

6-4 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）

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固体高分子形燃料電池への応用
- b) X線吸収分光，X線磁気円二色性などを用いた磁性材料等の構造・物性解析

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固体高分子形燃料電池（PEFC）電極触媒の *in situ* 測定を継続して行っている。2018年は、PEFC電極の硫黄被毒の影響などについて取り組み、光電子分光法により様々な硫黄化学種の電位を計測することで、硫黄化学種が電極・電解質のいずれに存在するかを確定する新しい方法論を開発するなどの成果が上がった。
- b) 分子研シンクロトロン放射光施設 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。2018年は、強磁性遷移金属窒化物超薄膜の構造・磁性の関する共同研究等を行った。また、磁性合金等の硬X線 XAFS 測定を行い、局所電子状態・幾何構造解析に関する研究を継続的に進めている。

B-1) 学術論文

K. TAMASAKU, E. SHIGEMASA, Y. INUBUSHI, I. INOUE, T. OSAKA, T. KATAYAMA, M. YABASHI, A. KOIDE, T. YOKOYAMA and T. ISHIKAWA, “Nonlinear Spectroscopy with X-Ray Two-Photon Absorption in Metallic Copper,” *Phys. Rev. Lett.* **121**, 083901 (5 pages) (2018).

Y. WAKISAKA, D. KIDO, H. UEHARA, Q. YUAN, S. TAKAKUSAGI, Y. UEMURA, T. YOKOYAMA, T. WADA, M. UO, T. SAKATA, O. SEKIZAWA, T. URUGA, Y. IWASAWA and K. ASAKURA, “A Demonstration of Pt L₃-Edge EXAFS Free from Au L₃ Edge Using Log-Spiral Bent Crystal Laue Analyzers,” *Catalysts* **8**, 204 (6 pages) (2018).

T. YOKOYAMA, A. KOIDE and Y. UEMURA, “Local Thermal Expansions and Lattice Strains in Elinvar and Stainless Steel Alloys,” *Phys. Rev. Mater.* **2**, 023601 (7 pages) (2018).

S. YAMAMOTO, K. TAKEUCHI, Y. HAMAMOTO, R. Y. LIU, Y. SHIOZAWA, T. KOITAYA, T. SOMEYA, K. TASHIMA, H. FUKIDOME, K. MUKAI, S. YOSHIMOTO, M. SUEMITSU, Y. MORIKAWA, J. YOSHINOBU and I. MATSUDA, “Enhancement of CO₂ Adsorption on Oxygen-Functionalized Epitaxial Graphene Surface under Near-Ambient Conditions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 19532–19538 (2018).

B-3) 総説, 著書

横山利彦, 「燃料電池における反応を解明する」, 「放射光利用の手引」, アグネ技術センター (2018).

横山利彦, 「大気圧環境下の試料を光電子分光法で評価する」, 「放射光利用の手引」, アグネ技術センター (2018).

Y. TAKAGI, T. URUGA, M. TADA, Y. IWASAWA and T. YOKOYAMA, “Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Functional Material Systems as Fuel Cells under Working Conditions,” *Acc. Chem. Res.* **51**, 719–727 (2018).

横山利彦, 「新しい材料の探索・創成・開発～分子・物質合成プラットフォームの紹介～」, 「特集にあたって(巻頭言)」, *金属* **88**, 3–4 (2018), 「放射光軟X線磁気円二色性を用いた薄膜磁性解析」, *金属* **88**, 103–111 (2018).

B-4) 招待講演

横山利彦, 「X線分光の現況と展望」, 日本物理学会北陸支部セミナー, 富山, 2018年4月.

小坂谷貴典, 「オペランド分光法による反応中の触媒表面の直接観測」, 第122回触媒討論会, 函館, 2018年9月.

B-6) 受賞, 表彰

中川剛志, 日本物理学会第4回若手奨励賞 (2010).

高木康多, 日本物理学会第2回若手奨励賞 (2008).

中川剛志, 日本表面科学会第3回若手研究者部門講演奨励賞 (2006).

上村洋平, 第21回日本放射光学会奨励賞 (2017).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本XAFS研究会会長 (2015–).

日本XAFS研究会幹事 (2001–2007, 2010–2014).

日本放射光学会評議員 (2004–2005, 2008–2010, 2011–2012, 2014–2015, 2018–2019).

Executive Committee member of the International X-Ray Absorption Society (2003.7–2009.8).

日本XAFS研究会庶務幹事 (2018). (上村洋平)

学会の組織委員等

第14回XAFS討論会実行委員長プログラム委員長 (2011).

XAFS討論会プログラム委員 (1998–2018).

第15回X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2011–2012).

日本放射光学会年会組織委員 (2005), プログラム委員 (2005, 2011, 2019).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術・学術審議会基礎基盤研究部会研究基盤整備・高度化委員 (2017–).

文部科学省元素戦略と大型研究施設の連携に関するシンポジウム企画委員 (2017).

日本学術振興会学術システム研究センター化学班専門研究員 (2010–2012).

文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク運営委員 (2007–2011).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2004–2005, 2008–2009, 2015–2016).

日本学術振興会科学研究補助金学術創成研究費評価委員 (2008).

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委員会実験課題審査部会委員 (2003–2009), 同化学材料分科会主査 (2005–2009).

SPring-8 ユーザー協同体 (SPRUC) 機関代表者 (2012–2018).

名古屋工業大学人事部会外部委員 (2015).

広島大学放射光科学研究センター外部評価委員 (2017).

広島大学放射光科学研究センター運営委員 (2018–).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集幹事 (編集委員長) (2005–2006).

日本放射光学会誌編集委員 (2004–2006).

競争的資金等の領域長等

科学研究費補助金特定領域研究「分子スピン」総括班事務局 (2003–2006).

その他

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム「分子・物質合成プラットフォーム代表機関」業務主任者 (運営責任者) (2012–2021).

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム「分子・物質合成プラットフォーム実施機関」業務主任者 (実施責任者) (2012–2021).

文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク「中部地区ナノテク総合支援」業務主任者 (拠点長) (2007–2011).

本多記念会本多フロンティア賞選考委員 (2016).

本多記念会本多記念研究奨励賞選考委員 (2012, 2013, 2015).

公益信託分子科学研究奨励森野基金推薦委員 (2018–).

B-8) 大学での講義, 客員

名古屋工業大学大学院工学研究科, 「物理工学特別講義1」, 2018年8月3日, 6日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎物性科学」, 2018年11月6日, 13日, 27日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「物性科学概論」, e-learning, 2018年.

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきかき研究「革新的触媒の科学と創製」領域, 「オペランド観測に基づくメタン転換触媒および反応場の設計」, 小坂谷貴典 (2017年–2020年).

