

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05139

研究課題名(和文) プラズマ・ガス凝縮プロセスによるナノ粒子の表面制御と機能付与

研究課題名(英文) Surface control and functionalization of nanoparticles by plasma-gas-condensation process

研究代表者

日原 岳彦 (Hihara, Takehiko)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60324480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、プラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置を用い、(1)Ptレス燃料電池電極触媒として、Ni/Re、Co/Re、Pt/TiO<sub>2</sub>、Pt/Gd複合ナノ粒子を作製し、固体高分子形燃料電池のカソード触媒としての触媒性能を調査した。また、(2)交換結合磁石の創製を目標として、FePt/Fe-Al、FePt/Fe-B、(Fe-Co)Pt/Fe-Coナノコンポジット膜を作製し、磁気特性の評価を行った。さらに、磁気特性を改善するため、磁場中熱処理による誘導磁気異方性の付与と、バイアスを印加した基板にイオン化粒子を加速堆積させ、軟質磁性相と硬質磁性相の粒子間交換結合の制御を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体高分子形燃料電池の電極触媒の白金使用量削減を目標とした。Ni-Re合金ナノ粒子は、比較的高い最大電力密度を示し白金代替触媒として有望である。Pt/GdはPtに匹敵する触媒機能を示し、Pt使用量削減の観点で重要な成果を得た。

また、次世代永久磁石の創製を目的として、ナノコンポジット磁石の研究を実施した。(Fe-Co)Pt/Fe-Coナノコンポジット膜では、バイアス印加基板にナノ粒子を加速堆積させることで、磁性粒子間の交換結合の制御に成功した。このときの最大エネルギー積は3.86 MGOeで、ネオジム磁石の10%程度であったが、酸化の抑制とバイアス電圧の最適化により、磁気特性の向上が可能である。

研究成果の概要(英文)：(1)The purpose of this study was to create a Pt-less fuel cell electrode catalyst. Using a plasma-gas-condensed cluster deposition apparatus, we have produced Ni/Re, Co/Re, Pt/TiO<sub>2</sub>, and Pt/Gd composite nanoparticles. Then, we have investigated the catalytic performance of those nanoparticles as a cathode catalyst for polymer electrolyte fuel cells. (2)In order to create an exchange spring magnet, we have prepared FePt/Fe-Al, FePt/Fe-B, and (Fe-Co)Pt/Fe-Co nanocomposite films and their magnetic properties have been evaluated. Furthermore, induced magnetic anisotropy was imparted by heat treatment in a magnetic field to improve the magnetic properties of these samples, and ionized particles were deposited on a biased substrate by accelerated deposition of soft magnetic and hard magnetic particles to control exchange coupling between them.

研究分野：金属材料学

キーワード：ナノ粒子 固体高分子形燃料電池 触媒 ナノコンポジット 交換結合 磁性 磁石

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ナノサイズ領域で構造や組成を制御した材料は、均質物質には見られないサイズ・界面効果に起因する特性が発現する可能性がある。いわゆるナノ材料は、従来から行われている巨視的な過飽和固溶体の熱処理による微細組織の析出など生産性の高いトップダウンの方法と、原子・分子から組み立てる薄膜・多層膜形成とその微細加工など精度の高いボトムアップの方法があり、それぞれ急速な進歩を遂げているが、前者は温度制御、後者は複雑なプロセスが不可欠である。我々の研究グループでは、気相合成したナノ粒子を希ガスの流れに乗せ、基板上に堆積する技術、「プラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置 (PGC)」を開発し、発展させてきた。これは薄膜作製のスパッタリング蒸着法より高い Ar 分圧下でスパッタリングを行うことで、ナノ粒子の核生成・成長を Ar のグロー放電プラズマ中で生じさせる技術であり、ナノ粒子の成長時間を制御することで、サイズのそろったイオン化ナノ粒子を合成することが可能である。

