

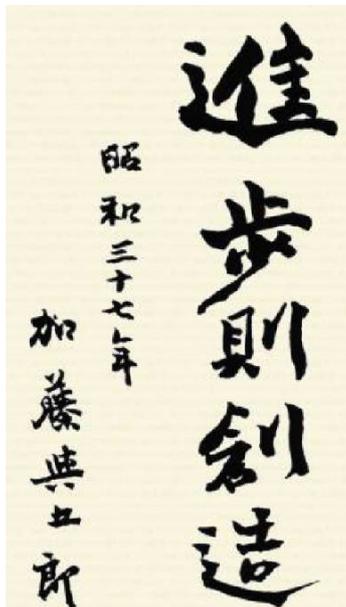


令和 2 年度加藤科学振興会 研究成果報告会資料

公益財団法人加藤科学振興会

加藤科学振興会の助成事業

加藤科学振興会の創立者であり、フェライトの発明者としても著名な、故加藤与五郎先生が、創造性に富み将来有望な学生にポケットマネーで奨学金を渡していましたが、昭和36年(1961年)からは奨励金交付を財団の事業として始めました。また、平成4年(1992年)からは、電気化学、材料科学の分野で、独創的な研究をする遂行する意欲を持つ若手研究者に対して研究助成金の交付事業を開始しました。



■ 加藤与五郎先生の略歴

- 1872年7月2日 愛知県生まれ
- 1893年 同志社ハリス理化学校に入学
- 1896年 仙台私立東北学院の教師となる
- 1900年 京都帝国大学理学部化学科に入学
- 1903年 渡米、MITのノイス教授の助手となる
- 1906年 東京高等工業学校教授に任命される
- 1929年 新制東京工業大学創立に伴い同大学教授に任命される
- 1930年 武井武とともに、フェライトの学会発表と、特許申請
- 1939年 本人の寄付により東京工業大学に資源科学研究所創立
- 1942年 財団法人加藤科学振興会を創立し、初代理事長となる
- 1944年 同志社工業専門学校教授に任命される
- 1952年 藍綬褒章を受章
- 1957年 文化功労者の顕彰を受ける
- 1960年 長野県軽井沢町に創造科学教育研究所を設立
- 1964年 勲二等旭日重光章を受章
- 1967年8月13日 脳軟化症のため永眠 享年95才

目次

① 「新材料による高温超伝導小型磁石の研究」 東京農工大学大学院グローバルイノベーション研究院	特任准教授 山本 明保	1
② 「マルチフェロイク界面を利用した革新的発電技術の原理実証」 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻	教授 谷山 智康	3
③ 「酸化促進能を持つ金属元素フリー・カーボン触媒を用いた次世代半導体表面の創成」 大阪大学大学院工学研究科物理学系専攻	准教授 有馬 健太	5
④ 「メソスケールサイズを有する有機金属分子ワイヤーの開発と電子移動挙動の解明」 東京工業大学科学技術創成研究院 化学生命科学研究所	助教 田中 裕也	7
⑤ 「高効率発光を実現する革新的なラジカル分子材料の創出」 自然科学研究機構分子科学研究所錯体物性研究部門	准教授 草本 哲郎	9
⑥ 「人工ナノ歪制御によるフレキシブル電気材料の創製」 成蹊大学理工学部 システムデザイン学科	教授 三浦 正志	11
⑦ 「電気化学プロセスにもとづく規則性ナノスルーホールメンブレンの形成と機能的応用」 東京都立大学都市環境学部環境応用化学科	准教授 柳下 崇	13
⑧ 「高速充放電を目指した中空球状酸化チタン負極のカルシウムイオン挿入・脱離性能評価」 静岡理工科大学理工学部 電気電子工学科	講師 東城 友都	15
⑨ 「接合形成と機能発現を同時に成す半導体界面材料工学」 京都大学工学研究科化学工学専攻	准教授 田辺 克明	17
⑩ 「ホスホニウムイオン液体を用いたn型カチオンドーピングによる高機能導電性高分子材料の開発」 和歌山工業高等専門学校生物応用化学科	教授 綱島 克彦	19
⑪ 「酸化グラフェンを用いたオールインワン電気化学デバイスの開発」 熊本大学大学院先端科学研究部	教授 木田 徹也	21
⑫ 「イオン液体を電解液に用いた電析法による太陽光発電デバイス用Si薄膜の形成」 早稲田大学理工学術院先進理工学部応用化学科	講師 國本 雅宏	23
⑬ 「液相プロセスを用いた全固体リチウム硫黄電池用Li ₂ S正極複合体の一括合成」 東京工業大学物質理工学院 応用化学系	助教 鈴木 耕太	25

新材料による高温超伝導小型磁石の研究

東京農工大学大学院グローバルイノベーション研究院 山本明保

結果概要

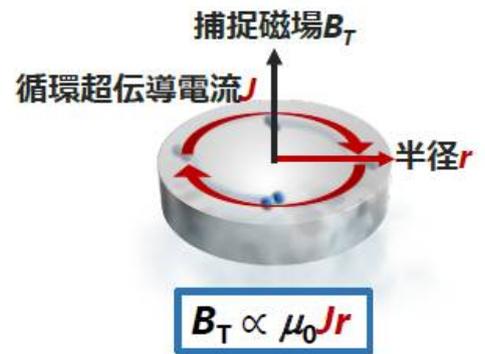
- ・日本で発見された超伝導物質が超伝導小型磁石の材料候補として脚光を浴びている。秋光らにより発見された MgB_2 （二ホウ化マグネシウム）は39ケルビン、細野らにより発見された鉄系高温超伝導体は最高で55ケルビンの超伝導転移温度を有し、液体ヘリウムを冷却に要さず、冷凍機冷却による運転が可能な材料として期待されている。
- ・本研究ではバルク（塊状）形状の MgB_2 超伝導小型磁石の課題であった、空孔による電流性能の抑制を解決するため、新規プロセスの考案により緻密な MgB_2 超伝導バルク材料を得ることを目的とした。
- ・金属マグネシウム蒸気をホウ素に反応させて MgB_2 超伝導バルクを得る、マグネシウム気相輸送法（MVT法）を開発した。MVT法で作製した MgB_2 バルク体は、粗大な空隙が無いために充填率は80%と高く、原料マグネシウム粉末に含まれる MgO が原理的に混入しないために高純度であった。コネクティビティ低下の原因である空孔や不純物が減少したこと由来し、臨界電流密度 J_c は20 K, 自己磁場下において $800,000 \text{ A/cm}^2$ に達し、従来の*in situ*法で作製した試料と比較して約2倍高かった。

研究目的・背景

1. さまざまな強力磁石の応用領域

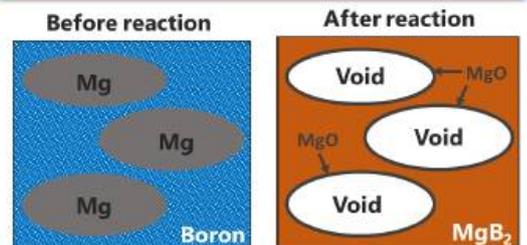


2. 超伝導バルク磁石の原理



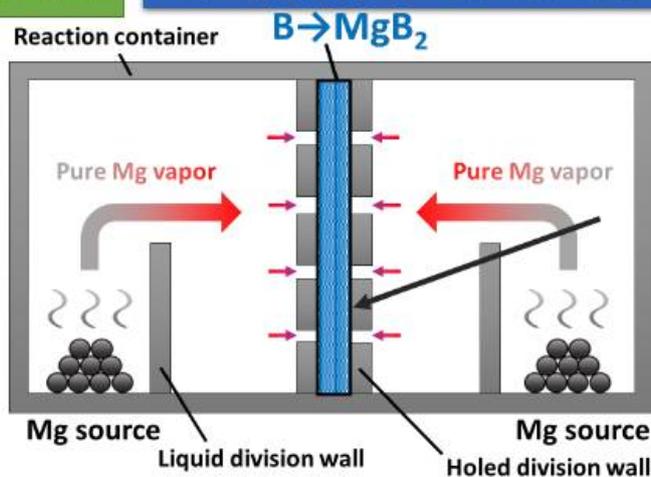
磁力の強化に向けては、高電流密度化 (J)が課題。

3. 化学反応にともなう空孔形成



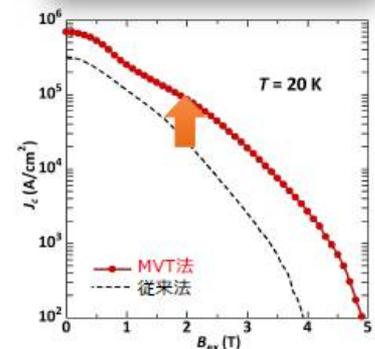
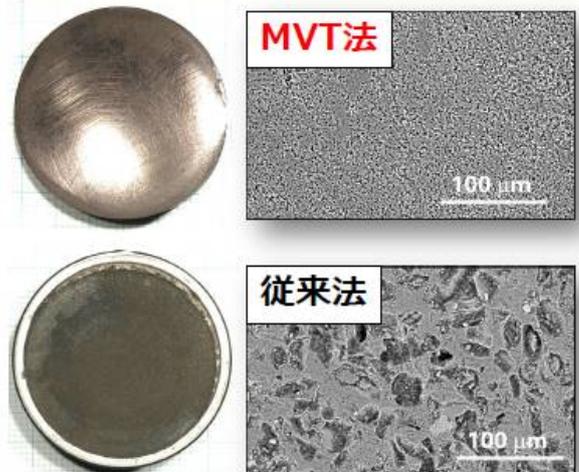
● 超伝導バルク磁石

- ・一度磁化すると、誘導された循環電流が“電気抵抗ゼロ”のため流れ続け、冷却下では強力な“永久磁石”としてふるまう。
- ・ MgB_2 超伝導バルクでは、空孔の形成を抑制し、電流密度を高めることが磁力向上に向けた課題。

研究手法、
内容と結果4. Mg蒸気中でホウ素を焼製する
新MgB₂製法“MVT法”の概念図

- ・ Mg蒸気をホウ素ペレットに輸送、拡散、反応させることで、**常圧下**で**高充填率**なMgB₂バルクが得られる新合成法 **Mg Vapor Transportation (MVT)**法を開発した。(佐野川悠ら、日本金属学会誌 **83**, 341(2019))
- ・ MVT法により、粗大な空孔の生成を抑制することができ、充填率は従来法と比較して1.6倍向上したほか、相純度が高く、金属光沢を示した。
- ・ 臨界電流密度 J_c は従来法の2倍以上に飛躍的に向上した。

5. バルク体の外観、微細組織と電流特性

応用展開、
今後の課題

● 今後の課題

① 大型の超伝導バルク材料

・ バルク径の2乗に比例して必要圧力が増加するプレス成型や高压合成に対して、熱処理時に高压を要しないMVT法では比較的容易に大型化ができる可能性が期待される。超伝導バルク磁石の高捕捉磁場化に必須な高超伝導電流密度と大型化を同時に達成できるMVT法のポテンシャルを生かして、やや大型の超伝導バルク材料の試作を行いたい。

② Mg拡散・組織生成機構の解明

・ MVT法によるMgB₂相、微細組織の生成過程については、ミリメートルスケールで現れる六角形構造を含め、現段階では不明な点が多く、解明は今後の課題である。とくに、今後の大型化に向けてはバルク内部へのマグネシウムの拡散過程や拡散速度についての詳細な検討が不可欠である。

● この研究の成果の応用展開

・ MVT法により作製した超伝導バルクの強力な磁力を実証することで、軽量・小型を生かした新しい磁石応用にチャレンジしていきたい。希少冷媒フリーのデスクトップ型NMRやポータブル強力磁石などへの展開が期待できると考えている。



マルチフェロイク界面を利用した革新的発電技術の原理実証

名古屋大学大学院理学研究科 谷山智康

結果概要

強磁性と強誘電性が共存するマルチフェロイク状態では、電気と磁気とが相互に強い相関を持つことから、電界で磁性を、また磁界で誘電性を制御することが可能となる。しかしながら、マルチフェロイク特性を示す物質は少なく、特に室温で強磁性を示すマルチフェロイク物質は極めて稀な存在である。一方、強磁性体と強誘電体との接合界面領域では、マルチフェロイク状態が発現し、物質開発の観点から大きな注目を集めている。本研究では、マルチフェロイク界面を有する強磁性/強誘電性ヘテロ構造のマイクロ波ハーベスティングへの応用を狙い、極めて強固な磁気-電気結合を示す強磁性/強誘電性ヘテロ構造の形成と界面における磁気-電気結合の実証に関する研究を実施した。以下に結果概要を示す。

① 強磁性FeRh/強誘電性PMN-PTヘテロ構造の形成

MBE法およびPLD法を併用し、界面下地層を挿入することで、高品質界面を有するエピタキシャルヘテロ構造を作製することに成功した。

② 強磁性/強誘電性ヘテロ構造における磁気-電気結合の実証

作製したエピタキシャルヘテロ構造に対して、磁気光学Kerr効果を用いて磁性の電界効果を調査した結果、磁気信号の明瞭な電界効果を観測した。また、強誘電体の電気分極方向に依存した強磁性共鳴スペクトルを観測することに成功した。

以上の結果は、強磁性/強誘電性ヘテロ界面における強固な磁気-電気結合の発現を示すものであり、マイクロ波ハーベスティングに向けた有用な知見を提供するものと考えられる。

研究目的・背景

強磁性体は、強磁性共鳴等のスピンドYNAMICSの励起によりマイクロ波を吸収する電波吸収体として広く知られており、吸収されたマイクロ波エネルギーは最終的に強磁性体の格子に熱として散逸する。一方で、強磁性体が吸収するマイクロ波エネルギーをエネルギー散逸の前段階において有効に利用することが可能となれば、マイクロ波ハーベスティングの新しい方向性を開拓することが可能となる。本研究では、強磁性体と強誘電体とからなるマルチフェロイクヘテロ構造において、マイクロ波により強磁性体に励起されるスピンドYNAMICSを、強磁性/強誘電性界面における強固な電気-磁気結合を介して強誘電体の電気分極振動に変換することで実現可能な発電技術の創成を目指し、強磁性体/強誘電体接合界面における磁気特性と強誘電特性との相関について明らかにすることを目的としている。

研究内容と結果

(1) 強磁性FeRh/強誘電性PMN-PTヘテロ構造の形成

PMN-PT(001)基板の上にPLD法を用いてエピタキシャルSrTiO₃下地層を形成することでエピタキシャルFeRh/PMN-PTヘテロ構造のMBE成長に成功した(図1)。

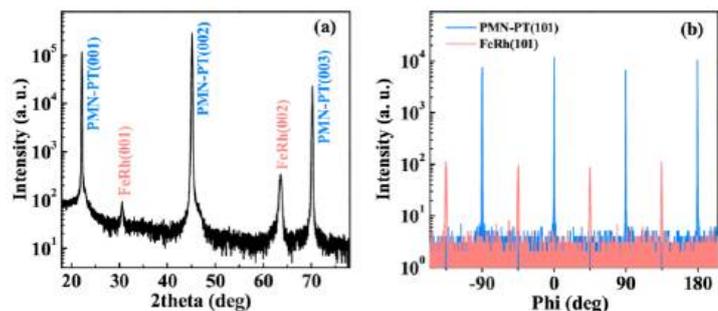


図1 FeRh/PMN-PTヘテロ構造のX線回折

研究内容と結果(つづき)

