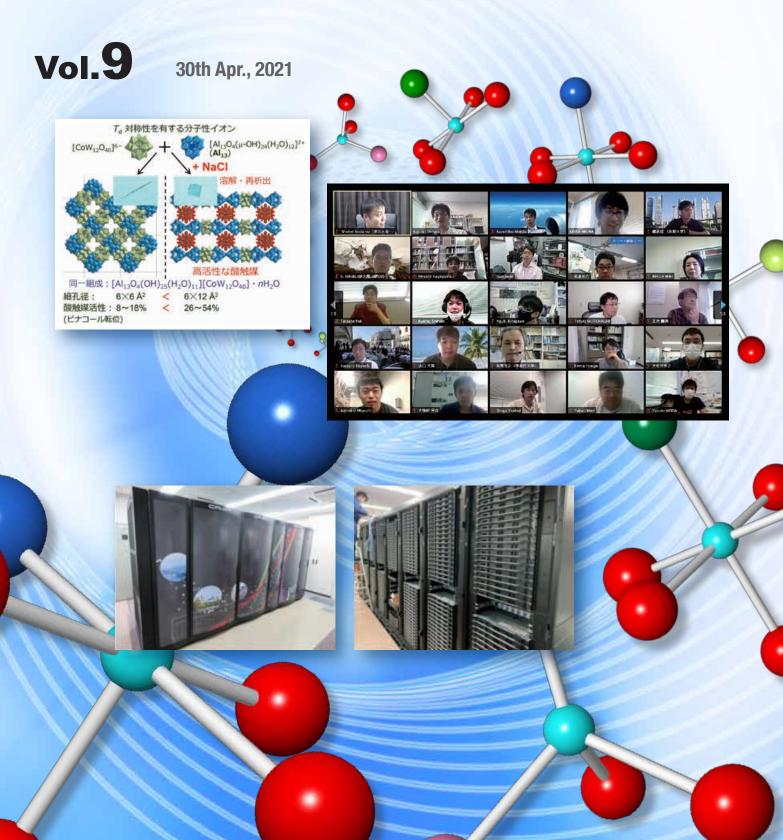
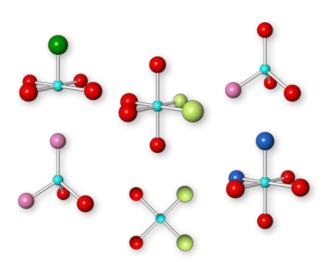
News Letter



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







CONTENTS

目次						1		
領域代	陰山	洋	2					
班長よ	50							
	「複合アニオン」班長の5年を終えて		A01代表	荻野	拓	7		
	思い出と感謝		A02代表	林	克郎	8		
	総合討論と賢者の石		A03代表	前田	和彦	9		
研究紹介								
	複合アニオン化合物における計算材料科学	計画研究A01	北陸先端科学 技術大学院大学	本郷	研太	10		
	ボトムアップ的複合アニオン化合物への誘導	公募研究A01	東北大学	長田	浩一	12		
	金属酸化物クラスターを基盤とした複合イオン化合物	公募研究A01	東京大学	内田る	きやか	14		
	高比表面積材料の液相合成と表面特性評価	計画研究A02	九州大学	稲田	幹	16		
	含フッ素複合アニオン化合物	公募研究A02	京都大学	松本	一彦	18		
	核磁気共鳴を用いた電子状態の解明	公募研究A02	京都大学	北川	俊作	20		
	ペロブスカイト型複合アニオン化合物の誘電・強誘電特性	公募研究A02	東京工業大学	保科	拓也	22		
	希土類発光材料と複合アニオン化による高機能化	よる高機能化 計画研究A03 京都大学 田部		勢津久	24			
	複合アニオンによる高輝度シンチレータの創製とその解明	公募研究A03	東北大学	黒澤	俊介	26		
領域二	ニュース							
	第3回〜第12回複合アニオンウェブセミナー 開催報	告				28		
	複合アニオン新学術領域 第9回若手スクール							
	第7回領域全体会議							
	日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム 「複合イオン化合物の創製とキャラクタリゼーション」特定セッション開催報告 第14回物性科学領域横断研究会 (領域合同研究会) 開催報告 国際活動支援報告ー海外体験記 班内・班間留学報告 アウトリーチ活動報告							
			48					
	発表論文リスト (2020.6-2021.1)							
	受賞報告					60		
絙隹 沒	4 ≡□					70		

■ 領域代表より



領域代表 陰山 洋

5年間にわたる新学術領域の活動がこの3月をもって終了しました。本領域に関わった全ての方々に厚く御礼申し上げます。60名にもおよび、計画研究者と公募研究者、さらには所属する学生を含めると数百名がワンチームとして、開始当時は得体がしれなかった複合アニオン化合物に挑んだ結果、革新的な発見を含む当初の予想を上回る数多くの成果が得られ、複合アニオンの学理を構築するという目的を達成することができたと考えております。ただし、昨年度の領域主催の国際会議は今年の12月に延期され、最終報告会もまだ行っていませんので気分的には継続しているのですが、ここを区切りとしてこれまでの活動を個人的な(領域代表目線での)感想も含めて振り返りたいと思います。

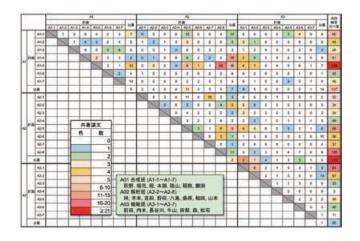
霞ヶ関(文科省)での面接など申請期間を含めて7年間のいろいろな思い出が駆け巡り、語ればきりがありません。ただ、私にとって最大のポイントになったのが、2016年に採択されてまもなくのキックオフ会議です。これから5年間一緒にやるぞ!という熱気ムンムンの会になると勝手に想像していたのですが、実際には"お通夜のよう"な静かな講演会に私にはみえました。今になって思えば、領域代表にしかわからない独特のプレッシャーがあったのかもし

れません。しかし、そのときはこのままでは 大した成果もでないまま静かに終わってしま うのではと異常に焦りました。開き直って、 年齢、身分、分野の違いも何もかも気にせず 好奇心ベースでどんどん共同研究をすすめま しょうと宣言しました。「共同研究を1人20 個がノルマです」と言った記憶があります。 しかし、この思いつきの発言(ハッタリ)の 効果は絶大でした。

新学術の運営、特に前半のフェイズで最も苦慮したこと は、いかにして共通の感覚をもって取り組むかということ です。研究分野が異なる上に、従来型の"カチオン中心" の科学が染み付いている研究者が、共通の感覚で会話する ことは簡単なことではありません。班長の荻野さん、林さ ん、前田さんと頻繁に連絡をとりながら、班内と班間の共 同研究をいかに拡げるかということに注力しました。共同 研究依頼は断り NG で、ダメ元でもまずはやってみること お願いしました。毎月の共同研究のメール報告の義務化や、 領域会議のプレゼンでは共同研究の成果(共同研究になり そうなネタを含む)を要求したのは特によかったと思いま す。必然的に領域会議(写真は第4回領域会議)での講演 会や深夜まで続く懇親会は共同研究を探す機会そのものに なりました。幸い2年度目に入るころには、共同研究が加 速的に行われていることを実感しました。具体的には2年 目の5月の九州大学での領域会議、ちょうど第一期の公募 研究者が加わられたときに自信が芽生え、夏の仙台での領 域会議で確信に変わりました。2年度目の終わりには外部 評価の先生からは、「自発的に共同研究が発生している状態」







と表現していただいて嬉しく思いました。中間評価のための資料として、共同研究数と共著論文数を集計しましたが、自分でも驚くほどのテーブル(星取表、図)が完成しました。後半では「共同研究をしましょう」と運営側からいうことはなくなりました。このような取り組みが噂で伝わったのか、JSTから共同研究の進め方に関する講演を依頼されました。後半のフェイズでは、コンセプトを意識することと新たに探すことをお願いしました。異なる分野(例えば、触媒と超伝導)でも同じコンセプトを使っていることはあるためで、これも元々異分野の研究者の集合体からスタートした我々の新学術が真のワンチームとしてつながったことに貢献したのではないかと思います。

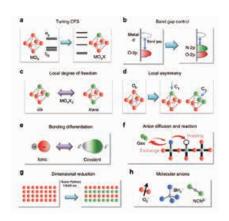
しかし、爆発的な共同研究が進んだ一番の要因は、なん といっても学理のない複合アニオン科学の研究には必要だ ったからでしょう。本領域では酸化物などセラミックスの 研究者が多いですが、合成、解析、機能のどれにとっても 従来のやり方が通用しないのですから。各分野のプロが結 集して、あれこれ意見や疑問をだしながらチリが積もって いくうちに、気がついたら複合アニオンの新しい学理が見 えてきて、さらにその形が時間とともに明確化していった ような印象をもっています。それらの中から、"0+0=1" となる予想外の結果や、ホームラン級の成果が3年目にな ったくらいからでるようになったように思います。「合成(荻 野) 班」では、ユニークな複合アニオン新物質が数多く合 成されました。なかでも、鱒渕さんを中心とした「固体窒 素源を用いた酸窒化物の合成」は、安価で無毒な合成法と してのメリットだけでなく、モルフォロジー制御、反応中 間体の発見、単結晶育成と初の強誘電動作など領域の多く

の研究者を巻き込んだ研究へと発展しました。「解析(林)班」では、関場さん(公募)の「重イオンERDAによるアニオン分析法」のほか、複合アニオンで登場する新しい自由度(cis-trans)を観る新しい技術(NMR、偏光 XANES、計算など)が次々と開発されました。「機能(前田)班」でも、前田先生の酸フッ化物光触媒や内本先生の酸フッ化物正極材料は、従来の酸化物のチャンピオンデータを遥かに凌駕する結果が得られました。また、低温高速ヒドリド伝導や酸水素化物触媒もこれまでの固定観念を打ち破る発見といえます。これらの成果のほぼ全てが領域の共同研究から得られたものです。計画・公募研究者10名がかかわった応力を用いて酸窒化物薄膜の構造の自在制御を達成した研究(下図は反応のイメージ)は、海外のメディアにも大きく取りあげられました。



本新学術では、複合アニオンの科学の学理を築くという 目標を立てました。「学理の構築」は申請書としては響き がよいですが、正直申し上げますと、これもほぼ勝算ゼロ のハッタリでした。しかし、新しいデータも共有したワン チームの活動の結果、新学術が開始して半分が経過したこ ろにはおぼろげながら学理のかたちがみえてきました。そ こで、その当時わかっている複合アニオンのコンセプト をまとめた世界初の複合アニオンのレビュー論文(Nat. Commun. 9, 772, 2018) を執筆しました。このレビュー は私を含め7名の共著ですが、この執筆には領域全員が共 通の感覚をもつために格闘した血と汗の結晶だと考えてい ます。特に林さん、前田さんには大きな負担をかけました (あの前田さんが"血を吐くほど"と形容するほど)が、こ の出版後は、これをベースに円滑に議論をすることができ たのはよかったです。新しく加入した学生にも、領域外の 複合アニオンを知らない研究者にも「このレビュー論文を 読んでください」で済むわけですから。幸い、このレビュ 一論文は、海外の研究者からも大変評判がよく、高被引用 論文に指定されているだけでなく、論文中のコンセプト(図)

はシンポジウムなどでたびたび使っていただいています。



学理の構築のもう一つの証が、世界初の複合アニオンの 教科書(2021年3月、丸善)の出版です。レビュー論文 の反響が大きかったことから、最終年度に出版する予定だ

切って前倒ししてその前年に出版する計画を立てました。概略(1章)、合成(2章)、構造分析(3章)、機能(4章)、理論(5章)を総勢28名で執筆しました(右図)。しかし、再び、複合アニオンのコンセプトを用いながら、全体として統一感のある真の教科書にすることに拘った結果、莫大な時間が取ら

った教科書の出版を思い



れてしまい、最終的に出版がギリギリの今年3月になってしまいました。度重なる修正の要求に応えてくだった著者の諸先生にはご迷惑をおかけしました。編集は、あまり負担はかからないはずと高を括ってご年配の長谷川先生にお願いしたのですが、これほどまでに大変だとは思いませんでした(長谷川先生、申し訳ありません)。同様に、荻野さんは、細部にまで気を配って原稿をみてくださり助かりました。お二方のご尽力がなければ、出版そのものもですが、今ほどの完成度には到底達しませんでした。出版にあたり、改めて感じたのは、我々は期せずして「カチオン中心の科学」に囚われてしまっていたことです。固体化学や固体物

理の教科書は、カチオン中心といっても過言ではありません。陰陽の考え方によれば、カチオン(陽イオン)とアニオン(陰イオン)を一緒に考えてこそ、物質の真の姿がみえるのではないでしょうか。そのことを知るだけでも本書を読む価値はあると確信しています。ぜひ、ご購入を検討いただければと思います。なお、今年度(令和3年度)には翻訳作業を行い、英語版を出版する予定でおります。

日本が先導して複合アニオンの科学を発展させるという のは、上記のレビュー論文、教科書からもおわかりいただ けると思いますが、レクチャーツアー(陰山は、英国、ドイツ、 スペイン、前田さんは、豪州、荻野さんはイタリア、林さ んはドイツ)、逆レクチャーツアー(海外から著名研究者を 招聘)、国際シンポジウムの主催や運営などでその役目は果 たせたと思っています。新学術が主催となった国際シンポ ジウムは毎年のように開催(写真は2017年)しました(た だし、まだ"最終年度"の国際会議は残っています)。最近 になって米国、英国など他国でも複合アニオンの大型プロ ジェクトが立ち上がっています。昨年度から、小生を代表 とする Core-to-Core プロジェクト「エネルギー変換を目 指した複合アニオン国際研究拠点」がスタートしましたが、 これは本新学術の活動がベースになったものであり、同様 のワンチームコンセプトで国際的な共同研究を進めており ます。国際活動支援班による活動では、海外の大型施設の 利用に関しては、八島先生のリーダーシップにより進めて いただきました。放射光、中性子によって精密構造や結合 状態が可視化できたことで研究(= 論文)の質が飛躍的に 向上しましたし、研究をタイムリーに行うことができたこ とは計り知れないメリットでした。

複合アニオンを拡げるためにアウトリーチ活動も積極的に展開しました。ホームページ、ニュースレターも大きな役割を果たしました。本新学術の開始時には、セラミックス分野ですら「複合アニオンって何?」という状態でしたが、今は広い学術分野で知られることになりました。同様に企業からも関心をもっていただき、多くの依頼講演のほか、共同研究も数多く立ち上がりました。特許申請も多く出されていますので、近い将来に複合アニオン化合物が材料を席巻する日は近いと思います。博士課程1年で早期学位を取得し、某有名企業にヘッドハンティングされた例もありました。また、一般市民、特に若者へのアウトリーチ活





れらの活動の効果で、ドクターコースに進むことを決意した学生が増え、また、その後、助教などのポジションを獲得したケースも数々ありました。また、多くの若手教員も、助教授へステップアップしませた。山本くんら若手教員を率先手スクールの企画運営を率先

動は強化して進めました(スーパーサイエンスハイスクール(SSH)指定校との連携や、各種の出前授業)。堀越さん(公募)には、アウトリーチに特化して幅広い普及活動をしていただきました。ピンポン球を利用した複合アニオンの結晶モデル(下図)に関する論文が、Chemistry Teacher

(c)

International からこの3 月に出版されました。これは世界初の複合アニオンの化学教育論文となります。また、今年2月5日に開催されたケムステ(化学ポータルサイト)主催のオンラインセミナー

(講演は陰山、前田、桑原)には、通知期間が1週間しかなかったにも関わらず、800名を超える視聴者がありました。ケムステのメインの有機系の読者からは外れていたので運営の方に驚かれました。これも複合アニオンが世の中に広く認知されてきたことの現れだと考えています。

本新学術の圧倒的な共同研究の原動力は学生、ポスドク、助教までの若手に他なりません。私を含めシニアの研究者はカチオン科学の固定観念で凝り固まってしまっているわけですから、若い学生が自由な発想のもと研究をすすめることができる格好の舞台ではなかったでしょうか。若手の活動をエンカレッジするために、領域会議では個々の学生に研究立案させて表彰しましたが、回を重ねるごとに優れた提案がでてきて、それがハイインパクト論文に掲載されるにいたった例もいくつかありました。高野山で行った2019年の領域会議では、異なる研究室の学生がチームを組んで大広間で議論している姿が印象的です(写真)。こ

してやっていただいたことも助かりました。稲田隊長を筆頭として、小林さん、朝倉さん、由井さんほかノリのいい元気な若手の存在は領域活性化の原動力となりました。上述したように私はハッタリを利かせて鼓舞しただけですが、それにノッてくれた若手の皆さんには感謝しています。できれば、この新学術で得た経験を、次の若い世代に語り継いでいって欲しいと思っています。



キックオフ会議での前園先生の発案により実現したのが、理論家による実験家への計算技術指導システムです。私にとっては寝耳に水でしたが、気に入って領域として導入すると驚くほどの効果がありました。理論・実験の両輪をつかいこなせる次世代型の研究者は、複合アニオンに限らず、あらゆる材料に対しても重要であることは疑いもなく、我々はその流れをつくることを実際の人材輩出とともにできたと自負しています。電池や触媒の研究室の学生が、新物質を作り、精密構造解析を行い、高いレベルのバンド計算をする、このような研究者が次世代のリーダーとして世界を引っ張ってくれることを願っています。

一方、シニアの先生はそれぞれ築き上げられた研究と様々 な責任があるはずで、興味をもって積極的に取り組んでい ただけるのか若干の不安はありました。しかし、これも杞 憂に終わり、上述の内本先生の成果をはじめとし、大きな 成果をあげていただきました。カチオン科学を築き上げて こられ、極められたからこそ見えてくるものはありますね。 また、これまでの深い専門知識や経験に裏打ちされた厳し いコメントをいただいたことで、複合アニオンの価値を正 しく評価し、軌道にのせることができたことは疑いの余地 はありません。高野山の帰り道のケーブルカーで、長谷川 先生より「(物性ではなく) 化学をこの歳で楽しめる自分が 嬉しい」と仰っていただいたことは印象に残っています。 田部先生からは、「これまで携わった新学術(特定領域研究 を含む)で最も一体化している」とことあるごとに励まし てくださったのも心の支えになりました。また、内本先生 オーガイズで開催された打ち合わせ(吉田さん、前田さん、 桑原さん、陰山、内本先生)はその後の運営方針に大きな 参考になりました。

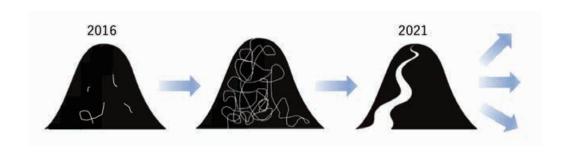
ここまで書いて、申請書どおりに進めたというよりも臨機 応変に舵をきったのだなと改めて感じます。しかしながら、私の経験不足を棚に上げてあえていうと、運営は骨格を保 ちつつそのときそのときの状況に応じてダイナミックに行うのが大事ではないでしょうか(研究と同じですね)。その意味でも、総括班を拡張したコアメンバーの先生方には、運営に積極的に携わってくださり感謝しています。特に垣花先生、片桐さんには、アウトリーチや会議など肝になるところで助言をいただきました。また、事務的なサポートしていただいた西之園さん、野尻さんにも感謝申し上げます。

最後になりましたが、外部評価者の堂免一成先生、武田保雄先生、幾原雄一先生、上田寛先生、吉川信一先生、

Kenneth Poeppelmeier 先生、Paul Attfield 先生からの大所高所からのアドバイスには感謝してもしきれません。常に励ましていただきながらも、「バラバラにみえる。まとめるコンセプトは?」、「誰にでもわかる圧倒的な結果がほしい」、「鳥無き里の蝙蝠にならないように」などの2年目、3年目あたりのコメントがあったからこそ、ここまでたどり着けたのだと思います。

さて、冒頭で述べたように大型予算を使っての研究は区 切りを迎えました。しかし、我々の新学術は大所帯である ため、そもそも計画研究者の1人当たりの予算は大きくは なく、ましてや公募研究者の配分額は知れています。よっ て、お金目当ての研究と考えれば、ここまで共同研究は進 まなかったはずです(複合アニオン様様)。我々は、ワンチ 一ム体制で、装置だけでなく、様々な観点から知恵を出し 合うことで、ダイナミックに研究がすすむことを学びまし た。複合アニオン科学の基礎学理ができた今、真の醍醐味 はこれからであり、本当に研究を楽しめるフェイズに入る と思います。新しい学問として深化していくと同時に、さ らに分野を広げながら大きく発展していき、その先に産業 応用もみえてくるでしょう(下図)。単に役にたつ未来材料 としてだけではなく、人類がまだ見ぬ自然の美しさに触れ ることができることでしょう。したがって、複合アニオン 新学術で築き上げた体制、スピリッツは今後、緩くでも、 大なり小なりでも継続していければいいなと考えています。 複合アニオン科学の世界がますます発展していくことを祈 念しながら、キックオフ会議で上田先生から頂戴した言葉 を添えて締めたいと思います。5年間ありがとうございま した。これからも楽しみにしています。

"Mixed is Different"





₩ 班長より

「複合アニオン」班長の5年を終えて

A01代表 荻野 拓 (産総研・電子光)

早いもので、2016年に新学術領域「複合アニオン」がスタートしてから5年が経ち、プロジェクト終了の時期となりました。また、前身の1つとなった日本セラミックス協会秋季シンポジウムの特定セッション「複合アニオン化合物の創製と機能」(2011年)が立ち上がってからは約10年になります。アニオンの組み合わせが何かをもたらすのでは、という期待を持ってのセッションのスタートでしたが、そもそも何が複合アニオンと呼べるのか、といった根本の共通理解もほとんどない手探り状態を知っている者の一人として、セッションを継続していくことで徐々に概念が形となって行き、新学術領域にまで至ったのは非常に感慨深いです。また「複合アニオン」着想の原点の一つとなったのは層状構造を持つ鉄系超伝導体なのですが、私自身が卒論研究でそれに近い物質を扱っており、個人的には20年以上複合アニオン化合物に関わっていることになります。

領域に関わっている方々は良くご存知のように、5年の間にこの分野は非常に大きな進歩を遂げました。私が関わった合成班に関して言えば、これまで系統的な探索が行われていなかった複合アニオン化合物について、それぞれのグループが独自技術を駆使して系統的に探索を行うことで、非常に多くの新物質が発見されました。最近では、これまで酸素との組み合わせが中心であった対象も非酸化物系に広がり、更には分子アニオンや錯体、ポリ酸など当初対象外だったフィールドも対象になりつつあります。また酸窒化物新合成法や、電気化学反応の活用など、今後につながる新たな合成ルートも開拓され、アニオンのオーダー制御や計算科学の活用についても領域開始当初から飛躍的に進歩しました。

私自身も、領域開始以前に共同研究を行っていたグループはほとんどありませんでしたが、本領域を通じて計算科学や構造解析、組織評価、各種機能性評価について、最先端の研究グループとの共同研究を行うことができました。海外で中性子回折実験に参加させていただいたことや班内留学を通じてグループ内でも計算科学トピックを立ち上げたこと、これまで合成できないと思っていた相が計算結果から実際に合成できたことや、精密構造解析を行うことで新物質の構造的な特徴を明らかにできたこと等、多くの特筆すべき成果を、領域内共同研究を通じて挙げることができました。本領域の立ち上げは、ちょうど私自身が現在の所属に異動した直後だったのですが、おかげさまで合成設備の拡充やポスドクの雇用、学生の招聘などに活用することで、スムーズに研究グループを形作ることができました。

本領域がなければ未だに研究の立ち上げに四苦八苦していたかもしれません。

新学術領域研究に関わるのは今回が初めてでしたが、文字通りの新たな学術領域が目の前で形成されていく様を内部で見ることができたのが最大の収穫でした。全く新しい概念の元に集まった研究室同士、開始時点ではほとんど存在しなかった領域内共同研究が、試行錯誤することで次第に有機的になり、様々な成果に繋がっていったのが非常に印象的でした。特に、開始当初には全く予想もしなかったホームラン級の成果が、まだ形もなかったところから徐々に進捗していくのをリアルタイムで観察できたのは望外の極みです。領域会議やシンポジウム、ニュースレターや教科書等、多くの事柄にも関わらせていただき、このような大規模なプロジェクトがどのように運営されているのか、中心メンバーの一人として体験できたのも非常に有意義でした。

今回の新学術領域研究で得られた学理や物質・機能がどのように展開していくのか、興味深く見守っていくと共に、私自身も微力ながら今後とも「複合アニオン」発展の力になれればと思っています。

■ 班長より

思い出と感謝

A02代表 林 克郎 (九州大学・応用化学部門)

複合アニオン領域が始まって直ぐの頃、最初の海外講演に向かう際に成田空港でパスポート忘れ(より厳密には、古いものと取り違えていた事)が判明し青ざめる、中間ヒアリング後の色々な思いの弾けるビール、沖縄でのセラミックス協会主催のPACRIM-13で色々前準備があったが無事終える事が出来たと安堵していたその折、首里城が焼失する事になろうとは…等々、本領域は私にとっては色々なハプニングと結び付けて思い起こされそうです。合宿を行った高野山の非日常感は素晴らしかったですし、E-MRSの複合アニオンセッションが行われたニースNiceでは、文字通り素晴らしい紺碧海岸を拝見させていただきました。関連して、次回複合アニオンセッションの開催も延期になっておりますが、コロナが収まった折には、参加のご検討を宜しくお願いいたします。

実施期間 5 年弱に加え、特に領域代表陰山先生とコアメンバーの方々と、申請採択にいたる前に 2 年間弱ほど活発に暗躍していた時期あったかと思いますが、共闘できましたことを誇らしく思います。長いようで短くもあり、またその逆も然りです。領域立ち上げ前の地固め、ヒアリング前には皆で課題出しとリハーサル、その他諸々、新幹線や飛行機で通勤のごとくあちこち機動していたことも思い出です。季刊のニュース「レター」は、ボリュームのある冊子体で多数郵送配布すること、海外へ出向いてレクチャーツアーを行う事、合宿やセミナー、シンポ、学会セッション、若手スクール、アウトリーチ活動を沢山やる事、私にとって大なり小なりの発想の転換がありましたし、実際経験して勉強になりました。一旦分かればある程度上手く出来る

事もあるのですが、苦しい事もあり、ゴールデンウイークと言えば申請書か報告書の類を共同作成していて、遅々として進まず、時には冷や汗をかいて夜中起きるような、爽やかな季節と相まって、不思議な印象が根付いてしまった事もあります。昨シーズンはとりあえず一休みでしたが、今シーズンは!ですね。何よりも、「複合アニオン」の分野設定と領域名、共同研究と忌憚のないディスカッションのすすめ、想定外の知見を得るための研究アプローチの重要さ素晴らしさを改めて認識しているところです。

