

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

令和3年度 研究成果報告書

2021 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、理学系及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持つ若手人材の育成にも努めております。

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門では、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門では、ハイパフォーマンス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門では、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、Si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・社会実装研究部門では、本センターの研究成果である先端エネルギー材料が広く社会に実装されていくことを目指し、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。

令和3年度は、38歳以下の若手研究者による理工共創研究を促進する助成制度を引き続き実施するとともに、学内外の大学・研究機関とも連携して、先端エネルギー材料の理工共創研究を強力に推進しました。

令和4年4月1日より、本センターはこれまでの理学・工学共創研究推進体制をさらに発展させて、金属材料研究所のみならず学内の工学研究科、国際放射光イノベーション・スマート研究センターの研究者にも新たに参画いただき、新プロジェクト「太陽エネルギーの利用と3つの『蓄』の最大化に貢献する革新的エネルギー材料・複合モジュール創製」に取り組みます。令和4年度以降も引き続き、「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」、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。本センターの活動にご期待ください。

令和 4(2022)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 市坪 哲

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	21
2-4. 材料プロセス・社会実装研究部	24
3. 令和3(2021)年度エネルギー材料萌芽研究助成成果概要	29
3-1. デュアルカチオン電池系における金属負極析出・溶解機構の解明	30
3-2. 低エネルギー気体分離を実現する多孔性分子磁石骨格の創製	32
3-3. Fe ₄ N 薄膜の格子歪みと熱勾配方位の最適化による異常ネルンスト効果の増強	33
4. 新聞発表等	35
4-1. プレスリリース	36
4-2. 新聞等掲載状況	37
5. 外部研究資金	38
5-1. 科学研究費補助金	39
5-2. 科学研究費補助金以外の外部資金	40
6. 知的財産権	42
6-1. 特許リスト	43
7. 各種受賞・表彰	44
7-1. 受賞リスト	45
8. 主催した会議・研究会・ワークショップ	46
8-1. 先端エネルギー材料理工共創研究センター 2021 年度ワークショップ	47
9. 職員及び運営委員名簿	50
令和3(2021)年度 先端エネルギー材料理工共創研究センター名簿	51
令和3(2021)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

**持続的社会的実現のための
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会的実現するためには、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。



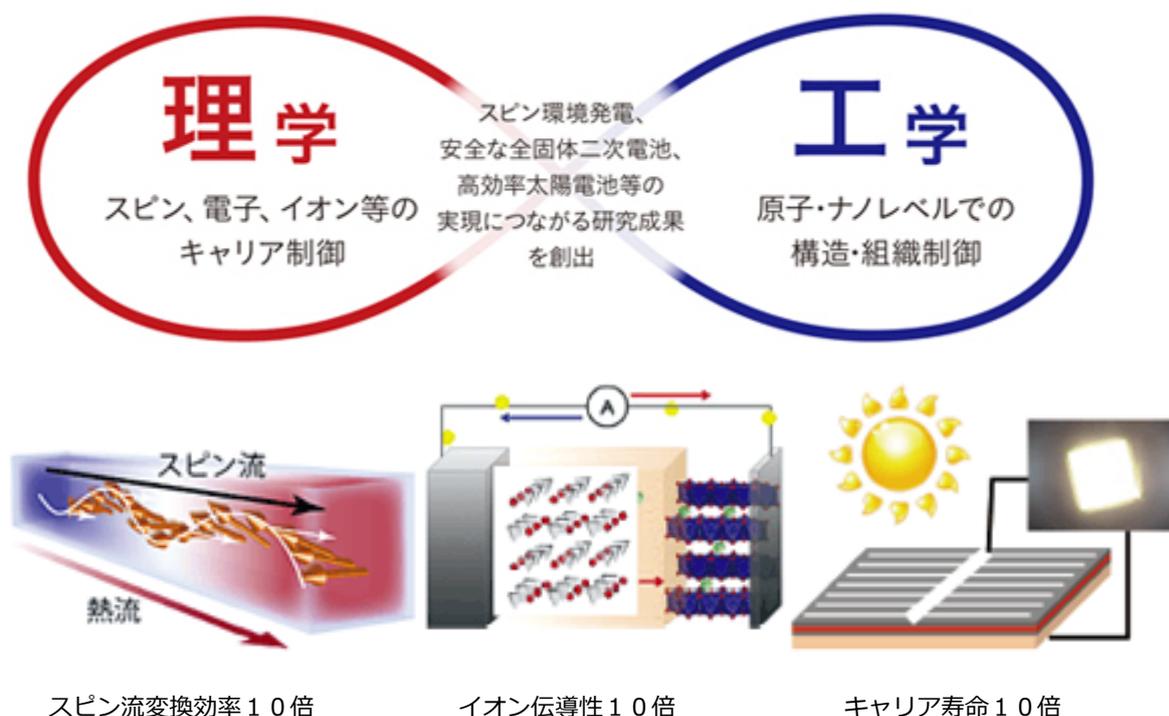
センター長 市坪 哲



- ・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



2021.4.1現在

スピンエネルギー材料研究部

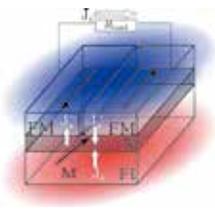
スピン流をエネルギー変換や発電技術に展開する

21世紀に入り、私たちの生活で馴染みのある熱や音波、振動、光等が持つエネルギーから磁気の流れ(スピン流)を生み出し、それを利用して電流を得るといふ、全く新しいエネルギー変換の原理が発見されています。この新しい原理に基づいたエネルギー変換技術が実用的なものになると、私たちは熱や光などのエネルギーをこれまで以上に電力として有効利用することができるようになります。その技術を実用的なものにするためには、新しい原理に基づいたエネルギー変換を高い効率で行うことのできるエネルギー材料の開発が必要となります。さらに、その新しいエネルギー材料には経済性や耐久性も求められてきます。

スピンエネルギー材料研究部門では、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術を追求し、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。



熱とスピンの相互作用を研究するスピン・カロリトロン効果の理論研究に取り組みます。



熱流からスピン流を生じて、電流を得るための材料とデバイスの研究開発に取り組みます。

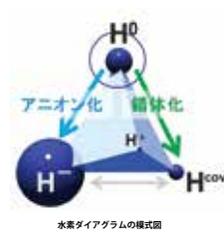
共に創る

イオンエネルギー材料研究部

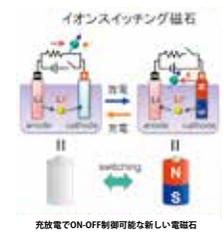
高速イオン伝導材料を利用して近未来型二次電池を創成する

私たちの暮らしの中では、充電して利用する二次電池(蓄電池)が多く使われています。もし、二次電池の充電容量が増え、1回の充電で利用できる時間が長くなり、そして今までの電池にはない機能を持つと、私たちの生活はこれまで以上に快適なものになると期待できます。そのような高い充電性能を持つ電池のひとつが全固体二次電池であり、電池自身に新しい機能を付け加えた近未来型とも言える電池が多機能型二次電池です。これらの優れた全固体二次電池を開発するには全く新しいコンセプトと材料が必要であり、また、多機能型二次電池の実現には充・放電の電池特性と協奏して光や磁場などに応答する新しい材料の開発が求められます。

イオンエネルギー材料研究部門では、ハイパフォーマンス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術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。



水素ダイアグラムの模式図
水素の結合自由度に注目して、多様なイオンの高速伝導の研究に取り組みます。



充放電でON-OFF制御可能な新しい電磁石
スピンイオンの性質を利用して、二次電池に新しい機能を付加するための研究に取り組みます。

光エネルギー材料研究部

太陽の光エネルギーをより経済的に大量に利用する

太陽光発電に使われるシリコン(Si)多結晶型太陽電池は、Si単結晶型に比べて経済的に製造できますが、光を電気に変換する効率が低いという課題があります。そのエネルギー変換効率を向上できれば、太陽エネルギーの利用が増すばかりではなく、社会への普及が進むことによって市場の拡大と価格の低下が期待され、さらに社会に広く普及するという好循環が生まれる可能性があります。そのためにも高いエネルギー変換効率を実現可能な高品質なSi多結晶を作り出すことが必要です。さらに、高品質化が実現すれば、この基板上にSiとは異なる光エネルギーを利用する別の材料を結晶成長させた新しい太陽電池の創出も可能となります。

光エネルギー材料研究部門では、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、Si多結晶の融液成長や薄膜成長に関する新しい学術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。



品質の優れたシリコン結晶を効率的に成長させるための研究に取り組みます。

200μm



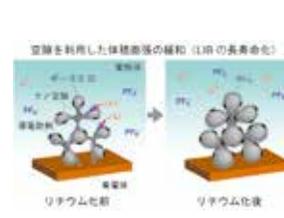
太陽電池用Si多結晶インゴット

材料プロセス・社会実装研究部

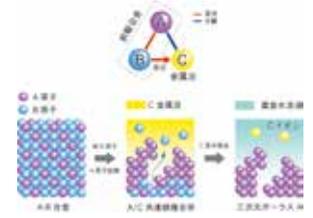
先端エネルギー材料の速やかな社会実装に挑戦する

最新の材料研究で得られる先端技術シーズが社会の中に広がるためには、実用化に向けた多くの課題を乗り越えることが必要になります。エネルギー材料として効率的にエネルギーを生み出したり蓄えたりすることができることや、その導入や維持に係る経済性や安心して利用できる安全性にも優れていることが求められます。これらの要求を満たすエネルギー材料を製造するための材料プロセスを確立するとともに、性能や経済性を評価する研究も重要となります。

材料プロセス・社会実装研究部門では、本センターの研究成果である先端エネルギー材料が広く社会に実装されていくことを目指し、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。



材料の特性を理解し、問題点があればその解決に向けた研究を行います。



解決方法を実現するための新しい材料作成方法を確立します。

国際共同研究部

エネルギー材料研究の国際共創力を強化する

海外の優秀なエネルギー材料研究者を客員教授として招聘し、新たな研究フロンティアの開拓や成果の社会実装に向けた国際共同研究に取り組みます。

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：高梨 弘毅, Gerrit Ernst-Wilhelm Bauer (兼)
助 教：伊藤 啓太 (兼)

【2021(令和3)年度の成果概要】

・マグノンおよびフェロンについての理論構築

Bauer グループではマグノンとフェロンの理論構築を実施した。マグノンは磁性材料における磁気秩序の励起であり、一例としてはスピンゼーベック効果を引き起こす。そこで、磁性絶縁体中の低温におけるスピンゼーベック効果を測定し、マグノンの量子的側面を追求した。フェロンは強誘電体材料における電気双極子秩序の励起であり、エネルギー変換デバイスへの応用は未だ考慮されていないことから、強誘電体におけるフェロニックエネルギーと電気双極子の輸送理論を構築した。

・フレキシブル多結晶 $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{AlN}$ 多層膜における大きな異常ネルンスト効果の実現

高梨グループでは、 Co_2MnGa ホイスラー合金と AlN 絶縁層を組み合わせた多層膜構造における異常ネルンスト効果(ANE)の検討を進めた。その結果、フレキシブル基板上でも Co_2MnGa バルク単結晶に匹敵する大きさの ANE が発現することを見出した。

熱酸化シリコン基板上に、スパッタリング法により多結晶 $\text{AlN}(20)/[\text{Co}_2\text{MnGa}(t)/\text{AlN}(5)]_{25/t}$ ($t=2.5, 5, 12.5, 25$)多層膜を室温において成膜し、 500°C 、3 h のポストアニールを行った。試料の構造は $\text{Cu-K}\alpha$ 線源の X 線回折法と断面透過型電子顕微鏡(TEM)観察で評価した。試料は ANE、ゼーベック効果(SE)、異常ホール効果(AHE)の測定のために、フォトリソグラフィとイオンミリングを用いてホールバー形状に微細加工し、ホールバーに隣接させてオンチップ温度計をリフトオフで形成した。作製した素子を手製のホルダーにサーマルグリスで接着し、ヒーターによりホールバーの長手面内方向に熱勾配を印加しながら、物理特性評価システム(PPMS)の外部制御オプションを用いて熱電測定を実施した。環境温度は 300 K に設定し、 $-2\sim 2\text{ T}$ の外部磁場を膜面直方向に印加し、ゼーベック電圧およびネルンスト電圧をナノボルトメーターで測定した。温度差は、熱電測定時にヒーター側およびヒートシンク側のオンチップ温度計の電気抵抗をロックインアンプにより同時測定することで見積もった。2つのオンチップ温度計の温度差を見積もるために、熱電測定とは別に PPMS を用いてヒーター側およびヒートシンク側のオンチップ温度計の電気抵抗の温度依存性を $10\sim 355\text{ K}$ の範囲で測定した。AHE は熱電測定とは別に、 300 K において $-2\sim 2\text{ T}$ の外部磁場を膜面直方向に印加して PPMS で測定した。

結果、図 1 に示すように $t=5$ および 12.5 の試料において、 $4.9\ \mu\text{V}/\text{K}$ の異常ネルンスト係数(S_{ANE})が観測された。これは、単層の多結晶 Co_2MnGa 薄膜における、 $S_{\text{ANE}}=3.8\ \mu\text{V}/\text{K}$ を大きく上回っており、多層化による S_{ANE} の増強が示された。 S_{ANE} 、ゼーベック係数(S_{SE})および異常ホール角の t 依存性の測定結果から、負の S_{SE} の増強(図 1 挿入図)が S_{ANE} の増大の起源であることが分かった。図 2 に示す断面 TEM 観察による構造解析の結果、 $t=12.5$ の $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{AlN}$ 多層膜中には格子歪みが導入されていることがわかり、格子歪みにより負の S_{SE} が増強された結果、 S_{ANE} が増大したと考えられる。これは、 S_{ANE} が大きな新しい強磁性体材料の探索に加えて、多層構造化による格子歪みの導入等の微細構造エンジニアリングが、 S_{ANE} をさらに増強するために有望な技術的アプローチであることを示している。

上記に加えて図 3 に示すように、フレキシブルなポリイミド基板上にも同様の手法で多結晶 $\text{AlN}(20)/\text{Co}_2\text{MnGa}(25)/\text{AlN}(5)$ 構造を室温で成膜し、 400°C 、3 h のポストアニールを行った。 S_{ANE} を評価した結果、 $S_{\text{ANE}}=4.7\ \mu\text{V}/\text{K}$ を実現した。これらのフレキシブル基板上への ANE 熱電変換素子の作製技術は、ウェアラブル型や埋め込み型の実用的な環境発電デバイスや、熱流束センサーへの応用が期待できる。

