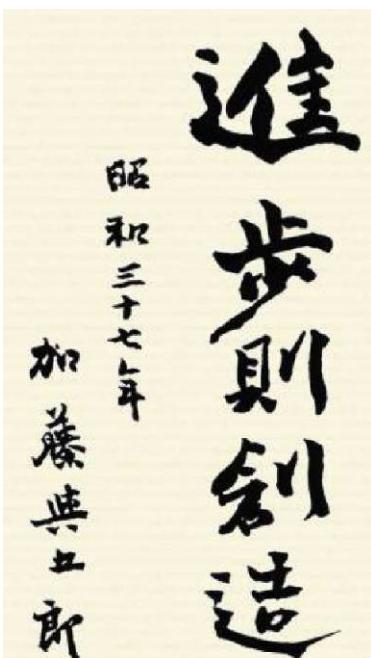


令和5年度加藤科学振興会 研究成果報告会資料

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

		ページ
①	「層状物質におけるフッ化物イオン伝導体の創成」 京都大学大学院人間・環境学研究科	特定准教授 高 見 剛 1
②	「外場応答性金属有機構造体を基盤とする機能性固体電解質膜の開発」 筑波大学数理物質系	准教授 志賀拓也 3
③	「プロトン性有機塩を用いた深共晶溶媒による高電導性電解液の開発」 千葉大学大学院理学研究院	准教授 城田秀明 5
④	「二次元界面を基軸とする光学DNAナノデバイスによる超高感度生体分子検出」 東京医科歯科大学	講師 石川大輔 7
⑤	「工業的利用を目指した新規自己修復性電着塗装の開発」 旭川工業高等専門学校物質化学工学科	准教授 千葉誠 9
⑥	「電解重合によるポリセレノフェン金属調光沢材料に関する研究」 千葉大学大学院 工学研究院	助教 塚田学 11
⑦	「薄膜界面におけるひずみ誘起スピinn軌道状態の能動的制御」 東京大学大学院理学系研究科 スペクトル化学研究センター	准教授 岡林潤 13
⑧	「タンデム型水素発生デバイスを志向した高性能半透明光アノードの開発」 東京工業大学工学院 電気電子系	助教 西村昂人 15
⑨	「燃料電池触媒の寿命評価法の確立と高耐久化への応用」 東京工業大学物質理工学院	助教 大井梓 17
⑩	「プラズマ科学と電気化学の融合によるダイヤモンドライカーボンの精密制御成膜」 有明工業高等専門学校創造工学科	准教授 鷹林将 19
⑪	「分子選択的捕捉・濃縮・脱離機構を備えた堅牢な分子センサデバイスの開発」 北海道大学電子科学研究所	教授 長島一樹 19
⑫	「プラセオジウム系コバルト酸化物における磁気超流動性の検証」 電気通信大学大学院情報理工学研究科	助教 池田暁彦 23

層状物質におけるフッ化物イオン伝導体の創成

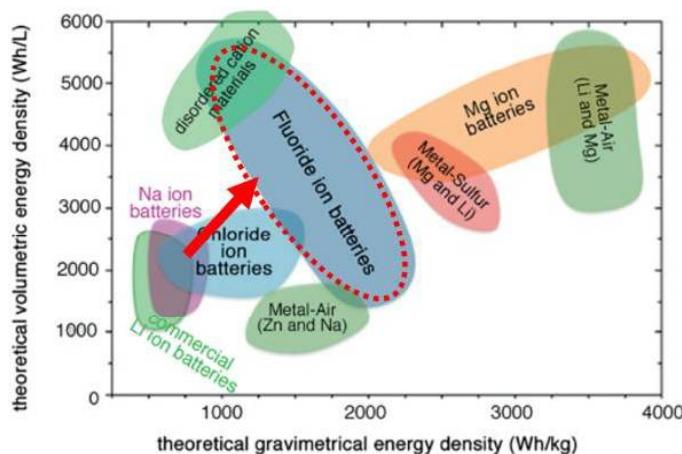
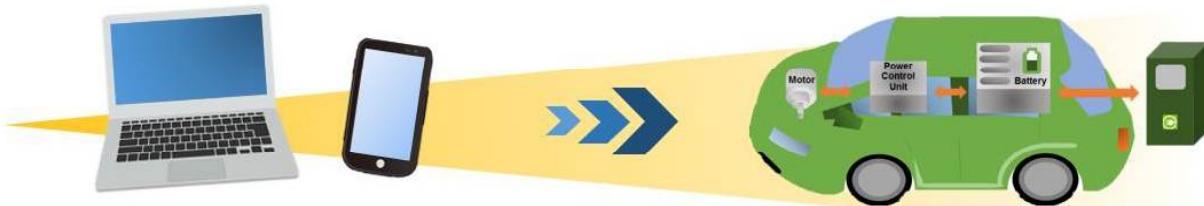
京都大学 高見 剛

結果概要

エネルギー貯蔵は持続可能な社会の構築に資する技術とみなされており、その中核を担うと期待されているのが電池である。化学電池は、化学反応によって電気エネルギーとして蓄えることができ、温室効果ガスを排出しないことが特徴である。現在、実用化されている電子機器や車両搭載などに加え、一層の大型化を考えると、既存のリチウムイオン電池を凌ぐ高性能化が要求されている。

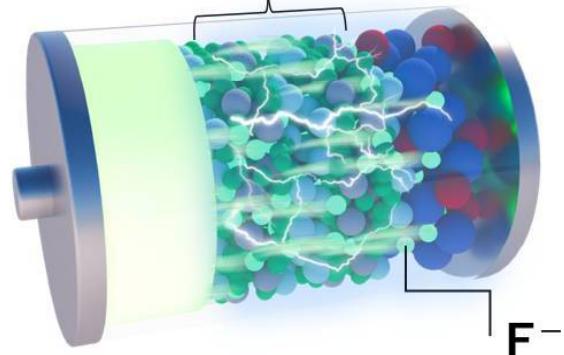
そこで、リチウムイオン電池に替わる高性能電池として、主に硫化物電池やフッ化物イオン電池に関する研究に従事してきた。フッ化物イオン電池は140 °C以上でのみ動作するため、優れたフッ化物イオン伝導体の創成が室温動作への突破口になる。拡散の速い2次元構造を有する $(\text{Ba}, \text{A})_2(\text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$)の一連の物質群の合成に成功した。Baのサイトを1価の元素で置換することにより、フッ化物イオン伝導率の増加を見出した。また、イオン伝導の活性化エネルギーは0.35 eVとなり、類似構造を有するイオン伝導体の中で小さい値を示した。従って、理想的な活性化障壁が形成されていることが示唆される。

本研究は、エネルギーの「貯蔵」に関する分野において、従来のリチウムイオン電池の改良や延長の枠組みを超える、いわゆる革新型電池の未踏分野を開くことが期待される。



高エネルギー密度を実現するフッ化物イオン電池

フッ化物イオン伝導体



問題

フッ化物イオン電池は、140 °C以上の高温でのみ動作

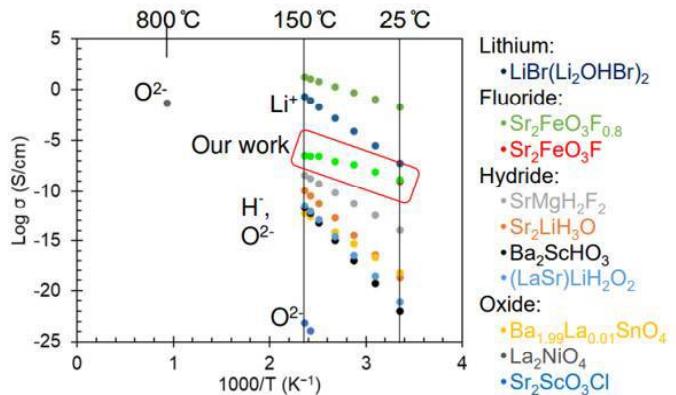
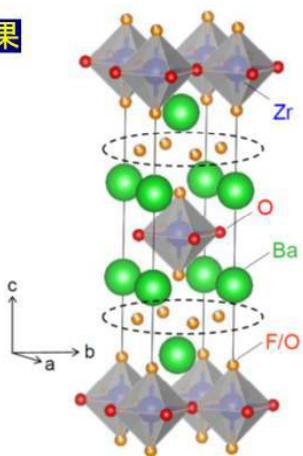
突破口

室温で高いフッ化物イオン伝導率を有する物質の創成

目的

- (1) 拡散の速い2次元物質の合成
- (2) フッ化物イオン伝導率と活性化エネルギーの評価

研究内容と結果



フッ素化剤NH₄Fにより、
 $(\text{Ba}, \text{A})_2(\text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$)

類似構造体の中で最も小さな
活性化エネルギー(0.35 eV)

- 今後の課題
- (1) フッ化物イオンの拡散経路の解明
 - (2) 低い活性化エネルギーの起源
 - (3) この系のフッ化物イオン伝導の上限

研究成果

学会発表: 6件
国際会議(招待講演): 1件
論文: 1報

外場応答性金属有機構造体を基盤とする機能性固体電解質膜の開発

筑波大学数理物質系 志賀 拓也

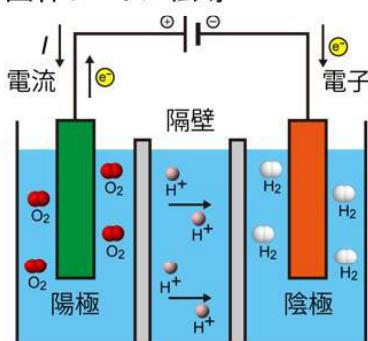
結果概要

金属有機構造体(MOF)は多孔質の配位高分子であり、高度な分子設計性にもとづく様々な応用研究が盛んに行われている。近年、MOFにおけるプロトンが関与する機能性として、燃料電池用プロトン交換膜としての固体プロトン伝導が注目を集めている。酸点を導入したいくつかの化合物のプロトン伝導性が調べられているが、pH依存した伝導性評価は十分行われていない。また、MOF骨格に含まれる金属イオンの特性を活かした機能をもつプロトン関連物性に関しては報告例がない。プロトン交換膜にスイッチング機能などの新たな機能性を付与することは、近未来のナノサイズ分子エレクトロニクスに応用可能な新材料の開発につながると考えられる。そこで、本研究では、解離性プロトンをもつ多座配位子をもちい、顕著なプロトン応答性を持つ金属有機構造体を構築し、pH変化や酸化還元によって骨格構造の電子状態を動的に変換し、金属イオンの動的電子状態を活かした新たな機能発現を目指して研究を行った。特に、プロトン伝導性を外場によって制御可能な新しい固体電解質膜の開発を行い、特異な機能を持つ燃料電池への応用を目指した。

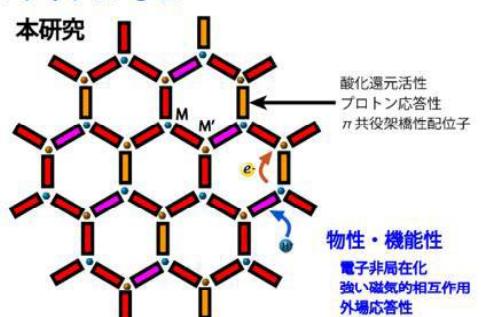
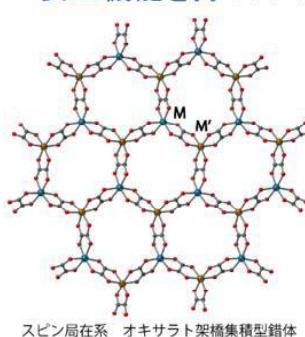
解離性プロトン部位として、ベンズイミダゾールやピラゾール部位を導入した多座配位子を新規に合成し、酸化還元活性な鉄イオンを含む单核錯体を得、構造解析により分子構造を明らかにした。また、この錯体をもちいて、配位高分子の合成検討を行った。この他にも配位子の末端に配位原子を導入した種々の新規多座配位子の合成に成功しているため、今後、MOFの合成を検討し、外場応答性のプロトン伝導性について検討していく。

