



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5年度
研究成果報告書

2023 Report on Research Activities

はじめに

昨今のエネルギー問題と地球温暖化・気候変動問題は、その課題解決の重要性がさらに高まり、新たなエネルギー源の確保の仕組み、エネルギー変換・貯蓄材料の研究開発が急務となっております。エネルギーに関わる新材料の開発は必須課題となっており、現在、金属材料研究所においても重点分野として力を置いている領域となります。

2015 年 4 月に発足した金属材料研究所・先端エネルギー材料理工共創研究センター（通称：E-IMR センター）の活動も 2024 年度で 9 年目を迎え、第 4 期中期目標・中期計画が始まる 2022 年度から、E-IMR センターの第 2 期として、組織の再編・拡充・強化を図り、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と複合モジュール創製に向けた 4 つの研究ユニット体制（1. 太陽エネルギー変換材料研究ユニット、2. 蓄エネルギー材料研究ユニット、3. 材料評価解析研究ユニット、4. 複合モジュール・社会実装研究ユニット）に再編し、本センターの方向性の基軸をグリーンエネルギーテクノロジーの開拓にシフトしました。特に第 2 期のユニット編成では、新たに材料評価・解析研究のユニットを設け、放射光や中性子などを利用した量子ビーム解析や、第一原理計算はもとより、マテリアルズインフォマティクス（MI）を利用した材料評価予測なども行えるチーム編成となっております。

理学系および工学系研究者によって構成された各研究ユニットでは、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として 3 名の特任助教を採用しております。また、本学工学研究科や材料科学高等研究所、国際放射光イノベーションセンター（SRIS）等をはじめとする学内外研究組織の教員・研究者に参画して頂き、これまで金研でカバーしていない領域の研究を進めております。

獲得資金・プロジェクトに関しては、JSPS 科学研究費助成では、2022 年度に藤田教授の基盤研究（S）が、2023 年度に高橋教授の特別推進研究および市坪教授の基盤研究（S）が採択され現在継続中となっております。また、JST-GteX プロジェクトから、蓄電池領域および水素領域から市坪教授および折茂教授の 2 件の研究提案が 2023 年 10 月に採択、JST-ALCA NEXT から岡本准教授の研究提案が同年 11 月に採択され、これらの研究も現在進行しております。また基盤研究（A）など多くの採択があり、個々の研究者は E-IMR の方向性を維持しながら鋭意研究を遂行しております。

以上のように、カーボンニュートラルに向けた太陽エネルギー利用グリーンエネルギー社会の構築に貢献していく所存でおります。



令和 6（2024）年 10 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. 体制図	1
2. 研究成果報告	3
2-1. 太陽エネルギー変換材料研究ユニット.....	3
2-2. 蓄エネルギー材料研究ユニット	12
2-3. 材料評価・解析研究ユニット	21
2-4. 複合モジュール・社会実装研究ユニット	31
3. 若手研究者のための革新的エネルギー材料・複合モジュール創製研究助成	37
3-1. 低エネルギーアンモニア分離を指向した多機能性錯体格子の開発	37
3-2. パイエルズ転移性 NbO ₂ ベースの省エネルギーな結晶性相変化材料の開発.....	39
4. 新聞発表等.....	41
4-1. プレスリリース	41
4-2. 新聞等掲載状況.....	42
4-3. 知的財産権	43
5. 各種受賞・表彰.....	45
受賞リスト.....	45
6. 外部研究資金	47
6-1. 科研費(学術研究助成基金助成金／科学研究費補助金)	47
6-2. 科研費以外の競争的研究費.....	48
7. 主催した会議・研究会・ワークショップ.....	49
7-1. 先端エネルギー材料理工共創研究センター (E-IMR) 2023 年度 Summer Meeting.....	49
7-2. 先端エネルギー材料理工共創研究センター(E-IMR) 2023 年度ワークショップ	53
8. 職員及び運営委員名簿	59
令和5(2023)年度 先端エネルギー材料理工共創研究センター名簿	59
令和5(2023)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	60

1. 体制図

センター長

センター長/教授

市坪 哲

蓄電池創製
相変態構造制御
統計熱力学組織形成論



運営委員会

研究支援室

特任教授

湯本 道明

研究企画・運営担
当



研究戦略室

太陽エネルギー変換材料研究ユニット

教授

藤原 航三

結晶成長
Si多結晶太陽電池



教授(兼)

塚崎 敦

超伝導薄膜
界面物性
トポロジカル物性・
物質



教授(兼)

Bauer, Gerrit
Ernst-Wilhelm

物性理論物理
スピントロニクス
(材料科学高等研究所)



准教授(兼)

岡本 範彦

透過電子顕微鏡
熱電材料



助教(兼)

前田 健作

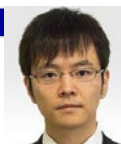
結晶成長
Si多結晶の成長メカニ
ズム



助教(兼)

伊藤 啓太

強磁性窒化物
規則合金



特任助教

野澤 純

コロイド
結晶成長



蓄エネルギー変換材料研究ユニット

教授(兼)

宮坂 等

酸化還元活性錯体格子
多機能型ソフトマテリ
アル
機能協調型二次電池



教授(兼)

折茂 慎一

高密度水素貯蔵材料
超イオン伝導材料
多価蓄電デバイス
(材料科学高等研究所)



教授(兼)

高村 仁

固体酸化物燃料電池
プロトン伝導性セラミ
ックス
水素製造システム
(工学研究科)



助教(兼)

木須 一彰

多価蓄電池
イオン伝導
錯体水素化物



特任助教

李 弘毅

デュアルカチオン電池
金属・合金負極材料開
発



材料評価・解析研究ユニット

教授(兼)

藤田 全基

量子ビーム
軟X線電子系
結晶成長



教授(兼)

熊谷 悠

計算材料学
マテリアルズインフォ
マティクス
セラミックス



教授(兼)

高橋 幸生

放射光
コヒーレント回析イメー
ジング
微細構造・化学状態解析
(国際放射光イノベーション)



准教授

Belosludov,
Rodion V.

機能性ナノポーラス
材料
ガス貯蔵・分離



助教(兼)

河口 智也

Li/多価蓄電池正極材料
放射光X線散乱・分光解
析



複合モジュール・社会実装研究ユニット

教授(兼)

加藤 秀実

ナノポーラス金属・半
金属
金属ガラス・
アモルファス合金



教授/センター長

市坪 哲

蓄電池創製
相変態構造制御
統計熱力学組織形成論



特任助教

宋 瑞瑞

脱成分(デアロイン
グ)
多孔質金属/合金
触媒



2. 研究成果報告

2-1. 太陽エネルギー変換材料研究ユニット

構成員

教 授：藤原 航三、塚崎 敦（兼）、BAUER, Gerrit Ernst-Wilhelm（兼 AIMR）
准 教 授：岡本 範彦（兼）
助 教：前田 健作（兼）、伊藤 啓太（兼）
特任助教：野澤 純

【2023(令和 5) 年度の成果概要】

1. 太陽電池用 Si 多結晶の融液成長メカニズムに関する研究

結晶欠陥の少ない高品質な太陽電池用 Si 多結晶インゴットを実現するためには、一方向凝固過程で生じる様々な現象を基礎的に理解する必要がある。

本年度は、昨年度に引き続き、その場観察実験により、Si 結晶の成長速度の異方性について明らかにすることを目的として研究を遂行した。固液界面の成長速度は、過冷却度が同じ場合は、固液界面方位のカイネティクスに依存する。Si においては、{111} 固液界面は原子レベルで平滑な“スムーズ”界面であり、{100} および {110} 固液界面は原子レベルで乱れた“ラフ”界面である。したがって、{100} や {110} 固液界面の成長速度は {111} 固液界面より大きくなる[1]。一方、ともにラフ面である {100} と {110} の成長速度の相違については不明であった。そこで、本研究では、{100} と {110} 固液界面の成長挙動を直接観察し、定常状態における結晶粒界の移動方向の解析から両界面の速度定数比を実験的に求めた[2]。

図 1(a)は横に並べた {100} および {110} 種結晶から一方向成長させ、固液界面の成長挙動を直接観察した結果である。両界面の移動速度はほとんど等しいことが分かる。図 1(b)はこの試料を SEM-EBSP により方位解析し、一方向成長に伴う結晶粒界の発展方向を調べた結果である。結晶粒界は、一方向成長の方向に対して {100} 結晶側に傾いて発展したことが分かる。粒界を挟む 2 つの結晶粒が定常状態で成長する場合、粒界の発展方向（図 1(b)中の ϕ ）は両結晶粒の速度定数 $K_1(h_1 k_1 l_1)$, $K_2(h_2 k_2 l_2)$ を用いて次式で表すことが出来る[3]。

$$\phi = \frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \frac{K_1(h_1 k_1 l_1)}{K_2(h_2 k_2 l_2)}$$

これより、{110} と {100} 固液界面の速度定数比を計算すると、 $\frac{K_{110}}{K_{100}} = 1.05$ という値が得られ、{110} と {100} 固液界面の移動速度がほとんど等しいことが明らかとなった。

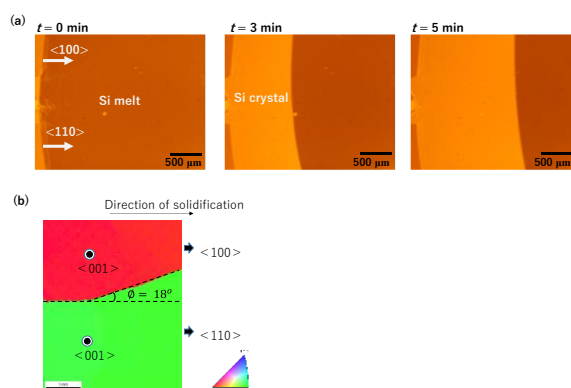


図 1 (a) {100}/{110} 固液界面の一方向成長過程の直接観察結果。
(b) SEM-EBSP による結晶粒界の発展方向の解析結果。

[1] S.S. Mishra et al., J. Crystal Growth 593 (2022) 126784

[2] S.S. Mishra et al., J. Crystal Growth 627 (2024) 127524

[3] H.A. Atwater, C.V. Thompson, and H.I. Smith, J. Mater. Res. 3 (1988) 1232.

2. 環境中水分子の吸収脱離を利用した酸化物質蓄熱材料に関する研究

廃熱を蓄え必要に応じて熱エネルギーを放出することが可能な蓄熱材料のうち、K を含む層状二酸化マンガン ($\text{K}_{0.33}\text{MnO}_2 \cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$) は、 MnO_2 層間の水分子が脱離・挿入を繰り返す水インターカレーション機構によって、高い環境保全性、比較的高い蓄熱エネルギー密度 (約 1000 MJ/m^3)、速い吸放熱速度、良好なサイクル性などの優れた蓄熱特性を示すことが見出されている[4]。最初の加熱過程で MnO_2 あたり 0.83 mol の水分子が放出されるものの、そのうち 0.33 mol は不可逆的に放出されるため、その後のサイクルで可逆的に利用可能なエネルギー密度が MnO_2 あたり 0.50 mol に制限されてしまことがわかっている[4]。

初期不可逆容量の起源を解明するため、原子分解能走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて、合成時と熱処理時の層状二酸化マンガンの結晶構造を調べた[5,6]。層間 K カチオンは、合成時に過剰に導入された水分子によって最も安定な層間サイト (空間群 $P6_3/mmc$ の Wyckoff $2c$ サイト) を占有することができず層内でランダム配列している (図 2(a)の中抜き黄色矢印)。一方、 250°C で熱処理すると、層間 K カチオンは $2c$ サイトの $1/3$ を規則的に占有し、 a 軸方向に沿って 3 倍周期性を示すことがわかった (図 2(b)の中塗り黄色実線矢印)。このことは、K カチオンと水分子は $2c$ サイトを同時占有することができないが、水分子が存在しない高温下 (250°C) では K カチオンが最安定な $2c$ サイトへ移動することを示している。この競合的占有を図 2(c)に模式的に示す。水インターカレーションの不可逆的容量を最小化し、ひいては蓄熱エネルギー密度を高めるには、水分子が存在しない状況でも準安定サイトを占有する層間カチオンに置換すること等が効果的であると考えられる。

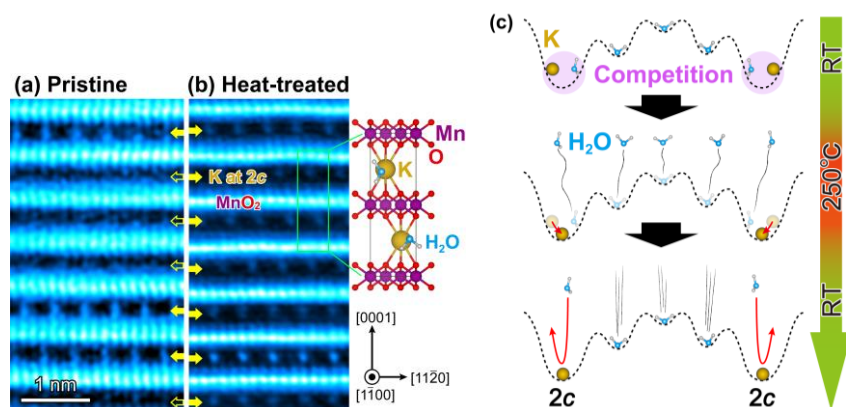


図 2 a 軸方向から観察した K カチオンを含む層状二酸化マンガンの STEM 像。(a) 合成直後および (b) 熱処理後。(c) 初回水分子放出/吸収過程における $\text{K}_{0.33}\text{MnO}_2$ 中の層間 K カチオンと水分子のポテンシャルエネルギー曲面の模式図。

- [4] T. Hatakeyama, N. L. Okamoto, S. Otake, H. Sato, H. Li, and T. Ichitsubo, Nature Comm. 13, 1452 (2022).
- [5] N. L. Okamoto, H. Yoshisako, and T. Ichitsubo, Energy. Stor. age Mater. 61, 102912 (2023).
- [6] N. L. Okamoto, H. Yoshisako, and T. Ichitsubo, J. Phys. Chem. C 127, 20956 (2023).

3. 強磁性窒化物材料における異常ネルンスト効果の研究

新たな環境発電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を利用した熱電変換が注目されており、大きな異常ネルンスト係数(S_{ANE})を示す新規強磁性体材料の開発が求められている。本研究では、比較的大きな S_{ANE} を示す Fe_4N の Fe の一部を Mn および Co で置換することにより電子構造および磁気構造を変調し、 S_{ANE} の増大を目指した。

分子線エピタキシー法により、 $Fe_{4-x}Mn_xN$ ($x = 0, 0.4, 0.9, 1.3, 1.9, 2.4, 2.9, 3.6, 4.0$) および $Fe_{4-y}Co_yN$ ($y = 0.5, 0.9, 1.5, 2.2, 2.4, 2.9, 3.5$) 薄膜を作製した。過去の報告例を参考に前者は $MgO(001)$ 基板、後者は $(LaAlO_3)_{0.3}(Sr_2TaAlO_6)_{0.7}(LSAT)(001)$ 基板上に成膜した。いずれの試料も、窒化物層の上には膜厚 2 nm 程度の酸化防止用 Ti キャップ層を堆積した。作製した薄膜試料をホールバー形状に微細加工し、異常ホール効果、ゼーバック効果、異常ネルンスト効果を測定することで、 S_{ANE} と横熱電係数(α_{xy})を評価した。

図 3 に $Fe_{4-x}Mn_xN$ および $Fe_{4-y}Co_yN$ 薄膜の(a) S_{ANE} および(b) α_{xy} の組成依存性を示す。 S_{ANE} は Fe_4N で最大となり、 Mn または Co 置換により減少した。 S_{ANE} の組成依存性は α_{xy} の組成依存性でおおよそ説明できることから、 $Fe_{4-x}Mn_xN$ および $Fe_{4-y}Co_yN$ における S_{ANE} の大きさには α_{xy} の寄与が大きいと言える。 α_{xy} は $x = 2.9$ で最小値をとり、 $x = 0$ および $y = 2.2$ で極大値および極小値を示した。飽和磁化、格子定数、縦抵抗率の組成依存性にも $x = 2.9$ において極大値または極小値が得られ、異常ホール角の符号も変化したことから、 $x = 2.9$ 付近における磁気構造の転位が示唆された。 $Fe_{4-x}Mn_xN$ はフェリ磁性、 $Fe_{4-y}Co_yN$ は強磁性を示すことから、 $x = 0$ の極大点についても磁気構造の変化が原因と考えられる。 $y > 2.2$ における α_{xy} の増大は窒素の脱離が起源と考えられる。 $y = 3.5$ では Fe_4N の値を上回る α_{xy} が得られたことから、 $Fe_{4-y}Co_yN$ 中の窒素量を変えてフェルミ準位の位置を適切に変調できれば、 α_{xy} および S_{ANE} の更なる増強が期待できる。

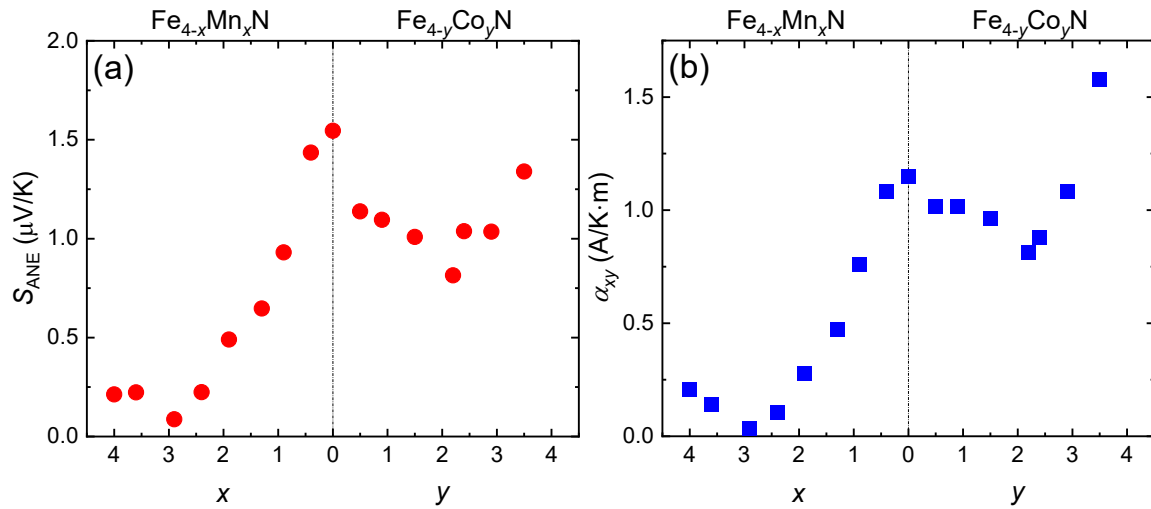


図 3 $Fe_{4-x}Mn_xN$ および $Fe_{4-y}Co_yN$ 薄膜の(a) S_{ANE} および(b) α_{xy} の組成依存性。

【今後の計画】

1. 太陽電池用 Si 多結晶の成長メカニズムに関しては、一方向凝固過程における結晶粒界や転位の挙動に関して、その場観察実験を主体として明らかにしていく。また、マルセイユ大学との共同研究により、理論的な成長モデルの構築を行う。
2. 層状二酸化マンガンの層間カチオン種をイオン交換法などにより置換し、可逆的に挿入脱離可能な水分子量の増大、ひいては蓄熱エネルギー密度の向上を図る。
3. Fe_4N の Fe の一部をスピン軌道相互作用が大きな Pt、Pd、Au 等の重金属元素で置換することにより、 S_{ANE} の増大を試みる。加えて、第一原理計算により重金属置換 Fe_4N の電子構造を計算し、実験結果と比較することで、 Fe_4N の S_{ANE} を増大させるための指導原理の構築も目指す。