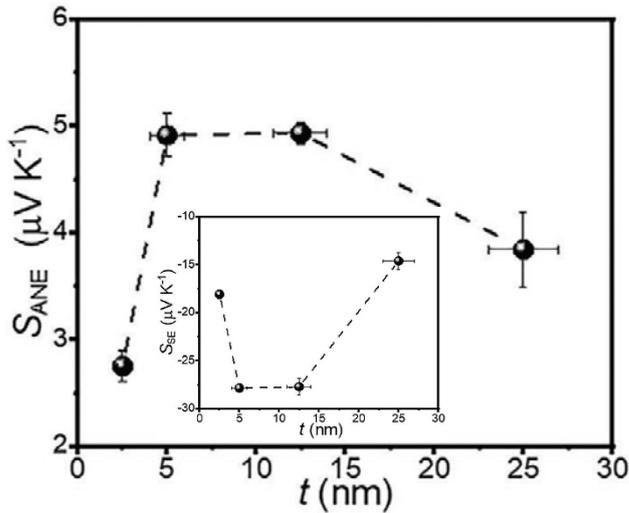


図1 AlN(20)/[Co₂MnGa(t)/AlN(5)]_{25/t}多層膜における S_{ANE} および S_{SE} の t 依存性

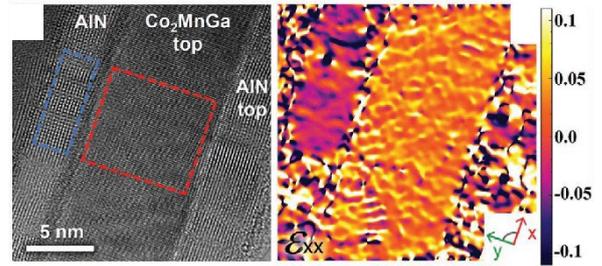


図2 AlN(20)/[Co₂MnGa(12.5)/AlN(5)]₂多層膜における断面 TEM 像と格子歪みマッピング像

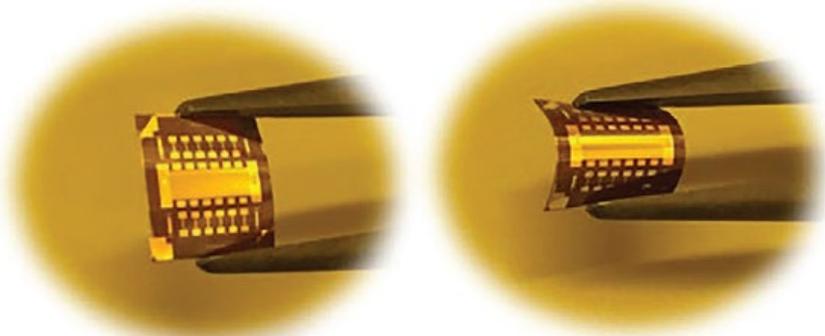


図3 フレキシブル基板上に作製した ANE 熱電変換素子

・ SrTiO₃ 基板上的 Fe₄N 薄膜における異常ネルンスト効果の増大

高梨グループでは、Fe₄N における S_{ANE} の成長基板依存性を調べた。MgO(001)、MgAl₂O₄(001)、SrTiO₃(001)基板上に、Fe₄N 薄膜をエピタキシャル成長した。SE、ANE、AHE を評価した結果、SrTiO₃(001)基板上的 Fe₄N 薄膜において、その他の基板上的試料の 2 倍程度の大きさの S_{ANE} = 2.8 μV/K を実現した。これは、SrTiO₃(001)基板の表面付近に酸素空孔が形成され、酸素欠損領域において比較的大きな SE が発現し、それにより生じた電流が Fe₄N 層へと流れ込み、AHE により横方向電流へと変換された結果と考えられる。この実験結果から、S_{SE} が大きな材料を基板表面付近に形成することで、隣接する強磁性体薄膜の ANE が増強できることが明らかとなった。

【今後の計画】

Bauer グループでは、量子・非線形マグノニクスおよびフェロニクスの理論構築に継続して取り組む。

高梨グループでは、Fe₄N における ANE の増強を試みる。S_{ANE} をより増大させる有望な方法として、上記の Co₂MnGa/AlN 人工格子の例のように、非磁性体材料との多層構造化が考えられ、Fe₄N についても適切な非磁性体材料との多層構造化により、S_{ANE} の増大が見込める。この他にも第三元素添加によるフェルミ準位制御による S_{ANE} の増大にも取り組む。

【論文リスト】

1. Bauer G.E.W., Iguchi R., Uchida K.-I., Theory of Transport in Ferroelectric Capacitors, *Physical Review Letters*, **126**, 18, (2021)
2. Elyasi M., Bauer G.E.W., Cryogenic spin seebeck effect, *Physical Review B*, **103**, 5, (2021)
3. Seki T., Sakuraba Y., Masuda K., Miura A., Tsujikawa M., Uchida K., Kubota T., Miura Y., Shirai M., Takanashi K., Enhancement of the anomalous Nernst effect in Ni/Pt superlattices, *Physical Review B*, **103**, 2, (2021)
4. Kubota T., Ito K., Umetsu R.Y., Takanashi K., Perpendicular magnetic anisotropy in ultra-thin Cu₂Sb-type (Mn-Cr)AlGe films fabricated onto thermally oxidized silicon substrates, *Applied Physics Letters*, **118**, 26, (2021)
5. Barman A., Gubbiotti G., Ladak S., Adeyeye A.O., Krawczyk M., Grafe J., Adelman C., Cotofana S., Naeemi A., Vasyuchka V.I., Hillebrands B., Nikitov S.A., Yu H., Grundler D., Sadovnikov A.V., Grachev A.A., Sheshukova S.E., Duquesne J.-Y., Marangolo M., Csaba G., Porod W., Demidov V.E., Urazhdin S., Demokritov S.O., Albisetti E., Petti D., Bertacco R., Schultheiss H., Kruglyak V.V., Poimanov V.D., Sahoo S., Sinha J., Yang H., Münzenberg M., Moriyama T., Mizukami S., Landeros P., Gallardo R.A., Carlotti G., Kim J.-V., Stamps R.L., Camley R.E., Rana B., Otani Y., Yu W., Yu T., Bauer G.E.W., Back C., Uhrig G.S., Dobrovolskiy O.V., Budinska B., Qin H., Van Dijken S., Chumak A.V., Khitun A., Nikonov D.E., Young I.A., Zingsem B.W., Winklhofer M., The 2021 Magnonics Roadmap, *Journal of Physics Condensed Matter*, **33**, 41, -, (2021)
6. Wang H., Chen J., Yu T., Liu C., Guo C., Liu S., Shen K., Jia H., Liu T., Zhang J., Cabero M.A., Song Q., Tu S., Wu M., Han X., Xia K., Yu D., Bauer G.E.W., Yu H., Nonreciprocal coherent coupling of nanomagnets by exchange spin waves, *Nano Research*, **14**, 7, 2133-2138, (2021)
7. Hoogeboom G.R., Kuschel T., Bauer G.E.W., Mostovoy M.V., Kimel A.V., Van Wees B.J., Magnetic order of Dy³⁺ and Fe³⁺ moments in antiferromagnetic DyFe O₃ probed by spin Hall magnetoresistance and spin Seebeck effect, *Physical Review B*, **103**, 13, (2021)
8. Ortmanns L.C., Bauer G.E.W., Blanter Y.M., Magnon dispersion in bilayers of two-dimensional ferromagnets, *Physical Review B*, **103**, 15, (2021)
9. Yu T., Bauer G.E.W., Chiral Coupling to Magnetodipolar Radiation, *Topics in Applied Physics*, **138**, 1-23, (2021)
10. Bertelli I., Simon B.G., Yu T., Aarts J., Bauer G.E.W., Blanter Y.M., van der Sar T., Imaging Spin-Wave Damping Underneath Metals Using *Electron Spins in Diamond*, *Advanced Quantum Technologies*, **4**, 12, (2021)
11. Liu J., Wei X.-Y., Bauer G.E.W., Youssef J.B., Van Wees B.J., Electrically induced strong modulation of magnon transport in ultrathin magnetic insulator films, *Physical Review B*, **103**, 21, (2021)

12. Sato T., Yu W., Streib S., Bauer G.E.W., Dynamic magnetoelastic boundary conditions and the pumping of phonons, *Physical Review B*, **104**, 1, (2021)
13. Yu T., Wang C., Sentef M.A., Bauer G.E.W., Spin-Wave Doppler Shift by Magnon Drag in Magnetic Insulators, *Physical Review Letters*, **126**, 13, (2021)
14. Cahaya A.B., Leon A.O., Aliabad M.R., Bauer G.E.W., Equilibrium current vortices in simple metals doped with rare earths, *Physical Review B*, **103**, 6, (2021)
15. Yu W., Xiao J., Bauer G.E.W., Hopfield neural network in magnetic textures with intrinsic Hebbian learning, *Physical Review B*, **104**, 18, (2021)
16. Elphick K., Frost W., Samiepour M., Kubota T., Takanashi K., Sukegawa H., Mitani S., Hirohata A., Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives, *Science and Technology of Advanced Materials*, **22**, 1, 235-271, (2021)
17. Singh B.B., Roy K., Gupta P., Seki T., Takanashi K., Bedanta S., High spin mixing conductance and spin interface transparency at the interface of a $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$ Heusler alloy and Pt, *NPG Asia Materials*, **13**, 1, (2021)
18. Ikeda J., Fujiwara K., Shiogai J., Seki T., Nomura K., Takanashi K., Tsukazaki A., Critical thickness for the emergence of Weyl features in $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ thin films, *Communications Materials*, **2**, 1, (2021)
19. Heidtfeld S., Adam R., Kubota T., Takanashi K., Cao D., Schmitz-Antoniak C., Bürgler D.E., Wang F., Greb C., Chen G., Komissarov I., Hardtdegen H., Mikulics M., Sobolewski R., Suga S., Schneider C.M., Generation of terahertz transients from $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$ -Heusler-alloy/normal-metal nanobilayers excited by femtosecond optical pulses, *Physical Review Research*, **3**, 4, (2021)
20. Chumak O.M., Pacewicz A., Lynnyk A., Salski B., Yamamoto T., Seki T., Domagala J.Z., Głowiński H., Takanashi K., Baczewski L.T., Szymczak H., Nabiałek A., Magnetoelastic interactions and magnetic damping in $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$ and $\text{Co}_2\text{FeGa}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ Heusler alloys thin films for spintronic applications, *Scientific Reports*, **11**, 1, -, (2021)
21. Kubota T., Ito K., Umetsu R.Y., Mizuguchi M., Takanashi K., MgO template effect for perpendicular magnetic anisotropy in (001)-textured poly-crystalline MnAlGe films, *AIP Advances*, **11**, 1, (2021)
22. Lau Y.-C., Seki T., Takanashi K., Highly fcc-textured Pt-Al alloy films grown on $\text{MgO}(001)$ showing enhanced spin Hall efficiency, *APL Materials*, **9**, 8, (2021)
23. Goto S., Kura H., Tsujikawa M., Shirai M., Ito K., Suemasu T., Takanashi K., Yanagihara H., Synthesis and magnetic properties of tetragonally ordered $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ alloy using topotactic nitriding reaction, *Journal of Alloys and Compounds*, **885**, (2021)
24. Seki T., Lau Y.-C., Iihama S., Takanashi K., Spin-orbit torque in a Ni-Fe single layer, *Physical Review B*, **104**, 9, (2021)

25. Hirai T., Modak R., Miura A., Seki T., Takanashi K., Uchida K.-I., Temperature dependence of anisotropic magneto-Seebeck effect in NiPt alloys, *Applied Physics Express*, **14**, 7, (2021)
26. Kubota T., Shimada Y., Tsuchiya T., Yoshikawa T., Ito K., Takeda Y., Saitoh Y., Konno T.J., Kimura A., Takanashi K., Microstructures and interface magnetic moments in Mn₂VAl/Fe layered films showing exchange bias, *Nanomaterials*, **11**, 7, (2021)
27. Shiogai J., Ikeda J., Fujiwara K., Seki T., Takanashi K., Tsukazaki A., Robust perpendicular magnetic anisotropy of Co₃Sn₂S₂ phase in sulfur deficient sputtered thin films, *Physical Review Materials*, **5**, 2, (2021)
28. Hirose H., Kawaguchi M., Lau Y.-C., Chi Z., Freimuth F., Takanashi K., Hayashi M., Interface-enhanced helicity dependent photocurrent in metal/semimetal bilayers, *Physical Review B*, **103**, 17, (2021)
29. Frost W., Seki T., Kubota T., Ramos R., Saitoh E., Takanashi K., Hirohata A., Evaluation of edge domains in giant magnetoresistive junctions, *Applied Physics Letters*, **118**, 17, (2021)
30. Tang K., Lau Y.-C., Nawa K., Wen Z., Xiang Q., Sukegawa H., Seki T., Miura Y., Takanashi K., Mitani S., Spin Hall effect in a spin-1 chiral semimetal, *Physical Review Research*, **3**, 3, (2021)
31. Fujiwara K., Kato Y., Seki T., Nomura K., Takanashi K., Motome Y., Tsukazaki A., Tuning scalar spin chirality in ultrathin films of the kagome-lattice ferromagnet Fe₃Sn, *Communications Materials*, **2**, 1, (2021)
32. Masuda H., Modak R., Seki T., Uchida K.-I., Lau Y.-C., Nitta J., Takanashi K., Spin Hall effect in a non-equilibrium Cu₇₆Ir₂₄ alloy measured at various temperatures, *AIP Advances*, **11**, 9, (2021)
33. Ikeda J., Fujiwara K., Shiogai J., Seki T., Nomura K., Takanashi K., Tsukazaki A., Two-dimensionality of metallic surface conduction in Co₃Sn₂S₂ thin films, *Communications Physics*, **4**, 1, (2021)
34. Nishio T., Kura H., Ito K., Takanashi K., Yanagihara H., Fabrication of Ll₀-FeNi films with island structures by nitrogen insertion and topotactic extraction for improved coercivity, *APL Materials*, **9**, 9, (2021)
35. Wang J., Seki T., Lau Y.-C., Takahashi Y.K., Takanashi K., Origin of magnetic anisotropy, role of induced magnetic moment, and all-optical magnetization switching for Co_{100-x}Gd_x/Pt multilayers, *APL Materials*, **9**, 6, (2021)
36. Heidtfeld S., Adam R., Kubota T., Takanashi K., Suga S., Cao D., Greb C., Wang F., Schmitz-Antoniak C., Bürgler D.E., Chen G., Komissarov I., Sobolewski R., Schneider C.M., Generation of Terahertz Transients from Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si Heusler alloy/ Heavy-Metal Bilayers, *International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, IRMMW-THz*, **2021-**, (2021)
37. Miyashita A., Maekawa M., Suzuki C., Yamamoto S., Kawasuso A., Wang J., Seki T., Umetsu R.Y., Takanashi K., Effect of disorder and vacancy defects on electrical transport properties of Co₂MnGa thin films grown by magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*, **130**, 22, (2021)

