

## 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）

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。2019年も引き続き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。2019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、X線自由電子レーザー SACLA を用いて、磁性薄膜の元素選択スピンドイナミクスの研究を推進した。さらに、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も継続的に進めており、2019年は国際共同研究も実施した。

B-1) 学術論文

**Y. WAKISAKA, D. KIDO, H. UEHARA, Q. YUAN, F. E. FEITEN, S. MUKAI, S. TAKAKUSAGI, Y. UEMURA, T. YOKOYAMA, T. WADA, M. UO, O. SEKIZAWA, T. URUGA, Y. IWASAWA and K. ASAKURA**, “Development of Surface Fluorescence X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy Using a Laue-Type Monochromator,” *Chem. Rec.* **19**, 1157–1165 (2018).

**S. IKEMOTO, X. HUANG, S. MURATSUGU, S. NAGASE, T. KOITAYA, H. MATSUI, G. YOKOTA, T. SUDOH, A. HASHIMOTO, Y. TAN, S. YAMAMOTO, J. TANG, I. MATSUDA, J. YOSHINOBU, T. YOKOYAMA, S. KUSAKA, R. MATSUDA and M. TADA**, “Reversible Low-Temperature Redox Activity and Selective Oxidation Catalysis Derived from the Concerted Activation of Multiple Metal Species on Cr and Rh-Incorporated Ceria Catalysts,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 20868–20877 (2019).

**A. ISHIHARA, T. NAGAI, K. UKITA, M. ARAO, M. MATSUMOTO, L. YU, T. NAKAMURA, O. SEKIZAWA, Y. TAKAGI, K. MATSUZAWA, T. NAPPORN, S. MITSUSHIMA, T. URUGA, T. YOKOYAMA, Y. IWASAWA, H. IMAI and K. OTA**, “Emergence of Oxygen Reduction Activity in Zirconium Oxide-Based Compounds in Acidic Media: Creation of Active Sites for Oxygen Reduction Reaction,” *J. Phys. Chem. C* **123**, 18150–18159 (2019).

**T. UCHIHASHI, S. YOSHIKAWA, E. MINAMITANI, S. WATANABE, Y. TAKAGI and T. YOKOYAMA**, “Persistent Superconductivity in Atomic Layer-Magnetic Molecule van der Waals Heterostructures: a Comparative Study,” *Mol. Syst. Des. Eng.* **4**, 511–518 (2019).

**T. HATTORI, T. MIYAMACHI, T. YOKOYAMA and F. KOMORI**, “Electronic and Magnetic Properties of the Fe<sub>2</sub>N Monolayer Film Tuned by Substrate Symmetry,” *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 255001 (6 pages) (2019).

**T. YOKOYAMA and S. CHAVEANGHONG**, “Anharmonicity in Elastic Constants and Extended X-Ray-Absorption Fine Structure Cumulants,” *Phys. Rev. Mater.* **3**, 033607 (10 pages) (2019).

**L. YU, Y. TAKAGI, T. NAKAMURA, T. SAKATA, T. URUGA, M. TADA, Y. IWASAWA, S. MASAOKA and T. YOKOYAMA**, “Operando Observation of Sulfur Species Poisoning Polymer Electrolyte Fuel Cell Studied by Near Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C* **123**, 603–611 (2019).

**T. KOITAYA, S. YAMAMOTO, Y. SHIOZAWA, Y. YOSHIKURA, M. HASEGAWA, J. TANG, K. TAKEUCHI, K. MUKAI, S. YOSHIMOTO, I. MATSUDA and J. YOSHINOBU**, “CO<sub>2</sub> Activation and Reaction on Zn-Deposited Cu Surfaces Studied by Ambient-Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *ACS Catal.* **9**, 4539–4550 (2019).

**J. TANG, S. YAMAMOTO, T. KOITAYA, A. YOSHIGOE, T. TOKUNAGA, K. MUKAI, I. MATSUDA and J. YOSHINOBU**, “Mass Transport in the PdCu Phase Structures during Hydrogen Adsorption and Absorption Studied by XPS under Hydrogen Atmosphere,” *Appl. Surf. Sci.* **480**, 419–426 (2019).

**J. TANG, S. YAMAMOTO, T. KOITAYA, Y. YOSHIKURA, K. MUKAI, S. YOSHIMOTO, I. MATSUDA and J. YOSHINOBU**, “Hydrogen Adsorption and Absorption on a Pd-Ag Alloy Surface Studied Using In-Situ X-Ray Photoelectron Spectroscopy under Ultrahigh Vacuum and Ambient Pressure,” *Appl. Surf. Sci.* **463**, 1161–1167 (2019).

B-3) 総説, 著書

横山利彦, 高木康多, 中村高大, 唯美津木, 宇留賀朋哉, 岩澤康裕, 「専用ビームラインの研究から～ BL36XU (電気通信大学) ～オペランド大気圧硬X線光電子分光による固体高分子形燃料電池の劣化・被毒機構追跡」, *SPRING-8/SACLA 利用者情報* **24**, 257–262 (2019).

**T. URUGA, M. TADA, O. SEKIZAWA, Y. TAKAGI, T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA**, “SPRING-8 BL36XU: Synchrotron Radiation X-Ray-Based Multi-Analytical Beamline for Polymer Electrolyte Fuel Cells under Operating Conditions,” *Chem. Rec.* **19**, 1444–1456 (2019).