(2) 強磁性/強誘電性ヘテロ構造における磁気-電気結合の実証

作製したヘテロ構造に対して磁気光学Kerr信号の電界依存性を測定した結果(図2)、電界に伴って磁気光学信号の大きな変調効果が観測された。磁気光学Kerr信号は強磁性体の磁気特性を反映しているため、Kerr信号の電界変調効果は、

FeRhエピタキシャル薄膜の磁性が電界で変調されることを明示している。従って、作製したヘテロ構造において、顕著な磁気-電気結合が発現したことが示された。

また、図2(b)に示すKerr信号の電圧依存性は特異なヒステリシスを示している。特に二つの残留電界状態AおよびBが異なる値を持つことは、強誘電体PMN-PTの分極状態が状態Aと状態Bにおいて異なることを示唆している。

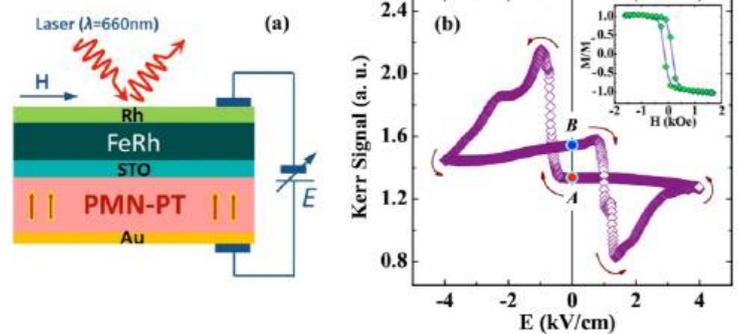


図2 磁気光学Kerr効果の電界効果

(3) 強磁性/強誘電性ヘテロ構造における強磁性共鳴特性

強磁性共鳴はマイクロ波により強磁性体の磁気モーメントが歳差運動する結果発現する共鳴現象であり、マイクロ波吸により励起された強磁性共鳴が磁気-電気結合によって電気信号に変換される過程を理解する上で重要である。

研究内容と結果(つづき)

図3に強誘電体PMN-PTの電気分極が基板面に対して上向き、下向きの場合の強磁性共鳴スペクトルを示す。分極状態に伴い強磁性共鳴スペクトルの明瞭な相違が観測される。この結果は、界面において磁気-電気結合が発現している証拠であり、マイクロ波による磁気モーメントの歳差運動が電気信号に変換される可能性を示唆している。

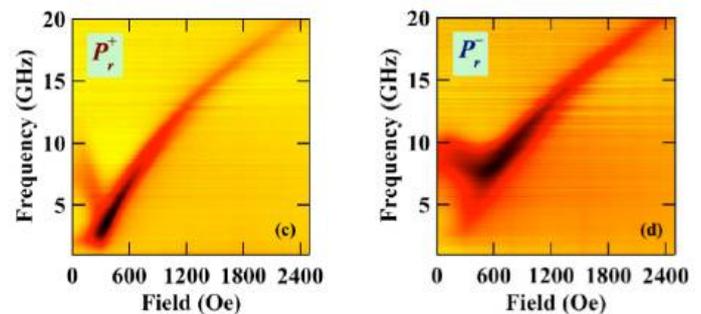


図3 異なる分極状態に対する強磁性共鳴

研究の成果の応用展開・今後の課題

今回観測されたFeRh/PMN-PTの磁気-電気結合効果は、単純な界面格子変調のみでは理解することができない。今後、界面磁気-電気結合をより巨大化するためには、界面軌道変調効果など、その起源について慎重に検討する必要があると考えられる。また、本研究では、電界に伴う磁気特性の変調効果に基づいて、マイクロ波吸収に伴う磁化の歳差運動に起因する発電の可能性について検討したが、次のステップとして強磁性磁化の変調に伴う強誘電体の分極特性の変調効果を直接調査する必要がある。以上の知見に基づいて、今後マイクロ波による発電のさらなる証拠が明確化されることを期待したい。

酸化促進能を持つ金属元素フリー・カーボン触媒を用いた次世代半導体表面の創成

大阪大学大学院工学研究科物理学系専攻 有馬健太

結果概要

本研究の目的は、金属元素を一切含有せず、酸化促進能を持つカーボン触媒(グラフェン)を用いた、新しい概念に基づく化学触媒加工法を創出することである。そして、本手法を次世代半導体表面における、微細・精密加工プロセスに展開したいと考えている。受領した助成により、以下の成果を得た。

- ・ 市販の酸化グラフェン(Graphene Oxide : GO)溶液を、ヒドラジンにより化学的に還元し、溶液中で分散状態の優れたヒドラジン還元グラフェン(hydrazine reduced GO : *hyd-rGO*)溶液を作製した。得られた溶液をGe(100)基板に滴下し、スピコートを行うことにより、Ge表面上に単一レベルの*hyd-rGO*シートを散布した。次に、酸素分子を溶存した水(溶存酸素濃度:約6ppm)にこの*hyd-rGO*/Ge試料を浸漬した。その結果、*hyd-rGO*シートの直下で、Ge表面が選択的にエッチングされることを見出すと共に、一連のプロセスにおける化学反応の素過程を提案した。
- ・ 種類の異なる還元グラフェン(reduced Graphene Oxide: rGO)やGOシートと接触したGe表面における、エッチング速度の水温依存性を調査した。アレニウスプロットの解析により、これらのカーボン触媒による半導体表面のエッチング能力を示す活性化エネルギーを算出した。これにより、各種ナノカーボン材料の触媒性能を定量的に評価することが可能となった。
- ・ フォトリソグラフィ技術を組み込んだグラフェン・アシストエッチングにより、次世代半導体(Ge)表面上に所望の形状のトレンチパターンが形成できることを実証した。

目的と背景

シリコン(Si)を基板とした従来型の電子デバイス産業が行き詰まりを見せて久しい。これを打破するため、Siとは異なる次世代半導体材料や従来の平面型とは異なるトランジスタ構造の導入が模索されている。前者については、例えば、ゲルマニウム(Ge)は大規模集積回路の新チャネル基板と目されている。また後者については、フィン(Fin)型に代表される三次元立体構造を持つ半導体デバイスが期待される。これらを実現するためには、半導体の表面構造を自在かつ精密に制御できる、エッチング技術(三次元加工技術、平坦化技術など)の高度化が不可欠である。しかし、Si以外の半導体においては、エッチング技術が成熟しているとは言い難い。

ここで、貴金属の酸化促進機能を活用し、接触した半導体表面を溶液中で選択的に溶解する手法は、『金属アシストエッチング』と呼ばれ、従来のウェットエッチングやドライエッチングに続く、第三のエッチング法として期待を集めている。既に、多様な半導体材料のナノスケールでの加工例が報告されているが、本手法は大きな問題を抱えている。それは、仕上げ表面への金属汚染の残留である。貴金属汚染は通常、王水等により除去する。しかし、半導体材料の中には、薬液に対する耐性が低いものもあり、その場合、得られる加工表面を損わずに貴金属汚染だけを除去することは不可能である。また、貴金属は希少で高価な金属でもあるため、Ptに替わる触媒材料の開発が急務である。我々は、微小なグラフェンに代表されるナノカーボン材料が、Ptと似た酸化促進能力を持つことを見出した。これは半導体表面の加工プロセスに適用できる、次世代の触媒材料に繋がるのではと期待し、本研究を進めている。

本研究の目的は、金属元素を一切含有せず、酸化促進能を持つカーボン触媒(グラフェン)を用いた、新しい概念に基づく化学触媒加工法を創出し、微細・精密加工プロセスに展開することである。

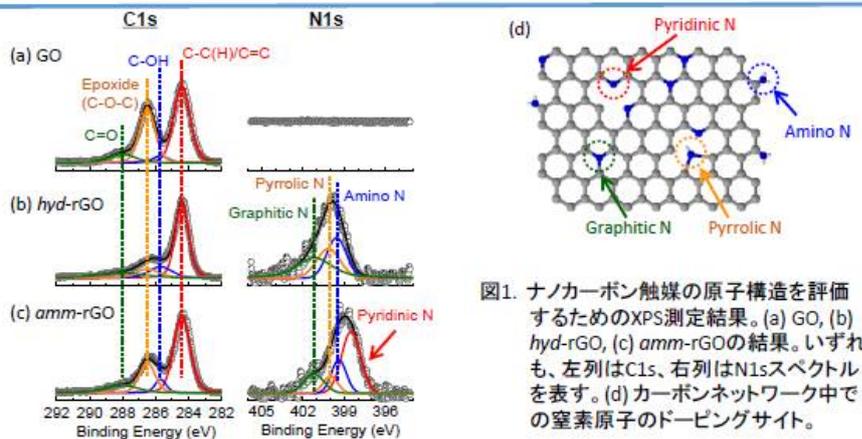


図1. ナノカーボン触媒の原子構造を評価するためのXPS測定結果。(a) GO, (b) *hyd-rGO*, (c) *amm-rGO*の結果。いずれも、左列はC1s、右列はN1sスペクトルを表す。(d) カーボンネットワーク中での窒素原子のドーピングサイト。

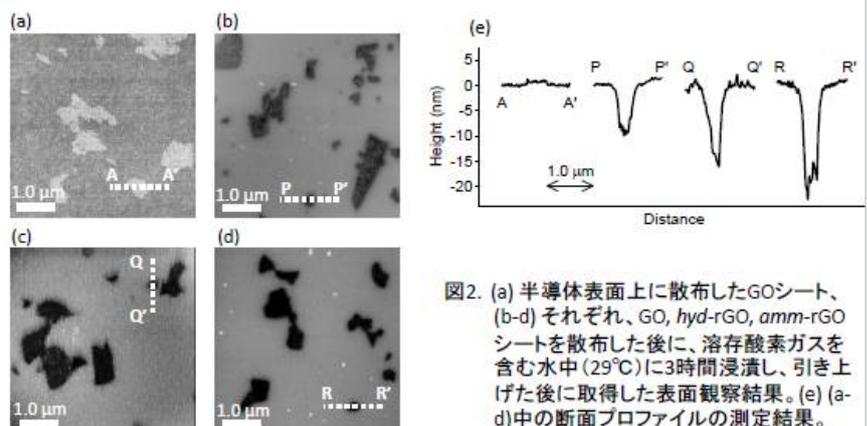


図2. (a) 半導体表面上に散布したGOシート、(b-d) それぞれ、GO, *hyd-rGO*, *amm-rGO*シートを散布した後に、溶存酸素ガスを含む水中(29°C)に3時間浸漬し、引き上げた後に取得した表面観察結果。(e) (a-d)中の断面プロファイルの測定結果。

研究内容と結果

本報告では、半導体としてGeを用いて得た結果を示す。Geの酸化物(GeO_2)は水溶性であるため、ナノカーボン触媒による選択エッチングを簡易かつ安全な水中で実施できるという大きな利点を持つ。まず、市販の酸化グラフェンをベースとして、二種類の還元グラフェンを作製した。一つは、強還元剤であるヒドラジンにより化学還元した hyd-rGO 、もう一つは、アンモニア溶液中での水熱合成により得た amm-rGO である。そして、用いた三種類のナノカーボンについて、原子スケールの構造をX線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)により評価した。C1sとN1sスペクトルを各ナノカーボン間で比較した結果、 hyd-rGO と amm-rGO は共に、GOよりも酸素官能基のピーク強度が小さく、還元が進行しており、かつ、N原子を含有することが分かった。詳しい解析により、 amm-rGO はピリジンサイトに多くのN原子がドーピングされているという特徴を持つことが分かった(前頁図1)。次に、各ナノカーボンをGe表面上に単一シートレベルで散布し、酸素分子を溶解する水中に浸漬した後に引き上げ、表面形状を原子間力顕微鏡により観察した(前頁図2)。その結果、いずれのナノカーボンをを用いた場合も、ナノカーボン直下のGe表面が水中で選択的に溶解した。また、カーボンの種類により、エッチング深さに違いが生じることも明らかとなった。この現象をさらに詳しく調べるため、各ナノカーボンごとに、エッチング液の温度(水温)を変えたときのエッチング速度を測定した。そして、図3(a)でまとめたアレニウスプロットを解析することにより、エッチングに関する活性化エネルギーを算出した(図3(b))。その結果、 amm-rGO の活性化エネルギーが一番小さく、用いた三種類の中では最も優れた触媒活性を発現することが分かった。

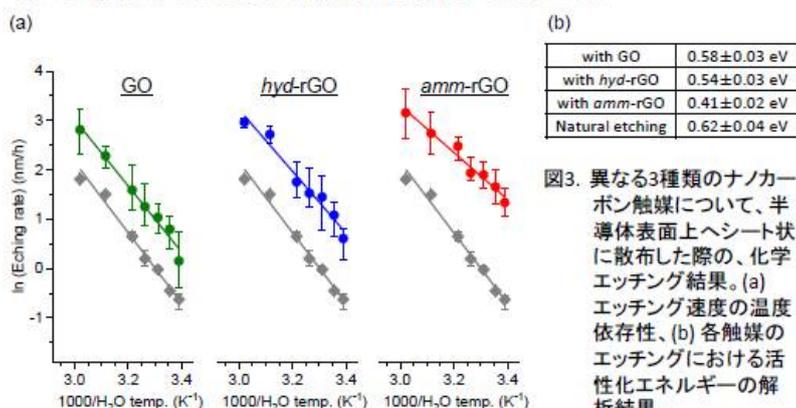


図3. 異なる3種類のナノカーボン触媒について、半導体表面上へシート状に散布した際の、化学エッチングにおける活性化エネルギーの解析結果。(a) エッチング速度の温度依存性、(b) 各触媒のエッチングにおける活性化エネルギーの解析結果。

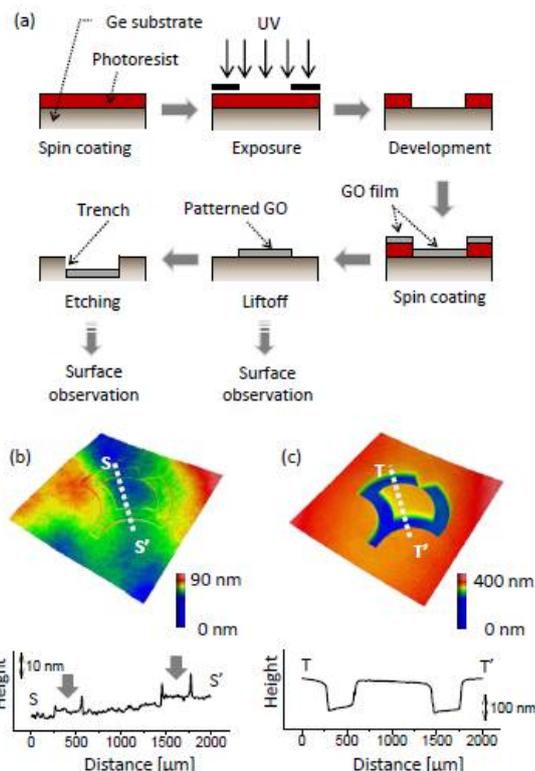


図4. ナノカーボン触媒を用いたトレンチパターンの形成。(a) 試料の作製方法、(b) Ge表面上に形成したGO膜のパターンとS-S'断面、(c) (b)で示したGO膜をテンプレートとした触媒アシストエッチング後のトレンチパターンとT-T'断面。