【主な国内会議】

1. 高梨弘毅、規則合金スピントロニクスから金属人工格子ルネサンスへ、日本金属学会 2021 年秋期 (第 169 回) 講演大会、オンライン、20210916
2. 高梨弘毅、金属人工格子ルネサンス、株式会社デンソー先端技術研究所 30 周年記念講演会、オンライン、20211109
3. 高梨弘毅、金属人工格子ルネサンス、「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、20220310
4. 高梨弘毅、スピントロニクス入門、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、20220324
5. Jian Wang, Yong Chang Lau, Weinan Zhou, Takeshi Seki, Yuya Sakuraba, Takahide Kubota, Keita Ito, Koki Takanashi, Enhancement of the anomalous Nernst effect in polycrystalline $\text{Co}_2\text{MnGa}/\text{AlN}$ multilayers, IEEE International Magnetism Conference 2021, 20210500
6. 伊藤啓太, 市村匠, 西尾隆宏, 藏裕彰, 柳原英人, 高梨弘毅、脱窒素法によるバリアントフリー $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ (110) 薄膜の作製と磁気特性の評価、日本金属学会 2021 年秋期 (第 169 回) 講演大会、20210900
7. Keita Ito, Jian Wang, Himanshu Sharma, Masaki Mizuguchi, Koki Takanashi, Anomalous Nernst effect of epitaxial Fe_4N films grown on SrTiO_3 (001) substrates, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、20210900
8. 市村匠, 伊藤啓太, 西尾隆宏, 藏裕彰, 柳原英人, 高梨弘毅、脱窒素法によるバリアントの無い (110) 配向 $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ 薄膜の作製、第 45 回日本磁気学会学術講演会、20210900
9. Keita Ito, Koki Takanashi, Enhancement of the anomalous Nernst effect in Fe_4N films on SrTiO_3 (001) substrates, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会、20220300
10. Keita Ito, Takumi Ichimura, Masahiro Hayashida, Takahiro Nishio, Hiroaki Kura, Hideto Yanagihara, Koki Takanashi, Fabricating L_{10} -ordered FeNi films by denitriding FeNiN films, Indo-Japan Workshop on Interface Phenomena for Spintronics, 20220300

【主な国際会議】

1. Koki Takanashi, Metallic superlattices revisited, NISER: W2S webinar 62nd lecture, Online, 20210826

2-2. イオンエネルギー材料研究部

構成員 教 授：市坪 哲（兼）、宮坂 等（兼）、折茂 慎一（兼）
助 教：金 相侖（兼）（2021年11月まで）
特任助教：李 弘毅（兼）

【2021（令和3）年度の成果概要】

1. 多価カチオン添加によるアルカリ金属のデンドライト成長抑制（市坪・李グループ）

次世代蓄電池の候補として、高容量な「金属負極」を使用する電池はエネルギー密度向上の観点からその実用化が期待されてきた。しかし、有機電解液中で担持材を使用せず、金属原子のみで構成する負極の形態制御が非常に難しい。特に反応性が高いLiやNaなどのアルカリ金属元素は、析出する際に電極表面付近の濃度・電場分布の変動を受けやすく、樹枝状のデンドライト成長が生じやすいという問題がある。樹枝状結晶は電池の内部短絡を引き起こすリスクがあるほか、電池容量を著しく低下させてしまう。

本研究グループは異なる特性をもつ元素の混合がもたらす相乗効果の活用に着目し、1価カチオンと多価カチオンを併用したデュアルカチオン電池系を提案してきた。今回の研究では、難電析の多価カチオン金属塩（Caなど）をLi塩やNa塩を含む電解液に添加することにより、Li金属やNa金属の析出形態が顕著に平坦になることを発見した。反応メカニズムを調査した結果、多価カチオン間の強いクーロン相互作用により、1価カチオンの Li^+ や Na^+ がアニオンと強く結合し、電気的中性に近い状態で2価カチオンの間を介在し、溶液全体のエネルギーを安定化させることを解明した。これにより、析出時の Li^+ や Na^+ の還元反応の活性化エネルギーが増加し、電極表面において、反応律速状態が維持され、安定な濃度・電場分布下で平坦な析出形態を実現することが可能となった。

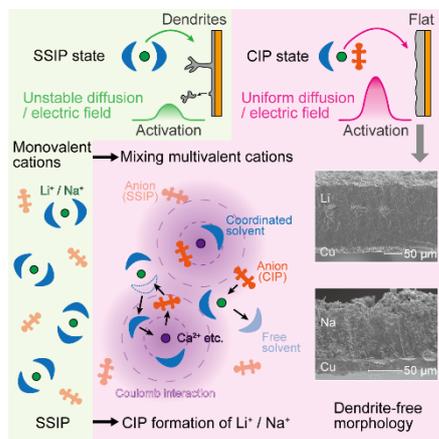


図 1 多価カチオン添加による溶媒和構造の
変化とアルカリ金属の析出形態変化

2. 揮発性有機化合物 (VOC) の吸着により磁石を創る

現在大気環境問題の一つで浮遊粒子状物質や光化学オキシダントなどに係る大気汚染がある。その原因の一つに揮発性有機化合物 (volatile organic compounds; VOC) がある。我々は、VOC を吸着することにより非磁石が磁石になる分子磁石を見出した。今回開発された材料は分子性多孔性材料の一種で、層状構造になっており、その層の間に VOC 小分子を出し入れできるのが特徴である。元々、この分子性多孔性材料は常磁性状態であるが、

ベンゼンやジクロロメタン、キシレンを吸着させるとフェリ磁性体になった。一方、二硫化炭素を吸着させた場合には、反強磁性体になった。吸着させた小分子を脱着させることにより元の常磁性体に戻り、可逆に多様な磁気相を変換できる吸着磁気変換材料の開発に成功した。

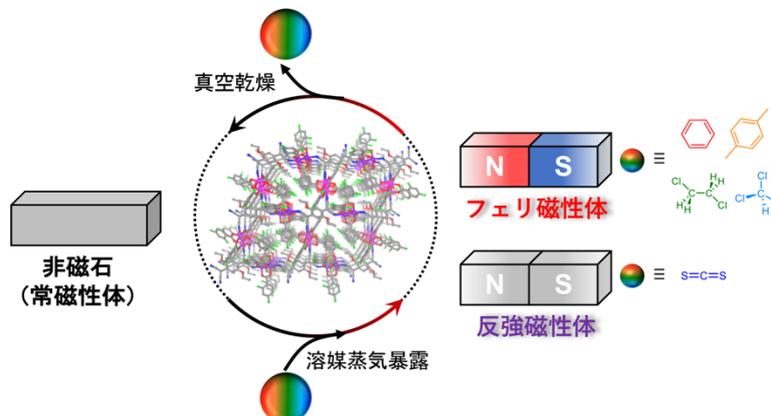


図 2 VOCの種類により磁気相を変換する吸着磁気変換材料

3. カルシウム蓄電池の電解質への応用を目指し、カルシウムイオンを含む新たな錯体水素化物の探索研究に取り組んだ。2021年度は、モノカルボラン（水素とホウ素から形成された水素化物アニオン）を用いたカルシウム電解質 ($\text{Ca}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]_2$) を新たに設計 (図 1 左)、合成し、その特性を明らかにした。この $\text{Ca}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]_2$ を混合溶媒 DME/THF に溶解させた電解液の電気化学的安定性を調べた結果、高い還元性を有するカルシウム金属電極上において安定したカルシウム溶解析出挙動が見られたことに加えて、4V 以上の高電位においても高い酸化安定性を有していることも確認された (図 1 右)。この優れた電気化学特性を受け、カルシウム金属-硫黄蓄電池を作製して充放電特性を調べた結果、 $\text{Ca}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]_2$ in DME/THF を電解液として用いたカルシウム金属-硫黄蓄電池が室温において充放電が可能であることが実証された。

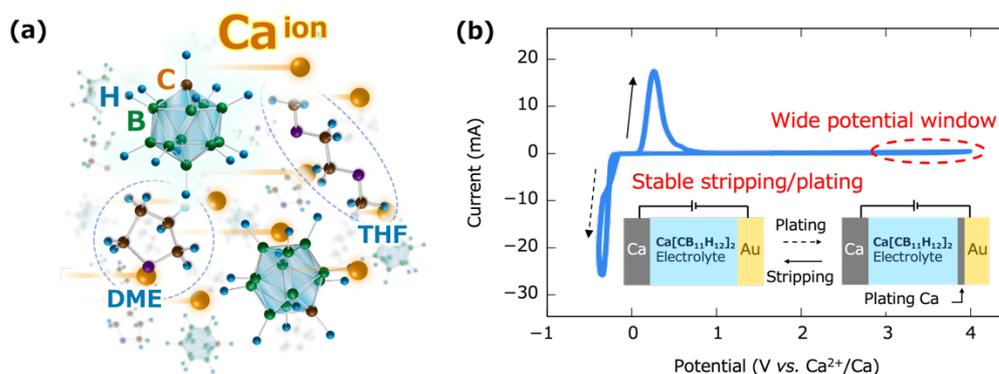


図 3 カルシウムモノカルボラン電解液のイラスト。黄色、緑色、茶色、紫色、青色の球体はそれぞれ、カルシウム、炭素、ホウ素、酸素、水素原子を表す。正二十面体は、個々のモノカルボランユニットを表している (左)。 $\text{Ca}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]_2$ in DME/THF (=1/1, v/v) をカルシウム電解液として用いた電池のサイクリックボルタモグラム (右)。

【今後の計画】

- 電解液の還元分解被膜の特性を制御し、金属電極のサイクル寿命を向上させる。
- 金属間の接着性に着眼し、アルカリ金属負極に適する集電体の構造を設計する。
- マトリックス相の合金設計を検討し、圧延箔タイプの合金負極の性能を向上させる。
- 環境・エネルギー問題に対峙する一課題として「ガス分子吸着と反応、物性制御」に焦点を当て、特に、CO₂ 選択的吸着と物性制御、CO₂ 電極分解反応、H₂ 吸着・吸蔵について重点的に研究を行う。
- 構造・形状の異なるモノカルボランアニオンを用いた新構造の錯体水素化物を作製する。
- カルシウム蓄電池のサイクル特性の向上に向けて、電解液/電極界面における安定性改善の手法を検討する。

【論文リスト】

1. Li, H., Murayama, M., Ichitsubo, T., Dendrite-free alkali metal electrodeposition from contact-ion-pair state induced by mixing alkaline earth cation, *Cell Reports Physical Science*, **3**, 6 (2022)
2. Shimokawa K., Atsumi T., Okamoto N.L., Kawaguchi T., Imashuku S., Wagatsuma K., Nakayama M., Kanamura K., Ichitsubo T., Structure Design of Long-Life Spinel-Oxide Cathode Materials for Magnesium Rechargeable Batteries, *Advanced Materials*, **33**, 7 (2021)
3. Hatakeyama T., Li H., Okamoto N.L., Shimokawa K., Kawaguchi T., Tanimura H., Imashuku S., Fichtner M., Ichitsubo T., Accelerated Kinetics Revealing Metastable Pathways of Magnesium-Induced Transformations in MnO₂ Polymorphs, *Chemistry of Materials*, **33**, 17, 6983-6996 (2021)
4. Shimokawa K., Furuhashi T., Kawaguchi T., Park W.-Y., Wada T., Matsumoto H., Kato H., Ichitsubo T., Electrochemically synthesized liquid-sulfur/sulfide composite materials for high-rate magnesium battery cathodes, *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 30, 16585-16593 (2021)
5. Kawaguchi T., Komanicky V., Latyshev V., Cha W., Maxey E.R., Harder R., Ichitsubo T., You H., Electrochemically Induced Strain Evolution in Pt-Ni Alloy Nanoparticles Observed by Bragg Coherent Diffraction Imaging, *Nano Letters*, **21**, 14, 5945-5951 (2021)
6. Huang P.-J., Taniguchi K., Shigefuji M., Kobayashi T., Matsubara M., Sasagawa T., Sato H., Miyasaka H., Chirality-Dependent Circular Photogalvanic Effect in Enantiomorphic 2D Organic-Inorganic Hybrid Perovskites, *Advanced Materials* (2021)
7. Taniguchi K., Nishio M., Abe N., Huang P.-J., Kimura S., Arima T.-H., Miyasaka H., Magneto-Electric Directional Anisotropy in Polar Soft Ferromagnets of Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskites, *Angewandte Chemie - International Edition*, **60**, 26, 14350-14354 (2021)
8. Zhang J., Kosaka W., Sato H., Miyasaka H., Magnet Creation by Guest Insertion into a Paramagnetic Charge-Flexible Layered Metal-Organic Framework, *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 18, 7021-7031 (2021)

9. Kisu K., Kim S., Shinohara T., Zhao K., Züttel A., Orimo S.-I., Monocarborane cluster as a stable fluorine-free calcium battery electrolyte, *Scientific Reports*, **11**, 1 (2021)
10. Saitoh H., Sato T., Tanikami M., Ikeda K., Machida A., Watanuki T., Taguchi T., Yamamoto S., Yamaki T., Takagi S., Otomo T., Orimo S.-I., Hydrogen storage by earth-abundant metals, synthesis and characterization of $\text{Al}_3\text{FeH}_{3.9}$, *Materials and Design*, **208**, (2021)
11. Wang K.-P., Yang Y., Zhang Q., Xiao Z., Zong L., Ichitsubo T., Wang L., Construction of supramolecular polymer hydrogel electrolyte with ionic channels for flexible supercapacitors, *Materials Chemistry Frontiers*, **5**, 13, 5106–5114 (2021)
12. Han J., Yagi S., Takeuchi H., Nakayama M., Ichitsubo T., Catalytic mechanism of spinel oxides for oxidative electrolyte decomposition in Mg rechargeable batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 46, 26401–26409 (2021)
13. Tanimura H., Hayashi T., Luckabauer M., Kawaguchi T., Wakeda M., Kato H., Ichitsubo T., Relaxation behavior and heterogeneous structures of metallic glasses, *Zairyo/Journal of the Society of Materials Science, Japan*, **70**, 5, 374–380 (2021)
14. Enzinger R.J., Luckabauer M., Ichitsubo T., Würschum R., Modelling dilatometry data of isothermal ω -phase formation in a strongly β -stabilised TiV-alloy, *Materials Science Forum*, **1016**, 1851–1856 (2021)
15. Zhang J., Kosaka W., Kitagawa Y., Miyasaka H., A metal-organic framework that exhibits CO_2 -induced transitions between paramagnetism and ferrimagnetism, *Nature Chemistry*, **13**, 2, 191–199 (2021)
16. Sekine Y., Nishio M., Shimada T., Kosaka W., Miyasaka H., Ionicity Diagrams for Electron-Donor and -Acceptor Metal-Organic Frameworks: Da Chains and D_2A Layers Obtained from Paddlewheel-Type Diruthenium(II,II) Complexes and Polycyano-Organic Acceptors, *Inorganic Chemistry*, **60**, 5, 3046–3056 (2021)
17. Yoshino H., Tomokage N., Mishima A., Le Ouay B., Ohtani R., Kosaka W., Miyasaka H., Ohba M., Guest-selective and reversible magnetic phase switching in a pseudo-pillared-layer porous magnet, *Chemical Communications*, **57**, 42, 5211–5214 (2021)
18. Miyasaka H., Charge Manipulation in MetalOrganic Frameworks: Toward Designer Functional Molecular Materials, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **94**, 12, 2929–2955 (2021)
19. Chen J., Taniguchi K., Sekine Y., Miyasaka H., Magnetic Phase Switching Performance in an Fe-Tetraoxolene-Layered Metal-Organic Framework via Electrochemical Cycling, *Inorganic Chemistry*, **60**, 13, 9456–9460 (2021)
20. Chida M., Takahashi S., Konishi R., Matsumoto T., Nakada A., Wakizaka M., Kosaka W., Miyasaka H., Chang H.-C., Tunable Synchronicity of Molecular Valence Tautomerism with Macroscopic Solid-Liquid Transition by Molecular Lattice Engineering, *Chemistry - A European Journal*, **27**, 66, 16354–16366 (2021)

