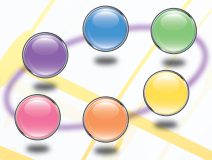
国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト（出島プロジェクト）
Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture（DEJI²MA Project）



文部科学省令和7年度
6研究所連携・出島プロジェクト

研究成果報告書

大阪大学 接合科学研究所

東北大学 金属材料研究所

東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所

名古屋大学 未来材料・システム研究所

東京科学大学 総合研究院 生体材料工学研究所

早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構

令和8年3月

Message

出島コンソーシアムの活動について



大阪大学　接合科学研究所　所長　藤井　英俊

令和3年度から開始した「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ーDEJI²MA: Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architectureー（以下、6研究所連携「出島」プロジェクト）」は、新概念「インヴァースイノベーション」に基づいて、多様な社会的要望や地球規模課題を「コア出島」で課題設計し、6研究所の専門性の垣根を越えた「マルチ出島」を通じて人と知の好循環により課題解決を図ることでイノベーション創出を加速し、社会実装を迅速化することを目的としております。すなわち、本プロジェクトは、共同利用・共同研究拠点を含む全国的な拠点間ネットワーク連携によって、先鋭的な研究力を有する各々の単独拠点のメリットを生かしながら、拠点間の学際融合・異分野融合による「知」のネットワーク連携によって、単独拠点だけでは課題設定すら困難であった社会からの要望を研究課題として設定し、多様な社会ニーズに対してスピード感をもって応える、新しいスタイルの共同研究プロジェクトです。

大阪大学接合科学研究所は、この6研究所連携「出島」プロジェクトの主幹校として、研究所間連携戦略室を設置し、材料をつなぐ溶接・接合分野と産学共創の強みを生かしながら、イノベーションのスピード創出に繋がるよう「コア出島」の機能と好循環を生み出す役割を担っています。出島コンソーシアムは、複数回のセミナー、チュートリアル講座、アドバイザリーフォーラムから構成され、企業メンバーからの「ニーズ」を受け入れる体制が整っています。出島コンソーシアムの会員数も、目標の500人を大きく超え、担当の阿部教授を中心に、PLの節原教授と共に活発に活動を展開させて頂いております。組織整備事業の予算措置による専任教員4名とともに、具体的な成果を輩出しております。

弊所としましても、「環境・エネルギー材料」、「バイオ・医療機器材料」、「情報通信材料」の3分野に跨る個々の研究課題にも積極的に取り組み、27名の教員（特任も含む）が13件の研究課題を掲げて本プロジェクトを推進しております。この出島コンソーシアムにおいて、既に、企業と複数の大学が連携した革新的な成果が生み出されています。引き続き、多くのインパクトのある研究成果を、学術論文や国際会議発表等を通して社会に広く情報発信したいと考えております。

いよいよ、予算措置される最終年度である令和8年度を迎えます、しっかりとKPIを達成し、継続して次の新規プロジェクトへ移行できるように、一致団結して頑張る所存でございます。出島コンソーシアムへは、まだ入会可能ですので、ご興味のある方は、是非、ご検討下さい。引き続き、各位のご協力とご支援を何卒よろしくお願い申し上げます。

Message



インヴァースイノベーション概念と「産業は学問の道場」

東北大学　金属材料研究所　所長　佐々木　孝彦

令和3年度よりスタートした6研究所連携プロジェクト「国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出（DEJI²MA）プロジェクト」が5年目を迎え、次期を見据えた取り組みを具体的に検討するフェーズを迎えました。6研究所それぞれの得意分野を連携、インテグレートした新しい研究開発の試み「インヴァースイノベーション」から社会課題解決を目指す材料研究が発展し、大阪大学接合科学研究所の主導の下で事業運営が進展しさらなる連携を6研究所間で構築できることを期待しています。

金属材料研究所（金研）では、加藤秀実教授をプロジェクトリーダーとして、本プロジェクト専任の目代貴之先生を中心に、クロスアポイントメント教員を含む金研所属の4名の教員と学内複数部局から連携教員（6名）の方々に多数参画いただき環境エネルギー・材料分野、バイオ・医療機器材料分野、情報通信材料分野それぞれで活発な6研究所間連携研究が進められています。

2026年に金研は創立110周年を迎えます。100年を越える材料科学研究・開発の歴史のなかで「金研はどこよりも伝統的で常に新しい」組織であることを目指しています。「継承と変化」のバランスの上で後世に永続する学問を積み上げ続けること、社会を豊かにする技術を提供すること、そしてこれらの活動を担う人材を育成・輩出してまいります。本プロジェクトが目指す新しい「インヴァースイノベーション」アプローチにより社会課題解決を目指す試みは、まさにこの変化を新しい産学連携の在り方として具体化したものの一つとして取り組んでいます。

金研創設者本多光太郎博士の言葉「産業は学問の道場」には、産学連携を大学で行うことの重要性が込められています。一方でこの言葉に込められた意味には多様な解釈の仕方があります。産業＝社会的ニーズを起点として、その中に学問的課題を見出し設計し（コア出島）、各々のニーズに対する課題解決からイノベーションに発展させる（マルチ出島）プロセスー本プロジェクトが掲げる「インヴァースイノベーション」概念ーも意味合いの一つと見なすことができます。本プロジェクトが社会課題解決の新しい方法となり学術システムとして確立することを本プロジェクトが成果として社会に提示することが必要と考えます。

関係者のご尽力により本プロジェクトが発展することを祈念し、今後とも皆様のますますのご協力とご指導ご鞭撻をお願い申し上げます。

Message

ラストスパート



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

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（マテリアル革新力強化のための６大学６研究所間連携体制の構築：DEJI²MA）は、現在第４期を迎えており、21年にわたる歴史を有するプロジェクトであることをご存知でしょうか？

本プロジェクトは、これまで以下のような変遷を経て発展してまいりました。

第1期（2005年度～2009年度）

○東北大学金属材料研究所(東北大金研)、東京工業大学応用セラミックス研究所(東工大応セラ研)、大阪大学接合科学研究所(大阪大接合研)

（○印は主幹校、順序は当時の表記順）

「金属ガラス・無機材料接合開発共同研究プロジェクト」

第2期（2010年度～2015年度）

○東北大金研、東工大応セラ研、大阪大接合研、名古屋大学エコトピア科学研究所（名大エコトピア研）、東京医科歯科大学生体材料工学研究所(医科歯科大生材研)、早稲田大学ナノ理工学研究機構(早大ナノ機構)

「特異構造金属・無機融合高機能材料開発プロジェクト」

第3期（2015年度～2020年度）

○名古屋大未来材料・システム研究所(名大未来研)、東北大大金研、東京工業大学フロンティア材料研究所（東工大フロンティア研）、大阪大接合研、医科歯科大生材研、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構（早大ナノ機構）

「学際・国際的行動人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」

第４期（2021年度（準備）、2022年度～現在）

○大阪大接合研、東北大大金研、東京科学大学フロンティア材料研究所(科学大フロンティア研)、名古屋大未来研、東京科学大学生体材料工学研究所（科学大生材研)、早大ナノ機構

「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」

私は2018年より第３期プロジェクトのPLを務めさせていただき、神谷所長（当時）とともに第４期DEJI²MAプロジェクトの立ち上げにも参画いたしました。お茶の水駅近くの駿河台キャンパスに所在する東京医科歯科大学生体材料工学研究所の会議室において、毎月土曜日に集まり、プロジェクト提案に議論を重ねた日々を、今でも懐かしく思い出します。

DEJI²MAプロジェクトは、いよいよ終盤を迎えております。本プロジェクトでは、共著論文等をKPIとして設定しており、KPIの達成が次期プロジェクトの採否に直結する重要な要素となっています。つきましては、プロジェクトにご参画いただいている皆さまにおかれましては、成果創出に向けてラストスパートのご尽力を賜りますようお願い申し上げます。

今後とも、関係の皆さまの変わらぬ御支援・御協力、ならびに御指導・御鞭撻を賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

Message



6研究所連携プロジェクトと オープンイノベーションの実践

東海国立大学機構　名古屋大学　未来材料･システム研究所　所長　内山　知実

6研究所連携プロジェクトは、世界屈指の研究開発力をもつ6つの研究所が連携して研究組織（コア出島･マルチ出島）を構成し、各研究所の専門性の垣根を越えた人材と頭脳の好循環を創出する、独創的な仕組みをもっています。プロジェクト開始以来、3つの研究分野（環境･エネルギー材料分野、バイオ･医療機器材料分野、情報通信材料分野）において、社会的要求を起点とする課題解決、イノベーション創出の加速、迅速な社会実装、新たな学術研究体系の構築、人材育成など、卓越した成果が着実に蓄積されつつあります。

一方、大学の附置研究所には、学部･研究科とは大きく異なり、教育･人材育成だけでなく、特定の分野の研究を深化させることが求められています。さらに、得られた知見を学術論文だけでなく様々な手段を用いて一般社会にも適切に発信して活用してもらうこと、すなわち研究成果の社会還元も要求されています。未来材料･システム研究所（未来研）は、次世代半導体材料･デバイスの開発とそのシステム応用、電子顕微鏡技術をはじめとする計測技術の高度化、先端的なナノ材料の創製およびエネルギー変換システムの開発など、基礎から応用に至る研究を包括的に実施しています。研究所創設の2015年から10年の間に二つの寄附研究部門を設置し、民間企業から寄付金を導入し、研究の多様化と活性化を図っています。さらに、十の産学協同研究部門も順次設置し、企業から運営経費や特任教員などを受け入れ、研究･教育の進展と社会貢献を推進しています。なお、産学協同研究部門の4つは、研究所の教員が深く関与するスタートアップによるものです。

https://www.imass.nagoya-u.ac.jp/about/org/

すなわち、未来研は基礎研究はもとより研究成果の社会実装を積極的に実践する、オープンイノベーション拠点となっています。このような取り組みは、実に本プロジェクトの目指すところであり、本プロジェクトとの相乗効果が研究所全体の活動に好影響をもたらしています。

国立大学法人の研究力強化に向けた文部科学省の改革に関連して、附置研究所の今後は不透明な状況に置かれていると言えます。そのような中でも、本プロジェクトの意義はますます高まりつつあると言えます。本プロジェクトのさらなる発展のためには、一層の連携強化のほか、若手人材の育成も重要な課題となっています。引き続き関係各位の御支援および御協力を宜しくお願い申し上げます。

Message

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の 令和7年度成果報告発刊に際して



東京科学大学　総合研究院　生体材料工学研究所　所長　影近　弘之

本事業は、新しい研究開発アプローチである「インヴァースイノベーション」という新概念のもと、5大学6研究所・機構が連携し、社会からの要求、社会実装によって生まれた新たな課題を起点として、それらを解決することを目的として令和3年度に開始されました。各研究所・機構の機能、強みを融合し、共同研究や国際連携を通して、医療・環境・エネルギー材料分野での革新的な技術創出を加速化するとともに、新たな学術研究体系の構築、未来を豊かにする革新材料を創出できる若手研究者・技術者の育成を行っています。生体材料工学研究所は、本事業の課題のうち、バイオ・医療機器材料分野を担当し、これまで培ってきた医工連携の実績をもとに、臨床現場における課題、要求を把握し、異分野融合の共同研究を推進することで、革新的医療マテリアル・デバイスを創出する役割を担っています。令和7年度も、出島コンソーシアム・セミナー、バイオ・医療機器材料分野研究会、国際会議（DEJI²MA-5）を通じて、多くの共同研究者を含む研究者コミュニティ間で直接的な交流を図ることができ、本報告書に記載されているように、各研究所・機構の特徴的な材料、得意技術を基盤とした、「がん治療用セラミックスの創製」、「機能性人工タンパク質ナノファイバーの開発」、「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」、「大気圧非平衡低温プラズマ照射による異材接合技術の開発と生体材料への応用に向けた適合性評価」といったような、数多くの共同研究が展開され、新しい材料・技術が創出されました。

本事業は2005年に開始された金属ガラス・無機材料接合技術開発プロジェクトに端を発し、構成機関を拡大してシームレスな連携を強化しつつ、20年以上に亘り、研究成果の社会還元、新学術の人材育成を目指して活動してきました。2022年からの6年間という本事業も折り返し点を過ぎ、最終段階となりました。「インヴァースイノベーション」の理念に基づき、事業を一層展開させるとともに、これまでの成果、実績をもとに、次世代へと発展していく時期となりました。今後も、新たな社会が抱える課題の解決に向けた、革新的材料、技術創出の加速化と迅速な社会実装を目指して、各研究所・機構が有する特色を活かした有機的な連携、共同研究を一層進めてまいります。

関係の皆様のご支援、ご協力をよろしくお願い申し上げます。

Message



早大ナノ・ライフ創新研究機構より DEJI²MAプロジェクトへの期待

早稲田大学　ナノ・ライフ創新研究機構　機構長　小 柳 津　研 一

早稲田大学でのナノテクノロジー研究に関する組織化活動は、2001年文部科学省COEプログラム「分子ナノ工学」の採択を契機に開始され、分野横断型の学際専攻であるナノ理工学専攻の設置、大学院教育と連携した研究機関としてのナノ理工学研究機構の設立をもってナノ理工学研究の一端を牽引してきました。その中心的施設として文部科学省ナノプラットフォーム事業の支援により設置したナノテクノロジーリサーチセンター（NTRC）は、2021年度からのマテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）に引き継がれて運営しています。これらの実績を継続的に展開し、学内のバイオ・医療に関する研究連携組織であった先端科学・健康医療融合研究機構（ASMeW）と統合して環境・エネルギー、医療・生命科学、情報通信にまたがる非連続なイノベーションを横断的に支援・創出することを目的とした基盤研究拠点として、2015年にナノ・ライフ創新研究機構を創設しました。本機構のキーワードは、「グリーンデバイス」、「エネルギー」、「革新的マテリアル」そして「ライフサポート」で、現在ナノテクノロジー研究所、ナノプロセス研究所、未来イノベーション研究所、規範科学総合研究所、アルカリエネルギーデバイス研究所といった5つのプロジェクト研究所を中心に、気鋭の研究者と学生が公的プロジェクトに加えて企業との多彩な連携・受託研究の中で活発に活動しています。2004年にナノテクノロジーに関する産官学連携プラットフォームとして機構内に設立したナノテクノロジーフォーラムは、産学の交流を推進し研究シーズの社会展開や人材育成を行っています。

本機構の最近のトピックスは、2025年4月に設立された「サスティナブルな未来食の普及に向けた産官学共創コンソーシアム」です。本コンソーシアムは、食を取り巻くグローバルな課題に対し、学術的な研究開発を強化し、その成果を社会実装していくことを目指しています。25年6月には、コンソーシアムの展望を共有し議論を深めるべくキックオフシンポジウムを開催し、未来の食の領域への多様な知見の結集、産官学が一体となったイノベーションの必要性、フードビジネスイノベーションの使命と課題、サスティナブルな未来食の普及に向けた展望について広く意見交換しました。他にも、AMED創薬等先端技術支援基盤プラットフォーム（BINDS）のもとで設置された「空間オミックス解析拠点CESOAR」や、カーボンニュートラル社会の実現を目指した高効率蓄電地の開発などを通して多くの成果を継続的に創出しています。

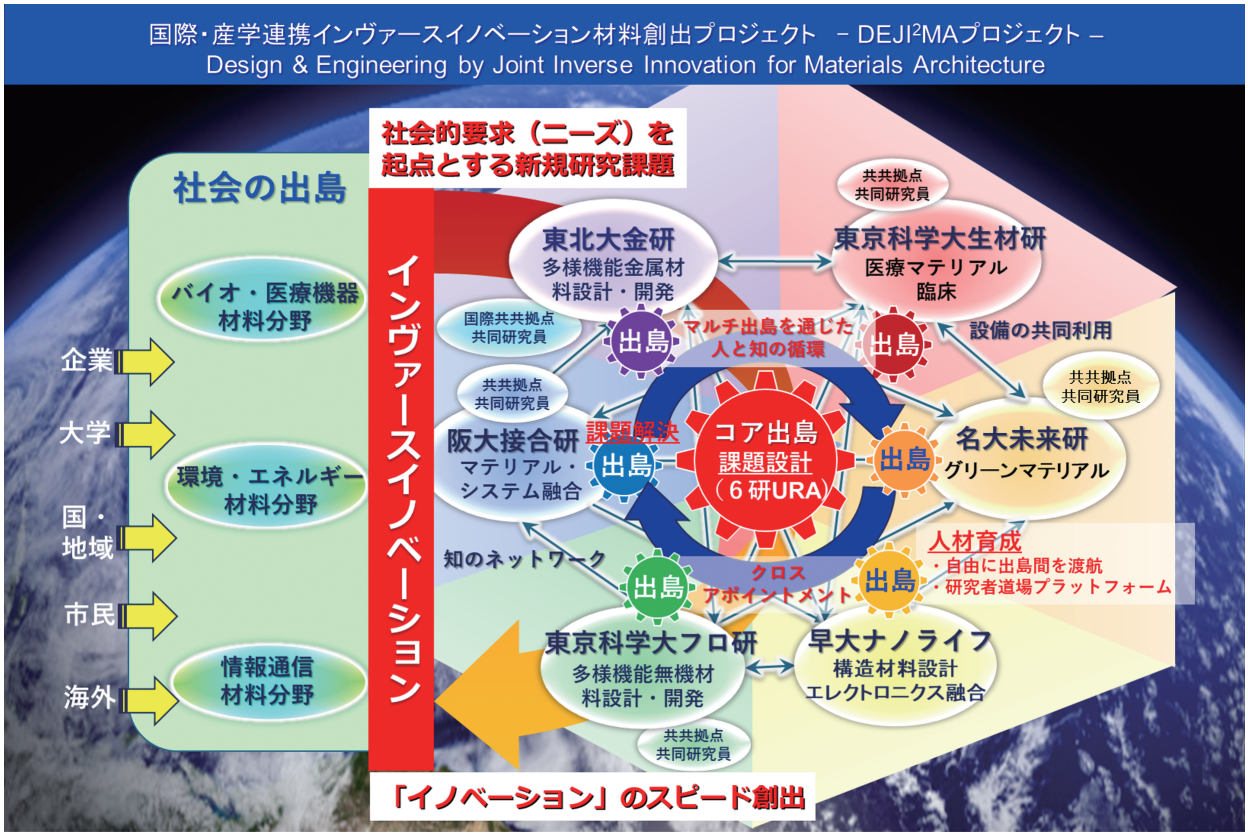
6大学付置研究所間連携からなるDEJI²MAプロジェクトへの参画は、当機構にとって大変意義のあるものです。毎回の公開討論会や国際シンポジウムでの実りある意見交換を通じて多大の刺激を受けています。本プロジェクトの研究成果がベースとなって新技術が創出され、共に育った若手人材が担い手となって世界の研究開発を牽引することを期待しています。

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（出島プロジェクト）
6研究所連携・出島プロジェクト概要

Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI²MA Project)

5大学6研究所が各々の強みを発揮・連携し、従来（シーズから応用を模索するアプローチ）とは逆に、新概念「インヴァースイノベーション」により、5大学6研究所間連携研究組織（コア出島・マルチ出島）での異分野融合型連携研究体制で、3分野（環境・エネルギー材料分野、バイオ・医療機器材料分野、情報通信材料分野）における社会的要求を起点に課題解決とイノベーション創出を加速化し、新たな学術研究体系を構築する。

大阪大学接合科学研究所、東北大学金属材料研究所、東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所での材料接合、金属、無機材料における世界屈指の学術基盤と、名古屋大学未来材料・システム研究所、東京科学大学総合研究院生体材料工学研究所、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構での環境・エネルギー、生体・医療、エレクトロニクスにおける世界屈指の研究開発基盤を融合し、各研究所のミッションと学術研究推進を基軸に、新概念「インヴァースイノベーション」に基づいて社会的要求を起点に「コア出島」で課題設計し、6研究所の専門性の垣根を越えた「マルチ出島」を通じた人と知の循環で課題解決を加速化すると共に、イノベーション創出を加速化する。「コア出島」を中核とする「六研連携戦略室」を研究所間連携の戦略的「司令塔」として主幹校（接合科学研究所）に整備し、各研究所には連携研究の実施主体「マルチ出島」を整備して、『コア出島・マルチ出島方式』の異分野融合の研究所間連携体制を構築する。これにより、5大学6研究所間の学際的連携研究体制を格段に発展・強化し、環境・エネルギー材料分野、バイオ・医療機器材料分野、情報通信材料分野での社会的要求を起点とする課題解決とイノベーション創出の加速化と迅速な社会実装を通じて、マテリアル革新力の強化を図ると共に、我が国が世界を先導する新材料技術の創成を目指す。



Outline

環境・エネルギー材料分野（幹事大学：名古屋大学）

〈研究成果概要〉

環境・エネルギー材料分野では、様々な材料の合成プロセス、組織制御、物性研究、応用、シミュレーションなどを行い、資源・エネルギー・環境問題の解決に寄与する新しい材料・デバイスの開発を目指した研究を進めています。既存の材料・資源・エネルギーの効率的利用といった課題にとどまらず、将来のエネルギーシステムや省エネデバイスに役立つ新規材料に関する研究を推進し、長期的な視点に立って省エネ・創エネのための材料創製研究を行っています。

本年度は41件の研究課題を実施しました。主なキーワードとしては、「2次元物質（ナノシート）」、「ボトムアップ合成」、「多孔体」、「複合アニオン化合物」、「積層造形(AM)」、「プラズマ触媒作用」、「摩擦攪拌接合」、「デアロイング」、「金属溶湯層置換法」、「カルコゲナイド化合物」、「遷移金属添加鉄触媒」、「熱電変換材料」、「カーボンナノ材料」、「高分子固体電解質」などが挙げられます。

環境・エネルギー材料分野

Environmental and Energy Materials

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核融合炉発電システム技術の創成 ..... [P-1]
大阪大学接合科学研究所　○芹澤久、藤井英俊
東北大学金属材料研究所　笠田竜太

水との相界面反応を利用した機能性微粒子の創製と特性評価 ..... [P-3]
大阪大学接合科学研究所　○小澤隆弘、藤原理等、阿部浩也
東京科学大学生体材料工学研究所　川下将一

高張力合金鋼板とマグネシウム合金の抵抗スポット接合技術に関する研究 ..... [P-5]
大阪大学接合科学研究所　○麻寧緒、池田倫正、Paponpat Chaimano
東北大学金属材料研究所　加藤秀実、倉林康太

アーク溶接及びWAAMのプロセス原理解明と精密制御技術の開発 ..... [P-7]
大阪大学接合科学研究所　○田代真一、Dang Khoi LE、Kieu Anh Duong NGUYEN、田中学
東北大学金属材料研究所　山中謙太

摩擦攪拌接合した二相ステンレス鋼攪拌部の変形挙動:引張変形中その場中性子回折法による解析 ..... [P-9]
大阪大学接合科学研究所　○山下享介、潮田浩作、藤井英俊
東北大学金属材料研究所　小山元道
日本原子力研究開発機構　ハルヨステファヌス、ゴンウー、川崎卓郎

脱成分反応Fe-Mg微細複合組織構造の弾性特性シミュレーション ..... [P-11]
大阪大学接合科学研究所　○三上欣希、吉田隼人、周紅昌
東北大学金属材料研究所　倉林康太、和田武、加藤秀実

プラズマ触媒作用による低温・高活性ガスコンバージョンプロセスの創生 ..... [P-13]
大阪大学接合科学研究所　○節原裕一、都甲将、竹中弘祐
名古屋大学未来材料・システム研究所　小澤正邦
東北大学金属材料研究所　和田武、加藤秀実

層状金属有機構造体における酸素スピンの結合を介した協同的磁気相転移 ..... [P-15]
東北大学金属材料研究所　○宮坂等、高坂亘、三村昌輝
武漢大学　Jun Zhang、Yang Cao
大阪大学　北河康隆

Outline

高機能複相銅合金創製のための基礎的・実践的研究（Cu-Co-Ti合金の組織制御に関する可能性試験） …… [P-17]

東北大学金属材料研究所　○千星聡※
（※現 島根大学 材料エネルギー学部）
大阪大学接合科学研究所　伊藤和博

デアロイングにより得られたFe-Mg継手強度に及ぼす複合構造の影響 …… [P-19]

東北大学金属材料研究所　○倉林康太、和田武、加藤秀実
大阪大学接合科学研究所　周紅昌、三上欣希

金属溶湯層置換法を用いた新規MAX相の合成 …… [P-21]

東北大学工学研究科　○早川壮馬
東北大学金属材料研究所　劉方舟、和田武、加藤秀実

$(Cr,Fe)_7S_8$カルコゲナイド化合物の空孔規則度制御と磁気的性質 …… [P-23]

東北大学金属材料研究所　○梅津理恵、尹偉達、宮川正人
島根大学材料エネルギー学部　千星聡
九州大学大学院工学研究院　吉年規治
海洋研究開発機構　真砂啓、川人洋介
産業技術総合研究所　福島鉄也
大阪大学大学院工学研究科　赤井久純

Room-temperature Antiferroelectricity in Titanite ($CaTiSiO_5$) Thin Films …… [P-25]

東京科学大学ZC研　Weirong Yang
東京科学大学物質理工学院　桑野太郎
名古屋大学大学院理学研究科　谷口博基
東京科学大学フロンティア研、ZC研　○安井伸太郎

超低電圧で駆動する深青色有機ELの開発 …… [P-27]

東京科学大学フロンティア材料研究所　○伊澤誠一郎

イオン交換OMS-1ナノ粒子触媒による穏和な条件でのスルフィド酸素酸化 …… [P-29]

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、中村匠、和知慶樹、相原健司

遷移金属添加鉄触媒によるアンモニア合成 …… [P-31]

東京科学大学フロンティア材料研究所　○原亨和、Jing Yuan、服部真史

機械学習を用いた半導体・誘電体材料探索手法の開発 …… [P-33]

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、工藤航、中西蓮、吉井遼太郎、大場史康
東北大学金属材料研究所　熊谷悠

結晶性複合酸化物の局所構造設計による触媒作用創出 …… [P-35]

東京科学大学フロンティア材料研究所　○石川理史、沼田裕喜、原亨和

特異な熱伝導温度特性を示す物質の探索 …… [P-37]

東京科学大学フロンティア材料研究所　橋本賢太，気谷卓，○川路均

酸化物表面の精密制御と酸・塩基触媒反応への利用 …… [P-39]

東京科学大学フロンティア材料研究所　○相原健司、鎌田慶吾

計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索 …… [P-41]

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、石井孝憲、中川亮祐、長藤瑛哉

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 …… [P-43]

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

$BiFeO_3$のA,B両サイト元素置換による弱強磁性・負熱膨張特性の付与 …… [P-45]

東京科学大学　○東正樹、西久保匠、重松圭、畑山華野、三宅潤、塩野裕介

メゾスケール鉄粒子を基盤としたアンモニア合成触媒 …… [P-47]

東京科学大学フロンティア材料研究所　○服部真史、原亨和

Outline

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 …… [P-49]
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

原子膜技術による環境・エネルギー材料の開発 …… [P-51]
名古屋大学未来材料・システム研究所　○長田実、小林亮、山本瑛祐

リチウムイオン電池正極$LiMn_2O_4$のアニオン欠陥制御 …… [P-53]
名古屋大学未来材料・システム研究所　○中村崇司、吉本将隆

Optimizing DNA-Mediated Bimetallic Crystal Growth Through Processing Techniques …… [P-55]
名古屋大学未来材料・システム研究所　○Chandan Kumar、Miho Tagawa
名古屋大学物質プロセス工学専攻　Lidong Zhang、Shoko Kojima、Saki Kozawa、Takeru Mizutani

生体親和性を有するハード柔軟フェノール樹脂多孔体の開発 …… [P-59]
名古屋大学未来材料・システム研究所　○長谷川丈二、青柳朋奈
東京科学大学生体材料工学研究所　臼杵壮一朗、川下将一

複合アニオン未踏化合物の開拓 …… [P-61]
名古屋大学未来材料・システム研究所　○小林亮、山本瑛祐、長田実

固相界面活性剤を用いた無機原子膜の精密合成 …… [P-63]
名古屋大学未来材料・システム研究所　○山本瑛祐、小林亮、長田実

スピン流を利用した新規電磁波吸収素子の開発 …… [P-65]
名古屋大学未来材料・システム研究所　○水口将輝

SiC 表面分解カーボンナノチューブにおける基板表面近傍のガスの流れの影響 …… [P-67]
早稲田大学基幹理工学研究科　○小野寺風薫、乗松航

全In組成域InAlN熱電薄膜のエピタキシャル成長 …… [P-69]
早稲田大学理工学術院　○堺悠眞、出浦桃子

InGaN薄膜熱電デバイスの作製 …… [P-71]
早稲田大学理工学術院　○野邊淳之介、粟田舞衣、三浦拓也、渡邉孝信、出浦桃子

大規模集積シリコン熱電デバイスの開発 …… [P-73]
早稲田大学　○三浦拓也、三嶋真雄紀、粟田舞衣、林竜也、髙山開智、奥田耕太朗、松木武雄、渡邉孝信

4°オフ4H-SiC (0001) 表面におけるステップアンバンチング現象のメカニズム …… [P-75]
早稲田大学　○横瀬光希、乗松航

グラフェン/Mo_2Cヘテロ構造の作製とその電子状態 …… [P-77]
早稲田大学理工学術院　○上村拓也、乗松航
名古屋大学シンクロトロン光研究センター　伊藤孝寛
筑波大学数理物質系　神田晶申
関西学院大学工学部　日比野浩樹

リチウム塩の解離促進による電荷移動錯体系高分子固体電解質のイオン伝導性向上 …… [P-79]
早大院先進理工　○小堺俊典、千葉秋宜、小柳津研一

スルホン基含有ポリマーの塩過剰条件におけるイオン輸送特性 …… [P-81]
早稲田大学　○小川祐輝、千葉秋宜、小柳津研一

ポリフェニレンスルフィドとポリビニルカテコールを鍵構造とする高分子接着剤 …… [P-83]
早大院先進理工　○戸崎祐吾、小柳津研一
早大理工総研　渡辺清瑚

バイオ・医療機器材料分野（幹事大学：東京科学大学）

〈研究成果概要〉

本年度のバイオ・医療機器材料分野の行事として、東京科学大学（駿河台キャンパス）において、以下の研究会が開催された。

・第15回バイオ・医療機器材料分野研究会「Advanced Hydrogels in Regenerative Medicine」（2025年7月4日）

・第16回バイオ・医療機器材料分野研究会「夢を形に！ナノテクノロジーで創る体内病院～病が気にならない社会を目指して～」（2025年9月9日）

本年度の特筆すべき機関間共同研究の成果の一つとしては、東京科学大生材研－東北大－東京科学大フロンティア研の「加熱処理した窒化鉄微粒子の微細構造と特性」に関する研究がある。がんの低侵襲治療法の一つとして、磁性微粒子を悪性腫瘍部に集積させ、体外から交流磁場を印加することで悪性腫瘍部を43℃程度に加熱して治療する磁気温熱療法に期待が寄せられている。これまでに窒化鉄微粒子が優れた発熱能を示すことが明らかとなっているが、同微粒子はやや多量の鉄イオンを溶出し、マグネタイト微粒子よりも強い細胞毒性を示す。そこで本研究では、窒化鉄微粒子を50、100あるいは200℃で1時間加熱処理し、得られた試料（加熱処理前試料: FN、50℃加熱処理試料: FN50、100 ℃加熱処理試料: FN100、200 ℃加熱処理試料: FN200）の細胞毒性および100kHz、125Oeの交流磁場下での発熱特性を調べた。その結果、加熱処理温度の上昇に伴って、試料のIC_{50}が増大する、すなわち試料の細胞毒性が低減する（図1）一方で、試料の発熱特性が低下する（図2）ことが明らかとなった。

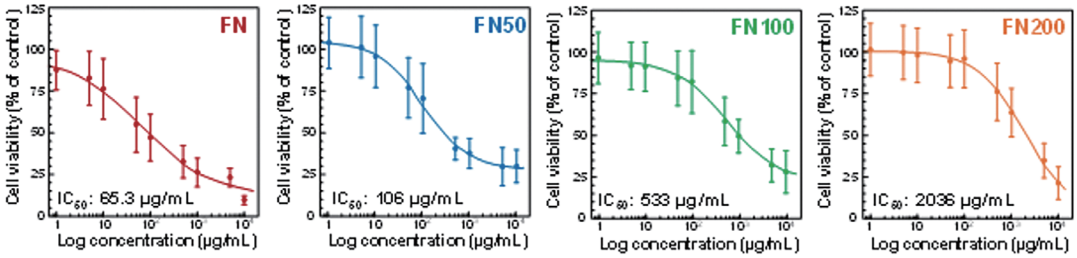


図1　試料の細胞毒性試験の結果

また、阪大接合研－東京科学大生材研の「がん温熱治療用セラミック微小球の創製」や、阪大接合研－東京科学大生材研の「大気圧非平衡低温プラズマ照射による異材接合技術の開発と生体材料への応用に向けた適合性評価」といった機関間共同研究が展開され、その成果の一部は論文（T. Kozawa et al., ACS Appl. Nano Mater., 8, 18781-18789 (2025) およびK. Takenaka et al., Surf. Interfaces, 79, 108187 (2025)）として発表された。

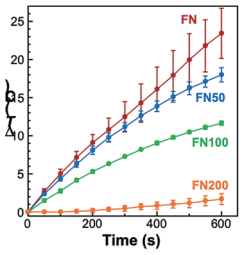


図2　試料の発熱特性

バイオ・医療機器材料分野

Biomedical and Healthcare Materials

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 …… [P-85]

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
東京科学大学フロンティア材料研究所　松下伸広

Outline

Additive Manufacturing of Ti-Mo-Zr Alloys ..... [P-87]

大阪大学接合科学研究所　○イサリヤパット アマルダ、目代貴之、梅田純子、近藤勝義、阿部浩也
東北大学金属材料研究所　上田恭介、成島尚之

大気圧非平衡低温プラズマ照射による異材接合技術の開発と生体材料への応用に向けた適合性評価 ..... [P-89]

大阪大学接合科学研究所　○節原裕一、竹中弘祐、都甲将、上野航季
東京科学大学生体材料工学研究所　川下将一、島袋将弥

αチタン合金の底面配向制御による高剛性化 ..... [P-91]

大阪大学接合科学研究所　○刈屋翔太、梅田純子、近藤勝義
東北大学金属材料研究所　山中謙太

Strength Meets Machinability:The Synergistic Role of β-Isomorphous Elements in 3D Printed Titanium Alloys ..... [P-93]

東北大学金属材料研究所・The University of Queensland　○Chi-Ho Ng
東北大学金属材料研究所　山中謙太
The University of Queensland　M. Adeel Zafar、Mandeep Singh、Matthew S. Dargusch、Michael J. Bermingham

Development of dual-functional titanium surfaces with enhanced osteoconductivity and antibacterial activity via alkali–hot water treatment and nitrogen doping ..... [P95]

東北大学大学院歯学研究科　Li Chang、Mohammed N. Al-Duais、陳鵬、○金高弘恭
大阪大学接合科学研究所　目代貴之
東京科学大学生体材料工学研究所　横井太史、川下将一

Rapid antimicrobial activity of pure copper coatings fabricated by multi-beam blue diode laser cladding ..... [P-97]

東北大学大学院歯学研究科　○陳鵬、金高弘恭
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
東北大学金属材料研究所　目代貴之

マイクロ流体デバイスを用いた培養神経細胞回路の損傷・回復特性の解析 ..... [P-99]

東北大学電気通信研究所　○渡邉啓太、山本英明、平野愛弓
早稲田大学理工学術院　谷井孝至

塩水湖ミネラルにおける抗酸化活性評価と細胞への影響 ..... [P-101]

大阪大学接合科学研究所・東北大学金属材料研究所　○目代貴之
東京都立産業技術センター　中川清子
東北大学大学院歯学研究科　金高弘恭、陳鵬
株式会社グリーンハート・インターナショナル　織田和男
大阪大学接合科学研究所　阿部浩也
秀明大学　庭野吉己

第一原理計算および実験によるバルーン拡張型ステント用Co-Cr-Fe-Ni-Mo 合金の塑性変形に及ぼすFe・Ni の影響解明 ..... [P-103]

東北大学大学院工学研究科　○上田恭介、檜山快、中島知紀、成島尚之
物質・材料研究機構構造材料研究センター　佐原亮二

熱放出型ドラッグデリバリーシステムの創成 –Fe_3O_4 ナノ粒子-メソポーラスシリカ複合体の合成– ..... [P-105]

東京科学大学物質理工学院　草野未莉、久保田雄太、安楽泰孝、生駒俊之、○松下伸広
東北大学金属材料研究所　梅津理恵

貴金属系次世代カテーテル用導電性繊維材料の開発 ..... [P-107]

東京科学大学フロンティア材料研究所　○Rongwei Xu、須田匠海、栗岡智行、Wan-Ting Chiu、Chun-Yi Chen、Tso-Fu Mark Chang、曽根正人
奈良女子大学　佐藤克成、吉田奈央、黒子弘道
東北大学医学系研究科　高瀬圭
東北大学歯学系研究科　石幡浩志

抗体の分子構造ダイナミクスの理解と分子設計を統合する基盤技術の確立 ..... [P-109]

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

Outline

Enhancing the Photocatalytic Activity and Antibacterial Efficiency of TiO_2 Nanosheets via Doping with Ag、Cu、or Ce …… [P-111]
東京科学大学　○Jiang Mengtian、野崎浩佑、若林則幸
大阪大学･東北大学　目代貴之

Biological Behavior of Alaska Pollock gelatin-based sealant for guided bone generation in mice calvaria defect model …… [P-113]
東京科学大学　○林宇婧、津野美香、丸川恵理子
国立研究開発法人物質･材料研究機構　田口哲志

Designing Energy-Efficient and Robust Zirconia: Mechanical and Biological Evaluation of Surface-Modified 1.5YSZ Ceramics …… [P-115]
東京科学大学生体補綴歯科学分野　○周志偉、野崎浩佑、徐匯川、田中五月、若林則幸
東京科学大学口腔デバイス･マテリアル学分野　猪越正直

リン酸八カルシウムへのカルボン酸導入における酸解離定数の影響 …… [P-117]
東京科学大学総合研究院生体材料工学研究所　○横井太史、川下将一

新規リン酸カルシウム含有無機化合物の骨形成能評価 …… [P-119]
東京科学大学整形外科　○江川聡、橋本泉智、上杉豪、吉井俊貴

Ti 表面に形成した生体吸収性Mg-Ca 薄膜の抗菌性と骨形成能の検証 …… [P-121]
東京科学大学大学院　○三宅理沙、島袋将弥、寺内正彦、川下将一、丸川恵理子
㈱丸ヱム製作所　成田健吾、山中茂

Development of Injectable Hydrogels with Tunable Gelation Time via Multi-Substituted Dioxazaborocane Structures …… [P-123]
東京科学大学生体材料工学研究所　○Debabrata Palai、Yingfu Zhao、Kevin Barthelmes、Mao Hori、Masakazu Kawashita, Akira Matsumoto
大阪大学接合科学研究所　Hiroya Abe

加熱処理した窒化鉄微粒子の微細構造と特性 …… [P-125]
東京科学大学生体材料工学研究所　○川下将一、臼杵壮一朗
東北大学工学研究科電子工学専攻　小川智之
東京科学大学生体材料工学研究所　横井太史、小倉里美、堀真緒、松元亮
東京科学大学フロンティア材料研究所　宮川みちよ、真島豊

β型Ti-Cr 系合金の結晶粒径制御と引張特性 …… [P-127]
東京科学大学総合研究院　○仲井正昭
近畿大学理工学部　高瀬和人、植木洸輔

マウスモデルにおける疎水化タラゼラチン接着剤を用いた骨造成に対するX線学的評価 …… [P-129]
東京科学大学　○津野美香、Lin Yujing、Wang Guanyi、丸川恵理子
国立研究開発法人物質･材料研究機構　田口哲志

Zirconium-based bulk metallic grasses for biomedical application …… [P-131]
東京科学大学大学院医歯学総合研究科　Zhibin Wang、湯川大洋、W. M. R. L. K. Wijekoon
東京科学大学総合研究院生体材料工学研究所　○島袋将弥、川下将一
東北大学金属材料研究所　加藤秀実

エレクトロスピニング法による高分子エレクトレットの創製 …… [P-133]
東京科学大学総合研究院生体材料工学研究所　○鳴瀧彩絵
名古屋大学大学院工学研究科　鈴木恵太

3Dプリント歯冠修復用PEEKにおける造形条件およびアニーリング条件が曲げ特性、表面硬さに及ぼす影響 …… [P-135]
東京科学大学大学院医歯学総合研究科先端材料評価学分野　○和田敬広、野口隼輔、海老原遥、豊田航、松成佑剛、宇尾基弘

培養神経細胞回路の大気中活動計測に向けたコラーゲンゲル製細胞支持体の作製 …… [P-137]
早稲田大学ナノ･ライフ創新研究機構　○佐藤有弥
早稲田大学理工学術院　谷井孝至
東北大学電気通信研究所･材料科学高等研究所　山本英明、平野愛弓

ダイヤモンド中の単一カラーセンターを活用した量子計測の高度化 …… [P-139]
早稲田大学理工学術院　○臼井俊太郎、関口顕、野村涼太、林啓瑚、谷井孝至

Outline

情報通信材料分野（幹事大学：東京科学大学・早稲田大学）

〈研究成果概要〉

情報通信材料分野では、「学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」の実績を踏まえつつ、6研究所・機構の連携研究体制を発展・強化することにより、情報通信分野における材料開発に必要な基盤物質・新規物質の開発に取り組み、新たな視点から高機能かつ多機能の材料開発に取り組んでいる。

具体的な研究課題としては、「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」、「MnBi電析膜の作製と磁気特性」、「新規ハーフメタル型フェリ磁性体の探索研究」、「ナノ構造誘起規則化法による強磁性体ナノワイヤを用いたスピンデバイスの創製」、「計算科学・データ科学を活用した新無機半導体の設計と開発」、「アモルファス酸化物半導体の新規応用の開拓」、「マルチスケール材料融合によるはんだ材料の高機能化」、「強誘電ナノシートによるナノクロスポイント強誘電トンネル接合の開発」、「非晶質Fe_3O_4-Bi_2O_3-B_2O_3の光電子物性」、「反応性スパッタ法を用いた重金属窒化物の薄膜成長」、「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」などに取り組んでいる。

情報通信材料分野

Information and Communication materials

マルチスケール材料融合によるはんだ材料の高機能化 …… [P-141]
大阪大学接合科学研究所　○巽裕章、新田隼也、西川宏
東北大学金属材料研究所　和田武、加藤秀実

強化学習を用いたアモルファス In-Sn-Zn-O 薄膜の成膜条件最適化 …… [P-143]
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、池田直生、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

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 …… [P-145]
東京科学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、柏谷聡

2次元ペロブスカイトナノシートを用いたナノクロスバー型強誘電トンネル接合メモリ …… [P-147]
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、Aditya Arun Nirmale
名古屋大学未来材料・システム研究所　長田実

計算科学・データ科学を活用した新無機半導体の設計と開発 …… [P-149]
東京科学大学元素戦略MDX 研究センター／フロンティア材料研究所　○神谷利夫、田中仁瓶、綿貫佑、井手啓介、片瀬貴義

スピネル型硫化物のバンドギャップ変調と電子輸送特性評価 …… [P-151]
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、長澤遼河、片瀬貴義、平松秀典
東京科学大学総合研究院元素戦略MDX 研究センター　永井隆之、細野秀雄

非晶質酸化物WO_3-P_2O_5のn型縮退伝導 …… [P-153]
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、片瀬貴義
愛媛大学大学院理工学研究科　光井和輝、斎藤全

次元の狭間における結晶成長と新物質・新機能 …… [P-155]
早稲田大学　○乗松航

Outline

要素材料・技術開発分野

〈研究成果概要〉

様々な分野における材料開発に必要な基盤材料・新規物質の開拓、要素技術の開発に取り組み、新しい視点から高機能・多機能材料の開発にアプローチする。例えば、エレクトロニクス材料の複合化による新規機能発現の試みや新規ドーピング方法の検討、炭素材料（カーボンナノチューブ、ダイヤモンド）などの応用が多岐にわたる材料の新規合成方法の検討や性能発現機構の解明なども行う。また、新規なドーピング方法を用いることにより、次世代材料の開発や、その作製方法を検討する。

要素材料・技術開発分野

Component Materials and Technology

陽極接合中の導体の酸化と界面密着強さの関係の解明 …… [P-157]
大阪大学接合科学研究所　○高橋誠

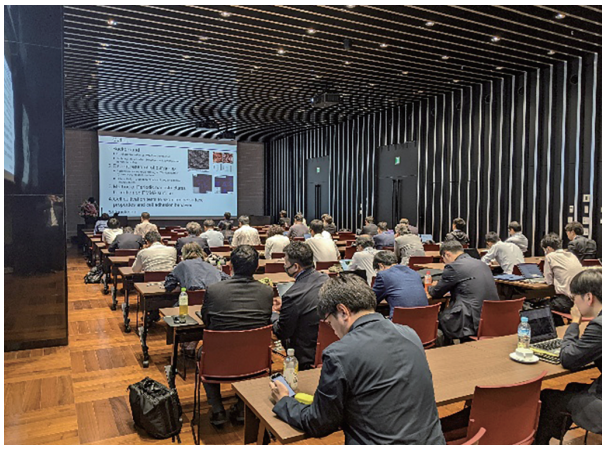
国際会議（DEJI²MA-5）開催報告

Report of the DEJI²MA-5

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5回国際会議（The 5th International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI²MA-5)）が、2025年10月1日（水）に大阪大学中之島センターにおいて、Visual-JW2025との共催で開催されました。

本国際会議の開催にあたり、大阪大学接合科学研究所の藤井英俊所長より開会挨拶がありました。DEJI²MA-5のセッションにおいては、国内外の研究者から12件の招待講演が行われました。講演者はJoao Marcelo Lopes先生（Paul-Drude Institute for Solid State Electronics）、宮町俊生先生（名古屋大学）、田中大器先生（早稲田大学）、Tso-Fu Mark Chang先生（東京科学大学）、Ruben Canton-Vitoria先生（名古屋大学・大阪大学）、相原健司先生（東京科学大学）、仲井正昭先生（東京科学大学）、三上欣希先生（大阪大学）、Xiupeng Wang先生（産業技術総合研究所）、Moe Sandar Kyaw先生（東北大学）、Weiwei Zhou先生（東北大学）、竹中啓輔先生（大阪大学）で、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が行われ、67件の発表がありました。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188名で、国際会議DEJI²MA-5は成功裏に終了しました。









分野：環境・エネルギー材料分野

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核融合炉発電システム技術の創成

大阪大学接合科学研究所　　○芹澤　久、藤井英俊
東北大学金属材料研究所　　笠田竜太

Development of advanced dissimilar joint technology between low activation materials for innovation of fusion reactor power generation system

by ○Hisashi SERIZAWA, Hidetoshi FUJII and Ryuta KASADA

１．研究目的

次世代発電システムの一つである核融合炉発電システムの実現のためには、高エネルギー照射下において材料学的安定性を有する、低放射化フェライト鋼やバナジウム合金鋼などの低放射化材料の開発とともに、特性の異なる高機能材料との異材溶接・接合技術の確立が必要不可欠である[1]。現在、フランスで建設が進められている核融合実験炉 ITER では、実証実験の一つとして、熱エネルギーの取り出しとトリチウム増殖を担うブランケットの試験モジュール TBM（Test Blanket Module）が設置される計画であり、日本が開発予定の TBM は、低放射化フェライト鋼 F82H を構造材料とする水冷却ブランケットである[2]。そのため、F82H と TBM への冷却水配管材料であるオーステナイト系ステンレス鋼（SUS316L）との異材接合技術の確立が必要不可欠であり、これまでファイバー・レーザーを用いた溶融接合法の確立に向けて研究を進めてきた[1,3]。

本課題では、溶融接合法で問題となる溶融部のマルテンサイト化を抑制することを目的に、非溶融接合法である摩擦攪拌接合法（FSW : Friction Stir Welding）の適用可能性を追求する。加えて、水冷却への実適用に向けて、異材継手の水腐食特性の評価も進める。

２．研究成果

２．１　応力腐食特性評価試験結果

昨年度まで、ファイバー・レーザーを熱源とし、中間層に Ni 基合金の Inconel 625 を用いて作製した F82H と SUS316L との突合せ異材接合継手の応力腐食特性を CBB（Creviced Bent Beam Stress Corrosion Cracking）試験[4]により評価した。本年度は、これまで非溶融接合法である FSW を用いて作製した F82H と SUS316L との異材突合せ接合継手を対象に、同じく CBB 試験により応力腐食特性の評価を行った。評価に用いた継手は、SiN 系ツールを用いて負荷荷重制御により、負荷荷重 1.5 ton、ツール移動速度 150 mm/min、ツール回転速度 350 rpm で作製した異材接合継手と、WC 製の超硬合金製ツールを用いて、押込み深さ制御により、押込み深さ 1.8 mm、ツール移動速度 100 mm/min、ツール回転速度 200 rpm で作製した異材接合継手の二種類である。ツールの素材が異なるため等価な評価は困難であるが、SiN 系ツールのほうが超硬合金製ツールよりも高温耐熱性が高いため、FSW による F82H と SUS316L との十分な攪拌を優先にして継手作製を行ったため、継手作製時の入熱量は大きいと予想される。応力腐食特性の評価方法は、Fig. 1 に示すオートクレーブ内に試験片を設置し、純粋を用いて、温度 250 ℃、圧力 9 MPa、溶存酸素量 100 ppb、浸漬時間 1000 時間の浸漬条件で試験を行った。CBB 試験後の試験片を切断および研磨して、レーザー顕微鏡で観察した結果を Fig. 2 に示す。継手作製時の入熱量の違いから、SiN 系ツールで作製した継手の方が、明らかに攪拌領域が広く、超硬合金

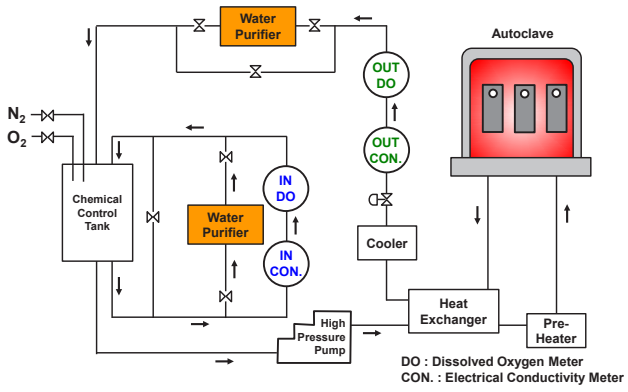
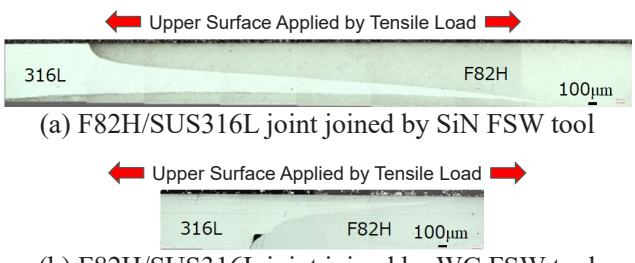


Fig. 1　Schematic illustration of corrosion facility.



(a) F82H/SUS316L joint joined by SiN FSW tool

(b) F82H/SUS316L joint joined by WC FSW tool

Fig. 2　Laser microscope observations of F82H/SUS316L joints after CBB test.

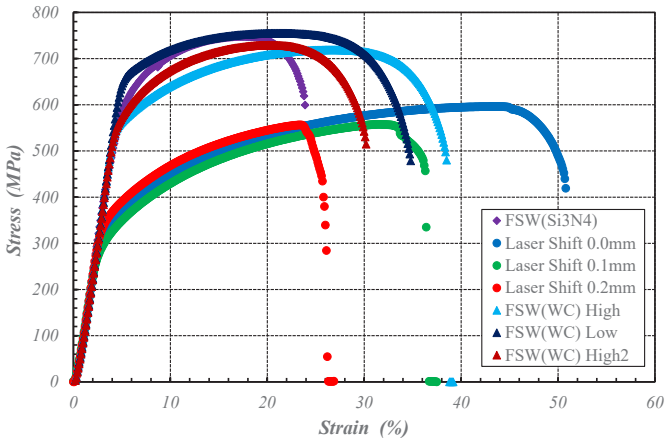


Fig. 3　Stress - strain curves of F82H/SUS316L dissimilar joints in tensile tests of SS-J3 specimen at room temperature (strain rate : 1.0 x 10^{-4} /sec).

製ツールで作製した継手には、継手内部に未接合部が生じてしまっていると考えられる部分も認められた。ただし CBB 試験による応力腐食特性としては、ツールの種類に関係なく、引張応力が負荷された試験片表面に、クラックの発生や進展は全く認められず、十分な耐食性を有していることが分かった。

２．２　引張試験結果

これまでファーバー・レーザーを熱源とした溶融接合法、ならびに FSW による非溶融接合法を用いて、F82H と SUS316L との突合せ異材接合継手の作製を行ってきた。ファイバー・レーザーを用いた溶融接合法では、F82H と SUS316L との溶融部のマルテンサイト化を抑制するため、Inconel 625 を中間層に用いて、レーザーの照射位置を F82H と Inconel 625 との突合せ面から SUS316L 側に 0.0, 0.1, 0.2 mm の三種類に移動させて継手作製を行った。FSW による非溶融接合法では、F82H と SUS316L との十分な攪拌を得ることを目指して、SiN 系ツールを用いた荷重制御による接合法に加えて、低入熱での接合を目指して、超硬合金製ツールを用いた押込み深さ制御による接合法の二種類の方法で、継手作製を行った。なお、超硬合金製ツールを用いた接合では、接合が進行するにしたがって被接合材に蓄積される熱量が増えるため、入熱量が少ない接合部と多い接合部の二領域で継手作製を行った。作製した突合せ異材接合継手の基本的な特性評価を目的に、SS-J3 型微小引張試験片[5]を用いて、室温にて、ひずみ速度 1 x 10^{-4} /sec の条件で引張試験を行った。得られた代表的な応力－ひずみ線図を Fig. 3 に示す。ファイバー・レーザーを用いて作製した継手の降伏応力はレーザー照射位置の影響は小さく、約 260 MPa であり、報告されている 316L の降伏応力と同程度であった。最大応力値までのひずみは、SUS316L 側へのレーザー照射位置の移動量が大きくなるにしたがって、小さくなる傾向が認められた。SS-J3 型微小引張試験片の平行部 5 mm に対して溶融金属部は 1 mm 以下ではあるが、降伏後の引張変形の大部分が SUS316L 側で生じていたことから、継手中の SUS316L 部の変形量が、ひずみの差に起因していると考えられる。一方、FSW を用いて作製した継手では、FSW ツールのショルダー径およびプローブ径が、それぞれ 4 および 12 mm であることから、引張試験片の平行部 5 mm 全体が、F82H と SUS316L との攪拌領域であり、いずれも FSW により結晶粒が微細化したために、継手の降伏応力が増加したと考えられる。また得られた試験結果からは、継手の引張特性への影響は、ツールの種類よりも FSW 時の入熱量の差異のほうが大きいと考えられる。なお、いずれの継手も引張特性は十分な特性を有していることも分かった。

３．参考文献

(1) H. Serizawa *et al.*, Effect of Laser Beam Position on Mechanical Properties of F82H/SUS316L Butt-Joint Welded by Fiber Laser, Fusion Engineering and Design, **89**, 1764-1768 (2014).
(2) H. Serizawa *et al.*, Measurement and Numerical Analysis of Welding Residual Stress in Box Structure Employed for Breeder Blanket System of ITER, Welding in the World, **55**, 48-55 (2011).
(3) H. Serizawa *et al.*, Weldability of Dissimilar Joint between F82H and SUS316L under Fiber Laser Welding, Fusion Engineering and Design, **88**, 2466-2470 (2013).
(4) M. Akashi and T. Kawamoto, The Effect of Molybdenum Addition on SCC Susceptibility of Stainless Steels in Oxygenated High Temperature Water, Boshoku Gijutsu, **27**, 165-171 (1978).
(5) D. Collins *et al.*, Assessing the Viability of A New Subsize Tensile Specimen Geometry for Evaluation of Structural Nuclear and Additively Manufactured Materials, **612**, 155831 (2025).

分野：環境・エネルギー材料分野

水との相界面反応を利用した機能性微粒子の創製と特性評価

大阪大学接合科学研究所　　○小澤隆弘、藤原理等、阿部浩也
東京科学大学生体材料工学研究所　　川下将一

Creation and Characterization of Functional Fine Particles Utilizing Water-Interfacial Reactions

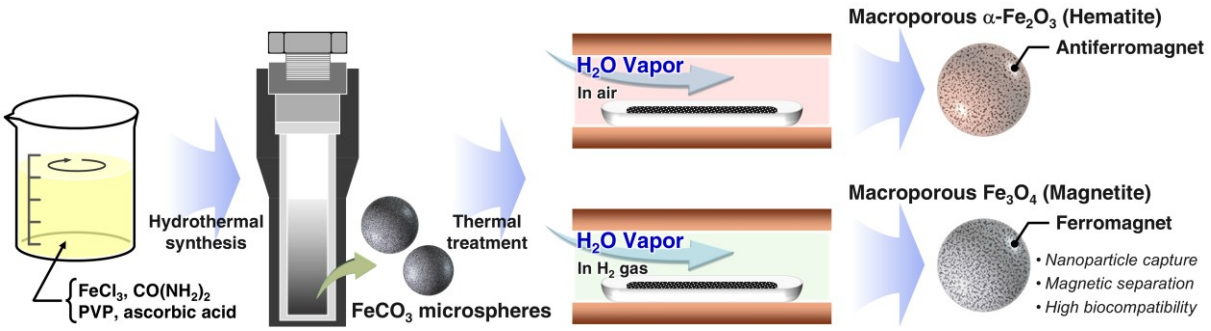
by ○Takahiro KOZAWA, Rito FUJIWARA, Hiroya ABE and Masakazu KAWASHITA

１．研究目的

外部磁場に応答する磁性粒子は、分離・濃縮・移動を制御できることから、材料科学の分野で大きな注目を集めている。既存の磁石、記録媒体、センサー用途にとどまらず、生物医学用途にも幅広く利用されている。なかでもマグネタイト（Fe_3O_4）は典型的な強磁性材料であり、生体適合性を有することから、ドラッグデリバリー（DDS）や癌温熱治療に用いる有望な磁性材料として知られている。

生物医学用途においては、マグネタイト粒子はタンパク質や各種官能基で表面修飾され、主に磁性コア粒子として利用されてきた。一方、粒子自体に多孔質構造を付与することができれば、比表面積の増大により生体分子の保持量を増加させることができる。また、50 nm を超えるマクロ孔を設計できれば、数十 nm サイズのタンパク質や薬剤を直接保持し、外部磁場による輸送を行うこともできる。そのため、マクロ多孔質マグネタイト粒子は、標的生体分子の磁気分離や DDS の発展に寄与する可能性がある。しかし、自己組織化法やテンプレート法による 50 nm 以下のメソ孔を有したマグネタイト粒子の合成例は報告されているものの、マクロ孔を有したマグネタイト粒子の報告例はない。

本研究では、水蒸気存在下での $FeCO_3$ 微小球の熱分解反応からマクロ多孔質マグネタイト粒子を合成した（**Scheme 1**）。加熱雰囲気中に水蒸気が存在することで $FeCO_3$ の熱分解と粒成長が促進され、自発的にマクロ孔が形成された[1]。大気雰囲気下で水蒸気を導入した場合には反強磁性相のヘマタイト（α-Fe_2O_3）が生成したが、還元性水素雰囲気下ではマグネタイト相が得られた。生物医学用途を見据え、得られたマクロ多孔質マグネタイト粒子を用いて金ナノ粒子（AuNPs）の液中捕集および磁気分離を行い、さらに細胞毒性試験を実施した。



Scheme 1. Schematic illustration of the preparation of $FeCO_3$ and macroporous α-Fe_2O_3 and Fe_3O_4 microspheres.

２．研究成果

２．１　マクロ多孔質ヘマタイト粒子の合成

粒子径が約 80 μm の球状 $FeCO_3$ 粒子を水熱法により合成した。得られた粉体の熱分析から、空気中における $FeCO_3$ の分解温度は約 350 °C であった。一方、加湿空気中では熱分解温度が 315 °C まで低下し、加熱雰囲気中に存在する水蒸気により熱分解反応が加速されることが示された。

水蒸気を導入可能な管状炉を用いて、室温から 600 °C まで昇温し、2 h 保持する加熱処理を行った。大気雰囲気下および水蒸気雰囲気下で加熱処理を行った結果、いずれの場合も生成物はヘマタイトであり、粒子径は約 70 μm に収縮したものの、球状形態は保持された。大気中で加熱した生成物は粒子径 130–220 nm の一次粒子から構成され、その粒子間隙はナノスケールのメソ孔であった。一方、水蒸気中で加熱した生成物では、一次粒子径は 225–450 nm に成長し、約 300 nm の粒子間隙が観察された。水蒸気存在下では低温から粒成長が進行し、その結果として自発的にマクロ孔が形成された。

2．2　マクロ多孔質マグネタイト粒子の合成

水蒸気分圧を 70 kPa に制御した湿潤水素雰囲気中で $FeCO_3$ の加熱を行った。300 °C 以上ではマグネタイトが主生成相として得られたが、温度上昇に伴い FeO やヘマタイトが副生成物として検出された（**Fig. 1**）。湿潤水素中で得られた粒子断面の SEM 像から、400 °C では明瞭なマクロ孔は観察されなかったものの、500 °C 以上でマクロが形成された（**Fig. 2**）。600 °C で得られたマグネタイト粒子の一次粒子径は約 500 nm であり、水銀圧入法により計測された細孔径分布は 100–500 nm、モード細孔径は約 210 nm であった。粒子表面および断面の SEM 像から、マクロ孔は連通した開気孔として均一に形成された。一方、振動試料型磁力計による磁気特性評価では、明瞭なヒステリシスループを示し、飽和磁化 60 emu/g、保磁力 240 Oe を示した。

湿潤水素雰囲気下における $FeCO_3$ の熱分解は、(i) 脱炭酸に伴う FeO 形成、(ii) FeO と水蒸気の反応による Fe_3O_4 生成、(iii) その後の α-Fe_2O_3 への酸化が、段階的かつ競合的に進行すると考えられる。

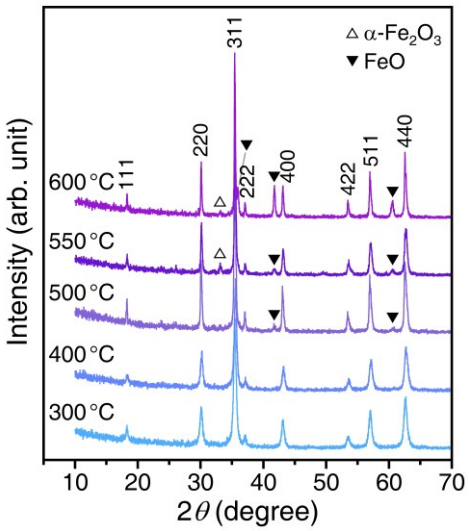


Fig. 1. XRD patterns of the thermally decomposed products obtained under a humid H_2 (*hkl*, magnetite).

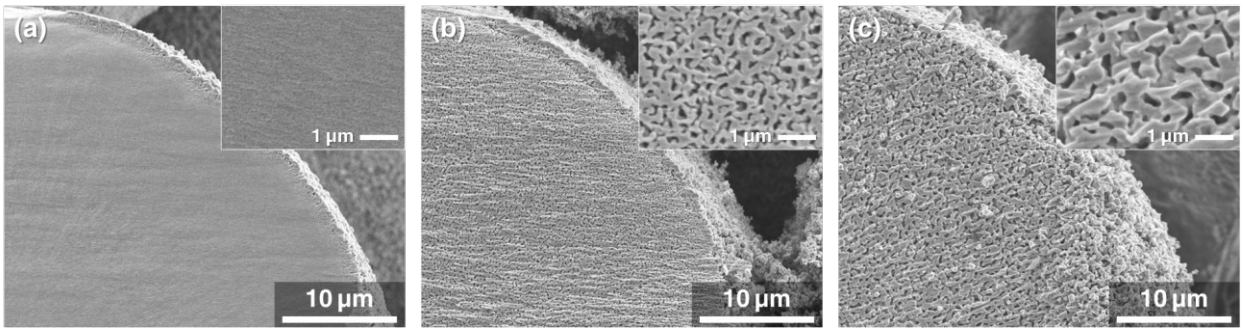


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of magnetite microspheres prepared at (a) 400 °C, (b) 500 °C, and (c) 600 °C.

2．3　マクロ多孔質マグネタイト粒子のナノ粒子捕集および細胞毒性試験

界面活性剤を使用しないエタノール還元法 [2]を用いて、粒子径約 15 nm の AuNPs 分散液を合成した。マクロ多孔質マグネタイト粒子を含む溶液（20 mg/mL）に対し、減圧処理および超音波処理を各 5 min 実施し、その後に磁気分離した。その結果、AuNPs の局在表面プラズモン共鳴に起因する分散液の赤色および 520 nm に吸収ピークを示す UV-Vis スペクトルは、捕集後には透明化し、AuNPs の吸収ピークは消失した（**Fig. 3**）。捕集後に回収したマグネタイト粒子の SEM 観察から、粒子壁上への AuNPs の付着が確認された。

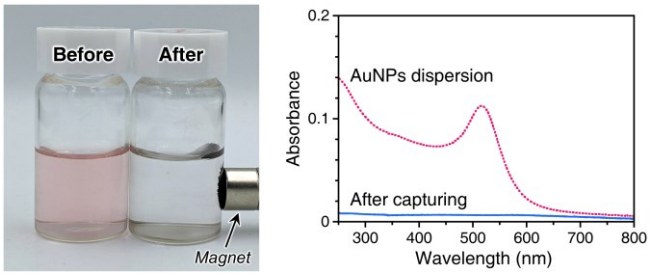


Fig. 3. Capturing test of AuNPs: photographs and UV-Vis spectra before and after the test.

合成したマクロ多孔質マグネタイト粒子の生体適合性を評価するため、鉄イオン溶出試験および細胞毒性試験を実施した。細胞培地（RPMI-1640）単独および試料を 10 mg/mL 含む培地からの溶出液における鉄イオン濃度は、いずれも約 0.2 ppm で、有意差は認められなかった。さらに、線維芽細胞株（L929）に試料を懸濁し、5% CO_2 下で培養したところ、試料濃度を 100 mg/mL まで増加させても細胞生存率は対照群と同程度であり、マクロ多孔質マグネタイト粒子は細胞毒性を示さないことが確認された。

3．参考文献

(1) T. Kozawa et al., Magnetic Macroporous Microspheres from $FeCO_3$ via Water Vapor-Mediated Thermal Decomposition: Implications for Nanoparticle Capture and Biomedical Applications, *ACS Appl. Nano Mater.*, **8**, 18781–18789 (2025).

(2) J. Quinson et al., Surfactant-Free Colloidal Syntheses of Gold-Based Nanomaterials in Alkaline Water and Mono-alcohol Mixtures. *Chem. Mater.*, **35**, 2173–2190 (2023).

分野：環境・エネルギー材料分野

高張力合金鋼板とマグネシウム合金の抵抗スポット接合技術に関する研究

大阪大学接合科学研究所　○麻寧緒、池田倫正、Paponpat Chaimano
東北大学金属材料研究所　　加藤秀実、倉林康太

Study of Efficient Resistance Spot Welding for high-strength alloys steel and Magnesium Alloys

by ○Ninshu MA, Rinsei IKEDA, Paponpat CHIMANO
Hidemi KATO, Kota KURABAYASHI

１．研究目的

CO2 排出量を削減するため、自動車の車体を軽量化する技術の開発が必要不可欠である。他方、車体の衝突安全性を確保しなければならない。その二つの要求を両立するため、薄板高張力合金鋼板と比強度の高い軽量材料マグネシウムを利用するニーズが高まっており、関連の接合技術を開発しなければならない。一方、鋼材とマグネシウムの融点がそれぞれ約 1500℃、650℃で、3 倍ほど異なるため、両金属を同時に溶融溶接することが不可能である。そこで、ここでは、マグネシウムのみを溶融させ、高張力合金鋼板 Alloy42（58Fe42Ni）と MgAl 合金 AZ31、Alloy42 と純 Mg の異材接合を試みる。特に短時間の抵抗スポット溶接技術を確立すれば、車体の軽量化を通して CO_2 の削減と SDGs への貢献が大きく期待できる。

２．研究成果

２．１　引張せん断強度に及ぼす接合条件の影響

抵抗スポット溶接では、60 Hz 単相交流溶接機（ダイヘン製 SLAJ 35-601）を用い、R 形(100R、元径 16 mm)の Cr-Cu 電極を採用した。電極加圧力と溶接電流はそれぞれ 3.92 kN (400 kgf)、10.0 kA または 13.0 kA であった。通電時間を 0.5 s～3 s の範囲に設定した。通電終了後の保持時間は 0.166 s であった。それぞれの条件で製作した抵抗スポット接合接手（Fig.1）に対して、引張せん断試験を行い、Fig.2 に示す荷重変位曲線と破断強度を測定した。適切な溶接パラメータを設定すれば、Alloy42/PureMg 継手と Alloy42/AZ31 継手は、共に 3000N 以上の引張りせん断強度が得られる。

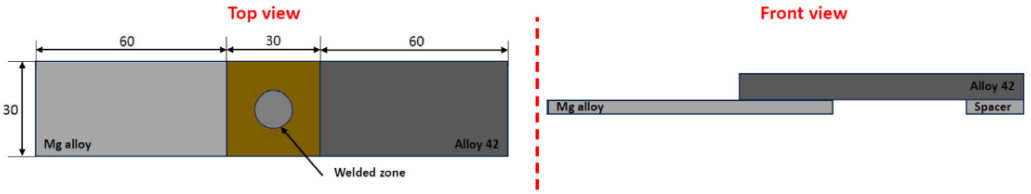
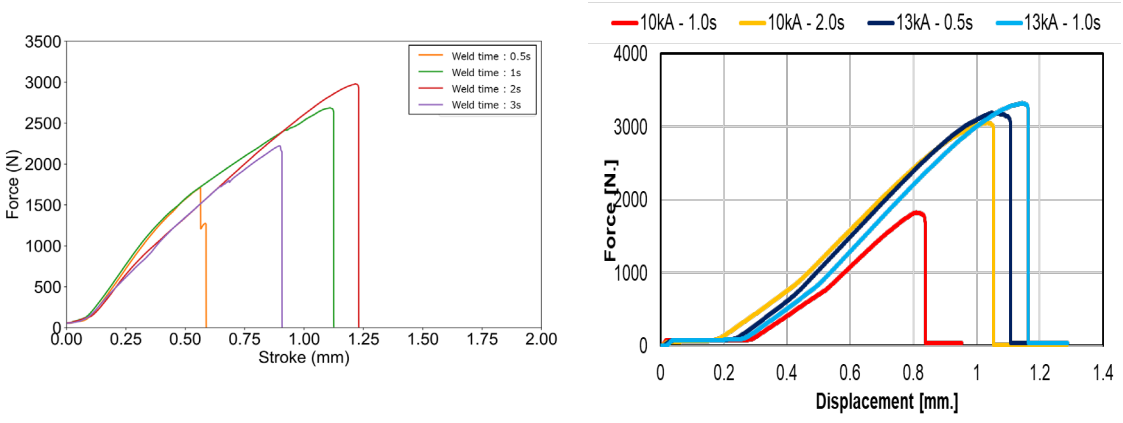


Fig.1 抵抗スポット溶接接手の引張せん断試験片



(a) Alloy42/pure Mg,　　(b) Alloy42/AZ31

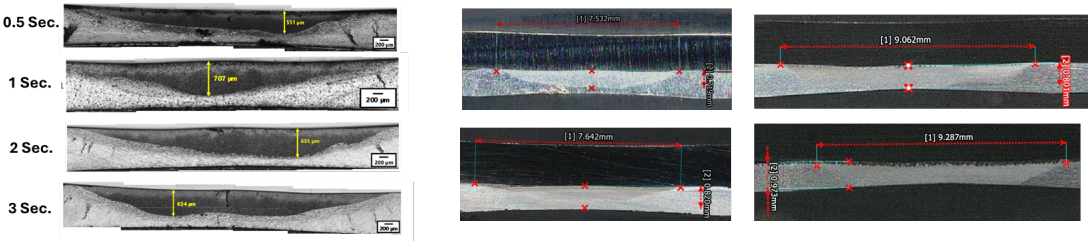
Fig.2 抵抗スポット溶接接手の引張せん断強度に及ぼす接合条件の影響

２．２　溶接ナゲット径や深さに及ぼす溶接条件の影響

いくつかの抵抗スポット溶接条件で Alloy42/PureMg 継手と Alloy42/AZ31 継手を作製し、純 Mg 側または AZ31 側の溶融領域が確認でき、溶接ナゲット径や深さを Fig.3 に示す。

Welding Current	Welding time (Sec)	Depth (mm)	Width (mm)
10 kA	0.50	0.551	6.700
	1.00	0.707	7.000
	2.00	0.655	7.300
	3.00	0.624	7.300
13 kA	1.00	1.000	9.642

Welding Current	Welding time (Sec)	Depth (mm)	Width (mm)
10 kA	1.00	0.719	7.532
	2.00	0.820	7.642
13 kA	0.50	0.801	9.062
	1.00	0.973	9.287

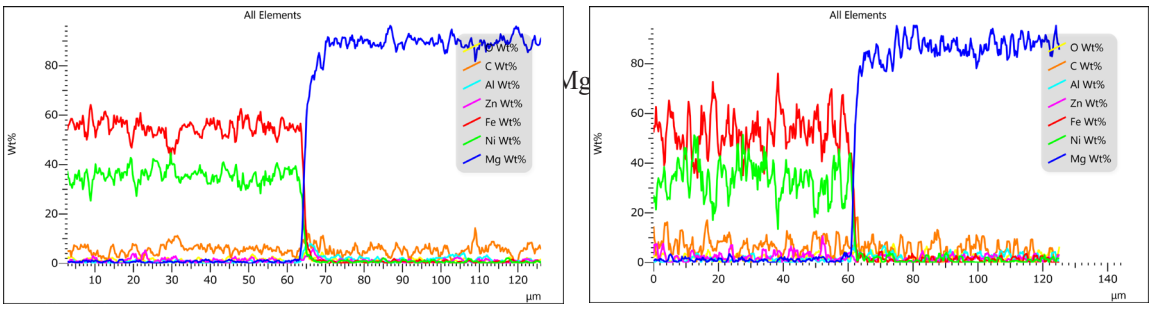


(a)　Alloy42/pure Mg　　(b)　Alloy42/AZ31

Fig.3 RSW 溶接ナゲットの寸法

２．３　抵抗スポット接合メカニズムの分析

Fe-Ni 合金と Mg 合金接合メカニズムを分析するため、SEM を用いて接合界面における元素 Fe, Ni, Mg, Al, Zn の濃度を測定した。濃度分布のイメージとパーセンテージをそれぞれ Fig.4(a)と Fig.4(b)に示す。特に、界面では、Ni と Al はそれぞれ 10%が存在している。この結果から Mg-Ni または Ni-Al または Fe-Al 等の金属間化合物を介して Fe-Ni 合金と Mg 合金を化学接合する可能性が高いと推測される。



(b)　Elements in Alloy42/PureMg joint　　(a)　Elements in Alloy42/AZ31 joint

Fig.4 接合界面における元素 Fe, Ni, Mg, Al, Zn の濃度分布

３．まとめ

(1) Fe58Ni42/AZ31、Fe58Ni42/PureMg を長通電時間にて抵抗スポット溶接し、$Fe_{58}Ni_{42}$ の発熱により AZ31 側と PureMg 側にナゲットが形成され、十分な引張りせん断強度がえられる。

(3) 通電時間 2 s の条件による接合界面近傍の元素分析より、AZ31 ナゲット内に Al 濃化領域を確認し、Fe-Al や Ni-Al または Ni-Mg 等の金属間化合物（IMC）を形成した可能性がある。

４．参考文献

(1) Kota Kurabayashi a, Takeshi Wada b, Hidemi Kato, Dissimilar Joining of Immiscible Fe–Mg using Solid Metal Dealloying, Scripta Materialia, 230 (2023) 115404, 1-5.

(2) L. Liu, L. Xiao, J.C. Feng, Y.H. Tian, S.Q. Zhou and Y. Zhou, The Mechanisms of Resistance Spot Welding of Magnesium to Steel, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, Vol.41A (2010), 2651–2661.

(3) Koji Atarashiya, Seiichi Suenaga and Ryukichi Nagasaki, Direct Bonding of Nickel to Magnesia, J. Japan Inst. Metals, Vo1.51, No.12 (1987), 1189－1193.

分野：環境・エネルギー材料分野

アーク溶接及びWAAMのプロセス原理解明と精密制御技術の開発

大阪大学接合科学研究所　○田代真一、Dang Khoi LE、Kieu Anh Duong NGUYEN、田中学
東北大学金属材料研究所　山中謙太

Elucidation of process mechanism and development of precision control technology regarding arc welding and WAAM

by ○Shinichi TASHIRO, Dang Khoi LE, Kieu Anh Duong NGUYEN, Manabu TANAKA, Kenta Yamanaka

1. Research Objectives

In this project, we are elucidating the process principles of arc welding. This year, we focused on pure argon Metal-Cored Arc Welding (MCAW), particularly elucidating the principles of weld bead formation through an applied External Magnetic Field (EMF) control[1]. Here, we present an overview of our results.

2. Experimental method

Fig. 1 shows a schematic experimental setup of the observations for (a) metal transfer behavior and (b) weld pool behavior. The welding system included a constant-voltage arc welding power supply, a wire feeder, a welding torch, an axial EMF generator, and a single-axis stage. Commercial metal core wire and mild steel workpiece were used with pure argon shielding gas at 320 A DC. The EMF was applied at two levels: 0 and 6 mT, with Magnetic Flux Density (MFD) as a parameter. The interaction between the radial component of the arc current and the axial external magnetic field made arc center region more constricted and brighter. Respectively, arc appearance and droplet transfer, and weld pool behavior were recorded by a high-speed video camera with laser illumination as shadowgraph technique and reflected filming method, while numerical simulations analyzed plasma characteristics.

3. Results and discussion

Fig. 2 shows time-sequential images of arc appearance and droplet transfer for each MFD. Both EMF conditions showed a similar metal transfer frequency. At 6 mT, however, the arc center was more constricted and brighter, showing higher plasma energy density. This affected weld pool behavior.

Fig.s 3 and 4 show typical images of weld pool behavior and cross-sections of weld beads under the effects of EMFs, respectively. At 0 mT, the weld pool surface stayed flat as the droplet detached smoothly with minimal disturbance. Conversely, at 6 mT, a crater-like depression on weld pool formed from enhanced arc pressure, partially obscuring the droplet at detachment and persisting afterward. These results showed that while EMF barely changed transfer frequency, it increased arc pressure and altered weld pool behavior, potentially enhancing penetration. As a result, bead width and height remained almost unchanged. In contrast, penetration depth increased from 3.7 to 4.2 mm and fusion boundary width expanded from 6.7 to 7.4 mm at 6 mT, confirming that EMF significantly enhanced weld penetration.

Fig. 5 shows the vertical plasma flow velocity on the vertical plane. **Fig. 6** depicts the horizontal plasma flow velocity with static pressure for (a) no EMF and (b) MFD of 6 mT, and (c) predicted influence of MFD on the maximum vertical velocity at the arc center. As shown in **Fig. 5**, applying EMF greatly increased plasma velocity at the arc center, leading to weld pool surface depletion as seen in **Fig. 3**. Without the EMF, plasma flowed centripetally toward the arc center under self-induced magnetic fields, creating high central pressure. With the longitudinal EMF (**Fig. 6b**), a Lorentz force drove rotational plasma flow, producing centrifugal effects that lowered central pressure and accelerated plasma downward. The resulting high-velocity jet increased arc pressure on the weld pool, deepening heat

penetration and enhancing weld penetration, as shown in **Fig. 3**. Simulated plasma flow velocities versus MFD (**Fig. 6(c)**), where downward velocity peaks near 700 m s^{-1} at around 35 mT before reversing upward at higher fields, though this study limited MFD to 6 mT and results remain hypothetical under simplified assumptions.

(1) Van Hanh Bui, Quang Ngoc Trinh, Dang Khoi Le, Shinichi Tashiro*, Le Duy Han, Huy Le Phan, Anthony B. Murphy, Kenta Yamanaka, Manabu Tanaka, Lei Xiao, "Effect of External Magnetic Field on Arc Characteristics and Weld Bead Formation in Metal-Cored Arc Welding", https://doi.org/10.1007/s00170-025-16581-w

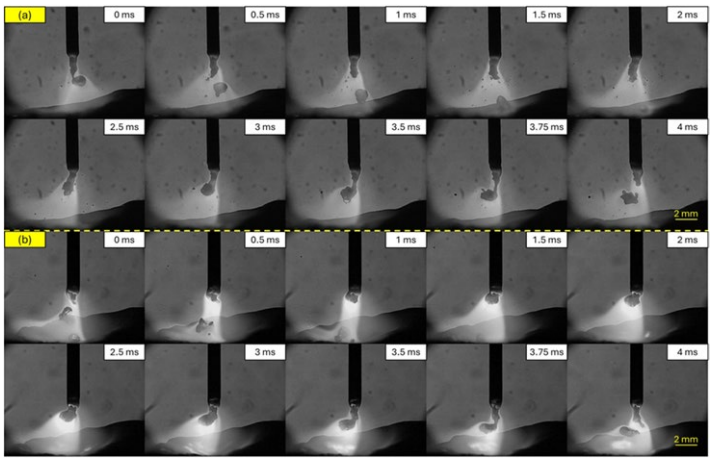


Figure 2 Time-sequential images of arc appearance and metal transfer behavior of (a) no EMF and (b) MFD of 6 mT

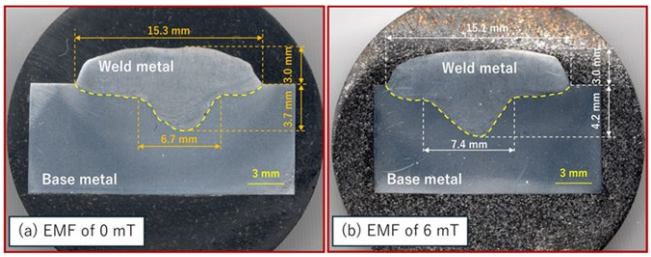


Figure 4 Photos of the weld bead cross-section

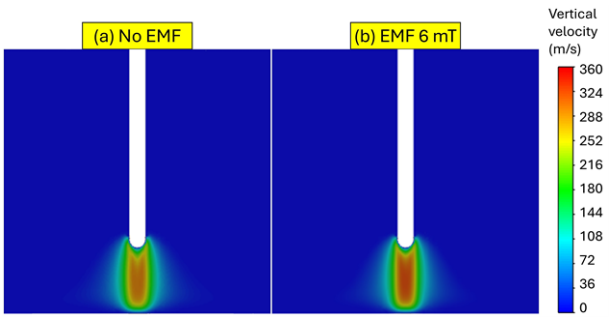


Figure 5 Plasma flow velocity on the vertical plane through the wire axis of (a) no EMF and (b) MFD of 6 mT

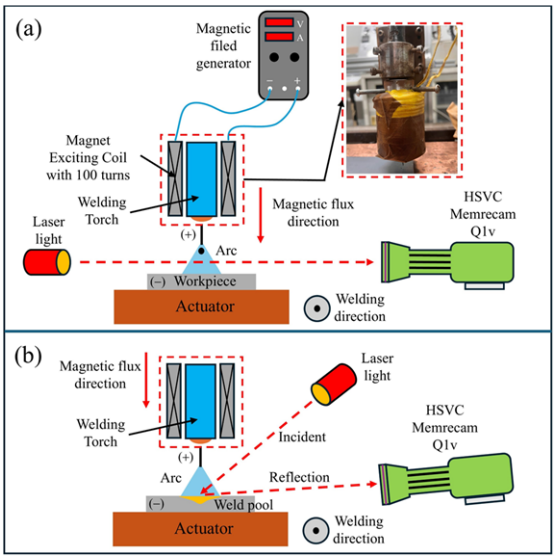


Figure 1 Experimental setup

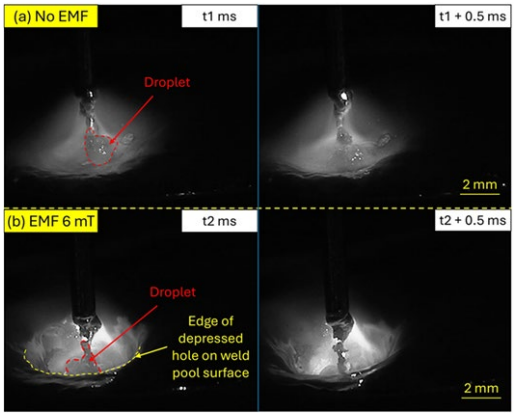


Figure 3 Typical images of weld pool behavior

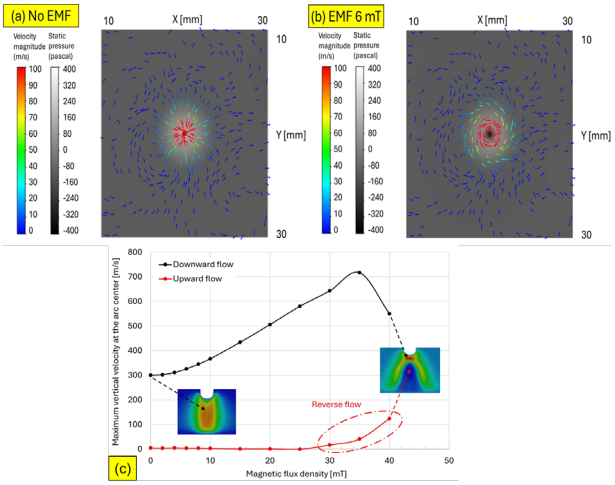


Figure 6 Horizontal plasma velocity and static pressure, and (c) predicted maximum vertical velocity at the arc center vs. MFD

分野：環境・エネルギー材料分野

摩擦攪拌接合した二相ステンレス鋼攪拌部の変形挙動：引張変形中その場中性子回折法による解析

大阪大学接合科学研究所　○山下享介、潮田浩作、藤井英俊
東北大学金属材料研究所　小山元道
日本原子力研究開発機構　ハルヨステファヌス、ゴンウー、川崎卓郎

Deformation behavior in the stir zone of friction stir welded duplex stainless steel:
An *in situ* neutron diffraction study

by ○Takayuki YAMASHITA, Kohsaku USHIODA, Hidetoshi FUJII,
Motomichi KOYAMA, Stefanus HARJO, Wu GONG, Takuro KAWASAKI

１．研究目的

BCC 構造のフェライト(α)と FCC 構造のオーステナイト(γ)の二相から成る二相ステンレス鋼は、単相鋼では実現の難しい高い強度と良好な延性の両立と高耐食性を有する合金鋼である。二相ステンレス鋼の機械的特性は微視組織の形態や相分率が大きく影響するとともに、相間の相対強度差に起因した応力分配が重要であることが知られている[1]。この二相ステンレス鋼に対して溶融溶接を行うと、微視組織の形態・相分率の変化や脆性相である σ 相の形成が生じ機械的特性が低下してしまう。この課題の解決には固相接合が有効であると考えられる。摩擦攪拌接合(Friction stir welding: FSW)は、摩擦による入熱と攪拌による塑性流動により固相状態で接合する技術であり、その接合部では動的再結晶により非常に微細な結晶粒が得られる。我々は過去に二相ステンレス鋼に対して比較的低温で FSW を施すことで、母材と同等の相分率を有し、平均粒径が数 μm 程度の微細粒が得られることが報告した[2]。しかし、二相ステンレス鋼の FSW 接合部における機械的特性に関する研究は少なく、その発現機構について詳細な検討はなされていない。二相ステンレス鋼の FSW 接合部における信頼性の確保には、機械的特性の発現機構という基礎的な知見を得ることが重要である。加えて、FSW 接合部に形成される特異な微視組織の機械的特性の発現機構に対する理解を深めることは、二相ステンレス鋼の高性能化や適用範囲の拡大にも資すると予想される。そこで本研究では、二相ステンレス鋼に対して接合中の最高到達温度が比較的低温または高温となる条件で FSW を行い、得られた接合部に対して引張変形中その場中性子回折法による変形挙動解析を実施した。回折データに基づき、構成相の変形挙動、相間および相内の応力分配、各構成相の強度に対する寄与を評価した。

２．研究成果

２．１　巨視的な応力ーひずみ応答

市販の 2 mm 厚の二相ステンレス鋼 SUS329J4L(Fe-25Cr-6.5Ni-3.0Mo-0.2N (in mass%))に対して、WC 超硬合金製ツールを用いて回転数 300 rpm および 600 rpm、接合速度 150 mm/min で FSW を実施した。得られた試料は以降 FSW300 および FSW600 と称する。母材(BM)は γ 分率が 46.3%で、α と γ の平均粒径はそれぞれ 4.86 μm と 2.04 μm であった。それに対して、FSW600 では γ 分率は 41.1%、α と γ の平均粒径は 4.52 μm と 1.46 μm であり、FSW300 では γ 分率は 44.6%、α と γ の平均粒径は 2.40 μm と 0.90 μm であった。Fig. 1 に BM および FSW 材の公称応力ー公称ひずみ曲線を示す。BM と比較して FSW 材は降伏・引張強度がともに向上し、伸びと加工硬化は減少していた。FSW300 は FSW600 よりも優れた全伸びを示したが、これは主に局部伸びの増加によるものであった。この局部伸びの増加は結晶粒微細化によるボイドの形成・成長挙動の変化や結晶粒内での均一な変形が促進されたことが関連している可能性がある。

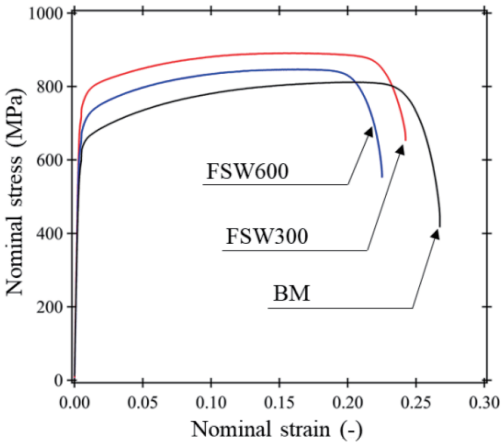


Fig. 1 Nominal stress vs. nominal strain curves of BM and FSWed specimens.

２．２　各構成相の強度への寄与

変形中の各構成相の強度への寄与は、各構成相の応力に対して相分率を重み付けすることで推定できる。Fig. 2 に母材と FSW 材の各構成相の強度に対する寄与応力を真ひずみに対してプロットした結果を示す。各相の応力の和が黒実線で示す巨視的な真応力に一致したことから、妥当な解析結果が得られていると考えられる。BM では α 分率が高いが、強度への寄与は γ の方が大きかった。加えて、ひずみに対する γ の強度への

寄与の増加は、α よりも顕著であり、γ が加工硬化することで BM の強度の発現に寄与したと示唆される。それに対して FSW 材では、α の方が強度への寄与が大きく、真ひずみに対する増加も顕著であった。それに対して、γ は細粒化しているにもかかわらず、強度への寄与は BM 以下であった。これは、FSW 材における強度の増大は主に α 粒の高強度化によるものであることを意味しており、細粒化による二相ステンレス鋼の高強度化を図る上では、α 粒を如何に微細化させるかを検討することが重要であることが明らかとなった。

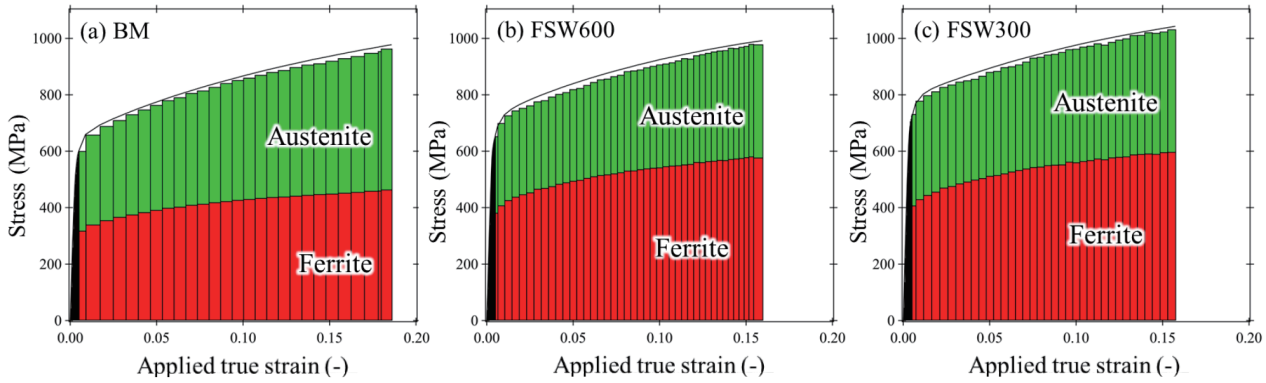


Fig. 2 Fraction-weighted phase stress plotted against applied true strain. The sum of stresses contributed by ferrite and austenite during tensile testing for (a) BM, (b) FSW600, and (c) FSW300.

２．３　各構成相の塑性変形挙動

回折ピークの半値全幅(FWHM)は転位密度と相関のある値であることが知られている。Fig. 3 に各ピークの格子面間隔で正規化した 110-α、200-α、111-γ および 200-γ の FWHM の真ひずみに対する変化を示す。α では、塑性変形の進行に伴い、各方位において真ひずみに対する FWHM の増加は、BM よりも FSW 材で大きくなる傾向を示した。これは FSW 材では BM よりも転位蓄積が促進されたことを示唆している。微細粒の粒界が転位源として作用し転位増殖率を増加させるとともに、微細化に伴い転位の平均自由行程が減少したためであると考えられる。この転位蓄積の促進が α の強度と加工硬化の向上に寄与していたと推察される。γ においても真ひずみに対する FWHM の増加は FSW 材で増加しており、細粒化によって転位蓄積が促進されていたことが示唆される。しかし、実際には γ の加工硬化は減少していた。この要因については現在不明であるが、積層欠陥の形成促進などが関連している可能性があるため、今後、より詳細な検討が必要である。

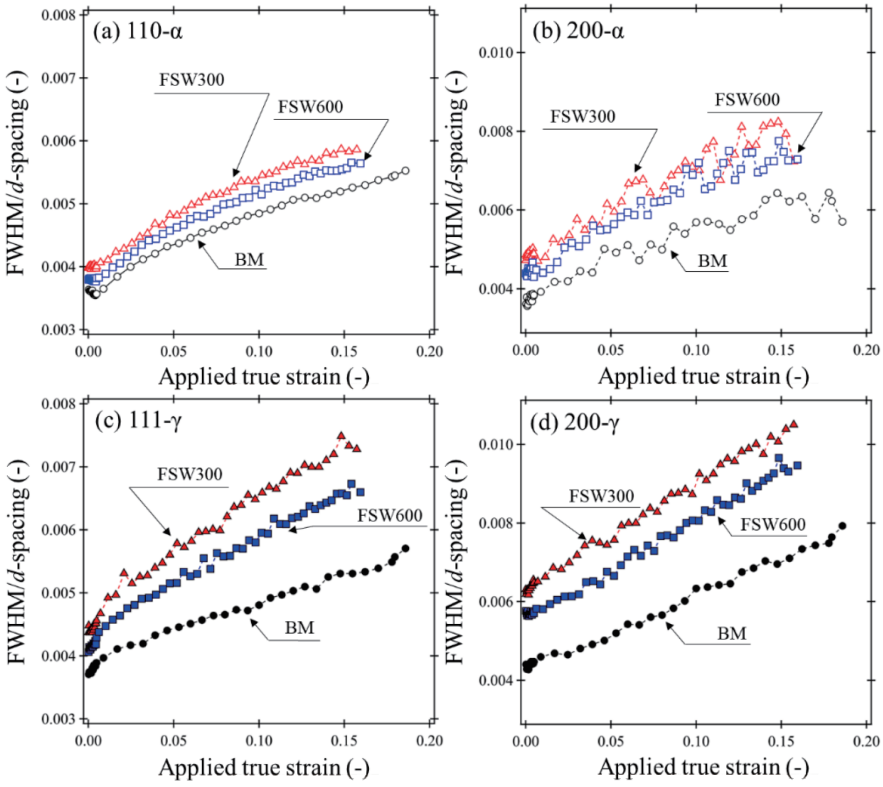


Fig. 3 Changes in the full width at half maximum (FWHM) as a function of the applied true stress: (a) 110-α, (b) 200-α, (c) 111-γ, and (d) 200-γ, respectively.

３．参考文献

(1) T. Yamashita, N. Koga, W. Mao, W. Gong, T. Kawasaki, S. Harjo, H. Fujii, O. Umezawa, Enhanced work hardening in ferrite and austenite of duplex stainless steel at 200 K: In situ neutron diffraction study, Mater. Sci. Eng. A, **941**,148602 (2025).

(2) T. Yamashita, K. Ushioda, H. Fujii, Inhomogeneity of Microstructure along the Thickness Direction in Stir Zone of Friction Stir Welded Duplex Stainless Steel, ISIJ int., **63**, 1747 (2023).

