

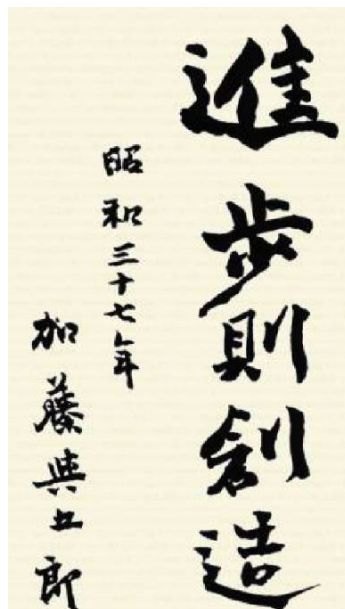


令和元年度加藤科学振興会 研究成果報告会資料

公益財団法人加藤科学振興会

加藤科学振興会の助成事業

加藤科学振興会の創立者であり、フェライトの発明者としても著名な、故加藤与五郎先生が、創造性に富み将来有望な学生にポケットマネーで奨学金を渡していましたが、昭和36年(1961年)からは奨励金交付を財団の事業として始めました。また、平成4年(1992年)からは、電気化学、材料科学の分野で、独創的な研究をする遂行する意欲を持つ若手研究者に対して研究助成金の交付事業を開始しました。



■ 加藤与五郎先生の略歴

1872年7月2日 愛知県生まれ
1893年 同志社ハリス理化学校に入学
1896年 仙台私立東北学院の教師となる
1900年 京都帝国大学理学部化学科に入学
1903年 渡米、MITのノイス教授の助手となる
1906年 東京高等工業学校教授に任命される
1929年 新制東京工業大学創立に伴い同大学教授に任命される
1930年 武井武とともに、フェライトの学会発表と、特許申請
1939年 本人の寄付により東京工業大学に資源科学研究所創立
1942年 財団法人加藤科学振興会を創立し、初代理事長となる
1944年 同志社工業専門学校教授に任命される
1952年 藍綬褒章を受章
1957年 文化功労者の顕彰を受ける
1960年 長野県軽井沢町に創造科学教育研究所を設立
1964年 勲二等旭日重光章を受章
1967年8月13日 脳軟化症のため永眠 享年95才

目 次

座長 選考委員・東京工業大学名誉教授 阿 部 正 紀
座長 選考委員・千葉大学大学院教授 星 野 勝 義

	ページ
① 「ブロードバンド光応答性Zスキーム型新規光電変換ポリマー材料の開発」 大阪大学高等共創研究院・産業科学研究所 准教授 小 阪 田 泰 子	1
② 「ボトムアップ型」ジピリン金属錯体ナノシートの太陽電池への応用」 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 助 教 坂 本 良 太	3
③ 「飲み込み型バイオセンサのための胃酸蓄液MEMS電池」 東北大学大学院工学研究科 特任准教授 吉 田 慎 哉	5
④ 「溶液系有機二次電池を指向したイオン液体活物質の創製」 鳥取大学大学院工学研究科化学生物応用工学専攻 准教授 野 上 敏 材	7
⑤ 「高速マイクロプローブを用いたナノエレクトロニクス材料の研究」 東北大学電気通信研究所 准教授 大 塚 朋 廣	9
⑥ 「異常ホール効果を示す反強磁性体薄膜の作製と反強磁性スピントロニクスへの応用」 名古屋大学工学研究科物質科学専攻 助 教 羽 尻 哲 也	11
⑦ 「固体電気化学デバイスを利用した磁気イオン制御物質の開拓」 東北大学金属材料研究所 准教授 谷 口 耕 治	13
⑧ 「ナノグラフェン水溶化による界面組織化と2次元構造の精密制御」 熊本大学大学院工学系研究科物質科学専攻 准教授 吉 本 惣 一 郎	15
⑨ 「高密度ナノ粒子構造体の合成と界面イオン導電現象開拓」 東京工業大学物質理工学院 准教授 平 山 雅 章	17
⑩ 「低環境負荷水溶液法による金属酸化物-グラフェン複合透明導電膜の直接作製」 明治大学理工学部応用化学科 講 師 我 田 元	19
⑪ 「新奇ナノピラー構造による水分解光電極の高機能化」 東京大学物性研究所 助 教 高 橋 竜 太	21

ブロードバンド光応答性Zスキーム型新規光電変換ポリマー材料の開発

大阪大学高等共創研究院 小阪田泰子

結果概要

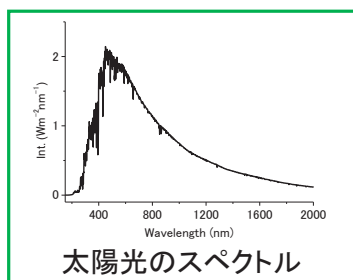
グラフェンや有機ポリマーに代表される二次元材料は、そのユニークな電氣的・光化学的性質から、注目されている。液相での層状化合物の剥離の原料として、共有結合性有機骨格構造 (COFs) が用いられた。現状では、共役分子をユニットとして有するCOFsの剥離に関しては知見がほとんどなかった。もし、共役分子をユニットとして有するCOFsを剥離し、二次元の共役高分子ポリマーを合成することが出来れば、新たな二次元機能性材料の創製に繋がる可能性がある。

共役分子の一つのポルフィリンは、その構造や光化学的性質から、数多くの研究に用いられてきた。COFsの構成ユニットとしても用いられており、その電子的性質が注目されている。しかしながら、研究開始時において、ポルフィリンからなるCOFsの剥離過程に関しては検討されていなかった。そこで、本研究では、新規なポルフィリンCOFsの剥離法の開発として、ポルフィリンの中心金属ならびに中心金属へのリガンドの導入を経た剥離法を着想した。軸配位子にピリジン類を導入することで、COFsの層間の π - π スタッキングを阻害し、最終的にCOFsを剥離する方法を試みた。その結果、中心金属として銅を、軸配位子として4-エチルピリジンを用いることで、厚さ1 nm程度のディスク状二次元ポリマーを合成することに成功した。また、合成した二次元ディスク状ポルフィリン高分子を用い、還元型グラフェンとプラチナナノ粒子との複合体を形成させ光照射を行うと、可視光から近赤外領域までの幅広い波長の光に応答し、水素が発生することを見いだしたので報告する。

・研究目的・背景

ニーズ 従来の無機材料を用いた光触媒系は、主に紫外から可視光に応答し、近赤外光にも応答する高機能化光触媒に関する研究が望まれていた。

技術 近赤外領域にも吸収を持つ二次元有機ポリマーを合成することが出来れば、幅広い光 (ブロードバンド光) に応答する光触媒系が達成できる可能性がある。



・研究内容と結果

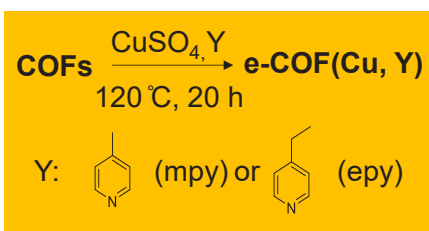
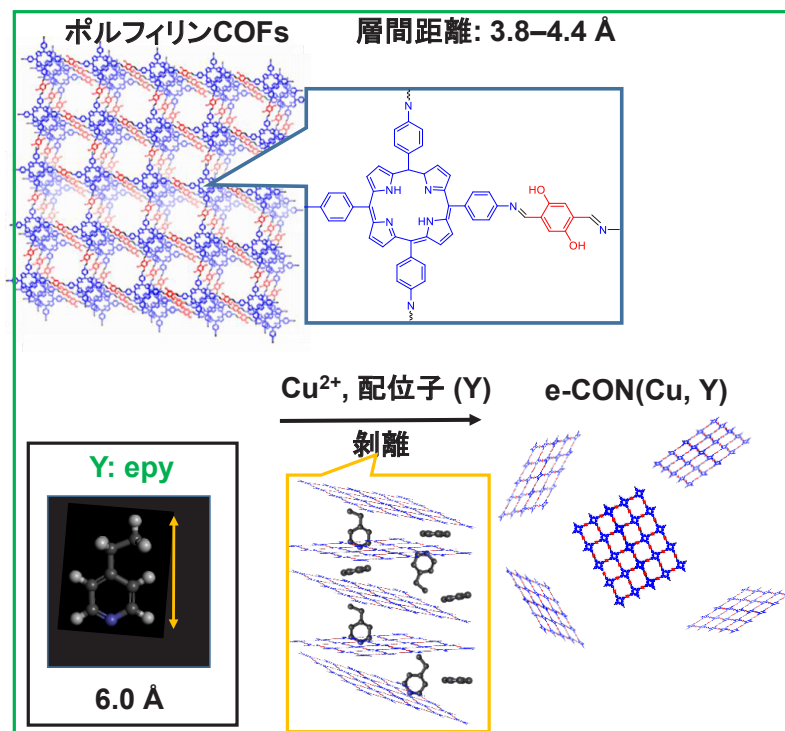
人工光合成系の確立に向けた
二次元ポルフィリンポリマーの開発と
その光触媒機能



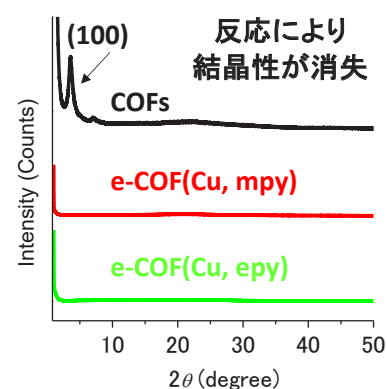
1nmの厚さを有する2-Dポルフィリンポリマーディスクは、その可視から近赤外光に応答した光増感剤として機能する

Commun. Chem. in press

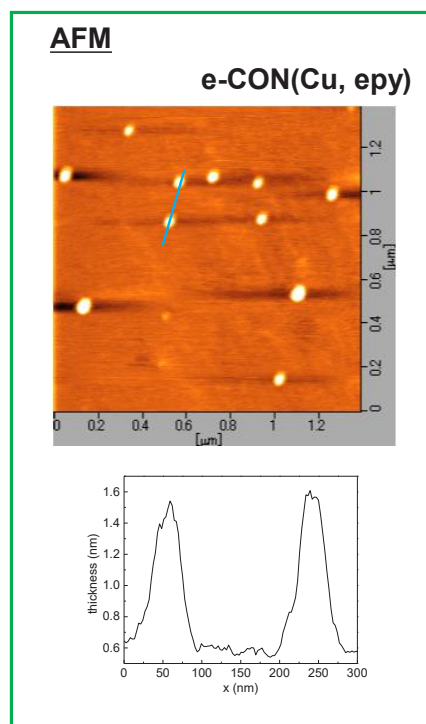
・研究内容と結果



XRD (結晶性を評価)



