

E - I M R

先端エネルギー材料
理工共創研究センター

Collaborative Research Center on Energy Materials

平成29年度
研究成果報告書

2017 Report on Research Activities

はじめに

先端エネルギー材料理工共創研究センター(E-IMR)は、前身である低炭素社会基盤材料融合研究センター(LC-IMR)を発展的に改組して平成 27 年 4 月に発足致しました。

クリーンで経済的な持続的社會を実現するためには、エネルギー変換や物質輸送において高い効率や性能を示す先端材料の開発が不可欠です。本センターでは、理学と工学とを融合した「理工共創」の研究を強力に推進することにより、スピン、電子、イオン、ホール、光子等の多様なキャリアを原子レベルで制御した先端エネルギー材料を創成します。理工共創研究のため、理学系および工学系研究者が新たな研究部門を構成していることも特徴です。このような取り組みにより、エネルギー材料分野での研究フロンティアを開拓して世界最高水準の材料研究を推進するとともに、異分野融合に関する高度な研究能力をもつ若手人材の育成にも努めます。

具体的な研究部とそれぞれの研究ターゲットは以下の通りです。

- 1) スピンエネルギー材料研究部では、新概念の変換機能を持つエネルギー材料の実現を目指して、スピン流を介したエネルギー変換に関する学理を追求し、変換効率が高く経済性・耐久性にも優れたエネルギー材料の創成に取り組み、将来の創エネ・省エネ社会の構築に貢献します。
- 2) イオンエネルギー材料研究部では、高性能・高機能な全固体二次電池や多機能型二次電池の実現に向けて、イオン輸送と化学エネルギー変換における学理を追求して新規な固体電解質と電極材料の開発に取り組み、新しい電池がもたらす快適な社会の構築に貢献します。
- 3) 光エネルギー材料研究部では、より多くの電気エネルギーを得ることのできる低コスト・高効率太陽電池の実現を目指して、シリコン多結晶の融液成長や薄膜成長に関する新しい学理と結晶成長技術の確立を理工共創で取り組み、太陽の光エネルギーを最大限に利用する創エネ社会の発展に貢献します。
- 4) 材料プロセス・社会実装研究部では、本センターの研究成果である先端エネルギー材料の早期の社会実装を目指し、高い性能と品質を持ち経済性に優れた材料を製造する材料プロセス研究と、エネルギー材料の性能評価手法の開発、材料・デバイスの性能実証に取り組み、先端エネルギー材料を基盤とした新しいエネルギーシステムの構築に貢献します。

平成29年度は、若手研究者を対象としたエネルギー材料萌芽研究助成制度を設け、2つの課題を実施しました。複数研究部門の若手研究者が共創しエネルギー材料の萌芽を目指した新たな仕組みです。今後も、「高効率エネルギー変換・高速輸送現象の実現に向けた新しい学理の構築」、「社会実装を目指した材料創製の指導原理の確立」、そして「理工共創研究による新しい研究能力を持った人材の育成」を目標として取り組んで参ります。本センターの今後の活動にご期待下さい。

平成 30 年 9 月
先端エネルギー材料理工共創研究センター
センター長 折茂 慎一

目次

1. 概要.....	3
2. 研究成果報告.....	7
2-1. スピンエネルギー材料研究部.....	8
2-2. イオンエネルギー材料研究部.....	14
2-3. 光エネルギー材料研究部.....	23
2-4. 材料プロセス・社会実装研究部.....	31
3. 平成29年度エネルギー材料萌芽研究助成成果概要.....	37
3-1. 分子性磁性膜を基盤とした新規磁気スイッチング材料の開発.....	38
3-2. 実施課題名:金属コア/酸・硫化物シェル構造を有する共連続ナノ多孔体の開発とその多価金属二次電池正極への応用.....	39
4. 新聞発表等.....	40
4-1. プレスリリース.....	41
4-2. 新聞掲載, テレビ出演等.....	41
5. 外部研究資金.....	42
5-1. 科学研究費補助金.....	43
5-2. 科学研究費補助金以外の外部資金.....	44
6. 特許.....	46
6-1. 特許リスト.....	47
7. 主催した会議・研究会・ワークショップ.....	48
7-1. 先端エネルギー材料理工共創センター第3回ワークショップ.....	49
8. 職員及び運営委員名簿.....	50
平成29年度 先端エネルギー材料理工共創研究センター名簿.....	51
平成29年度 先端エネルギー材料理工共創研究センター運営委員会委員.....	52

1. 概要

持続的
社会実現のための
原子レベルでの複合キャリア制御による
先端エネルギー材料の創成

クリーンで経済的な持続的社會を実現するためには、エネルギー変換や物質輸送において高い効率や性能を実現する先端材料の開発が不可欠です。本センターでは、理学と工学とを融合した「理工共創」の研究を強力に推進することにより、スピン、電子、イオン、ホール、フォトン等の多様なキャリアを原子レベルで制御した先端エネルギー材料を創成します。理工共創研究を実施するため、理学系および工学系研究者が新たな研究部を構成していることも特徴です。このような取り組みにより、エネルギー材料分野での研究フロンティアを開拓して世界最高水準の材料研究を推進するとともに、異分野融合に関する高度な研究能力をもつ若手人材の育成にも努めます。



センター長 折茂 慎一

目 標

- ◎ 高効率エネルギー変換・高速輸送現象の実現に向けた新しい学理の構築
- ◎ 社会実装を目指した材料創成の指導原理の確立
- ◎ 理工共創研究による新しい研究能力を持った人材の育成

原子レベルでの複合キャリア制御

エネルギー変換や物質移動において高い効率や性能を実現するために、スピン、電子、イオン、ホール、フォトンなどの多様なキャリアを複合的に取り扱い原子レベルで制御する



実施体制



2. 研究成果報告

2-1. スピンエネルギー材料研究部

構成員 教授：Gerrit Ernst-Wilhelm Bauer, 高梨 弘毅 (兼)
准教授：水口 将輝
助教：井口 亮 (兼：平成 29 年 4 月まで)
産学官連携研究員：Himanshu Sharma, 教育研究支援者：Sheng Peng

【平成 29 年度の成果概要】

Bauer グループでは、強磁性絶縁体における磁気特性やスピントロニクス特性の解明に注力した。大きなスピン軌道相互作用を有する希土類材料をスピントロニクス素子に応用することを提案した。希土類材料中のイオンの 4f 殻は異方的な電荷分布状態で局在しているため、強いスピン軌道相互作用を発現する。そのため、スピントロニクス素子における電圧駆動やスピントルクなどの効率を増加できる可能性があり、希土類材料は効果的なエネルギー材料となりうる事が分かった。加えて、レーザー光の非弾性散乱により強磁性体を冷却する効果のメカニズムも解明した。

水口グループでは、強磁性金属材料における異常ネルンスト効果の物理の解明と熱電応用に向けた研究展開を進めた。前年度までに、実験的に確認されていた強磁性金属材料における異常ネルンスト効果の増大現象について、温度勾配が誘起するスピン波スピン流がネルンスト電圧に変換される過程を理論的に明らかにした。実験と同じ条件下で温度差を付与した場合のネルンスト電圧の計算を行った結果、特定の温度以上で異常ネルンスト効果の強度が大きくなる事が分かり、実験結果を説明することに成功した。また、磁気異方性の大きさが異なる材料についても同様な計算を行った結果、磁気異方性の小さい材料の方が、スピン波スピン流によるネルンスト電圧の増大効果が大きい事が分かった。この傾向も実験結果に一致しており、この効果に係る物理現象を明らかにすることができた。

また、異常ネルンスト効果に強い異方性を示す材料を見いだした。単結晶 γ' 型 Fe_4N 薄膜を作製し、その物性を調査した結果、電気伝導や異常ホール効果などには異方性が見られないのに対し、異常ネルンスト効果に大きな異方性が観測された。この薄膜の面内 2 方向($\text{Fe}_4\text{N}[110]$ および $\text{Fe}_4\text{N}[100]$)に温度勾配を印加した状態でのそれぞれのネルンスト電圧の測定結果を図 1 に示す。 $\text{Fe}_4\text{N}[110]$ 方向に温度勾配を印加した場合のネルンスト電圧は、 $\text{Fe}_4\text{N}[100]$ 方向の場合の 2 倍以上の大きさである事が分かった。これは、この材料がネルンスト効果に強い異方性を有することを意味している。現時点で、熱電効果にのみ異方性が見られる物理的メカニズムは解明されていないが、新しい現象として注目される。

自己組織化による磁性ナノドット含有構造の作製とその熱磁気特性の測定も進めた。酸化マグネシウムの母相中にコバルトの磁性ナノ微粒子が分散したグラニューラー構造を作製し、室温で異常ホール効果および異常ネルンスト効果を測定した。その結果、異常ホール効果については、グラニューラー構造においてホール角の顕著な増加は確認されなかった。一方、異常ネルンスト効果については、図 2 に示すように、グラニューラー構造において Co 薄膜と比較してネルンスト角の大きな増加が確認された。現在、異常ネルンスト角のみが増大する現象のメカニズムの解明を進めている。

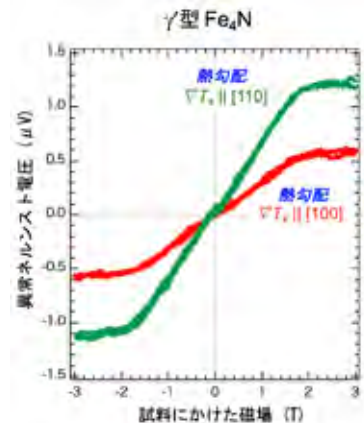


図 1: γ' 型 Fe_4N 薄膜におけるネルンスト電圧の磁場依存性。

<水口グループと高梨グループの共同研究>

Co/Ni 多層薄膜を作製し、その熱磁気特性の測定を行った。Co 層および Ni 層の膜厚を様々に変化させた多層膜試料を作製し、室温で異常ホール効果および異常ネルンスト効果を測定した。その結果、異常ホール効果については、多層膜の界面数の増加に従って異常ホール電圧が単調に減少することが分かった。一方、異常ネルンスト効果については、界面数の増加に従って異常ネルンスト電圧が一度増加し、その後減少に転じることが分かった。多層膜の膜厚や界面数などを適切に調整することにより、熱磁気特性の制御が可能であることが示された。

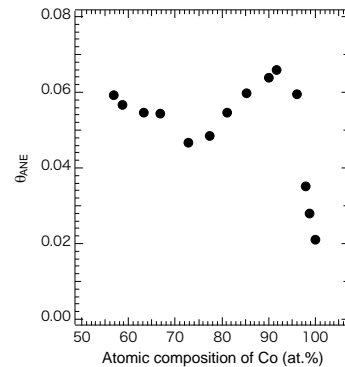


図2: コバルト微粒子を含有したグラニューラ薄膜におけるネルンスト角のCo濃度依存性。

【平成30年度以降の計画】

本年度は、自己組織化による磁性ナノドット含有構造の熱電変換効率をさらに高めるための指導原理を確立する。同時に、三次元高効率・高集積熱電変換デバイス構造の更なる高集積化を進める。上記した磁性ナノドット含有構造から得られる知見を生かし、作製条件の最適化を行いながら熱電材料としての特性評価を進め、熱電変換素子への応用の足がかりをつけたい。また、Fe₄N以外の窒化物強磁性体の熱電特性評価を進め、異方性異常ネルンスト効果の原理解明を進める。

【論文リスト】

1. B. Flebus, K. Shen, T. Kikkawa, K. Uchida, Z. Qiu, E. Saitoh, R. A. Duine, and G. E. W. Bauer, Magnon-polaron transport in magnetic insulators, *Physical Review B*, **95**, 144420 (2017).
2. V. Castel, R. Jeunehomme, J. B. Youssef, N. Vukadinovic, A. Manchec, F. K. Dejene, and G. E. W. Bauer, Thermal control of the magnon-photon coupling in a notch filter coupled to a yttrium iron garnet/platinum system, *Physical Review B*, **96**, 064407c (2017).
3. S. Sharma, Y. M. Blanter, and G. E. W. Bauer, Light scattering by magnons in whispering gallery mode cavities, *Physical Review B*, **96**, 094412 (2017).
4. B. Flebus, G. E. W. Bauer, R. A. Duine, and Y. Tserkovnyak, Theory of the magnon-mediated tunnel magneto-Seebeck effect, *Physical Review B*, **96**, 094429 (2017).
5. L. J. Cornelissen, K. Oyanagi, T. Kikkawa, Z. Qiu, T. Kuschel, G. E. W. Bauer, B. J. van Wees, and E. Saitoh, Nonlocal magnon-polaron transport in yttrium iron garnet, *Physical Review B*, **96**, 104441 (2017).
6. A. B. Cahaya, A. O. Leon, and G. E. W. Bauer, Crystal field effects on spin pumping, *Physical Review B*, **96**, 144434 (2017).
7. S. Meyer, Y. Chen, S. Wimmer, M. Althammer, S. Geprägs, H. Huebl, D. Ködderitzsch, H. Ebert, G. E. W. Bauer, R. Gross, and S. T. B. Gönnenwein, Observation of the spin Nernst effect, *Nature Materials*, **16**, 977-981 (2017).
8. T. Chiba, S. Takahashi, and G. E. W. Bauer, Magnetic-proximity-induced magnetoresistance on topological insulators, *Physical Review B*, **95**, 094428 (1-10) (2017).