PGC を用いた応用研究として、我々の研究グループでは、(1)Pt の使用量削減を目指した固体高分子形燃料電池の電極触媒、(2)軟質磁性ナノ粒子と硬質磁性ナノ粒子から成る交換結合磁石に着目し、研究を実施してきた。(1)では、Pt を使用しない Ni-Zn ナノ粒子など、Pt 触媒に迫る出力電力が得られる Pt レス触媒の開発、また、Pt の使用量を最小限にとどめる Pt/M コア・シェル粒子 (M=遷移金属元素など) の気相合成、(2)では、FePt/Fe、CoPt/Co、Nd-Fe-N/Fe のコア・シェル型複合粒子の合成を実施してきた。

前述の研究では一貫してコア・シェル粒子の合成を目指してきたが、意図した相がシェルを形成しないことがしばしば見受けられた。一般的に、ナノ粒子の成長過程では、表面エネルギーを下げる方向に反応が進むと考えられている。すなわち、表面層はコア層との比較において、表面エネルギーが低くなるはずである。例えば、Zn の Pt の混合気相から凝集させてナノ粒子を得る場合、表面エネルギーが低い Zn が Pt ナノ粒子の表面を覆ったコア・シェル粒子が形成される。ところが、Pt シェル層の形成を目的に、Pt よりも表面エネルギーの大きい Mo や W の高融点金属元素との混合気相から得られた凝集相を電子顕微鏡で観察したところ、表面エネルギーが低いはずの Pt がコア粒子となり、その表面が高融点金属元素により覆われたコア・シェル粒子が観察された。ナノ粒子の形成過程で、表面エネルギー以外にコアとシェルを決定する重要な要因があるのか、あるいは、雰囲気ガス中の微量不純物が粒子の成長過程で W に作用し、その表面エネルギーを下げるため、先に W がコア粒子として形成されるのか、明確になっていない。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、コア・シェル粒子の形成過程の全容を明らかにし、ナノ粒子の気相合成プロセスで、確実に意図するコア・シェル粒子を形成できるようにプロセスを深化させることを研究の基軸としながら、具体的な研究目的(サブテーマ)として、(1)Pt の使用量削減を目指したコア・シェル粒子の作製と燃料電池電極触媒特性の評価、(2)軟質磁性と硬質磁性のコア・シェル型ナノ粒子から成る交換結合磁石のモデル物質の作製と磁気特性評価を行うことを目的とする。

(1) 我々の研究グループでは、これまで過去に多くの Pt 系合金ナノ粒子を作製してきた。その中の多くが Pt よりも原子半径が小さく、合金の格子が収縮するものである。そこで本研究では Pt の原子半径(139 pm)よりも原子半径の大きい Hf(159 pm)を用いて Pt/Hf ナノ粒子を作製する。Pt/Hf 合金は報告例が非常に少ないが、Pt<sub>2</sub>Hf は六方晶で TiNi<sub>3</sub>型と同型であり、アーク溶解を用いて作製した PtHf<sub>2</sub>では Ti<sub>2</sub>Ni と同型の FCC を取るとされている。本研究では XRD を用いた構造解析、格子定数の変化と電子顕微鏡を用いた粒子分布、粒子径の確認を行い、触媒特性との関係を明らかにすることを目的とした。さらに、Pt レス触媒の候補として Ni/Re、Co/Re、Pt/TiO<sub>2</sub>、また、希土類金属である Gd を Pt に添加する事によって Pt/Gd 複合ナノ粒子を作製し、触媒ナノ粒子の固体高分子形燃料電池のカソード触媒としての触媒性能評価を行い、触媒性能と組織や構造、電子状態との関係を調べることを目的とした。

(2) 2 源プラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置を用い、Al または B チップを上に乗せた Fe と、Pt ターゲットに独立した電力を投入して、FePt/Fe-Al、及び、FePt/Fe-B ナノ粒子を作製し、磁気特性の評価を行う。また、誘導磁気異方性を磁場中熱処理により付与することで、磁気特性の向上を狙う。さらに、Co チップを上に乗せた Fe と Pt に独立した電力を投入して(Fe-Co)Pt 系ナノ粒子を作製し、L1<sub>0</sub>型構造の(Fe-Co)Pt ナノ粒子と Fe-Co ナノ粒子を同時堆積させた複合堆積膜を作製し、スパッタ条件、熱処理条件を変化させながら磁気特性の評価を行う。このとき、バイアスを印加した基板上に、イオン化粒子を加速堆積することで、軟質磁性相と硬質磁性相の粒子間に働く交換結合を制御することを目的とした。