分野：環境・エネルギー材料分野

脱成分反応 Fe-Mg 微細複合組織構造の弾性特性シミュレーション

大阪大学接合科学研究所　○三上 欣希，吉田 隼人，周 紅昌
東北大学金属材料研究所　倉林 康太，和田 武，加藤 秀実

Simulation of Elastic Properties of Fe-Mg Composite Microstructures Obtained by Dealloying Reaction

by ○Yoshiki MIKAMI, Hayato YOSHIDA, Hongchang ZHOU,
Kota KURABAYASHI, Takeshi WADA, Hidemi KATO

１．本研究の背景および目的

地球環境問題への対策の一環として，例えば輸送機器産業では CO_2 排出量削減のために車両重量の削減が重要な課題となっている．その解決のために，鉄鋼材料とマグネシウムのような軽量素材とを組み合わせたマルチマテリアル構造の適用は有力な選択肢の一つである．近年，非混和性材料である Fe と Mg の接合方法として，脱成分反応（dealloying）を用いた手法[1]が提案されている．本手法では，接合界面において Fe と Mg の微細複合組織構造が形成され機械的接合が達成されていると予想される．複合組織構造と継手特性の関係を明らかにするための手法としてシミュレーションが有効であると考え，これまでに機械学習を活用した画像再構成手法を用いて界面を有する Fe と Mg の微細複合組織構造を三次元で再構築し，引張負荷時の力学的挙動をシミュレーションする手法を構築した．今年度はこの手法を Fe-Mg 微細複合組織構造の弾性特性の評価に適用することを試みた．

２．弾性特性に関する先行研究

Fe-Mg 微細複合構造の弾性特性については Fig. 1 に示すような報告[3]がある．Fe-Mg 微細複合構造について，超音波音速測定法（Ultrasonic），ナノインデンテーション法（Nanoindentation），除荷曲線法（Load-unload），圧縮試験法（Compression）によってヤング率が測定されている．Fig. 1 中の実線と破線はそれぞれ複合則で推定されるヤング率の上下限である．実験による測定結果はいずれも複合則による推定よりも低く，圧縮試験法による結果は特に低い．また，Fig. 1 中に示した複合構造モデルについて高速フーリエ変換を用いたスペクトル法によるシミュレーション（Modelling）も行われているが，得られたヤング率は複合則による推定と同程度である．Modelling では Fe と Mg の微細複合組織形態は考慮されているものの，非混和性材料である Fe と Mg の界面が連続しており，界面のすべり変形が生じていないことによって，複合則と同程度の結果が得られたものと考察されている．これに対して本研究で構築した手法を用いれば，シミュレーションにおいても実験結果と同程度のヤング率を得ることができる可能性があり，また，複合構造の変形挙動の理解につながると考えられる．

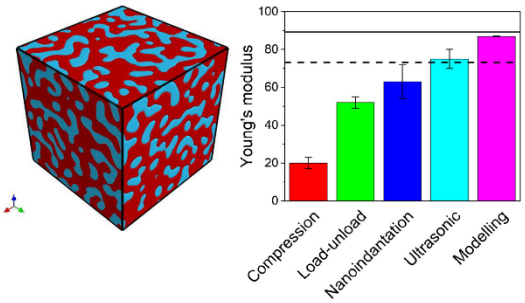
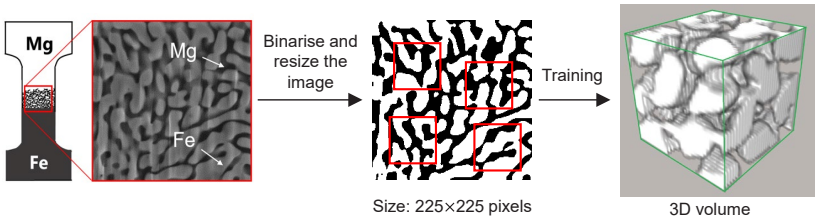


Fig. 1　Young's modulus of Fe-Mg composite[3].

２．圧縮シミュレーション手法

２．１　SliceGAN による三次元構造の再構成

本接合手法では，接合界面に Fig. 2(a)に示すような Fe と Mg の微細複合組織が形成される．Fig. 2(b)に示す二値化画像を用い，機械学習を用いた手法のひとつである SliceGAN[2]によって Fig. 2(c)に示すような三次元構造を再構成した．この三次元構造に含まれる Fe と Mg それぞれについてボクセル状の有限要素モデルを作成し，Fig. 3 に示す Fe-Mg 微細複合組織構造のシミュレーションモデルを作成した．Fe と Mg のヤング率を



(a) Fe/Mg composite microstructure　(b) Sampling　(c) Generated 3D structure

Fig. 2　Reconstruction of three-dimensional composite microstructure.

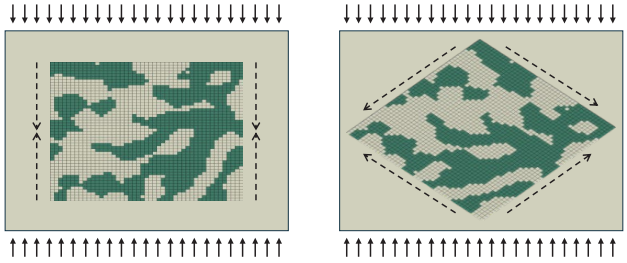


Fig. 3　Finite element model of Fe/Mg composite microstructure.

それぞれ 211.56 GPa，43.86 GPa とし，ポアソン比はいずれも 0.29 とした．界面には摩擦係数 0.3 を与えた．

２．２　圧縮負荷条件

Fig. 3 に示したモデルに対して圧縮変形を与える弾性解析を行い，モデル全体の応答として得られる応力ーひずみ関係よりヤング率を算出した．圧縮変形の与え方は，Fig. 4 に模式的に示すような 2 条件とした．Fig. 4(a)は，モデルの表面に対して垂直に圧縮する条件である．一方，Fig. 4(b)では巨視的に圧縮を受ける Fe-Mg 複合組織構造の内部でモデルが 45°回転して配置されていると考えた場合である．このように考えると，内部に回転して配置されたモデルにはせん断変形が生じることになる．これを利用して，圧縮変形を与えたのと等価な力学状態を，せん断変形を与えることによって生じさせた．モデル全体の応答はそれぞれ垂直応力ー垂直ひずみ関係，せん断応力ーせん断ひずみ関係となるので，前者からは直接ヤング率を算出し，後者からはせん断弾性係数を算出してからヤング率に変換した．



(a) Normal compression　(b) Compression modeled by shear deformation

Fig. 4　Loading conditions for compression of Fe/Mg composite.

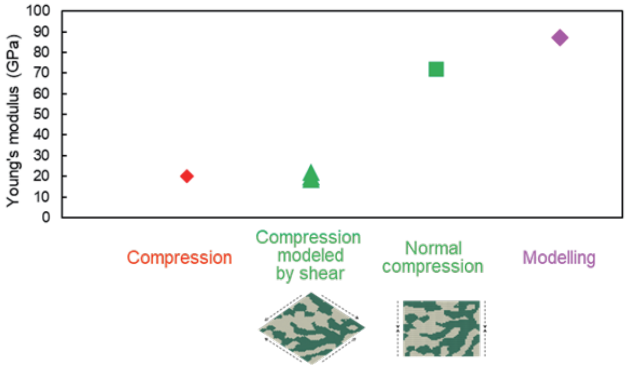


Fig. 5　Simulation results of Young's modulus.

３．圧縮シミュレーション結果

シミュレーションによって得られたヤング率を，文献で示された Compression と Modelling の結果と比較して Fig. 5 に示す．モデルの表面に対して垂直に圧縮した場合には，Modelling と同程度のヤング率となった．これに対して，せん断変形によって圧縮をモデル化した場合には実験結果である Compression と同程度のヤング率となった．なお，せん断変形を与える場合には，Fe と Mg の配置の影響が生じることが予想されたため，複数の方向へのせん断変形をシミュレーションした．その結果，ヤング率は同程度の値となり，Fe と Mg の配置の影響は大きくないことと考えられる．せん断変形を与えることによって圧縮をモデル化した場合に実験と同程度のヤング率が得られた理由は，Fig. 6 に示すような Fe/Mg 界面のすべり変形を生じやすくなったためであると考えられる．ボクセル状の有限要素モデルを用いているため，モデルの表面に対して垂直に圧縮した場合（Normal compression）にはこのような界面のすべりは生じにくく，界面が考慮されていない Modelling と同程度の結果になったものと考えられる．

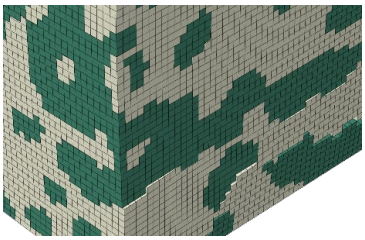


Fig. 6　Slip deformation at Fe/Mg interface.

４．まとめ

本研究では，Fe-Mg 微細複合組織いて生じる低ヤング率化の原因を検討するため，Fe と Mg の界面が分離された有限要素モデルに圧縮を加えることで，界面すべりが生じる状態での弾性特性の評価を試みた．

(1) モデルの表面に対して垂直な圧縮では，実験と同程度のヤング率は得られなかった．

(2) 一方，圧縮変形を与えたのと等価な力学状態を，モデルにせん断変形を与えることによって生じさせた場合，界面におけるすべりが発生し，実験と同程度のヤング率となった．このことより，Fe-Mg 微細複合組織構造の弾性変形特性には，界面のすべりの影響があることが確認できた．

本研究により，Fe-Mg 微細複合組織構造の弾性特性について定性的な理解ができた．今後，界面特性や塑性変形挙動の考慮など，モデルの詳細化・高度化を進める．

参考文献

1) Kota Kurabayashi, Takeshi Wada, Hidemi Kato, Dissimilar Joining of Immiscible Fe–Mg using Solid Metal Dealloying, Scripta Materialia, 230 (2023) 115404, https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115404

2) Steve Kench, Samuel J. Cooper, Generating three-dimensional structures from a two-dimensional slice with generative adversarial network-based dimensionality expansion, Nature Machine Intelligence, 3 (2021) 299–305, https://doi.org/10.1038/s42256-021-00322-1

3) I.V. Okulov, P.-A. Geslin, I.V. Soldatov, H. Ovri, S.-H. Joo, H. Kato, Anomalously low modulus of the interpenetrating-phase composite of Fe and Mg obtained by liquid metal dealloying, Scripta Materialia, 163 (2019) 133–136, https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.017

分野：環境・エネルギー材料分野

プラズマ触媒作用による低温･高活性ガスコンバージョンプロセスの創生

大阪大学接合科学研究所　○節原裕一、都甲将、竹中弘祐
名古屋大学未来材料・システム研究所　小澤正邦
東北大学金属材料研究所　和田武、加藤秀実

Development of Low-Temperature Highly-Reactive Gas Conversion Processes with Plasma Catalysis

by Yuichi SETSUHARA, Susumu TOKO, Kosuke TAKENAKA, Masakuni OZAWA, Takeshi WADA and Hidemi KATO

1. 研究目的

近年の地球温暖化や、世界情勢の緊迫化によるエネルギー問題が顕在化してきており、カーボンニュートラルを目指した炭素循環社会を創生するための方法が模索されている。これらの課題を解決するために、大気中から回収した二酸化炭素（CO_2）を水素（H_2）と反応させ、天然ガスの主成分であるメタン（CH_4）を合成するメタネーションの技術開発が進められている。反応式は以下であらわされる。

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O;\ \Delta H = -165.0\ kJ/mol \quad (1)$$

本反応は、触媒を用いることで反応の活性化エネルギーを低減し、熱によって反応を促進する熱触媒作用によるものが一般的であるが、過熱による触媒の安定性に課題がある。そこで、プラズマと触媒を併用するプラズマ触媒作用によって低温下におけるメタネーションを実現することに着目した。本手法における大きな課題は、1. 選択性が低いこと、2. 反応機構が未解明であること、にある。これまでの研究で、分子を吸着する作用があることで有名なゼオライトを用いることで、選択性が大きく改善されることが分かった。さらなる効率向上のためには、金属触媒との併用が検討される。本年度は、プラズマ触媒作用においてより有効に働く金属触媒の探索を行い、より効率的なメタネーション反応を促進すると同時に、そのメカニズム解明を目指して研究を進めた。

2. 研究成果

本研究では、反応メカニズムの基礎的知見を得ることを目的とし、気相中の活性種挙動の制御および診断が比較的容易な低圧での誘導結合型プラズマ(ICP)を用いた。Fig. 1 に本研究で用いたプラズマ支援メタネーション装置の概略図を示す。外径 50 mm、内径 42 mm のアルミナチューブ内でプラズマは生成された。アンテナとして 3 巻きのコイルを用いた。コイルの中心から 10 cm 下部のプラズマ内部に円筒形の金属触媒を設置した。用いた金属触媒は Cu、Ni である。実験のパラメータとして、放電電力を 400 W、圧力は 100 mTorr に保った。ガス流量は CO_2、H_2 をそれぞれ 1 sccm、6 sccm で一定とした。ガス組成の分析には四重極質量分析装置を用いた。メタネーション反応の効率を示す指標として、CH_4 収率を用いた。

Fig. 2 に触媒無し、および金属触媒 Cu、Ni を用いたときの CH_4 収率の時間依存性を示す。触媒加熱のためのヒーターは用いていないが、ICP からの入熱によって金属触媒は 300 ~ 400℃程度まで加熱されている。一般的な熱触媒作用では、Ni 触媒がメタネーションにおいて効果的であることが知られているが、本研究においては Ni 触媒の

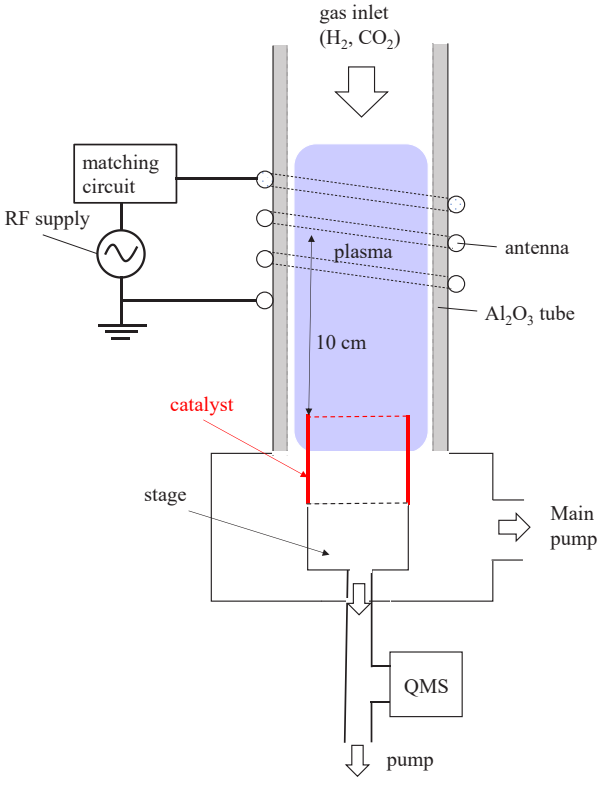


Fig. 1 プラズマ支援メタネーション装置の概略図

使用によって CH_4 収率は触媒無しの時とほとんど変わらず、一方で Cu 触媒を用いたときにその効率は触媒無使用、Ni 触媒使用時の約 7 倍向上した。このように一般的な熱触媒作用と有効な触媒が異なることは、プラズマ触媒作用による反応の促進と熱触媒作用による反応の促進の反応メカニズムが異なることを示している。一般的な熱触媒作用では、吸着した分子種(CO_{ad}、H_{ad}、etc.)が触媒表面で衝突し、反応が促進される L-H 反応が主であるが(ex. $CO_{ad} + H_{ad} \rightarrow COH_{ad} \rightarrow C_{ad} + OH_{ad}$)、プラズマ触媒作用においては原子状水素($H_g$)が吸着している CO_2 や CO に気相中から直接衝突して反応が促進される E-R 反応が起こりうる(ex. $CO_{ad} + H_g \rightarrow COH_{ad} \rightarrow C + OH_{ad}$)。実際に中間体として COH_{ad} が生成される過程について、L-H 反応と E-R 反応における活性化エネルギーを第一原理計算によって計算したところ、Cu (111)表面にて L-H 反応による活性化エネルギーは 2.39 eV であったが、H_g が CO_{ad} に直接衝突する E-R 反応においては 0.27 eV まで低減した。これがプラズマ触媒作用において低温、そして低圧下でも反応が促進される要因であると考えられる。このことは、プラズマ触媒作用において原子状水素の生成、供給が低温下での高効率な反応促進の鍵となることを示している。

一方で、逆反応、すなわち C や CO の酸化反応において、原子状酸素の存在が、生成した中間体やメタンの酸化を誘発し、収率向上の阻害要因となりうる。Cu(111)面において、吸着した C が L-H 反応によって CO になる過程、E-R 反応によって CO になる過程における活性化エネルギーをそれぞれ第一原理計算によって計算したところ、L-H 反応における酸化の活性化エネルギーは 1.25 eV であったのに対し、E-R 反応における酸化の活性化エネルギーは 0.12 eV であった。このことは、プラズマ触媒作用において酸化反応の抑制が一つの鍵となることを示している。

また、本プロセスにおいて Cu 触媒が Ni 触媒を上回る活性を示した要因は、触媒表面における反応分子の吸着エネルギー差に起因すると推察される。Ni 触媒上では CO_2 や CO が強固に吸着するため活性サイトの被覆が生じやすいのに対し、Cu 触媒上ではこれらの脱離が比較的容易であり、プラズマにより生成された活性種が反応に寄与できる有効サイトが維持されやすいためと考えられる。

以上を踏まえると、1. 原子状水素の生成、供給、2. 酸化反応の抑制、3. 被覆がされづらい触媒の使用、が鍵となりうる。これまでの研究で、ゼオライトが酸化源を吸着することがわかっているので、今後はプラズマ触媒作用において有効な金属触媒の探索を続けるとともに、逆反応を抑制するゼオライトとの併用法、装置デザインの開拓を進めていく。

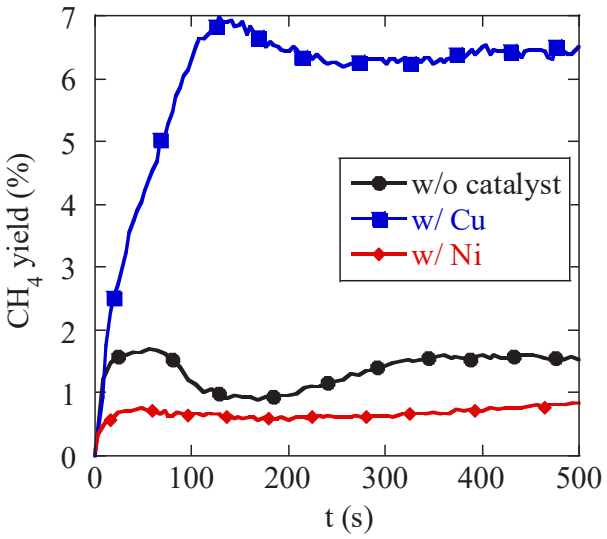


Fig. 2 各金属触媒使用時の CH_4 収率の時間依存性

3. 参考文献

原著論文

- Susumu Toko, Kosuke Takenaka, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani, Masakuni Ozawa and Yuichi Setsuhara, Effective use of molecular sieves for methanation with plasma catalysis, Japanese Journal of Applied Physics, 64 076003 (2025)

国際会議等発表

- Susumu Tok, Takamasa Okumura, Kunihiro Kamataki, Kosuke Takenaka, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani and Yuichi Setsuhara, Sorption enhanced methanation with plasma catalysis using various types of zeolites, The 9th Asia-Pacific Conference on Plasma Physics (AAPPS-DPP2025), 21-26 September 2025, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan.
- Susumu Toko, Kosuke Takenaka, Yuichi Setsuhara and Masakuni Ozawa, Development of an effective methanation method combining low-pressure plasma and zeolite, The 7th International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW2025) & The 5th International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), 1-2 October 2025 | The University of Osaka Nakanoshima Center, Osaka, Japan.

分野：環境・エネルギー材料分野

層状金属有機構造体における酸素スピンの結合を介した協同的磁気相転移

東北大学金属材料研究所　　○宮坂　等、高坂　亘、三村昌輝
武漢大学　　Jun Zhang、Yang Cao
大阪大学　　北河康隆

Cooperative Magnetic Phase Evolution via Oxygen Spin Coupling in a Layered Metal–Organic Framework

by ○Hitoshi MIYASAKA, Jun ZHANG, Yang CAO, Wataru KOSAKA, Masaki MIMURA, Yasutaka KITAGAWA

１．研究目的と概要

金属―有機構造体（Metal–Organic Framework; MOF）は、格子上の磁気秩序と多孔性を組み合わせて制御することができ、物質輸送を介した磁気状態の変調を可能にする[1,2]。一般的なゲスト応答性 MOF 磁石では、細孔へのゲストの挿入が構造体に対して構造的、あるいは電子的な摂動を与え、磁気相変換を引き起こす。これに対し、常磁性のゲストは交換経路を直接媒介し、磁気秩序の連続的かつ制御可能な進化を可能とする[3]。しかし、このような材料はこれまでに 1 例しかなく、ゲスト吸着とスピン媒介の動的変換の評価はされていない。本研究では、強磁性層間のボトルネック状孤立細孔への O_2 二量体の閉じ込めが、ゲストフリーと同構造で強磁性体から反強磁性体への連続的な進化を引き起こすことを実証した。このことは、O_2 二量体が反強磁性的な磁気経路として振る舞い、連続的な磁気ドメインの成長と共に、協同現象による磁気転移を起こしていることを示している。

２．研究成果

２．１　ガス吸着と構造

本研究グループは、電子供与性分子であるカルボン酸架橋水車型ルテニウム二核(II,II)金属錯体と、電子受容性分子である TCNQ（7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane）誘導体から成る層状分子磁石をこれまでに開発してきた（図 1）[1,2]。本研究では、電子供与分子（$[Ru_2(m\text{-}FArCO_2)_4]$; *m*-$FArCO_2^-$ = *m*-fluorobennzoate）と電子受容分子（TCNQ(OMe)$_2$ = 2,5-dimethoxyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane）の D:A = 2:1 比からなる層状強磁性体$[\{Ru_2(m\text{-}FArCO_2)_4\}_2TCNQ(OMe)_2]$ (**1**) を研究対象として用いた[4]。この化合物は、ゲストフリーの状態で、T_C = 30 K の強磁性体であり、層間に強磁性的相互作用が働いていることがわかる。この化合物のガス吸着能を調べたところ、窒素は吸着せず、二酸化炭素（CO_2）と酸素（O_2）のみを組成辺り 2 分子吸着することがわかった[5]。このガス下での構造解析にも成功した。CO_2 と O_2 は共に層間の TCNQ(OMe)$_2$ に挟まれた空孔にアジャストするように二量体として存在していた。興味深いことに、両者ともほぼ同構造であり、酸素吸着体は、ゲストフリーの化合物 **1** ともほぼ同構造であることがわかった。

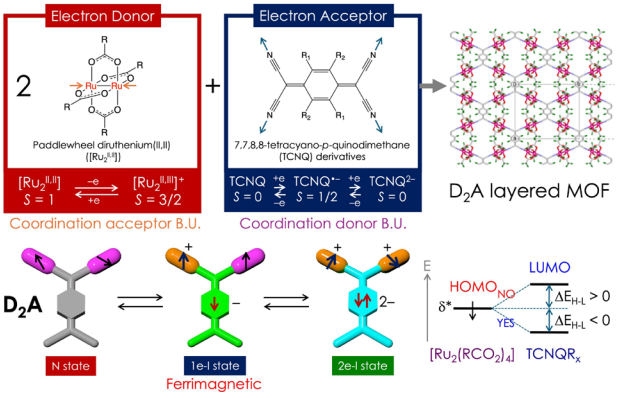


Fig. 1. カルボン酸架橋水車型ルテニウム二核(II,II)金属錯体と、電子受容性分子である TCNQ 誘導体から成る層状分子磁石と電荷状態制御に関する概略図.

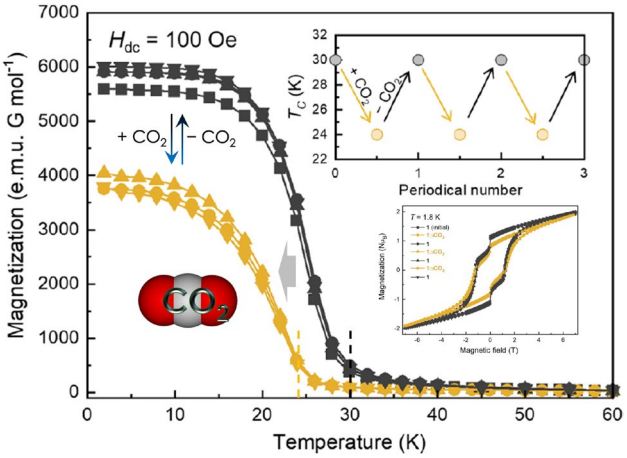


Fig. 2. CO_2 導入（100 kPa@200 K）による磁化変化.

２．２　ガス吸着下における磁気挙動

ガス下磁気測定では、CO_2 吸着時もゲストフリー状態の **1** と同様な強磁性相のままであり、僅かな構造変位を反映して T_C = 24 K で相転移を起こした（図 2）。一方、O_2 吸着時には反強磁性体（T_N = 28 K）へ変化した（図 3）。O_2 吸着体がゲストフリーの **1** と同構造であることを考えれば、この強磁性体から反強磁性体への変換は、酸素スピンを介した磁気的な相互作用に因ることを示唆している。DFT 計算により、[TCNQ(OMe)$_2^{\bullet-}$···O_2···O_2···TCNQ(OMe)$_2^{\bullet-}$]の基底状態を計算したところ、TCNQ(OMe)$_2^{\bullet-}$···O_2 間に J = –1.0 cm^{-1}、O_2···O_2 間に J = –4.7 cm^{-1} の反強磁性的相互作用が確認され、全体として反強磁性相が基底項であることがわかった。[TCNQ(OMe)$_2^{\bullet-}$···CO_2···CO_2··· TCNQ(OMe)$_2^{\bullet-}$]では、CO_2 は非磁性であることから、TCNQ(OMe)$_2^{\bullet-}$ラジカル間には磁気的な相互作用は確認されなかった。これらの結果は、実験結果をよく説明している（図 4）。

２．３　速度論的酸素吸着による磁気変化

等圧 O_2 吸着量を O_2 圧 100 kPa に固定し、90 K から昇温過程で測定したところ、160 K をピークとする等圧吸着曲線が得られた。このことは、160 K 以下で O2 吸着が速度論的に支配されていることを示している。そのため、160 K 以下の幾つかの温度（120、140、160 K）で吸着保持時間を変え、その都度降温過程で磁化測定を行うことで酸素吸着量を段階的に変化させた結果、吸着量が増えるにつれて強磁性体から反強磁性体へ、T_N が 17 K から 28 K へと連続的に移行する磁気相変化を観測した（図 5）。これは、酸素吸着に伴って生成する反強磁性ドメインが化合物全体の磁気秩序を協同的に支配するためであり、ガス吸着に起因する連続的な磁気協同現象を捉えた世界初の成果である [5]。

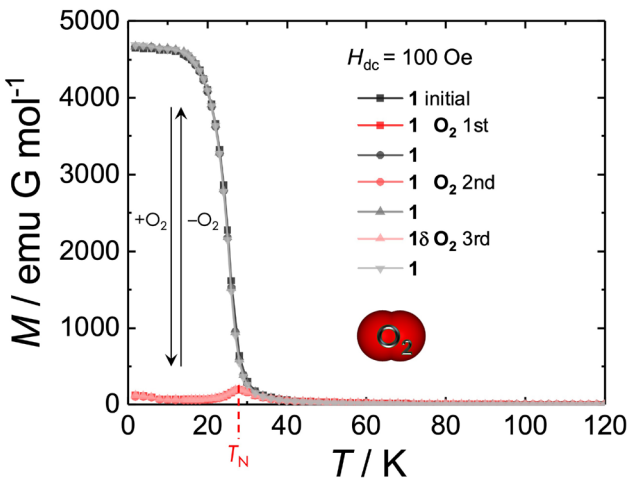


Fig. 3. O_2 導入（100 kPa@300 K）による磁化変化.

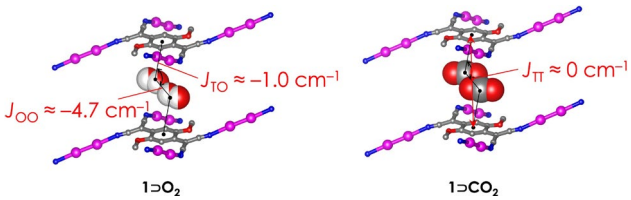


Fig. 4. DFT 計算による交換相互作用.

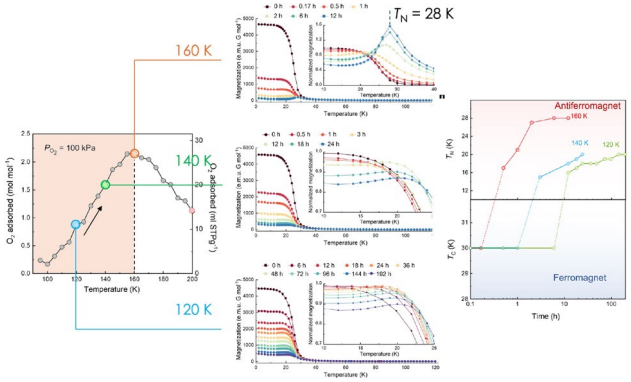


Fig. 5. 120, 140, 160 K における O_2 導入経時による磁化変化.

３．参考文献

1. H. Miyasaka, Control of Charge Transfer in Donor/Acceptor Metal–Organic Frameworks, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 248–257.
2. H. Miyasaka, Charge manipulation in metal–organic frameworks: Toward designer functional molecular materials, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2929–2955.
3. W. Kosaka, Z. Liu, J. Zhang, Y. Sato, A. Hori, R. Matsuda, S. Kitagawa, H. Miyasaka, Gas-responsive porous magnet distinguishes the electron spin of molecular oxygen, *Nature Commun.*, **2018**, *9*, 5420(1–9).
4. J. Zhang, W. Kosaka, Y. Kitagawa, H. Miyasaka, Host–Guest Hydrogen Bonding Varies the Charge-State Behavior of Magnetic Sponges, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 7351–7356.
5. J. Zhang, Y. Cao, W. Kosaka, Y. Kitagawa, H. Miyasaka, Cooperative Magnetic Phase Evolution via Oxygen Spin Coupling in a Layered Metal–Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 35742–35754.

分野：環境・エネルギー材料分野

高機能複相銅合金創製のための基礎的・実践的研究 (Cu-Co-Ti 合金の組織制御に関する可能性試験)

東北大学金属材料研究所　　○千星　聡*
（*現　島根大学　材料エネルギー学部）
大阪大学接合科学研究所　　伊藤　和博

Fundamental and practical research on high-performance multiphase copper alloys:
(A Feasibility Study on Microstructural Control in Cu–Co–Ti Alloys)

by ○Satoshi SEMBOSHI, and Kazuhiro ITOH

１．研究目的

近年，電子機器では小型化・高性能化が急速に進展しており，内部で使用される材料にも一層の高性能化が求められている．特に，電子素子を構成する接点や配線材料で汎用される銅合金では，電子基板の進化に伴い，より高い強度，導電性，耐久性，耐熱性などを備えることが重要になっている．一般的に銅合金において強度と導電性はトレードオフの関係にあるが，近年では，特に時効析出型合金を中心にして，これら相反する特性を両立させる研究が進められている．本研究グループでは，時効析出型 Cu-Ni-Al 合金において，Ni と Al の組成比が 3:1 となる合金組成の際に，この合金を溶体化処理後に時効処理すると，fcc-Cu 母相中に $L1_2$構造(fcc の規則構造)を有する Ni_3Al 粒子が整合析出し，顕著な析出強化が生じることを確認している[1,2,3]．これは Ni 基超合金のγ-γ`組織と類似の組織である．しかし，この合金系では，時効後も Cu 母相中に相当量の Ni および Al が固溶元素として残留するため，導電率が低いという課題がある．

本研究では，Cu-Co-Ti 系合金に着目した．Co と Ti の組成比を 3:1 とした Cu-Co_3Ti 合金は，Cu-Ni-Al 合金における Ni_3Al の析出挙動と類似して，fcc-Cu 母相と極めて格子定数の近い $L1_2$構造を有する Co_3Ti 粒子が整合析出する組織を形成することが，既存の Cu-Co-Ti 三元系状態図[4]から予想される．さらに，Cu 母相に対する Co および Ti の固溶限は Ni や Al に比べて非常に小さい．このため，析出強化に加えて導電率の向上も期待できる．このことから，Cu-Co_3Ti 合金は高強度と高導電性を兼ね備えた新規銅合金となる可能性を有する．

しかしながら，Cu-Co_3Ti 系合金に関する詳細な状態図はこれまで報告されておらず，その時効析出挙動や，強度および導電率の変化に関する研究について十分に検討されていない．そこで本研究では，まず，Cu-Co_3Ti 擬二元系状態図を実験的に構築することを目的とした．種々の組成を有する Cu-Co-Ti 合金を試作し，熱的安定性と平衡状態における組織を評価することで，状態図の作成を試みた．次に，得られた知見を基に，時効析出が期待できる合金組成の試料に対して，溶体化ー時効の熱処理を施し，その機械的・電気的特性を比較することにより本合金系における固溶強化能および析出硬化能を検討した．また，溶体化材および時効材の組織観察を行うとともに，構成相の組成分析を実施し，熱処理に伴う相変化の解明を試みた．

２．研究成果

２．１　試料作製および評価法

秤量組成が Cu-（0.5, 0.75, 1.0, 6.0, 8.0, 10）at.% Co3Ti となる 6 種類の合金を高周波溶解にて作製した．溶製後に熱間鍛造および圧延,さらに冷間圧延を施し,その後試料片を切出した．実験状態図を作成するため，まず，Cu-（6.0, 8.0, 10）at.% Co_3Ti 合金を示差走査熱量測定（DSC）に供し，固相線および液相線温度を評価した．さらに，そのうち Cu-8.0 at% Co_3Ti 合金に対して，400～1000 ℃の温度範囲で相平衡に達するまで長時間熱処理を施した試料を作製し，それらの導電率を渦電流式導電率測定装置にて計測した．これにより，Cu 母相中における Co，Ti の平衡固溶量の温度依存性を評価した．

また，溶体化のため，大気中にて 980 ℃で 3 h の熱処理を行った後，水中で急冷した．これらを 450～650 ℃で時効処理を施した．試料の導電率を渦電流式導電率測定で測定した．さらに，試料の強度特性を把握するために，ビッカース硬さ試験を実施した．組織観察には走査型電子顕微鏡（FE-SEM），元素分布の解析には電子線マイクロアナライザ（FE-EPMA），結晶構造解析には透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた．

２．２　実験状態図の作成

Cu-（6.0, 8.0, 10）at.% Co_3Ti 合金を DSC 測定した結果，凝固開始温度はいずれも 1109 ℃，凝固終了温度は

1091 ℃であり，これらの温度に顕著な組成依存性は認められなかった．

さらに，Cu-8.0 at% Co_3Ti 合金の溶製材を 400～1000 ℃の温度範囲で,長時間熱処理を施した試料に対して導電率測定を行い，合金の比抵抗率を算出した．400～1000 ℃の温度範囲では，温度上昇に伴い，試料の比抵抗率が増加することが確認された．たとえば，500 ℃では比抵抗率は 3.6×10^{-8} Ω·m，980 ℃では 7.8×10^{-8} Ω·m を示した．比抵抗率の値から Nordheim の式を用いて，Cu 母相に対する(Co+Ti)の平衡固溶量 C (at.%)を算出した．熱処理温度と Cu 母相中の(Co+Ti)の平衡固溶量 C との関係を解析した結果，C は熱処理温度に依存して増加し，温度 T (K)に対して以下の式で近似された（相関係数 $R^2 = 0.94$）．

$$\ln C = -2428(1/T) + 2.14 \quad \ldots (1)$$

得られた式(1)は，Cu-Co_3Ti 擬二元系の固溶線を表すものである．

以上の結果をまとめると，Fig. 1 に示すような Cu-Co_3Ti 擬二元系状態図が提案される．Cu の融点は 1084 ℃であり，Co と Ti が固溶することにより融点は上昇する．Cu-（6.0～10）at.% Co_3Ti の合金組成では，1091～1109 ℃の範囲で固液二相領域が広がる．Cu 母相中への(Co+Ti)の固溶線は Fig. 1 赤線部で示される．

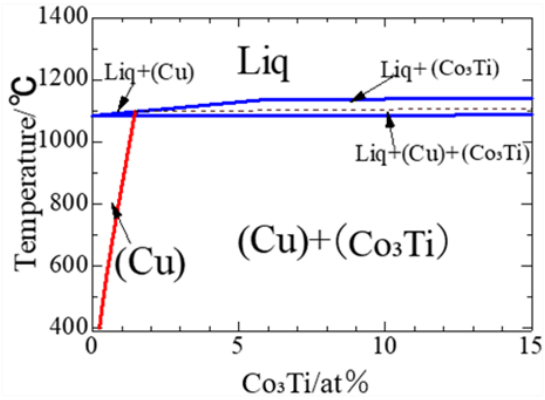


Fig. 1 Predicted partial phase diagram of Cu-Co_3Ti pseudo-binary system.

２．３　時効にともなう硬さ、導電率の変化

Fig. 1 の状態図を鑑みれば，Cu-（0.5～1.0）at.% Co_3Ti 合金では，980 ℃での溶体化処理後，450～700 ℃あたりで時効熱処理を施すことにより，Cu 母相中に Co_3Ti が析出することが予見される．Fig.2 に, Cu-1.0 at.% Co3Ti 合金に 980 ℃で 3 h の溶体化処理後，550~700 ℃で時効熱処理したときの，時効時間に対するビッカース硬さと電気伝導率の変化を示す．溶体化材の試料の硬さは 80 HV であった．550～700 ℃のいずれの温度でも硬さが時効時間とともに増加し，ピークに達した後では硬さは緩やかに低下する．特に，600 ℃で 8 h 時効した試料では硬さは 105 HV と 25 HV 増加した．導電率は溶体化材では 37% IACS であったが，時効時間とともに増加し，ピーク硬さでは 53% IACS となった．

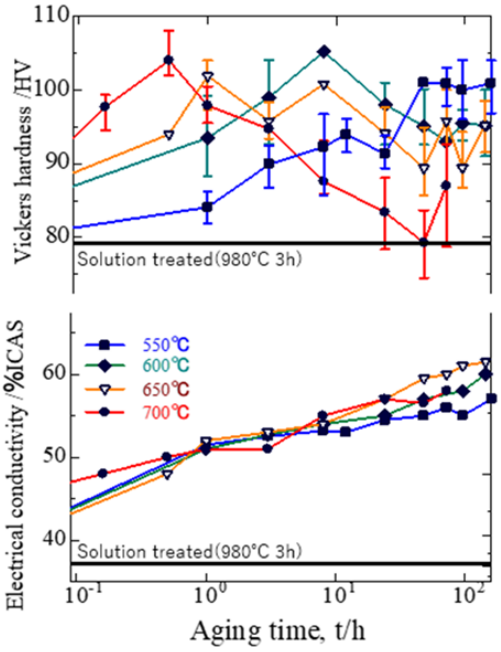


Fig. 2 Variations in Vickers hardness and electrical conductivity for Cu-1.0 at%Co_3Ti alloy aged at 550 to 700℃ as a function of aging time.

３．まとめ

本研究では，Cu-Co_3Ti 擬二元系合金の実験状態図を提案した．得られた状態図からの情報に基づき，Cu-1.0 at.% Co_3Ti 合金に溶体化処理および時効熱処理を施し，強度，導電性，組織構造の変化を評価した．状態図の構築にあたっては，DSC による熱的特性の評価から固液境界を決定し，さらに導電率測定から固溶線を導出した．その結果，900 ℃以上において Cu 中に最大で約 1.0 at.%の Co_3Ti が固溶可能であることが示唆された．Cu-1.0 at% Co_3Ti 合金を溶体化ー時効処理に供したところ，最大でビッカース硬さ 105 HV に達し，そのときの導電率は 53% IACS となった．

４．参考文献

1)　笠谷周平，首藤俊也，兵藤宏，渡辺宏治，成枝宏人，千星聡，宮本吾郎，銅と銅合金, 61 (2022) 34-39.
2)　榛木陵太，千星聡，金野泰幸，高杉隆幸，首藤俊也，兵藤宏，銅と銅合金, 59 (2020) 48-53.
3)　S. Semboshi, R. Hariki, T. Shuto, H. Hyodo, Y. Kaneno, N. Masahashi, Metall. Mater. Trans. A,52 (2021) 4934-4945.

分野：環境・エネルギー材料分野

デアロイングにより得られたFe–Mg継手強度に及ぼす複合構造の影響

東北大学金属材料研究所　　○倉林 康太、和田 武、加藤 秀実
大阪大学接合科学研究所　　周 紅昌、三上 欣希

Microstructural features governing the strength of immiscible Fe-Mg joint formed by dealloying

by ○Kota KURABAYASHI, Hongchang ZHOU, Yoshiki MIKAMI, Takeshi WADA, Hidemi KATO

１．研究目的

輸送機器の低環境負荷を実現するには車体の軽量化が必要であり、従来材料である鉄とマグネシウムのような軽量材料を接合することで達成される。同時に高安全性を確保するために強固な継手が求められるが、鉄とマグネシウムは相分離する組み合わせであるため、界面における冶金反応を利用した接合法は適用できない。そこで我々は、あえてこの相分離する異種金属の関係を利用した「デアロイング」を接合界面で起こし、複雑に絡んだ形状を持つ複合構造を形成させることで、強固な機械接合を試みた。デアロイングは元素間における混和と分離の関係により、合金中から特定の元素のみを溶出させる現象であり、相分離する異種金属の複合化を可能にする。Wada ら[1]は、FeNi 前駆合金を Mg 溶湯に浸漬すると、合金から Ni のみが溶湯へ溶出し、残存した Fe が Mg 溶湯中で連続構造体を自己組織化したことで、Fe と Mg が 3 次元的に複雑に絡み合った複合組織が形成することを報告した。我々[2]は、$Fe_{100-x}Ni_x$ 中間層を用いて純金属間で Fe-Mg 接合を行い、中間層の Ni 濃度が複合構造・継手強度を決定づける重要な因子であることを明らかにした。本研究は、Ni めっき Fe を熱処理することで Fe 先端に予め組成勾配を有する Fe-Ni 層を作製し、Mg と突合せてデアロイングを起こして接合した。継手の組織観察・機械試験および有限要素法による応力分布シミュレーションを通して、複合層の厚さや相分率といった構造と継手強度の関係について定量的な評価を行った。

２．研究成果

２．１　Fe–Mg 継手の 3 次元モデル生成および有限要素法による機械シミュレーション

集束イオンビームを用いて Fe-Mg 接合界面をスライスしながら、界面のミクロ組織写真を取得した後、Avizo ソフトウェアにより、それらスライスデータの軸合わせ・二値化・重ね合わせを行い、継手の 3 次元モデルを生成した。Fig. 1 は、850℃, 1 時間熱処理を行った 4 μm Ni めっき Fe と Mg 間においてデアロイングを行った後の接合界面の 3 次元像である。接合界面に Fe および Mg の 2 相が共連続に絡み合った複合層が形成した。このとき、Fe-Ni 層から Mg 側に抜けた Ni は、Mg-Ni 共晶反応（$Mg+Mg_2Ni \rightarrow Liquid$）により液相となり、接合中のプレス工程によって接合界面外に排出されたため、３次元モデルを生成する過程において、複合層内にごく微量に存在しうる Ni の存在は無視した。複合層における Mg の相分率は、Fe-Ni 層から脱成分される Ni 量に依存するため、予め作製した Fe-Ni 拡散層の Ni 組成勾配により、接合界面に形成した複合層の Mg 相分率は Fe 側に向かって連続的に減少した。

この 3 次元モデルを用いて、有限要素法による弾塑性シミュレーションを実行し、継手に生じる応力の分布について調査した。Fig. 2 は、継手に最大引張応力が作用した時点における、複合層の各断面にかかる応力分布を示す。複合層と Mg 母材の界面（以降デアロイングバックと呼ぶ）における、Mg 相および Fe-Mg 界面部に応力集中がみられた。この結果は、Fe-Mg 継手においてデアロイングバックが最も弱い箇所であり、引張試験において優先的に破断が起きることを示唆した。

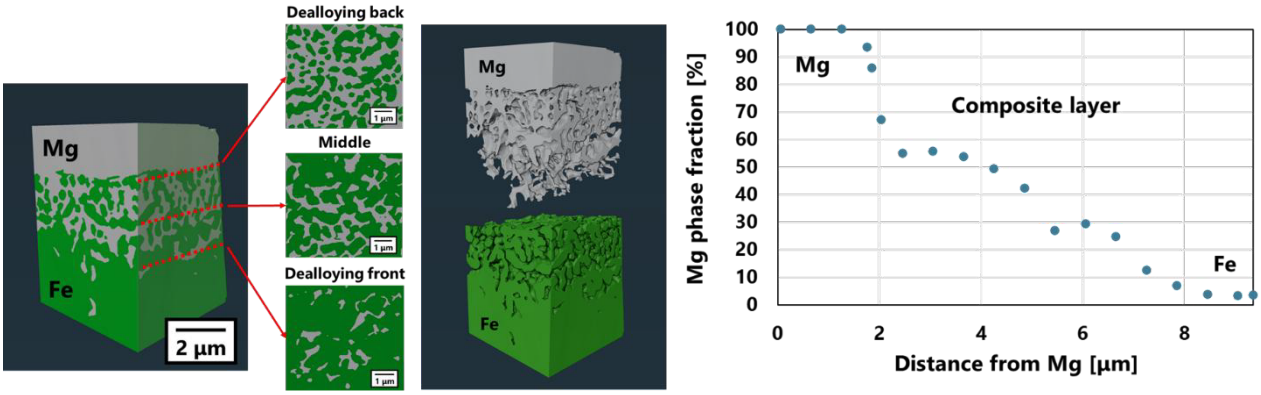


Fig.1 集束イオンビーム走査電子顕微鏡を用いて作成したトモグラフィ像および相分率の変化

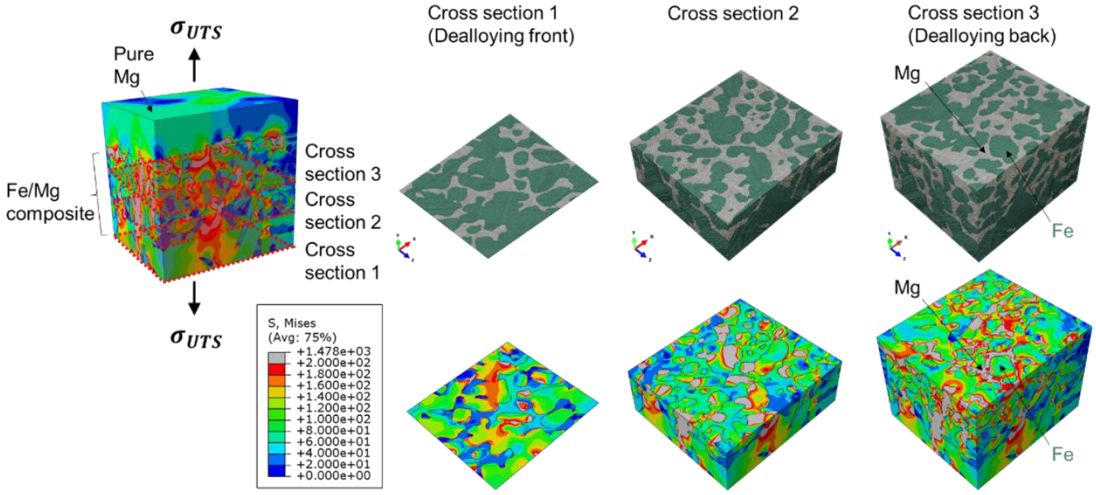


Fig.2 最大引張応力下における Fe-Mg 継手の応力分布マッピング

２．２　継手の引張試験および破断面の組織観察

Fig. 3 に 850℃, 1 および 5 時間熱処理を行った 4 μm Ni めっき Fe と Mg 間においてデアロイングを行った後の継手の応力ーひずみ曲線の比較を示す。デアロイングの予備工程となる Ni めっき Fe の熱処理時間が 1 時間の場合、複合層の強度が Mg 母材強度を上回り、強固な接合が達成できた。一方で、熱処理時間が 5 時間の場合は、最大引張強度 88 MPa（Mg 母材強度の 51.1 %）で界面破壊を起こした。破断面の観察により、Fe 側のみ複合層が残存していたことから、破断はデアロイングバックにおける主に Mg 相で起きたことが同定された。この実験結果は、有限要素法によるシミュレーション結果と一致した。熱処理時間が長くなると、Fe-Ni 層表面の Ni 濃度が減少し、それに伴い Fe-Mg 継手のデアロイングバックにおける Mg 相分率も減少するため、同一面上において Mg 相にかかる応力集中を分散できる領域が少なくなり、強度低下につながったと考えられる。

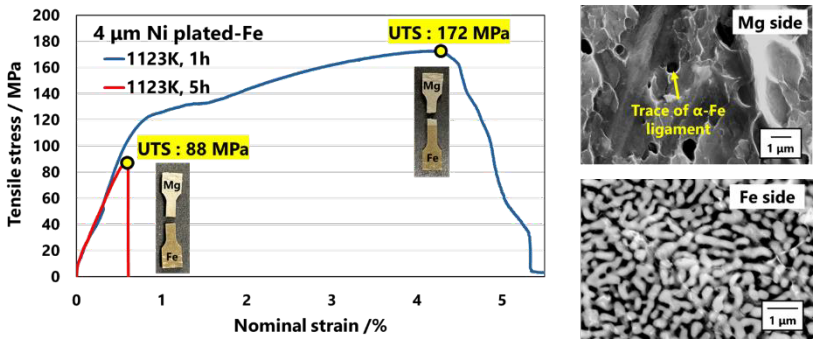


Fig.3 継手の引張応力ーひずみ曲線および破断面のミクロ組織

２．３　複合層の厚みが継手強度に与える効果

複合層の厚みが継手強度に与える影響について調査するため、Ni めっき厚さを 1, 4, 7 μm 用意し、同様に熱処理を行い、異なる厚さの Fe-Ni 層を作製した。Fe-Ni 層は全てデアロイングされるため、複合層の厚みは Fe-Ni 層の厚みに依存する。各複合層厚さに対して引張試験を行い、複合層中の α-Fe リガメントサイズで規格化した複合層厚さと継手強度の関係を Fig. 4 に示す。複合層の厚みが増加するにつれ、強度は上昇したが、l/d >20 において強度が飽和していく現象がみられた。これは、複合層の厚みがリガメントサイズの 20 倍以上になると、Fe 側に深く絡んだ複合部は最大引張強度にほとんど影響しないことを示唆している。

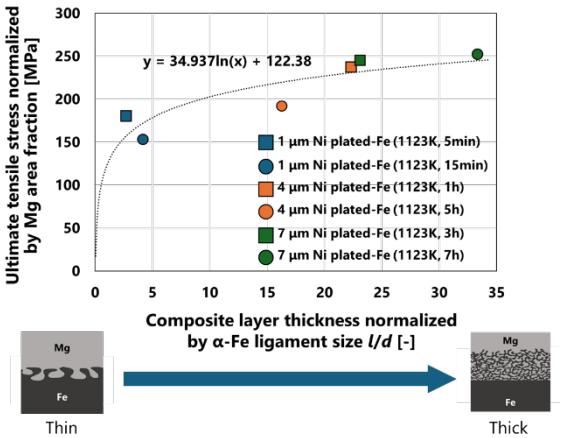


Fig.4 複合層の厚みと継手強度の関係

３．参考文献

(1) T. Wada and H. Kato, Three-dimensional open-cell microporous iron, chromium and ferritic stainless steel, *Scripta Materialia*, 68 (2013), 723-726.

(2) K. Kurabayashi, T. Wada and H. Kato, Dissimilar joining of immiscible Fe-Mg using solid metal dealloying, *Scripta Materialia*, 230 (2023), 115404.

分野：環境・エネルギー材料分野

金属溶湯層置換法を用いた新規 MAX 相の合成

東北大学　工学研究科　　○早川 壮馬
東北大学　金属材料研究所　　劉 方舟、和田 武、加藤 秀実

Synthesis of New MAX Phases via Liquid Metals Layer Replacement Reactions

by ○Soma HAYAKAWA, Fangzhou LIU Takeshi WADA and Hidemi KATO

１．研究目的

$M_{n+1}AX_n$ で表される層状化合物である MAX 相は、金属とセラミックス両方の特性を持ち、熱伝導性や、電気伝導性などに優れる。その特性から、蓄電・センサー材料への応用が期待される [1]。新規 MAX 相が合成できればこれらのデバイスの性能向上や新機能発見が期待される。新規 MAX 相はシミュレーションでその存在が予測されているが、既存の合成法の制約により、未実現のものが多数存在する [2]。本研究では、MAX 相合成の新技術として金属溶湯層法(LMLR)を提案する。本手法はポーラス金属の合成法として発展してきた金属溶湯脱成分法を応用したものである。LMLR は特定の金属溶湯へ前駆体となる MAX 相を浸漬し、結晶構造を維持したまま A 元素を溶湯成分で原子層レベルで置換することで新規 MAX 相を得る(Fig1)。先行研究では、特定の MAX 相が金属液体と接触すると液体成分が MAX 相中に侵入することが報告されている [3] が、その反応メカニズムや構造は未解明である。

本研究では LMLR の反応原理を学術的に解明し、LMLR を新規 MAX 相の合成手法として確立することを目指す。

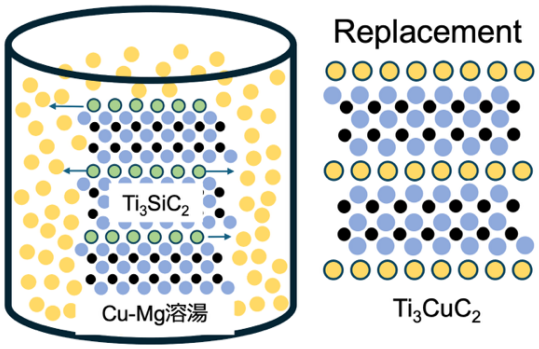


Fig. 1：LMLR の概略図

２．研究成果

２．１　Si 置換量に及ぼす LMLR 条件の影響

放電プラズマ焼結法により Ti_3SiC_2 を作製し、1mm 幅に切断した。得られた試料を溶湯に浸漬して LMLR 処理を施した。本研究では、Cu の融点低下を目的として Cu-Mg 合金溶湯を用いた。Ti_3SiC_2 を $Cu_{67}Mg_{33}$ 溶湯に 850℃, 950℃, 1050℃で 30 min 浸漬し、その断面を FE-SEM により観察および組成分析を行なったところ、$Ti_3(Si_{1-x}Cu_x)C_2$ の合成が示唆された。各温度条件において組成分析を実施した結果、MAX 相中の Cu 含有量は 950 ℃で反応させた試料において、最も高い値を示した(Fig.2)。Fig.2 における縦軸は Cu(atm %)/{Cu(atm %)+Si(atm %)}の値を示す。さらに 850℃で 120 min の LMLR 処理を行ったところ、850℃では 30 min の処理に比べ Cu 含有量の増加が確認された(Fig.3)。

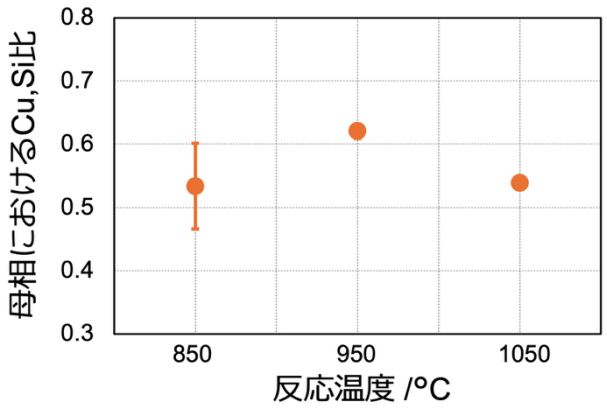


Fig. 2：Cu 置換量の温度依存性

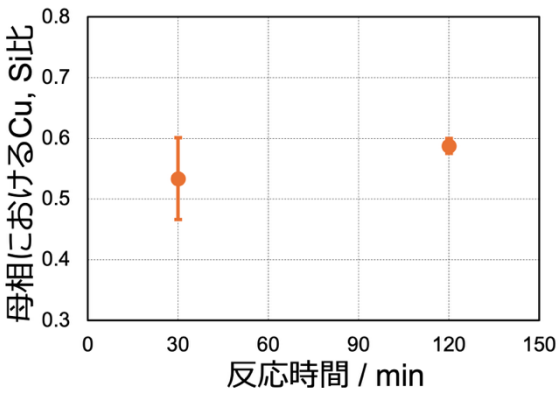


Fig. 3：850℃における Cu 置換量の時間依存性

２．２　$Ti_3(Si_{1-x}Cu_x)C_2$ の安定性

放電プラズマ焼結法により作成した Ti_3SiC_2 を $Cu_{67}Mg_{33}$ 溶湯に 850℃で 120 min 浸漬した試料に対し、1050℃まで示差熱分析を行なった。Fig.4 から分かるとおり、各温度において顕著なピークは見られなかった。これにより大気雰囲気において $Ti_3(Si_{1-x}Cu_x)C_2$ は 1050℃以下で安定であることが示唆された。

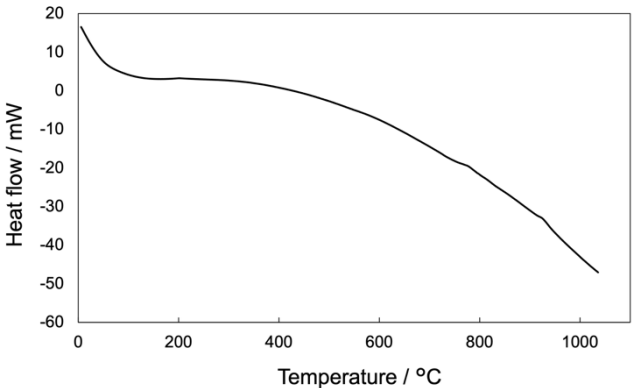


Fig. 4：$Ti_3(Si_{1-x}Cu_x)C_2$ における DTA 分析結果

Ti_3SiC_2 に対し、850℃、950℃、1050℃で 30 min の LMLR 処理を行った試料のミクロ組織観察を行なった。950℃、1050℃では溶湯成分と試料との境界部分に、MAX 相が分解され TiC と Cu、Mg が層状に分布された箇所が確認された(Fig.5)。さらに、950℃で 120 min の LMLR 処理後、組成分析を行なったところ、母相のほとんどが TiC となり、試料中に MAX 相と考えられる箇所は確認されなかった。これらの結果より、$Cu_{67}Mg_{33}$ 溶湯を用いた Ti_3SiC_2 を一様な $Ti_3(Si_{1-x}Cu_x)C_2$ にするための温度条件は 850℃から 950℃の間にあることが確認された。

以上の結果より、$Ti_3(Si_{1-x}Cu_x)C_2$ は LMLR 処理を 950℃以上で実施した場合に、MAX 相構造を保持できなくなることが示唆された。しかしながら、これは $Ti_3(Si_{1-x}Cu_x)C_2$ 自体の高温不安定性に起因するものではなく、$Cu_{67}Mg_{33}$ 溶湯中にさらされることによって分解が進行するためであると考えられる。

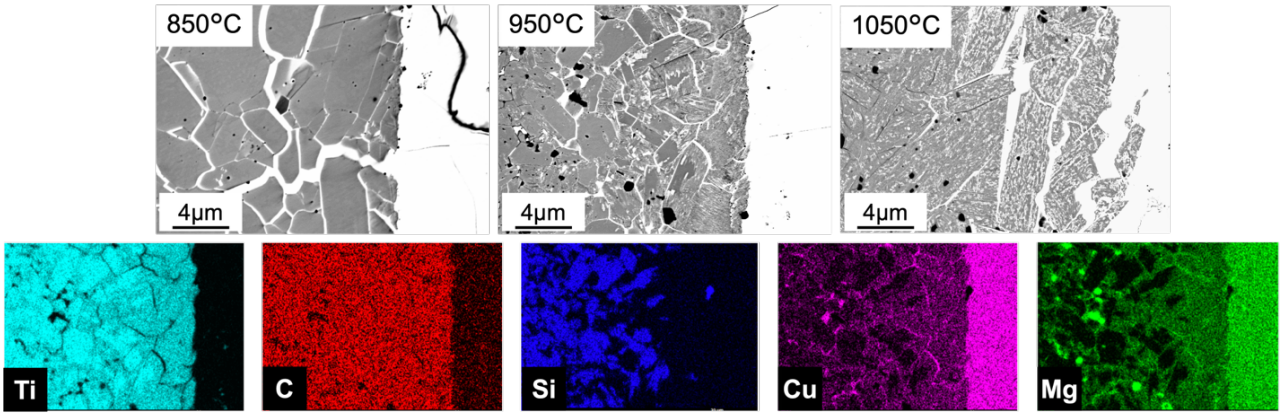


Fig. 5：各温度における LMLR 処理後のミクロ組織および 950℃で処理した試料の EDS マップ

３．まとめ

本研究では、Cu-Mg 混合溶湯を用いた LMLR 処理により Ti_3SiC_2における Cu 置換挙動および相安定性を調査した。その結果、一定の温度条件下では一様な $Ti_3(Si_{1-x}Cu_x)C_2$ が合成可能であることが示唆された。また、反応温度の上昇に伴い MAX 相の安定性が低下し、950 ℃以上では MAX 相の分解が示唆された。今後、作製試料の詳細な構造解析および溶湯組成の影響について検討を進めていく。さらに他の系における LMLR 処理を用いた新規 MAX 相合成の検討も行っていく。

４．参考文献

(1) Md. Shahinoor Alam, et al., Royal Society of Chemistry, 14, (2024), 26995-27041.
(2) Martin Dahlqvist, et al., Materials Today, 72, (2023), 1-24.
(3) Oliver Dezwllus, et al., Scripta Mater ,104, (2015), 17-20.

分野：環境・エネルギー材料分野

$(Cr,Fe)_7S_8$ カルコゲナイド化合物の空孔規則度制御と磁気的性質

東北大学金属材料研究所　○梅津理恵、尹　偉達、宮川正人
島根大学材料エネルギー学部　千星　聡
九州大学大学院工学研究院　吉年規治、海洋研究開発機構　真砂　啓、川人洋介
産業技術総合研究所　福島鉄也、大阪大学大学院工学研究科　赤井久純

Controle of the vacancy ordering and the magnetic properties of $(Cr,Fe)_7S_8$ chalcogenide compounds
by ○Rie UMETSU, Weida YIN, Masato MIYAKAWA, Satoshi SEMBOSHI, Noriharu YODOSHI,
Akira MASAGO, Yosuke KAWAHITO, Tetsuya FUKUSHIMA and Hisazumi AKAI

１．研究目的

これまで、スピントロニクスの分野では強磁性体が研究の中心であったが、近年では反強磁性体を用いたデバイスにおいても応用に結びつく特性が得られることが報告されており[1,2]、注目を集めている。我々の研究グループでは、ハーフメタル型電子状態を有し、かつ補償温度にて磁化が完全に相殺される、完全補償型フェリ磁性体の探索を行っている。Zinc blende 型や NiAs 型結晶構造を有する遷移金属カルコゲナイド化合物にて、第一原理計算からハーフメタル型電子状態を有することが示唆され[3,4]、(Cr,Fe)S 化合物において実験による探索を行った結果、$(Cr,Fe)_{46}S_{54}$ の組成で N 型の完全補償型フェリ磁性を示すことを報告した[5]。しかしながら、僅かではあったが、スピネル型結晶構造の第 2 相が析出していたことから、熱処理温度などのプロセスを最適化する必要があった。本研究では、固相焼結、ならびに急冷する温度を系統的に変化させ、磁気特性に及ぼす空孔規則度の影響を調べた。

２．実験方法

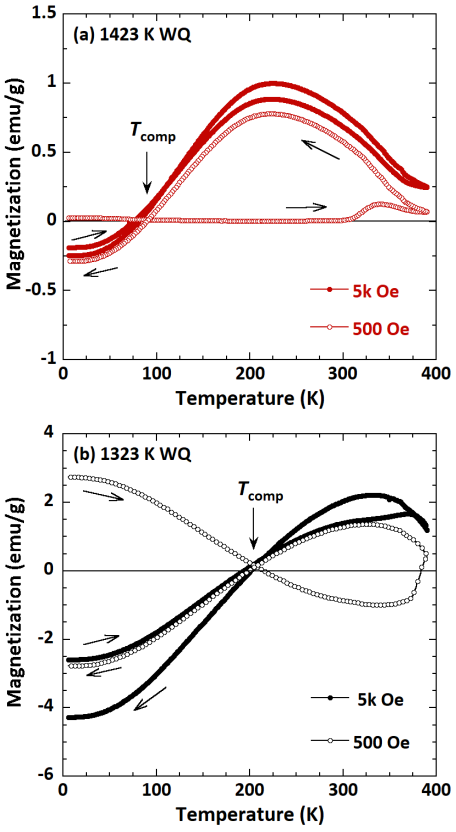
試料は 50μm 程度の原料の粉末(Cr, Fe および S)を $Cr_{23}Fe_{23}S_{54}$ の組成比に秤量し、プレス機にて圧粉体に成形したものを石英管に真空封入し、1023～1423 K にて 1 日保持した後水中に急冷して得た。得られた試料は X 線粉末回折(XRD) 測定で結晶構造を調べ、走査型電子顕微鏡 (SEM) やエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) で組織観察や組成分析を行った。示差走査熱量 (DSC) 測定で熱的安定性を調べ、超電導量子干渉 (SQUID) 磁束計や振動試料型磁力計 (VSM) を用いて磁気的性質を調べた。また、構成元素の価数は X 線光電子分光法(XPS)にて調べた。

３．研究成果

３．１　磁気特性

Figs. 1 (a), (b)に 1423, 1323 K にて 1 日間固相焼結し、それぞれの温度から急冷(WQ)して得た試料の熱磁化曲線を示す。無磁場中で試料を冷却し、500 Oe の磁場中で昇・降温過程を測定した後、続けて 5 kOe の磁場を印加して同様に昇・降温過程を繰り返した。500 Oe の熱磁化曲線において磁化が零の値をまたぐ、補償温度が Fig. 1 (a)では約 90 K, 1 (b) では約 200 K で観測され、Néel によって提唱されたような N 型のフェリ磁性体特有の振舞いを示すことが分かった[6]。

5 K にて測定を行ったそれぞれの試料の磁化曲線は、1423 K より急冷した試料では反強磁性体のような直線的な磁化曲線を示したのに対し、1323 K の試料では、大きなヒステレシスが観測され、保磁力は 38 kOe であった。飽和磁化の値は約 8 emu/g であり、単位砲当たりの磁気モーメントに換算すると 0.9 μ_B/f.u.と小さな値であった。

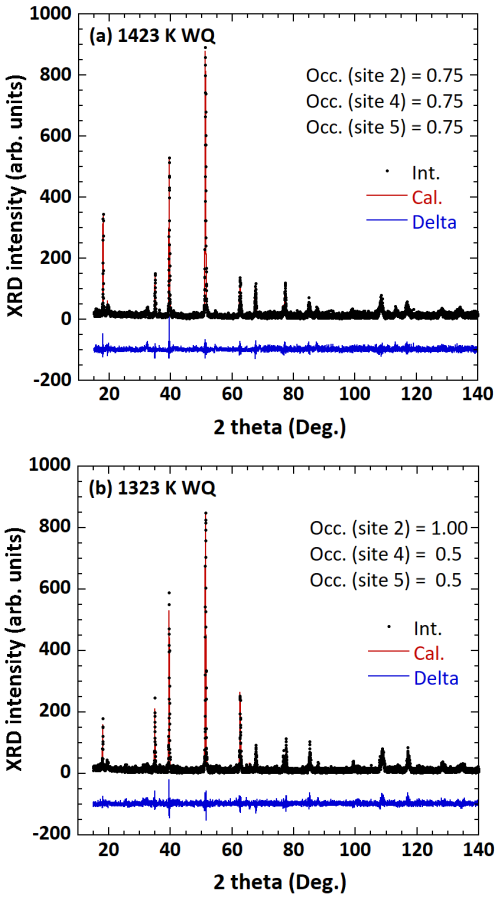


Figs. 1 1423 K (a), 1323 K (b)にて固相焼結し、それぞれの温度から急冷して得た $Cr_{23}Fe_{23}S_{54}$ カルコゲナイド化合物の磁化の温度変化。

３．２　結晶構造

熱処理温度による磁気特性の違いを調べるために、それぞれの試料から得られた XRD パターンにて Rietveld 解析を行った。Co 管球にて測定を行ったそれぞれの試料の XRD パターンと解析結果を Figs. 2 (a), (b)に示す。なお、解析には Z-code を用いた[7,8]。以前の研究結果では、本化合物の結晶構造は一部空孔を含んだ NiAs 型構造であると報告された[5]。しかしながら、$2\theta = 20^\circ$ 近傍で観測される回折ピークは第 2 相に由来するものではなく、本化合物が NiAs 型の結晶構造の約 4 倍の大きさの単位砲の積層構造を有し、さらに 4 層おきに空孔が規則化していることによる超格子反射であることが判明した。Fig. 3 に Fe_7S_8 化合物のプロトタイプである Pyrrhotite（$C12/c1$）の結晶構造を示す。Figs. 2 (a)と(b)ではその超格子反射の強度が大きく異なり、空孔の規則度を変えることでその違いを説明できることが分かった。プロトタイプの構造では、空孔が完全に規則化し、所定のサイトを占有しているが、(a)では Model 1 で示されるように、Fe, Cr が専有する面内で空孔が完全に規則化している状態、(b)では Model 2 のように、一部規則化している状態を仮定することで超格子反射の強度の違いを説明することができた。

以上より、$Cr_{23}Fe_{23}S_{54}$ の急冷温度の違いによって空孔の規則度が変わり、補償温度の異なる完全補償型フェリ磁性体が得られることが分かった。空孔が完全に規則化した Pyrrhotite 型の$(Cr,Fe)_7S_8$ の場合はフェルミ面近傍にて約 90%の高いスピン分極率を維持していることが示唆されているが[9]、実験で得られたような規則度を有する場合のバンド計算を行う必要がある。なお、本化合物で化学気相輸送法による単結晶試料の育成に成功しており、今後詳細な磁気特性を調べる予定である。



Figs. 2 1423 K (a), 1323 K (b)から急冷して得た $Cr_{23}Fe_{23}S_{54}$ カルコゲナイド化合物の XRD パターンと解析結果。

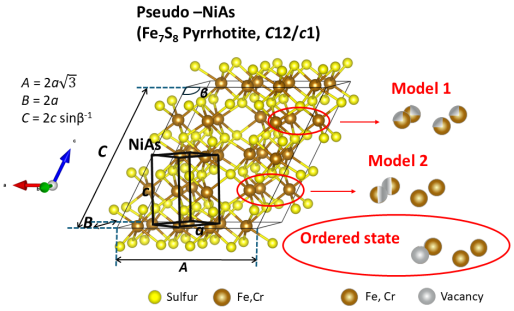


Fig. 3 Cr_7S_8 プロトタイプ Pyrrhotite の結晶構造と解析で仮定した 2 つのモデル。空孔の規則度がそれぞれ異なる。

参考文献

[1] J. Želenznỳ, P. Wadley, K. Olejnik, A. Hoffmann, and H. Ohno, Nature Phys. 14, 220 (2018).
[2] S. Nakatsuji, N. Kiyohara, and T. Higo, Nature 527, 212 (2015).
[3] M. Nakao, Phys. Rev. B 74, 172404 (2006).
[4] H. Akai and M. Ogura, Japanese patent, “Half-metallic fully-compensated ferrimagnet” P5419121 (2014).
[5] S. Semboshi, R. Y. Umetsu, Y. Kawahito, and H. Akai, Sci. Rep. 12, 10687 (2022).
[6] M. L. Néel, Ann. Phys. 12, 137 (1948).
[7] R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori, and T. Kamiyama, Nuclear Instr. Methods A600, 94 (2009).
[8] R. Oishi-Tomiyasu, M. Yonemura, T. Morishima, A. Hoshikawa, S. Torii, T. Ishigaki, T. Kamiyama, J. Appl. Cryst. 45, 299 (2012).
[9] W. Yin, M. Miyakawa, S. Semboshi, N. Yodoshi, A. Masago, Y. Kawahito, T. Fukushima, H. Akai, and R. Y. Umetsu, arXiv:2512.14129 [cond-mat.mtrl-sci] (2026).

分野：環境・エネルギー材料分野

Room-temperature Antiferroelectricity in Titanite ($CaTiSiO_5$) Thin Films

東京科学大学 ZC 研　Weirong Yang
東京科学大学物質理工学院　桑野　太郎
名古屋大学大学院理学研究科　谷口　博基
東京科学大学フロンティア研、ZC 研　○安井　伸太郎

by Weirong Yang, Taro Kuwano, Hiroki Taniguchi and ○Shintaro Yasui

1. Research Object

A major challenge in realizing a double hysteresis loop in titanite is the difficulty in achieving electric fields strong enough to induce the antipolar-to-polar transition, due to its strong structural anisotropy.[1-3] In this study, titanite thin films (~230 nm thick) are prepared to achieve a high electric field at low applied voltages. This study confirms the antiferroelectricity of titanite for the first time using a double hysteresis *P*-*E* loop at room temperature. The antiferroelectric-to-ferroelectric phase transition is evaluated under different electric fields. Finally, the energy storage performance is assessed based on the different electric field-induced states of titanite.

2. Experimental Results

The X-ray diffraction (XRD) pattern of the prepared thin film conforms to the $P2_1/a$ structure of titanite without any secondary phases (**Figure 1a**). Raman spectroscopy further verified the structure (**Figure 1b**), with spectra consistent with those of the bulk material.[4] The morphological characteristics of the prepared thin film were observed by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) (**Figure 1c**). The cross-sectional image of the titanite thin film reveals a thickness of approximately 230 nm after 1 hour of deposition. The surface of the titanite thin film is characterized by densely packed grains with well-defined boundaries, showing a polycrystalline surface morphology. Some grains appear brighter, likely due to their orientation or slight topographical protrusions, which enhance secondary electron emission. These elevated grains are sporadically distributed and are embedded within a relatively flat and continuous grain matrix. Atomic force microscopy (AFM) provides further topographical

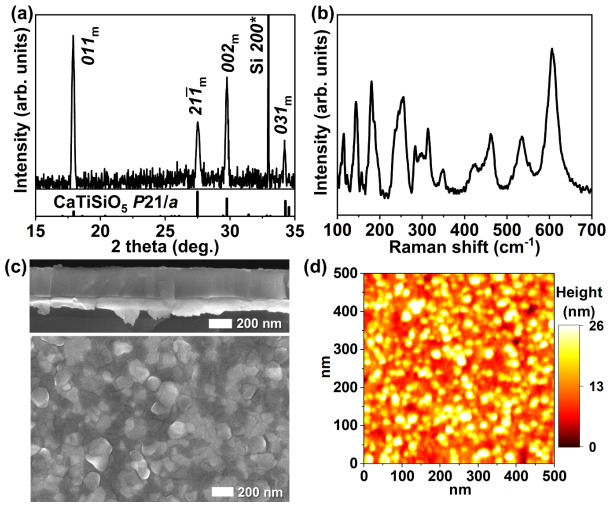


Figure 1. a) XRD profile of the titanite film on a (111)Pt/(100)Si substrate (*denotes substrate peaks). b) Raman spectra of the thin film titanite species. c) FE-SEM cross-sectional and surface image of the titanite thin film. d) AFM surface topography of the titanite thin film.

information of the titanite thin films (**Figure 1d**). The height map indicates a granular surface with height variation ranges from 0 to ~26 nm, revealing a surface roughness of ~9.8 nm. The grains exhibit a generally equiaxed to slightly faceted morphology, with lateral sizes ranging approximately from 100 nm to 300 nm.

Figure 2a shows the frequency and temperature dependence of the relative permittivity (ε_r) and the dielectric loss tangent (tanδ) of the titanite thin films. Both ε_r and tanδ exhibit a uniform distribution over a wide frequency range, with slight fluctuations in the low-frequency region at elevated temperatures. These fluctuations were attributed to the onset of current leakage through defects in the thin film. The average ε_r between 298 K (RT) and 600 K gave a peak at ~470 K (**Figure 2b**), which agreed well with the antiferroelectric-to-paraelectric phase transition temperature of titanite (T_c).[5,6] Titanite thin films demonstrate relatively high ε_r (~65 at RT) and low conductivity up to 600 K. The permittivity of titanite thin film at RT is comparable to that of HfO_2-based systems (e.g., ~50 in $Zr_{0.5}Hf_{0.5}O_2$[7]) but is lower than that of $PbZrO_3$-based systems (e.g., ~300 in La, Zr-doped $PbZrO_3$[8,9]) partially because of the one-dimensional displacement of Ti atoms.

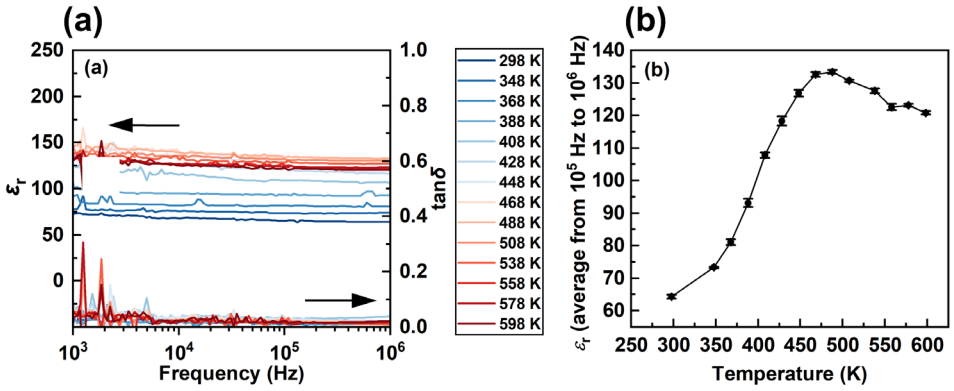


Figure 2. a) Frequency dependence of the relative permittivity and loss tangent of the titanite thin film measured from 298 K to 598 K. b) Average relative permittivity measured between 10^5 and 10^6 Hz.

3. References

(1) T. Murata, T. Asaka, S. Hirose, J. Am. Ceram. Soc. 104 (2021) 5794.
(2) H. Taniguchi, T. Watanabe, T. Kuwano, A. Nakano, Y. Sato, M. Hagiwara, H. Yokota, K. Deguchi, ACS Nano 18 (2024) 14523.
(3) M. Hagiwara, T. Kuwano, H. Taniguchi, S. Fujihara, Ceram. Int. 50 (2024) 34197.
(4) E. Salje, C. Schmidt, U. Bismayer, Phys. Chem. Miner. 19 (1993) 502.
(5) M. Taylor, G. E. Brown, Am. Mineral. 61 (1976) 435.
(6) U. Bismayer, W. Schmahl, C. Schmidt, L. Groat, Phys. Chem. Miner. 19 (1992) 260.
(7) Z. Zhao, Y. R. Chen, J. F. Wang, Y. W. Chen, J.-R. Zou, Y. Lin, Y. Xing, C. W. Liu, C. Hu, IEEE Electron Device Lett. 43 (2022) 553.
(8) S. S. N. Bharadwaja, S. Saha, S. Bhattacharyya, S. B. Krupanidhi, Mater. Sci. Eng. B 88 (2002) 22.
(9) Y. Wang, X. Hao, J. Yang, J. Xu, D. Zhao, J. Appl. Phys. 112 (2012) 034105.

Research result

分野：環境・エネルギー材料分野

超低電圧で駆動する深青色有機 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

Deep-Blue Organic Light-Emitting Diode with Extremely Low Driving Voltage

by ○Seiichiro 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、最終的にエネルギー移動により蛍光ドーパントから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、青色 UC-OLED の課題としては発光色がブロードな水色であることである。ディスプレイ応用に向けては、スペクトル狭線で色純度の高く、かつ高エネルギーの深青色を低電圧で発光させる必要がある。そこで本研究では青色 UC-OLED の発光色制御に向け、その発光色を決定する蛍光ドーパントについて、色純度が高い青色発光を実現できる材料群の探索を行った [4]。

２．研究成果

UC-OLED に用いる蛍光ドーパントとして、スペクトルが狭線な純青色発光が得られるとして近年研究が進められている多重共鳴効果を利用した DABNA 誘導体（図 1）を発光層中に添加した。その結果、水色発光のペリレン誘導体を蛍光ドーパントとして加えた素子と比較して、UC-OLED の抵抗が増加し、発光開始電圧が 2.5 V 以上まで上昇してしまうことがわかった。DABNA 誘導体は、分子内に電子供与性の窒素原子を多く含むため最高被占軌道（HOMO）準位が浅い。そのため有機 EL デバイス中でホールをトラップし、輸送が阻害され素子抵抗が上昇したと考えられる。

そこで新たに DABNA 誘導体と同じく多重共鳴効果により狭線な青色発光が得られ、また電子求引性のカルボニル基を多く持ち(HOMO)準位が深い QAO 誘導体を合成した（図 1）。QAO 誘導体は、ホスト材料であるアントラセン誘導体よりも HOMO 準位が深いため、発光層中で輸送されるホールをトラップしないことを期待した。QAO 誘導体を発光層中にドープした UC-OLED では、図 2a のように発光が 1.5 V 付近から立ち上がった。発光スペクトルは半値幅が 20~30 nm 程度と非常に狭線な青色発光が得られた（図 2b）。特に開発し

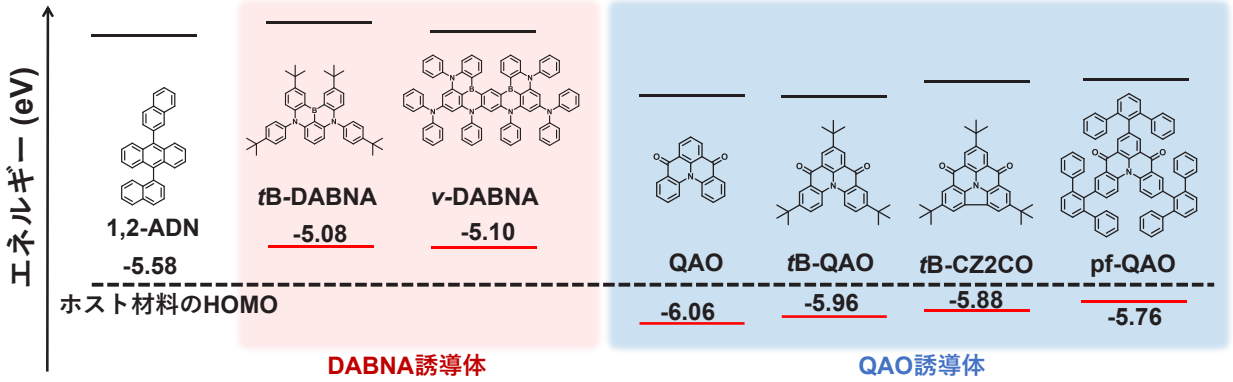


Fig. 1 UC-OLED に用いたホストと狭線青色発光ドーパントの分子構造．文献 4 の図を一部改変して利用．

た QAO 誘導体の一つである TbCZ2CO を UC-OLED の蛍光ドーパントとして用いた場合には、発光ピーク波長 447 nm、半値幅 20 nm の深青色発光が得られ、国際照明委員会（CIE）1931 RGB 色空間座標は(0.148, 0.07)と次世代のディスプレイ規格である BT. 2020 の青色に近い値が得られることが分かった。超低電圧での発光が可能なため、図 2c のように、世界最小電圧の乾電池 1 本(1.5 V)をつなげるだけで深青色発光を得ることに成功した[4]。

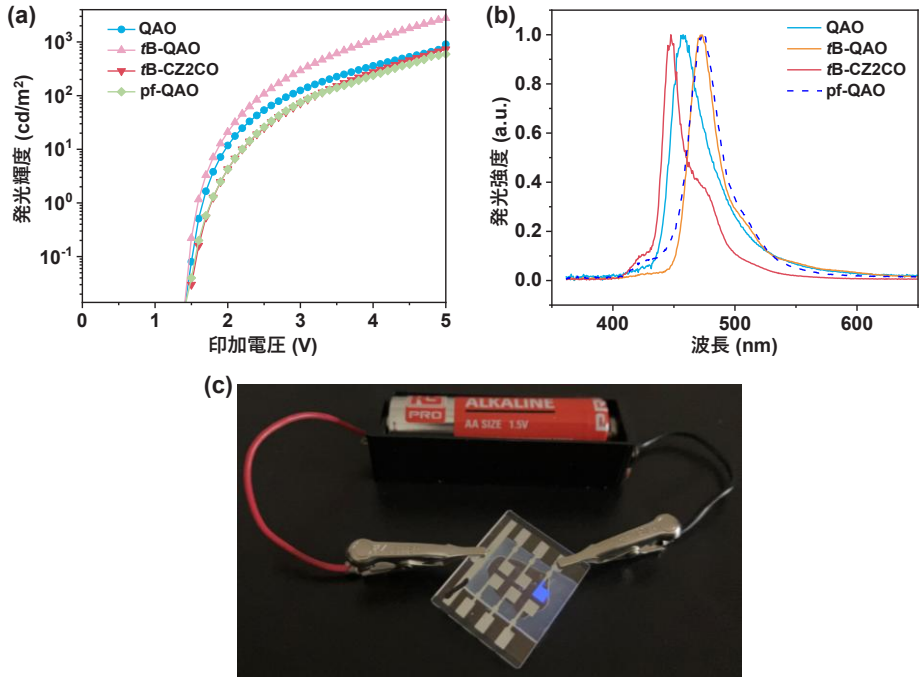


Fig. 2 QAO 誘導体を用いた UC-OLED の(a)電圧—輝度特性、(b)発光スペクトル. (c)1.5 V の乾電池 1 本をつないで深青色 UC-OLED を発光させた写真. 文献 4 の図を一部改変して利用.

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) Q. Shui, H. Iwasaki, D. Nakahigashi, Y. Majima, S. Izawa, Narrow-Band Deep Blue Emission in Organic Light-Emitting Diode at 1.5 V, Adv. Opt. Mater., **13**, e01576 (2025).

分野：環境・エネルギー材料分野

イオン交換 OMS-1 ナノ粒子触媒による穏和な条件でのスルフィド酸素酸化

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、中村匠、和知慶樹、相原健司

Ion-Exchanged OMS-1 Nanoparticles for Aerobic Oxidation Catalysis of Sulfides under Mild Conditions

by ○Keigo KAMATA, Takumi NAKAMURA, Keiju WACHI and Takeshi AIHARA

1．研究目的

マンガン酸化物は多様な結晶構造と酸化状態をとること、安価で資源量も豊富であることから、触媒材料として幅広く研究されている [1-5]。有機化合物の選択的酸化反応はバルクケミカルズから医薬品・機能性材料の合成に不可欠であるが、分子状酸素を用いた環境調和型プロセスの開発が今なお重要な課題となっている。本研究では、トドロカイト型マンガン酸化物（OMS-1）ナノ粒子を用いたスルフィドおよび各種有機化合物の酸化反応について検討した。OMS-1 は 3×3 のトンネル構造を有する材料であり、金属イオンの挿入・交換が可能であることから、電極や触媒材料として注目されている [2-5]。しかし、従来の水熱合成法などでは粒子の粗大化および比表面積の低下が起こるため、イオン交換や触媒活性が制限されるという課題があった。本研究では、$KMnO_4$ を出発原料として用いる簡便な前駆体結晶化法により、高比表面積の OMS-1 ナノ粒子（Mg-OMS-1）を合成し、さらにトンネル内の Mg^{2+} を各種 3d 遷移金属イオン（Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}）でイオン交換することで、触媒性能の向上を検討した（Figure 1）[2]。

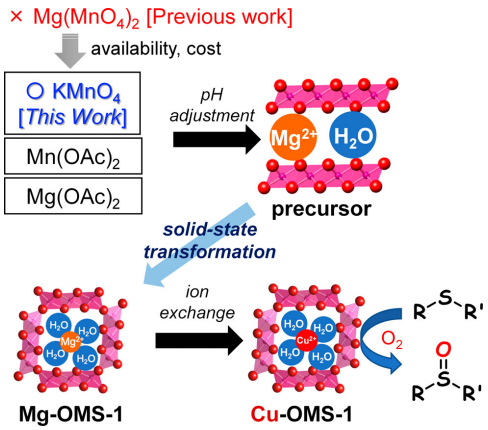


Figure 1. Summary of this study.

2．研究成果

2．1　触媒の合成とキャラクタリゼーション

Mg^{2+} の存在下、$KMnO_4$ と $Mn(OAc)_2$ の酸化還元反応により得られる層状前駆体を含む水溶液の pH を 10.4 に調整した後、200 ℃で 24 時間焼成することで Mg-OMS-1 超微粒子を得た。得られた材料は約 250～330 $m^2 g^{-1}$ という高い比表面積を示し、従来の水熱法で合成した OMS-1-HT（35 $m^2 g^{-1}$）と比べて顕著な微粒子化が確認された。さらに、Mg-OMS-1 を各種金属硝酸塩水溶液中でポスト処理することで、トンネル内の Mg^{2+} イオンと金属イオンとが置換され、Fe-OMS-1、Co-OMS-1、Ni-OMS-1、Cu-OMS-1、Zn-OMS-1 が得られた。XRD や FTIR 測定の結果から、いずれの材料も OMS-1 特有の 3×3 トンネル構造は維持されており、イオン交換によって構造変化が示された。

2．2　触媒反応

これらの材料を用いて、チオアニソールの好気酸化反応を評価した（Figure 2）。無触媒条件では反応は進行せず、Mg-OMS-1 を用いた場合でも収率は 30 %にとどまった。一方、金属イオン交換した OMS-1 では活性が大きく向上し、特に Cu-OMS-1 は 74 %

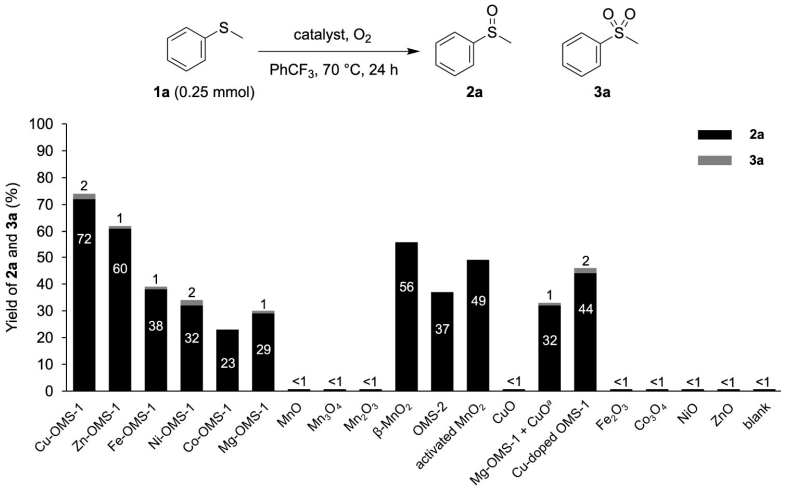


Figure 2. Effect of metal oxide catalysts on the aerobic oxidation of thioanisole (**1a**). Reaction conditions: Catalyst (50 mg), **1a** (0.25 mmol), $PhCF_3$ (2.0 mL), O_2 (0.1 MPa), 70 °C, 24 h. [a]A physical mixture of Mg-OMS-1 (50 mg) and CuO (50 mg).

と高い収率を示した。Zn-OMS-1 も比較的高い活性を示したが、Fe-OMS-1、Ni-OMS-1、Co-OMS-1 の順に活性は低下した。CuO 単体や CuO と Mg-OMS-1 の物理混合物では高活性が得られなかったことから、Cu^{2+}が OMS-1 のトンネル内に存在することが触媒活性向上の鍵であると考えられる。生成物は主としてスルホキシドであり、スルホンの生成量はわずかであった。過酸化水素や有機過酸化物を用いる従来法とは異なり、本研究では高い官能基選択性を分子状酸素のみを酸化剤とする穏和な反応条件下で達成することに成功した。また、反応途中で触媒を除去すると反応が停止し、ICP-AES 分析により溶液中への金属溶出が検出されなかったことから、本系は不均一系触媒反応であることが確認された（Figure 3(a)）。さらに、Cu-OMS-1 は少なくとも 5 回の再使用後も活性や構造の劣化を示さず、高い安定性を有していることが明らかとなった（Figure 3(b)）。

Cu-OMS-1 はチオアニソール以外の芳香族スルフィドにも適用可能であり、電子供与基および電子求引基を有する *p*-置換体、*o*-および *m*-置換体、さらには反応性の低いジフェニルスルフィドに対しても高収率・高選択的にスルホキシドを与えた。多くの基質において 80～99 %の収率と 90 %以上のスルホキシド選択率が得られ、基質適用範囲の広さが示された。さらに、本触媒はスルフィド酸化以外の酸化反応にも有効であり、アルコールや芳香族炭化水素の酸化反応、アルキンの酸化的ホモカップリングに対しても対応する生成物が高収率で得られた。これらの反応は従来の OMS 系触媒よりも低温条件で進行しており、Cu-OMS-1 の高い酸化能が示唆される。

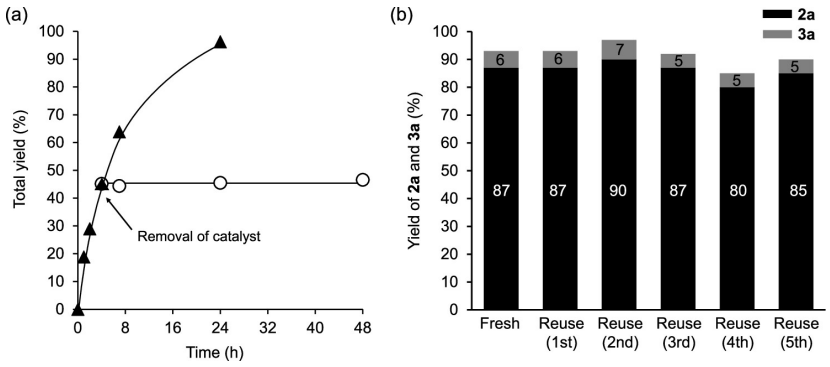


Figure 3. (a) Effect of Cu-OMS-1 removal on the oxidation of **1a** with O_2. Shaded triangles indicate the effect without the removal of Cu-OMS-1, and the arrow indicates the point of Cu-OMS-1 removal (open circles). Reaction conditions: Cu-OMS-1 (50 mg), **1a** (0.25 mmol), $PhCF_3$ (2.0 mL), O_2 (0.1 MPa), 90 °C. (b) Recycling test for the aerobic oxidation of **1a** over Cu-OMS-1 catalyst. Reaction conditions: **1a** (0.25 mmol), catalyst (50 mg), $PhCF_3$ (2.0 mL), O_2 (0.1 MPa), 90 °C, 24 h.

反応機構については、$^{18}O_2$ を用いた同位体実験および Ar 雰囲気下での反応挙動から、スルフィドの酸化は主に触媒表面の格子酸素によって進行し、分子状酸素が還元された触媒を再酸化する役割を担う Mars-van Krevelen 機構で進行することが示された。さらに、反応速度は O_2 分圧に対して飽和型の挙動を示し、触媒の再酸化過程が律速段階に含まれることが示唆された。H_2-TPR および O_2-TPD 測定の結果から、Cu-OMS-1 は他の金属交換 OMS-1 よりも低温から還元が始まり、酸素の脱離も容易であることが分かった。一方、Mn の平均酸化数や表面酸素欠陥量には大きな変化が見られなかった。したがって、Cu^{2+}導入による活性向上は、Mn-O 格子の酸化力および酸素移動性の増大に起因すると考えられる。

３．参考文献

(1) K. Kamata, T. Aihara, K. Wachi, Synthesis and Catalytic Application of Nanostructured Metal Oxides and Phosphates, Chem. Commun., 60, 11483 (2024).
(2) T. Nakamura, K. Wachi, T. Aihara, K. Kamata, Ion-Exchanged OMS-1 Nanoparticles for Efficient Aerobic Oxidation Catalysis of Sulfides and Other Organics under Mild Conditions, ACS Appl. Nano Mater., 8, 8728 (2025).
(3) M. Koutani, E. Hayashi, K. Kamata, M. Hara, Synthesis and Aerobic Oxidation Catalysis of Mesoporous Todorokite-type Manganese Oxides Nanoparticles by Crystallization of Precursors, J. Am. Chem. Soc. 144, 14090 (2022).
(4) Y. Yamaguchi, R. Aono, E. Hayashi, K. Kamata, M. Hara, Template-free Synthesis of Mesoporous β-MnO_2 Nanoparticles: Structure, Formation Mechanism, and Catalytic Properties, ACS App. Mater. Interfaces, 12, 36004 (2022).
(5) E. Hayashi, Y. Yamaguchi, K. Kamata, N. Tsunoda, Y. Kumagai, F. Oba, M. Hara, Effect of MnO_2 Crystal Structure on Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid, J. Am. Chem. Soc., 141, 890 (2019).