9. L. Xie, G. Jin, L. He, G.E.W. Bauer, J. Barker, and K. Xia, First-Principles Study of Exchange Interactions of Yttrium Iron Garnet, *Physical Review B*, **95**, 014423 (1-7)(2017).
10. B. Flebus, K. Shen, T. Kikkawa, K. Uchida, Z. Qiu, E. Saitoh, R.A. Duine, and G. E. W. Bauer, Magnon-polaron transport in magnetic insulators, *Physical Review B*, **95**, 144420 (1-11) (2017).
11. Y. Hashimoto, S. Daimon, R. Iguchi, Y. Oikawa, K. Shen, K. Sato, D. Bossini, Y. Tabuchi, T. Satoh, B. Hillebrands, G. E. W. Bauer, T. H. Johansen, A. Kirilyuk, T. Rasing & E. Saitoh, All-optical observation and reconstruction of spin wave dispersion, *Nature Communication*, **8**, 15859 (1-6) (2017)
12. H. Keshtgar, S. Streib, A. Kamra, Y. M. Blanter, and G. E. W. Bauer, Magnetomechanical coupling and ferromagnetic resonance in magnetic nanoparticles, *Phys. Rev. B* **95**, 134447 (1-10) (2017).
13. W. Zhou, T. Yamaji, T. Seki, H. Imamura, and K. Takanashi, Resonant magnetization switching conditions of an exchange-coupled bilayer under spin wave excitation, *Applied Physics Letters*, **110**(8), 082401 (2017).
14. Z. Wen, T. Kubota, Y. Ina, and K. Takanashi, Dual-spacer nanojunctions exhibiting large current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance for ultrahigh density magnetic recording, *Applied Physics Letters*, **110**(10), 102401 (2017).
15. T. Seki, W. Zhou, T. Yamamoto, and K. Takanashi, Control of Magnetization Dynamics in Ordered Alloy Systems (Invited Review), *Journal of the Magnetism Society of Japan*, **41**(3), 46-51 (2017).
16. Z. Wen, H. Sukegawa, T. Seki, T. Kubota, K. Takanashi, and S. Mitani, Voltage control of magnetic anisotropy in epitaxial Ru/Co₂FeAl/MgO heterostructures, *Scientific Reports*, **7**, 45026 (2017).
17. K. Takubo, K. Yamamoto, Y. Hirata, Y. Yokoyama, Y. Kubota, S. Yamamoto, S. Yamamoto, I. Matsuda, S. Shin, T. Seki, K. Takanashi, and H. Wadati, Capturing ultrafast magnetic dynamics by time-resolved soft x-ray magnetic circular dichroism, *Applied Physics Letters*, **110**(16), 162401 (2017).
18. I. Shigeta, T. Kubota, K. Makise, S. Kimura, S. Awaji, B. Shinozaki, K. Koyama, K. Takanashi, and M. Hiroi, Fabrication and Characterization of Epitaxial Films of Superconductor NbN and Highly Spin-Polarized Heusler Alloy Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si, *IEEE Magnetism Letters*, **8**, 3305605 (2017).
19. S. Pan, T. Seki, K. Takanashi, and A. Barman, Role of the Cr Buffer Layer in the Thickness-Dependent Ultrafast Magnetization Dynamics of Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si Heusler Alloy Thin Films, *Physical Review Applied*, **7**(6), 064012 (2017).
20. T. Seki, J. Shimada, S. Iihama, M. Tsujikawa, T. Koganezawa, A. Shioda, T. Tashiro, W. Zhou, S. Mizukami, M. Shirai, and K. Takanashi, Magnetic Anisotropy and Damping for Monolayer-Controlled Co|Ni Epitaxial Multilayer, *Journal of the Physical Society of Japan*, **86**(7), 074710 (2017).
21. S. Isogami, K. Takanashi, and M. Mizuguchi, Dependence of anomalous Nernst effect on crystal

- orientation in highly ordered γ' -Fe₄N films with anti-perovskite structure, *Applied Physics Express*, **10**(7), 073005 (2017).
22. S. Kikushima, T. Seki, K. Uchida, E. Saitoh, and K. Takanashi, Electric field effect on magnetic anisotropy for Fe–Pt–Pd alloys, *AIP Advances*, **7**(8), 085210 (2017).
 23. W. Zhou, T. Seki, and K. Takanashi, Magnetization switching behavior of exchange-coupled bilayer nanodots characterized by magneto-optical Kerr effect, *Journal of Applied Physics*, **122**(9), 093902 (2017).
 24. T. Kubota, Y. Ina, Z. Wen, H. Narisawa, and K. Takanashi, Current perpendicular-to-plane giant magnetoresistance using an $L1_2$ Ag₃Mg spacer and Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si Heusler alloy electrodes: Spacer thickness and annealing temperature dependence, *Physical Review Materials*, **1**(4), 044402 (2017).
 25. Q. Xiang, Z. Wen, H. Sukegawa, S. Kasai, T. Seki, T. Kubota, K. Takanashi, and S. Mitani, Nonlinear electric field effect on perpendicular magnetic anisotropy in Fe/MgO interfaces, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50**(40), 40LT04 (2017).
 26. A. Hirohata, T. Huminiuc, J. Sinclair, H. Wu, M. Samiepour, G. Vallejo-Fernandez, K. O'Grady, J. Balluf, M. Meinert, G. Reiss, E. Simon, S. Khmelevskiy, L. Szunyogh, R. Y. Díaz, U. Nowak, T. Tsuchiya, T. Sugiyama, T. Kubota, K. Takanashi, N. Inami, and K. Ono, Development of antiferromagnetic Heusler alloys for the replacement of iridium as a critically raw material, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50**(44), 443001 (2017).
 27. K. Ikeda, T. Seki, G. Shibata, T. Kadono, K. Ishigami, Y. Takahashi, M. Horio, S. Sakamoto, Y. Nonaka, M. Sakamaki, K. Amemiya, N. Kawamura, M. Suzuki, K. Takanashi, and A. Fujimori, Magnetic anisotropy of $L1_0$ -ordered FePt thin films studied by Fe and Pt $L_{2,3}$ -edges x-ray magnetic circular dichroism, *Applied Physics Letters*, **111**(14), 142402 (2017).
 28. S. Goto, H. Kura, E. Watanabe, Y. Hayashi, H. Yanagihara, Y. Shimada, M. Mizuguchi, K. Takanashi, and E. Kita, Synthesis of single-phase $L1_0$ -FeNi magnet powder by nitrogen insertion and topotactic extraction, *Scientific Reports*, **7**, 13216 (2017).
 29. M. Chumak, A. Napiórek, R. Zuberek, I. Radelytskiy, T. Yamamoto, T. Seki, K. Takanashi, L. T. Baczewski, and H. Szymczak, Magnetoelastic Properties of Epitaxially Grown Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si and Co₂FeGa_{0.5}Ge_{0.5} Heusler Alloys Thin Films, *IEEE Transactions on Magnetics*, **53**(11), 2501906 (2017).
 30. M. Sun, T. Kubota, Y. Kawato, S. Takahashi, A. Tsukamoto, Y. Sonobe, and K. Takanashi, Buffer-Layer Dependence of Interface Magnetic Anisotropy in Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si Heusler Alloy Ultrathin Films, *IEEE Transactions on Magnetics*, **53**(11), 2600404 (2017).
 31. K. Takanashi, M. Mizuguchi, T. Kojima and T. Tashiro, Fabrication and characterization of $L1_0$ -ordered FeNi thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50**(48), 483002 (2017).
 32. Z. Wen, T. Kubota, and K. Takanashi, Epitaxial CuN Films with Highly Tunable Lattice Constant for Lattice-Matched Magnetic Heterostructures with Enhanced Thermal Stability, *Advanced Electronic Materials*, **4**(1), 1700367 (2017).
 33. M. Sun, T. Kubota, S. Takahashi, Y. Kawato, Y. Sonobe, and K. Takanashi, Buffer layer dependence of magnetoresistance effects in Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si/MgO/Co₅₀Fe₅₀ tunnel junctions,

AIP Advances, **8**(5), 055902 (2017).

34. R. Kobayashi, Y. Mitsui, R. Y. Umetsu, K. Takahashi, M. Mizuguchi, and K. Koyama, Effects of Annealing Temperature and Magnetic Field on the ϵ -- τ Phase Transformation in Mn-Al Alloys, *IEEE Magnetics Letters*, **8**, 1400704 (2017).
35. R. Kobayashi, Y. Mitsui, R. Umetsu, K. Takahashi, M. Mizuguchi, and K. Koyama, Magnetic-field-assisted phase formation of $L1_0$ -Mn-Al, *Materials Transactions*, **58**(11), 1151-1518 (2017).

【国内会議】

1. G. E. W. Bauer, スピントロニクス -数学からデバイスまで-, 知のフォーラムプログラム報告会, 東京, 20170808.
2. 高梨 弘毅, スピントロニクスからスピン流へ -金属材料研究を中心として-, 第5回豊田理研ワークショップ, 名古屋, 20171019-20171020.
3. 高梨 弘毅, 水口 将輝, 関 剛斎, 規則合金を用いたスピнкаロリトロニクス, 「スピントロニクス 学術研究基盤と連携ネットワーク」シンポジウム, 東京, 20180301.
4. 高梨 弘毅, スピントロニクスからスピン流へ -金属材料研究を中心として-, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 東海支部 特別講演会, 名古屋, 20180307.
5. 高梨 弘毅, スピントロニクス入門, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 20180317.

【国際会議招待講演】

1. G. E. W. Bauer, Who's afraid of YIG?, Collective Spin Transport in Electrical Insulators, Natal, 20170502.
2. G. E. W. Bauer, Spin caloritronics with YIG, Spin Caloritronics 8, Regensburg, 20170612.
3. G. E. W. Bauer, Spintronics with magnetic insulators, York-Tohoku-Kaiserlautern research Symposium on "New-Concept Spintronics Device", York, 20170622.
4. G. E. W. Bauer, Who's afraid of YIG?, Workshop on Optmagnonics in Erlangen 2017, Erlangen, 20170627.
5. G. E. W. Bauer, Spin Cavitronics with YIG, COMA-RUGA 2017, Comarruga, 20170706.
6. G. E. W. Bauer, Device Prospects for Magnetic Insulators, Gordon Research Conference "Spin Dynamics in Nanostructure", Les Diablerets, 20170719.
7. G. E. W. Bauer, Quantum Device Prospects for Magnetic Insulators, Klaeui Lab Scientific Group Retreat, Odenwald, 20170726.
8. G. E. W. Bauer, Theoretical Issues of mahnnon in Magnetic insulators, Spin Summit 2017, Jinggangshanshi, 20170815.
9. G. E. W. Bauer, Brillouin light scattering by magnons in spherical resonators, Quantum Spintronics at Interface, San Sebastian, 20170905.

10. G. E. W. Bauer, Spin cavitronics with YIG, QuSpin2017, Trondheim, 20171027.
11. G. E. W. Bauer, BLS -quo vadis?, Workshop "Magnonics? Quo Vadis", Kaiserlautern, 20171031.
12. G. E. W. Bauer, Dynamics of high-quality ferromagnetic insulator, Gordon Godfrey Workshop 2017, Sydney, 20171212.
13. G. E. W. Bauer, Spintronics with magnetic insulators, ISIF 2017, New Delhi, 20171221.
14. G. E. W. Bauer, Spin mechanics with magnetic insulators, Spin Mecanics 5 and nanoMRI-6, Les Houches, 20180113.
15. G. E. W. Bauer, Who's afraid of YIG?, Tsinghua-Tohoku Joint Workshop on Material and Spintronics Sciences, Bejin, 20180212.
16. 高梨 弘毅, Advanced Spintronic Materials Based on Ordered Alloys, York-Tohoku-Kaiserslautern Research Symposium on "New-Concept Spintronics Devices", York, 20170621-20170623.
17. 高梨 弘毅, Advanced spintronic materials based on ordered alloys, 台湾磁性技术协会年次大会, Taichung, 20170626-20170628.
18. 高梨 弘毅, Advanced spintronic materials based on ordered alloys, International Conference on Magnetism and Magnetic Materials 2017, London, 20171009-20171010.
19. 高梨 弘毅, Advanced materials for spintronics, AEARU Advanced Materials Science Workshop 2017 in Osaka University, Osaka, 20171101-20171102.
20. 高梨 弘毅, Advanced spintronic materials based on ordered alloys, IUMRS-ICA, Taipei, 20171105-20171109.
21. 高梨 弘毅, OPENING: Welcome and Introduction of ISAMMA history, The 4th International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA), Phu Quoc, 20171211-20171211.
22. 高梨 弘毅, CPP-GMR and related phenomena in halfmetallic Heusler alloy systems, Tohoku/SG-Spin Workshop on Spintronics, Sendai, 20180221-20180221.
23. 水口 将辉, Novel Ordered Alloy with Large Uniaxial Magnetic Anisotropy, MIA2017, Bangkok, 20171000-20171000.

2-2. イオンエネルギー材料研究部

構成員 教授：宮坂 等 (兼)
 准教授：高木 成幸
 助教：Kim Sangryun (兼)

【平成 29 年度の成果概要】

リチウムイオン電池を用いた可逆磁気変換(宮坂)

磁気イオニクス概念を発展させた、「リチウムイオン電池 (LIB) の充放電を用いた正極材料の磁気変換」を展開した。Li 金属を負極に用いた LIB の放電過程 (即ち、電子と Li⁺イオンが正極に挿入されること) により、正極材料が常磁性相から磁気秩序相に変換される新たな分子正極材料の開発に取り組んだ。分子材料の候補は、有機電子受容体を金属イオンの架橋配位子に用いた多次元構造を持つ金属-有機複合骨格 (Metal-Organic Framework; MOF) であり、これまでに、水車型ルテニウム二核 (II, II) 錯体を有機電子受容体であるテトラシアノキノジメタン (TCNQ) で連結した二次元層状材料 ([Ru₂]₂TCNQ) で、放電により常磁性体から不揮発性フェリ磁性体に変換できることを示した。本年度は、[Ru₂]₂TCNQ 系材料について、LIB の充放電サイクルによる可逆な磁気変換サイクルを実証した (プレス発表: 通電不用のイオン制御型磁石の開発に成功—イオンの出し入れが磁性状態の ON-OFF スイッチに—)。また、新たな正極材料として、Cr^{III}-Mn^{II} テトラオキソレン二次元層状材料を提案し、充放電により磁気変換できることを実証した (図 1)。

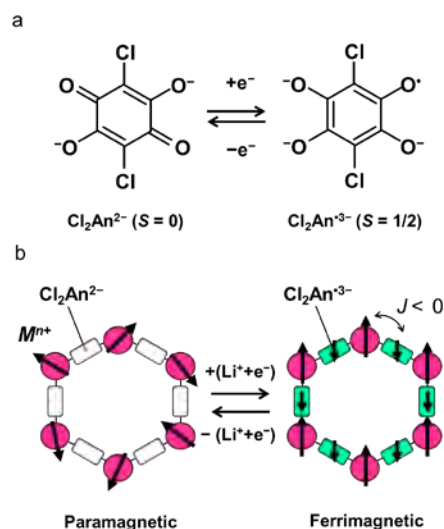


図 1. テトラオキソレンの酸化還元スキーム(a)と Cr^{III}-Mn^{II} テトラオキソレン錯体の充放電過程におけるスピン配置.

高水素配位錯イオンの創製と新たな固体イオニクスの開拓(高木):

イオンエネルギー材料研究部が掲げる研究目標“イオン伝導性 10 倍”の早期実現を目指し、先行する理論計算から、高水素配位錯イオンを含む錯体水素化物にて発現が見込まれる高速イオン輸送現象の実験実証に取り組んだ。モリブデンに 9 つの水素が配位した水素 9 配位錯イオンを含む遷移金属錯体水素化物を主な研究対象とし、高温高压合成過程の放射光 X 線その場観察技術なども援用して、イオン伝導度評価に十分な高純度試料合成のための最適条件を明らかにするとともに、研究対象を 9 配位以外の高水素配位錯イオンを含む系へと展開、これまで唯一未解明であった 8 配位錯イオンの立体化学 (図 2) や、新たなイオン伝導機構の開拓にも繋がることと期待される錯イオンの特異な動的挙動も明らかにした。

錯体水素化物のリチウムイオン伝導機構解明と材料開拓 (Kim):

全固体二次電池の固体電解質への応用を目指し、新たなイオン伝導体の探索研究に取り組んだ。平成 29 年度は

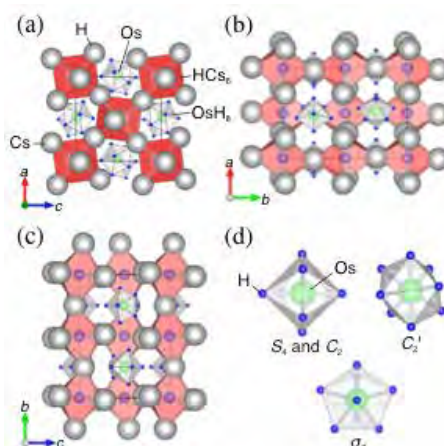


図 2. 水素 8 配位錯イオン [OsH₈]²⁻ を含む錯体水素化物 Cs₃OsH₉ の結晶構造と錯イオンの配位構造.

