

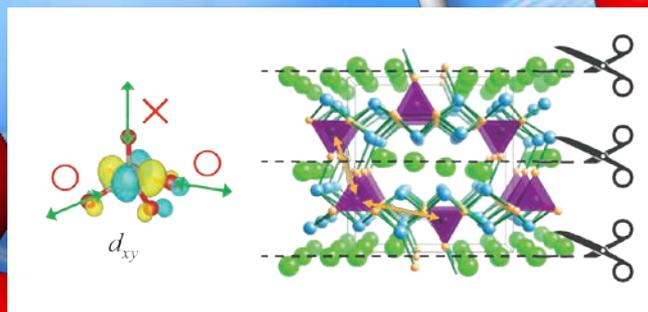
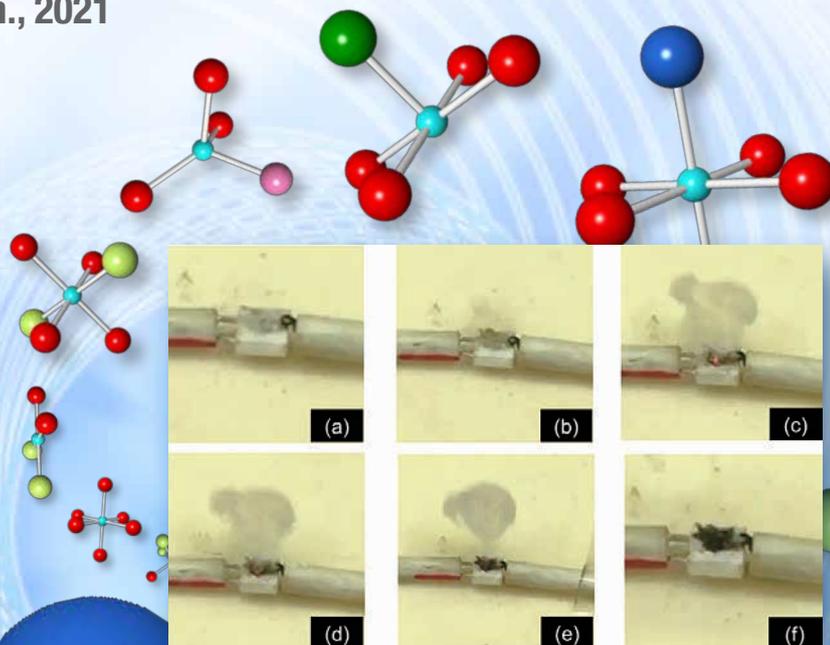
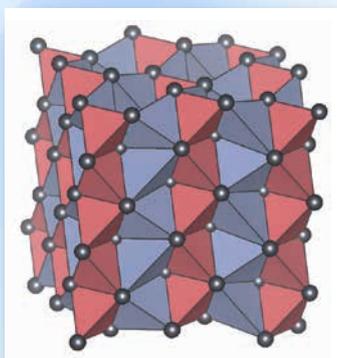
News Letter

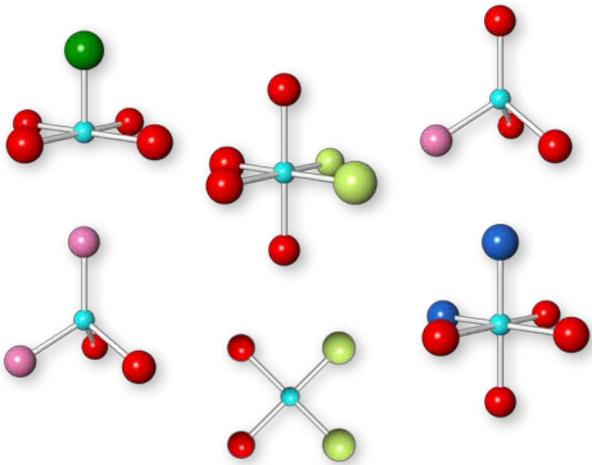


平成28年度-令和2年度
新学術領域研究
複合アニオン化合物の
創製と新機能

Vol.8

15th Jan., 2021





CONTENTS

目次				1
巻頭言			堂免 一成	2
領域代表より			陰山 洋	4
研究紹介				
複合アニオン化合物の合成、化学結合の理解および機能の創出	計画研究A01	学習院大学	稲熊 宜之 植田 紘一郎	6
超高速燃焼反応による新規複合アニオン化合物の合成	公募研究A01	北海道大学	三浦 章	8
複合アニオン水素化物薄膜の合成と新奇電子機能創製	公募研究A01	東京工業大学	清水 亮太	10
太陽光応答型複合アニオン光触媒の創製と放射光・電子分光融合分析	計画研究A02	大阪市立大学	吉田 朋子	12
超高压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	14
複合アニオンによる触媒活性制御	公募研究A02	九州大学	辻 雄太	16
最先端科学を高校生におすす分け	公募研究A02	大阪産業大学	堀越 亮	18
希土類賦活酸水素化物蛍光体の探索	計画研究A03	東京工業大学	松石 聡	20
複合アニオンのユニークな配位から現れる光機能と量子磁性	公募研究A03	東京大学	平井 大悟郎	22
領域ニュース				
複合アニオン新学術領域 公開シンポジウム及び領域会議				24
複合アニオン新学術領域 第8回若手スクール				25
第1回複合アニオンウェブセミナー 開催報告				29
第2回複合アニオンウェブセミナー 開催報告				30
レクチャーツアー 開催報告				31
国際活動支援報告ー海外体験記				33
班内・班間留学報告				37
アウトリーチ活動報告 (2019.8-2020.2)				40
発表論文リスト (2019.6-2020.1)				41
受賞報告				51
開催情報				57
編集後記				58

■ 巻頭言

二種類の物質・材料研究



評価委員 堂免 一成

本新学術領域も最終年度となり、各研究者・グループは最後の追い込みの時期であろう。この時期にコロナウイルスで自由に研究ができなくなったことは非常に残念であり、研究者の皆さんの気持ちは察するに余りある。私は評価委員として何度かこの領域の研究会や学会に参加させて頂いたが、申し訳ないことに欠席も多かったように思う。今回、巻頭言を頼まれて改めてこれまでのニュースレターを概観させてもらった。全体的にみて、陰山領域代表のもとに各グループ、特に多くの若手のグループが活発に研究を展開してきたことが良く伝わってきた。また各号の研究紹介を楽しく読ませてもらった。毎年100報以上の論文が発表されていることから本領域が非常に活発に研究を展開してきたことがわかる。さらに、領域内の研究者同士の交流も盛んに行われているようで、新学術領域としての役目は十分に果たしていると確信できる。

この研究領域は、「複合アニオン化合物の創製と新機能」ということで、物質の創製、解析、機能開拓の3つのグループに分かれて、それぞれ連携を取りながら全体の研究が進んできたことと思う。この研究領域がスタートするときの領域会議で私は「もしこの新学術領域の期間中に一つでも実用レベルの材料が開発されれば、この新学術研究は成功だと思います。」とコメントしたことを覚えている。もちろん、その様な材料が開発されなくともこの新学術領域が有意義であったことは先に述べたとおりである。

私は物質・材料の研究者には二種類あると思っている。一つは、自分の面白そうだと思う物質を合成してその構造や物性を調べることに興味のある研究者である。私は40年

ほど前に東京大学の理学部化学科で博士号を取得したが、その頃よく講義で聞かされたのが、「自分の研究が何の役に立つかを考えてはいけない。自分の興味のあることをやりなさい。」ということである。これは多分、大学の研究者にとっては一面の真理である。また、長い目で見るときに真に科学の進歩に貢献できる可能性の高い考え方であると思う。

博士課程修了後、私は東京工業大学の資源化学研究所（現化学生命科学研究所）に赴任し2004年まで過ごした。私の研究領域は固体触媒であるが、当時の東工大、特に資源研は固体触媒研究の日本の中心的存在であった。そこである大先生に言われたことは「触媒はあがってなんぼ、つまり実用的に使われて意味がある。反応機構や触媒の構造を調べ始めればその研究はほとんど終わりだよ。」ということである。これはちょっと乱暴な言い方であるが、一面の真実を表しており、第二の種類つまり機能を追求する研究者の考え方である。

その後私は東京大学工学系研究科化学システム工学専攻に転任した。それまで私は固体触媒に関するいくつかの異なる研究テーマを持っていたが、化シスに移ってからは水分解光触媒の研究にほぼ集中した。この時期は、文科省および経産省のプロジェクト研究が中心となり、企業の研究者とも密な関係をもつようになり、「実用化」という明確な目標を持って研究を進めてきた。“光触媒を用いて太陽エネルギーと水だけから、膨大な量の安価な水素をつくる”、と言うとほとんどの人が妄想と思うだろうが、最近はずしもそうではなくなってきた。ただ、最近流行りのこのような「プロジェクト研究志向」が日本の科学研究全体に

及ぼしている影響については、私が言うのもおこがましいが、かなり危惧しているのも事実である。

私の水分解光触媒の研究は、実は大学院博士課程の時から始まっている。触媒は、機能を重視した研究分野であるので私自身は目的にかなう物質・材料であれば種類を選ばず検討してきた。その中で、私が研究を始めたときから現在に至るまで使い続けている光触媒材料がある。多分、本新学術領域の研究者にもなじみが深いと思われる、チタン酸ストロンチウムである。チタン酸ストロンチウムは、1970年代半ばに当時 MIT にいた M. S. Wrighton が光アノードとして用いると外部電場無しに水を水素と酸素に分解できることを示した最初の物質である。

私は大学院の時に、市販のチタン酸ストロンチウム粉末を用いて、水素生成助触媒として酸化ニッケルを含浸法で担持した。それを 500℃ で水素還元、200℃ で酸素再酸化すると金属ニッケルと酸化ニッケルのコア・シェル構造ができ、水（当時は水蒸気）を水素と酸素に 2 : 1 で分解できることを示した。これは 1980 年に報告したが、同年発表された水の全分解が微粒子酸化物光触媒上で可能であることを初めて証明した 3 つの論文の一つである。ただし、この時の論文の量子収率は 0.01% のオーダーである。その後、私の研究室でこの材料の改良に多くの学生・スタッフがかかわってきた。その間、SrTiO₃ へ Na や Al 等の *p* 型ドーピングをすると物性としては *n* 型でも活性が向上すること、焼成するときにアルミナを少し添加してフラックス法で合成すると、結晶癖がありかつ結晶性の良い数百ナノメートルの均質な粒子となること、そしてつい最近水素および酸素発生用助触媒をそれぞれ (100) 面、(110) 面に選択的に担持すると、内部量子収率がほぼ 100% に達することがわかった (図参照)¹⁾。これは数百ナノメートルの粒子内に存在する内部電場を使って、光吸収によって生成した電子と正孔を 100% の効率で整流し、さらに $\Delta G^0=237$ kJ/mol という高エネルギー蓄積型反応の逆反応を完全に抑え込めることを意味している。この一連の研究には 30 年ほど一緒に研究をやってきた、現信州大学の高田剛特任教

授の功績が大きい。この結果は、同じ物質・材料を使って、約 40 年かけて水の光触媒的分解という機能を約 10000 倍向上させたことを意味している。私は SrTiO₃ の物性に関しては、40 年前から知っていたが、その機能がまさかここまで上がるとは想像できなかった。このようなことが起こるから、「モノづくり」の研究はなかなかやめられない。

ちなみに、SrTiO₃ を使えば実用的な水素製造ができるかと言えば、そうはいかない。もっと長波長の光を吸収できる高活性の光触媒の開発が必要である。これに関しては、最近いくつかの光触媒材料が見つかった。「複合アニオン化合物」の一つである、Y₂Ti₂O₆S₂ も有望な候補の一つであるが、量子収率 (400 ~ 500 nm) がまだ 0.3 ~ 0.4% 程度である²⁾。これがあと 100 倍程度上がれば、実用化が見えてくる。現在、これらの物質を研究室の仲間とあれこれ弄り回しているが、顛末がどうなるかは誰にもわからない。

最後に、若い研究者は自分の研究の位置づけがどのようなもので、自分がどのような研究者になりたいのか、常に考えながら研究を進めて欲しい。

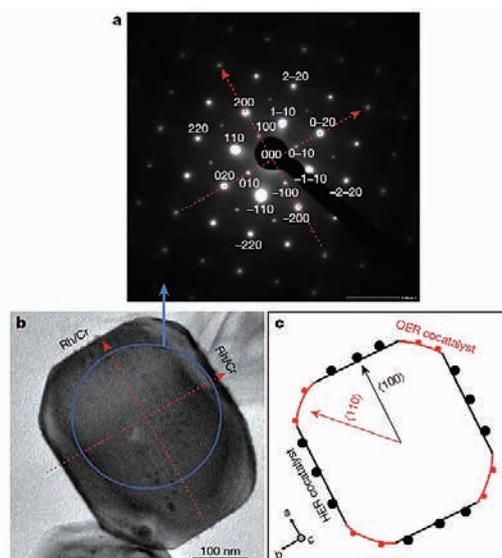


図 Cr₂O₃-Rh/SrTiO₃:Al/CoOOH 光触媒粒子の構造

¹⁾ T. Takata *et al.*, *Nature*, 2020, **581**, 411-414.

²⁾ Q. Wang *et al.*, *Nature Mater.*, 2019, **18**(8), 827-832.

■ 領域代表より

複合アニオン新学術もはやいもので5年目の最終年度に入りました。4年前のキックオフ会議に始まり、状況みながら臨機応変に軌道修正しながら領域の運営をしてきたつもりですが、本年度も同様です。本領域の最大の行事の1つで11月に神戸で開催予定だった国際会議は翌年度(12月6～10日)に延期にしました。招待講演の依頼は半分程度決定した1月下旬でストップしていますが、幸い全ての招待講演者には状況を理解していただいています。8月末に新潟で開催予定だった領域会議、12月に産総研で開催予定の領域横断会議(今年度は我々が取りまとめ役)が、オンライン開催になることも決まっています。

これまでの4年間、旅館に泊まり込みで寝食ともにしながらの領域会議・若手スクール、学生を含む若手を中心とした班内・班間留学、学生が主体となった研究企画を通じ、領域全体が一つのチームとして徹底的に共同研究を推進してきました。私達の新学術の一番の自慢で売りであったこれらの活動がカタチとしては行えなくなりました。しかし、4年間にわたって積み上げてきたこと、築き上げてきたことがむしろ今のこそ活かされ、難局に立ち向かい、それぞれに飛躍するチャンスだと私は信じています。分野の別け隔てなく、学生とスタッフの区別もなく、フラットに議論をしてきたことの意味は絶大だと思います(2016年のキックオフ時には、みな遠慮して議論もほとんどなく、名刺交換がされていたことを思えば、隔世の感があります)。オンラインベースでも“阿吽の呼吸”で議論を進めることができるはずで

そのことを確信したのが7月から始めた複合アニオンウ



領域代表 陰山 洋

ェブセミナーで、現在までに2回開催しました。「オンライン会議疲れ」はよく話題になりますし、皆さんも既に経験されていらっしゃると思います。私も集中力が続かないのを実感しています。このセミナーの企画段階で、果たしていつものように議論が盛り上がるのか、長時間に渡るとZOOM疲れを感じてしまわないかなどとコアメンバーで心配していました。しかし、これらの心配は全くの杞憂だったようです。複合アニオンウェブセミナーは、3名の講演(学生講演を含む)から構成されますが、通常の口頭質問に加え、チャット欄からの質問は、とても全てに答えられないほどあり、予定していた2時間があっという間に過ぎ去ってしまった印象です。学生さんからも分野の違いを気にせず、積極的にいろいろな質問がでてるのは励まされました。参加された他のみなさんからも似たような感想をいただいています。勝手に「陰山メソッド」と名付けましたが、チャット欄にあげられた全ての質問に対する回答を講演者は数日内に作成し、領域のメーリングリストに配る試み(図1)も好評のようです。通常のセミナーよりも、多くの質問に対する回答を知ることができるというお得感だけではなく、講演者ものちにより深く考える時間があるため、講演直後の質疑応答よりレベルの高い回答がえられるというメリットもあるようです。「陰山メソッド」は、本領域のような異分野の研究者が集う場合や、学生の育成の観点からも特に有効だと感じています。なお、このセミナーは3週間に1回程度の頻度で開催する予定で、誰でも視聴可能(公開)ですので興味のある方は、是非ホームページ(www.mixed-anion.jp)の案内を御覧ください。

七夕の日に開催した初回は、領域代表ということもあり（というより荻野班長の指名により）トップバッターで講演しましたが、未公表だった酸窒化物に関する研究成果を初めて公開する機会となりました。この成果は、複合アニオン新学術の象徴ともいえる徹底的な共同研究が実践されたものです。計画研究からは、陰山のほか、山本先生（東工大）、長谷川先生（東大）、木本先生（NIMS）、八島先生（東工大）、森先生（NIMS）、公募研究からは、関場先生（筑波大）、越智先生（阪大）、竹入先生（分子研）、北川先生（京大）の10研究室間の共同研究です（図2）。もちろん、これらの研究室の学生さんや若手スタッフも数多く関わっています（13名）。トポケミカル反応中に薄膜基板から応力を与えることによってアニオン欠損面の方向や周期が制御できることを示したこの成果は、薄膜がご専門の長谷川先生と

の共同研究がなければ始まりませんでしたし、アニオン組成決定には関場先生が開発された元素分析法が活かされました。また、応力が構造に与える効果は、昨年度の逆レクチャーツアーで来日されたW. Sun氏（ミシガン大）により理論的に示されました。本ニュースレターが配布されるころには、出版されているはずですが。この研究に限らず、我々の新学術では大規模なコラボレーションによって革新的な成果が次々と得られています。このような研究のあり方は、複合アニオン化合物の研究に限らず、あらゆる学術分野で有効であると信じており、将来、スタンダードな手法として浸透していくことを願っています。

径が小さく四面体を好むので、SrVO₃で4+バナジウムを3+に還元する（一般に相当強い還元条件が必要で）よりは、若干酸化（4.2+）するほうを選んだのだと思います。SrVO₃の500℃程度のアモノリシス反応でも、酸素と窒素のわずかな交換が欠損の生成とともに起こりますが、バナジウムの価数は変わりません。このことから、動きにくい窒素の拡散、酸化還元、生成物の安定性などいろいろな要因がかかわっていることがわかると思います。

AKIRA MIURA から 皆様 : (5:37 午後)

アニオンの移動度や移動の活性化エネルギーについての知見はありますか？ 価数はダイレクトに効くとおもいますが、

SrVO₃の水素化（還元）にしても窒化（酸化）にしてもアニオンの移動度や移動の活性化エネルギーがわかれば面白いと思います。ただ、この2つの反応は、Line Phase 間の相転移をみるようなものです。最初に連続的に組成が変化する BaTiO₃ との違いを強調しました。相転移とは巨視的な数の粒子（ここではアニオン）が一斉に運動するような現象です。そのような現象に対して活性化エネルギーを、通常のイオン伝導材料の要領で計算で見積もることや、実験で見積もるようなことは、難しいのではないかと考えています。一方、BaTiO₃ から BaTiO_{3-x}H_x への反応では x を固定させればそのままでの活性化エネルギーや移動度を実験、理論で見積もることは原理的にはできるように思います。イオニクス関係の国際会議、国内会議でこのような話をしても反応はないですが、すくなくとも否定はされたことはないです。固体化学と固体イオニクスは似ているようで感覚がかなり違うので、このようなことを考える人はあまりいないのかもしれない。

Lee Koomok から 皆様 : (5:37 午後)

図表で示した自由エネルギーは何を見るために使われるのでしょうか？ 合成した物質の反応性と安定性とかがでしょうか？

今回の講演では自由エネルギーを縦軸にとった図を、いくつかの意味で何種類かだしたので説明は難しいですが、例えば、最初のトピックスの論文 (*Inorganics*, 8, 26 (2020)) の図 4b では横軸は反応時間と考えています。こうすることによって、合成した相の安定性だけでなく、競合する相の安定性や反応性を比べることができます。この論文では、応力をつかって今まで観測されていなかった中間相が安定化してきたとして議論しています。一般に、反応座標 (Reaction Coordinate) は時間だけでなく、組成、温度、応力など様々なパラメータとしてかけるので、内容に応じて選ぶことができます。

Yoshiyuki Inaguma から 皆様 : (5:38 午後)

四面体のアニオンは酸素、窒素両方でしょうかそれとも酸素だけですか

四面体の孤立した頂点サイトは酸素のみで、残りの3つは三分の一占有（実験でみた範囲ではランダムと考えています）です。よって VO₃N になります。余談ですが、最初に構造に気づいたときは、頂点サイトを窒素のみが占めると予想していました。まったく逆でした。

図1 チャット欄の質問に対する回答の一部(陰山メロット)

SrVO₃のトポケミカル窒化

Takafumi Yamamoto^{1,2}, Akira Chikanatsu³, Shunsaku Kitagawa⁴, Nana Izumo¹, Shunsuke Yamashita⁵, Hiroshi Takatsu¹, Masayuki Ochi⁶, Takahiro Maruyama³, Morito Namba¹, Wenhao Sun⁷, Takahide Nakashima¹, Fumitaka Takeiri¹, Kotaro Fujii⁸, Masatomo Yashima⁹, Yuki Sugisawa⁹, Masahito Sano³, Yasushi Hirose³, Daichiro Sekiba⁹, Craig M. Brown¹⁰, Takashi Honda¹¹, Kazutaka Ikeda¹¹, Toshiya Otomo¹¹, Kazuhiko Kuroki⁶, Kenji Ishida⁴, Takao Mori⁵, Koji Kimoto⁵, Tetsuya Hasegawa³, and Hiroshi Kageyama^{1,12*}

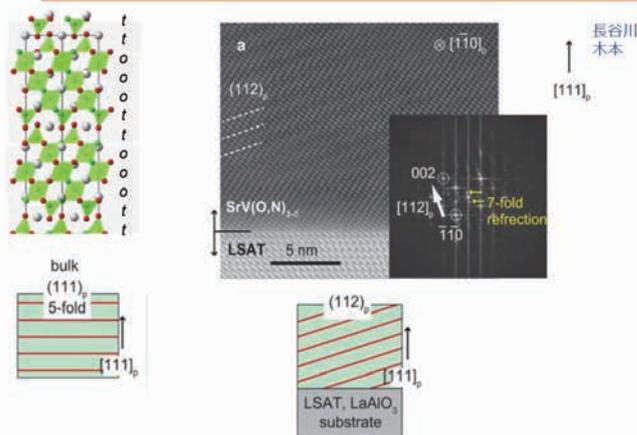


- : 荻野班 (5)
- : 林班 (9)
- : 前田班 (9)
- : 海外 (2)

Nat. Commun., in revision

27

アニオン欠損面の変換 (111→112)



Nat. Commun., in revision

図2 複合アニオンウェブセミナーで使用した発表スライド

複合アニオン化合物の合成、化学結合の理解および機能の創出

計画研究A01 学習院大学 稲熊 宜之、植田 紘一郎

1. はじめに

われわれのグループでは複合アニオン化合物の合成手法の開発、アニオンの規則配列、複合アニオン化による機能の創出に関する研究を行ってきた。その中で、例えば、既知化合物の $\text{Pb}_2\text{O}_2\text{F}_2$ は、 PbO と PbF_2 の固相反応により 200°C という固相反応としては比較的低温で生成し、低温で合成した物質においても図1のように OPb_4 一次元鎖と FPb_4 一次元鎖が規則配列していることが明らかになった^[1]。低温での生成と規則配列は、FとOの電気陰性度の違いに基づくPb-FとPb-Oの結合の違いに由来しているものと考えられ、複合アニオン化合物の合成において化学結合を意識したアプローチが必要であることを示す結果であった。以下では、複合アニオン化合物の合成に関する研究を中心に研究成果について紹介する。

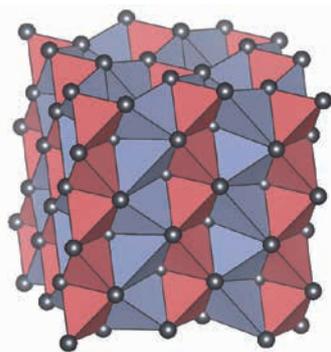


図1 $\text{Pb}_2\text{O}_2\text{F}_2$ の構造

2. ペロブスカイト型酸フッ化物 AgTiO_2F の合成

— HSAB 則に基づくアプローチ —

HSAB 則^[2]によれば、硬い酸は硬い塩基と、軟らかい酸は軟らかい塩基と結合を形成しやすい。酸フッ化物などの複合アニオン化合物では酸(金属イオン)に対して硬さの異なる塩基(アニオン)が結合することになり、もし、アニオンの硬さが大きく異なる場合、HSAB 則に従えば同じカチオンに異なる二種以上のアニオンは結合しづらく、同じ金属に対して異なるアニオンが配位するタイプの複合アニオン化合物の合成が難しいといえる。一方、前述した $\text{Pb}_2\text{O}_2\text{F}_2$ のようにそのことを利用して、アニオンを複合化させ、規則配列させることも可能である。軟らかい酸 Pb^{2+} と硬い酸 F の結合に対して、 Pb^{2+} と F より軟らかい塩基 O^{2-} との結合が優先し ($\text{Pb}_2\text{O}^{2-}\cdot 2\text{F}$ のようなユニットをイメージ)、規則配列したと考えられる。

そこで、HSAB 則を適用したアプローチの一つとして、ペロブスカイト (Pv) 型チタン酸フッ化物 ATiO_2F (A は一価のカチオン) の合成を試みた^[3]。Pv 型 ATiO_2F では、Chamberland^[4]

