

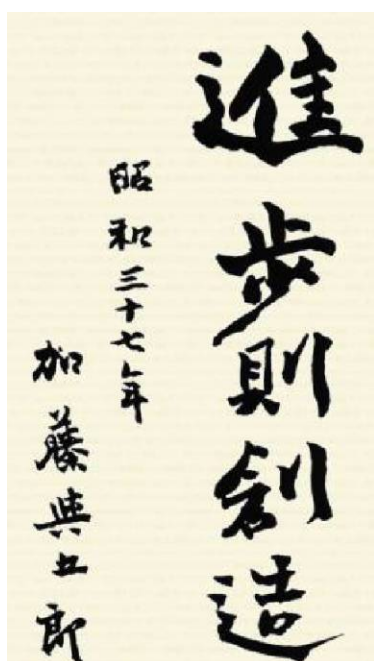


令和6年度加藤科学振興会 研究成果報告会資料

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

			ページ
① 「蛍光プローブを利用した電気化学界面のナノスケール官能基識			
理化学研究所開拓研究本部	専任研究員	横 田 泰 之	1
② 「電気化学的二氧化碳素還元反応における電極表面局所pHのその場測定」			
京都大学大学院工学研究科	助 教	横 山 悠 子	3
③ 「光電気化学的な水の酸化反応を触媒する二核ルテニウム錯体触媒の開発」			
立教大学理学部 化学科	教 授	和 田 亨	5
④ 「高速電極反応を実現するLiイオンホッピング伝導性電解液の開発」			
横浜国立大学工学研究院機能の創生部門	助 教	宇 賀 田 洋 介	7
⑤ 「再生可能シングルアトム触媒電極による高効率二酸化炭素電解還元セルの創製」			
近畿大学法人本部管理部	技術課長補佐	納 谷 真 一	9
⑥ 「電解還元反応を活用した高容量リチウムイオン電池正極材料の開発」			
大阪工業大学工学部 応用化学科	特任講師	松 村 吉 将	11
⑦ 「フロー電解合成を利用した少量多検体自動合成装置の実現に資する基盤技術の確立」			
横浜国立大学工学研究院機能の創生部門	助 教	信 田 尚 毅	13
⑧ 「液中酸化物成膜プロセスによる多孔質材料への機能性付与技術の開拓」			
東京工業大学物質理工学院	助 教	久 保 田 雄 太	15
⑨ 「新奇な金属絶縁体転移を起こす強相関電子材料の開発」			
北海道大学大学院工学研究院	助 教	迫 田 將 仁	17
⑩ 「垂直磁化を有する導電性フェライト系酸化物薄膜によるスピン注入の研究」			
名古屋工業大学工学研究科 物理工学専攻	准教教	田 中 雅 章	19
⑪ 「高い光機能特性を持つドナーアクセプター型有機電荷輸送材料の開発」			
兵庫県立大学工学研究科 応用化学専攻	准教教	西 田 純 一	21

蛍光プローブを利用した電気化学界面のナノスケール官能基識別

理化学研究所開拓研究本部 横田 泰之

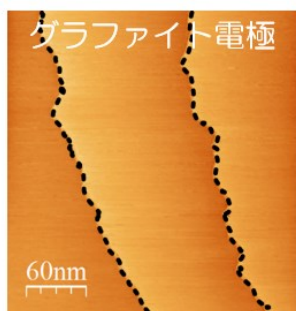
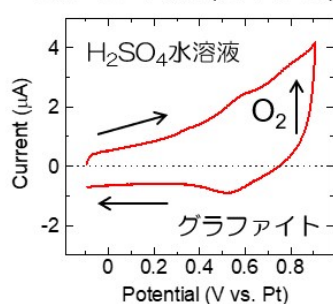
結果概要

本研究では、バイオ分野で日常的に用いられている蛍光染色の手法を電気化学界面に応用し、電極表面の多様な官能基を分子スケールで可視化する新規手法の開拓を目指した。

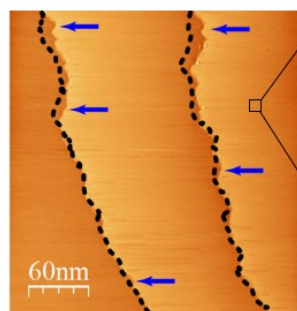
最近本研究者は、“蛍光分子を金属電極から0.5～1 nm離すことで蛍光と共鳴ラマンを同時測定できる”ことを見出しており、励起状態が速やかにクエンチされるため電気化学界面の研究では有効活用が難しかった蛍光プローブを、積極的に利用できることを明らかにしている。また、電気化学走査トンネル顕微鏡(EC-STM)による電極表面の観察中に“ナノスケールで分子種を特定可能な電気化学探針増強ラマン分光(EC-TERS)の開発”に成功しており、これらの技術を組み合わせることで、電気化学界面のナノスケール官能基識別が可能になると考えられる。しかしながら、蛍光分子を適切に電極に配置する技術や、1分子レベルの高感度EC-TERS測定の技術は確立しておらず、本研究ではこれらの課題に取り組んだ。実際に蛍光色素を電極表面上に固定して、EC-TERSによるナノスケール分光を試みたところ、探針増強効果による蛍光ピークは検出されなかった。これは、電極近傍で蛍光強度が減少する効果に対して、従来の探針増強効果では不十分なことを意味している。そこで本研究の後半では、これまで偶然に頼っていたEC-STMやEC-TERSの探針作製方法の再検討を行い、系統的な実験が可能な新しい探針作製技術を開発した。

電気化学走査トンネル顕微鏡(電気化学STM)

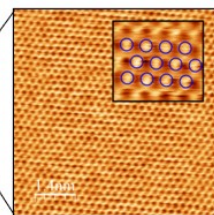
電流-電圧曲線 (従来手法)



O₂発生反応の前



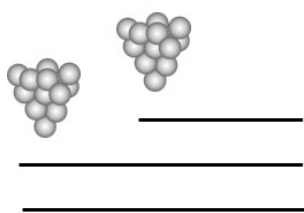
反応後



平らな領域は
原子レベルで
変化していない

Y. Yokota, 未発表データ

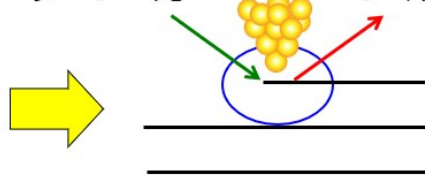
電気化学STM



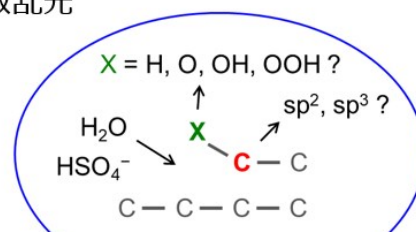
⇒電流-電圧曲線からは
得られない電極形状情報

電気化学探針増強ラマン分光

レーザー光 ラマン散乱光

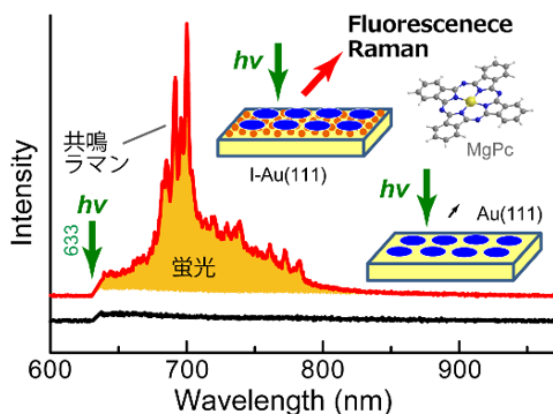


⇒レーザー光を使って
探針直下の分光測定



化学的な情報が欲しいが弱い！

電極表面上に吸着した蛍光分子の光学応答



少し工夫をすると
電極上でも蛍光分子が光る

蛍光プローブを使って
界面を調べられる

Y. Yokota et al.,
J. Am. Chem. Soc., **143**, 15205 (2021).

目的: 電気化学界面で起こる現象をナノスケールで調べたい

方法: 蛍光プローブと電気化学TERSを組み合わせた分光

課題: 増強効果が足りない上に、電気化学TERSの探針作製の成功率が低くて実験自体が困難

新しい探針作製方法の開発

従来方法

従来の電解エッチング



先端形状制御不可

絶縁体被覆

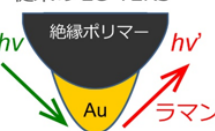
手作業の絶縁体被覆



漏れ電流制御不可

表面洗浄

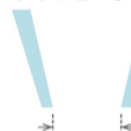
従来の EC-TERS



完全洗浄不可

開発した方法

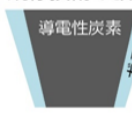
バイオのピペット技術



開口径可変

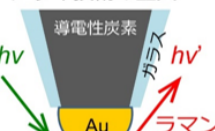
導電材充填

既存技術の改善



平坦化技術

メッキ技術の工夫



電析量・サイズ可変

今後の課題

実験の成功確率は上がったが、1分子の蛍光を検出するためには、
光の応答(プラズモン)を制御するための更なる研究が必要

主な研究成果

学会: 11件

横田泰之, 小林柚子, Misun Hong, 高橋康史, 金有洙
“電気化学探針増強ラマン分光を分析ツールとして確立するための技術開発”
表面界面スペクトロスコピー2023, 柏, 2023年12月

他10件

論文: 1報

Y. Kobayashi, Y. Yokota, Y. Takahashi, J. Takeya, Y. Kim
“Electrodeposited Gold Probe for Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy”
J. Phys. Chem. C, **127** (28), pp 13929–13935 (2023).

電気化学的二酸化炭素還元反応における電極表面局所pHのその場測定

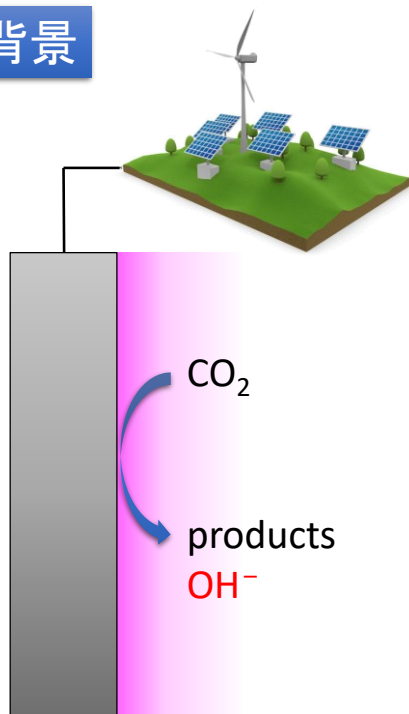
京都大学 横山 悠子

結果概要

世界的なエネルギー需要の急速な増大の中、温室効果ガスである二酸化炭素を還元し、エネルギー密度の高い燃料として利用することが考えられている。この電気化学的二酸化炭素還元反応(CO₂RR)においては高過電圧、低選択率といった問題解決のため、反応機構の解明が希求されている。CO₂RRに伴うプロトン消費および水酸化物イオンの生成により、電極表面の局所pHは溶液バルクと大きく異なる。この局所pHの変化はCO₂RRの反応活性や生成物の選択性に大きく影響することが指摘されている。