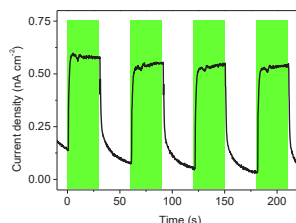
・研究内容と結果



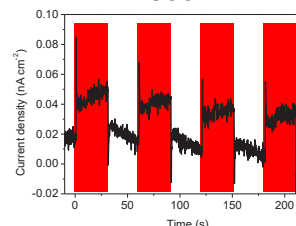
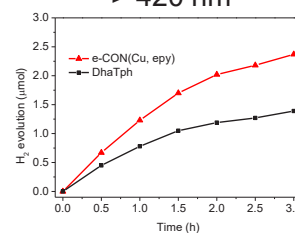
Photocurrent

e-COF(Cu, epy)

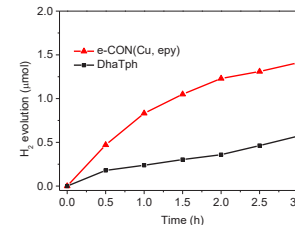
> 420 nm



> 800 nm

 H_2 evolutionw/ Pt/RGO complex
> 420 nm

> 800 nm



太陽光を利用した人工光合成
への新規有機
ポリマー材料設計の指針

「ボトムアップ型」ジピリン金属錯体ナノシートの太陽電池への応用

東大院理 坂本 良太

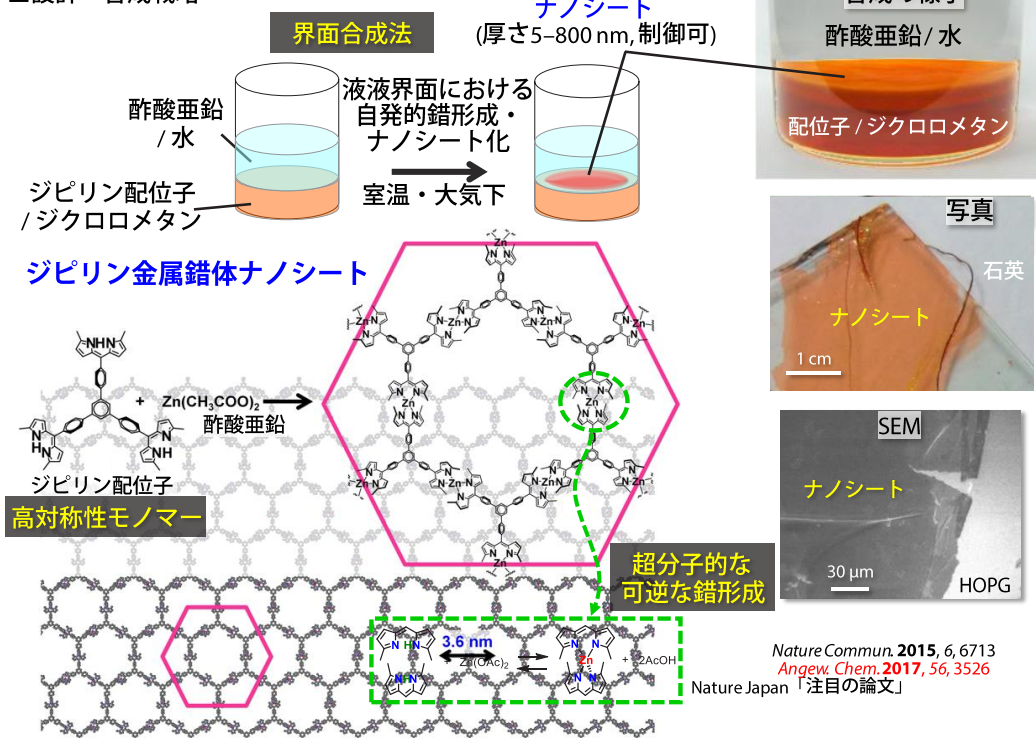
結果概要

ジピリンナノシートの構造最適化による光電変換特性の向上に取り組んだ。具体的には、自身優れた色素であるポルフィリンを組み込んだ基盤格子ナノシートN2の構築をジピリン-ポルフィリン複合配位子L2の設計・合成から行った。N2は液液界面合成法により創出される。得られたN2はXPS、吸収スペクトルなど多方面からの分析を行い、そのうちSEM, TEM, AFMではいずれもシート状のモルフォロジーが確認された。一方、数原子層のN2は、液液界面合成にて配位子L2の濃度を小さくすることで実現される。N2の光電変換能を評価した。440 nmの可視光を間欠的に照射したところ、光照射時のみ電流が観測され、光電変換現象が確認された。その変換量子収率は2.02%であり(図2b)、図1に示した既報のジピリンナノシート(0.86%)から二倍強の増大を達成した。さらには、N2の光応答範囲は400-650 nmに及び(図2c)、既報のそれ(450-550 nm)から大きく拡張され、可視全領域をカバーできることがわかった。このほか「ボトムアップ型」ナノシートのバリエーションの増強にも取り組んだ。人工光合成や太陽光発電などに応用可能な、光エネルギーを効率よく捕集・伝達するテルピリジンナノシート、不可逆な炭素-炭素共有結合生成を伴うπ共役分子性ナノシートであるグラフィジンの創成にも成功した。

分子性ナノシート

2

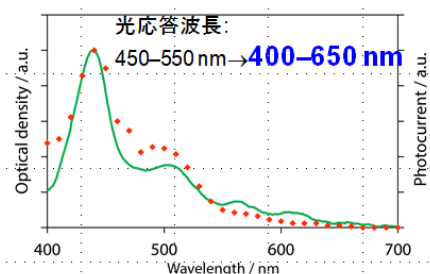
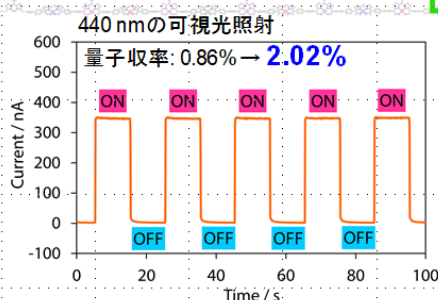
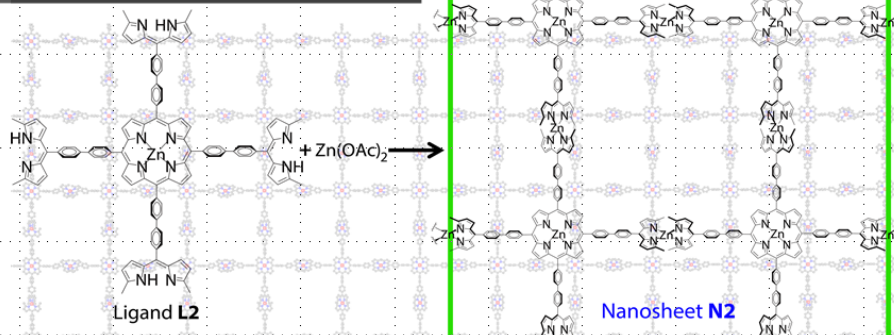
■設計・合成戦略



ジピリン金属錯体ナノシート

3

「ボトムアップ型」ナノシートの利点である
構成要素、構造の自在設計→機能制御
→良色素分子であるポルフィリンを導入

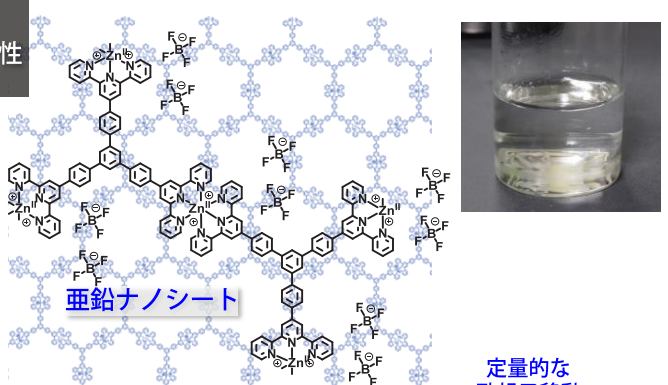
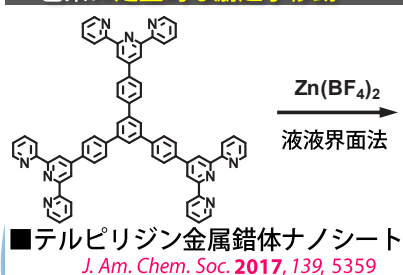


Angew. Chem. 2017, 56, 3526
特許6361009号

金属錯体ナノシートの機能と応用&豊富なバリエーションの活用

4

- Znの導入により発光性を獲得
- ゲスト分子として導入したアニオン性色素に定量的な励起子移動



紫外光励起

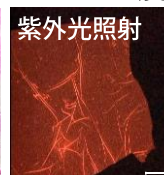
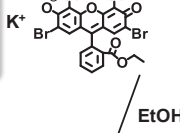
青色発光



浸漬

紫外光励起

青色発光

定量的な
励起子移動

赤色発光

飲み込み型バイオセンサのための胃酸蓄液MEMS電池

東北大学大学院工学研究科 吉田慎哉

結果概要

本研究の目的は、デバイスを飲み込むと、胃の中で胃液を電解液として蓄液してセルを形成し、胃以降でもそのまま発電し続けるという『胃酸蓄液MEMS(微小電気機械システム)電池』を実現することである。本助成期間内においては、以下の要素技術を開発した。

①毛細管ポンプの作製プロセスの開発と構造最適化

胃液を貯蔵部内部に確実に引き込むための毛細管ポンプの作製工程と最適構造を探索した。適切な微細構造を貯蔵部内部に設けることで、効率よく蓄液できることを実証した。

②胃酸蓄液MEMS電池の作製プロセスの開発

予備実験にて、Zn-AgCl電極が本デバイスに適していることを見出した。次に、スパッタ法と電気化学的手法を用いて、貫通配線が埋め込まれたガラス基板上に電極を作製した。さらに、毛細管ポンプと蓄液部を形成したSi基板を、MEMS技術を用いて作製した。そして、両基板を接合することで、ゲルバルブのないプロトタイプの試作に成功した。

