

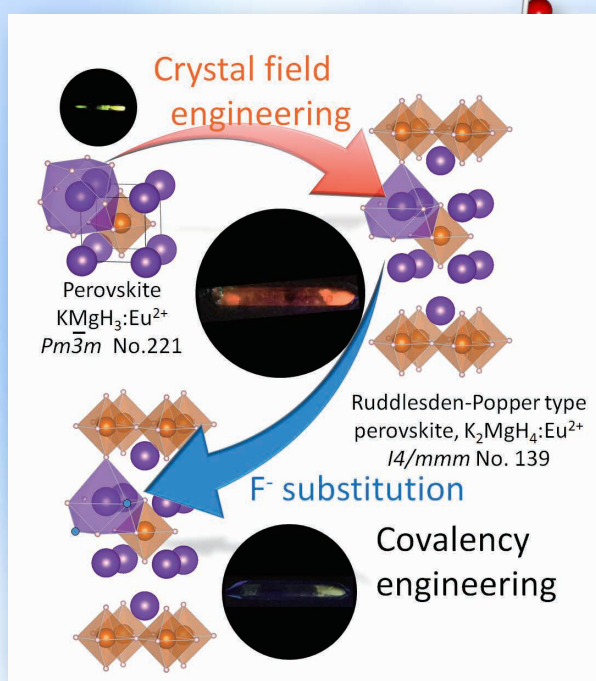
News Letter

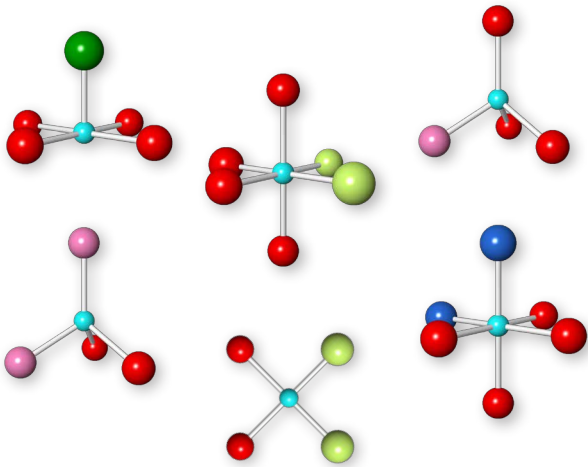
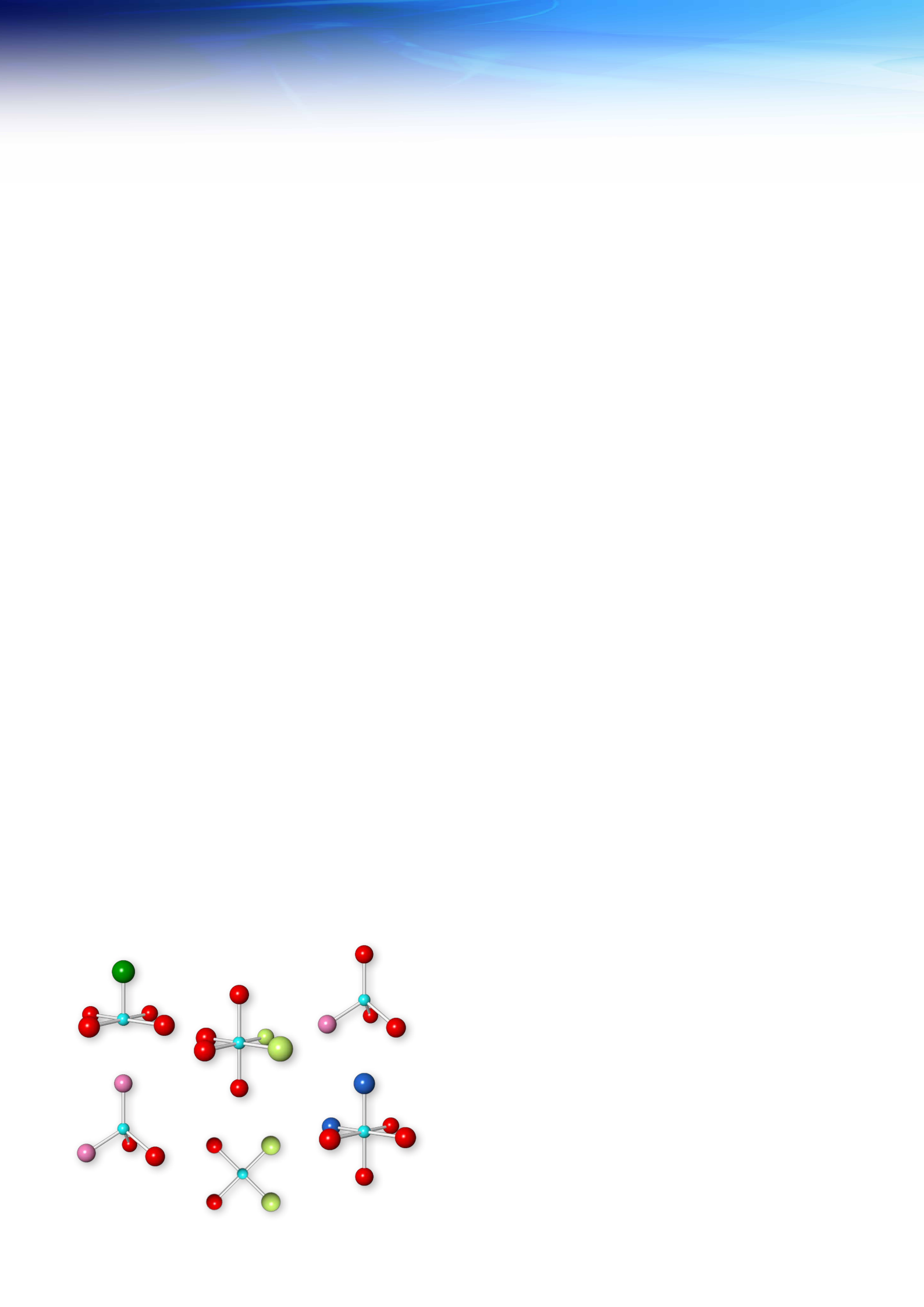


平成28年度-令和2年度
新学術領域研究
複合アニオン化合物の
創製と新機能

Vol.6

1st October, 2019





CONTENTS

目次	1
巻頭言	2
領域代表より	4
研究紹介	
ソルボサーマル反応に基づいた環境応答性 複合アニオン化合物の創製	計画研究A01 東北大学 多元物質科学研究所 殷 澍 朝倉 裕介 6
超高圧下でのアニオンの振舞いと制御	計画研究A02 東京工業大学 山本 隆文 10
蓄エネルギーに資する複合アニオン化合物からなる新機能材料	計画研究A03 京都大学 内本 喜晴 12
公募研究 (2019年度採択) 紹介	
公募研究 A01	14
公募研究 A02	18
公募研究 A03	23
領域ニュース	
第6回領域全体会議	25
複合アニオン新学術領域 第五回若手スクール	26
第1回新材料の開発を目指した構造科学研究会「中性子回折法を活かした構造科学の現状と未来」 日本セラミックス協会 2019年 年会 サテライトプログラム 開催報告	31
公募班キックオフ会議	32
複合アニオン新学術領域 第六回若手スクール	33
国際活動支援報告ー海外体験記	36
班内・班間留学報告	39
アウトリーチ活動報告	43
発表論文リスト (2019.1-2019.6)	45
受賞報告	50
編集後記	58

表紙挿絵：複合アニオン新学術領域 第五回若手スクール (p.26);
結晶構造、局所構造、共有結合性制御による発光色変化の様子 (p.38)。

Symposia That Have Highlighted Mixed Anions

外部評価委員 Kenneth Poeppelmeier



The very first Anion-Controlled New Inorganic Materials at the Symposium T of E-MRS Spring 2013 entitled Advances and Enhanced Functionalities of Anion-Controlled New Inorganic Materials (<https://pubs.acs.org/page/cgdefu/vi/13.html>), was held in Strasbourg, France, from May 27 – 30, 2013 and was organized by Ivo P. Koutsaroff (Murata Manufacturing Co., Ltd., Japan), Stefan G. Ebbinghaus (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Germany), Laurent Le Gendre (IETR – IUT de Saint Brieuc – Université de Rennes 1, France), and Amparo Fuertes (Institute of Materials Science of Barcelona (CSIC), Spain). The usual way to explore metal oxides begins with the cation composition and ends with changing the crystal structure. This symposium entertained the possibility of tuning the physical and chemical properties by the formation of mixed anion materials and compounds and expanding the chemical phase space to find or improve applications. In the last two decades, oxynitrides exhibited a host of properties, notably, “new dielectric (paraelectric and potentially ferroelectric) and colossal magnetoresistive perovskites; superconducting, semiconducting, and ferromagnetic-like behaviors found in mixed anion layered chalcogenides; and new visible active photocatalysts or red emitting phosphor materials”. Non-centrosymmetric optical materials are found in oxyfluorides, owing to their polar building blocks, and

oxyhydrides and oxychalcogenides possess exotic electronic properties. ANIM-1 aimed to create an international forum for all researchers in the field of anion-modified inorganic materials (physicists – experimentalists and theoreticians, materials scientists, and solid state chemists). It merged researchers from 15 different countries in the fields of mixed anion materials who presented 12 invited talks, 25 oral contributions, and 24 posters.

The second iteration, <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.03.007>, was held during the E-MRS spring meeting (Symposium GG - May 11-12 2015) at Lille, France. It focused on the synthesis of mixed anion materials and how structure-property relationships guided novel devices based on enhanced properties offered by such inorganic mixed-anions materials. In this context, ANIM 2 created an international forum for the different types of researchers necessary for this field (physicists – experimentalists and theoreticians, materials scientists, solid state chemists, analytical scientists and device design engineers). Innovative synthesis routes were presented for the preparation of oxynitrides, oxyfluorides, oxyhydrides and other mixed anion materials in varying form factors ranging from powders, nanomaterials, bulk ceramics or thin films.

Building on the previous symposiums, the third iteration, <https://www.european-mrs.com/anim-3-advances->

and-enhanced-functionalities-anion-controlled-new-inorganic-materials-emrs, took a more nuanced approach and delved into a variety of topics, such as

- New perovskites, and more exotic phases within the scope of expanding and tuning functionalities (e.g. photocatalytic, luminescent materials, nonlinear optical materials, ferroelectric, ferromagnetic, semiconductive, thermoelectric, electroresistive, magnetoresistive, conductive transparent high temperature stable electrodes, solid state electrolytes, ionic conductors, dipole glasses, quasi-2-dimensional electron gases (Q2-DEG) in insulating hetero-interfaces etc...) with anion control
- More efficient and environmentally friendly synthetic methods
- Theoretical studies to help current and future design of new (multi)functional materials (<https://mrsec.northwestern.edu/research/irg-2/>)

Prof. Hiroshi Kageyama presented his group's work on finding unusual electronic structures in mixed-anion materials (<https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/en/project/43/14528732.html>). Typically, these materials will have largely distinct oxygen 2p and heteranion 2p bands,

with some overlap. However, in the Sillen-Aurivillius Perovskite, $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$, they find that the Cl 2p band sits within the O 2p band owing to a highly disperse and destabilized O ions in the Bi_2O_2 layer. They found that a simple Madelung site potential analysis is able to predict this unusual band structure, and they proposed using this methodology to find other unusual valence band structures in mixed-anion compounds. Other presentations focused on unusual or unexpected band structures, in particular, Steffen Cornelius from TU Delft probed hydride ions in rare-earth oxyhydrides using muon spin rotation measurements. They find that rather than having separate O 2p and H 1s states, they seem to be mixed.

Overall, the meeting was very successful, the attendees were very engaged with the speakers, asking multiple questions of nearly every speaker and following up with them during breaks. New organizers were chosen at this meeting to continue this symposia in two years time. There will also be a symposium focused on mixed anions at the coming PACRIM 13 in Okinawa (http://www.ceramic.or.jp/pacrim13/list_of_symposium.html)

■ 領域代表より

領域代表 陰山 洋



私達の新学術領域研究も早いもので4年度目に入りましたが、公募研究の二期目として28名が採択されました。このうち、新たに採択されたのは12名で、残りの16名は一期目（18名）に引き続いての採択になります。一期目のみの2名の先生にも引き続き共同研究をしていただける旨うかがっておりますので、実質的にこれまでの戦力を失うことなく、新たな強力なメンバーが加わったことになるため、これからまでの研究から飛躍的な進展が、新たな展開とともにでてくるのではないかと期待しております。一期目のときがそうであったように、今回の12名の先生には、ご自身の専門性や独自の“持ち味”を活かしつつ、我々の新学術領域研究の一番のウリの活発な共同研究を是非すすめていただければと考えております。

酸水素化物は、新学術でも力を入れて取り組んでいますが、同物質系の機能性開拓を目指しておられる清水 亮太先生、竹入 史隆先生の加入は心強いです。内田 さやか先生、長田 浩一先生には、ポリオキソメタレート（POM）と呼ばれる物質群について複合アニオンという観点から切り込んでいた

だいています。お二方とも溶液合成がご専門（特に長田先生は有機合成）ですので、異分野交流によって、（複合アニオンの枠組みを超えて）10年、20年後の研究コミュニティが生まれることを期待しています。保科 拓也先生は、誘電体のご専門ですが、独自の評価技術とともに、新しい反応開拓もされており、融合研究が楽しみです。松本 一彦先生は、無機のフッ素化学の世界の第一人者です。フッ素は扱いにくいといったイメージをお持ちの先生も多いと思いますので、大きな力になっていただけたと思います。平井 大悟郎先生は、複合アニオン化合物の多色性の研究をされていますが、凝縮系物理の研究者としても特筆すべき成果を挙げておられます。固体NMRがご専門の北川 俊作先生には、物性物理の観点から、既にいくつかの複合アニオン化合物の物性を明らかにしていただいておりますので、まだ、普及が大きくは進んでいない物理分野に拡げていただければと願っています。三浦 章先生は、酸窒化物の合成に新たな展開をもたらす研究を行われていますが、海外研究者のレクチャーツアーを企画され

るなど、すでに運営に関しても貢献していただいております。感謝しています。理論家である辻 雄太先生には、複合アニオン化合物の反応性に関してお力になっていただけると期待しています。黒澤 俊介先生は、優れたシンチレーション特性をもつ複合アニオン系単結晶の育成を目指されています。この研究は産業応用上のアピールになる系だと考えています。また、「なにわのでんじろう」（陰山の命名）こと堀越 亮先生には、アウトリーチ活動を通じて、複合アニオン化合物の魅力を一般の人々に伝えていただけたらと思っています。

以上、陰山の視点から、新規加入の先生を簡単に紹介しましたが、複合アニオン研究はセレンディピティ的な発見の余地は大いにあると思いますので、自由な発想のもと研究を進めて行ってほしいと考えています。5月の末には、鱒淵先生（と三浦先生）のご尽力のもと、札幌でキックオフ会議、若手スクールが開催され、これらの先生と初顔合わせとなり、新しい共同研究計画が生まれました。もちろん、既存のメンバーの共同研究による画期的な成果がいくつもみることができま

した。また、学生さん、ポスドクを始めとした若手の成長もめざましく、助教、准教授が相次いで輩出されていることは、若手育成が現実に実現されていることを示しており、大変嬉しく感じています。次の領域全体の会議は、今から約10日後の8月末に高野山（高野山大学、宿泊は宿坊）で行われます。科学（理性）と宗教は、全く関係がないと考える人も多いとは思いますが、最近是非常に近いものを感じます。拙著ですが、化学と工業の2018年9月号に“「無」機の境地はあるのか？ — 酸化物を超えて”を御覧ください。数学者、岡潔は仏教に傾倒したあとの自身の数学の発見を「宗教によって境地が進んだ結果、ものが非常に見やすくなったという感じだった」と表現しています。まだ、得体の知れない複合アニオンも高野山で議論すると何か見えてくるのではないかと秘かに期待しています。

ソルボサーマル反応に基づいた環境応答性複合アニオン化合物の創製

計画研究 A01 東北大学多元物質科学研究所 殷 澍、朝倉 裕介

無機材料の機能性は、化学組成・粒子サイズ・比表面積・粒子形態・露出結晶面等に強く依存する。通常の固相反応等の高温合成プロセスでは、ナノ結晶の合成および形態制御が困難である。高温高压の熱水或は有機溶媒の存在下で行われる水熱反応・ソルボサーマル反応では、環境にやさしい手法であると同時に、溶媒性質の変化を利用することによって、無機ナノ粒子の形態制御、粒子サイズ制御に有効である。我々は、ソルボサーマル反応による複合アニオン化合物の合成と電子構造制御を行い、光触媒やガスセンサー材料等、光子や化学物質による環境応答等の無機機能材料の創製及び機能性高度発現に関する研究を展開している。本稿では、我々はソルボサーマル反応に基づき、創製した様々な複合アニオン化合物とその機能性発現について紹介する。

●ソルボサーマル反応をベースとした複合アニオン化合物の創製及び光触媒機能性評価

ソルボサーマル反応での反応は溶解―再析出メカニズムによって結晶が析出、成長し、溶媒の誘電率は溶質の溶解度に大きく影響を与える。簡単な反応条件制御を行うことによって、溶媒の誘電率等の物性を大きく変えることができ、生成物の形態やサイズ制御に影響を与える複雑な反応環境を作ることができる。我々は、ソルボサーマル反応による複合アニオン化合物の合成を行い、窒素やカーボンドープ酸化チタン及びチタン酸ストロンチウム等、欠陥が少なく、結晶化度が高く、比表面積が高い微粒子の創製ができ、数多くの高感度可視光応答性複合アニオン

光触媒の創製に成功した^[1-5]。また、これらのソルボサーマル反応をベースとした複合アニオン化合物の優れた光触媒活性を活かし、更なる触媒活性の向上を目指した。例として、ソルボサーマル反応による炭素と窒素コドープ酸化チタン((C,N)-TiO₂)とフッ素ドープ酸化チタン(F-TiO₂)の複合体(F-TiO₂/(C,N)-TiO₂)を簡易な物理混合手法によって調製でき、530nm 光波長照射時において、F-TiO₂/(C,N)-TiO₂ が F-TiO₂ や (C,N)-TiO₂ と比較し、飛躍的な活性向上を見せた^[5]。この活性向上は、光励起の際に(C,N)-TiO₂ と F-TiO₂ の接触面で電荷移動が起こり、電子正孔対の再結合が阻害されたためと考えられる。異なるアニオンをドープした光触媒の不純物準位を利用し、異なるバンド構造を持つ半導体間における複合体の形成が電荷分離の促進及びキャリア寿命の改善には効果的であり、可視光応答光触媒活性の向上を実現した(Fig.1)。アニオンをドープした酸化チタン(例えば C-TiO₂)は優れた可視光吸収を有し、NO_x 分解に高い活性を有する。g-C₃N₄ やグラフェンなどの高表面積を有する二次元層状物質と光触媒を複合化することで光触媒活性の更なる向上を実現した。その活性向上は Z スキーム型のメカニズムであると推察される。光照射により C-TiO₂ および g-C₃N₄ の価電子帯(VB)の電子は伝導帯(CB)へ励起され、VB にホールを生成する。C-TiO₂ の CB に移動した電子は rGO を介して g-C₃N₄ のホールと結合する。そのため、g-C₃N₄ の CB と C-TiO₂ の VB でそれぞれ酸化と還元反応が進む。このような Z スキーム型で反応が進行することで、酸化力・還元力がそれぞれ高まると同時に電荷分離が促進された、活性が向上したと考えられる。

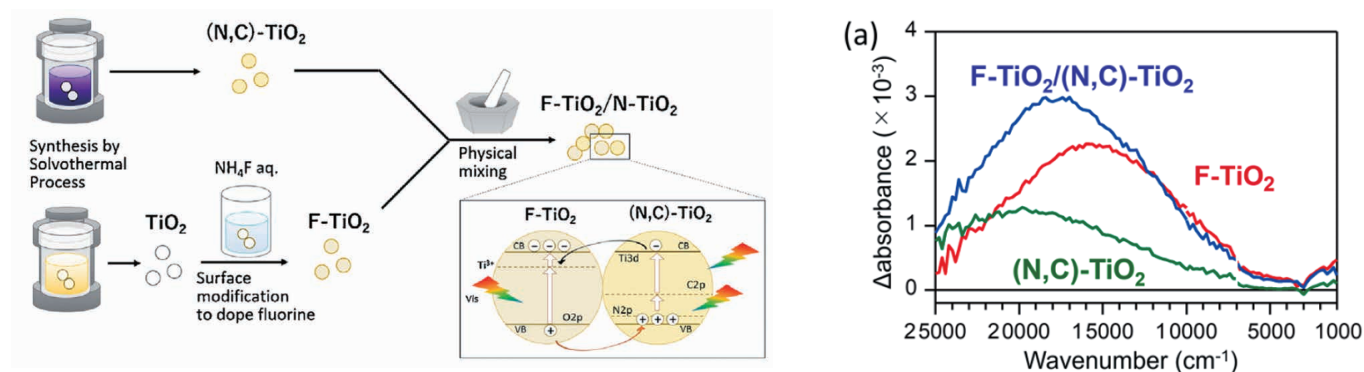


Fig. 1 F-TiO₂/(N,C)-TiO₂ 複合体創製及びその可視光応答 deNO_x 光触媒活性向上メカニズム

これらのソルボサーマル反応をベースとした高感度アニオンドーパ型光触媒活性を用い、これまで、コンポジットの生成及び二次元化合物との複合化によるバンド構造精密制御等を行い、光触媒活性向上の実現及び機能性発現を行っている。可視光応答性光触媒は赤外線を可視光に変換できるアップコンバージョン蛍光材料との複合化を行い、太陽エネルギーの約 50% を占める赤外線を有効に利用できるフルスペクトル光応答型光触媒システムの創製にも成功した^[6-8]。更に、優れた光触媒活性を有する光触媒は赤外線遮蔽材料 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ との複合化により、光触媒機能と赤外遮蔽特性を併せ持つようなマルチ機能光触媒の合成に成功し、環境浄化及び夏季の室内温度上昇を防止できる新機能建材への応用が可能であることを示唆した^[9,10]。機能性材料の機能性向上及びそのメカニズムの解析を行い、複数の共同研究を推進している。