21. Sau K., Ikeshoji T., Kim S., Takagi S., Orimo S.-I., Comparative Molecular Dynamics Study of the Roles of Anion-Cation and Cation-Cation Correlation in Cation Diffusion in $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ and $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, *Chemistry of Materials*, **33**, 7, 2357-2369 (2021)
22. Sato T., Orimo S.-I., Hydrogen Vibration in Hydrogen Storage Materials Investigated by Inelastic Neutron Scattering, *Topics in Catalysis*, **64**, 9-12, 614-621 (2021)
23. Sau K., Ikeshoji T., Takagi S., Orimo S.-I., Errandonea D., Chu D., Cazorla C., Colossal barocaloric effects in the complex hydride $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, *Scientific Reports*, **11**, 1 (2021)
24. Skripov A.V., Majer G., Babanova O.A., Skoryunov R.V., Soloninin A.V., Ley M.B., Jensen T.R., Orimo S., Udovic T.J., Lithium-ion diffusivity in complex hydrides: Pulsed-field-gradient NMR studies of $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ and $\text{Li}-1\text{-CB}_9\text{H}_{10}$, *Solid State Ionics*, **362** (2021)
25. Koyama M., Saitoh H., Sato T., Orimo S.-I., Akiyama E., Depressurization-induced diffusionless transformation in pure iron hydrogenated under several gigapascals, *Materials Letters: X*, **11** (2021)
26. Ikeda K., Fujisaki F., Otomo T., Ohshita H., Honda T., Kawamata T., Arima H., Sugiyama K., Abe H., Kim H., Sakaki K., Nakamura Y., Machida A., Sato T., Takagi S., Orimo S.-I., Generating mechanism of catalytic effect for hydrogen absorption/desorption reactions in $\text{NaAlH}_4\text{-TiCl}_3$, *Applied Sciences (Switzerland)*, **11**, 18 (2021)
27. Saitoh H., Takagi S., Sato T., Orimo S.-I., Pressure-temperature phase diagram of Ta-H system up to 9 GPa and 600°C, *Applied Sciences (Switzerland)*, **11**, 15 (2021)
28. Koyama M., Saitoh H., Sato T., Orimo S.-I., Akiyama E., Hydrogenation treatment under several gigapascals assists diffusionless transformation in a face-centered cubic steel, *Scientific Reports*, **11**, 1, - (2021)
29. Sato T., Orimo S.-I., The crystal structures in hydrogen absorption reactions of REMgNi_4 -based alloys (RE: Rare-earth metals), *Energies*, **14**, 23 (2021)
30. Kim S., Kisu K., Orimo S., Stabilization of superionic-conducting high-temperature phase of $\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})$ via solid solution formation with $\text{Li}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$, *Crystals*, **11**, 4 (2021)

【主な国内会議】

1. 宮坂 等、第 15 回分子科学討論会 (北海道大学、Zoom オンライン)、金属錯体格子の電荷とスピンを操る (Manipulation of Charge and Spin in Metal-Organic Frameworks)、オンライン、20210917
2. 宮坂 等、日本磁気学会・スピントロニクス専門研究会「化学におけるスピン材料」(オンライン学会)、低次元金属錯体格子で電荷とスピンを操る、オンライン、20210930
3. 宮坂 等、東京大学物性研究所短期研究会「分子性固体研究の拡がり：新物質と新現象」(東大物性研)、金属錯体格子における化学?物理情報変換設計、20211201
4. 宮坂 等、分子研研究会「エネルギー科学の最前線：階層横断的な理解に向けて」(物性科学連携 5 研究体)、多孔性錯体格子材料と物性科学、20220228

5. 市坪 哲、東京大学物性研究所短期研究会「ガラスおよび関連する複雑系の最先端研究」、金属ガラスの複雑緩和挙動と構造不均一性、20210510
6. 林智紀, Martin Luckabauer, 譯田真人, 谷村洋, 河口智也, 李弘毅, 加藤秀美, 市坪哲、第 169 回金属学会 秋季大会、金属ガラスの低温内部摩擦のフラジリティ依存性、20210916
7. 市坪哲, 岡本範彦、東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ/日本バイオマテリアル学会東北ブロック講演会、 β 型チタン合金における無拡散等温 ω 変態とその機構、20210929
8. 林智紀, 谷村洋, 河口智也, 李弘毅, 譯田真人, 筒井智嗣, 細川伸也, 加藤秀美, 市坪哲、第 7 回材料 WEEK「材料シンポジウム」、X 線非弾性散乱と超音波を併用した金属ガラスの構造緩和前後における空間的不均一性の調査、20211013
9. 齋藤寛之, 内海伶那, 町田晃彦, 綿貫徹, 山本春也, 田口富嗣, 八巻徹也, 佐藤豊人, 高木成幸, 折茂慎一, 池田一貴, 大友季哉、日本金属学会 2021 年秋期 (第 169 回) 大会、アルミニウム-遷移金属合金水素化物の合成、オンライン、20210914
10. 高木成幸, 高橋和輝, 齋藤寛之, 内海伶那, 木須一彰, 金相侖, 折茂 慎一、日本金属学会 2021 年秋期 (第 169 回) 大会、マグネシウム系高水素配位遷移金属錯体水素化物の合成、オンライン、20210914
11. 内海伶那, 齋藤寛之, 綿貫徹, 佐藤豊人, 高木成幸, 折茂慎一、日本金属学会 2021 年秋期 (第 169 回) 大会、新規 Al-Mn 合金水素化物の高温高压合成、オンライン、20210914
12. 木須一彰, 金相侖, 折茂 慎一、日本金属学会 2021 年秋期 (第 169 回) 大会、錯体水素化物系電解質 $\text{Ca}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]_2$ の合成と電気化学評価、オンライン、20210914
13. 内海伶那, 齋藤寛之, 綿貫徹, 佐藤豊人, 高木成幸, 折茂慎一、日本金属学会 2022 年春期 (第 170 回) 大会、放射光その場観察を用いた新規金属水素化物の高温高压合成、オンライン、20220315
14. 佐藤豊人, L. Daemem, Y. Cheng, A. J. Ramirez-Cuesta, 高木成幸, 河野龍興, H. Yang, W. Luo, A. Züttel, 折茂慎一、日本金属学会 2022 年春期 (第 170 回) 大会、中性子非弾性散乱による金属間化合物中の水素の振動観測、オンライン、20220315
15. 池田一貴, 藤崎布美佳, 大友季哉, 大下英敏, 本田孝志, 川又透, 有馬寛, 杉山和正, 阿部仁, H. Kim, 榊浩司, 中村優美子, 町田晃彦, 佐藤豊人, 高木成幸, 折茂慎一、日本金属学会 2022 年春期 (第 170 回) 大会、 $\text{NaAlH}_4\text{-TiCl}_3$ の水素放出再吸蔵過程における中性子・X 線散乱による構造解析と触媒効果の発現、オンライン、20220315
16. 折茂慎一、日本金属学会 2021 年秋期 (第 169 回) 大会、新学術領域 “水素ジェノミクス” の研究展開、オンライン、20210914
17. 折茂慎一、第 62 回高圧討論会 (シンポジウム: 高圧科学と水素)、水素ジェノミクス: 高圧技術で加速する 水素を” 使いこなす” ためのサイエンス、姫路市 (オンライン併用)、20211018
18. 折茂慎一、第 10 回エネルギー・マテリアル融合領域シンポジウム「水素社会の実現に向けた要素技術の進展と展望」、高密度水素化物の材料科学 -新学術領域水素ジェノミクスへの展開-、オンライン、20211111
19. 折茂慎一、物質構造科学研究所コロキウム、新学術領域”水素ジェノミクス” の研究展開、オンライン、20211122
20. 折茂慎一、令和 4 年電気学会全国大会シンポジウム「カーボンニュートラルを実現する水素技術の最前線」、水素ジェノミクス: 水素を “使いこなす” ためのサイエンス、オンライン、20220323

21. 李弘毅, 山口滝太郎, 松本慎吾, 星河浩介, 熊谷俊昭, 岡本範彦, 市坪哲、2021年電気化学秋季大会、リチウム合金化に伴う体積歪形成の回避、オンライン、20210909
22. 西村匠平, 李弘毅, 山口滝太郎, 松本慎吾, 星河浩介, 熊谷俊昭, 岡本範彦, 市坪哲、2021年電気化学秋季大会、リチウム蓄電池用集電体一体型アルミ箔負極の開発、20210909

【主な国際会議】

1. 宮坂 等, Manipulation of Charge and Spin in Metal-Organic Frameworks, 2021 Nankai International Mini-Symposium on Advanced Materials (organized by Prof. Zhano-Yang Li, Nankai University, China), 20210514
2. 宮坂 等, Phase Switchable Porous Magnets, 17th International Conference on Molecule-Based Magnets 2021 (ICMM2021, Manchester UK オンライン), 20210618
3. 宮坂 等, Dynamic electronic states in Fe-tetraoxolene honeycomb networks, Pacificchem2021 Pacificchem Symposium #245 “Frontiers of Molecular Magnetism, 20211217
4. 宮坂 等, Phase switchable porous magnets, Pacificchem2021 Pacificchem Symposium #232 “Advanced multifunctional molecular materials based on dynamic spin, 20211217
5. S. Orimo, Advanced hydride research for energy device application, Pacificchem 2021, Hydrogen-Materials Interactions: Activation, Storage, and Utilization from Molecules to Bul, on line, 20211221
6. S Orimo, Advanced hydride design for energy device application, Online Symposium: Developing a Global Network for Nanotechnology Innovation, on line, 20220328

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）（2021年11月まで）、岡本 範彦（兼）
助教：前田健作（兼）

【2020(令和2)年度の成果概要】

1. 各種半導体材料の融液成長メカニズムの基礎研究

半導体材料には、単成分半導体（Si, Ge 等）、全率固溶型混晶半導体（Si-Ge 系, Bi-Sb 系, InAs-GaAs 系等）、化合物半導体（IV-IV族：SiC, III-V族：GaAs, GaN, InP, GaSb, II-VI族：CdTe, ZnSe, ZnS 等）など様々な種類がある。SiC や GaN のように融液からの結晶成長が本質的に困難な材料では気相成長法やフラックス成長（溶液成長）法が用いられているが、一般的に半導体バルク結晶は融液からの結晶成長により製造されている。しかしながら、多くの半導体材料においては、実用に資するバルク結晶の実現に至っておらず、大型バルク結晶の高品質化が大きな課題となっている。当グループではこれまで Si の固液界面ダイナミクスの基礎研究に従事してきたが、本年度は Si に限らず他の半導体材料の融液成長メカニズムの研究を開始した。

図1は、Si-Ge 混晶融液（ $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 融液）から多結晶が一方方向凝固する際の固液界面の観察結果である。平坦な固液界面の一部（平行な2つの双晶界面が存在する部分）からデンドライト結晶が成長する様子が観察される。通常、単結晶半導体の一方方向凝固では、図2(a)に模式的に示すように、成長速度が増加すると固液界面に負の温度勾配が形成されるため、平坦な固液界面に生じた揺らぎが発展してジグザグ状のファセット界面へ連続的に変化する（固液界面不安定化）。したがって、バルク結晶を作製する際は、平坦な固液界面が維持される

条件で結晶成長を行わないと高品質な結晶が得られない。一方、図1で観察されたように、多結晶半導体の成長においては、平行な双晶界面が結晶中に存在すると、固液界面不安定化が生じる前に、デンドライト成長が発現することが明らかとなった。つまり、固液界面が平坦に維持される条件（温度勾配が正）であっても、結晶中に双晶界面が含まれていると一様な結晶成長ができなくなることがわかる(図2(b))。したがって、高品質なバルク多結晶を得るためには、より厳密な固液界面の温度制御が必要となることが示された。

本年度は、混晶半導体だけでなく、III-V族化合物



図1 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 融液からの一方方向凝固過程。

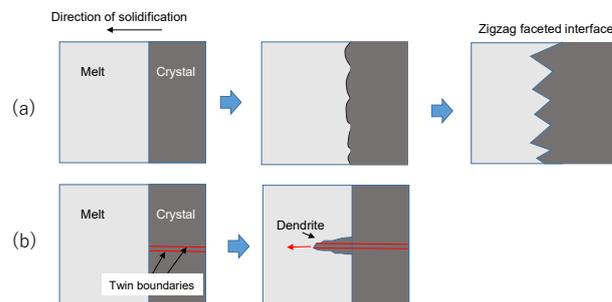


図2 (a) 単結晶半導体材料の固液界面形状変化過程と、(b) 平行双晶が含まれる半導体材料の固液界面形状変化過程。

半導体である InSb の固液界面観察も行い、固液界面の粒界グループから双晶界面が形成される様子を直接観察することにも成功した。また、Si 多結晶の固液界面における結晶粒界の相互作用に関する研究も継続して行っている。

2. テルル化カドミウムバルク結晶の成長技術開発

テルル化カドミウムはII-VI族化合物半導体であり、太陽電池や放射線検出器などで利用されている。一方、大型バルク単結晶の製造が困難であり、製造メーカーが限られている。したがって、広範な応用が期待されているにも関わらず、実用的な利用は一部に限られており、更なる結晶の大型化・高品質化および新規結晶成長技術の開発が期待されている。

当グループでは、新たな結晶成長技術の開発を開始した。図3は直径50mmφのバルク結晶である。表面が金属光沢をもったバルク多結晶が得られようになったが、今後更なる技術開発が必要である。

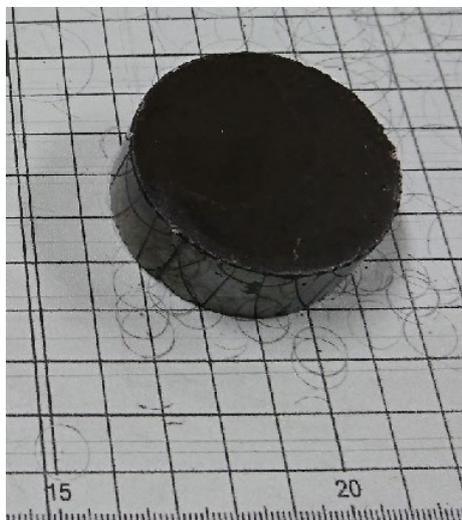


図3 テルル化カドミウムバルク多結晶。

【今後の計画】

1. 半導体材料の融液成長メカニズムに関する研究：Si 多結晶をはじめ、各種半導体材料の固液界面ダイナミクスの基礎研究に注力する。
2. 太陽電池用 Si バルク多結晶の成長技術開発：融液成長メカニズムの基礎研究をベースに、結晶欠陥の少ない Si バルク多結晶インゴットの成長技術開発を行う。
3. その他半導体バルク結晶の成長技術開発：テルル化カドミウムや周期双晶構造を有する酸化物バルク結晶の成長技術開発を行う。