【論文リスト】

1. Shashank Shekhar Mishra, Lu Chung Chuang, Kensaku Maeda, Jun Nozawa, Haruhiko Morito, Thierry Duffar, Kozo Fujiwara, In situ study of growth kinetics of $\{1\ 0\ 0\}$ and $\{1\ 1\ 0\}$ crystal/melt interfaces during unidirectional solidification of silicon, *Journal of Crystal Growth* **627**, 12754 (2024).
2. A. Moriya, K. Nakayama, T. Kawakami, K. Maeda, A. Tokuyama, S. Souma, C. Chen, J. E. Avila, M. C. Asensio, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Takahashi, K. Fujiwara, K. Segawa, T. Sato, Visualizing crystal twin boundaries of bismuth by high-spatial-resolution ARPES, *Physical Review Research* **5**, 023152 (2023).
3. Shun Noguchi, Kohei Fujiwara, Yuki Yanagi, Michi-To Suzuki, Takamasa Hirai, Takeshi Seki, Ken-ichi Uchida, Atsushi Tsukazaki, Bipolarity of large anomalous Nernst effect in Weyl magnet-based alloy films, *Nature Physics* **20**, pp.254-260 (2024).
4. H. Handa, Y. Okamura, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, K. S. Takahashi, Y. Tokura, Y. Takahashi, Terahertz field driven giant nonlinear phonon response in ferroelectric semiconductor In-doped (Sn,Pb) Te, *Physical Review B* **109**, L081102 (2024).
5. R. Watanabe, R. Yoshimi, K. S. Takahashi, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, M. Kawamura, Y. Tokura, Gate-electric-field and magnetic-field control of versatile topological phases in a semi-magnetic topological insulator, *Applied Physics Letters* **123**, 183102 (2023).
6. H. Sakai, K. Nakagawa, K. Tsuruda, J. Shiogai, K. Akiba, M. Tokunaga, S. Kimura, S. Awaji, A. Tsukazaki, H. Murakawa, N. Hanasaki, Variation of Landau level splitting in the Fermi level controlled Dirac metals (Eu,Gd) MnBi_2 , *Physical Review B* **108**, 115142 (2023).
7. Yong-Chang Lau, Junya Ikeda, Kohei Fujiwara, Akihiro Ozawa, Jiaxin Zheng, Takeshi Seki, Kentaro Nomura, Liang Du, Quansheng Wu, Atsushi Tsukazaki, Koki Takanashi, Intercorrelated anomalous Hall and spin Hall effect in kagome-lattice $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ -based shandite

- films, *Physical Review B* **108**, 064429 (2023).
8. Kohei Fujiwara, Yasuyuki Kato, Hitoshi Abe, Shun Noguchi, Junichi Shioagai, Yasuhiro Niwa, Hiroshi Kumigashira, Yukitoshi Motome, Atsushi Tsukazaki, Berry curvature contributions of kagome-lattice fragments in amorphous Fe–Sn thin films, *Nature communications* **14**, 3399 (2023).
 9. Motoki Osada, Kohei Fujiwara, Tsutomu Nojima, Atsushi Tsukazaki, Improvement of superconducting properties in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ thin films by tuning topochemical reduction temperature, *Physical Review Materials* **7**, L051801 (2023).
 10. O. Lee, K. Yamamoto, M. Umeda, C.W. Zollitsch, M. Elyasi, T. Kikkawa, E. Saitoh, G.E.W. Bauer, and H. Kurebayashi, Nonlinear control of magnon polaritons, *Physical Review Letters* **130**, 046703 (2023).
 11. J. Bourhill, W. Yu, V. Vlaminc, G. E. W. Bauer, G. Ruoso, and V. Castel, Generation of Circulating Cavity Magnon Polaritons, *Physical Review Applied* **19**, 014030 (2023).
 12. T. Yu, Z. Luo, and G. E. W. Bauer, Chirality as Generalized Spin-Orbit Interaction in Spintronics, *Physics Reports* **1009**, pp.1-115 (2023).
 13. J. J. Carmiggelt, I. Bertelli, R.W. Mulder, A. Teepe, M. Elyasi, B.G. Simon, G. E. W. Bauer, Y.M. Blanter, and T. van der Sar, Broadband microwave detection using electron spins in a hybrid diamond-magnet sensor chip, *Nature communications* **14**, 490 (2023).
 14. P. Tang, K. Uchida, and G.E.W. Bauer, Nonlocal Drag Thermoelectricity Generated by Ferroelectric Heterostructures, *Physical Review Letters* **107**, L121406 (2023).
 15. L. Sheng, M. Elyasi, J. Chen, W. He, Y. Wang, H. Wang, H. Feng, Y. Zhang, I. Medlej, S. Liu, W. Jiang, X. Han, D. Yu, J.-P. Ansermet, G.E. W. Bauer and H. Yu, Nonlocal Detection of Interlayer Three-Magnon Coupling, *Physical Review Letters* **130**, 046701 (2023).
 16. P. Tang and G.E.W. Bauer, Sliding phase transition in ferroelectric van der Waals Bilayers, *Physical Review Letters* **130**, 176801 (2023).
 17. D.K. de Wal, A. Iwens, T. Liu, P. Tang, G.E.W. Bauer, and B.J. van Wees, Long distance magnon transport in the van der Waals antiferromagnet CrPS_4 , *Physical Review B* **107**, L180403 (2023).
 18. X. Zhou, P. Tang, R. L. Rodríguez-Suárez, S. M. Rezende, G.E.W. Bauer, and Tao Yu, Surface Ferron Excitations in Ferroelectrics and Their Directional Routing, *Chinese Physics Letters* **40**, 87103 (2023).
 19. R. He, B. Zhang, H. Wang, L. Li, T. Ping, G.E.W. Bauer, and Z. Zhong, Ultrafast switching dynamics of the ferroelectric order in stacking-engineered ferroelectrics, *Acta Materialia* **262**, 119416 (2024).

20. G.E.W. Bauer, P. Tang, R. Iguchi, J. Xiao, K. Shen, Z. Zhong, T. Yu, S.M. Rezende, J.P. Heremans, and K. Uchida, Polarization transport in ferroelectrics, *Physical Review Applied* **20**, 050501 (2023).
21. G.E.W. Bauer, P. Tang, M. Elyasi, Y.M. Blanter, and B.J. van Wees, Soft Magnons in Anisotropic Ferromagnets, *Physical Review B* **108**, 064431 (2023).
22. T. Makiuchi, T. Hioki, H. Shimizu, K. Hoshi, M. Elyasi, K. Yamamoto, N. Yokoi, A. A. Serga, B. Hillebrands, G. E. W. Bauer, E. Saitoh, Persistent magnetic coherence in magnets. *Nature Materials* **23**, pp.627-632 (2024).
23. T. Yu, C. Cai, and G.E.W. Bauer, Chirality Enables Thermal Magnon Transistors, *Science China Physics Mechanics & Astronomy* **67**, 247511 (2024).
24. P. Tang and G.E.W. Bauer, Electric Analog of Magnons in Order-Disorder Ferroelectrics, *Physical Review B* **109**, L060301 (2024).
25. Norihiko L. Okamoto, Hiroki Yoshisako, Tetsu Ichitsubo, Dual Origin of Oval Diffraction Rings in K-Containing Layered Manganese Dioxide, *The Journal of Physical Chemistry C* **127**, pp. 20956-20964 (2023).
26. Norihiko L. Okamoto, Hiroki Yoshisako, Tetsu Ichitsubo, Effect of interlayer K ordering on water intercalation behavior in δ -type layered manganese dioxide, *Energy Storage Materials* **61**, 102912 (2023).
27. Keita Ito, Takumi Ichimura, Masahiro Hayashida, Takahiro Nishio, Sho Goto, Hiroaki Kura, Ryusei Sasaki, Masahito Tsujikawa, Masafumi Shirai, Tomoyuki Koganezawa, Masaki Mizuguchi, Yusuke Shimada, Toyohiko J. Konno, Hideto Yanagihara, Koki Takanashi, Fabrication of $L1_0$ -ordered FeNi films by denitriding FeNiN(001) and FeNiN(110) films, *Journal of Alloys and Compounds* **946**, 169450 (2023).
28. Takahiro Nishio, Keita Ito, Hiroaki Kura, Koki Takanashi, Hideto Yanagihara, Uniaxial magnetic anisotropy of $L1_0$ -FeNi films with island structures on $\text{LaAlO}_3(110)$ substrates by nitrogen insertion and topotactic extraction, *Journal of Alloys and Compounds* **976**, 172992 (2024).

【主な国際会議】

1. Kohei Fujiwra, Atsushi Tsukazaki, Topological phenomena in magnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ thin films, 20th RIEC International Workshop on Spintronics. (2023-11)
2. G.E.W. Bauer, Ferronics vs. magnonics. The 10th “International Workshop on Surfaces and Interfaces of Quantum Materials. (2023-06)

3. G.E.W. Bauer, Magnons and ferrons. 7th International Conference “Nanomagnetism and Spintronics” (Sol-SkyMag 2023). (2023-07)
4. G.E.W. Bauer, Magnonics on the edge. Gordon Research Conference. (2023-07)
5. G.E.W. Bauer, Ferrons and magnons. Spin Summit 2023. (2023-07)
6. G.E.W. Bauer, Ferrons and magnons. Conference of Condensed Matter Physics. (2023-08)
7. G.E.W. Bauer, Introduction to Spintronics. Fudan University International Summer Session 2023. (2023-08)
8. G.E.W. Bauer, Introduction to Spintronics. The Peking University Summer School International 2023 on Fundamental Physics. (2023-08)
9. G.E.W. Bauer, Excitations of magnetic and electric dipolar order. Spin Asia 2023 @ Thailand. (2023-09)
10. G.E.W. Bauer, Magnons and ferrons for memory and logic. 5th International Workshop on Spintronic Memory and Logic. (2023-10)
11. G.E.W. Bauer, Rare earths in spintronics. 68th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials. (2023-10)
12. G.E.W. Bauer, Selected topics in magnonics and ferronics. International Conference on Advanced Materials and Devices 2023 (ICAMD2023). (2023-12)
13. G.E.W. Bauer, Thermal management by magnons and ferrons. MRM2023/IUMRS-ICA2023. (2023-12)
14. G.E.W. Bauer, Gated spin communities. 2nd Iwate Spintronics School (2024 Winter). (2024-01)
15. Kensaku Maeda, Naoki Shinagawa, Lu-Chung Chuang, Haruhiko Morito, Satoshi Uda, Kozo Fujiwara. Fabrication of short-period twinned structure in lithium tetraborate. International Conference on Crystal Growth and Epitaxy-ICCGE-20. (2023-08)
16. Takuya Yoshizawa, Keiji Shiga, Yutaro Suda, Kensaku Maeda, Lu-Chung Chuang, Haruhiko Morito, Kozo Fujiwa,. In situ observation of instability of crystal/melt interface in pure Sb and Sb_{1-x}Bix. International Conference on Crystal Growth and Epitaxy-ICCGE-20. (2023-08)
17. Keita Ito, Himanshu Sharma, Masaki Mizuguchi, Koki Takanashi, Modulation of anomalous Nernst effects in Fe₄N and Mn₄N films on SrTiO₃ substrates. IEEE International Magnetism Conference 2023. (2023-05)
18. Keita Ito, Ivan Kurniawan, Yoshio Miura, Yasushi Endo, Takeshi Seki, Correlation between magnetostriction and magnetic damping in Fe_{4-x}MnxN and Fe_{4-y}CoyN films. Summit of Materials Science 2023. (2023-11)
19. Keita Ito, Takeshi Seki, Giant Tunability of Magnetoelasticity in Fe₄N System. Iwate Spintronics

School, 2024 Winter. (2024-02)

20. Jun Nozawa, Koya Shibata, and Kozo Fujiwara, Heteroepitaxial fabrication of binary colloidal crystals by a balance of interparticle interaction and lattice spacing. The 7th International Soft Matter Conference. (2023-09)
21. Jun Nozawa, Koya Shibata, Satoshi Uda, Kozo Fujiwara, Polymorph transition-mediated non-classical nucleation and growth in the colloidal heteroepitaxial growth. 20th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. (2023-07)
22. Lu-Chung Chuang, Kozo Fujiwara, In situ observation of growth behavior of small-angle grain boundaries in multicrystalline silicon during directional solidification. 23rd American Conference on Crystal Growth and Epitaxy. (2023-08)
23. Shashank Shekhar Mishra, Lu-Chung Chang, Jun Nozawa, Kensaku Maeda, Haruhiko Morito, Kozo Fujiwara, Thierry Duffar. Vicinal {111} surfaces at Si solid-liquid interface. 20th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. (2023-08)
24. Yang Fan, Lu-Chung Chang, Kensaku Maeda, Jun Nozawa, Haruhiko Morito, Kozo Fujiwara, Thierry Duffar. Dislocation interaction with faceted groove at grain boundary in multicrystalline silicon. 20th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. (2023-08)
25. Lu-Chung Chuang, Kensaku Maeda, Jun Nozawa, Haruhiko Morito, Kozo Fujiwara, Growth dynamics of lattice dislocations and small-angle grain boundaries in multicrystalline silicon during directional solidification. 20th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. (2023-08)

【主な国内会議】

1. 塚崎敦, 磁性ワイル半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ の物性制御と機能開拓. 令和 5 年度 東北大学 電気通信研究所 共同プロジェクト研究会「量子物質の制御と機能開拓およびそのデバイス応用」. (2023-10)
2. 塚崎敦, トポロジカル機能界面の研究紹介. 界面最新科学研究会. 2023-04
3. 塩貝純一, 藤原宏平, 塚崎敦, FeSn 系合金の異常ホール効果と磁気センサ応用. 日本磁気学会第 244 回研究会. (2023-09)
4. 岡本範彦, 吉迫大輝, 田中万也, 市坪哲, 水インターカレーションによる層状酸化物の蓄熱材料応用. 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会. (2023-09)
5. Yuyang Zhang, 岡本範彦, 市坪哲, $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Te}$ 系化合物の低温規則相群の結晶構造解明と熱電特性評価. 第 145 回金属材料研究所講演会. (2023-12)

6. 吉迫大輝, 岡本範彦, 田中万也, 市坪哲, 層状二酸化マンガンの水分子物理化学吸着型蓄放熱特性の構造依存性. 第 145 回金属材料研究所講演会. (2023-12)
7. Keita Ito, Ivan Kurniawan, Yoshio Miura, Yasushi Endo, Takeshi Seki, Correlation between magnetostriction and magnetic damping in nitride films. 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会. (2023-09)
8. 伊藤啓太, Ivan Kurniawan, 三浦良雄, 遠藤恭, 関剛斎, 磁性窒化物薄膜における磁歪と磁気ダンピングの相関. 第 47 回日本磁気学会学術講演会. (2023-09)
9. Weida Yin, Keita Ito, Takahiro Tanaka, Rie Y Umetsu, Anisotropic magnetoresistance effect in Fe_{4-x}Ni_xN films grown by molecular beam epitaxy. 第 47 回日本磁気学会学術講演会. (2023-09)
10. 伊藤啓太, Ivan Kurniawan, 嶋田雄介, 三浦良雄, 遠藤恭, 関剛斎, 磁性窒化物における磁気弾性特性の巨大変調. 日本金属学会 2024 年春期(第 174 回)講演大会. (2024-03)
11. Ivan Kurniawan, Keita Ito, Takeshi Seki, Yoshio Miura, Understanding sign change of magnetostriction and its relation with damping: Comparison between Fe₄xCo_{4-4x}N and fcc-Ni₄Co_{1-x}, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会. (2024-03)
12. 伊藤啓太, Ivan Kurniawan, 嶋田雄介, 三浦良雄, 遠藤恭, 関剛斎, Fe₄N 窒化物系における磁気弾性特性の巨大変調. スピントロニクス学術研究基盤と連携ネットワーク (Spin-RNJ)シンポジウム 2023. (2024-03)
13. 野澤純, コロイドヘテロエピタキシャル成長における多形転移と結晶成長プロセス. 結晶表面での相転移ダイナミクスのその場観察と理論の新展開. (2024-01)
14. 野澤純, 宇田聡, 藤原航三, コロイドヘテロエピタキシャル成長における多形転移と結晶成長. 第 51 回結晶成長国内会議. (2023-12)
15. 野澤純, 柴田航也, 藤原航三, コロイドヘテロエピタキシャル成長における多形転移と核形成挙動. 2023 年地球惑星連合大会. (2023-05)
16. 莊履中, 前田健作, 野澤純, 森戸春彦, 藤原航三, Groove formation of Σ9 grain boundaries at solid/melt interface of Si. 日本金属学会 2023 年秋期講演大会. (2023-09)
17. Shashank Shekhar Mishra, Lu-Chung Chuang, Nozawa Jun, Kensaku Maeda, Haruhiko Morito, Kozo Fujiwara, Thierry Duffar, Investigation of Vicinal (111) surfaces at Si solid-liquid interface during directional solidification, 第 52 回結晶成長国内会議. (2023-12)
18. 莊履中, 前田健, 野澤純, 森戸春彦, 藤原航三, In situ observation of interfacial grooves of Σ9 grain boundaries during directional solidification of Si. 第 52 回結晶成長国内会議. (2023-12)
19. 高橋拓実, 前田健, 莊履中, 野澤純, 宇田聡, 森戸春彦, 藤原航三, InSb における固液界面不安定化のその場観察. 第 52 回結晶成長国内会議. (2023-12)

2-2. 蓄エネルギー材料研究ユニット

構成員

教 授：宮坂 等（兼）、折茂 慎一（兼 AIMR）、高村 仁（兼 工学）
 助 教：木須 一彰（兼）
 特任助教：李 弘毅

【2023(令和 5)年度の成果概要】

二酸化炭素が磁石を創る（宮坂グループ）

酸素や二酸化炭素といったごくありふれた身の回りにあるガスを選択的に感知・応答する多孔性磁石の開発は挑戦的な課題であり、次世代の磁気デバイス・センサーへの応用が期待されている。現在までに我々は、ガス応答性磁気相転移に関して、「磁気相の変換」（フェリ磁性相から反強磁性相，およびその逆）と「磁気相の消去」（フェリ磁性相から常磁性相）については達成してきた。今回我々は、以前に報告した柔軟な電子状態を持つ常磁性層状化合物（*J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 7021）を用い、二酸化炭素吸着による常磁性相から反強磁性相への磁気相変換を実現した [1]。本化合物は、空の状態では常磁性体である。しかし、二酸化炭素吸着に伴い格子内での電荷移動が誘起され、 T_N 温度 62 K の反強磁性体となることが見出された。さらに、電気伝導度に関しても、 CO_2 吸着で伝導度の増加が観測された。 T_N 温度以下でも、磁場印可によりフェリ磁性体に転移させると、そのままフェリ磁性体として維持される。磁気相変換は二酸化炭素の脱着により可逆である（ CO_2 吸脱着による磁気スイッチ）。本研究は、ガス吸着による非磁性相から磁気秩序相への変換、すなわち「磁気相の創出」を実現した多孔性磁石の初めての例である。

[1] J. Zhang, W. Kosaka, Q. Liu, N. Amamizu, Y. Kitagawa, and H. Miyasaka, “ CO_2 -Sensitive Porous Magnet: Antiferromagnet Creation from a Paramagnetic Charge-Transfer Layered Metal-Organic Framework,” *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 26179–26189.

