)・教授	1
A03 公	17H05492 ヒドリド超イオン導電 体の物質探索	平成 29 年度 ～平成 30 年 度	小林 玄器	分子科学研究所・協奏分子システム 研究センター・特任准教授	1
公募研究 計 18 件					



る分野を横断した共同研究体制を構築する（下図）。各計画班は、「合成」、「解析」、「機能」という物質開発の基本サイクルの各パーツになっているため、班内が掲げる目標達成だけでなく、班間の共同研究が自然発生的に生じると考えている。しかし、異分野交流ゆへの困難も予想されるため（実際に始まって痛感した）、総括班では、多様な人材による研究が円滑に運営され、新しい共同研究等のシナジー成果が産まれるように調整する。具体的には、成果発表会やトピカル会議等で議論する時間を多く確保するとともに、班内・班間留学により新たな共同研究を創発させるなど配慮する。領域代表（陰山）は、新しい研究領域を指揮するのに適齢（申請時 46 歳）であり、豊かな国際経験と人脈に加え、これまで 学会の枠を超えて化学、物理、工学にまたがって広く研究してきた経験とバイタリティを本領域の運営に活かす。

本領域のもう一つの重要なミッションは、**若手人材の育成**である。荻野（申請時 39 歳）、林（同 42 歳）、前田（同 36 歳）は、計画班代表としての経験を積むことで、次世代のリーダーになるべく飛躍が期待できる。総括班は、この若手に経験豊富なシニア研究者を加えた構成（平均 46 歳、29～61 歳）であり、さらに評価委員会を設置し、外国人を含む外部評価委員からの助言を受ける体制となっている。また、計画班も平均年齢が 46 歳で比較的若いにも関わらず幅広い年齢層（20 代 1 名、30 代 7 名、40 代 7 名、50 代 7 名、60 代 1 名）の研究者から構成されており、自然に年長者が若手を育成する環境ができています。第一期の公募では、当初の予定を超える 18 件を採択し（20 代 2 名、30 代 8 名、40 代 7 名、50 代 1 名、平均 38.7 歳）、領域全体がさらに活性化している。多くの博士研究員や大学院生が研究協力者として研究に参加する。これら多くの研究者が若手育成スクールや班内・班間留学に参加する。また、国際交流支援班による若手日本人海外派遣・若手外国人国内派遣によって若手研究者に広く研究者間交流の機会を与え、世界の次世代リーダーとして活躍できる人材を育成する。特に、複数分野にて広く専門性の高く、グローバルな人材を育成し、新しい学術分野として、また、次世代産業を担う材料として複合アニオン化合物の科学を飛躍させる。また、新物質や新機能性の開拓を通じ、複合アニオン系だけにとどまらず、周辺の物質・材料科学の研究領域への大きな波及効果をもたらす。



### 学術的な特色・独創的な点及び予想される結果と意義

本領域では、「複合アニオン化合物」という新しいタイプの物質を扱うのが特色であり、従来型の物質では全く想像もつかない、複数アニオンがあってこそその新しい機能性が創発されることが期待できる。加えて、アニオンとしては酸素以外にも水素・塩素・リン・炭素といったクラーク数上位の元素も数多いことから、我が国のアキレス腱であるエネルギー問題を解決する産業応用に繋がる次世代の材料が次々と産まれることが予想できる。これまで、物質や応用で仕切られていた研究者や研究分野の壁を複合アニオン化合物のキーワードの下に統合し、人材の越境と若手の育成を行いつつ、新物質機能の開拓とその基礎学理の探求とを両輪とする研究を推進することで、我が国の物質研究の基盤的な学術水準を向上させる。その結果として、多彩な現象をもたらす原理やコンセプトが解明され、世界をリードする物質機能の開発力が強化される。

## 2. 研究の進展状況 [設定目的に照らし、研究項目又は計画研究ごとに整理する] (3 ページ以内)

研究期間内に何をどこまで明らかにしようとし、現在までにどこまで研究が進展しているのか記述してください。また、応募時に研究領域として設定した研究の対象に照らして、どのように発展したかについて研究項目又は計画研究ごとに記述してください。

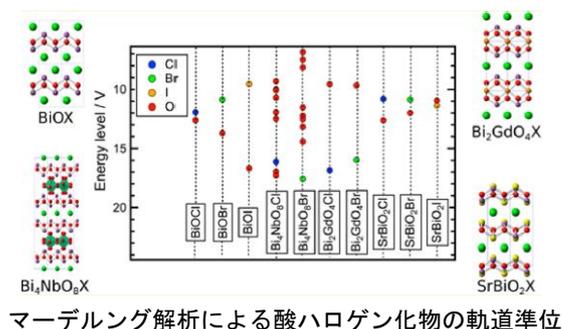
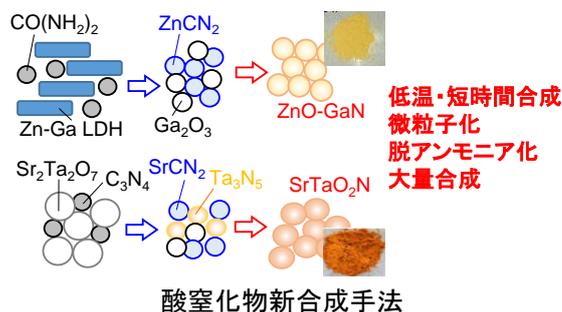
本領域がスタートしてから、「合成」、「解析」、「機能」の各計画研究だけでなく、計画研究間でも徹底的な連携のもと研究を推進してきた。2 年度目からは公募研究が加わり有機的な連携は一層強化され、全体が一体化した活動を展開した結果、各班とも順調に成果があがっており、中には革新的な結果も含まれる。また、領域全体で複合アニオン科学の新たなコンセプトも見えてきている。以下に計画研究(班)ごとに現状の進展状況を示す。領域全体の連携がどの班にとっても肝であることを強調したい。

### 計画研究 A01 荻野(合成班)

複合アニオン化合物合成はこれまで様々な分野で個別に研究が行われ系統的な研究に乏しく、また各アニオンの物理化学的な性質の違いは精密な物質合成を困難なものとしてきた。そこで計画研究 A01 では、様々な合成手法のエキスパートと計算科学者を結集し、物質開発における基礎学理構築、及び新物質・新機能の開拓を目指している。複合アニオン化合物に適した新しい合成法の開発によりアニオン組成・配列秩序を制御すること、酸窒化物、酸水素化物及び層状化合物など様々な物質系を、計算科学を交えて系統的に探索することで、新機能材料の開発を図った。

系統的かつ徹底的な物質探索により、酸水素化物・酸フッ化物・層状化合物等で論文投稿中のものも含め約 30 個の新物質の合成に成功した。高压合成による新規極性酸窒化物の合成 (*J. Am. Chem. Soc.* 2016, *Chem. Lett.* 2018)、部分フッ化による誘電性の向上 (*J. Fluor. Chem.* 2018) や構造特異性に由来する発光及び熱電特性 (*Opt. Mat. in press*) など、様々な物質・機能性を見出している。高活性の前駆体を用いることで、複合アニオン化合物の生成が促進されることも明らかとなった。 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ナノ粒子を用いた GaON の合成、ソフトヘテロカーボンナノ粒子を用いた酸窒化・酸硫化・酸フッ化物など、酸化物ナノ粒子を用いた複合アニオン化できることを見出した。また、A02・A03 との協力により、酸水素化物での *cis-trans* 配位制御 (*Chem. Mater.* 2018)、固体 NMR による *cis-trans* 選択性の解析 (*Inorg. Chem.* 2017)、酸窒化物薄膜での *cis-trans* 配位制御 (*ACS Nano* 2017) などにも成功した。

最も重要な成果の一つが**酸窒化物の新規合成法の開発**である。従来酸窒化物の合成には、有毒なアンモニア雰囲気下での高温合成が主流であった。またアンモニアの高い還元性により、窒素量、配位状態を制御した精密合成が困難で、酸窒化物の機能性開拓の大きな障害となっていた。合成班では、窒素源として気体を用いるかわりに窒化炭素  $\text{C}_3\text{N}_4$  や尿素、 $(\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_3)_n$  (melon) といった**固体窒素源**を用いることを着想し、様々な物質・条件で合成反応を試みた結果、有毒のアンモニアガスが不要、かつ**従来より低温・短時間で酸窒化物の大量合成が可能**となった (*Chem. Lett.* 2018, *Dalton Trans.* 2017)。In-situ XAFS など最新の解析手法 (A03 班の協力) を用いることで酸窒化物の生成過程も明らかとなり、**活性なシアナミド中間体の形成が反応に決定的に重要**であることも明らかとなった。窒素組成と配位状態の精密制御が可能となっただけでなく、大量合成への道が拓けたことで、蛍光体、光触媒、強誘電体、電池用電極材料などへの応用展開の加速が見込まれる。現在は鱒淵・片桐 (公募) が、固体窒素源 (及び反応技術) を全ての班員に提供する体制を構築し、研究の効率



化、加速化を図っている。

総括班の班内留学制度などによって、理論研究者の補助のもと若手の合成研究者が計算科学を自らを使いこなす試みは、いくつかの目覚ましい成果へと繋がった。従来、**複合アニオン半導体のバンド構造**のアニオンの組合せで決まることが定説だったが、層状酸ハロゲン化物において**マーデルングエネルギーにより制御可能**であることを示した (*J. Am. Chem. Soc.* 2017)。この発見は、複合アニオン半導体の一般的な物質設計指針を与えるものであり、複合化によるバンドギャップ制御、光触媒特性と安定性との両立など、単一アニオンでは不可能な様々な機能の実現が見込める。

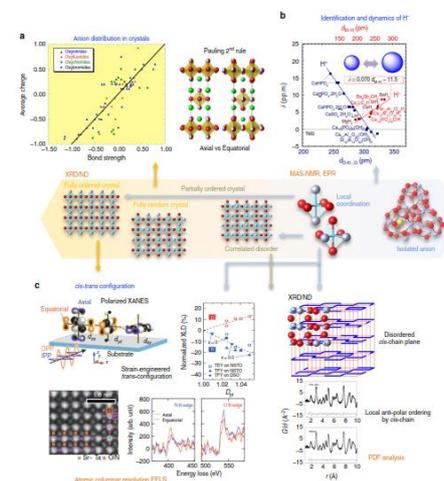
### 計画研究 A02 林(解析班)

複合アニオン化合物の研究は、従来の研究様式では太刀打ちできず、例えば、結晶構造を決定する最初の段階で困難を伴う「壁」となっている。A02 班では、この状況を打破するため、**専門家が連携した複合アニオン化合物の構造状態評価体制を構築**した。また研究の共通の課題として、軽元素で識別が困難な、O, N, F, H アニオンの評価方法論の確立、結晶の配位多面体中のアニオンの配置幾何 (*trans-*, *cis-*配置) の評価、共通設備の活用を掲げた。またその場計測や、低次元物質等、結晶を超えた系への展開を見据えるものとした。

解析の入り口で根幹となる回折法に関して、A02 班が中心となって総括班共用設備の**単結晶 X 線解析(XRD)**装置の運用および、**国内外の中性子回折(ND)と放射光 X 線回折施設での共同・依頼計測、解析の実施と学生への指導体制**を構築した。これにより、班内・班外を含む極めて多数(単結晶 XRD と ND でそれぞれ 40 件以上)の物質系の共同研究による計測と解析を進めている。また、公募によっても構造解析の研究者を招き、一層の充実した体制とともに、磁気構造決定など高度な構造解析へ展開している。これらの構造解析を軸にした研究により酸窒化物系蛍光体、酸窒化物光触媒(*Dalton Trans.* 2017)、新規酸水素化物の高圧下でのその場構造解析による **H の特異的な性質の解明** (*Nat. Commun.* 2017)などの成果を上げた。軽元素を中心としたアニオンの識別について、上記の回折法による識別法の確立、**軽元素識別**に寄与する走査型電子顕微鏡法(STEM)環状暗視野像(ADF)による定量解析の高精度化を確立し、複合評価体制を得ている。

酸化物を基軸にしつつ多様な複合アニオン系をつなぐ学理構築、複合アニオン系固有の機能性発現を目指して、結晶の配位多面体中のアニオンの配置幾何 (*trans-*, *cis-*配置, 内挿図にて概念を記述) の評価に取り組んだ。理論計算からのアプローチでは、構造安定性、電子構造、熱力学的安定性評価に加えて、**機械学習法**を用いた手法を用いている (*Chem. Mater.* 2017)。新規に合成された酸水素化物結晶の配位多面体中の H の配置幾何 (*trans-*, *cis* 配置) について、理論計算によって網羅的に調査することで解明したほか、酸窒化物系、酸水素化物系においても (*Inorg. Chem.* 2017, *Inorg. Chem.* 2018)、固体高分解能 NMR による実験計測との共同といったアプローチにより、**局所幾何の評価に関する新しい方法論を開拓**して、複数の複合アニオン系をつなぐ知見の蓄積を加速させている。また、偏向 X 線源による X 線吸収分光法と高分解能電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光法により、薄膜中の *trans-*, *cis-*配置決定の為の方法論を確立している(*ACS Nano* 2017, 挿入図中でも紹介)。