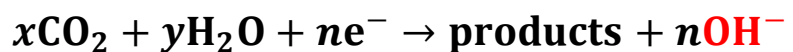
そこで、本研究では申請者が以前に水電解の系で開発した回転リングディスク電極(RRDE)を用いた電極表面の局所pH測定法を用いて、CO₂RR中の局所pHのその場測定を行うことを目的とした。このRRDEを用いたpH測定法においては、disk電極表面でpH変化を伴う反応を起こし、ring電極表面でpHをポテンシOMETリックに測定する。ring表面でのpHから対流拡散方程式の解析解を用いることでdisk表面でのpHを算出することが可能となる。CO₂RRの電解液としては炭酸水素塩の水溶液が一般に用いられる。この電解液は水電解の系と異なり炭酸によるpH緩衝能をもつため、水の自己プロトリス反応に加え、溶液内でのpH緩衝反応を考慮することが必須となる。まず、これら緩衝能の影響を加味した対流拡散方程式として、1価および2価の弱酸の緩衝反応を加味した解析解導出に成功した。さらに、1価の弱酸塩である酢酸塩、2価の弱酸塩である炭酸塩それぞれにおいて、酸素発生反応をモデル反応とし、実験的に理論が正しく適用できることを確認した。

背景

CO₂RRの課題

- ・ 高過電圧
- ・ 低選択率

反応機構の解明が
必要不可欠



電極表面のLocal pH ≠ 溶液バルクのpH

CO₂RRの反応機構理解にlocal pHは正確に
把握しなければならない要因

目的

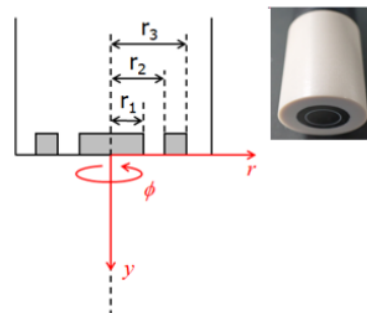
CO₂RRを対象とした電極表面局所pH測定法の開発

内容

<Rotating Ring-Disk Electrode (RRDE)>

Disk : H^+/OH^- の消費/生成を伴う反応

Ring : pH測定 (potentiometry)



対流拡散方程式を利用し

ringで測定したpHをdisk表面の値に換算

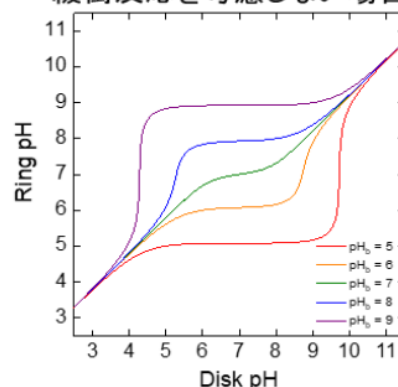
disk pH – ring pH

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \right) - v_y \left(\frac{\partial c_i}{\partial y} \right) - v_r \left(\frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + R_{\text{sol},i} = 0$$

 c_i^d, c_i^∞ : disk表面およびバルク濃度 $R_{\text{sol},i}$: 溶液内反応による成分 i の生成速度

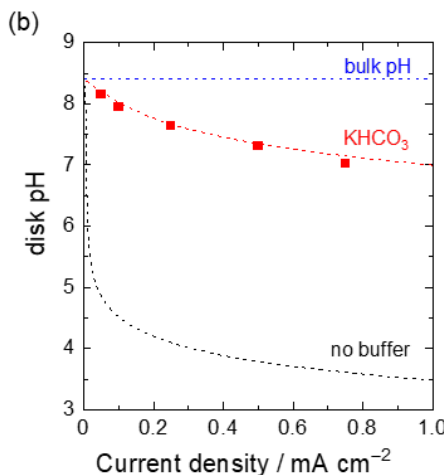
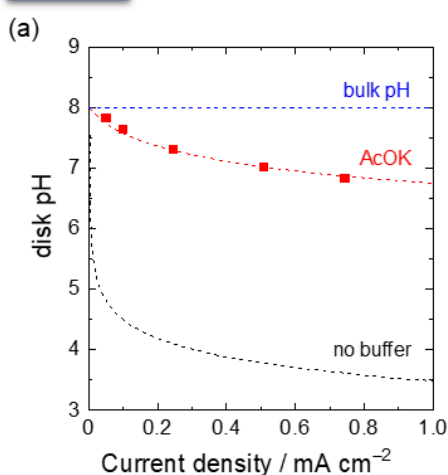
緩衝反応、自己プロトシス反応を考慮する必要

緩衝反応を考慮しない場合



結果

OERをモデル反応として、理論が正しいか検証

電流値より予測
されるdisk pHと
良い一致

- 任意のpH
 - 任意の溶液
- pH測定が適用可能

Fig. Disk pH dependent on current density of OER in (a) 100 mM AcOK aq. and (b) 5 mM KHCO_3 aq.

今後の課題

- 還元雰囲気でも安定なpH応答性ring電極の開発
- CO_2RR 進行時の実測および生成物解析

光電気化学的な水の酸化反応を触媒する二核ルテニウム錯体触媒の開発

立教大学理学部化学科 和田 亨

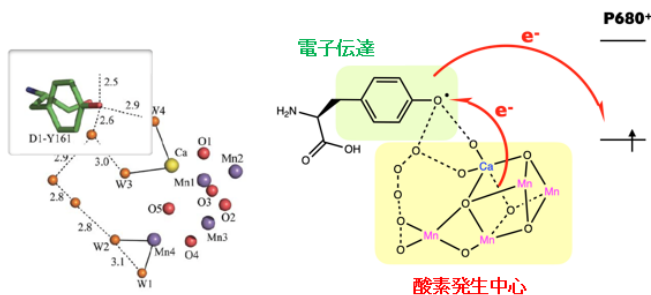
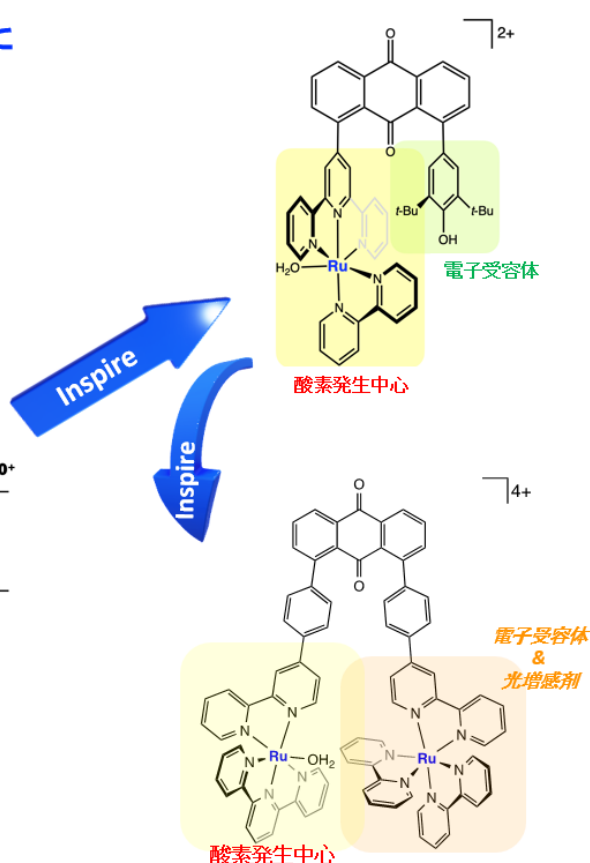
結果概要

深刻なエネルギー・環境問題の解決策の一つとして人工光合成研究が注目されている。人工光合成は「可視光を利用して水を電子源とし、高エネルギー物質を生成する反応系」として定義できる。従って二酸化炭素還元触媒ばかりでなく、効率的な水の酸化触媒の開発は不可欠である。本研究では、まず天然の光合成の仕組みを模倣し、分子内に電子アクセプターとしてフェノール部位を有すルテニウム錯体を担持した修飾電極による電気化学的な水の酸化反応を行った。その結果、対応する無置換錯体に比べて過電圧が50 mV低下し、触媒回転数TONは6.3倍、触媒回転頻度TOFは4.2倍に向上した。詳細な電気化学と分光測定、DFT計算からRu^{IV}=O種へOH⁻が求核攻撃するのに共役してRuからフェノールラジカル部位へ電子移動し、活性化エネルギーが低減されていることを明らかにした。この成果から着想を得て、フェノールと同様に電子アクセプターとして機能することが期待されるRu(bpy)₃を分子内に有する二核ルテニウム錯体を合成した。錯体2を修飾した透明ガラス電極を作用電極としてバイアス電位0.8 V vs. SCEを印加し可視光を照射すると、酸素発生に由来する電流値の増加が観測された。コレクター-ジェネレータ(C-G)電極を用いて、発生した酸素を定量した。

天然の光合成の仕組みから発想を得た
人工的な酸素発生触媒の開発

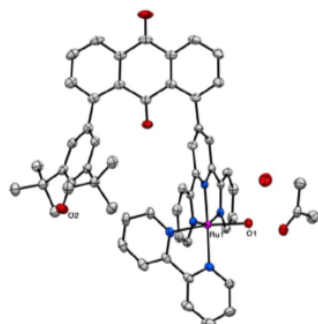
- ・ 人工光合成の基盤となる化学反応
- ・ 比較的高い標準電極電位($E^0 = 1.23 \text{ V}$)
- ・ 同時に四電子移動
- ・ 大きな活性化エネルギー

天然の光合成 光合成系II

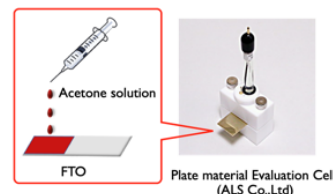
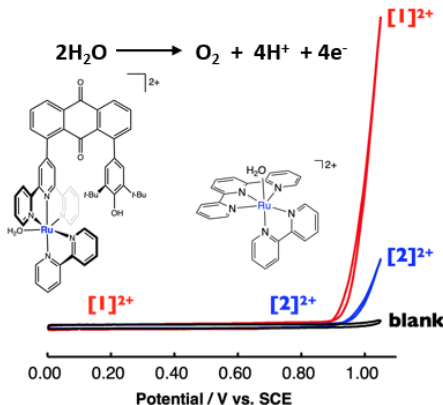
J. Shen, N. Kamiya, et al. *Nature*, 2011.

天然の光合成の仕組みを模倣したフェノール部位を有するルテニウム錯体触媒による水の酸化反応

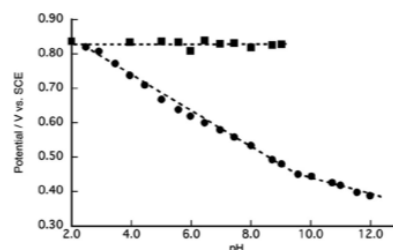
結晶構造



サイクリックボルタンメトリ(cv)



プールの図



中間体の検出

X-band ESR spectrum at 77 K

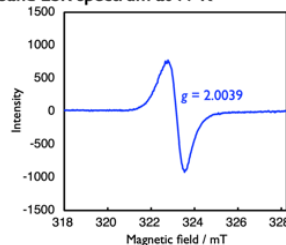
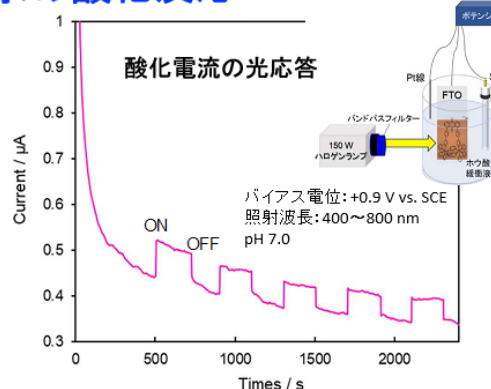
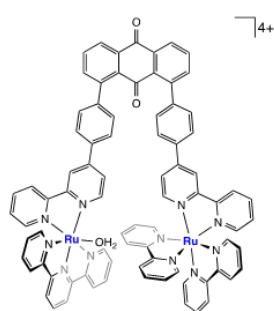


