

News Letter

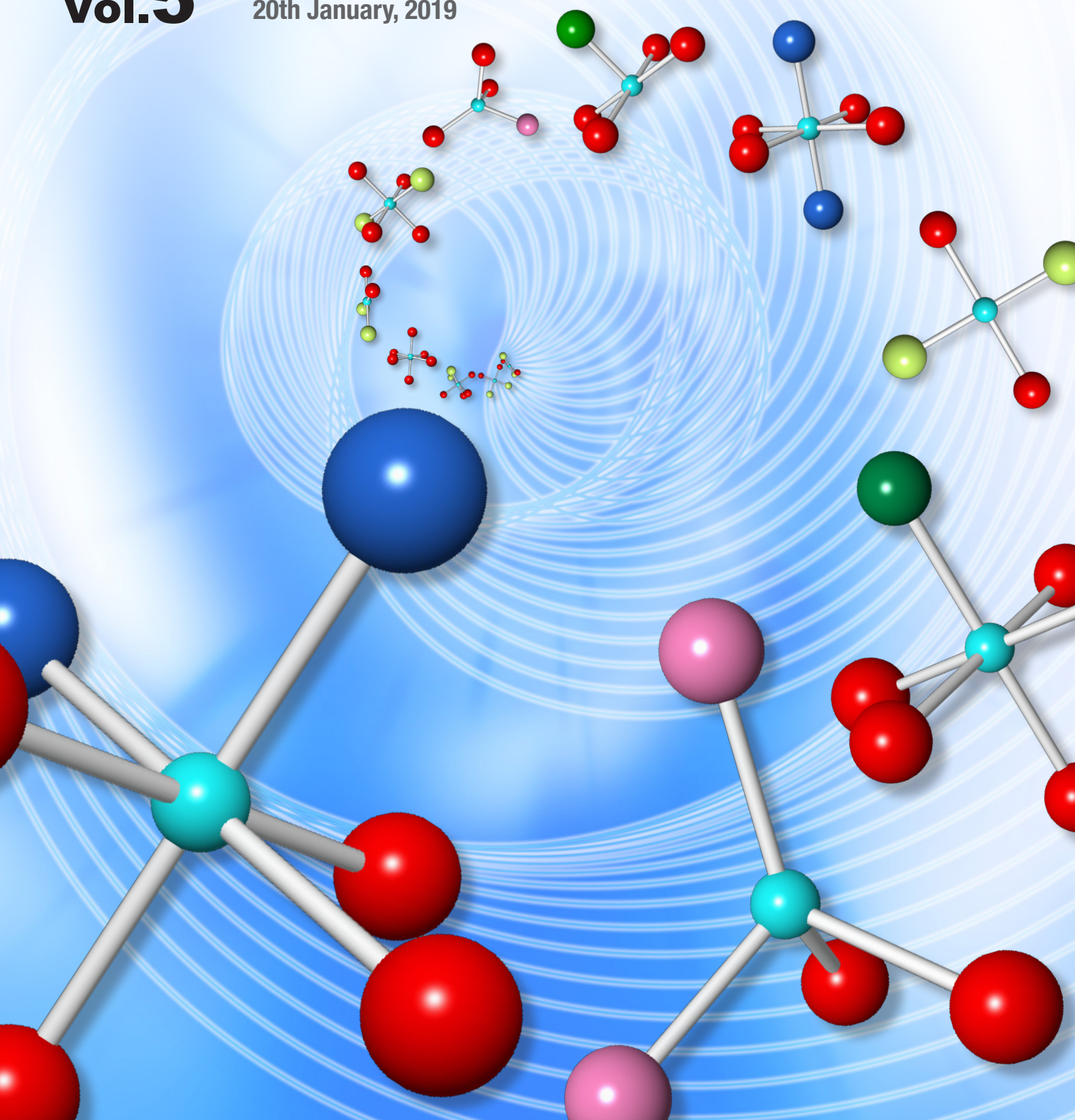
Vol.5

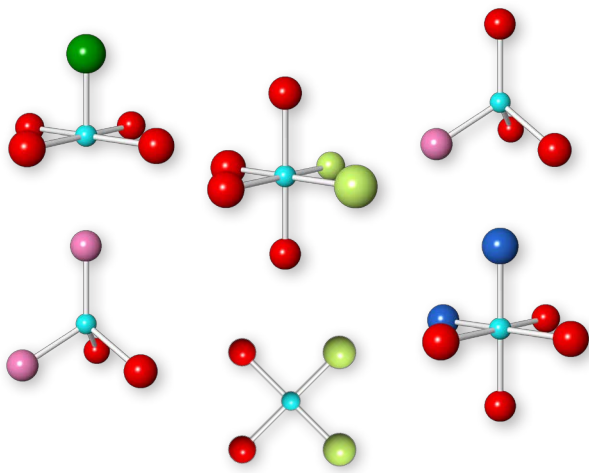
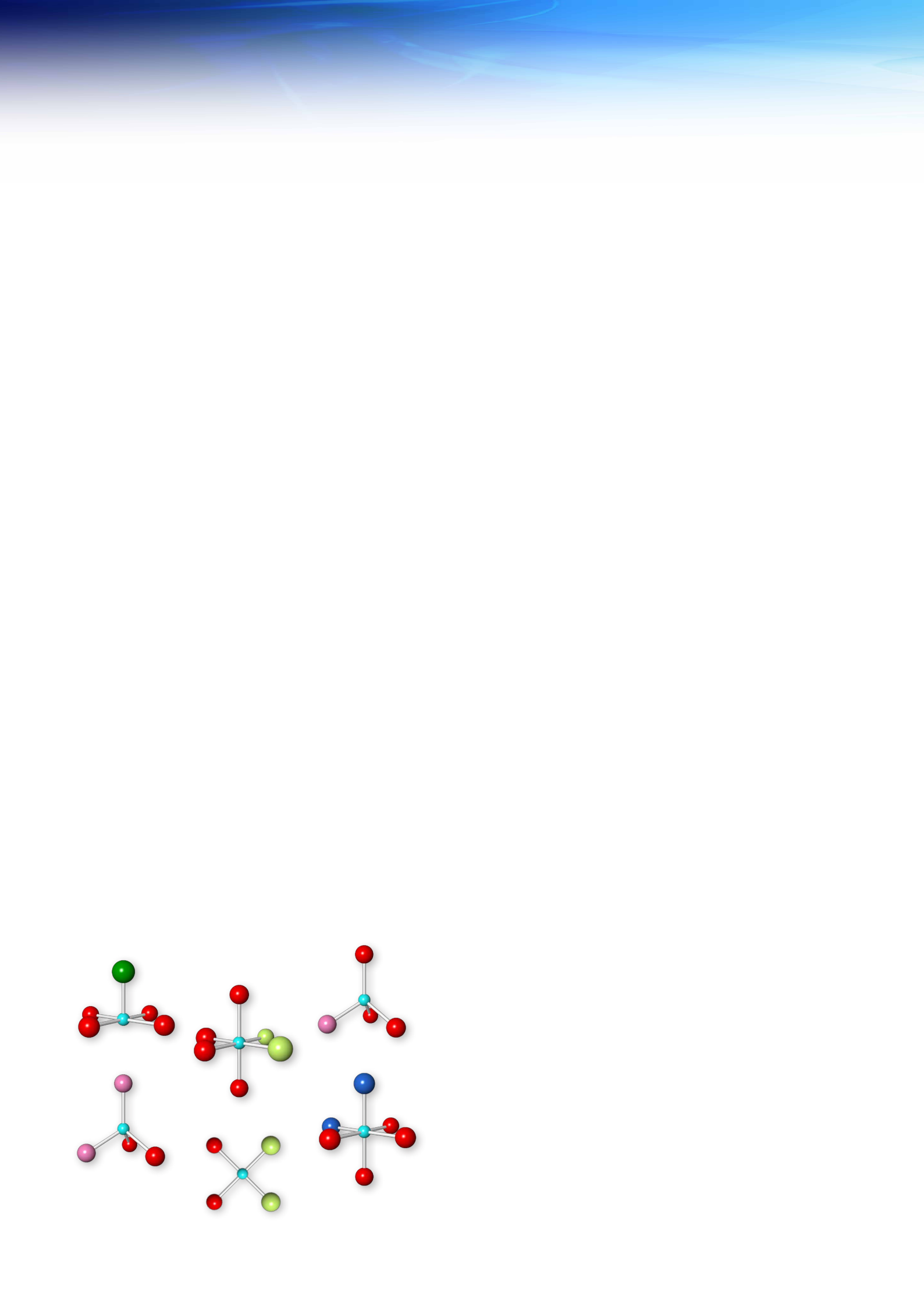
20th January, 2019

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





CONTENTS

目次	1
巻頭言	2
領域代表より	4
研究紹介	
超空間制御から完全表面創成まで、複合アニオンという新しい方向性	公募研究A01 信州大学 是津 信行 5
尿素を固体窒素源に用いたGa _N :ZnOの合成と窒化メカニズム解析	公募研究A01 広島大学 片桐 清文 7
極性錯体分子の異方的集積を利用した一次元金属窒化物の創成	公募研究A01 熊本大学大学院 大谷 亮 9
金属酸水酸化物におけるアニオン組成の精密分析	公募研究A01 神奈川大学 本橋 輝樹 齋藤 美和 新井 健司 11
特殊なフォノンと複合アニオン化を利用した物性開拓の試み	公募研究A02 大阪府立大学 石井 悠衣 13
複合アニオン型光触媒の光励起ダイナミクス	公募研究A02 豊田工業大学 山方 啓 16
梯子型鉄系化合物における複合アニオン化の効果	公募研究A03 東北大学理学研究科 青山 拓也 18
複アニオン系無機/有機複合体を用いた光機能材料の創生	公募研究A03 新潟大学 由井 樹人 20
光電気化学水蒸気電解と酸窒化物ナノシートの作製	公募研究A03 熊本大学 伊田 進太郎 22
領域ニュース	
第4回固体化学&イオニクス (Solid-state & Chemistry: SCI) 国際ワークショップ	24
ISHA2018 ソルボサーマル・ハイドロサーマル協会国際会議	25
複合アニオン新学術領域 第四回若手スクール	26
第4回複合アニオン公開シンポジウム/第5回領域全体会議	32
日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム 「複合イオン化合物の創製と機能」特定セッション開催報告	33
5 th Solid-State Chemistry & Ionics Workshop	34
ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 第25回材料計算セミナー “VESTAを利用した三次元可視化と粉末構造解析”	36
第1回ヒドリドイオニクス研究会 (第72回固体イオニクス研究会)	37
第37回固体・表面光化学討論会	39
レクチャーツアー開催報告	40
国際活動支援報告ー海外体験記	46
班内・班間留学報告	49
アウトリーチ活動報告	52
発表論文リスト (2018.6-2018.12)	55
受賞報告	62
編集後記	74

新学術領域研究の意義と重要性

評価委員 幾原 雄一



いうまでもなく我が国の材料や化学の技術は日本の産業の発展とともにあり、その基盤を支えて来たといっても過言ではありません。しかし、その技術がナノテクノロジーに代表されるように微細化、高度化、精密化されるに従い、これまでの経験的手法やノウハウを主体とする方法では将来の見通しが立たない状況になっています。この状況を打破し、今後の材料・物質創成の技術をさらに発展させるためには、サイエンスに立脚した合理的な材料・物質開発が必ず必要になるでしょう。本領域で提案されている“複合アニオン研究”はまさにそのような課題に新しい視点から切り込むチャレンジングなテーマだと思います。すなわち、従来の酸化物や窒化物がカチオン中心の材料設計だったのに対して、本領域ではアニオンに着目し、アニオンの配位構造を高度に制御し、新たな機能を創出しようとする独創的なアプローチを提案しております。このようなアプローチは、我が国の本分野における学術水準の向上と強化に必ず寄与することでしょう。また、その中で、物質の根元にまでさかのぼっ

た原子・電子の構造や状態のナノ計測や解析が必須になってまいります。

今世紀に入ってからナノ計測・解析技術の進展には目覚ましいものがあります。本領域では、アニオンの配位・結合・秩序の可視化を目標に、X線、中性子回折、電子顕微鏡法など種々の方法を駆使して、アニオンの配位構造のみならず、局所的な電子状態まで解析を行うことを計画しています。また、近年大きく進展しつつある理論計算もタイムリーに取り込んでおりますが、特に、第一原理計算はかなりの程度材料の機能特性を理解できるレベルまで進んでいます。このようなナノ計測・解析技術と理論計算を上手く融合すれば、“どのような物質で、どのようなアニオンを複合化すればどのような機能を材料として発現させることができるか？”という予測が可能になるはずです。すなわち、我々は、目的とする材料機能を合理的に創出できる時代に向かいつつあり、本新学術領域はその試金石、新しい学問領域の開拓につながっていくものと確信しています。

一方、新学術領域では、当該分野の“若手研究者の育成”を大きな目的にしています。本領域では、領域長の陰山先生はじめ各計画班長も第一線級若手研究者で固めるとともに、メンバーにも若手が多く、その中にベテラン研究者を上手く配置し、全体として非常にバランスのとれたメンバー構成になっています。私自身も、これまでに何回かの領域会議・シンポジウムに参加させて頂きましたが、若手メンバーを中心に、非常に活発に研究活動をされており、各研究室の大学院生ものびのびと研究を進めているようで、大変素晴らしい研究環境が構築されつつあるように感じました。このような研究環境・体制の中から、次世代を担う若手研究者が育成されるのでしょうし、私自身それを大いに期待しています。

本新学術領域が申請される少し前に、領域代表の陰山先生はじめ本領域の何人かのメンバーから申請内容の骨子をお聞かせ頂く機会がありました。上述したように本提案は、新学術推進に必要な条件、①我が国の学術水準の向上と強

化、②独創的で多様性のある新学問領域の開拓、③若手研究者の育成の3点をいずれも満たしているとともに、研究レベルが高い上、内容的にも申し分なく、遅かれ早かれ採択されることは確信していました。めでたく採択された後は直ぐに、機能、解析および合成の研究者が三位一体となった横断的な研究チームを組織し、当該分野の一線級の研究者、若手研究者を結集し、既に素晴らしい研究成果も出始めています。今一度本新学術領域研究の意義と重要性を改めて認識され、各計画班や公募班が効果的かつ有機的に連携した研究を展開し、メンバー一丸となって、我が国の学術水準の向上と強化、独創的で多様性のある新学問領域の開拓、若手研究者の育成を達成されることを願っています。私は、一評価委員として、本領域研究の推進を支援するとともに見守っていきたいと思っています。

■ 領域代表より

領域代表 陰山 洋



9月初旬に小生と林先生、前田先生の3人で文部科学省にいき、中間審査を受けてきました。採択の通知を受けた2016年の7月から、常に中間審査のことが気になっていました。計画研究、公募研究の皆が一体となって、得体のしれなかった複合アニオン化合物のサイエンスに挑んだ結果、革新的な成果とともに小さな芽を含む様々な新しい成果があがっている事実があるため、ある程度自信をもってプレゼンテーションに望みました。質疑応答は概ね順調に進んだと思いますが、各自が好きなことばかりやっているだけで共同研究に全くなっていないという旨の激辛のコメントもありました。前回のニュースレターでも書いたように、自発的に共同研究が発生していることが本領域の特徴と考えていたのでかなり意外でした。様々な学術分野にはそれぞれのやり方があるた

め、仕方がないことかもしれませんが、合成、解析、機能のどれをとってもまだ手探りな、未熟な状態であることも関係しているかもしれません。プレゼンテーションの難しさを改めて感じました。言いたいことが山ほどあったのでそれを詰め込み過ぎたのも反省点です。いずれにしても有機的な連携なくして本領域が全く進まないのは明らかですので、さらに強化しつつ進んでいきましょう。

お蔭様で、12月になって文部科学省からA評価をいただきました。要望としては、上述したさらなる班間の連携強化とともに、計算科学の積極的な利用がありました。3月には一期目の公募研究が終了し、4月から二期目の公募研究が開始されます。新たなメンバーが加わって、残り2年間で大きく飛躍できればと願っています。

■ 研究紹介

超空間制御から完全表面創成まで、複合アニオンという新しい方向性

公募研究A01 信州大学 是津 信行

電気自動車の動力源となるリチウムイオン電池のエネルギー密度を限界(700~800Wh/L)まで追求するためには、現状技術の延長線にはない、新しい材料・技術が必要と言われています。特に、エネルギー密度の向上と安全性対策は相反する課題です。加えて、航続距離vs充電時間に関するジレンマの解消には、3~5Cレベルの急速充電への対応が求められます。これらの課題を全て網羅することは原則極めて困難とされてきました。電解質の固体化(全固体電池)など現行リチウムイオン電池を抜本的にゲームチェンジングする技術提案もされていますが、内部抵抗や信頼性に関する課題が山積しており、現行リチウムイオン電池と比べて基本性能で劣っています。

図1には、電池劣化の概要図を示しました。図で示す通り、リチウムイオン電池劣化の主たる原因のほとんどが電極/電解液界面で起こる副反応と密接に関連しています。しかし、従来の電池技術では、不可逆容量の低減、熱暴走や短絡を見据えた安全対策の多くは、電解液中の添加剤やセパレータが役割を担ってきたと言える。一方で、化学反応を用いて所望の組成、厚さ、集合構造(結晶状態)をもつ界面を設計し、リチウムイオンや電子をより安全かつ高効率に輸送する反応場の開拓という本質的な課題に対する処方箋が少なかったように思います。

私たちの研究室では、我々の強みである原子論的結晶育成技術を基盤技術として、①晶相・晶癖制御、②複合アニオン化表面創成による、表面状態変化による機能の創発を指導原理とする反応場構築に取り組んでいます。電子やイオンの高速伝導をもたらす反応場を粒界や界面に形成することができれば、電極内または電極と電解液界面におけるリチウムイオンの高効率輸送と脱溶媒和反応制御が可能になるはずです。

①晶相・晶癖制御

上記課題の解決にむけたリチウムイオンや電子を高速に輸送材料開発にむけて、原子論的結晶育成技術を提案し、原料粉から後加工までセラミックス製造工程全体を見直した基盤技術の構築に取り組んできました。熔融塩からの単結晶粒子育成と量子計算を基軸とする粉体合成プロセスを原子論的結晶育成技術と呼称し、原子論的理解を通して、従来は現象論的扱いに近かった単結晶粒子の形態制御技術の高度化を図っています。リチウムイオン伝導に適した結晶面で覆われた酸化物型リチウムイオン伝導体材料の

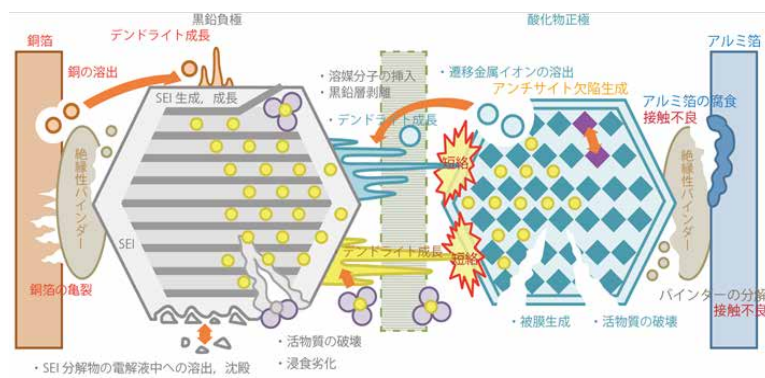


図1 リチウムイオン電池の劣化模式図

単結晶粒子を開発し、一般に用いられる固相法で合成した材料と比較して、急速充放電特性や長期信頼性、安全性が著しく向上することを明らかにしました。^[1-7]例えば、六角柱状一次元LiCoO₂結晶では、単粒子測定の結果から430Cレート相当の電流密度下の定電流充放電試験でも、1Cレートでの放電容量と比較した容量損失は30%以下でした(図2)。これは、一次元結晶の側面が{104}面で覆われていることと関係しています。晶相・晶癖の制御がリチウムイオンの高速輸送に効果的であることを明らかにすることができました。そこで、球形に近い多面体単結晶粒子を

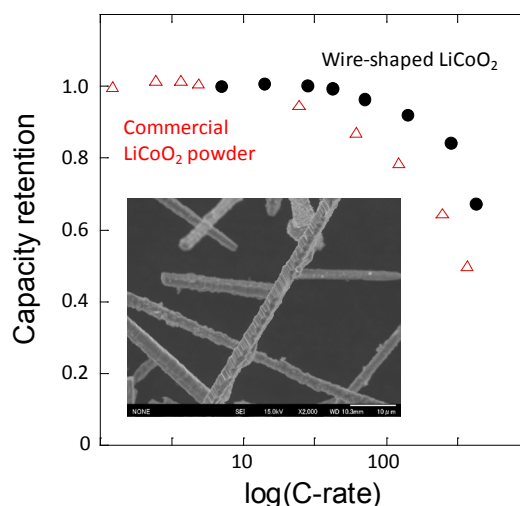


図2 六角柱状一次元LiCoO₂結晶の高出力特性

育成して、晶相・晶癖の効果を検討しました。層状 LiCoO_2 結晶を NaCl フラックスから育成することにより、 $\{104\}$ 面で広く覆われた切頂多面体が得られました。コイン型ハーフセルにおいて、10Cレートに相当する電流密度での急速定電流試験をおこなった結果、サイクル数に対する容量維持率変化において顕著な向上が見られました。これは、平均粒径をサブミクロン径まで小さくしたこと、粉体を単結晶化したこと、a,b面が大きく発達した晶癖をもつことが性能向上の要因と考えられます。加えて、フラックス育成した結晶は、サイクル後もその形態に大きな変化は見られませんでした。一方、市販の電池に搭載されている活物質粒子には亀裂が見られ、粒子が破砕していることがわかりました。活物質の破砕による導電経路の断線が容量劣化の主要因になっていることが考えられます。

②複合アニオン化表面創成

上記目標を達成するための新材料開発の一環として、複合アニオン化合物に着想した。酸化物や窒化物など既存の無機材料と比べ、複合アニオン化合物では特異な配位構造や結晶構造が得られるため、根源的に異なる革新的機能が現れる可能性が高いと言われています。電解液や添加剤開発で構築されたアナロジーを酸化物結晶表面に応用した、複合アニオン化表面の創成に着想しました(図3)。スピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 結晶をプラットフォームにして開発を進めています。 LiF-KCl 混合フラックスを用いて酸素欠損型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ 結晶を再結晶した結果、酸素空孔がFアニオンで置換された酸フッ化物を得ることができました。深さ分解XPS測定の結果から、表面層から20nmの深さ範囲でのみ、F1s

コアレベルスペクトルが検出されました。つまり、置換したフッ素はバルク内に拡散せずに、表面層に偏析することがわかりました。第一原理計算からも、フッ素アニオンが表面に偏析する方が生成エネルギーは低く、さらに表面エネルギーが低くなることを明らかにしました。その他、FE-SEM観察の結果、 $\{111\}$ 面で覆われた八面体形状の酸化物結晶は、フッ素アニオン置換により稜や頂点が切頂され、さらに $\{111\}$ 面には高さ数原子層分のステップが形成されることがわかりました。比表面積の増加やリチウムイオンホッピング障壁の低エネルギー化、反応抵抗減少などの複数の要因により、負荷特性が著しく向上されました。加えて、サイクル特性も向上し、200サイクル後の容量維持率は87%から99%以上まで増加しました。現在では、硫黄、塩素、窒素など複数のアニオンについて、同様に複合アニオン化表面を形成することに成功し、アニオン種に依存した特長が電解液界面での複雑系反応場で現れることがわかりました。^[8]

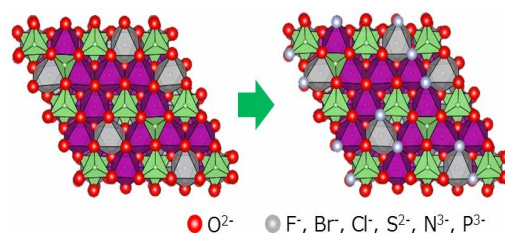


図3 酸化物結晶表面原子数層の複合アニオン化

- [1] N. Zettsu, K. Nishikawa, K. Yubuta, K. Sakurai, Y. Yamamoto, Y. Mizuno, S. Oishi, K. Teshima; *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 17016 (2015).
- [2] N. Zettsu, T. Yoda, H. Onodera, N. Handa, H. Kondo, K. Teshima; *CrystEngComm* **18**, 2105 (2016).
- [3] N. Zettsu, K. Teshima; *Nature Jobs*, December **3**, 11 (2015) (This article was originally published in the journal *Nature*).
- [4] T. Kimijima, N. Zettsu, K. Teshima; *Crystal Growth & Design* **16**, 2618 (2016).
- [5] T. Kimijima, N. Zettsu, K. Yubuta, K. Hirata, K. Kami, K. Teshima; *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 7289 (2016).
- [6] D. Kim, N. Zettsu, Y. Mizuno, and K. Teshima; *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 18496 (2016).
- [7] H. Shiiba, N. Zettsu, S. Kida, D. Kim, K. Teshima; *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 22749 (2018).
- [8] D. Kim, H. Shiiba, N. Zettsu, T. Yamada, T. Kimijima, G. S. Santolino, R. Ishikawa, Y. Ikuhara, K. Teshima; *NPG Asia Materials*, **9**, e398 (2017).