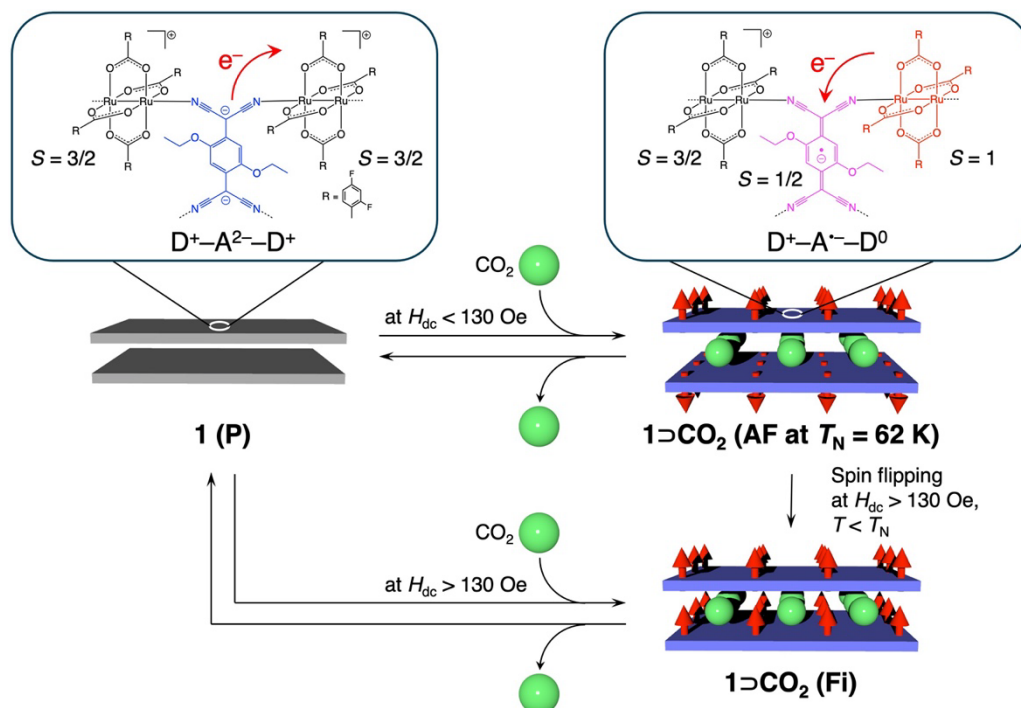


図 1. CO₂ の吸脱着による磁石創製の概略図。

水素化物電解質により長サイクル寿命のカルシウム金属電池を実現（折茂・木須グループ）

カルシウム金属電池における CuS カソードの適用性と電気化学特性について体系的研究を進めた。ex situ 分光法と電子顕微鏡法の結果から、最適機能のカソードは、1,2-ジメトキシエタン/テトラヒドロフラン中の錯体水素化物 $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ という弱配位モノカルボランアニオン電解質と結合しており、これらの物性により室温での可逆的なカルシウムの溶解/析出が可能であることが示された。この最適材料の組み合わせにより、500 サイクルを超える長サイクル寿命と、92% の高い容量保持率（10 サイクル目の容量に対する値）を備えた優れたカルシウム金属電池の開発が実現した[2]。この一連の研究により、カルシウム金属アノードの長期動作の実現可能性が実験的に確認された。資源性に優れたカルシウム金属電池の開発に大きく貢献した本研究成果は、東北大学本部を通じた国際プレスリリースに至り、各国のメディアでも注目された。

[2] K. Kisu, R. Mohtadi, S. Orimo, “Calcium Metal Batteries with Long Cycle Life Using a Hydride-Based Electrolyte and Copper Sulfide Electrode,” *Advanced Science* **2023**, 10, 2301178.

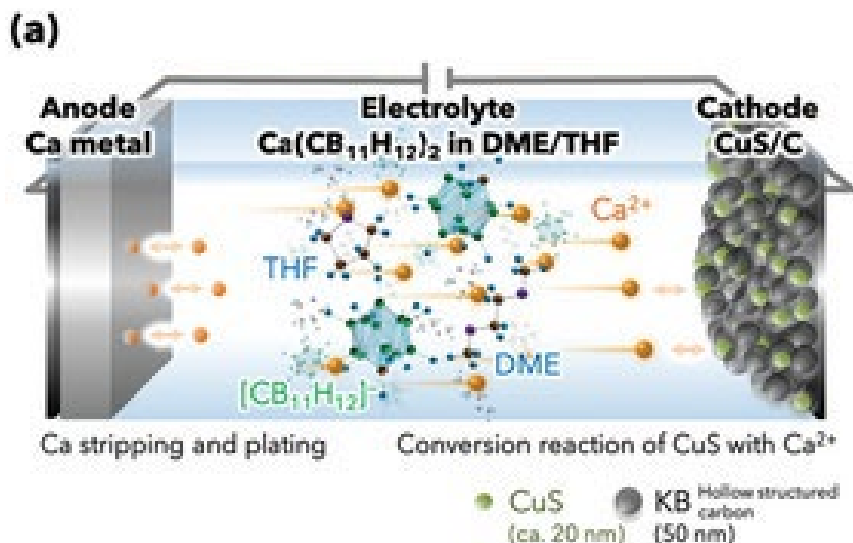


図 2. 開発したカルシウム金属電池の概念図

焼結不要な $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ - LiBH_4 系固体電解質の作製（高村グループ）

現在、固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発が進められている。この用途の固体電解質として、化学的安定性や取り扱い易さから酸化物系への期待が大きい。しかし、酸化物系の固体電解質は一般に緻密体を得るのが難しく、通常、高温の焼結プロセスを要する。そこで、焼結プロセスを必要としない複合体型固体電解質として、水素化物系固体電解質 LiBH_4 と $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) との複合化に着目した。手混合と室温での一軸プレスという簡便な方法で LLZ- LiBH_4 複合体の作製が可能であった。この LLZ- LiBH_4 複合体では、異相・界面相の形成や、高温相の LiBH_4 は確認されなかった。LLZ- LiBH_4 複合体のリチウムイオン伝導度は、LLZ の体積分率が 0.8 近傍まで増加した。室温での LLZ- LiBH_4 複合体のイオン伝導度は $5.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、 LiBH_4 単体と比べて約 670 倍であったが、さらなる改善が必要である。図に示すように、LLZ- LiBH_4 複合体のリチウムイオン伝導挙動は低温ではパーコレーションモデル、 LiBH_4 の相転移点以上の高温領域では直列抵抗モデルで理解された。この LLZ- LiBH_4 複合体は、Li 金属と優れた界面を形成し、100 °C で 0.5 mA/cm² という有望な電流耐性を示した[3]。

[3] Y. Sakamoto, A. Ishii, T. Shiratori, I. Oikawa, H. Takamura, Sintering-free preparation of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ - LiBH_4 -based solid-state electrolytes and their electrical conductivities, *Electrochim. Acta* **2023**, 457, 142488.

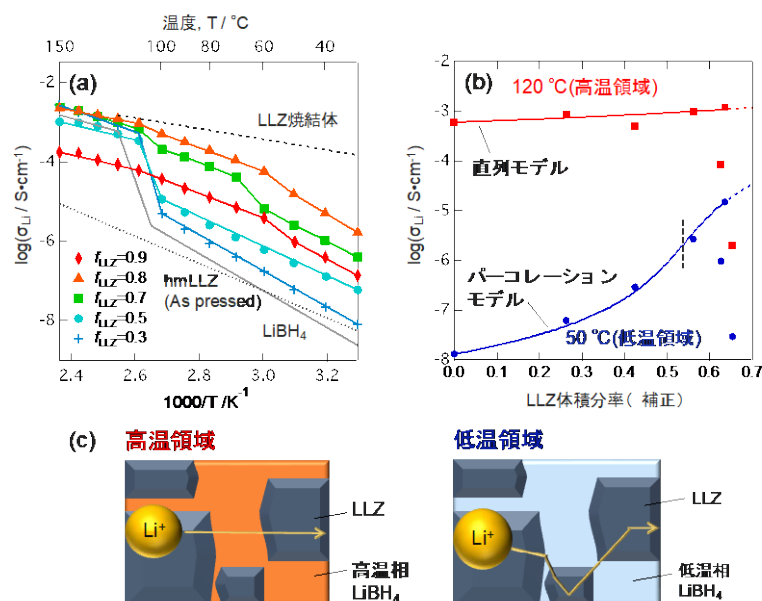


図 3. (a) LLZ-LiBH₄ 複合体のリチウムイオン伝導度の温度依存性、(b) 高温領域(120 °C) と低温領域(50 °C)のリチウムイオン伝導度の LLZ 体積分率 (補正) 依存性、(c) 高温領域(120 °C) と低温領域(50 °C)のイオン伝導モデル

リチウム蓄電池用クラッド Al 箔負極の開発 (市坪・李グループ)

リチウム蓄電池用の圧延 Al 箔負極は、Li 合金化・脱合金化の繰り返しの伴って、Al 母材の構造破壊 (微粉化) が進行し、電解液分解生成物による表面不動態化が進行する。本研究グループは住友化学株式会社との共同研究において、Al 箔負極の劣化を抑制するための構造設計に着目し、高純度 99.99%Al、Al-1%Si、Mn 系 A3003、Mg 系 A5052 の 4 種類の Al 箔の Li 合金化電位を比較するとともに、組成が異なる箔の反応電位差を制御因子として利用するため、ロールボンディング法を用いてクラッド Al 箔を作製した [4]。Al 箔中の合金添加元素 (Si, Mn, Mg) により、Li 合金化時のひずみ効果が異なり、熱力学的な合金化電位 (起電力) に 0.1~0.2 V 程度の差が生じる。組成が異なる Al 箔を 1 枚のクラッド Al 箔に圧延接合することにより、Al 箔負極内に Li 合金化電位のギャップが形成され、反応深さを制限することでサイクル中の構造安定性を向上させる。

[4] H. Li, T. Ichitsubo et al, *J. Mater. Chem. A* 11, 23311-23318 (2023).

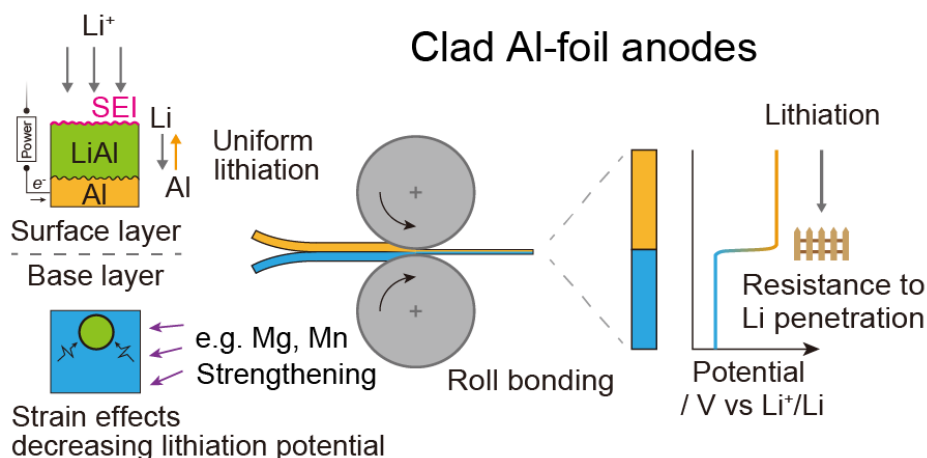


図 4. 圧延接合を用いた Al 箔負極への Li 合金化電位差の導入

【今後の計画】

- 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、光触媒 CO₂ 分解反応、光触媒 H₂ 発生、電極触媒 CO₂ 還元について検討を行う（宮坂 G）。
- カーボンニュートラルを指向した高活性共有結合錯体格子 HP-MCOF の開発と触媒機能の開拓（宮坂 G）。
- 水素化物電解質のポリマー化技術も導入して、より化学的・電気化学的安定性に優れるイオン伝導体・固体電解質を開発する（折茂 G、芝浦工大・木須准教授との共同研究）
- 次世代電池材料に加えて、高密度水素貯蔵材料を中心とする広義の水素利活用材料の開発を進める（折茂 G、当室・佐藤准教授との共同研究）。
- 複合型酸化物系固体電解質のイオン伝導機構の解析（高村 G）
- 室温成形された固体電解質を用いた全固体電池の試作（高村 G）
- Al 箔の合金添加元素の効果を解明し、サイクル寿命をさらに改善する（市坪・李 G）
- Li 金属負極に向けたデュアルカチオン電解液や集電体改良技術を開発する（市坪・李 G）

【論文リスト】

1. Wataru Kosaka, Yoshie Hiwatashi, Naoka Amamizu, Yasutaka Kitagawa, Jun Zhang, Hitoshi Miyasaka, Densely Packed CO₂ Aids Charge, Spin, and Lattice Ordering Partially Fluctuated in a Porous Metal–Organic Framework Magnet, *Angewandte Chemie International Edition* **62**, e202312205 (2023).
2. Jun Zhang, Wataru Kosaka, Qingxin Liu, Naoka Amamizu, Yasutaka Kitagawa, Hitoshi Miyasaka, CO₂-Sensitive Porous Magnet: Antiferromagnet Creation from a Paramagnetic Charge-Transfer Layered Metal–Organic Framework, *Journal of the American Chemical Society* **145**, pp.26179-26189 (2023).
3. Chisa Itoh, Haruka Yoshino, Taku Kitayama, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka, Post-synthetic molecular modifications based on Schiff base condensations for designing functional paddlewheel diruthenium(II, II) complexes, *Dalton Transactions* **53**, pp.444-448 (2023).
4. Haruka Yoshino, Masaki Saigo, Kiyoshi Miyata, Ken Onda, Jenny Pirillo, Yuh Hijikata, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka, Unprecedented highly efficient photoluminescence in a phosphorescent Ag(I) coordination polymer, *Chemical Communications* **59**, pp.4616-4619 (2023).
5. Wataru Kosaka, Taku Kitayama, Chisa Itoh, Hiroki Fukunaga, Hitoshi Miyasaka, Charge Manipulation in a Series of π -Stacked Pillared-Layer Frameworks by Tuning Electron Donation Ability of Building Blocks, *Crystal Growth & Design* **23**, pp.1238-1246 (2023).
6. Wataru Kosaka, Honoka Nemoto, Kohei Nagano, Shogo Kawaguchi, Kunihisa Sugimoto, Hitoshi Miyasaka, Inter-layer magnetic tuning by gas adsorption in π -stacked pillared-layer framework magnets, *Chemical Science* **14**, pp.791-800 (2023).
7. Rama Srinivas Varanasi, Motomichi Koyama, Reina Utsumi, Hiroyuki Saitoh, Toyoto Sato, Shin-ichi Orimo, Eiji Akiyama, Critical role of initial multi-phase microstructure on the phase transformations

- during hydrogenation in Fe–Mo alloy system, *International Journal of Hydrogen Energy* **50**, pp.1418-1434 (2023).
8. V. Charbonnier, R. Utsumi, Y. Nakahira, H. Enoki, K. Asano, H. Kim, T. Sato, S. Orimo, H. Saitoh, K. Sakaki, Hydrogenation behavior of a C14 Laves phase under ultra-high hydrogen pressure, *Journal of Alloys and Compounds* **965**, 171348 (2023).
 9. Egon Campos dos Santos, Ryuhei Sato, Kazuaki Kisu, Kartik Sau, Xue Jia, Fangling Yang, Shin-ichi Orimo. Hao Li, Explore the Ionic Conductivity Trends on B₁₂H₁₂ Divalent *Closo*-Type Complex Hydride Electrolytes, *Chemistry of Materials* **35**, pp.5996-6004 (2023).
 10. Akira Kudo, Kazuya Kanamaru, Jiuhui Han, Rui Tang, Kazuaki Kisu, Takeharu Yoshii, Shin-ichi Orimo. Hirotomo Nishihara, Mingwei Chen, Stereolithography 3D Printed Carbon Microlattices with Hierarchical Porosity for Structural and Functional Applications, *Small* **19**, 2301525 (2023).
 11. Ryuhei Sato, Kazuto Akagi, Shigeyuki Takagi, Kartik Sau, Kazuaki Kisu, Hao Li, Shin-ichi Orimo, Topological Data analysis of Ion Migration Mechanism, *The Journal of Chemical Physics* **158**, 144116 (2023).
 12. Kazuaki Kisu, Rana Mohtadi, Shin-ichi Orimo, Calcium Metal Batteries with Long Cycle Life Using a Hydride-Based Electrolyte and Copper Sulfide Electrode, *Advanced Science* **10**, 2301178 (2023).
 13. Kartik Sau, Shigeyuki Takagi, Tamio Ikeshoji, Kazuaki Kisu, Ryuhei Sato, Shin-ichi Orimo, The role of cation size in the ordered–disordered phase transition temperature and cation hopping mechanism based on LiCB₁₁H₁₂, *Materials Advances* **4**, pp.2269-2280 (2023).
 14. Itaru Oikawa, Koya Kimura, Akihiro Ishii, Hitoshi Takamura, Local Structure and Mixed Proton-Hole Conduction in Y and Al-Doped BaZrO₃, *ECS Transactions* **111**, 2161 (2023).
 15. Akihiro Ishii, Daisuke Kume, Shoki Nakayasu, Itaru Oikawa, Hiroshi Matsumoto, Hisashi Kato, Hitoshi Takamura, Proton conductivity of Li⁺–H⁺ exchanged Li₇La₃Zr₂O₁₂ dense membranes prepared by molten long-chain saturated fatty acids, *Materials Advances* **5**, pp.1531-1539 (2024).
 16. Satoru Tanaka, Akihiro Ishii, Mina Yamaguchi, Itaru Oikawa, Yusuke Yamazaki, Masaaki Imura, Hitoshi Takamura, Preparation of Ag–Fe₂O₃-Based black and electrically insulating coatings by magnetron sputtering from metal targets, *Vacuum* **210**, 111839 (2023).
 17. Youtaro Sakamoto, Akihiro Ishii, Takashi Shiratori, Itaru Oikawa, Hitoshi Takamura, Sintering-free preparation of Li₇La₃Zr₂O₁₂-LiBH₄-based solid-state electrolytes and their electrical conductivities, *Electrochimica Acta* **457**, 142488 (2023).
 18. Akihiro Ishii, Natsumi Nemoto, Mina Yamaguchi, Kosei Kobayashi, Itaru Oikawa, Akira Takano, Takuma Hitomi, Naohiro Hayashi, Hitoshi Takamura, Key Role of Interfacial Cobalt Segregation in Stable Low-Resistance Composite Oxygen-Reducing Electrodes, *ACS Applied Materials & Interfaces* **15**, pp.34809-34817 (2023).
 19. Hongyi Li, Shohei Nishimura, Yuki Nakata, Shingo Matsumoto, Takitaro Yamaguchi, Hiroaki Hoshikawa, Toshiaki Kumagai, Tetsu Ichitsubo, Inserting a lithiation potential gap as a factor for

degradation control in aluminum-foil anodes by utilizing roll-bonding processes, *Journal of Materials Chemistry A* **11**, pp.23311-23318 (2023).