研究背景

電気分解や燃料電池用
プロトン交換膜としての
固体プロトン伝導

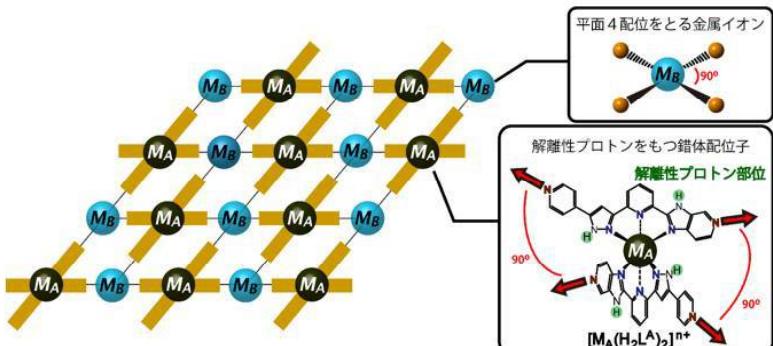


プロトン伝導性を外場で制御可能な機能性固体電解質膜の開発
→ 温度上昇で自動的にプロトン伝導度が下がる
安全機能を持つスマートマテリアルなど



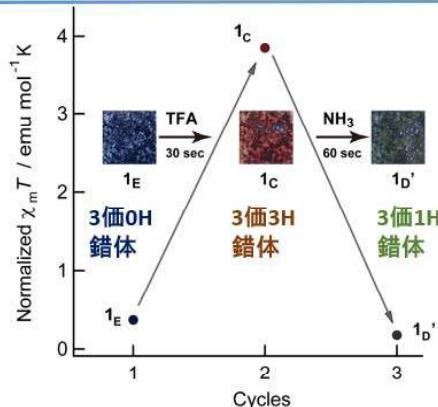
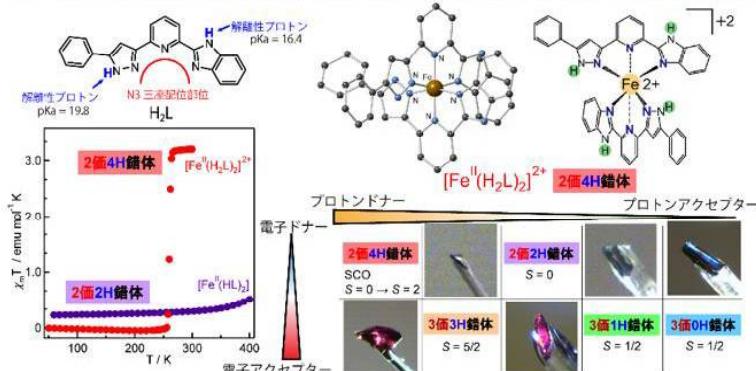
研究目的

解離性プロトン部位をもつ
多座配位子をもちい、
顕著なプロトン応答性を持つ
金属有機構造体(MOF)を
構築する。

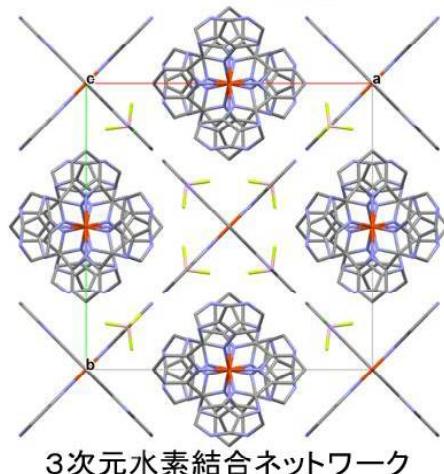
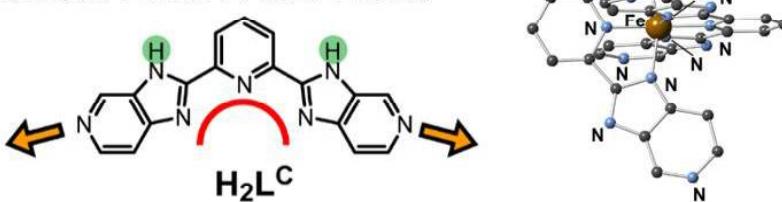


研究内容と結果

プロトン化状態や電荷の異なる5種の単核鉄錯体を(下図)単離し、酸・塩基蒸気に応じて色調・磁性が変化すること(右図)を見出した。

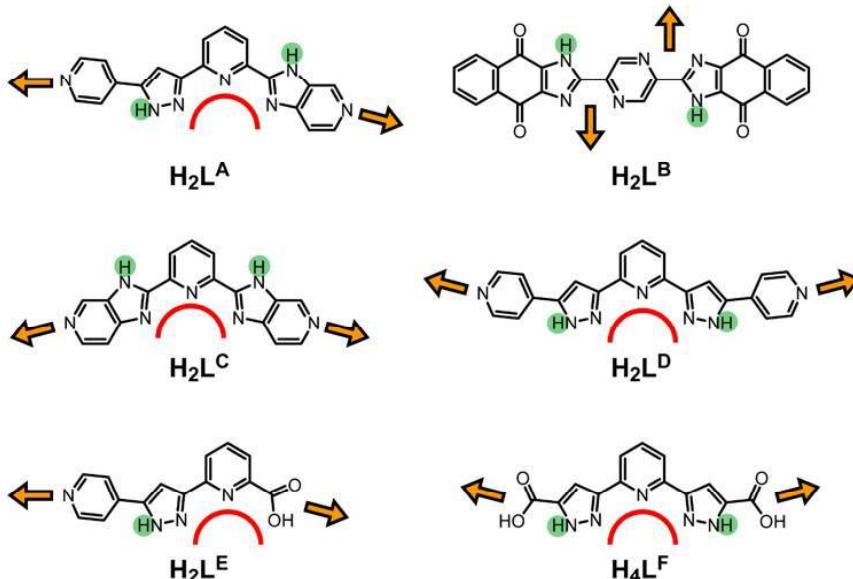


3座配位部位、架橋性部位、および解離性プロトン部位をもつ新規配位子(下図)を合成し、鉄単核錯体(右図)を得た。



今後の課題

配位子の末端に配位原子を導入した種々の新規多座配位子(下図)の合成を進めているが、錯形成反応に関しては、まだ十分検討できていないので、引き続き、単核錯体ユニットの合成とMOFの合成を検討していく。



MOFの骨格を形成する金属イオンの電子状態・スピン状態を利用したプロトン応答性の制御を行うために必要な事項

(1) 外場に応答し
電子状態変化をしめす
構築素子の構築

(2) MOFの構築

(3) MOFのスイッチング
機能の評価

新規配位子の分子構造 (矢印は架橋方向、赤の半円は多座配位サイト、緑の円は解離性プロトン部位を示している。)

プロトン性有機塩を用いた深共晶溶媒による高電導性電解液の開発

千葉大学 大学院理学研究院 城田秀明

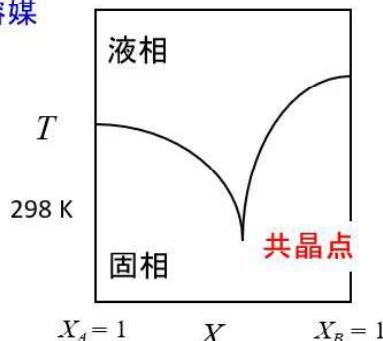
結果概要

深共晶溶媒とは、複数の固体の物質をある組成で混合するだけで融点が大きく低下する物質をいい、中には室温で液体になるものもある。ごく最近、申請者のグループではイミダゾリウム型カチオンとヨウ化物アニオンの塩(室温で固体の塩)にヨウ素(I_2)を加えると室温で液相状態を示す深共晶溶媒となり、25°Cにおいて約70mS/cmという非常に高い導電性を示すを見出した。本研究では、プロトンを有するアンモニウム塩に注目し、特にアンモニウムカチオンのアルキル基置換基が電導度に与える影響を検討した。

本研究では10種類のアンモニウムヨウ化物塩(アンモニウム塩 $[NH_4]I$ 、メチルアンモニウム塩 $[MeNH_3]I$ 、ジメチルアンモニウム塩 $[Me_2NH_2]I$ 、テトラメチルアンモニウム塩 $[Me_4N]I$ 、エチルアンモニウム塩 $[EtNH_3]I$ 、ジエチルアンモニウム塩 $[Et_2NH_2]I$ 、テトラエチルアンモニウム塩 $[Et_4N]I$ 、ブチルアンモニウム塩 $[BuNH_3]I$ 、ジブチルアンモニウム塩 $[Bu_2NH_2]I$ 、テトラブチルアンモニウム塩 $[Bu_4N]I$)を検討した。これらの中で、特にジ $[Bu_2NH_2]I$ については、ヨウ素との比が1:0.75から1:3.50の広い範囲で液相となった。これはイミダゾリウムヨウ化物が示した1:2-1:4に比べると低ヨウ素濃度側にかなり広い。一方で、 $[NH_4]I$ 、テトラアルキルアンモニウム塩などでは、1:2-1:4のヨウ素比の範囲で液相にならなかった。電導度に関しては、メチルアンモニウムヨウ化物塩の1:2.5のヨウ素比の深共晶溶媒が25°Cで約100mS/cmにも達する電導度を示した。ラマンスペクトルおよび粘度の測定結果から、本深共晶溶媒の高い電導度はポリヨウ素アニオンのホッピング機構によるものと結論した。

研究目的・背景

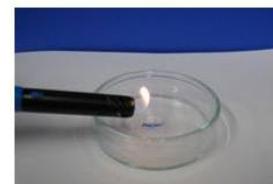
深共晶溶媒



有機物から成る深共晶溶媒の発明

塩化コリンと尿素の1:2混合物

Abbott, et al., *Chem. Commun.* 2003, 70.

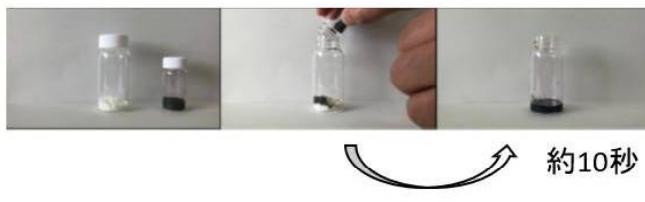


不燃性 → 安全性の高い溶媒！

しかし、電導性は低い

高い導電性を有する深共晶溶媒

1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の混合物



電導度: ca. 70 mS/cm

(電池の電解質: ca. 10 mS/cm)

Shirota, et al., *J. Mol. Liq.* 2023, 372, 121176.

本研究: より高い電導度を示す深共晶溶媒の探索

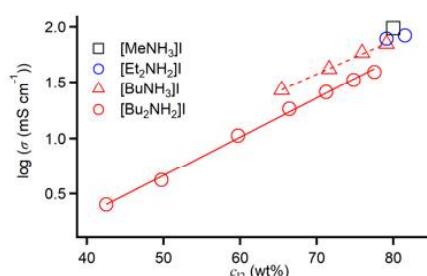
研究内容と結果

深共晶溶媒となるアンモニウムヨウ化物塩系

- [MeNH₃]I:I₂ → 1:2.5
- [Et₂NH₂]I:I₂ → 1:3.0–3.5
- [BuNH₃]I:I₂ → 1:1.5–3.0
- [Bu₂NH₂]I:I₂ → 1:0.75–3.5

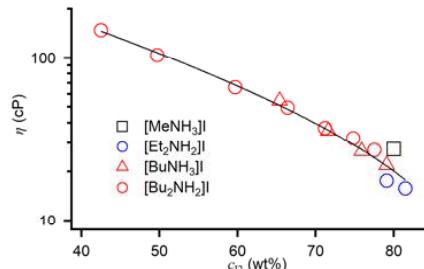
イミダゾリウムヨウ化物塩系では1:2–4

本深共晶溶媒の電導度(298 K)



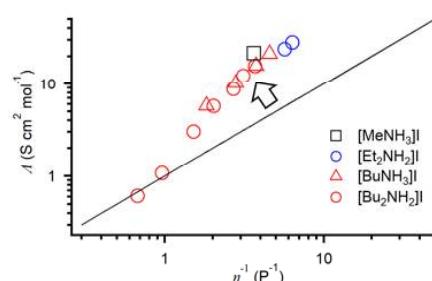
ヨウ素濃度が高くなるほど電導度は高い
アルキル基が小さいほど電導度は高い
([MeNH₃]I/I₂ではca. 100 mS/cm)

本深共晶溶媒の粘度(298 K)



ヨウ素濃度が高くなるほど粘度は低い

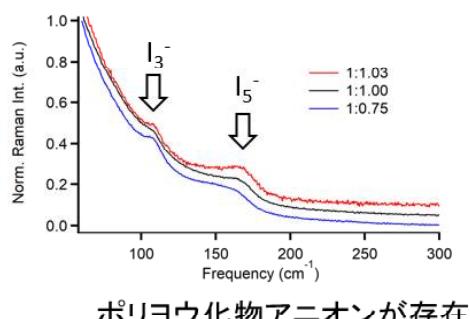
モル電導度と粘度の関係(ワルデンプロット)



良導電性(拡散過程よりも高い導電性)

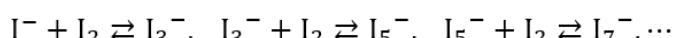
結果の考察

ラマンスペクトル: アニオン種の観測



ポリヨウ化物アニオンが存在

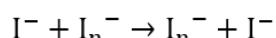
溶液中のヨウ素とヨウ化物アニオン



逐次的な平衡反応

本深共晶溶媒の導電機構

- ・(拡散機構よりも)高い導電性
- ・ポリヨウ化物アニオンの存在



ポリヨウ化物アニオンによる
ホッピング機構(グロッタス機構)

応用展開・今後の課題

- ・本深共晶溶媒のユニークな性質の探索
- ・電池への応用(安全性の高い電池に向けて)

研究成果発表論文

Deep eutectic solvents based on ammonium iodide and iodine possessing high electrical conductivity
M. Koyakkat, K. Moriyama, S. Asakura, H. Kawamoto, H. Shirota, *J. Mol. Liq.*, in press.