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——農水産・医療, エネルギー, 環境, 材料開発分野などへの応用——」, 東北放射光施設推進会議推進室編集, アグネ技術センター, p. 110–116 (2019).

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——農水産・医療, エネルギー, 環境, 材料開発分野などへの応用——」, 東北放射光施設推進会議推進室編集, アグネ技術センター, p. 257–263 (2019).

高木康多, 横山利彦, 岩澤康裕, 「雰囲気制御型硬X線光電子分光による固体高分子形燃料電池電極のオペランド計測」, *表面と真空* 2019 特集「オペランド計測による電池・燃料電池の動的過程」, **62**, 1–6 (2019).

**T. KOITAYA, S. YAMAMOTO, I. MATSUDA and J. YOSHINOBU**, “Surface Chemistry of Carbon Dioxide on Copper Model Catalysts Studied by Ambient-Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **17**, 169–178 (2019).

B-4) 招待講演

横山利彦, 「ミクロの世界をのぞく～光を使って～」, 唐津市民講座, 唐津, 2019年9月.

横山利彦, 「XAFS の展望」, 日本XAFS 研究会夏の学校 2019, 唐津, 2019年9月.

**T. YOKOYAMA**, “Thermal Expansion and Elasticity Softening of Alloys,” Invited Seminar in University of Science and Technology Beijing, Beijing (China), May 2019.

横山利彦, 「XAFS 基礎」, Nanotech CUPAL 第8回KEK 放射光利用技術入門コース, つくば, 2019年3月.

小坂谷貴典, 「軟X線雰囲気光電子分光を用いたメタン転換反応のオペランド観測」, 2019年日本表面真空学会学術講演会, つくば, 2019年10月.

**K. YAMAMOTO**, “Element specific observation of photo-induced magnetization dynamics by using x-ray free electron laser,” The Japan Society of Applied Physics, Sapporo (Japan), 2019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).

山本航平, 第46回応用物理学会講演奨励賞 (2019).

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 (2015–2020).

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).

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 (1998–2019).

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, 2020).

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・学術審議会研究開発基盤部会委員 (2019–).

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 (2017–2018).

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 (2017–2019).

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, 2019).

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

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「物性科学概論」, e-learning, 2019年.

#### B-10) 競争的資金

科研費研究活動スタート支援, 「放射光X線を用いた強磁性体の光誘起磁性ダイナミクスの元素選択的観察」, 山本航平 (2019年–2021年).

科学技術振興機構さきかけ研究「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–2019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).

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).

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。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、さらには、2019年4月に山本航平助教が着任し、SACLA/SPring-8を利用して、磁性薄膜のフェムト秒超高速スピンドYNAMICSおよびコヒーレントX線回折・共鳴X線磁気散乱による磁性薄膜イメージング研究を進めている。

## 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，分光学，機能物性化学，表面界面物性

A-2) 研究課題：

- a) 和周波発生振動分光法による結晶氷表面の新たな構造転移の発見とナノサイズ効果の解明
- b) 水分子間水素結合において特異的に競合する2種の量子効果の解明
- c) オペランド赤外分光法によるメタン水蒸気改質光触媒の反応活性種の解明
- d) 水素感度と極微空間分解能を有する非線形顕微分光法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 水分子の集合体である氷は地球大気においては極域の上空に，宇宙においては星間分子雲に偏在しており，その表面は大気や分子雲の環境に重要な影響を及ぼす種々の化学反応・分子進化の反応場として機能している。我々は，氷表面における水分子の微視的な構造や動的性質を解明するべく，超高真空中で作製した高純度な単結晶氷 1h の最安定 (0001) 表面（ベール面）に対してヘテロダイン検出和周波発生（SFG）振動分光を行った。氷表面の水素結合 OH の伸縮振動バンドとダングリング OH の伸縮振動バンドについてピーク強度と波数分布の温度依存性を系統的に測定した。その結果，従来の研究において存在が想定されていた『結晶氷最表面における水素（ダングリング OH）秩序相（Fletcher 相）』が実際には存在しないことを実証することに成功した。また，「結晶氷の最表面層には結晶相とも液体相（擬似液体相）とも異なる“熱力学的に安定”な中間相（非晶質相）が 120 K から 200 K の温度領域において存在する」ことを世界初で発見した。さらに，ナノサイズの単結晶氷 1h の微粒子を作成し，その (0001) 表面について同様の測定を行ったところ，この結晶相-中間相の転移温度が氷のナノサイズ化に伴って 90 K 程度にまで低下することを見出した。
- b) 水素は最も軽い元素であるため，水素を介して形成される分子間の水素結合は，その零点振動やトンネル効果といった「核の量子効果」の影響を一般に強く受ける。我々は，様々な同位体濃度比をもつ同位体混合結晶氷 ( $\text{H}_2\text{O}+\text{HDO}+\text{D}_2\text{O}$ ) を作製し，その氷の昇温脱離過程を同位体選択的かつ系統的に世界初で観測した。その結果，①水素結合の切断を直接担う脱離水分子が重水素化されることによって水素結合のエネルギーが増大すること（脱離分子種依存性），及び②脱離水分子と相互作用する周囲の水分子が重水素化されることによって水素結合のエネルギーが減少すること（同位体環境依存性）を発見した。遷移状態理論と水素結合の量子力学的モデル計算による考察の結果，①脱離分子種依存性については，脱離分子の表面吸着状態（始状態）における『束縛回転振動の零点エネルギー』に起因することを導き出した。さらに，②同位体環境依存性については，H を介した O-H $\cdots$ O 結合と D を介した O-D $\cdots$ O 結合で分子間ポテンシャルに差異を生じさせる『非調和結合における量子効果』に起因することを見出した。この二種類の量子効果が競合することにより，H を D に置換することで水分子間の水素結合距離が長くなる（体積が大きくなる）にもかかわらず，その結合はむしろ強くなる（結合エネルギーは大きくなる）という特異な現象が水分子の凝集系（液体水や氷）において発現することを明らかにすることができた。
- c) 非常に安定なメタン分子の C-H 結合を活性化させるには典型的には 700 °C 以上の高温が必要となり大量のエネルギー消費を伴う。メタン活性化を室温近傍で実現する化学技術として，我々は  $\text{NaTaO}_3$  や  $\text{TiO}_2$ ， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  などの酸化物微粒子光触媒によるメタンの水蒸気改質反応に着目し，メタン活性化に資する光触媒反応メカニズムを解明するための拡散反射オペランド赤外分光装置を独自に構築した。メタンガスや水蒸気の圧力を系統的に変化させた条件