●窒素・フッ素含有複合アニオン化合物の形態・ナノ構造制御と機能性開発

酸化物セラミックスの機能性を拡張するため、窒素・フッ素元素置換複合アニオン化合物の創製を行い、窒化物・酸窒化物及

びフッ化物・酸フッ化物の創製と粒子サイズ・形態制御を行い、アニオン元素置換及び形態制御に由来する新規機能性発現に関する研究を展開する。ソルボサーマル反応を用い、形態が制御された金属酸化物を合成し、これらを前駆体として用い、比較的低温の低い温和な反応条件で粒子形態やサイズの制御された窒化物や酸窒化物の合成条件の探索等を行っている。

窒化物・酸窒化物のナノ粒子化：

ガリウム源とアセチレンブラックおよびヘキサメチレンテトラミンからなる水溶液を水熱処理することで得られる中間体を焼成することで Ga_2O_3 ナノ粒子 (Fig.2a) を得たのち、窒化反応することによって、ガリウム酸窒化物ナノ粒子 (Fig.2b) を得ることに成功した。得られたガリウム酸窒化物ナノ粒子は、アセチレンブラックを用いず水熱反応を行い窒化したガリウム酸窒化物よりも高表面積 ($95\text{m}^2/\text{g}$) を有しており、酸素含有量が多いことも示された。また、この酸素含有量が多いことにより、バンドギャップが小さくなっていることがわかった (Fig.2c)。この高表面積および狭いバンドギャップによって、高い光触媒 NO_x 分解能が示された^[11]。

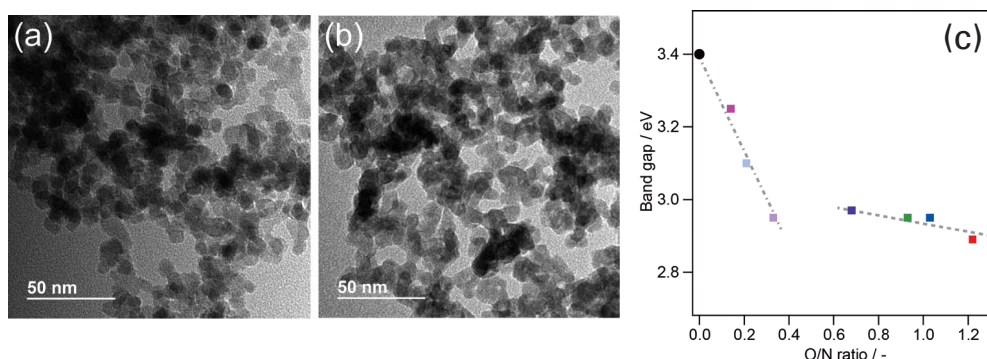


Fig. 2 (a) Ga_2O_3 ナノ粒子および (b) ガリウム酸窒化物ナノ粒子の TEM 像 . (c) バンドギャップと酸素含有量の依存性

また、硝酸ガリウム・硝酸亜鉛およびヘキサメチレンテトラミンからなる水溶液を 100°C で水熱処理することにより、粒径が 5-25nm ほどの ZnGa_2O_4 ナノ粒子を直接得ることに成功した。得られた ZnGa_2O_4 ナノ粒子を窒化反応することによって、50nm 以下の $\text{GaN}:\text{ZnO}$ 固溶体ナノ粒子の合成に成功した^[12]。得られた酸窒化物ナノ粒子は、従来の ZnO と Ga_2O_3 と混合物を窒化することにより得られる $\text{GaN}:\text{ZnO}$ 固溶体に比して、高い光触媒 NO_x 分解能を有しており、水熱合成により得られるナノ構造体が、酸窒化物ナノ粒子を得ることに有用であることを示せた。

窒化物の形態制御と機能性発現：

水酸化アルミニウムのアンモニアガス中での窒化処理及び窒化におけるヒドラジンの添加等によって、比較的マイルドな温度条件で板状、ファイバー状及びナノサイズ等異なる形態を有する窒化アルミニウム等の合成に成功し、異なる粒子形態に由来する焼結特性の変化を実現した (Fig.3)^[13]。また、 GaN は α - GaOOH ナノサイズ前駆体を用い、 NH_3 ガス雰囲気下での直接窒化によりも合成できる。水素等の環境ガスに対し、高い感度のセンサー応答特性及び応答速度を実現した。 GaN 中の酸素含有量は、ガス検知感度に大きな影響を与え、窒化物 GaN は、酸化

物(β -Ga₂O₃)より優れた高温水素ガスセンシング応答特性を示した(Fig.4)^[14]。また、水素、アセトン及びメタノール等の環境

ガスに対し、高応答速度・高感度・高選択性を実現できることを明らかにした。

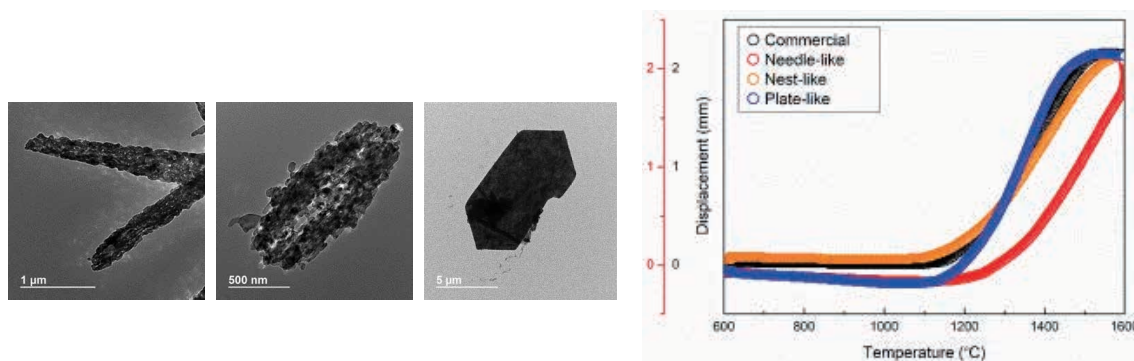


Fig. 3 形態が制御されたAINの焼結挙動

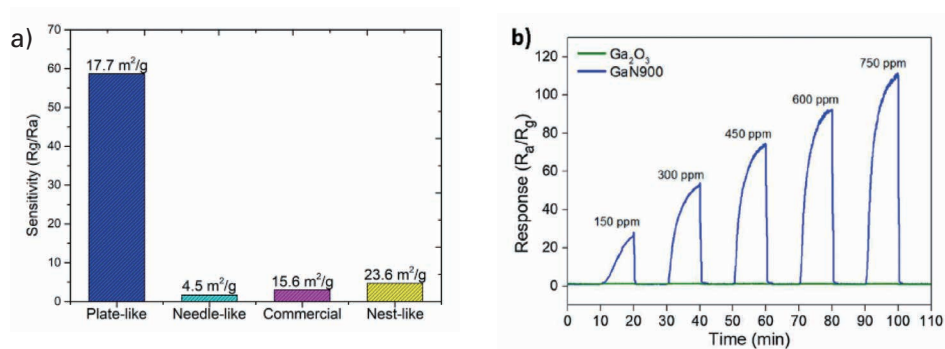


Fig. 4 形態が制御された化合物の水素ガスセンシング特性。
(a) AlN; (b) Ga₂O₃ and GaN

最近ソルボサーマル反応により酸化物から、酸フッ化物を合成することにも成功している。溶媒を変化させることで形態制御できる可能性を見出し、酸フッ化物合成の新規展開に期待し

ている。加えて、酸フッ化物を前駆体とした他の物質系構築も試みており、ユニークな材用の開発を目指している。

●アニオンドープ酸化バナジウムの合成とサーモクロミック機能
冷暖房におけるエネルギーロスの7割以上は住宅の開口部(窓)で起こる。赤外線(熱線)を遮蔽・制御することによって、冷暖房エネルギー消費の低減を実現し、二酸化炭素の排出量削減に貢献できる。現行の熱線遮蔽材料には希少金属 In が多く使われるスズドープ酸化インジウム(ITO)等が利用され、それを代替し、酸化バナジウム(VO_2)に代表される新規レアメタルフリーな赤外線制御材料が注目される。我々は、ソルボサーマル反応を利用し、溶液プロセスによるアニオンドープ酸化バナジウムの合成を行い、半導体-金属相の相転移温度制御を行い、サーモクロミック特性評価を行った。微粒子を得るため、 490°C の超臨界水中での反応が有効である。生成したものは単斜晶系 $\text{VO}_2(\text{M})$ 単一相であり、0.10%のフッ素ドーピングにより、金属相への相転移温度の低下に成功した。得られた試料は球状形態を有し、粒子サイズは約 100-200nm である。Fig.5 には、調整した薄膜試料の赤外線領域における透過率を示す。 25°C の低温では赤外線を遮蔽せずに透過することに対し、臨界温度以上の高温(95°C)では、赤外線に対する遮蔽性能が確認され、明らかなサーモクロミック性能が確認された^[15,16]。また、これらの機能材料をベースとしたコンポジットの創製も行っており、マルチ機能性等様々な新規機能性発現の研究を行っている^[16-18]。

以上のように、複合アニオン化合物を環境に優しいソルボサーマルプロセスによる創製に関する研究を進めており、更なる共同研究へと展開させることで、革新的な成果を挙げていきたい。

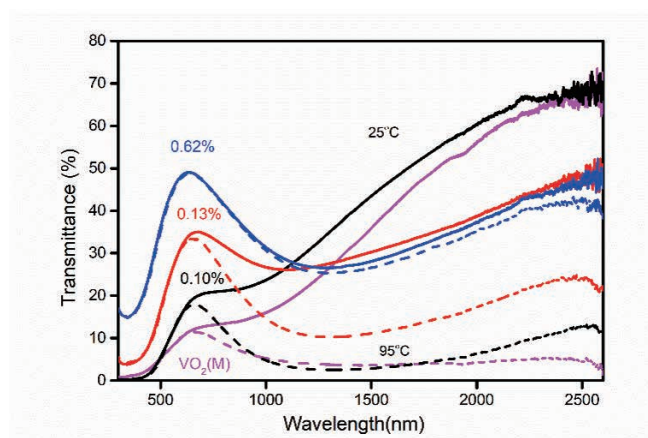


Fig. 5 フッ素ドーピング VO_2 ナノ粒子の優れたサーモクロミック特性

- [1] X.WU, S.YIN, Q.DONG, C.GUO, T.KIMURA, J.MATSUSHITA and T.SATO, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 8345-8352, 2013.
- [2] S.YIN, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123**, 823-834, 2015.
- [3] Z.ZHAO, J.FAN, H.CHANG, Y.ASAKURA, and S.YIN, *Sci.Chn. Technol. Sci.*, **60**, 1447-1457, 2017.
- [4] H.LI, X.WU, S.YIN, K.KATSUMATA, and Y.WANG, *Appl. Surface Sci.*, **392**, 531-539, 2017.
- [5] S. KOMATSUDA, Y. ASAKURA, J. J. M. VEQUIZO, A. YAMAKATA, S. YIN, *Appl. Catal. B: Environ.* **238**, 358-364, 2018.
- [6] X.WU, S.YIN, Q.DONG, B.LIU, Y.H.WANG, T.SEKINO, S.W.LEE, and T.SATO, *Scientific Rep.*, **3**, 2918, 2013
- [7] X.WU, S.YIN, Q.DONG, and T.SATO, *Appl. Catal. B: Environ.*, **156-157**, 257-263, 2014.
- [8] H.H.LI, S.YIN, Y.W.WANG, and T.SATO, *Funct. Mater. Lett.*, **6**, 1330005, 2013.
- [9] T. LIU, B. LIU, J. WANG, L. YANG, X. MA, H. LI, Y. ZHANG, S. YIN, T. SATO, T. SEKINO, and H.WANG, *Scientific Rep.*, **6**:27373, 2016.
- [10] X.WU, J.WANG, G.ZHANG, K.KATSUMATA, K.YANAGISAWA, T.SATO and S.YIN, *Appl. Catal. B: Environ.*, **201**, 128-136, 2017.
- [11] Y. ASAKURA, Y. INAGUMA, K. UEDA, Y. MASUBUCHI, and S. YIN, *Nanoscale*, **10**, 1837-1844, 2018.
- [12] Y.Asakura, Y.Nishimura, Y.Masubuchi, and S.YIN, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 1999-2005.
- [13] A. HERMAWAN, H. SON, Y. ASAKURA, T. MORI, S. YIN, *J. Asian Ceram. Soc.*, **6**, 63-69, 2018.
- [14] A. HERMAWAN, Y. ASAKURA, M.KOBAYASHI, M.KAKIHANA, and S. YIN, *Sensors & Actuators: B. Chem.*, **276**, 388-396, 2018.
- [15] A. Riapanitra, Y. Asakura, W. Cao, Y. Noda, S. Yin, *Nanotechnol.*, **29**, 244005, 2018.
- [16] S.YIN, A. RIAPANITRA and Y.ASAKURA, *Funct. Mater. Lett.*, **11**, 1830004, 2018.
- [17] Y. Asakura, Y. Anada, R. Hamanaka, T. Sato, K. Katsumata, X. Wu and S. Yin, *Nanotechnol.*, **29**, 224001 (6 pages), 2018.
- [18] S. Yin and Y. Asakura, *Tungsten*, **1**, 5-18, 2019.

超高圧下でのアニオンの振舞いと制御

計画研究A02 東京工業大学 山本 隆文

当研究グループでは、高圧を用いた in-situ X 線回折測定を用いて圧力下での複合アニオン化合物の振る舞いを明らかにする試みを行ってきた。また高圧合成など様々な手法を用いて新規の複合アニオン化合物を合成してきた。本稿では、これまでに得られた研究成果について紹介する。また山本は本稿に示すような研究成果に支えられ、H31 年度 4 月より東京工業大学フロンティア材料研究所の准教授に採用されることとなった。ここに陰山代表を始めとして、支えてくださった多くの先生方に厚く御礼申し上げますとともに、今後も新天地で複合アニオン新学術領域研究の発展に寄与できるよう研究を進めていく所存である。また本稿で示す研究成果は京都大学陰山研所属時に得られた研究結果である。

① ヒドリドの持つ二つの性質を説明^[1]

ヒドリド(H⁻)を含む酸化物である「酸水素化物(oxyhydride)」は本複合アニオン新学術領域において、最も重要な複合アニオン化合物の一つである。多くの固体中で水素は正の電荷をもつプロトン(H⁺)として存在しているが、金属水素化物のように負の電荷をもつヒドリド(H⁻)の状態をとる場合がある。酸化物イオン(O²⁻)とヒドリド(H⁻)が共存する酸水素化物の例は最近までごく限られていたが、近年の合成手法の発展により遷移金属を含む酸水素化物の合成例が加速的に増えつつある。このような酸水素化物は、酸化物には見られないような興味深い性質 一例えば、ヒドリドイオン伝導、アンモニア触媒活性、トポケミカル合成前

駆体などー がたくさん見つかりつつある。酸水素化物は将来の水素社会の基盤となる材料の候補として期待を集めている一方で、ヒドリドに関する基本的な性質に関してはまだわかっていないことが多いのが現状である。本研究では、酸化物イオンとヒドリドが層状に秩序化した SrVO₂H の高圧下での構造、電気伝導性を実験・DFT 計算を組み合わせることで、ヒドリドの知られざる 2 つの性質明らかにした(図1)。一つ目はヒドリドが酸化物イオンに比べ二倍以上圧縮されやすいことである。このようなヒドリドの柔軟性は、その後の陰山代表らの LnHO の研究で、アニオンの秩序無秩序相転移に密接に関連することが示されている^[2]。すなわちこのようなヒドリドの柔軟性を活かすことで、今後の酸水素化物の構造制御に役立つことが期待される。二つ目は、ヒドリドが特定の金属(カチオン)との組み合わせにおいて、相互作用を切断する効果である。これはヒドリドが p 軌道を持たず、s 軌道のみから構成されるアニオンであることに由来する。この特徴により、ヒドリドの 1s 軌道は SrVO₂H のバナジウムの 3d t_{2g} 軌道(すなわち π 軌道)と直交し、相互作用できなくなる。この効果は超高圧下において、ヒドリドが大きく圧縮された状況でも持続し、SrVO₂H では約 50GPa において、擬二次元性を保ったまま特異な絶縁体ー金属相転移を起こすことが分かった。このようなヒドリドを使った次元性の低下は、一般的に伝導層(あるいは磁性層など)同士の物理的距離を離すことで達成される次元性の低下とは一線を画す手法で、本研究では低次元性物質を設計する新しい手法を示したといえる。

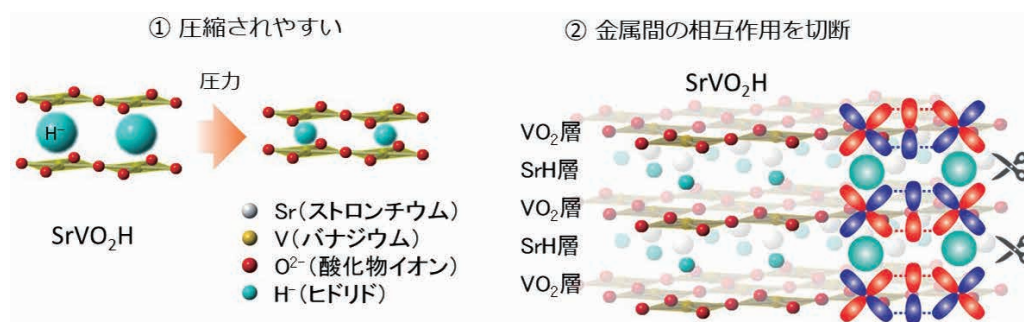


図1 ヒドリドの二つの性質

② 高圧合成法を用いたペロブスカイト構造でない遷移金属酸水素化物の合成^[3]

近年の合成手法の発展により遷移金属を含む酸水素化物の合成例が加速的に増えつつある。しかしながら、過去に合成されてきた遷移金属を含む酸水素化物は、すべて遷移金属を含む八面体の頂点共有のみからなるネットワークを持つペロブスカイト構造(あるいはペロブスカイト関連構造)であった。このことは、酸水素化物における、電気伝導性や磁性などの物性に制限があることを意味していた。本研究では高圧合成法を用いて、初めて八面体の面共有を持った遷移金属酸水素化物の合成に成功した。本研究で得られた $\text{BaVO}_{3-x}\text{H}_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.8$) は六方晶の構造を持っており、面共有の八面体と頂点共有の八面体が共存している(図2)。この物質ではヒドリドが少量の時($x \leq 1/3$)、ヒドリドは面共有サイトに選択的に挿入されることが構造解析の結果から明らかとなった。さらに当新学術領域の設楽・桑原らによる1500種類にも上る網羅的第一原理計算や回帰曲線などの手法を駆使して VO_4H_2 八面体が *trans* 配位を好むことを突き止めた。これはバナジウムの結晶場分裂によるエネルギーの利得と関係している。このようにアニオンの特性の違い(共有結合性・電気陰性度・分極率など)を利用すれば、アニオンを巧みに配列させることが可能になると期待している。

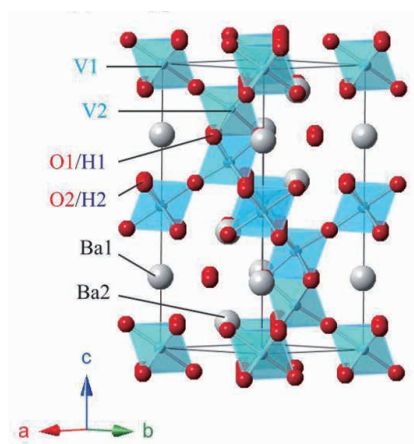


図2 六方晶型 $\text{BaVO}_{3-x}\text{H}_x$ の結晶構造

③ 圧縮率の違いを利用したインターグロース構造の設計^[4]

複数の異なる組成の層から構成されるインターグロース構造では、それぞれの層に違う役割を担わせることが可能であり、例えば鉄系超伝導として有名な $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{FeAs}$ は、絶縁相である LaO 層にフッ素をドーピングすることにより、 FeAs 層にキャリアが注入され超伝導が発現する。このような観点から、インターグロース構造は、層の組み合わせにより無限の可能性が広がっているように思える。しかしながら、現実には層間の格子整合性が良くない場合、すなわち格子のミスマッチが大きい場合、合成することが難しい。本研究では、高圧合成法を用いることで格子のミスマッチが大きい $\text{A}_2\text{NiO}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2$ ($\text{A}=\text{Sr},\text{Ba}$) や $\text{Ba}_2\text{MnO}_2\text{Ag}_2\text{Te}_2$ が高圧合成で合成できることを発見した。これらの物質は一般組成 $\text{A}_2\text{MO}_2\text{M}'_2\text{X}_2$ と表記され、平面四配位の MO_2 シートと $\text{M}'\text{X}$ 層の交互積層からなるインターグロース構造をとっている(図3)。 AgSe 層より小さな CuS 層を持つ $\text{Sr}_2\text{NiO}_2\text{Cu}_2\text{S}_2$ などをはじめとして、 MO_2 シートと $\text{M}'\text{X}$ 層の格子整合性がよい組み合わせはたくさん合成されていたが、ミスマッチの大きい $\text{A}_2\text{NiO}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2$ や大きな Te を含む物質は知られていなかった。酸化物に比べセレン化物(やテルル化物)は圧縮率が高いことが知られており、例えば同じ岩塩型構造を持つ SrSe と SrO では圧縮率が二倍も異なる。従って圧力下では $\text{AgSe}(\text{AgTe})$ 層は MO_2 層よりも大きく圧縮され、ミスマッチが解消する方向に働いたことで、合成が可能になったと考えている。このようにして得られた物質は既存の酸化物と比較して、最も長い $\text{M}-\text{O}$ 距離を持つ平面四配位 MO_4 を持っており、 $\text{A}_2\text{NiO}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2$ においては、長い $\text{Ni}-\text{O}$ 距離が結晶場分裂を小さくし、酸化物では実現できなかった高スピン($S=1$)の平面四配位 Ni^{2+} を初めて実現した。

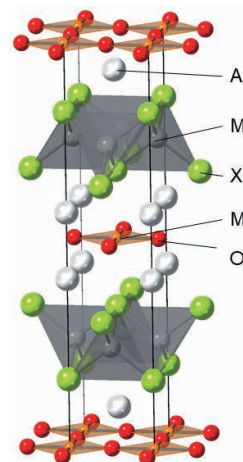


図3 $\text{A}_2\text{MO}_2\text{M}'_2\text{X}_2$ の結晶構造

[1] T. Yamamoto, H. Kageyama *et al.*, *Nat. Commun.* 2017, **8**, 1217.