③試作したMEMS電池の電気化学特性の評価

上記デバイスを人工胃液に浸漬することによって、デバイスに胃液がとりこまれて胃酸発電することを実証した。スパッタ法によって形成した電極は質量が少なかったため、発電時間が比較短かった。これは厚膜化によって改善できる。

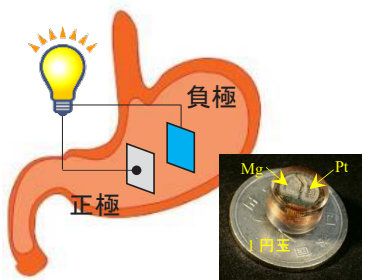
以上より、デバイスそのものの実現の目途を立てることができた。

・研究目的・背景



飲み込み型センサの時代へ

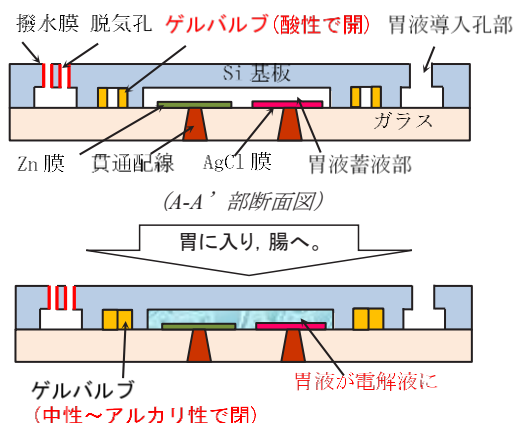
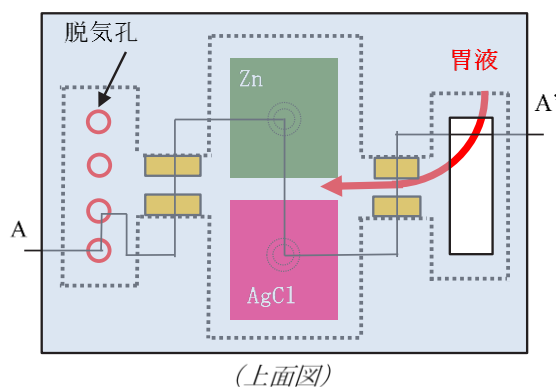
ボタン電池は危険。胃酸発電→安全



欠点：胃の中でしか発電しない

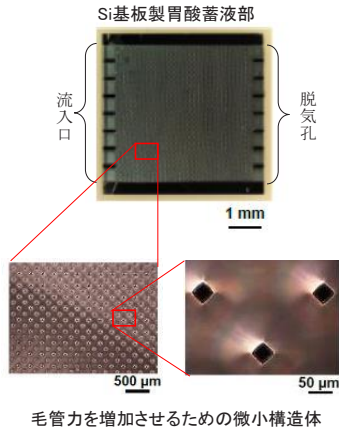
胃液を運んだらいいじゃん！！

胃酸蓄液MEMS電池

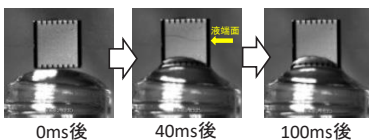


・研究内容と結果

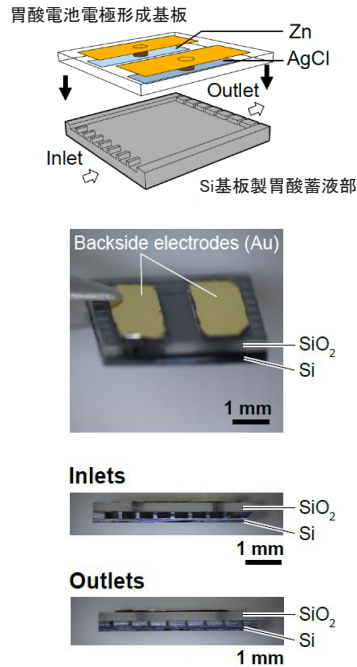
①毛細管ポンプの作製プロセスの開発と構造最適化



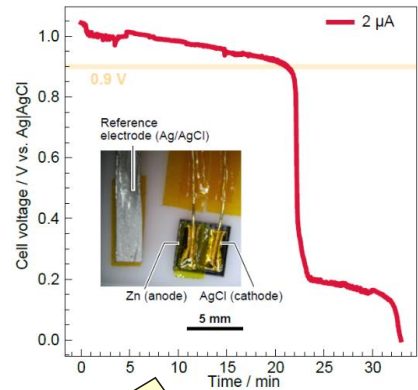
液滴接触実験



②胃酸蓄液MEMS電池の作製プロセスの開発



③試作したMEMS電池の電気化学特性の評価



デバイスを人工胃液に浸漬することによって、デバイスに胃液がとりこまれて、発電することを実証した。スパッタ法によって形成した電極では、質量が少なかったため、発電時間は20min程度であった。

・今後の課題

①電極の厚膜化

デバイスを長時間発電させるためには、厚い電極が必要である。めっき法やスクリーン印刷など、他の方法も検討していく必要があるだろう。

②pH応答ゲルバルブのデバイスへの組み込み

今回、電極構造を形成したデバイスに、ゲルバルブを組み込むまでにはいかなかった。腸液に触れたら直ちに貯蔵部を断絶できる最適なゲル分子の選定や、足場構造を探索する必要がある。

③高圧水蒸気滅菌工程による電極の劣化の調査

飲み込み型デバイスを実際に供給する場合は滅菌工程が必須である。滅菌工程は、一般的には高圧水蒸気が用いられる。その際に、胃酸電池電極がどれくらい腐食するのかは未だ不明である。実用化を目指すうえでは、腐食の度合いや、それを防ぐ方法などについて調査、検討していくことは必須である。

・この研究の成果の応用展開

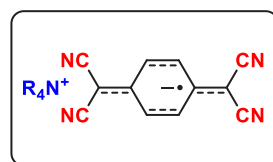
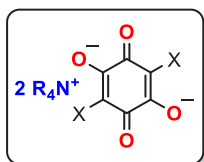
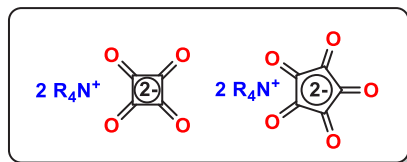
まずは、全ての要素を集積化したデバイスを作製する。そして、動物適用実験を行い、デバイスの実際の有用性を実証する。

溶液系有機二次電池を指向したイオン液体活物質の創製

鳥取大学大学院工学研究科 野上敏材

結果概要

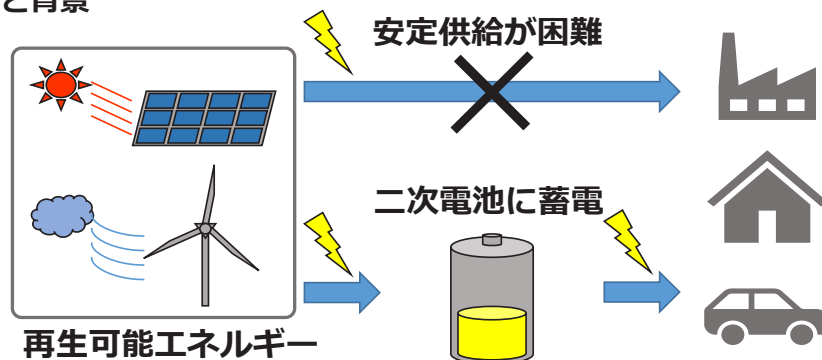
本研究ではレドックスフロー電池に代表される溶液系有機二次電池の活物質として機能するイオン液体活物質の創製を目指し、3つの化合物群について検討を行った。



1. オキソカーボン酸を対アニオンに有するイオン液体型有機正極活物質
2. ジヒドロキシベンゾキノンに対アニオンに有するイオン液体型有機負極活物質
3. テトラシアノキノジメタンラジカルアニオンを有するイオン液体型有機負極活物質

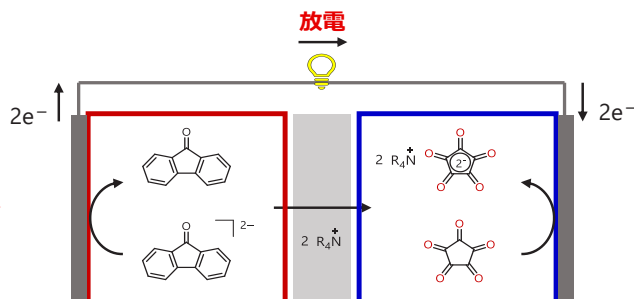
いずれの化合物もイオン交換や中和反応といった簡便な方法で合成出来ることが分かり、サイクリックボルタメトリーで酸化還元活性を確認した。イオン液体となるかどうかは対カチオンの構造に依存し、アルキル側鎖にヘテロ原子を有するアンモニウム塩の場合に融点の低下がみられた。9-フルオレノンあるいはTEMPOといった既存の有機レドックス分子との組み合わせで活物質の充放電試験による評価を行った。さらに、今回開発した化合物どうしでの評価も進めている。

・研究目的と背景

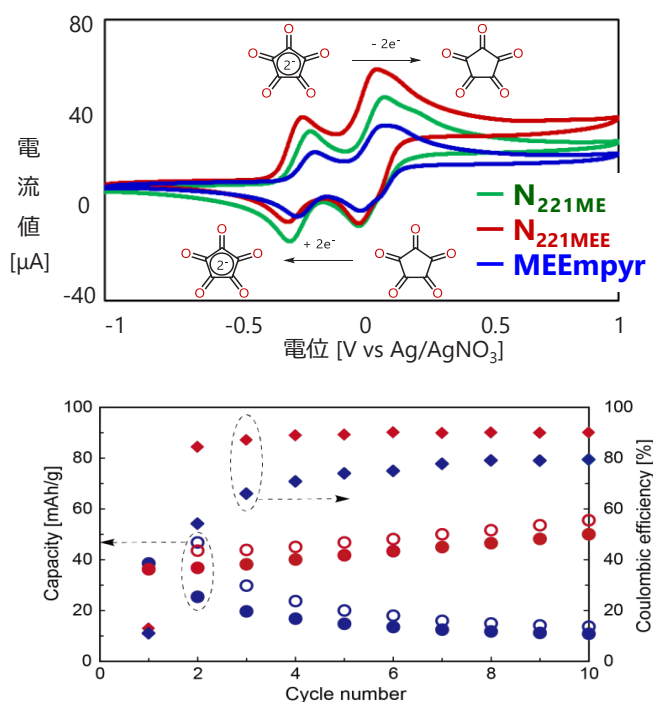
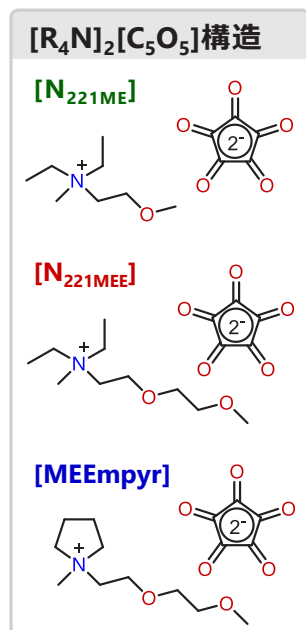