が KTiO_2F の高压合成を報告しているが、それ以外の化合物の報告はない。金属フッ化物の中で、 AgF は軟らかい酸である Ag^+ と硬い塩基である F からなり、HSAB 則から考えると不安定である。一方、酸フッ化物 AgTiO_2F は F よりも軟らかい塩基 O^{2-} と Ag^+ よりも硬い酸 Ti^{4+} を含むので AgF と TiO_2 の反応により AgTiO_2F の生成が期待できる。今回、 $\text{A} = \text{K}$ も含め $\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}$ について合成を試みた。一般に許容因子 t が $0.85 < t < 1.06$ のとき Pv 型構造が安定であるが、これらはこの範囲内に収まっており ($t, \text{K}: 1.03, \text{Ag}: 0.95, \text{Na}: 0.91$)、すべての化合物が Pv 構造をとることが予想される。

試料の合成は、原料として $\text{NaF}, \text{KF}, \text{AgF}$ と TiO_2 を混合した後、4 GPa、 1000°C の条件で固相反応により行った。 $\text{A} = \text{Na}$ の場合、 NaF と TiO_2 の混合物として回収された。一方、 $\text{A} = \text{K}$ では既報通り、立方晶の Pv 相が得られた。そして、 $\text{A} = \text{Ag}$ のとき、格子定数 $a = 5.483 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.768 \text{ \AA}$ をもつ淡黄色の正方晶 Pv 相が得られた。 AgTiO_2F については、第二高調波発生(2H)の信号が観測されなかったことから対称心をもつことがわかった。放射光 X 線回折データを用いた Rietveld 解析(空間群: $I4/mcm$)により精密化した結晶構造を図2に示す。 $\text{Ti}(\text{O},\text{F})_6$ 八面体の tilt が確認されたが、O/F の規則配列については明らかにできなかった。

$\text{A} = \text{Na}$ と Ag の結果の違いについては、反応物と生成物の体積変化から説明できるが、HSAB 則に沿って説明すると、 $\text{A} = \text{Na}$ の場合は、硬い酸である Na^+ イオンと硬い塩基である F イオンからなる NaF が非常に安定であるため、高压下においても Pv 相は生成しなかったと考えられる。一方、 $\text{A} = \text{Ag}$ の場合は、軟らかい酸である Ag^+ と硬い塩基 F の組み合わせからなる不安定な AgF よりも F に比べ軟らかい塩基である O^{2-} との結合により安定化が起こり、 AgTiO_2F が生成したと考えられる。また、 AgTiO_2F は、常圧での固相反応により 500°C で生成すること、 $\text{Ag}4d\text{-O}2p$ 結合の価電子帯上端への

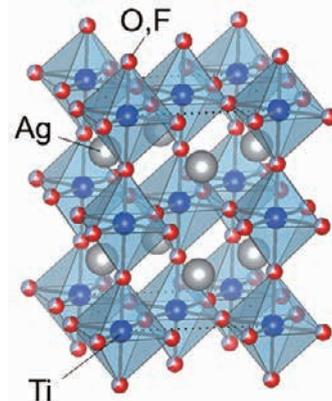


図2 AgTiO_2F の構造

寄与に由来すると考えられる可視光領域のバンド吸収が確かめられており、HSAB 則に基づくアプローチが有効であることを強く示唆している。現在、他の物質についても合成を行い、その有効性を検討している。

3. 固体窒素源を利用した酸窒化物の新規合成方法開発

持続可能な省エネルギー社会を構築するには、化石燃料の消費量低減と再生可能エネルギーの有効利用が不可欠である。本多-藤嶋効果の発見以降、光電気化学反応および光触媒反応を利用した水の分解と、この反応を利用した水素の製造が注目されてきた。近年では、太陽光利用の観点から可視光応答型の光触媒の研究が盛んにおこなわれている。

酸窒化物は、N2p 軌道の寄与によって酸化物よりもバンドギャップが小さくなる。いくつかの酸窒化物は、可視光を使って光電気化学反応および光触媒反応を進行させることができ、太陽光を利用した高効率な水素製造の実現が期待されている。一方で、これら酸窒化物の合成には、大過剰量のアンモニアガスを必要とするのが現状である。これは、酸窒化物中に含まれる窒素が、アンモニアの熱分解時に生成する窒化性のガスによって賄われていることによる。酸窒化物を用いた水素製造をより魅力的な技術とするには、酸窒化物の合成についても省エネルギーであることが望まれる。特に、水素エネルギーキャリアでもあるアンモニアを消費することなく酸窒化物を合成できれば、非常に意義深いと言える。そこで我々は、アンモニアガスの代わりに、(C₆N₉H₃)_n (melon) を固体窒素源とした酸窒化物の新規合成方法開発を試みた。本稿では、TaON の合成結果^[5]と光触媒活性について述べる。

melon はメラミンを 793 K で加熱処理して合成した。melon と Ta₂O₅ をそれぞれペレット状に成型し、石英ガラス管に真空封入した。このガラス管を種々の温度で処理すると、窒素がドーピングされた Ta₂O₅ (N-doped Ta₂O₅)、TaON 単相、Ta₃N₅ (TaON との混合物) を作り分ける事ができた。1023 K の温度条件で加熱したところ TaON の単相が得られたので詳細を述べる。本手法で合成した TaON には、酸素と窒素がそれぞれ理論組成通りに含まれることがわかった。一方で、本来黄色であるはずの

TaON が、本手法で合成すると黒色であった。我々は密閉系で実験をおこなったことから、TaON 表面に melon 由来の有機残渣が残留していると考えられた。そのため、アニール処理を施し有機残渣の除去を試みた。

図3に、本手法で合成した TaON について、アニール前後の吸光特性と試料の色を示す。合成後の TaON はバンドギャップに基づく吸収 (500nm) に加えて、吸収端よりも長波長側に大きな吸収が見られた。対して、アニール後のサンプルではバンドギャップ吸収のみが確認され、アニールによって TaON 表面の残渣を除去できることがわかった。続いて、これらの光触媒特性を評価したところ、アニール前のサンプルが全く光触媒活性を示さなかったのに対して、アニール後のサンプルは可視光照射下、硝酸銀水溶液からの酸素生成反応に活性を示した (反応初期の酸素生成速度 16 μmol · h⁻¹)。

本研究では、固体窒素源 (melon) を用いて、酸窒化物である TaON が合成可能であることを実証した。また本手法で合成した TaON は光触媒活性を示すことを明らかにした。本手法は、従来のアンモニア窒化法と比べて並列的な合成を得意とする。そのため現在は、物質探索に主眼を置いて研究を展開している。

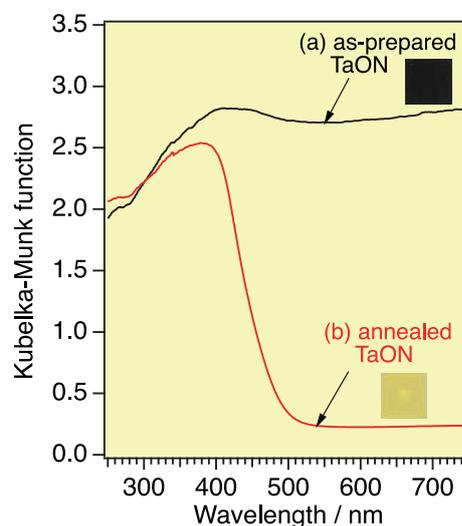


図3 本手法で合成した TaON の吸光特性と試料の色
(a)アニール処理なし (b)アニール処理あり

[1] Y. Inaguma, K. Ueda, T. Katsumata, Y. Noda, *J. Solid State Chem.*, 2019, **277**, 363-367.
 [2] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533-3539.
 [3] Y. Inaguma, K. Sugimoto, K. Ueda, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 6957-6963.
 [4] B. L. Chamberland, *Mater. Res. Bull.*, 1971, **6**, 311-315.
 [5] K. Ueda, Y. Inaguma, Y. Asakura, S. Yin, *Chem. Lett.*, 2018, **47**, 840-842.

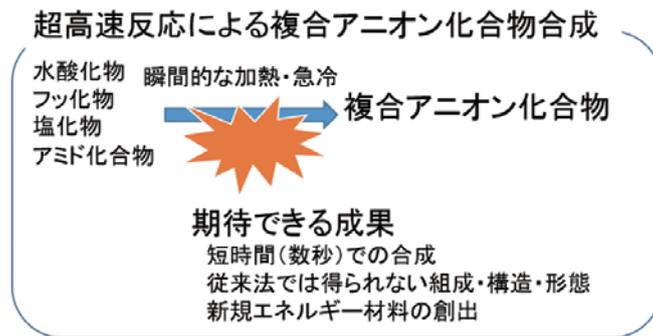
超高速燃焼反応による新規複合アニオン化合物の合成

公募研究 A01 北海道大学 三浦 章

従来の固相合成では乳鉢やボールミルを用いて出発試料を粉碎、混合し粉末状にした後、大気中で焼成することにより合成する。しかし、複合アニオン化合物は熱力学的に準安定な結晶相が多いため、従来の固相合成によって合成することは困難である。出発物のイオンの交換により生成物が得られるメタセシス反応では、アルカリ（土類）金属化合物と金属ハロゲン化物を反応させると、熱力学的に安定なアルカリ（土類）金属ハロゲン化物の生成を伴う反応が設計可能であり、反応エンタルピ

ーが大きく熱力学的に反応の進行が容易である。

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る。



① 反応温度の調査

合成条件の調査のため、種々の塩化物とナトリウムアミドを混合することで NaCl が発生するメタセシス反応の反応開始温度

について調査した。混合粉をマイクロヒータで加熱し、反応温度と反応エネルギーの関連性を調査した。反応エネルギーが大きいほど反応開始温度は低下することが明らかになった。

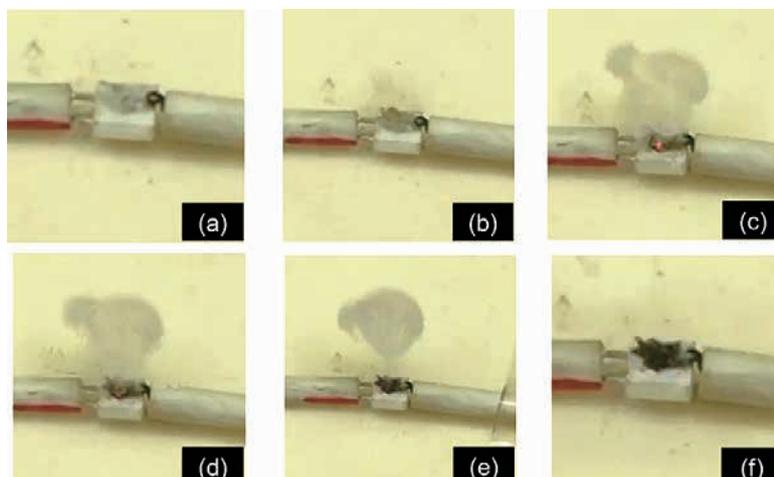


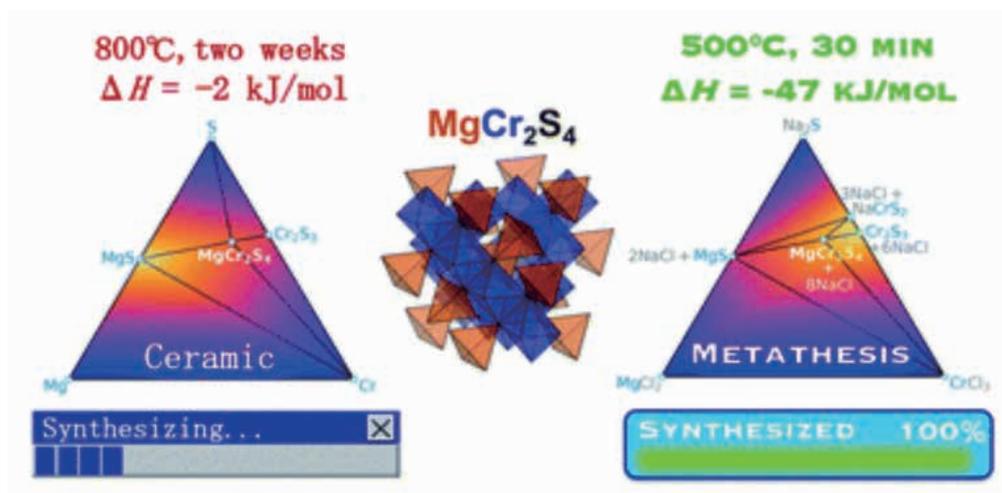
図1 マイクロヒータ上での反応の様子

② 準安定な複合アニオン化合物合成反応設計のための擬三元系相図

国際活動支援の経費を使用させていただき、アメリカのバークレー国立研究所にて、マテリアルインフォマティクスを主導している Ceder 教授、Sun 研究員（現ミシガン大学助教）のグループでの短期滞在をおこなった。彼らは、結晶構造や熱力学エネルギーのみならず、電子構造や合成手法も含めたデータベースである Materials Project を主導しており、近年はリテラチャーリーディングといった先進的なマテリアルインフォマティクスに関する研究を行っている。[*Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 1208-1209]

本研究ではマグネシウムイオン電池の正極材料として着目されている MgCr_2S_4 をモデル物質として選択した。 MgCr_2S_4 は、 MgS や Cr_2S_3 などの単純な前駆体が反応して生成する [*Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 14]。ただし、単純な前駆体自体がすでに非常

に安定している場合、反応速度が遅く、反応不純物が残りやすい。熱力学的安定性は標準生成エネルギーを基に議論されることが多いが、これはどのような出発試料の選択に対してはあまり助けにならない。そこで、異なる出発試料から合成反応を設計できる偽三元系のエネルギー図を提案した。このエネルギー図によって、メタセシス反応が根本的に異なる合成パラダイムで動作することを三次元マップで示した。メタセシス中に、 NaCl 等の追加の化学種を含めると、相図の熱力学的トポロジーが劇的に変化する。この状態図を用いることで、単相が短時間で生成する反応の設計が可能になった。つまり、Materials Project のような入手可能な DFT 熱化学データによるメタセシス反応の迅速にスクリーニングによる合成設計は魅力的である。本手法は、メタセシス反応を用いた複合アニオン化合物を含む準安定相の合成に広く適応可能な手法である。



- [1] [Miura, A.](#); Ito, H.; Bartel, C.J.; Sun, W.*; Rosero-Navarro, N. C.; Nagao, M.; Tadanaga, K.; Nakata, H.; [Maeda, K.](#); Ceder, G., Selective Metathesis Synthesis of MgCr_2S_4 by Control of Thermodynamic Driving Forces, *Materials Horizons* 2020 7, 1310.
- [2] Nagao, M.*; [Miura, A.](#)*; Urushihara, D.; Maruyama, Y.; Goto, Y.; Mizuguchi, Y.; Moriyoshi, C.; Kuroiwa, Y.; Wang, Y.; Watauchi, S.; Asaka, T.; Takano, Y.; Tadanaga, K.; Tanaka, I., Flux Growth and Superconducting Properties of (Ce,Pr)OBiS₂ Single Crystals, *Frontiers in Chemistry* 2020, 8, 44.

複合アニオン水素化物薄膜の合成と新奇電子機能創製

公募研究A01 東京工業大学 清水 亮太

当研究グループでは、水素のアニオン（ヒドリド：H）を含む金属水素化物に着目し、その機能強化を目指した複合アニオン水素化物の研究を進めている。研究対象は主に「薄膜」であり、そのエピタキシャル成長やアニオン組成制御による物性制御に取り組んでいる。本稿では主に、①イットリウム酸水素物の薄膜合成とその特異な光伝導性と、②カルシウム窒素水素化物の薄膜合成に関して紹介する。

① イットリウム酸水素化物(YO_xH_y)の合成と光伝導性

光に応答して電気伝導性が変化する材料は、光キャリアによる絶縁体-金属転移などの基礎的な面から、光センサ、光メモリなどの応用面まで高い関心が寄せられている。Mott 絶縁体への光キャリア生成はピコ秒スケールで緩和することから、金属状態を永続させることができない。また、H を含有した $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ では紫外光による永続伝導 ($\sim 1\Omega\text{cm}$) が報告されているが、電気抵抗の温度依存性は半導体的である^[1]。そのため、光照射により絶縁体から永続的な金属伝導を示す状態へと変化させ、それをまた絶縁体状態に戻すことのできる材料は知られていない。

本研究では、イットリウム酸水素化物 (YO_xH_y) に着目した^[2]。太陽光照射により電気伝導が1桁低減し、暗所に放置(~ 1 日)することで元の抵抗に緩和することが知られている。先行研究の YO_xH_y はガラス基板上的多結晶薄膜であることから^[3]、我々

の強みであるエピタキシャル成長技術を活用し、粒子散乱による影響を減らしてさらなる大きな抵抗変化を期待し、光照射による金属化を試みた。

イットリア安定化 $ZrO_2(111)$ 単結晶基板にマグネトロンスパッタ法により YO_xH_y エピタキシャル薄膜を得た。このエピタキシャル薄膜の光応答性はガラス基板上的多結晶薄膜を大きく上回る。太陽光の照射時に多結晶薄膜では ~ 1 桁の抵抗減少であるが、エピタキシャル薄膜では ~ 3 桁の抵抗変化を観測した。さらに高強度な光として、UV レーザー (ArF エキシマレーザー、波長: 193nm) を用いたところ抵抗は ~ 7 桁減少 ($10^3\Omega\text{cm}$ から $10^4\Omega\text{cm}$) した(図1(a))。特筆すべきは、UV レーザー照射後の電気抵抗の温度依存性が金属的である点であり(図1(b))、光によって永続的な金属状態に転移したことを示している。

さらに、この低抵抗状態の電気抵抗は徐々に増加(緩和)する。そこで、Ar 雰囲気にて 120°C で加熱(加速試験)を行ったところ、元の高抵抗状態に戻った($\sim 10^3\Omega\text{cm}$)。驚くべきことに、加速試験を経て高抵抗状態に戻った試料に再度 UV レーザーを照射したところ、再び電気抵抗率は減少し、金属伝導を示した(図1(c))。光による永続的な金属化と緩和による絶縁体化を繰り返す初の物質である。^[4]

この起源として、H- 含有 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ に類似機構を検討している^[1]。光照射により $H^- + (h\nu) \rightarrow H^0 + 2e^-$ の反応で余剰キャリアが生成し、その遍歴性について理論計算を交えた考察を行っている。

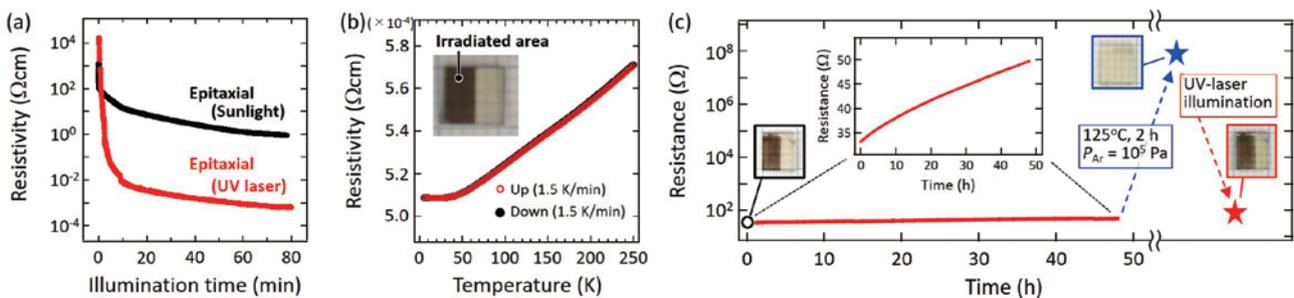


図1 イットリウム酸水素化物 (YO_xH_y) エピタキシャル薄膜の光伝導性。(a): 太陽光 (黒)・UV レーザー (赤) 照射による電気抵抗率変化。(b): UV レーザー照射後の電気抵抗率の温度依存性。挿図は光照射後の写真を示す。(c): UV レーザー照射を止めた後の抵抗変化。加速試験 (125°C , 2 時間) を行うことで透明絶縁体化、UV レーザー再照射により再度金属化する様子を示している。

② カルシウム窒素水素化物(Ca₂NH)の選択的な合成

Ru 担持したカルシウム窒素水素化物 (Ru: Ca₂NH³H) は、アンモニア合成触媒として非常に高い活性を示すことが報告されている^[5]。高い触媒活性の要因は水素化物イオンを介した「気相・最表面・subsurface」における水素のやり取りだと考えられており^[6]、水素化物イオンを含有する窒化物を自在に作製し、化学反応へと応用することが期待される。また、このような触媒反応をより定量的に理解するためには、面積・面方位・面粗さなどが規定されたモデル表面が必要となる。エピタキシャル薄膜はこのようなモデル表面に最適であることから、我々は Ca₂NH のエピタキシャル薄膜合成に着手した。

ところが、窒素と水素の化合物を狙って合成することは容易ではない。その理由は、水素が酸素と結合して水酸化物を作るように、窒素との結合においても NH₂⁻(アミド: N³⁻H⁺₂)⁻、NH²⁻、(イミド: (N³⁻H⁺)₂)⁻、(NH)⁴⁻ (複合アニオン: N³⁻H) と様々に変化するためである。Ca の例では Ca (NH₂)₂、CaNH、Ca₂NH が知られている。この中でも、窒化物イオンと水素化物イオンが

共存した複合アニオン (NH)⁴⁻ 化合物については、「酸水素化物 (oxyhydride)」や「酸ハロゲン化物 (oxyhalide)」などの一般呼称がないほど例がすくない。また、このような複合アニオン窒素・水素化物を薄膜で作製した事例は存在しない。

そこで、本研究では、Ca₂NH エピタキシャル薄膜の選択的な合成を目指した。CaNH と Ca₂NH は両者とも Ca の fcc 副格子を母体とした構造をとる。そのため、岩塩構造の MgO 単結晶基板を用いたエピタキシャル構造安定化と、基板温度・ガス流量の最適化により選択的な Ca₂NH 薄膜の合成を行った。

実際に成膜条件の最適化を行った結果、水素の荷電状態制御には、水素そのものの流量よりも窒素の流量に大きく依存することがわかった。図 2 に窒素流量の最適化後の薄膜のラマンスペクトルを示す。窒素が少ない場合は CaNH、窒素が多い場合は Ca₂NH が作製されることがわかった^[7]。すなわち、窒化のプロセスが水素の荷電状態に大きく関わっており、アニオンを複合化することによる新たな水素の機能創出につながると期待される。今後は、作製した Ca₂NH エピタキシャル薄膜に Ru を担持させるなどして、化学反応性の定量評価へと展開する予定である。

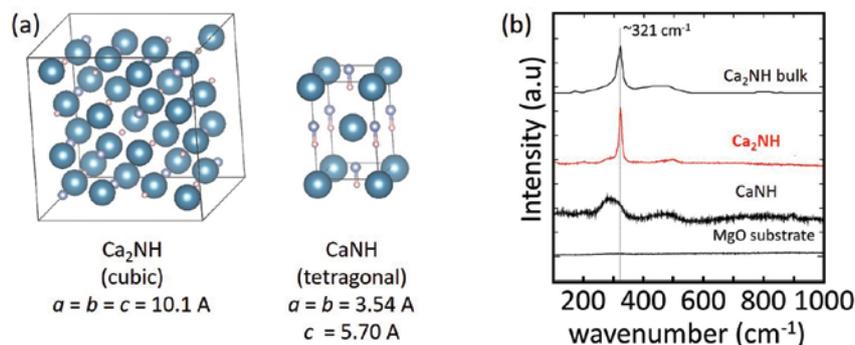


図 2 (a):Ca₂NH, CaNH の結晶構造。どちらも Ca は fcc-like に配置している。(b): 成膜時の窒素分圧を最適化させた薄膜の Raman スペクトル。窒素分圧が低い場合は CaNH(黒)が、窒素分圧が高い場合は Ca₂NH(赤)が現れ、リファレンス(バルク)^[6]のピーク位置 (~321 cm⁻¹) と一致したシャープなスペクトルが得られた。

- [1] Hayashi *et al.*, *Nature* **419**, 462 (2002).
 [2] Mongstad *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 3596 (2011).
 [3] Mongstad *et al.*, *J. Alloy. Compd.* **509S**, S812 (2011).
 [4] Shimizu, Oguchi, and Hitosugi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 051012 (2020).
 [5] Kitano *et al.*, *Nat. Commun.* **6**, 6731 (2015).
 [6] Kitano *et al.*, *Chem. Sci.* **7**, 4036 (2016).
 [7] Chon, Shimizu *et al.*, *in preparation*.