[2] H. Yamashita, F. Takeiri, K. Fujii, M. Yashima, K. Shitara, A. Kuwabara, H. Kageyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, **140**, 11170-11173.

[3] T. Yamamoto, K. Shitara, S. Kitagawa, A. Kuwabara, M. Ochi, K. Fujii, M. Yashima, H. Kageyama *et al.*, *Chem. Mater.* 2018, **30**, 1566-1574.

[4] Y. Matsumoto, T. Yamamoto, K. Hongo, R. Maezono, H. Ogino, H. Kageyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, **57**, 756-759.

蓄エネルギーに資する複合アニオン化合物からなる新機能材料

計画研究A03 京都大学 内本 喜晴

本研究グループでは、蓄電池、燃料電池、水電解などの電気化学デバイス材料の複合アニオン化による機能開拓と放射光 operando 解析を用いた機構解明を行っている。本稿では複合アニオン化による電子構造変化と局所構造変化を利用したリチウムイオン二次電池用正極の電気化学特性の向上とその機構解明の研究状況について報告する。複合アニオン化により、アニオン移動を可能にし、現状のリチウムイオン二次電池を遙かに超えるエネルギー密度を有する材料開発にも成功しているが、それについては次回報告する。

リチウムイオン二次電池正極活物質である LiFePO_4 は高速充放電可能な正極材料として知られている。充放電反応は Li-rich (LFP) 相と Li-poor (FP) 相の二相に分かれて進行することが知られており、その体積変化は 6.81 % と大きい^[1]。これにより新相生成反応(核生成)は粒子全体の歪を小さくすべくバルクではなく電極/電解質界面で起こり、それが電池反応全体の速度を支配していると予想される^[2]。本研究では LiFePO_4 電極表面を窒化し、酸化物イオンと複合アニオン化することにより、核発生過電圧の低下を試みた。入出力特性試験の結果、窒化後(N-LFP)は窒化前(Bare-LFP)に比べて、放電容量が 10C で 1.2 倍、100C で 1.5 倍増加し、入出力特性が向上することがわかった(図1)。

放射光測定(O K-edge XAS)による分析では、窒化後、新たなエネルギー準位が表面の Fe-3d と O-2p の混成軌道に導入されたことが明らかとなった。この新たなエネルギー準位が電極と電解質界面での電荷移動を有利にし、核発生過電圧を低下させることによって、入出力特性向上に寄与したと考えられる。

別の指針として、 LiFePO_4 のリン酸(PO_4)をケイ酸(SiO_4)で部分置換し、二相反応による相間の格子歪みの抑制も試みた。 $\text{Li}(\text{Fe}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})(\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1})\text{O}_4$ は LiFePO_4 と比較して入出力特性が向上し、1.5 倍速で充放電可能となった(図2)。入出力密度の大小による相転移メカニズムの違いを調べるため、時間分解 X 線回折測定を行ったところ、高負荷時のみ出現することが報告されている準安定中間相(L_xFP 相)^[3]の挙動に大きな差が現れた。未置換体では L_xFP 相は放電末期と 2 サイクル目以降の充電最初期においてのみで出現し、LFP 相との二相共存もしくは FP 相も含めた三相共存状態で存在した。それに対して置換体では L_xFP 相は初期充電時から出現し、LFP 相/FP 相と二相共存・三相共存状態で存在しただけでなく、単相としても存在していた。このように L_xFP 相が大きく固溶することで二相の界面における歪みを緩和しスムーズな相転移反応が実現することで高速充放電が可能になったと考えられる^[4]。

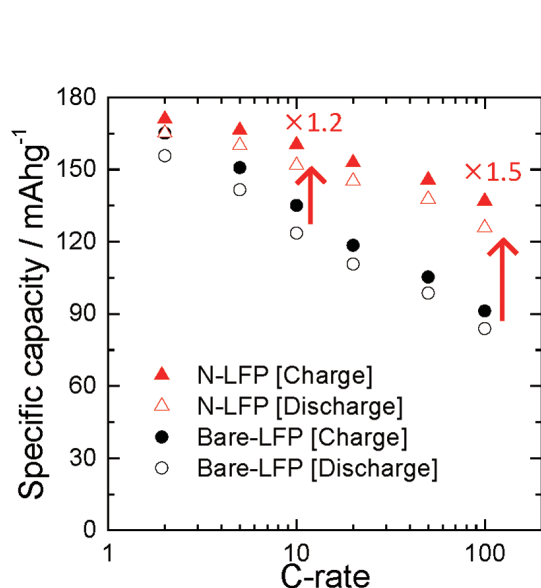


図1 表面窒素置換 LiFePO_4 の入出力特性

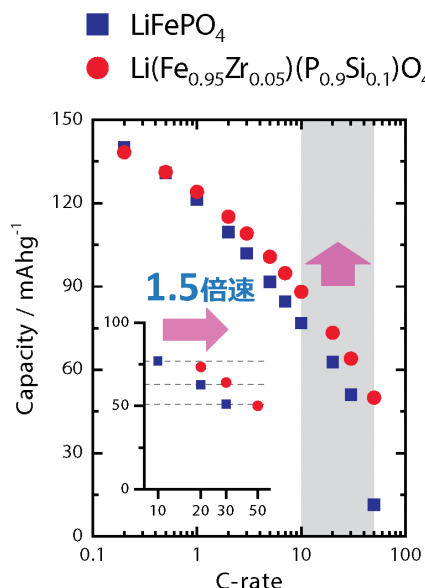


図2 Zr, SiO_4 置換 LiFePO_4 の入出力特性

リチウム過剰系正極は 300 mAh g^{-1} 以上の高い理論容量を示すことからリチウムイオン二次電池の新規正極材料として注目を集めている。リチウム過剰系正極ではカチオンである遷移金属に加え、アニオンである酸素も電荷補償に寄与することで高容量を発現することが知られている^[5]。また、遷移金属と酸素の電子状態が電極特性に大きく影響することが報告されており^[6]、格子中の酸素脱離反応を抑制し、アニオンのレドックス反応を安定化させることが優れた電極特性を示す正極材料開発への大きな鍵となっている。本研究では Li 過剰系正極 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ^[7] の酸化物イオンの一部を窒素で置換することにより、可逆的な酸化還元種としてアニオンを使用した高容量電池の開発を行った。

X 線回折の測定から、窒素置換 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ は空間群 $Fm-3m$ で帰属される不規則岩塩型の結晶構造を有し、窒素の

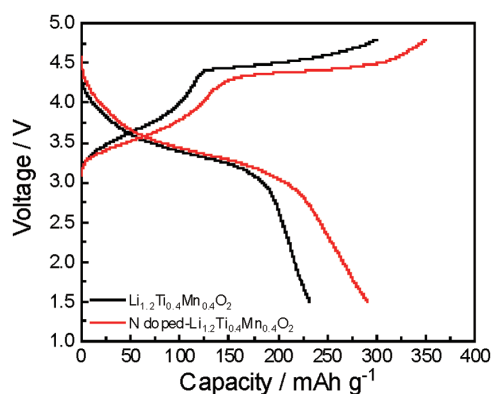


図3 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ と窒素置換 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の充放電曲線

本研究では、リチウムイオン二次電池の正極材料に着目し、複合アニオン化合物の合成と電気化学特性評価を行ったところ、入出力特性と容量の向上が見られた。

複合アニオン化による電極材料の特性向上はリチウムイオン二次電池に限らず、ナトリウムイオンやマグネシウムイオンなど別

置換量が増加するのに伴い格子定数が増大することが確認された。窒素置換 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ は未置換の材料に比べ分極が小さく、高い充放電容量を示すこと(図3)、高い出力特性を示すことが明らかになった。軟 X 線吸収分光法の結果から窒素置換 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の方が未置換体に比べ、充電過程において O-2p 軌道にホールがより多く生成しており、これが窒素置換 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ における高容量発現に寄与していると考えられる。硬 X 線吸収分光法の結果からは、充放電時に窒素置換 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ において Ti 周りの歪みが未置換体よりも低減されていることが明らかとなった。局所歪みの低減が結晶構造中のリチウムイオンの拡散を促進し、レート特性向上につながったと考えられる。

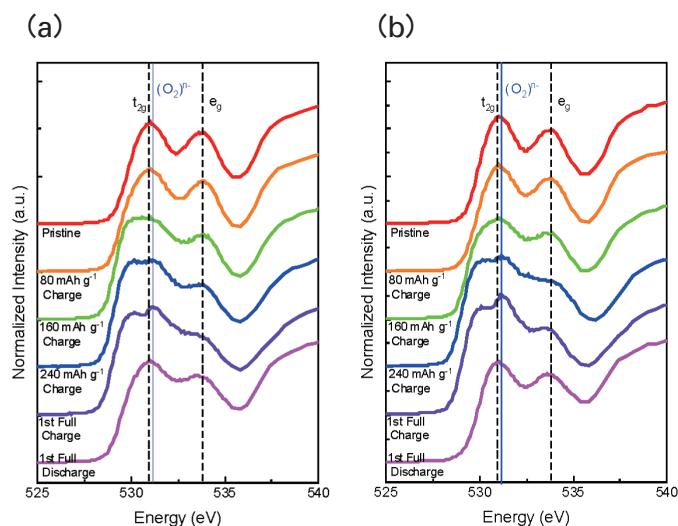


図4 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ と窒素置換 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の O K-edge の X 線吸収スペクトル

のカチオンをキャリアとするポストリチウムイオン二次電池の電極材料にも期待できる。引き続き、様々な複合アニオン化電極材料の探索を進めている。

本研究は陰山洋、前田和彦、桑原彰秀、林晃敏(敬称略)各氏と共同で行ったものです。

- [1] A. K. Padhi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1188.
- [2] C. Delmas *et al.*, *Nat. Mater.* **7**, (2008) 665-671.
- [3] Y. Orikasa, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **160** (2013) A3061.
- [4] T. Yoshinari, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **1** (2018) 6736.
- [5] M. Sathiyaraj *et al.*, *Nat. Mater.* **2013**, **12**, 827-835.
- [6] K. Seo *et al.*, *Nat. Chem.* **2016**, **8**, 692-697.
- [7] N. Yabuuchi *et al.*, *Nat. Commun.* **2016**, **7**, 13814.

■ 公募研究メンバー紹介 (A01)

北海道大学 工学部 応用化学科
三浦 章 助教

Faculty of Engineering, Hokkaido University

領域所属 A01 班 公募研究

専門分野・キーワード 窒化物 / 無機合成化学 / 結晶構造解析 / 材料化学

SPECIALIZED FIELD・KEYWORD

Nitrides / Inorganic Synthesis Chemistry / Structural Analysis / Materials Chemistry



Assistant Prof.
A. Miura

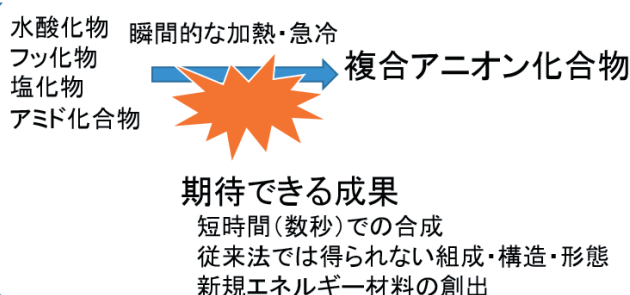
▶ 超高速燃焼反応による新規複合アニオン化合物の合成

私のこれまでの研究では、低温で液相を用いた合成手法を探索することで、蒸気圧の高い窒化物や硫化物アニオンを組み込んだ準安定な新規化合物の合成をおこなってきました。また、合成した物質の結晶構造や電子構造を、放射光を用いたX線回折や第一原理計算を用いることで調査し、化学結合と電子状態・機能性との相関性を明らかにすることで新規材料開発の指針を提案しています。さらに、酸化物・窒化物・酸窒化物・酸硫化物や硫化物における金属―アニオン間の化学結合を制御することで、超伝導体・熱電材料・

光触媒・電気化学触媒・リチウム伝導体等の次世代エネルギー材料の創出を目指しています。

本研究では瞬間的な発熱をともなう燃焼反応を用いて、複数のアニオン種を組み合わせた複合アニオン化合物の創出をめざします。この燃焼反応では、発熱反応が一瞬で終わりそののち急速に冷却されるため、長時間の加熱による熱力学的な平衡反応では得られない準安定な複合アニオン化合物の合成が期待できます。

超高速反応による複合アニオン化合物合成



新学術への情熱・メッセージ

新規合成手法の発見や設計指針の提案によって、多彩なアニオン化合物や革新的な機能材料を生み出すことを目指しています。

す。領域内外の研究者とのディスカッションや共同研究を通じて、研究のレベルを向上させていく所存です。

公募研究メンバー紹介 (A01)

東京大学大学院 理学系研究科 化学専攻 生物無機化学研究室
長田 浩一 特任助教

Department of Chemistry, Graduate School of Science,
Bioinorganic chemistry lab, The University of Tokyo

領域所属 A01 班 公募研究

専門分野・キーワード 有機合成化学 / 有機元素化学 / 錯体化学

SPECIALIZED FIELD・KEYWORD

Organic Chemistry / Main-group Chemistry / Coordination Chemistry



Assistant Prof.
K. Nagata

▶ 典型元素-遷移金属元素間に多重結合を有する POM 錯体の創製と自己組織化の制御

ポリオキソメタレート (POM 錯体) は、他電子酸化還元反応において非常に優秀な性質を示す。サイズ・形状・構造・電荷・異種元素を組み込むことで、POM 錯体の性質を変化させることが可能である。本研究課題では、有機合成化学の視点から複合アニオン型 POM 錯体の精密創製をボトムアップ的アプローチで目指す。POM 錯体の性質は、HOMO-LUMO 準位に依存する。一般的に高周期典型元素-遷移金属元素間の多重結合に対応する HOMO-LUMO 準位は小さくなることが知られている。従って、含高周期典型元素-遷移金属間多重結合を有する POM 錯体の創製は新たな物性を示すことが予想できる。加えて、新

規複合アニオン型ヘテロ POM 錯体を集積させた無限構造を創製し新規機能開発を目指す。

1. ポリオキシ化: V=O 結合の酸素(O)を他の 15 族、16 族典型元素(O → S, Se, Te, NH, N)に置き換えた複合アニオン型ヘテロ POM 錯体の精密合成法の確立。
2. 集積化: 複合アニオン型ヘテロ POM 錯体を鋳型にした自己集積化の開拓。

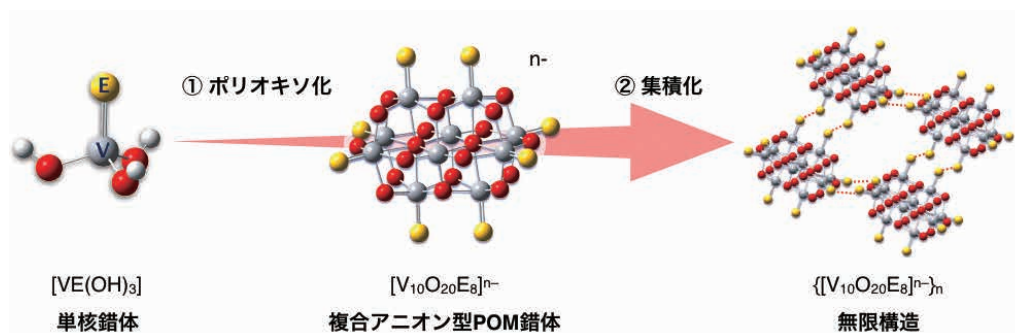


Fig. 複合単核錯体から複合アニオン POM 錯体へのボトムアップアプローチ

新学術への情熱・メッセージ

有機合成化学・錯体化学のアプローチで無機固体化合物の分子変換法の開発と、溶液化学と固体化学的手法を融合させるこ

とで複合アニオン化合物の創製を目指す。

公募研究メンバー紹介 (A01)

東京大学 大学院総合文化研究科
内田さやか 准教授

School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

領域所属 A01 班 公募研究
研究協力者 菊川 雄司 准教授 (金沢大学 理工研究域 物質化学系)

専門分野・キーワード 錯体化学 / 金属酸化物クラスター / イオン結晶 / イオン伝導 / 不均一系触媒

SPECIALIZED FIELD・KEYWORD

Coordination Chemistry / Polyoxometalates / Ionic Crystals / Ion Conduction / Heterogeneous Catalysis



Associate Prof.
S. Uchida

▶ ポリオキソメタレートを経典としたサブナノ～メソ領域における複合アニオン系の構築

ポリオキソメタレート (PolyOxoMetalate, POM) は、分子性の金属酸化物クラスターアニオンであり、触媒・電子・磁性・光・医薬材料などとして、基礎から実用レベルまで、国内外で幅広く研究がなされています。「複合アニオンの科学」は、POM をはじめとした分子性アニオンについても適用可能と思われますが、数少ない「複合アニオン系化合物」は、偶発的・経験学に基づき見出されており、今後は、目的とする機能発現・向上にむけた物質設計戦略が必要です。本研究では、右記の 4・5 の機能をターゲットとし、1～3 の 3 つのスケールに分類して複合アニオン系化合物を構築

し、分子性アニオンを用いた複合アニオン系の組成・構造・機能の相関を明確化します。

1. サブナノ領域 (POM 内の M-O 結合の置換)
2. ナノ領域 (POM と単核のアニオンの複合化)
3. メソ領域 (POM 同士 / 複核のアニオン同士の複合化)
4. カチオン / アニオンの選択的吸着・伝導
5. ガス吸着・不均一系触媒

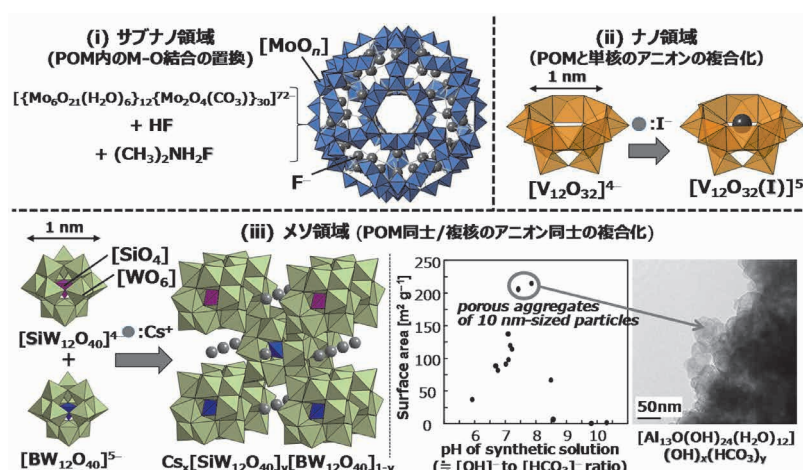


Fig. POM を基盤とした異なる 3 種のスケールにおける複合アニオン化合物の創製

新学術への情熱・メッセージ

錯体や分子を扱う立場を生かした、複合アニオン系化合物の合成と機能創成に取り組めます。

■ 公募研究メンバー紹介 (A01)

東京工業大学 物質理工学院
清水 亮太 助教

School of Materials and Chemical Technology,
Tokyo Institute of Technology

領域所属 A01 班 公募研究

専門分野・キーワード 無機固体化学 / 薄膜合成 / 表面界面科学

SPECIALIZED FIELD・KEYWORD

Solid-State Chemistry / Thin Film Growth / Surface and Interface Science



Assistant Prof.
R. Shimizu

▶ その場プラズマ分光により組成制御された複合アニオン水素化物薄膜の新奇電子機能創製

酸化物において蓄積された薄膜・界面の技術や知見を水素化物へと注入し、薄膜材料における新たな機能の創製を目指しています。本研究では特に、他のアニオンも導入した複合アニオン水素化物薄膜を創製し、その機能強化を目指しています。薄膜は微小体積であるため、薄膜内アニオン組成の定量が容易ではなく、その制御には困難が伴います。そこで本研究では、このアニオン組成の精密制御に向け、反応性マグネトロンスパッタによる成膜中の *in-situ* プラズマ分光を導入し、成長窓の可視化と薄膜におけるアニオン

組成の精密制御を行います。この手法を通じて、以下の材料の合成と新奇物性・機能開拓を目指します。

1. 希土類酸水素化物の光誘起機能の強化
光照射によって透過率・抵抗率減少を示すフォトクロミック特性を利用した新機能創製
2. 窒素を含む水素化物薄膜材料の合成と新奇物性探索
複合アニオン酸化物にはない薄膜ならではの新しい機能創製

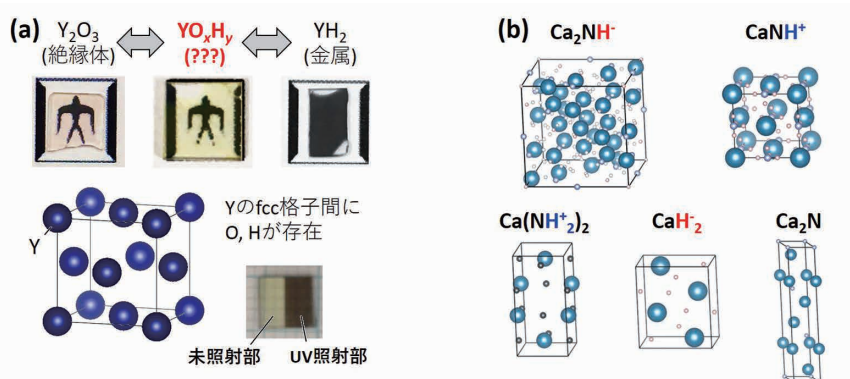


Fig. (a): イットリウム酸水素化物(YO_xH_y) 薄膜におけるフォトクロミック特性。
(b): $\text{Ca}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 化合物の一覧。N や H の荷電状態の違いで様々な組成をとることが知られている。