Table 1 Results of electrochemical water oxidation using a FTO glass electrode modified with [1](PF₆)₂ or [2](BPh₄)₂

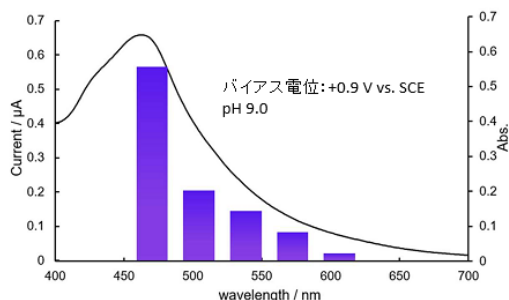
Catalyst	TON	TOF/s ⁻¹	FE/%
[1](PF ₆) ₂	1900	0.54	83
[2](BPh ₄) ₂	300	0.13	45

T. Wada et. al, *Sustain. Energy Fuels*, 2024, 8, 905-913.

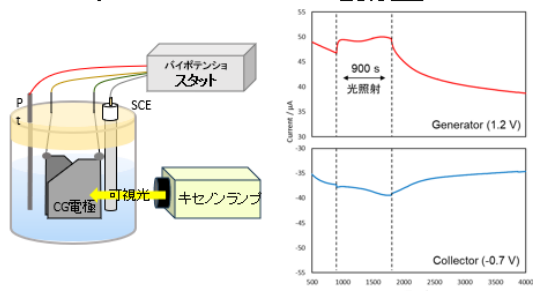
光増感部位を有するルテニウム錯体触媒による光電気化学的な水の酸化反応



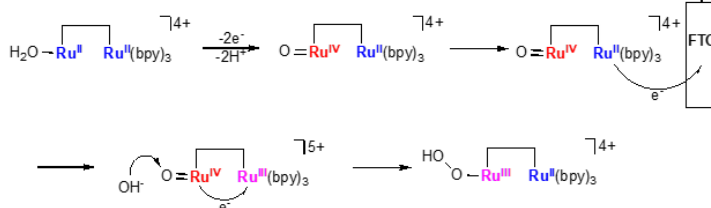
[Ru(IV)=O, Ru(III)(bpy)₃]⁴⁺の吸収スペクトルと光電気化学的な水の酸化に由来する電流値の関係



コレクター-ジェネレーターセルによる酸素定量



想定される反応機構



光応答による電流値に対するファラデー効率:76% (改善の余地あり)

高速電極反応を実現するLiイオンホッピング伝導性電解液の開発

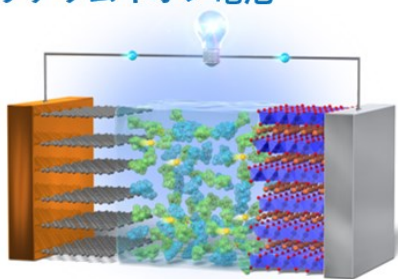
横浜国立大学 大学院工学研究院 宇賀田 洋介

結果概要

持続可能な社会の実現を目指す機運が高まる中、電気自動車の更なる普及拡大に向けて、リチウムイオン電池の入出力特性の向上が重要な課題となっている。この課題を解決するために、電極/電解液界面での高速な電荷移動を可能にする電解液の開発が必要不可欠であり、その材料探索が精力的に行われている。従来のリチウム塩濃度が 1 mol dm^{-3} 程度の電解液中では、Liイオンは溶媒分子によって溶媒和されることで安定化するため、電極/電解液界面における溶媒和Liイオンの脱溶媒和過程が界面での電荷移動の大きな活性化障壁となることが知られている。一方、申請者が発見したLiイオンホッピングを示す濃厚電解液中では、Liイオンが互いに近接することでエネルギー的に不安定化し、溶媒やアニオンを次々と交換しながら移動できるため、電極/電解液界面での高速なLiイオン移動が可能になると予想される。そこで、濃厚電解液中におけるLiイオンホッピングが界面電荷移動速度に与える影響を明らかにすれば、高速な電極反応を実現する電解液の設計指針を明確化することができると着想した。LiN(SO₂CF₃)₂-Sulfolane電解液において 2 mol dm^{-3} を超えるLi塩濃度ではLiイオンのホッピング伝導が確認された。一方、これら電解液中におけるLi_{1.05}Mn_{1.95}O₄薄膜電極の電荷移動抵抗(R_{ct})を求めたところ、Li塩濃度が 2 mol dm^{-3} 未満の範囲では、Li塩濃度の上昇に伴って $1/R_{ct}$ は増大し、 2 mol dm^{-3} 以上の濃厚領域では $1/R_{ct}$ は減少することが確認された。以上より、Liイオンのホッピング伝導が発現する濃厚電解液では必ずしも電極/電解液界面における電荷移動速度が大きくなるわけではないといえる。

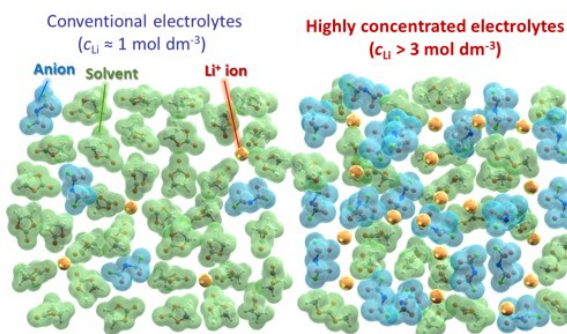
研究目的・背景

リチウムイオン電池



- 入出力特性の向上が急務。

リチウムイオン電池用電解液



イオン伝導機構

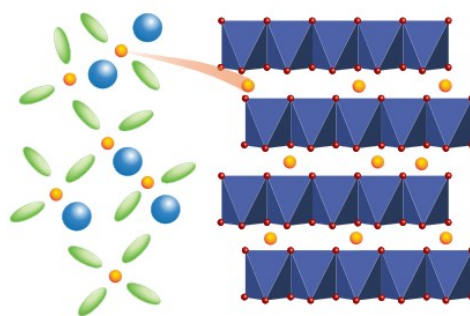
- 通常電解液



拡散係数

溶媒 > アニオン > Li⁺

- 濃厚電解液

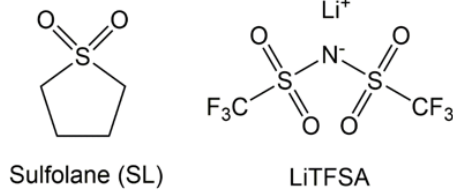
Li⁺ > 溶媒~アニオン
→ Liイオンホッピング

本研究: Liイオンホッピングが電極/電解液界面での電荷移動速度に与える影響を明らかにする。

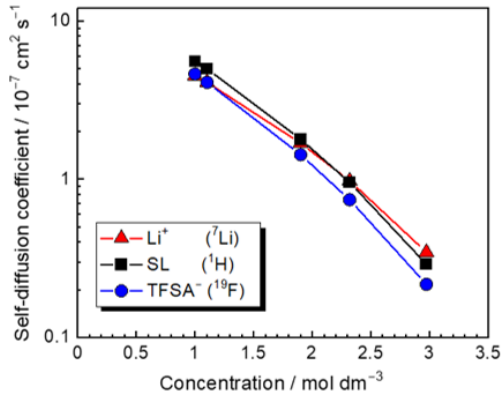
Y. Ugata et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **21**, 21419 (2021).

研究内容と結果

研究対象とした電解液

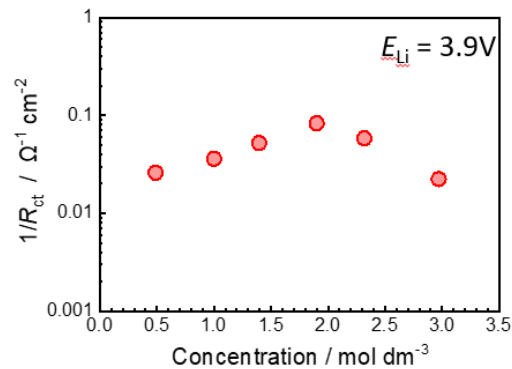
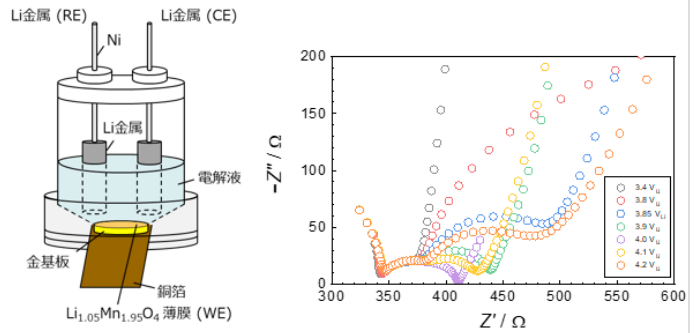


自己拡散係数測定



2 mol dm^{-3} を超えるLi塩濃度ではLiイオンのホッピング伝導が確認。

交流インピーダンス測定: 電極反応速度の解析



2 mol dm^{-3} 以上の濃厚領域では $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ の電極反応速度は減少。

結果の考察

Butler-volmer式

$$i_0 = \frac{RT}{FR_{ct}} = k_0 \frac{a_{\text{Li}^+}^{(1-\alpha)} a_{V(s)}^{(1-\alpha)} a_{\text{Li}^+(s)}^{\alpha}}{\text{電解液中のLiイオン} \quad \text{LCO中のLi空孔} \quad \text{LCO中のLiイオン}}$$

T. F. Fuller et al., J. Electrochem. Soc., 141, 1 (1994).

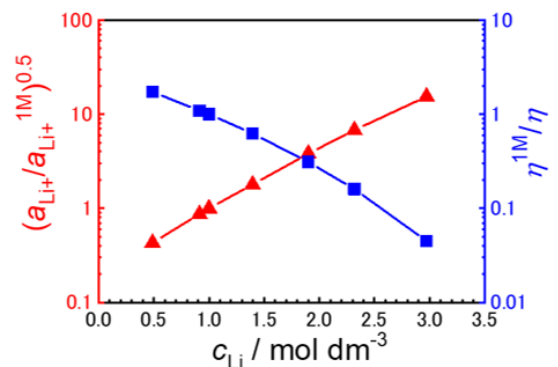
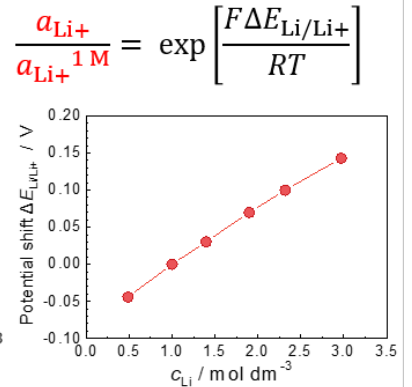
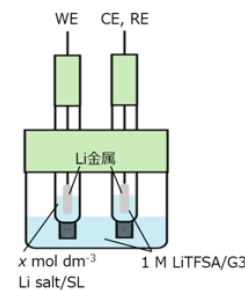
Sumi-Marcus理論

$$k_0 = A \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) = \frac{B}{\tau_L} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) = \frac{C}{\eta} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$$