再生可能エネルギーによる発電の普及には、二次電池が必要不可欠

低分子の有機化合物に
電気を貯めて、取り出すことは
出来ないだろうか？

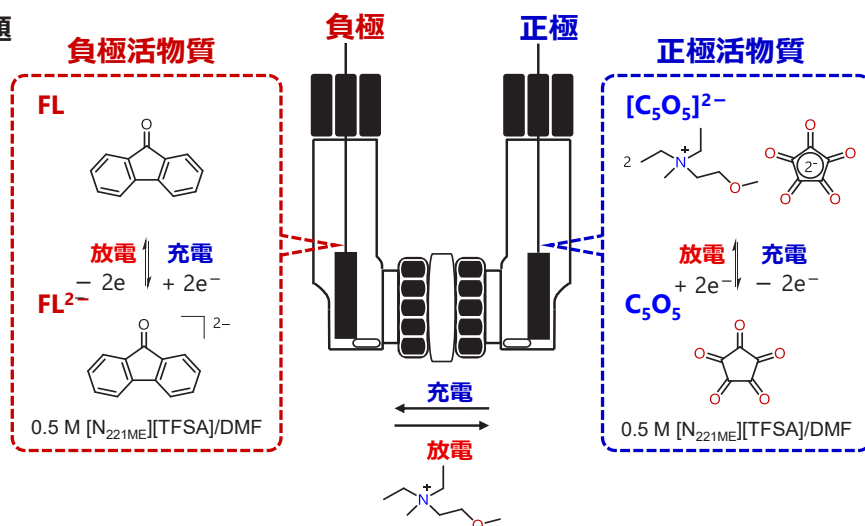


・ 研究内容と結果



[N₂₂₁ME]₂[C₅O₅]と9-フルオレノンとで充放電試験を実施

・ 今後の課題



1. 低抵抗でありながら、イオン選択性の高い隔膜を探索(開発)する
2. 充放電試験の前後ならびに途中において、活物質の変化をモニタリングする
3. 活物質を高濃度で溶かす低粘度イオン液体を開発する

上記を達成して評価系を確立(改善)し、レドックスフロー電池への早期展開を実現する

高速マイクロプローブを用いたナノエレクトロニクス材料の研究

東北大学、理化学研究所 大塚 朋廣

結果概要

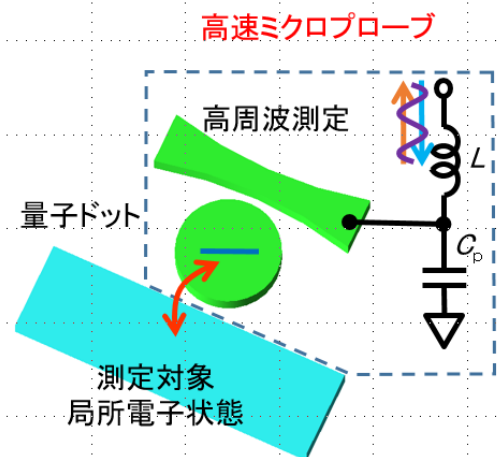
固体ナノ材料中の局所電子状態、またそのダイナミクスの理解は物性科学等の基礎科学、各種センサーや電子デバイス等への応用の両面で重要性が増しています。本研究では、固体ナノ材料中の局所電子状態に直接的にアクセスできる半導体量子ドット等を用いた局所電子状態プローブ、ダイナミクスを明らかにする高速電気測定手法を組み合わせた新しい高速マイクロプローブを改良して、ナノエレクトロニクス材料中の局所電子状態を高速に測定しました。

半導体量子ドットを外部電極と組み合わせた構造について、局所的な電荷状態とスピン状態の時間変化の測定を行いました。この結果、量子ドット内の電荷状態とスピン状態がマイクロ秒程度で変化する様子が観測され、これらの現象について理論を構築しミクロな解明を行いました。また高速マイクロプローブの測定技術を、半導体量子ドット中の電子スピンを用いた量子情報処理に向けた量子ビットの測定等に活用しました。これにより半導体量子ドット中の電子スピンを用いた量子ビットの操作精度・操作スピードの改善や、半導体多重量子ドットを用いたスピン操作実験に、測定の面から貢献しました。

研究目的・背景

固体ナノ材料中の局所電子状態、そのダイナミクスの理解は重要性が増しています。本研究では、固体ナノ材料中の局所電子状態に直接的にアクセスできる局所電子状態プローブ、ダイナミクスを明らかにする高速電気測定手法を組み合わせた高速マイクロプローブを改良して、局所電子状態を高速に測定します。そして固体ナノ材料内部の物理現象をミクロで動的な視点から解明します。

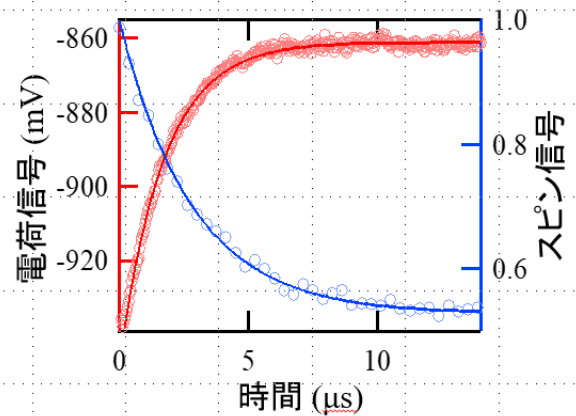
近年の半導体微細加工技術の進歩により、単電子効果や量子効果が現れる微小な系を人工的に作製することが可能となっています。この人工量子準位を固体中の電子状態のミクロなプローブとして用いれば、これまでの古典的なマクロなプローブでは不可能であった測定が可能となります。



高速マイクロプローブの模式図

研究内容と結果

半導体量子ドット等を用いた高速マイクロプローブにおいては、半導体量子ドット中に形成される人工準位を利用して局所電子状態の検出を行います。本研究では量子ドットを外部電極と組み合わせた構造について、局所的な電荷状態とスピン状態の時間変化の測定を行いました。この結果、量子ドット内の電荷状態とスピン状態がマイクロ秒程度で変化する様子が観測され、この現象について理論を構築しミクロな解明を行いました。



また高速マイクロプローブの測定技術を、半導体量子ビットの測定等に活用しました。これにより半導体量子ビットの操作精度、操作スピードの改善や、多重量子ドットを用いたスピン操作実験に、測定の面から貢献しました。

観測された局所電子状態の時間変化の例

この研究の成果の応用展開

本研究により、固体ナノ材料中の局所電子状態観測のための高速マイクロプローブの改良を行い、固体ナノ材料中局所電子状態の高速、高精度な測定を実現することができました。そこで今後はこれらの成果を発展させ、さらなる固体ナノ材料中の新規物理現象の探索、解明を行い、固体ナノ材料を活用した新しいエレクトロニクスに貢献できる研究を実施したいと考えています。

発表論文

- “Coherent transfer of electron spin correlations assisted by dephasing noise”, Takashi Nakajima, Matthieu R. Delbecq, Tomohiro Otsuka, Shinichi Amaha, Jun Yoneda, Akito Noiri, Kenta Takeda, Giles Allison, Arne Ludwig, Andreas D. Wieck, and Seigo Tarucha, Nature Communications 9, 2133 (2018).
- “Cotunneling spin blockade observed in a three-terminal triple quantum dot”, Akito Noiri, Tatsuki Takakura, Toshiaki Obata, Tomohiro Otsuka, Takashi Nakajima, Jun Yoneda, and Seigo Tarucha, Physical Review B 96, 155414 (2017).
- “Higher-order spin and charge dynamics in a quantum dot-lead hybrid system”, Tomohiro Otsuka, Takashi Nakajima, Matthieu R. Delbecq, Shinichi Amaha, Jun Yoneda, Kenta Takeda, Giles Allison, Peter Stano, Akito Noiri, Takumi Ito, Daniel Loss, Arne Ludwig, Andreas D. Wieck, and Seigo Tarucha, Scientific Reports 7, 12201 (2017). 等

異常ホール効果を示す反強磁性体薄膜の作製と反強磁性スピントロニクスへの応用

名古屋大学 工学研究科 物質科学専攻 羽尻哲也

結果概要

スピントロニクス研究での主役は強磁性体であったが、新たな展開として近年、反強磁性体を主体とした反強磁性スピントロニクスが注目を集めてきている。反強磁性スピントロニクスが注目を集める理由として、強磁性体と比較して反強磁性体を主役として用いる事で、高速動作、高集積化、省電力化が可能である事が理論的に予測され始めたからである。しかしながら、反強磁性体においてはスピンの各磁性元素で逆向きに配列することに起因して、全体として磁化は正味ゼロであるため、反強磁性体の磁気モーメントのコントロールや検出が困難であるという問題があり、研究がなかなか行われてきて来なかった。

本研究では反強磁性磁気モーメントの電氣的検出に関して、物質固有のベリー曲率に起源を有する反強磁性体の異常ホール効果に着目した。共同研究者のグループにより逆ペロブスカイト型構造を示す Mn_3NiN が非常に大きな異常ホール効果を示すことが理論的に示されたため、①高品質な反強磁性体 Mn_3NiN 薄膜の作製を行い、ベリー曲率に起因した異常ホール効果の実証を行う事、そして②反強磁性体異常ホール効果のデバイス応用を目指した。

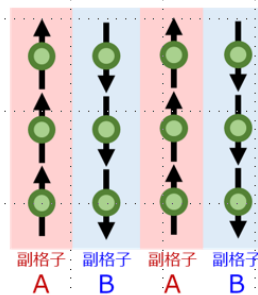
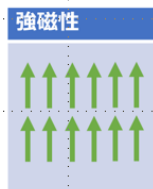
反応性マグネトロンスパッタリングにより Mn_3NiN 単結晶薄膜の作製に成功したが異常ホール効果は観測されず、Cuで置換した $\text{Mn}_3\text{Ni}_{0.35}\text{Cu}_{0.65}\text{N}$ 単結晶薄膜の作製を行った所、異常ホール効果を示す事を見いだした。現在はデバイス応用に向けて、反強磁性異常ホール効果の電氣的な制御を試みている。

