

6 研究所連携
国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出
プロジェクト

令和6年度報告

東京科学大学 総合研究院
フロンティア材料研究所

大学統合と出島（DEJI²MA）プロジェクト

東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所 所長 真島 豊



2024年10月に、東京工業大学と東京医科歯科大学が統合し、東京科学大学となりました。これに伴い、旧東工大のフロンティア材料研究所と旧東京医科歯科大の生体材料工学研究所（生材研）は、共に東京科学大学総合研究院所属の国立大学附置研究所となり、生材研の皆さまと会う機会は確実に増えました。統合後、組織の運営等においてさまざまな変化がありましたが、概ね順調に業務は進んでいます。現在本学では、統合によるシナジー効果を生み出すことを目的として、研究所間の異分野融合研究を推奨し、サポートすることが進められています。

本学の統合に伴い、国際・産学インヴァースイノベーション材料創出プロジェクトは、5大学6研究機関連携出島（DEJI²MA）プロジェクトとなりました。出島プロジェクトは、大阪大学接合科学研究所、東北大学金属材料研究所、名古屋大学未来材料・システム研究所、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、東京科学大学生体材料工学研究所およびフロンティア材料研究所の6研究所の金属・無機・生体材料における学術を基盤として、研究所間の連携を通じて、新奇な環境・エネルギー材料、情報通信材料、バイオ・医療機器材料の創製を目指した異分野融合研究を進めています。出島プロジェクトでは、「インヴァースイノベーションに基づく新奇材料の創出」という大きな目標を掲げ、社会のニーズを汲み上げつつ、学際分野としての基礎的研究を、課題解決に結びつけ、社会貢献につなげることを目指した共同研究を推進しています。

大学統合と出島プロジェクトは、異分野融合研究の推進という観点で、まさに同じ方向を向いています。異分野融合研究を進めるためには、研究所間の人的交流を進め、共同研究に発展させる場が必要です。そのような意味で、出島プロジェクトでは、毎年秋には国際シンポジウム、春には公開討論会を開催しています。出島プロジェクトに参画している皆さまには、研究者の交流を活性化し、異分野融合研究の芽を育て、研究成果として花を咲かせていただければと思います。

若手研究者の皆さん、一言でオリジナリティを説明できる研究は、本質的にオリジナリティが高く、そのような研究は、融合研究から生まれることが多いです。是非とも、出島プロジェクトにおける交流の場を積極的に活用し、世の中を動かすようなオリジナリティの高い研究成果を生み出してください。

関係の皆さまの御支援・御協力ならびに御指導・御鞭撻を引き続き賜りますようよろしくお願い申し上げます。

国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト 研究組織

(令和7年2月1日現在)

拠点組織

東京科学大学	フロンティア材料研究所
東京科学大学	生体材料工学研究所
東北大学	金属材料研究所
大阪大学	接合科学研究所
名古屋大学	未来材料・システム研究所
早稲田大学	ナノ・ライフ創新研究機構

東京科学大学フロンティア材料研究所グループ組織

フロンティア材料研究所所長：	真島 豊	
プロジェクトリーダー：	大場 史康	フロンティア材料研究所 教授
プロジェクトサブリーダー：	川路 均	フロンティア材料研究所 教授

・バイオ・医療機器材料分野

生駒俊之	(兼務)	物質理工学院	教授
稲邑朋也	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
曾根正人	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
細田秀樹	(兼務)	未来産業技術研究所	教授
松下伸広	(兼務)	物質理工学院	教授
田原正樹	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
Tso Fu Mark CHANG	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
大井 梓	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
谷中冴子	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
久保田雄太	(兼務)	物質理工学院	助教
野平直希	(兼務)	フロンティア材料研究所	助教

・環境・エネルギー材料分野

東 正樹	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
大場史康	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
鎌田慶吾	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
神谷利夫	(兼務)	元素戦略 MDX 研究センター	教授
川路 均	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
原 亨和	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
平松秀典	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
真島 豊	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
伊澤誠一郎	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
石川理史	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
片瀬貴義	(兼務)	元素戦略 MDX 研究センター	准教授
陳君怡	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授

中村一隆	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
安井伸太郎	(兼務)	ゼロカーボンエネルギー研究所	准教授
相原健司	(兼務)	フロンティア材料研究所	助教
井手啓介	(兼務)	元素戦略 MDX 研究センター	助教
気谷 卓	(兼務)	フロンティア材料研究所	助教
重松 圭	(兼務)	フロンティア材料研究所	助教
高橋 亮	(兼務)	フロンティア材料研究所	助教
服部真史	(兼務)	フロンティア材料研究所	助教

・情報通信材料分野

神谷利夫	(兼務)	元素戦略 MDX 研究センター	教授
平松秀典	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
真島 豊	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
片瀬貴義	(兼務)	元素戦略 MDX 研究センター	准教授
笹川崇男	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
井手啓介	(兼務)	元素戦略 MDX 研究センター	助教
半沢幸太	(兼務)	フロンティア材料研究所	助教

東京科学大学フロンティア材料研究所グループ共同研究者

・バイオ・医療機器材料分野

＜教職員＞	安楽康孝
＜学生＞	佐野藍子, Yecheng LI, Kang-Wei GOO

・環境・エネルギー材料分野

＜教職員＞	細野秀雄, 西久保匠, He Xinyi, 和知慶樹, 徐雍鏐
＜学生＞	清水篤, 長藤瑛哉, 武井奏介, 都築岳, 橋本賢太, 山本昌尚 高松新, 工藤航, 中西蓮, 吉井遼太郎

・情報通信材料分野

＜学生＞	福永朋孝, フゾンシュ, 岡崎尚太
------	-------------------

目次

はじめに	i
大学統合と出島（DEJI ² MA）プロジェクト	
真島 豊（東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所 所長）	
国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト 研究組織	ii
報告	
＜東京科学大学フロンティア材料研究所が主たる研究、共同研究成果＞	
バイオ・医療機器材料分野	
精密鑄造で作製した生体用 Au-Cu-Al 系形状記憶合金の組織と機械的性質	2
東京科学大学 フロンティア材料研究所（兼 未来産業技術研究所）	Yecheng LI, Kang Wei GOO, 野平直希, 大井梓, Tso Fu Mark CHANG, 田原正樹, 稲邑朋也, 曾根正人, 細田秀樹 東北大学 大学院歯学研究科 金高弘恭 東京科学大学 生体材料工学研究所 川下将一
熱放出型ドラッグデリバリーシステムの創成	4
ー複合ナノ粒子への熱応答薬剤放出機能の付与ー	
東京科学大学 物質理工学院材料系（兼 フロンティア材料研究所）	松下伸広, 佐野藍子, 久保田雄太, 安楽泰孝, 生駒俊之
新規機能部位の発掘に基づく抗体分子の高機能化	6
東京科学大学 フロンティア材料研究所	谷中冴子
環境・エネルギー材料分野	
アモルファス前駆体を用いた負熱膨張材料 BiNi _{0.85} Fe _{0.15} O ₃ 微粒子の合成	8
東京科学大学 フロンティア材料研究所	西久保匠, 廣岡孝聡, 東正樹
計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索	10
東京科学大学 フロンティア材料研究所	大場史康, 長藤瑛哉, 高橋亮
La-Sr-Fe 系ペロブスカイト酸化物ナノ粒子を触媒としたイソブタン選択酸化	12
東京科学大学 フロンティア材料研究所	鎌田慶吾, 山本昌尚, 相原健司, 和知慶樹, 原亨和

ナノ多孔性金属錯体を用いた機能性材料の創成 東京科学大学 フロンティア材料研究所	都築岳, 気谷卓, 川路均	14
超高感度ナノワイヤナノギャップガスセンサ 東京科学大学 フロンティア材料研究所	真島豊	16
Pt 担持結晶性 Zr ₃ SO ₉ 触媒の物質状態解析と水素気流下におけるアルカン異性化活性 東京科学大学 フロンティア材料研究所 神奈川大学 化学生命学部応用化学科	石川理史 Tao Meilin, 上田渉	18
ありふれた元素からなる高性能熱電変換材料の設計と開発 東京科学大学 元素戦略 MDX 研究センター（兼 フロンティア材料研究所）	片瀬貴義, ホシンイ, 井手啓介, 神谷利夫	20
東京科学大学 フロンティア材料研究所 名古屋大学 大学院工学研究科	平松秀典 黒澤昌志	
高量子収率を持つ可視-近赤外光に反応する新規光触媒の開発 東京科学大学 フロンティア材料研究所	陳君怡, 徐雍鏐, Tso Fu Mark CHANG, 曾根正人	22
電子フォノン結合系における量子状態の新規評価方法の開発 東京科学大学 フロンティア材料研究所	中村一隆	24
Preparation of Sintering-free Non-crystalline Li ₂ B ₄ O ₇ Ceramics for Li-ion Battery's Binder 東京科学大学 ゼロカーボンエネルギー研究所（兼 フロンティア材料研究所）	武井奏介, 安井伸太郎	26
東京科学大学 フロンティア材料研究所	鎌田慶吾	
酸化物表面の精密制御と酸・塩基触媒反応への利用 東京科学大学 フロンティア材料研究所	相原健司, 青木航流, 鎌田慶吾	28
アモルファス In-Ga-Zn-O 薄膜トランジスタの欠陥分布の温度依存性解析 東京科学大学 元素戦略 MDX 研究センター（兼 フロンティア材料研究所）	井手啓介, 清水篤, 片瀬貴義, 神谷利夫	30
東京科学大学 フロンティア材料研究所 東京科学大学 元素戦略 MDX 研究センター 大阪大学 接合科学研究所	平松秀典 細野秀雄 竹中弘祐, 節原裕一	
層状ルテニウム酸化物 Li ₂ RuO ₃ の特異な熱伝導率挙動 東京科学大学 フロンティア材料研究所	気谷卓, 橋本賢太, 川路均	32
機械学習を用いた半導体・誘電体材料探索手法の開発 東京科学大学 フロンティア材料研究所	高橋亮, 高松新, 工藤航, 中西蓮, 吉井遼太郎, 大場史康	34

水素化アルミニウム担持鉄触媒による高効率アンモニア合成 東京科学大学 フロンティア材料研究所	服部真史, 原亨和	36
---	-----------	----

情報通信材料分野

高電子伝導性非晶質 Fe ₃ O ₄ -BiF ₃ -B ₂ O ₃ の光電子物性: フッ素添加効果 東京科学大学 フロンティア材料研究所 東京科学大学 元素戦略 MDX 研究センター（兼 フロンティア材料研究所）	平松秀典, フゾンシュ 片瀬貴義	38
愛媛大学 大学院理工学研究科	光井和輝, 斎藤 全	
超低電圧で駆動する青色有機 EL の開発 東京科学大学 フロンティア材料研究所	伊澤誠一郎	40
トポロジカル量子コンピュータの実現に向けた材料・素子の開発 東京科学大学 フロンティア材料研究所 名古屋大学 大学院工学研究科 早稲田大学 ナノ理工研究機構	笹川崇男, 岡崎尚太 矢野力三, 片山尚行 川原田洋	42
高圧合成法を用いたパイロクロア型酸化物の構造安定化 東京科学大学 フロンティア材料研究所	半沢幸太, 福永朋孝, 平松秀典	44

<他の研究機関が主たる研究成果>

バイオ・医療機器材料分野

表面組成・構造制御による抗菌・ウイルス不活化機能の向上 大阪大学 大学院工学研究科 大阪大学 接合科学研究所 東北大学 大学院歯学研究科 東北大学 金属材料研究所・大阪大学 接合科学研究所	吉田環 竹中啓輔, 佐藤雄二, 塚本雅裕 陳鵬, 金高弘恭	48
東京科学大学 物質理工学院材料系（兼 フロンティア材料研究所）	目代貴之 松下伸広	

情報通信材料分野

アモルファス半導体を用いた薄膜トランジスタの低温形成に向けたプラズマプロセス 技術の開発 大阪大学 接合科学研究所	節原裕一, 竹中弘祐, 都甲将, 太田和哉	50
東京科学大学 元素戦略 MDX 研究センター（兼 フロンティア材料研究所）	神谷利夫, 井手啓介	

広報活動

6 研究所連携・出島プロジェクトニュース（2024.11 Vol. 4, No. 1）	53
---	----

〈東京科学大学フロンティア材料研究所が
主たる研究、共同研究成果〉

精密鑄造で作製した生体用 Au-Cu-Al 系形状記憶合金の組織と機械的性質

東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所 兼 未来産業技術研究所
Yecheng LI, Kang Wei GOO, 野平直希, 大井梓, Tso Fu Mark CHANG,
田原正樹, 稲邑朋也, 曾根正人, ○細田秀樹
東北大学大学院歯学研究科 金高弘恭
東京医科歯科大学生体材料工学研究所 川下将一

Mechanical Properties and Microstructure Observation of Biomedical Au-Cu-Al Shape Memory Alloys by
Introducing Investment Casting Process
by Yecheng LI, Kang Wei GOO, Naoki NOHIRA, Azusa OOI, Tso Fu Mark CHANG, Masaki TAHARA,
Tomonari INAMURA, Masato SONE, ○Hideki HOSODA, Hiroyasu KANETAKA and
Masakazu KAWASHITA

1. 研究目的

NiTi（ニチノール）を代表とする形状記憶合金は、歯列矯正ワイヤ、塞栓コイルや自己拡張型ステントのように、生体医療分野での様々な用途に使用されている。一方、医療分野での利用において、NiTi 含有の Ni に起因する金属アレルギーの症例が報告されており、ニッケルを必ず含むニチノールにおいては、その生体適合性が懸念されている[1]。さらに、体内利用にいては、X 線透過性や磁化率についても、生体用インプラント部品の設計において重要な要素となる。体内埋入時および埋入後における X 線造影性および磁気共鳴画像法（MRI）における優れた可視性と、Ni アレルギー等の金属アレルギー発症の心配もなく、さらに形状記憶・超弾性特性も兼ね備える新材料として、Au-Cu-Al 生体用形状記憶合金が機能性体内医療機器用の新材料として期待できる[2]。さらに、本合金の化学組成を制御することで、マルテンサイト変態温度を調整し、形状記憶効果のみならず超弾性の利用も可能である[3-4]。一方、本合金の問題点として、多くの場合に多結晶材料において粒界脆化による延性の低下がある。この場合、特に Au-Cu-Al 形状記憶合金を製品化として複雑な形状に加工することが難しい。この問題を解決するために、本研究では、3D プリンティング樹脂モデルを用いた代替インベストメント鑄造（ロストワックス鑄造）プロセスの適用について検討した。そして、鑄造した材料の材料欠陥、微細組織、マルテンサイト変態温度、機械的性質を調査することとした。

2. 研究成果

2. 1 試料作製方法および測定方法

高純度 Au, Cu, Al 純金属原料を用いて、公称組成 Au-(25~28)Cu-(18~25)Al-(0~2)Fe (mol%)としたインゴットを Ar-1vol%H₂ 環境下において非消耗 W 電極型アーク溶解法により作製した。鑄造方法としては、歯科用キャスト樹脂を用いて、Fig.1 に示す液晶ディスプレイ（LCD）式三次元プリンタを用い、鑄造用中子をプリントで作製した。これを用い、鑄型をリン酸塩系鑄型砂を用いてロストワックス法で作製した。鑄造では、歯科用鑄造機（アルゴンキャスター-i, 松風株式会社製）を用い、Ar 中でインゴットを高周波誘導加熱により熔融し、-0.1MPa の弱真空中で鑄造した。鑄型形状としては、機械試験のための引張試験片としてゲージ部形状 10mm×2mm×0.3mm のドッグボーン試験片と、相同定のための X 線回折測定用試料として 8mm×8mm×1mm の正方形板試験片と、相同定のための示差走査熱量測定（DSC）のための 3mm×3mm×1mm の直方体試料とした。作製法と試験片の形状などは Fig.2 に示した。その後、室温での引張試験、XRD 測定、DSC 測定、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による組織観察を行った。引張試験は室温にてひずみ速度として 8.3×10⁻⁴/s を選び、破断まで測定した。相同定、組織観察は室温、DSC としては昇降温速度 10℃/min としてマルテンサイト変態温度を調べた。

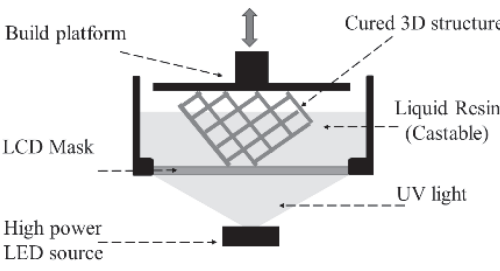


Fig. 1 LCD 3D プリンターの模式図

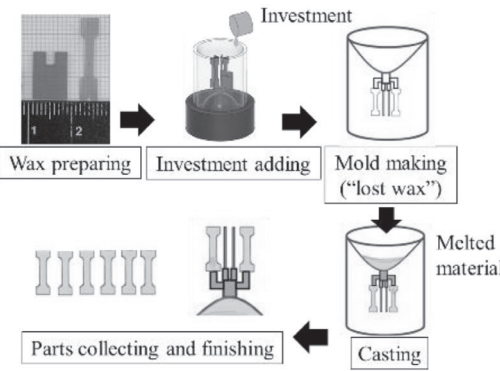


Fig.2 用いた精密鑄造方式

2. 2 実験結果および考察

50Au-25Cu-25Al 合金の 1 回目の鑄造では、過加熱の問題が疑われたので、残りの材料をリサイクルし、高周波誘導加熱時間を 60 秒から 50 秒に短縮し、2 回目の鑄造を行った。これによりどの合金においても、第 1 回よりも第二回目の方が良好な試料形状となった。1 例として 53Au-27Cu-18Al-2Fe の鑄造結果を Fig. 3 に示す。マクロ形状は良好な形状を示した。寸法変化を測定すると、全ての合金において、鑄造後の形状変化として、幅と厚さはそれぞれ-1~+9%、-2~+13%と大きな変動を示した。これは、本合金の熱膨張（熱収縮）、高温における鑄型の歪み、合金と鑄型の化学反応、または鑄造中の酸化によるものなどが原因と考えられる。構成相としては、50Au-25Cu-25Al 合金は単斜晶マルテンサイトと母相の二相であり、50Au-28Cu-22Al 合金は母相単相であり、通常の溶解-熱処理材とほぼ同様であった。Fig. 4 に Au-25Cu-25Al 合金鑄造材の光学顕微鏡による表面組織を示す。鑄造工程での温度勾配があるため、鑄造試料の結晶粒径は、鑄造試料の下部から上部に向かって多くなっている用に見える。また、鑄物内部にはポロシティと引け巣が見られ、これも鑄物試料の上部から下部に向かって増加する傾向が見られる。

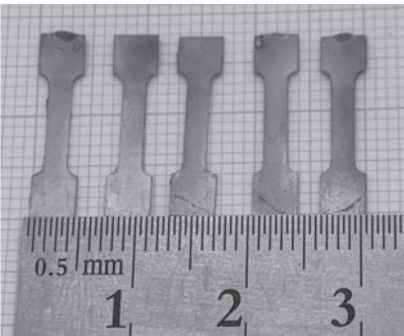


Fig. 3 Au-27Cu-18Al-2Fe 合金の鑄造結果

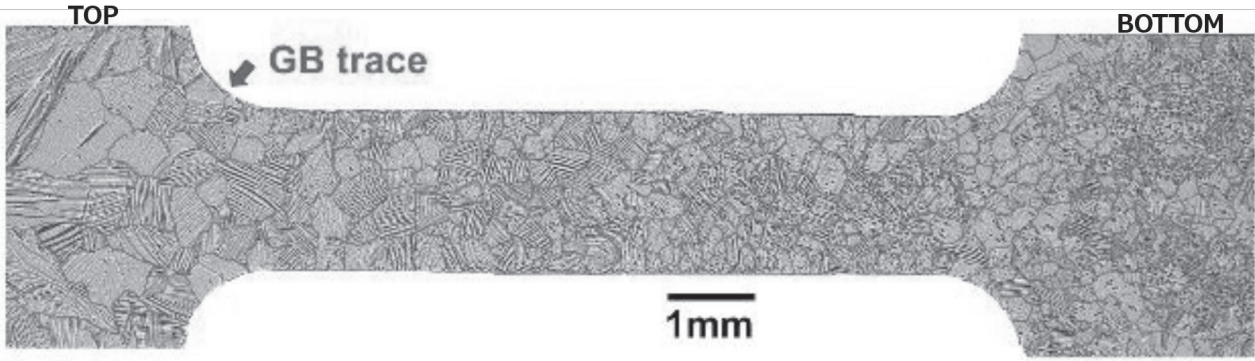


Fig. 4. Au-25Cu-25Al 鑄造材の光学顕微鏡による表面組織（GB と書いた赤線は粒界のトレース）

上部から下部にかけての場所による組成変化を EDS 分析により調べた結果、鑄造サンプルの最上部から最下部までの組成変動は 1 mol% 未満と小さかった。また、結晶粒界や組織の場所による化学偏析なども見られなかった。このため、DSC によるマルテンサイト変態温度も 2℃未満と場所によるばらつきは小さかった。このため、精密鑄造としては成功したといえ、難加工材である Au-Cu-Al 合金の成形法として精密鑄造は良い選択といえる。

Au-Cu-Al 合金鑄造材の引張試験では、引張延性はほぼ示さず脆かった。破壊部の SEM 写真を Fig.5 に示す。ポアが亀裂近傍に分布しているように見られ、亀裂の発生と伝播をさらに促進したと考えられる。今後、より健全な試料作製のためには、凝固中のポアの発生を抑制する鑄造方法、熱処理方法、合金組成の検討などが必要といえる。

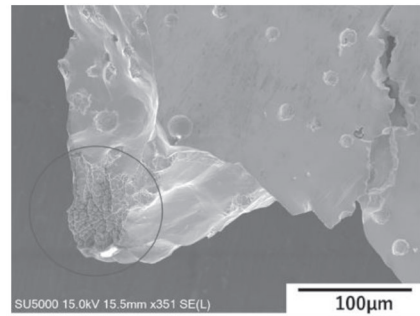


Fig. 5 SEM による破面組織（赤丸）

3. まとめ

1. Au-Cu-Al 合金の精密鑄造に成功した。鑄造材の寸法変動は-2~10%程度であった。
2. 鑄造材の下部から上部にかけて結晶粒径が大きくなり、欠陥が減少した。
3. 場所による組成変動は 1mol%以下で、マルテンサイト変態温度のばらつきも 2℃未満であった。
4. Au-Cu-Al 鑄造材は、ポアに起因する粒界脆化により、脆性的であった。
5. 凝固中のポアの発生を抑制する鑄造方法、熱処理方法、合金組成の検討などが必要である。

参考文献

- (1) J. Noble, S.I. Ahing, N.E. Karaiskos and W.A. Wiltshire, British Dental J., **204 (6)**, 297-300 (2008).
- (2) K. Goto, Doctor Thesis, Tokyo Institute of Technology, (2018).
- (3) 細田秀樹, 堀貴文, 盛田智彦, 海瀬晃, 田原正樹, 稲邑朋也, 後藤研滋, 金高弘恭, 日本金属学会誌, **80 (1)**, 27-36 (2016)
- (4) 海瀬晃, 盛田智彦, 堀貴文, 後藤研滋, 金高弘恭, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, 日本金属学会誌, **80 (1)**, 71-76 (2016)

熱放出型ドラッグデリバリーシステムの創成
ー複合ナノ粒子への熱応答薬剤放出機能の付与ー

東京科学大学 物質理工学院 材料系 *フロンティア材料研究所兼務
○松下伸広*、佐野藍子、久保田雄太*、安楽泰孝、生駒俊之*

Creating Heat-releasing Drug Delivery System
ー Addition of thermal drug releasing functionality to composite nanoparticles -
by ○Nobuhiro MATSUSHITA, Aiko SANO, Yuta KUBOTA, Yasutaka Anraku and Toshiyuki IKOMA

1. 研究目的

体内で薬物を働かせる場所・時間・量を制御し、薬効の最大化をはかる方法の一つにドラッグデリバリーシステム(DDS)がある。昨年度は磁気誘導によって DDS 粒子を目的位置まで搬送可能にするフェライトナノ粒子と、多くの細孔表面の機能化により薬剤キャリアとして活用可能なメソポーラスナノシリカ粒子(MSN)を組み合わせたナノコンポジット粒子を合成し、磁気特性の測定により十分に磁気誘導が可能な飽和磁化値をもつことを確認した。今年度は、このナノコンポジット粒子に交流磁場印加した発熱特性を評価すると共に、図 1 に示す熱応答性 Diels-Alder(D-A)反応によって選択的な薬物放出が制御可能な複合ナノ粒子の合成へと研究を進めた。

2. 研究成果

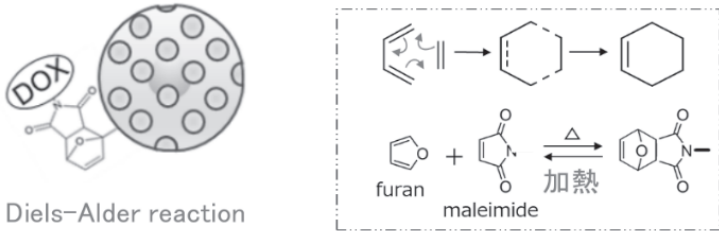
2. 1 複合ナノ粒子の結晶性と構造の観察と評価

Fe₃O₄ ナノ粒子は、120kHzの高周波磁界中での発熱効率が最も高いとされる平均粒径11-12 nm 程度とし、これをメソポーラスシリカで包覆後の粒径がDDSに適すると考えられる60 nm 程度に調整した。MSN の厚みがFe₃O₄の磁気特性および発熱特性に影響を与えることから、異なる粒子径の複合ナノ粒子の発熱特性を測定し、DDS 粒子としての適性を検討した。

図2にメソポーラスシリカ中にFe₃O₄ナノ粒子を内包した複合ナノ粒子のXRDダイアグラムを示す。Fe₃O₄ナノ粒子はMSN中に内包されてもスピネルピークを有し結晶化した状態であることが確認できた。

図3に同試料のFT-IRを示すが、1087, 960, 794 cm⁻¹にそれぞれSi-O-Siの非対称伸縮、Si-OH及びSi-O-Siの対称伸縮とSiO₂由来のピークがみられた。また3410 cm⁻¹にピークがみられることから、MSN表面に遊離Si-OHの存在が示唆され、外側に露出しているのはSiO₂相であると考えられた。

図4に示すTEM像からは約60 nmのFe₃O₄ナノ粒子をMSN内に内包した構造を取っていることが確認できる。ここでFe₃O₄ナノ粒子の周りのMSN層厚はMSN作製時の材料比率を変更することで調整可能である。



DOX: Doxorubicin (a type of anticancer drug)
図 1 メソポーラスシリカ／フェライトコンポジットナノ粒子表面からの Diels-Alder 反応を利用した薬物放出

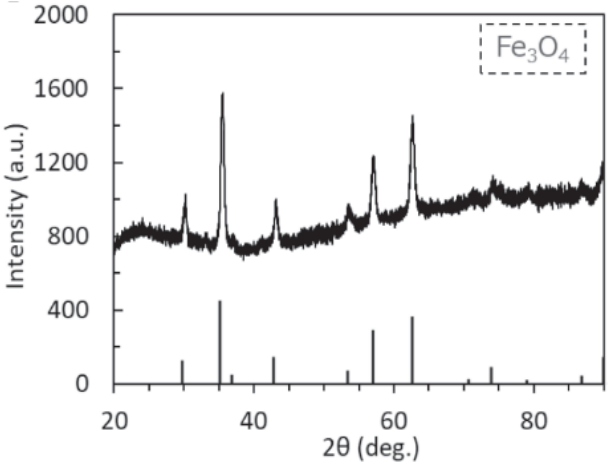


図 2 Fe₃O₄ ナノ粒子内包メソポーラスシリカの XRD ダイアグラム

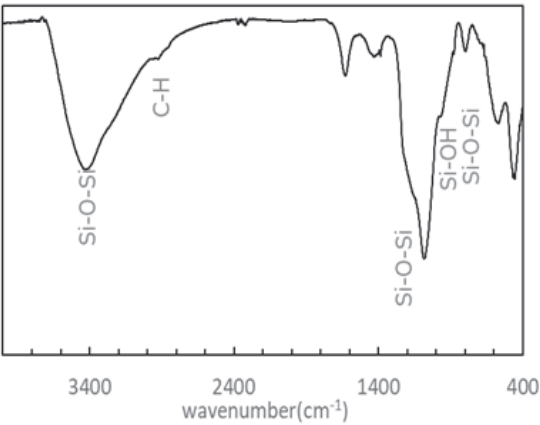


図 3 Fe₃O₄ナノ粒子内包メソポーラスシリカのFT-IR

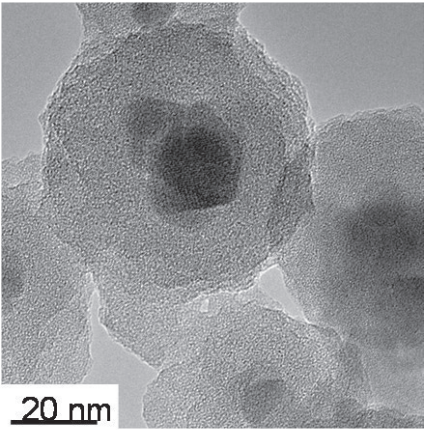


図 4 Fe₃O₄ナノ粒子内包メソポーラスシリカのTEM像

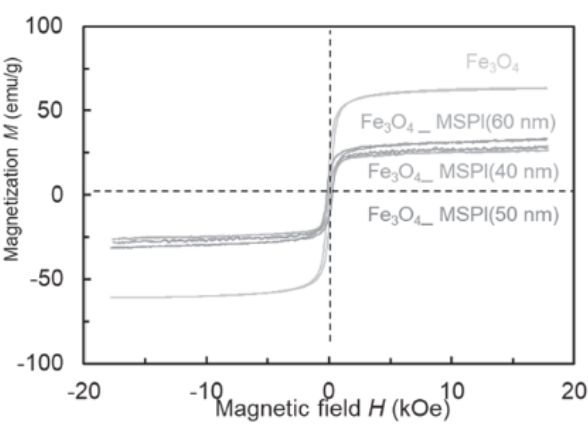


図 5 異なる平均粒径をもつ Fe₃O₄ ナノ粒子内包メソポーラスシリカの磁気ヒステリシス

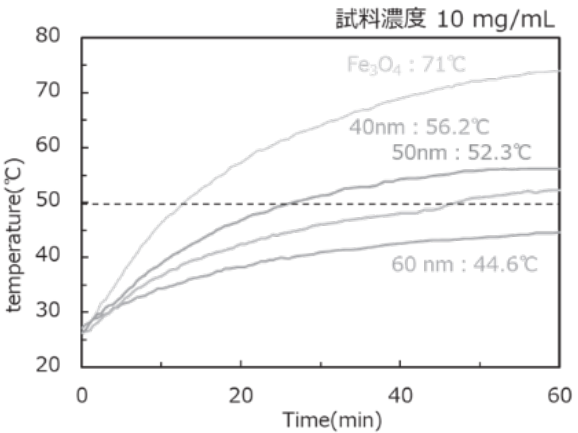


図 6 異なる平均粒径をもつ Fe₃O₄ ナノ粒子内包メソポーラスシリカの発熱特性

2. 2 複合ナノ粒子の磁気特性と発熱特性の評価

図 5 に平均直径 40-60 nm の複合ナノ粒子と Fe₃O₄ ナノ粒子の磁気ヒステリシスループを示す。複合ナノ粒子は非磁性の SiO₂ 層で被覆されていることから、Fe₃O₄ ナノ粒子と比べて飽和磁化値は大きく減少するものの、SiO₂ 層厚が増えて平均粒子径が大きくなってもしほぼ飽和磁化値は減少していない。一方、図 6 には試料濃度を 10 mg/mL として測定した発熱特性を示す。複合ナノ粒子の発熱は SiO 層が表面に存在するために Fe₃O₄ ナノ粒子と比べて温度上昇がなだらかであるが、SiO 層が薄い程(平均粒径が小さい程)に発熱し易くなり、平均粒径が 50 nm 以下であれば十分に D-A 反応が起こり得る 50°C⁽¹⁾に到達した。これは MSN 層が薄いほど粒子間の相互作用が強くなるためだと考えられる。

これらの結果から、SiO₂ の厚みの増加は飽和磁化値にさほど影響しないが、発熱特性に与える影響は小さい。複合ナノ粒子の平均直径が 50 nm 以下であれば D-A 反応を起こし得る発熱温度 50°Cに到達する。

3. まとめと今後の対応

発熱温度が高く均一な平均粒径11-12 nm のFe₃O₄ナノ粒子をメソポーラスシリカ中に内包した複合ナノ粒子を作製した。粒径については表面のSiO₂層厚で変わるが、トータルの平均粒径が40~60 nmとすれば、ガン細胞内にも吸収されやすいサイズであり、50 nm以下であれば高周波磁界による発熱でD-A反応が切断される50°Cに到達可能であった。今年度の研究により、磁気誘導による標的輸送できるDDSナノ粒子に熱応答薬物放出機能が付与できた。今後はこの熱応答D-A反応を利用した薬剤放出実験に進む予定としている。

4. 参考文献

- (1) Mohaned Hammad, Valentin Nica, Rolf Hempelmann, On-command controlled drug release by diels-Alder reaction using Bi-magnetic core/shell nano-carriers, 2017, 15-22.