■ 研究紹介

尿素を固体窒素源に用いた GaN:ZnO の合成と窒化メカニズム解析

公募研究 A01 広島大学 片桐 清文

地球規模でのエネルギー危機が到来するのは確実視されており、約60年後には採掘可能な石油は枯渇すると言われている。ここで太陽光エネルギーが次世代エネルギーの本命であることは論を俟たないであろう。太陽光エネルギーを直接電気エネルギーに変換する太陽電池は有力な候補であるが、太陽光は地域、季節、天候、時間帯などによってその強度は大きく変動する。ゆえに太陽光エネルギーを化学エネルギーとして貯蔵し、必要な時に必要な分だけ取り出せる系を構築することは喫緊の課題である。しかし、現在主流の水素製造法は化石燃料を用いた水蒸気改質であり、化石燃料の使用削減に本質的には繋がっていない。したがって、化石燃料を用いない水素製造法の確立が急務となっており、光触媒を用いた水分解反応によって直接水素を取り出す技術への期待が大きくなっている。酸化チタンなどの酸化光触媒の多くは紫外光に活性を示すが、地球に降り注ぐ太陽光エネルギーのうち、紫外光はわずか数%に過ぎない。すなわち、太陽光エネルギーの過半を占める可視光で水の完全分解が可能な光触媒材料の開発が必要である。ここで、光触媒となる物質を構成するアニオンが酸素だけの酸化物に代えて、酸素と窒素の双方をアニオンとして含む酸窒化物とすることで、バンドギャップが小さくなり、可視光応答が可能になることが知られている。なかでも、GaNとZnOの固溶体GaN:ZnOは、可視光照射で水の完全分解が可能な安定な光触媒として、本研究領域の前田らによってはじめて報告された物質である^[1]。GaN:ZnOはGa₂O₃とZnOの混合粉末を前駆体として、NH₃ガス気流下で焼成して合成するのが一般的であるが、NH₃ガスは毒性が極めて高く、安全性の面で懸念がある。また、固相反応であるため、得られる固溶体において組成にムラが生じやすいことも課題の一つである。一方、我々はこれまでに液相プロセスによって様々な無機ナノ複合材料の開発を行ってきた^[2-4]。液相プロセスは複数の構成元素を原子レベルで均一に混合することに関しては固相プロセスより有利であることから、液相プロセスを活用し、さらに安全な固体窒素源を用いたGaN:ZnOの新規合成法の開発に大きな意義があるとして本研究課題の着想に至った(図1)。

前駆体としてZn-Ga層状複水酸化物(Zn-Ga LDH)を液相法で合成して用いることで組成ムラを低減し、窒素源には低毒性で安価な尿素を用いることで簡便かつ安全なGaN:ZnOの合成法の開発を目指して研究を遂行している。これまでに尿素を窒素源とした酸窒化物合成の前例^[5,6]はあるものの、その反応メカニズムについては十分には明らかにされていない。そこで、尿素を窒素源とするGaN:ZnO形成の反応メカニズムについても各種分光法を駆

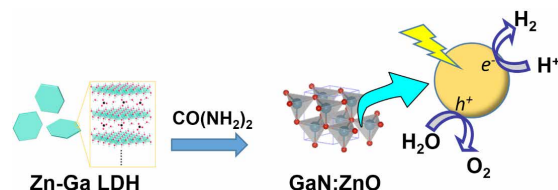


図1 Zn-Ga LDHと尿素を用いたGaN:ZnO合成の模式図

使して分析を行っており、それらを含めて、これまでの研究成果を紹介する^[7]。

前駆体となるZn-Ga LDHは液相プロセスで容易に合成できる。Zn-Ga LDHに尿素を加えて混合してN₂雰囲気下で焼成することでGaN:ZnOの合成を行った。まず、焼成時間を4時間、Zn-Ga LDH中のGaと尿素のモル比を1:3に固定し、焼成温度について検討を行った。図2に示したXRD測定結果によれば、いずれの温度でもGaN:ZnOが生成しているが、700℃よりも低い条件においては、副生成物としてZnCN₂が生成していた。したがって800℃以上の焼成温度が単相合成に必要であることが分かった。ここで、ZnOとGaNは同型の結晶構造をもっており、その固溶体であるGaN:ZnOの回折ピークはZnOとGaNそれぞれの回折ピーク位置の間に現れる。メインピークである101回折の位置に注目すると、焼成温度が上昇するにつれて広角側のGaNの方へピークがシフトしていた。これは焼成に伴ってZnが揮発しているためであると考えられる。次に、Zn-Ga LDH中のGaと尿素の混合モル比につい

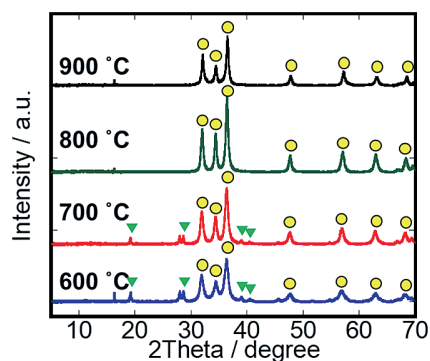


図2 種々の温度でZn-Ga LDHと尿素を焼成した試料のXRDパターン (○: GaN:ZnO, ▽: ZnCN₂)

て検討したところ、1:3が適当であり、これよりも尿素比が少ない場合には ZnGa_2O_4 、多い場合には ZnCN_2 が副生することが分かった。得られた $\text{GaN}:\text{ZnO}$ のTEM-EDX測定によれば、 $\text{GaN}:\text{ZnO}$ 中のZnとGaの組成は場所によらず十分に均一であった(図3)。したがって、ZnとGaの組成ムラの少ない $\text{GaN}:\text{ZnO}$ の合成が達成できた。

ここで、尿素の熱分解について考えると、通常、尿素は約140℃で NH_3 と HCNO 、あるいは H_2O と H_2CN_2 に分解することが知られている^[8]。従来の尿素を用いた酸窒化物合成の報告^[5,6]では、熱分解によって生じた NH_3 によって窒化が起こっていると推論しているが、本系においては $\text{GaN}:\text{ZnO}$ の生成温度(600℃以上)を勘案すると、 N_2 フロー条件でその温度域まで熱分解で生じた NH_3 が残存しているとは考えにくい。そこで、Zn-Ga LDHと尿素の混合物を100~800℃の範囲で種々の温度で熱処理した試料のXAFS測定を行った。ZnのEXAFS測定における第一配位圏ピークでは、200℃でLDHのZn-O由来ピーク位置から $\text{Zn}(\text{CN})_2$ のZn-N由来ピークとGZNOのZn-O、N由来ピークの位置へのシフトが観察された。これより尿素が熱分解して生じた窒素種はGaではなく、まずZnと結合することが分かる。次にGaのEXAFS測定において、LDHのGa-O結合由来ピークは熱処理温度が200℃に達するまでに消失し、 Ga_2O_3 のGa-O結合ピーク位置へとシフトし、600℃まではこの位置を維持した。その後、700℃となつてはじめてGa-N結合の生成を示唆するピークの長距離シフトが観察

された(図4)。Q-MS測定によれば、600℃付近でCOと CO_2 の放出が認められた。またFT-IR測定においては、中温度領域において、 ZnCN_2 中のN-C-N結合に帰属されるピークが見られ、これが高温域で消滅することも分かった。これらの結果から、本系においては尿素が熱分解して生じる NH_3 が窒素源となるのではなく、LDHの崩壊と尿素の分解に伴って、まず ZnCN_2 が反応中間体として生成し、高温域でこれが分解して CO_2 を放出するとともに、その段階ではじめてGaとNの間に結合が生じて $\text{GaN}:\text{ZnO}$ を形成することが明らかとなった。

上記の手法で得られた $\text{GaN}:\text{ZnO}$ の微細構造は、現在、計画研究A02野田グループや公募研究山方グループの協力のもと、固体NMR測定、時間分解赤外分光測定などで解析をすすめており、従来法で合成した $\text{GaN}:\text{ZnO}$ と大きな違いを示唆する結果が得られつつある。光触媒活性もA03前田グループとともに評価しており、今後、各種の窒素源を用いた酸窒化物合成において、それらの窒化メカニズムと生成物の微細構造や機能との関係性について明らかにしていきたいと考えている。さらに対象とする酸窒化物をペロブスカイト型酸窒化物などにも拡張し、固体窒素源を用いた酸窒化物合成に関する学理構築を目標に研究を推進し、領域に貢献していきたい。

なお、本稿で紹介した成果は計画研究A01鱒淵グループ、A03前田グループ、A03内本グループとの共同研究によるものである。

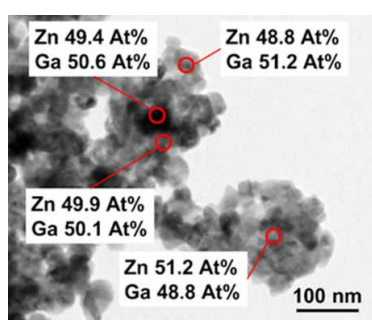


図3 合成した $\text{GaN}:\text{ZnO}$ のTEM写真と各スポットでのEDX結果

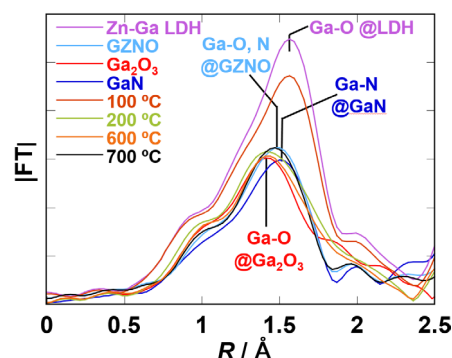


図4 Zn-Ga LDHと尿素を各温度で熱処理した試料と参照物質のフーリエ変換Ga-KエッジEXAFSスペクトル

- [1] K. Maeda, K. Domen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 8286–8287.
- [2] K. Katagiri *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** (2013) 10240–10245.
- [3] K. Katagiri *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 11549–11553.
- [4] K. Katagiri *et al.*, *NPG Asia Mater.* **9** (2017) e355.
- [5] A. Gomathi *et al.*, *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 72–82.
- [6] Q. Gao *et al.*, *Small* **7** (2011) 3334–3340.
- [7] K. Katagiri, T. Uchiyama, Y. Uchimoto, K. Maeda *et al.*, *Inorg. Chem.* (2018) DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02498.
- [8] S. Podsiadto, *et al.*, *Thermochim. Acta* **256** (1995) 367–373.

研究紹介

極性錯体分子の異方的集積を利用した一次元金属窒化物の創成

公募研究A01 熊本大学大学院 大谷 亮

本研究グループでは、分子ユニットとして五配位アニオン性錯体 $[\text{MN}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$) を用い種々のカチオンと組み合わせることで機能性物質科学を展開している(図1)。カチオン種を適切に選択することで、両親媒性分子といったソフトマテリアル、シアノ架橋ネットワーク構造有する二次元シート型配位高分子、更には、複合アニオン化合物の仲間入りを果たすべく鋭意研究中のナイトライド架橋構造有する一次元鎖型配位高分子などを合成することができる。シアノ架橋配位高分子には、自然界にも存在するプルシアンブルーや100年以上の歴史があるホフマン型化合物があり、六配位錯体 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ や平面四配位錯体 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ が分子ユニットとして活発に研究されてきた。一方で、我々が着目している五配位アニオン性錯体 $[\text{MN}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$) は1998年に報告された比較的新しい分子である^[1]。中心金属イオンの電荷が五価と高原子価錯体であるため、香港のグループは均一系の有機金属触媒として研究している^[2]。我々は、“傘”のようなユニークな分子構造であることに着目し、固体中での柔軟性に基いた機能特性が得るのではないかと考え、研究を進めてきた。複合アニオン化合物として研究している極性一次元鎖物質 $\text{C}_2[\text{MN}(\text{CN})_4]$ ($\text{C} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$) は、ある意味で分子構造の面白さを100%引き出している化合物だと思っており、特に強誘電性などの“極性”に着目した機能が出せると期待している。今回は、極性一次元鎖物質にたどり着くまでの試行錯誤の中で得られた、①分子としての電気化学特性、②二次元配位高分子の異方的熱膨張挙動について述べ、最後に③極性一次元鎖物質について本新学術の力で明らかになってきたことについて紹介する。

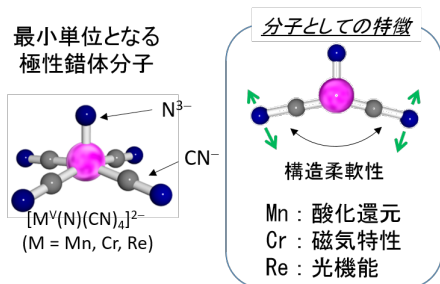


図1 錯体ユニットの構造と特性

① アルキル長鎖有するカチオン $[\text{dabco}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$ を用いて、両親媒性錯体分子 $[\text{MnN}(\text{CN})_4][\text{dabco}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]_2$ ($n = 15, 16, 17, 18$) を合成した。単結晶構造解析より、すべての化合物において金属錯体と水分子で親水部、アルキル長鎖が鎖間の疎水性相互作用によってパッキングした疎水部を形成していることが分かった。疎水部を形成しているアルキル鎖の長さにより $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ の対角線上のシアノ基間の配位結合角度が異なっていることが明らかとなった。疎水部の異なるパッキング構造が振動となって、親水部の $[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4]^{2-}$ の構造変化をもたらしたと言える結果である。続いて、固体状態の電気化学測定から、それぞれの金属錯体の分子構造と $\text{Mn(V)}/\text{Mn(VI)}$ の酸化還元電位について詳細に検討したところ、シアノ基間の角度が小さくなるにつれて電位が上昇するという相関関係を見出した(図2)。1975年に Roald Hofmann が五配位傘型錯体の配位結合角度変化と配位子場分裂ダイアグラムについて報告している^[3]。構造が変わっても HOMO の d_{xy} のエネルギー準位は変化せず、すなわち、酸化還元電位の変化には異なる原因が存在することになる。そこで、酸化還元前後の分子構造を DFT 計算から検討したところ、酸化還元による Mn(V) と Mn(VI) 間の構造相転移のエネルギーの違いを反映していることが明らかとなった^[4]。

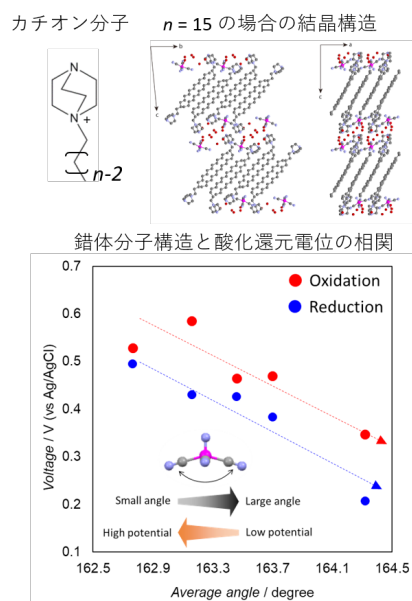


図2 両親媒性分子の結晶構造と $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ の分子構造と酸化還元電位の相関

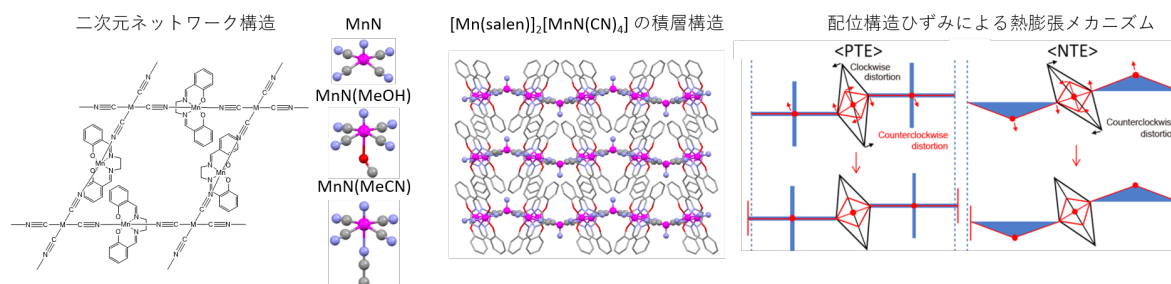


図3 二次元配位高分子の結晶構造と配位構造ひずみに基づいた熱膨張メカニズム

② $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ 錯体と $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ を組み合わせることで、 $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{MnN}(\text{CN})_4(\text{solvent})]$ ($\text{solvent} = \text{H}_2\text{O}, \text{MeOH}, \text{MeCN}$) の組成式で表される二次元配位高分子が得られた。 $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ ユニットのアキシアル位に $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ のシアノ基が配位、架橋することで構築されるジグザグシートが積層した構造を有していた。合成する際に用いる溶媒分子が、 $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ ユニットの六番目のサイトに配位することでシートを修飾し、ジグザグ角度の異なるシート構造を形成した。100Kから400Kまでの構造解析によりそれぞれの熱膨張挙動について調べたところ、 $\text{M} = \text{MnN}, \text{MnN}(\text{MeOH})$ 体はジグザグシートが収縮した面内の負の熱膨張(NTE)を示したが、 $\text{M} = \text{MnN}(\text{MeCN})$ 体は膨張し正の熱膨張(PTE)を示した。全ての化合物の構造変化について詳細に検討することで、熱膨張現象の起源が、骨格の節にある $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ ユニットの“配位構造ひずみ”であることを見出した(図3)。熱により、ひずみを減少させるように salen 配位子が回転することでジグザグシートの構造変化が生じ、“ひずみの方向”の違いを反映して正と負の真逆の異方的熱膨張挙動が発現していることが明らかとなった^[5]。

③ サイズの小さいアルカリ金属をカチオンとすることで、ナイトライドアニオン架橋による一次元鎖構造有する $\text{C}_2[\text{Mn}(\text{CN})_4]$ ($\text{C} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$) を合成することに成功した。単結晶構造解析から $\text{K}_2[\text{MnN}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1** · H_2O) および $\text{Li}_2[\text{MnN}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3** · $3\text{H}_2\text{O}$) は一次元極性構造を有していた一方で、 $\text{Na}_2[\text{MnN}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2** · $3\text{H}_2\text{O}$) は極性を打消しあった構造であった。また、一次元鎖間には水分子が取り込まれていた。得られた極性構造については、SHG測定からも確かめられた。また、特に **1** の状態密度計算により一次元鎖方向に3.8eVのギャップ有するバンド構造ができていることが分かった(図4)。試料の色に着目すると、

1 · H_2O は赤色、**2** · $3\text{H}_2\text{O}$ および **3** · $3\text{H}_2\text{O}$ は青紫色であった。この色の違いは、 CN^- の角度と、 N^3 との結合距離の違いを反映した、異なるエネルギーの d-d 遷移に由来するものであると考えている。**1** · H_2O の単結晶試料を用いたインピーダンス測定から、一次元鎖間に取り込まれた水分子によるプロトン伝導性を示すことが分かった。プロトン電導度は、室温で $1.47 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。現在、脱水状態での構造解析と骨格の強誘電性の検討を行っている。

今後は、プロトン伝導の整流性といった極性構造を生かした機能開拓を行っていくと同時に、中心金属を Cr に変えることで磁気的性質の発現を狙い新規複合アニオン型一次元窒化物の合成を行っていく予定である。

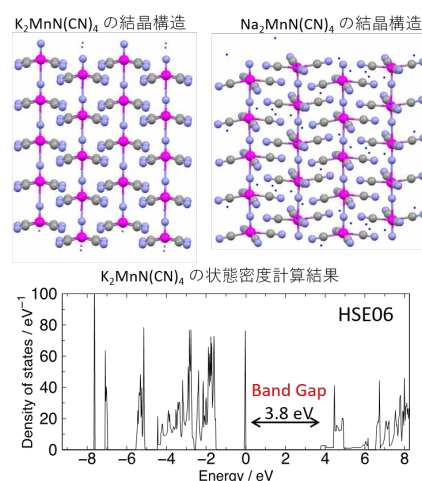


図4 ナイトライドアニオン架橋による一次元鎖構造とバンド構造

- [1] K. Wiegardt *et al*, *Inorg. Chem.* 1998, **37**, 1767.
- [2] T. C. Lau *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 7680. など
- [3] R. Hoffmann *et al*, *Inorg. Chem.* 1975, **14**, 365.
- [4] R. Ohtani *et al*, *Dalton Trans.* 2017, **46**, 3749.
- [5] R. Ohtani *et al*, *Inorg. Chem.* 2017, **56**, 6225; R. Ohtani *et al*, *Inorg. Chem.* 2018, **57**, 11588.

研究紹介

金属酸水酸化物におけるアニオン組成の精密分析

公募研究A01 神奈川大学 本橋 輝樹, 齋藤 美和, 新井 健司

本研究グループでは、複合アニオン化合物として酸化物(O^{2-})と水酸化物(OH^-)が共存する「金属酸水酸化物(oxyhydroxides)」に着目している。酸水酸化物は古くから知られる化合物であり、例えば $AlO(OH)$ はその優れた化学安定性や粒径制御の容易さから触媒担体などに広く応用されている。この例からもわかるように、酸水酸化物は機能性無機材料として認知されているが、学術の対象として未熟なのが現状である。その理由の一つとして、二つのアニオン O^{2-}/OH^- の含有量を精密分析することが困難であることが挙げられる。酸水酸化物において機能性材料の探索研究を行うには化学組成の決定が必須であることから、我々は O^{2-}/OH^- 含有量の精密分析法の確立を研究目標に設定した。

一般に、酸水酸化物のアニオン組成は熱重量(TG)分析により調べられている^[1,2]。酸水酸化物試料を乾燥雰囲気中で加熱すると、試料中の水酸化物イオンが水分子として脱離する(下式)。



このときに起こる重量減少からTG分析前の試料の OH^- 含有量を計算することができる。しかしながら、もし試料が価数変化しやすい遷移金属などを含んでいる場合は酸化還元反応による

O^{2-} 含有量変化の可能性を排除することができないため、TG測定時に脱離ガス分析を行うことが望ましい。熱天秤と四重極型質量分析計(Q-MS)を組み合わせたTG-MSが市販されており、この手法を用いれば脱離ガス分析が可能である。しかしTG-MSには、質量分析法が定量性に乏しい、Q-MSが差動排気を必須とするため分析時雰囲気に制限がある、などの弱点がある。

本研究では、新たな熱重量・ガス組成同時分析法として、TGとガスクロマトグラフィ(GC)を組み合わせた“TG-GC”の開発に取り組んでいる。装置概念図を図1に示す。流量制御したガスを高気密性の熱天秤へ流し、試料室から流れ出てくる反応ガスを高感度・高速GC(マイクロGC)で連続分析する。マイクロGCは一回の分析(計測・解析)を2分以内で完了するため、ガス組成の経時変化を比較的細かく測定することができる。例えば、毎分 $5^\circ C$ で昇温しながら2分間隔でガス分析を行えば、 $10^\circ C$ 刻みで脱離ガスの組成を調べることが可能となる。原理上GCはQ-MSに比べてガス定量性が高く、脱離ガス量と熱重量変化を関係付けられるのが特徴である。標準試料での分析例を図2に示す。酸化銅の熱還元反応： $2CuO \rightarrow Cu_2O + 1/2 O_2$ のTG-GC分析において、重量変化に対応した酸素ガス放出が観測されている。酸素ガス流量を積算して見積られた酸素生成量は試料重量から予想される値の98%となり、高い定量性を確認することに成功した。

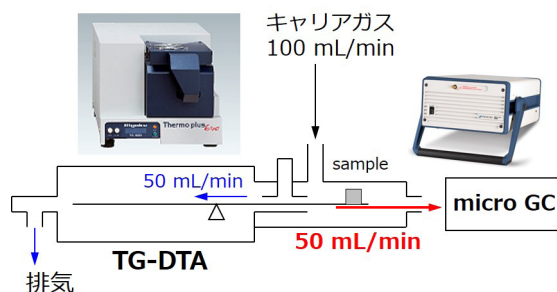


図1 TG-GCの装置概念図

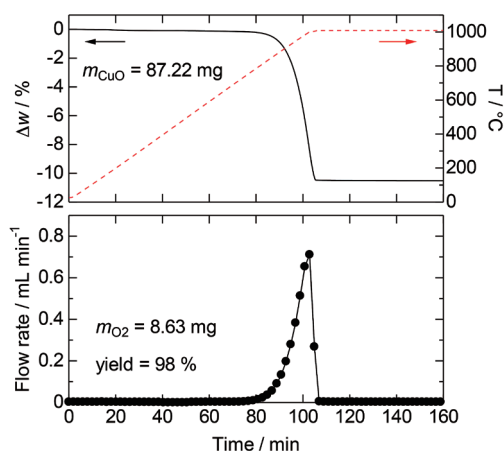


図2 酸化銅 CuO の熱還元反応時のTG-GC分析結果。
(上)TG図, (下)GC図

ここでは酸水酸化物におけるTG-GCの分析例として、プロトン伝導体 $\text{Ba}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_y(\text{OH})_z$ における結果^[3]を紹介する。 $\text{Ba}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ ($1/3 \leq x \leq 2/3$)はペロブスカイト型酸化物であり、 B サイトの $\text{Zn}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$ 比に応じて酸素欠損量 δ が変化する($\delta = (3x-1)/2$)。酸素欠損量が多い試料は大気中の水分を取り込み酸水酸化物へと変化する(図3)、約400℃の湿潤雰囲気下で高い電気伝導度を示すことが明らかになっていた。TG-GC分析の結果を図4に示す。TGデータにおいて(1)200℃以下、(2)500℃、(3)

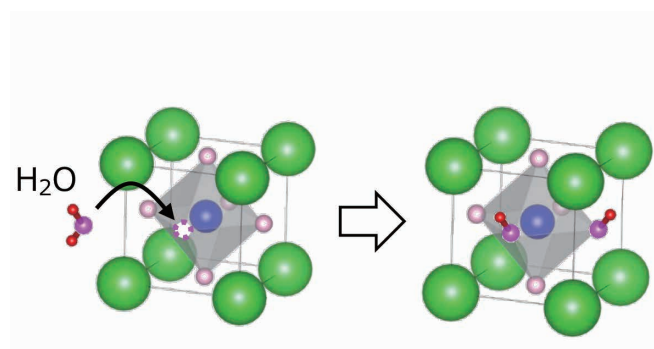


図3 $\text{Ba}(\text{Zn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ における含水反応による酸水酸化物の形成

800℃以上でそれぞれ重量減少が見られ、このうちはじめの2段階が水の脱離によることがGCデータによって明らかになった(最後の重量減少は化学吸着した CO_2 に由来すると考えられる)。昇温時において水が多段階脱離するのは、物理/化学吸着した水分子、および結晶格子中 OH^- イオンの3種類の形態で存在するためだと考えている。各試料について含水量を分析したところ、酸素欠損量 δ が増加するとともに OH 量 z が増大する傾向が見られた。

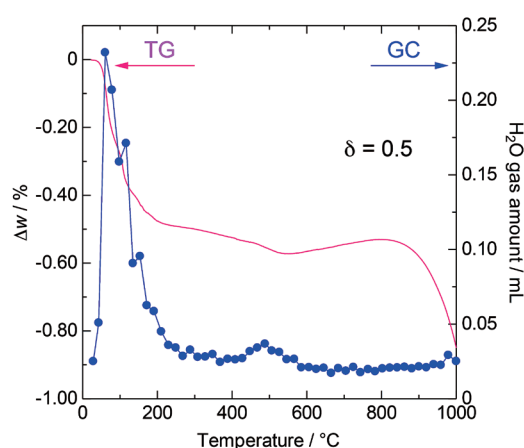


図4 $\text{Ba}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_{2.5}$ ($\delta = 0.5$) 試料の熱重量・ガス組成同時分析(TG-GC)データ

TG-GCは酸水酸化物の二つのアニオン $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ を定量するのに有効であることが確認された。現在、実験装置の改良や分析条件の最適化によってGCの定量性向上を目指している。高価で取扱いの難しいTG-MSに比べて、我々のTG-GCは安価でかつ

簡便に熱重量・ガス組成同時分析を可能としている。また、GCは質量数がほぼ同じ N_2 と CO を区別できるため、窒化物や酸窒化物の熱分析にも有効である^[4]。将来的には、さまざまな複合アニオン化合物の分析法として発展させたいと考えている。

[1] M. Matvejeff, M. Lehtimäki, A. Hirasa, Y.-H. Huang, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *Chem. Mater.* 2005, **17**, 2775.

[2] T. Motohashi, B. Raveau, V. Caignaert, V. Pralong, M. Hervieu, D. Pelloquin, and A. Maignan, *Chem. Mater.* 2005, **17**, 6256.

[3] M. Saito, K. Arai, N. Uekusa, N. Tominaga, and T. Motohashi, *in preparation*.

[4] S.-K. Sun, T. Motohashi, Y. Masubuchi, and S. Kikkawa, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014, **34**, 4451.