### 3. 研究の方法

気相急冷プロセスであるプラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置(図1)で作製した合金粒子は非平衡相が形成されやすい。これを赤外線加熱炉で熱処理して、平衡状態に近づけた個々の粒子

の結晶構造、化学組成、組織を詳細に観察することで、バルクの二元系平衡状態図からの差異を観察し、ナノ領域における合金状態図のサイズ依存性を意識しながら、作製した複合ナノ粒子の機能を探索し、以下の方法で高機能材料の創製を目指す。

#### (1) 合金ナノ粒子による新規燃料電池電極触媒の探索

本研究では、Ni/Re、Co/Re、Pt/M合金系 ( $M = \text{TiO}_2$ 、Hf、Gd) のナノ粒子を固体高分子形燃料電池 (PEFC) のカソード電極触媒に適用し、燃料電池の出力特性が Pt を凌駕する物質探索を行う。I-P 測定によりカソード触媒特性を評価するとともに、SEM、TEM、STEM によるナノ粒子の構造観察、EDX による組成分析、XRD による結晶構造解析を行う。固体高分子型燃料電池の触媒では、耐食性が問題になる。本研究では触媒機能の時間依存性を測定し、電池の出力が Pt 触媒より低下した場合についても、長期間安定に電力が供給できる触媒材料の探索を視野に入れ研究を実施する。

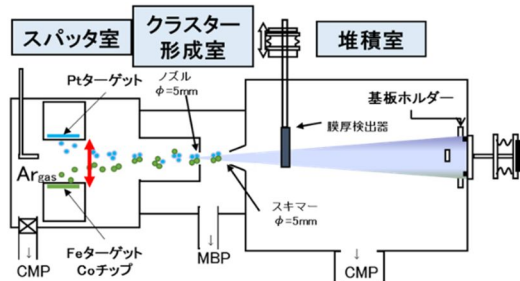


図1 プラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置の模式図

#### (2) 軟/硬質磁性複合ナノ粒子による交換結合型磁石の研究

本研究では、FePt/Fe-Al、FePt/Fe-B、及び、(Fe-Co)Pt/Fe-Co ナノコンポジット膜を2源プラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置で作製する。試料は FePt の規則化のため、赤外線加熱炉を用い、 $\text{H}_2$  雰囲気下で熱処理を行う。測定装置には、形状評価に SEM、TEM、結晶構造解析に XRD、磁気特性評価に SQUID を用いる。さらに、磁場中熱処理による誘導磁気異方性の付与や、バイアスを印加した基板にイオン化ナノ粒子を加速堆積することで、ナノ粒子間の交換結合を制御する試みを行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 合金ナノ粒子による新規燃料電池電極触媒の探索

代表的な研究成果として、本稿では Pt/Hf ならびに Pt/Gd ナノ粒子について説明する。

Pt/Hf ナノ粒子の I-P 特性評価による触媒性能は、図 2 に示すように 60 at%Pt 以上の組成で Pt 組成に比例し、Pt 組成の増加にともない触媒性能が向上することが判明した。図 3 に示す STEM 観察の結果によると、粒子表面に Hf が偏析し、単体で存在している様子が確認された。表面の Hf は酸化しており、触媒性能が低い  $\text{HfO}_2$  が Pt 粒子を覆ったことが性能低下の要因の 1 つと考えられる。

また、Hf との合金化による触媒性能と酸素種との結合エネルギーの変化に注目すると、Pt よりも原子半径の大きい Hf を添加したことにより、格子の膨張が確認されたが、格子の膨張に伴う電子状態の変化<sup>[1]</sup>と、粒径の変化に伴う酸素との結合エネルギーの変化<sup>[2]</sup>が、触媒性能を変化させたと考えられる。一般に、格子定数を大きくするに従って、表面の化学活性度は大きくなる。d バンドモデルによると、触媒活性は金属表面の d バンド幅と d バンド中心の位置が主要なパラメータとなる。Pt と O との結合の強さは、O 2p 軌道と Pt 5d 軌道の共有結合の強さに依存する。この結合は結合性軌道と反結合性軌道に分裂するが、結合性軌道は電子で占有されており、反結合性軌道の占有度合いは表面金属種により決定される。