二次元界面を基軸とする光学DNAナノデバイスによる超高感度生体分子検出

東京工業大学物質理工学院応用化学系 石川大輔

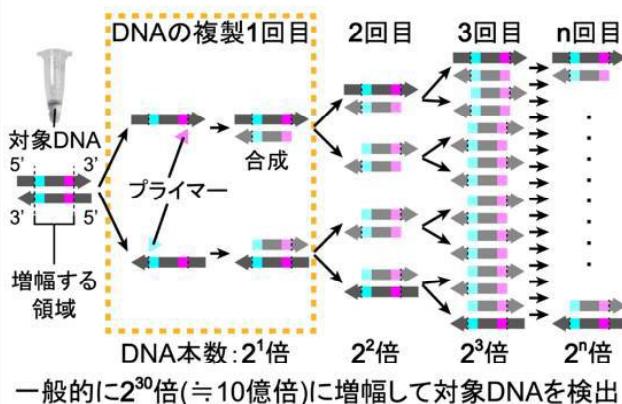
結果概要

極微量なマイクロRNA検出手法の開発には、疾患の早期発見、簡便かつ正確な診断の実現という社会的に重大な意義がある。これは、がん、C型肝炎、そして新型コロナウイルス感染症など、疾患の原因となる多くのウイルスが遺伝子にRNAを持つからである。一般にマイクロRNAは、ポリメラーゼ連鎖反応(PCR)法によって逆転写したDNAを約10億倍の本数に増幅して検出が行われる。しかしPCR法では、増幅過程において検出対象外DNAおよび一部異なる配列を含む検出対象DNAの増幅というエラーが生じるため、その精度は低くならざるを得ない。一方、増幅を要さないmiRNA検出手法として、金属ナノ粒子の局在表面プラズモンを利用した光学ナノデバイスによる手法があり、高精度な検出手法として将来実用化が期待されている。

光学ナノデバイスによるmiRNA検出手法の確立において解決すべき課題は、検出感度の向上である。そこで本研究では、新規にペンチ状光学DNAナノデバイスを開発し、これを二次元の気水界面においてDNAナノデバイスを力学的に操作することでDNAナノデバイスをmiRNAに適した構造へと変形させ、水溶液中のmiRNAを超高感度で検出することを目的とした。研究期間中には、DNAナノデバイスを作製するための、金ナノロッドの合成、ペンチ状DNAナノ構造体の設計およびその作製条件の最適化、疎水基修飾および金ナノロッド固定に使用する1本鎖DNAの設計に成功した。得られたDNAナノデバイス構成体を用いて、現在、気水界面における力学的変形およびその確認を実施中である。

研究目的・背景 疾患の早期発見、簡便かつ正確な診断実現のための、 極微量なマイクロRNA(miRNA)の検出手法開発

【従来】ポリメラーゼ連鎖反応(PCR)法



<増幅過程における原理上生じるエラー>

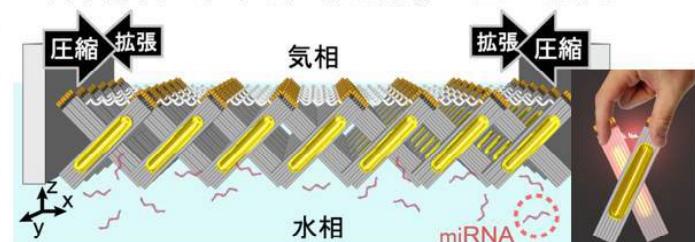
- ・検出対象外DNA
- ・一部異なる配列を含む検出対象DNA

【本研究】局在表面プラズモンを利用した光学検出

■ ペンチ状光学DNAナノデバイス



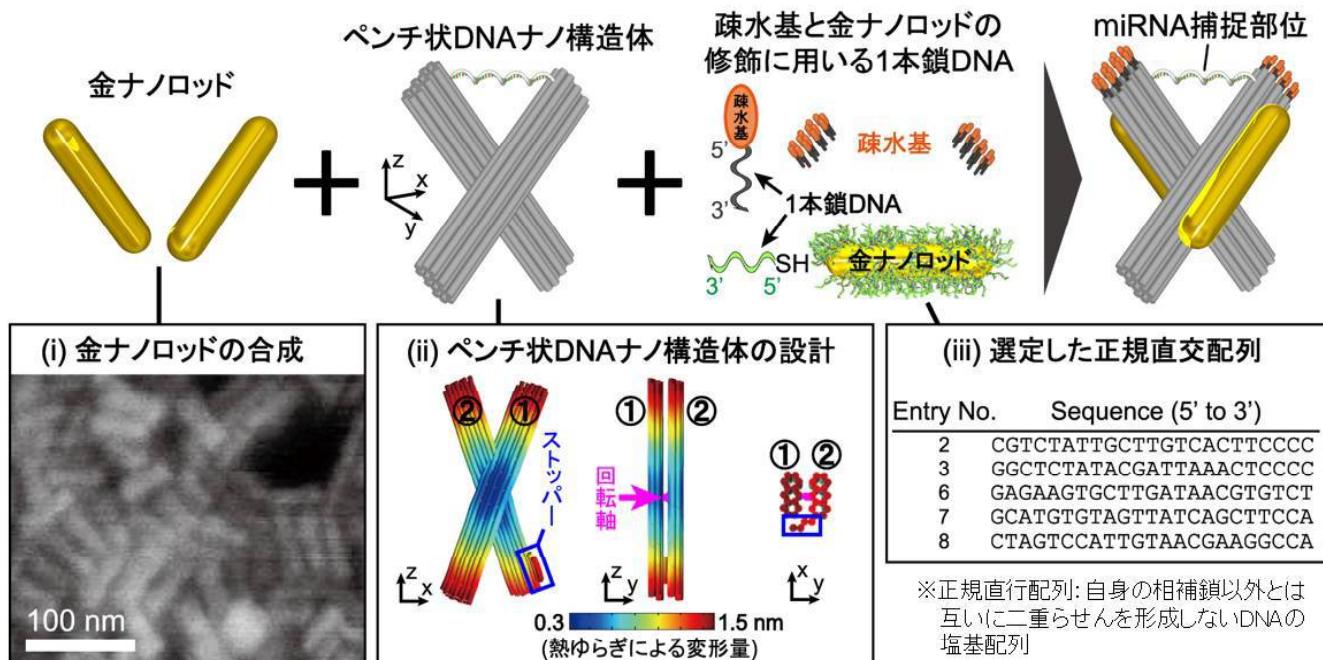
■ 気水界面における力学的操作に基づく検出



熱運動する光学DNAナノデバイスを二次元の
気水界面で力学的に制御し、miRNAを捕捉

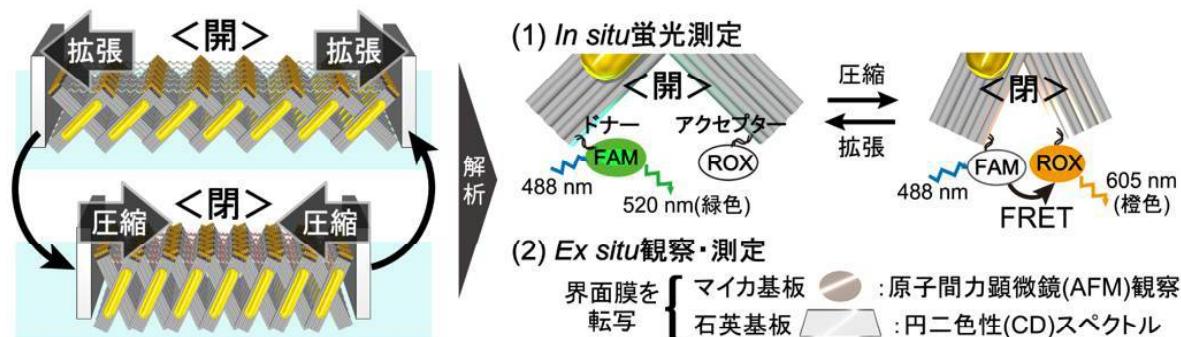
研究内容と結果 ペンチ状光学DNAナノデバイスの構成体を得るために成功

- (i) 意図するサイズの金ナノロッドの合成
- (ii) ペンチ状DNAナノ構造体の設計およびその作製条件の最適化
- (iii) 疎水基修飾および金ナノロッド固定用1本鎖DNAの設計

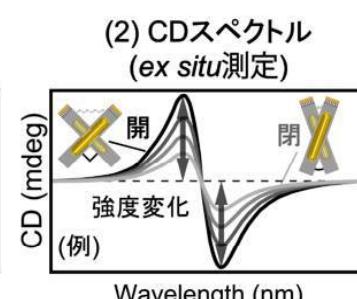
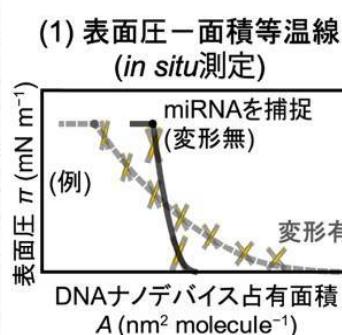
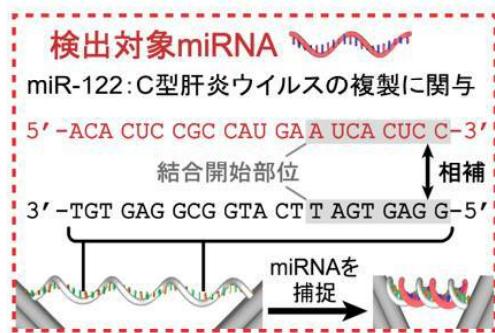


今後の課題

■ペンチ状光学DNAナノデバイスの力学的変形とその解析



■水相中miRNA捕捉の確認



工業的利用を目指した新規自己修復性電着塗装の開発

旭川工業高等専門学校 千葉 誠

結果概要

AI 材料は軽量、安価かつ加工性に優れるため、自動車ボディ材などとして幅広く用いられている。その一方で AI 材料は耐食性に乏しく長期利用中に腐食による材料機能の劣化や安全性の低下を引き起こされることが懸念される。このため塗装など、耐食性向上のための表面処理がおこなわれているが、このような層に欠陥が生じるとそこから局部腐食が進行する。そこで我々の研究グループでは、種々機構により自己修復性を付与した防食塗膜の開発を行っている。本研究テーマでは工業化に適した、生産性に富む自己修復性電着塗膜の開発を行う。これは AI 材料を電気化学的に酸化することで表面に形成するポーラス皮膜の細孔を塗膜修復剤コンテナとして応用したものである。ここでは自己修復性電着塗装の欠陥形成時の耐食性と内包する塗膜修復剤の化学種、および金属表面に形成する酸化物皮膜形態との関連を明らかにし、形成条件を最適化することで自己修復性を有する電着塗装を実現することを目的に実施する。このように形成した塗膜の自己修復性を調査するため、AI 合金表面に通常塗膜、自己修復性塗膜を形成した試料に欠陥形成、エイジング後の表面観察を行った。通常塗膜では表面にシャープな欠陥が観察されるのに対し、自己修復性塗膜では欠陥部も含め概ね平滑な表面が観察された。これは塗膜修復剤が空気中の水分が反応することで形成した自己修復構造が欠陥部をほぼ完全に覆うように形成したため、このような表面形態になったものと予想される。これにより、欠陥形成時にも下地 AI の露出が防がれ高耐食性の維持されることが期待される。

Introduction

◎ AI 合金の利用 …自動車のボディ材、熱交換器配管等

メリット: 安価、軽量、優れた熱間加工性

=低コスト化

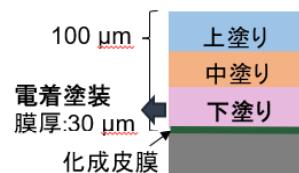
デメリット: 耐食性が低い

=腐食による機能性・安全性の低下、
外観の悪化



長期間利用するためには…

塗装に代表される耐食性を
向上させるための表面処理必須



◎ 電着塗装

…環境負荷が低く、耐食性及び経済性にも有利

自動車ボディ材の防食を担う下塗り塗装に使われている

なんの処置をしなくとも欠陥部が修復される塗膜

◎ 自己修復性塗膜

塗膜の局所的な欠陥や傷からの腐食が進行

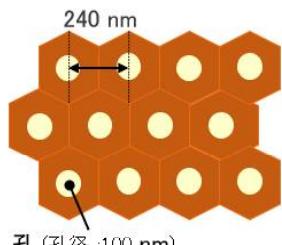
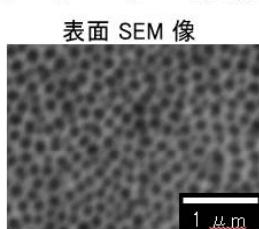
防食のための迅速な補修は高コスト…



