

**令和4(2022)年度 研究拠点形成事業(A. 先端拠点形成型)
中間評価資料(進捗状況報告書)**

1. 概要

研究交流課題名 (和文)	エネルギー変換を目指した複合アニオン国際研究拠点		
日本側拠点機関名	京都大学工学研究科		
コーディネーター 所属部局・職名・氏名	工学研究科・教授・陰山 洋		
相手国側	国名	拠点機関名	コーディネーター所属部局・職名・氏名
	英国	オックスフォード 大学	Department of Chemistry・Professor・ CLARKE Simon J
	フランス	ボルドー大学	CB (Institute for Chemistry of Condensed Matter at Bordeaux)・Director of Research・DEMOURGUES Alain
	ベルギー	アントワープ大学	Department of Physics・Professor・ HADERMANN Joke
	中国	深セン職業技術学 院	Hoffmann Institute of Advanced Materials・Professor・DRONSKOWSKI Richard

2. 研究交流目標

申請時に計画した目標と現時点における達成度について記入してください。

※新型コロナウイルス感染症拡大の影響により、申請時に予定していた共同研究の実施、セミナーの開催及び研究者交流等が困難又は延期せざるを得なかった場合、当初目的の達成に向け代替的に行った取組があれば、その成果も含めて記入してください。

○申請時の研究交流目標

本課題では、京都大学（工学研究科）を拠点とした日本が、英国、フランス、ベルギー、中国の4大学・研究所と複合アニオン化合物についての国際研究交流拠点を構築し、特に、機能物質としての応用で顕著な成果が認められる酸水素化物、酸フッ素化物を重点対象として共同研究を推進すると共に、他の欧米、アジア、オセアニア地域とも新たなネットワークを構築する。次世代を担うグローバル若手人材を育成するために、学生を含む若手研究者を海外研究機関や周辺大学へ派遣し、他国（拠点）の得意分野を吸収する機会などを与える。また、シニア・中堅研究者は海外の複数の研究期間を訪問して研究議論を深めるレクチャー・セミナーツアーを実施し、複合アニオン化学の普及と、国際的な人脈を構築する。これらの活動を通じ、本事業終了時には新しい科学技術を生み出す国際拠点を形成する。

○目標に対する達成度とその理由

上記目標に対する2カ年分の計画について

※延長対象課題の令和3年度事業については、延長期間終了日までの状況を踏まえること。

十分に達成された

概ね達成された

ある程度達成された

ほとんど達成されなかった

【理由】

コロナ禍のため対面でのセミナー等の開催は困難であったが、そのような中でもオンラインでの頻繁なセミナー開催やミーティングを行い、多数の国際共同研究を推進し、国際研究交流拠点の形成へつながり始めている。

3. これまでの研究交流活動の進捗状況

※新型コロナウイルス感染症拡大の影響により、申請時に予定していた共同研究の実施、セミナーの開催及び研究者交流等が困難又は延期せざるを得なかった場合、代替的に行った取組があれば、その内容及び成果も含めて記入してください。

(1)これまでの研究交流活動(延長対象課題の令和3年度事業は延長期間終了日まで)について、

「共同研究」、「セミナー」及び「研究者交流」の交流の形態ごとに、派遣及び受入の概要を記入してください。

※各年度における派遣及び受入実績については、「中間評価資料(経費関係調書)」に記入してください。

○共同研究

【概要】

複合アニオン化合物の開発では、合成・構造解析・物性測定・理論計算が有機的に連携して共同研究を遂行した。特に、ヒドリド系複合アニオン、フッ素系複合アニオン、拡張複合アニオン、応用プロセッシングの4観点から複合アニオン化合物の物質開発を行った。得られた新しい化合物のキャラクタリゼーションは、オックスフォード大学(イギリス)に隣接する中性子散乱施設と放射光施設、そしてアントワープ大学(ベルギー)が誇る世界随一の電子顕微鏡施設と連携して行った。また、ホフマン研究所(中国)の分子軌道に根差した理論計算を相補的に実施し、複雑な周期構造を形成する複合アニオン化合物の構造を解析した。機能面では、ソフトアニオン格子中で低温高速ヒドリド伝導を実現する新しい材料を見出すと共に、水素の生成効率を大幅に向上させる可能性がある新しい正電荷巨大クラスターの触媒材料開発など、当初は予期していなかった方面での材料化の可能性が見えはじめている。新型コロナウイルス拡大の影響によって対面交流が難しい状況でも、オンラインでの密接な打ち合わせやミーティ