結晶を超えた系への展開を見据え、ナノシートや二次元錯体等の評価を前倒しで進めた。例えば、複数のアニオン種が反応過程で入れ替わる二次元ナノシート系炭窒化物について、その過程を放出ガス質量分析 (TG-MS) による計測により明らかにしている。薄膜試料やナノシート材料の軽元素の同時分析の新機軸として、



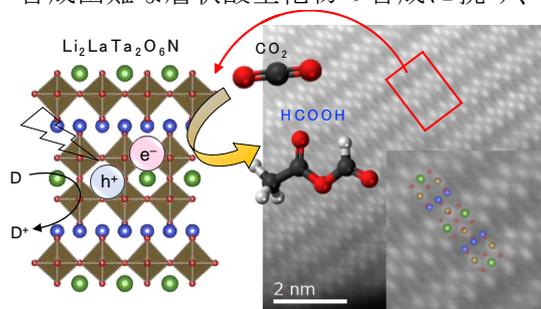
複合アニオン結晶の解析: 局所配位幾何と結晶秩序の関係と分析手法。レビュー論文 (*Nat. Commun.* 2018) では、本領域で新たに得られた解析手法も紹介した。

公募研究者や A03 グループと共同で反跳原子検出法(ERDA)の開発を進めている。また、酸水酸化物系のメソクリスタル形成過程などのユニークなプロセスに関しての評価を行うなど、A01 班の「合成」、A03 班の「機能」につながる研究展開を鋭意進めている。

### 計画研究 A03 前田(機能班)

計画研究 A03 では、創エネルギー・省エネルギーに資する複合アニオン化合物からなる新機能材料の開発を目的とする。平成 28~29 年度は酸化物を出発物質として本領域の共通ターゲット物質系である酸窒化物、酸水素化物を主たる対象とし、各系に特徴的な、あるいは共通した革新的機能を創出することを目的に研究を展開した。現在までの進展状況を以下に記す。

N は O よりも共有結合性が強く、O との複合アニオン化によりバンドギャップは減少する。この特性を利用し、エネルギーの小さな可視光を吸収して駆動する光触媒の開発を行った結果、Ta/N 共ドープングルチル型  $\text{TiO}_2$  が優れた水の酸化光触媒となることを見出した (*J. Mater. Chem. A* 2017)。同材料は光電極としても適用でき、類似の酸窒化物光電極では通常見られない驚異的な反応安定性を示したことから、3 年目以降に計画していた *operando* XAFS 測定を前倒しで実施し、その安定な動作機構の一端を世界で初めて明らかにした。同様の酸窒化物系では、合成困難な層状酸窒化物の合成に挑み、 $\text{A}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  (A: アルカリ金属) で表される新物質群の単相合成に成功し、その構造特性と優れた光触媒機能を A01、A02 班と協働して明らかとした (*Angew. Chem., Int. Ed.* 2018)。このように、光吸収能の観点から従来可視光応答型光触媒として不利とみなれてきたドープ型の酸窒化物でも優れた光触媒、光電極になることや、新物質に優れた光触媒機能が眠っていることなど、性能面においても当初の予想以上の成果を得た。



前田、内本、A01垣花、A01本郷、A01陰山、A02木本、A02公募前園、A02公募山方 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018  
合成困難な層状酸窒化物の単相合成に成功し、優れた光触媒機能を発見!

上記の酸素/窒素部分置換は電池材料開発でも効果を発揮した。代表的な Li イオン二次電池正極活物質である  $\text{LiFePO}_4$  の電極表面を窒化し複合アニオン化することより、核発生過電圧の低下を試みた結果、窒化後 (N-LFP) は窒化前 (Bare-LFP) に比べて、放電容量が 10C で 1.2 倍、100C で 1.5 倍増加し、レート特性が向上することがわかった。放射光測定による分析では、窒化後、新たなエネルギー準位が表面の  $\text{Fe-3d}/\text{O-2p}$  混成軌道に導入されたことが明らかとなり、これが電荷移動を有利にし、レート特性向上に寄与したと結論付けた。部分置換による電池特性の大幅改善は、是津 (A01 公募) らによる系にも展開され、当初の N 置換にとどまらず F や S でも効果を発揮することが確かめられている。すなわち、物質系に限定されない複合アニオン電池材料の開発指針が確立されつつある。

N 導入はまた、化合物を構成する金属-アニオン多面体における結晶場分裂を引き起こし、これを利用することで既存材料より低エネルギーフォトンで蓄光可能な長残光、輝尽蛍光が可能な新しい蛍光体が可能になると考えられる。この狙いのもと、新規  $\text{Ce}^{3+}$  添加部分窒化ガーネット蛍光体の作製し、カチオン置換と部分窒化により、橙色の発光波長を実現した (*Opt. Mater.* 2018)。同様な発光波長制御は、H 置換によっても実現できることを新物質  $\text{GdHO:Tb}^{3+}$  の光学特性評価より明らかとした。このように、異種アニオン置換に伴う結晶場分裂というコンセプトは、発光波長可変型の複合アニオン蛍光体を得る上でも極めて有効であることもわかってきた。

このように、酸窒化物、酸水素化物を中心に複合アニオンに特有な機能が次々と明らかになり、また酸窒化物、酸水素化物といった物質系を超えた複合アニオン機能材料の新たな設計指針が明らかになりつつある。この他にも、非酸化物複合アニオン系で特異的な元素吸着 (*Nat. Commun.* 2016) が得られるなど新規機能が次々と発見されつつある。

### 3. 審査結果の所見において指摘を受けた事項への対応状況（2ページ以内）

審査結果の所見において指摘を受けた事項があった場合には、当該コメント及びそれへの対応策等を記述してください。

審査結果の所見として、分野に関しては「従来型の無機物と異なり、複合アニオンにフォーカスすることで、種々の学問の枠組みの再構築につながる革新的な提案」、「我が国に国際的な優位性」、「構造、結合、電子構造の自在制御による革新的な機能創発が期待」、「エネルギー・環境学分野から、物性・物理学分野までの幅広い波及効果」、組織に関しては、「合成、分析、化学・物理機能のキーワードのもと3つの研究項目を設定、それぞれが有機的に連携できる体制」、「気鋭の若手と経験豊かな研究者による機動的に活動できるバランスのとれた体制」、「総括班及び国際活動支援班が先導する活動は、若手育成や国際共同研究等の推進を十分に考慮」という非常にポジティブな評価を得た。本領域が開始すると同時に領域代表の強力なリーダーシップのもと、予定した活動を実施すると同時に、状況をみながら柔軟にときには大胆に戦略を修正するなどの手段を講じること（例えば、実験研究者に対する理論研究者の計算教育）で、我々の新学術の強みをさら伸ばすことに成功している。

唯一の懸念材料として「各研究の並列的な実施にとどまらず、複合アニオン化合物の統合的な学理を構築するために、相補的な連携を図る領域運営を行う工夫が求められる」とあった。各研究の寄せ集め（例えば、酸水素化物、酸窒化物のように個々の物質系の単なる寄せ集め）にならないようにすることは、申請段階から総括班で最も慎重に検討したことであり、「人選」に関しては、政治的因子、仲良し集団という要素は限りなく排除し、新しい共同研究や連携ができると想定したメンバーを集めた。コメントを受け、領域発足時より領域代表・班長を中心とする総括班の指導の下、A01～A03の班内、班間の融合研究をより一層意識して推進した。「研究内容」に関しては、合成班・分析班・機能班それぞれの班、そして全体に共通する目標を設定した。領域代表による「分野のしきたりは捨てよう」、「1人20個の共同研究を新たに始めよう」の旗振りのもと、総括班によって自由な発想で、新たな連携を推し進めると同時に、総括班で購入した大型共用施設の利用促進、班内・班間留学や新たに理論と実験の融合（下記、参考意見参照）などの活動を進めた。その結果、開始後半年くらいから加速度的に連携が進みだした。運営側の努力とともに、「複合アニオン化合物」自体が従来型材料とは様々な面で大きく異なるゆえ、（1）そもそも連携なくして研究が進まない、（2）学生が自分のアイデアを出せる機会がいくらでもある、という点もこの流れの後押しをした。これに加え、海外活動支援班の大型施設（中性子、放射光等）の積極利用の推進や海外研究者（学生を含む）の招聘、海外研究機関への日本人研究者（学生を含む）の派遣によって、我が国が複合アニオン研究を先導し、ネットワークの構築が進んでいる。*Nature Communications* から依頼され、領域代表と班長二人が中心となり執筆したレビュー論文（平成30年2月出版）では、複合アニオン科学に関する「現状」のコンセプトを提示した。全メンバーがこのコンセプトを次の三年間にむけての共通ベクトルとすることで、大きな飛躍と最終目標の「学理構築」が達成できると考えている。

この他、以下に要約する留意事項（①～④）が指摘された。回答とともに記載する。

#### ① 「混合アニオン化合物」と「複合アニオン化合物」を整合するように修正すべき

従来、「混合アニオン」、「複合アニオン」のどちらかを用いるかは研究者によってまちまちであったが、指摘をうけ本領域がスタートすると同時に後者に統一することにした。“アニオンの組合せ（複合）によって新構造・新機能が創発する系の開拓”を意図したからである。その効果により、現在では、「複合アニオン」が本領域のみならず、学術業界全体で定着してきた。

#### ② 酸窒化物、酸水素化物等を対象とした研究の単純な寄せ集めとならないよう、複合アニオン化合物の統合的な新学理を領域設定期間内に構築するために、総括班で導入する大型共用設備を有効に活用することや研究項目間での人材交流などによって連携体制を一層強化することが必要である。

前ページの審査結果の所見と重複するので参照されたい。ここでは、連携体制の強化の成功例の一つとして、A03（機能班）の前田の主導で行われた層状酸窒化物の合成と光触媒機能開拓のテーマ（*Angew. Chem.*に掲載）を挙げる。この研究では、合成困難な層状酸窒化物  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  を A01（合成班）の垣花、陰山の合成技術を取り入れることではじめて単相合成に成功し、その優れた光触媒機能および発現機構を A02 班の木本、八島、山方（公募）、A03 班の内本と協力し実験的に明らかとした。さらに理論を専門とする A01 班の本郷、A02 前園（公募）との協働も含まれている。なお本成果は触媒を専門とする前田グループの**博士課程学生の発案**の下でスタートし、総括班支援の班間留学制度を活用し、国際活動支援班支援の海外実験を学生自身が実際に行って、八島の支援のもと構造解析をしたものである。このような大規模な連携体制は新学術領域研究であってこそ実現したものであり、**複合アニオン新学術の総力を結集した連携の成果**と言える。

### ③ 研究分野の裾野を広げるため公募に際しては一件あたりの規模を再検討するなどより多くの研究者の参画を促す工夫をする

公募研究は最初の申請では 15 件採用する予定であった。本コメントを受け、総括班で検討した結果、採択数を増やす意向で進めることにした。幸い、予想を上回る数の申請があったこと、（不採択になったものもあわせ）非常に優れた研究提案（97 件）が多くあり、最終的に 18 件が採択された。公募研究は、申請書に記載の通り、計画研究とのバランスや連携の可能性を考え、錯体化学者の他、時間分解分光などの複合アニオンの解析技術として有効と思われる研究者、また、計画研究では手薄の物性物理（実験、理論）など計画研究にない研究者が参画することになり、公募研究者が加わった平成 29 年度から分野の裾野が広がるとともに、研究連携が驚くほど進む結果となった。また、⑤に記載したが、前園（公募）の加入で「実験家の計算教育」が大幅に加速した。第二期公募においては、現在までの研究の進展と発展性を考え、より広い分野の研究者の参画促進を呼びかけるが、これまでの活動を通じ「複合アニオン化合物」の認知度はあがっており、優れた研究提案が出されると確信している。

### ④ A01 の初年度の人件費の雇用期間に関し交付申請時に人件費の積算を見直すべき

適切に修正した。

また、参考意見として「**計算科学の関与が重要であり、計画研究の中にさらに有機的に組み込んで体制を強化すべき**」とのコメントがあった。これに対しては、公募研究に、二名の理論研究者を追加した。また、平成 28 年 8 月のキックオフ会議時に、理論を専門とする本郷（A01 計画）と桑原（A02 計画）から、「本領域で得られる実験成果の理論解析すべてを理論家が行うのは事実上、不可能である。**第一原理計算のかなりの部分は“適切な指導”をすれば、実験家でもできる。**若手の実験家に育成のシステムを導入してはどうか」という発案があった。そこで、国際スクール、班内・班間留学を通じて、実験家に第一原理計算を指導し、各研究において実践するという独自の取組みを推進する決断をした。インド、イタリア、日本で開催された国際スクールでは領域の若手（学生 15 名、助教 1 名）が参加した。平成 30 年 1 月の若手育成スクールでは、計算に関する教育を領域の若手（40 名）を対象に行った。「理論教育」にフォーカスした公募研究提案をした前園の加入後はこの教育システムが一層充実した。また、日頃から遠隔（電子メール、スカイプなど）で指導、サポートする体制も確立できた。このように、申請時には想定していなかった試みは、領域の研究を飛躍させるとともに、理論を駆使する新たなタイプの実験研究者の育成につながっている。