新規機能部位の発掘に基づく抗体分子の高機能化

東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所 谷中冴子

Improving the functionality of antibody molecules based on the discovery of novel functional sites
by Saeko Yanaka

1. 研究目的

1. 1 Fcγ 受容体と IgG の Fab 領域における相互作用の解析

免疫グロブリン G (IgG) の Fab 領域は、抗原を認識するだけでなく、Fcγ 受容体 (FcγR) とサブサイトを介して相互作用し、抗原認識からエフェクター活性発動への信号伝達において重要な役割を担っていることが近年明らかとなってきた。しかしながら、その相互作用の詳細は未だ不明である。IgG のサブサイトが FcγR との相互作用を介してエフェクター機能の発動に関わる分子メカニズムの詳細を明らかにするため、我々は実験と理論を統合したアプローチを行なっている。

1. 2 ヒンジ領域の Pro230 が IgG1 の高次構造と機能に与える影響の解析

IgG 分子はヒトの免疫系において生体防御の主要な役割を担っており、抗原を認識する Fab 領域、エフェクター分子と相互作用することで免疫系を活性化する Fc 領域、それらをつなぐヒンジ領域から構成される。ヒンジ領域は IgG 分子に柔軟性をもたらし、従来の構造生物学的アプローチが困難であることから、IgG 分子全体の振る舞いとしては多くが明らかになっていない。ヒンジ領域は柔軟であるものの、中に一部固い領域が存在し、剛柔の境目がヒンジ領域の下部に存在している。本研究では、剛柔の境目であるヒンジ領域下部が IgG 分子の高次構造形成と細胞レベルでの機能に与える影響を精査することを目的として系統的にアミノ酸欠失変異を導入した。

2. 研究成果

2. 1 Fcγ 受容体と IgG の Fab 領域における相互作用の解析

分子動力学シミュレーションにより、Fab 中のサブサイトを含む全長 IgG とエフェクター分子の複合体のモデルを構築した (Fig.1)。IgG と FcγRIIIa のサブサイトを介した相互作用の様式としては、IgG の定常領域の C_{H1} と C_L のいずれかに相互作用する 2 つのモデルが提唱されているが、本モデルは、これまで実験的に得られている C_{H1} との相互作用領域の情報を満たすものであった。得られたモデルの IgG と FcγRIIIa の相互作用界面の情報に基づき、相互作用を変調する IgG 改変体を作成することに取り組んだ。

浮かび上がった FcγRIIIa との相互作用のサブサイトと推定される部位について設計した変異体を作成し、抗体依存性細胞傷害 (ADCC) 活性をレポーターアッセイ系により評価した。その結果、これらの部位への変異導入が ADCC 活性を変調させることを示した。これにより、モデルの妥当性を検証することができた。これら変異体を用いた抗体依存性細胞食活性のレポーターアッセイを FcγRI と FcγRIIIa についても実施し、変異体による活性の変調の効果が FcγRI と FcγRIIIa では異なることが明らかとなった。

さらに、ADCC 活性を高めるための改変体の作出にも取り組んだ。IgG の Fab 領域と FcγRIIIa の電荷による引き合いに着目し、Fab 領域のサブサイト付近に生理条件下で正電荷をもつアミノ酸残基を導入することで、ADCC 活性を増強することに成功している (Fig.2)。

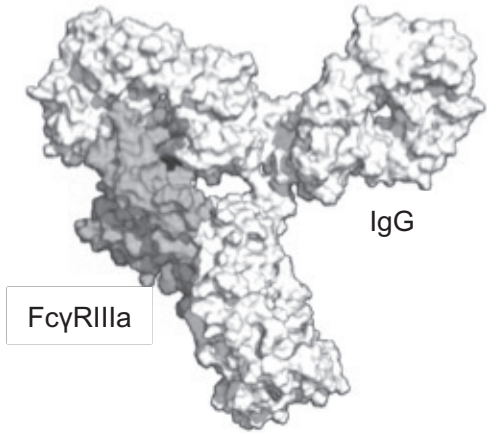


Fig.1 分子動力学シミュレーションによる Fab 中のサブサイトを含む全長 IgG とエフェクター分子の複合体のモデル

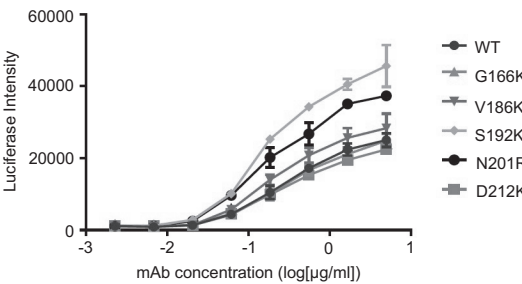


Fig.2 サブサイト改変抗体の ADCC 活性

2. 2 ヒンジ領域の Pro230 が IgG1 の高次構造と機能に与える影響の解析

2. 2. 1 ΔP230 の高次構造形成について

ヒンジ領域下部における Pro230 から Leu234 までのアミノ酸残基を 1 残基ずつ欠失させた変異体を哺乳類細胞発現系を用いて作製し、分子状態を精査した。また LC-MS/MS によりシステイン残基のジスルフィド結合の状態を精査した。その結果、ΔP230 変異により IgG が半分子になることが明らかとなった。ΔP230 変異により IgG が半分子になるメカニズムを探索するために各種改変体を作成し、NMR を用いて ΔP230 による IgG1 分子に対する構造的影響を糖鎖まで含めて精査した。その結果、野生型 IgG では、2 本の重鎖のシステインの間でジスルフィド結合が形成されるのに対し、ΔP230 変異体においては 1 つの重鎖内で形成され、IgG が半分子として存在していることが明らかとなった。また、半分子形成には Fab 領域の寄与が大きく鎖内ジスルフィド結合により半分子形成が駆動されていることが明らかとなった (Fig.3 右)。プロリン残基は主鎖が特殊な 2 面角を持ち、はタンパク質の配向に関わるアミノ酸残基である。ヒンジの柔剛の境目にある重要なプロリン残基の欠失により Fab-Fc 間の配向が変化することで、2 本の重鎖間ではなく、重鎖内でジスルフィド結合が形成されると示唆される。これにより、Fab-Fc の配向が一定に固定されてしまい、2 量体化が Fab 間の立体障害により阻害されてしまうことで、ΔP230 が半分子化すると考えられる。

2. 2. 2 ΔP230 の抗体としての機能について

細胞評価系及び表面プラズモン共鳴法による相互作用解析により、ΔP230 は Fcγ 受容体サブタイプのうち FcγRI 特異的な結合能および免疫活性化能を示すことが明らかとなった (Fig.3 左)。また、高速原子間力顕微鏡での 1 分子イメージングにより、野生型とは異なり 1:1 結合に加え 1:2 結合モードを持つことが明らかとなった。IgG 分子と Fcγ 受容体は 2 つの界面を介して相互作用することが明らかとなっている。IgG 半分子として存在している ΔP230 変異体は Fcγ 受容体と相互作用する界面を 1 つしか持たないが、高親和性受容体である FcγRI とだけは相互作用能を保持し FcγRI 特異的な細胞活性を持つことが考えられる。界面を 1 つしか持たない ΔP230 変異体 2 分子が 2 つの界面を介して FcγRI と相互作用することにより、野生型とは異なる結合モードを示したと考えられる。

このように、本研究では、IgG1 分子の高次構造と機能におけるヒンジ領域下部が担う役割を精査し、抗体の高次構造形成と機能発動の分子メカニズムに関してバイオ医薬品の開発に資する重要な知見を与えることができた。

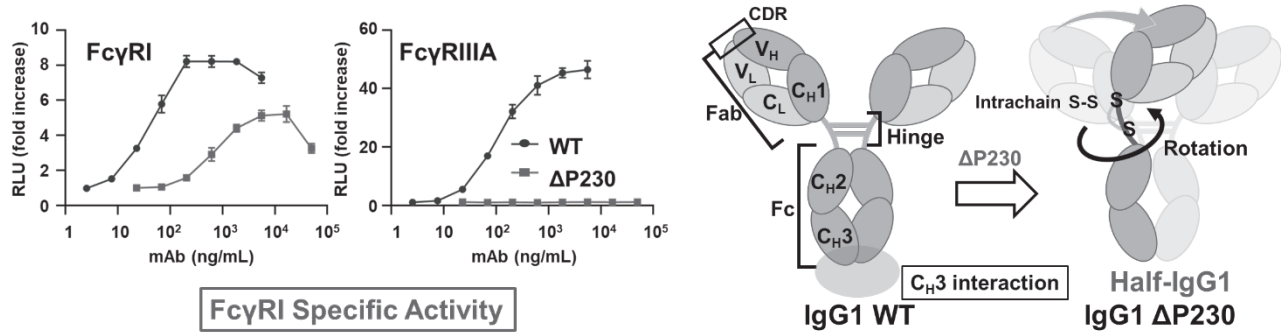


Fig.3 IgG 半分子の細胞活性 (左) および、IgG 半分子形成の分子メカニズム (右)

3. 参考文献

- (1) 谷中冴子,加藤晃一, 抗体のサブサイトを改変するための技術に関する発明、出願番号: 特願 2 0 2 4 — 2 0 8 1 4 5、出願日: 令和 6 年 1 1 月 2 9 日。
- (2) Saeko Yanaka, Atsuji Kodama, Shigetaka Nishiguchi, Rina Fujita, Jiana Shen, Pornthip Boonsri, Duckyoung Sung, Yukiko Isono, Hirokazu Yagi, Yohei Miyanoi, Takayuki Uchihashi, and Koichi Kato, “Identification of potential C1-binding sites in the immunoglobulin CL domains” *Int. Immunol.* dxae017 (2024).
- (3) Saeko Yanaka, Hiroki Watanabe, Rina Yogo, Mesayamas Kongsema, Sachiko Kondo, Hirokazu Yagi, Takayuki Uchihashi, Koichi Kato, “Quantitative analysis of therapeutic antibody interactions with Fcγ receptors using high-speed atomic force microscopy” *Biological and Pharmaceutical Bulletin.* b23-00751, (2024).
- (4) Yuuki Koseki, Yuki Yamaguchi, Michihiko Aoyama, Minoru Tada, Akinobu Senoo, Akiko Ishii-Watabe, Takayuki Uchihashi, Susumu Uchiyama, Koichi Kato, Saeko Yanaka, Jose M.M. Caaveiro, “Key role of Pro230 in the hinge region on the IgG architecture and function” *Biorxiv* (2024).

アモルファス前駆体を用いた負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ 微粒子の合成

東京科学大学フロンティア材料研究所 ○西久保匠、廣岡孝聡、東 正樹

Synthesis of negative thermal expansion material $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ fine particles from amorphous precursor
by ○Takumi Nishikubo, Takatoshi Hirooka, Masaki Azuma

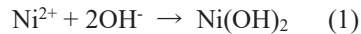
1. 研究目的

負熱膨張材料は、構造材料と組み合わせることで熱膨張を相殺し、温度変化による位置の変化をなくすることができるため、精密な位置決めが求められる分野への応用が期待されている。本研究で着目した $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ は、室温近傍で-187 ppm/K にも達する巨大な負の線熱膨張係数を有する負熱膨張物質である¹。優れた特性から産業での利用が期待され、日本材料技研株式会社による工業的な生産と試薬としての販売が始まった。一方で、高压合成のための前駆体調整時に、金属塩の硝酸溶液の蒸発乾固による元素分散を必要とするため多量の窒素酸化物が生じるほか、 Ni^{3+} や Bi^{5+} の高酸化状態を実現するのに要する酸化剤の混合による爆発の危険等の生産上の問題を抱えている。本研究ではこれらの問題を解決すべく、共沈による元素分散と Ni イオンの酸化を同時に起こす新たな前駆体調整法を開発した²。

2. 研究成果

2. 1 前駆体調整法の確立

$\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ の合成には 6GPa での高温高压処理を要する。まずは高压合成に用いる前駆体調整法を確立した。逆共沈法の酸性溶液としてビスマス・ニッケル・鉄の各硝酸塩を化学両論比で希硝酸に溶解させたものを調整した。共沈の際、ニッケルは水酸化ニッケル(II)として沈殿する(1)が、BNFO の高压相のニッケルイオンは 3 価であるため、酸化剤を添加しない場合は前駆体の段階で Ni^{3+} まで酸化する必要がある。そこで、次亜塩素酸ナトリウムによる酸化を共沈と同時に起こすことでオキシ酸化ニッケルとして沈殿させた(2)。反応式は以下のとおりである。



このようにして得られた沈殿を分離回収後、乾燥し反応前駆体を得た。X 線回折パターンから、得られた前駆体は非晶質であることが明らかとなった。

2. 2 アモルファス前駆体の Bi, Ni の価数の決定

前駆体がアモルファスであるため、X 線回折から結晶相を特定し価数を見積もることができない。そこで、SPring-8 の BL27SU での軟 X 線吸収分光実験により Bi と Ni の価数を決定した。Bi *K* 端を見ると、532 eV 付近のエッジの低エネルギー側 (529 eV) にプレエッジピークが見られる (Fig. 1(a))。これは BiNiO_3 にも見られることから、 $\text{Bi}^{5+}(6s^2\text{L}_2)$ に由来するものであると考えられる。また、Ni *L* 端のスペクトル形状は NiO とは異なっており、 NiOOH と類似している³。以上のことからアモルファス前駆体は Bi^{5+} と Ni^{3+} を含むため、酸化剤を添加せず $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ を合成できると期待される。

2. 3 負熱膨張性微粒子の合成

セラミックス材料は、複数の原料粉体を混合して高温で焼成する固相合成により得ることが一般的である。しかしながら、固相反応法では原料粒子界面での元素拡散のための熱エネルギーが必要な上、反応過

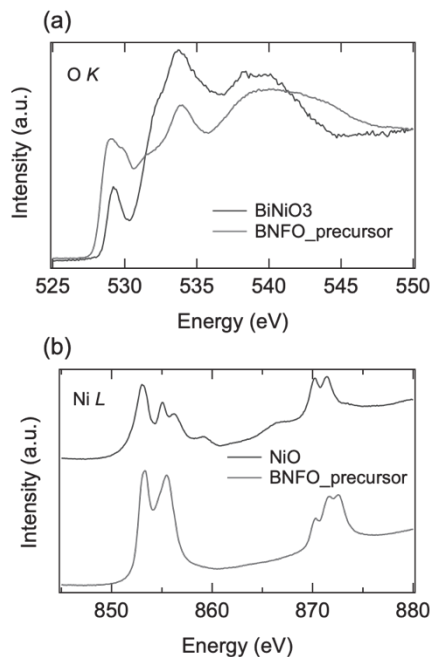


Fig.1 アモルファス前駆体の軟 X 線吸収分光スペクトル (a) O *K* 端, (b) Ni *L* 端。

程で生成する中間生成物の存在のため、目的の相を得るまでに長時間の焼成と、途中での解砕・混合が必要となる。その際に粒成長を引き起こすが、今回得られた前駆体はアモルファスから直接目的相が生成する。そこで、短時間の加熱により、微粒子が得られることを期待して、加熱時間を変えた合成を試みた。6 GPa の高压下で 900℃まで 5 分間で昇温、温度をキープする時間を 30 分、5 分、0 分と変えて合成を行った。その結果、いずれの試料においても $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ が生成しており、酸化剤なしの合成が可能であることが確認出来た (Fig. 2 (a))。また走査電子顕微鏡での粒子の観察を行ったところ、30 分加熱保持では 15 μm 程度が大半であった粒径が 5 分保持では 5 μm 、0 分保持では 2 μm まで縮小することがわかった (Fig. 2(c-e))。各温度での放射光 X 線回折パターンのリートベルト解析で求めた単位格子体積温度変化より、負熱膨張を示すことが確認された。30 分の加熱により合成された試料の線熱膨張係数は-158 ppm/K であるが、加熱時間を減らすことによって相転移が緩慢になり、5 分加熱の試料では-76.8 ppm/K、0 分加熱の試料では、-66.6 ppm/K となった。体積変化の割合は変わらないため、微粒子化することで、より広い温度域で負の熱膨張を示すようになったことがわかる。従前の機械的な粉碎による微粒子化では試料が劣化し負熱膨張を示さないこともあったが、本手法で得られた微粒子ではそのような劣化が見られない。このような微粒子合成法は、アモルファス前駆体からの直接結晶化を活かした手法であると言える。

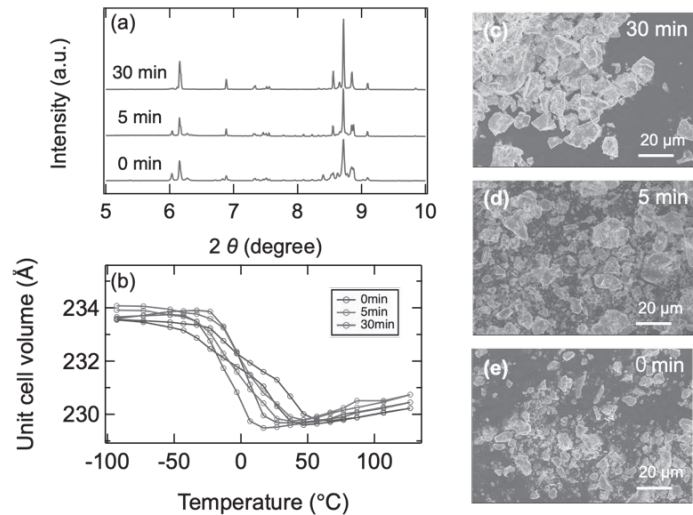


Fig.2 6 GPa 900℃30 分、5 分、0 分の各加熱時間で得た $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ の (a) 放射光 X 線回折パターン ($\lambda=0.413854 \text{ \AA}$)、(b) リートベルト解析により算出した平均格子体積温度変化、(c-e) 走査電子顕微鏡像

2. 4 付録

本研究では、工業的な生産と試験的な販売が始まっている負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ の、高压合成のための前駆体の調整法を開発した。硝酸塩の水溶液を水酸化ナトリウム・次亜塩素酸ナトリウム混合水溶液に滴下し、共沈と酸化を同時に行うことで、異常高原子価の Bi^{5+} 、 Ni^{3+} を含むアモルファス前駆体を得られることを見出した。さらに、このアモルファス前駆体を高压下で加熱することで直接目的相が得られ、短時間の加熱により微粒子を作製することに成功した。

得られた負熱膨張微粒子の合成スケールアップが期待されるほか、この合成手法は他の異常高原子価イオンを含む酸化物の合成にも活かせると期待している。

3. 参考文献

- (1) K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M. Takano, M. Azuma, Suppression of Temperature Hysteresis in Negative Thermal Expansion Compound $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and Zero-Thermal Expansion Composite, Appl. Phys. Lett., **106**, 061912 (2015).
- (2) 酒井雄樹、東 正樹、西久保匠、松野夏奈、Kenneth Poepplmeier (ケネス ポッペルマイヤー)、Ryan J. Paull (ライアン パウル)、負熱膨張性材料の製造方法、負熱膨張性材料の反応前駆体の製造方法、負熱膨張性材料の反応前駆体、および負熱膨張性材料、出願番号：WO2021/172525、出願日：2021年2月26日。
- (3) M. Al Samarai, A. W. Hahn, A. B. Askari, Y-T. Cui, K. Yamazoe, J. Miyawaki, Y. Harada, O. Rüdiger, S. DeBeer, Elucidation of structure–activity correlations in a nickel manganese oxide oxygen evolution reaction catalyst by operando Ni L-edge X-ray absorption spectroscopy and 2p3d resonant inelastic X-ray scattering, ACS Appl. Mater. Interfaces, **11**, 38595 (2019).

計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索

東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所
○大場史康、長藤瑛哉、高橋亮

Design and exploration of novel inorganic materials based on computational science
by ○Fumiyasu OBA, Teruya NAGAFUJI, and Akira TAKAHASHI

1. 研究目的

昨今の資源・環境問題やエネルギー情勢を背景に、材料開発への要求は一層厳しくなっている。卓越した機能だけでなく、豊富に存在する元素により構成され、安価で高い環境調和性を有するような材料が望まれている。新材料の探索において、的確な設計・探索指針が要となることは言うまでもない。そして次の関門が、いかに広い探索空間をカバーするか、その中からどのようにターゲットを絞り込むかである。最近では計算科学の進展とスーパーコンピュータの演算能力の向上により、計算科学手法を用いることで物質の安定性や特性を高精度かつ網羅的に予測できるようになってきた。本研究では、最先端の第一原理計算及び関連手法を駆使して、高機能・高環境調和性を有する無機材料を設計・探索することを目指す。主なターゲットは、電子デバイスへの応用のための新規半導体材料とする。

2. 研究成果

前年度に引き続き、これまでに開発してきた点欠陥等の高精度第一原理計算手法を基盤として、多様な無機材料の系統的評価に適した計算手法の開発と応用を進めた。その計算手法を既知材料に適用することで、手法の妥当性や精度を検証するとともに、既知材料においても理解が不十分であった点欠陥の原子・電子レベルでの挙動に関する知見を得た。さらに、その結果に基づいて新規半導体材料の設計・探索の指針を構築することを目指した。本年度はとくに新規ワイドギャップ半導体の開拓を目的として、4 元素オキシカルコゲナイドである $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$ (Ref. 1)について、その基礎物性と電子ポーラロンや固有点欠陥及び水素不純物の特性を第一原理計算により詳細に調べた²。

第一原理計算には、Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)^{3,4} に実装された平面波基底 projector augmented-wave 法⁵ と Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06)ハイブリッド汎関数^{6,7} を用いた。点欠陥種として $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$ の固有点欠陥と合成時に混入しやすい水素不純物を考慮し、さらにポーラロンの自己束縛(self-trap: ST)電子である e_{ST} 及びバイポーラロンの自己束縛電子である $(2e)_{\text{ST}}$ を対象としてスーパーセル法による計算を行った。3 次元周期的境界条件下で繰り返される荷電点欠陥及び自己束縛電子に関わる静電相互作用を拡張型 Freysoldt–Neugebauer–Van de Walle 法^{8,9} により補正することで、希薄な点欠陥・自己束縛電子の形成エネルギー及び準位を算出した。点欠陥計算の VASP 入力ファイルの生成と結果の解析は `vise` コード¹⁰ と `pydefect` コード¹⁰ を用いて行った。

点欠陥の形成エネルギーは、原子の化学ポテンシャルとフェルミレベルの関数として与えられる^{11,12}。ここでは、第一原理計算により得られた $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$ 及び競合相の全エネルギーを用いて、La–Sn–O–S 4 元素の化学ポテンシャル空間における $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$ の単相領域を決定し、その範囲で次の 2 つの極端な化学ポテンシャル条件を代表的な条件として選択した。

1. La と Sn の化学ポテンシャルが最高かつ O と S の化学ポテンシャルが最低になる cation-rich 条件
2. La と Sn の化学ポテンシャルが最低かつ O と S の化学ポテンシャルが最高になる anion-rich 条件

水素不純物を考慮する場合は、La–Sn–O–S–H 5 元素において、 $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$ の単相領域かつ水素不純物の固溶限に相当する条件下で化学ポテンシャルを検討した。その結果、上記の cation-rich、anion-rich 条件と La、Sn、O、S の化学ポテンシャルの値が等しい場合に H の化学ポテンシャルがそれぞれ最大、最小になることがわかったため、これらの cation-rich、anion-rich 条件を La–Sn–O–S 4 元素と La–Sn–O–S–H 5 元素に共通な代表的な条件として考慮した。

両条件において得られた点欠陥の形成エネルギーを、 e_{ST} 及び $(2e)_{\text{ST}}$ の形成エネルギーと併せて Fig. 1(a)及び(b)に示す。正に荷電した固有点欠陥はドナーとしてキャリア電子の生成に関わるが、フェルミレベルが伝導帯下端付近の場合には、いずれの固有点欠陥も高い形成エネルギーを示していることがわかる。このため、 $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$ の固有点欠陥はキャリア電子の主な生成源ではないと言える。一方、正に荷電した格子間の水素不

純物である H_i^+ の形成エネルギーは比較的低く、これがキャリア電子の主要な生成源である考えられる。しかし、キャリア電子の生成によってフェルミレベルが上昇すると、 H_i の安定な状態は H_i^- になることがわかる。詳細な解析の結果、この状態は格子間のヒドリドイオンではなく、格子間のプロトンとその近傍の Sn 周辺に電子 2 個が束縛された状態 $[\text{H}_i^+ + (2e)_{\text{ST}}]^-$ であることがわかった。さらに、Fig. 1(a)及び(b)より、このような高フェルミレベル下では、プロトンが存在しなくても $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$ は Sn 周辺に電子を 2 つ捕獲してバイポーラロンの自己束縛電子 $(2e)_{\text{ST}}$ を形成する傾向があることがわかる。

また、Fig. 1(a)に示す cation-rich 条件においてフェルミレベルが伝導帯下端付近にある時に、低い形成エネルギーを示すアクセプタ型の欠陥種である V_{Sn}^{2-} についても、Fig. 1(c)に示すように V_{Sn}^0 とその近傍の Sn 周辺に電子 2 個が束縛された状態 $[V_{\text{Sn}}^0 + (2e)_{\text{ST}}]^{2-}$ であることがわかった。このように、 $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$ においては、バイポーラロンの自己束縛電子 $(2e)_{\text{ST}}$ が安定化する性質により、キャリア電子密度の上昇が制限されることが示唆された。

以上の結果は、 $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$ が低い n 型伝導性を示し、それ以上の伝導度向上が困難であること^{1,2}、低い n 型伝導性を示す多結晶試料において 0.3 at% ($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ に相当) もの高濃度の水素不純物が昇温脱離ガス分析法により検出されていること² と整合している。

【謝辞】本研究は文部科学省国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト拠点 DEJ2MA プロジェクトの支援の下で行った。

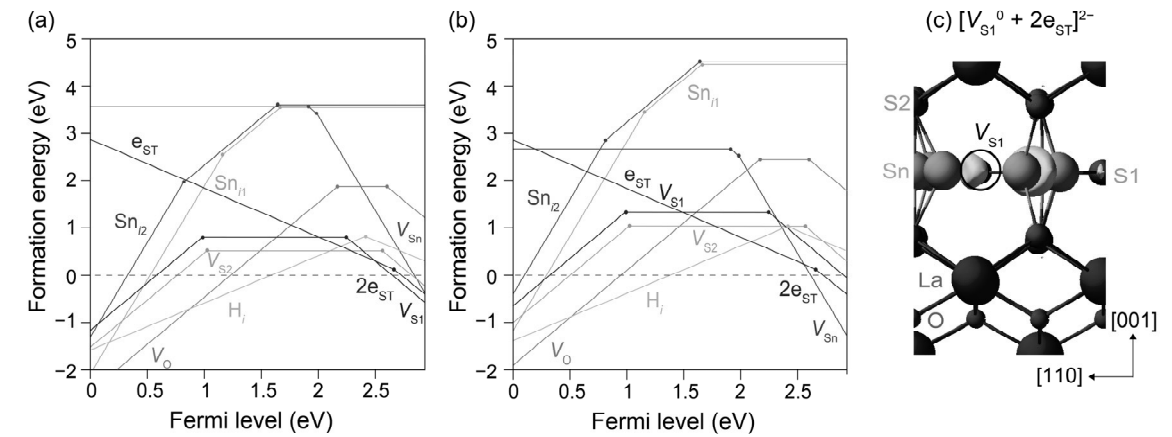


Fig. 1 Formation energies of selected native defects and H impurities in $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$ as a function of the Fermi level under (a) the cation-rich and (b) the anion-rich conditions. The type of defect is indicated by X_Y , where X is the vacancy (V) or element and Y is the defect site (i is the interstitial site). S1 and S2 denote two kinds of non-equivalent S sites in $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$. The range of the Fermi level in the horizontal axis is given by the valence band maximum (set to zero) and the conduction band minimum. (c) Relaxed atomic configuration and isosurface of the squared wave function for a one-electron state of $[V_{\text{Sn}}^0 + (2e)_{\text{ST}}]^{2-}$ ($=V_{\text{Sn}}^{2-}$) in $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$. The isosurface corresponds to 50% of the maximum value.

3. 参考文献

- (1) K. Ueda, H. Hiramatsu, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, *Thin Solid Films* **496**, 8 (2006).
- (2) T. Nagafuji, K. Osuna, K. Hanzawa, T. Gake, S. Bae, Z. Hu, T. Katase, A. Takahashi, H. Hiramatsu, and F. Oba, *J. Mater. Chem. C* **12**, 12015 (2024).
- (3) G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- (4) G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- (5) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- (6) J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- (7) A. V. Krkavau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 224106 (2006).
- (8) C. Freysoldt, J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 016402 (2009).
- (9) Y. Kumagai and F. Oba, *Phys. Rev. B* **89**, 195205 (2014).
- (10) Y. Kumagai, N. Tsunoda, A. Takahashi, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 123803 (2021).
- (11) C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 253 (2014).
- (12) F. Oba and Y. Kumagai, *Appl. Phys. Express* **11**, 060101 (2018).

La-Sr-Fe 系ペロブスカイト酸化物ナノ粒子を触媒としたイソブタン選択酸化

東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所
○鎌田慶吾、山本昌尚、相原健司、和知慶樹、原亨和

Selective oxidation of isobutane catalyzed by La-Sr-Fe- perovskite oxide nanoparticles
by ○Keigo KAMATA, Masanao YAMAMOTO, Takeshi AIHARA, Keiju WACHI and Michikazu HARA

1. 研究目的

低級アルカン（C1-C4）の選択酸化は、アルコールやカルボニルなどの高付加価値化合物を生産するプロセスとして注目されている¹。安価で豊富に存在する分子状酸素を酸化剤としたアルカン酸化は、気相酸化プロセスにおいて広く研究されており、*n*-ブタンの直接酸化によるブタジエン合成などが商業プロセス化されている。液相酸化反応は気相と比較して温和な反応条件で進行するため、CO_x への完全酸化を抑制できる利点がある。これまでにポルフィリンをはじめとする金属錯体や有機金属構造体 (MOF)、ポリ酸など様々な低級アルカン酸化触媒が開発されてきたが、再利用可能な不均一系触媒の報告例は限定的である。我々は高原子価鉄 (Fe⁴⁺) を含むペロブスカイト酸化物 (BaFeO_{3-δ} や SrFeO_{3-δ}) がアダマンタンやアルキルアレーンの液相酸素酸化において高い活性を示すことを見出したが³、イソブタン酸化においては再利用性に課題を抱えていた。本研究では、LaFeO₃ の La³⁺を Sr²⁺に置換した触媒 (La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}) が安定な Fe⁴⁺価種を生成し、イソブタンから *tert*-ブチルアルコール (*t*-BuOH) への選択酸化に高い活性と再利用性を示すことを見出した⁴。

2. 研究成果

2. 1 高原子価鉄を含むペロブスカイト酸化物の合成とキャラクタリゼーション

La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} は当研究室で開発した独自のゾルゲル法で合成した⁵。

アスパラギン酸、Fe(OAc)₂、La(OAc)₃、Sr(OAc)₂を溶解した水溶液を蒸発乾固することによって非晶質な前駆体粉末を得た。この粉末を空気雰囲気下、650°C で 5 時間焼成することで目的のペロブスカイト酸化物を得た。XRD パターンから、La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}はFeO₆ユニットが頂点共有酸素で架橋されたペロブスカイト構造をもつことが示された (Figure 1a)。ヨードメトリーから、Sr 置換量とともに Fe⁴⁺の割合が増加することが明らかとなった (Figures 1b)。また Fe-K 端 XANES における吸収端も高エネルギー側にシフトしており、価数の増加を支持した (Figures 1c)。合成した La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} の BET 表面積は 17–20 m² g⁻¹であり、650°C より高い温度で焼成した既報の La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} よりも大きな値を示した。La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} の STEM 像からは 20–40 nm 程度の球状ナノ粒子が観察された。EDS マッピングでは La、Sr、Fe、O の各元素が粒子

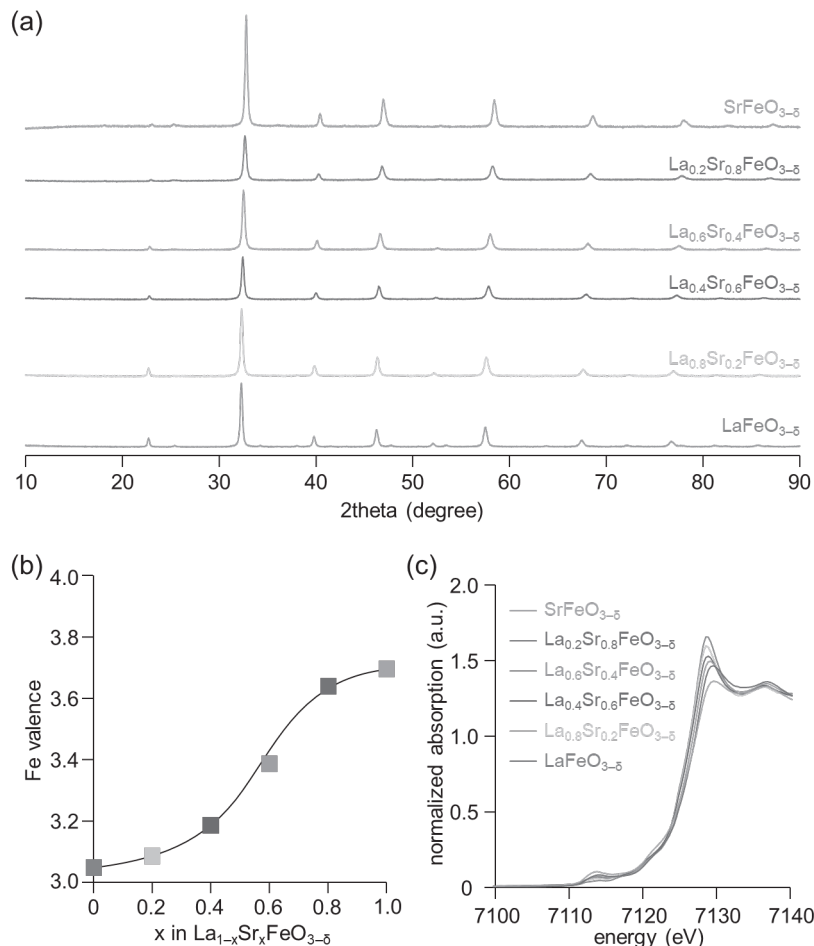


Fig. 1 (a) XRD patterns, (b) Fe valency determined by iodometry and (c) Fe K-edge XANES spectra of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}.

内に均一に分散している様子が観察され、固溶体の形成が示唆された。TEM 像では直方晶ペロブスカイト構造の(020)面に帰属可能な格子縞が粒子全体にわたって観察され、本触媒が高結晶性ナノ粒子であることが支持された。

2. 2 分子状酸素を酸化剤としたイソブタンの液相酸化

合成した様々な酸化物触媒を用いて、110°C でイソブタンの酸素酸化反応を行った (Figure 2a)。BaFeO_{3-δ} や SrFeO_{3-δ} はそれぞれ 25%、29%の酸化生成物を与え、高い活性を示した。高原子価の鉄を含まない LaFeO₃ はほとんど活性を示さなかった。La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} 触媒も BaFeO_{3-δ} や SrFeO_{3-δ} と同様に高い触媒活性を示し、La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} では合計収率 31%、*t*-BuOH、過酸化水素 (TBHP)、アセトンへの選択率はそれぞれ 71%、7%、19%に達した。触媒非存在下では反応はほとんど進行しなかった。A サイトへの置換金属を Sr から Ca または Ba に置換した場合は、合計収率または *t*-BuOH 選択率が低下した。さらに酸化鉄 (Fe₂O₃ や Fe₃O₄) や触媒前駆体 (Fe(OAc)₂、La(OAc)₃、Sr(OAc)₂)、他のペロブスカイト酸化物 (SrMnO₃ や BaMnO₃、LaBiO₃、LaCoO₃)、ムルドカイト型酸化物 (Mg₆MnO₈) はほとんど活性を示さなかった。

次に高原子価鉄を含むペロブスカイト酸化物の再利用性を検討した (Figure 2b)。反応後の触媒をろ過によって回収し、同じ反応条件でイソブタン酸化を行ったところ、SrFeO_{3-δ} や BaFeO_{3-δ} は活性を失ったが、La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} は収率や選択率が低下することなく再利用可能であった。XRDおよびXPS分析の結果、SrFeO_{3-δ}やBaFeO_{3-δ}は反応後に酸素欠陥の生成や表面 Fe⁴⁺種の減少が確認された一方で、La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ}は反応前後でほとんど変化せず、高い触媒安定性が示唆された。La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ}触媒を用いることで、反応は 60°C でも効率的に進行し、合計収率 12%、*t*-BuOH 選択率 84%で酸化生成物が得られた。また本反応系は、イソブタンの 3 級 C-H 結合より不活性な 2 級 C-H 結合をもつ *n*-ブタンの酸化にも適用可能であり、合計収率 4%で 2-ブタノール、エチルメチルケトン、酢酸などの酸化生成物が選択的に得られた。

3. 参考文献

- (1) M. Sun, J. Zhang, P. Putaj, V. Caps, F. Lefebvre, J. Pelletier and J.-M. Basset, Catalytic Oxidation of Light Alkanes (C₁-C₄) by Heteropoly Compounds, Chem. Rev. **114**, 981 (2014).
- (2) Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang and Y. Yang, Recent Advances in Heterogeneous Selective Oxidation Catalysis for Sustainable Chemistry, Chem. Soc. Rev., **43**, 3480 (2014).
- (3) S. Shibata, K. Sugahara, K. Kamata and M. Hara, Liquid-phase Oxidation of Alkenes with Molecular Oxygen Catalyzed by High Valent Iron-based Perovskite, Chem. Commun., **54**, 6772 (2018).
- (4) M. Yamamoto, T. Aihara, K. Wachi, M. Hara and K. Kamata, La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} Perovskite Oxide Nanoparticles for Low-Temperature Aerobic Oxidation of Isobutane to *tert*-Butyl Alcohol, ACS Appl. Mater. Interfaces, **16**, 62244 (2024).
- (5) K. Kamata, T. Aihara and K. Wachi, Synthesis and Catalytic Application of Nanostructured Metal Oxides and Phosphates, Chem. Commun., **60**, 11483 (2024).

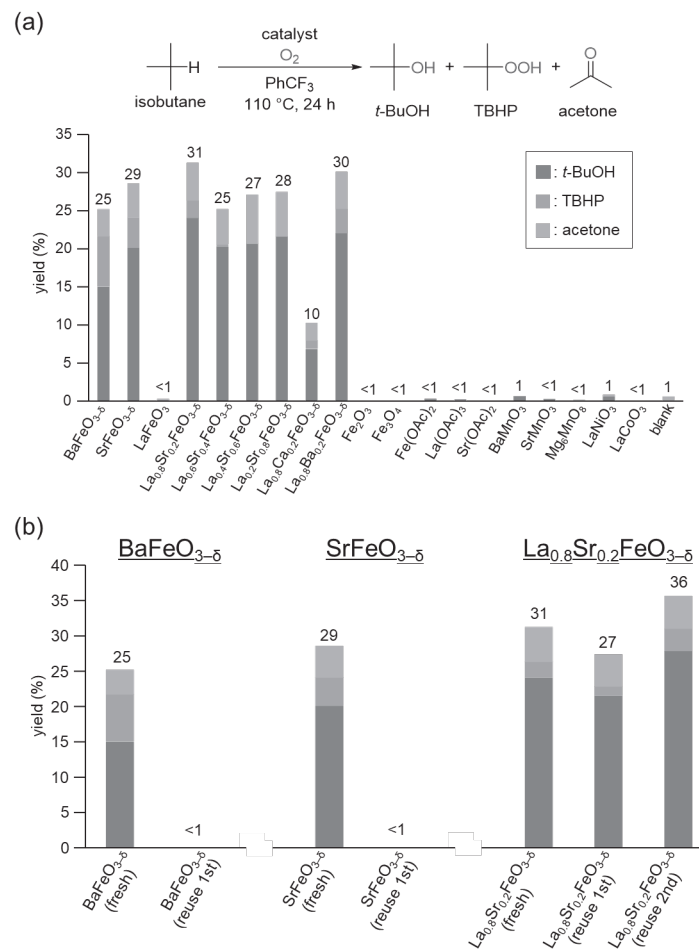


Fig. 2 (a) Effect of catalysts and (b) Recycling of catalysts on the oxidation of isobutane with O₂. Reaction conditions: Catalyst (0.1 g), isobutane (0.2 MPa), O₂ (0.25 MPa), PhCF₃ (2 mL), 110°C, 24 h.