籠状クラスター型アニオンを有する錯体水素化物を主な研究対象とし、原子欠損導入によるリチウムイオン伝導率の大幅な向上を実現するとともに(図 3)、実験・理論の両面から欠損導入機構を解明、系統的に原子欠損を導入するための要素技術を確立した。さらに、合成した試料を固体電解質として実装した全固体二次電池を創製し、80°Cにて 20 回以上の繰り返し充放電を実現するなど、デバイス実証にも取り組んだ。

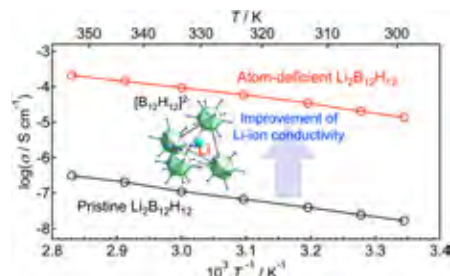


図 3. 籠状クラスター型アニオンを含む錯体水素化物における原子欠損導入前後のイオン伝導率のアレニウスプロット。

【平成 30 年度以降の計画】

リチウムイオン電池を用いた可逆磁気変換(宮坂)

- ・ 金属テトラオキソレン二次元層状材料への放電処理による高温相転移磁石創製
- ・ LIB の充放電を用いた室温磁石変換

高水素配位錯イオンの創製と新たな固体イオニクスの開拓(高木):

- ・ 放射光 X 線その場観察結果を踏まえた単相試料合成、ならびに理論予測された高速リチウムイオン伝導の実験実証とデバイス実装の推進。
- ・ さらなる高速リチウムイオン伝導体の探索。

錯体水素化物のリチウムイオン伝導機構解明と材料開拓(Kim):

- ・ 他のクラスター型アニオンを有する他の錯体水素化物材料系において、原子欠損導入の効果を調査。
- ・ 全固体電池の室温動作に向けた錯体水素化物超イオン伝導体の探索。

【論文リスト】

1. K. Taniguchi, K. Narushima, H. Sagayama, W. Kosaka, N. Shito, and H. Miyasaka, In Situ Reversible Ionic Control for Non-Volatile Magnetic Phases in a Donor/Acceptor Metal-Organic Framework, *Advanced Functional Materials*, **27**, 1604990 (2017).
2. Y. Sekine, M. Tonouchi, T. Yokoyama, W. Kosaka, and H. Miyasaka, Built-in TTF-TCNQ charge-transfer salts in π -stacked pillared layer frameworks, *CrystEngComm*, **19**, 2300-2304 (2017).
3. K. Taniguchi, K. Narushima, K. Yamagishi, N. Shito, W. Kosaka, and H. Miyasaka, Magneto-ionic phase control in a quasi-layered donor/acceptor metal-organic framework by means of a Li-ion battery system, *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 060307 (2017).
4. Y. Tashiro, K. Taniguchi, and H. Miyasaka, The Effect of Anion-Sublattice Structure on the Displacement Reaction in Copper Sulfide Cathodes of Rechargeable Magnesium Batteries, *Chemistry Letters*, **46**, 1240-1242 (2017).
5. C. Dou, W. Kosaka, and H. Miyasaka, Gate-Open-Type Sorption in a Zigzag Paddlewheel Ru Dimer Chain Compound with a Phenylendiamine Linker Instructed by a Preliminary Structural Change of Desolvation, *Chemistry Letters*, **46**, 1288-1291 (2017).
6. K. Taniguchi, J. Chen, Y. Sekine, and H. Miyasaka, Magnetic Phase Switching in a Tetraoxolene-Bridged Honeycomb Ferrimagnet Using a Lithium Ion Battery System,

Chemistry of Materials, **29**, 10053–10059 (2017).

7. K. Kagesawa, Y. Nishimura, H. Yoshida, B. K. Breedlove, M. Yamashita, and H. Miyasaka, Slow Relaxation of the Magnetization Observed in an Antiferromagnetically Ordered Phase for SCM-Based Two-Dimensional Layered Compounds, *Dalton Transactions*, **46**, 3170–3178 (2017).
8. C. Kachi-Terajima, R. Ishii, Y. Tojo, M. Fukuda, Y. Kitagawa, M. Asaoka, H. Miyasaka, Ferromagnetic Exchange Coupling in a Family of Mn^{III} Salen-Type Schiff-Base Out-of-Plane Dimers, *the Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 12454–12468 (2017).
9. T. Okamura, B. Wu, H. Iguchi, Brian K. Breedlove, M. Yamashita, W. Kosaka, H. Miyasaka, and Shinya Takaishi, Three Dimensional Porous Hofmann Clathrate [M^{II}Pt^{II}(CN)₄]_∞(M=Co,Ni) Synthesized by Using Postsynthetic Reductive Elimination, *Chemical Communications*, **53**, 6512–6515 (2017).
10. F. Kobayashi, R. Ohtani, S. Teraoka, W. Kosaka, H. Miyasaka, Y. Zhang, L. F. Lindoy, S. Hayami, M. Nakamura, Syntheses, structures and magnetic properties of tetranuclear cubane-type and heptanuclear wheel-type nickel(II) complexes with 3-methoxysalicylic acid derivatives, *Dalton Transactions*, **46**, 8555–8561 (2017).
11. V. Soloninin, M. Dimitrievska, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripo, W. S. Tang, V. Stavila, S. Orimo, and T. J. Udovic, Comparison of anion reorientational dynamics in MCB₉H₁₀ and M₂B₁₀H₁₀ (M = Li, Na) via nuclear magnetic resonance and quasielastic neutron scattering studies, *the Journal of Physical Chemistry C*, **121**(2), 1000–1012 (2017).
12. T. Ogata, T. Sato, S. Takagi, H. Saitoh, Y. Iijima, B. Paik, and S. Orimo, Infrared spectroscopic and computational studies on Li₄FeH₆ with high gravimetric hydrogen density, *Materials Transactions*, **58**(2), 157–159 (2017).
13. K. Yoshida, T. Sato, A. Unemoto, M. Matsuo, T. Ikeshoji, T. J. Udovic, and S. Orimo, Fast sodium ionic conduction in Na₂B₁₀H₁₀-Na₂B₁₂H₁₂ pseudo-binary complex hydride and application to a bulk-type all-solid-state battery, *Applied Physics Letters*, **110**(10), 103901 (2017).
14. S. Takagi, Y. Iijima, T. Sato, H. Saitoh, K. Ikeda, T. Otomo, K. Miwa, T. Ikeshoji, and S. Orimo, Formation of novel transition metal hydride complexes with ninefold hydrogen coordination, *Scientific Reports*, **7**, 44253 (2017).
15. A. Wolczyk, B. Paik, T. Sato, C. Nervi, M. Brighi, S. P. GharibDoust, M. Chierotti, Motoaki Matsuo, G. Li, R. Gobetto, T. R. Jensen, R. Černý, S. Orimo, and M. Baricco, Li₅(BH₄)₃NH: Lithium-Rich Mixed Anion Complex Hydride, *the Journal of Physical Chemistry C*, **121**(21), 11069–11075 (2017).
16. A. Unemoto, G. Nogami, M. Tazawa, M. Taniguchi, and S. Orimo, Development of 4V-class bulk-type all-solid-state lithium rechargeable batteries by a combined use of complex hydride and sulfide electrolytes for room temperature operation, *Materials Transactions*, **58**(7), 1063–1068 (2017).
17. V. Skripov, K. Volgmann, C.V. Chandran, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Soloninin, S. Orimo, and P. Heitjans, NMR studies of lithium diffusion in Li₃(NH₂)₂I over wide range of Li⁺ jump rates, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **231**, 1455–1465 (2017).

18. R. Shimizu, Y. Sasahara, H. Oguchi, K. Yamamoto, I. Sugiyama, S. Shiraki, S. Orimo, and T. Hitosugi, Fabrication of atomically abrupt interfaces of single-phase TiH_2 and Al_2O_3 , *APL Materials*, **5**(8), 086102 (2017).
19. S. Suzuki, J. Kawaji, K. Yoshida, A. Unemoto, and S. Orimo, Development of complex hydride-based all-solid-state lithium ion battery applying low melting point electrolyte, *Journal of Power Sources*, **359**, 97–103 (2017).
20. T. Sato, K. Ikeda, M. Matsuo, K. Miwa, T. Otomo, S. Deledda, B. C. Hauback, G. Li, S. Takagi, S. Orimo, In-situ powder neutron diffraction study on the formation process of $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(35), 22449–22453 (2017).
21. E. Hadjixenophontos, M. Roussel, T. Sato, A. Weigel, P. Stender, S. Orimo, and G. Schmitz, Imaging the hydrogenation of Mg thin films, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(35), 22411–22416 (2017).
22. H. Saitoh, S. Takagi, T. Sato, Y. Iijima, and S. Orimo, Synthesis of novel hydride $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ at high temperature and pressure, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(35), 22489–22495 (2017).
23. G. Li, M. Matsuo, S. Takagi, A.-L. Chaudhary, T. Sato, M. Dornheim, and S. Orimo, Thermodynamic properties and reversible hydrogenation of LiBH_4 - Mg_2FeH_6 composite materials, *Inorganics*, **5**(4), 81 (2017).

【国内会議】

1. J. Zhang, W. Kosaka, Y. Sekine, K. Taniguchi, and H. Miyasaka, Gas Adsorption-Induced Magnetic Modification in a Porous Donor-Acceptor Metal-Organic Framework, 第 133 回金属材料研究所講演会, 仙台, 20170526/
2. J. Chen, Y. Sekine, K. Taniguchi, W. Kosaka, and H. Miyasaka, Lithium Ion Insertion for the enhancement of magnetic ordering in a two dimensional hexagonal honeycomb ferrimagnet, 第 133 回金属材料研究所講演会, 仙台, 20170526.
3. 福永 大樹, 登内 政徳, 関根 良博, 高坂 亘, 谷口 耕治, 宮坂 等, TTFTCNQ の二量化に基づく長距離磁気秩序の抑制及び電気化学的制御, 第 133 回金属材料研究所講演会, 仙台, 20170526.
4. 高橋 優介, 鳴島 佳祐, 西尾 正樹, 高坂 亘, 関根 良博, 谷口 耕治, 宮坂 等, 中性・イオン性転移を示す一次元鎖状錯体におけるゲスト分子吸脱着による転移制御, 第 133 回金属材料研究所講演会, 仙台, 20170526.
5. 宮坂 等, “変わる”磁石を創る一動的格子空間制御による磁気スイッチング, 第 34 回無機・分析化学コロキウム, 仙台, 20170602.
6. J. Zhang, W. Kosaka, Y. Sekine, K. Taniguchi, and H. Miyasaka, CO_2 Adsorption-Induced TC switching in a Layered Ferrimagnet Composed of Paddlewheel $[\text{Ru}_2]$ Units and TCNQ, 第 2 回固体化学フォーラム研究会, 仙台, 20170613–20170614.
7. P.-J. Huang, Y. Sekine, W. Kosaka, K. Taniguchi, and H. Miyasaka, Evaluation of significance of orbital symmetry: hint to rational modulation of physical properties of paddlewheel-type

- dichromium(II, II) complexes, 第2回固体化学フォーラム研究会, 仙台, 20170613-20170614.
8. J. Chen, Y. Sekine, K. Taniguchi, W. Kosaka, and H. Miyasaka, Lithium Ion Insertion for the enhancement of magnetic ordering in a two dimensional hexagonal honeycomb ferrimagnet, 第2回固体化学フォーラム研究会, 仙台, 20170613-20170614.
 9. 志藤 奈波, 鳴島 佳佑, 関根 良博, 高坂 亘, 谷口 耕治, 宮坂 等, Li イオン電池を利用した多孔性中性集積体の磁性制御, 第2回固体化学フォーラム研究会, 仙台, 20170613-20170614.
 10. 関根 良博, 高坂 亘, 谷口 耕治, 宮坂 等, Paddlewheel 型 Ru 二核錯体からなる電荷移動型集積体の薄膜化, 第2回固体化学フォーラム研究会, 仙台, 20170613-20170614.
 11. 高坂 亘, 刘 朝远, 張 俊, 宮坂 等, Ru 二核錯体と TCNQ 誘導体の層状集積からなるガス応答性多孔性磁石, 第2回固体化学フォーラム研究会, 仙台, 20170613-20170614.
 12. 高橋 優介, 鳴島 佳祐, 西尾 正樹, 高坂 亘, 関根 良博, 谷口 耕治, 宮坂 等, 中性イオン性転移を示す一次元鎖状錯体におけるゲスト分子吸脱着による転移制御, 第2回固体化学フォーラム研究会, 仙台, 20170613-20170614.
 13. 福永 大樹, 登内 政徳, 関根 良博, 高坂 亘, 谷口 耕治, 宮坂 等, 電荷移動型集積体における TTFTCNQ の二量化及び電子挿入を利用した磁気秩序制, 第2回固体化学フォーラム研究会, 仙台, 20170613-20170614.
 14. 島田 知果, 関根 良博, 高坂 亘, 谷口 耕治, 宮坂 等, 分子間 π - π 相互作用制御を目指した水車型 Ru 二核(II,II)錯体の構築と電荷移動集積体の構築化, 第2回固体化学フォーラム研究会, 仙台, 20170613-20170614.
 15. 宮坂 等, 動的格子空間制御による磁気スイッチング, 熊本大学講演会(熊本大学), 熊本, 20170704.
 16. 宮坂 等, “変わる磁石”を創る一動的格子・空間制御による磁気スイッチング, 関西学院大学 理学部講演会, 神戸, 20170829.
 17. 宮坂 等, “変わる磁石”を創る一動的格子・空間制御による磁気スイッチング, 低次元系光機能材料研究会 第6回サマーセミナー2017(休暇村気仙沼大島 宮城県), 気仙沼, 20170907.
 18. P.-J. Huang, Y. Natori, Y. Kitagawa, Y. Sekine, W. Kosaka, K. Taniguchi, and H. Miyasaka, Evaluation of significance of orbital symmetry: hint to rational modulation of physical properties of paddlewheel-type dichromium(II, II) complexes, 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第六回サマーセミナー, 気仙沼, 20170907-20170908.
 19. 志藤 奈波, 鳴島 佳佑, 関根 良博, 高坂 亘, 谷口 耕治, 宮坂 等, Li イオン電池を利用した多孔性中性集積体の磁性制御, 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第六回サマーセミナー, 気仙沼, 20170907-20170908.
 20. 福永 大樹, 関根 良博, 高坂 亘, 谷口 耕治, 宮坂 等, 異方性層状磁石における層間スピンの分子変換および圧力印加による磁気相制御, 第11回分子科学討論会, 仙台, 20170915-20170918.
 21. 高坂 亘, 刘 朝远, 張 俊, 宮坂 等, 水車型 Ru 二核金属錯体と TCNQ 誘導体からなる多孔