分析分野担当の A02 班の分担の皆様、総括班の西之園さんに は、当初よりご尽力いただきまして感謝申し上げます。領域代 表のリーダーシップによるところではありますが、A02 班員は 領域の研究活動全般に最も尽力した班員と言っても過言ではあ りません。その中で、稲田先生には、私が九州大学に赴任して きた折(即ち複合アニオン領域の黎明期)より、研究室を共同 運営いただき、また最初の福岡での領域シンポと合宿を運営い ただき一種のひな形を作っていただきました。私たちの分析担 当分野は単純明快とはいかなかったのですが、他方、複合アニ オン領域での活動は九州大学の中央分析センターの運営の中心 として関わっていくことのきっかけの一つとなり、現在では、 広範な分析装置運用の責任を負う立場となっています。稲田先 生も一研究室の PI として益々活躍されていくものと期待します。 最後になりましたが、九州大学周りの糸島地方の海岸も沖縄や ニースに負けていないと再認識しているところです。共同研究 などでお越しいただくこと、引き続きお待ちしております。













- a 自身の講演とバンケットには間に合わせました。 傍に A02 分担 桑原博士がいらっしゃいました。
- b 仙台シンポ合宿の前。左の松川博士は、R3 年 4 月に九大の材料工学部門助教に着任。右筆者。
- c 左端筆者、A03 協力石原先生、A02 稲田先生、A02 八島先生との打ち合わせ。
- d 西之園さんと初回ニュースレター納品記念。
- e 典型的構図の紺碧海岸 (ニース、筆者撮影)。
- f 二見ヶ浦(糸島市、筆者撮影)。



₩ 班長より

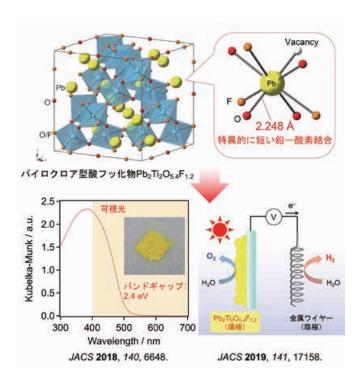
総合討論と賢者の石

A03代表 前田 和彦 (東京工業大学・理学院)

本稿を書いているのは 2021 年 2 月 28 日。新学術「複合アニオン」のプロジェクトが始まった 2016 年 7 月 1 日から 4 年半以上が経過し、班長としての任期もあと 1 ヶ月となった。当初の想定・期待を大きく超える成果が数多く得られた事実は、領域関係者のよく知るところである。誠に勝手ながら本稿では「これぞ新学術!」という研究成果を 2 つピックアップし、著者の視点で振り返りたい。

可視光応答酸フッ化物 Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2}

公募第 1 期の研究者が領域に合流した 2017 年、同年 5 月に福岡でキックオフ領域会議が開催された。宿所への移動のバスの車内、たまたま隣になった岡先生(近畿大)と酸フッ化物に関する議論になった。職業病と言われても否定できないが、新しい物質を見聞きすると必ずその物質の色を尋ねてしまう。着色物質であれば可視光を吸収でき、光触媒や光電極に応用できる可能性があるからだ。岡先生のその時の答えは「黄色」だった。事実として、岡先生から提供された $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ は水素生成や CO_2 還元に有効な光触媒となり、光電気化学水分解のアノードとしても安定に動作することがわかった。一方、 $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$



の小さなバンドギャップについては、複合アニオン化合物の機能創出コンセプトのひとつである「アニオン種の電気陰性度の違いに基づいたバンドギャップ制御」では説明できなかった。この点については、前園先生、本郷先生(北陸先端大)との協働を通じて同物質内でのPbとOの原子間相互作用に起因することを明らかとした。一連の成果を得るに至ったのは、専門を異にする研究者同士の協働を促すプラットホーム、すなわち新学術「複合アニオン」の存在が実に大きかった。

尿素を固体窒素源とした GaN:ZnO 固溶体の生成機構

それは2017年8月に東北で開催された領域会議の"総合討論" のときのこと。片桐先生(広島大)と共同研究のディスカッシ ョンをしていて、どういった仕組みで尿素が反応して GaN:ZnO が得られてくるのかという点で問題意識の一致を認めた。著者 は同時期に内本先生、内山先生(京都大)と複合アニオン光ア ノードに関する Operando 計測の共同研究を進めていて、この 計測技術を GaN:ZnO 合成の系に適用できると直感した。ちょ うど近くにいた内山先生に声をかけたところ「測定可能」という。 ビンゴである。こうして大枠が短時間でまとまり、これに内本 先生もご快諾くださり、酸窒化物合成の固体窒素源としての尿 素の役割をはじめて解明した成果へと繋がった。当初提唱され ていた尿素の分解で生じる NH3 が作用して窒化が進行するので はなく、 $Zn(CN_2)$ 種が関与する新たな生成機構が明らかとなっ た。「研究は研究室内だけで行われるものではない」というわか りやすい事例で、著者としては思い入れのある成果のひとつで ある。コロナ禍にあって"総合討論"の機会がほぼ完全に消失 したことを強く憂慮しているのは、著者だけではないだろう。

2020年度は多くの人にとって辛い1年となった。現役の研究者も例外ではない。一方で、厳しい状況に置かれた中でも一定の共同研究を走らせることができたのは、それまでの積み重ね(備え)が十分だったことの裏返しとも言えよう。新学術領域としての複合アニオンの研究は本年度で終了となるが、複合アニオンという名の"賢者の石"を探す我々の旅に終わりはなさそうである。

複合アニオン化合物における計算材料科学

計画研究 A01 北陸先端科学技術大学院大学 本郷 研太

JAIST 本郷グループは、JAIST 所有の大型並列計算機 3 台を利用して、複合アニオン化合物全般を対象とする密度汎関数 (DFT) 法に基づく第一原理計算を実施してきた。領域内実験グループの先生方から多くのお声がけを頂き、学外共同実績は 28 件、内 18 件は共著論文成果に結びつき、現在進行中の共同研究 10 件も原著論文出版に繋がりつつある。18 件の共著論文では、半数以上の 11 件で実験グループの若手が実際に計算を行っており、A02 公募班の前園先生が主導している「領域内実験グループへの技術移転」を領域内に広く展開できたと言えよう。

このような人材育成を支えた研究基盤として、やはり、本学大

型並列計算機システムの存在が大きい。共同研究目的であれば、最新かつ潤沢な計算機システムを無料利用可能という環境は、本領域における教育・研究活動に大きく貢献できたのではないかと考えている。本学計算機のもう一つの特徴として、その更新サイクルの短さが挙げられる。本領域の開始年度に導入された現行システム(図1左)も今年2月で更新となり、新システム(図1右)は3月から稼働予定である。新システムは旧システムに比べてコア数で1.8倍、理論演算性能で2.2倍と計算性能が大きく向上し、共同研究に大いに資すると期待している。





図 1 (左)現行システム: Cray XC40(2017.3-2021.2;19656 コア)、 (右)新システム: Dell PowerEdge R6525(2021.3-; 35840 コア)。

本稿では、特定の研究成果の報告ではなく、これまでの共同研究における第一原理計算の活用事例を紹介する。第一原理計算では、一般に、所与の結晶構造情報(原子位置座標と原子番号の組)に対して系のエネルギーと波動関数を与える「第一原理電子状態計算」が基本となる。波動関数が得られれば、系の全エネルギーのみならず、任意の物性量(例えば、電荷・スピン密度等)は期待値として算定できる。DFTに基づく第一原理電子状態計算は、一電子描像に基づく理論的枠組であり、バンド分散や状態密度等の一電子的電子状態情報が得られるため、バンド計算とも呼ばれる。

第一原理電子状態計算は、個々の構造に対する全エネルギーを与える一点計算であり、「第一原理構造最適化計算」の出発点となる。すなわち、所与構造とその変位構造に対して一点計算を行い、個々のエネルギー値を算出すれば、原子位置を変数とするエネルギー勾配、すなわち、ある原子位置変位に対して、そ

の原子に作用する力を算定できる。この力が零になる原子配置、すなわち、系の全エネルギーが極小値/最小値をとる構造が局所/大域的な(静的)安定構造である。力が零になる原子配置は、エネルギー極大(鞍点)となっている可能性もあり、第一原理フォノン計算によりそのような不安定性は明らかになる。

第一原理構造最適化計算で得られた構造に対して、多数の原子変位の一点計算を行い、基準振動に分解(対角化)すれば、フォノン分散が得られる。フォノン振動数の自乗は、基準振動変数を変数とする全エネルギー曲線の曲率である。負値(虚振動数)の場合、エネルギー曲線は上に凸(鞍点)となり、より安定な構造が存在する。すなわち、「第一原理フォノン計算」により所与構造の動的安定性を議論できる。更に、第一原理フォノン計算で得られたフォノン振動数を用いて、振動エントロピーが算定され、電子系のエンタルピーに加えて自由エネルギーとし、それから諸熱物性量を算定できる。以下では、これらの第



一原理計算を(1)構造同定、(2)物性予測、(3)現象理解の3つのタスクの観点から研究事例を紹介していく。

(1) 構造同定:第一原理構造最適化計算は、X線構造解析など の実験的観測だけでは同定の難しい、複数アニオンの安定占有 サイト同定問題に適用される。具体的には、スーパーセル法と 呼ばれる母物質の単位格子を拡張したシミュレーションセルを 準備し、その中で元素置換による可能なアニオン配置を網羅的 に考慮する。各元素置換に呼応するスーパーセルに対して個別 に第一原理最適化計算を実施して、得られた全エネルギー値を 比較することで、最低エネルギーを与えるアニオン配置が最安 定構造として同定される。例えば、水熱合成された Ba11/0xTiO3x (OH)x 化合物における OH 基のシス・トランス配位の相対的安 定性 [1]、酸窒化物における O/N 配位サイト [2] や酸フッ化物にお ける O/F 配位サイトの同定 (3) などで、実験事実を支持する計算 結果が得られた。より進んだ研究事例として、未合成化合物で も構造をモデリングして第一原理構造最適化と第一原理フォノ ン計算を適用すれば、当該構造の動的安定性を判定できる。例 えば、組成比依存で合成できない固溶体が実験的に知られてい たが、実験条件に問題があるのかどうかは不明であった。当該 固溶体の第一原理フォノン計算は、虚数モードの存在を明らか にし、構造不安定性の問題であることを明らかにした [4]。この第 一原理計算の静的・動的構造同定機能を活用すれば、実験的に は未合成の化合物に対して、その合成可能性を第一原理的に判 断でき、合成実験の指針となり得る。最近では、DFT計算によ るエネルギー算定と進化論的アルゴリズムを組合せて、所与の 組成比に対する化合物の未知結晶構造の探索が行われるように なった。このような構造探索手法を活用すれば、複合アニオン 化合物の高圧合成実験で得られる結晶多形を予見することが可 能となり、高圧合成実験の指針を与えることも可能となる。

(2)物性予測:第一原理電子状態を用いてバンド構造が得られれば、その情報から直ちにバンドギャップや電子遷移の型を知ることができる。標準的な DFT 計算では一般にバンドギャップ値を過小評価することが知られており、バンドギャップの絶対値自体の定量的信頼性は低い。しかしながら、過小評価の度合いは採用した理論手法に固有で、対象化合物系には余り依存しない。

そのため、ギャップ値の序列は現実と合致することが多く、同一理論手法の下で複数化合物のギャップ値を算定すれば、物質設計の観点から有用な情報が得られる。第一原理フォノン計算は、計算コストを要するが、熱物性量の算定のみならず、最近では、電子・フォノン結合定数の第一原理算定も可能となる。この結合定数を超電導転移温度 Tc 算定の Allen-Dynes 模型と組み合わせれば、BCS 型超伝導体の第一原理的 Tc 予測も可能である [5]。

(3) 現象理解:第一原理計算は、得られた構造や物性に対する 物理的起源の考察にも有用である。例えば、状態密度はバンド分 散から容易に算定可能で、価電子帯や伝導帯を構成する原子軌 道寄与が得られる。特に、酸化物を母物質とする複合アニオン化 合物では、窒素やフッ素で酸素を元素置換した際、酸素準位に 対する相対的なアニオン準位が機能発現に重要な役割を果たし、 複合アニオン化合物設計の指針となる。また、化学結合の直感 的描像に対して、第一原理計算的な解釈も可能となる。例えば、 光触媒系の化学結合理解に登場する Revised Loan Pair (RLP) モデルと状態密度の結果を突き合わせることで、対象物質系に 対する RLP モデルの妥当性を検証可能となる [3]。現在、このよ うな従来の物理的・化学的解釈だけではなく、データ科学と材 料科学の融合展開であるマテリアルズ・インフォマティクス (MI) の視点からの共同研究も進めている。種々の構造情報や物性情 報を記述子とするデータ科学的解析を行えば、ある物性予測に 寄与する各記述子の重要度を知ることができる。こうして、重 要な記述子を設計パラメータとするデータ駆動型物質設計が展 開可能となる。

第一原理計算の基本は一点計算である。これまでの指導経験から、前園先生の著書^[6]にあるように、勘所さえ押さえれば、DFT一点計算の計算実務は半日で習得可能である。第一原理構造最適化計算・フォノン計算はその応用であり、計算時間を勘案しても、数日で当該計算を習得できる。現在、コロナ禍で計算実務の面着指導はできないが、チュートリアルは整備されており、リモートでも容易に始められる。誤解を恐れずに言えば、計算実務の習得に必要なことは、背景理論の知識ではなく、「意欲」と「タイピングに拒絶反応が無いこと」だけである。そのような実験系若手研究者に門戸は常に開かれている。

^[1] Hongo, K.; et al. Inorg. Chem. 2018, 57, 5413-5419.

^[2] Oshima, T.; et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 8154–8158.

^[3] Kuriki, R.; et al. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 6648-6655.

^[4] Yasunaga, T.; et al. J. Solid State Chem. 2019, 276, 266–271.

^[5] Nakano, K.; et al., R. Sci. Rep. 2016, 6, 29661.

^[6] 前園涼、市場友宏、「動かして理解する第一原理電子状態計算」森北出版(2020).

ボトムアップ的複合アニオン化合物への誘導

公募研究A01 東北大学 長田 浩一

当研究グループでは、複合アニオン化合物を有機化学・錯体化学の視点からのアプローチで新規合成手法の開発を目指しています。今回は以下の2点について紹介します。本研究は、東京大学塩谷教授、東北大学橋本教授、産総研中島博士、東北大学高石准教授、井口助教、東北大学宮坂教授、高坂助教との共同研究により得られた研究成果です。支えて下さった全ての先生にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

① 化学的官能基変換反応による複合アニオン型金属酸化物イオンの合成

ポリオキソメタレート(PolyOxoMetalate, POM)は多段階電子酸化還元反応において優秀な性質を示すと共に、クラスターのサイズ・形状・電荷・異種元素を組み込むことが可能である事から触媒・電池・分子吸着等、様々な利用が可能です。「IPPOM 錯体の性質は、錯体の HOMO-LUMO 準位に依存します。すなわち、POM 錯体の一部の酸素原子が他の主要族元素に置き換わる事で、HOMO-LUMO 準位を調整することで性質に変化をもたらす事ができます。また、高周期の元素になるほど対応する HOMO-LUMO 準位が小さくなる傾向にあります。

当研究グループは、複合アニオン型 POM 錯体を有機合成の手法で合成する手法の開発を目指して研究を行なっています。例えば、有機合成において、ケトン $(O=CR_2)$ をチオケトン $(S=CR_2)$ に変換する合成法は数多く報告されています。一方、オキソ錯体 $(O=ML_n)$ を有機合成的に硫化する方法は数例のみで未だ発展途上にあります。金属酸化物を化学的に効率よく官能基変換

することができれば、複合アニオン化合物の新たな合成法として利用できます。ここでは、分子性の金属酸化物クラスターであるデカバナデート($PPN_2[H_4V_{10}O_{28}]$ 、V10)錯体に着目し、これを基盤として直接的官能基変換反応を利用した複合アニオン型へテロ POM 錯体の合成法の開発検討を行いましたので紹介します(図1)。

室温中窒素雰囲気下で、アセトニトリルに溶かした V10 錯体 に対して、硫化剤 [S(SiMe $_3$) $_2$] (1 ~ 10 当量) をゆっくりと滴 下すると、速やかに黄色から緑色へと変化します。10 当量加 えると、原料が消失すると共に新たな生成物ならびに副生物の ヘキサメチルジシロキサン [O(SiMe3)] が得られることを各種 NMR 測定・質量分析から明らかにしました。赤外吸収スペクト ルより、硫化剤を 10 当量加える事で V = O の伸縮振動に対応 するシグナルの消失を確認しました(図2c)。さらに、大過剰の 硫化剤(100 当量)を加えると、濃藍色の沈殿物が析出しました。 得られた固体物質の赤外吸収スペクトルより、100 当量加える 事でバナジウム間の架橋部位に対応する伸縮振動の消失を確認 しました(図2b)。SEM-EDX 測定にて固体物質の元素分析を行 ったところ、硫化剤を10当量加えたサンプルではバナジウムと 硫黄が一定の割合で含まれている事がわかり、硫黄とバナジウ ムが含まれた固体サンプルである事が示された。現在の所、固 体物質の構造に関する情報は得られていないが、種々の硫化剤 との反応で硫黄が含まれたバナジウム錯体が得られていること を明らかにできたので、今後は選択的に官能基を変換する手法 ならびに構造解析の手法の確立を目指します。

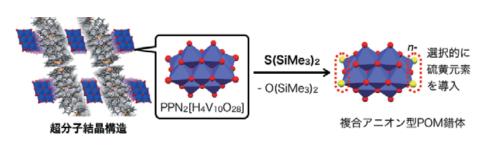


図 1 デカバナデートの硫化反応

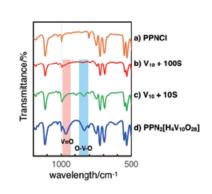


図2 赤外吸収スペクトル



② 活性金属錯体の自己組織化による多孔性結晶構造体の構築

分子内に多くの空間を有する多孔質材料は科学のみならず医 療分野でも広範に利用されています。その中でも近年、無機化 合物(金属イオン)と有機配位子(リンカー)から成る多孔性 金属錯体は、構造体内部に空隙が存在するためエネルギー源と なる分子を貯蔵することが可能で、次世代エネルギー材料とし て注目されています。また、分離困難なガス分子を選択的に吸 着し分離する技術開発も精力的に研究されています。当研究グ ループは、これまでに遷移金属と主要族元素(13族~15族) との間に多重結合を有する錯体に関する研究を行なってきまし た。[2] これらの錯体は比較的安定な小分子(水素分子、二酸化炭 素、酸素など)とも反応するほど反応活性が高く、安定分子か ら有用な分子への分子変換反応に適用できます。我々は有機分 子や錯体分子そのものの化学結合・構造・分子軌道から成る電 子的性質に着目してく研究を行なってきましたが、複合アニオ ン領域の研究に触れることで、活性金属錯体を固体物質として 用いることで、新たな機能性が見られるのではならないかと考 えるようになりました。まず取り掛かったのは、活性金属錯体 を金属構造体に組み込んだ多孔性結晶構造体の構築と、その内 部空間の活性部位を利用した分子吸着についてです。金属と主 要族元素の間に不飽和結合(活性部位)を有する錯体 a, b を合 成しました(図3)。 錯体 a, b の構造は各種 NMR 測定、分光分析、 最終的には単結晶 X 線構造解析により帰属しました。これらの

結果から目的の金属元素(錯体 a: タングステン, 錯体 b: 鉄) と 主要族元素(錯体 a: ケイ素, 錯体 b: 窒素) との間に二重結合を 有する錯体であることを明らかにし、集積構造ではc軸にのみ チャネルを有した 1D チャネル構造を形成していることが判りま した。多孔質結晶構造体 A, B のチャネルのサイズは、それぞれ $1x2 \text{ nm}^2$, $1x1 \text{ nm}^2$ であり、ガス分子が入る十分な空隙があるこ とが判りました。結晶構造体 A はチャネル内部に溶媒分子が取 り込まれていますが、室温中でも容易に溶媒分子を取り除くこ とができます。内部の溶媒分子を取り除くと別の構造体 C に変 化しますが(図4b,d)、乾燥させた構造体 C を貧溶媒のヘキサン に浸すと元の結晶構造体 A に戻ります (図4c)。構造体 C の構 造は未だ決定できていませんが、細孔がある結晶構造体であるこ とが SEM ならびに TEM 測定から明らかになったので、構造体 C を分子活性体として利用したガス吸着を検討しました。分子貯 蔵としては全く実用的な数値ではありませんが、錯体 a に対し てそれぞれメタン(5分子)、酸素(4分子)、二酸化炭素(2分子) が吸着する様子が観測できました。また、メタンと酸素に関し ては、ある一定の圧力下で構造変化に伴い分子が吸着するゲー ト型の吸着挙動を示しました。錯体 a とメタン、酸素との間に は特異的な分子間相互作用があることが考えられます。今後は、 構造体 B のガス吸着の検討ならびに構造体 C の構造決定と活性 錯体部位が分子吸着に関与しているか調べる事で選択的に分子 吸着化が進行するか等を議論する予定です。

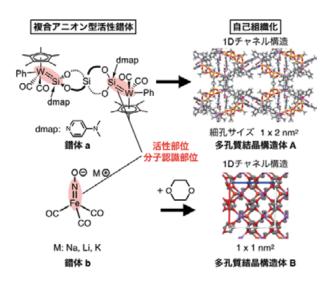
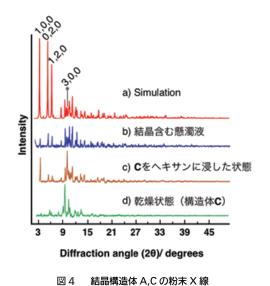


図 3 活性金属錯体 a,b および多孔質結晶構造体 A,B



^[1] Sa-Sa Wang, Guo-Yu Yang, Chem. Rev. 2015, 115, 4893–4962.

^[2] Hisako Hashimoto, Koichi Nagata, Chem. Lett. 2021, 50, 778-787.

金属酸化物クラスターを基盤とした複合イオン化合物

公募研究A01 東京大学 内田 さやか

複合アニオンの科学は、ペロブスカイトをはじめとした複合酸 化物について展開され、最近では、組成一構造一機能の相関が明 確になりつつある。ポリオキソメタレート(PolyOxoMetalate、 POM) は、ナノサイズの分子性の無機金属酸化物クラスターイ オンの総称であり、触媒・電子・磁性・光・医薬材料などとして、 基礎から実用レベルまで、国内外で幅広く研究がなされている [1]。複合アニオンの科学は、POM をはじめとした分子性イオン にも適用できるはずだが、複数種のカチオンを含む「複合カチオ ン系」と比べて数少ない「複合アニオン系」は、偶発的かつ経験 学に基づき見出されており [2]、目的とする構造や機能発現にむけ た物質設計戦略が必要である。我々のグループでは、POM を基 盤とする複合イオン化合物を、サイズの観点より、(i)サブナノ (POM 内の M-O 結合の置換)、(ii)ナノ (POM と単核のアニオ ンの複合化)、(iii)メソ (POM 同士/複核のアニオン同士の複合 化) 2 の3つに分類し、複数種のイオンが協同的に機能する複合 イオン系の構築を行っている。そのなかで、大きな正電荷を有す るポリオキソカチオン [ϵ -Al₁₃O₄(OH) $_{24}$ (H₂O) $_{12}$]⁷⁺ (以下 **Al**₁₃ と 略記) (3) を用いた複合アニオン系材料について紹介する (4)。

① AI₁₃ を構成ブロックとする多孔性イオン結晶の多形と触媒機能 [3]

 AI_{13} は、アルミニウムイオンが水中で加水分解して形成する様々な化学種のうち、準安定状態として得られる代表的な化学種である:大きな正電荷(+7)と高い分子対称性(T_a)を有し、外部分子の吸着点や酸反応の活性点となる水酸基と配位水が存在する。図1 に概要を示すように、 AI_{13} を含む水溶液に、同じく T_a 対称性を有する POM($[\alpha\text{-}CoW_{12}O_{40}]^6$)水溶液を加えるとすぐに沈殿が生成し、この沈殿を水中、常温常圧下に置くと、青色針状結晶が成長する。次に、沈殿を含む水溶液に塩化ナトリウムを加えると溶解・再析出がおこり(=9ンパク質や有機分子の精製に用いられる「塩溶」と呼ばれる古典的手法)、針状結晶と同一組成の青色板状結晶が得られ、これらは結晶多形の関係にある。細孔径と細孔体積がより大きな板状結晶は、固体酸触媒としてより高い活性を示した(図1)。

② AI₁₃ を構成ブロックとアモルファス集合体の調製とメチルオレンジ吸着除去機能 [4]

図2に示すように、熱力学的安定相として単結晶が得られる場

合でも、結晶の核生成・集合・成長・集積化の速度制御により、 形態の異なる物質が得られる $^{[5]}$ 。なかでもアモルファス集合体は 表面積が大きく、吸着や触媒材料として注目される物質群である $^{[5]}$ 。そこで、 \mathbf{Al}_{13} を、 \mathbf{POM} よりも安価で軽量な炭酸水素イオン (\mathbf{HCO}_3^{-1}) と複合化し、その際に、合成溶液の \mathbf{pH} を水酸化ナトリウムあるいはアンモニア水溶液で調整する、という簡便な 手法により、各種アモルファス集合体が得られた(図3) $^{[4]}$ 。

アモルファス集合体の組成決定は困難だったが、A01 本橋 G のご協力による、熱重量法(TG)とガスクロマトグラフ(GC)

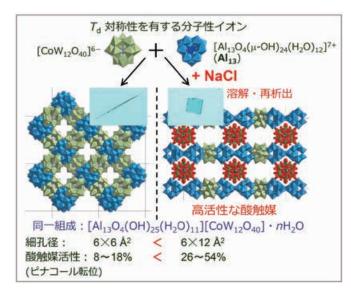


図 1 AI₁₃ を構成ブロックとする多孔性イオン結晶の多形と触媒機能

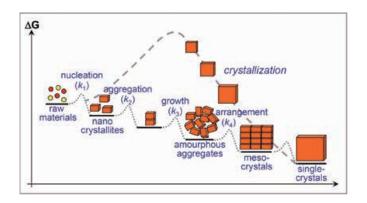


図 2 結晶の核生成・集合・成長・集積化制御



の複合法(TG-GC)により、[ϵ -Al₁₃O₄(m-OH)₂₄(H₂O)_{6.5}(OH)_{5.5}] (HCO₃)_{1.5} (水酸化ナトリウム水溶液中、化合物 I)、[ε-Al₁₃O₄ $(m-OH)_{24}(H_2O)_6(OH)_6](HCO_3)$ (アンモニア水溶液中、化合物 II)と組成を決定できた。AI₁₃の対アニオンとして水酸化物イオン と炭酸水素イオンが存在し、走査型電子顕微鏡観察と窒素吸着 等温線により、塩基性条件下で超微粒子が脱水縮合反応を経て 集合することにより、200m²/g を超える高表面積を示すことが 分かった(図3)。特に化合物 Ⅱ は、有害色素であるメチルオレ ンジを水中から効率良く吸着除去できる(10分以内に95%を 超える除去率、図3)。結晶性試料であれば、組成-構造-機能 の相関は比較的に容易に明確化できるが、アモルファス試料で は簡単ではなく、様々な測定手法を駆使することにより、よう やく様子が見えてくる: 例えば、この吸着機能の起源について、 ²⁷AI-MASNMR スペクトル(高速 MAS 下)を A02 野田 G のご 協力により測定したところ(図4)、Al₁₃の分子構造内に存在す る [AIO4](4配位)と [AIO6](6配位)サイトのみならず、微量 の $[AIO_5]$ (5配位) サイトも存在することがわかった。さらに、 5配位サイトの割合が多い試料ほど、メチルオレンジの吸着除去 能が高かった。この5配位サイトは上述の脱水縮合反応において 生成し、配位不飽和であることから、メチルオレンジの吸着点 として機能するものと考えられる。

③ 今後の展望

ごく最近、複数種の分子性アニオンを含む結晶性試料も得られ、本領域の研究者の方々の力をお借りることにより、金属酸化物クラスターを基盤とした複合アニオン化合物が得られつつある。今後は、複数種のアニオンによりはじめて実現される構造や機能を見つけていきたい。

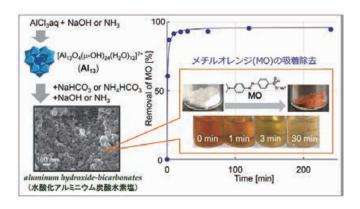


図3 アモルファス集合体のメチルオレンジ吸着除去機能

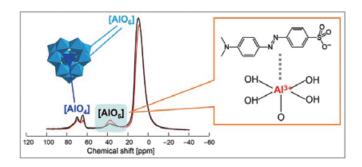


図 4 アモルファス集合体の ²⁷AI-MASNMR スペクトル

^[1] S. Uchida, Chem. Sci. 2019, 10, 7670.