新学術への情熱・メッセージ

これまでの複合アニオン化合物では酸化物から発展した物質が多く報告されていますが、本研究では「水素化物」を基軸とした研究展開を狙っています。水素の特異な性質を活かした新

しい複合アニオン化合物の合成と機能探索を通じて、本研究領域に貢献いたします。

■ 公募研究メンバー紹介 (A02)

京都大学大学院 エネルギー科学研究科
松本 一彦 准教授

Graduate School of Energy Science, Kyoto University

領域所属 A02 班 公募研究

専門分野・キーワード 無機フッ素化学 / 電気化学

SPECIALIZED FIELD・KEYWORD

Inorganic Fluorine Chemistry / Electrochemistry



Associate Prof.
K. Matsumoto

▶ 新規含フッ素複合アニオン化合物の開拓

これまでにフッ化水素やフッ素ガスを用いたフッ素化合物の合成の中で得た知識と経験を複合アニオン系に応用することで、新規な含フッ素複合アニオン化合物の合成にチャレンジしています。例えば酸化フッ化物を合成する場合にも、様々なアプローチが可能であり、金属フッ化物中のフッ素を水などで酸素に置換する方法、脱酸素フッ素化能を持つ試薬で金属酸化物中の酸素をフッ素に置き換える方法、金属アルコキシドに対して、水やフッ化水素を用いて、酸素とフッ素を導入する方法などが挙げられる。また、構

造に大きな影響を及ぼすフッ素を導入することで、物性にどのような影響があるかについても追及していく。

1. 新規酸化フッ化物アニオン化合物の有効な合成法の確立
2. 新規窒化フッ化物アニオン化合物の有効な合成法の確立
3. 得られた複合アニオン化合物の構造と物性の相関の解明
4. 新規含フッ素複合アニオン化合物の設計指針の確立

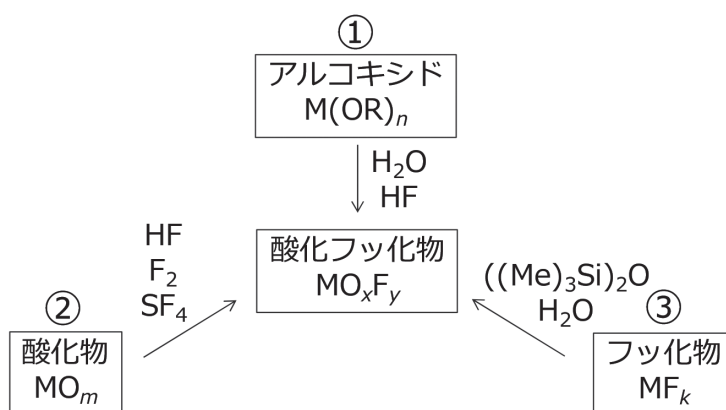


Fig. (左)耐フッ化物反応ライン。このような反応ラインとニッケルやパーフルオロプラスチック反応容器中でフッ化物の合成を行う。
(右)酸化フッ化物の合成スキーム。出発物質としてアルコキシド、酸化物、フッ化物を想定している。

新学術への情熱・メッセージ

フッ化物は危ない、取り扱いにくいというイメージが強いと思いますが、適切な取り扱いによって安全に興味深い化合物を合成することができます。全元素中最大の電気陰性度、ハロゲン

中最小の原子半径、小さくて「エゴ」が強いフッ素を取り込むだけで新たな物性を持つ新規化合物が見つかるかもしれません。共同研究お待ちしておりますので、是非お声かけください。

公募研究メンバー紹介 (A02)

九州大学 先導物質化学研究所
辻 雄太 助教

Institute for Materials Chemistry and Engineering,
Kyushu University

領域所属 A02 班 公募研究

専門分野・キーワード 第一原理計算 / 表面科学 / 軌道相互作用

SPECIALIZED FIELD・KEYWORD

First-Principles Calculation / Surface Science / Orbital Interaction



Assistant Prof.
Y. Tsuji

▶ 複合アニオンによる触媒活性制御

本研究では酸化物表面における配位不飽和な金属上での触媒反応を酸化物イオンとは別のアニオンの存在により活性を制御する触媒系の理論的設計を目的としています。具体的には天然ガスの主成分であるメタンの改質のために必要となる C-H 結合の活性化をターゲットとしています。複数のアニオンの協奏により、配位不飽和な表面金属サイトの d 軌道の準位を制御し、従来の酸化物では見られない触媒活性の制御の実現を目指して理論的な研究に取り組んでいます。

1. アニオン - 金属相互作用に伴う電子状態の変化の解析
2. 表面と吸着分子の相互作用に及ぼす異種アニオンの効果の解析
3. 表面化学反応の遷移状態と活性化エネルギーに及ぼす異種アニオンの効果の解析

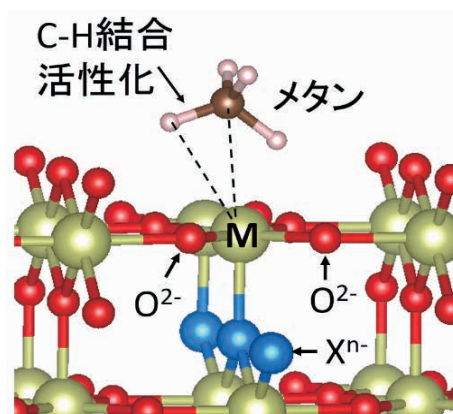


Fig. ルチル型酸化物の(110)表面において、酸化物イオンとは別のアニオン(X^n)を導入することにより金属の準位を変化させ、メタンの強固な C-H 結合を活性化させるための表面モデル構造の模式図。

新学術への情熱・メッセージ

表面現象の量子化学計算や軌道相互作用の解析を主に行っております。理論計算化学の観点から複合アニオン化合物の触媒

性能の解明に貢献できればと思っています。

■ 公募研究メンバー紹介 (A02)

京都大学大学院 理学研究科
北川 俊作 助教

Graduate school of Science, Kyoto University

領域所属 A02 班 公募研究

専門分野・キーワード 物性物理 / 超伝導 / 低温物性 / 磁性 / NMR

SPECIALIZED FIELD・KEYWORD

Condensed matter / superconductivity / low-temperature physics / magnetism / NMR



Assistant Prof.
S. Kitagawa

▶ 複合アニオンにおける電子ネマティック秩序と超伝導との相関の解明

$\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ は Pn サイトを様々なニクトゲン(As, Sb, Bi)で置換することで、物性が大きく変わる複合アニオン物質です。 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ で 200K だったネマティック CDW 転移温度は Sb 置換によって減少し、消失する近傍で超伝導が出現します。加えて、Sb から Bi 置換をすることで超伝導のダブルドームが現れるのがこの系の特徴です。これまで

の研究からこの系の超伝導状態の性質がそれぞれの超伝導相で異なることや Bi エンド($\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$)において 45K 以下で電子ネマティック転移が存在することなどを明らかにしてきました。今後はこの複数の電子ネマティック転移と超伝導がどのような相関を持っているかを明らかにしていきたいです。

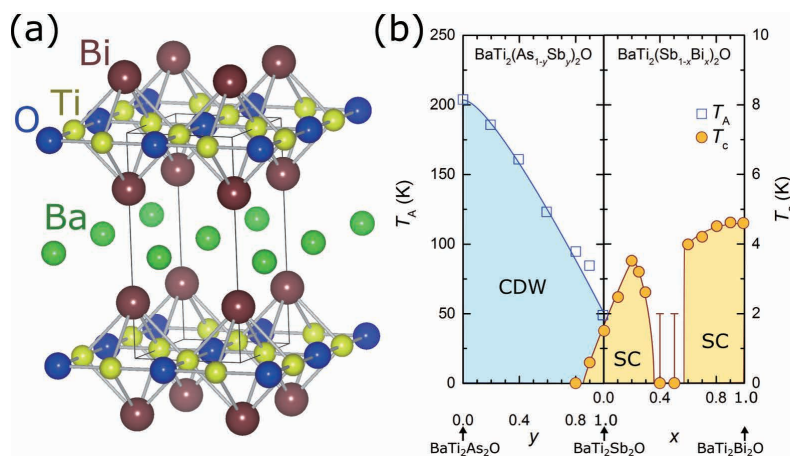


Fig. (a) $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$ の結晶構造、(b) $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$) の電子相図

新学術への情熱・メッセージ

NMR 測定の特徴を活かして、様々な複合アニオン物質の物性を研究していきたいです。また、様々な分野の方々が交流する

本領域への参加を通じて新たな視点を獲得できればと考えています。よろしくお願いします。

公募研究メンバー紹介 (A02)

東京工業大学 物質理工学院 材料系
保科 拓也 准教授

Department of Materials Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology

領域所属 A02 班 公募研究

専門分野・キーワード 誘電体 / 強誘電体 / テラヘルツ計測 / フォノン / 第一原理計算

SPECIALIZED FIELD・KEYWORD

Dielectrics / Ferroelectrics / Terahertz measurement / Phonon / First-principles calculation



Associate Prof.
T. Hoshina

▶ 強誘電性ペロブスカイト型酸窒化物および酸硫化物の誘電分極メカニズム

強誘電体の強誘電性や誘電分極のメカニズムは、カチオン・アニオン間の結合状態と深く関わっているため、結晶中のアニオンサイトを変化させて誘電・強誘電特性を制御することは可能であるはずですが、本研究では、ペロブスカイト型酸窒化物および酸硫化物の強誘電体関連物質を合成し、部分窒化あるいは部分硫化による誘電分極への影響をフォノンおよび電子状態の観点から定量的に明らかにします。特に、テラヘルツ分光エリプソメータを用いてサブテラヘルツ〜テラヘルツ帯域で複素誘電率を実測することで、合成する複

合アニオン化合物の誘電分極メカニズムを理解します。

1. ペロブスカイト型酸窒化物および酸硫化物の合成（粉末、単結晶、薄膜）
2. テラヘルツ分光エリプソメータによるイオン分極率の定量
3. 第一原理計算の援用による強誘電性に対するアニオン置換効果の理解

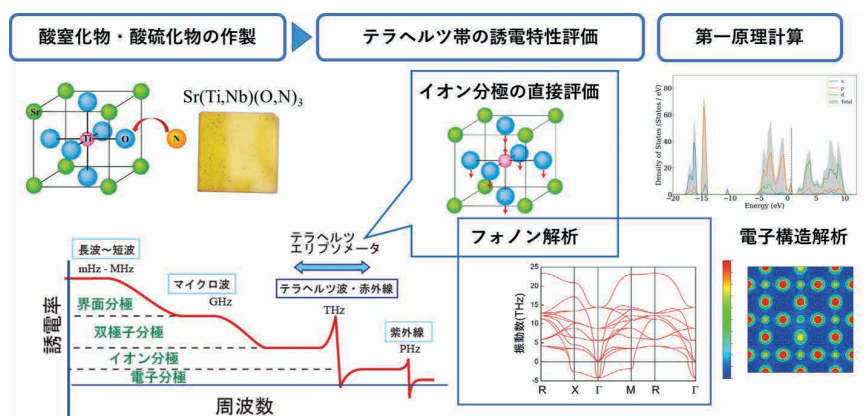


Fig. 新規複合アニオン化合物誘電体のテラヘルツ帯域の誘電特性を測定し、第一原理計算の結果と融合することで誘電分極の起源を明らかにします。

新学術への情熱・メッセージ

誘電体・強誘電体の研究で培ってきた経験を活かし、複合アニオン化合物の誘電・強誘電特性の理解を目指します。用途に合わせた材料設計や結晶構造からの物性予測が、複合アニオン

化合物誘電体で実現できるはずであると信じて研究を行っています。

公募研究メンバー紹介 (A02)

大阪産業大学 デザイン工学部 環境理工学科
堀越 亮 准教授

Department of Environmental Science and Technology,
Faculty of Design Technology, Osaka Sangyo University

領域所属 A02 班 公募研究

専門分野・キーワード 化学教育 / アウトリーチ活動 / 無機化学

SPECIALIZED FIELD・KEYWORD

Chemical Education / Outreach / Inorganic Chemistry



Associate Prof.
R. Horikoshi

▶ ローテック教材を使う講義「最先端のトピックス：ミックス・セラミックス」の開発と実践

ペロブスカイト系複合アニオン化合物の特徴と魅力を高校生に伝えるために、楽しくてわかりやすい出張講義を実施します。ピンポン玉とマジックテープで作製した構造模型 (Fig.) を使って、下記 1～3 を高校生に解説することを

計画しています。研究課題名の「最先端のトピックス：ミックス・セラミックス」を出張講義のタイトルにします。高校生に分かりやすいように、複合アニオン化合物をミックス・セラミックスと言い換えました。

1. ミックス・セラミックスはどんな構造をしているの？
チタン酸バリウム (BaTiO_3) とその誘導体を例に挙げてペロブスカイト型構造を解説します。
キーワード：美しい周期構造、バラエティ豊かな局所構造
2. ミックス・セラミックスはどうやって合成するの？
 BaTiO_3 を出発物質とするトポケミカル反応を解説します。
キーワード：酸水素化物 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ 酸窒化物 $\text{BaTiO}_{3-y}\text{N}_y$
3. ミックス・セラミックスにはどんな機能があるの？
 BaTiO_3 のコンデンサとしての利用、 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ のアンモニア合成への利用などを解説します。
キーワード：コンデンサ、伝導体、触媒

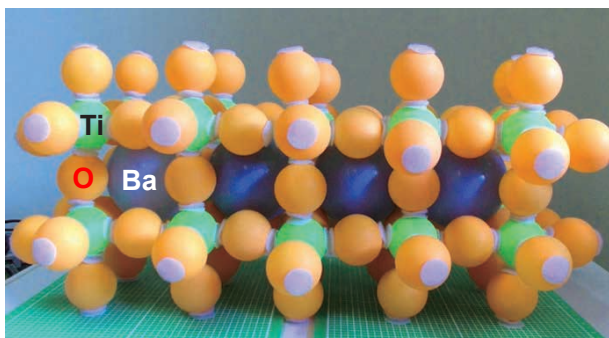


Fig. ピンポン玉・ペロブスカイト模型 (BaTiO_3) の写真
構成原子をもぎ取り、交換することができるので、
トポケミカル反応の解説に利用できます。

新学術への情熱・メッセージ

化学教育という特異なアニオンを複合アニオン化合物に加えていただき、ありがとうございます。集積構造を壊すことのないよう、トポケミカルに頑張ります。低温では反応しなくなっ

てまいますので、暖かく見守ってください。また、高圧をかけると分解してまいりますので、お手柔らかにお願いいたします。

■ 公募研究メンバー紹介 (A03)

東京大学 物性研究所
平井 大悟郎 助教

University of Tokyo, Institute for Solid State Physics

領域所属 A03 班 公募研究

専門分野・キーワード 無機固体化学 / 物性物理 / 光学特性 / 磁性 / 5d 遷移金属

SPECIALIZED FIELD・KEYWORD

Solid State Chemistry / Solid State Physics / Optical properties / Magnetism / 5d transition metal



Assistant Prof.
D. Hirai

▶ 配位エンジニアリングによる光機能と電子物性の創出

遷移金属元素の最外殻の d 軌道にある電子は、遷移金属化合物の示す磁性・伝導性・光学特性など様々な機能・物性をつかさどっています。この d 軌道は周りに配位しているアニオンからのクーロン反発で変形します。複数のアニオンが含まれる複合アニオン化合物では、遷移金属のまわりの環境が非対称になりやすく、この反転対称性の破れた配位によって単アニオン化合物では実現できない機能・物性の発現が期待されます。例えば、反転対称性の破れた配位によって d 軌道間の光学遷移が許されるようになり、入射する光の偏光状態によって色が異なる「多色性」という性質が現れますし、d 軌道の配列によって 3 次元的な結晶の

なかに 1 次元的なスピンの鎖が実現できます。本研究では、「反転対称性の破れた配位」に着目し、複合アニオン化合物ならではの光機能や磁性、伝導性を開拓します。

1. ピラミッド型配位をとる新複合アニオン化合物の探索
2. ピラミッド型配位をとる既存の複合アニオン化合物に対する物性評価(光学特性、磁性、伝導性)
3. 配位元素の置換による光機能・磁性・伝導性の制御
4. 他の反転対称性の破れた配位をもつ化合物への拡張

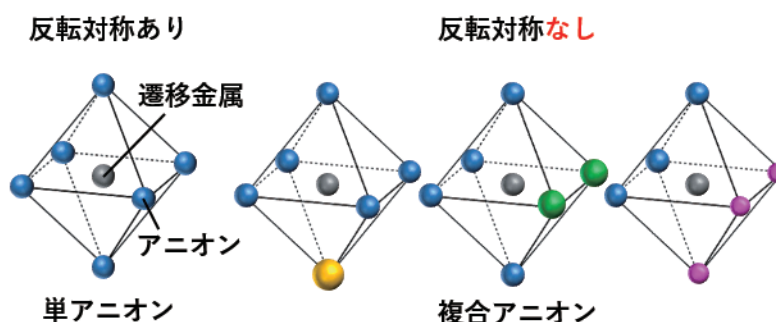


Fig. 単アニオン化合物で一般的な反転対称性のある八面体配位と複合アニオン化合物の反転対称性の破れた配位の比較

新学術への情熱・メッセージ

これまで酸化物など単アニオン化合物に対する研究で培った物性物理の視点から、複合アニオン化合物ならではの機能や物性を見出したいと思っています。また、領域に参加されている、様々

な分野で活躍されている先生方と積極的に共同研究を行い、新学術領域で起こる「化学反応」を楽しみたいと思います。

■ 公募研究メンバー紹介 (A03)

東北大学 未来科学技術共同研究センター
黒澤 俊介 准教授

Tohoku University, New Industry Creation Hatchery Center

領域所属 A03 班 公募研究

専門分野・キーワード 発光材料 / 放射線検出器 / 放射線物理 / 結晶工学 / 光物性 / 高エネルギー物理

SPECIALIZED FIELD・KEYWORD

Optical Materials / Radiation Detector / Radiation Physics / Crystal Engineering /
Optical Physics / High Energy Physics



Associate Prof.
S. Kurosawa

▶ 複合アニオンによる高輝度シンチレータの創製とその解明

直接目に見えない放射線を「見える化」する「シンチレータ」と呼ばれる発光材料について、新たな材料開発、その発光機構の解明、そして、それらの応用への展開について、取り組んでいます。これまでの新材料開発のメインは、酸化物なら酸化物の範囲内、ヨウ化物ならヨウ化物の範囲内で、カチオンを一部置換して育成し、発光特性を測定するという流れでした。本研究では、アニオンの複合体に注目して、カチオン置換による新材料探索との違いを見つけて、新たな無機物シンチレータの創成につなげることを期待しております。特に、カチオンの変化による、無機物シンチレータのバンドギャップエネルギーの変化が、発光量などのシンチレータの特性にどのように寄与していくかという点、および、バルク結晶材料として育成の容易さの変化、について注目しています。

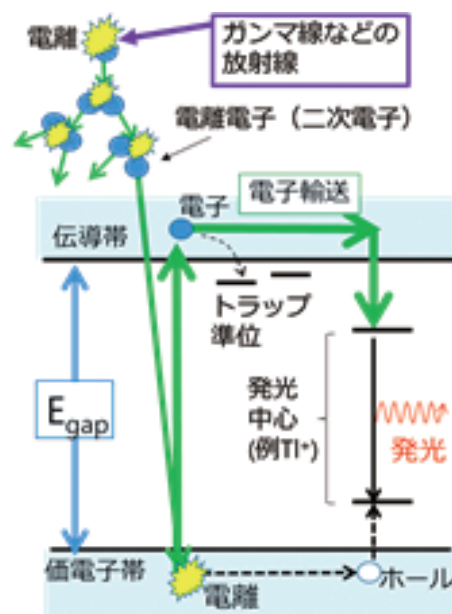


Fig. シンチレータの発光過程の概念図

新学術への情熱・メッセージ

結晶構造解析など、われわれが欲しい技術を極めた研究チームが多くいらっしゃいます。ぜひシナジー効果を狙って、単なる研究開発ではなく、新学術の最大の長所である、コラボレーショ

ンを大切に、より迅速に新規材料の開発と応用につなげるよう善処いたします。よろしくお願いいたします。

■ 領域ニュース

第6回領域全体会議

平成31年1月16日から18日の三日間、アピカルイン京都にて、領域全体会議が開催されました。このワークショップでは、三日間にわたり複合アニオン新学術領域の公募研究を含めた領域全体の研究者から発表がありました。全体で学生を含め約100名の参加者があり、大いに賑わいました。最初に領域代表である陰山先生から本会議の趣旨説明があり、これまで本領域で良い共同研究が生まれてきたように、今後も積極的に違った世界に踏み込み、新しい共同研究を益々加速させてほしいとの旨の激励がありました。また特に学生や若手研究者が積極的に領域に関わり、研究を盛り上げてほしいと今後の期待を述べられました。その後、各研究者が研究進捗・成果についての報告を三日間か

けて行いました。今回は領域の中間報告後であり、また前期の公募研究の最後という節目ということもあり、一人20分といういつもよりも長い持ち時間が与えられ、これまでの研究成果・共同研究状況に関するだけでなく、今後の研究方針予定についても議論を深めました。また二日目の午前中には直前の若手会議で行われたグループ研究提案の発表会があり、よく練られた研究提案に教員たちからの感心の声が多く聞かれました。学生や若手研究者とシニア研究者がお互い刺激しあって益々研究が進展し、領域代表が掲げるホームラン級の研究結果が生み出されるよう領域が一丸となって進んでいけるのではないかと感じさせる力強い会議でした。



集合写真



上田寛評価委員による特別講演の様子



学生による質問の様子

(文責：A02 京都大学 山本 隆文)

