

## 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)

中村 高大 (特任研究員)

CHAVEANGHONG, Suwilai (特任研究員)

石川 あずさ (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* 測定を行っている。2020 年前半には、兼ねてから開発を続けていた繰返し型時刻記録法に基づいた時間分解雰囲気制御型硬X線光電子分光法を論文として発表した。また、PEFC Pt 合金電極の硫黄被毒の影響について取り組み成果が上がった。2019 年度で NEDO 事業が終了し、より一般的な触媒等について対象を拡げる計画である。
- 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。2020 年前半は、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 解析と局所電子状態・幾何構造解析に関する研究も継続的に進めており、2020 年前半に中国との国際共同研究と国内民間企業との共同研究を実施した。

B-1) 学術論文

**S. KITOU, T. MANJO, N. KATAYAMA, T. SHISHIDOU, T. ARIMA, Y. TAGUCHI, Y. TOKURA, T. NAKAMURA, T. YOKOYAMA, K. SUGIMOTO and H. SAWA, "Collapse of the Simple Localized  $3d_1$  Orbital Picture in Mott Insulator," *Phys. Rev. Res.* **2**, 033503 (8 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.0335032020**

**T. NAKAMURA, Y. TAKAGI, S. CHAVEANGHONG, T. URUGA, M. TADA, Y. IWASAWA and T. YOKOYAMA, "Quick Operando Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Reaction Kinetic Measurements of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Phys. Chem. C* **124**, 17520–17527 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04871**

- K. KAWAGUCHI, T. MIYAMACHI, T. IIMORI, Y. TAKAHASHI, T. HATTORI, T. YOKOYAMA, M. KOTSUGI and F. KOMORI**, “Realizing Large Out-of-Plane Magnetic Anisotropy in L10-FeNi Films Grown by Nitrogen-Surfactant Epitaxy on Cu(001),” *Phys. Rev. Mater.* **4**, 054403 (7 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.054403
- Y. SONG, Q. SUN, T. YOKOYAMA, H. ZHU, Q. LI, R. HUANG, Y. REN, Q. HUANG, X. XING and J. CHEN**, “Transforming Thermal Expansion from Positive to Negative: The Case of Cubic Magnetic Compounds of (Zr,Nb)Fe<sub>2</sub>,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 1954–1961 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b03880
- K. YAMAMOTO, S. E. MOUSSAOUL, Y. HIRATA, S. YAMAMOTO, Y. KUBOTA, S. OWADA, M. YABASHI, T. SEKI, K. TAKANASHI, I. MATSUDA and H. WADATI**, “Element-Selectively Tracking Ultrafast Demagnetization Process in Co/Pt Multilayer Thin Films by the Resonant Magneto-Optical Kerr Effect,” *Appl. Phys. Lett.* **116**, 172406 (5 pages) (2020). DOI: 10.1063/5.0005393
- Y. SHIOZAWA, T. KOITAYA, K. MUKAI, S. YOSHIMOTO and J. YOSHINOBU**, “The Roles of Step-Site and Zinc in Surface Chemistry of Formic Acid on Clean and Zn-Modified Cu(111) and Cu(997) Surfaces Studied by HR-XPS, TPD, and IRAS,” *J. Chem. Phys.* **152**, 044703 (12 pages) (2020). DOI: 10.1063/1.5132979
- J. YOSHINOBU, K. MUKAI, H. UEDA, S. YOSHIMOTO, S. SHIMIZU, T. KOITAYA, H. NORITAKE, C.-C. LEE, T. OZAKI, A. FLEURENCE, R. FRIEDLEIN and Y. YAMADA-TAKAMURA**, “Formation of BN-Covered Silicene on ZrB<sub>2</sub>/Si(111) by Adsorption of NO and Thermal Processes,” *J. Chem. Phys.* **153**, 064702 (11 pages) (2020). DOI: 10.1063/5.0011175
- T. KOITAYA, A. ISHIKAWA, S. YOSHIMOTO and J. YOSHINOBU**, “C–H Bond Activation of Methane through Electronic Interaction with Pd(110),” *J. Phys. Chem. C* **125**, 1368–1377 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c09537
- Y. ISHII, K. YAMAMOTO, Y. YOKOYAMA, M. MIZUMAKI, H. NAKAO, T. ARIMA and Y. YAMASAKI**, “Soft X-Ray Vortex Beam detected by In-Line Holography,” *Phys. Rev. Appl.* **14**, 064069 (9 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.14.064069
- S. CHAVEANGHONG, T. NAKAMURA, Y. TAKAGI, B. CAGNON, T. URUGA, M. TADA, Y. IWASAWA and T. YOKOYAMA**, “Sulfur Poisoning Pt and PtCo Anode and Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Studied by Operando Near Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 3866–3873 (2021). DOI: 10.1039/D0CP06020H
- Y. WAKISAKA, H. UEHARA, Q. YUAN, D. KIDO, T. WADA, M. UO, Y. UEMURA, T. YOKOYAMA, Y. KAMEI, S. KURODA, A. OHIRA, S. TAKAKUSAGI and K. ASAKURA**, “Extracting the Local Electronic States of Pt Polycrystalline Films Surface under Electrochemical Conditions Using Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy,” *Electron Struct.* **2**, 044003 (2020). DOI: 10.1088/2516-1075/abd1ca

B-3) 総説, 著書

- T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA**, “Operando Observation of Sulfur Species that Poison Polymer Electrolyte Fuel Cell Studied by Near Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *SPring-8 Research Frontiers 2019*, 64–65 (2020).
- T. URUGA, M. TADA, O. SEKIZAWA, Y. TAKAGI, T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA**, “Status of Synchrotron Radiation X-Ray-Based Multi-Analytical Beamline BL36XU for Fuel Cell Electrocatalysis Research at SPring-8,” *Synchrotron Radiation News* **33**, 26–28 (2020).