■ 研究紹介

太陽光応答型複合アニオン光触媒の創製と放射光・電子分光融合分析

計画研究A02 大阪市立大学 吉田 朋子

当研究グループでは、複合アニオンを利用した太陽光応答型半導体光触媒を創製し、これを人工光合成（二酸化炭素や水の還元反応など）に応用してきた。紫外光照射下で働く半導体光触媒にアニオンをドーピングしてバンド構造を改質し、可視光照射でも機能を発現させる「可視光応答化」に関する研究は2000年頃から広く行われている。しかし、同じようにドーピングしているつもりでも僅かな条件の違いによって、その機能が複雑に変化するため、可視光応答化するアニオン種の化学・電子状態を明らかにすると共に、その種が光触媒反応に寄与する深さ領域にドーピングされていることを明示する分析法を確立することが本研究の目標である。また、この分析法を光触媒に限らず様々な複合アニオン化合物の合理的設計に応用したいと考えている。複合アニオン新学術領域研究では、国内留学制度や共同研究を通して、様々なアニオンドーピング法に関する知識・技術を習得することに感謝しながら、私が専門とする放射光分光法を、電子分光法や計算科学と融合させた高空間分解電子状態解析法を構築し、本領域の発展に貢献していく所存である。本稿では、窒素添加金属酸化物光触媒中の窒素や酸素を対象とした化学状態解析や空間分布マッピングに関する研究成果を紹介する。

① 窒素添加酸化ガリウム光触媒中の窒素・酸素の空間分布^[1,2]

水分解反応やCO₂還元反応に活性を示す酸化ガリウム(Ga₂O₃)への窒素ドーピングによる可視光応答化を試みた。ここでは、酸化ガリウムの前駆体であるGaOOHをアンモニア雰囲気

下、所定の温度で焼成し、試料（以降S(XK) X: 窒化温度と表記）を調製したところ、全ての試料において可視光領域に新たな吸収帯が現れた。XRD測定から、773, 873Kで窒化した試料ではGa₂O₃が形成されるが、1073K以上ではGaN単相になり、高温で窒化した試料ほどGaN相の結晶性も向上することが分かった。窒素がドーピングされた試料S(1073K)、S(1173K)、S(1273K)に助触媒を担持し、可視光照射下で犠牲剤を加えた水分解反応を行ったところ、特にS(1173K)がH₂及びO₂生成活性を示したが、S(1273K)は不活性であった。

各試料について表面敏感な手法でO K-edge XANESを測定すると（図1）、全ての試料表面が酸化されていることや、窒素ドーピングに伴う534eVの吸収の成長から新たな電子準位が形成されたことが明らかとなった。一方、S(1273K)ではGaN(ref.)と同様な535eVの吸収が認められ、S(1273K)と、それ以外の試料の表面酸化状態が異なることを示唆している。STEM-EELS測定による元素マッピングを行うと、S(1073K)とS(1173K)中では、窒素も酸素も試料全体に分散して存在しているが、S(1273K)中の酸素は比較的表面近傍に偏在していることが明らかとなった（図2）。一般的にGaN中のN原子より酸化ガリウム(Ga₃O₃NやGaONなど)中のN原子の方が安定して存在することが知られている。つまり、S(1273K)はS(1173K)よりも結晶性が高いにもかかわらず、試料表面のN原子は不安定で酸化が著しく進行するため反応活性を示さなかったと結論することができた。

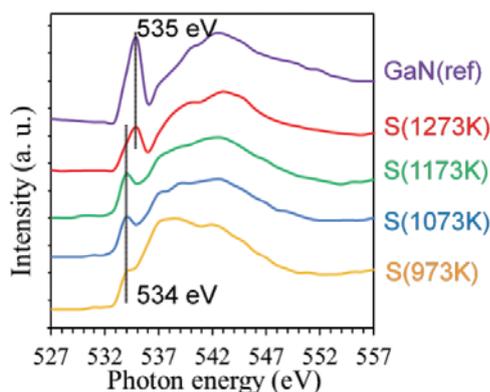


図1 各試料のO K-edge XANES スペクトル：全電子収量法で測定

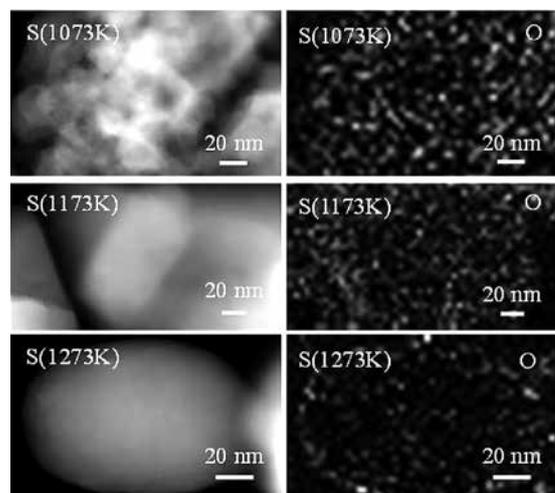


図2 各試料のHAADF-STEM像(左)とEELSによる酸素マッピング(右)

② 酸化チタン光触媒にドーピングされた窒素の高空間分解化学状態解析^[3]

イオン注入法を用いてTiO₂単結晶に様々な濃度で窒素を添加し、可視光照射下で触媒反応活性と窒素の化学状態との関係について調べた。今回の注入条件(50keVのN⁺注入)では、窒素濃度は表面から深さ90nmまで単調に増加することが理論計算から予測できる。図3に、可視光応答化した試料(高活性光触媒)について測定した深さ分解N K-edge EELSスペクトルを示す。窒素濃度の低い試料表面近傍には、398eVと401eVの特徴的な2本の吸収ピークが存在するが、窒素濃度が高くなる試料内部ほど401eV付近に1つの鋭い吸収ピークが認められる。スペクトルの理論計算シミュレーションから、前者はTiO₂の酸素原子を置換したN原子(活性窒素種)、後者はNO₂種(不活性窒素種)と帰属され、どちらが生成するかは局所的な窒素濃度に依存す

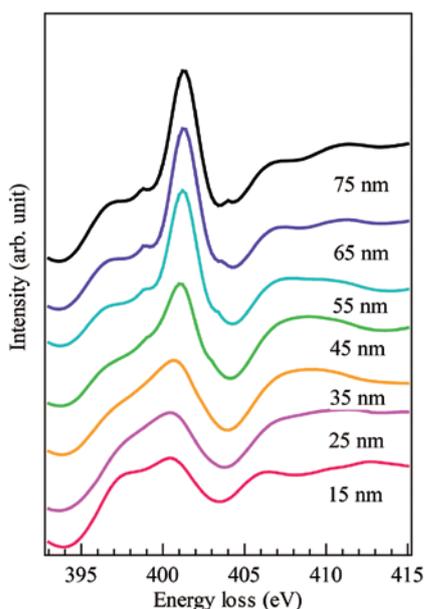


図3 高活性試料の深さ分解N K-edge EELSスペクトル。数値は表面からの深さ

ることも見出された。またN K-edge XANES測定からも同様の結果が得られた。

高活性試料についてNK殻吸収端によるエネルギーフィルター像を測定した。多変量解析を応用して活性窒素種と不活性窒素種に対応するEELSスペクトルに分解しプロットすることで空間分布を得た(図4)。活性窒素種は添加領域全体にわたって、不活性窒素種は表面から約40nm以上の試料内部に分布していることが分かる。不活性光触媒についても同様の分析をした結果、活性窒素種は添加領域全体に分布しているが、不活性窒素種が表面近傍にも分布していることが示唆され、これによって活性窒素種の触媒機能が相殺されたと考えた。このように、可視光応答性発現には添加窒素の化学状態だけでなく、活性窒素種と不活性窒素種の試料内での空間分布も重要な因子であることが明らかとなった。

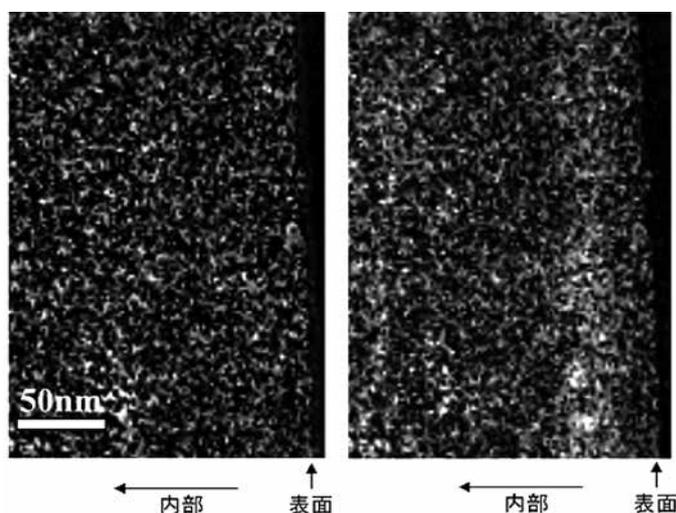


図4 活性窒素種(左)と不活性窒素種(右)の空間分布マッピング

[1] Y. Kato, M. Yamamoto, A. Ozawa, Y. Kawaguchi, A. Miyoshi, T. Oshima, K. Maeda, T. Yoshida, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 2018, **16**, 262-266.

[2] Y. Kato, M. Yamamoto, A. Ozawa, T. Tanabe, T. Yoshida, *Appl. Catalysis B*, 2019, **250**, 112-116.

[3] T. Yoshida, M. Yamamoto, M. Akatsuka, A. Ozawa, Y. Kato, S. Yagi and T. Tanabe, *Surf. Interf. Anal.* 2019, **51**, 46-50.

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 (O^{2-}) 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 $SrVO_2H$ の高圧下での構造、電気伝導性を実験・DFT 計算を組み合わせで解析を行うことで、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 $SrVO_2H$ 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、 $SrVO_2H$ 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-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。

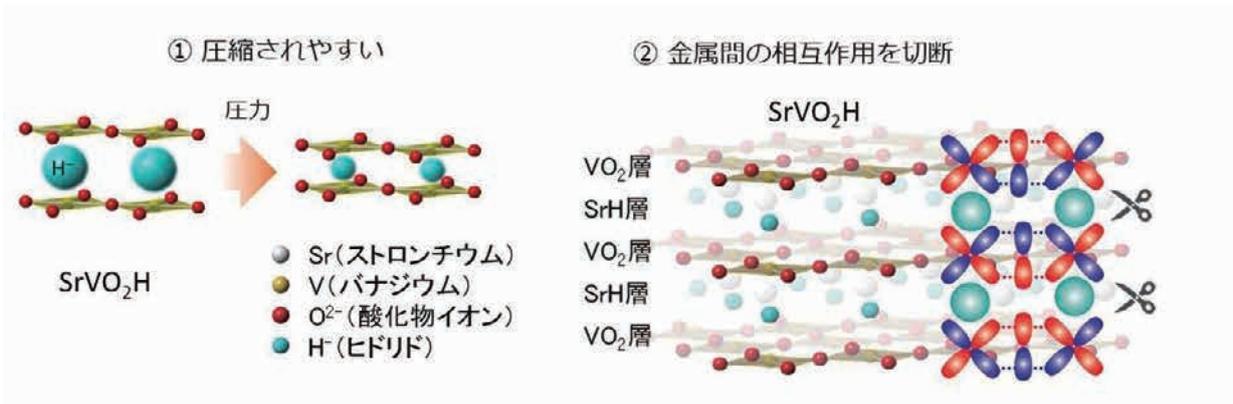


図1 ヒドリドの二つの性質

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。

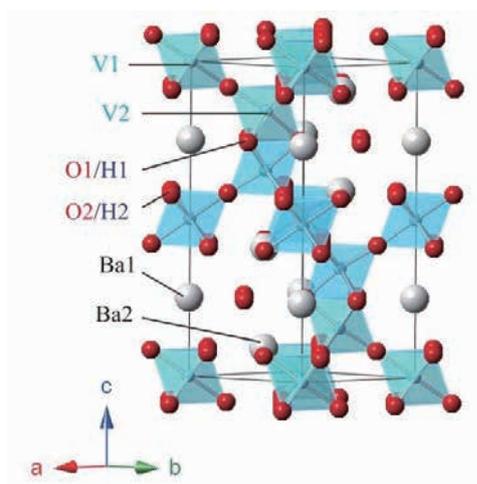


図2 六方晶型 $\text{BaVO}_{3-x}\text{H}_x$ の結晶構造

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 $\text{Ba}_2\text{MnO}_2\text{Ag}_2\text{Te}_2$ が高圧合成を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）は圧縮率が大き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。

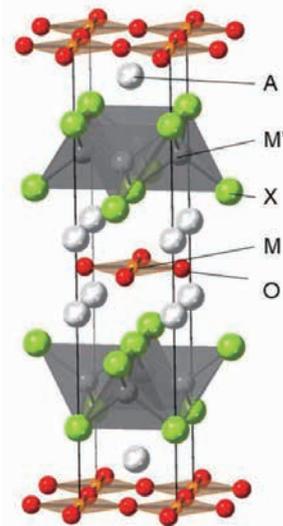


図3 $\text{A}_2\text{MO}_2\text{M}'_2\text{X}_2$ の結晶構造

[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.

複合アニオンによる触媒活性制御

公募研究A02 九州大学 辻 雄太

当研究グループは昨年度より本領域に参画し、複合アニオンによる触媒活性制御を目標として研究を行ってきた。研究開始より約1年が経過し、ちょうど折り返し地点に立っている。本稿ではこの一年間で得られた研究成果について簡単に紹介させて頂きたい。

一括りに触媒反応と言っても実に幅広く様々なテーマがあるが、我々は天然ガス資源であるメタンの活性化に焦点を当てて研究を行っている^[1]。メタンは最も単純な炭化水素であるが、その触媒的転換が最も困難な炭化水素でもある。その理由については枚挙にいとまがないが、そのいくつかを以下に指摘しよう。メタンは T_d 点群に属す非常に対称性の高い分子であるため、分子内に分極がなく、触媒表面との相互作用は期待できない。また、メタンの C-H 結合の結合解離エネルギーは 104 kcal/mol と非常に高く、その他のアルカンと比較しても、その C-H 結合の強さは際立っている^[2]。そのため、メタンの C-H 結合の切断にかかる活性化エネルギーは非常に大きく、反応温度も高温になりがちである。そこで、メタンの C-H 結合の切断にかかる活性化エネルギーを複合アニオンによって下げることができないだろうか？と考えたのが本研究の始まりである。

そもそも活性化エネルギーは何で決まるのだろうか？これが分からなければ活性化エネルギーを変化させるための指針が立たない。これについては色々な理論的説明がある。例えば、BEP 則や自由エネルギー関係^[3]などが有名ではないだろうか。一方で、分子軌道法に立脚した軌道相関図の方法などもある。我々はこれに基づいて研究を行っているので、まず軌道相関図と活性化エネルギーの関係について簡単に説明したい。

軌道相関図は、同じ対称性の軌道は交差できないとする非交差則に基づいて、反応物の軌道と生成物の軌道との相関を示す図のことである。Woodward と Hoffmann は軌道相関図に基づいて、Woodward-Hoffmann 則^[4]を提唱した。

非常に簡単な例で軌道相関図が如何に化学反応の反応性予測に役立つかを説明しよう。図1には遷移金属 M による H_2 の解離反応に対する軌道相関図を示してい

る。この図は Hoffmann らの研究^[5]を参考にしている。この図では左側に H_2 と M の軌道を、右側に H-M-H の軌道を描いている。これらの軌道は破線で示されるように互いに相関しているが、非交差則のため、実際には実線のような相関となる。つまり、反応が進行していくにつれて、 d_{xy} 軌道は σ_{M-H} 軌道となり、 σ_{H-H}^* 軌道は σ_{M-H}^* 軌道となる。このとき、図で ΔE に相当するエネルギーが活性化エネルギーの目安となる。この図を見れば、例えば、 d_{xy} 軌道のエネルギー準位を上げたり、あるいは σ_{M-H} 軌道のエネルギーを下げたりすることで ΔE が小さくなることが分かるだろう。これがこの反応の活性化エネルギーを制御するための指針となる。実際には、遷移金属 M には種々のアニオンが配位しているわけだから、それを考えることでこれらの軌道準位が容易に（実験的には容易ではないかもしれないが）変化し、活性化エネルギーの変化につながるだろう。

図1のような軌道相関図の概念は、一般には、金属錯体などの孤立分子系において確立されており、ここで言うところの“軌道”とは分子軌道のことである。しかしながら、触媒反応が起こるのは、通常、二次元的に広がった拡張系たる表面である。したがって、この概念を適用するには何らかの工夫が必要であり、我々は結晶軌道に基づいてこれを解決した。

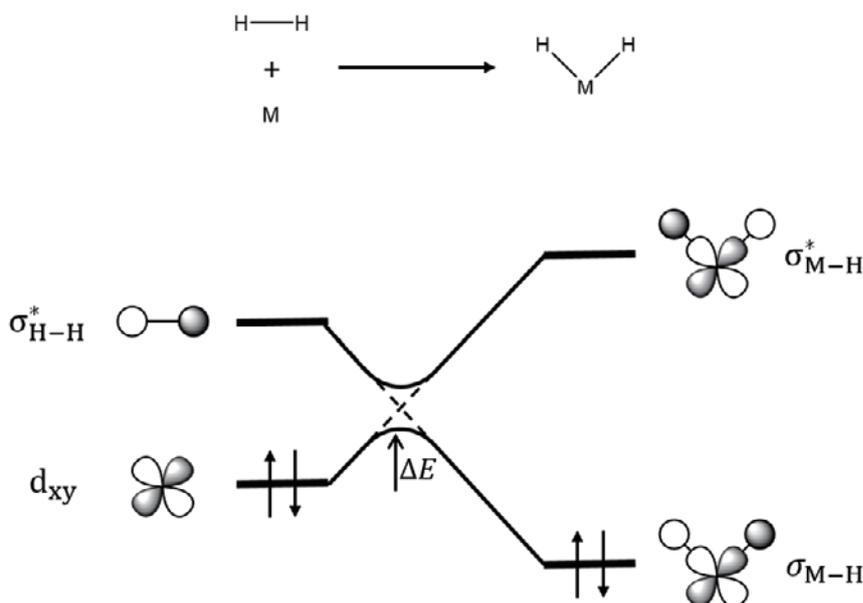


図1 遷移金属 M による H-H 結合切断反応の軌道相関図

紙幅の関係で詳細は割愛するが、我々は IrO₂ 表面でのメタンの C-H 結合解離反応を解析し、それに対する軌道相関図が図 2 のようになることを明らかにした。この図から、d_{z²} 軌道の準位を下げれば活性化エネルギーも下がり、逆に d_{z²} 軌道の準位を上げれば活性化エネルギーも上がるということが分かる。

特に d_{z²} 軌道は Ir の軸配位（アピカル位）アニオンと強い相互作用をしているので、このアニオンが鍵を握ることは容易に想像がつく。この場所の酸化物イオンをより電気陰性度の大きいフッ化物イオンなどに置き換えることができれば d_{z²} 軌道の準位は下がり、活性化エネルギーも下がるだろう。一方、その軸配位アニオンを電気陰性度の小さい窒化物イオンなどに置き換

えれば、d_{z²} 軌道の準位は上がり、活性化エネルギーも上がるだろう。

実験的にはそのような操作は非常に難しいのだろうけれども、シミュレーション的には簡単であるので、実際に活性化エネルギーが予想通りの変化を示すか DFT 計算によって確認した。その結果が図 3 である。計算された活性化エネルギーと軸配位アニオンの電気陰性度との間の相関関係に対する相関係数は -1 となり、軸配位アニオンの電気陰性度が高くなるにつれて活性化エネルギーが下がるということが明らかとなった。これは我々の理論による予測と完全に一致している。現在、この研究結果について論文を準備中である。

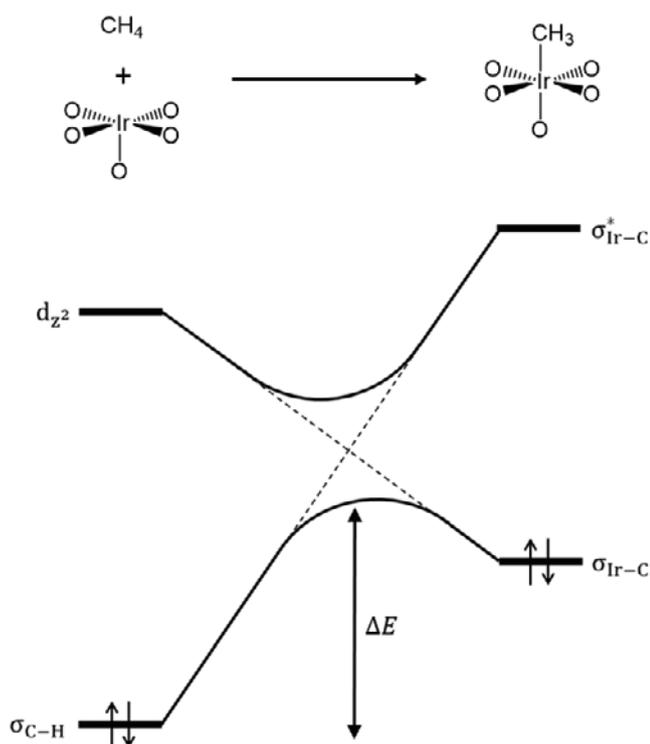


図 2 IrO₂ 表面でのメタンの C-H 結合切断反応のバンド計算に基づいた軌道相関図。メタンの H は近接する配位不飽和な表面酸素原子により引き抜かれるが、この模式図には示していない

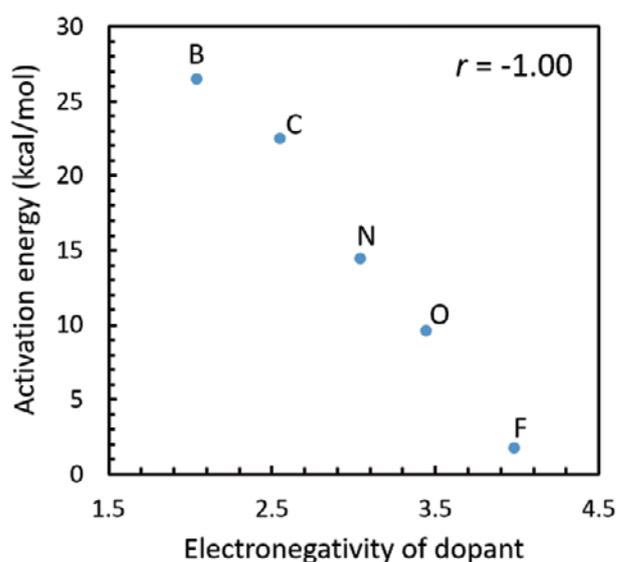


図 3 種々の元素をドーピングした IrO₂ 表面上でのメタンの C-H 結合切断にかかる活性化エネルギーをドーパントの電気陰性度に対してプロットしたものの。r は相関係数を表す

- [1] Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* 2018, **122**, 15359.
- [2] Yoshizawa, K. *Acc. Chem. Res.* 2006, **39**, 375.
- [3] Santen, R. A. v.; Neurock, M.; Shetty, S. G. *Chem. Rev.* 2010, **110**, 2005.
- [4] Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1969, **8**, 781.
- [5] Saillard, J. Y.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, **106**, 2006.