ナノ多孔性金属錯体を用いた機能性材料の創成

東京工業大学フロンティア材料研究所 都築 岳、気谷 卓、○川路 均

Synthesis and properties of new functional materials based on metal-organic frameworks
by Gaku TSUZUKI, Suguru KITANI, Hitoshi KAWAJI

1. 研究目的

多孔性材料は多数の細孔を持っており、その細孔に様々な物質を吸着する。このため、分子吸着剤やイオン交換剤、モレキュラーシーブス、触媒など機能性材料として幅広く応用されている。機能性多孔性材料の一つとして近年、金属イオンとそれに架橋した有機配位子の自己組織化により結晶化し、三次元的に規則正しく制御された細孔構造を持つ有機金属錯体が注目されている。その細孔中には、さまざまな気体分子や有機分子を大量に吸蔵することができる。有機金属錯体では架橋配位子の種類を変えることによって細孔の大きさや内包分子との相互作用を制御できるため、水素貯蔵材料や二酸化炭素吸蔵材料などへの応用が期待され、その実用化に向けた研究も盛んに行われている。しかし、ホスト格子と細孔内に吸蔵されるゲスト分子の相互作用の本質、吸蔵されたゲスト分子やホスト格子の運動状態、あるいはゲスト分子における協同現象などの基礎物性研究については不十分である。

私たちのグループでは、これまで典型的な有機金属錯体のIRMOF-1 [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{COO})_3$] , HKUST-1 [$\text{Cu}_3(\text{benzene-1,3,5-tricarboxylate})_2$] , MIL-100(Fe) [$\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(1,3,5\text{-benzenetricarboxylic acid})_2$]やMIL-101(Cr) [$\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(1,4\text{-benzenedicarboxylic acid})_3$]などの細孔径の異なる種々の多孔性有機金属錯体について、水分子や有機分子を吸着させたときの相転移挙動についての研究を行ってきた。一般にゼオライトなどの細孔が2 nmより小さいミクロ孔ではゲスト分子の協同現象は起こらないと言われているが、これまでの研究によって、有機金属錯体に吸蔵された物質は融解や固相間相転移のような現象を示すことが分かってきた。特にIRMOF-1（細孔径が1.1 nmおよび1.5 nm）については、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、四塩化炭素などの種々の有機物質を吸蔵させた場合、バルク体では融点のみを示す物質が2つの温度で明確な相転移現象を示したり、吸蔵された場合の方が融点が高温側に出現するなどの特異な現象を見出している。しかし、IRMOF-1は大気中で不安定であり、空気中の水分で容易に分解してしまう問題がある。一方で、HKUST-1（細孔径が0.5 nmおよび0.9 nm）、MIL-100系やMIL-101系（両者とも細孔径が2.5 nm〜2.9 nm）は水に対しては安定である。しかし、細孔径が小さいHKUST-1については、強いホスト-ゲスト相互作用に基づくと思われる特異な相転移が観測され、MIL-100系やMIL-101系では吸蔵水の融解・凝固に関係すると考えられる相転移は観測されているが、相転移に伴う吸熱は非常にブロードになっており、IRMOF-1に吸蔵された有機分子が示す明瞭な相転移とはなっていない。これには細孔径が大きく関係していると考えられるので、IRMOF-1と同程度の細孔径を持ち、空気中でも安定なMOF-808 [$\text{Zr}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{BTC})_2(\text{HCOO})_5(\text{OH})_2$]（Fig.1, 細孔径1.4 nmおよび1.9 nm）について、合成を行い、吸着した水および有機物質の相転移挙動を調べた。

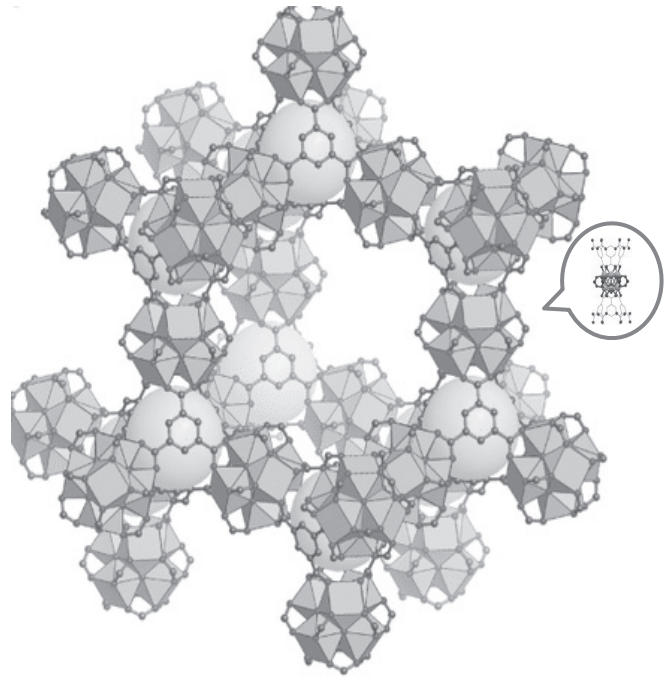


Fig. 1. MOF-808 の結晶構造.

2 研究成果

MOF-808 はソルボサーマル法による合成法が用いられることも多いが[1]、今回は以下の室温合成法[2]を用いた。塩化ジルコニウム(ZrCl_4 , 0.24 g, 1.03 mmol)を30 mL ガラス瓶に入れたギ酸と水（2.7 mL）の混合物に加え、室温で12時間放置した後、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(0.072 g, 0.343 mmol)を溶液に加え、攪拌した。反応が進行し、溶液が乳白色に変わった後、沈殿を遠心分離で集め、生成物を水およびメタノールの順で十分に洗浄した。粉末試料を真空下で120℃、12時間乾燥させ、白色の無吸蔵MOF-808試料を得た。粉末X線回折測定(XRD)による同定の結果、ソルボサーマル法による試料よりも結晶性の高い単相試料が得られた。その後、真空ライン中でfreeze&thaw法により脱気した分子性物質の蒸気を曝すことで、細孔内にゲスト分子を吸蔵したMOF-808を得た。DSC測定にはTA社製のQ-100を用い、吸蔵量を徐々に減少させながら、昇降温速度10 K/min、温度領域100-300 Kで繰り返し測定を行った。

水を吸蔵したMOF-808のDSC曲線をFig. 2に示す。図中において%で表した数字は最大吸蔵量に対する吸蔵割合である。吸蔵率が48-190%の試料では273 K付近にバルク水の融解に起因する吸熱ピークが観測された。しかし吸蔵水については、170 K付近でガラス転移を示すステップが観察されるのみで、相転移を示す鋭いピークは観測されなかった。この挙動は2.0 nm以下の細孔を持つMCM-41の結果と同様であり、MOF-808の細孔径が1.9 nmであることと符合している。

つぎに四塩化炭素を吸蔵したMOF-808のDSC曲線をFig. 3に示す。MOF-808 1 molあたり最大で88 molの CCl_4 を吸蔵した。吸蔵量が20%以上試料でバルクの融解によると考えられる吸熱ピーク①251 Kが観測され、Fig.3には示していないがバルク CCl_4 が大過剰に存在する場合はバルクの固相間相転移による吸熱ピーク②226 Kが見られた。また吸蔵量144%から122%の試料では、③181 K付近にブロードな吸熱ピーク、④300 K付近に階段状の変化が表れた。階段状の変化は吸蔵量の減少につれて高温側へと移動し、小さくなった。144%から20%の吸蔵試料にみられた③および④の吸熱ピークはMOF-808に吸蔵された四塩化炭素に関連する熱異常だと思われるが、吸蔵量が100%以下の試料でもバルクの融解によると考えられる吸熱ピーク①が観測されることから、この系では低温で相分離が起こり、一旦吸蔵された CCl_4 分子がMOF-808骨格から排出されているものと考えられる。

3 参照論文

- [1] H.Q. Zheng, C.Y. Liu, X.Y. Zeng, J. Chen, J. Lu, R.G. Lin, R. Cao, Z.J. Lin, J.W. Su, *Inorg. Chem.* **57**, 9096 (2018).
[2] H. Su, J. Hou, J. Zhu a, Y. Zhang , B.V. der Bruggen, *Sep. Purif. Tech.*, **333**, 125957 (2024) .

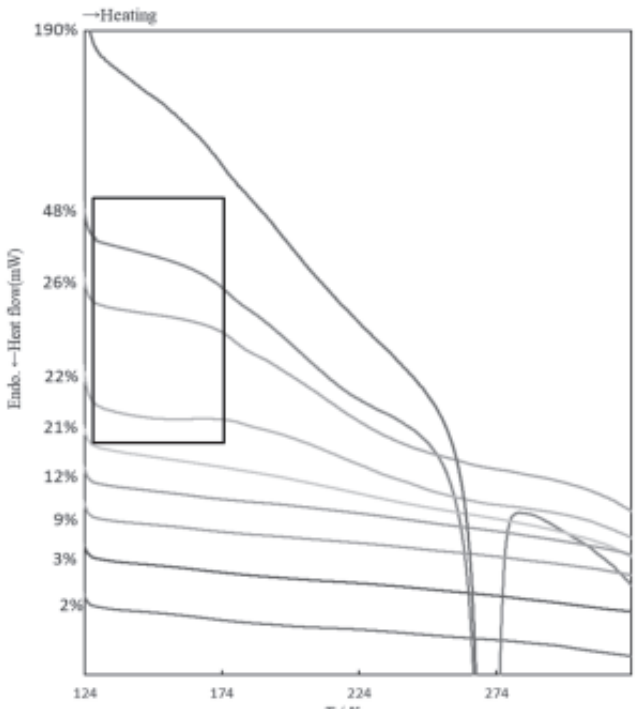


Fig. 2. 水を吸蔵した MOF-808 の DSC 曲線.

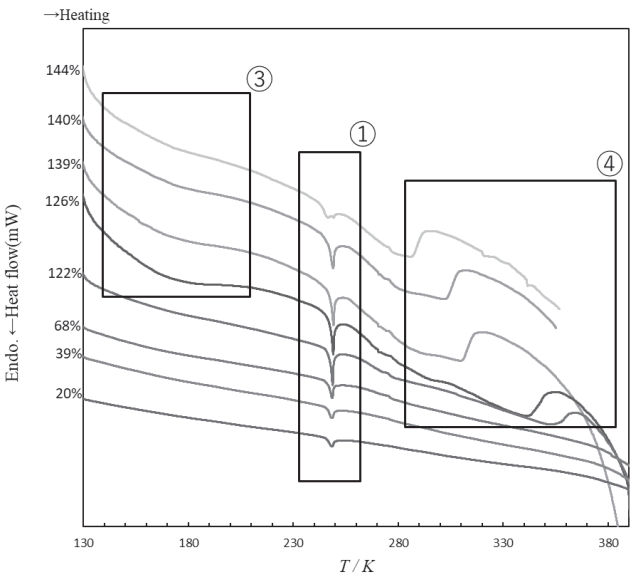


Fig. 3. CCl_4 を吸蔵した MOF-808 の DSC 曲線.

超高感度ナノワイヤナノギャップガスセンサ

東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所 ○真島 豊

Ultra-sensitive Nanowire Nanogap Gas Sensors
Yutaka Majima

1. 研究目的

水素ガスセンサは、エネルギー・環境分野、医療・健康分野、安全分野などさまざまな用途で利用されている。特に、リチウムイオンバッテリーの長寿命化、水素社会の実現、生活の質（QOL）の向上などに貢献するには、その高感度化・高機能化が欠かせない。水素ガスセンサは、大気または環境中の水素ガスの存在や、その濃度を検出するデバイスであり、これまでに金属酸化物半導体型、接触燃焼型、気体熱伝導型などの水素ガスセンサが開発され、ガス警報器などで使用されている。これらのうち金属酸化物半導体型は反応によるキャリア濃度変化に伴ってガス検出材料の電気抵抗が変化することを利用して、ガス濃度を検出する。金属酸化物半導体型ガスセンサは、ガス検出材料の抵抗を測るために、対向する一対の電極でガス検出材料を挟む構造をとる。本研究では、このガス検出材料として空隙を含むナノワイヤ構造を検討し、電極間隔をナノギャップとしたガスセンサを検討した。

2. 研究成果

酸化銅（CuO）ナノワイヤナノギャップガスセンサの構造を図1に示す。33 nm のギャップ長を有する白金ナノギャップ電極を電子線リソグラフィ（EBL）にて作製し、EBL の重ね露光により、ナノギャップ間を跨ぐように銅ナノワイヤを形成し、2 段階のアニール処理により、酸化銅（CuO）ナノワイヤに空隙を含む構造とした。（図1 a)、b)）。

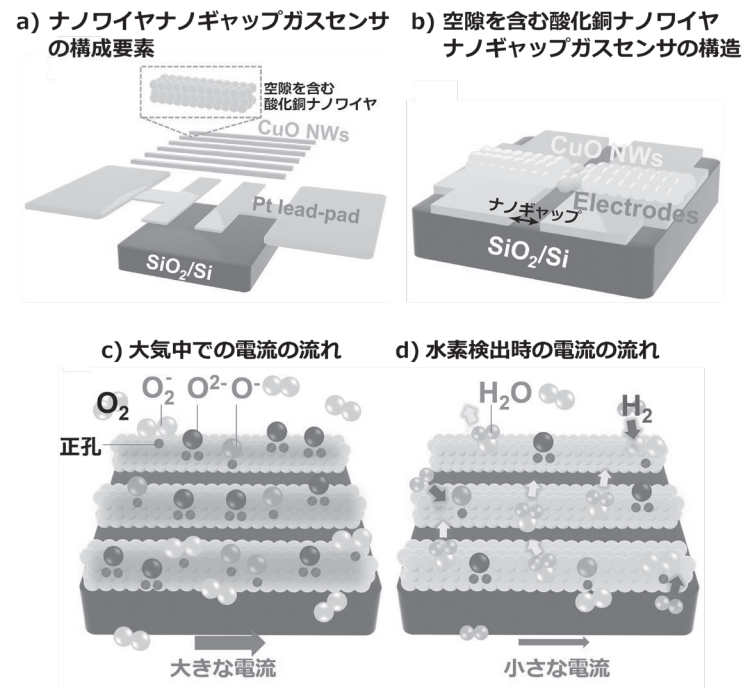


図1 a) 空隙を含む酸化銅ナノワイヤナノギャップガスセンサの構成要素と b) その構造、c) 大気中での電流の流れと d) 水素検出時の電流の流れ。水素が存在すると電流値が変化し、その電流の大小から水素の

存在やその濃度を検出する。

作製した酸化銅ナノワイヤナノギャップガスセンサに、ppb オーダーの極低濃度の水素を導入したときの抵抗変化の応答・回復特性を示す（図2 a)）。その結果、5 ppb という極低濃度の水素を検出可能であることが分かる（図2 b)）。

センサの応答・回復速度のギャップ長依存性・印加電圧依存性を図3に示す。ギャップ長が33 nm と狭くなるほど、また印加電圧が上がり電界強度が上がった際に、応答・回復時間は短くなる。

3. 社会的インパクトと今後の展開

我々は、ナノスケールガスセンサの高機能化に向けた研究を進めており、その中でナノギャップ電極ならびにナノワイヤ構築技術を確認した。今回の研究で開発した空隙を含むナノワイヤナノギャップガスセンサは、従来薄膜であったガスセンサ材料をナノワイヤ化し、ナノギャップ電極間に配置したもの。

今回報告したナノワイヤナノギャップガスセンサは、ガス検出材料としての酸化銅をナノワイヤ化し、空隙構造を形成し、ギャップ長を33 nm と狭くすることで、一般に使われている水素ガスセンサよりも高感度応答を実現している。

リチウムイオンバッテリーの長寿命化や水素漏洩（えい）検出など、工業的な応用価値が高いと考えるため、今後は企業などと連携して、実用化に向けた研究開発を展開し、社会に貢献していく。

4. 参考文献

[1] Y. Y. Choi, T. Teranishi, and Y. Majima, *Appl. Phys. Express*, **2019**, 12, 025002.
[2] M. Zhao, R. Nitta, S. Izawa, J. Yamaura, and Y. Majima, *Adv. Func. Mater.*, **2024**, 24, 2415971.

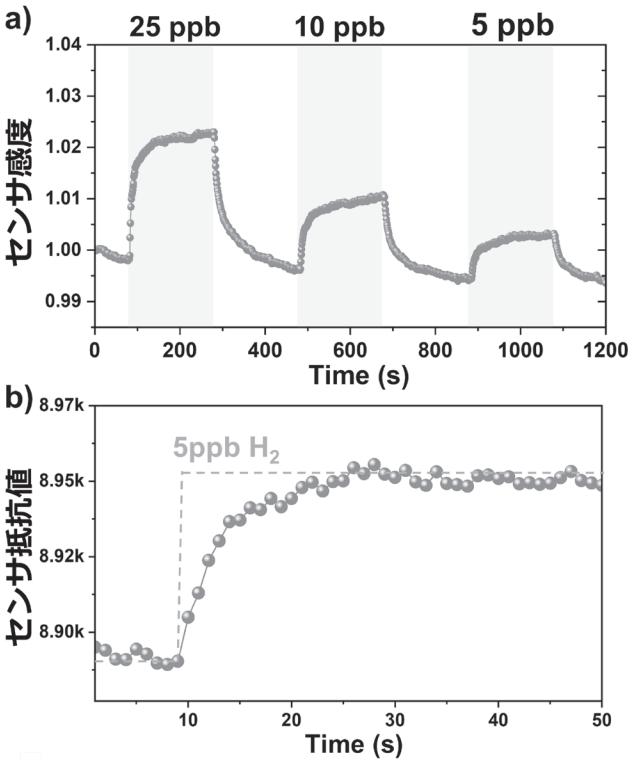


図2 a) 極低濃度の水素ガスのガス検出応答
b) 5 ppb の水素ガス導入時の抵抗変化

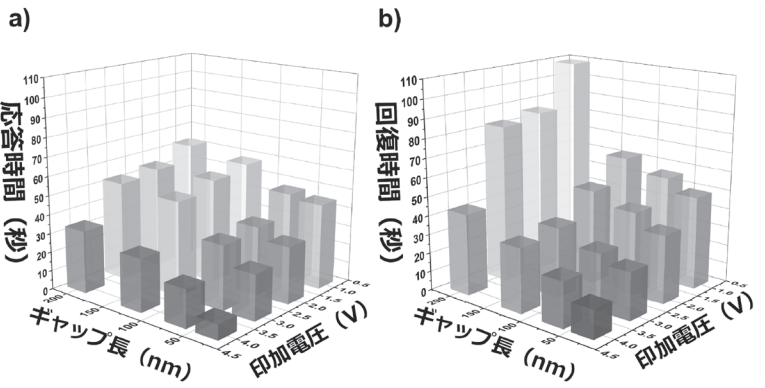


図3 センサ機能における a) 応答時間および b) 回復時間の、ギャップ長および印加電圧依存性

Pt 担持結晶性 Zr_3SO_9 触媒の物質状態解析と水素気流下におけるアルカン異性化活性

東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所 ○石川理史
神奈川大学化学生命学部応用化学科 Tao Meilin、上田渉

Structural analysis of Pt loaded Zr_3SO_9 and its catalytic property for alkane isomerization in the presence of hydrogen

by ○Satoshi ISHIKAWA, Tao MEILIN, Wataru UEDA

1. 研究目的

Pt 担持硫酸根ジルコニア触媒 (Pt/ZrS) は水素気流下においてアルカンの異性化反応を安定に進行でき、この反応の工業触媒として用いられている。反応中 Pt 上で水素が解離して ZrS 表面へスピルオーバーし、その後 ZrS 表面上を移動して格子酸素と作用することで、触媒活性種としてのブレンステッド酸 (BAS) が形成されることが服部らにより提案されている¹。一方、形成される BAS の質や量、さらにはこれを生む触媒局所構造等は未だに明らかにされていない。ZrS は組成・構造が不均質であるため、触媒活性構造に関する情報の取得が難しかったことに起因する。

最近、我々は ZrS と共通した物質状態を有する結晶性 Zr_3SO_9 の合成に成功し、これが ZrS よりも高い酸触媒活性を示すことを報告した²。この触媒は組成・構造が均質であるため、結晶構造を基にその酸触媒活性種を解明できると期待される。本研究では Zr_3SO_9 に Pt を担持し (Pt/ Zr_3SO_9)、この触媒の水素気流下における触媒性能および触媒活性種を調べた。

2. 研究成果

結晶性 Zr_3SO_9 は既報に従い水熱法によって合成した。Pt は H_2PtCl_4 水溶液を用い、含浸法によって 2wt.% 担持した。得られた Pt/ Zr_3SO_9 は空気雰囲気中で 500 °C で 2 h 熱処理後、5% H_2 /Ar 気流下、250 °C で 2 h 熱処理した。ZrS にも同様の方法で Pt 担持および熱処理を行った。空気焼成後試料および水素還元後試料はそれぞれ、試料名末尾に -AC および -HT を付けて表記する。Fig. 1 に Zr_3SO_9 -HT、Pt/ Zr_3SO_9 -HT および Pt/ZrS-HT を用いて行った、水素気流下における *n*-butane 異性化反応の結果を示す。Pt/ Zr_3SO_9 -HT は反応中安定した触媒活性を示した。一方、Pt を担持していない Zr_3SO_9 の場合、*i*-butane 収率は経時に伴い減少し、反応開始 10 h 辺りでほとんど反応は進行しなくなった。また、Pt/ Zr_3SO_9 を触媒としても、窒素気流下ではほとんど反応は進行しなかった。安定な触媒性能を得るには、Pt 担持および水素流通が必須と分かった。水素気流下、Pt/ Zr_3SO_9 は Pt/ZrS-HT と比べ、触媒重量当たり 4 倍程度高い *i*-butane 収率を示した。これは ZrS が不均質であるため、触媒活性構造密度が Zr_3SO_9 に比べて小さいことに起因する。

続いて、水素気流下における Pt/ Zr_3SO_9 の触媒機能を調べるため、種々解析を行った。まず Pt/ Zr_3SO_9 -HT 中の Pt の物質状態を、HAADF-STEM、XPS、CO パルス、および XAS により調べた。これらの分析結果から、Pt は PtS コア-Pt シェルのコア-シェル粒子として、平均粒子径 1.8 nm の均質なサイズ分布で、 Zr_3SO_9 板状結晶端に担持されることが分かった (Fig. 2)。 Zr_3SO_9 は板状結

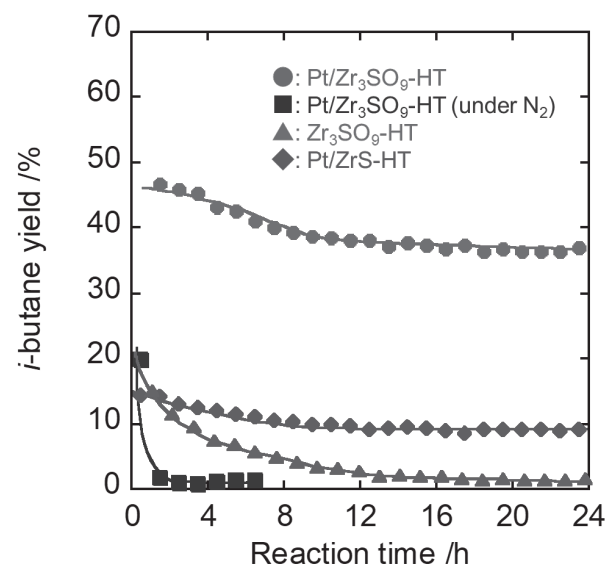


Fig. 1 *n*-butane 異性化反応における各触媒の *i*-butane 収率

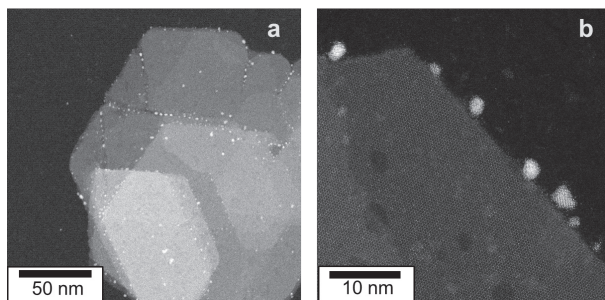


Fig. 2 Pt/ Zr_3SO_9 の HAADF-STEM 像

晶断面に酸活性点を有するため²、等電点が低い断面ではなく、酸点が露出していない結晶側面に析出したと推察される。

続いて、Pt/ Zr_3SO_9 -HT 中の Zr_3SO_9 の物質状態を調べた。水素還元を行うと Zr_3SO_9 の層間距離が拡大した。このとき FT-IR 測定では、構造中の Zr に配位した H_2O (Zr- H_2O) に由来する吸収が観測されたことから、水素還元中に H_2O が生成し、これが Zr に配位することで層間距離が拡大したと考えられる。In situ FT-IR 測定により、反応条件である 210 °C においても、水素導入によって層間および表面に Zr- H_2O が形成することが分かった。ここで見られた吸収は、He 気流下、Pt/ Zr_3SO_9 に H_2O を導入した際に得られた吸収とほとんど一致していた。水素気流下、Pt 上で解離した H 原子が Zr_3SO_9 上にスピルオーバーし、これが Zr_3SO_9 上を拡散する過程で Zr- H_2O が形成されたと結論した (Fig. 3)。

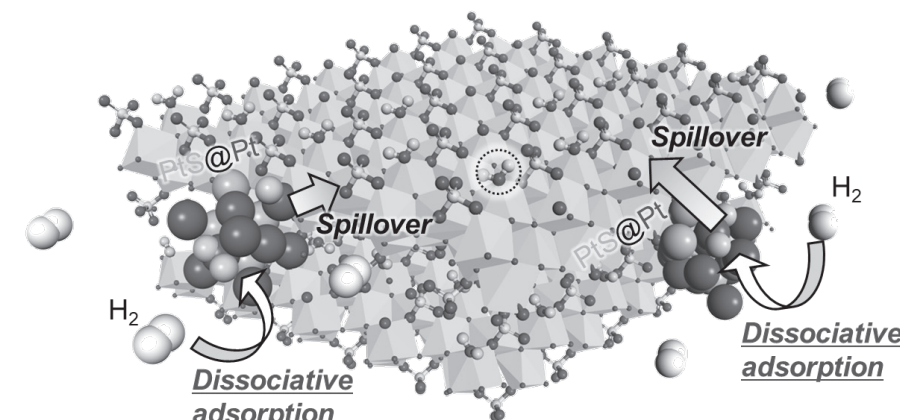


Fig. 3 水素気流下 Pt/ Zr_3SO_9 上で Zr- H_2O が生成する様子

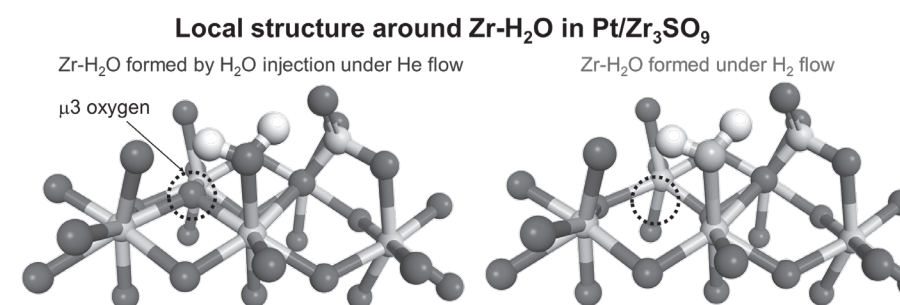


Fig. 4 Pt/ Zr_3SO_9 上で生じる Zr- H_2O の局所構造の違い

続いて、Pt/ Zr_3SO_9 を 5% O_2 /He 気流下 500 °C で 2 h 前処理後、5% H_2 /Ar 気流下、所定温度で 2 h 水素熱処理し、その後 He 気流下 50 °C まで降温後、同気流下で TPD 測定を行った。水素還元温度が 150 °C–300 °C のとき、 H_2O の脱離 ($m/z = 18$) が観測され、その脱離量は水素還元温度が 250 °C のときに最大となった (H_2O 脱離量: 0.65 mmol g^{-1})。Pt 未担持試料で同実験を行っても、Pt/ Zr_3SO_9 を用いて 5% H_2 /Ar の代わりに He 気流下で熱処理を行っても、 H_2O 脱離量は小さく、0.16–0.17 mmol g^{-1} であった。水素還元によって Zr_3SO_9 中の格子酸素の一部が水素化され、Zr- H_2O が生成したと結論した。TPD で観測された H_2O 脱離量を基に Pt/ Zr_3SO_9 -HT 中の Zr_3SO_9 の化学組成を計算したところ、 $\text{Zr}_3\text{SO}_{8.7} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ と決定できた。Pt/ Zr_3SO_9 を水素還元した際に生成する Zr- H_2O は、He 気流下において Pt/ Zr_3SO_9 に H_2O を導入した際に得られる Zr- H_2O と同様である (in situ FT-IR 結果より)。後者の実験で生成する Zr- H_2O と同様の種が形成することを鑑み、 Zr_3SO_9 中の 3 つ Zr サイトで架橋される μ_3 酸素が水素化され、酸素欠陥形成を伴いながら Zr- H_2O が形成すると結論した (Fig. 4)。

既報より、Zr- H_2O は Brønsted 酸 (BAS) として機能することが分かっている。*n*-butane 異性化反応には超強酸が必要であることから、反応条件下 (水素気流下) で生じる Zr- H_2O が反応活性種と想定される。一方、Pt/ Zr_3SO_9 -HT を用い、 $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 気流下において *n*-butane 異性化反応を行ったところ、活性は即座に減少し、*i*-butane の生成は反応開始 10 h 以降でほとんど見られなくなった。BAS としての Zr- H_2O の他に、触媒活性発現に必要な機能があると推察される。Pt/ Zr_3SO_9 -HT に XAS、XPS、DFT 計算、ピリジン吸着 IR 測定を行ったところ、水素気流下において発生する酸素欠陥上において、水素原子が活性化され、ヒドリドが生じると示唆された。これらの報告を基に、反応条件下、Pt/ Zr_3SO_9 は Zr- H_2O と酸素欠陥を生じ、酸素欠陥で形成されるヒドリドと BAS としての Zr- H_2O が協奏してアルカン異性化反応を進行すると提案できた。

3. 参考文献

- (1) H. Hattori, T. Yamada, T. Shishido, Participation of molecular hydrogen-originated protonic acid sites in acid-catalyzed reactions, Res. Chem. Intermed., **24**, 439–448 (1998).
- (2) M. Tao, S. Ishikawa, T. Ikeda, S. Yasumura, K. Shimoda, R. Osuga, Y. Jing, T. Toyao, L. Shimizu, H. Matsushashi, and W. Ueda, Acid Catalysis over Crystalline Zr_3SO_9 : Role of the Local Structure in Generating Acidity, ACS Catal., **13**, 4515 (2023).

ありふれた元素からなる高性能熱電変換材料の設計と開発

東京科学大学フロンティア材料研究所 ○片瀬貴義、ホシンイ、
井手啓介、平松秀典、神谷利夫
名古屋大学大学院工学研究科 黒澤昌志

Design and development of eco-friendly high-performance thermoelectric materials
by ○Takayoshi KATASE, Xinyi HE, Masashi KUROSAWA, Keisuke IDE,
Hidenori HIRAMATSU, and Toshio KAMIYA

1. 研究目的

熱を電気に直接変換する「熱電変換」は、未利用な廃熱エネルギーを有効活用する技術として期待されている。熱電変換の効率は、材料の電気伝導率 σ ・ゼーベック係数 S ・熱伝導率 κ で決まる性能指数 $ZT(=S^2 \cdot \sigma \cdot T \cdot \kappa^{-1})$ で評価される。 ZT が1程度の重金属カルコゲン化合物(Bi_2Te_3 等)熱電材料が実用化されているが、希少金属・毒性元素を含む問題があり、大規模な熱電技術応用の障害になっている。一方、環境調和型熱電材料としてペロブスカイト酸化物 SrTiO_3 が知られているが、 ZT が低いために特性を圧倒的に改善する材料設計が必要であった。高 ZT の実現には、大きな S 、高い σ (出力因子 $\text{PF} = S^2\sigma$)と低い κ が要求される。実用材料 Bi_2Te_3 は、高 PF と低 κ により室温付近で $ZT \sim 0.8$ を示す(表1)。電子ドーブ(La置換)した SrTiO_3 は、 Bi_2Te_3 と同程度の高い PF を示すが、 κ が約1桁高く(キャリア拡散の駆動力になる温度勾配を稼げない)、 ZT が室温付近で0.08と極めて低い。酸化物の弱点である高 κ をいかに低減させるかが、高 ZT 化に向けた鍵である。

通常酸化物は「硬い結晶」であり、熱伝導に寄与する音速が大きいことで平均自由行程が長くなるために熱伝導率が高くなってしまいう傾向にある¹⁾。そこで本研究では、通常のペロブスカイト構造とはイオンの配置が逆になっている逆ペロブスカイト構造を有する Ba_3BO ($B = \text{Si}, \text{Ge}$)に着目した。逆ペロブスカイト構造では、ペロブスカイト構造とイオンの配置は同じだが、構成元素の陽イオンと陰イオンを入れ替えた構造になっている。そのため Ba_3BO は重元素のBaを多く含み、弱いO-Ba結合からなる柔らかい骨格を有していることから低い κ が期待でき、優れた熱電材料候補になると期待した(図1)。

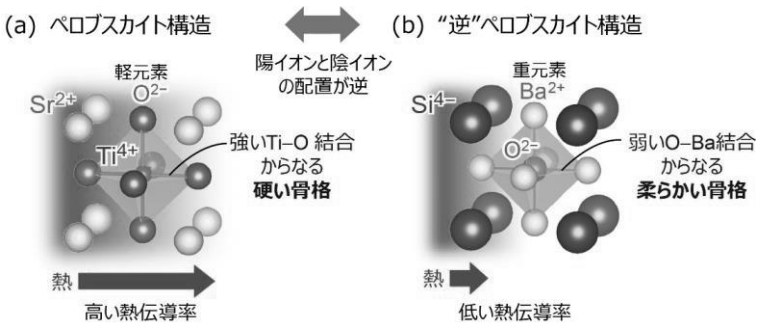


図1 通常のペロブスカイト構造(a)と“逆”ペロブスカイト構造(b)の特徴の比較。

2. 研究成果

2. 1 Ba₃(Si,Ge)Oバルク多結晶体の低い熱伝導率

$2\text{Ba} + \text{Si}(\text{Ge}) + \text{BaO} \rightarrow \text{Ba}_3\text{SiO}(\text{Ba}_3\text{GeO})$ の反応式に従い、温度750~900°Cで固相反応させて、 Ba_3BO のバルク焼結体を合成した。得られたバルク試料はX線回折により、結晶相の同定および結晶構造を解析し、拡散反射率測定によってバンドギャップを評価した。 $\sigma \cdot S \cdot \kappa$ の温度依存性を評価して ZT を算出した。最適温度で固相反応させることで、不純物を含まない Ba_3BO (空間群 Pbnm)のバルク焼結体を合成した。 Ba_3BO の拡散反射率から、バンドギャップは0.6 eV程度の間接遷移型半導体であることが分かった。

Ba_3SiO の格子 κ (κ_{lat})を測定したところ、室温で1.00 W/mKであり、350度まで温度を上昇させると0.66 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ まで減少した(図2の○)。また同様に、SiをGeに置換した Ba_3GeO の多結晶体においても、室温では κ_{lat} が0.77 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、350度まで温度を上昇させると、 Ba_3SiO の場合よりさらに低い0.41 $\text{W} \cdot$

$\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ まで減少することが分かった(図2の□)。これらの κ_{lat} の値は、 SrTiO_3 多結晶体(室温の κ_{lat} は8.2 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)に比べて約1桁低く(図2の◇)、高性能熱電材料の Bi_2Te_3 (図2の△)や PbTe (図2の▽)に比べてもさらに低い。以上の結果から、全て非毒性元素からなる Ba_3SiO と Ba_3GeO において低い κ_{lat} を実現できることが分かった。

2. 2 毒性元素を含まない材料で過去最高の熱電変換効率

次に、バルク多結晶体の PF を測定して ZT を評価した。 Ba_3SiO と Ba_3GeO はドーピングをしていないにも関わらず、p型半導体として振る舞い、 Ba_3SiO では350度で0.84、 Ba_3GeO では250度で0.65という、比較的高い ZT を示すことが分かった(図3の○)。通常、熱電材料の ZT を最大限に引き出すためには、キャリア濃度を最適値に調整する必要がある。そこで第一原理キャリア輸送計算によって、327度において、正孔濃度を最適化させた Ba_3SiO と Ba_3GeO の最大 ZT を求めた(図3の◇と□)。矢印で示すように、実験値に比べて正孔濃度を増加させると、 ZT は大幅に向上する。特に Ba_3SiO においては2を超える巨大な ZT が実現できる高性能熱電材料として有望であることが明らかになった。

さらに電子構造の解析から、 Ba_3SiO の高い ZT は低い κ_{lat} だけでなく、高い PF にも起因していることが分かった。 Ba_3SiO はバンドギャップが0.8 eV程度の半導体であり、マイナスの金属イオンであるSiが正孔の伝導を担っている。複数のバンドが重なった特殊な電子構造になっており、高い σ と高い S を両立できるために高い PF が実現していることが明らかになった。

最後に、これまでに報告されている高性能熱電材料との間で最大 ZT の比較を行った(図4)。毒性元素を含まない硫化物(図4(a)の□)や珪化物(▷)、酸化物(◇)との比較では、特に Ba_3SiO が300度付近の中温域において、毒性元素を含まない従来材料に比べて2倍近く高い ZT を実現できることが分かる。また鉛やテルル等の毒性元素を含む材料との比較からは、毒性元素を一切含まない Ba_3SiO が、毒性元素を含む材料に匹敵する性能を実現できると期待される(図4(b))。以上のことから、逆ペロブスカイト構造を有する Ba_3SiO は、毒性元素を一切含まない高性能熱電材料として有望であることが明らかになった²⁾。

3. 参考文献

- (1) X. He, S. Nomoto, T. Komatsu, T. Katase, T. Tadano, S. Kitani, H. Yoshida, T. Yamamoto, H. Mizoguchi, K. Ide, H. Hiramatsu, H. Kawaji, H. Hosono, and T. Kamiya, *Adv. Funct. Mater.* 33, 2313144 (2023).
(2) X. He, S. Kimura, T. Katase, T. Tadano, S. Matsuiishi, M. Minohara, H. Hiramatsu, H. Kumigashira, H. Hosono, T. Kamiya, *Adv. Sci.* 11, 2307058 (2024).

