

領域略称名：複合アニオン  
領域番号：2807

科学研究費助成事業  
「新学術領域研究（研究領域提案型）」  
に係る研究成果報告書

「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～令和2年度

令和6年6月

領域代表者 京都大学・工学研究科・教授・陰山 洋

# 目 次

## **研究組織**

1 総括班・総括班以外の計画研究	2
2 公募研究	6

## **研究領域全体に係る事項**

3 交付決定額	10
4 研究領域の目的及び概要	11
5 審査結果の所見及び中間評価結果の所見で指摘を受けた事項への対応状況	13
6 研究目的の達成度及び主な成果	15
7 研究発表の状況	20
8 研究組織の連携体制	25
9 研究費の使用状況	26
10 当該学問分野及び関連学問分野への貢献の状況	28
11 若手研究者の育成に関する取組実績	29
12 総括班評価者による評価	30

**研究組織**

(令和3年3月末現在。ただし完了した研究課題は完了時現在、補助事業廃止の研究課題は廃止時現在。)

**1 総括班・総括班以外の計画研究**

研究 項目 [1]	課題番号 研究課題名	研究期間	研究代表者 分担者 氏名	所属研究機関・部局・職	人数 [2]
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総括	平成 28 年度 ～ 令和 2 年度	陰山 洋 (代表)	京都大学・工学研究科・教授	9
			荻野 拓	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員	
			垣花 真人	大阪大学・産業科学研究所 特任教授	
			林 克郎	九州大学・工学研究院・教授	
			八島 正知	東京工業大学・理学院・教授	
			山本 隆文	東京工業大学・フロンティア材料研究所・准教授	
			前田 和彦	東京工業大学・理学院・教授	
			田部 勢津久	京都大学・人間・環境学研究科・教授	
			長谷川 哲也	東京大学・大学院理学系研究科 (理学部)・教授	7
Y00 国	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動支援	平成 28 年度 ～ 令和 2 年度	陰山 洋 (代表)	京都大学・工学研究科・教授	5
			前田 和彦	東京工業大学・理学院・教授	
			荻野 拓	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員	

			林 克郎	九州大学・工学研究院・教授	
			八島 正知	東京工業大学・理学院・教授	
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 ～ 令和 2 年度	荻野 拓 (代表)	国立研究開発法人産業技術 総合研究所・エレクトロニ クス・製造領域・主任研究員	8
			垣花 真人	大阪大学・産業科学研究所 特任教授	
			殷 しゅう	東北大学・多元物質科学研 究所・教授	
			本郷 研太	北陸先端科学技術大学院大 学・情報社会基盤研究セン ター・准教授	
			陰山 洋	京都大学・工学研究科・教授	
			稲熊 宜之	学習院大学・理学部・教授	
			鱒淵 友治	北海道大学・工学研究院・准 教授	
			小林 亮	名古屋大学 未来材料・シス テム研究所 材料創製部門 准教授	
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 ～ 令和 2 年度	林 克郎 (代表)	九州大学・工学研究院・教授	9
			木本 浩司	物質・材料研究機構・副拠点 長	
			吉田 朋子	大阪市立大学・複合先端研 究機構・教授	

			野田 泰斗	京都大学・理学研究科・助教	
			八島 正知	東京工業大学・理学院・教授	
			桑原 彰秀	ファインセラミックスセンター・主任研究員	
			稲田 幹	九州大学・中央分析センター・准教授	
			山本 隆文	東京工業大学・フロンティア材料研究所・准教授	
			設楽 一希	大阪大学・接合科学研究所・助教	
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 ～ 令和 2 年度	前田 和彦 (代表)	東京工業大学・理学院・教授	7
			内本 喜晴	京都大学・人間・環境学研究科・教授	
			長谷川 哲也	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授	
			牛山 浩	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授	
			田部 勢津久	京都大学・人間・環境学研究科・教授	
			森 孝雄	物質・材料研究機構・グループリーダー	
			松石 聡	東京工業大学・元素戦略センター・准教授	
総括班・総括班以外の計画研究 計 5 件(廃止を含む)					

[1] 総：総括班、国：国際活動支援班、計：総括班以外の計画研究、公：公募研究

[2] 研究代表者及び研究分担者の人数（辞退又は削除した者を除く。）

## 2 公募研究

研究項目[1]	課題番号 研究課題名	研究期間	研究代表者 氏名	所属研究機関・部局・職	人数 [2]
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・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・主任研究員	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・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磁性絶縁体の探索	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
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 窒素ドープ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・物質分子科学研究領域・准教授	1
A01 公	19H04693 複合アニオン化表面による機能創発	令和元年度 ～ 令和 2 年度	是津 信行	信州大学・学術研究院工学系・教授	1
A01 公	19H04699 固体窒素源による金属酸窒化物合成法の開拓 ～窒化メカニズムの解明と微細構造解析～	令和元年度 ～ 令和 2 年度	片桐 清文	広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授	1
A01 公	19H04701 錯体分子集積による複合アニオン型極性物質群の合成と機能創発	令和元年度 ～ 令和 2 年度	大谷 亮	九州大学・理学研究院・准教授	1
A01 公	19H04706 Pb,Bi を含む酸フッ化物における特異的な物性の開拓と起源の解明	令和元年度 ～ 令和 2 年度	岡 研吾	近畿大学・理工学部・講師	1
A01 公	19H04707 気相水酸化物化反応による新規酸水酸化物の合成と機能性の創出	令和元年度 ～ 令和 2 年度	本橋 輝樹	神奈川大学・工学部・教授	1
A01 公	19H04711 多重合成法による強相関電子系酸フッ化物の開拓	令和元年度 ～ 令和 2 年度	辻本 吉廣	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員	1



A01 公	19H04682 超高速燃焼反応による新規複合アニオン化合物の合成	令和元年度 ～ 令和2年度	三浦 章	北海道大学・工学研究院・准教授	1
A01 公	19H04687 典型元素－遷移金属間に多重結合を有する POM 錯体の創製と自己組織化の制御	令和元年度 ～ 令和2年度	長田 浩一	東北大学・理学研究科・助教	1
A01 公	19H04686 ポリオキソメタレートを基盤としたサブナノ～メソ領域における複合アニオン系の構築	令和元年度 ～ 令和2年度	内田 さやか	東京大学・大学院総合文化研究科・准教授	1
A01 公	19H04689 その場プラズマ分光により組成制御された複合アニオン水素化物薄膜の新奇電子機能創製	令和元年度 ～ 令和2年度	清水 亮太	東京工業大学・物質理工学院・准教授	1
A02 公	19H04692 新規複合アニオン物質のフォノン計算解析に関する協働教育と技術移転	令和元年度 ～ 令和2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・教授	1
A02 公	19H04704 極性層状酸ハロゲン化物の強誘電性と電荷ドメイン構造の系統的研究	令和元年度 ～ 令和2年度	石井 悠衣	大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授	1
A02 公	19H04683 中性子を用いた複合アニオン化合物の構造同定と物性解明	令和元年度 ～ 令和2年度	南部 雄亮	東北大学・金属材料研究所・准教授	1
A02 公	19H04695 新規含フッ素複合アニオン化合物の開拓	令和元年度 ～ 令和2年度	松本 一彦	京都大学・エネルギー科学研究科・准教授	1
A02 公	19H04700 複合アニオンによる触媒活性制御	令和元年度 ～ 令和2年度	辻 雄太	九州大学・先導物質化学研究所・助教	1
A02 公	19H04696 複合アニオンにおける電子ネマティック秩序と超伝導との関連の解明	令和元年度 ～ 令和2年度	北川 俊作	京都大学・理学研究科・助教	1
A02 公	19H04690 強誘電性ペロブスカイト型酸窒化物および酸硫化物の誘電分極メカニズム	令和元年度 ～ 令和2年度	保科 拓也	東京工業大学・物質理工学院・准教授	1
A02 公	19H04709 ローテク教材を使う講義「最先端のトピックス:ミックス・セラミックス」の開発と実践	令和元年度 ～ 令和2年度	堀越 亮	大阪産業大学・デザイン工学部・准教授	1

A02 公	19H04708 複合アニオン化合物の光励起ダイナミクス	令和元年度 ～ 令和2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	19H04685 アニオン複合化と超高圧力印加による強相関電子物性の制御	令和元年度 ～ 令和2年度	青山 拓也	東北大学・理学研究科・助教	1
A03 公	19H04691 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	令和元年度 ～ 令和2年度	由井 樹人	新潟大学・自然科学系・准教授	1
A03 公	19H04698 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	令和元年度 ～ 令和2年度	今中 信人	大阪大学・工学研究科・教授	1
A03 公	19H04702 酸窒化物ナノシート光触媒の合成と光電気化学水蒸気電解	令和元年度 ～ 令和2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	19H04705 窒素含有複合アニオン系リチウムイオン伝導体の開発	令和元年度 ～ 令和2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	19H04697 高機能複合アニオン化合物の理論設計：複雑なアニオン配置の制御と活用に向けて	令和元年度 ～ 令和2年度	越智 正之	大阪大学・理学研究科・助教	1
A03 公	19H04710 アニオン配列制御に基づくヒドリド導電体の開発	令和元年度 ～ 令和2年度	竹入 史隆	分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教	1
A03 公	19H04688 配位エンジニアリングによる光機能と電子物性の創出	令和元年度 ～ 令和2年度	平井 大悟郎	東京大学・物性研究所・助教	1
A03 公	19H04684 複合アニオンによる高輝度シンチレータの創製とその解明	令和元年度 ～ 令和2年度	黒澤 俊介	東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授	1
公募研究 計 46 件 (廃止を含む)					

[1] 総：総括班、国：国際活動支援班、計：総括班以外の計画研究、公：公募研究

[2] 研究代表者及び研究分担者の人数（辞退又は削除した者を除く。）

## 研究領域全体に係る事項

### 3 交付決定額

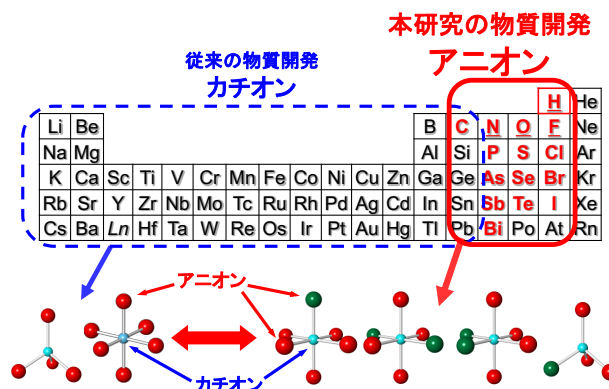
年度	合計	直接経費	間接経費
平成 28 年度	296,270,000 円	227,900,000 円	68,370,000 円
平成 29 年度	282,230,000 円	217,100,000 円	65,130,000 円
平成 30 年度	259,480,000 円	199,600,000 円	59,880,000 円
令和元年度	259,220,000 円	199,400,000 円	59,820,000 円
令和 2 年度	248,040,000 円	190,800,000 円	57,240,000 円
合計	1,345,240,000 円	1,034,800,000 円	310,440,000 円

## 4 研究領域の目的及び概要

### ■研究の学術的背景

資源が乏しい日本にとってものづくりは産業競争力の生命線であり、世界に対し優位性を確保するためには、その源流である新物質開拓を基軸とした研究推進が必要である。無機材料科学の歴史は、いわば“カチオンの科学”であり、酸化物、窒化物、フッ化物などの各系で、金属元素の種類や比を変えることで膨大な物質が合成され、合成法も確立している。一方で、構造の基本ユニットとなる配位構造は共通する 경우가多く、得られる機能には大きな制約があった。

このような状況の中で21世紀に入り注目を集めているのが、酸素  $O^{2-}$ 、窒素  $N^{3-}$ 、水素  $H$  など複数のアニオンが同一化合物に含まれる「複合アニオン化合物」である(上図)。複合アニオン化合物は、これまで見過ごされてきたアニオンの自由度を利用するものであり、カチオンに対し複数のアニオンが配位した特異な配位構造や結晶構造をもつため根源的に新しい革新的機能が触媒、磁性、超伝導、電池など様々な化学・物理分野に現れうると考えた。日本の研究者による先駆的成果により、開始時では若干の優位性はあったが、その研究は世界的にも緒に就いたばかりであり、様々な分野で今後大きく発展する可能性があった。しかし、物質設計の指針がない、通常の解析のノウハウが通用しない、各研究者の分野がバラバラという3つの大きな壁が立ちはだかっていた。