次に、ナノカーボンを膜状に堆積し、このナノカーボン膜をテンプレートとした選択領域加工に取り組んだ。これは、カーボンアシストエッチングとフォトリソグラフィー技術を組み合わせることにより可能となった(前頁図4(a))。そして、厚さ1nm程度(～3分子層)、幅 $270\mu\text{m}$ 程度にグラフェン膜を成形し(図4(b))、酸素分子が溶解した水中に浸漬した。引き上げた試料表面の構造を位相シフト干渉計により観察した結果、テンプレートとしたグラフェン膜の直下が選択的にエッチングされ、溝状のパターン(トレンチパターン)が形成されていることを確認した(図4(c))。また、図5に示すように、見出したカーボンアシストエッチングの素過程を提案し、基本的な学理的構築に努めた。

研究の成果の応用展開

本研究期間内に、前頁図4に示したように、酸化促進能を持つ金属元素フリー・ナノカーボン触媒を用いた新しいパターンニング技術の原理検証に成功した。今後は、より高い活性を持つナノカーボン触媒の合成、さらに、グラフェン膜のパターン化技術の向上により、より微細な三次元構造の構築を目指す。

また私達の研究グループでは以前に、弾性体の上に貴金属の薄膜を形成した触媒板を用いて、半導体の表面を平坦化した実績を有している(図6参照)。図1～5で述べた本研究の成果を応用し、図6(a)における触媒材料にナノカーボンを搭載した新たな化学触媒工器具を具現化することにより、多様な次世代半導体表面の研磨プロセスにも適用したいと考えている。

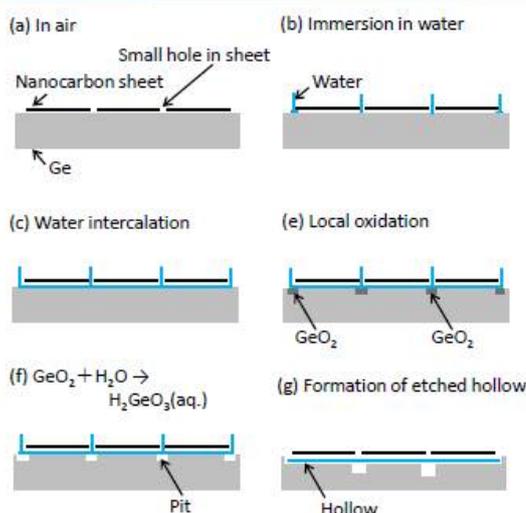


図5. ナノカーボン触媒と半導体の界面において、溶解酸素分子を含む溶液浸漬中に起こる選択エッチング現象の素過程の予想図。

発表論文他

- 1) R. Mikurino, K. Arima et al., "Catalytic Properties of Chemically Modified Graphene Sheets to Enhance Etching of Ge Surface in Water", *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 6121-6129 (2020).
- 2) S. Li, K. Arima et al., "Investigation of reaction sequence occurring in graphene-assisted chemical etching of Ge surfaces in water" *Materials Science in Semiconductor Processing*, **87**, 32-36 (2018).
- 3) T. Hirano, K. Arima et al. 46th PCSI conference, USA, 88 (2019). 【Young Scientist Award】
- 4) S. Li, K. Arima et al., 46th PCSI conference, USA, 69 (2019). 【Young Scientist Award】
- 5) 平野智暉、有馬健太他、2018年 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-135-10 (2018). 【講演奨励賞】

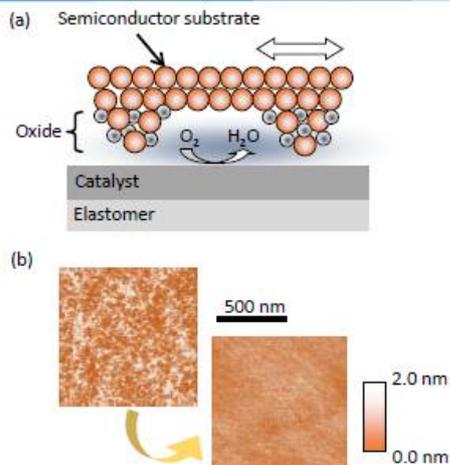


図6. (a) 酸化を促進する触媒を弾性体上に被覆し、溶液中で半導体表面と接触させることにより実現が期待される平坦化プロセスの概念図。(b) 触媒にPt、半導体にGeを用いた際の平坦化実験の一例。

メソスケールサイズを有する有機金属分子ワイヤーの開発と電子移動挙動の解明

東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所

田中裕也

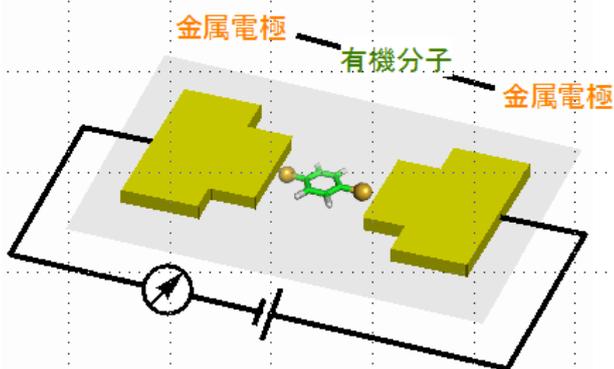
結果概要

シリコン半導体に基づくトランジスタの小型化が現代情報社会の発展を支えている。近年、その配線ピッチは10 nm スケールへ到達しているものの、小型化に必要なコストの向上や使用する電力量の増加が問題となり、代替となる電子デバイス開発に注目が集まっている。分子エレクトロニクスは一つの分子を電極間へ架橋し、それらを集積化することで実現できると期待され、既存の手法と比べて原理的に省電力・高機能な電子デバイスが構築可能であると予測されている。一方、分子と電極の相互作用の弱さにより分子ワイヤーの抵抗値が高いため、駆動電圧の増加に起因するデバイスの安定性や省エネルギー性向上が課題であった。

これまでに申請者らは有機分子ワイヤーに金属錯体を導入した有機金属分子ワイヤーを開発し、金属電極-分子ワイヤー間の相互作用を強くすることで抵抗値を低減させることを明らかとしてきた。本研究提案ではこれを「メソスケールサイズ」まで拡張することで、長鎖においても低抵抗値を示す単分子ワイヤーの開発を目的とした。具体的には既存の単核有機金属分子ワイヤーを複数導入した多核有機金属分子ワイヤーを設計・合成した。さらに電気化学的計測や単分子電気伝導度計測により、多核有機金属分子ワイヤーが低抵抗値を示し、これが金属間の相互作用に起因することを明らかとした。

研究背景

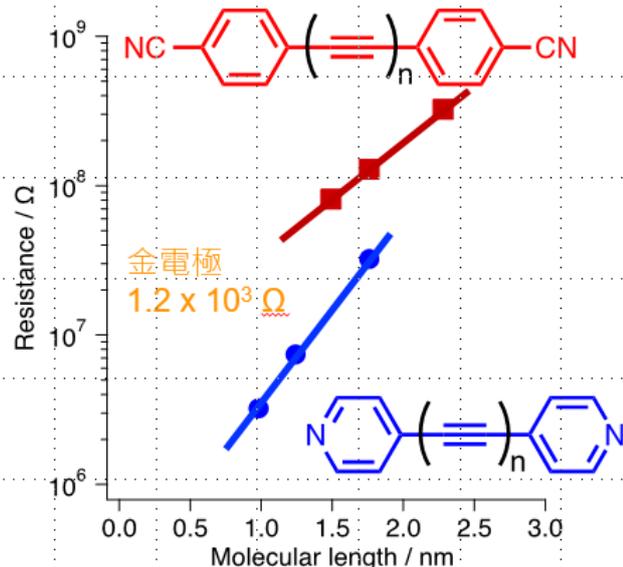
分子ジャンクション



電子回路の高集積化
省エネルギー化

一般的な有機分子ワイヤー
高い抵抗値が課題
→ 駆動電圧の増加

安定性低下・消費電力の増加



長鎖になるにつれ抵抗値が
距離のべき乗で増大

M. R. Bryce, C. Lambert, T. Wandlowski *et al.*,
J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 12228.

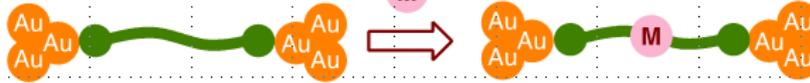
研究目的：長鎖でも抵抗値の低い分子ワイヤーの開発

金電極

有機分子ワイヤー

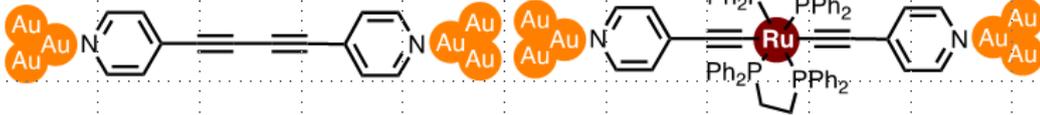
申請者の研究

有機金属分子ワイヤー



Chem. Commun. 2016
submitted for publication

13 MΩ



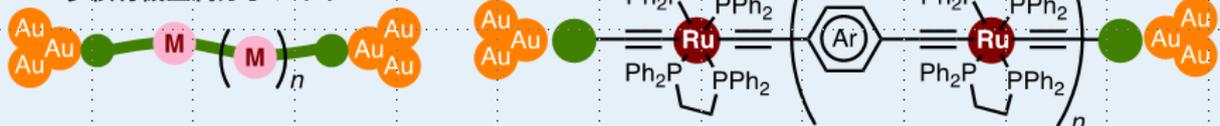
5 MΩ

金属電極-有機物間の
大きなエネルギー準位差

電子豊富な金属錯体
エネルギー準位差を調節

本研究

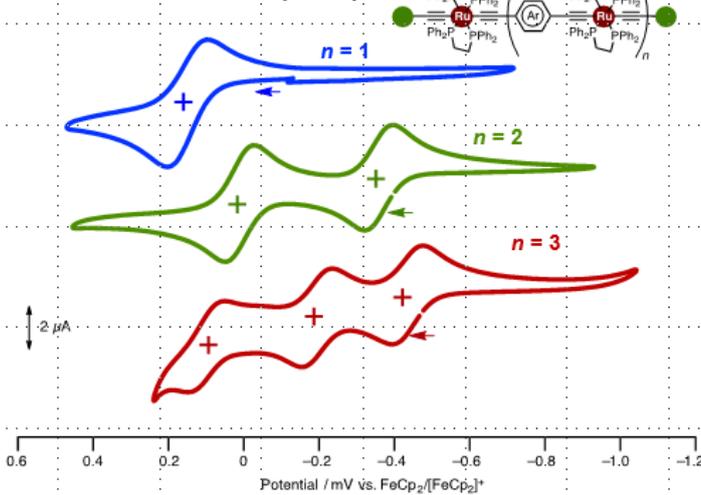
メソスケールサイズを有する
多核有機金属分子ワイヤー



金属錯体間の相互作用でメソスケール (3 nm) でも低い抵抗値?

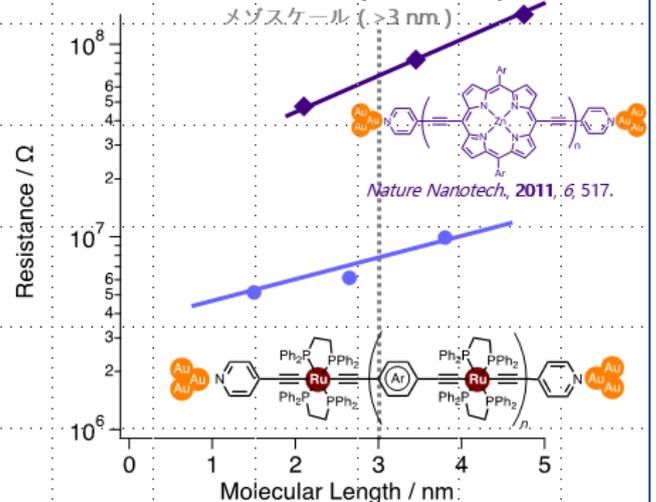
研究の成果

電気化学的計測 (CV)



金属の数に応じた酸化還元波
→強い金属間相互作用を確認

単分子電気伝導度計測 (STM-BJ)



優れたポルフィリン分子ワイヤー
よりも低い抵抗値を実現
長鎖でも抵抗上昇を抑制

成果発表論文

- (1) **Y. Tanaka**, M. Akita *et al.*, *Manuscript in preparation*. (2) **Y. Tanaka**, M. Ono, M. Akita, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 1296-1299. (3) **Y. Tanaka**, M. Akita, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 878, 30-37. (4) **Y. Tanaka**, M. Akita, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 388, 334-342. (5) Y. Oyama, R. Kawano, **Y. Tanaka**, M. Akita, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 7432-7441.

