



金沢大学ナノマテリアル研究所 年報 2018 年

Annual report

Nanomaterials Research Institute

Kanazawa University

目次

新規材料開発グループ P1-2

創エネデバイス開発グループ P3-5

省エネデバイス開発グループ P6-7

ナノ計測グループ P8-9

理論・計算科学グループ P10-12

新規材料開発グループ

<スタッフ>

グループリーダー	教授	水野 元博
	助教	雨森 翔悟
	特任助教	重田 泰宏

【研究概要】

当グループでは、超分子の特性を活かした革新的なマテリアル研究を推進し、次世代のエネルギー・環境材料、及び生活の質的向上に繋がる材料の開発を目指す。実用化の観点から、固体材料の開発は極めて重要であるが、これまでの超分子を用いた材料開発では液体が主であり、固体材料の開発は未開拓な分野である。当グループでは、固体 NMR などを用いた物質の局所構造やダイナミクスの解析を物質設計にフィードバックし、超分子を用いた高機能固体材料の開発を推進する。

具体的な研究テーマとしては、燃料電池への活用が期待される固体プロトン伝導物質の開発に取り組んでおり、高分子や有機結晶などのナノ空間にプロトン伝導媒体となる有機分子を配置することで、高いプロトン伝導性を持つ固体電解質の開発を行っている。

“高分子エラストマーの網目空間内における超分子化学”を柱とし、革新的な機能性マテリアルの開発を目指し精力的に研究を行っている。従来の超分子は多くの場合、低分子の液体媒体中で生成・利用されてきた。本研究では“ゴム(エラストマー)を超分子形成の媒体として利用する”という独自のアイデアを基に、超分子の平衡による機能性をエラストマーに付与し、新規の機能性固体超分子-高分子材料の創成を進めている。

【研究業績】

<発表論文>

1. Mizuno, M.; Narita, T.; Une, R.; Ohashi, R.; Ida, T. “Solid-state NMR study of excess imidazole in a proton-conducting poly(vinylphosphonic acid)-imidazole composite” *Chem. Lett.*, **2018**, *47*, 411-413.
2. Hori, Y.; Chikai, T.; Ida, T.; Mizuno, M. “Local Structure and Hydrogen Bond Characteristics of Imidazole Molecules for Proton Conduction in Acid and Base Proton-Conducting Composite Materials” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 10311-10318.
3. Ohashi, R.; Sato, W.; Mizuno, M.; Ohki, S.; Deguchi, K.; Tansho, M.; Shimizu, T. “Investigation of the effects of sintering and indium-doping of zinc oxide using ^{67}Zn magic angle spinning NMR analysis” *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2018**, *95*, 12-16.
4. Ogoshi, T.; Tsuchida, H.; Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Taema, A.; Ono, T.; Sugimoto, M.; Mizuno, M. “Ultralong Room-Temperature Phosphorescence from Amorphous Polymer Poly(Styrene Sulfonic Acid) in Air in the Dry Solid State”, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 1707369.

- Ikai, T.; Yoshida, T.; Awata, S.; Wada, Y.; Maeda, K.; Mizuno, M.; Swager, T. “Circularly Polarized Luminescent Triptycene-Based Polymers” *RSC Advances*, **2018**, 8, 20483–20487.

<外部資金>

- JST CREST 研究領域：「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」水野 元博，主たる共同研究者，2013～2018，2018年度 直接経費 5,000 千円
- 科研費 若手研究「エラストマーを利用した超分子集合体の力学的制御と力学的刺激応答性材料への応用」雨森 翔悟，代表，2018-2021，直接経費 3,100 千円

<共同研究>

学外

- 「ナノセルロースクリスタルの新規物性と局所構造解析」水野元博（代表者），雨森翔悟，大橋竜太郎，Mark J MacLachlan (University of British Columbia)
- 「固体プロトン伝導物質の研究」水野元博（代表者），大橋竜太郎，清水禎（物質・材料研究機構），丹所正孝（物質・材料研究機構）
- 「グラファイト層間化合物の局所構造解析」後藤和馬（岡山大学，代表者），水野元博

