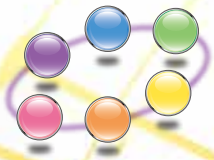
国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト（出島プロジェクト）
Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture（DEJI²MA Project）



文部科学省令和6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7年3月

Message

出島コンソーシアムとともに



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－DEJI²MA: Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture－（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も会員数が徐々に増え、目標の500人を超えました。活動もより一層活発化させ、担当の阿部教授を中心に、PLの節原教授と共に活動を展開させて頂いております。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に「ニーズ」を受け入れる体制が整っています。組織整備事業の予算措置による専任教員4名の採用も完了し、具体的な成果が輩出されつつあります。

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、32名の教員（特任も含む）が15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。これからも引き続き、出島コンソーシアムを活性化させることで、生み出された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することにこれからも鋭意努めて参ります。

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



6研究所連携プロジェクトDEJI²MAと金属材料研究所のDNA

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4年目を迎え、実施期間の折り返し点を迎えました。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ていることを喜ばしく思います。さらなる密な連携を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、金研の5名の専任・兼任教員と学内の複数の部局から連携教員（5名）の方々に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。

金属材料研究所のミッションは、「金属をはじめ、半導体、セラミックス、化合物、有機材料、複合材料などの広範な物質・材料に関する基礎と応用の両面の研究により、真に社会に役立つ新たな材料を創出することによって、文明の発展と人類の幸福に貢献する」と定めています。「文明の発展と人類の幸福に貢献する」ためには、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、そしてこの活動を担う人材を育成し輩出することだと思います。1916年の創立以来100年を超える金研の伝統を基盤にして新しい時代への変化を常に追求していますが、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取り組みは、まさにこの新しい変化を具体化したものと思います。本所創設者本多光太郎博士の言「産業は学問の道場」をDNAの一つとして有する金研は、特に社会との繋がりを実践する本プロジェクトを活発化させる責務を有していることを強く意識しております。先にあげた本多博士の言葉には前段があり、産学連携における学術の在り方を示したものとなっています。「学問があるところに技術は育つ。技術があるところに産業は生まれる。すなわち産業は学問の道場である」が本多博士の意とするところで、企業と大学の共同研究における学術・学問の位置づけを明確に示している言葉だと思います。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常に意識した活動をプロジェクト後半戦に加速させることが必要と思います。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いたします。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。

大学統合と出島(DEJI²MA)プロジェクト



東京科学大学　総合研究院　フロンティア材料研究所　所長　真島　豊

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

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

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

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

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

Message



国際・産学連携
インヴァースイノベーション
材料創出(DEJI²MA)プロジェクトに寄せて

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

コロナ禍の真っただ中の2021年4月、文部科学省の教育研究組織整備事業「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（コア出島・マルチ出島）」が開始されました。

本事業は、大阪大学接合科学研究所を主幹研究所とし、東北大学金属材料研究所、東京科学大学生体材料工学研究所およびフロンティア材料研究所、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構および名古屋大学未来材料・システム研究所の密接な連携で実施されています。主幹研究所には司令塔に相当する「コア出島」を設置し、各研究所には実施主体である「出島（マルチ出島）」を併設し、6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。開始以来、異分野融合連携研究体制のもと、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、および迅速な社会実装を通じて、マテリアル革新力の強化および新材料技術の創成など、優れた成果が着実に蓄積されつつあります。

この6研究所プロジェクトでは、企業ニーズを汲み取り、共同研究を促進することを目的として、出島コンソーシアム・セミナーが定期的に開催されてきました。コロナ禍の時期には、オンライン開催に限定されていましたが、2024年11月には名古屋大学において、対面による開催が実現しました。産業界のニーズに関する講演2件、6研究所の研究シーズに関する講演3件、研究成果の社会実装に関する講演1件、およびインヴァースイノベーションの創出に向けたパネルディスカッションが行われ、併せて懇親会も実施され、研究所間の連携および企業との共同研究を促進する絶好のセミナーとなりました。

本プロジェクトのさらなる発展のためには、益々の連携強化のほか、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6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、第三期中期目標・中期計画期間中に推進した「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」の後継プロジェクトとして、令和3年度に開始されました。「インヴァースイノベーション」という新たな概念のもと、6つの研究所が連携して、社会からの要求や、社会実装によって生まれる課題を解決することを目的としています。各研究所の機能、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6年度も、出島コンソーシアム・セミナーやバイオ・医療機器材料分野研究会を通じて，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」や「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」といったような共同研究が展開され、新しい材料・技術が創出されました。

令和6年10月には、本事業を担う2研究所が所属する東京工業大学と東京医科歯科大学が統合し、新たに東京科学大学としてスタートしました。2つの研究所は総合研究院という1つの部局に所属することになって、医学、生命理工、工学の幅広い分野の研究者が集うこととなりました。新大学では、医歯工連携の推進、そしてコンバージェントサイエンスへの展開を目指しており、これは本拠点の取り組みと合致しており、さらに発展させる、良い機会であると考えています。

新型コロナウイルス感染の経験によって、人々の生活や医療における新たなあり方が求められるようになりました。本事業では、これまでの大学連携の成果を踏まえた上で、「インヴァースイノベーション」の概念に基づき、それぞれの研究所が有する特色を活かした有機的な連携、共同研究を一層推進することで、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いきたいと考えています。

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に引き継がれています。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、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」です。ライフサイエンス研究の最先端は、微小組織や単一細胞の状態観測を基に新たな医学・薬学・生物学的な情報を抽出することを目指しており、空間オミックス解析を用いれば、それらの状態を2次元あるいは3次元で正確に描像することが可能になります。他にも「フード・サステナビリティ実現に向けたwell-being次世代タンパク質の開発と社会実装」プロジェクトの発足、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。

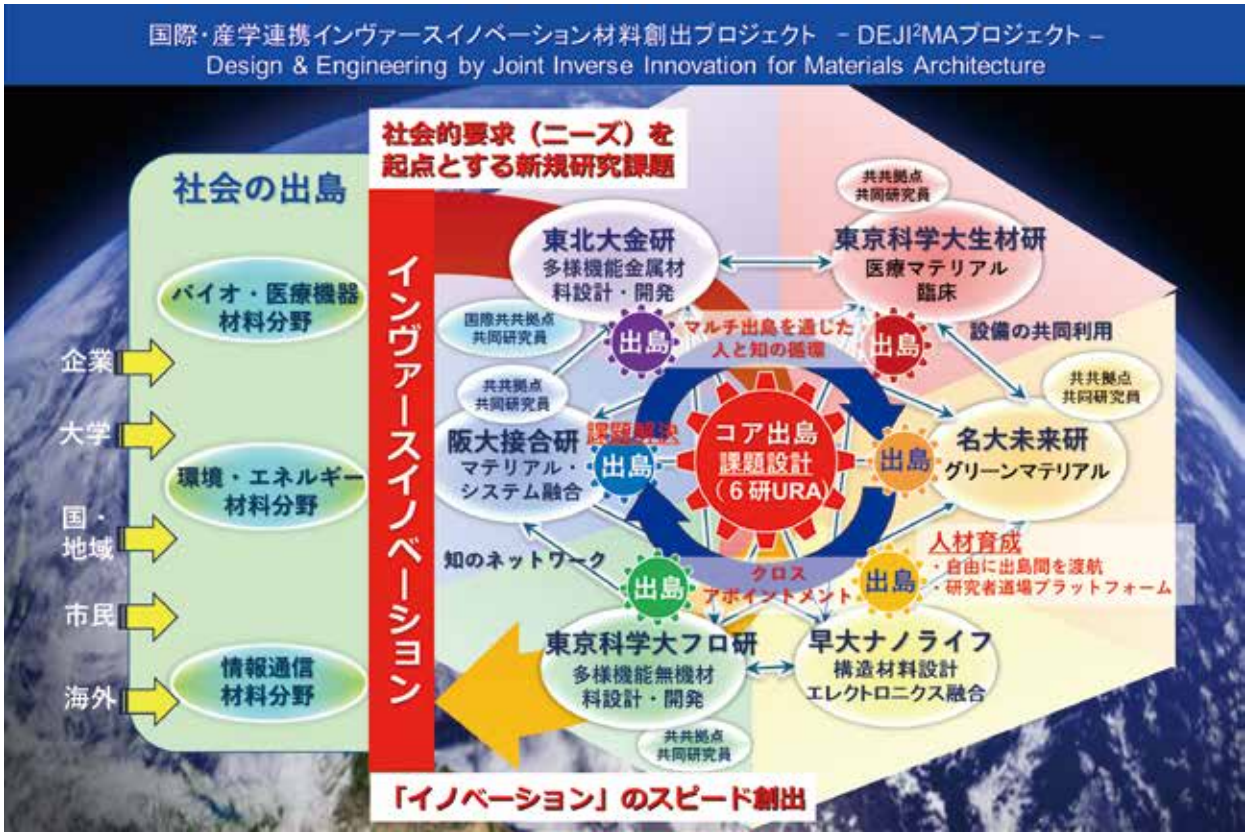
6大学付置研究所間連携からなるDEJI²MAプロジェクトへの参画は、当機構にとって大変意義のあるものです。毎回の公開討論会や国際シンポジウムでの実りある意見交換を通じて多大の刺激を受けています。本プロジェクトの研究成果がベースとなって新技術が創出され、共に育った若手人材が担い手となって世界の研究開発を牽引することを期待しています。これからも各大学機関のそれぞれの特徴を活かした多彩な連携研究が展開され、将来的な産学連携と社会貢献に繋がることを願っています。