LCO中のLi空孔 電解液の粘度

R. Marcus et al. J. Chem. Phys., 84, 4894 (1986).

電極電位測定



応用展開・今後の課題

- 濃厚電解液中における電荷移動反応の活性化エネルギーの支配因子
- 高速電極反応を実現する電解液組成の提案

濃厚電解液中では、粘度が電荷移動速度に支配的に影響を及ぼしていることを示唆。

再生可能シングルアトム触媒電極による高効率二酸化炭素電解還元セルの創製

近畿大学法人本部管理部安全管理課 納谷 真一

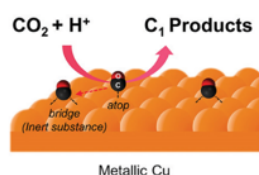
結果概要

エネルギー問題と二酸化炭素(CO₂)の排出による気候変動などの環境問題が深刻化しており、これらの問題を同時に解決する手段として、再生可能エネルギーによるCO₂電解還元が期待されている。新たな電極触媒として炭素材料を基盤としたシングルアトム触媒が大きな注目を集めている。シングルアトム触媒(SAC)は、非常に高い活性と選択率を示し、原子一つが活性サイトとして働くという学術的にも非常に興味深いものである。一方で、SACは活性サイトが表面のみに存在することから、原子一層の剥離により活性を失うという、実用化において深刻な欠点を持つ。

一方、半導体はドーパント(微量に加えられた不純物)によりその特性が発現しているが、本質的に低濃度であり、多くが単一原子として結晶中に分布している。このため、もし表面に露出したドーパントが触媒活性を発現するならば、表面が削れても新たに露出したドーパントにより活性が維持されるため、再生可能シングルアトム触媒となることが期待される。

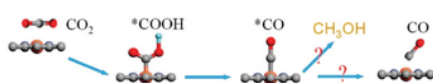
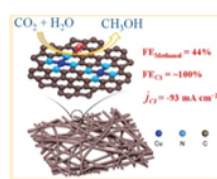
そこで本研究では、CO₂還元に対して触媒作用を持つ再生可能シングルアトム触媒電極の合成と、これを用いた高効率二酸化炭素電解還元セルの創製を目指した。まずは基盤となるATO電極の実行面積の増大のため、アスペクト比(ロッド径に対する長さ)が大きく、電解質溶液の浸透・拡散が容易となる空隙率の大きなナノロッドアレイの合成法の確立を行った。続いて、SnO₂にYbもしくはErをドーパした再生可能シングルアトム触媒電極により、CO₂電解還元の活性および選択性が向上することを明らかにした。

研究背景

CO₂電解還元

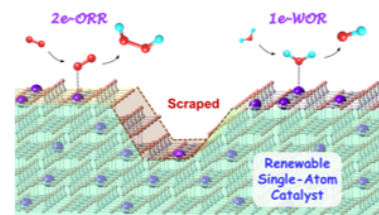
- 1) Y. Hori, *Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes*.
- 2) G. Iijima, T. Inomata, H. Yamaguchi, M. Ito, H. Masuda, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6305

Single-atom catalysts (SAC)



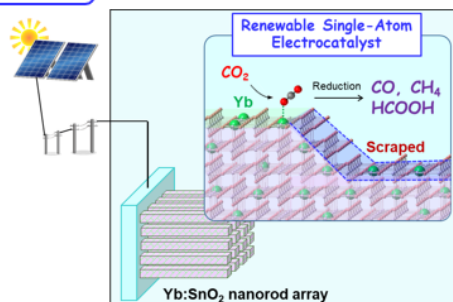
H. Yang, Y. Wu, G. Li, Q. Lin, Q. Hu, Q. Zhang, J. Liu, C. He, *J. Am Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12717.

Renewable SAC



H. Tada, S. Naya, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 13539.

研究目的

1. ドープSnO₂ナノロッドアレイ合成法の確立

高効率CO₂電解還元のための大表面積電極基板の作製

- 1) 高アスペクト比(ロッド径に対する長さ)
- 2) 大きな空隙率
- 3) 高い導電性

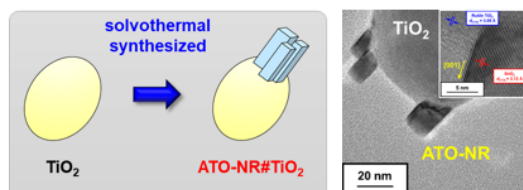
2. ランタノイドルイス酸によるCO₂還元触媒の実証

過電圧低下のための触媒



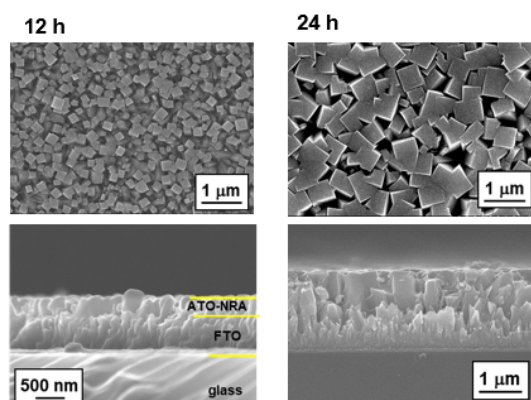
→ ランタノイド (= 水の中で使用することの出来るルイス酸)

研究成果1



H. Suzuki, J. Yamaguchi, S. Naya, H. Sugime, H. Tada,
ChemPhysChem 2022, e202200029.

SEM images of none-seeded sample



条件検討

1) Seeding 方法

溶媒、濃度

2) 原料濃度

SnCl_4 1.2 ~ 4.5 mM

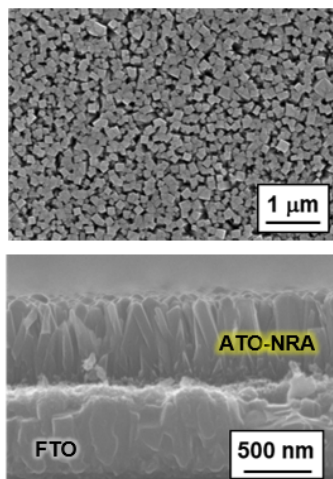
3) 反応温度

180°C ~ 240°C

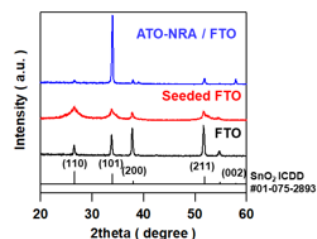


Seeded FTO by 1 M SnCl_4 ,
 SnCl_4 3.5 mM, SbCl_3 0.48 mM
 H_2O 15 mL, EtOH 15 mL
Conc. HCl 1.2 mL,
 NaCl 1.753 g
220°C-24 h

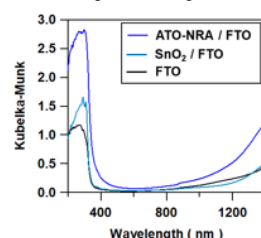
SEM images



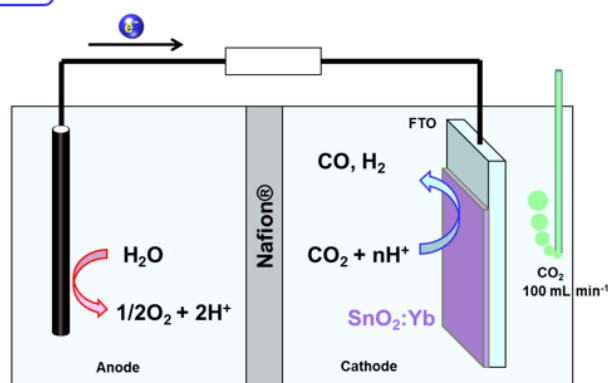
XRD patterns



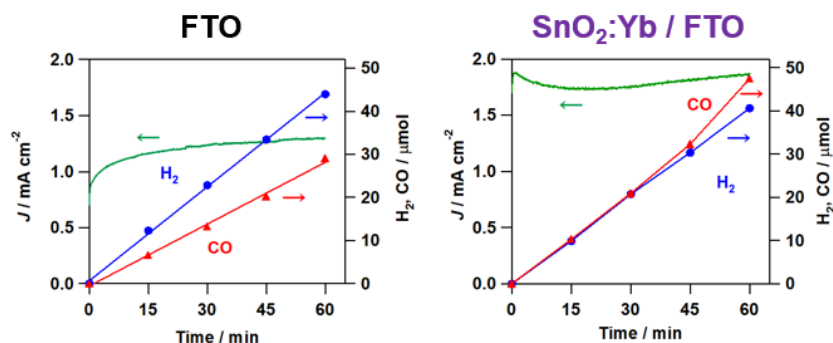
Absorption spectra



研究成果2



GC | 0.1 M NaHCO_4 (pH 6.7) | Nafion | 0.1 M NaHCO_3 (pH 6.7) | FTO, Ag/AgCl
 $E = -0.9$ V vs RHE



今後の展開

1. Yb原子の効果

原子レベルで分散していることの証明

1) HAADF-STEM観察

2) XAFS測定

反応メカニズム

1) DFTによる理論計算

2. Ybドーパ量の効果

系統的にドーパ量を変えて、
ドーパ量と活性及び選択性との関係を
明らかにする。

3. YbドーパATO-NRA電極

大表面積化による実質的な電流密度の
低減により、過電圧を低下

ノイス先生の教え

“学術の研究ならば学術の新潮流を
つくるほどのものをせよ”

創造の原点 加藤与五郎著 p.154, p.222

最後になりますが、
本研究に多大なる御支援を賜りましたことを
深く御礼申し上げます。

電解還元反応を活用した高容量リチウムイオン電池正極材料の開発

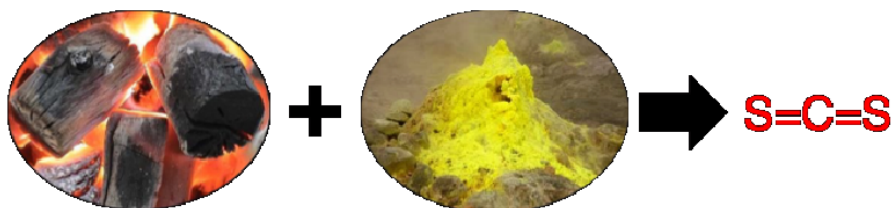
大阪工業大学 工学部応用化学学科 松村吉将

結果概要

高性能なリチウムイオン電池の開発に向けて、良好な導電性と特異な充放電挙動を示す、ポリカーボンスルフィドの安全・低環境負荷な合成法の開拓と、これを正極とした電池作成を検討した。これまでに申請者らは、比較的安かつ低環境負荷なCS₂の電解重合によるポリカーボンスルフィドの合成を報告している(*Chem. Lett.* **2021**, 50, 1856.)。この方法では、比較的安にポリカーボンスルフィドを得ることができたが、一度に得られる量は20 mg程度と少量であり、電池評価に十分な量を確保できなかった。そこで本研究では、CS₂の電解重合におけるスケールアップを目的として、電解液の体積、電極面積、通電方法などの条件の検討を行った。また、得られたポリカーボンスルフィドを正極材料として用いたリチウムイオン電池の作製を検討した。

スケールアップの検討として、電極面積と電解液の量を増やした電解反応系を設計したところ、従来の条件よりも副反応による脱流は認められたものの、その収量は30倍程度増加した。これにより、電池試験に必要な量を確保可能な反応条件を明らかにできたと言える。

得られたポリカーボンスルフィドを正極材料として用いて、コイン型セルを作製した。その結果、充放電が可能な二次電池として機能することがわかった。電気容量は最大で537 mAh/gと、十分な値を示したが、サイクル安定性には乏しいことがわかった。今後は、サイクル安定性の改善が課題である。

二硫化炭素 (CS₂)

<https://item.rakuten.co.jp/auc-tosamokutan/mokutan-002-500/>
http://hokkaidobicycle.web.fc2.com/kankou/51_07.html