下での反応評価とオペランド赤外分光により、これらの光触媒試料に対して普遍的に、35–40 kJ/mol 程度のエネルギーでメタン分子が酸化的解離吸着する過程がメタン改質光触媒反応全体の律速過程であることが明らかになった。また、このメタン初期酸化反応を直接担う触媒表面の活性種は水酸基ラジカル（水分子が光誘起正孔を補足して解離したもの）であることを解明することに成功し、酸化物表面の酸素イオン種はメタン活性化に直接寄与していないことが判明した。これにより、光照射によって生じた光誘起正孔 ( $h^+$ ) を表面吸着水分子と反応させて水酸基ラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) に効率的に変換させることがメタン改質反応活性の増大に極めて重要であることが明らかになった。

- d) 表面界面水分子系の水素結合ネットワークにおいて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）”を極微空間分解能で観測する“原子スケールの極微分光法”の開発に取り組んでいる。三端子電極を用いた電気化学エッチングを用いてプラズモニック金属（Au など）をベースとした STM 探針の作製に成功した。現在達成している先端曲率半径は数十 nm であり、さらに探針先端を先鋭化させるためのスパッタリングやナノ微細加工に取り掛かる準備を進めている。また、新たに導入した STM 装置による単原子像の取得にも成功しており、次いで極微分光を実施するために必要な STM 装置内外の光学系の構築を進めている。

#### B-1) 学術論文

**T. SUGIMOTO, Y. OTSUKI, T. ISHISYAMA, A. MORITA, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO**, “Topologically Disordered Mesophase at Topmost Surface of Crystalline Ice Between 120 and 200 K,” *Phys. Rev. B* **99**, 121402(R) (7 pages) (2019).

**Y. OTSUKI, K. WATANABE, T. SUGIMOTO and Y. MATSUMOTO**, “Enhanced Structural Disorder at a Nanocrystalline Ice Surface,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 20442–20453 (2019).

**H. KATO, T. SUGIMOTO, K. HARADA, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO**, “Unveiling Two Deuteration Effects on Hydrogen-Bond Breaking Process of Water Isotopomers,” *Phys. Rev. Mater.* **3**, 112001(R) (7 pages) (2019).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**A. SAKURAI, K. ANDO and S. ASHIHARA**, “Ultrafast Proton/Deuteron Dynamics in Solid Oxide Observed with Infrared Pump-Probe Spectroscopy,” *EPJ Web of Conferences* **205**, 04024 (3 pages) (2019).

#### B-3) 総説、著書

杉本敏樹, 「水分子凝集系における水素原子の位置に敏感な和周波発生振動分光法」, *エレクトロニクスコミュニケーション* **34**, 19–24 (2019).

杉本敏樹, 石山達也, 「和周波発生振動分光計測と分子シミュレーションからみる氷表面の分子構造」, *アンサンブル：分子シミュレーション研究会誌* **21**, 177–184 (2019).

#### B-4) 招待講演

**T. SUGIMOTO**, “Proton ordering in heteroepitaxial ice films,” IMS Symposium Water at Interfaces 2018, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), January 2019.

**T. SUGIMOTO**, “Emergent proton ordering in heteroepitaxial ice films on metal substrates,” International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces 2019, Fudan University, Shanghai (China), June 2019.

**T. SUGIMOTO**, “Challenge of infrared spectroscopy: Unveiling water-assisted carrier trapping at TiO<sub>2</sub> nano-photocatalyst with distinct particle morphologies,” The 81<sup>st</sup> Okazaki Conference, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), December 2019.

杉本敏樹,「水分子の向きが揃った特殊な結晶水の生成」, 第119回分子科学フォーラム, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2019年1月.