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います。

本年度は37件の研究課題を実施しました。特筆すべき研究成果の一つに「2次元物質（ナノシート）の自発集積転写法の開発」があります（名大）。酸化物や酸化グラフェン、窒化ホウ素といった2次元物質（ナノシート）を高速かつ大面積に成膜する方法（自発集積転写法）で、専門的な知識や技術は必要なく、わずか1分程度で、ウエハーサイズやA4サイズのナノシート膜が作製できるという低環境負荷なナノシート成膜法です。本成果は、高品質なナノシート膜の大面積成膜が可能であり、ナノシートの各種デバイスの工業的製造に向けた重要な技術に発展するものと期待されます。また、「化学相変化を利用したアンモニア吸蔵材料の開発」も挙げられます（阪大）。かつて肥料として研究された安価なリン酸亜鉛化合物が、蒸気中のアンモニア分子を取り込み、別の結晶相に変化することを見出しました。構造内に取り込まれたアンモニアは約100℃で容易に脱離し、元の結晶構造に戻ります。従来の多孔質ガス吸着材とは異なる化学的貯蔵機構により、アンモニアを高選択的かつ可逆的に吸蔵・放出することが可能です。この研究は研究所間連携研究の一環としても行われました。

環境・エネルギー材料分野

Environmental and Energy Materials

Fe-Ni合金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-1]
大阪大学接合科学研究所　○麻寧緒、池田倫正、福井達実、Paponpat Chaimano、Weihao Li
東北大学金属材料研究所　加藤秀実、倉林康太

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-3]
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

スーパーインバー合金の摩擦攪拌接合による相安定性制御とマルテンサイト変態 ..... [P-5]
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　ゴンウー、川崎卓郎、ハルヨステファヌス

NiメッキCu合金コンタクトチップの高耐久化 ..... [P-7]
大阪大学接合科学研究所　○伊藤和博、Hong, SeongMin
（株）ダイヘン溶接・接合事業部　武井優子、松田夏芽、野田裕紀
東北大学金属材料研究所（兼）、島根大学　千星 聡

Study on the Evaluation Method of Tensile Properties of Fe-Mg Joints Based on the Reconstructed Three-dimensional Microstructures ..... [P-9]
大阪大学接合科学研究所　○周紅昌、三上欣希
東北大学工学研究科　倉林康太
東北大学金属材料研究所　和田武、加藤秀実

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-11]
大阪大学接合科学研究所　○田代真一、Dang Khoi LE、田中学
東北大学金属材料研究所　山中謙太

プラズマ触媒作用による低温下でのCO_2還元反応促進技術の創生 …… [P-13]
大阪大学接合科学研究所　○節原裕一、竹中弘祐、都甲将
名古屋大学未来材料･システム研究所　小澤正邦

水との相界面を反応場とするグリーン粒子合成と特性評価 …… [P-15]
大阪大学接合科学研究所　○小澤隆弘、八木唯奈、伊福大翔、藤原理等、目代貴之、阿部浩也
名古屋大学未来材料･システム研究所　長田実

Evaluation of top-down stereolithography of Yttria Stabilized Zirconia for dental applications …… [P-17]
大阪大学接合科学研究所　○Fiona Spirrett、Soshu Kirihara
産業技術総合研究所　Kumiko Yoshihara

高機能複相銅合金創製のための基礎的･実践的研究（マイクロアロインした時効析出型Cu-Ti合金の組織解析） …… [P-19]
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

4d、5d系遷移元素を含むホイスラー合金の相状態と磁気特性 …… [P-21]
東北大学金属材料研究所　遠藤久典、宮川正人、○梅津理恵

水車型二核錯体の後置的な分子修飾法を介した触媒活性空間の開発 …… [P-23]
東北大学金属材料研究所　伊藤千紗、芳野遼、高坂亘、○宮坂等

金属溶湯脱成分によるナノポーラス金属･複合材料開発 …… [P-25]
東北大学金属材料研究所　○和田武、加藤秀実

Preparation of Sintering-free Non-crystalline $Li_2B_4O_7$ Ceramics for Li-ion Battery's Binder …… [P-27]
東京科学大学フロンティア材料研究所/ZC 研　○武井奏介、安井伸太郎
東京科学大学フロンティア材料研究所　鎌田慶吾

アモルファスIn-Ga-Zn-O薄膜トランジスタの欠陥分布の温度依存性解析 …… [P-29]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○井手啓介、清水篤、片瀬貴義、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫
大阪大学接合科学研究所　竹中弘祐、節原裕一

La-Sr-Fe系ペロブスカイト酸化物ナノ粒子を触媒としたイソブタン選択酸化 …… [P-31]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○鎌田慶吾、山本昌尚、相原健司、和知慶樹、原亨和

層状ルテニウム酸化物Li_2RuO_3の特異な熱伝導率挙動 …… [P-33]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○気谷卓、橋本賢太、川路均

機械学習を用いた半導体･誘電体材料探索手法の開発 …… [P-35]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○高橋亮、高松新、工藤航、中西蓮、吉井遼太郎、大場史康

超高感度ナノワイヤナノギャップガスセンサ …… [P-37]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○真島 豊

Pt担持結晶性Zr_3SO_9触媒の物質状態解析と水素気流下におけるアルカン異性化活性 …… [P-39]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○石川理史
神奈川大学化学生命学部応用化学科　Tao Meilin、上田渉

Outline

ナノ多孔性金属錯体を用いた機能性材料の創成 …… [P-41]
東京科学大学フロンティア材料研究所　都築岳、気谷卓、○川路均

酸化物表面の精密制御と酸・塩基触媒反応への利用 …… [P-43]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○相原健司、青木航流、鎌田慶吾

計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索 …… [P-45]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○大場史康、長藤瑛哉、高橋亮

電子フォノン結合系における量子状態の新規評価方法の開発 …… [P-47]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○中村一隆

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-49]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○陳君怡、徐雍鑾、チャンツォーフーマーク、曾根正人

アモルファス前駆体を用いた負熱膨張材料$BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$微粒子の合成 …… [P-51]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○西久保匠、廣岡孝聡、東正樹

水素化アルミニウム担持鉄触媒による高効率アンモニア合成 …… [P-53]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○服部真史、原亨和

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-55]
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-57]
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

複合アニオン未踏化合物の開拓 …… [P-59]
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

固体界面活性剤を用いた無機原子膜の精密合成 …… [P-61]
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

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 …… [P63]
名古屋大学未来材料・システム研究所　○長谷川丈二、中西和樹
東京科学大学生体材料工学研究所　臼杵壮一朗、川下将一

スピン熱磁気現象による高効率熱電変換素子の創成 …… [P-65]
名古屋大学未来材料・システム研究所　○水口将輝

リチウムイオン電池正極$LiMn_2O_4$のアニオン欠陥制御 …… [P-67]
名古屋大学未来材料・システム研究所　○中村崇司

高分子硫黄電極を用いたリチウム硫黄電池の高密度化 …… [P-69]
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構　○小柳津研一

4H-SiC Off-axis基板表面におけるステップアンバンチング現象 …… [P-71]
早稲田大学理工学術院　○清水眞秀、乗松航

Large-Scale Integration of Si-CMOS Micro Thermoelectric Generators for Efficient Energy Harvesting …… [P-73]
早稲田大学　○マフズエマデメヘデハサン、栗田舞衣、三浦拓也、松木武雄、渡邉孝信

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11回バイオ・医療機器材料分野研究会「天然変性ポリペプチドに学んだ機能性人工生体分子凝縮体の創製」（2024年12月13日）

・第12回バイオ・医療機器材料分野研究会「When Ultrasound Meets Nanotechnology: Enhancing Cancer Therapy Through Nanotheranostics」（2024年12月20日）

・第13回バイオ・医療機器材料分野研究会「生体材料の視点から考えるナノ・マイクロプラスチック問題」（2025年1月27日）

・第14回バイオ・医療機器材料分野研究会「多様な医療用材料：基礎的知見と将来展望」（2025年1月30日）

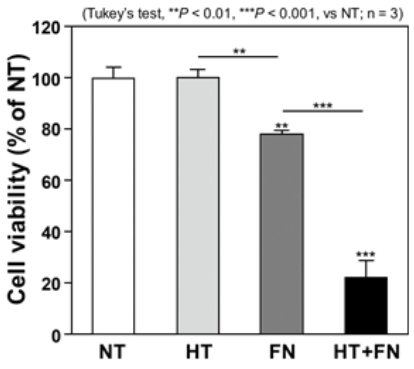


図1　37℃の通常培地での24時間培養（NT）に対する、種々の条件でのOnda 11細胞の生存率
HT: 43℃で1時間保持後、37℃で23時間培養
FN: NTにおいて培地を窒化鉄の抽出液に変更
HT+FN: HTにおいて培地を窒化鉄の抽出液に変更

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－阪大接合研の「がん治療用セラミックスの創製」に関する研究がある。本研究では、温熱治療を模擬した環境における窒化鉄のヒト神経膠芽腫由来細胞（Onda 11細胞）に対する抗がん効果をin vitroにて評価した。その結果、窒化鉄の抽出液を用いて、43℃で1時間保持後、37℃で23時間培養した場合にOnda 11細胞の生存率が著しく低下した（図1：HT+FN）ことから、窒化鉄微粒子は磁気温熱治療における熱源であるとともにフェロトーシス（鉄依存性細胞死）をも誘導する、新規がん治療用材料として有望であることが明らかとなった（S. Usuki et al., the 22nd Asian BioCeramics Symposium (ABC2024), Kitakyushu International Convention Center, Japan (December 3, 2024)）。