分野：環境・エネルギー材料分野

遷移金属添加鉄触媒によるアンモニア合成

東京科学大学フロンティア材料研究所　　○原亨和、Jing Yuan、服部真史

Ammonia Synthesis Using Transition-Metal-Modified Iron Catalyst

by ○Michikazu Hara, Jing YUAN, Masashi HATTORI

１．緒言

アンモニアは年間約 2 億トンが生産され、窒素肥料などの原料として使用される人類の生活に不可欠な化合物である[1]。しかし、その製造には高温・高圧の条件が必要であり膨大なエネルギーを消費するため，より高性能なアンモニア合成触媒の開発が強く求められている[2]。本研究では、高性能な鉄系触媒の開発を目的として，これまで注目されていなかった遷移金属の添加効果について検討を行った。その結果、Cr を添加した鉄触媒ではアンモニア合成活性が向上することが見出された。これは、反応中に $FeCr_2O_4$ シェルが Fe 粒子の凝集を抑制したことに起因する。さらに K を電子供与剤として Cr 添加鉄触媒に添加した触媒は工業鉄触媒の約 2 倍の活性を示した（400 ºC, 0.9 MPa）。

２．研究成果

２．１　Cr 添加鉄触媒

触媒前駆体の調製にはゾルゲル法を用いた。硝酸鉄、添加遷移金属硝酸塩およびクエン酸の水溶液をアンモニア水で pH6 に調整し、120 ºC で一晩乾燥して得たゲルを、450 ºC で焼成して前駆体を得た。得られた酸化鉄前駆体をアンモニア合成条件下で還元することで触媒を得た。

各種遷移金属を添加した触媒の反応活性の比較において、Cr を添加した触媒が最も高い活性を示した。そこで、Cr 添加鉄触媒（FeCr）について Cr 添加の効果について検討を行った。

Fig. 1 に 0.9 MPa、400 ºC での各触媒のアンモニア合成活性を示す。FeCr の活性は鉄のみの触媒（Fe-only）よりも向上し、工業鉄触媒と同等の性能を示した。Fig. 2 に FeCr の HAADF-STEM 像および EDS マッピングを示す。50 nm 程度の Fe 粒子を，Fe と Cr の混合粒子が被覆している構造が確認された。また，XRD パターン（Fig. 3）より $FeCr_2O_4$ が形成されていることが確認された。XRD パターンより算出された反応後の Fe の結晶子径は，Fe-only では約 70 nm であったが、FeCr では約 40 nm に抑えられた。これらの結果から、FeCr での活性向上は、$FeCr_2O_4$ シェルによる Fe 粒子の凝集の抑制に由来することが予想される。

２．２　FeCr への K 添加による電子的促進効果

FeCr に電子供与剤として K を添加した触媒（FeCrK）は、FeCr よりもアンモニア合成活性が大幅に向上し、

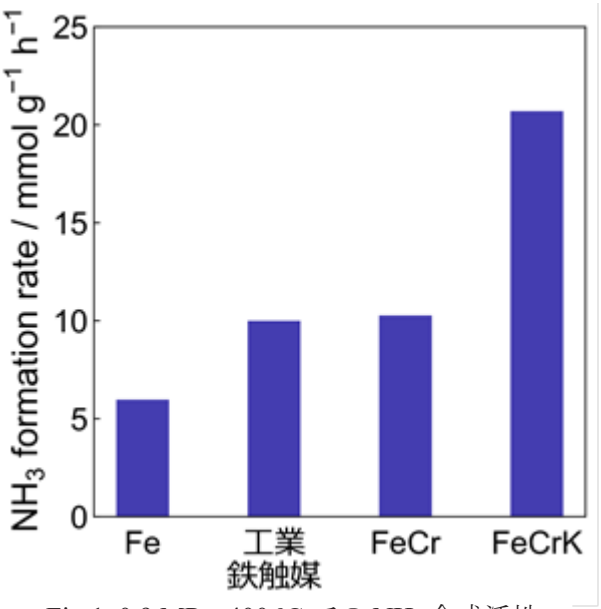


Fig.1 0.9 MPa, 400 ºC での NH_3 合成活性

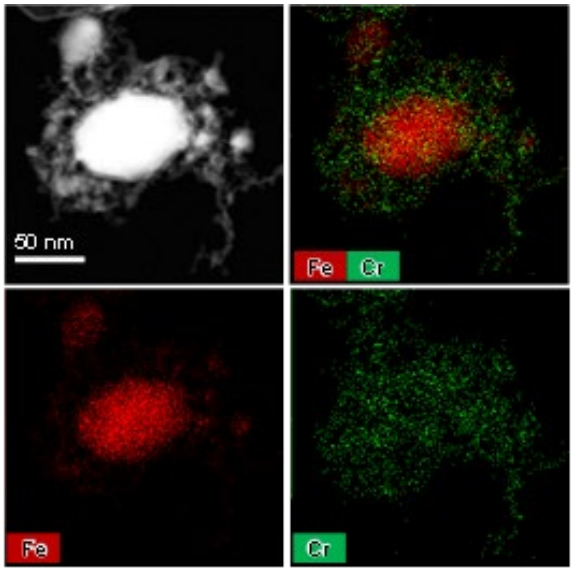


Fig.2 反応後 FeCr の HAADF-STEM 像および EDS マッピング

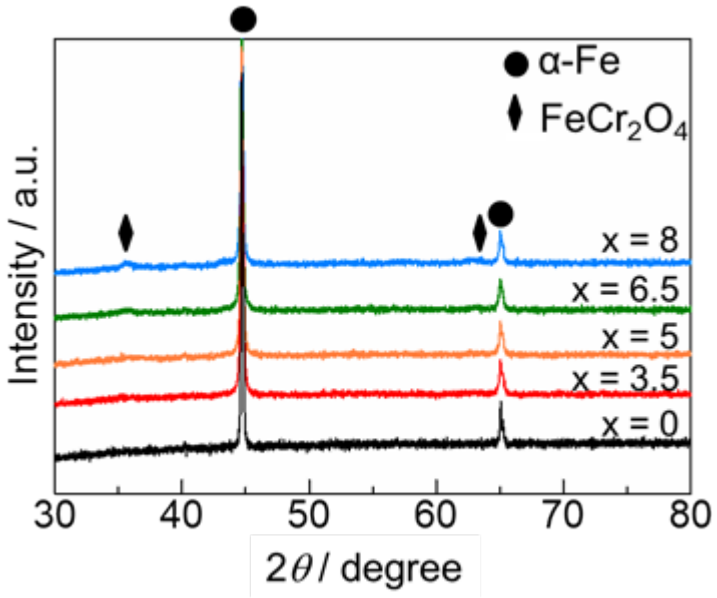


Fig.3 各 Cr 添加割合の FeCr の XRD パターン（Fe:Cr = 100:X）

工業鉄触媒の約 2 倍の活性を示した（Fig. 1）。

K 添加による促進効果を、各触媒の活性化エネルギー（Fig. 4）と窒素吸着赤外分光（IR）測定から推測した。FeCr と Fe の活性化エネルギーは共に 50 kJ/mol 程度でありほぼ同一である（Fig. 4）。アンモニア合成触媒において活性化エネルギーは、反応障壁である N_2 解離に必要なエネルギーで表される。この N_2 解離は Fe から N_2 の反結合軌道への電子供与で促進され、Fe への促進材からの電子供与によってさらに促進され、活性化エネルギーの減少で表される。従って、FeCr においては Fe への電子供与はほぼない状態であるといえる。一方、FeCrK では活性化エネルギーは減少（約 26 kJ/mol）し、このことから添加 K からの電子供与が推測される。

このことは、窒素吸着 IR 測定からも確認される。FeCrK における吸着 N_2 分子の N-N 結合に対応する伸縮振動ピークは、FeCr のそれよりも低波数側へシフト（レッドシフト）することが確認された（Fig. 5）。このレッドシフトは FeCrK 表面における N_2 の N-N 結合が FeCr 表面におけるそれよりもより伸展していることを意味している。つまり、K が鉄表面に電子供与することで、窒素分子の解離が促進されていることを示唆している。

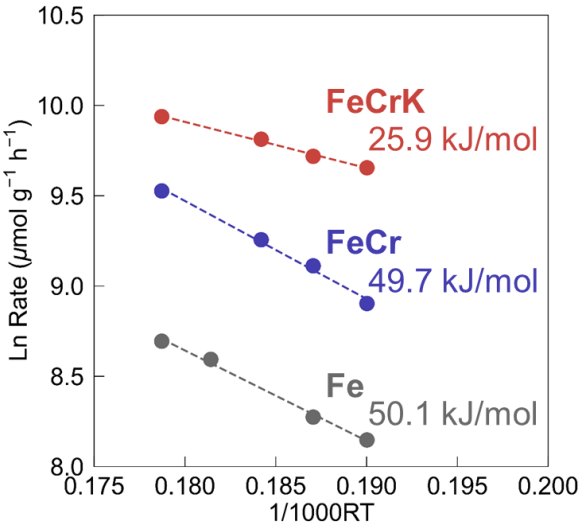


Fig.4 各温度における触媒活性のアレニウスプロットおよび活性化エネルギー

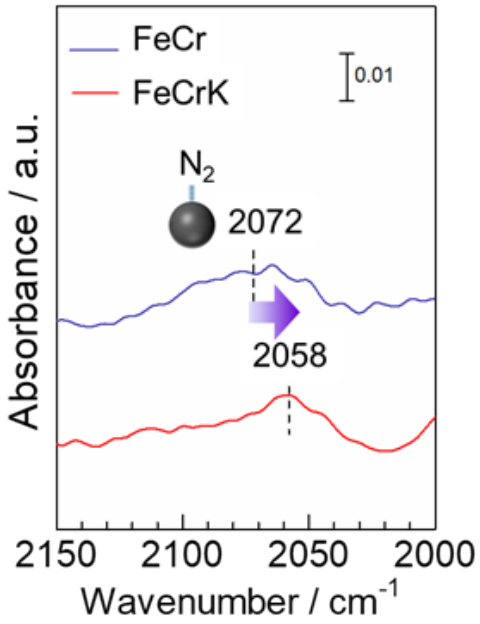


Fig.5 N_2 吸着時の FeCr および FeCrK の IR スペクトル

3．参考文献

(1) M. Ravi, J. Makepeace, *Chem. Sci.*, **13**, 890 (2022).
(2) M. Hattori, *et al.*, *Adv. Sci.*, **24**, 10313 (2025).

分野：環境・エネルギー材料分野

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、工藤航、中西蓮、吉井遼太郎、大場史康
東北大学金属材料研究所　熊谷悠

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

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 Database [1] 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を絞り込む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、材料科学と機械学習を組み合わせたマテリアルズインフォマティクスの研究が盛んに行われており、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所望の物性を持つ材料の探索を加速する手法や、予測モデルを用いたデータベースの俯瞰的解析により化学的傾向や材料の設計指針を抽出する手法が開発されている。

これらを踏まえ、本年度はキャリア有効質量の機械学習予測モデルを構築し、ブラックボックス最適化を用いた探索手法や材料分類手法の性能評価を行った。

２．研究成果

２．１　第一原理計算データベース構築

Materials Project Database に掲載された非磁性かつ O, S, Se のいずれかを含む 4286 物質を対象に、VASP コード [2] を用いて第一原理計算によるキャリア有効質量データベースを構築した。キャリア有効質量の計算は PBEsol[3](+U[4])法を用いて電子状態を計算し、BoltzTrap2 コード [5] により有効質量を求めた。またバンドギャップ計算は誘電率依存混成汎関数による非自己無撞着計算法 [6] を用いた。得られた物性の分布を Fig. 1 に示す。

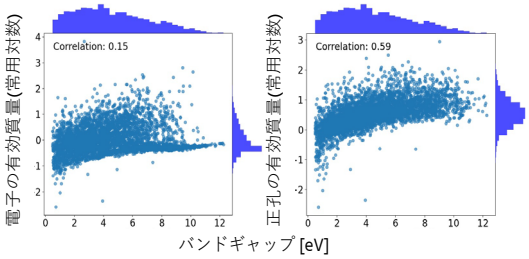


Fig. 1 4286 物質の第一原理計算から得られたバンドギャップとキャリア有効質量の分布。

２．２　予測モデル

本研究では予測モデル構築手法として、結合角度の情報を取り入れたグラフニューラルネットワークである、Atomistic Line Graph Neural Network (ALIGNN)[7] を用いた。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バンドギャップおよびキャリア有効質量に対応させて予測モデルを構築した。なおキャリア有効質量については電子・正孔について計算されているので、それに応じて予測モデルも２種類の２出力モデルを構築した。学習、検証、テストデータの割合はそれぞれ 80%, 5%, 15%である。Fig. 2 にテストデータの予測結果を示すが、いずれのモデル・物性値についても精度が良好であった。

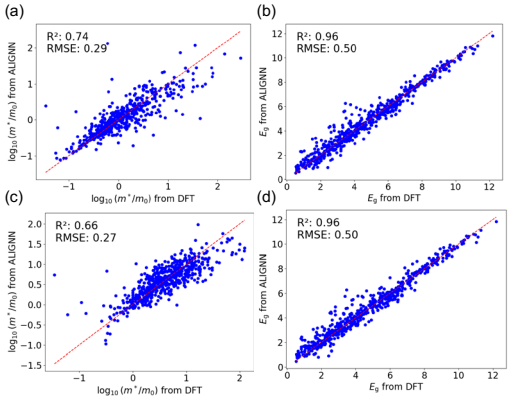


Fig. 2 (a, b) 電子有効質量・バンドギャップ予測モデル、(c, d) 正孔有効質量・バンドギャップ予測モデルの (a, c) 有効質量と (b, d) バンドギャップの予測結果。

２．３　探索シミュレーション

バンドギャップが 3eV 以上かつ(a)電子有効質量が m_0 以下、(b)正孔有効質量が 2 m_0 以下となる物質を目標

として探索シミュレーションを行った。具体的には以下の手順により実行した。(1)データセット中からランダムに 10 物質選出し、学習データとする。 (2)予測モデルを構築し、各条件を満たす確率 [8,9,10] を計算する。(3) (2)に基づき 10 物質を既知データに加える。(4) (2),(3)の手順を繰り返す。なお予測の不確定性は deep ensemble により評価した。

Fig. 3 に示すように、ランダムやバンドギャップのみを考慮した場合よりも大幅に探索効率が向上した。

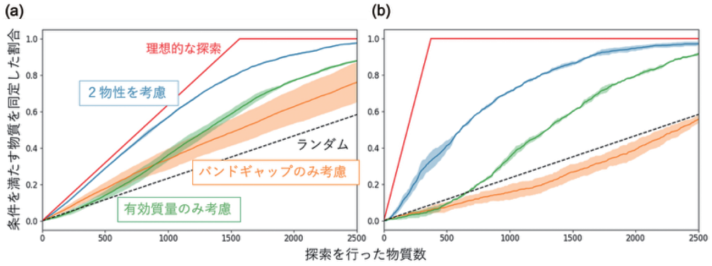


Fig. 3 (a)電子有効質量, (b)正孔有効質量に関する条件を設定した探索シミュレーション結果。

2．4　予測モデルに基づいた分類

２．２章で構築した予測モデルの中間層に基づいたクラスタリング手法 [11] を用い、バンドギャップとキャリア有効質量に基づいてデータベースを 96 の物質群に分類した。

Fig. 4 に示すように、正孔有効質量とバンドギャップの予測モデルから分類した結果、硝酸塩と酸窒化物が別の物質群として分類されるなど、合理的な分類を行うことができた。

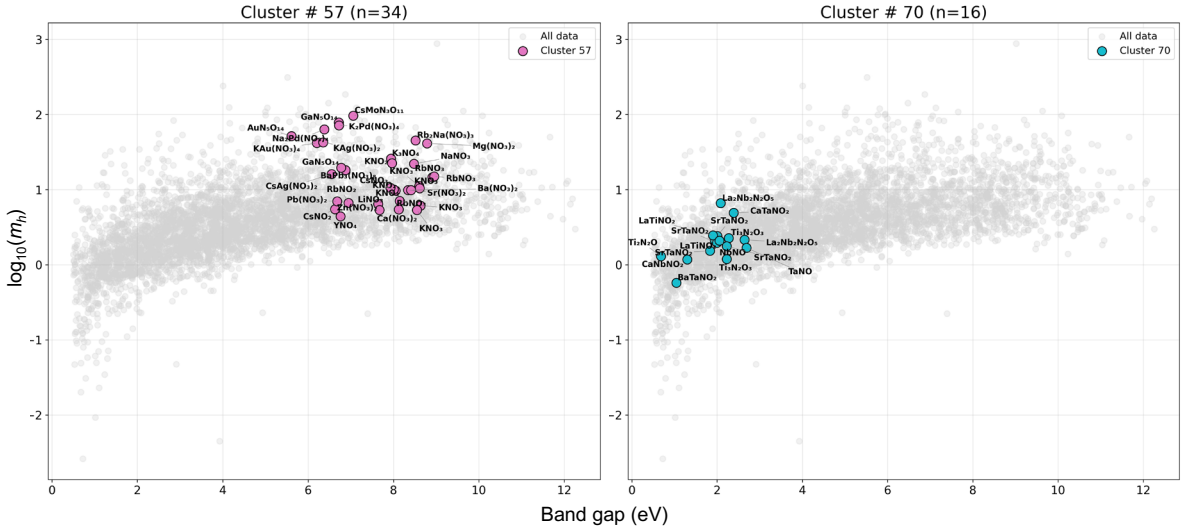


Fig. 4　バンドギャップ・正孔有効質量予測モデルに基づいた物質分類の例。

3．参考文献

(1) A. Jain et al. APL Materials, **1**(1), 011002 (2013)
(2) G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B. **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B. **59**, 1758 (1999)
(3) J. P. Perdew et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008)
(4) V. I. Anisimov et al., Phys. Rev. B. **44**, 943 (1991); S. L. Dudarev et al., Phys. Rev. B. **57**, 1505, (1998)
(5) G. K.H. Madsen et al., Comput. Phys. Commun. **231**, 140 (2018)
(6) Y. Hinuma et al., Phys. Rev. Mater. **2**, 124603 (2018)
(7) K. Choudhary and B. DeCost, npj Comput. Mater. **7**, 185 (2021)
(8) T. Kishio et al. Chemom Intell Lab Syst. **127**, 70 (2013)
(9) R. Iwama et al. J. Adv. Manuf. Process. **3**, e10085 (2021)
(10) A. Takahashi et al., Sci. Tech. Adv. Mater. Methods **2**, 55 (2022)
(11) A. Takahashi et al., arXiv cond-mat 2510.17123 (2025)

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 DEJI²MA プロジェクトの支援の下で行った。

分野：環境・エネルギー材料分野

結晶性複合酸化物の局所構造設計による触媒作用創出

東京科学大学フロンティア材料研究所　　○石川理史、沼田裕喜、原亨和

Creation of catalytic functions through local structural design of crystalline complex oxides

by ○Satoshi ISHIKAWA, Hiroki Numata, Michikazu HARA

１．研究目的

硫酸担持酸化物触媒は濃硫酸を超える酸強度を有し、優れた酸触媒能を示すことで知られ、これまでにさまざまな工業プロセスで用いられてきた。しかしこれらの酸触媒機能の起源は十分に理解されていない。これは、これらの材料において表面構造および組成が本質的に不均質であり、特定の触媒活性構造に関する情報を精確に抽出することが困難であったことに起因する。その結果、触媒機能向上に資する学理の構築は未だ途上にあり、触媒活性点の精密制御は依然として困難である。

この課題に対し、我々は材料体系そのものを再設計するという新たなアプローチを着想した。具体的には、硫酸イオンを結晶構造の構成単位として組み込んだ結晶性複合酸化物を合成し、組成・構造が均質でありながら優れた触媒活性を示す物質体系の構築に取り組んだ。その結果、ニオブを基盤とする結晶性硫酸化ニオブ複合酸化物の創製に成功し、本材料が従来の担持型触媒を凌駕する触媒機能を発現することを見出した。

２．研究成果

２．１　結晶性硫酸化ニオブ複合酸化物の開発

硫酸イオン濃度や合成温度を制御することで、2 種の結晶性硫酸化ニオブ複合酸化物の開発に成功した。このうち、1 種は組成や XRD パターンなどの基礎物性に関する報告はあるものの構造が同定されていない物質であり、もう 1 種は新規物質であった。これらはいずれも $Nb_2O_4SO_4$ の組成であり、分光測定結果が類似していたことから、構造類似体と考えられる。これらの結晶構造を、XRD パターンに基づく未知結晶構造解析により解明したところ、以前に基礎物性が報告されていた物質は直方晶系に属し、新規物質は単斜晶系に属していた。得られた結晶構造を用いると、Rietveld 解析は良く収束（Fig. 1, 2）し、HAADF-STEM 測定では結晶構造に由来した原子配列が観測された（Fig. 3）。以下、これらの物質は以下、o-$Nb_2O_4SO_4$（直方晶）、m-$Nb_2O_4SO_4$（単斜晶）と表記する。

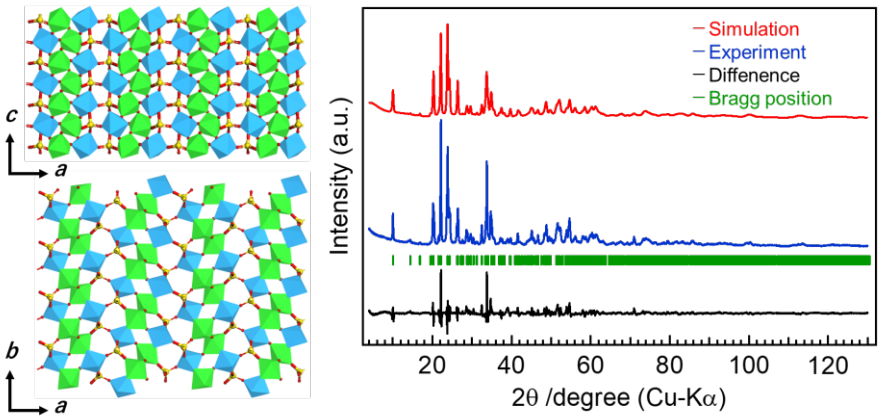


Fig. 1. o-$Nb_2O_4SO_4$ の Rietveld 解析結果．水色、黄緑色は 3 つおよび 1 つの硫酸イオンと結合した Nb を表す．

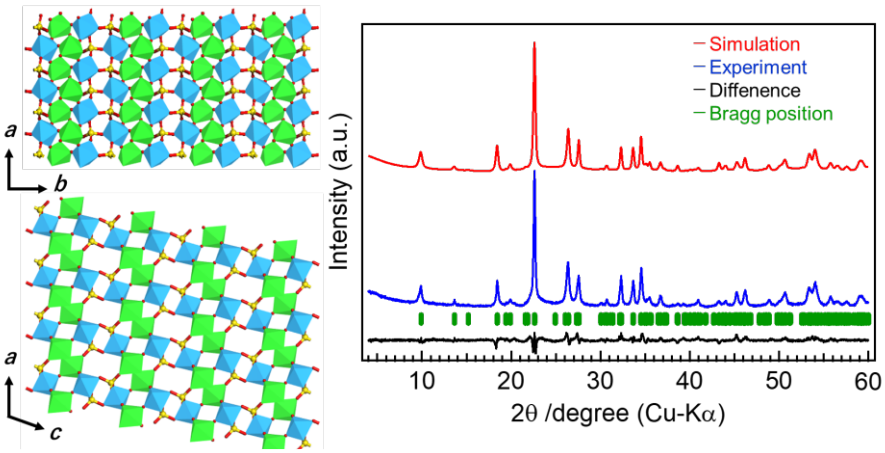


Fig. 2. m-$Nb_2O_4SO_4$ の Rietveld 解析結果．水色、黄緑色は 3 つおよび 1 つの硫酸イオンと結合した Nb を表す．

これらの結晶性物質は、いずれも 4 つの Nb 酸素八面体がジグザグかつ直線状に連結したユニットの配列により構成されており、その配列の違いに起因する構造類似体であった。このうち、ユニット端の Nb は 3

つの硫酸イオンと、内側の 2 つの Nb は 1 つの硫酸イオンと架橋する形で構造形成していた。IR 測定では、1000–1200 cm^{-1} に硫酸イオンの S-O 伸縮振動に由来する吸収が観測され、これら吸収は結晶構造に基づく DFT 計算によって精度よく再現できた。以上の結果から、新規物質を含め、2 種の結晶性 $Nb_2O_4SO_4$ の合成および結晶構造解析に成功したと結論した。

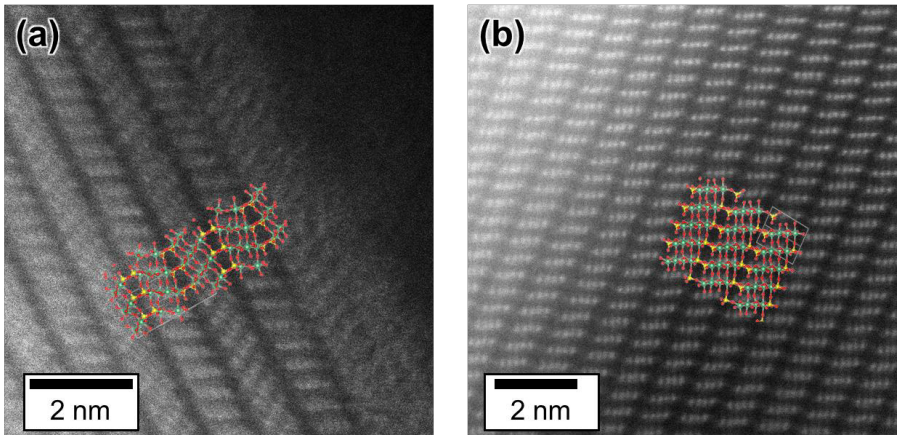


Fig. 3. o-$Nb_2O_4SO_4$ (a) および m-$Nb_2O_4SO_4$ (b) の HAADF-STEM 像.

2．2　酸触媒活性

得られた結晶性 $Nb_2O_4SO_4$ を用いて酸触媒反応を実施した。比較触媒として、酸触媒として広く用いられている含水ニオブ酸（Nb_2O_5･nH_2O）および硫酸担持ニオブ酸化物（SO_4^{2-}/Nb_2O_5）を用いた。ピリジンをプローブ分子として用いた吸着 IR によると、これらの触媒はいずれも Brønsted 酸（B 酸）および Lewis 酸（L 酸）を有していることが分かった。

まず、気相イソプロパノール脱水反応を実施した（Fig. 4）。この反応において、200 °C 以下程度の低温域では、主に B 酸点上で反応が進行すると報告されており [1]、Fig. 4 で観測された活性は主に B 酸に由来すると考えられる。この反応において、結晶構造によらず $Nb_2O_4SO_4$ は類似の触媒活性を示し、その活性は SO_4^{2-}/Nb_2O_5 と同等であった。これらの触媒の表面積はそれぞれ類似していたため（表 1）、表面当たりの B 酸活性は同等と考えられる．一方、Nb_2O_5･nH_2O は他試料と比べ著しく高表面積ながら、硫酸イオンを含む触媒に比べ低活性であった。硫酸イオン由来の B 酸点が本反応において、有効な活性点として機能したと考えられる。

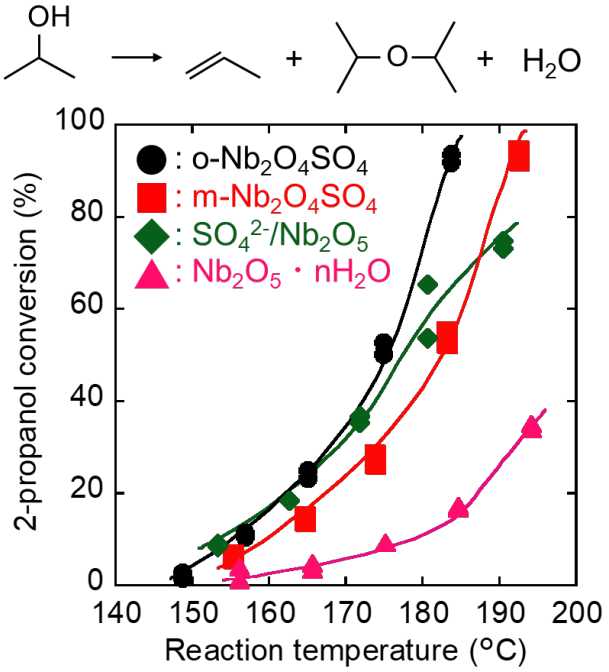


Fig. 4. 各触媒のイソプロパノール脱水反応活性．反応条件：触媒量，0.10 g；反応ガス，イソプロパノール/N_2 = 1.0/20 mL min^{-1}.

続いて、フルフラールとイソプロパノールを用いた液相還元的アルコリシス反応を実施した。この反応ではまず、L 酸上で MPV 反応が進行し，生成した中間体（フルフリルアルコール誘導体）が B 酸上でアルコリシス化され、isopropyl levulinate（IL）が生成する。これらの触媒の反応結果を表 1 に示す。比較触媒と比べ、結晶性 $Nb_2O_4SO_4$ はいずれも優れた IL 収率を示した。興味深いことに、これらの触媒は類似の B 酸活性を有する SO_4^{2-}/Nb_2O_5 と比べてもはるかに高い IL 収率を示した。これらの物質では、結晶構造中で L 酸と B 酸の空間位置が秩序だって制御されているため、これらが円滑に協奏した触媒作用が発現したと考えられる。以上の成果は、結晶性触媒の局所構造制御により、酸反応に関する触媒機能を精緻に制御できる可能性を示している。

Table 1. 各触媒の BET 表面積および還元的アルコリシス反応結果

触媒	BET 表面積 (m^2/g^{-1})	生成物収率 (%)	
		IL	L 酸生成物 [a]
o-$Nb_2O_4SO_4$	26.0	44.7	5.9
m-$Nb_2O_4SO_4$	20.5	41.5	5.4
SO_4^{2-}/Nb_2O_5	26.4	13.8	57.1
Nb_2O_5･nH_2O	162.8	2.0	56.0

反応条件: 触媒量, 0.05 g; 反応温度, 200 °C; 反応時間, 8 h; 基質, フルフラール/イソプロパノール= 1.0/65 mmol.
[a] フルフリルアルコールおよびその誘導体の合計.

3．参考文献

(1) W. Turek, J. Haber, A. Krowiak, Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centers, Appl. Surf. Sci., **252**, 823 (2005).

分野：環境・エネルギー材料分野

特異な熱伝導温度特性を示す物質の探索

東京科学大学 フロンティア材料研究所　　橋本賢太，気谷卓，○川路均

Search for Materials Exhibiting Unique Temperature Dependence of Thermal Conductivity

by ○Kenta HASHIMOTO, Suguru KITANI, and Hitoshi KAWAJI

１．研究目的

世界的なエネルギー問題に対応するために熱エネルギーの有効利用が重要視されてきている。その中でも熱の流れを制御することはエネルギー使用量を削減する上でも重要な課題となっている。これまで熱流は主に外部装置やデバイス構造によって制御されてきたが，材料自身で熱制御が可能になればエネルギー消費量の大きな削減も期待できる。我々はその候補材料として，金属-絶縁体転移を持つ物質を有望視している。熱伝導はフォノンおよび伝導電子などにより生じ，その中の電子熱伝導率は Wiedemann-Franz 則によれば電気伝導率と温度の積に比例する。したがって，金属-絶縁体転移を有する物質の電子熱伝導率は高い電気伝導率を持つ高温金属相で高く，低温絶縁体相では低くなっている。このため，全熱伝導率も同じ挙動を示すことが予想される。これまでの研究から例えば六方晶 NiS などでは予想通りの振る舞いを示す一方で，いくつかの物質では逆に金属相になると熱伝導率が低下することが明らかになってきている。

スピネル型硫化物 $CuIr_2S_4$ はそのような特異な熱伝導率の温度依存性を示す物質である。$CuIr_2S_4$ は 230K 付近で金属-絶縁体転移を示し，低温相は絶縁体(半導体)相で高温相は金属相となっているが，絶縁体相から金属相に相転移する時に熱伝導率が大きく減少する [1-3]。これはフォノン熱伝導率が金属相で極端に小さくなっていることを意味している。そこで，我々はこの現象を解明するために 1 価の Cu サイトに 2 価の Zn を置換した時の振る舞いを調べ，置換量が増えるにつれて，相転移温度は低温側に移動して抑制され，同時に絶縁相から金属相に相転移する際の熱伝導率の減少が徐々に無くなっていくことを明らかにしてきた [4]。また，金属相での平均価数 3.5 価の Ir サイトの一部を 4 価の Sn を置換した場合には，相転移温度は複雑な変化を示すが，絶縁相から金属相に相転移する際の熱伝導率の減少が消失し，逆に増加する傾向を示すことを見出している [5]。この場合でもフォノン熱伝導率は金属相に相転移する際に減少するが，置換によりその減少率が急激に小さくなり電子熱伝導率の増加分を打ち消すことが出来なかったことを示している。これらの元素置換はこの金属-絶縁体転移を支配していると考えられる軌道自由度を持つ Ir^{4+}（$5d^5$，低スピン S=1/2）量を変化させたためと考えられる。1 価の Cu サイトを 2 価の Zn を置換した場合には Ir の平均価数が 3 価に近づき Ir^{4+}の相対的な量が減少し，Ir サイトに 4 価の Sn を置換した場合には絶対的な Ir^{4+}量が減少している。すなわち，金属相でのフォノン熱伝導率が非常に低くなっている原因は Ir^{4+}の軌道自由度に起因した軌道ゆらぎに関係していることが強く示唆された。$CuIr_2S_4$ は金属相では $Ir^{3.5+}$とみなせるが，低温絶縁体相では Ir^{3+}と Ir^{4+}に電荷分離し，さらに Ir^{4+}は 2 量体格子を形成している。近年の研究では，金属相でも Fig.1 に示すような 2 量体短距離局所ひずみが存在することが明らかになってきた [6]。金属相でのフォノン熱伝導率が非常に低くなっていることと Ir^{4+}の軌道自由度に起因した軌道ゆらぎは，この 2 量体短距離局所ひずみを通じて関係しているとも考えられる。そこで，次に Ir の格子や平均価数を変化させることなく，2 量体短距離局所ひずみを変化させることを目的に 1 価の Cu を同価数の Ag で置換した場合についても調べた。すでに報告しているように少量の Ag 置換により，金属-絶縁体転移が抑制され，同時に高温金属相でのフォノン熱伝導率の大きな減少も抑制されることを見出した [7]。Ir サイトでは無い他のサイトの同価数置換なので Ir イオン単独の性質は大きく変化していないと考えられるが，Ir- Ir 間距離は Ag 置換により増加して相互作用が減少し，2 量体形成が阻害されると考えられる。このため，高温金属相でのフォノン熱伝導率の大きな減少には 2 量体短距離局所ひずみが決定的に重要な役割を果たしていることが強く示唆された。そこで，今回は陰イオンである S を Se で置換した $CuIr_2(S_{1-x}Se_x)_4$ について研究を行った。

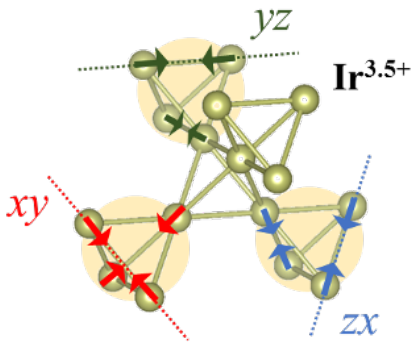


Fig.1　2 量体短距離局所ひずみ構造モデル [6]

２．研究成果

多結晶 $CuIr_2(S_{1-x}Se_x)_4$ は x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0 の試料を，化学量論比の Cu, Ir, S, Se 粉末を混合し，

石英ガラス管に真空封入して 850℃で 1 週間焼成した。いずれの試料も不純物のない単相であることが確かめられた。格子定数はxの増加につれ，ベガード則に従って徐々に増加した。$CuIr_2(S_{1-x}Se_x)_4$の熱容量測定の結果を Fig. 2 に示す。熱容量の相転移ピークはxの増加につれて低温側にシフトし，転移エントロピーも減少している。x=0.3～x=0.7になると相転移による鋭いピークは消失し，非常にブロードな盛り上がりが観測された。この領域での過剰エントロピーの値はほぼ同じであった。このようなブロードな熱容量異常はリラクサーでも観測されており，この組成領域では 2 量体化の長距離秩は成長せず，リラクサーと同様な局所的ナノドメイン構造が発達している可能性が考えられる。その場合の規則化した領域は過剰エントロピーから全体の 20%程度と見積もられた。電気抵抗率から見積もった電子熱伝導率を差し引いて求めたフォノン熱伝導率を Fig.3 に示す。この図から明らかなように，絶縁体相から金属相に相転移する時の熱伝導率の減少率はドープにより急激に低下している。この振る舞いを熱輸送の観点から考察するために，計算した 300 K(高温金属相)のフォノン緩和時間を Fig. 4 に示す。絶縁相の極低温部に注目すると，Se 置換したサンプルのフォノン緩和時間は，x = 1.0 を除いて，x=0 とほぼ同程度であることが分かる。一般に Se 置換を置換すると点欠陥散乱が導入されるとともに，重元素置換の影響でフォノン周波数が低下しウムクラップ散乱が増加すると考えられる。それにも関わらず，フォノン緩和時間が x = 0 と同程度であるということは，Se 置換によって $CuIr_2S_4$ の金属相に特有な機動揺らぎによるフォノン散乱が抑制されていることを示唆している。このようなフォノン緩和時間の振る舞いは，Ag 置換の場合と同様に，Se 置換による Ir–Ir 間距離の増加により 2 量体形成が阻害されたためと考えられる。このため，高温金属相でのフォノン熱伝導率の大きな減少には，2 量体短距離局所ひずみが決定的に重要な役割を果たしていると結論できる。

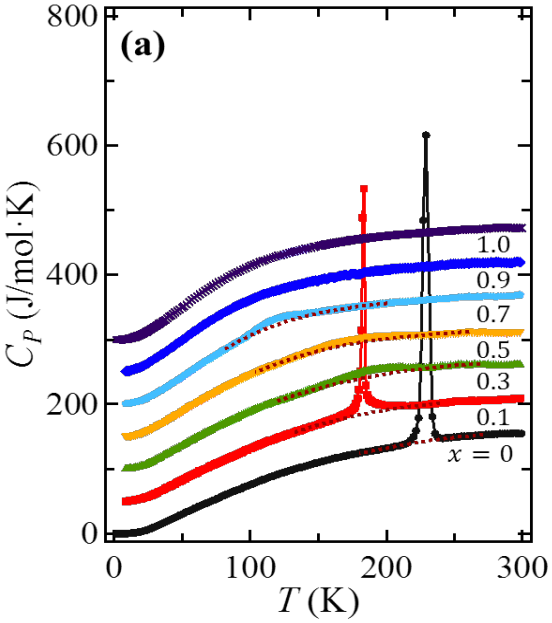


Fig.2　$CuIr_2(S_{1-x}Se_x)_4$ の熱容量

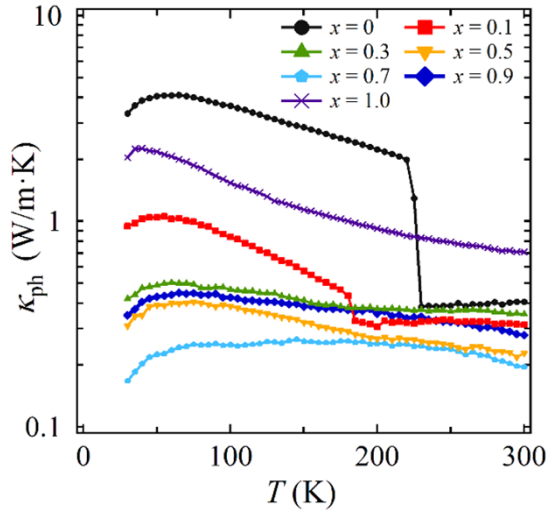


Fig.3 $CuIr_2(S_{1-x}Se_x)_4$ のフォノン熱伝導率

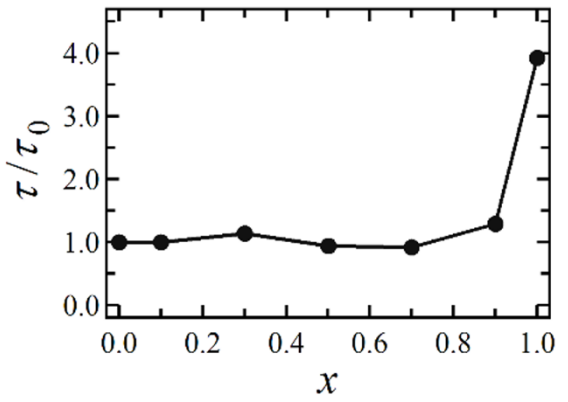


Fig.4 $CuIr_2(S_{1-x}Se_x)_4$ の 300 K (高温金属相)での平均フォノン緩和時間

3．参考文献

(1) H. Kang, P. Mandal, I. V. Medvedeva, K. Barner, A. Poddar, and E. Gmelin, Phys. Stat. Sol. (a) **163**, 465 (1997).
(2) K. Balcerek, Cz. Marucha, R. Wawryk, and T. Tyc, Phil. Mag. **B79**, 1021 (1999).
(3) M. Ito, K. Sonoda, and S. Nagata, Solid State Commun. **265**, 23(2017).
(4) K. Hashimoto, S. Kitani and H. Kawaji, Physica B **629**, 413675 (2022).
(5) 橋本賢太，気谷卓，川路均，第57回日本熱測定討論会，**0006**(2021).
(6) E. S. Bozin *et al.*, Nat. Commun. **10**, 3638(2019).
(7) K. Hashimoto, S. Kitani and H. Kawaji, Physica B **669**, 415281(2023).

分野：環境・エネルギー材料分野

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、鎌田慶吾

Control of oxide surfaces and their application to acid-base catalytic reactions

by ○Takeshi AIHARA and Keigo KAMATA

１．研究目的

酸・塩基触媒は、石油化学工業・バイオマス変換・ファインケミカルズ合成・ポリマーのケミカルリサイクルなど、様々な触媒プロセスで使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。これまで我々は、d^0 遷移金属を含有する種々のペロブスカイト酸化物（一般式: ABO_3, A は 1–3 族金属，B は遷移金属）ナノ粒子の合成に成功し、その酸・塩基触媒性質を検討してきた。中でもチタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）ナノ粒子は、シアノシリル化反応や Knoevenagel 縮合反応に対して高い触媒活性を示すことを見出している [3,4]。本課題では特に異種金属をドープした $SrTiO_3$ に着目し、ドープ金属が酸・塩基性質ならびに有機反応に対する触媒活性に与える影響を検討した [5]。

２．研究成果

２．１　異種金属をドープしたペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成

異種金属をドープしたペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成は、ジカルボン酸を用いたゾル–ゲル法にて合成した。Ti(O*i*-Pr)$_4$・アルカリ金属酢酸塩・アルカリ土類金属酢酸塩・リンゴ酸・過酸化水素を水に溶解し、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 823 K で 5 h 空気焼成することで目的の材料を得た。Figure 1a には、アルカリ金属を Sr に対して 20%ドープした材料（$Sr_{0.8}A'_{0.2}TiO_{3-\delta}$）の XRD パターンを示す。全ての材料の回折パターンは、cubic $SrTiO_3$ (ICSD: 65089) と類似しており、単純酸化物や炭酸塩などの不純物に由来するパターンは検出されなかった。Scherrer 式を用いて算出した (110) 面の結晶子径は、いずれの材料においても同程度 (28–31 nm) であった。Rietveld 解析により求めた各試料の格子定数は、Sr^{2+}とアルカリ金属カチオンのイオン半径の差に応じて変化した (Figure 1b)。

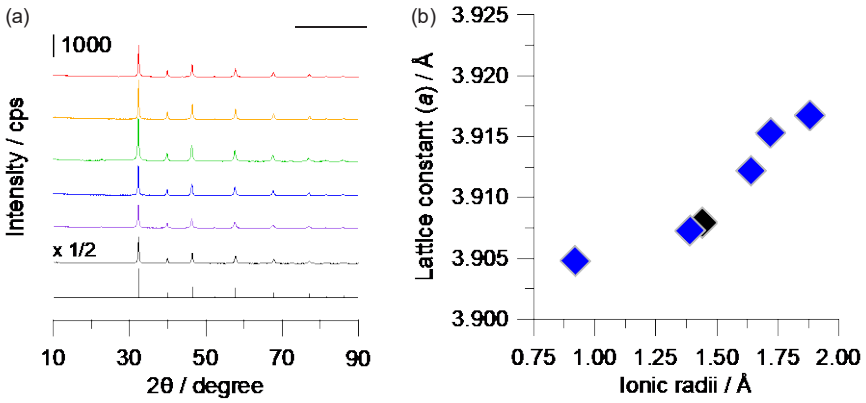


Figure 1.　(a) XRD patterns for $Sr_{0.8}A'_{0.2}TiO_{3-\delta}$.　The pattern for cubic $SrTiO_3$ (ICSD: 65089) is shown as reference.　(b) Relationship between the lattice constant and the ionic radii of 12-coodinated alkali metal cations.

20%の Rb をドープした $SrTiO_3$ ($Sr_{0.8}Rb_{0.2}TiO_{3-\delta}$) について STEM-EDX 分析を行ったところ、各元素が粒子全体に均一に分布している様子が観察された (Figure 2a–d)。さらに Rb *K*-edge の EXAFS 振動パターンは、Ti *K*-edge よりも Sr *K*-edge のパターンに類似していた (Figure 2e)。以上の結果を総合的に判断し、アルカリ金属カチオンは Sr サイトに均一にドープされていると推定している。

２．２　Knoevenagel 縮合反応に対する触媒活性

合成したアルカリ金属ドープ $SrTiO_3$ ナノ粒子を用いて、ethyl cyanoacetate (**1**) と benzaldehyde (**2**) の Knoevenagel 縮合反応を検討した。$SrTiO_3$ はほとんど活性を示さなかった一方、アルカリ金属のドープにより触媒活性は著しく向上した (Table 1)。中でも Rb や Cs をドープした触媒は最も高い目的生成物 (**3**) 収率を示し，アルカリ金属のドープが塩基触媒活性の向上に有効であった。$Sr_{0.8}Rb_{0.2}TiO_{3-\delta}$ は，反応終了後に濾過により容易に分離・回収が可能であった。回収した触媒を再利用したところ、活性の低下は確認されなかった。なお反応前後で触媒の XRD パターンに変化が観測されなかったことから、本材料は高い安定性・再利用性を

示すことが確認された。

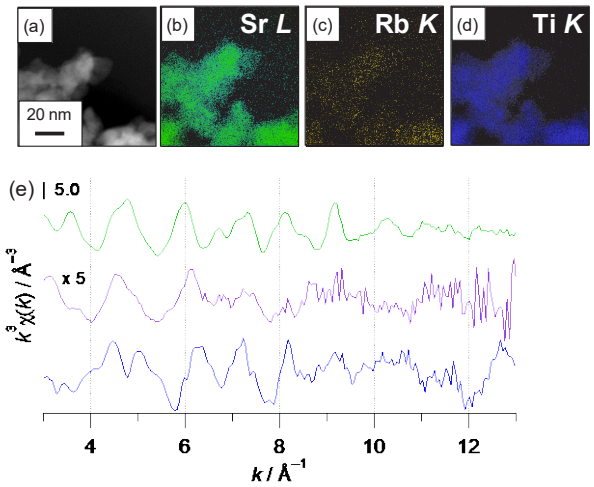
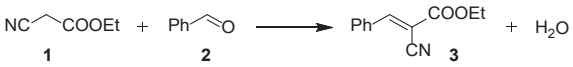


Table 1. Knoevenagel Condensation of **1** with **2** over $Sr_{0.8}Rb_{0.2}TiO_{3-\delta}$.[a]

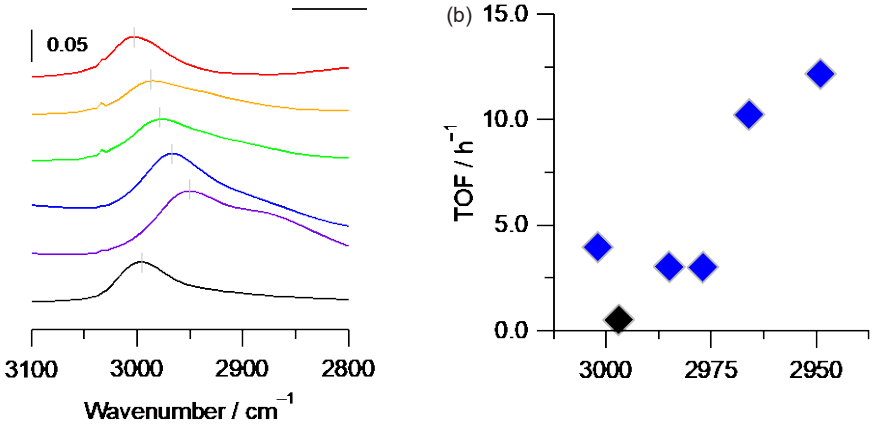


Entry	Catalysts	**3** yield (%)
1	$Sr_{0.8}Li_{0.2}TiO_{3-\delta}$	8
2	$Sr_{0.8}Na_{0.2}TiO_{3-\delta}$	20
3	$Sr_{0.8}K_{0.2}TiO_{3-\delta}$	32
4	$Sr_{0.8}Rb_{0.2}TiO_{3-\delta}$	59, 99,[b] 99 [c]
5	$Sr_{0.8}Cs_{0.2}TiO_{3-\delta}$	58
6	$SrTiO_3$	3

[a] Conditions: catalyst (100 mg), **1** (0.5 mmol), **2** (0.75 mmol), toluene (0.5 mL), 303 K, 5 h, Ar atmosphere. [b] 24 h. [c] Reused, 24 h.

２．３　塩基性質に対するドープ金属効果

アルカリ金属のドープによる触媒活性向上のメカニズムを解明するため、酸性分子である $CHCl_3$ をプローブとした吸着 IR 測定を行った。C–H 伸縮振動のバンド位置は、アルカリ金属カチオンのサイズに応じて低波数シフトした (Figure 3a)。この結果は、塩基強度の増加によって C–H が伸長したことを示している。Figure 3b には、塩基点当たりの触媒活性 (ターンオーバー頻度, TOF h^{-1}) との C–H 伸縮振動のバンド位置の関係を示す。両者の間には正の相関が確認されたことから、塩基点の強度の向上が触媒活性の向上に寄与していることを示している。



３．参考文献

(1) H. Hattori and Y. Ono, Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications; 1st ed.; Jenny Stanford Publishing: New York, (2015).
(2) 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).
(3) T. Aihara, W. Aoki, S. Kiyohara, Y. Kumagai, K. Kamata and M. Hara, ACS Appl. Mater. Interfaces, **15**, 17957 (2023).
(4) T. Aihara, W. Aoki, M. Hara and K. Kamata, Catal. Today, **428**, 114448 (2024).
(5) T. Aihara, W. Aoki, S. Ishikawa, S. Bae, S. Kiyohara, Y. Kumagai, M. Hara, K. Kamata, ACS Appl. Nano Mater., **8**, 15988 (2025).
(6) K. Kamata, T. Aihara and Keijyu Wachi, Chem. Commun., **60**, 11483 (2024)

分野：環境・エネルギー材料分野

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、石井孝憲、中川亮祐、長藤瑛哉

Design and exploration of novel inorganic materials based on computational science

by ○Fumiyasu OBA, Takanori ISHII, Ryosuke NAKAGAWA, and Teruya NAGAFUJI

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基礎物性及び点欠陥、表面・界面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、表面・界面の原子・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。本年度は新たな透明電極・キャリア輸送層用ワイドギャップ半導体の探索を支援するため、これまでに確立してきた手法や材料設計・探索指針に関する知見[1-7]を踏まえて、半導体・絶縁体のバンドアライメントの高精度予測手法の開発と応用を進めた。具体的な応用例の一つとして、種々のスピネル酸化物の表面再構成構造の網羅的な予測を行い、真空準位に対する価電子帯上端位置（イオン化ポテンシャルに相当）及び伝導帯下端位置（電子親和力に相当）を算出することで、バンドアライメント図とその傾向の解析を行った[8]。

第一原理計算には、VASP コード[9]に実装された平面波基底 projector augmented-wave 法[10]を用いた。完全結晶及び表面の構造最適化には、固体向けにチューニングされた Perdew-Burke-Ernzerhof 汎関数(PBEsol)[11]を用い、3d 遷移金属元素の 3d 軌道に由来した局在性の強い電子状態に対して、Dudarev らの方法に基づくハバード U 補正[12]を適用した。バンドアライメントの算出には、酸化物半導体・絶縁体のバンド構造の高精度かつ高速な予測を可能とする誘電率依存型ハイブリッド汎関数による non-self-consistent 計算を組み合わせた手法を用いた[1,5,6]。

表面再構成構造は、結晶を特定の面で終端した理想的な表面から大きく異なる構造を有することが多く、その探索には大域的構造最適化アルゴリズムが不可欠である。本研究では CrySPY コード[13]に実装されたベイズ最適化と進化的アルゴリズムを組み合わせた手法を用い、表面再構成構造の探索用にコードを拡張して適用した。

予測された種々のスピネル酸化物(A(II)B(III)$_2$O$_4$、A(IV)B(II)$_2$O$_4$、A(VI)B(I)$_2$O$_4$ (A =Mg, Zn, Cd, Si, Ge, or Mo、B =Al, Ga, In, Co, Mg, or Ag))の(100)表面の再構成構造の例を Fig. 1 に示す[8]。スピネル酸化物の組成に応じて、様々な再構成構造が予測されている。表面の終端面を変えた場合には、更に異なる様々な再構成構造が得られ[8]、表面における局所的な組成や原子配列に応じて、イオン化ポテンシャル及び電子親和力が大きく変化することがわかった。詳細な解析により、本研究において対象としたスピネル酸化物の(100)表面の再構成構造の傾向は、酸化物イオンと 4 面体位置カチオンの共有結合と酸化物イオンと 8 面体位置カチオンの共有結合の競合や表面におけるカチオンの配位数、カチオンのイオン半径等が関わっていることが明らかになった。

以上の結果は、透明電極・キャリア輸送層用ワイドギャップ半導体の探索だけでなく、光触媒材料等、バンドアライメントが重要な役割を果たす種々の応用において重要な知見を与えると考えられる。

【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 DEJI²MA プロジェクトの支援の下で行った。

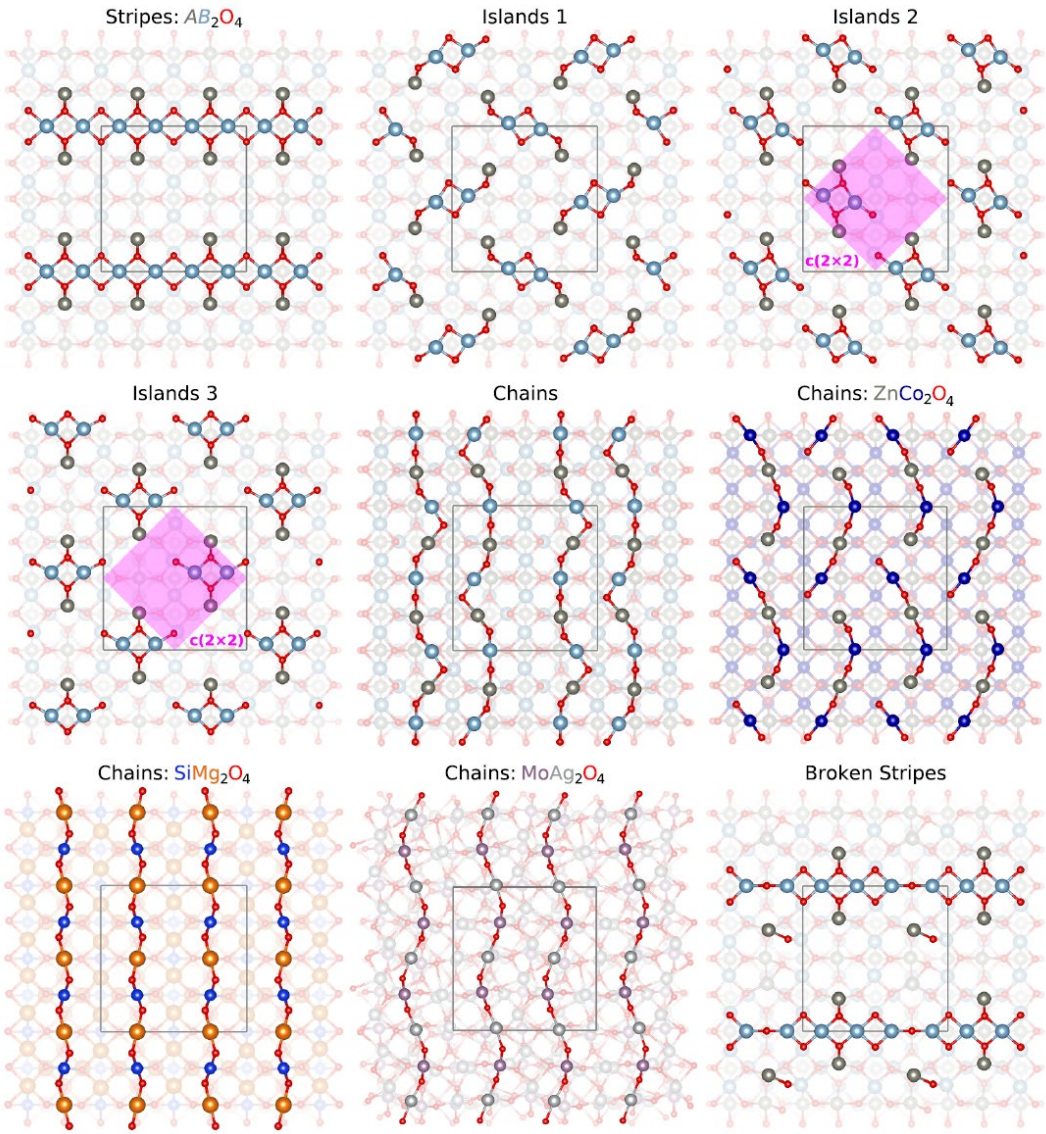


Fig. 1 予測された種々のスピネル酸化物(A(II)B(III)$_2$O$_4$、A(IV)B(II)$_2$O$_4$、A(VI)B(I)$_2$O$_4$ (A =Mg, Zn, Cd, Si, Ge, or Mo、B =Al, Ga, In, Co, Mg, or Ag))の(100)表面の再構成構造の例。文献 8 より転載 (CC BY 4.0) 。

３．参考文献

(1) S. Kiyohara, Y. Hinuma, and F. Oba, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 9697 (2024).
(2) Y. Mochizuki, H.-J. Sung, T. Gake, and F. Oba, *Chem. Mater.* **35**, 2047 (2023).
(3) T. Wang and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **7**, 084602 (2023).
(4) H. J. Sung, Y. Mochizuki, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 044606 (2020).
(5) Y. Hinuma, Y. Kumagai, I. Tanaka, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 124603 (2018).
(6) Y. Hinuma, Y. Kumagai, I. Tanaka, and F. Oba, *Phys. Rev. B* **95**, 075302 (2017).
(7) F. Oba *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **25**, 2423600 (2024). [REVIEW]
(8) T. Wang, N. Sato, and F. Oba, *Acta Mater.* **293**, 121034 (2025).
(9) G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
(10) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
(11) J. P. Perdew *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
(12) S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
(13) T. Yamashita *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater. Methods* **1**, 87 (2021); **2**, 67 (2022).

分野：環境・エネルギー材料分野

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、徐雍鎏、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

Photocatalytic hydrogen production using semiconductor materials has long been recognized as a promising strategy for sustainable energy conversion. Among various photocatalysts, TiO_2 remains one of the most reliable and widely studied systems owing to its excellent chemical stability, low toxicity, and abundance. However, the large bandgap of conventional TiO_2 phases restricts its photoresponse primarily to the ultraviolet region, which accounts for only a small fraction of the solar spectrum, thereby limiting the effective utilization of visible and near-infrared light. The objective of this research is to establish a TiO_2-based photocatalytic platform capable of efficiently harvesting the entire solar spectrum, extending from ultraviolet through visible to near-infrared wavelengths, while maintaining high photocatalytic activity and stability. To achieve this goal, monoclinic TiO_2 nanowires were employed as the host photocatalyst and integrated with Au@Cu_7S_4 yolk@shell nanostructures to construct a Z-scheme heterostructure with broadband photo response, enabling enhanced light absorption and efficient charge separation for solar hydrogen production.

2. Experimental Results

The structural characteristics of the TiO_2–Au@Cu_2O and TiO_2–Au@Cu_7S_4 heterostructure nanowires were first investigated by transmission electron microscopy (TEM), high-resolution TEM (HRTEM), and selected-area electron diffraction (SAED), as shown in Fig. 1. The TEM images reveal that Au nanoparticles were successfully anchored on monoclinic TiO_2 nanowires, followed by the formation of Cu_2O shells and their subsequent conversion into Au@Cu_7S_4 yolk@shell nanostructures. After sulfidation, well-defined Au@Cu_7S_4 yolk@shell nanostructures were observed on the TiO_2 surface. The corresponding HRTEM images clearly resolve the lattice fringes of TiO_2, Au, Cu_2O, and Cu_7S_4 while the SAED patterns further confirm the coexistence of these crystalline phases and their crystallographic orientations. These results demonstrate the successful construction of TiO_2-based heterostructure nanowires with well-controlled interfacial architectures.

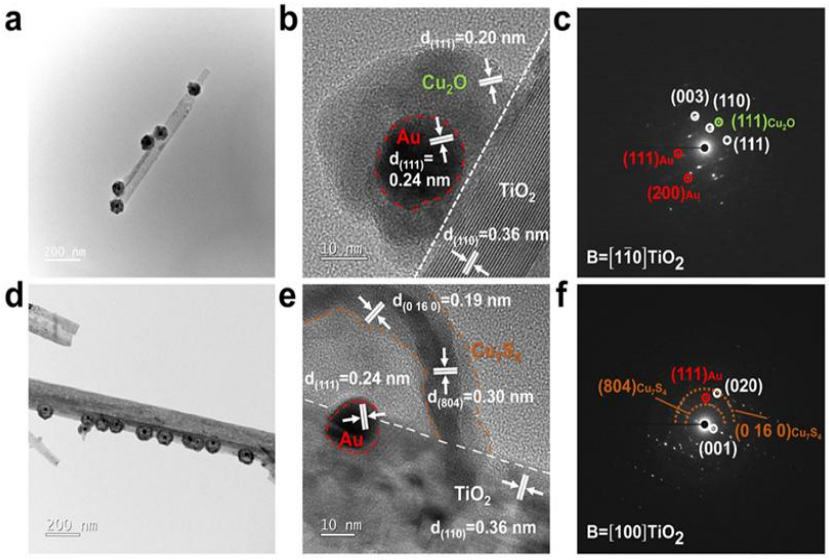


Fig. 1 TEM graph, high-resolution TEM graph, and SAED image for (a−c) TiO_2-Au@Cu_2O and (d-f) TiO_2-Au@Cu_7S_4 heterostructures.

The photocatalytic hydrogen production performances of various TiO_2-based samples were evaluated under solar irradiation, and the results are summarized in Fig. 2a. Pristine TiO_2 nanowires exhibited only negligible hydrogen evolution due to their limited light absorption in the ultraviolet region. The introduction of Au nanoparticles led to a moderate enhancement, whereas the incorporation of Cu_2O and Cu_7S_4 further

increased the hydrogen production activity. Among all samples, TiO_2–Au@Cu_7S_4 showed the highest hydrogen evolution rate, indicating a strong synergistic effect arising from the combined contributions of TiO_2, Au, and Cu_7S_4.

To elucidate the wavelength-dependent photocatalytic response, apparent quantum yield (AQY) measurements were carried out using monochromatic light irradiation (Fig. 2b). While TiO_2-based samples without Cu_7S_4 exhibited only limited activity in the visible and near-infrared regions, the TiO_2–Au@Cu_7S_4 heterostructure nanowires displayed pronounced photocatalytic activity over a broad spectral range extending from the ultraviolet to the near-infrared region. Specifically, TiO_2–Au@Cu_7S_4 achieved AQY values of 10.51% at 300 nm, 4.38% at 450 nm, 4.17% at 800 nm, and 3.66% at 1800 nm, demonstrating efficient utilization of both visible and near-infrared photons for hydrogen production. Notably, the observed near-infrared AQYs exceed those reported for previously developed near-infrared-responsive TiO_2-based photocatalysts. The long-term stability of TiO_2–Au@Cu_7S_4 was examined under continuous solar irradiation, as shown in Fig. 2c. The amount of hydrogen produced increased almost linearly with irradiation time, and no noticeable deactivation was observed during prolonged operation. Furthermore, X-ray diffraction (XRD) patterns recorded before and after the photocatalytic reaction (Fig. 2d) show no discernible changes in the crystal structure, confirming the excellent structural stability of the TiO_2–Au@Cu_7S_4 heterostructure during photocatalytic hydrogen production.

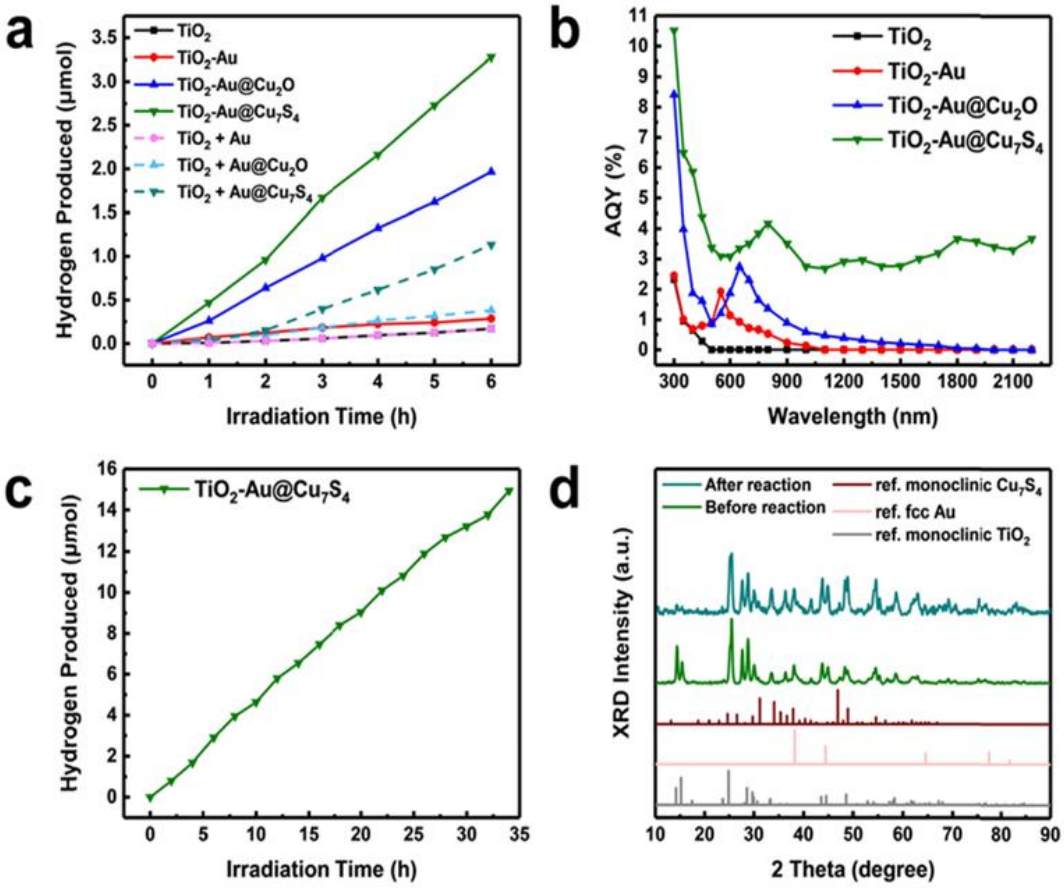


Fig. 2 (a) Hydrogen production activity comparison across seven sets of samples. (b) Corresponding AQY spectra of four TiO_2-based nanowire samples. (c) Long-term stability test of solar hydrogen production on TiO_2-Au@Cu_7S_4. (d) XRD profiles for TiO_2-Au@Cu_7S_4 before and after use in photocatalytic reaction.

3. References

(1) Y. T. Wang, H. H. Kuo, C. Y. Chen, T. F. M. Chang, M. Sone, Y. J. Hsu*, ACS Appl. Mater. Interfaces 2025, 17, 40340−40352.

Research result

分野：環境・エネルギー材料分野

$BiFeO_3$ の A, B 両サイト元素置換による弱強磁性・負熱膨張特性の付与

東京科学大学　　○東　正樹、西久保匠、重松　圭、畑山華野、三宅　潤、塩野裕介

Achieving weak ferromagnetism and negative thermal expansion in A- and B-site-substituted $BiFeO_3$

by ○Masaki Azuma, Takumi Nishikubo, Kei Shigematsu, Kano Hatayama, Jun Miyake, Yusuke Shiono

1．研究目的

AIやクラウドの普及による情報処理量の爆発的な増大に伴い、情報機器の電力消費増加が問題になる中で、低消費電力・不揮発性の次世代メモリデバイスへの要求が高まっている。その材料として注目されているのが、磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイック物質である。磁性と強誘電性の相関が十分に強く、電場によって磁化方向を反転することができれば、低消費電力で駆動する簡易な素子構造を持つ次世代不揮発性磁気メモリを実現できると期待される。これまでに我々は、反強磁性強誘電体のビスマスフェライト（$BiFeO_3$）の Fe^{3+}を一部 Co^{3+}で置換すると、隣り合うスピンの向きが反平行からずれることで、電気分極に直交した弱強磁性の自発磁化を持つこと、電場によって分極を反転した際に磁化を反転できることを報告してきた[1, 2]。しかしながら、保磁力が低く、磁気情報の安定性に課題があった。我々の理論研究で、Co^{3+}は高スピン状態で、スピン軌道相互作用が弱強磁性発現の鍵である事が明らかになったため[3]、Co^{3+}の代わりに、よりスピン軌道相互作用の強い 4d, 5d 遷移金属を用いる事を試みたが、これらは一般的に 4 価のイオンであり、Fe^{3+}の置換には適さない。そこで、Bi^{3+}を Ca^{2+}で同時に置換することで電荷の中性を保ちつつ、弱強磁性を発現させることを試みた。

また、強誘電体から常誘電体への構造相転移は、しばしば格子体積の縮小を伴う。このような温度が上昇すると体積が収縮する現象は“負の熱膨張”と呼ばれており、構造材と複合させることでその熱膨張を補償することで、熱膨張係数ゼロを持つ材料を作り出すことができる。光通信や半導体製造など、精密な位置決めや部材の寸法管理が要求される局面では、わずかな熱膨張が大きな問題になるので、このような材料は所要の要求がいま急速に高まっている。しかし $BiFeO_3$ は、非常に高い強誘電—常誘電転移温度（~1103 K）を有し、そのうえ、Fe サイトの Co 置換、あるいは Bi サイトの Pb または La 置換など、単サイトの置換では、転移温度がほとんど低下しないため、負熱膨張材料としての機能は見出されていなかった。しかし、A、B サイト共置換では、転移温度の大幅な変調を期待できる。

本研究では、高圧合成手法を用いて、$BiFeO_3$ の Bi^{3+}を Ca^{2+} で、Fe^{3+} を Ru^{4+} などで等量置換した組成 $Bi^{3+}_{1-x}Ca^{2+}_xFe^{3+}_{1-x}M^{4+}_xO_3$ (M = Ru, Ir, and Zr)の多結晶を合成し、結晶構造や磁気特性・スピン構造の変化を調べた。予想通り、菱面体晶 $BiFeO_3$ において、保磁力の増大を伴う自発磁気モーメントの出現が観察された。さらに、A サイトと B サイトの置換によって強誘電転移温度が劇的に低下し、室温付近での負熱膨張を実現した。[4]

2．研究成果

2．1　両サイト置換 $BiFeO_3$ の結晶構造

図 1 に、室温における $Bi^{3+}_{1-x}Ca^{2+}_xFe^{3+}_{1-x}M^{4+}_xO_3$ の放射光 X 線回折パターンを示す。$BiFeO_3$ の菱面体晶に属するが、Ru、Ir 置換系では、置換量が増大するにつれて菱面体歪みは減少した。Rietveld 解析からは、Ru、Ir 置換量 10%までは菱面体相が維持され、自発分極の存在を示すイオンの変位が確かめられた一方で、置換量 15%では、常誘電相（$GdFeO_3$ の直方晶）の存在が認められた。一方、Zr 置換系では、polar な歪みは置換量 15%まで維持されていた。

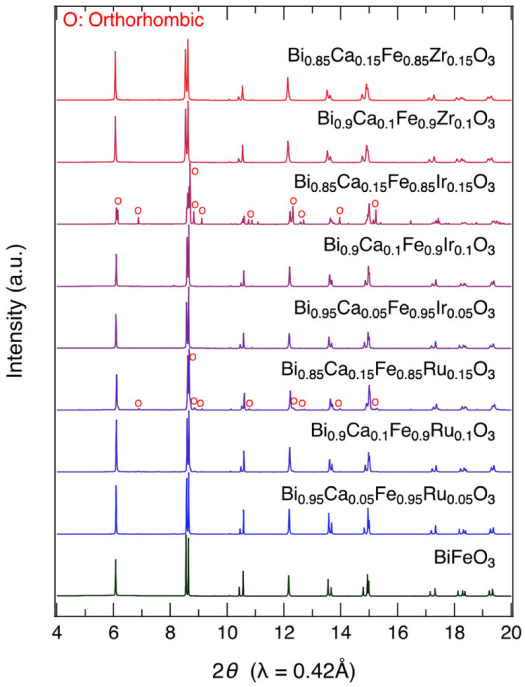


Fig. 1 室温における $Bi^{3+}_{1-x}Ca^{2+}_xFe^{3+}_{1-x}M^{4+}_xO_3$ (M = Ru, Ir, and Zr)の放射光 X 線回折パターン。

２．２　両サイト置換 $BiFeO_3$ の磁気特性

図 2(i)に示すように、$BiFeO_3$ の自発磁化の出現はスピンサイクロイド変調構造によって阻まれており、これが Fe サイトの Co 置換により消失することで、自発磁化が付与される。図 2(a–h)に示した磁気特性の結果から、Ru または Ir 置換系では、いずれも 300 K で 0.02 μ_B/f.u.の弱強磁性が見られ、磁気転移温度は 400 K を上回ることが示唆される。この起源となるスピン構造の変化は、^{57}Fe メスバウアー分光の温度依存性によって確かめられた。一方で、図 2 (j–l) に載せた Zr 置換系では 300 K で強磁性的挙動は見られない。これは、スピン軌道相互作用の強い 4d, 5d 遷移金属が弱強磁性付与に必要であるという理論計算と合致する。また、Co 置換した場合に比べて保磁力は 4 倍程度に上昇しており、次世代磁気メモリに応用した際にデータの安定性を改善できると期待できる。

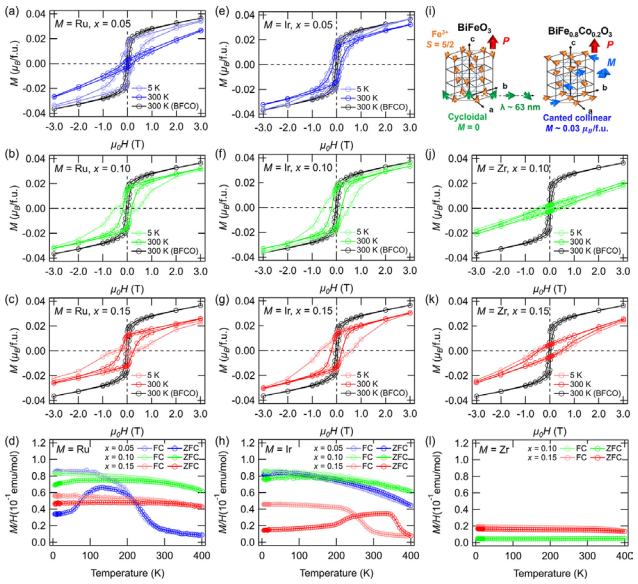


Fig. 2 $Bi^{3+}_{1-x}Ca^{2+}_xFe^{3+}_{1-x}M^{4+}_xO_3$ の弱強磁性。(a–d) M = Ru の磁気特性、(e–h) M = Ir の磁気特性、(i)$BiFeO_3$、$BiFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ のスピン構造 (j–l) M = Zr の磁気特性

２．３　両サイト置換 $BiFeO_3$ の負熱膨張特性

図 1 において、M = Ru, Ir (x = 0.15)における室温での直方晶相の存在は、強誘電-常誘電転移温度の低下を示唆する。そこで、温度変化させながら放射光 X 線回折を測定し、低温相・高温相の格子体積と存在分率を図 3 にプロットした。いずれの組成も、体積の大きい低温相と体積の小さい高温相が、共存しており、加熱にともなって高温相の分率が増えることで、平均格子体積が減少する負の熱膨張が実現していることが見て取れる。転移温度は $BiFeO_3$ から劇的に低下しており、Ir (x = 0.15) では室温近傍で 1.77%もの体積負熱膨張が得られた。さらに、卑金属である Zr でも転移温度の低下と負熱膨張が観測された。母物質である $BiFeO_3$ は常圧下で合成可能なことから、今回見出された物質においても、今後の合成法の改善によって、安価で高性能な負熱膨張材料となることが期待される。

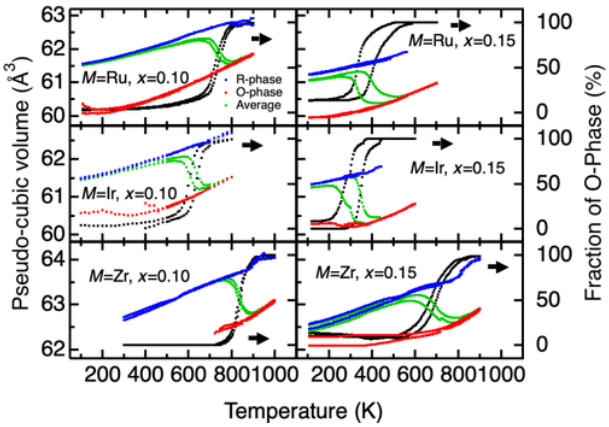


Fig. 3 $Bi^{3+}_{1-x}Ca^{2+}_xFe^{3+}_{1-x}M^{4+}_xO_3$ (x = 0.1, 0.15)の負熱膨張特性。青点・赤点は低温相（菱面体晶：R）・高温相（直方晶：O）の擬立方晶体積、黒点は O 相の分率、緑点は平均格子体積を表す。

３．参考文献

[1] K. Shimizu, R. Kawabe, H. Hojo, H. Shimizu, H. Yamamoto, M. Katsumata, K. Shigematsu, K. Mibu, Y. Kumagai, F. Oba, and M. Azuma, *Nano Lett.* **19**, 1767–1773 (2019).

[2] T. Itoh, K. Shigematsu, H. Das, P. Meisenheimer, K. Maeda, K. Lee, M. Manna, S.P. Reddy, S. Susarla, P. Stevenson, R. Ramesh, and M. Azuma, *Adv. Mater.* **37**, 2419580 (2025).

[3] K. Lee, H. Das, Y. Sakai, T. Nishikubo, K. Shigematsu, D. Ono, T. Koike, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, and M. Azuma, Phys. Rev. B **110**, 024422 (2024).

[4] K. Hatayama, J. Miyake, D. Ono, Y. Shiono, T. Nishikubo, K. Lee, S. Wakazaki, H. Das, K. Shigematsu, T. Onoue, K. Mibu, S. Kawaguchi, T. Yamamoto, and M. Azuma, J. Am. Chem. Soc. **147**, 44845 (2025).

分野：環境・エネルギー材料分野

メゾスケール鉄粒子を基盤としたアンモニア合成触媒

東京科学大学フロンティア材料研究所　　○服部真史、原亨和

Ammonia Synthesis Catalysts Based on Mesoscale Iron Particles

by ○Masashi HATTORI, Michikazu Hara

１．緒言

ハーバー・ボッシュ法は、50 億以上の人々の食糧生活を支えるアンモニアを製造している。しかし、世界的な人口増加に伴うアンモニア需要の増大により、その生産効率の向上は社会的に極めて重要な課題となっている。工業プロセスとして確立されたハーバー・ボッシュ法において、生産効率を抜本的に改善するためには、温和な条件下でも高いアンモニア生産性を示す不均一触媒の開発が必要不可欠である。

一方で、1 世紀以上前に開発された工業用促進鉄触媒（Promoted-Fe）は，反応器内のアンモニア生産性を決定する触媒体積当たりの合成速度において、報告されている全ての触媒を上回っており、これを超えることは容易ではない。

このような背景のもと、我々は、高い電子供与性を示すアルミニウム水素化物とカリウム種を共担持したメゾスケール金属鉄粒子（AlH-K/Fe）が，Promoted-Fe の 3 倍程度の体積活性を示すことを明らかにした[1]。

本研究では、鉄表面に担持した希土類化合物が生成アンモニアの触媒表面からの脱離を促進すること、また、AlH-K/Fe に希土類化合物を添加した触媒では、それぞれの修飾材の効果が協奏的に作用することで、その触媒活性を押し上げることを明らかにした。

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

触媒前駆体の調製は以下の通り行った。Fe_2O_3 メゾスケール粒子に Al^{3+}、K^+、希土類カチオンを担持し、その後、アンモニア合成条件下で 400 ºC で加熱することによって触媒を得た。得られた触媒の主成分は α-Fe であり、それぞれの原子比は Fe:Al:K:希土類金属（RE）= 1000:10:4:5 であった。各種希土類添加触媒の活性比較から、Ce を添加した AlH-K/Fe（Ce-AlH-K/Fe）が最も高い活性を示したため、以降では Ce-AlH-K/Fe について検討を行った。

Fig.1 に Fe 粒子（Fe）、AlH-K/Fe および Ce-AlH-K/Fe の XRD パターンを示す。XRD パターンより全ての試料で Fe(110)に由来するピークが確認された。また、Fig. 2 に Ce-AlH-K/Fe の STEM 像および EDX マッピングを示す。XRD パターンおよび Fig. 2 より 40 nm 程度の Fe 粒子上に各添加物が高分散に担持された構造が形成されていることが確認された。

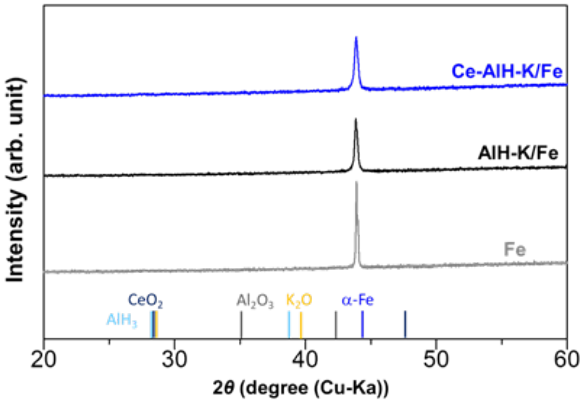


Fig.1 各触媒の XRD パターン

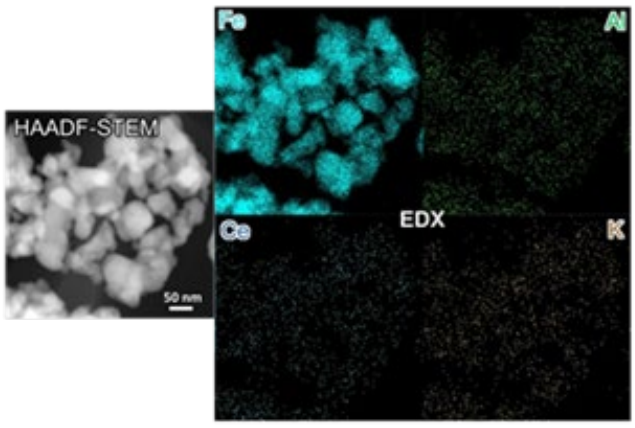


Fig.2 Ce-AlH-K/Fe の STEM 像および EDX マッピング

２．２　触媒性能

Fig. 3 に 400 ºC、0.9 MPa における Ce-AlH-K/Fe および AlH-K/Fe のアンモニア合成活性および反応次数を示す。Ce-AlH-K/Fe、AlH-K/Fe 共に Fe 粒子、工業用鉄触媒よりも高い活性を示した。また、Ce-AlH-K/Fe と AlH-K/Fe の比較では、Ce-AlH-K/Fe の方がより活性が高く、Ce 添加によって活性が向

上したことが分かる。この要因として、両者のアンモニア反応次数を比べると、Ce-AlH-K/Fe で-1.5、AlH-K/Fe で-3.7 であり、AlH-K/Fe の方がより負の大きな値となっている。この結果は、AlH-K/Fe において生成アンモニアの吸着による活性阻害が顕著に生じていることを示唆している。一方で、Ce 添加によってこの活性阻害は緩和されることも意味しており、このために活性が増加したと考えられる。

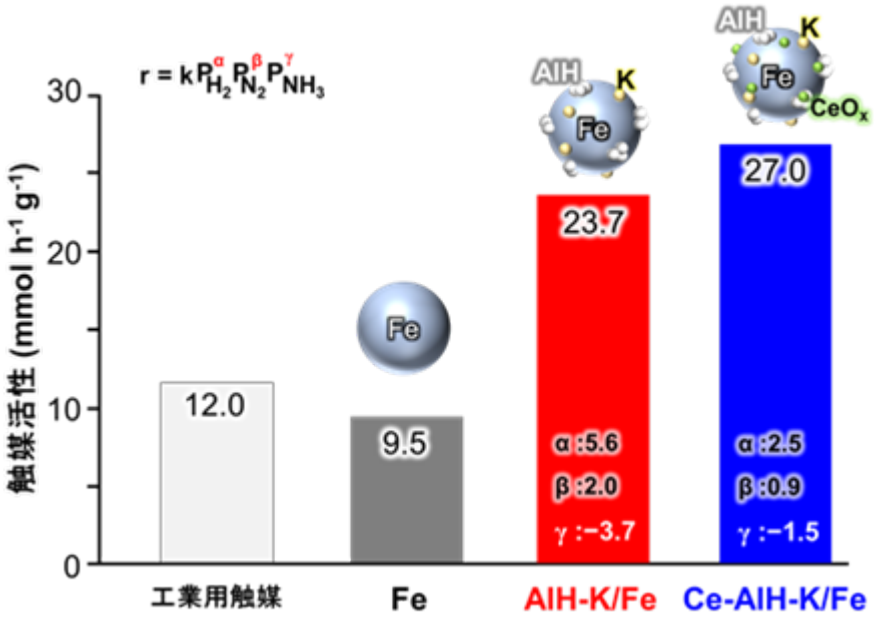


Fig.3 0.9 MPa, 400 ℃ での NH_3 合成活性および反応次数

２．３ Ce 添加によるアンモニア吸着特性の変化

Ce-AlH–K/Fe と AlH–K/Fe のアンモニア吸着特性を比較するため、両触媒について NH_3-TPD 測定を行った。Fig. 4 にその結果を示す。AlH–K/Fe では、約 400 ℃からアンモニアの脱離が観測された。一方、Ce-AlH–K/Fe では、約 300 ℃からアンモニアの脱離が認められ、Ce の添加によりアンモニア脱離温度が低温側へシフトしていることが明らかとなった。

これらの結果に加え、両触媒の 400 ℃におけるアンモニア反応次数（Fig. 2）を考慮すると、Ce 添加により 400 ℃ において既にアンモニアの脱離が進行しており、吸着アンモニアによる反応阻害が抑制されたと考えられる。実際、アンモニア脱離開始前の 280 ℃における反応次数と 400 ℃における反応次数の比較より、400 ℃ではアンモニア次数が−1.5 である一方、280 ℃ではアンモニア次数は−2.5 であり、アンモニア吸着の影響を受けていることが分かる。以上の結果から、Ce の添加はアンモニアの吸着を弱め、アンモニア吸着による反応阻害を抑制することが明らかとなった。

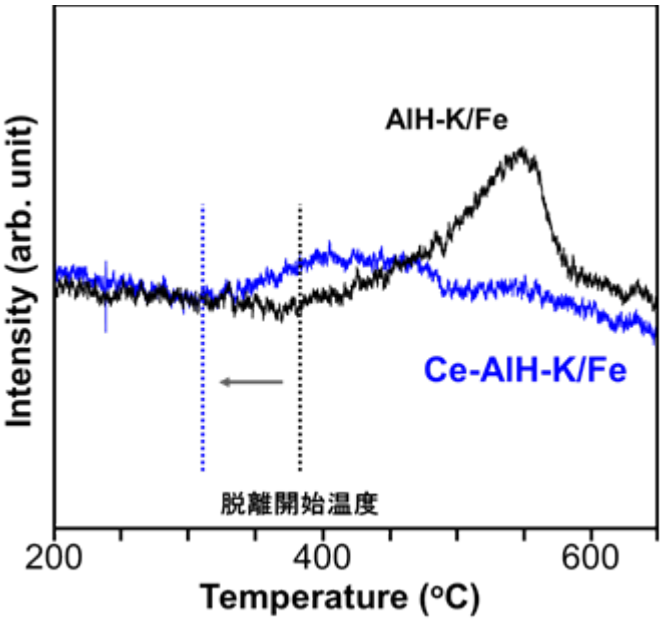


Fig.4 Ce-AlH–K/Fe および AlH–K/Fe の NH_3-TPD 測定結果

３．参考文献

(1) M. Hattori, *et al.*, *Adv. Sci.*, **24**, 10313 (2025).

分野：環境・エネルギー材料分野

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

近年、先進国では消費されるエネルギーの約 6 割が未利用のまま廃熱として環境中に捨てられている。このような廃熱を電気エネルギーとして回収し、再利用することを可能にする熱電変換は、温暖化の抑制や省エネに寄与する技術として注目を集めている。さらに最近では、IoT 用センサーの自立電源としての利用も期待されており、熱電変換技術への需要はますます高まっている。廃熱の多くは 300℃以下の低温熱であり、小規模かつ希薄に分散して存在するため、大量の熱電素子を用いた電力回収が必要になる。しかし、この温度域で変換効率（*ZT*）の高い熱電材料は Bi_2Te_3 や PbTe などの重金属カルコゲン化物に限定されており、より安価で環境に優しい材料の開発が求められている。$SrTiO_3$ に代表される酸化物熱電材料は、無毒で豊富な元素で構成される利点はあるが、一方で軽元素の酸素を含むために格子熱伝導率が高く、熱電変換の効率を上げられない問題があった。

一般に、酸化物の熱伝導率を低減させるには重元素カチオンを固溶し、質量差によるフォノン散乱を利用して格子熱伝導率を低減させるのが常識である。これに対して我々は、$SrTiO_3$ の酸素（O^{2-}）の一部を水素アニオン（H^-）で置換することで、格子熱伝導率を 1/3 に低減させて、*ZT* を大きく向上させることに成功してきた[1]。結合力の強い Ti－O と弱い Ti－H が混在した結果、フォノン散乱が増強する仕組みも明らかにしてきた。酸化物に化学結合力の異なるアニオンを置換することでフォノン散乱を増強し、更なる *ZT* の向上に繋がると期待できる。

一方で、水素置換による $SrTiO_3$ の更なる *ZT* 向上と熱電応用に向けて、従来のトポケミカル合成法による水素置換では、不純物の混入や組成制御の困難性に加えて、大量合成に不向きであるという問題があった。そこで本研究では、水素化物を原料に用いた高温直接合成によって、従来に比べて短時間で大量合成可能なプロセスで、高純度な $SrTiO_{3-x}H_x$ バルク焼結体を実現するとともに、水素置換が電気・熱輸送特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

２．研究成果

２．１　水素置換 $SrTiO_3$ バルク多結晶体の低い熱伝導率

$(1-x)SrO + xSrH_2 + TiO_2 \rightarrow SrTiO_{3-x}H_x + 0.5xH_2$ の反応式に従って水素中 1100°C で合成したところ、不純物の無い $SrTiO_{3-x}H_x$ 粉末を合成することができた。次いで放電プラズマ焼結法によりバルク試料を作製したところ、焼結過程で水素の一部が脱離し、多量の水素と酸素欠損（V_O）が含まれた $SrTiO_{3-x-\delta}H_xV_{O\delta}$ バルク焼結体を得ることができ、強いフォノン散乱による熱伝導率の低減が期待された。

そこで $SrTiO_{3-x-\delta}H_xV_{O\delta}$ バルク焼結体の熱伝導率を評価した。図 1(a)には、熱伝導率（κ）の温度変化と、ウィーデマンフランツ則より求めた電子熱伝導率（κ_{ele}）の温度変化を示している。全ての $SrTiO_{3-x-\delta}H_xV_{O\delta}$ バルク試料の κ は、温度の上昇とともに単調に減少した。温度 300 K において、*x* が 0.06 から 0.27（δ は 0.07 から 0.13）に増加するにつれて、κ は 6.45 W/(mK)から 5.26 W/(mK)に減少した。一方で、温度 300 K における κ_{ele} は、H^- と V_O 濃度の増加に伴って電気

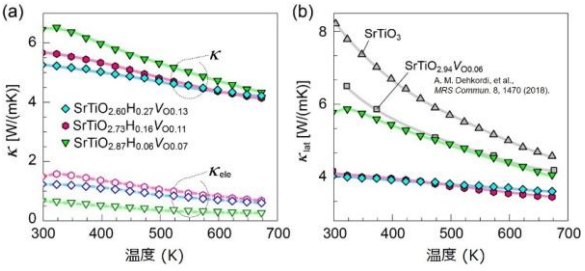


図 1 (a) $SrTiO_{3-x-\delta}H_xV_{O\delta}$ バルク焼結体の熱伝導率（κ）と電子熱伝導率（κ_{ele}）の温度依存性。(b) 格子熱伝導率の温度依存性（κ_{lat}）。非ドープ $SrTiO_3$ 焼結体と酸素欠損 $SrTiO_{2.94}V_{O0.06}$ 焼結体の κ_{lat} を比較として示す。

伝導度（σ）が増加するため、0.67 W/(mK) から 1.49 W/(mK) に増加した。続いて、κ から κ_{ele} を差し引くことで格子熱伝導率（κ_{lat}）を算出した（$\kappa_{lat} = \kappa - \kappa_{ele}$、図 1(b)）。温度 300 K の κ_{lat} は、非ドープ $SrTiO_3$ バルク試料の 8.22 W/(mK)に比べて、H^- と V_O 濃度の増加に伴って 4.17 W/(mK) まで大きく減少した。高温側（673 K）においても同様に、$SrTiO_3$ の κ_{lat}（4.58 W/(mK)）に比べて 3.46 W/(mK) まで低減しており、H^- と V_O が多量に導入された $SrTiO_{3-x-\delta}H_xV_{O\delta}$では広い温度範囲でフォノン散乱が増強されることを示している。ここでは詳しく述べないが、第一原理非調和フォノン計算の結果、H^- と V_O はいずれも $Ti-O_6$ 八面体に局所的な構造歪みを生じさせることでフォノン散乱を増強し、$SrTiO_3$ の κ_{lat} を大きく低減させることが分かった。

２．２　水素置換 $SrTiO_3$ バルク多結晶体の熱電変換効率

$SrTiO_{3-x-\delta}H_xV_{O\delta}$バルク試料の電気伝導度（$\sigma$）およびゼーベック係数（$S$）の温度変化を図 2(a)と 2(b)に示す。すべての $SrTiO_{3-x-\delta}H_xV_{O\delta}$バルク試料において、300 K（室温）～673 K（400 ºC）の範囲で、σおよび S は金属的な温度依存性を示し、加熱・冷却過程で可逆的であることを確認した。温度 300 K では H 濃度と V_O 濃度の和（$x+\delta$）が 0.13 から 0.27 へ増加するにつれて、σが 1260 S/cm から 2350 S/cm へ増加したが、$x+\delta$ が 0.40 に増加すると 1850 S/cm まで減少した（図 2(a)）。全試料で S は負であり（図 2(b)）、伝導キャリアが電子であることを示しており、H^-および V_O がドナーとして働くことに起因している。温度 300 K における S の絶対値は、$x+\delta$ が 0.13 から 0.40 に増加するに従って 129 μV/K から 47 μV/K へと単調に減少した。図 2(c)および 2(d)には、低温におけるキャリア移動度（μ）とキャリア濃度（n）を示す。すべての試料において n は温度に対する変化が小さく、縮退伝導であることを示している。温度 300 K における n は、$x+\delta$ が 0.13 から 0.40 に増加することで 1.7×10^{21} cm^{-3} から 5.8×10^{21} cm^{-3} へ増加した。図 2(d)中の点線は、O^{2-}位置を置換した H^-が 1 電子を供与し、V_O が 2 電子を供与するという仮定に基づいて算出したキャリア濃度 n_H+V_O を示している。すべての試料において測定された n は n_H+V_O よりも小さい。$SrTiO_{3-x}H_x$ では、H^-のキャリア活性化率がほぼ 100%であることが報告されている一方で、$SrTiO_{3-\delta}$単結晶で V_O のキャリア活性化率は 25%～53%程度と低いことが報告されている。H^-の活性化率を 100%と仮定した場合、$SrTiO_{3-x-\delta}H_xV_{O\delta}$試料における V_O のキャリア活性化率は 23～27%と推定された。温度 300 K における μは、$x+\delta$ が 0.13 から 0.40 に増加するに従って 4.6 $cm^2/(Vs)$から 1.9 $cm^2/(Vs)$へと減少したが、温度の低下とともにμは大きく増加した。多結晶試料であるにもかかわらず、粒界散乱の影響は小さいため、比較的高いキャリア移動度を示すことが分かった。

図 2(e)および 2(f)に出力因子 PF（$= S^2\sigma$）と ZT の温度依存性を示す。$x+\delta$ が 0.13 から 0.40 に増加するのに伴って S が減少するため、温度 300 K における PF は 20.9 から 4.1 μW/(cmK^2)へと減少した。一方で、$SrTiO_{2.73}H_{0.16}V_{O0.11}$（$x+\delta$ = 0.27）と $SrTiO_{2.60}H_{0.27}V_{O0.13}$（$x+\delta$ = 0.40）の PF は温度上昇とともに増加し、温度 648 K で 8.1 および 12.8 μW/(cmK^2)まで増加した。これに対して、$SrTiO_{2.87}H_{0.06}V_{O0.07}$（x+δ = 0.13）の PF は 673 K で 12.0μW/(cmK^2) まで減少した。$SrTiO_{2.87}H_{0.06}V_{O0.07}$ は、温度 300 K において最大の ZT（約 0.1）を示し、673 K では 0.18 まで連続的に増加した。一方、$SrTiO_{2.73}H_{0.16}V_{O0.11}$（$x+\delta$ = 0.27）は、673 K で最大 ZT = 0.21 を示すことが分かった[2]。

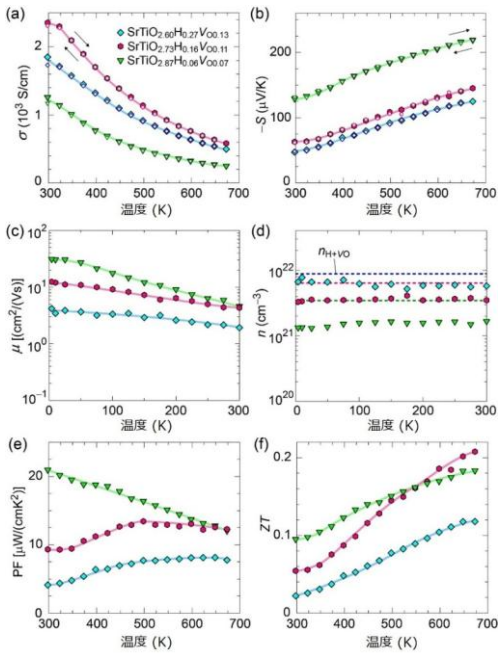


図 2. $SrTiO_{3-x-\delta}H_xV_{O\delta}$バルク試料の熱電特性の温度変化。(a)電気伝導度（σ）、(b)ゼーベック係数（S）、(c)キャリア移動度（μ）、(d) キャリア濃度（n）、(e)出力因子（PF）、(f)無次元性能指数（ZT）。

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, T. Komatsu, T. Katase, T. Tadano, T. Honda, M. Miyazaki, M. Kitano, H. Hiramatsu, H. Hosono, and T. Kamiya, *ACS Appl. Energy Mater.* 8, 11447 (2025).