インドで行われた国際スクールの様子

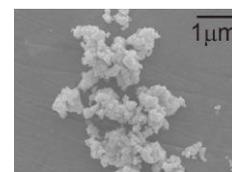
## 4. 主な研究成果（発明及び特許を含む）【研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理する】

（3 ページ以内）

本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果（発明及び特許を含む）について、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、図表などを用いて研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理し、具体的に記述してください。なお、領域内の共同研究等による研究成果についてはその旨を記述してください。記述に当たっては、本研究課題により得られたものに厳に限ることとします。

### 計画研究 A01 荻野(合成班)

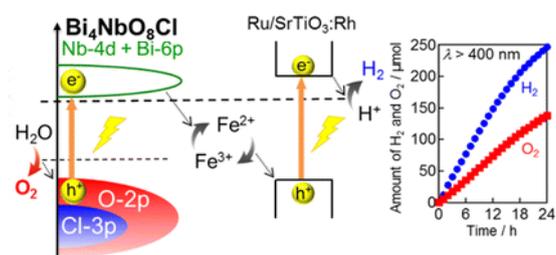
・ **固体窒素源を用いた酸窒化物新合成法の開発**：従来のアンモニアや気体窒素を用いた酸窒化物合成法に代わりうる、固体窒素源を用いた新合成法を開発した。 $C_3N_4$  や尿素、 $(C_6N_9H_3)_n$  などを用いることで、合成の低温・短時間化、組成の均質化、多形制御などが可能となった。反応過程の解析により、中間体としてシアナミド (M-CN) が介在していること、またシアナミドをフラックスとして用いることで酸窒化物単結晶粒子の作製にも成功した。(鱒淵、稲熊、殷、公募片桐、公募是津、A03 内本；*Chem. Lett.* 2018)



$C_3N_4$  を用いて合成した  $SrTaO_2N$  微粒子

・ **水分解安定性を有する酸ハロゲン化物光触媒の開発**：水分解の可視光触媒機能を持つ層状酸ハライド  $Bi_4NbO_8Cl$  を開発した。この物質の価電子帯は、一般的な酸化物よりも高く、酸ハライドとしては特異的に安定である。

バンド構造を系統的に検証することで、安定性と高活性を両立する可視光応答光触媒の新しい設計指針を与えると共に、価電子帯の電子構造を決定するマードルング解析の理論基盤を与えた。(陰山、本郷、A02 前園、A03 阿部；*J. Am. Chem. Soc.* 2016, *J. Am. Chem. Soc.* 2018)

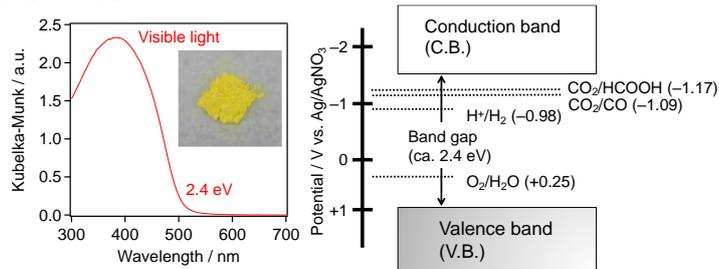


$Bi_4NbO_8Cl$  のバンド構造及び水分解反応の概念図

・ **機能性層状複合アニオン化合物の開発**：酸化物とハロゲン化物、酸化物とカルコゲン化物など、異なるアニオンの層が積層した層状構造を持つ一連の複合アニオン化合物の合成に成功した。物理化学的に大きく異なる層同士の積層と、異なるアニオンによる特異的な配位構造により、非常に蛍光寿命の短い特殊な発光や高い熱電特性、超伝導など様々な機能を発現するほか、遷移金属に異なるアニオンが配位することで新たなスピン状態を生み出せる可能性も示した。(荻野、公募・辻本、陰山、A02 八島、A03 森、A03 田部；*Opt. Mat.* in press)

### 公募研究 A01

・ **ナローギャップ酸フッ化物光触媒の発見**：可視光応答型光触媒開発の代表的な指針は、酸素よりも電気陰性度の小さいアニオン種を導入し金属酸化物のバンドギャップを縮めることで、この観点からは、高い電気陰性度をもつフッ素を導入した酸フッ化物は不適と考えられてきた。そのような背景において、公募の岡はパイロクロア構造を有する酸フッ化物  $Pb_2Ti_2O_5.4F_{1.2}$  が特異的に狭いバンドギャップ (2.4 eV) を有し、更に可視光下での水の分解、二酸化炭素還元



酸フッ化物光触媒  $Pb_2Ti_2O_5.4F_{1.2}$  の光吸収特性とバンド構造

## 計画研究 A02 林(解析班)

・ 超高压計測による H の秘められた性質の解明: 1s 軌道の電子のみを有する H の固体中の特異な振る舞いについて、SrVO<sub>2</sub>H の圧力応答を超高压 X 線回折で検討した結果、① H は極めて圧縮されやすく (O<sup>2-</sup>と比較して約二倍の圧縮率)、② H 1s 軌道の対称性から金属軌道とのπ結合を拒否する「πブロッカー」としての機能が明らかになった。これらの知見は、H により次元制御された新しいコンセプトの物質設計指針を与え、磁気・電子材料の開発に有効である。(山本、A01 陰山、海外協力 (Hayward 他); *Nat. Commun.* 2017)

・ 配位多面体配置幾何 1: 機械学習法による理論計算のアプローチ: 新規の酸水素化物 BaVO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> を総括班購入装置を用いた超高压合成法により得た。放射光 X 線回折と中性子回折の組合せによって、H が選択的に配位多面体の連結面共有サイトを占有することが分かった。さらに、およそ 1500 パターンの構造を、機会学習法を用いた理論計算によって網羅的に調べることににより、H が配位八面体中で *trans* 配位を好むことを明らかにした。(桑原、山本、公募・越智、A01 陰山; *Chem. Mater.* 2017)

・ 配位多面体配置幾何 2: NMR 法によるアプローチ: 一般的な配位八面体が頂点共有した構造を有する BaScO<sub>2</sub>H では、高分解能 <sup>1</sup>H-NMR 測定により、配位多面体の *cis*-配位を好むことを明らかにしている。(野田、A03 内本、A01 陰山; *Inorg. Chem.* 2017) 上記の、実験計測と理論計算との共同による *cis-trans* 幾何の決定や、その他の系での異なるアプローチでの *cis-trans* 幾何の決定など、本申請課題の局所幾何の評価に関する新しい方法論を開拓して、複合アニオン系の解析技術の知見蓄積を加速させている。

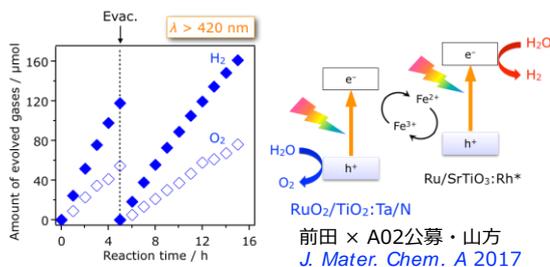
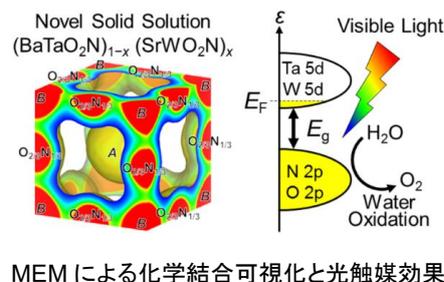
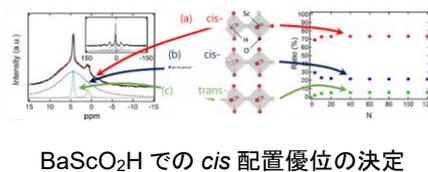
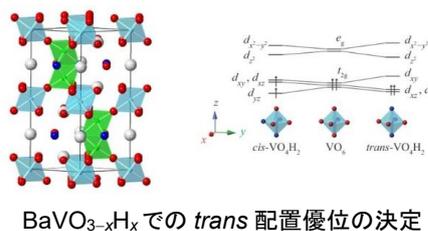
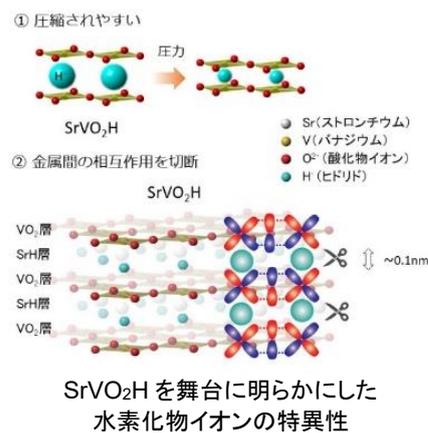
・ 精密結晶構造解析による酸窒化物の化学結合の可視化: 放射光 X 線回折の最大エントロピー法(MEM)解析により、酸窒化物系光触媒の電子密度分布を解析して化学結合を調べた。その中でも (BaTaO<sub>2</sub>N)<sub>1-x</sub>(SrWO<sub>2</sub>N)<sub>x</sub> 固溶体は、初めて合成に成功した系であり、A03 前田との連携で可視光応答の水の酸化を見出した。MEM および理論計算による解析により、(Ta,W)-(O,N)結合における電子密度の増加を観測し、W-5d が寄与する伝導帯のキャリア電子数の増加による、光触媒活性への寄与の解釈を得た。(八島、連携・藤井、A03 前田; *Dalton Trans.* 2017)

## 計画研究 A03 前田(機能班)

・ 高活性窒素ドーピング型酸化物光触媒の開発: Ta/N 共ドーピング型 TiO<sub>2</sub> が優れた水の酸化光触媒となることを見出した。二段階励起水分解においては、従来高性能光触媒として知られていた TaON を主とした系を超える活性が得られ、高活性な複合アニオンの新規系として報告した。(前田、公募・山方、*J. Mater. Chem. A* 2017)

・ 二次元層状酸窒化物の優れた光触媒機能: 合成が困難と

されていた層状ペロブスカイト型酸窒化物 Li<sub>2</sub>LaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N の単相合成に成功し、従来型の三次元ペロブスカ

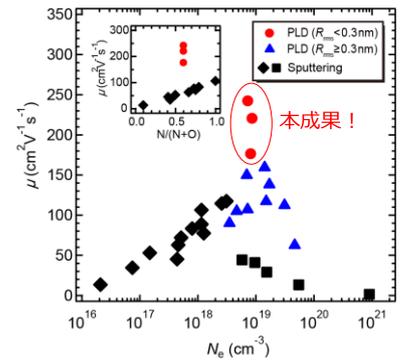


・ Zスキーム型水分解に適用可能な初のチタン系酸窒化物  
・ 従来の酸窒化物光触媒(TaONなど)を超える高性能

イト (CaTaO<sub>2</sub>N や LaTaON<sub>2</sub>) と比較して極めて高い光触媒活性が得られることを認めた。過渡吸収分光測定により、同物質のもつ二次元シート構造が光励起キャリアの効率的利用に寄与していることを明らかとし、層状酸窒化物の光触媒としての高いポテンシャルをはじめて報告した。(前田、内本、A01 垣花、A01 本郷、A01 陰山、A02 木本、A02 公募・前園、A02 公募・山方、*Angew. Chem. Int. Ed.* 2018)

・ 複合アニオン化合物を用いた励起発光波長制御：新規 Ce<sup>3+</sup>添加部分窒化ガーネット蛍光体の作製し、カチオン置換と部分窒化により、橙色の発光波長を実現できた。中性子回折測定結果から窒素配位の直接的証拠を得るとともに、Material studio, CASTEP を用いて部分窒化によるバンド構造変化を調査し、酸化物、酸窒化物の電子構造の変化を明らかとした。(田部、A02 八島、A01 本郷、*Opt. Mater.* 2018)

・ 新規電子伝導体薄膜の開発と熱電材料への応用：アモルファス ZnO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜が 200 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> を超える高いモビリティを示すことを見出し、アモルファス電子伝導体における世界最高値を記録した(長谷川、A02 公募・関場、*Appl. Phys. Lett.* 2016)。さらに森との協働で同薄膜が低い熱伝導率をもつことを明らかとし、結果として高い熱電性能の新規系として見出された。



長谷川、A02公募関場 *Appl. Phys. Lett.* 2016  
非晶質の半導体として最高のキャリア移動度をもつ、アモルファスZnO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜

## 5. 研究成果の公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）（5 ページ以内）

本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果の公表の状況（主な論文、書籍、ホームページ、主催シンポジウム等の状況）について具体的に記述してください。記述に当たっては、本研究課題により得られたものに厳に限ることとします。

- 論文の場合、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に記載し、研究代表者には二重下線、研究分担者には一重下線、連携研究者には点線の下線を付し、corresponding author には左に\*印を付してください。
- 別添の「(2) 発表論文」の融合研究論文として整理した論文については、冒頭に◎を付してください。
- 補助条件に定められたとおり、本研究課題に係り交付を受けて行った研究の成果であることを表示したもの（論文等の場合は謝辞に課題番号を含め記載したもの）について記載したもののについては、冒頭に▲を付してください（前項と重複する場合は、「◎▲・・・」と記載してください。）。
- 一般向けのアウトリーチ活動を行った場合はその内容についても記述してください。

### 【発表論文（231 篇、すべて査読あり）】

原著論文(全て査読有, A01、A02、A03、公募)

#### 研究項目 A01

<計画研究>

- ◎▲H. Kunioku, \*[H. Kageyama](#), \*[R. Abe](#), 他 5 名, Strong Hybridization between Bi-6s and O-2p Orbitals in Sillén–Aurivillius Perovskite  $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$  (M = Nb, Ta; X = Cl, Br), Visible Light Photocatalysts Enabling Stable Water Oxidation, *J. Mater. Chem. A* 2018, 6, 3100-3107.
- ◎▲\*[Y. Asakura](#), [Y. Inaguma](#), K. Ueda, [Y. Masubuchi](#), \*[S. Yin](#), Synthesis of Gallium Oxynitride Nanoparticles through Hydrothermal Reaction under a Presence of Acetylene Black and their Photocatalytic NO<sub>x</sub> Decomposition, *Nanoscale* 2018, 10, 1837-1844.
- ◎▲D. Kato, [K. Hongo](#), [R. Maezono](#), \*[R. Abe](#), \*[H. Kageyama](#), 他 7 名, Valence Band Engineering of Layered Bismuth Oxyhalides toward Stable Visible-Light Water Splitting: Madelung Site Potential Analysis, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 18725-18731. **Highlighted in JACS Spotlight**
- ◎▲Y. Tang, [A. Kuwabara](#), [T. Yamamoto](#), \*[H. Kageyama](#), 他 5 名, On Hydride Diffusion in Transition Metal Perovskite Oxyhydrides Investigated via Deuterium Exchange, *Chem. Mater.* 2017, 29, 8187-8194.
- ◎▲\*T. Ichibha, Z. Hou, [K. Hongo](#), [R. Maezono](#), R. New Insight into the Ground State of FePc: A Diffusion Monte Carlo Study, *Sci. Rep.* 2017, 7, 2011-1-6.
- ◎▲F. Takeiri, [T. Yamamoto](#), \*[H. Kageyama](#), 他 5 名, Promoted Hydride/Oxide Exchange in SrTiO<sub>3</sub> by Introduction of Anion Vacancy via Aliovalent Cation Substitution, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 13035-13040.
- ◎▲\*[K. Hongo](#), [R. Maezono](#), A Computational Scheme to Evaluate Hamaker Constants of Molecules with Practical Size and Anisotropy, *J. Chem. Theory Comput.* 2017, 13, 5217-5230.
- ◎▲\*A. Hosono, \*[Y. Masubuchi](#), T. Endo, S. Kikkawa, Molten BaCN<sub>2</sub> for the sintering and crystal growth of dielectric oxynitride perovskite Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TaO<sub>2</sub>N (x = 0.04 ~ 0.23), *Dalton Trans.* 2017, 46, 16837-16844. **Inside Back Cover**
- ◎▲D. Kato, [T. Yamamoto](#), \*[R. Abe](#), \*[H. Kageyama](#), 他 3 名, Valence Band Engineering by a Layer Insertion to Sillén–Aurivillius Perovskite Oxyhalides, *Chem. Lett.* 2017, 46, 1083-1085.
- ◎▲[M. Kobayashi](#), [K. Fujii](#), [M. Yashima](#), \*[M. Kakihana](#), 他 4 名, Synthesis, Structure, and Photoluminescence of a Novel Oxynitride BaYSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N Activated by Eu<sup>2+</sup> and Ce<sup>3+</sup>, *Chem. Lett.* 2017, 46, 795-797.
- ◎▲Q. Zhang, \*Y. Ma, [H. Ogino](#), 他 6 名, Enhanced Transport Critical Current Density in Sn-added SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> Tapes Prepared by PIT Method, *Supercond. Sci. Technol.* 2017, 30, 065004-1-6.
- ◎▲\*K. Nakano, [K. Hongo](#), \*[R. Maezono](#), Investigation into Structural Phase Transitions in Layered Titanium-Oxypnictides by a Computational Phonon Analysis, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 13732-13740.
- ◎▲T. Yajima, [T. Yamamoto](#), [Y. Uchimoto](#), \*[H. Kageyama](#), 他 7 名, Selective and Low Temperature Transition Metal Intercalation in Layered Tellurides, *Nat. Commun.* 2016, 7, 13809-1-8. **プレスリリース、新聞報道、テレビ報道**
- ◎▲Y. Kuno, [A. Kuwabara](#), [T. Yamamoto](#), [R. Abe](#), \*[H. Kageyama](#), 他 12 名, ZnTaO<sub>2</sub>N: Stabilized High-Temperature LiNbO<sub>3</sub>-type Structure, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 15950-15955.
- ◎▲F. Takeiri, [T. Yamamoto](#), \*[H. Kageyama](#), 他 6 名, High Pressure Synthesis of Layered Iron Oxyselenide BaFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O with Strong Magnetic Anisotropy, *Phys. Rev. B* 2016, 94, 184426-1-6.

<公募研究>

- ◎▲R. Kuriki, [K. Hongo](#), [R. Maezono](#), [H. Kageyama](#), \*[K. Oka](#), \*[K. Maeda](#), 他 3 名, A Stable, Narrow-Gap Oxyfluoride Photocatalyst for Visible-Light Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 6648-6655. **プレスリリース、新聞報道**
- ◎▲Y. Su, \*[Y. Tsujimoto](#), [K. Fujii](#), Makoto Tatsuta, [K. Oka](#), [M. Yashima](#), [H. Ogino](#), K. Yamaura, Synthesis, Crystal Structure and Optical Properties of New Layered Perovskite Scandium Oxychlorides: Sr<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub>Cl,

Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, and Ba<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 5615-5623.

18. ◎▲Y. Chiba, [H. Kageyama](#), \*[T. Motohashi](#), 他 3 名, High-temperature Electrochemical Crystal Growth of Hollandite-Type Cs<sub>x</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>16</sub> with Controlled Electronic Properties, *Cryst. Growth Des.* 2017, 17, 5691-5696.
19. ◎▲\*Y. Su, [Y. Tsujimoto](#), [H. Ogino](#), 他 7 名, A Layered Wide-gap Oxyhalide Semiconductor with an Infinite ZnO<sub>2</sub> Square Planar Sheet: Sr<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *Chem. Commun.* 2017, 53, 3826-3829.

#### 研究項目 A02

<計画研究>

20. ◎▲K. Arai, [T. Yamamoto](#), [K. Fujii](#), [M. Yashima](#), \*[H. Kageyama](#), 他 5 名, High Pressure Synthesis of Hydride-fluoride Pyrochlore NaCaMg<sub>2</sub>F<sub>7-x</sub>H<sub>x</sub>, *Chem. Lett.* in press.
21. ◎▲[K. Fujii](#), \*[M. Yashima](#), 他 7 名, High oxide-ion conductivity by the overbonded channel oxygens in Si-deficient La<sub>9.565</sub>(Si<sub>5.826</sub>□<sub>0.174</sub>)O<sub>26</sub> apatite without interstitial oxygens, *J. Mater. Chem. A* in press. **プレスリリース**
22. ◎▲F. Takeiri, [T. Yamamoto](#), [K. Kimoto](#), \*[H. Kageyama](#), 他 8 名, A Fluorine-rich Perovskite Oxyfluoride AgFeOF<sub>2</sub>, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 6686-6691.
23. ◎▲C. Zhong, [K. Fujii](#), [M. Yashima](#), [R. Abe](#), \*[H. Kageyama](#), 他 5 名, Single Crystal Growth of Sillén–Aurivillius Perovskite Oxyhalides Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>X (X = Cl, Br), *Inorganics* 2018, 6, 41-1-8.
24. ◎▲\*[K. Hongo](#), S. Kurata, A. Jomphoak, [M. Inada](#), [K. Hayashi](#), [R. Maezono](#), Stabilization Mechanism of Tetragonal Structure in Hydrothermally Synthesized BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystal, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 5413-5419.
25. ◎▲[T. Yamamoto](#), [A. Kuwabara](#), [M. Ochi](#), [K. Fujii](#), [M. Yashima](#), \*[H. Kageyama](#), 他 8 名, Selective Hydride Occupation in BaVO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> (0.3 ≤ x ≤ 0.8) with Face- and Corner-Shared Octahedra, *Chem. Mater.* 2018, 30, 1566-1574.
26. ◎▲H. Wang, [M. Inada](#), [G. Hasegawa](#), \*[K. Hayashi](#), 他 3 名, Low Temperature-densified NASICON-based Ceramics Promoted by Na<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass Additive and Spark Plasma Sintering, *Solid State Ionics* 2018, 322, 54-60.
27. ◎▲A. Riapanitra, [Y. Asakura](#), W. Cao, [Y. Noda](#), \*[S. Yin](#), Supercritical Temperature Synthesis of Fluorine-doped VO<sub>2</sub>(M) Nanoparticle with Improved Thermochromic Property, *Nanotechnology* 2018, 29, 244005-1-6.
28. ◎▲[T. Yamamoto](#), \*J. E. McGrady, \*[H. Kageyama](#), \*M. A. Hayward, 他 6 名, The Role of π-blocking Hydride Ligands in a Pressure-induced Insulator to Metal Phase Transition in SrVO<sub>2</sub>H, *Nat. Commun.* 2017, 8, 1217-1-7.

**プレスリリース、新聞報道**

29. ◎▲K. Hibino, \*[M. Yashima](#), Y. Oshima, [K. Fujii](#), [K. Maeda](#), Structures, electron density and characterization of novel photocatalysts, (BaTaO<sub>2</sub>N)<sub>1-x</sub>(SrWO<sub>2</sub>N)<sub>x</sub> solid solutions, *Dalton Trans.* 2017, 46, 14947-14956.
30. ▲T. Kurihara, \*[Y. Noda](#), K. Takegoshi, “Quantitative Solid-State NMR Study on Ligand-Surface Interaction in Cysteine-Capped CdSe Magic-Sized Clusters,” *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 2555-2559.
31. ◎▲A. Fujimoto, \*[M. Yashima](#), [K. Fujii](#), J. R. Hester, New Oxide-Ion Conductor SrYbInO<sub>4</sub> with Partially Cation-Disordered CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Type Structure, *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 21272-21280. **プレスリリース、新聞報道**
32. ▲[M. Kobayashi](#), \*[K. Fujii](#), [M. Yashima](#), [M. Kakihana](#), 他 3 名, Synthesis, Structure and Photoluminescence of a Novel Oxynitride BaYSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N Activated by Eu<sup>2+</sup> and Ce<sup>3+</sup>, *Chem. Lett.* 2017, 46, 795-797.
33. ◎▲M. Shiraiwa, [K. Fujii](#), \*[M. Yashima](#), 他 3 名, Crystal Structure and Oxide-Ion Conductivity of Ba<sub>1+x</sub>Nd<sub>1-x</sub>InO<sub>4-x/2</sub>, *J. Electrochem. Soc.* 2017, 164, 1392-1399.
34. ◎▲Y. Goto, [Y. Noda](#), [Y. Uchimoto](#), \*[H. Kageyama](#), 他 7 名, Pressure-Stabilized Cubic Perovskite Oxyhydride BaScO<sub>2</sub>H, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 4840-4845.
35. ◎▲[K. Fujii](#), K. Shimada, \*[M. Yashima](#), Crystal-structure and electron-density analyses of the perovskite-type oxynitrides BaNbO<sub>2</sub>N and SrNbO<sub>2</sub>N through synchrotron X-ray powder diffraction, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2017, 125, 808-810.

<公募研究>

36. ◎▲Z. Lian, \*M. Sakamoto, [A. Yamakata](#), \*T. Teranishi, 他 5 名, Near Infrared Light Induced Plasmonic Hot Hole Transfer At a Nano-Heterointerface, *Nat. Commun.* in press.
37. ◎▲V. Motaneyachart, \*[Y. Hirose](#), [D. Sekiba](#), [T. Hasegawa](#), 他 3 名, Epitaxial Growth of Baddeleyite NbON Thin Films on Yttria-stabilized Zirconia by Pulsed Laser Deposition, *Chem. Lett.* 2018, 47, 65-67.
38. ◎▲C. S. K. Ranasingheand, \*[A. Yamakata](#), Structural Changes of Water Molecules during Photoelectrochemical Water Oxidation on TiO<sub>2</sub> Thin Film Electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20, 3388-3394.
39. ◎▲Y. Mizuguchi, [M. Ochi](#), \*K. Kuroki, 他 10 名, Crystal Structure, Site Selectivity, and Electronic Structure of Layered Chalcogenide LaOBiPbS<sub>3</sub>, *EPL* 2017, 119, 26002-1-11.