自己修復性電着塗膜の開発

◎ ポーラス皮膜

…一部酸溶液中でAIをアノード酸化処理することで形成する表面皮膜

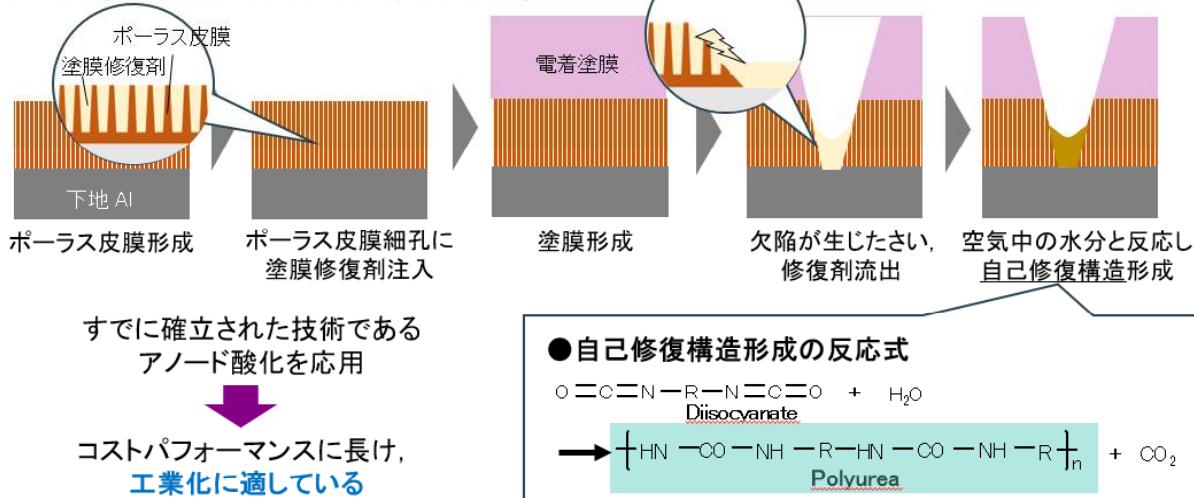


サブミクロンオーダーで非常に
周期性の高い無数の細孔を有する

細孔内に種々溶液を注入
様々な新規機能性表面の創成が可能

M. Chiba et al., Corros. Rev., 36, pp.55(2018).

◎ 皮膜内包型自己修復性塗膜



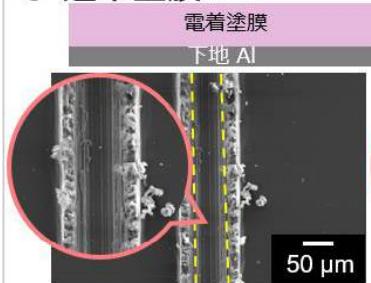
Objectives

1. カプセル分散型・皮膜内包型自己修復性を電着塗膜の開発と
その自己修復性、耐食性
2. 欠陥形成した試料を凍結させたさいの自己修復性、耐食性
を調査

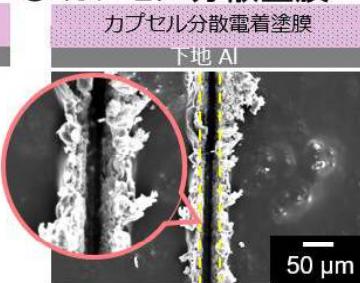
Results

修復構造観察

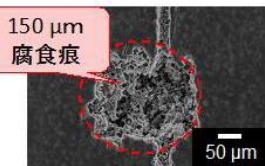
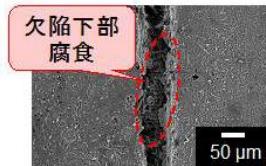
● 通常塗膜



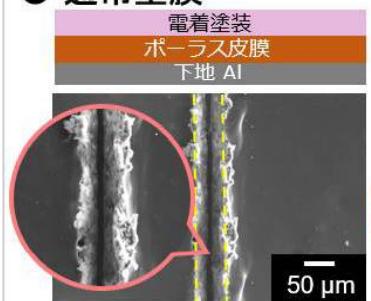
● カプセル分散塗膜



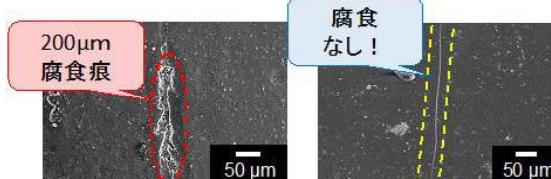
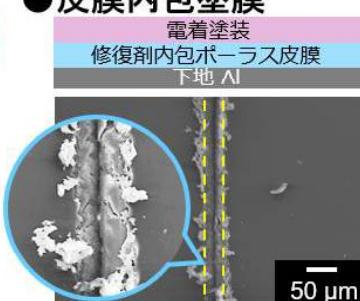
腐食試験結果



● 通常塗膜



● 皮膜内包塗膜



大幅な耐食性向上が
確認された

電解重合によるポリセレノフェン金属調光沢材料に関する研究

千葉大学大学院工学研究院 塚田 学

結果概要

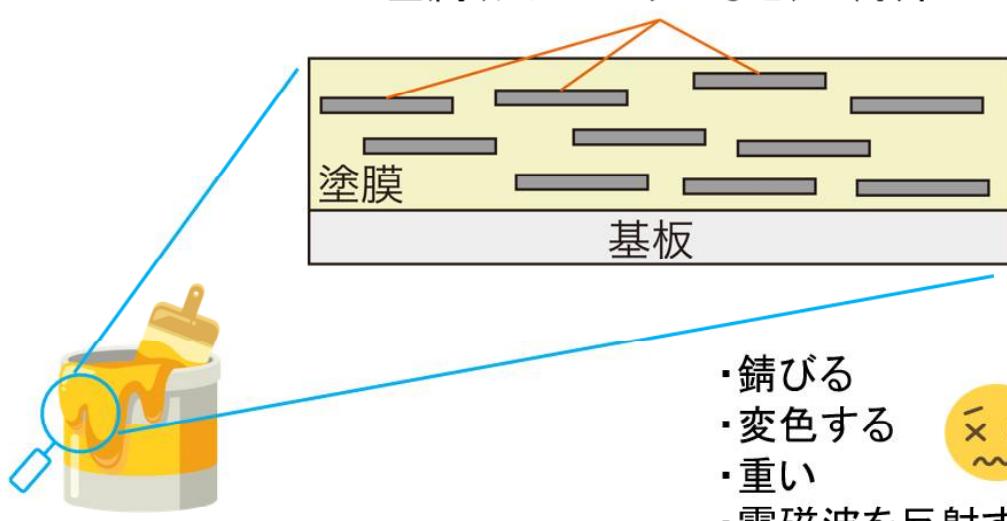
金属光沢の特性は、我々の身の回りの様々な製品に寄与している。例えば、自動車や建築物などの加飾目的、あるいはセキュリティープリンティングなどの偽造防止効果目的などで利用されている。既存の金属光沢色塗料は、金属の薄片（メタルエフェクト顔料）を分散させた顔料であるため、塗料自体が重く、変色や色ズレ、腐食が発生しやすい、といった原因から光沢の再現性が低いなどの問題点がある。最近では、金属片が電磁波を遮蔽してしまうことも、問題点の一つとして挙がっている。このような背景から金属を用いないで金属調光沢を発現する物質の開発が求められている。上記のような背景を踏まえ、本研究では電解重合法を用いて金属元素を含まない有機高分子のみからなる金属調光沢膜の開発に取り組むことにした。

本研究により、原料モノマーとなる3-アルコキシセレノフェンの合成法を確立することができた。これらのモノマーを化学酸化重合することで得られるオリゴマーから塗布液を調製し、これを塗布して乾燥させることで、金属調光沢膜が得られた。また、3-メトキシセレノフェンをモノマーとして電位掃引を繰り返すことで電解重合膜が得られることもわかった。重合膜は部分的に赤みがある黒色であったが、脱脂綿によりラビングすることで赤紫色の光沢を示すことを明らかにした。これは、膜中では電位掃引による膜の形成時にポリマーの結晶化が誘起されることで、光沢発現に重要なラメラ結晶が形成されるが、最表面に対しては電位掃引を行っていないため、結晶化せずに堆積したためだと考えられる。

