

6-6 物質分子科学研究領域

電子構造研究部門

横山 利彦 (教授) (2002年1月1日着任)

小坂谷 貴典 (助教)

山本 航平 (助教)

倉橋 直也 (特任助教 (分子科学研究所特別研究員))

BUTTIENS, Thomas (インターンシップ)

小林 明斗 (特別共同利用研究員)

石川 あずさ (事務支援員)

栗田 佳子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：表面磁性, X線分光学

A-2) 研究課題：

- a) 雰囲気制御型硬X線光電子分光法の開発と不均一触媒その場観察への応用
- b) X線磁気円二色性などを用いた磁性薄膜の磁気構造解析
- c) X線吸収分光を用いた機能合金の局所構造と熱的性質

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) SPring-8 BL36XU で我々が開発した雰囲気制御型硬X線光電子分光装置により不均一触媒の反応進行中のオペランド観測を行っている。本設備は NEDO 燃料電池プロジェクトにより導入され、固体高分子形燃料電池 (PEFC) 電極触媒の *in situ* 測定を行っていたが、NEDO 終了後は、より一般的な不均一触媒等について対象を拡げて研究を遂行しているものである。
- b) 分子研シンクロトン放射光施設 UVSOR-III BL4B を用いた高磁場極低温X線磁気円二色性法 (XMCD) を共同利用公開し、様々な磁性薄膜の磁気特性検討について国内外との共同研究を広く実施している。また、磁性薄膜の原子層毎の磁性を解析するべく軟X線反射率測定技術開発を行っているところである。
- c) X線吸収分光を用いて、強磁性などの機能を発現する合金の局所構造と熱的性質を理論計算を含めて検討している。

B-1) 学術論文

T. YOKOYAMA, "Metallic Bonds and Thermal Vibration in Brass," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 3413–3419 (2023). DOI: 10.1039/D2CP05035H

K. KAWAGUCHI, T. MIYAMACHI, T. GOZLINSKI, T. IIMORI, Y. TAKAHASHI, T. HATTORI, K. YAMAMOTO, T. KOITAYA, H. IWAYAMA, O. ISHIYAMA, E. NAKAMURA, M. KOTSUGI, W. WULFHEKEL, T. YOKOYAMA and F. KOMORI, "Layer-Resolved Magnetic Moments in N-Surfactant Assisted FeNi Ordered Alloy Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.* **61(SL)**, SL1001 (2022). DOI: 10.35848/1347-4065/ac66c1

Y. YAMADA, K. MORITA, T. SUGIURA, Y. TOYODA, N. MIHARA, M. NAGASAKA, H. TAKAYA, K. TANAKA, T. KOITAYA, N. NAKATANI, H. ARIGA-MIWA, S. TAKAKUSAGI, Y. HITOMI, T. KUDO, Y. TSUJI, K. YOSHIZAWA and K. TANAKA, “Stacking of a Cofacially Stacked Iron Phthalocyanine Dimer on Graphite Achieved High Catalytic CH₄ Oxidation Activity Comparable to That of pMMO,” *JACS Au* **3**, 823–833 (2023). DOI: 10.1021/jacsau.2c00618

K. YAMAMOTO, T. TSUYAMA, S. ITO, K. TAKUBO, I. MATSUDA, N. PONTIUS, C. SCHÜSSLER-LANGEHEINE, M. MINOHARA, H. KUMIGASHIRA, Y. YAMASAKI, H. NAKAO, Y. MURAKAMI, T. KATASE, T. KAMIYA and H. WADATI, “Photoinduced Transient States of Antiferromagnetic Orderings in La_{1/3}Sr_{2/3}FeO₃ and SrFeO_{3-δ} Thin Films Observed through Time-Resolved Resonant Soft X-Ray Scattering,” *New J. Phys.* **24(4)**, 043012 (2022). DOI: 10.1088/1367-2630/ac5f31

Y. ZHANG, T. KATAYAMA, A. CHIKAMATSU, C. SCHÜSSLER-LANGEHEINE, N. PONTIUS, Y. HIRATA, K. TAKUBO, K. YAMAGAMI, K. IKEDA, K. YAMAMOTO, T. HASEGAWA and H. WADATI, “Photo-Induced Antiferromagnetic-Ferromagnetic and Spin-State Transition in a Double-Perovskite Cobalt Oxide Thin Film,” *Commun. Phys.* **5(1)**, 50 (2022). DOI: 10.1038/s42005-022-00823-4

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. T. FUJII, N. SAKAGUCHI, K. ONA, F. URAGUCHI, Y. HAYANO and T. YOKOYAMA, “Low Thermal Expansion at Cryogenic Temperature in Fe_{39-x}Co_{49+x}Cr₁₀Ni₂ Alloy Used for Astronomical Telescopes,” *Proc. SPIE, Advances in Optical and Mechanical Technologies for Telescopes and Instrumentation V*, 1218806 (2022). DOI: 10.1117/12.2626196

B-3) 総説、著書

高木康多, 横山利彦, 「大気圧硬X線光電子分光による燃料電池電極の触媒反応分析」, *放射光*, **35(3)**, 191–199 (2022).
S. YAMAMOTO, Y. TAKAGI, T. KOITAYA, R. TOYOSHIMA, M. HORIO, I. MATSUDA, H. KONDOH, T. YOKOYAMA and J. YOSHINOBU, “Materials Science Research by Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy Systems at Synchrotron Radiation Facilities in Japan: Applications in Energy, Catalysis, and Sensors,” *Synchrotron Radiat. News* **35(3)**, 19–25 (2022). DOI: 10.1080/08940886.2022.2082168

B-4) 招待講演

横山利彦, 「燃料電池のその場X線光電子分光と次世代放射光への期待」, 触媒学会次世代放射光WG 公開シンポジウム, 仙台, 2022年6月.

横山利彦, 「雰囲気制御硬X線光電子分光と燃料電池・触媒反応その場観察への応用」, 2022年度立命館大学SRセンター研究成果報告会, 草津, 2022年9月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本放射光学会会長 (2021.10–2023.9).

日本放射光学会評議員 (2020–2022).

触媒学会次世代放射光ワーキンググループ委員 (2021–2022). (小坂谷貴典)

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

広島大学 放射光科学研究センター協議会委員 (2020-).