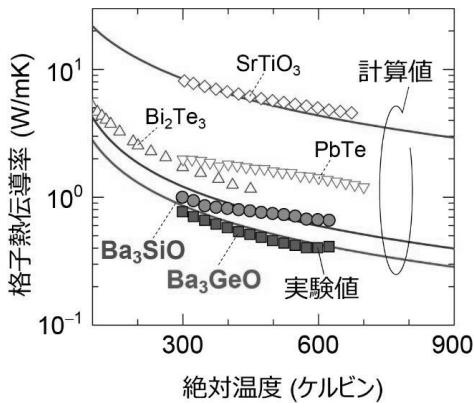


図2 逆ペロブスカイト Ba_3SiO および Ba_3GeO の多結晶体における、格子熱伝導率(κ_{lat})の温度変化。

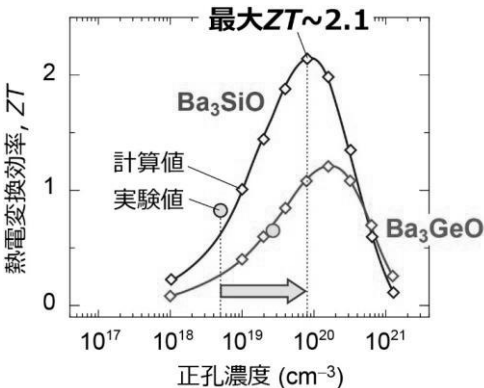


図3 逆ペロブスカイト $\text{Ba}_3(\text{Si,Ge})\text{O}$ 多結晶体の ZT 。実験により得られた ZT は○で示している。◇と□は、第一原理計算で求めた、温度327度における ZT の正孔濃度依存性である。

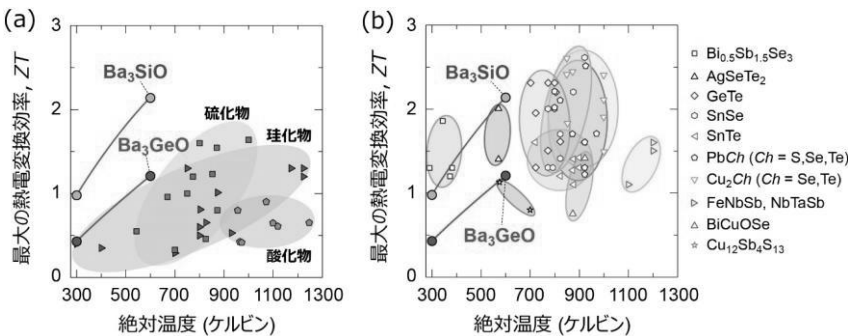


図4 従来の高性能熱電材料との最大熱電変換効率 ZT の比較。(a) 毒性元素を含まない硫化物(□)、珪化物(▷)、酸化物(◇)との比較。(b) 毒性元素を含む高 ZT 熱電材料との比較。

高量子収率を持つ可視-近赤外光に反応する新規光触媒の開発

東京科学大学フロンティア材料研究所 ○陳君怡、徐雍鏗、チャンツォーフーマーク、曾根正人

Design of Novel Nanostructures with High Quantum Yield Responsive to Visible-to-Near-Infrared Light
by○Chun-Yi CHEN, Yung-Jung HSU, Tso-Fu Mark CHANG, Masato SONE

1. Research Object

Solar hydrogen fuel has sparked substantial interest over the past half century, as it has the potential to meet the growing global energy demand. The utilization of solar energy produce hydrogen over semiconductor photocatalysts has realized the core concept of sustainable energy development. The upper-limit of the solar-to-hydrogen conversion efficiency is governed by the light absorption capability of the photocatalysts. Extending the light absorption range to enhance the photon harvesting capacity is therefore indispensable for maximization of the photocatalytic activity. Note that the energy distribution of solar light is approximately 6.8 % in the UV ($\lambda < 400$ nm), 38.9 % in the visible ($\lambda = 400\sim 700$ nm) and 54.3% in the near infrared (NIR) ($\lambda = 700\sim 3000$ nm) ranges. The photons produced from NIR irradiation with a wavelength longer than 1000 nm represent a vast source of untapped energy. Most photocatalysts developed thus far are only capable of harvesting the solar spectrum in the UV and visible ranges. There are few choices among the currently available photocatalysts that can respond to NIR irradiation. The creation of NIR-responsive photocatalysts has therefore been seen as a prerequisite for realizing wide-spectrum-driven hydrogen production.

2. Experimental Results

In this work, Au@Cu₇S₄ yolk@shell nanocrystals were first characterized by transmission electron microscopy (TEM) to visualize the microstructural features. As displayed in Figs. 1a-c, Au@Cu₇S₄ possessed a yolk@shell nanostructure, in which an individual particle was encapsulated in a hollow shell [1]. Note that the yolk nanoparticles were randomly distributed within the shell, suggesting that they can move freely inside the hollow shell. The movement of the Au yolk inside the Cu₇S₄ shell can be witnessed by real-time TEM observations. The results of high-resolution TEM (HRTEM, Fig. 1g), selected area electron diffraction (SAED, Fig. 1i), energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS, Fig. 1j) and X-ray diffraction (XRD) analysis further confirmed the compositions of the yolk particles as fcc Au and the shell as monoclinic Cu₇S₄. In this study, three Au contents were employed to produce Au@Cu₇S₄ with gradually decreasing void sizes. As determined from Figs. 1a-c, the void sizes were 65.7 ± 5.6 nm, 40.0 ± 4.6

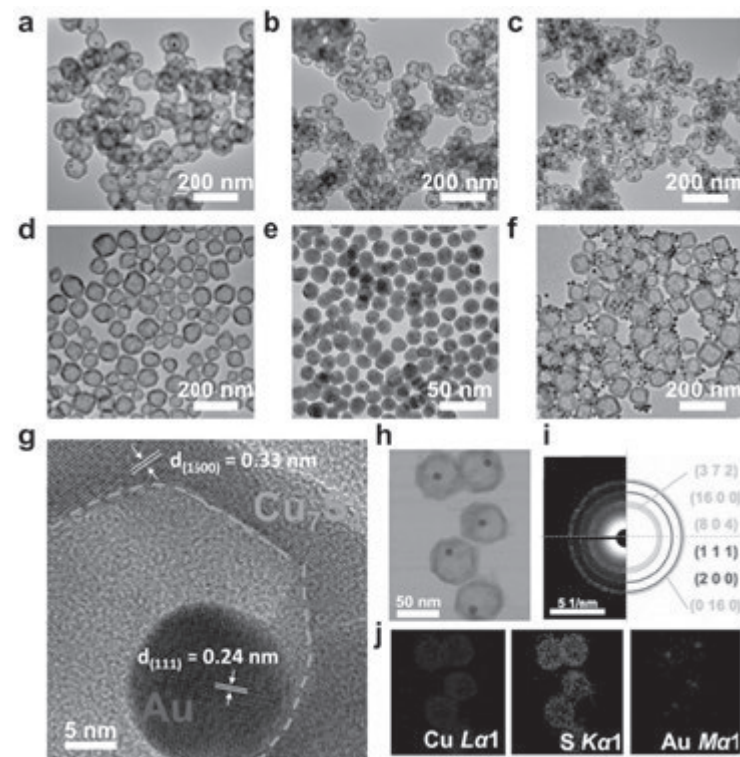


Fig. 1 Microstructural features of Au@Cu₇S₄. TEM images of **a** 1-Au@Cu₇S₄, **b** 3-Au@Cu₇S₄, **c** 5-Au@Cu₇S₄, **d** pure Cu₇S₄, **e** pure Au, **f** Au+Cu₇S₄. **g** HRTEM image of 5-Au@Cu₇S₄. **h** TEM image and corresponding **i** SAED pattern, **j** TEM-EDS mapping profiles.

nm and 26.5 ± 3.0 nm for 1-Au@Cu₇S₄, 3-Au@Cu₇S₄ and 5-Au@Cu₇S₄, respectively. The controllability of the void size enabled us to explore the influence of the void size on the photocatalytic efficiency of Au@Cu₇S₄.

The comparative results of solar hydrogen production are displayed in Fig. 2a. There was nearly no hydrogen produced from pure Au, suggesting that Au colloids were inactive toward solar hydrogen production. Pure Cu₇S₄, on the other hand, showed a modicum of activity, reaching a hydrogen production rate of $25.1 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Compared to pure Cu₇S₄, the three Au@Cu₇S₄ all displayed an increased hydrogen production rate, disclosing the beneficial function of the Au yolk for enhancing the photocatalytic performance of Cu₇S₄. For the three Au@Cu₇S₄, the hydrogen production rate increased with decreasing void size, with 5-Au@Cu₇S₄ showing the highest hydrogen production rate of $211.0 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. To elucidate the cause behind the enhanced activity of Au@Cu₇S₄, the AQYs of hydrogen production were measured under irradiation with monochromatic light. As shown in Fig. 2b, pure Cu₇S₄ and 5-Au@Cu₇S₄ exhibited similar spectral features with prominent AQYs across two distinct wavelength regions. For pure Cu₇S₄, the protruding AQY at wavelengths less than 700 nm was related to the sub-gap transition and band edge excitation of Cu₇S₄, while the prosperous AQY in the 700-2200 nm region originated from the plasmonic excitation of Cu₇S₄. Compared to pure Cu₇S₄, 5-Au@Cu₇S₄ displayed much enhanced AQY across these two wavelength regions. It is important to note that the AQYs under NIR irradiation attained by 5-Au@Cu₇S₄ (AQY = 7.3 % at 2200 nm) were substantially higher than the values of most of the NIR-responsive photocatalysts ever reported. The achievable AQY of 5-Au@Cu₇S₄ under visible irradiation (AQY = 9.4 % at 500 nm) was also comparable to that of other state-of-the-art sulfide-based visible light-responsive photocatalysts. Note that there existed many sulfides photocatalysts exhibiting high hydrogen production activities. It should be, however, pointed out that those efficient sulfides photocatalysts were merely responsive to visible light rather than NIR irradiation. There are few choices among the currently available photocatalysts that can respond to NIR irradiation. In comparison with the state-of-the-art NIR-responsive photocatalysts reported so far, the current Au@Cu₇S₄ exhibited a record-breaking quantum yield of 7.3 % at 2200 nm for hydrogen production. It is also important to note that the currently reported AQY was pristine without the aid of any co-catalysts.

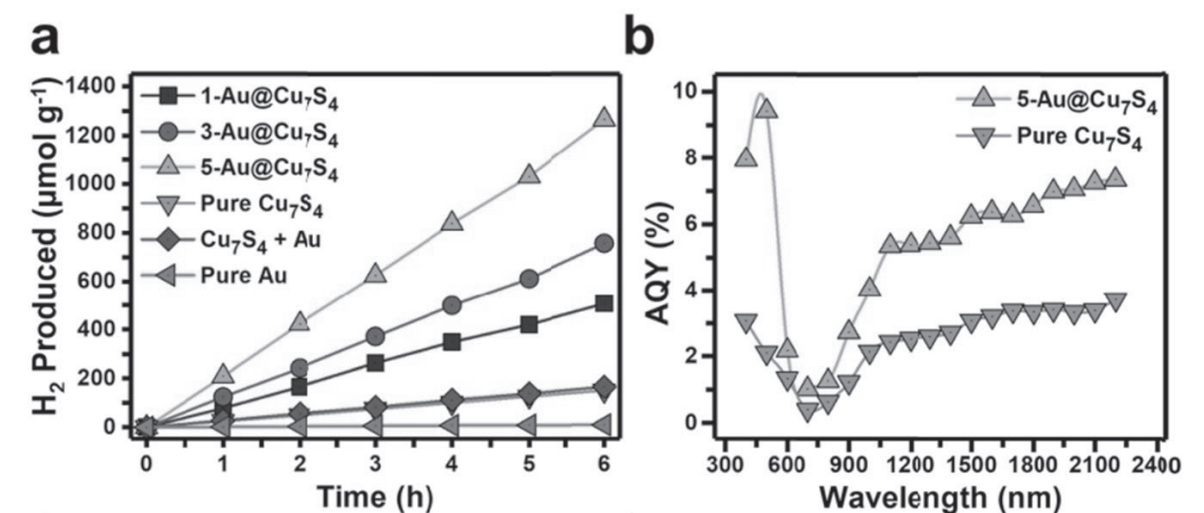


Fig. 2 Activity for solar hydrogen production. **a** Comparison of hydrogen production activity on six relevant samples. **b** AQY values measured under different incident wavelengths for pure Cu₇S₄ and 5-Au@Cu₇S₄.

3. References

- (1) C.W. Tsao, S. Narra, J.C. Kao, Y. C. Lin, C. Y. Chen, Y. C. Chin, Z. J. Huang, W. H. Huang, C. C. Huang, C. W. Luo, J. P. Chou, S. Ogata, M. Sone, M. H. Huang, T. F. M. Chang, Y. C. Lo, Y. G. Lin, E. W. G. Diao, Y. J. Hsu, Nat. Commun. (2024) 15:413.

電子フォノン結合系における量子状態の新規評価方法の開発

東京科学大学フロンティア材料研究所 ○中村一隆

Development of new evaluation method for quantum states in electron-phonon coupled system
by ○Kazutaka G. NAKAMURA

1. 研究目的

量子コヒーレンスは、量子力学特有の性質のひとつであり、量子状態間の重ね合わせを可能にする。原子分子のような孤立した系では、量子コヒーレンスは長時間保持されるが、バルク固体中では極めて短い時間で消失する。しかしながら、固体中のコヒーレンス消失過程の詳細やデコヒーレンス時間の定量的な値についてはよく分かっていない。我々のグループは、フェムト秒過渡反射率計測を用いて、フォノンコヒーレンスの計測を行うとともに、量子経路干渉計測法を開発し固体中の電子フォノン系のコヒーレンスの計測を行い、デコヒーレンス時間評価の研究を行っている[1,2]。この量子経路干渉計測法では、アト秒精度で相対位相を制御したフェムト秒パルス対を用いた実験と量子理論モデル計算とを組み合わせ、研究している。

本研究課題では、量子経路干渉計測実験を進めるとともに、摂動計算の範囲を超えた理論への展開を行っている。これまでに、情報エントロピーを用いたコヒーレントフォノン状態の解析や、2フォノン結合系の量子状態の計算を行ってきた。ここでは、その手法をフォノンプラズモン結合系に応用した結果[3]について報告する。

2. 研究成果

2.1. フォノンプラズモン結合系のモデル化

電子-フォノン-プラズモン系を、電子状態を2準位系としフォノンおよびプラズモンを調和振動子として取り扱いモデル化した。その時の注目する系のハミルトニアンは

$$H_0 = \epsilon_g |g\rangle\langle g| + \epsilon_e |e\rangle\langle e| + \hbar\omega_h b^\dagger b + \alpha \hbar\omega_h (b + b^\dagger) |e\rangle\langle e| + \sum_{\eta=g,e} \hbar\omega_{l_\eta} c_\eta^\dagger c_\eta \epsilon_g |\eta\rangle\langle \eta| + \gamma \sum_{\eta=g,e} \hbar\sqrt{\omega_h \omega_{l_\eta}} c_\eta^\dagger c_\eta \epsilon_g (b + b^\dagger) (c_\eta + c_\eta^\dagger) |\eta\rangle\langle \eta| \quad (1)$$

と書ける。ここで、 $|g\rangle$ は電子基底状態、 $|e\rangle$ は電子励起状態を表し、 ϵ_g と ϵ_e はそれぞれのエネルギーである。 $b^\dagger, b$ はそれぞれフォノンの生成と消滅演算子、 ω_h はフォノンの角周波数、 α は電子フォノン結合定数である。 η は電子状態を指定し、 $c_\eta^\dagger, c_\eta$ はそれぞれプラズモンの生成と消滅演算子、 ω_{l_η} はフォノンの角周波数であり。また、 γ はフォノンプラズモン結合定数であり、 $\gamma = \sqrt{1 - \epsilon_\infty/\epsilon_s}/2$ で求められる。ここで ϵ_s は静的比誘電率である。プラズモン角周波数は電子密度に依存し $\omega_l^2 = n_e e^2 / m^* \epsilon_\infty \epsilon_0$ の関係を持つ。ここで、 n_e は電子密度、 m^* は電子の有効質量、 ϵ_0 は真空の誘電率で ϵ_∞ は高周波数誘電率である。ここでは、簡単のために光パルス内での電子密度変化は無視して、光励起後の電子密度を用いたプラズモン角周波数だけを用いた。また、低温度での系を考え、光励起前のプラズモン振動は無いものとした。光と系との相互作用には、電子双極子相互作用と回転波近似を用いる。系の状態は

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,m} (c_{n,m}(t) |g, n, m\rangle + d_{n,m}(t) |e, n, m\rangle) \quad (2)$$

と書ける。ここで、 $|n\rangle$ と $|m\rangle$ はそれぞれフォノン数状態とプラズモン数状態を表し、 $|g, n, m\rangle = |g\rangle \otimes |n\rangle \otimes |m\rangle$ 、 $|e, n, m\rangle = |e\rangle \otimes |n\rangle \otimes |m\rangle$ である。注目する系は密度演算子を密度演算子 $\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$ を用いて記述し、その時間発展はリンドブラッド型量子マスター方程式

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H, \rho(t)] + i\hbar \sum_i \Gamma_i [L_i \rho(t) L_i^\dagger - \frac{1}{2} \{L_i^\dagger L_i, \rho(t)\}] \quad (3)$$

を用いて計算した。ここで Γ_i は減衰定数、 L_i はリンドブラッド演算子である。ここでは純粋位相緩和を考え、電子状態、フォノン、プラズモンのリンドブラッド演算子は、それぞれ $|e\rangle\langle e|$ 、 $b^\dagger b$ 、 $c^\dagger c$ とした。数値計算にはQuTip [3]ツールを用いた。

2.2. n-GaAs中のコヒーレント振動

GaAsにおけるフォノンプラズモン結合モードのダイナミクスの計算を行なった。試料はSiドーパント密度 10^{18} cm^{-3} のn型GaAsとし、試料温度90Kとした。使用したパラメータは $\omega_h = 8.7 \text{ THz}$ 、 $\epsilon_e - \epsilon_g = 1.52 \text{ eV}$ 、 $\alpha = 0.01$ 、 $\epsilon_\infty = 11.1$ 、 $\epsilon_s = 13.1$ を用いた。励起光パルスは、中心エネルギーが 1.52 eV でパルス幅 30 fs とした。また電子状態、フォノン状態、プラズモン状態の位相緩和速度を $\Gamma_e = 2/23 \text{ fs}^{-1}$ 、 $\Gamma_h = 2/3000 \text{ fs}^{-1}$ 、 $\Gamma_l = 2/150 \text{ fs}^{-1}$ とした。

図1に計算で得られるフォノン座標の変位期待値 $\langle Q(t) \rangle = \text{Tr}[Q\rho(t)]$ の時間発展を示す。(a)は電子状態を指定しないで計算したもので、光パルス照射後に8.7THzのフォノン振動と7.5THzの振動から構成された振動のうなりを示した。また、電子状態を識別して計算すると、電子基底状態(b)では7.5THzのフォノン振動だけが見られ、電子励起状態(c)では8.7THzの振動が見られた。電子励起状態の振動は、光励起電子によるプラズマ振動とフォノン振動が結合したフォノンプラズモン結合振動のうちの低振動モードである。電子基底状態での振動は、ラマン過程によりフォノン励起されたもので、プラズモン励起が無く、フォノンモード振動だけが観測されている。

本研究結果は、n型GaAsの過渡反射率計測でフォノン振動とフォノンプラズモン結合振動の両方が観測される理由として、電子状態の異なるコヒーレント振動を観測している可能性を示唆している。

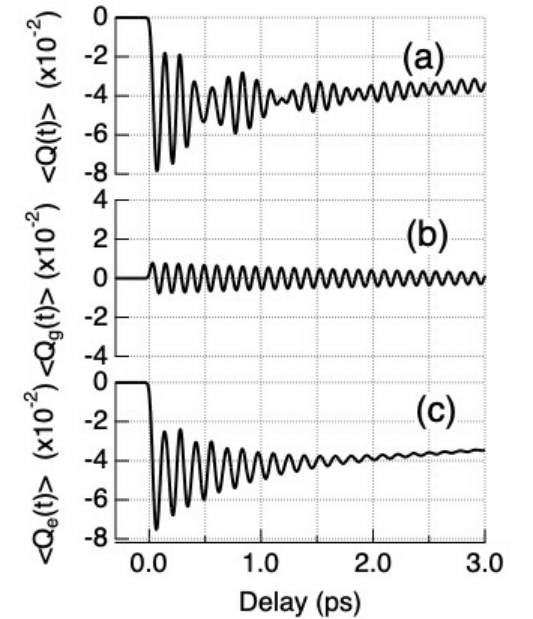


Fig.1 フォノン座標の変位期待値の時間発展。(a)電子状態を指定しない場合、(b)電子基底状態での振動 (c)電子励起状態での振動。

謝辞：本稿の成果は、文部科学省国際産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト、科研費21K22141, 21K18904, 22H01984, 22J23231, 22KJ1342, 23K23252ならびに応用セラミックス研究所共同利用研究の補助を受けて行われた。本成果は、高木一旗、今野佑磨、河西竜輝、西村太一、徳山湧人、山谷優花、萱沼洋輔の方々との共同研究の成果の一部である。

3. 参考文献

- (1) I. Takagi, Y. Kayanuma, and K. G. Nakamura, “Ultrafast quantum path interferometry to determine the electronic decoherence time of the electron-phonon coupled system in n-type gallium arsenide”, Phys. Rev. B, **107**, 184305 (2023).
- (2) I. Takagi, Y. Kayanuma, and K. G. Nakamura, “Stimulated Raman blockade in coherent phonon generation”, Solid State Commun., **373-374**, 115316 (2023).
- (3) I. Takagi, Y. Konno, Y. Kayanuma, and K. G. Nakamura, “Dual role of longitudinal optical phonons for generation of coherent oscillations in gallium arsenide”, Phys. Rev. B **110**, 024314 (2024).
- (4) J. R. Johnson, P. D. Nation, and F. Nori, “QuTip 2: A Python framework for the dynamics of open quantum systems”, Comput. Phys. Comm., **184**, 1234 (2013)

Preparation of Sintering-free Non-crystalline $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Ceramics for Li-ion Battery's Binder

東京科学大学フロンティア材料研究所/ZC 研 武井 奏介、安井 伸太郎
東京科学大学フロンティア材料研究所 鎌田 慶吾

by ○Sosuke Takei, Keigo Kamata and Shintaro Yasui

1. Research Object

Oxide materials have the problem of their hardness, not easier to make well-connected interfaces, leading to difficulty in putting into practical use due to their high interface resistance. To overcome this problem, soft-oxides are developed with different perspectives. It is reported that the development of softer materials such as Li_3PO_4 ¹⁾, Li_3BO_3 ²⁻⁴⁾, and Li_2SO_4 ⁵⁻⁶⁾ has been considered, and mechanochemical treatment by using planetary ball milling has been used to improve softness and their ion conductivity. By breaking the crystals and non-crystallizing the material, interfacial connections in the battery structure can be formed using uniaxial pressurization and relatively low-temperature treatment. However, the materials obtained by planetary ball milling are expensive for industrial processes, and a novel synthesis route for mass production is absolutely necessary.

In this study, we focus on amino-acid-aided solution process, which is suitable for mass production. This process can be achieved to obtain nano-sized ceramics through the intermediate state of cation-carbonate networking.⁷⁻¹⁰⁾ The idea is the direct bottom-up growth of non-crystallized powders using heating treatment before crystallization. The target material is $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, which has softness in oxide materials and small ionic conduction.^{11,12)} $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ is expected to be used as a new binder for all solid-state batteries.

2. Experimental Results

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ was synthesized by solution process. Lithium acetate dihydrate (FUJIFILM Wako Chemicals, 98.0-102.0%), Boric acid (FUJIFILM Wako Chemicals, 99.5+%) and DL-Maric acid (FUJIFILM Wako Chemicals, 99.0+%) were weighed at 1, 2 and 3mmol, respectively, then those reagents were dissolved in 100 ml pure water. The condensed white powder was prepared by evaporation of solution at 90°C, then, the precursor powder was dried at 200°C for 1 h under vacuum dryer. Various Li-B-O powders were obtained by treatment of precursor under ozone, oxygen or air atmosphere at 200-550°C for 1 or 10h.

Powder X-ray diffraction (XRD) was carried out using Bruker D2 Phaser. Thermal analysis (TG-DTA) was conducted using SHIMADZU DTG-60H under dried air flow. The precursor was weighed in an alumina crucible as a measuring cell. Alfa-alumina was used as a reference material. Scanning electron microscopy (SEM), JEOL JCM-7000, was used for the observation of microstructure. Pellet was prepared by 10 mmφ uniaxial pressure molding.

Based on the TG-DTA results, we challenged heating treatment of the precursor powder at various temperatures to obtain an amorphous Li-B-O compound. The heating treatment was performed at 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, and 550°C. The treatment time was 1 h and the temperature increase rate was 3°C/min. As a result, a halo pattern was observed at

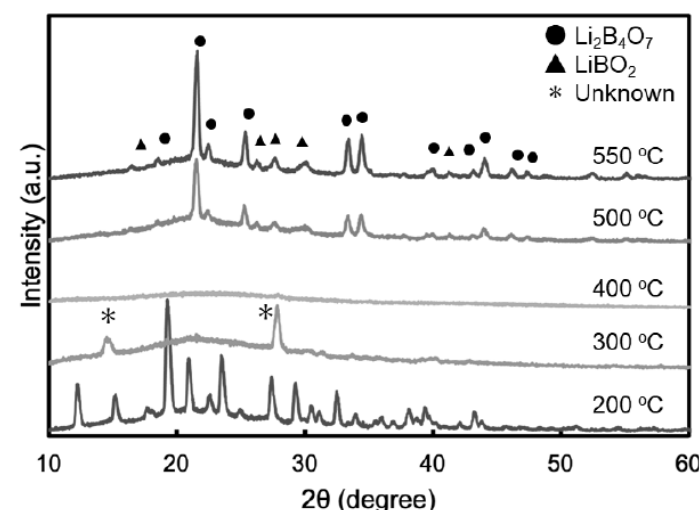


Figure1 X-ray diffraction patterns of prepared precursor with heating treatment at 200, 300, 400, 500 and 550°C for 1 h.

400°C as shown in Figure 1, resulting in a perfect amorphous powder. No change from the structure of the precursor powder was observed at 200°C treatment, and XRD peak, as indicated unknown, was changed at 300°C. After 500°C and higher temperature treatment, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (PDF 01-077-6271) crystal was observed as predicted by the TG-DTA results, unfortunately, a few secondary LiBO_2 (PDF 01-176-2212) phase was also observed.

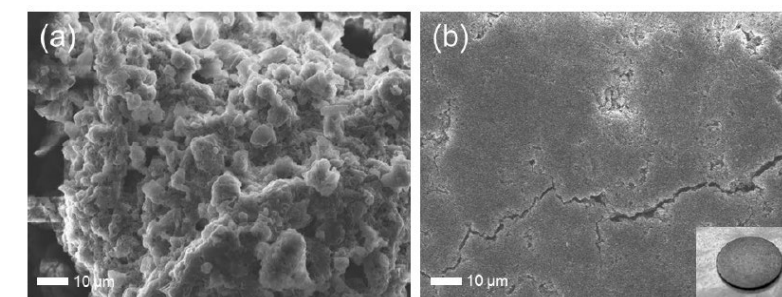


Figure 2 Scanning electron microscopy images of (a) obtained powder after treatment of 400°C for 1 h under air condition, (b) pellet bare surface prepared by uniaxial pressure molding. Inset is a picture of prepared pellet after gold deposition on the top.

Confirming the softness of the amorphous powder prepared at 400°C-1h in air, the pellet was formed by uniaxial pressure molding without any heating treatment. Figures 2(a) and 2(b) display SEM images of prepared powder and the bare surface of the pellet. Inset is a picture of the pellet after gold deposition on the surface. From SEM results, the primary particle size was found to be much smaller than the micrometer size, and the secondary particle size was found to be approximately 1-5 μm. In addition, the surface of the pellet has cracks but is very dense and flat, and few secondary particles are observed. This might be caused by the particles collapsing against each other during uniaxial pressure molding. Therefore, the prepared Li-B-O amorphous powder was found to be a very soft material. Electrochemical impedance measurement was carried out for the prepared pellet, unfortunately, semi-circle was not observed, resulting that ionic conductivity at room temperature should be less than an order of 10^{-9} S/cm. At least, this material can be used for all solid-state batteries as a new binder introduced at the interface with very thin layer.¹³⁾

3. References

- (1) B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, B. S. Kwak, and J. B. Bates, J. Solid State Chem. **115**, 313 (1995).
- (2) K. Park, B. Yu, J. Jung, Y. Li, W. Zhou, H. Gao, S. Son, and J. B. Goodenough, Chem. Mater. **28**, 8051 (2016).
- (3) S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, and T. Asaoka, J. Power. Sources. **238**, 53 (2013).
- (4) N. C. Rosero-Navarro, T. Yamashita, A. Miura, M. Higuchi, and K. Tadanaga, Solid. State. Ionics. **285**, 6 (2016).
- (5) K. Nagao, M. Suyama, A. Kato, C. Hotehama, M. Deguchi, A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, ACS Appl. Energy Mater. **2**, 3042 (2019).
- (6) Y. Yoneda, C. Hotehama, A. Sakuda, M. Tatsumisago, and A. Hayashi, J. Ceram. Soc. Jpn. **129**, 458 (2021).
- (7) K. Sugahara, K. Kamata, S. Muratsugu, and M. Hara, ACS Omega, **2**, 1608 (2016).
- (8) K. Kamata, K. Sugahara, Y. Kato, S. Muratsugu, Y. Kumagai, F. Oba, and M. Hara, ACS. Appl. Mater. Inter. **10**, 23792 (2018).
- (9) A. Matsuda, H. Tateno, K. Kamata, and M. Hara, Catal. Sci. Technol. **11**, 6987 (2021).
- (10) E. Hayashi, T. Tamura, T. Aihara, K. Kamata, and M. Hara, ACS. Appl. Mater. Inter. **14**, 6528 (2022).
- (11) S. J. Kim, W. Kim, Y. C. Cho, S. Park, I.K. Jeong, Y.S. Yang, Y. Kuroiwa, C. Moriyoshi, H. Tanaka, M. Takata, and S. Jeong, Curr. Appl. Phys. **11**, 649 (2011).
- (12) A. Senyshyn, H. Boysen, R. Niewa, J. Banys, M. Kinka, Y. Burak, V. Adamiv, F. Izumi, I. Chumak, and H. Fuess, J. Phys. D. Appl. Phys. **45**, 175305 (2012).
- (13) S. Takei, A. Itoh, Y. Kobayashi, K. Kamata, and S. Yasui, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SM1025 (2023).

酸化物表面の精密制御と酸・塩基触媒反応への利用

東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所 ○相原健司、青木航流、鎌田慶吾

Control of oxide surfaces and application to acid–base catalysis
by ○Takeshi AIHARA, Wataru AOKI and Keigo KAMATA

1. 研究目的

酸・塩基触媒は、石油化学・バイオマス変換・ファインケミカルズ合成など、様々な触媒プロセスで利用される重要な要素である^{1,2}。一般に、酸化物表面の金属カチオンは酸点として、酸素イオンは酸塩基点として機能することが知られている。そのため最表面の精密制御は、酸・塩基触媒活性を制御する上で非常に重要である。本課題では特にペロブスカイト酸化物に着目し、合成条件が材料表面の酸塩基性質に与える影響と有機反応に対する触媒活性を検討した^{4,5}。

2. 研究成果

2. 1 Ti 含有ペロブスカイトナノ粒子の合成と比表面積

Ti 含有ペロブスカイト酸化物は、リンゴ酸を用いた Sol–gel 法にて合成した。Ti 源として Ti(O*i*-Pr)₄、アルカリ土類金属酢酸塩・過酸化水素・リンゴ酸を水に溶解、蒸発・乾固をすることで前駆体の粉末を得た。得られた粉末を窒素中で 823 K まで昇温した後、雰囲気を変えて 5 h 焼成することで目的のペロブスカイト酸化物を得た。Figure 1 には得られたチタン酸ストロンチウムの XRD パターンを示す。アルカリ土類金属を Ca・Sr・Ba と変えることで、斜方晶・立方晶・正方晶ペロブスカイトに由来する回折パターンがそれぞれ観測された。炭酸塩や単一酸化物などの不純物に由来するパターンは観測されなかった。また Scherrer 式より算出した結晶子径は、20–30 nm と見積もられ、いずれの材料においても高純度ペロブスカイトナノ粒子の合成に成功した。本手法により得られた料の中でも SrTiO₃ の比表面積は、46 m² g^{−1} と算出され、この値は、セラミックスの一般的な合成法である固相法で得た SrTiO₃ の 10 倍以上大きな数値であった。

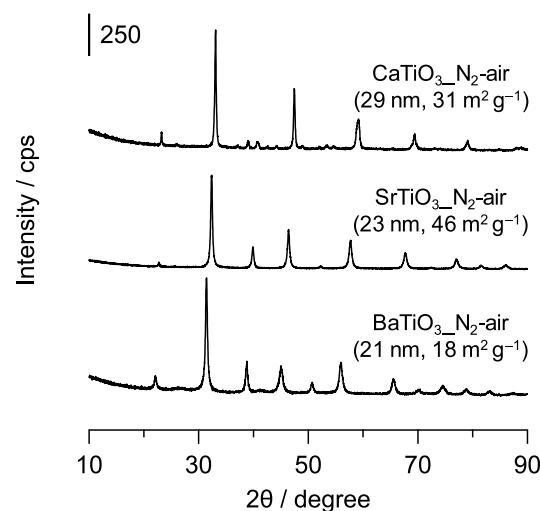


Figure 1. XRD patterns of CaTiO₃, SrTiO₃ and BaTiO₃.

2. 2 酸塩基性質のキャラクタリゼーション

得られた Ti 含有ペロブスカイト酸化物について、種々のプローブ分子を用いた分析により、酸塩基性質を検討した。Figure 2 (a)には、材料表面に吸着したピリジンの IR スペクトルを示す。塩基性質を示すピリジンは材料表面の Lewis 酸点に吸着するが、そのバンドは 1450 cm^{−1} 付近に観測されることが知られている⁶。いずれの材料においても Lewis 酸点由来のバンドが明確に観測されたことから、Lewis 酸点の存在が示唆された。さらに、バンドの面積から算出した酸量の序列は、CaTiO₃ (27 μmol^{−1}) > BaTiO₃ (20 μmol^{−1}) ≈ SrTiO₃ (19 μmol^{−1}) であった。また、酸性分子である CO₂ をプローブとして用いた昇温脱離法から触媒表面の塩基性質を検討した。いずれの材料においても CO₂ の脱離に由来するピークが確認されたが、中でも SrTiO₃ は高温まで幅広いピークが観測された(Figure 2(b))。このことは、SrTiO₃ の表面に強度の強い塩基点の存在を示唆している。脱離ピークの面積から塩基量を見積もったところ、その序列は SrTiO₃ (137 μmol^{−1}) > CaTiO₃ (60 μmol^{−1}) ≈ BrTiO₃ (45 μmol^{−1}) であった。以上より、SrTiO₃ は他の Ti 含有ペロブスカイト酸化物と比較して、多くかつ強い塩基点を持っていることが明らかとなった。

2. 3 ペロブスカイト酸化物ナノ粒子の触媒性能

種々の固体触媒を用いて典型的な酸・塩基触媒反応として知られているトリメチルシリルシアニド (TMSCN) によるアセトフェノン(**1a**)のシアノシリル化反応を検討した。一般的に固体酸触媒ならびに固体塩

基触媒として用いられるアナタース TiO₂ や Mg(OH)₂ を用いた場合にほとんど反応が進行しなかった一方で、Ti 含有ペロブスカイト酸化物を用いてることで目的の生成物(**2a**)が得られた(Figure 3)。中でも SrTiO₃ は最も高い触媒活性を示したが、これは SrTiO₃ が活性点である塩基点を多く有していたためであると考えられる。

続いて Table 1 には、SrTiO₃ を用いた種々のカルボニル化合物(**1**)に対するシリルシアノ化反応の結果を示す。本触媒は 8 種類のカルボニル化合物に対して高い収率で目的の生成物を与えた。メチル基の位置に寄らず反応が良好に進行し(**2b–2d**)、また電気供与・吸引性基に寄らず高い収率で生成物を与えた(**2d**, **2e**)。さらに本触媒は、嵩高いジアリールケトン(**2f**)・脂肪族ケトン(**2g**)・α,β-不飽和ケトン(**2h**)に対しても適応可能であった。以上の結果より、SrTiO₃ は有機合成反応を効率的に触媒する酸塩基触媒であることが示された。

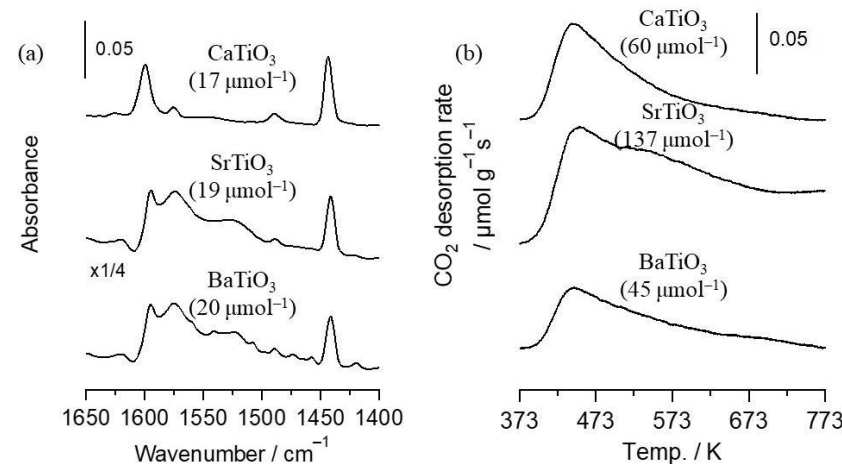


Figure 2. (a) FT-IR spectra of pyridine adsorbed onto Ti-based perovskite oxides. (b) CO₂-TPD profiles of Ti-based perovskite oxides.

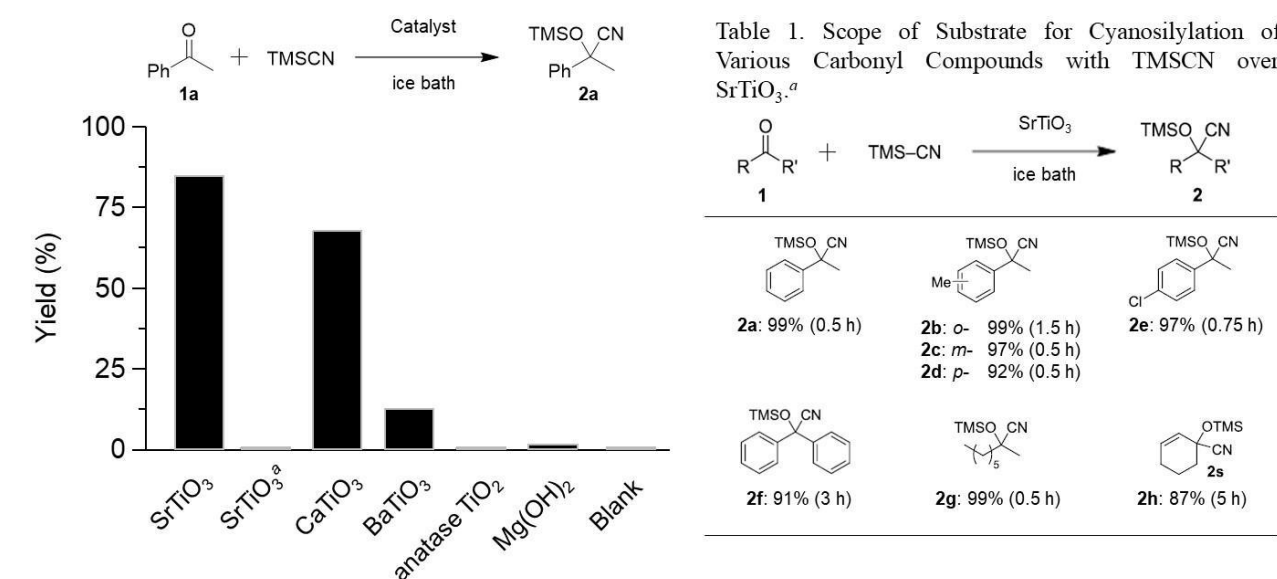


Figure 3. (a) Cyanosilylation of **1a** with TMSCN over various catalysts for 15 min. Reaction conditions: Catalyst (50 mg), **1** (1.0 mmol), TMSCN (1.5 mmol), toluene (2 mL), ice bath (275 K), Ar atmosphere. ^a Synthesized by solid–state reaction.