杉本敏樹,「高効率水分解光触媒の実現に向けた触媒表面分光計測の挑戦」, 第1回シンポジウム「階層縦断的アプローチによる革新的光エネルギー変換系の開拓」, 神戸大学, 神戸, 2019年4月.

櫻井敦教,「超高速分光で切り開く固体中プロトン伝導メカニズムの理解」, 2019年度日本分光学会年次講演会「分光学夢シンポジウム」, 京都大学, 京都, 2019年5月.

#### B-6) 受賞, 表彰

杉本敏樹, 第14回日本物理学会若手奨励賞 (2019).

杉本敏樹, 第12回分子科学会奨励賞 (2019).

杉本敏樹, 分子科学研究奨励森野基金 (2018).

杉本敏樹, 日本分光学会奨励賞 (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).

**T. SUGIMOTO**, PCCP Prize 2018 (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).

日本表面真空学会若手部会幹事 (2018–).

学会の組織委員等

The 9<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science (ISSS-9), Publication committee (2019–2020).

8<sup>th</sup> Asian Spectroscopy Conference (ASC2021), Organizing committee (2019–2021).

International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces 2021, Conference vice Chair (2019–2021).

The 81<sup>st</sup> Okazaki Conference, Conference Chair (2019).

IMS Symposium Water at Interfaces 2018, Conference co-Chair (2018–2019).

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・学術研究所科学技術動向研究センター専門調査員 (2014–2016).

#### B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科,「基礎光化学」,2019年7月15日-17日.

#### B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきかけ研究,「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).

科研費基盤研究(A),「水素感度と極微空間分解能を有する非線形顕微分光法の開発と表面水素結合系への応用」,杉本敏樹(2019年度-2021年度).

科研費研究活動スタート支援,「金属表面水素の高分解能計測を可能とする新規顕微分光法の開発」,櫻井敦教(2019年度-2020年度).

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年度-2019年度).

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年度-2018年度).

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年度-2017年度).

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年度-2015年度).

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年度-2015年度).

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年度).

#### 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)が周囲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～2019年3月31日)\*)

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) 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ドイナミクス計測, 多重パルスシステムによる構造解析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。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) 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, 新規な自己ドープ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-1) 学術論文

**J. MORIMOTO, Y. FUKUDA, D. KURODA, T. WATANABE, F. YOSHIDA, M. ASADA, T. NAKAMURA, A. SENOO, S. NAGATOISHI, K. TSUMOTO and S. SANDO,** “A Peptoid with Extended Shape in Water,” *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 14612–14623 (2019).

**M. SUYAMA, S. TAKANO, T. NAKAMURA and T. TSUKUDA,** “Stoichiometric Formation of Open-Shell  $[\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$  via Spontaneous Electron Proportionation between  $[\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^{2-}$  and  $[\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ ,” *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 14048–14051 (2019).

**S. KITOU, A. NAKANO, S. KOBAYASHI, K. SUGAWARA, N. KATAYAMA, N. MAEJIMA, A. MACHIDA, T. WATANUKI, K. ICHIMURA, S. TANDA, T. NAKAMURA and H. SAWA,** “Effect of Cu Intercalation and Pressure on Excitonic Interaction in 1T-TiSe<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B* **99**, 104109 (10 pages) (2019).

**S. KITOU, S. KOBAYASHI, T. KANEKO, N. KATAYAMA, S. YUNOKI, T. NAKAMURA and H. SAWA,** “Honeycomb Lattice Type CDW Formed by Cooperative Interaction in Cu Intercalated 1T-TiSe<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B* **99**, 081111(R) (6 pages) (2019).

**A. HATANO, N. TERADO, Y. KANNO, T. NAKAMURA and G. KAWAI,** “Synthesis of a Protected Ribonucleoside Phosphoramidite-Linked Spin Label via an Alkynyl Chain at the 5' Position of Uridine,” *Synth. Commun.* **49**, 136–145 (2019).

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 46<sup>th</sup> 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).

第 57 回電子スピンスイエンズ学会年会 (札幌), プログラム委員 (2018).

第 13 回分子科学討論会 (名古屋), 実行委員 (2019).

第 58 回電子スピンスイエンズ学会年会 (川崎), 実行委員, プログラム委員 (2019).

The 22<sup>nd</sup> 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

電子スピンスイエンズ学会編集委員 (2003).

電子スピンスイエンズ学会編集委員長 (2004–2005).

電子スピンスイエンズ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YNAMIX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きた。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きた。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きた。