創エネデバイス開発グループ

<スタッフ>

グループリーダー	教授	當摩 哲也
	准教授	辛川 誠
	特任助教	Md. Shahiduzzaman
招聘型リサーチプロフェッサー		Jean-Michel Nunzi

【研究概要】

太陽電池は再生可能エネルギーの代表格だが、主流のシリコン太陽電池はその重さや形状から設置場所が限られる。そこで注目を集めているのが、薄い、軽い、曲げられるなどのメリットを持つ有機系薄膜太陽電池である。金沢大学ではこれまで、塗って作る太陽電池の技術開発に貢献するなど、当該分野で顕著な実績を上げてきた。当グループではこうしたアドバンテージを活かし、さまざまな観点・技術から有機系太陽電池の性能向上に取り組んでいる。例えば、光吸収の増加や電荷輸送効率の向上は重要な要素である。真空蒸着により基板に蒸着された有機半導体分子は、基板に対して垂直に立つ、水平に寝るなどの配向をとるが、後者のほうがよく光を吸収し、よく電力を流すことが分かっている。当グループでは、*in situ*測定が可能な製膜装置を独自に開発し、分子の配向制御技術を追求している。また、「近赤外光」を利用した太陽電池用有機材料の分子設計・合成にも挑戦している。人の目に見えない波長の光を吸収する材料は無色透明になることから、色のない太陽電池として従来にない製品デザインが期待できる。最後に、有機・無機ハイブリッド型の太陽電池も研究対象としており、シリコン系に迫る変換効率を持つ「ペロブスカイト太陽電池」について、多層構造の接合面を制御することで、高性能化の可能性を探索している。有機系薄膜太陽電池が普及にいたる壁のひとつは耐久性ですが、当グループでは様々な研究機関と連携することで、劣化メカニズムを探索し、実用化につなげて行く予定である。

<2018年の研究成果、進展状況>

再生可能エネルギーユニットにおける太陽電池の研究において、有機薄膜太陽電池の塗布膜での分子配向を制御することにより高性能化することを明らかにした（論文1）。さらに赤外分光を用いることで、従来のXRDでは結晶性が低く分子配向を評価できなかった共蒸着バルクヘテロ層での分子配向の同定に成功した。有機無機ハイブリッドであるペロブスカイト太陽電池の研究では、東海大学との研究として、酸化チタン層の導入と、若手PIが開発したフラーレン誘導体の挿入により高性能化することを明らかにした。さらに、無機型ペロブスカイト太陽電池として、蒸着可能なCsを元にした太陽電池の開発に成功している。この他、企業との共同研究やサステナブルエネルギー研究センター（以下、「RSET」という。）の教員との融合研究として、大気圧プラズマジェットを用いた新規製膜法の開発を行っている。若手PIが中心と

なり研究を行っている有機半導体創製の研究では、海外研究者との共同研究において新規半導体のトランジスタ応用に成功し、さらに新規太陽電池用材料の創製にも成功している。