山本航平,「第40回真空紫外・X線物理国際会議(VUVX2019)報告」,放射光 **32**, 333–335 (2019).

**Y. UEMURA, T. YOKOYAMA, T. KATAYAMA, S. NOZAWA and K. ASAKURA**, “Tracking the Local Structure Change during the Photoabsorption Processes of Photocatalysts by the Ultrafast Pump-Probe XAFS Method,” *Appl. Sci.* **10**, 7818 (16 pages) (2020). DOI: 10.3390/app10217818

#### B-4) 招待講演

横山利彦,「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被毒硫黄状態追跡」,第126回触媒討論会「界面分子変換の機構と制御」,オンライン開催,2020年9月.

**T. YOKOYAMA**, “Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy on Polymer Electrolyte Fuel Cells under Working Conditions,” APXPS2020 (7<sup>th</sup> Annual Ambient-Pressure X-Ray Photoemission Spectroscopy Workshop 2020), Pohang Accelerator Laboratory, Korea (online), December 2020.

横山利彦,「文科省ナノテクノロジープラットフォームの現状と次期マテリアルDXプラットフォームへの期待」,計算科学研究センター・ナノテクノロジープラットフォーム事業合同ワークショップ——データ科学に基づく理論・計算化学と実験科学の協働を目指して——,分子科学研究所,2021年1月.

**K. YAMAMOTO**, “Photo-Induced Magnetization Dynamics Observed with Synchrotron Radiation and Free Electron Lasers,” Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2020 (LSC2020), online, March 2020.

小坂谷貴典,「軟X線雰囲気光電子分光を用いた不均一触媒反応のオペランド分光測定」,ISSPワークショップ「次世代放射光へのイノベーション」,東京大学物性研究所,柏,2020年2月.

#### 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).

日本放射光学会評議員(2004–2005, 2008–2010, 2011–2012, 2014–2015, 2018–2019, 2020–2021).

学会の組織委員等

XAFS 討論会プログラム委員(1998–2020).

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).

広島大学放射光科学研究センター運営委員(2018–2019).

広島大学放射光科学研究センター協議会委員(2020–).

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).

本多記念会本多フロンティア賞選考委員(2016, 2019).

公益信託分子科学研究奨励森野基金推薦委員(2018–).

#### 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がけ研究「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-2021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, 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.

#### B-11) 産学連携

共同研究, 新報国製鉄(株),「インバー合金特性」,横山利彦(2020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イナミクス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)

櫻井 敦教 (助教)  
斎藤 晃 (学振特別研究員)  
鶴岡 和幸 (特任研究員)  
市井 智章 (特任研究員)  
松尾 剛 (特任専門員)  
高橋 翔太 (特任専門員)  
佐藤 宏祐 (大学院生)  
林 仲秋 (大学院生)  
横田 光代 (事務支援員)  
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, 表面界面物性科学

A-2) 研究課題：

- a) メタン水蒸気改質光触媒反応における活性キャリアのオペランド赤外分光
- b) 氷の表面における異常に高いプロトン活性の実証
- c) アモルファス氷超薄膜の結晶化メカニズムと特異なサイズ効果の起源解明
- 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と装置構築

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と地球上にあまねく存在する水を用いて太陽光から水素生成を行う光触媒反応は、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、強度を矩形的に変調した紫外光を照射しながら光触媒反応の活性評価と赤外吸収分光計測を同時に行うことができる独自の装置を構築した。Pt 及び Pd を助触媒として担持させた  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光触媒において、メタンの水蒸気の混合ガス雰囲気下で水素生成反応に直接関与する活性光誘起電子の微弱な赤外分光スペクトル測定に世界初で成功した。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の伝導帯下端より約 0.25 eV 安定化された単位に存在する光誘起電子が水素発生反応の活性種であることを見出した。
- b) 氷表面のプロトンは、氷の電荷輸送、雷雲の帯電、極域成層圏や星間空間における不均一化学反応等に直接関係する重要な化学種である。我々は、軽水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の結晶氷とその同位体である重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) の結晶氷の積層氷に対して氷表面と内部における H/D 交換反応を同時に調べた。その結果、氷最表面層における H/D 交換の速度定数が氷内部層に比べ 3 桁以上も大きいことが明らかになった。プロトンの『移動度』が結晶氷の表面は内部よりも 3 桁程度低かったことから、氷表面層のプロトンの濃度が内部層に比べて 6 桁以上も高くなっていることを定量的に実証することに成功した。
- c) 非晶質物質の結晶化メカニズムは、結晶核の形成のされ方に応じて不均一核生成メカニズムと均一核生成メカニズムに分類される。水分子が非晶質的に固まったアモルファス氷の薄膜において、核生成メカニズムに関する統一的理解が得られていなかった。我々は、Pt(111) をモデル基板としてアモルファス氷の超薄膜を作製し、その厚さを数 nm から数十 nm の範囲で系統的に変化させながら、薄膜表面及び薄膜全体の結晶化過程を系統的に調べた。その結果、結晶化が均一核生成メカニズムで進行している確固たる証拠を突き止めた。さらに、均一核生成により結晶化が進行しているにもかかわらず、結晶化キネティクスや結晶化温度が薄膜の厚さに依存して大きく変調されていく新奇現象を発見した。水