^[2] T. Kotabe, Y. Ogasawara, K. Suzuki, S. Uchida, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Inorg. Chem.* 2018, **57**, 8821.

^[3] K. Mizuno, T. Mura, S. Uchida, Cryst. Growth Des. 2016, 16, 4968.

^[4] Y. Kinoshita, Y. Shimoyama, Y. Masui, Y. Kawahara, K. Arai, T. Motohashi, Y. Noda, S. Uchida, Langmuir 2020, 36, 6277.

^[5] K. Okamoto, S. Uchida, T. Ito, N. Mizuno, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 7378.

高比表面積材料の液相合成と表面特性評価

計画研究A02 九州大学 稲田 幹

1. はじめに

当研究グループは、環境浄化、エネルギー、エレクトロニクス関連セラミックス粒子の液相合成に関し、高比表面積化などの形態制御と表面特性に着目して研究を行っている。反応場を制御した『液相合成』により、結晶内の原子の配列から粒子形態に至るまでの高次構造を制御し、XRD、SEM、TEMによる表面・結晶構造解析、固体 NMRによる配位構造解析や吸着測定による細孔構造解析に着目して『構造解析』を行っている。『構造』と、表面機能に関する『特性』との関係を明らかにし、得られた知見を合成にフィードバックして特性向上を図っている。

筆者は平成 29 年 1 月に九州大学中央分析センター(以下、センター)の准教授に着任し、センター機器を用いて本領域研究に貢献してきた。本稿ではセンターの紹介を行うとともに、本領域研究で行った水酸基含有 $BaTiO_3$ 結晶の水熱合成と構造解析について述べる。

2. 九州大学中央分析センターの紹介

センターは、自然科学系分野の研究教育上必要な試料、あるいは物質の分析および特殊研究試料作製を行うための全学共同利用施設である。学内の規則整備による機器利用料算定法の確立、他部局の分析機器を共用できる登録装置システムを導入し、先端研究機器の効率的運用と民間利用の促進を行ってきた。また、大学連携研究設備ネットワークに参画して共用機器を登録し、学内外の機器利用に関する基礎基盤をすでに構築している。

センターでは九州大学の若手研究者環境整備経費により、平成30年にX線回折装置(Smartlab SE)を更新し、既存機器との組み合わせによって、状態、構造、形態の情報を総合して解析できるようになり、学内外の材料開発研究に貢献している。令和3年1月時点で、センターの所管装置として表面分析装置群、形態観察装置群、元素分析装置群、構造解析装置群に分けられる種々の41台の装置が、さらに各部局からの登録装置として65台が共同利用に供されており、その学内外への活用は着実に進展しつつある。

本領域研究では、平成 26-28 年度の設備サポート事業によりリユース(高度再生)整備を行った XPS(http://bunseki.kyushu-u.ac.jp/bunseki/AXIS-165.html)を用いて、A01 稲熊グループのフッ素ドープ SrEuFeO、A03 内本グループの窒素ド

ープ LiTiMnO、公募 A01 内田グループの POM*、公募 A03 今中グループの LaOCI¹⁾ などを分析し、共同研究を展開した。当該機器は、粉末の測定が可能、X線銃としてデュアルアノード (MgKa と AIKa) と単色化 X線源(AIKa) の2種類を搭載、必要に応じてイオンエッチング、加熱・冷却などの試料前処理が可能、深さ方向の分析、マッピング測定が出来る、という特徴を持つ。日々のメンテナンスにより超高真空を保つことで、試料表面の吸着ガス種をほぼ完全に除去した状態での表面分析が可能であり、材料中の N、F、CI などの状態・元素分析に有用であった。

3. 水酸基含有 BaTiO₃ 結晶の水熱合成と構造解析

代表的な誘電体である $BaTiO_3$ を水熱法で合成すると一般に擬立方微粒子が生成する。これは、生成物である結晶の表面に水酸基が導入されて室温安定相である正方晶への相転移を阻害するためと説明されている。我々のグループは溶媒にエチレングリコール(EG)を添加することで正方晶ロッド状粒子を合成しており 21 、合成した正方晶ロッドには結晶内に水酸基が導入された特異な結晶構造であることを明らかにしている 31 。EG 濃度や反応時間を変化させて合成した OH 含有正方晶 $Ba_{1:(1/2)}$ $TiO_{3*}(OH)_{*}$

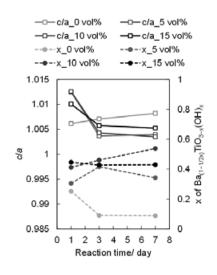


図 1 c/a、OH 含有量の時間変化



の構造解析結果に基づいて、その結晶成長機構について述べる。

出発原料として $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $16-17\% TiCl_4$ を、沈殿剤には NaOH、添加剤として EG を用い、Ba-Ti-OH 前駆体スラリーを 調整した。前駆体スラリーを $200^{\circ}C$ で加熱し、遠心分離、水洗後、 $100^{\circ}C$ で乾燥させて生成物を得た。生成物は XRD、SEM、TG、 in-situ FT-IR により評価した。

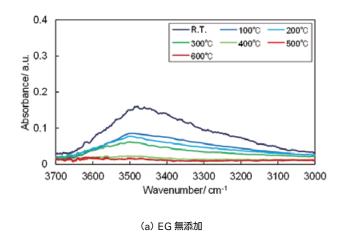
生成物の c/a および OH 含有量の時間変化を図1 に示す。

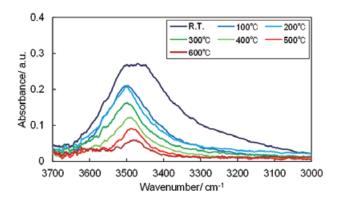
c/a は XRD のリートベルト解析により、OH 含有量は TG の重量減少より求めた。EG 無添加試料では、合成時間 1h で粒径 100nm 程度の立方状粒子が SEM により確認され、合成時間が長くなるにつれて正方晶性が高まり粒径が増大した(7day で150nm)。c/a は時間とともに増加し、OH 量は減少した。一方、EG 添加試料ではいずれの EG 濃度においても合成時間 24h でロッド状粒子が生成し、XRD で明確な正方晶ピークが得られ高い c/a を示したが、合成時間の増加とともにロッド状粒子が崩壊して微粒子が見られ、c/a が減少した。OH 含有量は EG 濃度が高いほど多く、時間とともに微増する傾向が見られた。

生成物である正方晶 $BaTiO_3$ 中の OH の構造安定性について調べるために in-situ FT-IR 測定を行った。図 2 に EG 無添加、10wt% 添加の 24h 合成試料の in-situ FT-IR スペクトルを示す。

24h、72h 合成試料ともに、EG 無添加試料では、室温で観察された OH ピークが温度上昇とともに全体的に減少し 400°C で消失した。一方、EG 添加試料では温度上昇に伴い 3500cm-1 付近にピークトップを持つ OH ピークが顕著に表れ、低波数側にわずかにシフトする様子が観察された。EG 添加 24h 試料では OH ピークが 600°C で確認されたのに対し、72h 試料では 500°C より高温で消失した。これらの結果は、EG 無添加試料では表面 OH はランダムに存在しているため不安定であること、EG 添加 試料中の OH は規則的な構造に導入されており安定に存在できることを示唆しており、DFT 構造計算結果とも一致している³。

XRD、in-situ FT-IR等の構造解析の結果から、EG無添加試料では粒子表面にOHが導入されるのに対し、EG添加試料では結晶内に安定的にOHが導入され、EG濃度が高いほどOH導入量が多いことがわかった。EG添加で生成するOH含有正方晶Ba_{1-(1/2)x}TiO_{3-x}(OH)_x は準安定相と考えられる。熱力学的には完全酸化物の方が安定であるため、長時間合成を行うとOHを排除する方向に結晶成長が進行し、c/aの低下、ロッド形態の崩壊により擬立方晶微粒子となったと考えられる(オストワルドの段階則)。





(b) 10wt%EG 添加

図 2 24h 合成試料の in-situ FT-IR スペクトル.

^{*}論文投稿中

^[1] Nunotani, N., Misran, M. R. I. B., Inada, M., Uchiyama, T., Uchimoto, Y., Imanaka, J. Am. Ceram. Soc., 103(1), 297 (2020).

^[2] M. Inada, N. Enomoto, K. Hayashi, J. Hojo, S. Komarneni, *Ceram. Int.*, **41**, 5581 (2015).

^[3] K. Hongo, S. Kurata, A. Jonphoak, M. Inada, K. Hayashi, R. Maezono, Inorg. Chem., 57, 5413 (2018).

含フッ素複合アニオン化合物

公募研究A02 京都大学 松本 一彦

【フッ素の特徴】

原子としてのフッ素は、ハロゲン中最小の原子半径、全元素中最大の電気陰性度、低い分極率などの特徴を持ち、特異な化学結合や構造的特徴を与えることから、機能性材料において重要な役割を果たしている^[1]。また、アニオンとしてのフッ化物イ

オンは、他のハライドイオン($C\Gamma$ 、Br、 Γ)と似ているところもあるが、サイズという観点では同じく一価のハイドライドイオン(H⁻)や水酸化物イオン(OH⁻)に近い(皆様ご存じのように H⁻イオンのサイズについては議論が様々ある^[2])。あるいは酸素と電気陰性度は近く、二価の酸化物イオンとの共通点も多いといえる(表1 にこれらの元素の特徴をまとめる)。

表 1 フッ素と他の原子の性質の比較

	F	Н	CI	Br	1	0
vdW 半径 [Å] [*]	1.47	1.20	1.75	1.85	1.98	1.52
電気陰性度 b	3.98	2.20	3.16	2.96	2.66	3.44
アニオン半径 [Å] c	1.33(F ⁻)	1.37(OH ⁻)	1.81(Cl ⁻)	1.96(Br ⁻)	2.20(l ⁻)	1.40(O ²⁻)

^eA. Bondi, J. Phys. Chem. 68 (1964) 441. ^bPauling の電気陰性度 (Oxford Inorganic Chemistry, 6th ed.), ^eR. D. Shannon, Acta Crsyt. A32 (1976) 751 (6配位).

【フッ素化合物の取り扱い】

無機フッ化物は腐食性の高いものが多く、その取り扱いには特殊な反応容器や反応器具が必要となる。化合物の種類や温度、圧力などにもよるため、詳しくは成書をご参考いただきたいが「3、一般的には PFA などのパーフルオロプラスチックやニッケル容器を反応に用いる(図1)。またフッ素系ガスは、耐食性の高いステンレス鋼やニッケル合金で作られた反応ラインを用いて扱い、排気系統にはソーダライムなどの化学トラップを設置する。フッ素ガスやフッ化水素などを正しく取り扱うことが出来れば、複合アニオン化合物を含めて、様々な含フッ素化合物の合成が可能となり、高い機能性を有する材料への展開が期待される。

【ジフルオロリン酸アニオン化合物】

イオン性の含フッ素複合アニオン化合物は当新学術領域内でも広く検討されており、筆者もいくつか共同研究を進めさせていただいているが、ここでは分子性の複合アニオン種であるジフルオロリン酸アニオン($PO_2F_2^-$)について紹介する。 $PO_2F_2^-$ は酸素とフッ素からなるアニオンであり、シンプルな構造を持つが、あまり知られていないアニオンである。そのサイズは電解質の対アニオンでしばしば用いられるフッ素のみを配位子とする BF_4^- と PF_6^- の間に位置するが、双極子モーメントを持つという意味でこれら対称性の高いアニオンとは大きく異なる(図2)。



図 1 (左)PFA 反応容器、(右)ニッケル反応容器

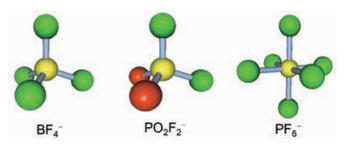


図 2 BF₄、PO₂F₂、PF₆-アニオン



筆者は過去に、この $PO_2F_2^-$ をアニオン種とする一連のイオン液体を合成し、その物性を報告した $^{[4]}$ 。これは $PO_2F_2^-$ のサイズと極性に注目した研究であったが、 BF_4^- と PF_6^- 塩と比較して低い融点の塩が得られることを明らかにしている。さらに、当時はリチウムイオン電池の添加剤としての応用に関する特許が企業から出され、その後学術論文も報告されたが $^{[5]}$ 、筆者は、所属するグループで進めてきたポストリチウムイオン電池の研究にこの系を応用できないかと考え、カリウムイオン電池 $^{[5]}$ への応用を検討した。いずれの電池もリチウム資源と比較して豊富なカリウム資源とナトリウム資源が魅力的な二次電池系である。添加剤の作用にも様々なものがあり得るが、ここでは負極で初回の充電時に生成する被膜(いわゆる SEI)の成分として、 $PO_2F_2^-$ が充放電挙動与える影響に注目している。

ジフルオロリン酸塩の出発物質となる $K[PO_2F_2]$ は、以下の反応(1)に基づく溶融塩状態での O-F 交換反応を経て合成する(図 1 のニッケル容器を用いる)。

 $K[PF_6] + 3K[PO_3] \rightarrow 3K[PO_2F_2]$ (1)

得られてくる $K[PO_2F_2]$ を出発物質として、溶媒を工夫することで、イオン交換により $Na[PO_2F_2]$ を含めた様々な PO_2F_2 塩を合成できる。

カリウムイオン電池用電解液である 0.5M-KPF $_6$ /ECDEC(エチレンカーボネートージエチルカーボネート)に $K[PO_2F_2]$ を添加 剤として加えて、電気化学特性を比較した。その結果、カリウム金属対称セルの界面抵抗は、 $K[PO_2F_2]$ を添加することにより、大幅に減少することが分かった。また黒鉛負極を用いて行ったサイクル試験では、 $K[PO_2F_2]$ を添加していない系で急激な劣化が進行するのと比較して、 $K[PO_2F_2]$ を添加した系では 400 サイクルに渡り安定な充放電が可能であることが示唆された(図3

左)。サイクル後の黒鉛電極表面をXPS によって分析したところ、 $K[PO_2F_2]$ を添加した系では P 2p 領域において PO_x 種の存在が確認され、 $PO_2F_2^-$ を添加することで、電極表面に生成する被膜の性質を改善できたことが示された。

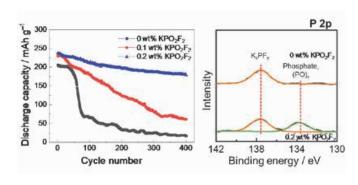


図 3 (左)添加物量の異なる KPO₂F₂ を含む 0.5M-KPF₆ /ECDEC 中における黒鉛負極の充放電学動

(右)400 サイクル後の電極表面を分析した P 2p XPS スペクトル [6]

同様に $NaPO_2F_2$ のナトリウムイオン電池用添加剤として有用性を調べた。ナトリウム金属対称セルではカリウムの場合と同様に、 $NaPO_2F_2$ の添加によって界面抵抗のサイクルに伴う増加を抑制できることが分かった。また、ハードカーボン負極のサイクル特性を調べたところ、 $NaPO_2F_2$ 添加によるサイクル特性の改善は明瞭であり、比較のために行ったフルオロエチレンカーボネート添加剤よりも有効であることが示唆された。

以上の結果から、ジフルオロリン酸塩はリチウムイオン電池だけでなく、カリウム及びナトリウムイオン電池においても有効な添加剤として機能することが示唆された。より詳細なメカニズムについては今後多方面からの分析が必要とされる。

^[1] 中島剛、I無機化合物におけるフッ素の特徴、フッ素化学入門-基礎と実験法-、日本学術振興会フッ素化学第155委員会編、日刊工業新聞社(1997).

^[2] 例えば以下の論文: (a) K. Hayashi, P. V. Sushko, Y. Hashimoto, A. L. Shluger, H. Hosono, *Nat. Commun.* 5, 3515 (2014); (b) N. Matsui, Y. Hinuma, Y. Iwasaki, K. Suzuki, J. Guangzhong, H. Nawaz, Y. Imai, M. Yonemura, M. Hirayama, G. Kobayashi, R. Kanno, *J. Mater. Chem. A* 8, 24685 (2020).

^[3] 松本一彦、萩原理加、I-1無機フッ化物の取扱い、フッ素化学入門2015-フッ素化合物の合成法-、日本学術振興会フッ素化学第155委員会編、三共出版 (2015).

^[4] K. Matsumoto, R. Hagiwara, Inorg. Chem. 48, 7350 (2009).

^[5] C. Wang, L. Yu, W. Fan, J. Liu, L. Ouyang, L. Yang, M. Zhu, ACS Appl. Energy Mater. 1, 2647 (2018).

^[6] H. Yang, C. Y. Chen, J. Hwang, K. Kubota, K. Matsumoto, R. Hagiwara, ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 36168 (2020).

^[7] H. Yang, J. Hwang, Y. Tonouchi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, J. Mater. Chem A 9, 3637 (2021).

核磁気共鳴を用いた電子状態の解明

公募研究A02 京都大学 北川 俊作

核磁気共鳴(NMR)は原子核を通して物質の構造や電子状態の情報を得る手法で化学、物理学、生物学などの幅広い分野で用いられている。それぞれの原子核の共鳴条件が異なるため、また、同じ原子核であっても周辺の局所構造や電子状態によって共鳴条件が変化するため、NMR 測定は局所的な情報を取り出すことに非常に長けている。本稿では、これまでに得られたいくつかの研究成果を例に物理学の視点から NMR を用いて複合アニオン化合物の電子状態がどうわかるかについて紹介する。

① ⁵¹V-NMR を用いた酸窒化物 SrVO_{2.2}N_{0.6} の 2 次元的電子状態の解明 ^[1]

まず、NMR 測定によって異なる原子位置にある同一元素の物性を区別して測定した例を紹介する。 $SrVO_{22}N_{0.6}$ はペロブスカイト酸化物 $SrVO_3$ に対して(111)方向 5 層ごとにアニオン欠損を入れて酸素の一部を窒素に置換した構造をもつ(図 1)。 $SrVO_{2.2}N_{0.6}$ は薄膜化することで基板の応力によってアニオン欠損方向をコントロールできる特異な性質を持っている $^{(1)}$ が、ここでは粉末試料の結果に焦点をあてる。 $SrVO_3$ では V は 1 サイトのみでその価数は +4 (3d 電子 1 個)である。そのことに起因して電子状態は 3 次元的なフェルミ面を持ったパウリ常磁性で特徴づけられる。一方、 $SrVO_{2.2}N_{0.6}$ では周期的なアニオン欠損

によって価数の異なる3種類のVサイトが存在する。アニオン 欠損で挟まれた5層を1まとめと考えると1層目、5層目に位 置する V1 サイトは 4 面体配位、2-4 層目の V2, V3 サイトは八 面体配位になっており、計算から V1 サイトの価数は +5 に近く、 V2、V3 は +4 より少し小さいと考えられている。NMR を用い るとそれぞれの V サイトの電子状態を調べることが可能である。 図 2 は $SrVO_{22}N_{06}$ の NMR スペクトルである。 NMR スペクト ルは2つのピークに分離することができる。1.4270Tを中心と するシャープなピークは 4 面体配位の V1 サイトからくる信号で ある。このピークでの核スピンー格子緩和率 1/T1 は非常に小さ い $(1/T_1 = 0.06 \text{ s}^{-1} \text{ @}30\text{K})$ ため、伝導電子はほとんど存在しな い。一方、V2、V3 に起因する 1.4243T を中心とするブロード なピークでの $1/T_1$ は大きい $(1/T_1 = 10.55 \text{ s}^{-1} \text{ @30K})$ 。つまり、 NMR 測定から伝導電子は V2, V3 サイトからなる 2 次元面のみ に存在していることがわかる。このことはバンド計算によって も確かめられている。さらに、NMR スペクトルおよび 1/T₁ の 温度依存性から 5K 以下で非常に小さい磁気秩序モーメントを持 つ反強磁性秩序が存在すると考えられる。酸窒化物 SrVO_{2.2}N_{0.6} は周期的なアニオン欠損によって誘起された2次元的なフェル ミ面のネスティングによって反強磁性秩序を示す物質であると いえる。

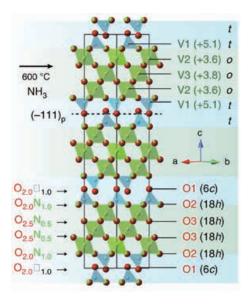


図 1 SrVO_{2.2}N_{0.6} の結晶構造 (^[1]より)

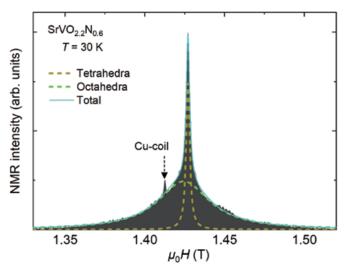


図 2 SrVO_{2.2}N_{0.6}の NMR スペクトル



② ¹¹⁹Sn-NMR を用いた逆ペロブスカイト酸化物 Sr_{3-x}SnO の Sr 欠損量による電子状態の変化 ^[2]

次に、色々な組成が混ざった試料中から特定の組成のみを取り出して物性測定した例を紹介する。逆ペロブスカイト酸化物は通常のペロブスカイト酸化物 ABO_3 の O サイトに金属元素が入ることで電荷反転したような物質である(図3)。実際、 $Sr_{3-x}SnO$ においては Sn の価数が -4 になり、アニオンとして働くことが実験的に確かめられている Sn 逆ペロブスカイト酸化物 $Sr_{3-x}SnO$ は複合アニオンになる化学的性質以外にも、Sn 欠損によって物性が大きく変化する点においても興味深い物質である。Sn 欠損がない Sn_3SnO はフェルミ面上にディラックコーンが存在することがバンド計算から予言されており、ディラックコーンに起因した特異な電気的性質が期待される。

一方、Sr 欠損のある系では転移温度 $T_c = 5K$ の超伝導が発 現することが報告されている。ただし、現在のところ、単結 晶試料は得られておらず、粉末試料において Sr 欠損量を完全 にコントロールすることも困難である。また、この物質は空気 中ですぐに分解してしまうため、バルク測定から物性を調べる ことは難しい。そこで NMR 測定を行った。 図4 は複数の Sra "SnO の 119Sn-NMR スペクトルである。どの試料においても K = 0.13%、0.33%、0.72% の3つのピークが観測される。そ れぞれのピークはその位置と 1/T₁ の値から Sr 欠損がほぼない Sr₃SnO(peak A)、Sr 欠損のある Sr_{3-x}SnO(peak B)、スズ単 体からの信号と同定されている。興味深いことに Sr₃SnO から くる信号と Sr_{3-x}SnO からくる信号はそれぞれが 1 つのピークと なっており、完全に区別ができる。これはSr量が連続的に欠損 するのでなく、ある特定の欠損量のみをとることを示唆してい る。我々はそれぞれのピークでの 1/T₁ の温度依存性の測定を行 い、Sr 欠損による電子状態の変化を調べた。その結果、Sr 欠損 がほぼない Sr₃SnO にはディラックコーンの寄与が確認された が、Sr_{3×}SnOでは通常の金属状態で期待されるふるまいのみが 観測された。SraxSnO は Sr 欠損によってディラック金属にキャ リアがドープされることで通常金属となり、超伝導状態が実現

したと考えられる。

以上のように NMR 測定を用いることで通常のバルク測定では困難な、サイトや組成ごとの電子状態を調べることが可能である。このことを応用すると複数のアニオンが存在する複合アニオンにおいて、アニオン種周辺ごとの電子状態を調べることで複合アニオン化の効果を局所的な電子状態という見地から調べることも可能になる。

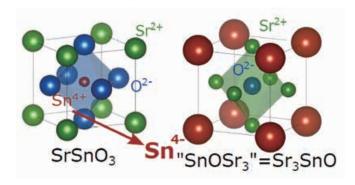


図 3 通常のペロブスカイト SrSnO₃ と逆ペロブスカイト Sr₃SnO の結晶構造 (^[4]より)

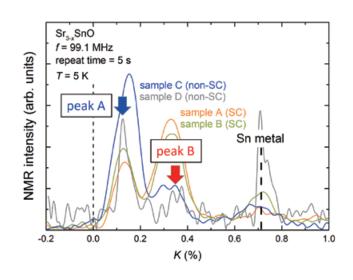


図 4 複数の Sr_{3-x}SnO 試料の ¹¹⁹Sn-NMR スペクトル

^[1] T. Yamamoto, A. Chikamatsu, S. Kitagawa et al., Nat. Commun. 2020, 11, 5923.

^[2] S. Kitagawa et al., Phys. Rev. B 2018, 98, 100503(R).

^[3] A. Ikeda et al., Phys. Rev. B 2019, 100, 245145.

^[4] M. Oudah et al., Nat. Commun. 2016, 7, 13617.

