

金属酸水酸化物における 新規材料開発の新展開

New Frontiers in Materials Development for Metal Oxyhydroxides

本橋 輝樹

Teruki Motohashi

神奈川県立大学化学生命学部応用化学学科 教授

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and Biochemistry, Kanagawa University (Professor)

浅井 祐介

Yusuke Asai

神奈川県立大学大学院工学研究科応用化学領域

Graduate School of Engineering, Field of Applied Chemistry, Kanagawa University

齋藤 美和

Miwa Saito

神奈川県立大学化学生命学部応用化学学科 教務技術職員

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and Biochemistry, Kanagawa University

大石 耕作

Kosaku Ohishi

神奈川県立大学化学生命学部応用化学学科 研究員

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and Biochemistry, Kanagawa University (Researcher)

KEYWORD ▶

金属酸水酸化物

超セラミックス

気相水酸化物化反応

プロトン伝導

固体酸触媒

受理日:2026年7月17日

はじめに

01

持続可能な社会の実現、エネルギー変換・貯蔵技術の確立、さらには高度情報化社会を支える電子・イオン機能の開拓に向けて、無機材料に求められる機能はますます高度化・多様化している。これまでセラミックス材料の中心的な役割を担ってきた金属酸化物は、機能性無機材料の基盤として広く研究されてきた。一方、酸化物イオンのみをアニオン成分とする従来型の材料設計では、実現可能な結晶構造や電子状態、化学反応性に一定の限界があることも明らかになりつつある。こうした背景のもと、近年注目されているのが「複合アニオン化合物」である^{1, 2)}。

複合アニオン化合物とは、同一の結晶構造中に二種類以上のアニオンを含む化合物群である。代表例として、酸窒化物、酸水素化物、酸フッ化物(それぞれ $\text{O}^{2-}/\text{N}^{3-}$, O^{2-}/H^- , O^{2-}/F^- を内包)が挙げられる。これらの化合物では、酸化物イオンとは異なる電荷、イオン半径、電気陰性度を有するアニオンが導入されることにより、金属酸化物には見られない局所配位環境、結晶構造、電子構造が形成される。その結果、可視光応答型光触媒、アンモニア合成触媒、イオン伝導体、誘電体など、顕著な機能性材料が数多く報告されている³⁾。このように、複合アニオン化合物の本質は、単にアニオン種を置き換えることにとどまらず、複数のアニオ

ンがもたらす構造的・電子的・化学的自由度を利用して、新しい物質機能を設計する点にある。

複合アニオン化合物の研究において、近年筆者が注目しているのが酸水酸化物(またはオキシ水酸化物)である。酸水酸化物とは、酸化物イオン(O^{2-})と水酸化物イオン(OH^-)を同一構造中に含む化合物であり、酸窒化物や酸水素化物、酸フッ化物とは異なる特徴をもつ。すなわち、 N^{3-} , H^- , F^- イオンがいずれも単原子アニオンであるのに対し、水酸化物イオンはO-H結合を有する多原子アニオン(=分子アニオン)である。そのため、酸水酸化物は「単原子アニオンと多原子アニオンを内包する複合アニオン化合物」と位置づけられる。また酸水酸化物は、2022年より学術変革領域研究として進められている「超セラミックス(supra-ceramics)」と見なすこともできる。超セラミックスとは、複合アニオン化合物に続く「ポスト金属酸化物」として、無機骨格中に分子性ユニットを含む新たな材料群を指す(詳しい解説は他の文献を参照のこと)^{4, 5)}。 OH^- イオンは水分子由来の分子アニオンであるため、酸水酸化物はもっとも単純な超セラミックスと考えることができる。

本稿では、複合アニオン化合物の一群としての酸水酸化物に焦点を当て、その材料設計の考え方、構造的特徴、および機能性材料としての可能性について述べる。特に、筆者らが独自開発した酸水酸化物合成法と、本手法によって見出された新規酸水酸