素結合の構造解析を行ったところ、熱力学的に最安定なアモルファス氷（結晶化の一手手前の状態）の水素結合の強さが薄膜の厚さに依存して顕著に変化する特異なサイズ効果があることを見出した。

- 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きた。三端子電極を用いた電気化学エッチングにおいて、形状再現性良く 50nm 程度の先端曲率半径を持つプラズモニックナノ Au 探針を作製することに成功した。超高真空中で Au ナノ探針の先端を先鋭化させるためのスパッタリング装置を立ち上げ、先端曲率半径を 10 nm 以下に加工することにも成功した。STM 装置内部に設置しているレンズ等の光学系の配置を改良することにも取り組み、GaAs(110) からの STM 発光の検出感度を 2 桁程度改善することにも成功した。これまでに立ち上げてきた外部光学系（超短パルスレーザーシステム）を用いた可視・中赤外レーザー光の照射によって極微ラマン分光や極微和周波発生分光を行う準備が整いつつある。

#### B-1) 学術論文

**H. SATO and T. SUGIMOTO**, “Operando FT-IR Spectroscopy of Steam-Methane-Reforming Photocatalyst under Irradiation of Intensity Modulated UV Light,” *Vac. Surf. Sci.* **63**, 476–481 (2020). doi: 10.1380/vss.63.476

**F. KATO, T. SUGIMOTO and Y. MATSUMOTO**, “Direct Experimental Evidence for Markedly Enhanced Surface Proton Activity Inherent to Water Ice,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 2524–2529 (2020). doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c00384

**K. HARADA, T. SUGIMOTO, F. KATO, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO**, “Thickness Dependent Homogeneous Crystallization of Ultrathin Amorphous Solid Water Films,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 1963–1973 (2020). doi: 10.1039/C9CP05981D

**T. SUGIMOTO and Y. MATSUMOTO**, “Orientational Ordering in Heteroepitaxial Water Ice on Metal Surfaces,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **29**, 16435–17012 (2020). doi: 10.1039/D0CP01763A

#### B-3) 総説, 著書

**T. SUGIMOTO**, “Unique Hydrogen-Bond Structures of Water Molecules at Ice Surface,” *Chemistry and Chemical Industry* **73(6)**, 490 (1 page) (2020). (in Japanese)

**T. SUGIMOTO**, “Peculiar Hydrogen-Bond Structure, Physical Properties and Function of Interfacial Water Molecules Elucidated by Nonlinear Laser Spectroscopy,” *Mol. Sci.* **14**, A0112 (13 pages) (2020). doi: 10.3175/molsci.14.A0112

#### B-4) 招待講演

**T. SUGIMOTO**, “Infrared spectroscopy of water-assisted carrier trapping at TiO<sub>2</sub> photocatalyst surfaces with distinct morphologies,” The 3<sup>rd</sup> Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS3) Joint International Symposium, Nagoya University, Nagoya (Japan), January 2020.

杉本敏樹, 「赤外分光法を基軸とした電子・分子分光計測の挑戦～水分解光触媒の高活性化に向けた表面エンジニアリングの学理構築～」, 第5回実用エネルギー材料開発のためのオペランド解析研究会, 名古屋工業大学, 名古屋, 2020年3月.

杉本敏樹, 「固体表面の対称性の破れに誘起される水分子集合体の新奇な水素結合構造物性の開拓」, 日本物理学会第75回年次大会, 若手奨励賞受賞記念講演, 名古屋大学, 名古屋, 2020年3月.

杉本敏樹,「非線形レーザー分子分光で明らかになってきた固体表面上の水分子の特異な水素結合構造と物性・機能」, 分子研研究会, オンライン開催, 2020年12月.

杉本敏樹,「固体表面での水素分子の核スピンドYNAMIXスに見られる磁気・電気的応答」, 第8回物質階層を横断する会, オンライン開催, 2020年12月.

杉本敏樹,「固体表面における物理吸着小分子種のコヒーレント非線形分光」, 日本物理学会第76回年次大会, オンライン開催, 2021年3月.

#### 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

The 9<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science (ISSS-9), Publication committee (2019-2021).

8<sup>th</sup> Asian Spectroscopy Conference (ASC2021), Organizing committee (2019-2022).