#### 複合アニオン研究に立ちはだかる4つの壁

- ・ 合成法が未確立  
通常の高温反応では酸化物しかできない
- ・ 解析法が未確立  
X線回折では酸素・窒素・フッ素が区別できない
- ・ 機能が予測不能  
酸化物の常識は通用しない
- ・ 分野がバラバラ  
酸化物で区分けされた各分野で散発的な研究

### ■研究の目的

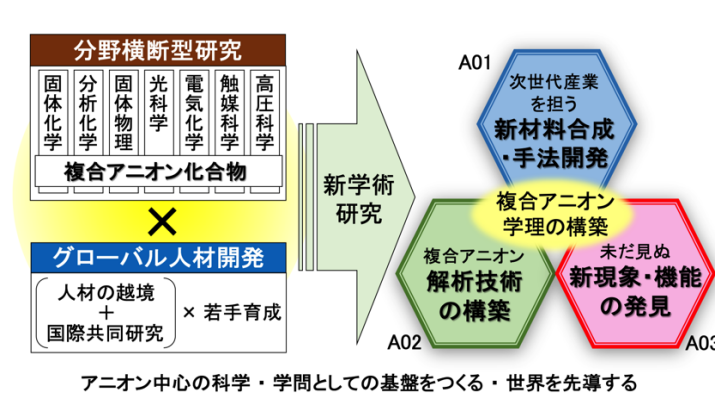
以上の背景のもと、無機材料科学の飛躍には、複合アニオン化合物という”アニオンの科学”を創成し、カチオンに加えてアニオンの自由度を積極的に活用することが必須と考えた。そのためには、出口(応用)により細分化、縦割り化されている無機材料科学の従来の研究組織の枠組みを超えて、関連研究者を結集させることが不可欠と考え、本研究領域「複合アニオン化合物の創製と新機能」を立ち上げた。異分野の研究者が、“化学結合”を作りながら、新物質創製、新機能創発とともに、合成法・設計指針を確立し、分析解析手法を開発することで、複合アニオン化合物を材料科学の物質科学の一学術分野として築き上げることを目的とした。これを通じて、国際的な研究のネットワークを形成し、そこで活躍できるグローバルな若手人材の育成を目指した。領域代表(当時46歳)は、豊かな国際経験に加え、学会の枠を超えて化学、物理、工学にまたがって研究した経験を活かすとともに、若い計画研究代表(39歳、42歳、36歳)に、経験豊富なシニア研究者を加えた総括班(平均46歳、29~61歳)を組織した。計画研究は、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)からなる構成とした。

研究項目として「A01 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」、「A02 複合アニオン化合物の理解：化学・構造・電子状態解析」、「A03 複合アニオン化合物の新規化学物理機能の創出」を設定し、それぞれに計画研究課題において合成班(A01)、解析班(A02)、機能班(A03)とした。これに2年度目以降に公募研究が加わる領域の研究実施体制をとった。各計画班では、それぞれの目標を設定し、計画的に研究を推進した。共通して取り組む主たるアニオン(酸窒化物、酸水素化物、酸フッ化物、三種複合アニオン系)を定めて領域内(班内・班間)の有機的連携を強化し、最終的

に複合アニオン科学を支配するコンセプトを探求し、確立することを目指した。

合成班 (A01) では、様々な合成手法を駆使して、複数アニオンが配位した新規な局所構造をもつ新規な複合アニオン化合物を探索するとともに、それを実現するための新しい方法論の開発を目指した。研究後半では、上述した共通テーマ以外の探索も計画した。解析班 (A02) では、従来のカチオン科学ではなかった複合アニオン化合物で初めて現れる様々な解析上の困難 (例えば、*cis-trans* などの局所構造の決定) を解決する実験・理論手法の開発に取り組んだ。後半は反応やダイナミクスの解明を目指した研究を目的とした。機能班 (A03) では、複合アニオンならではの革新的機能の創発を目指した研究を行うとともに、複合アニオン機能の指導原理を獲得すること、逆にコンセプトから様々な機能開発へと展開することを目指した。

物質系や応用分野によって無機材料科学が細分化、縦割り化されている学問およびコミュニティの現状を複合アニオンというキーワードのもと刷新し、**学会の枠を越えた研究チームからなる分野を横断した共同研究体制を構築した** (下図)。各計画班は、「合成」、「解析」、「機能」という物質開発の基本パーツであるため、班内・班間の共同研究が自然発生的に生じると考えたが、異分野交流ゆえの困難も予想されたため、総括班では、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ことを念頭においた。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・班間留学を企画した。また、国際活動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ことを努めた。



### ■領域設定期間終了後に期待される成果

本領域発足時は、複合アニオン化合物に関する研究は大きなポテンシャルにも関わらず単発的、離散的であり、教科書にまとめられた基礎学理や指導指針がまったくない状態だった。5年間のプロジェクトを通じて、「アニオンの科学」が確立すれば、カチオンとアニオンという無機材料科学の両輪が初めて揃うことになり、次の次元への全く新たな展開をもたらすことが期待される。また、世界初の複合アニオン大型プロジェクトとして世界にネットワークを構築することができれば、期間終了後も日本が複合アニオンを初めとする無機材料科学を先導することが期待できる。アニオンはクラーク数一位の酸素以外も水素・塩素・リン・炭素などクラーク数上位の元素も数多く、我が国のアキレス腱である資源・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ほか、その中心となって活躍する若手人材を輩出することができる。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、さらなる新物質や新機能性の開拓へとつながる。

本領域が、無機材料科学分野にもたらす影響は、複合アニオンそのものにとどまらない。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、複合アニオン系だけにとどまらず、我が国の物質研究の基盤的な学術水準を大きく向上させることが期待できる。

## 5 審査結果の所見及び中間評価結果の所見で指摘を受けた事項への対応状況

(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)

審査結果の所見として、「従来型の無機物と異なり、学問の枠組みの再構築につながる革新的な提案」、「国際的な優位性」、「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・環境から物理までの幅広い波及効果」、「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の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考慮」など高い評価を得た。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」、(留意事項)「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」とあった。そこで発足時より領域代表と総括班の指導の下、班内、班間の融合をより徹底推進した。領域代表の「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、自由な発想で、連携を推し進め、総括班で購入した大型共用施設の利用促進(論文37報)、班内・班間留学などの活動を進めた。領域メンバー全員に毎月課した成果と新たな共同研究の報告を受け、領域代表と班長がさらに新しい共同研究を提案することを継続して行った。その結果、開始後半年から加速的に連携が進んだ(延べ数965件)。また、キックオフ会議の理論研究者の提案により、実験研究者に第一原理計算などの計算科学の技術・手法を指導し、各研究において実験研究者自らが計算科学を実践するという独自の取り組みを開始した。さらに、海外活動支援班の海外大型施設の利用推進や海外研究者の招聘、日本人研究者の海外派遣により、複合アニオンの国際ネットワークの構築に成功し、世界的に圧倒的な優位性を確立しながら、世界を先導する現在の状況を作り上げることに成功した。

この他、(留意事項)「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」に関して、領域発足時点は「混合アニオン」、「複合アニオン」が混在していたが、本領域においては後者に統一することを徹底し、現在では「複合アニオン」が領域内だけでなく関連分野においても完全に定着した。また、「研究分野の裾野を拡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べき」、「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」(参考意見)とのコメントがあった。公募に関しては、領域申請時では15件採択予定であったが、本コメントを受け、第一期は18件、第二期は28件採択した。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、計画研究では手薄だった物性物理や時間分解分光を専門とする研究者、さらには有機化学や錯体化学者が参画することにより、分野の裾野が拓がるとともに研究連携が加速した。また、公募研究で3名の理論研究者を追加した。特に「実験研究者への計算技術移転」専門として前園を採択したことで、この教育システムが一層充実し、日頃から遠隔指導、サポートできる体制を確立した。この活動は、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(論文11報)につながった。また、科学教育(アウトリーチ)専門に堀越を採択することで中高生への出張授業などの充実を図り、世界初の複合アニオンの科学教育論文の出版(2021)も実現するなど、より多面的に領域活動を展開することができた。

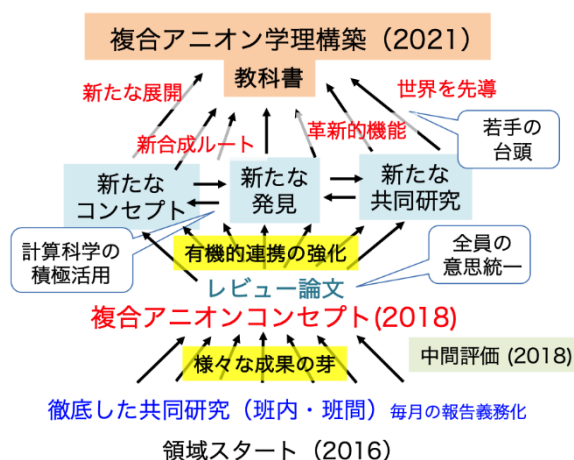
(中間評価結果の所見において指摘を受けた事項への対応状況)

A (研究領域の設定目的に照らして、期待どおりの進展が認められる)

中間評価では「複数の新規化合物の創製と構造解析、複合アニオンならではの機能発現をはじめとした優れた研究成果をあげており、期待どおりの進展が認められ、より一層の進展が期待される。領域代表者を中心とする総括班のリーダーシップにより、活発な共同研究や、研究領域内における若手研究者の交流、実験系の研究者を対象とする理論計算指導など、独特の活動が多数行われていることは高く評価で

きる」との高評価を踏まえ、さらなる充実を図ったところ独特の活動の効果がより顕著に現れた。計算技術移転による未来型研究者の育成は企業の求める人材供給につながり、**学生主体の研究企画提案（個人型、グループ型）**は、領域全体の共同研究を下から押し上げ活況を帯びた。後半には、得られた新しい概念から異なる機能分野への展開がみられ、既存のリチウム材料を遥かに凌駕する酸フッ化物正極など電池分野でゲームチェンジャーとなる材料の創出につながった。

「**合成、解析、機能の各研究項目が、「複合アニオン」というキーワードの下で個別の得意分野を並列的に進展させるだけでなく、研究項目間の有機的な連携による高いレベルの共同研究を実施することにより、新学術領域研究ならではの成果を目指すことが望まれる。**」、(留意事項)「**合成、解析、機能の真に有効な連携と協働を促し、既存の材料を凌駕する研究成果が生まれることを期待する**」とのコメントを受けた。本領域開始当時から、徹底的に共同研究の推進を図ったとはいえ、複合アニオン化合物の研究が未経験の研究者が半数程度を占めていたこと



もあり、高いレベルでの真の連携にまで至っていなかった部分があったことは否めない。従来のカチオン科学の手法や概念が通用しないため、複合アニオン科学を手探りで取り組み始めたこともあり、「共通の認識」を得るまでの試行錯誤が多かったことも問題であるとの認識に至った。このアドバイスを受け、中間評価以降は、*Nature Communications*からの依頼で執筆した**世界初の複合アニオンのレビュー論文**を使って、全メンバーがここで提示したコンセプトを共通ベクトルとし、そこを起点（共通意識）として、複合アニオン科学に関わる新たな「コンセプト」を創出すること、「コンセプト」から各種機能へと展開することという当初の目標を全領域メンバーで再確認し、徹底して実践した。その結果、例えば、「無毒な固体窒素源を用いた酸窒化物合成法」が、初の単結晶合成や、種々の機能への展開し、反応過程の追跡は合成へと還元されるなど大きな展開をみせた。また、「ヒドリドの高圧縮率」の発見が物質合成戦略として適用されたほか、イオン伝導、磁性機能へと応用された。さらに、(光)触媒、イオン伝導、蛍光特性が「アニオン分極率」をベースとして一般則として初めて整理された。「応力によるアニオン制御」という合成のブレークスルーは機能班との連携の結果、得られたものであり、また、試料解析のために**アニオン解析手法 (ERDA)**が新たに開発された。これ以外にも本質的な有機的連携により得られた成果は数多い。最終目標の基礎学理が構築され、今年3月に出版した**世界初の複合アニオンの教科書**はその集大成であり、並列な研究展開では決して達成できないものであり、合成、解析、機能の真に有効な連携と協働が実践できた。