北海道大学触媒研究所 触媒科学計測共同研究拠点運営委員会委員 (2022-2023).

その他

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ「マテリアルの高度循環のための技術 スポーク機関」業務主任者 (2021-2031).

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ「運営機構横断領域(物質・材料合成)」業務主任者 (2022-2031).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「液体を反応場とした動的オペランド硬X線光電子分光システムの開発」(代表: 横山利彦), 小坂谷貴典(研究分担者), 山本航平(研究分担者) (2021年度-2023年度).

科研費基盤研究(C), 「オペランド分光測定による二酸化炭素の電気化学還元反応機構の解明」, 小坂谷貴典 (2022年度-2024年度).

科研費若手研究, 「共鳴X線磁気反射率測定による磁性体多層膜の内部構造の解明」, 山本航平 (2021年度-2023年度).

C) 研究活動の課題と展望

2002年1月着任以降, 磁性薄膜の表面分子科学的制御と新しい磁気光学分光法の開発を主テーマとして, 高磁場極低温X線磁気円二色性(UVSOR)や紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の発明, 広域X線吸収微細構造(EXAFS)法と経路積分法によるインバー等磁性合金の熱膨張などで成果を上げてきた。2011年度から, SPring-8の超高輝度硬X線を利用した燃料電池のin situ 雰囲気制御型硬X線光電子分光の開発を行い, 2017年度には完全大気圧での光電子分光観測に世界で初めて成功した。光電子分光は, 燃料電池中の各構成成分の電位を電極なしに観測可能な有効手法であることを示し, 今後もこれを中心課題に据えた研究を推進する。さらに, 2013年度からは放射光やX線自由電子レーザーを用いた(超)高速時間分解X線吸収法の開発的研究を行ってきた。2022年度は, SPring-8を用いた雰囲気制御光電子分光等を用いた表面化学反応研究, UVSORを利用した共鳴X線磁気散乱による磁性薄膜解析, KEK-PFを用いた合金のEXAFS局所構造解析等を行った。本年度は2022年8月に小坂谷助教が転出, 2023年4月に山本助教が転出(予定), 2022年12月に倉橋特任助教が着任, もう1名の特任助教を公募中であり, 人の移動が激しかった。退職まで3年であるが, 非弾性共鳴X線散乱等を視野に入れた新たな展開を検討中である。

杉本 敏 樹 (准教授) (2018年5月1日着任)

櫻井 敦教 (助教)
斎藤 晃 (特任研究員)
市井 智章 (特任研究員)
高橋 翔太 (特任研究員)
鶴岡 和幸 (特任専門員)
佐藤 宏祐 (大学院生)
林 仲秋 (大学院生)
野口 直樹 (大学院生)
望月 達人 (大学院生)
金 成翔 (大学院生)
吉澤 龍 (大学院生)
志村 真希 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学，分光学，機能物性化学，表面界面科学

A-2) 研究課題：

- a) メタン活性化光触媒反応系における新奇な水・金属助触媒効果の発見
- b) 高感度ラマン分光計測法の開発と電子非共鳴・表面プラズモン共鳴から脱却した表面分子吸着系の汎用的ラマン観測の実現
- c) 高次非線形分光法の開発と埋没界面フォノン・分子観測への応用
- d) 二次非線形極微分光法の開発と金属ナノギャップにおける局所・非局所非線形光学応答現象の発見

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 天然ガス中に豊富に含まれる資源であるメタンを光により活性化させ、化学的により付加価値が高い分子に変換させる光触媒技術は持続可能な社会の実現に向けて重要な化学技術である。我々は、水蒸気圧力を制御して水分子の吸着量を第一層吸着から多層吸着（10層程度）まで系統的に変化させながら光触媒によるメタン転換反応を調べたところ、水分子吸着層の厚さが二分子層程度の時にメタンの非酸化カップリング ($2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$) によるエタン生成効率が顕著に増大することを見出した。このメタンカップリングの反応式には水分子が露わには関与しないため、この現象の分子起源を探るべく、水分子同位体 (D_2O) を用いたメタン転換光触媒過程のオペランド赤外分光測定を行った。その結果、吸着水分子は光触媒反応中に水酸基ラジカルとなり、それがメタンから水素をバリアレスに引き抜きメチルラジカルを効率的に生成させ ($\text{CH}_4 + \text{OD} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HDO}$)、そのメチルラジカル同士のカップリングによりエタン生成反応が誘起されている ($2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$) 事を突き止めた [Sato *et al.*, *Communications Chemistry* **6**, 8 (2023)]。また、我々は、Pt や Pd などの種々の金属助触媒を用いてメタン活性化光触媒反応を系統的調べ、更に表面反応場のオペランド赤外分光計測を行うことにより、担持する金属種に依存してメタンと水の混合系における完全酸化種・部分酸化種の生成（反応選択性）が大きく変調され、さらに金属助触媒が正孔を補足し酸化されることを明らかにした。一般に、光触媒分野において金属助触媒は光誘起電子を補足し還元反応を促進することが想定されている。したがって、我々は、還元反応場としての従来の定説を超えて金属助触媒が酸化反応場としても機能していることを世界初で見出した [Sato *et al.*, 論文投稿中]。