International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces 2022, Conference vice Chair (2019-2022).

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-10) 競争的資金

防衛装備庁安全保障技術研究推進制度(タイプS),「ジャイアント・マイクロフォトンクスによる高出力極限固体レーザー」(代表:平等拓範),杉本敏樹(研究分担者)(2020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).

科研費若手研究,「MHzパルスレーザーを基軸とした近接場和周波発生分光法の開拓」,櫻井敦教(2020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がけ研究,「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).

#### C) 研究活動の課題と展望

ヘテロゲ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。

## 分子機能研究部門

平本 昌宏 (教授) (2008年4月1日着任)

伊澤 誠一郎 (助教)

谷原 佑輔 (研究員)

宇都 祥子 (研究員)

LEE, Jihyun (大学院生)

PALASSERY ITHIKKAL, Jaseela (大学院生)

中村 由佳 (事務支援員)

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) 水平接合有機太陽電池

b) 10 マイクロメートルの光電変換層を持つ有機太陽電池

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 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「水平交互相合」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 cm<sup>2</sup>/Vs) と PTCDI-C8 (電子移動度：1.7 cm<sup>2</sup>/Vs) を積層した2層セルを作製し、水平接合長さ依存性を評価し、これまでの常識を破る、1.8 cm というマクロな水平接合距離で太陽電池動作させることに成功した。電子とホールの拡散距離は、4.6 と 4.7 mm と決定できた。キャリアトラップが拡散距離を決めており、水平接合セルでは、トラップを介した無輻射再結合によって、約 90% の光電流が失われていることが分かった。これは、トラップとして働く分子欠陥を除去することで、水平接合セルの性能をさらに向上できる可能性を示している。

b) 有機太陽電池においては、ドナー／アクセプターをブレンドした光電変換層の厚さは、電子・ホールのルート形成が難しいために、これまで 100 nm 以下で、太陽光全てを吸収利用できなかった。今回、溶媒分子として働く共蒸発分子を蒸着チャンバーに導入して、ブレンド膜の結晶化相分離を行い、10 マイクロメートルの厚さまで、電子・ホールのルートを形成し、光電変換層としての効率を低下させることなく、太陽光全てを吸収利用することに成功した。有機ブレンド膜が従来考えられていたよりも桁違いに大きい厚さでも光電変換素子に利用できることが実証されたことにより、今後の有機太陽電池や有機発光ダイオードなどの有機光電変換素子の、より自由な設計による発展が期待できる。

B-1) 学術論文

**K. FUJIMOTO, S. IZAWA, Y. ARIKAI, S. SUGIMOTO, H. OUE, T. INUZUKA, N. UEMURA, M. SAKAMOTO, M. HIRAMOTO and M. TAKAHASHI, "Regioselective Bay-Functionalization of Perylenes toward Tailor-Made Synthesis of Acceptor Materials for Organic Photovoltaics," *ChemPlusChem* **85**, 285–293 (2020). DOI: 10.1002/cplu.201900725**

- M. KATAYAMA, T. KAJI, S. NAKAO and M. HIRAMOTO**, “Ultra-Thick Organic Pigment Layer up to 10  $\mu\text{m}$  Activated by Crystallization in Organic Photovoltaic Cells,” *Front. Energy Res., Section Solar Energy* **8**, 1–12 (2019). DOI: 10.3389/fenrg.2020.00004
- J.-H. LEE, A. PERROT, M. HIRAMOTO and S. IZAWA**, “Photoconversion Mechanism at *pn*-Homojunction Interface in Single Organic Semiconductor,” *Materials* **13**, 1727 (8 pages) (2020). DOI: 10.3390/ma13071727
- Y. NAKAYAMA, M. IWASHITA, M. KIKUCHI, R. TSURUTA, K. YOSHIDA, Y. GUNJO, Y. YABARA, T. HOSOKAI, T. KOGANEZAWA, S. IZAWA and M. HIRAMOTO**, “Electronic and Crystallographic Examinations of the Homoepitaxially-Grown Rubrene Single Crystals,” *Materials* **13**, 1978 (11 pages) (2020). DOI: 10.3390/ma13081978
- Y. YABARA, S. IZAWA and M. HIRAMOTO**, “Donor/Acceptor Photovoltaic Cells Fabricated on *p*-Doped Organic Single-Crystal Substrates,” *Materials* **13**, 2068 (8 pages) (2020). DOI: 10.3390/ma13092068
- K. FUJIMOTO, M. TAKAHASHI, S. IZAWA and M. HIRAMOTO**, “Development of Perylene-Based Non-Fullerene Acceptors,” *Materials* **13**, 1978 (11 pages) (2020). DOI: 10.3390/ma13081978
- R. TAKEUCHI, S. IZAWA, Y. HASEGAWA, R. TSURUTA, T. YAMAGUCHI, M. MEISSNER, S. IDETA, K. TANAKA, S. KERA, M. HIRAMOTO and Y. NAKAMURA**, “Experimental Observation of Anisotropic Valence Band Dispersion in the Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) Single Crystal,” *J. Phys. Chem. C* **125**, 2938–2943 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c09239
- K. FUJIMOTO, S. IZAWA, A. TAKAHASHI, T. INUZAKA, K. SANADA, M. SAKAMOTO, Y. NAKAYAMA, M. HIRAMOTO and M. TAKAHASHI**, “Curved Perylene Diimides Fused with Seven-Membered Rings,” *Chem. –Asian J.* **16**, 690–695 (2021). DOI: org/10.1002/asia.202100066