分野：環境・エネルギー材料分野

原子膜技術による新規エネルギー材料の開発

名古屋大学未来材料・システム研究所　○長田　実、小林　亮、山本瑛祐

Development of novel energy materials using atomically thin film technology

by ○Minoru OSADA, Makoto KOBAYASHI and Eisuke Yamamoto

１．研究目的

原子数個の厚みを有する原子膜物質（２次元ナノシート）は、グラフェンの報告以降、材料科学の重要な研究ターゲットして注目されており、精力的な研究が世界中で行われている。我々のグループでは、無機ナノシートを対象に、様々な組成・構造を有するナノシートを精密合成、高次集積し、ナノ構造特有の機能性を活用した次世代エレクロニクス材料の開発と共に、資源・エネルギー・環境問題の解決に寄与する新しい物質創製を目指した研究を推進している。本年度は、無機ナノシートの利用による革新的電子材料の開発やエネルギー高度利用技術の創成を目指した研究を進めた。

２．研究成果

１）新規ナノシートの精密合成：

２次元ナノシートは、高電子・イオン移動度、柔軟性、透明性、高耐熱性など、従来のバルク材料・薄膜とは異なる機能の発現が期待され、エレクトロニクス、環境・エネルギーなど多様な分野の未来を先導するシーズ技術としてのポテンシャルを有する。しかしながら、従来のナノシートの合成には、層状化合物の剥離というトップダウン手法が利用されており、多彩な機能を有し、応用上重要である非層状無機化合物には適用できず、得られる材料、機能のライブラリーは限定されていた。この課題に際し、我々のグループでは、ボトムアップ合成技術の開発と非層状無機化合物への展開を進めている。単純酸化物のナノシート化に向けては、固体の界面活性剤結晶を利用したボトムアップ合成技術を開発し、アモルファス酸化物・オキシ水酸化物のナノシート合成に成功した[1]。さらに、貴金属ナノシートの合成にも取り組み、ワンポット合成法、原子層ラッピング法などの新規合成法を開発し、分子レベルの薄さ（厚さ 1~3 nm）の Pd ナノシートの合成を達成した（図１）[2]。

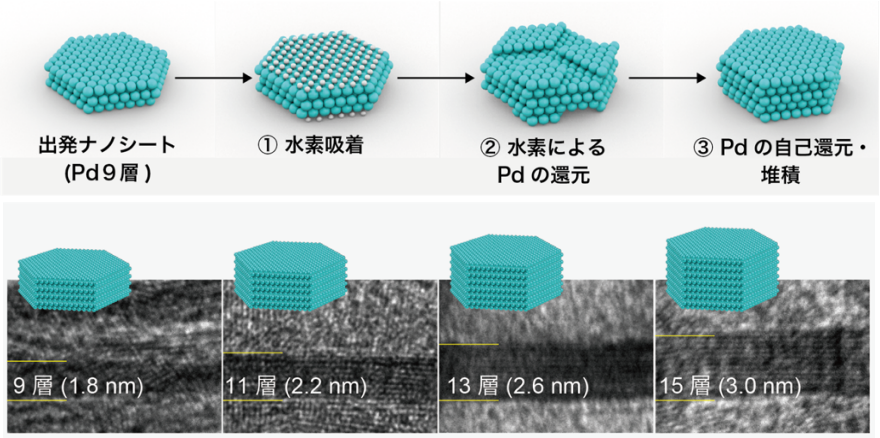


図 1. Pd ナノシートの原子層制御イメージ図（上）と透過型電子顕微鏡像（下）。
9 層（厚さ 1.8 nm）のナノシートを出発として、1 回のコートで厚さが 2 層（0.4 nm）分増加し、単結晶性を保ちつつ、原子層制御が可能となる。

２）次世代誘電・強誘電体技術の創成：

有毒な鉛や希土類元素を含まない高誘電体、強誘電体の開発は、エレクトロニクス分野、さらには元素戦略上の最重点課題でありながら、未解決の課題である。我々のグループでは、ナノシート技術による高誘電体、強誘電体のパラダイムシフト実現を目指し、新規ナノシートの開発とデバイス応用を進めた。Dion-Jacobson (DJ) 型層状ペロブスカイトを対象とした強誘電体開発を進め、分子レベルの積木細工により、従来合成が困難であった多層ペロブスカイト $(Cs(Bi_2Sr_{n-3})(Ti_{n-1}Nb)O_{3n+1};\ n = 4, 5)$ の合成に成功し、4 層以上の多層系で初のハイブリッド間接型強誘電体を発見した（図２）[3]。また、強誘電体の物質設計、特性制御の新たな試みとして、Pb 内包 DJ 型層状ペロブスカイトの開発を進め、DJ 型 3 層系で初となる強誘電体 $CsPb_2Nb_3O_{10}$ を発見した [4]。さらに、機械的剥離、化学的剥離により厚さ 1～50 nm の $CsPb_2Nb_3O_{10}$ ナノシートを作製し、強誘電性ナノシートの開発に成功した。今回確認した 3 層系ペロブスカイトの強誘電性は、自立膜としては最も薄い膜厚であり、超薄膜における臨界物性の解明やデバイスの小型化に重要な指針を与えるものと期待される。

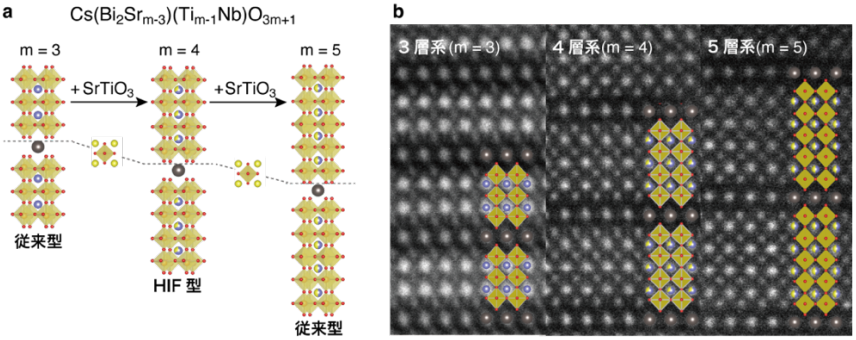


図２．DJ 型層状ペロブスカイト強誘電体の原子層制御.
(a) 合成スキーム．(b) HAADF-STEM 像.

３）高効率エネルギー変換材料の開発：

ナノシート技術では、異なる機能のナノシートをブロックにして人工超格子を作製することで、ナノからメソスケールで次元、構造、階層、空間を設計・制御した高次機能材料を構築することが可能となる。こうした特徴は、階層構造やヘテロ接合が機能発現の鍵である電子デバイス、環境・エネルギー材料の開発に有効になるものと考えられる。本課題に際し、液相プロセスをベースとした高品質・大面積薄膜の製造技術を確立し、蓄電デバイス、光電変換デバイス、原子膜触媒、日射遮蔽膜、バイポーラ膜触媒などの開発に成功した。さらに、ナノシート研究で培ってきた知見、技術をベースに、新規層状化合物の合成と機能開発を進め、ハイエントロピー化合物、アンモニア吸蔵材料などの開発に成功した。

３．参考文献

(1) E. Yamamoto *et al. Nat. Commun.* 15 6612 (2024); *ACS Nano,* 19, 39936 (2025).
(2) S. Ando *et al.*, *ACS Nano* 18, 461 (2024); *Nano Lett.* 24, 11239 (2024).
(3) S. Morita *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 146, 25211 (2024).
(4) Y. Li *et al.*, *Dalton Trans.*, 53, 18122 (2024); M. Shimada *et al.*, *Chem. Lett.*, 54, uptf006 (2025).
(5) H.-J. Kim *et al.*, *Nano Lett.*, 23, 3788 (2023).
(6) H. Li *et al.*, *Small* 21, e03895 (2025); R. Canton-Vitoria *et al.*, *Nanoscale*, 17, 8084 (2025).
(7) H. Tsunematsu *et al.*, *ACS Nano* 17, 11396 (2023); *Appl. Phys. Express* 17, 015002 (2024).
(8) E. Yamamoto *et al. J. Am. Chem. Soc.,* 147, 14270 (2025).

分野：環境・エネルギー材料分野

リチウムイオン電池正極 $LiMn_2O_4$ のアニオン欠陥制御

名古屋大学未来材料・システム研究所　　○中村崇司，吉本将隆

Tuning anion defect structure of Li-ion battery cathode $LiMn_2O_4$

by ○Takashi NAKAMURA, Masataka YOSHIMOTO

１．研究目的

カーボンニュートラルおよび持続可能な社会の実現に向けて，高エネルギー密度蓄電池の開発が精力的に進められている．様々な技術課題の中でも，正極活物質の高エネルギー密度化は特に重要な課題である．従来的な正極材料開発では，陽イオン（カチオン）の異種元素置換 = カチオンドープにより進められてきた[1,2]．カチオンドープは電池特性を大きく変調させることができ，また実施も容易であるため，これまでに多くの研究グループにより大規模な検討がなされてきた．さらに近年のデータ駆動型材料探索やロボットによる自動自律実験との相性も極めて良いため，網羅的・絨毯爆撃的に検討が進められている[3,4]．そのため，カチオンドープという材料開発戦略は次第にその限界に近付きつつあると言える．この状況を脱却し，高エネルギー密度材料を創出するためには，全く新しい戦略に基づいた材料開発が必要である．アニオン機能の活用は有力な新戦略の一つである[5]．代表者は電気化学的アニオン欠陥制御技術を確立し，酸化物正極への酸素欠陥導入により電池特性の改善が可能であることを明らかにしてきた[6,7]．

本研究では，著者らが開発した電気化学的アニオン欠陥制御技術[8]を応用し，リチウムイオン電池正極材料に酸素空孔や F 欠陥導入することで，蓄電材料におけるアニオン欠陥の機能を明らかにする．これはアニオン欠陥制御による革新的蓄電材料開発の指針となりうる知見である．上記コンセプトを実証するため，ターゲット材料として，アニオン空孔を多量に保有できるスピネル酸化物正極 $LiMn_2O_4$ を選択した．この材料に予め酸素空孔（$V_O^{\cdot\cdot}$）を導入し，そのアニオン空孔に対して電気化学的に F 欠陥（$F_O^{\cdot}$）を導入した．合成した $LiMn_2O_{4-\delta}F_x$ の電池特性を評価し，アニオン欠陥（$V_O^{\cdot\cdot}$および$F_O^{\cdot}$）が蓄電特性に与える影響を明らかにする．

２．研究成果

２．１　試料合成と分析

固相反応法により $LiMn_2O_4$ を合成した．合成した $LiMn_2O_4$ を 1%O_2 ガス中（N_2:O_2=99:1）でアニールすることで，酸素欠陥陥$V_O^{\cdot\cdot}$が導入された $LiMn_2O_{4-\delta}$を合成した．その後，電気化学リアクターを用いてフッ素欠陥$F_O^{\cdot}$を導入することで，F-doped $LiMn_2O_4$ を合成した．電解質としてフッ化物イオン伝導体 $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$，イオン源として PbF_2-Pb を用い，被ドープ材料が存在する空間側に Au 電極を配置した．被ドープ材料側に発生させた F 含有ガスによりフッ素活量を制御し，対象材料に F 欠陥を導入した．図 1 に，電圧の時間変化を示す．F 欠陥導入中の電圧は，おおよそ 1.6~1.7 V を示した．X 線光電子分光測定より，F 欠陥導入後のサンプルから F1s ピークが観測されたことから，少なくともサンプル表面にはフッ素が存在することが確認された．X 線回折測定（XRD）より，F 欠陥導入処理後も対象材料はスピネル構造を維持していることがわかった（図 2-a）．比較実験として，LiF を原料とした固相法，PVDF を原料としたトポケミカル法でも F 欠陥導入を試みたが，これらの方法ではスピネル単相が得られなかった（図 2-b）．以上より，電気化学的に F 欠陥を導入することで通常法では合成できない準安定相を合成できることを確認した．

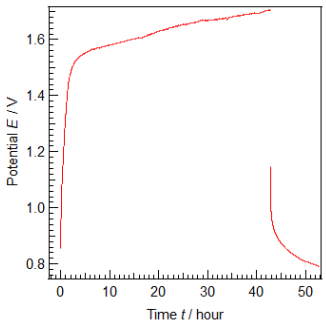


図 1. F 欠陥導入時の電圧の時間変化

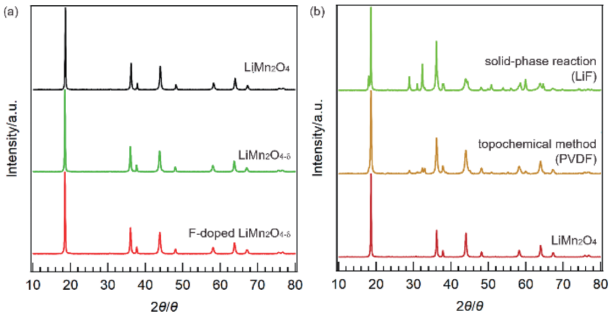


図 2. (a)電気化学 F 欠陥導入，　(b) 固相法，トポケミカル法によって F 欠陥導入したサンプルの XRD パターン．

２．２　電池特性評価

活物質:アセチレンブラック:PDVF = 80:10:10（重量比）で混合した電極インクを作成し，Al 集電体上に塗布，乾燥することで合剤電極を作製した．電解液として 1 M $LiPF_6$ EC-EMC (EC:EMC=3:7)，パレーターとして Celgard #2500，対極として Li 金属を用いて電池化学セルを構成し，電池特性を評価した．

図 3-a に，放電レートを 0.1~2C まで変化させたサイクル特性を示す．60 サイクル後の容量維持率はそれぞれ，$LiMn_2O_4$: 90.1%，$LiMn_2O_{4-\delta}$: 79.8%，F-doped $LiMn_2O_4$: 88.6%となった．アニオン欠陥がほぼ無い $LiMn_2O$ に対して，$V_O^{\cdot\cdot}$を含有した $LiMn_2O_{4-\delta}$は非常に大きな容量劣化を示した．これは，先行研究で報告されているように，$V_O^{\cdot\cdot}$による材料の不安定化や充放電サイクルによる粒子の割れによる影響と考えられる [9]．スピネル系正極に置いて，$V_O^{\cdot\cdot}$の存在は電池特性を悪化させる要因となっていることが本研究でも確認できた．またレートを大きくすると，F-doped $LiMn_2O_4$ の容量維持率が悪くなった．これは，F-doped $LiMn_2O_4$ 粒子表面に，高抵抗相が存在するためだと考えられる．

図 3-b に，開回路電位曲線を示す．酸素空孔が導入された $LiMn_2O_{4-\delta}$は，$LiMn_2O_4$ よりも開回路電位が減少した．一方，$F_O^{\cdot}$を導入した電池では，$LiMn_2O_{4-\delta}$の電池よりも開回路電位が上昇し，$LiMn_2O_4$ とほぼ同等の作動電位となった．酸素欠陥$V_O^{\cdot\cdot}$のサイトに F 欠陥$F_O^{\cdot}$が導入されることで，アニオン空孔が埋められたため，開回路電位が上昇したと考えられる．先行研究では，電気陰性度の高い F 欠陥の導入により，$LiMn_2O_4$ よりも開回路電圧が上昇することが報告されていることと対応しない [9]．これは次のように考えられる．本電気化学リアクターを使うと$F_O^{\cdot}$導入と並行して$V_O^{\cdot\cdot}$が導入されることが分かってきている．今回合成した F-doped $LiMn_2O_4$ には$F_O^{\cdot}$だけでなく$V_O^{\cdot\cdot}$も存在していたことが予想される．$F_O^{\cdot}$を残したまま$V_O^{\cdot\cdot}$を除去することができれば，アニオン欠陥が無い $LiMn_2O_4$ よりも優れた電池特性が期待できる．

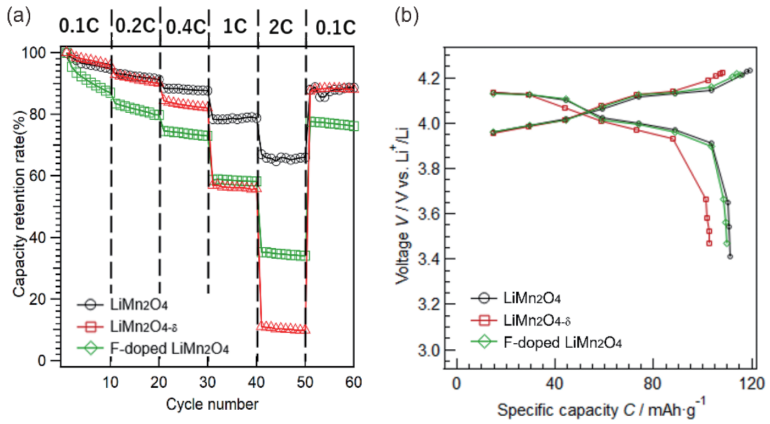


図 3. アニオン欠陥を制御し $LiMn_2O_4$:の(a) レート特性，(b)開回路電位曲線．1C = 148 mAh g^{-1} で電流値を設定した．

参考文献

(1) H. J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y. K. Sun, *J. Power Sources*, 2013, **233**, 121.
(2) S. Kim, M. Aykol, V. I. Hegde, Z. Lu, S. Kirklin, J. R. Croy, M. M. Thackeray, C. Wolverton, *Energy Environ. Sci*., 2017, **10**, 2201.
(3) M. Nishijima, T. Ootani, Y. Kamimura, T. Sueki, S. Esaki, S. Murai, K. Fujita, K. Tanaka, K. Ohira, Y. Koyama, I. Tanaka, *Nat. Commun*., 2014, **5**, 4553.
(4) Ishizuki, N.; Shimizu, R.; Hitosugi, T. Autonomous Experimental Systems in Materials Science. *Science and Technology of Advanced Materials: Methods* 2023, **3**, 2197519.
(5) F. Kong, C. Liang, R. C. Longo, D. H. Yeon, Y. Zheng, J. H. Park, S. G. Doo, K. Cho, *Chem. Mater*., 2016, **28**, 6942.
(6) T. Nakamura, K. Ohta, X. Hou, Y. Kimura, K. Tsuruta, Y. Tamenori, R. Aso, H. Yoshida, K. Amezawa, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 3657.
(7) T. Nakamura, K. Ohta, Y. Kimura, K. Tsuruta, Y. Tamenori, R. Aso, H. Yoshida, K. Amezawa, *ACS Appl. Mater. Int*, 2020, **3**, 9703.
(8) T. Katsumata, H. Yamamoto, Y. Kimura, K. Amezawa, R. Aso, S. Kikkawa, S. Yamazoe, T. Nakamura, *Adv. Funct. Mater*., 2023, **33**, 2307116.
(9) X. Hao, X. Lin, W. Lu, B. M. Bartlett, *ACS Appl. Mater. Int*., 2014, **6**, 10849.

分野：環境・エネルギー材料分野

Optimizing DNA-Mediated Bimetallic Crystal Growth Through Processing Techniques

Chandan Kumar[*1], Lidong Zhang[2], Shoko Kojima[2], Saki Kozawa[2], Takeru Mizutani[2] and Miho Tagawa[1,2]

[1] Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi, Japan 464-8603

[2] Department of Materials Process Engineering, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi, Japan 464-8601

1. introduction

The search for ultra-sensitive selective detectors has always been fundamental for any real progress in diagnostics and environmental monitoring. One way that has shown so much promise is precise engineering of gold-silver hybrid nanoparticle (AuNP-AgNP) crystals. These materials derive their exceptional utility from surface plasmon resonance (SPR) – a phenomenon where light induces a collective oscillation of electrons at the nanoparticle surface. Crucially, the optical response of these hybrid crystals is not fixed; it can be finely tuned by adjusting the Au-to-Ag ratio, enabling the design of sensors tailored to specific molecular interactions [1]. The introduction of DNA as a programmable scaffold elevates this potential further. DNA strands provide unprecedented control over nanoparticle organization, allowing the construction of complex, predefined nanostructures with bespoke properties [2]. This synergy creates a powerful biosensing platform: the DNA component can be engineered for precise molecular recognition (e.g., of a pathogen gene or protein), while the metal nanoparticles act as signal-amplifying transducers, leveraging effects like surface-enhanced Raman scattering (SERS) for extraordinary sensitivity [3].

The need for precise processing techniques depends on the complexity of the design [4]. The desired properties and sensor responses are directly correlated with the crystal form and particle size. The synthesis technique, apart from accommodating gold nanoparticles, silver nanoparticles, and DNA in such a manner that the growth of the crystals is consistent with the optimal coupling of the gold nanoparticles with the correct orientation of the DNA strands [5,6]. Hence, the selection of the appropriate processing methodology is of primary importance for the development of the material for the device. To this end, we compare the crystal quality achieved through two distinct synthetic routes: a conventional water-based solution process and an innovative oil-water mixture (biphasic) technique. This comparison evaluates which method yields superior crystallinity, sharper plasmonic responses, and ultimately, a more effective foundation for next-generation sensing applications.

2. Experimental

Commercially available isotropic Au and Ag nanoparticles with a 20 nm particle core size were used in this study. Both types of nanoparticles have the same density of functionalized thiolated DNA with 26 base pairs. A series of linker DNA strands complementary to the DNA used to functionalize the nanoparticles is used as bridging DNA between two particles to form crystal structures. Five compositions of Au/Ag are investigated: 100/0 (AuNP crystal), 95/5, 90/10, 80/20, and 70/30.

Method A (Water: Particles of nanoparticles with conjugated DNAs were mixed in the given ratio in a buffer solution with a very high concentration of NaCl, which then underwent a controlled temperature annealing from 65° C, which is well above the melting temperature of the DNAs, to 25° C at a rate of 0.1° C/hour to encourage programmable hybridization and nucleation and growth of the crystals. Two different salt concentrations, i.e., 0.5 M and 1.0 M, were used for the formation of the crystals.9

Method B (Oil–Based Technique): This method, as described in the previous report, involves a modified protocol in which the growth solution is mixed with oil and then homogenized with the aid of a shaker. A slow annealing process is then applied as described in Method A above. The grown crystal is then washed several times to remove the oil content.

Results and discussion

All crystalline assemblies were analysed using synchrotron radiation small angle x–ray scattering (SAXS). This technique is ideal for nanoscale periodicity, lattice symmetry and to understand the order of superlattice structures through analysis of peak position, width, and intensity. The structural analysis of crystals grown using method A self–assembled into elf–assembled into a **body–centered cubic (bcc)** structure across all compositions, as identified by the relative q–positions of the scattering peaks ($\sqrt{}1$, $\sqrt{}2$, $\sqrt{}3$...) [4]. However, the quality of this ordering was suboptimal. Refering figure 1 (b), the primary (first–order) scattering peak was consistently broad about 0.056 nm^{-1} for the investigated range of silver composition, indicating a **short correlation length (ξ∝1/FWHM)**. It means the domain size over which the lattice remains perfectly periodic is small. Because of this reason, the scattering patterns show an exceedingly weak 2nd and 3rd order peaks in the intensity profile (Figure 1(a)). This is a classic signature of a lattice with significant disorder polycrystallinity with very small grain sizes as presented in Figure 1.

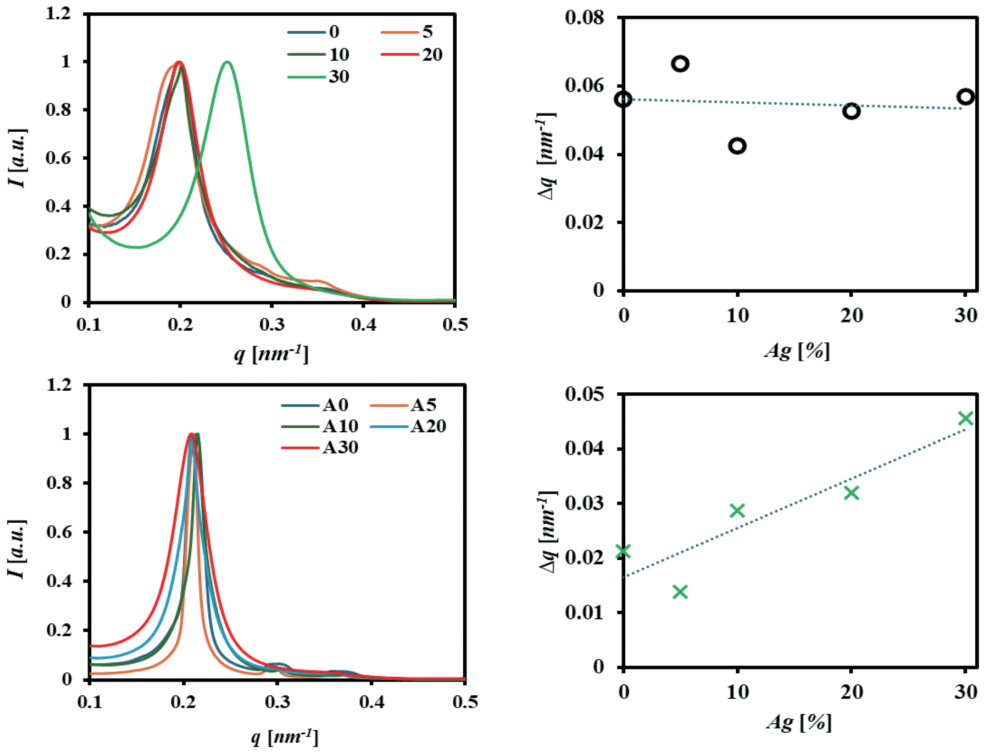


Figure 1 The SAXS curve of DNA-AuNP-AgNP superlattice crystals grown from a 0.5 M NaCl solution is shown in Figure 1(a), and the spreading of the first-order peak is shown in Figure 1(b). The SAXS signals from the crystals grown from a 1 M NaCl solution are shown in Figures 1(c) and 1(d).

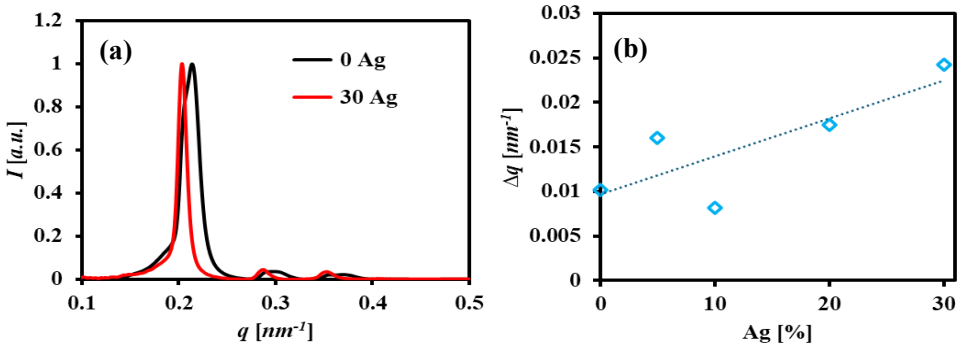


Figure 2 The SAXS curve of DNA-AuNP-AgNP superlattice crystals grown from a 0.5 M NaCl solution using oil-based method 2(a), and the spreading of the first-order peak is shown in Figure 2(b).

On increasing the NaCl concentration from 0.5 M to 1.0 M led to a slight but measurable improvement. The full width at half maximum (FWHM (Δq))of the first-order peak decreased, indicating a narrowing of the size distribution of crystalline domains or a reduction in paracrystalline disorder. This can be attributed to more effective shielding of the negative charges on the DNA backbone, allowing for closer particle approach and stronger hybridization driving force. Figure 1(c) and (d) represent the SAXS signal and their spreading as a function of silver composition in the crystallizing solution. A narrower values (Δq confirms that the increasing salt in the growth solution certainly aid in the improving the crystal quality, However, this improvement was inconsistent across samples and did not restore the higher-order peaks to the expected intensity, indicating that fundamental quality limitations remained. As the AgNP fraction increased from 0% to 30%, the crystalline quality systematically deteriorated and lead to peak broadening

In dramatic contrast, crystals grown using the method B (Oil-based technique) exhibited excellent structural quality. SAXS patterns were characterized by Sharp, well-defined primary peaks with narrow FWHM, indicating large, coherent crystalline domains. We also observed a multiple higher-order scattering peaks with intensities and positions consistant with a bcc lattice. This is a definitive marker of long-range order and high crystallinity. In addition samples prepared using method B has Low diffuse background, confirming minimal disordered or unincorporated nanoparticles. The SAXS pattern and their corresponding FWHM (Δq) values representing spreading in q are given in Figure 2(a) and (b). A lower values of Δq below 0.025 nm^{-1} verify that the crystals developed in the confined droplets environment leads a much controlled renaturation DNA pairs of nanoparticles and form relatively better quality of crystals than those prepared using method A.

This superior quality was observed robustly across a range of compositions, demonstrating that Method B effectively mitigates the challenges faced by Method A. However, we have to modify this method to get a uniform size distribution of crystals

3. References

[1] Yuxiang Chen, M Lisa Phipps, James H Werner, Saumen Chakraborty, and Jennifer S Martinez, Accounts of Chemical Research, 51(11):2756-2763, 2018.
[2] Brett W Boote, Hongsik Byun, and Jun-Hyun Kim, J. nanoscience and nanotechnology, 14(2):1563-1577, 2014.
[3] Yi Chen and Wenlong Cheng. WIREs: Nanomedicine and Nanobiotechnology, 4(6):587-604, 2012.
[4] Hayato Sumi, Noboru Ohta, Hiroshi Sekiguchi, Shunta Harada, Toru Ujihara, Katsuo Tsukamoto, and Miho Tagawa. Crystal Growth & Design, 22(6):3708–3718, 2022.
[5] Shaokang Ren, Lei Ren, Biancheng Wei, Yubo Liu, Jianzhong Yang, Jiang Li, Lihua Wang. Advanced Sensor and Energy Materials, 4 (1):100133 (2025)
[6] Wenjie Zhou, Kwanghwi Je, Thi Vo, Haixin Lin, Benjamin E. Partridge, Ziyin Huang, Sharon C. Glotzer, and Chad A. Mirkin. *Science* 383 (6680): 312-319, 2024

分野：環境・エネルギー材料分野

生体親和性を有するハード柔軟フェノール樹脂多孔体の開発

名古屋大学 未来材料・システム研究所　　○長谷川 丈二、青柳 朋奈
東京科学大学 生体材料工学研究所　　臼杵 壮一朗、川下 将一

Development of hard and flexible phenolic resins for applications of biomaterials

by ○George HASEGAWA, Tomona Aoyagi, Soichiro USUKI and Masakazu KAWASHITA

1．研究目的

フェノール樹脂は、一般的にフェノール誘導体とホルムアルデヒドの重合により作製され、その代表例である resorcinol-formaldehyde (RF) ゲルをはじめ、細孔構造制御に関する研究が盛んに行われてきた。近年、ミセル鋳型法と相分離法を組み合わせたゾルーゲル法により、2d-ヘキサゴナル型の規則配列を有するメソ孔を内包するゲル骨格が三次元に分岐・連結したマクロ多孔構造を有する多孔質 RF ゲルが作製された[1]。加えて、ゲル骨格内部に線状高分子である界面活性剤が内包された状態のフェノール樹脂多孔体が、2 MPa を超える降伏強度と 80%の圧縮変形から回復する柔軟性を併せもつ特異な力学特性（ハード柔軟性）を示すことが報告された[2]。この多孔質フェノール樹脂は、軽量かつ固くて柔軟な性質を有することから、現在、脊椎など圧縮強度を有する部位に埋め込む生体材料として主に用いられているチタン系金属材料を代替する生体材料として有用であると考えられる。しかし、既報の多孔質フェノール樹脂は疎水性が高く[2]、生体親和性に乏しい。

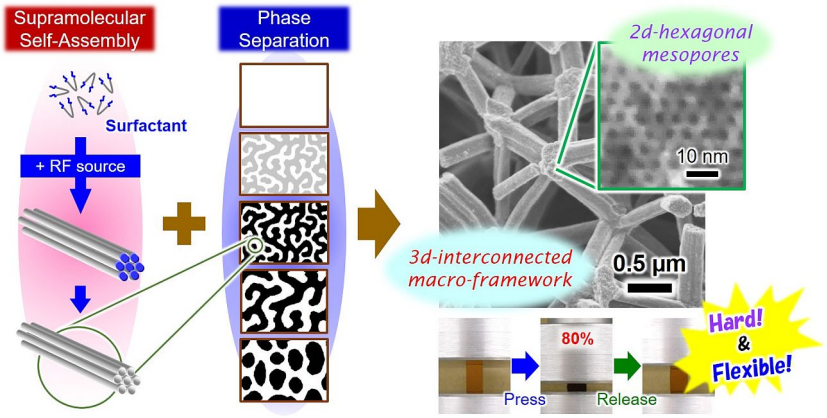


Fig. 1 ミセル鋳型法と相分離法を組み合わせたゾルーゲル反応により作製されたハード柔軟性を有する多孔質フェノール樹脂.

本研究課題では、ハード柔軟性を有する多孔質フェノール樹脂の表面置換基を制御することにより、生体親和性を向上させたハード柔軟フェノール樹脂多孔体の開発を進めている。昨年度は、ヒドロキシアパタイトの析出能を向上させることを目的として、ハード柔軟 RF ゲルへの Ca^{2+}イオンの導入方法についての検討を行った。今年度は、Ca^{2+}イオンを導入したハード柔軟 RF ゲルのヒドロキシアパタイト析出能について、疑似体液（SBF）を用いて調査を行った。

2．研究成果

ハード柔軟 RF ゲルへの Ca^{2+}イオンの導入は、1 M $CaCl_2$ 水溶液にゲルを浸漬させることで行った。異なる条件で親水化処理を行ったハード柔軟 RF ゲルに加え、出発組成の resorcinol を 3-aminophenol (3-AP)に 20 mol%置換して作製したアミノ基含有ハード柔軟 RF ゲルについても検討を行った。これらの試料を SBF に、37 °C で 7 日間浸漬させたのち、電子顕微鏡（SEM）観察および X 線回折測定（XRD）により、ヒドロキシアパタイト析出の有無を調べた。

1 M $CaCl_2$ 水溶液に浸漬させた試料においては、一度乾燥させたもの、浸漬後に表面を蒸留水で洗浄したもの、余分な液滴を除去するのみにとどめたものの全てにおいて（計 16 サンプル）、SBF への浸漬・乾燥後、ゲル表面に白色の付着物が認められた。Fig. 2 に、ゲル表面の SEM 像を示す。Fig. 1 に示す多孔構造の代わりに、5 μm 程度の大きさの球状粒子が析出している様子が確認できる。

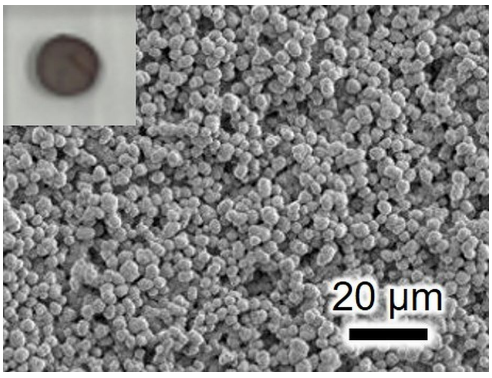


Fig. 2　Ca^{2+}イオンを導入したハード柔軟 RF ゲルを 7 日間 SBF に浸漬させた試料の外観および SEM 像.

Fig. 3 に示すゲル表面の XRD プロファイルには、ヒドロキシアパタイトに起因する回折ピークが認められたため、Ca^{2+}イオンを導入したハード柔軟 RF ゲル表面へのヒドロキシアパタイトの析出が起こったと言える。また、Ca^{2+}イオンを導入していないハード柔軟 RF ゲルについても再び SBF 浸漬を行ったところ、6 サンプル中、2 サンプルにヒドロキシアパタイトの析出が認められた。したがって、表面を親水化処理したハード柔軟 RF ゲルも少しはヒドロキシアパタイトの析出能を有することが分かった。

一方、アミノ基を導入した試料においても同様の実験を行ったところ、Ca^{2+}イオンを導入した試料の約半数にしかヒドロキシアパタイトの析出が認められず、未導入試料表面には全く析出が起こらない結果となった。したがって、ゲル表面へのアミノ基の導入は、ヒドロキシアパタイトの析出を抑制することが示唆された。

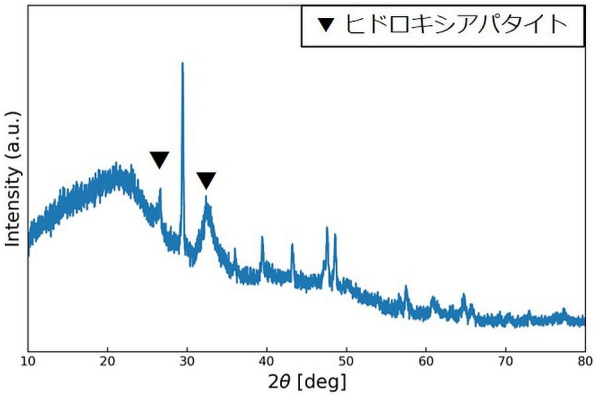


Fig. 3　Ca^{2+}イオンを導入したハード柔軟 RF ゲルを 7 日間 SBF に浸漬させた試料の XRD プロファイル．ヒドロキシアパタイト以外のピークは、XRD ホルダーの粘土に起因するもの．

現在、表面親水化の条件を変えたハード柔軟 RF ゲルについて、再度ヒドロキシアパタイトの析出能を調査するとともに、細胞との親和性調査に向け、準備を進めている。加えて、アミノ基以外の置換基を導入したハード柔軟 RF ゲルの作製と生体親和性評価を行う予定である。

３．参考文献

(1) G. Hasegawa *et al.*, Hierarchically Porous Carbon Monoliths Comprising Ordered Mesoporous Nanorod Assemblies for High-Voltage Aqueous Supercapacitors, Chem. Mater., **28**, 3944 (2016).
(2) G. Hasegawa *et al.*, Highly Flexible Polymer Aerogels and Xerogels Based on Resorcinol-Formaldehyde with Enhanced Elastic Stiffness and Recoverability: Insights into the Origin of Their Mechanical Properties, Chem. Mater., **29**, 2122 (2017).
(3) T. Kokubo *et al.*, How Useful is SBF in Predicting in vivo Bone Bioactivity?, Biomaterials, **27**, 2907 (2006).

分野：環境・エネルギー材料分野

複合アニオン未踏化合物の開拓

名古屋大学未来材料・システム研究所　　○小林亮、山本瑛祐、長田実

Development of Mixed-Anion Compounds

by ○Makoto KOBAYASHI, Eisuke YAMAMOTO, Minoru OSADA

１．研究目的

材料に求められる機能の高度化および複合化に伴い、物質探索空間の拡大が求められている。無機固体材料においてはこれまでに、鉱物を基とした酸化物中心の材料開発が行われ、革新的な材料が多数見出されてきたが、近年では、多元素化や複合化、準安定相といった未踏領域の開拓が進められている。本研究では、未踏物質空間として、２種以上のアニオンを含む複合アニオン化合物に着目した。複合アニオン化合物では、酸化物ではなしえない配位構造や結晶構造が得られるため、これまでにない特異な電子構造およびそれに起因する高機能を有する可能性がある。本年度は、(2.1) 新規層状ペロブスカイトの合成と剥離ナノシート化、および、(2.2) 新規酸窒化物の開発を実施した。

２．研究成果

２．１　新規層状ペロブスカイトの合成と剥離ナノシート化

層状無機化合物の剥離により得られる無機ナノシートは、分子レベルの薄さを持つ二次元材料であり、従来のナノ材料とは一線を画す高機能ナノ材料として世界中で精力的に研究されている[1,2]。出発層状化合物の組成を維持したナノシートを合成することが可能であり、層状化合物の組成制御により新たなナノシートを得ることができる。これまでに報告されてきたナノシートの多くは単一アニオン化合物であり、複合アニオンナノシートの開発は未踏領域であった。層状ペロブスカイト化合物の剥離により合成されるペロブスカイトナノシートは、誘電体や光触媒として高機能を示すことから、最も研究が進んでいる無機ナノシートの１つである[3]。本研究では、酸フッ化物に着目した。酸フッ化物ペロブスカイトナノシートとしては $SrNb_2O_6F$ および $LaNb(IV)_2O_6F$ が報告されるのみであったが[4,5]、近年、当研究グループから、$(Ca,Sr)(Nb,Ta)_2O_6F$ および $LnTiNbO_6F$（*Ln*: 希土類）ナノシートの合成を報告している。一方で、アニオン組成は、酸素の１つをフッ素に置換するのみにとどまっており、そのコントロールは達成されていない。そこで電荷補償型置換により、フッ素導入量を増加させた層状酸フッ化物ペロブスカイトを合成し、その剥離により新しいナノシートを得ることを目指した。

酸化物イオン（O^{2-}）とフッ化物イオン（F^-）の価数の差により、既知の酸化物を元にフッ素量を制御することを考えると、カチオン組成も変化させる必要がある。ここでは、層状ペロブスカイト $RbSrNb_2O_6F$ に対してフッ素量を増加させることを狙い、Nb^{5+} の一部を Ti^{4+} に置換した $RbSrTi_xNb_{2-x}O_{6-x}F_{1+x}$ の合成を狙った。まず、$SrCO_3$, TiO_2, Nb_2O_5 にフッ化源としてポリテトラフルオロエチレンを加え混合後、ペレット成型し，窒素流通下で加熱することで $SrTi_xNb_{2-x}O_{6-x}F_x$ を合成した。得られた粉末と RbF を混合し、ペレット成型後、石英ガラス管に真空封管し、加熱することで層状ペロブスカイト $RbSrTi_xNb_{2-x}O_{6-x}F_{1+x}$ の合成を試みた。

最終生成物の XRD パターンは、SrF_2 などを含むものの、主相は、*P*4/*mmm* に属する $RbSrNb_2O_6F$ の格子で指数付けをすることが可能であった。主相と考えられる粒子の平均金属比は、EDS 測定より Rb:Sr:Ti:Nb = 0.95:0.84:0.18:1.82 と算出され、Ti が結晶中に取り込まれていることが示唆され

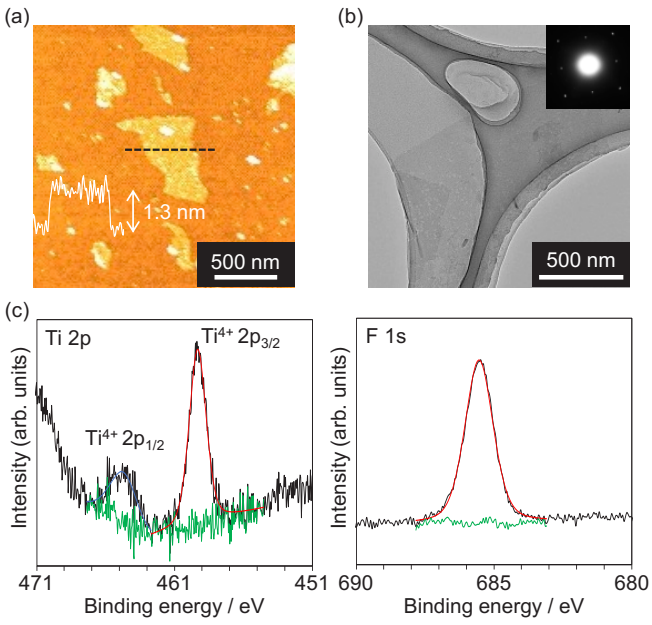


Fig. 1. (a) AFM and (b) TEM images, and XPS spectra of $SrTi_{0.2}Nb_{1.8}O_{5.8}F_{1.2}$ nanosheets.

た。これらのことから、層状ペロブスカイト酸フッ化物 $RbSrTi_{0.18}Nb_{1.82}O_{5.82}F_{1.18}$ が得られていると考えた。合成した層状ペロブスカイト酸フッ化物を、既報 [3]に倣い、酸処理に続くアミン水溶液での振とうにより剥離ナノシート化を試みた。振とう後のコロイド溶液を SiO_2/Si 基板にドロップキャストし、AFM による観察を行ったところ、厚みが約 1.3 nm、横サイズが約 1 μm のナノシートが確認できた（Fig. 1(a)）。既報の $SrNb_2O_6F^-$ は単層の理論厚みが 0.8 nm であり、ナノシートと基板間の水やアミンの吸着を考えると、本研究でも単層のペロブスカイトナノシートが得られているといえる。電子回折測定では、層状ペロブスカイトの面内正方格子で説明可能なスポットパターンが得られ、ペロブスカイト格子が維持されていることが示唆された（Fig. 1(b)）。Ti 2p XPS スペクトルより、Ti が 4 価でシート中に含まれていることが明らかとなった（Fig. 1(c)）。加えて、F 1s 領域において、金属に結合したフッ化物イオンにアサイン可能なピークが確認できた。さらに Rb に由来するピークは観察されず、定量分析から、$SrNbO_6F$ と比較して 1.3 倍の F が格子内に含まれていると算出された。以上より、層状化合物の元素置換により、既報と比較して高 F/O 比の新規酸フッ化物ペロブスカイトナノシートの合成を達成した。

２．２　新規酸窒化物の開発

当研究グループではこれまでに、5 元系シリコンオキシナイトライド（A-B-Si-O-N: A と B はカチオン）の網羅的な合成により複数の新規化合物を発見してきた [6]。見出した化合物はカチオンとアニオンのサイト占有率がそれぞれディスオーダーすることで特異な電子構造を有していることも明らかにしている。このようなディスオーダーが生じる系は「組合せ爆発」を引き起こすため、データ駆動の物質探索では見出すことが困難となる。これらのことから、一連の研究で探索してきた空間はデータ駆動での物質探索が及んでいない未踏領域であるといえる。本研究では、これまでの取り組みを継続的に発展させ、多元系未踏領域での新規化合物の探索および結晶・電子構造解析を実施し、構造物性の新機軸を打ち出すことを目的とした。

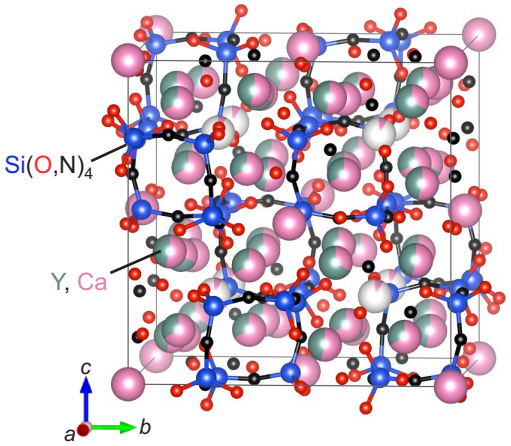


Fig. 2. Crystal structure of $Ca_3Y_2Si_4O_8N_4$

CaO-Ln_2O_3-SiO_2-Si_3N_4（*Ln*: ランタノイド）系未踏領域に焦点を当て物質探索を実施したところ、$Ca_3Y_2Si_4O_8N_4$ で表される新規酸窒化物を見出した。単結晶 X 線構造解析の結果、本化合物は *Pa*−3 に属し、$Si(O,N)_4$ 四面体同士が頂点共有して形成する $Si_6(O,N)_{18}$ ユニットで構成され、5 種類の金属カチオンサイトには Ca，Y および欠陥が占有している構造として精密化された（Fig. 2）。*Pa*−3 かつ格子定数が近しい化合物として $Ca_3Si_2O_4N_2$ が知られている [7]。この化合物の Ca の 3/2 を 1 つの Y に置換することで、電荷を保ちながら本課題で見出した化合物の組成を人工的に組み立てることが可能である。しかし、$Ca_3Si_2O_4N_2$ では $Si(O,N)_4$ 四面体が $Si_{12}O_{24}N_{12}$ を形成していることから、本研究で見出した $Ca_3Y_2Si_4O_8N_4$ は新規化合物であるといえる。

３．参考文献

(1) T. Taniguchi, L. Nurdiwijayanto, R. Ma, T. Sasaki, Chemically Exfoliated Inorganic Nanosheets for Nanoelectronics. *Appl. Phys. Rev.* 9, 021313 (2022).

(2) M. Osada, Emerging Ceramic Nanosheets: From Tailored Synthesis to Electronic Applications. *J. Ceram. Soc. Jpn.,* 131, 851-862 (2023).

(3) 例えば，B.-W. Li, M. Osada, Y.-H. Kim, Y. Ebina, K. Akatsuka, T. Sasaki, Atomic Layer Engineering of High-κ Ferroelectricity in 2D Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 10868-10874 (2017).

(4) T. C. Ozawa, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, Soft-Chemical Exfoliation of $RbSrNb_2O_6F$ into Homogeneously Unilamellar Oxyfluoride Nanosheets. *Inorg. Chem.*, 52, 415-422 (2013).

(5) Y. Kobayashi, M. Tian, M. Eguchi, T. E. Mallouk, Ion-Exchangeable, Electronically Conducting Layered Perovskite Oxyfluorides. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 9849-9855 (2009).

(6) T. Yasunaga, M. Kobayashi, K. Oqmhula, H. Qi, T. Ichibha, K. Hongo, S. Yamamoto, R. Maezono, M. Mitsuishi, M. Osada, H. Kato, M. Kakihana, Multiemission of Ce^{3+} from a Single Crystallographic Site Induced by Disordering of Ions. *Inorg. Chem.*, 63, 1288-1295 (2024).

(7) X.-M. Wang, C.-H. Wang, M. M. Wu, Y. X. Wang, X.-P. Jing, O/N Ordering in the Structure of $Ca_3Si_2O_4N_2$ and the Luminescence Properties of the Ce^{3+} Doped Material. *J. Mater. Chem. 22*, 3388-3394 (2012).

分野：環境・エネルギー材料分野

固相界面活性剤を用いた無機原子膜の精密合成

名古屋大学未来材料・システム研究所　○山本瑛祐、小林亮、長田実

Tailored synthesis of inorganic nanosheets using solid-state surfactants

by ○Eisuke YAMAMOTO, Makoto KOBAYASHI and Minoru OSADA

１．研究目的

グラフェンに代表される原子膜材料(ナノシート)は、原子レベルの薄さと二次元ナノ構造に起因した特異な伝導特性などから次世代の電子デバイス、エネルギー分野での応用が期待されている。二次元材料のさらなる機能開拓には、ナノシートの種類の拡大が重要であるが、従来のナノシート合成には層状化合物の剥離法が利用されており、得られる組成は安定な層状物質を形成する化合物に限定されていた。こうした中で、最近では層状構造を形成しない非層状系化合物のナノシート化が近年急速に関心を集めている。酸化物を例にしても、酸化亜鉛やチタン酸バリウムなどの有用物質の多くが非層状化合物であり、ナノシート化により二次元材料の可能性は大きく広がる。しかし、非層状化合物をナノシート化し、精密設計する汎用的な手法は未だに確立されておらず、新しい手法の確立が望まれている。こうした中で、我々は「固相」界面活性剤を鋳型として用いる、新たなナノシート設計法を展開してきた。固相の界面活性剤結晶は、その精緻に規定された構造や形態を反映した様々なナノシート合成が可能であり、これまでに我々は多結晶性白金ナノシート[1]やアモルファス酸化物/オキシ水酸化物ナノシート[2,3]など様々なナノシート合成を達成している。本年度は、精密に厚み制御したアモルファスシリカナノシートの水解離触媒能($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$)の評価[4]や、セリアナノシートを対象にした精密ドーピング方法を確立したため報告する。

２．研究成果

2.1 アモルファスシリカナノシートの厚み制御と水解離触媒応用

これまでにクラフト点以下で固相として存在する非イオン性界面活性剤の分散液に対して、テトラエトキシシラン(TEOS)を添加することで、単層剥離可能なアモルファスシリカ界面活性剤層状複合体が合成できることを我々は報告してきた(図 1 上)。[2] 特にエキレンオキシド鎖長の異なる非イオン性界面活性剤($C_{18}EO_2$, $C_{16}E_{10}$, $C_{16}SorbEO_{20}$)を鋳型としてナノシートを合成することで、シリカナノシートの厚みが 0.5 nm 単位で精密制御できることを見出している。本年度は、本手法における組成の適応範囲をさらに適応し、有機シロキサンナノシートの合成方法を確立した。有機架橋型アルコキシシランを原料として適切な pH 条件下で合成することで、エタン、エチレンおよびベンゼン架橋型シロキサンナノシートを合成することに成功している。こうした疏水的な有機官能基の導入により、シロキサンナノシートは多様な有機溶媒に分散することを確認しており、今後機能性ポリマーなどとの混合が期待される。

さらに、本手法で得られたアモルファスシリカナノシートの水解離触媒性能の評価も実施した。最近、我々は無機ナノシートの稠密集積膜が、バイポーラ膜中で優れた水解離触媒として作用することを見出した。[5] バイポーラー膜は、水を酸と塩基に解離して供給できる膜であり、水の電気分解、燃料電池など、次世代の電気化学エネルギー変換技術において近年急速に注目を集めている。こうした背景の中で、アモルファスシリカナノシートが薄くなることで初めて高い触媒活性を示すことを発見した(図 1(右下))。これは、従来は水解離触媒反応に対してほとんど触媒能を持たないとされていたアモルファスシリカが、分子レベルの薄膜化によって新たな機能を獲得することを示しており、今後のバイポーラ膜触媒の設計において非常に重要な知見と言える。

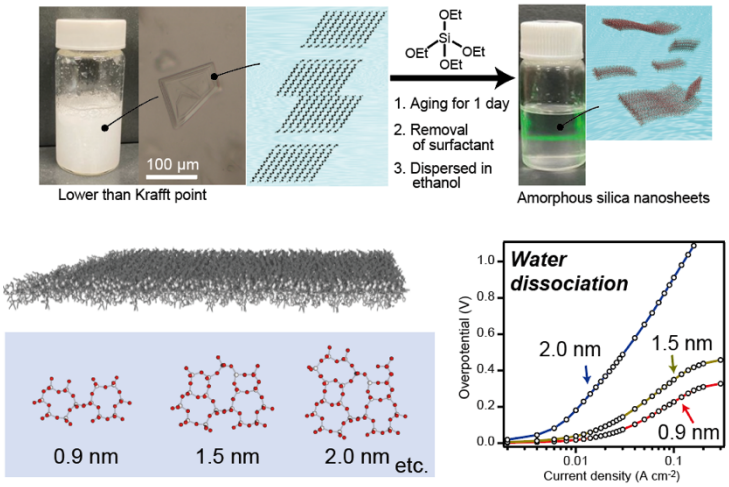


Fig. 1 アモルファスシリカナノシートの合成方法および 0.5 nm 単位で厚み制御したナノシートの水解離触媒能

2.2 固相界面活性剤の精密設計およびセリアナノシートへのドーピング

界面活性剤結晶は、既報を参考にセリウムイオンの水溶液と界面活性剤水溶液を混合した後に、得られた粉末を乾燥することで合成した。さらに、この界面活性剤結晶をアンモニア蒸気で処理することで、層間で金属酸化物/オキシ水酸化物のクラスターを形成させる。最終的に、得られた界面活性剤と酸化物/オキシ水酸化物の複合体をホルムアミドに浸漬し、加熱処理をすることでアモルファス酸化物/オキシ水酸化物ナノシートを合成できる。本年度は、固相界面活性剤結晶中への金属種の取り込み挙動を系統的に解析し、固相界面活性剤の組成設計指針を確立するとともに、それに基づくセリアナノシートへの精密ドーピング手法を開発した。セリウム（Ce）および希土類元素（La, Pr, Sm, Gd, Yb, Y, Sc）をモデル系として、固相界面活性剤結晶、加湿アンモニア処理後の中間体、ならびに最終的に得られるセリアナノシートの各段階における金属組成を定量的に評価した。

各種金属硝酸塩水溶液とドデシル硫酸系界面活性剤を用いて合成した固相界面活性剤結晶において、金属イオンの取り込み量は、仕込み組成に単純比例せず、元素種に強く依存することを明らかにした(図 2)。特に、Ce–RE（RE＝ 希土類）二元系では、固相界面活性剤中への RE の取り込み量は、La＞Pr＞Sm≈Gd＞Yb＞Y＞Sc の順で減少し、希土類イオンの水和半径に対応した系統的傾向を示した。これにより、固相界面活性剤中の金属組成は、単なる初期モル比ではなく、イオンの水和特性および界面活性剤層間での安定性によって規定されることが示された。次に、これらの固相界面活性剤結晶に対してアンモニア水蒸気処理を施すことで、層間にセリアナノクラスターを形成した中間体を得た。この段階では、金属組成は固相界面活性剤結晶の組成を概ね保持しており、前駆体結晶中で設計した金属比が中間体に反映されることを確認した。最後に、中間体をホルムアミド中で熟成することにより、多結晶性のセリアナノシートを合成した。AFM および電子顕微鏡観察により、厚み数 nm、横方向サイズ数十 μm に及ぶナノシート形態が得られることを確認している。SEM-EDS および TEM-EDS による組成分析の結果、ドーパント元素はナノシート中に均一に分布していることが示された。一方で、中間体からナノシート形成過程において、ドーパント元素の取り込み量が系統的に減少することが明らかとなった。特に Gd の場合、ナノシート中への実効的な取り込み量は中間体に比べて約半分程度に低下し、目標組成を得るためには、前駆体段階で過剰量のドーパントを導入する必要があることが分かった。他の希土類元素についても、ナノシート中への取り込み効率は元素種に依存し、イオン半径が大きい元素ほどナノシートへの取り込みが抑制される傾向を示した。これは、アンモニア水蒸気処理およびナノクラスター形成・縮合過程における金属種ごとの反応性の違いに起因するものであり、イオン半径および水和状態に基づく縮合反応性の差が、最終的なドーピング量を支配していることを示している。

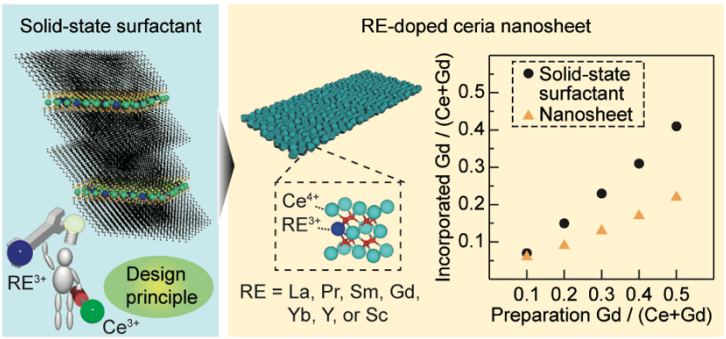


Fig. 2 固相界面活性剤の精密設計およびセリアナノシートへのドーピング

以上より、本研究では、(i) 固相界面活性剤結晶中での金属選択的取り込み、(ii) 中間体形成過程での組成保持、(iii) ナノシート形成時の元素種依存的ドーピング減衰という三段階の組成変化機構を明確化し、これらを考慮した前駆体設計により、非層状酸化物ナノシートに対する精密ドーピングが可能であることを示した。本成果は、固相界面活性剤鋳型法を、経験的手法から、設計可能な組成制御プラットフォームへと発展させるものであり、今後、セリア以外の非層状酸化物ナノシートへの展開においても重要な設計指針を提供する。

３．参考文献

(1) E. Yamamoto *et al., Nanoscale,* 14(32) 11561-11567 (2022).
(2) E. Yamamoto *et al. Small,* 19(22) 2300022 (2023).
(3) E. Yamamoto *et al. Nat. Commun.* 15 6612 (2024).
(4) E. Yamamoto *et al. ACS Nano,* 19, 39936 (2025).
(5) E. Yamamoto *et al. J. Am. Chem. Soc.,* 147, 14270 (2025).

分野：環境・エネルギー材料分野

スピン流を利用した新規電磁波吸収素子の開発

名古屋大学 未来材料・システム研究所　　○水口将輝

Development of a novel electromagnetic-wave absorber device using spin current

by ○Masaki MIZUGUCHI

１．研究目的

クリーンで経済的なエネルギーシステムの構築が喫緊の課題とされており、特に、エネルギーの変換効率や輸送方式に関して高い性能を持ったエネルギー材料の創成が必要不可欠である。また、身近で未利用なエネルギー源を再利用することは、Society 5.0 の実現にむけた大きな一歩となりうる[1-8]。未利用エネルギー源としては、熱、光、音波、振動などが挙げられるが、電磁波の利用も注目されている[9]。電磁波発電の概念は古くから知られているが、その実用研究の歴史はそれほど長くない。これまでの電磁波発電では、主としてアンテナなどの受信機を用いて電磁波を受信し、電気に変換する方式がほとんどであり、その変換効率の上昇が求められている。そのため、近年格段にその利用が増えている電磁波を効率的に回収・整流して電力に変換する小型素子が開発されれば、エネルギーハーベスティングの市場にブレークスルーをもたらすことができる。そこで、本研究では我々が研究対象としてきた強磁性材料において観測されるスピン流 (スピン角運動量の流れ) の伝搬に関する物理をベースとして、電磁波のエネルギーをスピン流に変換し、さらに電圧に変換して電力を取り出すプロセスを実証することにより、新しい電磁波吸収素子の開発をめざした。

２．研究成果

マグネトロンスパッタリング法により、MgO(001)単結晶基板上に膜厚 10 nm の FePt 薄膜を成膜した。メタルマスクを用いて成膜温度が異なる FePt 薄膜を横方向に連続的に 6 箇所成膜することにより、薄膜面内に磁気異方性が傾斜を持つ FePt 薄膜を作製した。この際、成膜温度を 300 ~ 700˚C の間で変化させた。作製した薄膜の結晶構造を X 線回折 (XRD) により調べた。また、磁気光学カー効果 (MOKE) により薄膜の磁気光学特性の評価を行うことにより、磁気異方性を評価した。ネットワークアナライザーから出力した電磁波 (電力: 14 dbm) を平面アンテナから薄膜全体に垂直に照射した。照射する電磁波の周波数を 5.0 ~ 9.5 GHz の間で 0.5 GHz ずつ連続的に変化させた。電磁波の照射時は、電磁波遮断膜で覆われたケースの中に測定装置を入れ、外部からの電磁波の影響を低減させた。薄膜の磁気異方性の傾斜方向と垂直な方向の薄膜端に二箇所の電極を設け、これに接続したナノボルトメータを用いて電磁波照射時における試料から発生する電圧を室温・大気中で測定した。

XRD の測定の結果、図 1 に示すように 6 箇所全ての成膜温度で作製した薄膜において、FePt(002)の結晶配向性を確認した。また、$L1_0$ 規則構造に起因する FePt(001)の超格子ピークも観測され、その強度は成膜温度の上昇にともなって増加することが分かった。これは、FePt の成膜温度が高くなると $L1_0$ 規則度が高くなることを示している。薄膜の MOKE を測定した結果を図 2 に示す。6 箇所全ての成膜温度で作製した薄膜において、磁気光学カー信号が磁界に対してヒステリシス曲線を示した。成膜温度の上昇にともなって磁界ゼロにおける残留信号強度が増加し、ヒステリシス曲線が開いていく傾向が見られた。これは、FePt の成膜温度が高くなると磁気異方性が高くなることを表している。これらの結果から、FePt の成膜温度が高くなると $L1_0$ 規則度が高くなり、それにともなって磁気異方性も高くなることが示され、薄膜面内に磁気異方性が傾斜を持つ FePt 薄膜が設計通りに得られことが確認された。

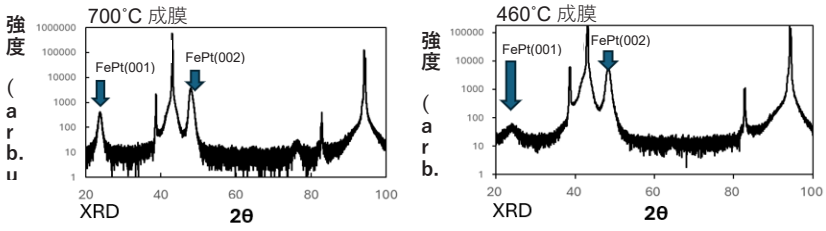


Fig. 1 FePt 薄膜の XRD 測定結果。異なる成膜温度で作製した薄膜の回折プロファイルを示す。

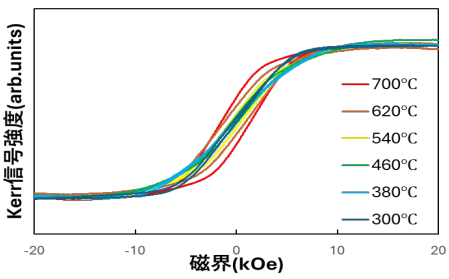


Fig. 2 FePt 薄膜の MOKE 測定結果。異なる成膜温度で作製した薄膜の磁気光学カー信号を示す。

続いて、電磁波を照射し試料から発生する電圧の測定を行った結果を図 3 に示す。全ての周波数の電磁波を照射した直後に電圧の絶対値の増加が観測された。また、電磁波の照射を継続した後、照射を停止した直後から、電圧の絶対値の減少が見られた。これらの結果から、外部磁界の無い状態で電磁波吸収により試料に電圧が生じたことが明らかになった。その変化量は、例えば 5 GHz の電磁波照

射の場合で 160 nV 程度の大きさとなった。また、磁気異方性に勾配の無い FePt 薄膜(成膜温度 700˚C) も作製し、同様の測定を行った結果、上記のような顕著な電圧の変化は確認されなかった。なお、電磁波照射後の急激な電圧の後に生じる緩やかな電圧の変化は、磁気異方性に勾配のない FePt 薄膜においても観測された。これは、電磁波照射による温度上昇など外的な要因によって生じた電圧変化であると考えられる。これらの結果から、薄膜面内に磁気異方性が傾斜を持つ FePt 薄膜を用いることにより、外部磁界を印加しない状態において、電磁波の電力を吸収して発電する素子の動作実証がなされたことが分かった。また、照射する電磁波の周波数に対する電圧の変化量を図 4 に示す。周波数の上昇に伴って発生する電圧の大きさは低下していく傾向が見られた。この結果は、6 箇所の FePt 薄膜の場所に依存して電磁波から生成されるスピン流の量が異なることを示しており、磁気異方性の大きさに依存した磁気共鳴周波数の違いが関係していると考えられる。

以上から、面内方向に磁気異方性の傾斜を有する FePt 強磁性薄膜を用いることにより、外部から電界を印加することなく電磁波の照射によりスピン流が生じ、スピン流を電圧に変換するプロセスから電圧が生じたことが分かった。この結果は、本研究で目的とする新しい電磁波吸収素子の実現が達成されたことを示している。

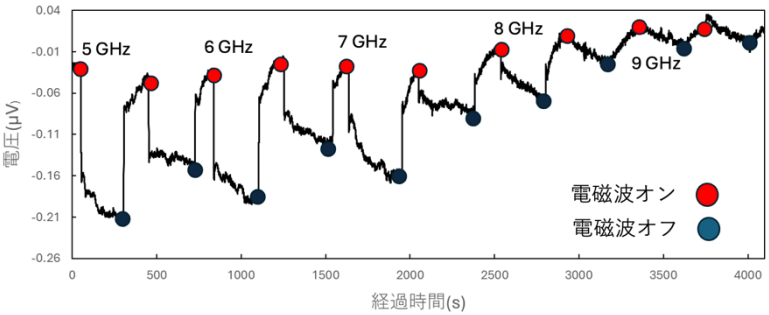


Fig. 3 薄膜面内に磁気異方性が傾斜を持つ FePt 薄膜に様々な周波数の電磁波を照射した際の電圧変化の時間発展。電磁波の照射・停止を一定時間の間隔で繰り返した。

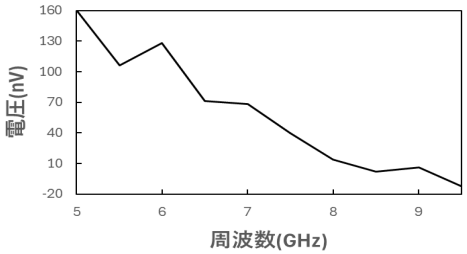


Fig. 4 薄膜面内に磁気異方性が傾斜を持つFePt薄膜に電磁波を照射した際の急激な電圧変化量の周波数依存性。

3. 参考文献

(1) M. Mizuguchi and S. Nakatsuji, Sci. Tech. Adv. Mater., **20**, 262 (2019).
(2) H. Sharma, Z. Wen, K. Takanashi, and M. Mizuguchi, Jpn. J. Appl. Phys., **58**, SBBI03 (2019).
(3) P. Sheng, T. Fujita, and M. Mizuguchi, Appl. Phys. Lett., **116**, 142403 (2020).
(4) R. Kitaura, T. Ishibe, H. Sharma, M. Mizuguchi, and Y. Nakamura Appl. Phys. Express, **14**, 075002 (2021).
(5) 水口将輝, 応用物理, **90**, 78 (2021).
(6) K. Ito, J. Wang, Y. Shimada, H. Sharma, M. Mizuguchi, and K. Takanashi, J. Appl. Phys., **132**, 133904 (2022).
(7) H. Sharma, Z. Wen, M. Mizuguchi, Sci. Rep., **13**, 4425 (2023).
(8) S. Ueda and M. Mizuguchi, Appl. Phys. Express, **17**, 075501 (2024).
(9) Y. Nogi, Y. Teki, and E. Shikoh, AIP Advances, **11**, 085114 (2021).

分野：環境・エネルギー材料分野

SiC 表面分解カーボンナノチューブにおける基板表面近傍のガスの流れの影響

早稲田大学基幹理工学研究科　　○小野寺風薫、乗松航

Effect of gas flow near the substrate surface on carbon nanotubes growth on SiC

by ○Fuka Onodera and Wataru Norimatsu

１．研究目的

カーボンナノチューブ（CNT）は高い機械的強度、熱伝導率、および電気伝導率をもつ炭素材料である[1,2]。CNT 作製方法の一つに SiC 表面分解法がある[3]。これは、SiC を真空中で加熱することで Si 原子を脱離させ、残存した C 原子により SiC 表面に CNT を形成するという手法である。これまでの研究で、1×10^{-2} Pa 程度の真空中、1600℃で 30 分加熱することで、120 nm 程度の長さを持つ CNT が高密度・高配向に形成されることがわかっている[4]。しかしながらこの場合の CNT 作製には、グラファイト製の断熱材を持つ大型の加熱炉が必要であった。さらに、CNT 形成には真空中に微量の酸素が含まれている必要がある。大型加熱炉では、断熱材のグラファイトに吸着した酸素が加熱によって放出されることで、CNT 形成に寄与していた。そこで本研究では、卓上型の管状炉を用いて、真空中に微量の酸素を意図的に導入して SiC 基板を加熱することで、CNT の形成を目指した。特に、基板表面近傍におけるガス流が CNT 形成に与える影響を調べた。

２．研究成果

２．１　ガス流が CNT 形成に及ぼす影響

本研究では、厚さ 400 μm 程度の TanKeBlue 社製 4H-SiC(000$\bar{1}$)単結晶ウェハを 5×5 mm^2 に切り出した基板を使用した。洗浄後の基板を試料台に乗せ、管状炉の炉心管中央まで導入した。このとき、グラファイト製の試料台の形状を変化させることで、基板表面近傍のガスの流れによる影響を調べた。Figure 1(a)および(d)に、それぞれ試料#1 および#2 における試料台の模式図を示す。試料台の壁と SiC 基板の間の距離を変えることで、基板の表面近傍のガスの流れを変化させた。試料導入後、1.0×10^{-2} Pa まで真空引きを行った後で加熱を開始した。まず、室温から 1100℃まで 7.5℃/min で昇温し、その後窒素酸素混合ガス（N_2:O_2＝80:20）を流量 0.20 sccm で導入し、炉心管内の圧力を約 1.5×10^{2} Pa に保った。その後 1500℃まで 7.5℃/min で昇温し 2 時間保温した。Figure 1(b)および(c)に試料#1、(d)および(e)に試料#2 から得られた透過型電子顕微鏡（TEM）像を示す。いずれの試料においても、SiC 基板表面から垂直に筋状コントラストが見られ、CNT が形成されたことがわかる。試料#1 では長さ 30-40 nm の CNT が、#2 では長さ 40-70 nm の CNT が形成されている。ガスの流れのない大型炉で作製した CNT と比較して[4]、CNT の配向性が乱れていることもわかった。さらに(f)では、SiC 基板との界面が平坦ではなく、一部で大きく抉れていることがわかる。(a)および(d)の試料台配置におけるガス流を具体的に理解するために、有限要素法による熱流体シミュレーションを行った。その結果、(a)および(d)の試料台配置における SiC 表面近傍のガス流速は、それぞれ約 20 μm/s および約 4 μm/s であると求められた。従って、試料と壁の間の距離が近い方が、流速は遅い。これらの結果は、窒素酸素混合ガスを流した場合には、基板上を流れるガスの流速が遅いほど、長さの不均一な CNT が形成されることを示唆している。

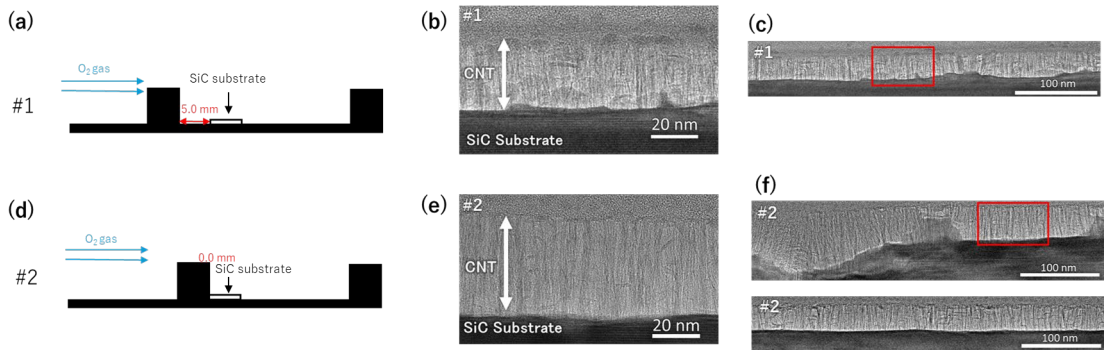


Fig.1 (a)試料台配置#1 の模式図。(b)#1 の高分解能 TEM 像。(c)#1 の低倍 TEM 像。(d)試料台配置#2 の模式図。 (e)#2 の高分解能 TEM 像。 (f)#2 の低倍 TEM 像。

２．２　ガス導入なしでの加熱

続いて、ガス導入および圧力調整を行わない場合において、試料台配置を変化させたときに形成される CNT の特徴を調べた。加熱時の圧力は約 1.0×10^{-2} Pa である。窒素酸素混合ガスを導入しない場合に、真空を構成するガス種は、リークにより炉内に導入された大気である。すなわち、窒素と酸素以外に、水蒸気などが微量に含まれる。Figure 2 に、試料台の模式図およびそれぞれで得られた試料の TEM 像を示す。試料#3 では、長さ約 70 nm の均一な CNT が形成された。#4 では、長さ約 30 nm の CNT が形成されたものの、その長さは不均一であった。一方試料#5 では、約 60 nm の CNT が形成された。これらの結果は、大気成分により構成される真空中では、基板上を流れるガス流速が速い場合に、長尺かつ均一長の CNT が形成されることを示唆している。

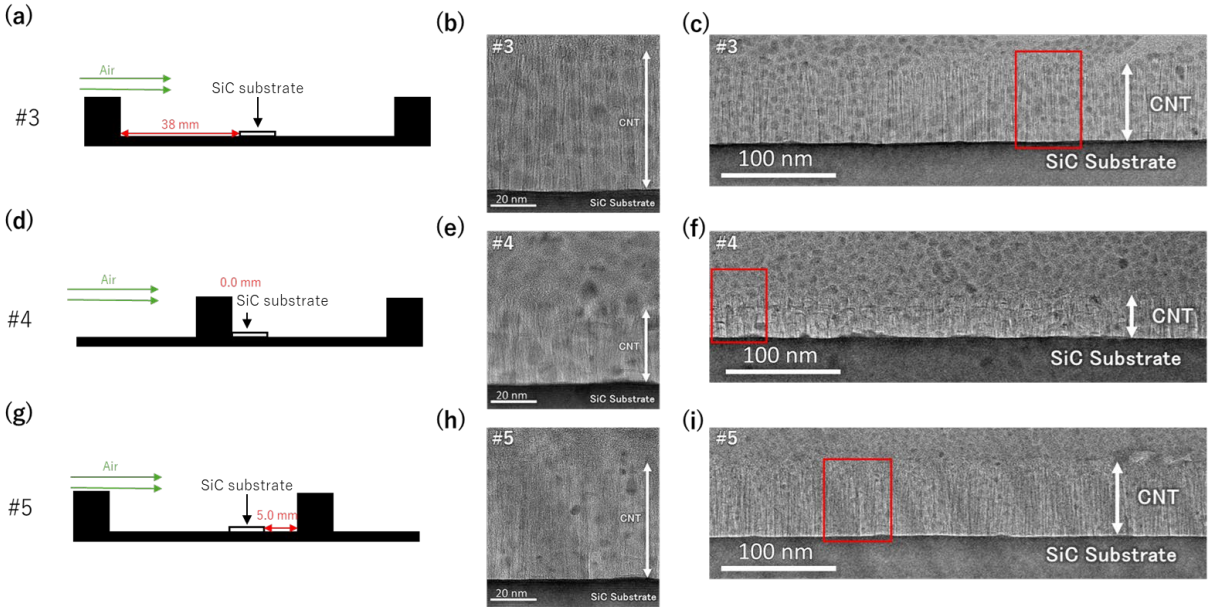


Fig.2 (a)試料台配置#1 の模式図。(b)#3 の高分解能 TEM 像。(c)#3 の低倍 TEM 像。
(d)試料台配置#4 の模式図。(e)#4 の高分解能 TEM 像。(f)#4 の低倍 TEM 像。
(g)試料台配置#5 の模式図。(h)#5 の高分解能 TEM 像。(i)#6 の低倍 TEM 像。

３．参考文献

(1) M-F. Yu, *et al.,* Science 287, 637 (2000).
(2) A. Javely, *et al.,* Nature 424, 654 (2003).
(3) M. Kusunoki, *et al.*, Chem. Phys. Lett. 366, 458 (2002).
(4) K. Matsuda, *et al.*, J. Appl. Phys. 123, 045104 (2018).

分野：環境・エネルギー材料分野

全 In 組成域 InAlN 熱電薄膜のエピタキシャル成長

早稲田大学理工学術院　　○堺 悠眞，出浦 桃子

Epitaxial growth of InAlN thermoelectric thin films over whole In content range

by ○Yuma SAKAI and Momoko DEURA

１．研究目的

III 族窒化物半導体は青色 LED 等に実用化されている他，種々の光・電子デバイスへの応用が期待されている．しかし，近年の小型化・高出力化・高機能化などにともなう動作熱の増加が課題となっている．デバイス自身の高効率化や，放熱・冷却の高効率化が検討されているが，熱の発生は不可避である．そこで我々は，窒化物半導体熱電デバイスを用いた排熱制御を提案しており，材料・デバイス設計に向けて，窒化物半導体の熱電特性を包括的に解明することを目指している [1]. そのためには高品質な熱電薄膜の結晶成長が必要であるが，窒化物半導体の結晶成長にはさまざまな課題が存在する．異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長が必須であり，欠陥・転位や内部応力が発生しやすいこと，材料ごとに適切な成長条件が大きく異なること，In 系混晶が全率固溶でなく非混和領域が存在すること，などである．熱電特性評価においても，下地の異種基板の影響を排除する必要があり，慎重な評価が求められる．我々は In 系材料の成長に有利な高周波プラズマ支援分子線エピタキシー（RF-MBE）を用いて，高品質な混晶熱電薄膜の成長に取り組んできた．これまでに InGaN では，In 組成ごとに成長条件を最適化することにより，全 In 組成域において熱電特性評価に資する薄膜を成長し，系統的な熱電特性を得ることに成功している [1].

一方，3 元混晶でもっとも成長が困難な InAlN についても検討を進めてきた．InAlN は In 組成 18%付近で GaN と面内格子整合するため，比較的高品質な薄膜を得やすいとの報告があることから，我々も In 組成 20%付近での検討から開始した．InGaN 成長では，窒素プラズマによる表面ダメージの抑制と，金属被覆層による製膜種の表面拡散促進のため，III/V≥1 の適切なメタルリッチ条件下で，かつ GaN と InN の最適成長温度の中間の温度での成長が望ましい．この条件を InAlN に踏襲したところ，強い非混和の影響に加えて，成長温度が Al の融点より低いために表面で固化した Al または AlN が起点となり，異なる 2 つの In 組成への相分離に起因する異常成長が生じた．そこで，III/V<1 かつ InN 成長上限温度の 435 °C より低温で成長することにより，In 組成 25%で相分離のない表面平坦な均質薄膜が得られた．しかし膜厚が増加すると，Al 系混晶に特有の柱状成長に起因して，柱どうしが融合する際に発生する引張応力により，成長層がひび割れるクラックが発生することを見出した [2]．本年度は，全 In 組成域での InAlN 熱電薄膜の成長に取り組んだ．

２．研究成果

２．１　結晶成長

(0001)面（c 面）GaN（膜厚~4 μm）/sapphire テンプレート基板上に，アンドープ InAlN 薄膜を RF-MBE 成長した．窒素プラズマ条件はパワー350 W・流量 1 sccm であり，AlN 成長による検討から，成長に寄与する実効 N*フラックス（相当 Al フラックス）は 2.5×10^{-7} Torr であることを見出している．III 族の合計フラックス（In+Al）を 1.6×10^{-7} Torr（III/V 比 0.6）に固定し，成長温度を 325~400 °C，供給 In 組成 In/(In+Al)を 0.75~0.88 に変化させた．

Fig. 1 に 400 °C で 60 min 成長した InAlN 薄膜の X 線回折（XRD）2θ-ω プロファイルを示す．以前の In/(In+Al)=0.5 で得られた In 組成 25%付近の InAlN も含め，成長速度は In 組成および成長温度によらず 60~80 nm/h にほぼ一定であった．III/V<1 かつ III 族フラックス一定のため，成長が III 族原料供給律速で進行したことを示している．In 組成 25%付近では，400 °C 成長では相分離にともなう異常成長がわずかに見られたのに対し，供給 In 組成が高い Fig. 1 においては，いずれも相分離のない単一組成・単一配向の InAlN が成長した．供給 In 組成が増加すると原料中の Al 比率が減少するため，Al(N)の固化による製膜種の表面拡散阻害や異常成長の起点が減少したことが

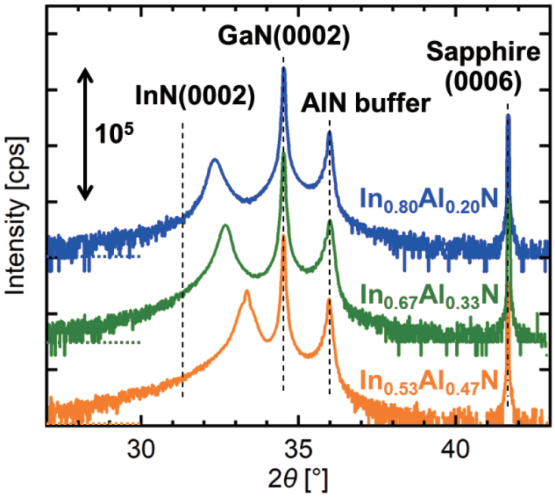


Fig. 1　異なる供給 In 組成で 400 °C で成長した，膜厚 60~80 nm の InAlN 薄膜の XRD 2θ-ω プロファイル．

原因と考えられる．また，固相 In 組成は供給 In 組成の増加に応じて増加したが，供給組成が低い場合は供給組成より大幅に小さく，供給組成が高い領域では供給組成に一致していった．これは InAlN の非混和性を反映していると考えられるものの，通常は成長温度が高いほど顕著に見られるものであり，今回のような十分低温と考えられる成長温度でも見られたことは，非混和性以外にも原因がある可能性がある．Fig. 2 に InAlN 薄膜の表面走査型電子顕微鏡（SEM）像を示すが，いずれの In 組成においても比較的表面平坦な薄膜が得られた．原子間力顕微鏡（AFM）により評価した平坦性，および X 線ロッキングカーブ（XRC）により評価した結晶配向性は，ともに高 In 組成ほど低下する傾向が見られたが，全 In 組成域で比較的高品質な InAlN 熱電薄膜が成長できた．

2．2　クラック密度

325 °C で成長した $In_{0.5}Al_{0.5}N$ 薄膜について膜厚を増加させたところ，同じく単一組成・単一配向の薄膜が得られた．成長速度は時間によらず一定で，In 組成も膜厚に依存せずほぼ一定であった．In 組成 25%付近での結果と同様に，膜厚が 60 nm から 120 nm に増加すると，Fig. 2 に示すようにクラックが発生した．クラック密度を，表面 SEM 像における画像面積と画像中のクラック長さから求めた．Table 1 に以前の In 組成 25%付近の InAlN 薄膜の結果と合わせてクラック密度を示す．同程度の In 組成で比較すると，成長温度が高いほどクラック密度が低い．また同じ成長温度でも In 組成が高い方がクラック密度が低いことが分かる．このことは，成長温度が高い，または In 組成が高い方が，製膜種の表面拡散が促進される，ないしは c 軸方向と a 軸方向の成長速度の比が低下して横方向成長しやすくなることを示唆しており，柱状成長が抑制されて粒界密度が低減するため，クラック密度が低減すると考えられる．

3．まとめ

以上のことから，InAlN の RF-MBE 成長においては，相分離とクラックの発生がいずれも高 In 組成ほど抑制でき，高品質薄膜を成長可能な成長条件範囲が大きくなる可能性が示唆された．今後は，①成長条件と InAlN 薄膜の特性の関係をさらに詳細に検討する，②今回得られた供給 In 組成と固相 In 組成の関係から，所望の固相 In 組成の InAlN 薄膜を得る，③クラックフリーな薄膜が得られる上限膜厚を In 組成の関係として明らかにする，④熱電特性を評価し，系統的な結果を得る，ことを目標に研究を進める．

4．謝辞

RF-MBE 装置を利用させてくださった立命館大学の荒木努教授と，AFM 装置を利用させてくださった早稲田大学の乗松航教授に深く感謝申し上げる．SEM・XRD は早稲田大学各務記念材料研究所の共同利用設備を利用させていただいた．本研究の一部は，科研費基盤研究 B（23K26148）および公益財団法人豊田理化学研究所 2025 年度スカラー共同研究 Phase2 の支援を受けて行われた．

5．参考文献

[1] S. Hattori, T. Araki, and M. Deura, Growth of high-quality InGaN thin films over whole In content range and evaluation of thermoelectric properties, J. Appl. Phys. **138**, 245301 (2025).

[2] M. Deura, S. Hattori, and T. Araki, RF-MBE growth and characterization of InAlN thermoelectric thin films, 15th Int. Conf. Nitride Semicond., GR-Tue-P32 (2025).

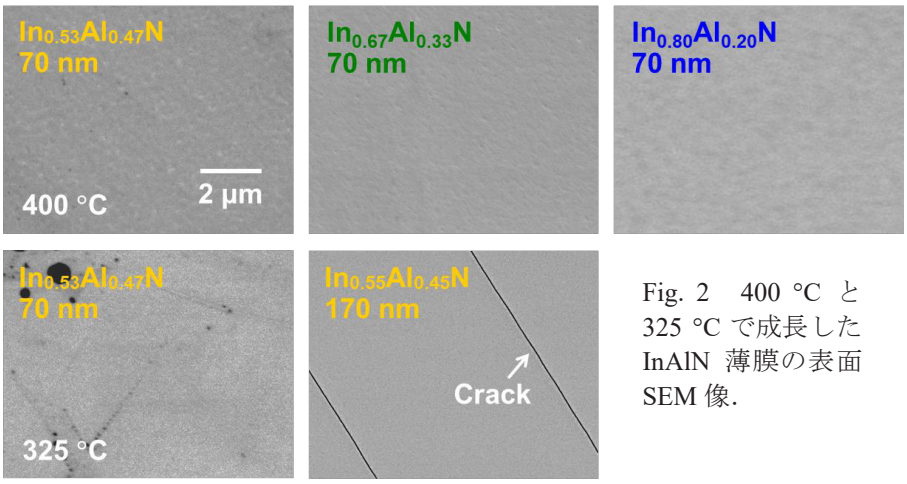


Fig. 2　400 °C と 325 °C で成長した InAlN 薄膜の表面 SEM 像．

Table 1　膜厚を増加した異なる In 組成・成長温度の InAlN 薄膜のクラック密度の比較．

Sample	Growth temp. [°C]	Thickness [nm]	Crack density [cm^{-1}]
$In_{0.55}Al_{0.45}N$	325	170	1.1×10^{2}
$In_{0.19}Al_{0.81}N$	325	220	1.7×10^{3}
$In_{0.28}Al_{0.72}N$	375	180	3.0×10^{2}

分野：環境・エネルギー材料分野

InGaN 薄膜熱電デバイスの作製

早稲田大学理工学術院　　○野邊 淳之介，栗田 舞衣，三浦 拓也，
渡邉 孝信，出浦 桃子

Fabrication of InGaN thin film thermoelectric devices

by ○Junnosuke NOBE, Mai AWATA, Takuya MIURA, Takanobu WATANABE, and Momoko DEURA

１．研究目的

III 族窒化物半導体は種々の光・電子デバイスへの応用が期待されているが，近年の小型化・高出力化・高機能化などにともなって動作熱が増加し続けており，大きな課題となっている．これに対し我々は，放熱や冷却のみに依存しない方法として，窒化物半導体熱電デバイスを用いた排熱制御を提案している．材料・デバイス設計に向けて，窒化物半導体の熱電特性を包括的に解明することを目指して，結晶成長や熱電特性評価における多くの課題を克服し，高品質な熱電薄膜の成長および特性評価に取り組んできた．これまでに全 In 組成域 InGaN 熱電薄膜の結晶成長および系統的な熱電特性評価に成功している [1]．そこで本年度，InGaN 薄膜を用いて熱電デバイスを作製した．

２．研究成果

２．１　デバイス構造設計

本研究で設計した InGaN 薄膜熱電デバイスの模式図を Fig. 1 に示す．バルク熱電デバイスでは，面直方向に温度差を与え，面直に柱状に加工した n 型材料と p 型材料を面内に交互に配置して接続する縦型 π 型構造が一般的である．このとき，十分な起電力を得るために n 型-p 型の組を多数直列接続する必要がある．これに対して，窒化物半導体では厚膜成長が困難なため，薄膜で利用する必要がある．また，InGaN 薄膜はアンドープでも n 型を示し，高品質 p 型薄膜の成長が困難である．したがって本研究では，アンドープ InGaN と p 型代用オーミック金属を利用して，薄膜を面内に短冊状に加工した両材料を交互に配置し，面内に温度差を与える横型 π 型構造とした．InGaN と p 型代用金属が意図しない部分で接触することを防止するため，InGaN 短冊を絶縁膜で保護し，コンタクト孔を通して金属短冊と接続した．この直列接続した数十組の InGaN-金属短冊ペア（レグ）の端部に電極パッドを配置した素子を 1 セットとし，パッドどうしをワイヤーボンディングして多段化して 1 つの素子とすることとした．これは結晶成長やデバイス作製プロセス時に不良箇所が生じる可能性を考慮したためである．

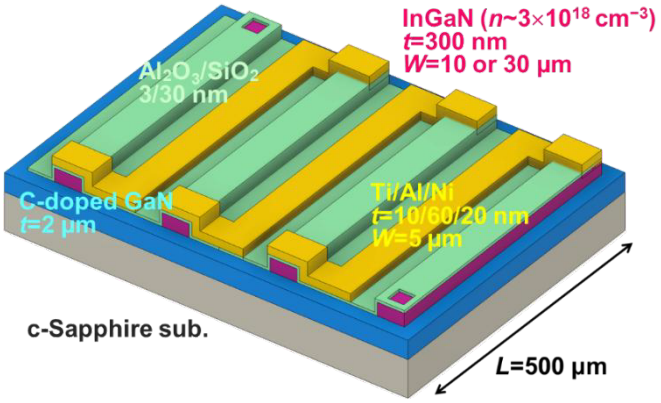


Fig. 1　設計した InGaN 薄膜熱電デバイスの構造模式図．

短冊のサイズは，パターニングの安定性やリソグラフィの描画ショットサイズを考慮しながら決定した．長さは 500 μm に統一した．長いほど温度差は大きくできるが，抵抗値が大きくなり電流の観点からは不利とされる．今回はワイヤーボンディング時の視認性の高さと温度差を優先した．幅は，金属については 5 μm，InGaN は幅依存性を調べるため 10 μm または 30 μm とした．InGaN 体積が大きいほど熱電発電には有利であるが，結晶成長やパターニングの安定性の観点から厚さを 300 nm とした．

２．２　デバイス作製プロセス

光・電子デバイスの InGaN 機能層は高々数十 nm 程度であり，一般にプロセス母材は GaN であるのに対し，本研究における熱電デバイスでは，300 nm 厚さの InGaN 薄膜に対するパターニングやオーミック電極金属の形成が必要である．そこで従来の GaN プロセスが転用可能かどうかを検討した．光・電子デバイスに頻繁に利用される In 組成 20%程度と，無次元熱電性能指数 ZT がもっとも高い In 組成 80%程度の 2 種類を用いて，In 組成依存性を調べた．塩素ガスによるドライエッチングは，In 組成が高いほどエッチング速度が低下したが，いずれも垂直性よくエッチングされた．また，n 型 GaN のオーミック電極に用いられる Ti/Al 金属も，適切なコンタクトアニールを行うことにより，いずれの InGaN に対してもオーミック電極として作用することが分かった．光・電子デバイスでの利用実績やプロセス安定性を鑑みて，In 組成 20%程度の InGaN を

用いて熱電デバイスを作製することとした．

窒化物半導体の結晶成長には(0001)面（c 面）サファイア基板が一般的に用いられるが，InGaN 等の混晶を直接成長するのは容易でないため，GaN テンプレート層をまず成長するのが通例である．本研究では GaN 層を通じた電気的導通を防止するため，高抵抗 C ドープ GaN テンプレート層が 2 μm 成長された 2 インチ c 面基板を利用し，その上にアンドープ InGaN 薄膜を RF-MBE 成長した．成長後に評価したところ，In 組成は 34%，膜厚は 260~340 nm であった．成長後の基板を 1/4 にカットしてデバイス作製した．得られた InGaN 薄膜を短冊に加工した後，全面を絶縁膜 Al_2O_3/SiO_2 で保護し，InGaN 短冊の端部にコンタクト孔を形成した．Ti/Al/Ni を p 型用短冊・コンタクト・パッドに加工した．各セットの抵抗値を測定し，基準値範囲内のセットのみをワイヤーボンディングした．作製したデバイスの外観を Fig. 2 に示す．

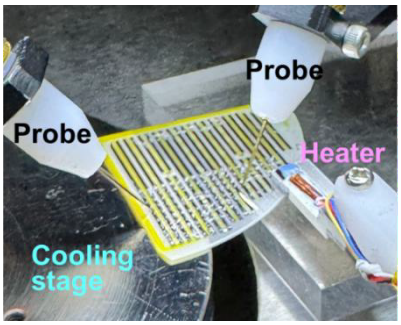


Fig. 2　作製した InGaN 薄膜熱電デバイスの外観および特性評価の様子．

２．３　デバイス特性評価

Fig. 2 に示すように，基板表面の一端を加熱し他端裏面を冷却することで温度差を印加した際に，素子両端に発生した電圧を評価した．複数の素子について評価を行ったところ，いずれも設定温度差に対して線型に起電力が発生した．これは InGaN 熱電短冊の両端に発生した温度差が，基板両端に印加した温度差に比例しており，InGaN 薄膜が熱電デバイスとして動作していることを示している．発生した起電力はセット数（レグ数）に正の相関を示したものの，ばらつきが大きかった．各セットの抵抗値のばらつきを反映していると考えられるが，成長またはプロセスのいずれの段階に起因するかは今後の検討が必要である．また，起電力の大きさには InGaN 短冊幅が明確に依存する様子は見られなかった．10 μm，30 μm 幅のそれぞれについて，最大の電圧を得られた素子の設定温度差と電圧の関係を Fig. 3 に示す．いずれも最大 10 mV 程度得られており，レグ数の増加または温度差の増加によりさらなる起電力の増加が期待される．図の傾きは素子としての名目ゼーベック係数に対応するが，これをレグ 1 本あたりに換算すると，今回の測定での最大値は 0.65 μV/K であった．In 組成 20~30%の InGaN のゼーベック係数は 200 μV/K 程度であることから [1]，レグ 1 本に実際に発生している温度差は設定温度差の 1%未満であると推測される．

３．まとめ

本年度，InGaN 薄膜を用いた熱電デバイスの作製および動作実証に成功した．今後は，①デバイス特性を再現性よく評価するための評価系の検討，②レグに実際に生じている温度差を実測する部分の作製，レグに生じる温度差を増加させるための電極パッドとレグの配置，ワイヤーボンディングの最小化，に向けたデバイス構造の改善，③デバイス作製歩留まり向上に向けたデバイス構造・作製プロセスの改善，④InGaN 短冊の幅や長さ，In 組成との関係を詳細に検討する，ことを目標に研究を進める．

４．謝辞

RF-MBE 装置を利用させてくださった立命館大学の荒木努教授，熱電デバイスの作製にご尽力くださった東京科学大学の星井拓也助教，熱電デバイスの構造や特性評価についてご議論くださった早稲田大学の柏木誠次席研究員に深く感謝申し上げる．InGaN の膜厚・In 組成の評価には，早稲田大学各務記念材料研究所の共同利用設備を利用させていただいた．本研究の一部は，科研費基盤研究 B（23K26148）および公益財団法人豊田理化学研究所 2025 年度スカラー共同研究 Phase2 の支援を受けて行われた．

５．参考文献

[1] S. Hattori, T. Araki, and M. Deura, Growth of high-quality InGaN thin films over whole In content range and evaluation of thermoelectric properties, J. Appl. Phys. **138**, 245301 (2025).

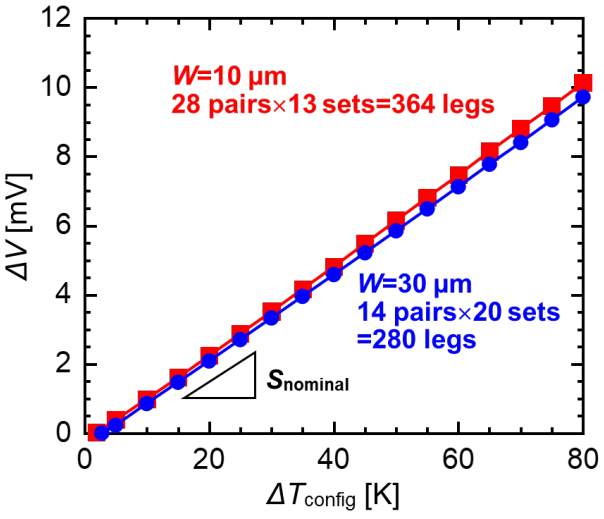


Fig. 3　作製した InGaN 薄膜熱電デバイスに設定温度差を印加した際に発生した起電力．

分野：環境・エネルギー材料分野

大規模集積シリコン熱電デバイスの開発

早稲田大学　　○三浦拓也、三嶋真雄紀、粟田舞衣、林竜也、髙山開智、奥田耕太朗、松木武雄、渡邉孝信

Development of Large-Scale Integrated Silicon Thermoelectric Devices

by ○Takuya Miura, Mai AWATA, Masayuki MISHIMA , Kaichi TAKAYAMA, Kotaro OKUDA, Takeo MATSUKI, and Takanobu WATANABE

１．研究目的

膨大な未利用熱エネルギーの有効活用は、カーボンニュートラル社会の実現に向けた重要な課題の一つ
である。我々の研究グループは、環境中の微小な熱エネルギーから電力を生み出すシリコン(Si)製のマイクロ熱電発電デバイスの開発に取り組んできた。提案するデバイス [1,2] は Si-CMOS プロセス技術で作製できるため、Si 集積回路との混載で様々な応用が期待できる。本課題では、熱電変換部として用いる Si 層の幅や形状、下部の Si 基板に設ける空洞（キャビティ）のサイズ依存性を調査し、熱電性能を最大化させるための最適条件を探った。

２．研究成果

２．１　ワイヤ幅依存性とキャビティ有無の効果

試作したn 型ユニレグ集積熱電デバイスの単位構造を Fig.1 に示す。SOI（Silicon-on-insulator）ウエハのトップ Si 層を液浸 ArF 露光とドライエッチングでパターニングし、長さ 1 μm、幅 0.1～0.8 μm のワイヤ70 本が 0.2μm ピッチで並んだ熱電変換レグ部を形成した。SOI 基板は745 μm 厚の Si 基板、145 nm 厚の埋め込み酸化膜（buried-oxide; BOX） 層、125 nm 厚のトップ Si 層（SOI 層）から構成される。Si-NW の表面を保護するため、厚さ 5 nm の SiO_2 膜をウェット酸化で形成し、続いて P^+イオンを注入し 1000 °C で活性化熱処理を施して n 型化した。続いて層間絶縁膜として SiO_2 層を堆積し、1.8 μm × 1.8 μm のコンタクトホールをウェットエッチングで形成した後、厚さ 300 nm のタングステンプラグを堆積させた。CMP で表面を平坦化した後、Ti/TiN/AlCu/TiN (20 nm/30 nm/200 nm/50 nm)の第一金属配線層を形成した。さらに２層目の層間 SiO_2 膜を堆積し、熱を局所注入するための金属配線（ヒートガイド）および外部とのコンタクトとなる部分をウェットエッチングで開口した。ヒートガイドと第１配線層を絶縁するため、厚さ 100 nm の SiO_2 層をヒートガイド領域に堆積させた。最後に、ヒートガイド用金属として Ti/TiN/AlCu/TiN (20 nm/ 30 nm/ 400 nm/50 nm) を堆積し、ドライエッチングでパターニングした。最後に、Si 基板表面まで到達する先導孔をデバイス間の間隙に設け、後のキャビティエッチング用ウィンドウを形成した。以上の加工は産業技術総合研究所 TIA 推進センターのスーパークリーンルームの 300 mm ウエハラインを利用して実施した。続いて、加工後のウエハをレーザーダイシングで切り分け、クーポン毎に XeF_2 ガスによる等方性エッチングを行い、キャビティ形成を形成した。ウィンドウから約 24μm の距離まで等方的にエッチングした（Fig.1(b)は約 10μm エッチングした場合の断面 SEM 像）。

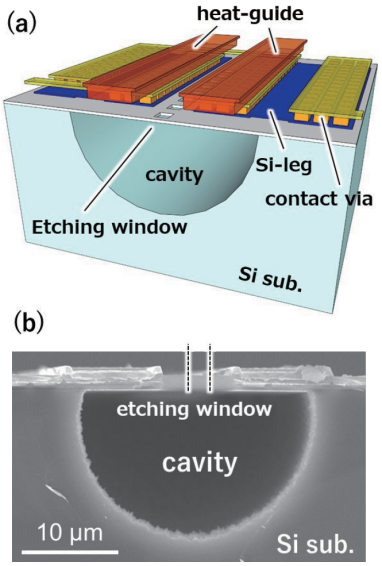


Fig. 1 Si 集積熱電デバイスの単位構造. (a) 鳥瞰模式図. (b) 断面 SEM 像.