ングを行い、合成・解析・機能化の観点から共同研究を強力に推進することができた。具体的な研究成果としては、これまでに 28 の論文が査読付き雑誌に掲載された。特筆すべき成果として、インパクトファクターが 12 以上の雑誌に 9 件が掲載されている (Science Advance 1 件、JACS 5 件、Angewandte 1 件、Small 1 件、J. Mater. Chem. A 1 件)。

○セミナー

	令和2年度	令和3年度※
国内開催	1 回	3 回
海外開催	0 回	4 回
合計	1 回	7 回

※注意： 期間延長課題について令和3年度の欄に令和2年度事業のセミナー開催回数を計上しないよう注意願います。

【概要】

コロナ禍の中でも、2020 年度にはキックオフセミナー(オンライン, 主催国・日本)を開催し、拠点 5 か国から合計 134 名の参加があった。そして、国内外の研究者の活発な議論から今後の共同研究のきっかけへとつながった。2021 年度には、2 カ月に 1 度の定期オンラインセミナーを実施し、各拠点国の参画研究者が主催した。さらに、日本が主催する形で「エネルギー変換に向けた複合アニオン化合物研究にかかる Core to Core カンファレンス」という国際会議を 2 日間の日程で対面とオンラインのハイブリッドで開催した。定期オンラインセミナーは、参画研究者のひとりである Tassel 准教授が中心となって企画・組織されたもので、コロナ禍の中でも定期的に連絡を取りあって、共同研究を推進できるようにすると共に、シニア・中堅研究者・若手研究者のネットワーク構築につながるものであった。具体的には、2021 年度から開始し始めたもので、4/27, 5/24, 6/25, 9/23, 10/21, 11/25 にわたって計 6 度行った。日本、イギリス、フランス、ベルギー、中国のシニア・中堅研究者・若手研究者が一体となって最新の研究内容を発表する機会を提供し、国際共同研究を推進する起点とすることができた。また、国際会議では 19 名の口頭発表に加え、若手研究者育成推進のために 23 件のポスター発表を実施した。会議やセミナーへの参加者は毎回 100 名を超えるものとなり、研究内容について活発な議論が交わされた。これらの活動を通し、複合アニオン研究の国際研究交流拠点の形成につながる活動が着実に進められた。

「複合アニオン」新学術と共催した 2021 年 12 月に開催した国際シンポジウム「International Conference on Mixed-Anion Compounds」(神戸 & オンラインのハイブリッド)では、複合アニオンのオリジナル T シャツを作成し、会議登録者には事前に郵送し、参加者には会議中に着用してもらった。この予算は、Core-to-Core によるものであり、学振に陳情のすえ認められた。オンライン会議の退屈さや熱気のなさを感じることも多いと思うが、この会議では、オンライン、オンサイトでの参加者が一体感を感じることができるよう、その効果があったか、質疑応答を含めて大いに盛り上がり、海外からの参加者からもオンラインでこれだけ人と人のつながりを感じたことはないなどと褒めていただけるなど大成功であった。



○研究者交流

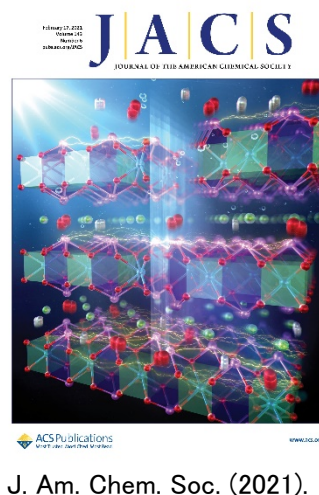
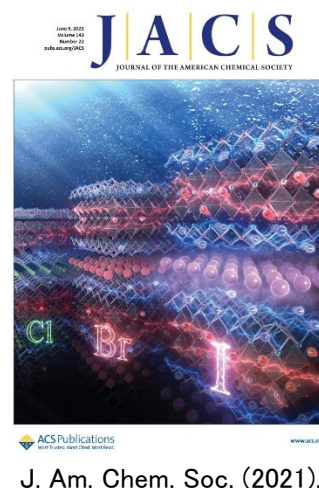
【概要】