■ 研究紹介

特殊なフォノンと複合アニオン化を利用した物性開拓の試み

公募研究A02 大阪府立大学 石井 悠衣

電子のもつ3つの側面—スピン、電荷、軌道—の秩序相と、その抑制によって現れる量子臨界点(QCP)近傍での非従来型超伝導は、凝縮系物理の主要テーマとして注目を浴び、現在も活発な研究が続けられている。絶対零度での相転移では、量子揺らぎがその駆動力であり、QCP近傍の超伝導相は、スピンや電荷などの揺らぎに伴ってそれらが出現するというシンプルな描像を我々に示している。一方で、固体中のもう1つの重要な量子であるフォノンの“揺らぎ”とは何を指すのかに注目した研究は少数である。

スピンや電荷の秩序化が磁気転移やCDW転移などに対応するのに対し、フォノンの秩序化は構造相転移に対応する。本研究では、充填トリジマイト型酸化物 BaAl_2O_4 の構造相転移と、その抑制によって生じる「構造揺らぎ」に注目して研究を行ってきた^[1-4]。この物質では、ソフトモード(低エネルギーフォノン)の凝縮を伴う構造相転移が、元素置換によって抑制された結果、構造不安定性が解消されない構造的に揺らいだ状態が、広い組成範囲で出現する。放射光粉末X線回折による構造解析の結果からは、これらの組成では少なくとも15Kまで構造相転移が起こらない。つまり、ソフトモードの秩序化が絶対零度付近まで抑制された領域での、フォノンの挙動を調べる格好の舞台となっており、最近急速に関心が高まっている、ペロブスカイト型酸化物強誘電体で見られる量子常誘電性^[5]とも、何らかの共通点を見いだせるのではないかと期待している。

本新学術領域においては、こうした構造揺らぎを示す物質に対し、複合アニオン化を利用することで、構造の量子臨界性と電気伝導性を併せ持つ、新規化合物の創製を目指している。複合アニオン化に関してはまだ道半ばだが、本稿では、 BaAl_2O_4 の示す特殊な構造相転移^[1]について紹介する。

BaAl_2O_4 は、 AlO_4 が頂点共有により連結したネットワーク構造を有す、 $T_c = 450\text{K}$ の間接型強誘電体である。高温相の空間群は $P6_322$ であり、図1(a)挿入図に示すように、 AlO_4 が c 軸方向に真っ直ぐ連結している。この AlO_4 の連結角度は T_c で折れ曲がり、 $2a \times 2b \times c$ の低温相(空間群 $P6_3$)に構造相転移する。同時にBaイオンがわずかにシフトすることで、強誘電性が発現する。

第一原理計算によりフォノン分散を調べると、図2(a)中に矢印で示すように、青、赤、黒太線で示した3つの音響モードのうちの1つが Γ -A, K, M で虚数周波数を示していることがわかる。つまり、この物質は3つの構造不安定性をもつ。これらのうち Γ -A の構造不安定性はK, M に比べて小さい。一方で、K, M での

構造不安定性は拮抗している。原子変位ベクトルの解析によると、後者2つのモードの既約表現はそれぞれ K_2 , M_2 である。酸素原子の変位に関し、2つのモードは、挿入図右に示すような共通の原子変位パターンを持つ。すなわち、 AlO_4 四面体を c 軸方向に連結する酸素(O1)は xy 面内を周回し、面内の3つの酸素(O2)は、主に z 方向に振動する。四面体中央のAl原子の変位は非常に小さい。2つのモードの違いは、主にこれらの酸素原子の変位のタイミングによって生じている。図2(b),(c)は、それぞれのモードにおいて、酸素原子が最も近づくときの原子変位の様子を示し

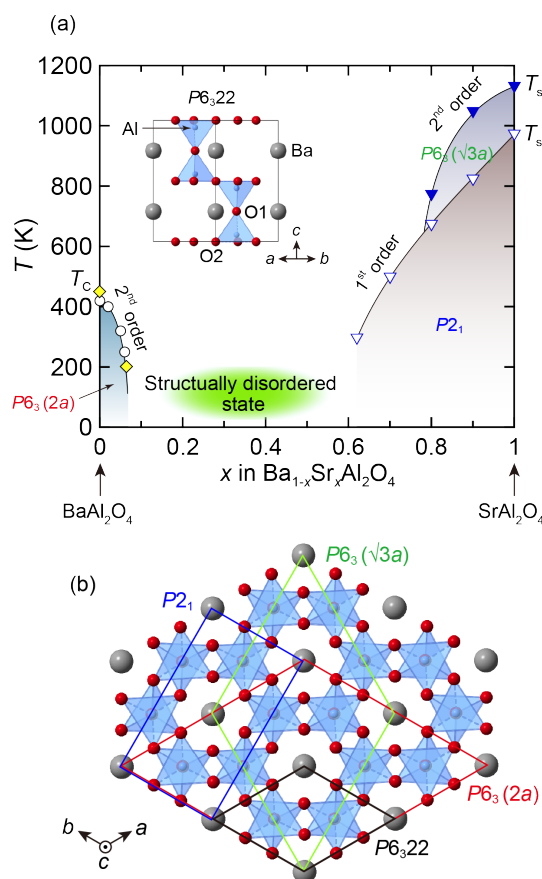


図1 (a) BaAl_2O_4 の相図。白丸は放射光粉末X線回折, 黄色ダイヤは放射光単結晶X線回折により求めた T_c を示す。青三角、白抜き三角は、それぞれ粉末X線回折(Cu K α)により求めた構造相転移温度(T_{s1} および T_{s2})。 (b) 高温相($P6_322$)と、構造相転移によって生じる中間相・低温相の単位胞の関係。

ている。K₂モードではM₂モードよりAlO₄四面体の歪みが大きく、O1とO2原子が接近している。すなわち、これら2つのモードは、力の定数を考えると図2(a)に示されるように同程度の不安定性を示すが、K₂モードではM₂モードに比べ、O原子同士のクーロン反発力がより大きくなっている。このため、最終的にはM₂モードが凝縮し、*a*, *b*方向に2倍の大きさの単位胞をもった低温相(P6₃, 2*a*構造)に構造相転移する。

フォノンの観測にはX線や中性子非弾性散乱が用いられるのが一般的だが、フォノン周波数が十分低い場合には汎用の電子回折や放射光による単結晶X線回折においても熱散漫散乱として観測される。これらにおいてフォノンは、その散漫散乱が観測されている逆格子点に対応した波数ベクトルを持つ。図3(a)は、BaAl₂O₄の電子回折パターンに見られる特徴的な散漫散乱を示す。通常、フォノンが関与する構造相転移は、1つのフォノンのソフト化を伴う。これを本系にあてはめると、構造相転移はM₂モードの凝縮によって起こるので、散漫散乱はM点でのみ観測されることになるが、本系では図3(a)に示すようにK点においても散漫散乱が観測される。特筆すべきは、このK点での散漫散

乱強度が、M点での散漫散乱強度と同様の温度依存性を示す点である。すなわち、T_cでの散漫散乱の発散的な増大が、M点、K点ともに観測される(図3(c,d))。散乱強度はフォノン周波数の自乗に反比例するため、この散乱強度の発散的な増大は、2つのモードがT_cでともにソフト化していることを意味する。本物質のように2つのモードが同時にソフト化する物質はこれまで知られていない。

BaAl₂O₄が複数の構造不安定性を示す要因は、隙間の多い骨格構造にあると考えられる。つまり、AlO₄四面体が骨格構造を作るこの結晶構造において、Ba原子と周囲の原子(AlやO)との軌道同士の相互作用は小さい。このことが、AlO₄のフレキシブルな振動を可能にし、複数の構造不安定性を生じる要因となっていると考えられる。同程度の構造不安定性を有すK₂モードとM₂モードは、T_cで同時にソフト化するものの、AlO₄四面体の大きな歪みを伴うK₂モードは凝縮できない。その結果、M₂モードが最終的に凝縮し、構造相転移が起こる。

以上のように、本稿では、間接型強誘電体BaAl₂O₄において、

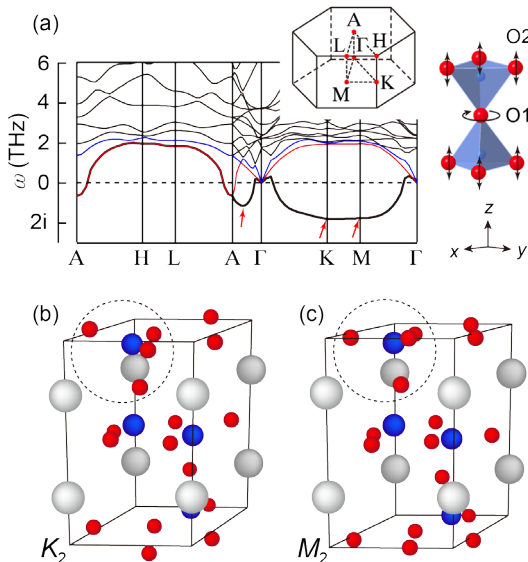


図2 (a)第一原理計算によって求めたBaAl₂O₄ (P6₃22)のフォノン分散。挿入図は第一ブリルアン・ゾーン、右挿入図は、AlO₄四面体の原子変位パターンの模式図を示す。(b)K₂モード、(c)M₂モードにおいて、O原子が最も近づくときの原子変位の様子。

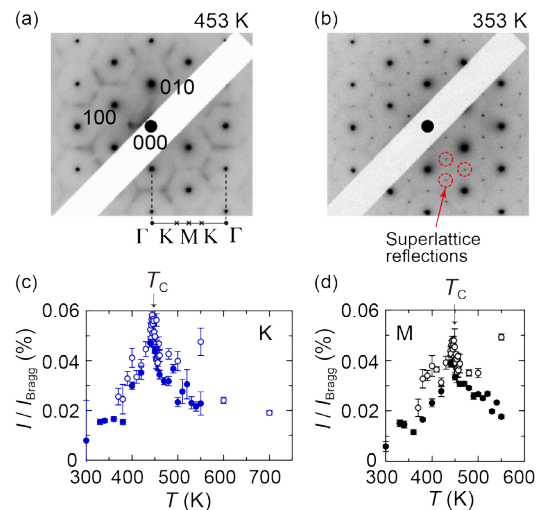


図3 (a)453 K, (b)353 KにおけるBaAl₂O₄の電子回折パターン([001]入射)。(a)では、K, M点に散漫散乱が見られている。T_c以下でM₂モードは凝縮し、(b)に示すように超格子反射として発達する。(c)K点、(d)M点での散漫散乱強度の温度依存性。放射光を用いた単結晶X線回折(SPring-8, BL02B1, 25 keV)により調べた。

2つのフォノンモードが T_c で同時にソフト化するという、他に類を見ない構造相転移が見られることを紹介した。それでは、 K_2 モードはただ衰退するだけなのだろうか？ また、図1(a)の相図に戻って考えると、構造相転移が抑制された領域(図1(a)の緑で示した領域)は、これらの構造不安定性を抱えたままの状態になっており、冒頭に挙げた量子常誘電性との関連性が潜んでいるように思われる。特徴的なフォノンを利用した物質研究はこれ

まで限定的ではあるが、逆に未知の開拓領域が多く残されているとも言える。共同研究を通して様々な先生方の知恵を拝借しながら、現在、そうした化合物を広く視野に入れて複合アニオン化を進めているところであり、引き続き特徴的なフォノンが主役となるような物性開拓を進めていきたいと考えている。

-
- [1] Y. Ishii *et al.*, *Phys. Rev. B* **93** (2016) 134108.
 - [2] Y. Ishii *et al.*, *Sci. Rep.* **6** (2016) 10154.
 - [3] S. Kawaguchi, Y. Ishii *et al.*, *Phys. Rev. B* **94** (2016) 054117.
 - [4] Y. Ishii *et al.*, *Phys. Rev. B* **94** (2016) 184106.
 - [5] C.W. Rischau *et al.*, *Nat. Phys.* **13** (2017) 643.

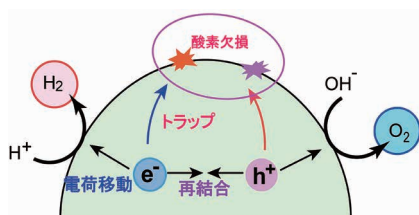
■ 研究紹介

複合アニオン型光触媒の光励起ダイナミクス

公募研究A02 豊田工業大学 山方 啓

【研究目的】

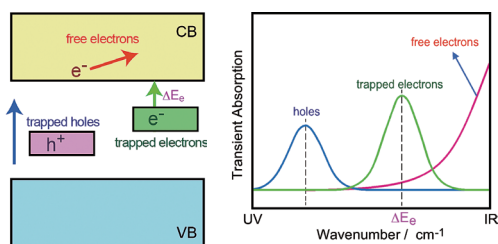
近年、金属酸化物に窒素や硫黄、ハロゲンなどの異種アニオンを加えて調製した複合アニオン材料が新しい可視光応答型光触媒材料として注目されている。しかし、複合アニオン材料は、酸素欠損などのアニオン欠陥が形成しやすいことが問題である。アニオン欠陥は電子を深くトラップして電子の反応活性を低下させる。そこで、本研究では、窒化条件や前駆体の種類、助触媒の担持によって酸素欠損による電子トラップ準位の深さがどのように変化するかを明らかにすることで、深い欠陥準位を形成しない合成条件の探索に貢献することを目的としている。



複合アニオン型光触媒は酸素欠損が形成されやすい。この酸素欠損は電子を深くトラップする。これが定常反応活性を向上させる上で最大の足かせとなっている。

【時間分解可視近赤外中赤外分光法を用いた光励起キャリアのエネルギー状態】

我々は、アニオン欠陥における光励起キャリアの挙動を調べるために、フェムト秒から秒の時間領域で可視から中赤外領域の時間分解分光測定を行うことができる装置を開発した^[1]。図に示すようにバンドギャップを励起して生成した自由電子はバンド内遷移に帰属される吸収を中赤外域に与える。一方、トラップ電子はトラップ準位から伝導帯への電子遷移に帰属される吸収を可視から近赤外域に与える。また、トラップ正孔は主に可視域に特徴的な吸収を与えることが分かっている。したがって、可視から中



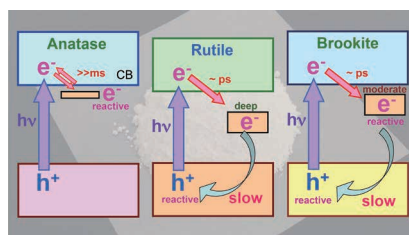
光触媒のバンドギャップを励起して生成した自由電子とトラップ電子、正孔が与える典型的な過渡吸収スペクトル^[1]

赤外域の過渡吸収を同じ条件で測定することで自由電子やトラップ電子、トラップ正孔の減衰過程を独立に調べることができる。さらに、吸収される光のエネルギーから電子トラップ準位の深さを評価することができる。したがって、この分析手法を用いて様々な方法で合成された複合アニオン材料における光励起キャリアの動きを解析することができる。

【測定例1: アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型酸化チタン粉末の違い】

まず、光触媒として最も良く用いられて来たTiO₂のルチルとアナターゼ、ブルッカイトの反応活性が異なるメカニズムを調べた。一般にアナターゼはルチルより高い還元活性を持ち、ルチルはアナターゼより高い酸化活性を有しているが、その原因はよく分かっていなかった。そこで電子と正孔の挙動を調べることで活性が異なる原因を明らかにした^[2]。

時間分解測定の結果、アナターゼの中で励起された自由電子はミリ秒以上の長い寿命を有しているが、ルチルの場合には数ピコ秒で深い欠陥サイトにトラップされることが分かった。深くトラップされた電子は反応活性が低い。したがってアナターゼはルチルより高い活性を有していることが分かった。一方、電子が深くトラップされると動きが遅くなり、正孔と再結合する確率が低下する。その結果、正孔の寿命はアナターゼより、ルチルの方が長いことが分かった。水の酸化のような多電子酸化反応では、光触媒粒子の中に残存する正孔の数が反応活性を支配する。したがってルチルの方がアナターゼより高い酸化活性を示すことが分かった。一方、ブルッカイトはしばしばアナターゼより高い光触媒活性を有することが報告されている。時間分解測定の結果、ルチルと同様ブルッカイトの場合にも光励起電子は数ピコ秒で欠陥にトラップされ、正孔はアナターゼより長い寿命を有することが分かった。しかし、欠陥の深さはルチルほど深くなく、電子は比較的



アナターゼ、ルチル、ブルッカイトTiO₂の電子と正孔の挙動^[2]

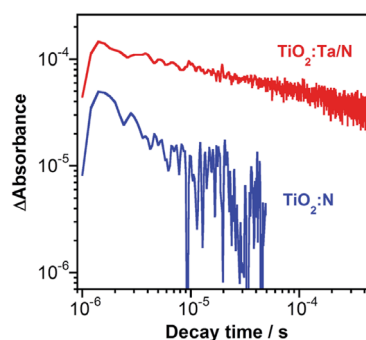
高い還元活性を維持していた。これらの相乗効果によりブルッカイトは高い活性を有することが分かった。

【測定例2: 窒素ドーブルチル型TiO₂の活性向上 (A01計画班・前田との共同研究)】

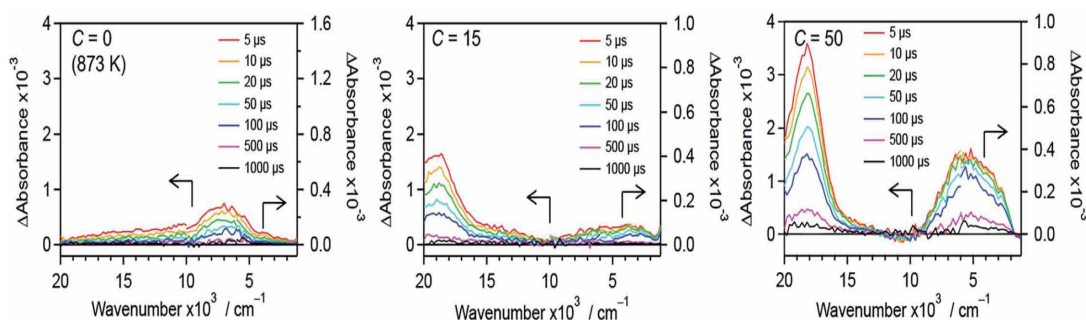
窒素ドーブルチル型酸化チタンは、可視応答型光触媒として良く用いられる材料である。しかし、先に述べたように調製時に酸素欠陥ができやすく、電子の反応活性が低下することが問題であった。実際に、水熱合成法で調製したルチル型酸化チタン粉末をアンモニア気流下773Kで処理し、窒素をドーブすると～530nmまでの可視光を吸収する。しかし、IO³⁻やFe³⁺などの電子アクセプター存在下でも酸素が発生しない。窒素をドーブしていないルチル型酸化チタンは高い酸素生成活性を示すので、これは窒化時に酸素欠陥が生成したためであると考えられる。しかし、前田らは、水熱合成の際にTaをドーブしてから窒化すると、酸素生成活性が劇的に向上することを見いだした。そこで、この活性向上のメカニズムを明らかにするために、時間分解分光観察を行った^[3]。その結果、ルチル型酸化チタンに窒素をドーブした試料では、20000～3000cm⁻¹に強い吸収が出現し、大部分の電子は深くトラップされていることが分かった。しかし、Taを共ドーブした試料では、この深くトラップされた電子の吸収が減少し、代わりに、2000cm⁻¹以下に信号を与える浅いトラップ電子の数が1桁以上増加していることが分かった。浅いトラップ電子は深いトラップ電子よりも反応活性が高い。その結果、電子アクセプター存

在下とはいえ高い定常反応活性を示したと考えられる^[3]。

また、前田らは和光純薬から購入したルチル粉末に、(NH₄)₂TiF₆を混ぜて窒素とフッ素を同時にドーブすると、混合する(NH₄)₂TiF₆をルチル粉末の重量比15% (C=15)の時に活性が最も向上し、それ以上フッ素をドーブすると活性が逆に低下することを見いだした。時間分解測定の結果、フッ素 (C=15) をドーブすると、7000cm⁻¹ 付近に観測される深いトラップ電子の吸収が4000～3000cm⁻¹ にシフトし、電子トラップ準位が浅くなることが分かった。しかし、さらにフッ素をドーブすると (C=50)、これが6000～5000cm⁻¹ にシフトし、トラップ準位が再び深くなることが分かった。すなわち、共ドーブするフッ素の量によって電子トラップ準位が変化することを明らかにした^[4]。



NとTaをドーブした酸化チタンにおける浅いトラップ電子の再結合寿命^[3]



和光純薬のルチル型酸化チタンに窒素をドーブして紫外光レーザーパルス照射して測定した時間分解吸収スペクトル。(a)窒素のみドーブ、(b)窒素とフッ素を共ドーブ((NH₄)₂TiF₆をルチルに対して重量比15%混合)。(c)窒素とフッ素を共ドーブ((NH₄)₂TiF₆をルチルに対して重量比50%混合)^[4]。

- [1] A. Yamakata, M. Kawaguchi, N. Nishimura, T. Minegishi, J. Kubota, K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 23897 (2014).
- [2] A. Yamakata, J. M. Vequizo, H. Matsunaga, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24538-24545 (2015). J. M. Vequizo, H. Matsunaga, T. Ishiku, S. Kamimura, T. Ohno, A. Yamakata, *ACS Catalysis*, **7**, 2644 (2017).
- [3] A. Nakada, S. Nishioka, J. Vequizo, K. Muraoka, T. Kanazawa, A. Yamakata, S. Nozawa, H. Kumagai, S. Adachi, O. Ishitani, K. Maeda, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 11710 (2017).
- [4] A. Miyoshi, J. Vequizo, S. Nishioka, Y. Kato, M. Yamamoto, S. Yamashita, T. Yokoi, A. Iwase, S. Nozawa, A. Yamakata, T. Yoshida, K. Kimoto, A. Kudo, and K. Maeda, *Sustainable Energy Fuels*, **2**, 2025 (2018).

梯子型鉄系化合物における複合アニオン化の効果

公募研究A03 東北大学理学研究科 青山 拓也

2008年に報告された鉄系超伝導体は、水素化物超伝導体、銅酸化物超伝導体に次いで高い超伝導転移温度を示す物質群である^[1]。銅酸化物超伝導体が基本的には酸素のみをアニオンとして含む一方で、鉄系超伝導体はニクトゲン・カルコゲン・ハロゲンの広いアニオン種において超伝導が観測されていることが特徴である。電子状態としては銅酸化物超伝導体が単一軌道Mott絶縁体である一方で、鉄系超伝導体は複数の軌道がFermi面にかかる(半)金属である。そのため超伝導性の起源として磁気揺らぎだけでなく軌道揺らぎ・電荷揺らぎの寄与について議論されている。超伝導性の起源を解明するためには局所的な電子構造だけでなく、伝導面の次元性に関する研究が重要である。例えば、多くの物質が二次元正方格子である銅酸化物超伝導体において、梯子型構造を持つ $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は圧力印加によるサイト間電荷移動に起因した超伝導転移を示し、銅酸化物における超伝導発現機構の解明の一助となっている^[2]。そこで鉄系化合物においても同様のアプローチに向けた物質探索が行われた結果、 AFe_2X_3 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Cs}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) で表される物質群が二本足の梯子構造を持つことが指摘された(図1(a))。多くの鉄系化合物が金属であるのに対して、 AFe_2X_3 はその低次元性を反映しMott絶縁体であることが特徴である。さらには BaFe_2S_3 および BaFe_2Se_3 においてこれまでに圧力印加による超伝導転移が観測されており、これらは鉄系化合物にも関わらずMott絶縁体近傍の超伝導であることから鉄系超伝導体と銅酸化物超伝導体をまたぐ特性を示す重要な物質である^[3-5]。

今回はそのような背景のもとで BaFe_2S_3 および BaFe_2Se_3 の

磁気構造の違いに着目して行なった研究について紹介する。 BaFe_2S_3 は多くの鉄系超伝導体と同様に低温でストライプ型の反強磁性構造を示すのに対して、 BaFe_2Se_3 においてはより対称性の低いブロック型の反強磁性構造が現れることが当領域公募A02班の南部らによって報告されている^[6](図1(b))。そこで低対称な磁気構造が結晶に及ぼす影響を光の第二高調波発生(2H)の測定を用いて調べたところ、 BaFe_2Se_3 においては結晶の空間反転対称性が破れており、さらに強誘電体と同じクラスまで低対称になっていることがわかった^[7]。空間反転対称性の有無がS/Seのアニオン種に起因していることが強く示唆されるため、複合アニオン化することで空間反転対称性の有無に起因する物性を連続的に研究することができると期待できる。磁気秩序と空間反転対称性の破れはこれまで主に磁性絶縁体であるマルチフェロイクス物質で盛んな研究が行われてきた対象であり、ここでは空間反転対称性の破れに起因した物性を磁場で制御することができることから機能性材料として注目されている^[8]。本研究の対象である BaFe_2X_3 はそれらとは数桁電気抵抗率が低いいため、マルチフェロイクス研究を極性伝導体に拡張していくための良い研究対象である。これまでの BaFe_2X_3 における複合アニオン化研究の結果として① $\text{BaFe}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ の全組成領域で単結晶が得られること、② $x = 0.8$ 付近に組成相境界が存在すること、③粉末中性子回折実験によって低温の磁気秩序は組成相境界まで母相側の磁気秩序を保っていることが明らかになった(図1(c))。今後は複合アニオン化した試料における圧力誘起超伝導の研究を行う。

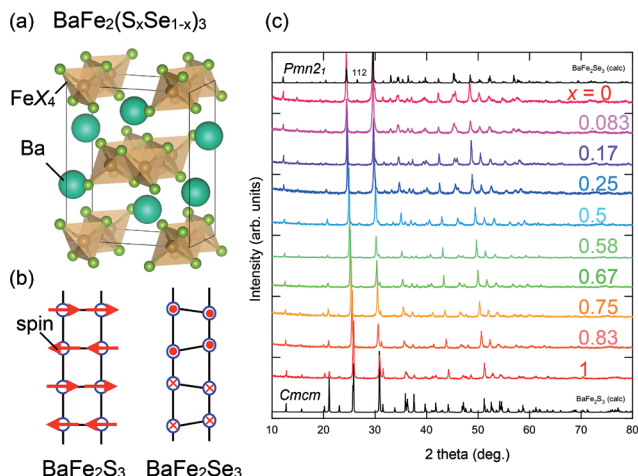


図1 (a)梯子型鉄系化合物 AFe_2X_3 の結晶構造。(b) BaFe_2S_3 および BaFe_2Se_3 における擬一次元梯子上の磁気構造。(c) $\text{BaFe}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ の粉末X線回折プロファイル。構造相転移に伴う超格子反射112が $x = 0.8$ 付近で消失する。

次に、圧力下基礎物性測定に向けて当グループで整備を進めているダイヤモンドアンビルセル(DAC)を紹介する。DACは1950年にA.W.LawsonとT. Tangによってその原型が開発された対向アンビル型高圧装置である^[9]。超硬材料であるダイヤモンドをアンビル材料として使うことで、それまで数GPa程度に限られていた発生圧力領域が飛躍的に向上したことに加え、ダイヤモンドが広い波長領域で透明であるため光学測定が可能であることから地球物理や固体物理の分野でその利用が広がっている^[10]。DACの欠点是对向アンビル型であることで固体媒体を用いた加压では圧力媒体の圧縮率の異方性が軸性圧力として試料に伝わってしまうこと、および試料空間が小さいため測定可能な物理量が限られることである。そこで当グループでは数100GPaの超高圧発生ではなく20GPa程度を発生圧力の上限とする代わりに、気体や液体の圧力媒体を使用することで静水圧に近い環境で実験を行うこと、および電気抵抗や交流伝導度・比熱・電気分極・帯磁率など複数の物理量の精密測定を広い温度磁場領域で行うことを目指して実験を行なっている(図2に誘電率・電気分極・交流法による比熱の磁場中測定が可能なサンプリングを行った例を示した)^[11]。

本稿では現在進めている梯子型鉄系化合物に関する研究とダイヤモンドアンビルセルを用いた圧力下物性測定技術の紹介を行なった。今後は複合アニオン化した試料における圧力下超伝導相の探索とその空間反転対称性の破れとの関係を明らかにす

るべく研究を進める。圧力印加は物質に化学的な乱れを導入することなく原子間距離を制御することができることから、複合アニオン化による配位子場の対称性の低下やcis-trans自由度に起因する物性を連続的に追跡することができる重要なアプローチである。ダイヤモンドアンビルセルを用いた圧力発生技術を通じて複合アニオン研究の領域に貢献していきたい。

上記内容は今泉聖司氏(東北大)、三宅厚志博士、山内徹博士(東大)、木村剛教授(東大)、清水克哉教授(阪大)、高橋博樹教授(日大)、南部雄亮准教授、松原正和准教授、大串研也教授(東北大)各氏との共同研究で行ったものです。

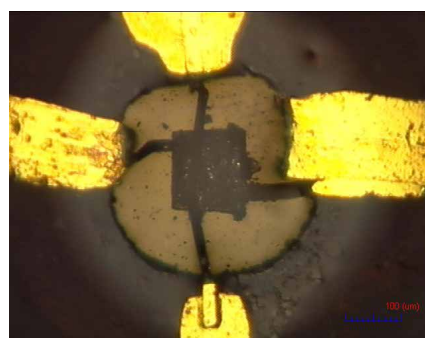


図2 ダイヤモンドアンビルセルにおける高圧発生試料空間

-
- [1] Y. Kamihara, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
 - [2] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, and K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2764 (1996).
 - [3] H. Takahashi, *et al., Nat. Mater.* **14**, 1008 (2015).
 - [4] T. Yamauchi, Y. Hirata, Y. Ueda, and K. Ohgushi, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 246402 (2015).
 - [5] J. Ying, *et al., Phys. Rev. B* **95**, 241109 (2017).
 - [6] Y. Nambu, *et al., Phys. Rev. B* **85**, 064413 (2012).
 - [7] T. Aoyama, *et al., submitted* (2018).
 - [8] Y. Tokura, S. Seki, N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys.* **77** 076501 (2014).
 - [9] A. W. Lawson and T. Y. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* **21**, 815 (1950).
 - [10] 例えば Review として A. Jayaraman, *Rev. Sci. Instrum.* **57** 1013 (1986).
 - [11] 青山拓也, 三宅厚志, 清水克哉, 木村剛, *高圧力の科学と技術* **25**, 298 (2015).