科研費若手研究(B), 「モデル合金触媒における動的表面構造変化と反応性に関する研究」, 小坂谷貴典 (2017年–2018年).

受託研究, 科学技術振興機構 ACCEL 研究「自己組織化技術に立脚した革新的分子構造解析」, 「ナノテクノロジープラットフォーム・結晶スポンジ法による分子構造解析」, 横山利彦 (2017年–2018年).

受託研究, NEDO 固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業「普及拡大化基盤技術開発」触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析, セル評価 (2015年–2017年), MEA 性能創出技術開発 (2018年–2019年), 横山利彦.

科研費若手研究(B), 「新規時間分解X線吸収分光法の開発とマイクロ秒電極反応観測への応用」, 上村洋平 (2016年–2017年).

科研費基盤研究(A) (一般), 「微量元素高速時間分解X線吸収分光の開発と機能性材料への展開」, 横山利彦 (2015年–2017年).

科研費特別研究員奨励費,「時分割DXAFS-PEEMの開発と固体表面上の光励起-電子移動過程の直接観測」, 上村洋平 (2013年).

受託研究, NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発「基盤技術開発」MEA 材料の構造・反応物質移動解析,「時空間分解X線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解析」, 横山利彦 (2011年-2014年).

科研費基盤研究(A),「キラル光電子顕微鏡の開発」, 横山利彦 (2010年-2012年).

科研費挑戦的萌芽研究,「レーザー誘起磁気円二色性STMの開発」, 横山利彦 (2008年-2009年).

科研費基盤研究(A),「フェムト秒時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の開発」, 横山利彦 (2007年-2009年).

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等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, 昨年度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進め, 光触媒等の電子・幾何構造の変化を追跡する研究を行ってきた。2017年11月に高木康多助教が転出, 2018年4月に上村洋平助教が転出したが, 2018年6月に小坂谷貴典助教が着任し, 雰囲気制御光電子分光等を用いた表面化学反応機構解明を目標とした研究への展開を始めた。現在新たな助教を公募中であり, 次年度以降はさらに新たな研究課題を視野に入れる計画である。

杉本敏樹（准教授）（2018年5月1日着任）

A-1) 専門領域：物理化学，機能物性化学，表面界面物性

A-2) 研究課題：

- a) 金属表面における氷薄膜のプロトン秩序
- b) 氷表面の構造緩和
- c) 水分解光触媒のキャリアダイナミクスを支配する水分子の水素結合

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 身の回りに存在する結晶氷 Ih は、水素結合ネットワーク中の水分子の配向が無秩序な常誘電状態にある。自発的対称性の破れに起因した氷の配向秩序相（強誘電氷 XI 相）は、72 K 以下の温度領域でしか存在できない ($T_c = 72$ K) と考えられてきた。そこで、ヘテロダイン検出法を組み合わせた“配向敏感かつ高感度な赤外-可視和周波発生 (SFG) 振動分光法”を用いて、異種界面の異方場を利用して氷の強誘電的な配向秩序（空間反転対称性の破れ）を創出可能か否かを検証した。超高真空中で 140 K の Pt(111) 基板にヘテロエピタキシャル成長させた氷薄膜に対して水分子の配向を調べた結果、表面直上の第一層の水分子が Pt 原子との相互作用で H を Pt（下地）に向けて配列した H-down 配向をとることが明らかになった。その上の氷薄膜中の水分子にもアイスルールの制約下で H-down 配向秩序が伝搬し、強誘電状態が氷膜全体に発現することが判明した。さらに、熱的安定性を調べたところ、この強誘電氷薄膜の T_c がバルク強誘電氷 XI の T_c よりも 2 倍以上も高いことが世界初で明らかになった。また、同位体効果を検証した結果、水素結合における核の量子効果の影響で、 H_2O 氷薄膜に比べて D_2O 氷薄膜の T_c が約 4 K 高温にシフトすることも突き止めた。「ヘテロ界面における異方的な相互作用を用いて、バルクとは異なる配向構造（誘電物性）や熱的安定性を有した極性分子薄膜を創成可能である」というアイデアは、新しい強誘電デバイス材料開発のブレイクスルーにつながるものと考えている。
- b) 偶数次の非線形分光である SFG 分光は、空間反転対称性を有する常誘電氷 Ih に対しては表面敏感な分光手法となる。そこで、氷 Ih(0001) 表面に対してヘテロダイン検出 SFG 振動分光を行ったところ、氷表面の第一層 (B1) から第二層 (B2) において、 $O_{B1}-H \cdots O_{B2}$ 水素結合の方が $O_{B1} \cdots H-O_{B2}$ 水素結合よりも平均的に数 % 距離が長いことが判明した。このように、氷 Ih という我々にもっとも身近な固体の表面において、水分子の up/down の向きが層間水素結合の強弱（動的揺らぎと平均的な構造）に本質的な影響を及ぼすことが世界初で明らかになった。
- c) 水分解光触媒は光誘起電荷による水の還元反応で水素を生成する事ができ、エネルギーや環境問題の解決に貢献する“化学技術”として期待されている。しかし、今後の高活性触媒開発のキーとなる“触媒表面における反応活性サイト”に関する分子レベルの知見は極めて限定的である。そこで、室温の水蒸気雰囲気下で光触媒表面のみを水液膜で覆い、粒子形状の異なる種々の TiO_2 ナノ粒子光触媒に対する赤外振動分光・光誘起電荷の過渡吸収測定、及び顕微過渡吸収を行った。その結果、「光触媒微粒子の凝集度が高いほど、界面が効率的な電荷捕捉サイトとなり反応活性が増大する」、「球状の粒子には、OH 伸縮振動が大きく低波数シフトした表面第一層吸着水が特異的に存在し、その吸着水による効率的な光誘起電荷捕捉効果により平坦な粒子よりも反応活性が高くなる」こと等が世界初で明らかになった。

B-1) 学術論文

N. AIGA, T. SUGIMOTO, Y. OTSUKI, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Origins of Emergent High- T_c Ferroelectric Ordering in Heteroepitaxial Ice Film: Sum-Frequency Generation Spectroscopy of H₂O and D₂O Ice Films on Pt(111),” *Phys. Rev. B* **97**, 075410 (21 pages) (2018).

K. SHIRAI, G. FAZIO, T. SUGIMOTO, D. SELLI, L. FERRARO, K. WATANABE, M. HARUTA, B. OHTANI, H. KURATA, C. DI VALENTIN and Y. MATSUMOTO, “Water-Assisted Hole Trapping at Highly Curved Surface of Nano-TiO₂ Photocatalyst,” *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 1415–1422 (2018).