今回作製した Pt-Hf ナノ粒子のように、格子が膨張することで、結合によって生じる結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差が小さくなると、d バンド全体のバンド幅が小さくなる。この場合、d バンドの中心が相対的にフェルミ面に近づき、反結合性軌道の占有が少なくなり、酸素との結合が強くなったと考えられる。一般に、d バンド中心の位置がフェルミ準位から遠ざかると酸素を脱着するために必要なエネルギーは増加する。Pt/Hf ナノ粒子の場合、格子が膨張して酸素種との結合が強くなった結果、解

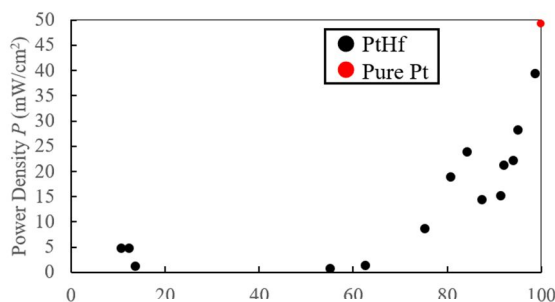


図2 出力電力密度の Pt 組成依存

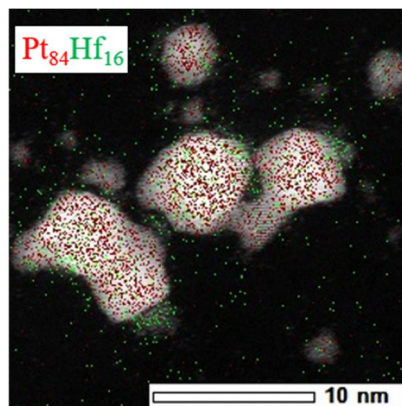


図3 Pt/Hf ナノ粒子の元素マッピング

離酸素種の脱離がスムーズに進行しなくなったこと、吸着した酸素種が残存し続け、反応サイトが減少したために触媒性能が低下したと考えられる。

一方、Pt/Gd ナノ粒子については、*I-P* 測定の結果から、一部の試料で Pt 単体を上回る性能が確認できた。触媒性能は Pt 組成が増加するにつれて向上しており、特に、Pt<sub>87</sub>Gd<sub>13</sub> では、図 4 に示すように最も高い触媒性能を示した。触媒性能の変化の要因として、サイズ効果が考えられる。一般的に、粒径が小さくなると触媒の比表面積が増加し、触媒性能が向上する。しかし粒径が 4 nm より小さくなると、図 5 に示すように触媒性能が低下する結果となった。これは、合金化による触媒性能と酸素種との結合エネルギーの変化に起因すると考えられる。XRD の結果から、Pt よりも原子半径の大きい Gd を添加したことにより、格子の膨張が確認された。この格子の膨張に伴う電子状態の変化と、粒径の変化に伴う酸素との結合エネルギーの変化が、触媒性能を向上させたと考えられる。

今回、一部の試料で、GdO<sub>x</sub> シェルで覆われたコアシェル粒子が形成された。一般的にコアになる粒子は表面エネルギーが高い金属が形成されると考えられている。金属では表面エネルギーと融点の高低はほぼ同等の傾向を持つため、Pt と Gd の融点を比較すると、Pt が最も融点が高く、表面エネルギーが高いことから、コアに偏析する可能性が高くなる。また、酸化物は一般的に表面エネルギーが純物質と比較して 5 分の 1 程度になる。希土類金属は酸化しやすい金属であるため、スパッタリングチャンバー内に存在する残留酸素と結びついた後に粒子を形成することが考えられ、GdO<sub>x</sub> シェル、Pt コアの粒子が形成されやすい傾向にあることが分かる。