また、阪大接合研－東京科学大フロンティア材料研の「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」や、東京科学大生材研－東北大－阪大接合研の「可視光応答型抗菌性・骨結合性チタンの創製」といった機関間共同研究も展開されている。

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-75]
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

造形場の温度制御による高強度LPBF Ti64合金の集合組織の微細化と等方化 …… [P-77]
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

Outline

In-Situ Alloying and Fabrication of Ti-Zr-Mo Alloys via Laser Metal Fusion for Biomedical Applications ..... [P-79]

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

Enhancing titanium osteoconductivity by alkali-hot water treatment ..... [P-81]

東北大学大学院歯学研究科　常理、陳鵬、溝口到、○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　川下将一

Ti−6Al−4V合金の電子ビーム積層造形における組織形成と力学特性に及ぼす造形条件の影響 ..... [P-83]

東北大学金属材料研究所　○山中謙太
仙台高等専門学校総合工学科　森真奈美
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang　Neeraphat Kunbuala、Phacharaphon Tunthawiroon
大阪大学接合科学研究所　刈屋翔太、近藤勝義
東京電機大学工学部　小貫祐介
茨城大学大学院理工学研究科　佐藤成男

CuおよびZn添加非晶質リン酸カルシウム膜の作製とその抗菌性評価 ..... [P-85]

東北大学大学院工学研究科　○上田恭介、栗田菜々子、成島尚之
東北大学加齢医学研究所　小笠原康悦

Acute antimicrobial efficacy of gram-negative bacteria by pure copper coating using multi beam laser metal deposition with blue diode lasers ..... [P87]

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

超音波技術を利用した微細気泡の生成と評価 ..... [P-89]

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
東北大学大学院歯学研究科　金高弘恭、陳鵬
東北大学電気通信研究所　但木大介、平野愛弓
東北大学材料科学高等研究所　川田巳致、庭野道夫

モジュール構造結合に指向性を有する培養神経回路の構築と自発活動解析 ..... [P-91]

東北大学電気通信研究所　○門間信明、山本英明、平野愛弓、佐藤茂雄
東北大学大学院情報科学研究科　藤原直哉
早稲田大学理工学術院　谷井孝至

精密鋳造で作製した生体用Au-Cu-Al系形状記憶合金の組織と機械的性質 ..... [P-93]

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

熱放出型ドラッグデリバリーシステムの創成−複合ナノ粒子への熱応答薬剤放出機能の付与− ..... [P-95]

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

新規機能部位の発掘に基づく抗体分子の高機能化 ..... [P-97]

東京科学大学フロンティア材料研究所　○谷中冴子

Aggregation and Crystallization studies of DNA functionalized nanoparticle for biosensing applications ..... [P-99]

[1]Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University　○Chandan Kumar[1]
[2]Department of Materials Process Engineering　Lidong Zhang[2]、Saki Kozawa[2]、Taito Ikeuchi、Shoko Kojima[2] and Miho Tagawa[1,2]

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- ..... [P-101]
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、宇尾基弘

顎骨再生用材料としての疎水化タラゼラチン接着剤の応用 ..... [P-103]
東京科学大学　○津野美香、Lin Yujing、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

角膜由来ECMを用いた三次元ヒト角膜モデルの構築 ..... [P-105]
大阪大学接合科学研究所
東京科学大学生体材料工学研究所　○橋本良秀
東京科学大学生体材料工学研究所　大橋慶子、小林尚俊、岸田晶夫
芝浦工業大学システム理工学部生命科学科　中村奈緒子
東洋大学生命科学部生体医工学科　木村剛

Direct Quantitative Measurement of Extracellular Vesicles in Blood Plasma by Laser Diffraction ..... [P-107]
東京科学大学循環制御内科学分野　○新田義一、辰巳ことね、石川紗佳、濱田智美、鈴木杏奈、岩嵜利奈、川尻紘平、井原健介、笹野哲郎
東京科学大学先端分析検査学分野　大川龍之介
東京科学大学脳神経病態学分野　吉岡耕太郎、永田哲也、横田隆徳

SLM メタルフレームワークと義歯床の接着方法の検討 ..... [P-109]
東京科学大学　○内田裕爾、高市敦士、加嶋祐佳、若林則幸

Surface functionalization of titanium implants with controlled-release glutathione conjugate for antioxidant and osteogenesis ..... [P111]
東京科学大学医歯学総合研究科　○Xu Huichuan、野﨑 浩佑、上野 剛史、若林則幸

Tuning the Stability and Kinetics of Dioxazaborocanes ..... [P-113]
東京科学大学生体材料工学研究所　○Barthelmes Kevin、柳沼慶一郎、松元亮

層状構造相の導入によるジルコニア系歯科用材料の損傷許容性の向上 ..... [P-115]
東京科学大学生体材料工学研究所　○横井太史、川下将一

水酸アパタイト、アルミナおよびイットリア安定化ジルコニアに吸着した血清タンパク質のプロテオーム解析 ..... [P-117]
東京科学大学医歯学総合研究科　江田悠月
東京科学大学生体材料工学研究所　島袋将弥、横井太史、○川下将一

Electrochemical surface treatment for balancing antibacterial activity and bone formation on titanium surface ..... [P-119]
東京科学大学生体材料工学研究所　○島袋将弥、川下将一
九州大学大学院歯学研究院　岸田良

人工タンパク質のハイドロゲルを用いた筋芽細胞の三次元培養 ..... [P-121]
東京科学大学生体材料工学研究所　○鳴瀧彩絵
東海国立大学機構名古屋大学大学院工学研究科　平野湧喜

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-123]
東京科学大学整形外科　○江川聡、橋本泉智、上杉豪、吉井俊貴

Direct delivery of target molecules into neurons by nanotube stamping ..... [P-125]
早稲田大学基幹理工学研究科　○岸田理子、芝田陸、柳澤昇太、深堀隼、谷井孝至
早稲田大学大学院情報生産システム研究科　小山和洋、水口侑衣子、三宅丈雄

Maximum Likelihood Estimation for Real-Time Data Analysis During NV-Center NMR Measurements ..... [P-127]
Waseda University, School of Fundamental Science and Engineering　Akirabha Chanuntranont、Tomoki Ota、Yuka Kobayashi、Daiki Saito、Yuto Miyake、Ken Sekiguchi、Arisa Oda、Shuntaro Usui and ○Takashi Tanii

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-129]
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

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 …… [P-131]
大阪大学接合科学研究所　○節原裕一、竹中弘祐、都甲将、太田和哉
東京科学大学フロンティア材料研究所　神谷利夫、井手 啓介

超低電圧で駆動する青色有機ELの開発 …… [P-133]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○伊澤誠一郎

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-135]
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、片山尚行
早稲田大学ナノ理工研究機構　川原田洋

高圧合成法を用いたパイロクロア型酸化物の構造安定化 …… [P-137]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○半沢幸太、福永朋孝、平松秀典

高電子伝導性非晶質Fe_3O_4-BiF_3-B_2O_3の光電子物性：フッ素添加効果 …… [P-139]
東京科学大学フロンティア材料研究所　○平松秀典、フゾンシュ、片瀬貴義
愛媛大学大学院理工学研究科　光井和輝、斎藤全

ポリマー支援SiC熱分解グラフェン成長におけるステップバンチング抑制に基板のオフ角が与える影響 …… [P-141]
早稲田大学理工学術院　○仁科匠人、乗松航

ソースビアマルチフィンガーダイヤモンドMOSFETsの作製と高周波特性 ..... [P-143]
早稲田大学　○髙野優希、長幸宏、太田康介、橋本裕太郎
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構　平岩篤、川原田洋

(001) 縦型ダイヤモンドMOSFETにおけるC-Oトレンチ側壁を用いたバルク耐圧とMOSFET特性 ..... [P-145]
早稲田大学理工学術院　○山本稜将、大井信敬、太田康介、成田憲人
(株) Power Diamond Systems　藤嶌辰也
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構　平岩篤、川原田洋

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

陽極接合における接合界面での導体側元素の酸化反応の観察 …… [P-147]
大阪大学接合科学研究所　○高橋誠

国際会議（DEJI²MA-4）開催報告

Report of the DEJI²MA-4

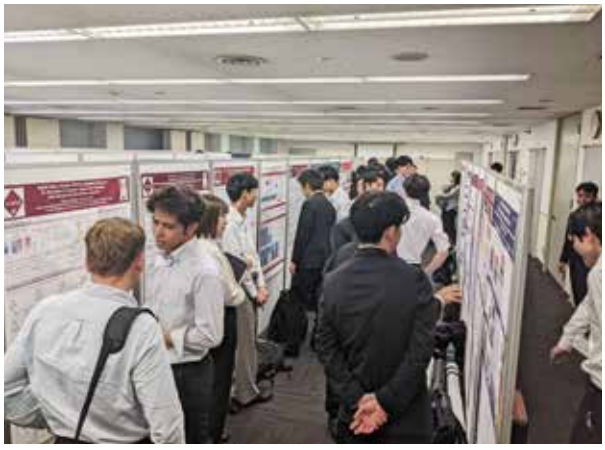
国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト（DEJI²MAプロジェクト）の第4回国際会議（The 4th International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI²MA-4)）が、2024年10月3日（木）に航空会館ビジネスフォーラム（大ホール）において開催されました。