B-3) 総説, 著書

T. SUGIMOTO, “Sum-Frequency Generation Spectroscopy of Heteroepitaxial Ice Films: Unveiling Orientation of Water Molecules, and Structural and Physical Properties of Ice,” *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **67(5)**, 189–196 (2018). (in Japanese)

B-4) 招待講演

T. SUGIMOTO, “Unveiling emergent property and reaction activity of water molecules at heterointerface by infrared and sum-frequency generation spectroscopy,” 2018 Annual Meeting of Spectroscopical Society of Japan, Keio University Hiyoshi Campus, Yokohama, Kanagawa (Japan), May 2018.

T. SUGIMOTO, “Orientational ordering and charge-transfer dynamics of water molecular aggregates induced by symmetry breaking at solid surfaces,” 2018 Autumn Meeting The Physical Society of Japan, Doshisya University, Kyotanabe, Kyoto (Japan), September 2018.

T. SUGIMOTO, “Water-Assisted Hole Trapping at the Highly Curved Surface of Nano-Photocatalyst,” FHI-JST Joint Symposium, Fritz-Haber-Institute, Berlin (Germany), October 2018.

T. SUGIMOTO, “Toward understanding reactive surface species in photocatalytic water splitting,” The 2nd IMS-NANOTEC Joint Research Meeting, IMS, Okazaki (Japan), November 2018.

T. SUGIMOTO, “Effects of Interface on Orientational Ordering of Heteroepitaxially Grown Ice Film,” PacSurf2018, Waikoloa Beach Marriott Resort & Spa, Waikoloa Village, Hawaii (U.S.A.), December 2018.

B-6) 受賞, 表彰

T. SUGIMOTO, PCCP Prize 2018 (2018).

杉本敏樹, 日本化学会第 98 回春季年会優秀講演賞(学術) (2018).

杉本敏樹, 日本分光学会奨励賞 (2018)

杉本敏樹, 分子科学研究奨励森野基金 (2018).

杉本敏樹, 第 33 回表面科学学術講演会講演奨励賞(若手研究者部門) (2014).

杉本敏樹, 日本真空学会第 39 回熊谷記念真空科学論文賞 (2014).

杉本敏樹, 表面・界面スペクトロスコーピー 2010 学生奨励賞 (2010).

T. SUGIMOTO, IIS PhD Student Live 2010, Best Presentation Award (2010).

杉本敏樹, 第 49 回真空に関する連合講演会優秀ポスター賞 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本表面科学会関西支部幹事 (2013–2018).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術・学術研究所科学技術動向研究センター専門調査員 (2014–2016).

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきかけ研究, 「オペランド分光計測に基づくメタンの部分酸化還元光触媒反応場の創製と学理構築」, 杉本敏樹 (2016年–2019年).

科研費若手研究(A), 「光触媒/水界面における完全水分解反応の活性増大メカニズムの解明」, 杉本敏樹 (2016年–2018年).

科研費新学術領域研究(公募研究), 「星間ダスト表面におけるアモルファス氷の強誘電性と触媒機能」, 杉本敏樹 (2016年–2017年).

科研費新学術領域研究(公募研究), 「星間ダスト表面におけるアモルファス氷の強誘電性と触媒機能」, 杉本敏樹 (2014年–2015年).

科研費若手研究(B), 「構造を規定した酸化物-擬似液体水界面における光触媒メカニズムの解明」, 杉本敏樹 (2014年–2015年).

科研費研究活動スタート支援, 「水分子雰囲気下における, よく規定された酸化物表面の光触媒メカニズムの解明」, 杉本敏樹 (2012年).

C) 研究活動の課題と展望

ヘテロダイン検出法和周波発生(SFG)振動分光法や時間分解赤外吸収分光等による, 金属や酸化物表面における水分子凝集系の研究により, 「終端(表面・界面)が存在する不均一な水分子凝集系においては, たった一分子層の水分子の配向(水素の配置)が周辺の水素結合の構造や誘電物性等に大きな影響を及ぼす」ことが分かってきた。しかし, これらの知見に関して更に根源的なレベルでの疑問点「そもそも固体表面のどのようなファクターによって第一層水分子吸着系に配向秩序が創発されるのか? その際に, 全体としてH-up状態が優勢になるのかH-down状態が優勢になるのかを決める要因は何なのか?」などに関しては, 現時点ではほとんど何も分かっていない。これらの根本的なメカニズムを解明するためには, 原子レベルで構造を規定・制御した種々の固体表面上の水分子凝集系に対して系統的なSFG測定を展開していく必要がある。それと同時に, 水素感度と極微空間分解能を有する新しい非線形顕微分光法を開発し, より本質的な微視的知見に迫る高度な分光研究を展開していく必要がある。今後のこのような研究展開により, 水分子凝集系の特異的な構造や物性, 化学的機能を自在にデザイン・制御するための表面科学を開拓し, 基礎学理構築を目指す。

電子物性研究部門

中 村 敏 和 (准教授) (1998 年 6 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：物性物理学, 物質科学, 磁気共鳴

A-2) 研究課題：

- a) 磁気共鳴法による有機導体・低次元スピン系の電子状態理解
- b) パルスおよび高周波 ESR を用いたスピン科学研究の新しい展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機導体・低次元スピン系の特異な電子状態に興味を持ち, 微視的な観点からその電子状態やスピン・電荷ダイナミックスを明らかにするために磁気共鳴測定を行っている。一次元電子系の競合電子相の起源に迫るために, 4 GPa に迫る系統的な超高圧力下の NMR 測定ならびにパルス ESR を行い, リエントラント反強磁性相や量子臨界点の是非, 電荷秩序相と基底状態の相関について研究を行っている。この他, 新規な自己ドーブ型有機導体の強磁場 ESR を用いた研究, 新規な金属錯体や導電性分子物質に関する微視的研究も行っている。
- b) 分子研所有のパルスおよび高周波 ESR を用いて, 高分解能 ESR・高エネルギー特性を利用した複雑なスピン構造の決定, 多周波領域にわたるスピンダイナミクス計測といった種々な点から, スピン科学研究展開を行っている。本年度は Q-band の多重パルスシステムも稼働した。今後さらに, 当該グループだけでなく所外の ESR コミュニティーと連携を取り, パルス・高周波 ESR の新たな可能性や研究展開を議論し, 大学共同利用機関である分子研からのスピン科学の情報発信を行っていく。

B-1) 学術論文

T. NAKAMURA, M. ASADA, M. YOSHIDA, M. KONDO and S. MASAOKA, “Possibility of Dielectric Material: Magnetic Resonance Study of Oxo-Bridged Dinuclear Ruthenium Mixed-Valence Complex,” *ChemistrySelect* **3**, 10526–10531 (2018).
T. NAKAMURA, T. IKOMA and K. YAMADA, “Recent Developments in Electron Spin Science and Technology in Japan,” *Appl. Magn. Reson.* **49**, 755–756 (2018).
T. ENOMOTO, M. KONDO, M. ASADA, T. NAKAMURA and S. MASAOKA, “Near-IR Light-Induced Electron Transfer via Dynamic Quenching,” *J. Phys. Chem. C* **122**, 11282–11287 (2018).