ペロブスカイト型複合アニオン化合物の誘電・強誘電特件

公募研究A02 東京工業大学 保科 拓也

強誘電体の強誘電性や誘電分極のメカニズムは、カチオンー アニオン間の結合状態と深く関わっているので、結晶中のアニ オンサイトを変化させて誘電・強誘電特性を制御することが可 能であるはずである。本研究では、ペロブスカイト型酸窒化物 および酸硫化物の強誘電体関連物質を合成し、部分窒化あるい は部分硫化による誘電分極への影響をフォノンおよび電子状態 の観点から明らかにすることを目的としている。本稿では、こ れまで得られた研究成果のうち、複合アニオン化合物の誘電・ 強誘電特性に関する幾つかのトピックスについて紹介する。

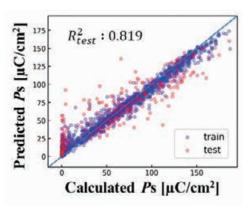
① 機械学習によるペロブスカイト型化合物の自発分極の予測

ペロブスカイト型化合物の強誘電性の大きさはカチオンーア ニオン間の結合状態と深く関わっていることが経験的に知られ ている。ただし、構成元素のいったい何が強誘電性に最も影響 を与えるのか、必ずしも明らかになっていない。我々は、強誘 電性の支配要因を明らかにするために、ペロブスカイト型化合 物の構造パラメータや自発分極値を第一原理計算によって求め、 機械学習によって予測した。第一原理計算は、ABX₃、A¹A²BX₃、 ン)で表されるペロブスカイト型化合物をスーパーセルで表現 し、VASP コードによって実行した(本研究では全てオーダー構 造を仮定している)。DFPT計算によって得られた自発分極値(Ps) について、ランダムフォレスト(決定木を弱学習器とするアン サンブル学習アルゴリズム)で学習し、それぞれを決定するた めに重要な特徴量を求めた。図1 に示すように、ペロブスカイト 型化合物の自発分極を $R^2=0.819$ の精度で予測することができ、 自発分極を決定する上で最も重要な因子は、カチオンーアニオ ン間の電気陰性度差であることが明らかになった。ペロブスカ イト型酸化物の酸素の一部を窒素や硫黄など電気陰性度の小さ な元素で置換することにより、強誘電性が向上することが期待 できる。

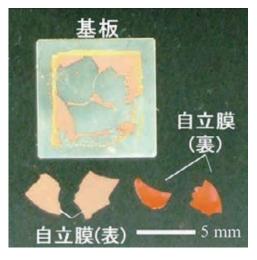
② 複合アニオン化合物の高密度セラミックスの作製

誘電・強誘電特性を正確に測定するためには、試料の密度が 高く、絶縁性に優れることが必須であるが、複合アニオン化合 物を対象とする場合には、これらが困難な場合がある。特に、 酸化物イオン以外のアニオンは高温熱処理中に脱離しやすいこ

とから、複合アニオン化合物の高密度セラミックスを得ること は一般的に難しい。我々は、室温で高密度厚膜を作製可能な工 アロゾルデポジション(AD)法を利用し、SrTaO₂N の自立膜 の作製を試みた。自立膜の状態にしたのは、残留応力を取り除 き、物質本来の物性を測定するためである[1]。まず、高純度の SrTaO₂N 粉末を原料とし、窒素をキャリアガスとして、SrTiO₃ 単結晶基板上に SrTaO₂N を室温で成膜した。その後、一定以上 の速度で昇温し熱処理を行うことによって図2のような自立膜 を得た。相対密度 98% 以上の緻密体を作製することができた。 また、SrTaO₂N 厚膜の比誘電率は330、誘電正接は2%(いず れも 1 MHz での値)であり、Ta 系化合物の中でも SrTaO₂N が



自発分極の予測値と計算値の分散図



AD 法を用いて作製した SrTaO₂N の自立膜



高い誘電率を有することを明らかにした。

また、Cold sintering process (CSP) [2] と呼ばれる低温焼成 法を用いて複合アニオン化合物の緻密体を作製している。原料 粒子が溶解するような溶媒を選択し、微量の溶媒と原料を混合した後、 200° C 程度の温度、300MPa 程度の圧力にすることで $SrTaO_2N$ の緻密体が得られることが明らかになった。これらのセラミックス作製プロセスは他の複合アニオン化合物にも応用できるものと考え、展開している。

③ 酸窒化物単結晶の作製と誘電特性

Nbドープチタン酸ストロンチウム単結晶($SrTiO_3$:Nb、Nb: 0.05 wt%)をアンモニア気流中で熱処理すると、Sr(Ti,Nb) (O,N) $_3$ 単結晶を得ることができる $^{[3,4]}$ $_3$ 元の $SrTiO_3$:Nb 単結晶は $10^{-2}\Omega$ cm 程度の濃い青色の半導体であるが、窒化処理により $5.5\times10^{12}\Omega$ cm の抵抗率を有する黄色の絶縁体となる。Sr(Ti,Nb) (O,N) $_3$ の 1 MHz での比誘電率は 410 であり、純粋な $SrTiO_3$ 単結晶の比誘電率(310)に比べて大きい。THz 帯域で Sr(Ti,Nb) (O,N) $_3$ の複素誘電率を測定したところ(図3)、純粋な $SrTiO_3$

単結晶あるいは SrTiO₃:Nb 単結晶よりも Slater モード(ソフトモード)の共振周波数が明らかに低く、イオン分極が大きいことが明らかになった。第一原理計算の結果、Sr(Ti,Nb)(O,N)₃では B サイトイオンーアニオン間の電子密度が大きく、共有結合性が高くなることが確かめられた。これは主に、窒素の電気陰性度が酸素よりも低いことに起因する。SrTiO₃系では、窒素置換により B サイトイオンーアニオン間の共有結合性が高くなるためにソフトモード振動数が低下し、誘電率が増大する。

一方、 $BaTiO_3$ 単結晶をアンモニア気流中で熱処理することで部分窒化した $BaTiO_3$ 単結晶を得ることができる。また、 $BaTiO_3$ 単結晶と $BaCN_2$ と共に封入して熱処理を行うことでも部分窒化した $BaTiO_3$ 単結晶が得られた。誘電率を測定した結果、 $20\sim160^{\circ}$ C の温度範囲で得られた酸窒化物単結晶は $BaTiO_3$ 単結晶よりも誘電率が高いことが明らかになった。また、キュリー点の変化が観察された。 $SrTiO_3$ 系と同様にイオン分極が変化していることに加え、微細なドメイン構造が導入されていることも明らかになっており(図4)、双極子分極が誘電特性に影響を及ぼしているものと考えられる。広帯域の誘電特性評価により、これらの効果を明らかにする予定である。

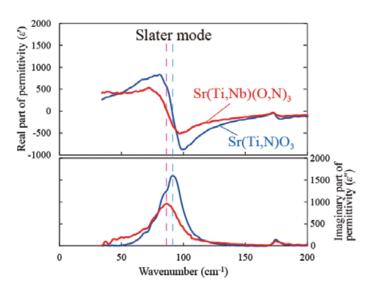


図3 Sr(Ti,Nb)O₃ および Sr(Ti,Nb)(O,N)₃ 単結晶の THz 帯域の誘電スペクトル

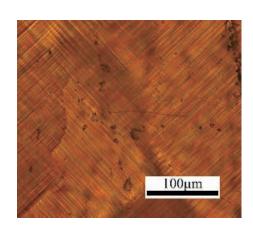


図 4 部分窒化した BaTiO3 単結晶の微細構造

^[1] T. Hoshina et al., Jpn. J. Appl. Phys., 49 (2010) 09MC02.

^[2] J. Guo et al., Angew. Chem. Int. Edit., 55 (2016) 11457.

^[3] T. Hoshina *et al., Jpn. J. Appl. Phys.*, **54** (2015) 10NB05.

^[4] Y. Morimoto et al. Sci. Rep. 8 (2018) 5031.

希土類発光材料と複合アニオン化による高機能化

計画研究A03 京都大学 田部 勢津久

我々の研究室では、固体レーザーや通信用光ファイバー増幅 器、波長変換材料、LED 照明用・ディスプレイ用蛍光体、バイ オイメージング用蛍光プローブなど発光材料の開発と電子構造、 光物性評価を行っている。発光材料の応用分野はますます広が りを見せており、用途、応用技術の変化に応じて新材料開発が 求められている。これら材料の多くは遷移金属やランタニドカ チオンが発光の機能中心として利用され、多くの場合それらカ チオンの 3d,4f,5d 軌道電子の関与する光物性の制御が材料機能 設計の基礎となる。例えばルビー、アレキサンドライトとエメ ラルドはいずれも酸化物イオン八面体サイトを占める Cr3+ カチ オンの 3d3 配置の内殻電子準位間の光学遷移を利用しているが、 その全く異なる光物性(呈色、発光波長、スペクトル形状)は 酸化物配位子場強度の違いにより理解されている。最近接(配 位子) 元素はいずれもアニオンであるが、これを複合化するこ とは直接中心カチオンの活性電子軌道状態のみならず電荷移動 励起状態、配位子場対称性にも大きな影響を与え、単一アニオ ン化合物では考えられなかった光物性を引き出す可能性がある ことは想像に難くない。とりわけ 4f 軌道電子を有するランタノ イド元素は、種々の発光材料の発光中心元素であり、その役割 は元素毎に個性的かつさまざまである。本稿では、いくつかの 取り組みのうち2例を紹介する。これ以外にも紹介しきれなか った研究は文末の文献を参照頂きたい。

① LED 照明用蛍光体

4f¹ 電子配置を有する Ce^{3+} イオンはガーネット構造中で青色 LED 光波長における高い吸収断面積、 $5d \rightarrow 4f$ 電子遷移による可視域に適度に幅広い発光スペクトル、高い量子効率と優れた温度特性、といった特徴を有するため、白色 LED 照明デバイスにおける波長変換材として用いられているが、単独では赤色成分が足りないという欠点があった。発光始準位である $5d^1$ 準位を配位子による電子雲膨張効果と結晶場分裂により、低エネルギーシフトすることができれば、長波長化が出来るはずである。そこで YAG 酸化物ガーネット構造中の四面体 AI^{3+} サイトの一部を Si^{4+} で電荷補償して部分窒素置換したセラミックスを作製したところ、長波長化が可能である事、八配位の Ce^{3+} イオンのサイトバリエーションが生じることが明らかとなった $I^{1,2}$ 。8 分の1 の配位子が窒素である非対称な局所構造が長波長発光成分に効いていること、その窒素は Si 四面体と頂点共有していること

を明らかにした。

② 近紫外励起可能な赤色 YSiO₂N: Eu³⁺ 蛍光体

 Eu^{3+} イオンは 4f-4f 遷移による輝線発光を示すが、なかでも $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ は視感度の高い赤橙色 610nm 付近に高効率発光を示す。しかし既存の Eu^{3+} 蛍光体は励起帯が 250nm 付近であるため、水銀ランプや電子線による励起には適していても LED 応用

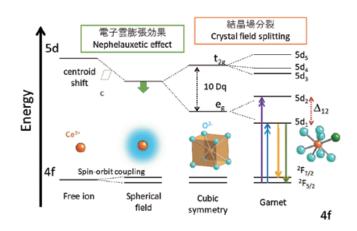


図 1 Ce³⁺ イオンのエネルギー準位の配位子場依存性

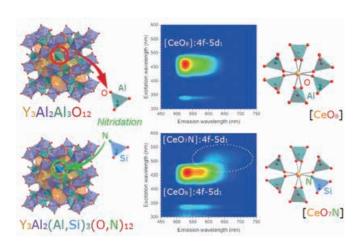


図 2 YAG と酸窒化物の構造と Ce³⁺ の PL-PLE マッピング



はできない。この励起帯は価電子帯から Eu^{2+} 状態への電荷移動 遷移であるため、アニオンの大部分が電気陰性度の低い窒素である様なホストを選択し、価電子帯制御という観点から、近紫 外励起可能な赤色蛍光体 $YSiO_2N:Eu^{3+}$ を開発した $^{[3]}$ 。この蛍光体は、価電子帯の上昇のために、既存の Eu^{3+} 賦活酸化物蛍光体では困難な近紫外光による励起が可能である。

さらに(6O+2N)という混合非対称配位子場であるがゆえ、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 電気双極子遷移の極めて高い自然放出確率を実現して

おり、かつ 626 nm とより赤みのある蛍光を発していることも特徴である。 Eu^{3+} の 5D_0 蛍光の消光温度は 523 K と十分高く、実用蛍光体として有望であることが示された。

水素化物 ^[4]、酸水素化物 ^[5] についても高い電子雲膨張効果が示されたなど、複合アニオン配位子場に基づく材料設計は新規光機能性材料開発に非常に有用であり、今後さらなる研究によってさまざまな実用蛍光体の開発が進むことが期待される。

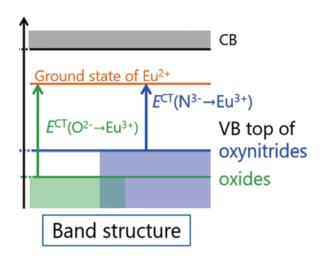


図3 酸化物と酸窒化物の電子構造と Eu3+ の電荷移動励起遷移

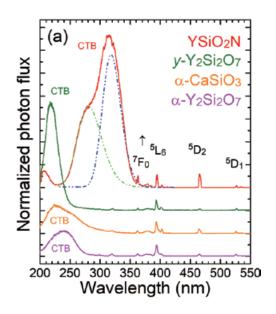


図 4 YSiO₂N と関連酸化物 (同構造、同カチオン比) における Eu³⁺ の励起スペクトルの比較

^[1] K. Asami, J. Ueda, M. Shiraiwa, K. Fujii, M. Yashima, S. Tanabe, "Redshift and thermal quenching of Ce³⁺ emission in (Gd,Y)₃(AI,Si)₅(O,N)₁₂ oxynitride garnet phosphors", *Opt. Mater.* 87, (2019) 117-121.

^[2] K. Asami, M. Shiraiwa, J. Ueda, K. Fujii, K. Hongo, R. Maezono, M. G. Brik, M. Yashima, S. Tanabe, "Crystal structure analysis and evidence of mixed anion coordination at Ce³⁺ site in Y₃Al₂(Al,Si)₃(O,N)₁₂ oxynitride garnet phosphor", *J. Mater. Chem. C* 7, (2019) 1330-133

^[3] Y. Kitagawa, J. Ueda, M. Brik, S. Tanabe, "Intense hypersensitive luminescence of Eu³⁺-doped YSiO₂N oxynitride with near-UV excitation", *Opt. Mater.* 83, (2018) 111-117.

^[4] D. HJ. Ueda, T. Wylezich, N. Kunkel, S. Tanabe, "Red Luminescent Eu²⁺ in K₂MgH₄ and Comparison with KMgH₃", *J. Mater. Chem. C* 8, (2020) 5124-5130.

^[5] J. Ueda, S. Matsuishi, T. Tokunaga, S. Tanabe, "Preparation, Electronic Structure of Gadolinium Oxyhydride and Low-energy 5d Excitation Band for Green Luminescence of Doped Tb³⁺ Ions", *J. Mater. Chem. C* 6, (2018) 7541-7548.

^[6] H. Ji, J. Xu, K. Asami, J. Ueda, M. Brik, S. Tanabe, "Local Coordination and Electronic Structure of Ce³⁺ in Isostructural Sr₂GdAlO₅ and Sr₃AlO₄F Phosphor", *J. Am. Ceram. Soc.* **102**(3), (2019) 1316-1328.

複合アニオンによる高輝度シンチレータの創製とその解明

公募研究A03 東北大学 黒澤 俊介

われわれは複合アニオン材料によるシンチレータ材料の開発を進めている。シンチレータとは放射線によって励起された電子が脱励起の際に蛍光を生じる物質のことで、光検出器と組み合わせることで放射線検出素子として利用されている。そして、高発光量・優れたガンマ線エネルギー分解能(\triangle E/E)を持つシンチレータ材料が多くの応用で求められている。

2015 年に世界最高レベルの Δ E/E を持ち、 Cs_2 HfCl $_6$ (CHC) が発見された $^{[1,2]}$ 。CHC は原子番号の大きい Hf を含むため検出 効率(ガンマ線の光電吸収の断面積)が大きく、Hf は放射性同位元素の自然存在量がほぼ皆無で自己放射能が無視でき、Hf 含有ハロゲン化物は福島等での環境モニタ、ガン診断などの核医学等への応用が強く期待されている。

無機物シンチレータ(単結晶ないしは多結晶)では、バンド構造を持ち、バンドギャップエネルギー(以下、 E_{gap})と発光量が反比例関係になる。つまり、発光量を向上させるためには、 E_{gap} を小さくすれば高発光量が期待できる。また、CHC についてはCHC の発光機構は [HfCl $_{6}$] $^{2-}$ での電荷遷移(CT)発光か、自己束縛励起子(STE)発光のいずれかが提唱されている $^{[1-4]}$ 。Ce $^{3+}$ などの不純物添加(発光賦活剤添加)の場合、発光中心の基底状態発が価電子帯の上端から数 eV 程度エネルギーが上に存在することが多いため、 E_{gap} を小さくする場合、発光中心の励起準位が伝導帯と被ってしまい、消光してしまう事例が多い(例えば Ce 添加 $Gd_{3}Ga_{5}O_{12}$ など)。一方で CT 発光などは、価電子帯の上端が発光中心の励起状態に該当するので、"下駄を履かない分"、 E_{gap} を小さくすことができる(図1)。 E_{gap} を小さくする方法として、複合アニオン方法が期待できる $^{[5]}$ 。

そこで、塩化物と臭化物の複合アニオンについて、図2のような垂直ブリッジマン法の炉を用いて単結晶の合成を行った。そして、発光波長、励起波長、蛍光寿命などについて、温度依存性を含めて、研究室および分子科学研究所・極端紫外光研究施設(UVSOR)での調査を進めた。また、放射線を照射させたときの発光波長、発光量、および、蛍光寿命などについても調査を進めている。

例えば、図3 は、CHC のアニオン部分について、一部を塩素から臭素に置換した Cs_2 HfCl $_3$ Br $_3$ (CHCB)についての、X 線で励起した時の発光スペクトルである。CHC と比較して、長波長へシフトしていることが分かった。

この CI と Br の比率を変えた複合アニオンでは、大きな発光

スペクトルの差は出ていなかった。STE 発光には CI と Br の構成比などが影響する場合が多いため、STE 発光を強くサポートする結果にはならなかった。

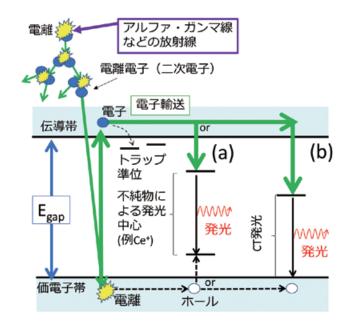


図 1 シンチレータの発光機構の概念図

(a): 不純物添加による発光中心による発光の様子

(b): CT 発光などでの準位の様子



図2 垂直ブリッジマン法による育成の様子 紙面向かって右図は左図の黄色枠部分の拡大図



発光の温度依存性については、ある一定の温度以下で発光強度が急上昇する挙動(Arrhenius 的な温度依存性)を示したが、これは STE 発光、および、CT 発光ともにサポートする結果であった。

結晶構造については、東工大の八島先生、藤井先生、村上先生らのご指導・ご協力の下、 $Cs_2Hf(Cl_{6x}Br_x)$ (ただし x=0-6) の範囲で $Fm\overline{3}m$ (立方晶) であることが分かった。単結晶構造解析、および、粉末 X 線回折のデータからの格子定数の算出も合わせて、x=0-6 の範囲で、ヴェガード則に乗ることも確認できた。

発光量について、 $Cs_2Hf(Cl_{6x}Br_x)$ の 0< x 6 範囲にある塩化物 と臭化物の固溶体(混晶)は CHC に比べて 30% 以上の低下幅 があり、例えば $| 0 \rangle$ のようにハロゲン化物同士の複合アニオン化 によって発光量の増大が生じた事例とは、描像が異なることが分かった。結晶の育成条件の最適化により、より高い品質の結晶 が合成されれば、全体の発光量は向上すると期待できるが、系統的な発光量の関係性は変化しないと考えられる。固溶体で発光量が低下するメカニズムについては、今後の検討課題である。

バンド構造については、現在詳細を詰めている段階ではあるが、臭素置換により E_{gap} が CHC に比べて小さくなっていることが示唆されている。つまり、発光量としては大きくなるポテンシャルを持っているが、固溶体では発光を阻害するようなトラップなどが生じた可能性もある。

Hf 化合物では化学的な類似性のため、Zr が不純物として Hf に対して 0.1- 数 %mol 混入してしまう。 $[HfCl_6]^2$ のみならず $[ZrCl_6]^2$ についても、CT 発光の出現が可能である。図3 の CHC および CHCB にも複数の発光ピークがあり、特に最強ピークを $[HfCl_6]^2$ とすると、計算値であるもののエネルギー差から CHC では 350 nm 付近の肩が、CHCB では 380nm 程度の肩が $[ZrCl_6]^2$ 由来の発光として説明がつく。

これまでの結果から、STE 発光を完全に否定する実験結果は認められないが、少なくとも CT 発光で説明がつく発光が存在し、メインではない発光としての STE 発光、もしくは、励起状態への素過程が典型的な STE と異なる形で存在する可能性があることが分かった。

今後は、より広い範囲での複合アニオンの調査を進め、例え

ばカチオン部分が「 Cs_2Hf 」以外の A_2MX_6 (A: アルカリ金属、M: 4 族元素、X: ハロゲン)や、その他の組成について、固溶体での発光量の増加の有無に注目しながら探索を行っていく。

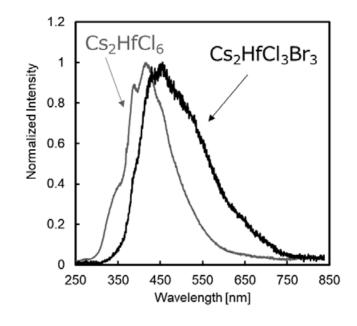


図3 X線励起発光スペクトル

^[1] A. Burger et. al., APL 107, 143505 (2015).

^[2] S. Kurosawa, et. al., Journal of Instrumentation 12 p.C02042 (2017).

^[3] B. Kang, et. al., J. Phys. Chem. C 120, 12187 (2016).

^[4] R. Kral, et. al., J. Phys. Chem. C 121, 12375 (2017).

^[5] H. Kageyama et. al., Nature Communications 9, 772 (2018).

^[6] A. V. Gektin et. al., IEEE TNS 61 262 (2014).

■ 領域ニュース

第3回複合アニオンウェブセミナー

2020年8月4日17時から開催された第3回ウェブセミナーでは、A03班の3つのグループから発表がありました。どのグループに対してもチャットでの質問が時間内に答えきれないほどに殺到し、ウェブセミナーならではの活発な議論が行われたという印象を受けました。

講演 1

前田和彦、大島崇義、Ya Tang(東京工業大学、A03 代表) 題目 新しい層状酸窒化物の合成と光触媒応用

はじめに前田先生から、一般に層状酸窒化物は合成が困 難であること、水への耐性が低いことなどから使えるもの が少ないという状況が続いていたところ、新しい合成方法 によって優れた特性の Ta 系酸窒化物をいくつか合成するこ とができた、という全体の趣旨が説明されました。続いて 大島さんから、具体的な成功例として K₂LaTa₂O₆N·1.6H₂O の合成と光触媒特性についてのお話がありました。層状酸 化物をテンプレートにするという新しい方法の導入により 新規物質の合成に成功したことが報告されました。この 物質は水や酸に対して安定でかつ高い光触媒活性を有し ており、従来の酸窒化物よりも水溶液中で多くの水素を 発生することが明らかになりました。最後に Tang さんか ら、2層と3層のペロブスカイトでは光触媒特性にどのよ うな違いがあるか、というお話がありました。新規に合成 した3層ペロブスカイトの K₂Ca₂Ta₃O₉N·2H₂O は2層の K₂LaTa₂O₆N·1.6H₂O よりも活性が低く、3 層の方が光照射 で発生したキャリアの再結合が早く起こることがその起源 であることが明らかになりました。

講演 2

黒澤俊介(東北大学、A03 公募) 題目 赤色・近赤外発光シンチレータの開発と応用

はじめにシンチレータは放射線に応答して発光する物質で、福島第一原発の廃炉作業への活用が期待されており、光ファイバーの伝送ロスが少ない赤色領域で明るく発光するシンチレータの開発が必要であるという背景の説明がありました。発光量を増やすためにバンドギャップを小さくするのが効果的で、そのための方針として複合アニオン化が有効であると説明されました。ベースとなる物質としてハロゲン化物 Cs_2HfX_6 を選び、Xのハロゲンを複合アニオン化して単結晶を合成して発光特性を測定していくと、ヨウ素が少しでも入っている組成では赤く光ることが分かりました。複合アニオンではないヨウ化物を用いて原子炉で特性のテストを行ったところ、ルビーの約 10 倍明るく光ることが分かったため、複合アニオンでの特性も期待されるところです。

講演 3

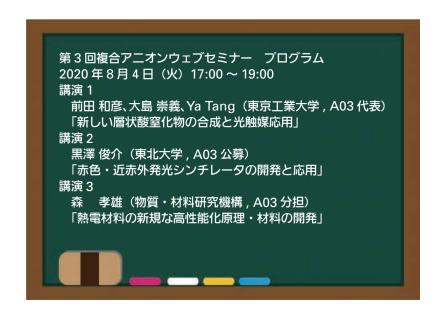
森孝雄(物質・材料研究機構、A03 分担) 題目 熱電材料の新規な高性能化原理・材料の開発

森先生からは複合アニオンにフォーカスした内容ではなく、熱電分野全体のイントロや高性能材料開発のための原理などのお話がありました。性能指数 ZT の向上のためには複数のトレードオフが存在し、これを打開するために様々な工夫が考案されてきたことが説明され、いくつかの具体



的な方針についての紹介がありました。1つめの方針は、電気伝導と熱伝導に寄与する電子/フォノンの平均自由行程の長さスケールの差を利用して、良好な電気伝導を保ちつつ熱伝導率を下げる、というものでした。適切な大きさの微細構造を材料中に導入することでこれを実現した例がいくつか紹介されました。2つめの方針は発電出力を決定する因子にあたるパワーファクターを大きくする、という

もので、これを実現するためのオリジナルな方法として磁性の活用が紹介されました。いくつかの半導体でキャリアと磁性イオンの相互作用によって有効質量が増大し、顕著に Seebeck 係数が増加することが確認されました。また、遍歴磁性を有する金属系材料においてもスピンゆらぎによる Seebeck 係数の増加が確認され、高性能材料への応用が期待されているというお話がありました。



(文責:A03 物質・材料研究機構 佐藤 直大)

■ 領域ニュース

第4回複合アニオンウェブセミナー

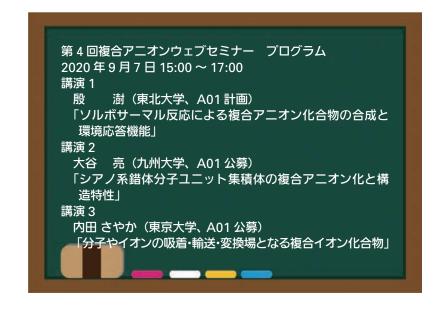
第4回複合アニオンウェブセミナーが2020年9月7日15:00より、Microsoft Teems上で開催されました。大型台風の影響により開催が危ぶまれましたが、無事に開催することができました。今回は、A01班代表荻野先生(産総研)が主催となり、同班より3名の先生を講師として迎えご講演いただきました。

最初は殷澍先生(東北大学、A01 計画)から、「ソルボサーマル反応による複合アニオン化合物の合成と環境応答機能」というタイトルでご講演いただきました。ご講演では、ソルボサーマル反応の基礎に始まり、金属酸化物ナノ粒子への複合アニオンドープについて、具体的な応用例や最近の研究トピックを挙げながらご紹介いただきました。

お二人目は大谷亮 先生(九州大学、A01 公募)からのご 講演で、「シアノ系錯体分子ユニット集積体の複合アニオン 化と構造特性」という題目で、シアノ系錯体の集積体につ いて、初学者でもわかりやすくご紹介いただきました。さらに、シアノ系錯体への複合アニオン化の構造設計、構造解析や諸特性の解明まで一連の研究をご説明いただきました。