高効率発光を実現する革新的なラジカル分子材料の創出

分子科学研究所 草本 哲郎

結果概要

本研究は、独自開発した発光ラジカルPyBTMを基に、高エネルギー効率な発光や通常の閉殻分子では実現困難な新奇な光・磁気・電子物性及びこれらの協奏機能を実現する新しいラジカル分子発光材料を創出することを目的とする。

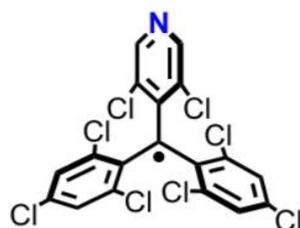
結果1: ラジカルが示す近赤外発光とH⁺誘起分子内電子移動現象: SOMOとHOMOのエネルギー準位が逆転した特異電子状態を有する発光性ラジカルとして、電子アクセプター性を有するラジカルPyBTMと電子ドナー性を有するトリフェニルアミン(TPA)骨格が共役した新規ラジカルTPA-Rを開発した。TPA-Rは非極性溶媒中において電荷移動励起状態に由来する蛍光を近赤外領域($\lambda_{\max} = 910 \text{ nm}$)に示すことを見出した。興味深いことに、過剰量の酸存在下では、基底状態においてTPA部位からPyBTM部位への分子内電子移動が起こり、新たなラジカル [TPA]^{•+}-RHが生成する。これらの結果は、特異電子状態を有するラジカルが将来の分子フォトニクス材料に資することを初めて明らかにした。

結果2: ラジカルと銅の一次元鎖錯体における構造と物性の協奏的温度応答機能: ピリジル基を二つ有するラジカルと銅イオンとの錯形成反応により新しい一次元鎖錯体を合成した。この錯体では銅イオン回りの配位環境におけるJahn-Teller (JT) 歪みの方向が、温度により徐々に変化する。構造-磁性-電子状態相関を詳細に調べた結果、本物質は、JT歪み、 π 共役の自由度、磁気特性が協奏して温度に応答するユニークな系であることを明らかにした。

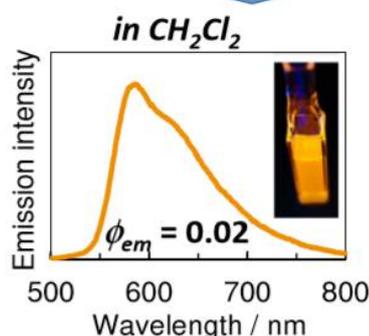
研究背景と目的

ラジカルの発光特性:
二重項に基づく特性や機能が期待できるが、
基礎学理が十分に確立されていない。

理由1: 対象物質が極めて稀、理由2: 光照射下で分解する



PyBTM



Doped into host crystals



高い光耐久性と発光特性を兼ね備えたラジカルPyBTMを開発

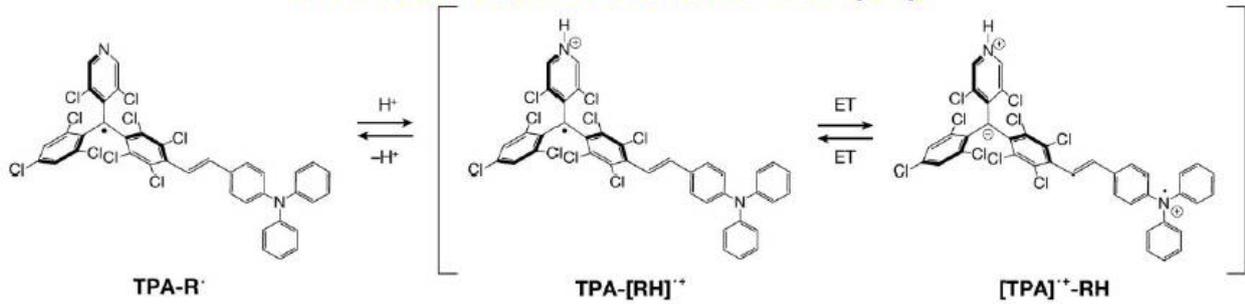
T. Kusamoto et al.,
Angew. Chem. Int. Ed.
2014, 53, 11845.

本研究:

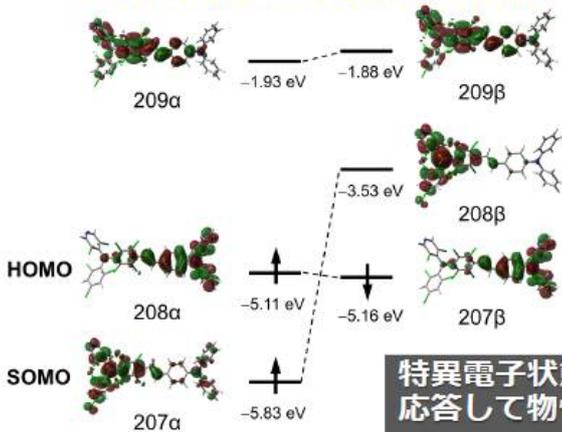
高エネルギー効率な発光、新奇な光・磁気・電子物性、及び
これらの協奏機能を実現する新しいラジカルを創出する

研究結果1: ラジカルが示す近赤外発光とH⁺誘起分子内電子移動現象

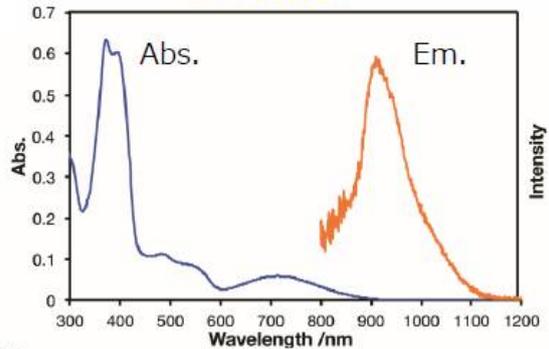
TPA-RのH⁺応答性と分子内電子移動 (ET)



SOMO-HOMO逆転した電子状態

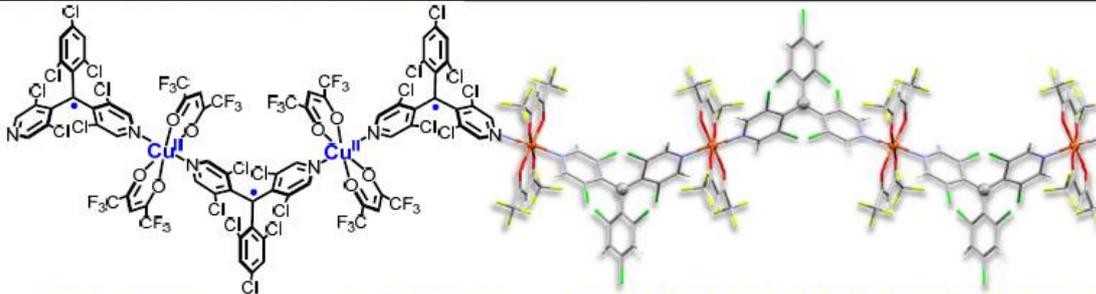


近赤外発光

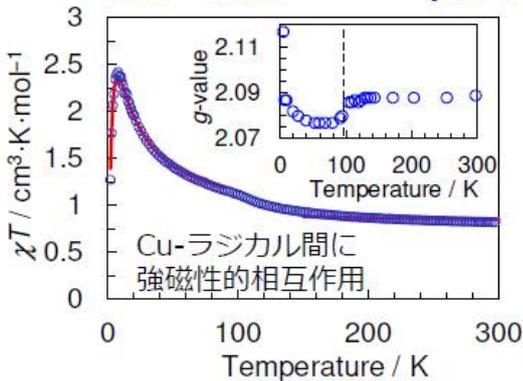


特異電子状態を有する発光ラジカルを合成し、これが外部刺激に
 応答して物性や電子状態を変化できることを見出した。

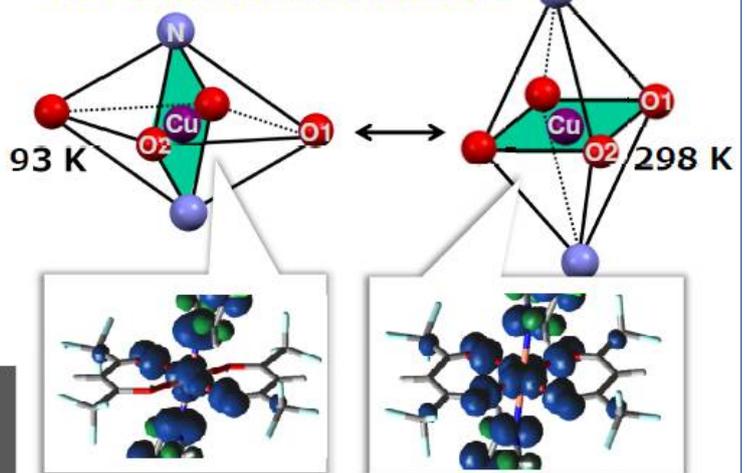
研究結果2: ラジカルと銅の一次元鎖錯体における協奏的温度応答機能



100 K付近で磁性にanomalyが見える



- Cu回りの構造とスピン密度分布が温度変化する
- 100 K付近でJT軸方向が変わる



Cu回りの温度に依存するJT歪みに連動し、
 配位子のn共役パターンと錯体の磁性が
 変化するユニークな系を構築できた。

人工ナノ歪制御によるフレキシブル電気材料の創製

成蹊大学 理工学部 システムデザイン学科 三浦正志

結果概要

本研究では、超伝導や熱電材料の電気材料のエネルギーハーベスティングなど次世代電気エネルギー応用に向けて、ナノ異相導入技術とナノひずみ制御の融合を実現し、フレキシブル電気材料の特性向上を目指した。得られた実験結果を以下に示す。

(1) 金属有機酸塗布(MOD)法を用いてREBa₂Cu₃O_y (RE123, RE=希土類)超伝導薄膜線材へのナノ異相導入技術とナノひずみ制御の融合し、世界最高レベルの磁場中臨界電流密度(J_c)を幅広い温度・磁場範囲で得ることに成功した。

(2) パルスレーザー蒸着(PLD)法を用いてBaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ (Ba122)超伝導薄膜へのへのナノ異相導入技術とナノひずみ制御の融合し、世界最高レベルの磁場中臨界電流密度(J_c)を液体窒素温度から液体ヘリウム温度の範囲で得ることに成功した。

(3) 新しい超伝導材料へのナノひずみ制御の効果を調べ、ひずみが臨界温度(T_c)などの超伝導特性に及ぼす影響を明らかにした。

成果： 査読付き学術論文: 1報、国際学会: 13報、国内学会: 4報

研究背景

課題

発電機：MRIや電力貯蔵装置などに必要とされる高い磁場中 J_c 特性が得られていない。

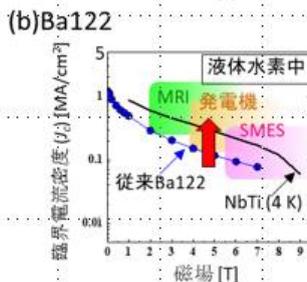
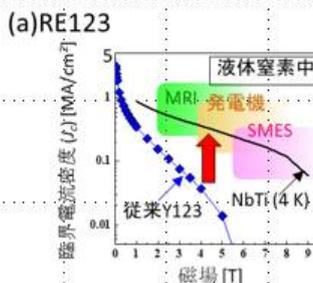


図 (a)RE123及び(b)Ba122の磁場中 J_c 特性の現状。

要因

磁場下では、ナノサイズの量子化磁束が超伝導線材内に侵入し、①ローレンツ力($F_L = J_c \times B$)と②熱擾乱($S \propto k_B T$)により運動するため磁場中臨界電流密度(J_c)が低下する。

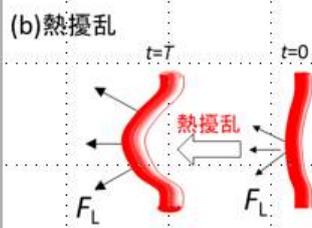
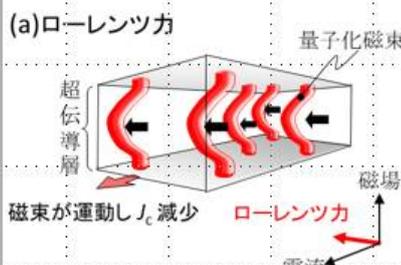
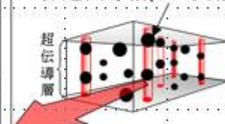


図 (a)ローレンツ力、(b)熱擾乱による量子化磁束の運動。

解決策

ナノサイズの量子化磁束と同じナノサイズ・ナノ間隔で非超伝導相(異相)を超伝導薄膜内部に導入する。

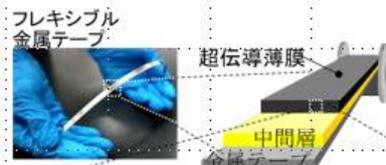
非超伝導相(ナノ異相)



非超伝導相が磁束運動抑制!

図 人工欠陥による運動抑制と磁束サイズ間隔。

材料	RE123系(@77K)
	Ba122系(@20K)
磁束サイズ	~10 nm
磁束間隔	1 T : 50 nm
	3 T : 30 nm



ひずみ制御高品質膜 + インコヒーレントナノ異相

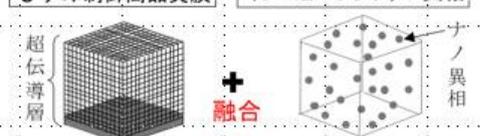


図 本研究で目指すRE123・Ba122線材の構造。

・研究結果

RE123薄膜線材

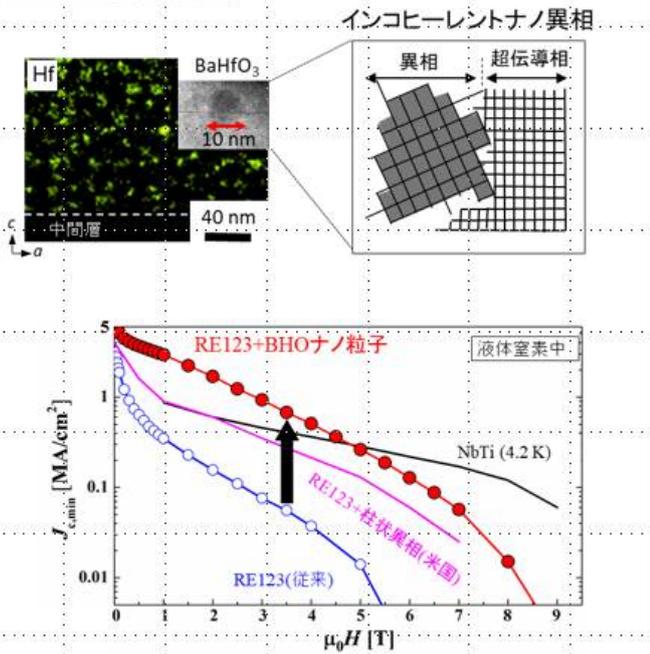


図 RE123及の $J_{c,min}$ の磁場依存性.

M. Miura et al., NPG Asia Material 2017

Ba122:P薄膜

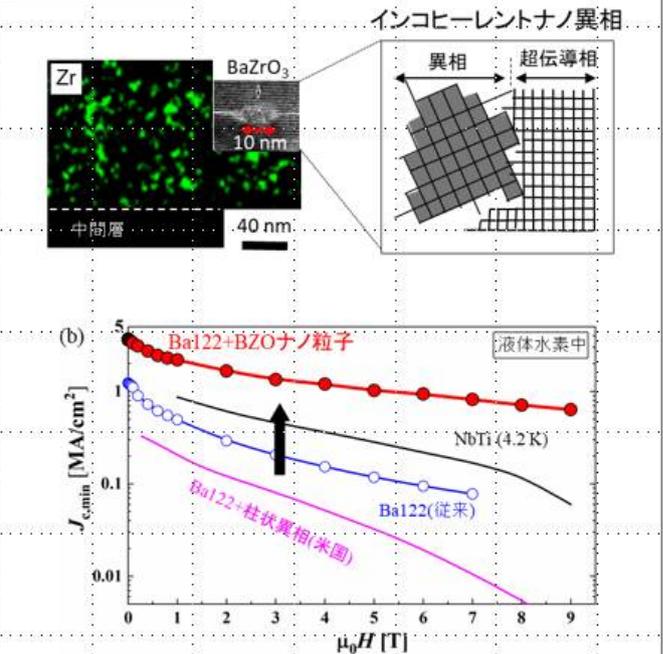


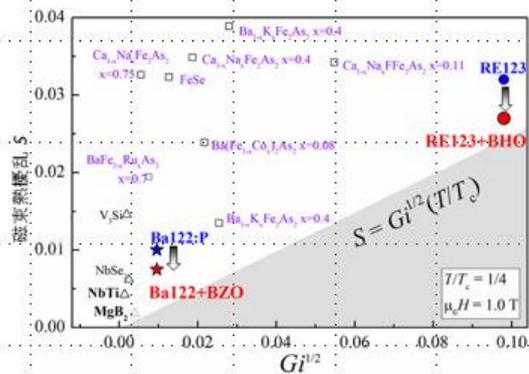
図 Ba122の $J_{c,min}$ の磁場依存性.