また、「**計算科学のより効果的な活用による発展と成果を期待したい**」、(留意事項)「**解析以外の合成や機能の面で、計算科学が果たす役割を明確にしながら研究を進めることが望まれる**」を受け、複合アニオンにより特化した研究を進めた結果、**世界に先駆けて網羅的に局所構造を決定する方法論の開発**や、低エネルギーフォノン計算から予言した高速イオン伝導が実験で実証されるなど計算主導の結果も多い。また、国際活動支援班により、COHP (crystal orbital overlap population) 開発者の海外ハブ拠点研究者の Dronskowski 教授の協力のもとアニオン軌道の結合エネルギーを取り出すことに成功した (*J. Am. Chem. Soc.* 2021)。(参考意見)「**可能性のある材料や成果は、積極的に産学連携を進めるとよい**」に関しては、総括班の助言のもと積極的に推進した結果、現在までに電池材料、触媒材料、光学材料に関して国内外の20社以上との共同研究が研究期間内に始まり、特に後半は大型の共同研究が増えるなど、産業界へ既に大きなインパクトを与える結果となった。また、数多くの特許も領域の期間内に出願された。

## 6 研究目的の達成度及び主な成果

### (1) 領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか

合成班 (A01) では、無機化合物合成の専門家が連携して複合アニオン化合物の合成環境を整備し、複数アニオンが配位した新規な局所構造を持つ化合物を探索すること、そのための新しい実験技術を開発すると共に、複合アニオン化合物特有のアニオン自由度を自在に制御することを目指した。中間報告以降は、錯体や高分子なども含む複合アニオン化合物の新たな領域の開拓や、材料の機能開発も行った。その結果、革新的な酸窒化物の新合成法の開発に成功し、また A03 との連携により革新的光触媒や二次電池、光学材料開発などに成功した。また A02 との協力による、基板応力を活用したアニオン配位や欠陥制御にも成功した。

解析班 (A02) では、専門家が連携した複合アニオン化合物の評価体制を構築して、先ず識別が困難な  $O^{2-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $F^-$ ,  $H^-$  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) 評価を集中課題とした。その為の固体核磁気共鳴法、大規模量子ビーム施設利用、理論計算利用の敷居を下げ、領域メンバーが複合的に活用できる采配を行い、A01 班 A03 班と共同で物質合成と機能発現を結び付ける事を目指した。後半は、合成経路解明への寄与、有機・無機ハイブリッド系、低次元物質、微粒子、薄膜系など結晶を超えた系へも展開し、さらに、複合アニオン系でのダイナミクスに着目し、新しい高速イオン伝導材料の探索と伝導機構を理論計算から解明した。

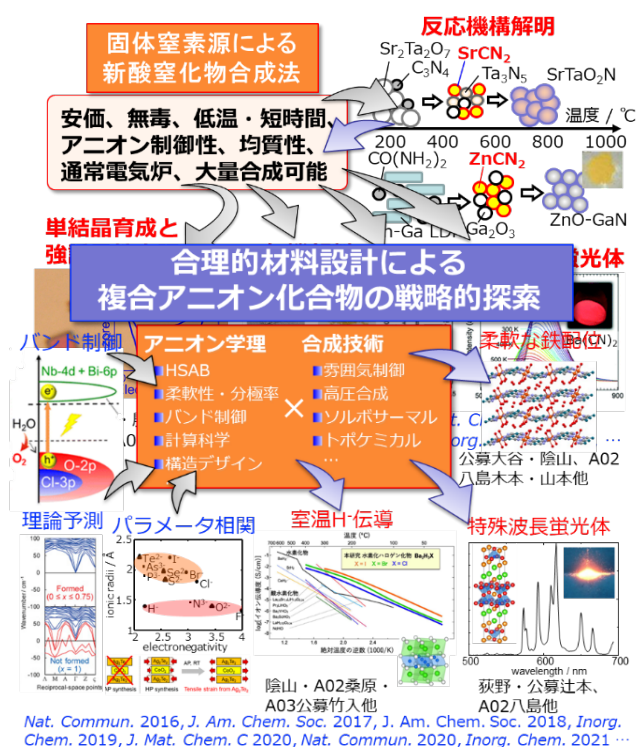
機能班 (A03) では、機能創発の観点からエネルギー問題の解決を大きな目標として、創エネルギー・省エネルギーに資する複合アニオン化合物からなる新機能材料を開発する。具体的には、光触媒・光電極、二次電池部材、蛍光体、電子材料等への応用をターゲットとして、複合アニオン化合物に特有の革新的機能を創出することを目指した。A03 班はそれぞれの機能材料研究に関して高い研究能力をもつ研究者から構成されている。この多様性に基づき、異なる専門家同士のコラボによる材料の多機能化でも重要な成果が生まれた。例えば、これまで光触媒応用一辺倒だった酸窒化物が、二次電池正極材料や蛍光体ホスト材料にもなることを見出した。さらには、材料の高機能化に不可欠な高い合成技術をもつ A01 班、構造物性や機能発現機構の解明を専門とする A02 班と連携することで、既存の競合材料を超える性能をもつ光触媒や二次電池活物質を生み出した。

### (2) 本研究領域により得られた成果

#### 計画研究 A01 荻野(合成班)

前述のように合成班 (A01) では、新合成技術の開発、及びそれらを活用した新規な局所構造を持つ化合物の探索やアニオン自由度の制御を試みた。

酸窒化物新合成法：計画研究 A01 の最重要成果は、酸窒化物の新合成法の開発である。従来酸窒化物の合成は、毒性・危険性が高く大量合成に不向きなアンモニア雰囲気下での高温合成が主流であった。またこの手法はアンモニアの高い還元性により、酸素・窒素比などのアニオン制御が困難で、酸窒化物の機能開発の大きな障害となっていた。そこでアンモニア不要の合成手法として固体窒素源を用いる手法の開発を試み、非常に安価かつ安全な窒化炭素  $C_3N_4$  を原料とする酸窒化物合成法の開発に成功した (鱒淵, *Chem. Lett.* 2018)。他班との協力により Operand XAFS など最先端の解析





手法により相生成過程も解明され、中間体のシアナミドが決定的な役割を果たしていることが明らかになった(公募片桐、A03 内本・前田, *Inorg. Chem.* 2018)。従来より圧倒的に簡便かつ温和な条件での酸窒化物の合成が可能となったことで、アニオン自由度の精密制御や大量合成、単結晶育成が可能となった。この手法の領域内での共有、活用に取り組んだ結果、 $AETaO_2N$  の単結晶作製と強誘電性の観測(鱒淵, *Inorg. Chem.* 2019)、光触媒(殷、稲熊、鱒淵他, *Nanoscale* 2018)、波長可変赤色蛍光体(鱒淵、A03 田部, *APEX* 2020)、環境調和無機顔料(鱒淵、片桐, *Inorg. Chem.* 2021)といった成果が次々と実現した。

**新化合物の戦略的探索:** アニオンのサイズ差や柔軟性・分極率といったパラメータとその相関など、これまでの無機固体化学で考慮されていなかった複合アニオン化合物の基礎学理と、高压合成・トポケミカル反応・ソルボサーマル反応など各グループの得意とする合成技術を結集し、本郷らを中心とした計算科学による理論予測も考慮した上で系統的かつ徹底的な新物質探索を行い、80 種以上の新物質を発見した。研究前半では、後述の  $Pb_2Ti_2O_5.4F_{1.2}$ ,  $BaScO_2H$  など酸フッ化物・酸窒化物・酸水酸化物に重点を置き、後半では非酸化物系や錯体・金属クラスターといった系へ探索を広げ、 $Ba_2H_3X$ ,  $A_3HCh$  や Fe 錯体(後述)などが見出された。中でも層状化合物では、前述の概念を考慮することで熱電材料( $Sr_2MCu_2Te_2O_2$ , 荻野、A03 森・越智, *J. Mat. Chem. C* 2018)、蛍光体( $Ba_3Y_2O_5Cl_2$ , 荻野・辻本、A02 八島他 *J. Mat. Chem. C* 2020)、光触媒( $Bi_4MO_8X$ , 陰山・本郷、A02 前園, *J. Am. Chem. Soc.* 2017)などが次々と発見された。また  $Bi_4MO_8X$  では、バンド構造がアニオンの組み合わせではなくマーデルングエネルギーにより制御可能であることを見出した。この発見は複合アニオン系半導体の普遍的な物質設計指針を与えるもので、バンドギャップ制御、光触媒活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発現が見込める。

**アニオン自由度制御:** A02 の項に記載したように、NMR や ERDA、網羅的シミュレーションといった最先端解析手法が開発されたことで、様々な系でアニオン比や *cis-trans* 配位選択性といったアニオン自由度が計測・制御可能となった。 $SrTaO_2N$  の O/N 比による発色制御(片桐・鱒淵, *Inorg. Chem.* 2020)、 $SrVO_2H$  の基板応力による準安定相の生成(陰山 *Inorganics* 2020)などに成功したほか、中温トポケミカル反応という新手法で合成した新物質  $SrV(O,N)_3$  は、基板応力をパラメータとして用いることで欠損面を系統的に制御できることが明らかとなった(A01 陰山、A02 山本・八島、A03 長谷川他, *Nature Comm.* 2020)。

**A01 公募:** 公募研究によりフラックス法・薄膜などの最先端合成技術を有する研究者が加わり、より広範な系で研究が展開された。是津らは、硫黄を含む炭素複合体で電池正極材料の表面処理を行うことで、結晶形態やサイクル性、電気特性が劇的に向上することを見出した(是津 *J. Mat. Chem. A* 2020)。辻本らは、フラックス法が複合アニオン化合物の合成に有効であることを見出し、 $SrZn_2S_2O$ (辻本、A02 八島 *Chem. Mater.* 2018)などの酸硫化物が有力な非線形光学材料であることを見出した。本橋らは、超高水蒸気圧で酸水酸化物を合成する新手法を開発した(本橋、特開 2020-070203)。また計画・公募研究者の連携により金属酸化物クラスターや高分子錯体などの物質系に固体化学の概念を導入した新たな複合アニオン化合物設計の方向性が見いだされ、例えば大谷らは、水分子の脱吸着により特異な Fe(II) の配位状態を有するシアノ錯体を見出した(大谷・陰山、A02 木本、桑原他 *Angew. Chem.* 2020)。

## 計画研究 A02 林(解析班)

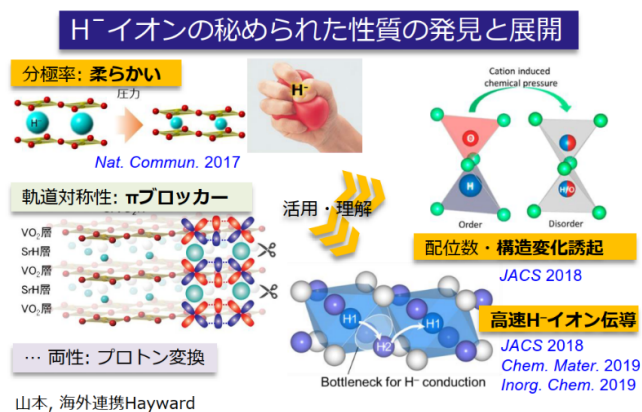
・解析手法の采配: 分担 八島、協力 藤井、公募 南部らによる、放射光 X 線回折、中性子回折、単結晶回折、最大エントロピー法解析、磁気構造解析による構造解析基盤を采配し、高度構造解析の敷居を下げた。当初課題とした  $O^{2-}/N^{3-}$  や  $O^{2-}/F^-$  識別など系に応じた解析スキームを確立した。初のカチオンとアニオン両規則化ルチル型構造  $LiTeO_3(OH)$  (八島、藤井, *Chem. Commun.* 2020) など道標となる化合物ほか、

酸窒化物系蛍光体、光触媒、イオン伝導体 (八島, *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 他) など、A01 班の合成、A03 班の機能に関わる多数の系を受け渡した。走査型電子顕微鏡法において環状暗視野(ADF)像による高精度定量理論を世界に先駆けて確立して (木本, *Sci. Rep.* 2018)、軽元素アニオンの解析の基盤とした。これから、前出のシアノ錯体やアニオンドープ  $TiO_2$  光触媒系でのアニオン単原子特定、単結晶基板に合成した  $SrVO_{2.2}N_{0.6}$  でのミスフィット応力由来の欠陥配列の決定を可能とした。本系を始めとして、薄膜系の軽元素アニオンの同時非破壊分析法として公募 関場による反跳原子検出法 (ERDA) が決定的に有効である事を示した(山本, 公募 北川, 木本, 八島, A01 陰山, A03 長谷川, 他, *Nat. Commun.* 2020)。