最後のご発表は、内田さやか 先生(東京大学、A01 公募)で、「分子やイオンの吸着・輸送・変換場となる複合イオン化合物」というタイトルでご講演いただきました。ポリオキソメタレート錯体の基礎に始まり、イオン結晶におけるナノ空間構築といったユニークな研究について、先生のご経験を絡めてご紹介いただきました。

今回、Microsoft Teems上でのセミナーは初の試みでしたが、いずれのご講演も、多くの質問やコメントが寄せられ、非常に活発な議論が展開されました。今後のウェブセミナーでも、引き続き活発な議論が展開され、複合アニオン研究が活性化されていくことが楽しみです。



(文責: A01 東北大学 長谷川 拓哉)



第5回複合アニオンウェブセミナー

2020年9月29日(火)に第5回複合アニオンウェブセミナーとセラミックス協会第33回秋季シンポジウム「複合イオン化合物の創製とキャラクタリゼーション」セッションにおける学生講演者の表彰式がオンラインで開催された。

まずシンポジウムのセッションのオーガナイザーである本橋 輝樹 先生から趣旨説明があり、「金属塩化物とナトリウムアミドとの自己燃焼反応における生成物と反応開始温度」というタイトルで優秀な講演をされた修士 1 年の野口真司 さん(北大・A01 公募班・三浦先生の研究室所属)が表彰された。

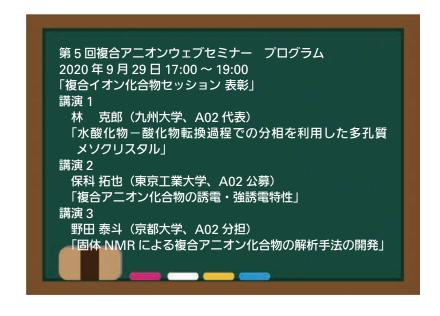
続いて、解析班である A02 のメンバーである林 克郎 先生 (九大・班代表)、保科 拓也 先生(東工大・公募)、そして私、 野田 泰斗(京大・計画)によりウェブゼミナーが行われた。

林先生は「水酸化物ー酸化物転換過程での分相を利用した多孔質メソクリスタル」という題目で、複合金属イオンの水酸化物から相分離の過程を経て多孔質メソクリスタル(結晶方位の揃った微結晶集合体)を得るプロセスについて、

ご自身の最新の研究結果の発表を通してご紹介いただいた。 保科先生からは「複合アニオン化合物の誘電・強誘電特性」の題目で、複合アニオン強誘電体関連物質の設計可能性について誘電分極メカニズムの基本から議論していただき、更に複合アニオン強誘電体関連物質に関する合成・計算・誘電特性手法について研究成果をご紹介していただいた。

野田は「固体 NMR による複合アニオン化合物の解析手法の開発」という題目で、開発してきた固体 NMR による複合アニオンの解析手法を NMR の相互作用を軸に整理して紹介した。

執筆者が講演者の一人であるためコメントしづらいが、A02 班は複合アニオン化合物の構造と電子状態の解析手法の開発と汎化を目的としており、各講演者とも目的を達成し更に対象とした興味ある物質の物性や機能の理解を深めた発表であった。領域として活動できる時間は少ないが、これからもウェブセミナーが開催され複合アニオン化合物の面白さが共有されていくことを願っている。



(文責: A02 京都大学 野田泰斗)

■ 領域ニュース

第6回複合アニオンウェブセミナー

第6回目の複合アニオンウェブセミナーは、2020年10月20日に前田和彦先生(東工大、A03代表)の取りまとめのもと、A03班(機能グループ)の公開セミナーがオンラインで開催された。講演者は、前田和彦先生、平井大悟郎先生(東京大学、A03公募)、田部勢津久先生(京都大学、A03分担)の3名で、皆さん光に関する材料のご発表で、光機能性複合アニオン化合物の回となった。

前田先生からは、「エネルギー変換を指向した複合アニオン光触媒の開発」の演題で、複合アニオン光触媒の先駆的な研究を含めた歴史の紹介と材料開発のポイントを丁寧に説明して頂き、今後の光触媒研究の道筋を示して頂いた。

平井先生からは、「複合アニオンの配位に着目した光機能・磁性の開拓」の演題で、これまでの複合アニオン化合物研究の取り組みや Re の d 軌道分裂と偏光による多色性をご紹介頂き、発表中の多色性を示す単結晶の動画が非常に印象的であった。

田部先生からは、「複合アニオン化による発光材料の機能発現」の演題で、希土類イオンが関わってきた光デバイスの歴史と複合アニオン配位子が与える希土類イオンの発光特性の向上についてご紹介して頂き、複合アニオン化合物の発光材料応用への展開の可能性が示された。

物性中心の研究発表は専門から外れると、内容の理解に追いつくのが精一杯の場合が多いが、今回はどの講演者も専門外の聴講者や若手育成を意識し、歴史的・学術的背景や基礎を講演に含めて頂いたおかげで大変分かりやすく、勉強になる意義のあるセミナーであったと思う。後期授業が始まったせいか、これまでと比べると少し参加者が減少したが、それでも90名近い参加者があった。

今後も複合アニオンウェブセミナーは定期的に開催される予定で、是非多くの人に参加して頂き、これまで以上に本新学術領域が盛り上がることを期待する。



(文責: A03 京都大学 上田 純平)



第7回複合アニオンウェブセミナー

第7回目の複合アニオンウェブセミナーは、2020年11月10日に荻野 拓先生(産総研、A01計画)の取りまとめのもと、A01班(合成グループ)の公開セミナーがオンラインで開催された。講演者は、荻野 拓先生、岡 研吾先生(近畿大学、A01公募)、清水 亮太先生(東京工業大学、A01公募)の3名で、新規複合アニオン化合物の合成と、構造解析、物性評価に渡るお話であった。参加者は80名程度であった。

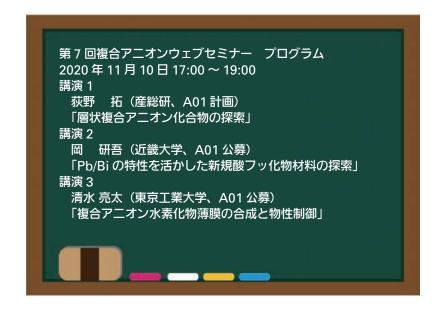
荻野先生からは、「層状複合アニオン化合物の探索とその特徴」の演題でご講演頂いた。講演ではまず、カチオンとアニオンの性質の違いからイオン結合性と共有結合性の説明を経た後に、層状ペロブスカイト化合物の話題へと導入して頂いた。その後、本領域内で得られた知見から新たに分かったことをまとめて解説して頂いた。

岡先生からは、「Pb/Bi の特性を活かした新規酸フッ化物材料の探索」の演題でご講演頂いた。Bi、Pb を含む酸化物のご研究をはじめとして、これまでのご自身の研究を振りながら複合アニオン化合物に関するご研究をご紹介頂いた。特に Ti 系酸フッ化物の光触媒に関するご研究と Fe 系酸フ

ッ化物の磁性に関するご研究をご紹介頂いた。ご発表時に、 背景がご自身の物質を構造解析した結果であったのもまた 印象的であった。

清水先生からは、「複合アニオン水素化物薄膜の合成と物性制御」の演題で、水素化物の超電導を導入にご講演頂いた。 金属酸水素化物の光誘起金属化について、実験結果と理論 計算の結果を使ってお話し頂いた。その後、窒素・水素化 物とフッ化物薄膜の合成、評価についてご紹介頂いた。

どの先生のお話も最新の研究成果についてご紹介頂き、これまでのウェブセミナー同様、議論も盛況であった。さらに今回は、荻野先生が導入部でお話しされた内容について『カチオンとアニオンの違いとは何か?』という議論に発展したところが印象深かった。「アニオン」や「カチオン」といった基本的な内容について、各人が日頃どのようなイメージを持って研究しているか知る機会は実はそれほど多く無く、議論に発展することもそう多くないように思う。こういった機会は"個人の化学観"に間違いなく影響を与えるし、"化学の進歩"に貢献しうると感じたが、皆さんはいかがだろうか。



(文責: A01 学習院大学 植田 紘一郎)

■ 領域ニュース

第8回複合アニオンウェブセミナー

2020年12月2日に林 克郎先生(九大、A02 班長)の取りまとめのもと、第8回目の複合アニオンウェブセミナーとしてA02班(機能グループ)の公開セミナーがオンラインで開催された。講演者は、吉田 朋子先生(大阪市立大学、A02計画)、木本 浩司先生(NIMS、A02計画)そして我々東京工業大学 八島研究室の3グループで、複合アニオン材料の分析・解析を主題とした発表であった、80名前後と多くの聴講者がおり、先進的な分析技法を活かした研究に対する興味の高さが感じられた。

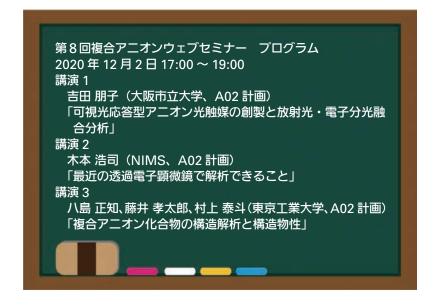
吉田先生からは、「可視光応答型アニオン光触媒の創製と放射光・電子分光融合分析」の演題で、アンモニア焼成法やイオン注入法によって窒素を添加した光触媒について、その触媒能の評価と XAFS/TEM-EELS を融合した分析による材料の評価についてご発表いただいた。

木本先生からは、「最近の透過電子顕微鏡で解析できること」の演題で、電子顕微鏡像および電子回折像の観察と、

元素分析を活かした研究成果をご紹介いただいた。

我々のグループの発表では、「複合アニオン化合物の構造解析と構造物性」という演題で、八島教授による挨拶に続き、藤井によるカチオンおよびアニオンの両方が規則化した新しいルチル型誘導体材料の研究例を中心とした成果発表と、村上による高いプロトン伝導度を示す六方ペロブスカイト関連材料の成果に関する発表が行われた。

緻密な材料の分析・解析は、複合アニオン材料の本質を 知る重要な手がかりを与える。吉田先生、木本先生のご発 表は、若い学生にとってはもちろんのこと、我々教職員に とっても大変参考になるものであった。我々の発表に関し ては、少しでも聴講者が興味をもってくれたとしたら幸い である。今後も先生方が使われている先進的な分析技術が、 領域内の連携で活躍し、複合アニオン材料の発展とさらな る分析技術の発展につながることを期待している。



(文責: A02 東京工業大学 藤井 孝太郎、村上 泰斗)



第9回複合アニオンウェブセミナー

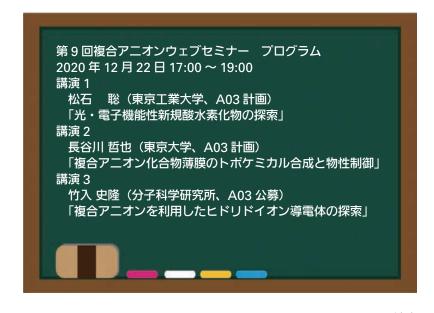
第9回複合アニオンウェブセミナーは、前田和彦先生(東京工業大学、A03 班長)の取りまとめのもと、2020 年 12 月 22 日にオンラインで開催された。今回の公開セミナーでは、A03 班(機能グループ)から松石聡先生(東京工業大学、A03 計画)、長谷川哲也先生(東京大学、A03 計画)、竹入史隆先生(分子科学研究所、A03 公募)の3名が発表された。

はじめに、松石先生が「光・電子機能性新規酸水素化物の探索」として、主に酸水素化物蛍光体の開発についての取り組みを紹介された。また、光によるヒドリドからエレクトライドへの変換についても結晶構造などの観点から整理して頂いた。

続いて、長谷川先生より「複合アニオン化合物薄膜のトポケミカル合成と物性制御」のタイトルでご講演頂いた。 複合アニオン化合物の薄膜合成の特徴を説明されたのち、 トポケミカルなフッ化反応による遷移金属酸化物の磁性や 電気伝導性、誘電性の制御に関する多彩な取り組みをご紹介された。

最後に、竹入先生から「複合アニオンを利用したヒドリドイオン導電体の探索」として、電荷担体としてのヒドリドの特徴とヒドリド導電性酸水素化物の開発についてお話し頂いた。さらに、今後の展開として、ヒドリド伝導体を利用した電気化学的な水素脱挿入反応のアイデアについてもご紹介頂いた。

いずれの講演でも複合アニオン化合物ならではの興味深い機能が報告され、本新学術領域の目指す "Beyond oxide" な材料開発への期待が高まる内容であった。今回のセミナーの参加者は80名程度とやや少なかったものの、質疑応答は予定時刻を超過するなど従来と同様に盛況であった。複合アニオンウェブセミナーも残り3回となってしまったが、重要な意見交換の場として活用して頂ければ幸いである。



(文責: A03 東京大学 廣瀬 靖)

第10回複合アニオンウェブセミナー

第10回となる複合アニオンウェブセミナーが1月26日に開催された。今回はA01合成班メンバーから講演者が選定され、複合アニオン化合物合成に関する実験・理論の進展について講演・議論が行われた。このセミナーはオンライン・無料ということもあり毎回多数の参加者を集めており、今回の参加者は最大で80名程度であった。

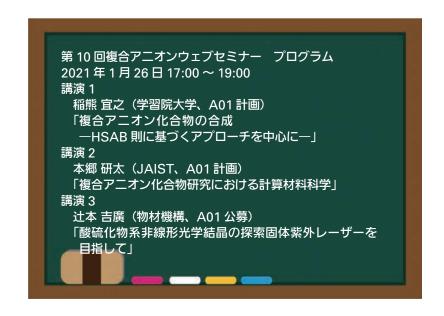
学習院大学の稲熊宜之先生からは、「複合アニオン化合物の合成一HSAB 則に基づくアプローチを中心に一」と題して講演があり、Hard and Soft Acids and Bases(HSAB)則に基づくアプローチによる鉛酸フッ化物の低温合成と構造的特徴・機能、HSAB 則を活用した新規ペロブスカイト型酸フッ化物の合成などの話題について紹介があった。

北陸先端科学技術大学院大学の本郷研太先生からは、「複合アニオン化合物研究における計算材料科学」について講演があり、JAISTの研究体制の概要、これまでの共同研究

の成果や、研究グループが提供してきた計算科学的アプロ ーチなどについて総合的な報告があった。

物材機構の辻本吉廣先生からは、「酸硫化物系非線形光学結晶の探索 固体紫外レーザーを目指して」と題した講演があり、対称中心のない(NCS)結晶構造における第二高調波などの非線形光学効果の発生と応用、それを見据えた材料設計指針、最近新たに見出した新規酸硫化物の報告とその特性などについて発表があった。この物質は高い吸収端と非線形光学特性となり、新たな SHG 材料候補として優れた特性を有しているとのことであった。

各講演について、これまでと同様にチャット欄を活用した議論も活発に行われた。本Webセミナーも残り2回となったが、本領域の研究進捗状況の確認や領域終了後の共同研究推進も見据えたイベントとして引き続き活用していきたい。



(文責:A01 産業技術総合研究所 荻野 拓)



第11回複合アニオンウェブセミナー

今回の複合アニオンウェブセミナーでは、A02 班(解析)より、林 克郎先生(九州大学)の進行の下、松本一彦先生(京都大学、公募)、前園涼先生(北陸先端科学技術大学院大学、公募)、八島正知先生(東京工業大学、計画)の3名による成果報告が行われました。解析に限らず合成・機能も含めた多様な側面からのご発表・ご質疑に加え、テーマの起源や原動力についても議論が展開されました。卒論・修論発表会の時期ではありましたが、終盤には参加者は70名に達しました。

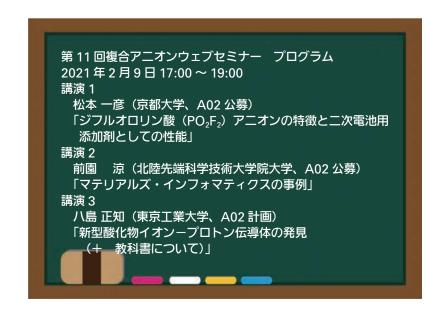
松本先生からは、「ジフルオロリン酸(PO_2F_2)アニオンの特徴と二次電池用添加剤としての性能」という題目で、ヘキサフルオロリン酸イオン(PF_6 ⁻)と比較しながら、 PO_2F_2 ⁻の物性や、イオン液体の加水分解耐性と、界面抵抗の低減やサイクル特性向上等に寄与する電池添加剤としての機能性についてご紹介いただきました。多くの複合アニオン化とは逆の、FをOに置換していくという新鮮な視点が提供されると共に、質疑応答では液相合成など他への展開について議論されました。

前園先生は、データ科学的な手法の丁寧なご解説と共に、「マテリアルズ・インフォマティクスの事例」をご紹介いた

だきました。前半の「データ回帰による物質探索」でご説明のあった、化学組成の予測、結晶構造の推定、第一原理計算という研究の流れとその際用いたツールは、計算以外がご専門の方にも参考になるように思われました。「XRDパターンのピーク重要度」では、重要なピークの機械的な発見法について、着想の経緯と共にご紹介いただきました。

八島先生からは、「新型酸化物イオンープロトン伝導体の発見」という題で、イオン伝導体とペロブスカイトの概要や分類をご解説いただいた上で、八面体間 O-O 経路の短さや格子間酸素量の多さが寄与しているイオン伝導体の研究成果をご紹介いただきました。分野開拓に必要な研究方針の立て方や材料設計の指針についても言及され、質疑応答では、合成のコツや機能性発現の機構、計算についても数多くの質問が出されました。

研究の着想の仕方や成果に至るまでの経緯についてもお話を伺えるのが、複合アニオンウェブセミナーを含む本領域の魅力の一つであったと感じております。本領域で学ばせていただいた学術的な知見に加えて、このような志の面での啓発に感謝し、糧として、私自身の今後の研究に活かして参りたいと考えています。



(文責: A02 九州大学 林 克郎 研究室 学生 松川 祐子)

第12回複合アニオンウェブセミナー

第12回複合アニオンウェブセミナーは、2021年3月2日17時からオンラインで開催された。今回の公開セミナーでは、A03班(機能グループ)から青山拓也先生(東北大学、A03公募)、越智正之先生(大阪大学、A03公募)、伊田進太郎先生(熊本大学、A03公募)の3名が発表された。

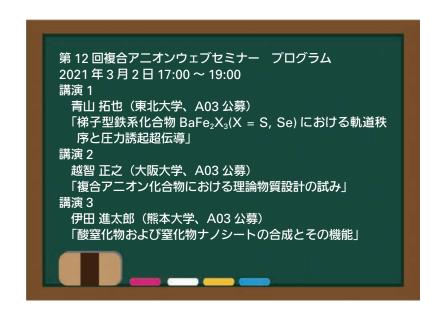
はじめに、青山先生が「梯子型鉄系化合物 $BaFe_2X_3$ (X=S, Se) における軌道秩序と圧力誘起超伝導」をタイトルに、鉄系化合物を 1 次元他軌道強相関模型と見立てた電子物性研究の最近の成果について紹介された。単結晶試料を用いた詳細な測定により、温度、圧力、アニオン組成に依存した複雑な電子相図を明らかにされた。

続いて、越智先生より「複合アニオン化合物における理論物質設計の試み」のタイトルでご講演頂いた。近年注目されている BiS₂ 系層状化合物の熱電性能の向上や非従来型Ni 系超伝導の実現に向けた理論的提案がなされ、アニオン

の複合化がもたらす電子物性の可能性について議論いただいた。最後に、伊田先生が「酸窒化物および窒化物ナノシートの合成とその機能」についてお話いただいた。層状ペロフスカイト酸化物や層状窒化物などからナノシートへと剥離する合成手法は圧巻であったが、(酸)窒化物ならでは合成の難しさも印象として残った。

今回3つの講演のうち最初の2つは物性物理の内容であったが、それぞれ理論と実験という異なる立場から、今後探索すべき未知の混合アニオン化合物が提案された。合成屋の私としては物質探索魂に火がつく思いで拝聴した。

今回のセミナーの参加者は年度末のため 60 名程度とやや 少なかったものの、質疑応答は予定時刻を超過するなど従 来と同様に盛況であった。複合アニオンウェブセミナーも今 回で最後となってしまったが、今後も複合アニオンについて 深く議論できる環境を提供していただけたら幸いである。



(文責:A01 物質・材料研究機構 辻本 吉廣)



複合アニオン新学術領域 第9回若手スクール on Zoom

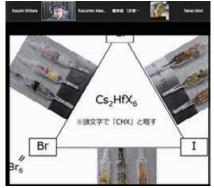
2020年9月14日、領域会議に先立って第9回若手スクールをWeb形式で開催しました。本来は新潟大学で行われる予定でしたが、新型コロナウィルス感染症の拡大を踏まえ、オンライン形式での開催となりました。今回は領域会議と時間が重ならない形での開催となり、学生約60名、評価委員の先生やシニアの先生なども20名以上と、たくさんの方々に参加いただきました。

世話人(設樂)から開催趣旨説明ののち、A01 合成班の 三浦章先生に「計算科学からの合成反応設計の現状と展望」 というタイトルで講演をしていただきました。

その後、前回つくばでの若手スクールで最優秀ポスター 賞を受賞した、A03 黒澤班・東北大 D3 小玉翔平氏が招待 公演「Hf を母材とする新規複ハロゲン化物シンチレータの 材料探索と発光メカニズムの予想」を行いました。いずれ の発表でもシニアの先生方のみならず、学生からも積極な 質疑もあり、活発な議論がかわされました。

また、今回の若手スクールでは、若手共同研究企画の報告書をまとめ、資料として配布しました。昨年度終盤からのコロナ禍のため思うように共同研究が進められない中、各グループとも数ページにわたる報告書を提出し、学生たちの頼もしさを改めて感じました。研究をまとめていくグループ、さらに発展させていくグループなどもあり、今後がますます楽しみとなりました。本企画をまとめ、対外発表につなげていく過程で先生方のサポートは必須となります。引き続きご指導ご鞭撻のほど、どうぞよろしくお願い申し上げます。





三浦先生・小玉氏による講演の様子



オンライン若手スクールの様子

(文責: A02 大阪大学 設樂 一希)

第7回領域全体会議

2020年9月14日から15日の二日間、Zoomを使ったオンラインミーティング形式で、領域会議が開催されました。本来の予定であれば新潟大学で会議が行われるはずでしたが、新型コロナウイルス感染症の蔓延に配慮して、今回はオンラインでの開催となりました。全体で学生を含め約100名の参加者があり、webを通してですが、大いに賑わいました。事前にZoom等を使ったウェブセミナーをすでに4回開催していたこともあり大変スムーズに会議を開催することができました。

最初に領域代表である陰山先生から本会議の趣旨説明があり、本来新潟で対面での予定だったが、コロナ禍の影響でオンライン開催となったことへの言及がありました。オンラインですでにセミナーを複数開催していること(複合アニオンウェブセミナー第1-4回)にも触れ、対面での会議と同じように討論が盛り上がることへの期待を述べられました。

その後、各研究者が研究進捗・成果についての報告を二

日間かけて行いました。今年度は本新学術領域の最終年度ということもあり、自身のプロジェクト全体に対する研究の立ち位置や貢献なども含め、一人 15 分という持ち時間の中で、これまでの研究成果・共同研究状況に関する内容について議論を深めました。オンライン会議ではありましたが、質疑の時間も声が途切れることは少なく、活発に討論している様子がうかがえました。領域代表が以前から掲げられていた、ホームラン級といえる研究成果報告も見られ、非常に力強い会議だったと感じました。

各研究者の報告の後には総合討論の時間が設けられ、班長と領域代表がこれまでの領域全体を通した研究成果に対してそれぞれの思いを示されました。最後にアドバイザーと学術調査官の方々から、領域に対する講評を頂き、プロジェクトの終了に向けた様々なご意見を頂きました。今回はオンラインでの開催とはなりましたが、対面での会議と同様に強い熱量を感じるような会議だったと思います。



講演(A02 公募研究 堀越先生)の様子



オンライン会議の様子(一部)

(文責: A02 東京工業大学 山本 隆文)



日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム 「複合イオン化合物の創製とキャラクタリゼーション」特定セッション開催報告

日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウムが、 2020年9月2日(水)~4日(金)の日程で開催された。本シン ポジウムは北海道大学で開催される予定であったが、コロナ ウイルスの影響でオンラインでの開催へと変更となった。こ のシンポジウムにて、本学術領域に関連した特定セッション 「複合イオン化合物の創製とキャラクタリゼーション」が開設 された。この特定セッションは、本領域の本橋(A01公募)・ 上田 (A03 協力)・荻野 (A01 計画)・陰山 (A01 計画)・辻 本(A01公募)らがオーガナイザーとして企画・運営したも のである。本セッション中の発表数は全特定セッションの中 でも最大級であり、基調講演1件と招待講演6件を含む合 計39件の研究発表がシンポジウム全期間に渡って行われた。 我々のセッションは Zoom を用いた運営となったが、学生ア ルバイトとオーガナイザーの事前準備および座長と発表者の 協力により、大幅な遅延や画面共有トラブルなどなく進める ことができた。また、3日間の平均聴講者数は数十名、最大 時は84名が聴講し、新学術領域研究の設置とともに「複合 アニオン化合物」の研究が盛り上がっていることを実感して いる次第である。

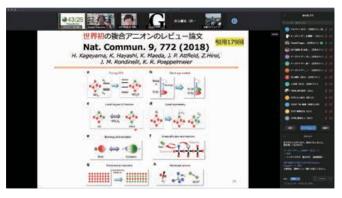
今年度は、本新学術領域の最終年度ということもあり、基調講演として、京都大学・陰山洋代表から「複合アニオン化合物の現在と展望」のご講演を頂いた。本新学術で達成された複合アニオン化合物の特徴を活かした数々の成果の紹介や今後の複合アニオン化合物領域の展望を議論頂き、本分野の加速的な発展を期待することができた。

招待講演として、大阪府立大学・徳留靖明先生による「ナノ複合カチオン水酸物の濃厚分散系を利用した機能の開拓」、東京大学・内田さやか先生による「分子性金属酸化物クラスターを基盤とした複合イオン化合物の創製」、芝浦工業大学・Klimkowicz Alicja 先生による「六方晶マンガン酸塩の酸素超化学量論と酸素製造・貯蔵への応用」、物質材料研究機構・Belik Alexei 先生による「Rise of A-site columnar-ordered quadruple perovskites $A_2A'A''B_4O_{12}$ 」、東京都立大学・山添誠司先生による「XAFS による機能性材料の局所構造解析」、株式会社小糸製作所・大長 久芳主管による「蛍光体の発光特

性に及ぼす複合アニオン配位子場の影響」のご講演を頂いた。 ここでは各講演の詳細を紹介することはできないが、複合アニオン化合物の新しい合成法や形態などの展開、またその新規機能と応用など研究対象は多岐に渡っており、「複合アニオン化合物」が分野間を繋ぐ学際的なテーマであると再認識した。