【主な国際会議】

1. Hitoshi Miyasaka, Chemo-Switchable Porous Magnets. 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023). 2023-09-10
2. Hitoshi Miyasaka, Hybrid Layered MOF Magnets – Interlayer distance dependency in porous layered magnets tuned by compn gas adsorptions –. Post-ICMM. 2023-09-15
3. Hitoshi Miyasaka, Chemo-Switchable Porous Magnets. Seminer at Wuhan University. 2023-09-17
4. Hitoshi Miyasaka, Charge and Spin Manipulations in MOF Magnets. 2023 MOF & BEYOND symposium Korea. 2023-11-13
5. Hitoshi Miyasaka, Charge and Spin Manipulations in MOF Magnets. Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials 2023 (PDSTM2023). 2023-11-26
6. Hitoshi Miyasaka, Chemo-Switchable MOF Magnets. Post-PDSTM. 2023-12-05
7. Hitoshi Miyasaka, Chemo-Switchable MOF Magnets. The 9th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC9). 2023-02-19
8. S. Orimo, Advanced hydride research for enhancing energy-related functions. MRM2023/IUMRS-ICA2023. 2023-12-13
9. T. Sato, K. Obana, D. Sheptyakov, T Honda, H. Sagayama, K. Sakaki, S. Takagi, T. Kono, H. Yang, W. Luo, L. Lombardo, A. Züttel, S. Orimo, Hydrogen storage properties and crystal structures of an AB₃ based alloy. MRM2023/IUMRS-ICA2023. 2023-12-12
10. Y. Yasuda, K. Goto, Y. Nakahara, R. Utsumi, H. Saitoh, S. Nakano, S. Ito, M. Hikichi, S. Orimo, T. Kondo, Effects of high-temperature heating of hydrogen boride sheets under high-hydrogen partial pressure. 2023-12-12
11. N. Noguchi, K. Goto, S. Ito, T. Fujita, H. Hosono, S. Orimo, T. Kondo, Reducing H₂ release temperature from MgH₂ using Ni/HB nanocomposite. MRM2023/IUMRS-ICA2023. 2023-12-13
12. R. Sato, K. Akagi, S. Takagi, K. Sau, K. Kisu, H. Li, S. Orimo, Topological data analysis based on persistent homology for the superionic conductors. MRM2023/IUMRS-ICA2023. 2023-12-14
13. K. Sau, S. Takagi, T. Ikeshoji, K. Kisu, R. Sato, S. Orimo, A comprehensive study of correlation effects on ion conduction in hydrides. MRM2023/IUMRS-ICA2023. 2023-12-14
14. S. Takagi, T. Hashimoto, K. Otsuki, R. Utsumi, Y. Nakahira, H. Saitoh, S. Orimo, Synthesis of complex transition metal hydrides containing polynuclear hydride complexes with high hydrogen coordination. MRM2023/IUMRS-ICA2023. 2023-12-14

15. R. Utsumi, S. Ajito, Y. Nakahira, H. Saitoh, T. Watanuki, T. Sato, S. Takagi, E. Akiyama, S. Orimo, Mn-rich Al–Mn alloy hydrides synthesized under high pressure and high temperature with the aid of in-situ synchrotron radiation X-ray diffraction measurement. MRM2023/IUMRS-ICA2023. 2023-12-14
16. Y. Tomimatsu, Y. Kobayashi, K. Aizawa, S. Kawakami, K. Abe, T. Kuroume, M. Takita, M. Harada, K. Oikawa, Y. Inamura, S. Ajito, E. Akiyama, S. Orimo, K. Hayashi, K. Ohoyama, A challenge of observing hydrogen atoms in metals using white neutron holography. MRM2023/IUMRS-ICA2023. 2023-12-14
17. Hitoshi Takamura, Role of cobalt on dissociative oxygen adsorption in high-temperature electrochemical devices. JUN-Tohoku University Ionics Workshop. 2023-03-10
18. Itaru Oikawa, Koya Kimura, Akihiro Ishii, Hitoshi Takamura, Local Structure and Mixed Proton-Hole Conduction in Y and Al-Doped BaZrO₃. 18 International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells with the 243rd Electrochemical Society Meeting. 2023-06-02
19. Ryoga Sato, Akihiro Ishii, Itaru Oikawa, Hitoshi Takamura, Direct observation of protons and holes on oxide ions in Sc-doped BaZrO₃ by ¹⁷O NMR spectroscopy. Petite VII : An International Workshop on the Defect-Chemical Nature of Solids. 2023-09-06
20. Yume Okazaki, Kazuto Murakami, Akihiro Ishii, Itaru Oikawa, Hitoshi Takamura, Low-temperature cation ordering and oxygen storage property of Fe-added Ce-Zr-based oxides. 化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 80 周年記念国際会議. 2023-09-08
21. Mei Asakura, Akihiro Ishii, Itaru Oikawa, Kohei Kato, Shota Takemura, Shingo Ide, Hitoshi Takamura, Local structure analysis of F-doped Ba-Zr-based proton conductors by ¹⁹F MAS NMR. 化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 80 周年記念国際会議. 2023-09-10
22. Akihiro Ishii, Daisuke Kume, Itaru Oikawa, Hitoshi Takamura, Preparation of Protonated Li₇La₃Zr₂O₁₂ Dense Bodies Using Long Chain Fatty Acids and Their Electrical Conductivities. The 21st International Conference on Solid-State Protonic Conductors (SSPC-21). 2023-09-21
23. Ryoga Sato, Akihiro Ishii, Itaru Oikawa, Hitoshi Takamura, Protons and holes in Ba-Zr-based proton conductors observed by ¹⁷O NMR spectroscopy. The 21st International Conference on Solid-State Protonic Conductors (SSPC-21). 2023-09-21
24. Itaru Oikawa, Takumi Nakajima, Akihiro Ishii, Hitoshi Takamura, Local structure and cation doping in Ba₇Nb₄MoO₂₀ investigated by ⁹³Nb NMR spectroscopy. The 21st International Conference on Solid-State Protonic Conductors (SSPC-21). 2023-09-21
25. 李弘毅, 市坪哲, Non-dendritic Electrodeposition of Alkali-Metal Anodes by Solvation Structure Modification in Dual-Cation Electrolytes. PRICM11. 2023-11-22
26. 李弘毅, 村山将来, 市坪哲, Solvation Structure Modification in Dual-Cation Electrolytes for Dendrite-free Alkali Metal Electrodeposition. 74th Annual ISE Meeting. 2023-09-04

【主な国内会議】

1. 宮坂等, 分子スポンジ物性制御. 第 40 回無機・分析コロキウム. 2023-05-26
2. 宮坂等, 分子スポンジ物性制御. 第 144 回金研講演会. 2023-05-30
3. 宮坂等, 錯体格子で電荷とスピンを操る ―化学―物理情報変換を指向した分子設計―. 近畿大学理工学部セミナー. 2023-12-12
4. 折茂慎一, GX に資する水素科学技術-ハイドロジェノミクスの視点から-. 第 4 回透明酸化物光・電子材料研究会. 2023-04-21
5. 折茂慎一, GX に資する水素科学技術―新学術領域「ハイドロジェノミクス」の成果と展望―. 日本表面真空学会 2023 年特別講演会. 2023-05-20
6. 折茂慎一, GX に貢献する水素科学技術―ハイドロジェノミクスからの展開―. 令和 6 年春季全国大学材料関係教室協議会講演会. 2024-03-15
7. 折茂慎一, GX に貢献する水素科学技術 ―ハイドロジェノミクスの展開―. 無機マテリアル学会第 147 回学術講演会. 2023-11-09
8. 佐藤豊人, 尾花和紀, D. Sheptyakov, 本田孝志, 佐賀山基, 榊浩司, 高木成幸, 河野龍興, L. Lombardo, W. Li, H. Yang, A. Züttel, 折茂慎一, $(Y, Mg)Co_3$ の水素貯蔵特性評価, 及び水素吸蔵過程での結晶構造の解明. 日本金属学会 2023 年秋期 (第 173 回) 大会. 2023-09-21
9. 内海伶那, 味戸沙耶, 中平夕貴, 齋藤寛之, 綿貫徹, 佐藤豊人, 高木成幸, 秋山英二, 折茂慎一, 微量な Al の添加による Al-Mn 合金水素化物の水素放出促進の効果. 日本金属学会 2023 年秋期 (第 173 回) 大会. 2023-09-22
10. 戴焱, 石井暁大, 及川格, 高村仁, FeF_3 -Based Cathodes for All Solid-State Lithium Ion Secondary Batteries with $LiBH_4$. 第 17 回 固体イオニクスセミナー・「蓄電固体界面科学」第 5 回若手勉強会. 2023-08-07
11. 石井暁大, 川添誉嗣, 寺川佳輝, 吉迫大輝, 及川格, 高村仁, 共役 π 電子系 Li_3BN_2 の合成とその電気化学的特性. 第 17 回 固体イオニクスセミナー・「蓄電固体界面科学」第 5 回若手勉強会. 2023-08-09
12. 辻野雄大, 石井暁大, 及川格, 高村仁, Ba-Ti 系酸水素化物における水素状態の制御と熱的安定性. 2023 電気化学秋季大会. 2023-09-12
13. 清藤修平, 石井暁大, 及川格, 高村仁, $(Ce, Sm) O_2-Co_3O_4$ 複合体における表面交換反応速度と酸素空孔量の関係. 2023 電気化学秋季大会. 2023-09-11
14. 清藤修平, 石井暁大, 及川格, 高村仁, $(Ce, Sm) O_2-Co_3O_4$ 複合体における表面交換反応速度と酸素空孔量の関係. 第 36 回 東北若手の会. 2023-11-12

15. 辻野雄大, 石井暁大, 及川格, 高村仁, Ba-Zr-In 系酸水素化物へのプロトン固溶. 第 36 回 東北若手の会. 2023-11-12
16. 高村仁, 清藤修平, 石井暁大, 及川格, コバルト酸化物を分散した Sm 置換した CeO₂ の表面酸素交換反応. 第 49 回 固体イオニクス討論会. 2023-11-15
17. 石井暁大, 及川格, 高村仁, リチウム不純物スキャンベンジャーによる酸化セリウム系固体電解質の低温焼結機構. 第 49 回 固体イオニクス討論会. 2023-11-15
18. 佐藤諒芽, 石井暁大, 及川格, 高村仁, 高圧酸化された Ba-Zr 系プロトン伝導体の欠陥平衡と局所構造. 第 62 回 セラミックス基礎科学討論会. 2024-01-07
19. 佐藤諒芽, 石井暁大, 及川格, 高村仁, Ba-Zr 系プロトン伝導体におけるプロトンとホールの存在状態. 電気化学会第 91 回大会. 2024-03-16
20. 木須一彰, 錯体水素化物系電解質の開発と次世代蓄電池への応用. 令和 5 年度 試験・分析技術研究会 技術講演会. 2023-05
21. 木須一彰, カルシウム蓄電池～錯体水素化物を用いたハロゲンフリー電解質～. 近化電池セミナー「金属負極二次電池の現状と展望」. 2023-04-26

2-3. 材料評価・解析研究ユニット

構成員

教 授：藤田 全基（兼）、熊谷 悠（兼）、高橋 幸生（兼 SRIS*）、

准 教 授：BELOSLUDOV, Rodion

助 教：河口 智也（兼）

SRIS*...国際放射光イノベーション・スマート研究センター

【2023(令和 5)年度の成果概要】

1. 中性子散乱による中・高エントロピー合金の短距離子秩序および局所構造の研究 [1-5]

近年、中エントロピー合金 Cr-Co-Ni の 0.2%耐力が、単純な熱処理によって 2 割以上も増加することが Nature 誌に報告され、当該分野における議論の的のひとつとなっている。当初報告されていた材料強度の劇的な変化は「再現できない」誤報であることが様々な追試により明らかにされてきたものの、高い強度と延性のバランスを生み出すメカニズムの解明は、継続した研究課題となっている。そこで当研究グループでは、まことしやかな説のひとつとなっている短距離子秩序や局所構造の違いを検証するために、当該中エントロピー合金 (Tr-Co-Ni, Tr = Cr, Mn, Fe) に対して中性子散乱や放射光 X 線を用いて研究を進めてきた。

中性子散乱実験を焼鈍前後の試料に対して行い、焼鈍による平均構造の定性的な変化を観察したところ、Cr-Co-Ni および Fe-Co-Ni 合金では面心立方構造からの明らかな変化はみられ

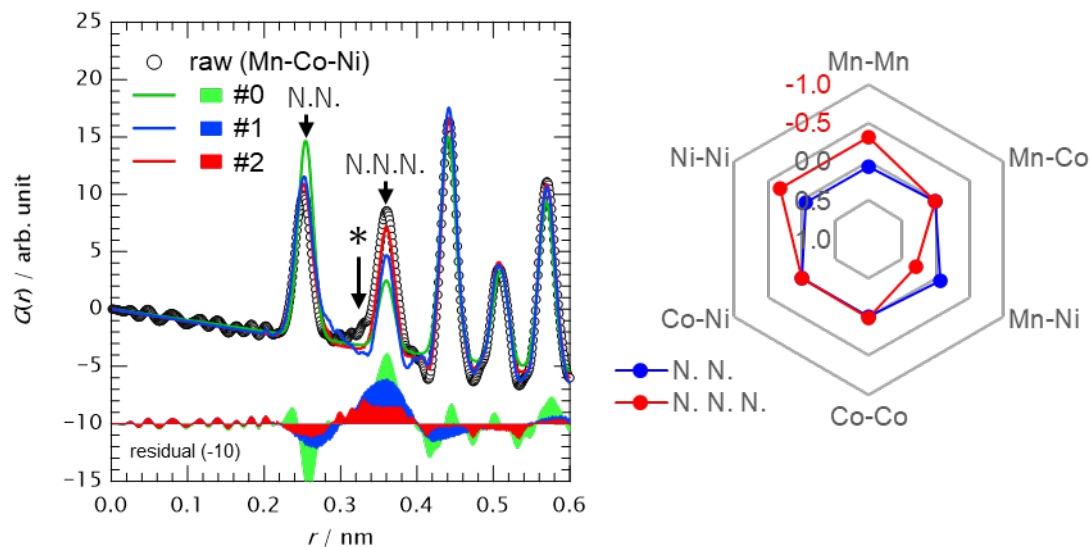


図 1 中エントロピー合金 Mn-Co-Ni の簡約二体分布関数と得られた構造モデルから評価された短範囲規則度。(左) 丸点が実測値。実線の内、黄緑、青、赤の線は、それぞれ、ランダム構造によるフィット、原子変位のみ許容したフィット、原子変位と原子位置の交換を許容した逆モンテカルロ法によるフィッティング結果である。(右) 規則度がマイナス値の場合は該当する対が平均よりも多いことを意味する。すなわち、Mn-Co-Ni に対して得られた結果からは、第一近接 (NN) では Mn-Ni 対が偏り、第二近接 (NNN) では Mn-Mn 対と Ni-Ni 対が偏っている可能性が示唆される。図は論文成果[4]より引用転載。

ず、電子線回折で観測されていた超格子反射や構造変化は、少なくともバルク特性ではなく、試料の一部や局所的な変化であることが明らかとなった[1]。一方、これまで特徴的な構造変化の報告がなされていなかった Mn-Co-Ni 合金では、禁制反射位置である 100 や 110 反射位置に散漫散乱が見られ、長時間焼鈍により比較的鋭い Bragg 回折線へと変化する様子が観測された。この結果から、Mn-Co-Ni においては $L1_0$ 型または $L1_2$ 型の規則相への構造緩和が明らかとなり、短距離秩序から長距離規則化への構造変化は等温変態図を用いて定性的に解釈できることが示された[2, 3]。

合金中で短距離秩序が形成されている場合、最近接から次近接程度の局所構造に、特徴的な原子偏析の傾向が現れる。このような短距離秩序の定量評価のために、中性子全散乱実験と逆モンテカルロ法による構造モデリング[4]を行い、以下の結果を得るに至った。Mn-Co-Ni では図 1 に示されるような原子の局所的な偏析傾向が存在し、第一近接では Mn-Ni 対が、第二近接では Mn-Mn 対と Ni-Ni 対が平均よりも偏る可能性が明らかとなった[4]。その一方、少なくとも未焼鈍試料の Cr-Co-Ni と Fe-Co-Ni では短距離秩序の存在は明確ではないことが示された。Cr-Co-Ni に特徴的な構造は未だ観測されていないが、唯一 EXAFS 実験からは奇妙に小さな静的な相対原子変位パラメータが評価されており、その解釈として他の合金とは異なる局所的な化学結合の可能性が提案された[1, 3]。

2. 無害で安価な新規太陽電池材料の発見 [6-9]

太陽電池の中核をなす光を電気に変換する材料には、主に元素周期表 14 族のシリコンが使われてきたが、シリコンは電気への変換効率が低い代替材料が長年望まれてきた。その中には、実用化に至った 13 族-15 族化合物のヒ化ガリウム、CIS 系（銅、インジウム、セレンを主な原料とする材料）、12 族-16 族化合物のテルル化カドミウムや、最近ではハロゲン化鉛系ペロブスカイトが含まれている。しかしながらそれらの材料は、ヒ素、セレン、カドミウム、鉛等の有害元素を含んでおり、依然として無害でさらに安価な元素で構成される太陽電池材料が望まれている。

我々は、1873 年に発見された人類最初の固体太陽電池材料である 16 族のセレンを手がかりに、新たなエレメントミュートーション法と第一原理計算を駆使して太陽電池材料の探索を行った。セレンは太陽電池材料として、150 年にわたり研究されてきたが、その効率は 6.5% と実用化されている材料には遠く及ばない。この原因として、バンドギャップが大きすぎることが考えられる。そこでバンドギャップをより最適値に調整するため、16 族のセレンを 15 族のニクトゲンに置き換え、足りない電子を補うために、格子間にアルカリ金属を導入する、新たなエレメントミュートーション法を適用した。その結果、1 族-15 族化合物のアルカリニクトゲン化合物が、適切なバンドギャップを有し、さらに軽い有効質量と高い光吸収係数を持ち、太陽電池材料として有望であることを発見した。

またその中でも特にリン化ナトリウム (NaP) が無害で安価な元素で構成されており、太陽電池材料に適していることを見出した。そして計算による予測を実証するため、リン化ナトリウムを合成してバンドギャップを測定したところ、計算値と良い一致を示した(図 2)。

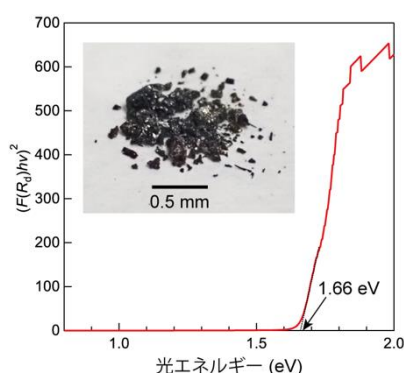


図 2. NaP サンプルと光吸収スペクトル

3. 全視野結像型透過 X 線顕微鏡-X 線吸収微細構造計測による作動中の薄膜型全固体電池の観察

[10, 11]

