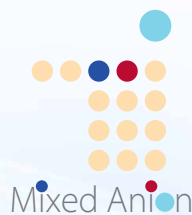


News Letter

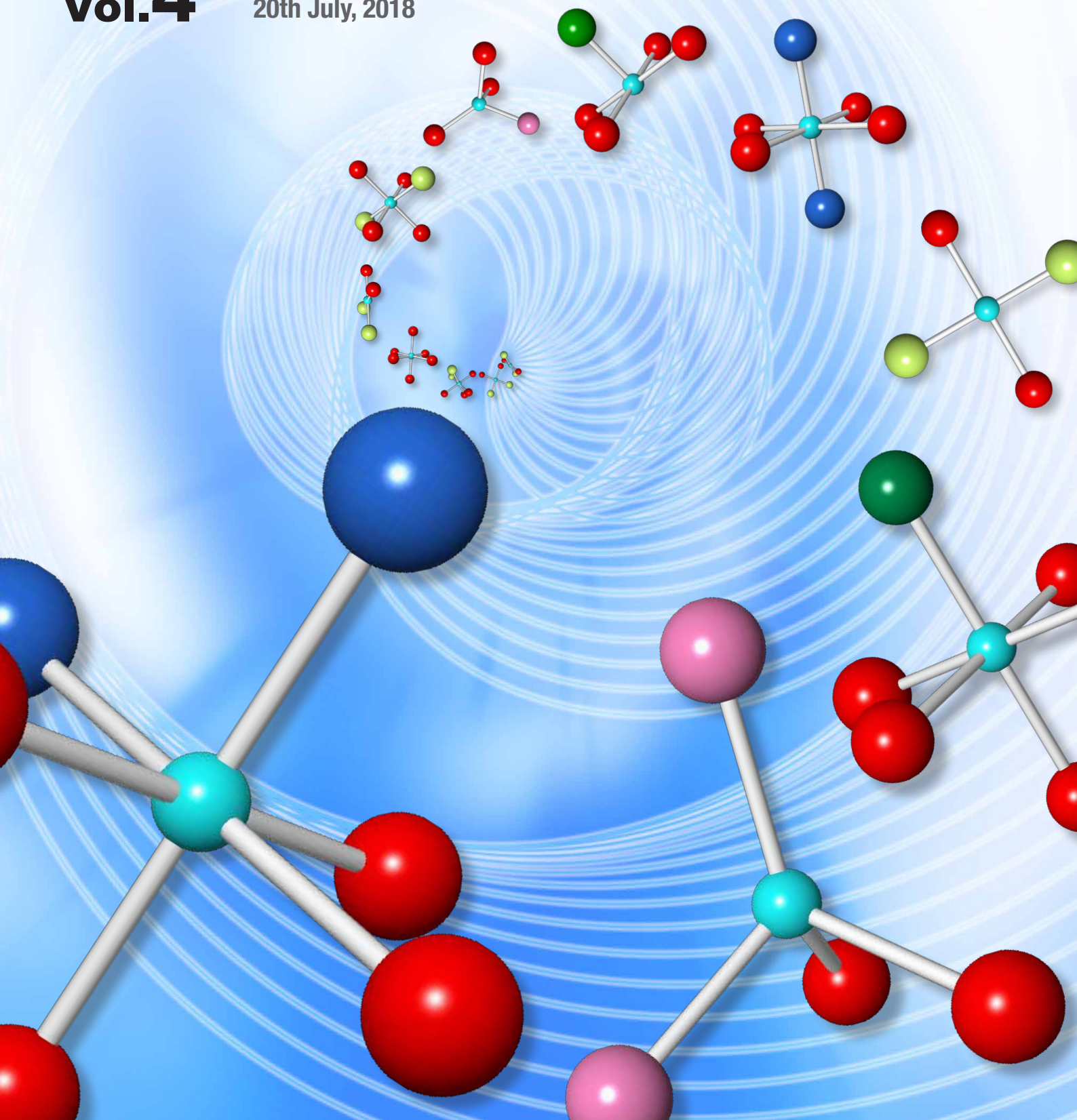
平成28年度-平成32年度
文部科学省科学研究費補助金
新学術領域研究(研究領域提案型)

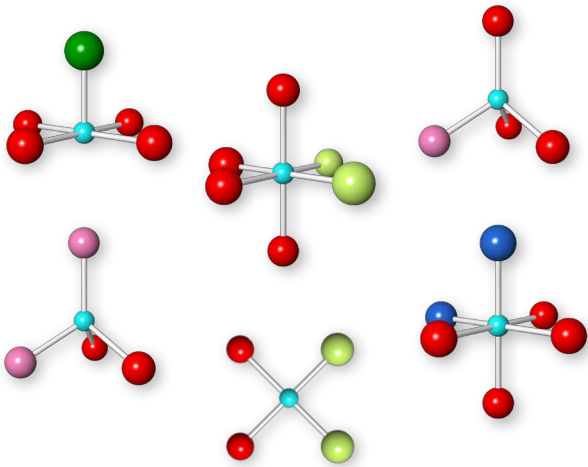


平成28年度-平成32年度
新学術領域研究
複合アニオン化合物の
創製と新機能

Vol.4

20th July, 2018





CONTENTS

目次		1
巻頭言	鳥無き里の蝙蝠	評価委員 武田 保雄 2
領域代表より		4
研究紹介		
	簡便かつ安価な合成法を用いたPb,Bi含有アニオン複合化物の物質探索	A01班公募 岡 研吾 6
	5配位構造をもつ新規スカンジウム酸塩化物の合成	A01班公募 辻本 吉廣 8
	層状チタンニクタイト酸化物のフォノン解析と超格子構造	A02班公募 前園 涼 10
	アニオン自由度を活かした理論物質設計の試み	A02班公募 越智 正之 13
	中性子を用いた複合アニオン研究	A02班公募 南部 雄亮 16
	複合アニオン効果を利用した新規塩化物イオン伝導性固体の創製	A03班公募 今中 信人 19
	ガラスベース複合アニオン固体電解質の開発	A03班公募 林 晃敏 21
	ヒドリド超イオン導電体の物質探索	A03班公募 小林 玄器 23
領域ニュース		
	複合アニオン新学術領域 第三回若手スクール	25
	第3回複合アニオン公開シンポジウム/第4回領域全体会議	28
	「情報社会基盤研究センターセミナー」&「第2回JAIST-ISMシンポジウム+KIST」	29
	Seminar by Prof. Junichiro Kono	30
	19 th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD)	31
	第4回構造科学と新物質探索研究会 「機能性複合アニオン化合物と複合酸化物の構造に基づくデザイン」 日本セラミックス協会 2018年 年会 サテライトプログラム	32
	2018年第65回応用物理学会春季学術講演会シンポジウム 「複合アニオン化合物による革新的新機能材料の創製」	33
	第98回日本化学会春季年会 「特別企画：反応場の次元性が創出する次世代光化学材料」	35
	ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所第22回材料計算セミナー “RIETAN-FP・VENUSシステムと外部プログラムによる粉末構造解析”	36
	レクチャーツアー（スペイン）開催報告	37
	国際活動支援報告ー海外体験記	39
	班内・班間留学報告	41
	アウトリーチ活動報告	44
	発表論文リスト（2017.12-2018.5）	47
	受賞報告	54
	会議開催の紹介	61
編集後記		62

■ 巻頭言

鳥無き里の蝙蝠

本プロジェクトに評価委員として加わるよう陰山先生からご依頼があり、喜んで承諾したにもかかわらず、今年1月の全体会議まで参加することが出来ませんでした。長らく勤務した三重大で、定年後も“気楽な”研究生活が許されている身には時間は十分あったはずですが、なぜかいつも都合がつかせませんでした。1月の会議で皆様の発表を初めて聞き、新物質探索を続けていた頃の興奮が久しぶりによりみがえりました。材料科学に携わる、物質合成、構造・物性・機能の測定や解析、理論を専門とする多彩な分野の研究者が、まだ目新しい「複合アニオン物質」の可能性に賭けて、連携しながら研究に邁進されているのを見て大変頼もしく思いました。共通の基盤はあるものの、専門が異なり通常なら交流することもない研究者間で共同研究が進んでいるのは、そのような経験があまりなかった筆者にはうらやまし限りです。はじめは試料やデータのやりとり、アイデアの提供から始まるにしても、いずれは相互に深く関わった高度な共同研究へと進めて独創的な成果を上げて頂きたいと希望します。巻頭言で言いたいのはこれだけなのですが、あまりに素っ気ないので、皆様の参考になるか分かりませんが、筆者が固体化学の分野からなじみのない電気化学の世界に踏み込み電池研究に手を染めた顛末を述べ、補足とさせていただきます。

学生や助手の時代はペロブスカイト型酸化物の合成を主体に、構造解析、物性研究も行っていました。40年前、三



評価委員 武田 保雄

重大学に新設された工学部に山本治教授（現三重大名誉）、筆者、菅野了次助手（現東工大教授）の3人が移籍し、研究室を一から立ち上げる幸運に恵まれました。菅野さんとは専門が似ていましたが、山本先生は電気化学が専門で固体電解質を主に研究をされていました。とにかく研究費を稼がないといけないので、(1)時流に乗った応用研究をテーマにする、(2)企業との共同研究を多く立ち上げ、特定研究などの仲間にも入りたいので、学会で頻繁に発表して名前を売る、皆と仲良く頼まれれば何でも引き受ける、しかし、(3)やりたい研究は必ずやる、という方針を立てました。笑われるかもしれませんが資源の乏しい地方大学で生きていくために必死でした。リチウム電池の二次電池化が話題になっていたこともあり電池研究を中心に据えました。幸い3人とも「新しいもの」を作るのが好きで、それぞれの得意分野を生かしながら、固体酸化物燃料電池、リチウム二次電池、全固体電池などの材料探索をテーマに据えました。

三重に来て初めて電気化学の勉強をしましたが抽象的な部分が多く、目に見える物質を扱っていた者にとっては実に付き合いにくい学問でした。ただ、そばに分かっている人がいるのは大きな助けで、山本先生に色々教えていただいて比較的スムーズに入り込むことが出来ました。

万能ではありませんが、新物質合成に電気化学的手法を適用すると面白いです。ネルンストの式に適切な数値を入れて計算すれば分かりますが電気化学反応の威力は絶大です。た

例えば、水の電気分解は乾電池1個分の電圧 ($E^\circ = 1,23V$) で起こりますが、熱分解なら H_2 と O_2 にするのに $4000^\circ C$ は必要です。40年前、Oxford大のGoodenough教授のグループが $LiCoO_2$ から Li イオンを電気化学的に脱離して “ CoO_2 ” を作りました。0.9Vほど酸化側に電位を振るだけのことですが、いくら高酸素圧をかけても正攻法の合成は無理です。

電気が流れないと電気化学反応は使えませんが、適した系さえ選べば有効です。酸素を取り込みやすい La_2CuO_4 は、アルカリ水溶液中で電極酸化することで超伝導の $La_2CuO_{4+\delta}$ になるのは有名な話です。筆者たちも興味深い変化を示す物質をかなり見つけました。アニオンがレドックスに絡む物質を例にとると、 Li の脱離につれ N も酸化される $Li_{2.6}Co_{0.4}N$ 、 Fe が酸化されるより酸素が酸化される Li_5FeO_4 などです。

電気化学と固体化学のいいところ取りをしながら新材料の開発をめざしてきましたが、すでにある物質に手を加えていく、「一あるところから十を生み出す」研究でした。十も生み出せたかは別として数をやれば何か結果が出る安心感があります。悪く言えば一種の銅鉄主義ですが、そこから目新しい結果が生まれ、「ゼロから一を生み出す」ことにつながるのを期待しました。やはり難しいですが。

筆者たちが電池研究を始めた頃（1980年代）は、固体化学の観点から電池材料の研究をしている研究者は電気化学の分野にはあまりいませんでした。したがって、研究は気

楽に進めることが出来ました。珍しく思ってもらったし、ある程度の評価も得た（と思います）。現在の電池研究の分野は激しい競争の世界です。注目の次世代電池は多様な材料選択が可能で自分の得意な物質系、解析手法で勝負ができるため、電池研究の領域に様々な分野の研究者が参入しています。ただ気になるのはその得意分野に固執して新しい電池を生み出すという目標が希薄で、新電池を隠れ蓑にした自己満足の研究が見受けられます。電池で起こる電気化学反応は多彩で奥は深いです。真に使える電池を目指すなら腰を据えてそれらの課題に取り組む必要があります。言うのは簡単ですが、40年も電池材料の研究を続けてきましたが「もの」になった物質は一つもありません。「鳥なき里の蝙蝠」ということわざがありますが、無意識に「鳥なき里」を探していたのかもしれない。ただ、蝙蝠はあくまでもコウモリでした。

「複合アニオン」で分野間の共同研究を進めるとき、蝙蝠でない皆様は「鳥なき里」に安住しないで、相手の奥義までを極めるつもりで懐に飛び込んで挑戦されることを期待します。大変なことです。そこで初めて一流の「複合アニオン」研究が成立すると思います。ゼロから一を生み出してください。

■ 領域代表より

我々の新学術も3年度目に入りました。今日は6月9日で、14日に迫っている文科省へ提出する中間審査書類の最終チェック段階です。中間審査の準備の大変さは重々承知しており、なるべくバタバタしないように事務的にはデータ収集は事前に行うように心がけてさりと乗り切る予定でした。例えば、共同研究報告、論文発表、受賞、プレスリリースを含め、15種類のデータを毎月事務局で収集し、データを皆で共有していいいます。しかしながら、新学術特有のしきたりや連携研究者の廃止などルールの変更があり、思ったより大変でした。4月、5月の多くはこの作成に時間が取られました。特に、計画研究代表の荻野先生（産総研）、林先生（九大）、前田先生（東工大）、国際活動支援の中心人物の八島先生（東工大）に加え、稲田先生（九州大）、山本先生（京大）、野田先生（京大）、片桐先生（広島大）、事務方として西之園 晃さん（九大）と野尻 聡子さんには大変な労力を割いていただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

すでに過去のニュースレターでも書いておりますが、私たちの新学術領域研究では、「共同研究を徹底的に進める！」をモットーにこれまでやっています。3月31日現在でその

領域代表 陰山 洋



結果をまとめた表を示します。これは中間審査のために作りました。表の中にある数字は、発足して以来の各計画研究者の領域内の共同研究プロジェクト数です。ただし、スペースの都合上、公募研究者は各班での総数とし、連携研究者は省略しています。計画研究者は平均50.3件の共同研究があります。「共同研究は一人20件」のキックオフ会議での発言は正直に申し上げると半分はったりでしたのでこの目標が現時点で既に大きく超えているのは大変感慨深いです。また、公募研究者の共同研究数（平均18.1件）も大いに励みになります。数独のように太枠でみたとき、非対角要素が班間の連携を意味しますが、班内だけでなく班間連携も進んでいることがみてとれます。また、メンバー間の共著論文の数は色で表記しました。ここでも連携研究者は含めていません。この表からはわかりませんが、3名以上の共著論文も多いことも特徴になっています。求められている書類の内容を考えると、実質一年半で中間審査は今でも不可解ですが、このシステムがあったからこそ、圧倒的な数の共同研究が進んだともいえると思います（そこには感謝）。

研究成果に関しても、今回改めて精査してみますと、顕著な成果だけでなく、複合アニオンに関する新しい、知識や技術が蓄積されてきていることがわかりました。これらの成果のほとんどが、上記の共同研究から得られた成果であることは大切な事実で、複合アニオン化合物の研究は、合成、解析、機能のどれをとっても1研究室で閉じてできないことを意味しています（1研究室で完結できた従来型材料の研究とは異なります）。しかしながら、現状ではまだ得体の知れなかった複合アニオン系がおぼろげにみえているにすぎません。中間審査にあたり、6名の外部評価の先生からは「これまでの結果は上々、ただしこれから本番」とのお言葉をいただ

いております。武田先生の巻頭言は身にしみます。

残り3年、「鳥なき里」に安住せず、共同研究をますます活発に行いながら、複合アニオンの学理の構築を目指して研究を楽しみながら進めましょう。

	A1							A2								A3							共同研究のべ数				
	計画	公募	計画	公募	計画	公募	計画	公募	計画	公募	計画	公募	計画	公募													
A1	A1-1	1	0	6	4	2	3	7	0	0	0	0	12	0	0	4	13	0	0	0	0	3	4	0	0	6	65
	A1-2		1	4	3	2	4	5	1	2	1	3	3	0	2	0	5	3	1	0	0	3	0	0	0	0	44
	A1-3			0	0	3	6	0	0	0	1	2	0	0	2	2	3	1	2	0	0	0	2	0	0	3	28
	A1-4				2	3	3	2	0	1	0	0	2	2	2	3	18	2	0	2	0	2	0	0	0	0	51
	A1-5					3	1	15	2	3	2	5	6	1	1	45	16	4	7	0	0	5	6	1	7	138	
	A1-6						2	4	1	0	2	2	2	0	2	2	6	0	2	0	0	2	1	0	1	42	
	A1-7							10	0	0	0	0	2	2	3	3	3	0	1	0	0	2	0	1	0	46	
	公募							5	2	4	0	4	11	2	3	5	7	9	5	0	0	0	2	1	14	117	
A2	A2-1								4	3	4	11	4	10	2	3	0	0	0	1	1	0	1	0	1	2	52
	A2-2									2	0	2	0	0	4	3	5	0	2	0	0	2	0	0	0	34	
	A2-3										0	4	2	2	0	2	3	2	2	0	0	0	0	0	0	2	30
	A2-4											3	2	2	8	2	2	1	0	1	0	1	0	1	5	49	
	A2-5												3	1	8	0	4	5	0	0	3	2	1	6	89		
	A2-6													0	3	1	1	3	0	0	0	0	0	0	10	36	
	A2-7														0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	4	37	
	A2-8															11	3	2	3	0	4	7	0	8	126		
	公募															2	2	1	4	1	3	3	1	2	113		
A3	A3-1																8	2	1	3	3	1	5	64			
	A3-2																	2	1	0	0	0	13	57			
	A3-3																		1	1	3	0	0	23			
	A3-4																			0	0	0	0	5			
	A3-5																				2	2	2	39			
	A3-6																					0	3	40			
	A3-7																						1	11			
	公募																						1	95			

共著論文

色	数
0	
1	
2	
3	
4	
5	
6-10	
11-15	
16-20	
≥21	

A01 合成班 (A1-1~A1-7)
 荻野, 垣花, 股, 本郷, 陰山, 稲熊, 鱒淵
 A02 解析班 (A2-2~A2-8)
 林, 木本, 吉田, 野田, 八島, 桑原, 稲田, 山本
 A03 機能班 (A3-1~A3-7)
 前田, 内本, 長谷川, 牛山, 田部, 森, 松石

簡便かつ安価な合成法を用いたPb,Bi含有アニオン複合化合物の物質探索

公募A01 中央大学 岡 研吾

PbやBiは6s軌道に電子を有し、そのために他のイオンでは見られないような特異的な性質を示す。その特異的な性質は、Pb/Biと3d遷移金属を組み合わせたペロブスカイト酸化物において顕著に見られる。まず一つ目は、6s²孤立電子対に誘起される異方的な化学結合である。Pb²⁺/Bi³⁺の6s²孤立電子対によって安定化される異方的な化学結合により、対称中心のない結晶構造が安定化される。ゆえに対称中心のない構造に由来し自発分極を有するPbTiO₃, PbVO₃, BiFeO₃, BiCoO₃は強誘電体として着目される物質である。二つ目は、6s²孤立電子対の有無に対応する特異的な価数の自由度である。Pb²⁺/Bi³⁺ (6s²)とPb⁴⁺/Bi⁵⁺ (6s⁰)の価数状態は安定である一方、Pb³⁺/Bi⁴⁺の価数は6s¹の電子配置になるため非常に不安定であり、存在しない。このような、間を飛ばした価数の自由度を持つことから、これらの元素はバレンスキーパーと呼ばれる。そして、この性質が、PbCrO₃, PbCoO₃, BiNiO₃で見られるPb/Biが電荷不均化した特異的な価数状態の起源となっている。これらの物質群では高压高温下でPb/Biの電荷不均化状態を解消するため、Pb/Biと3d遷移金属の間でサイト間電荷移動が起こり、それに由来する大きな体積収縮を応用し巨大負熱膨張材料として振る舞うことが報告されている。

このようにPb/Biと3d遷移金属を組み合わせた酸化物は非常に興味深い結晶構造と物性を示す一方、これらを含む複合アニオン化合物については研究報告が非常に少なかった。そこで本研究ではPb/Biを含む酸フッ化物に着目し、その新物質探索および結晶構造と物性の評価を行ってきた。以下でこれまでの研究成果について紹介する。

1. Pb₂Ti₄O₉F₂におけるO/Fの秩序配列^[1]

Pb₂Ti₄O₉F₂は反応中のフッ素揮発分を補うため、10%Fを過剰にした組成で混合した粉末原料をパイレックス管に真空封入し550℃で12時間熱処理することにより得られる薄い黄色の粉末である。得られた試料のXRDパターンをマッチングした結果、Bi₂Ti₄O₁₁の高温常誘電相である空間群Cmの結晶構造と同様であると示された。そこでさらに結晶構造をより詳細に調べるべく、SPring-8 BL02B2ビームラインにて放射光粉末X線回折実験を行い、得られた回折パターンをリートベルト解析した。その結果を図1に示す。構造解析の信頼性を表すR_{wp} = 3.65%と良好な値が得られた。以上より、Pb₂Ti₄O₉F₂はBi₂Ti₄O₁₁のCm相と同じ結晶構造であることが実験的に確認出来た。しかし、X線回

折においては、同じ電子配置であるO²⁻とF⁻を区別出来ないという問題があり、粉末X線回折パターンのリートベルト解析ではO/Fが秩序配列をしているのかしていないのか、もし秩序配列をしているのならばどのような形なのか、を知ることが出来ない。本来、周期表で近い位置にある元素を区別する必要のあるケースでは中性子回折が力を発揮するのだが、残念なことにOとFの散乱断面積は近く、中性子回折でも両者を区別することは難しい。では、どのようにしてO/Fの秩序配列状態を調べればよいのか。その鍵となるのが、金属とO/Fの結合状態である。

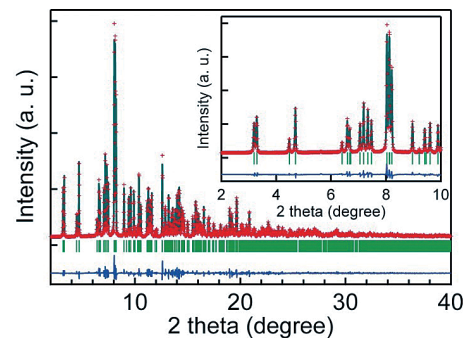


図1 Pb₂Ti₄O₉F₂の放射光粉末X線回折パターンのリートベルト解析結果 (波長: 0.42045 Å)

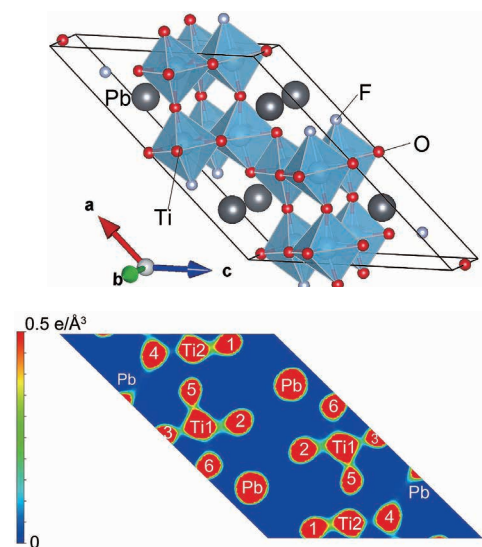


図2 Pb₂Ti₄O₉F₂の結晶構造(上)と(010)面内の電子密度分布の二次元マッピング(下) 下図の各番号は結晶学的なアニオンサイトの番号を表記

O^{2-} と F^- は同じ電子配置であるが、価数および電気陰性度に大きな違いがあるため、周辺金属イオンとの結合状態に違いが出てくる。具体的には、目的のイオン周辺の結合原子価を足し合わせ、そのイオンの価数を見積もるボンドバレンスサム (BVS)、そして粉末X線回折パターンから精密化された結晶構造の情報を用いたマキシマムエントロピー法 (MEM) による電子密度分布の描画が力を発揮する。具体的に見てみると、 $Pb_2Ti_4O_9F_2$ は合計6個のアニオンサイトがあるが、それぞれのサイトについてBVSを計算すると、O6/F6に対応するサイトのものが有意に小さくなる。またMEMによる電子密度分布の描画においても、Ti-O6/F6の結合状態は他の結合と比較してイオン結合性が高く、電気陰性度の高い F^- が選択的にこのサイトを占有していることを強く示唆している。以上より、 $Pb_2Ti_4O_9F_2$ にはO/Fの長距離秩序配列が存在していることが実験的に明らかとなった。 Pb^{2+} の $6s^2$ 孤立電子対に由来する異方的な結合がO/Fの秩序配列に対してどのような影響を与えているのかを検討することは、今後の研究課題である。

2. 新しい酸フッ化物パイロクロア $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ ^[2]

価数の異なる異種アニオンでアニオンサイトを複合化することにより、酸化物では得られないカチオン/アニオン比を安定的に得ることが可能である。イオン性化合物のとりうる結晶構造はカチオン/アニオン比に支配されているため、複合アニオン化合物において、酸化物では得られない構造を持った化合物が得られることが期待される。そのようなアイデアで発見されたのが新しい酸フッ化物パイロクロア $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ である。

Pb^{2+} , Ti^{4+} であるため、酸化物では $PbTiO_3$ というカチオン/アニオン比になり、これは ABX_3 の一般式で表されるペロブスカイト構造をとる。しかし、アニオンサイトを O^{2-} と F^- で複合化することにより、アニオンの比が大きくなり、そのために結晶構造が ABX_3 で表されるペロブスカイトから $A_2B_2X_6X'$ ($ABX_3X'_{0.5}$) で表されるパイロクロアへと変化する (図3)。

$Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ は化学量論比で混合した粉末をパイレックス管に真空封入し、600℃で12時間熱処理することにより得られる。放射光粉末X線回折、電子線回折を行い精密構造解析した結果、空間群 $F-43m$ であることがわかった。空間群 $F-43m$ のパイロクロアは $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ などのAサイトにPbを含みX'サイトが半分欠損し、かつ欠損が秩序配列した構造で見られる空間群である。

BVSおよびMEMによる電子密度分布の描画を行いO/Fの秩序配列を調べた結果、図4に示すようにTi(O/F)₆八面体においてfac型の配位の秩序配列が起きていることがわかった。空間群 $F-43m$ においては、A,Bサイトのカチオンが[111]方向に変位することが可能となる。 $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ などの酸化物においては、Bサイトイオンはほとんど変位せず、PbがX'サイトの欠損方向へ変位しているのが特徴である。一方、 $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ においてはPbの変位はほとんど見られず、代わりにTiが大きく変位している。これはX'サイトに入った酸素イオンを安定化するのに、酸化物ではPbが離れることで、酸フッ化物では第二近傍に F^- が入ることによってクーロン反発を抑えているためだと考えられる。

この物質はPb-Oの短い結合に由来する強い原子間の相互作用により、可視光領域にバンドギャップを有する。本新学術領域内において、A03前田班を中心とした研究グループとの共同研究で、この物質が可視光応答光触媒としての性能を発揮することが発見された。^[3] 本研究成果は、アニオン複合化によりカチオン/アニオン比を変化させ、新しい結晶構造を得ることが、新材料探索の有効な指針であることを示すものである。

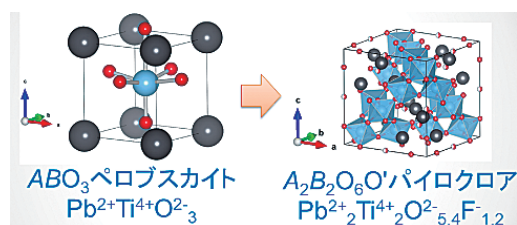


図3 $PbTiO_3$ から $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ への構造変化

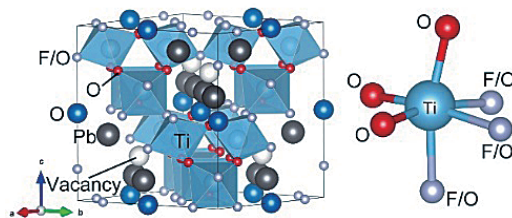


図4 $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ におけるO/Fアニオン秩序配位

[1] K. Oka et al., *Inorg. Chem.* **54** (2015) 10239-10242.