複合アニオン化合物に関する国際研究者交流を推進するため、積極的に国際活動を計画する予定であったが、コロナ禍のために、当初計画していた国内研究者の海外への派遣、国外の研究者の日本への招聘、現地でのセミナーツアーを行うことはできなかった。しかし、このような困難な状況の中でも、オンラインにてセミナーを開催すると共に、ミーティングを密に行い、研究者間の交流を推進した。オンラインを活用したこのような積極的活動によって、多数の国際共同研究が展開し、研究成果は論文・講演という形で着実にではじめている。

(2)(1)の研究交流活動を通じて、申請時の計画がどの程度進展したか、以下の観点から記入してください。

○日本側拠点機関及び相手国拠点機関の交流によってえられた、世界的水準の国際研究交流拠点となりうるような学術的価値の高い成果

先述した通り、世界的なコロナ禍の中でも、合成・解析・機能が一体となる体制が構築されつつあり、参画研究者それぞれの強みを活かした着実な研究成果に加え、協働の中でこそ生まれ得る、学術的にも価値の高い研究成果が生まみ出されつつある。以下に、本研究交流拠点のコラボレーションによって創出された重要な成果をあげた(成果 1-9)。中でも重要な成果は、複合アニオン化合物のアニオン秩序をコンセプトにした高効率の新しいヒドリド伝導物質の開発である(成果 1)。従来の水素化物や酸水素化物では 300°C 以上の高温領域でしか高いイオン伝導が得られていなかった。しかし、電氣的に相互作用が弱いソフトなアニオンであるハロゲン(塩素、臭素、ヨウ素)を含む複合アニオン化合物の Ba_2H_3X ($X = Cl, Br, I$) を新しく開発することに成功し、同物質系が 200°C で 10^{-3} S/cm を超える高い H-イオン伝導を示すという応用的にも重要な発見をした。試料合成チーム(京大・陰山)の新しい発想による物質開発に加え、国内外の連携拠点での構造決定と高精度なイオン伝導測定による共同研究があったからこそ、このような研究成果に結びついた。また、研究進行中の正電荷の酸化物クラスターの研究(R4, June. 17 に *Sci. Adv.* から出版)では、京大チームが合成した新物質を、アントワープ大学がもつ最先端の三次元電子線回折トモグラフィと放射光 X 線回折と組み合わせることで解析することによって、単位格子中に数百個の原子を含む巨大クラスター複合アニオン化合物の構造をはじめ明らかにすることができている。このような手法や連携体制は、今後、従来手法では解析が困難な複合アニオン化合物の研究にも適応できると考えられ、新たな科学が切り拓かれることが期待できる。新しい構造から新しい機能が創出される例があるように機能を理解する上で構造の理解は重要であり、今回新しく開発に成功した巨大クラスター化合物では、今後、産業と技術革新につながる新しい触媒材料としての開拓も期待される。この他にも、ソフトなアニオンを使った新物質開発・新機能開拓(成果 3,5,9)などの新しい研究成果が得られている。また、未発表ではあるものの、貴金属フリーアンモニア合成触媒や CO_2 還元触媒の開発、ネオジム磁石に匹敵する巨大磁気異方性などの機能・新現象の研究にも芽がではじめている。このように本プロジェクトを通じて、各国の強みを活かした共同研究が行えると同時に、電池、触媒、超伝導といった異分野融合が達成されはじめている。また、得られた成果の一部は各拠点機関からプレスリリースを行い(成果 1,2,4,8)、研究成果を広く公表することで、日本経済新聞や日刊工業新聞などのメディア媒体に取り上げられ、社会へと還元している。



世界的水準の国際研究交流拠点となりうる学術的価値の高い成果

1. “Anion ordering enables fast H^- conduction at low temperatures”, *Sci. Adv.*, **7**, eabf7883/1-8 (2021). 本研究は京都大学はじめ拠点機関からプレスリリースを行い、日本経済新聞他 22 誌に研究成果が取り上げられた。
2. “Dehydration of Electrochemically Protonated Oxide: $SrCoO_2$ with Square Spin Tubes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 17517-17525 (2021). 本研究は京都大学はじめ拠点機関からプレスリリースを行い、日刊工業新聞に研究成果が取り上げられた。
3. “Alkali-Rich Antiperovskite M_3FCh ($M = Li, Na$; $Ch = S, Se, Te$): The Role of Anions in Phase Stability and Ionic Transport”, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 10668-10675 (2021).