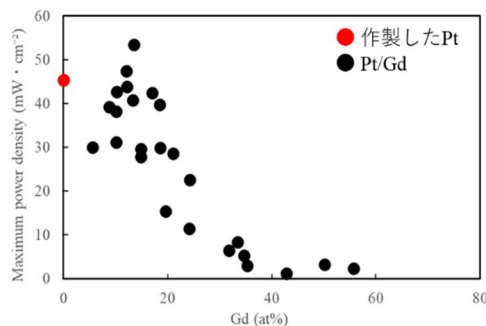


図 4 触媒性能の Gd 組成依存性

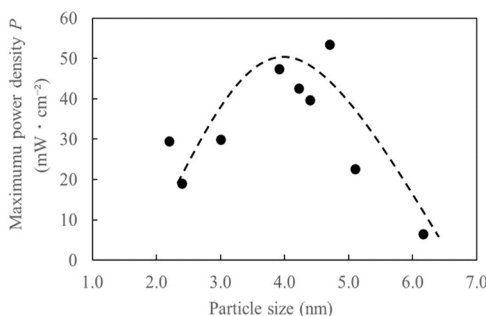


図 5 触媒性能の粒径依存性

## (2) 軟 / 硬質磁性複合ナノ粒子による交換結合型磁石の研究

先ず、FePt/Fe-Al ナノコンポジットの結果について述べる。本研究では、FePt、ならびに、Fe-Al ナノ粒子を 2 つのスパッタ室を用いて独立に作製し、一つの基板に混合堆積させた。作製した試料は、Fe-Pt の L1<sub>0</sub> 規則相を得るため、赤外線加熱炉を用いて熱処理した。測定は、組成分析を SEM-EDX、結晶構造解析を XRD、磁気特性評価を SQUID を用いて行った。

まず、1 つのスパッタ室で軟質磁性ナノ粒子としての Fe-Al を作製した。Al 濃度の増加に伴い、飽和磁化が線形的に減少するとともに、保磁力は Al 濃度が 10 at% 付近で急激に減少した。また、Fe-Al を 60 分間熱処理することで異方性磁場が減少した。熱処理時間を 120 分、180 分と長くすると、異方性磁場に大きな変化はないものの粒径の増大が確認された。次に、スパッタ室を 2 つ使用し硬質磁性ナノ粒子の FePt を加えることで、FePt/Fe-Al ナノコンポジット膜を作製した。磁気特性の Pt 濃度依存性を評価すると、35 at% と 47 at% の試料で保磁力と飽和磁化が大きくなった。しかし、Pt 濃度が 35 at% の磁化曲線に両相間の交換結合が不十分なことに因る肩が見られた。

本研究では、誘導磁気異方性を付与するため、VSM を用いて 15 kOe の磁場中熱処理を行った。磁場を基板に対して面内方向に磁場をかけた試料より面外方向にかけた試料の方が、保磁力が大きくなった。また、磁場中熱処理を行うことで保磁力が減少した。表 1 に保磁力の熱処理温度依存性を、磁場中熱処理と無磁場中熱処