◆反強磁性体

それぞれ反平行の磁化を持つ副格子が重なった構造をもつ。



磁化は相殺され**自発磁化は0**



【反強磁性体】
・磁化の検出が困難
・外部磁場による磁化反転が困難

	強磁性体	反強磁性体
漏れ磁場	あり	なし
磁化反転に必要な電流密度	大	小
磁化反転速度	小	大

→集積性

→省エネ

→高速化



反強磁性が主体となる反強磁性スピントロニクス

● 実用化に向けた課題

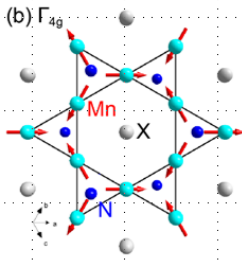
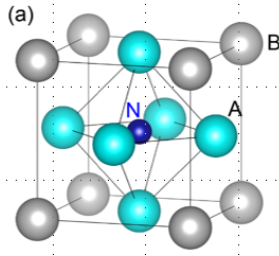
制御(書込)方法

検出(読取)方法 → **異常ホール効果**に着目

反強磁性異常ホール効果を示すノンコリニア反強磁性体薄膜の創成

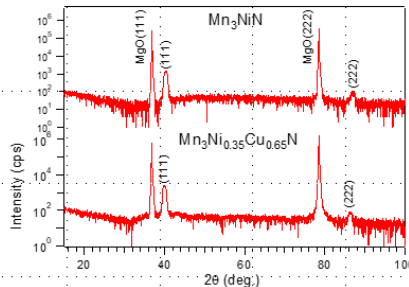
研究内容と結果

$\text{Mn}_3\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ 単結晶薄膜の作製を行い、 $x = 0.65$ の組成において、反強磁性異常ホール効果を示す事を見いだした。

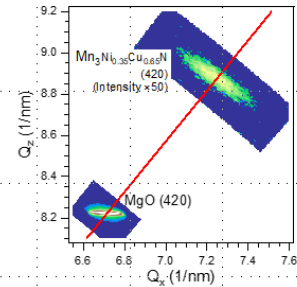


DFT計算により Γ_{4g} スピン構造を示す逆ペロブスカイト窒化物 Mn_3NiN が、反強磁性異常ホール効果を示す可能性

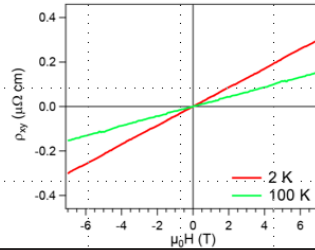
面直X線回折測定結果



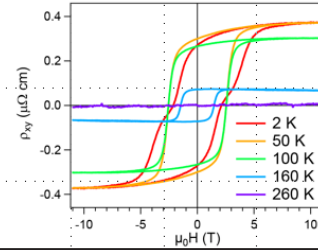
逆格子マップ測定結果



異常ホール効果測定結果
 Mn_3NiN

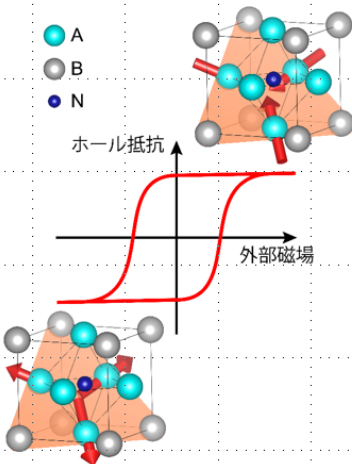


$\text{Mn}_3\text{Ni}_{0.35}\text{Cu}_{0.65}\text{N}$



現在の到達点

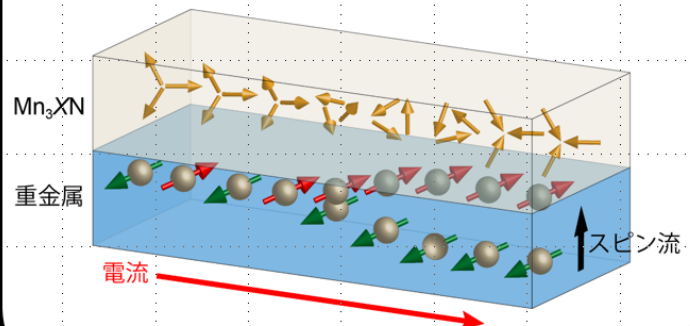
反強磁性異常ホール効果を示す薄膜の実現
(磁場による制御)



将来展望

電氣的なノンコリニア反強磁性体スピンの制御

例えば、重金属におけるスピンホール効果によって生成されたスピン流をノンコリニア反強磁性体スピンに作用させることによる制御



➡ 応用への展開

固体電気化学デバイスを利用した磁気イオン制御物質の開拓

東北大学金属材料研究所 谷口耕治

結果概要

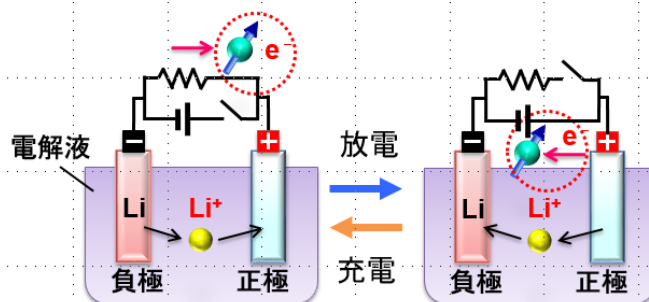
代表的な蓄電デバイスとして知られるリチウムイオン電池(LIB)システムを、高密度電子量制御デバイスとして利用することで、イオン輸送を介した物質の磁性制御(磁気イオン制御)に取り組んだ。LIBでは、電極物質に対するイオンインサージョン(イオン挿入)制御を介して電気エネルギーが蓄積される。イオンインサージョンの過程では、電荷中性条件を保つ為に、陽イオンと電子が対として物質に導入される為、物質の電子量制御(電子ドーピング制御)が可能となる。本研究では電子ドーピングによる磁性制御を実現するキーワードとして、分子性化合物中で発生するラジカルスピンのに着目した。ラジカルスピンは、分子上に発生する不対電子スピンであり、物質中で孤立して発生させただけでは、物質を磁石(磁気秩序状態)に変えることは出来ない。一方、錯体集積体等において、磁性イオンを連結する架橋配位子上にラジカルスピンが発生した場合、隣接する磁性イオンとの交換相互作用を生じる為、磁気秩序の発生が期待される。このシナリオに基づき、ラジカル種の存在が知られているクロラニル酸イオンと遷移金属(Mn, Cr, Fe)から成る系を電極に組み込み、LIBを用いたラジカルスピンの生成・消滅を試みた。その結果、LIBの充放電と連動して、二つの磁性状態(常磁性相, フェリ磁性相)間を可逆的にスイッチングさせることに成功した。特にFeの系では、分子磁性体としては高い100 Kを超える磁気転移温度が実現された。今後、制御対象の物質を無機化合物にも拡張し、室温以上で磁気イオン制御可能な物質を創出することで、応用展開も視野に入ってくると期待される。

研究目的・背景

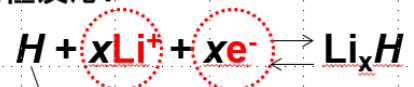
➤ 背景

代表的蓄電デバイス リチウムイオン電池(LIB)のエネルギー貯蔵原理

充放電: **リチウムイオン(Li⁺) & 電子(e⁻)**を対としたイオン挿入制御



正極反応:



ホスト化合物

(負極反応: $xLi \rightleftharpoons xLi^+ + xe^-$)

可逆的に電子ドーピング量を制御出来る固体電気化学デバイス ⇒ 物性制御への応用

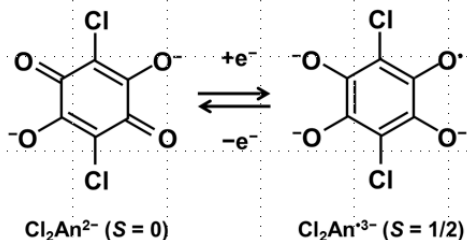
➤ 目的

リチウムイオン電池システムを用いた電氣的磁性制御(磁気イオン制御)

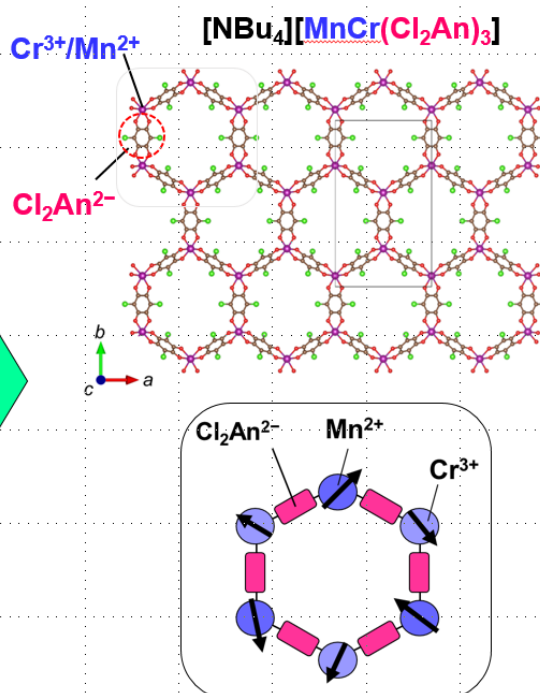
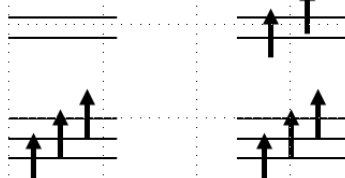
研究内容

錯体集積体におけるラジカルスピンの生成・消滅への着目

ラジカル形成可能な分子

クロラニル酸イオン($\text{Cl}_2\text{An}^{2-}$; $S=0$)

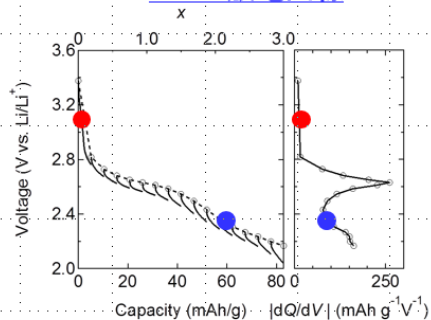
遷移金属

 $\text{Cr}^{3+} (S=3/2)$ $\text{Mn}^{2+} (S=5/2)$  $\text{Cl}_2\text{An}^{2-}$ に対する選択的電子ドーピングによる磁気秩序発生を期待