B-3) 総説, 著書

- S. IZAWA, K. FUJIMOTO, M. TAKAHASHI and M. HIRAMOTO**, “Reduction of Voltage Loss in Organic Solar Cells—Toward the Realization of Organic Solar Cells Comparable to the High Efficient Inorganic Solar Cells,” *Clean Energy* **29**, 42–48 (2020). (in Japanese)
- M. HIRAMOTO and S. IZAWA**, “New Era of Organic Solar Cells—Close Up of Suppression of Non-Radiative Recombination,” *Kagaku* **75**, 68–69 (2020). (in Japanese)
- M. HIRAMOTO and S. IZAWA**, “Organic Solar Cells Using High-Mobility Organic Semiconductors,” *Fine Chemical* **49**, 39–45 (2020). (in Japanese)
- M. HIRAMOTO and S. IZAWA**, *Organic Solar Cells—Energetic and Nanostructural Design*, M. Hiramoto and S. Izawa, Eds., Springer Nature Singapore Pte Ltd. (2020). DOI: 10.1007/978-981-15-9113-6
- M. Hiramoto, Chap.1. “Basic Principles of Modern Organic Solar Cells,” pp. 1–22.
- M. Hiramoto, Chap. 2. “A Path to the Blended Junction,” pp. 23–44.
- M. Hiramoto, Chap. 3. “Percolation Toward Lateral Junctions,” pp. 45–74.
- M. Hiramoto, Chap. 9. “Parts-per-Million-Level Doping Effects and Organic Solar Cells Having Doping Based Junctions,” pp. 217–254.
- M. Hiramoto, Chap. 10. “Proposal for Future Organic Solar Cells,” pp.255–267.
- S. Izawa, Chap. 8. “Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells,” pp. 195–216.

#### B-4) 招待講演

平本昌宏,「高移動度有機半導体を用いた有機太陽電池」,第69回高分子討論会特別発表(招待講演),S12. 2N01IL 有機・ハイブリッドエレクトロニクス材料の研究,オンライン開催,2020年9月.

平本昌宏,伊澤誠一郎,「有機太陽電池における種々の接合」,有機エレクトロニクス(OME)研究会,オンライン開催,2021年3月.

伊澤誠一郎,「有機太陽電池の電圧損失抑制のための界面構造探索と新規分子の開発」,電子情報通信学会総合大会シンポジウム:プリントド・フレキシブルエレクトロニクスの新展開,広島,2020年3月.

伊澤誠一郎,「有機半導体界面で起こる電荷分離と再結合」,応用物理学会北陸・信越支部講演会,オンライン開催,2020年10月.

伊澤誠一郎,「有機半導体界面での新原理フォトンアップコンバージョン」,電子情報通信学会総合大会シンポジウム:フレキシブル有機エレクトロニクスの若手シンポジウム,オンライン開催,2021年3月.

伊澤誠一郎,「有機半導体界面での光電変換機能の開拓」,第68回応用物理学会春季学術講演会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞受賞記念講演,オンライン開催,2021年3月.

#### B-5) 特許出願

特願 2020-104543,「光電変換素子」,伊澤誠一郎,平本昌宏(自然科学研究機構),2020年.

特願 2020-115747,「ペリレン化合物,及びその製造方法」,高橋雅樹,藤本圭佑,平本昌宏,伊澤誠一郎(自然科学研究機構),2020年.

特願 2020-115744,「ペリレン二量体化合物を製造する方法,ペリレン二量体化合物,及び有機薄膜太陽電池」,高橋雅樹,藤本圭佑,平本昌宏,伊澤誠一郎(自然科学研究機構),2020年.

#### B-6) 受賞,表彰

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奨励賞(2021).

伊澤誠一郎,コニカミノルタ画像科学奨励賞(2021).

伊澤誠一郎,花王科学奨励賞(2020).

#### B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

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常任幹事,編集・企画担当(2019-2020). (伊澤誠一郎)

応用物理学会若手チャプター幹事(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

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」事後評価分科会分科会長(2020.11-2021.3).

学会誌編集委員

*Materials, Special Edition* “Organic Solar Cell and Optoelectronic Functional Materials,” Guest Editor, 2019.4–2020.11.

その他

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

東京理科大学理工学研究科先端化学専攻, 特別講義1 (令和2年度) 「有機太陽電池」, 遠隔講義 (3, 4時限), 2020年7月8日.

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 (令和2年度), 大阪大学中之島センター, 「有機太陽電池(I)(II)」, 2020年1月.

B-10) 競争的資金

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を用いた新原理太陽電池」, 平本昌宏 (2019年–2021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).

花王科学奨励賞, 「ドナー/アクセプター界面の精密制御による有機太陽電池の高効率化」, 伊澤誠一郎 (2020年–2021年).

