

## 02

# 超セラミックスを 求めて



陰山 洋

正月に高校の化学の参考書を見る機会があった。カーボンナノチューブ、燃料電池など、私が高校生のときにはなかったはずの内容が盛り込まれており興味をもって読んだ。しかし、無機化学の内容は概して各論的という私はずっと抱いていた印象のままであった。炭素が主役の有機物と違って、無機物質は周期表のあらゆる元素が主役であり、各元素（族）が示す性質、機能だけでなく、酸化還元や平衡反応、イオン分離などの事項にも焦点が当てられるため、発散傾向になるのは致し方ない。また、合成に関しても、典型的な単体や化合物の製法が列挙してあるが、有機化学のように体系的に理解させようという意図は感じにくい。

私の専門は、広い意味での酸化物の化学（固体化学）である。上述の参考書にも「セラミックス」の章があり、高温超伝導、電子材料など機能の記載

があるが、「なぜ」がない事実の羅列が多い\*<sup>1</sup>。一方、合成については、800~1500℃程度の「高温で焼く」とだけ書いてあるが、実はこれで十分である。大胆にいうと人類の祖先が使い始めた陶磁器の作製法は今も変わらないからである\*<sup>2</sup>。高温焼成するだけという簡便さは、新物質の発見、たとえば、銅酸化物の高温超伝導体を導くなど破壊力があるが、化学の真髄である合成の観点からは退屈に見える\*<sup>3</sup>。

しかし、21世紀に入って「複合アニオン化合物」をきっかけにセラミックスの科学が大きく変わろうとしている。通常の酸化物では、金属元素の種類や比を変えることでさまざまな化合物が得られるが、金属原子（イオン）のまわりの局所構造をみると常に酸素（O<sup>2-</sup>）が配位している（図2・1左）。分子や錯体では対照的に金属イオンに分子を含むさまざまな配位子が結合し

ており、その操作・制御が合成の真髄といえる。似た状況が複合アニオン化合物で可能となる。酸化物（oxide）の金属イオンは、単体金属からみると酸化されているわけで、酸化物イオン（O<sup>2-</sup>）に加えて電気陰性度が比較的高い元素、たとえば、フッ素（F<sup>-</sup>）、窒素（N<sup>3-</sup>）、塩素（Cl<sup>-</sup>）、ヨウ素（I<sup>-</sup>）により酸化（oxidize）させればよい（図2・1右）。たとえば、酸素と窒素を含む酸窒化物、酸素とフッ素を含む酸フッ化物がある。

従来の酸化物では金属元素の種類・

\*1 たとえば、チタン酸バリウム BaTiO<sub>3</sub> の結晶構造を用いて強誘電性を説明すると誰でも明快なイメージをもてるのではないか。

\*2 粒径制御や多孔性導入、また環境負荷軽減のため、水熱合成法が用いられる。これは一つの大きな分野である。

\*3 発見者でノーベル賞を受賞したペドノルツとミュラーは化学者ではなく物理学者である。

比を変えるしかなかったのに対し、複合アニオン化合物では配位アニオンの自由度<sup>\*4</sup>が新たに加わる。つまり、複数のアニオンからなる局所構造は新しいレゴブロックとみなすことができるため、これを積み上げて結晶化すれば新機能が創発する。この未知領域に立ち向かうため、日本では、小生を代表とする新学術領域研究<sup>\*5</sup>が立ち上がり、60もの研究室の共同研究体制を進め、まさに複合アニオン科学の基礎学理が構築されようとしている。世界初のレビュー論文は高引用論文となり(文献1)、近々、世界初の教科書「複合アニオン化合物の科学」が出版される。また、研究拠点形成事業(2020~2024年度)では、英国、フランス、ベルギー、中国と連携して国際拠点の形成が(コロナのため人的交流はオンラインに限定されているが)始まっている。