[2] K. Oka et al., *Chem. Mater.* **28** (2016) 6062-6067.

[3] R. Kuriki, K. Oka et al., *J. Am. Chem. Soc.* in press.

5配位構造をもつ新規スカンジウム酸塩化物の合成

公募研究A01 物質・材料研究機構 Su Yu, 辻本 吉廣

2種以上の異なるアニオンの複合化によりアニオンの配列状態に新しい自由度が生まれ、単一アニオン化合物では現れない新規な配位構造が形成される。当グループは酸ハロゲン化物を中心に物質開拓を行っており、最近、Scが正方四角錐型配位をもつ珍しい層状酸塩化物を発見した。このScの配位構造は類似構造を有しながらも八面体配位をもつ層状酸フッ化物と大きく異なる。酸素-ハロゲンの混合アニオン系における配位制御の戦略に基づいた本成果を紹介する。

複合アニオン化合物の研究において最も重要な関心事はアニオン秩序配列の制御である。複合アニオンの分野において特に研究されている物質群は一般式 ABX_3 で表されるペロブスカイト構造であるが、歪のない理想構造の場合、すべてのアニオンXは6つのカチオン A_4B_2 によって囲まれた配位環境に存在するため、異種アニオンの秩序構造が生じにくい(図1)。例外として、 $SrVO_2H$ や $BaNbO_2N$ のように $trans$ 型もしくは cis 型配位のアニオン秩序が自発的に生じることが知られているが、これらの秩序の形成機構については十分に理解されていない^[1]。アニオン秩序を戦略的に誘起する手法は、複数のカチオンでAもしくはBサイトを秩序化し非等価なアニオンサイトを創ることである。実際にそのような複合秩序型構造が報告されている^[1]。

当グループは、複合アニオンの秩序配列と物性の関係をより効率的に理解できる物質群として、ペロブスカイト構造が層状に積層したRuddlesden-Popper (RP) 型構造に注目した。一般式は $(AO)(ABX_3)_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)と表され、各ペロブスカイトブロック層 $(ABX_3)_n$ が岩塩層を成すAOによって隔てられた二次元構造をもつ。そのため、ペロブスカイト物質のようにカチオンの秩序構造を導入することなく、非等価のアニオンサイトが2つ以上形成される(図1)。例えば、 $n = 1RP$ の場合、面内のアニオンサイトは A_4B_2 に、頂点のアニオンサイトは A_6B によって囲まれた配位環境をもつ。これまでに多くのRP構造をもつ複合アニオン化合物が報告されているが、一般的に水素化物、窒化物イオンは面内サイトを、フッ化物イオンは頂点サイトを占有する傾向がある。これらの

サイト選択性はポーリング第二法則で説明できる^[2]。しかし、フッ化物と同様に頂点サイトを占有する塩化物イオンや硫化物イオンの場合、第二法則よりもむしろその大きなイオン半径の影響がアニオン選択性において支配的になる。酸素-ハロゲンから成る複合アニオンの場合、遷移金属中心の配位数を実効的に減少させる興味深い特徴も持つ。例えば、 $Sr_2CuO_2Cl_2$ はc軸沿いに大きく伸長した CuO_4Cl_2 八面体を形成するが、Cu-Clの結合距離は各イオン半径の総和よりも20%ほど大きく、イオン結合的である。一方、頂点サイトが酸素と塩素原子で占有された Sr_2CoO_3Cl の場合、Coカチオンは頂点酸素のほうに大きく変位し CoO_5 正方四角錐を形成し、その結果、Co-Cl結合の相互作用は極めて弱くなる。我々は、酸ハロゲン化物の特異なアニオン選択性と配位の関係に注目し、高圧合成の手段も駆使して、通常安定に存在し得ない配位をもつ新規化合物、例えば、 Ni^{3+} の5配位物質 Sr_2NiO_3X ($X = F, Cl$)^[3]、平面4配位物質 $Sr_2MO_2Cl_2$ ($M = Mn, Ni, Zn$)^[4]を報告してきた。

今回、6つ以上の配位を好むSc酸化物の複合アニオン化を行い、新規酸塩化物 Sr_2ScO_3Cl , $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$, $Ba_3Sc_2O_5Cl_2$ の合成に成

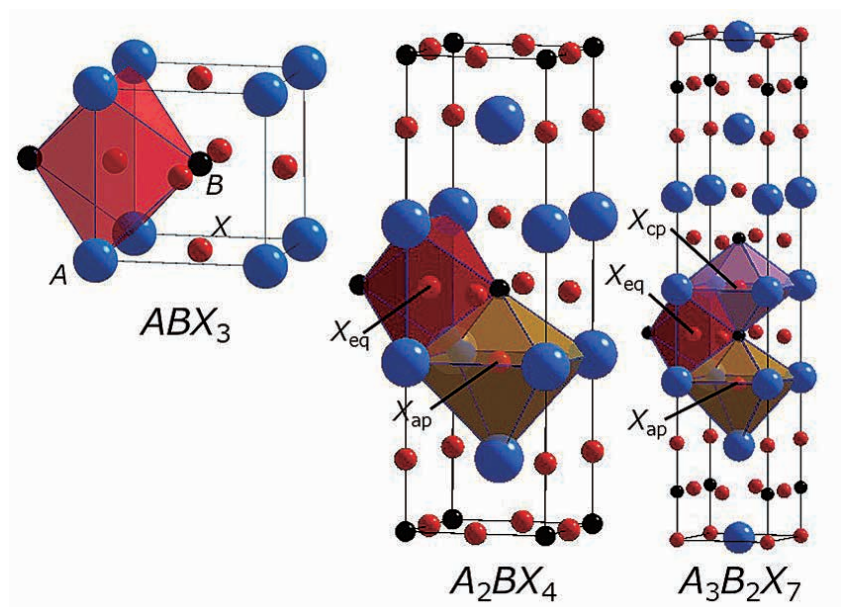


図1 ペロブスカイト構造と Ruddlesden-Popper 型層状構造のアニオンサイト

功した。Scが珍しい5配位を形成すると同時に塩化物イオンが頂点サイトを選択的に占有している(図2)^[5]。これらの化合物は通常の高温固相反応法で容易に得られる。類似物質として酸フッ化物 A_2ScO_3F ($A = Sr, Ba$) が報告されているが^[6]、このScイオンは八面体配位をとり、フッ化物イオンは頂点サイト内で無秩序分布しているため、酸塩化物とは局所構造が大きく異なる。 Sr_2ScO_3Cl については $SrCl_2$ を用いたフラックス法により単結晶が得られた(図2)。単結晶X線回折及び粉末中性子回折法に基づいた構造解析により、 Sr_2ScO_3Cl は $P4/nmm$ 、 $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ 、 $Ba_3Sc_2O_5Cl_2$ は $I4/mmm$ の空間群で構造を説明できることがわかった。前者では c 軸に沿って $-(SrO)_2-(ScO_2)-(SrCl)_2-$ 、後者2つの酸塩化物については $-(AO)-(ScO_2)-(ACl_2)_2-(ScO_2)-$ のパターンで積層する。また、Scイオンは塩化物イオンから遠ざかるように頂点酸素側に位置し、 $O_{eq}-Sc-O_{ap}$ 結合角度は $97-99^\circ$ 程度となる。その結果、 $Sc-O_{ap}$ 結合距離は3つの酸塩化物に共通してイオン半径の和から期待される値よりも7.8%程度短い。逆に $Sc-Cl$ 結合距離は Sr_2ScO_3Cl 、 $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ 、 $Ba_3Sc_2O_5Cl_2$ の順で16、12、18%と大きく伸長し、相互作用が弱くイオン結合的であることが示唆される。実際、 Sr_2ScO_3Cl に対して第一原理計算によりバンド構造を調べてみると、 $Sc-O$ 結合は結合的であるのに対し、 $Sc-Cl$ 結合は非結合的であることが分かった。つまり、Scイオンは実効的に正方四角錐配位を形成しているとみなすことができる。

以上の様に、層状構造の特徴を利用して珍しいScの5配位化合物を合成することができた。次の課題として、これら新奇な配位構造の裏にどのような物性・機能が潜んでいるか、それを探索、追及をしなければいけない。紫外可視吸収スペクトル測定からこれら酸塩化物は4eVを超える大きなバンドギャップを持っていることが示唆されている。この大きなエネルギーギャップを利用して蛍光体の母体として、またはアニオン欠損の導入によるイオン伝導性の向上の可能性を、新学術メンバーと検討を行っているところである。

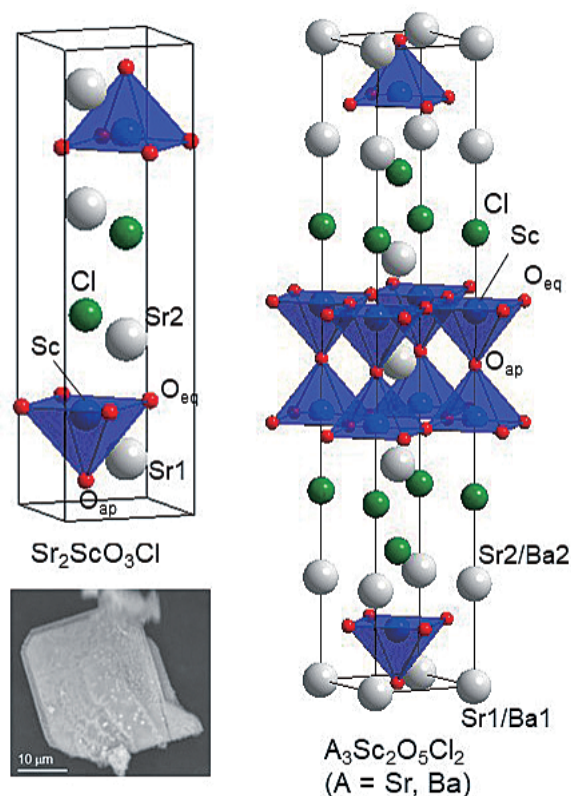


図2 Sr_2ScO_3Cl 、 $A_3Sc_2O_5Cl_2$ ($A = Sr, Ba$) の結晶構造図
SEM像は Sr_2ScO_3Cl の単結晶

- [1] Y. Kobayashi, et al., *Annu. Rev. Mater. Res.* (2018), doi.org/10.1146/annurev-matsci-070317-124415.
 [2] G. Tobias, et al., *Inorg. Chem.* **40** (2001) 6867.
 [3] YT, et al., *Inorg. Chem.* **52** (2013) 10211.
 [4] YT, et al., *Chem. Commun.* **53** (2017) 3826, *Ibid.* **50** (2014) 5915.
 [5] Y. Su, et al., *Inorg. Chem.* (2018) doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00573.
 [6] R. L. Need, et al., *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 1219, Y. Wang, et al., *Mater. Res. Bull.* **65** (2015) 42.

■ 研究紹介

層状チタンニクタイト酸化物のフォノン解析と超格子構造

公募計画A02 北陸先端大 前園 涼

我々の研究グループは、A01の本郷先生共々、元々は量子拡散モンテカルロ法を中心とした数値的多体電子論研究を主務としており^[1]、従前の密度汎関数法における交換相関汎関数選定の基礎づけに関わるような、電子相関の基礎的課題を対象とした研究を展開して参りました^[2,3]。この研究では、必然的にフラッグシップレベルの大規模スパコン利用が必須となるため、大規模計算科学分野との関連も強く、スパコン所有部局/情報系学科に所属して研究を行っています。

一方、産業界へも急激に普及を遂げた第一原理材料シミュレーションの趨勢を背景に、「折角のスパコン資源を産学連携資材と捉えよう」という視点の下、従前普及法である密度汎関数法を利用した産学連携展開にも目を向けた活動を行っています。産業界の協働先に、本新学術領域に強い関連を持つ無機合成化学出身者がおり、そこで始めたフォノン解析のプロジェクトが縁となり、現在、本領域との関わりを賜るに至ったという経緯があります。そこで、本稿では、これら無機化合物のフォノン解析に関わる我々の最近の研究成果^[4,5]を紹介いたします。

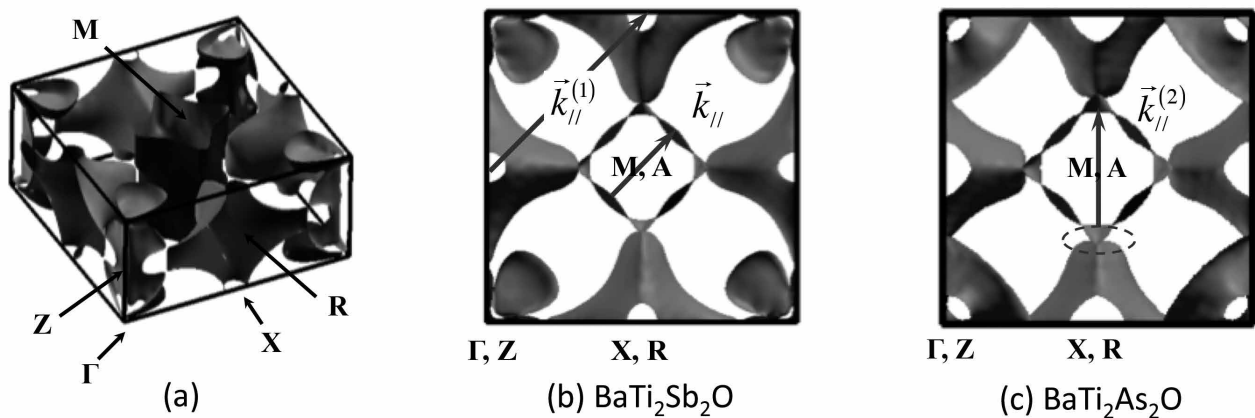


図1 母体構造のフェルミ面。(a) は全体的な俯瞰。3種のニクゲン (Bi/Sb/As) 共通に、当該系の2次元伝導に特徴的な「中央のシリンダー状のフェルミ面」に、四方から「鼻状」の別のフェルミ面が突き出した形状を持つ。As [パネル (c)] の場合には、この「鼻」の先端が平坦化して、新たなネスティングベクトル $k_{||}^{(2)}$ が生じる。電子構造計算だけの先行研究では見いだせなかった微妙な差異であるが、図2のフォノン分散算定までの解析によって初めて明らかとなった原因系であり、実用性を増したフォノン第一原理計算の「物性機構解明に向けた新たな可能性」を示す成功事例と位置づけられる。

「フォノン計算/格子振動計算」は、最も初歩的には「通常の電子状態計算を、外回りループで格子歪を代えながら何回も繰り返し、エネルギー上昇から格子振動の硬さを推し量る」として実装され、さらに大きな計算コストが要求されます。ただ、これも計算機能力の急激な進歩により、徐々に普及を遂げ、合成の現場においてもハンディな解析手段となる日も近い趨勢にあります。第一原理フォノン解析から「フォノン周波数セットの数値」を得ることで、「模型を用いた応答理論」に出現するダイアグラム頂点などに関する具体的数値の評価が可能となります。このようにして、熱伝導度や超伝導転移温度など、模型理論で確立されている枠組の数値評価展開に結びつけるのが、フォノン計算の1

つの「使いで」となっています。一方、本稿で紹介するのは、また別の「使いで」に相当します。「仮定した構造で計算したら不安定だと結論された。ならば、その不安定性に沿って超格子構造に落ち込むはずだ」という、一種、背理法的な使い方を展開し、当該分野で、ちょっとした謎となっていた問題に解明を与えたというのが本研究成果です。

本研究で対象とした層状チタンニクタイト酸化物 $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn}=\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) は、銅酸化物や鉄系の高温超伝導体機構解明に関連して、近年、精力的に研究が進められている超伝導物質です。この物質系においては、低温で超格子構造が出現しますが、

我々が此処で述べる結果を報告する以前に提案されていた如何なる理論予見も、実験で観測される超格子構造と合致しない事が問題とされ、その齟齬を説明するために、幾つかの「特異な物性機構」の可能性が精力的に議論されていました^[6]。我々の研究グループでは、所属機関のスパコンを駆使した大規模な格子振動シミュレーションを此の問題に適用し、他では追従できない注意深い理論計算を行うことで、「実験で観測される超格子構造は、特異な機構などを持ちださなくとも自然に齟齬なく説明出来る」という事を示す事に成功しました^[4,5]。

研究に利用した第一原理格子振動シミュレーションというのは、

「密度汎関数理論に基づく基底エネルギー値計算」の外回りループを細工して、「系の基準モードに沿った格子変形を与えた際のエネルギー値の上昇高から、格子振動に対する剛性を評価する」というものです。このような計算を、基準振動モード全てに亘って行い、仮に剛性が負（呼応する振動数の言葉では虚数振動数）と算定されるモードがあれば、それは、「そのモードへの変形が自発的に起こる」という事に相当します。そこで、格子変形のない結晶構造を仮定して格子振動計算を行い、虚数振動数が発生する振動モードを同定すれば、その振動モードに相当する歪が「系に自発的に生じる歪」となり、系が取りうる超格子構造の理論的予見となるといわけです。

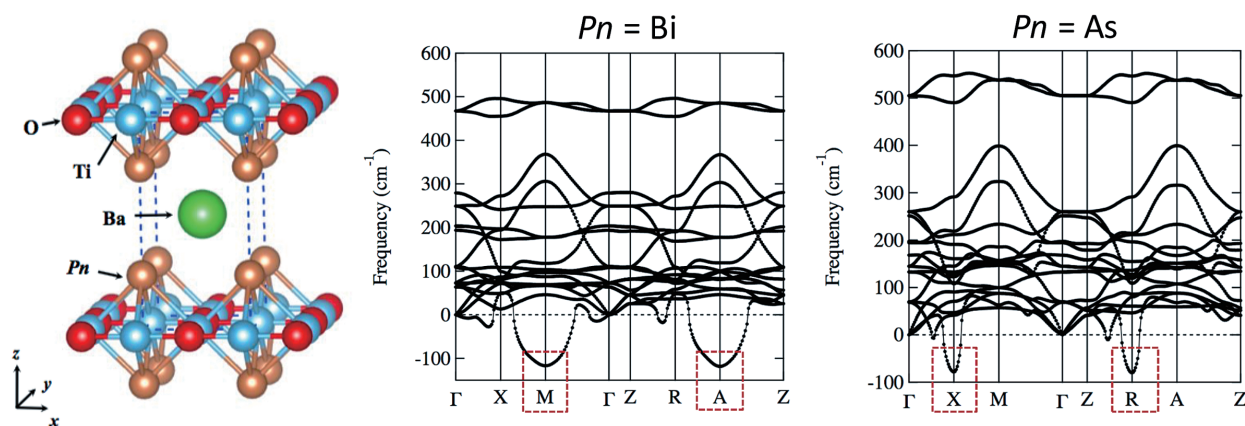


図2 層状チタンニクタイト酸化物の結晶構造（左図）。ニクトゲン（Pn）をBi, Sb, Asと置換してフォノン分散（中/右図）を算定すると、母体構造が同じであるにも関わらず、Asの場合だけ異なる位置に負の分散（中/右図中の破線囲み）が現れる。この負フォノンモードに沿った自発的格子変形は、Asの場合、ごく最近に実験的に報告されている「従来理論では説明出来ない」とされてきた超格子ピーク」を自然に説明する。

この解析を行った結果、まことに都合の良い事に、 $Pn=Sb$ に対しては、第一原理計算の先行研究の結果（2013年/正方晶^[7]）と一致し、 $Pn=As$ に対してのみ、実験報告（2014年/4回対称性の破れ^[6]）と一致する超格子構造が出て参りました。これはあまりにも出来すぎた話であるし、そもそも、「 $Pn=As, Sb, Bi$ で高温側での母体構造は共通なのに、何故、低温側で異なる超格子構造をとるのか」が一見、不思議です。恐らく「高温側で同じ母体構造だから」という見通しゆえに、 Pn が異なっても「 $Pn=Sb$ に対する第一原理計算（2013年/正方晶^[7]）は、 $Pn=As$ に対する実験結果^[6]を説明するはず」と期待され、そうでなかったために冒頭に述べたような「特異な機構（強相関による軌道偏極が4回対称性を破る）」の可能性が議論されたのだと思われれます。

「同じ母体構造から、何故、異なる超格子構造が発生しているのか」を調べてみると、コーン異常やパイエルズ転移といったキーワードで説明される、極めて「教科書通り」の機構が、ここでの結果を導いていた事がわかりました。フェルミ面にネスティング構造が存在すると、「ネスティングベクトルに相当する波数モードに格子不安定性が生じる」という機構ですが、フェルミ面を調べてみると、たしかに、 $Pn=As$ だけは、異なる新しいネスティングベクトルが生じる形状に変化していました。高温での母体構造は同じであっても、バンド構造は物質毎に若干異なるため、フェルミ面形状には「細かな性格の違い」が生じるものです。それが「新たなネスティングベクトルを生じるような変化」となっていたわけです。具体的には、互いに向き合って突き出ているフェルミ面の2つの「鼻先」が、 $Pn=As$ の場合だけ、少し潰れて平面化するために、2つの鼻先を繋ぐベクト

ルが新たなネスティングとなって、新しい不安定モードが生じて4回対称性を破ったというものでした。そうすると、今度は「何故、 $Pn=As$ の場合だけ鼻先が潰れるのか？」といった「疑問の玉ねぎの皮めくり」となります。フェルミ面とは「フェルミ準位に呼応する波数空間の等エネルギー面」ですが、フェルミ準位から少し「水位」を下げたエネルギー値に相当する等エネルギー面を描画すると、「件の鼻先」が潰れていく事を我々は見出しました。そうすると、今度は、「何故、 $Pn=As$ の場合だけフェルミ準位が水位を下げるのか？」と「玉ねぎの皮」がめくれますが、これについては、電気陰性度の違いから此のことを説明しています^[4]。

本論文の主著者は、修士時代に当該物質系の合成に関わっており、本研究は「自身で合成した物質の計算科学解析を自身で行った」という好事例です。BaTi₂Pn₂O ($Pn=As, Sb, Bi$)の場合、「理論先行研究は $Pn=Sb$ 」、「比較できる実験サンプルは $Pn=As$ しか合成出来ていない」という状況で、我々の「ネスティングに基づくシナリオ建て」がニクトゲンの系列に亘って、どこまで成立するかを知る事が今のところ出来ていません。そこで次に着目したのが、Na₂Ti₂Pn₂O ($Pn=As, Sb$)の系列です。この物質ですと、 $Pn=As, Sb$ 共に実験サンプルがあるため、理論解析との比較が展開できるのです。BaTi₂Pn₂Oの場合と同様の解析を行うと、「 $Pn=As$ の場合のみ、実験と第一原理解析が合う」という結論を得ました。Ba系、Na系ともに「最も軽いニクトゲンに対してのみ『普通』の第一原理解析で説明できる」という事になり、「ニクトゲンが重くなると『普通』の第一原理解析では足りないようだ」と推測されます。具体的には、「実験で観測される超格子変調」と「第一原理計算が与える不安定モード」

が一致しないという事です。

ニクトゲンが重くなった時の「理論との不一致」は、「普通の第一原理計算」に入れていない効果によるものと考えるのが順当な運びですが、そのような要因として思いつきそうなのは、スピン軌道相互作用、そして、電子の局在化に伴う強相関効果といったあたりになります。スピン軌道相互作用については、これを取り入れてみても、「第一原理計算が与える不安定モード」は特に変化せず、不一致は解消しませんでした。この結果は、別の理論先行研究とも符合します。一方、「強相関効果をDFT+ U で取り入れてみるとどうなるか？」という、結論からいうと「此方がアタリ」だと話になりました。我々の計算ではないのですが、我々の論文が受理された2017/07/09の、僅か10日後が受理日となっている韓国のグループの第一原理解析^[8]が報告されていて、彼らはDFT+ U を「Na系の $Pn=Sb$ 」に適用しました。その結果によれば、強相関効果を表現する U パラメタが小さい領域では、我々の結果と同じ不安定モード（実験と不一致）を得る一方、 U を大きくすると、その不安定モードは消え、代わりに実験と一致する不安定モードが出てくるという事を報告しています。

以上の一連の研究によって、チタンニクタイト酸化物の超格子構造を支配する要因が、どうやら、「ニクトゲンの重い/軽いによって異なるようである」、「ニクトゲンが重いと、普通の第一原理解析には入っていない、局在の強相関効果が効いてきそうである」といった事がわかってきました。ただ、重いニクトゲンを持つBa系チタンニクタイト酸化物は、いまだ合成されていないので、今後現れてくるであろう実験結果が、どのようなものになるのか楽しみに考えているところです。

-
- [1] 前園 涼, *固体物理* **39** 779 (2004), アグネ技術センター .
[2] R. Maezono *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 025701 (2007).
[3] R. Maezono *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 216407 (2013).
[4] K. Nakano, K. Hongo, and R. Maezono, *Sci. Rep.* **6**, 29661 (2016)
[5] K. Nakano, K. Hongo, and R. Maezono, *Inorg. Chem.* **56**, 13732 (2017).
[6] B.A. Frandsen *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 5761 (2014).
[7] A. Subedi, *Phys. Rev. B* **87**, 054506 (2013).
[8] H. Kim *et al.*, *Phys. Rev. B* **96** 155142 (2017).