- b) 二つの光の差周波の喰りによって分子振動を共鳴励起（強制振動）させる非線形ラマン分光法に着目し、MHz 高繰り返しフェムト秒レーザーをベースとして時間的に非対称なパルス波形の成形とパルス遅延の精密制御を導入することで、電子共鳴あるいはプラズモン共鳴を用いて信号増大させることができない表面吸着分子系についても汎用的かつ高感度にラマン活性モードの観測を可能とする新しい界面非線形分子分光法を開発した。この新規方法論により、三次非線形ラマン分光法を表面界面系に適用する際に問題となるバルク由来の非共鳴バックグラウンド信号を4桁以上低減させることが可能となった。これにより、我々は代表的な金属・絶縁体の表面分子系として Pt(111)・Au(111)・SiO₂(0001) 基板表面に吸着した水分子の超薄膜やサブナノメートル薄さの自己組織化単分子膜の計測に成功した [論文2 報準備・投稿中, Haruyama *et al.*, *Vac. Surf. Sci.* **65**, 355 (2022)]。とりわけ、水分子超薄膜系においては、協同的な水素結合揺らぎに起因するラマン活性モードの観測・解析から 100 K ~ 150 K の温度領域においてアモルファスの水素結合ネットワークが結晶化する挙動を捉えることに成功し、自己組織化単分子膜においても集合構造の違いに起因した低振動数・高振動数ラマン活性モードを捉えることに成功した [Ichii *et al.*, 論文投稿中]。
- c) 和周波発生振動分光法に代表される二次非線形分光法は空間反転対称性が破れたドメインに選択的な計測手法であり、表面界面観測に広く用いられている。しかし、振動励起に赤外光を用いるため、赤外光が透過しない“物質に埋没した界面”の観測には適用できない。これを克服するため、物質中を透過する二つの光の差周波の喰りで分子振動を共鳴励起（強制振動）させ、それを第二高調波でコヒーレントにアップコンバージョンさせる四次非線形光学過程に基づく振動分光法を展開し始めている。特に、この手法を用いて、空間反転対称性が無い水晶 (SiO₂) 薄膜の観測に透過配置と反射配置でそれぞれ成功し、その強度比から、その信号光が二次と三次のカスケード過程に由来するものではなく、四次非線形光学過程に由来するものであることの確証を得た。また、バルク水晶に埋没した界面振動モードの観測に成功した [Yoshizawa *et al.*, 論文準備中]。
- d) 走査トンネル顕微鏡と和周波発生振動分光法を組み合わせ、水分子吸着系の水素結合ネットワークにおいて機能発現のカギを握る重要な構造情報である“水分子の配向 (水素の H-up・H-down 配置)”を高い空間分解能で観測する二次非線形極微分光法 (探針増強和周波発生振動分光法) の開発に世界に先駆けて取り組んでいる。その要素技術として、①先端形状を制御したプラズモニック Au ナノ探針の作成 [Mochizuki *et al.*, 論文準備中], 及び②光の回折限界以下のナノ探針先端領域からの STM 発光及び探針増強ラマン信号の検知, に成功してきた。現在、我々は数 10MHz オーダーの高繰り返しレーザー光源を用いた赤外波長可変 OPO システムとの融合を経て、可視域から中赤外領域にわたる幅広い波長領域において Au ナノ探針 - Au(111) 基板間のナノギャップにおける二次非線形光学応答の計測に成功するに至った。その結果、プラズモン共鳴に有利な可視域よりもむしろ赤外領域の光入射においてナノギャップから強く第二高調波が発生するという特異な近接場非線形光学応答を見出した [Takahashi, Sakurai *et al.*, 論文準備中]。この特異な近接場非線形光学応答を把握し制御・高度利活用することにより、現在、ナノギャップに配置した種々のモデル分子の近接場和周波発生 (振動共鳴) 信号の検出にも成功し始めている [Sakurai *et al.*, 論文準備中]。

B-1) 学術論文

H. SATO, A. ISHIKAWA, H. SAITO, T. HIGASHI, K. TAKEYASU and T. SUGIMOTO, “Critical Impacts of Interfacial Water on C-H Activation in Photocatalytic Methane Conversion,” *Commun. Chem.* **6(1)**, 8 (2023). DOI: 10.1038/s42004-022-00803-3

J. HARUYAMA, T. SUGIMOTO and O. SUGINO, “First-Principles Study for the Structures of Pt(111)/H₂O Adsorption Layer,” *Vac. Surf. Sci.* **65(8)**, 355–360 (2022). DOI: 10.1380/vss.65.355 (in Japanese)

B-3) 総説, 著書

M. YAMAUCHI, H. SAITO, T. SUGIMOTO, S. MORI and S. SAITO, “Sustainable Organic Synthesis Promoted on Titanium Dioxide Using Coordinated Water and Renewable Energies/Resources,” *Coord. Chem. Rev.* **472**, 214773 (2022). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214773

B-4) 招待講演

杉本敏樹, 「実触媒科学と表面科学を融合させるオペランド分光研究の挑戦」, 触媒学会若手会「第33回フレッシュマンゼミナール」, オンライン開催, 2022年5月.

杉本敏樹, 「和周波発生振動分光法で拓く物質表面界面における水分子の特異構造・機能物性化学」, 三井化学分析センター技術交流会, 千葉, 袖ヶ浦, 2022年11月.

杉本敏樹, 「固体表面水分子凝集系の構造物性に迫る非線形振動分光」, 量子科学技術研究開発機構セミナー, 奈良, 2023年2月.

T. SUGIMOTO, “Elucidation of H-up/H-down Orientation of Water Molecules in Interfacial Hydrogen-Bond Network: Non-Linear Molecular Spectroscopy of Water Adsorbed on Metal Surfaces,” 18th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2022), Online, June 2022.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本表面真空学会若手部会幹事 (2018–).

分子科学会運営委員 (2020–).

学会の組織委員等

8th Asian Spectroscopy Conference (ASC2021), Organizing committee (2019–2024).

International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces 2023, Conference vice Chair (2019–2024).

表面界面スペクトロスコープ 2022研究会主催 (2022).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省学術調査官 (2021–2023).

JST 研究開発戦略センター (CRDS) 材料科学分野俯瞰ワークショップグループリーダー (2023).

その他

分子科学若手の会夏の学校分子科学研究所対応者 (2018–).

B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所, 客員研究員, 2021年4月–2024年3月.

B-9) 学位授与

佐藤宏祐, 「オペランド分光計測に基づく光触媒メタン転換反応の微視的メカニズム解明」, 2023年3月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究(萌芽),「高感度非線形ラマン分光法による物理吸着水素分子の極低温量子ダイナミクスの直接観察」,杉本敏樹(2021年度-2022年度).

科研費基盤研究(A),「新原理高次非線形分光法で拓く未踏の電気化学固液ナノ界面水研究」,杉本敏樹(2022年度-2024年度).

科学技術振興機構さきがけ研究,「原子スケール極微和周波分光法の開発と界面水分子の局所配向イメージングへの応用展開」,杉本敏樹(2019年度-2022年度).

科学技術振興機構CREST研究(受託研究),「in-situ 高次非線形分光によるアップサイクリング反応場観測」(代表:斎藤 進),杉本敏樹(共同研究者)(2022年度-2027年度).