複合アニオン新学術領域 第五回若手スクール

本領域における若手人材育成を目的として企画された若手スクールも今回で5回目となりました。参加者アンケートから「もっと時間が欲しい」と多くの声が上がっており、また今回の企画に先立ち、陰山領域代表からも「学生目線の共同研究ではなく、シニアの先生が絶対にやるべき新規共同研究を提案してほしい」という要請を頂きました。そこで今回は、研究企画に十分な時間を確保して議論を進めるため、領域会議の前日に関西セミナーハウスに参集し、2019年1月15日午後～16日午前の日程で、合宿形式で開催しました。更に、領域内のシニアの先生方に若手の活動内容を認知して頂き、積極的に参画・協力頂けるよう、領域会議報告会二日目の17日朝に、研究企画発表会を実施しました(於アピカルイン京都)。

今回、領域内シニア10名、ポスドク2名、学生43名と多くの方々にご参加頂きました。執筆者(本郷)による世話人拝命の挨拶と開催趣旨の説明の後、参加者アンケートで一番要望の多かった京大・田部先生による招待講演「蛍光体

の基礎: 発光特性の支配因子, 評価法」、京大・陰山研 M1 の生方宏樹氏の最優秀ポスター受賞者発表「ホタル石型酸水素化物のアニオン秩序無秩序転移およびイオン導電性」、ポスター発表、共同研究企画を実施しました。ポスター発表は43件で、その中から6件にポスター賞が授与されました(最優秀賞1件、優秀賞5件)。最優秀賞は、東工大・前田研 M2 の三好亮暢氏が受賞しました(ポスター題目「ルチル型 TiO_2 への窒素/フッ素共ドーピングとその光触媒活性への影響」)。

今回の若手スクールのメインイベントである研究企画では、参加学生を6グループに分け、グループ・ディスカッションと発表会を2セット繰り返し、領域会議2日目の研究企画発表会に臨みました。シニアの先生方からも高い評価を受け、どのグループも魅力的な課題を提案していたと感じています。今回の研究企画では、京大・陰山研の加藤大地氏のグループが企画賞を受賞しました。若手スクール発の共同研究からも「ホームラン級の成果」が現れることを期待しております。



田部先生(上)と生方氏(下)



研究企画の発表風景(上)と参加者全体集合写真(下)

(文責: A01 JAIST 本郷 研太)

ポスター賞 受賞者

■ 最優秀賞

● 三好 亮暢（東京工業大学・M2）

「ルチル型 TiO_2 への窒素 / フッ素共ドーピングとその光触媒活性への影響」

【受賞コメント】

この度は、このような賞をいただき、大変光栄です。発表させていただいた内容は、指導教員の前田和彦先生をはじめ、「複合アニオン」領域の多くの先生方にご指導、ご協力いただいて得られた成果です。この場を借りて、深く御礼申し上げます。また発表では、光触媒以外の研究を行っている先生方や学生の皆様とも、様々な視点からの議論ができたことは、大変刺激的でした。今回得られた知見を踏まえて、より一層研究に励んでいきたいと思っています。



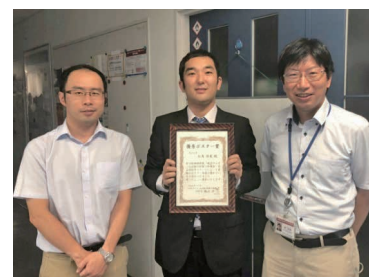
■ 優秀賞

● 北角 将晃（九州大学・M1）

「ニオブ酸リチウム構造をもつ LiMF_3 のトポケミカル合成と局所構造解析」

【受賞コメント】

今回優秀ポスター賞を頂いたこと、大変光栄に思います。このような素晴らしい賞を頂いたのも、林克郎先生、赤松寛文先生をはじめとした多くの先生方、研究室の皆様のおかげであると思っています。この場を借りてお礼申し上げます。また、若手スクールでは様々な大学、研究室の方々から研究に対するご意見を頂き、自らの知見を深めるうえで非常に有意義な経験をさせていただきました。今回の経験を活かし、より一層研究に励んでいきたいと思っています。



ポスター賞 受賞者

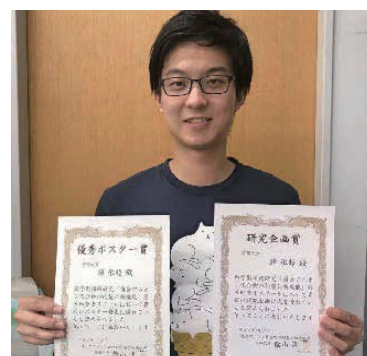
■ 優秀賞

● 鐘 承超（京都大学・M2）

「極性構造を持つ酸ハライド化合物のドメイン観察」

〔受賞コメント〕

この度は優秀ポスター賞を受賞することができ、大変光栄に思っております。このような賞をいただけたのも陰山先生、金沢大学福岡先生をはじめとする多くの方々のご指導があったからです。この場をお借りして深く感謝申し上げます。若手スクールのポスター発表の際に様々な方から疑問や助言をいただき、自分の研究の制限や解決すべき問題を知ることができました。今回得られた知見をもとに、今後もより一層研究に励んでいきたいと思います。



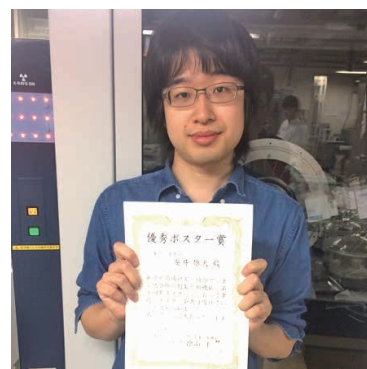
■ 優秀賞

● 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〕

今回、優秀ポスター賞を受賞できて大変嬉しく思っています。はじめて複合アニオン若手スクールに参加しましたが、非常に面白い研究を精力的に進めているみなさんと議論ができて、大変刺激を受けました。この度の受賞も、このような素晴らしい会に参加できたのも、指導教員である八島正知先生をはじめとした本領域の諸先生方のおかげです。この場を借りて深く感謝申し上げます。今後、若手スクールで出会った方々に驚かれるような研究を展開できるよう、日々研鑽していこうと思います。



■ 優秀賞

● 倉持 建汰（東京理科大・M1）

「トポケミカル反応を用いた新規層状ペロブスカイト化合物の合成」

〔受賞コメント〕

この度は、優秀ポスター賞をいただき大変光栄に思っております。これも荻野拓先生をはじめとした多くの先生方のご指導の賜物です。この場を借りて深く御礼申し上げます。本若手スクールでは、多種多様な分野の学生や先生方とディスカッションする機会をいただき、幅広い知見を得ることができました。また、自分の研究を新たな視点で見つめ直すきっかけにもなりました。この経験を糧に、今後もより一層研究に励みたいと思います。



研究企画賞 受賞者

■ 優秀賞

- SON Hyoung-Won (筑波大・D2)
「極性構造を持つ酸ハライド化合物のドメイン観察」

【受賞コメント】

この度は研究企画賞という栄えある賞を頂くことができ、大変光栄に思っております。このような賞を頂いたのも、指導教員である森先生を始めとする多くの先生方のご指導と、研究企画グループの皆様のお陰です。この場を借りて厚くお礼申し上げます。今後共同研究に積極的に協力し、企画の成功を目指して邁進して参ります。



■ 優秀賞

- 加藤 大地 (京都大学・D1)
「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】

この度はこのような賞をいただき、大変光栄に感じております。今回の研究企画における議論では、班の枠も超えて非常に有意義な話ができ、非常に楽しい時間でした。また、本研究企画をきっかけに私自身今までとは全く異なる研究分野を体験することができており、とてもワクワクしております。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。この賞を励みに、今後もより一層研究に励みたく存じます。



■ 優秀賞

- 鐘 承超 (京都大学・M2)
「トポケミカル反応を用いた新規層状ペロブスカイト化合物の合成」

【受賞コメント】

この度は研究企画賞を受賞することができ、大変光栄に思います。若手スクールでは様々な発想が混じり合っており、これでどうだ! うーん…の繰り返しで、時間内に無事まとめることができ、ホッとした気分でした。まとめる際に助言をくださった八島先生、八島研究室 M2 の矢口君にこの場をお借りして感謝申し上げます。アイディアを出し合う際に、同じ物質でも他の研究室の方々は全く違う視点から見えており、自分の視野の狭さを感じさせられました。今後もこのような若手スクールに参加して自分の研究に対する感覚を研ぎ澄ますことができればと思います。



研究企画賞 受賞者

■ 優秀賞

● 倉持 建汰（東京理科大・M1）

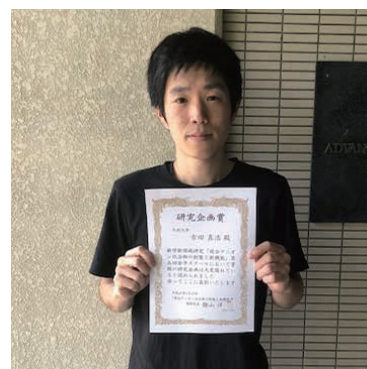
この度は研究企画賞をいただき、大変光栄に思います。多様な専門分野を持つ学生の方々と研究企画はとても新鮮で、刺激的な経験になりました。特に活発な議論を通して、研究案がブラッシュアップされていく様はとても興味深く感じました。一緒に議論してくれた学生の方々とこのような機会を与えてくれた先生方に心から感謝いたします。この経験を活かして、さらに研究に励みたいと思います。



■ 優秀賞

● 古田 真浩（九州大・M1）

この度は研究企画賞を受賞することができ、大変光栄に思います。研究企画という題目の下、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した。班の皆様と議論を行うことで、私には思いつかないような発想やアプローチを聞くことができ、非常に貴重な経験になりました。このような学生交流の機会を与えてくださった先生方と、私を温かく迎え入れてくれた班の皆様がこの場を借りて深く感謝申し上げます。私が会議に参加したのは全日程のうち、最初の2日間だけでしたので、受賞後の研究方針を聞きに、京都大学の陰山研究室を訪問しました。同じ班だった陰山研究室の加藤さんと鍾さんと共に研究計画について議論し、私自身もイオン伝導体についての知識を深めることができました。また、研究企画とは別で、私が合成した BaTiO_3 試料を使用して、封管法による CaH_2 を用いた水素化にも取り組ませていただき、貴重な体験をすることができました。2日間ではありましたが、陰山先生や陰山研の学生の皆様には丁寧な対応をしていただいたため、非常に充実した留学となりました。本留学にあたって、私を派遣してくださった稲田先生と、受け入れていただいた陰山研究室の皆様我心から感謝を申し上げます。



■ 優秀賞

● 曹 碩（京都大・内本研究室・M1）

この度、研究企画賞を頂き、大変光栄に思います。関係者の皆様に感謝いたします。私にとって、複合アニオン会議と若手スクールのような学生交流会議に参加するのは初めてです。こうして他校の学生の方と分野を超えて交流することは、私にとってはいつもと異なる思考をするとてもよい機会でした。今回の若手スクールは、材料合成や解析の様々な分野の方と議論することができ、非常に有意義な時間でした。この受賞を励みにして、今後も研究に日々精進します。



第1回新材料の開発を目指した構造科学研究会 「中性子回折法を活かした構造科学の現状と未来」 日本セラミックス協会 2019年 年会 サテライトプログラム 開催報告

平成31年3月24日、日本セラミックス協会2019年年会のサテライトプログラムとして、第1回新材料の開発を目指した構造科学研究会「中性子回折法を活かした構造科学の現状と未来」を化学情報協会と本領域協賛のもと工学院大学にて開催した。この研究会は平成30年度に終了した構造科学と新物質探索研究会を引き継ぐもので、セラミック材料の原子レベルの構造科学および新物質探索に関する研究発表を招待講演者にお渡し、その内容を中心としたディスカッションを行うことで次世代の研究の方向性を探る趣旨で開催している。発表時間を各人10分程度とし、残りの時間をすべてディスカッションの時間に割く特徴ある研究会となっている。今回は中性子回折法を専門としている先生や、中性子回折を利用して構造科学研究を進めている先生をお招きし、中性子回折法やそれを利用した物質科学の現状と未来に関して議論した。

最初に八島教授より本研究会の趣旨説明と最近の中性子回折を利用した研究成果について紹介があった。パイロクロア型酸化物イオン伝導体におけるイオン伝導経路を可視化した研究例では、解析プログラム Z-code に搭載されている吸収補正法が不十分であり、Lobanov らによって提唱された経験式を適用することでイオン伝導経路の可視化に成功したことが報告された。プログラムの開発責任者である神山教授と相談し、この補正式は次期 Z-code に搭載される予定である。高エネ研 神山教授には「中性子回折法の発展」というタイトルで、次世代の中性子回折法のあり方についてご講演いただいた。人材面の問題も考えていかなければならぬことが議論された。京大 島川教授には「中性子回折による新規遷移金属酸化物の結晶構造・磁気構造解析」というタイトルで、強誘電体メモリ材料や新規物質の中性子回折を利用した研究例の紹介があった。日本

では磁気構造解析の技術が遅れている印象があり、世界とどう向き合っていくかを考える必要があるとのご意見をいただいた。原研 大原研究主幹には「MLFの単結晶回折計 SENJU による中性子構造解析」というタイトルで、特殊環境単結晶回折計 Senju の紹介とデータ処理上の課題と現状、研究成果についてご講演頂いた。波長の異なる中性子を利用する TOF 法ならではの課題があり、これらをどのように対策していくかについて議論がなされた。高エネ研 米村特別准教授には「J-PARC における機能性物質研究のための回折計の現状と将来」というタイトルで、特殊環境粉末回折計 SPICA の紹介とイオン伝導体の研究例、準弾性散乱を利用した研究例についてご講演頂いた。次期 Z-code は、プロパゲーションベクトルを用いた磁気構造解析も可能になることが紹介されたが、使い勝手には改善すべき点があることが示された。最後に筆者(藤井)が「単結晶中性子回折法によるアパタイト型材料の高酸化物イオン伝導の構造的要因解明」というタイトルで、アパタイト型酸化物イオン伝導体の構造とイオン伝導の関係を明らかにした研究成果について講演した。高次の反射を取り入れた解析に課題があることを説明し、データ処理法の改善が必要であることを説明した。今回の研究会では、特に J-PARC を利用した TOF 中性子回折法の課題をあぶり出し、装置・ソフト側と利用者の間で課題を確認できた。日本は J-PARC という先進的な中性子実験施設を有しており、世界を先導する研究につながるきっかけになることを願う。より具体的な内容については開催報告を日本中性子科学会誌「波紋」に執筆したので、そちらをご参照いただきたい。研究会は日曜日の開催にも関わらず42名の参加があった。研究会開催にあたりご援助頂いた日本セラミックス協会および化学情報協会に感謝を申し上げます。

本研究会の開催報告：八島正知、藤井孝太郎 日本中性子科学会誌「波紋」29(2), 109, 2019.

(文責：A02 東京工業大学 藤井 孝太郎)

公募班キックオフ会議

令和元年5月20日と21日の二日間、北海道大学フロンティア応用科学研究棟および定山溪ホテルミリオーネにて、新学術領域の公募キックオフ会議が開催されました。このキックオフ会議では、複合アニオン新学術領域の計画班と新規公募班メンバーとの顔合わせを目的としました。会議全体には学生を含めて81名の参加者がありました。また、初日の午前中には恒例の若手の会を開催し、こちらには32名の学生と10名の先生方が参加しました。会議の最初に領域代表の陰山先生から、最終年度のホームラン級の研究に向けて、新しい公募班メンバーを交えた多くの共同研究を推進してほしいとの激励がありました。今回は特に新規メンバーを迎えた初めての領域会議ということで、各班長によるこれまでの研究成果の発表に続いて、新規メンバー11名によるそれぞれの研究計画と共同研究案の紹介がありま

した。その後、より濃密で活発なディスカッションを行うために、場所を定山溪ホテルミリオーネに移し、合宿形式の研究討論を行いました。翌日は、領域メンバー全員のポスターを掲示した会議室で、計画班と公募班継続メンバーの研究紹介を各自2分という短時間で実施し、代わりにフリーディスカッションの時間を多く確保しました。各自のポスターの前では、新規メンバーと継続メンバーがそれぞれの研究内容や成果について真剣に議論する場面が多くみられました。新規公募班も含めた新しい共同研究がフリーディスカッションの間に数多く生まれているようでした。新たに加わったメンバーも交えた共同研究が本キックオフ会議から数多く立案されており、最終年度に向け本領域が益々発展することが期待できました。



キックオフ会議での集合写真

(文責：A01 北海道大学 鱒淵 友治)

複合アニオン新学術領域 第六回若手スクール

第6回若手スクールが、公募キックオフ会議に先立ち、北海道大学フロンティア応用科学研究棟 1F セミナー室 1 に於いて 2019 年 5 月 20 日に開催されました。今回は、定例の領域会議ではなく、キックオフ会議のため、時間的な制約から、午前中のみでのスケジュールとなりました。縮退プログラムにもかかわらず、今回も、領域内シニア 15 名、ポスドク名、学生 30 名と多くの方々にご参加頂きました。

世話人(本郷)からの開催趣旨の後、前回ポスター最優秀賞受賞者の東工大・前田研 D1 の三好亮暢氏が招待講演「ルチル型 TiO_2 への窒素 / フッ素共添加による可視光応答型光触媒の開発」を行いました。その後、参加学生によるポスター発表が行われ、28 件の発表の中から優れた発表 4 件(最優秀賞 1 件、優秀賞 3 件)がポスター賞を受賞しました。最優秀賞は、筑波大 /NIMS・森研 D3 のソン・ヒョンウォ

ン(SON, Hyoung-Won)氏に贈られました(発表題目「反応放電プラズマ焼結法により作製した p-n 制御 YAIB_{14} の特性評価」)。

今回の研究企画では、前回の企画賞受賞グループの代表である、京大・陰山研 D2 の加藤大地氏が、「層状ビスマス酸ハロゲン化物のイオン伝導性の包括的理解を目指した共同研究」と題して、進捗報告を行い、今後の検討課題とその課題克服のための協働体制の提案がなされました。この報告を受けて、会場からは、シニアのみならず、学生からも積極的な発言がありました。当該課題の推進には、グループ学生のみならず、その所属研究室のシニアの先生方のサポートが必須であると考えます。領域内の先生方には、今後ご指導ご鞭撻のほど、よろしくお願い申し上げます。



講演中の三好氏(上)と加藤氏(下)



ポスター発表の様子(上)と講演中の会場の様子(下)

(文責 : A01 JAIST 本郷 研太)

ポスター賞 受賞者

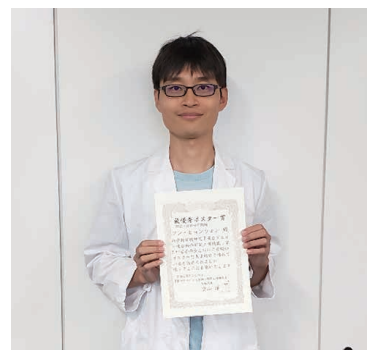
■ 最優秀賞

● SON Hyoung-Won (筑波大・D3)

「反応放電プラズマ焼結法により作製した p-n 制御 YAIB_{14} の特性評価」

【受賞コメント】

この度は最優秀ポスター賞という栄えある賞を頂くことができ、大変光栄に思っております。このような賞を頂けたのも、指導教員である森先生を始めとする多くの先生方のご指導ご鞭撻のお陰です。この場を借りて厚く感謝申し上げます。若手スクールでは他研究室の方々より、複合アニオン化合物の作製の為の合成技術に加え、理論計算や物性分析などについて様々なご助言を頂きました。更に、異なる分野の方々と議論を行うことで、多様な観点から自身の研究について考えることができ、視野を広げる良い機会となりました。今回得られた知識を今後の研究に生かし、より一層精進して参ります。



■ 優秀賞

● 張 文鋭 (東京工業大学・D3)

「新規固体酸化物形燃料電池の電解質材料の開発」

【受賞コメント】

今回「複合アニオン」札幌会議で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。指導教員の八島先生、助教の藤井先生を始め、多くの先生方のご指導、ご協力のおかげで受賞することが出来ました。深く感謝申し上げます。D3の私は卒業後も日本で研究の道に進みたいという意欲を持っています。今後もより一層研究に励んでいきたいと思います。

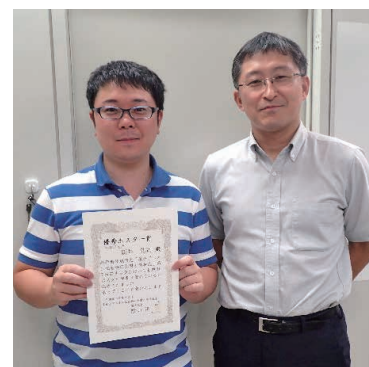


■ 優秀賞

● 新井 健司（神奈川大学・D1） 「気相水酸化物化反応による酸水酸化物の合成」

〔受賞コメント〕

この度は、優秀ポスター賞をいただくことができ、大変光栄に思います。指導教員の本橋先生、齋藤先生をはじめとする多くの先生方のご指導のおかげです。この場を借りて深く感謝申し上げます。ポスター発表では、さまざまな分野の方々から新規酸水酸化物の結晶構造や期待される機能性などのご指摘やご意見を頂き、多くのことを学ぶことができました。このような場での経験を活かして、新規酸水酸化物の合成や機能性の開拓を目指し、より一層研究に邁進していきたいと思います。



■ 優秀賞

● 高岡 和輝（京都大学・M1） 「新しい酸水素化物合成の手法の開拓」

〔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。指導教員の陰山先生並びに小林先生を始めとする多くの先生のご指導、ご協力の賜物であり、この場を借りて感謝申し上げます。本若手スクールでは、様々な研究を行っている方々と交流ができ、数多くの興味深い知見を得ることが出来ました。これらの経験をもとに今後もより一層研究に励んでいきたいと思います。



国際活動支援報告－海外体験記

LOBSTERの味見（@ドイツ）

京都大学工学研究科 陰山研究室 博士2年 加藤 大地

実施場所：ドイツ RWTH Aachen University

実施期間：2019年2月15日(金)～3月16日(土)