■ 研究紹介

アニオン自由度を活かした理論物質設計の試み

公募計画A02 大阪大学 越智 正之、黒木 和彦

所望の機能を示す物質を理論的に設計することは、理論家にとって大きな挑戦のひとつである。とはいえ物質の種類は星の数ほどに存在するので、理論設計の「自由度」としてどういった要素を考えるかが、この目標を達成するために肝要であると考えられる。複合アニオン化合物は、複数存在するアニオンの種類および配置という、従来の物質設計においてあまり顧みられてこなかった新たな自由度を有する物質群である。したがって、未知の高機能物質がどこかに眠っていることが強く期待される。本研究紹介では、複合アニオン化合物における物質設計の理論的な試みについて紹介したい。

最初の例は、熱電材料の理論設計である。熱電変換とは、熱エネルギーと電気エネルギーとの間の変換のことである。特に温度差を電気エネルギーとして取り出せるので、廃熱の有効活用などの観点から、強く注目を集めている。熱電変換材料の研究における最大の課題のひとつは、その変換効率の向上である。熱電変換効率は無次元性能指数 $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ によって表せる。ここで、 σ は電気伝導率、 S はゼーベック係数、 T は絶対温度、そして κ は熱伝導率である。このように、物質の伝導特性に関する様々な物理量の積で表されるため、性能向上を目指そうにも、物理量同士の間でのトレードオフが避けられない。たとえば、電気伝導率を向上させようと思ってキャリア濃度を高めれば、

ゼーベック係数は減少してしまうし、 ZT の分母にある熱伝導率は増加してしまう。

このように複雑な最適化を実現するには、物質設計における何かしらかの指導原理が求められる。そのうちのひとつが電子状態の低次元化である^[1]。一般に低次元的な電子状態では、バンド端における状態密度が大きく、それが ZT 向上に有効であるためである。ここで、低次元性のない（すなわち等方的な）バンド分散の状態密度を増やそうと思ったら、有効質量を増加させることになるが、それはキャリアの群速度を減少させてしまう。低次元バンドは、（伝導性が高く保たれる方向については）群速度を犠牲にすることなく状態密度を増加させることができる、という強みがある。

以上の考察を踏まえ、最近我々は、層状化合物 $LnOPnCh_2$ (Ln : ランタノイド、 Pn : ニクトゲン、 Ch : カルコゲン) において、理論的にかなり高い熱電性能が期待されることを明らかにした^[2] (図1)。この対象物質群に含まれる BiS_2 層状化合物は、超伝導体としてよく知られているが、最近では熱電物質としても注目されている^[3]。層状構造をしていることから積層方向への伝導は抑制されるが、それだけではなく、正方格子状においてニクトゲンとカルコゲンの p_{xy} 軌道が並ぶことから、その軌道の広がりの方角性に起因して、電子状態は擬一次元的になりうる^[4] (正確には、

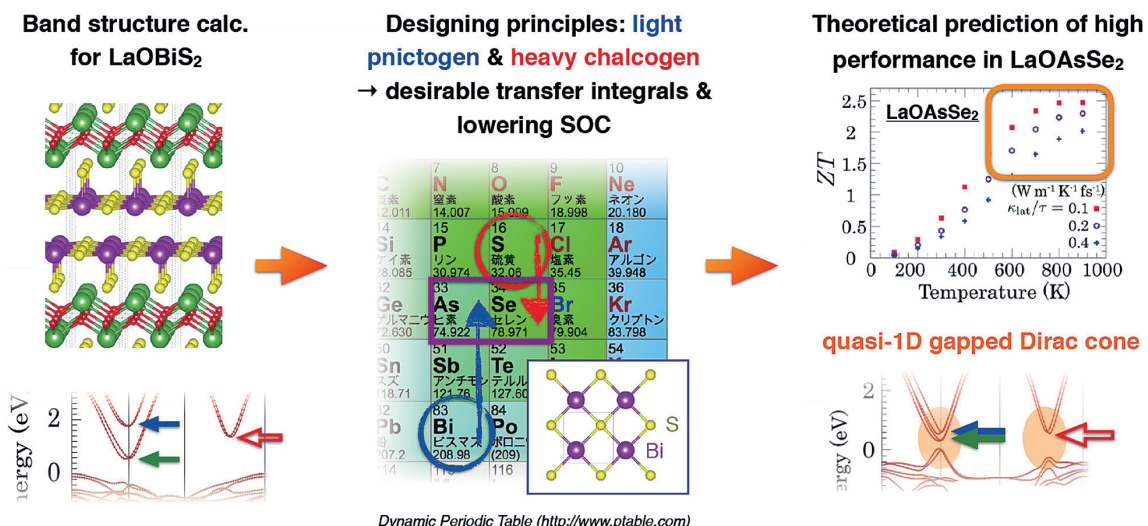


図1 $LnOPnCh_2$ 系における高い熱電性能の理論設計 [2]

伝導面内において、直交する二方向への擬一次元バンドが共存するため、伝導特性としてはやはり二次元的であるが、ZT向上のための特徴は備えている)。ただし、そのような擬一次元的電子状態は常には実現するわけではない。具体的には原子番号の小さいニクトゲンと大きいカルコゲンを用いることで実現しうることを、第一原理計算を用いた解析から明らかにした。これは、伝導を主に担うニクトゲンの電子状態に注目したとき、 p_x 軌道と p_y 軌道の混成を引き起こして擬一次元性を弱めてしまう、スピン軌道相互作用やニクトゲン間移動積分を小さくできるからである。原子番号の小さいニクトゲンで前者が小さくなるのは自明だが、後者についてはイオン半径が小さくなりニクトゲン間距離が広がるためであり、ニクトゲンの間に挟まっているカルコゲンの原子番号を大きくすることで同様の結果が期待される。なお、我々の理論提案したLaOAsSe₂では単に低次元というだけでなく、擬一次元的gapped Dirac coneが実現することで高熱電性能が実現すると予想され、このような特異なバンド分散による高性能化はTa₄SiTe₄で実験的にも報告されており興味深い^[9]。

ここで複合アニオン化合物としての特徴は、結晶構造においてLnO層とPnCh₂層とが共存しているところにある。カルコゲ

ン元素は伝導特性をコントロールし、酸素元素はそれをフッ素に置換することによるキャリアコントロールを可能としている。互いに別の層を形成するため、伝導特性にほとんど悪影響を与えずにキャリア濃度を調整しうる結晶構造になっているといえる。また、LnO層が存在することによって、PnCh₂層にとってはやや不安定な格子定数でも物質合成が可能となることは、この物質群の熱伝導率を低くできる（そしてそれは高いZTに繋がる）^[6]要因のひとつでもある。

もう一つ物質設計の例を挙げたい。最近、筆者の一人である黒木らは、二層Ruddlesden-Popper (RP) 型化合物において、 $d_{xz,yz}$ 軌道が二本鎖梯子型電子状態を形成し、それが高温超伝導の実現に非常に有利になりうることを明らかにした^[7] (図2(a))。これはwide bandとincipient narrow bandとの共存に基づく超伝導性の増強（後述）であり、最近、様々な格子構造に対して一般的にその機構が働くことも明らかにした^[8]。ここで、incipient bandとは鉄系超伝導体の研究において提唱されたもの^[9]であり、フェルミ面には掛かっていないがそのすぐそばにあるバンドを指す。なお、後述の機構に基づき、incipientなバンドとの共存によって超伝導性が増強されることは、黒木らによって指摘されていた^[10] (図2(b))。

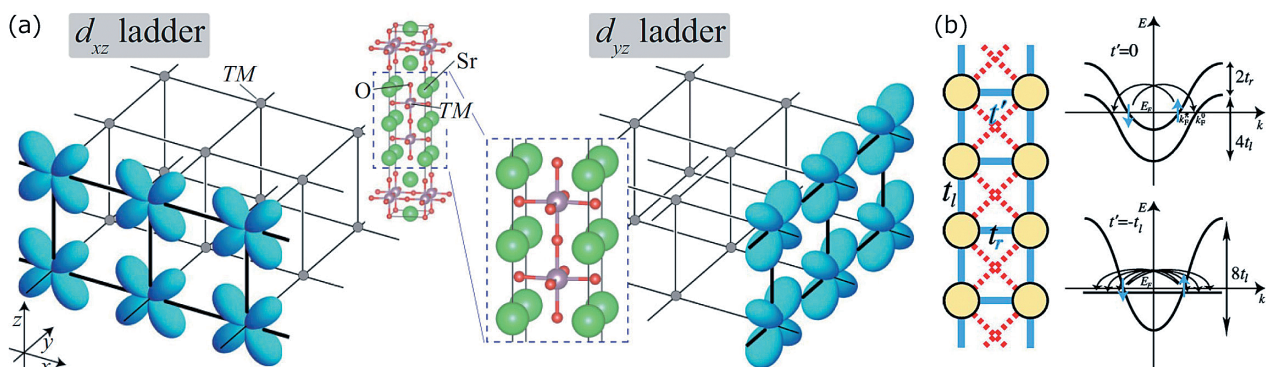


図2 (a) 2層RP型化合物における梯子型電子状態 [7] (b) wide band + incipient narrow bandによる超伝導性増強 [10]

先に述べた超伝導性増強機構について、もう少しだけ詳しい説明を加えておく。通常、強い電子相関効果は、クーパー対形成のペアリングを増強する一方で、繰り込みの効果によって電子の有効質量を増やしてしまい、高温超伝導実現を目指す際にはこれらがトレードオフの関係にある。いま、二層RP型化合物の $d_{xz,yz}$ 軌道は、二枚存在する正方格子間で結合をなし、結果と

してbondingとanti-bondingの二種類の電子バンドを（軌道ごとにそれぞれ）形成する。ここでバンド幅の広いほうの電子状態は、超伝導状態の有効質量を軽く保ち、バンド幅の狭いほうの電子状態は、その高い状態密度がincipientに存在することを通して、先述の超伝導状態を間接的に増強する。こうしてトレードオフを解消するのが本機構の肝である(図2(b)も参照)。なお、

いわゆる重い電子系の電子状態とは異なり、ここで二種のバンド分散は（バンド間散乱を活用するために）同種の電子軌道から構成されている必要がある。

ここで、キャリアコントロールが難しくかつ母物質のキャリア濃度が理想から遠い^[10]梯子型銅酸化物と比べた際、本理論提案における候補物質である $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ や $\text{Sr}_3\text{Mo}_2\text{O}_7$ では母物質の時点でキャリア濃度が理想に近いというのも重要な利点である。ただし、これらの候補物質では今のところ（おそらく母物質の絶縁性や酸素欠陥によって）超伝導は観測されていない。その意味において、複合アニオンの持つ、より広い自由度を考えて本機構の実現を模索することは重要であると考えている。たとえば、論文^[7]においても言及しているように、ある種のRP型化

合物においてみられるような、層間への F_2 インターカレーションは、系の低次元性を強めるという意味では利点がある。またここで見たような、電子状態の異方性を通した低次元的電子状態の実現のためには、複合アニオン化合物という舞台が活用できる可能性もある。たとえば、酸化物において一部の酸素を別種のアニオンに置換することで、結晶場が変化する。そうすることで、もともと縮退していた複数の電子状態（軌道自由度）から、欲しいものだけを取り出すということも可能かもしれない。

このように、理論の立場から、複合アニオン化合物における物質設計に取り組んでいる。しかし現時点では、複合アニオン化合物の高い自由度を存分に活かす（使いこなす）には至っておらず、今後もその目標に向け、研究を進めていきたい。

-
- [1] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993); *ibid.* 16631(R) (1993).
 [2] M. Ochi, H. Usui, and K. Kuroki, *Phys. Rev. Applied* **8**, 064020 (2017).
 [3] Y. Mizuguchi *et al.*, *Cog. Phys.* **3**, 1156281 (2016).
 [4] H. Usui, K. Suzuki, and K. Kuroki, *Phys. Rev. B* **86**, 220501(R) (2012).
 [5] T. Inohara *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 183901 (2017).
 [6] A. Nishida *et al.*, *Appl. Phys. Express* **8**, 111801 (2015).
 [7] D. Ogura, H. Aoki, and K. Kuroki, *Phys. Rev. B* **96**, 184513 (2017).
 [8] K. Matsumoto, D. Ogura, and K. Kuroki, *Phys. Rev. B* **97**, 014516 (2018).
 [9] P. J. Hirschfeld *et al.*, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124508 (2011).
 [10] K. Kuroki, T. Higashida, and R. Arita, *Phys. Rev. B* **72**, 212509 (2005).

中性子を用いた複合アニオン研究

公募研究A02 東北大学金属材料研究所 南部 雄亮

中性子散乱^[1]は物性研究に欠かすことのできない強力な微視的測定手段である。中性子自身の持つゼロ電荷、スピン、波長-エネルギースケールといった性質により、物質の構造や励起を直接的に解明することが可能である。物性研究において物質の結晶・磁気構造同定は必須であるが、複合アニオン化合物では複数のアニオンが存在することにより構造は複雑になり、その同定が難しくなる。本稿では中性子を用いた磁気構造解析の実例を挙げ、今後本新学術領域における研究にも適用できると考えられる磁気揺らぎ時間測定の実例も紹介する。

物質の構造同定はX線や電子線などの他の実験手段によっても可能であるが、ここでは中性子散乱に限った利点を考えてみたい。複合アニオン化合物研究における中性子を用いた構造同定の流れをまとめると図1のようになる。通常、多結晶・単結晶試料のデータに対するRietveld解析から構造同定が行われる。J-PARCなどの核破砕中性子源で得られたデータの場合は分解能が複雑になることから、まずle Bail解析を行って分解能関数を決定することが多い。X線では周期表で近い元素の判別は不可能であるが、例えば隣り合う酸素と窒素に対して中性子の散乱断面積は二倍以上の差があり、通常の構造解析でアニオン位置の同定が可能である。アニオンが秩序配位する場合は、散乱断面積の違いからアニオン位置を判別する事ができる。秩序配位せず局所的配位を持つ場合は、対相関関数解析から陽イオンを囲むアニオン環境を明らかにすることができる。また、X線では見れない水素を観測できることも中性子の強みの一つである。この場合、水素は非干渉性散乱が強いので偏極中性子を用いる。一方、磁

性に目を向けると複合アニオン化合物では磁気モーメントが短いことが多く、加えて結晶構造の複雑さに起因して磁気相関は短距離に留まることも予想される。物質が長距離磁気秩序を持つ場合は規約表現・複表現および磁気空間群に基づく群論的解析から磁気構造を求める^[2-4]。磁気相関が短距離に留まる場合は磁気相関距離を取り入れた数値解析により同定する^[5-7]。

長距離磁気秩序を持つ物質の磁気構造解析の手順は、(1) 磁気波数ベクトル q_m の決定、(2) 磁気単位格子におけるFourier係数 m_{Rd} の決定、(3) 磁気モーメントの向き、(4) モーメントの値の決定、からなる。磁性を持つ原子が複数存在するなど、物質として(磁気)構造が複雑な場合、群論的解析が威力を発揮する^[8]。一般に磁気構造は結晶の空間群を反映しており、空間群の全対称操作のうち、磁気波数ベクトルを不変に保つ対称操作が作る群の規約表現(irreducible representation; irrep)^[9]で表される。これにより、対称性から許されるフーリエ係数 m_{Rd} の相関の可能性を絞ることができる。

ここでは実例として鉄系超伝導体の類似物質であるBaFe₂Se₃の磁気構造解析を紹介する。BaFe₂Se₃は鉄系における初めての梯子型物質である^[3]。銅酸化物超伝導体においてSr₁₄Cu₂₄O₄₁等の一次元梯子型物質が超伝導状態を示し、超伝導機構解明に一定の寄与を与えた。BaFe₂Se₃に圧力印加することで超伝導誘起に成功する^[4]など、次元性を跨いだ超伝導機構解明を目指している。BaFe₂Se₃は常圧下では絶縁体のまま超伝導状態を示さず、バルク物性測定から異常は発見されなかった。磁気秩序の有無を明らかにするためにオーストラリアANSTO設置されたECHIDNA^[10]において粉末回折実験を行った。

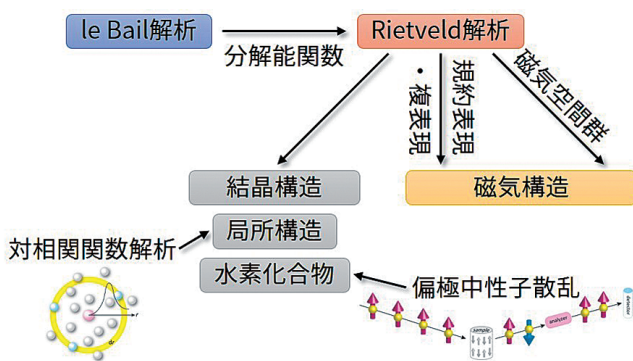


図1 中性子を用いた結晶・磁気構造解析の流れ

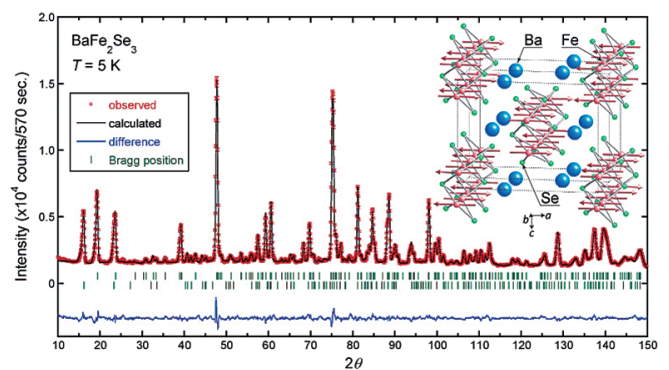


図2 BaFe₂Se₃の粉末中性子回折と磁気構造^[3]

測定の結果、 $T_N \sim 255\text{K}$ 以下で磁気長距離秩序が観測された。図2に5Kにおける粉末回折の結果を示す。核散乱位置以外に現れた磁気反射は $q_m = (1/2, 1/2, 1/2)$ によって説明できる。Bravais格子であれば、この q_m により一意に磁気構造が決定されるが、この物質の場合Fe (8d)には8のWyckoff多重度が存在し、磁気構造は自明ではない。そこで群論に基づく解析を用い磁気構造同定を行った。対称性から許される基底ベクトル(BV)を列挙すると、全部で24のBVが存在し二つのirrepに属している(表II)。解析では磁気モーメントはa、b、cのうち一つの結晶軸に並行で、用いられるBVの係数は等しいと仮定して行った。つまり、全部で48通りの磁気構造のモデルに対してR値を比べることで最適な磁気構造を調べた。その結果、図2の挿入図に示すような磁気構造であることが分かった。すなわち、5Kで $2.75(2)\mu_B$ の磁気モーメントを持ち、梯子面に垂直な磁気モーメントが強磁性的に並んだ Fe_4 のブロックを単位として、反強磁性的に積み上がる磁気構造を持つ。この物質は単純な磁気波数ベクトルを持つにも関わらず磁性原子が高いWyckoff多重度を持つため、群論に基づく解析が威力を発揮する好例である。

磁性体の磁気構造がわかれば次に興味を持たれるのはその励起である。中性子散乱は物質の構造に加えて動的情報を得ることも得意としている。図3に実時空間(r, t)と逆時空間(Q, ω)における中性子を含む各実験プローブの測定可能範囲を示す。中性子散乱ではエネルギー分解能を高くしていくことで、より遅い動的挙動を検出することが可能になる。励起といえば通常、非弾性中性子散乱を通じて観測するフォノンやスピン波に伴う

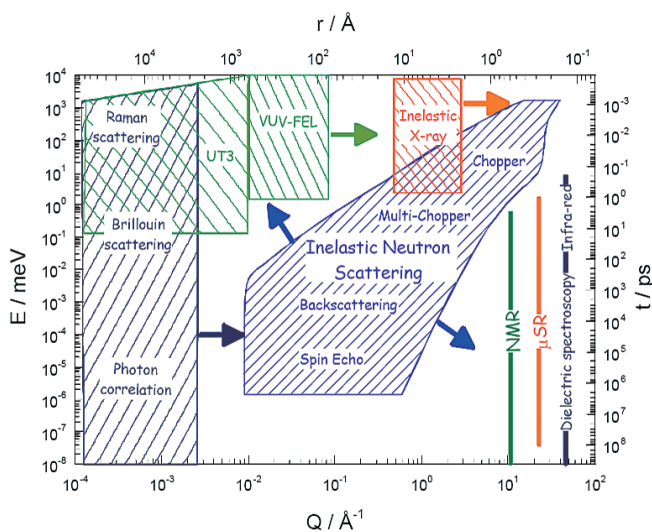


図3 中性子と他の実験手段がカバーする時空間^[1]

マグノンを目指す、ここでは、複数プローブを組み合わせで検出した磁気揺らぎ時間測定の例を紹介する^[11]。

三角格子反強磁性体 NiGa_2S_4 は層間がvan der Waals力で隔てられているため、電子の飛び移りが制限されており、高い二次元性を実現している。50mKの極低温まで磁気長距離秩序は観測されず、 $T^* = 8.5\text{K}$ において異常が磁化率と比熱に観測される。単結晶試料を用いた磁気相関距離の温度依存性を調べた結果では、 T^* を跨いでも異常は存在せず降温に従って単調に増加し、1.5Kにおいても三角格子間隔の7倍(25\AA)程度に留まる(図4(a))。このように磁気長距離秩序が存在しない状態において、磁気揺らぎの定量的な時間情報が求められてきた。

この物質の特徴的な磁気波数は 0.58\AA^{-1} に対応している。図3に示すように、速い時間スケールから遅い時間スケールへと、非弾性中性子散乱、後方散乱、中性子スピンエコー法を用いて磁気揺らぎ時間の解明を行った。まず、熱・冷中性子非弾性散乱と後方散乱を用いた弾性帯域の温度変化を調べた。エネルギー分解能 δE はスピン揺らぎ時間の上限 τ と不確定性原理により関連している($\tau \sim \hbar/\delta E$)。磁気散漫散乱のピーク位置で温

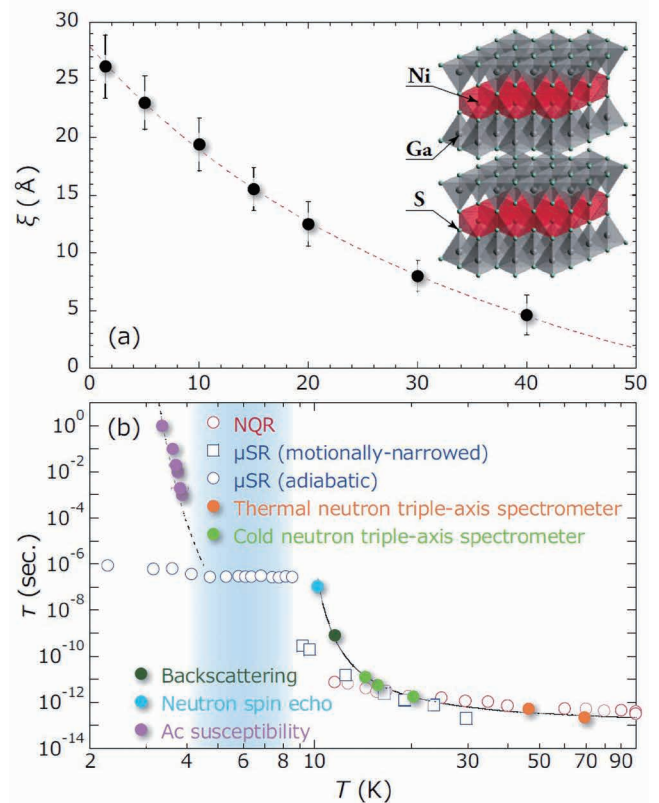


図4 NiGa_2S_4 におけるスピンの時空間相関の温度依存性^[11]

度変化を調べ、常磁性領域から降温していき、装置のエネルギー分解能に対応するスピン揺らぎ時間を物質がよぎるときに磁気反射が現れる。つまり、エネルギー分解能が良い(小さい)装置で観測する方が磁気反射の発現温度が低くなるということになる。図4(b)に中性子スピンエコー法、ミュオンの結果も含めたこの物質の磁気揺らぎ時間の温度変化を示す。100Kから温度が下がるに従って磁気揺らぎ時間が T^* に向かって6桁程の時間スケールに渡って緩和を示していることがわかる。磁気揺らぎ時間は T^* に向かって発散していく振る舞いを示すものの、通常の磁気長距離秩序で見られるようにこの温度以下で完全に磁気揺らぎが凍結し静的になるわけではない。ミュオンや核四重極共鳴の結果、及び中性子スピンエコーの体積分率の温度変化からは、 T^* 以下4K程度までは 10^{-6} 秒程度の磁気揺らぎが残っている。4Kより充分低温では交流磁化率の結果が示すようにスピ

ンは準静的になると考えられる。これは特定の波数でスピンの時間スケールを定量的に解明した数少ない例であり、今後、複合アニオン系においても活用が見込まれる。

本稿では複合アニオン化合物の磁性研究において有用となり得る研究を概観する目的で、我々の研究成果を基に二つの実例を紹介した。磁気構造の同定は磁性体の研究において第一義に重要であり、磁気揺らぎ時間の解明もスピン波観測などと並び今後重要になっていくと考えられる。現在、領域内で共同研究の機会に多く恵まれ、構造同定のご依頼を多数いただいている。中性子散乱はともすれば難解で敷居が高いと捉えられがちであるが、本領域内の共同研究を通して中性子の威力と有用性をアピールし、複合アニオン研究に貢献してゆきたい。

-
- [1] See e.g., A. Furrer *et al.*, “*Neutron scattering in condensed matter physics*” (World Scientific, Singapore, 2009).
 - [2] Y. Nambu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 037201 (2011).
 - [3] Y. Nambu *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 064413 (2012).
 - [4] H. Takahashi *et al.*, *Nature Mat.* **14**, 1008 (2015).
 - [5] S. Nakatsuji *et al.*, *Science* **309**, 1697 (2005).
 - [6] C. Stock *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 037402 (2010).
 - [7] R. Ishii *et al.*, *EPL* **94**, 17001 (2011).
 - [8] Y.A. Izyumov *et al.*, “*Neutron Diffraction of Magnetic Materials*” (Plenum, New York, 1991).
 - [9] O.V. Kovalev, “*Representation of Crystallographic Space Groups*” (Gordon-Breach, Amsterdam, 1993).
 - [10] K.-D. Liss *et al.*, *Physica B* **385-386**, 1010 (2006).
 - [11] Y. Nambu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 127202 (2015).