#### 研究項目 A03

<計画研究>

39. ◎▲A. Miyoshi, [A. Yamakata](#), [T. Yoshida](#), [K. Kimoto](#), \*[K. Maeda](#), 他 8 名, Nitrogen/fluorine-codoped rutile titania as a stable oxygen-evolution photocatalyst for solar-driven Z-scheme water splitting. *Sustainable Energy & Fuels* in press.

40. ◎ ▲ \*[Y. Masubuchi](#), [S. Tanabe](#), 他 7 名, Red-emission over a Wide Range of Wavelength at Various Temperatures from Tetragonal BaCN<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, *J. Mater. Chem. C in press*. **Outside Front Cover Picture**
41. ◎ ▲ T. Oshima, [K. Hongo](#), [K. Fujii](#), [R. Maezono](#), [A. Yamakata](#), [K. Kimoto](#), [M. Yashima](#), [Y. Uchimoto](#), [M. Kakihana](#), [H. Kageyama](#), \*[K. Maeda](#), 他 10 名, Undoped Layered Perovskite Oxynitride Li<sub>2</sub>LaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with Visible Light. *Angew. Chem., Int. Ed. in press*.
42. ◎ ▲ R. Kuriki, [T. Yoshida](#), \*[K. Maeda](#), 他 7 名, Robust Binding between Carbon Nitride Nanosheets and a Binuclear Ruthenium(II) Complex Enabling Durable, Selective CO<sub>2</sub> Reduction under Visible Light in Aqueous Solution, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017, 56, 4867-4871. **Hot Paper、プレスリリース、新聞報道、海外ニュース系ウェブサイト多数紹介**
43. ◎ ▲ Y. Kakefuda, [H. Ogino](#), \*[T. Mori](#), 他 6 名, Thermal Conductivity of PrRh<sub>4.8</sub>B<sub>2</sub>, a Layered Boride Compound, *APL Mater.* 2017, 5, 126103-1-7.
44. ◎ ▲ \*[K. Maeda](#), [M. Kakihana](#), 他 6 名, Cobalt Oxide Nanoclusters on Rutile Titania as Bifunctional Units for Water Oxidation Catalysis and Visible-Light-Absorption: Understanding the Structure–Activity Relationship, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 6114-6122.
45. ◎ ▲ K. Wada, [A. Yamakata](#), \*[K. Maeda](#), 他 3 名, Interfacial Manipulation by Rutile TiO<sub>2</sub> Nanoparticles to Boost CO<sub>2</sub> Reduction into CO on a Metal-Complex/Semiconductor Hybrid Photocatalyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 23869-23877.
46. ◎ ▲ \*J. Xu, [J. Ueda](#), [S. Tanabe](#), Toward tunable and bright deep-red persistent luminescence of C<sup>3+</sup> in garnets, *J. Am. Ceram. Soc.* 2017, 100, 4033-4044. **JACerS 誌 Best Paper Award**
47. ◎ ▲ R.V. Rivera Virtudazo, Q. Guo, R. Wu, \*[T. Mori](#), An Alternative, Faster and Simpler Method for the Formation of Hierarchically Porous ZnO Particles and Their Thermoelectric Performance, *RSC Advances* 2017, 7, 31960-31968.
48. ◎ ▲ M. Okazaki, [Y. Uchimoto](#), [M. Kakihana](#), \*[K. Maeda](#), 他 4 名, Effects of SrTiO<sub>3</sub> support on visible-light water oxidation with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Dalton Trans.* 2017, 46, 16959-16966.
49. ◎ ▲ T. Onozuka, \*[A. Chikamatsu](#), [D. Sekiba](#), [T. Hasegawa](#), 他 6 名, Reversible Changes in Resistance of Perovskite Nickelate NdNiO<sub>3</sub> Thin Films Induced by Fluorine Substitution, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 10882-10887.
50. ◎ ▲ A. Nakada, [A. Yamakata](#), \*[K. Maeda](#), 他 8 名, Solar-driven Z-scheme Water Splitting Using Tantalum/nitrogen Co-doped Rutile Titania Nanorod as an Oxygen Evolution Photocatalyst, *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 11710-11719. **Emerging Investigators 2017 Issue**

<公募研究>

51. ◎ ▲ \*[S. Ida](#), [T. Ishihara](#), 他 10 名, Insights into the Role of Cocatalyst in Photocatalytic Hydrogen Evolution: Stabilizing an Intermediate Hydride Species, *Angew. Chem., Int. Ed.*, in press.
52. ▲ M.R.I.B. Misran, N. Nunotani, S. Tamura, \*[N. Imanaka](#), Novel Br<sup>-</sup> ion Conducting Solid Electrolyte Based on LaOBr, *J. Ceram. Soc. Jpn. in press*.
53. ◎ ▲ S. Kawamura, [S. Yin](#), [Y. Asakura](#), \*[T. Yui](#), 他 10 名, Preparation of Stable Silver Nanoparticles having Wide Red-to-Near Infrared Extinction, *Global Challenges*, 2018, 2, 1700105-1-8.
54. ◎ ▲ \*[K. Maeda](#), [K. Fujii](#), [S. Ida](#), [Y. Uchimoto](#), [M. Yashima](#), 他 6 名, New Precursor Route Using a Compositionally Flexible Layered Oxide and Nanosheets for Improved Nitrogen-Doping and Photocatalytic Activity, *ACS Appl. Energy Mater.* 2018, 1, 1743-1741.

他 176 篇



セラミックス特集号

## 【著書・総説 (38 篇)】

### 研究項目 A01

- ▲ \*[H. Kageyama](#), [K. Hayashi](#), [K. Maeda](#), J. P. Attfield, Z. Hiroi, J. M. Rondinelli, K. R. Poeppelmeier, Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions, *Nat. Commun.* 2018, 9, 772-1-15. **複合アニオンに関する世界初のレビュー**
- [M. Kobayashi](#), H. Kato, [M. Kakihana](#), Handbook of Sol-Gel Science and Technology, 2nd edition, *Springer International Publishing* 2016, 1-27.
- [H. Kageyama](#), [Y. Inaguma](#), [S. Ida](#), [R. Otani](#), 他多数, Hand Book of Solid State Chemistry, *Wiley VCH* 2017.

### 研究項目 A02

- 山本宗昭, [吉田朋子](#), “機能材料” シーエムシー出版, 2017, 37, 33-39.
- [桑原彰秀](#), [陰山洋](#), [荻野拓](#), [前田和彦](#), [小林亮](#), [垣花真人](#), [森孝雄](#), [小林玄器](#), [松石聡](#), [林克郎](#), [八島正知](#), 他 4 名, “特集 複合アニオン化合物が拓く新奇機能性材料開発” セラミックス, 52, 801-847 (2017). (班

員から 10 編の記事) **特集号**

#### 研究項目 A03

6. T. Oshima, M. Eguchi, [K. Maeda](#), Semiconductors for Photocatalysis, *Elsevier* 2017, 257-288.
  7. [T. Mori](#), Borides and Carbides”, in: Advanced Thermoelectrics: Materials, Contacts, Devices, and Systems, *CRC Press, Taylor and Francis*, 2018, 393-401.
- 他 22 篇

#### 【特許 (出願 7 件,取得 2 件)】

##### 研究項目 A01

1. [殷しゅう](#), 他 2 名 “カーボンドープ光触媒の製造方法” 特許第 6088244 号 (H29.2.10 特許取得、国内)

##### 研究項目 A02

2. [M. Yashima](#), [K. Fujii](#) 他 3 名 “Perovskite Related Compound” Patent No. US9656878 B2 (H29.3.23 特許取得、国外)

##### 研究項目 A03

3. [森孝雄](#), 他 1 名 “p 型熱電半導体、その製造方法及びそれを用いた熱電発電素子” 特願 2016-219958 (H28.11.10 特許出願、国内)

他 6 件

#### 【国際会議講演 (基調講演・招待講演のみ,192 件)】

##### 研究項目 A01

1. [\\*H. Kageyama](#), “Hydride Exchange Chemistry in Perovskite Oxides” *18th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-18)*, 基調講演, (H28. 9. 21, Oslo, Norway).
2. [\\*S. Yin](#), “Solvothetical Synthesis of Environmental Inorganic Functional Nanomaterials and their Applications,” *2nd ISCPFM 2017*, 基調講演, (H29.11.7 Bali, Indonesia).

##### 研究項目 A02

3. [\\*M. Yashima](#), “Structure, diffusion path and design of novel oxide-ion conductors” *14th International Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA 2016)*, 基調講演, (H28.12.5 Vietnam).

##### 研究項目 A03

4. [\\*S. Tanabe](#), “Rare-earth Doped Glasses and Phosphors for Telecommunication and Lighting” *7th Int'l Workshop on Photoluminescence in Rare Earths (PRE'17)*, 基調講演, (H29. 11. 30, Rome, Italy).
5. [\\*K. Maeda](#), “New materials designed for artificial photosynthesis” *Workshop on New Absorbers & Future Materials*, 基調講演, (H30. 3. 12, Justus-Liebig-University, Germany).

他 187 件

#### 【国内講演、学会発表 (基調講演・招待講演のみ, 129 件)】

##### 研究項目 A01

1. [\\*殷しゅう](#), “ソルボサーマル反応場による赤外応答機能材料の創製と応用” *日本金属学会 2017 年春季(第 160 回)大会*, 基調講演, (H29.3.16 首都大学東京).

##### 研究項目 A02

2. [\\*林克郎](#), “マイエナイト結晶を起点とした活性アニオンの評価と機能発現” *日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム*, 基調講演, (H29.9.19 神戸大学).

##### 研究項目 A03

3. [\\*内本喜晴](#), “多電子移動電極を用いた 高エネルギー密度二次電池の開発” *日第 84 回電気化学会*, 基調講演, (H29.3.25 首都大学東京).

他 126 件

ホームページ: <https://www.mixed-anion.jp/>



領域ホームページ <https://www.mixed-anion.jp>

#### 【メディア報道 (54 件)】

1. H28.12 [陰山 \(領域代表\)](#) ら “重金属を固体中で選択的に吸収する材料の発見” 京都大学プレスリリース、京都新聞、MBS ニュース (毎日放送)、あさチャン! (TBS テレビ)、鉄鋼新聞、科学新聞 (9 件)
2. H29.3 [松石 \(A03 分担\)](#) ら “ICSD and Material Research” FIZ Karlsruhe web site (1 件)
3. H29.6 [前田 \(A03 代表\)](#) ら “新開発の光触媒で CO<sub>2</sub> を高効率に再資源化” 東京工業大学プレスリリース、日経産業新聞、日刊工業新聞、読売新聞、科学新聞、WN.com、SicenceDaily 等 (18 件うち 11 件が国際報道)

- H29.10 [八島 \(A02 分担\)](#) から“新型の酸化物イオン伝導体である新物質 SrYbInO<sub>4</sub> を発見”東京工業大学プレスリリース、日本経済新聞、化学工業日報、科学新聞 (4 件)
- H29.11 [山本 \(A02 分担\)](#)・[陰山 \(領域代表\)](#) から“負電荷をもつ水素の新たな性質を発見”京都大学プレスリリース、日本経済新聞、京都新聞、日刊工業新聞 (4 件)

他 18 件



TBS テレビで複合アニオン化合物が報道

### 【主催シンポ等 (主催 39 件, 共催・企画 38 件, うち国際 41 件)】

#### 主催イベント

- 第 1-5 回公開シンポジウム (H28.8.29 京都大学、H28.10.24 産総研、H29.5.29 九州大学、H29.8.7 東北大学、H30.1.26 東北大学)
- 第 1-3 回若手スクール (H29.5.29 九州大学、H29.8.7 東北大学、H30.1.26 東北大学)
- [陰山 \(領域代表\)](#)、[八島 \(A02 分担\)](#)、[前田 \(A03 代表\)](#)、Prof. M. A. Hayward らにより各地で「複合アニオン」レクチャーツアーを実施 (ユニバーシティカレッジロンドン、エジンバラ大学、マドリード・コンプルテンセ大学、クイーンランド大学、など 18 件)

他 13 件

#### 共催・企画イベント

- 国際ワークショップ "Solid-state chemistry for oxide and mixed-anion systems" (H28.12.6-8 京都大学)
- The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design (ISEPD2017), Special Session S "Mixed Anion"(H29.2.18-19 沖縄自治会館)
- 9th International Symposium on Nitrides & 5th International Symposium on SiAlONs and Non-oxides (ISNT2017&ISSNOX5) (H29.8.29-30 北海道大学)
- 第 6 回豊田理研国際ワークショップ(H29.11.10-12 トヨタ産業技術記念館)