まず、本国際会議のチェアマンである東京科学大学生体材料研究所の川下将一先生より開会挨拶がありました。その後、大阪大学接合科学研究所の藤井英俊所長より挨拶があり、本プロジェクト成功への期待が寄せられました。次に、国内外の研究者から12件の招待講演が行われました。講演者はNinshu Ma先生（大阪大学）、Ammarueda Issariyapat先生（大阪大学）、Zhengyang Zhang先生（東北大学）、Christoph Tegenkamp先生（Chemnitz University of Technology）、Ruben Canton-Vitoria先生（名古屋大学・大阪大学）、Chun-Yi Chen先生（東京科学大学）、服部真史先生（東京科学大学）、中村崇司先生（名古屋大学）、Balachandran Jeyadevan先生（東北大学）、鳴瀧彩絵先生（東京科学大学・名古屋大学）、Li Chang氏（東北大学）、寺澤知潮先生（日本原子力研究開発機構・東京大学）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、86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134名で、国際会議DEJI²MA-4は成功裏に終了しました。









分野：環境・エネルギー材料分野

Fe-Ni 合金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、福井達実、Paponpat Chaimano、Weihao Li
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 dissimilar Fe-Ni steel and Magnesium Alloys

by ○Ninshu MA, Rinsei IKEDA, Tatsumi FUKUI, Paponpat Chimano, Weihao Li,
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、Fe-Ni 薄板と Mg 材の異材接合を行う。具体的には、高生産率と低コスト性に優れる抵抗スポット溶接を用いて基礎研究を行う。本技術を確立すれば、車体の軽量化を通して CO_2 の削減と SDGs に貢献できる。

２．研究成果

２．１　継手の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 である。通電時間を 30 cycle (0.5 s)～180 cycle (3 s)の範囲に設定した。通電終了後の保持時間は 10 cycle (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。通電時間 180 cycle (2 s) の溶接条件の引張せん断強度が最も大きい値を示した。

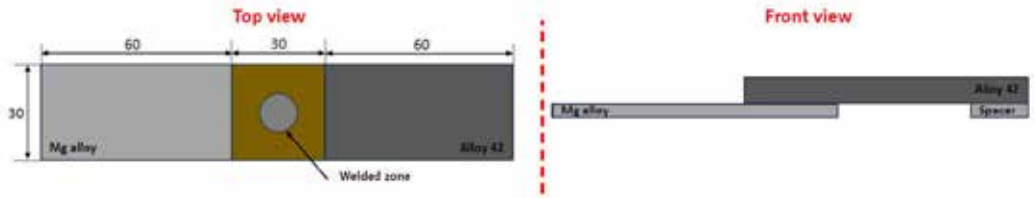


Fig.1 抵抗スポット溶接接手の引張せん断試験片

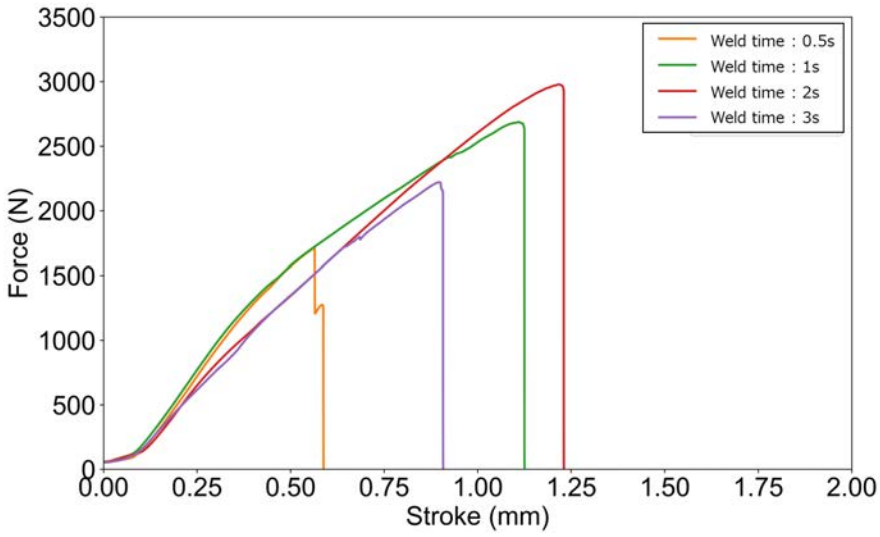


Fig.2 引張せん断強度に及ぼす接合条件の影響

２．２　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 を用いて通電時間 2 s の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.3 と Fig.4 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 Fe-Al や Ni-Al または Mg-Ni 等の金属間化合物を介して Fe-Ni 合金と Mg 合金を接合する可能性が高いと推測される。

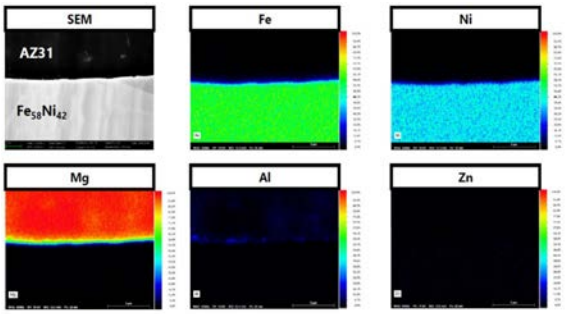


Fig.3 SEM による元素 Fe, Ni, Mg, Al, Zn の濃度測定

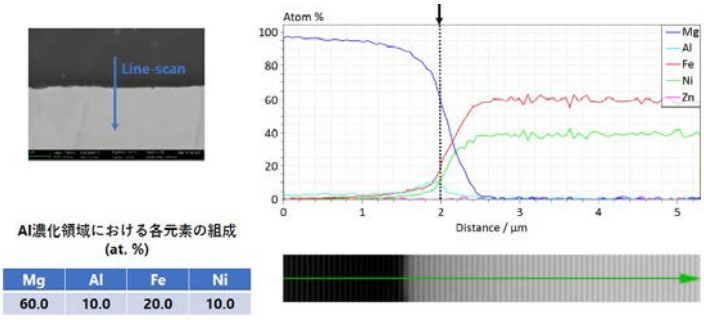


Fig.4 接合界面における元素濃厚の分布

２．３　接合プロセスの数値解析

接合中の温度分布に及ぼす接合条件の影響を調査するため、電場・温度場・応力場と界面接触などを考慮したマルチ連成解析モデルを開発し、Fig.5 にはメッシュ分割の断面図を示す。数値解析で予測した Fe-Ni 合金板とマグネシウム板の断面溶融を示す。通電時間が 2 s の条件で計算したマグネシウム側の溶融領域と実験観察で得なれた領域の形状と寸法は、よく一致しており、数値解析の精度を検証した。今後、それぞれの接合条件に対して、数値解析を行い、接合強度に及ぼす影響を定量的に評価する。

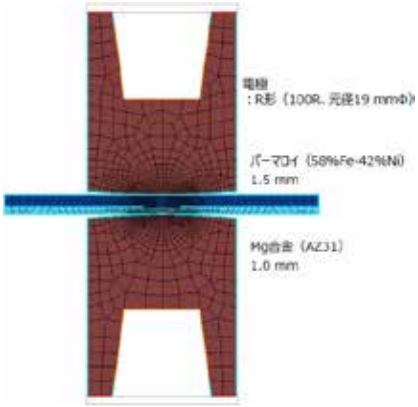


Fig.5 数値解析モデル

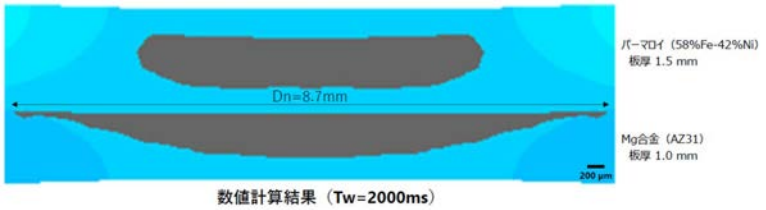


Fig.6 数値解析による溶融領域

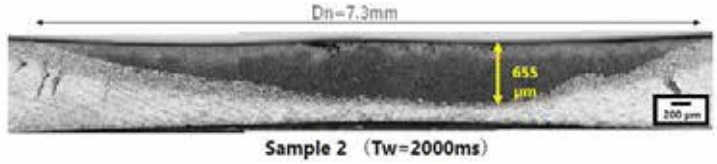


Fig.7 マクロ観察によるマグネシウム合金 AZ31 の溶融領域

３．まとめ

(1) Fe58Ni42 と AZ31 を長通電時間（0.5 s～3 s）にて抵抗スポット溶接し、$Fe_{58}Ni_{42}$ の発熱により AZ31 側にナゲットが形成されることを確認した。
(2) 数値解析により AZ31 と $Fe_{58}Ni_{42}$ の接合界面において AZ31 は通電中で常に溶融状態にあると推定した。
(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) Fe58Ni42 と AZ31 の抵抗スポット溶接において、適切な通電条件で一定強度の継手が得られた。