早稲田大学環境省委託事業「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」(受託研究),「革新的多元素ナノ合金触媒・反応場活用による省エネ地域資源循環を実現する技術開発(非在来型触媒反応による次世代プロセス開発と学理構築)」(代表:関根 泰),杉本敏樹(共同実施者)(2022年度-2029年度).

C) 研究活動の課題と展望

表面界面系の分子計測法の限界突破を目指し、従来の手法では困難であった「①プラズモン共鳴・電子共鳴が利用できない表面界面少数分子系に対しても汎用的に振動分光計測を可能とする新しい非線形分光計測法の開発」、並びに「②光の回折限界以下のナノスケールで表面界面分子系の観測を可能とする新たな極微非線形分光法の開発」に従事してきた。また、こうした地道かつ先進的な手法開発・挑戦と同時平行的に、「③光触媒微粒子をはじめとする複雑な実材料系の表面界面分子科学現象の開拓」にも取り組んできた。2018年5月に当研究室が発足してからの4年間において、これら3つの基軸で挑戦してきた分野先導的な試みは芽を出し大きく開花しつつあり、現在、それぞれにおいて相当規模の競争的資金の獲得と共に共同研究もすすんできている。

今後は、これまで独立に挑戦してきたこれら3つの取り組みをさらに高度に融合させていくことにも注力し、従来の実験手法で開拓・解明が困難であった未踏の表面界面系領域や実材料系・複雑系界面の分子科学を力強く開拓する。また、それと同時並行的に、このような先端的な計測研究を産学官緊密連携の下で大きく発展・応用させることにより、『表面界面エンジニアリング』・『界面分子戦略』に基づく革新的な材料創製・新技術創出に向けた大きな原動力・研究潮流を作り出し、環境・エネルギー分野をはじめとし人類が直面する重要な社会課題の解決に貢献する。

分子機能研究部門

平本 昌宏 (教授) (2008年4月1日～2023年3月31日)*)

伊澤 誠一郎 (助教)
足立 和宏 (研究員 (派遣))
藪谷 和樹 (研究員 (派遣))
小倉 康子 (事務支援員 (派遣))

A-1) 専門領域：有機半導体，有機太陽電池，有機エレクトロニクスデバイス

A-2) 研究課題：

- a) ドナー／アクセプター接合を利用したフォトンアップコンバージョンと低電圧駆動有機 EL
- b) ドーピング有機単結晶基板の開発
- c) タンデム水平接合有機太陽電池

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フォトンアップコンバージョン (UC) は長波長の光を短波長に変換する技術で，低エネルギー光の有効利用や近赤外イメージングなどへの応用が期待されている。今回，有機半導体ドナー (D) /アクセプター (A) 界面で有機太陽電池の電荷分離・再結合原理を応用した新原理の UC を実現した。発光体としては三重項消滅材料として知られるルブレン，感光体としては近赤外光を吸収するノンフラーレンアクセプタを用い，積層して D/A 界面をもつ 2 層膜を形成した。目に見えない近赤外 LED 光 (太陽光強度の 1/10 程度) を，2% 程度の量子効率で，目視可能な黄色の高輝度発光に変換するフレキシブル薄膜を実現できた。原理は，まず吸収した近赤外光を D/A 界面で HOMO オフセットを利用し電荷分離して，スピニングランダムな自由電荷を生成する。それらが再結合する際に界面で電荷移動 (CT) 状態を経て，三重項励起子を生成する。その後，三重項消滅を経てルブレンからの S1 発光が観測される。本手法は，全固体であり，重原子効果による項間交差が必要ないため希少金属，有害元素が不必要，という利点を持つ。このアップコンバージョン過程を有機 EL に応用し，その効率を向上させた結果，乾電池 1 本分の電圧でディスプレイ並みの明るさで赤色発光できる，世界最小電圧で駆動する有機 EL の開発に成功した。さらに最近，この UC 発光を，新たな材料系に展開し，超低電圧駆動の青色有機 EL を開発した。用いた材料系は，青色発光体・ドナー材料はアントラセン誘導体，アクセプター材料はナフタレンジイミド誘導体，蛍光ドーパントはペリレン誘導体である。この青色 UC-OLED は 462 nm (2.68 eV) にピーク波長をもつ EL 発光を示した。このデバイスは，光エネルギーに相当する電圧の約半分程度である 1.26 V から発光が開始し，1 cd/m² には 1.47 V，100 cd/m² には 1.97 V で到達するという超低電圧での青色発光を示した。その結果，1.5 V の乾電池を 1 本つなぐだけで青色発光が観測できるデバイスの開発に成功した。
- b) 熱拡散法によって，ルブレン単結晶へアクセプター (F4-TCNQ) をドーピングする初の試みを行った。単結晶表面に F4-TCNQ を 2 nm または 20 nm 蒸着し，真空中 60 °C で加熱すると加熱時間 30 分以内で拡散が完了し，ルブレン単結晶の厚さ (c 軸) 方向の比伝導度は，1 × 10⁻⁷ から 2 × 10⁻² Scm⁻¹ に 10 万倍以上増大し，60 Acm⁻² に達する非常に大きな電流を流すことができた。これはホール濃度が 10¹⁰ cm⁻³ から 10¹⁸ cm⁻³ まで増大したためである。ドーピン

グ効率は最大 55% が得られた。今後、この低抵抗ドーピング有機単結晶基板の上に、太陽電池、トランジスタなどの有機デバイスを作製することを考えている。

- c) 最近、我々は、電子とホールを基板に対して水平方向に取り出す「水平交互接合」という、有機太陽電池のための新しい接合構造を提案した。今回、高速移動度を示す、C8-BTBT（ホール移動度：43 cm²/Vs）と PTCDI-C8（電子移動度：1.7 cm²/Vs）を積層した 2 層セルを作製し、1.8 cm という驚異的な水平接合距離で太陽電池動作できた。トラップが無輻射再結合を引き起こすことによって、可能な水平距離を決めていることが分かった。さらに、水平接合ではマルチタンデム化によって光電流が増大していくことを実証し、タンデム水平セルによって入射光全てを吸収利用できることを証明した。また、ドーピングによるセル特性の向上にも成功した。

B-1) 学術論文

S. IZAWA, M. MORIMOTO, S. NAKA and M. HIRAMOTO, “Spatial Distribution of Triplet Exciton Forming from Charge Transfer State at Donor/Acceptor Interface,” *J. Mater. Chem. A* **10(37)**, 19935–19940 (2022). DOI: 10.1039/d2ta02068h