電解質を液体から固体に変えた全固体電池は、液漏れによる発火の心配がなく、高温・高圧下などの極限環境でも安全に使用できることから、次世代の二次電池として注目されている。しかし電極/固体電解質界面における大きな界面抵抗や繰り返し使うことで生じる亀裂の発生など、実用化に向けた課題が残っており、課題解決に向けて、電池内の反応・劣化挙動の解明が必須となっている。これまで、電子顕微鏡を用いた局所的な高空間分解能観察が多数報告されているが、空間分解能を維持しつつも電池全体を一度に観察し、各要素の反応・劣化挙動を詳細かつ総合的に解析することは一度の計測実験では困難であった。大型放射光施設 SPring-8 で全視野結像型透過 X 線顕微鏡-X 線吸収微細構造(TXM-XAFS)測定のもつ空間分解能及び視野サイズと薄膜型全固体電池の断面スケールが適合することに注目し、充放電過程における正極-電解質-負極層の化学状態変化を同一視野内で"丸ごと"可視化することに初めて成功した[10]。今後、電子顕微鏡や X 線タイコグラフィなどの高空間分解の顕微分光計測と TXM-XAFS 法のような広域測定、電池全体の詳細かつ総合的な観察を通して、充放電に伴う化学状態の変化や劣化についての理解が進み、電池性能向上への貢献が期待できる。

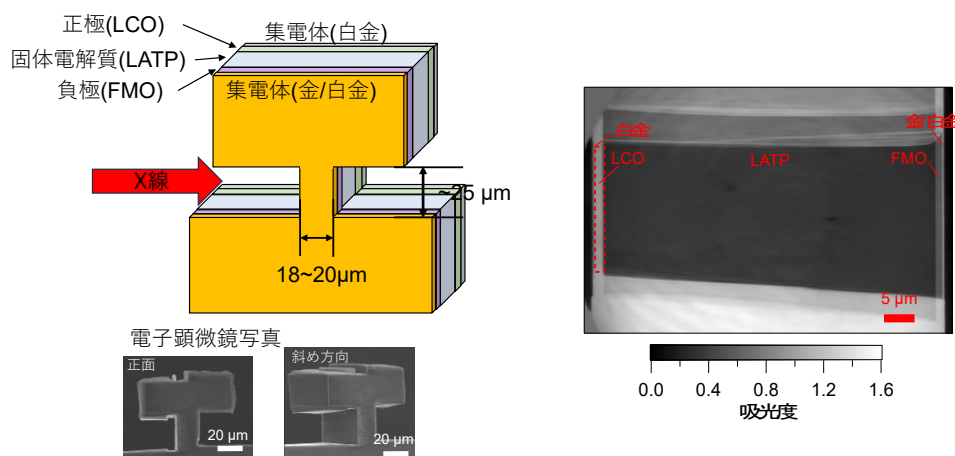


図 3. TXM-XAFS 測定用に加工した全固体電池試料の概略図(左上)及びその電子顕微鏡写真(左下)。TXM-XAFS で撮影した全固体電池断面の吸収像(右)。

4. 機能性ナノ材料の構造設計と特性評価 [12-16]

バレートロンクスは、半導体内の電子のバレー自由度を情報処理に利用することを目的とした新興技術である。基礎となるバレースピン分裂はスピン軌道結合によって設定されるが、外部磁場の適用または近接結合によって調整できる。隣接する遷移金属ジカルコゲニド (TMD) 層間のファンデルワールスギャップに遷移金属イオンを挿入すると、さまざまな非自明なスピンテクスチャをホストする長距離磁気秩序の開発につながる可能性があり、本研究では、V 挿入遷移金属ジカルコゲニド $V_{1/3}NbS_2$ の電子構造が調査した。実験観察を正常に再構築することを確認してシミュレーションを行い、 $V_{1/3}NbS_2$ の表面の巡回状態に局所磁気モーメントを結合すると、このシステムや材料のバレースピン分裂を制御する強力な方法が得られることがわかった [12]。

二次元 (2D) 状態のさらなる探究は、その特性により最先端のデバイスアプリケーションに有望、あるいは不可欠とされており、凝縮物質および材料の研究で非常に重要になってい

る。2D 電子ガス (2DEG) は、非常に高いキャリア移動度が可能で、基本的な凝縮物質現象の観察も可能にしている。Eu_xTaO₃ では、分数ペロブスカイト構造によって誘発される正方晶系結晶場 (TCF) により、低エネルギーキャリアが準 2D であることが示されている [13]。これらのキャリアは、近接効果を介して外部磁場によって間接的に制御され、トポロジカルに非自明なスピントクスチャを誘起する。これにより、このシステムは、最先端のスピントロニクスデバイスへの応用に向けた準 2DEG を実現するための理想的なプラットフォームになる。

フェルミオロジーは、超伝導物質におけるバンド構造の電子配置とフェルミ面の形状を記述するひとつの手法である。実験家との共同研究で、我々はコヒーレンス長変調を用いたフェルミオロジー工学戦略を実証し、As_xP_{1-x} [14] における 三次元から 2D への超伝導の次元クロスオーバーを実現することに成功した。我々の 半密度関数法 (DFT) 計算によると、As_xP_{1-x} はフォノン媒介電子対形成によって形成されるバーディーン・クーパー・シュリーファー (BCS) 超伝導体であるため、 x の変化に伴う最大 T_c の低下の根本的なメカニズムは、超伝導のよく知られた同位体効果に似ており、立方リン格子にドーブされたより重いヒ素元素によって As_xP_{1-x} のフォノンエネルギーが減少することがわかった [14]。

5. 岩塩型構造とその派生構造を有する酸化物を用いたマグネシウム蓄電池正極材料 [17-22]

次々世代蓄電池として期待されるマグネシウム蓄電池 (Rechargeable Magnesium Battery: RMB) に関して、大きく 2 種類の新規正極材料の開拓ならびに、その反応機構の解明を実施した。1 つ目の材料は岩塩型構造を有する酸化物材料である。多くの RMB 酸化物正極材料は岩塩型構造以外の構造を有するが、Mg の挿入に伴い岩塩型構造に相変態することが知られている。これは特に、Mg の酸化物が岩塩型の MgO として知られるように、Mg を挿入することにより岩塩型構造がエネルギー的に安定化する傾向があることに起因する。しかし、岩塩型構造はカチオンが密に詰まった構造であるため、従来は Mg の可逆的な挿入・脱離が困難であると考えられてきた。したがって、これまでの研究では岩塩構造の形成を避けるような材料設計や Mg 挿入・脱離量の制御が行われてきた。

本研究ではあえてこの岩塩型構造に着目し、どのような条件を満たせば岩塩型構造を有する酸化物において、可逆的な Mg の挿入・脱離が実現するかを検討した。電極材料は多数の元素を含むことで安定化されたハイエントロピー酸化物を基軸に組成を探索し、Mg が可逆的に挿入・脱離する材料を見出した (図 4)。さらに本材料に対して、X 線回折・分光法を用いた結晶構造・電子構造解析を行うとともに、走査等価電子顕微鏡観察 (STEM)、第一原理計算を行うことで、本材料における Mg の挿入脱離メカニズムを明らかにした。

2 つ目の材料はアモルファス構造の酸化物電極材料である。アモルファス構造を有する RMB 正極材料は、これまでに事実上ほとんど報告されていなかった。しかし、Li イオンの高速伝導を実現する固体電解質で見られるように、アモルファス構造を有する材料では、イオンの拡散に対して構造的優位性がある可能性がある。酸化物中における Mg の遅い拡散が動作のボトルネックとなっている RMB において、そのような円滑なカチオンの拡散を実現しうる構造の検証は不可欠である。したがって、本研究では Li₂MoO₃-Li₂TiO₃ 擬二元系材料 (LTMO) を対象としてこれを検証した。

Li₂MO₃ ($M = \text{Mo, Ti}$) はもともと、リチウムイオン電池正極材料の中で Li 過剰系酸化物として知られる層状岩塩型構造を有する材料である。本研究ではこの材料をテンプレートに用いて、電気化学的な充放電により Li を Mg に置き換えることで RMB 正極材料としての利用を検証した。充放電後の構造解析の結果、LTMO では Li の脱離に伴い、微量な岩塩相を残しつつ大部分がアモルファス化することが明らかとなった。その後、Mg イオンの挿入・脱離に対してアモルファス構造は維持されており、X 線吸収分光測定や STEM 観察などから、Li 脱離により形成したアモルファス相に対して可逆的に Mg が挿入・脱離していることが確認された。また、これまでの酸化物正極材料では Mg の挿入脱離を行うためには 150~90 °C の昇温が

必要であったのに対して、本材料では比較的低温である 60°C において Mg の挿入・脱離が実現した (図 5)。つまり、本材料では Mg の拡散が促進されており、低温動作が実現したと考えられる。このような Mg 拡散の促進は、本系のアモルファス相の構造的特徴に起因すると考えられる。通常、結晶中で Mg が拡散する際には、拡散経路で近接するアニオンやカチオンからの強い相互作用を受け、高い活性化障壁が生じる。しかし、本系のアモルファス酸化物では、 Li 脱離後のカチオン空孔が自由体積としてアモルファス中に保持されており、そのような空間中を Mg が移動することで、比較的低い活性化障壁での Mg 拡散が実現している可能性が考えられる。

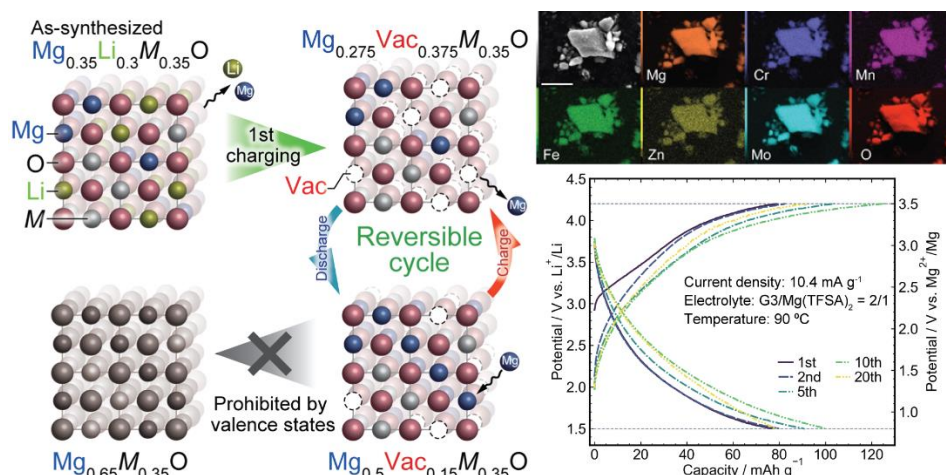


図 4. 岩塩型構造を有するマグネシウム蓄電池正極材料の動作機構の概念図 (左)。ハイエントロピー化により、多数の元素を含む単相の岩塩型酸化物の合成に成功 (右上)。 90°C において可逆的な Mg の挿入脱離を実現 (右下) [17]

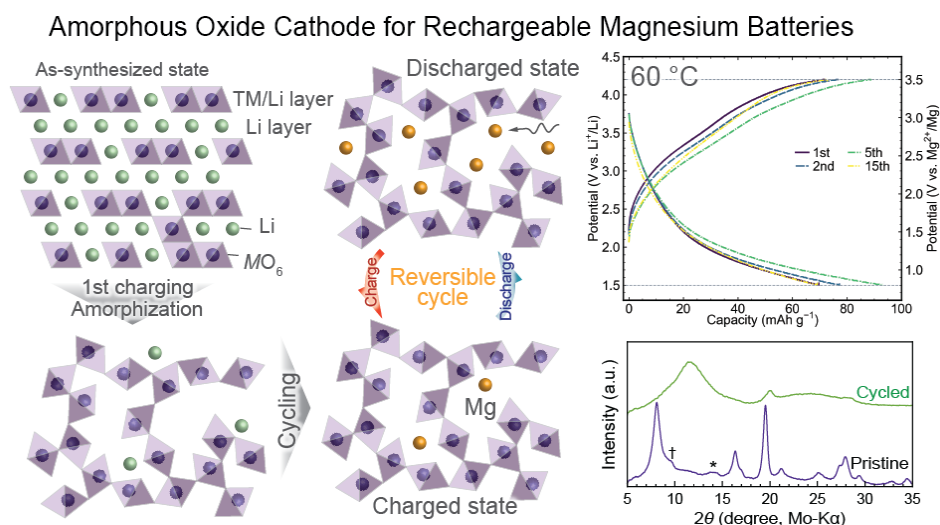


図 5. アモルファス構造を有するマグネシウム蓄電池正極材料の動作機構の概念図 (左)。アモルファス化により 60°C という比較的低温における充放電を実現 (右上)。合成時は層状岩塩型構造であった酸化物が、初期組成に含まれる Li を脱離することによりアモルファス化することを明らかにした (右下)。 [18]

【今後の計画】

■ 近年の材料探索の研究では、材料中の構成元素数を増やし、不規則化による非線形効果の創発と材料特性の飛躍的改良を目指した研究がなされるようになってきた。そこで突き当たる根源的な問題は、不規則構造中に階層的に折り重なる短・中・長距離秩序の観察と、その特徴構造を抽出する手段が不十分なため、材料特性と不規則構造の相関を議論できていないことである。複数の量子ビーム実験等の結果を基にそれぞれの不可視構造を補うことができれば、実空間構造モデリングの精度が向上し、これまでにない精度の構造モデリングが可能となる。このような観点から、中長期的な研究課題として、

1. 局所的安定構造や原子空孔の影響を取り込んだ実空間構造モデリング法の検討、
 2. 定常炉用の偏極中性子回折実験装置の整備と偏極中性子散乱による磁気的な局所構造解析の確立
- を挙げる。

短期的には、未だ明らかではない Cr-Co-Ni と他合金の構造の違い明らかにするために、変位相関関数からみた結合状態の検証や、中性子回折による広温度域熱分析等による構造安定性の評価を進めたい。

■ 本年度の研究において、複数の系で Mg の拡散促進機構が明らかになりつつある。したがって、これらの材料に対してさらに詳細に拡散機構を解析し、それにより得られた知見に基づきさらに高性能な正極材料を見出すべく組成の検討やさらなる解析を継続する。またこれらの材料に対して、その場測定を含む高度 X 線構造解析を実施することで、これらの構造における速度論的な側面における影響も検討する。

■ 本ユニットで今後行う、その他の研究課題を箇条書きで示す。

- 点欠陥計算手法の更なる高精度化や計算プログラムの整備を進める。
- 理論計算を用いた、新奇半導体の探索を進める。
- 2次元物質や半導体表面上での欠陥特性を計算する。
- 機械学習を用いて、欠陥形成エネルギーを高精度に予測する回帰モデルを構築する。
- 3GeV 高輝度放射光施設 NanoTerasu において X 線タイコグラフィ計測システムの開発を行う。
- X 線スペクトロタイコグラフィ法を用いて薄膜型全固体電池の動作環境下(オペランド)での高分解能化学状態イメージングを行う。
- 金属有機構造体に封入されたリン (P4) 分子の吸着と光重合を研究します。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。
- 遷移金属ジカルコゲニド化合物 $V_{1/3}NbS_2$ 、 $Cr_{1/3}NbS_2$ 、 $Fe_{1/3}NbS_2$ の研究。インターカラント種のバルクおよび表面電子構造に対する化学的傾向を調査します。実験グループとの共同研究として実施する。
- 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。
- 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。

【論文リスト】

1. Y. Ikeda, Y. Umemoto, D. Matsumura, T. Tsuji, Y. Hashimoto, T. Kitazawa and M. Fujita, Local Atomic Displacements and Sign of the Structural Transformation in Medium-Entropy Alloys

- Observed in Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectra, *Mater. Trans.* **64**, 2254–2260 (2023).
2. Y. Umemoto, Y. Ikeda and M. Fujita, Time-Temperature Dependent Short- and Long-Range Structural Transformation in Medium-Entropy Alloys, *Mater. Trans.* **64**, 2018 (2023).
 3. Y. Ikeda, Y. Umemoto and M. Fujita: Search for Short-Range Ordering in Medium-Entropy Alloys, *J. Cryst. Soc. Jpn.* **65**, 192 (2023).
 4. S. Futami, Y. Ikeda, Hong-Fei Zhao, Yoshihiko Umemoto, Takashi Honda, and Masaki Fujita, Search for Significant Short-Range Ordering in Medium-Entropy Alloys Tr-Co-Ni (Tr = Cr, Mn, and Fe), *Mater. Trans.* **65**, MT-MA2024007 (2024).
 5. Y. Kawamoto, T. Kikkawa, M. Kawamata, Y. Umemoto, A. G. Manning, K. C. Rule, K. Ikeuchi, K. Kamazawa, M. Fujita, E. Saitoh, K. Kakurai and Y. Nambu, (featured) Understanding spin currents from magnon dispersion and polarization: Spin-Seebeck effect and neutron scattering study on Tb₃Fe₅O₁₂, *Appl. Phys. Lett.* **124**, 132406 (2024).
 6. Y. Kumagai, Corrections on formation energies and eigenvalues of point defect calculations in two-dimensional materials, *Phys. Rev. B*, **109** 054106 (2024).
 7. S. Ono and Y. Kumagai, Structural Properties of Two-Dimensional Strontium Titanate, A First-Principles Investigation, *J. Phys. Soc. Jpn.* **92** 114601 (2023).
 8. Y. Kumagai, S. R. Kavanagh, I. Suzuki, T. Omata, A. Walsh, D. O. Scanlon and H. Morito, Alkali Mono-Pnictides: A New Class of Photovoltaic Materials by Element Mutation, *PRX Energy* **2** 043002 (2023).
 9. Y. Kumagai, Finite-size corrections to defect energetics along one-dimensional configuration coordinate, *Phys. Rev. B* **107** L220101 (2023).
 10. N. Ishiguro, T. Totsuka, H. Uematsu, O. Sekizawa, K. Yamamoto, Y. Iriyama, Y. Takahashi and Y. Takahashi, Comprehensive Operando Visualization of the Electrochemical Events in the Cathode/Anode Layers of Thin-Film Type All-Solid-State Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, **6**, 8306 (2023).
 11. M. Abe, N. Ishiguro, H. Uematsu, S. Takazawa, F. Kaneko and Y. Takahashi, X-ray ptychographic and fluorescence microscopy using virtual single-pixel imaging based deconvolution with accurate probe images, *Optics Express*, **31**, 26027 (2023).
 12. B. Edwards, O. Dowinton, A. E. Hall, P. A. E. Murgatroyd, S. Buchberger, T. Antonelli, G.-R. Siemann, A. Rajan, E. Abarca Morales, A. Zivanovic, C. Bigi, R. V. Belosludov, C. M. Polley, D. Carbone, D. A. Mayoh, G. Balakrishnan, M. S. Bahramy and P. D. C. King, Giant valley-Zeeman coupling in the surface layer of an intercalated transition metal dichalcogenide, *Nature Materials* **22**, 459 (2023).