B-4) 招待講演

T. NAKAMURA, “Electronic Structure Investigation of Self-Doped Type Organic Conductors by High-Field ESR Spectroscopy,” The University of Queensland’s St. Lucia campus, Queensland (Australia), September 2018.

B-6) 受賞, 表彰

中村敏和, 日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員の表彰 (2018).
中村敏和, 日本物理学会第 22 回論文賞 (2017).
中村敏和, 日本学術振興会科研費審査委員の表彰 (2015).

古川 貢, 電子スピンスイエンズ学会奨励賞 (2012).

杉浦晃一, 日本化学会東海支部長賞 (2010).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会領域7世話人 (2000–2001).

日本物理学会代議員 (2001–2003).

日本物理学会名古屋支部委員 (2001–2007, 2013–).

日本化学会実験化学講座編集委員会委員 (2002).

電子スピンスイエンズ学会担当理事 (2004–2005).

電子スピンスイエンズ学会運営理事 (2006–2011).

電子スピンスイエンズ学会副会長 (2014–2015).

電子スピンスイエンズ学会会長 (2016–2018).

電子スピンスイエンズ学会代議員 (2018–).

アジア環太平洋EPR/ESR学会 (Asia-Pacific EPR/ESR Society) 秘書/財務 (2004–2008), 日本代表 (2010–2014).

日本化学会化学便覧基礎編改訂6版編集委員会委員 (2015–2018).

学会の組織委員等

Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2006, Novosibirsk, Russia, International Organizing Committee, 組織委員 (2006).

分子構造総合討論会 2006 (静岡), プログラム委員 (2006).

A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISESS-SEST2007) Shizuoka, Japan Organizing Committee, 組織委員 (2007).

Asia Pacific EPR Society—EPR Symposium 2008, Cairns, Queensland, Australia, International Advisory Committee, 組織委員 (2008).

第3回分子科学討論会 2009 (名古屋), プログラム委員 (2009).

第49回電子スピンスイエンズ学会年会 (名古屋), プログラム委員 (2010).

Asia Pacific EPR/ESR Symposium 2012, Oct. 11th–15th, 2012, Beijing, China, International Organizing Committee, 組織委員 (2012).

Joint Conference of APES2014, IES and SEST2014 (APES-IES-SEST2014), Nov. 12th–16th, 2014, Nara, Japan, プログラム委員長 (2014).

The 22nd Meeting of the International Society of Magnetic Resonance (ISMAR 2021), Osaka, Japan, Executive Committee, 実行委員 (2017–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

東京大学物性研究所物質合成・設備共同利用委員会委員 (2005–2007).

東京大学物性研究所物質設計評価施設運営委員会委員 (2011–2013).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2013–2015).

日本学術振興会特別研究員等審査委員会専門委員, 卓越研究員候補者選考委員会書面審査委員及び国際事業委員会書面審査委員・書面評価員 (2016–2018).

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用・共同研究運営協議会委員 (2017-).

大阪市立大学共用化事業ESR 委員会委員 (2018-).

学会誌編集委員

電子スピンスサイエンス学会編集委員 (2003).

電子スピンスサイエンス学会編集委員長 (2004-2005).

電子スピンスサイエンス学会編集アドバイザー (2006-2013).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「先端磁気共鳴計測による電子対相関の解明」,中村敏和 (2013年-2015年).

科研費挑戦的萌芽研究,「パルスESRによる距離計測技術を用いたプリオン凝集体構造の解明」,中村敏和 (2012年-2013年).

科研費基盤研究(B),「低次元系の特異な電子相を利用したデバイス創製ならびにスピンドYNAMICS研究」,中村敏和 (2008年-2011年).

科研費特定領域研究「100 テスラ領域の強磁場スピン科学」(公募研究),「シアノバクテリア由来光化学II複合体の高磁場ESRによる研究」,中村敏和 (2008年-2009年).

C) 研究活動の課題と展望

本グループでは、分子性固体の電子状態(磁性、導電性)を主に微視的な手法(ESR, NMR)により明らかにしている。有機導体など強相関低次元電子系の未解決な問題の解明を行うとともに、生体関連試料を含む分子性物質の機能性に関する研究を行っている。多周波ESR (X-, Q-, W-bands)・パルス二重共鳴法(ELDOR, ENDOR)を用いた他に類を見ない磁気共鳴分光測定を中心に多数の協力研究・共同研究を受け入れ、最先端のESR 測定研究の展開を全世界に発信している。今後は高圧下・極低温下といった極端条件での測定システム構築を行うとともに、分子科学における磁気共鳴研究のあらたな展開を行っていく。

分子機能研究部門

平本 昌宏 (教授) (2008年4月1日着任)

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) 有機太陽電池の開放端電圧の決定機構の解明とドーピングによる制御
- b) 有機単結晶ドーピング機構の解明とドーピング有機単結晶太陽電池の作製

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フタロシアニン (H_2Pc) / フラーレン (C_{60}) からなる2層型セルについて，開放端電圧 (V_{oc}) の温度依存性，光強度依存性などを評価し， $\text{C}_{60}/\text{H}_2\text{Pc}$ 界面のキャリア再結合が V_{oc} 減少の主要原因であり，直接再結合機構によって 0.55 V，トラップを介した再結合機構によって 0.32 V の開放端電圧減少を生じることを定量的に示した。 V_{oc} 増大には， $\text{C}_{60}/\text{H}_2\text{Pc}$ 界面を結晶化して浅いトラップの濃度を減少させる方法が有効と考えている。
さらに，同じ $\text{C}_{60}/\text{H}_2\text{Pc}$ セルについて，ドーピング効果を検証した。界面近傍の H_2Pc 側への n 型ドーピングによって，界面のエネルギー接続を操作し，意図的に V_{oc} 増大できることを証明した。
- b) 表面ドーピングしたルブレ単結晶において，Hall 効果測定によるキャリア濃度の温度依存性から，ドーピングキャリア生成の活性化エネルギー 5.7 meV を観測し，室温ではほぼ 100% の効率でキャリア生成できることを示した。これは，シリコン並みのドーピング効率実現の可能性を示唆している。
ドーピングしたルブレ単結晶太陽電池を試作した。p 型ドーピングしたルブレ層を通して，2 mm × 1 mm の巨視的面積の pn ホモ接合で光生成したキャリアを，ほぼ 100% の効率で収集できた。ルブレ単結晶は 2.7 μm の非常に長い励起子拡散距離を持つため，46% の効率で励起子を pn ホモ接合に収集できた。この結果は，バルクヘテロ接合の不必要な新構造有機太陽電池が実現できることを示唆している。

B-1) 学術論文

N. SHINTAKU, M. HIRAMOTO and S. IZAWA, "Effect of Trap-Assisted Recombination on Open-Circuit Voltage Loss in Phthalocyanine/Fullerene Solar Cells," *Org. Electron.* **55**, 69–74 (2018).