今回わたくしは、1ヶ月間という比較的長い期間ドイツのアーヘン工科大学の Richard Dronskowski 教授のグループに滞在する機会を頂いた。アーヘンはオランダ / ベルギーに接する国境沿いの街である。カール大帝が建設したアーヘン大聖堂を始め、歴史を感じさせる静かな雰囲気のある街であり、料理も美味しく、人々も親切であったので、非常に楽しい時間をドイツで過ごすことができた。特に、滞在期間中に大規模なパレードがあり、その日ばかりは皆思い思いの仮装をして、街は大盛り上がりであった。

Dronskowski グループでは理論 / 実験をどちらも高いレベルで行っている。私自身は、実験系の研究室に所属しながら、新学術のおかげで JAIST の前園先生や本郷先生に教えて頂きながら理論計算も勉強しているが、まだまだ未熟であり、非常に学ぶべきことが多かった。また、滞在期間中に自身の研究内容についてセミナーをさせて頂いたが、普段とは異なる角度から鋭い質問が寄せられ、とてもありがたかった。

今回の滞在の主な目的は、Dronskowski グループにおいて開発を行っている LOBSTER というソフトウェアの習得であった。LOBSTER という名前を聞くと美味しい甲殻類を思い浮かべるが、Local-Orbital Basis Suite Towards Electronic-structure Reconstruction の略称であり、平面波を元に行っている DFT の結果から、化学者にとってより馴染みの深い LCAO の描像に焼き直すことで、様々な(化学者にとって)有用な情報へと簡単に変換してくれるソフトウェアである。

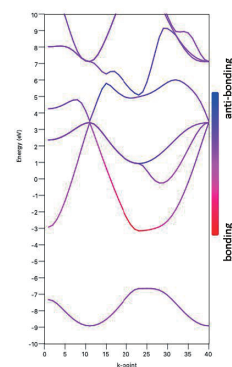
LOBSTER を用いることで、DOS、PDOS、COHP、有効電荷(Mulliken 電荷と Lowdin 電荷)、FATBAND 等々を一度に簡単に得ることができ、一

口で二度も三度も美味しい。そのなかでも特に有用なのが COHP である。COHP は特定の軌道間の相互作用(例えば、Ti の 3d 軌道と酸素の 2p 軌道など)の大きさや結合性 / 反結合性を DOS と同様の形式で評価できる。さらに、今回の滞在中にはまだ一般に未公開であった、バンド分散上での COHP を求める機能も使わせてもらった。自分の場合は、光触媒のバンドギャップ変化の起源に興味があったのだが、バンド分散上における特定の k 点において、どの相互作用の結合性 / 反結合性の寄与があるか、ピンポイントで知ることができたので、非常に強力なツールであると感じた。

本留学を通して、LOBSTER の使用法はもちろん、理論 / 実験の両方において第一線で活躍する研究室の雰囲気を体験できたのは非常にためになった。快く送り出してくださった指導教員の陰山先生、受け入れてくださった Dronskowski 先生や丁寧に指導してくれた Ryky をはじめとした Dronskowski グループの方々、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、この場をお借りして心から感謝申し上げます。



パレードの様子



バンド分散上の COHP

国際活動支援報告－海外体験記

ミュンヘン工科大学での Eu^{2+} 添加フッ素水素化物蛍光体の合成

A03計画 研究協力者、京都大学大学院人間・環境学研究科 上田 純平

実験場所：ドイツ Technical University of Munich (TUM)

出張期間：平成31年2月11日(月)～ 2月23日(土)

2019年2月11日から約2週間、国際活動支援の援助を受けて、ドイツのTUMに在籍する女性研究者 Nathalie Kunkel 博士のもとで、新規 Eu^{2+} 添加フッ素水素化物の合成の研究を行った。Kunkel 博士は、2011年にKolman 教授 (Leipzig University) と共に、初めて Eu^{2+} を添加した水素化物 (MH_2 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)) の光学特性を報告し、2016年に、TUMのJunior Fellowとして独立し、様々な水素化物やフッ素水素化物の蛍光体の合成に取り組んでこられた経歴をもつ。Kunkel 博士とは2016年にパリで行われた the 19th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC'16) で初めてお会いし、以後、国際会議で会うと話す仲になった。このことがきっかけで、Kunkel 博士が得意とする希土類添加水素化物の合成と

筆者が力を入れて行ってきたスペクトロスコピーの評価で共同研究する話があがり、今回、国際活動支援を利用させて頂き、共同研究が実現した次第である。

TUMの自然科学系の学部・研究所は、ミュンヘン市ではなく北隣に位置するガーヒング市にあり、Kunkel 博士の研究室がある化学科 (Department of Chemistry) の建物もガーヒングキャンパスにある。筆者は、研究室まで電車と徒歩で約10分で着くことができるガーヒング市内のホテルから毎日通っていたが、ミュンヘンのダウンタウンからもアクセスは良く、約30分で着くことができる。

2週間の滞在では、PhDの学生のThomas Wylezich氏に色々手伝ってもらいながら、学生時代に戻ったように、毎日試料作製を行った。滞在も短かったため、水素化物を作



左から筆者、Nathalie Kunkel 博士、Thomas Wylezich 氏
(TUMのDepartment of Chemistryの建物の前で)

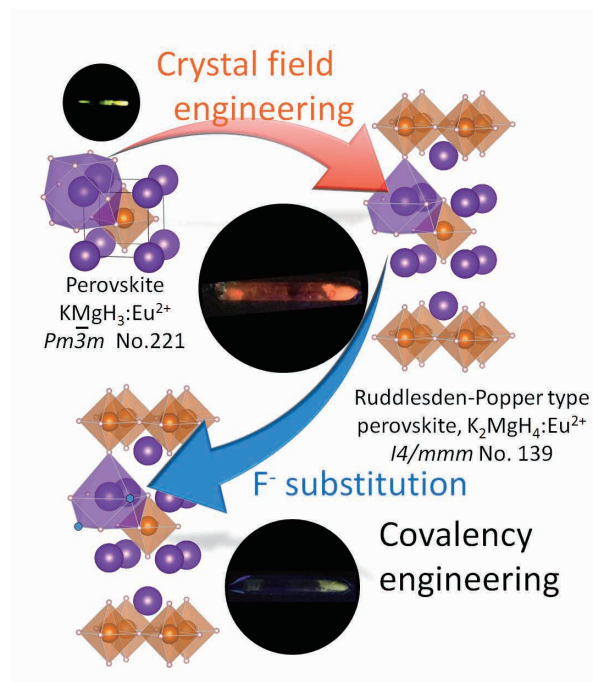
成する二つの高圧容器と電気炉をほとんど独占的に使用させてもらい、合成してはXRDを測定する毎日であった。

主に取り組んだのは、Ruddlesden-Popper相(K_2NiF_4 構造)である $K_2MgH_{4-x}F_x$ のフッ素水素化物に Eu^{2+} を添加した蛍光体で、 Eu^{2+} の4f-5d軌道間遷移による発光が、アニオンの共有結合性とRuddlesden-Popper相のAサイトがもつユニークな9配位構造による結晶場でどのように変化するかを調査するのが目的であった。結局、 $K_2MgH_{4-x}F_x:Eu^{2+}$ 蛍光体で、うまく合成できた試料は、 $x=0,1$ の組成で、フッ素比が高くなると、未反応物やペロブスカイト相が析出し、合成がうまくいかなかった。しかしながら、これは高圧容器の耐熱温度の制約が大きいと考えており、今後作製方法を変えて、再度合成する予定である。

Eu^{2+} 添加水素化物蛍光体は、その強い共有結合性により、 Eu^{2+} の5d励起エネルギーが低エネルギーシフトするために、一般的に長波長発光を示す。今回我々が作製した $K_2MgH_4:Eu^{2+}$ 蛍光体は、水素化物イオンの強い共有結合性に加え、ユニークな9配位サイトのため結晶場分裂も大きくなり、 $KMgH_3:Eu^{2+}$ ペロブスカイト蛍光体と比較すると、さらに長波長発光を示すことが分かった(右図)。また、水素化物イオンの一部をイオン性の強いフッ化物イオンで置換する

ことにより、 $Eu^{2+}:5d$ 励起準位は高エネルギーシフトし、発光の短波長シフトが観測された。特性の異なるアニオンの比(H,F)を少し変化させることで、大きな光学特性の変化が観測され、これは、複合アニオン化合物蛍光体の面白い特徴の一つだと言える。

この度は、本共同研究をサポートして頂いた複合アニオン新学術領域ならびに国際活動支援プログラムに、この場を借りて感謝申し上げたい。



結晶構造、局所構造、共有結合性制御による発光色変化の様子
(上から $KMgH_3:Eu^{2+}$, $K_2MgH_4:Eu^{2+}$, $K_2MgH_3F:Eu^{2+}$)

班内留学報告 No.1：森研－陰山研 (酸水素化物の作製手法)

大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 修士課程2年 大月 南成

所属研究室：大阪府立大学 工学研究科 森研究室

受入研究室：京都大学・陰山研究室

受入期間：2018年10月17日、24日

2018年10月17日および24日の2日間、京都大学の陰山研究室を訪問させていただきました。期間中は、チタン酸バリウムを複合アニオン化する実験手法について学ばせていただきました。

私は構造揺らぎ(低エネルギーフォノン)をもつ物質($\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ など)に対し、電気伝導性を付与する研究を行っています。キャリアドーピングのためには複合アニオン化することが有効であると考えましたが、自身の研究室では酸化物から新たに複合アニオン化した物質を作製した前例がありませんでした。そのため、ノウハウがないまま手探り状態で実験をするしかなく、試料に不純物が含まれてしまうなど、うまくいかないことが多々ありました。そこで、チタン酸バリウムにヒドリドを初めて導入された陰山研究室で、一度きちんと酸水素化物の作製手法を直接教えていただくことで、自身の研究のために参考にできることが多くあると考えました。

実験内容としては、原料粉の秤量から真空封管作業を経て、加熱して得られた試料の格子定数を求め、過去のデータからおおよその化学組成を求めるまでを教えていただきました。作製した試料は白から真っ青に変化し、実験の簡潔さとそれに反する色の綺麗さには率直に感動を覚えました。使用する試薬の配合比や実験のノウハウなど、様々なことを教えていただくことができ、実際に自身の研究試料についても応用することができました。誠にありがとうございます。

また、異なる環境に身を投じることで、多大な刺激を受けることができました。特に、真空封管作業や乳鉢の洗浄方法など、実験手法について自身の研究室とは異なり、参考になる部分が多数ありました。研究室の雰囲気としては、学生主体で運営をされており、陰山先生も信頼して任せておられるのが伺えました。質問をした際にも真摯に対応してくださり、わからないことは納得いくまで丁寧に説明してくださいました。

お忙しい中、温かく迎え入れてくださった陰山研の皆様、本当にありがとうございます。また、このような機会を与えてくださった新学術のプログラムに心より感謝申し上げます。



学んだ実験法を参考に作製を試みた $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12-x}\text{H}_x$

班内留学報告 No.2 : 林研一八島研

(硫化物系固体電解質と長残光蛍光体の構造解析)

大阪府立大学 大学院工学研究科 博士前期課程 2年 木村 拓哉

所属研究室：大阪府立大学 大学院工学研究科 林研究室（A03 公募）

受入研究室：東京工業大学 八島研究室

受入期間：2018年12月18日～20日

硫化物固体電解質は室温において高いイオン伝導度と成形性を示し、全固体電池の実用材料と目されています。しかしながら、硫化物電解質の最大の弱点として、大気暴露時に加水分解反応が起こり、硫化水素が発生するということが挙げられます。この硫化水素発生抑制には硫黄の一部を酸素や窒素に置換し、酸硫化物や硫窒化物にすることが有効であることを報告しています。

その中でも Li_3PS_4 ベースの硫窒化固体電解質を作製すると、過去に報告例のない XRD パターンが得られることがわかっています。この試料については、東京工業大学の八島先生、藤井先生に放射光 X 線回折や中性子回折実験を行っていただきました。その得られた回折パターンから、新規相の結晶構造を解き明かそうとしています。

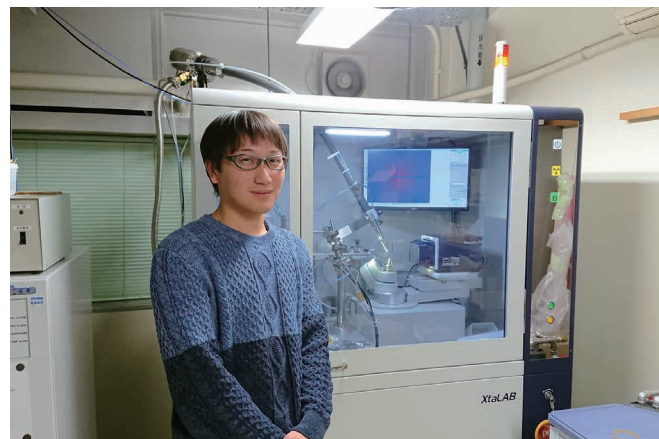
構造解析を進める過程で、可能性の高い骨格構造までは辿り着けたのですが、リチウムイオンの配置を様々に変えてもフィッティングが収束しないという課題に直面しました。

そこで、私が所属する林研究室では使っていなかった解析ソフトウェアの使い方を教えていただき、新たな束縛条件を付けながら解析を行いました。その結晶構造はいまだに解き切ることはできていませんが、結晶構造解析を専門とされている先生方のそばで3日間を過ごし、解析のノウハウや解析に対する心の持ちようなどを教えていただき、また結晶構造解析ができる研究室ならではの雰囲気を感じることができて、非常に貴重な経験を得ることができました。

また、八島研には林研にはない装置があり、長残光蛍光体のサンプルを持ち込みさせていただき、単結晶 X 線回折

測定をさせていただきました。実体顕微鏡を覗きながら、マイクロループを使って粒をサンプリングし、キャピラリーにマウントします。この作業を藤井先生やその学生さんはスッと簡単そうにするのですが、これが難しい……初めての粒1つを捕まえるのに、10～20分はかかりました。その粒も測定を行うと回折点がなかなか出てこず、違う粒をマウントし測定ということを繰り返すのですが、ハローパターンであるなど綺麗な回折点は得られませんでした。教えていただいたサンプリング技術は身についたのですが、単結晶測定に値するサンプルの合成が難しいことをつくづくと思い知ることになりました。今後、結晶の育成を試みて再チャレンジしたいと思います。

最後に八島先生、お忙しい中解析・測定にご尽力いただきました藤井先生、3日間同じ居間で仲良く接していただきました学生の皆様に深く感謝申し上げます。



単結晶回折測定に耐えうるサンプルの合成が難しいことを思い知る前の執筆者と単結晶 X 線回折装置 Rigaku XtaLAB Pro

班内留学報告 No.3 : 殷研一稲熊研

(fluorine doping of VO_2 using PVDF)

東北大学 多元物質科学研究所 環境無機材料化学研究分野 博士課程 3年 Anung Riapanitra

所属研究室 : 東北大学 多元物質科学研究所 環境無機材料化学研究分野 殷研究室

受入研究室 : 学習院大学 理学部 化学科 稲熊研究室

受入期間 : 2018年12月18日~20日

新学術研究領域の班内留学制度を利用し、2018年12月18日から20日までの3日間、学習院大学稲熊研究室を訪問しました。

Monoclinic vanadium dioxide is a functional material with various possible applications. It possessed a semiconductor-to-metal transformation(MST) with the critical temperature at 68°C accompanied by changes in the electrical and optical properties. VO_2 can be doped with fluorine anion to reduce the critical temperature of the MST and to increase its thermochromic properties. Previously our group prepared fluorine doper VO_2 using the hydrothermal synthesis method. The topic of the internship was, therefore, to synthesize fluorine doping on VO_2 using an alternative way using polyvinylidene fluoride(PVDF). For the preparation, VO_2 and PVDF were mixed homogeneously before calcined at 400°C under

nitrogen at 50 ml/min flow for 12 hr. The resulted product was cooled and examined using X-ray diffractometer. Although at this moment the monoclinic phase VO_2 is yet to be obtain, the internship gave me many valuable experiences. It was the first internship experience that I ever have abroad, and it gave me the value of research collaboration and sharing opinions as well as creating a relationship with another group research.

I would like to express my greatest gratitude to Prof. Inaguma as the internship host to allow me to have an internship in his lab. Also, for Dr. Ueda for his valuable guidance and suggestions during the synthesis work. Finally, I would like to thank my supervisor Prof. Yin and Dr. Asakura, for giving me this valuable opportunity and manage this internship.

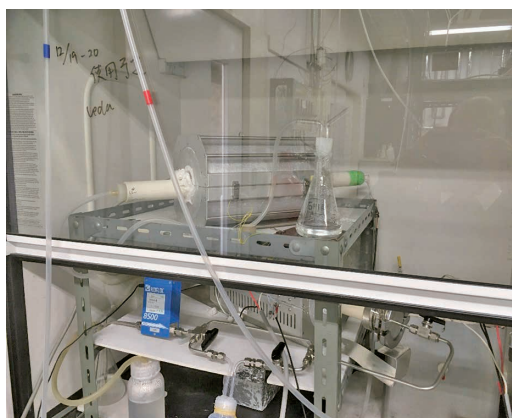


Fig1. Furnace apparatus used for the synthesis

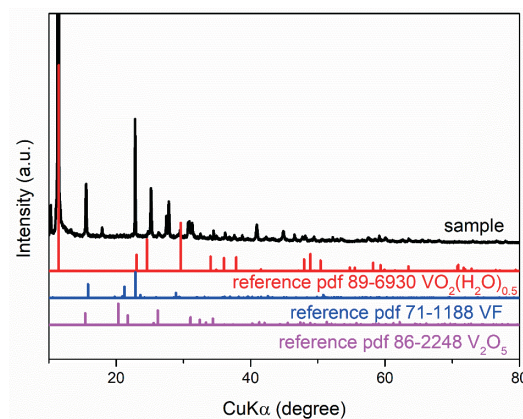


Fig2. XRD patterns of the sample prepared using VO_2 and PVDF

班内留学報告 No.4 : 殷研一稲田研

(investigate adsorption property of N-S codoped SnO_2)

東北大学 多元物質科学研究所 博士課程 2年 ANGGA HERMAWAN

所属研究室 : 東北大学 多元物質科学研究所 殷研究室

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 : 2019年2月28日～3月2日

Tin Oxide(SnO_2) has satisfactory performance especially for highly sensitive gas detection material. In many reports, its gas sensing properties can be further enhanced by noble metal loading, p-n heterostructure or cation doping. However, due to lack stability to extreme atmosphere where gas sensing material is operated, anion doped SnO_2 is rarely explored. During my study in Yin Lab, IMRAM, Tohoku University, I have successfully synthesized anion doping SnO_2 which include N and S codoping elements. Interestingly, without N-S codoping, SnO_2 was selective to toluene gas at 400°C , and with insertion of N-S in SnO_2 lattice, its selectivity was shifted to ethanol gas at 300°C . Accordingly, we suspect that adsorption property of SnO_2 has been influenced by anion doping. In this regard, we visited Prof. Inada's group at Center of Advanced Instrumental Analysis, Kyushu University to investigate adsorption property of N-S codoped SnO_2 to different gases especially toluene, ethanol and water vapour.

Besides discussing with Prof. Inada about the measurement, I took this opportunity to learn many characterization instruments which are available in Prof. Inada's group. I also visited to Prof. Shimano Lab which is one of leading group in gas sensor. At the last day of internship, I attended a mini seminar held by Prof. Inada Lab which invited Prof. Maezono from JAIST who talked about computational modelling. I was very interested in his talk and discussed possibility to use JAIST supercomputer facility to perform Density Functional Theory(DFT) calculation which also related to gas sensor material. Then, Prof. Maezono introduced me to Adie, one of his Indonesian students in his laboratory, to collaborate with our Group. The collaboration topic is ethanol and NO_x adsorption on (111) crystal facet of NiO tetrahedral particle.

Finally, I would like to express my gratitude to Prof. Yin, Prof. Inada and Prof. Maezono for their valuable insight for my future research.