M. Miura et al., Nature Communications 2013
M. Miura et al., Supercond. Sci. Technol. 2019

・研究結果

量子化磁束の熱擾乱とギンツブルグ数の相関説明

磁束の熱擾乱($S \propto k_B T$)により磁場中 J_c は時間とともに減少する。熱擾乱 S は $S = -d \ln(J) / d \ln(t)$ と表すことができ、実験的に求めることができる。ナノ異相導入技術とナノひずみ制御の融合によるRE123及びBa122超伝導線材の熱擾乱低下を確認した。様々な超伝導材料における磁束熱擾乱を調べ、図に示すように熱擾乱 S とギンツブルグ数($G_i \propto \gamma^2 T_c^2 \lambda^4 / \xi^2$) $S = G_i^{1/2} (T/T_c)$ の関係が成り立つことが分かってきた。



S. Eléy, M. Miura et al., Nature Materials 2017
M. Miura et al., Supercond. Sci. Technol. 2019

・今後の展開

今回得られた成果をもとに新しく発見された新超伝導材料の超伝導特性向上に活かしたいと考えます。また、ひずみ制御やナノ異相導入技術は、超伝導だけでなく熱電材料や磁性材料などの機能向上に役立つことが期待されるため、様々な機能性材料に応用したいと思ひます。

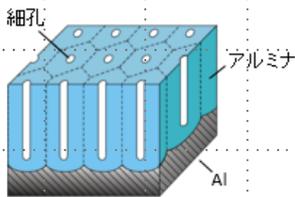
電気化学プロセスにもとづく規則性ナノスルーホールメンブレンの形成と機能的応用

東京都立大学 都市環境学部 環境応用化学科 柳下 崇

結果概要

ナノメートルスケールの細孔が配列したポーラス材料は、各種機能性デバイスを作製するための基盤材料として、近年、重要度が増している。Alを酸性電解液中で陽極酸化することによって得られる陽極酸化ポーラスアルミナは、代表的なポーラス材料であり、陽極酸化条件の最適化によって、細孔が自己組織化的に規則配列したポーラス構造の形成が可能である。加えて、陽極酸化の際の電圧など作製条件を変化させることによって、細孔周期、細孔径、細孔深さをナノスケールで制御可能であるといった特徴も有する。陽極酸化ポーラスアルミナは、その特異な幾何学構造から様々な応用が検討されてきているが、重要な応用分野の一つとして分離膜のようなフィルターメンブレンとしての利用があげられる。陽極酸化によって形成されたポーラスアルミナをフィルターメンブレンとして利用するためには、ポーラスアルミナ層をAl素地表面から分離することが必須となる。これまでも、様々なフィルターメンブレンの作製手法が検討されてきたが、細孔が規則配列した高規則性スルーホールメンブレンを効率的に形成可能な手法は確立されていなかった。本研究では、我々のグループでこれまでに見出した二層陽極酸化プロセスに基づき、様々な細孔周期の高規則性アルミナスルーホールメンブレンの形成、更には、陽極酸化によって得られる他の素材からなる高規則性スルーホールメンブレンの作製を目指し検討を行った。その結果、大周期のアルミナスルーホールメンブレンのほか、規則的なチタニアメンブレンの作製が可能となった。

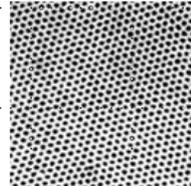
高規則性ポーラスアルミナ



Alを酸性浴中で陽極酸化することにより得られるナノホールアレイ材料

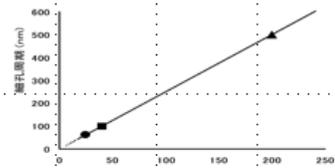
特異な幾何学構造, 高い幾何学構造制御性

適切な条件下で陽極酸化



均一な直径の細孔が自己組織的に規則配列

細孔周期の制御



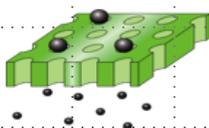
電圧変化によって任意に細孔周期が制御できる

各種機能性デバイスを作製する際の基盤材料として重要性が高まっている

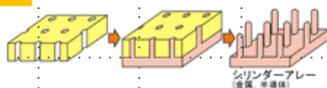
アルミナスルーホールメンブレン

酸化皮膜をAl地金より分離することで作製できる

分離膜



鑄型



既存のスルーホールメンブレン作製プロセス

・Al地金の溶解除去



Al地金は再利用できないためスループットが低い

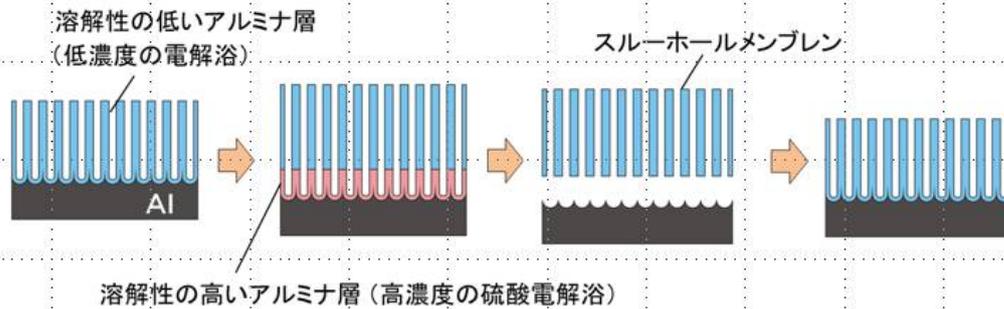
・逆電解剥離法



Al地金表面が荒れてしまうため高規則性ポーラスアルミナの繰り返し形成は困難

高規則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの高スループット形成は困難

高濃度硫酸浴を用いた二層酸化プロセスによるスルーホールメンブレンの形成



特徴

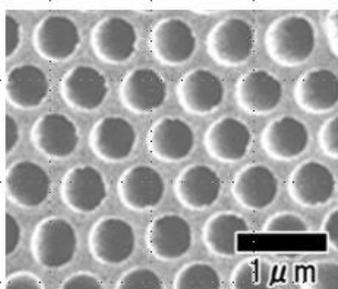
- 簡便なプロセスでメンブレンの剥離とスルーホールを同時に行うことが可能
- 同一地金より繰り返し規則的なポーラスアルミナメンブレンが形成可能

本研究の目的

- ① 得られるメンブレンの細孔周期に制約がある
→ 陽極酸化条件の探索により、得られるスルーホールメンブレンの細孔周期拡大
- ② 陽極酸化によって得られるアルミナ以外の素材への適用
→ 高規則性チタニアスルーホールメンブレンの形成

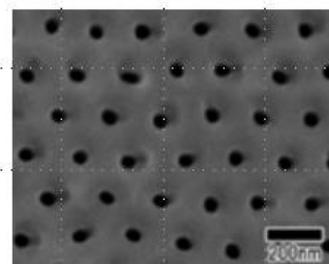
本研究で得られた成果

大周期高規則性アルミナスルーホールメンブレンの形成



これまでの検討で得られていた、細孔周期500nmを超える大周期スルーホールメンブレンの高効率形成に成功

高規則性チタニアスルーホールメンブレンの高効率



本プロセスが、アルミナ以外の素材に対しても適用できることを明らかにした

今後の展開

- 得られたメンブレンを各種分離膜、フロースルー型機能性デバイスに応用し特性評価を行う。
- Al, Ti以外の素材への本手法の適用について検討する。

高速充放電を目指した中空球状酸化チタン負極のカルシウムイオン挿入・脱離性能評価

静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科 東城 友都 (TOJO, Tomohiro)

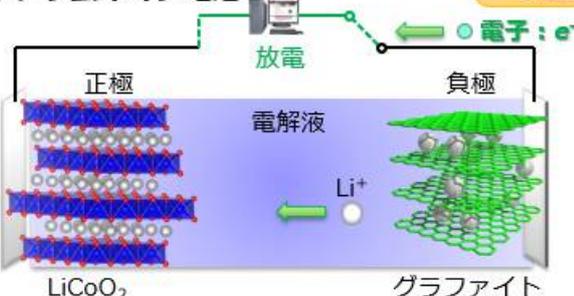
結果概要

本研究は、現行のリチウムイオン電池性能を凌駕したカルシウムイオン電池(CIB)に着目し、実用化に向けた研究報告事例が少ないCIB用負極材料の開発を目的とした。結晶学の観点から、大径イオンの挿入・脱離サイトを有する特定構造の酸化チタンの合成とそのCIB性能の評価を行なった。また、酸化チタンの合成段階において、一次粒子形状を中空球状とすることで、結晶構造内のCa²⁺拡散距離を短くし、車載用電池性能に求められる円滑なCa²⁺挿入・脱離(高速充放電)を目指した。

中空球状の外層(シェル)膜厚を調整し、中空球状を維持可能な合成条件の選定を行なった。コア粒子表面へシェル粒子(チタン有機錯体)をコートし、シェル膜厚をチタン有機錯体の加水分解量で制御した。この試料に対し、大気雰囲気下、500°C、1時間で加熱処理後、コア粒子を酸溶液中で溶解させることで、シェル膜厚が数nm~10数nmを有する球状アナターゼ型酸化チタン:TiO₂(A)を得た。加水分解量をチタン有機錯体:蒸留水=1:4(体積比)とした場合、薄層の中空球状を維持した。しかし、TiO₂(A)は、結晶構造上、Ca²⁺を収容可能なサイトを有していないため、これを解決するための構造変換を行なった。その中で、5 Å程度のサイトを有するチタン酸水素化物:HTOとするために、球状TiO₂(A)と炭酸カリウムを固相反応させた後、カリウムをプロトン変換することで、HTOを得た。固相反応時の加熱温度を700~740°Cとすることで、HTOが中空球状を維持できることが明らかとなった。得られたHTOを電極活物質に用いて、サイクリックボルタンメトリー測定、定電流充放電試験を行なったところ、Ca²⁺の高速充放電が達成され、所望の用途に利用できる可能性が示唆された。

研究背景

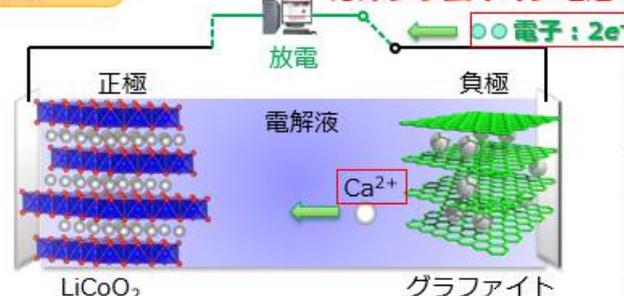
リチウムイオン電池



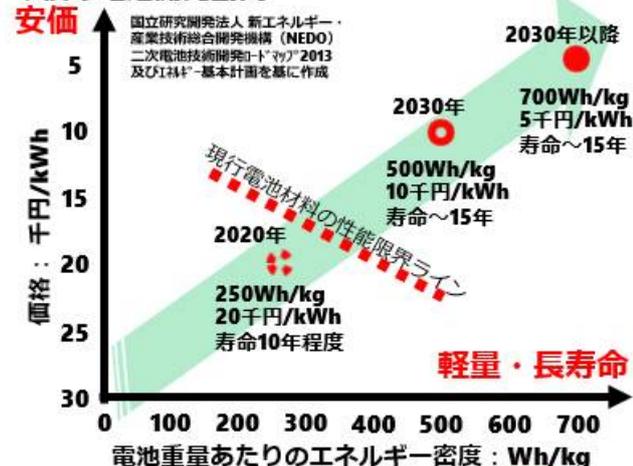
電池材料のブレイクスルー

次世代電池

カルシウムイオン電池



今後の電池開発動向



反応電子数: 2倍 ⇨ 容量も2倍!
 ほぼ同電位 ⇨ エネルギー密度(電池電圧×容量)も約2倍!

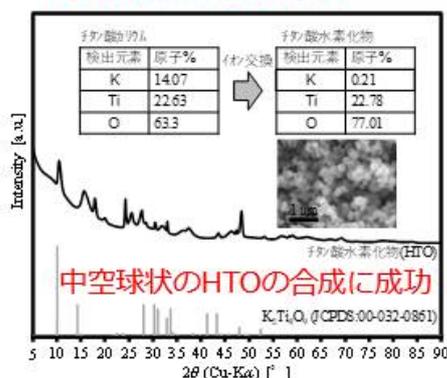
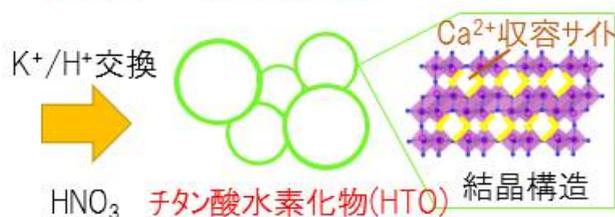
研究目的

イオン種	クラーク数 (地表埋蔵量比)	イオン半径 /pm	原子量
Li ⁺	0.006	76	6.941
Ca ²⁺	3.39	106	40.078

資源豊富 = 安価 大きい 重い

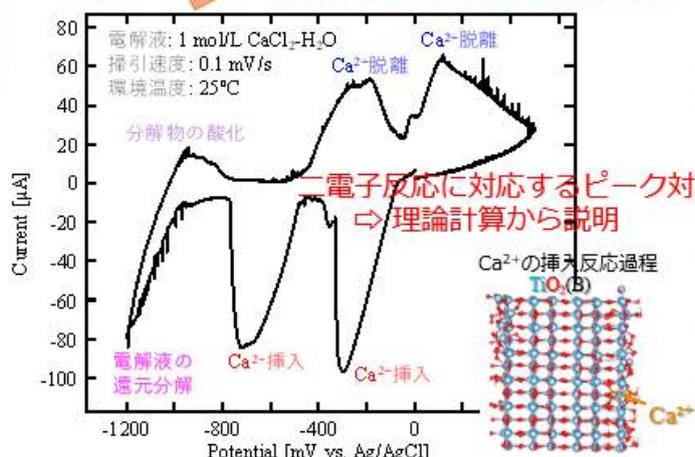
Ca²⁺を円滑に動かす工夫が必要
 ⇨ 粒子形状・結晶構造に着目!!
 ⇨ 中空球状のチタン酸水素化物

・研究結果(材料合成と電気化学特性評価)



電池化 \Rightarrow サイクリックボルタンメリー測定
 (電位掃引速度も変更し試験)

✓ 高速なイオン拡散:
 $\text{約} 1.84 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ が明らかに!