研究結果

充放電に連動した常磁性相とフェリ磁性相のON-OFF制御に成功

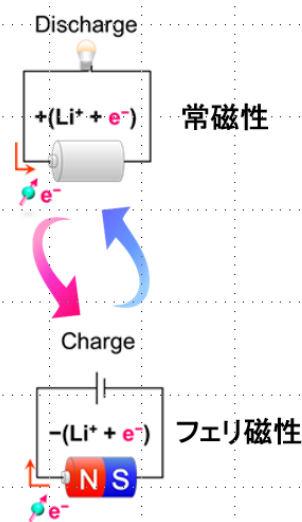
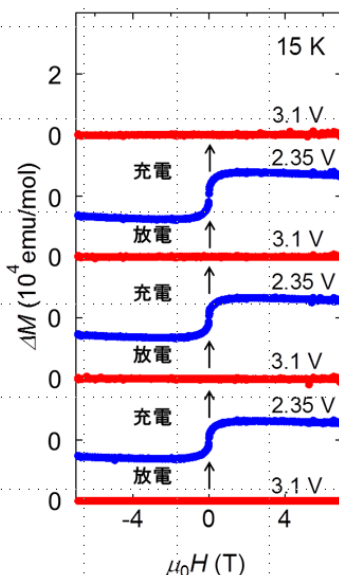
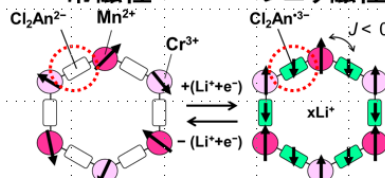
LIBの放電曲線



充放電によるラジカルの生成・消滅

常磁性

フェリ磁性



今後の課題

室温以上で磁気イオン制御可能な物質開発 ⇔ 応用展開の可能性

ナノグラフェン水溶化による界面組織化と2次元構造の精密制御

熊本大学大学院先端科学研究部 物質材料生命工学部門 吉本 惣一郎

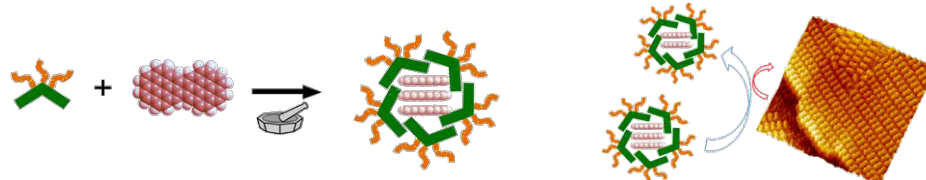
結果概要

本研究では、これまで不溶であったために物性が理解されていなかった polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) やグラフェンナノリボン (GNRs) などの**ナノグラフェン**群のミセル型カプセルへの水溶化と界面組織化を確立することを目指し、

① 種々のPAHsおよびGNRsの水溶化

② ジコロニレン分子のAu(111)表面への吸着と2次元組織化

に成功した。特に走査型プローブ顕微鏡を用いたナノスケール可視化に世界で初めて成功し、ナノグラフェンの溶解度の限界を打破する新奇なアプローチと電極表面へナノグラフェンを輸送する可能性を具現化し、「**分子コンテナ**」法を確立した。



Sakura Origuchi, Mai Kishimoto, Michito Yoshizawa, Soichiro Yoshimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15481–15485.

研究背景・目的

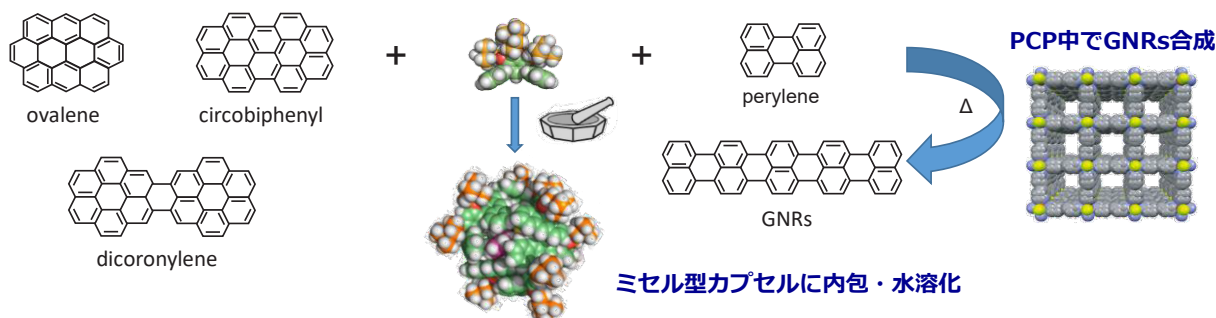
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : PAHs

π共役系分子・ナノ構造制御
有機半導体・分子デバイスの材料としての可能性

- 炭素と水素のみから成る平面分子
- 分子量が大きく溶媒に不溶
- 基礎物性はほぼ未解明

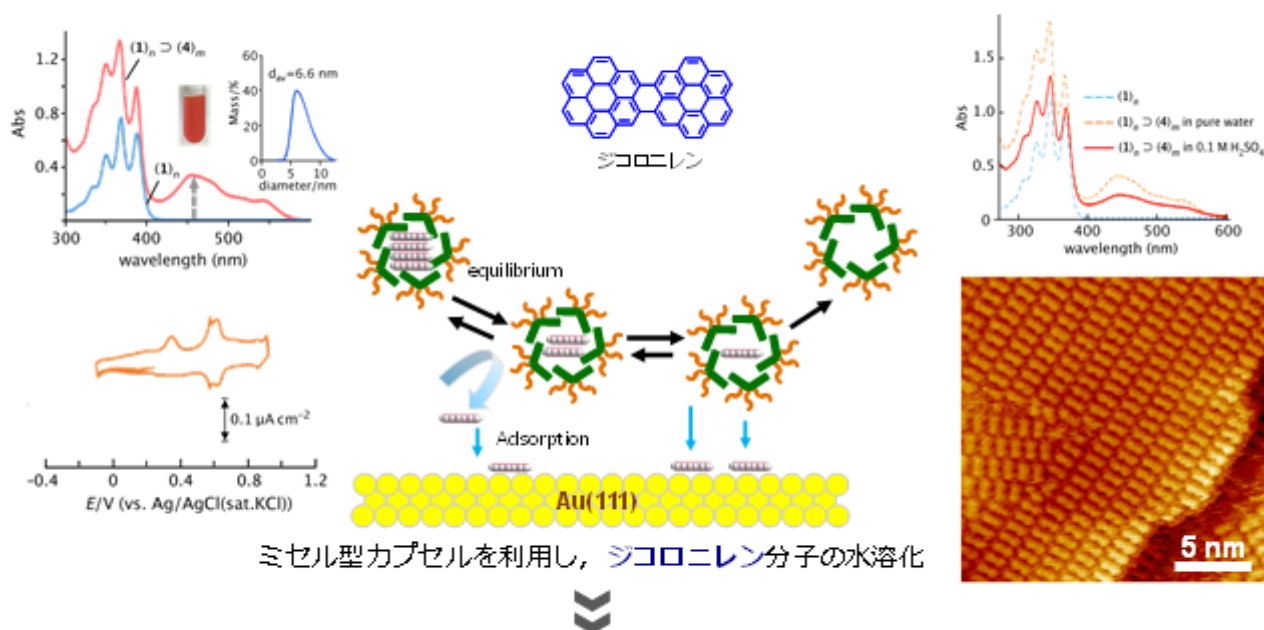


K. Kondo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2308.



2次元組織化GNRsの吸着および可視化

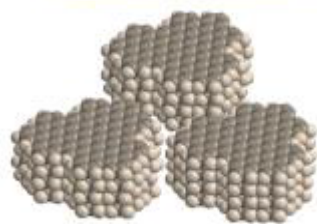
分子コンテナ法の確立



Origuchi et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 15431.

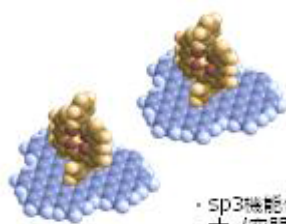
今後の展開

界面集積（結晶成長）



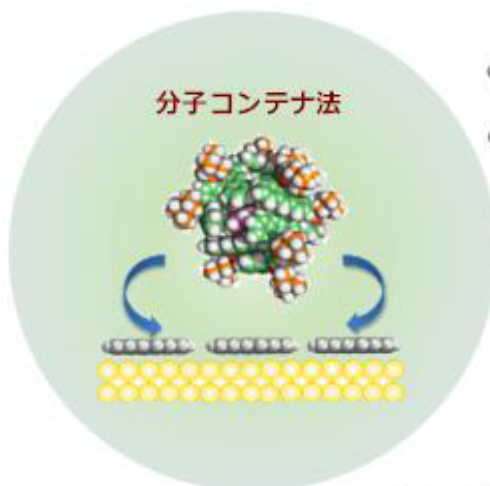
- ・巨大PAHsの合成
- ・エピタキシャル成長

配向・階層構造制御

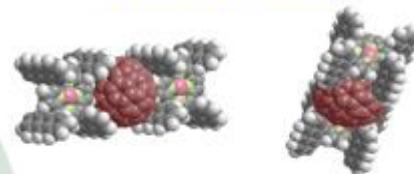


- ・sp³機能化
- ・ナノ空間の制御

分子コンテナ法

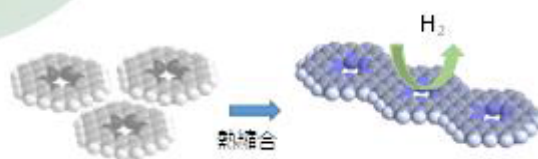


ヘテロ超分子形成制御



- ドナー・アクセプターの構造制御
- ・カプセル内での組織化と反応制御
- ・分子フラスコの可能性

1次元ワイヤ（電極触媒）



- ・分子デザインとon-site 合成
- ・HER & OER 無金属触媒

高密度ナノ粒子複合体の合成と界面イオン導電現象開拓

東京工業大学物質理工学院 平山 雅章

結果概要

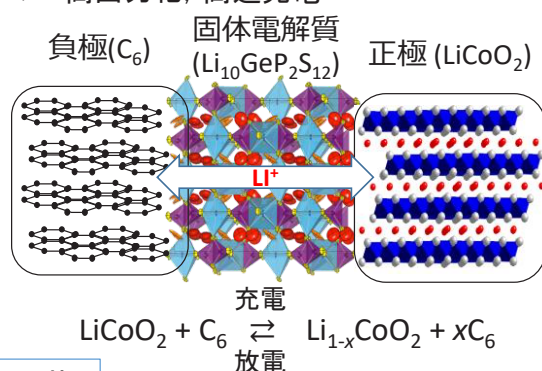
全固体リチウム電池の将来的な普及拡大には、現行の硫化物材料よりも安定性に優れる酸化物固体電解質が必要となる。酸化物材料では粒界でのリチウムイオン導電が律速であり、バルク組成・結晶構造に基づく古典的な物質探索が停滞している。フッ化物イオン導電体の異種界面では、応力歪みや組成分布による飛躍的なイオン導電性の向上が知られるものの、単結晶膜での検討にとどまり、リチウム系での研究事例もない。本研究では、リチウム系で異種界面相を合成し、界面における高速なリチウムイオン導電の可能性を検証することを目的とした。