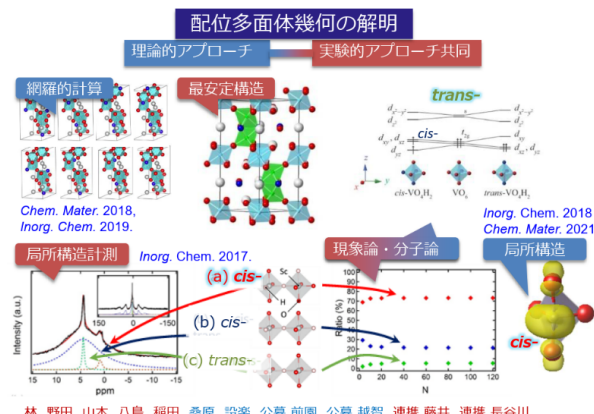
・H<sup>-</sup>イオンの秘められた性質の証明: 酸水素化物  $SrVO_2H$  の圧力応答その場計測で、H<sup>-</sup>は極めて圧縮されやすく、 $O^{2-}$ と比較して約二倍の圧縮率を持ち「柔らかい」こと、 $\pi$ 結合を拒否する「 $\pi$  ブロッカー」として機能する(山本, A01 陰山, 海外協力 Hayward, *Nat. Commun.* 2017) ことを明らかにした。この発見が契機となり、高压下での  $LnHO$  ( $Ln =$  ランタノイド) における圧力誘起配位数変化による規則-不規則相転移の新発見や、次元制御物質設計の指針確立につながった。これらの展開を受けて、野田は高压 NMR による H<sup>-</sup>圧縮効果その場評価法を開発した。「柔らかさ」は、後述の高速イオン伝導性に直結している。

・未踏概念の配位多面体幾何の証明: 誘電性や光学特性、イオン伝導性を制御する新たな機能性設計指針として提示した。総括班導入の超高压合成法による新規酸水素化物  $BaVO_{3-x}H_x$  では、H<sup>-</sup>配位選択性について、網羅的(~1500 パターン)第一原理計算と回帰分析に基づく機械学習法を用いた理論計算によって、H<sup>-</sup>が配位八面体中で *trans* 配位を明らかにした(山本, 桑原, A01 陰山, *Chem. Mater.* 2018)。また、 $BaScO_2H$  では高分解能 <sup>1</sup>H-核磁気共鳴(NMR)測定により、配位多面体の *cis* 配位を実験結果と現象論解析を基に明らかにしている(野田, A03 内本, A01 陰山, *Inorg. Chem.* 2017)。また、 $BaTiO_{1-x}N_x$  系、 $BaTiO_{1-x}(OH)_x$  系(稲田, 林, 公募 前園, A01 本郷, *Inorg. Chem.* 2018)等、理論計算との共同による *cis-trans* 幾何の決定により、局所幾何の評価に関する新しい方法論を開拓した。さらに薄膜系では、電子エネルギー損失分光法と偏光 XAFS の複合解析によって、*trans*-配向が見いだされている(A03 長谷川, *ACS Nano*, 2017)。  $BaSn_{0.7}Y_{0.7}O_{2.85}H$  においては、メスbauer分光と第一原理計算解析を複合的に用いて *cis* 配置した二つの酸素空孔による電子状態を解明し(林, 稲田, A03 前田, *Chem. Mater.* 2021)、アニオン空孔も加えた *cis-, trans*-幾何に概念拡張した。

・非結晶系・プロセスのダイナミクス: 研究期間前半の目標達成後、中盤以降の展開と位置付けた。酸水素化物系の脱水過程でのメソクリスタル形成のプロセス評価を行い、他の複合アニオン系へ波及展開してい



山本, 海外連携Hayward



る(林, 稲田, A01 松石, *Chem. Mater.* 2018)。本材料では H<sup>-</sup>ドーピングとアンモニア合成触媒特性を得ている。A02 公募辻は A01 陰山と共同で TiH<sub>2</sub> におけるアンモニア合成の触媒過程を理論計算によって明らかにしている(*J. Phys. Chem. C.* 2021)。また、非晶質の炭硫化物生成と Na<sup>+</sup>イオン電池活物質への応用(協力長谷川, 林 *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019)、N ドープ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系可視応答光触媒(吉田, A03 前田 *Appl. Catal. B* 2019)、水素化物プロセスによって得られる B 型チタニアのナノ粒子導電材の時間分解光キャリア解析(協力長谷川, 林, 公募 山方 A01 小林, A01 垣花, *Nanoscale* 2019)など、低結晶性・非晶質の機能材料の解析を開拓した。

・イオン移動のダイナミクス: 複合アニオン化合物によるハロゲンイオン伝導が killer application となり得る。高速 Cl<sup>-</sup>イオン伝導 LaOCl について理論計算から伝導機構を明らかにした(設楽, 桑原, 八島, A03 公募 今中, *Dalt. Trans.* 2021)。H<sup>-</sup>は柔らかく新規イオン伝導体の鍵化学種であり、実際、LnHO (*Chem. Mater.* 2019)、Ba<sub>2</sub>MHO<sub>3</sub> (M = Sc, Y) (*Inorg. Chem.* 2019)、A<sub>3</sub>HCh (A = Li, Na Ch = S, Se, Te)、BaH<sub>3</sub>X (X = I, Br, Cl) 系(桑原, A01 陰山, *Nat. Commun.*, 2021)での H<sup>-</sup>伝導の実験観測に応じて、第一原理計算解析により空孔媒介 H<sup>-</sup>伝導機構を解明している。逆ペロブスカイト型 A<sub>3</sub>HCh (A = Li, Na Ch = S, Se, Te)では、第一原理計算による Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>に関わるソフトフォノンの出現から Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>イオンの易動性を予測し、実験的実証に繋げた。

### 公募研究 A02

公募・計画研究者の共同(公募 前園, 計画 桑原)によって、実験研究者への計算技術移転、教育とアウトリーチに関して、公募 堀越によるピンポン玉を用いた複合アニオン化合物の教材 (*Chem. Teach. Int.* 2021) など、独自と取り組みを行った。計画研究主導の課題で多くの公募研究者が複合解析で重要な役割を果たしたが、公募研究者間連携の共同計測と解析によって、BaFe<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)系で完全な電子相図を得ている(公募 南部, A03 公募 青山, *Phys. Rev. B* 2020)。

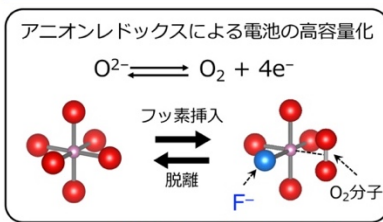
### 計画研究 A03 前田(機能班)

・酸フッ化物の革新的蓄電・光触媒機能の発見

発見: A03 班における最大の発見は、合成、解析、機能の各研究項目の効果的な連携により、マンガン系の層状ペロブスカイト酸フッ化物が、リチウム電池に匹敵するほどの高容量をもつことを発見したことである(内本, A01 陰山, A02 桑原)。充放電で結晶構造の異なるコンバージョンタイプの電池では、「高容量が得られるもののサイクル特性にやや劣る」という問題があったが、F<sup>-</sup>イオンの出入りにより、金属イオンだけでなく O<sup>2-</sup>イオンもレドックスに関与することで飛躍的な高容量化に成功した。この発見により、従来のリチウム電池からフッ素電池へのパラダイムシフトをもたらす展開も見えつつある。

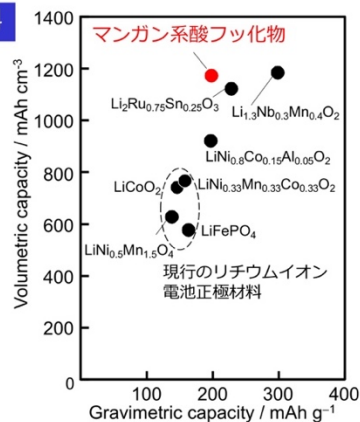
酸フッ化物系材料におけるもう一つの大きな発見は、新たな可視光応答型光触媒の開発である。可視光応答光触媒の開発の代表的な指針は、酸素よりも電気陰性度の小さいアニオン種を導入し金属酸化物のバンドギャップを縮めることで、この観点からは、高い電気陰性度をもつフッ素を導入した酸フッ化物は不適と考えられてきた。そのような背景において、パイロクロア構造を有する酸フッ化物 Pb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5.4</sub>F<sub>1.2</sub> が特異的に狭いバンドギャップ (2.4

#### 実用材料に匹敵する高性能電池材料

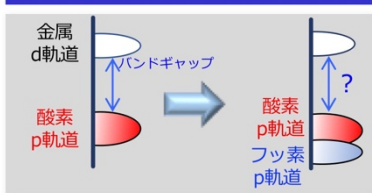


A01 陰山  
A02 桑原  
A03 内本

班間連携  
実験×理論協働成果

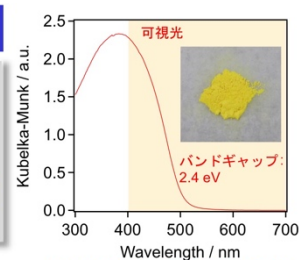


#### 常識外れな可視光応答光触媒



A01 岡・公募、本郷、陰山  
A02 前園・公募  
A03 前田

班間連携  
実験×理論協働成果

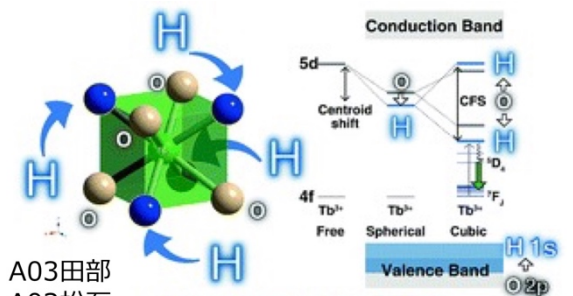


例外的な可視光吸収  
JACS 2018  
JACS. 2019  
J. Mater. Chem. A 2020他

eV) を有し、更に可視光下での水の分解、二酸化炭素還元にも有効な光触媒・光電極となることを見出した。可視光領域に明瞭なバンドギャップをもち、かつ光触媒機能を発現する酸フッ化物を見出した世界初の例である (前田、A01 本郷、陰山、公募・岡、A02 公募・前園らとの共同研究; *J. Am. Chem. Soc.* 2018, *J. Am. Chem. Soc.* 2019)。新たな表面修飾法の開発により、長年、水素生成光触媒としてチャンピオン物質であった Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> を凌駕する光触媒能があることも明らかになった (前田、A01 公募・岡、A02 公募・山方; *J. Mater. Chem. A* 2020)。

・ **複合アニオン化合物を用いた励起発光波長制御**: Ce<sup>3+</sup>添加部分窒化ガーネット、Eu<sup>3+</sup>添加赤色酸窒化物蛍光体の開発に成功した。前者ではカチオン置換と部分窒化により、Ce<sup>3+</sup>の結晶場分裂を増大させて、黄色から橙色の発光を実現し (田部、A02 八島、*Opt. Mater.* 2019)、後者では部分窒化による電荷移動遷移励起帯の長波長化 (LED 励起可能な近紫外域へ) と複合アニオン配位による非対称性の増加に伴う電気双極子遷移確率の増強を実現した (田部、*Opt. Mater.* 2018)。さらに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、酸窒化物、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、*J. Mater. Chem. C* 2019)。

これらの酸窒化物系蛍光体材料の開発に加えて、Ce<sup>3+</sup>添加酸フッ化物 Sr<sub>3</sub>AlO<sub>4</sub>F 蛍光体が同型構造の酸窒化物 Sr<sub>2</sub>GdAlO<sub>5</sub> 蛍光体と比較して、高温まで温度消光しにくいことも見出した (田部、*J. Am. Ceram. Soc.* 2019)。さらには、松石が合成した新規酸水素化物 GdHO, Sr<sub>2</sub>LiSiO<sub>4</sub>H および Sr<sub>3-x</sub>A<sub>x</sub>AlO<sub>4</sub>H (A = Ca, Ba) では、ヒドライドイオン混合配位による高い電子雲膨張効果の結果、賦活された Tb<sup>3+</sup> や Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> の最低 5d 励起準位の低エネルギー化が起こることも発見した (田部、松石、*J. Mater. Chem. C* 2019, *RSC Adv.* 2019, *Inorg. Chem.* 2020)。実際に Sr<sub>2</sub>LiSiO<sub>4</sub>H:Eu<sup>2+</sup> では同型の Sr<sub>2</sub>LiSiO<sub>4</sub>F:Eu<sup>2+</sup> に比べて、H の存在により、励起帯・発光帯が長波長側にシフトすることが確認された。このように、