研究背景

金属を含む金属調光沢塗料で発生する課題

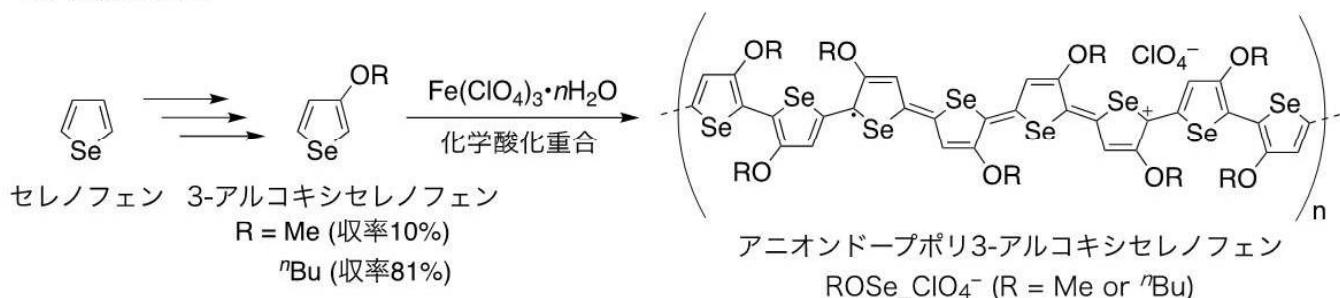
金属（アルミニウムなど）の薄片



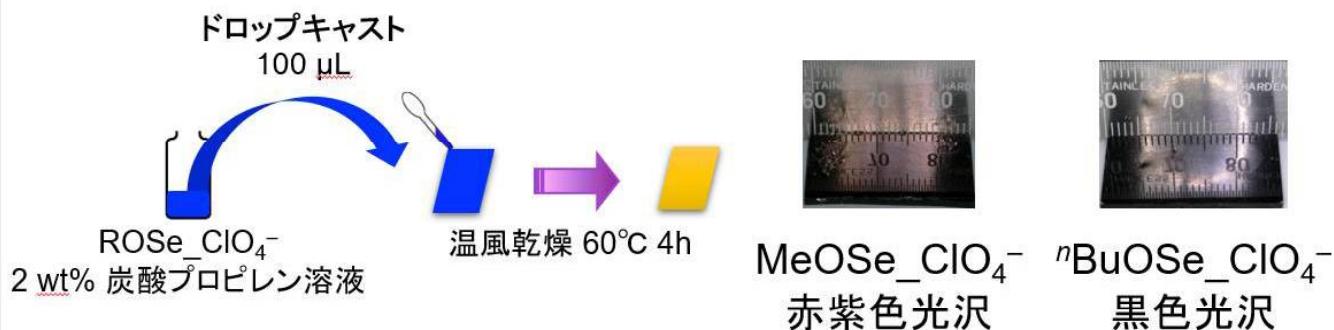
研究目的

既存の金属調光沢塗料の問題を有機物のみで解決する

研究成果1

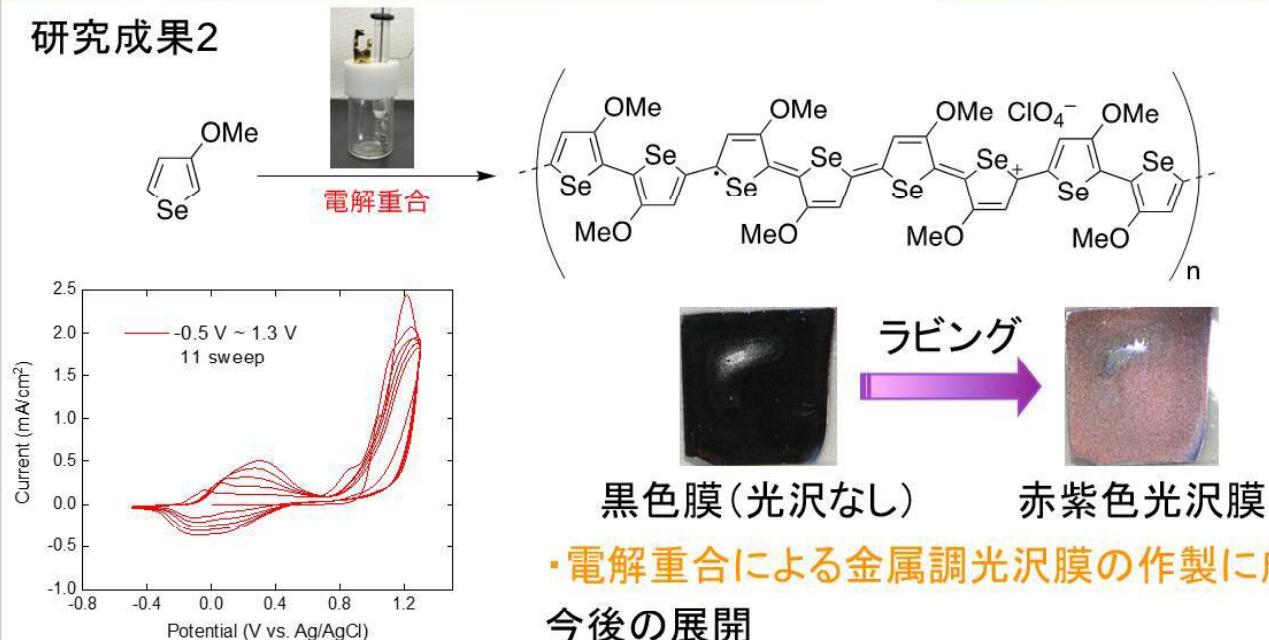


・3-アルコキシセレノフェンおよびそれらのポリマーの合成に成功



・金属調光沢膜の調製に成功

研究成果2



・電解重合による金属調光沢膜の作製に成功

今後の展開

- ・反射率の高い光沢膜が作製できる、電解重合条件の探索
- ・3-アルコキシセレノフェンと他の複素環化合物との共重合による、異なる色調の光沢膜の作製

謝辞

本研究に多大なご支援を賜りましたことを感謝致します。

水:1-ブタノール = 96:4 vol%
3-メトキシセレノフェン:0.1 M
過塩素酸リチウム:0.1 M
ドデシル硫酸ナトリウム:0.1 M
作用極:ITO基板 参照電極:Ag/AgCl
対向電極:Pt 掃引速度:0.01 V/s

薄膜界面におけるひずみ誘起スピン軌道状態の能動的制御

東京大学大学院理学系研究科 岡林潤

結果概要

低消費電力にて動作する磁気記録デバイスの開発を目指したスピントロニクスの研究分野では、高記録密度化のために垂直磁気記録方式の利用が必須となる。しかし、垂直磁気異方性は軌道磁気モーメントと関連しているが、計測手法が限られている。特に、磁性薄膜では格子ひずみが生じており、これを外的に操作することで電子状態を変調できれば、軌道モーメントと磁気異方性の制御が可能となり、既存の概念を超えた機能性を付与できる。

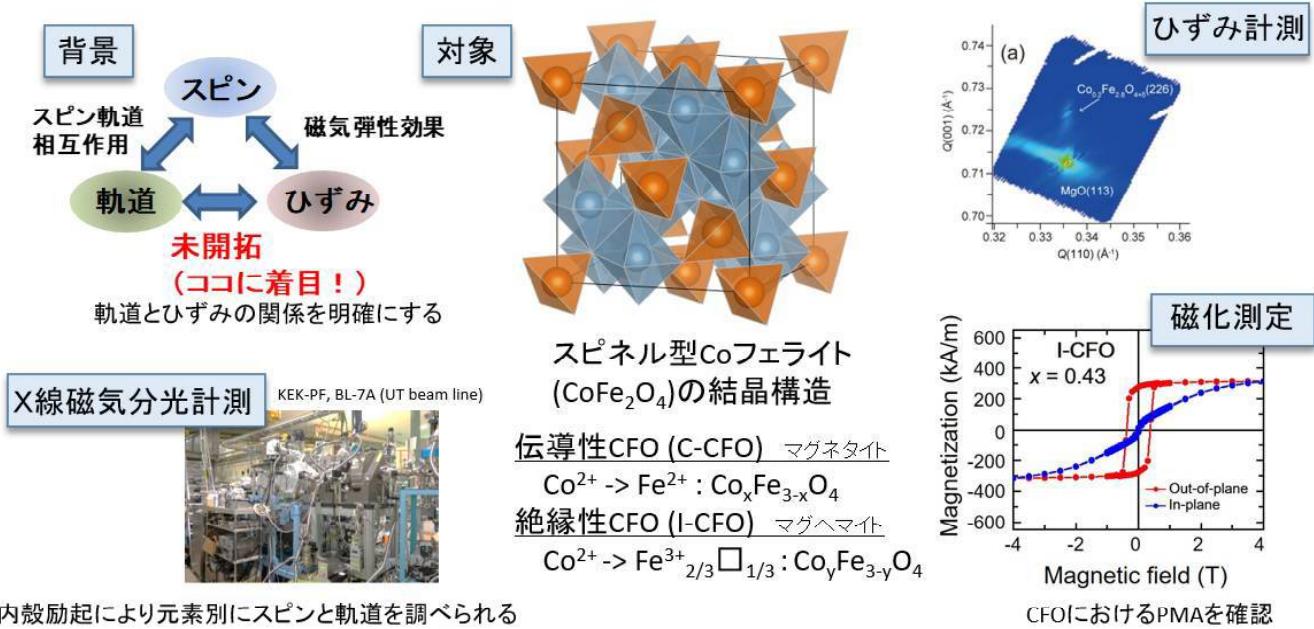
そこで本研究では、薄膜に生じるひずみを能動的に制御し、垂直磁気異方性を人工的に操作できる技術を開発する。そのために、軌道磁気モーメントを計測できる磁気円二色性(XMCD)および磁気線二色性(XMLD)測定法を応用して、「外的な格子ひずみの変調を用いた磁気異方性の操作を実現させる」ことを目的としてきた。

スピネル型コバルトフェライト(CoFe_2O_4)を中心に、ひずみによる垂直磁気異方性の発現機構を調べた。コバルトフェライトでは、 Co^{2+} (3d⁷電子配置)イオンの周囲が局所的に1.5%程度ひずみ、大きな軌道磁気モーメントを誘起することが起源であることを明確にできた。ひずみによる軌道状態の変調を実現できることになる。垂直磁気異方性を示すCoフェライトは、スピントロニクス素子への応用に直結する物質群として有望であり、レアメタルフリーなひずみが誘起するスピン軌道物性を切り拓く可能性を秘めている。

本研究により、ひずみと磁気異方性の間には「軌道弾性効果」が本質的な役割を果たしていることが判り、今後の物質設計への指導原理を与えうる結果を得ることができた。

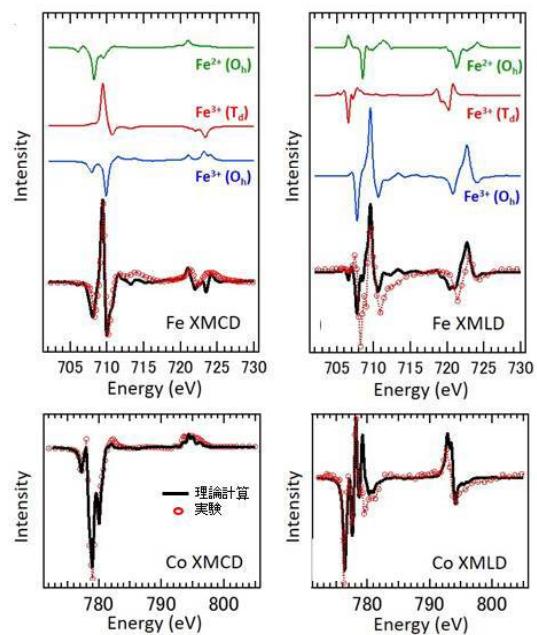
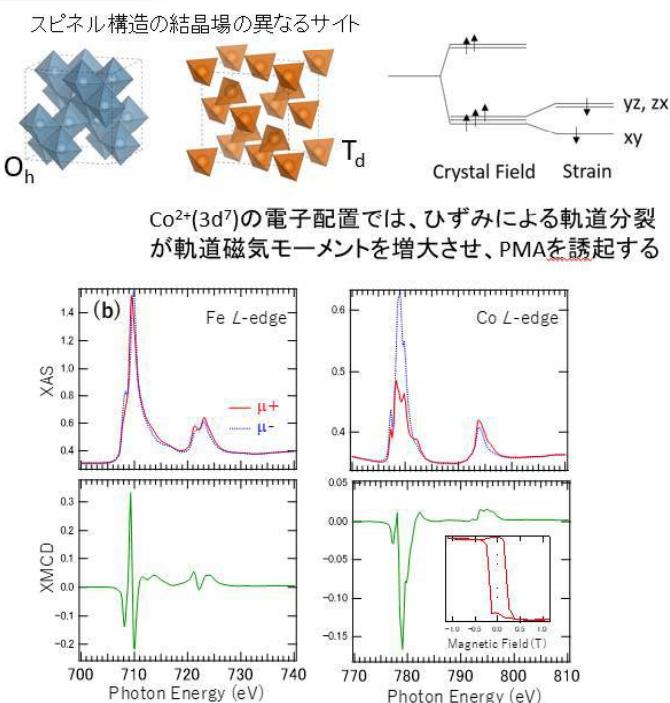
研究の背景・目的

これから的情報化社会では、高記録密度化のために垂直磁気記録方式の利用が必須となる。従来の面内磁化膜では、漏れ磁場の影響によりナノスケールの素子化において限界がある。そのため、漏れ磁場の無い垂直磁気異方性(PMA)材料とその界面ひずみ操作が重要となる。本研究では、スピネル型Coフェライトを中心に、ひずみによるPMAの起源を元素選択的な磁気分光により調べた。特に、軌道磁気モーメントのひずみ依存性を明確にすることを目的として研究を進めた。



研究内容

1. 垂直磁気異方性の起源の解明



XMCD, XMLDの配位子場理論解析により、 $\text{Fe}^{3+}(O_h, T_d)$, $\text{Fe}^{2+}(O_h)$, $\text{Co}^{2+}(O_h)$ を定量評価

$\text{Fe}^{2+}(O_h)$, $\text{Fe}^{3+}(O_h, T_d)$ の3成分を観測

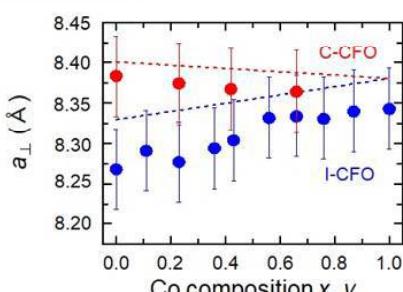
存在比から、 $\text{Fe}^{2+}(O_h)$ サイトを Co^{2+} が置換していることがXMCDから初めて判る。

元素別磁化曲線からPMAを確認できる。

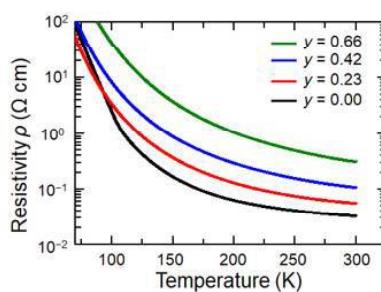
J. Okabayashi et al., Phys. Rev. B 2022.

研究内容

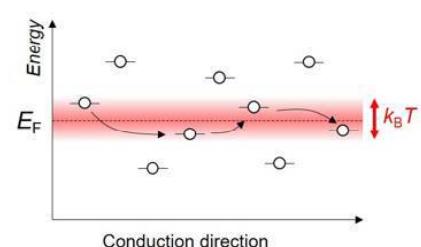
2. 導電性、絶縁性CFOの作り分け



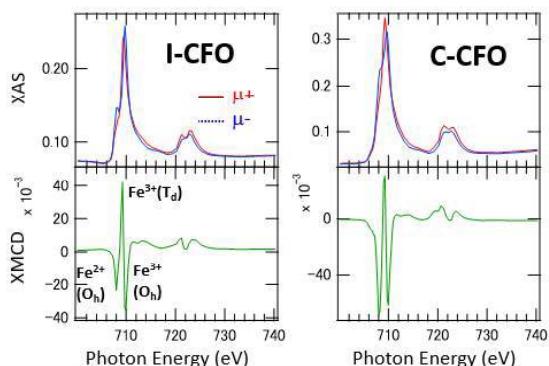
Co組成によるひずみ量の変調を系統的に調べた。



Co組成による導電性の変化を系統的に調べた。



C-CFOにおけるホッピング伝導機構の模式図
 M. Morishita, J. Okabayashi et al., Phys. Rev. Mater. 2023.