H. UENO, D. KITABATAKE, H. LIN, Y. MA, I. JEON, S. IZAWA, M. HIRAMOTO, F. MISAIZU, S. MARUYAMA and Y. MATSUO, “Synthesis of Neutral Li-Endohedral PCBM: An n-Dopant for Fullerene Derivatives,” *Chem. Commun.* **58(73)**, 10190–10193 (2022). DOI: 10.1039/d2cc03678a

Y. SAKAMOTO, S. IZAWA, H. OHKITA, M. HIRAMOTO and Y. TAMAI, “Triplet Sensitization via Charge Recombination at Organic Heterojunction for Efficient Near-Infrared to Visible Solid-State Photon Upconversion,” *Commun. Mater.* **3(1)**, 76 (2022). DOI: 10.1038/s43246-022-00300-z

B-3) 総説、著書

M. HIRAMOTO, “Organic Photocurrent Multiplication,” *Series; Electronic Materials: Science & Technology*, Springer Nature, 225 pages (2023).

伊澤誠一郎, 森本勝大, 「世界最小電圧で発光する有機ELの開発」, *クリーンエネルギー*, **5**, 33 (2022).

伊澤誠一郎, 森本勝大, 「乾電池 1 本で高輝度発光する有機ELの開発」, *月刊機能材料*, **8**, 28–35 (2022).

B-4) 招待講演

平本昌宏, 「新しいフェーズに入った有機太陽電池」, 有機太陽電池研究コンソーシアム定例研究会「次世代太陽電池と有機太陽電池の可能性」, 京都, 2022年11月.

平本昌宏, 「新しいフェーズに入った有機太陽電池」, 高分子学会有機エレクトロニクス研究会「カーボンニュートラル実現に向けた有機薄膜太陽電池の新展開」, 広島, 2022年12月.

平本昌宏, 「新しいフェーズに入った有機太陽電池」, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 (OME), 日間賀島, 南知多町 (愛知), 2023年1月.

平本昌宏, 「有機半導体光電変換デバイスの発展と未来」, 応用物理学会 2023年春季学術講演会シンポジウム「有機半導体デバイスの現在・過去・未来：光電変換を中心として」, 東京, 2023年3月.

伊澤誠一郎, 「有機半導体界面を利用した光機能・デバイスの創出」, *Material Science Seminar 2022*, 仙台, 2022年5月.

伊澤誠一郎, 「有機半導体界面を舞台にした高効率光エネルギー変換」, *InterOpto2022*, 東京, 2022年6月.

伊澤誠一郎,「有機半導体界面での電荷移動状態を利用した光アップコンバージョン」,第24回分子性固体オンラインセミナー,オンライン開催,2022年8月.

M. HIRAMOTO, “Carrier generation in high-mobility organic semiconductors,” 13th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2022), Tokyo (Japan), December 2022.

S. IZAWA, “Efficient Interfacial Upconversion Emission in Organic Semiconductor Devices,” 12th International Symposium on Organic Molecular Electronics, Tokyo, May 2022.

S. IZAWA, “Efficient Solid-State Photon Upconversion Enabled by Triplet Formation at Organic Semiconductor Interface,” 241st Meeting of the Electrochemical Society, Vancouver (Canada), May 2022.

B-5) 特許出願

PCT/JP2022/016598,「有機EL素子」,伊澤誠一郎,平本昌宏,森本勝大,中 茂樹(自然科学研究機構,富山大学),2022年.

B-6) 受賞,表彰

S. IZAWA, *Journal of Materials Chemistry A*, Emerging Investigators (2022).

伊澤誠一郎,自然科学研究機構若手研究者賞(2022).

伊澤誠一郎,分子科学研究奨励森野基金(2022).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会常任幹事 編集・企画担当(2020-). (伊澤誠一郎)

応用物理学会 Multidisciplinary Young Researcher Chapter 副代表(2020-). (伊澤誠一郎)

学会の組織委員等

Korea-Japan Joint Forum (KJF)—Organic Materials for Electronics and Photonics, Organization Committee Member (2003-).

学会誌編集委員

Organic Solar Cells Energetic and Nanostructural Design, Springer Editor (2020–2021).

Organic Solar Cells Energetic and Nanostructural Design, Springer Editor (2020–2021). (伊澤誠一郎)

Special Issue “Organic Solar Cell and Optoelectronic Functional Materials,” *Materials* Co-Guest Editor (2020-). (伊澤誠一郎)

競争的資金等の領域長等

NEDO 先導研究プログラム/エネルギー・環境新技術先導研究プログラム「高効率シースルー有機薄膜太陽電池を用いた革新的発電窓の研究開発」研究開発推進委員会委員長(2021.4–2023).

B-10) 競争的資金

科研費学術変革領域研究(A)(公募研究),「動的エキシトンを利用した新原理フォトンアップコンバージョン」,伊澤誠一郎(2021年度–2022年度).

科研費若手研究,「有機半導体界面でのスピン反転機構を利用した光機能の創出」,伊澤 誠一郎(2022年度-2023年度),
科学技術振興機構さきがけ研究,「界面アップコンバージョンが可能とする革新的光変換」,伊澤誠一郎(2021年度-2022年度),

科研費基盤研究(C)(一般),「優れたn型半導体特性を実現するフレキシブルグラフェンナノリボンの開発」(代表:高橋雅樹),平本昌宏(研究分担者),伊澤誠一郎(研究分担者)(2021年度-2023年度),

C) 研究活動の課題と展望

平本は, 研究員1名を雇用し, 「有機単結晶エレクトロニクス」, 「水平接合有機太陽電池の開発」の研究を推進している。伊澤助教は, 「有機薄膜によるフォトンアップコンバージョンと低電圧駆動有機ELデバイスに関する研究」を推進し, 研究室の柱になっている。静岡大, 富山大, 東京理科大, 等と共同研究し, 多くの論文が掲載されている。多数の受賞, JST さきがけ研究者への選出, *Nature Photonics* への論文掲載など, 着実に独立した研究者への道を歩み, 2023年1月1日付けで, 東京工業大学フロンティア材料研究所の准教授として転出した。平本は, *Springer Nature* に, “Organic Photocurrent Multiplication” のタイトルで英語本の執筆を完了しており, 今年中に出版予定である。平本は2023.3.31付けで定年退職となるため, 平本グループの装置類を, 主に, 伊澤助教の転出先である東工大に移設し, 3月初めに全ての装置類の譲渡, 廃棄が完了した。