A03田部  
A03松石  
A01本郷  
A02八島  
A02公募前園

**Mixed Anion GdHO:Tb<sup>3+</sup>**  
バンド制御×結晶場分裂効果  
蛍光体の励起・発光波長制御  
酸窒化物、酸水素化物系などの物質系に限定されない普遍的指針確立  
*J. Mater. Chem. C* 2018, *Opt. Mater.* 2018, *J. Mater. Chem. C* 2019, *RSC Adv.* 2019, *Inorg. Chem.* 2020他

アニオン共存によるバンド制御を通じて、物質系に限定されない発光波長の制御指針を確立できた。

・ **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、森; *Appl. Phys. Lett.* 2019)。異なる専門の機能物質研究者が融合することで得た典型的な成果である。

**公募研究 A03**: イオン伝導材料の開発では、計画研究メンバーとの連携により複数の顕著な成果を得た。例えば、小林、竹入、陰山は Ba<sub>2</sub>H<sub>3</sub>I が 200 °C で 10<sup>-3</sup> S/cm を超える高い H<sup>+</sup> イオン伝導を示すことを見出した。これは、これまで報告されているヒドライドイオン伝導体の中でも最高の値である。そして、A02 桑原との連携により H<sup>+</sup> イオンのサイト選択的配位を理論計算から裏付け、H<sup>+</sup> 伝導に有利な結晶構造を明らかとした (*Sci. Adv.* 2021)。イオン伝導以外にも、黒澤が中心となって原発廃炉の迅速化を可能にする高線量環境の炉内線量計測法を開発するなど、社会的に大きなインパクトを与える成果が公募研究から出ていることも強調したい (黒澤、*Appl. Phys. Express* 2020、プレスリリース、新聞報道)。

## 7 研究発表の状況

【原著論文(全て査読有, A01、A02、A03、公募) (905 篇)】

### 研究項目 A01

<計画研究>

1. S. Gao, [K. Fujii](#), [M. Yashima](#), [A. Kuwabara](#), [Y. Uchimoto](#), \*[H. Kageyama](#) 他 9 名, Hydride-based antiperovskites with soft anionic sublattices as fast alkali ionic conductors, *Nature Comm.* 2021, 12, 201 **プレスリリース、新聞報道**
2. \*[Y. Iwasa](#), [Y. Tsujimoto](#), [M. Yashima](#), [H. Ogino](#), Synthesis, structure, and luminescence properties of layered oxychloride  $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ , *J. Mater. Chem. C* 2020, 8, 17162-17168 **Cover picture, hot papers**
3. T. Broux, [F. Takeiri](#), [G. Kobayashi](#), [H. Kageyama](#) 他 6 名, High-pressure Polymorphs of LaHO with Anion Coordination Reversal, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 8717-8720
4. \*[Y. Inaguma](#), K. Sugimoto, [K. Ueda](#), Synthesis of the perovskite-type oxyfluoride  $\text{AgTiO}_2\text{F}$ : an approach adopting the HSAB principle, *Dalton Trans.* 2020, 49, 6957-6963 **hot articles**
5. \*Y. Asakura, [T. Akahira](#), [M. Kobayashi](#), M. Osada, [S. Yin](#), Synthesis of  $\text{NaMoO}_3\text{F}$  and  $\text{Na}_3\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_5$  with Morphological Controllability in Non-Aqueous Solvents, *Inorg. Chem.* 2020, 59, 10707-10716
6. K. Arai, [T. Yamamoto](#), [K. Fujii](#), [M. Yashima](#), \*[H. Kageyama](#) 他 5 名, High Pressure Synthesis of Hydride-Fluoride Pyrochlore  $\text{NaCaMg}_2\text{F}_{7-x}\text{H}_x$  *Chem. Lett.* 2018, 47, 829-832
7. \*[A. 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  $\text{NO}_x$  Decomposition, *Nanoscale* 2018, 10, 1837-1844.
8. 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**
9. 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.
10. F. Takeiri, [T. Yamamoto](#), \*[H. Kageyama](#), 他 5 名, Promoted Hydride/Oxide Exchange in  $\text{SrTiO}_3$  by Introduction of Anion Vacancy via Aliovalent Cation Substitution, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 13035-13040.
11. \*A. Hosono, \*[Y. Masubuchi](#), T. Endo, S. Kikkawa, Molten  $\text{BaCN}_2$  for the sintering and crystal growth of dielectric oxynitride perovskite  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TaO}_2\text{N}$  ( $x = 0.04 \sim 0.23$ ), *Dalton Trans.* 2017, 46, 16837-16844. **Inside Back Cover**
12. 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.
13. 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**
14. Y. Kuno, [A. Kuwabara](#), [T. Yamamoto](#), [R. Abe](#), \*[H. Kageyama](#), 他 12 名,  $\text{ZnTaO}_2\text{N}$ : Stabilized High-Temperature  $\text{LiNbO}_3$ -type Structure, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 15950-15955.

<公募研究>

1. T. Sakata, \*[K. Katagiri](#), [Y. Masubuchi](#), 他 6 名, Environmentally Benign Synthesis and Color Tuning of Strontium–Tantalum Perovskite Oxynitride and Its Solid Solutions, *Inorg. Chem.* 2021, 60, 7, 4852–4859 **プレスリリース**
2. [R. Ohtani](#), [T. Yamamoto](#), [K. Kimoto](#), [K. Fujii](#), [M. Yashima](#), [A. Kuwabara](#), [H. Kageyama](#), 他 7 名, Responsive four-coordinate iron(II) nodes in  $\text{FePd}(\text{CN})_4$ , *Angewandte Chemie International Edition* 2020, 59, 19254-19259
3. \*M. Saito, \*[T. Motohashi](#), 他 3 名, Thermogravimetric and desorbed-gas analyses of perovskite-type  $\text{Ba}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_y(\text{OH})_z$ , *J. Ceram. Soc. Jap.* 2019, 127, 777-784 **Editor's Choice, Cover picture**
4. \*[K. Katagiri](#), [Y. Uchimoto](#), [K. Maeda](#) 他 6 名, Mechanistic Insight on the Formation of  $\text{GaN}:\text{ZnO}$  Solid Solution from Zn-Ga Layered Double Hydroxide Using Urea as the Nitriding Agent, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 13953-13962
5. ©▲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:  $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ , and  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ , *Inorg. Chem.* 2018, 57, 5615-5623.
6. ©▲Y. Chiba, [H. Kageyama](#), \*[T. Motohashi](#), 他 3 名, High-temperature Electrochemical Crystal Growth of Hollandite-Type  $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$  with Controlled Electronic Properties, *Cryst. Growth Des.* 2017, 17, 5691-5696.

### 研究項目 A02

<計画研究>

1. M. Nakamura, [K. Fujii](#), [M. Yashima](#), [G. Hasegawa](#), [M. Inada](#), \*[K. Hayashi](#), \*[K. Maeda](#), 他 2 名, A Sn-Based Perovskite with a Wide Visible Light Absorption Band Assisted by Hydride Doping, *Chem. Mater.*, 2021, 33,

3631–3638. プレスリリース

- \*K. Shitara, A. Kuwabara, K. Fujii, M. Yashima, N. Imanaka, 他 4 名, Ionic conduction mechanism in Ca-doped lanthanum oxychloride, *Dalt. Trans.* 2021, 50, 151–156.
- T. Yamamoto, A. Chikamatsu, S. Kitagawa, M. Ochi, F. Takeiri, K. Fujii, M. Yashima, Y. Hirose, D. Sekiba, T. Mori, K. Kimoto, T. Hasegawa, \*H. Kageyama, 他 16 名, Strain-induced creation and switching of anion vacancy layers in perovskite oxynitrides, *Nat. Commun.* 2020, 11, 5923.
- K. Fujii, Y. Inaguma, \*M. Yashima, 他 3 名, Cation- and anion-ordered rutile-type derivative  $\text{LiTeO}_3(\text{OH})$ , *Chem. Commun.*, 2020, 56, 10042–10045
- T. Murakami, J. R. Hester, \*M. Yashima, High Proton Conductivity in  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , a Hexagonal Perovskite-Related Oxide with Intrinsically Oxygen-Deficient Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142, 11653–11657. 科学新聞, 他
- G. Hasegawa, M. Inada, \*K. Hayashi, 他 3 名, Characterization of an AX Compound Derived from  $\text{Ti}_2\text{SC MAX}$  Phase, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 17, 2312–2317.
- G. Hasegawa, A. Yamakata, M. Kobayashi, M. Kakihana, M. Inada, \*K. Hayashi, 他 4 名, Sodium titanium oxide bronze nanoparticles synthesized via concurrent reduction and  $\text{Na}^+$ -doping into  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , *Nanoscale*, 2019, 11, 1442–1450.
- T. Yamamoto, M. A. Hayward, \*H. Kageyama, 他 4 名, Pressure-induced transitions in the 1-dimensional vanadium oxyhydrides  $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{H}$  and  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_5\text{H}_2$ , and Comparison to 2-Dimensional  $\text{SrVO}_2\text{H}$ , *Inorg. Chem.* 2019, 58, 15393–15400.
- H. Yamashita, F. Takeiri, M. A. Hayward, K. Fujii, M. Yashima, K. Shitara, A. Kuwabara, T. Murakami, \*H. Kageyama, 他 3 名, Chemical Pressure-Induced Anion Order-Disorder Transition in LnHO Enabled by Hydride Size Flexibility, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 11170–11173.
- T. Yamamoto, K. Shitara, A. Kuwabara, M. Ochi, K. Fujii, M. Yashima, \*H. Kageyama, 他 8 名, Selective Hydride Occupation in  $\text{BaVO}_{3-x}\text{H}_x$  ( $0.3 \leq x \leq 0.8$ ) with Face- and Corner-Shared Octahedra, *Chem. Mater.*, 2018, 30, 1566–1574.
- Y. Goto, Y. Noda, Y. Uchimoto, \*H. Kageyama, 他 7 名, Pressure-Stabilized Cubic Perovskite Oxyhydride  $\text{BaScO}_2\text{H}$ , *Inorg. Chem.* 2017, 56, 4840–4845.
- \*K. Hongo, M. Inada, K. Hayashi, R. Maezono, 他 2 名, Stabilization Mechanism of Tetragonal Structure in Hydrothermally Synthesized  $\text{BaTiO}_3$  Nanocrystal, *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 5413–5419.
- S. Yamashita, \*K. Kimoto, 他 4 名, Atomic number dependence of Z contrast in scanning transmission electron microscopy, *Sci. Rep.*, 2018, 8, 12325.
- Y. Kato, M. Yamamoto, K. Maeda, \*T. Yoshida, 他 4 名, Analysis of Optical Properties and Structures of Nitrogen Doped Gallium Oxide, *J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, 2018, 16, 262–266.
- \*G. Hasegawa, M. Inada, S. Matsuishi, \*K. Hayashi, 他 9 名, Topotactic Synthesis of Mesoporous  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C12A7}$ ) Mesocrystalline Microcubes, *Chem. Mater.*, 2018, 30, 4498–4502.
- T. Yamamoto, \*J. E. McGrady, \*H. Kageyama, \*M. A. Hayward, 他 6 名, The Role of  $\pi$ -blocking Hydride Ligands in a Pressure-Induced Insulator to Metal Phase Transition in  $\text{SrVO}_2\text{H}$ , *Nat. Commun.*, 2017, 8, 1217–1–7. 日本経済新聞, 日刊工業新聞, 他

<公募研究>

- \*R. Horikoshi, H. Higashino, Y. Kobayashi, H. Kageyama, Design of a structure model set for inorganic compounds based on ping-pong balls linked with snap buttons, *Chem. Teach. Int.* 2021, in press. doi.org/10.1515/cti-2021-0001
- \*Y. Tsuji, K. Okazawa, Y. Kobayashi, H. Kageyama, \*K. Yoshizawa, Electronic Origin of Catalytic Activity of  $\text{TiH}_2$  for Ammonia Synthesis, *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125, 3948–3960.
- S. Imaizumi, T. Aoyama, Y. Nambu, 他 7 名, Structural, electrical, magnetic, and optical properties of iron-based ladder compounds  $\text{BaFe}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  *Phys. Rev. B* 2020, 102, 035104-1-12.