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

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、中間層に Ni 基合金の Inconel 625 を用い、ファイバー・レーザーを熱源として作製した 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。なお、中間層 Inconel 625 の厚さが 0.1 mm であり、出力 4 kW のファイバー・レーザーのスポット径が 0.2 mm であることから、溶融金属部のマルテンサイト化を抑制するため、レーザー照射位置は、SUS316L 側へ 0, 0.1, 0.2 mm の三種類に移動させて継手を作製した。昨年度、Fig. 1 に示すオートクレーブ内に試験片を設置し、純水を用いて、温度 250 ℃、圧力 9 MPa、溶存酸素量 100 ppb、浸漬時間 500 時間の浸漬条件で試験を行い、溶接金属部と F82H との表面に段差が生じる結果となった。本年度は、浸漬時間を 1000 時間に延ばして応力腐食特性を評価した。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、昨年度と同様、レーザー照射位置に関係なく、研磨傷は認められるが表面からのクラック進展は観察されなかった。Fig. 2 に溶接部近傍の拡大観察結果を示す。昨年度と同様、溶接金属部と F82H との表面に段差が認められる結果となったが、段差の大きさに浸漬時間の影響は認められない結果であった。

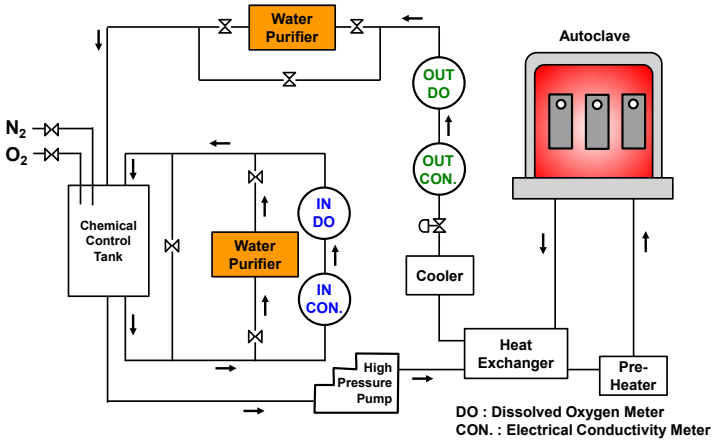


Fig. 1　Schematic illustration of corrosion facility.

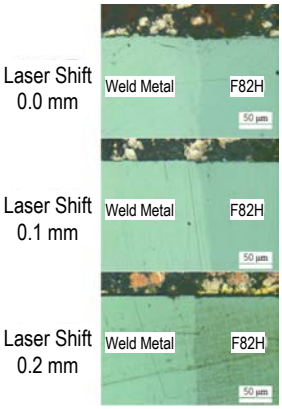


Fig. 2　Laser microscope observations of F82H/SUS316L joints after CBB test.

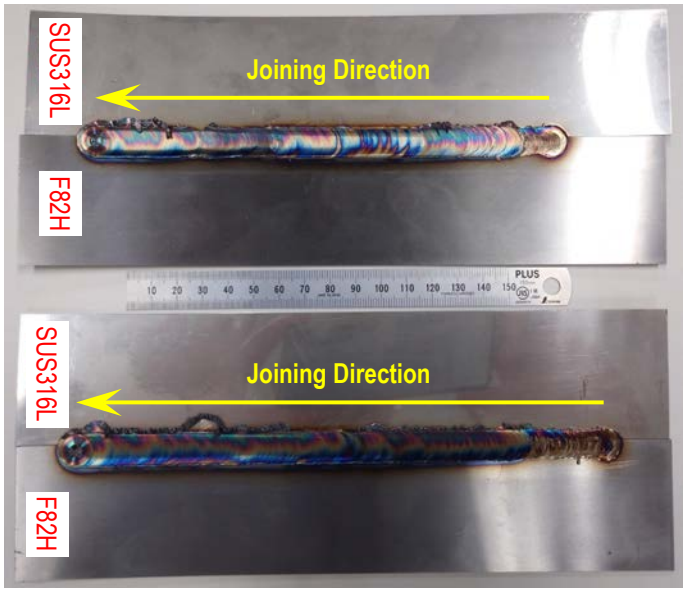


Fig. 3　Overviews of F82H/SUS316L dissimilar joint joined by friction stir welding.
(Indentation Depth : 1.8 mm, Traveling Speed : 100 mm/min, Rotational Speed : 200 rpm).

段差が生じた原因は、F82H は SUS316L や Inconel 625 と比較して Cr 量が少なく Ni も含まれないため、SUS316L や溶接金属部よりも酸化が進行したためと考えられる。また、CBB 試験後の試験片表面観察の結果、試験前には明確には分からなかった F82H と SUS316L との界面領域が、試験後は段差が生じたこともあり、明瞭になったが、試験片表面の粗さは Ra = 0.1 μm 程度の範囲に収まっており、断面で認められた段差を表面から計測することは困難であった。

２．２　異材接合試験結果

これまで、SiN 系ツールを用いて、荷重制御条件で FSW により F82H と SUS316L の異材突合せ接合継手の作製試験を進めてきた。その結果、接合が進行するにしたがい被接合材の温度が上昇するため押込み深さが深くなり、接合線上に均一な接合材を作製することが困難なため、昨年度、新たに押込み深さ制御による FSW 接合材の作製を試みた。荷重制御の場合よりも低入熱での接合材の作製が可能と考えられる結果が得られたが、腐食特性が評価可能な接合材の作製には至らなかった。本年度は、荷重制御条件で用いてきた SiN 系ツールに代わり、WC 製の超硬合金製ツールを用いて、押込み深さ制御による FSW 接合材の作製試験を行った。F82H と SUS316L 板の配置、ならびにツールの挿入位置は荷重制御条件と同じく、F82H を前進側に配置し、F82H 側に超硬合金製ツールを挿入した。ツールの素材が異なるため、等価な評価は困難であるが、これまでの荷重制御条件におけるツール回転速度 350 rpm、ツール移動速度 150 mm/min に対して、回転速度も移動速度も低速の 200 rpm, 100 mm/min で、Fig. 3 に示すように、FSW 接合材の作製に成功した。なお接合に用いた F82H と SUS316L の寸法は 250L x 50w x 1.5t (mm)であり、被接合材の板厚よりも深い押込み深さ 1.8 mm に設定することで、接合材の作製に成功した。押込み深さが被接合材の板厚よりも深くなった理由は、装置の剛性と押込み深さの制御機構に起因する。Fig. 3 の外観表面写真から明らかなように、接合開始直後は、入熱量が不足して攪拌状態も不安定であるが、接合が進行するにしたがい、良好な攪拌状態となり接合材が作製されたことが分かる。次年度には、作製した接合材の評価を行うとともに、SiN 系ツールを用いた押込み深さ制御条件での接合材作製も試みる計画である。

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).

分野：環境・エネルギー材料分野

スーパーインバー合金の摩擦攪拌接合による相安定性制御とマルテンサイト変態

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　ゴンウー、川崎卓郎、ハルヨステファヌス

Phase stability control and martensitic transformation in super invar alloy via friction stir welding

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

1. 研究目的

Fe, Ni, Co から成る FCC 構造のオーステナイト(γ)単相合金であるスーパーインバー合金は、線膨張係数がオーステナイト系ステンレス鋼の 1/100 程度、最も代表的なインバー合金である 36 インバー(Fe-36wt%Ni 合金)の 1/10 程度と非常に低い値を示すことから、特に室温以下の低温用途への適用が期待できる。しかし、溶接金属割れが生じやすいこと[1]や低温域においてマルテンサイト(α')変態を生じてしまうことから、その適用範囲は限られている。持続可能な社会の実現に向け、今後、インバー合金を含む高性能特殊鋼の需要の増加が予想され、その適用可能範囲の拡大は重要な課題である。

摩擦攪拌接合(Friction stir welding: FSW)は、摩擦や加工発熱による入熱と攪拌による塑性流動によって固相状態で接合を行う技術である。FSW は難接合材に対しても適用でき、その接合部には動的再結晶によって非常に微細な組織が形成されることが知られている[2]。FSW によってスーパーインバー合金を接合できれば、溶接性の悪さを克服しつつ、結晶粒微細化によってオーステナイトの相安定性を向上させ、適用範囲を限定している複数の課題を同時に解決できることが期待できる。しかしながら、インバー合金に対する FSW は 36 インバーのみ報告されており、スーパーインバー合金に対しての適用例はない。したがって、FSW によって接合されたスーパーインバー合金接合部の機械的特性やオーステナイトの相安定性およびマルテンサイト変態挙動は不明である。

そこで本研究では、スーパーインバー合金に対して種々の条件で FSW を実施した。得られた接合部に対して、大強度陽子加速器実験施設 J-PARC の工学材料回折装置「匠」を用いて室温(298 K)から 20 K の温度範囲で中性子回折実験を行い、冷却中および昇温中におけるオーステナイトの相安定性やマルテンサイト変態にともなう内部応力の発達について評価した。

2. 研究成果

2.1 FSW 前後の微視組織の変化

Fig. 1a に電子線後方散乱回折 (Electron backscattered diffraction: EBSD) 法によって得た母材の結晶方位マップを示す。母材の平均粒径は約 17.1 μm であった。このような微視組織を有するスーパーインバー合金に対して、接合中の最高到達温度が比較的高温または低温となる条件で FSW を実施した。高温条件は回転速度 600 rpm、接合速度 150 mm/min で、低温条件は回転速度 300 rpm、接合速度 450 mm/min でそれぞれ FSW を施した。以降、それぞれの試料を FSW600-150 および FSW300-450 と称する。**Fig. 1b** および **1c** に FSW600-150 と FSW300-450 の接合部中心から得た結晶方位マップを示す。FSW600-150 と FSW300-450 の平均粒径はそれぞれ 18.8 μm と 2.6 μm であっ

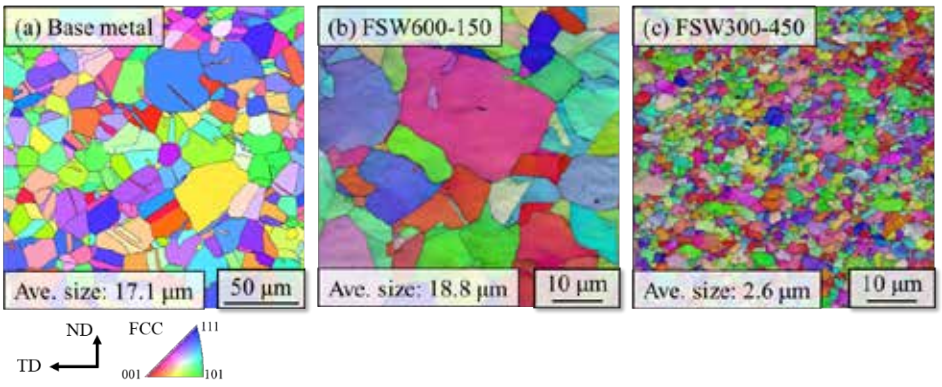


Fig. 1 EBSD inverse pole figure (IPF) maps of (a) base metal, (b) FSW600-150, and (c) FSW300-450. The IPF maps of (b) and (c) is overlaid their image quality (IQ) maps.