複アニオン系無機 / 有機複合体を用いた光機能材料の創生

公募研究A03 新潟大学 由井 樹人

太陽光をはじめとする「光」は、情報とエネルギーという2つの側面を有している。情報という側面では、人体の視覚がその代表例であり、光を用いた新たな表示素子や光通信などの情報分野に広く応用されている。一方、エネルギーの側面も重要であり、太陽光は光合成や太陽電池といった人類にとって非常に重要なエネルギー源となっている。したがって光物理化学反応のより深い理解と制御により、新規かつ有用な情報・エネルギーデバイスの創生が可能となる。熱反応と異なり、光反応では化学種の光吸収により生成する高エネルギーな「光励起状態」が、その反応の起点となる。光励起状態は、ナノ～マイクロ秒という極めて短い時間しか存在できないため、熱力学的には反応が進行するよう設計された反応系でも、実質的には反応が進行しないことが多々ある。例えば、均一溶液中における反応の起点は溶質同士の拡散衝突過程であるが、この過程は最大でも $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の速度定数しか有さない。この拡散速度定数と励起状態の寿命(1ns)を勘案すると、 0.1 mol L^{-1} という極めて高い溶質濃度であっても、励起状態の間に溶質同士が衝突する可能性は1回程度と極めて少なく、これが光反応の効率低下を招く主要因の一つとなっている。一方、光合成や視覚などの生体で行われている光化学反応は、光機能性の分子集団の距離や配置を緻密に制御することで極めて高効率な光反応を実現している。この事実は、人工的な光化学反応系においても、光機能性の分子集団の精密に固定化することが極めて重要であることを示している。

分子を固定化する手法として、様々な媒体が考案・研究されているが、我々は無機層状化合物およびこれらを単層に剥離した「ナノシート」を用いることを着想し、様々な研究を行ってきた。例えば、表面がアニオンに帯電している「粘土ナノシート」を用いた研究では、粘土層表面のアニオン間距離と吸着分子のカチオン間距離を適合させることで、吸着分子同士が極めて近接的かつ秩序的に配列するにも関わらず、基底状態における吸着分子同士の相互作用がない系を見出している^[1,2]。さらに、粘土表面上に存在する複数アニオン点の特性を利用した分子の高密度・秩序構造を光エネルギー移動反応に応用した。エネルギー供与体分子(D)として4価カチオン性ピレン誘導体、受容体(A)としてRu錯体を用い、粘土表面での光エネルギー移動反応を検討した^[3-5]。DおよびA分子を粘土表面に固定化しD分子を光励起したところ、Dの発光が完全に消光されるとともに(図1)、Aの発光が観測された。さらに物理化学的な速度論解析を適用したところ、見かけの

消光速度定数として $\sim 10^{17} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、すなわち溶液系の限界速度定数の1,000万倍という極めて高い速度定数を得ることに成功した(図2)。この結果は、均一溶液中では実質的に進行しない光反応が複数アニオン表面では進行することを示しており、分子の固定化の効果が顕著に現れた系と考えている。

上記の粘土化合物は、アルミノシリケートを主骨格とする成分で構成されているため、層自身は光活性を全く示さない。一方、層状チタニアに代表される層状酸化物半導体(LMOSs)は、層自身が光触媒特性を示す材料群である。我々は、光機能性分子を

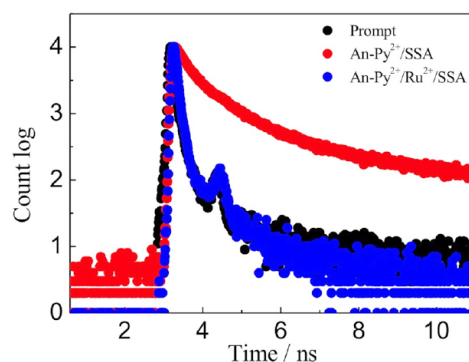


図1 粘土表面におけるDの発光減衰曲線。
(赤)Dのみ、(青)消光剤(A)存在下、(黒)装置応答。
Dの発光が定量的に消光されている。

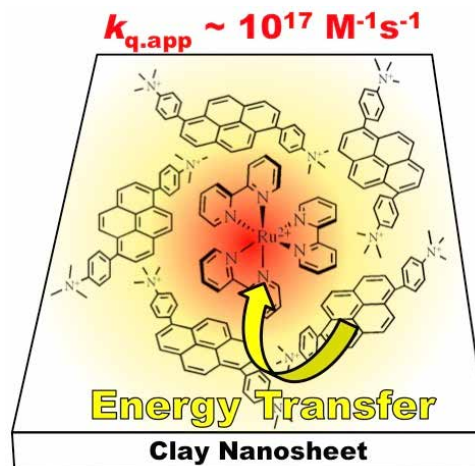


図2 粘土表面における加速されたエネルギー移動反応

LMOSsの層間に導入することで、異なる光機能性化学種を複合化させたハイブリッド系の構築行ってきた。例えば、層状チタニアに電子受容分子を、シリカ細孔体に電子供与分子をそれぞれ導入した積層膜に光照射すると、光誘起電子移動反応と電荷分離状態が生成することを見出した^[6,7]。極めて興味深いことに、この電荷分離状態の寿命は室温・大気下で2.5時間であり、光合成系の電荷分離寿命の1秒に対して著しい長寿命化が達成できた。またアニオン性表面を有するLMOSsの層間に銀イオンを導入し、光照射を行ったところLMOSsの光触媒作用により、銀イオンの還元と金属銀微粒子の生成が認められた(A01班：Asakura, Yinらとの共同研究)^[8]。生成した銀微粒子は、>2300nmという極めて長波長の近赤外領域にまで光学応答を示し、銀系材料でありながらも高い耐久性を示したことから新たな近赤外応答材料としての可能性が考えられる。

層状化合物を用いた分子配列と光化学反応の制御は、これまで層状化合物の二次元的な表面を反応場としていた。しかし、多機能な分子を複数配列制御するには二次元的な配列では限界があり、三次元的な積層構造制御が極めて重要である。我々は、光機能性分子の三次元的な積層を実現する手段として、Layer-by-Layer(LbL)法に着目した。LbLは、高分子性の多価アニオンおよび多価カチオンの溶液に基板を交互に浸漬することで、高分子の単分子膜を積層する手法である。この手法は、積層する分子や順番を変化させることで、任意の分子が三次元的に積層した膜を構築可能な手法である。Sasakiらの研究グループでは、ナノシートとポリマー分子を組み合わせることで、ナノシート積層体の構築を報告している。しかし、これらの研究には依然としてポリマー分子が用いられており、さらに積極的な光機能の探索は行えていない。我々は、層状複水酸化物(LDH)のナノシートと多価アニオン性の分子を組み合わせることで、低分子系の光機能性分子であってもLbL法により積層可能なことを見出した。LbL法により、D分子とA分子交互に積層した膜を作成したところ、LDHを介した三次元積層膜の間でエネルギー移動反応が進行することを見出した^[9]。さらに、LbL法の特徴である積層構造制御を用いて、DとAの配列や距離を変化させた膜を作成したところ、エネルギー移動反応がDとAの距離に強く支配

されることを見出した。本領域研究では、LbL法による分子の任意積層特性を生かした、三重項消滅機構によるフォトン・アップコンバージョン(PUC)系の創出を行っている。PUCは、低エネルギーの光を高エネルギーの光へと変換する技術であり、太陽光の有効利用の基幹技術の一つとして注目されている。しかし、PUCは最低2回の分子衝突が必要とするため、溶液では限界がある。この点を克服するため、LDHで光機能性アニオンを固定化した複合アニオン型PUC系の構築を行っている。現在、PUCの発光分子として多用されているアニオン性ジフェニルアントラセン(DCDPA)の合成を行いLDHとの積層化に成功している(図3)。作成した複合膜は、良好な発光特性を示したことから(図4)次世代の膜状PUC材料への展開が大いに期待される。

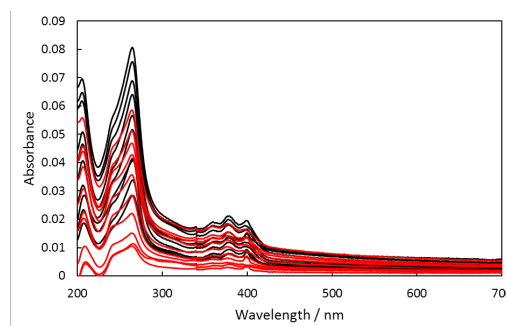
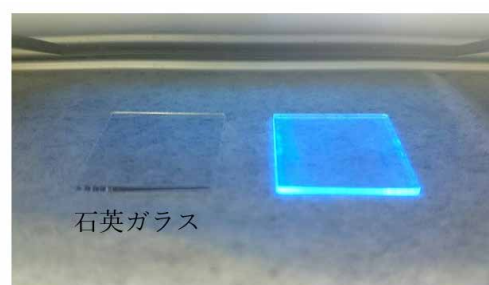


図3 積層に伴うLDH-DCDPAの吸収スペクトル



265nmの光を当てたLDH-DCDPA膜

図4 LDH-DCDPA膜の発光

- [1] S. Takagi, T. Yui, *et al.*, *Langmuir* 2002, **18**, 2265-2272.
- [2] S. Takagi, T. Yui, *et al.*, *Chem. Lett.* 2001, **30**, 128-129.
- [3] T. Yui, *et al.*, *Langmuir*. 2015, **31**, 27-31.
- [4] T. Yui, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2015, **313**, 9-14.
- [5] T. Yui, *et al.*, *Langmuir* 2017, **33**, 3680-3684.
- [6] T. Yui, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2006, **79**, 386-396.
- [7] T. Yui, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2009, **82**, 914-916.
- [8] Y. Asakura, S. Yin, T. Yui, *et al.*, *Global Challenges*. 2018, **2**, 1700105.
- [9] T. Yui, *et al.*, *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2007, **11**, 428-433.

光電気化学水蒸気電解と酸窒化物ナノシートの作製

公募研究A03 熊本大学 伊田 進太郎

光触媒を利用して太陽光と水から水素を得る試みは、クリーンなエネルギー製造技術として期待されている分野の一つである。高効率の光触媒を開発するための材料設計方針としては、高表面積かつ高い結晶性を持つ材料の合成が必要である。その他、再結合や逆反応を防ぐため光酸化・還元サイトを分離することも重要な設計方針の一つである。二次元の結晶構造を持つナノシートは、このような材料設計を実現できる材料の一つである。ナノシートは厚さ1nm程度、四方の大きさが数百nmの広さを持つ表面アモルファス相がない単結晶であるため、光励起したキャリアなどが散乱されにくく、優れた光触媒になり得ると考えられる^[1]。可視光照射下で光触媒として機能させるためには、可視光を吸収できるようなバンド準位を半導体中に形成する必要がある。可視光応答化の手法としては、窒素ドーパなどのアニオンドーパや、酸窒化物などの複合アニオン化が検討されてきた。しかしながら、ナノシートの分野では、特定のサイトに窒素が置換したような、酸窒化物ナノシートのような複合アニオンシートの合成には至っていない。本研究では層状酸窒化物の剥離により可視光に応答する酸窒化物ナノシート光触媒の合成と、ナノシート表面・層間の光誘起プロトン伝導を利用した光電気化学的な水蒸気電解セルを開発し、複合アニオン化により可視光照射下でのナノシートを用いた光水分解のエネルギー変換効率の向上を目標としている。これまでの研究で、N-doped $\text{Sr}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ナノシートの合成と、その光誘起プロトン伝導を利用して、光電気化学的に水蒸気が水の理論分解電圧以下（例えば1.0V）で水素の生成が起こることを確認しており、酸窒化物ナノシートが合成できれば、さらに水分解の光エネルギー変換効率が向上すると期待している。

酸窒化物ナノシートの合成：図1に示すような層状構造をもつ $\text{A}_2\text{AE}_2\text{Ta}_3\text{O}_9\text{N}$ や $\text{AAE}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10-3x/2}\text{N}_x$ (A: アルカリ金属, AE: アルカリ土類金属)の剥離により $\text{AE}_2\text{Ta}_3\text{O}_9\text{N}$, $\text{AE}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10-3x/2}\text{N}_x$ ナノシートの合成を試みている。これまでの研究で層状構造を持つ $\text{CsAE}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ を (AE:Ca, Sr, Ta) アンモニア気流中で熱処理すると N-doped $\text{CsAE}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ が得られることが分かっている。また、この層状体はナノシートまで剥離することが可能であり、可視光を吸収する N-doped 酸窒化物ナノシートの分散溶液を得ることができる。このナノシートの場合、窒素は酸素サイトにドーパされるが、 N^{3-} が O^{2-} サイトに入るため電気的中性条件を保つために、酸素欠陥が形成される必要があり、そのためドーパ量も

酸素に対して2~3%程度と少ない。酸素欠陥を作らず、酸素サイトの一部を完全に窒素で置き換えるためには、窒素の導入量と同じ量のアルカリイオンを層間に挿入させる必要がある。それを実現できる層状構造が上述した $\text{A}_2\text{AE}_2\text{Ta}_3\text{O}_9\text{N}$ である。この層状体の合成は、はじめに層状構造をもつ $\text{AAE}_2\text{M}_3\text{O}_{10}$ (A: アルカリ金属, AE: アルカリ土類金属, M: Nb, Ta) を作製し、その後、過剰のアルカリイオンを加えてアンモニア中で熱処理することで、層状酸窒化物の合成を目指している。これまでの実験で、タンタル系の層状酸化物の場合、単相を得るためには、層状酸化物の層間が Cs イオンであることが好ましいことが分かっているが、 Cs^+ イオンはイオン半径が大きいので、アンモニア窒化の時に電荷補償するための層間へのインターカレーションが起こりにくいことが分かっている。そのため、現在は、Cs イオンをイオン交換しやすい Na や Li に交換した後、アンモニア処理を実施している。これまでの実験で、 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_9\text{N}$ の合成にある程度成功しており、その層状体の剥離を目指している状況である。課題としては、層状体の酸化物層が窒化するとホスト層の電荷密度が増大するため、層状酸窒化物ではプロトン交換や剥離反応が進行しにくくなるため、酸の種類や剥離剤の構造を検討している。

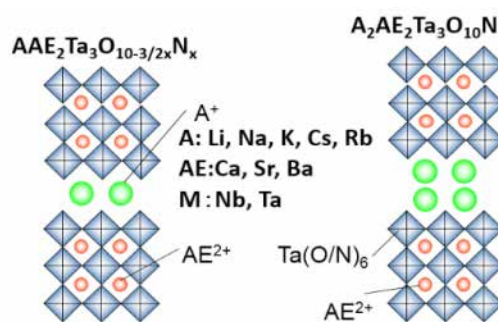


図1 層状酸窒化物の構造

光電気化学水蒸気電解：また、本研究では光電気化学水蒸気電解を目指している。光電気化学水電解は1978年に酸化チタン電極を電解質水溶液中にいれ、紫外線を照射すると水の理論分解電圧(1.23V)以下で水分解が進行することが報告されて以来、現在に至るまで研究が進められている。本研究では電解質水溶液

を使わない新しい光電気化学水蒸気電解を目指している。水溶液を使わない場合、電解質として固体のプロトン伝導体、OH伝導体等を使う必要がある。これを実現させるための材料として、プロトン伝導性を示す光触媒を用いる必要がある。これまでの研究で水分解光触媒の表面では過渡的にプロトンが過剰になることを示唆する実験結果を得ている。伝導帯の下端が水の還元電位よりも浅く、価電子帯上端の位置が水の酸化電位よりも深い位置にバンド構造を持つ半導体に光を照射すると、理論的には水分解が進行する。一般に、酸化物や窒化物では価電子帯の位置は十分に水の酸化電位よりも深い、伝導帯下端の位置は水の還元電位に近い。そのため、水分解光触媒では水素生成用のナノ粒子助触媒が表面に担持されている。そのため、水素生成の助触媒が担持されていない半導体光触媒に4個の光子を吸収したとすると、過渡的に以下の反応が起こり、4個の励起電子と4個のプロトンが生成する。

- ・光吸収によって生成した電子：反応しない $4e^-$
- ・光吸収によって生成した正孔： $2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$

このような光触媒に二つの電極を形成し、この過渡的なプロトンを経路に移動させて水素を生成させ、電子をアノードに移動させると光電気化学水蒸気電解が実現できると考えている。実際、これまでの研究で水分解を達成できるバンド構造を持つ酸化物ナノシートをくし型電極に固定して、Ar雰囲気中で湿度90%以上の環境で、紫外線を照射しながら、1Vの電圧を電極間に印可すると水素が生成することを確認している。また、N-doped $Sr_2Ta_3O_{10}$ ナノシートを用いると、可視光照射下で上記の反応が進行する。図2はそのセルのモデル図と1Vを印加したときの電流値であり、可視光照射下、1.0Vの電圧で電流増加が観察されている。また、1.0V印加時に水素の生成も確認されている状況である。これは先に説明したように、酸化物半導体ナノシート表面で水蒸気の酸化が起こるが、水の還元はこの系では助触媒が担持されていないために、起こりにくい。その結果、過渡的にプロトンが表面に残りこのプロトンが電圧によりPt電極に移動して、水素が発生すると考えている。現在、このよう

な電解システムを用いて光電気化学水蒸気電解のセル構造の最適化と電解効率の向上を目指している。

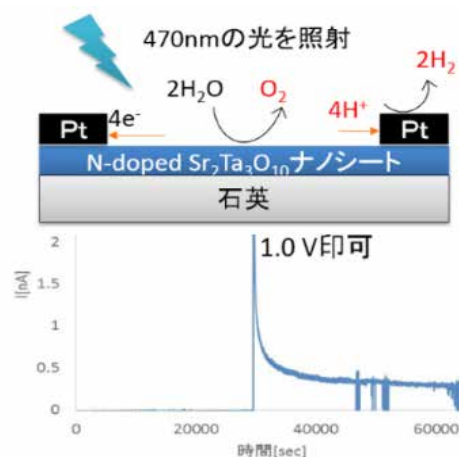


図2 光電気化学水蒸気電解のモデル図とN-doped $Sr_2Ta_3O_{10}$ ナノシートで電解した時の電流-時間特性

領域内の共同研究

- ・光触媒水素生成サイトのヒドリド種：チタニアナノシートにRhをドーピングするとそのロジウムサイトは光触媒の水素生成サイトとして機能することがこれまでの研究で分かっていた^[2]。このナノシート光触媒を用いて、光触媒の水素生成サイトでどのような反応中間体が存在するか調査したところ、ロジウム-水素結合からなるヒドリド種が存在することが分かった^[3]。(A03連携 石原達己先生との共同研究)
- ・N-doped $KTiNbO_5$ の光触媒活性：Nb/Tiの比が1よりも大きな $TiNbO_5$ ナノシートと K^+ の再構築で得られた層状構造を持つ $KNbTiO_5$ をアンモニア気流中で窒化処理すると、より多くの窒素を結晶中に含むN-doped $KTiNbO_5$ を作製した。この手法によって得られたN-doped $KTiNbO_5$ は可視光照射下で高い水の酸化(O_2 発生)活性を示した^[4]。(A03計画 前田和彦先生との共同研究)

[1] S. Ida et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, **5**, 2533-2542.
 [2] S. Ida et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2015, **137**, 239-244.
 [3] S. Ida et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 9073-9077.
 [4] K. Maeda et al., *ACS Appl. Energy Mater.* 2018, **1**, 1734-1741.

第4回固体化学&イオニクス（Solid-state & Chemistry: SCI）国際ワークショップ

平成30年6月15日に九州大学稲盛フロンティアセンターにて九州大学 稲盛フロンティアセンター 山崎仁丈教授が主催、新学術領域「複合アニオン化合物の創製と新機能」が共催する第4回固体化学&イオニクス国際ワークショップ（4th SCI workshop）が開催された。固体化学と固体イオニクスに関する最新の研究トピックスが紹介される国際ワークショップであり、シリーズ4回目となる今回のワークショップではケンブリッジ大学のClare Grey教授、東京大学の山口周教授、東北大学の高村仁教授、ファインセラミックスセンターの桑原彰秀主任研究員らによる招待講演が行われた。

Grey教授は固体NMRの研究では世界的に著名な研究者で、今回のワークショップでは固体酸化物燃料電池の電極

材料 La_2NiO_4 の格子間酸素の解析、リチウムイオン2次電池材料の負極におけるSEIの分析やデンドライト成長の検出、Na系蓄電池の新規電極材料について第一原理計算とNMRの協働による構造同定に関して非常に興味深い発表を行った。山口周教授は遷移金属酸化物の表面と酸素分子の吸着反応機構に関してスピン軌道相互作用の観点から実験と計算を用いて議論を行い、高村仁教授と桑原彰秀主任研究員はプロトン伝導性を有するアクセプター添加 BaZrO_3 の欠陥構造、特にプロトン(もしくは酸素空孔)とドーパントの束縛状態に関して第一原理計算による解析結果を発表した。奇しくも、全ての講演で第一原理計算による理論解析と実験が融合した研究内容であり、近年の材料科学研究における潮流を実感できる有意義なワークショップであった。



(左上)講演中のGrey教授、(右上)ワークショップ会場、(下)参加者の集合写真

(文責：A02 JFCC 桑原 彰秀)

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

平成30年8月8日から12日、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、東北大学片平キャンパスさくらホールで開催された。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年は仙台で行われた。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国際会議は世界中の32ヶ国・地域より約200名(国外から112名)の研究者が集まり、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眞人教授(A01計画班)及び大阪大学今中信人教授(A03公募)がKeynote講演を行い、他にも多数の講演も行われた。尚、A01班連携研究者東北大学朝倉裕介助教は早稲田大学で取得された博士学位の研究で、ISHA会長のProf. Richard E. Riman(U.S.A.)より、The ISHA 2018 Best Ph.D. Thesis Awardが授与された。次回ISHA2020国際会議は2020年8月メキシコカンクンで開かれることが決定され、今後も様々な会議で複合アニオンを国内外に発信し、益々領域が発展していくことが期待されます。



ISHA2018集合写真及び受賞式の様子

(文責：A01 東北大学 殷 澍)

複合アニオン新学術領域 第四回若手スクール

平成30年8月27日(月)に北陸先端科学技術大学院大学(JAIST)にて、新学術領域『複合アニオン化合物の創製と新機能』の第四回若手スクールが開催されました。今回は参加者数が学生52名を含む70名と過去最大規模でした。スクールは二部構成で、前半に講演会(招待講演と学生講演)が、後半に研究討論会(ポスター発表とポスター発表でのディスカッションを基にした共同研究企画)が行われました。夜の懇親会では交流はもちろん、引き続き研究に関する討論が行われ、ポスター発表最優秀・優秀賞にそれぞれ1名と4名、研究企画賞に5名を選出し表彰しました。

スクールは世話人の野田(A02)の挨拶で始まり、前半の講演会は招待講演として阿部先生(A03)が「可視光水分解のための新規複合アニオン型光触媒の開発」と題して、可視光領域での水分解光触媒の開発の背景と実際について様々なエピソードを交え面白くご講演くださいました。今回の招待講演は前回のスクールでアンケートを取ったところ、機能性材料について知りたい、という回答が最も多かったため、阿部先生にお願いし実現しました。なお講演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る予定です。質疑応答の後、学生講演としてA03八島Gの白岩さん(D3)が「層状ペロブスカイト型酸塩化物と酸化物の結晶構造解析」と題して発表を行いました。白岩さんは直近のポスター発表最優秀賞を受賞されており、今回の学生講演に選定されました。回折手法を用いた構造・電子状態解析の研究がわかりやすく発表されました。

休憩を挟んで後半の研究討論会が行われました。まず簡単に研究討論会のコンセプトについて説明させていただきます。研究討論会は若手が能動的に発表とディスカッションを行い若手同士の横の繋がりを作るとともに、その活動を通して共同研究を立案してもらい、最終的には領域でバックアップして実際に共同研究をしてもらおう、というコンセプトで企画しました。

今回は発表とディスカッションの場としてポスター発表会を選びました。ポスター発表は発表者と質問者、そして質問者和其他の質問者との間も近く、ディスカッションに花が開きやすい発表形式です。また、ポスター発表は修士課程に限定しました。というのは、これまでのポスター発表では発表と後述の研究企画を同じ人が行



講演中の阿部先生(上)と白岩さん(下)。

っていましたが、時間がなかったり負担が大きかったりしていました。さらに修士課程の学生さんは将来研究を企画する立場になるか不透明であり、発表そのものの経験がない方も少なくありません。今回は教員も多く参加しており、コメントをいただきやすい環境にあります。一方、将来必ずや研究立案を行うことになろうであろう博士課程・ポスドクには、ポスター発表でのディスカッションを基にして新しい共同研究を企画・立案してもらいました。新しく面白く自分達以外には誰もできない・考えつかない研究企画ができれば最高です。

ポスター発表件数は29件で、事前にA04半ページの要旨を提出してもらい概要集を作成し配布しました。ポスター発表は前半と後半に分けて行い、ところどころJAISTのスパコンの見学ツアーを入れました。白熱するポスター発表とディ

スカッションを縫ってポスター賞の審査も行われました。

ポスター発表会のあとはフリータイムとして共同研究企画を立案する時間を設け、主に共同研究に関するディスカッションをしてもらい、用紙に研究企画案を書いて提出してもらいました。ポスター発表の概要集と研究企画の用紙もウェブに公開予定です。若手スクールの後は領域の公開シンポジウムが同じ会場で開催され、若手スクール参加者もシンポジウムに参加しました。

シンポジウム終了後、宿に移動した懇親会では、最優秀ポスター賞1名と優秀ポスター賞4名、優秀研究企画賞5名を表彰しました(別ページ参照)。若手スクールが若手の知的好奇心を刺激するとともに、若手同士の交流を深めて将来の共同研究の萌芽になることを祈念して筆置きます。



満員の会場(左)とポスター発表会の様子(右)

ポスター賞 受賞者

■ 最優秀賞

● 生方 宏樹（京都大学）

「Chemical Pressure-induced Anion Order-disorder TransiXon in LnHO Enabled by Hydride Size Flexibility」