13. O. Dowinton, D. Maryenko, R. V. Belosludov, B.-J. Yang and M. S. Bahramy, Magnetically Controllable Two-Dimensional Spin Transport in a 3D Crystal, *Adv. Funct. Mater.* **33**, 2300995 (2023).
14. L. Ao, J. Huang, F. Qin, Z. Li, T. Ideue, K. Akhtari, P. Chen, X. Bi, C. Qiu, D. Huang, L. Chen, R. V. Belosludov, H. Gou, W. Ren, T. Nojima, Y. Iwasa and M. S. Bahramy, H. Yuan, Valley-dimensionality locking of superconductivity in cubic phosphides, *Science Advances* **9**, eadf6758 (2023).
15. R. V. Belosludov, K. V. Gets, R. K. Zhdanov, Y. Y. Bozhko, V. R. Belosludov, L.-J. Chen and Y. Kawazoe, Molecular Dynamics Study of Clathrate-like Ordering of Water in Supersaturated Methane Solution at Low Pressure, *Molecules* **28**, 2960 (2023).
16. P. Chaudhary, I. Evazzade and R. V. Belosludov, Vitaly Alexandrov, Computational Discovery of Active and Selective Metal-Nitrogen-Graphene Catalysts for Electrooxidation of Water to H₂O₂, *ChemCatChem* **15**, e202300055 (2023).
17. T. Kawaguchi, M. Yasuda, N. Nemoto and K. Shimokawa, H. Li, N. L. Okamoto, and T. Ichitsubo, Securing Cation Vacancies to Enable Reversible Mg Insertion/Extraction in Rocksalt Oxides, *J. Mater. Chem. A* **12**, 9088 (2024).
18. T. Kawaguchi, N. Nemoto, H. Sakurai, N. L. Okamoto and T. Ichitsubo, Utilization of Delithiation-Induced Amorphous Oxide as a Cathode for Rechargeable Magnesium Batteries, *Chem. Mater.* **36**, 4877 (2024).
19. M. Oishi, T. Kawaguchi, Y. Fujita, M. Izumi, S. Hiroi, K. Ohara, N. L. Okamoto and T. Ichitsubo, Reversible Tetrahedral-Site Migration Inducing an Additional Charge Compensation Reaction in Li-Rich Layered Oxide 0.4Li₂MnO₃–0.6LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂, *Chem. Mater.* **36**, 9, 4849 (2024).
20. M. Kishimi, M. Morita, T. Hirano, H. Kiuchi, K. Kajiura, T. Kawaguchi, A. Nakata, H. Arai, E. Matsubara, Z. Ogumi, M. Morita, T. Abe., Analytical Observation of Cathodic Zinc Deposition in High-Capacity Zinc Oxide Electrodes for Rechargeable Zinc-Based Batteries: Influence of the Current Rate in the First Charging, *Electrochemistry* **92**, 057001 (2024).
21. K. Shimokawa, S. Matsubara, T. Kawaguchi, A. Okamoto and T. Ichitsubo, Optimizing LiMn_{1.5}M_{0.5}O₄ Cathode Materials for Aqueous Photo-Rechargeable Batteries, *Chem. Commun.* **59**, 7947 (2023).
22. Y. Qi, H. Li, K. Shimokawa, X. Ye, T. Kawaguchi and T. Ichitsubo, Alkali Cation Additives Assisting Magnesium Cation Intercalation in Hollandite-Type Manganese Dioxide Cathodes, *J. Phys. Chem. C* **127**, 21271 (2023).

【主な国際会議】

1. Masaki Fujita, Spin excitations coupled with charge and lattice dynamics in hole-doped cuprate. Quantum Matter and Quantum Information Symposium in 2023 WE Forum. 2023/11
2. Masaki Fujita, Superconductivity in 214-based structural isomers. SUPERSTRIPES 2023 Quantum in Complex Matter International Conference. 2023/06
3. Masaki Fujita, Spin excitations coupled with charge and lattice dynamics in hole-doped cuprate. International Conference on Superconductivity and Magnetism. 2023/05
4. Masaki Fujita, Spin, charge and lattice dynamics in hole-doped cuprate superconductor studied by quantum beams. Physics Seminar, Hangzhou Normal University. 2023/11
5. Yu Kumagai, Construction of a Computational Materials Database for Oxides. 2023 Japan-America Frontiers of Engineering Symposium. 2023/07
6. Yu Kumagai, Alkali mono-pnictides: a new class of photovoltaic materials by element mutation. Summit of Materials Science 2023. 2023/11
7. Yukio Takahashi, Development and Application of X-ray Spectroscopic Ptychography at SPring-8. IUCr 2023 26th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2023) 2023/08
8. Yukio Takahashi, Toward Next-Generation Coherent Diffraction Imaging. 60 years of Synchrotron Radiation in Japan. 2023/10
9. 高橋幸生, X 線スペクトロタイコグラフィの開発と応用 : NanoTerasu の利用に向けて. Optics & Photonics Japan 2023. 2023/12
10. Rodion Belosludov, Yoshiyuki Kawazoe, Theoretical study of gas storage and separation in clathrate hydrates: Role of guest-host and guest-guest interactions. The 10th International Conference on Gas Hydrates. 2023/07
11. Rodion V. Belosludov, Kirill V. Gets, Ravil K. Zhdanov, Yulia Yu. Bozhko, Vladimir R. Belosludov, Universal Origin of Boson Peak Vibrational Anomalies in hexagonal and low density amorphous ices. 9th International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems (9IDMRCS) 2023/08

【主な国内会議】

1. 藤田全基, X 線吸収微細構造からみる $\text{Pr}_{2-x-y}\text{La}_y\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の 電子状態に対する元素置換・アニール効果. 高温超伝導フォーラム第 11 回会合. 2023/09
2. 藤田全基, 最近の銅酸化物研究の成果と今後の研究課題. 量子ビーム連携ミニワークショップ 「機能性材料研究会」 2023/10
3. 熊谷悠, エレメントミュレーションによる新規太陽電池材料の提案. E-IMR Summer Meeting2023. 2023/06

4. 熊谷悠, エレメントミュレーションによる新規太陽電池材料の提案. 計算科学と情報学を用いた材料開発の新展開—2023. 2023/08
5. 熊谷悠, 大学研究者による MI 研究事例の紹介. 第 3 回新材料・新機能創生研究会. 2024/01
6. 熊谷悠, 非金属物質中の点欠陥に関する第一原理計算. 物質科学シミュレーションと先端実験のデータ連携. 2024/02
7. 高橋幸生, X-ray spectroscopic ptychography: Current status and future prospects. 第 15 回 日本放射光学会 若手研究会. 2023/09
8. 河口智也, 放射光 X 線散乱・分光手法を用いた電気化学系の解析. 第 6 回 MIRC フォーラム ナノマテリアルの計測技術. 2023/09
9. 河口智也, 市坪哲, ハイエントロピー酸化物を用いた蓄電池電極材料. 日本金属学会 2023 年秋期(第 173 回)講演大会. 2023/09
10. 河口智也, ブラッグコヒーレント回折イメージングを用いた触媒合金ナノ粒子の組成分布とひずみの可視化. 第 37 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム. 2024/01

2-4. 複合モジュール・社会実装研究ユニット

構成員

教 授：加藤 秀実（兼）、市坪 哲（センター長）

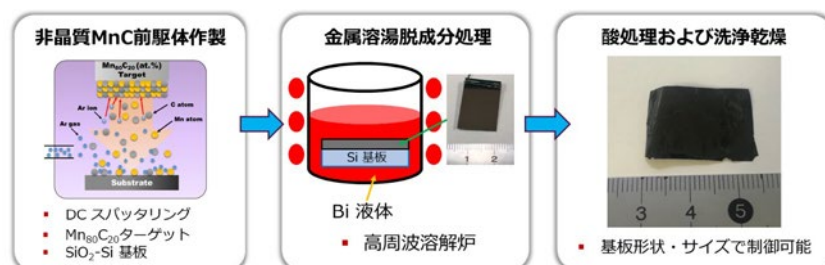
特任助教：宋 瑞瑞

【2023(令和 5)年度の成果概要】

近年、絶え間ない進化を続ける電子機器には、医療・介護をはじめ様々な応用を想定して、IoT 機能を付与したウェアラブルデバイス化が求められている。この新デバイスに対応できるフレキシブル蓄電池の必要性が高まり、その構成部材である電極にもフレキシブル化が求められる。黒鉛粒子を活物質として金属集電体に結着させた従来の電極は、引張り・曲げなどによって永久変形が生じ、更には集電体から活物質が脱離するなどの問題があるためフレキシブル化に適していない。そこで、機械的特性に優れ、かつ高電気化学的特性を有するシート状炭素材料の開発が必要となっている。グラフェンは、軽く、面内強度に優れ、高い熱および電気伝導性を有し、耐食性にも優れる。これが複数枚積層し、かつナノスケールの表面凹凸を付与して高比表面積化を図ったナノセルラーグラフェン（NCG）は、電子・エネルギーデバイス、センサー等の高性能化につながる部材として注目されている。NCG 固有の数々の優れた特性は、その作製過程において導入されるクラック等の欠陥によって著しく低減してしまう。一般的なデバイスサイズであるセンチメートル以上のスケールで均質、かつクラックフリーで継ぎ目のない NCG を作製することは極めて困難であり、これを効率的に作製する新技術の開発が渴望されてた。

我々は 2015 年に、炭化マンガン粉末がビスマス液体中において、マンガン原子を選択的に溶出しやすく炭素原子をほとんど溶出しない性質を利用した独自の金属溶湯脱成分法（LMD）を用いてオープンセル型ポーラス炭素粉末の開発に成功した。これが黒鉛に匹敵する高い化学薬品耐性、高導電性に加えて大比表面積を併せ持つことからエネルギーデバイスへの応用が期待されている。しかし、このポーラス炭素は粉末形状であり、多数のクラックを有していることから、引張りや曲げ変形に弱く、フレキシブルデバイスへの応用は困難であった。

炭化マンガンシートを浸漬してビスマス液体に浸漬すれば、オープンセル型ポーラス炭素シートが作製され、更にこれに熱処理を施せば NCG を作製することは可能であると予想された。しかし、作製過程で発生するクラックの形成は阻止できていなかった。クラック形成の原因は、炭化マンガン中の結晶粒界であることが判明し、スパッタ法を用いて炭化マンガン粒界のない非晶質薄膜化し、それを原料として NCG を作製することでクラックの生成を阻止した。図 1 は NCG の作製工程である。図 2a には、ビスマス液体に浸漬された非晶質炭化マンガン前駆体からマンガン原子が選択的に溶出し、残存した炭素原子が継ぎ目のないグラフェンを自己組織化する反応イメージを模式的に示している。



1000°Cのビスマス液体中で 3 分間の LMD 処理によって作製した試料断面とその拡大像を図 2b および図 2c に示す。これらより、ナノサイズの中空セルが継ぎ目なく連結していること、また、ラマン分光測定結果（図 2e）より結晶性の高いシート状 NCG が得られたことがわかった。更に、図 2d に示すようにフレキシブル性が高いこともわかります。これまで報告されている種々のセルラーグラフェンの密度と、導電率および破断強度の関係をそれぞれ図 3a および図 3b に示す。一般にセルラーグラフェンは密度が増大すると導電性や強度も増大する傾向があるが、これらは結晶性やセルの連結度合いに依存して変化する。本研究で開発した NCG は、結晶性の高いセルが、高密度で継ぎ目なく連結することから、 1.6×10^4 S/m および 34.8 MPa（いずれも黒鉛化処理後）とトップクラスの導電性と破断強度を併せ持つことがわかった。

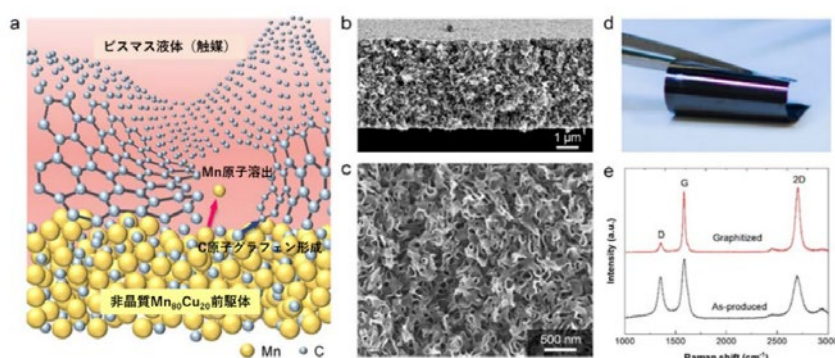


図 2. ナノセルラーグラフェン (NCG) の形成プロセスの模式図(a)、1000°Cのビスマス液体を用いた金属溶湯脱成分法 (LMD) によって作製した中空セルによるナノセルラーグラフェン (NCG) の断面 SEM 像(b, c)。ラマン分光結果からその高い結晶性(e)と、フレキシブル性(d)を併せ持つことがわかる。

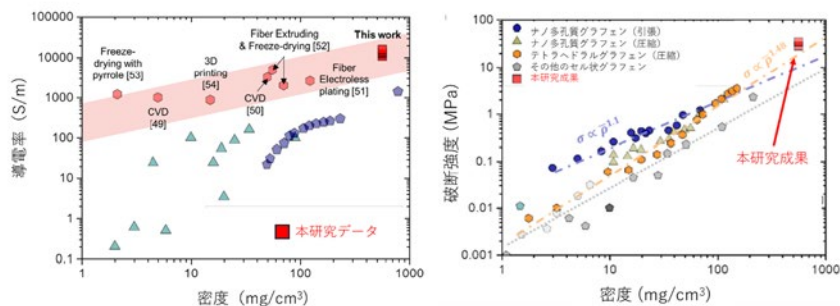


図 3. 本研究で開発した NCG における導電率(a)と破断強度(b)の密度依存性（これまで報告された種々のセルラーグラフェンと比較して示した）。

1M の $NaPF_6$ をジエチレン・グリコール・ジメチル・エーテル溶媒に溶かして電解質として、更に、本研究で作製した NCG を活物質（兼集電体）に用いたナトリウムイオン電池（SIB）の性能を評価した。黒鉛化処理を施した NCG は、天然・人工黒鉛と比較して比容量が大きく、電流密度を増大しても比容量の減少は小さいことから、高いレート特性を有することがわかる（図 4a）。また、5 A/g の電流密度で行った充放電サイクル試験では、7000 回を越えてもクーロン効率 100%を維持し、高い比容量を安定して充放電できることがわ

かる (図 4b)。更に、NCG 電極の変形が電極特性に及ぼす影響を調査した図 4c が示すように、5 A/g および 20 A/g の電流密度の変化にかかわらず、平面、曲げ (曲率半径 0.75, 1.0 cm) のいずれにおいても優れた充放電特性、サイクル特性を発揮することがわかった。

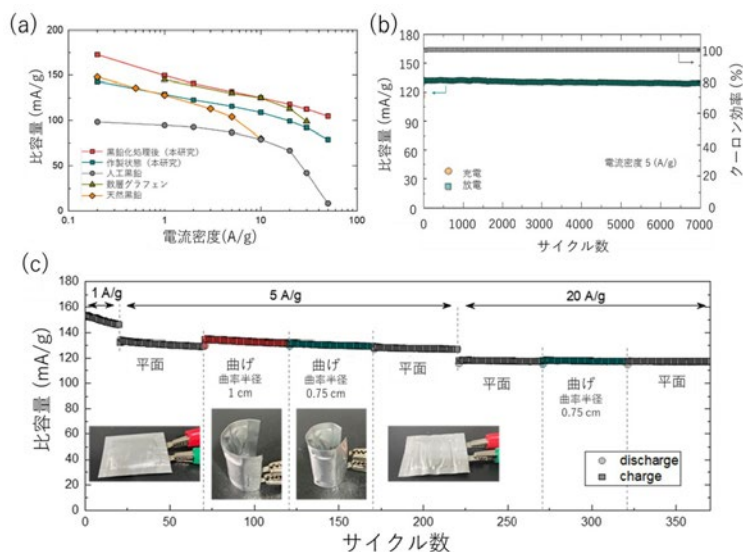


図 4. 本研究で開発した NCG を活物質 (兼集電体) に、エーテル系電解質を用いて作製したナトリウムイオン電池 (NCG を正極、ナトリウム金属を負極にした半電池) の性能評価結果 (比容量の電流密度依存性と他の高結晶性炭素材料との比較 (a)、黒鉛化処理試料を用い、5 A/g の電流密度で行ったサイクル試験結果(b)、および、平面・曲げ状態での特性評価結果(c))。

【今後の計画】

非晶質炭化マンガンを前駆合金に用いることで、クラックフリーで継ぎ目のない大面積 NCG が自己組織化することを明らかにした。これを用いた SIB を高容量化するには、非晶質炭化マンガンの肉厚向上が必要である。今後、スパッタの長時間化を含めた条件の最適化や、スパッタによらない効率的な新しい作製方法の開発に取り組む検討する。さらにビスマス液体の有する触媒効果によって、600°C以上といった極めて低い温度から黒鉛化が進行すること、更にこれに伴って、ナノスケールの超微細セルがテンプレートを用いなくても自発的に中空化することは、今後の炭素研究・開発分野に大きな展開をもたらす重要な発見であり、これらの関連研究を一層進める必要がある。

【論文リスト】

1. Takeshi WADA, Pierre-Antoine Geslin, Daixu Wei, Hidemi Kato, Partial liquid metal dealloying to synthesize nickel-containing porous and composite ferrous and high-entropy alloys. *Communications Materials* **4**, 43 (2023).
2. Seung Yeon Hong, Soo Vin Ha, Chan Woo Jung, Ki Jeong Shin, Jae Hyuk Lee, Jihye Seong, Munsu Choi, Sung Hyuk Park, Takeshi Wada, Hidemi Kato, Hyoung Seop Kim, Soo Hyun Joo, Exceptional abrasive wear resistance of immiscible Mg-Fe₈₀Cr₂₀ composites with 3D

- interconnected structure developed by liquid metal dealloying, *Journal of Alloys and Compounds* **968**, 172019 (2023).
3. Kota Kurabayashi, Takeshi Wada, Hidemi Kato, Dissimilar Joining of Immiscible Fe–Mg using Solid Metal Dealloying, *Scripta Materialia* **230**, 115404 (2023).
 4. Duan Y.J, Nabahat M, Tong, Yu, Ortiz-Membrado L, Jimenez-Pique E, Zhao, Kun, Wang, Yun-Jiang, Yang Y, Wada T, Kato H, Pelletier J.M, Qiao J.C, Connection between Mechanical Relaxation and Equilibration Kinetics in a High-Entropy Metallic Glass, *Physical Review Letters* **132**, 056101 (2024).
 5. Junyu Zhang, Shuang Ma, Hao Wang, Takeshi Kubota, Yanhui Li, Hidemi Kato, Rie Y. Umetsu, Man Yao, Wei Zhang, Effects and mechanisms of Nb and Fe additions on glass-forming ability and magnetic properties of a $\text{Co}_{71.5}\text{Gd}_{3.5}\text{B}_{25}$ metallic glass, *Journal of Alloys and Compounds* **968**, 171875 (2023).
 6. Liliang Pan, Yanhui Li, Mao Cheng, Shuang Ma, Xinyu Duan, Takeshi Wada, Hidemi Kato, Wei Zhang, Unraveling influence of entropy on thermal stability and glass-forming ability of (Fe, Co)-(Ta)-B amorphous alloys: Insights from local atomic structure simulated by ab initio molecular dynamics, *Intermetallics* **166**, 108179 (2024).
 7. Ryo Yamane, Hongyi Li, Tetsu Ichitsubo, Kazumasa Sugiyama, Li intercalation in 2D iron phosphate synthesized from the partial dehydration and deprotonation of vivianite, *Physical chemistry chemical physics* **25**, pp.31346-31351 (2023).
 8. Yue Qi, Hongyi Li, Kohei Shimokawa, Xiatong Ye, Tomoya Kawaguchi, Tetsu Ichitsubo, Alkali Cation Additives Assisting Magnesium Cation Intercalation in Hollandite-Type Manganese Dioxide Cathodes, *The Journal of Physical Chemistry C* **127**, pp.21271-21278 (2023).
 9. Shunsuke Mori, Hiroshi Tanimura, Tetsu Ichitsubo, Yuji Sutou, Photoinduced Nonvolatile Displacive Transformation and Optical Switching in MnTe Semiconductors, *ACS Applied Materials & Interfaces* **15**, pp.42730-42736 (2023).
 10. Kohei Shimokawa, Shogo Matsubara, Tomoya Kawaguchi, Akihiro Okamoto, Tetsu Ichitsubo, Optimizing $\text{LiMn}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$ cathode materials for aqueous photo-rechargeable batteries, *Chemical Communications* **59**, pp.7947-7950 (2023).