SEM instrument in Prof. Inada's Lab



Discussion after mini seminar

アウトリーチ活動報告抜粋（2018.10～2019.6）

2018.10.3	島根県立出雲高校生を対象とした模擬実験
出雲高校生約 40 名を京都大学工学研究科の化学系へ受け入れ、陰山研究室（領域代表，A01 計画）、阿部研究室（A03 計画）を含めた 5 研究室にて超伝導実験や光触媒実験により、研修を行ないました。	
2018.10.20	小・中学生のための見て、触って工学技術
新潟大学五十嵐キャンパス工学部にて、由井樹人（A03 公募）、小・中学生向けの体験型実験講義を行った。講義内容は塩による凝固点降下実験であり、寒冷地新潟に馴染み深い融雪剤の原理について実験を交えて講義した（参加者 80 名）	
2018.10.23～24	第25回 JFCC 計算セミナー
桑原彰秀（A02 計画）がファインセラミックスセンターにて開催した。セミナーでは VESTA の開発者である門馬綱一博士と粉末構造解析システム RIETAN-FP・VENUS の開発者である泉 富士夫博士を講師として VESTA を利用した三次元可視化と粉末構造解析に関する講義と実習を行った。（参加者 80 名）	
2018.10.28	分子科学研究所一般公開2018
小林玄器（A03 公募）が一般公開で「いろいろな電池を作ってみよう」と題した展示実験をおこなった。	
2018.10.30	環境調和材料工学教育プログラム集中講義
室蘭工業大学にて、今中信人氏（A03 公募）が、「循環型社会経世論」という演題の講義を行いました。	
2018.11.8	膳所高校スーパーサイエンスハイスクール講義
田部 勢津久（A03 計画）が膳所高校スーパーサイエンスハイスクール講義において「グリーンフォトニクスのための無機光機能性材料」について高校生向けに講演（参加者 25 名）。	
2018.11.10	甲府第一高等学校での出張講義
稲熊宜之氏（A01 計画）が、甲府第一高等学校の高校生を対象に“機能性セラミックス材料の化学”と題して出張講義を行いました（高校生 8 名が参加）。	
2018.11.15	和歌山県立向陽高校生を対象とした模擬実験
向陽高校生 77 名を京都大学工学研究科の化学系へ受け入れ、陰山研究室（領域代表，A01 計画）、阿部研究室（A03 計画）を含めた 7 研究室にて超伝導実験や光触媒実験により、研修を行ないました。	
2018.11.17	化学への招待
九州大学筑紫キャンパスにて開催された『化学への招待』において稲田幹氏（A02 計画）が女子高校生との懇談をおこなった（高校生 10 名程度）。	
2018.11.24	京都大学11月祭での本部講演
陰山教授（領域代表，A01 計画）が京都大学 11 月祭（京大吉田キャンパス）で本部講演を行ないました。講演タイトルは「「無」機の境地を目指して」（200 名参加）。	
2018.12.8	第6回理工系女性研究者シンポジウム
稲田幹氏（A02 計画）が九州大学筑紫キャンパスにおいて第 6 回理工系女性研究者シンポジウムを開催し、産学の女性研究者による講演とスイーツセミナーを行った（34 名参加（男子学生含む））。	
2018.12.11	東北大中性子物性グループ談話会（みちのく中性子談話会）に参加
陰山教授（領域代表，A01 計画）が東北大中性子物性グループ談話会（みちのく中性子談話会）にて議論に参加しました。	

■ 領域ニュース

2018.12.18 サイエンス&テクノロジー セミナー

田部 勢津久(A03 計画)がサイエンス&テクノロジーセミナーにおいて「遷移金属・希土類蛍光体の基礎：配位座標モデル、発光機構、光物性の支配因子と実験的評価法」について講演。

2019.1.29 Australia La Trobe University と National University of Singapore: 学生団見学会

オーストラリアとシンガポールの若い学部学生に対して(20 名)森孝雄氏(A03 計画)のグループが、開発している複合アニオン化合物を含む先端的な熱電材料に関して講習と実演を行いました。

2018.2.16,3.30,4.20 東京工業大学化学系入試説明会

八島正知氏(A02 計画)が、東京工業大学大岡山キャンパスで開催された研究室見学会にて、一般の大学生に複合アニオン系を含む材料科学・化学のおもしろさを説明しました。

2019.3.5 第26回 JFCC 計算セミナー

桑原彰秀(A02 計画)がファインセラミックスセンターにて開催した。セミナーでは Tamkang University Ming-Hsien Lee 教授を講師として、最新の第一原理計算技術およびそれを応用した非線形光学材料、EELS スペクトルの理論計算に関する講演が行われた。(参加者 16 名)

2019.3.12 産総研出前講座 in 目黒区立目黒中央中学校

産総研 鬼頭聖氏(A01 計画, 荻野グループ)が、産総研出前講座の一環として、目黒中央中学校にて、生徒 170 名 + 教職員 5 名に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超伝導体の材料開発紹介を行いました。

2019.3.27 愛知啓成高等学校・京都大学研究室訪問

愛知啓成高等学校 1、2 年生の 7 名が陰山研究室(領域代表, A01 計画)を訪問、見学しました。

2019.4.13 出張講義

殷澍(A01 計画)が中国西北工業大学に於いて、「ソルボサーマル反応及び環境応答機能材料」を題として、出張講義を行いました。(研究者、大学院生、計 20 人出席)

2019.5.13 材料科学 Prg 研究紹介・Prog 説明

新潟大学五十嵐キャンパス工学部材料科学 Prg. にて、由井樹人(A03 公募)、3 年次編入生向けの研究室見学・当該 Prg. 説明・Prg. の研究紹介を行った。

2019.5.17 Kyoto French International High School・京都大学陰山研究室訪問

Kyoto French International High School の学生 20 名が陰山研究室(領域代表, A01 計画)を訪問し、高圧装置による模擬実験等を見学しました。

2019.6.22 桐蔭学園高校での講演

八島正知氏(A02 計画)が高校生を対象に、複合アニオン系を含む材料科学・化学のおもしろさを説明。

2019.6.29 2019 セラミックス大学での研究室見学会

日本セラミックス協会主催の 2019 セラミックス大学第 3 回講義の前に、稲熊宜之氏および植田紘一郎氏(A01 計画)が学習院大学において研究室のメンバーのサポートのもと、研究室見学会を実施しました(企業からの参加者 15 名)。

発表論文リスト (2019.1 ~ 2019.6)

1. **Discovery of a Rare-Earth-Free Oxide-Ion Conductor $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ by Screening through Bond Valence-Based Energy Calculations, Synthesis, and Characterization of Structural and Transport Properties,**
Y. Yasui; E. Niwa; M. Matsui; K. Fujii, M. Yashima, *Chem. Mater.*, **58**, 14, 9460 – 9468, 2019.
2. **Machine-learning-assisted discovery of polymers with high thermal conductivity using a molecular design algorithm,**
S. Wu; Y. Kondo; M. Kakimoto; B. Yang; H. Yamada; I. Kuwajima; G. Lambard; K. Hongo; Y. Xu, J. Shiomi; C. Schick, J. Morikawa; R. Yoshida, *npj Comput. Mater.*, **290**, 5, 66, 2019.
3. **β -sheet elasticity of peptide self-assembly mimic, PSAM, with a grafted sequence characterized by comprehensive analyses of isomorphous crystals,**
H. Fujiwara; K. Hongo; Y. Hori; N. Yoshida; K. Makabe, *J. Mol. Liq.*, **290**, 15, 111161, 2019.
4. **Lithium-Richest Phase of Lithium Tetrelides Li_7Tt_4 (Tt = Si, Ge, Sn, and Pb) as an Electride,**
Y. Tsuji; W. Hashimoto; K. Yoshizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 7, 1154 – 1169, 2019.
5. **Uncovering the Origin of the Emitting States in Bi^{3+} -Activated CaMO_3 (M = Zr, Sn, Ti) Perovskites: Metal-To-Metal Charge Transfer Versus s-p Transitions,**
M. Back, J. Ueda, J. Xu, K. Asami, L. Amidani, E. Trave, S. Tanabe, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 23, 14677 – 14688, 2019.
6. **Low-Temperature Formation of Pb_2OF_2 with O/F Anion Ordering by Solid State Reaction,**
Y. Inaguma; K. Ueda; T. Katsumata; Y. Noda, *J. Solid State Chem.*, **277**, 363 - 367, 2019.
7. **Niobium Oxynitrides with Defective Rock Salt-Type Structures,**
K. Tateno; Y. Masubuchi; S. Kikkawa, *J. Alloy. Compd.*, **803**, 678 - 683, 2019.
8. **Preparation of Visible-Light-Responsive Photocatalyst by Dehydronitritization of Gallium Oxide Hydroxide for Hydrogen Evolution from Water,**
Y. Kato; M. Yamamoto; A. Ozawa; T. Tanabe; T. Yoshida, *Appl. Catal. B: Environ.*, **250**, 112 - 116, 2019.
9. **Synthesis of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YSi}_2\text{O}_5\text{N}$ and Discussion Based on Structure Analysis and DFT Calculation,**
T. Yasunaga; M. Kobayashi; K. Hongo; K. Fujii; S. Yamamoto; R. Maezono; M. Yashima; M. Mitsuishi; H. Kato; M. Kakihana, *J. Solid State Chem.*, **276**, 266 - 271, 2019.
10. **One-Step Synthesis of Micro-/Mesoporous SnO_2 Spheres by Solvothermal Method for Toluene Gas Sensor,**
A. Hermawan; Y. Asakura; M. Inada; S. Yin, *Ceram. Int.*, **45**, 12, 15435 - 15444, 2019.
11. **Melting Behavior of Alkaline-Earth Metal Carbodiimides and Their Thermochemistry from First-Principles,**
A. Hosono; R. P. Stoffel; Y. Masubuchi; R. Dronskowski; S. Kikkawa, *Inorg. Chem.*, **58**, 14, 8938 - 8942, 2019.
12. **Ab Initio Search of Polymer Crystals with High Thermal Conductivity,**
K. Utimula; T. Ichibha; R. Maezono; K. Hongo, *Chem. Mater.*, **31**, 13, 4649 - 4656, 2019.
13. **All-Electron Quantum Monte Carlo with Jastrow Single Determinant Ansatz: Application to the Sodium Dimer,**
K. Nakano; R. Maezono; S. Sorella, *J. Chem. Theory Comput.*, **15**, 7, 4044 - 4055, 2019.
14. **Doping Dependence of the Pinning efficiency in K-Doped Ba122 Single Crystals Prior to and after Fast Neutron Irradiation,**
D. Kagerbauer; S. Ishida; V. Mishev; D. Song; H. Ogino; H. Eisaki; M. Nakajima; A. Iyo; M. Eisterer, *Supercond. Sci. Technol.*, **32**, 9, 094004, 2019.

15. **First-Principles Study of Structural Transitions in LiNiO_2 and High-Throughput Screening for Long Life Battery**,
Y. Tomohiro; H. Kenta; M. Ryo, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 23, 14126 - 14131, 2019.
16. **High-Pressure Polymorphs of LaHO with Anion Coordination Reversal**,
T. Broux; H. Ubukata; C. J. Pickard; F. Takeiri; G. Kobayashi; S. Kawaguchi; M. Yonemura; Y. Goto; C. Tassel; H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 22, 8717 - 8720, 2019.
17. **Fabrication of a Nanostructured TiO_2 Photocatalyst using He Plasma-Irradiated Tungsten and Ethylene Gas Decomposition**,
Y. Tomita; S. Kajita; E. Yasunaga; T. Yoshida; N. Ohno; H. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, SEE01, 2019.
18. **Rattling Behavior in a Simple Perovskite NaWO_3** ,
Y. Ikeuchi; H. Takatsu; C. Tassel; C. M. Brown; T. Murakami; Y. Matsumoto; H. Kageyama, *Inorg. Chem.*, **58**, 10, 6790 - 6795, 2019.
19. **Chemical Forms of Molybdenum Ion in Nitric Acid Solution Studied Using Liquid-Phase X-Ray Absorption Fine Structure, Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy and First-Principles Calculations**,
S. Watanabe; T. Sato; M. Nakaya; T. Yoshida; J. Onoe, *Chem. Phys. Lett.*, **723**, 16, 76 - 81, 2019.
20. **Infiltration Growth Processing of Bulk Mixed $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Superconductors: Nano Metal Oxides and Rare Earth Elements Effects on Crystal Growth and Physical Properties**,
S. P. K. Naik; K. Nagaveni; P. M. S. Raju; M. Muralidhar; M. R. Koblishka; A. Koblishka-Veneva; T. Oka; Y. Iwasa; H. Ogino; H. Eisaki; M. Murakami, *Proc. SPIE*, **11054**, 110 - 117, 2018 (14 May 2019).
21. **High-Pressure Synthesis of Non-Stoichiometric Li_xWO_3 ($0.5 \leq x \leq 1.0$) with LiNbO_3 Structure**,
K. Ishida; Y. Ikeuchi; C. Tassel; H. Takatsu; C. M. Brown; H. Kageyama, *Inorganics*, **7**, 5, 63, 2019.
22. **A Highly Conductive $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Ceramic Sheet Prepared by Tape-Casting Method**,
H. Wang; G. Hasegawa; Y. Akiyama; T. Yamamoto; A. Inoishi; H. Akamatsu; M. Inad; T. Ishihara; K. Hayashi, *Electrochim. Acta*, **305**, 197 - 203, 2019.
23. **Photocatalytic Degradation of Ofloxacin by ZnO/CsxWO_3 Composite Synthesized by Two-Step Method: A Kinetic Study**,
W. Ning; Z. Zhao; H. Chang; Z. Gu; B. Zhang; S. Yinc; J. Fan, *Funct. Mater. Lett.*, **12**, 05, 1950068, 2019.
24. **Ammonolysis-Free Synthesis of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ by Cyanamidation of $\text{La}(\text{OH})_3$ Using Urea, and Its Photoluminescence Properties**,
R. Okada; K. Kawanishi; K. Katagiri; K. Inumaru, *Ceram. Int.*, **45**, 7, 9325 - 9329, 2019.
25. **Structural Design of Alkali-Metal Titanates: Electrochemical Growth of $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$, $\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, and $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ Single Crystals with One-Dimensional Tunnel Structures**,
Y. Chiba; D. Koizumi; M. Saito; T. Motohashi, *CrystEngComm*, **21**, 20, 3223 - 3231, 2019.
26. **Spin-Orbit-Coupling-Induced Type-I/type-II Dirac Nodal-Line Metal in Nonsymmorphic CaSb_2** ,
K. Funada; A. Yamakage; N. Yamashina; H. Kageyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88**, 4, 044711, 2019.
27. **Band Engineering of Double-Layered Sillén–Aurivillius Perovskite Oxychlorides for Visible-Light-Driven Water Splitting**,
A. Nakada, M. Higashi, T. Kimura, H. Suzuki, D. Kato, H. Okajima, T. Yamamoto, A. Saeki, H. Kageyama, R. Abe, *Chem. Mater.*, **31**, 9, 3419 - 3429, 2019.

28. **Selective Synthesis and Photocatalytic Oxygen Evolution Activities of Tantalum/Nitrogen-Codoped Anatase, Brookite and Rutile Titanium Dioxide,**
S. Nishioka; M. Kobayashi; D. Lu; M. Kakihana; K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 6, 1032 – 1038, 2019.
29. **Photocatalytic Activity of Ga₂O₃ Supported on Al₂O₃ for Water Splitting and CO₂ Reduction,**
R. Ito; M. Akatsuka; A. Ozawa; Y. Kato; Y. Kawaguchi; M. Yamamoto; T. Tanabe; T. Yoshida, *ACS Omega*, **4**, 3, 5451 – 5458, 2019.
30. **Preparation of LaTiO₂N Using Hydrothermally Synthesized La₂Ti₂O₇ as a Precursor and Urea as a Nitriding Agent**
R. Okada; K. Katagiri; Y. Masubuchi; K. Inumaru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 9, 1257 – 1264, 2019.
31. **Effect of Surfactants on the Performance of 3D Morphology W₁₈O₄₉ by Solvothermal Synthesis,**
Z. Zhao; Y. Bai; W. Ning; J. Fan; Z. Gu; H. Chang; S. Yin, *Appl. Surf. Sci.*, **471**, 31, 537 – 544, 2019.
32. **Platinum Cocatalyst Loaded on Calcium Titanate Photocatalyst for Water Splitting in a Flow of Water Vapor,**
H. Yoshida; R. Yamada; T. Yoshida, *ChemSusChem*, **12**, 9, 1958 – 1965, 2019.
33. **Highly Correlated Hydride Ion Tracer Diffusion in SrTiO_{3-x}H_x Oxyhydrides,**
X. Liu; T. S. Bjørheim; L. Vines; Ø. S. Fjellvåg; C. Granerød; Ø. Prytz; T. Yamamoto; H. Kageyama; T. Norby; R. Haugsrud, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 11, 4653 – 4659, 2019.
34. **Ba₂SchO₃: H⁻ conductive Layered Oxyhydride with H⁻ Site Selectivity,**
F. Takeiri; A. Watanabe; A. Kuwabara; H. Nawaz; N. I. P. Ayu; M. Yonemura; R. Kanno; G. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, **58**, 7, 4431 – 4436, 2019.
35. **Pressure-Induced Insulator to Metal Transition of Mixed Valence Compound Ce(O,F)SbS₂,**
R. Matsumoto; M. Nagao; M. Ochi; H. Tanaka; H. Hara; S. Aadachi; K. Nakamura; R. Murakami; S. Yamamoto; T. Irifune; H. Takeya; I. Tanaka; K. Kuroki; Y. Takano, *J. Appl. Phys.*, **125**, 7, 075102, 2019.
36. **Negative Thermal Expansion in Electron Doped PbVO_{3-x}F_x,**
T. Ogata; K. Oka; M. Azuma, *Appl. Phys. Express*, **12**, 2, 023005, 2019.
37. **Use of Mn Doping to Suppress Defect Sites in Ag₃PO₄: Applications in Photocatalysis,**
M. Afif, U. Sulaeman, A. Riapanitra, R. Andreas, S. Yin, *Appl. Surf. Sci.*, **466**, 352 – 357, 2019.
38. **Theoretical Aspects of the Study on the Thermoelectric Properties of Pnictogen-Dichalcogenide Layered Compounds,**
M. Ochi; H. Usui; K. Kuroki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88**, 4, 041010, 2019.
39. **High Pressure Synthesis of A₂NiO₂Ag₂Se₂ (A = Sr, Ba) with a High Spin Ni²⁺ in Square Planar Coordination,**
Y. Matsumoto; T. Yamamoto; K. Nakano; H. Takatsu; T. Murakami; K. Hongo; R. Maezono; H. Ogino; D. Song; C. M. Brown; C. Tassel; H. Kageyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 3, 756 – 759, 2019.
40. **Sodium Titanium Oxide Bronze Nanoparticles Synthesized via Concurrent Reduction and Na⁺-Doping into TiO₂(B),**
G. Hasegawa; M. Tanaka; J. J. M. Vequizo; A. Yamakata; H. Hojo; M. Kobayashi; M. Kakihana; M. Inada; H. Akamatsu; K. Hayashi, *Nanoscale*, **11**, 3, 1442 – 1450, 2019.
41. **Hydrothermal Synthesis of Pseudocubic Rutile-Type Titania Particles,**
M. Kobayashi; H. Kato; T. Miyazaki; M. Kakihana, *Ceramics*, **2**, 1, 56 – 63, 2019.

42. **Crystal Structures of $\text{Ca}_{4+x}\text{Y}_{3-x}\text{Si}_7\text{O}_{15+x}\text{N}_{5-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) Comprising of an Isolated $[\text{Si}_7(\text{O},\text{N})_{19}]$ Unit,**
M. Kobayashi; T. Yasunaga; H. Kato; K. Fujii; M. Yashima; M. Kakihana, *Acta Cryst.*, **E75**, 2, 260 - 263, 2019.
43. **Crystal Structure Analysis and Evidence of Mixed Anion Coordination at the Ce^{3+} Site in $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{Al},\text{Si})_3(\text{O},\text{N})_{12}$ Oxynitride Garnet Phosphor,**
K. Asami; M. Shiraiwa; J. Ueda; K. Fujii; K. Hongo; R. Maezono; M. G. Brik; M. Yashima; S. Tanabe, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 5, 1330 - 1336, 2019.
44. **Stepwise Topochemical Fluorination of SrCrO_3 Perovskite via a Super-Structured Oxide,**
Y. Su; Y. Tsujimoto; K. Fujii; Y. Masubuchi; H. Ohata; H. Iwai; M. Yashima; K. Yamaura, *Chem. Commun.*, **55**, 50, 7239 - 7242, 2019.
45. **Preparation and Photocatalytic Activity of Mo-Modified Ti-Doped HAp,**
N. Jiraborvornpongsa; T. Isobe; S. Matsushita; M. Oshikiri; M. Wakumura; K. Fujii; M. Yashima; A. Nakajima, *Appl. Catal. B: Environ.*, **243**, 448 - 454, 2019.
46. **Clear and Transparent Nanocrystals for Infrared-Responsive Carrier Transfer,**
M. Sakamoto; T. Kawawaki; M. Kimura; J. J. M. Vequizo; H. Matsunaga; C. S. K. Ranasinghe; A. Yamakata; H. Matsuzaki; A. Furube; T. Teranishi, *Nat. Commun.*, **10**, 406, 2019.
47. **Plasmonic p-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion,**
Z. Lian; M. Sakamoto; J. J. M. Vequizo; C. S. K. Ranasinghe; A. Yamakata; T. Nagai; K. Kimoto; Y. Kobayashi; N. Tamai; T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 6, 2446 - 2450, 2019.
48. **Improvement of Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation by Heterojunction of Cu Ion Loaded WO_3 and Cu Ion Loaded N-TiO_2 ,**
T. Iihoshi; T. Ohwaki; J. J. M. Vequizo; A. Yamakata, *Appl. Catal. B: Environ.*, **248**, 249 - 254, 2019.
49. **Doping Effect of Nb on Ionic Polarization of SrTiO_3 ,**
J. Nishiyama; K. Kanehara; H. Takeda; T. Tsurumi; T. Hoshina, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, 6, 357 - 361, 2019.
50. **Synthesis of a Layered Niobium Oxynitride, $\text{Rb}_2\text{NdNb}_2\text{O}_6\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Showing Visible-Light Photocatalytic Activity for H_2 Evolution,**
H. Wakayama; Keisuke Hibino; Kotaro Fujii; Takayoshi Oshima; Keiichi Yanagisawa; Yuuga Kobayashi; Koji Kimoto; Masatomo Yashima; Kazuhiko Maeda, *Inorg. Chem.*, **58**, 9, 6161 - 6166, 2019.
51. **Visible-Light-Driven Water Oxidation Using Anatase Titania Modified with First-Row Transition-Metal-Oxide Nanoclusters,**
M. Okazaki; Y. Wang; T. Yokoi; K. Maeda, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 16, 10429 - 10434, 2019.
52. **Direct Evidence for Two-Dimensional Oxide-Ion Diffusion in the Hexagonal Perovskite-Related Oxide $\text{Ba}_3\text{MoNb-bO}_{8.5-\delta}$,**
M. Yashima; T. Tsujiguchi; K. Fujii; E. Niwa; S. Nishioka; J. R. Hester; K. Maeda, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 23, 13910 - 13916, 2019.
53. **Modification of Electrical and Magnetic Properties of Fe_3O_4 Epitaxial Thin Films by Nitrogen Substitution for Oxygen,**
S. Fujiwara; Y. Kurauchi; Y. Hirose; I. Harayama; D. Sekiba; T. Hasegawa, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **1**, 4, 595 - 599, 2019.