【受賞コメント】

この度は、このような素晴らしい賞を頂き大変光栄に思います。指導教員の陰山先生、測定にご協力いただいている分子研の小林先生をはじめ、多くの先生方のご指導、ご協力のおかげです。この場を借りて深く感謝申し上げます。ポスター発表では、複合アニオン化合物という同じ研究対象を持ちながら、本当に様々な分野の方の研究を伺うことができ、また多くの質問や指摘を頂けたことで、自身の研究を新たな視点から見つめ直す良い機会となりました。このような場で得られた知識を自分の研究に役立てていきたいと思っています。



■ 優秀賞

● 内村 慶舟（北陸先端科学技術大学院大学）

「第一原理フォノン計算による熱的性質の評価」

【受賞コメント】

優秀ポスター賞を受賞できたこと、大変光栄に思っております。普段研究室にいるときはコンピュータの中に作られた物質を相手に電子状態計算を行っておりますが、複合アニオンに参加してから、実際に合成を行っている方々とお話する機会が増え非常に刺激的な経験をすることが出来ました。今回のポスター賞は指導教員の前園先生や、本郷先生を始め多くの先生方、またディスカッションして下さった皆様のおかげで受賞することが出来ました。より一層研究に邁進する所存です。



● 岡崎 めぐみ（東京工業大学）

「半導体光触媒の第一遷移金属酸化物修飾による可視光利用への応用」

【受賞コメント】

今回優秀ポスター賞をいただきましたこと、大変光栄に思っております。指導教員である前田和彦先生を始めとした多くの先生のご指導・ご協力があったからこそこの受賞であり、この場を借りて深く感謝申し上げます。今後もより一層研究に励んでいきたいと思っています。



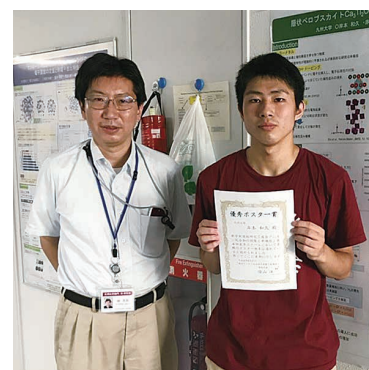
■ 優秀賞

● 岸本 和久（九州大学）

「層状ペロブスカイト $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ への水素化物イオンドーピング」

【受賞コメント】

この度は、優秀ポスター賞を頂くことができ、大変光栄に思います。このような賞を頂いたのも林克郎先生、赤松寛文先生を始めとする多くの先生方のご指導のおかげです。この場を借りて感謝申し上げます。若手スクールでは他研究室の方々からのご指摘や意見を受け、異なる視点から自身の研究を考えるきっかけとなり、非常に有意義な時間になりました。今回得られた知見を活かして、研究の成果を上げられるように精進して参ります。



■ 優秀賞

● 倉持 建汰（東京理科大学・産業技術総合研究所 M1）

「トポケミカル反応による層状イリジウム酸フッ化物の合成と物性」

【受賞コメント】

この度は優秀ポスター賞と研究企画賞という栄えある賞を2つもいただくことができ、大変光栄に思います。このような賞をいただけたのも、荻野先生をはじめとした諸先生方のご指導の賜物です。深く感謝申し上げます。本若手スクールでは、様々な分野の学生及び先生方との議論を通して、様々なことを学ぶことが出来ました。また、それらの議論から共同研究がまとまり、研究を進展させるきっかけが得られました。これらの議論・チャンスを活かして、今後の研究により一層邁進したいと思います。



研究企画賞 受賞者

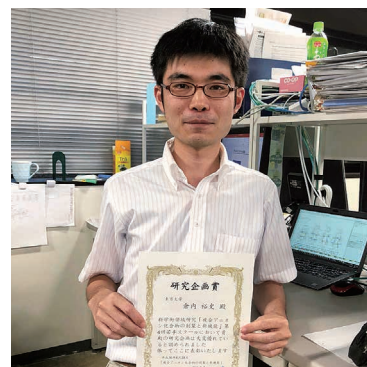
■ 優秀賞

[研究テーマ]

「層状イリジウム酸フッ化物の計算科学と実験の融合による構造決定と物性との相関」

● 倉内 裕史（東京大学）

この度は研究企画賞を頂き、大変光栄です。複合アニオンのミーティング参加はこれで三度目でしたが、一回ごとに他研究室の学生の皆さんとの交流が深まってゆくの
に充実感を覚えておりました。そうした土台の上で、今回の企画が結実したものと考えて
しております。積極的に学生交流の機会を与えてくださった先生方に深く感謝申し上げ
ます。また、快く誘いに乗ってくれた4名の学生さんにもお礼申し上げます。



● 中木 寛之（京都大学）

この度は、研究企画賞を頂き、大変光栄に思います。今回のような会議で様々な分
野の方と議論するという機会は私にとって初めてで、非常に良い経験となりました。
分野の垣根を超えて、合成法や解析法を組み合わせることで、新たな知見が得られ
ることに期待しています。また、日頃から指導していただいている内本先生をはじめ、
研究室のスタッフの皆様がこの場を借りて感謝したいと思います。この賞を励みに、
今後もより一層研究に励みたいと思います。



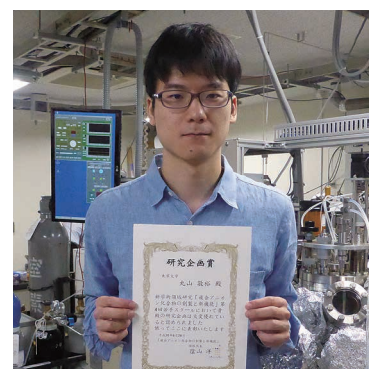
● 内村 慶舟（北陸先端科学技術大学院大学）

研究企画賞を受賞することができ、非常に光栄に思っております。合成を行って
いる方々から提案して頂く問題に対して、我々の行っている電子状態計算の知見がど
のように活かせるかと考えるのは、自分にとって非常に良い刺激であり、自分の行っ
ている計算の持つ可能性に、計算以外の分野の方々から気づかせて頂けるというの
はとても興味深い経験となりました。協力して頂いた皆様にこの場を借りて心からの感謝
を申し上げます。この研究企画を単なる企画で終わらせず、成果として残せるよう努
力する所存です。



● 丸山 敬裕（東京大学）

様々な研究背景を有する同年代の学生の方々と一つの新しい研究を企画したことは、非常に貴重な経験となりました。研究企画賞を頂き大変嬉しく思うと共に、このような機会を設けてくださった関係者の皆様に対して厚く御礼申し上げます。この受賞を励みにして、今後も精力的に研究を行い薄膜研究の観点から有用な知見を生み出し続けていく所存です。



● 倉持 建汰（東京理科大学・産業技術総合研究所 M1）

この度は優秀ポスター賞と研究企画賞という栄えある賞を2つもいただくことができ、大変光栄に思います。このような賞をいただけたのも、荻野先生をはじめとした諸先生方のご指導の賜物です。深く感謝申し上げます。本若手スクールでは、様々な分野の学生及び先生方との議論を通して、様々なことを学ぶことが出来ました。また、それらの議論から共同研究がまとまり、研究を進展させるきっかけが得られました。これらの議論・チャンスを活かして、今後の研究により一層邁進したいと思います。



第4回複合アニオン公開シンポジウム/第5回領域全体会議

平成30年8月27日～29日、北陸先端科学技術大学院大学（JAIST）にて、本新学術領域研究の第4回公開シンポジウム（JAIST 情報社会基盤研究センター後援）、及び、第5回領域全体会議が開催されました。公開シンポジウムは、領域内外から110名以上の参加者があり、会場では立ち見ができるほどの盛況ぶりでした。情報社会基盤研究センター長、並びに、陰山領域代表の挨拶に続き、計画班代表の先生方による口頭発表3件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。今回、本領域公開シンポジウムとしては新しい試みとして、最近注目されている「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が企画され、当該研究分野の著名な先生方をお招きしました。京大・田中功先生による基調講演から始まり、東工大・大場史康先生、及び、名工大・烏山昌幸先生による招待講演へと続き、最後にパネルディスカッション（司会：桑原先生、パネリスト：田中先生、烏山先生、陰山先生、荻野先生、林先生、前田先生）が行われました。この企画が領域内でのMI研究展開の端緒となることを期待しております。領域全



公開シンポジウムにおける
パネルディスカッションの様子

体会議で特筆すべき点として、インパクトの高い共同研究成果が多数報告されました。領域代表のイニシアチブのもと、班内・班間留学制度を活用した若手交流が活性化し、「合成・解析・機能の連携」と「実験と理論の協働」が成功した結果だと考えられます。研究領域躍進の原動力として、領域内連携/協働の重要性を強く印象付ける領域会議でした。



領域内会議における集合写真

（文責：A01 JAIST 本郷研太）

日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム（名古屋工業大学） 「複合イオン化合物の創製と機能」特定セッション開催報告

日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウムが、2018年9月5日(水)～7日(金)の日程で名古屋工業大学において実施された。このシンポジウムにて、本学術領域に関連した特定セッション「複合イオン化合物の創製と機能」が開設された。この特定セッションは、本領域の本橋(A01公募)・上田(A03協力者)・荻野(A01計画)・陰山(A01計画)らがオーガナイザーとして企画・運営したものである。本セッション中の発表数は他セッションとの合同セッションを含めると全特定セッションの中でも最大級であり、基調講演1件と招待講演6件を含む合計42件の研究発表がシンポジウム全期間に渡って行われた。今回のシンポジウムでは、前日の9月4日に会場が巨大台風に襲われ、また9月6日未明には北海道で巨大地震が起こるなど混乱の中での開催であったが、幸いにも講演キャンセルは一件もなく、非常に多くの聴衆に会場へ足を運んで頂いた。当セッションへは毎年多くの講演申込があり、新学術領域研究の設置とともに「複合アニオン化合物」の研究が盛り上がっていることを実感している次第である。

複合イオン化合物(特に複合アニオン化合物)に関する多岐に渡った研究発表が行われた。基調講演として、大阪大学・今中信人先生(A03公募)により「複合アニオン効果を有効活用した新規無機材料の創成」と題したお話を頂いた。イオンセンサについての先駆的な研究や、幾つかの技術的困難を複合アニオン材料により克服したエピソードなどを紹介頂き、当該分野の研究者にとって非常に参考となる内容であった。招待講演として、名古屋大学・長田実先生による

「酸化物ナノシートが拓く新しい複合イオン化合物」、東北大学・小林亮先生(A01協力者)による「複合アニオン化合物蛍光体の開発」、日産アーク・今井英人先生による「自動車の電動化を支える機能性材料：先進エネルギー材料の開発と先端解析」、京都大学・細川三郎先生による「Sr-Fe系複合酸化物の酸素貯蔵能」、物材機構・辻本吉廣博士(A01公募)による「層状酸ハロゲン化物ペロブスカイトを舞台とした配位制御と新規物性の開拓」の研究発表があった。また、合同セッションでは複合イオン化合物セッションからの推薦で、東北大学・折茂慎一先生による「高密度水素化物の材料科学—新学術領域ハイドロジェノミクスへの展開—」の研究発表があった。ここでは各講演の詳細を紹介することはできないが、酸化物を超えた複合アニオン化合物における新展開がいくつも紹介されており、固体化学分野において複合アニオン化合物が不可欠な材料群を形成していることを再認識した。

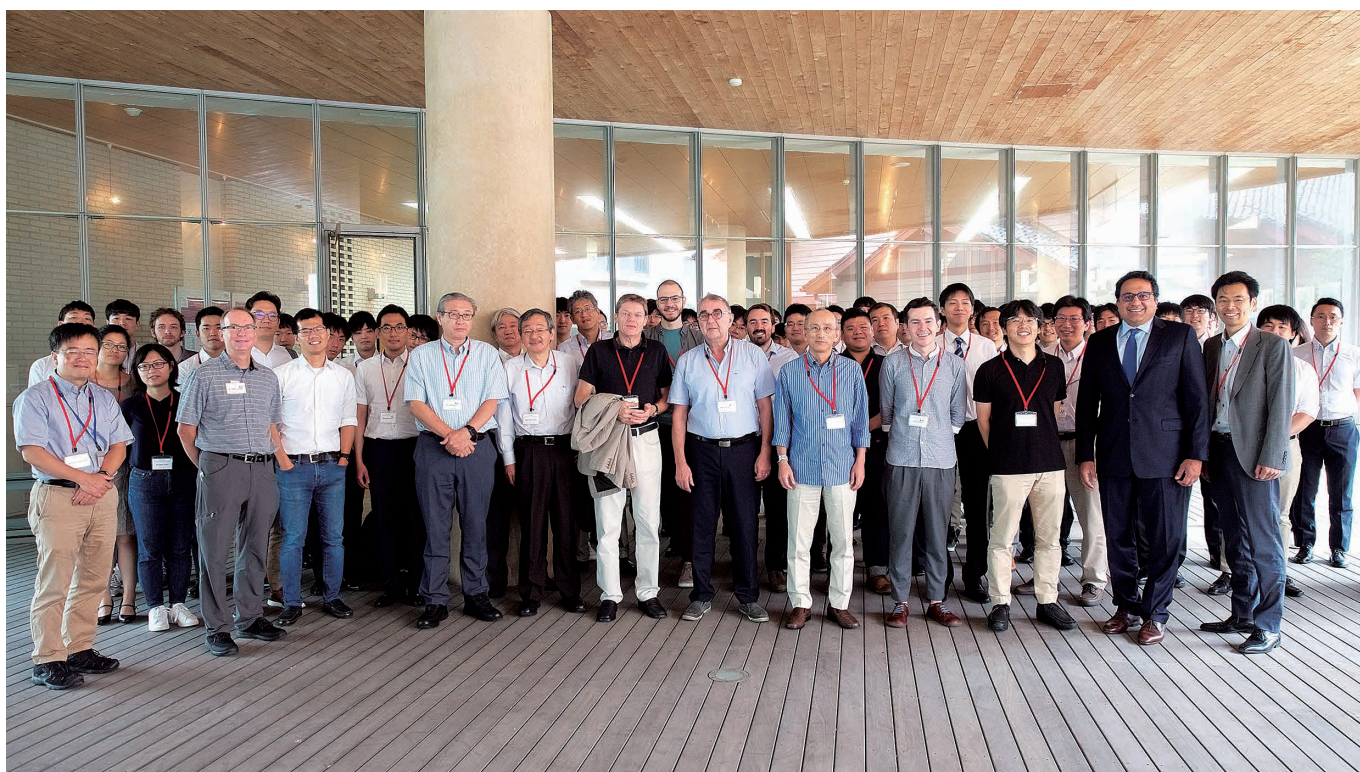
セッション全体を通じて、最新の研究成果に対して熱心な議論が交わされた。印象深かったのは、本領域に所属する研究室の学生からもレベルの高い質問が多くなってきており、若手が着実に成長していることを実感することができた。シンポジウム初日の夜には、ファインセラミックスセンター・加藤丈晴博士や本領域の八島(A02計画)らが主催する「先進的な構造科学と分析技術」セッションとの合同で約40人の関係者が集まり意見交換会が催された。今回のシンポジウムでの交流をきっかけに、複合アニオン化合物の学術形成がさらに加速することを期待したい。

(文責：A01 公募 神奈川大学 本橋 輝樹)

5th Solid-State Chemistry & Ionics Workshop

2018.9.10-13に、福岡市 西新プラザにおいて、5th Solid-State Chemistry & Ionics (SCI5) Workshop が、九州大学の山崎 仁丈 教授と本領域代表の陰山 洋 教授が議長を務め、九州大学 Q-PIT の主催、本領域の共催によって開催されました。5回目となる本ワークショップは、固体化学と固体イオニクスの分野の融合発展を狙い、これまでに、第一回2016.11.16(海外招待講演者 Prof. S. Haile, Caltech, USA)、第二回 2016.12.20(同 Prof. T. Norby, Oslo, Norway)、第三回2017.11.7(同 Prof. H.-I. Yoo, DGIST,

Korea)、第四回2018.7.15(同 Prof. C. Grey, Cambridge, UK) を、九州大学にておおよそ半日程度の規模で開催されてきましたが、今回は、10件の招待講演と41件のポスター講演と規模が拡大され、各招待講演での世界的一流の講演者による各1時間の十分な発表討論時間と、さらに十二分の飲み物とスナックを用意した交流時間を取り、存分に第一級研究の刺激と理解を得られる機会となりました。本領域の学生からの質問も含めて、途切れる事のない討論が印象的なワークショップとなりました。



参加者集合写真

招待講演は、以下の通りです。Prof. J. Maier (Max Plank, Germany)は、固体電解質に関する高度な描写を、Dr. W. Chueh (Stanford, USA)は、イオニクスで重要な粒界・界面の計測・理論について、細野 秀雄 教授(東工大)は、IGZOとエレクトライドなど革新的電子材料に関して、Prof. A. Walsh (Imperial College, UK)は無機有機ハイブリッド系を含めたペロブスカイトを中心とした理論アプローチについて、Prof. G. Jeffrey Snyder (Northwestern, USA)は超イオン伝導体の熱電特性に関する、いずれも第一級の研究(下世話な表現ですが、Nature, Science, NPG 姉妹紙で出版された)に関わる講演が続きました。その後、堂免 一成 教授(東大)は、複合アニオン系を交えた光触媒開発と反応系設計について、Prof. R. Seshadri (UCSB, USA)は、孤立電子対の高度計測と理論について、山口 周 教授(東大、SCI1から全てでご講演をいただいています)は、プロトン伝導体ダイナミクスへのモデル・実験アプローチ、Prof. M. Martin

(Archean, Germany)は、プロトン伝導体輸送特性のモデル計算による理解、広井 善二 教授(東大)から、金属絶縁体相転移およびリチウムイオン伝導に関する講演があり、固体化学と固体イオニクスの分野の交点からの、新学理創造の刺激をもたらす講演が続きました。

ワークショップの最後には、陰山教授と山崎教授から、固体化学と固体イオニクスの分野の融合発を意図したワークショップ実施の経緯と感謝、今後の発展への祈念が述べられました。ポスター賞は、Mr. A. Senocrate (Max Plank)、福井 慧賀 氏(東工大)に授与されました。学生を含め参加者には、国際共同、分野融合、第一級研究、新学理といったキーワードを大いに喚起する機会になったものと思われます。最後になりましたが、運営にご尽力いただきました(本記事の写真と、パンケットでの福岡の名酒もご提供)、九州大学 兵頭 潤次 助教、山崎研の皆様にご感謝申し上げます。



ポスター討論の様子



ポスター賞授与

(文責：A02 九州大学 林 克郎)

ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 第25回材料計算セミナー “VESTAを利用した三次元可視化と粉末構造解析”

平成30年10月23日、24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25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、世界中で広く使われている三次元可視化システムVESTAの開発者である国立科学博物館の門馬綱一博士にVESTAを用いた結晶構造、電子・核密度等の三次元データ、及び結晶外形の可視化についてご講演いただきました。さらに、粉末構造解析システムRIETAN-FP・VENUSの開発者であるJFCCの泉 富士夫博士によってVESTAとRIETAN-FP等との連携による粉末構造解析手法について実習をしていただきました。

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、申込者多数の為、定員を80名まで増やして対応しました。愛知県をはじめ大阪・京都など全国各地から78名が参加しました。参加者の40%を学生が占め、学生・若手研究者の姿が目立つ講演となりました。また、企業からの参加者も30%

程度おり、VESTA・RIETAN-FPが産学に広く普及していることを示す分布となりました。

門馬先生の講習会ではVESTAの基礎的な使い方から、電子密度の可視化、粒界モデルの作成などの発展的な使い方まで各自が自分のPCで実習を行いながら使い方を確認できる講演となっていました。また、泉先生のご講演ではRIETAN-FPのインストール方法から、VESTAによるRIETAN-FP用入力ファイルの作成方法、第22回材料計算セミナーで要望が多かったVESTAによるBond Valence Sumを用いたイオン伝導経路の可視化に関する実習等が行われました。どちらの先生の講演も事前にインストーラーやチュートリアルを配布し、各自が自分のPCにそれらをダウンロードして実習を行う形式をとったことにより、予習・復習しやすい講演となり学生など初心者に取り組みやすい講習となっていました。休憩時間にも両先生のところに質問に行く姿が目立ち、非常に活発な講演となりました。



門馬先生による講演



当日の会場の様子

(文責：A02 JFCC 田口 綾子、桑原 彰秀)

第1回ヒドリドイオニクス研究会（第72回固体イオニクス研究会）

日本固体イオニクス学会の定例研究会(第72回固体イオニクス研究会)として、第1回ヒドリドイオニクス研究会を2018年10月28(日)に自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター(愛知県岡崎市)で開催した。今回は、分子科学研究所の学協会連携研究会の制度を利用し、日本固体イオニクス学会主催、本領域、分子研、新学術領域「ハイドロジェノミクス：高次水素機能による革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成」との共催の形を取らせて頂いた。本研究会は、ヒドリドイオン導電体およびその周辺分野の研究を対象にした議論から固体イオニクスの新たな研究の方向性を見だし、日本発の新たな産学連携分野形成の可能性を模索することを主旨として。今回は、第1回開催ということで、陰山領域代表を始め、ヒドリドに関連した研究で世界をリードする5名の先生方をお招きし、一人当たり60分の講演をして頂いた(次頁プログラム参照)。61名もの参加者(大学・研究所：37名、企業：21名、官庁省：1名、一般：1名)が集まり、大変活発な議論が行われた。

固体中の水素を研究するという共通点がありながらも、これまで一堂に会することが少なかった著名な先生方をお招きしての研究会であったため、議論がどのような方向に進展するか、一公聴者としての大きな期待と世話人としての若干の不安があったが、こちらの想定以上に有意義な意見交換の場になり、第2回以降の継続的な開催を求める声を数多く頂いた。実験・理論共に個々の研究の進展がめざましいだけでなく、ヒドリドを利用したイオン交換反応や触媒反応などの新しい成果も数多く見だされており、固体イオニクス学会として二次電池や燃料電池以外の応用についても本格的に検討すべき段階にあるという印象を受けた。一方、研究会を通して、対象とする物性や機能によって水素の捉え方が異なることが顕在化し、現象の理解や専門用語の定義について分野を超えた学理構築の必要性があると感じた。今後、研究会を継続していくことで相互理解を深めていきたい。また、ヒドリドがイオン導電する過程の水素の価数、触媒表面で生じていると予想されるヒドリドプロトン間の電荷移動をどのように観



研究会集合写真（岡崎コンファレンスセンター正面玄関にて）



研究会の議論の様子（岡崎コンファレンスセンター小会議室にて）

■ 領域ニュース

測し、理解していくかについては、新しい計測手法やデータ同化技術などの情報科学的な手法を取り入れる必要性が指摘された。第2回の研究会では発表件数を増やし、合成、計測、理論の研究者が分野を超えて議論できる場を提供したいと考えている。本領域からの積極的な発表と参加を期待したい。

最後に、休日にも関わらず本研究会にご参加いただいた皆様、また、開催にあたりご尽力いただいた学会事務局および共催となった分子科学研究所と本領域の関係者すべての皆様に感謝申し上げます。

講演プログラム

時 間	講演者	講演題目
10:00 – 10:30		受 付
10:30 – 10:35	川合 眞紀（分子科学研究所 所長）	開会挨拶
10:35 – 11:00	小林 玄器（分子科学研究所）	ヒドリドイオニクス研究会概要説明
11:00 – 12:00	細野 秀雄（東京工業大学）	機能材料中の水素の役割と活用：ヒドリドにフォーカスして
13:00 – 14:00	菅野 了次（東京工業大学）	超イオン導電体の物質探索 銅からリチウム、ヒドリドまで
14:00 – 15:00	陰山 洋（京都大学）	ヒドリドの特徴を活かした物質開発・制御
15:10 – 16:10	常行 真司（東京大学）	物質中の水素は計算機でどう“見える”か？
16:10 – 17:10	銭谷 勇磁（パナソニック株式会社）	ペロブスカイト型酸化物 $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ における特異な伝導物性
17:15 – 17:20	河村 純一（東北大学）	総評・閉会挨拶

（文責：A03 分子科学研究所 小林 玄器）

第37回固体・表面光化学討論会（2018.11.26-11.27(東京)）

A03代表前田(著者)が世話人を務め、2018年11月26日(月)～27日(火)の日程で第37回固体・表面光化学討論会を東京工業大学大岡山キャンパスで開催しました。固体・表面光化学討論会の討論主題は、「無機および有機の固体あるいは表面・界面の関与する光物理化学過程とその応用(光触媒、太陽電池、光伝導、有機ELなど)」で、これらは複合アニオン化合物とも密接な関わりがあります。本討論会では、触媒化学、光化学、物理化学、有機材料化学、ナノ材料化学、錯体化学、電気化学、表面化学など多彩な分野の研究者がひとつの会場に集まり、密な討論を行うことに特徴があります。

今回の討論会では、2日間の合計で口頭発表23件、特別講演1件がありました。今回は本新学術領域の共催という形で開催し、本領域からは著者のグループに加えて、A03

分担内本先生とA03連携阿部先生のグループから研究発表がありました。特別講演は、産業技術総合研究所の佐山和弘先生にお願いし、「光触媒および光電極による水素および有用化学品製造の実用化を目指して」という演題で、光触媒・光電極による最新の研究成果に関する学術的な話題はもちろん、具体的な数値を示しつつ光触媒・光電極を用いた有用物質変換の経済合理性についても解説いただきました。

三連休の直後の開催ということもあってか、例年よりも参加者数がやや少なかったのですが、初日から活発な討論が繰り広げられました。また、討論会主題との合致性も手伝い、複合アニオン研究者のプレゼンスが際立ったように感じました。次回討論会は、2019年11月に宮崎大学にて開催予定です。領域内外から多数の参加をご検討いただけると幸いです。



討論の様子

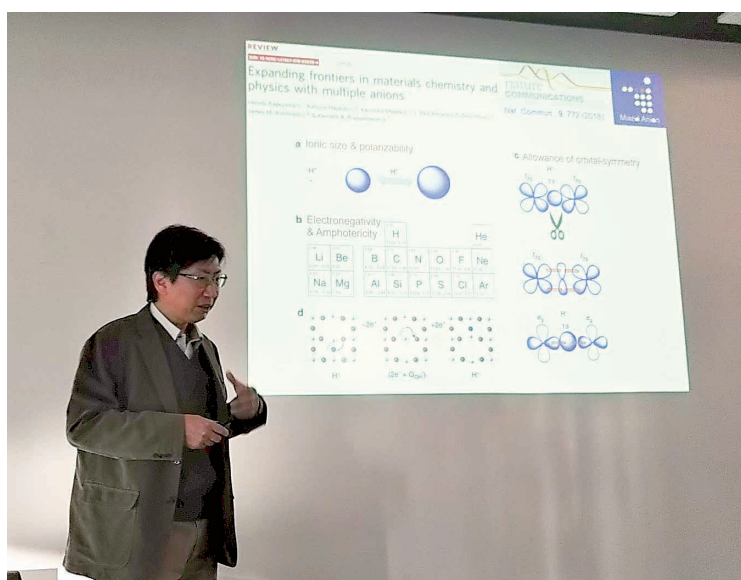
(文責：A03 東京工業大学 前田 和彦)