【主な国際会議】

1. Hidemi Kato, Decoupling between thermodynamic and dynamical glass transition in high entropy metallic glasses. The 9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (9 IDMRCS) 2023-08-16

2. Hidemi Kato, Discussion on High Entropy Effect on Ligament Growth in Nanoporous TiVNbMoTa Alloy. PRICM11 (The 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing) 2023-11-21
3. Hidemi Kato, Dissimilar Joining using Dealloying. 2023 MRS Fall Meeting & Exhibit. 2023-11-28
4. Tetsu Ichitsubo, Towards development of resource-constraint-free rechargeable magnesium battery. GERMANY-JAPAN Workshop on “Sustainable Batteries”. 2023-11-14
5. Hongyi Li, Tetsu Ichitsubo, Non-dendritic Electrodeposition of Alkali-Metal Anodes by Solvation Structure Modification in Dual-Cation Electrolytes. PRICM11. 2023-11-22
6. Xiatong Ye, Hongyi Li, Kohei Shimokawa, Takuya Hatakeyama, Tetsu Ichitsubo, Development of MnO₂-based Cathode Materials for Rechargeable Magnesium Batteries. 74th Annual ISE Meeting. 2023-09-04
7. Xiatong Ye, Hongyi Li, Tetsu Ichitsubo, Clarification of Side Reactions on α -MnO₂ Cathode in Mg[Al(hfip)₄]₂/ether Electrolytes. The 6th Symposium for the Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, and the 5th Symposium on International Joint Graduate Program in Materials Science. 2023-11-29
8. Hiroki Yoshisako, Norihiko L. Okamoto, Kazuya Tanaka, and Tetsu Ichitsubo, Effects of crystallite size on the water intercalation and heat storage properties of layered manganese dioxide. PRICM11. 2023-11-20
9. Yue Qi, Hongyi Li, Facilitating Multivalent Cation Diffusion in Cathode Materials by Concomitant Intercalation in Dual-Cation Electrolytes. PRICM11. 2023-11-22
10. Ruirui Song, Ultrafine Porous Intermetallic Compounds by High-Temperature Liquid Metal Dealloying for Electrochemical Hydrogen Production. Fourth International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion. 2023-04-25
11. Ruirui Song, Ultrafine Nanoporous Intermetallic Catalysts by High-Temperature Liquid Metal Dealloying for Electrochemical Hydrogen Production. Summit of Materials Science (SMS) 2023 and GIMRT User Meeting 2023. 2023-11-22

【主な国内会議】

1. 加藤秀実, 金属ガラスの形成・緩和と成形加工. 一般社団法人スマートプロセス学会 2023 年度「学術講演会」 2023-11-10
2. 加藤秀実, 金属溶湯脱成分法を用いたポーラス炭素の開発. 2023 年度 第 3 回 CPC 研究会. 2023-07-14

3. 市坪哲, マグネシウム電池の未来展望. 電気化学セミナー. 2023-10-26
4. 宋瑞瑞, Temperature Dependence of Phase Evolution in Ligaments Effects on Fabricating Nanoporous Fe₇Mo₆ Intermetallic Compounds by Liquid Metal Dealloying. 日本金属学会 2023 年秋期講演大会. 2023-09-21

3. 若手研究者のための
革新的エネルギー材料・
複合モジュール創製研究助成

3-1. 実施課題名：低エネルギーアンモニア分離を指向した多機能性錯体格子の開発
 構成員 芳野 遼（金属材料研究所 錯体物性化学研究部門 助教）
 南部 雄亮（金属材料研究所 量子ビーム金属物理学研究部門 准教授）

1. 目的

現代の我々の生活は化石燃料を用いたエネルギーの大量生産・大量消費のもと成り立っているが、環境問題や資源確保の観点から新たなエネルギー資源の模索が急務となっている。そんな中、高いエネルギー密度を持ち、燃焼時に二酸化炭素を排出しない「アンモニア」(NH₃) が次世代のエネルギー資源として近年注目されている。しかし、冷凍凝縮による NH₃ 分離にかかるエネルギーや、NH₃ 自身が毒性ガスであるため、より効率的な分離法・および簡便なセンシング材料の開発は窒素循環社会の実現における重要な課題である。そこで本研究では、NH₃ の選択的吸着を可能にする相互作用部位を組み込んだ発光性錯体^[1]を合理的に構築し、適切なホスト・ゲスト相互作用を駆動力とした高効率な NH₃ 分離の実現、さらに NH₃ 分離を光学的に検出可能な多機能性材料の創出および詳細な機構解明を目的とした (Fig. 1)。

アンモニア (NH₃)

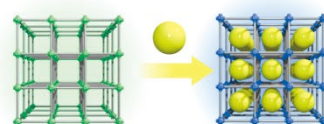


- ・高いエネルギー密度
- ・カーボンフリー資源



冷凍凝縮によるエネルギーや
NH₃自身の毒性が課題

本研究の目的



高効率な NH₃ 分離能および好感度な
センシング機能を有する多機能性材料の開発

Fig.1 本研究の目的

2. 主要成果の概要

本研究では d-d 遷移由来の発光を示し、NH₃ との有効な相互作用部位 (ルイス酸) を有する Re^V 錯体を用いた多孔性材料 (PPh₄)₂[Re^VN(CN)₄] (**1**) を合成した。**1** の詳細な構造解析は当研究室が保有するガス雰囲気下单結晶 X 線回折 (SCXRD)、SPRING-8 BL01B1 で実施した XAFS 測定、共同研究者の南部准教授と実施した中性子回折・Rietveld 解析から行い、**1** の Re^V イオンは五配位構造であり、ニトリド配位子の *trans*-位には配位性のゲスト分子がアクセス可能な配位不飽和部位 (OMS) が存在することが分かった (Fig. 2(a))。

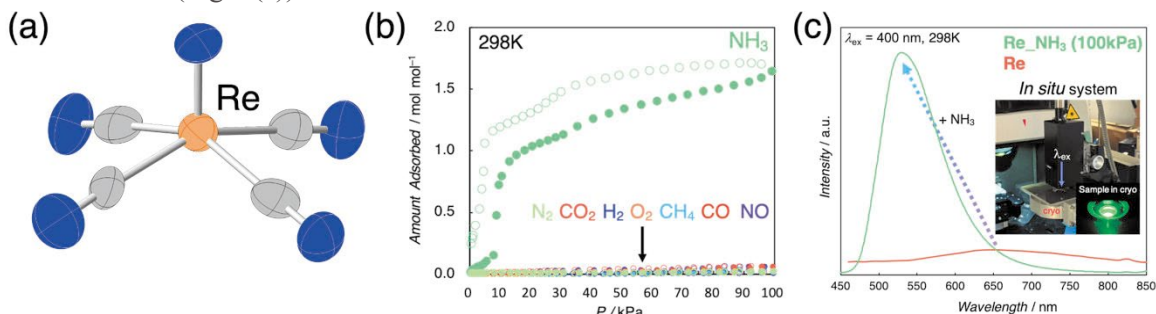


Fig.2(a) 298 K における **1** の結晶構造 (PPh₄ カチオン、水素原子は省略)

Fig.2(b) 298 K における **1** ガス吸着挙動

Fig.2(c) 298 K における **1** の NH₃ 吸着による発光特性変化

298 K で **1** の吸着特性を評価したところ、CO₂、N₂、O₂、H₂、CH₄、NO、CO などのガスは吸着を示さなかったが、NH₃ のみゲート吸着現象を伴う選択的吸着を示すことが明らかになった (Fig. 2(b))。興味深いことに、**1** は室温で非常に弱い赤色の発光 ($\lambda_{\text{em}} = 650 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{em}} < 1\%$) を示すが、NH₃ 吸着体 (**1**_NH₃) では緑色の発光 ($\lambda_{\text{em}} = 538 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{em}} \approx 5.2\%$) が観測された。また、*in situ* SCXRD、PL 測定から NH₃ 吸脱着に伴う可逆的な構造・発光変化を確認したため、**1** を用いることで目的とした選択的 NH₃ 吸着および発光応答が実現していることを見出した (Fig. 2(c))。

1 が示す NH₃ 駆動の劇的な発光特性変化の要因を検討するため、SCXRD 測定から得られた構造をモデルとして TD-DFT 計算を行った。その結果、**1**_NH₃ は S₀, T₁ 間の構緩和が小さいのに対し、**1** では対称性の低下 (C_{4v} から C_{2v}) を伴う大きな構造変化を起こしていることが示唆された (Fig. 3(c))。つまり、**1** では励起状態における骨格構造の大きな歪みによって無輻射失活が増大し、顕著な量子収率の減少を誘起していると考えられる。

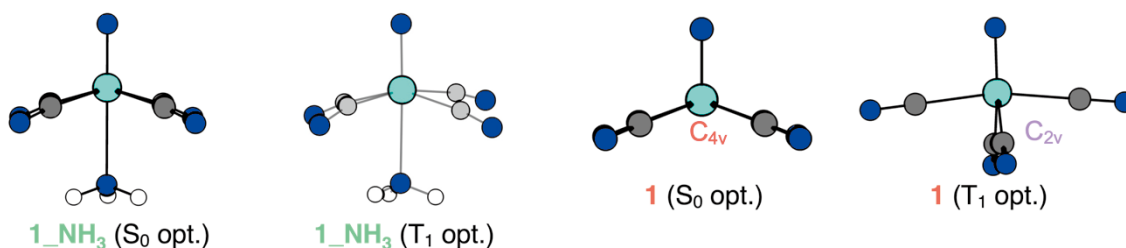


Fig.3 **1**, **1**_NH₃ の TD-DFT 計算の結果

上記に加え、NH₃/N₂ 混合ガスを用いた破過吸着測定からも **1** の優れた NH₃ 選択性・耐久性が確認され、本研究課題を通して目的とした高感度 NH₃ 分離・発光検出を示す多機能性材料の開発・機構解明に成功した。

3. 本研究に関する成果

・第 17 回分子科学討論会 優秀講演賞 「ルイス酸部位を有する Re(V) 錯体を用いた選択的アンモニア吸着および発光特性変化」

4. 参考文献

[1] H. Yoshino*, M. Saigo, K. Miyata, K. Onda, J. Pirillo, Y. Hijikata, W. Kosaka, H. Miyasaka*, *Chem. Commun.*, 59, 4616-4619 (2023).

5. その他

本研究成果に関する特許を準備中

3-2. 実施課題名：パイエルス転移性 NbO₂ ベースの省エネルギーな結晶性相変化材料の開発

構成員 谷村 洋（金属材料研究所構造制御機能材料学部門・助教）

石井 暁大（工学研究科エネルギー情報材料学分野・助教）

1. 目的

脱炭素社会の実現と AI や IoT 技術の発展の両立のために、高速で安定、かつ、省エネルギーな不揮発性メモリの開発が急務である。現行のフラッシュメモリに代わる次世代技術として、結晶-非晶質間の相変化を利用する「相変化材料」を応用した相変化メモリが注目されている。相変化材料は従来 DVD や Blu-ray Disc のような記録メディアに利用されてきた材料であり、現行材料として Ge₂Sb₂Te₅ (GST) が用いられている。相変化材料の特徴は、結晶相とアモルファス相の間に光学特性の差異が存在する点であり、DVD 等では強度を変えたナノ秒レーザーを照射することで瞬間的な融解および加熱を行うことで、アモルファス化および結晶化を行っている。結晶相—アモルファス相間では、光学特性のみならず電気的特性にも差異を有するため、この抵抗変化を利用して情報を記録するのが相変化メモリである。相変化メモリは、現在広く用いられているフラッシュメモリに匹敵する記録速度・100 万回の書き込みにも耐えうる寿命・300 年以上のデータ保持能力を兼備する不揮発メモリ技術となるとして、実用化が期待されている。一方で実用化に際しての問題点として、動作の際に結晶相をアモルファス化する工程を必要とするため、書き込み時の消費電力が高いことが挙げられる。試料の温度を融点以上に加熱する必要があることは、光照射、電圧印加いずれの利用法においても相変化材料を利用するうえでの欠点であると言える。そこで次世代の相変化材料として期待されているのがアモルファス相を利用せず、結晶多型間の相転移を利用した「結晶性相変化材料」である。多型間の相転移は微小な原子変位によって進行するため、試料を融解させる必要がなく、省エネルギーかつ高速作動が可能な相変化材料となることが期待されている。

本研究では、相転移の際に物性の変化を誘起する機構としてパイエルス歪に着目した。パイエルス歪は金属的な物性を有する物質の結晶構造の対称性が低下することでバンドギャップが開き、電子系のエネルギーを低下させ、絶縁体に転移する現象である。歪みを有する構造は対称性の低下による格子系の弾性エネルギーの増加を電子系のエネルギーの安定化の利得が上回るために保持されており、光照射によって電子系を励起すれば、絶縁体相の格子歪が開放され金属相への転移が生じることが予想される。本研究では元素戦略的に有利である酸化物のうち、パイエルス歪により金属絶縁体転移を示す NbO₂ に着目した。NbO₂ は 1080 K 程度に相転移温度を有するが、Nb を Ti に置換することにより相転移温度を低下させることが可能である。Ti 添加により相転移温度が下がるということは高温相が低温においてより安定に鳴っていることを意味しており、相変化材料としての応用について必要な、室温における励起相の準安定化についても有利な材料であると言える。

2. 主要成果の概要

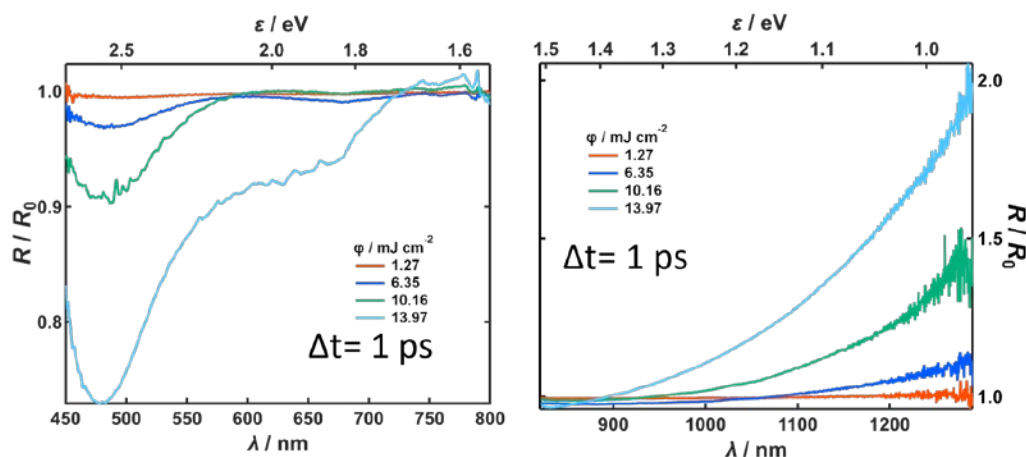


図1 可視光領域及び赤外領域における，光励起後 1ps における $\text{Nb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 試料の反射率変化スペクトル．

$\text{Nb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 試料 (TN80) に対して 78 K において，異なる励起強度で反射率変化測定を行った結果を図1に示す．各スペクトルは励起後 1 ps でのスペクトルである．可視光領域において 25% の反射率減少，赤外領域においては 100% にのぼる反射率変化を示した．これは相変化材料として応用するには十分な光学特性変化であると言える．反射率の変化の大きさを励起強度に対してプロットすると， 8 mJ cm^{-2} をしきい値として反射率変化の振る舞いに変化しており，この励起強度において，TN80 試料の相転移が誘起されていると考えられる．低温相からどのような相へ変化しているかを確認するために，第一原理計算によって低温相と高温相の反射率をシミュレーションした結果を図2に示す．低温相から高温相への変化が生じたと考ええると，可視光領域で反射率が減少し，赤外領域では反射率が増加することが予想される．この結果は，図1に示した反射率変化と類似する結果となっており，光照射によって生じたのは，高温相であるルチル相と示唆する結果を得ることができた．今後は，生じたルチル相の準安定化のため，単結晶基板に成膜を行うなどの方策を取っていく．

3. 成果公表状況

学会発表：第 85 会応用物理学会秋季大会
(2024)

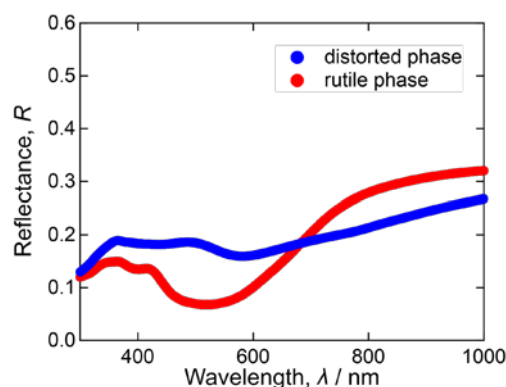


図2 第一原理計算による，低温相と高温相の反射率のシミュレーション結果．

4. 新聞発表等

4-1. プレスリリース

1. 化学置換なしで世界最高のプロトン伝導度を示す 新酸化物を創製・発見 ―低温で高性能な燃料電池を低コストで製造可能に―
2023 年 6 月 6 日
〔プレスリリース本文〕 # 藤田研
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20230607_01web_proton.pdf
2. バンドトポロジの性質、アモルファス薄膜で発見 応用に適した新材料で次世代センサや素子の開発を加速
2023 年 6 月 13 日
〔プレスリリース本文〕 # 塚崎研
http://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20230614_01web_amorphous.pdf
3. X線顕微鏡で薄膜型全固体電池を“丸ごと”可視化 ―電池反応・劣化挙動を総合的に理解し性能向上に貢献― 2023 年 8 月 4 日
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20230804_04web_x.pdf
4. 金属有機構造体（Metal-Organic Framework：MOF）において光照射により予期せぬ超高速構造変化を発見 ―光励起による強誘電性発現などにより新規超高速光応答デバイスの開発へ―
2023 年 9 月 19 日
〔プレスリリース本文〕 # 宮坂研
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20230919_04web_mof.pdf
5. 無害で安価な新規太陽電池材料の発見 人類最初のセレン太陽電池からヒントを得て
2023 年 10 月 4 日
〔プレスリリース本文〕 # 熊谷研
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20231004_01web_alkali.pdf
6. 超高速イオン伝導と高安定性を示す低環境負荷材料を創製し、新しい伝導機構を解明 ―新イオン伝導体・燃料電池・センサー等の開発を加速―
2023 年 11 月 17 日
〔プレスリリース本文〕 # 藤田研
http://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20231117_03web_ion.pdf