研究項目 A03

<計画研究>

- H. Wakayama, K. Oka, A. Yamakata, Y. Uchimoto, \*K. Maeda, 他 6 名, Activation of a Pt-loaded  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$  photocatalyst by alkaline chloride treatment for improved  $\text{H}_2$  evolution under visible light. *J. Mater. Chem. A* 2020, 8, 9099–9108.
- T. Oshima, K. Hongo, R. Maezono, M. Yashima, K. Kimoto, M. Kakihana, H. Kageyama, \*K. Maeda, 他 10 名, Two-Dimensional Perovskite Oxynitride  $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  with an  $\text{H}^+/\text{K}^+$  Exchangeability in Aqueous Solution to Form Stable Photocatalyst for Visible-Light  $\text{H}_2$  Evolution. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020, 59, 9736–9743.
- N. Hirayama, A. Yamakata, K. Oka, \*K. Maeda, 他 8 名, Solar-Driven Photoelectrochemical Water Oxidation over an n-Type Lead-Titanium Oxyfluoride Anode. *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 17158–17165.
- \*Y. Hirose, T. Mori, T. Hasegawa, 他 3 名, Thermoelectric Properties of Amorphous  $\text{ZnO}_x\text{N}_y$  Thin Films at

- Room Temperature. *Appl. Phys. Lett.* 2019, 114, 193903.
- \*K. Asami, [K. Hongo](#), [R. Maezono](#), [M. Yashima](#), [S. Tanabe](#), 他 4 名, Crystal structure analysis and evidence of mixed anion coordination at Ce<sup>3+</sup> site in Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(Al,Si)<sub>3</sub>(O,N)<sub>12</sub> oxynitride garnet phosphor. *J. Mater. Chem. C* 2019, 7, 1330-1336.
  - T. Wu, \*[S. Matsuishi](#), 他 5 名, Nephelauxetic effect of the hydride ligand in Sr<sub>2</sub>LiSiO<sub>4</sub>H as a host material for rare-earth-activated phosphors. *RSC Adv.* 2019, 9, 5282-5287.
  - \*K. Asami, [M. Yashima](#), [S. Tanabe](#), 他 3 名, Redshift and thermal quenching of Ce<sup>3+</sup> emission in (Gd,Y)<sub>3</sub>(Al,Si)<sub>5</sub>(O,N)<sub>12</sub> oxynitride garnet phosphors. *Opt. Mater.* 2019, 87, 117-121.
  - 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**
  - 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.* 2018, 57, 8154-8158.
  - T. Yoshinari, [A. Kuwabara](#), [K. Maeda](#), [H. Kageyama](#), \*[Y. Uchimoto](#), 他 6 名, High rate performance of dual substituted LiFePO<sub>4</sub> based on controlling metastable intermediate phase. *ACS Appl. Energy Mater.* 2018, 1, 6736-6740.
  - \*J. Ueda, [S. Matsuishi](#), T. Tokunaga, [S. Tanabe](#), Preparation, Electronic Structure of Gadolinium Oxyhydride and Low energy 5d Excitation Band for Green Luminescence of Doped Tb<sup>3+</sup> Ions. *J. Mater. Chem. C* 2018, 6, 7541-7548.
  - 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.
  - 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.
- <公募研究>
- H. Ubukata, [F. Takeiri](#), [K. Shitara](#), [A. Kuwabara](#), [G. Kobayashi](#), \*[H. Kageyama](#), 他 4 名, Anion Ordering Enables Fast H<sup>-</sup> Conduction at Low Temperatures, *Sci. Adv.* 2021, in press
  - S. Kodama, \*[S. Kurosawa](#), 他 17 名, Fiber-reading radiation monitoring system using an optical fiber and red-emitting scintillator for ultra-high dose condition. *Appl. Phys. Express* 2020, 13, 47002. **プレスリリース、日経新聞、毎日新聞、日経産業新聞等掲載**
  - N. Nunotani, [M. Inada](#), [T. Uchimoto](#), \*[N. Imanaka](#), 他 2 名, Structural environment of chloride ion-conducting solids based on lanthanum oxychloride, *J. Am. Ceram. Soc.* 2020, 103, 297-303.
  - \*[D. Hirai](#), \*Z. Hiroi, 他 3 名, Anisotropic Triangular Lattice Realized in Rhenium Oxychlorides A<sub>3</sub>ReO<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (A = Ba, Sr). *Inorg. Chem.* 2020, 59, 10025-10033.
  - [F. Takeiri](#), [A. Kuwabara](#), \*[G. Kobayashi](#), 他 5 名, Ba<sub>2</sub>ScHO<sub>3</sub>: H<sup>-</sup> conductive layered oxyhydride with H<sup>-</sup> site selectivity. *Inorg. Chem.* 2019, 58, 4431-4436.
  - \*[S. Ida](#), 他 11 名, Insights into the Role of Cocatalyst in Photocatalytic Hydrogen Evolution: Stabilizing an Intermediate Hydride Species. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 58, 9073-9077.

他 944 篇

### 【著書・総説 (80 篇)】

研究項目 A01, A02, A03 が全て含まれる著書、総説のうち代表的なものを列挙する。

- ▲\*[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**
- [H. Kageyama](#), [Y. Inaguma](#), [S. Ida](#), [R. Otani](#), 他多数, Hand Book of Solid State Chemistry, *Wiley VCH* 2017.
- [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**
- [竹入史隆](#), [陰山洋](#), [荻野拓](#), [八島正知](#), [林克郎](#), [木本浩司](#), [前田和彦](#), “複合アニオン化合物の魅力” 日本結晶学会誌, 60, 240-267 (2018). **ミニ特集号**
- [陰山洋](#), [荻野拓](#), [長谷川哲也](#)編, [林克郎](#), [前田和彦](#)他, “複合アニオン化合物の科学”, 丸善出版, 2021. **計画研究代表・分担者、公募研究代表者 24 名で執筆した複合アニオンに関する世界初の教科書**
- [H. Kageyama](#), [H. Ogino](#), [T. Hasegawa](#), T. Zhu, “Mixed-anion Compounds”, Royal Society of Chemistry, 2024. **上記教科書の英語版**

他 74 篇

## 【特許（出願 25 件,取得 3 件）】

### 研究項目 A01

1. 新井健司, [本橋輝樹](#), 齋藤美和 “酸水酸化物及びその製造方法、プロトン伝導体、並びに触媒担体” 特開 2020-070203
2. [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)
3. [陰山洋](#), [小林玄器](#), [竹入史隆](#), 他 1 名 “ヒドリドイオン伝導体及びその製造方法、触媒、電池用電解質、及び、電池”(特許出願：2020. 3. 27)

### 研究項目 A02

4. [M. Yashima](#), [K. Fujii](#) 他 3 名 “Perovskite Related Compound” Patent No. US9656878 B2 (2017.3.23 特許取得、国外)

### 研究項目 A03

5. [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 (2016.11.10 特許出願、国内)

他 21 件

## 【国際会議講演（基調講演・招待講演のみ, 410 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, (2016. 9. 21, Oslo, Norway).
2. \*[Hiraku Ogino](#), “Development of two-dimensional nano structure by layered mixed anion compounds” *21st International Symposium on Eco-materials Processing and Design (ISEPD2020)*, 基調講演, (2020.1.13 Yantai, China)

### 研究項目 A02

3. \*[T Yamamoto](#), “New opportunities in chemistry from mixed-anion compounds” *The 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2/Bio-4)*, 基調講演, (2019.7.24 Tront, Canada)

### 研究項目 A03

4. \*[S. Tanabe](#), “Mixed anion glass and ceramics for high-efficiency luminescence in rare earths” *10th International Conference on Functional Glasses and Optoelectronic Materials* (2018.11.8, Kunming, China).
5. \*[K. Maeda](#), “New materials designed for artificial photosynthesis” *Workshop on New Absorbers & Future Materials*, 基調講演, (2018. 3. 12, Justus-Liebig-University, Germany).

他 405 件

## 【国内講演、学会発表（基調講演・招待講演のみ, 324 件）】

### 研究項目 A01

1. \*[陰山洋](#), “複合アニオン化合物の現在と展望” 日本セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム, 基調講演, (2020.9.3 オンライン).

### 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, (2017.9.19 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, (2017.3.25 首都大学東京).

他 321 件

ホームページ: <https://www.mixed-anion.jp/>

## 【メディア報道（1080 件）】

1. 2016.12 [陰山洋](#)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. 2017.6 [前田和彦](#)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、ScienceDaily 等（18 件うち 11 件が国際報道）
3. 2020.11 [陰山洋](#)・[山本隆文](#)・[八島正知](#)・[木本浩司](#)・[北川俊作](#)・[長谷川哲也](#)・[森孝雄](#)・[竹入史隆](#)・[越智正之](#) “応力でアニオン欠損を制御” 京都大学, 京都大学, 東京大学, 東京工業大学, 筑波大学, 大阪大学, KEK, J-PAR, JST よりプレスリリース, Scitech Daily, ScienMag, Phys Org, Eureka Alert, Bioengineer, AZO Materials, Asia Research News, 7th Space Family Portal 等
4. 2021.1 [陰山洋](#)・[桑原彰秀](#)・[設楽一希](#)・[内本喜晴](#)ら “逆ペロブスカイト化合物「ソフトな陰イオン」” 京都大学, 東京工業大学, 東北大学, JFCC よりプレスリリース, 日本経済新聞, 科学新聞, Tech Xplore, EurekaAlert!, ScienMag, Bioengineer.org, 7th Space Family Portal, AZO Materials, JST Science Japan で紹介



- 2021.2 [鱒淵友治](#), [片桐清文](#)ら”酸素/窒素比を制御した金属酸窒化物”北海道大学, 広島大学よりプレスリリース
- 2018.7.8 [前田和彦](#), 「未来の起源」(TBS)
- 2021.5.23 是津信行, 「電池の謎 SP」ガリベンガーV (テレビ朝日)

他 1073 件

**【主催シンポ等 (主催 66 件, 共催・企画 46 件, うち国際 66 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)
- 第 14 回物性科学領域横断研究会 (R2.12.4~5 オンライン)

他 63 件

共催・企画イベント

- 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)
- E-MRS Spring Meeting 2019, Symposium S Advances and enhanced functionalities of anion-controlled new inorganic materials (R1.5.27-31, Nice, France)
- The 13th Pacific Rim Conference of Ceramics Societies (PACRIM-13), Symposium19 Mixed anion compounds for novel functionalities; Symposium 14 Advanced structure analysis and characterization of ceramic materials (R1.10.27-11.1 Okinawa convention center)

他 42 件

**【アウトリーチ活動 (595 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ウィ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)。
- [堀越 \(A02 公募\)](#) は「ミックス・セラミックス」というタイトルで手作り構造模型を使って複合アニオン化合物の科学を解説した (青少年のための科学の祭典 奈良大会 (R1. 11.17, 保育園児～高校教員 35 名), 帝塚山高校 (R1. 11.17, 高校生 18 名), 西の京高校 (R2. 10.5, 高校生 23 名))。

他 588 件



堀越 (A02 公募) 出張講義  
この内容を世界初の複合アニオンの論文として化学教育雑誌に出版した

## 8 研究組織の連携体制

本領域研究は、領域代表を中心とする総括班による主導のもと、外部評価者から助言をうけながら、合成（A01）班、解析（A02）班、機能（A03）班の3つの研究項目の体制で実施された。総括班の積極的な働きかけ、例えば、領域研究者全員に対して課した**毎月の研究の進捗状況（新連携の提案を含む）の事務局への提出**、によって、各班（研究項目）内と班間の連携はまたたく間に加速し、強化されていった。情報を領域全体で速やかに共有し、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た。活発な共同研究の証として、領域発足後に立ち上がった共同研究プロジェクト数がある。下図のように班内、班間で圧倒的な数の共同研究が進んだ（計画研究者の平均 67 件、公募研究者の平均 24 件）。中間評価前と比較しても後半にさらに共同研究が加速したことがわかる。共著論文数も著しく増加し、特に A01-A02-A03 の3グループにまたがる共著論文は9件から30件に増加した。また、国際活動支援班が中心となって、国際ネットワークを構築し、日本が主導して複合アニオンの科学の推進と発展と達成させた。