化物を紹介し、これらのもつ結晶構造と熱挙動の特異性からどのような機能性開拓が期待されるのかを概説する。

酸水酸化物の特徴と合成法

02

酸水酸化物は古くから知られる化合物群であり、金属酸化物と水との反応によりしばしば生成する。本化合物は機能性材料としても身近に存在し、例えば、ペーマイト AlOOH はその優れた化学安定性や粒径制御の容易さから触媒担体に広く応用されている⁶⁾。多くの酸水酸化物は固体化学的には正真正銘の複合アニオン系であり、結晶構造中で O^{2-} イオンと OH^- イオンが秩序化している。すなわち、複数種アニオンの共存および水素結合の存在により、酸水酸化物は結晶構造化学的に興味深い研究対象である。さらに、酸水酸化物は見方を変えれば「プロトンを内包した酸化物」と捉えることができ、プロトン移動能や酸塩基性などを備えた「プロトン機能性材料」になりうる。実際、プロトンは燃料電池、電解、触媒反応、水素関連技術など、さまざまなエネルギー・物質変換プロセスにおいて中心的な役割を果たす化学種である。酸水酸化物において、 OH^- イオンを結晶構造中で安定化し、その配置や局所環境を制御できれば、プロトン伝導や固体酸触媒などの機能性制御への展開が期待される。

酸水酸化物のもう一つの興味深い特徴として、周囲の水、特に水蒸気と相互作用し、結晶中の O^{2-} イオンと OH^- イオンが外部の水分子と反応しながら相互変換できる可能性がある。言い換えれば、材料中のアニオン組成、すなわち $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ イオンの割合が温度や雰囲気によって柔軟に変化することが期待される。この性質は、材料の機能性制御において大きな魅力となる一方で、熱処理の際には温度・水蒸気圧を精密に制御する必要があることを意味している。この特徴を踏まえて、筆者らは酸水酸化物の OH^- 含有量制御のため、高濃度水蒸気下でのアニール処理を可能とする特殊な反応装置（以下、「水蒸気反応炉」）を導入した⁷⁾。この装置は図1のように縦型反応炉と精密シリンジから構成され、加熱した反応管へ液体の水を直接導入することにより試料近傍で水蒸気を発生させる。水の注入量と希釈ガス（窒素など）の流量を正確に設定すれば、1気圧100 vol%以下の水蒸気濃度を任意に設定することができる。

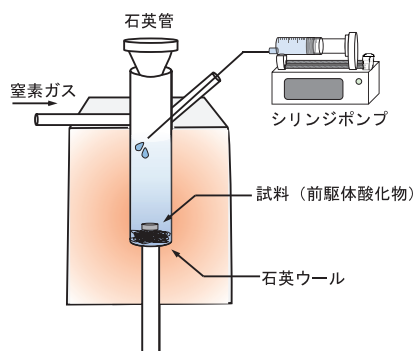


図1 独自開発した気相水酸化物化反応装置の概略図

研究開始当初、我々はこの水蒸気反応炉を用いて既知化合物の水蒸気アニール実験を進めていたが、この反応炉が新物質探索に大変有効であることを偶然見出し、複数の新規酸水酸化物の発見につながった。この発見のポイントは、高濃度水蒸気での熱処理を500 °C以上の高温で実施したことであった。 OH^- イオンを含む無機化合物は、加熱すると水分子を放出する熱的不安定性を有し、高温で酸化物へと容易に分解する。図2に示す単純な金属水酸化物・酸水酸化物の熱重量 (TG) 分析データからも明らかのように、この水脱離反応は主に300 °C付近から起こるため、酸水酸化物の合成は室温付近での沈殿法や高温水を用いた水熱法に限定されていた。実際、酸水酸化物の合成を500 °C以上で実施した前例が皆無であったため、この「常識外れの実験」が未踏空間での物質探索となり、未知の酸水酸化物に巡りあうことができた。

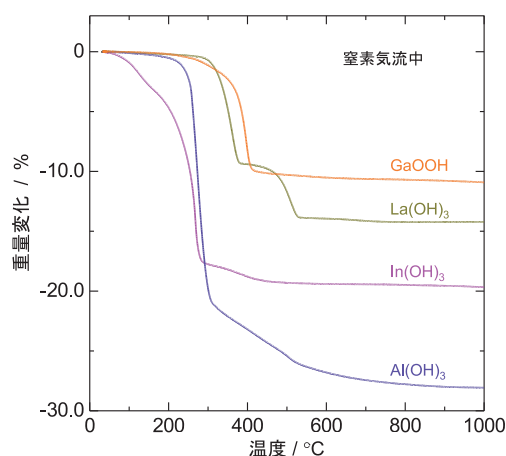


図2 既知の単純水酸化物および酸水酸化物における昇温時の熱重量 (TG) データ

以降の章では、水蒸気反応炉を用いた高温熱処理—筆者らはこの手法を「気相水酸化物化反応」（英語では造語 “Vapor Hydroxidation”）と命名—により発見した2種類の新規酸水酸化物を紹介する。強調したいのは、いずれも従来合成法である沈殿法、水熱法、低温水蒸気アニールでは決して得ることができず、「気相水酸化物化反応」が新物質発見につながった事実である。