コニカミノルタ画像科学奨励賞, 「低エネルギー光利用のための新原理フォトンアップコンバージョン」, 伊澤誠一郎 (2021年–2022年).

C) 研究活動の課題と展望

平本は, 研究員1名を雇用し, 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, 有機薄膜によるフォトンアップコンバージョン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。

共同研究では, 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, すでに論文を3報発表している。

平本はSpringer発行の英文書籍“Organic Solar Cells”を執筆し, 2020年12月に出版した。

今年度は, コロナの影響により, フランスChimieParisTechからの2名, タイ国チュラロンコン大からの1名の国際インターンシップ生の来日が中止となり, 研究推進に大きな影響があった。しかし, 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, 今後も, これらを利用して研究室のアクティビティを強化する。

## 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) 固体 NMR による糖脂質含有脂質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) 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
- c) アミロイドタンパク質の大量発現系の確立と試料調製
- d) 固体 NMR プローブの開発
- e) 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きた。前報告までの実験結果から二次構造を同定し，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ていた。今回新たに磁気双極子相互作用に基づく  $^{13}\text{C}$  同種核相関 NMR 実験を，安定同位体非標識 A $\beta$  で希釈した同試料に適用し，これまで区別が困難であった分子内，分子間の相関信号の区別に成功した。この解析から得られた分子内，分子間の近，中長距離情報に基づき，NMR データのみから大まかな分子配座の検討に成功した。さらに本年度から奥村グループと共同研究を行い，固体 NMR データを抑制条件として用いた MD 計算により，同分子の詳細な分子構造，および分子配座の決定に成功した。
- b) 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が良く研究されているヨコヅナクマムシの熱耐性が非常に高い secretory abundant heat soluble (SAHS) タンパク質，および cytosolic-abundant heat soluble (CAHS) タンパク質の構造を固体 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。Val 残基のみ全  $^{13}\text{C}$ ， $^{15}\text{N}$  標識，Ile 残基のみ  $^{15}\text{N}$  標識した [U- $^{13}\text{C}$  C,  $^{15}\text{N}$ ]Val-[U- $^{15}\text{N}$ ]Ile-SAHS，および Phe 残基のみ全  $^{13}\text{C}$ ， $^{15}\text{N}$  標識，Tyr 残基のみ  $^{15}\text{N}$  標識した [U- $^{13}\text{C}$  C]Phe-[ $^{15}\text{N}$ ]Tyr-CAHS に関して，2次元  $^{13}\text{C}$  同種核相関 NMR，および2次元  $^{13}\text{C}$ - $^{15}\text{N}$  異種核間相関 NMR 測定を行った。SAHS タンパク質に関して，残基数と同じ6対の信号を観測し，この内の1つの信号の絶対帰属に成功した。CAHS タンパク質に関して，残基数と同じ3種の Phe 信号を観測まで完了した。SAHS，CAHS タンパク質共に，変異株を用いた信号の内訳の決定を来年度行う予定である。
- c) 複数の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。この内の一つに関して大腸菌を用いた大量発現系構築，精製を試みてきたが，構造解析に必要な高純度試料精製法の確立には至っていない。このため，別のアミロイドタンパク質の大量発現系構築に主軸を移すと共に，同タンパク質の重要ドメインに関して，まず化学合成により同位体標識試料の調製を行った。現在，固体 NMR 測定のための試料調製検討実験を行うと共に，固体 NMR を用いた脂質膜との相互作用解析を行っている。

- d) 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 プローブの開発を行ってきた。まずベースとなる 400MHz NMR 用 2.5mm 試料管用固体 MAS  $^1\text{H-X}$  (可変) 二重共鳴プローブの製作を行った。本プローブでは, 最終的に 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の 2 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, 製作した。さらに, 故障時のメンテナンスと更なる高効率化を考慮して設計変更を行った改良版プローブの設計, 部品製作が完了し, 組み立て中である。また, 多くの共通構造を有する  $^1\text{H-}^{13}\text{C-}^{15}\text{N}$  三重共鳴プローブは, 同改良版をベースに再設計し, 同様に組み立て中である。さらに, すべての部品を独自設計のモジュールに置き換えるため, 独自のスピニングモジュールの開発を開始した。本モジュール設計では, 現在使用している外径 2.5 mm 試料管より設計が容易な, 4.0 mm 試料管を対象としたデザインの異なる 2 種類の試作品の設計を行った。一種目の試作品は製作が完了し, 回転テストでは比較的良好な結果が得られた。現在, 2 種類の試作品の部品製作中である。後者のテスト結果を考慮し, 両試作品の長所を組み合わせたデザインを最終品として製作中である。また, 同モジュール完成後, 試料量が必要な安定同位体非標識試料などの低感度試料を対象とした 4.0 mm 試料管用固体 MAS  $^1\text{H-X}$  二重共鳴プローブを製作する予定である。
- e) 固体 NMR を用いた分子材料の構造解析に関して, 2 件の共同研究を引き続き行っている。大阪大学の戸部義人教授グループが開発された有機分子材料に関して, 固体 NMR を用いた電子状態解析の共同研究を行っている。解析対象の残り 1 分子の合成が難航しており, 複数回の合成方法の改良検討を行ってきたが未だ完成には至っていない。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, 同グループが開発された分子材料の解析を行っている。暫定的な信号帰属, および状態解析を完了しているが, 現状では, 詳細な解析を行うにはスペクトル感度が著しく不足しており, 試料密度向上のための試料調製法を検討中である。

#### B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第 22 回国際磁気共鳴会議 (ISMAR), 第 9 回アジア太平洋 NMR シンポジウム (AP-NMR), 第 60 回 NMR 討論会 (NMRSJ), 第 60 回電子スピンスイエンズ学会 (SEST2021) 合同会議組織委員 (2020–2021).