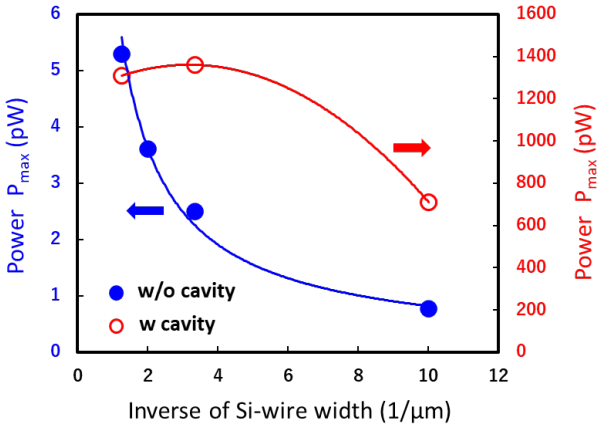


Fig. 2 最大発電量と Si ワイヤ幅の関係

試作したデバイスの熱電性能の評価は、温度制御機能付きサンプルステージを備えたマイクロプロー

バーシステムを用いて実施した。試料ステージを水冷チラーとペルチェ素子で 18.0℃に保ち、ヒートガイドを 23.8℃まで通電加熱することでデバイス内に温度差を付与した。内部抵抗 R および解放電圧 V_{oc} を 4 探針法で計測し、$P_{max}=V_{oc}^2/4R$ から最大発電量を計算した。電気計測にはナノボルトメーター(KEITHLEY 2182A)および微小電流源(KEITHLEY 2401)を用いた。

Fig. 2 に 24 ステージ n 型直列熱電デバイスの P_{max} とワイヤ幅の逆数の関係を示す [3]。キャビティを開けたデバイスでは 2 桁以上 P_{max} が増大したが、ワイヤ幅との関係については定性的な違いがみられた。キャビティのないデバイスではワイヤ幅が広がるにつれて内部抵抗の低下により P_{max} は増大したが、キャビティがある場合は幅 0.3μm で頭打ちとなり、それ以上広げても P_{max} は増大しなかった。キャビティ付きデバイスは Si ワイヤ両端に大きな温度差を印加できるものの、その温度差は空中架橋させたレグ部の熱抵抗に敏感になり、Si ワイヤ幅の増大よる熱抵抗の減少とともに温度差の減少も顕著になることを示している。逆に言えば、Si ワイヤは幅 0.3μm 程度まで広げても、ワイヤ両端の温度差の減少よりも内部抵抗の減少の効果が勝り、発電量を増加させられることを示している。

２．２ Si レグ長とキャビティ幅の最適化

本課題では n 型レグと p 型レグを組み合わせたバイレグ集積熱電デバイスも試作した [4]。レグはワイヤ束ではなく 1 枚のシート状とし、n 型レグの幅は 36 μm、p 型レグの幅は 55 μm として両レグのインピーダンスを整合させた。レグの長さを 0.25～70 μm、キャビティエッチング幅 W_{cav} を 0～20 μm の範囲で変化させ、発電性能を最大化する条件を探った。印加温度差は 5.8℃とした。

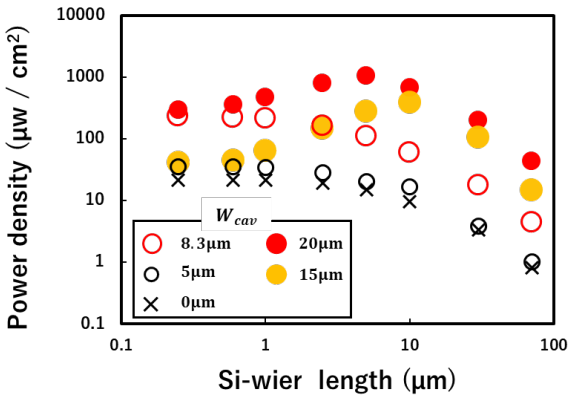


Fig. 3 発電密度と Si レグ長の関係

Fig. 3 にデバイス面積で規格化した発電密度とレグ長の関係を示す。W_{cav}≦8.3 μm ではレグの長さが短くなるほど発電密度が単調に増大する傾向がみられた。つまり、レグを短くして内部電気抵抗 R を抑制することが有効となる。一方、W_{cav}≧15 μm では発電密度が最大となるレグ長が現れ、この長さを下回ると発電密度は減少に転じる。また、W_{cav} の増大とともに発電密度のピーク位置は長レグ側に移動した。これはキャビティ領域がレグの低温側に達してしまうためで、ここまで達してしまうと逆に低温熱浴である Si 基板との間の熱抵抗が増大し、レグ内の温度差が減少に転ずるためと解釈できる。

今回の条件探索で得られた発電密度の最高値は W_{cav}=15 μm、レグ長 5 μm のときのもので、P_{max}=1055μW/cm² に達した。印加温度差で規格化した発電量（比発電容量）は 43 μW cm² / K² で、これまで報告されてきた Si 系熱電発電デバイスで 2 位の性能である。作製した集積熱電デバイスは、コンタクトビアをはじめ、まだまだ縮小の余地があり、さらなる微細化や高パワーファクタ材料の導入で比発電容量がもう一桁程度伸びる余地があると考えられる。

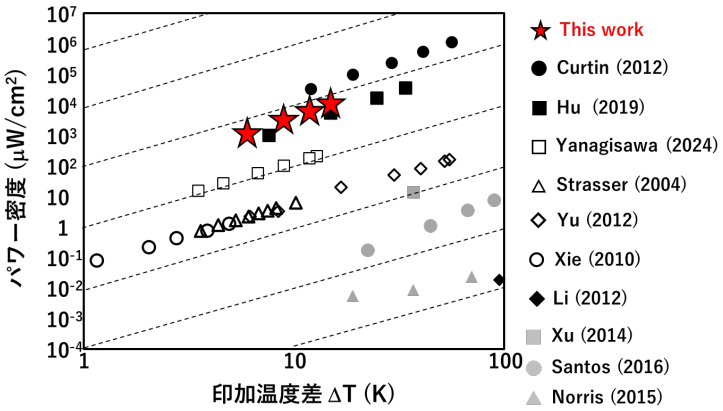


Fig. 3 Si 系熱電デバイスの発電性能の比較

３．参考文献

(1) 渡邉孝信, 徐 泰宇, 橋本 修一郎,「熱電発電装置」特許番号：第 6947349 号,出願日：平成 28 年 8 月 31 日出願, 登録日：令和 3 年 9 月 21 日.
(2) M. Tomita et al., Modeling, Simulation, Fabrication and Characterization of a 10 μW/cm² Class Si-Nanowire Thermoelectric Generator for IoT Applications, IEEE Trans. Electr. Dev.,**65**, 5180 (2018).
(3) M. Mishima, et al., Si-NW Width Dependence of Power Generation Performance of Planar Integrated Micro Thermoelectric Generator Devices, SSDM2025, PACIFICO Yokohama, September 16, (2025).
(4) 渡邉孝信, “大規模集積シリコン熱電デバイス,” 電気学会論文誌, 145, 371 (2025).
(5) T. Miura, et al., “43 μW/cm²/K² Normalized Power Output Thermoelectric Device Boosted by Cavity in Substrate,” SSDM2025, PACIFICO Yokohama, September 16, (2025).

分野：環境・エネルギー材料分野

4°オフ 4H-SiC(0001)表面におけるステップアンバンチング現象のメカニズム

早稲田大学　　○横瀬光希、乗松航

Mechanism of step unbunching phenomenon on 4° off-axis 4H-SiC(0001) surface

by ○Mitsuki YOKOSE and Wataru NORIMATSU

１．研究目的

SiC は、絶縁破壊電界が高く、損失が小さいことから、パワーデバイス材料として広く利用されている [1]。SiC 基板表面に高いステップが存在すると、絶縁膜として用いる熱酸化膜がステップ近傍で厚くなるため、デバイスの性能や歩留まりが低下する [2]。従って、低いステップを持つ平坦な表面を維持することが必要である。一方、パワーデバイス製造工程におけるエピ成長過程などにおいて、加熱時に低いステップが集まって高くなるステップバンチング現象が生じることが知られている。従来、ステップバンチング現象は不可逆的な現象であり、一旦高くなったステップが低くなることはないと考えられていた。しかしながら最近の研究で、on-axis の 4H-SiC(0001)表面において、加熱によって一度高さ数 nm 以上になったステップが、高さ 1.0 nm のステップに分かれるステップアンバンチング現象が発見された [3]。これは、ステップ間斥力相互作用が支配的になることによって生じると理解されている。その一方で、一般的な SiC パワーデバイスには 4° オフ 4H-SiC が用いられる。ステップ密度の大きい 4°オフ 4H-SiC 基板におけるステップアンバンチングのメカニズムは明らかではない。そこで本研究では、4°オフ 4H-SiC(0001)単結晶基板におけるステップアンバンチング現象のメカニズム解明を目的とした。具体的には、その初期過程を詳細に理解するために、1650°C で保持して高いステップを生じさせた後、1400°C に冷却してからの保持時間を変えた実験を行った。

２．研究成果

２．１　ステップアンバンチングの発生

初めに、4°オフ SiC(0001)基板においてステップアンバンチングが生じる条件を調べるため、4 vol.%の水素を含む大気圧の Ar/H_2 雰囲気中、1650°C で 10 分間保加熱した直後に、1400°C で 20 分間保持した。Figure 1 に、1650°C で 10 分間保持した試料および保持直後に 1400°C に降温して 20 分間保持した試料の、AFM 形状像と対応する高さプロファイルを示す。(a)において、基板表面は高さ 20～50 nm 程度のステップと(0001)面からなるテラスで構成されている。また、各テラスおよびファセットは平坦であった。ここで、on-axis 基板で同じ加熱を行った場合のステップ高さは 5～10 nm であった [3]。一方(b)では、高さ 20~50 nm 程度のステップの数は減少し、青矢印で示した位置では明瞭な高いステップが見られず、2 μm 程度の広いファセットが形成されている。そのためこれらの領域では、ステップアンバンチングが生じたことが理解される。また、赤矢印で示した一部のファセットでは、(a)とは異なる特徴を持つ凹凸が見られた。この特徴も、on-axis 基板におけるステップアンバンチングでは観察されなかった。以上のことから、4°オフ 4H-SiC(0001)表面におけるステップアンバンチング現象は、on-axis 基板とは異なるメカニズムで進行することが示唆される。

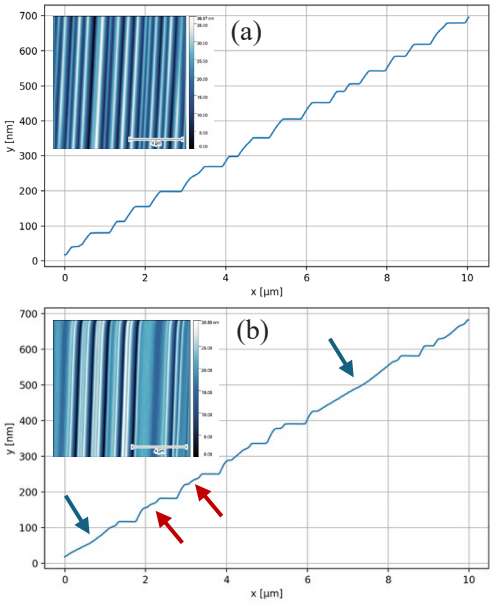


Fig. 1 (a)1650℃で 10 分間加熱した試料および(b)1650℃加熱後に 1400℃に降温して 20 分間保持した試料の AFM 形状像および対応する高さプロファイル。

２．２　凹凸を持つステップの分類

ステップアンバンチング現象のメカニズムを理解するため、1400℃での保持時間の異なる試料を作製した。Figure 2 に一例として、保持時間 6 分の試料における高さプロファイルを示す。図中の赤矢印で示すように、高さの異なるステップ対が見られた。このステップ対の特徴は、上側の段差が約 12~15 nm である一方、下側のステップエッジが曲率を持っていることである。1400℃での保持時間が 0～10 分の試料では、同様の特徴が見られた。これは、4°オフ 4H-SiC(0001)表面におけるステ

ップアンバンチングの初期過程では、一部のファセットの上から 12〜15 nm の範囲が優先的にエッチングされることを示唆している。この範囲のみがエッチングされる原因は自明ではない。

ステップアンバンチングが生じた試料の特徴として、Fig. 3 (a)~(c)に示すような 3 種類のステップが観察された。(a)は、1650℃で保持した試料から変化のない、凹凸のないファセットである。このファセットは、n = 12〜16 程度の(11$\bar{2}n$)面である。(b)では、上のテラスから 12 nm 程度の範囲が部分的にエッチングされた一方、ファセット下部ではもとの勾配を保っている。エッチングされた領域は、(0001)面からなる明瞭なテラスを持たず、滑らかな表面を持つ。(c)では、1 μm 程度以上の広い範囲に渡って平坦なファセットが見られる。このファセットは、(0001)面に対して約 4°であった。(a)の状態から(b)の状態に移行する過程、また(b)から(c)に移行する過程を明瞭に表す AFM 像は得られなかった。これは、これらの変化が非常に早く生じることを示唆している。

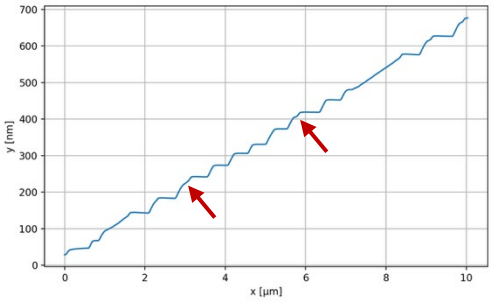


Fig. 2 1400℃での保持時間を 6 分とした試料の高さプロファイル。

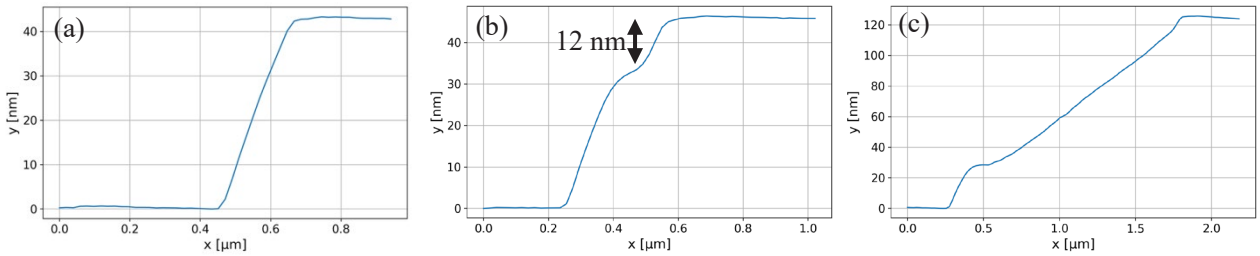


Fig. 3 3 種類の特徴的な形態をもつステップ。

3．参考文献

(1) 例えば T. Kimoto and H. Watanabe, Defect engineering in SiC technology for high-voltage power devices, Appl. Phys. Exp. 13, 120101 (2020).
(2) H. Watanabe and T. Hosoi, Fundamental aspect of silicon carbide oxidation, Intech, **9**, 235-150 (2012).
(3) R. Sakakibara, J. Bao, K. Yuhara, K. Matsuda, T. Terasawa, M. Kusunoki and W. Norimatsu, Step unbunching phenomenon on 4H-SiC(0001) surface during hydrogen etching, Appl. Phys. Lett., **123**, 031603 (2023).

分野：環境・エネルギー材料分野

グラフェン/Mo_2C ヘテロ構造の作製とその電子状態

早稲田大学理工学術院　　○上村拓也、乗松航
名古屋大学シンクロトロン光研究センター　伊藤孝寛
筑波大学数理物質系　神田晶申
関西学院大学工学部　日比野浩樹

Fabrication of graphene/Mo_2C/SiC hetero-structure and its electrical properties

by ○Takuya Kamimura, Takahiro Ito, Akinobu Kanda, Hiroki Hibino, and Wataru Norimatsu

１．研究目的

グラフェンと超伝導体の接合界面では、近接効果によるグラフェンへの超伝導の誘起など、特異な量子物性の発現が期待される。本研究では超伝導体として、Mo_2C に注目する。Mo_2C は、約 3.2 K で超伝導状態へ相転移することが知られている[1]。また、フェルミエネルギーを横切って 4 重縮退したノーダルラインを持つことから、トポロジカル超伝導体の候補としても期待されている。六方晶 Mo_2C の格子定数はおよそ $a = 3.01$ Å であることから、$a = 3.08$ Å の 4H-SiC 基板上にエピタキシャル成長することが期待される。我々はこれまでに、SiC 基板上に形成する炭化物として TiC 薄膜や B_4C 薄膜を形成し、これら炭化物の熱分解によってその表面にグラフェンを形成してきた[2,3]。以上を踏まえて本研究では、4H-SiC 単結晶基板上にパルスレーザー堆積法により Mo_2C 薄膜を成長させ、その Mo_2C/SiC 試料を 2×10^{-5} Pa の真空中 1650℃で加熱することにより、グラフェン/Mo_2C/SiC ヘテロ構造を作製した。得られた試料に対して、グラフェンの有無を含む特徴と表面の電子状態を明らかにすることを目的とした。

２．研究成果

２．１　グラフェン/Mo_2C/SiC 試料の表面形態

グラフェン作製後の試料表面の原子間力顕微鏡（AFM）像を図 1 に示す。図 1(a)および(b)は、Mo_2C 薄膜形成に先立って行った SiC 基板表面の水素エッチング処理条件の異なる 2 つの試料の AFM 像である。基板温度 1350℃、ガス流 0.1 slm で水素エッチング処理を施した試料の像(a)中には、直径 1～2 μm の窪みが形成され、その窪みの中にはグラフェンのシワに由来すると考えられる線状の凹凸が見られる。一方、基板温度 1250℃、ガス流量 0.5 slm で水素エッチングを行った試料の AFM 像(b)では、大きな窪みは形成されず、比較的平坦な表面が観察された。表面にはシワ由来の線状コントラストが見られることから、グラフェンの形成が示唆される。

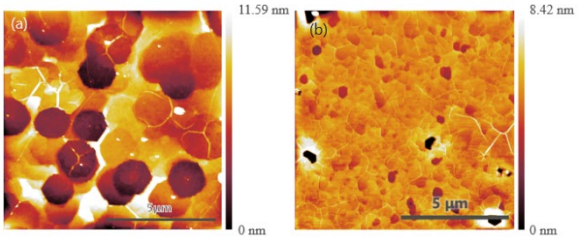


図 1 グラフェン/Mo_2C/SiC 試料の表面形態。(a)基板温度 1350℃、ガス流量 0.1 slm で水素エッチングを行った試料。(b) 基板温度 1250℃、ガス流量 0.5 slm で水素エッチングを行った試料。

２．２　グラフェンの特徴

平坦な表面の得られる条件でグラフェン作製を行った試料表面の反射高速電子回折（RHEED）パターンを図 2 に示す。(a)に示すグラフェン作製前の Mo_2C 薄膜からは、六方晶 Mo_2C に由来するものとして理解できるストリークが観測された。ここで、Mo_2C と SiC の方位関係は$(0001)_{h\text{-}Mo_2C}//(000\bar{1})_{SiC}$ および$[11\bar{2}0]_{h\text{-}Mo_2C}//[11\bar{2}0]_{SiC}$ あることがわかった。また、Mo_2C に由来する 1/2 0 ストリークの存在は、表面に 2 倍周期の超構造が形成されたことを示唆している。(b)に示すグラフェン作製後の RHEED パターンには、Mo_2C のストリークに加えて、複数の方位を持つグラフェンに由来するストリークが見られた。ラマン分光測定を行ったところ、SiC 基板に由来するピークに加えて、約 1580 および 2700 cm^{-1} にそれぞれグラフェン由来の G および 2D バンドが明瞭に観測された。ここで図には示さないものの、グラフェンの方位、層数およびその分布を調べるために、低速電子回折（LEED）実験および低エネルギー電子顕微鏡（LEEM）観察を行った。その結果、SiC 基板に対して 0、15、30 および 45°回転したグラフェンによる回折スポットが見られた。また、グラフェンの層

数は 1~3 層であることがわかった。

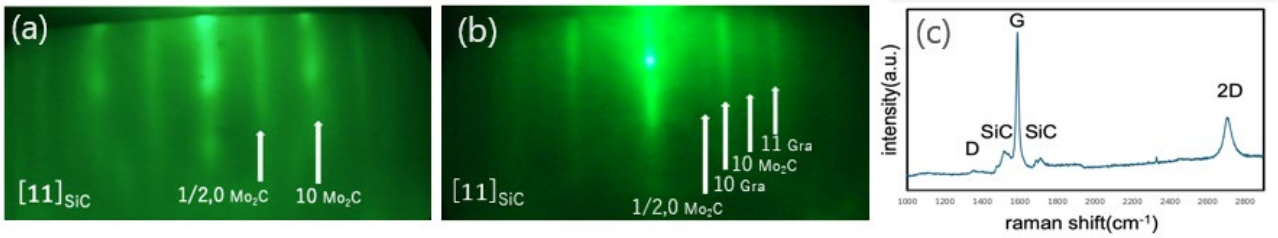


図 2　グラフェン成長前後の RHEED パターンとラマンスペクトル。グラフェン形成前(a)および後(b)の RHEED パターン。(c) グラフェン形成後のラマンスペクトル。

2．3 ARPES による電子状態観察

得られたグラフェン試料の電子状態を調べるために、角度分解光電子分光（ARPES）測定を行った。(a)から、逆空間におけるグラフェンの K 点近傍で、鮮明なディラックコーンが観測された。そのディラック点は、結合エネルギー約 0.4 eV に位置していた。これは、Mo_2C との相互作用によってグラフェンが電子ドープされていることを示唆している。また、(a)中で K 点に対応する $k_x = 0$ 以外にも、複数のディラックコーンが見られる。これは、異なる方位を持つグラフェンに由来するものであることがわかった。一方(b)からは、赤線で示したグラフェン由来のバンドに加えて、Γ 点付近に下に凸のバンドが見られる。グラフェンの電子状態において、Γ 点に下に凸のバンドは存在しないことから、これは Mo_2C に由来するものであると考えられる。しかしながら、Mo_2C のバンドとはエネルギーが異なっていることもわかった。また、矢印で示す位置に、グラフェンと Mo_2C のどちらによっても説明のつかないバンドも観察された。これらの結果は、グラフェンと Mo_2C の間に強い相互作用が存在することを示唆している。

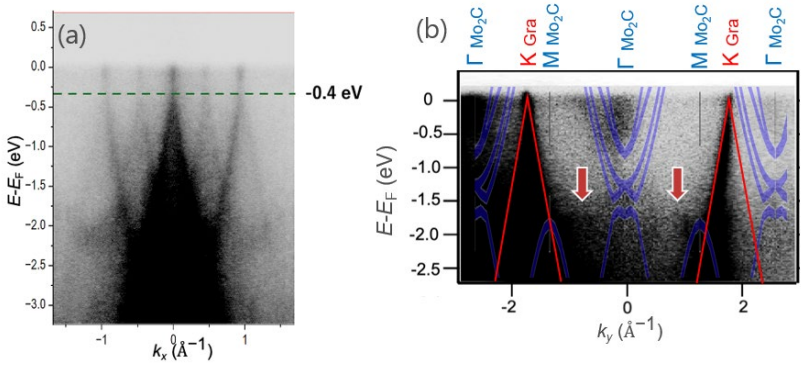


図 3　グラフェン/Mo_2C/SiC 試料表面の ARPES 像。(a) グラフェンの K 点近傍での E-k_x 像、(b) グラフェンの K-Γ-K 線上での E-k_y 像。第一原理計算により求めたグラフェンと Mo_2C(0001)表面のバンド構造を、それぞれ赤線および青線で示している。

3．参考文献

(1) T. Shang, et al., Phys. Rev. B **110**, 064510(2024).
(2) K. Kimura, et al., Phys. Rev. B **87**, 075431 (2013).
(3) W. Norimatsu, et al., Nanotechnol. **31**, 145711 (2020).

分野：環境・エネルギー材料分野

リチウム塩の解離促進による
電荷移動錯体系高分子固体電解質のイオン伝導性向上

早大院先進理工　　○小堺俊典、千葉秋宜、小柳津研一

Enhancement of Ionic Conductivity in Solid Polymer Electrolytes with Charge-Transfer-Complex via Promotion of Lithium Salt Dissociation

by ○Toshinori KOZAKAI, Akinari CHIBA, Kenichi OYAIZU

１．研究目的

カーボンニュートラル社会の実現に向け、再生可能エネルギーの利用拡大が求められており、その安定供給のためには蓄電池のさらなる普及が不可欠である。Li イオン電池は高い起電力やエネルギー密度を有する一方、可燃性有機電解液を用いるため、安全性の観点から大型化や長期運転に課題がある。このため、有機電解液に代えて難燃性の固体電解質を用いる全固体電池が注目されている [1]。

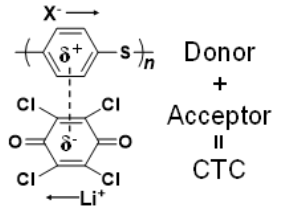


Fig. 1 Schematic ion conduction mechanism of charge-transfer complexes.

従来の高分子固体電解質においては、イオン伝導がポリマーのセグメント運動によって律速されることが課題であった。一方で、ポリフェニレンスルフィド (PPS) をアクセプタでドープして得られる電荷移動 (CT) 錯体は、Li 塩との複合化により 10^{-4} S/cm に迫るの高いイオン伝導度を示すことが報告されている (**Fig.1**)[2]。CT 錯体由来の分極構造による塩解離が伝導を促進していると考えられるが、詳細な伝導機構の解明には更なる検討が必要である [3, 4]。

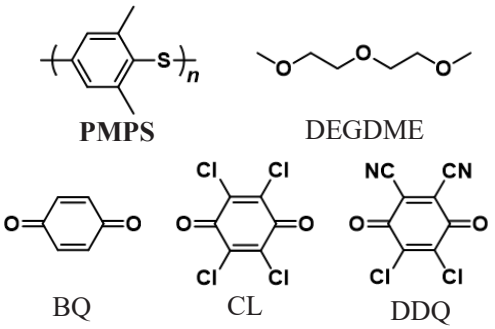
本研究ではイオン伝導度向上に寄与する因子を探るため、ポリフェニレンスルフィド誘導体からなる電荷移動錯体に Li 塩、添加剤 (可塑剤として働く水など) を組み合わせた高分子固体電解質を作製し、イオン伝導特性を評価した。さらに、電気化学安定性向上を目的として、添加剤が担う機能を電子供与体分子に内在させることで、電子供与体・電子受容体・Li 塩から構成される 3 元系高分子固体電解質を作製し、そのイオン伝導特性および電気化学的安定性を評価した。

２．研究成果

２．１　エーテル系可塑剤を用いた電荷移動錯体系 SPE のイオン伝導特性

まず、PPS 骨格のドープに用いるのに適したアクセプタの探索をするために、低分子可塑剤を用いた条件で検討を行った。本項では比較的電気化学的に安定なジエチレングリコールジメチルエーテル (DEGDME) を添加剤として用い電気化学特性を評価した。

PMPS とアクセプタ (1,4-ベンゾキノン (BQ), CL, DDQ) を混合、加熱により CT 錯体を作製後、LiFTFSI、DEGDME と混合することで、高分子固体電解質を作製し、交流インピーダンス測定 (EIS) によりイオン伝導度を算出した。アクセプタの種類によりイオン伝導度が変化し、CL を用いたときにイオン伝導度最大値を示した (**Fig.2**)。リニアスイープボルタンメトリー (LSV) により電位窓を測定したところ、CT 錯体を形成することにより電位窓が顕著に向上した (**Fig.3**)。ドナー-アクセプタ間の適度な電荷移動が電気化学特性向上に寄与することが考えられる。



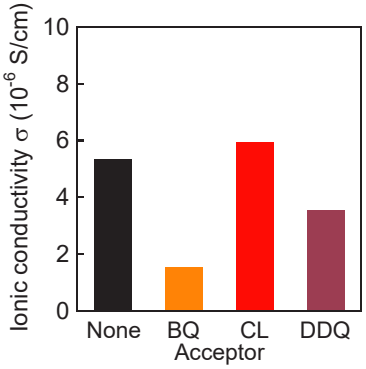


Fig. 2 Ionic conductivity of SPE at 25°C.

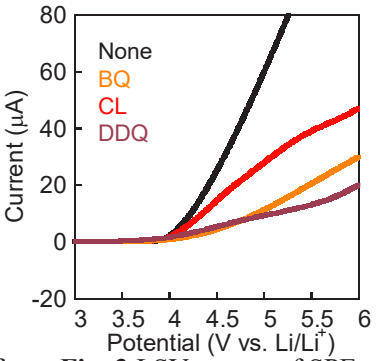
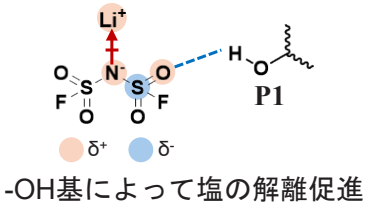


Fig. 3 LSV curves of SPE at 25°C (0.5 mV/sec).

２．２　ポリビニルアルコールを複合した電荷移動錯体系 SPE のイオン伝導特性

前項でエーテル系添加条件下においてアクセプタとして CL を用いることで高いイオン伝導度が得られることが分かった。そこで、本項では伝導度の向上と添加剤の漏出抑制を両立するため、ヒドロキシ基を有する脂肪族ポリマー (**P1**) を添加剤として加えた電荷移動錯体系 SPE に着目してイオン伝導特性を評価した。**PMPS** と CL を混合、加熱により CT 錯体を得た。LiFTFSI、LiFSI の混合塩と **P1** からなる複合体に CT 錯体を混合して SPE を作製後、EIS によりイオン伝導度を算出した。CT 錯体と Li 塩の組成比によりイオン伝導度が変化した (**Fig. 4**)。一方で、**P1** の代わりにポリエチレングリコール (PEG) を添加剤として用いた場合、イオン伝導度の向上は低く留まった。以上のことから、イオン伝導度向上にはヒドロキシ基が寄与すると考えられる。また、LSV では 5.2 V の酸化分解電位が得られ、高い酸化耐性を示した (**Fig. 5**)。



-OH基によって塩の解離促進

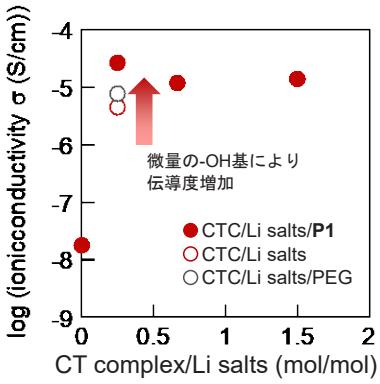


Fig. 4 Ionic conductivity of SPEs at 60°C.

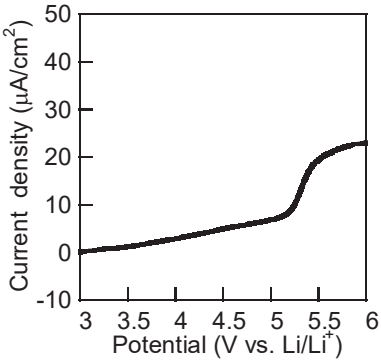


Fig. 5 LSV curve of SPE with **P1** at 60°C (0.5 mV/sec).

２．３　水酸基を有する芳香族高分子を用いた電荷移動錯体系 SPE の電気化学特性

前項で、ヒドロキシ基がイオン伝導度向上に寄与することが分かった。本項では、電子供与体と電子受容体、リチウム塩のみからなる 3 元系で高いイオン伝導度を発現させることを目的として、可塑剤の役割を電子供与体自体に内在化させた芳香族高分子ドナー **P2** を CT 錯体に適用した SPE の電気化学特性を評価した。**PMPS** と **P2** を混合し、アクセプタとして CL を加え、加熱により CT 錯体を得た。LiFTFSI、LiFSI の混合塩に CT 錯体を混合して SPE を作製後、EIS によりイオン伝導度を算出した。ヒドロキシ基の含有量が増加するにつれてイオン伝導度が増加した (**Fig. 6**)。ヒドロキシ基を導入することにより、Li 塩の解離を促進し、イオン伝導度が向上すると考えられる。

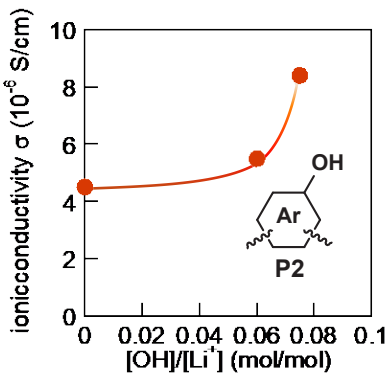


Fig. 6 Ionic conductivity of SPEs as a function of the Li salts/OH molar ratio at 60°C.

３．参考文献

1)Z. Zhang *et al*., *Mater Today Sustain*. **2023**, *21*, 100316.
2) M. A. Zimmerman, U.S. Patent 20170005356A1.
3) K. Hatakeyama-Sato, M. Umeki, T. Tezuka, K. Oyaizu, *ACS Appl. Electron. Mater*. **2020**, *2*, 2211-2217.
4) K. Hatakeyama-Sato, T. Tezuka, M. Umeki, K. Oyaizu, *J. Am. Chem. Soc*. **2020**, *142*, *7*, 3301-3305.

分野：環境・エネルギー材料分野

スルホン基含有ポリマーの塩過剰条件におけるイオン輸送特性

早稲田大学　　○小川祐輝、千葉秋宜、小柳津研一

Ion Transportability of Sulfone-Containing Polymers under Polymer-in-Salt Conditions

by ○Yuki OGAWA, Akinari CHIBA, Kenichi OYAIZU

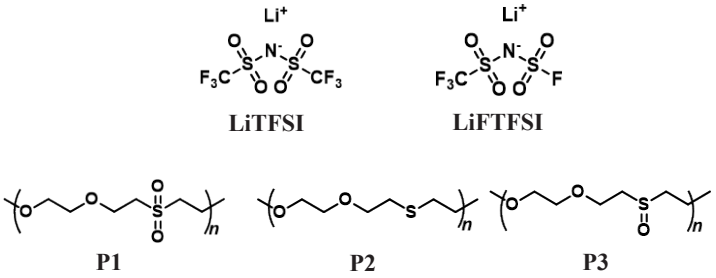
１．研究目的

現在広く用いられている Li イオン電池はエネルギー密度が高く、多くの電気デバイスに用いられているが、液漏れや発火のリスクがある点が課題であった。また、電気デバイスの消費電力の増加に伴いさらなるエネルギー密度向上が求められている。これらの問題を解決するため、難燃性の固体電解質が精力的に研究されている [1]。固体電解質の中でも高分子も用いた高分子固体電解質 (SPE) は柔軟かつ電極-電解質間の接触性も良好であるが、硫化物や酸化物を用いた他の固体電解質と比較してイオン伝導度が低いことが課題となっている [2]。これは、従来の SPE においてイオンが高分子のセグメント運動によって輸送されることが原因であり、解決が困難であった。

本研究ではこの課題を解決するため、SPE のイオン伝導度向上を目的に Li 塩中に少量のポリマーが溶解した塩過剰条件に着目した。同条件においては、従来のセグメント運動とは異なった伝導機構での伝導の可能性が提唱されており [3]、従来限界を超えた伝導度および輸率の向上が期待できる。本報では、スルホン基を有する低分子が濃厚電解液系において高いイオン輸送特性を示すことから [4]、スルホン基を導入したポリマーが塩過剰条件において高い伝導度を示すと着想して、ポリ(エーテル-スルホン)を合成し、SPE に適用した際のイオン輸送特性を評価した。

２．研究成果

２．１．　ポリ（エーテル–チオエーテル）とその酸化体のイオン伝導特性



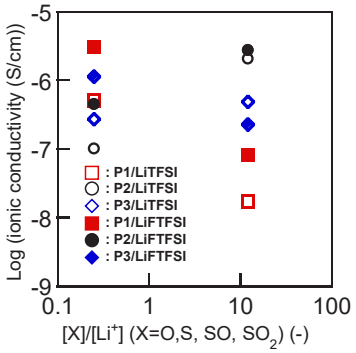


Fig. 1 Ionic conductivities of **P1-P3**/Lisalt complex at 25 °C.

スルホン基含有ポリマー (**P1**) および比較対象として硫黄原子の酸化度の異なる(**P2**, **P3**) を合成し、SPE に適用した際のイオン伝導度を評価した。**P1-P3** と LiTFSI または LiFTFSI をアセトニトリルに溶解させて、ステンレス板上にドロップキャスト後、2 日間真空乾燥することで電解質を作製し、交流インピーダンス法 (EIS) によりイオン伝導度を測定した。塩過剰条件では、**P1** が最も高い伝導度を示したことから、同条件におけるイオン輸送へのスルホン基の有用性が示された (**Fig. 1**)。また、非対称なアニオン構造を持つ LiFTFSI を用いた SPE では、対称な化学構造を持つ LiTFSI を用いた場合と比較して、塩過剰条件における伝導度が 1 桁程度向上した (**Fig. 1**)。

２．２．ポリ（エーテル–チオエーテル）とその酸化体のイオン伝導度の温度依存性

P1-P3 と LiFTFSI からなる複合体の塩過剰条件 ([X]/[Li$^+$] = 0.25, X = O, S, SO, SO$_2$) におけるイオン伝導度の温度依存性を評価した (**Fig. 2**)。各複合体のイオン伝導度は VTF 式に従った挙動を示した。VTF 式によるフィッティングにより活性化エネルギーを算出したところ、**P1**/LiFTFSI 複合体が最も低い値を示した。したがって **P1** 複合体が高い伝導度を示したのは活性化エネルギーの低下によりイオンの移動度が向上したからであると考えられる (**Table 1**)。

Table 1 Activation energies of SPEs.

Polymer	Activation energy (kJ/mol)
P1	8.4
P2	11
P3	13.3

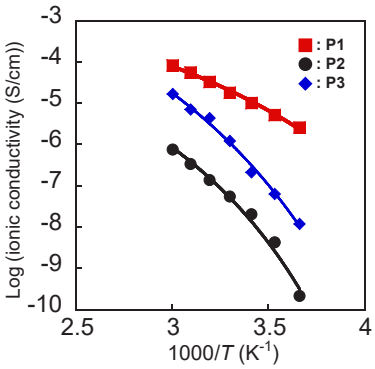


Fig. 2 Temperature dependance of ionic conductivities of P1-P3/LiFTFSI complex ([X]/[Li$^+$] = 0.25, X = O, S, SO, SO$_2$).

２．３．　ポリ（エーテル–チオエーテル）とその酸化体の熱特性

Table 2 Crystallinity of SPEs.

Polymer	Crystallinity (%)	
	LiTFSI	LiFTFSI
P1	45	28
P2	54	33
P3	46	32

2.1 項で作製した SPE の熱特性を示差走査熱量測定 (DSC) によって評価した。Li の融点由来のピークが観測されたことから、塩の一部が結晶化していることが分かった。SPE の結晶化度は Li 塩を LiTFSI から LiFTFSI に変更することで低下した (**Fig. 3, 4, Table 2**)。また、LiFTFSI を用いた複合体ではガラス転移点 (T_g) が室温以下に観測された (**Fig. 4**)。したがって、塩過剰条件において LiFTFSI を用いた際に伝導度が向上したのは、同条件下では、過冷却液体状態の塩の熱運動が伝導に寄与しており、LiFTFSI の適用により伝導に寄与する非晶質部分が増加したからであると考えられる。

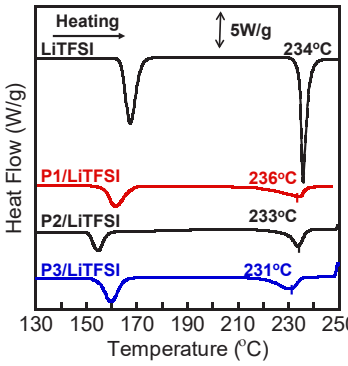


Fig. 3 DSC curves of **P1-P3**/LiTFSI complex ([X]/[Li$^+$] = 0.25, X = O, S, SO, SO$_2$).

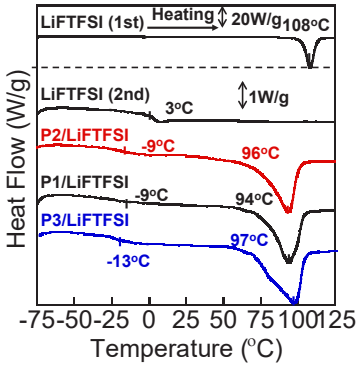


Fig. 4 DSC curves of **P1-P3**/LiFTFSI complex ([X]/[Li$^+$] = 0.25, X = O, S, SO, SO$_2$).

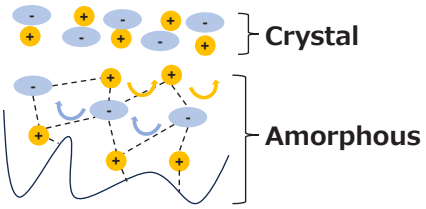


Fig. 5 Image of **P1-P3**/Li salts complex (polymer-in-salt).

３．参考文献

1) Yingjian Zhao, et al., Nanoscale Research Letters, 2019, 14, 366.
2) K. Pozyczka *et al*, *Electrochim. Acta*, **2017**, 227, 127–135.
3) S. Kondou *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 33169–33178.
4) M. Watanabe *et al*., *J. Phys. Chem. B*., **2018**, *122*, 10736–10745.

分野：環境・エネルギー材料分野

ポリフェニレンスルフィドとポリビニルカテコールを鍵構造とする高分子接着剤

早大院先進理工　○戸崎祐吾、小柳津研一
早大理工総研　渡辺清瑚

Poly(phenylene sulfide)/poly(vinyl catechol)-based novel polymer adhesives

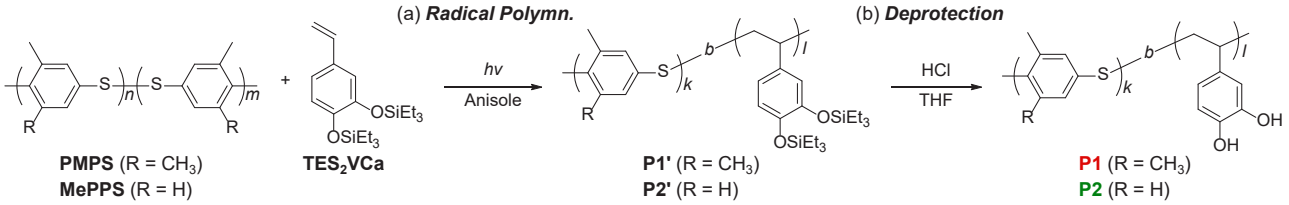
by ○Yugo TOSAKI, Seigo WATANABE and Kenichi OYAIZU

１．研究目的

ポリフェニレンスルフィド (PPS) は耐熱性や電気絶縁性に優れるエンジニアリングプラスチックであり、自動車、電気・電子材料などの工業用途では、異種材料と簡便かつ強固に接着できる技術が求められる[1]。一方で、PPS は半結晶性かつ極性の低い化学構造に由来して、異種材料との親和性に乏しい課題を残している。従来は PPS 表面を物理・化学エッチングすることで親水化し、接着性を担保する「表面破壊型」の手法がとられるが、表面物性の変化が吸湿性や誘電特性に大きな影響を及ぼす[2]。本研究では、PPS と特異的に相溶できる PPS 誘導体に新しく着目し、接着界面における分子鎖の相互侵入を利用した「表面非破壊型」の接着手法を提案する。具体的には、PPS 誘導体とポリビニルカテコール誘導体を導入したブロック共重合体を合成し、PPS 基板と親水基板に対する接着特性を調査したため報告する。

２．研究成果

２．１　PPS 誘導体とカテコール誘導体からなるブロック共重合体の合成



Scheme 1

PPS に側鎖メチル基を導入した PPS 誘導体 (**PMPS**, **MePPS**) は非晶性を示し、分散力や双極子相互作用の程度が類似することから例外的に PPS と完全相溶するため、基板界面で PPS 誘導体を溶融・混合させれば両者の分子鎖の相互侵入が可能と考えた。また、PPS 誘導体の主鎖内ジスルフィドはマクロ開始剤として機能するため、ビニルモノマーとのラジカル重合によりブロック共重合体を合成可能である[3]。

本研究では、PPS 基板と異種接着可能な接着剤の創出を目的に、強固な分子間相互作用を介して種々の基板に接着可能なカテコール誘導体 (**PVCa**)[4)5)] と PPS 誘導体を併せ持つ高分子を合成した。具体的には、PPS 誘導体を開始剤とするラジカル重合および脱保護によりブロック共重合体 (**P1**, **P2**) を合成した (**Scheme 1**, **Table 1**)。^{1}H NMR ではラジカル重合によりシリル保護カテコールに由来するシグナルが新たに生起し、脱保護反応を経てエチル保護基に由来するシグナルの消失とヒドロキシ基に由来するシグナルの生起を確認したことから、カテコール誘導体を定量的に導入可能であった (**Fig. 1**)。また、PPS誘導体とカテコール誘導体の組成比は仕込み比によって制御でき、溶媒可溶性を維持しながら高分子量体 ($M_w \sim 10^4$) として得られることが明らかとなった。

Table 1 Propeties of Block Copolymers

Run	Polymer	Yield (%)	Feed[a)] (-)	$I/(k+I)$[b)] (-)	M_n[c)] ($\times10^3$)	M_w/M_n[c)] (-)
-	**PMPS**	-	-	0	6.0	2.6
1		84	0.50	0.17	4.5	2.1
2	**P1**	67	0.75	0.67	6.2	2.8
3		86	0.86	0.90	9.1	4.3
-	**MePPS**	-	-	0	5.1	2.8
4		54	0.50	0.16	4.1	3.3
5	**P2**	60	0.75	0.54	4.3	5.6
6		95	0.86	0.79	5.9	6.9
-	**PVCa**	-	-	1.00	14	1.1

[a)]Feed ratio = [Vinyl monomer]/([PPS derivatives unit]+[Vinyl monomer]). Determined by [b)]^{1}H NMR and [c)]GPC of **P1'** and **P2'** (eluent: chloroform).

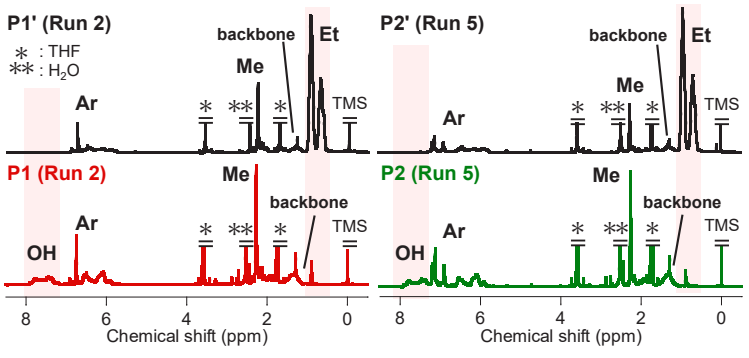


Fig. 1 ^{1}H NMR spectra of block copolymers in THF-d_8.

2．2　ブロック共重合体の熱・表面特性

合成したブロック共重合体の熱・表面測定より相分離構造を調査した。DSC では、PPS 誘導体ブロック (**PMPS**: T_g = 174 °C) とカテコール誘導体ブロック (**PVCa**: T_g = 192 °C) に由来した 2 つのガラス転移点が観測された (**Fig. 2a**)。ブロック共重合体を構成する 2 種のブロックは双極子相互作用や水素結合性の程度が顕著に異なることから、両者を分子レベルで混合することは熱力学的に不利であり、当該ブロック共重合体は自発的に相分離することが明らかとなった。

また、ブロック共重合体をコーティングしたフィルムの断面 AFM 像では、10-90 nm スケールの連続的なミクロ相分離構造が確認されたことから、薄膜の均一性を保ちながら、各ドメインに由来した親・疎水性を同時に発現できることが示された (**Fig. 2b**)。

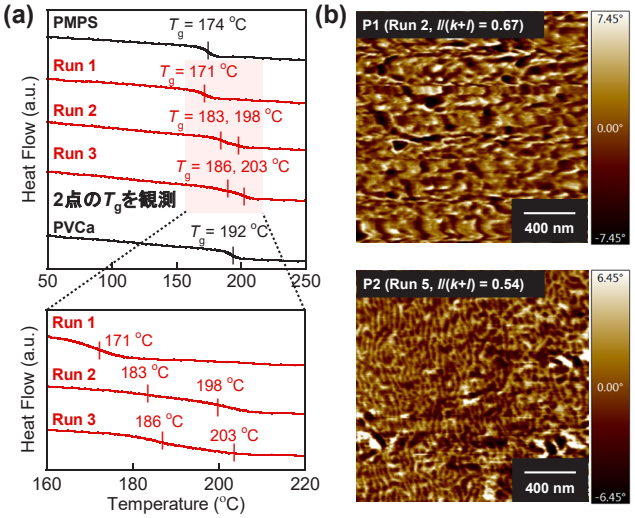


Fig. 2 (a) DSC curves (2nd heating, scan rate: 20 °C min^{-1}) of **P1** and (b) Cross-sectional AFM phase images of **P1** (Run 2) and **P2** (Run 5).

2．3　ブロック共重合体の接着特性

ブロック共重合体の PPS 基板および親水基板 (シリカ処理 PET) への接着性を調査した。**PMPS** および **P1** は、ドロップキャスト製膜と熱処理を経て PPS 基板に表面処理なく簡便に接着可能であった。試験片の引張剪断試験より、PPS 誘導体ブロックの含量増加に伴い接着強度は向上 (> 2.0 MPa) した (**Fig. 3a(i), b**)。**PMPS** のガラス転移温度以上の温度 (200 °C) に加熱すると **PMPS** ブロックのセグメント運動が誘起され、PPS 基板界面で分子鎖が相互侵入することで両者が接着したことが示唆された。さらに、**PMPS** は非極性な構造に由来して親水基板から容易に剥離した一方、**P1** はカテコール骨格由来の分子間相互作用 (水素結合・配位結合) が働くことから親水基板にも容易に接着でき、カテコール含量の増加に伴い接着強度が向上 (> 1.0 MPa) した (**Fig. 3a(ii), b**)。以上より、当該ブロック共重合体は、PPS 誘導体の特異的相溶性とカテコールの分子間相互作用という異なる 2 つの機構により、PPS 基板と親水基板のいずれにも表面処理なく接着でき、全く新しいカテゴリーの高分子接着剤として機能することが明らかとなった。

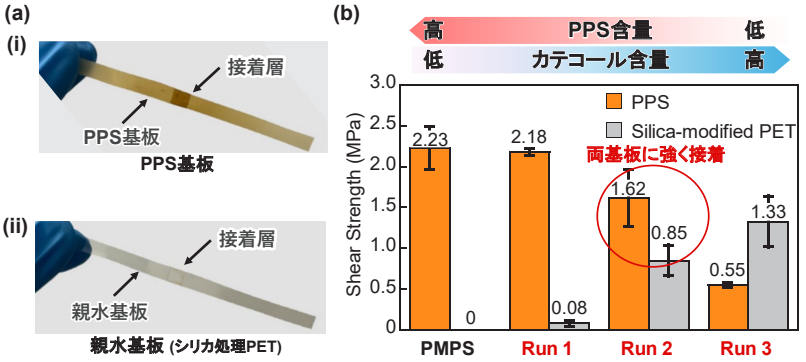


Fig. 3 (a) Single-lap joints of adhered with **P1** (Run 2) ((i) silica-modified PET substrates and (ii) PPS substrates) and (b) Shear strength of the single-lap joints adhered with **PMPS** or **P1**.

3．参考文献

(1) P. Zuo, A. Tcharkhtchi, M. Shirinbayan, J. Fitoussi and F. Bakir, Overall Investigation of Poly (Phenylene Sulfide) from Synthesis and Process to Applications-A Review, *Macromol. Mater. Eng.,* 2019, **304**, 1800686.

(2) C. Feng, H. Chen, M. Yang, Z. Feng and Y. Wang, Metallization of Polyphenylene Sulfide by Low-Cost Mussel-Inspired Catechol/Polyamine Surface Modification, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022, **4**, 4445-4453.

(3) S. Watanabe and K. Oyaizu, Catechol End-Capped Poly(arylenesulfide) as a High-Refractive Index "TiO_2/ZrO_2-Nanodispersible" Polymer, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2021, **3**, 4495-4503.

(4) H. Lee, B. Lee and P. Messersmith, A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos, *Nature*, 2007, **448**, 338-341.

(5) H. Takeshima, K. Satoh and M. Kamigaito, Scalable Synthesis of Bio-Based Functional Styrene: Protected Vinyl Catechol from Caffeic Acid and Controlled Radical and Anionic Polymerizations Thereof, *ACS Sustainable Chem. Eng*. 2018, **6**, 13681-13686.

分野：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　○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
東京科学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

チタンは生体親和性に優れることから歯科インプラント材料として用いられる．歯科インプラントでは，人工歯と人工歯根をつなぐアバットメント表面に口腔内細菌がバイオフィルムを形成することで炎症が起こり，インプラントの抜け落ちを引き起こすインプラント周囲炎が問題となる．そこで本研究では銅に着目した．銅は超抗菌性を有し，短時間で多種の細菌を死滅させることが報告されている．そのためチタン製インプラントの表面に純銅コーティングを施すことで，生体親和性と抗菌性を両立し，インプラント周囲炎の抑制が期待される．このような医療応用におけるコーティングには，長期間使用に耐える高い密着強度と，1　mm 以下の薄い膜厚を持つ皮膜の形成が求められる．そこで本研究では，複数のレーザ光で飛行粉末を均一に加熱することで熱影響の小さな皮膜が形成できるマルチビームレーザ金属堆積(LMD)法に着目した．我々の研究チームではこれまでに，純銅への光吸収率が高い青色半導体レーザを導入したマルチビーム LMD 法を用いて，ステンレス鋼 SUS304 上に純銅皮膜を形成し，抗菌試験を通して SUS304 と比較して極めて高い抗菌性を有することを確認した．純チタンと SUS304 は比熱や熱伝導率などの特性が類似した材料であるものの，LMD 法を用いた純チタン上への純銅皮膜形成では，接合界面で金属間化合物が生じやすく，希釈の抑制が大きな課題となる．そこで本研究では，マルチビーム LMD 法を用いて純チタン基板上への純銅皮膜形成を試み，レーザ入熱量が希釈層形成に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした．

２．コーティング実験概要

Fig.1 に，純銅コーティング実験装置の概略図を示す．2 台の青色半導体レーザーモジュール(最大出力 200 W)から出射された 2 本のレーザ光は光ファイバを通して加工ヘッドに伝送し，集光レンズを用いて加工点で 1 点に重畳した．重畳時のスポット径は半値全幅で 242 μm である．平均粒径 21 μm の純銅粉末は粉末供給機からアルゴンガスを用いて搬送し，加工ヘッド先端のノズルから基板表面に鉛直に供給した．　基板には 15 mm×15 mm×5 mm の純チタン基板を用いた．走査経路はラインアンドスペースパターンとし，15 mm×6 mm のコーティングを形成した．粉末供給量，ハッチング距離をパラメータとしてコーティング実験を行った．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．

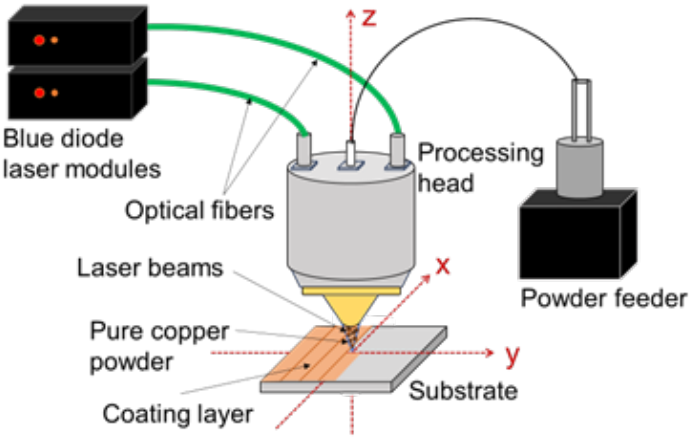


Fig. 1　コーティング実験装置概略図

３．実験結果

Fig.2 に，形成した純銅コーティング断面を示す．掃引速度 50 mm/s，パワー密度 2.17×10^5 W/cm^2 とし，ハッチング距離を 100，200，300 μm，粉末供給量を 50，75 mg/s と変化させた．粉末供給量 50 mg/s としたときには，いずれのハッチング距離においても平滑な皮膜が形成された．一方粉末供給量 75 mg/s のときには，ハッチング距離によって皮膜品質が変化した．(d)ハッチング距離 100 μm としたとき，皮膜内に多数の空隙が観察された．また，(e)ハッチング距離 200 μm においては平滑で緻密な皮膜が形成されたが，さらにハッチング距離を大きくした (f)ハッチング距離 300 μm ではビード同士が離れ，凹凸の生じた粗い表面が形成された．この結果より，ハッチング距離がコーティングの表面性状や欠陥形成に影響を及ぼすことが明らかとなった．

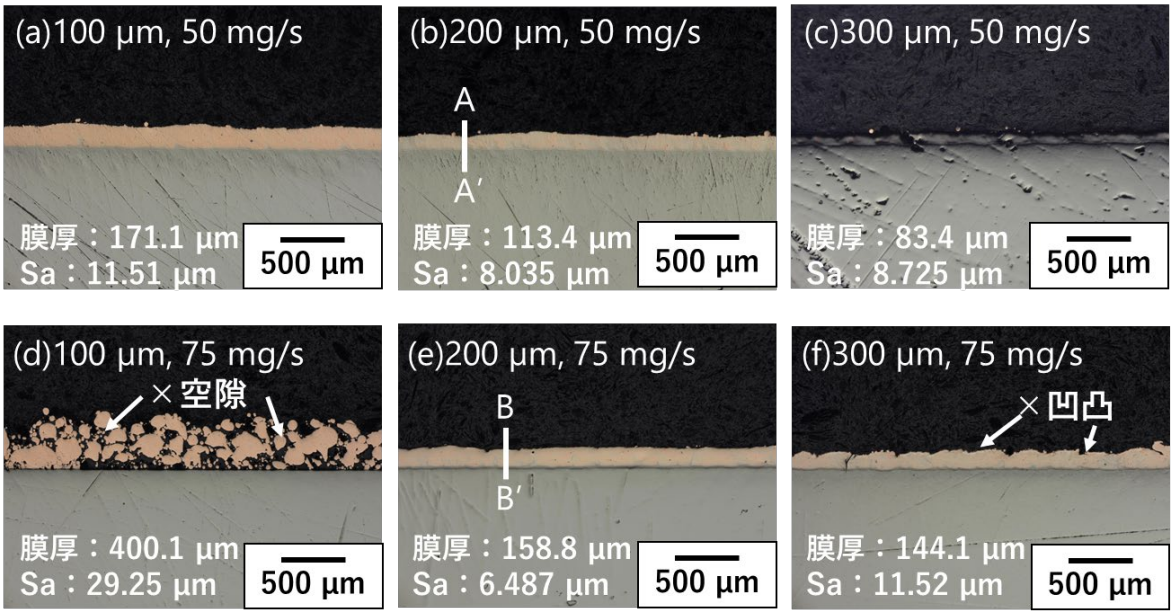


Fig.2 (a)ハッチング距離 100 μm，粉末供給量 50 mg/s，(b)200 μm，50 mg/s，(c)300 μm，50 mg/s，(b)100 μm，75 mg/s，(b)200 μm，75 mg/s，(b)300 μm，75 mg/s におけるコーティング断面図

さらに，平滑な表面が得られた Fig.2(b)および(e)の皮膜について，SEM/EDS を用いたライン分析を行った．その結果を Fig.3 に示す．Fig3(a)および(b)は界面近傍の SEM 画像で，画像左部が純銅皮膜，右部が基板である．Fig.3(c)および(d)は，A-A’，B-B’のライン上での銅とチタンの相対濃度を表している．(a)に示す皮膜では，界面から-40 ～ -10 μm の領域で Cu 濃度は 0.9 以上，Ti 濃度は 0.1 以下となった．また，両成分の濃度は-10 ～ +10 μm で急激に変化し，Ti が基板側で支配的になり，Cu は 5at%以下に減少した．このとき，Cu 成分が 0.1 ～ 0.9 となる領域で定義される希釈層厚さは 10.3μm であった．一方(b)に示す皮膜では，界面から-40～-10 μm の領域での Ti 濃度が 0.09 ～ 0.29 で変化し，皮膜内に基板成分が拡散して希釈を生じていることが示唆された．このときの希釈層厚さは 58.8 μm であった．この結果より，粉末供給量が希釈に影響を及ぼすパラメータであることが明らかとなった．本成果により，ハッチング距離と粉末供給量による入熱制御で，純チタン基板上に希釈が小さく高品質なコーティングを実現できることが示された．

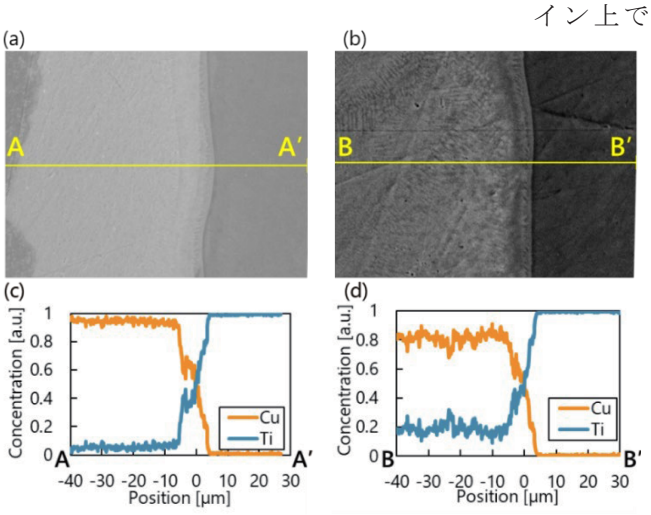


Fig.3 ハッチング距離 200 μm，粉末供給量 50 mg/s における(a)SEM 像および(c)ライン分析結果，ハッチング距離 200 μm，粉末供給量 75 mg/s における(b)SEM 画像および(d)ライン分析結果

分野：バイオ・医療機器材料分野

Additive Manufacturing of Ti-Mo-Zr Alloys

大阪大学接合科学研究所　○イサリヤパット アマルダ, 目代 貴之, 梅田 純子, 近藤 勝義, 阿部 浩也
東北大学金属材料研究所　上田 恭介, 成島 尚之

by ○Ammarueda ISSARIYAPAT, Takayuki MOKUDAI, Junko UMEDA,
Katsuyoshi KONDOH, Hiroya ABE, Kyosuke UEDA, Takayuki NARUSHIMA

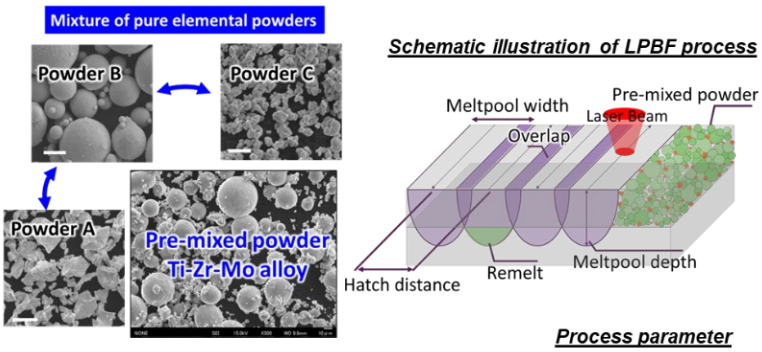
1. Research Object

The increasing global demand for long-lasting and biologically safe implant materials has intensified the search for alternatives to conventional Ti-6Al-4V. Conventional Ti-6Al-4V, despite its long clinical use, is increasingly questioned because the release of Al and V ions has been linked to inflammatory responses and potential DNA-damage-related complications [1]. To address these concerns, this study explores a new class of bio-safe Ti alloys engineered through Laser Powder Bed Fusion (LPBF). By adopting an *in-situ* alloying strategy using elemental Ti, Mo, and Zr powders, we aim to overcome the limitations of pre-alloyed feedstock and establish a flexible, cost-effective pathway for producing high-performance implant materials. The work focuses on addressing the key challenges of *in-situ* synthesis, including elemental segregation, incomplete melting, and crack formation. Through systematic optimization of LPBF parameters, we successfully fabricated high-density, crack-free Ti-Mo-Zr alloys with refined microstructures and enhanced mechanical properties. These results demonstrate not only the structural suitability of the alloys for modern implants but also the broader potential of additive manufacturing as a platform for advancing next-generation, patient-specific medical devices.

2. Experimental Results

2.1 Fabrication of *in-situ* Ti-Mo-Zr alloy via LPBF

The fabrication process begins with the preparation of a customized elemental powder mixture. commercially pure titanium (CP-Ti), Mo, and Zr powders were precisely weighed and thoroughly homogenized to achieve the target alloy composition. After powder preparation, the LPBF process was conducted using a systematic parameter matrix designed to identify the optimal processing window. Three laser power levels (100 W, 140 W, and 195 W) were combined with a range of scan speeds to generate various volumetric energy densities (*VED*), while the layer thickness and hatch distance were kept constant, as summarized in Fig. 1. This structured approach enabled a detailed examination of how thermal input influences melt pool stability, elemental dissolution, and defect formation during *in-situ* alloying.



Process parameter

VED (Volumetric Energy density, J/mm³)		83	130	200	250	300	350
Group 1	*P* (Power Laser, W) = 100 W	P1	P2	P3	P4	P5	P6
	V (Scan speed, mm/s)	1000	640	414	333	277	238
Group 2	*P* (Power Laser, W) = 140 W	P8	P9	P10	P11	P12	P13
	V (Scan speed, mm/s)	1400	900	580	466	388	333
Group 3	*P* (Power Laser, W) = 195 W	P15	P16	P17	P18	P19	P20
	V (Scan speed, mm/s)	1950	1250	810	650	540	465
T (Layer thickness, mm)		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
H (Hatch distance, mm)		0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06

Fig. 1 LPBF process for *in-situ* Ti-Mo-Zr alloy fabrication and the corresponding process parameters.

A clear relationship emerged between laser power, *VED*, and the resulting structural integrity of Ti-12Mo-5Zr samples. At low *VED*, insufficient heat input resulted in lack-of-fusion pores due to incomplete melting. When the laser power was too low, the high cooling rates generated significant residual stress, leading to extensive cracking throughout the samples [2]. As the laser power increased, cracking was progressively suppressed, and higher *VED* further reduced defect formation. However, when the *VED* became excessive, keyhole porosity appeared, caused by intensified vapor recoil pressure and unstable melt pool dynamics [3]. The optimal balance was achieved within the mid-range *VED* conditions, where samples exhibited dense, crack-free structures suitable for subsequent microstructural and mechanical evaluation (Fig. 2a).

Microstructural observations confirmed that *VED* plays a decisive role in elemental homogenization and melt pool morphology. At a low *VED*, the SEM images revealed numerous unmelted Mo particles embedded within the Ti matrix, accompanied by pronounced melt pool swirling. These features arise from the combination of the high scan speed, limited fluid flow, and rapid solidification. As *the VED* increased, the thermal energy became sufficient to fully melt Mo and Zr, reducing elemental segregation and promoting the formation of more uniform primary β-grain structures (Fig. 2b). This transition from heterogeneous to homogeneous microstructures highlights the importance of optimizing the thermal input to achieve complete *in-situ* alloying and stable melt pool behavior.

2.2 Mechanical properties

The mechanical properties of Ti-(12,15)Mo-5Zr alloys were evaluated in both the as-printed and heat-treated conditions and compared with those of CP-Ti. The results clearly demonstrate the transformative influence of heat treatment on the performance of LPBF-fabricated alloys. In the as-printed state, Ti-12Mo-5Zr exhibits a high tensile strength exceeding 1000 MPa but suffers from extremely low ductility, with elongation limited to approximately 1% (Fig. 2a). This pronounced brittleness is attributed to the high residual stresses and possible formation of metastable or undesired phases generated during the rapid solidification inherent to the LPBF process [4]. Following heat treatment at 900 °C for 30 min and subsequent water quenching, the alloy underwent a remarkable improvement in ductility, reaching approximately 35%, while still maintaining a high yield strength of around 800 MPa. This substantial shift from brittle to ductile behavior indicates that heat treatment effectively relieves residual stresses, promotes phase homogenization, and stabilizes the microstructure, enabling the alloy to achieve a more balanced and implant-relevant mechanical response.

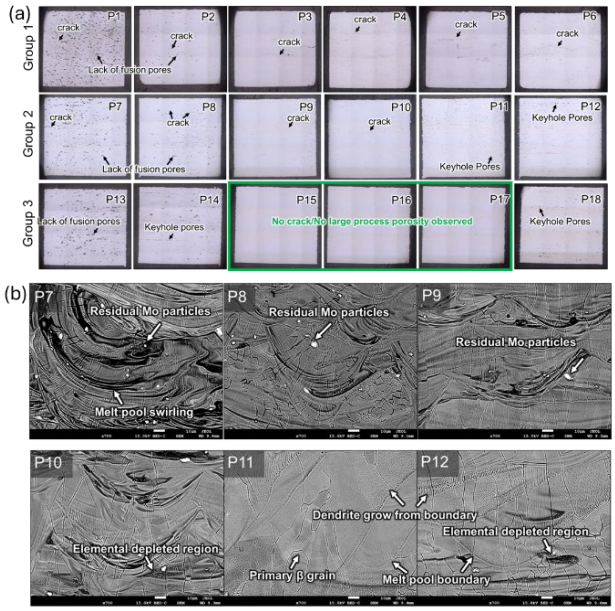


Fig. 2 Cross-sectional and microstructural analysis of LPBF-fabricated Ti-Mo-Zr samples.

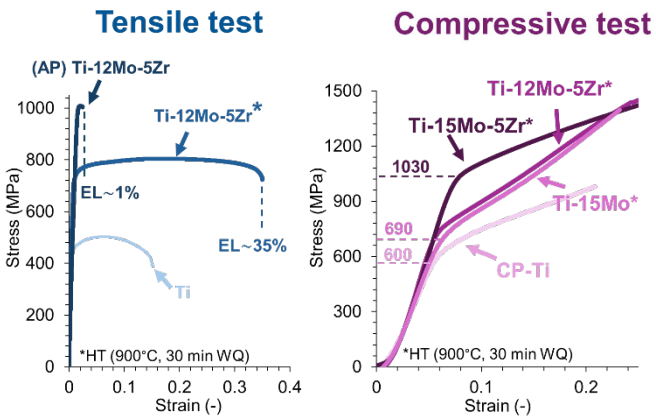


Fig. 3 Mechanical properties of Ti-Mo-Zr alloys before and after heat treatment, compared with CP-Ti.

Compressive testing further highlighted the strength advantages of the newly developed alloys. While CP-Ti exhibited a yield strength of approximately 600 MPa, the Ti-12Mo-5Zr and Ti-15Mo-5Zr alloys reached significantly higher compressive yield strengths of about 690 MPa and 1030 MPa, respectively. The increase in Mo content from 12% to 15% consistently enhanced strength due to Mo's strong β-stabilizing effect. Despite this substantial improvement, both alloys maintained a deformation profile similar to CP-Ti, showing a gradual post-yield slope that reflects adequate plasticity for load-bearing implant applications. This combination of high strength and controlled plasticity is essential for minimizing stress shielding and ensuring long-term mechanical compatibility with bone.

3. References

[1] C. Gomes et al., Genet Mol Biol. 34(2011), 116-121.
[2] W. Sun et al., Aerospace 12(2025) 103.
[3] Z. Yang et al., Powder technol. 471(2026), 122060.
[4] W. Zhang et al., Addi. Manuf. 93(2024), 104437.

分野：バイオ・医療機器材料分野

大気圧非平衡低温プラズマ照射による異材接合技術の開発と生体材料への応用に向けた適合性評価

大阪大学接合科学研究所　　○節原 裕一、竹中 弘祐、都甲 将、上野 航季
東京科学大学生体材料工学研究所　　川下 将一、島袋 将弥

Development of Dissimilar Material Joining Technology Using Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasma Irradiation and Compatibility Evaluation for Application to Biomaterial

by ○Yuichi SETSUHARA, Kosuke TAKENAKA, Susumu TOKO, Kouki UENO, Masakazu KAWASHITA and Masaya SHIMABUKURO

１．研究目的

ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）は、高い機械的強度、300 ℃を超える熱安定性、ならびに腐食環境下での優れた耐薬品性を有しており、多様な用途への応用が期待されている有機材料である。PEEK は、優れた機械的特性と生体適合性を有する不活性ポリマーであることから、修復歯科、補綴歯科、歯科インプラントなどの歯科分野や、頭蓋インプラント、整形外科インプラントなどの医療分野において幅広く利用されている。さらに、生体親和性に優れた金属材料である Ti およびその合金と PEEK から構成されるハイブリッド材料は、医療機器における新たな材料として注目されている。このように、Ti/Ti 合金と PEEK といった、金属と有機材料のような構成成分が大きく異なる異種材料の接合技術の確立は、今後さらに重要性を増すと考えられる。本研究では、大気圧非平衡 RF プラズマジェットを用いた表面処理によって PEEK 表面に極性官能基を導入し、有機材料と金属との異種材料接合の実現を目指している。本研究では、金属と有機材料との直接接合において、大気圧非平衡プラズマジェットを用いたプラズマ処理が PEEK 表面の物理・化学的状態に与える影響と、それが接合強度に及ぼす効果について、また医療用途を想定したプラズマ処理後の PEEK 表面の生体適合性に関する評価結果についても併せて報告する。

２．研究成果

２．１ 接合強度の向上と表面温度の影響

本研究では、大気圧 RF プラズマジェットを用いて PEEK 表面を処理し、純チタン（TP340）との直接接合強度を評価した。その結果、プラズマ照射時間の増加に伴い、引張せん断強度は直線的に向上し、最終的に約 13〜14 MPa という高い値に達した。この強度の向上はプラズマの RF 電力の出力に大きく依存しており、78 W の出力では 30 W の場合と比較して約 6 倍の速さで同等の強度が得られた 。さらに、照射中の PEEK 表面温度が重要な因子であることが判明し、特に表面温度が 240℃を超えた条件下では、接合強度が劇的に向上する傾向が明らかとなった。これは、プラズマからの熱流入が表面の化学的・物理的な改質プロセスを加速させていることを示唆する結果である。

２．２ 表面改質の化学的・物理的要因

接合強度の向上に対する表面改質の化学的・物理的要因を調べるために、XPS を用いてプラズマ処理前後の PEEK 表面の化学状態を調べた。プラズマ処理を施したすべての PEEK 表面において、未処理の状態では見られなかった O-C=O 基などの酸化誘導官能基の形成が確認された。これらの極性官能基は金属表面の酸化物層と水素結合や化学的相互作用を形成し、異種材料間の界面結合を強化に寄与すると一般に考えられている。しかし、本系においては、異なる表面温度（170℃と 240℃）で処理したサンプルの XPS スペクトルを比較したところ、導入された官能基の種類や量にはほとんど差が見られなかった。この結果は、表面温度の違いによる接合強度の劇的な変化が、表面の化学的な結合状態だけでなく、物理的な形態変化など別の要因が深く関わっていることを示唆している。

２．３ PEEK 表面における脆弱層の除去メカニズム

2.2 の結果を踏まえ、物理的な要因を調査するため SEM および AFM 観察を行ったところ、未処理の PEEK 表面には成形時の急速冷却によって生じた「脆弱層」と呼ばれる、深さ約 5 μm に及ぶ微細なひび割れやくぼみを含む脆弱な層が存在することが明らかになった。プラズマ処理はこの脆弱層をエッチング作用によって物理的に除去し、バルク（内部）と同様の緻密で強固な構造を表面に露出させる効果がある。破面解析においても、強度が低い条件下では脆弱層内で破壊（凝集破壊）が起きていたのに対し、高強度な条件下では脆弱層が完全に除去されていることが明らかとなった。Fig. 1 に示すように、接合強度はプラズマの照射条件で

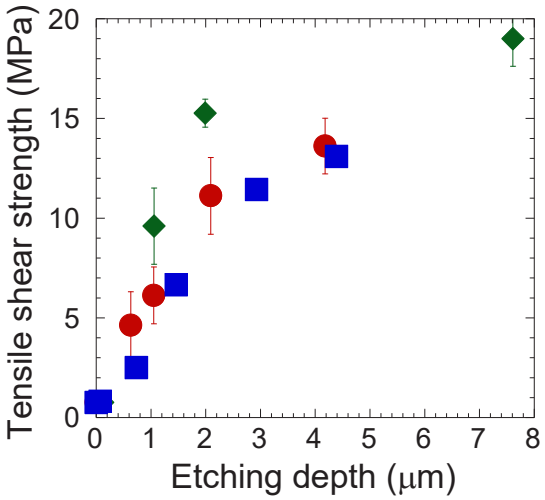


Fig. 1. Variation of tensile shear strength of bonded samples using untreated TP340 and plasma-irradiated PEEK versus etching depth of PEEK surface.

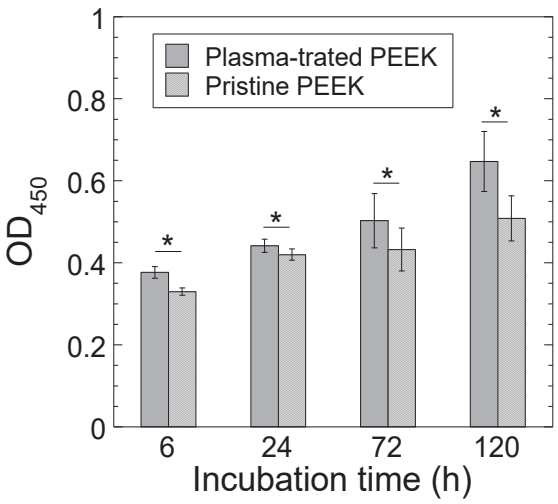


Fig. 2. Cell adhesion and proliferation of MC3T3-E1 cells cultured on different PEEK surfaces over a period of 6 to 120 hours.

はなく、エッチング深さに対して極めて良好な相関を示した。つまり、高い接合強度を実現するためには、化学的な官能基の導入に加え、この物理的に脆弱な層を完全に除去することが不可欠であることが明らかとなった。

２．４ 骨芽細胞の接着・増殖性の向上と生体適合性

最後に、医療用インプラントへの応用を想定し、MC3T3-E1 骨芽細胞様細胞を用いてプラズマ処理 PEEK の生体適合性を評価した。Fig. 2 にその結果を示す。培養開始 6 時間後の細胞接着数、およびその後の増殖率（24〜120 時間）のいずれにおいても、プラズマ処理を施した PEEK は未処理のものに比べて有意に高い値を示した。この改善の主な要因は、プラズマ処理によって導入された O-C=O 基などの親水性官能基が、細胞接着に不可欠な接着タンパク質の吸着を促進し、細胞が表面でより効果的に広がり、増殖しやすい環境を提供したためと考えられる。これらの知見は、大気圧プラズマ処理が PEEK 製インプラントの初期固定性と長期的な組織内安定性の両面を同時に向上させる、極めて有効な表面修飾技術であることを示す結果である。

３．参考文献

原著論文

- Kosuke Takenaka, Soutaro Nakamoto, Masaya Shimabukuro, Akiya Jinda, Ryosuke Koyari, Shunsho Shigemori, Kouki Ueno, Susumu Toko, Giichiro Uchida, Masakazu Kawashita, Effect of surface treatment using non-thermal atmospheric pressure plasma jet on dissimilar material direct joining using Polyetheretherketone, Surfaces and Interfaces 79 108187 (2025).

国際会議等発表

- Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida and Yuichi Setsuhara, Enhancement of bonding strength of metals /organic materials direct bonding via non-equilibrium atmospheric pressure plasma irradiation, The 9th Asia-Pacific Conference on Plasma Physics (AAPPS-DPP2025), 21-26 September 2025, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan.
- Kosuke Takenaka, Masaya Shimabukuro, Kouki Ueno, Susumu Toko, Masakazu Kawashita and Yuichi Setsuhara, Influence of Atmospheric-Pressure Non-Equilibrium RF Plasma Jet Treatment on Surface Characteristics of Polyetheretherketone, The 7th International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW2025) & The 5th International Symposium onDesign & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI^{2}MA), 1-2 October 2025 | The University of Osaka Nakanoshima Center, Osaka, Japan.
- Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida and Yuichi Setsuhara, Metal-Polymer Dissimilar Material Joining Technology Using Plasma-Assisted Hot Pressing Method, 6th International Conference of Nanojoining and Microjoining, November 17 - 21, 2025, Sunbee Village Convention Hall, Yeongju, Korea.

分野：バイオ・医療機器材料分野

α チタン合金の底面配向制御による高剛性化

大阪大学接合科学研究所　　○刈屋翔太、梅田純子、近藤勝義
東北大学金属材料研究所　　山中謙太

High Stiffness Enhancement of α-Titanium Alloys through Basal Texture Control

by ○Shota KARIYA, Junko UMEDA, Katsuyoshi KONDOH and Kenta YAMANAKA

１．研究目的

本研究では，本来 α チタン合金が有する強い力学異方性に着目し，レーザ粉末床溶融結合法（PBF-LB）による結晶配向制御を通じて，高剛性かつ高強度を兼備した新規チタン材料設計指針の確立を目指す．特に，小児用体内埋め込み型補助人工心臓の小型化に資する高剛性生体材料の創出を 1 つの応用目標とする．補助人工心臓の小型化には，血流性能を維持したまま，容器および回転羽根の薄肉化が不可欠であるが，これは構造体の剛性低下や動作効率の低下を招く．現在，広く用いられているチタン合金は生体適合性に優れる一方，そのヤング率は約 100 GPa と鉄鋼材料の半分程度にとどまり，高剛性化が大きな課題となっている．α チタン合金は hcp 構造に由来する顕著な力学異方性を示し，底面方向では約 150 GPa の高いヤング率を有する．しかしながら，これまで結晶配向を任意に制御する手法は確立されておらず，その力学異方性を活用した材料設計は実現されてこなかった．これに対して，我々は CP-Ti に PBF-LB プロセスを適用することで，溶融池周囲に形成される熱影響部における組織変化を通じて，造形方向に対して強い底面配向組織が形成されること，これに伴って造形方向において水平方向の約 1.5 倍の高強度が発現することを見出した．

さらなる力学特性の向上を目的として，α 相安定化元素である Al により合金化した Ti-9 wt%Al（Ti-9Al）合金を対象に底面配向組織の形成を試みる．Ti-9Al 合金は CP-Ti に比べて大幅な高強度化が期待される一方，Al 添加により，底面配向組織の形成に重要な役割を果たす熱影響部での組織変化が阻害され，配向組織の形成が困難となる．本研究では，Ti-9Al 合金において底面配向組織を実現可能とする PBF-LB プロセスパラメータを探索する．さらに，見出した条件により造形した試験片サイズの造形体を作製して力学特性を評価することで，α チタン合金が有する力学異方性を活用する材料設計指針の有用性を実証する．以上を通じて，「結晶配向制御による高性能化」という新たなチタン合金設計概念を確立し，高剛性・高信頼性を要求される次世代医療デバイス材料への展開に資する学術的・技術的基盤を構築することを目的とする．

２．研究成果

２．１　底面配向組織を実現可能とするプロセスパラメータの探索

予備実験を行った結果（図 1），空孔の発生をきっかけに，粗大な底面配向結晶粒（(a)白色部）の成長が途切れ，無秩序な配向を有する微細な針状粒あるいは等軸粒組織（(a)黒色部）へと遷移していることが分かった．その結果，底面配向組織は造形プレートから高さ 3~4 mm 程度までしか形成できなかった．この原因としてレーザの折り返し時にレーザの走査速度が設定値よりも低下し，線エネルギー密度（LED）が増加したことが考えられる[1].

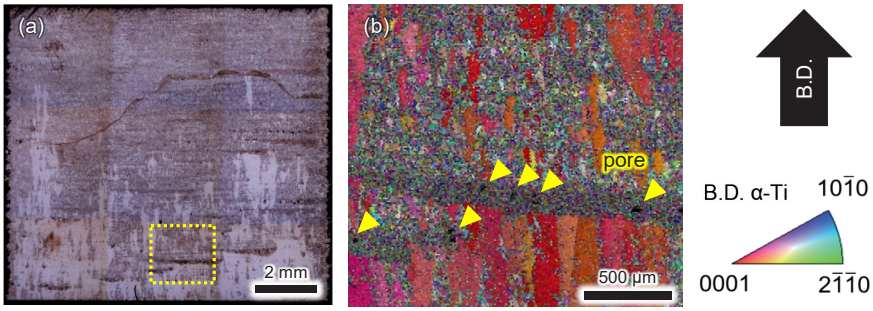


図 1 (a)Ti-9Al 造形体の XZ 断面 OM 像と(b)黄枠部の IPF map.

底面配向組織の形成には高い LED 条件が必要となる．しかしながら，高 LED 条件を維持しながら空孔の発生を抑制することは困難である．そこで，層間の走査パターンのシフトを 0 mm とすることで空孔の発生位置を固定し，空孔の発生がなく底面配向を形成している領域と，空孔が発生して底面配向が形成されていない領域に 2 分することを考えた．図 2 に層間のレーザ走査パターンのシフトを 0

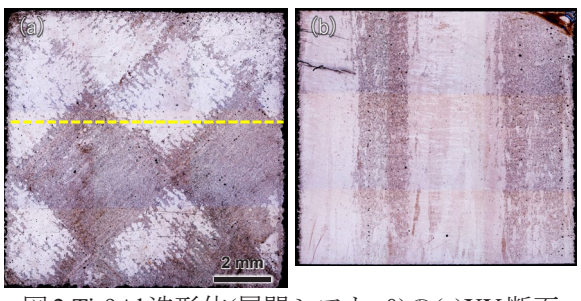


図 2 Ti-9Al 造形体(層間シフト=0)の(a)XY 断面 (Z=10mm)と(b)黄線部の XZ 断面の OM 像.

mm として造形した Ti-9Al 造形体の OM 観察結果を示す．従来，底面配向結晶粒の成長は高さ 3 mm 程度で途切れ始めたのに対して，本造形体では高さ 10 mm においても底面配向結晶粒の成長が確認された．しかしながら，レーザの走査速度が低下する端部と一部のグリッドにて，無秩序な配向を有する微細粒組織が形成された．この原因を調査すべく最表面にて溶融池形状の解析を行った結果，底面配向部では溶融地が浅く広いのに対して，微細粒組織を形成した領域では溶融地が深くなっていることが分かった．この原因としてヒュームの影響が考えられる．PBF-LB プロセスでは，レーザ照射部で生じたヒュームを除去するために，Ar ガスを流している．この Ar ガスのフロー方向とレーザの走査方向が一致する場合には溶融地が浅くなり，両方向が直交する場合には溶融地が深くなることが報告されている[2]．本造形体においても，溶融地が浅い底面配向部では Ar ガスのフロー方向とレーザの操作方向が一致し，溶融地が深い微細粒組織部では両方向が直交しており，報告されている現象と一致している．

続いて，Ar フロー方向の影響を除去し，すべてのグリッドで底面配向組織を形成するために，Ar フロー方向とレーザ走査方向が±45°を成すレーザ走査パターンで造形した．その結果を図 3 に示す．レーザの折り返し部を除いて，広い領域で底面配向組織が確認されるようになった．IPF map により結晶配向を確認した結果，全面に底面配向を示す赤色が確認された．以上により，目的とした空孔の固定による底面配向組織の大容量化を達成したことを確認した．

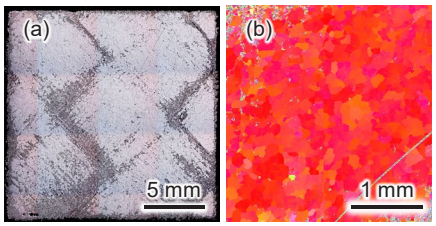


図 3 Ar フロー方向を考慮して作製した Ti-9Al 造形体の(a)XY 断面(Z=10mm)の OM 像と(b)IPF map.

以上の結果より，Ti-9Al 合金における底面配向組織の形成および大容量化には，空孔発生位置の制御とともに，溶融池形状を支配するガスフローとレーザ走査方向の関係が重要であることが明らかとなった．適切な走査パターンを採用することで，底面配向組織の成長高さと範囲の大幅な拡張を達成し，PBF-LB プロセスによる α チタン合金の結晶配向制御の有効性が実証された．

２．２　力学異方性の発現と高強度化の実証

前節にて，PBF-LB プロセスを通じて Ti-9Al 合金にて底面配向を制御する手法を確立した．本項では，底面配向組織の力学的優位性を検証する．始めに，圧縮試験により，底面配向組織，針状粒および等軸粒からなる 2 種の無秩序配向組織に対して圧縮試験およびビッカース硬さ試験を実施した．その結果を図 4 に示す．針状粒および等軸粒からなる無秩序配向組織では，造形方向・水平方向に関わらず，その圧縮耐力の差は 30-80 MPa であり，顕著な強度差は確認できなかった．対して，底面配向組織では，水平方向の圧縮耐力は 722-734 MPa であるのに対して，造形方向の圧縮耐力は 1975-2150 MPa であり，その差は 1200 MPa と大きな力学異方性を示した．また，その圧縮耐力は 2000 MPa (=2 GPa)を超えた．従来の 2 GPa 級チタン合金は，微細な α 相により析出強化した準安定 β チタン合金が主であり，β 相の安定化のために V や Mo といったレアメタルの添加が必須となる．しかしながら，これらの元素の産出は一部の国に限られており，V および Mo の産出は，それぞれ 70%，42%を中国が占める[3]．本合金は従来とは異なる強化指針に基づき，レアメタル元素を一切添加せずに同等の強度特性を発現している．本結果は，結晶配向制御と力学異方性の活用が，高強度・高剛性チタンの新たな材料設計指針となり得ることを意味しており，資源制約の観点からも持続可能な構造材料開発に資する重要な成果である．

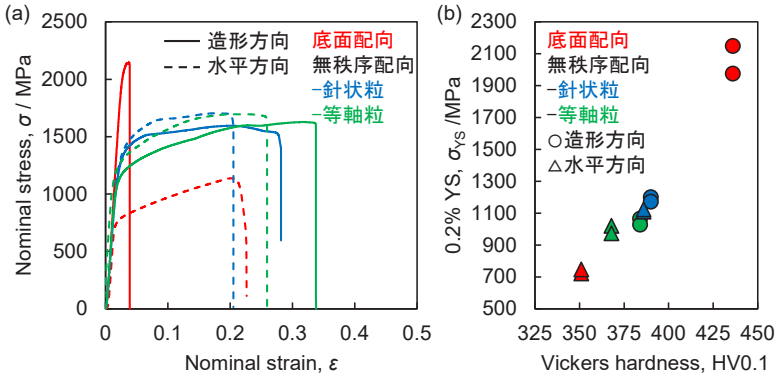


図 4 様々な組織を持つ Ti-9Al 造形体の(a)圧縮特性と(b)ビッカース硬度と圧縮耐力の関係.

３．参考文献

[1] A.A. Martin et al., Dynamics of pore formation during laser powder bed fusion additive manufacturing, Nat. Commun. 10 (2019) 1–10.

[2] H. Amano et al., Impact of gas flow direction on the crystallographic texture evolution in laser beam powder bed fusion, Virtual Phys. Prototyp. 18 (2023).

[3] S.M. Jasinsk, Mineral commodity summaries 2025, 2025.

分野：バイオ・医療機器材料分野

Strength Meets Machinability: The Synergistic Role of β-Isomorphous Elements in 3D Printed Titanium Alloys

Chi-Ho Ng[1,2], M. Adeel Zafar[2], Mandeep Singh[2], Matthew S. Dargusch[2], Kenta Yamanaka[1], Michael J. Bermingham[2]
[1]*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan*
[2]*Centre for Advanced Materials Processing and Manufacturing, School of Mechanical and Mining Engineering, The University of Queensland, St Lucia, Queensland, 4072, Australia*
e: ng.chi.ho.c6@tohoku.ac.jp

1. Research Object

Additive manufacturing (AM) offers potential for customised titanium products but often results in undesirable variations in mechanical properties due to metastable phases and columnar grains. Research has addressed this, including alloy modification [1]. Recently, incorporating β-isomorphous elements (i.e., high-melting-point elements that are miscible with β-titanium) has proven to be an effective alloy design strategy. This approach tackles phase heterogeneity and columnar grains, thereby improving mechanical properties and removing anisotropy in commercially available metastable β-titanium alloys [2].

Such principles improve titanium's suitability for AM and enable quick production of quality parts. Most research focuses on mechanical performance and grain size, neglecting machinability. AM parts often require precision machining [3], regardless of the process (laser powder bed fusion or wire-based directed energy deposition). On the other hand, titanium alloys are hard to machine, so understanding how alloy composition affects finishing and surface quality is crucial. While AM titanium machinability has been studied [4], little is known about machining modified alloys with unmelted foreign particles. β-isomorphous elements, such as tantalum (Ta), are of interest for alloying with titanium to improve mechanical performance [2]. Ta is used in additive manufacturing to modify titanium alloys [5], enhancing strength and ductility. Although such alloys meet ISO 7209, their machining behaviour is not fully understood, especially the effect of unmelted refractory particles, mainly β-isomorphous elements. This study added Ta to Ti-6Al-4V via laser powder bed fusion (L-PBF) to explore its effects on grain refinement, mechanical properties, and machining performance.

2. Experimental Results

The addition of 10% Ta to L-PBF Ti-6Al-4V significantly refines the microstructure, yielding a 47% reduction in prior β-grain size (to 23.36 ± 4.33 μm) and a transition from coarse columnar to a mixed fine columnar-equiaxed morphology (Figure 1). EBSD analysis substantiates this shift, showing a halved maximum MUD value and a drop in the texture index from 12.11 to 1.96, indicating a substantially weakened preferred orientation. This refinement is primarily driven by enhanced constitutional supercooling (ΔT_{CS}) resulting from an increased Q value (~80K) and an expanded freezing range ΔT_{FR} (~32K). Furthermore, partially dissolved Ta particles serve as heterogeneous nucleation sites, creating localised, Ta-rich supercooled liquid envelopes that effectively promote equiaxed grain growth.

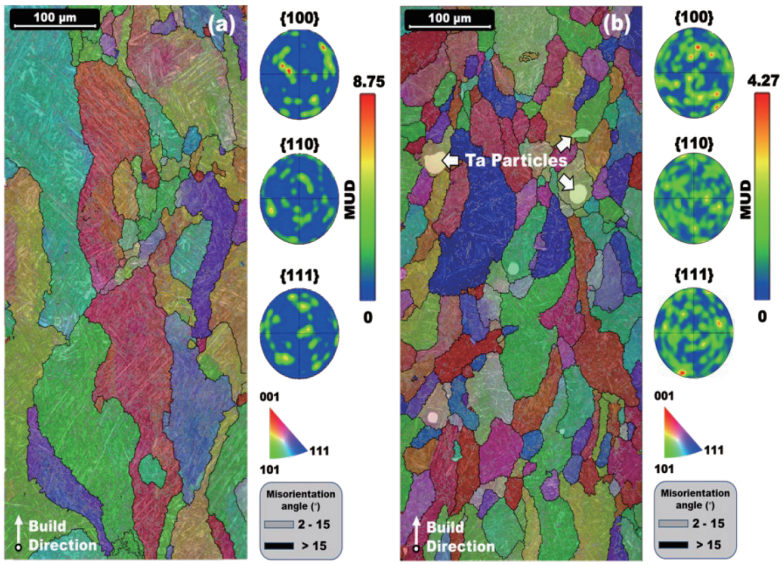


Figure 1 Reconstructed β orientation EBSD maps for the (a) Ti-6Al-4V and (b) Ti-6Al-4V+10Ta

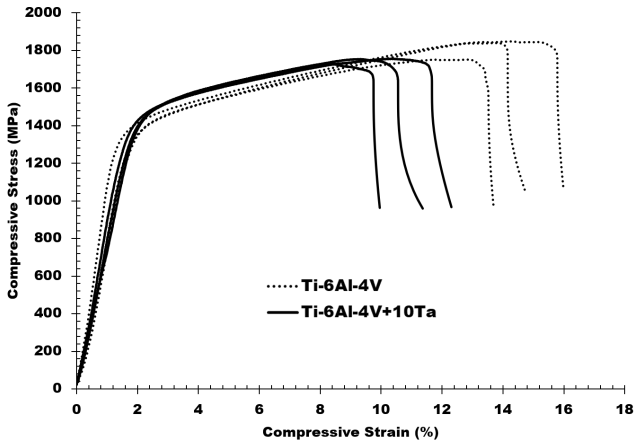


Figure 2 Compressive stress-strain curves of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-4V+10Ta were obtained through compression tests on cylindrical specimens

Tantalum addition (10 wt.%) to Ti-6Al-4V induces a significant strength-ductility trade-off (Figure 2), increasing yield strength from 1259.94 MPa to 1360.62 MPa while reducing elongation to failure by approximately 24% (11.21 ± 1.18% vs. 14.80 ± 1.15%). This strength enhancement is driven by the synergistic effects of solid solution strengthening (i.e. facilitated by Ta solute gradients around partially melted particles) and grain boundary strengthening from refined prior β-grains, and the presence of Ta particles that impede dislocation motion. Conversely, the reduction in ductility is attributed to these undissolved refractory particles acting as localised stress concentrators, which facilitate premature cracking and limit the material's capacity for plastic deformation.