*) 2023年3月31日定年退職

西村 勝之 (准教授) (2006年4月1日着任)

横田 光代 (事務支援員)

A-1) 専門領域：固体核磁気共鳴，構造生命科学

A-2) 研究課題：

- a) 安定同位体非標識脂質分子の¹³C信号帰属に資する新規固体NMR測定法の開発
- b) 固体NMRを用いたプリオンフラグメントと脂質膜の特異的相互作用の解析
- c) クマムシ由来高耐熱性タンパク質の固体NMRを用いた構造解析
- d) 固体NMRによる糖鎖脂質含有脂質二重膜上で誘起されるアミロイドβの会合状態の解析
- e) 固体NMRによる有機分子材料の解析
- f) 独自固体NMRプローブのための要素技術の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 脂質二重膜の構成脂質分子に関して天然存在比安定同位体¹³Cを観測して，高い分子運動性を示す液晶相における脂質分子の¹³C信号帰属に資する新規固体NMR測定法の開発を試みた。脂質分子と同様な運動性を有する有機低分子を参照試料として，同測定法を適用し，有効性の確認まで完了している。さらに信号重複が激しい部位に関して正確な信号帰属を達成するため，上記の新規測定法の拡張版を検討中である。
- b) ヒトプリオン病は，生体中に存在する正常型のプリオンタンパク質(PrP^C)の高次構造がβシートリッチな感染型(PrP^{Sc})に変換され，不溶性アミロイド線維が形成され発症すると考えられている。本研究では同タンパク質の構造転移機構の解明を最終目的としている。全長ヒトプリオンと同様な脂質結合活性を有し，細胞毒性が報告されている106から126残基に相当するPrP(106-126)が，PrPの構造転移が示唆されている細胞膜表面のカベオラの主要脂質成分を単純化したGM1含有リポソームに結合したプロテオリポソームに関して，1D¹³C固体NMRによる解析を行った。現在測定結果の解析，検討を行っている。本研究は国立感染症研究所の谷生道一博士との共同研究である。
- c) クマムシは特徴的な乾眠メカニズムを有し，乾眠状態で数十年生存することが可能である。これには，クマムシ固有のタンパク質が関与していると考えられているが，その詳細は不明である。クマムシの中で構成タンパク質の内，良く研究されている熱耐性が非常に高いsecretory abundant heat soluble (SAHS)タンパク質の乾燥状態での分子構造を固体NMRを用いて解析することを試みた。本研究は，名古屋市立大学佐藤匡史准教授，矢木宏和准教授グループと分子研加藤晃一教授のグループとの共同研究である。改良型試料調製法により調製した特定残基のみ¹³C全安定同位体標識したSAHSタンパク質試料，さらに複数の変異体型同タンパク質試料に2次元¹³C同種核間相関固体NMR測定法などを適用し，信号帰属を完了した。さらに同タンパク質の二次構造変化の検証を完了した。
- d) これまでアルツハイマー型認知症の発症への関与が示唆されるアミロイドβ(Aβ)の糖鎖脂質GM1含有脂質二重膜上での固体NMRを用いた構造解析を行ってきた。同研究の学術論文の投稿において，同タンパク質と脂質膜の直接的な相互作用の固体NMRによる解析結果の要求が生じたため，paramagnetic relaxation enhancement (PRE)を用いた方法で，以前行った手法とは異なるアプローチでAβが脂質膜面に存在していることを実証する実験を行い，その立証に成功した。

- e) 分子科学研究所の瀬川泰知准教授のグループで独自に合成された有機分子の状態解析を固体 NMR を用いて行っている。¹H 核が少ないことから天然存在比同位体観測による構造同定は有効な手法が限られており、十分な情報が得られていない。現在、¹³C 核を中心に他核種の検討も行っている。
- f) 現在使用している Bruker 社製分光器, および周辺機器と完全互換性を有する独自の固体 NMR プロープの開発を行ってきた。本プロープでは、試料管回転モジュール, および回転検出用の光電圧変換モジュールの 2 部品のみ同社製部品を使用した。全ての部品を独自モジュールに置き換えるため、スピニングモジュール, および回転検出用の光電圧変換モジュールの開発を行っている。自作のスピニングモジュールは、メーカー純正の自動回転コントローラーを用いて同社市販品と同一の最高回転周波数を達成した。更に、自作のマニュアル回転コントローラーで独自の圧力変数を用いることにより市販品の最高回転周波数を超える周波数で安定的に回転可能であるところまで確認を完了した。しかし、著しい高速回転テストを行った際、クラッシュして一部部品が破損したため、市販品を超える高速域での回転安定性の向上, および更なる最高回転周波数の向上をめざして 2 種類の改良版の再設計しテストを行った。再度のクラッシュの後、独自に達成した回転周波数領域では、市販の試料管の材料であるジルコニアの材料強度が不足していることが判明した。このため、より高強度な材料を用いた試料管を作成しない限り、遠心力による試料管の破壊が生じることが判明した。現在、これまでと同様の完全互換版と独自仕様の 2 種類の異なる設計でスピニングモジュールの開発を進めている。

B-8) 大学等での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 講義「機能生体分子科学」, 2023 年 1 月.