【 研究業績 】

<発表論文>

1. K. Yamamoto, Md. Shahiduzzaman*, A. Yamada, T. Takaya, T. Chikamatsu, T. Koganezawa, M. Karakawa, T. Kuwabara, K. Takahashi, T. Taima* “Molecular orientation control of semiconducting molecules using a metal layer formed by wet processing”, *Organic Electronics* 63, pp. 47-51 (2018.9)
2. Md. Shahiduzzaman*, H. Ashikawa, M. Kuniyoshi, S. Visal, S. Sakakibara, T. Kaneko, T. Katsumata, T. Taima, S. Iwamori, M. Isomura*, K. Tomita*, “Compact TiO₂/Anatase TiO₂ Single-Crystalline Nanoparticle Electron-Transport Bilayer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6 (9), pp. 12070–12078 (2018.7)
3. T. Chikamatsu, Md. Shahiduzzaman*, K. Yamamoto, M. Karakawa, T. Kuwabara, K. Takahashi, T. Taima*, “Identifying Molecular Orientation in a Bulk Heterojunction Film by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy”, *ACS Omega* 3 (5), pp. 5678–5684 (2018)
4. Md. Shahiduzzaman*, Y. Furumoto, K. Yamamoto, K. Yonezawa, Y. Azuma, M. Kitamura, H. Matsuzaki, M. Karakawa, T. Kuwabara, K. Takahashi, T. Taima*, “Influence of coating steps of perovskite on low-temperature amorphous compact TiO_x upon the morphology, crystallinity, and photovoltaic property correlation in planar perovskite solar cells”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 03EJ06 (2018.1)
5. Md. Shahiduzzaman*, M. Karakawa, K. Yamamoto, T. Kusumi, K. Yonezawa, T. Kuwabara, K. Takahashi, T. Taima* “Interface engineering of compact-TiO_x in planar perovskite solar cells using low-temperature processable high-mobility fullerene derivative”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 178, pp. 1-7 (2018.5)
6. M. Karakawa*, T. Sugahara, Y. Hirose, K. Sugauma, Y. Aso, Thin Film of Amorphous Zinc Hydroxide Semiconductor for Optical Devices with an Energy-Efficient Beneficial Coating by Metal Organic Decomposition Process, *Sci. Reports* 8, 10839 (2018.7).
7. T. Takaya, M. D. Mamo, M. Karakawa*, Y. Y. Noh, Isoindigo Benzodifurandione based Conjugated Polymers for High Performance Organic Field-Effect Transistors, *J. Mater. Chem. C* 6, 7822-7829 (2018.7).
8. T. Takaya, M. D. Mamo, M. Karakawa*, Y. Y. Noh, Donor Unit Effect on DPP Based Organic Field-Effect Transistor Performance, *Dyes and Pigments* 158, 306-311 (2018.6).
9. M. Karakawa*, N. Ohmae, T. Nagai, T. Kusumi, T. Kuwabara, T. Taima, T. Yamaguchi, K. Takahashi, Nanopore analysis of blended organic semiconducting films to clarify photovoltaic performance, *Org. Electronics*, 66, 76-80 (2019.1).

<著書・編書>

1. 當摩哲也, 先生のための『発展』有機薄膜太陽電池の研究開発-シリコンを使わない新しい太陽電池, 化学と教育 66(7) 350 - 353 2018 年

<外部資金>

1. 2016 年度～2019 年度, 科研費 基盤研究(C), 「高耐久有機太陽電池を可能にする π -d 相互作用を用いた相分離構造の制御」, 研究代表者: 當摩哲也, 研究分担者: 桑原貴之,
2. 公益財団法人 高橋産業経済研究財団, 「分子間相互作用による有機電子デバイスの膜構造制御」(2017~2018 年度), 4,000 千円 (平成 30 年度 2,000 千円), 研究代表者: 當摩哲也
3. 公益財団法人 村田学術振興財団 2018 年度研究助成, 「 π - π 相互作用による有機系太陽電池のバルクヘテロ層相分離構造制御と高耐久化の検討」(平成 30 年度 2,100 千円), 研究代表者: 當摩哲也
4. 平成 29 年度～31 年度, 基盤研究(C), 「逆型有機薄膜太陽電池の劣化機構の解明を基軸とした高耐久性素子の創成」代表: 高橋光信、研究分担者: 辛川誠
5. 株式会社 ハーベス、共同研究 (平成 30 年度), 研究代表者: 辛川誠
6. 平成 30 年度 「ヘミバルクヘテロ構造を有する有機薄膜を用いた光触媒システムの開発」アライアンス共同研究事業 東京工業大学化学生命科学研究所、代表: 辛川誠
7. 公益財団法人 住友財団, 「金属酸化物のアモルファス化によるドーピング効果への影響」(2017 年度～2018 年度), 研究代表者: 辛川誠

<共同研究>

学内

1. 當摩とRSET石島の共同研究「プラズマジェットを用いた製膜法の開発」
2. 當摩と新学術創成研究機構仁宮の共同研究「イオン液体添加によるペロブスカイトナノ粒子化」
3. 辛川とRSET石島、北川の共同研究「有機太陽電池を電源とするIoTデバイスの開発」