^a Reaction conditions: SrTiO₃ (50 mg), **1** (1.0 mmol), TMSCN (1.5 mmol), toluene (2 mL), ice bath (275 K), Ar atmosphere. Isolated yields were given.

3. 参考文献

- H. Hattori and Y. Ono, Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications; 1st ed.; Jenny Stanford Publishing: New York, (2015).
- Y. Ono and H. Hattori, Solid Base Catalysis; Castleman, A. W., Toennies, J. P., Yamanouchi, K., and Zinth, W.; Springer Series in Chemical Physics; Springer: Heidelberg, **101** (2011).
- F. Polo-Garzon and Z. Wu, J. Mater. Chem. A, **6**, 2877 (2018).
- T. Aihara, W. Aoki, S. Kiyohara, Y. Kumagai, K. Kamata and M. Hara, ACS Appl. Mater. Interfaces, **15**, 17957 (2023).
- T. Aihara, W. Aoki, M. Hara and K. Kamata, Catal. Today, **428**, 114448 (2024).
- C. A. Emeis, J. Catal., **141**, 347 (1993).

アモルファス In-Ga-Zn-O 薄膜トランジスタの欠陥分布の温度依存性解析

東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所 ○井手啓介、清水篤、片瀬貴義、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫

大阪大学接合科学研究所

竹中弘祐、節原裕一

Temperature dependence of the defect distribution in amorphous In-Ga-Zn-O thin film transistors
by ○Keisuke IDE, Shimizu ATSUSHI, Takayoshi KATASE, Kosuke TAKENAKA, Yuichi SETSUHARA,
Hidenori HIRAMATSU, Hideo HOSONO and Toshio KAMIYA

1. 研究目的

アモルファス In-Ga-Zn-O (a-IGZO) に代表されるアモルファス酸化物半導体 (AOS) は、大面積への室温成膜が可能であり、10 cm²/Vs を超える高い移動度を示す材料系である [1]。こうした優れた特性から、大型ディスプレイに用いられる薄膜トランジスタ (TFT) のチャネル材料としてすでに実用化が進んでいる。近年では、この良好な TFT 特性を活かし、FeFET やニューロモルフィックデバイスなど TFT 以外の電子デバイスへの応用研究も活発に行われている。中でも、IGZO TFT をガスセンサとして応用する研究が注目を集めている。実際、IGZO TFT を用いたガスセンサは 2011 年に報告されて以来 [2]、NO₂ガスの検知や光励起を活用した VOC ガスの検知など、多様な研究事例が報告されている。

IGZO TFT を利用するガスセンサのセンシング原理は、反応ガスが IGZO 表面に吸脱着することに伴う TFT 特性（しきい値電圧など）のシフトを検出信号として捉える点にある。酸化物半導体を用いたガスセンサの動作温度は、検知するガス種によって室温から 400° C までの広範囲にわたる。従って、IGZO TFT を応用したガスセンサ開発においては、反応ガスの吸着前後での TFT 特性変化や IGZO 自体の欠陥状態を、実際のセンサ動作温度で評価することが重要となる。しかし、これまでの研究では IGZO TFT の温度依存性評価が最大でも 250° C 程度に留まり、デバイスシミュレーションによる欠陥パラメータ解析も 120° C 付近までしか行われていない。

そこで本研究では、室温から 400° C までの広範囲で IGZO TFT 特性の測定を行うとともに、各雰囲気におけるデバイスシミュレーションを実施することで、ガス吸着による a-IGZO 薄膜中の欠陥分布の温度依存性を解析した。

2. 研究成果

a-IGZO TFT は、約 150 nm の熱酸化膜が形成された高ドープ n++ Si ウェハをゲート基板として用い、ボトムゲート・トップコンタクト構造とした。チャネル層となる a-IGZO 薄膜を 30 nm 堆積後、O₂雰囲気下で 300°C にてアニール処理を行った。成膜条件は、成膜圧力を 0.55 Pa、酸素流量比を 3%、RF パワーを 70 W、ターゲット—基板間距離を 53 mm に設定した。ソース/ドレイン電極は Ti/Au (20 nm/80 nm) を形成し、チャネル長 L=300 μm、チャネル幅 W=50 μm とした。

TFT 特性のシミュレーションには Silvaco 社製 ATLAS デバイスシミュレータを用いた。構造モデルはトップゲート型を想定し、チャネル層を厚さ 30 nm の a-IGZO 薄膜、ゲート絶縁体を厚さ 100 nm の SiO₂薄膜とした。チャネル長 L=300 μm、チャネル幅 W=50 μm で設計し、ソース・ドレイン電極を Ti、ゲート電極を n 型 Si と仮定した（電極厚みは仮想的にゼロ）。a-IGZO 薄膜の欠陥分布は Fig. 1 に示すように、サブギャップの裾状態を指数関数、深い電子捕獲準位をガウス関数で記述し、各パラメータを設定した。N 型 TFT の動作では伝導帯 (CB) 近傍の欠陥が支配的となるため、CB 側の裾状態および深い電子捕獲準位に関連する NTA, WTA, NGA, WGA を主要な変数とし、さらに電子濃度(Ne)と電子移動度(μe)も調整

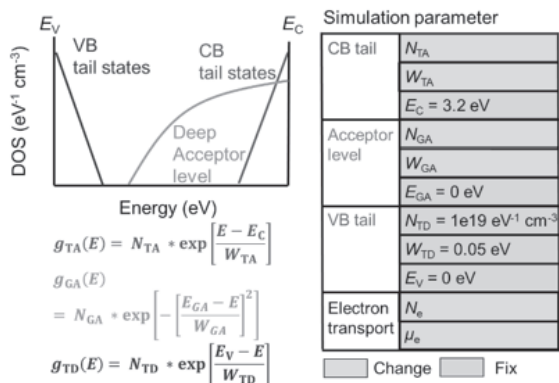


Fig.1 Expression of sub-gap density of states (DOS) in *a*-IGZO used for device simulations. Left side shows a schematic illustration of DOS and mathematical expressions for conduction (valence) band tail states and deep acceptor level. The right side shows details of the parameters used in the simulation. The values in the orange (blue) boxes were varied (fixed).⁴⁾

して実験結果を再現する。トランスファークーブの評価は、VD を 0.1 V と 10 V に固定し、VG を -40 V から 30 V まで掃引して ID を測定した。

はじめに、乾燥空気フロー下（大気圧）および真空下での温度依存性の評価結果を Fig. 2 に示す。トランスファークーブから、温度上昇に伴い OFF 領域電流が増加する傾向が確認できる。トランスファークーブから算出した TFT 特性値では、線形領域におけるしきい値電圧は空気中・真空中ともに温度上昇とともに負方向にシフトするが、室温から 200°C までのシフト量は空気中で 24 V、真空中では 9 V と、真空中の方が抑制されることがわかった。さらに、真空中の μFE は温度上昇とともに緩やかに減少するのに対し、空気中では 100°C 以上で急激に低下し、200°C では真空下の 1/5 程度まで落ち込んだ。サブスレッショルドスイング(S.S.)に関しては、真空中では大きな変化が見られなかった一方、空気中では 75°C で最小値をとり、100°C 以上では温度と正の相関を示した。

次に、デバイスシミュレーションを用いて IGZO TFT のトランスファークーブから IGZO 薄膜の欠陥パラメータを抽出した。各温度のトランスファークーブに対して、欠陥パラメータを調整した結果どの温度でも、トランスファークーブの立ち上がり電圧やオン電流、立ち上がり時の ID-VG の傾きを概ね再現できることが分かった。Fig. 3 に得られた欠陥パラメータと測定温度の関係をまとめた。Fig.3(a), (b)では NTA, NGA, WTA, WGA から表現される a-IGZO 薄膜のサブギャップ状態密度 (DOS) を表す。(a)は空気中、(b)は真空中の結果を示している。空気中では、125 °C 以上で深い電子捕獲準位が増加する傾向が見られ、これが S.S.が増加していた要因であると考えられる。一方、真空中では深い電子捕獲準位の増加が見られない。この深い電子捕獲準位の違いは、空気中の酸素が a-IGZO 薄膜表面に吸着することで欠陥が増加したものと考えられる。

3. 研究成果

本研究では、空気中及び真空下で IGZO TFT の温度依存性を測定し、デバイスシミュレーションを用いて a-IGZO 薄膜の欠陥パラメータの解析を行った。その結果空気中では、125 °C 以上で温度上昇に伴って深い電子捕獲準位が大きく増加する傾向があることが分かった。また、真空中では電子捕獲準位の増加が見られなかったことから、空気中の酸素が a-IGZO 表面に吸着したことが、電子捕獲準位の増加の要因であると考えられる。今回得られた知見は、これからの IGZO ガスセンサの応用開拓につながる重要な成果と考えられる。

謝辞

本研究の成果は、国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクトにより得られたものです。ここに感謝の意を示します。

参考文献

- [1] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono: Nature 432 (2004) 225.
- [2] H. Zan, C. Li, C. Yeh, M. Dai, H. Meng, and C. Tsai: Appl. Phys. Lett. 98, 253503, 2011

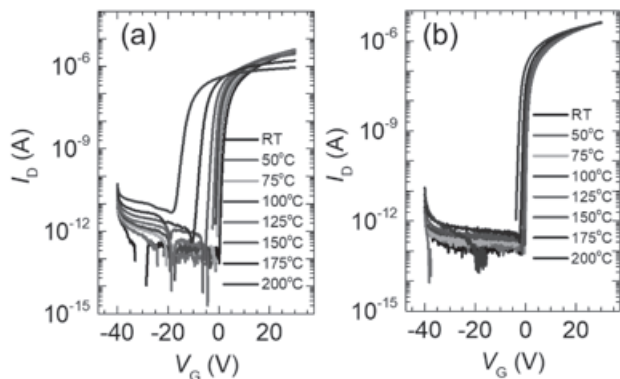


Fig.2 Temperature dependencies of *a*-IGZO TFT transfer curves. Measurements were performed (a) in dry air and (b) in vacuum.⁴⁾

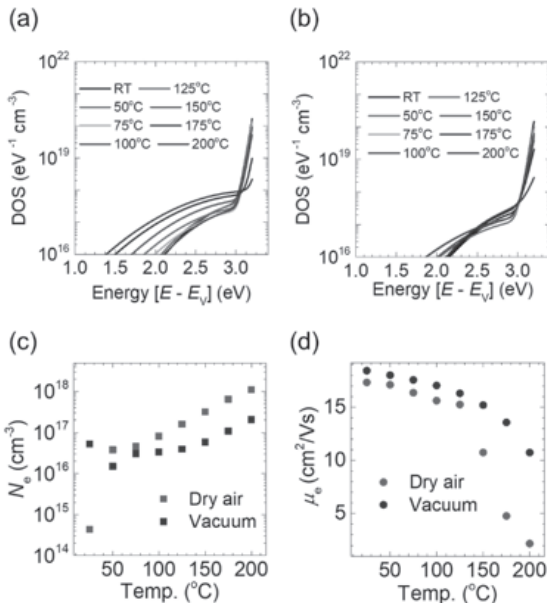


Fig. 3 Temperature dependencies of defect parameters in *a*-IGZO thin film. The upper figures show DOS in the sub-gap drawn from the defect parameters (a) in dry air and (b) in vacuum. Lower figures compare (c) electron concentration (N_e) and (d) electron mobility (μ_e) in dry air and vacuum.⁴⁾

層状ルテニウム酸化物 Li_2RuO_3 の特異な熱伝導率挙動

東京科学大学フロンティア材料研究所 ○気谷卓，橋本賢太，川路均

Anomalous thermal conductivity behavior in Li_2RuO_3
by ○Suguru KITANI, Kenta HASHIMOTO, and Hitoshi KAWAJI

1. 研究目的

近年，世界的なエネルギー問題に対処するため，熱エネルギーの有効活用が重要視されてきている．その中で，熱の流れをコントロールすることは，エネルギーの使用量を削減する上で重要な課題である．これまでの我々の研究から，量体化をもつ化合物において軌道ゆらぎがフォノン散乱に大きな影響を与え，特異な熱伝導率挙動を示すことを明らかにしてきた．例えば，金属絶縁体転移をもつ硫化スピネル CuIr_2S_4 では，低温絶縁相から温度を上げていくと，230 K の金属絶縁体転移温度より高温の金属相で熱伝導率が急激に減少する振る舞いが見られた[1]． CuIr_2S_4 は低温絶縁相で軌道自由度の秩序化にともない8個のIrが集まった八量体を形成することが知られており，その八量体が高温金属相でも局所的にペアを組みかえながら動的に形成され，その軌道ゆらぎが格子振動を阻害して熱伝導率が減少しているのではないかと考えている．また，層状バナジウム酸化物 LiVO_2 でも三量体の形成を伴う軌道秩序化が生じる相転移温度より高い領域で異常に低い熱伝導率が観測され，同じ結晶構造をもつが電子自由度が異なる LiCrO_2 や LiCoO_2 の振る舞いとは明らかに異なることを示した[2]．これらの結果から，量体化合物における軌道ゆらぎが熱伝導率挙動に興味深い特徴が現れる可能性が，一般的なものである可能性が考えられる．このような多量体の形成を伴う相転移を有する物質は，相転移にともなう熱スイッチング材料としてだけでなく，低熱伝導率が求められる熱電材料や，多重秩序化にともなう高エントロピー変化を利用した蓄熱材料など，様々な応用の可能性が期待される．

そこで，今回の研究では，低温相でRuイオンが2量体を形成することが知られている層状ルテニウム酸化物 Li_2RuO_3 に着目した[3]．この物質は $T_c \sim 500$ K で生じる相転移にともない軌道秩序が生じ，図1に示されるような高温相でのハニカム格子から低温相でルテニウム二量体を形成する構造変化を示す．このRu-Ru二量体はハニカム格子面内に形成され， T_c 以上では valence bond liquid のように二量体がゆらいだ状態となっていると考えられている[4]．このゆらぎは少なくとも920 K までは続き，分解温度である1550 K 付近においても残ると予想されており，二量体化によるエネルギー的利得が非常に大きいことが示唆されている．そのため， Li_2RuO_3 の高温相は，二量体のゆらぎによる強いフォノン散乱によって，非常に低い熱伝導率を示す可能性が期待される．本研究では，この物質を固相反応法により合成し，得られた試料に対してレーザーフラッシュ法（LFA 457, NETZSCH）を用いて熱拡散率 α の測定を行った．また，密度 ρ を幾何学的測定法により，熱容量 C_p を緩和法（PPMS, Quantum Design）により測定し，得られた値から熱伝導率 κ を， $\kappa = \alpha C_p \rho$ の式から計算した．さらに，局所的な構造を調べるためにNMR実験をBruker社製Avance IIIにより行った．

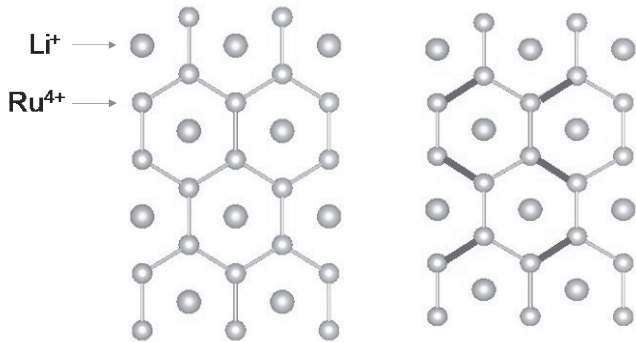


図1 Li_2RuO_3 の結晶構造．(左) 高温相：ハニカム格子（ $C2/m$ ），(右) 低温相：ルテニウム2量体構造（ $P2_1/m$ ）．赤線部分がRu-Ru二量体．

2. 研究成果

Li_2RuO_3 の熱伝導率 κ の温度依存性を図2に示す．まず，室温から温度を上げていくと，赤線のように段々と熱伝導率が低下していき，270℃の相転移を超えるとフラットな熱伝導率となることが分かった．このような温度上昇にともない熱伝導率が一定となるような振る舞いは，一般的にはガラスのような構造が乱れたことによってフォノンが強く散乱される系で現れる．一方で，同様の振る舞いは他の量体化系でも見られており，軌道ゆらぎによってフォノンが強く散乱されていることが予想される．

Li_2RuO_3 で注目すべき振る舞いは，高温相から温度を下げた際の変化である．400℃から温度を下げていく際の変化が青線になっており，高温相の間は加熱方向と冷却方向で熱伝導率の値が一致するが， T_c 以下では加熱時と比べて冷却時の熱伝導率が大幅に小さくなっている．この状態から室温に4日間置いておくと，熱伝導率が再び元の状態へと戻ることが明らかとなった．さらに，X線回折パターンの時間変化を追うと，低角に現れる超格子ピークがクエンチ後に消失したのち，徐々に超格子ピークが発達する様子が確認された．これらの結果は，冷却時の熱伝導率の低下がクラック等の外因性のものではなく，ダイマー形成に関わる内因性の現象であることを裏付けている．

この現象をさらに詳しく調べるために，炉冷試料とクエンチ試料に対する ^6Li MAS NMR測定を行った．結晶中にLiのサイトは3つあり，それに対応するように3つのピークが重なったスペクトルとなっている．両者のスペクトルはほぼ一致しており，ローカルには構造的な違いはほとんどないことになる．そのため，通常のRu-Ru間距離と二量体形成時の距離は大きく異なるため，クエンチによって二量体が形成されないという考えは否定される．したがって，XRDパターンにおける超格子ピークの発達と合わせて考えると，高温相でランダムに組んでいる二量体が，クエンチによって秩序化することができず，二量体ガラス状態となっていることが予想される．

今回，これまでに研究してきた量体化合物と同様に，層状ルテニウム酸化物 Li_2RuO_3 が高温相で軌道ゆらぎにより非常に小さい熱伝導率をもつことを示した．さらに，クエンチにより二量体がガラス状態になるという興味深い現象が明らかになった．この結果より，多量体を形成する物質の高温での熱スイッチング材料としての応用や，高温で低熱伝導率が望まれる熱電材料への応用などが期待される．今後は，高温の約700 Kに相転移をもち七量体を形成することが知られている AlV_2O_4 などの合成および測定を進め，多量体の形成が熱伝導率に及ぼす影響をさらに調べていく予定である．

3. 参考文献

- [1] K. Hashimoto, S. Kitani and H. Kawaji, Physica B **629**, 413675 (2022). [2] 気谷卓，橋本賢太，川路均，6大学研究所連携 国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト．令和4年度報告書（2023）．
[3] Y. Miura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 033705 (2007). [4] S. A. J. Kimber *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 081408(R) (2014).

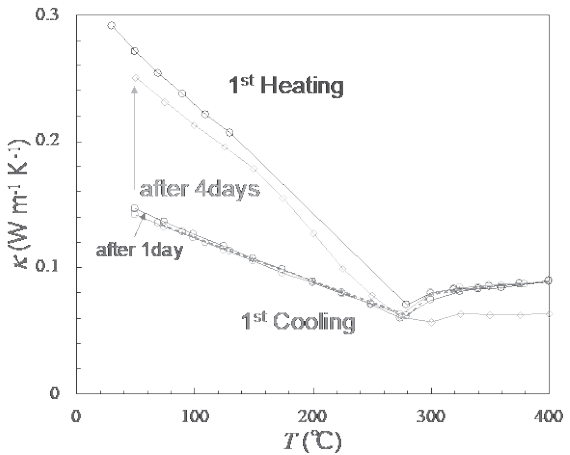


図2 層状ルテニウム酸化物 Li_2RuO_3 の熱伝導率

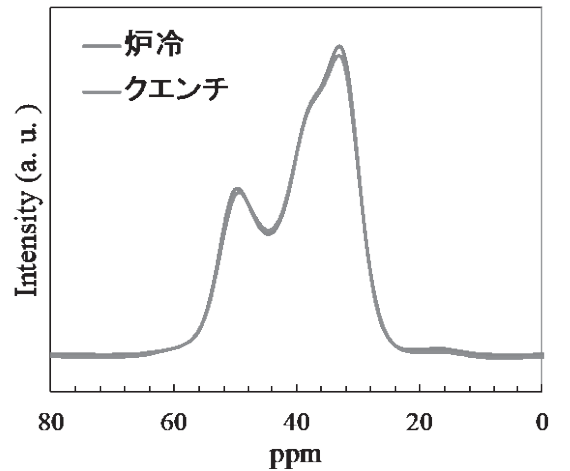


図3 層状ルテニウム酸化物 Li_2RuO_3 の ^6Li MAS NMR スペクトルの冷却法依存性

機械学習を用いた半導体・誘電体材料探索手法の開発

東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所
○高橋亮、高松新、工藤航、中西蓮、吉井 遼太郎、大場史康

Development of method for exploration of semiconductor and dielectric materials via machine learning
by ○Akira TAKAHASHI, Arata TAKAMATSU, Wataru KUDO, Ren NAKANISHI, Ryotaro YOSHII, Fumiyasu OBA

1. 研究目的

近年計算機とアルゴリズムの進歩により、数千・数万の物質に対して第一原理計算により実験と比較できる精度で系統的に物性値を計算するハイスループット計算が可能となっており、実際に数十万物質の物性を掲載した Materials project database¹、AFLOW²、Open Quantum Materials Database (OQMD)³等の大規模な計算材料データベースが公開されている。このような計算材料データベースは、例えば所望の物性値を持つ物質に当たりをつける際に有効であると考えられる。しかしながら、計算対象を更に拡張し考慮する物質の数を増加させた場合や、精度を担保するために計算コストの大きな計算が必要となる場合には、全ての物質について第一原理計算を行うことは現実的ではない。

一方最近では、様々な物質や物性について機械学習による高速な物性値予測モデルの構築の研究が盛んに行われており、またベイズ最適化のようなブラックボックス最適化の手法を用いて、データの取得と機械学習モデルの更新を繰り返し所望の物質を探索する手法が開発されている。

これまで我々はハイスループット第一原理計算技術とこのような適応的サンプリングの手法を組み合わせ、人間の介入を必要とせずに所望の材料を優先的に計算する自律的な材料探索システムを開発した。^{4,5} また我々が昨年度行った研究の一環として、グラフニューラルネットワークにより光吸収スペクトルを高精度に予測可能なモデルを構築することができることを実証した。一方でブラックボックス最適化の手法には不確実性を直接的に評価できるガウス過程が用いられることが多く、ニューラルネットワーク系の手法を用いたブラックボックス最適化の報告例は比較的少ない。

したがって本年度は光吸収係数スペクトルの立ち上がりが急峻な半導体材料をグラフニューラルネットワークとブラックボックス最適化を用いて効率的に探索するための手法・プログラムを開発し、第一原理計算データを用いた探索シミュレーションによる性能評価を行った。

2. 研究成果

2. 1 機械学習手法

バンドギャップ・光吸収スペクトルを予測するためのモデルとして Atomistic Line Graph Neural Network (ALIGNN)⁶を用いた。ALIGNN は原子の結合を表す Bond graph に加え、Line graph を用いることで更に結合角度の情報を取り入れたグラフ畳み込みニューラルネットワークモデルである。ニューラルネットワークの出力層を第一原理計算により得られた各エネルギーの光吸収係数およびバンドギャップに対応させてスペクトルおよび立ち上がり位置の予測モデルを構築した。

また一般的なベイズ最適化のような手法ではガウス過程などを用いて予測の不確実性を勘案して探索を行うが、本研究ではニューラルネットワークを使っているため、現段階は予測の不確実性を勘案せずに得られた予測スペクトルから後述する評価指標により直接スペクトルの立ち上がりの急峻さを評価した。

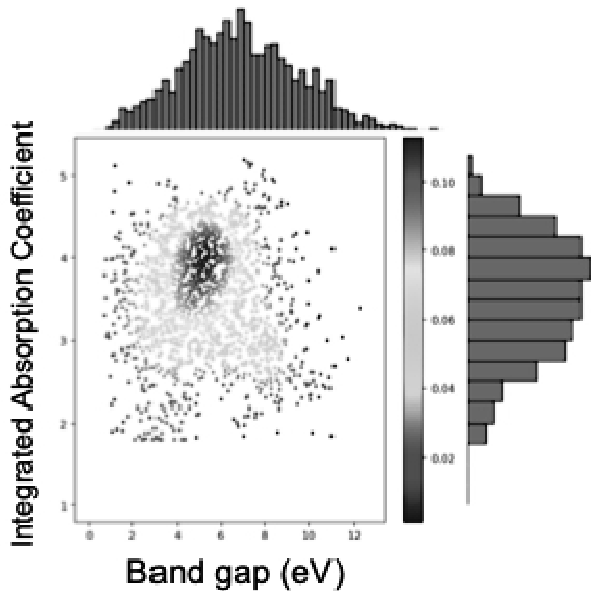


図 1 データセットのバンドギャップと光吸収スペクトルの立ち上がりの急峻さの分布。カラーバーはカーネル密度推定により評価したデータ密度を表す。

2. 2 データセット

Materials project database から取得した 1512 物質の酸化物について、VASP コード⁷を用いた第一原理計算により物性を計算した。光吸収係数スペクトルは計算コストの都合上 PBEsol 汎関数⁸を用いて行ったが、この手法ではバンドギャップを過小評価することが知られているため、誘電率依存混成汎関数による非自己無撞着計算法⁹を用いて別途バンドギャップを計算し、PBEsol 汎関数の光吸収係数スペクトルに sum rule に基づく補正法¹⁰を用いることで実験値を比較的高精度に再現する光吸収スペクトルを求めた。

また機械学習では値のスケールが極端に異なるデータを用いると学習が難しくなるため、各物質の光吸収係数スペクトルが 10^2cm^{-1} 未満である場合には 10^2cm^{-1} に切り上げ、更にそれらの値を常用対数により変換した。

2. 3 探索シミュレーション

光吸収スペクトルの立ち上がりの急峻さを評価する指標として、バンドギャップからその 0.1eV 上までのエネルギー帯で上述の対数をかけたスペクトルを積分した値を用いた。データセットの分布を図 1 に示す。

このデータ中から探索シミュレーションの目標物質として、この評価値が GaAs の実験スペクトル¹⁰のものをを超える 122 物質を探索目標の物質とした。

シミュレーションの手順として、上述の 1512 物質のデータからまずランダムに 50 物質選び、ALIGNN を用いて光吸収スペクトルの予測モデルを構築して残りの物質のスペクトルの立ち上がりの急峻さを評価し、選択した物質を既知データに加えていくことで探索シミュレーションを行った (図 2)。

図 3 に結果を示すが、ALIGNN を用いたブラックボックス最適化手法により、ランダムに探索するよりも効率よく目標物質が取得できることが実証された。

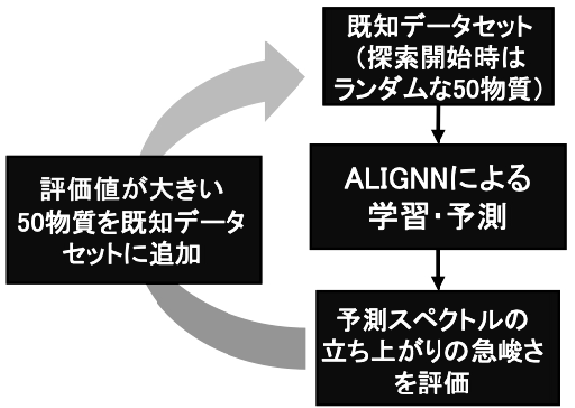


図 2 探索シミュレーションの手順。

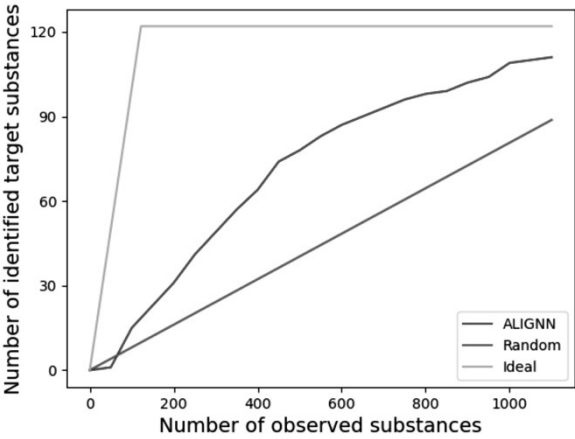


図 3 探索シミュレーションの結果。赤はランダムにデータを取得した場合、黄色は目標物質と同数のデータ取得で探索が完了した理想的な場合、青は機械学習を用いた本手法による探索結果。

謝辞

本研究の成果は、国際・産学連携インヴァーシノベーション材料創出プロジェクトにより得られたものです。ここに感謝の意を示します。

3. 参考文献

- (1) A. Jain et al. APL Materials, **1**(1), 011002 (2013)
- (2) S. Curtarolo et al. Comput. Mater. Sci. **58**, 227 (2012)
- (3) S. Kirklin et al. npj Comput. Mater. **1**, 15010 (2015)
- (4) A. Takahashi et al. Sci. Tech. Adv. Mater. Methods **2**, 55 (2022)
- (5) A. Takahashi et al. Sci. Tech. Adv. Mater. Methods **3**, 2261834 (2023)
- (6) K. Choudhary and B. DeCost npj Comput. Mater. **7**, 185 (2021)
- (6) G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B. **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B. **59**, 1758 (1999)
- (7) J. P. Perdew et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008)
- (8) Y. Hinuma et al., Phys. Rev. Mater. **2**, 124603 (2018)
- (9) M. Nishiwaki and H. Fujiwara, Comput. Mater. Sci. **172**, 109315 (2020)
- (10) H. C. Casey et al., J. Appl. Phys. **46**, 250 (1975)

水素化アルミニウム担持鉄触媒による高効率アンモニア合成

東京科学大学フロンティア材料研究所 ○服部真史、原亨和

Efficient ammonia production with aluminum hydride supported iron catalyst
by ○Masashi HATTORI and Michikazu HARA

1. 研究目的

アンモニアは化学肥料の原料として用いられ、年間 1.8 億トンも生成される最重要な化成品であり、人口増加に伴い、ますます需要が望まれる。工業的なアンモニア合成は高温・高圧条件で鉄触媒を用いて行われているが、その優れた性能によってこの鉄触媒を超える触媒は 100 年以上も報告されていない。将来的な需要の増加を考えると、アンモニア合成にかかるエネルギー消費は深刻な問題となることが予想される。

工業用鉄触媒を上回る性能を示す触媒の開発は世界的に積極的に行われており、これまで Ru 触媒を高比表面積担体に担持した触媒では重量単位当たりで工業用鉄触媒を上回る性能を示す触媒は多く報告されている¹⁻³。しかし、工業的に触媒は容積の限られたプラントに詰めて用いられるため、触媒には体積単位当たりで優れた活性を示すことが求められる。これまで報告されている、重量単位当たりで優れた活性を示す触媒は重量密度の低い担体を用いるため、体積当たりの活性は工業用鉄触媒を下回る。一方、これらの担持金属触媒とは逆の構造を持つ、重量密度の高い金属粒子に促進材を担持した構造では体積当たりの触媒活性が高くなることが期待される。本報告では、鉄粒子に水素化アルミニウム促進材を担持した触媒が、工業用鉄触媒を上回る体積当たりの活性を示した。

2. 研究成果

2. 1 触媒調製およびキャラクタリゼーション

触媒調製は以下の手順で行った。硝酸鉄、硝酸アルミニウム、硝酸カリウム、トリフルオロ酢酸を添加した水溶液を蒸発乾固後、大気中において 450 °C で焼成し前駆体粉末を得た。なお、この時、モル比で Fe:Al:K=50:1:1 になるように調製した。この前駆体粉末をアンモニア合成雰囲気下 (H₂, N₂ 混合ガス流通雰囲気下: 60 mL/min, H₂/N₂=3) にて 400 °C で還元し、触媒を得た (AlH-K⁺/Fe)。

Fig. 1 に調製した触媒の TEM および TEM-EDS 観察結果を示す。Fig. 1 より平均粒径 46 nm の Fe 粒子上に Al 種および K 種が分散担持された構造が確認された。一方、AlH-K⁺/Fe および K 不添加の触媒 (AlH/Fe) の XRD パターン (Fig. 2a) からは Fe に由来するピークのみ確認され、Al 種、K 種の化学状態についての情報が得られなかった。これらの触媒の XPS スペクトル (Fig. 2b,c) からは、K 種が K⁺の化合物であること、Al 種は Al₂O₃に近い位置にピークが表れるため Al³⁺の化合物であることが示唆される。一方、AlH-K⁺/Fe、AlH/Fe の IR スペクトル (Fig. 3) では、1730 cm⁻¹ 付近に Al-H 結合に由来するピークが確認され、水素化アルミニウムが一部形成された Al 種が担持していることが明らかとなった。

AlH-K⁺/Fe、AlH/Fe に吸着した窒素の IR スペクトル (Fig. 4) では、2010 cm⁻¹ 付近にピークが表れる一方、鉄粒子 (p-Fe) の吸着窒素の IR スペクトルでは 2030 cm⁻¹ 付近にピークが表れる。この結果は、AlH-K⁺/Fe、AlH/Fe に吸着した窒素では窒素結合が伸長していることを意味しており、AlH-K⁺/Fe、AlH/Fe では窒素解離が促進されていることが示唆された。

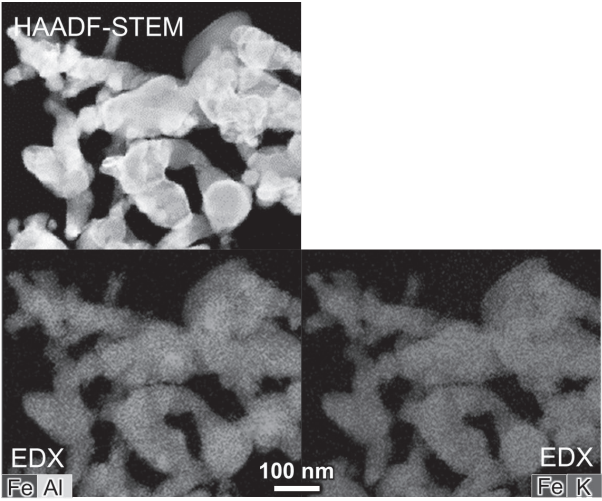


Fig. 1 AlH-K⁺/Fe の TEM および TEM-EDS 観察イメージ

2. 2 触媒性能

Fig. 5 に各触媒の 300 °C、0.9 MPa における重量当たりの触媒活性および体積当たりの触媒活性を示す。Fig. 5 より重量当たりの活性におい

て、AlH-K⁺/Fe の活性は工業用鉄触媒を上回るが、報告されている中で最も高い活性を持つ Ru 担持 Ba 添加 Ca(NH₂)₂ (Ru/Ba- Ca(NH₂)₂)¹ の半分以下の活性となる。一方、体積当たりの活性では、Ca(NH₂)₂ の重量密度の小ささから Ru/Ba- Ca(NH₂)₂ においても工業用鉄触媒と同程度の活性である。しかし、AlH-K⁺/Fe においては、鉄粒子を主に構成されており重量密度が高く、体積当たりの活性は高くなる。そしてその活性は工業用鉄触媒を大きく上回り、3 倍程度の活性を示した。

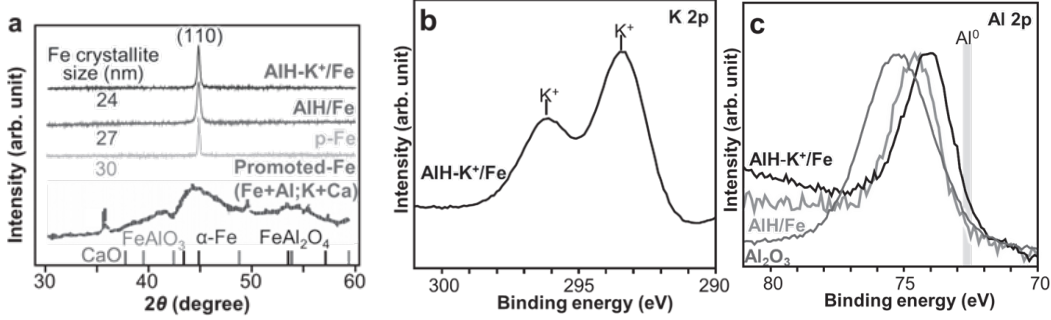


Fig. 2 AlH-K⁺/Fe の XRD パターンおよび XPS スペクトル

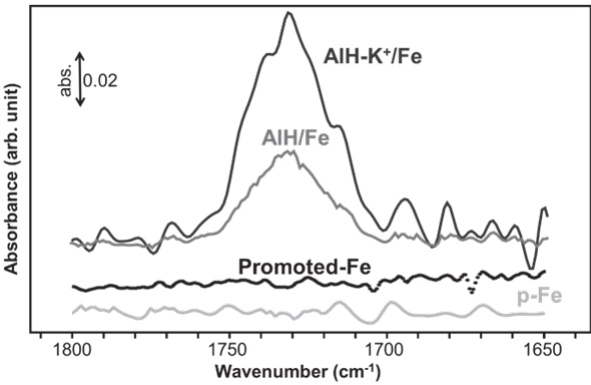


Fig. 3 AlH-K⁺/Fe および AlH/Fe の IR スペクトル

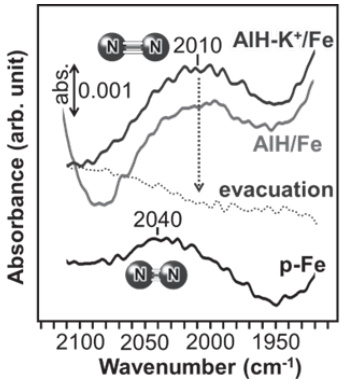


Fig. 4 AlH-K⁺/Fe および AlH/Fe に吸着した窒素の IR スペクトル

Catalyst	Surface area (m² g⁻¹)	rNH ₃ w (mmol h⁻¹ g⁻¹)			rNH ₃ v (mmol h⁻¹ mL⁻¹)		
		0	10	20	0	5	10
AlH-K ⁺ /Fe	13	[Bar chart]			[Bar chart]		
Promoted-Fe (Industrial cat.)	20	[Bar chart]			[Bar chart]		
p-Fe	18	[Bar chart]			[Bar chart]		
Ru, Co, and Ni catalysts							
Ru/Ba-Ca(NH ₂) ₂	101	[Bar chart]			[Bar chart]		
Ru Catalysts	37-101	[Bar chart]			[Bar chart]		
Co, Ni Catalysts	42-83	[Bar chart]			[Bar chart]		

Fig. 5 300 °C、0.9 MPa における各触媒の重量当たりおよび体積当たりの触媒活性¹⁻⁴

3. 参考文献

- (1) M.Kitano et al. Self-organized ruthenium-barium core-shell nanoparticles on a mesoporous calcium amide matrix for efficient low-temperature ammonia synthesis., Angew. Chem. Int. Ed., **130**, 2678 (2018).
- (2) K.Sato et al., Barium oxide encapsulating cobalt nanoparticles supported on magnesium oxide: Active non-noble metal catalysts for ammonia synthesis under mild reaction conditions. ACS Catal, **11**, 13050 (2021).
- (3) M.Hattori et al., Solid solution for catalytic ammonia synthesis from nitrogen and hydrogen gases at 50 °C, Nat. Commun., **11**, 2001 (2020).
- (4) T.-N.Ye et al, Contribution of nitrogen vacancies to ammonia synthesis over metal nitride catalysts, J. Am. Chem. Soc., **142**, 14374 (2020).