7. 二酸化炭素の吸着により多孔性磁石の性能向上に成功 ―局所的な構造ゆらぎと電荷ゆらぎの抑制に起因―
2023 年 11 月 20 日
〔プレスリリース本文〕 # 宮坂研
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20231120_02web_co2.pdf
8. 二酸化炭素の吸着で非磁石を磁石に変えることに成功 ガス吸着による磁気スイッチ開発に進展
2023 年 12 月 5 日
〔プレスリリース本文〕 # 宮坂研
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20231204_01web_co2.pdf
9. トポロジカル磁性体の磁気熱電効果で起電力生成に成功 ―ゼロ磁場下でも熱電変換動作が可能で創エネや省エネに期待―
2024 年 1 月 5 日
〔プレスリリース本文〕 # 塚崎研
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20240109_02web_topo.pdf
10. 低温で良質なナノセルラーグラフェンの大面積化に成功 ―豊富な資源を使うナトリウムイオン電池の本格的な実用化に期待―
2024 年 3 月 13 日
〔プレスリリース本文〕 # 加藤研
http://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20240313_02web_ncg.pdf
11. 堅固で低温でも充放電可能な岩塩型構造の正極材料の提案 ―資源豊富なマグネシウムを使用する蓄電池の実現に貢献―
2024 年 3 月 14 日
〔プレスリリース本文〕 # 市坪研
https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20240318_01web_mg.pdf

4-2. 新聞等掲載状況

1. 鉄鋼新聞（電子版・紙）
2023 年 4 月 3 日 鉄とマグネシウム、強固に接合／東北大が基礎研究で成果
2. 鉄鋼新聞(電子版)
2023 年 6 月 7 日 東北大学／カルシウム蓄電池の繰り返し充放電に成功

3. 日本経済新聞(電子版)・オプトロニクスオンライン(電子版)
2023年6月14日 バンドトポロジーの性質、アモルファス薄膜で発見
4. 日本経済新聞(電子版)・オプトロニクスオンライン(電子版)
2023年8月4日 東北大・名大・ファインセラミックスセンターなど、X線顕微鏡で薄膜型全固体電池を「丸ごと」可視化することに成功
5. 日本経済新聞(電子版)
2023年10月4日 東北大、アルカリニクトゲン化合物が太陽電池材料として有望であることを発見
6. 日刊工業新聞(紙)
2023年10月9日 東北大、無害で低コストな新太陽電池材料リン化ナトリウム合成
7. 日刊工業新聞(電子版)・日本経済新聞(電子版)・テックプラス(電子版)
2023年10月12日 トポロジカル物質の潜在的に優れた特性を理論と実験で実証
8. 日経テックフォーサイト(電子版)
2023年12月4日 東北大学など、CO₂吸着で磁石性能向上分子デバイスに
9. 日経テックフォーサイト(電子版)
2023年12月18日 東北大学など、CO₂吸着で非磁石を磁石に磁気スイッチ
10. 日本経済新聞(電子版)・テックアイ技術情報研究所(電子版)・fabcross for エンジニア(電子版)
2024年1月8日 トポロジカル磁性体の磁気熱電効果で起電力生成に成功

4-3. 知的財産権

【特許出願】

出願件数・12件（非公開期間中）

5. 各種受賞・表彰

5.受賞リスト

Gerrit Ernst-Wilhelm Bauer

フンボルト賞

アレキサンダー・フォン・フンボルト財団

「磁性の研究と後進への指導の実績」2023年5月

<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2023/05/award20230516-aimr.html>

高橋幸生

第2回 日本放射光学会高良・佐々木賞

日本放射光学会

「コヒーレント X 線回折によるナノ構造イメージングの新原理開拓とその応用展開」2024年1月10日

<https://jssrr.smoosy.atlas.jp/ja/notices/award-2024>

熊谷 悠

功績賞

日本金属学会

「全属及びその関連材料に関する学理ならびに技術の進歩に対する功績」2024年3月13日

<https://kumagailab.imr.tohoku.ac.jp/727/>

芳野 遼

第17回分子科学討論会（大阪）2023 分子科学会・優秀講演賞

「ルイス酸部位を有する Re(V) 錯体を用いた選択的アンモニア吸着および発光特性変化」

2023年9月12日

※2023年度若手研究者のための革新的エネルギー材料・複合モジュール創製研究助成に関する研究表彰



6. 外部研究資金

6-1. 科研費（学術研究助成基金助成金／科学研究費補助金）

高橋 幸生	特別推進研究	期間：202304-203003	代表者
超タイコグラフィによる微視的非平衡状態の可視化プラットフォームの構築			
藤田 全基	基盤研究（S）	期間：202107-202603	代表者
中性子スピン偏極物性科学の開拓			
市坪 哲	基盤研究（S）	期間：202304-202803	代表者
メタルアノード蓄電池に向けたデュアルイオンが織りなす世界の学理構築			
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			
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			
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			
塚崎 敦	基盤研究（A）	期間：202204-202703	代表者
電気化学エッチング法で創製するカゴメ金属単原子層の物性科学			
熊谷 悠	基盤研究(B)	期間：202007-202403	代表者
酸化物表面における酸素空孔物性の解明			
河口 智也	基盤研究(B)	期間：202104-202403	代表者
多元素固溶効果を用いた微細組織制御による高容量蓄電池正極材料の創成			
木須 一彰	基盤研究(B)	期間：202204-202603	代表者
多価イオン伝導特性を導く指導原理：配位環境制御による水素化物分子結晶の創成			
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			
市坪 哲	挑戦的研究（萌芽）	期間：202304-202503	代表者
パイエルス歪を有するカルコゲナイド結晶性相変化材料の光励起挙動評価			
宮坂 等	挑戦的研究（萌芽）	期間：202304-202503	代表者
細孔内水素結合を電荷移動トリガーとするゲスト誘起磁気相変換の開拓			

高橋 幸生	挑戦的研究（開拓）	期間：202007-202403	代表者
シングルショット X線タイコグラフィによる放射光動画撮像の革新			
河口 智也	国際共同研究強化(B)	期間：202203-202603	代表者
第4世代放射光を用いた先進的X線解析によるハイエントロピー酸化物電極材料の開拓			

6-2. 科研費以外の競争的研究費

塚崎 敦	JST/CREST	期間：201904-202503	代表者
トポロジカル機能界面の創出			
折茂 慎	JST/GteX	期間：202304-202803	代表者
高密度・高耐久・低コスト化を実現する水素貯蔵システムの開発			
市坪 哲	JST/GteX	期間：202304-202803	代表者
資源制約フリーを目指したマグネシウム蓄電池の研究開発			
岡本 範彦	JST/ALCA-NEXT JST/GteX	期間：202304-202803	代表者
環境水分を利用する高サイクル高エネルギー密度酸化物蓄熱材料			
熊谷 悠	旭硝子財団助成金	期間：202304-202503	代表者
機械学習ポテンシャルを用いた物質探索手法の開発			

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研究センター (E-IMR)

Summer Meeting 2023 (エネルギー材料研究会)

日 時：2023(令和 5)年 6 月 19 日 (火) 15:30–17:30

場 所：東北大学 金属材料研究所講堂 (Zoom Webinar によるオンライン開催)

【研究発表】

トポロジカル物質群における磁気熱電効果

太陽エネルギー変換材料研究ユニット/ 教授 塚崎 敦

空気中水分子を利用して低温廃熱を蓄熱できる層状二酸化マンガ

太陽エネルギー変換材料研究ユニット/ 准教授 岡本 範彦

エレメントミューテーションによる新規太陽電池材料の提案

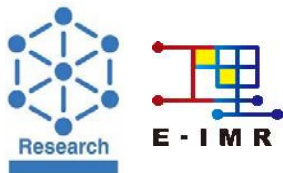
材料評価・解析研究ユニット/教授 熊谷 悠

【招待講演】

Emergent quantum phenomena in transition metal dichalcogenides

Dr. バハラミー モハマド サイド Dr. Mohammad Saeed BAHRAMY

マンチェスター大学講師 The University of Manchester, Lecturer



東北大学金属材料研究所
IMR, Tohoku Univ.

先端エネルギー材料理工共創研究センター（E-IMR）
Collaborative Research Center on Energy Materials

E-IMR Summer Meeting 2023 (エネルギー材料研究会)

2023.6.19 Mon.
15:30 – 17:30

会場Venue

東北大学金属材料研究所
講堂 オンライン併用
IMR, Tohoku Univ.
Auditorium, with Online

参加費Admission

無料 Free
事前申し込み不要
Advance registration
not required

オンライン参加希望の方は下記から
ZOOMウェビナーに参加ください。
here to participate online.



または or

参加 click here



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Contact】

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) 研究支援室
電話 Phone : 022-215-2072
メールE-mail : e-imr_at_grp.tohoku.ac.jp (_at_:@)

E-IMR Summer Meeting 2023

(エネルギー材料研究会)

2023.6.19 Mon. 15:30-17:30

at IMR auditorium with zoom webinar

	Contents
15:25	
15:30 - 15:35	あいさつ Opening remark 市坪 哲 教授 [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長] Prof. Tetsu ICHITSUBO Head of Collaborative Research Center on Energy Materials
【研究発表 Research Presentation】	
15:35 - 15:55	「トポロジカル物質群における磁気熱電効果」 塚崎 敦 教授 [E-IMR/低温物理学研究部門] Prof. Atsushi TSUKAZAKI [E-IMR/Low Temperature Physics Lab.]
15:55 - 16:15	「空気中水分子を利用して低温廃熱を蓄熱できる層状二酸化マンガ」(予定) 岡本 範彦 准教授 [E-IMR/構造制御機能材料学研究部門] Assoc. Prof. Norihiko OKAMOTO [E-IMR/Structure-Controlled Functional Materials Lab.]
16:15 - 16:35	「エレメントミューテーションによる新規太陽電池材料の提案」(仮) 熊谷 悠 教授 [E-IMR/複合機能材料学研究部門] Prof. Yu KUMAGAI [E-IMR/Multi-Functional Materials Science Lab.]
16:35 - 16:40	休憩 short break
【招待講演 Invited Presentation】	
16:40 - 17:20	「Emergent quantum phenomena in transition metal dichalcogenides」 Dr. バハラミー モハマド サイド [マンチェスター大学講師] Dr. Mohammad Saeed BAHRAMY [The University of Manchester, Lecturer]
【意見交換 exchange of ideas/views】	
17:20 - 17:30	先端エネルギー材料研究に関する意見交換 Exchange of ideas/views on advanced energy materials research

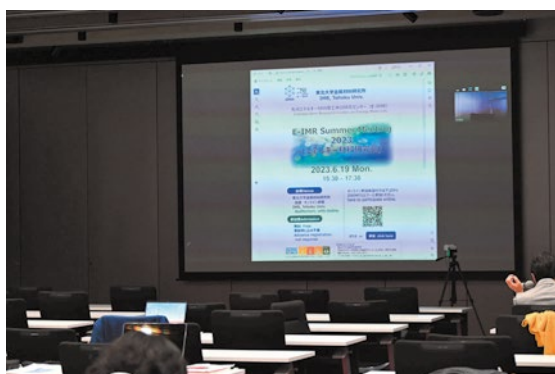
録画、録音、撮影、スクリーンショットなどいかなる種類の画像・音声の取得も固くお断りいたします。
Any kind of image or sound acquisition such as recording, sound recording, photography, screenshot, etc. is strictly prohibited.

先端エネルギー材料理工共創研究センター (E-IMR)



太陽エネルギーの利用と3つの「蓄」の最大化に貢献する
革新的エネルギー税両・複合モジュール創製

2023年6月19日(月) 15:30-17:30
金属材料研究所講堂/Zoomウェビナーハイブリッド開催



7-2. 先端エネルギー材料理工共創研究センター(E-IMR)

2023 年度ワークショップ

日 時：2023(令和 5)年 12 月 26 日(火) 13:00–17:15

場 所：東北大学 金属材料研究所講堂 (Zoom Webinar によるオンライン開催)

【招待講演 1】

マテリアル革新力強化戦略に基づくマテリアル DX プラットフォームの実現について
文部科学省研究振興局参事官 (ナノテクノロジー・物質・材料担当) 宅間 裕子氏

【招待講演 2】

JAEA 先端基礎研究センターにおけるスピン熱電材料の研究
日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター長 高梨 弘毅氏

【研究所紹介】

大阪公立大学における全固体電池の研究開発
大阪公立大学全固体電池研究所長/大学院工学研究科 教授 林 晃敏氏

【E-IMR 研究発表】

Si の融液成長メカニズムに関する国際協力研究
太陽エネルギー変換材料研究ユニット長/金属材料研究所 教授 藤原 航三

超タイコグラフィによる微視的・非平衡状態の可視化
材料評価・解析研究ユニット/国際放射光イノベーション・スマート研究センター
教授 高橋 幸生

新学術領域「ハイドロジェノミクス」から GteX 「革新水素貯蔵」
蓄エネルギー材料研究ユニット/材料科学高等研究所 教授 折茂 慎一

資源制約フリーを目指したマグネシウム蓄電池の研究開発
先端エネルギー材料理工共創研究センター長/金属材料研究所 教授 市坪 哲

量子ビームを基軸とする物質材料研究ダイバーシティ
材料評価・解析研究ユニット長/金属材料研究所 教授 藤田 全基

Peierls 歪みを有する $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ の超高速光励起挙動
若手助成/金属材料研究所 助教 谷村 洋

錯体ナノ空間を用いた省エネルギーアンモニア分離および発光センシング
若手助成/金属材料研究所 助教 芳野 遼



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

Collaborative Research Center on Energy Materials

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

2023年度ワークショップ[®]

2023年12月26日（火）
13:00 – 17:15

会場

東北大学金属材料研究所
2号館 講堂
(オンライン併用)

ご登録はこちらから



参加無料

事前申込優先



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) 研究支援室
電話：022-215-2072
メール：e-imr*grp.tohoku.ac.jp *を@に変更ください

E-IMR 2023年度ワークショップ 2023.12.26 Tue. 13:00-17:15

時間	題目・講演者
12:50	開場
13:00 - 13:05	開会あいさつ 市坪 哲 先端エネルギー材料理工共創研究センター長
【招待講演】 13:05 - 13:35	マテリアル革新力強化戦略に基づくマテリアルDXプラットフォームの実現について 宅間 裕子氏 文部科学省研究振興局参事官（ナノテクノロジー・物質・材料担当）
13:35 - 13:45	質疑応答
13:45 - 14:30	JAEA先端基礎研究センターにおけるスピン熱電材料の研究 高梨 弘毅氏 日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター長
14:30 - 14:40	質疑応答
【研究紹介】 14:40 - 15:00	大阪公立大学における全固体電池の研究開発 林 晃敏氏 大阪公立大学全固体電池研究所長/大学院工学研究科・教授
15:00 - 15:05	質疑応答
15:05 - 15:15	休憩
【研究発表】 15:15 - 15:30	Siの融液成長メカニズムに関する国際協力研究 藤原 航三 太陽エネルギー変換材料研究ユニット長・教授
15:30 - 15:45	超タイコグラフィによる微視的・非平衡状態の可視化 高橋 幸生 材料評価・解析研究ユニット/国際放射光イノベーション・スマート研究センター・教授
15:45 - 16:00	新学術領域「ハイドロジェノミクス」から GteX「革新水素貯蔵」へ 折茂 慎一 蓄エネルギー材料研究ユニット/材料科学高等研究所長・教授
16:00 - 16:15	資源制約フリーを目指したマグネシウム蓄電池の研究開発 市坪 哲 先端エネルギー材料理工共創研究センター長/金属材料研究所・教授
16:15 - 16:30	量子ビームを基軸とする物質材料研究ダイバーシティ 藤田 全基 材料評価・解析研究ユニット長/金属材料研究所・教授
16:30 - 16:40	休憩
16:40 - 16:55	Peierls歪みを有するNb_{1-x}Ti_xO₂の超高速光励起挙動 谷村 洋 若手助成/金属材料研究所・助教
16:55 - 17:10	錯体ナノ空間を用いた省エネルギーアンモニア分離および発光センシング 芳野 遼 若手助成/金属材料研究所・助教
17:10 - 17:15	閉会あいさつ 市坪 哲

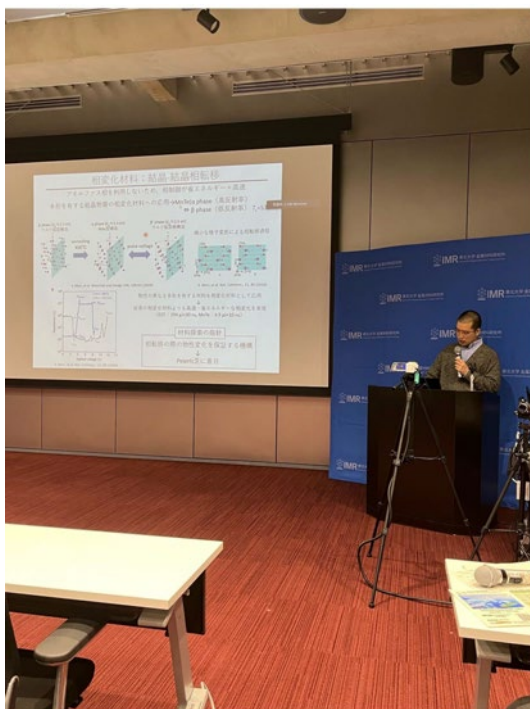
先端エネルギー材料理工共創研究センター (E-IMR)



太陽エネルギーの利用と3つの「蓄」の最大化に貢献する
革新的エネルギー税両・複合モジュール創製

2023年12月26日(火) 13:00-17:15
金属材料研究所講堂/Zoomウェビナーハイブリッド開催





8. 職員及び運営委員名簿

令和 5（2023）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	藤原 航三
教授（兼）	宮坂 等
教授（兼）	藤田 全基
教授（兼）	加藤 秀実
教授（兼）	塚崎 敦
教授（兼）	熊谷 悠
教授（兼 AIMR※1）	Bauer, Gerrit Ernst-Wilhelm
教授（兼 AIMR※1）	折茂 慎一
教授（兼 工学研究科）	高村 仁
教授（兼 SRIS※2）	高橋 幸生
准教授	Belosludov, Rodion Vladimirovich
准教授（兼）	岡本 範彦
助教（兼）	前田 健作
助教（兼）	伊藤 啓太
助教（兼）	木須 一彰
助教（兼）	河口 智也
特任助教	野澤 純
特任助教	李 弘毅
特任助教	宋 瑞瑞
特任教授	湯本 道明

※1 AIMR : 材料科学高等研究所

※2 SRIS : 国際放射光イノベーション・スマート研究センター

※3 原研機構：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

**令和 5（2023）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 5（2023）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	教 授	佐々木 孝彦	R4(2022).4.1- R6(2024).3.31	5 条 1 号 所 長
金属材料研究所	教 授	正橋 直也	R4(2022).4.1- R6(2024).3.31	5 条 1 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	教 授	宮坂 等		5 条 2 号
金属材料研究所	教 授	藤田 全基		5 条 2 号
金属材料研究所	教 授	加藤 秀実		5 条 2 号
工学研究科	教 授	高村 仁	R4(2022).4.1- R6(2024).3.31	5 条 4 号
S R I S※	教 授	高橋 幸生	R4(2022).4.1- R6(2024).3.31	5 条 4 号
金属材料研究所	特任教授（研究 企画・運営担当）	湯本 道明	R4(2022).4.1- R6(2024).3.31	5 条 4 号
金属材料研究所	事務部長	船田 正幸		5 条 3 号

※ S R I S：国際放射光イノベーション・スマート研究センター

令和 6 年 10 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/>

※無断転載、複写、複製配布などの行為を固く禁じます。