4. “Layered Perovskite Oxyiodide with Narrow Band Gap and Long Lifetime Carriers for Water Splitting Photocatalysis”, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 8446–8453 (2021). 研究内容はプレスリリースを行った。また本研究内容を表したカバーアートは、*J. Am. Chem. Soc.*誌のカバーアートに採用された。
5. “Conduction Band Control of Oxyhalides with a Triple-Fluorite Layer for Visible Light Photocatalysis”, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 2491–2499 (2021). *J. Am. Chem. Soc.*誌のカバーアートに採用された。
6. “ $S = 1/2$ Chain in BiVO_3F : Spin Dimers versus Photoanodic Properties”, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 6942–6951 (2021).
7. “ $\text{La}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$: An Ultraviolet Nonlinear Optical Oxysulfide Designed by Anion-Directed Band Gap Engineering”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **133**, 26765–26769 (2021).
8. “High Oxide-Ion Conductivity in a Hexagonal Perovskite-Related Oxide $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ with Cation Site Preference and Interstitial Oxide Ions”, *Small*, **18**, 2106785/1–8 (2021). 研究内容についてプレスリリースを行い、その内容は、日本経済新聞、化学工業日報に取り上げられた。
9. “Synthesis, band structure and photocatalytic properties of Sillen-Aurivillius oxychlorides $\text{BaBi}_5\text{Ti}_3\text{O}_{14}\text{Cl}$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_5\text{Ti}_4\text{O}_{17}\text{Cl}$ and $\text{Ba}_3\text{Bi}_5\text{Ti}_5\text{O}_{20}\text{Cl}$ with triple-, quadruple- and quintuple-perovskite layers”, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 8332–8340 (2021).

○研究交流活動の成果から発生した波及効果

本研究拠点形成事業における研究交流活動を通し、次のような波及効果が生まれている。すなわち、(1) 人材の交流や交換、(2) 理論計算技術をもった合成研究者の育成や合成・解析・機能が一体となった研究体制の構築、(3) 複合アニオンの新しい研究展開への波及効果である。まず、(1) に関しては、Hayward グループ（英国・オックスフォード大学）の学位取得者が、陰山グループ（日本・京都大学）に新しく博士研究員として加わり、新しく研究活動をスタートさせた。また、逆に、阿部グループ（日本・京都大学）の学位取得者が英国で海外 JSPS 研究員として新しく研究活動をスタートさせている。2022 年度にはフランスから博士研究員を日本の拠点機関に受け入れる予定である。このように本拠点事業の輪を使って、若手人材を育成する流れが形成されつつあり、次世代の人材育成へとつながる効果を見せている。(2) に関しては、例えば、Richard Dronskowski（中国・ホフマン研究所）の技術指導のもと、陰山グループの若手（助教、学生）が第一原理計算を行い、その結果を物質開発に取り入れる取り組みを行いはじめおり、これは理論計算技術を合成研究者が行うことができる未来型研究者の育成につながっている。また、上にあげた成果のように、Kageyama/Abe/Yashima（日本）-Artem/Joke（ベルギー）- Richard（中国）のコラボレーションは、実験-構造解析-理論が一体化して触媒複合アニオン化合物をつくる研究体制として機能しており、本拠点事業のモデルケースとして波及しはじめている。(3) に関しては、分子アニオンを含む極性構造の複合アニオン化合物への研究展開など広がりを見せている。つまり、当初予想していなかった新しい物質系への展開やそれをもとにした機能性材料の開発へとつながる波及効果を見せつつある。ここでも、新物質の合成に加えて、その複雑なアニオン構造を明らかにするコラボレーションによる電子線回折トモグラフィと放射光 X 線回折の実験が重要であったことは言うまでもない。また、本事業への参画研究者である Demourgues Alain 教授（仏国・ボルドー大学）は、これまでの研究交流を通し、その結果をもとに、複合アニオンで新たな予算を獲得（CNRS）に成功しており、今後、高圧+フッ素でさらに強い共同研究を推進できる展開へと発展している。以上のように、2020-2021 年の 2 年間ににおける本研究交流事業を通し、日本・英国・仏国・ベルギー・中国 5 つの拠点国間で新しい交流が生まれ、共同研究の中から新しい学問の芽となるような研究成果が生まれ、それらが新しい研究・交流へとさらに波及し始めている。