私が特に注目しているのが、負電荷の水素、ヒドリド(H<sup>-</sup>)である<sup>\*6</sup>。酸素や水にあふれる地球の環境下では、水素は正電荷をもつプロトン(H<sup>+</sup>)として存在する。しかし、金属水素化物を用いた低温トポケミカル反応によって酸化物の中に、ヒドリドを取込ませることが可能である(O<sup>2-</sup>とH<sup>-</sup>が共存する物質を酸水素化物という)。食器、ガラスなどに陶磁器が用いられるのは熱的にも構造的にも化学的にも安定だからである。それはそれで立派な機能であるが、化学という視点では反応しないから物足りない。しかし、酸化物の中にヒドリドが注入されるとどうなるか。ヒドリドは地球環境下では不安定であるが、酸化物自体は安定が取り柄であるゆえ、安定性を担保したうえで、何らかの活性を与えることができるのではないかと、化学反応をする酸水素化物製のマグカップでコーヒーを決して飲みたくはないが、私のグループではペロブスカイト構造をもつ酸水素化物を触媒材料として検討し

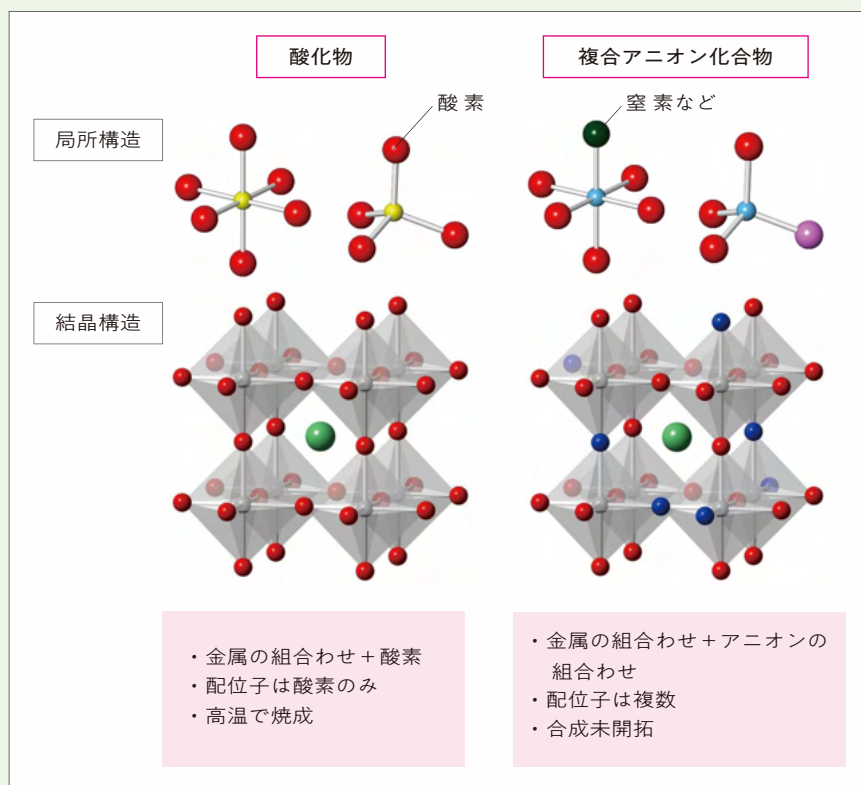


図2・1 酸化物(左)から複合アニオン化合物(右)へ

たところ、非常に高い性質を示すことを見いだした(文献2)。さらに驚くべきことに、水を生成するような触媒反応にも適用できるという結果を得た(文献3)。通常、ヒドリドは水と反応し(H<sup>-</sup>+H<sub>2</sub>O→H<sub>2</sub>+OH<sup>-</sup>)潰されてしまうが、酸水素化物では、屈強な酸化物格子でヒドリドを保護しつつ、高い活性により触媒として機能し続けることができるのだ。このほかにも、酸窒化物や酸塩化物から可視光応答光触媒、酸フッ化物から二次電池材料が見いだされるなど、次世代材料として企業からも脚光を浴びる存在となりつつある(文献1)。

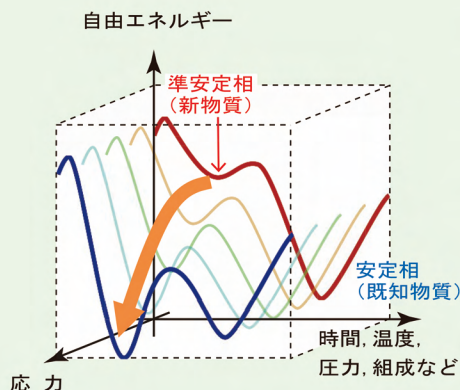
複合アニオン科学の研究は、いまだその緒に就いたばかりであり、今後、セラミックス分野の主役として革新的な機能が見いだされることは疑いもなく、この点においては楽観的である。しかし学問として確立するには、合成化学として変革を果たさなければならぬだろう。私の究極の目標は、有機