高電子伝導性非晶質 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BiF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ の光電子物性: フッ素添加効果

東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所 ○平松 秀典、フ ゾンシュ、片瀬 貴義
愛媛大学大学院 理工学研究科 光井 和輝、斎藤 全

Optoelectronic properties of non-crystalline $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BiF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$: enhancement of electronic conductivity by fluorine addition
by ○Hidenori HIRAMATSU, Zhongxu HU, Takayoshi KATASE,
Kazuki MITSUI, and Akira SAITOH

1. 研究目的

アモルファス IGZO (In, Ga, Zn, O からなる酸化物) は、非晶質物質では珍しくキャリアドーピングが実現した数少ない例であり、室温において移動度約 $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ を示す n 型半導体である¹。一方、酸化物ガラスでは、遷移金属を多量に含み、電子を伝導キャリアとする $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ ²や CdO-GeO_2 ³が報告されており、電子伝導メカニズムは、前者はホッピング伝導²、後者はバンド伝導である³。これまでに、非晶質 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ に Fe_3O_4 をドーピングすることで電子伝導が発現したことを報告した⁴が、本研究ではさらなる電子輸送特性の向上を試みて、フッ素を添加した非晶質物質を作製した。

2. 研究成果

2. 1 試料作製と光電子物性測定の方法

急凝固法によって、 Fe_3O_4 を添加した非晶質 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BiF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ を作製した⁵。試料の光透過率を分光光度計で測定し、光吸収係数の光子エネルギー依存性を得た。そして、光吸収スペクトルに対する Tauc プロットを実施し、光学バンドギャップを得た。ホール移動度、キャリア濃度、キャリアの極性を求めるために、ホール起電圧とゼーベック係数の温度依存性を、室温から 400°C の範囲で測定した。

2. 2 光学物性

Figure 1 に、非晶質 $21\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-4BiF}_3\text{-30Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$ および $7\text{BiF}_3\text{-55Bi}_2\text{O}_3\text{-38B}_2\text{O}_3$ の光透過率の組成依存性と吸収係数を示している。試料の吸収係数スペクトルの Tauc プロットから、非晶質 $21\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-4BiF}_3\text{-30Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$ の光学バンドギャップは 2.0 eV と判断した。

2. 3 電子輸送特性

Figure 2 に、非晶質 $21\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-4BiF}_3\text{-30Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$ と $10\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-45Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$ ⁴ の直流電気伝導度を温度の逆数の関数として比較している。アレニウス則にしたがった、熱活性化型の電気伝導を示している。また、 $25\text{--}400^\circ\text{C}$ の範囲で直流電気伝導度の時間依存性は観測されなかったことから、電子伝導であることが示唆された。電流–

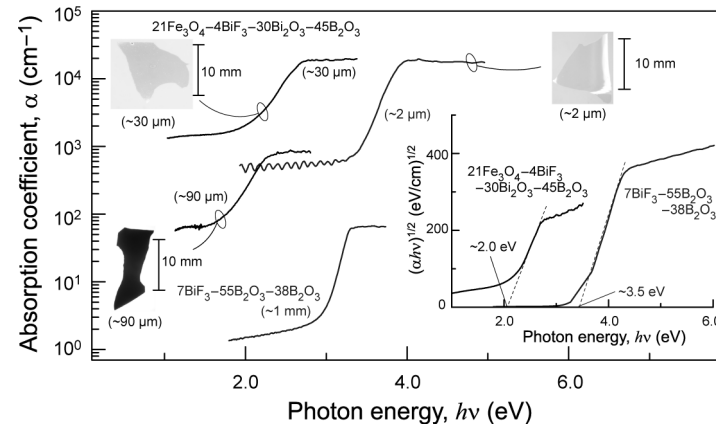


Fig. 1 Absorption coefficient spectra of non-crystalline $21\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-4BiF}_3\text{-30Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$ and $7\text{BiF}_3\text{-55Bi}_2\text{O}_3\text{-38B}_2\text{O}_3$ for $\sim 30\text{--}90 \mu\text{m}$ -thick films. The insets show sample photos and the Tauc plots.

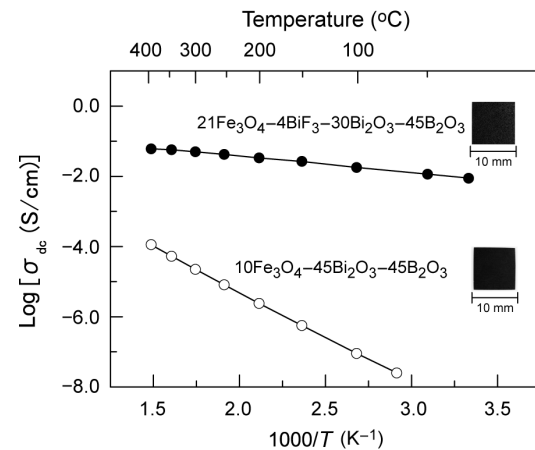


Fig. 3 The dc conductivity of the samples as a function of reciprocal temperature with pictures of samples.

電圧特性は、上記の温度範囲ですべて線形であり、ショットキー障壁などのないオーミックな特性を確認した。

Figure 3 に、ホール移動度 (μ)、キャリア密度 (n)、およびゼーベック係数 (S) を温度の関数として示している。ホール係数とゼーベック係数はいずれも負であり、 $25\text{--}400^\circ\text{C}$ の範囲で電子が主キャリアであることを確認した⁵。すなわち、キャリア濃度が温度の上昇とともに増加し、半導体的挙動を示している。非晶質物質に観察されることがある、ホール係数とゼーベック係数の間の符号反転は観察されなかった。

Figure 4 に、電子伝導モデルを示した。ドーブした Fe^{2+} と Fe^{3+} のホッピング混合によって電子が発生する電子伝導のメカニズムをベースとして、フッ素添加によってキャリアが増加したメカニズムが有力であると考える。

以上をまとめると、フッ素が添加された非晶質 $21\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-4BiF}_3\text{-30Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$ は、 $25\text{--}400^\circ\text{C}$ の範囲で n 型電子伝導性が向上する。これは、 Fe_3O_4 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) を高濃度にドーピングすることでキャリア電子が生成し、同時にフッ素添加により生成された電子とともにホッピング伝導、あるいは Bi^{3+} の $6s$ 軌道が一部寄与した伝導帯への熱励起されることに由来し、電子が非局在化されるモデルを提案した^{4,5}。具体的には、 400°C においてホール移動度が $\sim 0.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、キャリア密度が $\sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、ゼーベック係数が $\sim 220 \mu\text{V/K}$ であった。いずれもフッ素を添加しない非晶質組成と比べて電子輸送特性が向上している。本研究で特記すべき点は、フッ素添加によって非晶質物質においても電気伝導度が 6 桁と大幅に増加することを実証したところにある。

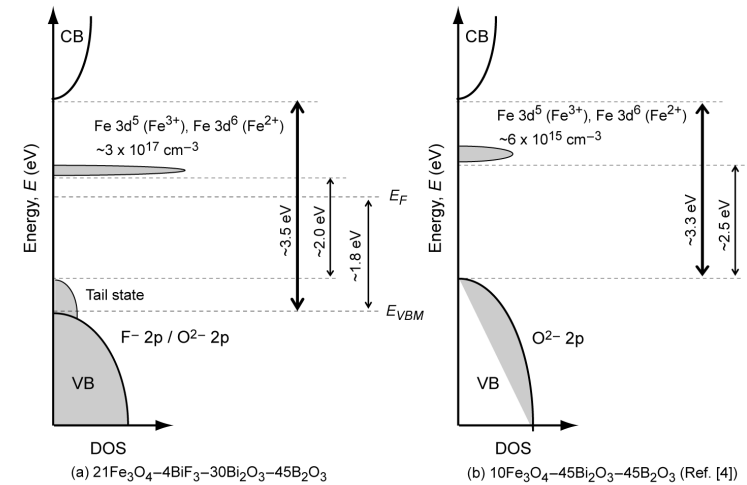


Fig. 4 A comparison of electronic structure models of (a) $21\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-4BiF}_3\text{-30Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$ and (b) $10\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-45Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$ ⁴ at 400°C . The carrier density and optical bandgap of (a) is estimated from optical absorption and X-ray photoemission spectra⁵.

3. 参考文献

- (1) K. Nomura *et al.*, “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors” *Nature*, **432**, 488 (2004).
- (2) E. P. Denton *et al.*, “Vanadate glasses” *Nature*, **173**, 1030 (1954).
- (3) S. Narushima, *et al.*, “Electronic transport and optical properties of proton-implanted amorphous $2\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$ films” *J. Non-Cryst. Solids*, **274**, 313 (2000).
- (4) K. Mitsui, Z. Hu, K. Hanzawa, T. Katase, H. Hiramatsu, and A. Saitoh, “Effect of iron substitution on electronic conductivity of bismuth sesquioxide glasses” *J. Appl. Phys.*, **134**, 0751011 (2023).
- (5) K. Mitsui, R. Matsumoto, M. Mori, Z. Hu, T. Katase, H. Hiramatsu, and A. Saitoh, “Enhancement of n-type electronic conductivity in bismuth iron borate glasses by fluorine addition”, *J. Appl. Phys.*, **136**, 235104 (2024).

超低電圧で駆動する青色有機 EL の開発

東京科学大学フロンティア材料研究所 〇伊澤誠一郎

Blue Organic Light-Emitting Diode with Extremely Low Driving Voltage
by 〇Seichiro IZAWA

1. 研究目的

有機 EL は、高コントラストで色彩性が豊かであり、薄膜化やフレキシブル化が可能であるという特長を有しており、大画面テレビやスマートフォン等のディスプレイで実用化されている。一方で、青・緑・赤の光の三原色のうち、最も高いエネルギーを有する青色有機 EL 素子では、駆動電圧が 3 V 以上と高いことや、長期動作安定性が低いことが課題となっている^{1,2}。

そこで我々は、2 種類の有機分子の界面におけるアップコンバージョン過程を利用したアップコンバージョン有機 EL (UC-OLED) を開発した。UC-OLED の発光メカニズム (Fig. 1a) は、まず注入された電子と正孔 (ホール) が電子ドナー/アクセプター分子の界面で再結合することによって、電荷移動 (CT) 状態という励起状態を形成する。続いて、CT 状態から電子移動が起こり、ドナー層中で三重項励起状態 (T_1) が励起される。その後、2 つの三重項状態から、三重項—三重項消滅 (TTA) により高エネルギーの一重項励起状態 (S_1) が生成し、青色発光が得られる。本メカニズムを用いることで、従来素子の約半分の電圧である 1.5 V 以下で青色発光を得ることに成功した³。

一方で、UC-OLED の社会実装に向けてはさらなる高効率化が急務であり、そのためには素子内部での電子移動の詳細な解析と材料選択指針が求められる。そこで本研究では 3 種類のドナー材料 (TTA 発光体) と 15 種類のアクセプター分子からなる 45 種類の組み合わせ (Fig. 1b) を用いて、CT $\rightarrow$ T_1 電子移動効率と CT 状態エネルギー (E_{CT})・相互作用等、界面物性との相関を調査した⁴。

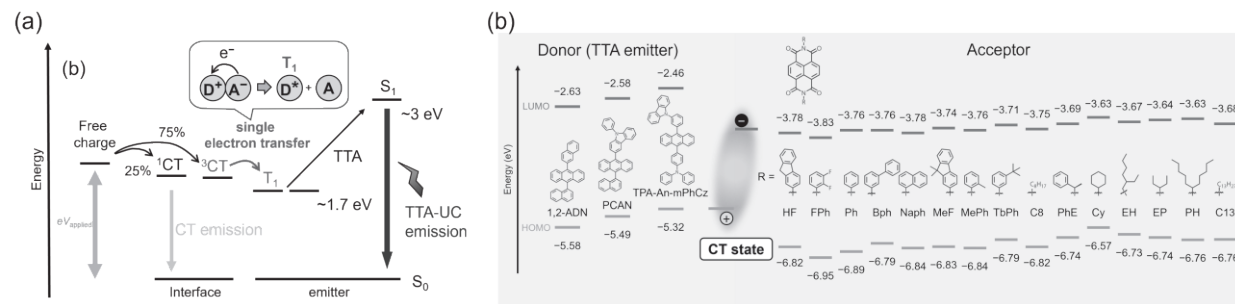


Fig. 1 (a) UC-OLED の発光メカニズム. (b) 本研究で用いたドナーアクセプター分子の構造とエネルギー準位.

2. 研究成果

Fig. 2a に示すように、UC-OLED のデバイスでは TTA を経由した青色発光と CT 発光が観測される。各組み合わせの CT 発光ピークより E_{CT} を算出し、青色発光より外部量子効率 (EQE) を算出した。また、各ドナーの温度依存りん光を測定し、300 K まで外挿することで室温の T_1 エネルギー (E_{T1}) を見積もった (Fig. 2b)。そして、45 種類のデバイスについて、発光効率と電子移動の駆動力 ($E_{CT} - E_{T1}$) の関係性をプロットしたところ (Fig. 2c)、 E_{CT} と E_{T1} が近い、すなわち $E_{CT} - E_{T1}$ が 0 に近い領域で発光効率が高い傾向が見られた。ここで、界面相互作用が電子移動に与える影響を考慮するために光電流応答スペクトル (IPCE) より CT 吸収の観測を行い、各デバイスの CT 相互作用の評価を行った。同程度の電子移動の駆動力 ($E_{CT} - E_{T1}$) の場合では、CT 相互作用の強い組み合わせほど、効率的に電子移動できることが示唆された。CT 吸収はドナー/アクセプター (D/A) 間の距離や分子配向、分子軌道の形の情報を含むため、CT 吸収強度は D/A 間の電子カップリングを反映している。そこで、発光効率を CT 吸収強度で割ることによって、電子カップリングで規格化した電子移動効率を得られる (Fig. 2d)。ここで、マーカス理論に基づいてプロットの形よりフィッティングを行ったところ、0.1 eV 以下の再配向エネルギーで実験結果をよく再現できることがわかった。これは、小さ

な再配向エネルギーに由来して、0.1 eV 以下の駆動力で電子移動が促進されていることを意味する。

さらに、新規に探索した 45 種類の材料系の組み合わせの中で最も効率の良かったデバイスについて、TbPe をドーパントとしてデバイス構造の最適化を行った。その結果、1.5 V 乾電池 1 本で青色発光 (ピーク波長 462 nm) が得られ、スマートフォンディスプレイ程度の発光輝度である 100 cd/m² には 1.99 V で到達できることがわかった (Fig. 2e)。さらに既報の UC-OLED の EQE が 3.25% である一方で、今回開発してデバイスにおいては 4% 以上の高い EQE を実現した (Fig. 2f)。

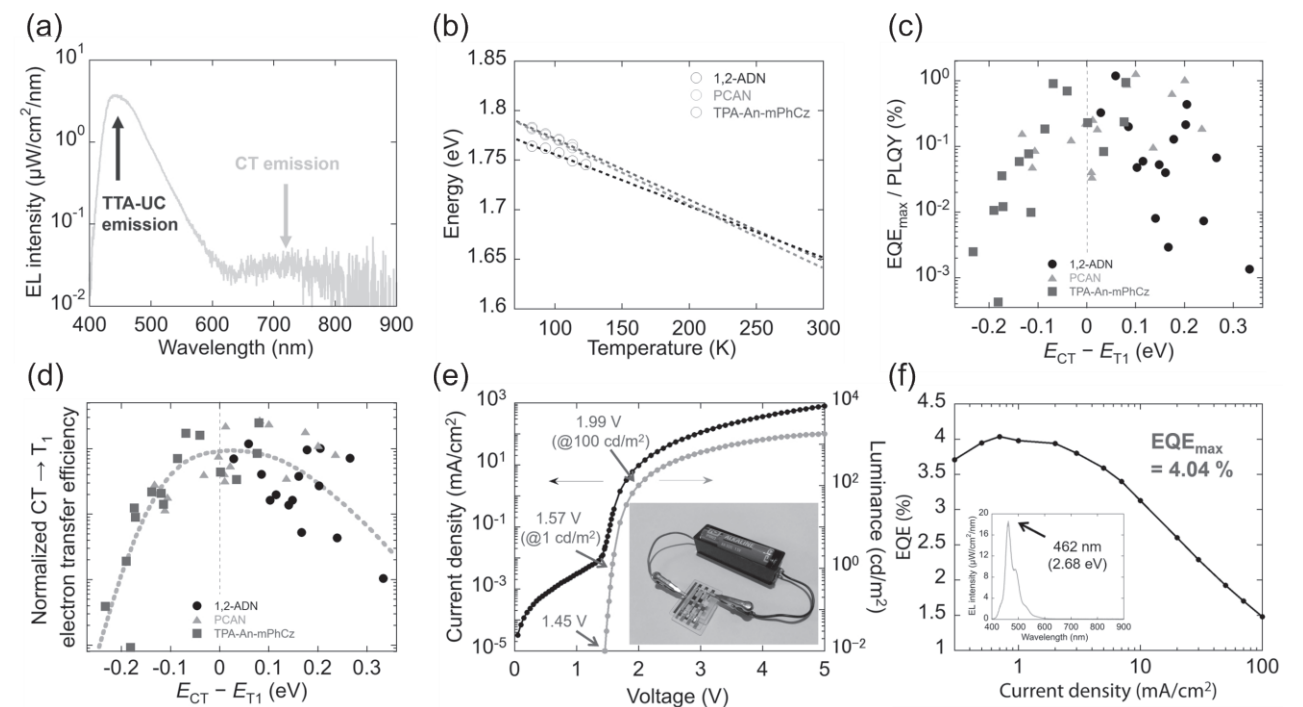


Fig. 2 (a) UC-OLED の発光スペクトル. (b) アントラセン誘導体の T_1 エネルギーの温度依存性. (c) エネルギー差 ($E_{CT} - E_{T1}$) と発光効率の関係. (d) エネルギー差 ($E_{CT} - E_{T1}$) と規格化した電子移動効率との関係. (e) 最適化デバイスの電流密度—電圧—輝度特性と乾電池 1 本での発光の様子の写真. (f) 最適化デバイスの EQE と発光スペクトル.

3. 参考文献

- (1) J.-Y. Hu, Y.-J. Pu, F. Satoh, S. Kawata, H. Katagiri, H. Sasabe, J. Kido, Bisanthracene-Based Donor-Acceptor-type Light-Emitting Dopants: Highly Efficient Deep-Blue Emission in Organic Light-Emitting Devices, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 2064 (2014).
- (2) D. Wang, C. Cheng, T. Tsuboi, Q. Zhang, Degradation Mechanisms in Blue Organic Light-Emitting Diodes, *CCS Chem.*, **2**, 1278 (2020).
- (3) S. Izawa, M. Morimoto, K. Fujimoto, K. Banno, Y. Majima, M. Takahashi, S. Naka, M. Hiramoto, Blue organic light-emitting diode with a turn-on voltage of 1.47 V, *Nat. Commun.*, **14**, 5494 (2023).
- (4) H. Iwasaki, K. Fujimoto, K. Banno, Q. Shui, Y. Majima, M. Takahashi, S. Izawa, Electron Transfer Enhanced by a Minimal Energetic Driving Force at the Organic-Semiconductor Interface, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63**, e202407368 (2024).

トポロジカル量子コンピュータの実現に向けた材料・素子の開発

東京工業大学フロンティア材料研究所 ○笹川崇男、岡崎尚太
名古屋大学大学院工学研究科 矢野力三、片山尚行
早稲田大学ナノ理工研究機構 川原田洋

Development of Quantum Materials and Innovative Device Structures
towards Topological Quantum Computers
by ○Takao SASAGAWA, Wataru YAMAMORI, Shota OKAZAKI,
Rikizo YANO, Naoyuki KATAYAMA, and Hiroshi KAWARADA

1. 研究目的

実用化への期待が高まっている量子コンピュータでは、大規模かつ信頼性のある量子ビット操作の確立が課題となっている。具体的には、個々の量子ビットがノイズやエラーに弱く、巧妙なエラー訂正を必要とすることがボトルネックとなっているため、その解決策として期待されているのがトポロジカル超伝導体を使った量子ビットで構成される「トポロジカル量子コンピュータ」である。トポロジカル超伝導体では、電子(粒子)と正孔(反粒子)の両方の性質を同時にもち、特殊な非可換量子統計性を示すマヨラナ準粒子を発生できることが理論予言されており、これを使う量子コンピュータでは原理的にエラーをゼロにできることが示されているためである。一方で、マヨラナ準粒子を発生できる素材やデバイス構造の実験研究は余り進んでいない。そこで本研究では、このような量子情報技術の最難関の課題に対して物質科学的なアプローチから挑戦し、マヨラナ準粒子を創発することの出来る物質・材料の開拓と、それらを用いたデバイス構造化によるトポロジカル量子ビットの開発に取り組んでいる。

2 研究成果:

MoTe₂ は、2次元的な層がファンデルワースル(vdW)積層し、空間反転対称性の破れた結晶構造をもつトポロジカル・ワイル半金属である。そして、極低温(0.3 K)ではあるものの超伝導を示すことから、トポロジカル超伝導体の候補物質として注目されてきた。近年、vdW 積層のへき開性を利用して MoTe₂ を数層まで薄く加工すると、超伝導転移が巨大な上昇を示すことが発見されたことにより[Y. Gan *et al.*, Chin. Phys. B **28**, 117401 (2019)], 更に注目度が高まっている。そこで本研究では、MoTe₂ の高品質単結晶試料を開発し、それを繰り返しへき開して数層まで薄くした単結晶薄片を準備して、超伝導特性の詳細について実験検証を行った。図1(a)に空間反転対称性の破れた結晶構造の特徴、図1(a)にデバイス加工した特性評価用試料の例を示した。

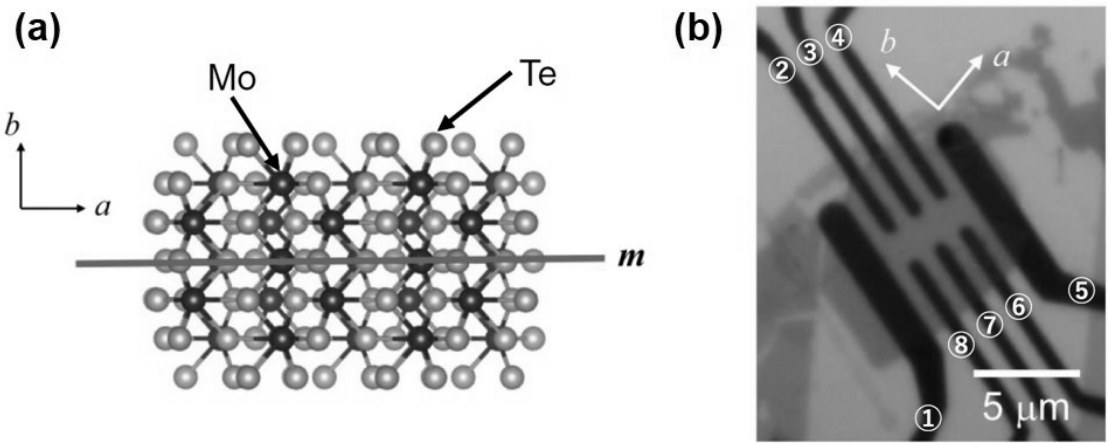


図1. (a) *ab* 面から見た MoTe₂ の結晶構造。(010)面は鏡映面 *m* である。(b) へき開して薄片化したマイクロフレークに電極作製したデバイスの例(写真 は 4 層の場合)。

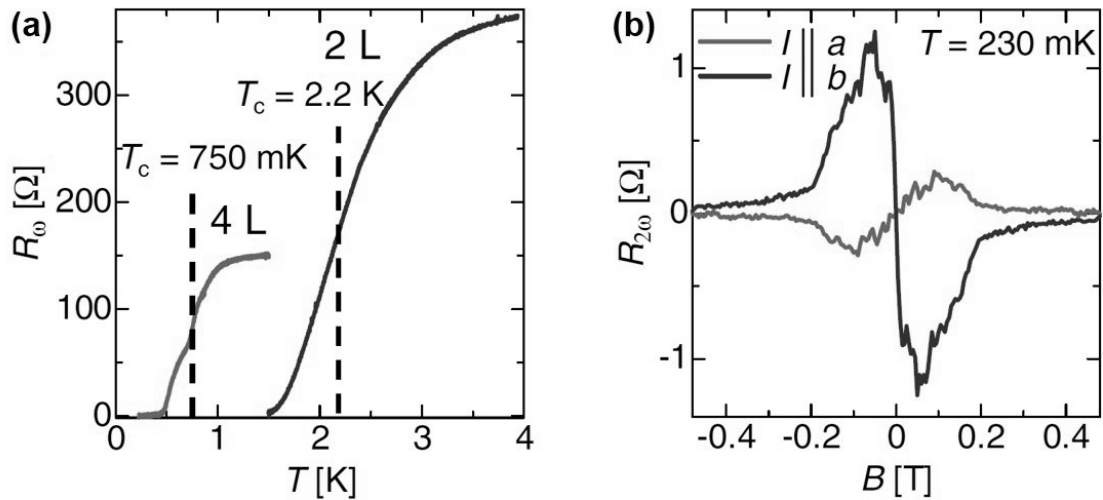


図2. 数層 MoTe₂ 単結晶薄片の超伝導特性。(a) 2 層および 4 層の場合の抵抗の温度依存性(超伝導転移付近)。(b) 4 層薄片における *a* 軸方向と *b* 軸方向に電流を流した場合の抵抗の第2高調波成分の磁場依存性。

図2(a)には、2層および4層について測定した抵抗の温度依存性を示す。4層では0.75 K、2層では2.2 Kと、バルク(0.3 K)よりも遥かに向上した超伝導転移温度が観測された。数層化による超伝導転移温度の向上について再現実験に失敗しているという報告がいくつかあるが、結晶品質が重要な因子である可能性を示唆する結果としても注目したい。更に、交流法による抵抗測定において、第2高調波成分に着目して磁場依存性の電流方向(*a* 軸および *b* 軸方向)の結果を比較したところ、超伝導状態における整流効果といえるダイオード的な振る舞いを発見した(図 2(b))。空間反転対称性の破れた超伝導体に特有な新奇現象として、機構解明を進めている。

3. 発表論文

- (1) “A Robust Weak Topological Insulator in a Bismuth Halide Bi₄Br₂I₂” R. Noguchi, T. Sasagawa *et al.*, **Phys. Rev. Lett.** **133**, 086602 (2024).
- (2) “Broken Screw Rotational Symmetry in the Near-Surface Electronic Structure of AB-Stacked Crystals” H. Tanaka, T. Sasagawa *et al.*, **Phys. Rev. Lett.** **132**, 136402 (2024).
- (3) “Gate-tunable Giant Superconducting Nonreciprocal Transport in Few-layer T_d-MoTe₂” T. Wakamura, T. Sasagawa *et al.*, **Phys. Rev. Research** **6**, 013132 (2024).
- (4) “Gate-Defined Josephson Weak-Links in Monolayer WTe₂” M.D. Randle, T. Sasagawa *et al.*, **Adv. Mater.** 2301683 (2023).
- (5) “Unconventional Short-Range Structural Fluctuations in Cuprate Superconductors” D. Pelc, T. Sasagawa *et al.*, **Scientific Reports** **12**, 20483 (2022).
- (6) “Giant Second Harmonic Transport under Time Reversal Symmetry in a Trigonal Superconductor” Y. Itahashi, T. Sasagawa *et al.*, **Nature Commun.** **13**, 1659 (2022).
- (7) “Dry Pick-and-Flip Assembly of van der Waals Heterostructures for Microfocus Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy” S. Masubuchi, T. Sasagawa *et al.*, **Scientific Reports** **12**, 1659 (2022).
- (8) “Magnetic Field Reveals Vanishing Hall Response in the Normal State of Stripe-ordered Cuprates” Z. Wang, T. Sasagawa *et al.*, **Nature Commun.** **12**, 3724 (2021).
- (9) “Evidence for a Higher Order Topological Insulator in a 3D Material based on van der Waals Stacked Bismuth-halide Chains” R. Noguchi, T. Sasagawa *et al.*, **Nature Materials** **20**, 473 (2021).
- (10) “Pair Density Wave at High Magnetic Fields in Cuprates with Charge and Spin Orders” Z. Shi, T. Sasagawa *et al.*, **Nature Commun.** **11**, 3323 (2020).
- (11) “Zero-energy Vortex Bound State in the Superconducting Topological Surface State of Fe(Se,Te)” T. Machida, T. Sasagawa *et al.*, **Nature Materials** **18**, 811 (2019).
- (12) “A Weak Topological Insulator State in Quasi-one-dimensional Bismuth Iodide” R. Noguchi, T. Sasagawa *et al.*, **Nature** **566**, 518 (2019).

高圧合成法を用いたパイロクロア型酸化物の構造安定化

東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所
○半沢 幸太、福永 朋孝、平松 秀典

Stabilizing crystal structure of a pyrochlore-type oxide via high-pressure synthesis technique
by ○Kota HANZAWA, Tomotaka FUKUNAGA, and Hidenori HIRAMATSU

1. 研究目的

$A_2B_2O_7$ の一般式で表される立方晶パイロクロア型酸化物は、 A と B の構成元素の組み合わせの多様さから、圧電性や強誘電性から、触媒活性、強磁性、蛍光体母相に至るまで様々な優れた機能を有する。パイロクロア型構造を安定化させる指標として、各元素のイオン半径 (R_A , R_B , R_O) を用いた許容係数¹ [$t = 0.866(R_A + R_O)/(R_B + R_O)$] やイオン半径比 R_A/R_B がしばしば用いられる。 R_A/R_B を指標とすると 1.36~1.71 の範囲でパイロクロア型構造が安定化しやすく、その範囲外では擬螢石型構造やウェベライト構造が安定化しやすい傾向が知られている²。しかしながら、この構造の化合物はカチオンのアンチサイト欠陥や酸素欠損を格子内に取り込みやすく、それらも複合的に安定化に寄与するため、これらの指標の境界近傍でもウェベライト型構造や擬螢石型構造を取るものもあり、明確な構造安定化の指標となっていない。そのため、境界近傍の R_A/R_B を有する化合物の構造選択の支配因子を明らかにできれば、パイロクロア型構造の安定化の知見になることが期待される。

$Ca_2Ta_2O_7$ は 1.75 の R_A/R_B を持ち、作製条件の違いや微量の化学置換などで、立方晶パイロクロア（空間群： $Fd3m$ (No. 227)）、直方晶（ $C222_1$ (No. 20)）、単斜晶（ $C2$ (No. 5)）、三方晶（ $P3_12_1$ (No. 152)）など 8 種類もの結晶構造を取ることが知られている（Fig. 1）。これはほかの $A_2B_2O_7$ とは異なる $Ca_2Ta_2O_7$ の特徴である。立方晶パイロクロア相については、これまで固相反応法と水熱合成法の 2 通りの作製方法が報告されている。水熱合成法³では単相の立方晶パイロクロア相が得られるが、固相反応法では、初期の報告⁴では単相のパイロクロア相が得られるとされていたが、その後の再現実験⁵から、競合相を含み、純粋な立方晶パイロクロア相は得られないと結論付けられている。我々も既報の固相反応法と同条件で試料の作製を試みたが、パイロクロア相は得られず、X 線構造解析（XRD）からウェベライト群に属する三方晶構造特有のピークを確認した（Fig. 2 中 3T）。固相反応法とは異なり、水熱合成法は高い化学ポテンシャルと外部圧力を同時に実現する合成方法である。大気中での固相反応ではウェベライト相が析出し、パイロクロア相は安定化しないことを考慮すると、立方晶パイロクロア型構造の安定化には高い化学ポテンシャルか外部圧力、もしくはその両方が重要であると考えられるが、そのいずれが効いているか不明瞭であった。そこで、結晶成長中に加わる外部圧力の効果を調べるために高圧合成法により $Ca_2Ta_2O_7$ を合成し、結晶構造を評価することで、安定化に寄与する因子を明らかにすることを目的とした。

2. 研究成果

はじめに、ベルト式高圧合成装置を用いて、0.75~5 GPa の外部圧力、600~1700°C の温度範囲で $CaCO_3$ と Ta_2O_5 から $Ca_2Ta_2O_7$ の合成を試みた。Fig. 3a に得られた結晶相と圧力、温度の関係をまとめた。大きく分けて 3 つの領域が存在した。すべて未同定の異相を含むが、1 つ目は緑色で示した 3T ウェベライト相が安定

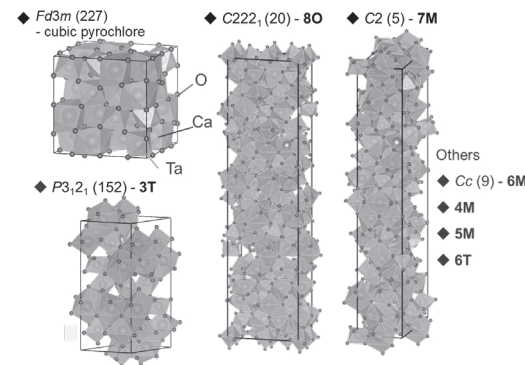


Fig. 1 $Ca_2Ta_2O_7$ の結晶多形

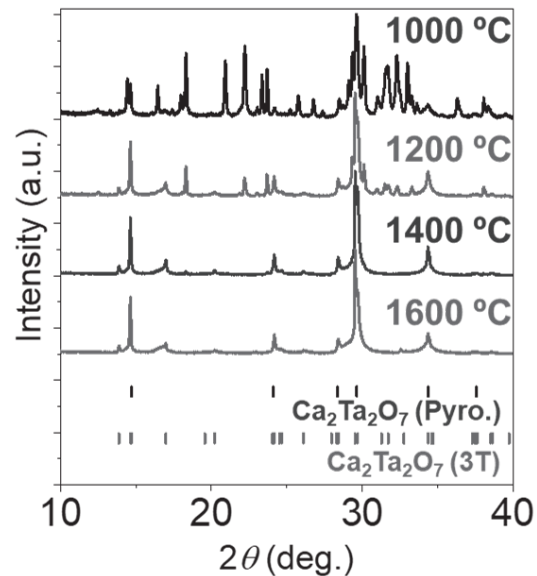


Fig. 2 固相反応法で合成した試料の XRD

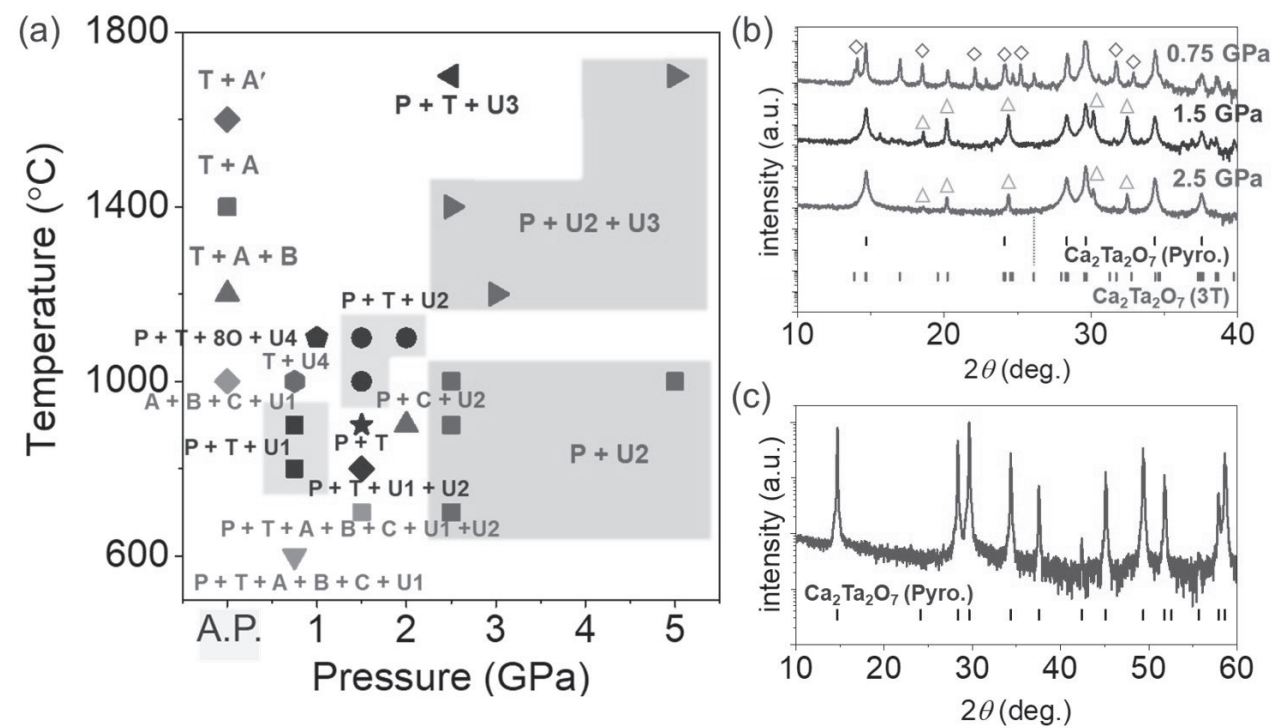


Fig. 3 $Ca_2Ta_2O_7$ の高圧合成。(a) 合成条件（温度、外部圧力）と得られた結晶相との関係。P、T、A、 A' 、B、C、U は、それぞれパイロクロア型 $Ca_2Ta_2O_7$ 、ウェベライト型 $Ca_2Ta_2O_7$ 、低温相 $CaTa_2O_6$ 、高温相 $CaTa_2O_6$ 、 $Ca_4Ta_2O_9$ 、 $CaTa_4O_{11}$ 、未同定相に対応する。(b) 異なる圧力下で合成された試料の XRD。△と◇はそれぞれ(a)中の U2 と U4 の回折位置を表す。(c) $Ca(OH)_2$ を用いて合成した $Ca_2Ta_2O_7$ の XRD。

化する領域、2 つ目は青色で示したパイロクロア相と 3T が共存する領域、そして、3 つ目は赤色で示したパイロクロア相が安定化する領域である。Fig. 3b は温度を 1000 °C で固定し、圧力を変化させて合成した試料の XRD である。外部圧力 0.75 GPa では、競合相であるウェベライト相と未同定相 U4 が共存し、1.5 GPa ではウェベライト相とパイロクロア相と未同定相 U2 が共存し、2.5 GPa ではパイロクロア相と未同定相 U2 が共存した。このことから、パイロクロア相の安定化には成功したものの、外部圧力だけでは純粋な立方晶パイロクロア相は得られないと結論付けた。

続いて、出発原料として用いていた $CaCO_3$ を $Ca(OH)_2$ に変更し、最も異相の析出が少なかった 1.5 GPa、900 °C の条件で高圧合成を行った。その結果、Fig. 3c に示すように純良な立方晶パイロクロア相の合成に成功した。このことから、パイロクロア相の安定化には外部圧力だけで不十分であり、水あるいは水素の存在が必要であることが示唆された。そこで、結晶中に含まれる水素と水の量を調べるため、昇温脱離ガス分析を行った。脱離スペクトルから見積もられた水 ($m/z = 2$) と水素 ($m/z = 18$) に由来するイオン電流が、 $CaCO_3$ (Fig. 4a, 4b) と $Ca(OH)_2$ (Fig. 4c, 4d) を用いて合成した試料との間でほとんど変わらなかったことから、結晶格子

中に含まれる水と水素量には顕著な違いがないことを明らかにした。これにより、パイロクロア相を安定化するために重要な要素は、水素や水の格子中への侵入ではなく、外部圧力に加え、水あるいは水素雰囲気であると結論付けた。

3. 参考文献

- (1) V. A. Isupov, *Kristallografiya*, **3**, 99 (1958).
- (2) C. R. Wiebe *et al.*, *APL Mater.*, **3**, 041519 (2015).
- (3) L. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3126, (2008).
- (4) E. Aleshin *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 18 (1962).
- (5) M. A. Subramanian *et al.*, *Prog. Solid St. Chem.*, **15**, 55, (1983).