他 34 件

### 【アウトリーチ活動 (312 件)】

- H28.9.30 “第 4 回理工系女性研究者シンポジウム『理工系の働き方』” [稲田 \(A02 分担\)](#) が九州大学伊都キャンパスにおいて第 4 回理工系女性研究者シンポジウム『理工系の働き方』を開催し、3 人の女性研究者による講演とスイーツセミナーを行った (大学生 23 人、一般 27 人の参加)。
- H28.11.10 “JST さくらサイエンス・インド・ベトナム高校生研究室見学” JST さくらサイエンスプランでインド・ベトナムの高校生が[長谷川 \(A03 分担\)](#) の研究室を訪問、見学。(インド・ベトナムの高校生 36 名参加)。
- H29.7.28-29 “KID's のための SUPER SCIENCE”[山本 \(A02 分担\)](#) と学生四名が、出雲科学館にて超伝導の模擬実験を二日間行った (中学生約 500 名参加)。参加学生 4 名はこの高大接続の活動が認められ、[京都大学工学研究科長賞](#)を受賞した。
- H29.8.10 “ひらめき☆ときめきサイエンス” [是津 \(A01 公募\)](#) が信州大学にて “水をキレイにする化学” という題目で、体験実習を行った (小中高校生あわせて、48 名参加)。
- H29.9.30 “京都大学アカデミックデイ 2017” [内本 \(A03 分担\)](#)・[野田 \(A02 分担\)](#)・[陰山 \(領域代表\)](#)・[山本 \(A02 分担\)](#) が複合アニオン研究を一般に向けて紹介し、参加者アンケートの結果「熱い賞」を得た。
- H29.10.7-8 “片平まつり 2017” [殷 \(A01 分担\)](#)・[垣花 \(A01 分担\)](#) が「光のふしぎ」と題して来場者参加体験型の出展を行うと共に、複合アニオンによる光機能性創出について展示を行った。(小中学生及び一般参加者延べ 5000 人来場)。
- H29.10.31 “アカデミックオープンカフェ” [吉田 \(A02 分担\)](#) が大阪市立大学にて一般公開型のオープンカフェ研究発表を行った。(43 名の参加)

他 305 件



a. シンポジウム参加者の声 (1). b. 超伝導実験 (3). c. 複合アニオンの紹介 (4). d. 参加体験型の出展 (5)

## 6. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況（2 ページ以内）

領域内の計画研究及び公募研究を含んだ研究組織と領域において設定している各研究項目との関係を記述し、研究組織間の連携状況について組織図や図表などを用いて具体的かつ明確に記述してください。

総括班の積極的な呼びかけによって、それぞれの班（研究項目）内と班間連携は、どんどんと加速し、強化されている。その理由としては、全員に対し、研究の進捗状況（新しい連携を含む）の事務局への提出を毎月課していること、その情報を領域全体で速やかに共有し、さらに総括班を中心に適宜アドバイスを与えるなど活性化させているからである。この定常の活動に加え、領域運営の会議では、「学理構築」を念頭においた「共同研究の推進」を第一に掲げている。下に示す表の数字は新学術発足して以来の各計画研究者の領域内の共同研究プロジェクト数である。ただし、スペースの都合上、公募研究者は各班での総数とし、連携研究者は省略した。計画研究者の平均 50.3 件の共同研究がある。公募研究者は平均 18.1 件の共同研究がある。（数独のように太枠でみたとき）非対角要素が班間の連携を意味するが、班内だけでなく班間連携も進んでいることが本新学術の特徴である。また、メンバー間の共著論文の数は色で表記したが、共著論文が順調にはじめており、時とともに増えている（ここでも連携研究者は含めてない）。3 名以上の共著論文も多いことも特徴である。連携研究者（各班でそれぞれ 4、6、7 人）を含めた共著論文数は、A1-A2 で 20 (2) 件、A1-A3 で 10 (3) 件、A2-A3 で 7 (2) 件、A1-A2-A3 で 9 (1) 件である（括弧内の数字は投稿中の論文数）。これらの多くは領域がはじまってから立ちあげた研究であり、したがって論文数は今後加速的に増えていくのは間違いない。

各計画研究者（連携除く）と公募研究者の共同研究数と共著論文数をそれぞれ数字、色で示した。班内だけでなく班間の連携が進んでいることを表している。

	A1								A2								A3								共同研究のべ数				
	計画							公募	計画							公募	計画							公募					
	A1-1	A1-2	A1-3	A1-4	A1-5	A1-6	A1-7		A2-1	A2-2	A2-3	A2-4	A2-5	A2-6	A2-7		A2-8	A3-1	A3-2	A3-3	A3-4	A3-5	A3-6			A3-7			
A1	計画 A1-1	1	0	6	4	2	3	7	0	0	0	0	12	0	0	4	13	0	0	0	0	3	4	0	6	65			
	計画 A1-2		1	4	3	2	4	5	1	2	1	3	3	0	2	0	5	3	1	0	0	3	0	0	0	44			
	計画 A1-3			0	0	3	6	0	0	0	1	2	0	0	2	2	3	1	2	0	0	0	2	0	3	28			
	計画 A1-4					2	3	3	2	0	1	0	0	0	2	2	18	2	0	2	0	2	0	0	0	51			
	計画 A1-5						3	1	15	2	3	2	5	6	1	1	45	16	4	7	0	0	5	6	1	139			
	計画 A1-6							2	4	1	0	2	2	2	0	2	2	6	0	2	0	0	2	1	0	1	42		
	計画 A1-7								10	0	0	0	0	2	2	3	3	3	0	1	0	0	2	0	1	0	46		
	公募									5	2	4	0	4	11	2	3	5	7	9	5	0	0	0	0	2	1	14	117
A2	計画 A2-1											4	3	4	11	4	10	2	3	0	0	0	1	1	0	1	2	52	
	計画 A2-2												2	0	2	0	0	4	3	5	0	2	0	0	2	0	0	34	
	計画 A2-3													0	4	2	0	2	3	2	2	0	0	0	0	0	0	30	
	計画 A2-4														3	2	2	8	2	2	2	2	1	0	1	0	1	5	49
	計画 A2-5																												89
	計画 A2-6																												36
	計画 A2-7																												37
	計画 A2-8																												126
公募																												113	
A3	計画 A3-1																											64	
	計画 A3-2																											57	
	計画 A3-3																											23	
	計画 A3-4																											5	
	計画 A3-5																											39	
	計画 A3-6																											40	
	計画 A3-7																											11	
	公募																											95	

**共著論文**

色	数
白	0
黄	1
緑	2
青	3
赤	4
紫	5
黒	6-10
茶	11-15
灰	16-20
金	≥21

A01 合成班 (A1-1~A1-7)  
荻野, 垣花, 股, 本郷, 陰山, 稲熊, 鱒淵  
A02 解析班 (A2-2~A2-8)  
林, 木本, 吉田, 野田, 八島, 桑原, 稲田, 山本  
A03 機能班 (A3-1~A3-7)  
前田, 内本, 長谷川, 牛山, 田部, 森, 松石

### 計画研究 A01 荻野(合成班)

A01 のミッションは複合アニオン化合物の新物質開発であり、構造・組成・配位状態解析を A02 と、機能開拓を A03 と共同で進めている。A02 八島、山本及び A02 公募南部らにより、合成した新物質を単結晶・放射光・中性子回で速やかに結晶構造、磁気構造解析を行える環境が整備されており、酸窒化物・酸水素化物・酸ハロゲン化物を中心に、多数の新規複合アニオン化合物の構造解析に成功している。また A02 野田・桑原らにより、固体 NMR による *cis-trans* 配位の解析や選択性の理論予測

にも成功した。また A03 との連携により合成した物質の機能を評価できる体制も確立しており、酸ハロゲン化物の光触媒特性 (A03 前田・連携阿部)、酸窒化物の発光特性 (A03 田部)、層状化合物のイオン吸着特性 (A03 内本)、熱電特性 (A03 森) などの成果が挙げられている。公募研究では、酸窒化物・酸ハロゲン化物の研究を加速するために新たに研究者を加えた他、酸水酸化物や錯体などの新しい物質系、単結晶作製技術など、計画研究で欠けていた研究分野を補完した。既に位酸窒化物反応過程解析や、酸ハロゲン化物新物質合成、酸塩化物単結晶作製など多数の成果が挙げられている。

#### 計画研究 A02 林(解析班)

A02 のミッションは、独自の研究様式を要する複合アニオン化合物の評価に対応するため、専門家が連携した複合アニオン化合物の構造状態評価体制を構築し、複合アニオン化合物特有の課題を解決し、A01 合成班、A03 機能班へフィードバックする事にある。単結晶 X 線解析装置の運用体制と、国内外の中性子回折施設での計測、共同計測、依頼計測、解析の実施と学生を含む指導体制も構築してきた。A01・垣花との共同による酸窒化物系蛍光体の構造解析などをはじめ、班内・班外を含む極めて多数の物質系の共同研究による計測と解析を進めている。公募によっても構造解析の研究者を招き、一層の充実した体制を構築するとともに、より高度な構造解析へ展開している。A02 公募・南部は、A01 公募・岡の合成した新奇な相転移を伴う酸フッ化物の中性子回折により、磁気構造を群論的手法で決定したほか、O-F 識別にも成功している。理論計算では、構造安定性、電子構造、熱力学的安定性評価に加えて、機械学習法を用いたアプローチを加えている。A02 分担の山本を中心に解析された新規の酸水素化物  $\text{BaVO}_{3-x}\text{H}_x$  の配位多面体中の H の配置幾何について、A02 分担・桑原は機会学習法を用いて網羅的に調べることによって、H の配位幾何を好む事を明らかにした。また、 $\text{BaTiO}_{1-x}\text{N}_x$  系、 $\text{BaTiO}_{1-x}(\text{OH})_x$  系など、理論計算との共同による *cis-trans* 幾何の決定など、本申請課題の局所幾何の評価に関する方法論を開拓している。理論解析によって得られた共同研究成果は、バナジウム酸水素化物の特異的な電子状態、層状複合アニオン化合物における熱電性能、光触媒特性に影響を及ぼす  $\text{TiO}_2$  系多形の欠陥バンド図ラインナップの構築など多岐にわたる。また、A02 公募・前園によって、実験グループへの計算技術移転を試行した、複合アニオン物質の電子状態計算教育の展開をおこなっており、ワークショップ、実習、共同研究、出張、遠隔計算を実施することで、多数の成果を上げている。

#### 計画研究 A03 前田(機能班)

A03 のミッションは複合アニオン化合物の機能創出にあるため、機能発現に資する新材料の創出、機能発現機構の理解のための解析という観点で、A01、A02 計画、公募メンバーと積極的な連携を行った。A03 主導で開発し機能発現研究が先行していた材料群、新物質の精密構造解析を A02 と合同で行うことで、より精度の高いデータの取得にも成功した。例えば、計画・田部が開発した  $\text{Ce}^{3+}$  添加部分窒化ガーネット蛍光体において、A02 分担・八島との班間連携による中性子回折測定結果から窒素配位の直接的証拠を得た。また、前田が開発した酸窒化物光触媒の精密構造解析を A02 分担の八島、吉田、木本らと共同で行い、複数の論文を共同で発表した (*Angew. Chem.* 2017、*ACS Appl. Energy Mater.* 2018 など)。A03 のミッションには、A01、A02 班で開発された新物質の新規機能発現も含んでいる。代表例として、A01 公募・岡が開発した酸フッ化物  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5.4\text{F}_{1.2}$  の特異的な光学特性を見出し、水分解や二酸化炭素還元の有効な光触媒となることを共同で明らかとした (*J. Am. Chem. Soc.* 2018)。また、A02 分担・八島が開発した  $(\text{BaTaO}_2\text{N})_{1-x}(\text{SrWO}_2\text{N})_x$  固溶体が可視光応答型光触媒となることを見出した (*Dalton Trans.* 2017)。これら以外にも A03 が大きく関与した共同研究が多数進行中であり、「複合アニオン化合物の機能創出」という役割を通じた班間の連携は順調に進展している。

## 7. 若手研究者の育成に係る取組状況（1 ページ以内）

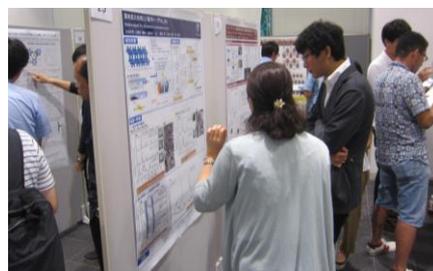
領域内の若手研究者の育成に係る取組状況について記述してください。

### 【班内・班間留学制度】

本領域では、無機材料科学が物質系や応用分野により細分化・縦割り化されている現状を複合アニオンというキーワードのもと、学会の枠を超えた研究チームからなる分野を横断して活躍する人材の育成を目標としている。そのような人材育成のために班内・班間で中長期に渡り学生やポスドクといった若手が分野の異なる研究室で研鑽を積める留学制度を設けた。これまでに班内では 26 人、班間では 33 人が利用し、利用者数は増加傾向にあり運営も軌道に乗り始めた。