た。比較的高温で FSW を行った場合、母材とほぼ同等かそれ以上の平均粒径となるが、比較的低温で FSW を施すことで、著しく微細化した接合部が得られた。

2.2 FSW 接合部におけるオーステナイトの相安定性

Fig. 2 に母材および FSW300-450 の冷却中の中性子回折パターンの変化を示す。母材では 201 K において BCT 構造に起因した回折ピークが出現し、温度の低下にともない、ピーク強度は増大した。FSW300-450 では 190 K において BCT 構造由来のピークが出現し、母材と同様に温度の低下にともない、ピーク強度は増大した。ただし、そのピーク強度は母材と比較すると非常に小さい。

得られた回折パターンに対して Rietveld 解析ソフトウェア「Z-Rietveld」を用いたマルチピークフィッティングを行い、各温度におけるオーステナイトの相分率を算出した。**Fig. 3** に温度に対するオーステナイト相分率の変化を示す。母材の *Ms* 点は約 206 K であるのに対し、FSW600-150 では約 208 K、FSW300-450 では約 195 K であり、*Ms* 点に対して結晶粒径の差異の影響はほとんどなかった。母材および FSW600-150 では、*Ms* 点以下の温度域において、試験温度の低下にともないオーステナイト量は減少し、20 K では約半数のオーステナイトがマルテンサイトへと変態した。それに対して、FSW300-450 ではマルテンサイト変態が大幅に抑制されており、20 K における変態量は 10%程度であった。FSW による結晶粒微細化によって、マルテンサイト変態を完全に抑制することはできなかったが、母材と比較して大幅にオーステナイトの相安定性を向上させられることが明らかとなった。

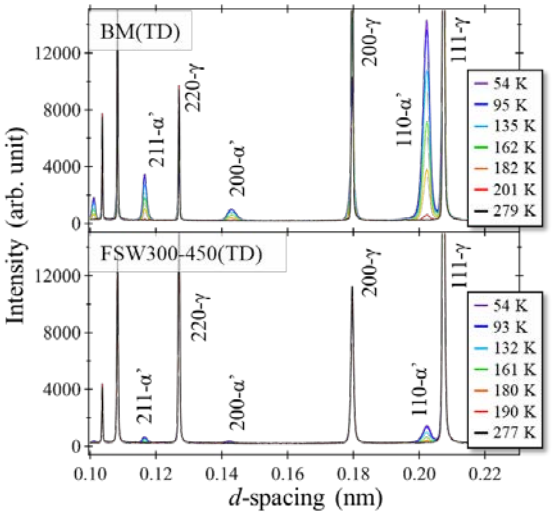


Fig. 2 Changes in peak profiles during cooling: (a) base metal and (b) FSW300-450.

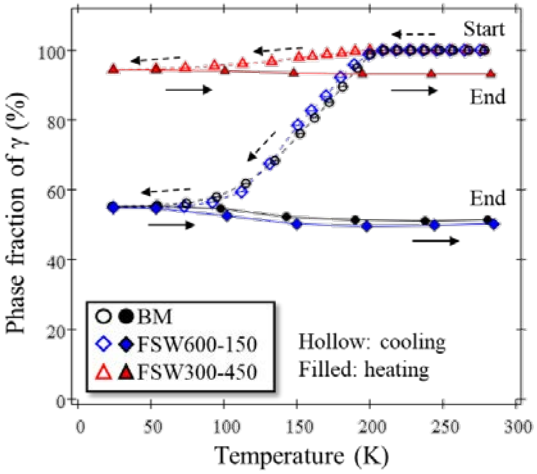


Fig. 3 Changes in phase fraction of austenite during cooling.

中性子回折試験後の試料に対して横方向から EBSD 測定を実施した。**Fig. 4** に得られた相マップを示す。母材ではほぼ全てのオーステナイト粒でレンズ状マルテンサイトが形成された。FSW600-150 では、母材と同様にレンズ状マルテンサイトが多くの粒で形成されたが、一部のオーステナイト粒では変態していなかった。マルテンサイト変態が大幅に抑制された FSW300-450 では、局所的にマルテンサイト変態を生じている領域が確認された。このような領域は FSW の塑性流動に沿った形で存在していた。FSW では塑性流動の方向に沿って局所的にせん断集合組織が形成されることが知られている[3]。ある特定の集合組織が存在していた領域でマルテンサイト変態が生じた可能性が考えられるが、今後詳細な調査が必要である。

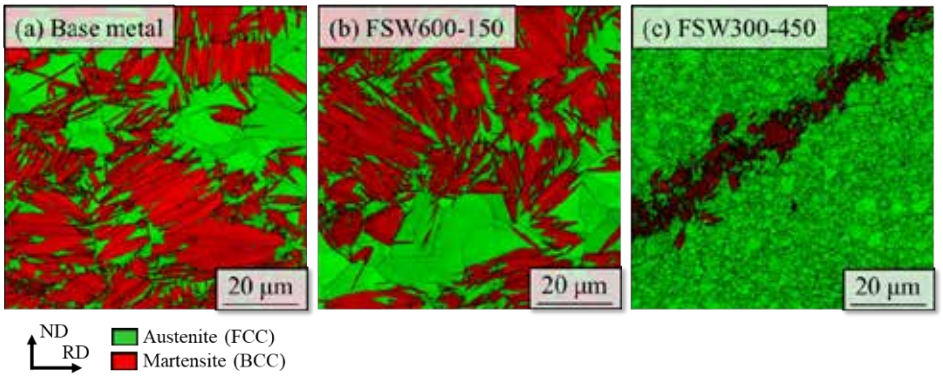


Fig. 4 EBSD phase maps overlaid onto their IQ maps after neutron diffraction measurement: (a) base metal, (b) FSW600-150, and (c) FSW300-450.

3. 参考文献

[1] S. K. Kim, Y. D. Lee, K. Hansson, H. Fredriksson, Influence of Cooling Rate on the Hot Cracking Formation of Nickel Rich Alloys, ISIJ int., 42(2002), 512-519.

[2] R. S. Mishra and Z. Y. Ma, Friction stir welding and processing, Mater. Sci. Eng. R Rep., 50(2005), 1-78.

[3] R. W. Fonda, A. Reynolds, C. R. Feng, K. Knipling, and D. Rowenhorst, Material Flow in Friction Stir Welds, Metall. Mater. Trans. A, 44(2013), 337-344.

分野：環境・エネルギー材料分野

Ni メッキ Cu 合金コンタクトチップの高耐久化

大阪大学接合科学研究所　　○伊藤和博、Hong, SeongMin、
(株)ダイヘン溶接・接合事業部　武井優子、松田夏芽、野田裕紀、
東北大学金属材料研究所(兼)、島根大学　千星　聡

Improving Ni-plating on a Cu alloy contact tip to attain a long service life

by ○Kazuhiro ITO, Yuko Takei, SeongMin Hong, Natsume Matsuda, Hiroki Noda and Satoshi SEMBOSHI

１．研究目的

最近、低スパッタ溶接法として溶接ワイヤの正送と逆送を繰り返す手法が開発されている。しかし、この手法では、溶接ワイヤを送給する溶接ノズル先端の Cu 合金コンタクトチップ先端の消耗が激しく、このチップの高耐久化が研究課題として生じている。コンタクトチップとは、電極ワイヤを送給するとともに、溶接電流を供給するために導電性の高い Cu が選ばれている。ワイヤ送給により摩耗や、それに伴うジュール発熱での溶融が生じたりする。そのため、元素添加し析出物や合金化させて高温強度を高くしている。高融点金属を添加すると高温強度を増加できると考えられるが、高融点金属と Cu との融点差が大きく溶融による製造に困難がある。電導度を犠牲にして粉末冶金にて高融点金属添加量を増加させると製造コストが増加する。そこで、解決策として高硬度な Ni-B メッキを Cu 合金コンタクトチップ上に施すことで、チップの高耐久化を目指している。この Ni メッキ膜を低コストで高耐久化できるかが研究課題である。