本研究期間では、資源量が豊富で化学安定性に優れるLi-Si-O系に着目し、ナノ粒子合成法であるアークプラズマ堆積(APD)法で三次元かつ均一な異相界面の堆積を狙った。合成条件(プラズマ放電のエネルギー、周波数、合成ガス雰囲気)を変え、光電子分光、原子間力顕微鏡などから複合体の構成成分と形態を調べた。その結果、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 を主な構成物質とし、数10nmの粒子が堆積されたLi-Si-O複合体(厚さ約100 nm)を得ることができた。Li/Si比を3で合成したLi-Si-O複合体について、交流インピーダンス法でイオン導電率の温度変化を調べたところ、250 °C で $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ を示した。活性化エネルギーは50 kJ/molと、既報の Li_4SiO_4 および Li_2SiO_3 単一膜よりも低く、異相界面ではバルク体とは異なるリチウム導電プロセスを有することが示唆された。今後、組成探索による導電率向上や導電機構解析を進めることで、界面でのイオン導電を活用した新しい電解質材料の設計指針構築が期待できる。

研究目的・背景

全固体電池への期待

- 広い温度域で安定動作
- 高エネルギー密度化
- 高出力化、高速充電



現状

- 有機電解液に匹敵するリチウムイオン導電性を示す硫化物固体電解質の発見(2011)
- リチウムイオン電池よりも広い温度域で安定動作し、高出力を示す電池の実証(2016)

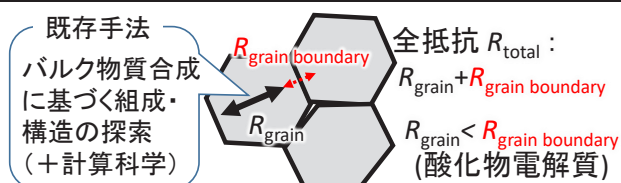
電気自動車用途など実用化が迫る

将来への課題 酸化物固体電解質の実現

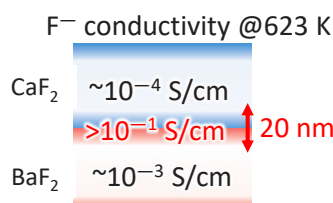
	酸化物固体電解質	硫化物電解質
イオン導電性	△	◎
電気化学安定性	○	△
大気安定性	○	×

研究目的 異種界面における Li^+ 導電現象開拓

酸化物系では粒界(界面)でのイオン導電向上が鍵



異種界面における飛躍的なフッ化物導電性の向上



組成分布、応力歪み等による界面での高イオン導電発現

 Li^+ での事例、機構が不明 → 本研究で検証

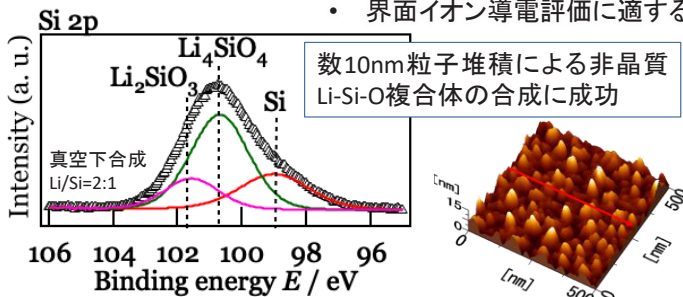
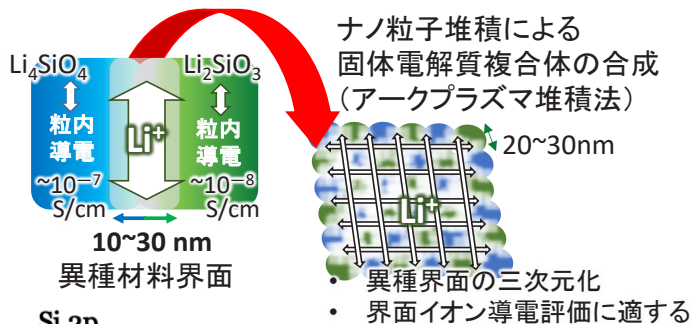
N. Sata & J. Maier, Nature, 408 (2000) 946

① Li-Si-Oナノ複合体の合成

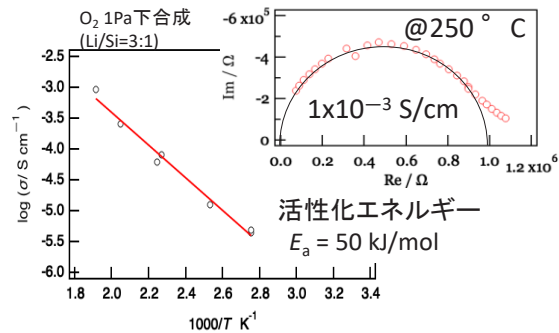
リチウムシリコン酸化物

- ・資源量が豊富で化学安定性に優れる
- ・低イオン導電性 ($10^{-7} \sim 10^{-8}$ S/cm @ R.T.)

→ 界面イオン導電による導電性向上の可能性検証



② Li-Si-Oナノ複合体のイオン導電性評価



	σ [S/cm]	E_a [kJ/mol]
100 nm厚 Li-Si-O複合体	$\sim 1 \times 10^{-4}$ @180 °C 1×10^{-3} @250 °C	50
非晶質Li ₄ SiO ₄ 膜	$\sim 3 \times 10^{-4}$ @180 °C	60 [1]
非晶質Li ₂ SiO ₃ 膜	2×10^{-4} @250 °C	69 [2]

既報の単一相膜よりも低い活性化エネルギー
→ バルク体とは異なるLi導電プロセスを示
(局所的なひずみや組成分布の可能性)
→ **界面Li⁺導電現象開拓の重要性を確認**

[1] Nakagawa, ECS Transactions 25, (2010) 155.

[2] Furusawa et al., Solid State Ionics, 180 (2009) 649.

研究成果の今後の課題と応用展開

本研究期間の総括: 異種材料界面におけるLi⁺導電現象開拓

- ・アークプラズマ堆積(APD)法で主にLi₄SiO₄, Li₂SiO₃からなるLi-Si-Oナノ複合体を合成した。
- ・Li⁺導電の活性化エネルギーは50 kJ/molとLi₄SiO₄, Li₂SiO₃の各単相より低い値を示した。
- ・界面Li⁺導電の理解と制御が高イオン導電実現に重要であることを明らかにした。

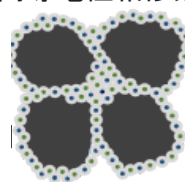
今後の課題:

- ・界面イオン導電研究の手法確立
 - イオン・電子導電の分離
 - 複合体構造の解析
- ・高イオン導電性複合体電解質探索
 - Li/Si, 粒子サイズの最適化
 - 結晶化, 他元素の検討
- ・界面イオン導電現象解明
 - 導電性支配因子の解析
 - 電気化学安定性との相関

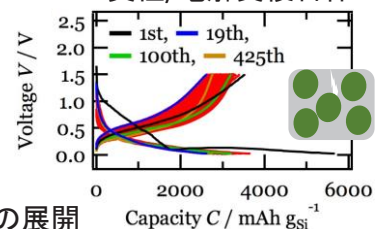
応用展開:

- ・酸化物型全固体電池の実現
- ・電池電極複合体への展開

活物質表面への
高導電性相修飾



高容量で長寿命な
Si負極/電解質複合体



- ・その他の物性への展開
 - 熱電材料, 圧電体, 誘電体など

低環境負荷水溶液法による金属酸化物-グラフェン複合透明導電膜の直接作製

明治大学 我田 元

結果概要

本研究では、低環境負荷の水溶液法による透明導電膜の作製を目的とし、スピンスプレー法による酸化亜鉛—還元型酸化グラフェン(ZnO:rGO)複合膜の作製と、透明導電膜としての性能評価を行った。得られた結果を以下に示す。

・rGO分散水溶液をZnO膜作製用の前駆体水溶液に加えることで、ZnO膜形成中にrGOが膜内に取り込まれたZnO:rGO複合膜を作製した。ZnO膜内へのrGOの取り込みは、ラマン分光によりrGO由来のGバンドおよびDバンドが存在することから確認した。ただし、膜内にはGバンドおよびDバンドが確認されない部分の方が多く存在した。

・前駆体水溶液中のrGO濃度を变化させてZnO:rGO複合膜を作製したところ、rGO濃度が 0.10 mg L^{-1} の際にもっとも比抵抗が低下した。また、それ以上にrGO濃度を上昇させると比抵抗は上昇した。

・ホール測定の結果、いずれのZnO:rGO複合膜でも電子伝導性を示し、キャリア濃度、キャリア移動度はいずれもrGO複合化により増大した。ただし、rGO濃度を 0.10 mg L^{-1} より上昇させると、キャリア移動度は減少した。また、rGO濃度を变化させても透過率には大きな変化は確認されなかった。

研究背景

透明導電膜の要求性能

可視光域透過率($> 80\%$)、比抵抗($< 1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)

高コスト：酸化インジウムは稀少資源

高環境負荷：大規模な真空装置の必要性

ZnO透明導電膜の水溶液成長

低コスト：脱インジウム・大気中プロセス

低環境負荷：簡単・簡便な装置・プロセス



<http://www.nagaoka-sangyou.jp/products/nct.html#pn3>

水溶液法(スピンスプレー法)によるZnO透明導電膜の作製

スピンスプレー成膜されたZnOの課題(既往の研究)