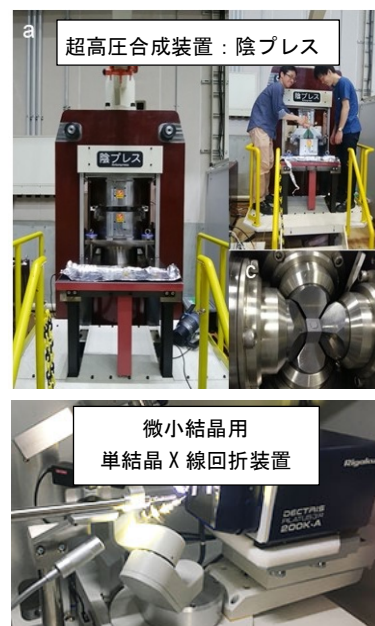
共同研究数				共著論文数			
2018年 中間報告時		2021年 事後評価時		2018年 中間報告時		2021年 事後評価時	
	A01	A02	A03		A01	A02	A03
A01	101	230	105	A01	65	15	21
A02		109	120	A02		36	22
A03			55	A03			51
				A01-A02-A03 連携論文	9		
				A01	220	74	39
				A02		150	38
				A03			210
				A01-A02-A03 連携論文	30		

共同研究の連携状況を下図に示す。本学術領域で見いだされた複合アニオン化合物のコンセプトを基に、シーズとなる多様な物質群から解析を経て機能発現に繋がっていることが分かる（太字：計画班、細字：公募班）。



## 9 研究費の使用状況

本研究領域で購入した代表的な設備として、特に重要なのが総括班で購入した「超高压合成装置」(京都大学)と「微小結晶用単結晶 X 線回折装置」(東京工業大学)である。これらの装置は本新学術の最大の特徴である大規模共同研究の象徴的な存在として機能した。「超高压合成装置」(通称:陰プレス、マルチアンビル型高压装置 1000 トンプレス)は平成 29 年 3 月末に導入され、同年 5 月から実際の運用が開始した。領域内の多くの研究者(計画研究 9 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した。A01 が中心だが、A02、A03 からの利用も活発で多くの学生や若手研究者が班内班間留学を利用した。4 年間で 600 回以上の試料合成が行われ、50 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 *J. Am. Chem. Soc.* 2019, *Nat. Commun.* 2021, *Sci. Adv.* 2021 など 14 報が出版された。「微小結晶用単結晶 X 線回折装置」(リガク製 XtaLAB Pro)は平成 29 年 3 月に導入後、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、総計 180 以上の測定を実施し、複合アニオン構造解析の強力ツールとして積極的に活用した。領域内の多くの若手研究者も班内班間留学を利用し、単結晶 X 線回折測定・解析法を学んだ。論文も 23 報出版された。



**計画・公募研究：**各計画研究で導入された設備も計画を実行するために領域全体で有効に活用された。以下に、主な設備について簡単に述べる。合成班

(A01)では、「放電プラズマ焼結装置」を産総研(荻野 G)に設置し、熱電材料の焼結や薄膜ターゲットや TEM 試料の合成等様々な共同研究に活用された。また北海道大学(鱒島 G)には不活性雰囲気下合成設備など一連の「酸窒化物合成設備」を構築した。この設備を活用して前述の酸窒化物合成

班内班間留学

開催年度	班内	班間	計
平成 28 年度	13	13	26
平成 29 年度	13	20	33
平成 30 年度	16	24	40
令和元年度	7	11	18
令和 2 年度	3	0	3

法の開発が多くの領域メンバーとともに大規模に行われた。解析班(A02)では、「並列型第一原理クラスター計算機」は当初の計画通り JFCC に導入し理論計算の需要に応じて強化した。実際に、比較的多くの予算を投じ、多数の有力な共同研究に繋がった。また、「示差熱天秤-質量分析同時測定」を導入し、九州大学中央分析センター等の機器と相補的に運用した。本装置は、複合アニオン研究に必須と認められつつあり、多くの受託計測や錯体系化合物研究への展開に資した。また、東京工業大学では、「試料吹付低温装置」、他の関連機器の導入によって XRD 計測系を強化し、既存の研究資源を有効に活用し、総括班単結晶 XRD 設備と併せて運用した。機能班(A03)では、領域内で開発された複合アニオン材料の光触媒活性評価を広く受け入れる目的で、「自動サンプリング装置付き触媒反応装置」を東京工業大学(前田)に導入した。光触媒機能評価に興味をもつ領域内の若手研究者を広く受け入れ、装置の利用を通じた共同研究を 10 件以上実施した。論文成果に繋がった成果も複数あり、例えば三浦(A01 公募)との共同研究成果は、実際に装置を利用した大学院生を筆頭著者として発表されている(*Dalton Trans.* 2019)。総括班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したが、その後、総括班の判断で上記装置も含め、各研究者所有の多くの装置を領域全体として開放することにしたため共同研究がさらに促進される結果となった。通常の研究経費(消耗品)に加え、博士研究員の雇用や国内外の学会参加など若手を重点的にサポートした。

総括班では、若手スクールなど、若手研究者育成に経費を重点的に投入した。領域で主催する全体会議や国内外のシンポジウムの運営（会場費、旅費支援、謝金など）、海外メディアへの紹介記事、ニュースレター（合計9冊）の出版、教科書（丸善）の出版に対する支援など複合アニオン新学術の運営に関する予算を適切に使用した。共同研究の目玉である班内、班間留学は5年間で合計120件の利用があり、これにより共同研究が活性化された。昨年度は、新型コロナ禍で、社会に向けての成果の普及、すなわちアウトリーチ活動は従来のやり方が困難になったなかで、毎月の複合アニオンウェブセミナーや Chem Station の V シンポを開催するなどすばやく対応し、実質的に企業の人なども含めて多くの参加する企画を実現できた



Chem Station シンポ (850 名参加)

国際活動支援班では、積極的に国際活動を推進し

た。これによって、多くの研究者・学生が海外で共同研究・大型装置の利用実験を実施した。特に本支援班が力を入れてきたのが、若手への支援である。海外旅費の支援を若手に対して41件（うち2016年度には6件、2017年度には12件、2018年度には12件、2019年度には11件）行い、次世代の若手の育成を積極的に推進している。その結果、本新学術領域の研究者が関与した国際共同研究は200件以上なされた。Science、Nature 級の一流誌を含め、国際共著論文が230報以上出版されており、これらは研究費が効果的に使用されたことを証明する結果である。本新学術のユニークな国際活動として、海外の中性子等の大型施設を積極的な利用推進である。多くの研究課題に旅費も援助しており、その成果が論文として出版された。利用した施設は、豪州の豪州国立原子力科学技術機構 ANSTO、米国の NIST とオークリッジ国立研究所、英国の中性子科学研究施設 ISIS など多岐に渡る。また、100名以上の海外の研究者と若手が本領域メンバーの研究室を訪問して共同研究や講演を実施した。陰山領域代表が英国、ドイツ、スペイン、前田 A03 班代表が豪州、林 A02 班代表がドイツの大学・研究機関、八島が中東諸国の複数機関でレクチャーツアーを行うなど、複合アニオン化合物の科学技術の普及活動を行った。レクチャーツアーの成功をうけ、海外の著名研究者が国内で講演を行う逆レクチャーツアーを新たに企画した。これらの活動を通じ複合アニオン科学を国際的に普及させた。

以上のように、研究費は効率的かつ適正に使用された。

最終年度は新型コロナウイルス感染拡大の影響はあったが、これまで培ったワンチーム型体制により研究活動は遅滞なく実施することができ、当初予定の領域設定期間で目標を大きく上回る成果を得ることができた。最終年度の研究費で繰越しを行った経費の大半は、国際シンポジウムなどの研究成果発信や人的交流など、新型コロナウイルス感染症拡大の影響で、人の移動に制限がかかったことに依るものである。総括班は、以下の執行を次年度へ繰り越した。物品費：総括班装置の実験消耗品購入費。旅費：2021年度へ延期された国際シンポジウム、班内班間留学、領域会議等にかかる旅費。人件費：成果取りまとめに必要な研究補助員の費用。その他：諸会議の会場代や運営等にかかる費用、ニュースレターの今年度未発行分の費用。国際活動支援班は、安全を第一に考え、予定していたレクチャーツアー、海外派遣および海外研究者受け入れを見合わせた。一部の派遣を次年度にまわして実行する。A01は、現地実施不可能になった領域会議、及び2021年度に開催を延期した International Conference on Mixed-Anion Compounds などの学会への旅費・登録費、大型実験施設の停止による実験延期に伴って発生した消耗品等の購入延期、謝金支払い額の低減などである。

## 10 当該学問分野及び関連学問分野への貢献の状況

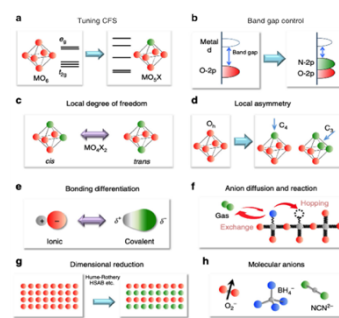
応募時には①を選択した。領域開始当初は、「複合アニオン化合物」は、セラミックス分野ですら定義を十分に認識していない研究者が多く存在していた。開始前には通常の酸化物とは異なる可能性こそ垣間見せていたが、合成、解析、機能のどれをとっても体系化しておらず、指針のないままに未踏の学問といっていい状態での船出であった。しかし、**領域メンバーがワンチームとなって徹底的な共同研究**を実施した 5 年間で景色は一変した。複合アニオン科学の基礎学理が確立されただけでなく、既存の材料にはない特徴を持つ革新的材料として幅広い研究分野で注目を集め、一つの学術領域としての座を確固たるものにした。科研費データベースで「複合アニオン」で検索し、ヒットする研究課題は 2015 年までは 27 課題であったが、本領域が発足した 2016 年以降では 129 課題へと急増している。このうち本領域の 52 課題を除いても、**77 課題は領域以外の研究課題**である。この数字は、本領域の活動をきっかけに日本の学術研究の一分野として「複合アニオン」が確立したことを示す証左である。また、英語版 Wikipedia にも Mixed-anion Compound の項が設けられるなど、海外にも大きな影響を与えた。

「アニオンを制御して新機能材料を創成する」という本領域で得られた新しい概念の中には、当該分野を大きく変えるものや関連分野に新たな展開を創出するものが多い。例えば、**リチウム二次電池を凌駕する高容量のフッ素正極材料** (*Nature*, 査読中) は、電気化学業界に新しい流れを与えるものである。また、**無毒の固体窒素源を用いた酸窒化物の合成**は、触媒、誘電体、顔料など多くの機能分野への展開が可能となった。領域研究者の有機的連携によって開発した**局所構造の決定手法** (理論・実験) やその他のアニオン解析の新技术は世界中の研究者に利用されはじめている。

さらに、錯体・有機の研究者を公募で採択したことで、**複合アニオン化合物をボトムアップ的に合成**する新しい融合研究が芽をだしてきた。後半には、**非酸化物の複合アニオン系の創製・新機能の報告** (*Nat. Commun.* 2021, *Sci. Adv.* 2021 など) が相次ぎ、また、**イオン結晶の中で分子アニオンの形成・切断**をともなう現象の発見など、当初予期しえなかった研究展開があることから、今後も創造的な学問分野として、様々な分野に波及しながら大きく発展していくと考えている。また、領域開始当初は産業界における注目度は必ずしも高くなかったが、期間内に企業との共同研究が新たに 20 件以上始まり、特許出願も相次ぐなどの展開をみせている。

陰山、林 (A02 代表)、前田 (A03 代表) が中心となって執筆した**世界初の複合アニオンレビュー論文** (2018、高被引用論文) は、複合アニオン研究の羅針盤となった。また、陰山、荻野 (A01 代表)、長谷川 (A03 分担) が編者となり、領域研究者 28 名が執筆した**世界初の教科書**「複合アニオン化合物の科学」 (丸善、2021) では、複合アニオンの基礎学理と最新研究を網羅した (翻訳「Mixed-anion compounds」は 2022 年に出版予定)。領域開始時点でも、複合アニオン化合物の研究に関し日本に優位性はあったが、5 年間の活動でそれは圧倒的に拡大した (論文の質、量からも明らか)。また、国際活動支援班による各国でのレクチャーツアーのほか、数多くの国際シンポジウムを企画・運営した。2020 年には、JSPS 研究拠点形成事業 (Core-to-Core) に採択 (エネルギー変換を目指した複合アニオン国際研究拠点 (コーディネーター: 陰山)) されるなど、**日本が複合アニオン研究を先導している**。世界初の複合アニオン化学教育論文の出版 (2021) は、中高生への科学教育に対しての貢献が期待される。