熱処理温度 [ °C ]	保磁力 [0e]	
	磁場無し	磁場中
500	10203	6065
600	14094	9975
700	15154	15215

表 1 保磁力の熱処理温度依存性

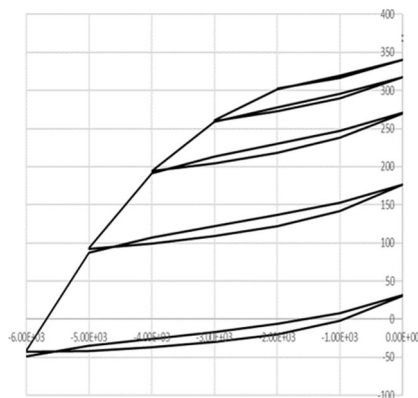


図 6 スパッタ室を 2 つ使用して作製した試料のリコイルループ



理を行った試料で比較したものを示す。500 および 600 の時は、磁場中熱処理の試料の方が保磁力が小さくなっているが、700 で逆転する。このことから、磁場中熱処理を行うことで原子拡散のための活性化エネルギーが大きくなり、磁場中熱処理ではより高い温度での熱処理が必要であることがわかる。FePt の fcc 構造は 500 以上の熱処理によって  $L1_0$  へと規則化する。 $L1_0$ -FePt のキュリー温度は 477 である。無磁場下では交換相互作用のエネルギーを考慮する必要はないが、キュリー温度に近い 500 の磁場中熱処理では、交換相互作用のエネルギーを考慮する必要があり、このエネルギーにより磁場中ではより高い温度が規則化に必要なと考えられる。本研究で得られた試料のうち最大エネルギー積が最も大きな試料は、磁場中 600 で 120 分熱処理をした試料で、その値は 1.9 MGOe であった。

FePt/Fe-B については、Fe に B を添加すると Fe の酸化が抑制され、飽和磁化が大きくなった。一方、Fe に B を約 20% 添加した試料では、アモルファスが形成され保磁力が減少した。FePt については、Pt 濃度が低い試料は酸化により飽和磁化が減少し、逆に Pt 濃度が高い試料では、Fe 濃度が低くなるため飽和磁化が減少した。実験の結果、最適な Fe と Pt の割合は 60 : 40 付近にあり、この時の最大エネルギー積は約 3.1 MGOe であった。

続いて、(Fe-Co)Pt/Fe-Co ナノコンポジットについて説明する。作製した試料は、(Fe-Co)Pt 合金の規則化のため、 $H_2$  雰囲気下で赤外線加熱炉により熱処理を行った。熱処理時、Pt の拡散により硬質磁性相の割合が増加してしまうという課題があった。そこで、スパッタ室を 2 つ使用することで、Pt の拡散を抑制して軟質磁性相の割合を大きくし、両相間の交換結合を強めることを試みた。その試料のリコイルループ測定結果を図 6 に示す。スパッタ室を 1 つ使用して作製した試料では、磁化の復元率は 6 % 程度であったが、今回の試料の磁化の復元率は最大 18% と大幅に向上した。これは、硬質磁性相、及び、軟質磁性相となる粒子を独立して成長させ堆積することで、熱処理後も軟質磁性相が残留したためであると考えられる。

本研究では、硬質磁性相と軟質磁性相の間の交換結合を制御する目的で、イオン化したナノ粒子を基板バイアスにより運動エネルギーを与えて加速堆積させることを試みた。基板にバイアス電圧を印加した試料（特に 7.5 kV 以上）の保磁力は、電圧を印加していない試料の保磁力の半分以下に減少した。この原因について考察すると、加速堆積により粒子同士が融合して連続膜を形成し、それにより、磁化過程が回転磁化から磁壁移動型になり、保磁力の低下につながったと考えられる。孤立した強磁性粒子の保磁力と粒子サイズの関係によると<sup>[3]</sup>、粒径が大きくなるほど磁壁移動のピンニングサイトとなる結晶粒界の密度が減少するので保磁力が下がる。このとき保磁力は結晶粒径  $D$  の逆数に比例して減少する。本研究で得られた最も大きい最大エネルギー積は 3.86 MGOe であり、ネオジウム磁石の 10% 程度にとどまった。本研究では、基板バイアスを 1 kV 以上印加して実験を行ったが、最適値は 0~1 kV の間にある可能性がある。今後も継続して実験を行うとともに、磁気特性の向上に向けて新たな方法を検討したい。

#### 参考文献

- [1] Yige Zhao, Yijun Wu, Jingjun Liu, Feng Wang, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, vol.9, 35740 - 35748.
- [2] 原田慈久, 丹羽秀治, 干鯛将一, 宮脇淳, 木内久雄, 尾嶋正治, 石井賢司, Spring-8/SACLA 利用研究成果集, 2020, vol.8, p.219-222.
- [3] G. Herzer, IEEE Trans. Mag., 1990, vol.26, 1397-1402.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 10件）