Co組成によるひずみ変化を捉えた
 C-CFOの伝導機構は Fe^{2+} - Fe^{3+} の電子移動による。伝導性CFOでは、 Fe^{2+} サイトが増える。

この成果の応用展開

- 「軌道弾性効果」の創出につながる
- > 格子変調による磁気異方性操作を実現
- > 外的なひずみ印加による軌道状態の変調が可能に
- > スピン-オービトロニクスデバイスの創成へ

成果論文

J. Okabayashi, M.A. Tanaka, M. Morishita, H. Yanagihara, and K. Mibu, Phys. Rev. B 105, 134416 (2022).
 M. Morishita, M.A. Tanaka, S. Honda, J. Okabayashi, and K. Mibu, Phys. Rev. Mater. 7, 054402 (2023).

タンデム型水素発生デバイスを志向した高性能半透明光アノードの開発

東京工業大学 工学院 西村 昂人

結果概要

変動電源である太陽光発電エネルギーを、貯蔵・輸送に有利な化学エネルギーに変換する水素製造技術が注目される。Cu(In,Ga)Se₂は、Siの約100倍に相当する高い光吸収係数を有し、光照射下で高い安定性を示す光電変換材料の一つである。本研究では、タンデム型光電気化学水素製造を目指した半透明Cu(In,Ga)Se₂光アノードの開発に取り組んだ。

タンデム型太陽電池用トップセルや両面受光型太陽電池 等の長波長光を透過する半透明太陽電池に関する研究として、これまで、透明導電性酸化物を用いた裏面電極上で作製されるCu(In,Ga)Se₂太陽電池の報告例がある。しかし、Cu(In,Ga)Se₂の成膜温度に伴う透明電極/Cu(In,Ga)Se₂界面でのGaO_x等の異相形成や、透明電極の電気特性の劣化が問題となつた。そこで本研究では、光アノードの光透過機能を実現するため、従来のMo付ガラス基板上で作製されたCu(In,Ga)Se₂セルを剥離することにより半透明構造を目指す。Cu(In,Ga)Se₂/Mo界面で自然形成されるMoSe₂原子層の弱いファンデルワールス力による層間劈開を利用して素子剥離法を検討した。

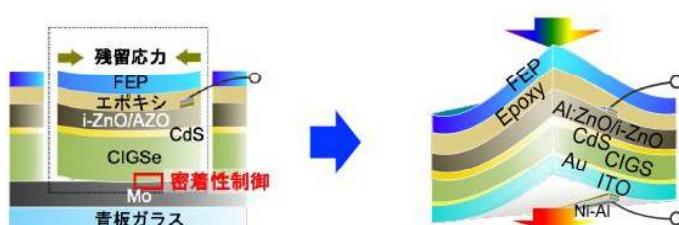
Cu(In,Ga)Se₂の成膜温度によってCu(In,Ga)Se₂/Mo界面のMoSe₂二次元物質の配向制御を試みた。層状成長したMoSe₂の場合、剥離前と比較して光電変換効率の保持率95%を維持しつつ、Cu(In,Ga)Se₂セルを剥離できることが分かった。剥離後の素子の裏面透明電極としてITOを用いた半透明Cu(In,Ga)Se₂セルを試作した結果、9.1%の光電変換効率を示した。

以上の結果は、Cu(In,Ga)Se₂の半透明光アノードとしての応用可能性を示すものである。

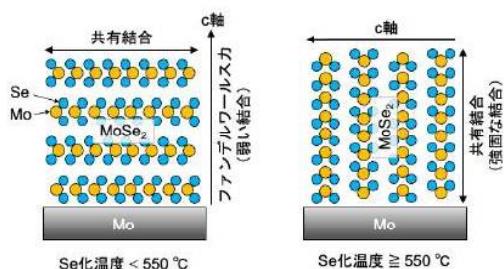
【研究目的】

本研究では、タンデム型水素発生デバイスの実現に向けて、半透明構造を有したCu(In,Ga)Se₂光アノードを開発する。

- ✓ 半透明構造Cu(In,Ga)Se₂太陽電池では、透明導電性酸化物を用いた裏面電極上でCu(In,Ga)Se₂を形成する際のGaO_x等の異相形成や、透明電極の電気特性の劣化が問題となつた。



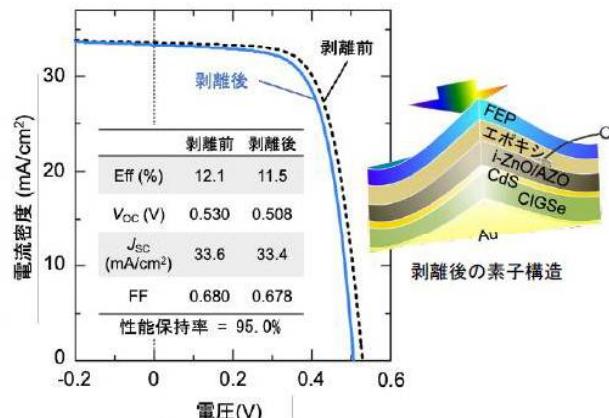
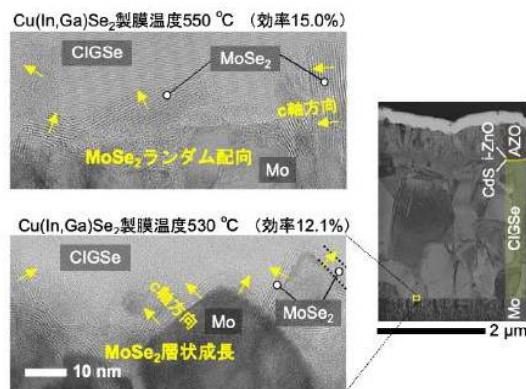
本研究: 従来のMo付ガラス基板上で作製されるCu(In,Ga)Se₂太陽電池を剥離しセルとして応用



[界面密着性制御]

- Cu(In,Ga)Se₂の成膜過程で界面に自然形成されるMoSe₂二次元物質を配向制御。
- MoSe₂を層状成長させることにより、面外方向のファンデルワールス力による弱い結合を利用可。

【研究内容と結果】素子剥離法の精度検証と半透明構造セルの発電性能評価



- 成長温度によりMoSe₂層状物質の配向性を制御
 - ✓ MoSe₂が層状成長した場合、ファンデルワールス力による弱い界面密着性のため剥離法が可能。

■ 半透明構造Cu(In,Ga)Se₂セルの光電変換性能(剥離後にITO透明電極を適用)

Eff (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF
9.1	0.517	30.5	0.580

西村 昇人, 峯元高志, 応用物理 91(1) 27-31, 2022年1月



半透明構造セル

【研究成果のまとめ】

- Cu(In,Ga)Se₂/Mo界面で自然形成するMoSe₂二次元物質の配向制御を試みた。層状成長したMoSe₂の場合、光電変換効率の損失が少なく、Cu(In,Ga)Se₂セルを剥離できることが明らかとなった。
- 剥離後の素子の裏面側透明電極としてITOを用いた半透明Cu(In,Ga)Se₂セルを作製した結果、9.1%の光電変換効率を示した。

【今後の課題と展望】

- 半透明Cu(In,Ga)Se₂光アノードを用いた水素発生デバイスの試作およびエネルギー変換効率の検証。

【成果発表論文】

- 西村 昇人, 峯元高志, 応用物理 91(1) 27-31, 2022年1月
- [招待講演] T. Nishimura, 242nd Electrochemical Society (ECS) Meeting, 2022年10月
- [招待講演] T. Nishimura et al., The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE 2021) 2021年6月
- T. Nishimura et al., The 28th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays-TFT Technologies and FPD Materials- (AM-FPD'21) 2021年6月

[受賞] T. Nishimura, AM-FPD '21 Best Paper Award 2021年6月

謝辞 本研究に多大なご支援を賜りましたことを感謝いたします。

燃料電池触媒の寿命評価法の確立と高耐久化への応用

東京工業大学 物質理工学院 大井 梢

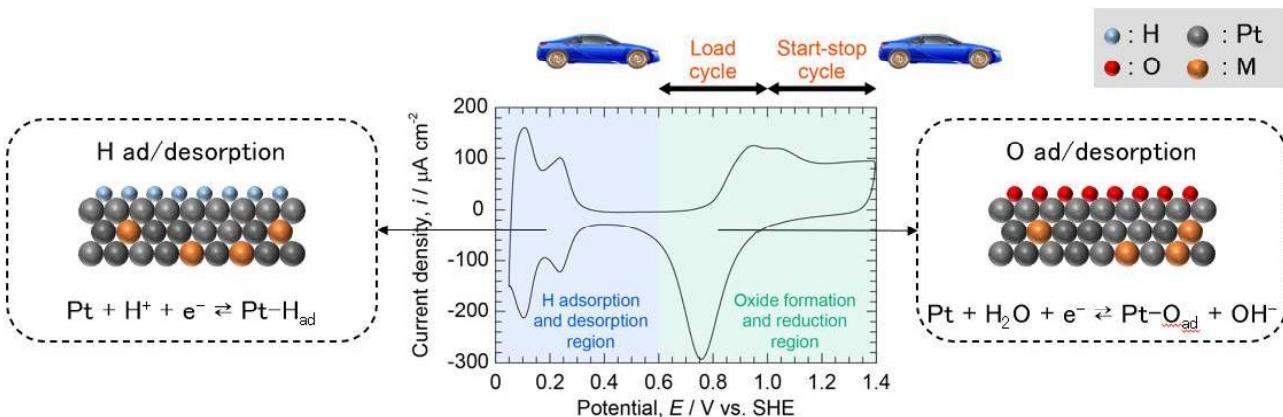
結果概要

現在、カーボンニュートラルに向けてCO₂排出量の削減が求められている。そこで、固体高分子形燃料電池(PEFC)が注目されており、その高耐久化が必須の開発課題である。また、正極触媒として使用される白金(Pt)価格の高騰を受け、近年ではPEFC普及に向けて、安価な元素(M)を添加したPt-M合金触媒の開発が急務とされている。Pt-M合金触媒の耐久性を予想するためには、その溶解量を定量評価することが必要である。しかし、Pt-M合金触媒からのPtやMの溶解量は極めて少なく、それらの僅かな溶解量を定量検出可能な測定手法の確立が求められている。

そこで我々は、微少溶解量を高感度にオンライン分析可能とするために、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)に着目した。ICP-MSは、高感度かつ低バックグラウンドでの測定が可能なため、parts per trillion(ppt)レベルの極微少溶解量を検出できると試算した。pptレベルでの溶解検出技術が実現すれば、Pt-M合金触媒の耐久性評価もさることながら、溶解機構の解明に基づく高耐久性合金触媒の開発にも資することが期待される。本研究では、有限要素法を用いた流体力学計算と試験セルを用いた実際の測定に基づき、試験セル内で溶解したイオンのICP-MSまでの排出速度を定量評価した。セル構造や測定系の最適化を実施することで、検出の遅れ時間及び分布を改善による時間応答性の向上を達成することで、より精確な溶解量の経時変化測定を実現できる測定系の構築に成功した。

研究目的・背景

課題: 燃料電池作動環境(Load cycle, Start-stop cycle)におけるPt-M合金触媒の溶解劣化

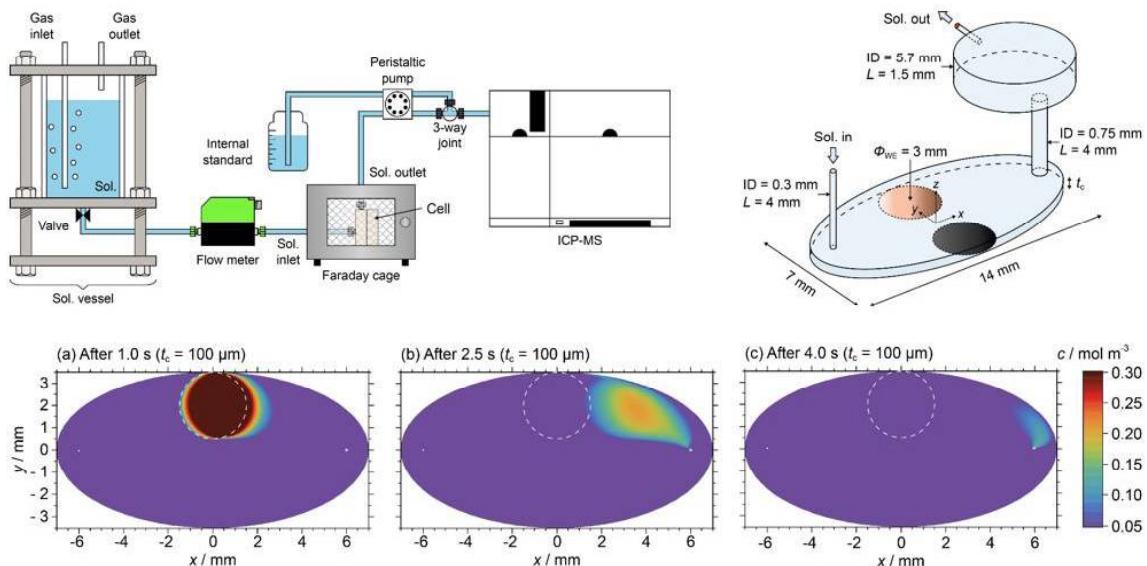


Pt-M合金触媒の溶解検出方法($\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2e^-$, $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + ne^-$)