レクチャーツアー（ドイツ）開催報告

2018年10月22－27日に、南ドイツにて Max Plank Institute for Solid State Research (Stuttgart)のProf. Maierグループおよび、Technische Universität Münchenの Prof. Gasteigerグループを訪れ、複合アニオンレクチャーと研究議論・交流を行った。筆者からの話題提供としては、水素化物イオンドープ酸化物系の内部光化学反応と電子およびプロトン伝導や炭窒化物系ナノ材料に関する講義を、本年出版のKageyama et al., Nat. Commun., 9, 772 (2018)の伝道と絡めて行った。先方からも有機無機ハイブリッド化合物のアニオンの光化学反応に関する詳細な研究経緯と議論に始まり、多数のテーマに関する議論を得る事ができた。また、上記の総説論文も既に参考として新たな研究テーマ策定をされていたことは、執筆の苦勞が報われつつある

と感じられた。両グループともに、今後とも協力して研究を進めて行く事とした。

レクチャーツアーは、本領域代表の肝入りの企画であり、今回初めて、これに沿って短期滞在を行ったが、非常に効果的であると感じた。欧米流のおもてなしは、滞在中の緻密なスケジュール計画を立てる事にある様であり、それなりに大変であったが、アカデミックに集中したインスピレーションに富む充実した時間と、研究グループPIから若手研究者まで広い交流関係が得られる。また今回は、ビールの街ミュンヘンの本場の雰囲気も十分に堪能させていただいた。最後に本領域国際共同支援班に機会を頂きましたことに感謝いたします。



水素の特質を説明中

（文責：A02 九州大学 林 克郎）

レクチャーツアー（ヨルダン）開催報告

ヨルダンの首都アンマン(Amman)にあるヨルダン大学の Professor Mahmoud Al-Hussein(写真左)からの招待で、Ninth Petra School of Physics のKeynote Guest Speaker (Distinguished Invited Speaker)としてヨルダン大学 (University of Jordan)およびIrbid市にあるYarmouk大学において講義(基調講演)を行った。ヨルダンは中東の王国(世襲制)である。本新学術領域の国際活動を行う地域としてもユニークなので、レクチャーツアーとして報告したい。

まず開会式では主催者である Professor Mahmoud Al-Hussein の挨拶の後、ヨルダンの王子 Prince Al-Hassan bin Talal の挨拶があった。その後王子から直接 Distinguished Invited Speaker 一人一人に感謝状の贈呈があった。ヨルダン大学では「Crystal Structure of Oxides and Mixed-Anion Compounds」という題目で酸化物と複合アニオン化合物の結晶構造の基礎について1時間半程度の講義を行った。酸化物や複合アニオン化合物などのセラミックスの定義からリートベルト法など結晶構造解析の基本および最大エントロピー法(MEM)による化学結合やイオン伝導経路の可視化の基礎について講義を行った。また、酸化物イオンと窒化物イオンなどを含む複合アニオン化合物によりバンド構造や物性をコントロールできることを説明し、いくつかの複合アニオン化合物の電子密度解析について解説した。講義の後、数人の学生から研究内容や日本に行って博士課程の学生として留学したいが奨学金はあるかなど熱心な質問があった。しかも質問してきた学生の大半が女性であり、学習意欲および研究意欲の高さに驚かされた。ヨルダン大学での講義の後、他の Distinguished Invited Speaker と共に王宮に招かれて Prince Al-Hassan bin Talal と懇談

した。懇談(お茶)をした中庭のガーデンは手入れが行き届いており素晴らしかった。王子は人柄も良くて国民にも人気があり、帰り際には一人一人と抱き合って別れの挨拶をされた。

翌日はIrbid市にあるYarmouk大学に移動し、「Precise Structure Analysis and New Material Exploration of Oxides and Mixed-Anion Compounds for Oxide-Ion Conductors and Photocatalysts」というアドバンストコースの講義を約1時間行った。複合アニオン化合物ではアニオン種ごとに異なる化学結合を放射光X線回折のMEM解析により理解できることを説明した。他にもイオン伝導経路の可視化や構造に基づいた新物質の設計と探索により発見した新材料と特許取得についても説明した。アパタイト型イオン伝導体の結晶構造とイオン伝導機構では、格子間酸素モデルが信じられてきたが、我々の単結晶中性子回折実験により、Si空孔モデルが正しいことを示した。

講演後、いくつかの共同研究や留学したいという申し出もあり、今後はヨルダンなど中東の国とも、複合アニオン化合物をはじめとする共同研究を行うことができると期待したい。ヨルダンの人たちは日本人をはじめとする外国人にも大変親切であり、今後共同研究や学术交流も信頼してできそうだと思う。ヨルダンでの1週間の後、オランダのアムステルダムに移動して二つの基調講演を行った後、帰国の途に就いた。



(文責：A02 東京工業大学 八島 正知)

レクチャーツアー（ドイツ）開催報告

初年度の英国、二年度のスペインに次いで、今年度はドイツにて11月5日から11月16日に渡ってレクチャーツアーを行った。シュツットガルト、アーヘン、ドレスデン、ダルムシュタットの4都市、5研究機関を訪れ、5回のレクチャーをした。以下に時系列でその概要を感想とともに報告する。

11月5日（月）

関空からフランクフルトを経由してシュツットガルトへ向かった。9月末のタイ出張時に急性腰痛症になり一週間ほど入院していたため、移動にはかなり気を使ったが、大きな問題もなく到着した。空港には、Jürgen Kohler氏（マックスプランク研究所）が迎えにきてくれて、ホテルで夕食をとった。Jürgenは、過去二回のシュツットガルト出張でもお世話になり、京都にも一回お呼びしたことがある。最近のマックスプランクの状況とともに、彼が運営する国際会議や最近の中国の動向について話をした。あいにく翌週に三年に一回の研究所の評価を控えているためどの先生も忙しそうとのことであった。あまりよくないタイミングであったようだ。

11月6日（火）

朝、Jürgen氏が迎えにきてくれ、軽い観光（ポルシェミュージアム）と食事のあと、シュツットガルト大学の化学科を訪問した。何人かの教授と面会したが、Thomas Schleid教授とRainer Niewa教授との会談は非常に印象に残った。Niewa教授とは2009年に少しだけ話したことがあるが、小生は当時窒化物に対して経験がなかったこともあったのか、それほど印象はなかった。しかし、今回はアモノサーマル反応など様々な手法を開発しながら、固体化学のセンスとともにユニークな窒化物を作りだしていることがわかり興奮した。初めてお会いしたSchleid教授の研究は本講演旅行でのもっとも大きなサプライズであった。彼の論文のいくつかはみたことはあったが、非酸化物の複合アニオン化合物に対する圧倒的な研究の質と量に大きな刺激を受けた。物性としての興味は蛍光材料に限られていたが、他の物性への展開の可能性も大いにありと感ぜられ、今後の交流や共同研究の可能性について話し合い、学生を2019年に短期招聘する予定でいる。「Exploring novel functions from mixed-anion compounds」というタイトルの講演をしたあと、Thomasの部屋でウィスキーのテイスティングをしたあと、何人かの先生と食事をとった。来年5月の



Jürgen Kohler 教授



右から、Schleid 教授、Niewa 教授、Song Hak 博士

E-MRSで私とともに複合アニオンのセッション(AMIN3)を運営する組織委員の一人であるYoon Song Hak氏との今後のことについて話し合った。

11月7日 (水)

朝、Jürgenがホテルまで迎えにきてくれ、マックスプランク研究所へ向かった。前回、前々回の滞在では、固体化学の巨匠のArndt Simon所長とMartin Jansen所長がおられたが、二人が去ってから、高木英典先生とBettina Lotschが所長となったのでどのように変わったのか興味があった。両グループのスタッフや学生と個別議論をし、研究室をみせていただいた。磯部さんとは、上田寛研究室時代の同僚であり、久々に時間をとってしゃべることができた。マックスプランクではいつも驚くことであるが、高木グループにも素晴らしい実験装置が数多くあり、うらやましく感じた。高木グループの若手メンバーによる発表をきいた。非常に面白い成果をいろいろとでていることを知って刺激になった。その後、高木先生には夕食をごちそうになった。3年に一度の研究所の評価会の直前であるにもかかわらず時間をとっていろいろなアドバイスをいただけたことに感謝している。



高木英典先生

11月8日 (木)

Simon先生には、私が生まれる前の1967年に書かれた化合物中の負の電荷をもつ水素(ヒドリド)に関する論文をいただいた。この頃からに着眼された研究をされていたことに感銘を受けた。Bettinaからは、ちょうど翌週の評価会議でのプレゼンファイルを使いながら説明を受けた。彼女の講演は何回か聞いたことはあったが、その全体像や方向性がよくわかり、感銘を受けた。JürgenやBettinaと食事をとったあと、「The role of hydride anion in oxides: novel properties induced by H⁻」というタイトルの講演をした。50名を超える人にきていただいてありがたかった。水素の状態に対する示唆に富む指摘を受けた。その後、JürgenにStuttgart駅に送ってもらい、17時頃にシュツットガルトを出てアーヘンに向かった。ドイツといえば、時間に厳しいと思っていたが、電車に関していうと近年いろいろな問題があり、遅れるのが当たり前になったと聞いた。私の場合もKöln駅で寒さのなか(腰痛につき荷物をもって動きたくないで)立ったまま2時間以上も待たされることになった。ホテルについたのは23時であった。

11月9日 (金)

朝、ホテルにアーヘン工科大のRichard Dronskowski教授にきていただき、大学へ向かった。午前中は、Richardとの雑談やボロークラスターに関するセミナーを聞いた。ドイツ語であったが、スライドでなんとなくわかるのでいくつか質問した。その後、昼食をとった後、「Exploring novel functions from mixed-anion compounds」というタイトルの講演をした。彼には、酸ハライド光触媒に関するマーデルング解析の話は是非聞いて欲しかったが、好意的なコメントをと同時に、彼らが開発しているLOBSTAR(“Local Orbital Basis Suite Towards Electronic-structure Recognition”)を使うと色々なことができるというコメントをいただいた。Dronskowski教授には、その後、

アーヘン市街を紹介していただいたあと食事をご馳走になった。2008年にフランスであった国際会議で初めてあり、その後も話す機会があったが、今回は深く話すことができてよかった。酸ハライド光触媒の研究をしているD1の加藤君をアーヘンに派遣する方向で進めている。ちなみに、日本では、評価者の吉川先生や東北大の山根久典先生と長きにわたる交流がある。この8月にはLOBSTARのサマースクールを我々の新学術の企画で、北陸先端大で開催されることが決まっている(前園先生と本郷先生が世話人)。



Dronsowski 教授

11月10日(土)

この日はアーヘンからドレスデンの移動である。今回の旅は地図をみるとやや非効率であるが、会いたい人も皆忙しいため致し方ない。二日前にケルン、アーヘン間の電車でひどい目にあったので、1つ早めの電車に乗った。ケルンでは少し時間の余裕があったため、ケルンの大聖堂を見にいった。二十年前の初めての欧州でみたときは感動したが、今回はあまり何も感じなかった。幸い、ケルンからの電車はどれも遅れることなく時間通りにDresden駅に到着した。駅には安岡弘志先生に迎えにきていただき、食事をご馳走になったあと、マックスプランク研究所内の宿舎についた。

安岡先生は、小生が物性研の助手の時代の所長であり、評価委員の上田寛先生との縁も深い(上田先生の還暦パーティには、安岡先生にサプライズゲストとしてきていただいた)。年に数ヶ月、ドレスデンでNMRの実験をされているそうだ。80歳を超えてまだ現役で実験をされている！

11月11日(日)

唯一の休日である。朝に向かいの安岡先生の部屋で奥様と一緒に朝食をいただいた。奥様は上田先生のことよくご存知で昔話をいろいろと伺った。その後、播磨新学術で滞在中の東大・有馬研の博士課程の学生さんと安岡先生と3人でドレスデンの旧市街地に向かい、安岡先生のガイドで街を紹介していただいた。昼食後、安岡先生と別れ、学生さんと美術館などにいった。美術館の目当ては、天使で有名なラファエロの「システィーナの聖母」である。夕方は、ふたたび安岡先生と一緒に食事をいただいた。



安岡弘志教授

11月12日(月)

安岡先生に実験室をみせていただいたあと、Claudia FelserグループのPeter AdlerやChandra Shekharらと議論した。PeterとChandraは、昨年度、小生の研究室の村上泰斗君がClaudiaの研究室に滞在した際にメスバウアー

や単結晶合成でお世話になった人である。Yuri Grin 所長は、不在であったが、彼のスタッフやポスドクとあった。「The roles of hydride ions in tuning chemical and physical properties」というタイトルの講演のあと、Claudia と一時ほど話した。Leibniz Institute の Martin Valldor 氏とあった。Martin は複合アニオン化合物を沢山作っており、今でも自ら実験しているようだ。彼の複合アニオンに関する論文(例えば、Inorganics 2016, 4(3), 23;)はいつも示唆に富んでいる。その後、Peter に夕食をご馳走になった。

11月13日 (火)

この日も Claudia グループの3名の研究者と話した。世界中から優秀なポスドクが集まるのは羨ましく感じた。ただ、所長が忙しすぎてほとんどコミュニケーションをとれないなど、大グループならではの難しさもあるようだ。その後、Peter に Dresden 駅まで送ってもらい、飛行機で Frankfurt へ、バスで Darmstadt に移動し、ちょうど出張帰りの Oliver Clemens 教授と夕食をとった。Oliver からはちょうど八月の領域会議中「11月上旬に日本にくるついでに京都にいきたい」というメールを読み忘れていたことが最後の滞在地へとつながった。研究能力も性格も優れ、これから良い関係を築ける予感がした。

11月14日 (木)

Darmstadt 工科大学にいき、学生やスタッフと話した後、「New Opportunities in Chemistry and Physics from mixed-anion compounds」というタイトルのセミナーをした。学生の単位にもなる科目なので異分野の学生も大勢いた。Darmstadt 工科大学に着任されたばかりの Anke Weidenkaff 教授とも会うことができた。その後、Oliver に研究室をみせてもらったあと、彼の学生と一緒に食事をした。Olivier は電気化学を使って酸フッ化物などの新規化合物の合成および電極材料としての応用を目指している。



Clemens 教授(左下)と学生さん

11月15日 (金)

朝、ホテルをでてバスでフランクフルト空港へ向かった。普段は飛行機の中でもパソコンで仕事をしているが、疲れていたのでもどほどにして睡眠をとった。もっとゆっくり滞在したいという気持ちがある一方、やはりいろいろな人にあって複合アニオン系を布教したいという気持ちのほうが勝ってしまいどうしてもハードなスケジュールになってしまう。来年度のレクチャーツアーは米国を考えているがどうなるだろうか。

(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 NISTでの中性子実験

A02分担 京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻 山本 隆文

実施場所：アメリカ National Institute of Standards and technology (NIST)

実施期間：2018年6月14日(木)～7月21日(土)

2018年6月14日から約一か月間、国際活動支援の援助を受けて、アメリカのNISTに滞在しました。NISTではCraig Brown博士のもと、約一週間の粉末中性子回折測定実験(装置名:BT1)と約一週間の準弾性散乱測定実験(装置名:DCS)を行いました。BT1での回折実験では、酸水素化物の構造解析用の実験や、磁気回折ピークの測定、酸セレン化物の低温実験など、様々な複合アニオン化合物の実験を行い非常に有意義な測定となりました。DCSの方はヒドリドの拡散を見るために準弾性散乱実験を行いましたが、測定後装置に不備が見つかり、残念ながら測定したデータはすべて意味のないものであったとわかりました。不備は前ユーザの手違いによるものであり、私たちの責任ではなかったため、将来再度測定を行うつもりです。

NISTでの滞在期間中は中性子施設内に専用のデスクを与えてもらい、測定のないときは、解析などデスクワークを行っていました。また、“NCNR Seminar”というNISTの中性子センターで働く研究者内でのセミナーをCraig Brown博士にホストをしていただき、“Structure and properties of

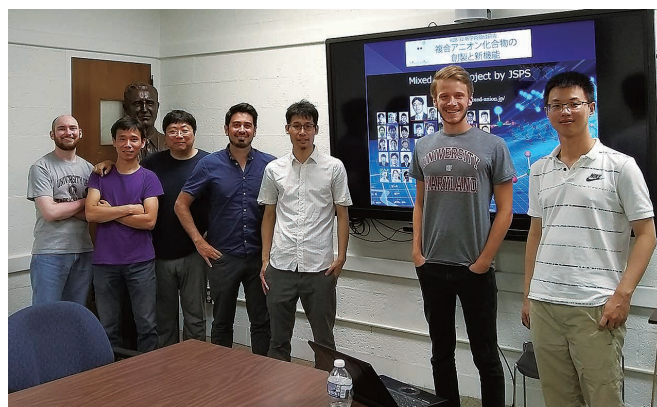
transition metal oxyhydrides”という題目で約一時間のセミナーを行わせていただきました。中性子科学者たちは水素に強い興味を示しており、重水素置換に関する質問などができました。

また7月5日にはワシントンDC近くにあるメリーランド大学のEfrain Rodriguez研究室に訪問して、“Structure and properties of mixed anion compounds”という題目でセミナーを行いました(写真)。トークの合間にも質問してもらうようなラフな形式で行い、2時間近く活発に議論を行いました。Rodriguez研は主にカルコゲナイド化合物に関する研究を行っており、複合アニオンの研究にも強い関心を示していました。

NISTはワシントンDCから車で30分から1時間程度離れたところにあり、交通の便も悪いので、滞在期間中はレンタカーを借りて通勤していました。これまであまり長期間海外に滞在した経験がなかったので、非常に刺激的な一か月になりました。サポートしてくださった複合アニオン新学術領域、並びに陰山洋教授にこの場を借りて感謝申し上げます。



NISTの様子



メリーランド大学でのセミナー

国際活動支援報告－海外体験記

ANSTOにいったい何があるのでしょうか

公募研究A03 東北大学理学研究科 青山 拓也・公募研究A02 東北大学金属材料研究所 南部 雄亮

実験場所：オーストラリア ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation)

出張期間：2018年6月7日(木)～6月10日(日)

緒言。複合アニオン領域では酸窒化物や酸フッ化物など単一試料に複数種のアニオンを含んだ物質を研究のターゲットとしているため、しばしば周期表上で隣り合う軽原子を見分ける必要に迫られる。X線が電子数の二乗に比例した散乱断面積を持つのにに対して中性子の散乱断面積は必ずしも電子数に比例しないため、化学分析では決定できないアニオン元素の位置まで回折実験から決定できることから本領域でも測定プローブとして重要な位置を占めている。今回はそのようなモチベーションに加え、中性子散乱実験のもう一つの特性である磁気構造解析を主題とした実験をおこなった。本稿では班間連携の共同研究として実施したオーストラリアANSTOにおける中性子回折実験について、青山がユーザーから見た中性子回折実験・現地滞在に関する報告、南部が中性子ビーム研究者として見た施設報告を記した。

渡航前。オーストラリアは滞在にビザが必要である。さらに中性子回折実験を行うためには特殊業務従事のためのsubclass 400というクラスのビザが必要であった。申請・入金などの手続きはすべてweb上で行うことができ、所属組織のIDカード・金融機関が発行したbank statementを送付後、2週間程度で発行された。諸々の渡航手続きの認可を待つ間は試料作りである。中性子散乱には数グラム級の試料が必要であるため、普段行っている試料合成の条件を調整して大量生産する必要がある。単に仕込み量を増やせば作業は楽であるが、元の条件がそのまま適用できず多くの不純物が現れてしまった。手間はかかるが必要量が得られるまで少量バッチの合成を繰り返して最後に混ぜる、という方法が結局のところ近道であった。

出発。ANSTOはオーストラリアにある研究組織であり、

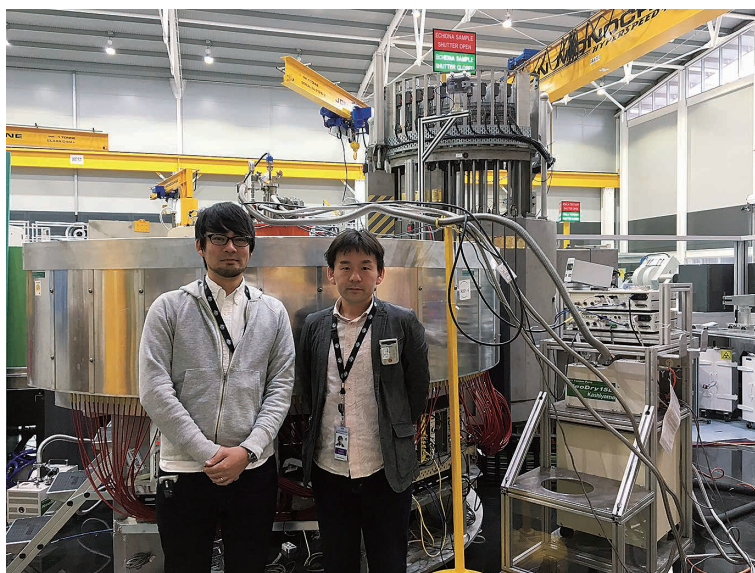
メルボルンに放射光実験施設、シドニーに研究用原子炉を運用している。原子炉にはAustralian Centre for Neutron Scattering (ACNS、かつてはNational Deuteration Facilityと合わせてBragg Instituteと呼ばれていた)によってオーストラリア固有種の動物名を冠した15種類の中性子散乱実験用ビームラインが設置されている。ACNSはシドニー国際空港から車で1時間程度南に位置しており、電車とバスでもアクセス可能であるが週末や夜間の移動が不便であるため空港で車を借りて移動した。今回は宿舎として敷地内のゲストハウスを利用したため宿舎と実験施設の間の移動は問題なかったが、週末にはバスの運行が限られていることに加え敷地内のレストランが閉まっているため移動手段の確保は必須である。

実験。今回は粉末試料に対する結晶・磁気構造解析を行うためEchidna(ハリモグラ)と名付けられたビームラインを使用した。測定は無冷媒冷凍機を試料スペースに設置し、5～300Kまでの温度変化を20点程度、1日あたり1試料というペースで実施した。ビームに完浴する5cm程度の試料管を上下両側でコールドプレートと熱接触させており、上下にそれぞれ温度計が設置されていたため、設定温度へのアプローチや温度安定性が大変優れていたのが印象的であった。温度制御を含め装置の安定性が高いため、試料インサート後に測定時間・温度を設定すれば外部ネットワークからアクセスすることで実験の経過を随時監視することができた。今回は合計4試料を4日間で測定するハイペースな実験であった。途中、近隣の交通事故のせいでANSTOに入れず車で周回し続けたり、南部が次の実験のためにフランスへ行ったりとトラブルもあったが、何とか実験時間内に磁気構造を決定し、オーストラリアのハイレベルなレストランを楽しむ食事時間の確保もできた。

中性子粉末回折について。粉末試料について中性子回折を行う場合、核破砕炉と定常炉の選択肢がある。日本の装置で言うとそれぞれJ-PARCとJRR-3に該当する。一般に核破砕炉の方がパルスの特徴を活かして中性子強度が強い場合が多いが、得られるデータの分解能関数が複雑になりがちである。これに対処するため、標準試料に対しLe Bail解析を行うことで予め分解能関数を見積もり、それらを固定した上でRietveld解析に移ることが一般的である。一方、定常炉の角度分散型装置の方が分解能関数を記述するパラメータが少なく、データが素直で扱いやすい。角度分散型の装置としては、停止しているJRR-3のHERMES以外には、アメリカNISTのBT1、ORNLのPOWDERなど各施設に必ず一つ以上は存在するが、今回はこれまでの共同研究の経緯と信頼性からECHIDNAを選んだ(日本とオーストラリアの時差が少ないというのも理由である)。ちなみに、ECHIDNAは高分解能をうたっておりハリモグラの針を高分解能に見立てて装置の名前を付けたのか、と聞いたところ、そこまで考えて名付けたわけではない、とのこと。

結び。中性子回折実験は複合アニオン化合物の結晶構造・アニオン配列だけでなく磁気構造を含

めて構造を解くことができる大変強力な測定プローブである。しかしながら、見たい現象に対して実験をデザインし、目的の実験のためにどの施設のどの装置が適しているのかを判断するのはやはり難しい。施設・装置の選定をしたのちも、プロポーザル提出・渡航手続き・現地でのコミュニケーションなど超えるべきハードルは山積である。新学術領域の恩恵はその経済的サポートだけでなく、上記の様々な問題を相談できる専門家が多く領域内に組閣されていることである。その恩恵を受けてしっかり研究を進めたい。



装置前にて 左から青山、南部

班内留学報告 No.1：殷研・前園・本郷研

(不純物準位を有する酸化チタンのバンド計算)

東北大学大学院 環境科学研究科 先端環境創成学専攻 修士課程2年 野田 千暁

所属研究室：東北大学 環境科学研究科 殷研究室

受入研究室：北陸先端科学技術大学院大学 前園・本郷研究室

受入期間：2018年6月13日(水)～15日(金)

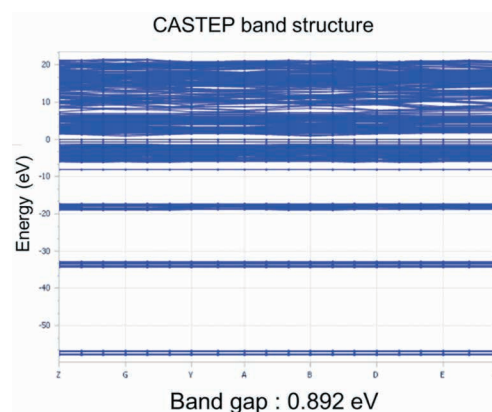
2018年6月13日から15日までの3日間、北陸先端科学技術大学院大学前園・本郷研究室を訪問しました。訪問期間中は自身の研究で扱っている炭素ドープ酸化チタン(可視光応答型光触媒)のバンドギャップ計算を試みました。代表的な光触媒である酸化チタンの研究は無数存在します。その中で酸化チタンにおけるバンド構造計算の研究も数多くあり、アニオンをドープした酸化チタンを対象とした研究もあります。しかし、これらのほとんどの研究ではアニオンをドープした際に生成すると考えられる酸素欠陥が考慮されていません。バンド構造は光触媒反応のメカニズムの解明にも繋がっているため、バンド構造を理解することは重要であると考えました。そこで自身の実験データを基に、ドープされた炭素の量および酸素欠陥を考慮した炭素ドープ酸化チタンのバンド構造計算を行うために前園・本郷研に留学しました。

計算科学をまわすためにはまず物質のモデルをつくる必要があります。自身の場合、ドープされている炭素の量は微量であるため、酸化チタン(アナターゼ相)の単一セルを複数個用いて拡張セルをつくり、そのうち一つの酸素原子を炭素に置き換え、もう一つの酸素原子を除去しました。置き換える酸素と除去する酸素の相関位置も考慮して複数のモデルを作製して計算をまわしました。しかし計算の結果、いずれのモデルにおいてもバンドギャップが消失してしまいました。ドープされていない酸化チタンにおいては既報と近い値が得られたため、作製したモデルに問題があるとみています。現在も実験の隙間時間にモデル作製を行っています。今回の留学

を経て想像以上に計算科学は難しいことを体感しました。しかし、計算の手法は習得することができ、とても良い経験になったと感じています。

また、本留学で新たな世界を知ることができました。前園・本郷研ではスパコンによるシミュレーションを行っており、実験室と居室が同一でした。学生は基本コントロールパネルを用いてパソコン作業を行っており、見たことのない光景を目にすることができました。

お忙しい中、指導して下さった本郷先生、温かく迎え入れて下さった前園・本郷研の皆様、本当にありがとうございます。また、このような素敵な機会を与えていただいた新学術のプログラムに心から感謝申し上げます。



炭素ドープ酸化チタンのバンド構造計算結果の一つ

班内留学報告 No.2：前園研究室－稲田研究室

(シミュレーション環境の整備と研究対象に対する意識共有を目的とした訪問)