C) 研究活動の課題と展望

独自開発プロープの全ての部品を独自設計品に置き換えるためのモジュール開発も進んでおり、残り 2 つとなった。過去 2 年程、最難関のスピニングモジュールの開発を行ってきたが、遂に純正コントローラーを用いて市販品と同じ最高回転周波数を達成することができた。さらに市販品を超えた最高回転周波数を独自条件で達成できた。現状の設計で、同一試料管外径で世界最高速を達成している。しかし、独自に達成した高回転速度域では試料管の素材であるジルコニアの材料強度が不足していることが判明した。このため、より高い強度を持つ素材を用いて市販品と同一形状の試料管を作成する必要がある。更なる回転周波数の向上は可能であるが、元々市販品と完全互換のスピニングモジュールの開発を行ってきたため全て独自に作成するのであればより効率を追求したオリジナルの試料管, およびスピニングモジュールの開発を行う方が良く、開発を完全オリジナルと互換版の 2 つに分けて行う予定である。これまで何年間か、上述のような性質の異なる全ての作業を一人で行ってきたが、生産性に限界があり、特に新規試料の調製初期段階では多くの地道な作業が必要である為、試料調製を担う有能なスタッフを渴望しているが、良い人材確保が難しい状況である。

小林 玄 器 (准教授) (2018年4月1日～2022年5月31日)*)

竹入 史隆 (助教)
内村 祐 (大学院生)
岡本 啓 (大学院生)
泉 善貴 (大学院生)
楠本 恵子 (大学院生)
今井 弓子 (技術支援員)
久保田 亜紀子 (技術支援員)
神谷 美穂 (事務支援員)

A-1) 専門領域：無機固体化学, 固体イオニクス, 電気化学, 蓄電・発電デバイス

A-2) 研究課題：

- a) H⁻ 導電性化合物の物質探索
- b) H⁻ 導電性化合物のイオン導電機構解析
- c) H⁻ のイオン導電現象を利用した新規イオニクスデバイスの創成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) H⁻ 導電体の物質探索では、これまで主な探索対象としていた酸水素化物から、酸素を含まない複合アニオン水素化物や金属水素化物へと探索対象を拡げた。新たに発見した水素化硫化物 $\text{La}_4\text{H}_3\text{S}$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) は、400 °C で 1 mS/cm に達するイオン導電率を示すだけでなく、大気下での化学安定性を獲得した。蛍石構造をとる金属水素化物では、独自の合成指針によって電子伝導性の抑制に成功し、室温～100 °C において固体電解質として機能することを実証した。また、電極への応用を見据えた水素・電子混合導電体の物質探索では、非加熱合成プロセスであるメカノケミカル法を適用することによって $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ 中の H⁻ の固溶限界を拡張することに成功し、イオン導電性が向上する傾向を捉えた。また、スパッタ法により成膜した同物質の多結晶膜の組成を確認し、遷移金属酸水素化物の直接成膜に初めて成功した。
- b) 相転移によって H⁻ 超イオン導電性が発現する $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$ について、核密度分布解析から超イオン導電状態における H⁻ 拡散経路を調べた結果、新たな格子間位置への H⁻ の部分占有と周囲の元素と関連した異方的な熱振動を確認した。いずれも相転移によって H⁻ の拡散機構が変化したことを示唆している。
- c) 上記の $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$ を固体電解質として用いた新規電気化学デバイスの開発をおこなっている。これまで、焼結密度の低さ (~70%) が主要な課題のひとつであったが、新たに導入したホットプレスを用いることで、密度が 90% 超の焼結体の作成が可能となった。また、焼結密度の違いによって導電率の温度依存性が変化することも捉えており、固体電解質応用に向けた新たな研究方針が得られた。

B-1) 学術論文

H. W. T. MORGAN, T. YAMAMOTO, T. NISHIKUBO, T. OHMI, T. KOIKE, Y. SAKAI, M. AZUMA, H. ISHII, G. KOBAYASHI and J. E. MCGRADY, “Sequential Pressure-Induced B1–B2 Transitions in the Anion-Ordered Oxyhydride Ba_2YHO_3 ,” *Inorg. Chem.* **61**, 7043–7050 (2022). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00465

K. OKAMOTO, F. TAKEIRI, Y. IMAI, M. YONEMURA, T. SAITO, K. IKEDA, T. OTOMO, T. KAMIYAMA and G. KOBAYASHI, “Stabilization of a High H⁻-Conducting Phase via K Doping of Ba–Li Oxyhydride,” *J. Mater. Chem. A* **10(43)**, 23023–23027 (2022). DOI: 10.1039/D2TA06278J

K. OKAMOTO, F. TAKEIRI, Y. IMAI, M. YONEMURA, T. SAITO, K. IKEDA, T. OTOMO, T. KAMIYAMA and G. KOBAYASHI, “Impact of Na Concentration on the Phase Transition Behavior and H⁻ Conductivities in the Ba–Li–Na–H–O Oxyhydride System,” *Adv. Sci.* **10(1)**, 2203541 (2023). DOI: 10.1002/advs.202203541

H. UBUKATA, F. TAKEIRI, C. TASSEL, S. KOBAYASHI, S. KAWAGUCHI, T. SAITO, T. KAMIYAMA, S. KOBAYASHI, G. KOBAYASHI and H. KAGEYAMA, “Trihalide Mixing by Size-Flexible H⁻ Ions in Layered Ba₂H₃ (Cl, Br, I),” *Chem. Mater.* **34(12)**, 5654–5662 (2022). DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c01004

H. TORIUMI, G. KOBAYASHI, T. SAITO, T. KAMIYAMA, T. SAKAI, T. NOMURA, S. KITANO, H. HABAZAKI and Y. AOKI, “Barium Indate-Zirconate Perovskite Oxyhydride with Enhanced Hydride Ion/Electron Mixed Conductivity,” *Chem. Mater.* **34(16)**, 7389–7401 (2022). DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c01467

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電性材料の研究——現状と今後の展望——」, 日本金属学会第 171 回講演大会, 福岡, 2022 年 9 月.*

小林玄器, 「層状ペロブスカイト型酸水素化物におけるヒドリド超イオン導電」, 日本MRS 年次大会, 横浜, 2022 年 12 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電性材料の研究——物質開発の現状と今後の展望——」, 第 82 回固体イオニクス研究会, 東工大, 東京, 2022 年 11 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電性材料の開拓」, 電池技術委員会第 117 回新電池構想部会, オンライン開催, 2022 年 9 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電性材料の開拓」, アドバンスト・バッテリー技術研究会第 196 回定例研究会, 名古屋, 2022 年 8 月.

竹入史隆, 「ヒドリドの固体化学とイオニクス材料への展開」, 信州大学RISM セミナー, ハイブリッド開催, 2022 年 8 月.

小林玄器, 「水素のアニオン ヒドリド が導電する物質系の開拓」, 金沢大学ナノマテリアル研究所講演会, 金沢, 2022 年 7 月.

小林玄器, 「酸水素化物中にアニオン配列とヒドリドイオン導電特性」, 日本セラミックス協会第 55 回基礎科学部会セミナー, 蒲郡, 2022 年 7 月.