#### 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).

#### 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 (2020).

#### C) 研究活動の課題と展望

これまで行ってきた脂質二重膜上で形成されるアミロイド  $\beta$  タンパク質オリゴマーの研究が, 構造および配座モデルの検討まで完了し, 本年度から奥村グループとの共同研究を行い, ようやく固体 NMR データに基づいた詳細な分子構造および配座決定が完了した。一方, 別のアミロイドタンパク質の大量発現系構築を別の共同研究先と進めて来たが, その性質上, 発現精製共に著しく苦戦している。一方, 開発を行ってきた独自の固体 NMR プローブは改良が進み, より良い状態になりつつある。また, 開発プローブ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。現在、最難関のスピンングモジュールの開発を行っており、試作品の回転テストは良好な結果を得ている。今後これらを活用、発展させて行きたい。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。本年度は本の執筆も2部行っており、年度末は時間に追われたが、どうにか締め切りに間に合わせることができそうである。

## 小林 玄 器 (准教授) (2018年4月1日着任)

竹入 史隆 (助教)

NAWAZ, Haq (大学院生)

AYU, Nur Ika Puji (大学院生)

内村 祐 (大学院生)

岡本 啓 (大学院生)

石見 輝 (大学院生)

今井 弓子 (技術支援員)

久保田 亜紀子 (技術支援員)

西川 匡子 (技術支援員)

鈴木 愛 (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<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) 相転移に伴って高温で H<sup>-</sup> 超イオン導電性を示す  $AE_2LiH_3O$  ( $AE = Sr, Ba$ ) に元素置換を施す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  $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  以上の導電率を 300 °C 以下で達成することができた。
- b) Ga を構成元素とする酸水素化物, 水素化硫化物, 水素化ハロゲン化物など, これまでとは異なる構造, 組成の新物質を創製し, 物質探索の新たな方向性を得た。
- c) H<sup>-</sup> 導電体を電解質に用いた固体デバイスの創製に向け, 電極材料や緩衝層への応用が期待できる水素化物と酸水素化物の成膜に成功し, デバイス作製のための技術習得ができた。

B-1) 学術論文

**N. MATSUI, Y. HINUMA, Y. IWASAKI, K. SUZUKI, J. GUANGZHONG, H. NAWAZ, Y. IMAI, M. YONEMURA, M. HIRAYAMA, G. KOBAYASHI and R. KANNO,** “The Effect of Cation Size on Hydride-Ion Conduction in  $LnSrLiH_2O_2$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$ ),” *J. Mater. Chem. A* **8**, 24685–24694 (2020).

**T. YAMAMOTO, A. CHIKAMATSU, S. KITAGAWA, N. IZUMO, S. YAMASHITA, H. TAKATSU, M. OCHI, T. MARUYAMA, M. NAMBA, W. SUN, T. NAKASHIMA, F. TAKEIRI, K. FUJII, M. YASHIMA, Y. SUGISAWA, M. SANO, Y. HIROSE, D. SEKIBA, C. M BROWN, T. HONDA, K. IKEDA, T. OTOMO, K. KUROKI, K. ISHIDA, T. MORI, K. KIMOTO, T. HASEGAWA and H. KAGEYAMA,** “Strain-Induced Creation and Switching of Anion Vacancy Layers in Perovskite Oxynitrides,” *Nat. Commun.* **11**, 5923 (8 pages) (2020).

**H. NAWAZ, F. TAKEIRI, A. KUWABARA, M. YONEMURA and G. KOBAYASHI,** “Synthesis and H<sup>-</sup> Conductivity of a New Oxyhydride  $Ba_2YHO_3$  with Anion-Ordered Rock-Salt Layers,” *Chem. Commun.* **56**, 10373–10376 (2020).

**J. YANAGISAWA, T. HIRAOKA, F. KAOBAYASHI, D. SAITO, M. YOSHIDA, M. KATO, F. TAKEIRI, G. KOBAYASHI, M. OHBA, L. F. LINDOY, R. OHTANI and S. HAYAMI**, “Luminescent Ionic Liquid Formed from a Melted Rhenium(V) Cluster,” *Chem. Commun.* **56**, 7957–7960 (2020).

**Y. MATSUDA, K. FUNAKOSHI, R. SEBE, G. KOBAYASHI, M. YONEMURA, N. IMANICHI, D. MORI and S. HIGASHIMOTO**, “Arrangement of Water Molecules and High Proton Conductivity of Tunnel Structure Phosphates,  $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ ,” *RSC Adv.* **10**, 7803–7811 (2020).