- 性層状磁石の磁気ガス応答性, 第 11 回分子科学討論会, 仙台, 20170915-20170918.
22. Y. Sekine and H. Miyasaka, Development of electrochemical-responsive magnetic thin films constructed by the charge-transferred donor/acceptor assemblies, 錯体化学会第 67 回討論会, 札幌, 20170916-20170918.
 23. J. Zhang, W. Kosaka, Y. Sekine, K. Taniguchi, and H. Miyasaka, Magnetic phase control based on gas-induced perturbations in a charge-variable layered magnet composed of paddlewheel-type Ru dimers and TCNQ, 錯体化学会第 67 回討論会, 札幌, 20170916-20170918.
 24. P.-J. Huang, Y. Natori, Y. Kitagawa, Y. Sekine, W., K. Taniguchi, and H. Miyasaka, Realization of the role of frontier orbital symmetry and energy in paddlewheel-type dichromium(II, II) complexes toward the design of donor-acceptor one-dimensional assemblies, 錯体化学会第 67 回討論会, 札幌, 20170916-20170918.
 25. K. Kagesawa, Y. Ichikawa, H. Iguchi, B. K. Breedlove, M. Yamashita, A. Okazawa, W. Kosaka, and H. Miyasaka, Reversible spin-state change by water vapor above roomtemperature in a discrete Fe(III) complex, 錯体化学会第 67 回討論会, 札幌, 20170916-20170918.
 26. S. Takaishi, T. Okamura, H. Iguchi, M. Yamashita, W. Kosaka, and H. Miyasaka, Three Dimensional Porous Hofmann Clathrate $[M^II Pt^II (CN)_4]_n (M = Co, Ni)$ Synthesized by Using Postsynthetic Reductive Elimination, 錯体化学会第 67 回討論会, 札幌, 20170916-20170918.
 27. 高橋 優介, 高坂 亘, 関根 良博, 谷口 耕治, 宮坂 等, 中性-イオン性転移を示す一次元鎖状錯体におけるゲスト分子吸脱着による転移制御, 錯体化学会第 67 回討論会, 札幌, 20170916-20170918.
 28. C. Jian, K. Taniguchi, Y. Sekine, and H. Miyasaka, Formation of Magnetic Ordering of a Tetraoxolene-Bridged Magnet via Electrochemical Electron-Doping Method, 第 133 回金属材料研究所講演会, 仙台, 20171129-20171130.
 29. 志藤 奈波, 鳴島 佳佑, 山岸 佳世, 関根 良博, 高坂 亘, 谷口 耕治, 宮坂 等, Li イオン電池による多孔性錯体集積体の磁性制御における格子次元性効果, 第 133 回金属材料研究所講演会, 仙台, 20171129-20171130.
 30. 高木 成幸, 宮坂 等, 金 相侖, イオンと物質の輸送・貯蔵制御により近未来材料開発, 東北大学金属材料研究所先端エネルギーセンター第 3 回ワークショップ, 仙台, 20171129.
 31. 福永 大樹, 関根 良博, 高坂 亘, 谷口 耕治, 宮坂 等, 異方性層状磁石における間スピンおよび圧力印加による磁気相制御, 第 133 回金属材料研究所講演会, 仙台, 20171129-20171130.
 32. 張 志杰, 関根 良博, 高坂 亘, 宮坂 等, 佐藤 豊人, 高木 成幸, 折茂 慎一, 和田 武, 加藤 秀実, 金属-有機構造体修飾型ポーラスバナジウムの作製とその水素吸蔵特性, 第 133 回金属材料研究所講演会, 仙台, 20171129-20171130.
 33. 島田 知果, 関根 良博, 高坂 亘, 谷口 耕治, 宮坂 等, 水車型 Ru 二核(II,II)錯体からなる一次元鎖状錯体の構築と電子状態制御, 第 133 回金属材料研究所講演会, 仙台, 20171129-20171130.
 34. 宮坂 等, “変わる磁石”を創る一動的格子・空間制御による磁気スイッチング, 名古屋大学

大学院理学研究科化学専攻講演会(名古屋大学), 名古屋, 20171207.

35. 宮坂 等, “変わる磁石”を創る一動的格子・空間制御による磁気スイッチング, 筑波大学大学院理学研究科化学専攻講演会(筑波大学), つくば, 20171213.
36. 高坂 亘, 伊藤 真久, 宮坂 等, An Empirical Rule for Interlayer Distances Determining the Magnetic Ground State in a Layered Magnet of Paddlewheel-type Diruthenium Unit and TCNQ, 日本化学会第 98 春季年会(日本大学理工学部(船橋キャンパス)), 東京, 20180320.
37. J. Chen, K. Taniguchi, Y. Sekine, and H. Miyasaka, Electrochemical Switching of Magnetic Phase in a Tetraoxolene- Bridged Honeycomb Ferrimagnet Using a Lithium-Ion Battery System, 日本化学会第 98 春季年会(日本大学理工学部(船橋キャンパス)), 東京, 20180320.
38. J. Zhang, W. Kosaka, and H. Miyasaka, Magnetic Sponge Behavior via Electronic State Modulations in a Redox-Active [Ru₂]2TCNQ Coordination Framework, 日本化学会第 98 春季年会(日本大学理工学部(船橋キャンパス)), 東京, 20180320.
39. 関根 良博, 宮坂 等, Magnetism control of thin-film constructed by charge-transfer assembly of paddlewheel-type diruthenium complex and TCNQ derivatives, 日本化学会第 98 春季年会(日本大学理工学部(船橋キャンパス)), 東京, 20180320.
40. 北河 康隆, 北河 康隆, 加知 千裕, 宮坂 等, 中野 雅由, Mn(III)サレン系ダイマー錯体の分子内磁氣的相互作用に関する理論研究, 日本化学会第 98 春季年会(日本大学理工学部(船橋キャンパス)), 東京, 20180320.
41. 岸上 周平, 木村 尚次郎, 谷口 耕治, 宮坂 等, キラルな配位子を有する発光性テルビウム錯体を用いた磁気カイラル効果の観測, 日本化学会第 98 春季年会(日本大学理工学部(船橋キャンパス)), 東京, 20180320.
42. 小西 龍之助, 山田 将大, 高坂 亘, 宮坂 等, 松本 剛, 張 浩徹, 新規原子価互変異性錯体が示す熱及び圧力誘起状態変化, 日本化学会第 98 春季年会(日本大学理工学部(船橋キャンパス)), 東京, 20180320.
43. 谷口 耕治, 陳健, 関根良博, 宮坂 等, 遷移金属錯体集積体におけるラジカルスピンの生成・消滅を介した可逆的磁性相制御, 日本物理学会第 73 回年次大会(東京理科大学(野田キャンパス)), 東京, 20180320.
44. 永野 晃平, 関根 良博, 高坂 亘, 谷口 耕治, 宮坂 等, 電荷移動型磁性体のアクセプター内電子間反発調節による磁気制御, 日本化学会第 98 春季年会(日本大学理工学部(船橋キャンパス)), 東京, 20180320.
45. 後藤 崇臣, 佐野 史弥, 石川 忠彦, 沖本 洋一, 腰原 伸也, 高橋 優介, 高坂 亘, 宮坂 等, 新規 NI 相転移系[Ru₂(3,4-Cl₂PhCO₂)₄TCNQ(OEt)₂]·DCE の電子構造と光誘起ダイナミクスの探索, 日本物理学会 第 73 回年次大会(東京理科大学(野田キャンパス)), 野田, 20180322.
46. 折茂 慎一, 錯体水素化物での高速イオン伝導現象 —その機構解明と電池応用, 電気化学会固体化学の新しい指針を探る研究会, 東京, 20170602.
47. 折茂 慎一, 高密度水素化物の材料科学 —新たなエネルギー材料としての可能性—, 平成 29 年度 J-PARC MLF 産業利用報告会, 東京, 20170720-20170721.
48. 金 相侖, 外山 直樹, 大口 裕之, 佐藤 豊人, 高木 成幸, 池庄司 民夫, 折茂 慎一, クラ

- スターアニオン型錯体水素化物の結晶構造とリチウムイオン伝導特性, 日本金属学会 2017 年秋季(第 161 回)大会, 札幌市, 20170906-20170908.
49. 樋口 宗隆, 金 相侖, 松尾 元彰, 和田 武, 折茂 慎一, 加藤 秀実, ナノポーラス Si 電極と錯体水素化物固体電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の開発, 日本金属学会 2017 年秋季(第 161 回)大会, 札幌市, 20170906-20170908.
 50. 佐次田 頌, 中川 鉄水, 折茂 慎一, 佐藤 豊人, 松尾 元彰, 金属アミドボラン-イオン液体の室温水素放出特性, 日本金属学会 2017 年秋季(第 161 回)大会, 札幌市, 20170906-20170908.
 51. 佐藤 豊人, 池田 一貴, 大友 季哉, A. J. Ramirez-Cuesta, L. Daemen, Y. Cheng, 折茂 慎一, 結晶構造と水素の振動ダイナミクスの観点での錯体水素化物の形成機構の解明, 日本金属学会 2017 年秋季(第 161 回)大会, 札幌市, 20170906-20170908.
 52. 齋藤 寛之, 森本 勝太, 宇野 和仁, 谷上 真惟, 綿貫 徹, 町田 晃彦, 高木 成幸, 佐藤 豊人, 飯島 祐樹, 折茂 慎一, 高温高压下における新規合金水素化物の探索, 日本金属学会 2017 年秋季(第 161 回)大会, 札幌市, 20170906-20170908.
 53. 高木 成幸, 折茂 慎一, 高水素配位錯イオンの創製, 日本金属学会 2017 年秋季(第 161 回)大会, 札幌市, 20170906-20170908.
 54. 折茂 慎一, 高密度水素化物の材料科学, 日本金属学会 2017 年秋季(第 161 回)大会, 札幌市, 20170906-20170908.
 55. 原田 健太郎, 外山 直樹, 金 相侖, 吉田 浩二, 宇根本 篤, 池庄司 民夫, 折茂 慎一, クロソ系錯体水素化物を用いた全固体電池の開発, 第 4 回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会, 那覇, 20171116-20171117.
 56. 青木 拓磨, 佐藤 豊人, 池田 一貴, 大友 季哉, 折茂 慎一, 結晶構造の観点での錯体水素化物の形成機構の解明, 第 4 回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会, 那覇, 20171116-20171117.
 57. 齋藤 寛之, 森本 勝太, 谷上 真惟, 談儀 和祐, 村上 心, 高木 成幸, 佐藤 豊人, 飯島 祐樹, 綿貫 徹, 折茂 慎一, 高温高压法による新規水素化物探索の最近の成果, 第 4 回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会, 那覇, 20171116-20171117.
 58. 外山 直樹, 金 相侖, 大口 裕之, 佐藤 豊人, 高木 成幸, 池庄司 民夫, 大信田 卓朗, 野上 玄器, 折茂 慎一, 錯体水素化物のイオン電導特性と全固体二次電池への応用, 第 4 回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会, 那覇, 20171116-20171117.
 59. 佐藤 豊人, A. J. Ramirez-Cuesta, 折茂 慎一, 水素化物中の水素の振動ダイナミクス, 第 4 回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会, 那覇, 20171116-20171117.
 60. 大口 裕之, 金 相侖, 宇根本 篤, 折茂 慎一, 新たな固体電解質群としての“錯体水素化物”-高速陽イオン伝導の学理探求と次世代電池デバイスへの実装-, 第3回 元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>/大型研究施設連携シンポジウム, 東京, 20180205-20180206.
 61. 外山 直樹, 金 相侖, 大口 裕之, 原田 健太郎, 佐藤 豊人, 高木 成幸, 田沢 勝, 野上 玄器, 大信田 卓朗, 折茂 慎一, LiBH_4 と $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ を出発原料としたクロソ系錯体水素化物の合成とそのリチウムイオン伝導特性, 日本金属学会 2018 年春季(第 162 回)大会, 習志野, 20180319-20180321.

62. 齋藤 寛之, 宇野 和仁, 森本 勝太, 谷上 真惟, 綿貫 徹, 高木 成幸, 佐藤 豊人, 折茂 慎一, Ta-H系の10GPa, 850°Cまでの温度圧力相図, 日本金属学会2018年春季(第162回)大会, 習志野, 20180319-20180321.
63. 高木 成幸, 佐藤 豊人, 池庄司 民夫, 折茂 慎一, 水素 8 配位錯イオンの stereochemistry と動的挙動, 日本金属学会 2018 年春季(第 162 回)大会, 習志野, 20180319-20180321.
64. 佐藤 豊人, 高木 成幸, M. H. Sørby, S. Deledda, B. C. Hauback, 折茂 慎一, 頂点水素共有の八面体 AlH_6 によって形成される SrAlH_5 の結晶構造解析, 日本金属学会 2018 年春季(第 162 回)大会, 習志野, 20180319-20180321.
65. 高木 成幸, 水素 9 配位錯イオンを有する新たな錯体水素化物の合成, 第 2 回固体化学フォーラム, 仙台, 20170613-20170614.

【国際会議招待講演】

1. 宮坂 等, Porous Magnets for Magnetoionics and Gas Sensing, 錯体化学日米二国間会議(北海道大学), Sapporo, 20170915-20170915.
2. 宮坂 等, Porous Magnets for Magnetoionics, 11th Japan-China Joint Symposium (Nagoya University), Nagoya, 20171008-20171008.
3. 宮坂 等, Porous Molecular Magnets, 6th Asian Conference on Coordination Chemistry, Melbourne, 20170723-20170723.
4. D. Meng, M. Sakata, K. Shimizu, Y. Iijima, H. Saitoh, T. Sat, S. Takagi, and S. Orimo, Superconductivity of hydrogen-rich metal hydride under high pressure, The 26th International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT 26), Beijing, 20170818-20170823.
5. S. Orimo, Complex hydrides for energy device research, LATSIS SYMPOSIUM 12th INT. SYMPOSIUM HYDROGEN & ENERGY, Lausanne, 20180211-20180216.
6. S. Orimo, Complex hydrides for energy device research, Kick-off Symposium for World Leading Research Centers, Sendai, 20180219-20180220.
7. T. Sato, K. Ikeda, T. Otomo, A. J. Ramirez-Cuesta, L. Daemen, Y. Cheng, and S. Orimo, Observation of precursor states on complex hydride formation for hydrogen storage, Advanced Energy Materials Congress 2018, Stockholm, 20180325-20180328.