新規Ba-In酸水酸化物: [Ba₂O_x(OH)_y]_{0.55}InO₂⁸⁾

03

第一の新規酸水酸化物である本化合物は、水蒸気反応炉（図1）を用いた実験中に偶然発見された。研究室の新人学生がこの炉の使用法を習得するため、酸素欠損ペロブスカイト型 $\text{BaInO}_{2.5}$ の水蒸気アニール実験を行ったのが発端であった。この酸化物は室温～200 °Cにおいて大気中の水蒸気と反応してペロブスカイト型酸水酸化物 $\text{BaInO}_2(\text{OH})$ へと変化することが知られていた⁹⁾。そこで、200 °C、80 vol%の高濃度水蒸気中（室温飽和

水蒸気圧の約30倍に相当)での挙動を調べることとしたが、試しに500 °C、80 vol%での熱処理を実施した。その結果、図3に示すように反応前の酸化物や既知の酸水酸化物とはまったく異なるX線回折パターンが得られた。当該の新人学生は「試料が分解したので失敗でした」と報告してきたが、回折パターンは分解生成した混合物のものとは思えず、直感的に分析を継続すべきと考え新規Ba-In酸水酸化物(以後、“*mf*-BI”)の発見につながった。

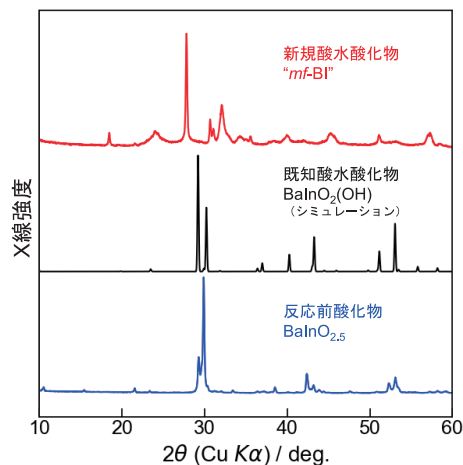


図3 酸素欠損ペロブスカイト型BaInO_{2.5}の水蒸気アニール実験で得られた試料のX線回折図。下から反応前酸化物BaInO_{2.5}、既知Ba-In酸水酸化物BaInO₂(OH)、新規Ba-In酸水酸化物 (*mf*-BI)

未知の回折パターンをもつ本化合物において結晶構造解析は困難を極めたが、電子顕微鏡観察に精通した共同研究者のおかげで構造決定に成功した。*mf*-BIはBa水酸化物ブロックとIn酸化物ブロックが交互積層した層状構造を有する(図4)。興味深いことに、これら2つのブロックでは層方向の軸長が互いに整数倍の関係をもたず、非整合な「ミスフィット (misfit) 層状構造」を形成する。ミスフィット比 q は約0.55であり、これを用いて組成式は[Ba₂O_x(OH)_y]_qInO₂ ($x + y \approx 2$; $q \approx 0.55$)と表される。ミスフィット層状構造は、コバルト酸化物や金属硫化物において数多くの報告例があり、多くが優れた熱電変換特性を示す半導体であることが知られている¹¹⁾。一方、酸水酸化物におけるミスフィット層状構造は稀であり、さらに電子絶縁性のものは前例がなかったため、今回発見した*mf*-BIは材料科学研究において大変興味深い。

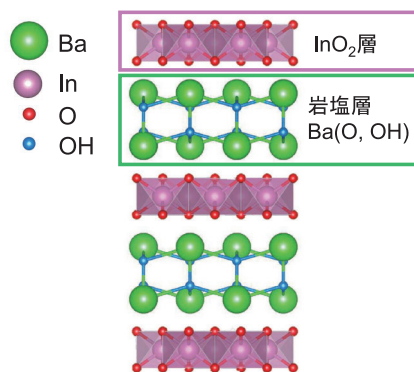


図4 *mf*-BIの結晶構造(結晶構造図はVESTA¹⁰⁾によって描画)

