

超セラミックス：分子が拓く無機材料のフロンティア



領域代表者	東京工業大学・理学院・教授 前田 和彦（まえだ かずひこ）	研究者番号:40549234
研究領域情報	領域番号：22A205 キーワード：分子イオン、錯体、マテリアルズ・インフォマティクス	研究期間：2022年度～2026年度

なぜこの研究を行おうと思ったのか（研究の背景・目的）

● 研究の全体像

無機材料（セラミックス）には、熱安定性や輸送特性等、有機物や錯体等の分子性物質では決して置き換えられない有用な性質・機能が数多くある。無機材料は我々の社会生活の面でも欠かせない一部であり、革新的な無機材料の発見が人類社会の発展に大きく貢献してきた。

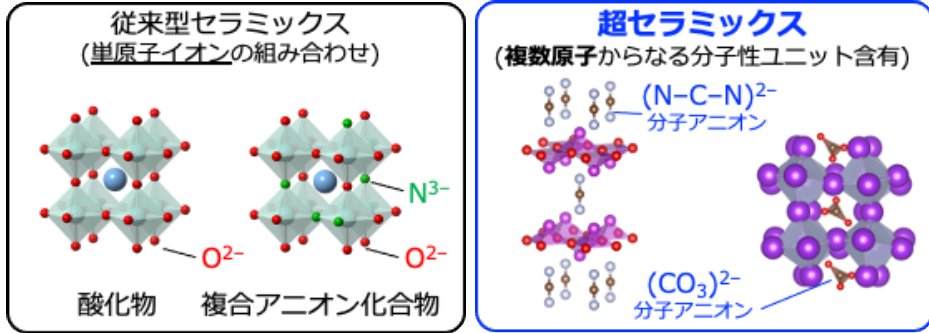


図1 研究の背景：従来型セラミックスと超セラミックス

これまで、無機材料の研究は金属酸化物に代表されるカチオン（陽イオン）の科学と、複合アニオン化合物の研究で花開いたアニオン（陰イオン）の科学を中心に展開されてきた。一方、この10年間で発見や技術革新により、既存の無機材料にある「硬い」「脆い」「均質」といった価値観が変容しつつある。例えば、分子アニオン含有無機結晶が生み出す優れた二次電池特性や、無機固体と分子の融合により発現する革新的触媒機能や物性など、従来の無機セラミックス材料では実現できない新たな機能物性獲得の可能性が見えてきた。

本領域研究では、従来の単原子イオン中心の無機材料セラミックスの研究とは全く違う方向性として、複数の原子が共有結合で繋がった分子性のユニット（分子イオン、錯体、クラスター等）を組み込んだ物質群を「超セラミックス」と定義し、異分野の研究者が結集した分野横断的研究により、革新的な物性・機能を有する新材料を創製する。これにより、無機材料を中心とした材料科学の学術体系を大きく変革することを目的とする。

しかし超セラミックスに関連する研究は散発的で、物質の合成法や解析法、さらには望みの物性や機能を生み出すための学理もほとんどない状況である。そこで本領域研究では、国内の有力な研究者を結集して、合成、解析・理論、物性・機能という3本柱の研究体制を組み、超セラミックスの材料設計の基礎学理構築に取り組む。これにより、単原子イオン中心の従来の無機材料化学の体系を大変革することを目指す。