54. **Enhanced Ferromagnetic Transition Temperature in NdO_xD_y Epitaxial Thin Films,**
D. Kutsuzawa; Y. Hirose; Y. Sugisawa; J. Kikuda; D. Sekiba; T. Hasegawa, *Phys. Rev. Mater.*, **3**, 4, 044408, 2019.
55. **Selective Fluorination of Perovskite Iron Oxide/Ruthenium Oxide Heterostructures via a Topotactic Reaction,**
A. Chikamatsu; Y. Suzuki; T. Maruyama; T. Onozuka; T. Katayama; D. Ogawa; T. Hasegawa, *Chem. Commun.*, **55**, 17, 2437 - 2440, 2019.
56. **Reactive Solid Phase Epitaxy of Layered Aurivillius-Type Oxyfluorides $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ Using Polyvinylidene Fluoride,**
T. Katayama; S. Mo; T. Maruyama; A. Chikamatsu; T. Hasegawa, *Dalton Trans.*, **48**, 16, 5425 - 5428, 2019.
57. **p-type Conductivity and Room-temperature Ferrimagnetism in Spinel MoFe_2O_4 Epitaxial Thin Film,**
T. Katayama; Y. Kurauchi; S. Mo; K. Gu; A. Chikamatsu; L. Galiullina; T. Hasegawa, *Cryst. Growth Des.*, **19**, 2, 902 - 906, 2019.
58. **Thermoelectric Properties of Amorphous ZnO_xN_y Thin Films at Room Temperature,**
Y. Hirose; M. Tsuchii; K. Shigematsu; Y. Kakefuda; T. Mori; T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 19, 193903, 2019.
59. **Interstitialcy Diffusion of Fluoride Ions in LaOF by DFT-Based First-Principles Calculations,**
M. Oka; H. Kamisaka; T. Fukumura; T. Hasegawa, *Comput. Mater. Sci.*, **167**, 92 - 99, 2019.
60. **Nephelauxetic Effect of the Hydride Ligand in $\text{S}_2\text{LiSiO}_4\text{H}$ as a Host Material for Rare-Earth-Activated Phosphors,**
T. Wu, A. Ishikawa; T. Honda; H. Tamatsukuri; K. Ikeda; T. Otomo; S. Matsuishi, *RSC Adv.*, **9**, 10, 5282 - 5287, 2019.
61. **Effective Interaction for Vanadium Oxyhydrides $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}_n$ ($n = 1$ and $n \rightarrow \infty$): A Constrained-RPA Study,**
M. Ochi; K. Kuroki, *Phys. Rev. B*, **99**, 15, 155143, 2019.
62. **Curious Behaviors of Photogenerated Electrons and Holes at the Defects on Anatase, Rutile, and Brookite TiO_2 Powders: A Review,**
A. Yamakata; J. J. M. Vequizo, *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, **40**, 234 - 243, 2019.
63. **Oxygen-doped Ta_3N_5 Nanoparticles for Enhanced Z-Scheme Carbon Dioxide Reduction with Binuclear Ruthenium(II) Complex Under Visible Light,**
K. Muraoka; J. J. M. Vequizo; R. Kuriki; A. Yamakata; T. Uchiyama; D. Lu; Y. Uchimoto; O. Ishitani; K. Maeda, *ChemPhotoChem*, **3**, 1 - 8, 2019.
64. **Earth-Abundant Molecular Z-Scheme Photoelectrochemical Cell for Overall Water-Splitting,**
C. D. Windle; H. Kumagai; M. Higashi; R. Brisse; S. Bold; B. Jousselme; M. Chavarot-Kerlidou; K. Maeda; R. Abe; O. Ishitani; V. Artero, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 24, 9593 - 9602, 2019.
65. **Enhanced Water Splitting Through Two-Step Photoexcitation by Sunlight Using Tantalum/Nitrogen-Codoped Rutile Titania as a Water Oxidation Photocatalyst,**
S. Nishioka; K. Yanagisawa; D. Lu; J. J. M. Vequizo; A. Yamakata; K. Kimoto; M. Inada; K. Maeda, *Sustainable Energy Fuels*, **3**, 9, 2337 - 2346, 2019.
66. **Facile p-n Control, and Magnetic and Thermoelectric Properties of Chromium Selenides $\text{Cr}_{2+x}\text{Se}_3$,**
Q. Guo; D. Berthebaud; J. Ueda; S. Tanabe; A. Miyoshi; K. Maeda; T. Mori, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 27, 8269 - 8276, 2019.

受賞報告

■ 京都大学の陰山 洋 教授(領域代表、A01計画)が井上学術賞を受賞

井上学術賞は、自然科学の基礎的研究で特に顕著な業績を挙げた50歳未満の研究者に対し、授与されるものです。第35回(2018年度)の井上学術賞は、陰山教授を含む5名に与えられ、2019年2月4日に、授賞式が行われました。陰山教授の研究題目は、「酸水素化物の創製とヒドリドの特徴を活かした機能開拓」(Synthesis of Oxyhydrides and Novel Functions derived from Hydride Anions)です。

陰山教授からの受賞コメント

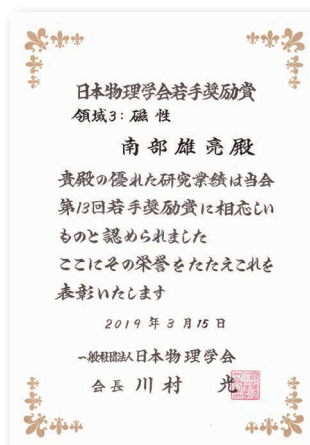
このたび、井上学術賞を受賞することができ大変光栄に思います。受賞対象となった研究はチタン酸バリウム(BaTiO_3)にヒドリドを導入したことを端に発しますが、この論文(Nat. Mater. 2012)発表前後は、酸水素化物が出来たことに対して懐疑的な声も多く、理論家に相談しにいても金属相であることを信じてもらえず、物性研究の大家からはヒドリドは使えるわけがないと一蹴される状態でしたが、その後の様々な酸水素化物の新規合成や、ヒドリドの活性を利用した機能開拓を通じて大きく発展させることで、ようやく世の中の研究者から魅力ある材料系であることを認めていただけるようになったと感じています。この研究に関わった研究室のメンバー、および国内外の共同研究者に感謝します。しかし、まだ私達は酸水素化物、もっと広い立場から複合アニオン化合物の魅力のごく一部を垣間見ているに過ぎないと感じています。新学術領域研究の仲間との共同研究を通じて、複合アニオン化合物を新しい学問としてだけでなく、産業につながる機能材料として発展させると決意を新たにしています。

■ 東北大学の南部 雄亮 准教授(A02公募)が第13回日本物理学会若手奨励賞(領域3)を受賞

日本物理学会若手奨励賞は、日本物理学会によって将来の物理学を担う優秀な若手研究者の研究を奨励し、学会をより活性化する目的で設けられました。南部氏はスピンの空間的相関のみならず時間的相関にも着目し、中性子やミュオン、交流磁化率測定などを駆使して低周波スピン揺らぎを観測した業績により、領域3(磁性、磁気共鳴)において本賞の受賞者に選ばれました。表彰式および受賞講演は2019年3月15日に九州大学で行われました。

南部准教授からの受賞コメント

このたび、「量子ビームを用いたスピンの時空間相関の研究」という内容で日本物理学会若手奨励賞をいただきました。スピンの空間相関は磁性体の磁気構造を決めますが、そこからの揺らぎの時間スケールを中性子やミュオンを用いて観測しました。複合アニオンでは主に磁気構造決定を行っておりますが、アニオンの複雑性を反映して面白い磁気揺動を示すことが期待されます。この手法によって複合アニオンの磁性ダイナミクスの解明に貢献できれば、と考えております。



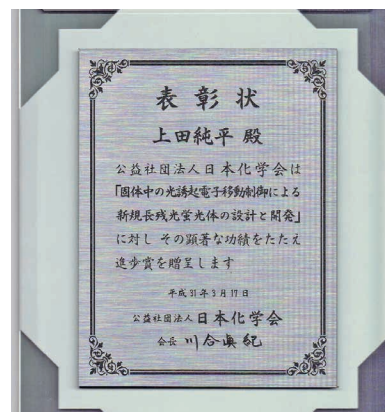
受賞報告

■ 京都大学の上田純平助教 (A03計画 研究協力者) が日本化学会より「平成30年度日本化学会進歩賞」を授与されました。

上田 純平助教が日本化学会より「平成30年度日本化学会進歩賞」を授与されました。日本化学会は、会員数約3万名の日本最大の化学の学会であり、毎年、学会で定める6つの分野において、化学の基礎または応用に関する優秀な研究業績を挙げた37歳以下の研究者に対し、10件以内で進歩賞を授与しています。上田助教は、「固体中の光誘起電子移動制御による新規長残光蛍光体の設計と開発」の研究内容が評価され、受賞に至りました。表彰式と受賞講演は日本化学会 第99春季年会(2019)において、行われました。

上田助教からの受賞コメント

この度は、日本化学会より「平成30年度日本化学会進歩賞」を頂くことができ大変光栄に思います。本受賞は、希土類イオンの局在中心準位と母体結晶電子構造間の相互作用に着目し、光励起により局在中心から伝導帯へ電子が移動する光誘起電子移動機構の存在を実験的に証明し、この現象を利用することで新たな光機能性材料の開発の研究に展開したことが評価されたためだと思っています。今後、複合アニオンの特徴を生かした新規光機能性材料の研究にも今以上に邁進して行く所存です。



■ 東北大学の青山拓也助教 (A03公募) が日本高圧力学会より2018年度奨励賞を受賞

A03公募班の青山拓也助教が研究課題「圧力下における磁性絶縁体の研究」の研究で日本高圧力学会「2018年度奨励賞」を受賞し、2018年11月26日から岡山理科大学で行われた第59回高圧討論会において受賞記念講演を行いました。

青山助教からの受賞コメント

このたび、日本高圧力学会奨励賞を受賞することができ大変光栄に思います。対象となった研究課題はダイヤモンドアンビルセルを用いて発生した圧力中でマルチフェロイックスの電気磁気特性を評価し、機能向上を達成したというものです。ご協力いただいた木村 剛先生(東京大)、清水 克哉先生(大阪大)、三宅 厚志先生(東京大)に深く感謝いたします。この受賞を励みに、領域の皆様と協力し高圧下物性測定技術を活かした複合アニオン化合物の機能創出に注力したいと思います。



受賞報告

■ 分子科学研究所の小林 玄器 准教授(A03公募)が第7回石田賞、田川記念固体化学奨励賞を受賞

小林准教授からの受賞コメント

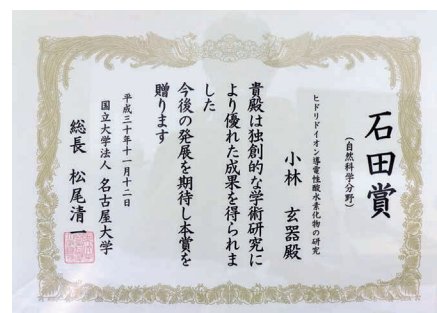
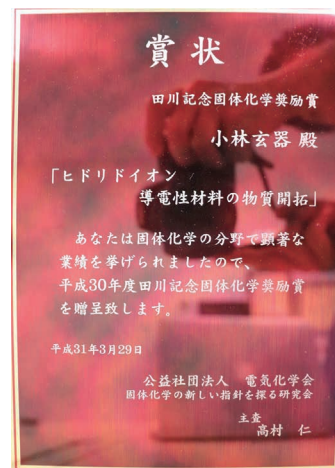
このたび、これまで取り組んできたリチウム二次電池正極材料とヒドリド導電体の研究を評価していただき、第7回石田賞と田川記念固体化学奨励賞を受賞することができました。このような誉ある賞を受賞できたことに大きな喜びを感じると共に、身が引き締まる思いです。これまで御指導いただいた先生方、諸先輩方をはじめ、研究推進にご協力いただいた分子研のメンバーと領域内外の共同研究者の皆様に深く感謝申し上げます。今後も領域の皆様と協力し、本領域における研究推進に貢献できるよう、日々励んでいきたいと思います。

(石田賞)

<http://www.aip.nagoya-u.ac.jp/extramural/award/mizudashou-ishidashou/index.html>

(田川記念固体化学奨励賞)

https://www.electrochem.jp/post_subsidy/363/



■ 東京工業大学の藤井孝太郎助教(A02計画 研究協力者)が平成30年度東京工業大学理学院若手研究奨励賞を受賞

同賞は、東京工業大学理学院の優れた理学分野における研究業績をあげた若手研究者に与えられるものです。藤井助教は「機能性無機材料の構造物性および新材料探索」という研究題目で平成30年度の受賞者に選ばれました。授賞式が平成30年12月19日に理学院教授会にて執り行われ、研究成果の概要について短い講演が行われました。

藤井助教からの受賞コメント

このたび東京工業大学理学院若手研究奨励賞を受賞することができ、大変光栄に思います。これまで進めてきた材料の機能を構造の観点から明らかにする構造物性、構造の観点から新しい機能性材料を創るという新材料探索に関する研究が認められたことは大変嬉しいことです。また、より研究を発展させよという激励でもあると思います。これまで培った技術と知識をもって、今後も複合アニオン材料の研究に貢献して参りたいと思います。



受賞報告

■ 東京工業大学の前田和彦准教授(A03代表)がクラリベート・アナリティクス社「Highly Cited Researchers 2018」に選出

クラリベート・アナリティクス社が認定する Highly Cited Researchers (高被引用論文著者) 2018 に、A03 代表の前田和彦准教授が選出されました(選出分野: 化学)。Highly Cited Researchers は、クラリベート・アナリティクス社が、学会誌、書籍等からなる学術文献データベース「ウェブ オブサイエンス」の分野ごとに、毎年、被引用数上位 1% の論文を調査し、その著者を顕著な研究成果を収め、世界的に影響のある研究者として発表するものです。

前田准教授からの受賞コメント

Highly Cited Researchers 2018に選出されたことを誇りに思います。今回対象となった論文は、太陽光エネルギー変換を目指した光触媒開発に関するものが中心で、複合アニオンに関する成果も数多く含まれています。関連する研究成果を得るにあたり、ご指導くださった先生方、そして一緒に実験に取り組んでくれた学生諸氏、共同研究者各位に感謝いたします。これからも「ゼロをイチにする」研究を目指し、光触媒を中核とした光エネルギー変換とその関連分野の発展に貢献していく所存です。



■ 大阪府立大学の木村 拓哉(A03公募 林晃敏研究室 M2)が平成30年度関西電気化学奨励賞、ニューセラミックス懇話会第235回特別研究会 優秀ポスター賞を受賞

木村さんからの受賞コメント

この度は、「平成30年度関西電気化学奨励賞」ならびに「ニューセラミックス懇話会第235回特別研究会 優秀ポスター賞」を頂き、大変光栄に思います。これもひとえに、ご指導いただいている林先生、作田先生、辰巳砂先生、そして充実した研究環境のおかげと考えております。この場をお借りして、深く感謝申し上げます。今回の受賞に決して慢心することなく、より一層努力を重ねて研究に励みたいと考えておりますので、今後ご指導ご鞭撻の程、どうぞよろしくお願いいたします。



受賞報告

■ BEST ORAL PRESENTATION AWARD — 無機マテリアル学会第137回講演会 Angga Hermawan (A01計画 殷研究室 D2)

CuO ナノ粒子を修飾した SnO₂ マイクロ球状粒子のトルエンガス応答機能の向上
(Improvement of toluene gas sensing response of SnO₂ microspheres
after CuO nanoparticles decoration)

Hermawan さんからの受賞コメント

I would like to present this award to my supervisor Prof. Shu Yin and Assist. Prof. Yusuke Asakura because without their great help and discussion in this gas sensing research, I would not possible to get this achievement. I got many experience and valuable comments from famous professor during the presentation session which could improve my research in the future.



■ The 2018 BEST PAPER AWARD — Journal of Asian Ceramics Society Angga Hermawan (A01計画 殷研究室 D2)

A. Hermawan, H. Son, Y. Asakura, T. Mori, S. Yin "Synthesis of Morphology Controllable Alumunium Nitride by Direct Nitridation of γ -AlOOH in the Presence of N₂H₄ and their Sintering Behavior", J. Asian Ceram. Soc., 6, 63-69, 2018, DOI: 10.1080/21870764.2018.1439611

Hermawan さんからの受賞コメント

It is such a great blessing to receive the 2018 Best Paper Award from Journal of Asian Ceramics Society. I actually do not expect this best paper award since it is my very first paper. I would like to deeply thank to my supervisor Prof. Shu Yin and Assist. Prof. Yusuke Asakura for their excellency to criticize important points in the manuscript. I would like to also thank to our collaborator from National Institute of Materials Science (NIMS), Mr. Hyoungwon Son and Prof. Takai Mori for their kind help in measuring sintering behavior of our samples. Without their support, it is not possible to receive this honorable award. Finally, the award has motivated me to perform better in research and publish more high-quality papers.

Journal of Asian Ceramic Societies Award Winners

	Author(s)	Article	Volume	Issue
2018	Angga Hermawan, HyoungWon Son, Yusuke Asakura, Takao Mori & Shu Yin	Synthesis of morphology controllable aluminum nitride by direct nitridation of γ -AlOOH in the presence of N ₂ H ₄ and their sintering behavior	6	1

motivated me to perform better in research and publish more high-quality papers.

受賞報告

■ 大阪市立大学の伊藤 良太(A02計画 吉田研究室 M2)が分析化学会65周年記念奨励賞を受賞

伊藤さんからの受賞コメント

このたび、分析化学会65周年記念奨励賞を受賞することができて大変嬉しく思っております。私自身光触媒の研究をしているため、触媒の学会で発表することが多く、分析をメインとした学会に本学会で初めて参加しました。それでも賞をいただくことができたのは、指導教員である吉田先生に本学会に出るよう背中を押していただき、また数々の指導をしていただいたおかげです。この賞を励みにより高性能な触媒調整し、その評価のために様々な分析技術を駆使して、より研究を発展させていきたいと思っております。



■ 新潟大学機能材料工学科の齋藤翔太(A03公募 由井研究室 M1)が低次元系光機能材料研究会第8回ポスター賞を受賞

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」は、化学会認定の研究部会であり、毎年夏に学生・若手を中心としたサマーセミナーを開催しています。第八回のサマーセミナーは、2018年9月21-22日の日程で、NIMSおよび筑波山で開催され、40名程度の口頭・ポスター発表とサマーセミナーらしい活発な議論が行われました。本セミナーでは、数件のポスター賞の授与が行われ、齋藤翔太(A03公募 由井研究室 M1 学生)が、優秀ポスター賞「層状半導体/銀ナノ粒子複合膜の作成及び光学的特性」を受賞いたしました。

齋藤さんからの受賞コメント

この度は、低次元系光機能材料研究会第8回サマーセミナーにて優秀ポスター賞を頂くことができ、大変嬉しく思います。このような賞を受賞できたのは、指導教員である由井先生や研究を進展させられた先輩方のおかげです。サマーセミナーでは他大学の先生方や学生の皆さんと交流、ディスカッションを行い、多くの刺激を受けました。これを糧に、今後も日々研究に励んでいきたいと思っております。



受賞報告

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

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

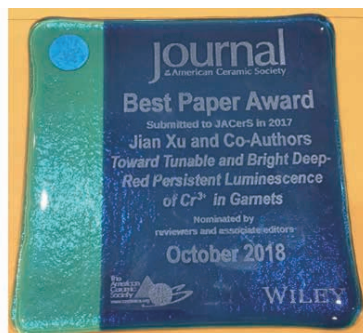
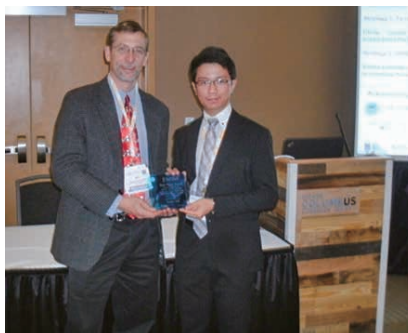
受賞コメント

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

J. Xu, J. Ueda, S. Tanabe,

“Toward tunable and bright deep-red persistent luminescence of Cr^{3+} in garnets”

J. Am. Ceram. Soc., 100, (2017) 4033-4044. DOI: 10.1111/jace.14942



受賞報告

■ 京都大学の許 健(A03 田部研究室 学振博士研究員)が第14回 Laser Ceramic Symposium(LCS-14)国際会議でYoung Scientist Award受賞

学振研究員の許 健博士が2018年11月に岡崎の分子科学研究所大隅ホールで開催された第14回 Laser Ceramic Symposium 国際会議で“Young Scientist Award”を受賞しました。参加者100名の内、優秀な口頭発表を行った1名の若手研究者、2名の学生発表者が表彰されましたが、許氏は若手部門で唯一の受賞者です。

受賞コメント

このたび、“LCS-14 国際会議”において、「Young Scientist Award」を頂き、大変光栄です。本学会では、透光性セラミックスに関する各分野の先生方に議論やアドバイスを頂き、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。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です。



■ 編集後記

ニュースレターの第6号が発刊されました。記事を執筆していただいた方々には厚くお礼を申し上げます。2019年度に入り、本新学術領域も後半の2年がスタートしました。今年度は第2期の公募研究として、第1期から継続している先生方も含めて28の研究課題が採択されました。5月20日と21日の二日にわたって公募班のキックオフ会議が北海道で開催され、新たなメンバーとの顔合わせを行うとともに、新元号「令和」の下で幸先のよいスタートを切ることができました。第6号では、計画研究班の研究紹介に加えて、新

たに公募研究として参加される11名の先生方の紹介記事を掲載しております。いずれの方々も魅力あふれる研究テーマであり、「複合アニオン」の領域がますます広がることが期待されます。今までのニュースレターと同様に、この号におきましても若手セミナー、海外渡航体験記、班間班内留学、受賞報告など、実りのある研究活動が数多く報告されております。引き続き、「複合アニオン」のニュースレターをお楽しみいただければ幸いです。

(A. K.)

【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)

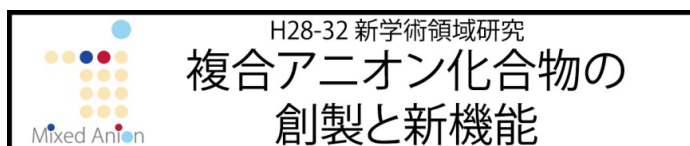
【ニュースレターに関するお問い合わせ】

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 (Vol. 6 担当)

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





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