2-3. 光エネルギー材料研究部

構成員 教授：藤原 航三
 准教授：木口 賢紀（兼）
 助教：杓掛 健太郎（兼：平成 29 年 10 月まで）

【平成 29 年度の成果概要】

Si の融液成長メカニズムの基礎研究

太陽電池用 Si 多結晶インゴット中には結晶粒界、双晶界面、転位、亜粒界、不純物クラスターなど様々な結晶欠陥が存在するが、融液からの結晶成長過程において、これらの結晶欠陥がどのようなメカニズムで形成され発展/消滅していくのかは、ほとんど理解されていない。平成 29 年度は、結晶粒界同士あるいは結晶粒界と亜粒界が一方凝固過程において固液界面で衝突する際の挙動を明らかにすることを目的とした。

図 1 は、Si 多結晶の一方凝固過程を直接観察した結果である。図 1(a)の Si 多結晶中にはいくつもの線が観察されるが、成長後の方位解析の結果、これらは $\Sigma 3$ 双晶界面と亜粒界（方位差が数度）であることが確認された（図 2）。これまでの研究により、2つの結晶粒界が固液界面で衝突すると、これら 2つの粒界が消滅し、新たに 1つの粒界が形成されることが知られているが、図 1(b)–(c)で観察されるように、 $\Sigma 3$ 双晶界面と亜粒界が固液界面で衝突する場合は、これらの粒界が消滅することなくお互いを貫通することが明らかとなった。図 2 は、図 1 で観察された領域について SEM-EBSP 装置により結晶方位解析を行った結果である。図 2(c)から、2つの $\Sigma 3$ 双晶界面が衝突した後に新たに $\Sigma 9$ 粒界が形成されていることがわかる ($\Sigma 3 + \Sigma 3 \rightarrow \Sigma 9$)。また、この $\Sigma 9$ 粒界が $\Sigma 3$ 双晶界面と衝突し、新たな $\Sigma 3$ 双晶界面が形成されたことがわかる ($\Sigma 9 + \Sigma 3 \rightarrow \Sigma 3$)。一方、図 1(b)–(c)で観察された $\Sigma 3$ 粒界と亜粒界の衝突においては、図 2(d)で示されるように、衝突前後で各粒界の発展方向や亜粒界の方位差は変化しないことがわかる ($\Sigma 3 + \text{SAGB} \rightarrow \Sigma 3 + \text{SAGB}$)。さらに、図 2(e)より、2つの亜粒界が衝突すると、新たな 1つの亜粒界が形成されることが明らかとなった ($\text{SAGB} + \text{SAGB} \rightarrow \text{SAGB}$)。このような粒界同士の固液界面における反応については今後も継続して研究を進める予定である。

また、結晶粒界からの双晶界面の形成についても昨年度より引き続き研究を行った。固液界面に形成される粒界グループの角度が双晶界面の形成に大きく影響を及ぼすことが明らかとなっている。

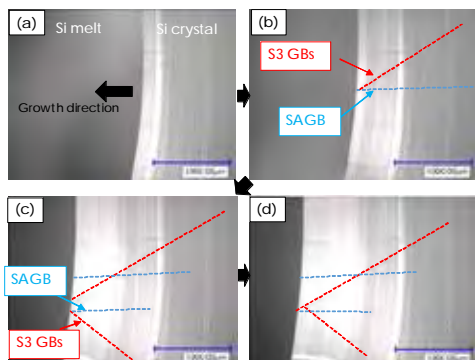


図 1 固液界面における結晶粒界の衝突過程の直接観察結果。

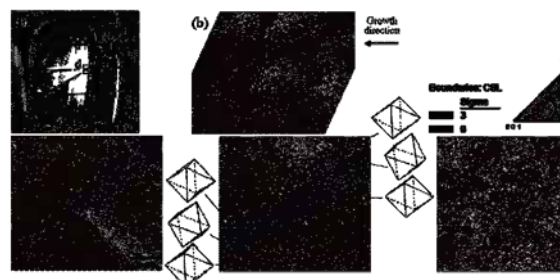


図 2 図 1 の観察領域の方位解析結果。

ベンチャー企業設立

当グループの藩伍根氏(平成 29 年 9 月退職)が中心となり、東北大学ベンチャーパートナーズ株式会社 (THVP) の支援により、ベンチャー企業 (パンソリューションテクノロジーズ) が設立された。本企業は、藩氏が開発を進めてきた太陽電池用 Si 結晶基板の新しい評価技術 (四探針抵抗率測定法をベースとした手法) の装置化および製造販売を行う予定である。

【平成 30 年度以降の計画】

平成 30 年度以降は、以下の研究を進めていく。

Si 多結晶の融液成長メカニズムの研究

固液界面における結晶粒界や亜粒界の挙動に関して研究を進める。結晶成長に伴う結晶粒界の発展メカニズムや結晶粒界同士の相互作用に関する基礎的理解の深化を図る。既に、当グループの木口准教授およびナノテク融合技術支援センターの支援により、固液界面観察に供した試料の TEM 観察を開始している (図 3)。固液界面における粒界同士の反応における原子レベルでの挙動を明らかにする。

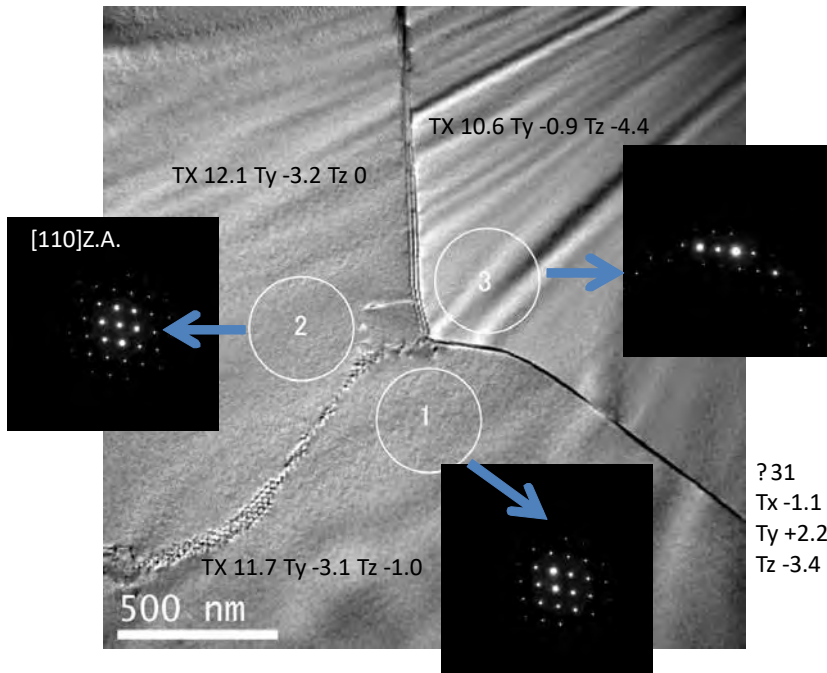


図 3 結晶粒界三重点 (亜粒界を含む) の TEM 観察。

高品質 Si 多結晶インゴットの成長技術開発

既に企業と共同で太陽電池用 Si 多結晶インゴットの成長技術開発を進めており、引き続き実用化を目指して開発を進める。

【論文リスト】

1. Y. Ohno, K. Inoue, K. Fujiwara, K. Kutsukake, M. Deura, I. Yonenaga, N. Ebisawa, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, H. Yoshida, S. Takeda, S. Tanaka, and M. Kohyama, Nanoscopic analysis of oxygen segregation at tilt boundaries in silicon ingots using atom probe tomography

- combined with TEM and ab initio calculations, *Journal of Microscopy*, **268**, 230–238 (2017).
2. K. Fujiwara, R. Maeda, K. Maeda, and H. Morito, In situ observation of twin boundary formation at grain–boundary groove during directional solidification of Si, *Scripta Materialia*, **133**, 65–69 (2017).
 3. C. Koyama, J. Nozawa, K. Fujiwara, and S. Uda, Effect of point defects on Curie temperature of lithium niobite, *Journal of the American Ceramic Society*, **100**, 1118–1124 (2017).
 4. Y. Ohno, K. Inoue, K. Fujiwara, K. Kutsukake, M. Deura, I. Yonenaga, N. Ebisawa, Y. Shimizu, K. Inoue, and Y. Nagai, Impact of local atomic stress on oxygen segregation at tilt boundaries in silicon, *Applied Physics Letters*, **110**, 62105–62105 (2017).
 5. T. Kiguchi, C. Fan, T. Shiraishi, and T. J. Konno, Strain–induced nanostructure of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–PbTiO}_3$ on SrTiO_3 epitaxial thin films with low PbTiO_3 concentration, *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 10PB12 (2017).
 6. T. Shiraishi, K. Katayama, T. Yokouchi, T. Shimizu, T. Oikawa, O. Sakata, H. Uchida, Y. Imai, T. Kiguchi, T. J. Konno, and H. Funakubo, Effect of the film thickness on the crystal structure and ferroelectric properties of $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$ thin films deposited on various substrates, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **70**, 239–245 (2017).
 7. T. Shiraishi, Y. Mutoh, T. Kiguchi, H. Uchida, and H. Funakubo, Preparation of $\{001\}_c$ –oriented epitaxial $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ thick films by repeated hydrothermal deposition technique, *Journal of Ceramics Society of Japan*, **126**(5), 281–285 (2017).
 8. Y. Hamasaki, T. Shimizu, S. Yasui, T. Shiraishi, A. Akama, T. Kiguchi, T. Taniyama, and M. Itoh, Crystal structure and magnetism in $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ –type $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ films on $\text{SrTiO}_3(111)$, *Journal of Applied Physics*, **122**, 015301 (2017).
 9. T. Shiraishi, M. Ishikawa, H. Uchida, T. Kiguchi, M. K. Kurosawa, H. Funakubo, and T. J. Konno, Characterization of (111)–oriented epitaxial $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ thick films deposited by hydrothermal method, *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 10PF04 (2017).
 10. H. Uchida, D. Ichinose, T. Shiraishi, H. Shima, T. Kiguchi, A. Akama, K. Nishida, T. J. Konno, and H. Funakubo, Polarization switching behavior of one–axis–oriented lead zirconate titanate films fabricated on metal oxide nanosheet layer, *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 10PF10 (2017).
 11. X. Gu, T. Furuhashi, T. Kiguchi, T. J. Konno, L. Chen, and P. Yang, On the atomic structure of γ'' phase in Mg–Zn–Gd alloy, *Scripta Materialia*, **146**, 64–67 (2017).
 12. T. Katayama, S. Yasui, Y. Hamasaki, T. Shiraishi, A. Akama, T. Kiguchi, and M. Itoh, Ferroelectric and Magnetic Properties in Room–Temperature Multiferroic $\text{Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ Epitaxial Thin Films, *Advanced Functional Materials*, **28**, 1704789 (2017).

【国内会議】

1. 藤原 航三, Si の融液成長過程のその場観察, 日本鉄鋼協会第 174 回秋季講演大会, 札幌, 20170906–20170908.
2. 新津 陽, 前田 健作, 志賀 敬次, 森戸 春彦, 藤原 航三, Cu と Si の固液界面不安定化の

その場観察, 浜松, 20171127-20171129.

3. 志賀 敬次, ビヨレオ, 前田 健作, 森戸 春彦, 藤原 航三, 一方向凝固過程におけるアンチモンの固液界面不安定化のその場観察, 浜松, 20171127-20171129.
4. 前田 亮一, 前田 健作, 森戸 春彦, 志賀 敬次, 藤原 航三, Si 多結晶の固液界面における双晶界面の形成機構, 浜松, 20171127-20171129.
5. 森戸 春彦, 山根 久典, 藤原 航三, 金属フラックスを用いた Na 内包型 Si クラスレートの単結晶育成, 浜松, 20171127-20171129.
6. 村松 哲郎, 高橋 勲, 沓掛 健太郎, 前田 健作, 藤原 航三, 松本 哲也, 工藤 博章, 宇佐美 徳隆, 重み付きボロノイ図を用いたキャスト法による多結晶 Si の核形成サイトの解析, 浜松, 20171127-20171129.
7. 荘 履中, 前田 健作, 森戸 春彦, 志賀 敬次, 藤原 航三, Interactions between grain boundaries during solidification of multi-crystalline silicon, 浜松, 20171127-20171129.
8. 前田 健作, 宇田 聡, 藤原 航三, 四ホウ酸リチウムの双晶形成頻度と融液組成の関係, 浜松, 20171127-20171129.
9. 荘 履中, 前田 健作, 森戸 春彦, 志賀 敬次, 藤原 航三, Interactions between small-angle grain boundaries and $\Sigma 3$ twin boundaries during solidification of multi-crystalline silicon, 日本金属学会 2018 年春季(第 162 回)講演大会, 千葉, 20180319-20180321.
10. 前田 亮一, 前田 健作, 森戸 春彦, 志賀 敬次, 藤原 航三, Si 多結晶の凝固過程における双晶形成に固液界面形状が及ぼす影響, 千葉, 20180319-20180321.
11. 志賀 敬次, ビヨレオ, 前田 健作, 森戸 春彦, 藤原 航三, 純アンチモンの融液成長のその場観察と結晶方位解析, 千葉, 20180319-20180321.
12. 範 滄宇, 木口 賢紀, 白石 貴久, 赤間 章裕, 今野 豊彦, PMN-PT 超格子薄膜中の弾性場起因した相安定性の変化, 第 133 回東北大学金属材料研究所講演会, 仙台, 20170526.
13. Sujin Choi, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, ZrO₂ 超薄膜の結晶構造に対する α -Fe₂O₃ ドープメントの効果, 第 133 回東北大学金属材料研究所講演会, 仙台, 20170526.
14. 白石 貴久, Sujin Choi, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 強誘電体 HfO₂ 基薄膜のドメイン構造とその熱的安定性, 第 133 回東北大学金属材料研究所講演会, 仙台, 20170526.
15. 木口 賢紀, 白石 貴久, 舟窪 浩, 今野 豊彦, 強誘電体薄膜における歪み界面構造の直視観察, 第 133 回東北大学金属材料研究所講演会, 仙台, 20170526.
16. Sujin Choi, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, ZrO₂ 超薄膜の結晶構造に対するドープメント効果, 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 札幌, 20170530-20170601.
17. 白石 貴久, Sujin Choi, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 強誘電体 HfO₂ 基超薄膜のドメイン構造評価, 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 札幌, 20170530-20170601.
18. 木口 賢紀, 範 滄宇, 白石 貴久, 舟窪 浩, 今野 豊彦, 強誘電体エピタキシャル薄膜の界面構造, 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 札幌, 20170530-20170601.
19. 堀部 陽一, 渡邊 謙, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 野元 将志, 井上 靖秀, 小山 泰正, 置換型ビスマスフェライト Bi_{1-x}NdxFeO₃ の反強誘電相における超構造, 日本顕微鏡学会第 73 回学

術講演会, 札幌, 20170530-20170601.