・今後の課題

今回、 Ca^{2+} 挿入・脱離反応過程における結晶構造の経時変化を実験的に把握できなかったため、今後、次のような実験が必要である。

- ① Ca^{2+} 挿入・脱離反応過程における結晶構造をin-situ XRDで同定し、サイクリックボルタンメリー測定で観測された電流ピーク対における反応機構を実験的に明らかにする。
- ② 定電流充放電試験前後の試料において、誘導結合プラズマ分光分析やX線光電子分光分析等を行い、結晶構造中の Ca^{2+} 挿入量・脱離量を把握すると共に、高速充放電に伴う、 Ca^{2+} 挿入・脱離反応の可逆性を評価する。
- ③ 今回使用した水系電解液の代わりに、広い電位窓(電解液の酸化・還元分解を起こしにくい性質)を有する有機電解液を用い、電解質・溶媒、電解質濃度等の違いが、 Ca^{2+} 挿入・脱離反応時の結晶構造変化に与える影響を調査する。

・本研究成果の応用展開

本研究では、取り扱いが容易な水系電解液を使用したことや、特長的な一次粒子形状・結晶構造を採用したことにより、 Ca^{2+} 拡散速度が、リチウムイオンや他の水系電解液の化学拡散速度と同程度となり、高速充放電性能が得られた。

車載用の鉛蓄電池レベルまで、電池を大型化した際にも、今回の優れた性能が、発揮されるか検証し、実用性を実証する。

接合形成と機能発現を同時に成す半導体界面材料工学

京都大学 工学研究科 田辺克明

結果概要

ウェハ接合は低結晶欠陥密度の格子不整合ヘテロ構造形成法であることから、高効率な多接合太陽電池の作製法として期待されている。本研究では、多岐に亘る新規高機能ウェハ接合技術の提案および実験的実証を行った。例えば、世界に先駆け、半導体界面に接着性と柔軟性に富むハイドロゲルを導入することで、微粒子や表面の粗さといった接合阻害要因を緩和し、かつ高い光透過性と導電性を有する接合を実現した。さらに、ハイドロゲルに波長変換材料を担持することによって接合形成と光学的機能発現を同時に生み出す接合技術の開発を行った。また、液相より合成する透明導電材料を介した半導体接合も実現した。これらの新しい接合界面の特性として、高い接合強度、導電性、透光性、表面粗さ許容度を同時に達成した。これら新規接合技術は今後、多様な高性能光・電子デバイスの低コスト生産につながるものと期待される。

研究目的・背景

半導体接合技術の応用例：光・電子デバイス



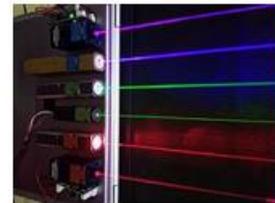
太陽電池



発光ダイオード



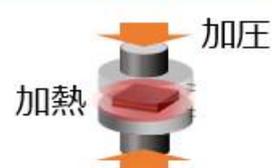
集積回路



レーザー

代表的な半導体接手法

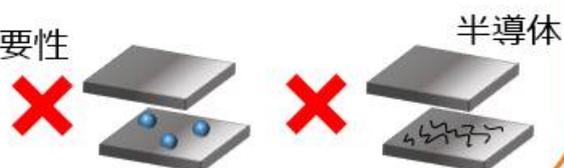
直接ウェハ接合法 熱と圧力によって半導体接合



結晶成長法と異なり格子定数に囚われず接合可能

問題点：半導体表面同士が密に接する必要性

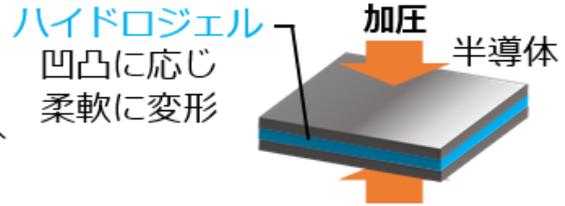
微粒子や表面粗さが接合を阻害



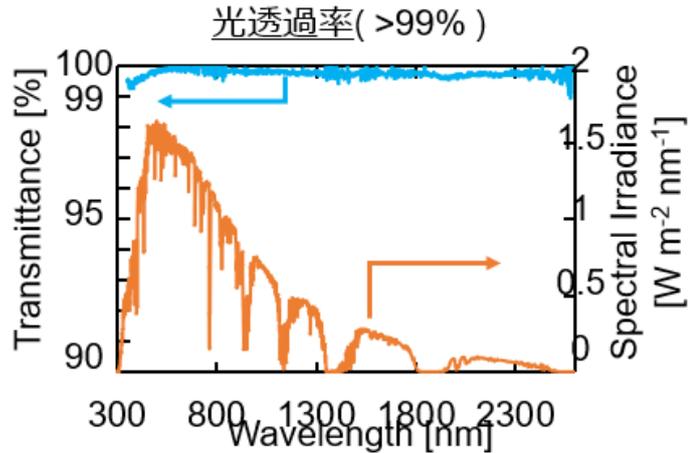
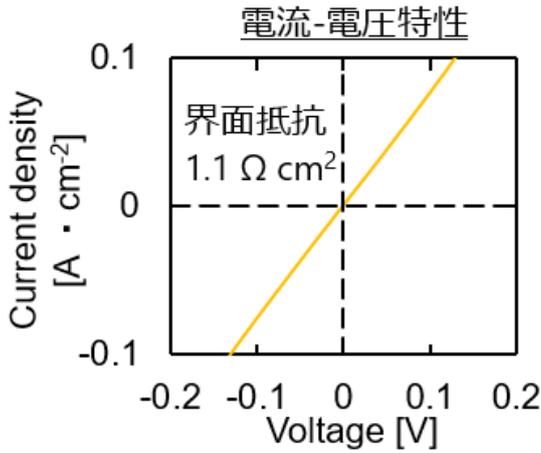
ハイドロゲルを介した半導体接合

本研究のアプローチ

半導体界面にハイドロゲル薄膜を導入

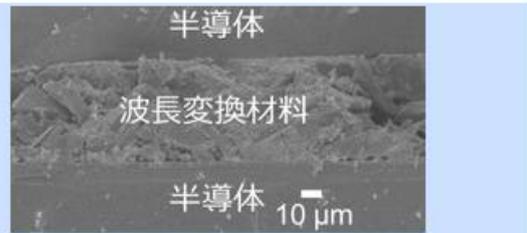
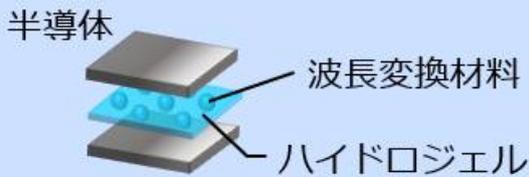


- 粒子や表面粗さなどの接合阻害要因を緩和する接合
- デバイス応用に重要な導電・光透過性に優れる接合



波長変換材料を介した半導体接合

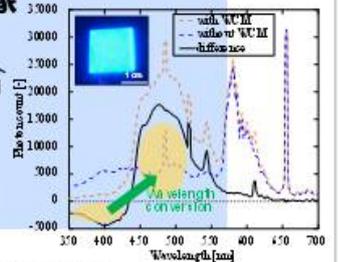
ハイドロゲルの柔軟性を応用



断面SEM像

波長変換材料をハイドロゲルに混練し接合

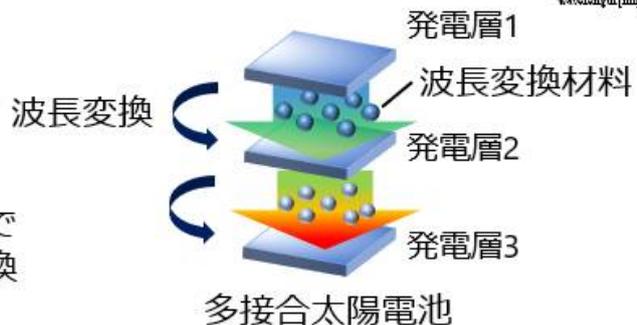
接合と同時に半導体界面に**光学機能**を発現



光デバイスの**高効率化**が期待

応用例：多接合太陽電池

上層の発電層を透過した光を接合界面で下層の発電層が吸収しやすい波長に変換



ホスホニウムイオン液体を用いたn型カチオンドーピングによる 高機能導電性高分子の開発

和歌山工業高等専門学校 生物応用化学科 綱島 克彦

結果概要

π 共役系導電性高分子は種々のデバイスのキャリア輸送層として不可欠な材料となっている。しかしながら、 p 型半導体性を示すホール輸送材料には多種多様の導電性高分子が供されているが、その一方で n 型半導体性を示す電子輸送材料については極端に少なく、安定で低コストな n 型導電性高分子材料の開発が急務となっている。一方、報告者はこれまでに導電性と熱安定性の高いリン系ホスホニウム型イオン液体を設計し、芳香族化合物の電解重合反応に適用して安定で導電性の高い重合膜が得られることを見出してきた。

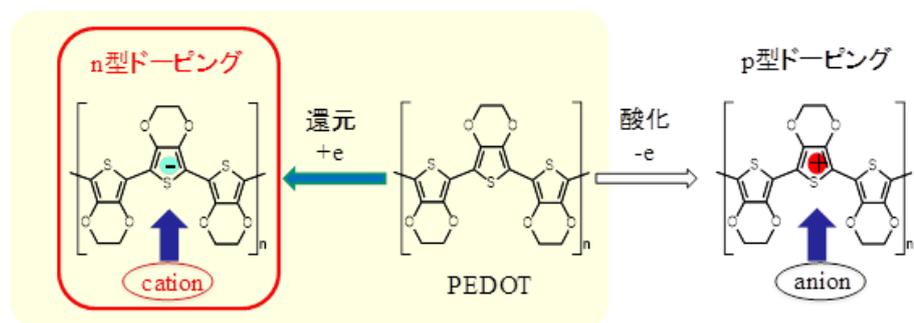
以上の観点から、ホスホニウム型イオン液体を、不安定な n 型導電性高分子を安定化させる機能性電解質兼ドーパントとして適用できることを仮説として設定した。そこで、導電性高分子として n 型半導体性を有するPoly 3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT)を選定し、ホスホニウムイオン液体としては導電性の高いFSAアニオン型ホスホニウム塩を用いた。

まず、電解酸化重合で基板電極上に生長させたPEDOTをホスホニウムイオン液体中でCVおよびEQCMの測定を行ったところ、カチオンドーピングに対応する電気化学応答と質量増減が観測され、ラマン分光分析によりPEDOT膜中のホスホニウムカチオンの存在を確認した。さらに、ドーピング処理後のPEDOTの交流インピーダンス測定および熱分析を行い、ホスホニウムカチオンによりPEDOT膜の電気伝導性および熱安定性が向上することを観測した。以上の結果より、ホスホニウムカチオンは導電性高分子の導電性と安定性を向上させる機能性 n 型ドーパントの候補となることが分かった。

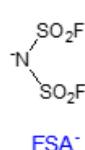
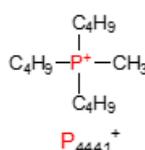
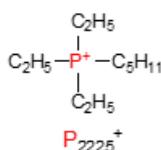
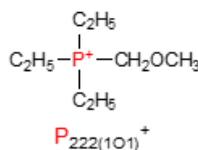
本研究

ホスホニウムイオン液体中におけるポリチオフェン誘導体 (PEDOT) の 電気化学的挙動およびPEDOT膜特性の解析

- ▶ 陰分極下におけるカチオンドーピング
- ▶ PEDOT膜のCV/EQCM測定
- ▶ PEDOT膜のラマンスペクトル解析
- ▶ PEDOT膜の電気伝導性・熱安定性の評価



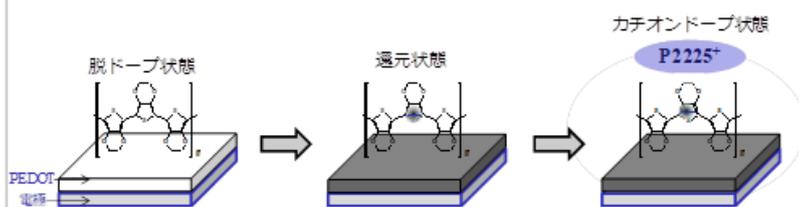
使用した「四級ホスホニウム型イオン液体」のイオン種



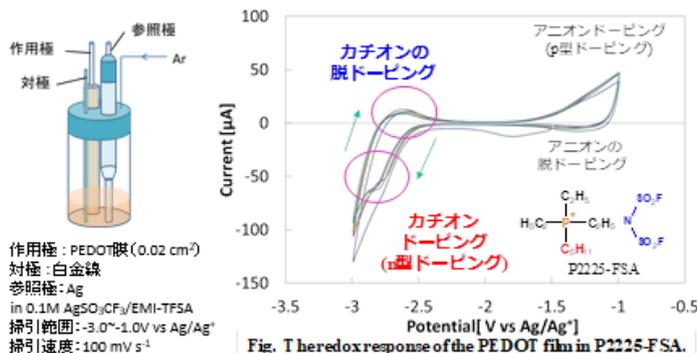
ホスホニウムカチオン: 日本化学工業株式会社製

 NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL

PEDOT膜の酸化還元挙動とホスホニウムカチオンドーピング



カチオンドーピングに対応する CV 応答



CV, EQCM, ラマンスペクトルの解析により
 ホスホニウムカチオンのPEDOT膜へのドーピング
 が確認された。

EQCM測定
 カチオンドーピングによる質量増加

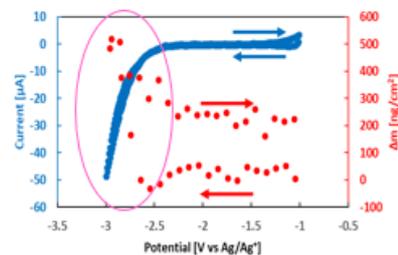


Fig. Experimental EQCM data for a cyclic voltammetric experiment involving n-doping of a representative PEDOT film exposed to P₂₂₂₅-FSA.

ラマンスペクトル
 カチオンドーピングの確認

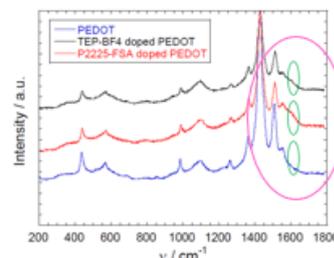


Fig. Raman spectra of n-doped PEDOT.

PEDOT膜の特性解析と今後の応用展開

交流インピーダンス測定
 カチオンドーピングによる膜抵抗値の低下

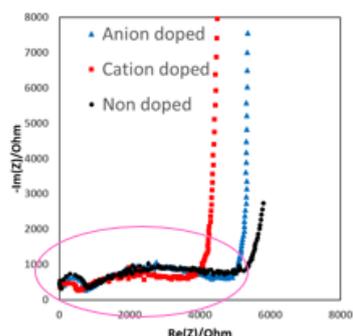


Fig. Nyquist plots of various PEDOTs.