【論文リスト】

1. Takakura G., Arivanandhan M., Maeda K., Chuang L.-C., Shiga K., Morito H., Fujiwara K., Dendritic growth in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ melts, *Crystals*, **11**, 7, (2021)
2. Sano S., Shiraishi T., Kiguchi T., Konno T.J., Effect of Ta substitution on the synthesis of (K,Na)(Nb,Ta) O_3 powders by hydrothermal reaction: Insight into the combination of alkaline solution and raw powder, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **129**, 7, 365-371, (2021)
3. Hatakeyama T., Li H., Okamoto N.L., Shimokawa K., Kawaguchi T., Tanimura H., Imashuku S., Fichtner M., Ichitsubo T., Accelerated Kinetics Revealing Metastable Pathways of Magnesium-Induced Transformations in MnO_2 Polymorphs, *Chemistry of Materials*, **33**, 17, 6983-6996, (2021)

4. 前田健作, 融液成長におけるマクロな成長界面形状変化の直接観察, *日本結晶成長学会誌*, **47**, 1-5, (2021)
5. Morito H., Yamane H., Umetsu R.Y., Fujiwara K., Seeded growth of type-ii Na₂₄Si₁₃₆ clathrate single crystals, *Crystals*, **11**, 7, (2021)
6. Shimizu T., Tashiro Y., Mimura T., Kiguchi T., Shiraiishi T., Konno T.J., Sakata O., Funakubo H., Electric-Field-Induced Ferroelectricity in 5%Y-doped Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂: Transformation from the Paraelectric Tetragonal Phase to the Ferroelectric Orthorhombic Phase, *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, **15**, 5, (2021)
7. Hamasaki Y., Yasui S., Katayama T., Kiguchi T., Sawai S., Itoh M., Ferroelectric and magnetic properties in ϵ -Fe₂O₃ epitaxial film, *Applied Physics Letters*, **119**, 18, (2021)
8. Ikeda Y., Nishijima M., Kiguchi T., Konno T.J., Crystal structure characterization of martensite of Cu-Zn-Al ternary alloy by spherical aberration corrected scanning transmission electron microscopy, *Intermetallics*, **137**, (2021)
9. Hashizume Y., Inomoto M., Okamoto N.L., Inui H., Plastic deformation of single crystals of the δ 1 and δ 1k intermetallic compounds in the Fe-Zn system by micropillar compression, *International Journal of Plasticity*, **136**, (2021)
10. Chen Z., Paul B., Majumdar S., Okamoto N.L., Kishida K., Inui H., Otani S., Room-temperature deformation of single crystals of ZrB₂ and TiB₂ with the hexagonal AlB₂ structure investigated by micropillar compression, *Scientific Reports*, **11**, 1, (2021)
11. Shimokawa K., Atsumi T., Okamoto N.L., Kawaguchi T., Imashuku S., Wagatsuma K., Nakayama M., Kanamura K., Ichitsubo T., Structure Design of Long-Life Spinel-Oxide Cathode Materials for Magnesium Rechargeable Batteries, *Advanced Materials*, **33**, 7, (2021)
12. 木口 賢紀, 今野 豊彦, STEM の焦点深度 に着目した蛍石型強誘電体ナノ構造解析, *セラミックス*, **56**, 478-483, (2021)

【主な国内会議】

1. Kensaku Maeda, Naoki Shinagawa, Kozo Fujiwara, Twin boundary formation mechanism and refinement of periodically twinned structure in borate crystal, International Conference on Sustainable Materials and Technologies for Bio and Energy Applications (SMTBEA- 2021), 20210521
2. 前田 健作, 辻田 蓮, 荘 履中, 森戸 春彦, 藤原 航三, シリコン固液界面近傍の温度場測定, 日本金属学会 2021 年秋期第 169 回講演大会, 20210915

【主な国際会議】

1. 藤原 航三, Dynamics at the crystal/melt interface during the directional solidification of mc-Si, Indo-Japan Workshop on Silicon Crystal Growth for Photovoltaic Applications, 20220107

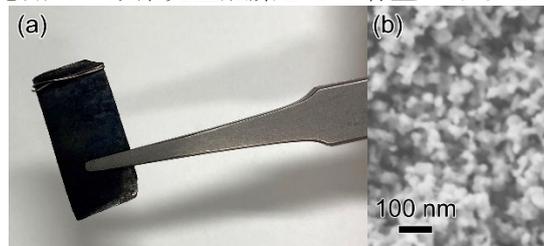
2-4. 材料プロセス・社会実装研究部

構成員 教授：加藤 秀実, 特任教授：河野 龍興
 准教授：Rodion Vladimirovich Belosludov
 学術研究員：江口 和輝

【2021(令和3)年度の成果概要】

■ 金属溶湯脱成分によるナノポーラス金属間化合物の開発と水素発生触媒への応用 (加藤教授)

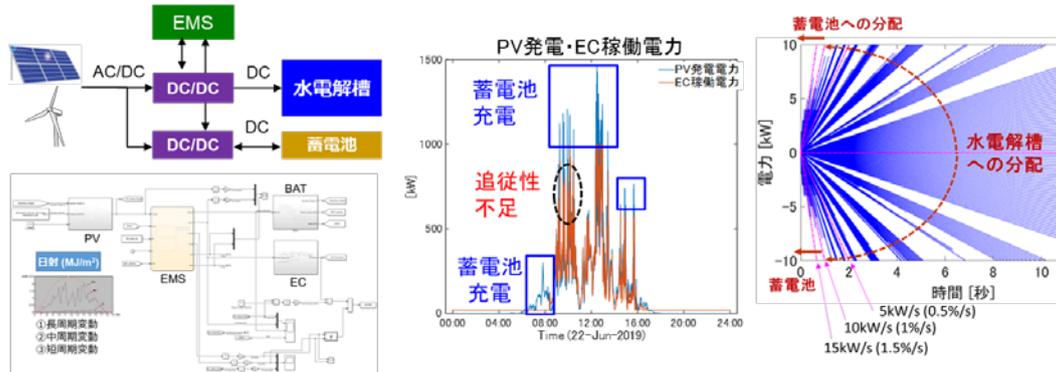
令和3年度は金属溶湯脱成分によって作製した三次元ナノポーラス Mo 基金属間化合物(μ -Co₇Mo₆, μ -Fe₇Mo₆)の水素発生触媒特性を評価した。ナノポーラス μ -Co₇Mo₆は 10 mA cm⁻² の電流密度において約 14 mV の低い過電圧、48 mV dec⁻¹ の低いターフェル勾配、200 mV の過電圧において 400 mA cm⁻² の大電流密度を示した。5000 サイクルの加速劣化試験後においてもナノポーラス μ -Co₇Mo₆の構造に変化は認められず、また水素発生反応分極曲線に明瞭な変化は確認されないことから本材料が優れたサイクル特性を示すことが分かった。150 mV の過電圧で約 200 mA cm⁻² の高電流密度で 48 時間保持しても電流減衰は認められず、長期耐久性も有していた。本研究で開発したナノポーラス μ -Co₇Mo₆は、以前に報告されているカーボンペーパー上に堆積させられた Pt 触媒に比べてより高い活性と電流密度を呈し、この開発材料が大電流応用での水素発生触媒として有望であることを確認した。



(図) 開発したナノポーラス μ -Co₇Mo₆触媒の(a)外観および(b)SEM像

■ 再生可能エネルギーを利用した水素製造システムの開発 (河野特任教授)

再生可能エネルギーを用いた高効率・コストミニマムの P2G システム構築に向けて、水電解槽及び構成材料を開発するガイドライン共通評価法や開発手法の提案を目指している。再エネ水素システムの最適構成を求めるアルゴリズム及び低炭素水素製造の最適制御を行うアルゴリズムをシミュレーションと最適化アプリケーションを用いて構築し、電解槽などに要求される性能を明らかにしている。またシミュレーションに必要なシナリオを作成するために、本研究室に 1kW 級再エネ水素システムを構築し、実稼働データを取得・蓄積を行っている。これらのデータから作成したシナリオを用いてシミュレーションの精度を向上させ、最適な構成・制御の構築を行っている。



■ 完全に結合したポルフィリンオリゴマーの光学的性質 (BELOSLDOV 准教授)

一連の完全に結合したポルフィリンオリゴマーの励起状態のエネルギーと振動子強度の正確な予測は、気相と溶液で得られました。癌の光線力学的療法 (PDT) で使用できる可能性のある、近赤外吸収の体系的な赤方偏移が実証されました。時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) 計算により、遷移エネルギーと強度に関する理論と実験の一致の精度が大幅に向上し、これまでに報告されたものよりも信頼性の高い帯域割り振りが可能になりました。ポルフィリンテープのサイズが大きくなると、低エネルギー可視範囲遷移領域と赤外遷移領域の間の分子内電荷移動 (ICT) 状態が増加することが確認されました。紫外線ゾーンの端にあるスペクトル領域は、HOMO から LUMO への励起にほぼ排他的に起因する単一の遷移状態によって支配されます。x 偏光 Soret 型遷移と可視範囲遷移領域で実験的に観察された最も強いバンドとの間の定量的相関が示された。ポルフィリンテープ・ダイマーとトリマー、および親モノマーに対する TDDFT に基づく状態合計計算は、スペクトルの低エネルギー領域での磁気円二色性 (MCD) 信号の符号と形状を正しく予測しました。

【今後の計画】

- 令和 4 年度は新たなナノポーラス Mo 基金属間化合物の作製とその触媒特性評価にとり組む。並行して前年度までに開発したナノポーラス μ -Co₇Mo₆ の触媒特性評価を広い pH 範囲での水溶液中、更には実用を想定して海水中でも行う。デバイス組み込み時など、実用時には材料の力学特性も重要と考えられるため、力学特性と触媒特性のバランスの取れたナノポーラス体を脱成分条件最適化によって達成する。(加藤教授)
- ①各種 Si クラスレート構造の電子物性及び熱力学的特性を研究する。具体的内容としては、ゲスト原子及び Si フレームワークへのドーピングによる電子物性変化、及び Si クラスレートの安定性算定が含まれる。実験グループとの共同研究として実施する予定である。②クラスレート水和物の原子構造、及びゲスト分布と温度圧力相図を研究する。実験グループとの共同研究として実施する予定である。③実験グループとの共同で、第一原理計算を用いたナノポーラス Mo 基合金の HER 反応を研究する。(BELOSLDOV 准教授)

【論文リスト】

1. Jiang J., Lu Z., Shen J., Wada T., Kato H., Chen M., Decoupling between calorimetric and dynamical glass transitions in high-entropy metallic glasses, *Nature Communications*, **12**, 1 (2021)
2. Jeong Y.B., Wada T., Joo S.-H., Park J.-M., Moon J., Kim H.S., Okulov I.V., Park S.H., Lee J.H., Kim K.B., Kato H., Beyond strength-ductility trade-off: 3D interconnected heterostructured composites by liquid metal dealloying, *Composites Part B: Engineering*, **225** (2021)
3. Belosludov R.V., Nevenon D.E., Nemykin V.N., Accurate Prediction of the Excited States in the Fully Conjugated Porphyrin Tapes across the Full Spectral Range: A Story of the Interplay between π - π^* and Intramolecular Charge-Transfer Transitions in Soft Chromophores, *Journal of Physical Chemistry A*, **125**, 12, 2480-2491 (2021)
4. 河野 龍興, 水素吸蔵合金を利用した水素タンク, *水素エネルギーシステム*, **46**, 4, 250-255 (2021)

5. Zhang L.T., Duan Y.J., Wada T., Kato H., Pelletier J.M., Crespo D., Pineda E., Qiao J.C., Dynamic mechanical relaxation behavior of Zr₃₅Hf_{17.5}Ti_{5.5}Al_{12.5}Co_{7.5}Ni₁₂Cu₁₀ high entropy bulk metallic glass, *Journal of Materials Science and Technology*, **83**, 248–255 (2021)
6. Okulov I.V., Wilmers J., Joo S.-H., Bargmann S., Kim H.S., Kato H., Anomalous compliance of interpenetrating-phase composite of Ti and Mg synthesized by liquid metal dealloying, *Scripta Materialia*, **194** (2021)
7. Yi H.-L., Wei D., Xie R.-Y., Zhang Y.-F., Kato H., A strategy for enhancing the mechanical property of the precipitation-strengthened medium-entropy alloy, *Materials Science and Engineering A*, **819** (2021)
8. Jiang J., Ko W.-S., Joo S.-H., Wei D.X., Wada T., Kato H., Louzguine-Luzgin D.V., Experimental and molecular dynamics studies of phase transformations during cryogenic thermal cycling in complex TiNi-based crystalline/amorphous alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **854** (2021)
9. Yi H.-L., Wei D., Xie R.-Y., Zhang Y.-F., Kato H., Microstructure refinement of a transformation-induced plasticity high-entropy alloy, *Materials*, **14**, 5, 1–14 (2021)
10. Joo S.-H., Kato H., Okulov I.V., Evolution of 3D interconnected composites of high-entropy TiVNbMoTa alloys and Mg during liquid metal dealloying, *Composites Part B: Engineering*, **222** (2021)
11. Lee J., Moon J., Bae J.W., Park J.M., Kwon H., Kato H., Kim H.S., Temperature- and strain-dependent thermally-activated deformation mechanism of a ferrous medium-entropy alloy, *Intermetallics*, **134** (2021)
12. Zarazúa-Villalobos L., Mary N., Soo-Hyun J., Ogawa K., Kato H., Ichikawa Y., Microstructure and corrosion study of Fe-based bulk metallic glass obtained by spark plasma sintering, *Journal of Alloys and Compounds*, **880** (2021)
13. Haftlang F., Asghari-Rad P., Moon J., Lee S., Kato H., Kim H.S., Superior phase transformation-assisted mechanical properties of a metastable medium-entropy ferrous alloy with heterogeneous microstructure, *Materials Letters*, **302** (2021)
14. Kwon H., Sathiyamoorthi P., Karthik G.M., Asghari-Rad P., Zargarani A., Do H.-S., Lee B.-J., Kato H., Kim H.S., 2.3 GPa cryogenic strength through thermal-induced and deformation-induced body-centered cubic martensite in a novel ferrous medium entropy alloy, *Scripta Materialia*, **204** (2021)
15. Duan Y.J., Qiao J.C., Wada T., Kato H., Wang Y.J., Pineda E., Crespo D., Inelastic deformation of metallic glasses under dynamic cyclic loading, *Scripta Materialia*, **194** (2021)
16. Zhang L., Duan Y., Crespo D., Pineda E., Wada T., Kato H., Pelletier J.-M., Qiao J., Identifying the high entropy characteristic in La-based metallic glasses, *Applied Physics Letters*, **119**, 5 (2021)
17. Son S., Moon J., Kwon H., Asghari Rad P., Kato H., Kim H.S., Novel co-cu-based immiscible medium-entropy alloys with promising mechanical properties, *Metals*, **11**, 2, 1–13 (2021)
18. Zhang W., Yang P., Cao Y., Li X., Wei D., Kato H., Wu Z., New Ti/ β -Ti alloy laminated composite processed by powder metallurgy:

- Microstructural evolution and mechanical property, *Materials Science and Engineering A*, **822** (2021)
19. Duan Y.J., Qiao J.C., Wada T., Kato H., Pineda E., Crespo D., Wang Y.-J., Stress relaxation in high-entropy Pd₂₀Pt₂₀Cu₂₀Ni₂₀P₂₀ metallic glass: Experiments, modeling and theory, *Mechanics of Materials*, **160** (2021)
 20. Zeng Y.Q., Yu J.S., Tian Y., Hirata A., Fujita T., Zhang X.H., Nishiyama N., Kato H., Jiang J.Q., Inoue A., Chen M.W., Response to the commentary by Robert Tournier and Michael Ojovan on our publication entitled “Improving glass forming ability of off-eutectic metallic glass formers by manipulating primary crystallization reactions”, *Scripta Materialia*, **205** (2021)
 21. Joo S.-H., Okulov I.V., Kato H., Unusual two-step dealloying mechanism of nanoporous TiVNbMoTa high-entropy alloy during liquid metal dealloying, *Journal of Materials Research and Technology*, **14**, 2945–2953 (2021)
 22. Hafeez N., Wei D., Xie L., Tang Y., Liu J., Kato H., Lu W., Zhang L.-C., Wang L., Evolution of microstructural complex transitions in low-modulus β -type Ti-35Nb-2Ta-3Zr alloy manufactured by laser powder bed fusion, *Additive Manufacturing*, **48** (2021)
 23. Hosokawa S., Bézar J.-F., Boudet N., Pilgrim W.-C., Pusztai L., Hiroi S., Kohara S., Kato H., Fischer H.E., Zeidler A., Detailed structural analysis of amorphous Pd₄₀Cu₄₀P₂₀: Comparison with the metallic glass Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ from the viewpoint of glass forming ability, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **555** (2021)
 24. Mokhtari M., Le Bourlot C., Adrien J., Bonnin A., Ludwig W., Geslin P.-A., Wada T., Duchet-Rumeau J., Kato H., Maire E., In situ observation of liquid metal dealloying and etching of porous FeCr by X-ray tomography and X-ray diffraction, *Materialia*, **18** (2021)
 25. Jeong Y.B., Wada T., Joo S.-H., Park J.-M., Kim H.S., Okulov I.V., Kim K.B., Kato H., Hierarchical heterostructured FeCr-(Mg-Mg₂Ni) composite with 3D interconnected and lamellar structures synthesized by liquid metal dealloying, *Journal of Materials Research and Technology*, **15**, 4573–4579 (2021)
 26. Shimokawa K., Furuhashi T., Kawaguchi T., Park W.-Y., Wada T., Matsumoto H., Kato H., Ichitsubo T., Electrochemically synthesized liquid-sulfur/sulfide composite materials for high-rate magnesium battery cathodes, *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 30, 16585–16593 (2021)
 27. Tanimura H., Hayashi T., Luckabauer M., Kawaguchi T., Wakeda M., Kato H., Ichitsubo T., Relaxation behavior and heterogeneous structures of metallic glasses, *Zairyo/Journal of the Society of Materials Science, Japan*, **70**, 5, 374–380 (2021)
 28. Wang M., Ranjbar A., Kühne T.D., Belosludov R.V., Kawazoe Y., Liang Y., A theoretical investigation of topological phase modulation in carbide MXenes: Role of image potential states, *Carbon*, **181**, 370–378 (2021)
 29. Maslennikov D.V., Matvienko A.A., Sidelnikov A.A., Dudina D.V., Esikov M.A., Belosludov R.V., Kato H., Effect of the synthesis

conditions of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ powder on its morphology and characteristics of the oxygen ion-conducting ceramics obtained by spark plasma sintering, *Ceramics International*, **47**, 2, 2557-2564 (2021)

30. Dmitruk I., Vikhrova Y., Dmytruk A., Berezovska N., Barnakov Y., Vartik P., Belosludov R.V., Clusters of Cesium-Lead-Iodide Perovskites in the Zeolite Matrix, *ACS Omega*, **6**, 42, 27711-27715 (2021)

【主な国内会議】

1. 加藤秀実、金属液体中の脱成分現象を応用した医療用金属材料の開発、3大学医工連携オンラインセミナー ～メタマテリアル・革新的センサー・基礎代謝測定・医療用金属材料、20210528
2. 河野 龍興、カーボンニュートラル実現に向けた水素エネルギー、2021年日本結晶成長学会特別講演会、オンライン、20210618
3. 河野 龍興、CO₂フリー水素の地産地消について、令和3年度 和歌山県 新エネルギー研究会、和歌山、20211005
4. 河野 龍興、脱炭素社会を実現する水素エネルギー、東北大学エネルギーシンポジウム、仙台、20211007
5. 河野 龍興、水素輸送・貯蔵技術：水素吸蔵材料の現状と展望、【透明酸化物光・電子材料第166委員会】第91回研究会、オンライン、20211119
6. 河野 龍興、水素エネルギーとは ～カーボンニュートラルを実現する鍵～、NAPP Corporate Innovation Session、名古屋、20211215
7. 河野 龍興、地域における水素利活用について、東北経済産業局主催「水素社会実現セミナー」、仙台、20220225
8. 河野 龍興、カーボンニュートラルを実現する地域分散型エネルギーシステム、仙台市主催「仙台防災未来フォーラム2022」「2050年カーボンニュートラルを目指した取り組み」、仙台、20220305
9. 河野 龍興、水素エネルギーって何だろう？ ～脱炭素社会を実現する鍵～、能代市主催「のしろ水素セミナー」、能代、20220312
10. 河野 龍興、再生可能エネルギー由来水素燃料のセクターカップリングとしての新たな活用技術ーセクターカップリング：熱・輸送燃料・産業用途などー、日本工学アカデミー東北支部主催「再生可能エネルギーが拓くカーボンニュートラルな未来社会とは」、仙台、20220317
11. 河野 龍興、自己完結水素インフラとその進化、東北大学産学連携先端材料研究開発センター主催「第11回MaSC技術交流会 “Real Exchange”」、仙台、20220329

3. 令和3(2021)年度エネルギー材料 萌芽研究助成成果概要

3-1. 実施課題名：デュアルカチオン電池系における金属負極析出・溶解機構の解明

構成員 李 弘毅（金属材料研究所構造制御機能材料学研究部門・特任助教）
 和田 武（金属材料研究所非平衡物質工学研究部門・准教授）

1. 目的

エネルギー・環境問題を解決するため、再生可能エネルギーの主力電源化を含めた次世代電力システムの構築が不可欠である。その中、電力の貯蔵・消費をバランスする蓄電池技術は高性能・低コスト化が求められている。現行のリチウムイオン電池はすでに理論上の限界を迎えており、次世代蓄電池の構築に向けて、新たな設計指針が必要である。現行の炭素系負極材料を使用しているリチウムイオン電池に比べ、Li 金属を直接に負極に使用すると10倍以上の電極容量が得られる。しかし、LiやNaなどのアルカリ金属はLi, Naなどのアルカリ金属は電池充電中にデンドライト成長が起きやすく、電池容量の低下や電池内部短絡の原因になる。アルカリ金属カチオンは析出過程（図1）において、電極界面上の反応に比べ、界面への電解液中のカチオンの拡散が律速反応になりやすい。そのため、析出初期においては界面上の反応律速により平坦な析出形態が得られるが、析出が進むにつれて電極界面のキャリア濃度が徐々に減少し、一旦0に到達すると、濃度・電場分布が顕著に不均一になり、析出形態がフラクタルなデンドライト（樹枝状）に変化する。したがって、デンドライト成長を抑制するためには、アルカリ金属の析出反応の律速過程を制御することが重要である。そこで、本研究はアルカリ金属負極（Li, Na）において、多価カチオン塩を添加し、カチオン間の相互作用がアルカリ金属負極の析出過程に与える影響を解明し、デンドライト成長を抑制することを目的にした。

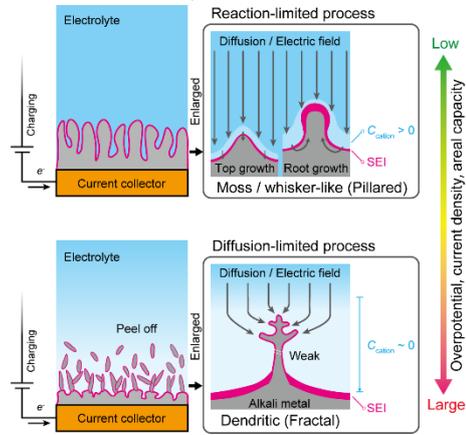


図1 アルカリ金属の析出機構

2. 主要成果の概要

多価カチオンの添加がアルカリ金属の析出・溶解過程に与える効果を調査するため、本研究ではTFSAアニオン（bis(trifluoromethanesulfonyl)imide）の金属塩とG3溶媒（Triethylene glycol dimethyl ether）で構成された電解液を使用して、Li塩やNa塩のシングルカチオン電解液と、Mg塩、Ca塩、Ba塩を1種類添加したデュアルカチオン電解液における電気化学特性を定電位電析で調査し、電析後の析出形態を電子顕微鏡（FE-SEM）で観察した。図2に示すように、定電圧電析実験では、Li塩、Na塩のみの電解液において、LiやNa金属のデンドライト成長を観測した。一方、Mg塩やCa塩、Ba塩を添加したデュアルカチオン電解液では析出物の形態が顕著に平坦になり、デンドライト成長が抑制されたことが示唆さ

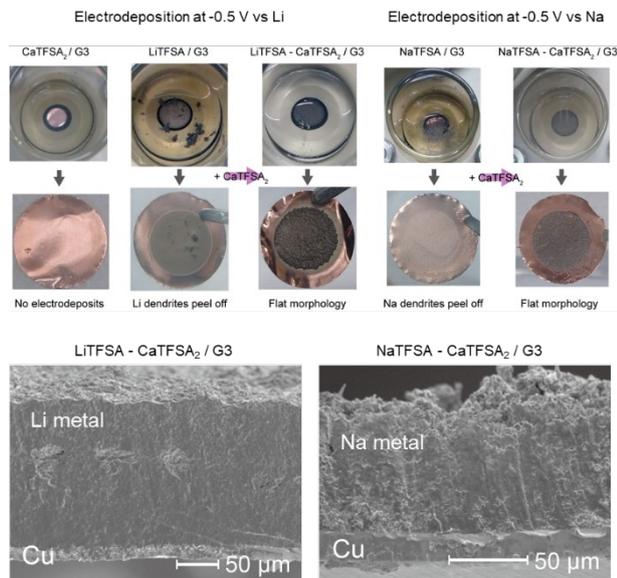


図2 定電位電析実験後の作用極の写真と断面図

れた．特に Li-Ca, Na-Ca 系に着目して，析出物の化学組成を誘導結合プラズマ法 (ICP) で分析し，Li, Na と Ca の価数状態を軟 X 線発光分光法 (SXES) で調べた．組成分析の結果，Li:Ca と Na:Ca は原子数比でそれぞれ約 9:1 で析出物中に含まれていることがわかった．価数状態を調べた結果，Ca は酸化状態で存在しており，電解液分解物層 (SEI) の形成に巻き込まれたことが示唆された．一方，Li や Na は金属状態で析出しており，Na に関しては X 線構造解析 (XRD) で金属単相の存在が確認した．これにより，析出反応は主に Li や Na がキャリアイオンとして電極反応に参加し，Ca 塩を添加したデュアルカチオン電解液は単一キャリアのアルカリ金属負極電池に使用できることがわかった．さらに，析出過程における反応機構を解明するため，電解液中の溶媒和結合状態を Raman 分光測定で調査した．その結果，Ca²⁺を添加したデュアルカチオン電解液では，G3 溶媒がカチオンに配位した際に生じる特徴的な膨張・収縮振動 (Breathing mode) が高波数側にシフトしたことを観測し，電解液中の溶媒和構造が変化することが示唆された．

実験的調査と並行して，溶媒とアニオンの配位状態に伴うラマン振動モードと結合エネルギーを第一原理計算 (DFT) で評価し，さらに，第一原理計算で求めたアニオンと溶媒分子の電荷分布に基づき，AMBER 力場 (Assisted Model Building with Energy Refinement) を用いて力場パラメータを付与し，分子動力学シミュレーション (MD) 法で電解液の溶媒和構造を調査した．Li 塩や Na 塩のみの電解液では Li⁺と Na⁺が主に溶媒分子に配位され，TFSA アニオンがフリーな Solvent-separated ion pair (SSIP) 状態になっていることがわかった．一方，図 3 に示すように，Ca 塩などの多価カチオン塩を添加すると，多価カチオン間のクーロン相互作用 (斥力) を軽減するため，Li⁺や Na⁺と TFSA アニオンとより強く結合し，電荷的に中性に近い Contact-ion pair (CIP) 状態の形成が促進され，Ca²⁺間に介在することを明らかにした．これらの傾向は Raman 分光の結果と一致している．多価カチオン添加により，アルカリ金属カチオンは強い CIP 結合を形成し，Li⁺や Na⁺の還元反応における脱溶媒和の活性化エネルギーが増加され，電極表面において反応律速状態を維持することによって，安定な濃度・電場分布下で平坦な析出形態を実現できることが明らかになった．

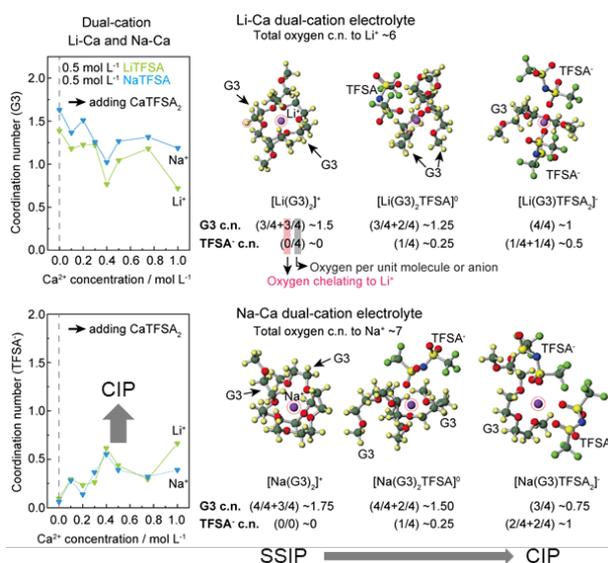


図 3 溶媒和構造変化の MD シミュレーション

図 3 溶媒和構造変化の MD シミュレーション

3. 成果公表状況

【論文】

1. Hongyi Li, Masaki Murayama, Tetsu Ichitsubo, Dendrite-free alkali metal electrodeposition from contact-ion-pair state induced by mixing alkaline earth cation, *Cell Rep. Phys. Sci.* **3**, 100907 (2022).