○若手研究者育成への貢献

- ・若手研究者が身につけるべき能力・資質等の向上に資する育成プログラムの実施及びその効果

本事業を通し、若手研究者には、新しい専門知識・技術を獲得すること、自由な発想で研究を立案・実施すること、そして、独自の研究ネットワークを形成すること、ができるような人材育成の体制を整えて活動を推進してきた。この2年間（2020-2021年）における具体的な活動は、（1）国際ワークショップ開催や、（2）拠点ミニ留学を行ったことである。これらの活動を通し、次世代の研究リーダーとなる人材の育成を目指した。まず（1）に関しては、シニア・中堅研究者も交え、若手研究者や学生に、オンラインでの国際ワークショップにおける口頭発表とポスター発表の機会を提供した。日本の若手研究者には、英語での口頭発表の機会を与えることになると共に、全ての若手研究者は、自らの発表を通し、様々なバックグラウンドの研究者と様々な視点からディスカッションする機会になった。このような活動を通し、取り組んできた研究アプローチに対し、これまでには気づけなかった新しい発想や課題の発見につなげられる効果があった。また、2021年度には、定期的な国際オンラインセミナーを実施した。特に、重要な点として、このような国際オンラインセミナーの半分以上は若手研究者に発表の機会としたことである。これによって、若手研究者が自分の研究を効果的に伝える技術を向上させることや、国際的な場でも臆することなく自らの意見を発言する機会を提供することにつながる効果があった。（2）に関しては、コロナ禍で海外留学はできなかったものの、国内の連携拠点大学に学生や若手研究者を相互派遣することによって、派遣先の研究グループが得意とする専門知識・技術を吸収する機会を若手研究者に提供することができ、これによって、若手研究者が新しい知識を獲得すると共に独自の研究ネットワークを広げることにつながる効果があった。今後は、このような留学先を海外研究拠点に対象を広げ、次世代を担うグローバル若手人材の育成を目指していく。また、対面形式での国際ワークショップの開催、若手スクール、若手研究者の短期および中期滞在、シニア・中堅研究者によるレクチャー・セミナーツアー等も行うことで、科学の発展に資する若手研究者の人材育成を行っていく。

- ・日本と交流相手国における次世代の中核を担う若手研究者の研究ネットワーク構築状況

2020年と2021年の2年間の活動は、国際的な移動に大きな制限があったことからネットワーク構築にも大きな影響があった。しかし、国際ワークショップや定期的なオンラインセミナーにて若手研究者にも発表の機会を与えたことは、拠点国の若手研究者間だけに限らず、シニア・中堅研究者とのネットワークを作る良い機会となった。また、先述したように、Richard Dronskowski（中国・ホフマン研究所）の技術指導は、理論計算技術を合成研究者が行うことができる未来型研究者の育成につながっており、この手法を取得した拠点への日本国内のミニ留学によって、さらに連携拠点の若手研究者や学生へと知の広がりを見せている。このように、コロナ禍の中でも着実に若手研究者のネットワークの構築ができつつある。2022年度以降は、海外への渡航制限レベルが大幅に引き下げられる。よって、このような活動がさらに拡大できると考えている。次世代の中核を担う若手研究者の研究ネットワーク構築については未だ改善の余地があるものの、今後3年間の活動で、若手研究者の海外拠点のミニ留学やセミナーツアーへの帯同などを積極的に行うことによって、さらに強固なネットワーク構築につなげられると考えている。このような活動を積極的にサポートすることで、本拠点形成事業をさらに活発にし、人材育成も大きく推進していく。また、若手研究者に対して共同研究や共同での論文執筆を通し、若手研究者がシニア・中堅研究者から様々な研究立案法、実験技術、研究哲学を学ぶと共に、若手研究者間のネットワーク構築を若手自身が構築できる環境をさらに整え、次世代の中核を担う若手研究者リーダーを育成していく。