熱重量測定
 カチオンドーピングによる熱安定性の向上

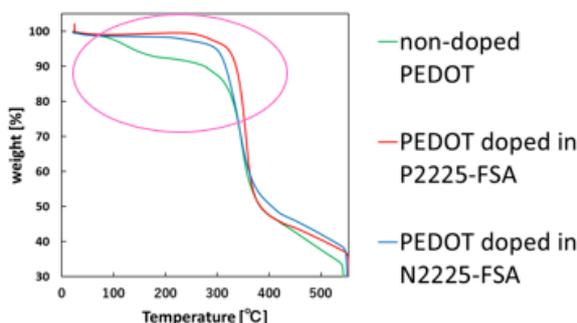


Fig. Thermogravimetric traces of various PEDOT films.

カチオンドーピングによるPEDOT膜の電気伝導性の向上、およびホスホニウムカチオンによるPEDOT膜の熱安定性向上の効果が観測された。

今後の展開

- ・カチオンドーピング量の改善 (電解重合法の改良)
- ・n型半導体層への適用 (ペロブスカイト型, 有機薄膜型等の太陽電池)

謝辞: 本研究を遂行するにあたり、助成金を賜りご支援いただきました加藤科学振興会様に厚く御礼申し上げます。さらに、日本化学工業株式会社様(イオン液体前駆体のご提供)、奈良工業高等専門学校准教授 山田裕久先生(EQCM測定)および神戸大学准教授 谷篤史先生(ラマン分光測定)にてご協力をいただき、深く感謝申し上げます。

酸化グラフェンを用いたオールインワン電気化学デバイスの開発

熊本大学 大学院先端科学研究部 物質材料生命工学部門 木田 徹也

結果概要

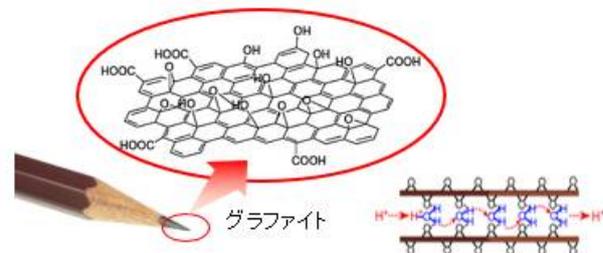
炭素材料は資源的制約の無い無尽蔵のレアメタルフリー材料である。特に、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンなどのナノ炭素材料は、無限の機能を有する材料として多大なる脚光を浴びている。これらナノ炭素材料の中でも、グラフェンの中間体である「酸化グラフェンナノシート」が、極めて有望な機能材料である可能性が高まってきた。その大きな理由は、この材料は一枚の炭素シートから成るため、その全てが表面であり、その構造に基づいて特異な物理的挙動を示すと共に、表面にある酸素官能基を足場にして、種々の有機官能基で修飾でき、化学的反応性も制御できるという利点があるためである。

最近我々は、酸化グラフェン(GO; Graphene Oxide)に熱や光処理を行うと室温において高いプロトン導電性ととも電子導電性が発現することを見出した。これは、表面に存在する酸素官能基(エポキシ基、カルボキシル基など)を介して、プロトンが移動するが、さらに熱処理により酸素が脱離して還元が進めば、電子の導電パスが出現することに起因する。従って、酸素官能基の含量制御により、キャリアの電導機構も調節できる。プロトン導電性が発現するという事は、プロトン交換膜として利用できることを意味し、ナフィオンに代わる燃料電池の材料となり得る。また、プロトン導電性と電子導電性を兼ね備えれば、電極触媒としても利用できる。そこで本研究では、GOナノシートを積層した自立膜を用いて、水素の電気化学的な分離・製造・検知技術について検討した。

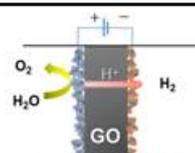
研究背景・目的

酸化グラフェン

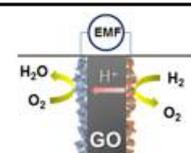
- ・グラフェンナノシートに酸素官能基が結合した材料
- ・低コストかつ資源的制約が無い
- ・黒鉛の酸化・層剥離による大量合成が可能
- ・水に容易に分散
- ・ナノシートのため超小型デバイスの構築が可能
- ・優れたプロトン導電性

酸素官能基の存在によりプロトン(H⁺)導電性を示す

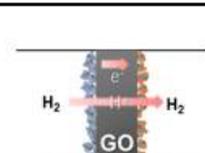
本研究の目的

酸化グラフェンを基盤とする
カーボン電気化学デバイスの開発

水蒸気電解デバイス

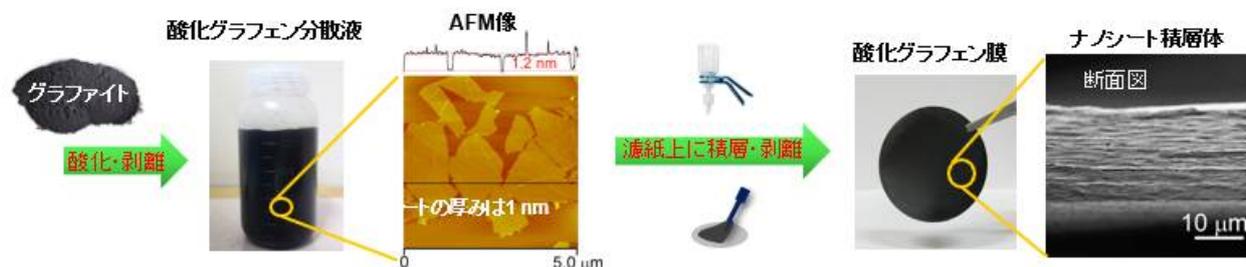


水素センサ



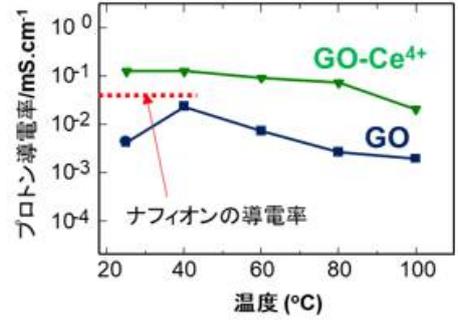
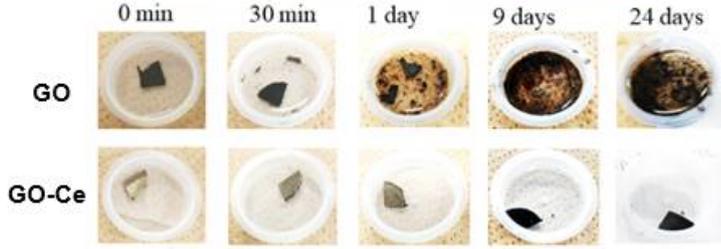
水素分離デバイス

プロトン導電膜の作製手法



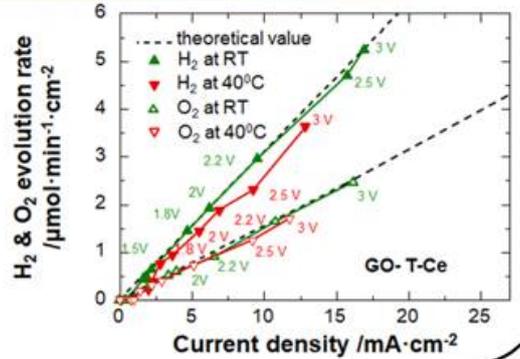
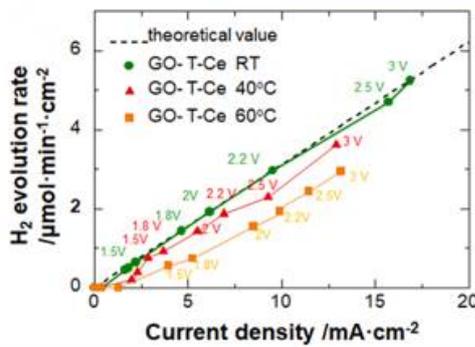
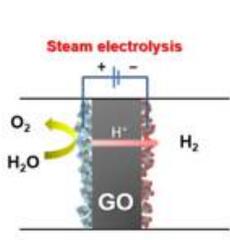
Ce⁴⁺添加による酸化グラフェン膜の耐久性およびプロトン導電性向上と水蒸気電解特性

GO膜にCeを添加することで水中での耐久性とプロトン導電性が大きく向上した



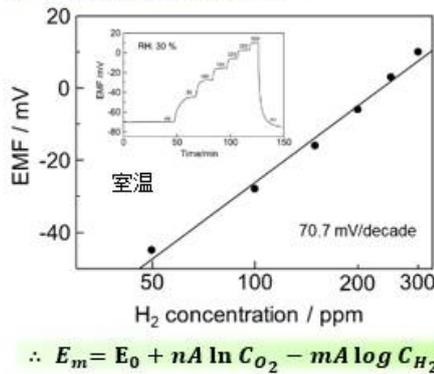
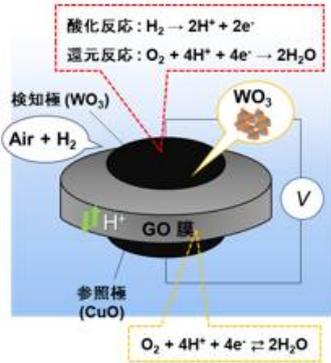
Ir₂O₃-Al₂O₃をアノード、Pt/Cをカソードとした水蒸気電解デバイスの特性

ほぼ100%のファラデー効率で水蒸気から水素と酸素が生成された

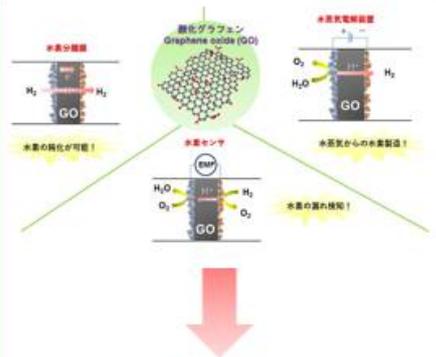


白金フリーカーボン水素センサの開発

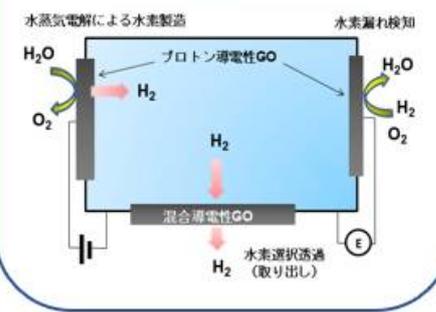
混成電位型(酸化反応と還元反応が同時に生じる)の電気化学セルを構築し、WO₃を検知極とする水素センサを開発した



今後の展開

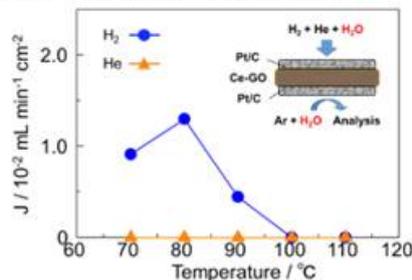
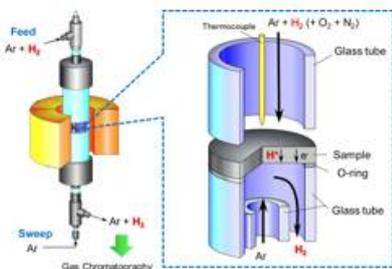


一体型の水素製造・分離・検知デバイスの開発



水素分離デバイスの開発

水素とHeの混合ガスから水素のみを選択的に分離できるデバイスを開発した



イオン液体を電解液に用いた電析法による太陽光発電デバイス用Si薄膜の形成

早稲田大学 國本雅宏

結果概要

本研究では、今後更なる需要の拡大が見込まれる太陽電池用Siの新規作製手法として、イオン液体(TMHA/TFSI)を電解液に用いたSi電析に着目し、その反応機構を解析すると共に、その知見に基づき析出薄膜中のSi純度を向上させるためのプロセス改良開発に取り組んだ。具体的な解析手法として量子化学計算と分光学的手法を用いた。また電析プロセスの最適化では印加電位波形、温度条件など種々の主要条件の最適制御を試みた。まず量子化学計算によって、析出Siの前駆体となる反応種 SiCl_4 の還元反応機構を解析した結果、Siの還元反応が次のような経路を辿って進行することが示唆された。まず SiCl_4 は2電子を受け取った後、そこからClを解離させて SiCl_3^- となる。その後別の SiCl_4 からの攻撃を受け、 Si_2Cl_7^- なる中間体を形成した後、再びClを解離させて二量体 Si_2Cl_6 を形成する。この中間体 Si_2Cl_7^- は、第三周期元素であるSiの電子状態に由来している。二量体はさらに同様の経路を辿って多量体を形成した後、析出に至る。In-situラマン分光測定からもこの多量体に由来するピークが検出され、反応経路が支持されると共に、Siの析出は電子授受後すぐに進行していくというわけではなく、一定の通電時間を要することが示唆された。これは、電析プロセスの最適化において重要な意味を持つ。この知見を基に、電析薄膜中Siの純度を向上させるためのプロセス最適化を試みた。ここでは反応種供給の促進と電位印加時間の確保を念頭に、比較的長期の通電時間を設定するパルス電析に着目すると共に、電極位置や温度なども含めた条件最適化に取り組んだ。検討の結果、通電時間を4 s、温度を80°Cしたときに、Si純度が最も良好となり従来報告した1.5倍の純度向上を達成した。

研究背景・目的

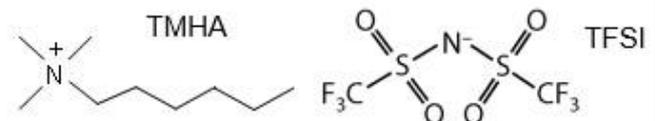
低環境負荷・高効率なエネルギー供給プロセスの普及が益々重要



太陽光発電デバイス用Siのさらなる安定供給に向けた取組が必要

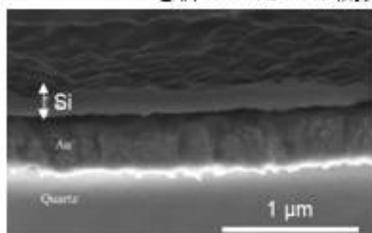
■ 電析析出プロセスを用いたSi薄膜形成

- 大面積一括形成、微細構造形成に有利
- Siの卑な還元電位に由来して電解液はイオン液体、有機溶媒などの非水系が必要
- 本研究者のグループでは従来から、分子論的基礎解析に基づきプロセスを開発



■ Si電析プロセスの開発

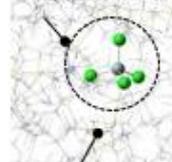
イオン液体を電解液に用いた電析プロセスの開発



Electrochim. Acta, 100 (2013) 236.