北陸先端科学技術大学院大学 所属 博士前期課程2年 内村 慶舟

所属研究室：北陸先端科学技術大学院大学 前園研究室

受入研究室：九州大学 中央分析センター 稲田研究室

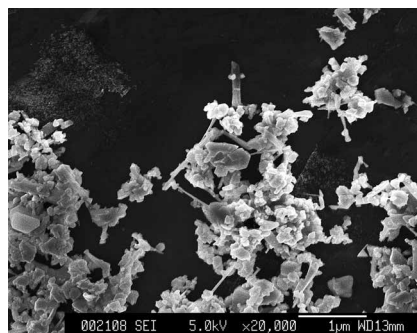
受入期間：2018年8月1日(水)～7日(火)

普段相手にしているのはコンピュータの中の物質であり、お望みとあらば、好きな位置に好きな原子を配置して、電子状態計算を行うことができる。そういった訳で実際に試料を作るプロセスとなるとイメージが湧きづらく、予てより、自分の手で合成や解析を行ってみたいと思っていた。一方私達の研究グループは、DFTとそれを核とした周辺パッケージによる定形の基礎物性計算(バンド分散/フェルミ面/フォノン分散/構造安定性評価)の技術移転を行っている。今回は班内留学制度を利用して稲田研究室を訪問し、計算の技術移転を行うとともに、空いている時間で実際の合成を体験させて頂く事ができた。

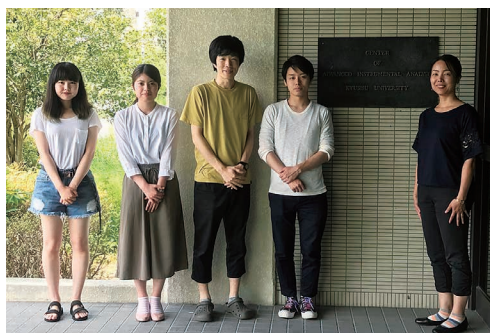
今回の技術移転では、自分が帰ったあとでも遠隔で計算を続けるための環境構築と、計算の流れをイメージしてもらうことに注力した。今回行う計算は非常に工程が多く、おおまかに見積もって1000弱程度の計算を行う必要があることが予想された。従って、基本的なlinuxの操作方法に加えて、自動で計算を進めていくためのスクリプトの習熟にも努めて頂いた。またスクリプトを走らせている片端、DFTや、フォノン計算に関する理論的な解説も行った。

合成では、 BaTiO_3 の合成を行った。通常の水熱合成で得られる BaTiO_3 は擬立方晶であるが、溶媒にエチレングリコールを添加することで正方晶の BaTiO_3 が生成される。しかしその詳しいメカニズムは未だ解明されておらず、ここに第一原理計算によるアプローチが期待されている。実際に合成を行う中で、「この段階で何が起きているかを計算で確認することはできるだろうか」と考えることは非常に刺激的な体験となった。最後に出来た BaTiO_3 を電子顕微鏡で確認したときには、別に疑っていたわけではないが、「本当に出来るんだ」という感想を抱いた。幼稚に聞こえるかもしれないが、これが私の正直な感想である。

今回の留学に当たって、稲田先生には大変丁寧に対応して頂いた。また、同研究室修士課程の井上さん、平岡さん、古田さんにも非常に暖かく対応して頂き、居心地よく研究室で過ごすことが出来た。特に古田さんは、実験経験のない私に、合成手順を一から丁寧に教えて頂き、こちらの初歩的な質問にも真剣に答えて頂いた。また、私の段取り不足もあり、過密となってしまった技術移転スケジュールに対しても真摯に取り組んで頂いた。この場を借りて心から感謝申し上げたい。



合成した BaTiO_3 の電子顕微鏡画像



稲田研究室メンバーと内村 / 中央分析センター前

班内留学報告 No.3 : 長谷川研－関場研 (酸水素化物薄膜中の水素定量)

東京大学大学院 理学研究科 博士課程3年 沓澤 大

所属研究室：東京大学長谷川研究室

受入研究室：関場研究室

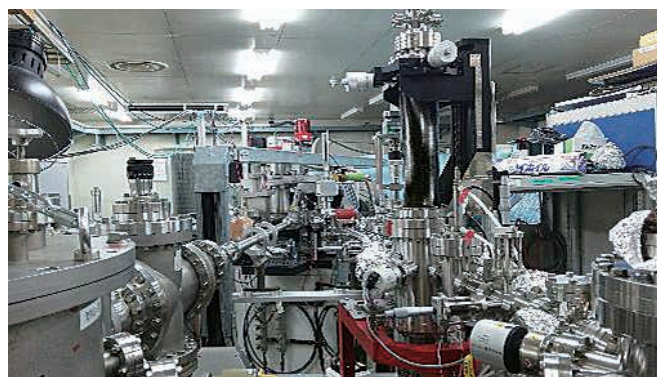
受入期間：2018年4月17日(火)

我々の研究室では、酸水素化物、酸窒化物をはじめとした複合アニオン化合物の単結晶薄膜を合成し、その機能開拓に取り組んでいる。単結晶薄膜は結晶粒界の影響が小さいことから、バルク単結晶の合成が困難な複合アニオン化合物の電気輸送特性を議論するのに適したモデルといえる。一方で、化学組成の定量、とりわけ水素定量には困難が付きまとう。一般に、薄膜中の水素定量の手法としては主に、二次イオン質量分析法(SIMS)、昇温脱離法(TDS)、イオンビーム分析法の3つがある。このうちSIMSとTDSは破壊分析であるため、同一試料において組成定量から種々の物性測定までを一貫して行うには適していない。一方で、イオンビーム分析法の一つである弾性反跳粒子検出法(ERDA)は加速したイオンによって反跳した水素を高精度に検出する非破壊分析である。また、その散乱確率はほぼ厳密に分かっているために絶対定量が可能である。そこで、本領域の班内留学制度を利用して筑波大学の関場研に短期留学し、ERDAによる酸水素化物単結晶薄膜中の水素定量を行った。

本留学では、筑波大学の応用加速器部門にある1MVタンデトロンのを用いて実験を行った(右図)。実験当日は、普段扱わない装置群を前にして関場先生や関場研の学生には多

大なるご不便をおかけしたと思うが、温かいご指導のおかげで無事に水素を定量することができた。

本留学を通して、文献のみからでは理解できなかった実際の測定システムや実験の困難さなど、非常に多くの有意義な経験をさせて頂きました。快く送り出してくださった指導教官の長谷川先生と廣瀬先生、受け入れてくださった関場先生をはじめとした関場研の方々、そして貴重な機会を与えてくださった「新学術領域：複合アニオン化合物の創製と新機能」に心から感謝申し上げます。



1MVタンデトロンの加速器と測定系

アウトリーチ活動報告抜粋（2018.6～2018.12）

2018.6.2	研究室見学会
A01稲熊、植田が、学習院大学高校教員対象大学説明会において、研究室見学会を実施した(高校教員約30名参加)。	
2018.6.2	出張講演
A02八島が、桐蔭学園高等学校の生徒対象に、複合アニオン系を含む材料科学・化学のおもしろさを説明した。	
2018.6.11	光触媒プレスセミナー
A03前田が、東京工業大学で開催された第1回Tokyo Tech Research Festivalに参加し、“エネルギー変換型光触媒”という題目の展示およびポスター発表を行った(企業関係者170名参加)。	
2018.6.20	出張講義
A01片桐が、“生物や自然に学ぶ機能材料の創成”という題目の模擬授業を広島県立大門高等学校にて行った(高校生73名参加)。	
2018.6.23	スーパーサイエンスハイスクール(SSH)特別実習
A03前田が、埼玉県立浦和第一女子高等学校の生徒を対象としたSSH特別実習を実施し、“光で促進する水の電気分解～光触媒で水を分解してみよう！～”という題目の模擬講義および体験実習を行った(高校生10名、教員2名参加)。	
2018.6.30	研究室見学会
A01稲熊の研究室において、日本セラミックス協会主催の2018セラミックス大学第3回講義の前に、研究室見学会を実施した(企業および大学生14名参加)。	
2018.7.11	出張講義
A01稲熊が、学習院女子高等科生を対象に“身近にある化学とその中身”と題して出張講義を行った(高校生24名参加)。	
2018.7.14	夢ナビTalk
A01是津が、東京ビックサイトで行われた夢ナビライブ2018東京会場の高校生を対象とする大学研究&学問発見を目的とした国公立大学合同ガイダンスにて、3分間のプレゼンテーション(夢ナビTalk)、30分間の講義(講義ライブ)を実施した。 https://yumenavi.info/WNF012/WNF012_Talk_O.aspx?sq=2018t03601&fromuniversity=G	
2018.7.14	豊田工業大学オープンキャンパス2018
A02山方が、オープンキャンパスに来場の高校生に対して、“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行った(高校生12名、教員2名参加)。	
2018.7.21	つくば市立春日学園義務教育学校の夏休み職場見学
A01伊豫らが、「超伝導と新物質探索」と題した講演と実験室見学ツアー、並びに簡単な圧力と低温の実験を行った。講演では、新しい超伝導物質の合成について実際の手順を説明した。実験では、液体窒素を使った超伝導体浮上や圧力で空き缶を潰す実験を行った。(中学生2名参加)。	

2018.7.26-27 KID' SのためのSUPERSCIENCE

A01陰山グループ学生4名が、KID' SのためのSUPER SCIENCEにて、出雲科学館にて超伝導の模擬実験を2日間にわたり行い、多くの中学生が参加した。その模様は27日のNHK放送「おはよう島根」で紹介された。さらに出雲高校の生徒相手に2時間におよぶ講演を行った。

2018.7.30-31 夢・化学-21「北海道大学化学系への二日体験入学」

A01鱒淵が、北海道の高校生を対象としたセラミックス合成の模擬講義および体験実習を行った(高校生1名、修士学生2名、教員1名参加)。

2018.7.30 神奈川大学子どもサマースクール2018

A01本橋が、神奈川大学子どもサマースクールにて、「魔法の石ころで遊ぼう」と題し、身の回りで活躍する複合アニオン材料の体験実習を行った(小学生30名、親20名参加)。

2018.8.2 2018年度理学部オープンキャンパス・研究室展示

A03長谷川の研究室において、中高生を中心に1グループ10名程度でラボツアーを実施した(共同実施者：A03近松)(約150名参加)。

2018.8.3 サイエンスキャスティング2018

A01鬼頭が、つくば国際会議場によるサイエンスキャスティング2018の一環として、産総研第2事業所にて、研究者の立場による“機能性材料の開発を目指して”という題目で超伝導体の応用、現状に加えて複合アニオンAPX系化合物の材料開発紹介、磁気浮上実験の出前講座を行った(中学生4名、教員1名参加)。

2018.8.3 学習院大学オープンキャンパス2018

A01稲熊、植田が、大学オープンキャンパス2018にて、研究室見学を実施した(高校生および保護者のべ約120名参加)。

2018.8.6-10 TOCAT8

A03前田が、国際会議TOCAT8にて、研究室の研究内容を伝える展示ブースを設置し、世界の研究者に向けて情報発信を行った。

2018.8.8 ひらめき★ときめきサイエンス

A01是津が、小学生・中学生を対象として科学研究費補助金(KAKENHI)をもとに行った研究成果を、体験型講義を通して紹介する「ひらめき☆ときめきサイエンス2018」を実施した(小学生36名、中学生9名、高校生4名参加)。

2018.8.8 体験学習

A02八島、藤井が、桐蔭学園高等学校の生徒を対象に、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、実際に簡単な実験をとおして気づかせる体験学習を行った。

2018.8.10 東京工業大学オープンキャンパス2018

A03前田が、東京工業大学オープンキャンパス2018にて“大学の化学実験を体験！光触媒で水を分解して水素を作る！”という題目の模擬講義および体験実習を行った(高校生25名参加)。

■ 領域ニュース

2018.8.20 出張講義

A02八島が、日本大学駿河台キャンパスで実施された日本セラミックス協会第25回高校課題研究フォーラムにて、主に高等学校の教員を対象に「高校化学教科書の問題点」について1時間程度の講義を行った。

2018.8.21-22 広島大学オープンキャンパス2018

A01片桐のグループが、広島大学オープンキャンパス2018にて演示実験を行った(高校生等211名参加)。

2018.8.24 高校生一日体験化学教室

A03長谷川の研究室において、日本化学会主催のイベントで、太陽電池を作製する実験を実施した(共同実施者：A03近松)。

2018.8.30 平成30年度 学習院一貫教育 理科学研究体験

A01稲熊が、学習院男子中等科の学生を対象に、“蛍光体をつくってみよう”と題して研究体験を実施した(中学生2名参加)。

2018.8.31-9.1 JAIST「受験生のためのオープンキャンパス」

A01本郷が、JAISTで開催された「受験生のためのオープンキャンパス」にて、JAISTの「スパコン・没入型多面立体視装置」の見学を実施した(受験生52名参加)。

2018.9.13 出張講義

A01殷が、中国吉林大学に於いて、「マルチ機能性光触媒材料の合成と評価」と題として、出張講義を行った。(研究者、大学院生、計30人参加)。

2018.9.15 京都大学桂キャンパス研究室訪問

A01陰山とA03阿部の研究室をはじめとする6つの研究室を、広島県立安古市高等学校の学生が訪問、見学した(39名参加)。

2018.10.6 スーパーサイエンスハイスクール(SSH)体験プログラム

A02山方が、愛知県立岡崎北高校の生徒に対して、“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行った(高校生12名、教員1名参加)。

発表論文リスト (2018.6–2018.12)

1. Photoluminescence Properties of Layered Perovskite-Type Strontium Scandium Oxyfluoride Activated With Mn^{4+} , Hideki Kato; Yohei Takeda; Makoto Kobayashi; Hisayoshi Kobayashi; Masato Kakihana, *Frontiers in Chemistry*, **6**, 467, 2018 DOI: 10.3389/fchem.2018.00467.
2. A Stable, Narrow-Gap Oxyfluoride Photocatalyst for Visible-Light Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction, Kuriki, R; Ichibha, T; Hongo, K.; Lu, D; Maezono, R; Kageyama, H; Ishitani, O; Oka, K; Maeda, K, *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 21, 6648 - 6655, 2018 DOI: 10.1021/jacs.8b02822.
3. Synthesis of the Perovskite $SrTaO_2N$ Using C_3N_4 for Both Reduction and Nitridation., Masubuchi, Y.; Tadaki, M.; Kikkawa, S., *Chemistry Letters*, **47**, 1, 31-33, 2018 DOI: 10.1246/cl.170953.
4. Native defects in silver orthophosphate and their effects on photocatalytic activity under visible light irradiation., Sulaeman, U.; Hermawan, D.; Andreas, R.; Abdullah, A. Z.; Yin, S., *Applied Surface Science*, **428**, 1029-1035, 2018 DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.09.188.
5. Colored amorphous silica - based powder with TiN nanocrystals precipitated by ammonolysis of Ti-Si-O ternary glass, Yuki Sagawa; Yuji Masubuchi; Shinichi Kikkawa, *Journal of the American Ceramic Society*, **102**, 109-117, 2018 DOI: 10.1111/jace.16078.
6. Design of Ag_3PO_4 for highly enhanced photocatalyst using hydroxyapatite as a source of phosphate ion, Uyi Sulaeman; Suhendar Suhendar; Hartiwi Diastuti; Anung Riapanitra; Shu Yin, *Solid State Sciences*, **86**, 1-5, 2018 DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2018.09.015.
7. Light Absorption Properties and Electronic Band Structures of Lead Titanium Oxyfluoride Photocatalysts $Pb_2Ti_4O_9F_2$ and $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$, Haruki Wakayama; Keishu Utimula; Tom Ichibha; Ryo Kuriki; Kenta Hongo; Ryo Maezono; Kengo Oka; Kazuhiko Maeda, *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 46, 26506-26511, 2018 DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b08953.
8. Mechanistic Insight on the Formation of GaN:ZnO Solid Solution from Zn-Ga Layered Double Hydroxide Using Urea as the Nitriding Agent, Kiyofumi Katagiri; Yuki Hayashi; Risa Yoshiyuki; Kei Inumaru; Tomoki Uchiyama; Noriyuki Nagata; Yoshiharu Uchimoto; Akinobu Miyoshi; Kazuhiko Maeda, *Inorg. Chem.*, **57**, 21, 13953-13962, 2018 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02498.
9. Formation of vertically grown 1D TiO_2 nanorods on the surface of Al_2O_3/Ti composites by simple heat treatment and their photocatalytic performance, Sheng fang; Tomoyo GOTO; Sung Hun; Hideki HASHIMOTO; Shu YIN; Soo Wohn LEE; Tohru SEKINO, *J. Ceram.Soc.Jpn.*, **126**, 10, 847-851, 2018 DOI: 10.2109/jcersj2.18133.

10. Novel Br⁻ ion Conducting Solid Electrolyte Based on LaOBr, M.R.I.B. Misran; N. Nunotani; S. Tamura; N. Imanaka, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, **126**, 10, 761-765, 2018 DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.18075>.
11. Development of persistent phosphor of Eu²⁺ doped Ba₂SiO₄ by Er³⁺ codoping based on vacuum referred binding energy diagram, Kazuki Asami; Jumpei Ueda; Kotaro Yasuda; Kenta Hongo; Ryo Maezono; Mikhail G.Brik; Setsuhisa Tanabe, *Optical Materials*, **84**, 436-441, 2018 DOI: 10.1016/j.optmat.2018.07.021.
12. Function of Tetrahedral ZnS₃O Building Blocks in the Formation of SrZn₂S₂O: A Phase Matchable Polar Oxysulfide with a Large Second Harmonic Generation Response, Yoshihiro Tsujimoto; Christian A. Juillerat; Weiguo Zhang; Kotaro Fujii; Masatomo Yashima; P. Shiv. Halasyamani; Hans-Conrad zur Loye, *Chemistry of Materials*, **30**, 18, 6486-6493, 2018 DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02967.
13. Structural Change in SrSiO₃ Induced by Introduction of Nitrogen, Makoto Kobayashi; Jihae Kim; Hironori Sato; Takuya Yasunaga; Hideki Kato; Kotaro Fujii; Masahiro Shiraiwa; Masatomo Yashima; Masato Kakihana, *Chemistry Letters*, 1327-1329, 2018 DOI: 10.1246/cl.180620.
14. Quantum Monte Carlo calculations of energy gaps from first principles, R. J. Hunt; M. Szyniszewski; G. I. Prayogo; R. Maezono; N. D. Drummond, *Physical Review B*, **98**, 7, , 2018 DOI: 10.1103/PhysRevB.98.075122.
15. Intergrowth between the Oxynitride Perovskite SrTaO₂N and the Ruddlesden–Popper Phase Sr₂TaO₃N, Yuya Suemoto; Yuji Masubuchi; Yuki Nagamine; Atsuo Matsutani; Takeshi Shibahara; Kumiko Yamazaki; Shinichi Kikkawa, *Inorganic Chemistry*, **57**, 15, 9086-9095, 2018 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01079.
16. Experimental and Theoretical Soft X-Ray Absorption Study on Co³⁺ Ion Spin States in Sr_{2-x}Ca_xCoO₃F, Y-Y. Chin; Z. Hu; Y. Su; Y. Tsujimoto; A. Tanaka; C-T. Chen, *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, **12**, 8, 1800147, 2018 DOI: 10.1002/pssr.201800147.
17. New Method for the Synthesis of β-TaON Oxynitride Using (C₆N₉H₃)_n, Koichiro Ueda; Yoshiyuki Inaguma; Yusuke Asakura; Shu Yin, *Chemistry Letters*, **47**, 7, 840-842, 2018 DOI: 10.1246/cl.180265.
18. A Stable, Narrow-Gap Oxyfluoride Photocatalyst for Visible-Light Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction, Ryo Kuriki; Tom Ichibha; Kenta Hongo; Daling Lu; Ryo Maezono; Hiroshi Kageyama; Osamu Ishitani; Kengo Oka; Kazuhiko Maeda, *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 21, 6648-6655, 2018 DOI: 10.1021/jacs.8b02822.

19. Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of Layered Perovskite Scandium Oxychlorides: $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, and $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, Yu Su; Yoshihiro Tsujimoto; Kotaro Fujii; Makoto Tatsuta; Kengo Oka; Masatomo Yashima; Hiraku Ogino; Kazunari Yamaura, *Inorganic Chemistry*, **57**, 9, 5615-5623, 2018 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00573.
20. Red-emission over a wide range of wavelengths at various temperatures from tetragonal $\text{BaCN}_2:\text{Eu}^{2+}$, Yuji Masubuchi; Sayaka Nishitani; Akira Hosono; Yuuki Kitagawa; Jumpei Ueda; Setsuhisa Tanabe; Hisanori Yamane; Mikio Higuchi; Shinichi Kikkawa, *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 24, 6370-6377, 2018 DOI: 10.1039/C8TC01289J.
21. Property Engineering in Perovskites via Modification of Anion Chemistry, Yoji Kabayashi; Y. Tsujimoto; H. Kageyama, *Annual Review of Materials Research*, **48**, 1, 303-326, 2018 DOI: 10.1146/annurev-matsci-070317-124415.
22. High temperature hydrogen gas sensing property of GaN prepared from α -GaOOH, Angga Hermawan; Yusuke Asakura; Makoto Kobayashi; Masato Kakahana; Shu Yin, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **276**, 388-396, 2018 DOI: 10.1016/j.snb.2018.08.021.
23. A Carbon Nitride/Fe Quaterpyridine Catalytic System for Photostimulated CO_2 -to- CO Conversion with Visible Light, Claudio Cometto; Ryo Kuriki; Lingjing Chen; Kazuhiko Maeda; Tai-Chu Lau; Osamu Ishitani; Marc Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 24, 7437-7440, 2018 DOI: 10.1021/jacs.8b04007.
24. Analysis of optical properties and structures of nitrogen doped gallium oxide photocatalysts, Yuma Kato; Muenaki Yamamoto; Akiyo Ozawa; Yu Kawaguchi; Akinobu Miyoshi; Takayoshi Oshima; Kazuhiko Maeda; Tomoko Yoshida, *e-j. Surf. Sci. Nanotech.*, **16**, 262-266, 2018 DOI: 10.1380/ejssnt.2018.262.
25. Excited-State Dynamics of Graphitic Carbon Nitride Photocatalyst and Ultrafast Electron Injection to a Ru(II) Mononuclear Complex for Carbon Dioxide Reduction, Ryo Kuriki; Chandana Sampath Kumara Ranasinghe; Yasuomi Yamazaki; Akira Yamakata; Osamu Ishitani; Kazuhiko Maeda, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 29, 16795-16802, 2018 DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03996.
26. Graphitic carbon nitride prepared from urea as a photocatalyst for carbon dioxide reduction under visible light with the aid of a mononuclear Ru(II) complex, Kazuhiko Maeda; Daehyeon An; Ryo Kuriki; Daling Lu; Osamu Ishitani, *Beilstein J. Org. Chem.*, **14**, 1806-1812, 2018 DOI: 10.3762/bjoc.14.153.
27. Highly Stable Solar Water Oxidation by Ta/N-Codoped Rutile TiO_2 Anode for Photoelectrochemical Overall Water Splitting and CO_2 Fixation, Akinobu Nakada; Tomoki Uchiyama; Nozomi Kawakami; Shunta Nishioka; Ryutaro Kamata; Hiromu Kumagai; Osamu Ishitani; Yoshiharu Uchimoto; Kazuhiko Maeda, *ChemPhotoChem*, , 2018 DOI: 10.1002/cptc.201800157.

28. Homogeneous Electron Doping into Non-Stoichiometric Strontium Titanate Improves Its Photocatalytic Activity for Hydrogen and Oxygen Evolution, Shunta Nishioka; Junji Hyodo; Junie Jhon M. Vequizo; Shunsuke Yamashita; Hiromu Kumagai; Koji Kimoto; Akira Yamakata; Yoshihiro Yamazaki; Kazuhiko Maeda, *ACS Catal.*, **8**, 8, 7190-7200, 2018 DOI: 10.1021/acscatal.8b01379.
29. Nitrogen/fluorine-codoped rutile titania as a stable oxygen-evolution photocatalyst for solar-driven Z-scheme water splitting, Akinobu Miyoshi; Junie Jhon M. Vequizo; Shunta Nishioka; Yuma Kato; Muneaki Yamamoto; Shunsuke Yamashita; Toshiyuki Yokoi; Akihide Iwase; Shunsuke Nozawa; Akira Yamakata; Tomoko Yoshida; Koji Kimoto; Akihiko Kudo; Kazuhiko Maeda, *Sustainable Energy & Fuels*, **2**, 9, 2025-2035, 2018 DOI: 10.1039/C8SE00191J.
30. Visible-light CO₂ reduction over a ruthenium(II)-complex/C₃N₄ hybrid photocatalyst: the promotional effect of silver species, Kazuhiko Maeda; Daehyeon An; Chandana Sampath Kumara Ranasinghe; Tomoki Uchiyama; Ryo Kuriki; Tomoki Kanazawa; Daling Lu; Shunsuke Nozawa; Akira Yamakata; Yoshiharu Uchimoto; Osamu Ishitani, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 20, 9708-9715, 2018 DOI: 10.1039/C8TA03245A.
31. Comparison of quenching mechanisms in Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce³⁺ (x=3 and 5) garnet phosphors by photocurrent excitation spectroscopy, T. Lesniewski; S. Mahlik; K. Asami; J. Ueda; M. Grinberg; S. Tanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 27, 18380-18390, 2018 DOI: 10.1039/C8CP03176B.
32. Enhanced Electrical Conduction in Anatase TaON via Soft Chemical Lithium Insertion toward Electronics Application, Atsushi Suzuki; Yasushi Hirose; Takafumi Nakagawa; Satoshi Fujiwara; Shoichiro Nakao; Yutaka Matsuo; Isao Harayama; Daiichiro Sekiba; Tetsuya Hasegawa, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 8, 3981-3985, 2018 DOI: 10.1021/acsanm.8b00750.
33. Enhanced persistent red luminescence in Mn²⁺-doped (Mg,Zn)GeO₃ by electron trap and conduction band engineering, Y. Katayama; T. Kayumi; J. Ueda; S. Tanabe, *Opt. Mater.*, **79**, 147-151, 2018 DOI: 10.1016/j.optmat.2018.03.033.
34. Epitaxial Growth of Baddeleyite NbON Thin Films on Yttria-stabilized Zirconia by Pulsed Laser Deposition, Vitchaphol Motaneeyachart; Yasushi Hirose; Atsushi Suzuki; Shoichiro Nakao; Isao Harayama; Daiichiro Sekiba; Tetsuya Hasegawa, *Chem. Lett.*, **47**, 1, 65-67, 2018 DOI: 10.1246/cl.170914.
35. Ferromagnetism with strong magnetocrystalline anisotropy in A-site ordered perovskite YBaCo₂O₆ epitaxial thin film prepared via wet-chemical topotactic oxidation, Tsukasa Katayama; Akira Chikamatsu; Yasushi Hirose; Makoto Minohara; Hiroshi Kumigashira; Isao Harayama; Daiichiro Sekiba and Tetsuya Hasegawa, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 13, 3445-3450, 2018 DOI: 10.1039/C7TC05422J.