我が国でも豊富な炭素と硫黄から製造される物質

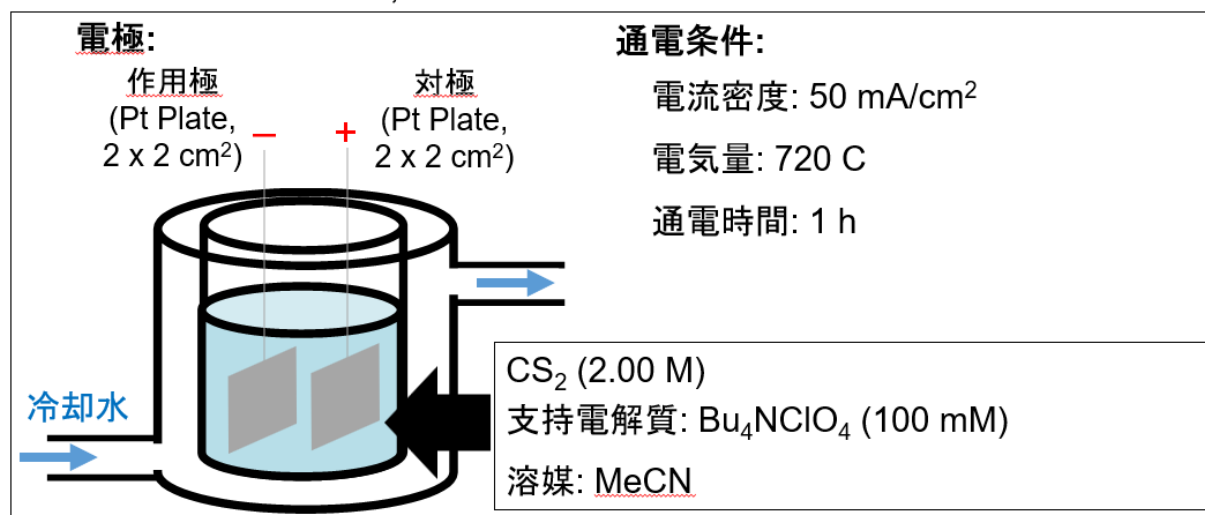
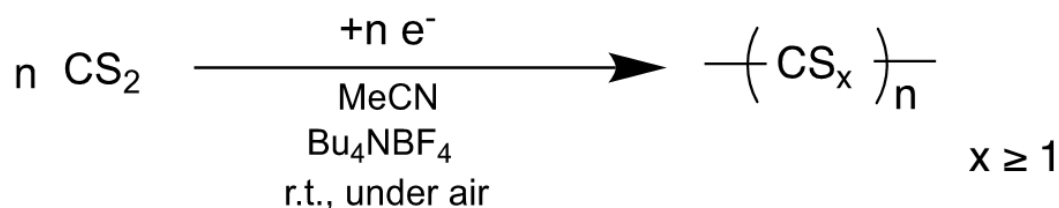
CS₂の電解還元重合

比較的安にポリカーボンスルフィドを合成可能！

Y. Matsumura, B. Ochiai, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1856.

一度の収量がわずか (20 mg) のため、材料としての応用が困難

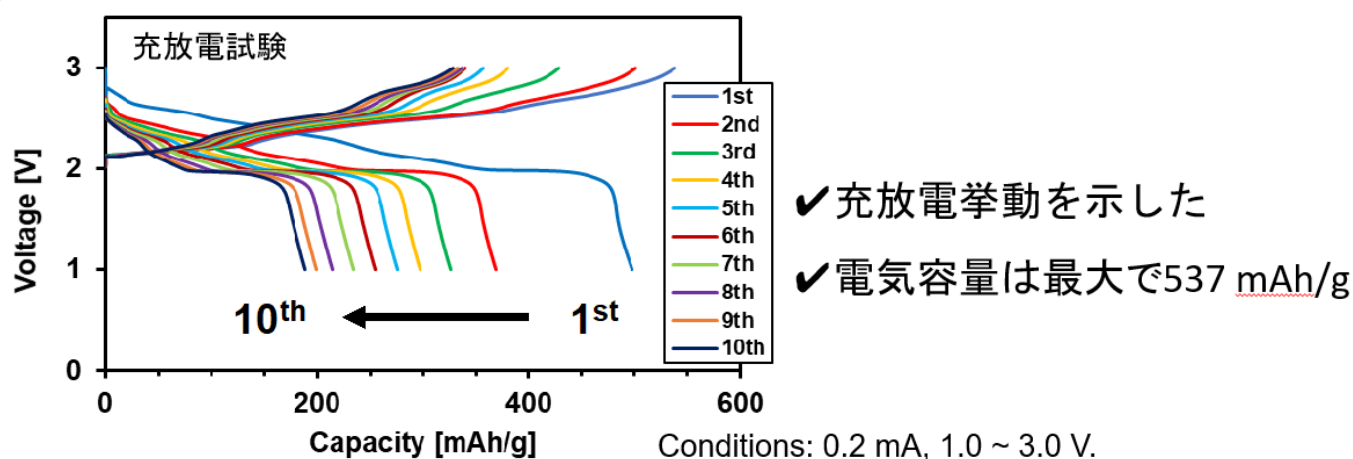
検討事項① 重合のスケールアップ



一度の電解反応で、1.5 g程度のポリマーを得た

検討事項② リチウムイオン電池正極材料としての応用

ポリカーボンスルフィドを用いたコインセルを作製し、電池評価を行った



サイクル安定性の改善が今後の予定である

研究発表

論文：作成中

学会発表（招待講演）：1件

謝辞 本研究に多大なご支援を賜りましたことを感謝申し上げます。

フロー電解合成を利用した少量多検体自動合成装置の実現に資する基盤技術の確立

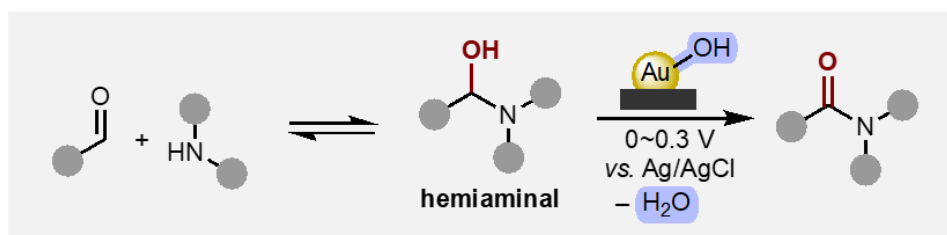
横浜国立大学 大学院工学研究院 信田尚毅

結果概要

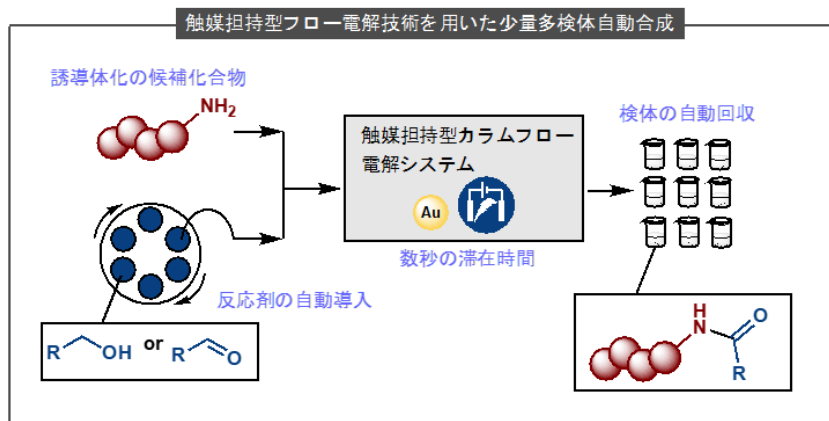
有機電解合成は、電気分解を利用する物質合成法である。すなわちこれは、電気エネルギーを効率的に化学結合に変換する有機合成技術であり、脱炭素社会実現に向けた非熱プロセスとして近年目覚ましい発展を遂げている。電極反応は、電極と溶液の界面で進行する固液反応であるため、その反応速度や生産性は比界面積の大きさに直接影響を受けるが、フロー式の電解システムを用いることで反応液を電極界面に連続的に供給することが可能となるため、効率的な反応系を実現できる。さらに、フロー電解系では電解に供した反応物がすぐさま出口から排出されるため、導入する試薬を逐次変更することで様々な化学物質を同一ラインで合成できる。フロー電解は、ポンプとバルブの制御により、試料導入と洗浄を切り替え、断続的に反応を行うことができるため、自動合成システムとの相性が高い。すなわち、フロー電解は少量多品種のケミカル合成に最適のシステムである。少量多品種のケミカル合成は、薬効が期待されるリード化合物の多種多様な類縁体の網羅的合成が必須である製薬研究分野において、特に有用性が高い。このような観点から、本研究では、効率的な医薬品開発に資する生理活性物質の小ロット/多検体自動合成装置の基盤技術を確立することを念頭に、触媒担持型カラムフロー電解システムを利用した迅速で効率的な電解合成反応系を実現することを目的とした。具体的には、金触媒を担持したフロー電解装置を用い、第1級アミンと、アルデヒドを酸化的にカップリングすることにより多くの生理活性物質に含まれるアミド結合を迅速に形成する反応系を構築した。