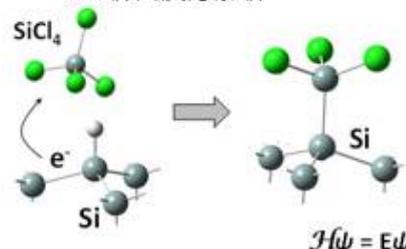
平滑薄膜の形成に成功

SiCl_4 (量子力学表示)



TMHA/TFSI
イオン液体分子
(分子力学表示)

分子力学を用いた量子化学計算でSi析出反応解析



* 従来研究の課題

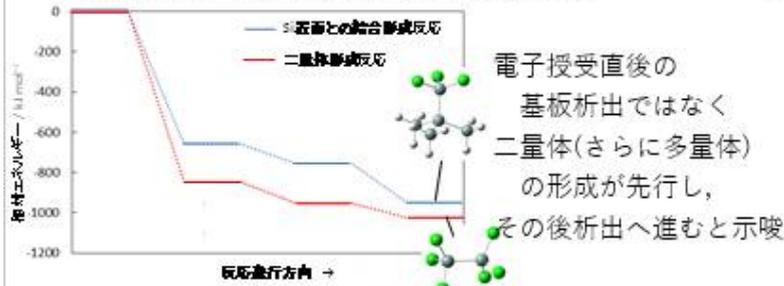
Si含量が低く
40 at%に留まる

【本研究課題】

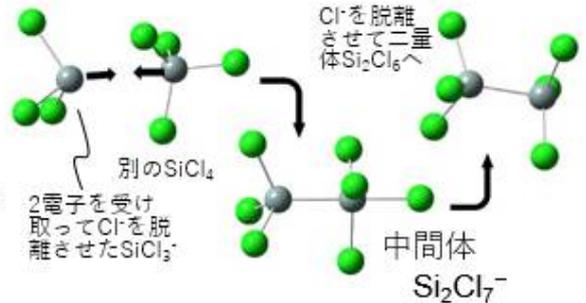
更なる基礎解析と
プロセス改良により
Si含量を向上

研究結果

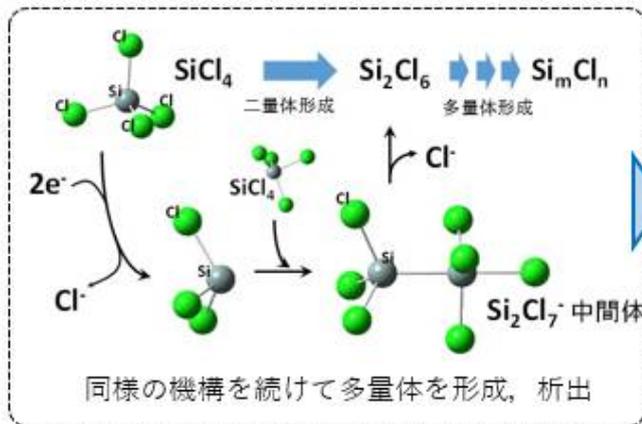
■ 計算化学を利用した反応機構解析



… 二量体形成におけるさらに詳細な分子論的機構



… in situ ラマン分光解析でも二量体形成を観察



理論解析の知見を
電析プロセス設計へ応用

C.E.: Pt wire
R.E.: Ag/Ag⁺ 実験 セットアップ
0.5 M SiCl₄ with TMHATFSI
W.E.: Au

- 不純物低減に向けた反応種供給機構制御を意図したパルス電析
- 計算解析に基づく通電プロファイル設定

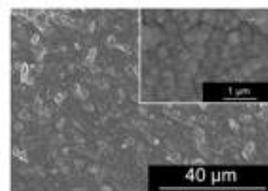
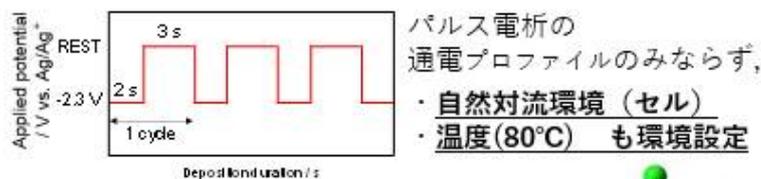
通電プロファイル

* 析出時間を長めに確保してCl脱離

Deposition duration / s

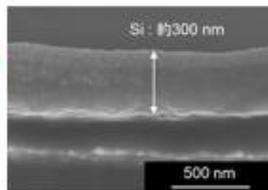
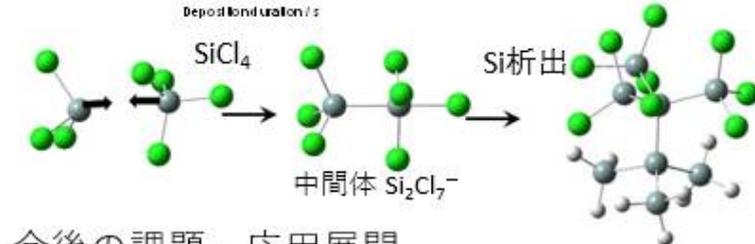
研究結果

■ パルス電解プロセス設計とSi薄膜形成



Si 純度 1.5倍!

	従来	本プロセス
薄膜組成 at%	Si: 40	Si: 60
	C: 20	C: 30
	他: 40	他: 10



Si純度を向上させた、クラックレスで平滑な、且つ連続な析出膜の形成を達成

今後の課題・応用展開

Si純度を従来報告の1.5倍程度まで向上させることを達成。今後も継続した向上が必要。

- ・ 添加金属種の選定によってSi純度向上の可能性有。
理論計算による反応解析に基づき今後選定を模索
- ・ Si還元種や濃度条件の更なる追い込み、対流条件の最適化、による環境設定と共に、それらに基づきパルス電析の通電波形も更に最適化

助成を賜りました 加藤科学振興会 に心よりお礼を申し上げます、
誠にありがとうございました。

液相プロセスを用いた全固体リチウム硫黄電池用Li₂S正極複合体の一括合成

東京工業大学 鈴木耕太

結果概要

全固体リチウム硫黄電池の実現のため、(I)液相からのLi₁₀GeP₂S₁₂固体電解質(SE)合成、(II)Li₂Sと固体電解質の一括複合化、により、三次元規則配列したメソ孔を有するカーボンレプリカ(CR)内へ、硫化リチウム、固体電解質を導入した正極複合体の合成を目指した。

(i) 液相法による合成手法確立: メタノールを用いるとSEの溶液が得られることが分かった。しかし、溶解度が小さいこと、溶液内分解速度が速いこと、などから、Li₂S活物質、CR、SEを同時に混合し、乾燥させるプロセスを再現良く行うことは困難であった。そのため、液相プロセスを中断し、既存の手法と硫黄(S)活物質を用いた複合体の作製とその最適化に注力した。

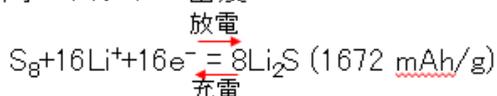
(ii) 正極複合体の高エネルギー密度化: CRの細孔容積(2-3 cm³/g)をS活物質で充填することで、80wt.%のSを含有したS/CR複合体の作製を試みた。溶解拡散法により細孔径が10および100 nmのCRで、80wt.%のSを含有した複合体が得られた。細孔径が小さい10 nmにおいて、より高い初期充放電容量(800 mAh/g)を示すことが明らかになった。

(iii) 複合体最適化: 電池性能向上のため、複合体作製プロセスの最適化を行った。CRおよびSEを、乾式分級により平均粒径10 μm程度に揃えた。充放電容量は1200 mAh/g以上へと増大し、サイクル特性も向上した。正極複合体中におけるS/CRおよび電解質の分散状態が改善し、イオン・電子伝導経路が十分に構築されたため、S活物質の利用効率および反応可逆性が向上したと考えられる。液相合成時のプロセス最適化や電池作製においても有用な情報であり、さらなる電池性能の向上の指針となる。

研究目的・背景

全固体リチウム硫黄電池

- ・高い安全性
- ・広い動作温度
- ・高エネルギー密度



一般的なリチウム電池正極材料
LiCoO₂ (137 mAh/g)

課題・現状

- ・硫黄のイオン・電子絶縁性
- ・大きな体積変化(~80%)

→機械混合による複合体作製

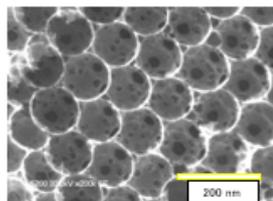
固体電解質(SE)



- ・粒径の低減
- ・高分散化
- ・接触面積の確保

これまでに実施したアプローチ

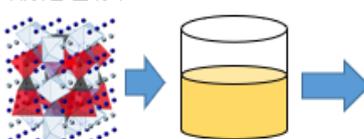
カーボンレプリカ(CR) 電子伝導性カーボンレプリカの利用



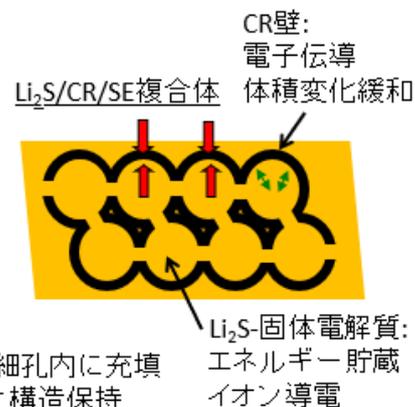
- ・三次元規則配列した細孔を有する
 - ・細孔サイズの制御が可能: 10-100 nm
 - ・細孔内にナノサイズの硫黄を導入することで体積変化効果を抑制
- イオン導電経路の構築が不十分
→S正極を利用したため、負極にLiが必要

本研究課題の目的

(i) 液相法の確立
Li₁₀GeP₂S₁₂固体電解質の液相合成



(ii) Li₂S活物質とSEの一括合成
一括合成により、活物質とSEを細孔内に充填
:電子・イオン伝導経路の構築と構造保持

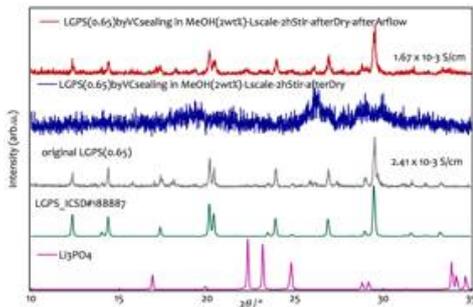
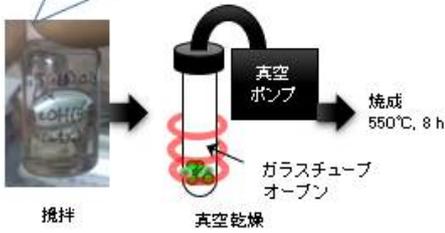


- ・エネルギー密度とサイクル性を兼ね備えた正極複合体の実現
- ・Si, グラファイトなどのLiフリー負極の適応を可能にする

研究内容と結果

(i) 液相法による合成手法確立

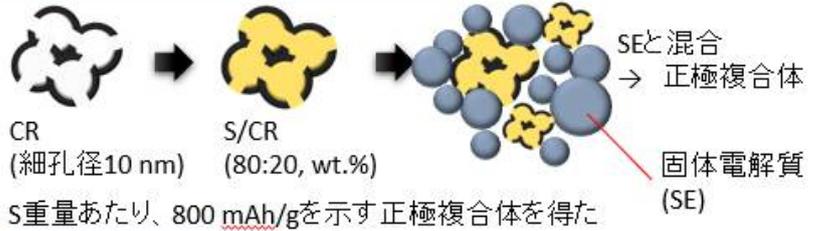
メタノールに溶解させた
Li₁₀GeP₂S₁₂ 電解質 (1 wt.%)



SEの液相からの合成を実現

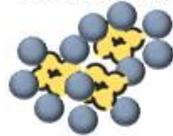
- ・溶解度小さい
 - ・分解速度が速い
- 電池実験への応用は困難

(ii) 正極複合体の高エネルギー密度化



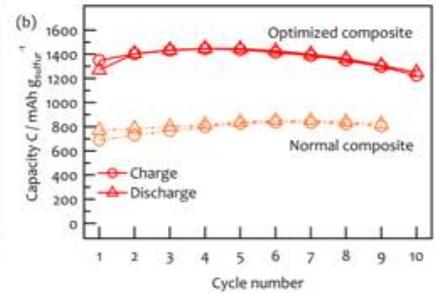
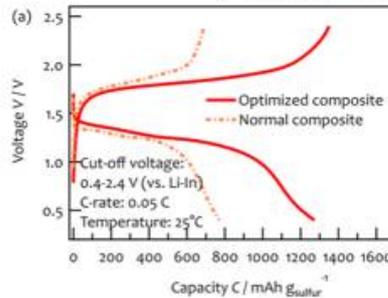
(iii) 複合体最適化

CRとSEを乾式分級処理 → 平均粒子サイズ: 10 μm



最適化により

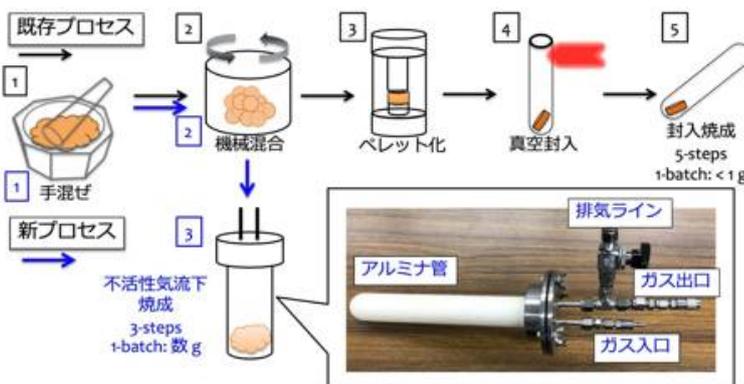
- ・充放電容量が増大 (>1200 mAh/g)
 - ・10サイクル目まで安定して動作
- 複合体内のイオン・電子伝導パス構築が寄与



課題と今後の展開

課題

- ・液相合成実験の最適化に向けた実験量の増大
- 電解質を大量に合成する必要がある



解決策

電解質の合成量を増大させ、液相実験の条件検討を加速させる

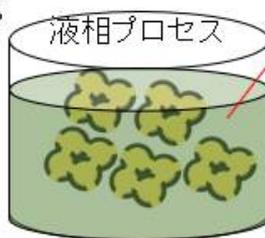
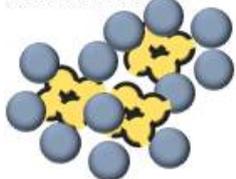
電解質の収量

現状 < 1 g → 数~数十グラム単位が目標

展開

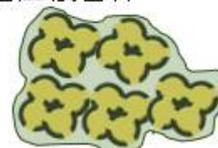
液相プロセスによる、様々な正極複合体の構築

現状の固相プロセスによる電極複合体



固体電解質の溶液

液相プロセスによる電極複合体



特徴

- ・高エネルギー密度
 - ・高接触面積
- 高性能デバイス
全固体電池
リチウム硫黄電池など