20. 範 滄宇, 木口 賢紀, 白石 貴久, 赤間 章裕, 今野 豊彦, PMN-PT 超格子薄膜中の弾性場が結晶構造に及ぼす影響, 強誘電体応用会議 FMA34, 京都, 20170531-20170603.
21. 白石 貴久, 石河 睦生, 内田 寛, 木口 賢紀, 黒澤 実, 舟窪 浩, 今野 豊彦, 水熱合成法による方位制御されたエピタキシャル($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) 厚膜の作製と特性評価, 強誘電体応用会議 FMA34, 京都, 20170531-20170603.
22. 木口賢紀, 電子顕微鏡解析を使った材料の微細組織解析, 2017 年度第1回 東北大学-DO WA技術者交流会, 岡山, 20170804.
23. 片山 司, 安井 伸太郎, 濱寄 容丞, 森分 博紀, 小西 綾子, 木口 賢紀, 白石 貴久, 赤間 章裕, 伊藤 満, $GaFeO_3$ 型マルチフェロイック材料のドメイン構造, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 20170905-20170908.
24. 木口 賢紀, 白石 貴久, Sujin Choi, 舟窪 浩, 今野 豊彦, HfO_2 - ZrO_2 エピタキシャル薄膜における斜方晶相の安定性, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 20170905-20170908.
25. 三村 和仙, 清水 荘雄, 木口 賢紀, 赤間 章裕, 今野 豊彦, 勝矢 良雄, 坂田 修身, 舟窪 浩, Y_2O_3 - HfO_2 強誘電体の温度安定性, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 20170905-20170908.
26. Sujin Choi, 白石 貴久, 木口 賢紀, 清水 荘雄, 舟窪 浩, 今野 豊彦, ドーパント添加 ZrO_2 エピタキシャル薄膜の結晶構造と電気特性調査, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 20170905-20170908.
27. 白石貴久, Choi Sujin, 清水 荘雄, 舟窪 浩, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 固相エピタキシー法による強誘電体 HfO_2 基薄膜の作製, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 20170905-20170908.
28. 舟窪 浩, 伊東 良晴, 館山 明紀, 中村 美子, 清水 荘雄, 黒澤 実, 内田 寛, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 石河 睦生, 水熱法を用いた(K,Na) NbO_3 配向体の低温作製とその特性評価, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 20170905-20170908.
29. 嶋田 雄介, 吉田 健太, 井上 耕治, 白石 貴久, 木口 賢紀, 永井 康介, 今野 豊彦, ヒーター式加熱による原子分解能その場加熱観察, 日本金属学会 161 回秋期講演大会, 札幌, 20170906-20170908.
30. 伊東 良晴, 中村 美子, 清水 荘雄, 黒澤 実, 舟窪 浩, 内田 寛, 木口 賢紀, 白石 貴久, 今野 豊彦, 石河 睦生, KNN 配向膜の高速成膜法の検討, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 神戸, 20170919-20170921.
31. 木口 賢紀, 範 滄宇, 赤間 章裕, 白石 貴久, 舟窪 浩, 今野 豊彦, $PbTiO_3/SrTiO_3$ エピタキシャル薄膜の界面構造, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 神戸, 20170919-20170921.
32. 白石 貴久, 伊東 良晴, 石河 睦生, 内田 寛, 木口 賢紀, 黒澤 実, 舟窪 浩, 今野 豊彦, 水熱合成(K,Na) NbO_3 膜の電気特性および圧電特性の向上, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 神戸, 20170919-20170921.
33. 小西 綾子, 小川 貴史, Craig A. J. Fisher, 桑原 彰秀, 森分 博紀, 片山 司, 安井 伸太郎,

- 谷山 智康, 伊藤 満, 木口 賢紀, 白石 貴久, 赤間 章裕, 浜寄 容丞, κ - Al_2O_3 型薄膜の強誘電性に関する理論計算, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 神戸, 20170919-20170921.
34. 木口 賢紀, 白石 貴久, 赤間 章裕, 舟窪 浩, 今野 豊彦, $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面における整合歪みの電子エネルギー損失分光, 第 134 回東北大学金属材料研究所講演会, 仙台, 20171129-20171130.
 35. Sujin Choi, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, ZrO_2 薄膜による結晶構造へのドーパント効果, 第 134 回東北大学金属材料研究所講演会, 仙台, 20171129-20171130.
 36. 武藤 優太, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 水熱合成法による $(\text{K},\text{Na})\text{TaO}_3$ 膜の作製
 37. 第 134 回東北大学金属材料研究所講演会, 仙台, 20171129-20171130.
 38. 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 反強誘電体 $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{CaZrO}_3$ 薄膜の作製とその特性評価, 第 134 回東北大学金属材料研究所講演会, 仙台, 20171129-20171130.
 39. Sujin Choi, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 清水 荘雄, 舟窪 浩, ZrO_2 薄膜の結晶構造に対するドーパント効果, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 仙台, 20180315-20180317.
 40. 三村 和仙, 清水 荘雄, 木口 賢紀, 赤間 章裕, 今野 豊彦, 勝矢 良雄, 坂田 修身, 舟窪 浩, エピタキシャル成長した HfO_2 基強誘電体膜における結晶構造の膜厚依存性, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 仙台, 20180315-20180317.
 41. 内田 寛, 白石 貴久, 木口 賢紀, 赤間 章裕, 今野 豊彦, 石河 睦生, 伊東 良晴, 黒澤 実, 舟窪 浩, マイクロ波加熱を導入した水熱合成プロセスによるニオブ酸カリウム-ナトリウム膜の高速堆積, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 仙台, 20180315-20180317.
 42. 武藤 優太, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 伊東 良晴, 黒澤 実, 舟窪 浩, 内田 寛, 石河 睦生, 水熱合成 $(\text{K},\text{Na})(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$ 膜の作製と結晶構造評価, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 仙台, 20180315-20180317.
 43. 白石 貴久, 武藤 優太, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 伊東 良晴, 黒澤 実, 舟窪 浩, 内田 寛, 石河 睦生, 水熱合成法による Li 置換 $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 膜の作製, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 仙台, 20180315-20180317.
 44. 伊東 良晴, 舘山 明紀, 中村 美子, 清水 荘雄, 黒澤 実, 舟窪 浩, 内田 寛, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 石河 睦生, 水熱合成法を用いた金属板上への $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 厚膜の合成, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 仙台, 20180315-20180317.
 45. 白石 貴久, Sujin Choi, 清水 荘雄, 木口 賢紀, 舟窪 浩, 今野 豊彦, エピタキシャル $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 薄膜の作製とその結晶構造評価, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 20180317-20180320.
 46. 伊東 良晴, 中村 美子, 清水 荘雄, 折野 裕一郎, 黒澤 実, 内田 寛, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 石河 睦生, 熊田 伸弘, 舟窪 浩, 種々の Nb 原料から水熱合成法で作製した $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 配向膜の合成と特性評価, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, 東京, 20180317-20180320.
 47. 舟窪 浩, 伊東 良晴, 舘山 明紀, 中村 美子, 清水 荘雄, 黒澤 実, 内田 寛, 白石 貴久, 木口 賢紀, 今野 豊彦, 石河 睦生, 水熱合成によるフレキシブル基板への圧電体成膜, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 20180317-20180320.

48. 木口 賢紀, 白石 貴久, 今野 豊彦, 谷川 智之, 電子顕微鏡によるワイドギャップ材料のマルチスケール欠陥評価, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 20180317-20180320.
49. 杵掛 健太朗, 菊池 亮太, 出浦 桃子, 大野 裕, 下山 幸治, 米永 一郎, データ科学的手法を用いた効率的なマッピングの提案, 学振第 175 委員会第 14 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 名古屋, 20170720-20170721.

【国際会議招待講演】

1. 藤原 航三, Morphological transformation of crystal/melt interface of Si, Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence(IM2NP)セミナー, マルセイユ, 20170618
2. K. Inoue, K. Fujiwara, K. Kutsukake, M. Deura, I. Yonenaga, Y. Shimizu, K. Inoue, N. Ebisawa, Y. Nagai, H. Yoshida, S. Takeda, S. Tanaka, and M. Kohyama, Chemical nanoanalyses at grain boundaries by joint use of atom probe tomography and TEM combined with ab-initio calculations, European Materials Research Society 2017 Spring Meeting, Strasbourg, 201705221-20170526
3. T. Mimura, K. Katayama, T. Shimizu, T. Kiguchi, A. Akama, T. J. Konno, O. Sakata, and H. Funakubo, Stability of ferroelectric phase in epitaxial HfO₂-based films, IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF) International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices (IWATMD) -Piezoresponse Force Microscopy Workshop (PFM), Atlanta, 20170507-20170511.
4. C. Fan, T. Kiguchi, T. Shiraishi, A. Akama, and T. J. Konno, The Effect of Elastic Fields Induced by Lattice Mismatch of PMN-PT Superlattice Thin films, 8th International Conference on Electroceramics (ICE2017), Nagoya, 20170528-20180531.
5. H. Funakubo, T. Shimizu, K. Katayama, T. Mimura, T. Kiguchi, T. Shiraishi, A. Akama, T. J. Konno, and O. Sakata, Phase stability and Property design in HfO₂-based ferroelectric thin films, 8th International Conference on Electroceramics (ICE2017), Nagoya, 20170528-20180531.
6. H. Uchida, D. Ichinose, H. Shima, T. Shiraishi, T. Kiguchi, A. Akama, K. Nishida, T. J. Konno, and H. Funakubo, Ferroelectric properties of one-axis-oriented lead zirconate titanate films under different in-plane stress conditions, 8th International Conference on Electroceramics (ICE2017), Nagoya, 20170528-20180531.
7. O. Ueda, A. Sakai, N. Ikarashi, T. Kiguchi, Y. Shimizu, and Y. Kataoka, Nano-Level Analytical and Evaluation Techniques Essential to the Development of ULSI and Nano-devices, The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EMNANO2017), Fukui, 20170618-20170621.
8. T. Yamada, Y. Ebihara, O. Sakata, T. Kiguchi, H. Morioka, M. Yoshino, and T. Nagasaki, Charge Screening-Driven Large Piezoelectric Response in Pb(Zr,Ti)O₃ Artificial Superlattice Thin Films, 2017 International Forum on Functional Materials (IFFM2017), Jeju, 20170627-20170629.
9. S. Yasui, T. Katayama, Y. Hamasaki, A. Konishi, H. Moriwake, T. Shiraishi, A. Akama, T. Kiguchi, and M. Itoh, Potential Ferroelectricity in k-Al₂O₃-type Structured Materials, 18th

US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, New Mexico, 20171105-20171108.

10. S. Yasui, T. Katayama, Y. Hamasaki, A. Konishi, H. Moriwake, T. Shiraishi, A. Akama, T. Kiguchi, and M. Itoh, Limited Polarization Reversal in Ferroelectric/Ferrimagnetic κ - Al_2O_3 -type Structured Materials, MRS FallMeeting 2017, Boston, 20171126-20171201.
11. T. Shimizu, T. Mimura, T. Kiguchi, T. Shiraishi, A. Akama, T. J. Konno, O. Sakata, and H. Funakubo, Domain switching in epitaxial ferroelectric HfO_2 films, The American Ceramic Society 2018 Conference on Electronic and Advanced Materials (EAM 2018), Florida, 20180111-20180112.
12. Y. Ito, A. Tateyama, Y. Nakamura, T. Shimizu, M. Kurosawa, H. Funakubo, H. Uchida, T. Kiguchi, T. Shiraishi, T. J. Konno, and M. Ishikawa, Crystal orientation dependency of the growth in hydrothermally-grown epitaxial $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ films and their ferroelectric and piezoelectric properties, The American Ceramic Society 2018 Conference on Electronic and Advanced Materials (EAM 2018), Florida, 20180111-20180112.

2-4. 材料プロセス・社会実装研究部

構成員 教授：加藤 秀実, 特任教授：河野 龍興
准教授：Rodion Vladimirovich Belosludov
産学官連携研究員：江口 和輝

【平成 29 年度の成果概要】

ナノポーラス Si と LiBH_4 を用いた全固体 Li 二次電池負極開発

これまで、当研究部が開発したナノポーラス Si と、イオンエネルギー材料研究部が合成した Li イオン伝導固体電解質 (LiBH_4) を用いた全固体 Li 二次電池の開発を進めている。本年度は固体電解質量と作製条件の最適化を進めた。また、充放電に伴う容量劣化の原因について、試験後の電極の変化から考察した結果、Li 化に伴う Si の体積膨張により、Si が LiBH_4 から剥離することが容量劣化の原因であることが分かった。

多孔質金属を有機金属構造体 (MOF) で修飾したハイブリッド水素吸蔵材料の開発

ナノ金粒子に MOF を修飾することで水素吸蔵量および吸放出速度が向上することが報告された。当研究部がポーラスバナジウムを作製し、イオンエネルギー材料部においてプルシアンブルー修飾を進めた。バナジウムはポーラス化することにより、1 水素化物を形成しても微粉化しないことが確認された。残存 Ni の影響で2水素化物まで水素を吸蔵しなかった。MOF 修飾が水素吸放出に及ぼす影響については、再現性を含めて調査・検討中である。

強磁性ポーラス金属を利用した熱電デバイス開発

異常ネルンスト効果を利用した熱電デバイスでは、強磁性体の比表面積を大きくすることで熱電効率を向上できる。当研究部がポーラス FeCr を作製してその形態と熱伝導率や導電率の関係を調査し、熱電特性を評価した。ゼーベック係数は気孔率の増大とともに増加した。ネルンスト係数は、気孔率 23% でバルク合金よりもやや上昇したが、それ以上の気孔率において減少した。

防災対応エネルギーマネジメントの開発・試験運用開始

仙台市内の指定避難所に既設の防災対応型太陽光発電システムをベースに「次世代型防災対応エネルギーマネジメント」を開発し、試験運用開始した。既設システムでは CO_2 フリー電力の未利用問題及び蓄電池の寿命問題を有しており、この課題を解決し、更に防災性・環境性向上が可能な制御が要求されている。そこで太陽光発電量や電力使用量、気象情報等の各データから予測制御技術を利用し、遠隔監視による電力の見える化と最適化制御を実現できる「次世代型防災対応エネルギーマネジメント」を開発した。これにより太陽光発電電力の有効活用、蓄電池の長寿命化、電力のピークシフトによる電力料金削減、更に気象情報に応じた防災力の向上、 CO_2 排出量の削減も期待できる。