To accurately quantify fluctuating machining forces, Root Mean Square (RMS) values were used, revealing that the F_x (lateral) and F_y (feed) components predominate, while F_z remains stable (Figure 3a & b). Although the addition of 10% Ta generally reduced F_x and F_y compared to the base Ti-6Al-4V, a transient force surge at 1200 mm^3 suggests that hard Ta particles may act as rigid inclusions (Figure 3c), causing localised contact stress and temporary tool-workpiece instability before steady-state chip formation resumes. Machinability was further evaluated using Specific Cutting Energy (SCE), defined as $SCE = \frac{v_c}{V_{rem}} \int_0^{t_c} \sqrt{F_x^2 + F_y^2 + F_z^2}\, dt$, integration of the 3-dimensional force vector modulus to measure material resistance over time. Results indicate that Ti-6Al-4V+10Ta is more energy-efficient to machine, requiring approximately 0.4 J/mm^3 less energy than the TI-6Al-4V alloy, with minimum SCE values (6.76 J/mm^3), and compares favourably with literature benchmarks (Figure 3d). This energy advantage persists until significant material removal (1950 mm^3), at which point impending tool wear begins to equalise the machining resistance of both specimens.

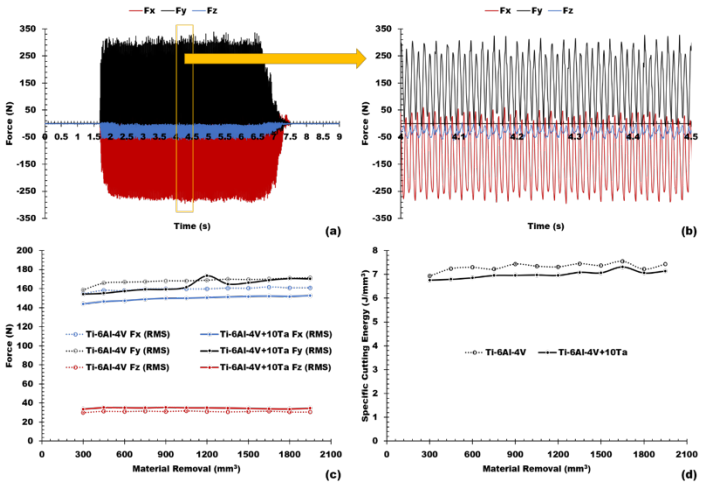


Figure 3 (a) Measured force signals during machining Ti-6Al-4V for different directions (F_x, F_y, F_z); a zoomed-in view shows periodic fluctuations. Cutting forces and specific cutting energy (SCE) for Ti-6Al-4V and Ti-6Al-4V+10Ta as functions of material removal (mm^3): (c) RMS values of force components; (d) calculated SCE.

3. References

[1] G. Dai *et al.*, "Grain refinement and columnar-to-equiaxed transition of Ti6Al4V during additive manufacturing via different laser oscillations," *International Journal of Machine Tools and Manufacture,* vol. 189, p. 104031, 2023.

[2] J. Zhang *et al.*, "Ultrauniform, strong, and ductile 3D-printed titanium alloy through bifunctional alloy design," *Science,* vol. 383, no. 6683, pp. 639-645, 2024.

[3] O. Oyelola, P. Crawforth, R. M'Saoubi, and A. T. Clare, "Machining of additively manufactured parts: implications for surface integrity," *Procedia Cirp,* vol. 45, pp. 119-122, 2016.

[4] F. Veiga, A. Gil Del Val, A. Suárez, and U. Alonso, "Analysis of the machining process of titanium Ti6Al-4V parts manufactured by wire arc additive manufacturing (WAAM)," *Materials,* vol. 13, no. 3, p. 766, 2020.

[5] C. Shang, X. Hou, Y. Lu, R. Zhang, X. Lu, and C. Yuan, "Simultaneous improvement of strength and ductility of laser additively produced Ti6Al4V by adding tantalum," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 976, p. 173171, 2024.

分野：バイオ・医療機器材料分野

Development of dual-functional titanium surfaces with enhanced osteoconductivity and antibacterial activity via alkali–hot water treatment and nitrogen doping

東北大学大学院歯学研究科　Li Chang、Mohammed N. Al-Duais、陳 鵬、○金高 弘恭
大阪大学接合科学研究所　目代 貴之
東京科学大学生体材料工学研究所　横井 太史、川下 将一

by Li Chang, Mohammed N. Al-Duais, Peng Chen, Taishi Yokoi, Takayuki Mokudai, Masakazu Kawashita, ○Hiroyasu Kanetaka

1. Research Object

Titanium (Ti) and its alloys are widely used in orthopedic and dental implants because of their excellent mechanical properties, corrosion resistance, and biocompatibility. However, their intrinsic bioinert nature limits early osseointegration and provides little resistance to bacterial colonization, which together negatively affect long-term implant performance. Accordingly, the development of titanium surfaces that can simultaneously promote bone integration and suppress bacterial adhesion remains an important clinical and materials science challenge [1]. In our previous work [2], alkali–hot water treatment (AWT) was established as a simple and effective surface modification strategy to enhance the osteoconductivity of titanium. This treatment produces a hydroxylated nanostructured surface that improves surface wettability and promotes osteoblast adhesion, proliferation, and differentiation, thereby providing a stable bioactive platform for bone–implant integration. Despite these advantages, AWT alone does not confer antibacterial functionality.

Building on this foundation, the present study aims to develop a dual-functional titanium surface by introducing antibacterial activity through controlled nitrogen doping of AWT-treated titanium. Nitrogen doping under an ammonia atmosphere is employed to modify surface chemical states while preserving the favorable surface structure and cytocompatibility achieved by AWT. Particular emphasis is placed on elucidating the time-dependent effects of nitrogen doping on surface properties, antibacterial performance, and osteogenic cell responses. The overall objective of this project is to establish a practical surface engineering strategy for titanium implants that integrates enhanced osteoconductivity with effective antibacterial activity, thereby improving long-term clinical reliability.

2. Experimental Results

Commercially pure titanium specimens (CP Ti) were first polished and then subjected to alkali–hot water treatment (AWT) to generate a bioactive surface, followed by nitrogen doping at 500 °C under an ammonia atmosphere for different durations (1, 3, and 5 h). The effects of these sequential surface modifications on surface characteristics, antibacterial performance, and cytocompatibility were systematically evaluated.

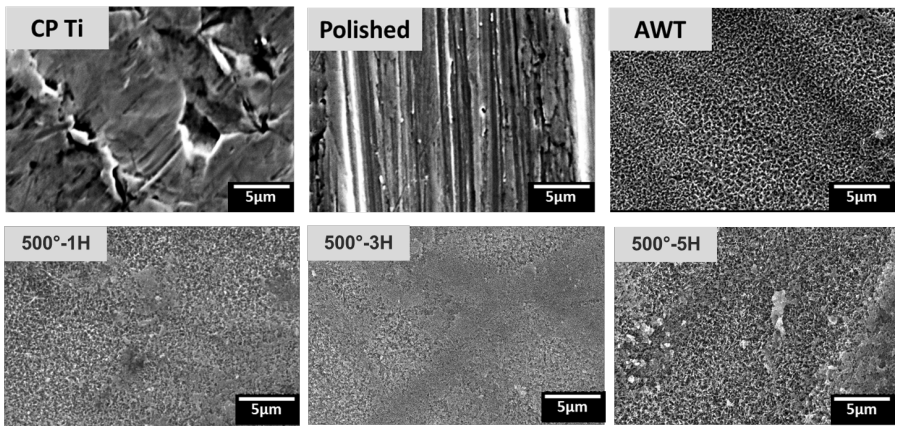


Figure 1. Surface morphologies of all specimens observed by SEM: CP Ti; AWT; and AWT with nitrogen doping at 500°C under an ammonia atmosphere for different durations (1, 3, and 5 h). Scale bars are 5 μm.

Network-like structural features were observed on the AWT-treated specimens, forming a nanostructured surface consistent with our previous findings [1]. Subsequent nitrogen doping did not induce noticeable changes in surface topography or roughness across all doping durations (Fig. 1), indicating that the primary surface morphology established by AWT was preserved.

XRD analysis showed no formation of secondary crystalline phases attributable to nitrogen doping. In contrast, FT-IR spectroscopy confirmed the incorporation of nitrogen-related chemical states (Fig. 2). In particular, characteristic Ti–N and Ti–O–N bands were clearly observed for the 3 h nitrogen-doped specimens, suggesting effective surface chemical modification. Contact angle measurements demonstrated that nitrogen doping altered surface wettability in a time-dependent manner, reflecting changes in surface chemistry rather than morphological effects.

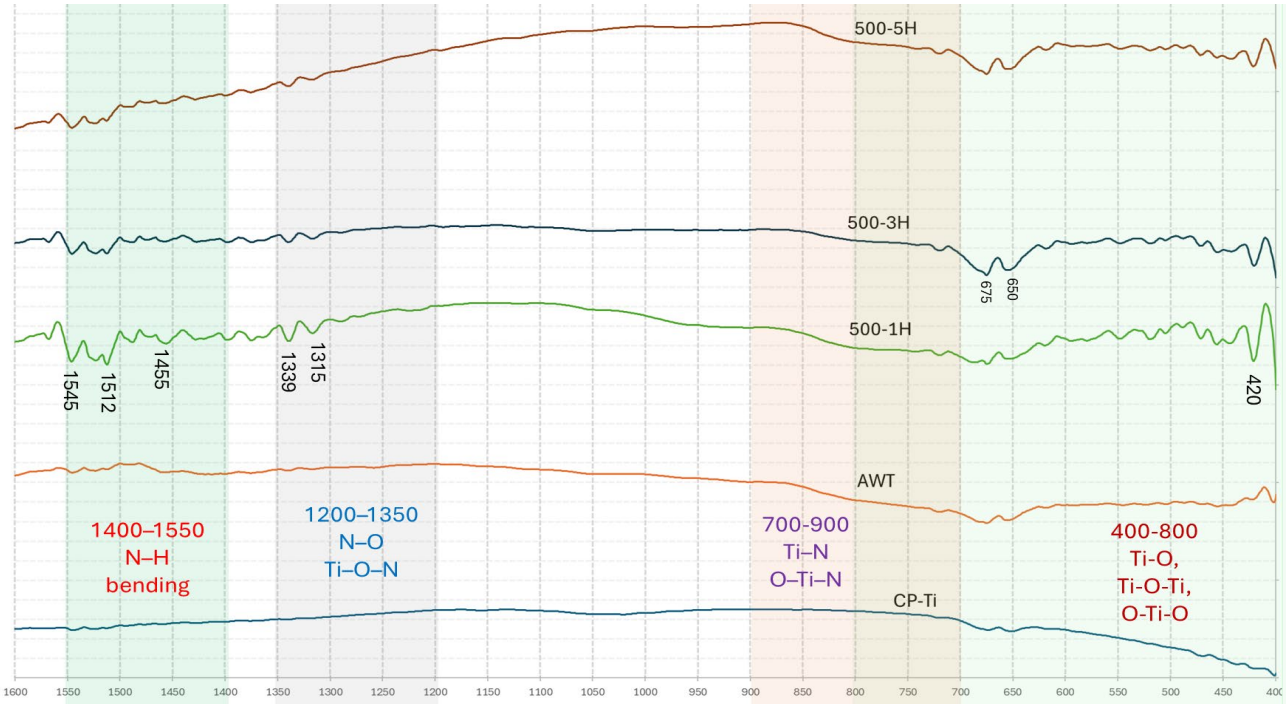


Figure 2. FT-IR spectra of all specimens: CP Ti; AWT; and AWT with nitrogen doping at 500 °C under an ammonia atmosphere for different durations (1, 3, and 5 h).

Antibacterial activity was evaluated using *E. coli* under visible light conditions via the film contact method. All nitrogen-doped specimens exhibited enhanced antibacterial performance compared with the AWT-only control. Among the tested conditions, the 3 h nitrogen-doped surface showed the most pronounced reduction in bacterial viability, with statistically significant differences ($P < 0.05$), whereas shorter or longer doping durations resulted in less effective antibacterial responses.

Cytocompatibility was assessed using MC3T3-E1 preosteoblasts through WST-8 assays. Cell viability and proliferation on nitrogen-doped surfaces were comparable to those observed on AWT-treated titanium, indicating that nitrogen incorporation did not induce cytotoxic effects. Notably, the 3 h nitrogen-doped specimens maintained favorable cell responses while exhibiting superior antibacterial performance.

Overall, these results demonstrate that controlled nitrogen doping can effectively introduce antibacterial functionality to AWT-treated titanium surfaces without compromising cytocompatibility. The findings further indicate that nitrogen doping duration plays a critical role in balancing antibacterial efficacy and biological compatibility, with the 3 h treatment condition providing the most favorable balance between antibacterial activity and cytocompatibility among the tested conditions.

3. References

(1) T. Kokubo, H. M. Kim, M. Kawashita, T. Nakamura. J. Mater. Sci. Mater. Med. 15 (2004) 99–107.
(2) L. Chang, P. Chen, T. Mokudai, M. Kawashita, I. Mizoguchi, H. Kanetaka. ACS Omega 9 (2024) 44568–44576.

分野：バイオ・医療機器材料分野

Rapid antimicrobial activity of pure copper coatings fabricated by multi-beam blue diode laser cladding

東北大学大学院歯学研究科　○陳 鵬、金高 弘恭
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
東北大学金属材料研究所　目代 貴之

by ○Peng Chen, Tamaki Yoshida, Keisuke Takenaka, Takayuki Mokudai, Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto, Hiroyasu Kanetaka

1. Research Object

Copper has long been recognized for its strong antimicrobial properties and has attracted increasing attention for applications requiring rapid microbial inactivation, such as medical devices, hospital surfaces, and hygienic environments. In particular, rapid antimicrobial activity occurring within minutes is crucial for suppressing early bacterial adhesion and preventing subsequent biofilm formation. However, the practical implementation of pure copper coatings using laser-based additive manufacturing remains challenging due to copper's low laser absorptivity and high thermal conductivity, which hinder stable and controllable processing. To address these challenges, multi-beam blue diode laser cladding has emerged as an effective approach for the fabrication of pure copper coatings. Owing to the higher absorption of blue laser wavelengths by copper, this technique enables the formation of dense and well-adhered copper coatings on metallic substrates with improved process stability. While the feasibility of this method has been demonstrated, systematic evaluation of the rapid antimicrobial performance of such copper coatings remains limited.

The objective of this study is to evaluate the rapid antimicrobial activity of pure copper coatings fabricated by multi-beam blue diode laser cladding. Focusing on short contact times on the order of minutes, the antimicrobial performance of the copper-coated surfaces is assessed using both gram-negative (*Escherichia coli*) and gram-positive (*Staphylococcus aureus*) bacteria under standardized testing conditions. In addition to quantitative antibacterial evaluation, qualitative observation of bacterial viability on the coating surface is incorporated to better characterize the immediate antimicrobial response. Through this study, we aim to clarify the effectiveness of laser-cladded pure copper coatings in achieving rapid antimicrobial activity and to provide fundamental knowledge supporting their application in environments where immediate bacterial inactivation is required.

2. Experimental Results

Pure copper coatings were fabricated on SUS304 stainless steel substrates using multi-beam blue diode laser cladding, hereafter referred to as LC-Cu. The rapid antimicrobial activity of the laser-cladded copper surfaces was evaluated with a particular focus on short contact times on the order of minutes. Uncoated SUS304 substrates were used as the native control, while bulk pure copper plates served as the positive control.

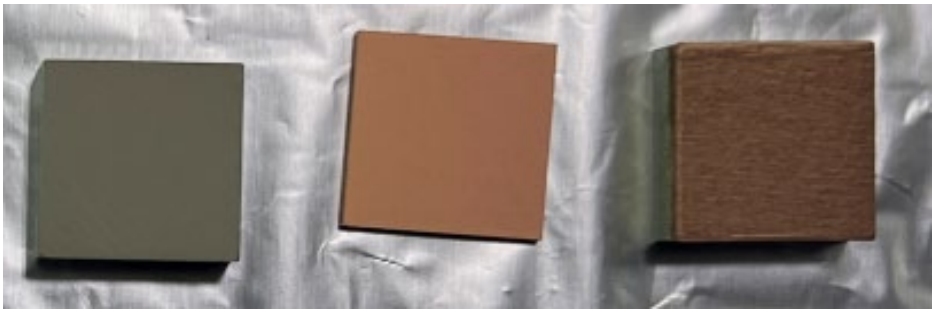


Figure 1. Photo of specimens used in this study. Specimens from left to right are: SUS304, p-Cu, LC-Cu.

Antibacterial performance was assessed using a film contact method in accordance with JIS Z2801 standards. Two representative bacterial species were employed: *Escherichia coli* (Gram-negative, JCM 5491) and *Staphylococcus aureus* (Gram-positive, JCM 2413). Bacterial suspensions were applied to the specimen surfaces, and contact times of 3, 5, 10, and 15 min were investigated to characterize the rapid antimicrobial response. After surface contact, bacterial survival was evaluated by colony formation following incubation. Quantitative analysis was conducted using multiple specimens (N = 4), and statistical significance was assessed by ANOVA followed by t-tests.

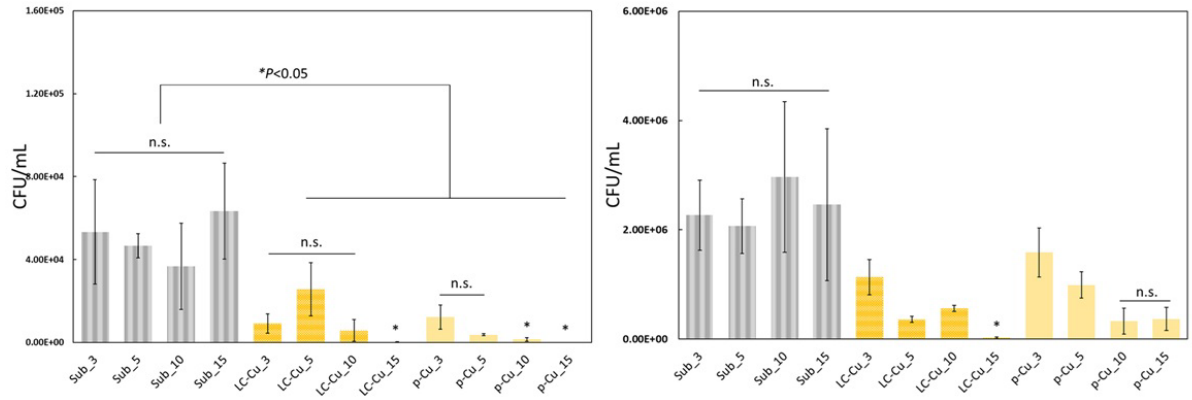


Figure 2. Rapid antimicrobial activity of laser-cladded pure copper (LC-Cu) surfaces against *E. coli* (left) and *S. aureus* (right) evaluated after 3–15 min of surface contact. Bacterial survival is expressed as CFU/mL, with uncoated SUS304 (Sub) and bulk pure copper (p-Cu) used as controls (mean ± SD, N = 4; $P < 0.05$).

For *E. coli*, the LC-Cu surfaces exhibited a pronounced and time-dependent antimicrobial effect compared with the uncoated SUS304 control (Fig. 2, Left). A significant reduction in bacterial viability was observed within 5 min of contact ($P < 0.05$), and further decreases in survival were detected with increasing contact time. After 15 min, bacterial survival on LC-Cu was markedly suppressed, approaching the level observed on bulk pure copper. In contrast, uncoated SUS304 showed no appreciable reduction in bacterial viability over the same time period. These results indicate that LC-Cu provides rapid antimicrobial activity against Gram-negative bacteria at minute-scale contact times. A similar rapid antimicrobial response was observed for *S. aureus* (Fig. 2, Right). The LC-Cu coatings demonstrated significantly enhanced antibacterial performance compared with SUS304 across all evaluated contact times. Although *S. aureus* exhibited slightly different sensitivity compared with *E. coli*, a clear time-dependent reduction in bacterial survival was evident on LC-Cu surfaces, with statistically significant differences observed at specific time points ($P < 0.05$). The antibacterial efficacy of LC-Cu against *S. aureus* was comparable to that of bulk pure copper, confirming that the laser-cladded copper coating is effective against Gram-positive bacteria as well.

To further visualize bacterial viability on the copper-coated surfaces, fluorescence staining using a bacterial viability detection kit (DAPI/PI) was performed for qualitative assessment. Preliminary observations revealed distinct spatial distributions of viable and membrane-damaged bacteria on the LC-Cu surface after short contact times, supporting the rapid antimicrobial activity observed in the colony-based assays. Detailed quantitative analysis of the fluorescence images is currently ongoing to elucidate the distribution and inactivation behavior of bacteria on the copper coating surface.

Overall, these results demonstrate that pure copper coatings fabricated by multi-beam blue diode laser cladding exhibit rapid and robust antimicrobial activity against both Gram-negative and Gram-positive bacteria. The minute-scale antibacterial performance observed for LC-Cu highlights its strong potential for applications requiring immediate bacterial inactivation.

3. References

(1) T. Yoshida, Y. Sato, K. Takenaka, P. Chen, H. Kanetaka, T. Mokudai, M. Tsukamoto. J. Laser Appl., 36 (2024) 042035.
(2) T. Yoshida, K. Takenaka, Y. Sato, P. Chen, T. Mokudai, H. Kanetaka, M. Tsukamoto. J. Laser Appl., 38 (2026) 012023.

分野：バイオ・医療機器材料分野

マイクロ流体デバイスを用いた培養神経細胞回路の損傷・回復特性の解析

東北大学電気通信研究所　　○渡邉啓太、山本英明、平野愛弓
早稲田大学理工学術院　　谷井孝至

Analysis of Damage and Recovery Characteristics in Cultured Neuronal Networks Using Microfluidic Devices

by ○Watanabe KEITA , Hideaki YAMAMOTO, Ayumi HIRANO-IWATA and Takashi TANII

１．研究目的

脳卒中や外傷性脳損傷は運動・認知機能を著しく阻害するが，損傷の範囲や部位に応じた部分的な機能回復も認められる [1,2]．近年，in vitro 神経培養系は，損傷後の機能回復を担う細胞・ネットワーク機序解明のためのプラットフォームとして注目されている．特にマイクロ流体デバイスは，構造設計の自由度と簡便さから，神経突起の誘導および再現性の高い神経ネットワーク構築の有力な手法となりつつある [3]．

本研究では，マイクロ流体デバイスを用いて，階層モジュール構造を有する人工神経細胞回路を作製した．さらにレーザーマイクロダイセクションにより，ネットワークのハブ (hub) および末梢 (peripheral) の結合を選択的に切断し，損傷後の影響と回復過程を解析した [4]．

２．研究成果

２．１　レーザーマイクロダイセクション実験系の構築

マイクロ流体デバイスは，100 μm 四方の正方形 16 個からなる階層モジュール構造に設計し，ポリジメチルシロキサンを用いて先行研究 [5] と同様の手順で作成した (図 1a). 培養 10～11 日目に UV ナノ秒パルスレーザーを用いてモジュール間の神経突起を選択的に切断した．損傷直後において損傷箇所近傍では自発活動がほとんど無くなったのに対し，損傷箇所以外では頻度がやや低下したものの，活動自体は維持されていた (図 1b). このことは，今回の実験系で神経突起のみを選択的に切断できていることを示唆している．

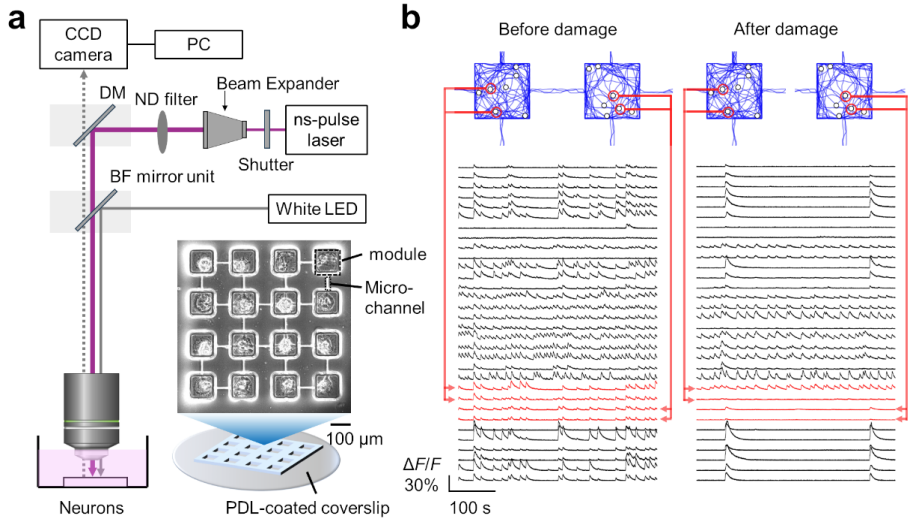


図 1. (a) レーザーマイクロダイセクション実験系の概略図と人工神経細胞回路の位相差顕微鏡画像 [4]．(b) 損傷実験の模式図 (上) と，損傷前後における代表的な GCaMP 蛍光波形 (下) [4]．赤色の波形は，損傷箇所に対応するモジュール内の神経細胞を示す．

２．２　損傷部位が回復プロセスに与える影響

次に損傷部位の違いが回復プロセスに与える影響を比較検証した．Hub 結合 (結合次数が高いモジュールを結ぶ結合) または peripheral 結合 (結合次数が低いモジュールを結ぶ結合) を切断し，損傷後 7 日間にわたり自発活動を計測した．損傷直後には損傷箇所によらず，ネットワーク全体の平均相関係数は低下した (図 2a,b)．しかし，その後の回復過程には顕著な差異が認められ，peripheral 結合の損傷では，損傷後 1 日以内に相関係数がベースラインまで回復した (図 2b)．対照的に，hub 結合の損傷では回復に 3 日以上を要し，機能的な再統合が遅れることが示された．特筆すべき点として，hub 損傷群では損傷後 7 日目において，平均相関係数がベースラインよりも高い値を示す現象がみられた (図 2a)．こういった現象は control (未損傷) 群では見られなかった (図 2c) ことから，これは損傷による特有の影響であることが示唆された．

2．3　再損傷実験による機能回復メカニズムの検証

最後に，上述の実験で見られた相関係数の回復が，切断された元の経路の再生 (再接続) に起因するのか，あるいは損傷箇所を迂回する経路の形成 (代替経路) によるものかを調べるため，損傷後 7 日目に同一箇所を再度切断する実験を行った．二度目の損傷の後，ネットワーク全体の平均相関係数に有意な変化は見られなかった．対照的に，同じ培養日数で 7 日目に初回の損傷を与えたネットワークでは，平均相関係数は有意に減少した (図 3a)．また，損傷箇所近傍の細胞ペアにおける相関係数の減少率を比較すると，初回損傷群の 53.7%に対し，再損傷群では 16.4%にとどまり，統計的にも初回損傷群の減少幅が有意に大きいことが分かった (図 3b,c)．さらに，移動エントロピーを用いた機能的接続の解析においても，損傷後に元の接続が消失し，新たな接続が出現する様子が見られた．再損傷群においても 2 回目の損傷後に平均相関係数が減少することは元の経路が再接続していることを示唆している．一方で，再損傷群と比較して初回損傷時の減少幅が有意に大きかったことは，失われた接続を補う代替経路の形成も起きていることを示唆している．これらの結果から，神経回路網の機能回復には再接続と代替経路の形成の両方のメカニズムが関わっていると考えられる．

以上の結果は，マイクロ流体デバイスを用いた細胞工学技術が，脳の損傷修復特性を調べるための有用なモデル系であり，脳損傷の研究に新たなプラットフォームを提供することを示している．

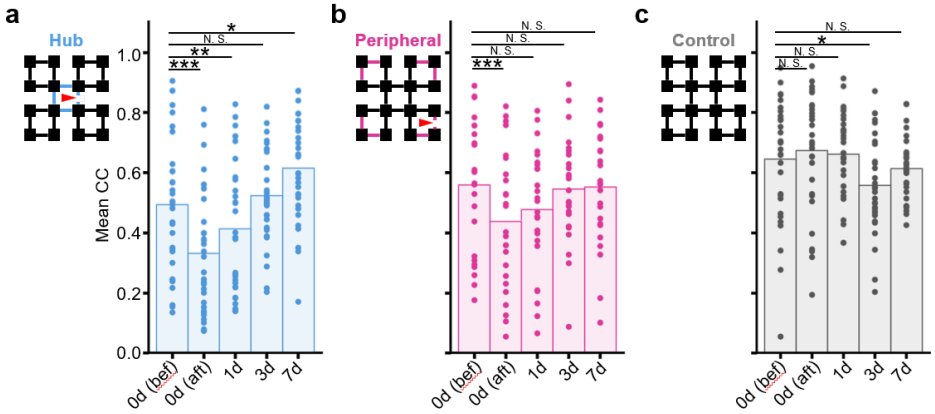


図 2. ネットワーク全体の平均相関係数の経時変化 [4]. (a) Hub 結合損傷群 (n = 31 ネットワーク). (b) Peripheral 結合損傷群 (n = 25 ネットワーク). (c) Control 群 (n = 31 ネットワーク). 棒グラフは平均値を，個々のプロットは各サンプルを表す.

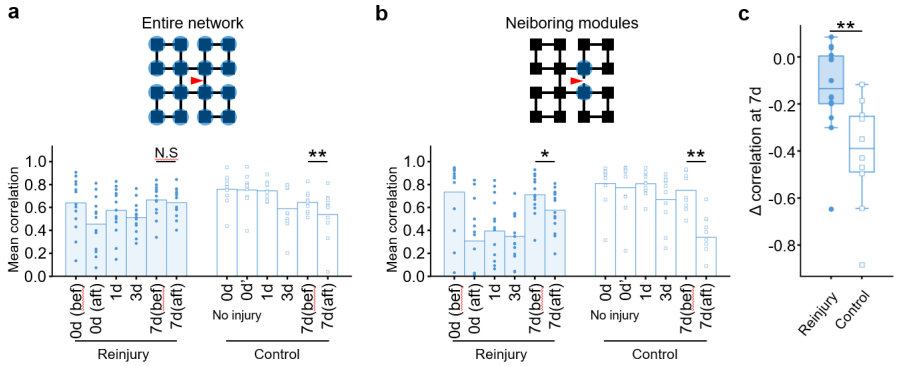


図 3. 再損傷実験の結果 [4]. 再損傷群 (n = 14 ネットワーク), 初回損傷群 (n = 10 ネットワーク). (a) ネットワーク全体の平均相関係数. 上段：損傷位置の模式図. 下段：平均相関係数の経時変化. (b) 損傷領域周辺における平均相関係数. 上段：損傷位置の模式図 (highlight された領域は解析対象のモジュールを示す). 下段：平均相関係数の経時変化. (c) 損傷領域周辺における相関係数の変化 (減少率).

3．参考文献

[1] S. Y. Ng and A. Y. W. Lee, Traumatic brain injuries: Pathophysiology and potential therapeutic targets, Front. Cell. Neurosci., **13**, 528 (2019).

[2] R. J. Nudo, Recovery after brain injury: Mechanisms and principles, Front. Hum. Neurosci., **7**, 887 (2013).

[3] M. J. Aebersold, H. Dermutz, C. Forró, S. Weydert, G. Thompson-Steckel, J. Vörös and L. Demkó, “Brains on a Chip”: Towards engineered neural networks, TrAC Trends Anal. Chem., **78**, 60–69 (2016).

[4] K. Watanabe, H. Yamamoto, T. Sumi, H. Murota, H. Osaki, K. Kawamoto, T. Matsui, Y. Masamizu, S. Sato and A. Hirano-Iwata, Microfluidic platforms for probing spontaneous functional recovery in hierarchically modular neuronal networks. bioRxiv 2025.05.25.654991 (2025).

[5] T. Takemuro, H. Yamamoto, S. Sato, A. Hirano-Iwata, Polydimethylsiloxane microfluidic films for in vitro engineering of small-scale neuronal networks, Jpn. J. Appl. Phys., **59**, 117001 (2020).

分野：バイオ・医療機器材料分野

塩水湖ミネラルにおける抗酸化活性評価と細胞への影響

大阪大学接合科学研究所　東北大学金属材料研究所　○目代貴之
東京都立産業技術センター　中川清子
東北大学大学院歯学研究科　金髙弘恭、陳鵬
株式会社グリーンハート・インターナショナル　織田和男
大阪大学接合科学研究所　阿部浩也
秀明大学　庭野吉己

Evaluation of Antioxidant Activity and Cellular Effects of Salt Lake Minerals

by○Takayuki MOKUDAI, Seiko NAKAGAWA, Hiroyasu KANETAKA, Peng CHEN, Kazuo ODA, Hiroya ABE and Yoshimi NIWANO

1. 研究目的

アメリカ合衆国ユタ州に位置するグレートソルトレイクは、周囲を広大な山脈と不毛の塩砂漠に囲まれた内陸性の塩水湖であり、その塩分濃度は海水の約 9 倍にも達するという極めて特異な環境を有している。本研究で試験物質として用いるミネラル濃縮物（以下、GSL-MW と称する）は、このグレートソルトレイクの湖水を原料とし、約 1 年間という長期間にわたって太陽光のみを利用した自然蒸発法により濃縮されたものである。この工程において、結晶化した塩分を物理的に除去（97%除去）することで、ミネラル成分を濃縮すると同時に、生体への吸収効率が高いとされるイオン化された状態へと加工されている点が大きな特徴である。本研究の目的は、この自然由来の加工ミネラル水である GSL-MW が有する生理学的機能性を明らかにすることである。具体的には、生体内の酸化ストレス防御において重要な役割を果たす抗酸化能力に着目し、特にフリーラジカル消去活性の評価を行った。さらに、口腔内への応用を考えヒト歯肉線維芽細胞（hGFs）に対する影響に関して評価した。

2. 研究成果

2-1 基本性質

ミネラル組成に関して、水溶液に含まれる、主なミネラル組成は Mg 101 mg/ml、Na 3.1 mg/ml 、K 2.1 mg/ml 、SO4 21.4 mg/ml Cl 275 mg/ml であった。さらに、凝固点降下法により、測定した浸透圧に関しては、原液で 12,347 mOSM/kg であった。本研究では、原液または希釈したものを実験に寄与した。

2-2 抗酸化活性

GSL-MW の抗酸化活性評価は、電子スピン共鳴（ESR）スピントラッピング法を用いて実施した。HPX-XOD 反応系により生成されるスーパーオキシドアニオンラジカル（$O_2^{\cdot -}$）に対する消去能を検討した。反応系にトラップ剤である DMPO と GSL-MW を添加して測定を行ったところ、$O_2^{\cdot -}$は、GSL-MW の添加濃度に依存して減少することが確認された（Fig 1-1）。続いて、フェントン反応により生成されるヒドロキシルラジカル（HO・）に対する消去能についても評価を行った。同様に DMPO と GSL-MW 添加して測定した結果 HO・が観測された。この HO・に関しても、GSL-MW の添加により濃度依存的な減少が認められた（Fig 1-2）。

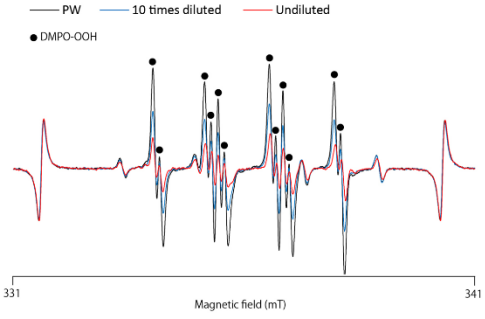


Fig.1-1 HPX-XOD 反応による $O_2^{\cdot -}$ 消去活性

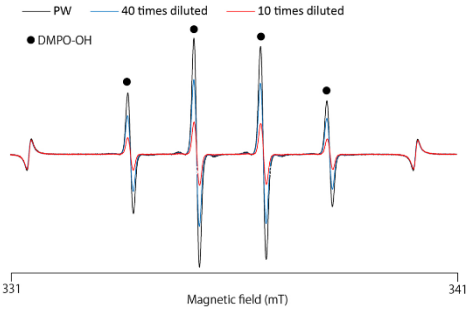


Fig.1-2 Fenton 反応による HO・ 消去活性

さらに、DPPH（2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl）を用いた試験系により、試料のラジカル消去活性について評価を行った。本実験では、GSL-MW の抗酸化力を客観的に判断するため、代表的な抗酸化物質である L-アスコルビン酸を比較対象として用い、両者の DPPH 消去作用の違いを検証した。実験の結果、GSL-MW と L-アスコルビン酸の双方において、サンプルの希釈濃度に依存して DPPH ラジカルを消去する傾向が確認された(Fig 1-3)。しかし、その作用強度には差が見られ、GSL-MW の効果は L-アスコルビン酸と比較して穏やかであることが明らかとなった。わずか 0.1 mg/mL の濃度の L-アスコルビン酸であっても、その効果は 2.5 倍希釈の GSL-MW の効果の約 3 倍に達しており、L-アスコルビン酸の極めて高い活性に対して、GSL-MW の活性は限定的であることが示唆された。

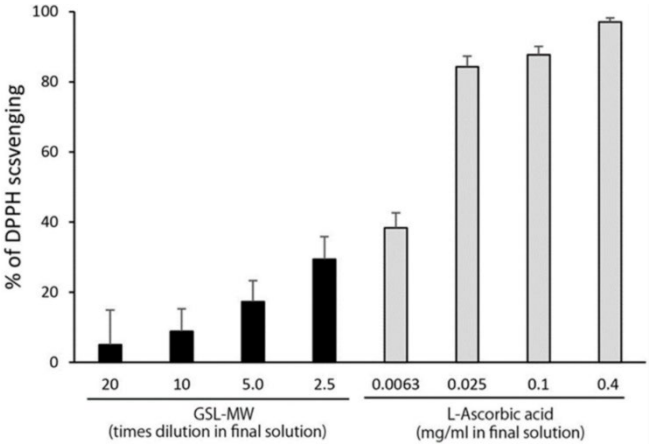


Fig.1-3　GSL-MW と L-アスコルビン酸による DPPH 消去活性

2-4　細胞増殖

サブコンフルエント状態にある hGFs を用いて、試験物質の細胞増殖に及ぼす影響を検討した。実験条件として、希釈濃度の異なる GSL-MW、陰性対照としての純水、および生理的条件に近い 0.9% NaCl を用い、これらを細胞に対して 3 分間接触（前処理）させた後、培地交換を行い 24 時間培養した際の増殖結果を評価した(Fig 2)。まず対照群の結果を比較すると、純水による前処理を行った群では、低張液環境による急激な浸透圧変化等が細胞膜への損傷を引き起こしたと考えられ、生存細胞率は著しく低い値を示した。また、0.9% NaCl による前処理群においても、前処理を全く行わなかった未処理群と比較して、細胞生存率に約 33%の減少が認められたことから、洗浄操作自体による物理的あるいは環境的な影響が示唆された。GSL-MW 処理群の結果に関しては、10 倍および 100 倍希釈液を用いて前処理を行った場合、その生存率は 0.9% NaCl 処理群と同程度のレベルで維持されていた。一方で、原液の GSL-MW を用いた場合には、純水処理群と同様に生存細胞の大幅な減少が観察され、高濃度では強い細胞傷害性を有することが明らかとなった。なお、1000 倍希釈 GSL-MW 処理群の生存率は、純水処理群と比較すれば有意に高い値を示したものの、0.9% NaCl 処理群には及ばなかった。

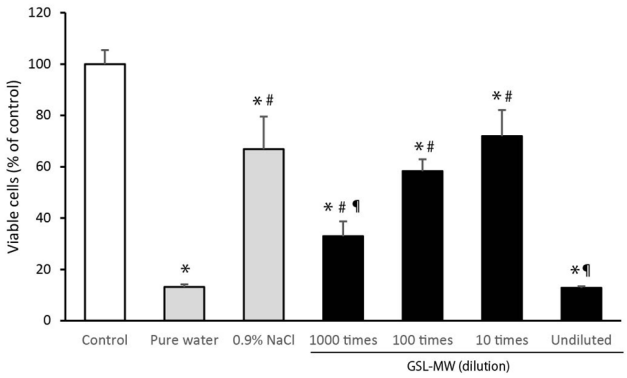


Fig.2　GSW-MW の異なる希釈濃度における 3 分間処理後の細胞増殖率

3．まとめ

本研究により、GSL-MW にはある程度フリーラジカルを消去する能力があり、GSL-MW による前処理が純水による低浸透圧ストレスなどの過酷な環境条件から hGFs を保護できることが明らかとなった。これらの結果は、GSL-MW が健康な口腔環境を維持するための有用な薬剤となり得ることを示唆している。しかしながら、いくつかの点は依然として不明である。第一に、GSL-MW のラジカル消去活性を担う成分は現時点で不明である。第二に、GSL-MW のラジカル消去活性と細胞保護効果との直接的な関連性は依然として不明である。したがって、さらなる調査が必要である。今後の予定としては、口腔内細菌を使用して細菌試験を行っていくとともに、作用機序に関しても研究を進めていく予定である。

参考文献

1.　Takayuki, M ; *et al*. Radical Scavenging Capacity and In Vitro Cytoprotective Effects of Great Salt Lake-Derived Processed Mineral Water. Antioxidants., **13**(10), 1266 (2024)

分野：バイオ・医療機器材料分野

第一原理計算および実験によるバルーン拡張型ステント用 Co-Cr-Fe-Ni-Mo 合金の塑性変形に及ぼす Fe・Ni の影響解明

東北大学大学院 工学研究科　　○上田恭介、檜山快、中島知紀、成島尚之
物質・材料研究機構 構造材料研究センター　　佐原亮二

Elucidation of the effects of Fe and Ni on plastic deformation of Co-Cr-Fe-Ni-Mo alloys for balloon-expandable stents: First-principles calculations and experimental approaches

by ○Kyosuke UEDA, Hai HIYAMA, Tomoki NAKAJIMA, Takayuki NARUSHIMA and Ryoji SAHARA

1．研究目的

Co-22Cr-17Fe-15Ni-4Mo (mol%)は ASTM F1058 に規格される生体用合金であり、優れた強度、延性および耐食性を有することから、バルーン拡張型ステントといった医療機器に用いられる。低侵襲性医療への貢献という観点からステントには小径化が求められるが、素材としてさらなる高い引張強さ・低降伏強度・高延性が要求されている。バルーン拡張型ステントは塑性変形後に血管の形状保持を担うため、その塑性変形挙動の把握が必要となる。

積層欠陥エネルギー(Stacking fault energy, SFE)は塑性変形挙動の支配的因子であるが、SFE を実験的に算出すること[1]は容易ではない。一方、第一原理計算による SFE の算出は、元素間の相互作用が複雑となる多元系合金においても有効である。

本研究では、Co に対し全率固溶である Ni および Fe に着目し、Ni および Fe 量が SFE および機械的特性に及ぼす影響を調査することを目的とした[2]。このためのアプローチとして、計算材料学的に SFE を評価するとともに、実験的に微細組織変化および機械的特性を調査した。

2．研究成果

2．1　第一原理計算による SFE の評価

第一原理計算は、VASP (Vienna ab-initio simulation package)を用いた。不規則原子配列を再現するために SQS (Special quasi-random structure)モデルを作成した。スーパーセルは face-centered cubic 構造 3×4×9 (計 108 原子)とし、組成は Co-23Cr-*y*Fe-*x*Ni-5Mo (mol%, $x = 0–27$, $y = 0–29$)とした。完全構造緩和後のスーパーセルに対し、真空層および<112>方向の転位を導入することで積層欠陥を導入した。一般化積層欠陥エネルギー(Generalized stacking fault energy, GSFE, γ_{GSF})を$\gamma_{GSF} = (E_{GSF} - E_0) / A$ より算出した。ここで、E_0 は完全結晶の系全体のエネルギー[mJ]、E_{GSF} は一般化積層欠陥を有する系全体のエネルギー[mJ]、A は積層欠陥面の面積[m^2]である。Fig. 1 に GSFE 導入前(Perfect)および第 9 層に<112>方向に遷移させて GSFE 導入後(USF: Unstable stacking fault, ISF: Intrinsic stacking fault, UTF: Unstable twin fault, ESF: Extrinsic stacking fault)のスーパーセルの模式図を示す。Fe, Ni 組成を変化させた合金系について、それぞれの状態において計算により算出した GSFE (γ_{USF}, γ_{ISF}, γ_{UTF}, γ_{ESF})を Fig. 2 に示す。二峰性の曲線形状が得られ、塑性変形に伴うエネルギー変化を再現出来たことが分かる。合金中 Ni もしくは Fe 濃度とγ_{ISF} の関係を Fig. 3 に示す。Ni もしくは Fe 濃度が増加することでγ_{ISF} は増加し、その増加傾向は Fe よりも Ni で大きいことが明らかとなった。これは、Co-Cr-Fe-Ni-Mo 系合金において、Ni は Fe よりも SFE を増加させる効果が高いことを示している。

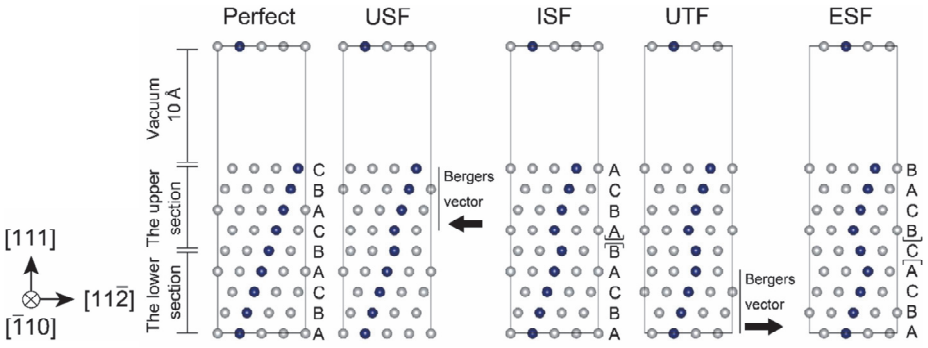


Fig. 1 Schematics of supercells with a nine-layer fcc structure and a relative translation along <112> direction.

２．２　実験による機械的特性の評価

高周波誘導溶解炉にて Co-22Cr-*y*Fe-*x*Ni-4Mo-2Mn-0.4C (mol%, x = 0–26, y = 0–17)合金(500 g)を 12 組成溶製した。溶製した合金に対し、熱間鍛造(1473 K, 大気中, 空冷)と溶体化処理(1473 K, 18 ks, Ar 雰囲気, 水冷)を施した。断面減少率 36–51%の冷間スウェージング後、再結晶化熱処理(1273–1323 K, 0.9 ks, Ar 雰囲気, 水冷)を施し、結晶粒径 20 μm 程度の再結晶化組織とした。

Fig. 4 に歪み速度 1.67×10^{-4} s^{-1} の引張試験後の破断した試料のε相(hexagonal close-packed 構造)分率を各合金組成に対してプロットした図を示す。歪み誘起マルテンサイト変態に伴うε相形成は、Ni 量が増加することで減少した。これは Ni 量が増加することでγ相(face-centered cubic 構造)安定性が増加したことを示し、SFE が増加したことを意味する。この結果は計算で導出した Ni 濃度増加に伴う SFE 上昇と整合し、初期の塑性変形機構がマルテンサイトや双晶から転位すべりに変化することを示唆する。

各合金中 Ni および Fe 濃度と塑性伸びおよび強度の関係を Fig. 5 に示す。なお、図中には第一原理計算で算出したγ_{ISF} も示した。Ni および Fe 量は最大引張強さおよび 0.2%耐力にはほとんど影響を及ぼさなかった。一方、Ni および Fe 量の増加により SFE は増加し、塑性伸びを増加させた。塑性伸びの増加傾向は Fe よりも Ni で大きかった。

以上の結果から、SFE を制御することで塑性変形挙動を変化させることが可能であり、Co-Cr-Fe-Ni-Mo 系合金において 0.2%耐力を維持したまま延性を増加させる合金設計が可能であることが示された。今後は次世代小径ステント用合金の創製を目指し、炭素・窒素といった軽元素[3]を含む多元系合金の元素機能に着目した理論的・実験的研究を行う予定である。

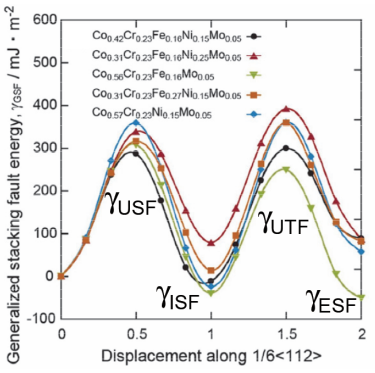


Fig. 2 Generalized stacking fault energy curves.

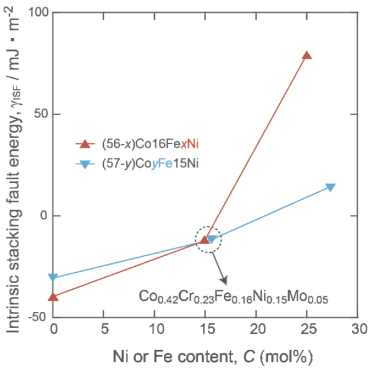


Fig. 3 Change in γ_{ISF} with the Ni or Fe content.

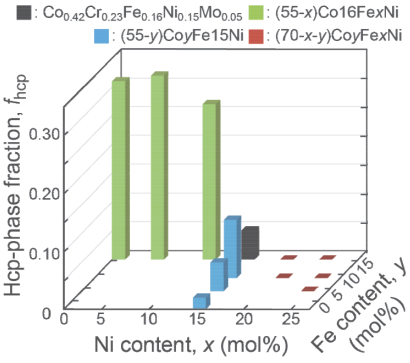


Fig. 4 Hcp-phase fractions of the fractured alloys.

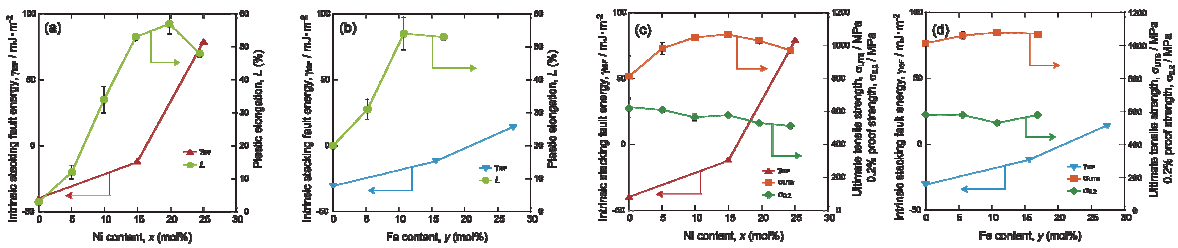


Fig. 5 Changes in γ_{ISF} and mechanical properties with (a, c) Ni or (b, d) Fe content. (a, b) and (c, d) show the variations in plastic elongation and strength, respectively.

３．参考文献

(1) K. Hiyama, K. Ueki, K. Ueda, T. Narushima: “Probing plastic deformation-related properties in static recrystallized Co–Cr–Fe–Ni–Mo alloy for biomedical applications,” Mater. Sci. Eng. A, **899** (2024) 146458.

(2) K. Hiyama et al.: “Effect of Ni and Fe content on the plastic deformation behavior of Co–Cr–Fe–Ni–Mo alloys: A combined computational and experimental study,” J. Alloys Compd., 1042 (2025) 183927.

(3) T. Wada, et al.: “Clarification of the effects of carbon and nitrogen addition on the stacking fault energy in Co-X binary alloys (X = Cr, W, and Ni) by first-principles calculations,” Comput. Mater. Sci., 262 (2026) 114374.

分野：バイオ・医療機器材料分野

熱放出型ドラッグデリバリーシステムの創成
—Fe_3O_4ナノ粒子-メソポーラスシリカ複合体の合成—

東京科学大学物質理工学院　草野未莉、久保田雄太、安楽泰孝、生駒俊之、○松下伸広
東北大学金属材料研究所　梅津理恵

Development of Thermo-releasing Drug Delivery System
—Fe_3O_4 Nanoparticle-Mesoporous Silica Composite—
by M. Kusano, Y. KUBOTA, Y. ANRAKU, T. IKOMA, N. MATSUSHITA and R. UMETSU

１．研究目的

Fe_3O_4は生体に無害な磁性セラミックス材料であり、外部磁場に応答する特徴を生かして医療分野で応用されている。(1) メソポーラスシリカは、2~50 nmの細孔を持つ生体適合性の高い多孔質材料であり、ドラックデリバリーシステム(DDS)に用いられる。(2) 本研究ではFe_3O_4ナノ粒子をメソポーラスシリカにより包括し複合体を形成することで、Fe_3O_4の磁気特性とメソポーラスシリカの輸送性を併せ持つナノキャリア材料を合成している。この複合体ではシリカ細孔内にがん治療薬等の薬物を担持させることで、薬剤の患部への選択的な磁気輸送を行うと同時に、患部での薬物熱放出と温熱治療が可能となる。

今年度は、昨年度一部成功していたフェライトナノ粒子とメソポーラスシリカの複合化について条件の最適化をはかった。

２．研究成果

２．１　オレイン酸被覆Fe_3O_4ナノ粒子の合成

$FeCl_2$と$FeCl_3$をモル比2:1(total 3.5 mmol)で純水15 mLに溶解し、マグネティックスターラーで攪拌しながら加熱した。オレイン酸ナトリウムを$FeCl_2$・$FeCl_3$溶液に対し0.25倍のモル比(0.875 mmol)で純水15 mLに溶解し、同様に攪拌・加熱した。液温が70℃付近になったことを確認した後、$FeCl_2$・$FeCl_3$溶液にオレイン酸ナトリウム溶液を注ぎ、5 s攪拌した。混合溶液を耐熱容器に移し、29 wt%NH_3(aq)を4.5 mL加え、5 s攪拌した。耐熱容器をオートクレーブに入れ220℃で水熱処理した。水熱時間を3, 24, 48, 60, 72 hで比較した。遠心分離・純水洗浄を行い、60℃で乾燥させ、オレイン酸被覆Fe_3O_4ナノ粒子を得た。

Fig.1に示すXRDパターンとFig.2のTEM像より、概ね5~20 nm程度のFe_3O_4ナノ粒子の合成が確認された。水熱時間の延長により粒度分布が変化し、水熱時間48 hにおいて発熱特性の良い粒径10~15 nmに77%が分布した。この試料の飽和磁化は81.3 emu/g、保磁力は118 Oeであった。3 mg/mLの試料溶液に交流磁場(120 kHz, 112 Oe)を印加すると77℃を超える発熱が確認された。合成されたFe_3O_4はナノ粒子としては十分な飽和磁化を持ち、温熱治療に応用可能な発熱特性を持つことが確認された。

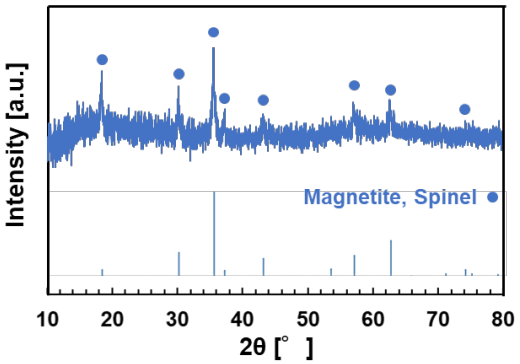


Fig.1 Fe_3O_4ナノ粒子のXRDパターン

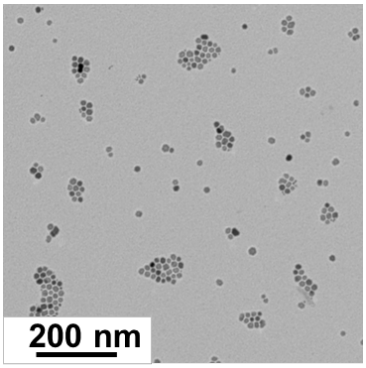


Fig.2 Fe_3O_4ナノ粒子のTEM画像

２．２　メソポーラスシリカによる包括

2.1 で作製した最も特性の良かった水熱時間 48 h のオレイン酸被覆 Fe_3O_4 ナノ粒子 50 mg と臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB) 80.8 mg に純水 28 mL を加えてよく分散させ、2M NaOH 水溶液 282 µL を加えた。この分散液を 80 ℃, 400 rpm で 30 min プロペラ撹拌した。テトラエトキシシラン(TEOS)403 µL を滴下し、更に 2 h 撹拌した。吸引ろ過及び洗浄で生成物を回収し、60 ℃で乾燥させた。窒素雰囲気の管状炉(550 ℃, 1 ℃/min, 4 h)で焼成した。これを条件 A とする。加えて、細孔拡大のためにデカンと 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンを使用して参考文献(3)を参考に作製を行った。これを条件 B とする。また、P123 と水熱処理を利用して参考文献(4)を参考に作製した。これを条件 C とする。

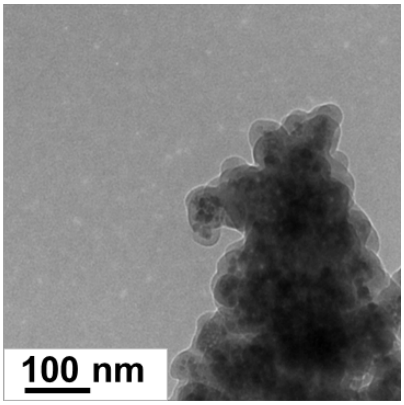


Fig.3 Condition A の TEM 画像

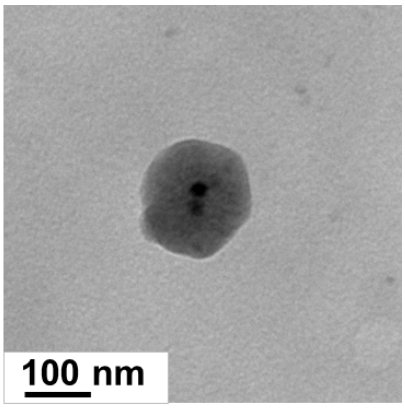


Fig.4 Condition B の TEM 画像

条件 A では Fig.3 に示す様に概ね 30 nm、条件 B では Fig.4 に TEM 像を示す様に概ね 50~100 nm の粒子が確認され、それぞれ 100～300 nm, 1 µm 規模の凝集体が観られた。条件 A 及び B においてはオレイン酸被覆 Fe_3O_4 ナノ粒子のシリカによる包括が確認された一方、条件 C では一部包括は確認されたものの、大部分はメソポーラスシリカのみの構造体を形成した。

３．参考文献

(1) Mahnaz Amiri, Masoud Salavati-Niasari, Ahmad Akbari, Adv. Colloid Interface Sci. 265, 29-44 (2019).
(2) Fangqiong Tang, Linlin Li, and Dong Chen, Adv. Mater. 24(12), 1504-1534 (2012).
(3) Jixi Zhang, Xu Li, Jessica M. Rosenholm, Hong-chen Gu, J. Colloid Interface Sci. 361, 16-24 (2011).
(4) Chunyan Liu* & Suyan Wang, et al. J. non-cryst. solids, 356, 1246–1251 (2010).

分野：バイオ・医療機器材料分野

貴金属系次世代カテーテル用導電性繊維材料の開発

東京科学大学フロンティア材料研究所　○Rongwei Xu, 須田 匠海, 栗岡 智行
Wan-Ting Chiu, Chun-Yi Chen, Tso-Fu Mark Chang, 曽根 正人
奈良女子大学　佐藤 克成, 吉田 奈央, 黒子 弘道
東北大学医学系研究科　高瀬 圭
東北大学歯学系研究科　石幡 浩志

Development of the method of radiofrequency ablation intravenous catheter using a conductive balloon catheter

by ○Rongwei Xu, Takumi Suda, Tomoyuki Kurioka, Wan-Ting Chiu, Chun-Yi Chen, Tso-Fu Mark Chang, Masato Sone, Katsunari Sato, No Yoshida, Hiromichi, Kei Takase, Hiroshi Ishihata

1．研究目的

二次性高血圧症を引き起こす副腎機能性腺腫の過剰ホルモン産生を停止して高血圧症状を解消するため、カテーテルによる経血管的な標的病変焼灼する低侵襲な手法が提案されている[1]。この方法はIVR（インターベンショナルラジオロジー）システムに分類され、カテーテルによるピンポイントアブレーション技術として，経血管的アクセスを容易とする柔軟性と病変サイズに応じて焼灼範囲を設定でき，さらに安全確実に病変を不活化することができる。本研究はこのためのバルーン型焼灼カテーテルを開発することを最終目標とする。その実現に向け，本プロジェクトでは，ラジオ波電極用導電性バルーン膜を開発し，これをカテーテルにアセンブリングした際の耐久性と安全性を確保し，バルーン冷却システムおよびラジオ波制御装置を製作し，更に以上の経血管的ラジオ波焼灼システムを，ファントムにおける操作性，到達性改良，非臨床(動物)試験の評価により最適化することを計画している。

本研究報告では、ラジオ波電極用導電性バルーン膜実現のための、容易に変形可能でかつ十分な強度と高い導電性を有し、かつ生体適合性の高い貴金属被覆生体適合性繊維の創製を報告する。

ポリマー糸への金属化は有効な手法であるものの、金属層とポリマー材料との密着性が低く、高い導電性と安定性の両立が課題である。一方我々は、超臨界二酸化炭素（$scCO_2$）を用いた触媒化処理と無電解めっきを組み合わせることで、様々な撚り数の Nylon 糸への高密着な Ni-P めっき (Ni-P/Nylon) を達成した[2,3]。しかし Ni-P めっきは、導電性や Ni の毒性が問題である。そこで本研究は、導電性、化学安定性、および生体適合性に優れた金（Au）に着目し、Ni-P 層を反応下地に用いた置換 Au めっきによる、Au めっき被覆 Nylon (Au/Nylon) 糸の創出を目的とした。また、導電性糸の実用面において、動的変形下における導電性の維持が重要であるため、作製した Au/Nylon 糸の動的環境下における、導電性評価も行った。

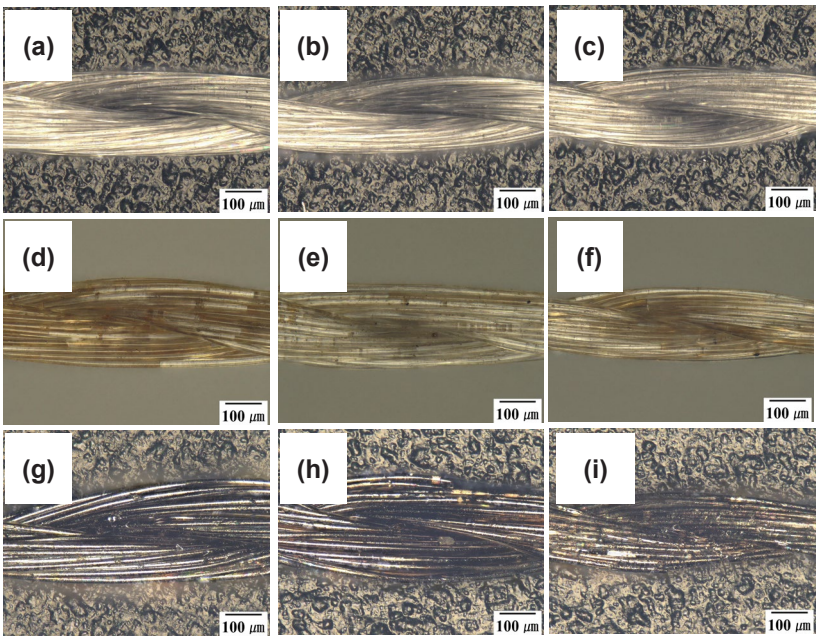


Fig.1　OM images of Nylon 6,6 yarns at different stages of processing and twist numbers: (a-c) as-received yarns with twist numbers of (a) 455, (b) 665, and (c) 865 T/m; (d-f) catalyzed yarns with twist numbers of (d) 455, (e) 665, and (f) 865 T/m; (g-i) Ni-P metallized yarns with twist numbers of (g) 455, (h) 665, and (i) 865 T/m

2．研究成果

2.1 Ni-P/Nylon 繊維の作製

既報に従い[2, 3]、$scCO_2$ 触媒化処理、

続く無電解 Ni-P めっきを行い、撚り数の異なる Ni-P/Nylon 糸を作製した。この結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 （a）から(c)には、ねじり数 455±5 T/m、665±5 T/m、865±5 T/m の未処理ナイロン 6,6 糸の OM 画像を示す。これらの画像は、ねじり数が増加するにつれて糸構造が次第に緻密になることを示している。図 1(d)～(f)は、$scCO_2$触媒処理後のナイロン 6,6 糸を示す。処理糸表面に黄色のフレークが観察された。$Pd(hfa)_2$は黄色を呈するため、これらのフレークは $Pd(hfa)_2$であると考えられる。撚り数が増加するにつれて表面は暗色化し、黒色斑点が現れた。これは$Pd(hfa)_2$の分解により生成した金属パラジウムに相当すると推測される。図 1(g)～(i)は Ni-P 堆積工程後のナイロン 6,6 糸を示す。糸上で観察された金属光沢は Ni-P に起因し、撚り数にかかわらず全試料で均一な金属化が成功したことを示している

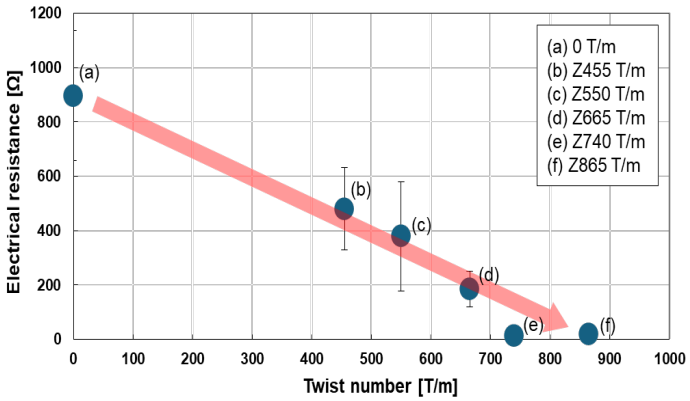


Fig. 2. Surface electrical resistance of Ni-P plated yarns versus the twist number.

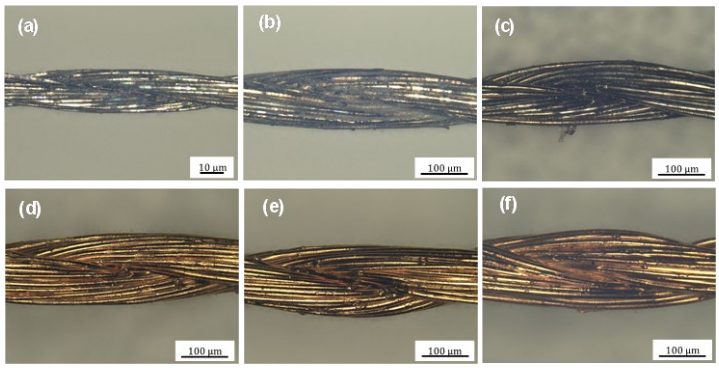


Fig.3 OM images of (a-c) Ni-P metallized yarns with twist numbers of (a) 555, (b) 665, and (c) 740 T/m and (d-f) Au metallized yarns with twist numbers of (d) 555, (e) 665, and (f) 740 T/m

Fig.2 は、NiP めっきを施したナイロン 6,6 糸の撚り数と表面電気抵抗の関係を示している。図に示すように、表面電気抵抗は撚り数の増加とともに減少する。この傾向は、撚り数が高いほど糸への Pd 触媒の付着量が増加し、無電解めっきプロセスが促進されて NiP の析出量が増加するためと考えられる。その結果、撚り数が増加するにつれて表面電気抵抗は低下することが明らかになった。

2.2 置換めっき反応による Au/Nylon 繊維の作製

上記手法で作製した Ni-P/Nylon を、無電解 Au めっき溶液中に 65 ℃で 90 min、2 h 処理することにより Au 被覆を行った。作製した Au/Nylon 糸について、加負荷および除負荷時の電気抵抗を 2 端子法で評価した。Fig.3 に示すように、Ni-P/Nylon から置換めっきにより Au/Nylon 糸の作製に成功した。

Fig.3 に示す電気抵抗測定の結果、撚り数 665,および 740T/m の Au/Nylon 糸の電気抵抗値は、それぞれ 24 および 18Ω であり、それぞれ Ni-P/Nylon 糸（184 および 20Ω）よりも低かった。これは、Ni 層が高導電性の Au 層に良好に置換されたためである。異なる 2 種類の撚り数を有する試料のいずれにおいても、Au 被覆後に導電性の向上が認められた。

３．結言

ラジオ波電極用導電性バルーン膜実現のために、超臨界二酸化炭素触媒化法と撚り数制御により、高い導電性を有しかつ変形に強い Au/Nylon 糸の作製に成功した。

４．参考文献

(1) S.Yanagaki, K.Omata, S.Oguro, H.Ota, T.Sato, H.Kamada, H.Tannai, Y.Tezuka, Y.Ono, M.Sato. H.Ohbe, K.Takase, Cost-effectiveness analysis of segmental adrenal venous sampling with radiofrequency ablation for primary aldosteronism in Japan, J.J. Radiology, 01665-6 (2024)

(2) H.Kondo, T.Kurioka, K.Shibata, T.Suda, W-T.Chiu, C-Y.Chen, Y.Mima, R.Ueno, A.Jinno, H.Kurosu, M.Sone, T-F.M. Chang. Supercritical CO2 Assisted Metallization of Polyethylene Terephthalate Yarns with Various Twist Number, J.Supercrit.Fluids,**218**, 106501 (2025).

(3) K.Shibata, T.Kurioka, H.Kondo, N.Yoshida, W-T.Chiu, C-Y.Chen, T-F.M.Chang, H.Kurosu, M.Sone, Ni-P Metallization of Nylon 6,6 Yarns with Varying Twist Numbers by Supercritical CO2 Catalyzation toward Weavable Devices, Micro. Nano Eng., **28**, 100304 (2025).

分野：バイオ・医療機器材料分野

抗体の分子構造ダイナミクスの理解と分子設計を統合する基盤技術の確立

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

Establishing an Integrated Framework for Understanding and Designing Antibody Molecular Dynamics

by Saeko Yanaka

１．研究目的

抗体分子が生体内でどのように働くかは、その静的な構造だけでなく、糖鎖の状態やヒンジの柔軟性が生み出す構造ダイナミクスによって決定される。しかし、これまで抗体の“動き”がどのような法則性で生じ、その変化が機能へどのようにつながるのかを包括的に説明する枠組みは存在しなかった。また、その動的特徴を製剤そのままの状態で高精度に観察できる手法も限られており、さらにヒンジや糖鎖の変化が抗体全体の形や受容体選択性をどのように左右するのかも十分には理解されていなかった。

本研究の第 1 の目的は、糖鎖の違いが抗体の動きと機能をどのように結びつけるのかという生物物理的原理を明らかにすることである。第 2 の目的は、この動的特徴を実際の抗体分子で非標識のまま観察できる NMR プラットフォームを確立し、抗体の局所構造の違いと動きを直接読み取れる技術基盤を構築することである。第 3 の目的は、得られた原理と技術を統合し、ヒンジ配列のわずかな改変が抗体全体の構造安定性と受容体選択性を再構成する分子機構を明らかにし、動的構造に基づく抗体設計原理を提示することである。

これにより、抗体の構造ダイナミクスを「理解する」「観察する」「操作する」基盤を確立し、次世代抗体医薬の最適化・品質評価・分子設計に必要となる統合的な枠組みを提示する。

２．研究成果

２．１　糖鎖修飾による抗体の構造動態制御メカニズムの解明

抗体は抗原認識に加え、Fc 領域を介したエフェクター分子との相互作用によって機能を発揮する。特に Fc 領域に結合する糖鎖は抗体の活性調節因子として重要であるが、糖鎖構造が抗体全体の動的性質へどのように影響を及ぼすかは十分に理解されていなかった。

本研究では、糖鎖構造の異なる IgG1-Fc を調製し、安定同位体標識 NMR 分光法および分子動力学シミュレーションにより Fc 領域の動的構造を解析した。さらに、動的ネットワーク解析を用いることで、糖鎖修飾の影響が分子内をどのように伝播するかを「分子経絡」として可視化した。

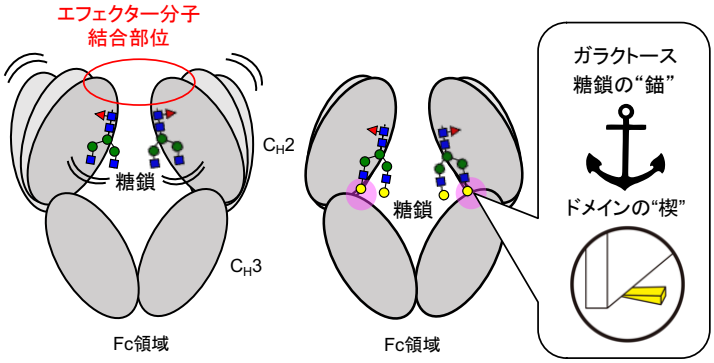


Fig.1 **糖鎖修飾が誘導する抗体 Fc 領域の構造動態変化と分子経絡の形成**
ガラクトース残基は糖鎖の動きを止める「錨」および Fc 領域全体の動きを抑える「楔」としてはたらき、エフェクター分子との相互作用を助けている。

解析の結果、ガラクトース残基は糖鎖の揺らぎを抑える“錨”として、また Fc 全体の動きを制限する“楔”として働くことが示された(Fig.1)。加えて、フコース除去が Fc 受容体との相互作用に関わる残基の動態を変化させることも明らかとなった。これらの知見は、糖鎖修飾が局所的な変化にとどまらず、抗体全体の動きと機能に連動して影響を与えることを示すものであり、抗体医薬設計において糖鎖を介した動的制御という新たな視点を提供する。

２．２　抗体をそのまま原子レベルで構造解析する技術基盤の開発

抗体医薬の効果と安全性は、抗体が持つ高次構造に強く依存する。わずかな構造の乱れでさえ薬効の低下や予期せぬ副作用につながる可能性があるが、従来の評価法では分子全体の平均的な性質しか捉えられず、原子レベルの変化を直接検出することは困難であった。また、NMR を用いた従来の解析は複雑なスペクトルの比較に依存しており、構造変化の具体的な原因を特定するには限界があった。

本研究では、ヒト IgG1 抗体の Fc 領域に存在するメチル基を部位ごとに識別できる解析法を開発し、抗体を非標識のまま詳細に読み取ることを可能にした(Fig. 2)。この方法により、抗体内部の構造を原子レベルの“地図”として描き出せるようになり、糖鎖のわずかな違いやアミノ酸の置換によって生じる微細な構造差を精密に検出できることを示した。特に、フコースの有無やガラクトース末端の違いがスペクトルに反映さ

れることを確認し、この手法が製剤化抗体や市販の抗体にも適用できる汎用性を持つことを実証した。さらに、動的フィルタリングを活用することで、抗体の中でも柔軟性の高いヒンジ領域や受容体結合部位を選択的に抽出し、機能に直結する動態を明確に評価した。これにより、抗体がどの部分で大きく動き、どこが安定しているのかといった“動きの特徴”を実際の分子から直接読み取ることが可能となった。

本研究で確立した技術は、抗体医薬における品質評価の精度を大幅に高めるものである。製造ロット間の微小な差異や糖鎖修飾の変化を原子レベルで把握できるため、バイオシミラーの同等性評価や製造工程の品質管理に強力な指標を提供する。また、長期保存や温度変化による構造変動、酸化や脱アミド化といった化学修飾の検出にも応用が期待される。今後は Fc 融合タンパク質や多様な抗体フォーマットにも適用範囲を広げ、抗体医薬の設計、改良、国際標準化の基盤として発展する可能性を持つ。

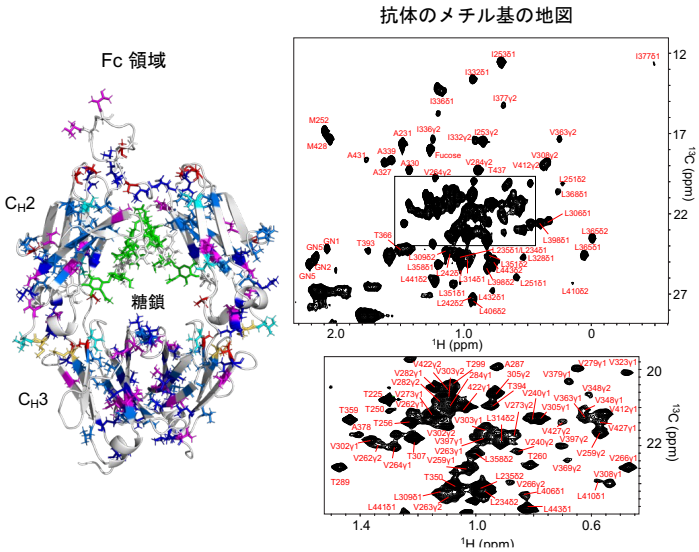


Fig.2 **抗体の Fc 領域に存在するメチル基の NMR 信号の地図**
左：メチル基を含む残基を 3 次元モデル上に示している。アミノ酸残基タイプ別に色分けしている。右：抗体の Fc 領域の NMR 信号およびその帰属

２．３　抗体全体のかたちと機能の鍵となるヒンジ領域２着目した改変

抗体は、抗原を認識する二つの Fab 領域と、免疫細胞を活性化する Fc 領域がヒンジで連結された Y 字型構造を持ち、この構造が免疫機能の発現を支えている。中でもヒンジ領域は抗体全体の柔軟性を生む主要な部位であるが、そのわずかな変化改変が抗体の構造と機能に及ぼす影響は十分に理解されていなかった。

本研究では、IgG1 抗体のヒンジに位置する P230 を欠損した変異体を作製し、その構造と機能を詳細に検証した。その結果、この変異により抗体は本来の Y 字構造を保持できず、左右が分離した Half-IgG1 となることが明らかとなった (Fig.3)。この現象は、ヒンジが単なる連結部ではなく、抗体全体の構造安定性を規定する中心的要素であることを示すものである。また Half-IgG1 は、FcγRI には結合する一方、他の Fcγ 受容体には結合しないことが判明し、ヒンジが受容体選択性にも影響することが示された。

さらに、NMR、電子顕微鏡、質量分析を用いた原子レベル解析により、ヒンジの欠失が Fab と Fc の相対配置を変化させ、その結果として立体障害が生じ、構造の破綻を導くことが明らかとなった。これらの成果は、ヒンジ領域が抗体の柔軟性を生み出すだけでなく、全体構造と免疫応答の選択性を決定する設計要素であることを示し、従来の理解を大きく更新するものである。

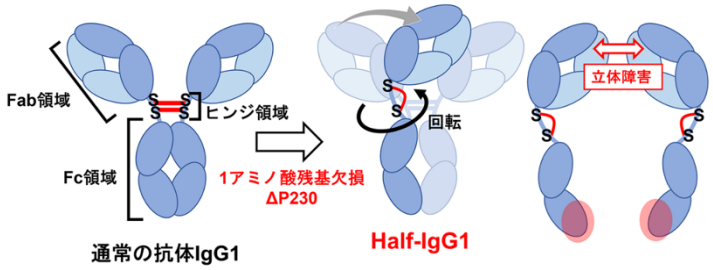


Fig.3 **半分子抗体が形成される分子メカニズム**
通常の抗体 IgG1 のヒンジ領域を改変し（左）、半分子抗体 Half-IgG1 を作成した。Half-IgG1 では Fab 領域と Fc 領域が結合部で回転し、配置が変化している（中央）ため、立体障害が生じる（右）。

３．参考文献

(1) Yanaka S, et al., Exploring Glycoform-Dependent Dynamic Modulations in Human Immunoglobulin G via Computational and Experimental Approaches. *PNAS*. 122, e2505473122 (2025).
(2) Koseki Y, et al., Key role of Pro230 of the hinge region on the architecture and function of IgG1. *J. Med. Chem.* in press (2026).
(3) Yanaka S, et al., Unlabeled NMR Approach with Site-Specific Methyl Assignments for Structural Evaluation of the IgG1 Fc Region. *JACS* in press (2026).

分野：バイオ・医療機器材料分野

Enhancing the Photocatalytic Activity and Antibacterial Efficiency of TiO2 Nanosheets via Doping with Ag, Cu, or Ce

東京科学大学　○Jiang Mengtian、野崎 浩佑、若林 則幸
大阪大学・東北大学　　目代　貴之

by ○Jiang Mengtian, Kosuke Nozaki, Takayuki Mokudai, Noriyuki Wakabayashi

1. Research Object

TiO_2 is the most widely used photocatalyst material due to its superior physical and chemical properties. Upon exposure to UV light, TiO_2-based nanomaterials generate charge carriers known as electron-hole pairs, which allow TiO_2 to produce reactive oxygen species (ROS). These ROS are highly oxidizing and could effectively react with dye molecules or cell surfaces for their decomposition. However, electrons and holes recombination limits the photocatalytic activity of TiO_2-based nanomaterials and their practical application. The issue of low separation efficiency of these electrons and holes must be overcome.

In this study, to suppress electron-hole recombination and enhance photocatalytic performance, we synthesized highly ordered TiO_2 nanosheets and subsequently, on the use of heterojunction photocatalysts, doped them with Ag, Cu, or Ce via photodeposition. Consequently, we got three metal-doped TiO_2 NS (metal/TiO_2 NS) specimens: Ag-, Cu-, and Ce-doped TiO_2 NS (denoted Ag/TiO_2 NS, Cu/TiO_2 NS, and Ce/TiO_2 NS, respectively). The application as antibacterial agents of these three metal/TiO_2 NS synthesized via photodeposition has not yet been reported, highlighting a gap in our knowledge. In addition, Streptococcus mutans (S. mutans) is closely associated with the development of dental caries and various issues in restorative dentistry, making it a critical focus of dental research. In this study, we characterized these three metal/TiO_2 NS, and studied their photocatalytic potential by assessing their ROS generation, and by conducting methylene blue (MB) degradation assays and antibacterial tests against S. mutans. We hypothesized that the deposition of metal ions as dopants onto TiO_2 NS would inhibit charge carrier recombination to enhance the photocatalytic antibacterial activity of TiO_2 NS.

2. Experimental Results

Transmission electron microscopy revealed that the specimens consisted of nanosheets of approximately 30 nm in length and width. The energy-dispersive X-ray spectroscopy data indicated that the synthesized metal/TiO_2 NS consisted of oxygen, titanium, fluorine, and the respective metals, which confirms the successful synthesis of metal/TiO_2 NS. The X-ray diffraction patterns of the specimens reveal peaks corresponding to the TiO_2 anatase phase. The similarity in the diffraction patterns suggests that metal doping did not alter the anatase structure of the TiO_2 nanostructures. In addition, diffraction peaks corresponding to Ag, Cu, or Ce were not observed in any of the patterns, likely because of their small particle size, low concentration, and effective dispersion. The UV-Vis diffuse reflectance spectrometer absorption spectra and Tauc plots of the specimens revealed that metal doping causes the

absorption to undergo redshift and decreases the band gap.

Electron spin resonance (ESR) detection confirmed significant ROS generation in Ag/TiO_2 NS and Ce/TiO_2 NS. F-TiO_2 NS and Cu/TiO_2 NS produced lower levels of ROS, with TiO_2 NS generating the least ROS. These findings suggest that doping with Ag, Cu, and Ce contributes to more efficient charge separation dynamics during ESR detection. In addition, the absorption spectrum of Cu/TiO_2 NS has a more obvious superoxide ions formation, even when the generation of hydroxyl radical is not as large as that of Ag/TiO_2 NS and Ce/TiO_2 NS, which indicates higher efficiency in transferring excited electrons to O_2.

In MB degradation assays, three metal/TiO_2 NS adsorbed less MB than TiO_2 NS during the equilibrium phase. This is because MB is a cationic dye, which competes with the positively charged metal ions. In the process of MB photodegradation by Ag/TiO_2 NS, it is worth noting that MB was initially adsorbed on Ag/TiO_2 NS during equilibrium, followed by desorption upon UV irradiation. This phenomenon is attributed to low-energy electron trapping by Ag, resulting in weak coupling to adsorbed MB and rapid back-electron transfer upon irradiation, leading to MB photodesorption.

In antibacterial tests, after 1 h of UV irradiation, the photocatalytic antibacterial effects of Ag/TiO_2 NS and Ce/TiO_2 NS were not significantly higher compared with that of TiO_2 NS. This is because the trap states of metal dopants in Ag/TiO_2 NS and Ce/TiO_2 NS are below the CB edge of TiO_2, as indicated by their band gap values (TiO_2 NS: 3.22 eV, Ag/TiO_2 NS: 3.16 eV, Ce/TiO_2 NS: 3.13 eV). The low driving force associated with the decreases in electron energy levels of metal-doped TiO_2 correlates with slow interfacial electron-transfer dynamics. Thus, the O_2 did not effectively accept electrons trapped by metal dopants on Ag/TiO_2 NS and Ce/TiO_2 NS, resulting in charge-carrier recombination and no obvious photocatalytic antibacterial efficiency enhancement. In the absence of UV irradiation, the presence of Ag, Cu, or Ce did not improve the antibacterial efficiency of TiO_2 NS either. In contrast, in the presence of F-TiO_2 NS and Cu/TiO_2 NS, nearly 90% bacterial reduction was achieved within 1 h of UV exposure, which was significantly higher than the approximately 50% reduction observed with TiO_2 NS. This indicates that both surface fluorine and Cu doping enhanced the antibacterial efficiency of the TiO_2 NS under UV irradiation. Without UV irradiation, the antibacterial efficiency after 1 h was approximately 75% for the F-TiO_2 NS and 50% for the Cu/TiO_2 NS, highlighting that UV light substantially boosted the antibacterial activity of the Cu/TiO_2 NS. This is attributed to the presence of CuO, which forms a p-n heterojunction with TiO_2, enhancing charge separation and promoting photocatalytic oxidation processes.

3. References

(1) Jiang M, Nozaki K, Mokudai T, Nakano Y, Uo M, Yamashita K, Ohara S, Wakabayashi N. Enhancing the Photocatalytic Activity and Antibacterial Efficiency of TiO2 Nanosheets via Doping with Ag, Cu, or Ce. ACS Appl Nano Mater, 8(22):11568-11581, 2025.

(2) Nozaki K, Hashimoto K, Wakabayashi N, Yamashita K. Characterization and confirmation of the long lifetime of a-decade-aged hydroxyapatite ceramic electrets. Sci Rep. 15:9660, 2025.

(3) Xu HC, Nozaki K, Yu ZN, Kawashima N, Ueno T, Wu HZ, Wu H, Wakabayashi N. Surface functionalization of titanium implants with controlled-release glutathione conjugate for antioxidant and osteogenesis. J Mater Res Technol. 34:2872-2884, 2025.

分野：バイオ・医療機器材料分野

Biological Behavior of Alaska Pollock gelatin-based sealant for guided bone generation in mice calvaria defect model

東京科学大学　○林 宇婧、津野　美香、丸川　恵理子
国立研究開発法人物質・材料研究機構　　田口　哲志

by ○Yujing Lin, Mika Tsuno, Tetsushi Taguchi, Eriko Marukawa

1. Research Object

Guide bone regeneration (GBR) is a commonly used method to treat bone deficiency caused by tumors, trauma, inflammation and other factors. Principle of GBR is utilizing membrane barrier to prevent the fast-growing epithelium and soft tissue from penetrating into the defect site or the bone graft materials, providing slow-growing bone cells with adequate time and space [1, 2]. However, membrane application and additional fixation procedure are not only complicated and difficult, but may also elevate expenses and impose a greater burden on the patient. Hydrogel-based bone sealant which was developed for bone fragments fixation, has strong adhesiveness and osteogenic property, indicating that it may be a good alternative of membrane barriers [3]. Hydrophobically-modified Alaska pollock gelatin-based sealant (ApGltn) has been taken into consideration for its high adhesive strength under wet condition. It has been reported that C12-ApGltn-based sealant, modified with a dodecyl group, has a promising tissue sealing property comparable to commercially available sealant materials [4]. In this study, the efficacy in graft stabilization and biosafety of C12-ApGltn sealant on GBR were discovered utilizing mice calvaria defect model.

2. Experimental Results

Three-mm-diameter circular transosseous defects were created in the parietal bone of C57BL/6 mice. In the experimental group (AD Group), typical bone substitute material (Bio-Oss) was filled into mice calvaria defect. C12-ApGltn sealant were prepared and applied to the bone substitute granules. Two control groups (BG Group and BO Group) were set, in which Bio-Oss covered with bioresorbable collagen membrane (Bio-Gide) or directly exposed to soft tissue, respectively.

Bio-Oss were shown as radiopaque particles in micro-CT (Figure.1). Three-dimensional reconstruction indicated that almost all the granules remained within bone defect area at each time point in AD Group. In BG Group immediately post-operation, particles located onto the surface of calvaria other than the defects. The bone graft material exhibited a certain degree of displacement during the first 2 weeks, with minimal subsequent changes thereafter. Similarly, granules in BO Group lost from the defect immediately post- operation. Large amount of particles spread out further into the periphery 2 weeks after, locating in the remote site other than the defect area, after which the materials tended to stabilize.

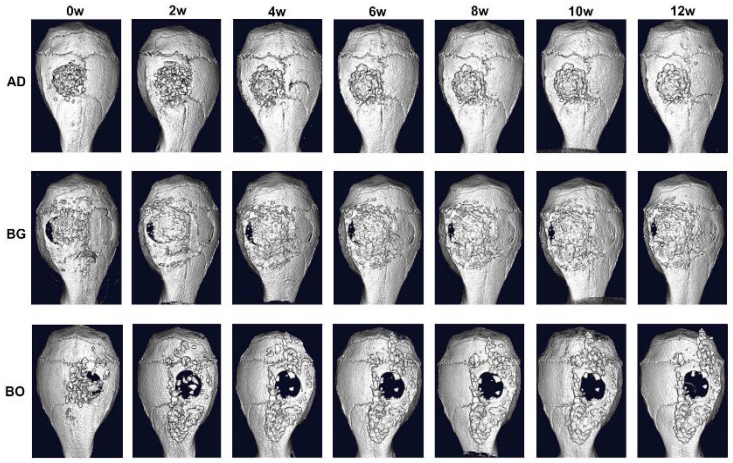


Figure 1. 3D reconstruction images of each group post-surgery at each time point

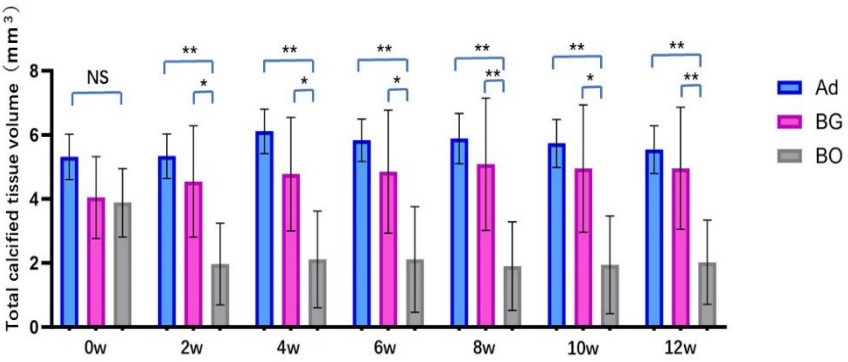


Figure 2. Comparison of the calcified tissue volume post-surgery (*: p < 0.05, **: p < 0.01)

Total calcified tissue volume within the defect area in AD Group and BG Group slightly increased post-surgically, while the ones of the BO Group decreased sharply. Volume of BO Group gradually stabilized after 2 weeks. For each time points, the total calcified tissue volume of AD Group and BG Group were significantly higher than the BO Group ($p<0.05$) (Figure.2).

All the wounds healed uneventfully without hematoma or infection. According to H&E staining, infiltration of inflammatory cells 2 weeks after operation could be observed and the number of inflammatory cells of each group decreased as time went by. Newly-formed bone tissue could be distinguished to grow into the gaps of graft material particles. Sealant existed within Bio-Oss particles in AD group, whose amount decreased gradually. Almost no sealant could be observed on 12 weeks. Newly-formed bone tissue could be distinguished to grow into the gaps between graft material particles (Figure.3).

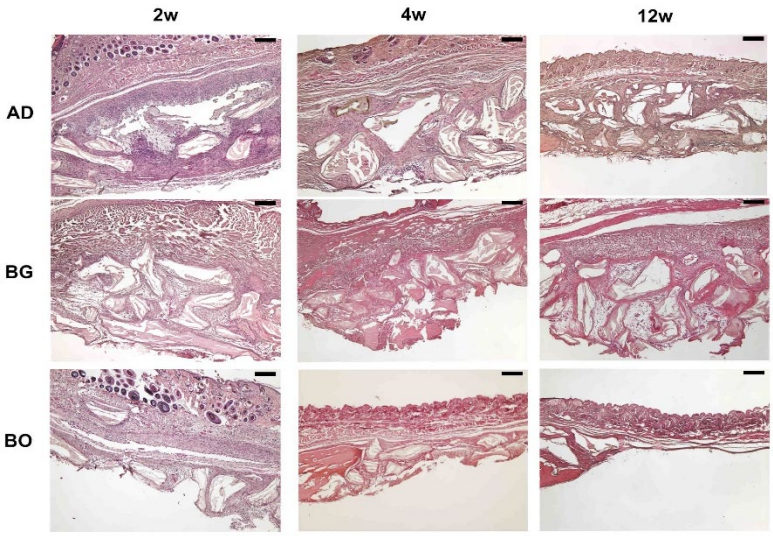


Figure 3. H&E staining of the regeneration area 2, 4 and 12 weeks post-surgery. Scale bar = 200 μm

According to the current results, it is suggested that C12-ApGltn-based sealant contributed to an effective preservation of granular bone graft materials. Uneventful healing and a declining count of inflammatory cells over time indicated a promising biosafety of C12-ApGltn-based sealant. At 12-week time point, no sealant can be distinguished in H&E staining slices, indicating that the sealant had been completely dissolved or absorbed by the host. Within the limits of this experiment, it can be concluded that C12-ApGltn-based sealant could be used to safely maintain bone substitutes in GBR applications. Further research should be carried out to further evaluate the osteogenic property of C12-ApGltn-based sealant, along with its contribution to the efficacy in GBR operation.

3. References

(1) Y. Xie, S. Li, T. Zhang, C. Wang, X. Cai, Int J Oral Sci. 12 (2020).
(2) S.L. Bee, Z.A.A. Hamid, J Biomed Mater Res B Appl Biomater.110 (2022) 2157-2182.
(3) S. Hu, S. Wang, Q. He, D. Li, L. Xin, C. Xu, X. Zhu, L. Mei, R.D. Cannon, P. Ji, H. Tang, T. Chen, Adv Sci (Weinh). 10 (2023) e2206450.
(4) Y. Mizuno, R. Mizuta, M. Hashizume, T. Taguchi, Biomater Sci. 5 (2017) 982-989.

分野：バイオ・医療機器材料分野

Designing Energy-Efficient and Robust Zirconia: Mechanical and Biological Evaluation of Surface-Modified 1.5YSZ Ceramics

東京科学大学生体補綴歯科学分野 ○周 志偉、野崎 浩佑、徐 匯川、
田中五月、若林 則幸
東京科学大学口腔デバイス・マテリアル学分野　猪越 正直

by ○Zhiwei Zhou, Kosuke Nozaki, Huichuan Xu, Satsuki Tanaka, Masanao Inokoshi, Noriyuki Wakabayashi

1. Research Object

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is widely recognized in dentistry for its superior fracture resistance and aesthetic properties. Currently, 3mol% yttria-stabilized zirconia (3YSZ) is widely used in clinical dentistry [1]. However, standard 3YSZ faces limitations regarding fracture toughness and susceptibility to Low-Temperature Degradation (LTD) in the moist oral environment, which can compromise the long-term stability of dental implants [2]. To address these mechanical shortcomings without sacrificing biological safety, reducing the yttria content to 1.5mol% (1.5YSZ) has been proposed to enhance transformation toughening mechanisms [3]. Furthermore, surface characteristics play a pivotal role in osseointegration. Sandblasting with Large grit and Acid etching (SLA) is a common surface modification technique, yet its specific effects on the phase stability and mechanical integrity of the more metastable 1.5YSZ remain to be fully elucidated.

The primary objective of this study is to systematically evaluate and compare the mechanical properties, phase stability, and biological performance of 1.5YSZ and 3YSZ ceramics. Specifically, this research investigates the influence of sintering temperatures (ranging from 1250°C to 1400°C) and SLA surface treatment on the microstructure, flexural strength, fracture toughness, and resistance to LTD. Additionally, the in vitro biological response of osteoblast-like cells to these modified surfaces is assessed to verify that mechanical enhancements do not compromise biocompatibility.

2. Experimental Results

In this study, 1.5YSZ and 3YSZ discs were prepared via uniaxial pressing. The 1.5YSZ specimens were sintered at temperatures ranging from 1250°C to 1400°C, while 3YSZ controls were sintered at 1500°C. All samples underwent SLA surface treatment (50-μm Al_2O_3 sandblasting and HF etching) and accelerated aging (LTD) at 134°C. Characterization included XRD for phase analysis, SEM for morphology, and wettability testing. Mechanical performance was assessed via biaxial flexural strength and single-edge pre-cracked beam (SEPB) fracture toughness tests. Biological capability was evaluated using MC3T3-E1 cells for proliferation (CCK-8) and osteogenic differentiation.

XRD analysis indicated that while SLA treatment induced higher monoclinic phase content in 1.5YSZ due to its sensitivity to stress, sintering temperature significantly influenced stability. Specifically, 1.5YSZ sintered at 1250°C exhibited the lowest m-phase content after LTD aging, suggesting that controlling grain size effectively mitigates degradation risks. SEM

confirmed that SLA created similar nano-topographies on both materials. Both groups demonstrated superhydrophilicity with no significant differences in wettability.

The mechanical assessment highlighted the substantial advantages of the 1.5YSZ material. Biaxial flexural strength testing revealed that lower sintering temperatures (1250°C and 1350°C) resulted in greater strength for 1.5YSZ compared to higher temperatures. The most significant finding was in fracture toughness, measured using the Single-Edge Pre-cracked Beam (SEPB) method. The 1.5YSZ groups sintered at 1250°C and 1350°C exhibited fracture toughness values exceeding 8 MPa· $m^{1/2}$ and 9 MPa· $m^{1/2}$, respectively. These values are markedly higher than those of the conventional 3YSZ control. This superior toughness is attributed to the enhanced stress-induced phase transformation mechanism facilitated by the lower stabilizer content, which effectively absorbs energy at crack tips to arrest propagation. Weibull analysis further corroborated the high reliability of these optimized 1.5YSZ groups.

Finally, in vitro biological experiments using MC3T3-E1 pre-osteoblast cells confirmed that the mechanical enhancements of 1.5YSZ do not come at the expense of biocompatibility. The CCK-8 assay showed no significant differences in cell proliferation between the 3YSZ and 1.5YSZ groups. Similarly, assessments of osteogenic differentiation markers on days 7 and 14 revealed no statistical differences between the groups. Alizarin Red S staining after 28 days of induction revealed comparable calcium mineralization across all groups, confirming no significant differences between 3YSZ and 1.5YSZ. These results demonstrate that the surface chemistry and topography of SLA-treated 1.5YSZ support osteoblast function as effectively as the gold-standard 3YSZ. Consequently, this study establishes that 1.5YSZ, particularly when sintered at 1250–1350°C, offers a superior combination of high fracture toughness, adequate aging resistance, and excellent biological performance.