熱重量-脱離ガス分析 (TG-EGA) の結果、*mf*-BIは特異な熱挙動を示すことが明らかになった。本化合物は窒素雰囲気下での昇温時に200 °C、500 °C、700 °C付近で重量減少を示し、いずれも水の脱離に由来していることが確認された(図5)。放射光を用いた高温X線回折によると*mf*-BIは少なくとも600 °Cまで元の層状構造を保ち、また重量減少率の合計は本化合物が酸化物へと完全分解した際に予想される計算値とほぼ一致した。したがって、*mf*-BIは600 °Cを超える温度まで結晶構造中にOH⁻イオンを保持できることがわかった。

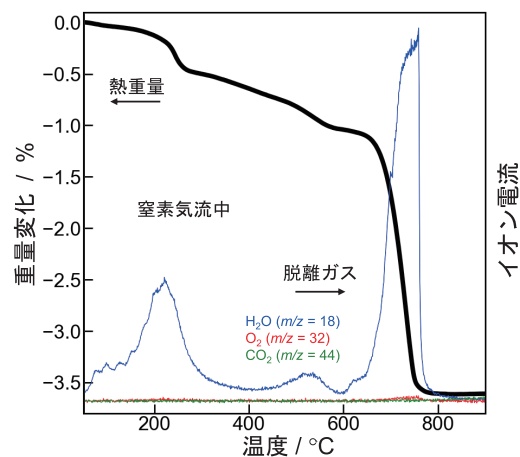


図5 *mf*-BIの昇温時の熱重量曲線および脱離ガス分析 (TG-EGA) データ

高熱安定性の*mf*-BIは高温までOH⁻イオンを保持することが可能であるため、プロトン伝導性の発現を期待し高温インピーダンス測定を行った。その結果、乾燥アルゴン雰囲気下、500 °Cで約 10^{-4} S cm⁻¹の比較的高い電気伝導度が観測された(図6)。また、同一試料について重水 (D₂O) を用いた気相水酸化物反応により重水素置換したところ、電気伝導度が置換前よりも常に低くその低下率はプロトン伝導体の同位体効果に予想される $1/\sqrt{2}$ に近い値を示した。この結果より、*mf*-BIが乾燥雰囲気でも動作するプロトン伝導体であると結論づけた。一般的なプロトン伝

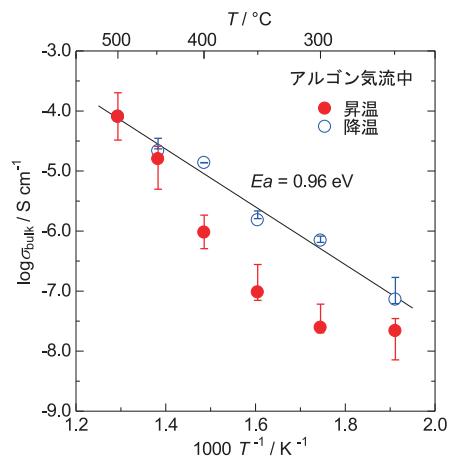


図6 *mf*-BIの乾燥雰囲気における昇温時および降温時の電気伝導度のアレニウスプロット

導体では外部雰囲気に含まれる水分子との反応によりプロトン伝導性が発現するため、本材料の特性は特異的であり、従来材料では適用困難な温度・ガス雰囲気での利用が期待できる。

新規Sr-Ga酸水酸化物: $\text{Sr}_2\text{Ga}_3\text{O}_6(\text{OH})$ ¹²⁾

04

前述の新規Ba-In酸水酸化物 (*mf*-BI) の発見を踏まえて、Ba, Inと同族元素の組み合わせに着目し、気相水酸化物化反応による新規酸水酸化物の探索を行った。その結果、金属組成比Sr : Ga = 2 : 3の金属組成をもつ新規酸水酸化物が存在することを見出した。当該生成物について、後述するTG分析の結果から化学組成を $\text{Sr}_2\text{Ga}_3\text{O}_6(\text{OH})$ と推定し、無機結晶構造データベース(ICSD)において同じカチオンアニオン比 $\text{A}_2\text{B}_3\text{XY}_6$ をもつ既知化合物を検索したところ、Sr-Al酸フッ化物 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}$ ¹³⁾が類似の回折パターンを示すことを発見した。 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}$ は蛍光体の母体として2020年に発見されたばかりの化合物であり、幸運なことに我々の酸水酸化物と同構造を有していた。その後、XRD測定、走査透過型電子顕微鏡観察、中性子回折測定により新規酸水酸化物の結晶構造の精密決定に成功した。