最先端科学を高校生におすそ分け

公募研究A02 大阪産業大学 堀越 亮

◆ 20年前

アウトリーチ活動に筆者がはじめて参画したのは、今からおよそ20年前、博士課程の学生だったころ。ある科学イベントにおいて、指導教員の持田智行先生（東邦大学講師、現・神戸大学教授）と研究室の後輩とともに「電気を通す有機物」という実験ブースを出展した。有機ドナーとアクセプターを混ぜて色の変化を確認し、有機伝導体の電気抵抗をテスターで測定するという実験であった。当時、導電性高分子に関する研究で日本人研究者がノーベル化学賞を受賞したこともあり、ブースには数人の高校生が集まった。その高校生たちは興味を持って実験に参加し、説明に熱心に耳を傾けてくれた。もちろん、その高校生にとっても決して易しい内容ではなかったはずである。最先端の科学と高校化学の間の垣根を低くすることができたのは、持田先生の熱心な指導のもと、筆者を含めた研究室の学生たちがしっかりと予習をしたからである。ここで見た高校生の楽しそうな姿や説明に感心する様子は、とても印象深いものであった。この20年前の経験から、アウトリーチ活動を成功に導くには、下記の2項目を考慮しておく必要があることを学んだ。これらは現在でも役立っている。

●好奇心をくすぐる“内容”

参加者の多くは豆知識的内容や最先端の内容に興味をもつ。

●垣根を低くするための“予習”

内容をしっかり予習して、わかりやすい（敷居の低い）説明をできるようにしておく。

◆ 10年前

紆余曲折の末、今から10年くらい前、筆者は教室系技術職員として京都大学に着任した。業務内容は、学期中は学生実験室の管理・運営に従事し、夏季・春季休業の時期はホスト研究室での作業に勤しむというものであった。このホスト研究室のボスが陰山洋先生だったのである。着任当時、先生のラフさと研究室の自由な気風には大変驚かされた。今でも忘れることのできない光景を一つ挙げる。背中に大きなPの文字がプリントされたTシャツの陰山先生、足にギプスのクリクリ坊主（現・分子科学研究所助教、竹入ふみたか博士）、そして、顎ひげを蓄えた侍（現・東京工業大学准教授、山本たかふみ先生）の三名が並んでエレベーターの前で何かを熱く語っていた。あのPの文字は、ピッチャーかプロフェッサーのPだと思っていたが、今

思うと、ペロブスカイトのPなのかもしれない。

「うちでは何でも好きなことやって。」これが陰山先生から筆者に与えられた業務であった。今思えば、先生はもしかすると、研究室で合成できる化合物や研究室所有の装置を利用した「何でも好きなこと」と仰っていたのかもしれない。しかしながら、「何でも好きなこと」を額面通りとらえた筆者は、心の中で温めておいた、ちょっと奇をてらった「化学教育」をやってみようと思ってしまった。当時、クロスカップリングに関する研究で日本人研究者がノーベル化学賞を受賞した。受賞者の一人が書いたレビューの中で、LEGO game approach^[1]という表現が使われ、レゴブロックを例えとして使い、クロスカップリング反応の有用性・発展性が紹介されていた。そんなとき筆者が思いついでしまったのが、例えではなくて本当のレゴブロックを使って触媒反応を解説したら、高校生にとってわかりやすい講義ができるのではないだろうかということ。この思いつきを陰山研の小林洋治先生（現・京都大学准教授）に話してみたら、実現できるよう協力してくれることになった。また、研究室に遊びに来ていた陰山先生の娘さん（小学校低学年、現・女子高生）もレゴブロックで楽しそうに遊んでいた。もちろん、陰山先生もベルギービールの店で研究相談にのってくれた。お三方の協力と理解があって、このレゴブロックを使った触媒反応の解説を、いくつかの高校出張講義や科学イベントにて披露するに至った。その後、この講義の教育効果をまとめて専門誌に投稿することができた。^[2]このとき学んだのは、思いつきでも思い切って実行することの重要性、そして、手で触れることのできる教材の魔力である。これ以降、筆者は手で触れることのできる教材を使った講義を積極的に展開している。^[3]

●思いつきを思い切って“実行”

思いつきを形あるものにするには、思い切りと理解者、そしてベルギービールが必要である。

●手で触れることのできる“教材”

生徒が手で触れることのできる教材を配布すると、生徒の緊張がほぐれ教室が沸き立つ。

◆ここ最近

上記の経験を踏まえて本研究では、最先端のトピックスである複合アニオン化合物の魅力を高校生に伝えるための講義を企画・実施することを目的とした。講義のタイトルを高校生ウケしそうな「最先端のトピックス“ミックス・セラミックス”」と

した。ミックス・セラミックスは筆者の造語であり複合アニオン化合物を表している。

一般に、市販のボール&スティックタイプの構造模型セットは大変高価であり、金属イオンを表す(たくさん穴の開いた)ボールが少ししか入っていない。そのため、市販のセットを使って無機化合物の集積構造を組み立てるのは現実的ではない。そこで、本研究ではまず、安価な材料を用いて作製でき、かつ無機化合物の表現に特化した構造模型を開発することにした。いくつかの材料を試して行き着いたのが、ピンポン玉にスナップボタンを接着した原子ピースである(図1a)。金属イオンを表すピンポン玉には凸のボタンを接着し、アニオンを表すピンポン玉には小さな穴をあけ、そこに凹のボタンを接着した。これらをボタンでつないで連結していくと、無機化合物の集積構造を表現することができる(図1b)。さらに、集積構造から構成原子を簡単に取り外すことができるので、トポケミカル反応の解説にも利用できる。ピンポン玉は100個でおおよそ1,700円、スナップボタンは144個でおおよそ1,700円と比較的安価である。ここから先、ピンポン玉&スナップボタン構造模型を“PPSB 模型”と呼ぶことにする。

当初、2019年度末に4校の高校に出向き、PPSB 模型を使った講義を実施する予定であった。しかしながら、新型ウィルス禍の影響を受けて1校(奈良県・私立高校)への出張にとどまった。ここでは、この高校で担当した1コマ50分の講義について詳しく紹介する。講義の参加者は理系大学への進学を希望する高校2年生18名であった。彼らは既に高校化学の全分野の学習が完了しており、基本的な化学用語をしっかりと理解していた。講義ののっけからペロブスカイト構造、トポケミカル反応、複合アニオン化合物の解説だと敷居が高すぎるので、講義の前半戦ではPPSB 模型を使って高校教科書に登場する錯イオンの構造を作ってもらうことにした(図2a)。PPSB 模型は、金属イオン周りの配位構造、*cis/trans*、*fac/mer*、 Δ/Λ 異性体も表現

できる優れたものなのだ。講義の後半戦では、BaTiO₃ のPPSB 模型を参加者とともに組み立て、一部のOアニオン(橙色ピンポン玉)をH(白色)やN(青色)に交換しながら、トポケミカル反応と複合アニオン化合物の機能を解説した(図2b)。また、筆者があらかじめ作製しておいたYBCOのPPSB 模型を取り出し、超伝導物質について少しだけ説明を添えた。講義後のアンケート調査の結果から、この「最先端のトピックス“ミックス・セラミックス”」を参加者が楽しんでくれたことがわかった。これに加えて、講義一週間後の理解度確認試験の結果から、参加者の多くが講義内容をしっかりと理解し、その知識がきちりと定着していることが明らかになった。いずれも大変うれしい結果である。

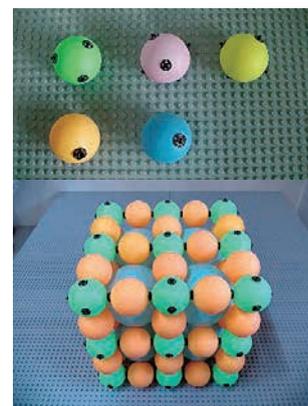


図1 構造模型

◆これから

新型ウィルス禍が終息したら、関西圏のいくつかの高校で、PPSB 模型を使う講義「最先端のトピックス“ミックス・セラミックス”」を実施し、複合アニオン化合物にまつわる最先端科学を高校生におすす分けしていく。無機化学好きな高校生を増やしていきたい。



図2 出張講義

[1] Negishi, E.; Wang, G.; Rao, H.; Xu, Z. *J. Org. Chem.* **2010**, 75(10), 3151–3182.
 [2] Horikoshi, R.; Kobayashi, Y.; Kageyama, H. *J. Chem. Educ.* **2014**, 91(2), 255–258. 他3報
 [3] Horikoshi, R. *Chem. Teacher Int. in Press.* 他4報

希土類賦活酸水素化物蛍光体の探索

計画研究A03 東京工業大学 松石 聡

酸化物や窒化物をホストとする希土類賦活蛍光体は、青色や紫色など短波長の光を黄色や赤色などの長波長の光に効率よく変換する機能を有し、光源として現在広く用いられている白色LEDの動作には欠かすことのできない材料です。照明用光源としての機能性をさらに高めるために、励起源であるダイオードからの発光の短波長化や高出力化が進められており、それに見合う特性をもつ新たな蛍光体の探索が現在も行われています。本領域でもA01 垣花先生・鱒淵先生・小林先生、A03 田部先生らの探索によって、酸窒化物や酸ハロゲン化物などの複合アニオン物質から新たな蛍光体ホスト物質が見つけれられています。

希土類賦活蛍光体では、発光イオンとして賦活された希土類イオンに結合する配位子の種類、配位構造が励起波長や発光波長を制御するための重要な因子です。照明用途では、パリティ許容で強い発光をもたらす4f-5d遷移を示すEu²⁺およびCe³⁺が主要な賦活イオンとして用いられていますが、一般にこれらのイオンに酸素やフッ素などの電気陰性度の大きな元素が配位する場合よりも、窒素などの電気陰性度の小さな元素が配位する場合の方が、励起波長、発光波長とも長くなる傾向があります。これは電子雲膨張効果と呼ばれ、希土類イオンと配位子が共有性の高い結合をすると、5d軌道が空間的に広がってエネルギーが低下し、4f-5d軌道間のエネルギー差が小さくなるためです。そのため、現在、照明用の白色LEDに用いられる赤色や黄色の蛍光体には、窒化物や酸窒化物が用いられています。

電気陰性度がより小さく、希土類元素との間で化合物を作るアニオンの一つとして、水素アニオンH⁻があります。水素はア

ルカリ金属、アルカリ土類金属そして希土類金属などとの間にバンドギャップの大きな絶縁体をつくることが知られており、発光イオンとして少量の希土類イオンを含ませることができれば、原理的には蛍光体として機能すると考えられます。すでにEuH₂あるいはEu²⁺を少量ドープしたLiSrH₃などの化合物において赤色・黄色発光が報告されており、希土類賦活水素化物系発光材料の創出が期待できます。しかしながら、水素化物は空気中の水分と容易に反応して、水素ガスを放出しながら酸化物や水酸化物に分解してしまうため、実用的な蛍光体としての利用は困難です。

そこで私たちが考えたのは、複合アニオン物質である酸水素化物をホストとすることにより、酸化物の化学的安定性と希土類イオンへの水素アニオンの配位によってもたらされる励起・発光の長波長化を両立することです。近年、A01 陰山先生やA02 山本先生らにより発見されたペロブスカイト型酸水素化物のように、酸化物イオンと水素アニオンの両方を含む、様々な酸水素化物が報告されていますが、その一部は大気中でも十分安定であることが分かっています。そこで最初の検討対象として、可視領域の光を吸収してしまう遷移金属を含まない酸水素化物である、希土類酸水素化物LnHO(Ln³⁺+HO²⁻)を選択しました。当時、LnHOはLn = La, Pr, Ndに対してのみ、合成の報告があり、この中で可視領域に吸収を示さないLaHOが候補にあがりましたが、空気中の水分と容易に反応する問題がありました。これに対し、Gd₂O₃とGdH₃をほぼ常圧の水素ガス雰囲気下で反応させると、無色の蛍石型GdHO結晶を得られることを発見しま

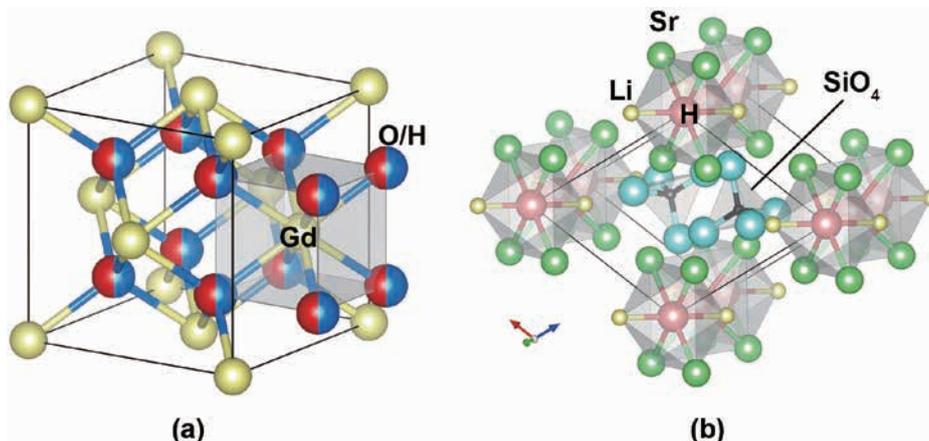


図1 新規酸水素化物蛍光体ホスト。(a) 蛍石型GdHO。(b) Sr₂LiSiO₄H

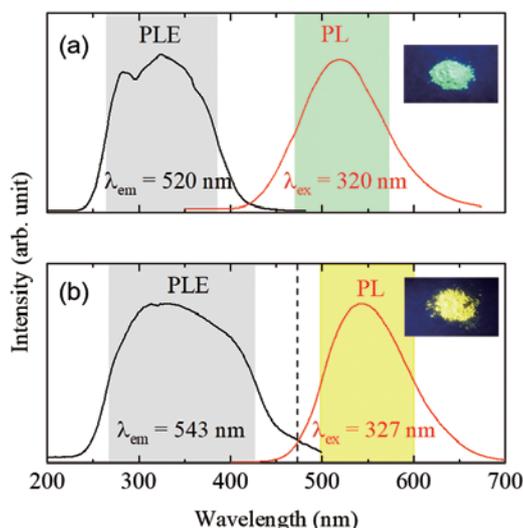


図2 水素アニオン置換による発光特性の変化 酸フッ化物 $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{H}:\text{Eu}^{2+}$ (a) および酸水素化物 $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{H}:\text{Eu}^{2+}$ (a) の励起・発光スペクトル

した。A03 田部先生・上田先生らと共同して、GdHO に様々な希土類イオンを賦活して発光特性を評価したところ、 Tb^{3+} 賦活した場合に f-f 遷移 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 遷移) による明瞭な紫外励起緑色発光が生じることを確認しました。Gd₂O₃ などの酸化物ホスト中の Tb^{3+} は、波長 280nm 付近の短波長域に f-d 遷移による励起吸収帯を示しますが、GdHO: Tb^{3+} では波長 310nm 付近に励起帯が存在し、水素アニオン置換の効果が確認できました。

次に Tb^{3+} のような禁制の f-f 遷移ではなく、許容の f-d 遷移で発光する Eu^{2+} で置換可能な Sr^{2+} を構成要素とする酸水素化物を探索したところ、ケイ酸塩フッ化物である $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{F}$ の水素置換体 $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{H}$ が、LiH と Sr_2SiO_4 の水素雰囲気下での固相反応で合成可能であり、 Eu^{2+} 賦活により強い近紫外励起黄色発光を示すことを発見しました。緑色蛍光体である $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ に比べ、発光・励起帯とも明瞭にレッドシフトしており、Sr サイトを占有する Eu に結合する 8 個の酸素と 2 個のフッ素のうち、

少数のフッ素のみを水素置換することで、水素の電子雲膨張効果が発光特性にはっきりと表れることがわかりました。また、 $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{H}$ は空気中でも安定で、200°C 程度まで加熱しても水素が脱離してしまうことなく、ケイ酸塩の SiO_4 四面体が強固な骨格構造を形成し、金属-水素結合を安定に保つことが示されました。制限密度汎関数法による励起・発光波長の計算結果を加えることで、本研究は酸フッ化物中のフッ素の水素置換による既存蛍光体の励起・発光波長の新たな制御方法として報告しました。 $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{F}$ 同様に、 SiO_4 のような化学的に強固な四面体型構にフッ素イオンが取り込まれた構造をもつ化合物は天然鉱物物を含め、多くの報告があります。現在はこれらに水素アニオン置換を行うことで、 Eu^{2+} および Ce^{3+} 賦活で発光する新たな水素化物系複合アニオンホスト物質の創成を行っています。

[1] J. Ueda, S. Matsuishi, T. Tokunaga and S. Tanabe, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 7541-7548.

[2] T. Wu, A. Ishikawa, T. Honda, H. Tamatsukuri, K. Ikeda, T. Otomo and S. Matsuishi, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 5282-5287.

複合アニオンのユニークな配位から現れる光機能と量子磁性

公募研究A03 東京大学 平井 大悟郎

私たちのグループでは、複合アニオン化合物におけるユニークな配位に着目して、複合アニオン遷移金属化合物に特徴的な物性の探索を行っています。遷移金属化合物では d 軌道にある電子が磁性・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。複合アニオン化合物ではしばしば、その遷移金属に、複数の異なる種類のアニオンが配位することで、反転対称性の破れた配位が実現します。このユニークな配位によってできる d 軌道の状態は、単アニオン化合物では実現できない機能・物性を生む可能性があります。本稿では、複合アニオン化合物のユニークな物性として、①反転対称性の破れによって生じる多色性と②軌道整列による低次元磁性を紹介します。

① 反転対称性の破れによって生じる多色性

単イオン化合物である遷移金属酸化物では、遷移金属と酸素のイオンサイズの関係から、多くの場合、遷移金属の周りを 6 つの酸素が八面体型に配位します。この八面体は遷移金属サイトに反転中心があります。反転中心がある場合、同じパリティを持つ軌道間の光による電子遷移は許されません。これは「ラポルテの規則」として知られています。このため、パリティが同じ d 軌道から違う d 軌道への遷移は禁制となります。一方で、異なる種類のアニオンが遷移金属に配位する複合アニオン化合物では、多くの場合、この反転対称性が破れることが期待されます。図 1 に示すように、例えば、八面体を形成する酸素のうち 1 つだけ異なるアニオンで置き換えられたり、2 つの酸素がシス配位の異なるアニオンで置き換えられたりすれば、遷移金属サイトの反転対称性は破れます。こうなると、ラポルテの規則は成り立たず、d 軌道から異なる d 軌道への遷移が許されるようになります。遷移金属の d 軌道の結晶場分裂は数電子ボルトく

らいの大きさで、ちょうど可視光のエネルギーに対応するため、結晶場分裂に応じた可視光を吸収して様々な色になることが期待されます。

実際、この複合アニオン特有の配位によって、見る方向や偏光によって色が変化する「多色性」という性質を示す化合物が酸塩化物 $\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$ です^[1]。この物質では、5d 遷移金属の Re を 5 つの酸素と 1 つの塩素が取り囲んでおり、酸素はピラミッド型の配位となっています。Re サイトの反転対称性の破れによって d-d 遷移による光の吸収が許されます。この物質では、さらに、入射光の偏光に応じた選択則が働き、赤・黄・緑の 3 色の色を示します。



図 2 $\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$ において Re は 5 つの酸素と 1 つの塩素に配位されている。これにより d-d 遷移が許容となり、入射光の偏光によって、緑・赤・黄の 3 色に色が変わる

どのような色になるかは、d 軌道間のエネルギー差で決まっているので、周りのアニオンから受ける配位子場を制御してやれば、多色性の色を変えることができます。そこで、私たちは $\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$ の 2 つの異なるサイトに対して元素置換を行い、その効果を検証しています。1 つは Ca サイトで、もう一つは塩素サイトです (図 3)。Ca は Re と直接結合しておらず、化学圧力によって d 軌道準位が変化します。Ca をより大きな Sr や Ba に置換すれば、格子が広がり配位子場は弱くなります。結果として、d 軌道間のエネルギーは全体的に減少すると予想されず。一方で、Re に配位している塩素を置換すると、軌道に応じたエネルギーの変化があります。塩素をより大きな臭素で置換すると、塩素よりも臭素からのクローロン反発の方が弱いので、 d_{2z} 軌道と d_{yz}, d_{zx} 軌道が安定化するはずですが。この効果を検証するために、 $\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$ の類縁物質の合成を試み、 $\text{Sr}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ba}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Br}_2$ 、などの新規複合アニオン化合物の合成に成功しています^[2]。今後、単結晶を育成し、実際に d 軌

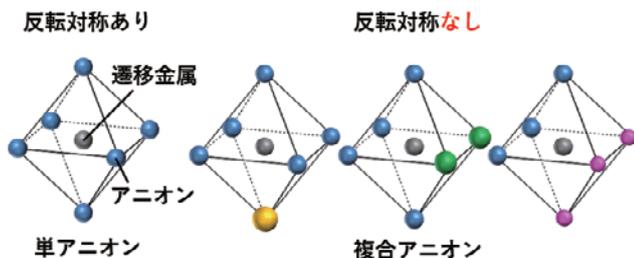


図 1 単アニオン化合物で一般的な反転対称性のある八面体配位と複合アニオン化合物の反転対称性の破れた配位の比較

道のエネルギー準位がどのように制御できるのかを明らかにしていきます。

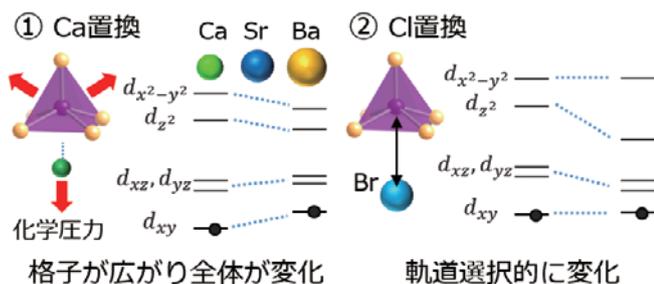


図3 化学置換により予想されるd軌道準位の変化。置換するサイトによって効果は異なる。

d-d 遷移が許容になり光を吸収するということは、励起された電子が基底状態に戻る時に光を放出するはずですが、計画班の田部先生のグループとの共同研究で、この物質を蛍光体として利用できないか検討しています。Ca₃ReO₅Cl₂ そのままでは、光を吸収するサイトの濃度が高すぎて濃度消光という現象が起り、蛍光体として使うことはできません。一度レニウムが吸収した光が、異なるレニウムによって吸収され、最終的には光でなく熱エネルギーとして放出されてしまうからです。そこで、Re よりも1つ電子が少ないWによる置換を行い、Re 濃度を薄めた化合物の合成を行っています。今後、最適な Re 濃度を決定し、蛍光特性を明らかにしたいと思います。

② 特異な軌道配列で実現する低次元性

Ca₃ReO₅Cl₂ の特徴はこの多色性だけではありません。Re の持つ1つのd電子は局在しており、磁性も担っています。複合アニオン化合物のもう一つの特徴は、軌道準位がバラバラになっており、結晶内で軌道が整列していることです。単アニオン

化合物では、遷移金属周りの対称性が高いため、配位子場分裂しても多くの場合軌道の縮退が残ります。一方、複合アニオン化合物では、異なる種類のアニオンが配位することで配位子場分裂が複雑になり、特定の軌道を占有しやすくなります。軌道はそれぞれ異方性を持っているので、選択される軌道に応じて、結晶構造とは異なる次元性が現れます。Ca₃ReO₅Cl₂ の場合は、d_{xy} 軌道を電子が占有することで、結晶構造からは想像できない2次元性を示します。Ca₃ReO₅Cl₂ の中で最も Re 間距離が短いのは結晶の a 軸方向ですが、この方向は d_{xy} 軌道間相互作用が非常に小さいので、結果として bc 面内の2次元的な磁気相互作用しか働きません。bc 面内では、Re は三角格子を形成し、幾何学的府ラストラーションの効果で、さらに次元性が低下するという奇妙な振る舞いを示します。Ca₃ReO₅Cl₂ では48 Kの磁気相互作用があるにもかかわらず、1.1 Kまで磁気秩序が抑制されています^[3]。類縁物質のSr₃ReO₅Cl₂、Ba₃ReO₅Cl₂ はさらに低温までスピンの秩序を示さないスピン液体状態が実現している可能性があります。今後は、磁気構造の決定や、励起スペクトルの測定などから、より詳細な磁性の理解を進める予定です。

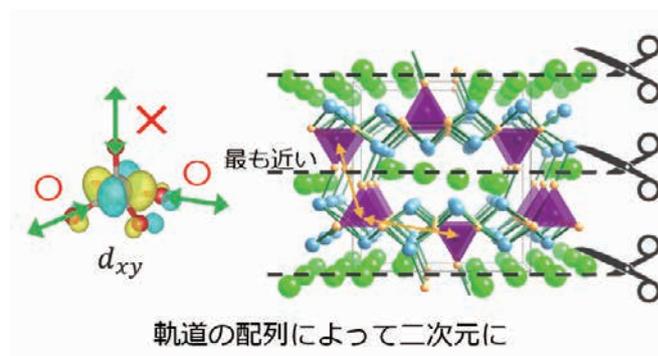


図4 Ca₃ReO₅Cl₂ ではd_{xy}軌道が垂直方向に相互作用しないため、二次元的な磁性を示す。

[1] D. Hirai, T. Yajima, D. Nishio-Hamane, C. Kim, H. Akiyama, M. Kawamura, T. Misawa, N. Abe, T.-H. Arima, and Z. Hiroi, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10784 (2017).
 [2] D. Hirai, T. Yajima, K. Nawa, M. Kawamura, and Z. Hiroi, *submitted*.
 [3] D. Hirai, K. Nawa, M. Kawamura, T. Misawa, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 044708 (2019).