- ①重量減少量測定(重量ではPtとMの溶解を区別不能)
- ②電流測定(電流ではPtとMの溶解を区別不能)
- ③イオン濃度測定(ICP-MSでPtとMの溶解を区別可能)
 - 微小なPtやMの溶解を検出し触媒の寿命予測と高耐久を有する触媒設計指針の提案

研究内容と成果

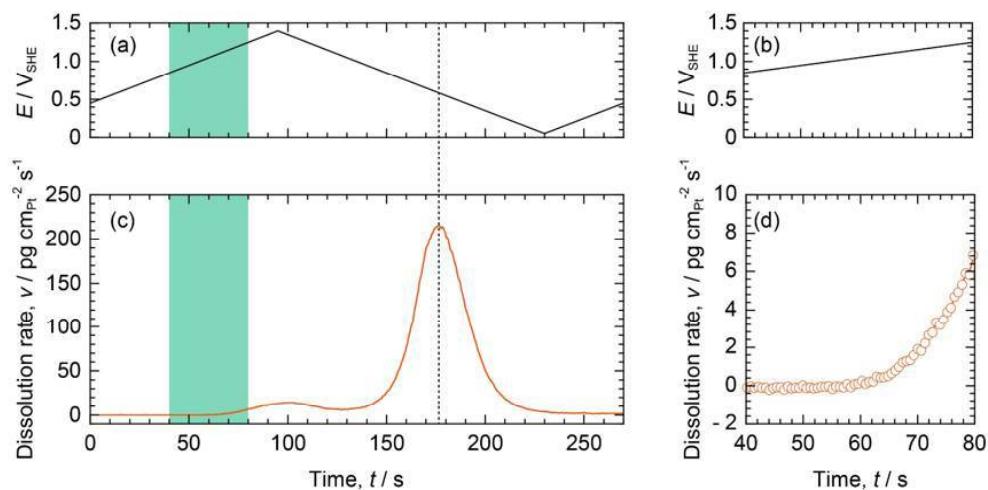
セルとICP-MSを直接接続し溶解した金属イオンをオンライン検出可能なシステムの構築



- ・セル内で溶解したイオンのICP-MSまでの排出速度をシミュレーションで定量評価
- ・測定系やセル構造の最適化を実施し安定な測定が可能となった

研究内容と成果

燃料電池作動環境におけるPure Pt触媒からのPt溶解をオンライン検出に成功



今後の課題・この研究の成果の応用展開

- ・検出の遅れ時間及び分布を改善による時間応答性の向上
- ・本測定系をPt-M合金触媒に適用し耐久性を評価
- ・Pt-M合金触媒の溶解機構解明に基づく高耐久性合金触媒の設計指針提案

プラズマ科学と電気化学の融合によるダイヤモンドライクカーボンの精密制御成膜

有明工業高等専門学校 鷹林 将

結果概要

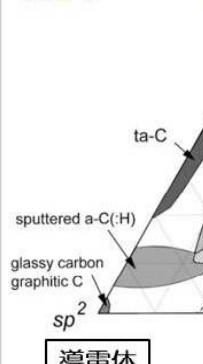
助成者(鷹林)のグループは、ダイヤモンドライクカーボン(Diamond-like Carbon, DLC)という炭素材料の新規合成法として光電子制御プラズマCVD (PA-PECVD)法を開発し、各用途に適したtailor-madeのDLC合成法を目指してきた。今回の助成を通じて、PA-PECVD の新たな可能性について検討することができた。一般に高周波電力を用いて発生される放電プラズマは本質的に、放電電圧と電流密度とを独立して制御することができず、結果としてその気相化学反応を均一に行うことは困難である。物理化学的観点からすると、電圧は示強変数の一つで熱力学指数であり、化学反応の種類を「選択」するパラメータである。電流は示量変数一つで速度論的指数であり、選択された化学反応の「速度」を示すパラメータである。電流—電圧曲線は、得たい物質の相図を示しているとも言える。

今回、PA-PECVDの特長である放電電圧と電流密度を厳密に制御できるという特長から、プラズマ気相化学反応と電気化学反応の融合を念頭に、DLCならびにグラフェンの厳密制御に成功した。電気化学と放電プラズマは、共に電気エネルギーを用いた物質合成と制御という共通の目的を持ちながら、主に気相化学反応を対象とするプラズマと、液相ないし固液界面反応を対象とする電気化学との間には大きな隔たりがあることが疑問であり、統一し解決すべき課題であると助成者は長く認識していた。今回の知見を通じて助成者は、両者の架け橋となり、新たな物理化学反応系の構築と炭素材料科学の道筋を切り拓いていく。



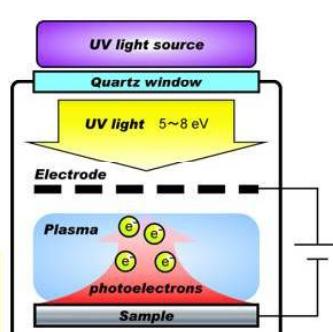
ダイヤモンドライクカーボン(DLC)と光電子制御プラズマCVD

有明高専
エネルギーコース
鷹林 将

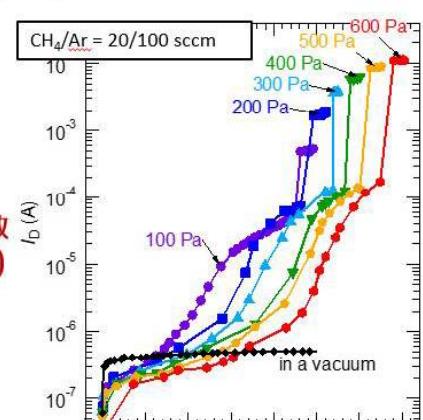


ダイヤモンドライクカーボン(DLC) → 電気電子特性を自在にチューニング可能

S. Aisenberg and R. Chabot, J. Appl. Phys. **42**, 2953 (1971).
W. Jacob and W. Möller, Appl. Phys. Lett. **63**, 1771 (1993).
J. Robertson, Mater. Sci. Eng., R **37**, 129 (2002).



電流:
示量変数
(速度論)



電圧: 示強変数 (熱力学)

光電子制御プラズマCVD (PA-PECVD)

基板からの光電子放出によるDCプラズマ制御

- ・(いつ?) 多量の放出光電子で安定放電ができる。
- ・(どこで?) プラズマ領域を光照射領域に限定できる。

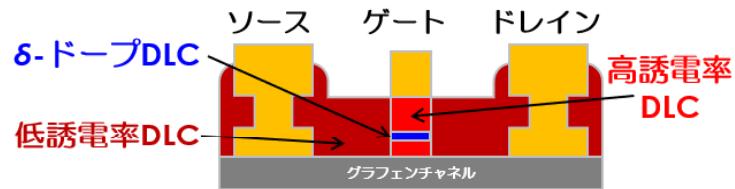
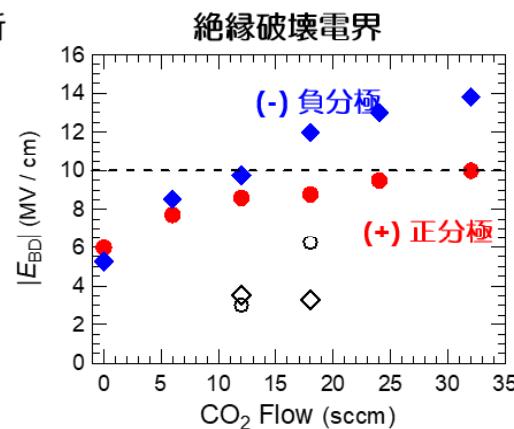
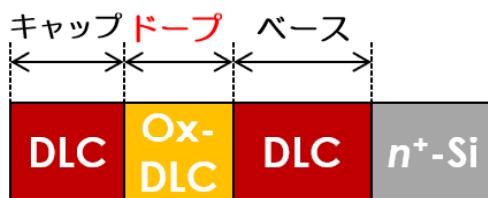
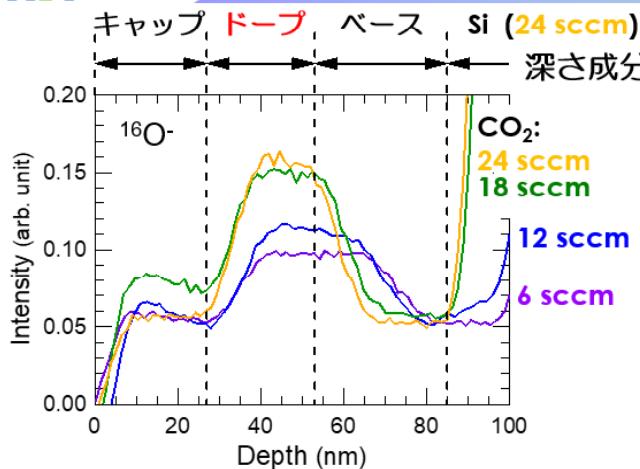
光電子制御プラズマは、電圧(示強変数、熱力学)と電流(示量変数、速度論)を分離できる。

→ プラズマ化学と電気化学の融合

有明高専
エネルギーコース
鷹林 将



DLCへのナノ制御ドーピング



光電子制御プラズマを用いると、nmレベルの膜制御が可能。

→ 炭素系電子デバイスへの期待(ゲート絶縁膜などへ)

03/04

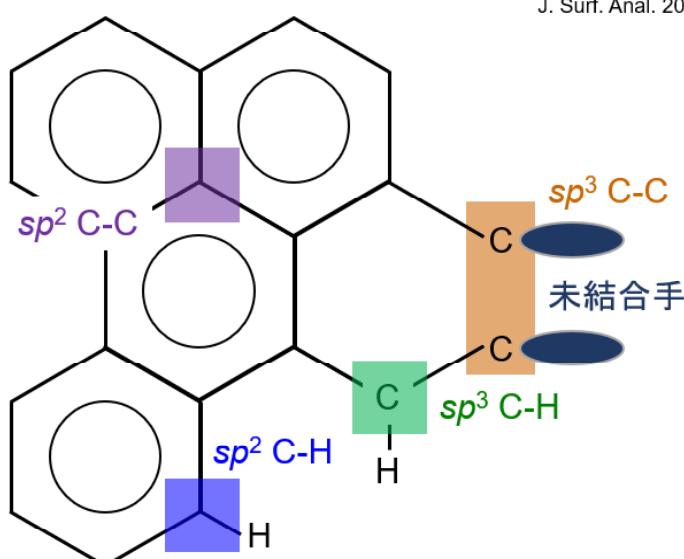
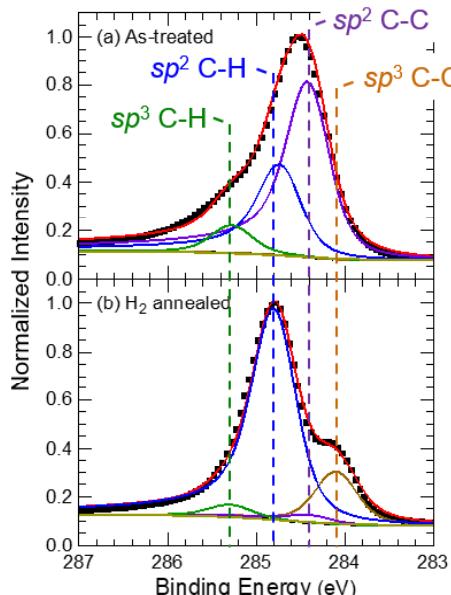
有明高専
エネルギーコース
鷹林 将



光電子制御プラズマによるグラフェンの改質

C 1s光電子スペクトル @ SPring-8

S. Takabayashi, T. Takahagi,
J. Surf. Anal. 20, 25–54 (2013).



グラフェンの化学構造変化を特定・制御し、新規物性の開拓に繋げられる。

→ 炭素系電子・物理デバイスへの期待(チャネル材料などへ)

04/04

分子選択性の捕捉・濃縮・脱離機構を備えた堅牢な分子センサデバイスの開発

東京大学 長島 一樹

結果概要

本研究では、金属酸化物ナノワイヤ表面において、有機分子が介在した環境中で金属酸化物ナノ表面形成を行うことにより分子形状を「記憶」した表面を創製し、“分子官能基・分子形状を識別する堅牢なナノ表面”を実現すると共に、分子識別機能と分子センシング機能が並列融合した集積化センサデバイスを構築した。本研究課題では、下記の2項目について取り組んだ。