また、今年度初めてセッションとして学生発表賞を設置するに至った。今回、対象となった学生発表数は17件で、審査委員としてセッションオーガナイザーと学生の指導教員などを中心とした10名の教員が公平かつ公正に行った。審査の結果、3名の優秀賞(北海道大学・野口真司さん、神奈川大学・井関知宏さん、東北大学・戸田薫さん)、1名の最優秀賞(京都大学・加藤大地さん)を選定した。どの研究も質が高く、またプレゼンテーションも非常に練られており、今後の複合アニオン研究の新展開が学生の研究から生まれることを予感させるものであった。

来年度も引き続き、日本セラミックス協会の秋季シンポジウムにおいて、「複合イオン化合物の創製とキャラクタリゼーション」の特定セッションを開催予定である。複合アニオンの新学術は今年度で終了となるが、複合アニオン化合物の合成と機能について、議論の場を提供する上で重要な意義があり、今後の当該分野の発展を一セッションとして支えていきたいと考えている。



Zoom 口頭発表(陰山洋先生の基調講演)のスクリーンショット

(文責: A03 京都大学 上田 純平、A01 公募 神奈川大学 本橋 輝樹)

第14回物性科学領域横断研究会(領域合同研究会)開催報告

2020年12月4日(金)~5日(土)の日程で、第14回物性科学領域横断研究会(領域合同研究会)が開催された。本会議は科研費新学術領域の6領域(複合アニオン、材料離散幾何解析、ハイドロジェノム、量子液晶の物性科学、機能コアの材料科学、ハイパーマテリアル)が合同で開催するもので、物理・化学系の新学術領域間で、ともすれば個別に進行しがちな各領域の研究内容を専門外の研究者・学生にも分かるように解説し、領域間のシナジー効果を高めると共に、物性科学のホットな話題を2日間で概観することを目的として行われるものである。また物性物理分野で顕著な業績を挙げた若手研究者を表彰する、凝集系科学賞の選定・表彰も本会議の重要な目的の一つである。毎年冬に開催されており、本年度は複合アニオン領域が主催として開催された。一連のコロナ禍の影響で、本会議も他の会議と同様につくば産総研

での実地開催が中止となり、オンラインでの開催となった。このため従来行っていたポスターセッションは開催せず、代わりにパラレルでの若手一般講演セッションを開催する運びとなった。Web 開催で参加費無料ということもあり、各領域からの14件の口頭発表のほか、40件以上の若手一般講演の申し込み及び170名を超える登録参加者を集めることができた。

参加 6 領域からの講演では、各領域の概要、及び最新の研究進捗状況について報告があった。若手一般講演では 4 セッションがパラレルで開催され、その中から最優秀若手奨励賞 1 名、若手奨励賞 4 名が選出された。複合アニオン領域からは最優秀若手奨励賞として JAIST の中野晃祐先生が選出された。凝集系科学賞には、実験系として京都大・田家慎太郎先生・横花国立大・那須譲治先生が選出され、それぞれ受賞記念講演及び表彰を行った。



凝集系科学賞・最優秀若手奨励賞授賞式の様子









最優秀若手奨励賞受賞 JAIST 中野晃祐先生

(文責: A01 産総研 荻野 拓)



国際活動支援報告-海外体験記

アメリカ生活体験記

University of Pennsylvania, Department of Chemistry 西岡 駿太 (計画研究 A03 前田 G 東京工業大学 理学院 博士後期課程修了)

実施期間:2019年5月~2021年3月

現在、新型コロナウイルス感染症が世界で猛威を奮っている。オンサイトでの学会は中止、国際学会の多くは延期またはオンライン開催へと移行した。この影響で、国際出張の実施が不可能になり、「国際活動支援報告ー海外体験記」の執筆は、複合アニオン領域に育てられた若手で、海外勤務をしている私が担当することになった。現在の研究では複合アニオン化合物は用いていないため、滞在地での生活やコロナ事情、複合アニオン領域での研究や会議への参加の思い出などについて執筆した。これまでの体験記とは少々趣旨が異なることに、ご留意していただきたい。

複合アニオン領域には、東北で行われた第2回トピカル 会議(2017年8月)から深く関わり始めた。班間留学で は、東北大 垣花先生 (当時)・小林亮先生 (現名古屋大) に Ta,N 共ドープ酸化チタンの前駆体酸化物の水熱合成法 を、九大 稲田先生に同物質のマイクロ波支援ソルボサーマ ル法を、ファインセラミックスセンター 桑原先生に構造計 算を、それぞれご教示いただいた。また、多くの先生方と の共同研究も盛んに行い、複合アニオン領域の論文には10 報以上関わらせていただいた。博士課程修了後の進路につ いて迷っていた私は、領域会議の懇親会(宴会)にて、様々 な先生方にお話を伺った。中でもよく覚えているのが、吉 田朋子先生(大阪市立大)と藤井孝太郎先生(東工大)に 相談した際、海外経験はとにかく早いうちにするべきだと 熱心にお話しいただき、それは海外渡航を決める大きなき っかけとなった。複合アニオン領域会議では、他研究室の 学生とはもちろん、先生方との距離も近く、駆け出し研究 者の私には大変な刺激になり、多くのアドバイスをいただ けた特別な場であった。

そうして決意した海外渡航であったが、当時の指導教員 の東工大 前田先生のご紹介で、米国 フィラデルフィアにあ るペンシルベニア大学の Thomas E. Mallouk 教授の研究 室に所属することが決まった。Mallouk 研究室は、双極性 のメンブレンを利用した電気化学的 CO2 還元や、色素増感 太陽電池、マイクロ/ナノモーター、層状化合物材料の研 究を行なっており、それぞれの分野で重要な論文を多数発 表している。前田先生のもとで光触媒を研究していた私は、 色素増感光触媒をテーマに決めた。ちょうど私が研究室に 着任した頃、ナノ秒~ミリ秒の過渡吸収を拡散反射法で測 定できる装置が納入され、研究時間の殆どは、色素増感光 触媒の電子移動を観察することに費やした。この装置は世 界第1号機で、私は装置の立ち上げから関わり、開発者と 頻繁に連絡を取り合いながら研究を進めた。苦労の末に発 表した論文は、装置の開発企業のホームページに使用例と して紹介されている。

研究室や大学での生活は、とにかく自由だった。待っていては何も与えられないが、自分から動けば何でも与えられる、まさに「アメリカ」という空気を肌で感じた。その文化がよく反映されていたのが、学生の研究や発表の脱線具合だった。研究報告会で、実験結果が不十分なときには展望を1時間語る人がいたり、当人の研究テーマを忘れてしまう程横道にそれた結果を発表したり、自由な発想のもと各自で考えて研究を進めているのがとても印象的だった。また、研究に対する熱量にも驚いた。自分が学生だった頃との決定的な差は、科学そのものへの興味の強さのように感じた。論文紹介の発表では、惑星から採取した物質の分析の論文や、コロナ禍に家でできるシミュレーションソフ

トの使い方と応用例、有名科学者の歴史など、多種多様なテーマに及んだ。ノーベル賞発表の週には、受賞研究に関するディスカッションで盛り上がった。毎週の報告会ではドーナツとコーヒーが、論文紹介ではピザとビールが準備されており、食べながら飲みながら議論をするという、私の知らない世界が広がっていた。

日常生活では、新型コロナ以前には、研究室の学生や友 人とメジャーリーグや NBA の観戦に行ったり、比較的近 場のニューヨークに旅行して本場のブロードウェイミュー ジカルを鑑賞したり、両親やその友人家族とカナダ旅行に 行ったり、楽しく過ごしていた。そして 2020 年 3 月ごろ に、米国でも新型コロナウイルス感染症の爆発的拡大が始 まった。その2週間後にはロックダウン状態となった。ロ ックダウン期間の終了間際には、Black Lives Matter のデ モ活動が始まった。この活動の大半は、知的で平和的で重 要なものであり、研究室内でも学科内でも何度も差別につ いて議論を行ない、デモに参加する学生もいた。しかし、 日本でも報道されていたが、一部の過激派が武装活動をし ていた。フィラデルフィアは米国内でもトップクラスに治 安が悪く、私はその中でもあまり安全でないらしい地域に 住んでいた(家賃を節約したのが仇となったのだが)ため、 近所で警官とデモ隊が衝突したり、店舗が襲撃されたりで、 食料を確保するのにも苦労する時期もあった。研究活動は、 6月頃から徐々に再開し、9月頃には新型コロナ以前と同程 度の実験生活が確保された。11月には米国大統領選挙があ り、バイデン・ハリス支持者が大半を占めるフィラデルフ ィアでは、非常に盛り上がった。

米国のコロナ対策事情も気になるところだと思うので、

フィラデルフィアやペンシルベニア大学の例を紹介する。 執筆現在(21年2月中頃)、米国での感染者数は2800万 人、ペンシルベニア州では90万人程度と、日本とは比べ物 にならないほどに多い。そのため、感染対策意識が低いと 思われていそうだが、そういうわけでもない印象だ。店舗 や公共交通機関の利用口には警備員がおり、マスクを着用 しないと入店や利用を拒否されるのが一般的だ。これは日 本でも同様だと思うが、大学の利用は更に厳しい。毎日 10 項目程度の症状(咳や発熱の有無等)を自分で確認し、入 館時に職員証とそのチェックシートを提示する必要がある。 21年に入ってからは、職員や院生は週1回、学部生は週2 回の RT-PCR 検査を受ける義務が設けられた。検査場は大 学内に8箇所設置され、週に2万件程度の検査を行ってい る。このような状況下でも、ルール違反者が多発するのが 米国だ。学科では、ルール(ソーシャルディスタンスの確 保、同室で複数人での食事禁止、マスクを正しく着用する 等)の違反が見つかれば、学科の建物への出入り禁止の罰 則が与えられることになった。1度目で3日間、2度目で1 週間の立入禁止、3回見つかれば学生指導部を通して処分 が下されるようだが、さすがにそこまでの違反者はまだ聞 いていない。このような管理の徹底が幸いしてか、私が所 属する学科内での感染は未だ報告されていない。

約2年間の米国生活は3月末で終了し、4月からは日本で働く予定だ。米国生活で得られたものは多い。研究生活では、研究に対する積極性や自由な発想・好奇心の重要性、楽しく研究する術を改めて学んだ。日常生活では、Black Lives Matter 活動やアメリカ大統領選挙を通して、日常生活における黒人差別だけでなく、新型コロナ発生に伴うア



ジア人差別、STEM領域での人種・女性差別など、非常に多くの差別に対する議論を行った。これまで曖昧にしていた、様々な差別に対する自分の立ち位置を明確にすることができ、今後教育に携わる人間として大きく成長したと思

う。この海外生活で得られた経験は、私の渡米のきっかけにもなり、研究活動への積極性を育んでいただいた複合アニオン領域だけでなく、日本での教育にしっかり還元していきたいと思う。



ペンシルベニア大学のシンボルを背景に撮影。一番左が筆者。

班内留学報告 No.1: 林研-中西研

(多孔質粒子の破壊強度測定)

九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門(機能)修士課程 2 年 大田黒 光

所属研究室: 九州大学大学院 工学研究院 林研究室

受入研究室: 名古屋大学 未来材料・システム研究所 材料創製部門 中西研究室

受入期間: 2020年10月12日(月)~14日(水)

新学術研究領域の班内留学制度を利用し、2020年10月12~14日の3日間、A02班・研究協力者である長谷川特任准教授が所属する名古屋大学中西研究室を訪問いたしました。訪問期間中は、微小力学試験機という数ミクロン~数十ミクロンオーダーの粒子一粒の破壊強度を測定することが可能な力学試験機を用いて、九大から持参した多孔質SrFeO₃₋₆粒子の破壊強度測定を行いました。

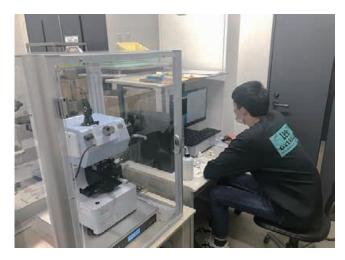
多孔質粒子は、相分離を伴う結晶相転移と生成した片方の結晶相の選択除去によりに作製しています。その選択除去前後における気孔率の向上と力学強度変化の関係性について調べることを目的としました。

測定の結果、選択除去を行うことで多孔質粒子の破壊強

度に明瞭な低下が見られ、機械的特性の観点からも、選択除去操作による SrFeO₃₋₅ 粒子の多孔質化が進んだことが裏付けられました。今後、焼成条件による多孔質構造への影響に関して系統的な調査を行っていく予定です。

滞在期間中は、同系統の研究テーマを担当する中西研の 学生への研究の引継ぎを行うとともに、他の学生とも交流 いたしました。学会がオンライン開催となる中、他大学の 学生と対面で交流する良い機会となりました。

最後に、今回受け入れていただいた中西先生・長谷川先生、 そして中西研の皆さまに深く感謝申し上げます。



破壊強度試験を行う様子



試験前後の多孔質粒子



班内留学報告 No.2: 鱒渕研-陰山研

(圧力相転移を示すカルボジイミド化合物の高圧実験)

北海道大学 大学院総合化学院 総合化学専攻 修士課程 2 年 宮崎 涼花

所属研究室: 北海道大学 鱒渕研究室 **受入研究室**: 京都大学 陰山研究室

受入期間: 2020年11月10日(火)~12日(木)

京都大学の陰山研究室に訪問させて頂き、マルチアンビルプレスを用いた高圧実験を行いました。

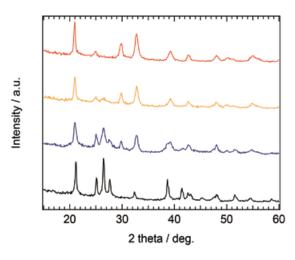
私は NCN²⁻ アニオンを有するカルボジイミド化合物の構造・蛍光特性について研究しています。私が現在扱っている化合物は、発光中心イオンとして Eu をドープしても合成直後は蛍光を示しません。しかし、粉砕すると僅かに発光を示すように変化します。これは、粉砕による圧力で局所的に相転移が生じているためと考えました。当研究室の CIP を用いて試料に MPa オーダーの圧力を加えると、XRD パターンから新たな構造の生成が確認できました。しかし相転移が完全に進行しなかったので、より大きな圧力で構造と蛍光特性がどのように変化するかを調べる目的で、京都大学の陰山研究室にご協力をお願いしました。

高圧実験には、マルチアンビルプレス(BAMBOO)を利用させて頂きました。初めて行う実験で不安でしたが、陰山先生や研究室の皆さんにサンプリング方法から測定まで丁寧に指導していただき、スムーズに測定を行うことができました。また、透過 XRD 測定や SPring-8 での放射光 XRD 測定など、当初は研究室に持ち帰って行う予定だった評価にも協力して頂きました。5 GPa の圧力を加えると試料が完全に相転移することを確認し、とても綺麗なデータが得られました。

お忙しい中、またこのようなご時世の中、温かく迎え入れてくださった陰山先生に感謝申し上げます。そして、測定や指導にご尽力いただいた生方様、仲良く接して頂いた研究室の皆様、本当にありがとうございました。



陰山先生(右)と陰山研 D1 生方さん(左)、筆者(前)



高圧実験後 XRD パターン

アウトリーチ活動報告(抜粋、2020.3~2020.12)

2020-3-12 大阪市立大学プレスリリース

大阪市立大学にて吉田朋子氏(A02 計画研究)が堺化学工業株式会社と合同で「次世代材料 黒リンの安全で高収率な溶液合成法を開発 ~夢の技術 人工光合成を加速~」と題してプレスリリースを行った。

2020-7-31~ 東北大学オープンキャンパス2020

東北大学オンラインオープンキャンパスにおいて、青山拓也氏(A03公募研究)が"磁気の世界"という題目で動画公開。

2020-8-15~16 新潟大学バーチャル・オープンキャンパス2020

新潟大学のバーチャル・オープンキャンパスにて、由井樹人氏(A03 公募研究)が、研究室見学での実験の画像を公開し、 研究の紹介を行なった。

2020-9-28 芦屋学園 出前講義

芦屋学園高校(兵庫県)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 8 名)に、無機化合物の異性体を紹介し、複合アニオン化合物の合成と構造、物性を解説した。

2020-10-5 西の京高校 出前講義

西の京高校(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(主に理系大学進学希望者 23 名)に、無機化合物の異性体を紹介し、複合アニオン化合物の合成と構造、物性を解説した。

2020-10-15 緑風冠高校 出前講義

緑風冠高校(大阪府)にて、堀越亮氏(A02 公募研究)が、"手作り模型で学ぶ自動車触媒のはたらき"というタイトルの 出前講義を実施した。高校 2 年生(主に理系大学進学希望者 14 名)に、自動車に搭載されている触媒が排気ガスを浄化す る仕組みを手作り分子模型を使って解説した。

2020-10-17 大学共同利用機関シンポジウム2020

大学共同利用シンポジウム 2020 (10/17-18、オンライン) にて竹入史隆氏 (A03 公募研究) が、「ヒドリドが拓く水素の可能性」 という題目で講演を行った。

2020-10-26 海外Web講義

殷 澍氏(A01 計画研究)が中国北京科学大学材料科学と工程学院のウェッブ講義の講師として、「Soft Chemical Synthesis of Environmental Responsive Inorganic Materials」と題として、講義を行った。(大学院後期学生、計 220人出席)

2020-12-18 東京都立青山高等学校模擬講義(オンライン)

前田和彦氏(計画研究代表者、AO3)が、東京都立青山高等学校でオンライン講義を実施し、"化学の力で挑む人工光合成" と題する講義を行った。高校生、教員合計 53 名の参加があった。



発表論文リスト(2020.6~2021.1報告分)

- A. Ozawa, M. Yamamoto, T. Tanabe, S. Hosokawa, T. Yoshida, Black phosphorus synthesized by solvothermal reaction from red phosphorus and its catalytic activity for water splitting, *J. Mater. Chem. A*, 8, 7368-7376, 2020, DOI: 10.1039/C9TA13441G.
- 2. M. Yamamoto, Y. Minoura, M. Akatsuka, S. Ogawa, S. Yagi, A. Yamamoto, H. Yoshida, T. Yoshida, Comparison of platinum photodeposition processes on two types of titanium dioxide photocatalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 8730-8738, 2020, DOI: 10.1039/C9CP06988G.
- 3. A. Raghav, A. T. Hanindriyo, K. Utimula, M. Abbasnejad, R. Maezono, E. Panda, Intrinsic electronic defect states of anatase using density functional theory, *Comp. Mat. Sci.*, **184**, 109925, 2020, DOI: 10.1016/j.commats-ci.2020.109925.
- 4. A. Novitskii, G. Guélou, A. Voronin, T. Mori, V. Khovaylo, Direct synthesis of p-type bulk BiCuSeO oxyselenides by reactive spark plasma sintering and related thermoelectric properties, *Scripta Materialia*, **187**, 317–322, 2020, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.043.
- 5. B. Srinivasan, D. Berthebaud, T. Mori, Is Lil a Potential Dopant Candidate to Enhance the Thermoelectric Performance in Sb-free GeTe Systems? A Prelusive Study, *Energy*, **13**, 643 1-6, 2020, DOI: 10.3390/en13030643.
- 6. I. Ohkubo, T. Mori, dz² Orbital Character of Polyhedra in Complex Transition-Metal Compounds, *Dalton Trans.*, **49**, 431-437, 2020, DOI: 10.1039/C9DT04091A.
- K. Maeda, H. Wakayama, Y. Washio, A. Ishikawa, M. Okazaki, H. Nakata, S. Matsuishi, Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity of Stacked MXene Sheets of Y₂CF₂, J. Phys. Chem. C, 124, 14640-14645, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03072.
- 8. K. Oqmhula, K. Hongo, R. Maezono, T. Ichibha, Ab initio evaluation of complexation energies for cyclodex-trin-drug inclusion complexes, *ACS Omega*, **5**, 19371-19376, 2020, DOI: 10.1021/acsomega.0c01059.
- 9. K. Lemoine, Y. Inaguma, N. Heidary, N. Kornienko, Mechanochemical synthesis of cobalt/copper fluorophosphate generates a multifunctional electrocatalyst, *Chem. Commun.*, **56**, 9276-9279, 2020, DOI: 10.1039/D0C-C02815K.
- K. Katagiri, K. Uemura, R. Uesugi, N. Tarutani, K. Inumaru, T. Uchikoshi, T. Seki, Y. Takeoka, Robust Structurally Colored Coatings Composed of Colloidal Arrays Prepared by the Cathodic Electrophoretic Deposition Method with Metal Cation Additives, ACS Appl. Mater. Interfaces., 12, 40768-40777, 2020, DOI: 10.1021/acsami.0c10588.
- 11. M. Ochi, K. Kuroki, Quantifying the stability of the anion ordering in SrVO₂H, *Physical Review B*, **102**, 134108-(1-7), 2020, DOI: 10.1103/PhysRevB.102.134108.
- 12. 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.
- 13. N. Nandihalli, C. J. Liu, T. Mori, Polymer based thermoelectric nanocomposite materials and devices: Fabrication and characteristics, *Nano Energy*, **78**, 105186 1-29, 2020, DOI: 10.1016/j.nanoen.

- 14. S.A. López-Paz, K. Nakano, J. Sanchez- Marcos, C. Tassel, M.A. Alario-Franco, H. Kageyama, Hydride-reduced Eu₂SrFe₂O₆: a T-to-T' conversion enabling Fe²⁺ in square planar coordination, *Inorg. Chem.*, **59**, 12913-12919, 2020, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01982.
- 15. T. Baba, T. Baba, T. Mori, Experimental investigation of reciprocity of temperature response across two layer samples by flash method, *Rev. Sci. Inst.*, **91**, 14905 1-7, 2020, DOI: 10.1063/1.5124799.
- 16. T. Mori, T. Aizawa, S. N. Vijayaraghavan, N. Sato, Fabrication and Thermoelectric Properties of Chromium Silicide Thin Films, *Sensors and Materials*, **32**, 2433–2441, 2020, DOI: 10.18494/SAM.2020.2889.
- 17. 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 with an H⁺/K⁺ Exchangeability in Aqueous Solution Forming a Stable Photocatalyst for Visible-Light H₂ Evolution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 9736-9743, 2020, DOI: 10.1002/anie.202002534.
- 18. Y. Imai, K. Sasaki, T. Aoyama, K. Shirasaki, T. Yamamura, K. Ohgushi, High-pressure synthesis of heavily hole-doped cuprates Mg_{1-x}Li_xCu₂O₃ with quasi-one-dimensional structure, *Phys. Rev. B*, **101**, 245112, 2020, DOI: 10.1103/PhysRevB.101.245112.
- 19. Y. Michiue, H.-W. Son T. Mori, Utilizing a unified structure model in (3+1)-dimensional superspace to identify a homologous phase (Ga_{1-x}Al_x)₂O₃(ZnO)_m in ZnO-based thermoelectric composites, *J. Appl. Crystallogr.*, **53**, 1542-1549, 2020, DOI: 10.1107/S1600576720013898.
- 20. 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, *Applied Physics Express*, **13**, 042009/1-3, 2020, DOI: 10.35848/1882-0786/ab8055.
- 21. Y. Shibazaki, R. Yamada, J. Saida, Y. Kono, M. Wakeda, K. Itoh, M. Nishijima, K. Kimoto, High-pressure annealing driven nanocrystal formation in Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ metallic glass and strength increase, *COMMUNICATIONS MATERIALS*, 1, **53**, 2020, DOI: 10.1038/s43246-020-00057-3.
- 22. Y. Asakura, T. Akahira, M. Kobayashi, M. Osada, S. Yin, Synthesis of NaMoO₃F and Na₅W₃O₉F₅ with Morphological Controllability in Non-Aqueous Solvents, *Inorg. Chem.*, **59**, 10707-10716, 2020, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01175.
- 23. Z. Gu, Z. Cui, Z. Wang, K. S. Qin, Y. Asakura, T. Hasegawa, S. Tsukuda, K. Hongo, R. Maezono, S. Yin, Carbon vacancies and hydroxyls in graphitic carbon nitride: Promoted photocatalytic NO removal activity and mechanism, *Appl. Catal. B*, **279**, 119376, 2020, DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119376.
- 24. 荻野 拓 , 越智 正之 , 陰山 洋 , ペロブスカイト酸化物のアニオン制御と電子物性 , 応用物理 , **89**, 573-579, 2020, DOI: 10.11470/oubutsu.89.10_573.
- 25. 片桐 清文,「ロバスト」な微粒子集積型構造発色性コーティング,日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」 ニュースレター, 22, 43868, 2020.



- 26. A. Hermawan, A.T. Hanindriyo, E. R. Ramadhan, Y. Asakura, T. Hasegawa, K. Hongo, M. Inada, R. Maezono, S. Yin, Octahedral morphology of NiO with (111) facet synthesized from the transformation of NiOHCI for NO_x detection and degradation: Experiment and DFT calculation, *Inorg. Chem. Front.*, 7, 3431-3442, 2020, DOI: 10.1039/D0QI00682C.
- 27. A. Hermawan, Y. Asakura, S. Yin, Morphology control of aluminum nitride (AIN) for a novel high-temperature hydrogen sensor, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, **13**, 1560-1567, 2020, DOI: 10.1007/s12613-020-2143-8.
- 28. A.Hermawan, B.Zhao, A.Taufik, Y.Asakura, T.Hasegawa, J.Zhu, P.Shi, S.Yin, CuO nanoparticles/Ti₃C₂T_x MXene hybrid Nanocomposites for Detection of Toluene Gas, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 4755-4766, 2020, DOI: 10.1021/acsanm.0c00749.
- 29. A. Miyoshi, K. Kato, T. Yokoi, J. J. Wiesfeld, K. Nakajima, A. Yamakata, K. Maeda, Nano vs. bulk rutile TiO₂:N,F in Z-scheme overall water splitting under visible light, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 11996-12002, 2020, DOI: 10.1039/D0TA04450D.
- 30. A. Taufik, Y. Asakura, H. Kato, M. Kakihana, R. Saleh, T. Sekino, S. Yin, 1T/2H-MoS₂ engineered by in-situ ethylene glycol intercalation for improved toluene sensing response at room temperature, *Advanced Powder Technology*, **31**, 1868-1878, 2020, DOI: 10.1016/j.apt.2020.02.022.
- 31. A. Taufik, Y. Asakura, T. Hasegawa, H. Kato, M. Kakihana, S. Hirata, M. Inada, S. Yin, Surface Engineering of 1T/2H-MoS₂ Nanoparticles by O₂ Plasma Irradiation as a Potential Humidity Sensor for Breathing and Skin Monitoring Applications, *ACS Applied Nano Materials*, 3, 7835-7846, 2020, DOI: 10.1021/acsanm.0c01352.
- 32. A. Huguenot, A. Riot, B. Boucher, B. Fontaine, S. Cordier, R. A. R. A. Orabi, H. Hillebrecht, T. Mori, J.-F. Halet, R. Gautier, Is the alumino-boron carbide Al₃BC a promising thermoelectric material? A computational exploration, *Solid State Sci.*, **104**, 106205 1-6, 2020, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106205.
- 33. B. Srinivasan, S. L. Tonquesse, A. Gellé, C. Bourgès, L. Monier, I. Ohkubo, J.-F. Halet, D. Berthebaud, T. Mori, Screening of Transition (Y, Zr, Hf, V, Nb, Mo, and Ru) and Rare-earth (La, Pr) Elements as Potential Effective Dopants for Thermoelectric GeTe an Experimental and Theoretical Appraisal, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 19805-19821, 2020, DOI: 10.1039/D0TA06710E.
- C. Mardania, M. Y. Rizal, R. Saleh, A. Taufik, S. Yin, Synthesis and characterization of Ag/CeO₂/graphene nanocomposites as catalysts for water-pollution treatment, *Appl.Sur. Sci.*, 530, 147297, 2020, DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147297.
- 35. C.W. Hsu, K. Awaya, M. Tsushida, T. Miyano, M. Koinuma, S. Ida, Water Splitting Using a Photocatalyst with Single-Atom Reaction Sites, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 20846–20853, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03132.
- 36. C.W. Hsu, K. Awaya, M. Tsushida, T. Sato, M. Koinuma, S. Ida, Preparation of Ta₃N₅ Nanosheet by Nitridation of Monolayer Tantalum Oxide Nanosheet, *ChemistrySelect*, **5**, 13761-13765, 2020, DOI: 10.1002/slct.202004129.
- 37. C. Bourgès, B. Srinivasan, B. Fontaine, P. Sauerschnig, A. Minard, J.-F. Halet, Y. Miyazaki, D. Berthebaud, T. Mori, Tailoring the Thermoelectric and Structural Properties of Cu-Sn Based Thiospinel Compounds [CuM_{1+x}Sn_{1-x}S₄ (M = Ti, V, Cr, Co)], *J. Mater. Chem. C*, **8**, 16368-16383, 2020, DOI: 10.1039/D0TC04393A.