2020年1月公開シンポジウム及び領域会議

2020年1月15～17日の日程で、筑波グランドホテルにて、公開シンポジウム（15日）及び領域会議（16・17日）が開催された。領域内外から100名以上の参加者を集め、一年間の研究の進展及び残りあと一年となった領域の今後について議論を行なった。

公開シンポジウムは招待講演者の東北大の岡大地先生の講演で開始され、複合アニオン薄膜の特異性やアニオン制御などについて発表が行われた。その後のセッションでは、特に酸水素化物が複合アニオン化合物の物性・機能にもたらす影響について、理論・実験両面から活発な議論が交わされた。この他、酸硫化物や酸窒化物の合成、中性子を用いた構造解析、計算科学による電子状態解析など、複合アニオンに関わる各分野の発表がなされ、本領域だけでなく、複合アニオンという学術分野全体に関する議論が交わされた。

16・17日は二日間に渡り全参加グループが未発表の研究内容も含め最新の研究成果について発表を行い、進捗状況の確認や今後の研究の方向性についての議論、共同研究などについて話し合いを行なった。第二期の公募メンバーも加わり、複合アニオンのカバーする領域が3年前と比較して遥かに広がっていることが確認できた。また会議中には学生同士で考案した研究企画案の発表もあり、実際に実行に移されることも決定された。所属する学生が得意分野を分担して研究を進め、今後の領域会議で進捗状況が報告される予定である。評価者の吉川先生・上田先生からも、それぞれ公開シンポジウム及び領域会議の講評をいただき、あと一年に迫ったプロジェクトの研究推進に向け、弾みを付けられたのではないかなと思う。



(文責：A01 産総研 荻野 拓)

複合アニオン新学術領域 第8回若手スクール

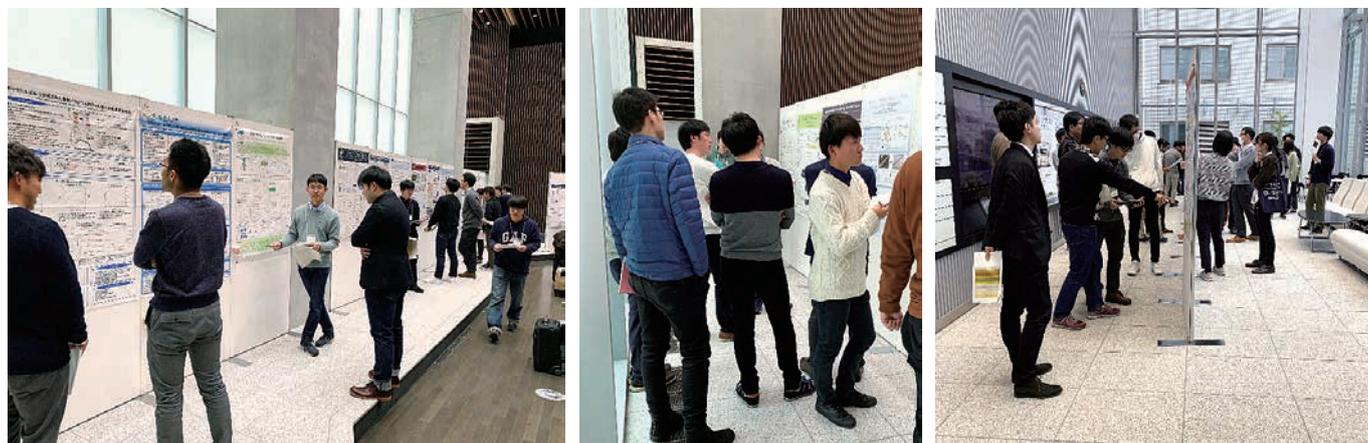
令和2年1月15-17日、公開シンポジウム・領域会議と平行して、第8回若手スクールを開催しました。本スクールでは、第7回の高野山会議にて企画した5件の『共同研究』について進捗状況の確認、今後の展開を議論することを目的とし、若手スクール参加者を5班にグループ分けして行いました。若手共同研究企画のテーマは次の通りです。

- A) フッ化物をベースとする新規複合アニオン化合物の合成
- B) ランタノイド種還元による新規酸水素化合物の合成
- C) 可視光水分解を目指した新規酸硫化物の合成と光触媒特性評価
- D) カチオン伝導に及ぼす混合アニオン効果の検証
- E) 複合アニオン化 POM 修飾による LDH の表面特性の制御と光触媒特性評価

15日午前は物質・材料研究機構 並木地区 WPI MANA 棟 1F オーディトリウムにて、学生や若手研究者によるポスター発表を行いました。グループ内の発表を熱心に聞き共同研究の発展につながる情報交換をする様子や、共同研究テーマに関係なく議論を深める様子が見られました。ポ

スター発表を審査し、優秀賞5名（神奈川大 D2 千葉 裕介、東工大 D1 中村 将志、東工大 D1 WU Tong、東大 D1 若杉 択人、東工大 B4 田中 真祐）、最優秀賞1名（東北大 D2 小玉 翔平）を表彰しました（敬称略）。

15日午後はつくばグランドホテルに移動し、公開シンポジウムに参加して情報収集を行い、休憩時間を利用して共同研究グループで話し合いを行いました。関連分野のシニア研究者に積極的に質問する姿も見られ、若手共同研究企画について責任を持ってやり遂げる気概が感じられました。16日15時半からグループ毎に共同研究企画の進捗報告を行いました。高野山会議から4ヶ月という短い期間、かつ、自身の研究テーマは別にあるという状況にもかかわらず、深い議論ができるような結果が発表され、今後の展開にますます期待が持てました。特に、班内・班間留学を利用した実験を学生主導で行ったという報告について、シニア研究者からの評価も高く、本領域における強固な研究ネットワークが有効に活用された成功事例であると言えます。本企画は最終年度にまとめを行う予定です。引き続き、皆さまの積極的な参画をお願いいたします。



ポスター発表の様子

(文責：A02 九州大学 稲田 幹)

ポスター賞 受賞者

■ 最優秀賞

● 小玉 翔平 (東北大・D2)

「Hf を母材とする新規複ハロゲン化物 シンチレータの材料探索と特性評価」

[受賞コメント]

この度は、第8回若手スクールにてポスター最優秀賞をいただき、大変光栄に思います。専門分野が近い方はもちろん、異なる研究分野の学生や先生方と議論することができ、普段自分では思いつかないような切り口からの助言を頂き非常に有意義な発表となりました。本発表で得られた経験を活かし、これからも研究に邁進してまいりたいと思います。今回の受賞に当たり、指導教員の黒澤俊介准教授をはじめ、日頃からご指導いただいております研究室メンバーに心から感謝申し上げます。



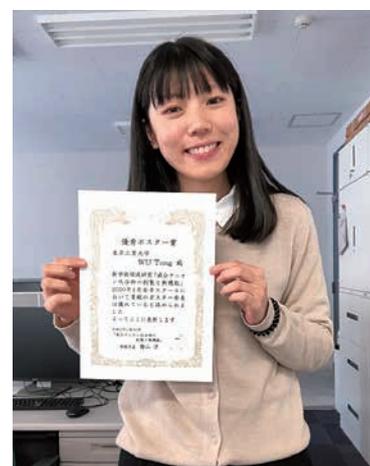
■ 優秀賞

● W. U. Tong (東京工業大学・D1)

「Preparation and photoluminescence properties of Ce^{3+} activated aluminate oxyhydride $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{H}$ 」

[受賞コメント]

I am very honored to receive the best poster award in this time mixed-anion meeting held in tsukuba. First, I would like express my sincere gratitude to my supervisor, Matsuishi sensei, who always give precious suggestions for my research. I also want to thank my lab members for their various comments on my poster. This time was my second time to join this mixed-anion meeting. During the meeting, we were able to interact with professor as well as many talented young researchers in various field and gain many interesting findings and knowledge. It is such meanfull for my further research with the aim of developing new oxyhydride materials and investgating their functionality.



■ 優秀賞

- 田中 真祐（東京工業大学・B4）
「LaOF 系アニオン伝導体の合成と結晶構造、電気伝導」

[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、大変光栄に思っております。指導教員の八島先生、助教の藤井や村上さんをはじめとする多くの方にご指導、ご協力していただいたおかげであると感じております。この場を借りて感謝申し上げます。今回の若手スクールではポスター発表や共同研究の相談などを通じて、他の研究室の方々と交流することができ、非常に多くのことを学ぶ機会となりました。この経験を生かしてこれから先も一層研究に励んでいきたいと思っております。

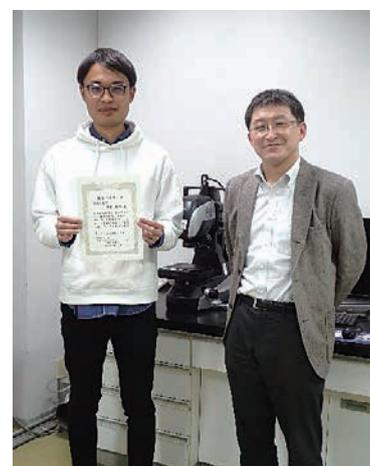


■ 優秀賞

- 千葉 裕介（神奈川大学・D2）
「高温溶融塩電解による Li-Ti 酸フッ化物の単結晶育成」

[受賞コメント]

この度は優秀ポスター賞にご選出いただき誠にありがとうございます。指導教員である本橋先生をはじめとする多くの先生方のご指導、ご協力があったからこそこの受賞であり、この場を借りて心より御礼申し上げます。私はユニークな電気化学的手法を駆使したチタン酸フッ化物の単結晶育成を研究テーマとしています。ポスター発表では、貴重な意見を頂戴するだけでなく、聴講者との議論を通じて本研究の将来展望について自信を得ることができました。今回の受賞を励みに、興味深い機能を示す新規化合物の創製を目指して今後より一層研究に精進していきたいと思っております。



■ 優秀賞

● 若杉 択人（東京大学・D1）

「CaTaO₂N エピタキシャル薄膜における結晶面方位が水分解光電極特性に与える影響」

[受賞コメント]

この度は、優秀ポスター賞をいただけたこと、大変光栄に思っております。指導教員である長谷川先生、廣瀬先生を始め、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、様々な分野の方々からご指摘やご意見を頂き、自身の研究について多様な視点から考え改める機会になりました。また本若手スクールにおいても、他研究室の方々が一箇所に集まって議論ができ、とても良い刺激になりました。これらの経験を生かし、より一層励んで行きたいと思っております。



■ 優秀賞

● 中村 将志（東京工業大学・D1）

「Pb-V 系酸ハロゲン化物の光吸収特性とバンド構造」

[受賞コメント]

この度は思いがけずこのような賞をいただくことができ、大変光栄に思います。指導教員である前田先生をはじめ、共同研究でお世話になりました多くの先生方のご指導、またご協力をいただきました学生の皆様のおかげと、心より感謝申し上げます。若手スクールでは他分野の研究をされている方々と議論を通じ交流を深めることができ、多角的視点を培う貴重な機会となりました。今回の受賞を励みとして、より一層精進する所存です。



第1回複合アニオンウェブセミナー（2020.7.7（オンライン））

昨今のコロナ禍のために、従来通りの会合が開催できないことをうけ、2020年7月7日に陰山領域代表と班長が中心となり、オンラインでの公開セミナーを開催しました。

第1回となる今回は、A01班からシニア講演として陰山領域代表とA01計画分担の小林（名大）の2名と、若手講演としてA01計画分担鱒淵グループの宮崎涼花さん（北海道大学総合化学院・修士課程2年）による成果報告が企画されました。セミナーは、陰山領域代表よりの本領域の紹介と「複合アニオン研究の最先端：アニオンの構造・組成の制御」と題した成果報告から始まりました。陰山領域代表からは、複合アニオンの生成エネルギーに基づいた酸水素化物や酸窒化物合成に関する最新の成果の報告がなされました。つづいて、小林より「元素置換による新規酸窒化物の発見」と題し、領域開始から今までの成果について報告がありました。最後に、宮崎さんより、鱒淵グループが推進する炭酸塩とシアナミドを用いた新規複合アニオン合

成とその特性についての報告がありました。

第一回開催ということもあり、講演後の質疑では様子見をするような状態でしたが、すぐに領域の雰囲気も反映した自由闊達な質疑となりました。チャットをうまく活用することで、対面形式よりも非常に多くの質問があり、各講演者、予定持ち時間を大幅に超過することとなりました。学生からの質問も多く、若手育成の一環としても本セミナーは有効であったといえます。

開催決定から開催までの日数が少なかったため、領域外への告知は領域ウェブサイトからのみにとどめましたが、領域内外から170名近い参加がありました。たくさんのご参加、ありがとうございました。本ウェブセミナーは定期的に開催し、その予定は随時領域ウェブサイトに掲載して参ります。ウェブサイトをご確認頂き、ぜひご参加くださいますようお願い申し上げます。

第1回複合アニオンウェブセミナー プログラム

7月7日（火）17時より（所要時間1時間半～2時間） ZOOM ミーティング形式

- シニア講演 1
「複合アニオン研究の最先端：アニオンの構造・組成の制御」
陰山 洋（京都大学工学研究科）
- シニア講演 2
小林 亮（名古屋大学 未来材料・システム研究所）
「元素置換による新規酸窒化物の発見」
- 若手講演
宮崎 涼花（北海道大学総合化学院・鱒淵研究室・修士課程2年）
「新規カルボジイミド化合物の結晶構造と発光特性」

（文責：A01 名古屋大学 小林 亮）

第2回複合アニオンウェブセミナー（2020.7.21（オンライン））

第2回となる複合アニオンウェブセミナーでは、A02班から南部雄亮先生（東北大、公募研究）、桑原彰秀（ファインセラミックスセンター、計画研究）、辻雄太先生（九州大学、公募研究）の3名による成果報告が企画されました。1人目の南部先生からは、「スピントロニクス基盤物質の複合アニオン化に向けて」という題目で、複合アニオン化合物のスピントロニクス材料としての可能性についての発表が行われた。スピントロニクスの序論が紹介された後、スピントロニクス基盤物質であるフェリ磁性絶縁体 $Y_3Fe_5O_{12}$ における音響・光学マグノンモードのマグノン極性（量子化軸に対するスピンの回転方向）の観測結果に関する報告が行われました。続いて、桑原から「複合アニオン化合物における秩序構造の第一原理計算による探索」と題して、網羅的な第一原理計算の実行を通じた複合アニオン化合物における秩序構造を解き明かす取り組みについて、 $LiNi_2O_4$ における Ni^{3+}/Ni^{4+} の電荷秩序構造、酸水素化物 Ba_2ScHO_3 におけるアニオン秩序構造の解析結果の紹介を行いました。最後に、辻先生からは、第一原理計算を通じた IrO_2 表面上

でのメタンの C-H 結合の活性化エネルギーの理解と複合アニオン化による活性化エネルギーの制御に関する発表が行われました。特に分子軌道と触媒金属イオンの軌道相関による反応機構の解析は結晶中の配位子場による結合様式の理解と同様であり、個人的に興味深く拝聴させていただきました。

ウェブセミナーは第2回ということもあって、発表者も参加者もシステムにある程度慣れてきた印象がありました。画面共有中の発表者からはチャットによる質問の書き込みが見にくいというようなシステム上の問題もありましたが、司会役が質問を読み上げるなど、司会役とその補助役が発表者と聴講者の間のやり取りをうまく補助するとスムーズな質疑応答が可能だったように思われます。持ち時間内に答えきれなかった質問や、講演時間が終了した後に書き込まれた質問については、チャットの記録をテキストデータで残した上で、発表者が別途回答するという形式が取られました。非常に有効だと思います。次回以降のウェブセミナーも聴講するのが楽しみです。

第2回複合アニオンウェブセミナー プログラム

7月21日（火）17:00～19:00 ZOOM ミーティング形式

- 南部 雄亮（東北大学 A02 公募）
「スピントロニクス基盤物質の複合アニオン化に向けて」
- 桑原 彰秀（ファインセラミックスセンター A02 計画）
「複合アニオン化合物における秩序構造の第一原理計算による探索」
- 辻 雄太（九州大学 A02 公募）
「複合アニオンによる活性化エネルギー制御」

（文責：A02 ファインセラミックスセンター 桑原 彰秀）

レクチャーツアー（イタリア・オーストリア）開催報告

2020年2月9日～21日に渡って、イタリア・オーストリアにてレクチャーツアーを行なった。イタリア・サンタマルゲリータリグレで開催された2つの国際会議に参加し、その後イタリア・ジェノバのCNR-SPIN及びジェノバ大学、ピサのピサ大学及びNEST、オーストリア・ウィーンのウィーン工科大学を訪れ、それぞれ複合アニオン化合物に関する講演及び研究室見学や共同研究打ち合わせを行なった。

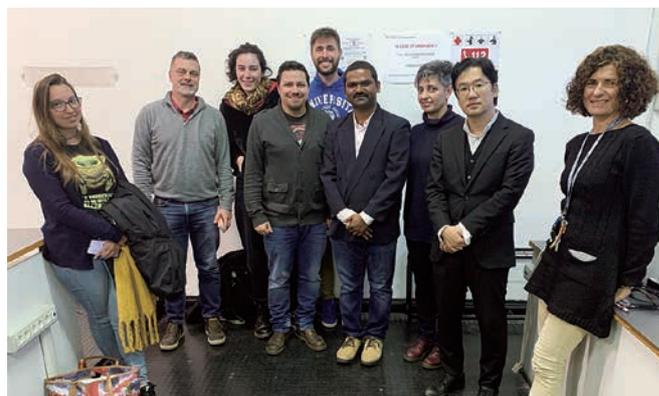
ジェノバ大学とは2015年まで国際共同研究を通じて交流を持っており、今回のレクチャーツアーを機会に7年ぶりに、関連の研究機関CNR-SPINも含めた訪問に至った。M.Putti教授の研究室では、CERNの加速器用など、実用化を念頭に置いた様々な超伝導材料研究が行われており、非常に興味深い研究を多数見学することができた。TI系銅酸化物超伝導体など、日本では研究が余り行われていない系に力を入れていたのが印象的であった。レクチャーでは主に鉄系超伝導体を中心に、複合アニオン系超伝導体の構造的特徴や特異性について講演を行なった。これらの発表を通じ、産総研で最近見出した新超伝導体に対し、イタリア側で詳細な物性評価を行うこととなった。

ピサ大学は、大学院を出たばかりの頃で光学材料の研究

を行っていた際に、単結晶育成指導のためヶ月ほど訪れたことがあったが、その後研究の中心が超伝導に移ったこともあり、しばらく交流が途絶えていた。昨年国際学会で複合アニオン化合物の招待講演を行なったところ偶然その時に関わりのあったA. Tonchelli教授が参加しており、10年ぶりに再会したことから今回の訪問に繋がった。発表では、特に層状の複合アニオン新物質に対して興味を示し、こちらで合成した物質の光学特性評価を行うことになった。先方の見立てでは、特異的な配位構造が光学特性にも影響を与えるはずとのことである。

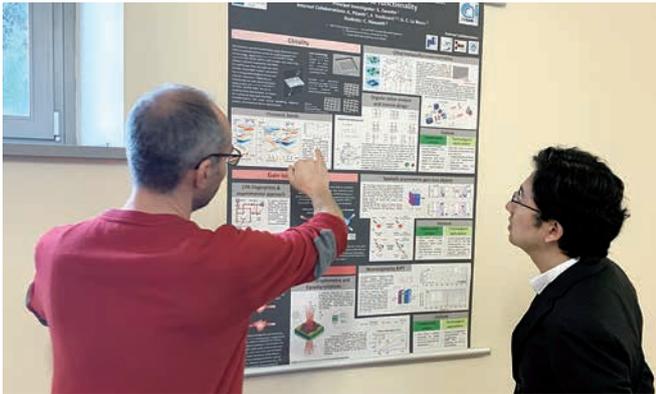
余談ではあるが、イタリア・オーストリアとも訪問時にはコロナウィルスはアジアの問題という認識で、しきりに日本の状況を心配されたが、その後二週間程度でイタリア北部を中心にヨーロッパでの感染が深刻化し、訪れた場所も次々に立ち入り禁止となってしまった。

その後オーストリア・ウィーンに移動し、ウィーン工科大学・M. Eisterer教授の研究室見学及びレクチャーを行なった。原子炉での中性子照射実験の様子など、様々な実験を見学することができた。またレクチャー後の打ち合わせでは先方が最近開発した、超伝導体の臨界電流特性の空間分布を精密に評価できる装置を用いて、産総研側の



CNR-SPINの薄膜作製実験室及びジェノバ大学講義室にて

領域ニュース

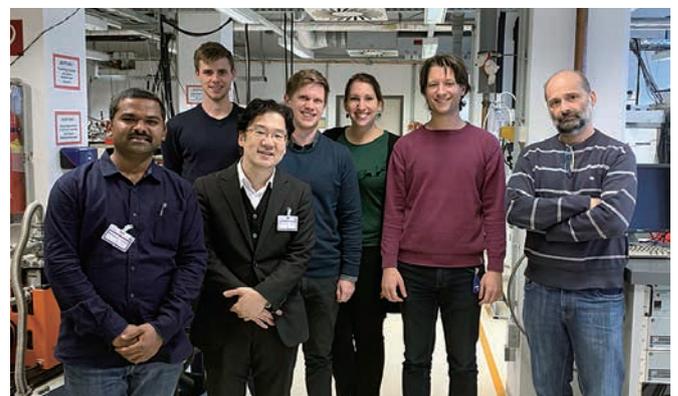


NEST見学及びピサ大学での講演

試料評価を行うこととなった。偶然ではあるが、同行した Pavan の共同研究者が同時期にウィーン工科大学を訪れており、別キャンパスにある訪問先の研究室も見学させてもらえることになった。現在評価中だと言って見せられた単結晶が、産総研グループメンバーの永崎氏が作製したものであるなど、様々な縁を感じさせた。

今回のヨーロッパ訪問で、しばらく交流が途絶えていたグループや新たな研究グループなど、多くのグループを訪

問する機会を得た。レクチャーツアーがなければ訪問を思いつきもしなかった場所も多く、新学術領域の国際活動支援の援助を得られたことは非常に幸運で深く感謝する。結果として、三箇所の訪問がそれぞれ新たな共同研究に繋がることになった。残念なことにその後のコロナ禍で、特にイタリア北部は感染の中心地となったこともありしばらく先方での研究はペンディングになってしまったが、最近になって徐々に再開しつつあり、今後の展開を楽しみにしているところである。



ウィーン工科大学の原子炉及び実験室

(文責：A01 産業技術総合研究所 荻野 拓)

国際活動支援報告－海外体験記:No.1

Rice 大学での単結晶育成実験

A01分担 京都大学陰山研究室 新井 一功

実施場所：Emilia Morosan group, Physics and Astronomy, Rice University, Texas, America

実施期間：令和2年2月3日～令和2年2月14日

私は令和2年1月13日から約2か月間、アメリカのテキサス州にあるライス大学へ滞在してまいりました。そのうち、2月3日～2月14日分を新学術領域国際活動支援の援助を受けました。訪問した Emilia グループでは、フラックス法や化学蒸気輸送法を利用した金属間化合物などの単結晶育成及び、単結晶を利用した超伝導や電荷密度波など物理的現象の研究を行っております。物理専攻に所属している研究室ということで所属するメンバーは物理の専門家です。

Emilia グループには昨年にも一度1か月間滞在しており、今回は2度目となりました。前回の訪問では単結晶育成技術の習得をメインに実験を行いました。私は陰山研で粉末試料の合成を行っており、単結晶育成の知識はほとんど皆無と断言していたほどでしたが、Emilia 先生や当時ポスドクだった Alannah 博士の熱心な御指導のおかげで単結晶技術を習得することができました。今回の訪問ではそこから一歩発展させ、育成した単結晶を利用した単結晶構造解析や、磁化率や抵抗率といった基礎物性の測定を行いました。計画していた10種の物質のうち、8つの単結晶の育成に成功

しました。物性測定は陰山研にて粉末試料での経験があったので装置の使い方は把握しており、主に単結晶の試料準備の方法を学びました。残念ながら期待したような物性は示さなかったものの、データの解釈の仕方やコメントをいただき、学ぶものがたくさんありました。

週1回のグループミーティングにも参加させていただき、ディラック電子系や強相関電子系の物理に関する研究についてお話を聞きました。また、自身の研究を紹介する機会を与えていただきました。物理屋からの物性に関する質問は非常に鋭く、勉強になりました。

今回の長期の海外滞在を通して勉強となるものが多く、また物理系の研究室に滞在したことで今後の研究活動の刺激となる滞在となりました。お忙しい中、親身になって指導・相談していただいた Emilia Morosan 先生をはじめ、同僚の Jaime, Long, Yuxiang には装置の使い方などで大変お世話になりました。また、経済的サポートしてくださった複合アニオン新学術領域にこの場を借りて御礼申し上げます。



育成した単結晶



Emilia Morosanグループ

国際活動支援報告－海外体験記:No.2

Conference and Lecture tour in Italy and Austria

A01, AIST, Sugali Pavan Kumar Naik

実施場所：イタリア University of Genoa, PISA University, オーストリア TU Wien

実施期間：2020年2月9日(日)～2月21日(金)

During 09-02-2020 to 21-02-2020, I visited Italy and Austria for attending conferences and giving lectures. I participated and presented our research works in SUPERFOX and IBS2APP conferences in Genoa, Italy. The SUPERFOX conference is devoted on various functional materials and IBS2APP conference is focused mainly on Iron-based superconductors of various forms. I am particularly interested in superconducting materials. As a part of this tour, visited several laboratories in Italy and Austria along with our group leader Dr. Hiraku Ogino to discuss and get collaboration for future research works.

Superconductivity is one of the largest successful areas of research in science history which is influenced by many other areas of science. In 2008,

a new class and high- T_c iron-based superconductor (IBS) was discovered. Their high- T_c up to 55 K and higher critical magnetic field (B_{C2}) above 100 T of IBS is advantageous features for developing next generation future practical applications. Our group reported various kinds of iron-based superconductors such as REFeAsO, FeAs-perovskite compounds, and so-called 112 compounds. Recently, a new member of IBS family AeAF₂As₄ were discovered in our group which is one of the most intensively studied compounds for practical application because of their desirable properties. Eminent researchers around the globe met in these conferences and shared the knowledge and experience on recent developments in this fields and large-scale applications and miniaturization of devices.



At the registration desk of Superfox 2020



Presenting the poster



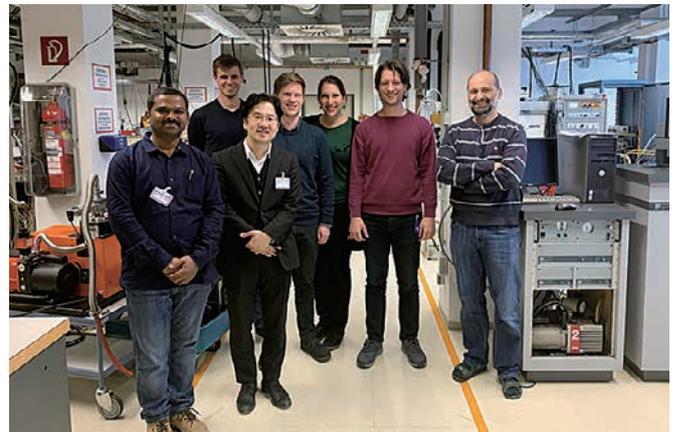
Delivering Oral presentation

Presentations are divided in several parallel sessions. Notably, Prof. Yanwei Ma, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, China, delivered key-note lecture on the Status of high-field

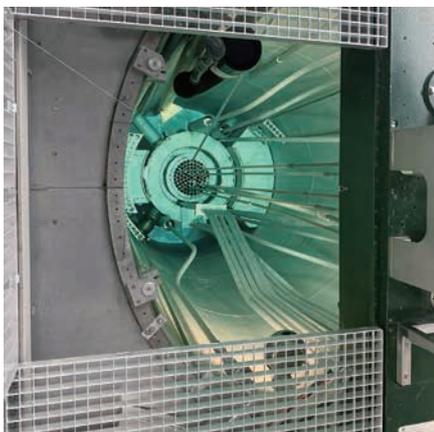
iron-based superconductors focusing on developing wires and tapes. I delivered the 1144 chemical stability with various metals, their effect on microstructure and improvements of critical current density as oral



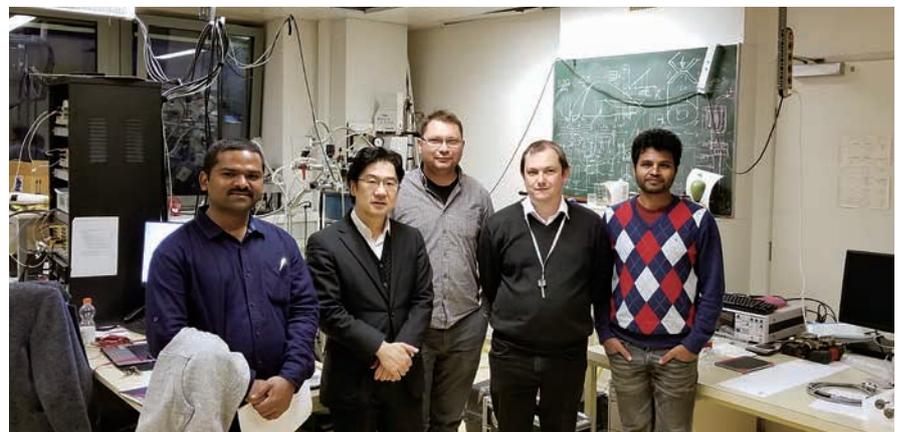
Prof. Marina Putti group in University of Genoa, and CNR-SPIN group, Italy



Prof. Michael Eisterer group in TU Wien, Austria



TRIGA Mark II research reactor, TU Wien



Prof. Neven Barišić group, Institute of Solid State Physics, TU Wien.

presentation.