N. SHINTAKU, M. HIRAMOTO and S. IZAWA, "Controlling Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells by Impurity Doping," *J. Phys. Chem. C* **122**, 5248–5253 (2018).

S. IZAWA, N. SHINTAKU and M. HIRAMOTO, "Effect of Band Bending and Energy Level Alignment at the Donor/Acceptor Interface on Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 2914–2918 (2018).

M. HIRAMOTO, M. KIKUCHI and S. IZAWA, "Parts-per-Million-Level Doping Effects in Organic Semiconductor Films and Organic Single Crystals," *Adv. Mater.* **30**, 1801236 (15 pages) (2018). (*Invited Progress Report*)

B-3) 総説，著書

M. HIRAMOTO, "Dawn of Organic Single Crystal Electronics—Hall Effect in Doped Organic Single Crystals," *Eng. Technol. Open Acc.* **1(2)**, 555558 (2018). published March, ETOAJ.MS.ID.555558 (Invited Mini Review)

M. HIRAMOTO and M. KIKUCHI, "Single Crystal Organic Photovoltaic Cells," *Adv. Civil. Eng. Tech.* **1(2)**, ACET.000507 (2018). (Invited Mini Review)

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

M. HIRAMOTO, "Hall Effect in Bulk-doped Organic Single Crystals," 24th World Nano Conference, Rome (Italy), May 2018.* (Keynote Speaker)

M. HIRAMOTO, "Hall Effect in Bulk-doped Organic Single Crystals," Innovative Material Science & Nanotechnology Conference, Valencia (Spain), July 2018.

M. HIRAMOTO, "Hall Effect in Bulk-Doped Organic Single Crystals," Thin Films 2018, The 9th International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings, Shenzhen (China), July 2018.

平本昌宏, 「量子解放電子—有機単結晶におけるキャリア生成と再結合」, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, シンポジウム「深化する有機半導体結晶: 量子解放の分子科学に向けて」, 20a-231C-1, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2018年9月.

伊澤誠一郎, 新宅直人, 菊地 満, 平本昌宏, 「バンド伝導材料による有機太陽電池の開放端電圧ロスの抑制」, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, シンポジウム「深化する有機半導体結晶: 量子解放の分子科学に向けて」, 20a-231C-1, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2018年9月.

B-6) 受賞, 表彰

平本昌宏, 応用物理学会第11回フェロー表彰 (2017).

嘉治寿彦, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞 (2013).

嘉治寿彦, 第31回(2011年秋季)応用物理学会講演奨励賞 (2011).

平本昌宏, 国立大学法人大阪大学教育・研究貢献賞 (2006).

平本昌宏, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会論文賞 (2006).

平本昌宏, JJAP(Japanese Journal of Applied Physics) 編集貢献賞 (2004).

平本昌宏, 電子写真学会研究奨励賞 (1996).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会幹事 (1997–1998, 2001–2002).

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会年会講演プログラム委員 (2002–2003).

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

「有機固体における伝導性・光伝導性および関連する現象」に関する日中合同シンポジウム組織委員 (2007–).

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会年会講演プログラム委員長 (2008–2009).

Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5)(Miyazaki), Organization Committee Member (2009).

東京大学物性研究所2011年度後期短期研究会「エネルギー変換の物性科学」オーガナイザーメンバー (2011).

有機薄膜太陽電池サテライトミーティング世話人代表 (2009–2014).

The 37th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2010) “Organic Semiconductor Materials and Devices,” 31 May–4 June 2010, Takamatsu Kagawa, Japan, Programm Committee Member of the Session (2010).

The 40th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2013), “Organic Semiconductors and Flexible Materials,” Kobe Convention Center, Kobe, Japan, May 19–23, Program Committee Member (2013).

The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6), Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, Nov. 23–27, Program Committee Member and Chairman (2014).

27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-27), Shiga, Japan, 12–17 Nov., Area: Organic and Dye-sensitized Solar Cells, Area Chair (2017).

第79回応用物理学会秋季学術講演会(名古屋国際会議場, 名古屋, 9/20)「深化する有機半導体結晶: 量子解放の分子科学に向けて」シンポジウムオーガナイザー (2018).

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会幹事 (2017–2018). (伊澤誠一郎)

応用物理学会若手チャプター幹事 (2018年). (伊澤誠一郎)

第79回応用物理学会秋季学術講演会(名古屋国際会議場, 名古屋, 9/20)「深化する有機半導体結晶: 量子解放の分子科学に向けて」シンポジウム世話人 (2018). (伊澤誠一郎)

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

科学技術交流財団(財)「有機半導体の基礎科学と有機太陽電池への応用に関する研究会」座長 (2009–2011).

京都大学化学研究所全国共同利用・共同研究拠点連携基盤専門小委員会委員 (2011–2012).

ERATO (戦略的創造研究推進事業) 追跡評価評価委員(評価委員長: 阿知波首都大学東京名誉教授) (中村活性炭素クラスタープロジェクト(2004–2009) 追跡評価) (2015.7–10).

NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構)「次世代材料評価基盤技術開発/有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」研究評価委員会(分科会) 委員(中間評価) (2015.8.19–11.4).

NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構)「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発」中間評価分科会分科会長代理 (2017.8–2018.3).

学会誌編集委員

Japanese Journal of Applied Physics (JJAP) 誌編集委員 (2001–2002, 2004–2007).

Japanese Journal of Applied Physics (JJAP) 誌ゲストエディター (2005).

Japanese Journal of Applied Physics (JJAP) 誌PVSEC27特集号 (vol. 57) ゲストエディター (2018).

競争的資金等の領域長等

東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究「有機半導体デバイスの基礎と応用」研究代表者 (2003–2005).

さきがけ「太陽光と光電変換」研究領域 領域アドバイザー (2009–2017).

戦略的創造研究推進研究(CREST)「低エネルギー, 低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出(ACT-C)」研究領域 領域アドバイザー (2012–2018).

その他

岡崎ビジネス大賞評価委員 (2012).

岡崎ものづくり協議会学識委員 (2011–).

B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学ナノ高度学際教育研究訓練プログラムナノ社会人教育夜間講義(平成30年度), 大阪大学中之島センター, 「有機太陽電池(I)(II)」, 2018年1月16日.

B-9) 学位授与

新宅直人, 「Effects of Charge Carrier Behavior on Device Performance of Organic Solar Cells」, 2018年3月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

NEDO 「太陽光発電システム未来技術研究開発」, 「超階層ナノ構造を有する高効率有機薄膜太陽電池の研究開発」, 平本昌宏(分担)(2006年–2009年).