■ 研究紹介

複合アニオン効果を利用した新規塩化物イオン伝導性固体の創製

公募A03 大阪大学 今中 信人

本研究グループでは、複合アニオン効果を利用した新規なハロゲン化物イオン伝導性固体に関する研究を行っている。現在、希土類オキシハロゲン化物 (ROX (R=Rare earths、X=Halogen)) について、高い導電率を示す新規ハロゲン化物イオン伝導体の創製や、複合アニオン効果の影響の解明を行っている。本稿では、塩化物イオン伝導性固体に関する研究例を紹介する。

固体中でのイオン伝導性は伝導イオン種の価数およびイオン半径に大きく依存し、イオン半径が大きくなるにつれてイオンの導電率は低下する。実際に、イオン半径の小さなLi⁺イオン (0.09nm, 6配位^{[1])}、Na⁺イオン (0.116nm, 6配位^{[1])}、およびAg⁺イオン (0.129nm, 6配位^{[1])} の伝導性は数多く報告されており、その高い伝導性から実用段階のものも存在する。しかし、カチオンより大きなイオン半径を有するアニオンの伝導体に関する報告は、O²⁻イオン (0.126nm, 6配位^{[1])} やF⁻イオン (0.119nm, 6配位^{[1])} など極少数のイオンに限られ、よりイオン半径が大きいCl⁻イオン (0.167nm, 6配位^{[1])} 伝導体の報告はほとんどない。これまでに報告されているCl⁻イオン伝導体として、PbCl₂^[2]、BaCl₂^[3]等があるが、いずれも融点が低いこと (PbCl₂: 501℃、BaCl₂: 962℃) や、水に可溶といったこと (PbCl₂: 3g、BaCl₂: 29g (100gの水に対する溶解度)) が欠点となり、実用化には至っていない。

当研究室ではこれまでに、耐水性 (溶解度: 0.15g (100gの水に対する溶解度))、耐熱性 (1000℃以上でも安定) の高いLaOCl (図1)^[4]に着目し、La³⁺イオンサイトを低価数のCa²⁺イオンで部分置換したLa_{0.8}Ca_{0.2}OCl_{0.8}が高いCl⁻イオン伝導性を有することを明らかにしている^[5]。そこで、さらなるCl⁻イオン伝導性の向上を目指し、LaOClのLa³⁺イオン (0.130nm, 8配位^{[1])} サイトを低価数かつイオン半径が大きいNa⁺イオン (0.132nm, 8配位^{[1])} およびSr²⁺イオン (0.140nm, 8配位^{[1])} で部分置換したLa_{0.9-x}Na_xSr_{0.1}OCl_{0.9-2x}を合成し、そのイオン伝導性を調べた。

目的のオキシ塩化物は、単純塩化物を大気中で焼成することにより合成した。即ち、化学量論比のLa₂O₃、NaCl、およびSrCO₃を3M塩酸に溶解させた後、ホットスターラーを用いて120℃で溶媒留去することで塩化物粉末とした。これをつぼに入れ、大気中700℃で12時間焼成することにより目的の化合物を得た。さらに、得られた焼成体粉末をペレット状に成型し、700℃で12時間焼結を行った。

La_{0.9-x}Na_xSr_{0.1}OCl_{0.9-2x}の粉末X線回折 (XRD) 測定結果より、

x ≤ 0.10の試料ではLaOClに帰属されるピークのみが観測され、単相試料が得られたが、x > 0.10の試料においては不純物相としてSrCl₂およびLa₂O₃が生成しており、混相であることがわかった。

各試料の導電率を交流インピーダンス法により測定したところ、図2に示すように、単相領域 (x ≤ 0.10) ではxの増加に伴い導電率が向上することがわかった。これは、イオン半径の大きい

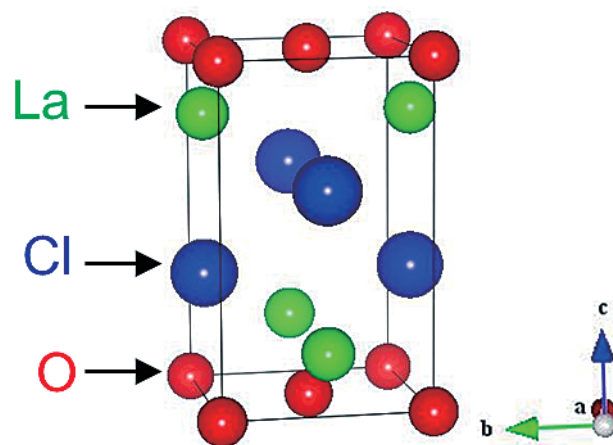


図1 LaOClの結晶構造^[4]

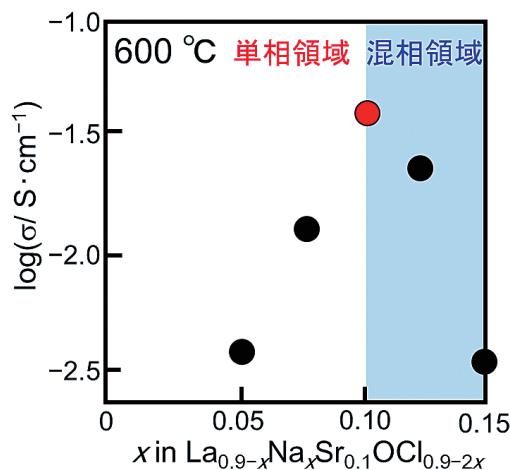


図2 La_{0.9-x}Na_xSr_{0.1}OCl_{0.9-2x}の導電率の組成依存性

Na⁺イオン (0.132nm, 8配位^{[1])} をLa³⁺ (0.130nm, 8配位^{[1])} サイトに部分置換することにより、塩化物イオンの伝導経路が向上した影響に加え、低価数のNa⁺イオンの導入により塩化物イオン欠陥が形成されたためと考えられる。一方、 $x > 0.10$ の混相領域では、 x の増加に伴い導電率は減少したが、これは不純物相がイオン伝導を阻害したためと考えられる。以上の結果から、 $x = 0.10$ の試料において最大の導電率が得られることが明らかになった。

最大の導電率が得られたLa_{0.8}Na_{0.1}Sr_{0.1}OCl_{0.7}の導電率の温度依存性を、La_{0.8}Ca_{0.2}OCl_{0.8}^[5]およびLaOClの導電率とともに図3に示す。500℃以上の温度域において、 $x = 0.10$ の試料はLa_{0.8}Ca_{0.2}OCl_{0.8}と比較して高い導電率を示し、600℃においてLa_{0.8}Ca_{0.2}OCl_{0.8} ($4.79 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)と比較して約7.7倍高い導電率 ($3.72 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)を示した。これは、La_{0.8}Na_{0.1}Sr_{0.1}OCl_{0.7}の格子体積 (0.1173nm³) が、La_{0.8}Ca_{0.2}OCl_{0.8} (0.1168nm³)と比較して大きいことに加え、Cl⁻イオン欠陥がより多く形成されることで、Cl⁻イオン伝導が促進されたためと考えられる。

La_{0.8}Na_{0.1}Sr_{0.1}OCl_{0.7}の伝導イオン種を決定するため、酸素 (pure O₂)、アルゴン (pure Ar)、または塩素 (1000ppmCl₂-N₂/バランス) 雰囲気下で直流導電率 (σ_{DC}) および交流導電率 (σ_{AC}) を測定した。30分後の交流導電率に対する直流導電率の比 (σ_{DC}/σ_{AC}) を算出したところ、酸素またはアルゴン雰囲気下においてはほぼ0であり、かつ塩素ガス存在下でほぼ1となったことから、La_{0.8}Na_{0.1}Sr_{0.1}OCl_{0.7}の伝導イオン種はCl⁻イオンであることが明らかになった。

オキ塩化ランタンの塩化物イオン伝導性について、伝導経路および塩化物イオン欠陥の観点から材料設計を行ったところ、予想した通り、高い塩化物イオン伝導性を示すことが明らかになった。現在、さらなる導電率の向上とともに、LaOCl化合物の伝導経路の調査や、複合アニオン効果の詳細な検討を行っている。

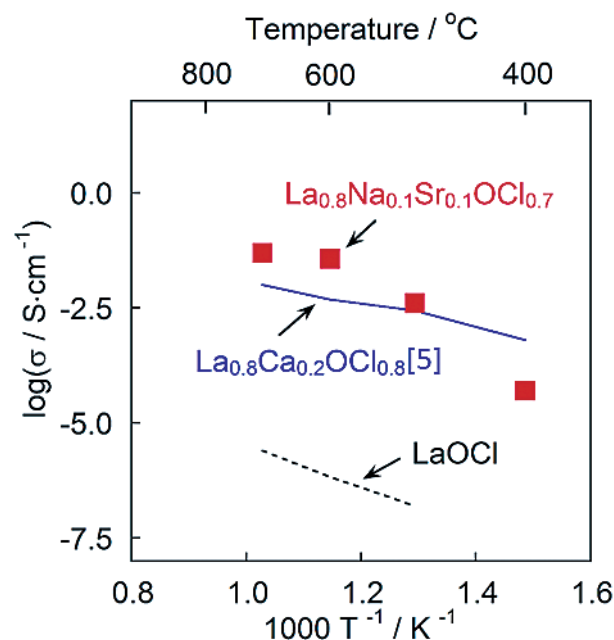


図3 La_{0.8}Na_{0.1}Sr_{0.1}OCl_{0.7}、La_{0.8}Ca_{0.2}OCl_{0.8}^[5]、およびLaOClの導電率の温度依存性

[1] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976).
 [2] G. Simkovich, *J. Phys. Chem. Solid*, **24**, 213 (1963).
 [3] C.E. Derrington and M. O'Keeffe, *Solid State Commun.*, **15**, 1177 (1974).
 [4] A.M. Al-rikabi and A. Hammou, *J. Chem. Soc. Pak.*, **5**, 113 (1983).
 [5] N. Imanaka, K. Okamoto, and G. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 3890 (2002).

■ 研究紹介

ガラスベース複合アニオン固体電解質の開発

公募研究A03 大阪府立大学 林 晃敏

近年、安全性と高エネルギー密度を兼ね備えた蓄電池として、全固体リチウム電池の開発に注目が集まっています。この電池を実現するためには、優れた固体電解質材料が必要です。固体電解質は、正極と負極の間でリチウムイオンを運搬するだけでなく、両極の直接接触を防ぐセパレータとして機能します。全固体電池への応用を想定した場合、固体電解質は高いリチウムイオン伝導度を有することはもちろんのこと、正極・負極との広い固体接触界面を形成するための成形性が求められます。

筆者らの研究グループは、これまでに、複数のアニオン種を含有する様々なガラス系固体電解質の開発を行ってきました。特に、酸化物系電解質と比較して、高い導電率と優れた成形性を示す硫化物系電解質の開発に注力してきました。ガラスのイオン伝導度を高めるためには、ガラス中のキャリアイオンの濃度を高めることが重要となります。一般にリチウムイオンを高濃度に含む融液は、冷却時に結晶化しやすく、ガラスを得ることが困難となります。そこで筆者らは、高速冷却可能な双ローラ超急冷装置を用いた融液超急冷法や、機械的エネルギーで反応を進行させるメカノケミカル法を電解質合成に適用し、リチウムイオンを高濃度に含むガラス系硫化物電解質を数多く報告してきました。

例えば、硫化物をベースとする複合アニオン電解質として、オキシスルフィドガラスを作製しました。硫化物 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{S}_7$ の硫黄の一部を酸素に置換したオキシスルフィドガラスでは、ガラス骨格を形成している $\text{Si}_2\text{S}_7^{6-}$ アニオン中に存在する架橋硫黄が架橋酸素に置換され、 Li^+ イオンのトラップとして働く非架橋部位には硫黄が位置する SiOS_6^{6-} アニオン(図1)が主に存在していることが、 ^{29}Si MAS-NMRおよびXPS測定の結果から明らかに

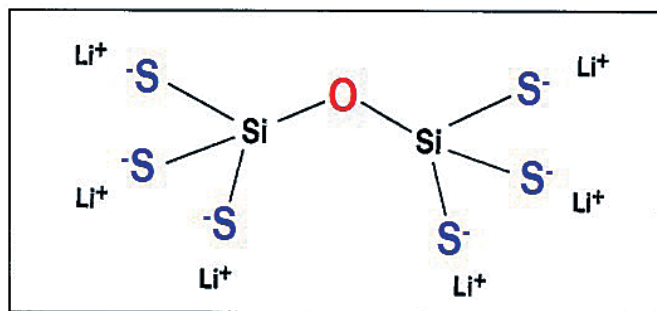


図1 オキシスルフィドガラスの主な構造単位

しました^[1]。この組成ではガラスは高い導電率を示しますが、酸素置換量の増加に伴って、導電率は減少する傾向が見られました。これは、酸素が架橋部位だけでなく、非架橋部位にも存在するようになり、 Li^+ イオンを静電的に強くトラップするためと考えられます。

酸化物イオンに代わるアニオン種として、窒化物イオンにも着目しています。 Li_3PO_4 の酸素の一部を窒素に置換した通称LiPONは、主にスパッタ法により作製され、薄膜電池用の電解質として用いられてきました。また窒素を含む酸化物ガラス(オキシナイトライドガラス)は一般的に、耐水性などの化学安定性に優れることが知られています。硫化物ガラスへの窒素導入については、これまでほとんど研究されていませんでしたが、筆者らのグループは最近、硫化物 Li_3PS_4 の硫黄の一部を窒素に置換したガラスを作製しました。酸化物への窒素導入については、窒化ケイ素や窒化アルミニウムを原料にして 1000°C 以上の高温で反応させる方法や、アンモニアガス気流下で高温熱処理する方法が知られていますが、筆者らは Li_3N を原料に用い、常温・常圧下におけるメカノケミカル処理によって、窒素を含有した Li_3PS_4 ガラスの得られることを見出しました^[2]。また、このガラスを熱処理してガラスセラミックス化すると、新規結晶相の析出に伴って導電率が増大し、室温で 10^{-3}S cm^{-1} 以上の高い値を示します(図2)。また窒素導入に伴って、成形性や化学安定性の向上が見られており、硫化物イオンに加えて窒化物イオンを混在させる複合アニオン系とすることによって、固体電解質としての特性をマルチに向上させることに成功しています。これら特性の向上を理解する上で、構造中における窒素の存在状態がキーポイントとなります。XPSやSEM-EDXの結果から、ガラス中には窒素が存在していることは確認していますが、その詳細な電子状態についてはまだ明らかにできておらず、現在、本プロジェクトに参画されている先生方と連携しながら解析を進めています。

その他のアニオン種としては、ハロゲン化物イオンが挙げられます。イオン伝導ガラスの分野において、ヨウ化物の添加によって、酸化物や硫化物ガラスの導電率を増大させるアプローチは常套手段となっています。例えば筆者らの研究グループでは、 $\text{Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系酸化物ガラスへ AgI を添加することによって、 Ag^+ イオン伝導度が増加すること、さらに AgI を高濃度に含有した組成においては、高温相である $\alpha\text{-AgI}$ ナノ結晶がガラスマトリックス中に凍結され、より一層、伝導度が増加することを見出し

ています^[3]。また、硫化物 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ に対してハロゲン化リチウム LiX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を添加したガラスでは、ハロゲン化物イオンのサイズの増加に伴って導電率が増加する傾向が見られました^[4]。ヨウ化物イオンは分極率が大きく、負電荷が非局在化することによって、 Li^+ イオンとの静電相互作用が弱くなることがその要因と考えられます。一方、結晶の場合には必ずしもヨウ化物イオンが最適とは限りません。近年、硫化物系リチウムイオン伝導体として注目されているargyrodite型結晶 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) では、 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ の結晶と比べて、 $\text{X}=\text{I}$ の結晶は導電率が極端に低下することが報告されており、結晶構造とイオン伝導機構の相関に着目したアニオンの選択が重要と考えられます^[5]。

また、筆者らは硫化物系ナトリウムイオン伝導体の開発にも注力しており、これまでに Na_3PS_4 ガラスを結晶化することによってcubic相が析出し、導電率が増大することを見出しました^[6]。またこのガラスは Li_3PS_4 ガラスと比べて、成形圧に対する相対密度の増加傾向が大きく(図3)、ナトリウムイオン伝導体の方が成形性に優れることを明らかにしました^[7]。また複合アニオン系電解質の探索も進めており、例えば $\text{Na}_{3-x}\text{SbS}_{4-x}\text{Cl}_x$ ($x=0.0625$) 組成において、室温で 10^{-3}S cm^{-1} 以上の高い導電率の得られることを見出しています^[8]。この電解質は大気にさらすと水和物を形成し、有毒な硫化水素を発生しないため安全性に優れており、さらにこの水和物を再加熱することによって、元の構造が再生することも明らかになっています。今後も引き続き、導電率、成形性、安定性に優れた複合アニオン系固体電解質の探索・開発を進めていきたいと考えています。

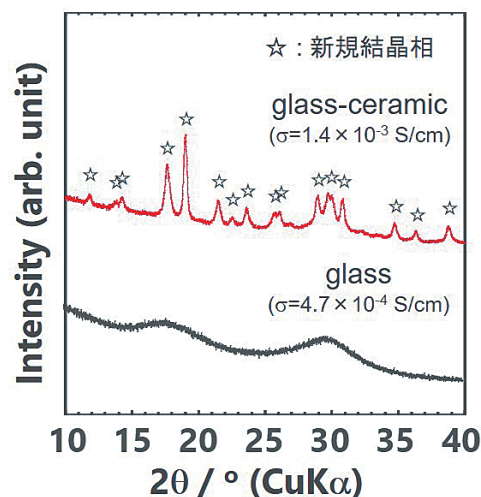


図2 Nドープ Li_3PS_4 ガラスおよびガラスセラミックスのXRDパターン

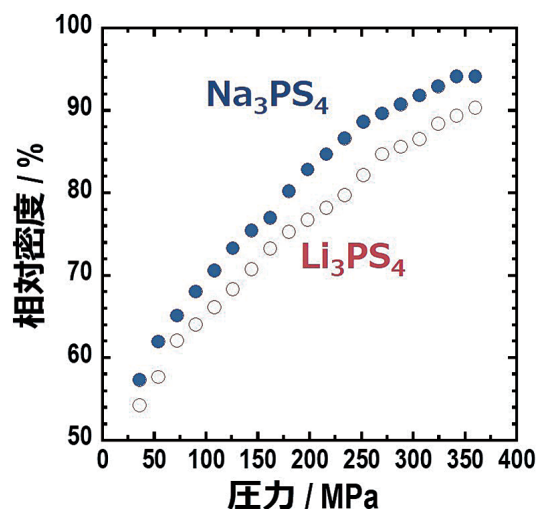


図3 Na_3PS_4 ガラスおよび Li_3PS_4 ガラスの粉末成形体の相対密度の成形圧力依存性

- [1] T. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 1015.
 [2] A. Fukushima, A. Hayashi, H. Yamamura, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **304** (2017) 85.
 [3] M. Tatsumisago, Y. Shinkuma, T. Minami, *Nature*, **352** (1991) 217.
 [4] S. Ujiie, T. Inagaki, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **263** (2014) 57.
 [5] M.A. Kraft, W.G. Zeier *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017) 10909.
 [6] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, *Nat. Commun.*, **3**, 856 (2012).
 [7] M. Nose, A. Hayashi *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 22061.
 [8] 辻、増澤、由淵、作田、林、辰巳砂、第58回電池討論会、2C02 (2017).