1. 著者名 坂井田 しずか、呉 松竹、佐藤 尚、日原 岳彦、八代 仁	4. 巻 59
2. 論文標題 自動車端子用の銅合金上へのAg-Nano Cハイブリッドめっきの諸特性に及ぼす影響因子	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 270 ~ 275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34562/jic.59.1_270	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Miyazaki Reona, Hihara Takehiko	4. 巻 24
2. 論文標題 All-solid-state half-cell of Li/a-Si film using guest Li <sup>+</sup> conductor 15NaI-LiBH <sub>4</sub> as a solid electrolyte	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 1687 ~ 1693
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10008-020-04662-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Miyazaki Reona, Hihara Takehiko	4. 巻 271
2. 論文標題 Fabrication of LiI-LiBH <sub>4</sub> solid solutions by cryomilling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 127775 ~ 127775
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2020.127775	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ye Yongda, Kure-Chu Song-Zhu, Sun Zhiyan, Matsubara Takashi, Li Qiulin, Hihara Takehiko	4. 巻 28
2. 論文標題 Controlled Fabrication of Nanoporous Anodic Titania Films on Ti-6Al-4V Alloy for Enhanced Self-Lubricating Properties by Combining Spark Anodization and Electropulse-Assisted Ultrasonic Rolling	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Engineering and Performance	6. 最初と最後の頁 5266 ~ 5276
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11665-019-04262-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Miyazaki Reona, Shomura Masatoshi, Miyagawa Reina, Hihara Takehiko	4. 巻 9
2. 論文標題 Li+ ion conductor based on NaBr doped with LiBH4	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MRS Communications	6. 最初と最後の頁 304 ~ 309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/mrc.2018.225	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Miyazaki Reona, Hihara Takehiko	4. 巻 427
2. 論文標題 Charge-discharge performances of Sn powder as a high capacity anode for all-solid-state lithium batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 15 ~ 20
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2019.04.068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 坂井田 しずか、呉 松竹、佐藤 尚、日原 岳彦、八代 仁	4. 巻 59
2. 論文標題 自動車端子用の銅合金上へのAg-Nano Cハイブリッドめっきの諸特性に及ぼす影響因子	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 270 ~ 275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34562/jic.59.1_270	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kure-Chu Song-Zhu, Chen Xuwen, Kaai Hikaru, Ye Yongda, Matsubara Takashi, Moriguchi Yukihisa, Hihara Takehiko, Yashiro Hitoshi	4. 巻 387
2. 論文標題 Direct fabrication of SnO <sub>2</sub> - and MoO <sub>3</sub> -modified nanoporous TiO <sub>2</sub> -TiO-TiN composite films by hybrid anodization for high-safety lithium-ion battery anodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 138549 ~ 138549
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2021.138549	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Miyazaki Reona, Sakaguchi Isao, Hihara Takehiko	4. 巻 25
2. 論文標題 Dominant Li+ ion conduction in Li+/Na+ mixed crystal, 15NaI-LiBH4	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 1927 ~ 1936
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10008-021-04966-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Miyazaki Reona, Onishi Keita, Miyagawa Reina, Hihara Takehiko	4. 巻 303
2. 論文標題 Static observation of the interphase between NaBH4 and LiI during the conversion reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 122496 ~ 122496
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2021.122496	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 宮崎 怜雄奈、坂口 勲、日原 岳彦
2. 発表標題 NaIを用いたゲストLi+伝導体の合成とイオン伝導特性
3. 学会等名 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柴田 卓実、宮崎 怜雄奈、日原 岳彦
2. 発表標題 B2型CoAl粉末のケミカルリーチングによるbcc-Coの作製と磁氣的性質
3. 学会等名 第30回学生による材料フォーラム