### 【若手育成スクール】

若手研究者・学生のために若手育成スクールを 3 回開催した。各回のトピックスは、「複合アニオン系の合成」、「複合アニオン系の機能」、「数値計算」である。講演資料の一部をウェブ公開し、領域内関係者が誰でもアクセスできるようにした。シニア研究者による講演会に加えて、若手が発表と討論をする場としてポスター発表会と討論会を設け、ディスカッションを通して若手同士が研究計画をまとめ提案するコンペも開催した。それぞれポスター賞と研究企画賞を設けて表彰した（各 10 件、7 件（14 人））。ここで提案された企画の一部は、実際の研究テーマとなっている。例えば、A03 代表・前田の D2 学生（当時）は、新規層状酸窒化物を総括班購入の高圧合成装置を用いて合成し、それを同じく総括班購入の単結晶 X 線構造解析装置で精密構造解析するテーマを立ち上げた。そして現在までに、いくつかの新規層状酸窒化物の合成に成功している。



若手育成スクールでの討論（上段）とポスターを使った議論の様子（下段）

### 【理論指導：実験家への技術移転】

本領域では、実験系の若手に対して、領域内の理論家が、密度汎関数法や第一原理フォノン計算などの実務指導を継続的に行っている。学生 15 名とポスドク 1 名が、理論系研究室の訪問や国内外の関連理論スクールへの参加を通じて、理論指導を受けている。受講者は、計算実務に最低限必要となる理論教程を学ぶだけでなく、実際に手を動かしながら協働先の計算機利用に習熟する。実践編として、CASTEP や VASP などの汎用的な第一原理計算ソフトウェアを利用したハンズオンチュートリアルに取り組む。受講後も、理論家の指導の下、協働先の計算環境を遠隔利用し、実験の隙間時間に理論計算を実施していく。この取り組みは功を奏し、理論計算の初心者が原著論文掲載レベルの結果を独力で計算するまでに成長している。実際、出版済の原著論文で実験研究者の手によるものは 4 報に及び、現在も、1 報が投稿中、4 報が執筆中となっている。

### 【若手研究者の受賞・昇進状況】

前園准教授（公募）が北陸先端大学の教授に、稲田助教（計画）と本郷助教（計画）、小林特定准教授（公募）がそれぞれ准教授に昇進した。学術振興会特別研究員（D1-D3, PD）採択が計画班 13 名、公募班 5 名である。また、平成 28 年度に表彰は 5 件、学生発表賞は 16 件、平成 29 年度は表彰が 4 件、学生発表賞が 69 件である。



第 10 回物性科学領域横断研究会の受賞の様子（M2 加藤：A03 内本）

## 8. 研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）（1 ページ以内）

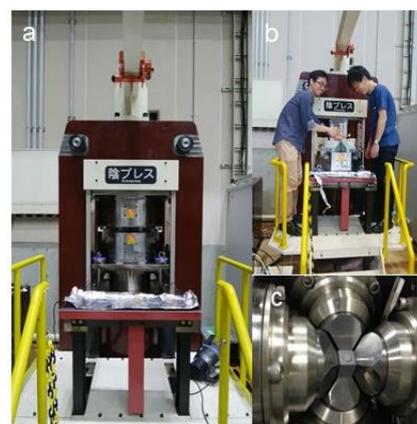
領域研究を行う上で設備等（研究領域内で共有する設備・装置の購入・開発・運用・実験資料・資材の提供など）の活用状況や研究費の効果的使用について総括班研究課題の活動状況と併せて記述してください。

以下に総括班で導入した大型設備の活用状況を記述する。

総括班では、平成 29 年 3 月末に「超高压合成装置」（株式会社シーティーファクトリー製 マルチアンビル型高压装置 1000 トンプレス）を導入し、圧力・温度の調整、試運転等を行い、同年 5 月下旬から実際の運用が開始された。領域内の多くの研究者（計画研究 8 グループ、公募 3 グループ）が利用しており、新規物質探索の強力な武器として利用されている。A01 が中心であるが、A02、A03 からの利用も増えてきている。班内班間留学を利用して、領域内の多くの学生や若手研究者が超高压合成の技術と考え方を学んだ。同装置（通称：IMPRESS（陰プレス））運用開始から一年弱で 150 回以上の試料合成が行われ、すでに 20 種類以上の新物質が合成された。当装置を利用した論文も出版されており、平成 30 年 5 月現在 3 報の論文（*Chem. Mater.* 2018, *Inorg. Chem.* 2018, *Chem. Lett.* 2018）が出版されるなど、着実に実績をあげており、後半は、一層増える見込みである。また、この 4 月に大量合成のセットアップも完了し、中性子回折測定用の試料合成など、共同設備としての利用範囲が広がる予定である。また、アウトリーチ活動としても活用している。昨年 7 月に、奈良県東大寺学園の中学 3 年生 5 名、10 月には島根県出雲高等学校の 1 年生 4 名に対し、「複合アニオン化合物ができるか?!」というテーマでこの装置を使って新物質合成にチャレンジしてもらった。結果は不発だったが、新物質開発の魅力を伝えることができた。

また、平成 29 年 3 月に「微小結晶用単結晶 X 線回折装置」（株式会社リガク製 XtaLAB Pro）を導入し、同 4 月から実際の運用を開始した。これまでに、計画研究 11 グループ・公募研究 2 グループが利用し、45 組成以上の化合物について総計 180 以上の測定を実施しており、複合アニオン化合物の構造を明らかにする強力なツールとして積極的に活用されている。領域内の多くの学生や若手研究者も班内班間留学を利用して、単結晶 X 線回折測定・解析法を学んだ。当装置を利用した論文も出版（平成 30 年 5 月現在 *Inorg. Chem.* 2018, *J. Mater. Chem. A* 2018, *J. Electrochem. Soc.* 2017 など 5 報、投稿中 2 報）されており、着実に実績があがっている。後半は、一層利用回数が増える見込みである。本年 1 月には測定環境も配備し、複合アニオン材料の構造を低温から高温まで調べることが可能になったため共同設備としての利用範囲が広がると期待される。さらに現在、当装置を利用した電子密度解析法の確立を目指しており、複合アニオン化合物における化学結合の詳細を明らかにする手法として学理構築を目指す予定である。また、「X 線で逆さの世界を観てみよう」というテーマでアウトリーチ活動を行う予定である。

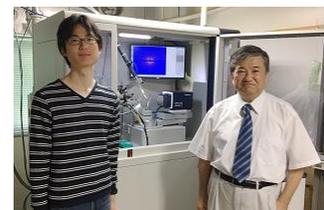
申請時には、これらの大型装置が納入された東工大、京大に加え、東北大、産総研・物材機構、九州大を拠点化し、関連メンバーに装置を開放することにしていたが、発足してから領域全体として解放することにしたため、各計画研究、公募研究で購入した装置だけでなく、各研究者所有の多くの装置が共有されており、複合アニオンの達成に向けて活かされている。



a. 超高压合成装置「陰プレス」、b. 班間留学 (A03 前田 G・D2 学生)、c. 高压試料のアセンブリー



高校生と実験内容を議論する様子



単結晶 X 線装置の共同利用

## 9. 総括班評価者による評価（2 ページ以内）

総括班評価者による評価体制や研究領域に対する評価コメントを記述してください。

上田寛先生（東京大学名誉教授、元豊田理研フェロー）、吉川信一先生（北海道大学名誉教授）、堂免一成先生（東京大学／信州大学教授）、幾原雄一先生（東京大学教授）、武田保雄先生（三重大学名誉教授）、Kenneth R. Poepfelmeier 先生（米国ノースウェスタン大学教授）に総括班評価者になっていただいた。領域の報告会、総括班会議、国内・国際会議などの内容に基づき、各評価者の評価を以下に記す。

### 堂免一成先生による研究領域に対する評価コメント

本領域では、日本の研究者が中心となって見出してきた複合アニオン材料の科学を飛躍的に発展させることを目的に、合成、解析、機能評価を担う各分野の有力研究者を配しスタートした。領域代表と班長（計画研究代表）のリーダーシップのもと約 2 年弱の取組みで従前には事例のなかった共同研究が数多く立ち上がり、それに伴う優れた成果が得られてきている。このことは、報告された十分な量の論文数だけでなく、幾つかの新規合成法の開発や物性の発見からも判断できる。これらの成果の多くは合成、解析、機能の各班の有機的連携により達成されたもので、本領域の取り組みが順調に行われていると評価できる。具体的には光触媒、電池、蛍光体などにおいて興味深い特性をもつ新物質・新材料がいくつか生み出されている。今後の課題としては、これまでに順調に開発されてきた材料をベースに社会的にもインパクトのある有望な機能をもつ材料開発へつなげることであろう。現在エネルギー問題や環境問題等、世界的に極めて困難な問題に直面している。今後は新材料探索だけでなく、いくつかの有望な材料をより深く研究することで個別の機能材料のサイエンスを深化させるだけでなく、各分野において真に有用な高性能材料が複合アニオン化合物群から生み出されることに期待したい。

### 幾原雄一先生による研究領域に対する評価コメント

本領域は、ポテンシャルのある若手が運営の中心となって、新しい物質科学を切り拓き、新学術分野の確立を目的とし推進されている。各計画班は新進気鋭の若手研究者が中心となっているが、これに確固たる研究基盤を持つ多様な領域のベテラン研究者を同メンバーや公募班として加えることで、全体として学際的で厚みのある構成となっており高く評価できる。また、無限ともいえる物質群に効率的・効果的に対応するために、特定のアプローチではなく、合成、解析、機能という分野を高い次元で有機的に連結し、新分野としての「複合アニオン化合物」という概念を提唱している。これによって、まず分野ごとの課題が設定されるとともに、研究室などの研究グループ単位の枠を取り払った共同研究も効果的に進められており、既に多くの成果が得られていることは高く評価できる。一方、無数の物質創成の可能性は示唆されるとしても、機能特性において突出した革新的材料を創出することは容易ではない。今後、領域メンバーがさらに一丸となって同課題に取り組み、「複合アニオン化合物」の学理構築と共に革新材料の創出という困難ではあるがインパクトのある成果にむけての展開を期待する。

### 上田寛先生による研究領域に対する評価コメント

従来の材料科学における主役は金属イオンで陰イオンはどちらかというと黒子的存在だった。本領域は、陰イオン、特に複数の陰イオン系に焦点をあて、新物質の創成と新機能の開発を目指すもので、非常に挑戦的かつ魅力的なプロジェクトである。どのような切り口で挑むのか興味をもって評価に携わってきた。中間評価を迎える段階で、合成、解析、機能すべてにおいて続々と研究成果が出ている。困難な課題に挑戦していることを考慮すると、上々の折り返し点と評価する。本領域は、固体物理、固体化学、触媒やセンサーなどの材料科学、構造、理論など多彩な分野の研究者が混合（Mixed）していて、それらが有機的に連携して複合（Mixed）アニオン化合物の創製、新機能の開発を行い、複合アニオン物質の新しい学理の構築を目指している。これはまさに、“Mixed Is Different”の新世界の創出を意味する。それには一層の新物質の創成と制御法や顕著な機能の開発、複合アニオン物質をまとめる新概念の創出が鍵となる。“Mixed Is Different”の新世界実現に向けて後半の取り組みに大いに期待する。

### 吉川信一先生による研究領域に対する評価コメント

本領域「複合アニオン」は、無機固体化学および無機材料化学の真骨頂に迫るものと期待して評価に

携わってきた。多くの酸化物が電子材料、セラミックス、触媒などの無機材料として既に大きな市場を持つが、我が国がリードし続けるには、更に高い機能性を持つ化合物や物質を発見し材料化することが必須である。しかし、様々な陽イオンの複合化により新物質探索が進められてきたものの、既に研究の進展に限りが見え始めている。この現状を踏まえ、酸化物をベースとした複合アニオン化合物には、より幅広い可能性と固有の機能性を期待できる。新しい機能性を持つ新化合物の報告は、多方面からの注目を集める。しかし解析や評価に優れた研究者は世界中に多数いるものの、真に新しい化合物を創製できる研究者は限られている。“All or nothing”になりがちで、営利企業はもとより学生を指導する大学教員にもリスクが高々元素置換や固溶体作製が関の山になり易い。本領域では合成、解析、機能の3班に分かれ、それぞれ得意な専門分野を生かして複合アニオン化合物に取り組んでいる。本領域に所属する他研究室の学生達にも、新合成法として酸窒化物の合成や錯体重合法を指導して合成のトライアル数を増やしており、新化合物が出現し始めている。また解析および機能評価においても、酸化物とは研究手法が異なるところから、複合アニオン化合物に固有な解析評価法も次第に生み出されてきている。目を見張るくらい多数の共同研究が、上記3グループ間で自発的に始まり研究成果が挙がっている。しかし本領域はまだ端緒についたばかりであり、これらの共同研究をもとに複合アニオン化合物ならではの優れた新機能性を生み出すには、更なる努力と中間評価後の2年の時間と研究投資が必要と考える。