36. First-principles and crystal-field calculations of the electronic and optical properties of two novel red phosphors $\text{Rb}_2\text{HfF}_6\text{:Mn}^{4+}$ and $\text{Cs}_2\text{HfF}_6\text{:Mn}^{4+}$, D. Liu; C. Ma; P. Hu; Z. Li; Y. Tian; P. Su; M. Brik; A. Srivastava; S. Tanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **101**, 6, 2368-2375, 2018 DOI: 10.1111/jace.15406.
37. Formation of Deep Electron Traps by Yb^{3+} Codoping Leads to Super-Long Persistent Luminescence in Ce^{3+} -Doped Yttrium Aluminum Gallium Garnet Phosphors, J. Ueda; S. Miyano; S. Tanabe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 24, 20652-20660, 2018 DOI: 10.1021/acsami.8b02758.
38. Intense hypersensitive luminescence of Eu^{3+} -doped YSiO_2N oxynitride with near-UV excitation, Y. Kitagawa; J. Ueda; M. Brik; S. Tanabe, *Opt. Mater.*, **83**, 111-117, 2018 DOI: 10.1016/j.optmat.2018.05.039.
39. $\text{LaAlO}_3\text{:Cr}^{3+}$, Sm^{3+} : nano-perovskite with persistent luminescence for in vivo optical imaging, M. Pellerin; E. Glais; T. Lecuyer; J. Xu; J. Seguin; S. Tanabe; C. Chaneac; B. Viana; C. Richard, *J. Lumin.*, **202**, 83-88, 2018 DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.05.024.
40. Local Atomic Arrangements and Band Structure of Boron Carbide, Karsten Rasim; Reiner Ramlau; reas Leithe-Jasper; Takao Mori; Ulrich Burkhardt; Horst Borrmann; Walter Schnelle; Christian Carbogno; Matthias Scheffler; Yuri Grin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 21, 6130-6135, 2018 DOI: 10.1002/anie.201800804.
41. Local Coordination and Electronic Structure of Ce^{3+} in Isostructural $\text{Sr}_2\text{GdAlO}_5$ and $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ Phosphor, H. Ji; J. Xu; K. Asami; K. Asami; J. Ueda; M. Brik; S. Tanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018 DOI: 10.1111/jace.15985.
42. Luminescence properties of layered mixed-anion compounds $\text{Sr}_2\text{ScCuSeO}_3$ and $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{Se}_2\text{O}_5$, Y. Iwasa; H. Ogino; D. Song; K. Yamanoi; T. Shimizu; J. Ueda; S. Tanabe; N. Sarukura, *Opt. Mater.*, **84**, 205-208, 2018 DOI: 10.1016/j.optmat.2018.06.016.
43. Magnetotransport properties of perovskite EuNbO_3 single-crystalline thin films, Takahiro Maruyama; Akira Chikamatsu; Tomoya Onozuka; Tetsuya Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, **113**, 3, 32401-1-4, 2018 DOI: 10.1063/1.5034037.
44. Preparation, Electronic Structure of Gadolinium Oxyhydride and Lowenergy 5d Excitation Band for Green Luminescence of Doped Tb^{3+} Ions, J. Ueda; S. Matsuishi; T. Tokunaga; S. Tanabe, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 28, 7541-7548, 2018 DOI: 10.1039/C8TC01682H.
45. Rapid deposition and thermoelectric properties of ytterbium boride thin films using hybrid physical chemical vapor deposition, Gabin Guelou; Maya Martirosyan; Kazuo Ogata; Isao Ohkubo; Yohei Kakefuda; Naoyuki Kawamoto; Yuuki Kitagawa; Jumpei Ueda; Setsuhisa Tanabe; Kazuhiko Maeda; Katsumitsu Nakamura; Takashi Aizawa; Takao Mori, *Materialia*, **1**, 244-248, 2018 DOI: 10.1016/j.mtla.2018.06.003.

46. Redshift and thermal quenching of Ce^{3+} emission in $(\text{Gd,Y})_3(\text{Al,Si})_5(\text{O,N})_{12}$ oxynitride garnet phosphors, K. Asami; J. Ueda; M. Shiraiwa; K. Fujii; M. Yashima; S. Tanabe, *Opt. Mater.*, , 2018 DOI: 10.1016/j.optmat.2018.04.049.
47. Spectroscopic and theoretical investigation of the electronic states of layered perovskite oxyfluoride $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ thin films, Akira Chikamatsu; Yuji Kurauchi; Keisuke Kawahara; Tomoya Onozuka; Makoto Minohara; Hiroshi Kumigashira; Eiji Ikenaga; Tetsuya Hasegawa, *Phys. Rev. B*, **97**, 23, 235101-1-7, 2018 DOI: 10.1103/PhysRevB.97.235101.
48. Structural and electrical properties of lanthanum copper oxide epitaxial thin films with different domain morphologies, Tomoya Onozuka; Akira Chikamatsu; Yasushi Hirose; Tetsuya Hasegawa, *CrystEngComm*, **20**, 5012-5016, 2018 DOI: 10.1039/C8CE00777B.
49. Tailoring Trap Depth and Emission Wavelength in $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$: Ce^{3+} , V^{3+} Phosphor-in-Glass Films for Optical Information Storage , W. Li; Y. Zhuang; P. Zheng; T. Zhou; J. Xu; J. Ueda; S. Tanabe; L. Wang; R. Xie, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 32, 27150-27159, 2018 DOI: 10.1021/acsami.8b10713.
50. Thermoelectric Properties of Variants of $\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Te}_4$ with Spinel-related Structure, Q. Guo; J. B. Vaney; R. Virtudazo; R. Minami; Y. Michiue; Y. Yamabe-Mitarai; T. Mori, *Inorg. Chem.*, **57**, 9, 5258-5266, 2018 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00301.
51. Microscopic Environment and Molecular Orientation of Guest Molecules within Polyfluorinated Surfactant and Clay Hybrids: Photochemical Studies of Stilbazolium Derivatives, Tatsuto Yui; Katsuhiko Takagi; Haruo Inoue, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **363**, 61-67, 2018 DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.05.022.
52. A Copolymerization Approach to Improving Ru(II) -Complex/ C_3N_4 Hybrid Photocatalysts for Visible-Light CO_2 Reduction, Constantine Tsounis; Ryo Kuriki; Kengo Shibata; Junie Jhon M. Vequzo; Daling Lu; Akira Yamakata; Osamu Ishitani; Rose Amal; Kazuhiko Maeda, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, , 2018 DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b03782.
53. Mechanistic Insight on the Formation of $\text{GaN}:\text{ZnO}$ Solid Solution from Zn-Ga Layered Double Hydroxide Using Urea as the Nitriding Agent, Kiyofumi Katagiri; Yuki Hayashi; Risa Yoshiyuki; Kei Inumaru; Tomoki Uchiyama; Noriyuki Nagata; Yoshiharu Uchimoto; Akinobu Miyoshi; Kazuhiko Maeda, *Inorg. Chem.*, , 2018 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02498.
54. Rapid deposition and thermoelectric properties of ytterbium boride thin films using hybrid physical chemical vapor deposition, G. Guelou; M. Martirosyan; K. Ogata; I. Ohkubo; Y. Kakefuda; N. Kawamoto; Y. Kitagawa; J. Ueda; S. Tanabe; K. Maeda; K. Nakamura; T. Aizawa; T. Mori, *Materialia*, **1**, 244-248, 2018 DOI: 10.1016/j.mtla.2018.06.003.

55. Ratiometric optical thermometry using deep red luminescence from 4T_2 and 2E states of Cr^{3+} in $ZnGa_2O_4$ host, J. Ueda; M. Back; M. G. Brik; Y. Zhuang; M. Grinberg; S. Tanabe, *Opt. Mater.*, **84**, 510-516, 2018 DOI: 10.1016/j.optmat.2018.09.013.
56. Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective, J. Xu; S. Tanabe, *J. Lumin.*, **205**, 581-620, 2018 DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.09.047.
57. Tunable trap depth for persistent luminescence by cationic substitution in $Pr^{3+}:K_{1-x}Na_xNbO_3$ perovskites, L. Li; V. Castaing; D. Rytz; A. D. Sontakke; Y. Katayama; S. Tanabe; M. Peng; B. Viana, *J. Am. Ceram. Soc.*, , 2018 DOI: 10.1111/jace.16116.
58. Fabrication of Fluorite-Type Fluoride $Ba_{0.5}Bi_{0.5}F_{2.5}$ Thin Films by Fluorination of Perovskite $BaBiO_3$ Precursors with Poly(vinylidene fluoride), Akira Chikamatsu; Keisuke Kawahara; Takaaki Shiina; Tomoya Onozuka; Tsukasa Katayama; Tetsuya Hasegawa, *ACS omega*, **3**, 13141-13415, 2018 DOI: 10.1021/acsomega.8b02252.

受賞報告

■ 京都大学の田部勢津久教授(A03計画分担)が The American Ceramic Society の Varshneya Frontier of Glass Science Award を受賞

同賞は、American Ceramic Societyが、ガラス科学・技術分野においてフロンティア開拓研究を行った科学・技術部門で1名ずつ計2名を毎年表彰するもので、田部教授は2018年度 科学部門の同賞に選ばれました。日本人としては初の受賞です。5/20-24に米国 テキサス州 San Antonioのヒルトンホテルで開催された同学会ガラス光学材料部会年会にて60分の受賞講演“Glass and Rare-earth Elements (ガラスと希土類元素)”が行われ、賞状と蛍光ガラス製トロフィ(写真参照)がP. Lucas 同会長(Arizona大学教授)より授与されました。

田部教授からの受賞コメント

事前に業績リスト等の提出も全く求められていなかったのに、American Ceramic Society から受賞決定報告を頂いた時は、寝耳に水でした。選ばれた理由があるとすれば、これまで行って来た光ファイバ通信用希土類添加光増幅器用ガラスの開発研究と同学会が編集出版している論文誌 *Int. J. Appl. Glass Sci.* 誌で2015年の国際光年の機会に特別号「Glass and Light」が企画され、寄稿を求められて書いた「Glass and Rare-Earth Elements; a Personal Perspective」という表題の個人的総説(の中の研究秘話?)が評価されたのかな、と思っています。



蛍光ガラス製トロフィ



賞状

受賞報告

■ 東京工業大学の丹羽栄貴特任助教(A02研究協力者)が熱測定学会 2018年度 奨励賞を受賞

日本熱測定学会では、会員かつ満40歳に達しない研究者を対象とし、熱測定に関する先導的、開拓的な優れた業績を挙げ、その研究のさらなる発展が期待される個人に対し、奨励賞を授与しています。2018年度は丹羽栄貴特任助教の「酸化物形燃料電池空気極材料の酸素量変化を伴う構造・機能変化の熱力学的研究」が受賞しました。2018年11月1日に東京工業大学すずかけキャンパスにて、授賞式および受賞講演を行いました。(写真は授賞式にて、熱測定学会会長の筑波大学の齊藤一弥教授(写真右)から賞状及び盾を授与されました。)

丹羽特任助教からの受賞コメント

この度、熱測定学会にて2018年度の奨励賞を受賞することができました。栄えある賞をいただきまして、大変光栄に思います。これまでご指導いただきました先生方をはじめ、研究を介して関わりました皆様に厚く御礼申し上げます。今回、酸化物の酸素不定比性による特異な転移や機能変化についての熱測定による研究が受賞対象となったのですが、複合アニオンにおいても、自分の専門領域で貢献できるように、日々精進していきたいと考えております。



受賞報告

■ 東北大学の朝倉裕介助教(A01研究協力者)が ISHA2018 Best Ph.D. Thesis Award を受賞

International Solvothermal and Hydrothermal Association(ISHA)は、2年に一度国際会議を行っており、本年は仙台にて6回目の国際会議(ISHA2018)が平成30年8月8日～12日の日程で開催されました。ISHAでは国際会議ごとに、博士取得6年以内の若手研究者の博士論文を対象として Best Ph.D. thesis Award を授与しています。ISHA2018では、朝倉裕介 助教(A01連携)が、早稲田大学での博士論文“Precise Synthesis of Crystalline Nanostructured Materials from Layered Silicates by Using Interlayer Modifications”で Best Ph.D thesis Award を受賞しました。

朝倉助教からの受賞コメント

このたび、ISHA2018 Best Ph.D. thesis Award を受賞することができ大変光栄に思います。私の博士論文では水熱合成した層状ケイ酸塩を出発物質として、層間・層表面反応を行うことで数種の結晶性ナノ構造体を合成したというものです。ご指導いただいた早稲田大学 黒田一幸先生に深く感謝いたします。本博士論文は複合アニオンに関係はありませんが、この受賞を励みに、領域の皆様と協力し、ソルボサーマル反応を活かした複合アニオン化合物の合成や機能創出に注力したいと思います。



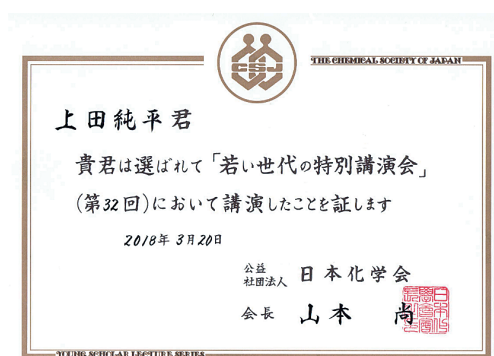
受賞報告

■ 京都大学の上田純平助教(A03協力研究者)が日本化学会より「第32回若い世代の特別講演証」を受領

上田 純平 助教が日本化学会「第32回若い世代の特別講演会」の講演者に選ばれ、第98春季年会で特別講演を行いました。日本化学会では、毎年年会(参加者数約9000人、発表者数約6000人)の際に、次代の化学及び化学技術をさらに活性化するために「若い世代の特別講演会」が企画されており、選考を経て20人程度の特別講演者が選ばれています。上田助教は、「光誘起電子移動と電子トラップ深さ制御による長残光機能の創出」の研究で、受賞・講演を行いました。

上田助教からの受賞コメント

この度は、日本化学会より「第32回若い世代の特別講演証」を頂くことができ大変光栄に思います。本受賞は、希土類イオンである Ce^{3+} 発光中心周りの配位環境による発光色の制御、ホスト化合物構成元素によるバンドギャップ制御、電子トラップ中心イオン選択によるトラップ深さ制御を緻密かつ総合的にを行い、青色蓄光可能な新規長残光蛍光体を開発したことが評価されたからと思っております。今後、実用的な複合アニオン長残光蛍光体を開発すべく研究に精進していく所存です。



受賞報告

■ 京都大学のMichele BACK博士(A03田部)がPCM2018国際会議で Best Oral Presentation賞を受賞

京都大学田部研究室の学振博士研究員 Michele Back氏が4/10～13に北九州市国際会議場で開催された2018 5th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2018)において Best Oral Presentation 賞を受賞しました。同会議は4日間にわたりナノ材料に関する7つのセッションからなるもので、Back氏は「Nanomaterials and Nanocomposite」セッションにおいて「Luminescent Lanthanide doped $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{g-SiO}_2$ Core/Shell Nanocomposite for Biological and High Temperature Sensing」と題する講演を行った結果、最優秀口頭発表を行った1名のみに与えられる同賞に選ばれたものです。

BACK博士からの受賞コメント

It is a great honor to be awarded as the best oral presentation in the section Nanomaterials and Nanocomposites at the 5th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2018) held in Kitakyushu. I would like to thank Professor Tanabe, the Assistant Professor Ueda and the collaborators for the continuous fruitful discussion and suggestions. This achievement would not be possible without the help and the discussions with the members of Tanabe's lab and the Mixed Anion Project. Every day I am learning some new fundamental concept, theory or experimental technique thanks to the great atmosphere of Kyoto University. I will be always grateful for this opportunity.



受賞報告

■ 東京工業大学の大島崇義さんと金澤知器さん(A03前田)が ACS Catalysis Early Career Awardを受賞

● 大島 崇義 (東京工業大学・D3)

「Synthesis of layered perovskite oxynitride $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ and the application for photocatalytic CO_2 reduction under visible light irradiation」

〔受賞コメント〕

本新学術領域でたくさんのご助力をいただいた $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ の研究が 2018 International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology においてこのような賞をいただき、大変嬉しく思います。個人的には本研究を通して多くを学ぶことができ、とても良い刺激になりました。ご指導していただいた先生方に深く感謝致します。この受賞を励みとし、今後も研究に精進致します。



● 金澤 知器 (東京工業大学・D2)

「Investigation of catalysis property of Cr^{3+} substituted Fe_2O_3 for water oxidation」

〔受賞コメント〕

この度は、「The 2018 International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology」において、「ACS Catalysis early career award」を頂き、大変光栄であります。本学会では、触媒における各分野の先生方に議論やアドバイスをしていただき、今後の自分の研究を進めるにあたって大変有意義な経験となりました。決して慢心することなく、今後も研究に励んで参ります。



受賞報告

■ 京都大学の山科直也さん(A01陰山、A02山本)が吉田卒業研究・論文賞を受賞

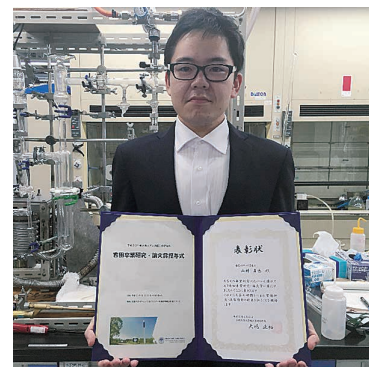
山科 直也（京都大学大学院工学研究科・M1）

「分子線エピタキシー法による梯子系化合物薄膜の合成とその物性評価」

表彰式は京都大学桂キャンパス構内で行われました。

〔受賞コメント〕

この度は、平成 30 年度吉田卒業研究・論文賞を頂くことができ大変光栄に思います。研究を進めるにあたって、多くの方々と議論させていただきました。この賞は自分一人では頂くことができなかったものであり、また今後自分の研究を進めるにあたって大変貴重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います。



■ 東京工業大学の安井雄太さん(A02八島)が日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム先進的な構造化学と分析技術セッションで優秀講演賞を受賞

安井 雄太（東京工業大学・M1）

「結合原子価法による新構造型酸化物イオン伝導体 $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ の発見」

〔受賞コメント〕

この度は、日本セラミックス協会秋季シンポジウム「先進的な構造化学と分析技術」セッションにおいて優秀講演賞を頂くことができ、大変嬉しいです。質問の時間にはさまざまな分野を牽引する先生方から多くのコメントをいただきました。また、このセッションでは他にも数多くの興味深いお話を聞くことができ、大変有意義な経験ができました。今後、複合アニオン化合物への展開も含め、さらに研鑽を積んでいきたいと思っています。



受賞報告

ポスター賞 受賞者

■ 9th OCARINA International Symposium Best Poster Award

● 加藤 由真（大阪市立大学・M2、A02 吉田）

「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います。

● 伊藤 良太（大阪市立大学・M1、A02 吉田）

「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け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、ポスター発表では多くの方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います。

● 吉岡 こころ（大阪市立大学・M1、A02 吉田）

「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くことができ驚くと共に、大変嬉しく思います。ポスターセッションでは様々な意見をいただくことができ、今後研究を進める上で非常に良い経験となりました。このような証を頂けたのは指導教員の吉田朋子先生をはじめ、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。

受賞報告

■ 電気化学会第85回大会 ポスター賞 CSJ Student Presentation Award 2018

● 乙山 美紗恵（大阪府立大学・D2、A03 公募 林）

「バルク型全固体リチウム電池における黒鉛負極層のその場顕微鏡観察」

「Evaluation of Reaction Distributions in Composite Positive Electrode Layers of All-Solid-State Lithium Batteries by Raman Imaging」

〔受賞コメント〕

この度は、「電気化学会第85回大会ポスター賞」ならびに「CSJ Student Presentation Award 2018」を頂き、大変光栄に思います。指導教官である辰巳砂先生、林先生、作田先生と、実験に関わってくださった方々に、この場をお借りして深く感謝申し上げます。全固体電池は難燃性の無機固体電解質を用いた安全性の高い電池として注目されています。将来、全固体電池で皆様の暮らしをより豊かにできるように、今後も研究に励んでまいります。



受賞報告

■ 日本セラミックス協会 2018年年会 優秀ポスター発表賞

● 海野 航（東京工業大学・M2、A02 八島）

「高温中性子回折実験によるパイロクロア型 $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 系材料のイオン拡散経路の可視化」

〔受賞コメント〕

この度は荣誉ある賞を頂き大変嬉しく思います。受賞対象となった研究は、高温中性子回折実験によるセラミックスの構造と物性発現のメカニズムに関する内容です。研究を行う上で共同研究者や、研究室の先生方、中性子施設、放射光施設など非常に多くの方々のご協力を頂きましたこと御礼申し上げます。今回の受賞を励みに、今後とも研究活動に精進してまいりたいと思います。

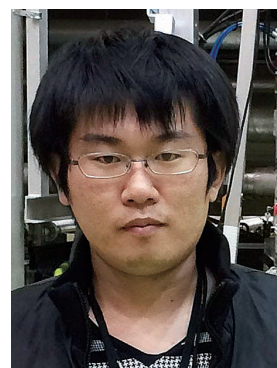


● 辻口 峰史（東京工業大学・M1、A02 八島）

「 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ における酸化物イオン拡散経路の可視化」

〔受賞コメント〕

この度は、日本セラミックス協会年会において優秀ポスター発表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事ができました。今後は複合アニオン化合物の酸化物イオン伝導についての研究を進めて行きたいと思います。



● 矢口 寛（東京工業大学・M1、A02 八島）

「酸化物イオン伝導体の新構造ファミリー BaGdInO_4 の発見：結晶構造と電気伝導」

〔受賞コメント〕

この度は、日本セラミックス協会年会において優秀ポスター発表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。今後は複合アニオン化合物の酸化物イオン伝導についての研究を進めて行きたいと思います。



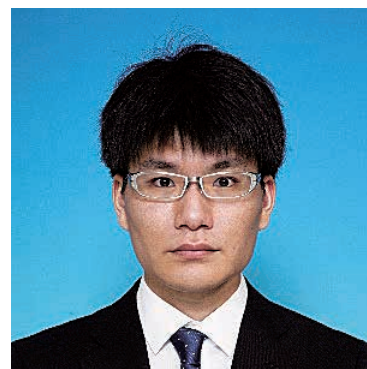
受賞報告

● 城戸 誉芳（東京工業大学・B4、A02 八島）

「新構造型イオン伝導体 BaNdScO₄」

〔受賞コメント〕

この度は、日本セラミックス協会 2018 年年会において、優秀ポスター発表賞を賜り、大変光栄に存じます。日頃よりご指導いただいた先生方に心よりお礼申し上げます。初めての学会発表で大変緊張しましたが、ディスカッションでは多数の貴重なご意見やご質問を頂き、大変有意義な経験となりました。今後は大学での経験を糧に、社会に貢献できるよう一層精進していきたいと思っております。



■ 第9回触媒科学研究発表会 優秀ポスター賞

● 河口 悠（大阪市立大学・M2、A02 吉田）

「Preparation of Ga₂O₃ photocatalysts and their effects of crystalline structures on the CO₂ reduction activity」

〔受賞コメント〕

この度は、第9回触媒科学研究会での優秀ポスター賞を受賞することができ、とても光栄に思います。吉田先生をはじめとして、特任助教の山本先生や研究室の皆様には、日頃のご指導をはじめ、ポスターやショートトークの添削などをしていただきました。本当にありがとうございます。今回の受賞を励みにして、今後の研究も頑張ります。

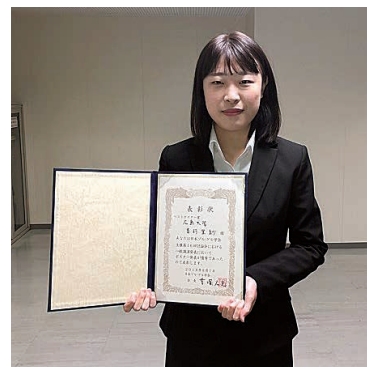
■ 日本ゾルーゲル学会第16回討論会 ベストポスター賞

● 吉行 里紗（広島大学・M1、A01 公募 片桐）

「Zn-Ga 層状複水酸化物ナノ結晶の液相合成と GaN:ZnO 固溶体への転換」

〔受賞コメント〕

この度は、日本ゾルーゲル学会第16回討論会においてベストポスター賞を頂くことができ、誠に光栄に思います。これもひとえに、ご指導とご支援をいただいている領域関係者の皆様、研究室メンバーのおかげであります。討論会では、先生方や企業の方々より示唆に富む有益なコメントを頂戴し、大変有意義な経験を得ました。今回の受賞を励みに、一層努力を重ね研究に取り組みたいと思っております。



受賞報告

■ 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム 先進的な構造化学と分析技術セッション 優秀ポスター賞

● 松井 将洋（東京工業大学・M2、A02 八島）
「新構造型酸化物イオン伝導体 $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ の発見」

【受賞コメント】

この度は、日本セラミックス協会「先進的な構造化学と分析技術セッション」において優秀ポスター賞を頂くことができ大変光栄に思います。専門に近い学生、イオン伝導体のことを知らない学生、共同研究をしているグループの先生方など多くの方々と研究に関して様々な議論ができ、大変有意義な発表であったと思います。今回参考になったことも糧にしながら今後の研究も頑張っていこうと思いました。

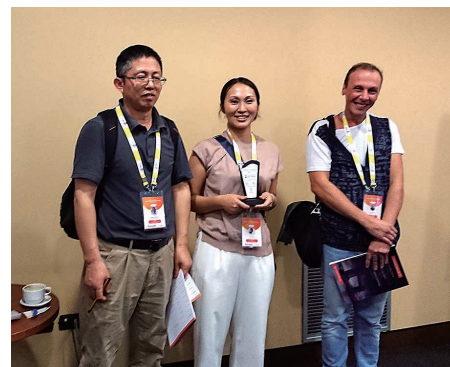


■ CAT 2018 Best Poster Award

● 小澤 晃代（大阪市立大学・D2、A02 吉田）
「Influence of chemical states of doped nitrogen in NaTaO_3 on photocatalytic activity for CO_2 reduction」

【受賞コメント】

この度は、2nd Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology (CAT 2018) において Best Poster Award を頂くことができ大変光栄に思います。日々の先生方の指導や支えて頂いている周囲のサポートの賜物であると感謝しています。ポスターセッションでは多くの先生方や海外の研究者の方とディスカッションすることができ、大変有意義な経験をすることができました。これを糧に、さらなる研究に取り組んでいきたいと思っています。



■ 編集後記

新年を迎え、ニュースレター第5号が発行となりました。記事を執筆していただいた方々にあらためて感謝いたします。本号では、前号に引き続き公募研究の先生方の研究紹介の記事を掲載しました。複合アニオン化合物の研究にさまざまな分野の研究者が参画し、新たなサイエンスが芽吹いているのが感じられます。また、若手セミナー、海外渡

航体験記、班間班内留学、受賞報告など、若手、特に学生さんからの記事を中心に盛りだくさんな冊子になりました。領域の活動も後半に入りましたが、今後も新物質探索や新機能探索、そして学理解明に向けて取り組んでいる研究者や学生さんに注目して、情報をお伝えします。

(Y. I)

【領域全般に関するお問い合わせ】

陰山 洋 (京大 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 (九州大 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 HP 担当 / A03 分担)
matsuishi.s.aa@m.titech.ac.jp

(連絡先)

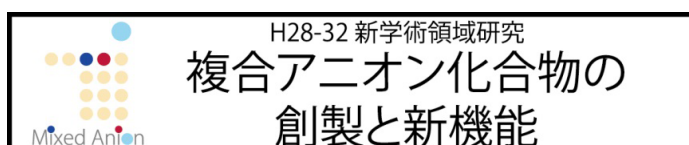
【ニュースレターに関するお問い合わせ】

荻野 拓 (産総研 A01 代表)
h-ogino@aist.go.jp

殷 澍 (東北大 A01 分担)
Yin.shu.b5@tohoku.ac.jp

桑原 彰秀 (ファインセラミックスセンター A02 分担)
kuwabara@jfcc.or.jp

稲熊 宜之 (学習院大 A01 分担)
yoshiyuki.inaguma@gakushuin.ac.jp (Vol. 5 担当)





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