■ 研究紹介

ヒドリド超イオン導電体の物質探索

公募A03 分子科学研究所 竹入 史隆、小林 玄器

水素は最も単純な電子構造をもち、1s軌道内の電子授受によってプロトン (H⁺)、水素原子 (H⁰)、ヒドリド (H⁻) などの多様な状態をとることができる。イオン導電においては、H⁺を担体とする物質が数多く存在し、燃料電池への応用を目指した材料研究が長年にわたり盛んにおこなわれている。一方、我々はH⁻導電性の固体電解質としての機能を持つ新規酸水素化物La_{2-x}ySr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}を発見し、H⁻導電を利用した電池反応を世界に先駆けて報告した^[1]。現在、H⁻導電体の学理確立を目指して、(i) H⁻導電性酸水素化物の物質探索、(ii) 固体NMR、中性子準弾性散乱などを用いたH⁻導電導電機構の解明、(iii) H⁻導電を利用した電気化学デバイスの創製、に取り組んでいる。本稿では、(i) 物質探索について紹介したい。

ヒドリドのイオン導電現象は1977年にCaH₂において初めて指摘され^[2]、近年ではBaH₂において優れた性能が報告されてい

る^[3]。しかしながら、これらの金属水素化物は強い還元剤でもあるため、電気化学的な安定性が求められる固体電解質としての展開は難しい。物質設計の観点においても、金属水素化物は取りうる結晶構造が少なく、イオン導電特性の向上に不可欠な組成と構造の自由度が乏しいという本質的な課題が存在する。これに対し、O²⁻とH⁻がアニオン副格子を形成する酸水素化物は、結晶構造に様々なバリエーションが期待でき、元素置換および欠損導入への許容度も高い。実際、K₂NiF₄型構造をとるLa_{2-x}ySr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}では、H⁻/O²⁻組成比および配列、空孔の有無などによって、導電率を制御することができるほか^[1]、Ba置換を施したBa₂LiH_{3-2x}O_{1+x}においては、300°Cにおいて実用レベルの値 (1×10⁻² S/cm) を達成している^[4] (Fig. 1)。最近我々は、これらK₂NiF₄型構造酸水素化物におけるLiサイトの元素置換を検討した結果、新規物質Ba_{2-x}Na_xScH_{1+x}O_{3-x} (0 ≤ x ≤ 1) の合成に成功し、Li系とは異なるアニオン配列がH⁻導電特性と相関

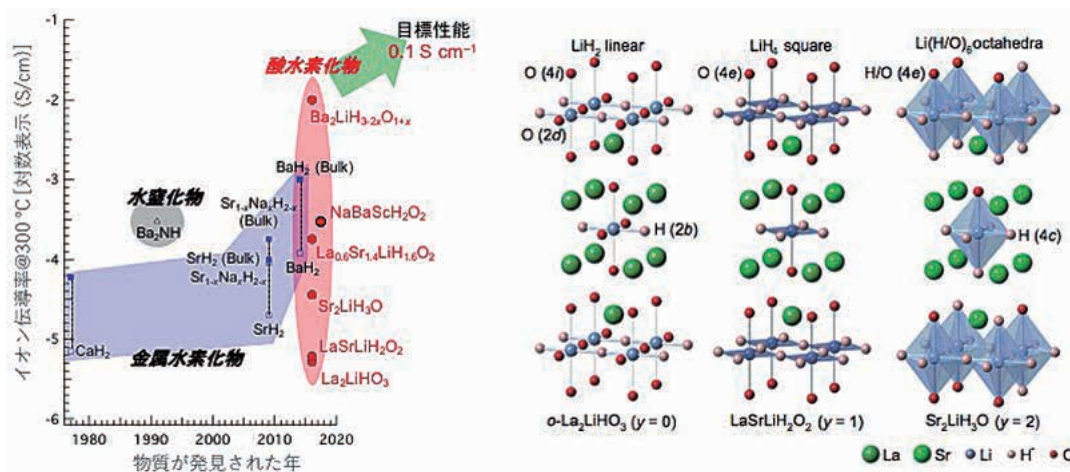


図1 (左) 報告されているH⁻導電体のまとめ 赤は当グループで発見 (右) Li系酸水素化物の結晶構造

することを見出した^[5]。

試料合成は高圧下での直接法 (600-800°C, 3GPa) によっておこなった。粉末X線回折プロファイルは正方晶で指数付けが可能であり、放射光X線回折および中性子線回折データを用いたRietveld解析の結果、生成物はFig. 2 (左) のようなK₂NiF₄型の酸水素化物Ba_{2-x}Na_xScH_{1+x}O_{3-x} (0 ≤ x ≤ 1) と推定された。

注目すべきは、そのアニオン配列である。層状ペロブスカイトに分類されるK₂NiF₄型構造は、その一般式A₂BX₄において、岩塩層A₂X₂とBX₄面が交互に積層しており、その2つのアニオンサイトはBX₄八面体から見ると、それぞれapical位、axial位となる。今回得られたSc系では、H⁻がapical位を選択的に占める傾向があり (Fig. 2左)、これはH⁻がaxial位を好む前述のLi系 (Fig. 1)

とは全く逆の傾向である。このアニオン配列の違いは静電的な議論 – Pauling’s second crystal rule (PSCR) – により説明ができる。O²⁻より形式電荷の小さなH⁻は、より電荷の小さなカチ

オンに囲まれたサイトを好むと考えれば、 $B = \text{Li}^+$ ではaxial位を、 $B = \text{Sc}^{3+}$ ではapical位を選択的にH⁻が占めることが感覚的に理解できる。なお、PSCRに基づくK₂NiF₄構造におけるアニオン

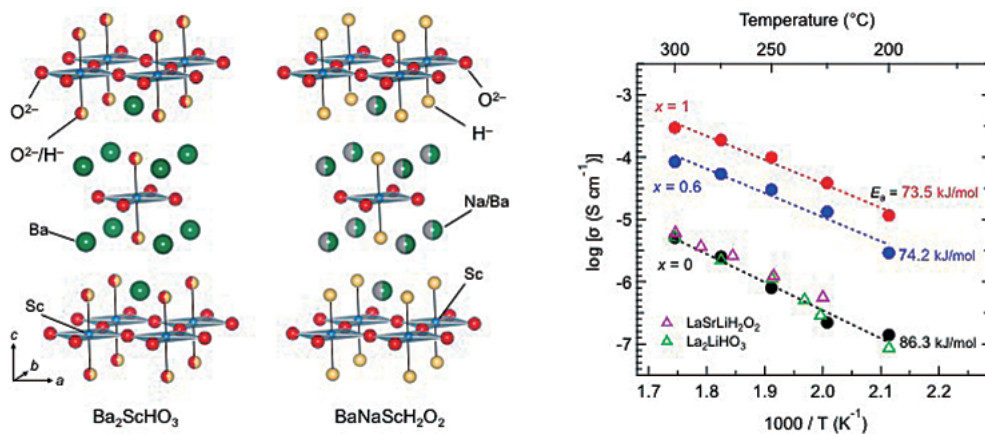


図2 (Ba_{1-x}Na_x)ScH_{1+x}O_{3-x}の(左)結晶構造, (右)イオン導電率のアレニウスプロット

配列は Amparo らによって議論されているので、詳しくはそちらを参照していただきたい^[6]。

Li系とSc系で異なるアニオン配列は、H⁻導電性にどのような影響を及ぼすのだろうか。Fig. 2 (右)は交流インピーダンス法で測定したイオン導電率のアレニウスプロットである。BaNaScH₂O₂ (x = 1)の導電性は300°Cで3.2×10⁻⁴ S cm⁻¹に達し、これはアニオン組成の同じLaSrLiH₂O₂の値(6.3×10⁻⁶ S cm⁻¹)を2桁近く上回る。この結果は、apical位(岩塩層)のH⁻がaxial位(BX₄面)のそれに比べて導電し易いことを示唆している。この原因としては、B-H_{apical}結合がB-H_{axial}に比べて長い、すなわち結合が弱いことが考えられる。また、K₂NiF₄型酸化物イオン導電体Ln₂NiO_{4+δ} (Ln = lanthanide)では、岩塩層内に

導入された過剰の酸化物イオン(δ)が高い導電性に寄与することが知られている^[7,8]。H⁻が選択的に岩塩層を占めるSc系酸水素化物においても、その層内拡散が有利となるメカニズムがあるのかもしれない。この点に関しては、理論計算やH⁻拡散パスの可視化、さらには層間過剰H⁻含有物質の開拓などを通して、解明していきたい。

今回は触れなかったが、野田先生による固体NMRや桑原先生による理論計算の力をお借りして、ヒドリド導電の現象理解も進みつつある。陰山先生、稲熊先生との共同研究もこの春から順次スタートした。今後も、本領域の有機的な連携をフルに活用し、ヒドリド超イオン導電体の発見にむけて邁進したい。

[1] G. Kobayashi, *et al. Science* 2016, **351**, 1314.
 [2] A. Andresen, *et al. J. Solid State Chem.* 1977, **20**, 93.
 [3] M. C. Verbraeken, *et al. Nat. Mater.* 2015, **14**, 95.
 [4] G. Kobayashi, *et al. in preparation.*
 [5] F. Takeiri and G. Kobayashi *et al. in preparation.*
 [6] G. Tobias, *et al. Inorg. Chem.* 2004, **43**, 8010.
 [7] J. M. Bassat, *et al. Solid State Ionics* 2004, **167**, 341.
 [8] M. Yashima, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 2762.

領域ニュース

複合アニオン新学術領域 第三回若手スクール

平成30年1月26日に東京工業大学大岡山キャンパスにて、新学術領域『複合アニオン化合物の創製と新機能』の第三回若手スクールが開催されました。若手スクールに参加した学生約30名を含む約40名は、まずA01前園先生のご講演を聴講し、続いてグループ討論をランチョン形式で行って共同研究を企画・発表した後、別会場の公開シンポジウムに接続しました。また夜の懇親会でも交流と研究に関する討論が行われました。若手スクールは、まず世話人である私（A02野田）が今回の若手スクールの目的を挨拶に代えて話し、次に前園先生が「第一原理計算の『おさえどころ』と『はじめかた』」と題し、第一原理計算（主にDFT）を実験系の研究者がおさえるべき勘所と、理論研究グループとの協働のはじめかたについてご講演いただきました。DFTはこの数年で使い勝手が大幅に向上し、ごく近い将来に実験家自らが解析ツールとして使うことが当たり前になりそうな今、計算する際の陥穽と理論家とのうまい付き合い方がわかりやすく示され、これからの若手に極めて有意義な時間になりました。今回の講義スライドは領域ウェブサイトにてパスワード付きで公開されておりますので是非御覧ください。若手スクール後半は、今回初の試みとしてグループ討論を行いました。同じ研究室に所属している参加者

がなるべく同じグループにならないように6つのグループに分かれ、持参してもらったA4一枚のレジユメを元に自身の研究をグループ内で発表し合い、共同研究立案を目的に議論してもらいました。どうなるか正直不安もありましたが全くの杞憂で、参加者からもっと時間が欲しいという声が出るぐらい白熱した議論が交わされました。最後にグループごとにまとめた共同研究案を全体の前でプレゼンしてもらい投票を行いました。懇親会では優秀研究企画賞5名が表彰を受けました（別ページ参照）。研究企画は短時間ながらどれもよく考えられ、実際に直ぐ開始できそうなものもありました。若手スクールを通して若手同士が交流を深め、新しい共同研究が芽生え実際に実行されることを祈念して筆置きます。



講演中の前園先生



グループ討論（左）と発表（右）の様子

（文責：A02 京都大学 野田 泰斗）

研究企画賞 受賞者

[研究テーマ]

「NASICON型を持つ物質を用いたマグネシウム電池材料の開発」

[共同受賞者]

- ・安井 雄太 (東工大 八島研)
- ・郭 超 (北陸先端大 前園研)
- ・秋山 優斗 (九州大学 林研)
- ・内山 智貴 (京都大学 内本研)
- ・濱寺 容丞 (学習院大学 稲熊研)



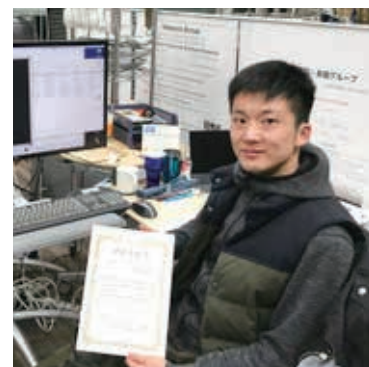
[受賞コメント]

● 秋山 優斗 (九州大学大学院・M1)

この度は、研究企画賞を頂きありがとうございます。異なる研究テーマの方々とのディスカッションすることによって、自分一人では考えつかないアイデアを班でまとめることができ、非常に実のある議論となりました。この受賞を励みに、新しい視点を大事にしていき、研究に勤しんでいきたいと思えます。

● 郭 超 (北陸先端大)

研究企画賞を頂き、大変光栄に思います。今回の若手スクールでは、様々な研究グループの優秀な若手研究者と議論する事が出来て、本当に勉強になりました、大変嬉しかったです。この受賞を励みにし、今後もこのような提案ができるように日々精進したいと思います。



9th International OCARINA Symposium ポスター賞受賞者

■ Poster Award

● 伊藤 良太 (大阪市立大学・B4)

Study on the structure and CO₂ reduction activity of Al₂O₃ supported Ga₂O₃ photocatalysts

[受賞コメント]

この度、ポスター賞をいただくことができ大変嬉しく思います。このような賞をいただいたのは指導教員である吉田朋子教授をはじめ、様々な方にご指導いただいたおかげです。また、ポスター発表では様々な視点からアドバイスをいただくことができ、非常に勉強になりました。今後もこの経験を生かし、日々研究に励んでいきたいと思ひます。



● 加藤 由真 (大阪市立大学・M1)

Photocatalytic activity of gallium oxynitride for H₂ evolution under visible light irradiation

[受賞コメント]

この度は発表する貴重な機会を与えて頂き、ありがとうございます。優秀ポスター賞を受賞させて頂き、大変光栄に思っています。今回の受賞にあたり、指導教員である吉田朋子教授をはじめ、支えて頂いた沢山の方々に感謝致します。今後さらに精進を重ね、より良い研究を続けていきたいと思ひます。

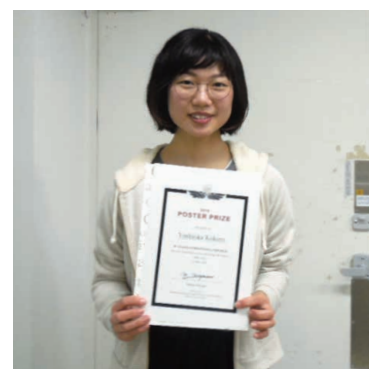


● 吉岡 こころ (大阪市立大学・B4)

Effect of photon energy on photocatalytic CO₂ reduction with water by Ag loaded Ga₂O₃

[受賞コメント]

この度は、ポスター賞を頂けたことに驚くとともに、大変光栄に思ひます。このような賞を頂けたのは指導教員の吉田朋子先生をはじめ、研究を進めるにあたり貴重なご意見を与えてくださった研究室の皆様のおかげです。この場を借りて感謝申し上げます。これからも成果を上げられるように精一杯研究活動に取り組んで行きたいと思ひます。



第3回複合アニオン公開シンポジウム/第4回領域全体会議

平成30年1月26日～28日、東京工業大学大岡山キャンパスにて、本新学術領域研究の第3回公開シンポジウムおよび第4回領域全体会議が開催されました。公開シンポジウムでは、陰山領域代表の挨拶に続き、領域内研究者8名（産総研 荻野先生、京大 陰山先生、北大 鱒淵先生、九大 林先生、京大 野田先生、東工大 前田先生、京大 内本先生、東大 廣瀬先生）による口頭発表と領域内研究者全員によるポスター発表が行われました。領域内外から130名以上の参加者があり、半数近くが学生という状況でしたが、どの発表からも複合アニオン化合物のもつ魅力を感じることができ、若手研究者にとっては良い刺激になったことと思います。本研究領域の「合成」、「解析」、「性質」という三本柱である特徴も内容に深みをもたせており、多角的な視点で複合アニオン化合物というものを考える良いきっかけとなりました。領域全体会議では公募研究の先生も含め、本領域に関わる全ての研究者から研究進捗・成果について発表がありました。多数の研究者参加していることから長丁場にはなりましたが、それぞれ特徴的な研究を行っているため、



公開シンポジウムにおける講演中の様子

どの発表も学ぶことのある内容となっていました。特に驚くべきことは、本領域にて行われている共同研究の数でした。様々な専門家が集まっており、お互いの得意とする部分を活用しながら複合アニオンの新しい世界を切り拓いていく様子は圧巻でした。まだ本領域のゴールは見えていない状況だと思いますが、この勢いがあれば複合アニオンという新しい学術領域が確立できるだろうことは間違いないと確信する会議でした。



領域内会議における集合写真

(文責：A02 東京工業大学 藤井 孝太郎)

「情報社会基盤研究センターセミナー」 & 「第2回JAIST-ISMシンポジウム+KIST」

2018/01/31-02/01 於、北陸先端科学技術大学院大学

本新学術領域の後援で、マテリアルインフォマティクス/材料情報学への展開を話題とした国際シンポジウムを「第2回JAIST-ISMシンポジウム+KIST」と題し、北陸先端科学技術大学院大学で開催いたしました（2018/01/31/から2日間）。北陸先端科学技術大学院大学では、本新学術領域・計画班の北陸先端大・情報基盤センターの本郷先生がご中心となり、数年前から、情報・システム研究機構統計数理研究所と機関締結して、材料情報学分野での研究連携を図っております。

今回は第2回シンポジウムとして、統計数理研究所・所長の樋口知之先生その他、韓国KIST（韓国科学技術研究所）の技術政策研究所・所長である李光烈先生をお迎えして、最近の活動内容に関するご講演と、懇親の機会を設定致しました。

シンポジウムに先駆け、「情報社会基盤研究センターセミナー」として、統計数理研究所・田村義保先生にご講演を頂きました。田村先生は、物理乱数発生機のご研究で著名ですが、長年、統計数理研究所計算機システムの調達立案や管理に携わって来られました。統数研は、全国の国立研究機関の中でも、かなり早い時期から大型計算機導入を行っている機関で、既に、昭和20年代には電子計算機システムが納入されております。今年退官を迎えられた田村先生は、昭

和から平成にかけての大型計算機システムに通暁し、統数研のみならず、全国スパコン所有機関で、よく名前を知られた研究者です。ご講演では、材料情報学を支えるプラットフォームとしての大型計算機システムの変遷について、大変貴重な写真や資料を示されながら、興味深いお話を頂きました。

続くシンポジウムでは、北陸先端大・理事・副学長の松澤照男からの開会挨拶に続き、東北大学・名誉教授の川添良幸先生による、計算材料学/材料情報学への全体的なレビュー講演を頂きました。統計数理研究所の樋口知之所長、韓国KIST技術政策研究所・李光烈所長からは夫々、各機関の概要紹介と材料情報学に向けた取組みについてご紹介を頂きました。材料情報学に関連した研究紹介について、統計数理研究所・准教授の吉田亮先生、KIST・主任研究員の水関博志先生、北陸先端大・准教授の本郷研太が、最近の研究成果について、ご講演されました。当方（前園涼）からは、北陸先端大の機関概要の紹介と研究グループにおける取組みの概要を述べた後、前園グループ学生のシハクランさん、ハニンドリヨ君、内村君が、自身の研究を夫々口頭発表しました。

マテリアルインフォマティクス/材料情報学への展開は、アマゾンやグーグルも乗り出してきており、今後、益々、分野振興が盛んとなる事が予想されます。我々、北陸先端大のグループは、情報科学研究科に所属するグループである事や、大型スパコンを有する事などの「地の利」を活かし、本郷先生や、ダム先生（知識科学研究科）など、さきがけ「マテリアルインフォマティクス」にも採用者を輩出しています。韓国KIST・北陸先端科学技術大学院大学・統計数理研究所のパイプは、本郷先生がキーパーソンとなって実現した貴重な繋がりです。韓国KISTもマテリアルインフォマティクスに大きな期待を寄せて、今後、大きな国家投資がなされる見通しです。こうしたチャンスを、今後は是非とも、本新学術領域の活動と結びつけて展開して参りたいと考えております。



統計数理研究所・樋口所長による講演

（文責：公募研究 A02 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学系 前園 涼）

Seminar by Prof. Junichiro Kono

平成30年2月20日に京都大学桂キャンパスにて、ライス大学のProf. Junichiro Kono（河野淳一郎先生）によるセミナーが行われました。河野先生のご専門は固体物理学で、カーボンナノチューブ（CNT）などの低次元物質の光物性の研究で大変著名です。河野研究室ではテラヘルツ時間領域分光以外にも低温、高磁場における過渡吸収分光も研究されております。これらの測定手法は半導体の光物性についての知見を得ることができる有用な手法です。セミナーは‘Cavity QED in Quantum Materials’ というタイトル

で行われCNT量子ドットのテラヘルツ時間領域分光などについてお話いただきました。高配向性を持つCNTの自己組織化は大変興味深いテーマで、学生からもたくさんの質問があり、大変活気あるセミナーとなりました。またこのセミナーの前後で陰山研究室からライス大学の河野研究室に学生を二名派遣し、複合アニオン化合物の過渡吸収分光の測定をしていただいたこともあり、当新学術領域において非常に有意義な交流となりました。



講演後の集合写真

(文責：A02 京都大学 山本 隆文)

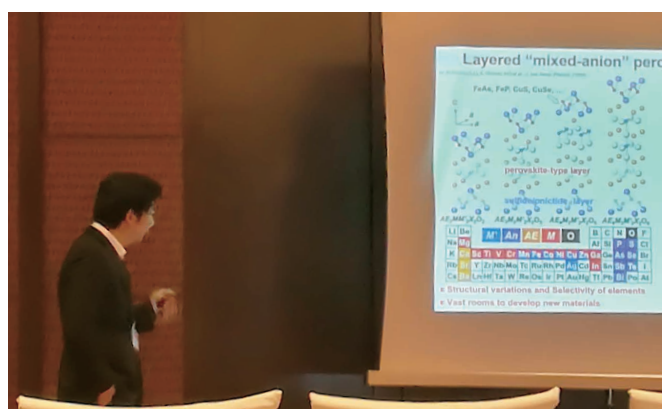
19th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD) 参加報告

平成30年2月21日から24日、インド・ジャイプールにて、19th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD) が開催されました。昨年沖縄で開催され18th ISEPDに引き続き、複合アニオン新学術領域が協賛しました。今回のシンポジウムは、ChairのSanjay Mathur先生 (University of Cologne, German) の生まれ故郷とのことで、ジャイプールでの開催となったそうです。

シンポジウムでは、10名のPlenary lecture、約90件の口頭発表、約60件のポスター発表が行われました。本領域からは計4名の発表がありました。A01代表の荻野先生は招待講演を「Development of Layered Mixed-Anion Compounds as New Functional Materials」というタイ

トルでペロブスカイト構造を有する新規の層状複合アニオン物質の合成その機能に関する研究を紹介されました。A01 殷先生からは、「Synthesis and Characterization of High Sensitive Photocatalysts for deNO_x Applications」というタイトルでアニオンドープ型のTiO₂のソルボサーマル合成とその光触媒能について発表されました。また、私は、A01 稲熊先生、鱒淵先生、植田先生との本新学術領域での共同研究により得られた成果である、ガリウム酸窒化物ナノ粒子の合成とその光触媒能について発表させていただきました。

次回のISEPDは、2019年1月に韓国で開催される予定です。本領域からさらに多くの成果が生まれ、多数の方が参加されることと思っております。



A01代表荻野先生による講演の様子



参加されていた日本人の先生方と集合写真

(文責：A01 殷グループ 東北大学 朝倉 裕介)

第4回構造科学と新物質探索研究会 「機能性複合アニオン化合物と複合酸化物の構造に基づくデザイン」 日本セラミックス協会 2018年 年会 サテライトプログラム 開催報告

平成30年3月15日、日本セラミックス協会2018年年会のサテライトプログラムとして、第4回構造科学と新物質研究会「機能性複合アニオン化合物と複合酸化物の構造に基づくデザイン」を化学情報協会と本領域協賛のもと東北大学川内北キャンパスにて開催した。この研究会はセラミック材料の原子レベルの構造・結晶構造および新物質探索に関する研究発表を招待講演者にお渡し、その内容を中心としたディスカッションを行うことで次世代の研究の方向性を探る趣旨で開催している。本研究会は発表時間を各人10分程度とし、残りの時間をすべてディスカッションの時間に割く特徴ある研究会として、主にセラミックス協会年会のサテライトシンポジウムとして開催している。今回は、本領域に参画している先生方をお招きした。東北大学 垣花先生には「結晶サイト工学に基づく新規蛍光体のデザイン」というタイトルで、これまでに発見された新規蛍光体材料の研究内容についてご講演頂いた。物性を特定の結晶サイトに担わせる「結晶サイト工学」という考え方は、複合アニオン化合物の機能や構造を考える上でも必要不可欠な概念であり、今後の研究に対する大きなヒントを頂いた。産総研 荻野先生には、「機能性層状複合アニオン化合物の開発」というタイトルで、これまでに発見された新規層状化合物の研究内容についてご講演頂いた。新しい層状化合物を次々と合成するための緻密な戦略は、構造設計という難問に立ち向かうための大変参考になるものであった。京都大学 上田先生には、「Ce³⁺添加ガーネット化合物における

光機能性材料設計」というタイトルでご講演頂いた。蛍光体の発光・消光メカニズムを種々の実験的戦略で研究されており、素因数分解のごとく蛍光体の専門家でない我々でも理解できるレベルまで明らかにする手腕に驚かされた。同じく京都大学の山本先生には、「新規酸水素化物の合成とヒドリドが拓く物性」というタイトルで最近報告された酸水素化物の研究についてご講演頂いた。ヒドリドのもつ性質、ヒドリドが結晶構造の中にどのように組み込まれるかを丁寧に説明していただき、酸水素化物の将来性を強く感じた。どの先生も合成から物性評価・分析に至るまでしっかりと研究をされていたため、内容と考察に魅力と説得力があった。目的の物性に応じて求められる構造や結晶サイトの性質は変わってくるが、むしろ目指すべき構造が違う分、お互いの情報や得意分野をうまく共有することで、これまでの研究アイデアを越えた戦略が導けるのではないかと感じた。研究会では具体的な形で課題と展望を見出すに至らなかったものの、今後進めていく複合アニオン化合物の研究における新しい概念を導くためのきっかけが得られた実りある研究会であった。研究会は合計61名が参加され、本研究会の最多記録を更新した。講演者の豪華さが一番の要因ではあるが、それに加え当該分野への期待が高いことを示しているものと考ええる。今後の（特に共同）研究を通じて本研究会で得られたヒントを具体的な形に仕上げていきたいと思う。研究会開催にあたりご援助頂いた日本セラミックス協会および化学情報協会に感謝を申し上げます。

(文責：A02 東京工業大学 藤井 孝太郎)

2018年第65回応用物理学会春季学術講演会シンポジウム 「複合アニオン化合物による革新的新機能材料の創製」

本シンポジウムは、新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」及び応用物理学会大分類15「結晶工学」を母体としたシンポジウムとして企画され、2018年3月18日に応用物理学会秋季学術講演会にて分科会企画シンポジウムとして開催された。複合アニオン化合物の応用分野は発光、誘電性、熱電特性、磁性、超伝導など幅広く、応用物理学会ではこれまで複数の分類にまたがって発表がされていたが、今回これらを集約したシンポジウムを開催する運びとなった。

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A01荻野（産総研）より、シンポジウムの趣旨説明及び新学術領域「複合アニオン」についての紹介がなされた。シンポジウム本題では、まずA01鱒淵友治先生（北大）より、「固体窒素源を用いた機能性酸窒化物の合成と結晶成長」と題して、酸窒化物合成の最近の展開について講演があった。従来酸窒化物合成はアンモニア気流中もしくは高圧窒素雰囲気下の合成が主流であったが、固体窒素源を使う新しい合成法の開発により従来法と比較して低温・短時間かつ安全に酸窒化物を合成することが可能になったとのことである。酸窒化物のように比較的性質が近いアニオン同士の複合アニオン化合物では、一般にアニオン組成の制御が困難であることが多い。温和な条件での合成により、精密なアニオン制御が可能になれば、誘電特性などの高機能化も見込まれる。続いてA03長谷川哲也先生（東京大学）からは、「複合アニオン化合物薄膜の合成と物性開拓」と題して、種々の複合アニオン化合物薄膜についての紹介があった。基板の歪み効果を利用したアニオンの配位制御による強誘電性の発現、複合アニオン化によるアモルファス薄膜中の微結晶生成の抑制とそれによる高移動度化、フッ化とアニールにより可逆的にアニオンが置換し透過率が大きく変化する薄膜など、薄膜でも複合アニオン化により様々な機能と応用が発現することが示された。A02林克郎先生（九州大学）は、マイエ