学外

1. 住化分析センターとの共同研究「有機系太陽電池の評価と観察」當摩哲也
2. 株式会社ハーベスとの共同研究「有機薄膜太陽電池の効率向上」辛川誠
3. 日産化学工業株式会社との共同研究「新規蓄熱材の開発」辛川誠

省エネデバイス開発グループ

<スタッフ>

グループリーダー	教授	徳田 規夫
	助教	松本 翼
	特任教授	山崎 聡
	特任教授	Christoph E. Nebel

【研究概要】

省エネデバイス開発グループでは、ダイヤモンド半導体デバイスの早期社会実装を目指し、独自の高密度プラズマを始めとするダイヤモンド成膜技術とニッケルの炭素固溶反応を用いた独自の高速エッチング技術を駆使して、ダイヤモンドウェハ開発からデバイス開発までの各要素技術の研究開発に取り組んでいる。

【研究業績】

<発表論文>

1. Quantitative relevance of substitutional impurities to carrier dynamics in diamond
Shimomura, T., Kubo, Y., Barjon, J., Tokuda, N., Akimoto, I., Naka, N.
Physical Review Materials
Volume 2, Issue 94 September 2018 Article number 094601
2. Formation of atomically flat hydroxyl-terminated diamond (111) surfaces via water vapor annealing
Yoshida, R., Miyata, D., Makino, T., Yamasaki, S., Matsumoto, T., Inokuma, T., Tokuda, N.
Applied Surface Science
Volume 458, 15 November 2018, Pages 222-225
3. Anisotropic diamond etching through thermochemical reaction between Ni and diamond in high-Temperature water vapour
Nagai, M., Nakanishi, K., Takahashi, H., Kato, H., Makino, T., Yamasaki, S., Matsumoto, T., Inokuma, T., Tokuda, N.
Scientific Reports Open Access
Volume 8, Issue 1, 1 December 2018, Article number 6687

<特許>

1. ダイヤモンド基板及びダイヤモンド自立基板、徳田規夫・猪熊孝夫・松本翼・野口仁・白井省三・牧野俊晴・小倉政彦・加藤宙光・川島宏幸・桑原大輔・山崎聡・竹内大輔、出願日2018/11/2/ (US)

<外部資金>

1. JST A-STEP試験研究「ダイヤモンド放熱基板の低コスト製造技術の開発」、徳田規夫、代表、2018年度～2019年度、2,300千円
2. JSPS 科研費国際共同研究強化(A)「ダイヤモンドパワーエレクトロニクスの創成」、徳田規夫、代表、2018年度～、11,500千円
3. JSPS科学研究費補助金 基盤研究 (B)「低損失縦型ダイヤモンドパワーMOSFET」、徳田規夫、代表、2017～2019年度、13,900千円
4. JSPS科学研究費補助金 挑戦的研究 (萌芽)「ダイヤモンドを用いた革新的アンモニア合成法の開発」、徳田規夫、代表、2017～2019年度、5,000千円
5. JSPS科学研究費補助金 基盤研究 (A)「ダイヤモンド表面核スピン格子を用いた室温量子シミュレータの基盤構築」、山崎聡、代表、2018～2020年度、5,000千円