２．研究成果

２．１　Ni メッキによる Cu 合金コンタクトチップの高耐久化と Ni メッキ膜構造による摩耗量の差

市販の Cu 合金コンタクトチップに Ni メッキを施したものと施していないものを使用して、1.2 mm 径の WEL MIG430 ステンレス鋼ソリッドワイヤで、200 A、100 cm/min、前進角 15°、下向き姿勢でシンクロフィード溶接(正送と逆送の繰り返し)を行った。特定の溶接時間毎に Cu 合金コンタクトチップ中央のワイヤ送給用の穴径の変化を計測し、元の穴径から増加した長さをチップの摩耗量とした。その結果を Fig. 1 に示す。Ni メッキの有無の違いにて、図中の最大摩耗量を示した溶接時間では 0.075 mm(約 25%)の違いが生じた。この Ni メッキ構造には種々の種類がある。例えば、2 つの構造を有する Ni メッキにて同様の溶接を行った時のある溶接時間での摩耗量の差を比較すると、Fig. 2 の結果を得た。構造(a)をもつ Ni メッキを有するチップでは、構造(b)を有するものより摩耗量が約 20%減少した。詳細な Ni メッキ構造を述べられないが、構造(a)の Ni メッキ膜最外層とチップとの中間 Ni メッキ層の厚みが構造(b)の約半分となっている。この中間 Ni メッキ層の厚みや添加元素の種類などが溶接ワイヤ送給によるチップ先端の摩耗に重要な役割を果たしていると考えられる。

２．２　Ni メッキによる Cu 合金コンタクトチップ先端での摩耗の様子とメッキ膜構造による差異

そこで、チップ先端のどの付近で Ni メッキ膜と Cu 合金コンタクトチップのどの部分がどのように摩耗に

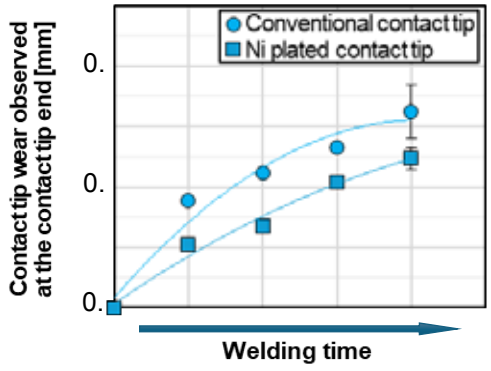


Fig.1 Comparison of contact tip wear between Ni plated and conventional Cu alloy contact tips.

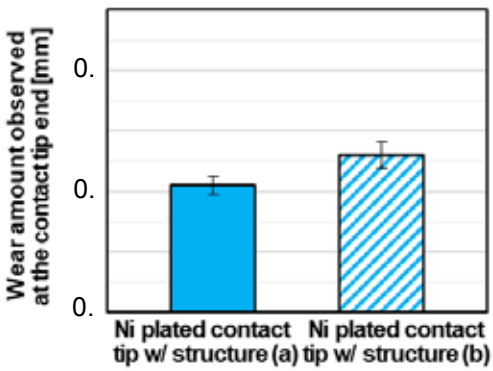


Fig.2 Comparison of Ni plated Cu alloy contact tip wear between structure (a) and (b).

て損傷しているかを光学顕微鏡で観察した。その結果を Fig. 3 に示す。最先端から約 12 mm 程度では、先端から順に、Cu 合金素地が露出している範囲、Ni メッキ膜残存と素地露出が混在している範囲、そして Ni メッキ膜が健在な範囲に分かれていた。健全な範囲では、Ni メッキ層が Cu 合金コンタクトチップとは異なるコントラストを示し、Ni メッキ層中でも添加元素により異なるコントラストを示し二層に分かれているのが観察できる。チップ先端での正送・逆送による溶接ワイヤと Ni メッキ膜との摩擦により Ni メッキ膜の剥がれ方が異なるようで、この膜では最外層が剥離し、中間層は残存していたようである。

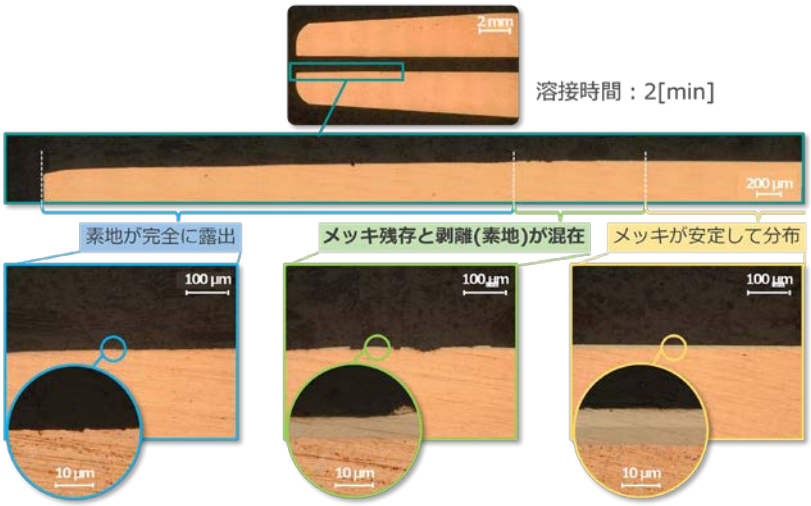
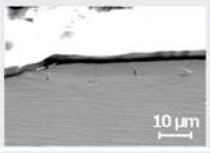
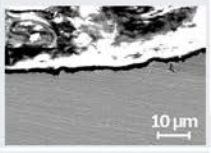
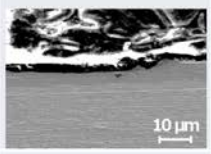
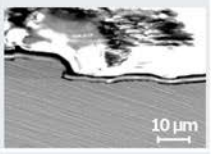
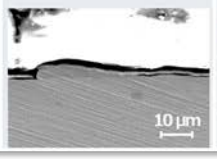


Fig.3 Ni-plating wear on the Ni plated Cu contact tip around the top of a contact tip.

そこで、Fig. 2 に示した中間層厚さと添加元素濃度の異なる 2 つの構造について、Ni メッキ層の剥離の様子を詳細に観察し、Table 1 にまとめた。摩耗による剥離のパターンは、メッキ層が残存、最外層と中間層の界面で剥離の表層剥離、そして中間層とチップ界面で剥離の中間層剥離の 3 種類に大きく分けることができた。観察した溶接時間のどの時点でも、構造(a)では表層剥離が、構造(b)では中間層剥離が主に見られ、溶接ワイヤとの摩耗による Ni メッキ膜の損耗が Ni メッキ膜構造によって変化することが明らかとなった。中間層と Cu 合金コンタクトチップとの密着性や、中間層の層厚、添加元素濃度による強度など複数要因にて、このような差異が生じたと考えられ、高耐久になる最適な Ni メッキ膜構造が存在することを明らかにした。

Table 1 Cross-sectional SEM images and wear pattern of the Ni plated Cu contact tip with structure (a) and (b) around the top of a contact tip at each welding time.

構造(a)					構造(b)				
溶接時間	断面SEM像	摩耗パターン			溶接時間	断面SEM像	摩耗パターン		
		メッキ層残存	表層剥離	中間層剥離			メッキ層残存	表層剥離	中間層剥離
1[min]		3.7[%]	59.4[%]	36.9[%]	1[min]		22.8[%]	32.3[%]	44.9[%]
2[min]		11.8[%]	75.3[%]	12.9[%]	2[min]		30.9[%]	20.0[%]	49.1[%]
3[min]		14.6[%]	76.2[%]	9.2[%]	3[min]		29.9[%]	30.0[%]	40.1[%]

２．３　付録

今後、種々の構造を有する Ni メッキ膜を作製して、その構造と摩耗との関係を明らかにし、高耐久化が可能となる Ni メッキ Cu 合金コンタクトチップを開発する。

分野：環境・エネルギー材料分野

Study on the Evaluation Method of Tensile Properties of Fe-Mg Joints Based on the Reconstructed Three-dimensional Microstructures

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

by ○Hongchang Zhou, Yoshiki Mikami, Kota Kurabayashi, Takeshi Wada and Hidemi Kato

1. Background and objective

With growing environmental concerns, the automotive industry is seeking ways to reduce CO_2 emissions and vehicle weight. The development of multi-material structures, which combine steel with lighter materials like magnesium, is a crucial strategy. Recently, Kurabayashi et al.[1] proposed a mechanical bonding method for immiscible Fe/Mg interfaces via the solid metal dealloying (SMD) reaction. This process creates bicontinuous microstructures at the bonding interface (see Fig. 1).

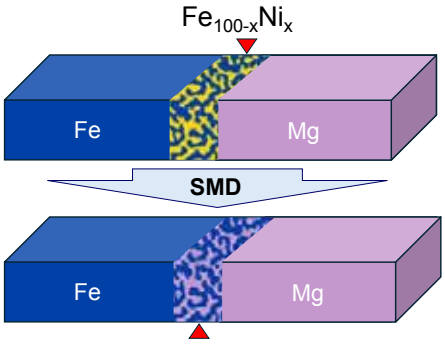


Fig. 1. Modelling method of Fe-Mg joint.

The morphology of these microstructures, including the volume fraction and distribution of respective phases, is hypothesized to be a key determinant of the mechanical properties of the bonded interface. However, the precise relationship between the microstructures and mechanical properties remains unclear. This research seeks to bridge this knowledge gap by proposing an evaluation method to elucidate the relationship between the microstructures and strength of Fe-Mg joints. The ultimate goal is to provide insights and guidelines for optimizing microstructural features to achieve high bonding strength.