After completion of the conferences, we visited CNR-SPIN, Genoa, Italy, where investigations of MgB_2 and the effect of impurities and substitutions on superconducting properties were done and first-time large scale MgB_2 wires were developed. Then we visited **Professor Marina Putti** laboratory in Department of Physics, University of Genoa. Here I delivered a talk on recent developments on the new superconductors in our laboratory. We visited **Prof. TONCELLI Alessandra**, Physics Department, PISA University on 18th Feb 2020. Prof. Alessandra is working on light-matter interaction of wide range of materials in various wavelength regions up to THz region. Our discussion led successful collaboration for future research works. Then we visited Vienna University of Technology (TU Wien), Austria of **Prof. Michael Eisterer** laboratory and delivered talk on the Iron-based superconductors. Prof. Eisterer research is mainly focused on understanding of the fundamental properties of superconducting materials and improving their physical properties by irradiation (The beam facility is shown below). We also visited the Institute of Solid-State Physics, TU Wien, of **Prof. Neven Barišić** group. It is to be mention here that we successfully made collaborative works to be carried out on Iron-based and REBCO superconductors. As a part of the collaborative work, a

set of samples have been dispatched already.

It was great pleasure meeting researchers from around the globe, friends both old and new, and I am looking forward welcoming them for visiting AIST. Also, I am very thankful for the support from TITECH, Tokyo through Mixed anion-project and excellent hospitality during my trip by the IBS2APP, Superfox conference organizers in Italy and Prof. Michael Eisterer and Dr. Pawel in Austria.

班内留学報告 No.1：荻野研－陰山研 (高純度層状イリジウム酸化物試料の合成)

東京理科大学大学院 理学研究科 物理学専攻 修士2年 倉持 建汰

所属研究室：産業技術総合研究所 荻野研究室

受入研究室：京都大学 陰山研究室

受入期間：2019年11月4日～8日

我々のグループでは、低温トポケミカル反応や高圧合成法を用いた層状複合アニオン化合物の開発および機能開拓に取り組んでいます。特に、層状イリジウム酸化物への低温トポケミカル反応による新物質の探索を行っており、複数の新規層状イリジウム酸フッ化物の合成に成功しました。これらの新物質の価数や局所構造を調べるために XAFS 測定を試みたいと考えておりましたが、母物質のイリジウム酸化物由来の不純物のせいで十分なクオリティの試料が得られていませんでした。また、当グループの設備では合成時に印加できる圧力に限界があり、そのために単一相試料の合成が難しいという問題がありました。そこで、単一相試料を合成するために当研究室よりも高い圧力を印加できる装置を所有している京都大学陰山研究室に班内留学しました。

陰山研究室では、不活性ガスが充填されたグローブボックスおよびキュービックアンビル型高圧合成装置を用いて試料の合成を行いました。予め混合した原料を持参し、グローブボックス内でペレット状に加工した後、試料セル内に設置し、高圧合成装置によって焼成しました。その結果、7 GPa という高圧力を印加することで、ほぼ単一相の試料が生成しました。また、この試料をトポケミカル反応の母物質として用いることで、高品質の新物質相の合成に成功し、XAFS 測定を実施することができました。

本留学を通して、多くの有意義な経験をさせて頂きました。普段、産総研で研究している自分にとっては、学生が主体的かつ精力的に研究している陰山研究室の活気のある空気はとても新鮮に感じました。また、高圧合成について

も知見を深めることができました。留学を快く受け入れてくださった陰山先生をはじめとした陰山研究室の方々にご場を借りて深く感謝申し上げます。特に実験装置の使い方や実験のスケジュールなどをサポートしてくれた生方宏樹さんには大変お世話になりました。誠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。



高圧合成装置（陰プレス）と倉持

班内留学報告 No.2 : 荻野研一前園・本郷研

(マテリアルズインフォマティクスを用いた新規層状複合アニオン化合物の合成可否判断)

産業技術総合研究所 PD 岩佐 祐希

所属研究室 : 産業技術総合研究所 岩佐祐希

受入研究室 : 北陸先端大 前園・本郷研究室

受入期間 : 2019年11月13日~15日

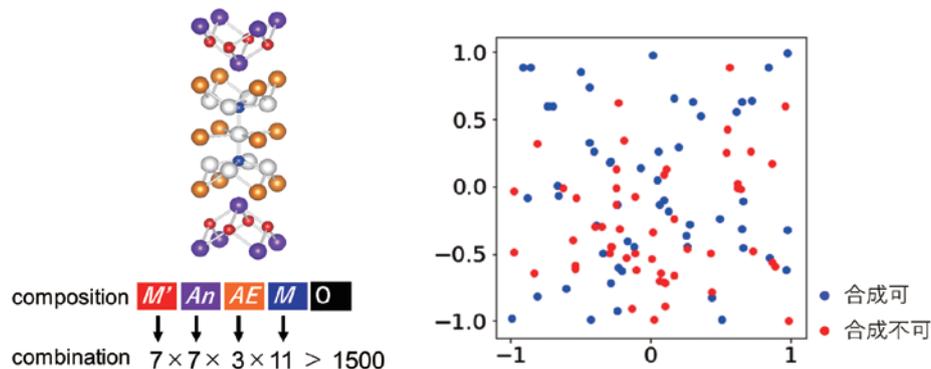
我々のグループでは層状ペロブスカイトに由来する複合アニオン化合物の新物質探索を行っている。例えば、逆蛍石層とペロブスカイト層とが交互に積層した (Mn'_2An_2) ($AE_3M_2O_5$) という化合物は 5 元系であり、それぞれの元素置換することで、異なる組み合わせの物質を合成することが可能である。構成元素を選択することにより、超伝導、半導体励起子発光、熱電など様々な機能性を持つ層状化合物を合成してきた。これらの 5 元系物質では、元素の組み合わせ数だけでも 1000 通り以上の組み合わせがあり、我々はこれまでの網羅的な合成実験による探索の結果、未発表のものを合わせると数百種類以上の組み合わせで目的物質の合成が可能であることを確認している。しかし、これらのすべての組み合わせに対して実験を行うことは現実的とは言えない。

そこで、マテリアルズインフォマティクスを取り入れて、物質の合成可能な組み合わせの予測や、それを支配している要因の探索に取り組んでいる。これまでに前園・本郷研

のサポートによって DFT 計算により求められた生成エネルギーを用いて、個別の系の合成可否判断を行ってきた。これらの結果が蓄積されてきたことから、機械学習による合成可否判断予測を試みた。

11/13-15 にかけて、北陸先端大を訪問し、機械学習の開発環境の立ち上げを行った。学習の方式としてはオートエンコーダを用いて二値分類を行う手法を試みた。データの前準備、学習モデル、テストデータの検証の手法を含め、基本的な作業方法を一から教えていただき、一通りの動作を行うことができるようになった。テストとして用いたデータではうまく分類することはできなかったが、今後、学習に用いるパラメータや学習モデルを検討していくことにより適切な条件を見つけ出すことを目標としている。

滞在中、一から丁寧に指導していただきました本郷先生、Genki Prayogo さんをはじめ、前園・本郷グループの皆様、そして、国内留学の機会と旅費のサポートをいただきました複合アニオンプロジェクトに感謝いたします。



班内留学報告 No.3 : 内本研ー辻本研 (高温高圧により酸フッ化物の合成)

京都大学大学院 人間・環境学研究科 物質相関論講座 博士後期1年 王 彦昌

所属研究室：京都大学 人間・環境学研究科 内本研究室

受入研究室：物質・材料研究機構 NIMS 辻本研究室

受入期間：2019年11月5日～26日

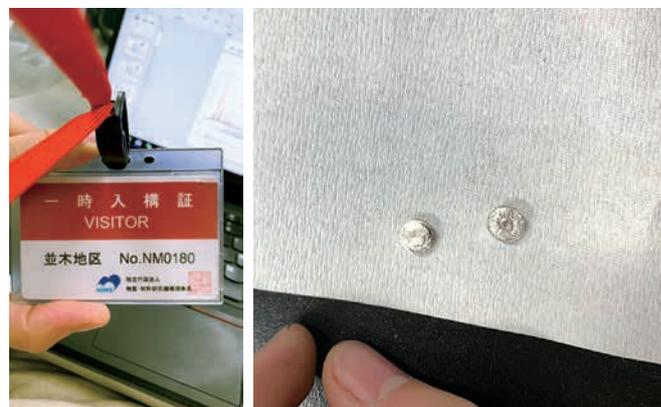
電気化学蓄電デバイスである二次電池は小型化や用途の多様化が求められ、現在普及しているリチウムイオン二次電池の性能を超える高エネルギー密度の革新電池の開発が必要になります。フッ化物イオン電池は従来のカチオン駆動型電池とは異なり、一価のアニオンであるフッ化物イオンをキャリアとした多電子反応を利用することによって高エネルギー密度化が達成可能な革新電池です。しかしながら充放電速度に影響を及ぼすレート特性はまだ十分ではありません。「複合アニオン」の会議で報告された酸フッ化物 $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ は層状ペロブスカイト酸化物のアピカルサイトの酸素サイトの半分をフッ素に置換することにより、キャリアであるフッ化物イオンとの静電ポテンシャルを弱くすることが可能です。また、ペロブスカイト層中の Mn の周辺電子構造を変えることで、充放電に伴う相転移も制御できます。この魅力的な複合アニオン化合物をフッ化物イオン電池に応用するために、「複合アニオン」の国内留学支援の制度を活用して物質・材料研究機構 辻本先生の研究室を訪問し、高温高圧合成の実験方法を習得しました。

過去に無機化学の授業を受けたことはありましたが、高温高圧合成に関する知識は全く無かったので、辻本先生にはサンプルの前処理と高温高圧合成に用いる白金カプセルの作製方法を一から丁寧に教えて頂きました。最後に 6GPa、1650℃ の条件で自分の手で $\text{Sr}_2\text{MnO}_3\text{F}$ を合成することが出来ました。高圧合成装置は一週間に3回くらい予約することが可能で、三週間の滞在中に得られた成果はその後の電気化学特性測定と構造解析にとって大きなサポー

トになりました。また、これまで使ったことがない真空雰囲気合成という方法も試してみまして、Ar 或いは N_2 雰囲気では得られない高結晶性のペロブスカイトも合成することが出来ました。

今回の留学は、私が日本に来てから最も貴重な経験の一つになりました。世界でもトップクラスの研究者と毎日対面でコミュニケーションできるのは大変勉強になりました。辻本先生の研究室に滞在する前まではコミュニケーションできるか心配でしたが、初日にその心配は全く無くなりました。毎回実験の待ち時間に、辻本先生から出してもらった元素の電子構造などのクイズも面白くてためになりました。

お忙しい中、この機会にご指導して頂いた辻本先生にお礼を申し上げます。また、この貴重な機会をくださった「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。



NIMSで使う一時入構証と高温高圧合成後の白金カプセル
(中身はサンプル)

アウトリーチ活動報告（抜粋、2019.8～2020.1）

2019-8-9	京都大学オープンキャンパス2019	野田泰斗 (A02 計画研究) が“体験してみよう NMR!” と題して高校生相手に固体高分解能 NMR の体験実習を行いました。京都大学オープンキャンパス 2019 にて北川俊作氏 (A02 公募研究) および大学院生が、模擬実験を行ないました (高校生 10 名参加 ×4 回)。
2019-8-26	2019年度 高大連携「サイエンス体験プログラム」	2019 年度 高大連携「サイエンス体験プログラム」にて山方啓氏 (A02 公募研究) が、「実験講座 光触媒でエネルギー問題に挑む！」の題目で講師を務めた。(愛知県向陽高校より 10 名参加)
2019-8-27	あいちSTEM能力育成事業「知の探究講座」	あいち STEM 能力育成事業「知の探究講座」にて山方啓氏 (A02 公募研究) が、「光触媒を利用した化学反応」の題目で講師を務めた。(愛知県旭丘高校、瑞陵高校より 10 名参加)
2019-10-20	吉林大学 (中国) での講演会	中国の吉林大学にて、今中信人氏 (A03 公募研究) が、“Rare Earth Oxides, and the Oxides Unique Character - Application for Environmental Catalysts -”, “Nitrogen Monoxide Direct Decomposition on the Catalysts Based on C-type Cubic Rare Earth Oxides” という演題のレクチャーを行いました。
2019-11-16	京都大学体験型学習講座 ELCAS	野田泰斗 (A02 計画研究) が“巨大磁場中の核スピンを操ってみよう” と題して高校生相手にこたい高分解能 NMR の実験と数値計算の体験学習を行いました。
2019-12-7	第4回大阪大学豊中地区研究交流会	越智正之氏 (A03 公募研究) が、第 4 回大阪大学豊中地区研究交流会にて、大阪大学の他部局の研究者や、学外の企業や自治体、市民の方に対して、“第一原理計算を用いた機能性物質の理論探索” という題目で、ポスターによる研究発表を行いました。(約 100 名参加)
2019-12-25	2019年度兵庫県立豊岡高等学校「東大研修」	兵庫県立豊岡高等学校の学生 (8 名) が、長谷川哲也氏 (A03 計画研究) の研究室を訪問、見学。共同実施者: 近松彰 (東京大学・助教) (A03 計画研究 連携)
2020-1-29	DEPARTMENT OF OPTICAL SPECTROSCOPY SEMINAR	上田純平 (A03 計画研究 連携) が INSTITUTE OF LOW TEMPERATURE AND STRUCTURE RESEARCH において “Understanding 5d energy shifting, thermal quenching and persistent luminescence in Ce ³⁺ -doped garnet phosphors” について講演
2020-1-30	シンガポール国立大学、ラ・トローブ大学ナノテク専攻学部学生研究室見学	シンガポール国立大とラ・トローブ大のナノテク専攻学部学生が長谷川哲也氏 (A03 計画) の研究室を訪問、見学。共同実施者: 近松彰 (東京大学・助教) (A03 計画研究 連携)、片山司 (東京大学・特任助教) (A03 計画研究 連携)
2020-2-19	帝塚山高校 出前講義	帝塚山高校 (奈良県) にて、堀越亮氏 (A02 公募研究) が、“最先端のトピックス「ミックス・セラミックス」” というタイトルの出前講義を実施した。高校 2 年生 (理系大学進学希望者 19 名) に、無機化学の面白さを紹介し、複合アニオン化合物の合成と構造、物性を解説した。

発表論文リスト (2020.1 ~ 2020.6 報告分)

1. Fumitaka Takeiri; Takeshi Yajima; Saburo Hosokawa; Yoshitaka Matsushita; Hiroshi Kageyama, Topochemical anion insertion into one-dimensional Bi channels in Bi_2PdO_4 , *J. Solid State Chem.*, **286**, 121273-121273, 2020, DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121273.
2. M. Namba, H. Takatsu, W. Yoshimune, A. Daniel, S. Itoh, T. Terashima, and H. Kageyama, A Partial Anion Disorder in SrVO_2H Induced by Biaxial Tensile Strain, *Inorganics*, **8**, 26, 2020, DOI: 10.3390/inorganics8040026.
3. K. Kuramochi, T. Shimano, T. Nishio, H. Okabe, A. Koda, K. Horigane, J. Akimitsu, and H. Ogino, Synthesis and physical properties of the new iridium oxyfluoride $\text{Sr}_2\text{Ir}(\text{O},\text{F})_{6-\delta}$ using a topochemical reaction method, *Phys. Rev. Mater.*, **4**, 13403, 2020, DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.013403.
4. Y. Inaguma, K. Sugimoto, K. Ueda, Synthesis of the perovskite-type oxyfluoride AgTiO_2F : an approach adopting the HSAB principle, *Dalton T.*, **49**, 6957-6963, 2020, DOI: 10.1039/d0dt01518k.
5. Z. Gu, Y. Asakura and S. Yin, High yield post-thermal treatment of bulk graphitic carbon nitride with tunable band structure for enhanced deNOx photocatalysis, *Nanotechnology*, **31**, 114001, 2020, DOI: 10.1088/1361-6528/ab59f6.
6. Z. H. Zhao, X. Zhang, Y. Lei, P. Yang, J. Fan, B. Zhang S. Yin, Exceptional photocatalytic activity for Ag,Cr- SrTiO_3 activated by H_2O_2 for removal of organic pollutants, *Mater. Res. Express*, **7**, 15034, 2020, DOI: 10.1088/2053-1591/ab6246.
7. A. Riapanitra, Y. Asakura and S. Yin, One-step hydrothermal synthesis and thermochromic properties of chlorine-doped $\text{VO}_2(\text{M})$ for smart window application, *Funct. Mater. Lett.*, **13**, 1951008, 2020, DOI: 10.1142/S1793604719510081.
8. Y. Asakura, A. Miyake, M. Otomo and S. Yin, Improvement of O_2 storage/release rate in YMnO_3 nanoparticles synthesized by polymerization-complex method, *Dalton T.*, **49**, 966-971, 2020, DOI: 10.1142/S1793604719510081.
9. J.-M. Fan, Y.-Y. Lei, Z.-Y. Gu, B. Zhang, S. Yin, Z.-H. Zhao, Fabrication of N and F Modified La- TiO_2 Nanoparticles and Their Enhanced Photocatalytic Response to Visible Light, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **20**, 779-788, 2020, DOI:10.1166/jnn.2020.16906.
10. C. Noda, Y. Asakura, K. Shiraki, A. Yamagata, and S. Yin, Synthesis of Three-component $\text{C}_3\text{N}_4/\text{rGO}/\text{C-TiO}_2$ Photocatalyst with Enhanced Visible-light Responsive Photocatalytic deNOx Activity, *Chem.Eng. J.*, **390**, 124616, 2020, DOI: 10.1016/j.cej.2020.124616.
11. A. Hermawan, Y. Asakura, M. Inada and S. Yin, A facile method for preparation of uniformly decorated-spherical SnO_2 by CuO nanoparticles for highly responsive toluene detection at high temperature, *J. Mater. Sci. Technol.*, **51**, 119-129, 2020 DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146213.
12. X. Zhang, Z. Zhao, P. Yanga, W. Liu, J. Fan, B. Zhang, S. Yin, $\text{MoS}_2@\text{C}$ nanosphere as near infrared / pH dual response platform for chemical photothermal combination treatment, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **192**, 111054, 2020, DOI: 10.1016/j.colsurfb.2020.111054.
13. J. Wang, Y. Asakura and S. Yin, Synthesis of zinc germanium oxynitride nanotube as a visible-light driven photocatalyst for NOx decomposition through ordered morphological transformation from Zn_2GeO_4 nanorod obtained by hydrothermal reaction, *J. Hazard. Mater.*, **396**, 122709, 2020, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122709

14. Z. Gu, B. Zhang, Y. Asakura, S. Tsukuda, H. Kato, M. Kakihana, and S. Yin, Alkali-assisted hydrothermal preparation of g-C₃N₄/rGO nanocomposites with highly enhanced photocatalytic NO_x removal activity, *Appl. Surf. Sci.*, **521**, 146213, 2020, DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146213.
15. A. Hosono, M. Inoguchi, Y. Masubuchi, K. Murayama, M. Iha, M. Higuchi, S. Kikkawa, Spark plasma sintering of dielectric BaTaO₂N close to the melting point of the BaCN₂ additive, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**, 2317-2322, 2020, DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.008.
16. Q. Yang, Y. Masubuchi, M. Higuchi, Synthesis of perovskite-type oxynitrides SrNb(O,N)₃ and CaTa(O,N)₃ using carbon nitride, *Ceram. Int.*, **46**, 13941-13944, 2020, DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.02.191
17. A. Hosono, Y. Masubuchi, K. Koyama, M. Higuchi, S. Kikkawa, Formation and morphological change of BaTaO₂N perovskite from BaCN₂/Ta₂O₅ mixture, *J. Alloys and Compounds*, **826**, 155459, 2020, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155459.
18. T. Oshima, T. Ichibha, K. Oqmhula, K. Hibino, S. Yamashita, K. Fuji, Y. Miseki, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, K. Sayama, M. Yashima, K. Kimoto, H. Kato, M. Kakihana, H. Kageyama, K. Maeda, Two-Dimensional Perovskite Oxynitride K₂LaTa₂O₆N as a Water Tolerant Photocatalyst for H₂ Evolution under visible light, *Angew. Chem.*, **132**, 9823-9830, 2020, DOI: 10.1002/ange.202002534.
19. K. Nakano, R. Maezono, and S. Sorella, Speeding up the ab initio diffusion Monte Carlo by a smart lattice regularization, *Phys. Rev. B*, **101**, 155106, 2020, DOI: 10.1103/PhysRevB.101.155106
20. A. T. Hanindriyo, S. Sridar, K. C. Hari Kumar, K. Hongo, R. Maezono, Ab initio thermodynamic properties of certain compounds in Nd-Fe-B system, *Comp. Mater. Sci.*, **180**, 109696, 2020, DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109696.
21. T. Toma, R. Maezono, K. Hongo, Electrochemical Properties and Crystal Structure of Li⁺ / H⁺ Cation-Exchanged LiNiO₂, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 4078-4087, 2020, DOI: 10.1021/acsaem.0c00602.
22. R. Botta, P. Eiamchai, M. Horprathum, S. Limwichean, C. Chananonawathorn, V. Patthanasettakul, R. Maezono, A. Jomphoak, N. Nuntawong, 3D structured Laser engraves decorated with gold nanoparticle SERS chips for herbicide detection in environments. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **304**, 127327, 2020, DOI: 10.1016/j.snb.2019.127327.
23. F. Ahmad, M. K. Agusta, R. Maezono, H. K. Dipojono, DFT + U study of H₂O adsorption and dissociation on stoichiometric and nonstoichiometric CuO(111) surfaces, *J. Phys.: Condens. Matter*, **32**, 045001, 2020, DOI: 10.1088/1361-648X/ab4b34.
24. K. Utimula, R. Hunkao, M. Yano, H. Kimoto, K. Hongo, S. Kawaguchi, S. Suwanna, R. Maezono, Machine learning clustering technique applied to powder X-ray diffraction patterns to distinguish alloy substitutions, *Adv. Theory Simul.*, **3**, 2000039, 2020, DOI: 10.1002/adts.202000039.
25. T. Yoshida, R. Maezono, K. Hongo, Synergy of Binary Substitution for Improving Cycle Performance in LiNiO₂ Revealed by ab Initio Materials Informatics, *ACS Omega*, **5**, 13403-13408, 2020, DOI: 10.1021/acsomega.0c01649.
26. K. Nakano, C. Attacalite, M. Barborini, L. Capriotti, M. Casula, E. Coccia, M. Dagrada, C. Genovese, Y. Luo, G. Mazzola, A. Zen, S. Sorella, TurboRVB: a many-body toolkit for ab initio electronic simulations by quantum Monte Carlo, *J. Chem. Phys.*, **152**, 204121, 2020, DOI: 10.1063/5.0005037.