ナイト・アパタイト中の包接アニオンと水素化物イオンの特殊性、光励起と熱励起による H^- と OH^- の可逆的な反応、 $1H-NMR$ の等方性化学シフトとカチオン-水素化物イオン間距離との関係などについて報告があった。酸化物中で安定に水素化物イオンが存在できることが認識されてきたのは比較的最近であり、今後は新たな酸水素化物の開拓に加え、分析手法や機能性についても様々な発展性が見込まれる。A03前田和彦先生（東京工業大学）は、複合アニオン化合物を用いた人工光合成系の構築について基礎から最新の研究状況まで総合的な解説がなされた。特に酸窒化物による可視光応答型光触媒の開発を契機として、光触媒分野では複合アニオン化による効果が非常に注目されている。酸窒化物などの複合アニオン化合物は半導体光触媒として高いポテンシャルを持つ一方で欠陥を生成しやすく、これをうまく制御することも今後の性能向上の鍵となりそうである。領域外の講演者として、三上昌義先生（三菱ケミカル（株））からは、「複合アニオン化合物による新規発光材料」と題して、蛍光体分野における複合アニオン化合物について紹介があった。プロトタイプを用いた複合アニオン化合物開発手法や発光特性に関する理論計算の現状について解説があった。今後の複合アニオン化合物開発研究においてはデータ科学が主流となるだろうとの予測の一方で、今後も大きな発見には人智とセレンディピティが主力となるとのメッセージが印象的であった。最後に、こちらも領域外からの講演者として河本邦仁先生（豊田理研）からは、有機無機ハイブリッド化合物の熱電特性向上の試みについて解説がなされた。有機層の種類や層厚、極性を変えることで、熱電特性の三要素である熱起電力、熱伝導率、導電率のすべてが制御でき、これらを組み合わせることで高い熱電特性が実現できること、また同様の手法は様々なグループで試みられており、特に理論予測では非常に高い熱電特性が予測されていることが報告された。

「複合アニオン化合物」という用語は本新学術領域での造

■ 領域ニュース

語であり、この名を冠したシンポジウムがどこまで応用物理学会員の興味を惹くことができるか未知な部分もあったが、開始されてみると会場がほぼ埋まる盛況となり、参加者はピーク時で100名弱に達した。それぞれの講演に対して活発な質疑応答がなされ、またこのようなアプローチの材料研究を本シンポジウムで初めて知り興味を持った、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皆様のおかげであり、この場を借りて感謝申し上げる。また共同で世話人を務めていただいたA03松石聡先生及び東北大横田有為先生、聴講と活発な議論に参加していただいた参加者の方々にも感謝の意を表す。



シンポジウムの様子

(文責：A01 代表 産総研 荻野 拓)

第98回日本化学会春季年会 「特別企画：反応場の次元性が創出する次世代光化学材料」

平成30年3月23日、日本大学船橋キャンパスで行われた第98回日本化学会春季年会にて特別企画「反応場の次元性が創出する次世代光化学材料」が開催されました。本特別企画は、化学会会員からの公募と年会実行委員会での審査を経て採択されたものです。今回も多彩な研究分野から20テーマが採択されましたが、その倍率は3倍を超えていると伺っております。本特別企画の趣旨を抜粋すると「反応場は全ての化学過程に関わるため、その理解、利用は化学において極めて重要である。本特別企画では、反応場の次元性に焦点をあて、特に次元性の効果を受けやすい化学現象としての光化学の視点から、それぞれの次元性材料の特徴について議論する。」とあり、この趣旨に則り、川俣純教授（山口大学・低次元系光機能材料研究会会長）のOpening Remarkに続き、6名の招待講演者に次のようなご講演をいただきました。1) 新倉弘倫教授（早大先進理工）「アト秒位相分解・波動関数イメージング」。2) 川井清彦准教授（阪大産研）「蛍光のblinking観測による核酸構造の1分子分析」。3) 伊田進太郎教授（熊本大工・本領域A03班）「半導体ナノシートを用いた水分解光触媒の開発」。4) 高木慎介教授（首都大院都市環境）「二次元性材料が提供する興味深い光化学反応場」。5) 楊井伸浩准教授（九大院工）「フォトン・アップコンバージョンにおける次元性」。6) 永井健治教授（阪大産研）「蛍光タンパク質内の3次元環境と発色団特性」。また、筆者がClosing Remarkを担当させていただきました。ご講演いただいた先生方には、「化学反応の次元

性と光」というキーワードが含まれば、後はご自由にご講演をいただくよう事前をお願いしていたため、原子の波動関数の直接観測（新倉先生）・2次元固体表面の特異性（高木先生・伊田先生）・DNAの応用利用（川井先生）・有機金属構造体の光機能（楊井先生）・新規蛍光タンパク開発と応用（永井先生）といった、次元・大きさ・機能が全く異なる内容を包括した講演会となりました。直接的には、アニオンが関わる話題は少なかったですが、いずれも隠れているがアニオンが重要な役割をなしていることが伝わり、本領域の方も興味を持って聞いていただけたと思います。今後は本領域の独自の視点から、隠れたアニオンの機能にスポットライトを当てることが重要となると痛感いたしました。今年の年会は、多くの大学の卒業式と被ったことから全体的に参加者が少なく、さらに会期最終日の午後のセッションということで、十分な聴講者が集まらないことが危惧されました。結果的には、全プログラムを通じて定常的に70名程度、推定のべ人数としては200名程度の聴講者があり、盛況のうちに会を終らせることができました。ご講演中や会場の様子を掲載できれば良かったのですが、年会会場は撮影禁止という事情があるため写真掲載は控えさせていただきました。この点、ご容赦いただけたら幸いです。最後に、ご講演をいただいた先生方および共に企画運営に携わっていただいた高木慎介教授（首都大）・江口美陽博士（NIMS）に深く感謝いたします。

（文責：A03 新潟大学 由井 樹人）

ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 第22回材料計算セミナー “RIETAN-FP・VENUSシステムと外部プログラムによる粉末構造解析”

平成30年5月7日、8日の2日間、(一財)ファインセラミックスセンターにて、ナノ構造研究所第22回材料計算セミナー(新学術領域「複合アニオン化合物の創製と新機能」共催)が開催されました。今回のセミナーでは、粉末構造解析・三次元可視化システムRIETAN-FP・VENUSの開発者である泉富士夫先生に粉末回折データの解析技術に関してご講演いただき、さらに参加者のPC(Windows, macOS)を使って同システムを用いたハンズオン実習をしていただきました。中部地方からの参加者は約半数であり、京都・大阪をはじめ全国各地から89名が参加しました。参加者の80%以上が大学・研究機関の所属であり、特に会場では学生・若手研究者の姿が目立っていました。講習会はPCを使った実習でソフトのインストール方法から解説がありながら周辺プログラムを用いた最新の高度解析技術まで体験でき、構造解析に興味がある初学者からRIETAN-FP・VENUSシステムの利用者まで参加できる内容となりました。初日の講義でもリートベルト法の原理から、結晶構

造描画ソフトであるVESTAによるBond Valence Sumを用いたイオン伝導経路の可視化という最新の解析手法まで幅広い内容となっていました。特に、泉先生のご厚意により1日目の講義スライド、2日目のハンズオン実習の実施マニュアルは全て参加者の方々に電子ファイルとして提供されました。今後の研究活動において非常に有意義な資料となったのではないかと思います。

本セミナーは当初定員60名で参加を受け付けていたところ、瞬く間に定員を超えてしまった為、初日講義の定員を90名まで増やして対応しました。しかしながらそれをも上回る参加申込があり、会場の収容人数を超過してしまった為、キャンセル待ちが多数出るという事態となりました。当領域からも参加を申し込んだにも関わらず満席で参加できなかった方が多くいらっしゃいます。そのため、満席で参加できなかった方を先行して受け付ける再講演を今年度中に開催する予定です。複合アニオン関係者には先行して開催情報を案内するので今後の情報にご注目ください。



会場の様子



泉富士夫先生による講演の様子

(文責：A02 JFCC 桑原 彰秀、田口 綾子)

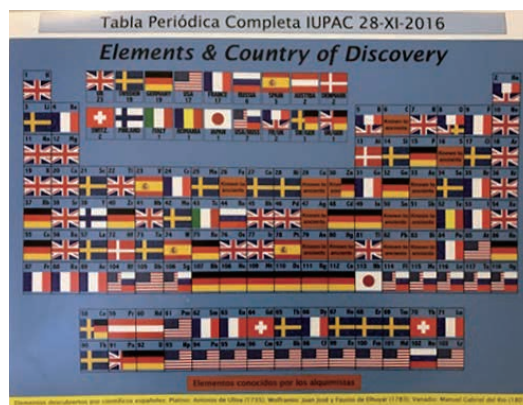
レクチャーツアー（スペイン）開催報告

初年度のイギリスでのレクチャーツアーののち、二年度の訪問国として選んだのは固体化学の発展が近年著しいスペインです。小生の都合の関係で、一週間のみの滞在という制約の中、マドリッドではComplutense University of Madrid (10月22、23、24日)、Universidad Carlos III (10月24日)、Universidad San Pablo (10月25日)、バルセロナのInstitut de Ciència de Materials de Barcelona (10月26、27日)を訪れ、「New opportunities of chemistry from multiple anion compounds」という演題で講演を行いました。スペイン化学会元会長で固体化学の権威のMiguel Alario Franco教授(写真上)のアレンジによって実現しました。

Complutense University of Madridはスペイン最大の大学で、Miguel以外に、Susana García-Martín教授、Emilio Morán教授、Regino Sáez Puche教授らとも親交を深めることができ、未発表の新しい酸水素化物の共同研究を開始することができました。Universidad San PabloのFlaviano García Alvarado教授とUniversidad Carlos III

のVárez-Álvarez教授(ともにMiguelのお弟子さん)にも歓待していただき、将来の共同研究の可能性を話すことができました。Miguelには、サプライズでレアル・マドリーの試合につれていていただいた(対戦相手に乾選手がいました)。彼は周期表のコレクターで、その一つに元素の発見国を表したものがあるが、私の訪問に合わせて二ホニウムを追加した周期表(写真中)を作っていた。

10月26日には、電車でバルセロナに移動しましたが、ちょうどカタルーニャの独立運動に関して決断する日という最悪のタイミングとなり不安とともに向かいました(プチデモン州首相の罷免・議会解散は翌日の27日)。バルセロナは2回目で、独立旗は前回もみましたが、今回はそれとは別次元の世界でしたが、2日間ともほぼ郊外のInstitut de Ciència de Materials de Barcelonaで過ごしましたので特に怖い思いをすることはありませんでした。バルセロナでは、酸窒化物の第一人者であるAmparo Fuertes教授(写真下)にホストしていただきました。講演では、バナジウムを含む物質に関する内容があったので、スペイン人が発見した



■ 領域ニュース

元素として上述の周期表を早速みせようと思っていたのですが、独立運動の渦中で愚かなことであることに気づきやめました。Amparoとは、研究のことだけでなく、彼女が来年、代表としてバルセロナで開催する窒化物にかんする国際会議ISNTについても話しました（小生は組織委員）。

短期間ではありましたが、密度の濃い滞在になりました。Miguelの学生が9月から3ヶ月小生の研究室に滞在するな

ど、人的なネットワークも広がりつつあります。6月終わりにカナリア諸島で開催されるスペイン化学会の会議QIESに招待され、基調講演を行うことになっており、この機会にさらにネットワークを強化したいと考えています。



(文責：A01 京都大学 陰山 洋)

国際活動支援報告－海外体験記

アメリカ・アルゴンヌ国立研究所での大規模超並列電子状態計算

A01分担 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学系 前園グループ 博士後期課程1年 秦 肯

実施場所：アメリカ/アルゴンヌ国立研究所 (Argonne National Laboratory)

実施期間：2018年2月21日（木）～2018年3月23日（金）

2018年2月22日より1ヶ月間、国際活動支援の援助を受けて、米国・アルゴンヌ国立研究所に滞在いたしました。この研究所はシカゴ西南部に位置し、シカゴ・オヘア国際空港から直行バスも電車もない遠隔地にあります。同研究所の大型スパコン部門 (ALCF) の専任研究員であるアノア・ベナリ先生 (Anouar Benali) のグループに滞在し、今回は、博士研究員の羅頁 (Ye Luo) 先生と協働して、プロジェクトを進めました。研究所は緑に囲まれた自然豊かで静かな環境にあり、心身ともに落ち着いて研究に打ち込むことができました。



ALCF の夜景

ここでの研究テーマは、次世代超大型スパコンを用いた大規模電子状態計算です。日常に利用される個人用PCなどでも、マルチコア (多数の演算プロセッサによる並列処理) は、当たり前となっていますが、電子状態計算分野での並列コア処理は、2000年前後から、其れ以前のベクトルプロセッサ処理から、マルチコア処理に移行し、徐々に並列コア数の大規模化が進んでいます。例えば、並列化効率が非

常に高い、第一原理量子モンテカルロ法の場合、2000年前後に8並列～64並列だったものが、2010年前後には512並列、2018年現在では、JAISTでも数千並列で走らせるのが当たり前の時代となり、米国の大規模スパコンを使った研究では数十万並列で計算を走らせます。本領域に関連する密度汎関数法についても、ほんのすこし前までなら、「数十並列程度までしか性能が伸びない」という認識だったものが、JAISTの環境でも、100並列程度まで性能が伸びるようになってきており、米国の大型スパコン施設では、もっと多数の並列規模でも性能が伸びるような研究展開がなされています。複合アニオン領域で必要となる電子状態計算では、「複雑な結晶構造を持った多元系に、さらに元素置換を行う」という「大きな単位胞」を要するコストの高い計算が要求されるため、上記のような大規模並列高速化の流れに追従しておく事は、非常に重要なことだと考えています。



スパコン Theta

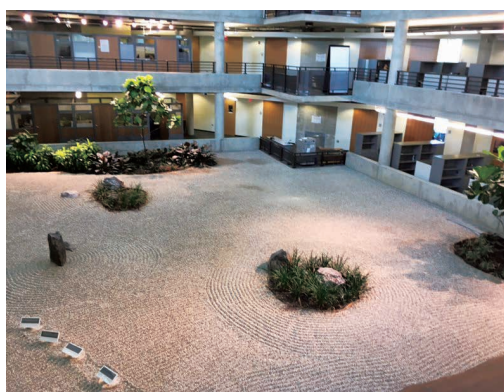
アルゴンヌ国立研での大規模並列高速化研究では、アルゴンヌ国立研以外にも、オークリッジ国立研、インテルな

■ 領域ニュース

ど多機関が関わり、プロセッサ・アーキテクチャの詳細設計といった階層の視点から、電子状態計算のプログラミング高速化を実現するという密接な協働展開がなされています。今回、私は、アルゴンヌ国立研が所有する最新のCrayXC40アーキテクチャマシンである「Theta」上で、計算中心部のアルゴリズムを改良することで「並列計算におけるメモリ使用量の軽減」に取り組みました。計算ノード内でのメモリ使用量削減は、「より多くのジョブを同時に並列実行出来る事」に繋がり、大きく計算効率を向上させる事が出来ます。今回の取組みで、最終的には、メモリの使用量を50%近くまで軽減することが出来ました。

私が滞在した期間は、学生の参加が少ない時期でしたので、4人定員の部屋を一人で使うことが出来ました。毎日、片道徒歩30分の森道では、子鹿に挨拶しながら研究室にたどり着き、つくづくアメリカの広々とした自然に驚かされました。日本のようなコンビニもなく、営業時間がランチタイム限定のカフェテリアでは、好きな時間にランチをとることが難しいのですが、夕食と週末の食事は外食や自炊をし、楽

しく過ごすことが出来ました。研究に於いては、羅先生のサポートのおかげで、非常に充実した研究生生活を過ごすことが出来ました。羅先生が繰り出すプログラミングの技巧は、背景となる物理理論への深い理解に基いており、こうした計算物理の方法展開には深い感銘を受けました。最後に、今回の新学術領域に参加し、貴重な機会および海外活動の支援をいただけたことに対し心より感謝いたします。



ALCF 内部の石庭

班内留学報告 No.1 : 辻本班-陰山研 (Cr酸フッ化物の多重合成)

物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 NIMS エンジニア 蘇 玉

所属研究室 : 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 量子物質創製グループ

受入研究室 : 京都大学 工学研究科 陰山研究室

受入期間 : 2018年2月5日~16日

新学術研究領域の班内留学制度を利用し、2018年2月5日から16日までの12日間、京都大学陰山研究室を訪問しました。The hydride ion in oxyhydride compound is labile and can be exchanged with other anion such as N and F anions, for example, according to their paper, $\text{BaTiO}_{2.5}\text{H}_{0.5}$ can be tuned to $\text{BaTiO}_{2.5}\text{N}_{0.2}$ and $\text{BaTi}(\text{O}, \text{H}, \text{F})_3$. Inspired by this concept, the purpose of this visit was to obtain SrCrO_2F from SrCrO_2H reported by Kageyama's group. Firstly, SrH_2 was prepared and the XRD patterns were measured. Using SrH_2 , SrCrO_2H was synthesized with a high-pressure equipment *Bamboo* in Kageyama's group. However, at this moment, we couldn't obtain the satisfactory sample quality (Figure 1 and 2), although different conditions were tried to get the oxyhydride with good quality.

This is the first time to visit Prof. Kageyama's lab,

and I was also invited to the paper reading seminar and monthly research progress meeting. I was impressed by the active and warm discussion in the seminar, which was very beneficial for the fruit of the research.

In summary, I prepared SrH_2 and SrCrO_2H this time to synthesize SrCrO_2F as well as other oxyhydrides, such as $\text{Sr}_2\text{ZnO}_2\text{H}_2$, although the quality was not so good. If possible, I will ask students to synthesize SrH_2 for help.

At last, I will give my best thanks the group members Tang san, Nakashima san, Zhong san, Higashi san, and Arai san, for their kindness help. And I really appreciate Prof. Kageyama, Prof. Tassel and Prof. Yamamoto for their guidance and suggestions.

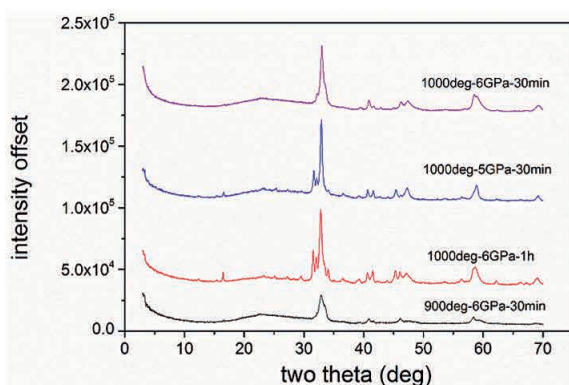


Figure 1. XRD patterns of SrCrO_2H synthesized under different conditions.

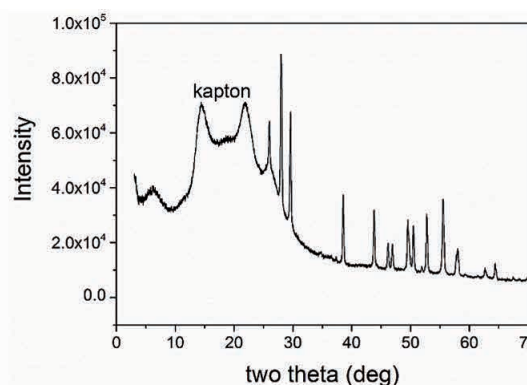


Figure 2. XRD patterns of SrH_2 , the cat's ears-like peaks at low angles are from kapton tape.

班内留学報告 No.2 : 速水 (大谷) 研-陰山研 (K₂NiF₄型構造を有する新規酸水素化物の合成)

熊本大学大学院 自然科学研究科 理学専攻 修士課程 2年 松成 大夢

所属研究室 : 熊本大学大学院 自然科学研究科 速水研究室 大谷グループ

受入研究室 : 京都大学 工学研究科 陰山研究室

受入期間 : 2018年2月19日~28日

指導教員である大谷先生の「せっかくの機会だし、いつでもおいで」という一言から、班内留学に参加させていただくことになった。「異分野での経験は、これからの自分の研究に必ず生きてくるはずだ」と期待する気持ちもあったが、それと同時に、普段、金属錯体をターゲットとし、研究している身としては、溶液を用いない低温合成法により無機化合物を創り出している陰山研究室の研究はなかなかイメージできず、留学前は「今の自分に何が吸収できるのか」という不安な想いも多少あった。

陰山研究室では、陰山先生と山本先生に研究テーマをいただき、新規酸水素化物の合成に取り組んだ。合成した酸水素化物の物性評価まではできなかったが、合成条件や金属の固溶比を変えることで、合成がうまくいく組み合わせを新たに見つけることができた。論文でよく目にする低温合成法を一から実際に体験できたことは、普段、溶液を合成場として利用している私にとって新鮮で、非常に刺激的なものであった。また、錯体の研究室では目にする事のない装置にも触れさせていただき、非常に良い経験となった。焼成のために空いた時間を活用し、持参したサンプルと合成したサンプルを用いてリートベルト解析などの粉末構造

解析も学ばせていただいた。私は、所属している研究室で平面四配位鉄錯体の合成を目的の一つとして持っているのだが、山本先生に粉末X線回折データを見ていただき、リートベルト解析を行った結果、その構造がみえてきたことは、想像していた以上に大きな収穫であった。

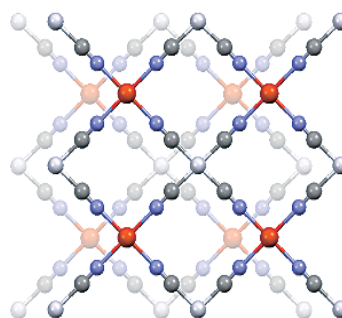
留学中は、陰山研究室の学生の方々との多くの意見を交わす時間をもつこともできた。陰山研究室の学生からは金属錯体の合成、構造解析などについて様々な意見をいただくことができ、その一方で、学生との会話の中で、私も固体化学の感覚に触れることができた。

陰山研究室での活動は、錯体の研究室では体験できないような新鮮なものばかりで、固体化学の最前線で研究に携わることができた10日間は私にとって非常に貴重な経験であったように感じている。研究室間の交流を通じたこのような異分野交流の機会がもっと多くの化学の学生に与えられたらと感じる班内留学であった。

このような素晴らしい機会を与えてくださり、お忙しい中、何度も議論して下さった陰山先生、無知な私に一から構造解析を教えてくださいました山本先生、実験の補助をして下さった陰山研究室の皆様にご心から感謝申し上げます。



焼成前の真空封入の様子



構造解析により得られた結晶構造

班内留学報告 No.3 : 前園(A02)・本郷G(A01)-垣花G(A01) (計算科学を併用した複合アニオン蛍光体の開発)

東北大学多元物質科学研究所 垣花G(A01) 助教 小林 亮
同 修士1年 安永 拓矢

所属研究室 : 東北大学多元物質科学研究所 垣花G

受入研究室 : 北陸先端科学技術大学院大学の前園(A02)・本郷(A01)G

受入期間 : 2018年2月26日～3月1日

2018年2月26日～3月1日の日程で、北陸先端科学技術大学院大学の前園(A02)・本郷(A01)Gに班間・班内留学を行った。本留学の目的は、前園(A02)・本郷(A01)Gが有する計算による構造解析、とくに、密度汎関数理論によるフォノン計算および電子状態(DOS)計算手法を取得するためである。

垣花Gでは、本領域研究の一環として、複合アニオン蛍光体の開発を実施している。蛍光体の機能拡張を狙う上で、元素置換が有効である。すなわち、今回対象とした化合物の一つである $BaYSi_2O_5N$ を例とすると、Baの一部をSrに置換し、 $Ba_{1-x}Sr_xSi_2O_5N$ という化合物を合成するということだ。設定したXに基づいた原料比で試料を合成するわけだが、すべての範囲において化合物が生成しない場合がある。このとき、「その物質が存在しない」のか、「合成手法が適切でないだけで、物質は存在する」のかを判別することが著しく難しい。とくに、上記のような酸窒化物系においては、酸化物系で対象物質が合成されない際に行う、「処理温度を上げる」や「処理時間を長く(短く)する」という操作を行うと、窒化物や酸化物の混入が認められるために、さらに困難を極める。そのため、物質が存在するかを見極めることは材料開発をスムーズに行うために非常に重要である。そこでフォノン計算は、系の安定性を定量的に評価できるため、その物質が合成できる可能性があるかを見極めるために有用であると考えた。また、蛍光体の特性を理解するために、そのバンド構造を把握することは不可欠であり、そのためのDOS計算手法を合わせて取得することを

願い出たところ、両先生にご快諾頂いた。

滞在に当たり、前園先生、本郷先生、技術補佐員の木田様には大変丁寧なご対応を頂いた。また滞在期間中は加えて同グループ博士課程学生の市場さん(写真)にも大変丁寧なご指導を頂いた。今回、研究のみならず、協働の進め方についてもご講義を頂き、さらには、普段私共が目にすることがない、スパコンの現場もご紹介頂いた。安永さんにとっては、合成系ではない研究室を訪れる初めての機会であり、その点でも大変刺激になったと思う。お忙しい中ご対応頂いた先生方、皆様にこの場を借りて改めて御礼申し上げます。

現在、メールベースで引き続きの指導を頂きながら、研究を進めている。まだ検討することが多いが、本留学により、課題が大幅に進んだことは間違いがない。本制度に厚く感謝を申し上げ、成果をもってして御礼としたい。



ディスカッション中の市場さん(右、前園・本郷G)と安永さん(垣花G)

アウトリーチ活動報告抜粋 (2017.12 ~ 2018.5)