熱力学特性のアモルファス固体氷中の計算研究

水中のアモルファス相形成理由を研究するために、氷の超高、高、及び低密度アモルファス (VHDA、HDA、及び LDA)相の解析を実施した。 $p-T$ 相図中のアモルファス固体氷中の構造的固体-固体古典的一次相転移線が低温領域($T < 140\text{K}$)で決定された。分子はその平衡状態付近に存在し、ネットワーク構造には短距離秩序はあるが長距離秩序がないという特徴を持つことが示された。アモルファス相間の転移(正圧では LDA→HDA, LDA→VHDA, 負圧では HDA→VHDA)は急峻であり、低温において古典的意味で実相転移である。正圧下では、準平衡 HDA 相から熱力学的安定相の VHDA への転位は運動学的障害のために連続的変化になる。

2 成分ガス包接水和物に基づく水素貯蔵の計算研究

異なるゲスト種の同時ケージ占拠を仮定して、熱力学的性質に関する理論計算及び2成分アルゴン+水素ハイドレートの平衡状態成分決定を実施した。2成分アルゴン+水素ハイドレートの熱力学的安定性は、より重い成分としてのアルゴンの存在に強く依存することが示された。そのため、混合ガス中へのアルゴン付加は、ハイドレート形成を阻害する。しかし、それは同時にハイドレート中の水素成分の減少を伴う。高圧下では、大きなケージ中に4個の H_2 分子を含む場合の方がアルゴン原子を含むより安定化する。

【平成30年度以降の計画】

ナノポーラスSiと LiBH_4 を用いたLi全固体二次電池は、作製レシピの最適化を進める。ポーラスVの水素吸蔵・放出特性に及ぼすMOF修飾の影響を見極める。Vに代る金属材料を選定して、同様に調査を進める。また、脱成分過程において、多孔質材料内に亀裂が生じ、これが熱電特性に影響を及ぼすことを明らかにした。亀裂が形成しない脱成分条件・方法を勘案し、研究を進める。

平成30年度は実運用における上記エネルギーマネジメントの効果の検証を行うとともに自治体や個人が持つ発電設備をまとめ、一つの発電所のように活用する「仮想発電所(バーチャルパワープラント:VPP)」への展開に関する検討を実施する。水素エネルギーシステム開発については、水素製造及び貯蔵の要素技術開発を中心とし、システム全体最適化についての研究開発も推進する。

より広範な太陽光スペクトルを吸収出来るタンデム型太陽電池を構築するため、Siクラスレートの電気的性質を研究する。この研究には、クラスレート/表面界面の分子レベルモデリング、最安定界面構造に対するバンド構造計算、及び光学特性に対するSiクラスレートへのドーピング効果が含まれる。

高度に選択的なガス吸着/分離能力に関する物理吸着過程を理解するために、種々のナノポーラス材料中に於けるゲスト-ゲスト及びホスト-ゲスト相互作用の役割を研究する。吸着経路を同定するために、ナノポーラス構造体中への分子ごとの挿入を想定して、エネルギー論及び吸着分子部位に対する拡張DFTシミュレーション計算を実行する。

【論文リスト】

1. U. B. Bokhonov, D. Samoshkin, S. Stankus, D. Dudina, E. Galashov, H. Katsui, T. Goto, and H. Kato, Morphological features of W- and Ni-containing coatings on diamond crystals and properties of diamond-copper composites obtained by Spark Plasma Sintering, *Materials Today: Proceedings*, **4**(11), 11396–11401 (2017).
2. T. Wada, and H. Kato, Preparation of Nanoporous Si by Dealloying in Metallic Melt and Its Application for Negative Electrode of Lithium Ion Battery, *Materials Today: Proceedings*, **4**(11), 11465–11469 (2017).
3. V. Y. Zadorozhnyy, X. T. Shi, T. Wada, H. Kato, and D. V. Louguine-Luzgin, Mechanical Properties and Biocompatibility of the Ti-Baed Low-Alloys Minor Alloying by the Noble Metals, *Nano Hybrids and Composites*, **13**, 63–68 (2017).
4. L. Roiban, S. Koneti, T. Wada, H. Kato, F. J. C. S. Aires, S. Curelea, T. Epicier, and E. Maire, Three dimensional analysis of nanoporous silicon particles for Li-ion batteries, *Materials Characterization*, **124**, 165–170 (2017).
5. S.-H. Joo, H. Kato, M. J. Jang, J. Moon, E. B. Kim, S.-J. Hong, and H. S. Kim, Structure and properties of ultrafine-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys produced by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Journal of Alloys and Compounds*, **698**, 591–604 (2017).
6. Y. Y. Lu, J. P. Yamada, J. Nakamura, K. Yoshimi, and H. Kato, Effect of B2-ordered phase on the deformation behavior of Ti-Mo-Al alloys et elevated temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, **696**, 130–135 (2017).
7. S. H. Joo, H. Kato, M. J. Jang, J. Moon, C. W. Tsai, and J. W. Yeh, Tensile deformation behavior and deformation twinning of an equimolar CoCrFeMnNi high-entropy alloy, *Materials Science and Engineering A*, **689**, 122–133 (2017).
8. Y. Seki, T. Shinohara, J. D. Parker, W. Yashiro, A. Momose, K. Kato, H. Kato, M. Sadeghilarijani, Y. Otake, and Y. Kiyangi, Development of Multi-colored Neutron Talbot-Lau Interferometer with Absorption Grating Fabricated by Imprinting Method of Metallic Glass, *Journal of Physical Society of Japan*, **86**(4), 44001 (2017).
9. V. Y. Zadorozhnyy, X. Sh, D. S. Kozak, T. Wada, J. Q. Wang, H. Kato, and D. V. Louzguine-Luzgin, Electrochemical behavior and biocompatibility of Ti-Fe-Cu alloy with high strength and ductility, *Journal of Alloys and Compounds*, **707**, 291–297 (2017).
10. V. Y. Zadorozhnyy, X. Shi, A. N. Kopylov, I. V. Shchetinin, T. Wada, D. V. Louzguine-Luzgin, and H. Kato, Mechanical properties, structure, and biocompatibility of dual-axially forged Ti₉₄Fe₃Au₃, Ti₉₄Fe₃Nb₃, and Ti₉₄Au₃Nb₃ alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **707**, 269–274 (2017).
11. S. Saghamesh, S. M.-R. Aghamiri, A. Olivo, M. Sadeghilarijani, H. Kato, A. Kamali-Asl, and W. Yashiro, Edge-illumination x-ray phase contrast imaging with Pt-based metallic glass masks, *Review of Scientific Instruments*, **88**(6) (2017).
12. W. Zhang, S. Chen, Z. Zhu, H. Wang, Y. Li, H. Kato, and H. Zhang, Effect of substituting elements on thermal stability and glass-forming ability of an Al-based Al-Ni-Er metallic glass, *Journal of Alloys and Compounds*, **707**, 97–101 (2017).

13. W. Guo, H. Kato, R. Yamada, and J. Saida, Fabrication and mechanical properties of bulk metallic glass matrix composites by in-situ dealloying method, *Journal of Alloys and Compounds*, **707**, 332–336 (2017).
14. M. Mokhtari, C. Le Bourlot, J. Adrien, S. Dancette, T. Wada, J. Duchet–Rumeau, H. Kato, and E. Maire, Cold-rolling influence on microstructure and mechanical properties of NiCr–Ag composites and porous NiCr obtained by liquid metal dealloying, *Journal of Alloys and Compounds*, **707**, 251–256 (2017).
15. 和田 武・加藤 秀実, ナノオープンポーラス Si を用いたリチウムイオン二次電池負極特性と電極体積変化, *まてりあ*, **56**(7), 438–442 (2017).
16. W. Guo and H. Kato, Development of in-situ beta-Ti reinforced Be-free Ti-based bulk metallic glass matrix composites, *Journal of Alloys and Compounds*, **714**, 120–125 (2017).
17. J. Jiang, S. Ketov, H. Kato, and D. V. Louzguine–Luzgin, Effect of the cooling rate on the mechanical properties of Ti–Ni–Cu–Zr-based crystal/glassy alloys, *Materials Science and Engineering: A*, **704**, 147–153 (2017).
18. B. Bokhonov, A. V. Ukhina, H. Katsui, T. Goto, and H. Kato, Multiwalled carbon nanotube forests grown on the surface of synthetic diamond crystals, *Ceramics International*, **43**(13), 10606–10609 (2017).
19. C. Zhao, T. Wada, V. De Andrade, G. J. Williams, J. Gelb, L. Li, J. Thieme, H. Kato, and Y.–C. K. Chen–Wiegart, Three-Dimensional Morphological and Chemical Evolution of Nanoporous Stainless Steel by Liquid Metal Dealloying, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**(39), 34172–34184 (2017).
20. D. V. Dudina, A. V. Ukhina, B. B. Bokhonov, M. A. Korchagin, N. V. Bulina, and H. Kato, The influence of the formation of Fe₃C on graphitization in a carbon-rich iron-amorphous carbon mixture processed by Spark Plasma Sintering and annealing, *Ceramics International*, **43**(15), 11902–11906 (2017).
21. J. Liu, G. Hong, Y.–H. Wu, K. Endo, J.–M. Han, H. Kumamoto, T. Wada, H. Kato, P. Gao, and K. Sasaki, A novel method of surface modification by electrochemical deoxidation: Effect on surface characteristics and initial bioactivity of zirconia, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **105**(8), 2641–2652 (2017).
22. A. Dmytruk, I. Dmitruk, Y. Shynkarenko, R. V. Belosludov, and A. Kasuya, ZnO nested shell magic clusters as tetrapod nuclei, *RSC Advances*, **7**, 21933–21942 (2017).
23. M. Babamoradi, S. Asgari, A. Ranjbar, R. V. Belosludov, and S. Yunoki, Many-electron states of the N₂ and N₃ color centers in diamond: A first-principles and many-body study, *Physica B: Condensed Matter*, **505**, 17–21 (2017).
24. R. K. Zhdanov, K. V. Gets, R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, Y. Y. Bozhko, and V. R. Belosludov, Theoretical modeling of the thermodynamic properties and the phase diagram of binary gas hydrates of argon and hydrogen, *Fluid Phase Equilibria*, **434**, 87–92 (2017).
25. S. Doble, A. J. Osinski, S. M. Holland, J. M. Fisher, G. R. Geier, R. V. Belosludov, C. J. Ziegler, and V. N. Nemykin, Magnetic Circular Dichroism of Transition–Metal Complexes of Perfluorophenyl–N–Confused Porphyrins: Inverting Electronic Structure through a Proton, *the*

Journal of Physical Chemistry A, **121**(19), 3689–3698 (2017).

26. R. V. Belosludov, K. V. Gets, O. S. Subbotin, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, V. R. Belosludov, and J. Kudoh, Modeling the polymorphic transformations in amorphous solid ice, *Journal of Alloys and Compounds*, **707**, 108–113 (2017).
27. Y. Kawazoe, V. R. Belosludov, R. K. Zhdanov, and R. V. Belosludov, Polarons in endohedral $\text{Li}^+\text{C}_{60}^-$ dimers and in 1D and 2D crystals, *Solid State Communication*, **265**, 1–5 (2017).

【国内会議】

1. 加藤 秀実, 金属ガラスの弾性, 延性および擬弾性, 粉体粉末冶金協会平成29年度春季大会(第119回講演大会), 東京, 20170531–20170602.
2. 加藤 秀実, 金属溶湯中の脱成分反応を利用したポーラス金属の開発, 日本金属学会東北支部地区講演会, 秋田, 20171117.
3. 加藤 秀実, 金属ガラスの緩和挙動と構造不均質性, 日本金属学会 2018 年春期講演大会(第162回), 千葉, 20180319–20180321.

【国際会議招待講演】

1. 加藤 秀実, Formation and Morphological Evolution of Nano/Micro Porous Metals by Liquid Metal Dealloying, 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM2017), San Sebastián, 20170618–20170623.
2. 加藤 秀実, Suppressing Ligament Growth of Porous Metals during Liquid Metal Dealloying Process, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy –60th Anniversary– (JSPMIC2017), Kyoto, 20171106–20171109.
3. 加藤 秀実, 6th ESISM (Elements Strategy Initiative for Structural Materials) International Workshop, Kyoto, 20180227–20180228.
4. R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, K. V. Gets, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov, Atomistic-level Description of Clathrate Hydrates Structure–property Relationships toward Gas Storage and Separation: Lattice Dynamics and First-principles Methods, 9th International Conference on Gas Hydrates, Denver, 20170625–20170630.
5. R. V. Belosludov, Design of Porphyrin-based Functional Nanoporous Materials, The 9th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-9), Kuala Lumpur, 20170808–20170811.
6. R. V. Belosludov and Y. Kawazoe, Role of Nano-sized TiO_2 Particles in Catalytic Decomposition of Ammonium Perchlorate, 254th ACS National Meeting, Washington, DC, 20170820–20170825.
7. R. V. Belosludov, Theoretical Study of Functional Carbon Nanomaterials based on tetraazaporphyrin subunits, 2017 International Conference on Functional Carbons (2017 ICFC), Taipei, 20171101–20171104.
8. R. V. Belosludov and V. Nemykin, Conceptual design of the functional defects and dopants in carbon-based nanomaterials, MRS Fall Meeting, Boston, 20171126–20171201.

9. R. V. Belosludov, Theoretical aspects in realization of functional nanomaterials for energy and medical applications, The 12th General Meeting of ACCMS-VO, Sendai, 20171217–20171219.
10. R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, K. V. Gets, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov, Heoretical Aspects in Realization of Effective Gas Storage and Separation Media based of Gas Hydrates, Natural Gas Hydrate Systems Gordon Research Conference, Texas, 20180228–20180228.
11. 河野 龍興, Hydrogen Energy Supply System by Renewable Energy and Hydrogen Storage Alloy, HYPOTHESIS XII, 20170628–20170630.
12. 河野 龍興, Hydrogen Energy Supply System by using Renewable Energy Sources, European Fuel Cell 17, ナポリ, 20171212–20171225.

3. 平成29年度エネルギー材料 萌芽研究助成成果概要

3-1. 分子性磁性膜を基盤とした新規磁気スイッチング材料の開発

研究者名： 関根 良博（錯体物性化学研究部門・助教）
谷川 智之（電子材料物性学研究部門・講師）

1. 目的

分子性電荷移動型集積体薄膜を作成し、電気化学的刺激を用いた高速な磁気機能変換を達成する。

2. 主要成果の概要

磁気・電子物性を示す可能性のある分子性薄膜の設計指針を構築した。

- 水車型ルテニウム二核錯体と TCNQ 誘導体を含む有機溶媒へ ITO 基板を浸漬し、外部電圧を印加することで分子性薄膜を設計した。
- 二電子還元状態の電子アクセプターユニット(A²⁻)が二次元層を形成する低次元系分子であることを見出した。

3. 成果公表状況

【論文リスト】

1. Y. Sekine, T. Shimada, and H. Miyasaka, Ionic Donor-Acceptor Chain Derived from an Electron Transfer Reaction of a Paddlewheel-Type Diruthenium(II, II) Complex and *N,N'*-Dicyanoquinonediimine, *Chem. Eur. J.*, *in press*.