27. T. Matsumoto, M. Saito, S. Ishikawa, K. Fujii, M. Yashima, W. Ueda, T. Motohashi, High Catalytic Activity of Crystalline Lithium Calcium Silicate for Oxidative Coupling of Methane Originated from Crystallographic Joint Effects of Multiple Cations, *ChemCatChem*, **12**, 1968-1972, 2020 DOI: 10.1002/cctc.201902241
28. Y. Kinoshita, Y. Shimoyama, Y. Masui, Y. Kawahara, K. Arai, T. Motohashi, Y. Noda, and S. Uchida, Amorphous High Surface Area Aluminum Hydroxide-Bicarbonates for Highly-Efficient Methyl Orange Removal from Water, *Langmuir*, **36**, 6277-6285, 2020, DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00021.
29. T. Motohashi, Y. Kawahara, K. Arai, K. Suzuki, and M. Saito, "TG-GC" as thermogravimetric and quantitative reacted-gas analyses, *Rigaku Journal*, **36**, 01-05, 2020.
30. 松本知大, 本橋輝樹, 元素の複合効果を駆使した金属酸化物触媒のメタン酸化カップリング反応活性 ペトロテック, 石油学会情報誌, **43**, 530-534, 2020.
31. J. Chen, H. Yan, A. Kuwabara, M. D. Smith, Y. Iwasa, H. Ogino, Y. Matsushita, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, H.-C. zur Loye, Flux Crystal Growth, Crystal Structure, and Optical Properties of New Germanate Garnet $\text{Ce}_2\text{CaMg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, *Front. Chem.*, **8**, 91, 2020, DOI: 10.3389/fchem.2020.00091.
32. H. Yan, A. Kuwabara, M. D. Smith, K. Yamaura, Y. Tsujimoto, and H.-C. zur Loye, Flux Crystal Growth, Structure, and Optical Properties of the New Germanate Oxysulfide $\text{La}_4(\text{GeS}_2\text{O}_2)_3$, *Cryst. Growth and Des.*, **20**, 4054-4061, 2020, DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00332.
33. M. Nagao, A. Miura, D. Urushihara, Y. Maruyama, Y. Goto, Y. Mizuguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Wang, S. Watauchi, T. Asaka, Y. Takano, K. Tadanaga, I. Tanaka, Flux Growth and Superconducting Properties of (Ce,Pr) OBiS_2 , Single Crystals, *Front. Chem.*, **8**, 44, 2020, DOI:10.3389/fchem.2020.00044.
34. G. Hasegawa, T. Yano, H. Akamatsu, K. Hayashi, K. Nakanishi, Variation of meso- and macroporous morphologies in resorcinol-formaldehyde (RF) gels tailored via a sol-gel process combined with soft-templating and phase separation, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **95**, 801-812, 2020, DOI: 10.1007/s10971-020-05236-9.
35. T. Matsumoto, M. Saito, S. Ishikawa, K. Fujii, M. Yashima, W. Ueda, T. Motohashi, Crystalline $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ as a highly active catalyst for oxidative coupling of methane, *ChemCatChem*, **12**, 1968-1972, 2020, DOI: 10.1002/cctc.201902241
36. W. Zhang, K. Fujii, E. Niwa, M. Hagihala, T. Kamiyama, M. Yashima, Oxide-Ion Conduction in the Dion-Jacobson Phase $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_{0.10-0.5}$, *Nat. Commun.*, **11**, 1224, 2020, DOI: 10.1038/s41467-020-15043-z.
37. H. Yaguchi, K. Fujii, M. Yashima, New Structure Family of Oxide-ion Conductors Based on BaGdInO_4 , *J. Mater. Chem. A*, **8**, 8638-8647, 2020, DOI: 10.1039/C9TA13704A.
38. K. Miyazawa, T. Nagai, K. Kimoto, M. Yoshitake, Y. Tanaka, HRTEM-EELS cross-sectional structural analyses of glassy carbon substrate irradiated by platinum ions using a coaxial arc plasma gun, *Surf. Interface Anal.*, **52**, 23-33, 2020, DOI: 10.1002/sia.6716.
39. K. Miyazawa, T. Nagai, K. Kimoto, M. Yoshitake, Y. Tanaka, HRTEM-EELS cross-sectional characterization of HOPG substrate with platinum nanoparticles deposited using a coaxial arc plasma gun, *Diam. Relat. Mater.*, **101**, 107623, 2020, DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107623.
40. M. Suzuki, H. Nagao, Y. Harada, H. Shinotsuka, K. Watanabe, A. Sasaki, K. Kimoto, H. Yoshikawa, Raw-to-repository characterization data conversion for repeatable replicable, and reproducible measurements, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **38**, 23204, 2020, DOI: 10.1116/1.5128408.

41. Y. Hattori, Y. Tokumoto, K. Kimoto, K. Edagawa, Evidences of inner Se ordering in topological insulator Pb-Bi₂Te₄-PbBi₂Se₄-PbSe₄ solid solutions, *Sci. Rep.*, **10**, 7957, 2020, DOI: 10.1038/s41598-020-64742-6.
42. M. Akatsuka, Y. Kawaguchi, R. Itoh, A. Ozawa, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida Preparation of a high active Ga₂O₃ photocatalyst for CO₂ reduction with water, *Appl. Cat. B*, **262**, 118247, 2020, DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118247.
43. T. Yoshida, Y. Misu, M. Yamamoto, J. Kumagai, S. Ogawa, Shinya Yagi, Effects of the amount of Au nanoparticles on the visible light response of TiO₂ photocatalysts, *Catal. Today*, **352**, 34-38, 2020, DOI: 10.1016/j.cattod.2019.12.035.
44. W. Hashimoto, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, Optimization of Work Function via Bayesian Machine Learning Combined with First-Principles Calculation, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 9958-9970, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c01106.
45. J. Lim, H. Kim, J. Park, G.-H. Moon, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, J. Lee, W. Choi, How g-C₃N₄ Works and Is Different from TiO₂ as Environmental Photocatalyst: Mechanistic View, *Environ. Sci. Technol.*, **54**, 497-506, 2020, DOI: 10.1021/acs.est.9b05044.
46. A. Yamakata, C. S. K. Ranasinghe, N. Hayashi, K. Kato, J. J. M. Vequizo, Identification of Individual Electron- and Hole-Transfer Kinetics at CoO_x/BiVO₄/SnO₂ Double Heterojunctions, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 1207-1214, 2020, DOI:10.1021/acsaem.9b02262.
47. 山方啓, J. J. M. Vequizo, 時間分解分光測定による粉末欠陥への光励起キャリアー捕捉過程と光触媒活性に及ぼす影響, *触媒*, **62**, 22-28, 2020.
48. K. Shibata, K. Kato, C. Tsounis, T. Kanazawa, D. Lu, S. Nozawa, A. Yamakata, O. Ishitani, K. Maeda, Synthesis of Copolymerized Carbon Nitride Nanosheets from Urea and 2 - Aminobenzonitrile for Enhanced Visible Light CO₂ Reduction with a Ruthenium(II) Complex Catalyst, *Solar RRL*, **4**, 1900461, 2020, DOI: 10.1002/solr.201900461.
49. K. Maeda, N. Hirayama, H. Nakata, H. Wakayama, K. Oka, Oxyfluoride Pb₂Ti₄O₉F₂ as a Stable Anode Material for Photoelectrochemical Water Oxidation, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 1844-1850, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b09969.
50. M. Nakamura, K. Oqmhula, K. Utimula, M. Eguchi, K. Oka, K. Hongo, R. Maezono, K. Maeda, Light Absorption Properties and Electronic Band Structures of Lead-Vanadium Oxyhalide Apatites Pb₅(VO₄)₃X (X = F, Cl, Br, I), *Chem. Asian J.*, **15**, 540-545, 2020, DOI: 10.1002/asia.201901692.
51. H. Tanaka, T. Uchiyama, N. Kawakami, M. Okazaki, Y. Uchimoto, K. Maeda, Water Oxidation through Interfacial Electron Transfer by Visible Light Using Cobalt-Modified Rutile Titania Thin-Film Photoanode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 9219-9225, 2020, DOI: 10.1021/acsami.9b20793.
52. A. Miura, H. Ito, C. J. Bartel, W. Sun, N. C. Rosero-Navarro, K. Tadanaga, H. Nakata, K. Maeda, G. Ceder, Selective metathesis synthesis of MgCr₂S₄ by control of thermodynamic driving forces, *Mater. Horiz.*, **7**, 1310-1316, 2020, DOI: 10.1039/C9MH01999E.
53. B. Ma, G. Chen, C. Fave, L. Chen, R. Kuriki, K. Maeda, O. Ishitani, T.-C. Lau, J. Bonin, M. Robert, Efficient Visible-Light Driven CO₂ Reduction by a Cobalt Molecular Catalyst Covalently Linked to Mesoporous Carbon Nitride, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 6188-6195, 2020, DOI: 10.1021/jacs.9b13930.
54. H. Wakayama, K. Kato, K. Kashihara, T. Uchiyama, A. Miyoshi, H. Nakata, D. Lu, K. Oka, A. Yamakata, Y. Uchimoto, K. Maeda, Activation of a Pt-loaded Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} photocatalyst by alkaline chloride treatment for improved H₂ evolution under visible light, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 9099-9108, 2020, DOI: 10.1039/D0TA02883E.

55. T. Kanazawa, K. Kato, R. Yamaguchi, T. Uchiyama, D. Lu, S. Nozawa, A. Yamakata, Y. Uchimoto, K. Maeda, Cobalt Aluminate Spinel as a Cocatalyst for Photocatalytic Oxidation of Water: Significant Hole-Trapping Effect, *ACS Catal.*, **10**, 4960-4966, 2020, DOI: 10.1021/acscatal.0c00944.
56. A. Watanabe, K. Yamamoto, T. Uchiyama, T. Matsunaga, A. Hayashi, K. Maeda, H. Kageyama, Y. Uchimoto, Capacity Improvement by Nitrogen-doping to Lithium Rich Cathode Materials with Stabilization Effect of Oxide Ions Redox, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 4162-4167, 2020, DOI: 10.1021/acsaem.0c00564.
57. M. Okazaki, Y. Suganami, N. Hirayama, H. Nakata, T. Oshikiri, T. Yokoi, H. Misawa, K. Maeda, Site-Selective Deposition of a Cobalt Cocatalyst onto a Plasmonic Au/TiO₂ Photoanode for Improved Water Oxidation, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 5142-5146, 2020, DOI: 10.1021/acsaem.0c00857.
58. H.-D. Yanga, J.-H. Huang, K. Shibata, D. Lu, K. Maeda, C. Hu, Boosting photocatalytic H₂O₂ production by coupling of sulfuric acid and 5-sulfosalicylic acid incorporated polyaniline with g-C₃N₄, *Sustainable Energy Fuels*, **4**, 4186-4195, 2020, DOI: 10.1039/D0SE00337A.
59. Y. Masubuchi, S. Nishitani, S. Miyazaki, H. Hua, J. Ueda, M. Higuchi, S. Tanabe, Large red-shift of luminescence from BaCN₂:Eu²⁺ red phosphor under high pressure, *Appl. Phys. Express*, **13**, 042009, 2020, DOI: 10.35848/1882-0786/ab8055.
60. M. Back, E. Casagrande, C. A. Brondin, E. Ambrosi, D. Cristofori, J. Ueda, S. Tanabe, E. Trave, P. Riello, Lanthanide-Doped Bi₂SiO₅@SiO₂ Core-Shell Upconverting Nanoparticles for Stable Ratiometric Optical Thermometry, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3** 2594-2604, 2020, DOI: 10.1021/acsnm.0c00003.
61. M. Back, J. Ueda, J. Xu, K. Asami, M. G. Brik, S. Tanabe, Effective Ratiometric Luminescent Thermal Sensor by Cr³⁺ - Doped Mullite Bi₂Al₄O₉ with Robust and Reliable Performances, *Adv. Opt. Mater.*, **8**, 2000124, 2020, DOI: 10.1002/adom.202000124.
62. J. Ueda, T. Wylezich, N. Kunkel, S. Tanabe, Red Luminescent Eu²⁺ in K₂MgH₄ and Comparison with KMgH₃, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 5124-5130, 2020, DOI: 10.1039/C9TC06459A.
63. H. Ji, X. Hou, M. Molokeev, J. Ueda, S. Tanabe, M. Brik, Z. Zhang, Y. Wang, D. Chen, Ultrabroadband Red Luminescence of Mn⁴⁺ in Spinel Peaking at 651 nm, *Dalton T.*, **49**, 5711-5721, 2020, DOI:10.1039/D0DT00931H.
64. C. A. Juillerat, Y. Tsujimoto, A. Chikamatsu, Y. Masubuchi, T. Hasegawa, K. Yamaura, Fluorination and reduction of CaCrO₃ by topochemical methods, *Dalton T.*, **49**, 1997-2003, 2020, DOI: 10.1039/C9DT04321G.
65. A. Chikamatsu, T. Maruyama, T. Katayama, Y. Su, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Hasegawa, Electronic properties of perovskite strontium chromium oxyfluoride epitaxial thin films fabricated via low-temperature topotactic reaction, *Phys. Rev. Mater.*, **4**, 025004, 2020, 10.1103/PhysRevMaterials.4.025004.
66. G. Guélou, F. Failamani, P. Sauerschnig, J. Waybright, K. Suzuta and T. Mori, Role of excess tellurium on the electrical and thermal properties in Te-doped paracostibite, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 1811-1818, 2020, DOI: 10.1039/c9tc04840e.
67. S. Gabani, K. Flachbart, K. Siemensmeyer, and T. Mori, Magnetism and superconductivity of rare earth borides, *J. Alloy. Compd.*, **821**, 153201, 2020, DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153201.

68. H.-W. Son, Q. Guo, Y. Suzuki, B.-N. Kim, T. Mori, Thermoelectric properties of MgTi₂O₅/TiN conductive composites prepared via reactive spark plasma sintering for high temperature functional applications, *Scripta Mater.*, **178**, 44-50, 2020, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.11.008.
69. P. Sauerschnig, J. L. Watts, J. B. Vaney, P. C. Talbot, J. A. Alarco, I. D. R. Mackinnon, T. Mori, Thermoelectric properties of phase pure boron carbide prepared by a solution-based method, *Adv. Appl. Ceram.*, **119**, 97-106, 2020, DOI: 10.1080/17436753.2019.1705017.
70. S. L. Tonquesse, V. Dorcet, L. Joanny, V. Demange, C. Prestipino, Q. Guo, D. Berthebaud, T. Mori, M. Pasturel, Mesostructure - thermoelectric properties relationships in V_xMn_{1-x}Si_{1.74} (x = 0, 0.04) Higher Manganese Silicides prepared by magnesiothermy, *J. Alloy. Compd.*, **816**, 152577, 2020, DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152577.
71. J. Shuai, Y. Sun, X. Tan, T. Mori, Manipulating the Ge vacancies and Ge precipitates through Cr doping for realizing the high performance GeTe thermoelectric, *Small*, **16**, 1906921, 2020, DOI: 10.1002/sml.201906921.
72. Q. Guo, H. Son, T. Mori, Rational Design of Spinel-Type Cu₄Mn₂Te₄/TMTe (TM = Co, Ni) Composites with Synergistically Manipulated Electrical and Thermal Transport Properties, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 2096-2102, 2020, DOI: 10.1021/acsaem.9b02135.
73. H.-W. Son, P. Sauerschnig, D. Berthebaud, T. Mori, Rapid synthesis of thermoelectric YB₂₂C₂N via spark plasma sintering with gas/solid reaction technology, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **128**, 181-185, 2020, DOI: 10.2109/jcersj.19216.
74. T. Oshima, S. Nishioka, Y. Kikuchi, S. Hirai, K. Yanagisawa, M. Eguchi, Y. Miseki, T. Yui, K. Kimoto, K. Sayama, O. Ishitani, T. E. Mallouk, K. Maeda, An artificial Z-scheme constructed from dye-sensitized metal oxide nanosheets for visible light-driven overall water splitting, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 8412-8420, 2020, DOI: 10.1021/jacs.0c02053.
75. K. Kurematsu, M. Ochi, H. Usui, and K. Kuroki, First-principles Study of LaOPbBiS₃ and Its Analogous Compounds as Thermoelectric Materials, *J. Phys. Soc. Jpn*, **89**, 024702, 2020, DOI: 10.7566/JPSJ.89.024702.
76. S. Kodama, S. Kurosawa, K. Fujii, T. Murakami, M. Yashima, J. Pejchal, R. Král, M. Nikl, A. Yamaji, M. Yoshino, S. Toyoda, H. Sato, Y. Ohashi, K. Kamada, Y. Yokota, A. Yoshikawa Single-crystal growth, structure and luminescence properties of Cs₂HfCl₃Br₃, *Opt. Mater.*, **106**, 109942, 2020, DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109942.
77. S. Kodama, S. Kurosawa, M. Ohno, Y. Morishita, H. Usami, M. Hayashi, M. Sasano, T. Azuma, H. Tanaka, V. Kochurikhin, A. Yamaji, M. Yoshino, S. Toyoda, H. Sato, Y. Ohashi, K. Kamada, Y. Yokota, A. Yoshikawa, T. Torii, Fiber-read radiation monitoring system using an optical fiber and red-emitting scintillator for ultra-high-dose conditions, *Appl. Phys. Express*, **13**, 47002, 2020, DOI: 10.35848/1882-0786/ab77f7.
78. S. Kodama, S. Kurosawa, Y. Morishita, H. Usami, T. Torii, M. Hayashi, M. Sasano, T. Azuma, H. Tanaka, V. Kochurikhin, J. Pejchal, R. Král, A. Yamaji, M. Yoshino, S. Toyoda, H. Sato, Y. Ohashi, K. Kamada, Y. Yokota, M. Nikl, A. Yoshikawa, Growth and scintillation properties of a new red-emitting scintillator Rb₂HfI₆ for the fiber-reading radiation monitor, *IEEE T. Nucl. Sci.*, **67**, 1055-1062, 2020, DOI: 10.1109/TNS.2020.2976695.
79. A. Nakada, H. Suzuki, J. Jhon M. Vequizo, M. Higashi, A. Saeki, A. Yamakata, H. Kageyama, and R. Abe, Fe/Ru Oxide as Versatile and Effective Cocatalyst for Boosting Z-Scheme Water Splitting: Suppressing Undesirable Backward Electron Transfer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 45606-45611, 2019, DOI: 10.1021/acsaami.9b14802.
80. T. Katsumata, R. Suzuki, N. Satoh, S. Suzuki, M. Nakashima, Y. Inaguma, D. Mori, A. Aimi, Y. Yoneda, Synthesis of new perovskite-type oxyfluorides, BaInO₂F and comparison of the structure among perovskite-type oxyfluorides, *J. Solid State Chem.*, **279**, 120919, 2019, DOI: 10.1016/j.jssc.2019.120919.

81. M. S. I. Sarker, T. Nakamura, S. Kameoka, Y. Hayasaka, S. Yin and S. Sato, Enhanced catalytic activity of inhomogeneous Rh based solid-solution alloy nanoparticles, *RSC Adv.*, **9**, 38882-38890, 2019, DOI: 10.1039/c9ra06167c.
82. S. Yin, Preface to the special issue: Novel functionalities of tungsten-related materials, *Tungsten*, **1**, 245-246, 2019, DOI: 10.1007/s42864-020-00035-9.
83. K. Chen, S. Yin, D. Xue, Active La–Nb–O compounds for fast lithium-ion energy storage, *Tungsten*, **1**, 287-296, 2019, DOI: 10.1007/s42864-019-00029-2.
84. A. Riapanitra, Y. Asakura and S. Yin, Improved Thermo-chromic and Photocatalytic Activities of F-VO₂/Nb-TiO₂ Multifunctional Coating Films, *Tungsten*, **1**, 306-317, 2019 DOI: 10.1007/s42864-020-00032-y.
85. R. Zhang, Q. Wang, J. Zhang, Q. Lu, W. Liu, S. Yin, W. Cao, Towards Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Hierarchical TiO₂/SnO p-n Heterojunction under Visible-light Irradiation, *Nanotechnology*, **30**, 434001, 2019 DOI: 10.1088/1361-6528/ab3383.
86. L. Jiang, K. Wang, X. Wu, G. Zhang, S. Yin, Amorphous Bimetallic Cobalt Nickel Sulfide Cocatalysts for Significantly Boosting Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance of Graphitic Carbon Nitride: Efficient Interfacial Charge Transfer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 26898-26908, 2019, DOI: 10.1021/acsami.9b07311.
87. A. Hosono, Y. Masubuchi, S. Yasui, M. Takesada, T. Endo, M. Higuchi, M. Itoh, and S. Kikkawa, Ferroelectric BaTaO₂N crystals grown in a BaCN₂ flux, *Inorg. Chem.*, **58**, 16752-16760, 2019, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b02917.
88. K. Katagiri, Structurally Coloured Coatings Prepared via the Electrophoretic Deposition of Spherical Particles, *J. Jpn. Soc. Color. Mater.*, **92**, 355-361, 2019, DOI: 10.4011/shikizai.92.355.
89. S. Hirata, M. Inada, N. Enomoto, K. Hayashi, J. Hojo, Kinetic approach for the adsorption-photodecomposition properties of mesoporous silica-titania, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, 242-248, 2019, DOI: 10.2109/jcersj2.19003.
90. Y. Uchida, G. Hasegawa, K. Shima, M. Inada, N. Enomoto, H. Akamatsu, K. Hayashi, Insights into sodium-ion transfer at Na/NASICON interface improved by uniaxial compression, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 2913-2920, 2019, DOI: 10.1021/acsaem.9b00250
91. H. Wang, G. Hasegawa, Y. Akiyama, T. Yamamoto, A. Inoishi, H. Akamatsu, M. Inada, T. Ishihara, K. Hayashi, A highly conductive Na₃V₂(PO₄)₃ ceramic sheet prepared by tape-casting method, *Electrochim. Acta*, **305**, 197-203, 2019, DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.057.
92. G. Hasegawa, K. Kawahara, K. Shima, M. Inada, N. Enomoto, K. Hayashi, Characterization of AX compound derived from Ti₂SC MAX phase, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 2312-2317, 2019, DOI: 10.1002/ejic.201900311.
93. H. Akamatsu, K. Fujita, T. Kuge, A. S. Gupta, J. M. Rondinelli, I. Tanaka, K. Tanaka, V. Gopalan, A-site cation size effect on oxygen octahedral rotations in acentric Ruddlesden-Popper alkali rare-earth titanates, *Phys. Rev. Mater.*, **3**, 065001, 2019, DOI:10.1103/PhysRevMaterials.3.065001.
94. R. Uppuluri, H. Akamatsu, A. S. Gupta, H. Wang, C. M. Brown, K. E. A. Lopez, N. Alerm, V. Gopalan, T. E. Mallouk, Competing polar and antipolar structures in the Ruddlesden-Popper layered perovskite Li₂SrNb₂O₇, *Chem. Mater.*, **31**, 4418-4425, 2019, DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00786.

95. S. Lei, S. Chikara, D. Puggioni, J. Peng, M. Zhu, M. Gu, W. Zhao, Y. Wang, Y. Yuan, H. Akamatsu, M. H. W. Chan, X. Ke, Z. Mao, J. M. Rondinelli, M. Jaime, J. Singleton, F. Weickert, V. S. Zapf, V. Gopalan, Comprehensive magnetic phase diagrams of the polar metal $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2\text{O}_7$, *Physical Review B*, **99**, 224411, 2019, DOI: 10.1103/PhysRevB.99.224411.
96. 長谷川丈二, モノリス型多孔質電極を用いた非晶質カーボンの電気化学特性評価 (Studies on Electrochemical Properties of Amorphous Carbons by Monolithic Porous Electrodes), *ファインケミカル*, **48**, 13-20, 2019.
97. 林克郎, 次世代電池にむけて再注目される酸化物系ナトリウムイオン伝導体, *までりあ*, **58**, 440-448, 2019.
98. G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hayashi, Thermogravimetric evolved gas analysis and microscopic elemental mapping of the solid electrolyte interphase on silicon incorporated in free-standing porous carbon electrodes, *Langmuir*, **35**, 12680-12688, 2019, DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b02085.
99. M. Avdeev, C.-W. Wang, P. Barpanda, K. Fujii, M. Yashima, Polymorphism and Temperature-Induced Phase Transitions of $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, *Inorg. Chem.*, **58**, 16823-16830, 2019, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03014.
100. K. Mukai, M. Yashima, K. Hibino, T. Terai, Experimental Visualization of Interstitialcy Diffusion of Li Ion in $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 5481-5489, 2019, DOI: 10.1021/acsaem.9b00639.
101. 八島正知, 無機材料の構造物性と新物質探索, *化学と工業*, **72**, 502-504, 2019.
102. 八島正知, 藤井孝太郎, 日本セラミックス協会年会サテライト: 第一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, *波紋*, **29**, 109-110, 2019.
103. 藤井孝太郎, 八島正知, 酸化物イオン伝導体の新材料探索とイオン伝導機構の解明, *日本 MRS ニュース*, **31**, 2-4, 2019.
104. K. Maeda, H. Wakayama, K. Hibino, K. Fujii, T. Oshima, K. Yanagisawa, Y. Kobayashi, K. Kimoto, M. Yashima, 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, *Inorg. Chem.*, **58**, 6161-6166, 2019, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00414.
105. T. Teranishi, M. Sakamoto, Z. Lian, J. J. M. Vequizo, C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, T. Nagai, K. Kimoto, Y. Kobayashi, N. Tamai, Plasmonic p-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 2446-2450, 2019, DOI: 10.1021/jacs.8b11544.
106. M. Isobe, K. Kimoto, M. Arai, E. Takayama-Muromachi, Superconductivity in BaIrSi_2 : A 5d electron system with a noncentrosymmetric crystal structure, *Phys. Rev. B*, **99**, 54514, 2019, DOI: 10.1103/PhysRevB.99.054514.
107. 木本浩司, 電子顕微鏡の現状と将来展望 第1回 走査透過電子顕微鏡および電子エネルギー損失分光法による材料評価, *日本原子力学会誌*, **61**, 606-609, 2019, DOI: 10.3327/jaesjb.61.8_606.
108. 木本浩司, 走査透過電子顕微鏡像観察による結晶構造解析, *日本結晶学会誌*, **61**, 15-22, 2019, DOI: 10.5940/jcrsj.61.15.
109. 木本浩司, 高精度化した STEM 像による結晶構造の解析, *顕微鏡*, **54**, 3-7, 2019, DOI: 10.11410/kenbikyo.54.1_3.
110. A. Hermawan, Y. Asakura, M. Inada, S. Yin, One-step synthesis of micro-/mesoporous SnO_2 spheres by solvothermal method for toluene gas sensor, *Ceram. Int.*, **45**, 15435-15444, 2019, DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.043.
111. T. Kurihara, A. Matano, Y. Noda, K. Takegoshi, Rotational motion of ligand-cysteine on CdSe Magic-Sized Clusters, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 14993-14998, 2019, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01181.