本新学術で進めたワンチームとしての圧倒的な共同研究は、学術分野を超えて大きな注目を集めており、陰山は科学技術振興機構 (JST) からの依頼講演 (2019 年) のほか、欧米の複数大学からもアドバイスを求められている。今年度発足の JST さきがけ「未来材料」領域の総括へ就任は、材料としての可能性とともに、本領域全体の活動自体が高く評価された結果と考えている。



世界初のレビュー論文 (*Nat. Commun.* 2018) 複合アニオンのコンセプトを提示



世界初の教科書 (丸善、2021). 2022 に英訳が出版予定 (RSC)

## 11 若手研究者の育成に関する取組実績

### 1. 領域内での若手研究者育成の取り組み

#### 【若手育成スクール】

本研究領域の若手スクール最大の特徴は、学生自身が研究を発案する個人型（第1,2,4回）やグループ型（第3,5,7,8,9回）の研究企画提案を頻繁に開催した点であり、総括班評価委員からも独自の取り組みに対して高い評価を得た。これにより学生が自身で共同研究をデザインして実行することを強力に奨励し、多くの研究テーマが（必要に応じて領域の教員のアドバイスのもと）実際に進められた。特に後半では、異なる研究室の学生のみからなるグループごとに研究プロジェクトを立案し、実際に研究を進めた結果、現在までに *Angew. Chem.* などの一流誌を含む原著論文が 5 報出版されている。

回	開催年月日	場所	参加者（学生）	実施内容
1	2017/5/30	九州大学	75(31)	講義、ポスター発表（34件）、研究企画提案（19件）
2	2017/8/7	東北大学	49(35)	講義、若手講演、ポスター発表（31件）、研究企画提案（21件）
3	2018/1/26	東工大	39(35)	講義、グループディスカッション、研究企画提案（6グループ）
4	2018/8/27	JAIST	70(51)	講義、若手講演、ポスター発表（29件）、研究企画提案（17件）
5	2019/1/15-16	京都	55(43)	講義、若手講演、ポスター発表（43件）、グループディスカッション、研究企画提案（6グループ）、研究企画発表
6	2019/5/20	北海道大学	45(30)	若手講演、ポスター発表（28件）、グループ研究進捗報告
7	2019/8/28-30	和歌山	59(49)	ポスター発表（49件）、グループディスカッション、研究企画提案（5グループ）、研究企画発表
8	2020/1/14	NIMS	61(51)	ポスター発表（51件）、研究企画提案（6グループ）
9	2020/9/14	オンライン	81(63)	講義、若手講演、グループ研究進捗報告
10	2021/3/10	オンライン	113(54)	若手講演、グループ研究進捗報告

#### 【理論指導：実験研究者への技術移転（T-to-E）】

実験系の若手に対して、領域内の理論研究者が国内外で定期的にスクールを開催し（インド、タイ、イタリアなどで全8回開催、延べ135名の参加者）、受講後の実務指導と併せて理論計算の技術移転を行った。この取り組みにより理論初心者であった実験系若手研究者が原著論文掲載レベルの理論計算を独力で実行可能になるまでに成長し、実際に11報の原著論文（*J. Am. Chem. Soc.*を含むACS系5報など）が発表された。



学生が各グループで研究企画をしている様子（第7回若手スクール）

#### 【班内・班間留学制度】

領域の班内・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。研究期間内で121件（班内では52件、班間では69件、うち学生87件）利用があり、学生を含めた若手研究者が異分野の技術を習得し、領域全体の活性化に大きく寄与した。

### 2. 本領域に参画した若手研究者の研究終了後の動向

#### 【博士学位取得者の総数と進路、領域内の研究者の昇任等】

研究期間内において、本領域の研究に関わり学位を取得した学生の人数は54名であった。うち大学等の研究機関への着任が3名、企業への就職は24名である。特に前園（A02）の指導する博士課程学生が大手企業にヘッドハンティングされ、2年短縮して学位を取得した例は、複合アニオン研究が企業にも大きな需要があることを示している。また領域内の学生・研究者の教授への昇任が3件、**准教授への昇任が16件、助教への採用が37件**あった。

#### 【若手の受賞】

期間内の学生・博士研究員による受賞が202件、若手教員（准教授以下）による受賞は44件あった。

## 12 総括班評価者による評価

**堂免一成（東京大学特別教授）：**本新学術領域がスタートしたのは、ついこの前だったような気がしていたがいつのまにか終了の時期になっていた。本領域は、陰山領域代表を中心に良くまとまって十分な成果を生み出し、また「複合アニオン」という新しい学理の確立にも貢献できたと評価している。複合アニオン化合物は古くから知られている化合物群であるが、その材料に正面から向き合って成果を出した。本領域は、「物質の創製」「解析」「機能開拓」の3グループに分かれていたが、グループ間の連携も良く取れており、若手も十分に活躍したと思う。具体的な成果としては、新規な複合アニオンの合成法の開発、物性・機能の発見等多岐にわたり、インパクトの高いジャーナルへの発表を含め毎年 100 報以上の論文発表につながっている。私は本学術領域が始まる時に、「この領域から一つでも実用レベルの新材料が生まれればそれでこの領域の成果は十分です」という趣旨の発言をした。その点からみると、現時点では未発表のようだが、大量のフッ素をインターカレーションし、カチオンだけでなく酸素のレドックスも伴う大容量二次電池材料を発見したことは、当初の予想を上回る成果と判断し、敬意を表す。

**武田康雄（三重大学名誉教授）：**固体物質の機能変化と特性向上を実現するための常套手段として、元素置換はその一つである。ただ一部の例外を除き研究者の手がけるのはカチオン置換のみであった。周期表上で、アニオンを作る元素の性格が大きく異なるため、挑戦する研究者が少なかったのが開始前の状況であった。その状況の中、果敢に複合アニオン新学術を立ち上げ、5年間で一分野にまで育てたのは、大げさな言い方ではなく、固体化学の大きな進歩と評価できる。特に評価すべきは、強引ともいえるメンバー間の「ほぼ強制的な」共同研究の推進した点で、成果論文等には目を見張るものがある。合成法、解析、理論との整合、機能発現など一つの物質に対して総合的に評価が行われている。共同研究下でなければ遂行できない研究で、それらが数多く生まれたのは、数あるこの種のプロジェクトの中でも希有のことと思う。陰山代表とメンバーの努力の賜物である。「材料合成屋」の評価者として特に指摘したい成果は、新複合アニオン化合物とともにもたらされた多様な合成法の創出がある。低温合成法や高圧法、気相法などを大きく発展させた。この知見は、複合アニオン化合物に限らず、他の固体化合物の創出に寄与するに違いない。また、蛍光体、触媒、電池など機能面でも注目すべき物質が報告されているのは喜ばしい限りである。実装化までの道のりにむけ、さらに地道に研究を続けられることを期待したい。

**上田寛（東京大学名誉教授）：**本領域は、黒子的存在である陰イオン、特に複合アニオン系に焦点をあて、新物質の創成と新機能の開発を行うとともに複合アニオン化合物の新学理を構築することを目的としている。その活動を振り返るに、固体化学、無機化学、セラミックス、材料科学、物性物理、計算科学など非常に多様なまた異質な領域にまたがる研究者の連携によるカオス的かつ有機的な研究活動そのものがまさに“Mixed is Different”の世界であったとの感想を持つ。その結果、脇役であったアニオンを主役にした多くの新物質開発とともに、触媒能、イオン電導、光学機能などで重要な発見や新機能開発に成功し、また、複合アニオン物質の合成法の開発、構造や性質の評価法の開発、計算科学との連携による物質の設計指針や構造・性質の理解など、複合アニオンコンセプトを確立し、“Mixed is Different”の新世界を創出した点において高く評価できる。また、班内・班間を問わず活発な連携、特に院生を含む若い研究者の連携や海外研究者との活発な連携は特筆される。本領域に刺激を受け海外でも複合アニオンの大型プロジェクトがスタートした事実にも本領域の成果が見て取れる。

**吉川信一（北海道大学名誉教授）：**まず初めに「複合アニオン」新学術で、専門が異なる多数の研究者を連携させながら多くの成果と人材育成に貢献された陰山代表に敬意を表す。従来の無機固体では、酸化物に代表される単一アニオン化合物が対象であった。本領域は複数アニオンを含む新化合物群を対象とした。現れる新機能性は大きな期待がもたれていたものの、当初は窒化物、ハライドなどアニオン種ごとに合成法は異なるなどの困難があったが、酸化物ベースの多数の新複合アニオン化合物が本領域で合成された。その成果は単に合成班だけにとどまらず、機能班でも利用され、また解析班のもつ様々な

解析法や計算手法が、複合アニオンの新機能の理解のために研究者が互いに連携して利用した点も印象的であった。連携しやすい研究環境が本領域を通じて醸成されたところから、各研究者は今後もこの連携を有効に活用すると期待される。本領域の成果によって従来からの固体化学の枠組みは随分と広がり、基礎科学はもとより機能材料やエネルギー材料などの応用分野でも大きな発展が期待される。本領域での院生を対象とした若手スクールも特筆される。単なる座学ではなく、特に中間評価以降には異なる大学の院生で構成した班ごとのチームから研究テーマを提案させ、成果を競わせ、うち何件かは投稿論文にもなった。彼らは複合アニオンの申し子として本分野の将来の担い手として活躍が期待される。

**幾原雄一（東京大学教授）**：本領域は、陰山代表を中心に新進気鋭の若手研究者が連携して、新規な物質科学「複合アニオン科学」を切り拓くとともに新しい学術分野の確立を目的に推進され、合成、解析、機能を高い次元で有機的に連結することで多くの成果をあげてきた。合成では、固体窒素源（窒化炭素や尿素）を用いた新規合成手法を開発し、これをもとに種々の新材料創出を行った成果は高く評価できる。特にバナジウム酸化物の薄膜に対しアニオン欠陥面の方向と周期を制御することに成功した成果は興味深い。解析については、ヒドリドの新しい機能の発見し、低温高速ヒドリド伝導体、ソフトアニオン格子からなるペロブスカイト構造のアルカリイオン電池の開発など非常に独創的な成果をあげている。さらに、機能については、酸フッ化物を光電極として用いて水を完全分解した成果、革新的な容量をもつフッ素電池の開発などを行ったが、特に後者については、既存のリチウム電池を凌駕する体積・重量エネルギー密度を有し、画期的な成果として特筆に値する。以上のように本領域では、多くの高いレベルの研究成果を上げつつ、若手研究者の育成にも大きな成果をあげており、新学術領域研究の目的を十分に達成しているものとして、極めて高く評価できる。今後、本メンバー、続く若手が一丸となってこの分野を発展的に進め、我国の材料科学分野にさらなる貢献をすることを大いに期待したい。

**Kenneth Poepelmeier (Northwestern University)** : The MEXT mixed-anion project led by Professor Kageyama is an outstanding world-class effort focused on developing experimental and theoretical tools for understanding and controlling the synthesis and characterization of new types and classes of mixed-anionic materials, thus expanding our understanding of functionality. The center is by design interdisciplinary representing Chemistry, Materials Science, and Physics. The well-balanced research teams emphasize theoretically guided work and computational tools, particularly density functional theory (DFT) to identify new materials and also inform routes, which are often non-trivial, toward their syntheses. The productivity and publication in high-level journals and textbooks demonstrates the transformational nature of their efforts. The leadership should be commended because they are well organized, both in Japan and on the international scene, leading and organizing national meetings and international conferences.

**Paul Attfield (University of Edinburgh)** : The Mixed-Anion MEXT project led by Prof Kageyama has been an outstanding success in my view and has arguably been the world-leading activity in this field over recent years. By coordinating over 60 PIs across Japan a great breadth of research has been carried out ranging from fundamental discovery and exploration of new materials to applications in photo/electro catalysis, batteries and other topical areas. The team have been very productive with >500 publications including several in leading Nature family journals. Further scientific impact has been generated through organisation of conference sessions and summer schools, visiting lectures in Australia and Europe, and incoming visits by international experts like Prof Hayward from Oxford. Outreach activities to the Japanese public and school children have also taken place. Overall this has been an outstanding project that has defined the field of mixed-anion materials chemistry, and I hope that it will be able to continue with renewed funding.