本研究のまとめ

✓環境調和的かつ連続的多品種合成が可能な電解フローシステムの開発に取り組んだ

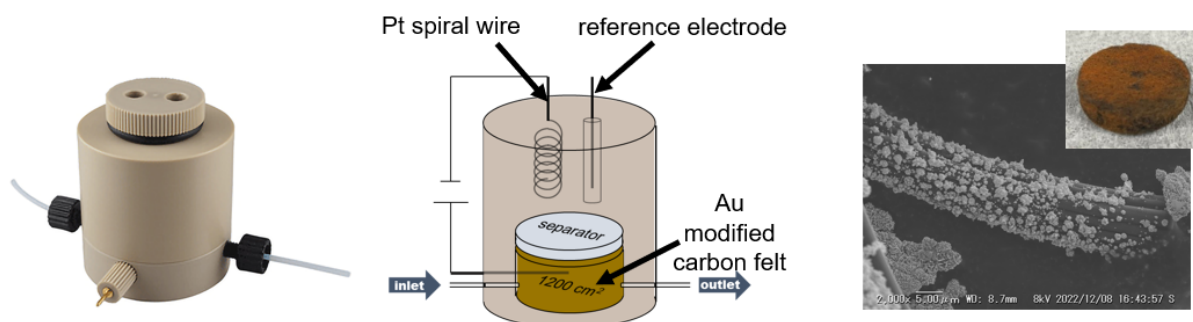


✓将来的には本電解系を利用した全自動フロー電解合成システムを開発予定

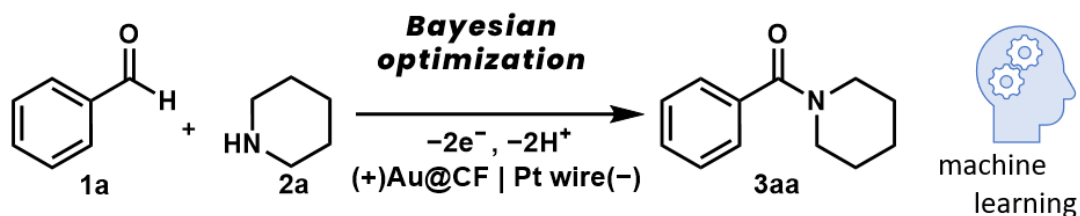


結果1

✓高い表面積を有する金ナノ粒子担持フロー電解システムを構築した

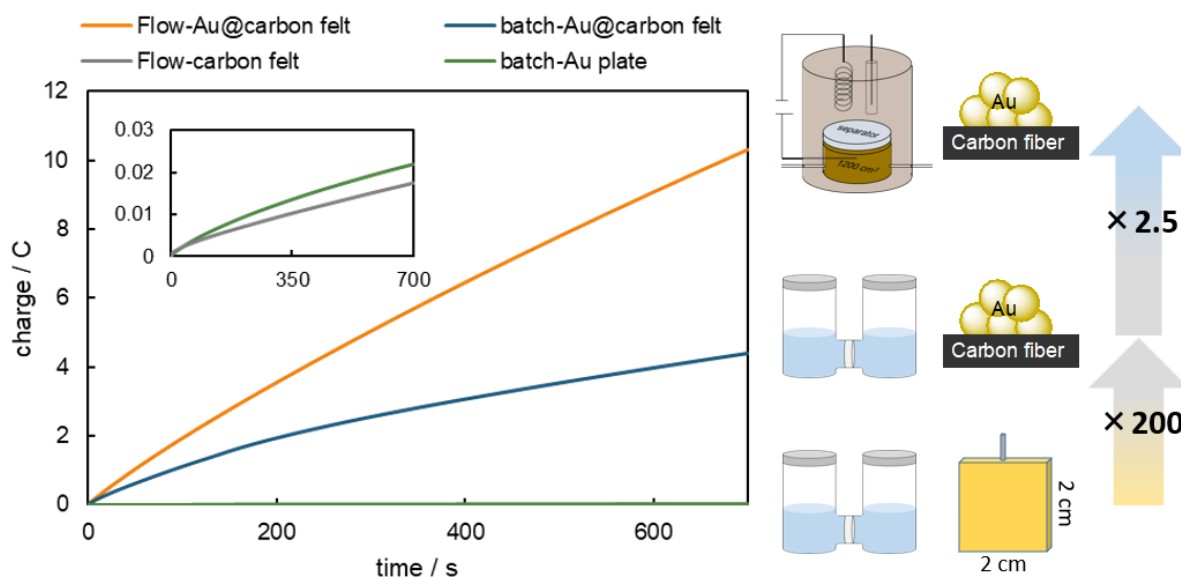


✓ベイズ最適化により、高い生産速度を示す反応条件を見出した



結果2

✓従来型の電解系に比べて、反応速度が飛躍的に向上した



今後は、この電解セルを組み込んだ全自動フロー電解合成システムを構築予定。

液中酸化物成膜プロセスによる多孔質材料への機能性付与技術の開拓

東京工業大学 物質理工学院 久保田 雄太

結果概要

これまでに開拓したシードレイヤーフリーかつ固液界面全域での酸化物膜作製が可能なガスアシスト液中成膜(G-LPD, Gas-assisted Liquid Phase Deposition)プロセスを用いることで、酸化物コーティングによる多孔質材料への機能性付与技術を開拓した。多孔質材料に導電性ポリエチレン(PE)発泡体を用いて、原料溶液の溶媒を水から水とエタノールの混合溶媒に変更することで、溶液の表面張力を下げ、発泡体内部の気泡を取り除くことで深部への CeO_2 コーティングを可能とした。コーティングされた CeO_2 は湿度センサ特性を示し、本プロセスにより多孔質材料へ機能性が付与された。さらに、本プロセスにおける CeO_2 コーティング可能なpH条件から外れないように NaNO_3 等の添加剤を加えたところ、コーティング表面構造が CeO_2 {111}で構成された半八面体となった。本構造変化により、湿度変化に対する応答、回復速度が劇的に向上して、60°Cコーティング条件において添加剤無し試料で235秒、247秒であったものが、添加剤有り試料で3.1秒、1.3秒となった。

また、これまでに同プロセスは CeO_2 以外にも ZnO コーティングが原料溶液内の一部エリアで可能であったが、本研究では固液界面全域でのコーティングを目指した。その結果、従来と比較して固液界面での平均的なコーティング性が向上した。今後、同プロセスにより ZnO といった CeO_2 以外の機能性酸化物のコーティングが多孔質材料上へ可能となることが期待されるとともに、添加剤の検討によりコーティング表面構造の制御が可能となることが期待される。

■ 研究背景

酸化物膜の作製プロセス

● 気相プロセス

× 形状追従性

● 液相プロセス

○ 形状追従性

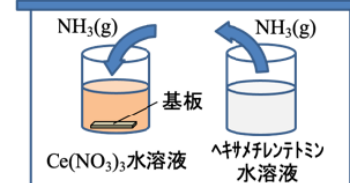
要シードレイヤー

例: CBD (Chemical Bath Deposition)

シード層
↑
CeO₂の場合
スピンドップコーティング
(230°C~)

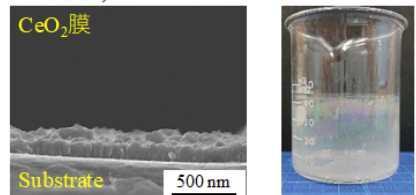
× 多孔質表面への
均一なコーティング
× 多孔質構造の維持

ガスアシスト液中成膜(G-LPD, Gas-assisted Liquid Phase Deposition)プロセス



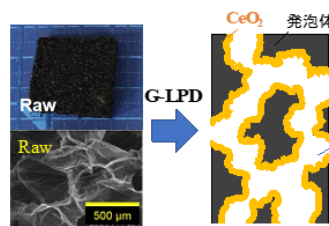
密閉容器 ~80°C

平滑基板、ビーカーへのコーティング

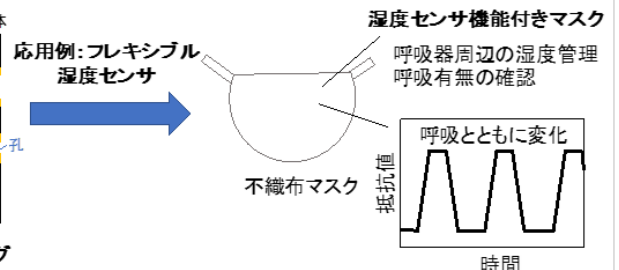


Y. Kubota et al., Surf. Coat. Technol., 361, 263–269 (2019).

本研究での試み



高分子発泡体へのコーティング



■ 研究目的

G-LPDプロセスを用いた多孔質材料への機能性酸化物コーティング技術の開拓

■ 研究内容と結果

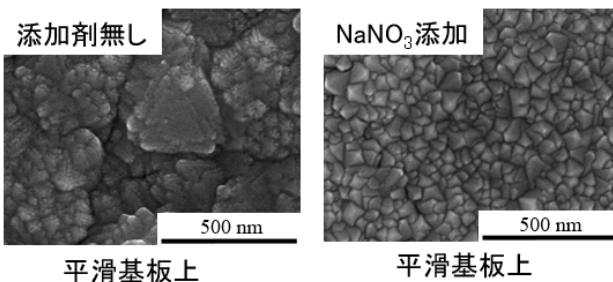
● 従来のG-LPD(溶媒:水)



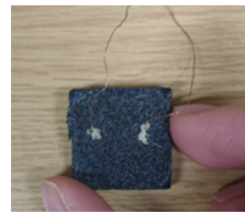
親水化を施しても気泡が残存
→ × 発泡体深部への均一なコーティング

水-エタノール混合溶媒による表面張力の低下

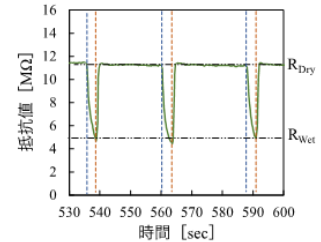
● NaNO_3 添加, 水-エタノール混合溶媒G-LPD 高性能化に向けたコーティング表面構造の制御



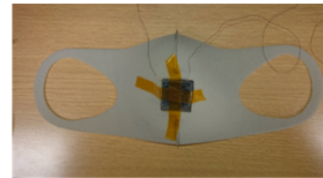
G-LPDプロセスにより多孔質材料への機能性付与に成功



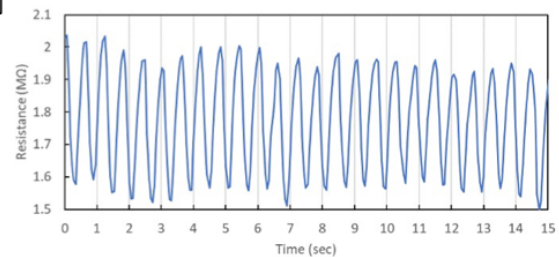
作製した湿度センサ



湿度変化に対する抵抗値変化



マスクに作製した湿度センサを貼り付けた様子



1分間に100回の呼吸ペースに追従！！

■ 今後の課題

● コーティング表面構造の制御

G-LPD: 目的酸化物が析出可能なpH条件が存在
→ NaNO_3 や Na_2SO_4 等で結晶面をキャッピング

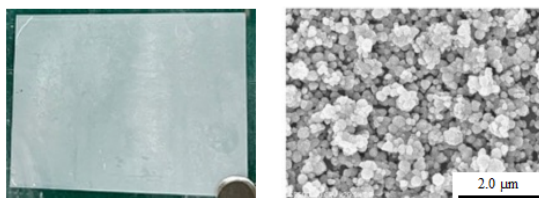
NaNO_3 添加の結果から、
 CeO_2 中のCe原子位置と合う-O結合長/角を有する
アニオンにより特定結晶面の析出が可能か

● 他の機能性酸化物コーティングへの展開

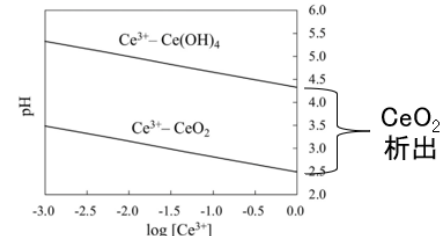
本研究で得られた、

- ・ 攪拌によるコーティング性の向上

の知見により、 ZnO のコーティング性が向上
しかし、緻密なコーティング形成には至らず
使用溶媒種、プロセス温度 ($60^\circ\text{C} \rightarrow 80^\circ\text{C}$)、
攪拌速度を今後検討



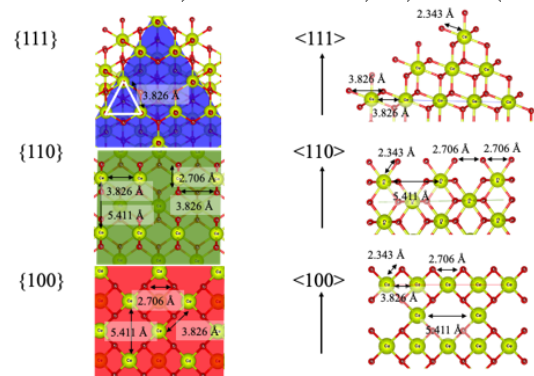
攪拌G-LPDでガラス基板に作製した ZnO コーティング



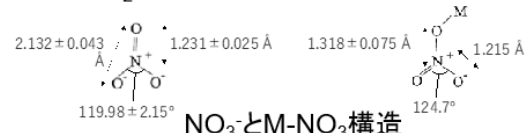
CeO_2
析出

G-LPDにおける CeO_2 析出のpH条件

Y. Kubota et al., *Surf. Coat. Technol.*, **361**, 263-269 (2019).



CeO_2 各結晶面の原子の位置関係



H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.*, **605**, 177-185 (2002).