【国内会議等】

1. Y. Sekine and H. Miyasaka, Development of electrochemical-responsive magnetic thin films constructed by the charge transferred donor/acceptor assemblies, 錯体化学会第 67 回討論会, 北海道大学, 20170916-20170918.
2. Y. Sekine and H. Miyasaka, Magnetism control of thin-film constructed by charge-transfer assembly of paddlewheel-type diruthenium complex and TCNQ derivatives, 日本化学会第 98 回春季年会, 日本大学理工学部, 20180320-20180323.

3-2. 実施課題名：金属コア/酸・硫化物シェル構造を有する共連続ナノ多孔体の開発とその多価金属二次電池正極への応用

研究者名： 和田 武(非平衡物質工学研究部門・准教授)
谷村 洋(生体材料学研究部門・助教)
金 相侖 (水素機能材料工学研究部門・助教)

1. 目的

金属溶湯脱成分法を用いて V および Mo の共連続ナノ多孔質金属の表面を酸化もしくは硫化して金属コア/酸・硫化物シェル構造の共連続ナノ多孔体を作製し、これを多価金属二次電池正極へ応用する。

2. 主要成果の概要

以下の主要成果が得られた。

- 金属溶湯脱成分法を用いた共連続多孔質金属の作製では、Mg 溶湯温度が高いほどポーラス構造が粗大になる傾向を示すことを明らかにするとともに、多孔体の体積当たりの比表面積は $10^3 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ のオーダーにあり、緻密体に比べて約 10^2 倍増加させることに成功した。
- 陽極酸化法によるポーラス金属表面への正極活物質合成に取り組み、Ti 金属をコアとして、その表面に約 80nm の TiO_2 (アナターゼ) シェルを有する多孔体を合成することに成功するなどの成果を得た。
- CV 測定の結果、Mg イオンの脱挿入と思われるピークが確認された。Mg の脱挿入のピークが、非ポーラス電極に比べて大きくなっており、多孔化に伴う比表面積の増大によって Mg の脱挿入量が増大した。Mg の挿入サイト等に関してはより詳細な解析が必要となる。

3. 成果公表状況

【国内会議等】

1. 金相侖, 外山直樹, 大口裕之, 佐藤豊人, 高木成幸, 池庄司民夫, 折茂慎一, クラスタアニオン型錯体水素化物の結晶構造とリチウムイオン伝導特性, 日本金属学会 2017 年秋季 (第 161 回) 講演大会 S8. 10
2. 和田 武, Pierre-Antoine GESLIN, 加藤秀実, 二段階金属溶湯脱合金化による階層構造ポーラス金属の作製, 日本金属学会 2018 年春期講演大会 S6. 10

4. 新聞発表等

4-1. プレスリリース

【スピンエネルギー材料研究部】

1. 鉄と窒素からなる磁性材料 熱を加える方向によって熱電変換効率が変化
平成 29 年 7 月 10 日
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressing/tohokuuniv-press20170710_01web.pdf
2. FeNi 超格子磁石材料の高純度合成に世界で初めて成功
—高性能レアアースフリー磁石の実用化に大きく前進—
平成 29 年 10 月 18 日
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressing/tohokuuniv-press20171018_02web.pdf

【光エネルギー材料研究部】

1. 大学発ベンチャー「パンソリューションテクノロジーズ」
シリコン結晶基板の高速・高精度な新測定技術を企業に提供
平成 29 年 11 月 2 日
http://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressing/tohokuuniv-press20171102_03web.pdf

4-2. 新聞掲載, テレビ出演等

【イオンエネルギー材料研究部】

1. 日刊工業新聞 2017 年 4 月 13 日 金属原子に水素 9 個結合
2. 日刊工業新聞 2018 年 1 月 5 日 全固体電池用の電解質, 三菱ガス化学が 20 年までに開発

【光エネルギー材料研究部】

1. 日刊工業新聞 2017 年 10 月 27 日 太陽電池関連の大学発 VB 設立

【材料プロセス・社会実装研究部】

1. NHK(TV) 2018 年 3 月 18 日 富谷市水素セミナー
2. 河北新報 2018 年 3 月 22 日 富谷市水素セミナー

5. 外部研究資金

5-1. 科学研究費補助金

【スピンエネルギー材料研究部】

BAUER, Gerrit E.-W. Spin Mechanics	基盤研究(A)	期間:201304-201804	代表者
BAUER, Gerrit E.-W. 規則合金スピントロニクス材料の新展開	基盤研究(S)	期間:201304-201803	分担者
BAUER, Gerrit E.-W. ナノスピン変換科学	新学術領域研究	期間:201404-201903	分担者
高梨 弘毅 規則合金スピントロニクス材料の新展開	基盤研究(S)	期間:201306-	代表者
水口 将輝 ナノ超構造体を基盤とした革新的ナノスピントロニクス機能の創出	基盤研究(A)	期間:201704-202003	代表者
水口 将輝 スピントロニクスデバイスを基盤とした局所原子配列と磁気機能の相関解明	新学術領域研究	期間:201704-201903	代表者

【イオンエネルギー材料研究部】

宮坂 等 化学的相互作用/物理応答の協奏的可逆交換を実現する多孔性導電性磁石の創製	基盤研究(A)	期間:201604-201903	代表者
宮坂 等 層状分子磁石における動的 π 造形による物性制御	新学術領域研究	期間:201704-201903	代表者
折茂 慎一 高密度水素化物の材料科学-水素の結合自由度を利用したハイドライド・ギャップの克服	基盤研究(S)	期間:201304-201803	代表者
折茂 慎一 高密度に水素を含む多原子イオンの電気陰性度評価法の構築	(挑戦的)萌芽研究	期間:201704-	代表者
高木 成幸 高水素配位錯イオンの創製とエネルギー関連機能の創出	若手研究(A)	期間:201604-	代表者
高木 成幸 高水素配位錯体水素化物における新規固体イオニクスの開拓	その他	期間:201707-201903	代表者

【光エネルギー材料研究部】

藤原 航三 その場観察法による Si 多結晶の融液成長メカニズムの解明(国際共同研究強化)	その他	期間:201610-201903	代表者
藤原 航三 温度場の直接観察による固液界面ダイナミクスの解明	基盤研究(A)	期間:201704-202003	代表者

木口 賢紀 基盤研究(B) 期間:201504-201803 代表者
協奏的フラストレーションに着目したリラクサー組成相境界形成のダイナミクス

木口 賢紀 (挑戦的)萌芽研究 期間:201604-201803 代表者
応力誘起変態制御による新奇蛍石型強誘電体薄膜の単相化とドメイン形成のダイナミクス

木口 賢紀 新学術領域研究 期間:201704-201903 分担者
窒化物半導体における欠陥構造のマルチスケール解析

木口 賢紀 その他 期間:201707-202003 分担者
整合多層膜の自己調整応力場を用いたクロスオーバー状態の誘起と機能性の創出

木口 賢紀 基盤研究(B) 期間:201504-201803 分担者
複雑合金相の構造安定化と原子振動 -透過電子顕微鏡による挑戦-

沓掛 健太郎 基盤研究(B) 期間:201604-201903 代表者
発光イメージングによる欠陥特性の定量

沓掛 健太郎 基盤研究(C) 期間:201604-201903 分担者
光・磁気局所解析法による有機半導体粒界物性評価ならびに粒界エンジニアリング

【材料プロセス・社会実装研究部】

BELOSLUDOV, Rodion V. 基盤研究(B) 期間:201704-202003 代表者
先端エネルギーと医療応用のための多機能性ナノポーラス材料の理論設計と実験的創製

BELOSLUDOV, Rodion V. 基盤研究(B) 期間:201704-202003 分担者
ペンタグラフェン:創製と機能創発

5-2. 科学研究費補助金以外の外部資金

【スピンエネルギー材料研究部】

高梨 弘毅 その他受託研究費 期間:201309- 代表者
イリジウムを代替するホイスラー合金 (Heusler Alloy Replacement for Iridium)

高梨 弘毅 その他受託研究費 期間:201206- 分担者
鉄基規則化合物をベースとする非希土類磁石の創製研究

高梨 弘毅 その他受託研究費 期間:201210- 分担者
ネオジム焼結磁石を超える新規高性能磁石の開発

高梨 弘毅 その他受託研究費 期間:201410- 分担者
電圧トルク MRAM プロジェクト/単結晶化・高集積化・3次元化プロジェクト

水口 将輝 戦略的創造研究推進事業 期間:201510-202103 代表者
ナノ超空間を利用した熱・スピン・電界交差相関による高効率エネルギー変換材料の創製

【イオンエネルギー材料研究部】

宮坂 等 共同研究費 期間:201608-201803 代表者
多孔性配位高分子(PCP)水素貯蔵材料に関する研究

折茂 慎一 共同研究費 期間:201608-201803 代表者
多孔性配位高分子(PCP)水素貯蔵材料に関する研究

折茂 慎一 共同研究費 期間:201704-201803 代表者
固体電解質/電極材の界面抵抗低減の研究

【光エネルギー材料研究部】

木口 賢紀 その他寄附金 期間:201607-201706 代表者
変調した組成相境界におけるリラクサー薄膜のヘテロナノ組織と分極回転の解明

木口 賢紀 その他寄附金 期間:201704-201803 代表者
ナノドメイン構造をもつ蛍石型強誘電体薄膜の創製

木口 賢紀 その他寄附金 期間:201803-201903 代表者
弾性的拘束を利用した準安定斜方晶相 ZrO₂-HfO₂ 新奇強誘電体薄膜の創製

木口 賢紀 その他寄附金 期間:201803-201903 代表者
IoT 社会に向けた超小型非鉛系強誘電体材料の開発

木口 賢紀 その他受託研究費 期間:201612-201903 分担者
非鉛圧電配向体の焼結しない低温作製法の確立-IoT センサーおよびエネルギーハーベスター応用に向けて

【材料プロセス・社会実装研究部】

河野 龍興 その他受託研究費 期間:201611-201709 分担者
再エネ出力抑制対応水素製造及び熱化学昇圧と街区における水素利用マネジメントの技術開発

6. 特許

6-1. 特許リスト

【スピンエネルギー材料研究部】

森山 貴広, 小野 輝男, 関 剛斎, 周 偉男, 高梨 弘毅
磁気メモリ素子及び該磁気メモリ素子に用いる磁性材料

特願 2017-132264 20170705

【イオンエネルギー材料研究部】

鈴木 渉平, 廣岡 誠之, 折茂 慎一
全固体リチウムイオン二次電池およびその製造方法

特願 2017-160754 20170824

野上 玄器, 島田 昌宏, 外山 直樹, 金 相侖, 折茂 慎一
Li₂B₁₂H₁₂ および LiBH₄ を含むイオン伝導体およびその製造方法, 並びに該イオン伝導体を含む全固体電池用固体電解質

特願 2018-034929 20180228

宇根本 篤, 松尾 元彰, 折茂 慎一, 野上 玄器, 谷口 貢
全固体電池

特願 2015-534258 20140827

【光エネルギー材料研究部】

藤原 航三
Si多結晶インゴットの製造方法

特許 6095060 20170315

7. 主催した会議・研究会・ ワークショップ

7-1. 先端エネルギー材料理工共創センター第3回ワークショップ

日時：平成29年12月15日(金)

場所：金属材料研究所講堂

【基調講演】

1. ナノテクノロジー・物質・材料科学技術 ～世界の動向と日本の課題～

科学技術振興機構研究開発戦略センター 企画運営室長・フェロー 中山智弘様

【E-IMR 研究発表】

2. 東北大学エネルギー研究連携に向けた E-IMR の取組

センター長 折茂慎一教授

3. 水素エネルギーシステムの開発 ～産・官・学の相互連携を目指して～

材料プロセス・社会実装研究部 河野龍興特任教授

4. 材料プロセス・社会実装研究部

加藤秀実教授, Belosludov, Rodion Vladimirovich 准教授

5. 光エネルギー材料研究部

藤原航三教授, 木口賢紀准教授, 沓掛賢太郎助教

6. イオンエネルギー材料研究部

宮坂等教授, 高木茂幸准教授, 金相侖助教

7. スピネネルギー材料研究部

Bauer, Gerrit Ernst-Wilhelm 教授, 高梨弘毅教授, 水口将輝准教授

8. 若手研究者のためのエネルギー材料萌芽研究助成

関根良博助教, 谷川智之講師

和田武准教授, 谷村洋助教, 金相侖助教

8. 職員及び運営委員名簿

平成29年度 先端エネルギー材料理工共創研究センター名簿

センター長／教授	折茂 慎一
教授	Bauer, Gerrit Ernst-Wilhelm
教授	藤原 航三
特任教授	河野 龍興
教授(兼)	高梨 弘毅
教授(兼)	宮坂 等
教授(兼)	加藤 秀実
准教授	水口 将輝
准教授	Belosludov, Rodion Vladimirovich
准教授(兼)	高木 成幸
准教授(兼)	木口 賢紀
助教(兼)	金 相侖
助教(兼)	杓掛 健太朗
助手(兼)	井口 亮
特任教授	湯本 道明

平成29年度 先端エネルギー材料理工共創研究センター運営委員会委員

組織（先端エネルギー材料理工共創研究センター内規第5条）：委員長及び次の各号に掲げる委員

- （1） 研究所（センターを除く。）の教授又は准教授 若干人
- （2） センターの教授又は准教授 若干人
- （3） 研究所の事務部長
- （4） その他委員長が必要と認めた者 若干人

任期：第5条第1号及び第4号に掲げる委員 2年（再任を妨げない）

平成29年4月1日現在

所属	職名	氏名	任期	備考
金属材料研究所	センター長	折茂 慎一		委員長
金属材料研究所	所長	高梨 弘毅	29.4.1-31.3.31	5条1号
金属材料研究所	教授	今野 豊彦	29.4.1-31.3.31	5条1号
金属材料研究所	教授	古原 忠	29.4.1-31.3.31	5条1号
金属材料研究所	教授	宮坂 等	29.4.1-31.3.31	5条1号
金属材料研究所	教授	加藤 秀実	29.4.1-31.3.31	5条1号
金属材料研究所	教授	齊藤 英治	29.4.1-31.3.31	5条1号
金属材料研究所	教授	Gerrit Ernst- Wilhelm Bauer		5条2号
金属材料研究所	教授	藤原 航三		5条2号
金属材料研究所	准教授	水口 将輝		5条2号
金属材料研究所	特任教授(研究 企画・運営担当)	湯本 道明	29.4.1-31.3.31	5条4号
金属材料研究所	特任教授(研究)	河野 龍興	29.4.1-31.3.31	5条4号
金属材料研究所	事務部長	高橋 嘉典		5条3号

平成 30 年 9 月発行

発行者 東北大学 金属材料研究所
先端エネルギー材料理工共創研究センター

〒980-8577

宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

TEL 022-215-2072

FAX 022-215-2073

E-Mail e-imr@imr.tohoku.ac.jp

URL <http://www.e-imr.imr.tohoku.ac.jp/>