<共同研究>

企業 3件

<その他特記事項>

1. 北國新聞 2018年12月1日朝刊 22 面
2. 北國新聞 2018年4月28日朝刊 40 面

ナノ計測グループ

<スタッフ>

グループリーダー 准教授 浅川 雅

【研究概要】

ナノ計測グループではさまざまなナノマテリアルの構造・物性・機能の定量評価や、原子・分子スケールの微視的理解まで新規ナノマテリアルの創出に資する分析手法の開発を目指している。特に液中で原子分解能を有する原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) を中心に開発・応用展開を進めており、固液界面現象(触媒反応、分子吸着、結晶成長など)の原子・分子スケールの理解を大幅に進展させて、次世代材料の設計に有用な知見を得ることが目標である。この目標を達成するために、まず液中原子分解能 AFM の再現性・定量性を大幅に向上し、これまで取得困難であった原子・分子スケール情報を獲得することを目指して、AFM 探針の精密設計に取り組んでいる (課題①)。また固液界面に存在する溶媒和構造などの界面構造が分子間相互作用やどのような影響を与えているのか理解するために、材料表面と探針間の相互作用計測に取り組んでいる (課題②)。さらに表面・界面を精密に分子設計し、構造・機能を発現させるための方法論を確立することを目指している (課題③)。表面・界面における分子集合体をナノサイズの建築物 (アーキテクチャ) として捉え、これを自在に設計・建築する「分子ナノアーキテクチャ界面」という概念を着想した。特に物理的・化学的刺激を引き起こす外場を駆使した自在な分子表面・界面のナノ分子集合体の精密・自在な建築を実現する方法論を確立する。これらの取り組みを通して「分子ナノアーキテクチャ界面」の概念を深化させて、表面・界面の分子スケール設計を実現できる新しい学問領域を切り開く。

【研究業績】

<発表論文>

1. Ogoshi, T.; Takashima, S.; Inada, N.; Asakawa, H.; Fukuma, T.; Shoji, Y.; Kajitani, T.; Fukushima, T.; Tada, T.; Dotera, T.; Kakuta, T.; Yamagishi, T.-A. Ring Shape-Dependent Self-Sorting of Pillar[n]arenes Assembled on a Surface. *Communications Chemistry* **2018**, 1 (1), 1–7.
2. Asakawa, H.; Holmström, E.; Foster, A. S.; Kamimura, S.; Ohno, T.; Fukuma, T. Direct Imaging of Atomic-Scale Surface Structures of Brookite TiO₂ Nanoparticles by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy in Liquid. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (42), 24085–24093.
3. Hossain, F.; Ohta, A.; Yamane, Y.; Shizuka, A.-N.; Asakawa, H.; Asakawa, T. Study of Antioxidative Properties of Some Mono Amino-Acid-Type and Dipeptide-Type Surfactants. *J. Surfactants Deterg.* **2018**, 21 (5), 733–744.

4. Asakawa, T.; Arai, N.; Fujii, A.; Takahashi, K.; Takakuwa, K.; Honda, M.; Ohta, A.; Asakawa, H. Aggregation Behavior and Thiol-Thioester Exchange for Cationic Surfactants with Propylthioacetate Side Chain. *J. Oleo Sci.* **2018**, 67 (8), 969–976.

<外部資金>

1. 「科研費・国際共同研究加速基金(国際共同研究強化)」, 「多角的計測・計算の連携による界面分子鎖の構造・物性に関する分子論的理解」, 浅川雅, 代表, 2017–2020, 7,800 千円
2. 「科研費・若手研究(B)」, 「3次元走査型 AFM による界面分子鎖の立体構造・ダイナミクス実空間計測」, 浅川雅, 代表, 2017–2019, 3,400 千円

<共同研究>

学内

非公開

学外

非公開

<その他特記事項>

2018年6月–2018年10月 サバティカル研修 (KU Leuven, Belgiumに滞在)

理論・計算科学グループ

<スタッフ>

グループリーダー 准教授 石井 史之

【研究概要】

理論・計算科学グループでは、物質中の電子状態が重要となる磁性・熱電性等の量子物性に注目し、相対論的量子力学と統計力学を基盤とした理論物理学・物性理論の手法とスーパーコンピュータを用いた大規模シミュレーション・計算科学の手法を駆使して、新たな機能物性の開拓や既知の機能物性の起源解明および高機能な新物質の探索を目指している。具体的には、創・省エネルギー材料として有望な熱電変換効果、光起電力効果、スピン流電流変換効果を示す物質系について、密度汎関数法に基づいた第一原理電子状態計算による研究を進めている。

これらの先導的研究を推進するには、電子状態計算の手法、第一原理バンド計算手法の開発が重要となる。我々のグループでは、主に国内で開発され、国際的に共同開発に発展している電子状態計算オープンソースソフトウェアである OpenMX の開発と公開に参画しており、第一原理バンド計算手法の開発を進めている。