化学者が分子をデザインするように、セラミックス材料をデザインすることにある(せめて少しでも近づく)。その先には、“超セラミックス”というべき新材料が誕生するであろう。複合アニオン化合物は、(結果的に)金属イオンに複数の配位子が結合しているという意味においては有機化学や錯体化学がもつ要素を獲得したといえるが、現状では思いどおりの物質設計をするというレベルとはかけ離れている。有機、錯体化学者は、個々の分子や金属イオンを“意識”して結合させて大きな分子や錯体を組上げることができるが、酸化物では巨視的数の原子

\*4 単なる組合わせが増えるだけでなく、*cis*, *trans*の局所自由度は、ときとして完全秩序(結晶)でも完全無秩序(ガラス)でもない新奇な構造(相関無秩序)を生み出す。

\*5 2016~2020年度; <https://www.mixed-anion.jp>

\*6 水素原子が電子を一つ受取ってヘリウムの閉殻構造をつくると考えれば1族ではなく17族とした方が幸便である。



赤い線でエネルギーの低いくほみに既知物質（安定相）が、エネルギーの高いくほみに新物質（準安定相）が対応する。これに応力を加えると、エネルギーの高低関係が逆転し、新物質が取出せる。

図2・2 応力を利用した準安定相の安定化

がいっせいにそろって一つの相を“勝手”に形成するため、化学結合を意識してつくることはない（たとえば、水分子10個で氷はできない）。

現状を変えるには、まず第一に理論と実験の協奏が重要であろう。現在では、限られた例外（計算しやすい単純な系）を除けば、第一原理計算を駆使しながら生成物の絶対零度での安定性と機能を検討する程度である。しかし今後は、情報理論や深層学習、統計理

論を活用しながら、出発物質の選定、中間生成物の生成を含む反応過程や化学結合を反応デザインの思考過程に取り込み、得られる結晶構造の予言や、複数の反応候補の中からベストなルートを選択することができる日が近い将来くるはずである。同時に実験的にも反応を追跡する技術の開発も重要だ。

第二に反応設計を可能とする外部パラメーターの導入がある。その有力なパラメーターとしては応力がある（文献4）。最近、酸化物薄膜に対し応力下のもと低温トポケミカル反応を施すことで、構造が制御された酸窒化物を得ることに成功した。基板への応力は、温度に換算すると数千℃ものエネルギーに相当するため、物質の自由エネルギーを大きく変化させられるのがポイントである。つまり、応力がなければ不安定で得られない相を、応力の印加によって安定化させ取出すことができる（図2・2）。これは、自由エネルギーランドスケープを描くことに対応している。

最後に、おそらく最も重要なのは人的交流である。複合アニオンのレゴブロックを自在に設計するにはボトム

アップ型に積み上げるしかない。これを実現するには、有機化学や錯体化学が固体化学と融合することが必須である。また、また、酸化物イオン ( $O^{2-}$ )、フッ化物イオン ( $F^-$ ) のような単アニオンだけでなく、超酸化物イオン ( $O_2^-$ ) やシアナミド ( $NCN^{2-}$ ) などの分子アニオンも含めると、たとえば、イオン性固体中（つまり電荷のひしめく狭い空間）での分子形成や解離など、退屈に見えた固体がダイナミックな化学の場となる可能性もある。この未踏の化学を開拓するためには、あらゆる化学合成の英知を結集する必要がある。有機物・錯体合成の腕のある、あるいは好きな若者が複合アニオン合成に挑むと、夢の材料“超セラミックス”が手に入るのではないかと期待している。化学に境界はない。

## 参考文献

1. H. Kageyamaほか, *Nat. Commun.*, **9**, 772 (2018).
2. Y. Kobayashiほか, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 18240 (2017).
3. Y. Tangほか, *Adv. Ener. Mater.*, **8**, 1800800 (2018).
4. T. Yamamotoほか, *Nat. Commun.*, **11**, 5923 (2020).