**F. TAKEIRI, T. YAJIMA, S. HOSOKAWA, Y. MATSUSHITA and H. KAGEYAMA**, “Topochemical Anion Insertion into One-Dimensional Bi Channels in  $Bi_2PdO_4$ ,” *J. Solid State Chem.* **286**, 121273 (5 pages) (2020).

B-3) 総説, 著書

小林玄器, 竹入史隆, 山本健太郎, 内本喜晴, 「複合アニオン化合物の電池材料」, 「複合アニオン化合物の科学」, 4.3節, pp. 165–177 (2021).

B-4) 招待講演

小林玄器, 「 $H^-$  導電体の物質開拓と電気化学デバイスへの応用可能性」, 日本化学会第 101 回春季年会, オンライン開催, 2021 年 3 月.

小林玄器, 「 $H^-$  導電体の物質開拓」, 水素・燃料電池材料研究会, オンライン開催, 2020 年 10 月.

小林玄器, 「ヒドリド導電体の開発と電気化学デバイスへの応用可能性」, ポリマーフロンティア 21 (COVID-19 により書面討論), 東工大蔵前会館, 東京, 2020 年 4 月.

**G. KOBAYASHI**, “A  $H^-$  Superionic Conductor  $Ba_{1.8}LiH_{2.8}O_{0.9}$ ,” 71<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Belgrade (Serbia) (Online), September 2020.

B-5) 特許出願

特願 2020-058742, 「ヒドリドイオン伝導体及びその製造方法」, 陰山洋, 生方宏樹, 小林玄器, 竹入史隆 (京都大学, 自然科学研究機構), 2020 年.

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–).

学会の組織委員等

第 61 回電池討論会実行委員 (2020).

B-9) 学位授与

NAWAZ, Haq, 「Anion arrangement and  $H^-$  conductivity in layered perovskite-type oxyhydrides」, 2020 年 9 月, 博士 (理学).

B-10) 競争的資金

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–2022 年).

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–2022年).

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–2023年).

科研費若手研究,「酸水素化物の構造物性開拓」,竹入史隆(2019年–2020年).

科研費新学術領域研究(公募研究),「アニオン配列制御に基づくヒドリド導電体の開発」,竹入史隆(2019年–2020年).  
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–2022年).

科研費基盤研究(B),「ヒドリド伝導性水素膜とそれに基づくメンブレンリアクターの基盤技術創成」(代表:青木芳尚),小林玄器(研究分担者)(2018年–2020年).

科研費基盤研究(S),「超イオン導電体の創出」(代表:菅野了次),小林玄器(研究分担者)(2017年–2020年).

科学技術振興機構未来社会創造事業探索加速型,「実用的中温作動型水素膜燃料電池の開発」(代表:青木芳尚),小林玄器(研究分担者)(2017年–2021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

電気化学測定系の改良によって測定の精度が上がり,電気化学物性,構造相転移,水素ダイナミクスの整合性が確認できたことで,H<sup>-</sup>超イオン導電体Ba<sub>2</sub>LiH<sub>3</sub>Oに関する成果を論文投稿し,現在査読過程である(特許は2016年度に出願済み)。昨年度から今年度にかけては,Ba<sub>2</sub>LiH<sub>3</sub>Oへの元素置換を検討しており,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。本研究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を受賞するなど,高い評価を得た。今後は,H<sup>-</sup>導電体の更なる低温作動化に向け,組成と構造の最適化に挑戦する。また,Ba<sub>2</sub>LiH<sub>3</sub>Oの超イオン導電相への構造相転移は,Ba/欠損,H-/欠損,H/Oの3種類の不規則化が段階的または協奏的に生じている可能性があり,固体化学の基礎的な観点からも興味深い研究対象である。今後は,中性子回折による核密度分布解析(MEM解析)や全散乱による局所構造解析(PDF解析)を駆使し,相転移挙動の詳細を明らかにすることで,H<sup>-</sup>導電体の導電率向上に資する物質設計指針の構築を目指したい。このH<sup>-</sup>導電機構に関する研究については,これまでの計算,固体NMR,中性子弾性散乱などを専門とする研究者との共同研究を今後も継続していく。

K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型酸水素化物以外のH<sup>-</sup>含有化合物の合成についても進展が見られ,前例の無かったGa系酸水素化物の合成,水素化ハロゲン化物,水素化硫化物の創製に成功するなど,新しい方向性が見出せた。合成方法についても,従来の高圧合成に頼らない手法として,あらたにメカノケミカル合成を検討し,焼成過程で分解してしまう原料も合成に用いることができるようになった。元素選択の幅が広がるのが期待できる。

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,昨年度に水素化・脱水素化反応や金属電極への水素脱挿入に成功したデバイス構成を基に,電極厚み,成膜条件,界面修飾等を最適化し,性能向上と原理検証を進めていきたい。電極材料として期待できる,H<sup>-</sup>インターカレーション材料の物質探索を本格的に開始した。また,電極/電解質の接合を行うための技術開発を新たに検討した。