3. References

(1) I.G. Tredici, M. Sebastiani, F. Massimi, E. Bemporad, A. Resmini, G. Merlati, U. Anselmi-Tamburini, Ceram. Int. 42 (2016) 8190–8197.
(2) B. Hajhamid, N. Alfrisany, E. Somogyi-Ganss, Dent. Mater. 38 (2022) 569–586.
(3) M. Imariouane, M. Saâdaoui, S. Cardinal, H. Reveron, J. Chevalier, J. Eur. Ceram. Soc. (2023).

分野：バイオ・医療機器材料分野

リン酸八カルシウムへのカルボン酸導入における酸解離定数の影響

東京科学大学総合研究院生体材料工学研究所　　○横井太史、川下将一

Effects of dissociation constants of carboxylic acids on their incorporation of into octacalcium phosphate

by ○Taishi YOKOI and Masakazu KAWASHITA

1．研究目的

リン酸八カルシウム（OCP）は層状構造を持ち、その層間には様々なカルボン酸イオン（主にはジカルボン酸イオン）を導入することができる。OCP の層間に導入できるカルボン酸は限られており、これまで 32 種類が報告されている[1,2]。しかし、OCP の層間に導入できるカルボン酸に求められる性質は未だ明らかにされていない。

カルボン酸の特徴を表す因子としては、分子サイズ、分子量、立体構造、酸解離定数などがあげられる。カルボン酸が OCP の層間に導入されるタイミングは OCP の結晶成長過程であることから、水溶液中でのカルボン酸の解離状態はそれの OCP の層間への導入に影響を与える因子である可能性があるが、これまでに検討されてこなかった。

グルタル酸は OCP に導入できる代表的なカルボン酸の一つである[3]。そこで本研究では、分子構造が類似しているが解離定数が異なる 3 種類のグルタル酸誘導体を選択し、これらの OCP 層間への導入実験を行い、その結果に基づいて解離定数の影響を検討した。

2．研究成果

本実験ではグルタル酸 (GA) およびグルタル酸誘導体 (イミノ二酢酸（IDAA)、ジグリコール酸（DGA)、2,2’-チオジグリコール酸（TDGA)) を用いた。これらの分子構造を Figure 1 に示す。試料の合成方法は以下の通りである。種々の量の当該カルボン酸を超純水（100 mL）に溶解し、アンモニア水を加え pH を 5.5 に調節した。これらのカルボン酸水溶液にリン酸（5.0 mmol）と炭酸カルシウム（8.0 mmol）を順に加え、60 ° C にて 3 時間撹拌した。その後、余剰の炭酸カルシウムを除去するために塩酸を懸濁液に加えて pH を 5.0 まで低下させ、さらに 30 分撹拌した。その後、粒子を吸引ろ過で回収し、超純水とエタノールで洗浄した後に 40 ° C で乾燥した。得られた試料の結晶相を X 線回折（XRD）で調べた。またカルボン酸の解離定数の算出には MarvinSketch (Ver. 23.11.0)を用いた。

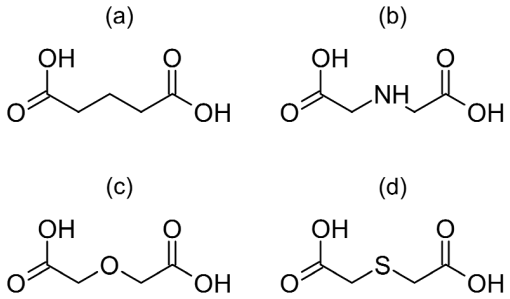


Fig. 1 (a) グルタル酸 (GA), (b)イミノ二酢酸 (IDAA), (c) ジグリコール酸 (DGA)および(d) 2,2’-チオジグリコール酸 (TDGA)の分子構造.

試料の結晶相を調べた代表的な結果として種々の量の DGA を用いて合成した試料の XRD パターンを Figure 2 に示す。試料名の DGA-*X* は *X* mmol の DGA を用いて合成した試料であることを意味している。1 mmol 以上の DGA を用いて合成した試料では 5° 付近のピーク（100 回折線）の低角度側へのシフトが生じ

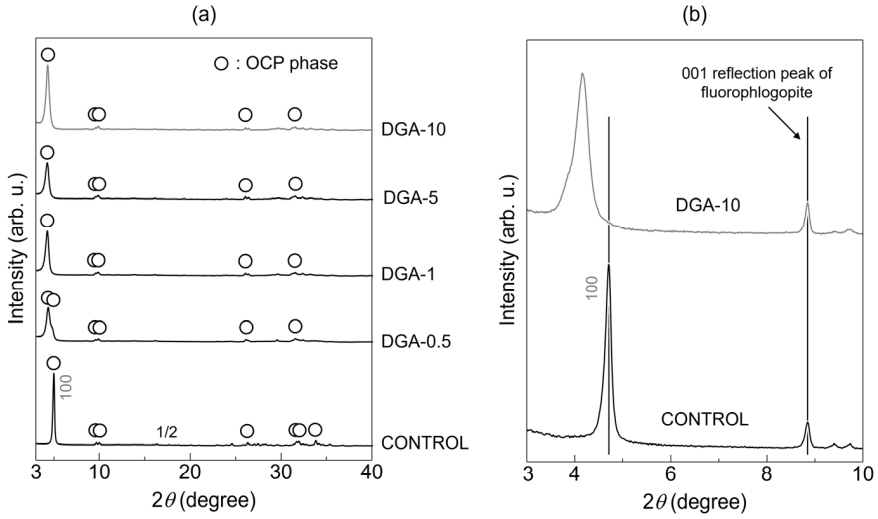


Fig. 2. (a)種々の DGA 添加量条件で合成した試料の XRD パターンおよび(b)代表的な試料の XRD パターンの拡大図.

た（Figure 2(a)）。これは OCP への DGA の導入によって(100)面間隔（d_{100}）の拡張が生じたためである。具体的には、カルボン酸を含まない OCP（Figure 2 中では CONTROL と表記）と比較すると、d_{100} は 1.87 nm から 2.10 nm に拡張した（Figure 2(b)）。詳細に調べると、回折ピークの低角度側にショルダーが見られることからこれをピーク分離して得られた d_{100} は 2.17 nm であった。 IDAA においても OCP 相の d_{100} の拡張が検出され、しかも DGA と同様にメインピークの低角度側にショルダーが検出された。一方、GA においてショルダーは検出されなかった。これら 3 種類のカルボン酸イオン含有 OCP が生成したことが分かった。一方、TDGA の OCP への導入は確認されなかった。

Table 1 に得られた試料の d_{100} の実験値(exp.)と計算値(cal.)の比較、および層間分子の変形量($\Delta d_{100}/L$)を示す（$\Delta d_{100} = d_{100}(\mathrm{exp.}) - d_{100}(\mathrm{cal.})$, L：カルボン酸の分子サイズ）。GA は$\Delta d_{100}/L$ が十分に小さく、従来の報告と同様に分子の主鎖が OCP の a 軸に並行になっていると推定できる。一方、IDAA および DGA においては、メインピークを与えた主相において$\Delta d_{100}/L$ が大きく、ショルダーピークを与えたマイナー相において$\Delta d_{100}/L$ が小さかった。この結果は、OCP の a 軸に並行なサイトを持つ相（マイナー相）と共に、従来報告とは異なるサイトをカルボン酸が占有し得ることを意味しており、しかもそのサイトにおいてカルボン酸が安定に存在することを示唆している。一方、TDGA は OCP に導入できなかったが、仮に導入できたとすると、d_{100} は 2.3 nm 程度となることがカルボン酸のサイズ（L 値）から推定された。

Table 1 得られた試料の(100)面間隔の実験値と計算値の比較、および層間分子の変形量

Carboxylic acid	Experimental value	Calculated value		$\Delta d_{100}/L$ (%)
	d_{100}(exp.) (nm)	L (nm)	d_{100}(cal.) (nm)	
GA	2.29	0.506	2.240	+9.8
IDAA	1.98^{main}	0.490	2.225	–50.1
	2.27^{minor}			+9.1
DGA	2.10^{main}	0.476	2.212	–23.6
	2.17^{minor}			–8.9
TDGA	N/A	0.540	2.272	N/A

$^{\mathrm{main}}$: main phase, $^{\mathrm{minor}}$: minor phase

本研究で用いたカルボン酸の解離定数の計算値（pK_{a1} と pK_{a2}）を Figure 3 にプロットした。注目すべき点は OCP に導入されなかった TDGA が導入されたカルボン酸の中間に存在することである。このことから、解離定数はカルボン酸の導入における主な支配因子ではない可能性が高いことが分かった。

カルボン酸の性質を特徴付けるパラメータは複数あるがその中から解離定数を除外できる可能性が高いことを見出したことから、本研究で得られた知見は OCP のゲスト選択性の発現機構解明の一助になるものと期待される。

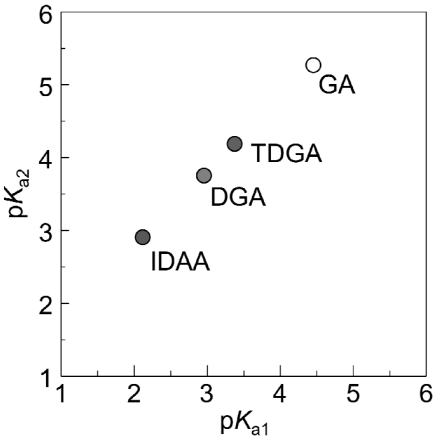


Fig. 3 本研究で用いたジカルボン酸の pK_{a1} および pK_{a2} のプロット.

3．参考文献

(1) T. Yokoi, M. Shimabukuro and M. Kawashita, Octacalcium phosphate with incorporated carboxylate ions: a review, Sci. Technol. Adv. Mater., **23**, 434-445 (2022).
(2) T. Yokoi, P. Chen, M. Watanabe and M. Kawashita, Recent advances in octacalcium phosphate with incorporated carboxylate ions: A review, Molecules, **30**, 3508, (2025).
(3) T. Yokoi and M. Kawashita, Understanding the steric structures of dicarboxylate ions incorporated in octacalcium phosphate crystals, Materials, **83**, 36002 (2008).

分野：バイオ・医療機器材料分野

新規リン酸カルシウム含有無機化合物の骨形成能評価

東京科学大学整形外科　　○江川聡、橋本泉智、上杉豪、吉井俊貴

Evaluation of Bone Formation Potential of a novel calcium phosphate-containing inorganic compound

by ○Satoru Egawa, Motonori Hashimoto, Go Uesugi and Toshitaka Yoshii

１．研究目的

整形外科領域において、骨欠損部や骨癒合を図るための骨補填材としてしばしば人工骨が用いられるが、現在臨床で使用される人工骨は骨誘導能に欠け、細胞の足場としてしか機能していない。我々は新規リン酸カルシウム系化合物（以下化合物 X）を開発し、その骨形成能の評価およびメカニズムについて検証した。

２．研究成果

２．１　本化合物の骨形成能

化合物 X を C57BL/6j マウス(8 週齢、オス)大腿骨周囲に局所投与し 2 週で屠殺し、摘出検体を組織学的に評価した。HE 染色で骨の増生を認め、サフラニン O 染色で軟骨組織の増生を認めた（図 1)。以上から本化合物は内骨形成を促進し、内軟骨骨化を経て骨増生を惹起すると考えられた。

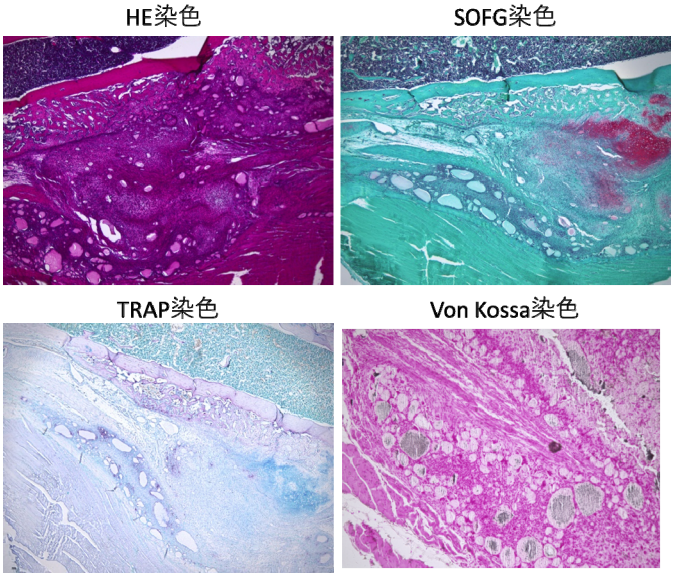


図1組織像

２．２　骨形成能の容量依存性

化合物 X を C57BL/6j マウス(8 週齢、オス）大腿骨周囲に局所投与し 4 週で屠殺し、検体を micro CT で撮影した（図 2)。ImageJ で硬組織の域値を一定とし、二値化して硬性仮骨の体積を計測した。化合物の投与量は 3.3mg, 8.3mg, 16.7mg, 25mg, 33mg, 67mg とした。図 3 に示すとおり 10mg 程度の投与が十分な骨形成を得るのに必要で、投与量依存性に仮骨形成量も増加したことから投与量による骨増生能のコントロールが可能と考えられた。

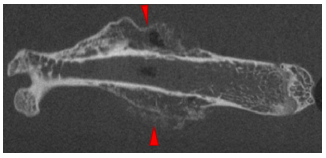


図2 micro CTにおける骨増生

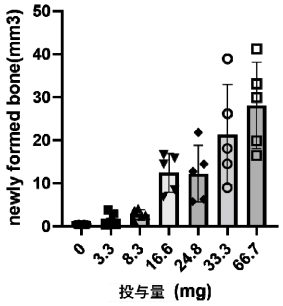


図3　投与量と新生骨量の関係

２．３　本化合物による異所性骨化能

次に、骨近傍ではない場所での化合物 X の骨形成能を評価した。化合物 X を C57BL/6j マウス（8 週齢、オス）下腿三頭筋内に局所投与し 1w ごとに micro CT にて撮影した（図 4)。2 週まで化合物 X が吸収され、4 週以降徐々に異所性骨化の出現を認めた。

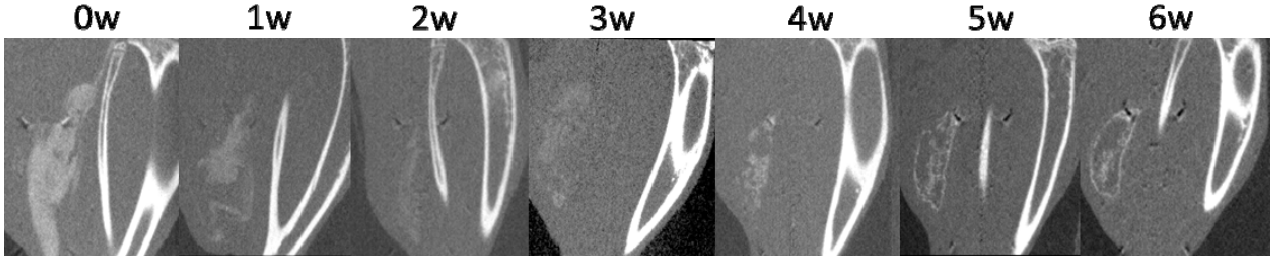


図4　下腿三頭筋内での異所性骨化

２．４　異所性骨化のメカニズム

化合物 X を C57BL/6j マウス（8 週齢、オス）下腿三頭筋内に局所投与し 1 週、2 週、4 週、6 週にて屠殺し、摘出検体を組織学的に評価した。1 週で TRAP 染色陽性となる細胞を認め、2 週では SOFG 染色で軟骨組織を認め、4 週時点の HE 染色で骨組織を認め、6 週時点の HE 染色では骨組織内に骨髄を認めた（図 5)。以上から本化合物は破骨細胞と思われる TRAP 陽性細胞の集積を起点として内軟骨骨化を介して骨髄を伴う

異所性骨化を形成すると考えられた。

２．５　異所性骨化の抑制

本化合物Ｘによる異所性骨化ではTRAP陽性細胞の関与が重要であると考えたため、クロドロン酸によりTRAP陽性細胞を除去することが化合物Ｘによる異所性骨化へどのような影響を与えるか観察した。クロドロン酸二ナトリウム四水和物を5mg/ml(Low群), 50mg/ml(High群)で生理食塩水に溶解して化合物Ｘを水和してC57BL/6jマウス（8週齢、オス）下腿三頭筋内に局所投与し、1週毎にXpを撮影した(図6)。下腿三頭筋内の化合物Ｘは Low群では４－５週で大部分が吸収され、High群では６週時点でもほとんど吸収されずに残存した。このことから、化合物Ｘの吸収に TRAP陽性細胞の貪食が関与することが示唆された。

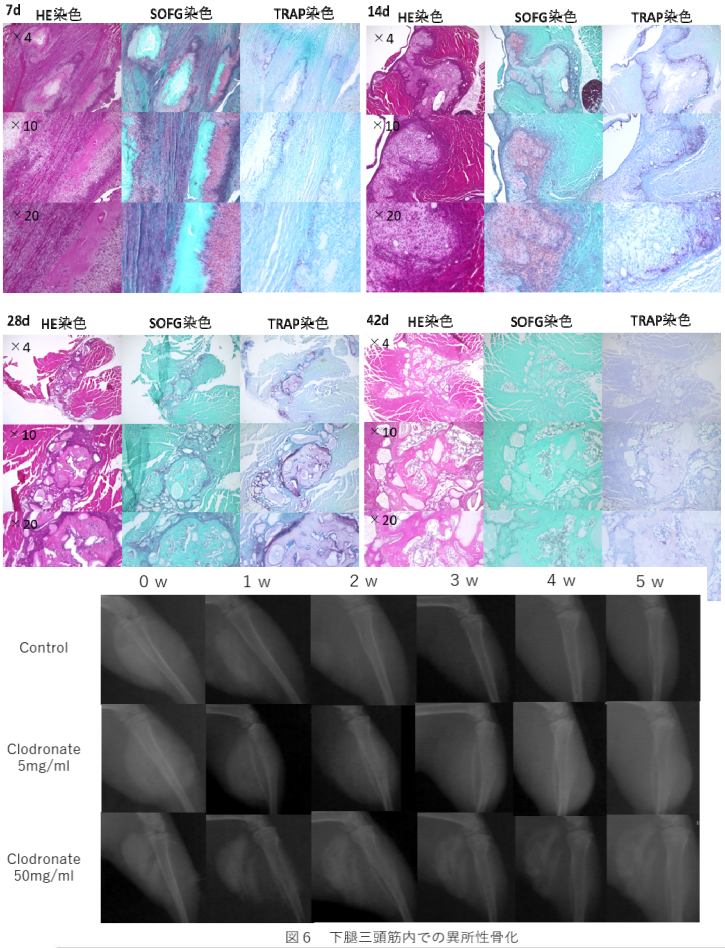


図６　下腿三頭筋内での異所性骨化

2.6 In vitro での骨化機序の検討

これまでの実験結果に基づき、Macrophage-like cell line であるRAW264.7 細胞を用いて本化合物がもたらす遺伝子発現変化を観察した。

RAW264.7 を 1.0×10^5 で6well plate に播種した後に 50ng/ml の M-CSF を含有するα-MEM 培地（以下、GM 培地）で 24-48 時間の前処理を行った。その後、本化合物を含む（GM（+）群）と含まない（GM（-））群を作成（day0）し、48-72 時間後に同条件で培地交換を実施（day3）した。その後 day4-6 の各日において細胞を well から剥離し、RNA を抽出した。

抽出した RNA から cDNA を作成し、PCR 検査によって遺伝子発現の変化量を測定した（図７）。統計解析にはΔΔCt 法を用い、House keeping 遺伝子には S18 遺伝子を採用した。

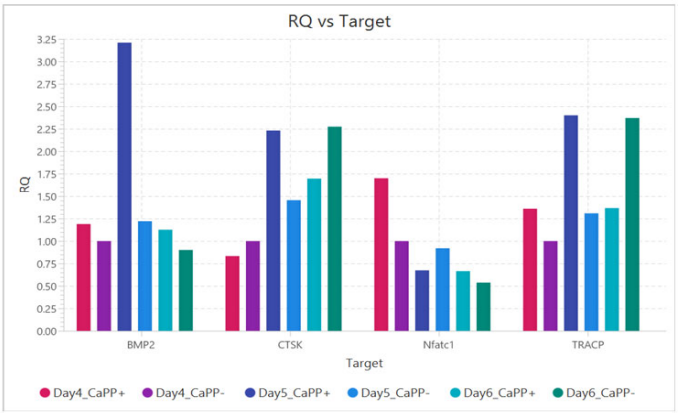


図７

Day4 では GM(+)群で破骨細胞分化のマスタートランスクリプション因子である Nfatc1 の発現上昇が起き、それにひきつづいて Day5 で CTSK、TRACP といった成熟破骨細胞のマーカー遺伝子が上昇した。また骨形成において重要な BMP２遺伝子も Day5 で上昇していた。GM（-）群でも Day6 で CTSK や TRACP の遺伝子上昇を認めるが、先行する Nfatc1 遺伝子の上昇や BMP２遺伝子の発現亢進は確認されなかった。このことから本化合物Ｘはマクロファージ様細胞に対して破骨細胞分化を促し、引き続いて骨形成遺伝子の発現亢進を促すことが分かった。

３．参考文献

(1) Zhangling Nie, Zhiqiao Hu, Xiaodong Guo, Yu Xiao, Xian Liu, Joost D.de Bruijn, Chongyun Bao, Huipin Yuan, Genesis of osteoclasts on calcium phosphate ceramics and their role in material-induced bone formation, Acta Biometarialia, 2022

(2) Yan, J., Gao, B., Wang, C., Lu, W., Qin, W., Han, X., Liu, Y., Li, T., Guo, Z., Ye, T., Wan, Q., Xu, H., Kang, J., Lu, N., Gao, C., Qin, Z., Yang, C., Zheng, J., Shen, P., … Jiao, K. .Calcified apoptotic vesicles from PROCR+ fibroblasts initiate heterotopic ossification. *Journal of Extracellular Vesicles*, *13*. (2024).

分野：バイオ・医療機器材料分野

Ti 表面に形成した生体吸収性 Mg-Ca 薄膜の抗菌性と骨形成能の検証

東京科学大学大学院　○三宅理沙、島袋将弥、寺内正彦、川下将一，丸川恵理子
㈱丸ユム製作所　成田健吾、山中 茂

Amorphous Mg-Ca Coating for Dental Implant Surfaces is Enhancing Osseointegration

by ○Risa MIYAKE, Masaya SHIMABUKURO, Masahiko TERAUCHI, Masakazu KAWASHITA, Eriko MARUKAWA, Kengo NARITA and Shigeru YAMANAKA

１．研究目的

歯科インプラント治療において，感染予防と早期骨結合を実現するインプラント体の開発が求められている．インプラント体の材料として代表的であるチタン（Ti）は，生体適合性に優れるものの，未処理の状態では積極的な抗菌性や骨形成能を示さないため，表面処理が重要となる．そこで我々は，Ti 上にマグネシウム（Mg）とカルシウム（Ca）で構成される生体吸収性 Mg–30Ca 薄膜をマグネトロンスパッタリングによって形成した．Mg–30Ca 薄膜は生体内での溶解時に Mg^{2+}、Ca^{2+}および OH^-を放出し、Ti 近傍に局所的なアルカリ環境を形成する。急速溶解時のイオン放出による環境変化は，抗菌性を発現する可能性がある．また，生体内でイオンが拡散されたのちに構築される適度なイオン濃度やアルカリ環境は骨形成能の向上に寄与すると考えられる。本研究では，Mg–30Ca 薄膜の溶解に伴う Ti 表面の機能変化について in vitro 試験にて検証した．

２．研究成果

２．１　Mg-30Ca 薄膜の溶解挙動評価

基材である Ti 円板（φ10 mm×1.5 mm)表面に 2 種の Ca 含有率（0, 30 wt.%)である高純度 Mg・Ca ターゲットを Ar 雰囲気中でマグネトロンスパッタリングすることにより、純 Mg 薄膜が付与された Ti 円板（Mg0Ca)および Mg–30Ca 薄膜が付与されたチタン円板（Mg30Ca）を作製した．未処理の Ti 円板を NT とした．Mg0Ca と Mg30Ca を細胞培養培地（MEMα)に浸漬させ，24 h 毎に MEMαを交換した．薄膜から溶出したイオン量を誘導結合プラズマ原子分光分析（ICP)で定量した．その結果，Mg0Ca および Mg30Ca は急速溶解を示し，MEMα中に 24 h 以内に多量の Mg^{2+}を溶出した（Fig.1A)．また，Mg30Ca は 96 h にわたって Ca^{2+}を徐放することが示された（Fig.1B)．交換時に MEMαを回収して pH を測定したところ，Mg30Ca は 96 h にわたって 7.8-8.0 程度の弱アルカリ環境を維持していた（Fig.1C)．Mg0Ca, Mg30Ca では，薄膜の溶解によって発生した OH^-がアルカリ環境の構築に寄与したと考えられる（$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$, $Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e^-$, $4e^- + 4H_2O \rightarrow 4\underline{OH^-} + 2H_2$)．さらに，Mg30Ca において Ca^{2+}が徐放されることにより，Mg0Ca と比較して長時間にわたってアルカリ環境が維持されたことが示唆された．

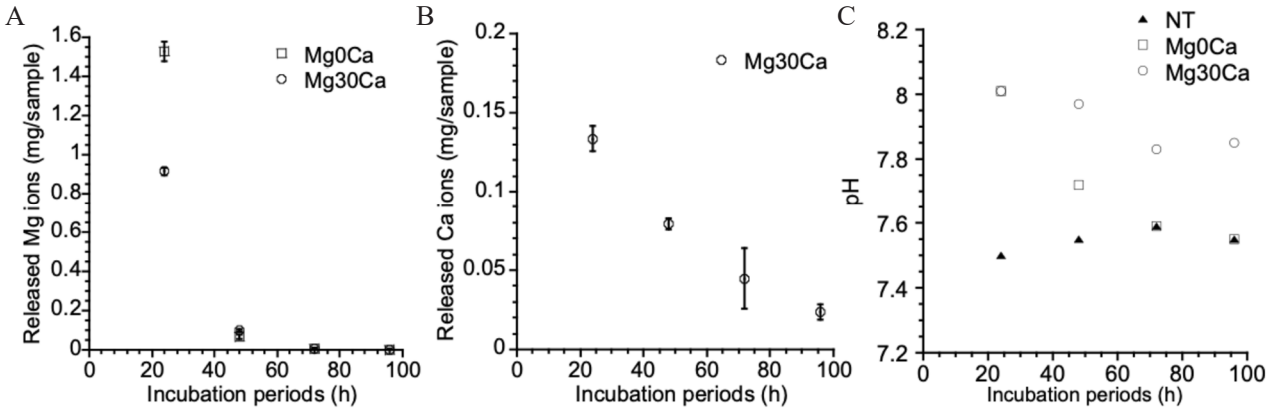


Fig.1 Mg0Ca, Mg30Ca を MEMαに浸漬後，24 h 毎の Mg イオン溶出量（A)，Mg30Ca を MEMαに浸漬後，24 h 毎の Ca イオン溶出量（B)，NT，Mg0Ca，Mg30Ca を MEMαに浸漬後，24 h 毎の pH 変化（C)．

２．２　Mg-30Ca 薄膜の急速溶解時における抗菌試験

Mg–30Ca 薄膜の急速溶解時の抗菌性を評価するため，NT，Mg30Ca に大腸菌 (*E. coli*)を播種し，12, 24 h 経過後の生存数を測定した．その結果，NT では経時的な細菌増殖が認められたが，Mg30Ca では 12 h 経過時点で完全に死滅した (Fig.2)．Mg30Ca における急速溶解によって局所的にイオン濃度が上昇し，浸透圧の変化による抗菌効果が発現したと考えられる．

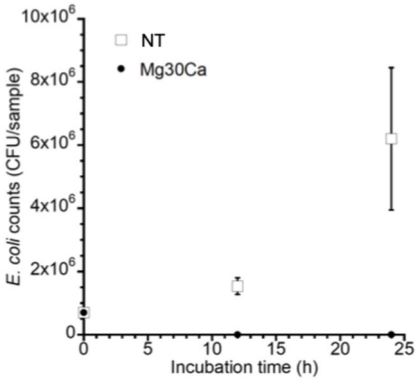


Fig.2 NT，Mg30Ca への *E. coli* 播種後 12，24 h 経過後の生存数

２．３　Mg-30Ca 薄膜溶解後の Ti 表面の骨伝導能評価

Fig.1 から，Mg30Ca からの Mg^{2+}の溶出は 72 h 後には完了していた．溶解後の Ti 表面の骨伝導能評価として，Mg30Ca を MEMαに 72 h 浸漬して得られた試料の材料評価と MC3T3-E1 細胞を用いた細胞増殖試験を実施した．その結果，Fig.3A に示すように，浸漬後の Mg30Ca には菱形の析出物が認められ，X 線回折 (XRD)より，この析出物が $CaCO_3$ (カルサイト)であることが見出された (Fig.3B). NT では Ti の研磨面が認められるのみで，析出物は認められなかった．そして，浸漬後の Mg30Ca では培養 7, 10 日後に NT と比較して有意に細胞増殖が促進された (Fig.3C)．カルサイトが析出することで，Ca^{2+}が徐放されるとともに，細胞の足場として機能したことで，細胞増殖が促進されたと考えられる．また，カルサイトの溶解時に発生する CO_3^{2-}が H_2O と反応することで OH^-が発生するため，Mg30Ca ではアルカリ環境が持続したと考えられる ($CaCO_3 \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-}$, $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$)．適度なアルカリ環境は骨芽細胞様細胞の増殖に有効であるという報告を踏まえると，カルサイトは Mg30Ca 表面近傍のアルカリ環境を持続させることによっても骨伝導性の向上に寄与したと考えられる．以上の結果から，Mg–30Ca 薄膜はその溶解によって Ti 表面を抗菌性から骨伝導性へと機能変化させることが見出された．

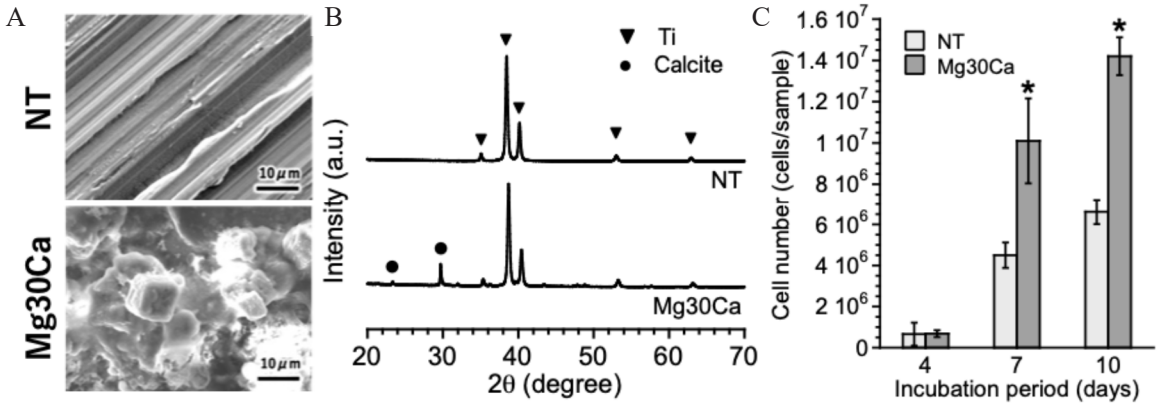


Fig.3 NT，Mg30Ca の MEMαへの 72 h 浸漬後の Ti 表面の SEM 像 (A)，XRD パターン (B)，MC3T3-E1 細胞播種後に 4，7，10 日間培養後の細胞数 (p<0.05)

３．参考文献

(1) R. Miyake, M. Shimabukuro, M. Terauchi, E. Marukawa, M. Kawashita, Amorphous magnesium coating for achieving functional changes from antibacterial to osteogenic activities, ACS Appl. Bio Mater., **7**, 8565 (2024).
(2) R. Miyake, M. Shimabukuro, M. Terauchi, E. Marukawa, M. Kawashita, Surface characterization of an amorphous magnesium-calcium-based coating in cell culture medium using x-ray photoelectron spectroscopy, Langmuir, **41**, 15612 (2024).
(3) R. Miyake, M. Shimabukuro, M. Terauchi, E. Marukawa, M. Kawashita, Osteogenic effects of ion released from biodegradable metallic magnesium and calcium coating, Adv. Biol., **9**, e00401 (2025).

分野：バイオ・医療機器材料分野

Development of Injectable Hydrogels with Tunable Gelation Time via Multi-Substituted Dioxazaborocane Structures

東京科学大学 生体材料工学研究所　○ Debabrata Palai, Yingfu Zhao, Kevin Barthelmes, Mao Hori, Masakazu Kawashita, Akira Matsumoto
大阪大学 接合科学研究所　Hiroya Abe

by ○Debabrata Palai, Yingfu Zhao, Kevin Barthelmes, Mao Hori, Masakazu Kawashita, Hiroya Abe, Akira Matsumoto

1. Research Object

Hydrogels derived from natural or synthetic polymers that are physically or chemically crosslinkable are widely used as biomaterial platforms for the controlled release of bioactive molecules in drug delivery systems (DDS), regenerative medicine, and localized therapy[1,2]. Unlike preformed gels, injectable gels do not require surgical implantation. Instead, they enable in situ gel formation through crosslinking after administration, allowing an aqueous mixture of gel precursors and bioactive agents to be delivered using a syringe[3].The mechanical strength of a hydrogel is a key parameter governing its biodegradation behavior and drug release profile. In contrast, for injectable gels, the crosslinking time or gelation time is especially critical because it directly determines injectability. Therefore, developing materials with precisely controllable gelation behavior is essential to expand clinical applicability while ensuring safety. However, in conventional injectable hydrogel systems, gelation kinetics are typically controlled through ionic interactions between polymer chains, variations in polymer concentration, or external stimuli such as temperature. These approaches often compromise injectability and reduce operational reproducibility. Herein, this work propose a new strategy that enables control of gelation solely through molecular design. Specifically, dynamic covalent crosslinkers based on dioxazaborocane (DOAB) structures were developed to establish a tunable platform by incorporating methyl-substituted diethanolamine (MDEA) derivatives and fluorinated phenylboronic acid (FPBA) derivatives into hyaluronic acid. This design allows precise regulation of DOAB formation and dissociation kinetics via steric and electronic effects at the molecular level. Such tunable hydrogel formation can enhance drug encapsulation efficiency and minimize uncontrolled drug diffusion after injection[5].

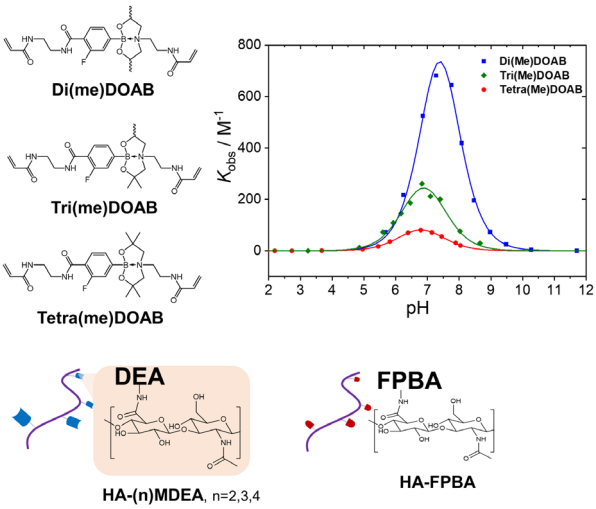


Figure 1 : DOAB Formation

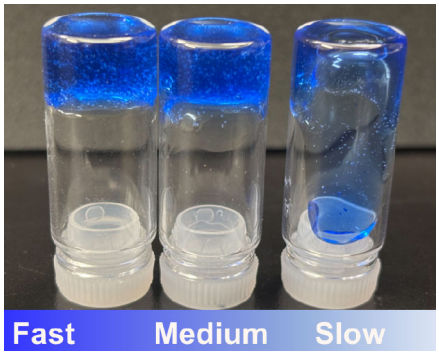


Figure 2 : Gelation speed at 37℃ of three gels

2. Experimental Results

Figure 1 shows the Dioxazaborocane Structures (DOAB) formation using three different molecules having 2,3 or 4 methylene substituted Diethyl amine (DEA). Here we found that short linear alkyl chains at the nitrogen and methylation at the ester carbon led to a generally higher association constant due to steric hindrance making the B-N bond less sensitive for

hydrolysis and all type of DOAB shows stability at pH 7.4[4]. nevertheless, Di (Me)DOAB shows maximum stability. Next we conjugate these molecules (MDEA, FPBA) with HA to introduce extra crosslinking and gel stability. Figure 2 shows that the gelation speed is different for three gels. Time dependent analysis revealed that Di(Me) DOAB gel has 2 min gelation time and 3 min,14 min for Tri(me)DOAB, Tetra(me)DOAB, respectively.

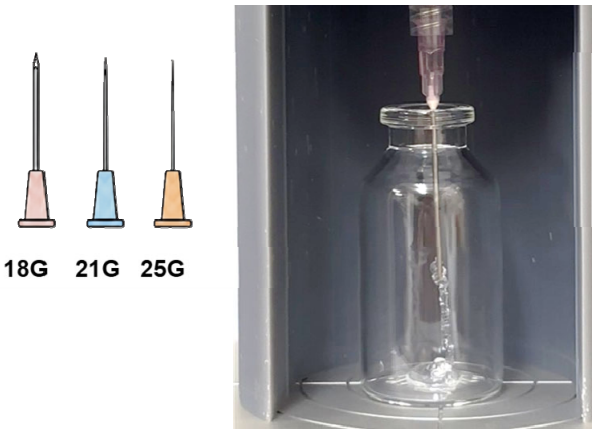


Figure 3 : Injectability Test

Figure 3, depicts the needle and arrangements used to evaluate the injectability of each gel sample. Since Di(me)DOAB has faster gelation speed and have high stability, it is associated with higher injection force while using thinner needle size (25G), compared to other two gel sample. However, the injection force still remains under human limit (i.e 30 kPa). Self-healing in (dioxazaborocane) DOAB gels is an intrinsic, dynamic covalent mechanism based on the reversible formation of boron-nitrogen (N→B) dative bonds. The core mechanism relies on the dynamic nature of the dioxazaborocane (DOAB) unit, where the nitrogen atom acts as an electron donor to the empty p-orbital of the boron atom, allowing the cross-links to break and reform. The self-healing property of stable hydrogel that we prepared are shown in Figure 4. Where it is evident that the gel is self-healed and recover its mechanical integrity and more than 70% strength within 6 minutes after contacting the two separated parts of the gel. Also it been noticed that the number of methyl group increases on DEA, cause slower self-healing of gels. It is due to the steric effect which hinder the crosslinker association at the molecular level and hinder self-recovery property. These results indicate that precise control of gelation behavior based on molecular structure is possible, and it is expected that the range of applications as injectable materials will expand. In addition, biodegradability and drug release properties were also confirmed, suggesting that this material system is promising for drug delivery systems

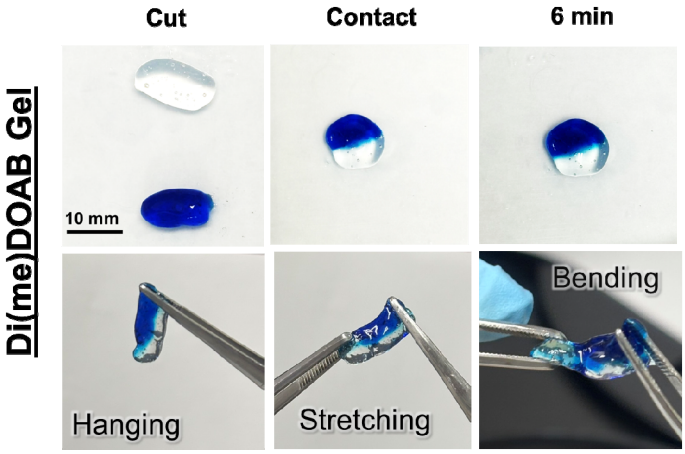


Figure 4: Self-healing property of gel

3. References

(1) D. Palai, H. Yasue, S. Ito, H. Komatsu, T. Taguchi and A. Nishiguchi, *Biomater. Sci.*, DOI:10.1039/d5bm00394f.
(2) D. Palai, H. Yasue, M. Ohta, K. Uto, T. Taguchi and A. Nishiguchi, *Small*, 2026, e09439.
(3) A. Nishiguchi, M. Ohta, D. Palai, S. Ito, K. Mori, R. Akagi, C. Bajan, G. Lambard, K. Sodeyama and T. Taguchi, *Adv. Healthc. Mater.*, DOI:10.1002/adhm.202403784.
(4) K. Barthelmes, K. Yaginuma and A. Matsumoto, *Chemistry*, 2025, **31**, e202402625.
(5) D.Palai, Y.Zhao, K.Berthelmes,M.Hori,A.Matsumoto, *in preparation*

分野：バイオ・医療機器材料分野

加熱処理した窒化鉄微粒子の微細構造と特性

東京科学大学生体材料工学研究所　○川下将一、臼杵壮一朗
東北大学工学研究科電子工学専攻　小川智之
東京科学大学生体材料工学研究所　横井太史、小倉里美、堀真緒、松元亮
東京科学大学フロンティア材料研究所　宮川みちよ、真島豊

Microstructures and properties of iron nitride fine particles subjected to heat treatment

by ○Masakazu KAWASHITA. Soichiro USUKI, Tomoyuki OGAWA, Taishi YOKOI, Satomi OGURA, Mao HORI, Akira MATSUMOTO, Michiyo MIYAKAWA, Yutaka MAJIMA

1．研究目的

がんの低侵襲治療法の一つとして、磁性微粒子を悪性腫瘍部に集積させ、体外から交流磁場を印加することで悪性腫瘍部を 43 °C 程度に加熱して治療する磁気温熱療法に期待が寄せられている。欧州では、マグネタイト（Fe_3O_4）微粒子を含む磁性流体が悪性脳腫瘍の磁気温熱療法の温熱種として用いられている。しかし、同磁性流体の発熱能はがん細胞を完全に死滅させるには不十分である[1]。演者らは Fe_3O_4 微粒子よりも優れた発熱能を示し得る磁性体として窒化鉄微粒子に着目して研究を進めている。これまでに、ヘマタイト（Fe_2O_3）とナトリウムアミド（$NaNH_2$）を 250 °C で 12 時間反応させて得られた窒化鉄微粒子が優れた発熱能を示すことが明らかとなっている[2]。しかし、同微粒子はやや多量の鉄イオンを溶出し、市販の Fe_3O_4 微粒子よりも強い細胞毒性を示した[3]。そこで本研究では、窒化鉄微粒子を加熱処理し、得られた試料の微細構造、細胞毒性、および鉄イオン溶出量を調べた。

2．研究成果

Fe_2O_3 と $NaNH_2$ を 1:5 のモル比で混合し、窒素雰囲気下で高圧用反応分解容器に入れ、250 °C で 12 時間加熱することにより窒化鉄微粒子（FN）を得た。同微粒子を大気中で 50、100 あるいは 200 °C で 1 時間加熱処理した。このようにして得られた試料をそれぞれ FN50、FN100 あるいは FN200 とする。各試料の結晶相を粉末 X 線回折法（XRD）により調べ、その形状および含有元素を走査電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線分光法（SEM-EDS）により調べた。また、各試料濃度 1～10,000 μg/mL の培地中でマウス線維芽細胞（L929 細胞）を 24 時間培養後、その生存率を測定し、50%阻害濃度（IC_{50}）を算出した（直接曝露試験）。さらに、10,000 μg/mL の各試料から培地中に溶出した鉄イオンの濃度を高周波誘導プラズマ発光分光法により測定した。加えて、試料を分散させた寒天ファントム（試料濃度: 80 mg/mL）を 100 kHz、125 Oe の交流磁場下に 10 分間置き、寒天ファントムの温度上昇を調べることにより、試料の発熱特性を評価した。

XRD 測定によれば、FN と FN50 は $Fe_{2-3}N$ に帰属される回折ピークを与え、FN100 と FN200 は $Fe_{2-3}N$ に加えて Fe_3O_4 に帰属される回折ピークを与えた（Fig. 1(A)）。また、Fe_3O_4 に帰属される回折ピークの強度は、FN100 よりも FN200 の方が大きくなった。SEM-EDS 測定によれば、加熱処理による形状の著しい変化は観察されなかったが（Fig. 1(B)）、加熱

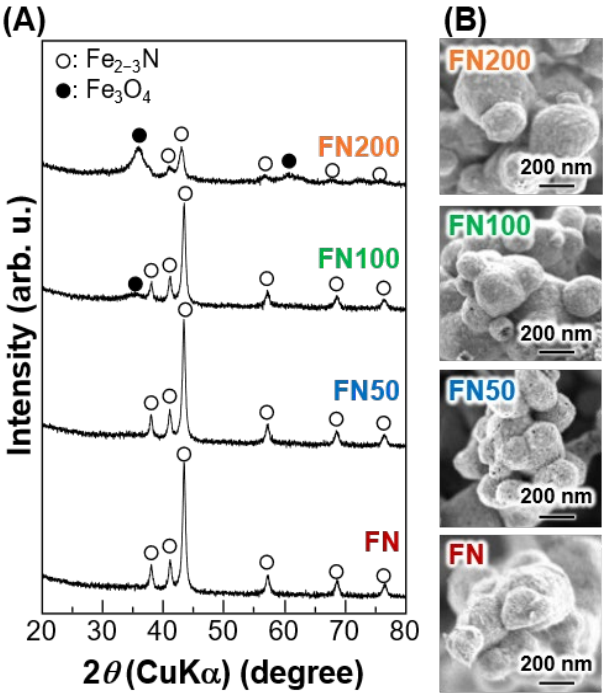


Fig. 1　試料の XRD パターン(A)および SEM 像(B)

温度が上昇にするにつれ、試料中の窒素の割合が減少し、酸素の割合が増加した（Table 1）。これらより、FN を加熱処理することにより $Fe_{2-3}N$ の一部が酸化され、FN100 および FN200 では Fe_3O_4 に変化することが明らかとなった。

Table 1　試料の組成

試料	Fe (at.%)	O (at.%)	N (at.%)	Na (at.%)
FN	53.4	20.4	23.3	2.9
FN50	50.2	24.3	21.8	3.8
FN100	48.2	29.3	20.0	2.5
FN200	42.8	38.1	16.3	2.8

試料の直接曝露試験の結果を Fig. 2 に示す。加熱処理温度が上昇するにつれて、IC_{50} が増大した。これより、窒化鉄微粒子を 50～200 °C で 1 時間加熱処理すれば、同微粒子の細胞毒性を低減できることが明らかとなった。FN50、FN100 および FN200 から溶出した鉄イオンの濃度が FN からのそれよりも有意に低かった（Fig. 3）ことから、試料からの鉄イオン溶出の低下が細胞毒性低減の原因の一つと考えられる。一方、加熱処理温度の上昇に伴い、試料の発熱特性は低下した（Fig. 4）。

以上より、50～200 °C、1 時間の加熱処理は、窒化鉄微粒子の細胞毒性を低減させるが、同時に同粒子の発熱特性を低下させてしまうため、他の処理方法を検討する必要があることが明らかとなった。

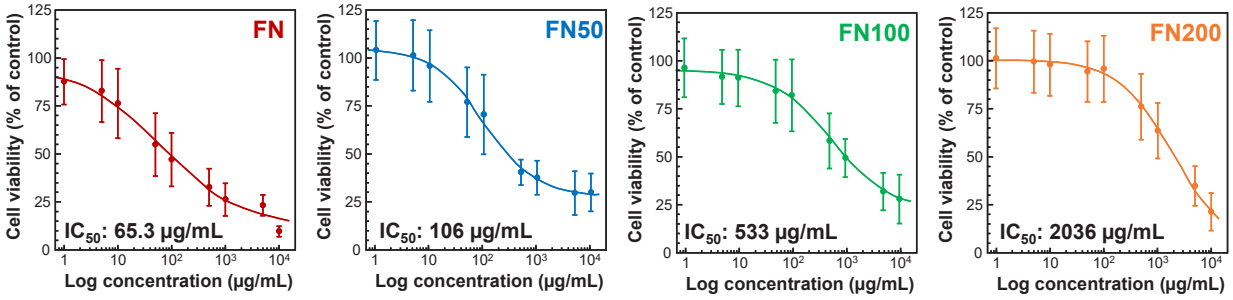


Fig. 2　試料の直接曝露試験の結果

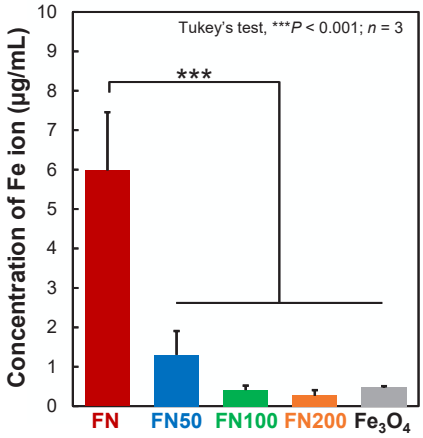


Fig. 3　試料から培地中に溶出した鉄の濃度

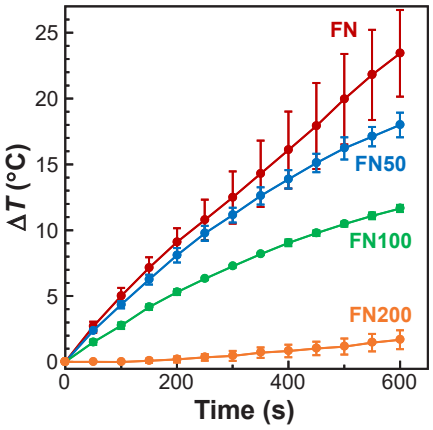


Fig. 4　試料の発熱特性

３．参考文献

(1) S. Dutz and R. Hergt, Magnetic nanoparticle heating and heat transfer on a microscale: Basic principles, realities and physical limitations of hyperthermia for tumour therapy, Int. J. Hyperthermia, **29**, 790-800 (2013).

(2) S. Usuki, T. Ogawa, M. Shimabukuro, T. Yokoi and M. Kawashita, Synthesis of ε-$Fe_{2-3}N$ particles for magnetic hyperthermia, J. Funct. Biomater., **16**, 203 (2025).

(3) 臼杵壮一朗，小川智之，島袋将弥，横井太史，川下将一，磁気温熱療法用窒化鉄ナノ粒子の合成と細胞毒性評価，第 45 回日本バイオマテリアル学会予稿集，2023, p. 381.

分野：バイオ・医療機器材料分野

β型 Ti-Cr 系合金の結晶粒径制御と引張特性

東京科学大学総合研究院　○仲井正昭
近畿大学理工学部　高瀬和人、植木洸輔

Crystal grain diameter control and tensile properties of beta-type Ti-Cr alloys

by ○Masaaki NAKAI, Kazuto TAKASE and Kosuke UEKI

１．研究目的

脊椎固定器具は重度の脊椎疾患の治療や圧迫された神経の除圧を目的とする脊椎固定術で脊椎の安定化のために使用され、スクリュー、プラグおよびロッドからなる。ロッドは、医師により、脊椎固定術の手術中に患者の脊椎の形状に合わせて曲げ塑性変形が付与される。そのため、ロッドには曲げ形状のつけやすさ、すなわち付形性が良好であることが要求される。ロッドの弾性率が低いと、弾性変形の割合が大きくなり、変形前の形状への戻り量（スプリングバック）が大きくなる。したがって、スプリングバックを小さくするために、弾性率の高い材料が望まれる。一方、脊椎固定術の問題点として、術後合併症の隣接椎間障害が挙げられる。隣接椎間障害とは、脊椎固定術の固定が過度であることにより、固定した椎間に隣接する椎間への負荷が増大し、治療後に椎間板ヘルニアや狭窄症などの病気を誘発することである。これを防ぐため、低剛性のロッドが求められており、そのためには材料の弾性率も低いほうが有利となる。したがって、付形性の観点からは高弾性率が望まれ、隣接椎間障害抑制の観点からは低弾性率が求められることになる。この相反する要求を満たすため、当研究グループでは、変形誘起 ω 変態現象を利用して変形部分に高弾性相を誘起させることにより、変形部分のみ弾性率が上昇し、それ以外の部分は低弾性率となるチタン合金（弾性率可変型チタン合金[1,2]）の開発およびその医療応用に関する研究を進めている。

低弾性率型チタン合金の実用化を目指す上での大きな課題の一つが疲労特性の向上である。特に、脊椎固定器具は、疲労破壊[3]に使用中の折損率が高く[4]、深刻な問題となっている。代表的な弾性率可変型チタン合金の一つである Ti-12Cr 合金の疲労特性を調査した結果、結晶粒微細化により疲労強度が大きく上昇することを明らかにした[5]。この合金の結晶粒微細化による疲労強度の上昇は、金属材料の強度と結晶粒径との関係として知られているホールペッチの関係で説明がつかないほど上昇幅が大きく、その機序について明らかにできていない。そこで本研究では、この機序を明らかにするための第一段階として、変形誘起 ω 変態が生じないことが報告されている Ti-Cr 系合金である Ti-14Cr 合金[2]を比較材として用い、Ti-12Cr 合金および Ti-14Cr 合金の、汎用的な加工熱処理による結晶粒径の制御方法の確立と引張特性に及ぼす結晶粒径の影響について調査・検討した。

２．研究成果

２．１　結晶粒成長挙動

供試材（Ti-12Cr 合金、Ti-14Cr 合金）として、熱間鍛造材およびその冷間加工材を用いた。これらに、種々の条件で溶体化処理を施し、結晶粒径を測定した。なお、これらの試料では、すべての条件において析出物を含まない等軸粒組織が得られた。結晶粒成長が原子拡散律速であると仮定し、アレニウスの式と平均拡散距離の時間依存性を連立することで、溶体化処理条件（温度 T、時間 t）と結晶粒径 d の関係式を導出すると式[1]が得られる。

$$\ln d^2 = \ln(2tD_0) - \frac{E_d}{kT} \quad \cdots\cdots [1]$$

ここで、D_0 は振動数因子、E_d は拡散の活性化エネルギー、k はボルツマン定数である。Fig. 1 に T（t = 3.6 ks で固定）と d との関係、Fig. 2 に t（T = 730~740 K で固定）と d との関係を示す。いずれの試料においても、T および t に対して直線関係を示すことから、これらの試料の結晶粒成長はいずれも熱活性過程であることが示唆される。結晶粒成長は Cr 濃度よりも冷間加工の有無に強く依存した。冷間加工材では、再結晶により結晶粒径が小さくなるが、一方で、見かけの E_d は高くなった。さらに、Ti-14Cr は、Ti-12Cr に比べ、再結晶は早期に完了したが、再結晶後の粒界移動は抑制され、微細な結晶粒径が得られた。

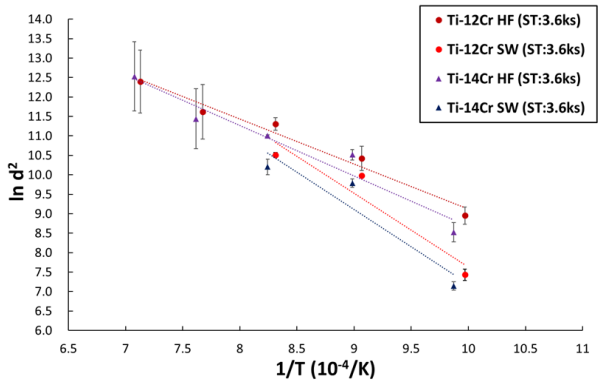


Fig. 1　Ti-12Cr 合金および Ti-14Cr 合金の溶体化処理温度（時間固定）と結晶粒径との関係（HF：熱間鍛造材、SW：冷間加工材）

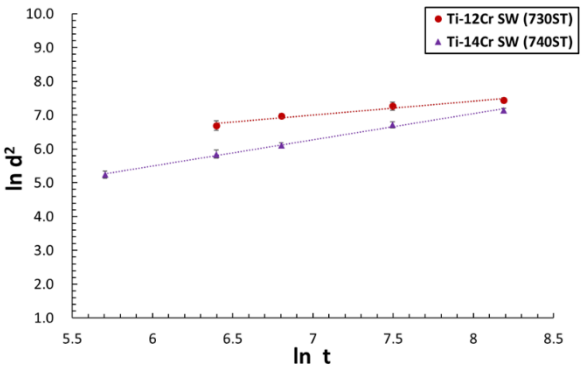


Fig. 2　Ti-12Cr 合金および Ti-14Cr 合金冷間加工材（SW）の溶体化処理時間（温度固定）と結晶粒径との関係

2．2　引張特性

2.1 で得られた結晶粒径を基に、溶体化処理条件を決定し、結晶粒径を系統的に変化させた Ti-12Cr 合金および Ti-14Cr 合金を作製した。それらの引張特性を Fig. 3 に示す。同一の結晶粒径条件において両合金を比較すると、すべての条件において Ti-12Cr 合金は Ti-14Cr 合金よりも高い 0.2%耐力および引張強さを示した。一方、伸びについては、結晶粒径 100 μm および 300 μm では Ti-14Cr 合金が Ti-12Cr を上回ったが、30 μm および 500 μm では合金間に顕著な違いは認められなかった。Ti-12Cr 合金においては、結晶粒粗大化に伴い、0.2%耐力が上昇し、引張強さは大きく低下せず、900 MPa を超える高強度が維持された。伸び、は粗大化とともに低下するものの、結晶粒径 500 μm においても約 20%が確保された。一方、Ti-14Cr 合金では、引張強さが結晶粒粗大化とともに低下した。特に、結晶粒径 500 μm になると、引張強さ、0.2%耐力、伸びがいずれも大きく低下した。Ti-12Cr 合金と Ti-14Cr 合金の引張特性の結晶粒径依存性の違いは、変形誘起 ω 相の形成に密接に関係していると思われるが、詳細については、引き続き検討していく。

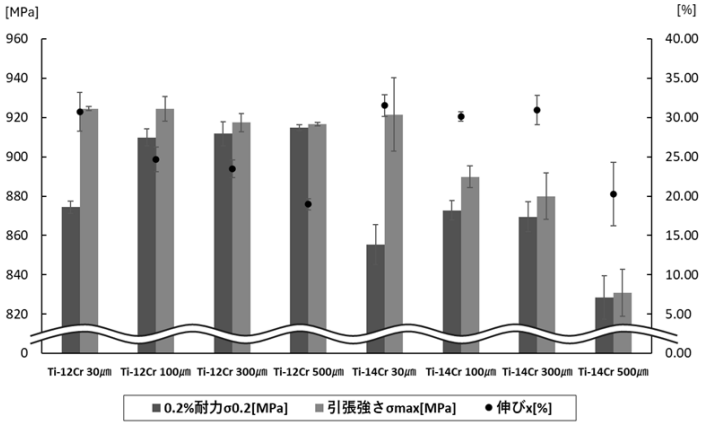


Fig. 3　結晶粒径を変化させた Ti-12Cr 合金および Ti-14Cr 合金の引張特性

3．参考文献

(1) M. Nakai, M. Niinomi, X.F. Zhao and X.L. Zhao, Self-adjustment of Young's modulus in biomedical titanium alloys during orthopaedic operation, Mater. Lett., **65**, 688-690 (2011).

(2) X. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, T. Ishimoto and T. Nakano, Optimization of Cr content of metastable beta-type Ti–Cr alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications, Acta Biomater., **8**, 2392-2400 (2012).

(3) K. Yamanaka, M. Mori, K. Yamazaki, R. Kumagai, M. Doita and A. Chiba, Analysis of the fracture mechanism of Ti-6Al-4V alloy rods that failed clinically after spinal instrumentation surgery, Spine, **40**, E767-E773 (2015).

(4) Y. Yamato, T. Hasegawa, D. Togawa, G. Yoshida, T. Banno, H. Arima, S. Oe, Y. Mihara, H. Ushirozako, T. Yasuda, Y. Matsuyama, Long additional rod constructs can reduce the incidence of rod fractures following 3-column osteotomy with pelvic fixation in short term, Spine Deform., **8**, 481-490 (2020).

(5) 塚原真宏、遠所茂夫、三阪佳孝、仲井正昭、新家光雄、成田健吾、β型強化チタン合金・β型強化チタン合金の製造方法、特許番号：特許第6621196号、登録日：2019年11月29日。

分野：バイオ・医療機器材料分野

マウスモデルにおける疎水化タラゼラチン接着剤を用いた骨造成に対するＸ線学的評価

東京科学大学　　○津野美香、Lin Yujing、Wang Guanyi、丸川恵理子
国立研究開発法人物質・材料研究機構　田口哲志

Radiographic evaluation of Guided bone regeneration using Alaska pollock gelatin sealant in mice model
by ○Mika TSUNO, Lin Yujing , Wang Guanyi , Eriko MARUKAWA, and Tetsushi TAGUCHI

１．研究目的

歯科インプラント治療は、歯の欠損部に人工歯根を顎骨内に埋入し、審美及び機能回復を行う補綴方法である。しかし、顎骨吸収によりインプラント埋入に十分な骨量を確保できない症例が多く、骨造成の併用が不可欠となる。その中でも、骨造成法の一つである骨誘導再生法(GBR)は、顎骨欠損部に骨補填材や自家骨を移植し、その外側に軟組織侵入防止や骨補填材形態保持のために遮断膜を被覆する方法で、広く臨床応用されている[1]。しかし、遮断膜固定にはスクリューやピンを用いるが、口腔内という術野が狭い環境下での器具の到達はしばしば困難を要し、歯根やオトガイ孔等の解剖学的制限も生じるため、術者の技量が求められる[2]。

そこで、遮断膜の固定用スクリューやピンの代用として生体吸収性である除去不要な新規材料の疎水化タラゼラチン接着剤[3,4]に着目した。我々は、これまで骨再生および軟組織再生における疎水化タラゼラチン接着剤の応用について研究を行ってきた。

本研究では、すでに湿潤下で強固な接着および生体親和性・分解性を有することが報告されている疎水化タラゼラチン接着剤を用いた骨造成をマウス頭蓋骨モデルにて行い、より短期的および中長期的にその有効性についてＸ線学的評価を行った。

２．研究成果

実験マウスモデルと骨造成部のＸ線学的評価

１）新規材料としてのタラゼラチン接着剤の調製

低イミノ酸含有スケトウダラ由来のゼラチン（Alaska pollock-derived gelatin, ApGltn）に、疎水基にデシルを導入してデシル化タラゼラチン(C10-ApGltn)を合成し、架橋剤である Pentaery Poly ether tetrasuccinimidyl glutarate(4S-PEG)をダブルシリンジにて混合することで接着剤を作成した。

２)マウス頭蓋骨の GBR モデル作製

8 週齢の雄性マウス C57BL/6N（18 頭）を使用した。マウス頭蓋骨に直径 3mm 円状に骨欠損を作製し、その欠損部に骨補填材（ウシ骨ミネラル Bio-Oss®, Geistlich, Japan）を 5mg 留置し、実験群には補填材上に疎水化タラゼラチン接着剤（AD 群, n=6）または吸収性コラーゲン膜（Bio-Gide®, Geistlich, Japan）（BG 群, n=6）で被覆した。対照群（BO 群, n=6)は骨補填材のみ留置した。術直後（0 週)、2 週、4 週、6 週、8 週、10 週、12 週にマイクロ CT 撮影を行い、骨造成部を X 線学的に評価した。

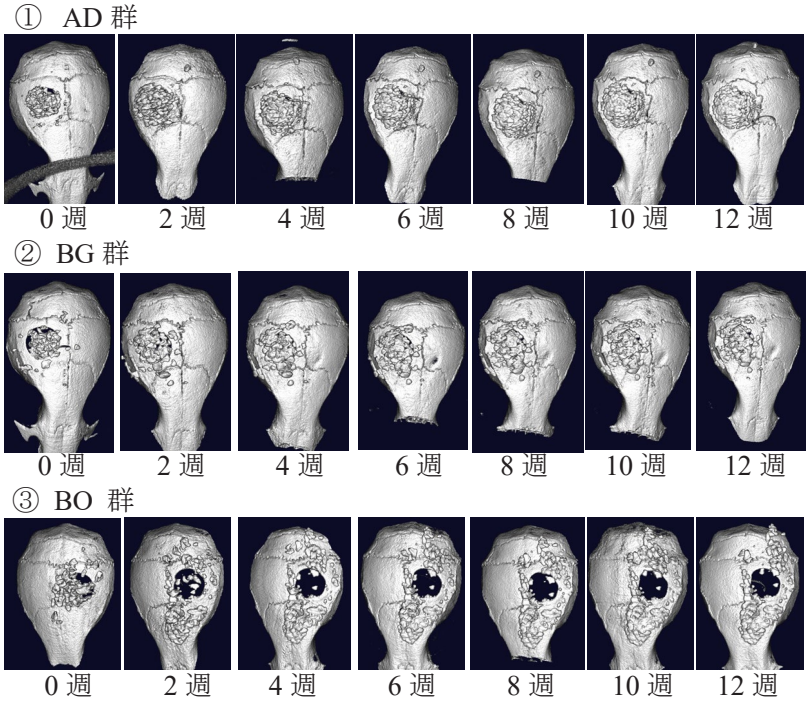


図1 マウス頭蓋骨における骨造成部のマイクロCT画像

骨補填材を含む骨造成部の計測は、マイクロ CT 画像から解析ソフト 3D slicer（Ver5.8.1）も用いて関心領域（ROI）を設定し、直径 3mm の骨欠損部における骨補填材を含む骨造成部体積を 3 次元的に算出した。

統計解析は一元配置分散分析を用いて行い、有意水準５％とした。

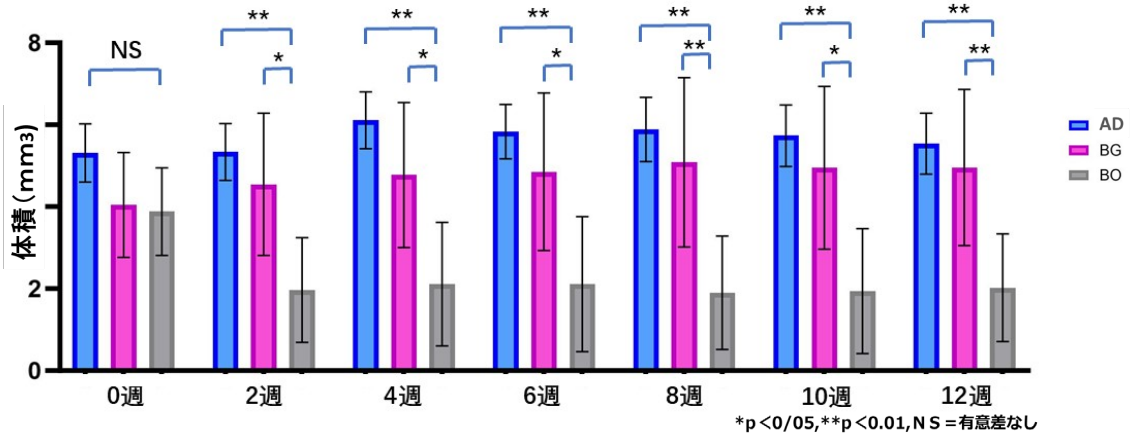


図2 X線学的評価における骨補填材を含む骨造成量

各群における骨補填材を含む骨造成部の経時的なマイクロ CT 画像を図１に示す。

次に、図２は骨補填材を含む骨造成部の体積の経時的変化を示す。AD 群と BG 群に比べて BO 群が有意に少なかった。AD 群と BG 群では有意差は認められなかったが、AD 群がすべての時点で高値を示した。

特に BO 群では、0 週から 2 週にかけて骨量が有意に減少していたことから、骨補填材がマウス頭蓋骨内で動き、飛散した可能性が考えられた。理想的な骨造成において早期の骨補填材維持が重要となり、AD 群と BG 群では接着剤および遮断膜が骨補填材の形態保持効果を担っていたことが示唆される。

また、術直後の骨補填材留置体積は、各群で有意差は認められなかったものの、骨補填材留置後の縫合過程において骨補填材は飛散しやすく、接着剤塗布により骨補填材が固定されることで形態保持の一助となったと考えられた。

本研究の範囲において疎水化タラゼラチン接着剤の骨造成法への応用は、骨造成量におけるＸ線学的評価において遮断膜で被覆する既存のＧＢＲ法と同等の結果が得られ、操作性および補填材保持効果に対する有用性が示唆された。今後は詳細な接着剤の生体内挙動と再生された骨について組織学的評価および免疫組織学的評価を行う予定である。

３．参考文献

(1) Buser D, et al. Guided bone regeneration in implant dentistry. Periodontology 2000.
(2) Simon M, et al Vertical ridge augmentation using a membrane technique associated with osseointegrated implants. International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry. 1994
(3) Mizuno, Y et al. Comparative study of hydrophobically modified gelatin-based sealant with commercially available sealants. J Biomed Mater Res. 110: 909-915 (2022).
(4) Mizuno, Y et al. Enhanced sealing strength of a hydrophobically-modified Alaska pollock gelatin-based sealant. Biomaterials science vol. 5, 5 : 982-989 (2017).

分野：バイオ・医療機器材料分野

Zirconium-based bulk metallic grasses for biomedical application

東京科学大学大学院医歯学総合研究科　Zhibin Wang, 湯川大洋, W. M. R. L. K. Wijekoon
東京科学大学総合研究院生体材料工学研究所　○島袋将弥、川下将一
東北大学金属材料研究所　加藤秀実

by Zhibin Wang, ○Masaya Shimabukuro, W. M. R. L. K. Wijekoon, Taiyo Yukawa, Hidemi Kato, and Masakazu Kawashita

1. Research Object

Metallic glasses, also referred to as amorphous alloys exhibiting a distinct glass transition, can be produced by rapidly quenching molten metals to bypass crystallization. In these materials, atoms are arranged in a disordered, random manner, similar to their arrangement in the liquid state **[1]**. Owing to their unique disordered atomic structure, bulk metallic glasses (BMGs) combine high strength, excellent corrosion and wear resistance, and a relatively low Young's modulus **[2]**, making them attractive candidates for load-bearing implants **[3]**. Zr-based BMGs (Zr-BMGs) have attracted considerable attention in the biomedical field in recent years as potential replacements for commercially pure Ti, the primary implant material, due to their excellent mechanical properties and good biocompatibility. Notably, these alloys contain element such as Cu, which has been reported to exhibit intrinsic antibacterial activity. Since bacterial adhesion and biofilm formation on implant surfaces are key factors in implant-associated infections (IAIs), evaluating the antibacterial activities of Zr-BMGs is of great relevance. Nevertheless, the extent of antibacterial activity of Zr-BMGs compared with commercially pure Ti and pure Zr remains unclear. The surface topography is a critical factor influencing bacterial response. For instance, surface roughness values less than 0.088 μm strongly inhibit the bacterial adhesion. In contrast, higher surface roughness promotes the bacterial adhesion by increasing surface area, and provides additional niches for bacteria. These niches provide a suitable environment for bacterial adhesion and biofilm formation, leading to the potentially biased comparison of antibacterial activities among surfaces with different roughness. Therefore, to determine the intrinsic antibacterial activity of Zr-BMGs, it is important to compare them under conditions that minimize the influence of surface topography. In this study, in order to minimize the influence of surface morphology, the antibacterial activity of commercially pure Ti, pure Zr, $Zr_{58.4}Cu_{28.7}Al_{11.3}Nb_{1.6}$ and $Zr_{51.8}Cu_{18.2}Ni_{14.8}Al_{10.7}Ti_{4.5}$ was investigated under conditions where the surface roughness was same. In vitro evaluation used methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA), a causative agent of IAI. Furthermore, surface oxide films and ion release of each sample were analyzed to elucidate the underlying mechanism of any observed antibacterial activity.

2. Experimental Results

Commercially pure Ti (99.5%, Nilaco Co., Ltd., Tokyo, Japan), pure Zr (≥99.2%, Nilaco), $Zr_{58.4}Cu_{28.7}Al_{11.3}Nb_{1.6}$ (at%, Heraeus AMLOY Technologies GmbH, Karlstein am Main, Germany) and $Zr_{51.8}Cu_{18.2}Ni_{14.8}Al_{10.7}Ti_{4.5}$ (at%, Heraeus) were used in this study, and the samples were designated as Pure Ti, Pure Zr, ZR01 and ZR02, respectively. The corresponding compositions (in wt%) of ZR01 and ZR02 provided by the manufacturer are Zr-24Cu-4Al-2Nb and Zr-16Cu-12Ni-4Al-3Ti, respectively. All samples were mechanically polished using SiC paper with #320, #600, #800, #1000, #1200, #1500 and #2000 grids, and 0.06 μm-colloidal silica suspension. Subsequently, samples were ultrasonically cleaned in acetone and ethanol for 10 min each. The cleaned samples were immersed in ultrapure water for 24 h to stabilize the passive film.

The ZR01 and ZR02 exhibit similar XRD patterns, showing a broad diffraction peak centered at approximately 2θ = 37~38°, which is characteristic of an amorphous structure (**Figure 1A**). In contrast, the XRD patterns of Pure Ti and Pure Zr exhibited distinct diffraction peaks corresponding to their characteristic

crystalline structures. Furthermore, Pure Ti, Pure Zr, ZR01 and ZR02 exhibited the comparable surface roughness values, indicating the influence of surface topography on bacterial response was minimized.

The peaks located around Al 2p, Zr 3d, Nb 3d, O 1s, and Cu 2p energy regions were detected in the XPS survey scan spectrum of ZR01 (Figure 2A). Furthermore, the peaks located around Al 2p, Zr 3d, Ti 2p, O 1s, and Cu 2p energy regions were detected in the XPS survey scan spectrum of ZR02 (**Figure 1B**). Thus, while most of the elements in the alloy composition were detected on the ZR01 and ZR02 surfaces, Ni was not detected on any of them. The reason why Ni was not detected on the ZR02 surface is currently unknown. The binding energies of Al 2p, Zr 3d, Nb 3d, and O 1s in the ZR01 were 74.2 ± 0.2, 182.4 ± 0.1, 207.4 ± 0.2, and 530.3 ± 0.2 eV, respectively, indicating these elements existed in the oxidized state on the surface. In contrast, the binding energies of Cu 2p3/2 in the ZR01 and ZR02 surfaces were 932.9 ± 0.1 and 932.8 ± 0.1 eV, respectively, and there were no satellite peaks around 942 eV (**Figure 1C**). This indicates that Cu element existed in the metallic state on the sample surface. The atomic percentage of Cu in the ZR01 and ZR02 surfaces were 1.23 ± 0.1 and 0.71 ± 0.04 %, respectively. Moreover, the Pure Ti and Pure Zr surfaces were composed of O and their constituent element.

The viabilities of MRSA on Pure Ti, Pure Zr, and ZR02 were at comparable levels, indicating the Cu and Ni, alloy composition, in ZR02 had no influence on bacterial response. In contrast, the viability of MRSA in ZR01 was significantly lower among the samples, revealing ZR01 exhibited the antibacterial activity against MRSA. This result indicates that the Cu in ZR01 contributes its antibacterial activity. To reveal the Cu ions releasing from the samples, ZR01 and ZR02 were immersed in physiological saline for 24 h. The amount of Cu ions released from ZR01 was significantly lower than that from ZR02. Since a larger amount of Cu ion elution was observed in ZR02, the amount of Cu ions released from ZR01 and ZR02 contradicted the results of the surface Cu content and antibacterial evaluation. These results suggest that the antibacterial activity of ZR01 arises from direct contact between metallic Cu in the surface oxide film and MRSA. Therefore, not only Cu ion releasing caused by corrosion that interacted with the solution, but also Cu ion releasing via microbial corrosion should be taken into account. Further experiments are required to determine the microbial corrosion of Zr-BMGs. Furthermore, electrochemical measurements are required to determine how differences in alloy composition affect the properties of surface oxide films on Zr-BMGs. Our findings provide valuable insights for the rational surface design of Zr-BMG–based medical devices and suggest the potential efficacy of ZR01 in preventing IAIs. These findings support that the antibacterial activity of ZR01 originates predominantly from direct contact between metallic Cu in the surface oxide film and bacteria, rather than from Cu ion release into the medium.

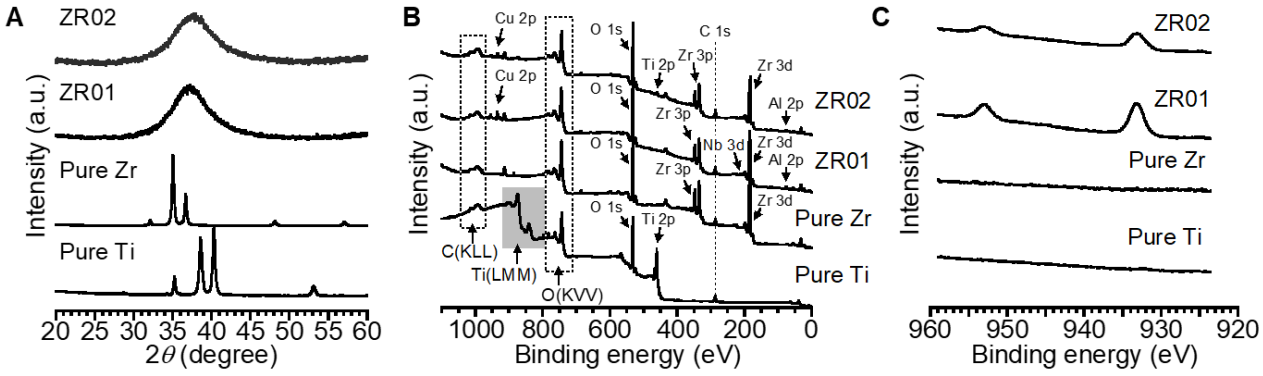


Figure 1. X-ray diffraction (XRD) patterns (A), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) survey scan spectra (B) and Cu 2p energy region spectra (C) obtained from Pure Ti, Pure Zr, ZR01, and ZR02.

3. References

(1) W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez, Nature 187 (1960), 869–870.
(2) W. H. Wang, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005), 1481–1485.
(3) Y. Shen, Y. Li, C. Chen, H. Tsai, Mater. Des. 117 (2017) 213–222.

分野：バイオ・医療機器材料分野

エレクトロスピニング法による高分子エレクトレットの創製

東京科学大学総合研究院生体材料工学研究所　○鳴瀧彩絵
名古屋大学大学院工学研究科　鈴木恵太

Fabrication of polymer electrets by electrospinning

by ○Ayae SUGAWARA-NARUTAKI, Keita SUZUKI

１．研究目的

高分子エレクトレットは、電気分極を長期に保持できる性質と柔軟性から、摩擦帯電型ナノ発電機（Triboelectric Nanogenerator; TENG）をはじめとするウェアラブルな環境発電デバイスへの応用が期待されている。高分子溶液に高電圧を印加して繊維を紡糸するエレクトロスピニング（ES）法は、比表面積の大きい不織布状エレクトレットの作製に活用され始めているが、ES 法で注入される残留電荷を長時間かつ高密度で保持するための条件は未解明である。本研究では、コロナ放電によるエレクトレット形成実績を有する CYTOP（Fig. 1）を用いて[1]、ES 法による不織布作製を試みた。さらに、ES 法による不織布作製条件が確立されているポリ L-乳酸（PLLA）を対照サンプルとして電荷保持能を比較した。また作製した CYTOP エレクトレットを TENG へ応用し、出力電圧を評価した。

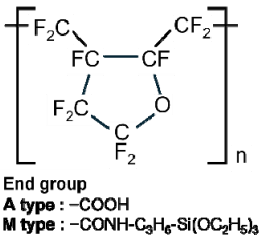


Fig. 1 CYTOP の化学構造

２．研究成果

２．１　実験

CYTOP（M タイプ，分子量：15~20 万，溶媒：ハイドロフルオロカーボン、または A タイプ，分子量：25~30 万，溶媒：ハイドロフルオロエーテル）を、ES 法を用いて成膜し、均一に作製できた膜について、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）にてファイバー形状を観察した。作製した各 ES 膜の残留電荷に由来する表面電位の経時変化を、静電気測定器を用いて測定した。膜の保持および測定は室温下で実施した。CYTOP_A タイプのエレクトレット不織布を銅テープに成膜し、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）またはホウケイ酸ガラスを対誘電層に用いて TENG を構築した。周波数約 4 Hz の周期的負荷を加えた時の出力電圧をデジタルオシロスコープで測定した。

２．２　結果および考察

はじめに CYTOP_M タイプを用いて ES 法で膜を作製した。このとき、CYTOP 濃度やフィード流量、印加電圧等のパラメータを様々に変化させて成膜を行い、各サンプルについて FE-SEM で表面構造を観察したが、いずれの条件においてもファイバー形成を確認できなかった。次に、より高分子量で粘度の増加が期待できる CYTOP_A タイプを用いて、濃度を変更し成膜を行った。その結果、濃度が 7 wt%以上の条件でファイバーが形成されることがわかった（Fig. 2）。

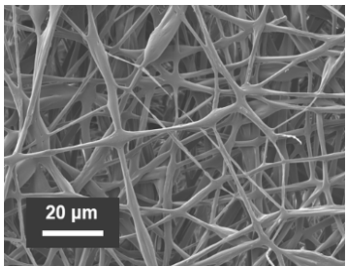


Fig. 2 CYTOP_A タイプ不織布の FE-SEM 像

これらの CYTOP 膜について、残留電荷に由来する表面電位の経

時変化を室温で測定した結果、CYTOP_A タイプは 400 時間後も初期量の 70 %以上を保持し、CYTOP_M タイプおよび PLLA と比較して優れた電荷保持能を示した（Fig. 3）。CYTOP のガラス転移温度は約 108 °C であるのに対し、PLLA のそれは 40 °C である。CYTOP では高分子鎖の熱運動に伴う電荷の散逸が起こりにくいと考えられる。CYTOP 膜を 100 °C 以上に加熱したところ速やかな電荷散逸が確認された。

CYTOP エレクトレットを TENG 誘電層として使用したところ、加熱により残留電荷を散逸させた CYTOP 誘電層と比較して、出力電圧が約 10 倍向上した（Fig. 4）。しかしながら、接触回数の増加や時間経過に伴い出力電圧が減衰するという課題が見つかった。CYTOP は電子親和力の大きい高分子であるため、摩擦帯電系列のほぼ中央に位置する PMMA との接触により CYTOP に誘導される電荷は負であると考えられる。すなわち、CYTOP の残留電荷由来の正電荷が、摩擦帯電の結果生じた負電荷によって中和され、表面電位が減少したことが考えられた。そこで、CYTOP エレクトレット不織布の裏面に負の残留電位が現れることを利用し、裏面を対誘電層との接触面として発電を行った。なお、裏面の負電荷も表面の正電荷と同様に（Fig. 3）、長期にわたり保持されることを確認した。CYTOP 裏面を用いた TENG においては、対誘電層として、相対的に正に帯電しやすいホウケイ酸ガラスを用いた。Fig. 5 に示すように、400 回接触後および 1 日経過後においても、CYTOP 正電荷面を利用した場合と同等の TENG 出力電圧を維持しながら、接触回数の増加や時間に伴う出力減衰を抑制することができた。

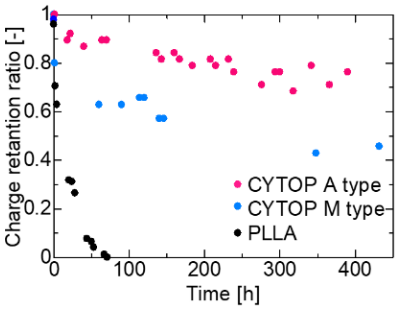


Fig. 3 各 ES 膜の表面電位の経時変化（室温）

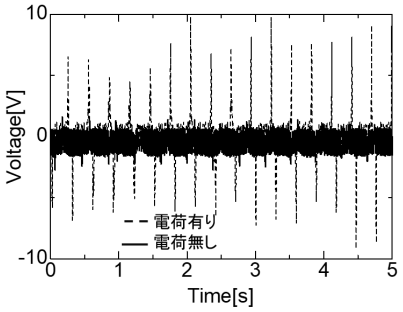


Fig. 4 CYTOP 誘電層の残留電荷の有無が TENG 出力へ与える影響

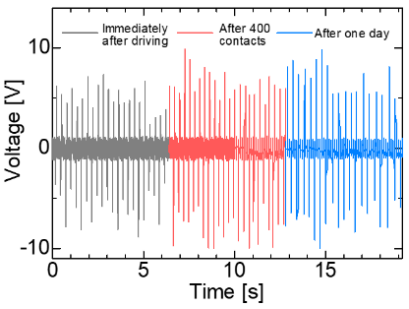


Fig. 5 CYTOP 裏面を用いた TENG の出力電圧変化

３．結論

ES 法による CYTOP ファイバー膜の作製に初めて成功した。CYTOP は PLLA と比較し電荷保持の長期安定性が高く、CYTOP エレクトレット不織布の環境発電への応用が有効であると考えられる。また、残留電荷と摩擦帯電電荷の打ち消しを防ぐような TENG デバイスのセットアップにより、TENG 駆動の経時変化伴う出力低下を抑制できた。

４．参考文献

[1] S. Kim, K. Suzuki, A. Sugie, H. Yoshida, M. Yoshida, Y. Suzuki, Effect of end group of amorphous perfluoropolymer electrets on electron trapping, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **19**, 486-494 (2018).

分野：バイオ・医療機器材料分野

3D プリント歯冠修復用 PEEK における 造形条件およびアニーリング条件が曲げ特性、表面硬さに及ぼす影響

東京科学大学大学院医歯学総合研究科先端材料評価学分野
○和田敬広、野口隼輔、海老原遥、豊田航、松成佑剛、宇尾基弘

Effects of Printing and Annealing Conditions on Flexural Properties and Surface Hardness of 3D-Printed PEEK for Crown Restoration

by ○Takahiro Wada, Shunsuke Noguchi, Haruka Ebihara, Wataru Toyota, Yuugo Matsunari, and Motohiro Uo

１．研究目的

ポリエーテルエーテルケトン（polyether ether ketone : PEEK）は、スーパーエンジニアリングプラスチックに分類される高性能高分子材料であり、歯科分野においては保険適用された大臼歯部歯冠修復 [1] を含む、さまざまな用途への応用が期待されている。現在、歯科用 PEEK の加工方法としては切削加工（CAD/CAM）が主流であるが、近年、積層造形（3D プリント）による加工についても研究が進められている。一方で、歯冠修復用途として機械的特性や審美性を調整する目的でフィラーを添加した PEEK 材料を用いた 3D プリントに関する報告は限られている。本研究では、歯冠修復用 PEEK フィラメントをフィラメント溶解積層（fused filament fabrication: FFF）方式 3D プリンターにより造形し、造形条件（ノズル温度）およびアニーリング温度が、造形物の曲げ特性および表面硬さに及ぼす影響を調べた。

２．研究成果

２．１　3D プリントによる歯冠修復用 PEEK の試験片の作製

三点曲げ試験用試験片（2 mm × 2 mm × 25 mm）[2] およびビッカース表面硬さ試験用試験片（直径 12 mm × 厚さ 2.5 mm）[3] を FFF 方式の 3D プリンター（FUNMAT HT, Intamsys）を用いて歯冠修復用 PEEK フィラメントから作製した。試験片共通の条件を Table 1 に示す。ノズル温度は 400°C, 420°C, 440°C の 3 条件とし、造形後、変形防止のため試験片を石膏に埋め、アニーリング温度 200、250、300°C の 3 条件にてアニーリング処理を行った。作製した試験片の写真を Fig. 1 に示す。試験片は耐水研磨紙#600 を用いて寸法を微調整した。また、硬さ試験用試験片は表面を耐水研磨紙#2000 まで研磨した後、共焦点レーザー顕微鏡により表面粗さを評価し、算術平均高さ Sa が 0.100 μm 未満であることを確認した。曲げ強度および曲げ弾性率は三点曲げ試験（n = 6）により評価した。ビッカース表面硬さ試験は、各群につき 6 試料を用い、1 試料あたり 5 箇所（n = 30） 測定した。さらに、試験片断面を走査型電子顕微鏡（SEM）およびエネルギー分散型 X 線分光法（EDS）により観察した。

Table 1. 造形条件

Layer thickness (mm)	0.1
Infill rate (%)	100
Nozzle diameter (mm)	0.4
Deposition speed (mm/s)	20
Nozzle temperature (°C)	400, 420, 440
Annealing temperature (°C)	200, 250, 300



Fig. 1 造形した試験片（左）三点曲げ試験用試験片、（右）ビッカース表面硬さ用試験片

２．２　ノズル温度、アニーリング温度の曲げ強さ、曲げ弾性率への影響

アニーリング処理をしない試料については、アニーリング処理を行った試料と比較して有意に低い曲げ特性を示すことを既報にて報告している [4, 5, 6]。三点曲げ試験の結果（Fig. 2）、ノズル温度およびアニーリング温度の上昇に伴い、曲げ強度および曲げ弾性率はいずれも増加する傾向を示した。ただし、ノズル温度 440°C では、いずれも特性が下がる傾向が認められた。ノズル温度 420°C、アニーリング温度 300°C で作製した試料片が最大値（曲げ強度：169.7 ± 6.2 MPa, 曲げ弾性率：3888 ± 140 MPa）を示した。

SEM および EDS による断面観察の結果、試料中に強化材である TiO_2が約 20 wt%含有されていることが確認され、層間接着は概ね良好であった。しかしながら、ノズル径（0.4 mm）および積層厚さ（0.1 mm）に対応した周期的な空隙が観察された。

２．３　ノズル温度、アニーリング温度の表面硬さへの影響

Fig. 3 にビッカース表面硬さ試験の結果を示す。ノズル温度 420°C、アニーリング温度 300°C（N420A300）で作製した試料片が最大値（26.2 ± 0.8 HV0.2）を示した。CAD/CAM 冠用材料に対する JIS T 6517 の規格では、25 HV0.2 以上が求められている。本研究の結果より、概ねノズル温度 420°C 以上かつアニーリング温度 250°C 以上の条件において、基準を満たすことが明らかとなった [7]。

今回の系でもフーリエ変換赤外分法（FT-IR）による結晶化度評価の結果、ノズル温度およびアニーリング温度の上昇に伴い、結晶化度が増加することが確認している [4, 5, 6]。これらの結果を統合すると、加熱条件、特にアニーリング温度が PEEK の結晶化挙動を通じて機械的特性に大きく影響を及ぼすことが示唆された。

以上より、造形条件（ノズル温度）およびアニーリング温度条件を適切に制御することで、市販の歯冠修復用 PEEK ディスクと同等の曲げ強度、曲げ弾性率および表面硬さを有する 3D プリント造型物が得られることが明らかとなった。

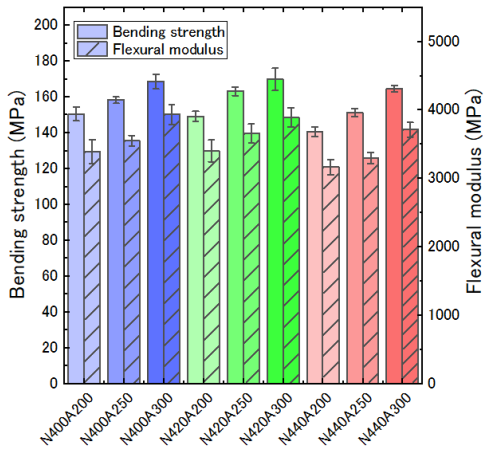


Fig. 2 ノズル温度およびアニーリング温度による歯冠修復用 PEEK の三点曲げ試験結果（曲げ

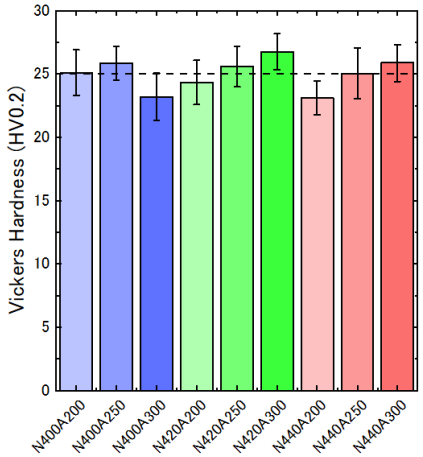


Fig. 3 ノズル温度およびアニーリング温度による歯冠修復用 PEEK の表面硬さ試験結果

３．参考文献

(1) 生労働省：「診療報酬の算定方法の一部改正に伴う実施上の留意事項について」等の一部改正について. 保医発 1130 第 1 号, 令和 5 年 11 月 30 日.
(2) JIS T6517:2011. 歯冠用硬質レジン. 日本工業規格
(3) JIS Z2244-1:2024. ビッカース硬さ試験－第 1 部：試験方法. 日本工業規格
(4) Takahiro Wada, Haruka Ebihara, Shunsuke Noguchi, Motohiro Uo. Evaluation of 3D printed dental-grade PEEK. The 4th International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA2024) 2024.10.03
(5) 野口隼輔, 和田敬広, 宇尾基弘, 歯冠修復用フィラー添加PEEKの積層造形体の機械的特性. 日本バイオマテリアル学会シンポジウム2024 2024.10.28
(6) 和田敬広、野口隼輔、海老原遥、宇尾基弘, 3Dプリンタによる歯冠修復用PEEKの造形−アニーリングおよび造形条件による機械的特性の変化−. 文部科学省令和6年度6研究所連携・出島プロジェクト研究成果報告書
(7) Takahiro Wada, Shunsuke Noguchi, Haruka Ebihara, Wataru Toyota, Yuugo Matsunari, and Motohiro Uo. Effects of 3D Printing Parameters and Annealing Temperatures on the Mechanical Properties of 3D-Printed Dental-Grade PEEK. The 5th International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA2025) 2025.10.01

分野：バイオ・医療機器材料分野

培養神経細胞回路の大気中活動計測に向けたコラーゲンゲル製細胞支持体の作製

早稲田大学　ナノ・ライフ創新研究機構　○佐藤有弥
早稲田大学　理工学術院　谷井孝至
東北大学　電気通信研究所・材料科学高等研究所　山本英明、平野愛弓

Fabrication of Collagen Gel-Based Scaffolds for Measuring In-Air Activity of Cultured Neuronal Networks

by ○Yuya SATO, Takashi TANII, Hideaki YAMAMOTO, Ayumi HIRANO-IWATA

１．研究目的

近年、培養神経細胞や筋組織を用いたバイオコンピューティング技術やバイオハイブリッドロボットが注目を集めている [1,2]。培養細胞を基盤とするウェットウェアデバイスの実現には、細胞組織がインキュベータ外の大気環境で機能することが重要である。しかし、神経細胞は乾燥に対して脆弱であり、大気中で安定した神経活動計測を行うことは依然として困難である。コラーゲンゲルは高い生体適合性を有し、三次元培養や包埋培養に広く用いられている材料であり、多点電極アレイ（MEA）を用いた神経活動計測に適していると報告されている [3]。さらに、コラーゲンが本来有する保水性は、空気中での乾燥抑制に寄与すると期待される。本研究では、高い保水性能を有するコラーゲンゲル製細胞足場を作製し、培養神経細胞の操作性向上および大気環境下での神経活動計測の実現を目的とした。

２．研究成果

２．１　細胞足場となるコラーゲン製薄膜の作製

神経細胞培養に使用する培地（Nb＋培地：Neurobasal Plus 培地 ＋ 2% B27 Plus ＋ 0.5 mM GlutaMAX）とコラーゲン酸性溶液（Atelocollagen I-AC, Koken）を 1:1 で混合し、ゲルをガラス化 [4,5]・乾燥させることで、細胞足場となる直径 1 cm のコラーゲンゲル薄膜を作製した（Fig. 1）。作製したコラーゲン薄膜は、①乾燥状態、②コラーゲン薄膜に培地が十分に加えられている状態、③ 状態②からコラーゲン薄膜を取り出した状態、の３状態に分けられる。状態②で、ピンセットでつまんで操作できるだけの強度を有していることが確認できた。コラーゲンゲル薄膜をカバーガラスに乗せて乾燥させ（Fig. 2 左）、状態①のコラーゲン薄膜の厚みを触針式表面形状測定器で計測したところ、9.98 ± 3.42 µm であった（Fig. 2 右）。ウェル内に溶液を注いで薄膜を作製するため、薄膜の縁部分が厚くなる傾向が見られたものの、細胞が配置される部分は薄膜中央部分になるため、縁の厚みの影響は少ないと考えられる。コラーゲン薄膜上に培養した神経細胞を、1 µM CellTracker Green CMFDA を用いて蛍光観察すると、コラーゲン薄膜上の神経細胞が観察された（Fig. 3）。コラーゲンゲルは膨潤率が 5 倍程度と報告されているため、細胞培養中のコラーゲン薄膜の厚みは約 50 µm になると考えられる。

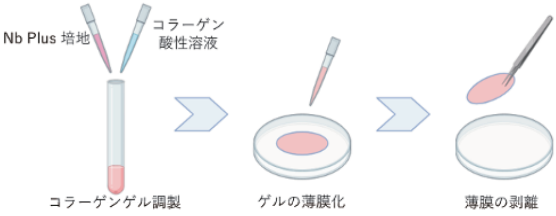


Fig. 1 コラーゲン薄膜の作製手順

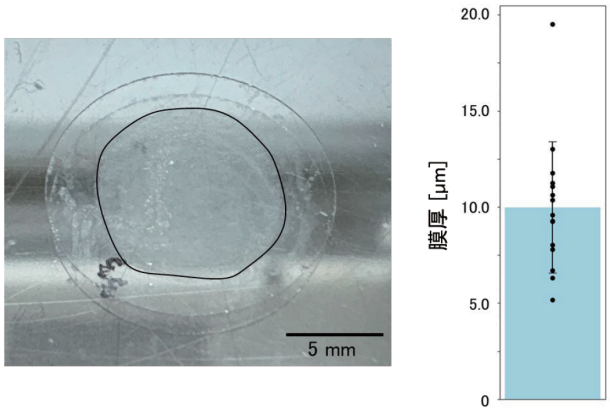


Fig. 2 ガラス基板上の乾燥状態のコラーゲン薄膜(左、黒線内部が薄膜) と乾燥状態のコラーゲン薄膜の膜厚計測結果(右)。各点は測定値、棒グラフは平均値、エラーバーは標準偏差を表す。

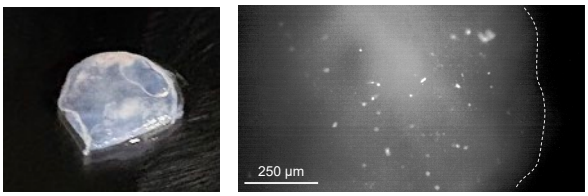


Fig. 3 神経細胞を培養したコラーゲン薄膜(左、状態③)と蛍光観察像(右)

２．２　神経細胞の活動計測

コラーゲン薄膜の神経細胞の活動を、MEA を用いて計測できるか確かめるため、コラーゲン薄膜上で神経細胞を培養した場合と、コラーゲン薄膜上にスフェロイドを配置した場合の 2 条件で、神経細胞の活動計測を行った。MEA は MaxWell Biosystems 社製の MaxOne

MEA を使用した（Fig. 4）。活動計測は、MEA の電極部分に、各条件で神経細胞を培養したコラーゲン薄膜を配置し、Nb＋培地を 100 µL 滴下して（状態③ ＋Nb+培地 100 µL）行った。
コラーゲン薄膜上に培養した神経細胞とコラーゲン薄膜上に設置したスフェロイドの活動計測結果を Fig. 5, 6 に示す。コラーゲン薄膜上で培養した神経細胞では活動がほとんど計測できなかった。一方で、コラーゲン薄膜上に配置したスフェロイドでは、全計測電極に及ぶ同期した神経活動が 2〜3 秒に 1 回程度の頻度で生じている様子が計測された。スフェロイドの場合、多数の神経細胞が一つの塊となっているため、電極近傍における細胞密度が高く、同期した神経活動が検出されやすかったと考えられる。



Fig. 4 コラーゲンゲル薄膜を電極部分に配置した MaxOne MEA（状態③ ＋Nb+培地 100 µL）

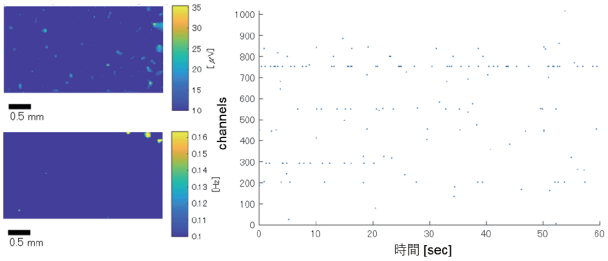


Fig. 5 コラーゲン薄膜上で神経細胞を培養したときの神経細胞の発火振幅（左上）、発火頻度（左下）の分布とラスタープロット（右）

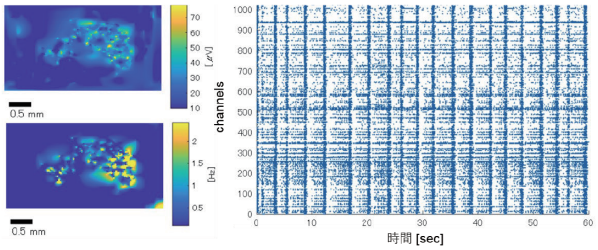


Fig. 6 コラーゲン薄膜上でスフェロイドを培養したときの神経細胞の発火振幅（左上）、発火頻度（左下）の分布とラスタープロット（右）

２．３　インキュベータ外での神経活動計測結果

次に、インキュベータ外の大気環境下において神経活動計測が可能であるかを検証した。神経細胞を培養または設置したコラーゲン薄膜を MEA 上に配置し（状態③ ＋Nb+培地 100 µL）、インキュベータ外に取り出した状態で神経活動計測を行った。計測は一定時間ごとに繰り返し実施し、時間経過に伴う神経活動の変化を評価した。その結果、コラーゲン薄膜の保水性により、大気環境下においても 20 分程度、神経活動を計測できることが確認された。一方で、時間の経過とともに発火頻度や振幅の低下が見られ、30 分を超える長時間の安定した計測にはさらなる工夫が必要であることが示唆された。

２．４　まとめ

本研究では、高い保水性能を有するコラーゲンゲル製薄膜を細胞足場として作製し、培養神経細胞の操作性向上および大気環境下での神経活動計測の可能性について検討した。作製したコラーゲン薄膜は、十分な機械的強度を有し、神経細胞の培養およびスフェロイドの設置が可能であることを確認した。また、MEA を用いた神経活動計測において、コラーゲン薄膜上に設置した神経スフェロイドでは同期した神経活動が計測され、大気環境下においても一定時間の活動計測が可能であることが示された。今後は、コラーゲン薄膜上で神経細胞を培養するために必要な条件と、長時間の大気環境下計測のためのアプローチを探索する。

３．参考文献

[1] Y. Morimoto, H. Onoe, S. Takeuchi, Biohybrid robot with skeletal muscle tissue covered with a collagen structure for moving in air, APL Bioeng. 4(2) 026101 (2020).