G. KOBAYASHI, “Study on hydride ion conductors: Progress and prospects,” Core-to-Core Seminar, Kyoto (Japan) (Online), December 2022.

G. KOBAYASHI, “Effect of anion configuration on the phase transition behavior and hydride ion conductivities in Ba-Li oxyhydrides,” The 5th International Conference on Neutron Scattering 2022, Buenos Aires (Argentina) (Online), August 2022.

G. KOBAYASHI, “Hydride Superionic Conduction in Ba_{1.75}LiH_{2.7}O_{0.9},” CIMTEC 2022—15th International Ceramics Congress, Perugia (Italy), June 2022.

G. KOBAYASHI, “H⁻ Superionic Conduction in Oxyhydrides,” 2nd International Symposium Hydrogenomics, Tsukuba (Japan), May 2022.

B-5) 特許出願

特許登録JP7067731,「ヒドリドイオン導電体およびその製造方法」,小林玄器,渡邊明尋,菅野了次,平山雅章(東京工業大学,自然科学研究機構)(登録日 2022年5月6日).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

一般社団法人日本固体イオニクス学会社員(2020-).

B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所,客員研究員,2022年6月-2025年5月.(竹入史隆)

B-9) 学位授与

岡本 啓,「Effects of Compositions and Sintering Process on Phase Transition Behavior and Hydride Ion Conducting Property in K_2NiF_4 -Type Ba-Li Oxyhydride」,2023年3月,博士(理学).

内村 祐,「Study on Materials Processing for Barium Titanium Oxyhydride with Hydride Ion and Electron Mixed Conductivity」,2023年3月,博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究(萌芽),「水素の電荷自由度を活用した物質変換デバイスの創出」,小林玄器(2022年度-2023年度).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型),「 H^- 導電性材料のメカノケミカル合成」,小林玄器(2022年度-2023年度).

科研費基盤研究研究(B),「ヒドリド導電体の物質科学—低温作動化に向けた物質設計指針の構築—」,小林玄器(2020年度-2022年度).

科学技術振興機構創発的研究支援事業(受託研究),「ヒドリドイオン導電性材料の開拓と新規イオニクスデバイスの創製」,小林玄器(2021年度-2028年度).

科研費若手研究,「複合アニオン水素化物の探索空間拡張とヒドリド導電機能の開拓」,竹入史隆(2022年度-2023年度).

科学技術振興機構さきがけ研究,「複合アニオン固体電解質を用いたヒドリドインターカレーション反応の開拓」,竹入史隆(2020年度-2022年度).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「ハイドロジェノミクス:高次水素機能による革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成」,「高速・局所移動水素と電子とのカップリングによる新発想デバイスの設計」(代表:森 初果),小林玄器(研究分担者)(2018年度-2022年度).

科研費基盤研究(B),「軽元素カチオン置換に基づく中低温作動プロトン伝導体の創製」(代表:松井敏明),竹入史隆(研究分担者)(2020年度-2022年度).

C) 研究活動の課題と展望

H⁻ 導電性酸水素化物の物質探索および新規イオクスデバイスの創製

当グループが特に注力しているH⁻超イオン導電体Ba_{1.75}LiH_{2.7}O_{0.9} (BLHO)に関する成果は、BLHOへの元素置換による超イオン導電相への転移温度の低下と導電率の向上に成功した成果を *Advanced Science* 誌と *J. Mater. Chem. A* 誌に発表することができた。本成果の主導的役割を担った学生は、2019年度の日本化学会東海支部長賞に続き、電気化学会第88回大会の優秀学生講演賞(2021)の受賞や分子研SRA採択(2021年10月~)など、高い評価を得ており、2022年3月に博士号を取得した。2023年度からは他大学の助教として研究活動を開始することになっている。BLHOの構造相転移および超イオン導電相についての固体化学的探求は、最大エントロピー法(MEM法)で示された格子間位置の水素によって新たな展開を迎えた。金属における侵入型固溶の例からも明らかのように、水素は特異的に格子間位置を占めやすい元素であるが、それがアニオン種としてのH⁻超イオン導電においても実現するとなれば画期的な知見となる。現在、中性子全散乱を用いた局所構造解析(PDF解析)を計画しているほか、共同研究による大規模な分子動力学(MD)計算など、多角的なアプローチによってその現象解明を目指している。

BLHOを固体電解質として用いた電気化学デバイスの開発は、以前にも検討を実施していたが、ガスリーク問題や電極/電解質界面の不安定さなどの課題により、中断を余儀なくされていた。しかし、焼結密度の大幅向上(70%台→90%台)を達成したほか、新たなデバイス試験セルを装置開発室と共同設計したことで(現在作成中)、ガスリークの問題には一定の目処が見ついた。界面についても、以前はBLHOとパラジウム電極との界面不安定性の問題があったが、BaTiO_{3-x}H_xが安定な水素透過電極としてはたらくこと、および、その直接成膜が可能になったことで、デバイス開発に再度挑戦できる状況にある。電解質BLHOと電極BaTiO_{3-x}H_xからなる対称セルを作成し、外部電場によるH⁻の反応場への安定供給、ひいてはNH₃合成やCO₂還元といった水素化反応の促進を目指す。

酸水素化物以外のH⁻導電体の合成についても水素化ハロゲン化物、水素化硫化物、あるいは金属水素化物といった様々な方向性が見つかっている。また、導電率のみならず、化学安定性や電圧に対する安定性(電位窓の広さ)などの点において、アニオン格子ごとに異なる特徴が引き出されることも明らかになってきた。引き続き物質探索を推し進めるとともに、高い導電率や安定性の起源を結合状態や電子状態から探ることで、将来的な材料設計指針につながる包括的な議論をおこなう必要がある。

H⁻を含む化合物の探索は国際的にもイオン交換反応や高压合成などの特殊手法に依存していたが、簡便なメカノケミカル法による合成を実現できたことには大きな意義がある。BaTiO_{3-x}H_xは既知物質だが、合成条件の最適化によってその水素固溶量が増加できる兆候を見出しているほか、他の遷移金属を含む新規酸水素化物も得られている。特に前期遷移金属を含む系との相性のよさが見られていることから、新たな電極材料の探索という位置付けでの検討を継続していく。

*) 2022年6月1日理化学研究所開拓研究本部主任研究員