- 38. C. Bourgès, N. Sato, T. Baba, T. Baba, I. Ohkubo, N. Tsujii, T. Mori, Drastic power factor improvement by Te doping of rare earth-free CoSb₃-skutterudite thin films, *RSC Advances*, **10**, 21129 1-7, 2020, DOI: 10.1039/d0ra02699a.
- 39. C. Zhong, D. Mizushima, K. Hirata, Y. Ishii, K. Kurushima, D. Kato, H. Nakajima, S. Mori, H. Suzuki, K. Ogawa, R. Abe, T. Fukuma, H. Kageyama, Domain Observation in the Visible-light Photocatalyst Bi₄NbO₀Br with the Layered Perovskite Structure, *App. Phys. Exp.*, 13, 091004/1-5, 2020, DOI: 10.35848/1882-0786/abb287.
- 40. C. A. Juillerat, Y. Tsujimoto, A. Chikamatsu, Y. Masubuchi, T. Hasegawa, K. Yamaura, Fluorination and reduction of CaCrO₃ by topochemical methods, *Dalton Trans.*, **49**, 1997-2003, 2020, DOI: 10.1039/c9dt04321g.
- 41. D. Hirai, T. Yajima, K. Nawa, M. Kawamura, Z. Hiroi, Anisotropic Triangular Lattice Realized in Rhenium Oxychlorides A₃ReO₅Cl₂ (A = Ba, Sr), *Inorg. Chem.*, **59**, 10025-10033, 2020, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01187.
- 42. E. Casagrande, M. Back, D. Cristofori, J. Ueda, S. Tanabe, S. Palazzolo, F. Rizzolio, V. Canzonieri, E. Trave, P. Riello, Upconversion-mediated Boltzmann thermometry in double-layered Bi₂SiO₅:Yb³⁺,Tm³⁺@SiO₂ hollow nanoparticles, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 7828-7836, 2020, DOI:10.1039/D0TC01457E.
- 43. H. Ji, Z. Zhang, J. Xu, S. Tanabe, D. Chen, R. Xie, Advance in Red-Emitting Mn⁴⁺-activated Oxyfluoride Phosphors, *J. Inorg. Mater.*, **8**, 847-856, 2020, DOI: 10.15541/jim20190554.
- 44. H. Nawaz, F. Takeiri, A. Kuwabara, M. Yonemura, G. Kobayashi, Synthesis and Conductivity of New Oxyhydride Ba₂YHO₃ with H⁻-rich Rock-salt Layers, *Chem. Commun.*, **56**, 10373-10376, 2020, DOI: 10.1039/D0C-C03638B.
- 45. H. Takatsu, M. Ochi, N. Yamashina, M. Namba, K. Kuroki, T. Terashima, H. Kageyama, Epitaxial Stabilization of SrCu₃O₄ with Infinite Cu_{3/2}O₂ Layers, *Inorg. Chem.*, **59**, 10042-10047, 2020, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01213.
- 46. H. Takatsu, N. Yamashina, M. Ochi, H-. H. Huang, S. Kobayashi, A. Kuwabara, T. Terashima, K. Kuroki, H. Kageyama, Hidden Ladder in SrMoO₃/SrTiO₃ Superlattices: Experiments and Theoretical Calculations, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89**, 074801/1-6, 2020, DOI: 10.7566/JPSJ.89.074801.
- 47. H. Yang, C. Y. Chen, J. Hwang, K. Kubota, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Potassium difluorophosphate as an electrolyte additive for potassium-ion batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 36168-36176, 2020, DOI: 10.1021/acsami.0c09562.
- 48. H. Chen, Y. Hirose, K. Nakagawa, K. Imoto, S. Ohkoshi, T. Hasegawa, Non-metallic electrical transport properties of a metastable λ -Ti₃O₅ thin film epitaxially stabilized on a pseudobrookite seed layer, *Appl. Phys. Lett.*, 116, 201904 1-4, 2020, DOI: 10.1063/5.0008888.
- 49. 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.
- 50. H. Takatsu, N. Yamashina, D. Shiga, R. Yukawa, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Terashima, H. Kageyama, Molecular Beam Epitaxy Growth of the Highly Conductive Oxide SrMoO₃, *J. Crystal Growth*, **543**, 125685/1-5, 2020, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125685.



- 51. H.-W. Son, D. Berthebaud, K. Yubuta, A. Yoshikawa, T. Shishido, K. Suzuta, T. Mori, New Synthesis Route for Complex Borides; Rapid Synthesis of Thermoelectric Yttrium Aluminoboride via Liquid-Phase Assisted Reactive Spark Plasma Sintering, *Scientific Reports*, **10**, 8914 1-16, 2020, DOI: 10.1038/s41598-020-65818-z.
- 52. 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 Ce₂CaMg₂Ge₃O₁₂, Front. Chem., **8**, 91.1-9, 2020, DOI: doi.org/10.3389/fchem.2020.00091.
- 53. J. Ueda, M. Harada, S. Miyano, A. Yamada, S. Tanabe,, Pressure-Induced Variation of Persistent Luminescence Characteristics in Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce³⁺-M³⁺ (M=Yb, Cr) Phosphors: Opposite Trend of Trap Depth for 4f and 3d Metal Ions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 19502-19511, 2020, DOI: 10.1039/D0CP03520C.
- 54. J. Yanagisawa, T. Hiraoka, F. Kobayashi, D. Saito, M. Yoshida, M. Kato, F. Takeiri, G. Kobayashi, M. Ohba, L. F. Lindoy, R. Ohtani, S. Hayami, Luminescent ionic liquid formed from a melted rhenium(V) cluster, *Chem. Commun.*, **56**, 7957-7960, 2020, DOI: 10.1039/D0CC02937H.
- 55. J. Simon, G. Guélou, B. Srinivasan, D. Berthebaud, T. Mori, A. Maignan, Exploring the thermoelectric behavior of Spark Plasma Sintered Fe_{7-x}Co_xS₈ compounds, *J. Alloys .Comp.*, **819**, 152999 1-5, 2020, DOI: 10.1016/j.jall-com.2019.152999.
- 56. J. Jiang, K. Kato, H. Fujimori, A. Yamakata, Y. Sakata, Investigation on the highly active SrTiO3 photocatalyst toward overall H₂O splitting by doping Na ion, *J. Catal.*, **390**, 81-89, 2020, DOI: 10.1016/j.jcat.2020.07.025.
- 57. K. Awaya, S. Ida, A perfectly oriented, free-standing and transparent titania nanosheet film with the band gap of a monolayer, *Chem. Commun.*, **56**, 9811-9814, 2020, DOI: 10.1039/D0CC04158K.
- 58. K. Awaya, S. Ida, Electrochemical OER/ORR Activity of Ultrathin Hexagonal Nickel-Cobalt Hydroxide Nanosheet Films with Controlled Layer Number, *Chem. Lett.*, **49**, 888-891, 2020, DOI: 10.1246/cl.200283.
- 59. 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.jp-cc.9b09969.
- 60. K. Muraoka, M. Eguchi, O. Ishitani, F. Cheviré, K. Maeda, Selective CO₂ reduction into formate using Ln-Ta oxynitrides combined with a binuclear Ru(II) complex under visible light, J. Energy Chem., 55, 176-182, 2020, DOI: 10.1016/j.jechem.2020.06.064.
- 61. K. Nawa, D. Hirai, M. Kofu, K. Nakajima, R. Murasaki, S. Kogane, M. Kimata, H. Nojiri, Z. Hiroi, T. J. Sato, Bound spinon excitations in the spin-1/2 anisotropic triangular antiferromagnet Ca₃ReO₅Cl₂, *Phys. Rev. Res.*, **2**, 43121-1-11, 2020, DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.043121.
- 62. K. Sano, F. Kuttassery, T. Shimada, T. Ishida, S. Takagi, B. Ohtani, A. Yamakata, T. Honma, H. Tachibana, H. Inoue, Optically Transparent Colloidal Dispersion of Titania Nanoparticles Storable for Longer than One Year Prepared by Sol/Gel Progressive Hydrolysis/Condensation, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 44743-44753, 2020, DOI: 10.1021/acsami.0c12951.

- 63. S. Kodama, S. Kurosawa, K. Fujii, T. Murakami, M. Yashima, J. Pejchal, R. Kral, 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.
- 64. K. Kato, A. Yamakata, Defect-Induced Acceleration and Deceleration of Photocarrier Recombination in SrTiO₃ Powders, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 11057–11063, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c03369.
- 65. K. Kataoka, D. Hirai, T. Yajima, D. N.-Hamane, R. Ishii, K.-Y. Choi, D. Wulferding, P. Lemmens, S. Kittaka, T. Sakakibara, H. Ishikawa, A. Matsuo, K. Kindo, Z. Hiroi, Kitaev Spin Liquid Candidate Os_xCl₃ Comprised of Honeycomb Nano-Domains, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89**, 114709-1-9, 2020, DOI: 10.7566/JPSJ.89.114709.
- 66. K. Fujii, Y. Yoshida, Y. J. Shan, K. Tezuka, Y. Inaguma, M. Yashima, Cation- and anion-ordered rutile-type derivative LiTeO₃(OH), *Chem. Commun.*, **56**, 10042-10045, 2020, DOI: 10.1039/D0CC04074F.
- M. Back, E. Casagrande, E. Trave, D. Cristofori, E. Ambrosi, F. Dallo, M. Roman, J. Ueda, J. Xu, S. Tanabe, A. Benedetti, P. Riello, Confined-Melting-Assisted Synthesis of Bismuth Silicate Glass-Ceramic Nanoparticles: Formation and Optical Thermometry Investigation, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 55195-55204, 2020, DOI: 10.1021/acsami.0c17897.
- 68. M. Back, J. Ueda, M. Brik, S. Tanabe, Pushing the Limit of Boltzmann Distribution in Cr³⁺-doped CaHfO₃ for Cryogenic Thermometry, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 38325-38332, 2020, DOI: 10.1021/acsami.0c08965.
- 69. M.R.I.B. Misran, N. Nunotani, S. Tamura, N. Imanaka, Enhancement of Bromide Ion Conductivity in Lanthanum Oxybromide Based Solids by Doping Divalent Zinc Ion with High Electronegativity, *J. Asian Ceram. Soc.*, **8**, 925-929, 2020, 10.1080/21870764.2020.1793877.
- 70. M. Murase, K. Okada, Y. Kobayashi, Y. Hirata, K. Hashizume, T. Aoyama, K. Ohgushi, M. Itoh, Successive magnetic transitions and spin structure in the two-leg ladder compound CsFe₂Se₃ observed by ¹³³Cs and ⁷⁷Se NMR, *Phys. Rev. B*, **102**, 14433, 2020, DOI: 10.1103/PhysRevB.102.014433.
- 71. T. Murakami, J.R. Hester, M. Yashima, High Proton Conductivity in Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃, a Hexagonal Perovskite-Related Oxide with Intrinsically Oxygen-Deficient Layers., *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 11653-11657, 2020, DOI: 10.1021/jacs.0c02403.
- 72. N. Nandihalli, R. Liang, S. Gorsse, T. Mori, N. Zhou, H. Kleinke, Transport properties of a molybdenum anti-monide-telluride with dispersed NiSb nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, **260**, 124061 1-9, 2020, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.124061.
- 73. N. Hayashi, K. Kato, A. Yamakata, Enhancement of photoelectrochemical activity of TiO₂ electrode by particulate/dense double-layer formation, *J. Chem. Phys.*, **152**, 241101, 2020, DOI: 10.1063/5.0010121.
- 74. P. Sauerschnig, J.B. Vaney, Y. Michiue, K. Kouzu, T. Yamasaki, S. Okada, A. Yoshikawa, T. Shishido, T. Mori, Thermoelectric and magnetic properties of spark plasma sintered REB₆₆ (RE = Y, Sm, Ho, Tm, Yb), *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**, 3585-3591, 2020, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc2020.03.014.



- 75. P. Sun, Q. Lu, J. Zhang, T. Xiao, W. Liu, J. Ma, S. Yin, W.Cao, Mo-ion doping evoked visible light response in TiO₂ nanocrystals for highly-efficient removal of benzene, *Chem. Eng. J.*, **397**, 125444, 2020, DOI: 10.1016/j.cej.2020.125444.
- 76. P. Zhang, Y. Tong, Y. Liu, J. J. M. Vequizo, H. Sun, C. Yang, A. Yamakata, F. Fan, W. Lin, X. Wang, W. Choi, Heteroatom Dopants Promote Two Electron O₂ Reduction for Photocatalytic Production of H₂O₂ on Polymeric Carbon Nitride, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 16209-16217, 2020, DOI: 10.1002/anie.202006747.
- 77. R. Ohtani, H. Matsunari, T. Yamamoto, K. Kimoto, M. Isobe, K. Fujii, M. Yashima, S. Fujii, A. Kuwabara, Y. Hijikata, S. Noro, M. Ohba, H. Kageyama, S. Hayami, Responsive four-coordinate iron(II) nodes in FePd(CN)₄, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 19254-19259, 2020, DOI: 10.1002/anie.202008187.
- 78. R. Ohtani, K. Kawano, M. Kinoshita, S. Yanaka, H. Watanabe, K. Hirai, S. Futaki, N. Matsumori, H. Uji-i, M. Ohba, K. Kato, S. Hayami, Pseudo-membrane jackets: Two-dimensional coordination polymers achieving visible phase separation in cell membrane, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 17931-17937, 2020, DOI: 10.1002/anie.202006600.
- 79. R. V. R. Virtudazo, B. Srinivasan, Q. Guo, R. Wu, T. Takei, Y. Shimasaki, H. Wada, K. Kuroda, S. Bernik, T. Mori, Improvement in the thermoelectric properties of porous networked Al-doped ZnO nanostructured materials synthesized via an alternative interfacial reaction and low-pressure SPS processing, *Inorg. Chem. Frontiers*, 7, 4118–4132, 2020, DOI: 10.1039/D0QI00888E.
- 80. S P. K. Naik, S. Ishida, Y. Kamiya, Y. Tsuchiya, K. Kawashima, H. Eisaki, A. Iyo, H. Ogino, Sn addition effects on CaKFe₄As₄ superconductors, *Supercond. Sci. Technol.*, **33**, 104004, 2020, DOI: 10.1088/1361-6668/aba79c.
- 81. S. Hosoi, T. Aoyama, K. Ishida, Y. Mizukami, K. Hashizume, S. Imaizumi, Y. Imai, K. Ohgushi, Y. Nambu, M. Kimata, S. Kimura, T. Shibauchi, Dichotomy between orbital and magnetic nematic instabilities in BaFe₂S₃, *Phys. Rev. Res.*, **2**, 43293, 2020, DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.043293.
- 82. S. Imaizumi, T. Aoyama, R. Kimura, K. Sasaki, Y. Nambu, M. Avdeev, Y. Hirata, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, Y. Imai, K. Ohgushi, Structural, electrical, magnetic, and optical properties of iron-based ladder compounds BaFe₂(S_{1-x}Se_x)₃, *Phys. Rev. B*, **102**, 35104, 2020, DOI: 10.1103/PhysRevB.102.035104.
- 83. S. Chen, Junie Jhon M. Vequizo, Takashi Hisatomi, Mamiko Nakabayashi, Lihua Lin, Zheng Wang, Akira Yamakata, Naoya Shibata, Tsuyoshi Takata, Taro Yamada, Kazunari Domen, Efficient photocatalytic hydrogen evolution on single-crystalline metal selenide particles with suitable cocatalysts, *Chem. Sci.*, **11**, 6436-6441, 2020, DOI: 10.1039/D0SC01167C.
- 84. S. Ishida, S P. K. Naik, Y. Tsuchiya, Y. Mawatari, Y. Yoshida, A. Iyo, H. Eisaki, Y. Kamiya, K. Kawashima, H. Ogino, Synthesis of CaKFe₄As₄ bulk samples with high critical current density using a spark plasma sintering technique, *Supercond. Sci. Technol.*, **33**, 94005, 2020, DOI: 10.1088/1361-6668/aba019.
- 85. S. Nakamura, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, Role of Hydrogen-Bonding and OH $^ \pi$ Interactions in the Adhesion of Epoxy Resin on Hydrophilic Surfaces, *ACS omega*, **5**, 26211-26219, 2020, DOI: 10.1021/acsomega.0c03798.

- 86. S. Liu, G. Li, M. Lan, M. Zhu, T. Mori, Q. Wang, Improvement of Thermoelectric Properties of Evaporated ZnO:Al Films by CNT and Au Nanocomposites, *J. Phys. Chem. C.*, **124**, 12713-12722, 2020, DOI: 10.1021/acs. jpcc.0c01311.
- 87. Y. Iwasa, S. Yu, M. Tatsuda, K. Kishio, T. Yanagida, F. Takada, T. Nishio, Y. Tsujimoto, K. Fujii, M. Yashima, H. Ogino, Synthesis, structure, and luminescenceproperties of layered oxychloride Ba₃Y₂O₅Cl₂, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 17162 17168, 2020, DOI: 10.1039/d0tc04415f.
- 88. T. Hasegawa, M. Iwaki, R. Tanaka, S.-W. Kim, S. Yin, K. Toda, Phase stabilization of red-emitting olivine type NaMgPO₄:Eu²⁺ phosphors via molten-phase quenching, *Inorg. Chem. Front.*, **7**, 4040-4051, 2020, DOI: 10.1039/d0qi00880j.
- 89. T. Hasegawa, A. Shigee, Y. Nishiwaki, M. Nagasako, A.T. Hanindriyo, K. Hongo, R. Maezono, T. Ueda, S. Yin, New Layered Perovskite Family Built from [CeTa₂O₇]⁻ Layers: Mechanism of the Unique Chromophore, *Chem. Comm.*, **56**, 8591-8594, 2020, DOI: 10.1039/d0cc03466e.
- 90. T. Maruyama, A. Chikamatsu, T. Katayama, K. Kuramochi, H. Ogino, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Hasegawa, Influence of fluorination on electronic states and electron transport properties of Sr₂IrO₄ thin films, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 8268-8274, 2020, DOI: 10.1039/d0tc01734e.
- 91. T. Oshima, S. Nishioka, Y. Kikuchi, S. Hirai, K. Yanagisawa, M. Eguchi, Y. Miseki, T. Yokoi, 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.
- 92. T. Wakasugi, Y. Hirose, S. Nakao, Y. Sugisawa, D. Sekiba, T. Hasegawa, High-Quality Heteroepitaxy of Perovskite Oxynitride CaTaO₂N Thin Films: Importance of Interfacial Symmetry Matching between Film and Substrate, *ACS Omega*, **5**, 13396–13402, 2020, DOI: 10.1021/acsomega.0c01601.
- 93. Y. Tang, K. Kato, T. Oshima, H. Mogi, A. Miyoshi, K. Fujii, K. Yanagisawa, K. Kimoto, A. Yamakata, M. Yashima, K. Maeda, Synthesis of Three-Layer Perovskite Oxynitride K₂Ca₂Ta₃O₉N · 2H₂O and Photocatalytic Activity for H₂ Evolution under Visible Light., *Inorg. Chem.*, **59**, 11122-11128, 2020, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01607.
- 94. 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 Catalysis*, **10**, 4960-4966, 2020, DOI: 10.1021/acscatal.0c00944.
- 95. T. Kanazawa, R. Yamaguchi, T. Uchiyama, D. Lu, S. Nozawa, Y. Uchimoto, K. Maeda, Structure Activity Relationship in a Cobalt Aluminate Nanoparticle Cocatalyst with a Graphitic Carbon Nitride Photocatalyst for Visible Light Water Oxidation, *ChemPhotoChem*, 4, 5175-5180, 2020, DOI: 10.1002/cptc.202000086.
- 96. V. Castaing, C. Monteiro, A. D Sontakke, K. Asami, J. Xu, A. J. Fernandez-Carrion, M. Brik, S. Tanabe, M. Allix, B. Viana, Hexagonal Sr_{1-x/2}Al_{2-x}Si_xO₄:Eu²⁺,Dy³⁺ transparent ceramics with tuneable persistent luminescence properties, *Dalton Trans.*, **49**, 16849-16859, 2020, DOI: 10.1039/D0DT03137B.



- 97. 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 Applied Energy Materials, 3, 4162-4167, 2020, DOI: 10.1021/acsaem.0c00564.
- 98. W. Gao, Z. Liu, T. Baba, Q. Guo, D. M. Tang, N.i Kawamoto, E. Bauer, N. Tsujii, T. Mori, Significant Off-Stoichiometry Effect Leading To the N-Type Conduction and Ferromagnetic Properties in Titanium Doped Fe₂VAl Thin Films, *Acta Materialia*, **200**, 848–856, 2020, DOI: 10.1016/j.actamat.2020.09.067.
- 99. W. Zhang, N. Sato, K. Tobita, K. Kimura, T. Mori, Unusual Lattice Dynamics and Anisotropic Thermal Conductivity in In₂Te₅ Due to a Layered Structure and Planar-Coordinated Te-Chains, *Chem. Mater.*, **32**, 5335 5342, 2020, DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c01710.
- 100. W. Zhang, K. Fujii, T. Ishiyama, H. Kandabashi, M. Yashima, Dion–Jacobson-type oxide-ion conductor CsLa₂T-i₂NbO_{10-δ} without phase transitions, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 25085-25093, 2020, DOI: 10.1039/D0TA06135B.
- T. Wu, K. Fujii, T. Murakami, M. Yashima, S. Matsuishi, Synthesis and Photoluminescence Properties of Rare-Earth-Activated Sr_{3-x}A_xAlO₄H (A = Ca, Ba; x = 0, 1): New Members of Aluminate Oxyhydrides., *Inorg. Chem.*, 59, 15384-15393, 2020, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02356.
- 102. X. Zhang, Z. Zhao, P.Yang, W.Liu, J.Fan, B.Zhang, S.Yin,, MoS₂@C nanosphere as near infrared / pH dual response platform for chemical photothermal combination treatment, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **192**, 111054, 2020, DOI: 10.1016/j.colsurfb.2020.111054.
- 103. Y. Asakura, T.Hasegawa, S.Yin, Solvothermal Synthesis of Potassium, Rubidium, and Cesium Molybdenum Oxyfluorides, *J. Ceram.Soc. Jpn.*, **128**, 1061-1065, 2020, 10.2109/jcersj2.20182.
- 104. Y. Tang, K. Kato, T. Oshima, H. Mogi, A. Miyoshi, K. Fujii, K. Yanagisawa, K. Kimoto, A. Yamakata, M. Yashima, K. Maeda, Synthesis of Three-layer Perovskite Oxynitride K₂Ca₂Ta₃O₉N·2H₂O and Photocatalytic Activity for H₂ Evolution under Visible Light, *Inorg. Chem.*, 59, 11122-11128, 2020, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01607.
- T. Yamamoto, A. Chikamatsu, S. Kitagawa, N. Izumo, S. Yamashita, H. Takatsu, M. Ochi, T. Maruyama, M. Namba, W. Sun, T. Nakashima, F. Takeiri, K. Fujii, M. Yashima, Y. Sugisawa, M. Sano, Y. Hirose, D. Sekiba, C. M. Brown, T. Honda, K. Ikeda, T. Otomo, K. Kuroki, K. Ishida, T. Mori, K. Kimoto, T. Hasegawa, H. Kageyama, Strain-induced creation and switching of anion vacancy layers in perovskite oxynitrides, *Nature Commun.*, 11, 5923, 2020, DOI: 10.1038/s41467-020-19217-7.
- T. Yamamoto, I. W. H. Oswald, C. Savory, T. Ohmi, A. A. Koegel, D. O. Scanlon, H. Kageyama, J. R. Neilson, Structure and optical properties of layered perovskite (MA)₂Pbl_{2-x}Br_x(SCN)₂ (0 < x < 1.6), *Inrog. Chem.*, 59, 17379–17384, 2020, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02686.
- 107. Y. Park, J. Roth, D. Oka, Y. Hirose, T. Hasegawa, A. Paul, A. Pogrebnyakov, V. Gopalan, T. Birol, R. Engel-Herbert, SrNbO₃ as transparent conductor in the visible and ultraviolet spectrum, *Commun. Phys.*, **3**, 102 1-7, 2020, DOI: 10.1038/s42005-020-0372-9.
- 108. Y. Matsumoto, Y. Nambu, T. Honda, K. Ikeda, T. Otomo, H. Kageyama, High-Pressure Synthesis of Ba₂CoO₂Ag₂Te₂ with Extended CoO₂ Planes, *Inorg. Chem.*, **59**, 8121-8126, 2020, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00429.