\*) 2019年4月1日分子科学研究所機器センターチームリーダー

## 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) *pn* ホモ接合有機太陽電池
- b) バンド伝導性有機半導体を用いた有機太陽電池

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機太陽電池では、ドナー (D) /アクセプター (A) の2種類の半導体材料を用いて励起子を解離するが、D/Aのエネルギー差に起因する電圧ロスが大きい問題がある。そこで今回、電子とホール両方に対して高移動度を示す両極性の有機半導体である、ジインデノバレン (DIP) 1種類のみを用いた有機太陽電池を作製した。DIP層に、アクセプターとドナードーパント ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) をそれぞれ共蒸着することで、*pn* ホモ接合を形成した。ドーピング濃度5%において、ノンドープに比べて8倍の短絡電流密度の増加を観測した。内蔵電界が接合界面の数分子に集中し、隣接分子のHOMO, LUMOが電荷分離エネルギー関係になり、30%の非常に高い内部量子効率で励起子を解離する機構を提案し実証した。以上のように、有機太陽電池においても、単結晶シリコンと同様に、1種類の半導体に *pn* 接合を形成して高効率で光電変換を起こすことができることを実証した。
- b) バンド伝導性を示すルプレン単結晶バルクに、アクセプター ( $\text{MoO}_3$ ) を5 ppmの極微量ドーピングし、生成キャリア濃度の温度依存性をHall効果によって測定した結果、ホール生成の活性化エネルギーとして、90 meVというかなり小さな値を観測した。同じ系において、表面ドーピングを行った場合も同様の結果が得られた。この結果は、バンド伝導有機半導体におけるドーピングでは、プラス電荷とマイナス電荷が弱く束縛された、ワニエ励起子型の状態が形成され、室温においても高効率でキャリア生成できることを示している。また、バンド伝導性有機半導体の超高速移動度を利用して、基板に水平方向にキャリアを取り出す水平2層セルを作製し、驚異的な水平距離1.3 mmのキャリア輸送に成功し、開放端電圧1.0 V、曲線因子0.48の美しい光起電力特性を観測した。  
バンド伝導有機半導体は、キャリア生成、キャリア輸送において、これまでにない性能を示し、新しい有機太陽電池材料として非常に有望である。

B-1) 学術論文

M. KIKUCHI, S. MAKMUANG, S. IZAWA, K. WONGRAVEE and M. HIRAMOTO, "Doped Organic Single Crystal Photovoltaic Cell," *Org. Electron.* **64**, 92–96 (2019).

M. KIKUCHI, M. HIROTA, T. KUNAWONG, Y. SHINMURA, M. ABE, Y. SADAMITSU, A. M. MOH, S. IZAWA, M. IZAKI, H. NAITO and M. HIRAMOTO, "Lateral Alternating Donor/Acceptor Multilayered Junction for Organic Solar Cells," *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 2087–2093 (2019).

S. IZAWA, A. PERROT, J. LEE and M. HIRAMOTO, "Organic *pn* Homo Junction Solar Cell," *Org. Electron.* **71**, 45–49 (2019).

**M. KIKUCHI, S. IZAWA, N. RAI and M. HIRAMOTO**, “Very Low Activation Energy for Carrier Generation of Surface Doped Organic Single Crystals Observed by Hall Effects,” *Appl. Phys. Lett.* **115**, 113301 (4 pages) (2019).

**H. UENO, I. JEON, H. LIN, A. THOTE, T. NAKAGAWA, H. OKADA, S. IZAWA, M. HIRAMOTO, S. MARUYAMA and Y. MATSUO**, “Li@C<sub>60</sub> Endohedral Fullerene as Supramolecular Dopant for C<sub>60</sub> Electron-Transporting Layer Promoting Efficiency in Perovskite Solar Cells,” *Chem. Commun.* **55**, 11837–11839 (2019).

**S. IZAWA, N. SHINTAKU, M. KIKUCHI and M. HIRAMOTO**, “Importance of Interfacial Crystallinity to Reduce Open-Circuit Voltage Loss in Organic Solar Cells,” *Appl. Phys. Lett.* **115**, 153301 (4 pages) (2019).

B-3) 総説, 著書

**S. IZAWA and M. HIRAMOTO**, “Doping for Controlling Donor/Acceptor Interfacial Structure in Organic Solar Cells,” *The Review of Laser Engineering*, Special Issue on Recent Progress in Solar Cell Controlled by Surface Structures and Interface Between Two Materials, **47(3)**, 151–155 (2019). (in Japanese)

**M. HIRAMOTO**, “pn-Control of Phthalocyanine Films and Doping Sensitization,” *Kagaku Kogyo*, Special Issue on New Developments of Phthalocyanines, **70(3)**, 203–207 (2019). (in Japanese)

**M. HIRAMOTO**, “Development of New Concept Organic Solar Cell Using Lateral Alternating Multilayered Junction,” *Clean Energy*, **28(6)**, 48–54 (2019). (in Japanese)

**M. HIRAMOTO, M. KIKUCHI and S. IZAWA**, “Lateral Junction for Single Crystalline Organic Solar Cells,” in *Liquid and Single Crystals: Properties, Manufacturing and Uses*, J. Groosen, Ed., NOVA Science Publishers, Inc.; New York, Chapter 6, pp. 205–239 (2019).

B-4) 招待講演

**M. HIRAMOTO**, “Bandgap Science for Organic Solar Cells,” NANO TALK #10 “Advances in Photovoltaic Materials and Fabrications,” NANOTEC, Bangkok (Thailand), June 2019.

**M. HIRAMOTO**, “Bandgap Science for Organic Solar Cells,” 2<sup>nd</sup> International Conference on Materials Research and Innovation (ICMARI), Kasetsart University, Bangkok (Thailand), December 2019.

平本昌宏, 伊澤誠一郎, 「高移動度有機半導体を用いた有機太陽電池」, 有機エレクトロニクス研究会「有機材料・薄膜, 有機デバイス一般」, 愛知県日間賀島, 2019年1月.