図7 (a) に示すように、新規Sr-Ga酸水酸化物(以後、“*h*-SG”)は GaO_4 四面体の3次元骨格構造からなり、そのすき間を Sr^{2+} イオン

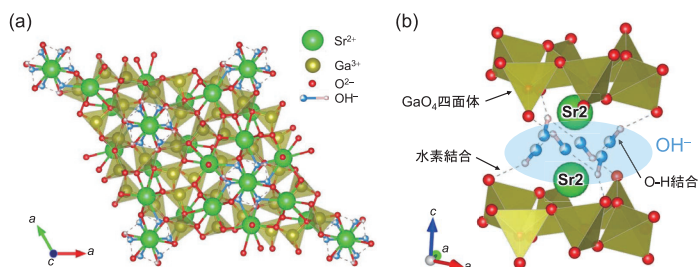


図7 *h*-SGの結晶構造 (結晶構造図はVESTA¹⁰⁾ によって描画)

が占有する複雑な結晶構造をもつ。興味深いことに、本化合物中では結晶学的に二つあるSrサイトのうち一つ(=Sr2サイト)の近傍にOH⁻イオンが偏在しており、OH⁻イオンどうしや周囲の酸素サイトと水素結合ネットワークを形成している(図7 (b))。TG-EGAにより*h*-SGの熱安定性を調べた結果、図8に示すように本化合物が100 °Cから300 °Cおよび600 °Cから900 °Cの2段階で重量減少を示し、いずれも水脱離に起因していることが判明した。1段階目の重量減少は試料表面に存在する吸着水の脱離、2段階目の重量減少はOH⁻イオン(脱離する際は水分子)の脱離に対応すると考えられ、*h*-SGが800 °C以上の高温まで結晶構造内にOH⁻イオンを保持できることを示している。本化合物の優れた熱安定性の要因として、図7 (b) に示すように高い親水性を有するストロンチウム近傍に複数のOH⁻イオンが密集している

ことが重要である可能性が高い。この特徴的な結晶構造のため*h*-SGはプロトン伝導性をほとんど示さないが、前述の*mf*-BIを超える高熱安定性により酸水酸化物の材料研究における新展開が期待できる。

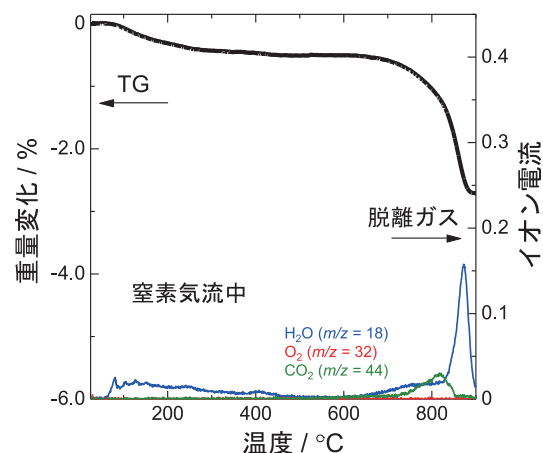


図8 *h*-SGの昇温時の熱重量および脱離ガス分析 (TG-EGA) データ

まとめ: 高熱安定性の酸水酸化物における応用展望

05

本稿では、分子イオンを含む複合アニオン化合物「酸水酸化物」について、固体化学・材料科学の視点から概説し、さらに筆者らによる最近の研究動向を紹介した。独自開発した酸水酸化物の新規合成法「気相水酸化物化反応」=高温高濃度水蒸気雰囲気下での熱処理により、高熱安定性を有する新規金属酸水酸化物 $[\text{Ba}_2\text{O}_x(\text{OH})_y]_{0.55}\text{InO}_2$ (*mf*-BI) および $\text{Sr}_2\text{Ga}_3\text{O}_6(\text{OH})$ (*h*-SG) を発見した。これら化合物では $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ のアニオン複合化が高熱安定性において重要な役割を果たしていると考えられる。すなわち、いずれの化合物中においてもOH⁻イオンが結晶構造中で偏在しており、その周りを強固な酸化物部位が支えることにより高温まで骨格の崩壊が抑えられている。気相水酸化物反応が従来合成法に比べて高温で行われるため、生成する酸水酸化物が熱安定性に有利な酸化物に近い組成をもつことも一因と考えることもできる。