[2] B. J. Kagan, A. C. Kitchen, N. T. Tran, F. Habibollahi, M. Khajehnejad, B. J. Parker, A. Bhat, B. Rollo, A. Razi, K. J. Friston, In vitro neurons learn and exhibit sentience when embodied in a simulated game-world, Neuron 110(23) 3952-3969.e8 (2022).

[3] Y. Sato, H. Yamamoto, H. Kato, T. Tanii, S. Sato, A. Hirano-Iwata, Microfluidic cell engineering on high-density microelectrode arrays for assessing structure-function relationships in living neuronal networks, Front. Neurosci. 16:943310 (2023).

[4] R. Matsumura, H. Yamamoto, M. Niwano, A. Hirano-Iwata, An electrically resistive sheet of glial cells for amplifying signals of neuronal extracellular recordings, Appl. Phys. Lett. 108 (2) 023701 (2016).

[5] T. Takezawa, K. Ozaki, A. Nitani, C. Takabayashi, T. Shimo-Oka, Collagen vitrigel: a novel scaffold that can facilitate a three-dimensional culture for reconstructing organoids, Cell Transplant. 13(4) 463-73 (2004).

分野：バイオ・医療機器材料分野

ダイヤモンド中の単一カラーセンターを活用した量子計測の高度化

早稲田大学理工学術院　　○臼井俊太郎、関口顕、野村涼太、林啓瑚、谷井孝至

Enhancing speed and sensitivity of temperature measurements with nitrogen-vacancy centers in diamonds by

○Shuntaro USUI, Ken SEKIGUCHI, Ryota NOMURA, Keigo HAYASHI and Takashi TANII

１．研究目的

近年、ナノダイヤモンド中の単一窒素–空孔（NV）センターを用いた細胞内温度計測が注目されている[1]。NV　センターの電子スピンの共鳴周波数が温度に依存して変化するため、この周波数シフトを計測することによりナノダイヤモンド近傍の温度を推定できる。一般に、ダイヤモンド中の NV　センターを用いた高感度温度測定には、Ramsey　シーケンス測定をベースとするパルス光検出型磁気共鳴測定（以降、Ramsey　測定）が用いられる[2,3]。しかしながら、Ramsey　測定には高速化と測定精度の間にトレードオフの関係がある。測定時間の短縮にともなって検出光子数が減少し、この検出光子数の確率的ゆらぎが測定結果に影響するからである。そこで本研究では、実験条件を精密に制御可能な単結晶ダイヤモンド基板中の　NV　センターを用いて、最尤推定法による解析手法の有効性を実験的に検証した。

２．研究成果

２．１　Fisher情報量に基づく測定設計と理論感度限界

NVセンターを用いたRamsey測定における温度推定条件の最適化問題を、統計的推定の枠組みで定式化した。Ramsey測定では、温度変化に起因する共鳴周波数のシフトがNVセンター電子スピンの位相変化として信号に表れ、この位相情報が光学的読み出し過程を通じて検出光子数に反映される。したがって、検出される光子数は温度と相関を持つ観測量として扱うことができる。光子検出過程における統計的性質を考慮して、検出光子数分布にPoisson統計を仮定した。

次に、Ramsey測定の信号減衰時定数T_2および信号コントラストをパラメータとして、1秒間の測定時間において達成可能な温度分解能を評価した。ここでは、温度分解能を温度推定量の標準偏差として定義し、Fisher情報量から得られるCramér–Raoの下限により評価した。図1は、計測時間を1秒間とした場合に達成可能な温度分解能をパラメータとして、信号減衰時定数T_2と信号コントラストがどのような関係を持つかを示している。この結果は、高速測定と高感度測定を両立するためには、信号減衰時定数T_2の延長のみでは不十分であり、信号コントラストを同時に考慮する必要があることを示している。

さらに、より現実的な測定系を想定した場合、温度推定に必要かつ最適な測定点数（取得プロット数）を評価した。具体的には、ナノダイヤモンド中に存在するNVセンターの位置や配向の揺らぎが信号コントラストに与える影響—信号コントラストが数秒ごとに緩やかに揺らぐ状況—を考慮した。揺らぎを全く含まない理想的な系を仮定

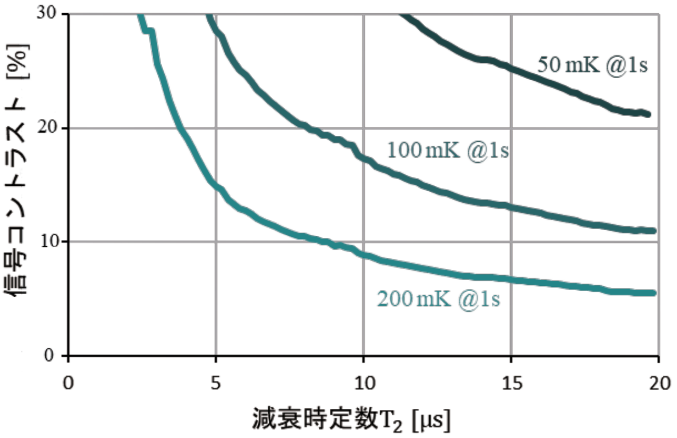


図 1. 図中の温度分解能を達成できる Ramsey 測定の信号減衰時定数 T_2 と信号コントラストの関係

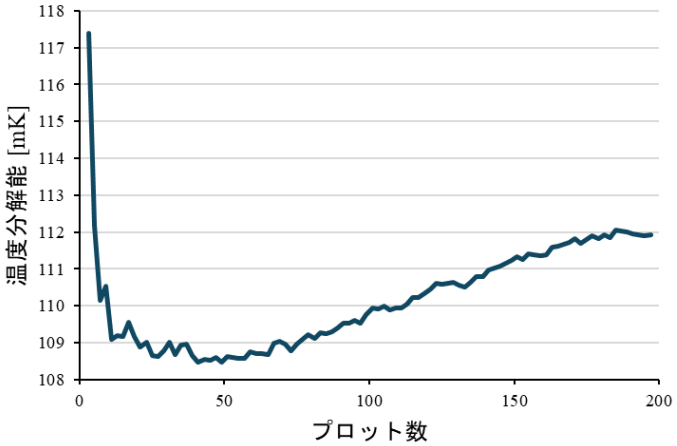


図 2. 取得するプロット数と
1 秒あたりに達成可能な温度分解能の関係

した場合には、最も情報量の大きい単一の測定条件（単一プロット）に測定を集中させた場合が最も温度分解能が高くなる。一方、上記揺らぎにより光子数変化が存在する場合には、温度変化に起因する光子数変化と、系の揺らぎに起因する光子数変化とを統計的に分離することが困難になる。この場合、複数のプロットを取得することにより、系の揺らぎの影響を平均化したほうが結果として総合的なFisher情報量が増加する。図2は取得するプロット数と1秒あたりに達成可能な温度分解能の関係を示している。取得するプロット数が少なすぎる場合には前述の揺らぎに起因する不確実性によって分解能が低下する一方で、多すぎる場合には情報量の小さい測定点に割り当てられる時間が増加し、結果として分解能が低下することが示されている。

２．２　同一測定条件下での解析手法最適化による性能向上

測定条件を一切変更せず、解析手法のみを変更した場合に温度推定性能がどの程度改善されるかも評価した。対象としたデータは、温度が一定の環境下で連続して取得された単一回のRamsey 測定結果であり、この時系列データを0.5秒/1秒/5秒ごとにスライスし、合計6000個の独立な温度推定データセットとして解析を行った。すなわち、測定条件（測定点数、測定間隔、積算時間、光学条件）はすべて同一であり、解析手法の違いによる推定結果のばらつきのみが結果に反映される構成となっている。解析には、従来広く用いられてきた非線形最小二乗法によるフィッティングと、検出光子数がポアソン統計に従うことを明示的に仮定した最尤推定法（MLE）をそれぞれ適用した。図3は解析結果の分布をバイオリンプロットとして可視化したものである。なお、縦軸は測定全体を通して得られた推定値を基準（0）として偏差をプロットしている。その結果MLEによる解析では外れ値の発生頻度が低減し、分布全体がより集中する傾向が見られた。実際に得られた推定値の分散はどの積算時間時価でも小さくなり温度標準偏差の95%信頼区間も低くなった一方で、その差は積算時間が多くなるにつれて小さくなった。

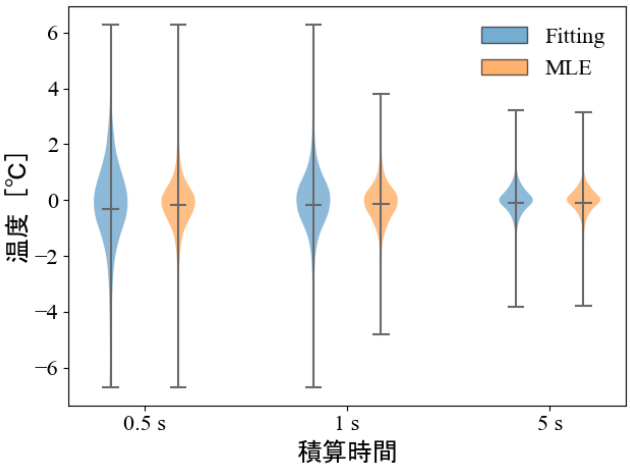


図 3. 解析法ごとの解析結果の分布

これらの結果は、測定条件が必ずしも最適化されていない場合であっても、解析手法を統計的に適切なものへ置き換えるだけで、温度推定精度を有意に向上させられることを示している。

３．まとめ

本研究では、ダイヤモンド中のNVセンターを用いた温度計測において、高速測定条件下での推定精度向上を目的とし、測定条件および解析手法の両面から検討を行った。はじめに、Ramsey 測定における測定点配置および測定時間配分を系統的に探索し、どのような測定条件において情報量が増大するかを明らかにするとともに、統計的推定に基づく理論限界を示した。次に、こうした最適化がなされていない測定条件にあえて固定したまま、解析手法のみを変更した場合の効果を評価した。これらの検討を通じて、本研究ではNV センター温度計測において、①測定条件探索に基づく理論的な性能限界の把握と、②統計的に適切な解析手法の導入による実効的な精度向上、という二つの側面から計測性能を向上させる枠組みを示した。

今後は、本研究で用いた測定設計および解析手法を、ナノダイヤモンド中のNVセンターを用いた温度計測へ展開することを計画している。現在、ナノダイヤモンド測定を想定した光学系およびパルス制御系の整備を進めており、同時に白銀抵抗温度計を用いたリファレンス温度計測を行う測定系の構築を進めている。今後は、NV センターから得られた温度推定結果と白銀抵抗温度計による実測温度を比較することで、低光子数条件下における解析手法の妥当性を定量的に検証する予定である。

４．参考文献

[1] Kucsko, G., Maurer, P., Yao, N. et al. Nanometre-scale thermometry in a living cell. Nature 500, 54–58 (2013).

[2] Sunuk C., Jungbae Y., et al. Precise temperature sensing with nanoscale thermal sensors based on diamond NV centers. Current Applied Physics, Volume 18, Issue 9, (2018)

[3] Neumann, P., et al. High-Precision Nanoscale Temperature Sensing Using Single Defects in Diamond. Nano Lett. Nano Lett. 13, 6, 2738–2742 (2013)

分野：情報通信材料分野

マルチスケール材料融合によるはんだ材料の高機能化

大阪大学接合科学研究所　　○巽裕章、新田隼也、西川宏
東北大学金属材料研究所　　和田武、加藤秀実

High-Performance Solder Materials by Multiscale Material Integration

by ○Hiroaki TATSUMI, Shunya NITTA, Hiroshi NISHIKAWA, Takeshi WADA, Hidemi KATO

１．研究目的

近年、情報化社会の急速な発展や電気自動車の普及、エネルギー使用の高効率化、ヘルスケア分野の拡大などにより、半導体デバイスの小型化、高集積化、高効率化が急務となっている。これらのデバイスは、電子機器の性能向上や省エネ化を実現し、持続可能な社会の構築に貢献している。しかし、デバイスの性能向上に伴い、はんだ接合部の高熱伝導化や高信頼化が重要な課題となっている。従来、はんだ材料への元素添加による新規合金組成が長年にわたって検討されてきたものの、求められる特性には至っていない。

これまで著者らは、はんだ材料を基材とした複合材料・構造として、ロータス型ポーラス Cu の気孔にはんだを溶融・浸透させて得られるロータス型 Cu ポーラス材料/はんだ複合構造（Lotus-type porous Cu/Solder Composite: LSC）接合部を提案し、はんだの 2 倍以上の優れた熱伝導性を実証してきた [1]。本課題では、本手法の実用性を検証するため、応用先の一つであるパワーモジュールを実際に試作し、モジュールとしての熱抵抗低減と放熱性向上への効果を検証した結果について報告する。

２．研究成果

２．１　ロータス型ポーラス Cu/はんだ複合構造を有するパワーモジュールの試作

LSC 接合部をダイアタッチ部とベースアタッチ部に用いて、片面冷却構造の簡易なパワーモジュール（LSC モジュール）を作製した。模式図を Fig. 1 に示す。抵抗ヒーターを内蔵した 5 × 5 mm の TEG チップ、絶縁基板（FJ コンポジット社製、Cu/Si_3N_4/Cu 基板)、および Cu ベース板を、挟み込んだ接合材料（ロータス型ポーラス Cu/はんだシート）とともに載置し、リフローにより接合した。比較のため、はんだ単体を接合材としたモジュール（はんだモジュール）を合わせて作製した。作製した両モジュールに対して、チップ表面の温度（T_j)と Cu ベース板裏面中央の温度（T_c）を計測しながらチップに所定の電流を流して発熱させ、このときのチップ表面から Cu ベース板裏面までの熱抵抗 R_{th}(j-c)を算出した。

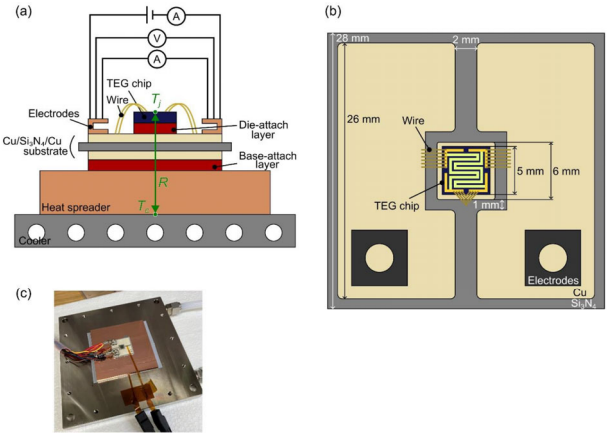


Fig. 1　試作モジュールの (a) 断面構造, (b) 平面図, (c) 概観

はんだおよび LSC モジュールのダイアタッチ部およびベースアタッチ部の X 線透過画像を Fig. 2 に示す。LSC モジュール（Fig. 2(b)）では、ロータス型ポーラス Cu とその気孔に充填されたはんだが、それぞれ薄灰色および濃灰色として観察された。両モジュールにおいては、いずれも顕著なボイド等の見られない良好な接合部が得られていることが確認できた。

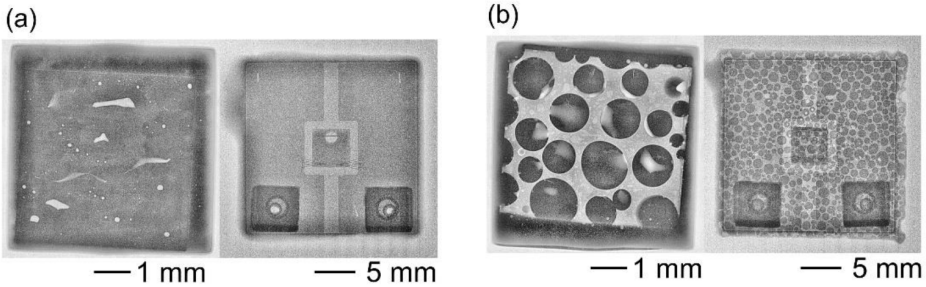


Fig. 2　(a)はんだおよび(b)LSC モジュールの X 線観察像: ダイアタッチ部(左), ベースアタッチ部(右)

２．２　試作パワーモジュールの放熱性評価

LSC 接合の実用性を検証するため、過渡熱抵抗測定を用いて放熱特性を評価した。チップ内蔵のヒーターに 70 W の電力を 5 s 印加し、その際のチップ表面温度（T_j）とヒートスプレッダ底面温度（T_c）を測定した。T_j はあらかじめ取得しておいたチップ抵抗の温度依存性に基づき推定し、T_c は熱電対を用いて取得した。得られた温度差と電力値から、各モジュールの熱抵抗 R_{th}(j-c)を算出し比較した。また、モジュール表面の温度分布を調査するため、放射率が既知の黒色スプレーを用いてモジュール表面を塗装したうえで、サーモビューア（InfReC R450、日本アビオニクス）を用いて測定した。

Fig. 3 に放熱性評価の結果を示す。Fig. 3(a)に示すように、従来のはんだモジュールの熱抵抗が 1.09 K/W であったのに対し、LSC モジュールでは 0.94 K/W となり、約 13%の熱抵抗低減が確認された。これは、LSC 接合部が内包する一方向に配向したロータス型ポーラス Cu が効率的な放熱パスとして機能したためであると考えられる。また、通電 5 s 後のサーモビューアによる温度分布（Fig. 3(b), (c)）およびチップ表面温度履歴（Fig. 3(d)）においても、はんだモジュールと比較して LSC モジュールが顕著な温度低下を示した。具体的には、はんだモジュールにおける T_j の最高到達温度が 116 ℃であったのに対し、LSC モジュールでは 102 ℃となり、約 14 ℃の温度低減効果が得られた。以上の結果から、LSC 接合部がパワーモジュールの放熱性向上に有効であることが実証された。

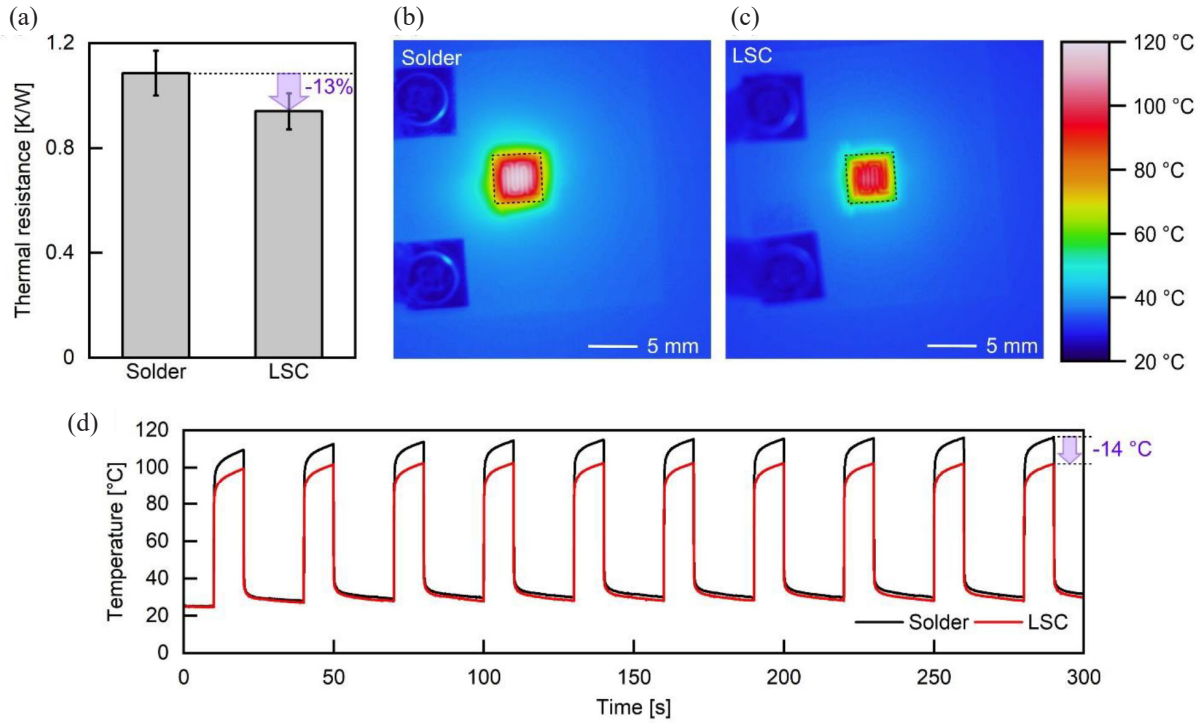


Fig. 3　はんだモジュールおよび LSC モジュールの放熱性評価結果: (a) 熱抵抗 R_{th}(j-c)の比較; 通電発熱中のサーモビューアを用いた温度分布測定結果(b)はんだモジュール, (c) LSC モジュール; チップ表面温度(T_j)の温度履歴の比較

３．参考文献

(1) S. Nitta, H. Tatsumi, and H. Nishikawa, Strength-enhanced Sn-In low-temperature alloy with surface-modified ZrO_2 nanoparticle addition, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **34**, 2066 (2023)

(2) H. Tatsumi and H. Nishikawa, Anisotropic Highly Conductive Joints utilizing Cu-Solder Microcomposite Structure for High-Temperature Electronics Packaging, *Materials and Design*, **223**, 111204 (2022)

分野：情報通信材料分野

強化学習を用いたアモルファス In-Sn-Zn-O 薄膜の成膜条件最適化

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、池田直生、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

Optimization of deposition conditions for amorphous In-Sn-Zn-O thin films using reinforcement learning and combinatorial sputtering

by ○Keisuke IDE, Naoki IKEDA, Shimizu ATSUSHI, Takayoshi KATASE, Kosuke TAKENAKA, Yuichi SETSUHARA, Hidenori HIRAMATSU, Hideo HOSONO and Toshio KAMIYA

１．研究目的

アモルファス酸化物半導体 In-Ga-Zn-O (a-IGZO) は、10 cm^2/Vs を超える高い電子移動度と室温・大面積成膜が可能であることから、ディスプレイ用薄膜トランジスタ (TFT) のチャネル材料として実用化されてい てる [1]。しかし、近年のディスプレイ技術における高リフレッシュレート化や高解像度化に伴い、TFT チャネルにはさらなる高移動度が求められており[2]、この要請に応える有力候補として、より高い移動度を示すとされるアモルファス In-Sn-Zn-O (a-ITZO) が注目されている。

一方で、a-ITZO の電子移動度は 9〜83 cm^2/Vs と報告に大きな幅があり[3]、組成や成膜条件によって特性が大きく変動することが知られている。そのため最適作製条件はいまだ確立されていない。本研究では、この課題に対し、コンビナトリアルスパッタ法による高スループットな試料作製と、強化学習を用いた条件探索を組み合わせる手法を提案する。このアプローチにより、多数の TFT 特性を効率的に収集するとともに、学習モデルに基づいた最適条件の予測と検証を行い、a-ITZO TFT の高性能化を目指した。

２．研究成果

２－１　コンビナトリアルスパッタによる ITZO チャネル作製

本研究では、a-ITZO 薄膜の組成と特性を効率的に評価するため、コンビナトリアルスパッタ法を適用した。この手法では 3 つのスパッタカソードを用い、基板を回転させずに成膜することで、成膜位置に応じて組成が変化する複数の試料を一度に得ることができる。Fig.1(a)はコンビナトリアルスパッタリングをしている様子で、Fig1(b)に基板ホルダーの写真を示す。基板ホルダーは約 4 インチサイズで、1cm 角の単一基板を 9 枚配置できるようになっている。成膜圧力は 0.2 Pa、ターゲット–基板間距離は 5 cm に固定し、酸素流量比、RF パワー、膜厚を可変パラメータとして条件探索を行った。

代表例として、In_2O_3, SnO_2, ZnO ターゲットにそれぞれ 40 W, 26 W, 24 W を印加し、酸素流量比 10 %、成膜時間 30 min で成膜した試料の組成分布を Fig.2 に示す。XRF で測定した結果を線形補間したマッピング（Fig.2a–c）では、約 4 インチ基板上に明確な組成勾配が確認された。例えば In 比率は、ホルダー上部で 71 %、下部で 14 %と大きく変化しており、同一成膜プロセスで広範な組成領域を得られることがわかる。さらに、1 cm 角の単一基板を対象に EPMA で微小領域分析を行った結果でも、基板内にも顕著な組成勾配が存在することが示された。具体的には、In 濃度が 16 %から 11 %へ変化しており、わずかな領域内においても明確な組成勾配が生じることが確認された。

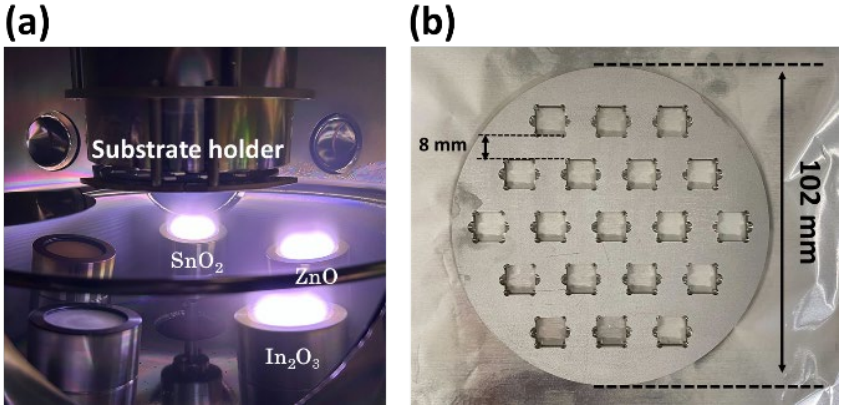


Fig.1 (a) Combinatorial sputtering process. Three sputtering cathodes of In_2O_3, SnO_2, and ZnO are arranged beneath the substrate holder, and deposition is carried out without substrate rotation. (b) Photograph of the substrate holder (diameter: 4 inches), designed to accommodate nine 1 cm square substrates.

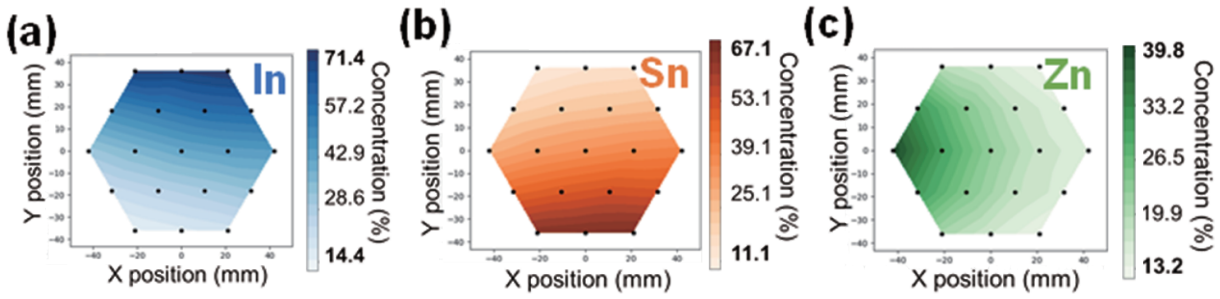


Fig.2 Compositional mapping of a-ITZO films deposited under representative conditions (RF powers: In_2O_3 40 W, SnO_2 26 W, ZnO 24 W; oxygen flow ratio: 10 %; deposition time: 30 min). The elemental distributions of (a) In, (b) Sn, and (c) Zn were obtained by XRF measurements and interpolated to generate contour maps.

２－２ TFT デバイスの作製と特性評価・強化学習による成膜条件最適化

得られた a-ITZO 薄膜を用いて TFT を作製し、その電気特性を評価した。基板には約 150 nm の熱酸化膜を持つ高ドープ n^{++} Si ウェハーを用い、ボトムゲート・トップコンタクト構造を採用した。ソース・ドレイン電極は Ti (100 nm) とし、チャネル長 L = 300 μm、チャネル幅 W = 50 μm に設計した。成膜条件の探索には、ベイズ最適化アルゴリズム PHYSBO を導入し、実験データと機械学習を組み合わせて効率的に最適化を行った。まず 55 点の初期データから予測モデルを構築し、推定された最適条件で新たな実験を実施、得られた結果を逐次データセットに追加してモデルを更新するサイクルを最大 3 回繰り返した。

最適化の記述子には、In_2O_3, SnO_2, ZnO への RF パワー、酸素流量比、膜厚、成膜位置(x,y)、アニール温度の 8 項目を採用した。目的関数は、μ_{FE} の最大化と V_{th} の低減に設定した。これにより、従来の試行錯誤的手法に比べ、探索効率を飛躍的に向上させることを狙った。

初期データから最初の予測モデルを構築するために行った 1 度目のコンビナトリアルスパッタ実験の結果を示す。In_2O_3, SnO_2, ZnO ターゲットにそれぞれ 40 W, 26 W, 24 W を印加し、酸素流量比 10 %、成膜時間 30 min の条件とし、TFT 特性の測定を行った。代表的な 5 つの位置で作成された TFT のトランスファーカーブを Fig3 に示す。V_{th} は-45 から-64V の範囲で変化し、移動度は最大で 27 cm^2/Vs を示すことがわかった。測定された TFT はそれぞれの組成などに依存し異なる挙動を示しており、1 回の成膜プロセスから多様な組成・特性データを同時に取得できることが実証された。以上の結果は、コンビナトリアルスパッタ法が広範かつ局所的な組成勾配を活用し、TFT 特性との相関を高効率に探索できる有力な手法であることを示している。

初期データから構築された予測モデルのペアプロットを示している。予測値と実験値が一致する直線上に多くの点が分布しており、学習データに対しては R^2 値が 0.93、テストデータに対しても 0.43 を示した。この結果は、構築したモデルが未知の条件に対しても移動度を一定程度予測できることを示している。

さらに最適化サイクルの進行に伴う最大移動度の推移から、最初の 55 点の初期データでは最大値が 36.4 cm^2/Vs であったが、3 回の最適化サイクルを経て 127 点のデータが蓄積され、最大移動度は 50.8 cm^2/Vs まで向上した。このことから、強化学習に基づく条件探索は、従来の試行錯誤に比べて短期間で大幅な性能改善を実現できる有力な手法であることが実証された。

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] I. Hendy *et al.*, *Information Display* **38**, 60 (2022)
[3] F. Chen *et al.*, Advances in mobility enhancement of ITZO thin-film transistors: a review, *J. Semicond.* **44**, 091602 (2023).
[4] Y. Motoyama *et al.* Bayesian optimization package: PHYSBO, *Computer Physics Communications* Volume **278**, September 2022, 108405.

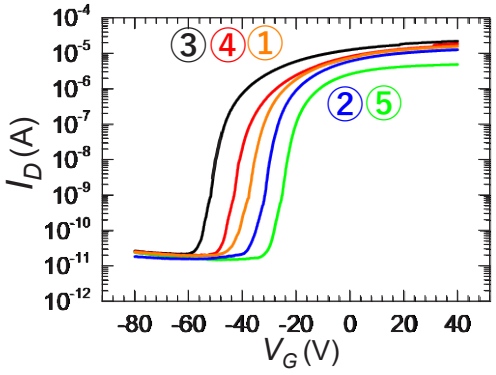


Fig.3 Transfer characteristics of a-ITZO TFTs fabricated at five representative positions on the substrate during the first combinatorial sputtering experiment (RF powers: In_2O_3 40 W, SnO_2 26 W, ZnO 24 W; oxygen flow ratio: 10 %; deposition time: 30 min).

分野：情報通信材料分野

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　　○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、柏谷聡

Development of Quantum Materials and Innovative Device Structures
towards Topological Quantum Computers

by ○Takao SASAGAWA, Shota OKAZAKI, and Rikizo YANO

1．研究目的

実用化への期待が高まる量子コンピュータにおいて、大規模かつ信頼性の高い量子ビット操作の確立は喫緊の課題である。既存の量子ビットは、環境ノイズに起因するエラーに脆弱であり、その誤り訂正に莫大なリソースを要することがボトルネックとなっている。この問題を根本的に解決できる候補として、トポロジカル超伝導体を用いた「トポロジカル量子コンピュータ」が期待されている。トポロジカル超伝導体では、電子（粒子）と正孔（反粒子）の性質を併せ持ち、特殊な非可換量子統計性に従う「マヨラナ準粒子」の出現が理論的に予言されている。この準粒子を用いた量子ビット操作は、トポロジカルに保護されるため、原理的にデコヒーレンスのない（エラーをゼロにできる）量子計算が可能となる。しかしながら、マヨラナ準粒子を安定にホストする物質系や、その制御を行うデバイス構造の実験的実証は、未だ発展途上にある。そこで本研究では、量子情報技術におけるこの最難関課題に対し、物質科学的なアプローチから挑戦する。具体的には、マヨラナ準粒子を創発する物質の開拓、およびそれらを用いたデバイス構造の構築を行い、トポロジカル量子ビットの開発と実証を目指す。

2　研究成果

トポロジカル超伝導体の有力候補である β-$PdBi_2$ を対象に、世界最高レベルのエネルギー分解能を持つレーザー角度分解光電子分光（ARPES; 東大物性研岡崎研）を用いた実験を、高品質単結晶試料を対象として行い、その表面における超伝導状態の直接観測に成功した[1]。

まず、本物質の電子構造を明らかにするため、バンド構造の可視化を行った。β-$PdBi_2$ は層状の結晶構造を持ち（図1(a)）、理論計算および ARPES 測定から、結晶内部に起因する「バルク電子状態（α ~ δ バンド）」と、最表面に現れる特異な「表面電子状態（S1, S2 バンド）」が、運動量空間において近接して存在していることを確認した（図1(b), (c)）。さらに、超伝導転移温度（T_c = 5.2 K）以上から極低温（2 K）までの ARPES スペクトルの温度依存性測定により、超伝導転移に伴う電子状態の変化（超伝導ギャップが開く様子）を明瞭に捉えることに成功した（図1(d)）。

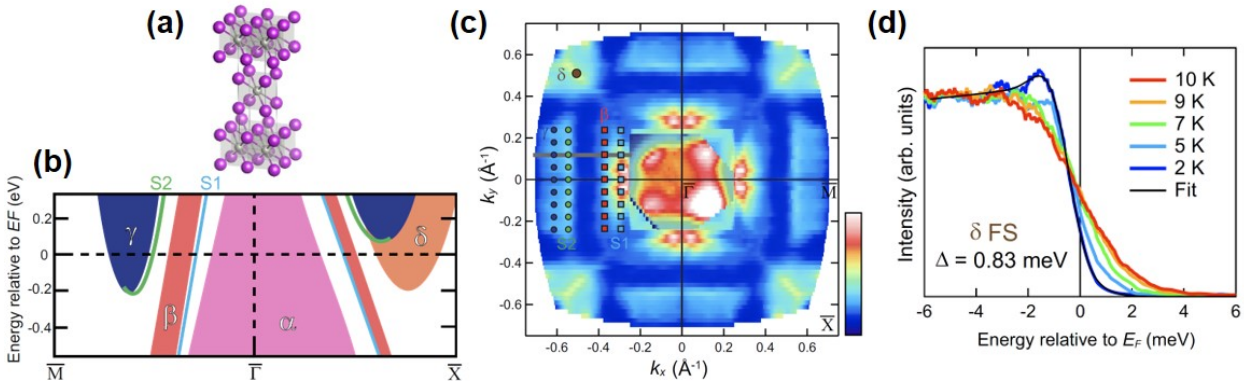


図 1． (a) β-$PdBi_2$ の結晶構造。(b) M-Γ-X カットにおける電子バンド構造（α ~ δ はバルク電子状態、S1 と S2 は表面電子状態）。(c) 角度分解電子分光(ARPES)実験によるフェルミ面のマッピング。(d) δ-フェルミ面における ARPES スペクトルの温度依存性。

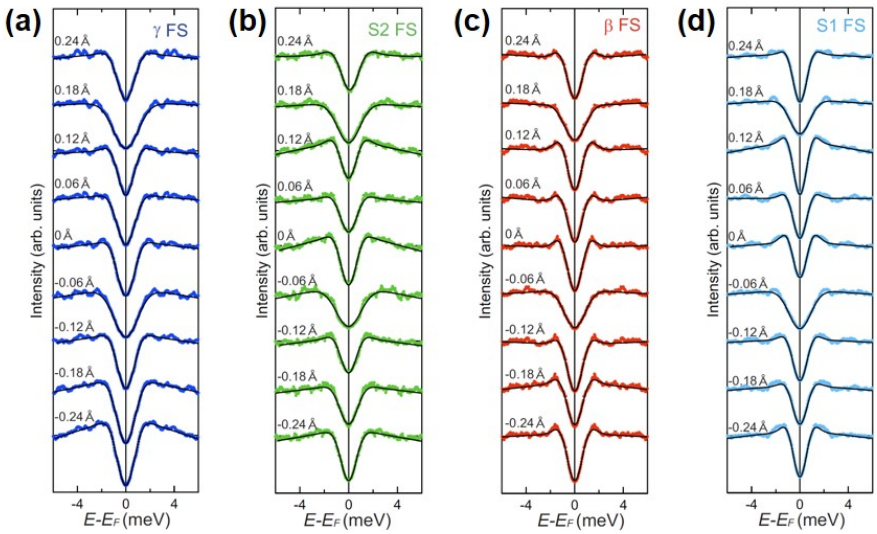


図2. (a)-(d) γ, S2, β, S1-フェルミ面における、ARPES スペクトルの対称化による超伝導ギャップの観測。運動量 k_y は、図1(c)中に示した点に対応する。

次に、この超伝導状態が「表面」と「バルク」でどのように異なるかを解明するため、各電子バンドにおける超伝導ギャップの大きさを精密に解析した。その結果、バルクおよび表面のすべてのフェルミ面において、等方的な超伝導ギャップが観測された（図 2）。

特筆すべき発見は、バルク電子状態（β, γ-フェルミ面上）が ~0.8 eV の超伝導ギャップをもつことに対して、表面電子状態（S1, S2-フェルミ面上）は ~0.7 eV のギャップ値となり、有意（~0.1 meV）に小さくなっていたことである。この実験事実は、表面とバルクの電子状態が空間的に混ざり合う「近接効果」が強く働いていることを示すと同時に、表面での空間反転対称性の破れに起因して、スピンの性質が異なる超伝導ペアが混ざり合う「パリティ混成」も生じている可能性を示唆している。以上の成果は、β-$PdBi_2$ の表面において、マヨラナ準粒子の生成に不可欠なトポロジカル超伝導状態が実現していることを支持する実験的な証拠となりうる。

３．参考文献

(1) “Direct Observation of the Surface Superconducting Gap in the Topological Superconductor Candidate β-$PdBi_2$”
A. Mine, T. Sasagawa *et al.*, ***Phys. Rev. Lett.*** **135**, 236002 (2025).
(2) “Resonant Tunneling in WSe_2/h-BN/WSe_2/h-BN/WSe_2 van der Waals Triple Quantum Well Device"
K. Kinoshita, T. Sasagawa *et al.*, ***ACS Nano*** **19**, 35592 (2025).
(3) “A Robust Weak Topological Insulator in a Bismuth Halide $Bi_4Br_2I_2$”
R. Noguchi, T. Sasagawa *et al.*, ***Phys. Rev. Lett.*** **133**, 086602 (2024).
(4) “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).
(5) “Gate-Defined Josephson Weak-Links in Monolayer WTe_2”
M.D. Randle, T. Sasagawa *et al.*, ***Adv. Mater.*** 2301683 (2023).
(6) “Unconventional Short-Range Structural Fluctuations in Cuprate Superconductors”
D. Pelc, T. Sasagawa *et al.*, ***Scientific Reports*** **12**, 20483 (2022).
(7) “Giant Second Harmonic Transport under Time Reversal Symmetry in a Trigonal Superconductor”
Y. Itahashi, T. Sasagawa *et al.*, ***Nature Commun.*** **13**, 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).

分野：情報通信材料分野

２次元ペロブスカイトナノシートを用いたナノクロスバー型強誘電トンネル接合メモリ

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、Aditya Arun Nirmale
名古屋大学 未来材料・システム研究所　長田 実

Nanocrossbar Ferroelectric Tunnel Junction Memory Based on Two-Dimensional Perovskite Nanosheets

Yutaka Majima Aditya Arun Nirmale, Minoru Osada

1. 研究目的

スケーラブルな不揮発性メモリ技術に対する需要の高まりは、材料およびデバイス構造の進歩を継続的に加速させている。強誘電体トンネル接合（FTJ）は、トンネル障壁として強誘電体材料を用いることで、低消費電力、高速動作、ならびに非破壊読み出しといった重要な利点を備えた有望なメモリデバイスとして注目されている [1,2]。近年、我々は TiOx/Y 添加 HfO_2/Pt ナノクロスバー FTJ において、トンネル電気抵抗（TER）比がデバイス面積の縮小に伴い増大することを明らかにした [3]。一方で、従来の強誘電体薄膜は、微細化に伴うスケーラビリティの限界や粒界に起因するリーク電流といった本質的課題を依然として抱えている。本研究では、これらの課題を克服するアプローチとして、高度にスケーラブルなナノクロスバー構造に単結晶性の二次元強誘電性ペロブスカイトナノシートを統合した FTJ を作製し、TER 効果を検討する。

2. . 研究成果

強誘電体材料として、名古屋大長田研究で合成したペロブスカイトナノシート($A'_2A_{n-1}Nb_nO_{3n+1}$)を利用し、n = 3, 4, 5, および 6 の同族系列を検討した。これらの材料は原子レベルで精密な厚さと粒界のない構造を提供する[4, 5]。電子線リソグラフィー（EBL）でパターン化された底面 Pt ナノワイヤ電極上に、単一滴下組立法[6]を用いて単分子層を堆積させた。積層ナノシート（n=3）の電流（I）-電圧（V）ヒステリシスループを図 1 に示す。TER 比 35 という明確な TER 効果が観測された。本研究はナノクロスバーFTJ 構造の実現可能性を示し、次世代不揮発性メモリ技術として応用が可能であることを示唆している。

本研究は文部科学省「材料構造設計工学プロジェクト（DEJI²MA）」の支援を受けた。

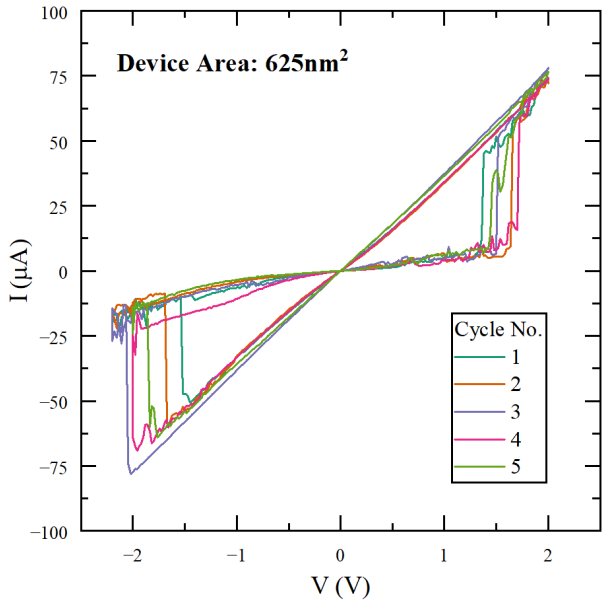


Figure 1 I-V hysteresis loops of $TiO_x/Pb_2Nb_3O_{10}$ (n=3)/Pt nanocrossbar ferroelectric tunnel junctions (FTJs).

3. 参考文献

[1] K. H. Kim et al., Nat. Nanotech., 18, 422 (2023).

[2] G. Feng et al., Nat. Commun., 15, 513 (2024).

[3] Z. Sun, Y. Majima et al., Nanoscale (2026) DOI: 10.1039/D5NR04010H

[4] B.-W. Li, M. Osada et al., J. Am. Chem. Soc., 139, 10868 (2017).

[5] Y. Li, M. Osada et al., Dalton Trans., 53, 18122 (2024).

[6] Y. Shi, M. Osada et al., ACS Nano, 14, 15216 (2020).

分野：情報通信材料分野

計算科学・データ科学を活用した新無機半導体の設計と開発

東京科学大学 元素戦略 MDX 研究センター／フロンティア材料研究所
〇神谷利夫、田中仁瓶、綿貫佑、井手啓介、片瀬貴義

Design and development of novel inorganic semiconductors using computational materials and data science

by 〇Toshio KAMIYA, Jinbe TANAKA, Yu WATANUKI, Keisuke DE, Takayoshi KATASE

１．研究目的

近年、既存材料の性能限界を超える新規材料開発の要求がますます強くなっている。そこで、第一原理計算およびデータ科学を利用した高効率材料探索が行われるようになってきたが、半導体から誘電体までをカバーしたデータベースは限られている。本研究では、イルメナイト型（ABX_3）構造に着目し、第一原理計算と機械学習を組み合わせることで、半導体特性の代表として有効質量、誘電特性の代表として調和振動子モデルによる誘電率を含むデータベースを構築した。イルメナイト型構造は、新パワー半導体として研究されている α-Ga_2O_3 のコランダム構造と同型であり、カチオン・アニオン置換により広い物性範囲を実現できる。本研究ではこの構造の潜在能力を引き出すため、網羅的な置換計算に基づく独自データベースを構築し、機械学習による特徴量解析を行った。

２．計算方法

イルメナイト型 ABX_3（空間群 R-3）の構造モデルにおいて、A、B、X の全サイトを対象として網羅的な置換モデルを作製した。この中には準安定モデルや、低対称構造が安定になる不安定モデルも含まれる。ただし、磁性体の場合はスピン配置により多くの配置構造の可能性が出るため、ここでは非遷移金属元素および d^0 電子配置の遷移金属イオンに限定した。約 580 種のモデル構造に対して、VASP と PBE 汎関数を用いて安定構造、電子構造、調和フォノン計算、静的誘電率の計算を行った。BoltzTraP2 を用いてバンド補間をしたうえで有効質量を計算した。バンドギャップは modified Becke-Johnson 汎関数を用いて計算した。

機械学習モデルでは誘電率を目的変数とし、Random Forest および XGBoost 回帰を行った。

３．研究成果

３．１ 誘電率の傾向と支配因子

図 1 に、計算結果をバンドギャップ E_g と誘電率 ε_r のマップ図としてまとめる。この結果、窒化物には高誘電率の結晶が多く含まれていることが示された。また、負の ε_r は、イマジナリーモードの Γ 点フォノンが存在することを示しており、今回用いた高対称のイルメナイト構造が不安定であり、Γ 点でソフトモードの凍結が起こることで強誘電相転移することを示唆している。このような材料では ALAMODE のような非調和フォノン計算により有限温度での計算が必要になるが、高誘電体・強誘電体の候補として考慮することができる。

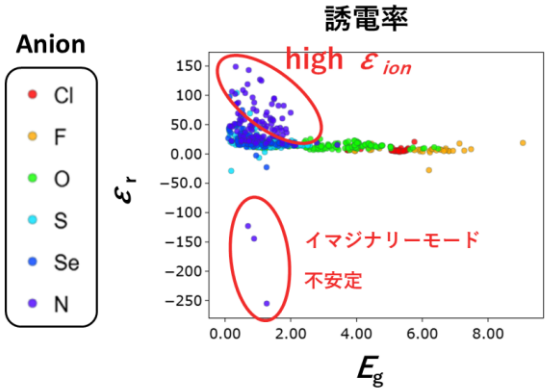


図 1 バンドギャップと誘電率の関係

図 2 には、Random Forest により、結晶構造から誘電率を予測するモデルを作製した結果を示す。異なる組の直腸量を検討したが、組成のみでは決定係数が $R^2 \approx 0.73$ と低く、局所構造を含めて上位 20 の特徴量を採用することで $R^2 \approx 0.88$ まで改善した。特徴量削減を行った結果、図 2 のように、6 特徴量でも $R^2 \approx 0.87$ が得られることが分かった。SHAP 解析により影響が大きい特徴量を抽出した結果、イオンの形式電荷の積 Z^2 と B サイトの結合長の分布 B_DI が重要であ

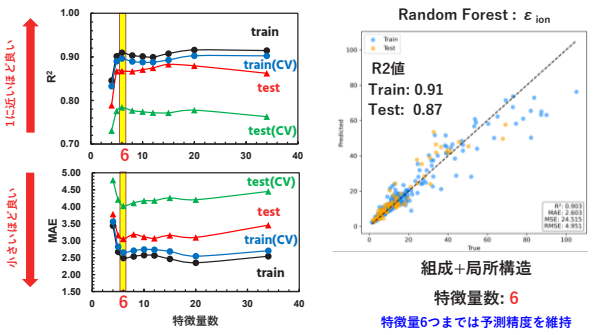


図 2 誘電率の予測モデル

ることが分かった。

３．２　有効質量の傾向と支配因子

図 3 には、バンドギャップ E_g と有効質量 ε_r のマップ図としてまとめた。一般的な傾向でも報告されているが、全体的に、E_g が大きいほど m_e^* は小さくなる傾向が認められた。回帰モデルの検討を行った結果、図 4 のように、XGBoost 回帰で $R^2 \approx 0.70$ のモデルが得られた。SHAP 解析より、平均 p 軌道電子数が最重要因子であることが示されたが、これは、伝導帯端(CBM) が s 軌道由来となる条件を反映していると考えられる。

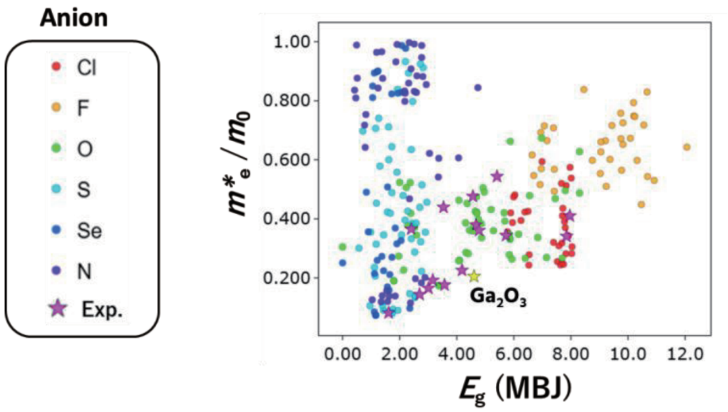


図 3　バンドギャップと誘電率の関係

４．まとめ

本研究では、イルメナイト型 ABX_3 構造に対して網羅的な第一原理計算を実施し、独自のデータベースと機械学習モデルを構築した。

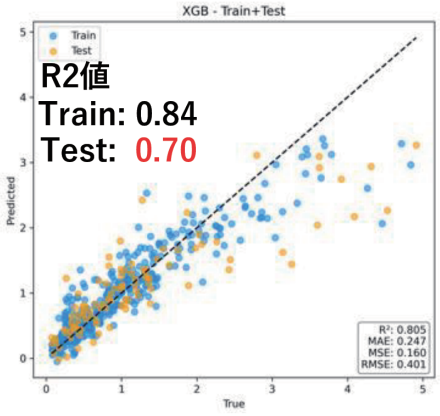


図 4　有効質量の予測モデル

分野：情報通信材料分野

スピネル型硫化物のバンドギャップ変調と電子輸送特性評価

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、長澤遼河、片瀬貴義、平松秀典
東京科学大学 総合研究院 元素戦略 MDX 研究センター　永井隆之、細野秀雄

Band gap tuning and electronic transport properties of spinel-type sulfide

by ○Kota HANZAWA, Takayuki NAGAI, Ryoga NAGASAWA, Takayoshi KATASE, Hideo HOSONO, and Hidenori HIRAMATSU

1．研究目的

LED をはじめとする発光デバイスには、GaN などの III-V 族半導体が広く用いられているが、III-V 族半導体は緑色の発光領域において、量子効率が著しく低下するグリーンギャップと呼ばれる課題を抱えている。このグリーンギャップは、主に III-V 族半導体の固溶限界から来る本質的な問題であるため、新たな高効率発光半導体の探索が求められている。我々はこれまで、新たな高効率緑色発光半導体の候補物質としてペロブスカイト型硫化物 $SrHfS_3$ を提案してきた[1]。しかしながら、$SrHfS_3$ はバルク多結晶体では優れた光電子特性を示す一方で、エピタキシャル薄膜で機能を発現させることが困難であった。これは $SrHfS_3$ が直方晶系の低対称な結晶構造を持つためであると考え、同じ大気安定な硫化物の中から、高い対称性を持つ立方晶構造の化合物を新たな候補として探索した。立方晶スピネル型硫化物 $ZnSc_2S_4$ は、黄色 - 橙色に対応する 2.1 eV のバンドギャップを持つが[2]、Zn や Sc サイトへ等原子価の Mg や Al を固溶させることで、緑色領域を跨いで、紫外域（例えば 3.0 eV（$MgSc_2S_4$[2]））までバンドギャップを変調できる可能性を有している。電子輸送特性については、Ag や Ga を固溶することで n 型伝導を発現することが観察されているが[2]、詳細な評価はなされておらず、さらに p 型伝導性も得られていない。そこで、$ZnSc_2S_4$ に対して、等価、または異なる原子価を持つ元素置換による化学的ドーピングを施し、光・電子輸送特性を調べる[3]。

2．研究成果

$ZnSc_2S_4$ 多結晶バルク体は、ZnS と Sc_2S_3 から固相反応法を用いて 1000 度で焼成することで合成した。ZnS は市販の試薬（5N）を用いたが、Sc_2S_3 は Sc_2O_3 を CS_2 雰囲気下でアニールすることで得られた。まず、等価元素である Mg を Zn サイトに置換し、光学特性の変化を調べた。図 1a に示す $Zn_{1-x}Mg_xSc_2S_4$ の X 線回折パターンから Zn に対する Mg 置換量を増やしていくことで、ピークシフトと回折強度比が変化することを観察した。Mg 置換量に対して格子定数をまとめたものを図 1b に示す。格子定数は Mg 量の増加に伴い、連続的に増加することがわかった。このことから、Zn サイトを Mg が連続的に部分占有してくことが示唆される。次

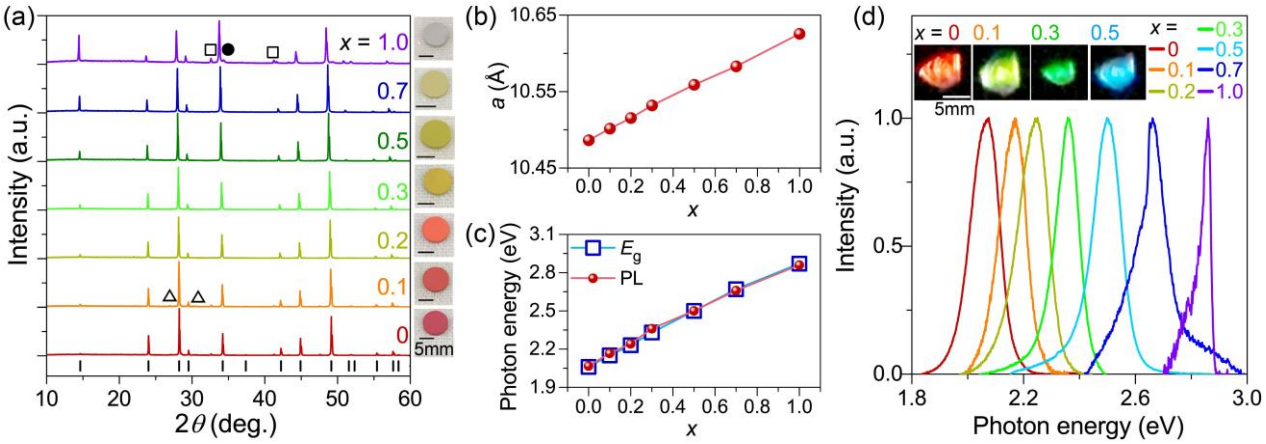


Figure 1. Structure analyses and optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xSc_2S_4$ bulks. (a) Powder XRD patterns of x = 0–1 samples. Vertical black bars at bottom indicate diffraction angles of $ZnSc_2S_4$. Corresponding sample photographs are shown on right. Squares, triangles, and circle represent diffraction peaks from impurity phases of Sc_2O_2S, ZnS, and MgS, respectively. (b) Variation of a-axis lattice parameter (a). (c) Summary of photon energies corresponding to optical bandgap (E_g, blue squares) and photoluminescence (PL, red circles) at room temperature as a function of x. (d) Normalized PL spectra measured at room temperature with (inset) pictures of emitting x = 0–0.5 samples.

に、等価元素置換によるバンドギャップの変調を拡散反射法から調べた。図 1c に Mg 置換量に対するバンドギャップを示しているが、$ZnSc_2S_4$ では 2.1eV だったバンドギャップが Mg 量の増加に伴い連続的に広がり、$MgSc_2S_4$ では 2.9eV に至ることを明らかにした。これはオレンジ色から青色の波長に対応するため、フォトルミネッセンスによる発光特性を調査した。室温における発光スペクトルを図 1d にまとめている。挿入した写真は実際のサンプルの発光を映したものであるが、室温でも高輝度な発光が観察された。発光スペクトルからもオレンジ色から青色まで発光波長が Mg 置換により変調出来ることが明らかになった。特に、x=0.3 においてはグリーンギャップに対応する波長域で緑色の発光が得られている。

次に、電子輸送特性について調べた。非ドープ $ZnSc_2S_4$ は非常に高い抵抗率を示す絶縁体であり、優良な半導体母相と見なせると考えた。そこで Sc サイトに Ti を置換（$Zn(Sc_{1-x}Ti_x)_2S_4$）することで n 型ドーピングを、Zn 欠損（$Zn_{1-y}Sc_2S_4$）を意図的に導入することで p 型ドーピングを試みた。図 2a にそれらの試料の室温における電気伝導率を示す。Ti 置換の場合は、少量の Ti 濃度から急峻に伝導率が上昇し、その後緩やかに飽和する振る舞いが観測された。一方で、Zn 欠損の場合は、y = 0.1 まで連続的に伝導度が上昇することが明らかになった。その変化幅は最大で、非ドープ試料の 2.5×10^{-11} S/cm から 1.8×10^{-2} S/cm まで 9 桁に渡った。図 2b と 2c に $Zn(Sc_{1-x}Ti_x)_2S_4$ と $Zn_{1-y}Sc_2S_4$ の伝導率の温度依存性をまとめた。Arrhenius 式から見積もられた熱活性化エネルギーは $Zn(Sc_{1-x}Ti_x)_2S_4$ では 232 meV（x = 0.06）と 206 meV（x = 0.08）であり、$Zn_{1-y}Sc_2S_4$ では 25 meV（y = 0.08）と 14 meV（y =0.1）であった。このように Ti 置換量と Zn 欠損の増加に対して、活性化エネルギーの減少が観察されたため、これらのドーピングでフェルミレベル、つまりキャリア濃度が制御可能であると結論付けた。最後に、キャリア極性をゼーベック効果測定から判定した。$ZnSc_{1.84}Ti_{0.16}S_4$ においては温度変化に対して負に比例する熱起電力が得られた。一方、$Zn_{0.9}Sc_2S_4$ では正の傾きを示した。このことから Ti 置換では n 型のキャリアが、また、Zn 欠損では p 型のキャリアが電気伝導において支配的であることが示唆された。

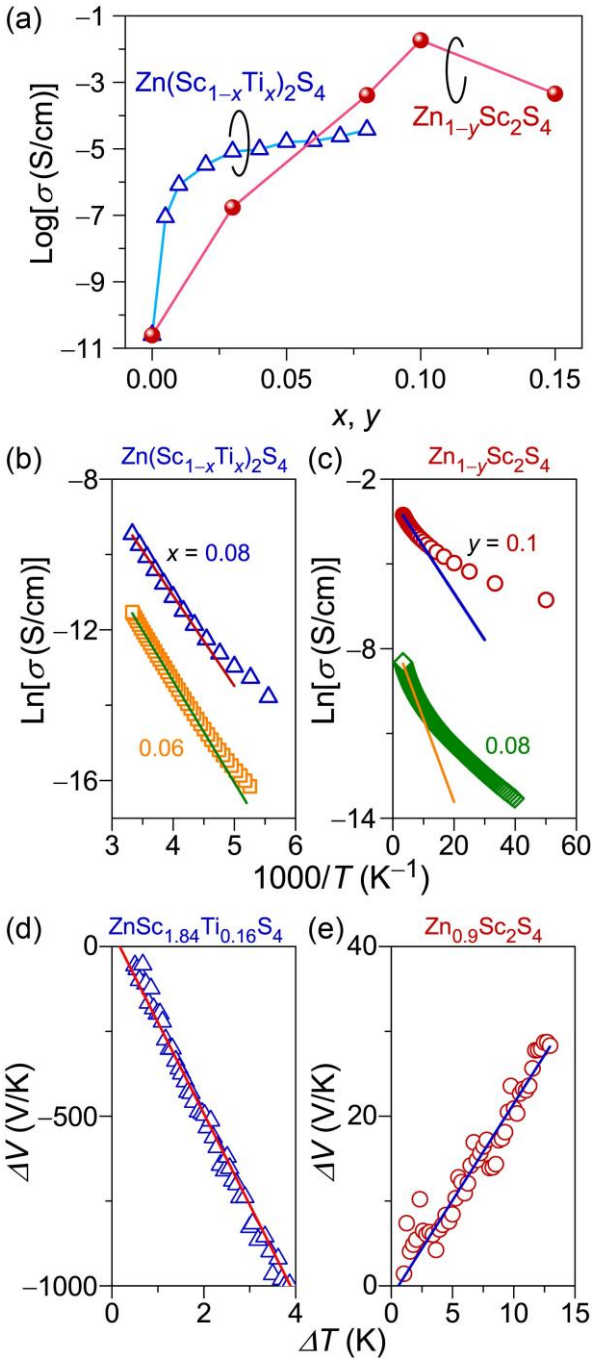


Figure 3. Electronic transport properties of $Zn(Sc_{1-x}Ti_x)_2S_4$ and $Zn_{1-y}Sc_2S_4$ bulks. (a) Electrical conductivities (σ) of x = 0–0.08 (blue triangles) and y = 0–0.15 (red circles) samples measured at room temperature. Temperature (T) dependence of σ for (b) x = 0.08 (blue triangles) and 0.06 (orange squares) samples and (c) y = 0.1 (red circles) and 0.08 samples (green diamonds). Solid lines in (b), (c) are results fitted using Arrhenius equation. Results of thermoelectromotive force measurements for (d) x = 0.08 and (e) y = 0.1 samples at room temperature. Solid lines denote least-squares fitting results.

３．参考文献

(1) K. Hanzawa, S. Iimura, H. Hiramatsu, and H. Hosono, Material Design of Green-Light-Emitting Semiconductors: Perovskite-Type Sulfide $SrHfS_3$. *J. Am. Chem. Soc.* **141** (13), 5343–5349 (2019).

(2) W. M. Yim, A. K. Fan, and E. J. Stofko, Preparation and Properties of II - Ln_2 - S_4 Ternary Sulfides. *J. Electrochem. Soc*. **120**, 441 (1973).

(3) K. Hanzawa, T. Nagai, R. Nagasawa, T. Katase, H. Hosono, and H. Hiramatsu, d^0 Cation-Based Spinel-Type Sulfide Semiconductors with Color-Tunable Direct-Gap and Ambipolar Dopability. *J. Am. Chem. Soc*. **147**, 35935–35941 (2025).

分野：情報通信材料分野

非晶質酸化物 WO_3–P_2O_5 の n 型縮退伝導

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、片瀬 貴義
愛媛大学大学院 理工学研究科　光井 和輝、斎藤 全

Degenerate n-type electrical conductivity in an amorphous oxide, WO_3–P_2O_5

by ○Hidenori HIRAMATSU, 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 $cm^2/(V·s)$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 V_2O_5–P_2O_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 Bi_2O_3–B_2O_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 [4,5] が、本研究では更に電子輸送特性の向上を試みて、新たな非晶質物質を作製した。[6]

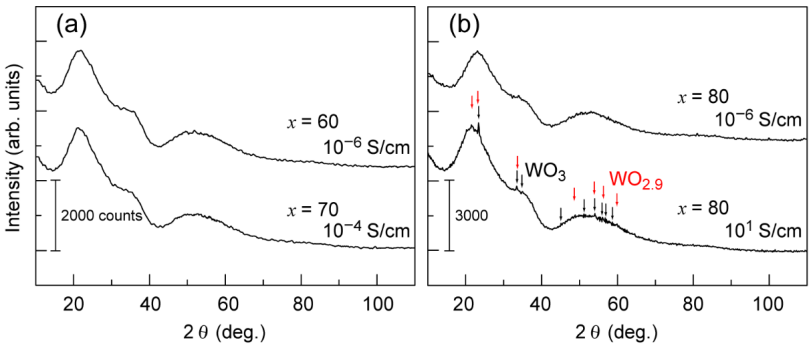


Fig. 1 XRD patterns of the (a) x = 60 and 70 samples with room-temperature conductivities of ~10^{-6} S/cm (top) and ~10^{-4} S/cm (bottom), respectively, and the (b) x = 80 sample before (top) and after (bottom) reduction heat treatment.

2．研究成果

2．1　試料作製

急冷凝固法によって、非晶質 $x$$WO_3$–(100−$x$)$P_2O_5$ (x = 60, 70, 80 mol%) バルク試料を作製した [6]。

2．2　構造解析

Figure 1 に、WO_3 組成(x)を変化させた非晶質試料に対する X 線回折パターンを示している。x = 80 試料では、アモルファスハローに加えて、WO_3 ならびに $WO_{2.9}$ の結晶ピークを観察した。Figure 2 に、透過電子顕微鏡像を示す。XRD で観察された微結晶由来のピークは、20 nm 程度のドメインを有することが明らかになった。

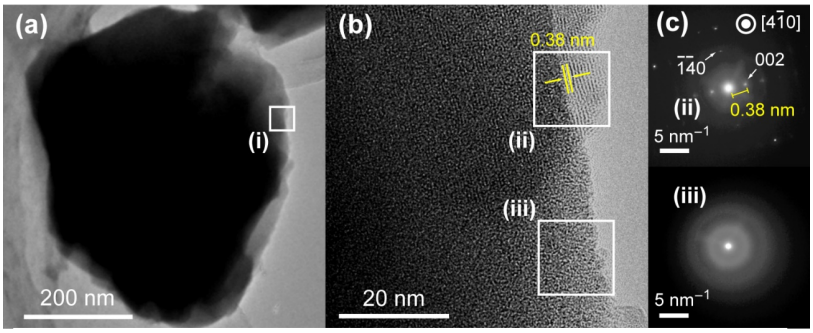


Fig. 2 (a, b) High-resolution TEM images and (c) selected-area electron diffraction pattern of the x = 80 sample.

2．3　電子輸送特性

Figure 3 に、非晶質 $x$$WO_3$–(100−$x$)$P_2O_5$ (x = 60, 70, 80) の直流電気伝導度示す。x = 60, 70 試料は、アレニウス則にしたがった熱活性化型を、一方、x = 80 試料は縮退型の電気伝導を示した。また、電流−電圧特性は 25−500 °C 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。なお、縮退型伝導を示す x = 80 試料に対しては、この温度範囲において、有意な Hall 起電力を観測することはできなかった。

Figure 4 に、ゼーベック係数（S）の温度依存性を示す。ゼーベック係数は負であり、25−500 ºC の範囲で電子が主キャリアであることを確認した [6]。x = 60, 70 試料は半導体的挙動、x = 80 試料では縮退伝導性と小さな負のゼーベック係数を観測した。すなわち、電気伝導の温度依存性と矛盾ないことが確認できた。ホール係数が観測されなかったので、非晶質物質に観察されることがあるゼーベック係数とホール係数の間の符号反転の有無については、明らかになっていない。

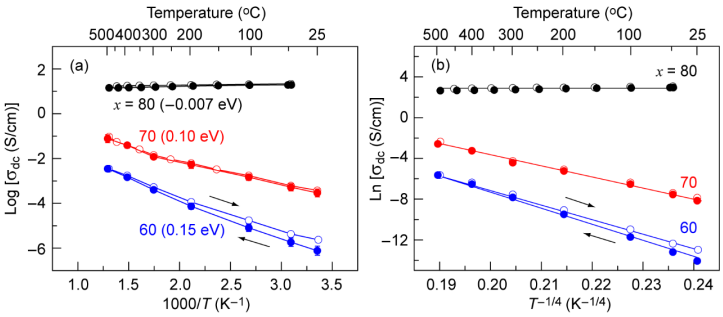


Fig. 3 Temperature dependence of DC conductivity for amorphous xWO$_3$–(100–x)P$_2$O$_5$ (x = 60, 70, and 80 mol%), plotted as a function of (a) reciprocal temperature (T^{-1}), with activation energies indicated in parentheses, and (b) $T^{-1/4}$.

Figure 5 に、縮退伝導的な x = 80 に対する電子伝導モデルを示した。酸素欠損を含む $WO_{2.9}$ (WO^{5+})微結晶ドメイン内で電子が発生し、エネルギー的に近い伝導帯下端を構成する WO_3 (W^{6+})の軌道を伝わる電子伝導のメカニズムが有力であると考えている。

以上をまとめると、非晶質 xWO$_3$–(100−x)P$_2$O$_5$ (x = 60, 70, 80 mol%)は、25−500 ºC の範囲で n 型電子伝導性を有している。とりわけ x = 80 組成では、高分解透過電子顕微鏡像の解析から、ナノサイズの $WO_{2.9}$ 微結晶ドメインがガラス中に存在し、そこでキャリア電子が生成し、エネルギー近接する伝導帯へ容易に励起される。輸送特性ならびに構造解析結果を元に、電子が縮退的に非局在化されるモデルを提案した [6]。

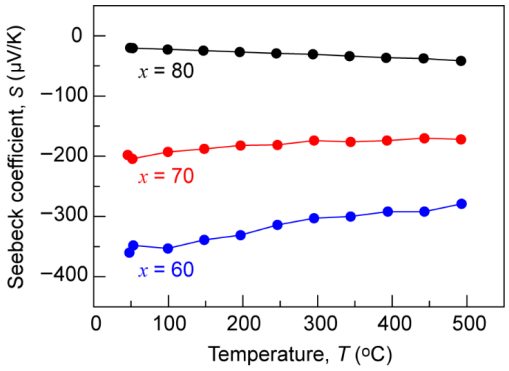


Fig. 4 Temperature dependences of Seebeck coefficients for amorphous xWO$_3$–(100−x)P$_2$O$_5$ (x = 60, 70, 80).

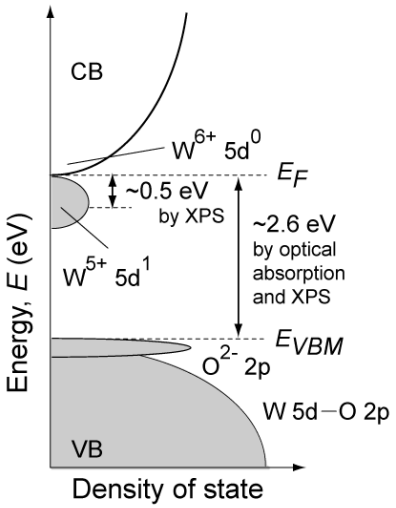


Fig. 5 An electronic structure model of amorphous WO$_3$–(100−x)P$_2$O$_5$ at 25 °C.

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 2CdO·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).
(6) K. Mitsui, S. Imada, S. Inoué, G. Tricot, K. B. Tayeb, H. Vezin, M. Mori, T. Katase, H. Hiramatsu, and A. Saitoh, “Degenerate n-type electrical conductivity in WO$_3$–P$_2$O$_5$ glasses with embedded WO$_3$ nanocrystals”, J. Phys. Chem. Solids, **211**, 113464 (2026).

分野：情報通信材料分野

次元の狭間における結晶成長と新物質・新機能

早稲田大学　　○乗松航

Crystal growth, novel materials and phenomena in the gap between dimensions

by ○Wataru NORIMATSU

１．研究目的

2 次元物質と 3 次元物質の界面は、バルクには存在し得ない物質の成長や特異な非平衡現象の発現が可能な 2 次元場として期待される。その代表例として本研究では、グラフェン/SiC 系に注目する[1]。例えば、SiC 熱分解法により作製したグラフェンと SiC の界面に、様々な元素のインターカレーションが可能であり、それぞれに特有の物性や電子状態が報告されている[2]。インターカレートされた元素は界面において、バルクでは存在できな 2 次元物質として振る舞うと理解できる。本研究ではグラフェン/SiC 界面を、2 次元-3 次元の次元の狭間としてみなし、そこで得られる新物質の結晶成長と新機能について、得られた実験結果を報告する。

２．研究成果

２．１　グラフェン/SiC 界面における新規 2 次元物質の結晶成長

グラフェン/SiC 界面では、水素や酸素、リチウムなどの軽元素、金や銅などの金属元素のインターカレーションが報告されている。また、単体だけでなく、2 次元窒化ガリウム（GaN）が界面に形成することも報告された[3]。界面における 2 次元 GaN は、バルクとは異なる構造と電子状態を持つことが特徴である。同様に、窒化インジウム[4]や窒化アルミニウム[5]のインターカレーションも報告されている。我々は最近、グラフェン/SiC 界面に酸化鉄の形成を目指している[6]。初めにグラフェン/SiC 試料を作製し、その表面に電子線エピタキシー法により厚さ 4 nm 程度の鉄を蒸着した。その試料を一旦大気暴露してから再度超高真空チャンバーに導入して加熱した。加熱温度は 660～710℃である。得られた試料に対して、ラマン分光測定、X 線光電子分光測定、走査透過型電子顕微鏡観察、および角度分解光電子分光（ARPES）測定を行った。図 1 に、得られた試料の高角環状暗視野走査透過型電子顕微鏡（HAADF-STEM）像を示す。線状コントラストとして観察されるグラフェンと SiC の界面に、3 層の明るい斑点状コントラストが見られる。界面における電子エネルギー損失分光（EELS）スペクトルからは、Fe と O の吸収端にピークが検出された。このことから、界面に形成された結晶は、酸化鉄であることがわかる。図中には、予測される構造モデルに対して、第一原理計算による構造最適化を行った結果を構造モデルとして示している。解析の結果、界面酸化鉄はバルクには存在しない構造を持っていることがわかった。ARPES 測定の結果、グラフェンに由来する線形バンド分散が見られ、グラフェンはホールドープされていることがわかった。これは、界面酸化鉄によりグラフェンの電子状態が変調を受けていることを示している。

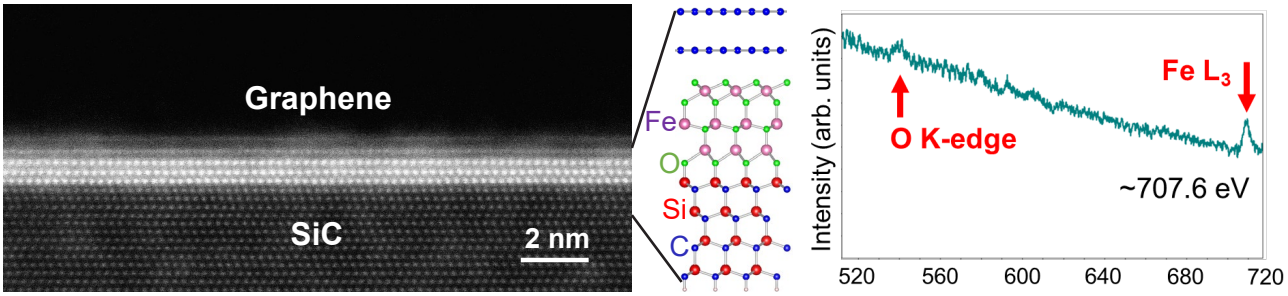


Fig. 1　グラフェン/Fe-O/SiC 試料の HAADF-STEM 像と構造モデル、および EELS スペクトル。

２．２　グラフェンが被覆した SiC 表面のステップバンチング制御

グラフェンは様々な興味深い性質を持つ 2 次元材料である一方で、基板である SiC もまた、パワーデバイス材料として急速に利用され始めている。SiC を使った金属酸化物半導体電界効果トランジスタ（MOSFET）では、絶縁膜として熱酸化膜が利用される。SiC 単結晶の表面に高いステップが存在すると、ステップ近傍で酸化膜が極端に厚くなり、デバイスの性能や歩留まりが低下する。そのため、ステップは低く留める必要

がある。しかしながら、SiC 結晶成長やグラフェン成長は、1400℃程度以上での加熱を伴うため、ステップが高くなるステップバンチングと呼ばれる現象が生じる。我々は過去に、SiC 上にグラフェンを成長させると、SiC 表面のステップバンチングが抑制されることを報告している[7]。ただしその結果は、ステップ密度の小さい on-axis SiC 基板を用いた結果であった。そこで、一般的な SiC デバイスに用いられる 4°オフ SiC 基板を用いてステップバンチング抑制を目指した。その結果、2 段階加熱法を用いることで、4°オフ SiC 基板でもステップバンチング抑制が可能であることがわかった。具体的には、第 1 段階として、ステップバンチングの起こらない 1300℃で表面にバッファー層を形成し、第 2 段階として Ar 中 1800℃でグラフェンを成長させる。その結果を図 2 に示す。(a)に示す原子間力顕微鏡像と(c)に示す高さプロファイルから、2 段階加熱では平均ステップ高さ 3.3 nm 程度であり、(b)に示す 1 段階加熱でのステップ高さ 20 nm 程度と比較して大幅にステップバンチングが抑制されることがわかった。従って、4°オフ SiC 基板においても、表面のグラフェンがステップバンチング抑制効果を持つことが明らかになった[8]。この成果は、出島コンソーシアム会員企業との共同研究によるものである。

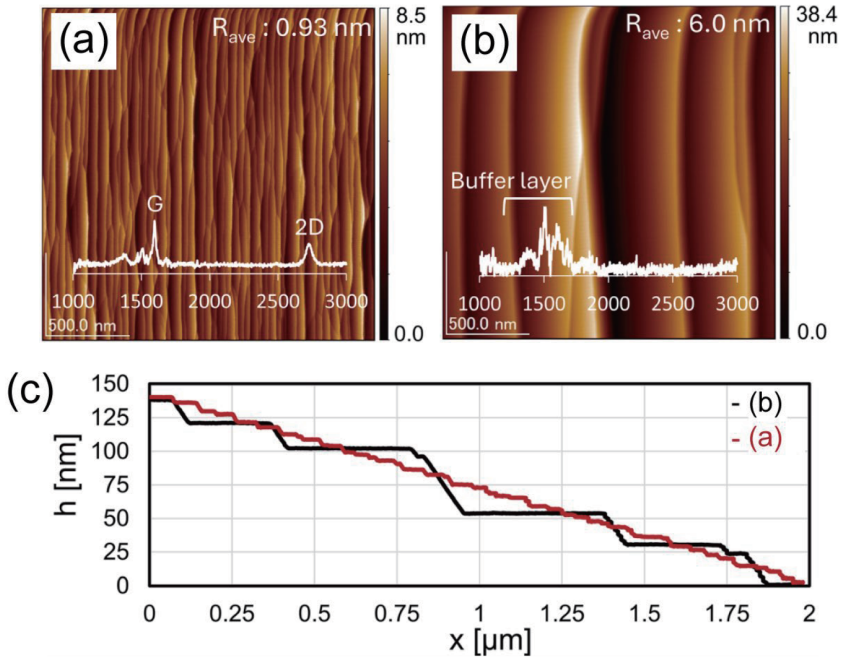


Fig. 2 2 段階加熱法によるステップバンチング抑制。(a) 2 段階加熱および(b)1 段階加熱によるグラフェン成長後の AFM 像。(c)は(a)および(b)における高さプロファイルである。

３．参考文献

(1) 乗松航、日本結晶学会誌 61, 35 (2019)など。
(2) 例えば L. Daukiya, *et al. Prog. Surf. Sci.* 94, 1 (2019)., N. Briggs, *et al. Nanoscale* 11, 15440 (2019) など。
(3) Z. Y. Al. Balushi, *et al. Nature Mater.* 15, 1166 (2016).
(4) B. Pecz, *et al. Adv. Mater*. **33**, 2006660 (2021).
(5) A. Kakanakova-Georgieva, *et al. Nanoscale* **12**, 19470 (2020).
(6) R. Sakakibara, *et al.* under review.
(7) J. Bao, *et al. Appl. Phys. Lett*. 109, 081602 (2016).
(8) K. Sato, et al., *Appl. Phys. Lett*. 127, 081602 (2025).

分野：要素材料・技術開発分野

陽極接合中の導体の酸化と界面密着強さの関係の解明

大阪大学接合科学研究所　　○高橋　誠

Clarification of the Relationship between Oxidation of Conductor Material during Anodic Bonding and Adhesion Strength of Joint Interface

by ○Makoto TAKAHASHI

１．研究目的

陽極接合は、アルカリ金属などの動きやすい陽イオンを含むガラスと導体を接触させ、両者の間に導体側を陽極として電圧を印加することで接合を行う方法である。ガラスに含まれる動きやすい陽イオンは電圧の印加に伴いガラス中に働く電場から力を受け、陽極である導体と接した側から陰極の側に向かって移動する。その結果、導体との接触面近傍のガラス中に生じる陽イオン欠乏層に過剰に含まれる O^{2-}イオンの負電荷と導体表面に現れる正電荷の間に働くクーロン力によってガラスと導体が強く密着し、さらに過剰な O^{2-}イオンがガラスと導体の接触面に移動して導体の構成元素と反応することで恒久的な接合が成立する。陽極接合は比較的容易な方法でありながらガラスと導体を強固に直接接合できる。また 2 枚のガラス板の間に仲立ちの導体層をはさみ、その導体層と両側のガラスを陽極接合することでガラス同士を重ね接合することもできる。

従来の研究で、アルミニウム層を仲立ちとしてソーダライムガラスや硬質ガラス同士を重ね陽極接合したとき、電圧印加中にガラス中のイオンの移動に伴って流れる電流が運ぶ電荷量がある閾値（具体的には > 100 C/m^2）を超えると接合界面全体が密着することが実験的に示された。電荷量は接合中にガラス中を移動するイオンの量を示しているので、閾値の存在は陽極接合が完了するためには界面に一定量を超える O^{2-}イオンが移動してアルミニウムと反応する必要があることを示唆している。そこで特に接合初期における接合強さの向上と接合界面でのアルミニウムの酸化の進行の関係を明らかにするため、ガラスとその表面に製膜したアルミニウム層を接合温度と電圧印加時間を変えて陽極接合して、アルミニウム層の密着強さを摩擦試験によって評価することを試みた。

２．研究成果

実験材料にはソーダライムガラス Matsunami 50（厚さ 1 mm、両面磨き仕上げ）を用いた。ソーダライムガラスには 12-16mass%の Na_2O が含まれ、この Na のイオンが陽極接合の進行に必要な可動な陽イオンとして働く。ガラス板を 50 x 25 mm の長方形に切断し、片面に真空蒸着で厚さ 80 nm のアルミニウム層を製膜した。この状態の試料を純アルゴン（99.999%）雰囲気中で所定の接合温度（T_b）まで加熱してからアルミニウム層を陽極、ガラス板のアルミニウム層のない側の面を陰極として 400 V の接合電圧（V_b）を印加した。T_b は 433 K と 473 K の 2 通りとし、電圧の印加時間（t_b）はそれぞれの T_b で幾通りかに変化させた。電圧印加中にはガラスを流れた電流（i_b）の変化を記録した。

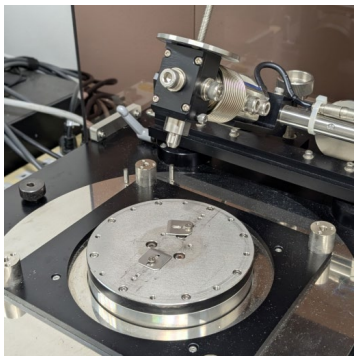


Fig. 1 摩擦・摩耗試験機

こうして得た継手の摩擦試験を（株）レスカ製の摩擦摩耗試験機

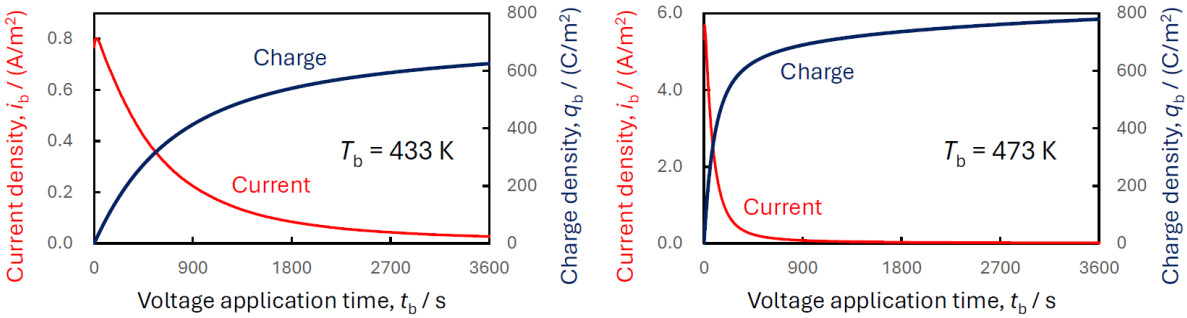


Fig. 2 ソーダライムガラス板とその表面に製膜したアルミニウム層との陽極接合中にガラスを流れた電流と電流が運んだ電荷量の電圧印加時間に対する変化

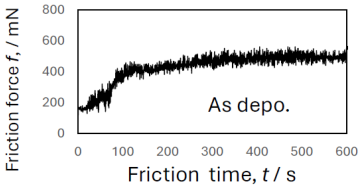


Fig. 3 ガラスに真空蒸着したままのアルミニウム層の摩擦試験の結果

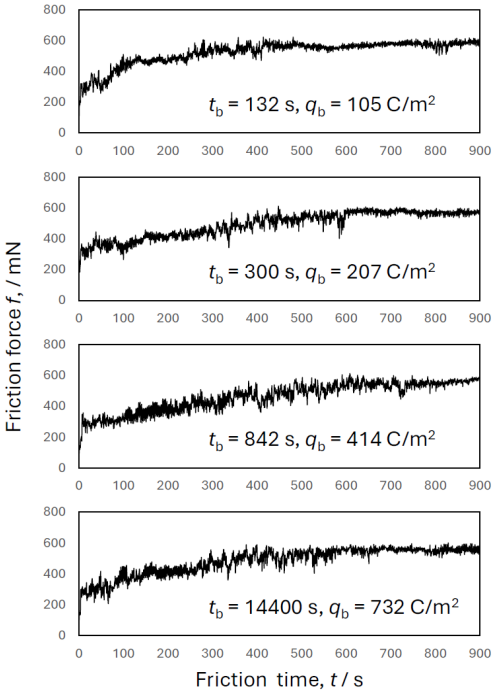


Fig. 4 ガラスに T_b = 433 K で陽極接合したアルミニウム層の摩擦試験の結果

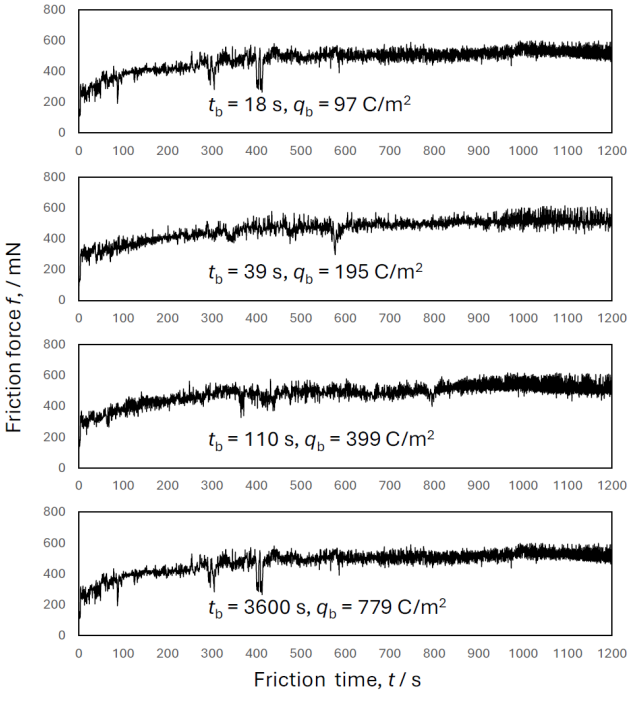


Fig. 5 ガラスに T_b = 433 K で陽極接合したアルミニウム層の摩擦試験の結果

FPR-2100（Fig. 1）を用いて行った。継手をアルミニウム層の載った面を上にして装置のターンテーブル上に固定し、試料の上にアームを下ろしてからターンテーブルを回転させて、アルミニウム層の載った面をアームの先に固定された直径 4.76 mm の SUS304 鋼球圧子で直径 10 mm の円周に沿って荷重 50 g、線速度 4.794 mm/s で繰り返し摩擦し、圧子に働く摩擦力の変化を記録した。

電圧印加中にガラスを流れた電流（i_b）と電流が運んだ電荷量（q_b）の電圧印加時間に対する変化を 433 K、473 K それぞれの T_b について Fig. 2 に示す。電流キャリアの Na^+イオンの移動度は温度が上がると大きくなるので電圧印加開始直後の i_b は T_b が高いと大きくなる。q_b はガラス中を移動したイオンの量を代表しており、接合界面近傍のガラス中にはこれに対応した厚さの陽イオン欠乏層が生成する。電流キャリアの乏しい陽イオン欠乏層は高抵抗なのでその成長と共に i_b が低下する。T_b = 433 K では t_b = 132 s で q_b = 105 C/m^2、t_b = 300 s で q_b = 207 C/m^2、t_b = 842 s で q_b = 414 C/m^2、t_b = 14400 s で q_b = 732 C/m^2 の継手を、T_b = 473 K では t_b = 18 s で q_b = 97 C/m^2、t_b = 39 s で q_b = 195 C/m^2、t_b = 110 s で q_b = 399 C/m^2、t_b = 3600 s で q_b = 779 C/m^2 の継手を得た。

これらの継手に行った摩擦試験の結果を以下に示す。

Fig. 3 はガラスに蒸着したままで陽極接合していないアルミニウム層の摩擦試験において圧子に働いた摩擦力の時間変化を示す。摩擦力は試験開始後~100 s の間~200 mN から~400 mN まで急激に上昇し、その後も~350 s まで緩やかに上昇してから定常状態に入った。摩擦中の試料には最初圧子の軌道上にアルミニウム層が剥離した部分と考えられる細い条痕が現れ、その後摩擦を繰り返すごとに条痕が太くなっていったので、摩擦力の増加はアルミニウム層の剥離の進行に対応しているものと考えられる。

Fig. 4 は T_b = 433 K で t_b を変えて接合した継手の摩擦試験において圧子に働いた摩擦力の時間変化を示す。t_b = 132 s、q_b = 105 C/m^2 の継手では蒸着ままの試料に似た試験開始直後の摩擦力の急激な上昇とその後~350 s までのゆっくりとした上昇が見られたが、tb がより長く q_b が 200 C/m^2 かより大きい継手では最初の急激な上昇はなくなり、緩やかな上昇の後に~600 s で定常状態に入った。これは q_b の増加とともにアルミニウム層の密着が強くなり剥離が遅くなったことを示していると考えられる。

Fig. 5 に示した T_b = 473 K で t_b を変えて接合した継手の摩擦試験における圧子に働いた摩擦力の時間変化では、q_b = 97 C/m^2 の継手では最初の急激な摩擦力の上昇が見られるが、~200 C/m^2 ないしそれ以上の継手では緩やかな上昇のみで定常状態に入るのに~900 s を要した。T_b の上昇でアルミニウム層の密着が強くなり、剥離により時間を要するようになったものと考えられる。

摩擦試験によって陽極接合によるガラス基板へのアルミニウム層の密着強さの増加が捉えられたが、より詳細な解析のためには試験中のアルミニウム層の剥離の過程の観察が必要である。

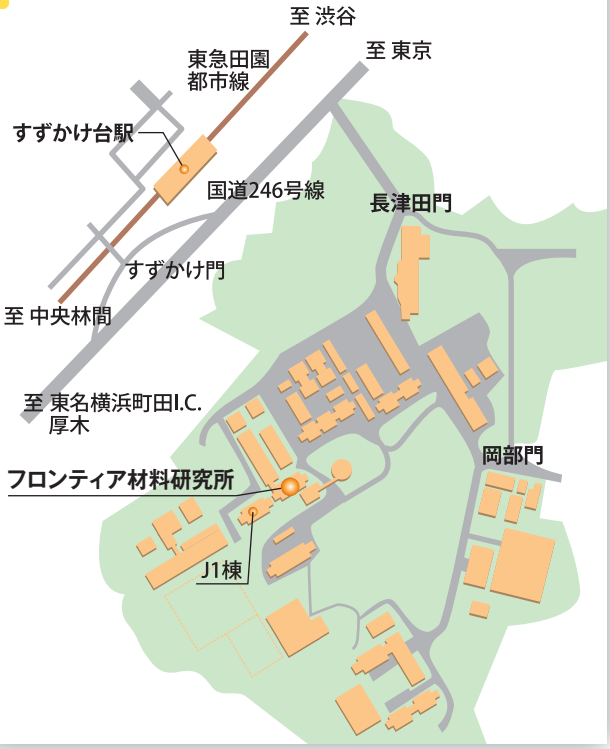
6研究所 MAP



東京科学大学
［すずかけ台キャンパス］

東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所

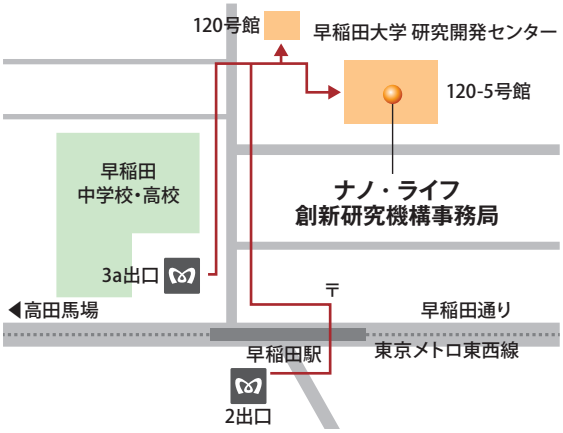
〒226-8501 神奈川県横浜市緑区長津田町4259
URL https://www.msl.iir.isct.ac.jp/



早稲田大学
［早稲田キャンパス］

早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構

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

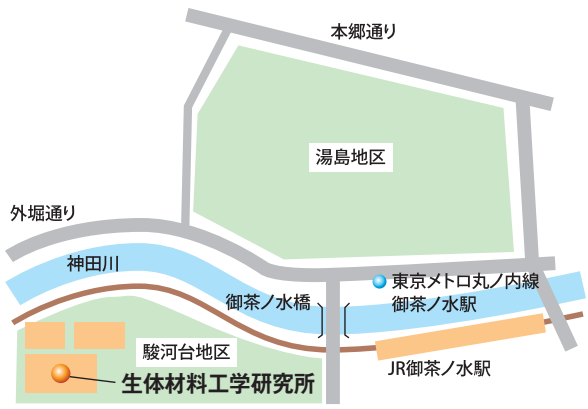


《アクセス》東京メトロ東西線早稲田駅 2出口または3a出口から徒歩3分

東京科学大学
［駿河台地区］

東京科学大学 総合研究院 生体材料工学研究所

〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台2-3-10
URL https://www.lbb.iir.isct.ac.jp/



6研究所 MAP

東北大学
［片平キャンパス］

東北大学 金属材料研究所

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





大阪大学
［吹田キャンパス］

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
URL　http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/



名古屋大学
［東山キャンパス］

名古屋大学 未来材料･システム研究所

〒464-8601　愛知県名古屋市千種区不老町
URL　http://www.imass.nagoya-u.ac.jp/