平本昌宏, 「高移動度有機半導体を用いた有機太陽電池」, 有機EL討論会(第29回例会), 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2019年11月.

平本昌宏, 「有機太陽電池」, 高専-豊橋技術科学大学太陽電池シンポジウム」, 妙義グリーンホテル, 群馬県富岡市, 2019年12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).

伊澤誠一郎, 10<sup>th</sup> International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE10) 若手研究者講演賞 (2019).

## 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 (2007–2010).

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 37<sup>th</sup> 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 40<sup>th</sup> 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 6<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6), Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, Nov. 23–27, Program Committee Member and Chairman (2014).

27<sup>th</sup> 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)

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会常任幹事 (2019–2020). (伊澤誠一郎)

応用物理学会若手チャプター副代表 (2018–2020). (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)

10<sup>th</sup> International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE10), Nara, June 25-27, 国際会議実行委員 (2019). (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 31年度), 大阪大学中之島センター, 「有機太陽電池(I)(II)」, 2019年1月8日.

#### B-9) 学位授与

菊地 満, 「Effects of Charge Carrier Transport on Device Performance of Organic Crystalline Solar Cells」, 2019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).

科研費挑戦的研究(萌芽),「ドーピング有機単結晶ウェハーを用いた新原理太陽電池」,平本昌宏 (2019年-2021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(谷原)を雇用し, 学生1名(Jaseela P. I. (M1), 2019.10入学)を指導し, 科研費研究テーマ「有機単結晶エレクトロニクス」及び「ドーピング有機単結晶ウェハーを用いた新原理太陽電池」を推進している。伊澤助教は, 有機太陽電池における電荷再結合抑止による電圧ロス低減, ノンフラーレンアクセプターに関する研究を強力に推進し, 学生1名(Ji-Hyun Lee (D2), 2018.10入学)を指導し, 論文量産態勢に入り, 研究室の柱になっている。今年度受け入れた国際インターンシップ生2名(Adrien Girault, Jeremy Roudin (M1, 2019.4-2019.8, Chimie ParisTech))は, 平本, 伊澤で1名ずつ分担して指導した。

密接な共同研究が増えている。高橋教授(静岡大学工学部)の研究室において合成した新規ノンフラーレンアクセプターを用いて有機太陽電池を作製評価し, 論文執筆段階に入り, 科研費を共同出願した。榎山准教授(分子研)の合成した両極性有機半導体を用いて, 両極性ドーピングと太陽電池応用の研究を進めている。

なお, 国際インターンシップ生として2017年に半年在籍したS. Makmuang (Chulalongkorn 大博士課程学生)の仕事が論文として掲載されたこともあり, 特別共同利用研究員として, 来年度1年間在籍予定。学生は海外主体となっている。国際インターンシップ学生, 共同研究は, マンパワー強化に有効で, これらを利用して研究室のアクティビティをさらに強化する。

## 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  $\beta$  会合状態の構造解析
- b) アミロイドタンパク質の大量発現系の確立
- c) 固体 NMR プロープの開発
- d) 固体 NMR を用いた各種分子材料の構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アミロイド  $\beta$  タンパク質 ( $A\beta$ ) はアルツハイマー病の発症に深く関与すると考えられ，凝集して不溶性のアミロイド線維を形成する。本研究では， $A\beta$  と高い親和性を有する糖鎖脂質 GM1 を含有した脂質膜下で形成される  $A\beta$  オリゴマーの構造解析に基づき，アミロイド線維形成分子機構を解明することを目的としており，加藤 (晃) 教授グループと共同研究を行っている。これまで行った実験結果に基づき二次構造を同定し，GM1 存在下では，前研究で決定した中性脂質膜上で誘起される構造とは異なる分子構造を示すことが判明した。複数の  $^{13}\text{C}$  同種核相関二次元 NMR 実験から得た長距離相関信号に基づき，分子間配座の検討を行うと共に，異なる距離依存性条件下で同二次元相関実験の追実験を行った。検討の結果，大まかな分子配座モデル案の構築に成功した。現在，長距離相関信号の分子内，分子間の寄与を区別する同二次元相関実験を行っており，これで全ての実験を完了し，詳細な分子構造決定を完結する予定である。
- b) 昨年度からアミロイドタンパク質の大量発現系の構築に関して，国立感染症研究所の谷生道一博士と共同研究を行っている。複数回発現系を変更し，ようやく大腸菌を用いた目的タンパク質の大量発現まで実験法を確立した。現在，高純度精製法の確立を試みている。
- c) 独自デザインの実験実現を最終目的として，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 プロープの開発を昨年度より行っている。まずベースとなる固体 NMR プロープとして 2.5mm 試料管用試料回転モジュール，および回転検出用の光電圧変換モジュール，温度センサーの3部品のみ同社製部品を使用し，それ以外を全て独自に設計，制作した 2.5mm 試料管用固体 MAS  $^1\text{H-X}$  二重共鳴プロープの制作を行った。プロープ設計と同時並行で各部品の改良を行い，部品製作，設置に必要な治具から独自に開発した。ヒーターモジュール以外の各モジュールの個別動作確認を完了し，配線と調整を残す段階まで完了した。また，多くの共通構造を有する  $^1\text{H-}^{13}\text{C-}^{15}\text{N}$  三重共鳴プロープ，および試料管径の異なる 4.0mm 試料管用固体 MAS  $^1\text{H-X}$  二重共鳴プロープの開発も同時並行で進めている。最終的に，今回購入したモジュールも，全て独自設計モジュールに置き換えるため，これらのモジュール開発も行っており，温度センサーは設計を完了した。
- d) 固体 NMR を用いた分子材料の構造解析に関して，昨年度より3件の共同研究を引き続き行っている。茨城大学の福元博基准教授のグループとの共同研究で，同グループで開発された新規含フッ素透明性樹脂に関連する分子の解析を行った。次に，大阪大学の戸部義人教授グループとの共同研究で，同グループで開発された有機分子材料の電子状態解析を行った。 $^1\text{H-}^{13}\text{C}$  異種核相関二次元 NMR の解析から，研究対象分子の一つに関して解析を完了し，比較対象試料の調製完了を待つ状態である。さらに，愛知教育大学の西 信之教授，日鉄ケミカルとの共同研究で，同グループで開発された分子材料の解析を行い，信号の暫定的な帰属，および状態解析を行った。