科学技術振興機構CREST 研究, 「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」, 「有機薄膜太陽電池の高効率化に関する研究」, 平本昌宏(分担)(2008年–2009年).

科研費基盤研究(B)(2), 「有機半導体のイレブンナイン超高純度化による10% 効率有機薄膜太陽電池の開発」, 平本昌宏(2009年–2012年).

科研費挑戦的萌芽研究, 「直立超格子ナノ構造を組み込んだ高効率有機太陽電池」, 平本昌宏(2009年–2010年).

科研費挑戦的萌芽研究, 「クロスドーピングによる有機薄膜太陽電池」, 平本昌宏(2012年–2013年).

科学技術振興機構CREST 研究, 「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」研究領域, 「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」, 平本昌宏(2009年–2015年).

科研費基盤研究(B), 「共蒸着膜のpn制御による15% 効率有機タンデム太陽電池の開発」, 平本昌宏(2013年–2016年).

NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構), エネルギー・環境新技術先導プログラム「pn制御有機半導体単結晶太陽電池の開発」, 平本昌宏(2015年–2016年).

科研費基盤研究(B) (一般), 「有機単結晶エレクトロニクス」, 平本昌宏(2017年–2020年).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「超バルクヘテロ接合有機太陽電池の開発」, 平本昌宏(2017年–2019年).

科研費研究活動スタート支援, 「混合膜中の界面構造制御による有機薄膜太陽電池の高効率化」, 伊澤誠一郎(2016年–2017年).

科研費若手研究, 「超高移動度分子を用いた有機太陽電池」, 伊澤誠一郎(2018年–2021年).

マツダ財団研究助成, 「理論限界に迫る有機太陽電池の実現」, 伊澤誠一郎(2018年–2020年).

中部科学技術センター学術・みらい助成, 「有機太陽電池の理論限界効率への挑戦」, 伊澤誠一郎(2018年–2019年).

C) 研究活動の課題と展望

平本は, 研究員1名(菊地)を雇用し, 今年度, 有機単結晶太陽電池の試作に成功し, 科研費「有機単結晶エレクトロニクス」を推進している。伊澤助教は, 有機太陽電池の開放端電圧の決定要因に関する研究を強力に推進し, 常に学生1名を指導し, 着任後2年半ですでに3報の論文が掲載され, さらに2報投稿中で, 研究室の柱になっている。なお, *Advanced Materials* のInvited Progress Report に, 有機半導体 ppm ドーピングに関する総説が, 平本・菊地・伊澤の連名で掲載された。

また, 博士課程学生2名(新宅(D3)(2018.3卒), イジヒョン(D1)(2018.10入学)), 国際インターンシップ生, Chimie ParisTech 大 Armand Perrot (M1, 2017.4–2017.8), タイ国チュラロンコン大 Sureerat Makmuang (M2, 2017.11–2018.4) が在籍した。これら2名の研究成果は, 半年の滞在であったにもかかわらず, 国際誌に1報が掲載され, 1報が投稿中である。なお, 1ヶ月間滞在したインド人学生 Jaseela P.I. (B3, 2018.4) が, 総研大受験予定。学生は海外主体となり, 来年度は, 研究員を2名雇用してマンパワーを強化し, 研究室のアクティビティをさらに向上させる。

西村 勝之 (准教授) (2006年4月1日着任)

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) 固体 NMR による糖鎖脂質含有二重膜上で誘起されるアミロイド β 会合状態の構造解析
- b) ^{13}C 安定同位体全標識試料における ^{13}C 同種核相関固体 NMR の解析に基づく定量的原子間距離情報の同時取得
- c) 固体 NMR による新規含フッ素透明性樹脂の状態解析
- d) 固体 NMR による新規有機分子材料の状態解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アミロイド β ペプチド ($\text{A}\beta$) はアルツハイマー病の原因分子と考えられ，凝集して不溶性のアミロイド線維を形成する。近年この線維化が神経細胞膜上で促進されると考えられている。本研究では，モデル膜として糖脂質 GM1 を含有した脂質二重膜存在下で形成される $\text{A}\beta$ 会合中間体の構造解析により，脂質膜上で誘起されるアミロイド線維形成機構を解明することを目的として，加藤（晃）教授グループと共同で研究を行っている。本年度は，これまで行った測定に基づく信号帰属の妥当性を検証するため，特に信号が密集して不確定性の高い部位を ^{13}C 安定同位体で部位特異的同位体標識した試料を複数調製し， ^{13}C 二次元相関 NMR 測定を行った。これにより確度の高い信号帰属を検証中である。さらに，複数の混合時間での磁気双極子相互作用に基づく ^{13}C 二次元相関 NMR スペクトルの解析に基づき，分子間相対配座の検討を行っている。
- b) 固体 NMR では，生体分子の系統的構造解析で一般的に用いられる安定同位体全標識試料のような多スピン系での磁気双極子相互作用に基づく磁化の時間発展を精密に解析するのは困難であり，溶液 NMR の NOESY のような確立された手法は存在しない。本研究は，東京農工大の朝倉哲朗教授のグループと行った共同研究である。 ^{13}C 安定同位体全標識した生体分子において，磁気双極子相互作用に基づく 2 次元同種核相関 NMR 法の一つ，dipolar assisted rotational resonance (DARR) から得られる同種核相関スペクトルに，proton driven spin diffusion (PDS) で用いられている解析手法を適用し，同時に複数の精密原子間距離情報が取得可能か否か検討を行った。X線結晶構造解析により，逆平行 β シート構造が報告されているトリアラニンペプチドの ^{13}C 安定同位体全標識をモデル試料とした。複数の混合時間に対して測定した各スペクトルでの対角ピークで規格化した交差ピーク強度を混合時間に対してプロットし，最適曲線をフィッティングして，実験的に求めたゼロ量子曲線形状関数を考慮した場合とそうで無い場合の双方に関して原子間距離を求めた。得られた原子間距離は，ゼロ量子曲線形状関数を考慮しなくても X線結晶解析の結果と 1–6 Å の範囲で良く一致することが判明した。本研究成果は学術論文として発表された (*J. Phys. Chem. B* **122**, 2715–2724 (2018))。
- c) 本研究は，茨城大学の福元博基准教授のグループとの共同研究であり，同グループで開発された環状フルオロアルキル骨格を有する新規含フッ素高透明性樹脂の化学組成の同定と分子構造，および状態解析を目的に固体 NMR による解析を行った。 ^{19}F 核のデカップリングをしながら ^{13}C 核を観測するには，特殊な ^1H - ^{19}F - ^{13}C 三重共鳴プローブが必要であるが，保有していないため，本測定は既設の ^1H - ^{13}C - ^{15}N 三重共鳴プローブを ^1H - ^{13}C 二重共鳴モードで， ^{19}F 核- ^{13}C 核間の強い異種核間磁気双極子相互作用により ^{13}C 核信号が広幅化するのを可能な限り抑制するため高速 MAS 条件下で行なった。同試料，およびその原料となる 3 種の試料各々に関して各種スペクトル編集測定を行い，