新奇的な金属絶縁体転移を起こす強相関電子材料の開発

北海道大学大学院 迫田 将仁

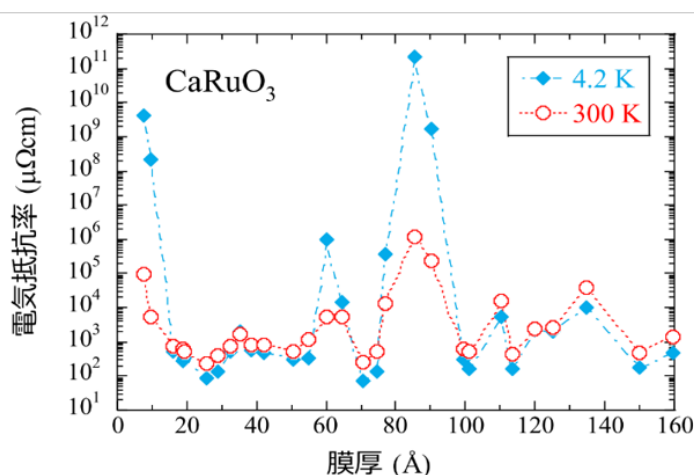
結果概要

固体物理学においては、温度・磁場・圧力などの外部条件の変化によって、超伝導や金属絶縁体転移などのエキゾチックな現象が発見されてきた。本研究ではスケールのパラメータである“膜厚”を変えることで電気抵抗の巨大な変貌をもたらす現象を発見した。量子井戸に起因する従来のサイズ効果と比較すると、室温で1万倍、低温で10億倍を超える歴史的ブレイクスルーである。これをさらに人々の使いやすい形に変えるため、ゲート電場を用いた“電界”によって電気抵抗を制御することを目指す。

申請者が発見した新奇サイズ効果の発現メカニズムの解明と、金属絶縁体転移をゲート電圧によって制御する。ルテニウム酸化物 CaRuO_3 は通常金属であるが、一定の膜厚では絶縁体へと変貌する。絶縁化に伴って結晶格子が周期的に拡大することを発見し、Mott絶縁体の関与を明らかにした。また、キャリアドーピングに対する CaRuO_3 の電気抵抗特性を調べるため、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタを作製した。2022年度にゲート電圧によって電気抵抗が上昇していることを報告していた。2023年度には水分を除いた良い状態のイオン液体においても、ゲート電圧による電気抵抗上昇を再現した、磁場による絶縁化がエンハンスされることを発見した。

将来の展望としては、イオン液体を用いない積層型の薄膜により、電子デバイスとしてあらゆる危機に転用可能な電界効果トランジスタの作製を目標とする。

研究背景



・ 2021年:

薄膜の厚さに依存して電気抵抗が周期的に振動するサイズ効果を発見

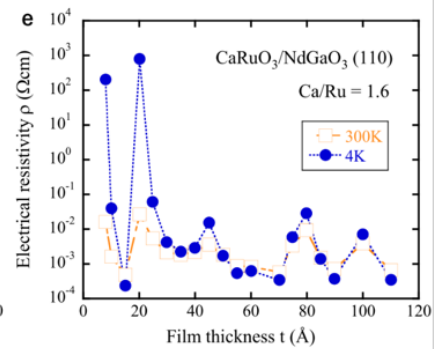
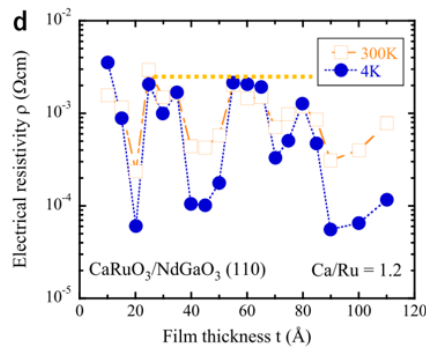
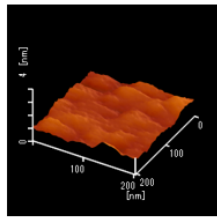
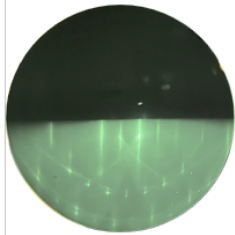
従来のサイズ効果と比較して、**室温で1万倍**、**低温では10億倍**を超える桁外れなブレイクスルー

目的

“桁外れな電気抵抗の変動をもたらすサイズ効果”の発現条件の解明

外部電界を起因としたサイズ効果デバイス分野を開幕させる。電界効果トランジスタを作製することで、最初の“桁外れな抵抗変動を利用した電子デバイス”を実証

研究結果



◎ サイズ効果の絶縁状態のエンハンス条件を解明

= ルテニウムに対するカルシウム元素の供給比率をあげる

(左図) 完全平面を示すLaueゾーンと、原子レベルで平坦な平面の達成

(右図) 電気抵抗率の膜厚依存性

▲ Ca/Ru=1.2の成膜条件では極大値は4Kの低温において $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$

◎ Ca/Ru=1.6の成膜条件においては、4Kで最大 $10^3 - 10^{-2} \Omega \text{cm}$ まで上昇を達成

1) M. Sakoda*, and K. Shinya, "Transition from Metal to Mott Insulator Controlled by Growth Conditions on CaRuO₃ Ultrathin Films", J. Phys. Soc. Jpn. 92, 064601 (2023).

2) M. Sakoda*, M. Kouda, K. Shinya, and S. Shimoda, "Enhancement of extraordinary size effect on CaRuO₃ ultrathin films", Adv. Electron. Mater. 9, 2201312 (2023).

今後の課題

半導体をベースにした従来の電界効果デバイスでは、Off状態では電流が流れず、Onで電流を流す。電流を流す必要のある場合にゲート電圧を印可し続ける必要がある。

本研究では金属をベースとした電界デバイスの開発に着手している。

通常は金属であるためOff状態で電流を流し続けることができ、さらに電気抵抗が低くジュール熱の発生が小さくなるため、省エネデバイスとなる。

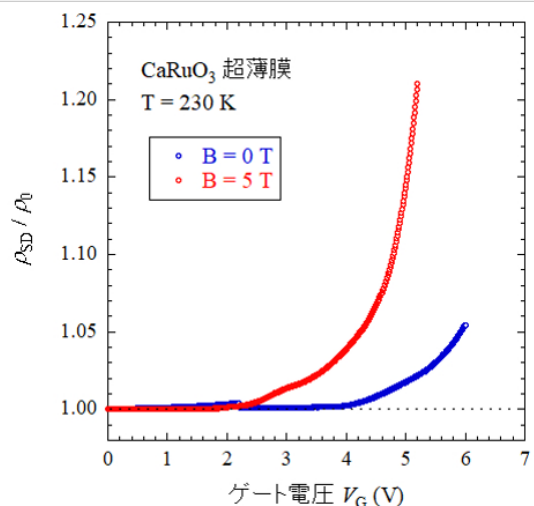


図. 電界キャリアドーピングによる電気抵抗の上昇を確認した。磁場印可によるエンハンスを確認し、今後はそのメカニズムの解明と効果上昇に取り組む

サイズ効果の 作製条件

分子線供給量で絶縁化が異なる

電気二重層トランジスタ
キャリアドーピングに対するCaRuO₃の応答を明らかにする

電界効果トランジスタ
ゲート電圧により大きなON/OFF比を得る

垂直磁化を有する導電性フェライト系酸化物薄膜によるスピン注入の研究

名古屋工業大学 田中雅章

結果概要

電子が持つ電荷とスピンの両方を利用するスピントロニクス・デバイスでは、デバイスを動作させる際に強磁性薄膜から注入(スピン注入)されるスピンのかたよった電子を利用する。スピンのかたよりが大きい電子を注入できる強磁性薄膜が作製できれば、デバイスの性能が向上する。本研究では導電性のコバルトフェライト薄膜を用いてスピン注入の研究に取り組んだ。

パルスレーザー堆積法による材料や製膜条件を調整することで、導電性を持つコバルトフェライト($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)薄膜が作製できることを見出した。導電性を示す薄膜はFeの割合が多いほど抵抗率が小さくなり、また、鉄イオンとして Fe^{3+} と Fe^{2+} が混在していることから、電気伝導性は、これらのイオンの間の電子のホッピングによるものであり、金属の伝導とは異なることがわかった。実験結果をもとにして作成した結晶モデルに対する第一原理計算から、この薄膜を伝導する電子のスピンは大きくかたよることがわかった。また、この薄膜は垂直磁化をもつことがわかった。トンネル磁気抵抗(TMR)効果を用いて導電性のコバルトフェライト薄膜のスピン注入効率を評価した。コバルトフェライト薄膜を強磁性電極に持つ素子に対して電気伝導測定を行い、TMR効果の観測に成功した。得られたTMR比は100 Kで+3%であり、Jullièreの式を用いてコバルトフェライト薄膜によるスピン注入効率を見積もり、スピン注入効率がー17%になることがわかった。以上のように導電性のコバルトフェライト薄膜を用いたスピン注入の実証に成功した。

背景

電子

電荷+スピン
(スピントロニクス)

多くの場合、スピンのかたよった電子流を強磁性薄膜から注入してデバイス動作に利用

研究目的

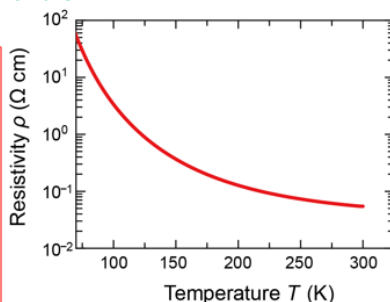
導電性コバルトフェライト薄膜の物性調査と、スピンのかたよった電子流の注入の実証

研究内容と結果

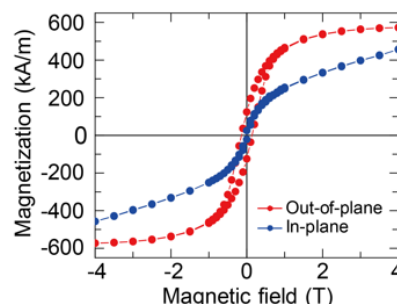
導電性コバルトフェライト薄膜の物性調査

試料作製

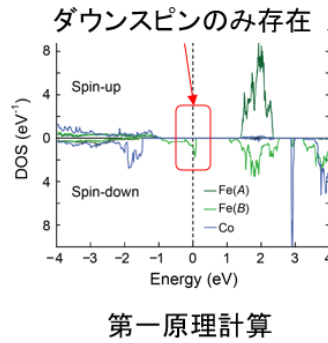
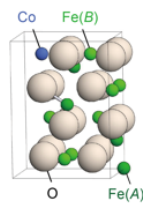
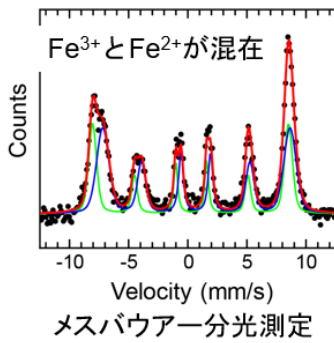
- 材料
 CoFe_2O_4 、Fe混合粉末の焼結体
- Ar雰囲気中でMgO(001)基板上にパルスレーザー堆積法で製膜



抵抗率の温度依存性
(アレニウスプロットに従う)



磁化測定
(垂直磁化を示す)

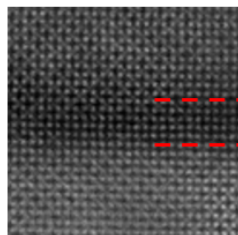


導電性コバルトフェライト薄膜の物性

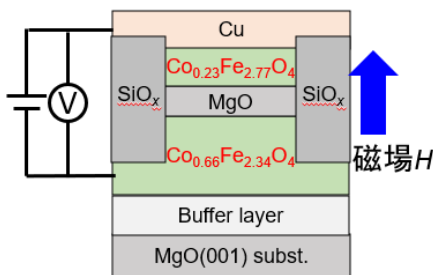
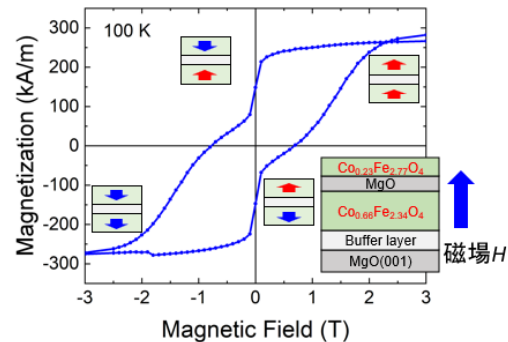
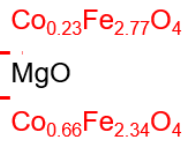
- 垂直磁化をもつ
- Fe³⁺とFe²⁺の間の電子のホッピングで電気伝導性
- 伝導電子のスピンは理論的には大きくかたよる