B-1) 学術論文

S. KATAOKA, H. FUKUMOTO, T. KAWASAKI-TAKASUKA, T. YAMAZAKI, K. NISHIMURA, T. AGOU and T. KUBOTA, "Effective Synthesis of Fluorine-Containing Phenanthrene Bearing Hydroxyl Group Using Mallory Reaction and Its Application for Fluorinated Polymers," *J. Fluorine Chem.* **218**, 84–89 (2019).

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), 「超分子構造の分子間配座解析に資する固体 NMR 解析法開発とその適用」, 西村勝之 (2019 年–2021 年).

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 (2019).

C) 研究活動の課題と展望

これまで行ってきた脂質膜上で形成されるアミロイド  $\beta$  ペプチドオリゴマーの研究が, ようやく構造モデル構築まで到達した。前研究の中性脂質膜上での構造との比較から GM1 の役割が明瞭になり, 研究総括に近づいている。また, 同研究後の次期ターゲットのアミロイドタンパク質の大量発現系の構築を, 別の共同研究先と進めてきた。予定より大幅に遅れ 2 年近く苦戦したが, ようやくゴールが見えた状態である。来年度からは次期研究に注力したいと思う。さらに昨年度から開発を行っている独自の固体 NMR プローブが, ようやく完成間近な状態となった。今後, これを活用, 発展させて行きたい。

## 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：

- a) H<sup>-</sup> 導電性酸水素化物の物質探索
- b) H<sup>-</sup> 導電性酸水素化物のイオン導電機構解析
- c) H<sup>-</sup> 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) 電気化学測定系の改良によって,  $AE_2LiH_3O$  ( $AE = Sr, Ba$ ) の高温相の導電率を正確に計測できるようになり, Sr 系, Ba 系共に, 高温相では  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  を超える極めて高い導電率がほぼ温度に依存せずを得られることが明らかになった。アレニウスプロットから見積もられた活性化エネルギーは  $10 \sim 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  程度であり, H<sup>-</sup> 超イオン導電状態であると考えられる。また,  $AE_2LiH_3O$  ( $AE = Sr, Ba$ ) の Li や Ba の一部を他の元素に置換することで高温相を安定化することができ, 実用性能の基準値である  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  以上の導電率を  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  以下で達成することができた。
- b) 中性子準弾性散乱測定から,  $Ba_2LiH_3O$  が温度上昇に伴って超イオン導電状態に転移する過程の水素のダイナミクスを調べた結果, 高温相での高い導電率は, H<sup>-</sup> の移動度の大幅な向上ではなく, イオン導電機構の変化が主に関与していることが示唆された。
- c) H<sup>-</sup> 導電体を電解質に用いた固体デバイスを作製し, 電気化学的な Ti への水素吸蔵放出に成功した。これは, 電気化学デバイス反応によって  $\text{H}^- \rightleftharpoons \text{e}^- + \text{H}^0$  の酸化還元を制御した初めての例である。

B-1) 学術論文

**H. UBUKATA, T. BROUX, F. TAKEIRI, K. SHITARA, H. YAMASHITA, A. KUWABARA, G. KOBAYASHI and H. KAGEYAMA**, "Hydride Conductivity in an Anion-Ordered Fluorite Structure  $LnHO$  with an Enlarged Bottleneck," *Chem. Mater.* **31**, 7360–7366 (2019).

**T. BROUX, H. UBUKATA, C. J. PICKARD, F. TAKEIRI, G. KOBAYASHI, S. KAWAGUCHI, M. YONEMURA, Y. GOTO, C. TASSEL and H. KAGEYAMA**, "High-Pressure Polymorphs of  $LaHO$  with Anion Coordination Reversal," *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 8717–8720 (2019).

**F. TAKEIRI, A. WATANABE, A. KUWABARA, H. NAWAZ, N. AYU, M. YONEMURA, R. KANNO and G. KOBAYASHI**, " $Ba_2ScHO_3$ : H<sup>-</sup> Conductive Layered Oxyhydride with H<sup>-</sup> Site Selectivity," *Inorg. Chem.* **58**, 4431–4436 (2019).