- 109. Y. Tsuji, K. Okazawa, B. Chen, K. Yoshizawa, Mechanical Control of Molecular Conductance and Diradical Character in Bond Stretching and π -Stack Compression, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 22941-22958, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06198.
- 110. Y. Tsuji, K. Yoshizawa, Mixed-Anion Control of C–H Bond Activation of Methane on the IrO₂ Surface, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 17058-17072, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04541.
- 111. Z. Wang, H. Ji, J. Xu, X. Hou, J. Ueda, S. Tanabe, S. Yi, Z. Zhou, S. Yi, Y. Zhou, D. Chen, Microsized Red Luminescent MgAl₂O₄:Mn⁴⁺ Single-Crystal Phosphor Grown in Molten Salt for White LEDs, *Inorg. Chem.*, **59**, 18374-18373, 2020, DOI:10.1021/acs.inorgchem.0c03005.
- 112. Z. Gu, Z. Cui, Z.Wang, K. S.Qin, Y.Asakura, T.Hasegawa, S. Tsukuda, K.Hongo, R.Maesono, S. Yin, Carbon vacancies and hydroxyls in graphitic carbon nitride: promoted photocatalytic NO removal activity and mechanism, *Appl. Catal. B. Environ.*, **279**, 119376, 2020, DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119376.
- Z. Gu, Biao Z., Y. Asakura, S. Tsukuda, H. Kato, M. Kakihana, S. Yin, Alkali-assisted hydrothermal preparation of g-C₃N₄/rGO nanocomposites with highly enhanced photocatalytic NO_x removal activity, *Appl. Surface Sci.*, 521, 146213, 2020, DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146213.
- 114. Z. Liu, N. Sato, Q.Guo, W. Gao, T. Mori, Shaping the Role of Germanium Vacancies in Germanium Telluride: Stabilization of The Metastable Cubic Structure, Band Structure Modification, and Stable N-type Conduction, NPG Asia Materials, 12, 66 1-11, 2020, DOI: 10.1038/s41427-020-00247-y.
- 115. Z. Liu, W. Gao, W. Zhang, N. Sato, Q. Guo, T. Mori, High Power Factor and Enhanced Thermoelectric Performance in Sc and Bi codoped GeTe: Insights into the Hidden Role of Rhombohedral Distortion Degree, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2002588 1-8, 2020, DOI: 10.1002/aenm.202002588 1-8.
- 116. 村岡 恒輝・三浦 章, 計算機化学とインフォマティクスによる材料の熱力学的安定性と反応性, エレクトロニクス用セラミックスの開発、評価手法と応用, 2020.
- 117. 辻雄太、岡澤 一樹、吉澤 一成,金属酸化物表面におけるメタン活性化の理論的研究,触媒技術の動向と展望,116-126,2020.
- 118. 由井樹人, 反応環境を考える, カーボン・エネルギーコントロール社会協議会ニュース, **141**, 2020, http://www.canapple.com/doc/newsletter/news_141.pdf.
- 119. K. Sonoda, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, Synthesis of nanometer-sized gallium oxide using graphene oxide template as a photocatalyst for carbon dioxide reduction, *Appl. Surf. Sci.*, **542**, 148680, 2021, DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148680.
- 120. F. Uesugi, S. Koshiya, J. Kikkawa, T. Nagai, K. Mitsuishi, K. Kimoto, Non-negative matrix factorization for mining big data obtained using four-dimensional scanning transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy*, **221**, 113168, 2021, DOI: 10.1016/j.ultramic.2020.113168.
- 121. I. Ohkubo, Z. Hou, J. Lee, T. Aizawa, M. Lippmaa, T. Chikyow, K. Tsuda, T. Mori, Realization of closed-loop optimization of epitaxial titanium nitride thin-film growth via machine learning, *Materials Today Physics*, **16**, 100296, 2021, DOI: 10.1016/j.mtphys.2020.100296.



- 122. K. Miyazawa, T. Nagai, K. Kimoto, M. Yoshitake, Y. Tanaka, Cross-sectional structual characterization of the surface of exfoliated HOPG using HRTEM-EELS, *Surfae and Interface Analysis*, **53**, 84-89, 2021, DOI: 10.1002/sia.6875.
- 123. K. Shitara, A. Kuwabara, K. Hibino, K. Fujii, M. Yashima, J. R. Hester, M. Umeda, N. Nunotani, N. Imanaka, Ionic conduction mechanism in Ca-doped Lanthanum Oxychloride, *Dalton Trans.*, **50**, 151-156, 2021, DOI: 10.1039/D0DT02502J.
- 124. S. Nishioka, T. Oshima, S. Hirai, D. Saito, T. E. Mallouk, K. Maeda, Excited Carrier Dynamics in a Dye-Sensitized Niobate Nanosheet Photocatalyst for Visible-Light Hydrogen Evolution, *ACS Catal.*, **11**, 659-669, 2021, DOI: 10.1021/acscatal.0c04803.
- T. Chen, Y. Asakura, T. Hasegawa, T. Motohashi, S. Yin,, A simple and novel effective strategy using mechanical treatment to improve the oxygen uptake/release rate of YBaCo₄O_{7+δ} for thermochemical cycles, *J. Mater. Sci. Tech.*, **68**, 105371, 2021, DOI: 10.1016/j.jmst.2020.06.043.
- Z.Wang, F. Wang, K.Liu, J.Zhu, T.Chen, Z.Gu, S.Yin, Cobalt phosphide nanoparticles grown on Ti₃C₂ nanosheet for enhanced lithium ions storage performances, J. Alloys Compd., 853, 157136, 2021, DOI: 10.1016/j.jall-com.2020.157136.
- 127. Z. Wang, F. Wang, A. Hermawan, Y. Asakura, T. Hasegawa, H. Kumagai, H.i Kato, M. Kakihana, J. Zhu, S. Yin, SnO-SnO₂ modified two-dimensional MXene Ti₃C₂Tx for acetone gas sensor working at room temperature, *J. Mater. Sci. & Tech.*, **73**, 128-138, 2021, DOI: 10.1016/j.jmst.2020.07.040.
- 128. H. Miki, H. Nakaki, K. Yamamoto, T. Yoshinari, K. Nakanishi, S. Nakanishi, H. Iba, J. Miyawaki, Y. Harada, T. Uchiyama, T. Watanabe, T. Matsunaga, M. Ochi, K. Kuroki, H. Kageyama, Y. Uchimoto, High capacity manganese layered-perovskite cathode for fluoride ion batteries involving cationic and anionic redox reaction, *Nature*, DOI: 10.21203/rs.3.rs-79936/v1.
- 129. M.R.I.B. Misran, S. Tamura, N. Nunotani, N. Imanaka, Improvement of Bromide Ion Conduction in a Lanthanum Oxybromide-Based Solid by Adjusting the Electronegativity of the Cation Dopant, *Mater. Lett.*, **286**, 129211, 2021, DOI: 10.1016/j.matlet.2020.129211.
- 130. D. Kitajima, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, Real time measurements of UV-vis diffuse reflectance of silver nanoparticles on gallium oxide photocatalyst, *Catalysis Today*, in press, DOI: 10.1016/j.cattod.2020.04.063.

受賞報告

■ 豊田工業大学の山方 啓准教授(A02公募)が光化学協会賞を受賞(2020.9.10)

光化学協会では光化学の研究において顕著な業績をあげた者に光化学協会賞を授与している。山方氏はこれまでに行ってきた『新しい時間分解分光分析技術の開発と光触媒反応ダイナミクスの新展開』に関する研究業績が認められ2020年度光化学協会賞を受賞しました。



「受賞コメント]

この度は、光化学協会賞を頂きまして大変光栄に思います。受賞の対象となった研究テ ーマは主に時間分解赤外分光法を用いて光励起キャリアの挙動や分子の反応過程を実時間 観察する内容です。光触媒材料の伝導帯に励起された電子が中赤外域に吸収を与えること を発見し、触媒活性の向上に役立つ知見を与えてくれるこの測定手法の開発は、偶然から 発展しました。この研究は、神奈川科学技術アカデミーのポスドク研究員 1 年生として大 西洋教授(現神戸大学)に『装置を作って好きな実験をやって良いよ』とのお言葉から始 まりました。本当は酸化チタンにレーザーパルスを照射して、水やアルコール分子の構造 が変化する様子を観察することが目的でした。しかし、見えたのは吸着分子の脱離だけで した。そのような中でも、光を当てるとバックグラウンドが変化することには気が付いて いました。FT-IR スペクトルのバックグラウンドが変化するのは良くあることで、これは レーザー照射で温度が上昇したためと考えていました。しかし、導入するガスを変え、酸 化チタンに Pt を付けると、変化の仕方が変わりました。当時、光励起キャリアの寿命はせ いぜい数ナノ秒程度であり、マイクロ秒から秒という極めて遅い時間まで光励起キャリア が残存するとは予想もしていませんでした。しかし、そのときちょうど研究室見学にいら した理科大の工藤昭彦先生と話をする機会に恵まれ、このシグナルが光励起電子によるも のと確信することができました。いま思い返しても、その時々に会った方々との巡り合わ せによって、ここまで研究を発展させることができたのだと思います。この度、新しいプ ロジェクトが始まりました。いままでとは少々異なる土壌になります。ここでも、新しく 巡り会った方々からの刺激を大切にして、新しい研究に発展させたいと考えています。

■ 東京工業大学の前田 和彦准教授(A03代表)が第9回新化学技術研究奨励賞を受賞 (2020.10.7)

A03代表の前田和彦准教授が第9回新化学技術研究奨励賞を受賞しました。同賞は、公益社団法人新化学技術推進協会が産学官交流連携活動の一環として設けたもので、化学産業界が必要とする研究課題を設定し、その実現に貢献することができる若手研究者の独創的な萌芽的研究テーマを発掘・奨励する目的で毎年公募しています。前田准教授は、「CO2の還元的有効利用に貢献する革新的触媒反応技術に関する研究」での受賞となりました。

[受賞コメント]

3年連続で化学分野の Highly Cited Researcher に選出されたこと、そして新化学技術研究奨励賞を受賞できたことを嬉しく思います。対象となった研究・業績は、エネルギー変換型光触媒に関するものです。自身のライフワークとも言える光触媒の研究成果が高く評価されたことを改めて誇りに感じています。研究にお力添えくださった国内外の共同研究者の皆様、日々頭を悩ませながら共に研究活動をしている学生諸氏に感謝いたします。これからも志を同じくする仲間と力を合わせ、知恵を絞って研究を推進していきます。





受賞報告

■ 東京工業大学の前田 和彦准教授(A03代表)がクラリベート・アナリティクス社 「Highly Cited Researchers 2020」に選出(2020.10.7)

クラリベート・アナリティクス社が認定する Highly Cited Researchers (高被引用論文著者) 2020 に、A03 代表の前田和彦准教授が選出されました(選出分野:化学)。 Highly Cited Researchers は、クラリベート・アナリティクス社が、学会誌、書籍等からなる学術文献

データベース「ウェブ オブ サイエンス」の分野ごとに、毎年、被引用数上位 1% の論文を調査し、その著者を顕著な研究成果を収め、世界的に影響のある研究者として発表するものです。

■ 京都大学の上田 純平助教(A03計画 研究協力者)が令和3年度日本希土類学会奨励賞(足立賞)を受賞(2020.11.12)

令和2年11月の日本希土類学会の理事会において、上田助教に令和3年度の日本希土類学会奨励賞(足立賞)が授与されることが決定されました。 足立賞は、日本希土類学会第二代会長 足立吟也先生の寄付により平成8年から設置された賞で、希土類討論会、またはこれに準ずる会にて発表されたすぐれた研究を行った42才以下の研究者に与えられます。

上田助教は、「希土類イオン添加無機化合物の固体電子構造に 立脚した光機能性材料開発」の研究成果が認められ、受賞に至り ました。 表彰式は 2021 年 5 月 19 日、受賞講演は 5 月 20 日に、 第 37 回希土類討論会において執り行われる予定です。

[受賞コメント]

この度は、「足立賞」を受賞することができ、大変光栄に思います。 希土類イオンのスペクトロスコピーを4回生の卒業論文研究から続けて きた私にとっては当時から憧れていた賞であり、実際に本賞を手にする ことができ喜びもひとしおです。希土類イオンの発光特性は、アニオン により大きくその物性を変えることができ、希土類イオン添加複合アニ オン化合物は次世代光デバイスを担う蛍光体になり得る可能性を秘めて おり、今後も精力的に研究を続けていく所存です。

■ 京都大学の上田 純平助教(A03計画 研究協力者)が日本セラミックス協会 2020年度 国際交流奨励賞 21世紀記念個人冠賞を受賞(2020.12.1)

上田助教が 2020 年度国際交流奨励賞 21 世紀記念個人冠賞「倉田元治賞」を受賞しました。この賞は、若手研究員の国際交流を奨励する目的でよせられた寄付金を基金とし、世界各国との国際交流を促進、セラミックスの科学・技術の発展を図ることを目的としており、セラミックスの科学・技術に関し、学術上又は工業技術上優秀な業績を示した満 39 歳以下の研究者に与えられます。また表彰式は 2021 年 6 月に執り行われる予定です。

[受賞コメント]

この度は、「倉田元治賞」を受賞することができ、大変光栄に思います。これまで国際交流を積極的に行っており、例えば 2014 年と 2019 年には、オランダのユトレヒト大学とデルフト工科大学との訪問研究員として在外研究を行い、ランタニドイオンのキャリアトラップ解析や消光プロセスの研究に従事したり、2019 年 2 月には本新学術の国際活動支援を利用し、ドイツのミュンヘン工科大学に滞在し、新規 Eu2+添加弗水素化物蛍光体の研究に従事したりして、多数の国際共著論文を出版してきました。今後も、今以上に研究を発展させるために積極的に国際共同研究を進めていく所存です。

■ 東京工業大学の修士2年神田橋 治恵(A02計画 八島研究室)が日本セラミックス協会 2020年年会優秀ポスター発表賞(最優秀賞)を受賞(2020.3.18)

「Dion-Jacobson 型酸化物イオン伝導体の結晶構造とイオン伝導経路」

[受賞コメント]

この度は、日本セラミックス協会 2020 年年会において優秀ポスター発表賞をいただくことができ、大変光栄に思います。本研究をご指導いただきました八島正知先生、藤井孝太郎先生、村上泰斗先生、そして特にお世話になりました張文鋭博士をはじめとした研究室の皆様には深く感謝申し上げます。一日も早く平穏な生活に戻れるよう祈りつつ、健康と安全には十分注意して研究成果だけは自粛ムードにならぬよう精進して参ります。



■ 東京工業大学の修士2年作田 祐一(A02計画 八島研究室) が日本セラミックス協会 2020年年会優秀 ポスター発表賞(優秀賞)を受賞(2020.3.18)

「六方ペロブスカイト関連酸化物 Ba7Nb4MoO20系材料の結晶構造と電気伝導」

[受賞コメント]

この度は日本セラミックス協会年会にて優秀賞を頂き、大変光栄に思います。八島教授・藤井助教・村上特任助教をはじめ研究室の皆様から多くのアドバイスを頂いたこともあり、優秀賞を受賞することができました。大変感謝致します。既存の材料より高い酸化物イオン 伝導度を持つ物質を発見したことが評価につながりましたが、今後はさらに高い酸化物イオン 公伝導を持つ材料を発見したいと思います。



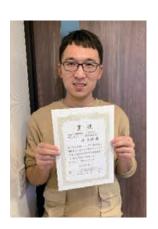


■ 東京工業大学(現 産総研)張 文鋭(A02計画 八島研究室 卒業生)が日本セラミックス協会第33回 秋季シンポジウム 先進的な構造科学と分析技術 特定セッション優秀講演賞を受賞(2020.9.4)

「Dion-Jacobson 型酸化物イオン伝導体 CsBi₂Ti₂NbO₁₀₋₈ の発見」

「受賞コメント]

このたび、日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウムの特定セッション「先進的な構造科学と分析技術」で優秀講演賞を受賞することができ、大変光栄に思います。指導教員である八島先生、助教の藤井先生を始め、多くの先生方に、この場をお借りして感謝申し上げます。新しいイオン伝導体の開発に関する研究が認められたことは大変嬉しいことです。これからもより一層努力を重ねて研究に励みたいと考えておりますので、今後もご指導ご鞭撻の程、どうぞよろしくお願いいたします。



■ 東京工業大学の博士1年安井 雄太(A02計画 八島研究室)が日本セラミックス協会第33回 秋季シンポジウム 先進的な構造科学と分析技術 特定セッション優秀講演賞を受賞(2020.9.4)

「六方ペロブスカイト関連構造をもつ Ba。WNbO。5-5 の結晶構造と酸化物イオン伝導経路」

[受賞コメント]

この度は優秀講演賞をいただくことができ、大変嬉しく光栄に思います。今回の受賞にあたり、指導教員である八島先生をはじめ、研究を支えアドバイスを下さった多くの方々に感謝申し上げます。この発表を仕上げる過程におけるディスカッションで、イオン伝導経路に関して深みのある考察ができたのが受賞の理由と感じています。今後もより一層、研究に励んで参ります。



■ 東京工業大学の修士2年志賀 仁美(A02計画 八島研究室)が日本セラミックス協会第33回 秋季シンポジウム 先進的な構造科学と分析技術 特定セッション優秀講演賞を受賞(2020.9.4)

「酸化物イオン伝導体 BaNdInO』における単斜 - 直方相転移の発見」

[受賞コメント]

この度、日本セラミック協会秋季シンポジウムで優秀講演賞をいただくことができ、大変うれしく思っております。今回の発表は、初めてのオンライン形式によるものでした。オンラインでの学会はしばらく続きそうですが、早く直接対面でディスカッションできる日が来ることを切に願っております。本研究を報告するにあたり、八島正知教授、藤井孝太郎助教、村上泰斗特任助教をはじめ、研究室の皆様には大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。



■ 東京工業大学の修士1年田中 真祐(A02計画 八島研究室)が日本セラミックス協会第33回秋季 シンポジウム 先進的な構造科学と分析技術 特定セッションWebテキスト発表賞を受賞(2020.9.4)

「La_{1-x}Sr_xO_{(1-x)/2}F₂の合成と電気伝導度の向上」

[受賞コメント]

この度はWebテキスト発表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、助教の藤井先生や村上先生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。今回はオンライン開催ということもあり、大変なことや初めてで戸惑うことなどもありました。しかし、他の研究室の方々の発表を拝聴することができ、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います。





■ 東京工業大学の修士2年菊地 優冴(A02計画 八島研究室)が日本セラミックス協会 第36回関東支部研究発表会 最優秀賞を受賞(2020.9.17)

「Ba₃WVO₈₅ 系酸化物イオン伝導体の電気伝導と結晶構造」

[受賞コメント]

この度は、日本セラミックス協会 第36回関東支部研究発表会にて、最優秀賞を賜り大変光栄に思います。昨年から続くコロナ禍ということもあり、研究活動が難しい期間でもありましたが先生方の熱心な実験指導及び研究指導頂きました。ありがとうございました。オンラインながらも大変充実したディスカッションを行う事が出来、貴重なまた将来へ繋がるご意見・ご質問を頂きました。今後は、健康を第一に研究活動で身につけたスキルを社会人として還元してゆきたいと思います。



■ 東京工業大学の修士2年作田 祐一(A02計画 八島研究室)が日本セラミックス協会 第36回関東支部研究発表会 優秀賞を受賞(2020.9.17)

「〈111〉層状ペロブスカイト型 Ba7Nb4MoOn 系材料の結晶構造と電気伝導」

[受賞コメント]

この度は日本セラミックス協会関東支部研究発表会にて優秀賞を頂き、大変光栄に思います。 口頭発表では多くの先生方からの質問やコメントを頂きました。今後は構造解析の結果もさらに検討し、多くの視点から議論できるようにより一層精進したいと思います。



■ 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム最優秀発表賞(2020.9.29)

●加藤 大地(A01 計画 京都大学・陰山研、博士 3 回)

「ホタル石ブロックを有する層状酸塩化物光 触媒の結晶構造・伝導帯位置の制御」

(表彰式は複合アニオンウェブセミナー (オンライン) にて行われました。)

[受賞コメント]

この度、日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウムセッション「複合イオン化合物の 創製とキャラクタリゼーション」において最優秀発表賞という栄誉ある賞をいただき、大変 光栄に思っております。このような賞をいただくことができたのも、指導教員の陰山先生を 始めとして、複合アニオン新学術領域でお世話になった多くの先生方および研究室の皆さま のおかげです。この場をお借りして、心より感謝申し上げます。今後もこの賞を励みにして、 より一層研究に邁進していきたいと思います。



■ 東北大学のD1 Wang Jingwen(A01 連携)が 東北大学藤野先生記念奨励賞 を受賞 (2020.9.25)

 $\label{eq:systematic} \mbox{ FSystematic development of highly efficient decomposition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \cline{Among the composition of NO}_x \ technology \ using \ oxynitride \ photocatalyst \ photocat$

[受賞コメント]

I am very honored to be conferred the Tohoku University Professor Fujino Incentive Award for 2020. Since the famous Chinese writer, Lu Xun, studied at Tohoku University last century the connection between Tohoku University and China has been evolved for a long history. The guidance and encouragement of Professor Fujino to Lu Xun always inspired me, which also mirrors my supervisor Professor Yin to my research work. With the encouragement of this award, I will always try my best to make further efforts in my future research.





■ 東北大学のD1 Wang Jingwen (A01 連携) が「第2回東北大学環境科学討論会」 において「Best Poster Award」を受賞 (2020.10.30)

 $\lceil \text{Enhanced visible-light photocatalytic deNO}_x$ activity of N-doped La₂Ti₂O₇ nanocrystals: effect of morphology control and nitrogen concentration.]

[受賞コメント]

I am greatly honored to receive the Best Poster Award in Academic Forum on Environmental Studies of Tohoku University. What I can learn from the forum is that the multidisplinary and interesting researches from each other and it will also inspire me to try my best in the future research. It is not an award of my own, but also attributed to the support and encouragement of others during my research. I' d like to express my sincere appreciation to my teachers and labmates.



■ 東北大学の修士2年大友 真由 (A01計画 殷研究室) が 「第2回東北大学環境科学討論会」 において 「Best Poster Award」 を受賞 (2020.10.30)

「R_{0.25}Y_{0.75}MnO_{3+δ} (R=Er, Y, Dy, Tb, Gd)の合成と OSC 評価」

[受賞コメント]

この度は、「第2回東北大学環境科学討論会」において「Best Poster Award」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、そして発表を聴いてくださった方々に、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、多くの方々との議論を通し課題も多く見つかりました。今後も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。



■ 大阪市立大学の修士2年園田 健太(A02計画 吉田研究室)が第56回X線分析討論会 学生奨励賞を受賞(2020.10.30)

「酸化グラフェンテンプレートによるナノメートルサイズ酸化ガリウム光触媒の作製」

2020年10月に、日本分析化学会 X 線分析研究懇談会が主催する第56回 X 線分析討論会が開催されました。二日間にわたり、40名程度の口頭発表や活発な議論が行われ、数件の学生奨励賞や学生努力賞の授与が行われました。

[受賞コメント]

このたび、第56回X線分析討論会学生奨励賞を受賞することができて、大変嬉しく思っております。このような賞を頂くことができたのは、吉田先生、田辺先生、山本先生の丁寧なご指導や、充実した研究環境があったからこそです。この賞を励みに、より高い反応活性を示す光触媒を作製し、その評価のために様々な分析技術を駆使して、より研究を発展させていきたいと思います。



■ 大阪市立大学の修士1年田中 いつき(A02計画 吉田研究室)が第56回 X線分析討論会 学生努力賞を受賞(2020.10.30)

「CO。還元を目指した金属硫化物光アノードの調製」

[受賞コメント]

このたび、第56回X線分析討論会学生努力賞を受賞することができて大変嬉しく思っております。このような誉ある賞を受賞できたことに大きな喜びを感じると共に、身が引き締まる思いです。これまで御指導いただいた先生方、環境材料化学研究室の先輩方に深く感謝申し上げます。今後も更なる光触媒の安定性の向上や高性能な光電極を作成し、本領域における研究推進に貢献できるよう、日々励んでいきたいと思います。





■ 北海道大学の修士2年宮崎 涼花(A01計画 鱒渕研究室)が日本セラミックス協会東北 北海道支部第28回北海道地区セミナー優秀発表賞を受賞(2020.11.27)

「圧力相転移を有する(BangSrnn)CN2:Eu2+ 蛍光体」

「受賞コメント]

この度は、「日本セラミックス協会東北北海道支部第28回北海道地区セミナー」において、優秀発表賞をいただく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、新しいカルボジイミド化合物の合成と、その高圧下での結晶構造と蛍光特性の変化に関するものです。本研究は、結晶構造解析を東工大八島研の皆様、高圧実験を京都大学陰山研の皆様、高圧下の挙動のDFT計算をJAIST前園研の皆様に協力していただき実施することができました。熱心にご指導いただいた鱒渕先生に加え、共同研究して下さった皆様にこの場を借りて心よりお礼申し上げます。発表当日は、多くの方々から意見を頂き、大変勉強になりました。この研究を通して学んだことを今後の研究活動に活かしていきたいと思います。



■ 大阪市立大学の修士2年北嶋 乃樹(A02計画 吉田研究室)が優秀ポスター賞を受賞 (2020.12.3)

「In situ UV-Vis・XAFS 測定による光触媒上の銀助触媒の動的観察」

触媒学会 西日本支部主催の「第30回キャラクタリゼーション講習会」は、40件程度のポスター発表があり、数件のポスター賞が授与されました。表彰はオンラインで行われました。

[受賞コメント]

このたび、第30回キャラクタリゼーション講習会で優秀ポスター賞という栄えある賞を頂きましたこと、とても光栄に思います。分析評価を主に行ってきた私にとって、キャラクタリゼーションと名のつく学会で自分の研究が評価されたことは大変嬉しく思います。これも日々の研究を支えてくださってくれた指導教員である吉田朋子先生、田辺哲朗先生、山本宗昭先生のおかげです。今回キャラクタリゼーションに用いた分析装置は私自ら作製したもので、その装置でしか得られない分析結果が今後の研究に役立つことを願っています。



編集後記

この新学術領域の活動も5年間を終え、ニュースレターはこの号(第9号)で最後の発行となりました。本号では、前号に引き続き計画研究、公募研究の先生方の研究紹介の記事を掲載しました。複合アニオン化合物の研究にさまざまな分野の研究者が参画し、新たなサイエンスが花開いたことがうかがえる内容となっています。コロナ禍の中、オンラインで行った若手セミナー、全体会議、そして、すでに12回を数える複合アニオンオンラインセミナーも取り上げました。さらに、海外渡航体験記改め海外生活体験記、班間班内留学、受賞報告では、主に若手の活躍をお伝えしました。

そして、本号は最終号であることから、巻頭言で領域代表に、続いて各班の班長に、領域での活動を振り返っていただくとともに熱い思いを語っていただきました。これまで、新物質探索や新機能探索、そして学理解明に向けて取り組んでいる研究者や学生に注目して、情報をお伝えしてきたつもりですが、いかがだったでしょうか。最後になりましたが、これまで記事を執筆していただいた方々にあらためて感謝いたします。ニュースレターが新しい出会い(人的にも、研究の上でも)のきっかけとなることを願っております。

(Y.I)

[領域全般に関するお問い合わせ]

陰山 洋(京都大 / A01 分担) kage@scl.kyoto-u.ac.jp

[領域事務に関するお問い合わせ]

林 克郎 (九州大 / A02 代表) k.hayashi@cstf.kyushu-u.ac.jp

[ホームページに関するお問い合わせ]

松石 聡(東工大 / A03 分担) matsuishi.s.aa@m.titech.ac.jp

(連絡先)

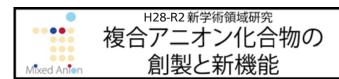
[ニュースレターに関するお問い合わせ]

荻野 拓(産総研 / A01 代表) h-ogino@aist.go.jp

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

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

稲熊 宜之(学習院大 / A01 分担) yoshiyuki.inaguma@gakushuin.ac.jp(Vol.9 担当)



表紙挿絵(上部左より): Al₁₃ を構成ブロックとする多孔性イオン結晶の多形と触媒機能 (P. 14) オンライン若手スクールの様子 (P. 39)

計算機システム

(左) 現行システム: Cray XC40(2017.3-2021.2;19656 コア)

(右) 新システム: Dell PowerEdge R6525 (2021.3-; 35840 コア) (P. 10)