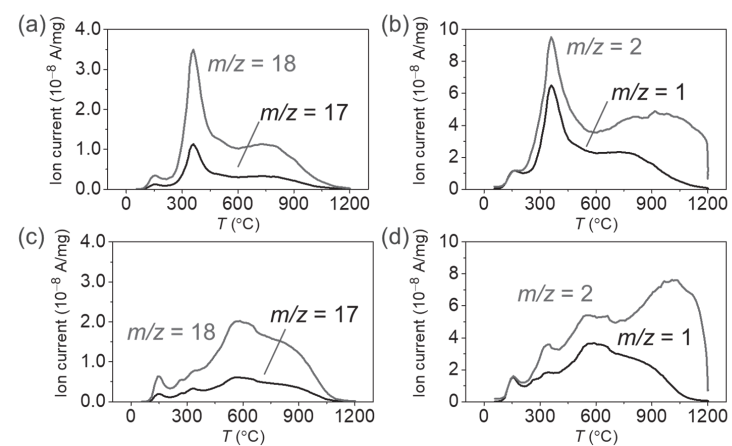


Fig. 4 (a, b) $CaCO_3$ と (c, d) $Ca(OH)_2$ を出発原料として用いて高圧合成した $Ca_2Ta_2O_7$ の昇温脱離ガススペクトル。

〈他の研究機関が主たる研究成果〉

表面組成・構造制御による抗菌・ウイルス不活化機能の向上

大阪大学大学院工学研究科 ○吉田環
大阪大学接合科学研究所 竹中啓輔、佐藤雄二、塚本雅裕
東北大学大学院歯学研究科 陳鵬、金高弘恭
東北大学金属材料研究所・大阪大学接合科学研究所 目代貴之
東京工業大学フロンティア材料研究所 松下伸広

Improvement of antibacterial and virus inactivation functions
by controlling surface composition and structure
by ○Tamaki YOSHIDA, Keisuke TAKENAKA, Yuji SATO, Peng CHEN, Hiroyasu KANETAKA,
Takayuki MOKUDAI, Nobuhiro MATSUSITA and Masahiro TSUKAMOTO

1. 研究背景

純銅は超抗菌作用を有し、様々な細菌を短時間で死滅させることが知られている。そのため、ドアノブや手すりなど、不特定多数の人が触れる部材の表面に純銅コーティングを施すことで、感染症拡大防止の効果が期待できる。コーティングの手法として、本研究では、青色半導体レーザマルチビーム金属堆積法を用いた。青色半導体レーザは、純銅に対する光吸収率が高く、従来の近赤外線レーザと比べて高効率な加工が可能となる。また、マルチビームレーザ金属堆積法は基板と粉末の熔融接合であるため密着強度が高く、メンテナンス回数が抑えられる。さらに、供給した粉末が複数のレーザ光によって飛行中に均一に加熱されるため、基板への入熱量を抑えた膜厚 100 μm 程度の薄い皮膜が形成でき、材料使用量の削減にもつながる。本研究では、青色半導体レーザマルチビーム金属堆積法を用いて、ステンレス (SS304) 基板上への純銅コーティングを試みた。大面積へのコーティングは、レーザを一度掃引照射することで得られる直線状の 1 ビード皮膜を複数本横に並べることで形成される。ここで 1 ビード皮膜の断面は半円形状のため、平滑な表面を得るには、1 ビード皮膜の一部を重ねる必要がある。その際、皮膜の重量領域では先に形成された純銅皮膜と新しい純銅皮膜の同種材料接合、非重量領域ではステンレス基板との異種材料接合が同時に行われる。ステンレスと銅の熱伝導率は大きく異なるため、一度のレーザ照射で 2 種の異なる接合を実現することはこれまで困難であった。本研究では、両接合領域の割合を変化させることで両領域への入熱量を制御できる点に注目した。そこで、ハッチング距離をパラメータとしたコーティング実験を行い、高品質な純銅コーティングの形成を試みた。さらに、形成したコーティングについて、抗菌性の評価を行った。

2. コーティング実験概要

Fig.1 に実験装置の概略図を示す。波長 450 nm、最大出力 200 W の青色半導体レーザモジュール 2 台から出射したレーザ光を、それぞれ光ファイバーで伝送し、集光レンズを用いて加工点で 1 点に重畳した。スポット径は半値全幅で 233 μm とした。純銅粉末は粉末供給機から Ar ガスで搬送し、加工ヘッド中央のノズルより加工点に垂直に供給した。厚み 5 mm の SS304 基板を電動ステージに固定し、x 軸方向に掃引することで 1 ビード皮膜を形成したのち、ステージを y 軸方向にハッチング距離だけ移動させるプロセスを繰り返すことで、15 mm×15 mm のコーティング形成を行った。形成した皮膜はマイクロカッターで断面を切断し、樹脂埋め・研磨のち光学顕微鏡による断面観察を行った。

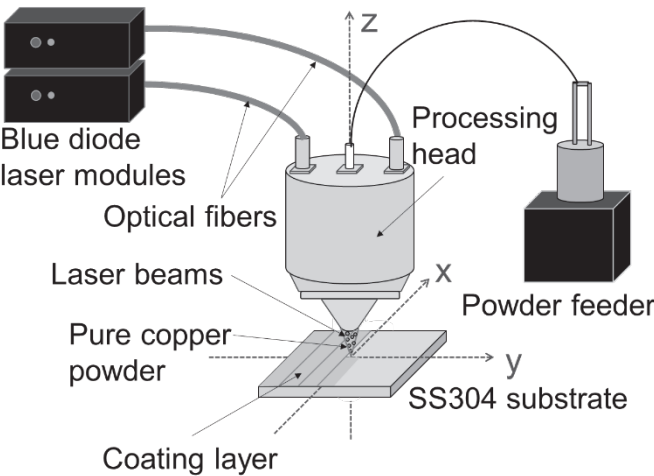


Fig. 1 コーティング実験装置概略図

3. 実験結果

3. 1 純銅コーティング形成実験

Fig. 2 に、形成された純銅コーティングの断面を示す。掃引速度 50 mm/s、粉末供給量 50 mg/s、パワー密度 $3.75 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ とし、ハッチング距離を (a) 110 μm、(b) 230 μm、(c) 310 μm と変化させた。ハッチング距離 (a) 110 μm においては多数の空隙が形成され、凹凸の激しい表面が観察できる。一方 (b) 230 μm においては、空隙が減少して平滑な表面が形成された。このときの膜厚は 98.8 μm であった。また (c) 310 μm においては、基板成分が皮膜と混合し、希釈を生じていることが分かる。

さらに、それぞれの皮膜について、SEM/EDS を用いてライン分析を行い、希釈の評価を行った。その結果を Fig. 3 に示す。横軸は接合界面からの距離、縦軸は Cu とステンレスの主成分である Fe の相対濃度を示している。また、ここでは、Cu の相対濃度が 5～95% となる領域を希釈層厚みと定義し、Fig. 3 の図中に示した。ハッチング距離 (a) 110 μm および (b) 230 μm では希釈層が 10 μm 以下と小さな値を示しており、コーティング内の銅純度が十分に保たれていることがわかる。一方 (c) 310 μm では希釈層厚さが 43.0 μm と大きな値を示し、基板成分の混入による銅純度の低下が確認された。Fig. 2 および Fig. 3 の結果より、ハッチング距離 230 μm において、空隙がなく、かつ銅純度が高い高品質な純銅コーティングが形成されたといえる。

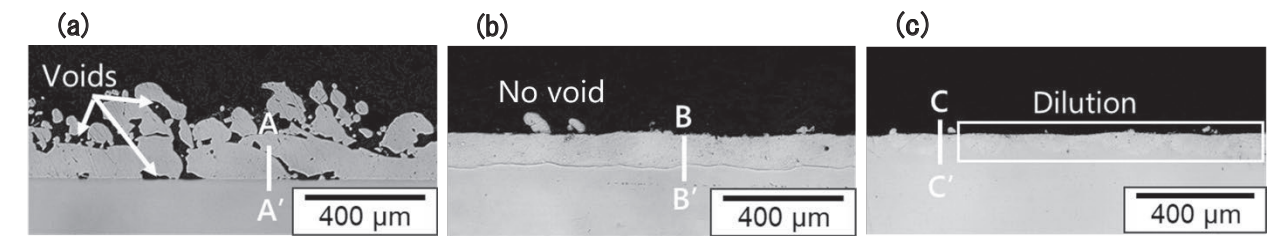


Fig. 2 ハッチング距離 (a) 110 μm、(b) 230 μm、(c) 310 μm におけるコーティングの断面図

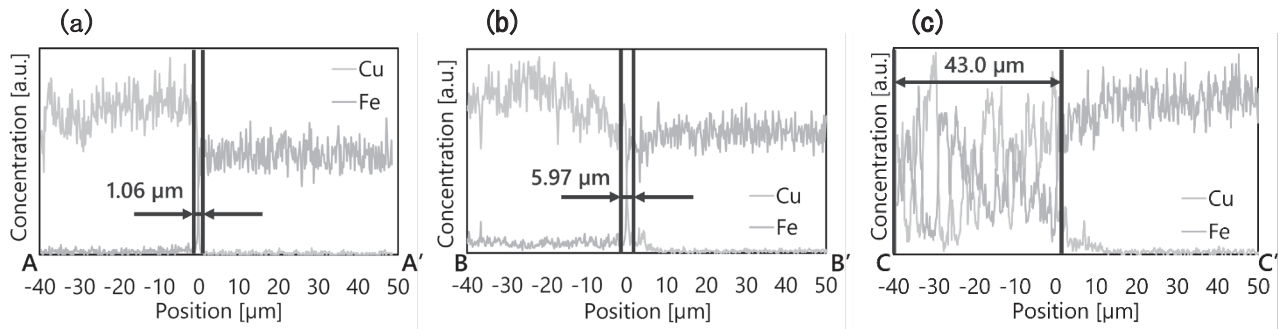


Fig. 3 SEM/EDS を用いた、ハッチング距離 (a) 110 μm、(b) 230 μm、(c) 310 μm での希釈層厚さの評価

3. 2 純銅コーティングの抗菌性評価

Fig. 2 (b) で示した高品質な純銅コーティングの抗菌性を評価するため、東北大学大学院歯学研究科にて、フィルム密着法 (JIS Z2801) に基づいた抗菌試験を行った。ステンレス (SS304) 板、純銅板、純銅コーティングを施したステンレス板の 3 種類のサンプルに対し、大腸菌を 24 時間培養したのち、表面のコロニー数をカウントした。その結果を Fig. 4 に示す。純銅コーティングを施したステンレス板は、通常のス

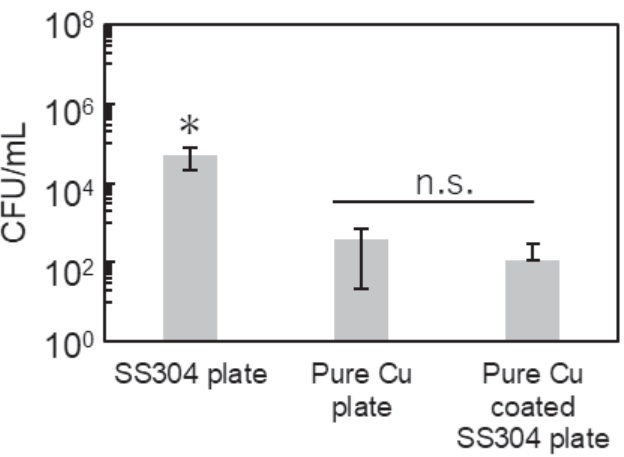


Fig. 4 抗菌試験の定量評価結果

アモルファス半導体を用いた薄膜トランジスタの低温形成に向けた プラズマプロセス技術の開発

大阪大学接合科学研究所 ○節原 裕一、竹中 弘祐、都甲 将、太田 和哉
東京科学大学フロンティア材料研究所 神谷 利夫、井手 啓介

Development of plasma process technology
for low-temperature formation of thin-film transistors using amorphous semiconductors
by ○Yuichi SETSUHARA, Kosuke TAKENAKA, Susumu TOKO, Kazuya OTA,
Toshio KAMIYA and Keisuke IDE

1. 研究目的

フラットパネルディスプレイの大型化・高性能化・多機能化により、高精細、高フレームレートのディスプレイの実現に向けて、駆動素子の高機能が求められている。また、フレキシブルデバイスやウェアラブルデバイスといった従来のディスプレイとは異なる機能を持つ新たなデバイスを低温で形成することが要求されている。そこで、本研究では、新規デバイスの高機能化に向けた機能性酸化物薄膜形成における低温・低ダメージプロセスを実現するため、プラズマ制御による低温プロセスの開発を行っている。特に、製膜中の精密なプロセス制御が必要な酸化物半導体薄膜の低温形成に向けて、マグネトロン放電に誘導結合プラズマを重畳することにより、スパッタ粒子の供給束と薄膜の結晶性や組成に影響する反応性粒子の供給束を独立に制御することが可能な、プラズマ支援反応性スパッタリング製膜技術を開発し、これまでに低温で高品質な a-IGZO 薄膜形成を実現している。本年度は、機能性酸化物半導体を用いた高性能 TFT の低温作製を目指して、プラズマ支援反応性スパッタリング製膜系を用いて、機能性半導体材料として注目されているアモルファス酸化ガリウム (a-GaO) 薄膜をターゲット放電制御して形成を試み、薄膜特性および電気特性の評価を行った。

2. 研究成果

プラズマ支援反応性スパッタリング製膜法を用いた a-GaO 薄膜の形成に向けて、スパッタリング装置の準備および薄膜形成を行った。昨年度行った、製膜時の水素流量比を変化による a-GaO 薄膜の抵抗率制御の知見を基に、本年度はさらに a-GaO 薄膜の精密制御を目指し、ターゲットに高周波電力を間欠的に印加して、薄膜への入射粒子の制御を試みた。生成の直径 100 mm の絶縁性の Ga₂O₃(純度 99.99%)の焼結体を

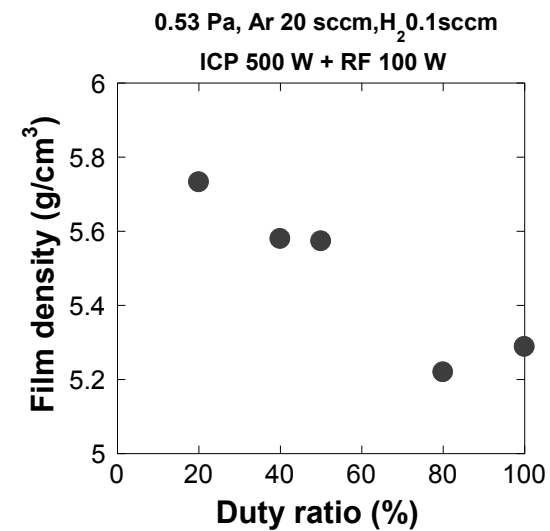


Fig. 1. Variation of the film density of a-GaO thin films as a function of duty ratio.

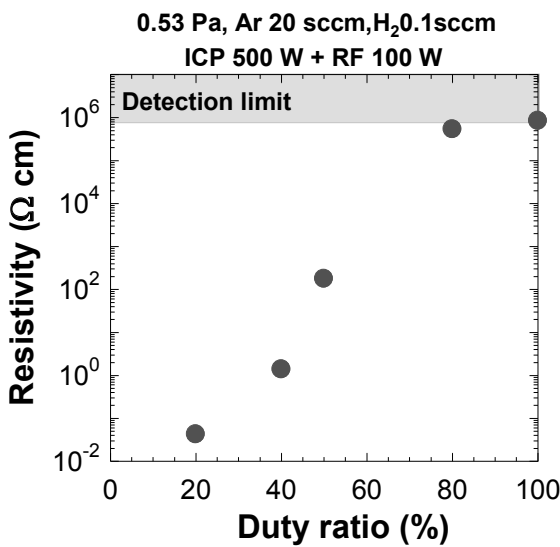


Fig. 2. Resistivity of a-GaO thin films as a function of duty ratio.

用いて a-GaO 薄膜を形成するため、プラズマ支援反応性スパッタリング装置について、RF マグネトロンスパッタ放電を可能にする装置に改良した。本研究では、酸素欠損の精密制御を行う目的から、低インダクタンスアンテナに高周波電流(13.56 MHz)を投入して高周波誘導結合型プラズマ (ICP) を生成し、スパッタリングターゲットにも高周波電源(13.56 MHz)を接続し、ファンクションジェネレータを用いて ON-OFF 制御(バースト発振)することにより、ターゲットに高周波電力を間欠的に印加しターゲットから入射する製膜粒子と、酸素欠損の促進に寄与すると考えられる水素ラジカルを制御し製膜を行った。ターゲットへの高周波電圧印加の Duty 比(パルス 1 周期に対する ON 時間の割合)を変化させて薄膜を形成し、作製した薄膜について膜質評価を行った。また、各条件において TFT を作製し、電気的特性の評価を行った。

ターゲットに高周波電力を間欠的に印加したプラズマ支援スパッタリング製膜法を用いて作製した a-GaO 薄膜の膜密度に対するターゲット電圧の Duty 比依存性を Fig.1 に示す。Duty 比が減少すると膜密度が増加することが確認された。これは、ターゲットの ON 時間中に堆積された薄膜表面に、OFF 時間中に誘導結合プラズマで生成された Ar⁺ イオンがプラズマ電位程度のエネルギーで照射されるためである。OFF 時間の増加によりイオン照射による表面マイグレーションが促進され、膜密度が増加すると考えられる。

また、Fig.2 に Duty 比と抵抗率の関係を示す。Duty 比の減少に伴い、抵抗率が低下することが確認された。これは、Duty 比が低いほど ON 時間中にターゲットから供給されるスパッタ粒子の堆積後、OFF 時間中のプラズマ照射が長くなり、プラズマからの水素ラジカル照射とイオン衝撃による酸素欠陥の増加が導電性の向上に寄与したためと考えられる。

3. 発表論文等

原著論文

- Kosuke Takenaka, Hibiki Komatsu, Taichi Sagano, Keisuke Ide, Susumu Toko, Takayoshi Katase, Toshio Kamiya and Yuichi Setsuhara, **Hydrogen-included Plasma-assisted Reactive Sputtering for Conductivity Control of Ultra-Wide Bandgap Amorphous Gallium Oxide**, Japanese Journal of Applied Physics **63** (2024) 04SP65.

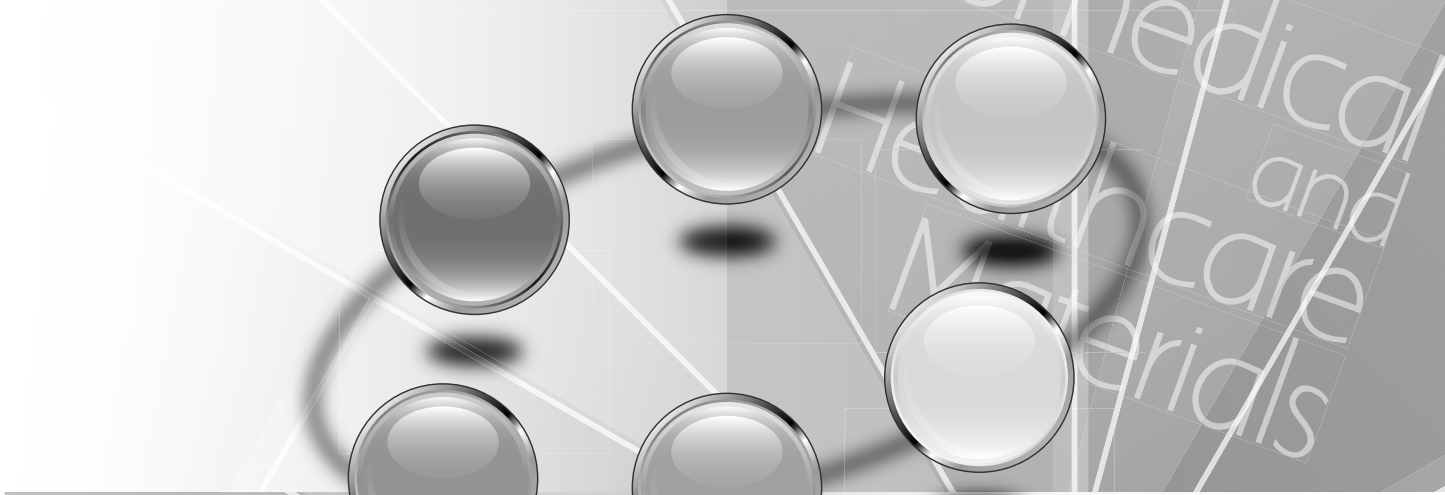
国際会議等発表

- Kosuke Takenaka, Susumu Toko, Yuichi Setsuhara, Keisuke Ide and Toshio Kamiya, **Low-temperature Formation of High-Quality Amorphous Oxide Films via Plasma-assisted Reactive Sputtering**, The 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI²MA-4), 3 October. 2024, Kokukaikan Business Forum, Tokyo, Japan.
- Kosuke Takenaka, Akinori Ebe, Yuichi Setsuhara, **Formation of thin film transistors using amorphous oxide semiconductors deposited by plasma-assisted reactive processes** The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14), October 8-10, 2024, Suzukake Hall, Suzukake-dai Campus, Tokyo Institute of Technology, Kanagawa, Japan..
- Kosuke Takenaka, Shota Nunomura, Yuji Hayashi, Hibiki Komatsu, Susumu Toko, Hitoshi Tampo and Y. Setsuhara, **Evaluation of Stability and Electronic Gap States of Amorphous In-Ga-Zn-Ox Thin Film Transistors**, The 45th International Symposium on Dry Process (DPS2024), November 14 - 15, 2024, Chitose Civic Culture Center, Hokkaido, Japan.



6研究所連携・出島プロジェクトニュース

国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト(出島プロジェクト)
Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture(DEJI²MA Project)



Publication contents	幹事研究所所長あいさつ	1
	プロジェクトの成果	2
	出島コンソーシアム	5
	国際会議 (DEJI ² MA-4)	5
	行事リスト	5
	受賞など	6
	令和6年度プロジェクト研究課題	7

国際・産学連携
インヴァースイノベーション
材料創出プロジェクト

幹事研究所所長あいさつ

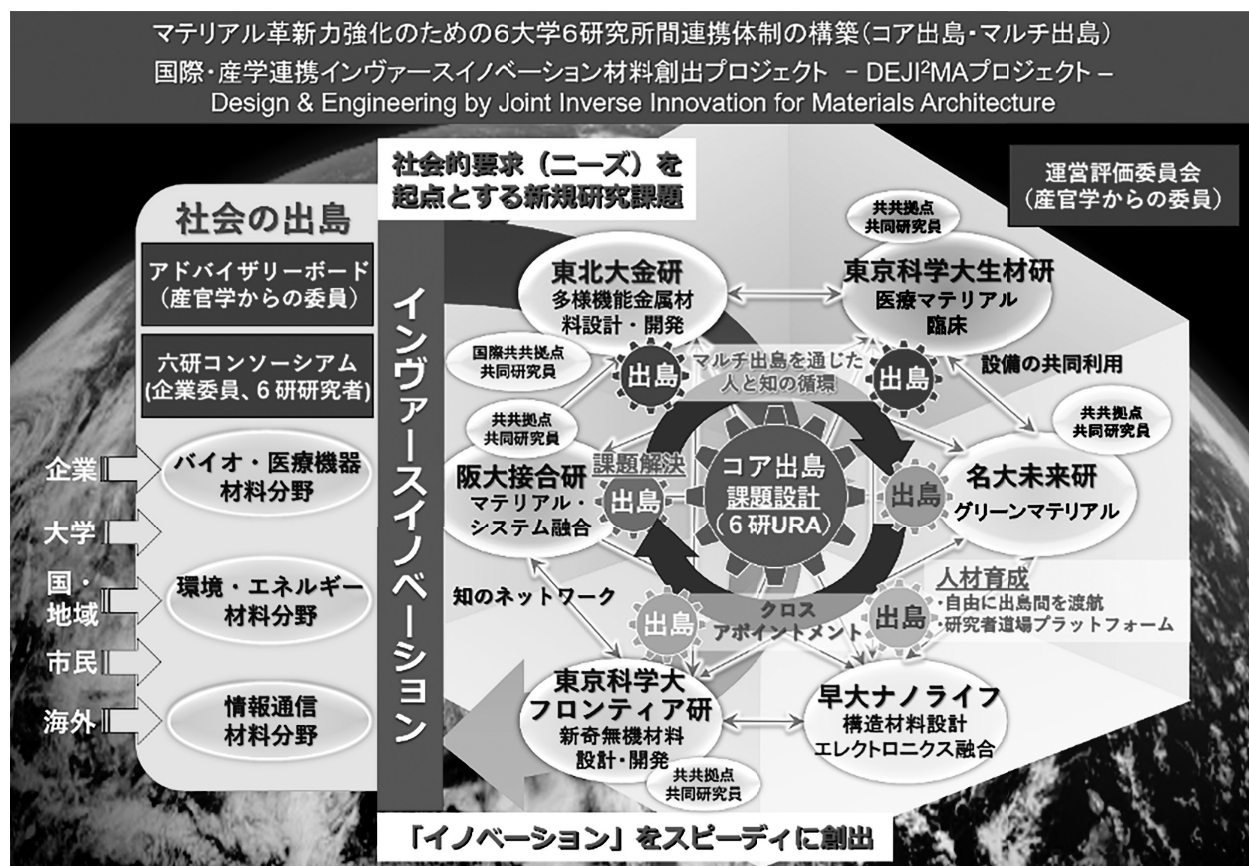


東京科学大学
フロンティア材料研究所
所長 真島 豊

2024年10月に、東京工業大学と東京医科歯科大学が統合し、東京科学大学となり、フロンティア材料研究所と生体材料工学研究所は、東京科学大学総合研究院の所属となりました。これに伴い本プロジェクトは、5大学6研究機関連携「国際・産学インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト-DEJI²MA: Design and Engineering by Joint Inverse Innovation for Material Architecture-」となりました。また、私は本関連プロジェクトのプログラムリーダー（PL）を9年間務めさせていただき、10月からフロンティア材料研究所の所長に就任いたしました。フロンティア材料研究所の新しいPLには、大場史康教授が就任いたしました。

本プロジェクトは、大阪大学接合科学研究所、東北大学金属材料研究所、名古屋大学未来材料・システム研究所、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、東京科学大学生体材料工学研究所、およびフロンティア材料研究所の6研究所の金属・無機・生体材料における学術を基盤として、研究所間の連携を通じて、新奇な環境・エネルギー材料、情報通信材料、バイオ・医療機器材料の創製を目指した異分野融合研究を進めています。6研究所間の共同研究に基づく人的交流は、国立大学の附置研究所・センターの大学間ネットワーク拠点事業のモデルケースとして、今後の附置研究所における学術研究の新興に寄与できるものと考えています。

本プロジェクトは、「インヴァースイノベーションに基づく新奇材料の創出」という大きな目標を掲げ、社会のニーズを汲み上げつつ、学際分野としての基礎的研究を、課題解決に結びつけ、社会貢献につなげることを目指した共同研究を推進し、研究を通じて若手研究者を育成することを目指した環境整備を進めております。今後もさらに研究所間の連携を密にし、目標達成に向けてプロジェクトを進めてまいります。引き続き、関係各位の御支援・御協力ならびに御指導・御鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。



水素キャリア高分子：水素を高密度で可逆的に貯蔵できる高分子材料を開発

水素(H₂)の液化には極低温を要し、液化と貯蔵に多くのエネルギーを消費する。水素の輸送・貯蔵を容易にするため、ある条件で水素を吸収して貯蔵し、温度と圧力を変えた別の条件下に置くと放出するような材料が注目されている。水素放出に伴うエントロピー変化は正であるため、ある温度T_cを境に水素化・水素放出が進行するためには、水素発生が吸熱反応であることが必要である。このような性質をもった水素キャリア材料として、芳香族化合物／飽和環状化合物の転換に基づく有機ハイドライド法などが検討されている。

我々は、レドックス活性基を有する高分子と金属錯体触媒を組み合わせて可逆的な水素化・水素発生を固体でも担うことを明らかにし、水素キャリア高分子として展開している。フルオレノール(FNO)からフルオレノン(FN)と水素を与える反応がT_c=331K付近を境に可逆的に進行することを利用して、FNO置換ポリマーとIr錯体触媒からなる複合材料が擬固体の水素キャリア高分子として動作することが実証された。例えば、1gのポリ(2-ビニルフルオレノール)（質量水素密度=0.96wt%）は、Ir錯体触媒の存在下で1atm下80~100℃に加温すると96mLの水素を発生する。生成するFN置換ポリマーは室温下1atmの水素と反応させることにより、もとのFNOポリマーを生成する。厚さ1mm程度に成形した架橋体は、形態を保ったまま可逆的な水素化・水素発生のサイクル特性を示す。このような固体全体での水素化・水素発生過程は、FN基のレドックス活性と水素の濃度勾配を駆動力とした交換反応による拡散輸送で表される。反応部位と高分子の繰り返し単位の化学構造をコンパクトにすると、質量水素密度は水素吸蔵合金に匹敵する5wt%以上まで増加する。また、高分子物質の密度が液体水素の17倍であるため、体積あたりでは液水と同等レベルの水素密度に相当する。

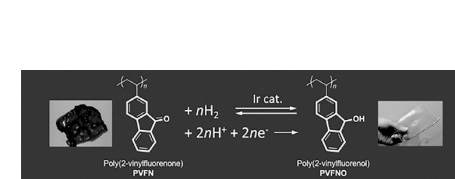


図1 ポリ(2-ビニルフルオレノール)のレドックス反応と水素化反応

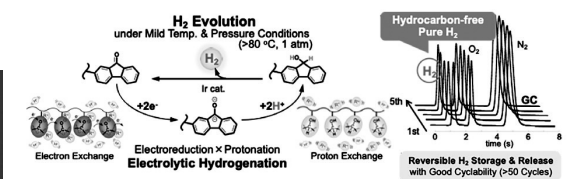


図2 水素キャリア高分子による可逆的な水素貯蔵

世界最高性能の近赤外反射遮熱膜を開発

地球温暖化を背景に、世界規模で省エネルギーの実現、CO₂削減が急務であり、建築物、自動車における冷房負荷削減に対するニーズが高まっています。その有効な対策の1つとして、太陽光中の熱源となる近赤外光をカットする近赤外遮熱膜の利用があります。近年、地球温暖化や世界各地の記録的猛暑も相まって、近赤外遮熱膜に対する重要性は年々増大しており、SDGsの実現、ネット・ゼロ・エネルギー・ビルディングに対する解決策として近赤外遮熱膜の利用は今後必須となりつつあります。名古屋大学未来材料・システム研究所の長田 実教授らの研究グループは、酸化タングステンをベースとする新しい透明導電体ナノシート(CS_{2.7}W₁₁O_{35-δ})を発見し、膜厚50nmの超薄膜において世界最高レベルの近赤外反射率53%と可視光透過率71%を併せ持つ高性能近赤外遮熱膜の開発に成功しました(図1a)。さらに、日射遮熱膜の実用化を想定し、夏場の炎天下においてサーモグラフィーによる遮熱試験を行ったところ、ナノシート超薄膜は、ナノシートコートなしの石英基板に対して-16℃という優れた遮熱効果を発揮することを確認しました(図1b)。本研究で開発した近赤外遮熱膜は、優れた遮熱効果と可視光透過性を併せ持っており、建築物、自動車の窓ガラスに適用することにより、冷房負荷削減、空調の省エネルギー化を実現するキー技術としての発展が期待されます。

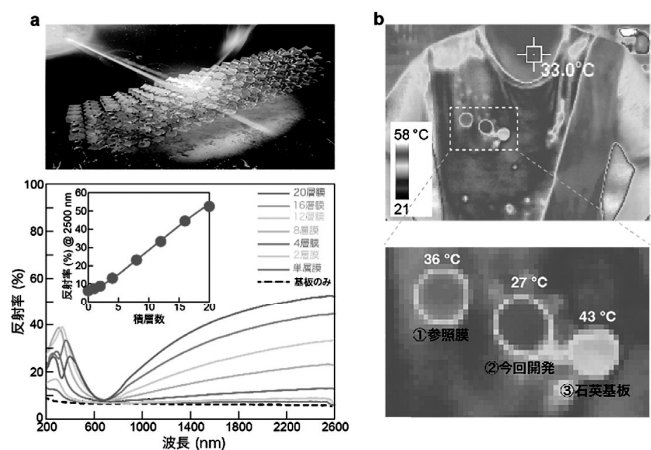
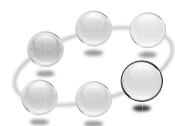


図1 (a)透明導電体ナノシート(CS_{2.7}W₁₁O_{35-δ})の近赤外反射のイメージと多層膜の反射特性
(b)透明導電体ナノシート多層膜(膜厚50nm)の日射遮熱効果テスト
今回開発した②近赤外遮熱膜は、①参照膜(半導体)、③石英基板と比較し、優れた遮熱効果を示す



環境・
エネルギー材料
分野

東京科学大学 フロンティア材料研究所

工業用触媒の触媒活性構造を解明

化学工業のほとんどのプロセスには固体触媒が使用されています。触媒性能は目的生成物の収率を大きく左右するため、触媒性能向上に向けた基礎研究は世界中で活発に行われています。触媒性能を向上させるには、触媒反応機構の理解が欠かせません。しかし現在の化学工業で使用されている工業用触媒については、その理解が十分に進んでおりません。その原因は、触媒自体にあります。工業用触媒は性能向上のために多成分化されることが一般的ですが、その結果、触媒の組成や構造が不均質となります。不均質性を抱えたままでは、触媒活性が発現する構造情報を取得することは極めて困難です。

石川理史准教授・原亨和教授らの研究グループは、組成・構造が均質でありながら、工業用触媒を凌ぐ優れた触媒性能を有する結晶性触媒の開発を進めています。このグループはこれまでに、アルカン選択酸化反応用触媒、アルデヒド選択酸化反応用触媒、NO_x還元用触媒、アルカン異性化反応用触媒において、均質で高触媒性能を有する固体触媒を開発し、触媒性能が発現する局所構造を解明しました(図1)。触媒の活性構造が明らかになったことで、さらに高活性な触媒の設計が可能になります。興味深いことに、開発された触媒はいずれも、工業用触媒と類似した物性を備えていました。これらの触媒の作用を解明することで、工業用触媒の作動原理の解明が期待されます。