気相水酸化物化反応は、液相合成や高温不安定性を前提とした従来の酸水酸化物研究の枠組みを大きく超え、これまで到達困難であった末踏の反応条件下における物質探索を可能にする点で意義深い。特に、気相水酸化物化反応によって得られた新規酸水酸化物は、酸水酸化物=高温不安定という従来の常識を根本から覆すものである。固体中に大量のプロトンを内包しつつ高温環境下で機能する新しい物質群の存在を示唆しており、プロトン源のない乾燥雰囲気下で動作するプロトン伝導体、高温反応へ適用可能な固体酸触媒など、新しい「プロトン機能性材料」として環境エネルギー材料設計への展開が期待される。

謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費助成事業 新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」(課題番号JP16H06440, JP17H05490, JP19H04707)、学術変革領域研究 (A)「超セラミックス:分子が拓く無機材料のフロンティア」(課題番号JP22H05142, JP22H05143, JP22H05145)、基盤研究 (C) (課題番号JP18K04713, JP 25K08282)の支援を受けて行ったものである。

参考文献

1. H. Kageyama, K. Hayashi, K. Maeda, J. P. Attfield, Z. Hiroi, J. M. Rondinelli and K. R. Poeppelmeier. Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions. *Nat. Commun.* 2018, 9, 772.
2. 陰山 洋, 荻野 拓, 長谷川 哲也. 複合アニオン化合物の科学. 丸善出版, 2021.
3. 竹入 史隆, 陰山 洋. 複合アニオン化合物の研究の魅力. *日本結晶学会誌.* 2018, 60, 240-245.
4. K. Maeda, T. Motohashi, R. Ohtani, K. Sugimoto, Y. Tsuji, A. Kuwabara and S. Horike. Supra-ceramics: a molecule-driven frontier of inorganic materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2024, 25, 2416384.
5. 前田 和彦. 分子を含む無機材料“超セラミックス”で何ができるか?. *セラミックス.* 2024, 59 (7), 429-434.
6. 触媒学会／編. 触媒便覧. 講談社サイエンティフィック, 2008.
7. 浅井 祐介, 齋藤 美和, 本橋 輝樹. 高温・高濃度水蒸気中での熱処理を用いた新規金属酸水酸化物の合成. *クリーンエネルギー.* 2026, 35 (5), 40-46.
8. K. Arai, Y. Kokubo, Y. Asai, S. Ogawa, M. Saito, M. Kirsanova, I. Shakhova, A. Abakumov, F. Takeiri, H. Kageyama and T. Motohashi. Thermally stable proton-conducting oxy-hydroxides synthesized in concentrated water vapor. *J. Mater. Chem. A.* 2025, 13, 21472-21479.
9. J. Bielecki, S. F. Parker, D. Ekanayake, S. M. H. Rahman, L. Börjesson and M. Karlsson. Short-range structure of the brownmillerite-type oxide $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and its hydrated proton-conducting form BaInO_3H . *J. Mater. Chem. A.* 2014, 2, 16915-16924.
10. K. Momma and F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011, 44, 1272-1276.
11. 本橋 輝樹, 梶川 武信. 熱電変換技術ハンドブック. エヌ・ティー・エス, 2008, 214-222.
12. Y. Asai, Y. Nishihara, Y. Kokubo, K. Arai, K. Ohishi, S. Ogawa, M. Saito, Y. Nambu, M. Avdeev, K. Kimoto, Z. L. Goo, K. Sugimoto, M. Inada, K. Hayashi and T. Motohashi. A Sr-Ga Oxy-Hydroxide with High Thermal Stability: Unraveling Its Characteristic Hydrogen-Bond Network. *Inorg. Chem.* 2025, 64, 18294-18303.
13. P. Ranjith, S. Sreevalsa, J. Tyagi, K. Jayanthi, G. Jagannath, P. Patra, S. Ahmad, K. Annapurna, A. R. Allu and S. Das. Elucidating the structure and optimising the photoluminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}:\text{Eu}^{3+}$ oxyfluorides for cool white-LEDs. *J. Alloys Compd.* 2020, 826, 154015.