#### 武田保雄先生による研究領域に対する評価コメント

複合カチオンの物質は数多く合成されており、複合イオン効果と見られる機能変化も多く知られている。それに引き替え、複合アニオン化合物は合成が難しく、それ故、複合アニオン化により機能が飛躍的に変化する物質群を見いだすのは困難である。これが材料化学に携わる研究者の常識的な判断であろう。そんな中、本領域が開始され、2年間で多くの成果が生まれたのは注目に値する。多彩な参加メンバーによる「複合アニオン」プロジェクトが起爆剤となって大きく花開いた。本領域を立ち上げた陰山代表らの努力を高く評価したい。特に分野横断型の共同研究推進の取り組みが評価される。得られた物質が解析班や機能班による構造解析や理論計算、機能評価のサポートを受け、合成班にフィードバックされるシステムは素晴らしい。もちろん性格の異なるアニオンを複合化した物質創成には今後も多くの困難が伴うと思われる。ましてや、それに特別な機能を持たせるのは容易ではない。解析班や機能班それぞれの立場から浮かび上がる新たな可能性のある物質候補を合成班に積極的に提案されることを期待する。研究成果を個別に評価するスペースがないが、高圧装置をうまく使った合成、解析班や機能班が関与して物質設計まで踏み込み、複合アニオン効果を印象的に示した層状酸ハライドの光触媒の研究は特に興味深い。性格の大きく異なるアニオンを一つの構造内に取り込んだ複合アニオンを合成するには、一工夫も二工夫も必要であろう。多重合成法の開発（高圧合成・トポケミカル反応・電気化学反応・高活性前駆体利用など）など、「材料化学屋」の腕の見せ所である。多様な方法を編み出し、「複合アニオン」創出ばかりでなく、広く材料創成に有効な手法を編み出してほしい。

#### Kenneth R. Poeppelmeier 先生による研究領域に対する評価コメント

The vision of the MEXT Mixed-anion project is to discover new disruptive materials that will redefine traditional structure-property paradigms. For example, the oxy-pnictides are particularly dramatic examples of an extraordinary property, superconductivity, emerging in materials not readily predicted. Such behavior arises because compounds with two or more anionic species (mixed anion *materials*) are proximate to the ionocovalent bonding boundary provided by the polarizable oxide anion. The MEXT Mixed-Anion research center has world-class research teams and over 50 publications at this time that reflect this ‘design’ strategy covering synthesis, characterization and “functions”. Often these new and different properties, when compared to their homoanionic analogs, challenge the scientific *status quo* and provide new insight into fundamental scientific structure –property relationships.

## 10. 今後の研究領域の推進方策（2ページ以内）

今後どのように領域研究を推進していく予定であるか、研究領域の推進方策について記述してください。また、領域研究を推進する上での問題点がある場合は、その問題点と今後の対応策についても記述してください。また、目標達成に向け、不足していると考えているスキルを有する研究者の公募研究での重点的な補充や国内外の研究者との連携による組織の強化についても記述してください。

本領域がスタートしてから、わずか一年半の間に、複合アニオン化合物に関する知見が、多くの共同研究者を巻き込んだかたちで、かつ、多様な分野にまたがる融合研究のかたちとして進められてきた。中間審査後の次のフェーズでは、個々の研究を更に進めブレークスルーを目指すとともに、得られた整理・統合し、「複合アニオン化合物の物理と化学」の学理を構築する。本領域の研究体制は必然的に連携を推進するものであるが各班の大きな目標、および現状での問題点とその方策は以下の通りである。

A01 班では、酸窒化物での新規作製プロセスの開発、及び酸水素化物・酸窒化物・酸ハロゲン化物については、ペロブスカイト構造の物質を中心に多数の物質・機能を見出しており、ほぼ当初計画通りに研究が推移している。また、A02 の固体 NMR による配位状態解析、XAFS による反応過程解析や、A03 との共同による触媒、蛍光、イオン導電性、熱電など各機能性の評価も順調に進んでいる。今後はこれらの研究を着実に進めると共に以下の研究に焦点を当てていく。

- ・ **新物質開発**：パイロクロア・スピネル等の非ペロブスカイト系構造の化合物の探索、三種アニオン混合系などより高次元系の開発、錯体・有機無機ハイブリッド化合物など無機化合物の範疇を超えた系への展開
- ・ **計算科学の活用**：遺伝的アルゴリズム等による安定構造の理論予測、及びこれまでに見出したバンドギャップ制御指針を活用した機能性材料開発
- ・ **酸窒化物新合成法の活用**：アニオン組成・配位の精密制御、機能性酸窒化物の大量合成
- ・ **多重合成法の開発**：高圧合成・トポケミカル反応・電気化学反応・高活性前駆体利用などを組み合わせ、複合アニオン化合物新合成プロセスの開発

研究の推進に当たっては、有機無機ハイブリッド化合物などの非無機系化合物、遺伝的アルゴリズム等の研究体制を拡充する必要がある、これらに精通した研究者を公募研究や研究協力者の追加で補っていく予定である。

A02 班では、当初計画「複合アニオンを視る」でのキーワードであった、各種観測法の複合利用によるアニオン識別、アニオン配位幾何の観測、化学結合を視るといったテーマはこれまでの研究期間で着実に実行できており、また後半の発展と位置付けた、アニオン種の動的導入、放出過程の観測、アニオン多元系、薄膜・表面・非晶質の評価に前倒しに展開しており、着実に研究が進んでいる。今後 A02 班での複合解析体制を主軸としながら焦点を当てていくアプローチは以下のとおりである。

- ・ **イオン・ダイナミクスの可視化**：アニオンイオン伝導など動的過程のその場計測と理論解析
- ・ **オペランド計測と分光データ解析**：EELS, XAFS 等分光法のその場計測を含む複合アニオン解析問題の解決と理論解析、独自開発測定系の確立
- ・ **局所配位構造の相関**：局所配位幾何解析の高度化とそれらの相関のある無秩序状態の観測評価
- ・ **未踏領域開拓**：結晶を超えた系での解析：薄膜・表面・非晶質、低次元物質、錯体超分子、無機有機ハイブリッド

より多様な計算科学との共同が重要であると認識され、連携・公募研究者と合わせ 4 名の計算科学担当研究者と海外協力研究者 P. V. Sushko 博士 (PNNL, USA) に加え、NMR 解析、Random Search 法を開発した C. Picard 教授 (Cambridge, UK) に海外連携研究者として参画いただく。

A03 班では、各班員の予備的知見と専門物質系を元に研究を開始し連携を強化するという研究開始当初の方策が的中し、現在では班内はもちろん班間も含めた分野横断的な研究組織が完成している。平成 30 年度以降はこの体制を維持しつつも、顕著な成果が挙げられている酸窒化物（光触媒、光電極、電池材料、蛍光体、熱電材料へ応用）、酸水素化物（蛍光体、磁性体、超伝導体へ応用）、酸フッ化物（光触媒へ応用）を重点に研究を進める。具体的には、A02 班との協働で機能発現に本質的に寄与する因子をアニオンの視点から理解し、それを元にして A01 班と連携して高性能・高機能材料の創出に繋げる。これにより、複合アニオン化合物の物理化学的特性と機能の関係を明らかとする。また効率的な研究推進を継続するため、平成 30 年度から異動により分担を外れることとなった牛山と専門分野の近い理論系の研究者、特に表面反応モデリングや分子動力学を手掛ける研究者を平成 31～32 年度の公募研究により補充したいと考えている。平成 29 年度 3 月からは、小笠原一禎教授（関西学院大学）を連携研究者として加え、計画研究にご協力を仰ぐこととした。

この他、重要と考えていることをピックアップした。

**海外研究者との連携強化：**相関無秩序（Correlated disorder）状態を Pair Distribution Function（PDF）解析や Reverse Monte Carlo（RMC）解析など最先端の構造解析技術をもつ欧米の研究者との連携が重要であると考えている。国際活動支援班のハブ拠点研究者とのネットワークを活用したい。また本領域研究を追従するように欧米で複合アニオン化合物の大型プロジェクトがここ半年以内に立ち上がっている。その一つである「*Design of Mixed Anion Inorganic Semiconductors for Energy Conversion (DISCOVER)*」（2018-2023, €1,500,0000）の代表である David Scanlon 教授（UCL）とは、会議の運営や共同研究など協力体制をとることで合意を得ている。例えば、来年度の林（A02 代表）が主体となって運営する国際会議の複合アニオンセッションは共催とする予定である。米国でも、外部評価者の Kenneth Poeppelmeier ら Northwestern 大 8 名の PI による複合アニオン化合物の合成プロジェクト「*Functional Heteroanionic Materials via the Science of Synthesis*」（Heteroanionic は Mixed-anion と同義）が昨年末からスタートした。また、中国の最近の科学の躍進は目覚しいが、複合アニオン関係の研究はほとんどみられない。最終年度に予定している陰山の中国でのレクチャーツアーのほかにも、中国、さらには韓国、インドなどアジア諸国との繋がりを構築していく予定である。

**研究分野の拡大：**重点的に取り組む課題、新分野のさらなる開拓のため、理論、錯体、物性物理（特にスペクトロスコピーなど）、ソフト化学を取り込む、あるいは充実させる必要があり、第二期公募に反映させるとともに、領域外の研究者の参加を積極的にうながす。

**企業の参画促進：**領域が始まってから企業からの関心は時間とともにどんどん大きくなってきており、企業との共同研究やアドバイザー契約も進んでいる。また、領域主催のシンポジウムには多方面の企業からの参加がみられている。この流れをさらに加速し、将来の応用材料として展開をはかるため、企業の参画をさらに推進していく。同様に、優れた博士課程学生やポスドクを企業へ輩出することは重要である。最初の二年間では、順調に就職しているが、後半も領域全体として支援して行く体制を維持して行く。

**教科書の前倒し執筆：**研究成果が申請時の予想を超えてあがっていること、また、これまでの二年間で築いてきた本領域の連携をさらに深め、学生などの新規参入者や関連企業に興味をもってもらうために、当初予定していた最終年度の複合アニオン化合物の世界初の教科書の執筆を一年前倒しで進める。

。

**11. 組織変更等の大幅な計画変更がある場合は当該計画（研究代表者の変更は真にやむを得ない場合に限る）（1～5ページ以内）【非公開】**

領域内の計画研究の研究代表者の交替や組織体制に大幅な変更がある場合（新しく計画研究を追加する場合や既存の計画研究を廃止する場合、領域全体の交付予定額の範囲内で各計画研究の研究経費を変更する場合（計画研究に係る経費を減額し、公募研究に係る経費を増額する場合等）には必ず記述してください。その際、以下の点を含めてください。

- ・計画研究を追加する場合は、追加の必要性、その計画研究が領域内で果たす役割、他の計画研究への影響等
- ・計画研究を廃止する場合は、廃止の理由、当該計画研究を廃止しても領域として支障がないことの説明等
- ・研究代表者の交替の場合は、交替の必要性、新旧の研究組織の異なる点（組織構成、領域内で果たす役割等）、新たに研究代表者になろうとする者が、旧研究代表者に替わって研究を実施できることの根拠、妥当性及びその者の研究業績等
- ・計画研究に係る経費と公募研究に係る経費の額の変更については、その必要性、1回目の公募研究の応募・採択状況等（公募研究に係る経費を減額して計画研究に係る経費を増額する変更は真にやむを得ない場合に限る。また、公募研究の規模に係る最低基準を下回らないこと。）
- ・以上の各変更に伴う他の計画研究の研究経費の変更及びその妥当性等

No.	変更前	変更後（変更点についての説明も記述）
1	A03 研究組織（代表：前田和彦、分担：内本喜晴、田部勢津久、長谷川哲也、森孝雄、松石聡、牛山浩、連携：石原達巳、阿部竜、廣瀬靖、近松彰、上田純平、大久保勇男）	A03 研究組織（代表：前田和彦、分担：内本喜晴、田部勢津久、長谷川哲也、森孝雄、松石聡、連携：石原達巳、阿部竜、小笠原一禎、廣瀬靖、近松彰、上田純平、大久保勇男） 分担者の一人だった牛山は、平成 30 年度より科研費の受給ができない（厳密には研究協力者としても参画できない）機関へ異動となった。これにより A03 計画研究内の理論研究者がゼロとなったことから、新たに連携研究者として固体材料の第一原理計算を専門とする小笠原一禎（関西学院大学・教授）を加えた。牛山が受給予定だった分担金の使途として、平成 30 年度は A03 計画研究内の共同研究推進費用（具体的には、共同研究にかかる試薬・消耗品費用、研究打ち合わせにかかる旅費）にあて、平成 31～32 年度は A01～03 の公募研究へ均等配分する予定である。