【その他】

特許出願

1. (国際特許) PCT/JP2021/31540, 2021 年 8 月 27 日、「アルカリ金属二次電池用電解液およびアルカリ金属二次電池」、市坪哲、李弘毅、村山将来

3-2. 実施課題名：低エネルギー気体分離を実現する多孔性分子磁石骨格の創製

構成員 高坂 亘（金属材料研究所錯体物性化学研究部門・助教）
高木 成幸（金属材料研究所水素機能材料工学研究部門・准教授）

1. 目的

金属有機複合骨格（Metal-Organic Framework, MOF）などの名前で知られる分子性多孔性材料は、様々なホスト・ゲスト相互作用や、構造の柔軟性に基づく「分子ふるい効果」を設計できるのが最大の利点である。そこで我々は、ガス分離・精製を実現する材料として、柔軟な構造・電子・スピン状態を有する「多孔性分子磁石骨格」を新たに提案する。我々の研究グループではこれまでに、多くの多孔性分子磁石を合成し、その磁気・電気物性について検討してきた。一方でこれらの源である「骨格の電荷状態やスピンの自由度」は、選択的ガス吸着能・分離能を誘起する駆動力としても働くと期待され、また大きな内部磁場の効果も期待される。そこで本研究では、これらの多孔性分子磁石骨格の混合ガス吸着能・ガス分離能について検討することを目的とする。さらに、本材料がガス吸着に伴い、磁性や伝導性を大きく変化させる点を活かし、ガス分離の状況を磁気・電気信号としてモニター可能なシステムの提案に繋げることを目指す。

2. 主要成果の概要

2021年度は混合ガスを吸着した多孔性磁石の吸着状況を分光的手法による検出のために、ガス雰囲気制御下における温度可変ラマン分光測定系を立ち上げ、ガス吸着前後における雅号物の電子状態変化検出について検討を行った。

- O_2 ガス吸着により吸着選択制を示すことが示唆された化合物 1 について、ラマンスペクトルの検討を行った。120 K で 100 kPa の O_2 を導入したものの、酸素導入の前後で明確なピークの変化を観測することはできなかった。また、気相の酸素がピークを示すとされている 1556 cm^{-1} 付近においても大きな変化は見られなかった。導入ガスを N_2 や混合ガスに変えても状況に変わりはなかった。化合物 1 はガス吸着の前後で磁気物性に大きな変化を示すものの、電子状態の変化は小さいため、吸着状況をスペクトル変化から判定するのは難しい可能性もある一方で、雰囲気制御がうまく行っていない可能性も棄却できない。そこで、 CO_2 吸着により明確な電子状態変化を示すことが知られている化合物 2 を用いて測定を行う事とした。
- 化合物 2 についてラマンスペクトルの検討を行った。200 K で 100 kPa の CO_2 を導入したところ、照射強度を 0.04 mW とした場合において、明確なスペクトルの変化が観測され、 CO_2 吸着が起きていることが示された。すなわち、ガス雰囲気制御がうまく行っていることが立証された。一方で、気相の CO_2 に対応する $1388, 1285\text{ cm}^{-1}$ のピーク変化は小さかった。また、照射強度を 0.4 mW にした場合のスペクトルは CO_2 導入前と同じ形状を示した。本化合物系では顕微ラマン測定では、レーザーの照射強度が強すぎるとサンプルが破損してしまうが、その前段階の強度においても局所加熱による効果でガスの脱着が誘起されるものと考えられる。本結果は光照射によりガス吸着状態を局所的に制御可能である事を示す興味深い結果である。

3-3. 実施課題名：Fe₄N 薄膜の格子歪みと熱勾配方位の最適化による異常ネルンスト効果の増強

構成員 伊藤 啓太（金属材料研究所磁性材料学研究部門・助教）
嶋田 雄介（金属材料研究所材料照射工学研究部門・助教）
辻川 雅人（電気通信研究所物性機能設計研究室・助教）

1. 目的

近年、新たなエネルギーハーベスト技術として金属強磁性体材料における異常ネルンスト効果(ANE)を利用した熱電変換が注目されている。ゼーベック効果(SE)を用いた半導体熱電変換素子では Bi や Te 等の希少元素を使用した、複雑な構造の *pn* 接合アレーが必要である。一方で、ANE を用いた磁気熱電変換素子では、簡便な単層の金属強磁性体薄膜のみで発電が可能であり、大面積、低価格、熱勾配(∇T)と直交方向への電圧出力等の利点がある。用途や設置場所の自由度が高く、例えば IoT 社会における光・温度・湿度・電流・磁場・圧力センサー用独立電源との親和性が非常に高いエネルギーハーベスト技術である。しかし、現状では半導体材料における SE を利用した熱電変換に対して、熱電能が大幅に及ばない点が課題となっている。したがって、ANE による発電出力の向上には、大きな異常ネルンスト係数(S_{ANE})を示す、新奇強磁性体材料の開発が必須の状況である。

本研究課題では強磁性金属窒化物の Fe₄N を用いて、より大きな S_{ANE} の実現を目指した。格子不整合率が異なる基板上に Fe₄N 薄膜をエピタキシャル成長することで、 S_{ANE} の格子歪み依存性の評価を試みた。加えて、Fe₄N 薄膜における S_{ANE} の ∇T 方位依存性を評価し、その起源の解明を試みた。さらに、Fe₄N 薄膜への Ni 添加実験も実施し、フェルミ準位(E_F)の変調による S_{ANE} の増強を試みた。第一原理計算により、Fe₄N および Fe₃NiN の異常ホール伝導率(σ_{xy})および横ペルチェ係数(α_{xy})の大きさも見積もり、実験結果と比較することで、実験および理論の双方から Fe₄N への Ni 添加効果を評価した。

2. 主要成果の概要

分子線エピタキシー(MBE)法により格子不整合率が異なる MgO(001)(-9.9%)、MgAl₂O₄(MAO)(001)(-6.0%)、SrTiO₃(STO)(001)(-2.8%)基板上にFe₄N薄膜(27 nm)を450 °Cで成膜した。構造をX線回折(XRD)測定および断面透過型電子顕微鏡(TEM)観察により評価した結果、いずれの試料もFe₄N(001)薄膜のエピタキシャル成長に成功した。しかし、各試料の格子定数を算出したところ、バルク値とほぼ同等の値が得られ、膜面外方向と膜面内方向の格子定数の比はほぼ1.0であったことから、狙ったような格子歪みの導入は実現できなかった。断面TEM像からも、格子不整合率の大きさに対応した密度で基板の直上にミスフィット転位が入り、格子緩和が起きていることを確認した。作製した薄膜をホールバー形状の素子に加工し、ANE、SE、異常ホール効果(AHE)を評価した。結果、STO(001)基板上的Fe₄N薄膜において、その他の基板上的試料の2倍程度の大きさの $S_{ANE}=2.8 \mu\text{V/K}$ を実現した。これは、格子歪みの影響ではないことから、別の S_{ANE} の増強メカニズムによるものである。Fe₄N薄膜の成膜温度や膜厚を変えた追加実験の結果から、STO(001)基板の表面付近に酸素空孔が形成され、酸素欠損領域において比較的大きなSEが発現し、それにより生じた電流がFe₄N層へと流れ込み、AHEにより横方向電流へと変換されたため、 S_{ANE} が増強されたと考えられる。当初に計画していた格子歪みの導入による S_{ANE} の増強は実現しなかったが、別の新たな手法として、ゼーベック係数(S_{SE})が大きな材料を基板表面付近に形成することで、隣接する強磁性体薄膜の S_{ANE} が増強できることを示せた。

各基板上に作製した Fe_4N 薄膜における S_{ANE} の ∇T 方位依存性を評価した。先行報告例では、 $\text{MgO}(001)$ 基板上にスパッタリング法によりエピタキシャル成長した Fe_4N 薄膜において、印加する ∇T の結晶方位が $\text{Fe}_4\text{N}[100]$ か $[110]$ の違いで、 S_{ANE} の大きさが2倍程度変わることが報告されていたが[APEX 10, 073005 (2017).]、我々の試料では S_{ANE} の ∇T 方位依存性は観測されなかった。したがって、当初に計画していたの Fe_4N における S_{ANE} の ∇T 方位依存性の物理的起源の解明には至らなかった。

MBE法により $\text{MAO}(001)$ 基板上に $\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$ 薄膜(17 nm)を 450°C で成膜した。膜面外および膜面内XRD測定の結果から、 $\text{MAO}(001)$ 基板上への $\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}(001)$ 薄膜のエピタキシャル成長に成功した。しかし、 $x = 2.2$ および 2.8 の試料については FeNi の回折が観測されたことから、 Ni 組成が増えると N の脱離が起こりやすくなると考えられる。 $\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$ 薄膜の S_{ANE} および α_{xy} の x 依存性を評価した結果、 Ni 添加量の増加に伴い、 S_{ANE} は減少した。これは、 Ni 添加による α_{xy} の減少に起因しており、 Fe_4N への Ni 添加では S_{ANE} は増強されることが分かった。

第一原理計算により Fe_4N および Fe_3NiN の σ_{xy} のエネルギー依存性を計算した。モットの関係式より、 E_F における σ_{xy} のエネルギー微分は α_{xy} の値に比例する。計算結果から α_{xy} を算出した結果、 Fe_4N では $0.62 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、 Fe_3NiN では $-0.97 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ となった。 Fe_4N の α_{xy} の実験結果は $1.27 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であり、計算結果とよく一致した。一方で、 $\text{Fe}_{2.8}\text{Ni}_{1.2}\text{N}$ の α_{xy} の実験結果は $0.72 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であり、符号が一致しなかった。しかし、この差異は計算結果($x = 1.0$)よりも Ni がわずかに多く入った結果($x = 1.2$)、 E_F の位置が高エネルギー側にわずかにシフトしたことで説明できると考えられる。よって、 $\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$ について、第一原理計算の結果が α_{xy} の実験結果を定性的に説明できることがわかった。今後は、 Mn 、 Co 等の第三元素添加に実験および理論計算の双方から取り組むことで、 Fe_4N の S_{ANE} の更なる増大を目指す。

3. 成果公表状況

【国内会議等】

1)伊藤啓太, 王建, Himanshu Sharma, 水口将輝, 高梨弘毅, “Anomalous Nernst effect of epitaxial Fe_4N films grown on $\text{SrTiO}_3(001)$ substrates,” 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-S302-15, オンライン開催, Sep. 13, 2021.

2)坪和優佑, 辻川雅人, 白井正文, “逆ペロブスカイト型遷移金属窒化物における異常ネルンスト効果の第一原理計算,” 第69回応用物理学会春季学術講演会, 23a-E205-5, 青山学院大学(オンライン発表), Mar. 23, 2022.

3)伊藤啓太, 高梨弘毅, “Enhancement of the anomalous Nernst effect in Fe_4N films on $\text{SrTiO}_3(001)$ substrates,” 第69回応用物理学会春季学術講演会, 23a-E205-6, 青山学院大学(オンライン発表), Mar. 23, 2022.

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. 磁性ワイル半金属の表面に潜む金属伝導を初検出 表面伝導を活用した新型素子開発に前進
2021年 6月 4日
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press20210603_01web_surface.pdf

【イオンエネルギー材料研究部】

1. 資源性に富むカルシウムを用いた新たな電池材料を開発 - 水素クラスターを含むフッ素フリー電解質が次世代電池開発を加速 -
2021年 4月 7日
http://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press20210406_03web_Li.pdf
2. 分子の吸着で磁石を創る 吸着分子に依存した磁気相変換の実現
2021年 4月26日
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press20210426_03web_mol.pdf
3. 眺める方向によって明るさが変わる磁石の開発に成功 有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系材料の新しい光機能を開拓
2021年 5月25日
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press20210525_03web_oihp.pdf
4. 燃料電池などで使われる酸素還元用合金触媒の高性能化機構を解明 触媒表面の歪を利用した高活性な触媒の開発へ期待
2021年 7月13日
http://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press20210712_02web_bcdi.pdf
5. 液体硫黄を活用した高速充放電可能な マグネシウム電池用正極複合材料の開発に成功
2021年 7月27日
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press20210721_02web_mg.pdf
6. 希少な元素を使わずにアルミニウムと鉄で水素を蓄える ―水素吸蔵合金開発の新たな展開を先導―
2021年 7月29日
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press20210728_01web_element.pdf
7. ポスト・リチウム蓄電池の開発に前進 マグネシウム蓄電池正極材料開発に向けてMnO₂を使いこなす
2021年 8月23日
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press20210823web_01_mg.pdf

8. ホスト-ゲスト間電子移動の制御による磁石スイッチ 新たな電子状態変換機構に基づく磁気相変換に成功
2022年 3月15日
http://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20220315_04web_Transfer.pdf
9. 空気中の水分の脱挿入が容易な層状構造化合物を発見 –低温廃熱の蓄熱材料として幅広い環境下での応用に期待–
2022年 3月18日
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20220316_03web_oxide.pdf

【材料プロセス・社会実装研究部】

1. ガラス形成の謎に迫る 金属ガラスのハイエントロピー化に伴う 2つのガラス遷移温度のデカップリング現象を観測
2021年 6月23日
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press20210623_02web_glass.pdf

4-2. 新聞等掲載状況

(2022年7月15日調べ)

【イオンエネルギー材料研究部】

- | | | | |
|-----|------------------------------|-------------|--|
| 1. | 日刊工業新聞 | 2021年 4月 8日 | 東北大など、電池用カルシウム電解質を開発 4ボルトでも酸化安定 |
| 2. | 日経産業新聞 | 2021年 4月26日 | カルシウムイオン電池安定動作 電解質材料、フッ素使わず |
| 3. | 日刊工業新聞 | 2021年 5月 3日 | レーザー／東北大学・宮坂等教授「みんなで研究」 |
| 4. | 日刊工業新聞 | 2021年 5月20日 | 東北大、ベンゼンで磁石作製 化学センサーに利用 |
| 5. | 電波新聞 | 2021年 6月 3日 | 【新技術】眺める方向によって明るさが変わる磁石 東北大金属材料研と東大大学院新領域創成科学研究科が開発に成功 |
| 6. | 日刊工業新聞 | 2021年 9月 2日 | 「二酸化マンガン」マグネ蓄電池の正極材に東北大、多形構造体を発見 |
| 7. | 科学新聞 | 2021年 9月17日 | マグネシウム蓄電池開発加速期待東北大など 二酸化マンガンの特性解明 |
| 8. | 日経産業新聞 | 2021年10月11日 | Next Tech2050 水素効率よく運ぶ合金、レアメタル不要に |
| 9. | 日刊工業新聞 | 2022年 3月25日 | 層状構造二酸化マンガン、低温廃熱向け蓄熱材に 東北大とリガク |
| 10. | ニュースイッチ
By日刊工業新聞
(Web) | 2022年 3月27日 | 廃熱利用の蓄熱材になる「層状構造二酸化マンガン」の可能性 |