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 野村晋矢、宮崎 怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 プラズマガス凝縮法で作製したPt-Hf合金のPEFC電極触媒性能評価
3. 学会等名 第30回学生による材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田 峻涼、宮崎 怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 プラズマ・ガス凝縮法で作製したFeCoPt複合ナノ粒子の磁気特性評価
3. 学会等名 第30回学生による材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田川 亮輔、宮崎 怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 プラズマ・ガス凝縮法で作製したFe-Pt/Fe-B複合ナノ粒子の磁気特性評価
3. 学会等名 第30回学生による材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 クライオミリング法を用いた LiI-LiBH <sub>4</sub> 系固溶体の作製
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期(第167回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柴田 卓実、宮崎 怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 B2型CoAl粉末のケミカルリーチングによるbcc-Coの作製と磁氣的性質
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 近藤佑亮, 日原岳彦, 宮崎怜雄奈
2. 発表標題 プラズマ・ガス凝縮法で作製したFe-Co-Pt複合ナノ粒子の磁氣的性質
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期（第165回）講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古野慎二, 宮崎怜雄奈, 日原岳彦
2. 発表標題 リーチング処理を行ったPt-Alナノ粒子のPEFC電極触媒性能評価
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期（第165回）講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木下賀登, 日原岳彦, 宮崎怜雄奈
2. 発表標題 プラズマ・ガス凝縮法で作製したFe-NiO複合ナノ粒子の磁氣的性質
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期（第165回）講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 裕太郎, 日原岳彦, 宮崎怜雄奈
2. 発表標題 プラズマ・ガス凝縮法によるPt-WC合金ナノ粒子の作製とPEFC触媒性能評価
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮崎怜雄奈, 野田泰斗, 日原岳彦
2. 発表標題 NaIをベースとしたゲストLi+伝導体の合成とイオン伝導特性
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Reona Miyazaki, Isao Sakaguchi, Takehiko Hihara
2. 発表標題 Guest Li+ Ion Conduction in NaI-NaBH <sub>4</sub> system
3. 学会等名 The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Reona Miyazaki, Yasuto Noda, Isao Sakaguchi, Takehiko Hihara
2. 発表標題 Guest Li+ ion conductors based on NaI-NaBH <sub>4</sub> and their potential use for all-solid-state batteries
3. 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮崎 怜雄奈、野田 泰斗、日原 岳彦
2. 発表標題 NaI-NaBH <sub>4</sub> -LiI系ゲストLi+伝導体の单相作製条件の検討
3. 学会等名 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yudai Omori, Reona Miyazaki, Takehiko Hihara
2. 発表標題 Is Wurtzite-Type LiI Stable at Room Temperature?
3. 学会等名 2019MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Reona Miyazaki, Yasuto Noda, Takehiko Hihara
2. 発表標題 Fabrication of the Guest Li+ Ion Conductors Based on NaI-NaBH <sub>4</sub> System
3. 学会等名 2019MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 落合将基、宮崎怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 LiO-FePt / Fe-Alナノコンジット薄膜の磁気特性
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大西啓太、 宮崎怜雄奈、 日原岳彦
2. 発表標題 NaI-NaBH <sub>4</sub> -LiI系ゲスト Li+伝導体の 合成に お ける 副反応の 解析
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡島駿斗、 宮崎怜雄奈、 日原岳彦
2. 発表標題 気相合成法で 作製した Pt-Ceカソード 触媒を 用いた PEFCの 性能評価
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎怜雄奈、 坂口勲、 日原岳彦
2. 発表標題 Li+/Na+混合系固溶体15NaI-LiBH <sub>4</sub> に お ける 優先的な Li+伝導
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大西啓太、 宮崎怜雄奈、 日原岳彦
2. 発表標題 NaBH <sub>4</sub> /LiI間の Conversion反応の 解析
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上田悠乃、宮崎怜雄奈、日原岳彦
2. 発表標題 L10-FePt/Fe-Al ナノコンポジット薄膜の磁気特性
3. 学会等名 第31回材料フォーラム TOKAI
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎 怜雄奈、池田 一貴、北村 尚斗、木村 耕治、高林 康裕、林 好一、日原 岳彦
2. 発表標題 中性子全散乱測定による NaI-NaBH4-LiI系固溶体の局所構造解析
3. 学会等名 第47回固体イオニクス 討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 全固体リチウム二次電池	発明者 宮崎怜雄奈、日原岳彦	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-058910	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

#### 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	宮崎 怜雄奈  (Miyazaki Reona)  (10756191)	名古屋工業大学・工学研究科・助教    (13903)	

#### 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件



8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------