本研究領域では、研究対象とする超セラミックスを分子性ユニットの組み込み方の違いにより次に示す2種類に分類し、両タイプの新材料の創製を図る。

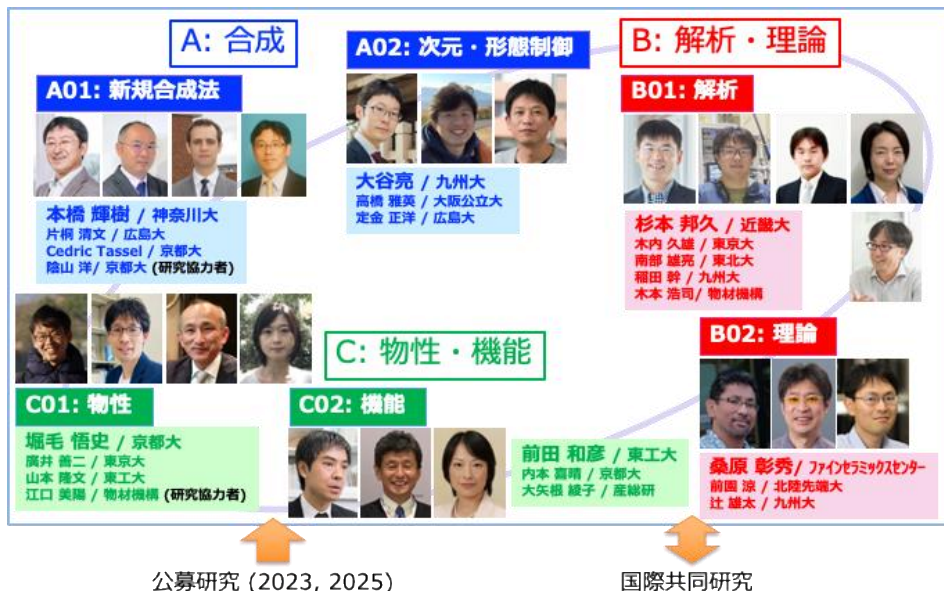


図2 「超セラミックス」領域の研究体制

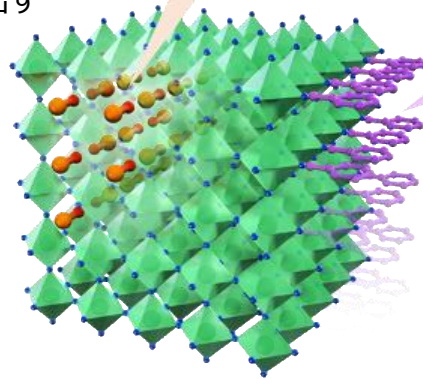
## ●内圏型超セラミックス

格子内に分子イオン種 ( $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})^+$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $(\text{O}_2)^{2-}$ 等) を含む新材料。分子イオン種の非対称性、異方性、動的自由度に起因して、従来のセラミックスあるいは分子イオン種単独では生じない新しい構造・電子状態に基づいた新物性 (低温相転移、低体積弾性率等) および機能 (発光、触媒、電池、超イオン伝導等) の発現が期待できる。

導入される分子種自体に特別な物性・機能がなくても、無機結晶格子内に取り込まれることにより、分子単独では示し得ない物性や機能を生み出す可能性がある。

内圏型超セラミックス  
分子イオンを無機結晶内部に組み込む

外圏型超セラミックス  
分子を結晶表面と結合、配列させる



## ●外圏型超セラミックス

無機材料表面の特定の位置に機能性分子を配置することで物性・機能を変革した新材料。従来の有機-無機ハイブリッド材料とは異なり、結晶表面あるいは界面からの摂動を最大限活用し、無機材料や分子単独では有さない構造・形態および電子状態を新たに作り出し、物性変調・機能改変へと繋げる。

図3 内圏型・外圏型超セラミックスのコンセプト

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

超セラミックスに含まれる分子性ユニットは異方性を有し、それに起因した「向き」「配列」「動的特性」といった新しい自由度が生じる。その結果、様々な物性・機能の創出が期待できる。分子性ユニットを含んだ無機材料群はこれまでに知られているものの、分子の異方性に起因した自由度を物性・機能発現の源泉とするアイデアはほとんどなかった。

実際に我々は、**無機材料の中で分子を操る**というコンセプトを用いることで、無機材料に革新的な物性・機能が生まれることを突き止めつつある。例えば、分子アニオンの向きの違いに基づく電子物性の巨大変調、無機結晶中での分子アニオン生成・消滅現象を利用した二次電池の超高容量化や、高性能な $\text{CO}_2$ 変換触媒まで、社会的課題の解決にも寄与する無機材料化学の新展開が見えてきた。

本研究では、分子を含む無機材料の研究を通じて、分子性ユニットがもたらす新自由度に立脚した新たな物性・機能を探求し、物質・材料のもつ静的/動的構造-特性-機能の相関を系統的に明らかにする。これにより、無機材料の設計に新たな機軸を与えて大きな潮流を作り出し、世界を先導する。

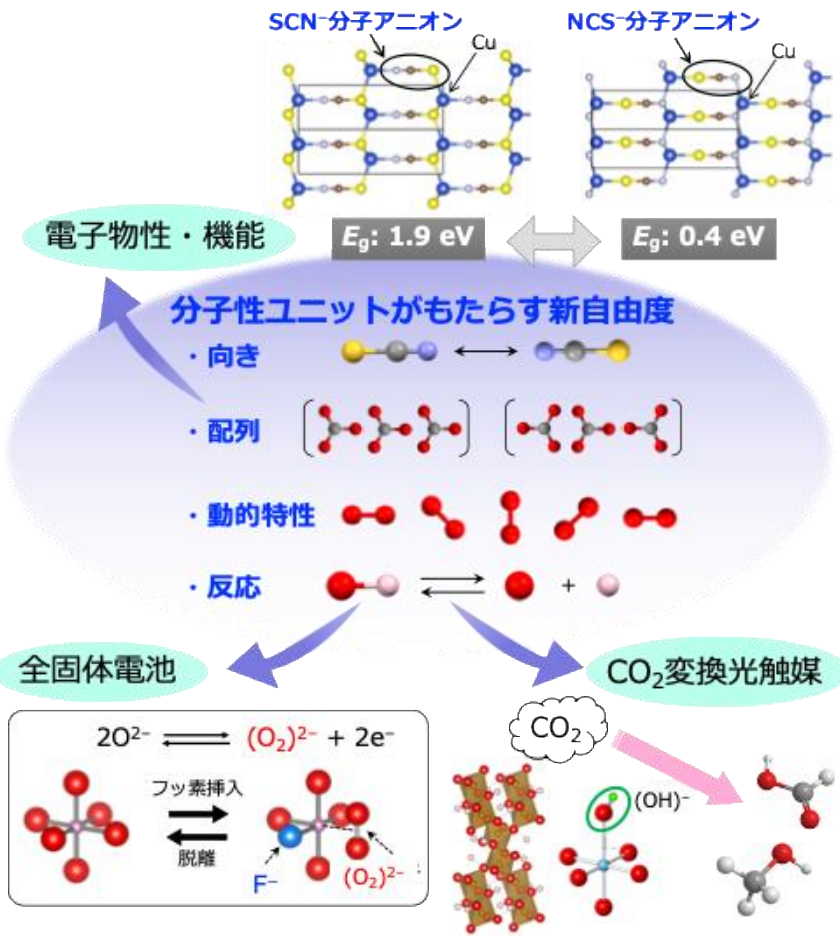


図4 分子性ユニットの新自由度に立脚した物性・機能創出