**N. MATSUI, G. KOBAYASHI, K. SUZUKI, A. WATANABE, A. KUBOTA, Y. IWASAKI, M. YONEMURA, M. HIRAYAMA and R. KANNO**, "Ambient Pressure Synthesis of  $La_2LiHO_3$  as a Solid Electrolyte for a Hydrogen Electrochemical Cell," *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 3228–3235 (2019).

B-3) 総説, 著書

小林玄器, 「ヒドリド導電体～物質開発の現状と電池への応用可能性～」, *電気化学 (DENKIKAGAKU)*, **87(Autumn)**, 227–232 (2019).

小林玄器,「H<sup>-</sup> 導電体の物質開発:新たな水素利用技術の創出に向けて」, *化学と工業 (Chemistry & Chemical Industry)* **72(8)**, 668–670 (2019).

B-4) 招待講演 (\* 基調講演)

小林玄器,「水素のマイナスイオン“ヒドリド”を伝導するセラミックス～新物質開拓とエネルギーデバイスへの応用可能性～」, 第119回分子科学フォーラム, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2019年1月.

小林玄器,「ヒドリド導電性酸水素化物の物質開拓」, 第4回科学技術交流財団「マイクロフォトニクス」研究会, 分子科学研究所明大寺キャンパス, 岡崎, 2019年2月.

小林玄器,「ヒドリドイオン導電性材料の物質開拓」, 電気化学会第86回大会, 京都大学吉田キャンパス, 京都, 2019年3月.\* (田川記念固体化学奨励賞受賞講演)

小林玄器,「ヒドリドイオン導電体の物質開拓と電気化学デバイスへの応用可能性」, 日本学術振興会先進セラミックス第124委員会第158回会議, 東京工業大学田町キャンパス, 東京, 2019年8月.

小林玄器,「H<sup>-</sup> 導電性酸水素化物のアニオン配列制御とイオン導電特性」, 日本金属学会 2019年秋期講演大会, 岡山大学津島キャンパス, 岡山, 2019年9月.\*

小林玄器,「H<sup>-</sup> 導電性酸水素化物のアニオン配列制御とイオン導電特性」, 2019年第80回応用物理学会秋期学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌, 2019年9月.

小林玄器,「H<sup>-</sup> 導電体および電気化学デバイス開発の現状と課題」, 第2回ヒドリドイオニクス研究会, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2019年10月.

**G. KOBAYASHI**, “Study on H<sup>-</sup> Conductive Oxyhydrides,” The 81<sup>st</sup> Okazaki Conference “Forefront of Measurement Technologies for Surface Chemistry and Physics in Real-Space, k-Space, and Real-Time,” Okazaki (Japan), December 2019.

**G. KOBAYASHI**, “Study on H<sup>-</sup> Conductive Oxyhydrides,” IMS-PCOSS Bilateral Symposium, Xiamen (China), December 2019.

B-6) 受賞, 表彰

小林玄器, 分子科学研究奨励森野基金 (2019).

小林玄器, 田川記念固体化学奨励賞 (2019).

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 回高压討論会実行委員 (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).
- 第 4 回固体化学フォーラム研究会世話人 (2019).
- 第 2 回ヒドリドイオニクス研究会 (第 75 回固体イオニクス研究会) 世話人 (2019).

#### B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 集中講義「基礎電子物性論」, 2019 年 12 月 16 日-17 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<sup>-</sup> 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

若手独立フェローとして着任した 2013 年度から一貫して取り組んできた H<sup>-</sup> 導電性酸水素化物の物質探索については, Ba<sub>2</sub>LiH<sub>3</sub>O が合成できたことで大きく進展した。Ba<sub>2</sub>LiH<sub>3</sub>O が 300-400 °C で示す H<sup>-</sup> 導電特性 ( $\sigma \geq 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) は, 格子内からの脱水などの影響によりプロトン (H<sup>+</sup>) 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り, 無加湿下で負の電荷を保ったまま単一でイオン拡散できる H<sup>-</sup> ならではの特徴を活かすことができた結果といえる。また, 今年度は, Ba<sub>2</sub>LiH<sub>3</sub>O に元素置換を施す事で超イオン導電性を示す高温相を低温で安定化させることに成功しており, 300 °C 以下で実用性能の導電率を得ることができた。今後は 200 °C 以下で実用性能を達成することが具体的な目標となる。

K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型構造以外の骨格構造を有する H<sup>-</sup> 導電性酸水素化物の合成も着実に進展しており, 物質開発の新しい方向性が見出せた。中性子準弾性散乱や固体 NMR による H<sup>-</sup> 導電機構解析も H<sup>-</sup> 超イオン導電状態での導電機構の変化を捉えており, 今後のさらなる研究により, H<sup>-</sup> 導電体の学理を体系化していきたい。

H<sup>-</sup> 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<sup>+</sup> 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<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> が関与する素反応の開拓を目指す。一方, Ti などの金属電極に H<sup>-</sup> 導電体を利用して水素吸蔵放出することにも成功しており, デバイス構造の最適化による可逆性の向上を目指すと共に新たな応用可能性を検証していきたい。