ほぼ全ての ^{13}C 信号の帰属を達成した。 ^{19}F 核と直接化学結合している ^{13}C 核周辺は ^1H 核が存在しないため、CPMAS による分極移動が生じ難い。さらに、プローブの仕様上 ^{19}F 核のデカップリングができないため、 ^{19}F と直接化学結合している ^{13}C 核は広幅化して信号が消失していることが判明した。これらの一連の固体 NMR の解析から、目的とした含フッ素樹脂の合成に成功していることが判明した。本研究成果は学術論文として発表された (*J. Fluorine Chem.*, in press (2018))。

- d) 現在、新規有機分子材料に関して、他大学、および企業と各 1 件の共同研究を行っている。1 件目は、新規芳香族分子材料に関する固体 NMR による精密構造、および状態解析を行っており、良好な結果が得られている。2 件目は、産学連携の有機分子材料に関する状態解析であり、現在進行中である。

B-1) 学術論文

A. NAITO, K. OKUSHITA, K. NISHIMURA, G. S. BOUTIS, A. AOKI and T. ASAKURA, “Quantitative Analysis of Solid-State Homonuclear Correlation Spectra of Antiparallel β -Sheet Alanine Tetramers,” *J. Phys. Chem. B* **122**, 2715–2724 (2018).

B-6) 受賞、表彰

西村勝之, 日本核磁気共鳴学会優秀若手ポスター賞 (2002).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本核磁気共鳴学会評議員 (2009–2010, 2013–2014).

日本核磁気共鳴学会選挙管理委員 (2005).

日本生物物理学会分野別専門委員 (2004–2009).

学会の組織委員等

第 27 回生体系磁気共鳴国際会議 (ICMRBS) 実行委員, プログラム委員 (2013–2016).

第 51 回 NMR 討論会プログラム委員 (2012).

学会誌編集委員

日本生物物理学会欧文誌 *Biophysics*, Advisory board (2005–2009).

Global Journal of Biochemistry, Editorial Board (2010–2013).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究 (C), 「脂質膜を介した生体超分子構造形成機構の解析に資する固体 NMR 測定法開発と適用」, 西村勝之 (2016 年–2018 年).

科研費基盤研究 (C), 「非標識固体試料解析のための固体 NMR 新規測定法開発」, 西村勝之 (2013 年–2015 年).

科研費基盤研究 (C), 「固体 NMR による新規室温磁場配向膜を用いた膜表在性タンパク質脂質結合機構の解明」, 西村勝之 (2010 年–2012 年).

科研費萌芽研究, 「試料状態変調型固体 NMR プローブ開発とその適用」, 西村勝之 (2008 年–2009 年).

B-11) 産学連携

共同研究, (株)日鉄ケミカル&マテリアル,「ナノ材料の固体NMR 研究」, 西村勝之 (2018).

C) 研究活動の課題と展望

2018年度は, これまで行ってきた脂質膜上で形成されるアミロイドβ ペプチドの会合中間体の構造解析完結まで後少しのところまで到達した。相当な時間を費やしたが, 極めて重要な結論が出つつあると考えている。今後は, 本研究で蓄積した解析手法を他のアミロイドの解析に適用して行きたいと考えている。また, 大学や企業の複数の研究グループと有機分子材料の固体NMRによる解析に関する共同研究を行っている。これらの共同研究も各々順調に進んでおり, 今後, 更に研究の枠を広げていきたいと考えている。本年度は主要な研究装置である 600MHz NMR 分光器の温度調節器が計画停電と共に故障し, 長期間装置が使用できない状態が続いた。同分光器は古く, サポート期間が満了している為, 一部補修部品が存在しない。今後, 故障の部位によっては修理ができない可能性がある。分光器の更新は予算的に困難と考えられ, 装置存続のために, 独自の代替モジュールの開発等の対応が必要と思われる。

小林 玄 器 (准教授) (2018年4月1日着任)

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：

- H⁻導電性酸水素化物の物質探索
- H⁻導電性酸水素化物のイオン導電機構解析
- 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

- H⁻導電体 AE_2LiH_3O ($AE = Sr, Ba$) を常圧下の簡便な固相反応によって合成する方法を確立した。常圧合成で得られた試料が Sr/Ba と H⁻ が欠損した組成 $AE_{2-x}LiH_{3-2x}O$ となり，AE 位置と H 位置に導入された欠損が規則配列した超格子構造をとることを結晶構造解析から明らかにした。また，Sr 系では 375 °C，Ba 系では 300 °C で欠損が不規則配列化する相転移が生じることを確認し，この相転移によって H⁻ 導電特性が大幅に向上することを見出した。
- K_2NiF_4 型構造の新規酸水素化物 Ba_2ScHO_3 を合成した。結晶構造解析の結果，これまで開発してきた B サイト（八面体中心）を Li⁺ が占有する物質系では，H⁻ が八面体の面内を優先的に占有するのに対し，Sc³⁺ 系では，H⁻ が八面体の頂点位置を選択的に占有することが明らかになった。この酸水素化物における H と O のアニオン配列は，ポーリング第2法則で説明することができ，O²⁻ より形式電荷の低い H⁻ は，より価数の低いカチオンの近傍を好んで占有する傾向をもつことが明らかになった。
- H⁻ 導電体を電解質に用いた固体デバイスを作製し，アノード電極での水素化反応を検討し，窒素の水素化反応が高効率に進行することを見出した。

B-1) 学術論文

Y. IWASAKI, N. MATSUI, K. SUZUKI, Y. HINUMA, M. YONEMURA, G. KOBAYASHI, M. HIRAYAMA, I. TANAKA and R. KANNO*, "Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of Hydride Ion-Conducting Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Pr, Nd$)," *J. Mater. Chem. A* **6**, 23457–23463 (2018).

H. YAMASHITA, T. BROUX, Y. KOBAYASHI, F. TAKEIRI, H. UBUKATA, T. ZHU, M. A. HAYWARD, K. FUJII, M. YASHIMA, K. SHITARA, A. KUWABARA, T. MURAKAMI and H. KAGEYAMA*, "Chemical Pressure-Induced Anion Order-Disorder Transition in $LnHO$ Enabled by Hydride Size Flexibility," *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 11170–11173 (2018).