112. S. Uchida, T. Okunaga, Y. Harada, S. Magira, Y. Noda, T. Mizuno, and T. Tachikawa, Rapid formation of small mixed-valence luminescent silver clusters via cation-coupled electron-transfer in a redox-active porous ionic crystal based on dodecamolybdophosphate, *Nanoscale*, **11**, 5460–5466, 2019, DOI: 10.1039/C9NR00103D.
113. 石井 悠衣, SrAl₂O₄-BaAl₂O₄ 固溶体が示す不安定な双晶ドメイン, *日本結晶学会誌*, **61**, 157-158, 2019, DOI: 10.5940/jcrsj.61.157.
114. Y. Tsuji, M. Hori, K. Yoshizawa, Theoretical Study on the Electronic Structure of Heavy Alkali-Metal Suboxides, *Inorg. Chem.*, **59**, 1340-1354, 2020, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03046.
115. K. Okazawa, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, Understanding Single Molecule Parallel Circuits on the Basis of Frontier Orbital Theory, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 3322-3331, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08595.
116. 岡澤 一樹, 辻 雄太, 吉澤 一成, 芳香族単分子並列回路の電気伝導度とフロンティア軌道の関係, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **18**, 227-229, 2019, DOI: 10.2477/jccj.2019-0038.
117. G. Nakamine, S Kitagawa, K. Ishida, Y. Tokunaga, H. Sakai, S. Kambe, A. Nakamura, Y. Shimizu, Y. Homma, D. Li, F. Honda, D. Aoki, Superconducting Properties of Heavy Fermion UTe₂ Revealed by ¹²⁵Te-nuclear Magnetic Resonance, *J. Phys. So. Jpn.*, **88**, 113703, 2019, DOI: 10.7566/JPSJ.88.113703.
118. P.-H. Hung, J. J. M. Vequizo, R.-A. Wu, A. Yamakata, W. J. Tseng, Effect of CuFe₂O₄ ferrite on photocatalysis and carrier dynamics of electrospun α -Fe₂O₃ nanofibers by time-resolved transient absorption spectroscopy, *Ceram. Int.*, **45**, 15676-15680, 2019, DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.080.
119. F. Amano, M. Nakata, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, Enhanced Visible Light Response of TiO₂ Codoped with Cr and Ta Photocatalysts by Electron Doping, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3274-3282, 2019, DOI: 10.1021/acsaem.9b00126.
120. Y. Luo, S. Suzuki, Z. Wang, K. Yubuta, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, H. Shiiba, T. Hisatomi, K. Domen and K. Teshima, Construction of Spatial Charge Separation Facets on BaTaO₂N Crystals by Flux Growth Approach for Visible-Light-Driven H₂ Production, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 22264-22271, 2019, DOI: 10.1021/acsaami.9b03747.
121. S. Nishioka, K. Yanagisawa, D. Lu, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, K. Kimoto, M. Inada, K. Maeda, Enhanced water splitting through two-step photoexcitation by sunlight using tantalum/nitrogen-codoped rutile titania as a water oxidation photocatalyst, *Sustainable Energy Fuels*, **3**, 2337-2346, 2019, DOI: 10.1039/C9SE00289H.
122. K. Muraoka, J. J. M. Vequizo, R. Kuriki, A. Yamakata, T. Uchiyama, D. Lu, Y. Uchimoto, O. Ishitani, K. Maeda, Oxygen-Doped Ta₃N₅ Nanoparticles for Enhanced Z-Scheme Carbon Dioxide Reduction with a Binuclear Ruthenium(II) Complex under Visible Light, *ChemPhotoChem*, **3**, 1027-1033, 2019, DOI: 10.1002/cptc.201900120.
123. Y. Hiramachi, H. Fujimori, A. Yamakata, Y. Sakata, Achievement of High Photocatalytic Performance to BaTi₄O₉ Toward Overall H₂O Splitting, *ChemCatChem*, **11**, 6213-6217, 2019, DOI: 10.1002/cctc.201901564.
124. K. Kato, J. Jiang, Y. Sakata, A. Yamakata, Effect of Na-Doping on Electron Decay Kinetics in SrTiO₃ Photocatalyst, *ChemCatChem*, **11**, 6349-6354, 2019, DOI:10.1002/cctc.201901669.
125. M. Takagi, M. Kawaguchi, A. Yamakata, Enhancement of UV-responsive photocatalysts aided by visible-light responsive photocatalysts: Role of WO₃ for H₂ evolution on CuCl, *Appl. Catal. B Environ.*, **263**, 118333, 2020, DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118333.

126. H. Ji, J. Ueda, M. G. Brik, M-H. Du, D. Chen, S. Tanabe, Intense deep-red zero phonon line emission of Mn⁴⁺ in double perovskite La₄Ti₃O₁₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 25108-25117, 2019, DOI: 10.1039/C9CP04007B.
127. J. Ueda, A. Hashimoto, S. Tanabe, Orange Persistent Luminescence and Photodarkening Related to Paramagnetic Defects of Nondoped CaO-Ga₂O₃-GeO₂ Glass, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 29946 - 29953, 2019, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b07638.
128. Q. Guo, D. Berthebaud, J. Ueda, S. Tanabe, A. Miyoshi, K. Maeda, T. Mori, Facile p-n Control, Magnetic and Thermoelectric Properties of Chromium Selenides Cr_{2+x}Se₃, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 8269-8276, 2019, DOI: 10.1039/c9tc01634a.
129. Y. Hirose, M. Tsuchii, K. Shigematsu, Y. Kakefuda, T. Mori and T. Hasegawa, Thermoelectric Properties of Amorphous ZnO_xN_y Thin Films at Room Temperature, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 193903, 2019, DOI: 10.1063/1.5089679.
130. J. Shuai, X. Tan, Q. Guo, J. Xu, A. Gellé, R. Gautier, J.-F. Halet, F. Failamani, J. Jiang, T. Mori, Enhanced Thermoelectric Performance through Crystal Field Engineering in Transition Metal Doped GeTe Materials, *Today Phys.*, **9**, 100094, 2019, DOI: 10.1016/j.mtphys.2019.100094.
131. S. L. Tonquesse, Z. Verastegui, H. Huynh, V. Dorcet, Q. Guo, V. Demange, C. Prestipino, D. Berthebaud, T. Mori, M. Pasturel, Magnesio-reduction Synthesis of (Co-doped) beta-FeSi₂: mechanism, microstructure and improved thermoelectric properties, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 8525-8534, 2019, DOI: 10.1016/j.mtphys.2019.100094.
132. T. Mori, Thermoelectric and magnetic properties of rare earth borides: boron cluster and layered compounds, *J. Solid State Chem.*, **275**, 70-82, 2019, DOI: 10.1016/j.jssc.2019.03.046.
133. J.-B. Vaney, S. A. Yamini, H. Takaki, K. Kobayashi, N. Kobayashi, T. Mori, Magnetism-mediated thermoelectric performance of the Cr-doped bismuth telluride tetradymite, *Mater. Today Phys.*, **9**, 100090, 2019, DOI: 10.1016/j.mtphys.2019.03.004.
134. T. Mori, T. Aizawa, S. Mitani, N. Tsujii, I. Ohkubo, T. Tynell, Y. Kakefuda, T. Baba, M. Mitome, N. Kawamoto and D. Golberg, Development of thermoelectric thin films and characterization methods, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1407**, 012055, 2019, DOI:10.1088/1742-6596/1407/1/012055.
135. 森孝雄、辻井直人、磁性元素を用いた新規熱電材料の開発, *応用物理*, **88**, 252-256, 2019, DOI: 10.11470/oubutsu.88.4_252.
136. T. Aoyama, S. Imaizumi, T. Togashi, Y. Sato, K. Hashizume, Y. Nambu, Y. Hirata, M. Matsubara, K. Ohgushi Polar state induced by block-type lattice distortions in BaFe₂Se₃ with quasi-one-dimensional ladder structure, *Phys. Rev. B*, **99**, 241109, 2019, DOI: 10.1103/PhysRevB.99.241109.
137. Y. Imai, K. Konno, Y. Hasegawa, T. Aoyama, K. Ohgushi, Hydrated lithium intercalation into the Kitaev spin liquid candidate material α-RuCl₃, *Phys. Rev. B*, **99**, 245141, 2019, DOI: 10.1103/PhysRevB.99.245141.
138. T. Aoyama, K. Emi, C. Tabata, Y. Nambu, H. Nakao, T. Yamauchi, K. Ohgushi, A Semimetallic State in La₃Ir₃O₁₁ with the KSbO₃ Structure, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88**, 93706, 2019, DOI: 10.7566/JPSJ.88.093706.

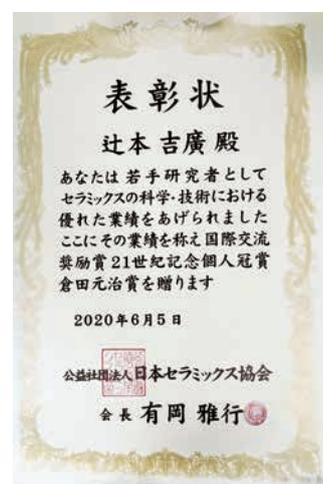
受賞報告

■ 物質・材料研究機構の辻本 吉廣 主任研究員（A01公募）が日本セラミックス協会より 2019年度国際交流奨励賞（21世紀記念 倉田 元治賞）を授与

本国際交流奨励賞は、セラミックス分野において学術上優秀な業績を残した満 39 歳以下の研究者を対象とし、世界各国と日本の交流を促進しセラミックスの科学・技術の発展を図ることを目的に設けられました。辻本氏は、これまでの学術研究業績に加え、客員研究員として赴いた米国サウスカロライナ大学での留学経験、さらに 2020 年 12 月に開催予定の環太平洋国際化学会議のシンポジウムオーガナイザーとしての務めが評価され、本賞の受賞者に選ばれました。

[受賞コメント]

このたび、国際交流奨励賞を受賞することができ、大変光栄に思います。現在、COVID-19 による影響で、国際会議が軒並み中止もしくは延期に追い込まれ、国際交流の場が失われつつあります。代替法としてウェブ会議が台頭してきましたが、臨場感と緊張感が充実している生の会議に勝るものはないと思います。私がシンポジウムオーガナイザーとして関わっております環太平洋国際化学会議についても開催が危ぶまれておりますが、少しでも早く事態が収束し、皆さんと国際化学会議でお会いできるのを楽しみにしております。



■ 大阪市立大学の吉田朋子教授（A02計画）が大阪市立大学を教員活動表彰（研究分野）受賞

教員活動表彰は、大阪市立大学において顕著な活動実績を有する教員に対し授与されるものです。教育・研究・若手教員の教育研究活動・学長重点事項・その他大学運営に資する活動の 5 分野のうち、吉田朋子教授は研究分野において表彰されました。表彰式は、2019 年 6 月 24 日に大阪市立大学で行われました。

[受賞コメント]

この度は、大阪市立大学長より「教員活動表彰（研究分野）」を受け大変光栄に思います。対象となった研究は、複合アニオンを利用した太陽光応答型半導体光触媒の創製と、半導体光触媒中の各種アニオンの化学・電子状態評価のための放射光・電子分光融合型分析法の開発に関するものです。この受賞を励みに、今後も様々な複合アニオン系光触媒・化合物の機能発現メカニズムを解明しながら、これら新規材料の合理的設計指針を示していきたいと思っています。



表彰式の様子。後列左から4番目が吉田

受賞報告

■ 東京工業大学の修士2年 山田隆寛(A02公募 保科研究室)が電子材料研究奨励賞を受賞

電子材料研究討論会は、電子材料やデバイス、それらの作製プロセス技術等に関する研究成果を発信・議論するための日本セラミックス協会電子材料部会が主催する討論会です。第39回の討論会は2019年11月28日～29日の日程で76件の講演が行われました。山田隆寛(A02公募 保科研究室 M2)は「ビスマスと窒素を共添加したチタン酸バリウム の作製」と題してポスター発表を行い、優れた発表を行った若手研究者(42歳未満)に対して贈られる「電子材料研究奨励賞」を受賞しました。

[受賞コメント]

このたび、第39回電子材料研究討論会奨励賞を受賞することができ、大変光栄に思います。今回対象となった研究は、酸窒化物の強誘電性に着目したものです。第一原理計算を用いることで、チタン酸バリウムに対するビスマスと窒素の共添加が自発分極値を大きく向上させることを明らかにしました。また、実際に、一般的な方法で酸窒化物粉末の合成を行い、X線による解析をしました。今回このような賞を受賞できたのは、指導教員である保科先生をはじめとした当研究室の諸先生方や諸先輩方のご指導、また同期の皆の励ましのおかげです。この賞を励みに、これからも複合アニオンの可能性を広げるような研究ができればと思います。

■ 籾野奨学基金」第14回多元物質科学研究奨励賞受賞(2019.12.13)

● Tingru Chen (A01 計画 東北大学・殷 G、D2)

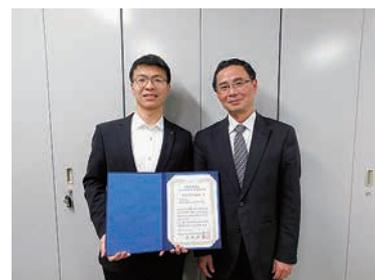
「酸素貯蔵材料の合成と特性評価

(Synthesis and Characterization of Oxygen Storage Materials)」

The award is given to give an opportunity for the student to increase the research experience through attending international conference.

[受賞コメント]

I am very honored to received this reward. I would like to deeply thank to my supervisor Prof. Shu Yin and Assist. Prof. Yusuke Asakura because without their great help and discussion in this oxygen storage materials 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. Finally, the award has motivated me to perform better in research and publish more high-quality papers.



受賞報告

■「籾野奨学基金」第14回多元物質科学研究奨励賞(2019.12.13)

● Ardiansyah Taufik (A01 計画 東北大学・殷 G、D2)

「2D-MoS₂ ベース機能材料の環境における応用」

The award is given to give an opportunity for the student to increase the research experience through attending international conference.

[受賞コメント]

I am very honored to received the Hatano Scholarship Awards 2019. By using this scholarship awards, I will find an opportunity to express my research results in the International Conference events. Hopefully I can get new knowledge through sharing ideas with the researchers around the world.



■ 東北大学の修士2年 大友真由(A01計画 殷研究室)が東北大学多元物質科学研究所所長賞を受賞(2019.12.13)

「YMnO₃系酸素貯蔵材料の合成と評価」

[受賞コメント]

この度は、「第19回東北大学多元物質科学研究所研究発表会」において、「多元物質科学研究所所長賞」を頂くことができ、大変光栄に思います。熱心にご指導いただいた殷先生をはじめ、研究に関して多くの助言をいただきました朝倉先生、長谷川先生、殷研究室の皆様、そして発表を聴きに足を運んでくださった方々に、この場をお借りして心より御礼申し上げます。発表会当日は、多くの方々と議論することを通し、課題も多く見つかりました。今回の受賞に慢心することなく、より一層努力を重ね、研究領域の発展に貢献できるよう精進してまいりますので、引き続き、ご指導ご鞭撻のほどよろしくお願いいたします。



受賞報告

■ 京都大学の上田純平助教 (A03計画 研究協力者) が文部科学省科学技術・学術政策研究所のナイスステップな研究者2019を受賞

上田 純平助教が文部科学省科学技術・学術政策研究所 (NISTEP) より「ナイスステップな研究者 2019」に選定されました。NISTEP によると、「NISTEP では、科学技術イノベーションの様々な分野において活躍され、日本に元気を与えてくれる方々を「ナイスステップな研究者」として選定しています。令和元年の選定においては、NISTEP の日頃の調査研究活動で得られる情報や、専門家ネットワーク (約 2,000 人) への調査で得た情報により、最近の活躍が注目される研究者約 640 名の候補者を特定しました。選定においては、研究実績に加えて、新興・融合領域を含めた最先端・画期的な研究内容、産学連携・イノベーション、国際的な研究活動の展開等の観点から、所内審査会の議論を経て最終的に 10 名を選定しました。」としています。受賞に際し、令和 2 年 1 月 14 日に文部科学大臣を表敬訪問しました。

[受賞コメント]

この度は、「ナイスステップな研究者 2019」に選定され大変光栄に思います。本受賞は、オランダのデルフト工科大学での共同研究中にメールで報告を受けたのですが、突然のことで概要が掴めず、とりあえず実験に戻ったのを覚えています。その後、調べるうちに非常に名誉ある賞を受賞したことが分かり、オランダの研究室で人知れず喜びを爆発させていました。これまで、継続的に続けてきた「蛍光体の消光プロセスの解明と新規蓄光材料の開発」の研究において、基礎研究からの応用展開や国際的な共同研究、近年の複合アニオン化合物における光学特性評価の取り組みなども評価され受賞に至ったのではないかと考えております。自分の開発した材料がいつか社会で使われることを目指して、これまで以上に研究に邁進して行く所存です。



■ 第10回セラミックス協会MFD研究会「マテリアル・ファブリケーション・デザイン研究会 MFD最優秀発表賞を受賞

● Zijing WANG (A01 計画 東北大学・殷 G、Joint DC Course)

「Design and synthesis of CoP/Co₂P@Ti₃C₂ nanocomposites as anode with a high cyclic stability in lithium-ion batteries」

[受賞コメント]

I am so honored to receive the 10th Ceramics Society MFD Study Group "Material Fabrication Design Study Group MFD Best Presentation Award. Special thanks to Professor Yin Shu for teaching and training. Thanks to all the students in the Yin Lab. In this study, CoP/Co₂P@Ti₃C₂ nanocomposites were prepared by a simple solid-phase method, which effectively improved the charge-discharge cycle performance and specific capacity of lithium-ion batteries. I will continue to make efforts in the preparation of Ti₃C₂-based nanocomposites to make Ti₃C₂-based nanocomposites have better application prospects.



受賞報告

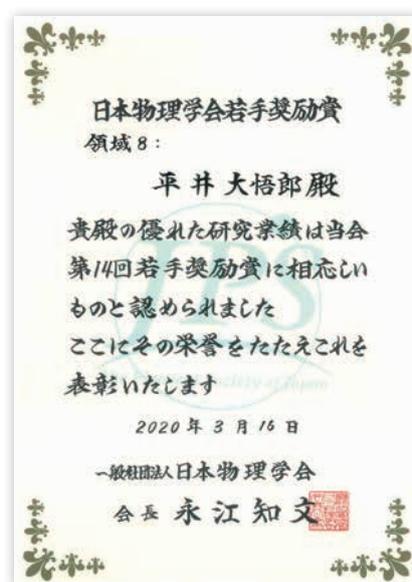
■ 東京大学の平井大悟郎助教 (A03公募) が第14回 (2020年) 日本物理学会若手奨励賞、第17回物性研究所所長賞を受賞

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。平井氏は未開拓であった 5d 遷移金属化合物の物質開発を行い、多色性や量子磁性、多極子秩序などの新規な物性を見出した業績により、領域 8 (強相関電子系) において本賞の受賞者に選ばれました。授与式および受賞講演は、3月17日の日本物理学会第75回年次大会で行われる予定でしたが、新型コロナウイルス感染拡大防止のため、中止となりました。

ISSP 学術奨励賞は東京大学物性研究所で行われた独創的な研究、学術業績により学術の発展に貢献したものを称え顕彰するものです。平井助教は「5d 電子系における物質開発と電子物性の開拓」という研究題目で受賞者に選ばれました。授与式は3月9日、物性研究所にて行われました。

[受賞コメント]

このたび、日本物理学会若手奨励賞と ISSP 学術奨励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、私がこれまでに取り組んできた 5d 遷移金属の示す磁性や光特性などの電子物性に関するものです。5d 遷移金属はあまり物質開発が進んでおらず、まだまだ面白い機能や物性が眠っているはずですが、現在、公募研究では 5d 遷移金属を含む複合アニオン化合物の物性を研究しています。5d 遷移金属でさらに複合アニオン化合物となると、ほとんど先行研究はありません。領域の皆さまと協力し、この未開拓の領域でさらなる物性・機能性の開拓に励んでいきたいと思っております。



受賞報告

■ 豊田工業大学の山方 啓 准教授(A02公募)が豊田奨学基金研究進歩賞を受賞

豊田工業大学では優れた研究を活発に進めて注目すべき成果を達成し、さらに大きな発展が期待できる研究に対し、その顕彰と奨励を目的として研究業績賞、研究進歩賞、研究奨励賞を授与している。山方氏はこれまでに豊田工業大

学で行ってきた『時間分解分光測定を利用した光触媒反応機構の解明』に関する研究業績が認められ2019年度研究進歩賞を受賞しました。

[山方先生からの受賞コメント]

この度、研究進歩賞を頂きまして大変光栄に思います。受賞対象となった研究は本学に着任してからこの約10年間に行ってきた時間分解分光を用いて光触媒のメカニズムを調べた研究です。私はこれまで反応機構を解明できれば原理に基づいた触媒設計が可能になると考え、一貫してメカニズムを調べてきました。光触媒研究に特化した新しい分光分析技術を開発し、光触媒反応を支配する光励起キャリアの挙動と分子の反応過程をリアルタイムで理解することを可能にしました。その結果、これまでの定説では説明できない粉末特有の新しい現象を発見し、活性向上に役立つ新しい知見をいくつか得ることができました。今後は、メカニズムの解明だけに終わることなく、新しい触媒開発にも挑戦していきたいと考えています。



奨励賞を受賞した南部助教と理事長学長、副学長、専務理事、事務局長との記念撮影

会議開催情報 (本領域がオーガナイザーとして関連している会議)

1. 2021年12月6日～10日 領域主催の国際会議(神戸)

新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」が主催する複合アニオン化合物に関する国際会議を神戸商工会議所にて開催します。酸素、窒素、フッ素、水素など複数のアニオンが同一化合物に含まれる「複合アニオン化合物」では、酸化物などの単アニオン系にはない特異な配位構造や結晶構造が生じ、その結果として単アニオン系とは根源的に異なる革新的機能（光触媒特性、強誘電性、超伝導性など）が創発す

ることが近年明らかとなってきています。本国際会議では、複合アニオン化合物の「合成」「解析」「機能」に関する研究に携わる国内外の研究者を講演者として招き、基礎、応用、産学連携等の様々な立場から議論を深めることを目的としています。一般口頭講演およびポスター発表を募集しますので、領域内外から多数のご参加をお待ちしております。

【日時】2021年12月6日(月)～10日(金)

【会場】神戸商工会議所

【主催】新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」総括班

2. 環太平洋国際化学会議(PACIFICHEM 2021)

環太平洋諸国の化学会が主催する、世界的な化学の祭典がハワイ、ホノルル島で2021年12月16日(木)～21日(火)の日程で開催されます。物質・材料研究機構・辻本 吉廣 (A01 公募班)、シドニー大学・Christopher Ling 教授、NIST・Craig Brown 教授が世話人を務める無機化学分野のシンポジウム「Anion-directed Design of functional solid-state materials」(#226)が開催されます。本シンポジウムでは、

近年発展が著しいアニオン主導の無機固体物質の設計について議論及び意見交換を行う場を提供し、合成、キャラクターゼーション、機能、計算等の分野の最前線で活躍されている著名な先生方の招待講演も企画しています。本領域からは、京大・陰山洋教授(領域代表)と東工大・前田准教授(A02 計画班)が招待講演を行う予定です。領域内外から、多数のご発表・ご拝聴をお待ちしています。

3. 日本物理学会でのシンポジウム講演

来年春の日本物理学会、第76回年次大会の期間中(2021年3月12日～15日)に「物理の視点からみる複合アニオン化合物研究の最近の進展」と題したシンポジウム講演を開催いたします。南部(A02 公募班)と青山(A03 公募班)が世話人を務め、陰山(領域代表)、荻野(A01 代表)、本郷(A01

計画班)、野田(A02 計画班)、木本(A02 計画班)、松石(A03 計画班)、越智(A03 公募班)各氏にご講演いただきます。本シンポジウムでは、複合アニオン研究における最近の進展および将来の展望と課題を物理の視点から広く議論いたします。多数の皆さまのご拝聴をお待ちしております。

■ 編集後記

本領域のニュースレターの第8号を発刊することになりました。今回の原稿は、新型コロナウイルスの影響で日々の生活から研究活動のあり方まで、全てが大きく変貌してしまっただ中の編集作業となりました。そのような大変な状況の中でも、皆様より迅速な対応とご協力を頂いたことにこの場を借りて感謝いたします。対外的な活動に著しい制約があった関係で、イベント開催報告、国内および海外留学、アウトリーチ活動の報告件数は少なくなりましたが、

8件の研究紹介の記事はどれも大変興味深く、また発表論文リストも非常に多くの件数が集まりました。新型コロナウイルスの影響の中でも、「複合アニオン化合物」領域メンバーの研究アクティビティの高さに感銘を受けています。ニュースレターの発刊も残すところ1号となりますが、引き続き、皆様のご協力をお願いするとともに、積極的な情報発信を努めていきたいと思っております。

(A. K.)

[\[領域全般に関するお問い合わせ\]](#) 陰山 洋 (領域代表 / A01 分担)

[\[領域事務に関するお問い合わせ\]](#) 林 克郎 (領域事務担当 / A02 代表)

[\[ホームページに関するお問い合わせ\]](#) 松石 聡 (東工大元素戦略センター・准教授 / A03 分担)

表紙挿絵：Pb₂OF₂の結晶構造 (p. 6)
マイクロヒータ上での反応の様子 (p. 8)
高校での「複合アニオン」出張講義の様子 (p. 19)
Ca₃ReO₅Cl₂の多色性 (p. 22)
Ca₃ReO₅Cl₂の特異な二次元磁性 (p. 23)

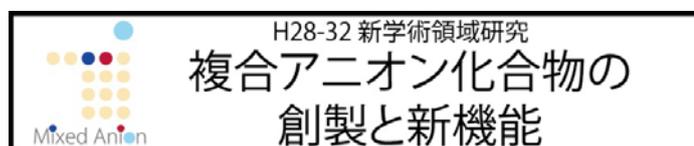
(連絡先)

[\[ニュースレターに関するお問い合わせ\]](#) 荻野 拓 (産総研)

稲熊 宜之 (学習院大)

桑原 彰秀 (ファインセラミックスセンター)
kuwabara@jfcc.or.jp (Vol. 8 担当)

殷 澍 (東北大)





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