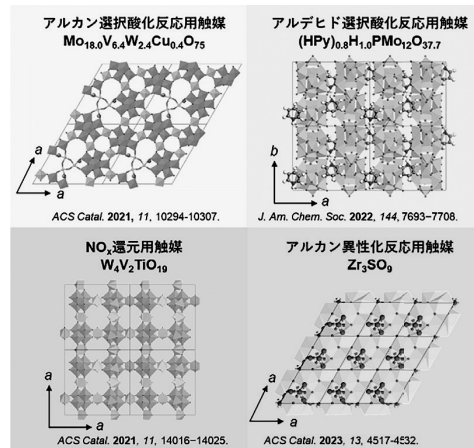
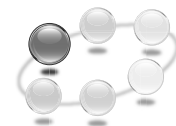


図1 均質で高触媒性能を有する固体触媒の例



バイオ・
医療機器材料
分野

東京科学大学 生体材料工学研究所

機能をカスタマイズできる人工タンパク質の創製と小口径人工血管への応用

人工血管は、病変のある血管の代替として臨床の現場で使用されていますが、下肢の動脈など内径6ミリメートル未満の血管置換では、人工血管表面で凝固した血液により閉塞する傾向にあります。そのため、小口径血管の再建手術には、患者本人から採取した自家血管を使わざるを得ません。患者や医師の負担軽減のため、開存性にすぐれる小口径人工血管の開発が世界中で進められています。鳴瀧彩絵教授らの研究グループでは、小口径人工血管を実現するための新素材として、動脈を構成する主要な細胞外マトリックスタンパク質(ECM)であるエラスチンに着想を得た人工タンパク質を開発しました。生物由来エラスチンは、人工血管に求められる理想的な性質(抗血栓性、血管平滑筋細胞の表現型維持、適切な力学特性)を持ちますが、不溶性で精製・加工が難しく、再現性のある材料を構築することが困難です。エラスチン類似人工タンパク質は、生理的温度で自己集合してECM様のナノファイバーやハイドロゲルを再現性良く形成できます(図1)。さらに、エラスチン本来の理想的な性質を維持したまま、生理活性ペプチドの付与により機能を追加できるため、血小板低粘着性と並んで重要な血管内皮細胞増殖性も兼ね備えた人工タンパク質とすることができました(図2)。小口径人工血管の実現に向け、チューブ型構造体への成型加工と、医学部との共同研究によるin vivo試験を進めています。

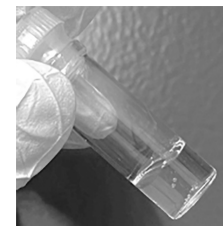


図1 エラスチン類似人工タンパク質が形成するハイドロゲル

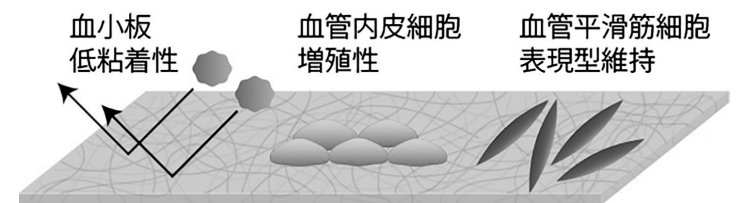


図2 小口径人工血管に適した生物学的特性の実現

金属積層造形法による生体医療材料向け高機能Ti-Zrラティス構造体の創製

Tiは高い比強度と優れた耐腐食性を有すると共に有毒性が低いことから、体内埋め込み型インプラントなどの生体医療材料として国内外で幅広く使用されています。Tiと同等以上の生体親和性を持つZrを合金元素として添加したTi-Zr合金は、優れた細胞適合性や弾性率などの発現が期待できます。また、ZrはTiに対して全率固溶型元素であるため、固溶強化による更なる力学特性の向上が見込まれます。そこで本研究では、金属積層造形技術を用いてコストパフォーマンスの高いTi-Zr合金を開発し、生体医療材料としてのチタンの適用範囲の拡大を目指しています。具体的には、純TiとZrH₂の混合粉末を出発原料とし、レーザ粉末床溶融結合を用いて造形過程でのin-situ alloyingプロセスによるZr成分の均質固溶化と微細結晶組織形成を実現しました。本成果に基づき、3次元多孔質構造を有するTi-Zrラティス体を作製し、低ヤング率の発現および表面積の増大による細胞増殖促進の可能性を探索しています。その結果、Zrの添加による著しい結晶粒微細化と固溶強化の相乗効果によって機械的特性の向上を確認しました。また、異なる構造を有する試料での圧縮試験において、Ti-Zr合金は汎用Ti-6Al-4V(Ti64)合金と同程度の強度を有すると共に、座屈現象を伴わずに大きな変形量(歪み)を示しました。これらの成果は、人工骨をはじめとする生体材料への適用可能性を示唆しており、今後合金・プロセス設計の高度化を通じて、高機能Ti-Zr積層造形材料の研究開発を進めていく予定です。

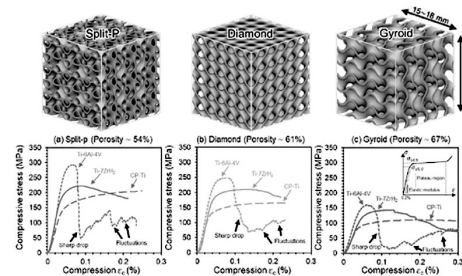


図1 異なる構造を持つTi-Zr合金の圧縮特性

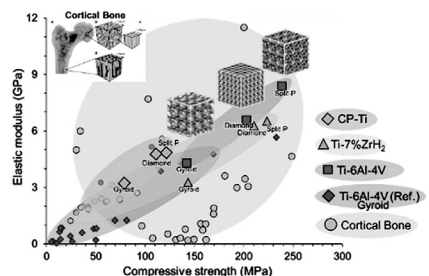


図2 各種チタン材と骨の力学物性



情報通信材料
分野

東北大学 金属材料研究所

ハーフメタル型電子状態を有する新規フェリ磁性体の探索

スピントロニクスデバイスの研究分野では、強磁性を示す物質から反強磁性やフェリ磁性を有する物質へ関心が集まっています。梅津理恵教授の研究グループは、スピントロニクス分野で有用なハーフメタル型電子状態を有し、かつ完全補償型フェリ磁性体の新規物質を探索しています。共同研究者である大阪大学・赤井久純名誉教授の理論予測のもと、NiAs型結晶構造を有する3d遷移元素カルコゲナイド化合物に着目し(図1)、(Cr,Fe)S化合物が約200Kの補償温度を有する完全補償型フェリ磁性体であることを発見しました。NiAs型の結晶構造を有するCr₁₂₃Fe₂₃S₅₄化合物は急冷することで得られる準安定相で、CrとFeが不規則化していると考えられます。第一原理計算の結果より(図2)、FeとCrが不規則化し、かつ化学両論組成から少しずれた場合でも、電子状態においてハーフメタル型のギャップを維持していることが示唆されました。さらに興味深いことに、磁化曲線を測定したところ、300Kで38kOeもの非常に大きな保磁力を有することが示され(図3)、デバイスとしての応用が期待されます。今後は、SeやTeの置換により相安定性の向上を試み、単結晶による詳細な物性測定を行うことを予定しています。

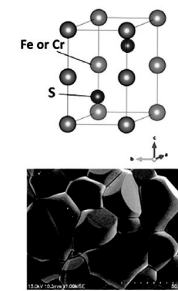


図1 NiAs型結晶構造と(Fe,Cr)S化合物の表面組織(×1000倍)

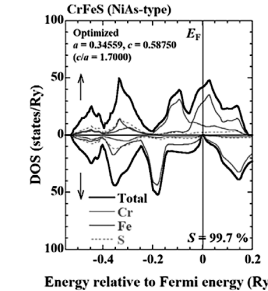


図2 NiAs型結晶構造を有する(Cr,Fe)S化学両論組成の第一原理計算による電子状態密度

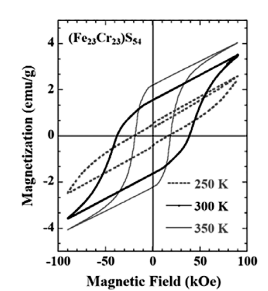


図3 Fe₂₃Cr₂₃S₅₄化合物の250、300、350Kにおける磁化曲線

令和6年度活動報告（上期）

- 2024年 5月10日、17日 第3回チュートリアル講座（オンライン）
講師：東工大・神谷利夫先生
「チュートリアル：実空間像から理解するバンド理論」
「チュートリアル：第一原理計算は何の役に立つか」
- 2024年 5月30日 第3回出島コンソーシアム・セミナー（大阪大学中之島センター）
「第21回産学連携シンポジウム」
- 2024年 7月25日、26日 第4回チュートリアル講座（東北大学金属材料研究所）
「第94回東北大学金属材料研究所夏期講習会」

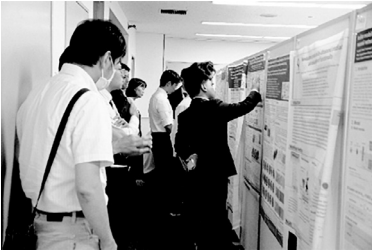
第3回出島コンソーシアム・セミナーが、2024年5月30日（木）に大阪大学中之島センターにおいて開催されました。今回は大阪大学接合科学研究所が主催する第21回産学連携シンポジウムの共催として行われました。接合研より、節原裕一先生、池田倫正先生、小澤隆弘先生から技術シーズが紹介され、活発な質疑応答が行われました。社会実装のための産学連携活動に向けた大変有益な機会となりました。参加者は99名で、成功裏に終了しました。



講演会場の様子

国際会議（DEJI²MA-4）

国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト（DEJI²MAプロジェクト）の第4回国際会議（The 4th International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture（DEJI²MA-4））が、2024年10月3日（木）に航空会館ビジネスフォーラム（大ホール）において開催されました。まず、本プロジェクトの主幹校である大阪大学接合科学研究所の藤井英俊所長より開会挨拶、ならびに本プロジェクトの概要の説明と本プロジェクト成功への期待の言葉がありました。次に、国内外の研究者から12件の招待講演が行われ、最先端の研究成果が報告されました。その後、ポスターセッション（86件）が行われました。活発な議論はその後の情報交換会まで引き続き行われ、インヴァースイノベーション材料創出のための大変有益な機会となりました。参加者は全体で134名となり、国際会議DEJI²MA-4は成功裏に終了しました。



行事リスト

- 2024年 =====
- ・10月3日 〈東京科学大学〉
The 4th International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI²MA-4)
- ・11月6日 〈名古屋大学〉
第4回出島コンソーシアムセミナー
- 2025年 =====
- ・11月12日 〈大阪大学〉
接合科学研究所・東京セミナー
- 2025年 =====
- ・3月2日 〈東京科学大学〉
令和6年度公開討論会（第5回出島コンソーシアムセミナー）

受賞など

受賞リスト	
教員	
・令和6年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 「チタン形状記憶合金のマルチサイト変態に関する研究」 東京科学大学・准教授 田原 正樹 (令和6年4月17日)	
・一般財団法人みやき産業科学振興基金 令和6年度 研究奨励賞 「半導体技術に基づく細胞操作とその神経科学応用に関する研究」 東北大学・准教授 山本 英明 (令和6年5月11日)	
・粉体粉末冶金協会 2023年度 研究進歩賞 大阪大学・助教 小澤 隆弘 (令和6年5月21日)	
・軽金属溶接協会 第42回 軽金属溶接技術賞 大阪大学・教授 藤井 英俊 大阪大学・特任教授 潮田 浩作 (令和6年6月4日)	
・第一回 社会変革チャレンジ賞 優秀賞 「環境循環型低コスト固体電池」 東京科学大学・准教授 安井 伸太郎 (令和6年6月27日)	
・第133回 日本植歯歯科学会 テンツプライシノナ賞 「実験モード解析を応用した荷重時のインプラントオーバーテンチャーにおける設計間比較」 東京科学大学・特任助教 津野 美香 (令和6年7月)	
・CIGRE / IJUE 日本論文優秀賞 「Recent Development of Nanomaterials for Batteries and Dielectric Capacitors for Energy Storage in Japan」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和6年8月23日)	
・13th SPRUC Young Scientist Award 「放射光線による負熱膨張材料の電子状態と局所構造変化」 東京科学大学・特任助教 西久 保匠 (令和6年9月6日)	
・令和6年度 東工大挑戦的研究賞 「抗体分子の潜在的機能部位の網羅探索」 東京科学大学・准教授 谷中 冴子 (令和6年9月13日)	
・令和6年度 東工大挑戦的研究賞および木松特別賞 「欠陥秩序に基づく物質設計」 東京科学大学・准教授 山本 隆文 (令和6年9月13日)	
学生	
・日本セラミックス協会 東海支部 集翔賞 「透明伝導体ナノシートの開発と日射遮蔽膜への応用」 名古屋大学・D3 常松 裕史 (令和6年4月12日)	
・粉体粉末冶金協会 2024年度春季大会 優秀講演発表賞 「Thermodynamically controlled elaboration of porous powder by liquid metal dealloying」 東北大学・D3 Louis LESAGE (令和6年5月23日)	
・粉体粉末冶金協会 2024年度春期大会 優秀講演発表賞 Best Paper Award 「BiCoO ₃ を母物質とした新規非鉛負熱膨張材料の実現」 東京科学大学・M2 高橋 一樹 (令和6年5月23日)	
・日本セラミックス協会 東海支部 東海若手セラミスト懇話会 優秀発表賞 「層状ペロブスカイトCsPb _{1-x} Nb _x O ₃ 及びその剥離ナノシートの強誘電特性」 名古屋大学・M2 島田 将成 (令和6年6月14日)	
・学術変革領域7「2.5次元物質科学」 第7回 領域会議 若手奨励賞 「磁性元素を分数規則挿入した遷移金属ダイカルコゲナイトにおける新奇トポジカル電子相関」 東京科学大学・D1 岡崎 尚太 (令和6年6月15日)	
・Best Poster Presentation Award, The 11th International Summer Course on Nano Material Discovery 「省エネルギーに向けた低電圧で駆動する有機ELの開発」 東京科学大学・M2 岩崎 洋斗 (令和6年6月19日)	
・11th International Conference on Molecular Electronics & Bioelectronics (M&BE11) M&BE Student Poster Award 「In silico modeling of reservoir-based predictive coding in biological neuronal networks on multielectrode arrays」 東北大学・D3 Yuya Sato (令和6年6月21日)	
・International Conference on Magnetism (ICM) 2024 Best Poster Award 「Magnetostrictive Properties and Microstructure of Fe-Ga alloy and the Doping System」 東北大学・D1 Likun Chen (令和6年7月2日)	

・Best Poster Presentation by a Student, The 16th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications 「Growth of Titanite Thin Films by Pulsed Laser Deposition」 東京科学大学・D1 Weirong YANG (令和6年9月16日)	
・日本ソルゲル学会 第22回 討論会 ベストポスター賞 「固体界面活性剤を利用した単結晶性Gdドーブセラナノシートの合成とドーブ量制御」 名古屋大学・D1 伊東 健太郎 (令和6年7月26日)	
・日本ソルゲル学会 第22回 討論会 ベストポスター賞 「アモルファスシリカナノシートの形成機構の調査と精密設計」 名古屋大学・M2 竹崎 佑麻 (令和6年7月26日)	
・Biomaterials International 2024 Best Poster Paper Award 「Biodegradable coating consisting of Mg and Ca for enhancing both antibacterial activity and osteogenesis」 東京科学大学・大学院生 三宅 理沙 (令和6年7月)	
・有機EL討論会 第38回例会 学生講演奨励賞特別賞 「省エネルギーに向けた低電圧で駆動する有機ELの開発」 東京科学大学・M2 岩崎 洋斗 (令和6年8月7日)	
・第22回 無機材料合同研究会 最優秀賞 「薬物熱放出に向けたドラッグデリバリーシステム材料の構築」 東京科学大学・M2 佐野 藍子 (令和6年8月30日)	
・第22回 無機材料合同研究会 特別賞 「スピンスプレー法により作製するMn系酸化物薄膜の結晶相評価とナノ・マイクロ構造観察」 東京科学大学・B4 栗田 航輔 (令和6年8月30日)	
・物質理工学院 材料系 金属分野修士 中間発表会 優秀発表賞 「Ti-Cr-Sn 超弾性合金の機械的性質に及ぼす荷役の影響」 東京科学大学・M2 五十嵐壮日子 (令和6年8月30日)	
・物質理工学院 材料系 金属分野修士 中間発表会 優秀発表賞 「深層学習による高精度な結晶粒界抽出のための転移学習手法の構築」 東京科学大学・M2 尾崎 渥一 (令和6年8月30日)	
・LIFE2024 若手プレゼンテーション賞 「歯根膜応用を目指した石灰化脱細胞化組織のin vivo骨親和性評価」 東京科学大学・大学院生 鈴木 美加 (令和6年9月)	
・第40回 日本セラミックス協会 関東支部 研究発表会 最優秀賞 「アセトアニリドを用いた溶液酸性化学法による[010]優先析出プレート状ペーメイドの合成」 東京科学大学・M1 保志場 圭佑 (令和6年9月4日)	
・第40回 日本セラミックス協会 関東支部 研究発表会 優秀賞 「ガスアシスト液中成膜法による副生成物のないZnS膜作製手法の開拓」 東京科学大学・M1 大塚 克基 (令和6年9月4日)	
・日本セラミックス協会 第37回 秋季シンポジウム 特定セッション/優秀講演奨励賞 「Synthesis and thermoelectric properties of perovskite chalcogenides Ba(Zr,Hf)S ₃ with ultra-low thermal conductivity」 東京科学大学・D2 Hu Zhongxu (令和6年9月11日)	
・日本セラミックス協会 第37回 秋季シンポジウム 特定セッション/優秀講演奨励賞 「室温を制御したSrTiO ₃ 薄膜への水素ドーピングと熱電特性」 東京科学大学・M1 落合 将寛 (令和6年9月11日)	
・日本セラミックス協会 第37回 秋季シンポジウム 学生優秀講演賞 「Dion-Jacobson型層状ペロブスカイトCsPb _{1-x} Nb _x O ₃ 及びその剥離ナノシートの強誘電特性」 名古屋大学・M2 島田 将成 (令和6年9月11日)	
・日本セラミックス協会 第37回 秋季シンポジウム 特定セッション/若手奨励賞 「βアルミナ多孔体の作製及び細孔構造制御」 名古屋大学・M2 宇佐美 智也 (令和6年9月12日)	
・日本セラミックス協会 第37回 秋季シンポジウム 特定セッション/優秀賞 「バルスレーザ堆積法によるチタン薄膜の作製」 東京科学大学・D1 Weirong YANG (令和6年9月12日)	

・第56回 応用物理学学会 講演奨励賞 「機械学習による多価逆問題解析:アモルファス酸化物半導体トランジスタの欠陥分布・電子輸送を例に」 東京科学大学・准教授 伊澤 誠一郎 (令和6年6月24日)	
・日本セラミックス協会 第37回 秋季シンポジウム 学生優秀講演賞 「単結晶セラナノシートの合成および形成機構調査」 名古屋大学・M2 竹内 希 (令和6年9月17日)	
・日本セラミックス協会 第37回 秋季シンポジウム 特定セッション/若手奨励賞 「界面活性剤を用いたジルコニアナノシートの分散性制御と二次元精密集積」 名古屋大学・M1 片岡 恵人 (令和6年9月17日)	
・日本セラミックス協会 第37回 秋季シンポジウム 学生優秀講演賞 「層状ペロブスカイト酸フッ化物 RbLnTiNbO ₆ F (Ln = La, Pr, Nd)の剥離ナノシート化および第一原理計算による局所構造解析」 名古屋大学・M2 石神 悠太 (令和6年9月17日)	
・日本鉄鋼協会 第188回 秋季講演大会 学生ポスターセッション/優秀賞 大阪大学・D2 Chen Junqi (令和6年9月19日)	
・第175回 日本金属学会 秋期講演大会 優秀ポスター賞 「純Tiを例とした高精度結晶粒界抽出のための模倣画像の自動生成と転移学習手法の構築」 東京科学大学・M2 尾崎 渥一 (令和6年9月19日)	
・第175回 日本金属学会 秋期講演大会 優秀ポスター賞 「Ti-Nb-Al 形状記憶合金におけるマルチサイト逆変態のSEM-DIC解析」 東京科学大学・B4 晁 間 悠斗 (令和6年9月19日)	
・日本セラミックス協会 第37回 秋季シンポジウム 特定セッション/優秀発表賞 「高圧合成法を用いた有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの新規構造探索」 東京科学大学・M1 松島 航輝 (令和6年9月24日)	
・日本セラミックス協会 第37回 秋季シンポジウム 特定セッション/優秀発表賞 「BiCoO ₃ を母物質とした新規非鉛負熱膨張材料の実現」 東京科学大学・M2 高橋 一樹 (令和6年9月24日)	
・日本セラミックス協会 第37回 秋季シンポジウム 特定セッション/優秀発表賞 「欠陥秩序に基づく有機-無機ハイブリッドペロブスカイト化合物系F _{A+1} Pb _{1-x} Bi _x (SCN) ₃ の合成」 東京科学大学・D3 大見 拓也 (令和6年9月24日)	
・第39回 日本整形外科学会 基礎学会基礎学術集学会賞 (AICE賞) 「新規カルシウム化合物による筋肉内骨導導とメカニズム」 東京科学大学・大学院生 橋本 泉智 (令和6年10月)	
・Poster Award, The 14th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-14) 「Novel Magnetic Topological Electronic Phases in Noncentrosymmetric Intercalated Transition Metal Dichalcogenides」 東京科学大学・D1 岡崎 尚太 (令和6年10月8日)	
・Poster Award, The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14) 「Nano-Cross Point Ferroelectric Tunneling Junctions based on 7% Yttrium-Doped HfO ₂ (YH07)」 東京科学大学・D3 Sun Zhongzheng (令和6年10月9日)	
プレスリリース	
・「マルチフェロイック光触媒ナノ粒子による有機染料の高効率分解を達成ーグリーンテック/ロジックによるOSDsの達成に貢献ー」 東京科学大学・准教授 Tso-Fu Mark Chang 東京科学大学・特任教授 岡本 敏 (令和6年4月5日)	
・「マルチフェロイック酸化物の単一領域ナノドットに成功ー次世代低消費電力電気メモリの構築へ前進ー」 東京科学大学・助教 重松 圭樹 東京科学大学・教授 東 正樹 (令和6年4月9日)	
・「欠陥を並べることで有機-無機ハイブリッドペロブスカイト化合物の新たな素子構造を発見ー新しい物質探索アプローチとして期待ー」 東京科学大学・准教授 山本 隆文 東京科学大学・教授 東 正樹 (令和6年4月17日)	

・「青色有機ELの電子移動を促進する材料選択ー超低電圧青色有機ELの実用化に向けてー」 東京科学大学・准教授 伊澤 誠一郎 (令和6年6月24日)	
・「金魚すくい?紙すき?で実現ー～大面積ナノシート膜の高速成膜法を開発ー」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和6年7月16日)	
・「アミンを高効率で選択合成する環境負荷の低いツ/バルトナノ粒子膜ー医薬薬・化成品の原料となるアミンの製造コストを大幅に削減ー」 東京科学大学・教授 原 亨和 (令和6年7月18日)	
・「機械学習」により有機物質群とその設計指針を抽出ー所望の特性を持つ無機材料の「パターン」を自動検出する手法を開発ー」 東京科学大学・助教 高橋 亮 東京科学大学・教授 大場 史康 (令和6年8月5日)	
・「溶かさない界面活性剤で極限薄膜材料を自在設計」 名古屋大学・助教 山本 瑛祐 名古屋大学・教授 長田 実 (令和6年8月8日)	
・「ラビング法」で分子レベルの薄さの貴金属ナノシートを合成」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和6年8月20日)	
・「電子材料技術の集大成となる新奇ペロブスカイト強誘電体を見い」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和6年9月3日)	
新聞記事・Web記事	
・OPTRONICS ONLINE 「東工大ら、機械学習で光デバイスの材料探索支援」 東京科学大学・教授 大場 史康 (令和6年4月1日)	
・日刊工業新聞 「無機材表面の電子構造予測 東工大など 理論計算・機械学習で」 東京科学大学・教授 大場 史康 (令和6年4月2日)	
・日本経済新聞 「阪大、金属3Dプリンター造形時間20分の1 車部品応用も」 大阪大学・教授 藤井 英俊 (令和6年6月24日)	
・化学工業新聞 「負熱膨張材料 品揃え拡充 精密部品の樹脂・接着剤に充填 変化温度域5種類に」 東京科学大学・教授 東 正樹 (令和6年7月10日)	
・日刊工業新聞 「名大、ナノシート大面積成膜 転写で機能性フィルム」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和6年7月24日)	
・Yahoo!ニュース 「A4サイズのナノシートを1分で成膜 「金魚すくい」にヒント」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和6年7月24日)	
・日刊工業新聞 「研究室と名・名古屋大学・長田実教授「安く簡単に成膜」」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和6年7月26日)	
・日刊工業新聞 「アミン合成触媒 高効率 東工大が開発、医薬品に提案」 東京科学大学・教授 原 亨和 (令和6年7月29日)	
・マイナビニュース 「名大、あらゆる元素に使える汎用的なアモルファスナノシート合成手法を開発」 名古屋大学・助教 山本 瑛祐 (令和6年8月15日)	
・日経Tech Foresight 「名大、パラジウムのナノシート水素触媒 貴金属削減」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和6年9月2日)	
・電子デバイス新聞 「名古屋大学ら 新強誘電体を開発 多層合成を実現」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和6年9月18日)	
・Science Daily 「Breaking Thermodynamic Barriers: Japanese Create First 4- and 5-Layer Perovskites」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和6年9月20日)	
・The American Ceramic Society 「Tears of wine phenomenon inspires high-speed, large-area deposition of uniform nanofilms」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和6年9月24日)	

令和6年度6研究所連携プロジェクト各分野研究課題（抜粋）

○環境・エネルギー材料分野

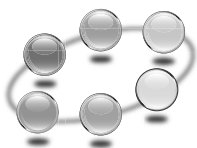
1. 高張力銅板とマグネシウムの抵抗スポット接合技術に関する研究
(阪大接合研-東北大金研)
2. 最新溶接・接合技術による低放射化材料異材接合技術確立と革新的フュージョンエネルギーシステム技術の創成
(阪大接合研-東北大金研)
3. Fe-Ni系高合金鋼の摩擦攪拌接合による相安定性制御とマルテンサイト変態
(阪大接合研-東北大金研)
4. Ni-MeckCu合金コンタクトチップの高耐久化
(阪大接合研-東北大金研)
5. 非混和性材料機械的接合部の微細組織構造再構成を利用した引張特性評価手法の検討
(阪大接合研-東北大金研)
6. PAW-based WAAMのプロセス原理説明と精密制御技術の開発
(阪大接合研-東北大金研)
7. プラズマ触媒作用による低温下でのCO₂還元反応促進技術の創生
(阪大接合研-東北大金研)
8. 水との相界面を反応場とするグリーン粒子合成と特性評価
(阪大接合研-東北大金研)
9. Fabrication of hydrogen fuel catalysts with macro and meso porosity by stereolithography and high temperature liquid metal dealloying
(阪大接合研-東北大金研)
10. 高機能複相銅合金創製のための基礎的・実践的研究
(東北大金研-阪大接合研)
11. 高次構造制御ナノチタン酸化物により水質浄化を実現する環境配慮型水処理技術の確立
(東北大金研-阪大接合研-東京科学大医歯学総合研究科-企業)
12. ありふれた元素からなる高性能熱電変換材料の設計と開発
(東京科学大フロンティア材料研-名大未来研)
13. リン酸ビスマスナノ粒子触媒によるメタンの直接酸化反応
(東京科学大フロンティア材料研-名大未来研)
14. 渦輪による密度成層流体の混合に関する数値的研究
(名大未来研-早大ナノ・ライフ機構)
15. プラズマ触媒作用によるメタネーション技術の創生
(阪大接合研-名大未来研)
16. ナノ材料の低次元・多元素化と界面機能探索
(阪大接合研-名大未来研)
17. 原子膜技術による革新的蓄電池デバイスの創成
(名大未来研)
18. 異常ネルンスト効果を基軸としたスピントラフィック素子材料の開発
(名大未来研-東京科学大フロンティア材料研)
19. 異常ネルンスト効果を基軸としたスピントラフィック素子デバイス化技術の開発
(名大未来研-東京科学大フロンティア材料研)
20. 熱分解誘起相分離を用いた機能性セラミックス粒子の創成
(名大未来研-東京科学大フロンティア材料研)
21. CeO₂系ナノ粒子によるナノギャップ素子センサー
(名大未来研-東京科学大フロンティア材料研)
22. 水溶液が創出する新規吸着材
(名大未来研-東京科学大フロンティア材料研)
23. 無機ナノシートへの構造物性解明
(名大未来研-東京科学大フロンティア材料研)
24. 低温作動固体酸化物形燃料電池の高次ナノ・ミクロ構造制御
(名大未来研-阪大接合研)
25. 多孔性ナノシート化の合成基盤確立と革新的熱電材料の創成
(名大未来研-早大ナノ・ライフ機構)
26. 欠陥制御による蓄電材料開発
(名大未来研)
27. 有機シドックスフロー電池の開発
(早大ナノ・ライフ機構)
28. 新しいLiイオン伝導性高分子電解質の開発
(早大ナノ・ライフ機構)
29. 高屈折率高分子材料の開発
(早大ナノ・ライフ機構)
30. IV族系半導体を用いたマイクロ熱電発電デバイスの開発
(早大ナノ・ライフ機構)
31. 高密度カーボンナノチューブ膜形成必要条件の探索
(早大ナノ・ライフ機構)
32. グラフェン/金属/SiCの局所電子状態の解明
(早大ナノ・ライフ機構-名大未来研)
33. 先進的合成手法を駆使した高機能非鉛材料の探索
(東京科学大フロンティア材料研-東北大金研)
34. 計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索
(東京科学大フロンティア材料研-東北大金研)
35. 機械学習を用いた半導体・誘電体材料探索手法の開発
(東京科学大フロンティア材料研-東北大金研)
36. 高難度酸化反応を可能とする金属酸化物触媒の開発
(東京科学大フロンティア材料研-東北大金研-名大理工学研究科)

○バイオ・医療機器材料分野

1. 表面組成・構造制御による抗菌・ウイルス不活化機能の向上
(阪大接合研-東京科学大フロンティア材料研)
2. 造形場の温度制御による高強度LPBF Ti6Al4V合金の集合組織の微細化と等方化
(阪大接合研-東北大金研)
3. Future directions in medical alloy design: Ti-based alloys and their fabrication via additive manufacturing techniques
(阪大接合研-東北大金研)
4. 可視光応答型酸化チタンの開発および医療応用
(東北大金研-東北大歯学研究科-東京科学大生材研)
5. がん治療用セラミックスの創製
(東北大歯学研究科-東京科学大生材研)
6. マイクロ流体デバイスを用いた培養神経回路の構造機能制御
(東北大電気通信研究所-早大ナノ・ライフ機構)
7. 金属ガラスの温間加工性を向上するための加熱条件最適化解析
(東北大金研-阪大接合研)
8. インプラント表面のマテリアルデザイン-生体活性と抗菌性の両立
(東北大金研-東京科学大物質理工学院)
9. 血管治療機器用AuCuAl生体用形状記憶合金の開発
(東北大歯学研究科-東京科学大フロンティア材料研)
10. セラミック人工歯の光造形アディティブ・マニファクチャリング
(阪大接合研-東北大歯学研究科)
11. 歯科用セラミック部材の精密アディティブ・マニファクチャリング
(阪大接合研-東北大歯学研究科)
12. 生体用形状記憶合金の開発と機能評価
(東北大歯学研究科-東京科学大フロンティア材料研)
13. 可視光応答型TiO₂による抗菌・抗ウイルス表面の創製
(東北大工学研究科)※連携先募集集中
14. ナノチタン酸化物の高次構造・集積制御
(東京科学大医歯学総合研究科-阪大接合研-東北大金研)
15. 鉄含有チタン二相合金の強度解析手法の確立と強化因子の特定
(阪大接合研-東北大金研)
16. がん治療用セラミックスの創製
(東京科学大生材研-東北大-阪大接合研)
17. 可視光応答型抗菌性・骨結合性チタンの創製
(東京科学大生材研-東北大金研-阪大接合研)
18. 超高靱性なセラミックス骨修復材料の創製
(東京科学大生材研-阪大)
19. 診断と治療を両立する多機能骨修復材料の創製
(東京科学大生材研-名大)
20. コバルトクロム合金部分義歯床の積層造形
(東京科学大)
21. 区画化型キャンストラテジーを駆使した歯科補綴装置の高機能・長寿命化
(東京科学大)
22. 荷電ハイドロキシアパタイトを用いた下肢虚血に対する血管新生治療
(東京科学大)
23. X線透視性と強度を兼ね備えた新規内視鏡用セメントの開発
(東京科学大)
24. 積層造形を用いたスポーツ用フェイスシールドの開発・評価
(東京科学大)
25. ナノチタン酸化物の高次構造・集積制御
(東京科学大-阪大接合研-東北大金研)
26. 三次元積層造形による人工歯の作製と評価
(東京科学大)
27. 脱細胞化組織と無機材料・金属材料のハイブリッド化
(東京科学大生材研)
28. マクロアークによるインプラント材料の生体反応性評価
(東京科学大生材研)
29. ポロン酸保護基を応用した新規開裂反応化学の開発
(東京科学大生材研)
30. 新規ポロン酸複合体の構造解析
(東京科学大生材研)
31. 新規ポロン酸複合体の電子状態の解析
(東京科学大生材研)
32. ポロン酸複合体の開裂反応速度制御による高分子機能材料の創成
(東京科学大生材研)
33. 貼るだけ人工臓器の開発
(東京科学大生材研)
34. mRNAデリバリー技術の開発
(東京科学大生材研)
35. 経皮的な服薬管理技術の開発
(東京科学大生材研)
36. ポロン酸による分子認識を応用した診断・治療技術
(東京科学大生材研-東北大)
37. リン酸カルシウム系化合物の骨形成促進的新規人工骨による骨形成実験
(東京科学大)
38. セラミック人工歯の光造形アディティブ・マニファクチャリング
(東北大金研-名大未来研-阪大接合研-東京科学大生材研)
39. 歯科用セラミック部材の精密アディティブ・マニファクチャリング
(東北大金研-名大未来研-阪大接合研-東京科学大生材研)
40. 診断と治療を両立する多機能骨修復材料の創製
(東京科学大生材研-名大未来研)
41. 水との相界面を反応場とする粒子合成と機能探索
(阪大接合研-名大未来研)
42. 気流制御と深紫外線LEDの融合によるウイルス不活化装置の開発
(名大未来研-早大ナノ・ライフ機構)
43. ウイルス不活化機能をもつエアーカテン装置の創出
(名大未来研-早大ナノ・ライフ機構)
44. 血管治療機器用AuCuAl生体用形状記憶合金の開発
(東京科学大フロンティア材料研-東京科学大生材研-東北大歯学研究科)

○情報通信材料分野

1. マルチスケール材料融合によるはんだ材料の高機能化
(阪大接合研-東北大金研)
2. アモルファス半導体を用いた薄膜トランジスタの低温形成に向けたプラズマプロセス技術の開発
(阪大接合研-東京科学大フロンティア材料研)
3. MnBi電解膜の作製と磁気特性
(東北大金研-早大ナノ・ライフ機構)
4. 新規ハーフメタル型フェリ磁性体の探索研究
(東北大金研)※連携先募集集中
5. ナノ構造規則化による強磁性体ナノワイヤを用いたスピントラフィック素子の創製
(東京科学大フロンティア材料研-名大未来研)
6. 強誘電体ナノシートによるナノクロスポイント強誘電体トランジスタ接合の開発
(東京科学大フロンティア材料研-名大未来研)
7. 非晶質Fe₃O₄-Bi₂O₃-B₂O₃の光電子物性
(東京科学大フロンティア材料研-名大未来研)
8. 反応性スパッタ法を用いた重金属窒化物の薄膜成長
(東京科学大フロンティア材料研-名大未来研)
9. 室温ナノシート集積技術の高度化とセラミックス製造の革新
(名大未来研-阪大接合研)
10. 計算科学・データ科学を活用した新規有機半導体の設計と開発
(東京科学大フロンティア材料研-早大ナノ・ライフ機構)
11. アモルファス酸化物半導体の新規応用の開拓
(東京科学大フロンティア材料研-阪大接合研)



国際・産学連携 インヴァースイノベーション 材料創出プロジェクト (出島プロジェクト)

東北大学 金属材料研究所

東北大学 [片平キャンパス]

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
URL <http://www.imr.tohoku.ac.jp/>

東京科学大学 フロンティア材料研究所

東京科学大学 [すずかけ台キャンパス]

〒226-8501 神奈川県横浜市緑区長津田町4259
URL <http://www.msl.titech.ac.jp/>

大阪大学 接合科学研究所

大阪大学 [吹田キャンパス]

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1
URL <http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/>

東京科学大学 生体材料工学研究所

東京科学大学 [駿河台キャンパス]

〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台2-3-10
URL <http://www.tmd.ac.jp/ibb/>

【組織整備事業】

マテリアル革新力強化のための
5大学6研究所間連携体制の構築
(コア出島・マルチ出島)

主幹校

大阪大学 接合科学研究所

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1
Tel: 06 (6879) 4370 Fax: 06 (6879) 4370

名古屋大学 未来材料・システム研究所

名古屋大学 [東山キャンパス]

〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
URL <http://www.imass.nagoya-u.ac.jp/>

早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構

早稲田大学 [早稲田キャンパス]

〒162-0041 東京都新宿区早稲田鶴巻町513
URL <https://www.waseda.jp/inst/nanolife/>