2018-1-9	村田製作所 2017年度 第4回バッテリー専門技術セミナー
A03内本が、企業の研究者・技術者に対して、最新分析技術と電池解析への応用の講演を行い、最近の複合アニオン材料の重要性について説明。	
2018-1-11	出張講義
A01殷が、中国西南大学材料エネルギー学部に於いて、ソルボサーマル反応による赤外遮蔽材料の創製について、出張講義を行った（大学院生、学部生、教員計40人出席）。	
2018-1-22	第32回テクノフェスタ
A02小西が、日本ファインセラミックス協会主催の第32回テクノフェスタに参加し、一般企業からの参加者に向けて第一原理計算を用いた強誘電体材料設計について発表を行った（参加者80名程度）。	
2018-1-29	情報機構セミナー
A01垣花が、「蛍光体・触媒から電池材料・バイオマテリアルまで材料探索・高機能化に向けた無機材料合成プロセス」と題して、複合アニオンを含む種々の化合物の合成手法に関する説明を講義形式で行った（一般14名参加）。	
2018-2-3	ELCAS 基盤コース後期実習
A01陰山、A02山本とA01陰山グループ学生三名が、ELCAS 基盤コース後期実習で、超伝導関する模擬実験と、プレゼン資料作成の指導を高校生6人に対して行った。	
2018-2-3	第5回理工系女性研究者シンポジウム
A02稲田が、九州大学筑紫キャンパスにおいて第5回理工系女性研究者シンポジウムを開催し、日本、タイ、オーストラリアの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（40名参加（タイ5名、台湾3名、マレーシア2名含む））。	
2018-2-5	株式会社 住化分析センター講演
A03内本が、企業の研究者・技術者に対して、放射光を用いたリチウムイオン二次電池反応の階層解析の講演を行い、最近の複合アニオン材料の重要性について説明した。	
2018-2-8	第43回京化異分科交流若手サロン
A02野田が、京都大学理学部化学教室内で企画している他分科の研究内容を紹介するセミナーで、固体NMRを用いた電池材料の紹介を行った。	
2018-2-13	学生団見学会
A03森のグループが、オーストラリアとシンガポールの若い学部学生に対して、開発している複合アニオン化合物を含む先端的な熱電材料に関して講習と実演を実施した（参加者20名）。	
2018-2-14	シンガポール国立大学、ラ・トローブ大学ナノテク専攻学部学生研究室見学
A03長谷川の研究室において、シンガポール国立大とラ・トローブ大のナノテク専攻学部学生が訪問、見学を行った。（共同実施者：A03片山）。	

2018-2-17 **東京工業大学化学系入試説明会**

A02八島が、東京工業大学大岡山キャンパスで開催された研究室見学会において、一般の大学生に複合アニオン系を含む材料科学・化学のおもしろさについて説明した。

018-2-23 **サイエンス&テクノロジーセミナー**

A03田部が、サイエンス&テクノロジーセミナーにおいて「希土類蛍光体、セラミック蛍光体の基礎：発光機構、特性と効率の支配因子と光物性評価」について講演を実施した。

2018-3-4 **さっぽろサイエンスフェスタ in 北海道大学**

A01鱒淵が、北海道大学で開催した「さっぽろサイエンスフェスタ in 北大」にてセラミックスに関する実験体験ブースを出展・実施した。(参加者総数、小中高生+保護者1356名参加)

2018-3-5 **東北大学:学生団見学会**

A03森のグループが、東北大学の若い学部学生に対して、開発中の複合アニオン化合物を含む先端的な熱電材料に関して講習と実演を実施した(30名参加)。

2018-3-12 **出張講義**

A01 殷が、中国北京科技大学材料科学院において、無機ナノ粒子と薄膜の形態制御について、出張講義を実施した(大学院生、学部生、教員計30人出席)。

2018-3-14 **出張講義**

A01殷が、中国蘭州大学物理学院において、丸木機能性光触媒の機能性制御について、出張講義を実施した(大学院生、学部生、教員計45人出席)。

2018-3-14 **情報機構セミナー**

A03田部が、情報機構セミナーにおいて「次世代蛍光体材料の研究動向：量子切断蛍光体、波長変換材料」について講演を実施した。

2018-3-17 **川越初雁会(川越高校OB会)での講演**

A02八島が、埼玉県立川越高校で川越高校のOBと川越高校の学生に、「化学および材料科学への招待」と題して複合アニオン系を含む材料科学・化学のおもしろさについて講演を実施した。

2018-3-21 **東京工業大学化学系入試説明会**

A02八島が、東京工業大学大岡山キャンパスで開催された研究室見学会において、一般の大学生向けに複合アニオン系を含む材料科学・化学について説明会を実施した。

2018-4-21 **東京工業大学化学系入試説明会**

A02八島が、東京工業大学大岡山キャンパスで開催された研究室見学会において、一般の大学生向けに複合アニオン系を含む材料科学・化学について説明会を実施した。

■ 領域ニュース

2018-4-25 出張講義

A03今中が、中国科学院長春応用化学研究所に於いて、「応用化学シリーズレクチャー」として、「Environmental Catalysts for Complete Oxidation of Carbon Monoxide, Volatile Organic Compounds and Application for Gas Sensing」を題として、出張講義を行った。(研究者、大学院生、計45人出席)。

2018-4-25 出張講義

A01殷が、中国科学院長春応用化学研究所において、「応用化学シリーズレクチャー」として、「蛍光体を利用した光触媒の合成と評価」を題として、出張講義を実施した(研究者、大学院生、計45人出席)。

2018-5-9 愛知県立瑞陵高校サイエンス体験プログラム・第一弾

A02山方が、愛知県立瑞陵高校コスモサイエンスコースの生徒に対して、“光触媒を使って 太陽光と水から水素をつくるエネルギー問題や環境問題を解決！”という題目の模擬講義および体験実習を実施した(高校生10名、教員1名参加)。

2018-5-19 東京工業大学化学系入試説明会

A02八島が、東京工業大学大岡山キャンパスで開催された研究室見学会において、一般の大学生に複合アニオン系を含む材料科学・化学や研究分野について説明会を実施した。

2018-5-30 愛知県立瑞陵高校サイエンス体験プログラム・第二弾

A02山方が、愛知県立瑞陵高校コスモサイエンスコースの生徒に対して、“光触媒を使って 太陽光と水から水素をつくるエネルギー問題や環境問題を解決！”という題目の模擬講義および体験実習を実施した(第2弾：高校生10名、教員1名参加)。

発表論文リスト (2017.12-2018.5)

1. H. KUNIOKU, M. HIGASHI, O. TOMITA, M. YABUUCHI, D. KATO, H. FUJITO, H. KAGEYAMA, and R. ABE, Strong Hybridization between Bi-6s and O-2p Orbitals in Sillén-Aurivillius Perovskite $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br), Visible Light Photocatalysts Enabling Stable Water Oxidation. *J. Mater. Chem. A.*, **6**, 3100-3107. 2018, DOI: 10.1039/C7TA08619A.
2. H. KAGEYAMA, K. HAYASHI, K. MAEDA, J. P. ATTFIELD, Z. HIROI, J. M. RONDINELLI and K. R. POEPELMEIER, Expanding Frontiers in Materials Chemistry and Physics with Multiple anions, *Nat. Commun.*, **9**, Article number: 772, 2018. DOI: 10.1038/s41467-018-02838-4
3. T. YAMAMOTO, K. SHITARA, S. KITAGAWA, A. KUWABARA, M. KUROE, K. ISHIDA, M. OCHI, K. KUROKI, K. FUJII, M. YASHIMA, C. M. BROWN, H. TAKATSU, C. TASSEL, and H. KAGEYAMA, Selective Hydride Occupation in $\text{BaVO}_{3-x}\text{H}_x$ ($0.3 < x < 0.8$) with Face- and Corner-shared Octahedra, *Chemistry of Materials*, **30**, 1566-1574, 2018. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04571
4. R. HORIKOSHI, F. TAKEIRI, Y. KOBAYASHI, and H. KAGEYAMA, A Gas-Reaction Apparatus Fabricated Using Readily Available Components for Demonstrating the Basic Function of Automotive Catalyst. *Chem. Edu.* **23**, 31-14, 2018. DOI: 10.1333/s00897182789a
5. Y. KAKEFUDA, K. YUBUTA, T. SHISHIDO, A. YOSHIKAWA, S. OKADA, H. OGINO, N. KAWAMOTO, T. BABA, AND T. MORI, Thermal Conductivity of $\text{PrRh}_{4.8}\text{B}_2$, A Layered Boride Compound *APL Materials*, **5**, 126103-1 126103-7, 2017. DOI: 10.1063/1.5005869
6. K. KAWASHIMA, S. ISHIDA, H. FUJIHISA, Y. GOTOH, K. KIHOU, Y. YOSHIDA, H. EISAKI, H. OGINO, and A. IYO, Superconductivity in a new 1144-type family of $(\text{La}, \text{Na})\text{AFe}_4\text{As}_4$ (A = Rb and Cs), *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **9**:868-873, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b00162.
7. D. MORI, H. B. YAHIA, M. SHIKANO, N. IMANISHI, Y. INAGUMA, I. BELHAROUAK, Low temperature synthesis, structure and magnetic properties of $\text{Mn}_2[\text{VO}_4]\text{F}$. *Journal of Asian Ceramic Societies*. **5**, 460-465, 2017. DOI: 10.1016/j.jascer.2017.10.002
8. T. KATSUMATA, C. OHBA, A. TOBE, A. TAKEDA, M. SHOJI, A. AIMI, D. MORI, and Y. INAGUMA, Synthesis of New LiNbO_3 -type Oxynitrides, $\text{Mn}(\text{Mn}_{1/6}\text{Ta}_{5/6})\text{O}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ under High Pressure and at High Temperature. *Chemistry Letters*. **47**, 37-39, 2018. DOI: 10.1246/cl.170851.
9. Y. ASAKURA, Y. INAGUMA, K. UEDA, Y. MASUBUCHI and S. YIN, Synthesis of Gallium Oxynitride Nanoparticles through Hydrothermal Reaction in the Presence of Acetylene Black and their Photocatalytic NO_x Decomposition. *Nanoscale*. **10**, 1837-1844, 2018. DOI: 10.1039/C7NR07502B.

10. Z. LI, Y. CHO, L. XIANG, L. XINYU, A. AIMI, Y. INAGUMA, J. A. ALONSO, M. T. FERNANDEZ-DIAZ, J. YAN, M. C. DOWNER, G. HENKELMAN, J.B. GOODENOUGH, and J. ZHOU, New Mechanism for Ferroelectricity in the Perovskite $\text{Ca}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_6$ Synthesized by Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Chemical Society*. **140**, 2214-2220, 2018. DOI: 10.1021/jacs.7b11219.
11. T. KATSUMATA, N. SAWADA, R. KURAYA, T. HAMAGAKI, A. AIMI, D. MORI, Y. INAGUMA, and R. WANG, Phase Transitions and Dielectric Properties of Perovskite-type Oxyfluorides $(1-x)\text{KNbO}_{3-x}\text{KMgF}_3$. *Journal of Fluorine Chemistry*. **209**, 65-72, 2018. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.02.010.
12. J.M.FAN, Z.H.ZHAO, C.GONG, Y.Q.XUE, and S.YIN, Persistent Methyl Orange Degradation Ability of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:(\text{Pr}^{3+}, \text{Dy}^{3+})/\text{M-TiO}_2$ Luminescent Photocatalyst, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **18**, 1675-1681, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14247>.
13. M. KOBAYASHI, Y. SUZUKI, T. GOTO, S. H. CHO, T. SEKINO, Y. ASAKURA, and S.YIN, Low-temperature Hydrothermal Synthesis and Characterization of SrTiO_3 Photocatalysts for NO_x Degradation. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126**, 135-138, 2018. DOI: 10.2109/jcersj2.17195.
14. A. SHI, H. LI, S. YIN, J. ZHANG, and Y. WANG, H_2 Evolution over $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cs}_x\text{WO}_3$ under NIR light. *Appl. Catal. B: Environ.* **228**, 75-86, 2018. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.01.070.
15. S. KAWAMURA, K. MATSUBARA, S. SAKAI, K. SASAKI, M. SAITO, K. SAITO, M. YAGI, W. NORIMATSU, R. SASAI, M. KUSUNOKI, M. EGUCHI, S. YIN, Y. ASAKURA, and T.YUI, Preparation of Stable Silver Nanoparticles having Wide Red-to-Near Infrared Extinction. *Global Challenges*. **2**, 1700105, 2018. DOI: 10.1002/gch2.201700105.
16. Z.ZHAO, X.ZHANG, J.FAN, D.XUE, B.ZHANG, and S.YIN, $\text{N-TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Up-conversion Phosphor Composites}$ for the Full-spectrum Light-responsive DeNO_x Photocatalysis. *J.Mater.Sci.* **53**, 7266-7278, 2018. DOI: doi.org/10.1007/s10853-018-2056-3.
17. A. RIAPANITRA, Y. ASAKURA, W. CAO, Y. NODA, S. YIN, Supercritical Temperature Synthesis of Fluorine-doped $\text{VO}_2(\text{M})$ Nanoparticle with Improved Thermochromic Property. *Nanotechnology*, **29**, 244005 (7 pages). 2018. DOI:10.1088/1361-6528/aab752
18. Y. ASAKURA, Y. ANADA, R. HAMANAKA, T. SATO, K. KATSUMATA, X. WU and S. YIN, Multifunctionality in Coating Films Including Nb-doped TiO_2 and Cs_xWO_3 : Near Infrared Shielding and Photocatalytic Properties. *Nanotechnology*. **29**, 224001(6 pages),2018. DOI: 10.1088/1361-6528/aab600
19. Z. ZHAO, Y. MA, J. FAN, Y. XUE, H. CHANG, Y. MASUBUCHI, and S. YIN, Synthesis of graphitic carbon nitride from different precursors by fractional thermal polymerization method and their visible light induced photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds*. **735**, 1297-1305, 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.11.033.

20. S. CHEN, W. GUO, S. SUN, Y. MASUBUCHI, M. LV, H. LIN, and C. WANG, Direct synthesis of nearly single phase SrTaO₂N from SrCO₃/TaN. *Ceramics International*. **44**, 4504-4507, 2018. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.017.
21. A. HOSONO, Y. MASUBUCHI, Y. NAGAMINE, T. SHIBAHARA, and S. KIKKAWA, Piezoresponse and Microstructure of BaTaO₂N Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **38**, 3478-3482, 2018. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.001.
22. Y. MASUBUCHI, S. NISHITANI, A. HOSONO, Y. KITAGAWA, J. UEDA, S. TANABE, H. YAMANE, M. HIGUCHI, and S. KIKKAWA, Red-emission over a Wide Range of Wavelength at Various Temperatures from Tetragonal BaCN₂:Eu²⁺. *Journal of Materials Chemistry C*. in press 2018. DOI: 10.1039/C8TC01289J.
23. K. NAKANO, K. HONGO and R. MAEZONO, Investigation into Structural Phase Transitions in Layered Titanium-Oxypnictides by a Computational Phonon Analysis. *Inorg. Chem.* **56**, 13732-13740, 2017. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01709.
24. T. ICHIBHA, K. HONGO, I. MOTOCHI, W. NICHOLAS, M. GEORGE, O. AMOLO, and R. MAEZONO, Adhesion of Electrodes on Diamond (111) Surface: A DFT Study. *Diamond & Related Materials*. **81**, 168-175, 2017. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.12.008
25. K. HONGO, S. KURATA, A. JOMPHOAK, M. INADA, K. HAYASHI, and R. MAEZONO, Stabilization Mechanism of the Tetragonal Structure in a Hydrothermally Synthesized BaTiO₃ Nanocrystal. *Inorg. Chem.*, **57**, 5413-5419, 2018. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00381
26. N. ZETTSU, H. SHIIBA, H. ONODERA, K. NEMOTO, T. KIMIJIMA, K. YUBUTA, M. NAKAYAMA, K. TESHIMA, Thin and Dense Solid-solid Heterojunction Formation Promoted by Crsytal Grwoth in Flux on a Substrate. *Scientific Reports*. **96**, 1-11, 2018. DOI: 10.1038/s41598-017-18250-9.
27. KIYOFUMI KATAGIRI, YOSHINORI SHISHIJIMA, KUNIHITO KOUMOTO, AND KEI INUMARU, Preparation of pH-Responsive Hollow Capsules via Layer-by-Layer Assembly of Exfoliated Layered Double Hydroxide Nanosheets and Polyelectrolytes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18**, 110-115, 2018. DOI: 10.1166/jnn.2018.14590.
28. KIYOFUMI KATAGIRI, KENSUKE UEMURA, RYO UESUGI, KEI INUMARU, TAKAHIRO SEKI AND YUKIKAZU TAKEOKA, Structurally Colored Coating Films with Tunable Iridescence Fabricated via Cathodic Electrophoretic Deposition of Silica Particles. *RSC Adv.*, 2018. DOI: 10.1039/c8ra01215f.
29. R. OHTANI, T. TOKITA, T. TAKAYA, K. IWATA, M. KINOSHITA, N. MATSUMORI, M. NAKAMURA, L. F. LINDOY, S. HAYAMI, The Impact of Metal Complex Lipids on Viscosity and Curvature of Hybrid Liposomes. *Chemical Communications*. **53**, 13249-13252, 2017. DOI: 10.1039/C7CC07944C.

30. YAO KANG, DA ZOU, JIANYONG ZHANG, FENG LIANG, KATSURO HAYASHI, HE WANG, DONGFENG XUE, KUNFENG CHEN, KEEGAN R. ADAIR, XUELIANG SUN, Dual-phase Spinel MnCo_2O_4 Nanocrystals with Nitrogen-doped Reduced Graphene Oxide as Potential Catalyst for Hybrid Na-Air Batteries, *Electrochimica Acta*, **244**, 222-229, 2017. DIO: 10.1016/j.electacta.2017.05.100
31. ZHU YANG, GEORGE HASEGAWA, KAZUYOSHI KANAMORI, TSUTOMU KIYOMURA, HIROKI KURATA, KATSURO HAYASHI, KAZUKI NAKANISHI, Nanostructured Titanium Phosphates Prepared via Hydrothermal Reaction and Their Electrochemical Li- and Na-ion Intercalation Properties, *CrystEngComm*. **19**, 4551-4560, 2017. DOI:10.1039/C7CE01123G
32. 林 克郎, アニオン包接マイエナイト系化合物の展開, *セラミックス*, **52**, 836-838, 2017.
33. *KENTA HONGO, SHINJI KURATA, APICHAJ JOMPHOAK, MIKI INADA, KATSURO HAYASHI, RYO MAEZONO, Stabilization Mechanism of Tetragonal Structure in Hydrothermal Synthesized BaTiO_3 Nanocrystal, *Inorganic Chemistry*, **57**, 5413-5419, 2018. DIO:10.1021/acs.inorgchem.8b00381
34. HE WANG, KEISUKE OKUBO, MIKI INADA, GEORGE HASEGAWA, NAOYA ENOMOTO, *KATSURO HAYASHI, Low Temperature-densified NASICON-based Ceramics Promoted by $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ Glass Additive and Spark Plasma Sintering, *Solid State Ionics*, **322**, 54-60. 2018. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.04.025
35. KEISUKE OKUBO, HE WANG, *KATSURO HAYASHI, MIKI INADA, NAOYA ENOMOTO, GEORGE HASEGAWA, TAKASHI OSAWA, HITOSHI TAKAMURA, A Dense NASICON Sheet Prepared by Tape-Casting and Low Temperature Sintering, *Electrochimica Acta*, **278**, 176-181, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.020
36. *FENG LIANG, XUECHAO QIU, QINGKAI ZHANG, YAO KAN, ALICIA KOO, KATSURO HAYASHI, KUNFENG CHEN, DONGFENG XUE, KWUN-NAM HUI, HOSSEIN YADEGARI, XUELIANG SUN, A Liquid Anode for Rechargeable Sodium-air Batteries with Low Voltage Gap and High Safety, *Nano Energy*, **49**, 574-579, 2018. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.04.074
37. KEIGO NAKAMURA, KOTARO FUJII, EIKI NIWA, MASATOMO YASHIMA, Crystal Structure and Electrical Conductivity of BaR_2ZnO_5 (R = Sm, Gd, Dy, Ho, and Er) - A New Structure Family of Oxide-ion Conductors, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, **126**, 292-299, 2018. DOI: 10.2109/jcersj2.17252
38. WATARU UNO, KOTARO FUJII, EIKI NIWA, SHUKI TORII, OING MIAO, TAKASHI KAMIYAMA, MASATOMO YASHIMA, Experimental Visualization of Oxide-ion Diffusion Paths in Pyrochlore-type $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, **126**, 341-345, 2018. DOI: 10.2109/jcersj2.17253

39. CHENGCHAO ZHONG, FUMITAKA TAKEIRI, DAICHI KATO, KOTARO FUJII, MASATOMO YASHIMA, YASUHIRO FUJII, AKITOSHI KOREEDA, CÉDRIC TASSEL, RYU ABE, HIROSHI KAGEYAMA*, Single Crystal Growth of Sillén-Aurivillius Perovskite Oxyhalides $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), *Inorganics*, **6** 2018 41, 2018. DOI: 10.3390/inorganics6020041
40. TANG, Y; KOBAYASHI, Y; SHITARA, K; KONISHI, A; KUWABARA, A; NAKASHIMA, T; TASSEL, C; YAMAMOTO, T; KAGEYAMA, H, On Hydride Diffusion in Transition Metal Perovskite Oxyhydrides Investigated via Deuterium Exchange, *Chemistry of Material*, **29**, 8187-8194,2017, DOI:10.1021/acs.chemmater.7b02240
41. 桑原彰秀、設樂一希, 複合アニオン化合物における安定な欠陥配位構造の第一原理計算, *セラミックス*, **52**, 844-847, 2017.
42. YAMAMOTO, T; SHITARA, K; KITAGAWA, S; KUWABARA, A; KUROE, M; ISHIDA, K; OCHI, M; KUROKI, K; FUJII, K; YASHIMA, M; BROWN, CM; TAKATSU, H; TASSEL, C; *KAGEYAMA, H, Selective Hydride Occupation in $\text{BaVO}_{3-x}\text{H}_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.8$) with Face- and Corner-Shared Octahedra, *Chemistry of Materials*, **30**, 1566-1574,2018. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04571
43. T. YOSHIDA, N. YAMAMOTO, T. MIZUTANI, M. YAMAMOTO, S. OGAWA, S. YAGI, H. NAMEKI AND H. YOSHIDA, Synthesis of Ag Nanoparticles Prepared by a Solution Plasma Method and Application as a Cocatalyst for Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Water, *Catalysis Today*, **303**, 320-326, 2018. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.08.047
44. M. YAMAMOTO, S. YAGI AND T. YOSHIDA, Effect of Ag co-catalyst on CO_2 Adsorption States over Ga_2O_3 Photocatalyst, *Catalysis Today*, **303**, 334-340, 2018. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.09.025
45. 稲田幹, 私と家庭と仕事 *粉体技術* **10**, 38-41, 2018.
46. 稲田幹, 大学で働く女性研究者の事例紹介, *セラミックス*, **53**, 128-130, 2018
47. YOSHIHIRO GOTO, CEDRIC TASSEL, YASUTO NODA, OLIVIER HERNANDEZ, CHRIS J. PICKARD, MARK A. GREEN, HIKARI SAKAEBE, NOBORU TAGUCHI, YOSHIHARU UCHIMOTO, YOJI KOBAYASHI, AND HIROSHI KAGEYAMA, Pressure-Stabilized Cubic Perovskite Oxyhydride BaScO_2H , *Inorganic Chemistry*, **56**, 4840-4845, 2017. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02834
48. TAKUYA KURIHARA, YASUTO NODA, AND K. TAKEGOSHI, Quantitative Solid-State NMR Study on Ligand-Surface Interaction in Cysteine-Capped CdSe Magic-Sized Clusters, *The Journal of Physical, Chemistry Letters*, **8**, 2555-2559, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b00909

49. K. MATSUMOTO, D. OGURA, AND K. KUROKI, Wide Applicability of High-Tc Pairing Originating from Coexisting Wide and Incipient Narrow Bands in Quasi-one-dimensional Systems, *Physical Review B*, **97**, 014516-(1-11), 2018. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.014516
50. MIRABBOS HOJAMBERDIEV, KENTA KAWASHIMA, MAHESH KUMAR, AKIRA YAMAKATA, KUNIO YUBUTA, ALEKSANDER GURLO, MASASHI HASEGAWA, KAZUNARI DOMEN, KATSUYA TESHIMA*, Engaging the Flux-Grown $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ Crystals in Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 27024-27033, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.036
51. JUNIE JHON M. VEQUIZO, SUNAO KAMIMURA, TERUHISA OHNO,* AND AKIRA YAMAKATA*, Oxygen Induced Enhancement of NIR Emission in Brookite TiO_2 Powders: Comparison with Rutile and Anatase TiO_2 Powders, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 3241-3248, 2018.
52. CHANDANA SAMPATH KUMARA RANASINGHE AND AKIRA YAMAKATA*, Structural Changes of Water Molecules during Photoelectrochemical Water Oxidation on TiO_2 Thin Film Electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 3388-3394, 2018.
53. AKINOBU NAKADA, SHUNTA NISHIOKA, JUNIE JHON M. VEQUIZO, KANEMICHI MURAOKA, TOMOKI KANAZAWA, AKIRA YAMAKATA, SHUNSUKE NOZAWA, HIROMU KUMAGAI, SHIN-ICHI ADACHI, OSAMU ISHITANI, KAZUHIKO MAEDA*, Solar-driven Z-scheme water splitting using tantalum/nitrogen co-doped rutile titania nanorod as an oxygen evolution photocatalyst. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 11710-11719, 2017 DOI: 10.1039/C6TA10541F.
54. ISHIMAKI K.; UCHIYAMA T.; OKAZAKI M.; LU, D.; UCHIMOTO, Y.; MAEDA, K., Influence of TiO_2 Support on Activity of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ Photocatalysts for Visible-Light Water Oxidation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 486-491, 2018. available online DOI: 10.1246/bcsj.20170373
55. 前田和彦*, 酸窒化物を光触媒とした可視光水分解と CO_2 還元, *セラミックス*, **52**, 812-815, 2017.
56. KAZUHIKO MAEDA*, YUKI TOKUNAGA, KEISUKE HIBINO, KOTARO FUJII, HIROYUKI NAKAKI, TOMOKI UCHIYAMA, MIHARU EGUCHI, DALING LU, SHINTARO IDA, YOSHIHARU UCHIMOTO, MASATOMO YASHIMA, New Precursor Route Using a Compositionally Flexible Layered Oxide and Nanosheets for Improved Nitrogen-Doping and Photocatalytic Activity, *ACS Appl. Energy Mater.*, **9**, 772, 2018. DOI: 10.1038/s41467-018-02838-4
57. CHANDANA SAMPATH KUMARA RANASINGHE, JUNIE JHON M. VEQUIZO, AKIRA YAMAKATA*, A., Fabrication of Robust TiO_2 Thin Films by Atomized Spray Pyrolysis Deposition for Photoelectrochemical Water Oxidation, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **358**, 320-326, 2018. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.09.006
58. JUNIE JHON M. VEQUIZO, MIRABBOS HOJAMBERDIEV, KATSUYA TESHIMA, AKIRA YAMAKATA*, Role of CoO_x Cocatalyst on Ta_3N_5 Photocatalysts Studied by Transient Visible to Mid-Infrared Absorption Spectroscopy, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **35**, 315-319, 2018. DOI:10.1016/j.jphotochem.2017.09.005