- 高可視光透過率($> 75\%$)だが、高比抵抗($> 1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$)
- 高キャリア濃度($10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)だが、低キャリア移動度($1 \sim 2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度)
- 成膜後 100°C での水素還元処理で比抵抗 $1.8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、キャリア移動度 $11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Hong et al., Acta Materialia (2016)

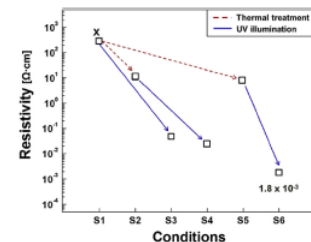
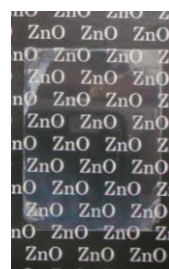


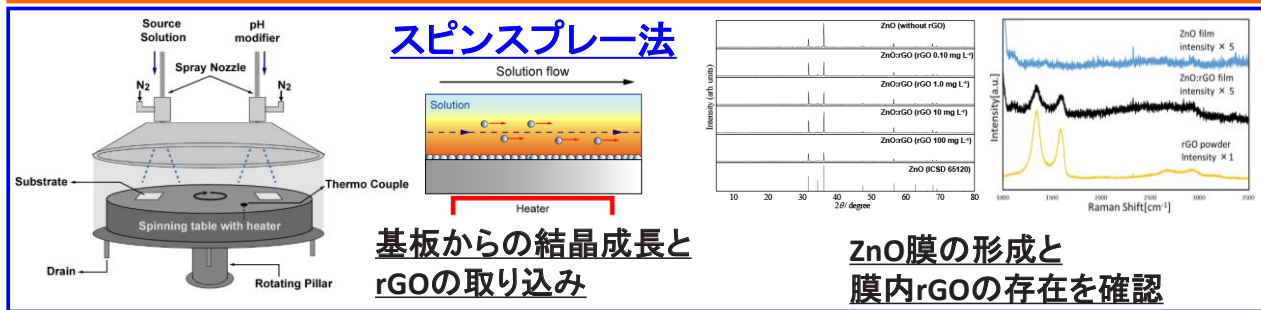
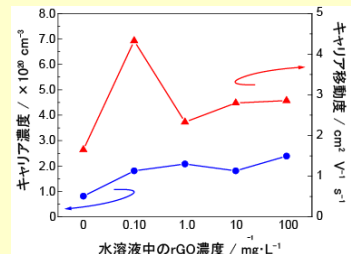
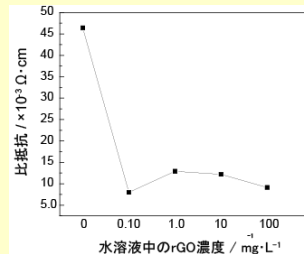
Fig. 5. Dependence of resistivity on thermal treatment and UV irradiation.

研究目的：低環境負荷水溶液法によるZnO透明導電膜の作製

ZnO膜と高移動度材料であるグラフェンの複合化による低比抵抗化

研究結果

- スピンスプレー法によるZnO:rGO複合膜の作製
- rGO添加による比抵抗の低減&キャリア濃度・移動度向上
- 可視光透明性は維持 > 70%



今後の課題と応用展開

水溶液成長ZnO膜の特性向上

- ・水溶液中のrGO濃度の最適化、ZnO:rGO複合膜内のrGOの定量
- ・キャリア移動度の向上 → 水素還元との組み合わせ

ZnO膜を利用した応用研究

- ・透明電極(太陽電池、タッチパネル etc...)
- ・薄膜トランジスタ

低温・低環境負荷プロセスによる機能性材料の作製



- ◆ 溶液中での反応・形態制御と物性制御
- ◆ 低温合成された無機半導体材料の物性-欠陥構造の調査

新規ナノピラー構造による水分解光電極の高機能化

日本大学 工学部 電気電子工学科 准教授 高橋 竜太
(助成採用時: 東京大学物性研究所 助教)

結果概要

トヨタ自動車から“Mirai”の燃料電池自動車の販売が始まり、水素による新しい環境社会が始まりつつある。愛知県の豊田市や東京都内の一部で燃料電池バスの試験運行が始まるのに伴い、水素ステーションなどのインフラも全国に普及し、来年の東京オリンピックを機に水素自動車の利用が増加し、水素ガスの需要は飛躍的に伸びようとしている。現在、水素は主に二つの方法で製造されている。1つ目は天然ガスを触媒プロセスで改質する方法で、2つ目は電気分解である。前者の方法では、改質過程で二酸化炭素が放出されるため、低炭素社会を目的とした水素利用とは相反する側面を持っている。一方で、後者の電気分解では、夜間の余剰電力を使って水素を製造でき、二酸化炭素を排出しない環境に優しい方法である。しかし、前者の改質プロセスに比べ非常に効率が悪く、製造コストも相対的に高い点が課題になっている。現在、このような問題点を解決するべく水素を効率良く製造するための技術開発が盛んに進められており、その1つが水分解光電極である。

発表者はナノ構造を自己組織的に成長させることを得意とし、光電極を高効率化する構造として、助触媒金属のナノピラー構造が埋め込まれたナノコンポジット構造を提案し、水分解光電極の特性を向上させることに成功した。さらに、ナノ構造の析出によって吸収した光に対する変換効率は80%を超える画期的な水分解光電極になっていることもわかった。

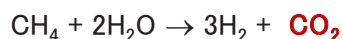
・研究目的・背景



トヨタ Mirai

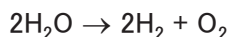
水素の作り方

メタン + 水 = 水素 + 二酸化炭素



→ 環境に良くない (最も安い水素合成手法)

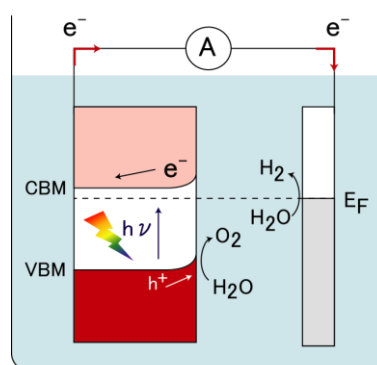
水 + 太陽光エネルギー = 水素 + 酸素



→ 反応効率が良くない

水素は環境に優しい材料であり、燃料として幅広く利用され、効率よく製造するためのプロセス開発が必要になってきている。

水分解光電極による水素合成



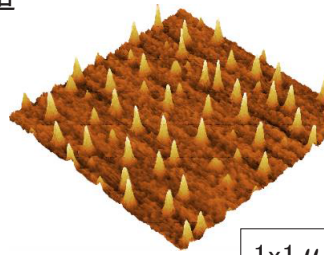
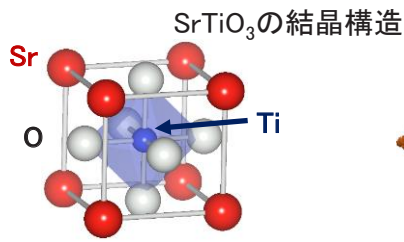
光アノード

カソード

本多・藤嶋効果

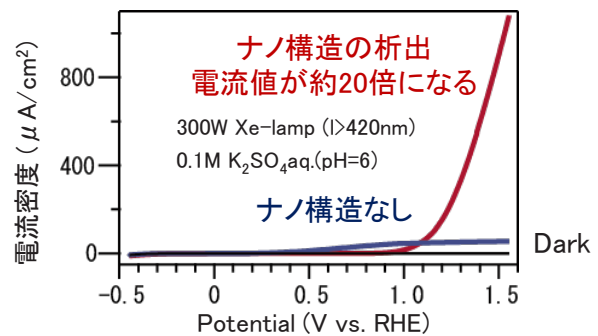
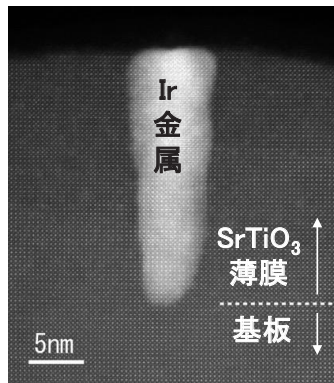
Fujishima and Honda, Nature 238, 37-38 (1972)

・研究内容と結果

1x1 μm²

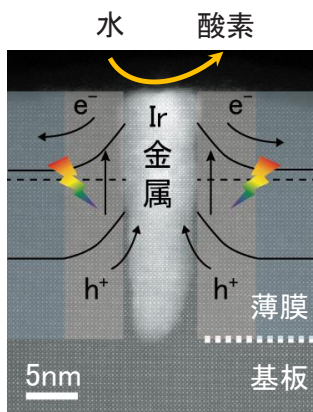
Ir:SrTiO₃ベースの光触媒材料に注目し、その薄膜をパルスレーザー堆積法を用いて作製した。ナノ構造の自己組織化によって光触媒反応の効率が向上することが証明された。

直径5nmのピラー構造が析出する

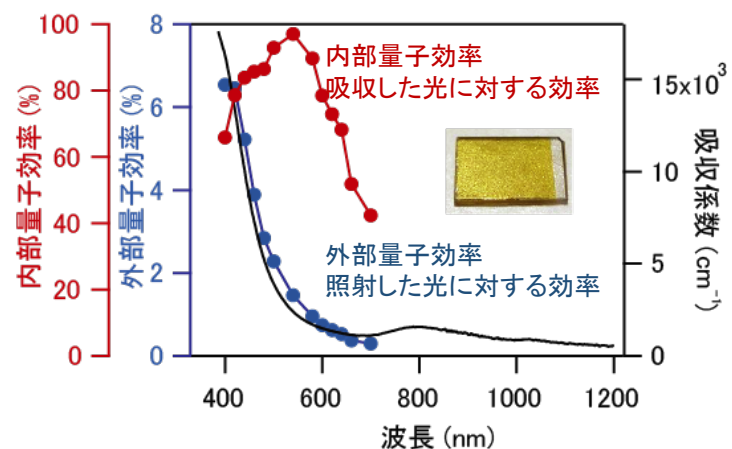


・この研究の成果の応用展開。今後の課題

Ir金属とSrTiO₃薄膜のショットキー界面
電荷分離する空乏層を
3次的に張りめぐらせる



光触媒層の結晶性が向上し、
ホールと電子が再結合しにくくなり、
フォトキャリアの寿命が長くなる可能性もある



SrTiO₃結晶は間接遷移のため、光の吸収係数が低く、外部量子効率が非常に低い。効率の更なる向上のためには、直接遷移半導体を用いた光触媒材料の開発が不可欠である。

MEMO

