

複合アニオン化合物を用いた新機能性材料開発

世話人：荻野拓（産総研）、松石聡（東工大）、近松彰（東北大）、笹川崇男（東工大）

本シンポジウムは、科研費・新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」及び 9.5「新機能材料・新物性」共催によるシンポジウムとして企画され、2019 年 9 月 19 日に開催された。同一化合物中に複数のアニオンが含まれる物質は混合アニオン化合物と呼ばれ、物質自体以前から知られていたが最近になって「複合アニオン化合物」として一分野を形成するに至っている。複合アニオン化合物では、異なる特徴を持つ複数のアニオンが介在することで特異的な結晶構造や配位状態が得られるため、無機化合物における次世代の“機能の宝庫”となるポテンシャルを秘めている。既に光触媒特性、超伝導性、蛍光特性、イオン伝導性などが創発することが明らかとなっており、新学術領域研究を初めとして研究コミュニティも充実してきている。2018 年 3 月の春季講演会でも同様のシンポジウムを開催したが、今回は応用に近い領域で研究をされている先生方を招いて最新トピックについて講演していただき、複合アニオン化合物の応用可能性や課題についてより詳細に議論することを意図して企画した。

シンポジウムはイントロダクトリートーク及び 6 件の招待講演により構成された。冒頭に世話人の荻野（産総研）より、本シンポジウムの趣旨説明及び新学術領域「複合アニオン化合物の創製と新機能」の現状説明がなされた。続いて今中信人先生（大阪大学）より、「複合アニオンを基軸とした新しいイオン伝導性固体の創成」と題して、複合アニオン化合物を用いたイオン伝導体開発について講演があった。従来塩化物や臭化物などハロゲンの伝導体としては、ハロゲン化物が主流であったが、空気中での安定性や高温での熱分解など様々な問題があった。そこで酸素との複合アニオン化合物をハロゲン化物伝導体として用いることで、これらの問題を解決できたとのことである。また様々な元素置換による欠陥導入と格子サイズの調整によりイオン伝導性は向上し、より高温での使用が可能になったこととも合わせて従来材料を上回る特性を実現できたとのことである。生田博志先生（名古屋大学）からは、「鉄ニクトゲン超伝導体の薄膜成長」と題し、複合アニオン化合物の薄膜成長について話題提供があった。鉄系超伝導体 $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ は、相生成条件が狭く酸素量・ヒ素量を独立に制御しないと相自体が生成しないだけでなく、フッ素が酸素サイトを一部置換することで高温超伝導が発現するが、相生成と適切なフッ素置換が起こる条件が異なることから一段階で超伝導転移温度が高い薄膜を作製するのは原理的に困難とのことであった。一般的にアニオンはカチオンより制御が難しく、複数アニオンが共存する複合アニオン化合物ではこの辺りが実用化にあたっての障害になる可能性がある。桑原彰秀先生（JFCC）からは、「第一原理計算による複合アニオン化合物の特異な配位環境の解明」と題して、金属酸水素化物の構造やイオン伝導パスを計算科学により明らかにした例について講演があった。複合アニオン化合物、中でも酸水素化物・酸窒化物・酸フッ化物は酸素・水素の配列

自由度が存在する一方で、X線回折などの実験的手法での区別が困難である。ただし計算科学の進展により、様々な配位状態を仮定して安定構造を探索することで、理論的にアニオン配置や伝導パスの解析が可能になってきたとのことである。また最安定構造だけでなく、合成が高温で行われることも考慮することが重要とのことであった。大長久芳先生（(株)小糸製作所）は、「混合配位子場による新規蛍光体の開発」と題して、酸塩化物、酸フッ化物蛍光体の紹介があった。従来の蛍光体では、ストークスシフトを大きくすることは発光量の温度安定性と相反関係にあり、これらを両立することはできなかったが、複合アニオン化合物ではこれらが両立する物質が存在し、そのために近年主流になってきた青色励起でも、赤色のみを発色することで色調整が容易な蛍光体の開発に成功したとのことである。複合アニオン化合物は2種類（以上）の構造ユニットを持つことが、このような特徴を発現するポイントになっているとのことであった。岡研吾先生（近畿大学）からは、「酸フッ化物におけるアニオン秩序と機能の発現」と題して、新たに開発した酸フッ化物光触媒について発表した。ローンペアを持つ鉛の軌道の特異性と酸素・フッ素の配位状態により、酸化物よりフッ化物のバンドギャップが狭いという通常と異なる電子構造を持つこと、それにより可視光に対し光触媒活性を示すことが報告された。後藤陽介先生（首都大学東京）からは、「層状アンチモン酸セレン化物の熱電輸送特性」と題して複合アニオン化合物の熱電特性について紹介があった。 LaOSbSe_2 という層状構造を持った酸セレン化物で、理論計算から非常に高い熱電特性を持つ可能性が報告されていること、この特性を実現するため、様々な元素置換を行った結果について報告された。複合アニオン化合物熱電材料はこれまで主な探索の対象となっていなかったこともあり、多くの可能性を持っていることが示唆された。

それぞれの講演に対して活発な質疑応答がなされ、また複合アニオン新学術のアクティビティを本シンポジウムで知り興味を持った、との声もいくつか寄せられた。このように盛況なシンポジウムとなったのは、ひとえにご講演いただいた講演者の先生方、及び聴講及び活発な議論に参加していただいた方々のおかげであり、この場を借りて感謝申し上げます。



シンポジウムの様子