<2018年の研究成果, 進展状況>

省エネ材料として期待されているスピントロニクス材料について、インドネシアのガジャマダ大学との共同研究により二次元材料の理論予測について、複数の論文を発表した。また、東京大学・理研の実験グループとの共同研究により、貴金属と酸化物界面におけるスピン流・電流変換について明らかにし、論文を発表した。計算手法開発としては、スピン流の制御に重要である、運動量空間でのスピン構造、 Z_2 トポロジカル不変量を計算するプログラムを開発し、それぞれ応用する研究をおこない複数の論文を発表した。熱電材料に関する研究も継続的に実施しており、複数の論文を発表した。また、磁気熱電効果を示す物質デザインにとって重要となるマテリアルズインフォマティクスの手法として、異常ホール効果を効率的に計算する新しい第一原理バンド計算手法開発に取り組んでいる。

【 研究業績 】

< 発表論文 >

1. H. Sawahata, N. Yamaguchi, H. Kotaka, and F. Ishii, First-principles study of electric-field-induced topological phase transition in one-bilayer Bi(111), *Jpn. J. App. Phys.*, 57, 030309 (2018).
2. M.A.U. Absor, H. Kotaka, F. Ishii and M. Saito, Tunable spin splitting and spin lifetime in polar WTe monolayer, *J. J. App. Phys.* 57, 04FP01 (2018).
3. H. Tsai, S. Karube, K. Kondou, N. Yamaguchi, F. Ishii, Y. Otani, Clear variation of spin splitting by changing electron distribution at non-magnetic metal/Bi₂O₃ interfaces, *Scientific Reports*, 8, 5564 (2018).
4. H. Sawahata, N. Yamaguchi, H. Kotaka, and F. Ishii, Electric field dependence of topological edge states in one-bilayer Bi(111) : A first-principles study, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* 16, 427-430 (2018).
5. N. Yamaguchi and F. Ishii, First-principles Study of Rashba Spin Splitting at Strained SrTiO₃(001) Surfaces, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 16, 360-363 (2018)
6. Y. Tanaka, M. Saito, and F. Ishii, Anisotropic thermoelectric effect on phosphorene and bismuthene: first-principles calculations based on nonequilibrium Green's function theory, *Jpn. J. App. Phys.* 57, 125201(2018).
7. S. Minami, F. Ishii, Y.P. Mizuta, and M. Saito, First-principles study on thermoelectric properties of half-Heusler compounds CoMSb(M=Sc, Ti, V, Cr, and Mn), *Appl. Phys. Lett.* 113, 032403 (2018).
8. M.A.U. Absor, I. Santoso, Harsojo, K. Abraha, H. Kotaka, F. Ishii, and M. Saito, Strong Rashba effect in the localized impurity states of halogen-doped monolayer PtSe₂, *Phys. Rev. B* 97, 205138 (2018).
9. Y.P. Mizuta, H. Sawahata, and F. Ishii, Large Anomalous Nernst Coefficient in an Oxide Skyrmion Crystal Chern Insulator, *Physical Review B*, 98, 205125 (2018).

< 外部資金 >

1. 「日本学術振興会科学研究費 基盤研究(C)」, 「第一原理手法による異常量子輸送を活用した熱電変換ナノ物質デザイン」, 石井史之 (代表), 2016年4月1日-2021年3月31日, 3600千円 (直接経費)
2. 「文部科学省 科学研究費 新学術領域 公募研究」, 「ナノスケールのスピン構造が誘起するトポロジカル熱電変換物質デザイン」, 石井史之 (代表), 2018年4月1日-2020年3月31日, 6000千円 (直接経費)

3. 「文部科学省 科学研究費 新学術領域 公募研究」, 「第一原理手法によるナノスピ変換物質デザイン」, 石井史之 (代表), 2017年4月1日-2019年3月31日, 2000千円 (直接経費)

<共同研究>

学外

1. 「二次元物質におけるスピン分裂」石井史之 (代表者), M.A.U. Absor (ガジヤマダ大学)