【材料プロセス・社会実装研究部】

1. 北羽新聞 2022年 3月13日 脱炭素社会実現へ 水素エネルギーの可能性は 能代市

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】

高梨 弘毅 基盤研究 (S) 期間：201806-202303 代表者
金属人工格子ルネサンス

高梨 弘毅 挑戦的研究 (開拓) 期間：202107-202403 代表者
ハイエントロピー合金における電磁機能の開拓

BAUER, Gerrit E.-W. 基盤研究 (A) 期間：201904-202303 代表者
Magnon Chemistry

伊藤 啓太 基盤研究 (C) 期間：202104-202403 代表者
強磁性窒化鉄薄膜への第三元素添加と多層構造化による異常ネルンスト効果の増大

【イオンエネルギー材料研究部】

市坪 哲 基盤研究 (S) 期間：201806-202303 代表者
リチウムイオンと多価イオンが奏でるデュアルイオン蓄電池に向けた新学理の構築

市坪 哲 挑戦的研究 (萌芽) 期間：202007-202203 代表者
フェムト秒レーザー励起による相転移歪を有する結晶間の超高速相変化機構の確立

宮坂 等 特別推進研究 期間：201804-202303 分担者
光と物質の一体的量子動力学が生み出す新しい光誘起協同現象物質開拓への挑戦

宮坂 等 基盤研究 (A) 期間：202004-202403 代表者
環境応答型多孔性磁石を用いた多重情報変換システムの創製

宮坂 等 挑戦的研究 (萌芽) 期間：202104-202303 代表者
ホスト-ゲスト間電子移動に基づくゲスト応答型多孔性分子格子材料の開発

折茂 慎一 新学術領域研究 期間：201806-202303 代表者
高密度水素による超機能材料の合成

折茂 慎一 新学術領域研究 期間：201806-202303 代表者
ハイドロジェノミクスの研究推進

李 弘毅 研究活動スタート支援 期間：202009-202203 代表者
Li-Mgデュアルカチオン電池の高性能化に向けた正極材料の物質設計

【光エネルギー材料研究部】

藤原 航三 基盤研究 (A) 期間：202104-202503 代表者
その場観察法による各種半導体材料の固液界面不安定化現象の解明と高温物性値の決定

木口 賢紀 基盤研究 (B) 期間：201904-202203 代表者
構造傾斜領域の創出によるリラクサー薄膜のドメインエンジニアリング

木口 賢紀 基盤研究 (B) 期間：202104-202403 代表者
圧電性と誘電性を独立制御するための強誘電ドメイン構造設計法の確立

木口 賢紀 基盤研究 (B) 期間：202104-202403 代表者
窒化アルミニウム基エピタキシャル薄膜を用いた強誘電性サイズ効果の解明

岡本 範彦 基盤研究 (B) 期間：202004-202303 代表者
局在フォノンエネルギー準位と熱輸送特性の相関理解に基づく熱伝導制御デバイスの創出

前田 健作 基盤研究 (C) 期間：202004-202303 代表者
半導体シリコンの粒界性格を制御した結晶成長過程の直接観察

【材料プロセス・社会実装研究部】

加藤 秀実 新学術領域研究 期間：201807-202303 代表者
ハイエントロピー効果に基づく新材料創製と新機能創出

加藤 秀実 基盤研究 (A) 期間：202104-202503 代表者
相分離する異種金属のデアロイング接合

河野 龍興 基盤研究 (C) 期間：201904-202203 代表者
積層型超格子構造を有するLaMgNi系合金における水素吸蔵特性の解明

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 (NEDO) 期間：201210-202202 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 (JSPS) 期間：202004-202203 代表者
インドー日本 スピントロニクスにおける界面現象研究会

【イオンエネルギー材料研究部】

市坪 哲 JST戦略的創造研究推進事業 (ALCA) 期間：201110- 代表者
高エネルギー密度を有する革新的マグネシウムイオン蓄電池の開発

【光エネルギー材料研究部】

木口 賢紀 その他寄附金 期間：202104-202203 代表者
反強誘電体薄膜の構造秩序制御と電気熱量効果の発現

木口 賢紀 その他寄附金 期間：202104-202203 代表者
HfO₂基薄膜の強誘電相安定化の微視的メカニズムの解明と強誘電性の発現

木口 賢紀 その他寄附金 期間：201904-202203 代表者
ハイエントロピー効果により分極ゆらぎを増強した新奇リラクサー材料の創製

木口 賢紀 その他寄附金 期間：202004-202203 代表者
強誘電体の組成相境界における分極ゆらぎを利用した電気熱量効果の発現

木口 賢紀 その他寄附金 期間：202102-202207 代表者
強靱性とセンシング機能を持った膜構造によるスマート構造材料の創製

岡本 範彦 ST戦略的創造研究推進事業(さきがけ) 期間：201810-202203 代表者
電気化学的インターカレーション反応を利用した熱スイッチングデバイスの創出

岡本 範彦 その他寄附金 期間：202004-202303 代表者
摩擦面処理不要の高力ボルト摩擦接合を可能とする溶融亜鉛めっき皮膜構造の最適設計

【材料プロセス・社会実装研究部】

河野 龍興 NEDO水素利用等先導研究開発事業 期間：201807- 代表者
アルカリ水電解及び固体高分子形水電解の高度化

BELOSLUDOV, Rodion JST戦略的創造研究推進事業 (CREST) 期間：201910-202503 分担者
新規結晶の大規模探索に基づく革新的機能材料の開発

6. 知的財産権

6-1. 特許リスト

特許出願件数： 7件

登録特許（国内）5件

【イオンエネルギー材料研究部】

野上玄器、谷口貢、田沢勝、宇根本篤、松尾元彰、折茂慎一
特許第6868959号 2021年 4月15日 全固体電池および電極活物質の製造方法

島田昌宏、伊藤智裕、宇根本篤、折茂慎一
特許第7022498号 2022年 2月 9日 イオン伝導体の経時劣化を抑制する方法

【材料プロセス・社会実装研究部】

加藤秀実、矢代航
特許第6863589号 2021年 4月 5日 成形材料の製造方法、成形材料、波面制御素子および回折格子

加藤秀実、津田雅史、高野勇郷、鈴木庸介、茅野務、鎌田晃二、室中正太
特許第6900149号 2021年 6月18日 炭素複合材料

矢代航、加藤秀実、北條大介
特許第6968419号 2021年10月29日 波面制御素子の製造方法

登録特許（外国）1件

【材料プロセス・社会実装研究部】

Takeshi Wada, Hidemi Kato
US11, 180, 857 2021年11月23日 METHOD FOR PRODUCING POROUS MEMBER

公開特許（国内）4件

【イオンエネルギー材料研究部】

市坪哲、下川航平、古橋卓弥
特開2021-093317 2021年 6月17日 非水電解質二次電池、非水電解質二次電池用の正極活物質およびその製造方法

山口滝太郎、松本慎吾、星河浩介、市坪哲、李弘毅
特開2021-097023 2021年 6月24日 リチウム二次電池及びバッテリーシステム

伊賀悠太、山本洋、彦坂英昭、松浦広幸、中屋裕登、坂本ケネス和哉、金相命、折茂慎一
特開2021-140964 2021年 9月16日 正極材料および二次電池

【光エネルギー材料研究部】

藤原 航三、堀岡佑吉、勝亦具慶
特開2021-127284 2021年 9月 2日 単結晶成長装置、単結晶成長方法および単結晶

7. 各種受賞・表彰

7. 受賞リスト

【スピンエネルギー材料研究部】

高梨弘毅

本多プロフェッサー

金属材料研究所

2021年4月

高梨弘毅

第18回日本金属学会村上記念賞

公益社団法人日本金属学会

規則合金を中心としたスピントロニクス材料の先進的研究

2021年9月

伊藤啓太

第61回原田研究奨励賞

公益財団法人本多記念会

スピンドバイス応用に向けた強磁性窒化物薄膜の創製と磁気物性の研究

2021年7月

【イオンエネルギー材料研究部】

李弘毅、下川航平、岡本範彦、市坪哲

第11回まてりあ論文賞

公益社団法人日本金属学会

多価カチオンを利用した新型蓄電デバイス開発に向けた基礎的研究

2021年9月

折茂慎一

第18回本多フロンティア賞

公益財団法人本多記念会

水素化物の新たな機能開拓とエネルギーデバイスへの応用

2021年11月

金相侖

文部科学大臣表彰若手科学者賞

文部科学省

水素化物超イオン導電体の開発に関する研究

2020年7月

【光エネルギー材料研究部】

李弘毅、下川航平、岡本範彦、市坪哲

第11回まてりあ論文賞

公益社団法人日本金属学会

多価カチオンを利用した新型蓄電デバイス開発に向けた基礎的研究

2021年9月

8. 主催した会議・研究会・ ワークショップ

8-1. 先端エネルギー材料理工共創研究センター 2021年度ワークショップ

日時：2021(令和3)年12月23日(木) 13:00-17:00

場所：東北大学 金属材料研究所講堂 (オンラインとのハイブリッド方式)

【招待講演】

文部科学省の組織改編と大学研究基盤整備課について

文部科学省 研究振興局大学研究基盤整備課 課長補佐 山本武史 氏

【基調講演】

人と共に進化するデジタルツイン素材プロセス最適化技術 (SiC 溶液成長を例に)

名古屋大学未来材料・システム研究所未来エレクトロニクス集積研究センター

教授 宇治原徹 氏

【E-IMR 研究発表】

(1) Spin caloritronics

スピンエネルギー材料研究部 高梨弘毅教授

(2) マグネシウム蓄電池用正極材料の設計指針の確立

イオンエネルギー材料研究部 市坪哲教授

(3) 多孔性錯体格子を用いた環境物性化学

イオンエネルギー材料研究部 宮坂等教授

(4) 高いエネルギー密度と豊富な資源性を有するカルシウム電池の開発

イオンエネルギー材料研究部 折茂慎一教授

(5) 太陽電池用高品質 Si 多結晶インゴットの成長技術開発

光エネルギー材料研究部 藤原航三教授

(6) Ultrafine Nanoporous Intermetallic Catalysts by High-Temperature Liquid Metal Dealloying toward Electrochemical Hydrogen Production.

(金属溶湯脱成分法を用いた超微細ナノポーラス金属間化合物の作製と水素発生反応触媒応用)

材料プロセス・社会実装研究部 加藤秀実教授

(7) DFT study of hydrogen-evolution reaction on Mo-based alloys

材料プロセス・社会実装研究部 BELOSLUDOV, Rodion V. 准教授

(8) 再生可能エネルギーを利用した水素製造技術

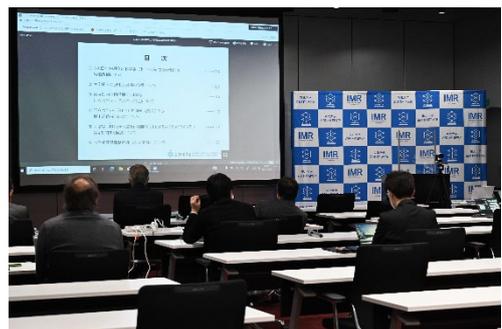
材料プロセス・社会実装研究部 河野龍興特任教授

【議論】

モデレーター 市坪哲センター長

「太陽エネルギーの利用と3つの『蓄』の最大化に貢献するエネルギー材料研究」

先端エネルギー材料理工共創研究センター 2021年度ワークショップ





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 (E-IMR)

2021年度ワークショップ

日時 2021年12月23日 (木) 13:00~17:00

場所 東北大学金属材料研究所講堂 (オンライン/事前登録優先)
http://www.e-imr.imr.tohoku.ac.jp/event_20211223.html



事前登録

進行: 先端エネルギー材料理工共創研究センター長 市坪 哲

13:00-13:05

あいさつ 金属材料研究所長 古原 忠

13:05-13:35

招待講演 “文部科学省の組織改編と大学研究基盤整備課について”

文部科学省研究振興局大学研究基盤整備課 課長補佐 山本 武史 氏

13:35-14:25

基調講演 “人と共に進化するデジタルツイン素材プロセス最適化技術
(SiC溶液成長を例に)”

名古屋大学未来材料・システム研究所 教授 宇治原 徹 氏

14:35-16:10

E-IMR講演

スピンエネルギー材料研究部	教授 高梨弘毅
イオンエネルギー材料研究部	教授 市坪哲、教授 宮坂等、教授 折茂慎一
光エネルギー材料研究部	教授 藤原航三
材料プロセス・社会実装研究部	教授 加藤秀実、准教授 BELOSLUDOV R. 特任教授 河野龍興

16:15-16:55

議論 “太陽エネルギーと3つの『蓄』の最大化に貢献するエネルギー材料研究”
モデレーター 市坪 哲 (センター長/教授)

16:55-17:00

クロージング



私たちは持続可能な開発目標(SDGs)を支援しています

【お問合せ】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(E-IMR) 事務局
電話: 022-215-2072
メール: e-imr*grp.tohoku.ac.jp*を@に変更ください

9. 職員及び運営委員名簿

令和3（2021）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（兼）	市坪 哲
教授	高梨 弘毅
教授	藤原 航三
特任教授	河野 龍興
教授（兼）	Bauer, Gerrit Ernst-Wilhelm
教授（兼）	宮坂 等
教授（兼）	折茂 慎一
教授（兼）	加藤 秀実
准教授	Belosludov, Rodion Vladimirovich
准教授（兼）	木口 賢紀 （～2021. 11. 30）
准教授（兼）	岡本 範彦
助教（兼）	伊藤 啓太
助教（兼）	前田 健作
助教（兼）	金 相侖 （～2021. 11. 30）
特任助教（兼）	李 弘毅
特任教授	湯本 道明

**令和3（2021）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）

令和3（2021）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	市坪 哲		委員長
金属材料研究所	所 長	古原 忠	R3(2021).4.1- R5(2023).3.31	5条1号
金属材料研究所	教 授	今野 豊彦	R3(2021).4.1- R4(2023).3.31	5条1号
金属材料研究所	教 授	宮坂 等	R3(2021).4.1- R5(2023).3.31	5条1号
金属材料研究所	教 授	加藤 秀実	R3(2021).4.1- R5(2023).3.31	5条1号
金属材料研究所	教 授	高梨 弘毅		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	特任教授（研究 企画・運営担当）	湯本 道明	R3(2021).4.1- R5(2023).3.31	5条4号
金属材料研究所	特任教授（研究）	河野 龍興	R3(2021).4.1- R5(2023).3.31	5条4号
金属材料研究所	事務部長	藤王 勉		5条3号

令和4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@grp.tohoku.ac.jp

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