F. TAKEIRI, T. YAMAMOTO, N. HAYASHI, S. HOSOKAWA, K. ARAI, J. KIKKAWA, K. IKEDA, T. HONDA, T. OTOMO, C. TASSEL, K. KIMOTO and H. KAGEYAMA*, "AgFeOF₂: A Fluorine-Rich Perovskite Oxyfluoride," *Inorg. Chem.* **57**, 6686–6691 (2018).

C. ZHONG, D. KATO, F. TAKEIRI, K. FUJII, M. YASHIMA, Y. FUJII, E. NISHIWAKI, A. KOREEDA, C. TASSEL, R. ABE and H. KAGEYAMA*, "Single Crystal Growth of Sillén–Aurivillius Perovskite Oxyhalides Bi_4NbO_8X ($X = Cl, Br$)," *Inorganics* **6**, 41 (8 pages) (2018).

R. HORIKOSHI*, F. TAKEIRI, Y. KOBAYASHI and H. KAGEYAMA, "A Gas-Reaction Apparatus Fabricated Using Readily Available Components for Demonstrating the Basic Function of Automotive Catalyst," *Chem. Educ.* **23**, 31–34 (2018).

B-3) 総説, 著書

R. KANNO, G. KOBAYASHI, K. SUZUKI, M. HIRAYAMA, D. MORI and K. TAMURA, “Synthesis and Structures of Novel Solid-State Electrolyte,” *Nanoinformatics* pp. 279–298 (2018).

小林玄器, 「ヒドリド導電性酸水素化物の開発」, ペトロテック (*PETROTECH*) **41(2)**, 132–137 (2018).

竹入史隆, 陰山 洋, 「複合アニオン化合物の研究の魅力」, *結晶学会誌* **60(5,6)**, 240–245 (2018).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

小林玄器, 「アニオン欠陥の無秩序化に伴う $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ の H^- 超イオン導電性」, 第 28 回日本 MRS 年次大会, 北九州国際会議場, 福岡, 2018 年 12 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電体の基礎とエネルギーデバイスへの応用展開」, 有機固体若手の会 2018 秋の学校, 白浜荘, 滋賀, 高島, 2018 年 11 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電材料の開発と将来展望」, 第 4 回桜花城北セミナー, 大阪工業大学, 大阪, 2018 年 10 月.

G. KOBAYASHI, “High H^- Conductivity in Novel Oxyhydrides $\text{Ba}_{2-x}\text{Na}_x\text{ScH}_{1+x}\text{O}_{3-x}$,” The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics, Nagoya (Japan), October 2018.

小林玄器, 「層状ペロブスカイト型酸水素化物におけるアニオン配列とヒドリドイオン導電特性」, 日本金属学会 2018 年秋季講演大会, 東北大学, 仙台, 2018 年 9 月.*

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電体の物質開発——現状と今後の展望——」, 固体化学の新しい指針を探る研究会」第 85 回定例研究会, 東京大学, 東京, 2018 年 6 月

G. KOBAYASHI, “Study on H^- Conductive Oxyhydrides,” The 1st DGIST Workshop on Energy Materials, Daegu (Korea), February 2018.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電体の物質設計」, 第 3 回元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>/大型研究施設連携シンポジウム, 東京大学, 東京, 2018 年 2 月.

B-6) 受賞, 表彰

小林玄器, 第 7 回石田賞 (2018).

小林玄器, 第 39 回本多記念研究奨励賞 (2018).

橋本英樹, 小林玄器, 鈴木智子, 第三回ネイチャー・インダストリー・アワード特別賞 (2013).

小林玄器, 手島精一記念研究賞(博士論文賞)(2011).

G. KOBAYASHI, The American Ceramics Society Spriggs Phase Equilibria Award (2010).

G. KOBAYASHI, International Conference on Materials for Advanced Technologies 2009, Best Poster Award (2009).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第 51 回電池討論会実行委員 (2011).

2013 年電気化学秋季大会実行委員 (2013).

第 56 回電池討論会実行委員 (2015).

第 42 回固体イオニクス討論会実行委員 (2016).

第 58 回高圧討論会実行委員 (2017).

第 1 回ヒドリドイオニクス研究会 (第 72 回固体イオニクス研究会) 世話人 (2018).

B-8) 大学での講義, 客員

東京理科大学理学部, 集中講義「特別研究」, 2018 年 12 月 8 日.

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域「複合アニオン化合物の創製と新機能」(公募研究), 「ヒドリド超イオン導電体の物質探索」, 小林玄器 (2017 年–2018 年).

科研費若手研究(A), 「新規イオニクスデバイスの開発に向けたヒドリド導電性物質の探索」, 小林玄器 (2015 年–2017 年).

科学技術振興機構さきかけ研究「新物質科学と元素戦略」, 「ヒドリド酸化物の直接合成による新規機能性材料の探索」, 小林玄器 (2012 年–2016 年).

科研費若手研究(B), 「ヒドリド含有酸化物を基軸とした新規機能性材料の探索」, 小林玄器 (2012 年–2014 年).

科研費研究活動スタート支援, 「逆ペロブスカイト型新規リチウムイオン導電体の創成」, 小林玄器 (2011 年–2012 年).

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ニクスデバイスの創製

着任時から一貫して取り組んできた H⁻ 導電性酸水素化物の物質探索については, Ba₂LiH_{3-2x}O_{1+x} の合成に成功したことで大きく進展した。Ba₂LiH_{3-2x}O_{1+x} が 300–400 °C で示す H⁻ 導電特性 ($\sigma \geq 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) は, プロトン(H⁺)による従来の水素のイオン輸送では達成できなかった特性である。プロトン(H⁺)による水素のイオン伝導では, 水または酸化物イオンとの結合を介して H⁺ が伝導するため, 水を固体内に結晶水として留めることができない, または H–O 結合の束縛が強いなどの理由から, 中温域 (200–400 °C) で優れた導電特性が得られない。これに対し, H⁻ はバルク内で欠陥を介してホッピング伝導できるため, この温度域で高い導電率が得られたと考えられる。今後は, 中性子準弾性散乱, 固体 NMR, 高温中性子回折などを組み合わせ, H⁻ のイオン導電機構を明らかにしたい。また, 新たに Sc 系の酸水素化物の合成し, 構成するカチオンの組み合わせを調整することで, 酸水素化物中の H⁻ の配列を制御することに成功し, 今後の新物質開発に向けた有益な知見を得ることができた

H⁻ のイオン導電現象の電池反応への応用に関しては, 合成した酸水素化物を固体電解質に用いた電気化学デバイスを作製し, 水素化・脱水素化反応への応用を検討した。H⁺ を用いた従来技術と比較して高効率に反応が進行することが明らかとなり, 水素化・脱水素化反応における H⁻ 利用の優位性が認められた。今後は, 反応の原理検証, デバイス構成の最適化, H⁻ が関与する素反応の開拓を目指す。