導電性コバルトフェライト薄膜によるスピン注入

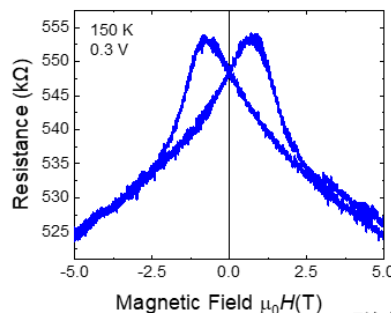
導電性コバルトフェライトを強磁性電極とする磁気トンネル接合素子



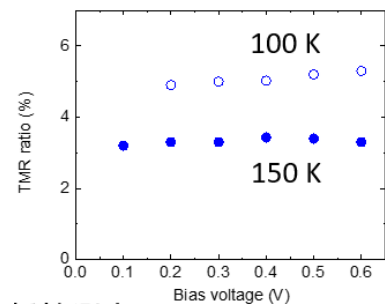
接合部分のTEM像



接合素子の構造



磁気抵抗測定



$$\text{TMR ratio} = \frac{2P^2}{1 - P^2}$$

150 K: -12%

100 K: -17%

導電性のコバルトフェライト薄膜を用いたスピン注入の観測に成功

応用展開、今後の課題

- 本研究で得られたスピン注入効率100 Kでも-17%であり、第一原理計算から予想のスピン分極率より小さく、また室温で高い効率のスピン注入が実現できていない
- 今後は、コバルトフェライト薄膜の接合界面を最適化する研究に取り組み、スピン注入効率の向上を目指す

高い光機能性を持つドナーアクセプター型有機電荷輸送材料の開発

兵庫県立大学大学院工学研究科 西田純一

結果概要

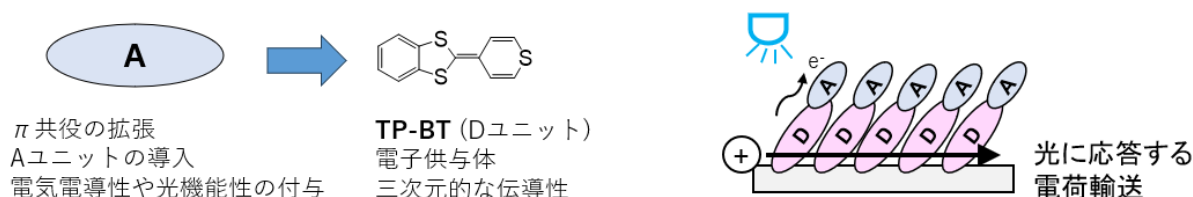
電荷輸送特性を持つ有機電子材料は、電界効果トランジスタや太陽電池の電荷輸送層、エレクトロクロミック材料、電極反応触媒などに展開できる可能性がある。電子供与性ユニット(ドナー:D)と電子受容性ユニット(アクセプター:A)を分子内に持つD-A型の化合物を利用して、三次元的な電気伝導性・半導体特性や光機能特性を持つ分子性薄膜や重合薄膜を合成する研究を展開している。

分子性化合物の研究として、異方性が小さな電荷輸送性を示したチオピラニリデンベンゾ1,3-ジチオール (TP-BT) の π 共役系を拡張させた化合物を合成し、電荷移動度と光応答機能性などのさらなる向上を目指した。Aユニットとしてアントラセンユニットを連結した化合物は、それぞれのユニットが層を形成する結晶構造を形成し、より大きい光応答電荷輸送性を与えた。

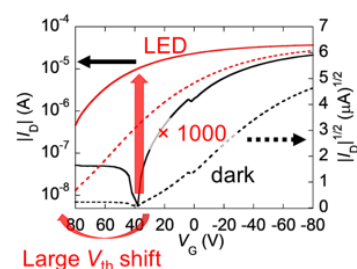
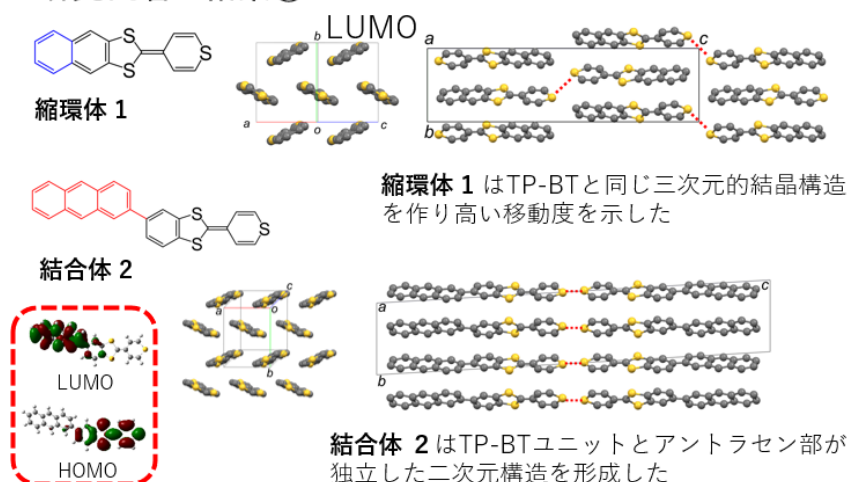
重合薄膜の研究例として、分子内に凹凸面を有し、それぞれの面にDやAユニットを導入できるフェナントレン化合物の研究を行った。ジフェニルアミノフェニル基やピリジル基を導入したX型のフェナントレンは、青系統の発光性を示す化合物であるが、ITO電極上で電解重合膜を与え、黄、赤、濃緑青色に変化する鮮やかなエレクトロクロミズムを示す。DとAの位置を変化させた化合物を合成し、発光特性やエレクトロクロミズム特性などの違いについて調査を行った。

D(電子ドナー)-A(電子アクセプター)型の光応答機能性電荷輸送材料の開発

- ・研究目的・背景① p型半導体: TP-BT の機能性向上を目指して π 共役系(Aユニット)を導入



・研究内容と結果①

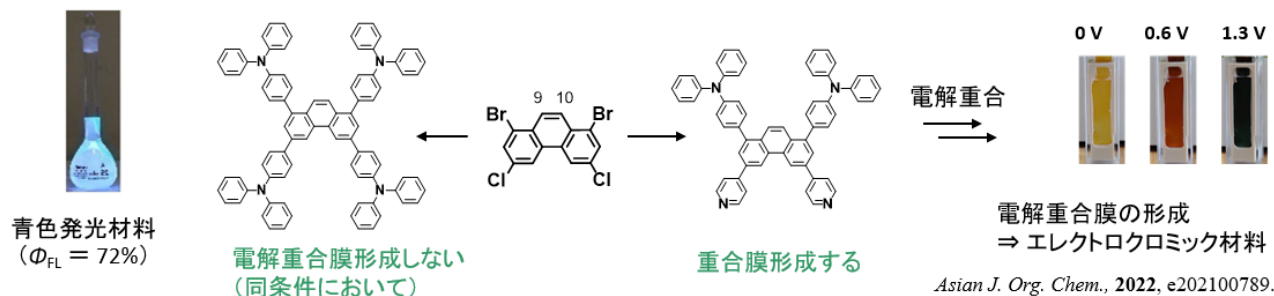


結合体 2 の電界効果トランジスタ特性

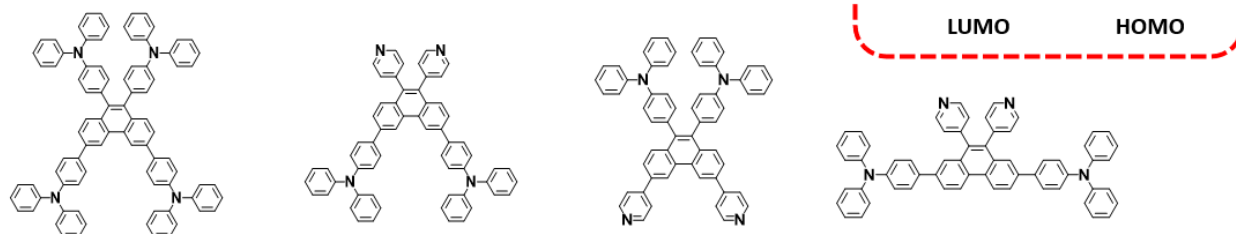
縮環体 1 が同条件で光照射で200倍の電流値増加をしたことに比べるとさらに大きな光増幅を示している

Asian J. Org. Chem. 2023, e202300497.

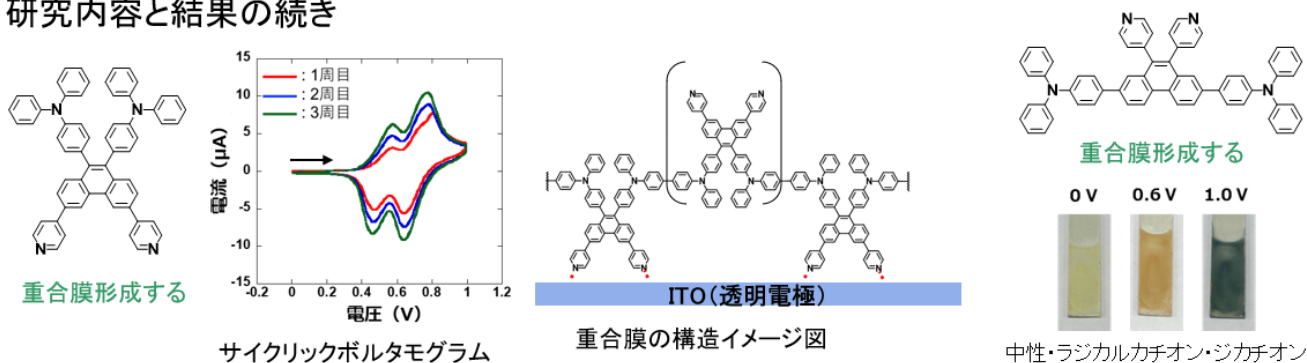
・研究目的・背景② 4つのアリール置換基を導入したフェナントレン化合物の開発研究 ジフェニルアミノフェニル基(D)とピリジル基(A)を導入



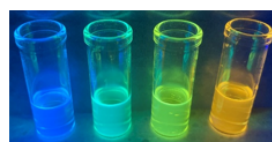
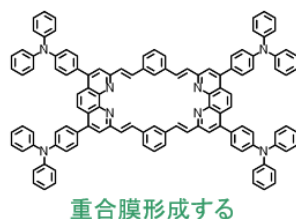
・研究内容と結果② 大きな軌道係数を持つフェナントレンの9,10位に、 アリール基を導入した化合物を合成して光学特 性と電気化学的性質を調査した。



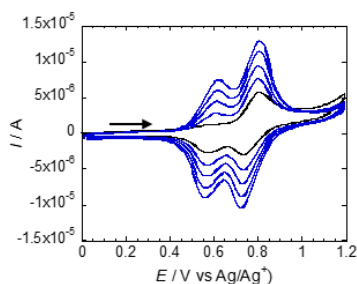
・研究内容と結果の続き



フェナントロリンを含む環状化合物



溶媒極性による発光色変化



・これらの研究成果の応用展開・今後の課題

水素結合や金属イオンとの錯形成を組み合わせた分子ネットワークの構築

エレクトロクロミズムの多機能化

大きな電荷移動度を持つ三次元的なホール輸送材料の開発

電解反応における触媒能の探索

MEMO