1) 分子形状・官能基を「記憶」した堅牢な分子識別ナノ表面の創製

独自手法により空間選択形成した単結晶金属酸化物ナノワイヤを用いて生体呼気モデル分子群を標的とする分子形状記憶界面形成と形成メカニズムの探索を行った結果、材料自己組織化・分子鋳型除去を異なる温度領域で独立して制御可能であり、これを精密に制御することで分子認識能が劇的に向上することを見出すと共に、分子形状記憶界面形成の設計指針を構築した。加えて、この界面が耐熱堅牢性($ca.500^{\circ}\text{C}$)を有することも示された。

2) 分子識別機能と分子センシング機能が融合したセンサデバイスの創製

堅牢な分子認識ナノ界面を有するナノワイヤを分子センサと回路基盤上でマイクロヒーターと共に集積化し、分子識別機能・分子センシング機能が融合したセンサデバイスを構築した。本デバイスにより、同種官能基分子で構成される混合分子群から標的分子の電流識別が可能であることを見出し、提案するデバイスの原理実証に成功した。

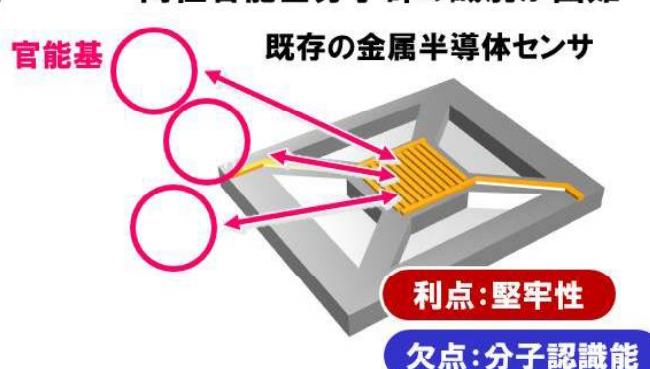
【研究背景】

分子認識センサによる化学情報の収集・活用



【技術課題】

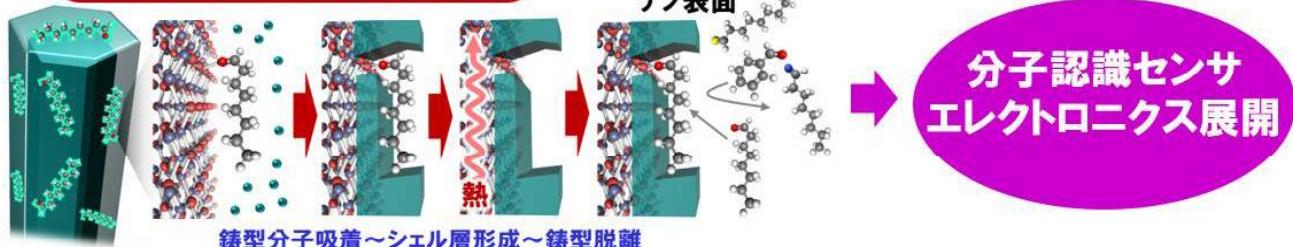
同種官能基分子群の識別が困難



【研究目的】 分子形状記憶界面を利用した堅牢な分子認識センサの創製

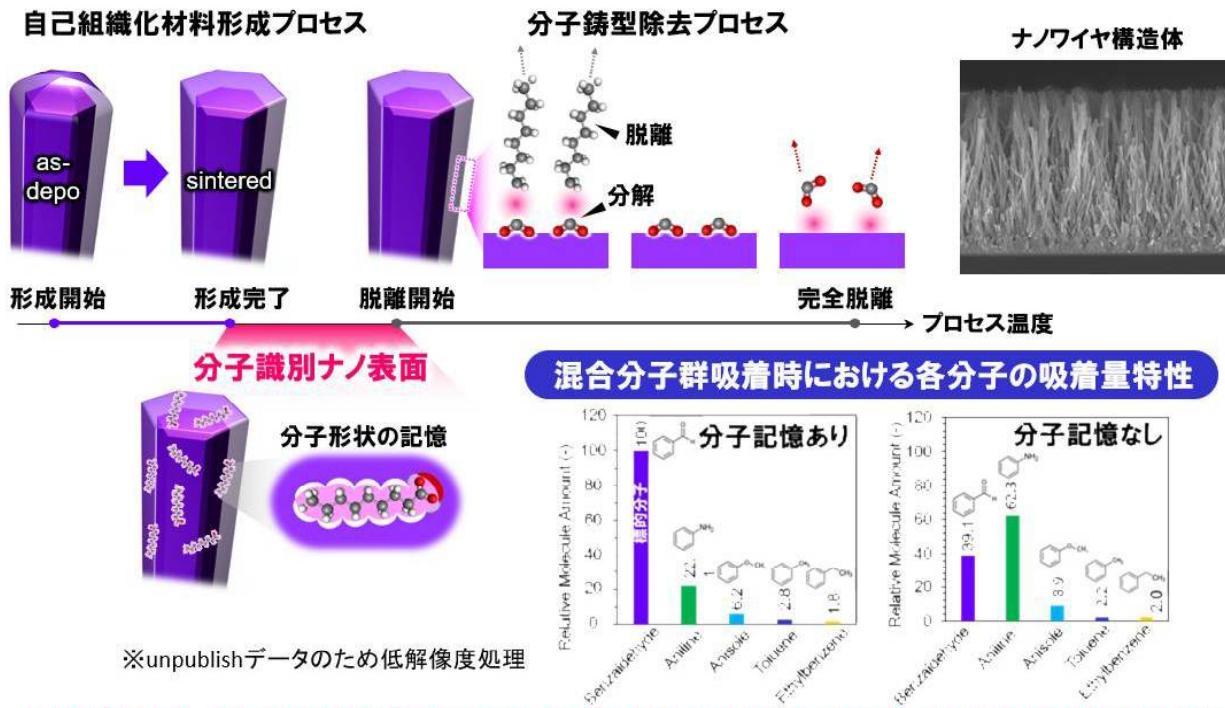
堅牢性・分子認識能を材料界面

分子形状を“記憶”した ナノ表面



【研究結果】

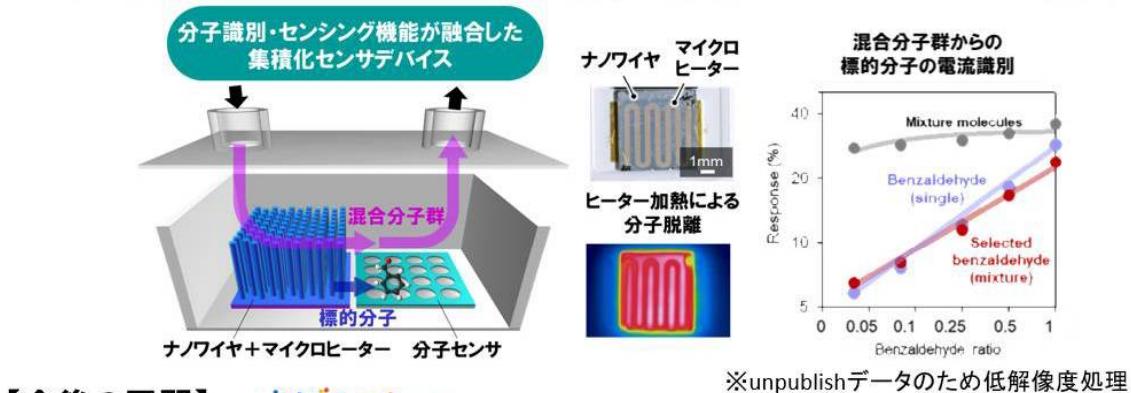
1. 分子形状・官能基を「記憶」した堅牢な分子識別ナノ表面の創製



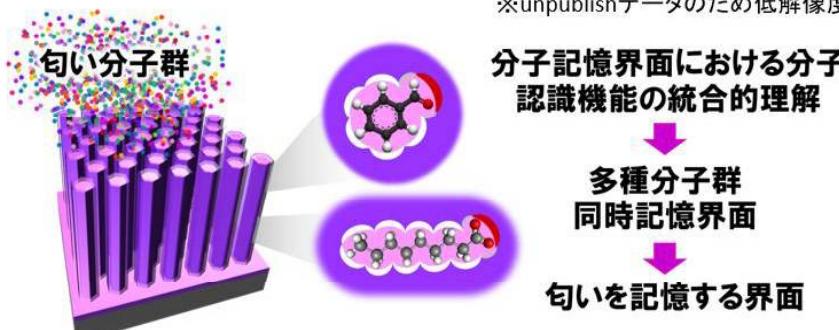
材料形成・分子鑄型除去の独立制御に立脚した界面設計指針を構築

【研究結果の続き】

2. 分子識別機能と分子センシング機能が融合したセンサデバイスの創製



【今後の展開】



プラセオジウム系コバルト酸化物における磁気超流動性の検証

電気通信大学 基盤理工学専攻 池田暁彦

結果概要

プラセオジウム系コバルト酸化物では基底状態で磁気超流動が発現していると提案されている。磁気超流動はスピンによる情報の無散逸な輸送に利用でき、スピンを有する励起子の超流動自体の学理的な興味も深いために今回研究対象としている。これまで相転移の詳細が調べられたが磁気超流動について不明な点が多くあった。本研究では強磁場を利用して磁気超流動を壊し、その際の格子変形から、磁気超流動に対する知見を得ることを目的とした。

申請者は近年、X線自由電子レーザーをもちいて超強磁場におけるミクロな格子変形を観測する技術を開発した。今回は後者の手法を用いて超強磁場における格子変形を観測した。今回の実験により世界で初めて液体窒素温度の低温かつ、65テスラの強磁場中でX線回折実験を行うことに成功した。

この実験結果を元にして、現在、プラセオジウムコバルト酸化物に対する磁場効果のミクロな解明を急いでいる。

・研究目的・背景

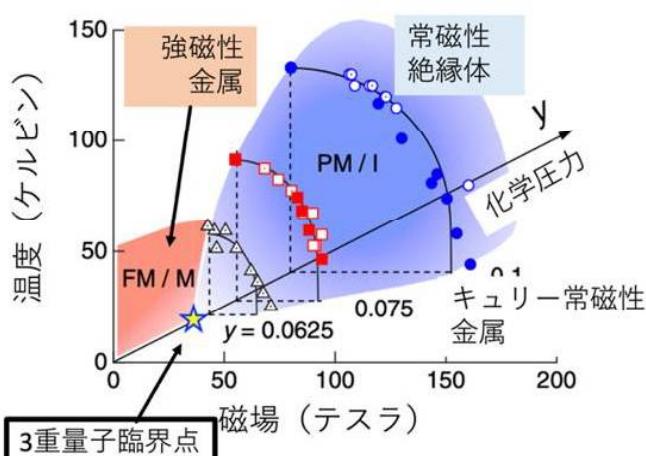


図1 磁化測定で調べたPr系Co酸化物の相図

A. Ikeda et al., Phys. Rev. B 94, 115129 (2016).

超伝導をはじめとした固体中の巨視的量子状態は、基礎的な観点のみならず、産業応用の可能性からも精力的に研究されている。遷移金属酸化物では高温超伝導、マルチフェロイクス、量子スピン系などの多彩な物性が発現する。これは電荷・スピン・軌道などの電子の自由度が絡み合う、多自由度の多体系であることに本質がある。中でもコバルト酸化物は、スピン状態自由度を持ち、スピンクロスオーバーをしめす点がユニークである。スピン状態自由度を中心とした相転移には、低スピン状態と高スピン状態が空間秩序するスピン状態秩序に加えて、近年になり、低スピン状態と高スピン状態が量子力学的に重ね合わせられた、磁気励起子の超流動状態が理論的に予測された。この超流動状態では、磁気モーメント（高スピン状態）が無散逸に輸送できる魅力的な機能性を持つ。

・研究内容と結果

しかし、これまでの磁化率の測定例では、高スピン状態の密度の情報が無いために、熱力学的な検証ができずにいた。また、プラセオジウム系コバルト酸化物において申請者らが磁場中磁化測定により構築した相図をみると[図1を参照]、三重量子臨界点に対応する点の存在が予想されている。臨界点付近では量子ゆらぎによる超伝導など機能性が創発する可能性が高いが、このパラメータ付近での研究例は従来無かった

本研究では強磁場による磁気超流動相の崩壊をおこし、その際に起る格子変形を元に磁気の超流動に対する知見を得ることを目的として研究を行った。手法としては申請者の開発したポータブル77テスラ発生装置PINK-01とX線自由電子レーザーを利用して、強磁場X線回折を行った。



・この研究の結果と今後の課題

実験では77テスラのパルス磁場をプラセオジウム系コバルト酸化物に印加した。この際のX線回折ピーク形状をゼロ磁場状態と比較すると、大きく異なっていることがわかった。これは磁場誘起相転移を格子変形から捉えることに成功したことを示している。77テスラかつ液体窒素温度という低温環境でX線回折実験に成功したのは初めての例である。

現在、ピーク指数から、格子変形の様子を考察しており、講師対称性の変化から磁気超流動相に対する知見が得られると期待している。