59. J. UEDA, S. TANABE, K. TAKAHASHI, T. TAKEDA, N. HIROSAKI, Thermal Quenching Mechanism of $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ Red Phosphor, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **91** 173-177, 2018. DOI: 10.1246/bcsj.20170307
60. *K. ASAMI, J. UEDA, M. KITAURA, S. TANABE, Investigation of Luminescence Quenching and Persistent Luminescence in Ce^{3+} doped $(\text{Gd,Y})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ Garnet using Vacuum Referred Binding Energy Diagram, *J. Lumin.*, **198**, 418 - 426, 2018. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.01.041
61. *J. XU, D. MURATA, J. UEDA, B. VIANA, S. TANABE, Toward Rechargeable Persistent Luminescence for the First and Third Biological Windows via Persistent Energy Transfer and Electron Trap Redistribution, *Inorg. Chem.*, **57**, 5194-5203, 2018, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00218
62. *K. ASAMI, J. UEDA, M. KITAURA, S. TANABE, Redshift and Thermal Quenching of Ce^{3+} Emission in $(\text{Gd,Y})_3(\text{Al,Si})_5(\text{O,N})_{12}$ Oxynitride Garnet Phosphors, *Opt. Mater.*, in press, 2018
63. *Y. MASUBUCHI, S. NISHITANI, A. HOSONO, Y. KITAGAWA, J. UEDA, S. TANABE, H. YAMANE, M. HIGUCHI, S. KIKKAWA, Red-emission Over a Wide Range of Wavelength at Various Temperatures from Tetragonal $\text{BaCN}_2\text{:Eu}^{2+}$, *J. Mater. Chem. C*, in press, 2018, DOI: 10.1039/C8TC01289J
64. J. B. VANEY, E. BENSON, Y. MICHIEUE, AND T. MORI, Evaluation of the f-electron Rare-earth Copper Telluride $\text{GdCu}_{1+x}\text{Te}_2$ as a Thermoelectric Material, *J. Solid State Chem.*, **255**, 193-199, 2017. DOI:10.1016/j.jssc.2017.08.018
65. T. MORI, Novel Principles and Nanostructuring Methods for Enhanced Thermoelectrics, *Small*, **13**, 1702013-1 1702013-10, 2017. DOI: 10.1002/smll.201702013
66. 森孝雄, 複合アニオンによって生み出される高性能, 高制御性の熱電変換材料 セラミックス, **52**, 825-828, 2017.
67. I. OHKUBO AND T. MORI, "Comparative Study of Exchange-Correlation Functional and Potential Comparative Study of Exchange-Correlation Functional and Potential for Evaluating Thermoelectric Transport Properties in d0 Perovskite Oxides", *Journal of the Physical Society of Japan*, **86**, 074705-1 074705-7, 2017. DOI: 10.7566/JPSJ.86.074705
68. T. MORI and S. PRIYA, Materials for Energy Harvesting: At the Forefront of a New Wave, *MRS Bulletin*, **43**, 176-180, 2018.
69. CHIKASHI SHINAGAWA, HIROSHI USHIYAMA, and KOICHI YAMASHITA, Multiscale Simulations for Lithium-Ion Batteries: SEI Film Growth and Capacity Fading, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A3018-A3024, 2017.

受賞報告

■ 東京工業大学の八島 正知 教授(計画班、A02班)が第35回(平成29年度)日本化学会学術賞を受賞

このたび当研究領域計画班 A02班の八島正知教授が第35回日本化学会学術賞を受賞されました。この賞は、化学の基礎または応用において先導的・開拓的な研究業績を挙げた者に授与される名誉ある賞です。八島教授は「無機材料の精密構造物性と酸化物イオン伝導体の新構造ファミリーの探索」に関する顕著な業績が評価され、今回の受賞に至りました。2018年3月20日の日本化学会 第98春季年会で行われた受賞講演では、複合アニオン化合物の研究を含め、様々な無機材料の結晶構造と新物質探索の研究を紹介されました。受賞式は3月21日に行われました。

八島先生からの受賞コメント

この度、「無機材料の精密構造物性と酸化物イオン伝導体の新構造ファミリーの探索」という内容で名誉ある化学会学術賞を受賞し、大変光栄に感じます。これも共同研究者、先生方や学生諸氏、大学、中性子施設、放射光施設や企業など関係者の皆さまのおかげと御礼申し上げます。複合アニオン化合物の研究も受賞内容に一部含まれておりますが、まだまだであると感じています。今後、複合アニオン化合物の学理構築に向けて新学術領域の皆さんとより一層頑張っていきたいと思っています。引き続きよろしくお願い致します。



受賞報告

■ 豊田工業大学の山方 啓 准教授(A02公募)がInternational Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, Symposium Awardを受賞

International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) は、1-2 年おきに1回、マレーシアやベトナム、カンボジアなどで開催されている学会である。各国の化学会の他、日本の総合工学振興財団と Asia Chem Corporation が協賛しており、参加者の大半が日本人である。審査会で高い得点を獲得し、なおかつ、アジアの化学の発展に貢献した方にシンポジウムアワードが授与される。山方氏は2016年にボルネオで発表した講演内容が評価され、2018年3月7日に『Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on TiO₂ Powders』というタイトルで受賞講演を行った。

山方先生からの受賞コメント

シンポジウムアワードを頂き大変光栄に思います。今回は、独自に開発した時間分解分光装置を用いて光触媒粉末における欠陥の役割を明らかにした研究内容が評価されました。従来、欠陥は再結合を促進し光触媒活性を下げると考えられてきました。しかし、実験の結果、欠陥には再結合を抑制する効果があり、適度な深さの欠陥は光触媒活性の向上に役立つ場合があることを明らかにしました。欠陥における光励起キャリアの挙動はまだ十分な理解が進んでいません。この謎を解明することでより高い活性を有する光触媒の実現に貢献したいと考えています。



■ 豊田工業大学の山方 啓 准教授(A02公募)が豊田工業大学2018年前期教育優秀賞を受賞

豊田工業大学では創意・工夫をもって特色のある講義・実験・実習を行い、優れた教育を行った者に対して教育優秀賞を授与している。この賞は、2017年度前期に豊田工業大学で開講された学部・大学院のすべての授業の中から、学生の授業アンケートと学生投票による結果で選出される。受講者数が30人以上と30人未満、そして実習科目の3部門に分かれており、山方氏は受講者数が30人以上の部門の中から選出され、10月30日に表彰された。 <https://www.toyota-ti.ac.jp/about/torikumi/fd/prize.html>

山方先生からの受賞コメント

教育優秀賞を頂き大変うれしく思います。まずは、半年間私の授業をまじめに受講してくれた学生に感謝したいと思います。受賞の対象になった科目は「常微分方程式」です。授業は月曜の1限に行われますが、遅刻や欠席も少なく、学生のまじめな受講態度には私の方が感心しました。数学が得意な学生はその能力をさらに伸ばし、苦手な学生は少しでも脳味噌が活性化するように念じながら授業を行いました。この授業をきっかけにして、自分の得意な分野を見つけ、その分野では誰にも負けない、という自信をもった学生がたくさん巣立つことを期待しています。



受賞報告

■ 大阪大学の越智 正之 助教(A02公募)が福井謙一奨励賞(第2回)と第12回日本物理学会若手奨励賞(領域11)を受賞

福井謙一記念研究センターでは、化学の将来の発展のために若手研究者の育成の大切さを説いておられた福井博士の遺志を汲み、福井謙一奨励賞を設けて若手研究者を顕彰しています。越智氏は、基礎化学・理論化学の分野で顕著な研究業績を挙げ、今後も対象分野で中心的な役割が期待されることが認められ、「第一原理波動関数理論の固体への展開：量子化学と固体電子論の融合」という研究題目で福井謙一奨励賞の受賞者に選ばれました。表彰式および受賞講演は2018年2月2日に京都大学福井謙一記念研究センターで行われました。

日本物理学会若手奨励賞は、日本物理学会が将来の物理学を担う優秀な若手研究者の研究を奨励し、学会をより活性化するために設けたものです。越智氏は「第一原理波動関数理論の固体電子状態計算への展開」の題目で、領域11(統計力学、物性基礎論、応用数学、力学、流体物理)において本賞の受賞者に選ばれました。表彰式および受賞講演は2018年3月23日に東京理科大学で行われました。

越智先生からの受賞コメント

この度は栄えある賞をいただきまして、大変光栄に思います。受賞対象となった研究は、大学院生のときから継続して行っているものであり、第一原理計算の方法論開発に関わるものです。第一原理計算の適用範囲を広げていくことは、様々な物質の電子状態に対する理解を深めるために必要不可欠であり、その意味で複合アニオン化合物も含め多くの対象に関連するものです。この2賞は化学と物理学それぞれの分野での賞ですが、「複合アニオン」領域にも様々な分野の研究者がいらっしゃいます。そうした方々との連携も含め、今後も分野の枠を超えより一層研究に邁進していきたいと思っております。



(C) 2018 京都大学福井謙一記念研究センター



(C) 2018 日本物理学会 領域11

受賞報告

■ 東北大学の小林 亮 助教(A01連携)が公益財団法人 日本板硝子材料工学助成会 平成30年度(第40回)研究助成対象に選出

公益財団法人 日本板硝子材料工学助成会では、無機材料分野における科学技術の発展に貢献することを目的とし、昭和54年より、無機材料およびその周辺技術に関して研究助成を実施されております。平成30年度の助成に対しては、155件の応募があり、選考委員の先生方による厳正な審査の結果、40件の研究助成が決定されました。その中で、小林亮助教(A01連携)は、「シリコン含有酸窒化物の創製とその蛍光体応用」の題目で助成対象に選出され、2018年4月20日に贈呈を受けました。

小林先生からの受賞コメント

このたび、日本板硝子材料工学助成会様の研究助成対象に選ばれたこと、大変うれしく思います。対象となった研究課題は、複合アニオンの開発に関するものです。小林の元々の専門はナノ結晶成長であり、複合アニオンに関する知見はあまり持ち合わせておりませんでした。そのような中、今回の申請は「材料開発の研究であるため、成功、失敗があるうる。双方のケースに対し、それぞれの意味づけを考えるなど、深謀遠慮がある」と評価して頂きました。これは、本領域に参画させて頂き、様々なご指導を頂戴できた結果です。領域の皆様には厚く感謝申し上げます。

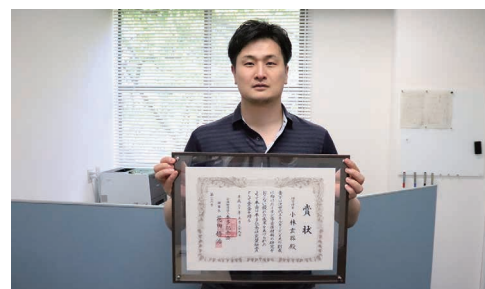


■ 分子科学研究所の小林 玄器 准教授(A03公募)が第39回本田記念研究奨励賞を受賞

公益財団法人本多記念会では、理工学特に金属及びその周辺材料に関連する研究を行い、優れた研究成果、または、発明を行った物で、将来の発展を期待できる若手研究者に対して表彰を行っています (<http://hondakinenkai.or.jp/info/>)。小林 玄器 准教授がこれまで取り組んできた、リチウム二次電池とヒドリドイオン導電体に関する研究が評価されての受賞です。受賞業績は「次世代エネルギーデバイスの創成に向けたイオン導電性材料の研究」です。贈呈式と記念講演が5月29日に学士会館で行われました。

小林先生からの受賞コメント

このたび本多記念研究奨励賞を受賞することができました。このような誉ある賞を受賞できたことに大きな喜びを感じると共に、身が引き締まる思いです。これまで御指導いただいた先生方、諸先輩方をはじめ、研究推進にご協力いただいた方々に深く感謝申し上げます。今後も領域の皆様と協力し、本領域における研究推進に貢献できるよう、日々励んでいきたいと考えております。



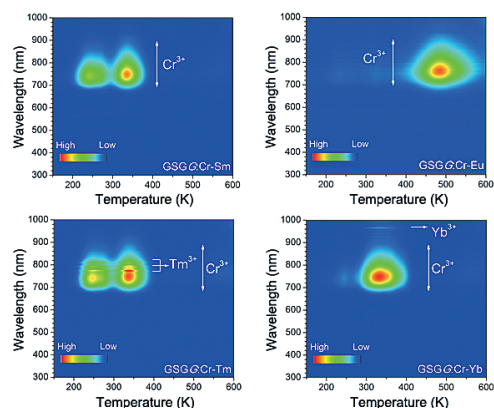
受賞報告

■ A03班田部Grの許 健 氏(京都大学学振博士研究員)らの論文が2017年
Journal of the American Ceramic Society のBest Paper Awardを受賞

京都大学大学院人間・環境学研究科の許 健(学振博士研究員)、上田純平助教、田部教授3名の共著論文が2017年のJournal of American Ceramic SocietyのBest Paper Awardに選ばれました。同誌はセラミック材料科学分野で最高評価を得ている国際論文誌で、2017年は1800報投稿中599論文が掲載、その中でベスト10の論文だけが選ばれる賞です。受賞論文はガーネット構造を有するセラミックスの電子構造とCr³⁺イオンの結晶場を固溶体組成で制御する事により、バイオイメージングに有用な深赤色波長で励起光遮断後も光り続ける(長残光現象)を示す蛍光体を開発したというもので、許氏の博士論文(2017年3月学位授与)の第9章を構成しています。今年10月に米国Columbusで開催されるMaterial Science & Technology 2018国際会議(MS&T'18)で受賞講演に招待されています。

受賞コメント

この度は、アメセラ“Best Paper”賞を頂けたことに驚くともに、大変光栄に思います。本論文を執筆するにあたり、終始御指導を賜りました田部勢津久教授および上田純平助教に心より厚く御礼申し上げます。今後も蛍光体に関する研究を進めてまいりたいと思います。



J. Xu, J. Ueda, S. Tanabe,
“Toward tunable and bright deep-red persistent luminescence of Cr³⁺ in garnets”
J. Am. Ceram. Soc., **100**, (2017) 4033-4044. DOI: 10.1111/jace.14942

受賞報告

■ A03班田部Grの許 健 氏(京都大学学振博士研究員)がJSPS HOPEフェローに選出され第10回HOPEミーティングに参加、Best Team Presentation Awardを受賞

京都大学大学院人間・環境学研究科の許健氏(学振博士研究員)がJSPS HOPEフェローに選出され、2018年3月11~15日に横浜市で開催されたNobel Prize Dialogue Tokyo 2018と第10回JSPS HOPE Meeting with Nobel Laureatesに参加、チーム研究発表「Publish or Perish」によって「Best Team Presentation Award」を受賞しました。JSPS HOPEミーティングは、アジア・太平洋・アフリカ地域等から選抜された約100人の優秀な大学院生、若手研究者等を対象とし、5日間の合宿形式で、ノーベル賞受賞者などの世界の知のフロンティアを開拓した人々との対話、同世代の研究者との交流、さらには人文社会分野の講演や芸術プログラムを通じて、科学者としてより広い教養の涵養と人間性の陶冶を図り、彼らが将来のアジア・太平洋・アフリカ地域等の科学研究を担う研究者として飛躍する機会を提供するものです。今回は、世界各国から選抜された約100人の若手研究者と、小林 誠教授(2008年ノーベル物理

学賞)、J・ゲオルグ・ベドノルツ教授(1987年ノーベル物理学賞)、梶田 隆章教授(2015年ノーベル物理学賞)、K・バリー・シャープレス教授(2001年ノーベル化学賞)、アダ・ヨナット教授(2009年ノーベル化学賞)、J・フレイザー・ストットグート教授(2016年ノーベル化学賞)、ティム・ハント教授(2001年ノーベル生理学・医学賞)など世界のトップレベルの研究者が参加しました。同賞は参加者がA~Kのチームに分かれチームプレゼンを競う中で11チーム中1位に選ばれたものです。



■ 物質・材料研究機構の大久保 勇男 氏(A03分担森G)が2017年(平成29年度)PCCP Outstanding Reviewerに選出

Royal Society of Chemistry (RSC; 英国王立化学会)が発行する、主に物理化学や化学物理分野の研究を対象とした学術誌PCCP (Physical Chemistry Chemical Physics) の2017年 Outstanding Reviewerに、物質・材料研究機構の大久保勇男氏が選出されました(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 11515.)。同誌への投稿論文の査読における貢献が、高く評価されました。

受賞者からの受賞コメント

PCCP Outstanding Reviewerに選出していただき、大変光栄に思っております。PCCPは、主に物理化学や化学物理分野の研究論文を対象とした学術誌ですが、最近では、エネルギー関連材料、固体物性に関連する研究論文も数多く掲載され、非常に広い分野をカバーしています。この「複合アニオン」領域にも関係の深い研究論文が多数掲載されています。これを励みに、研究活動もより活発に行い、日々励んでいきたいと考えております。



受賞報告

■ 京都大学陰山研究室の村上泰斗さん(博士後期課程2年)、松本勇輝さん(博士後期課程1年)、加藤大地さん(修士課程2年)、斉藤彩加さん(学部4年)が平成29年度京都大学工学研究科長賞を受賞

工学研究科長賞は、学生の課外活動や社会への貢献活動により研究科の名誉を高めた個人または団体を表彰することにより学生活動を高く評価し、その貢献に報いることを目的として平成26年に設置されました。村上さん、松本さん、加藤さん、斉藤さんは「キッズのためのスーパーサイエンス」に関する課外活動が評価され、平成29年度工学研究科長賞の受賞者に選ばれました。



受賞コメント

大変名誉ある賞を頂いたことに、驚くと同時に大変光栄に思っております。今回の受賞は実験を指揮してくださった山本隆文先生をはじめとする多くの方々のご協力の賜物です。本活動を通じ、一人でも多くの高校生が科学に興味を持っていただけたなら幸いです。(村上)

京都大学工学研究科長賞という栄えある賞を頂き大変光栄に存じます。私たちは、出雲科学館では、小・中学生に向けた超伝導の実験を、出雲高校では高校三年生に向けた講演を行いました。本アウトリーチ活動によって、科学の面白さが一般の方に普及し、また受験を控えた高校生に何らかの参考になったことを願っております。(松本)

この度は、京都大学工学研究科長賞を頂けたことに驚くとともに、大変光栄に思います。これからも研究活動だけに留まらず、アウトリーチにも積極的に取り組んで行きたいと思っております。(加藤)

引率・指揮していただいた山本隆文先生や、ご一緒した先輩方のお力でいただいた賞であり、その中で私も一員として受賞させていただき、身に余る光栄に恐縮するばかりです。まだまだ未熟者ですが、今回の受賞を励みに研究や社会活動に精進してまいりたいと思っております。ありがとうございます。(斉藤)

ポスター賞 受賞者

■ 最優秀賞

● 田中 駿也 (東京大学・M2)

「原子間力顕微鏡を用いた SrFeO₃ のトポクティブ局所酸化還元反応」

【受賞コメント】

この度は、応用物理学会「強制的秩序とその操作に関わる研究グループの研究会」において最優秀ポスター賞を頂くことができ大変光栄に思います。ポスターセッションでは様々な分野の先生方から多くのコメントやアドバイスを頂き、今後自分の研究を進めるにあたって大変有意義な経験をすることができました。複合アニオン化合物への展開も含め、今後も研究に励んでいきたいと思っております。

会議開催情報 (本領域がオガナイザーとして関連している会議)

1. ISHA2018 ソルボサーマル・ハイドロサーマル協会国際会議 (2018.8.08-08.12 (仙台))

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/general/event/ISHA2018/>

東北大学多元物質科学研究所及び国際ソルボサーマル・ハイドロサーマル協会 International Solvothermal and Hydrothermal Association (ISHA) が主催する第6回国際会議 The 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference (ISHA2018) は、2018年8月8日～12日の日程で、東北大学片平キャンパスさくらホールで開催される予定である。本国際会議は2年毎に世界各地で開催され、これまで、英国 (2008)、中国 (2010)、米国 (2013)、フランス (2014)、台湾 (2016) に開催されたが、2018年は仙台で開催される

運びになり、大会議長は東北大学多元物質科学研究所殷澍教授 (A01計画班) であり、本国際会議は水熱及びソルボサーマルプロセスの最新進展に関し、意見交流と情報交換の場を提供し、科学及び産業の発展を推進することが趣旨である。ISHA2018国際会議は本新学術領域の協賛で開催され、本領域から、東北大学多元研垣花真人教授 (A01計画班) 及び大阪大学今中信人教授 (A03公募) のKeynote講演も予定しており、本領域から、多数のご参加・ご拝聴をお待ちしております。

2. 第4回複合アニオン公開シンポジウム (2018.08.27/JAIST)

新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」第4回公開シンポジウムが2018年8月27日 (月) に北陸先端科学技術大学院大学 (JAIST) にて開催されます。今回は、領域計画班代表による3講演に加えて、最近注目を集めている「マテリアルズ・インフォマティクス (MI)」に関する特別セッションを企画しています。田中功先生 (京都大) による基調講演、大場史康先生 (東工大) と烏山昌幸先生 (名工大) による

招待講演と、MI研究分野で著名な先生をお招きします。特別セッションに引き続き、本領域におけるMI研究展開の可能性について、パネルディスカッション形式で議論して頂く予定です。本領域でも計算科学/第一原理計算が浸透しつつありますが、その先にあるMIとの協働を考える良い機会になるのではないかと、期待しております。領域内外から多数のご参加をお待ちしております。

【日時】 2018年8月27日 (月) 13:30-17:50

【会場】 北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス系講義等1F小ホール

【主催】 新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」総括班

3. 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム (2018.09.05-09.07 (名古屋))

<http://www.ceramic.or.jp/ig-syuki/31/>

表記シンポジウムが名古屋工業大学鶴舞キャンパスで実施され、特定セッションとして「複合イオン化合物の創製と機能」を開設する予定である。この特定セッションは2015年以来4期連続の開設であり、産業技術総合研究所・荻野拓 (A01計画班)、京都大学・陰山洋 (領域代表、A01計画班)、京都大学・上田純平 (A03連携) らを中心に運営されてきたが、今回は神奈川大学・本橋輝樹 (A01公募) がオーガナイザー代表を担当する。「複合イオン化合物」セッションでは、電子物

性および化学機能に関するさまざまな研究分野の研究者が集まり、複数のカチオンまたはアニオンを含む化合物の合成・キャラクタリゼーション・機能創出に関する最新の研究成果を議論する。本領域からは、大阪大学・今中信人 (A03公募) による基調講演、東北大学・小林亮 (A01連携)、物質・材料研究機構・辻本吉廣 (A01公募) による招待講演も予定しており、領域構成員の積極的な参加を期待したい。

■ 編集後記

本領域のニュースレターの第4号を発刊することになりました。ニュースレターの編集作業は、ちょうど国際会議の運営時期が重なったこともあり、掲載内容の決定や原稿依頼を行う時期は2017年同時期のニュースレター第2号より少し早まり、非常に慌ただしくなりました。今回のニュースレターは公募班を中心とした研究紹介を掲載しました。また、沢山の受賞記事及び複合アニオン化合物関連のイベントの開催報告が集まりました。複合アニオン化合物領域

研究のアクティビティの高さを改めて実感しました。今回の原稿の締め切りはゴールデンウィーク直後にも関わらず、皆様より迅速な対応をいただいたことに感謝いたします。「複合アニオン化合物」という新しい研究領域がますます発展するように、また、ニュースレターの内容も一層充実した情報発信に努めてまいります。

(S. Y.)

[領域全般に関するお問い合わせ]

陰山 洋 (領域代表 / A01 分担)
kage@scl.kyoto-u.ac.jp

[領域事務に関するお問い合わせ]

林 克郎 (領域事務担当 / A02 代表)
k.hayashi@cstf.kyushu-u.ac.jp

[ホームページに関するお問い合わせ]

松石 聡 (東工大元素戦略センター・准教授 / A03 分担)
matsuishi.s.aa@m.titech.ac.jp

(連絡先)

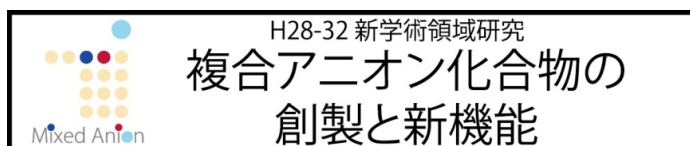
[ニュースレターに関するお問い合わせ]

荻野 拓 (産総研)
h-ogino@aist.go.jp

稲熊 宜之 (学習院大)
yoshiyuki.inaguma@gakushuin.ac.jp

桑原 彰秀 (ファインセラミックスセンター)
kuwabara@jfcc.or.jp

殷 澍 (東北大)
Yin.shu.b5@tohoku.ac.jp (Vol. 4 担当 殷)





<http://www.mixed-anion.jp/>