2. Research results

2.1 Generation 3D Fe-Mg phases using Slice-GAN technique

In this study, we proposed a strategy to generate three-dimensional (3D) Fe-Mg phases from a simple 2D scanning electron microscope (SEM) image using the generative adversarial networks (Slice-GAN) technique [2]. The SliceGAN consists of 3D generator, slicer, and 2D discriminator. The generation procedure is shown in Fig. 2. Firstly, the SEM image was obtained at SMD reaction layers. Then, the obtained SEM image was binarized and trained to reconstruct the 3D Fe-Mg phases using Slice-GAN algorithm. The volume fraction of each phase in SliceGAN-3D model (i.e., Mg and Fe) is in good agreement with that in experimental result. For instance, the area fraction of Mg in the original SEM image is 31.3%, while the volume fraction of Mg (V_{Mg}) in the SliceGAN-3D model is 30.7%, resulting in a minimal error of only 1.9%.

A finite element (FE) model was created in ABAQUS software based on the reconstructed 3D Fe-Mg phases, (see Fig. 3). Since the elements of Mg and Fe are metallurgically immiscible, a small gap with the length of

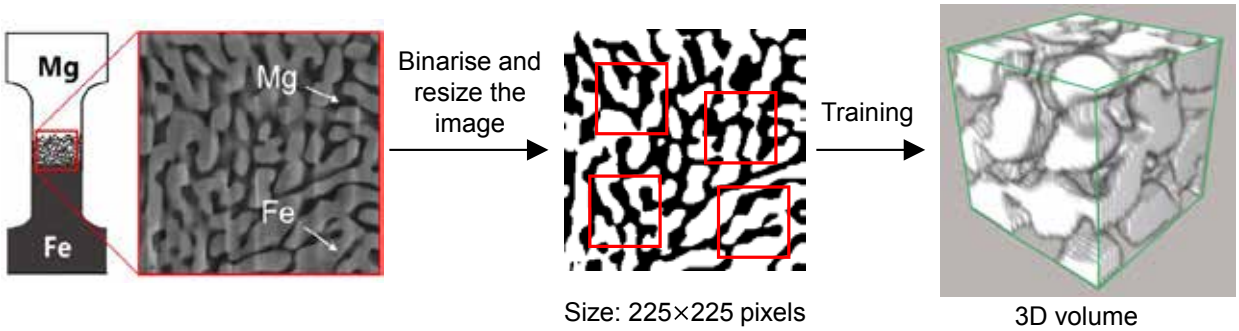


Fig. 2. Generated 3D volume of Fe-Mg joint using SliceGAN technique.

0.04 μm was set between the Fe-Mg interface. Although the strength of Fe/Mg will change after the material has a thermal history, the material properties of each phase are defined by assuming they are same as the pure metal for the purpose of simplification. Finally, the static analyses were performed to evaluate the tensile properties of Fe-Mg joints in Section 2.2

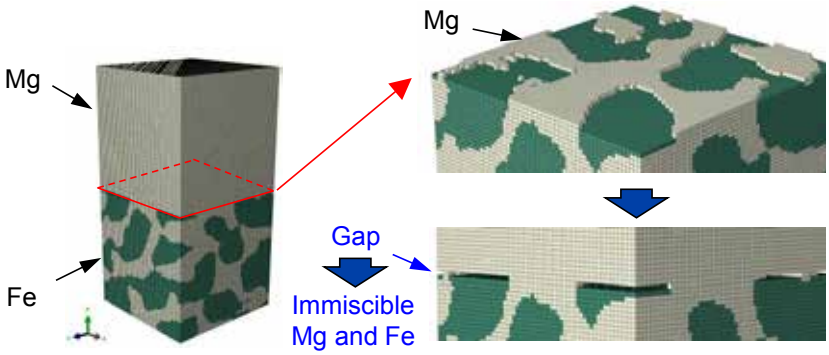


Fig. 3. FE model of bicontinuous Fe-Mg phases.

2.2 Simulated results

The influence of the FE model size is first investigated using three different models, and the results indicated that it has no influence on the tensile strength of Fe-Mg joints (see Fig. 4).

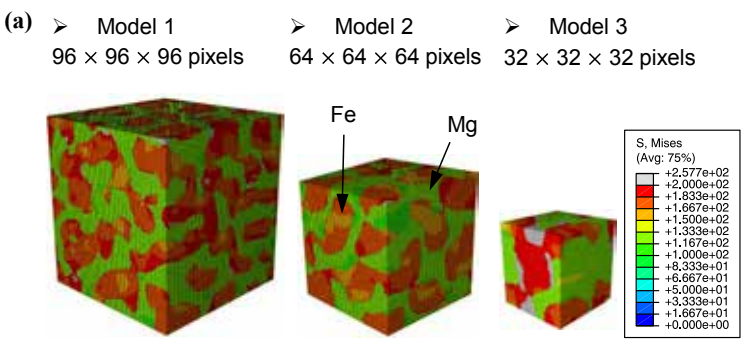


Fig. 4. Influence of the FE model size. (a) Comparison of stress distributions, and (b) stress-strain curves.

Using the proposed method, the tensile properties of Fe-Mg joints with two different V_{Mg} (i.e., 31% and 43%) were evaluated, as shown in Fig. 5.The failure of Fe-Mg joints occurs in the Mg part and the tensile strengths are 100MPa and 130MPa corresponding to the Mg volume fractions of 31% and 43%. It can be found that more severe stress concentrations exit around the pure Mg side in a lower Mg fraction model, which results in a weak joint strength. To conclude, this study proposed an evaluation method of tensile properties for Fe-Mg joint based on the reconstructed microstructures. The proposed method may serve as an effective tool for microstructural design to achieve strong joints.

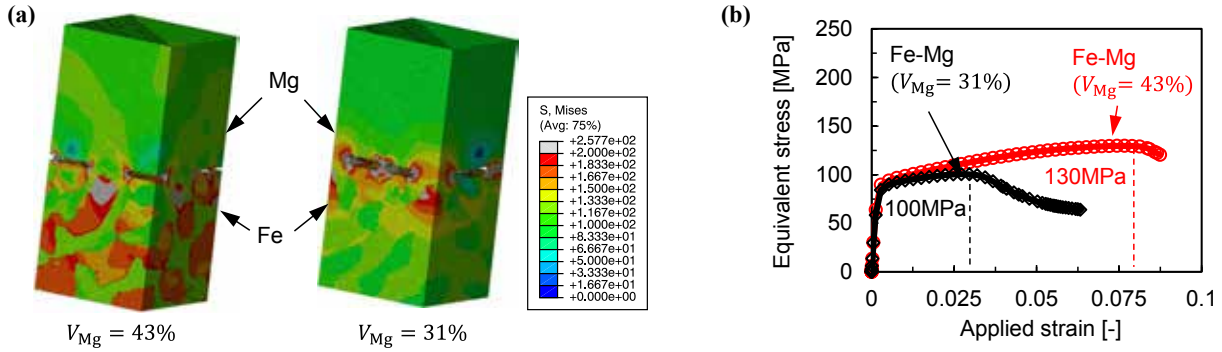


Fig. 5. Influence of V_{Mg}. (a) Comparison of stress distributions, and (b) stress-strain curves.

3. References

(1) Kurabayashi, Kota, Takeshi Wada, and Hidemi Kato. "Dissimilar Joining of Immiscible Fe–Mg using Solid Metal Dealloying." Scripta Materialia 230 (2023): 115404.

(2) Kench, Steve, and Samuel J. Cooper. "Generating three-dimensional structures from a two-dimensional slice with generative adversarial network-based dimensionality expansion." Nature Machine Intelligence 3.4 (2021): 299-305.

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、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 and Manabu TANAKA

１．研究目的

本課題ではアーク溶接及び WAAM のプロセス原理解明と精密制御技術の開発を行っている。今年度は炭酸ガスアーク溶接を対象とし、特に溶滴の反発移行に伴うスパッタ発生原理の解明と外部磁場制御を通じたスパッタ低減化技術の開発に取り組んだ(1)。本報告書では結果の概要を紹介する。

２．研究成果

図 1 に実験装置概要を示す。溶接装置は定電圧特性アーク溶接電源、ワイヤ送給装置、溶接トーチ、軸方向外部磁場発生装置、1 軸ステージから構成される。ここでは軟鋼の溶接ワイヤ及び母材を用いる。シールドガスは純炭酸ガスである。電流値は直流 250A とした。外部磁場は磁束密度(MFD)をパラメータとし 0, 1, 2, 3, 4mT の 5 水準で印可する。アーク電流の径方向成分と軸方向外部磁場の相互作用によりワイヤ軸に対して回転方向のローレンツ力が生じる。アーク及び溶滴移行現象はレーザ照明付きビデオカメラにより詳細に観察する。また、本現象の熱・物質輸送現象の検討のため数値シミュレーションも併せて実施した。

図 2 に各 MFD における溶滴移行現象の例を、図 3 にスパッタの発生の例を示す。0mT では炭酸ガスの高い比熱の影響により溶滴が側面に押し上げられ反発移行となる。この時、溶滴とワイヤの間には屈曲したネック部が形成され、ここに曲率半径が小さい側から大きい側へと強いローレンツ力が働き、溶滴が離脱する際に激しいスパッタが生じる。1~2mT では溶滴は押し上げられるもののアーク軸上に形成されグロビュールに近い溶滴移行となった。この場合、ネック部は直線状で非常に短くなり、離脱の際のスパッタの発生は極めて少なくなることが明らかになった。3~4mT では外部磁場による回転方向のローレンツ力が大きくなり、溶滴は回転しながら反発する本プロセス独自の溶滴移行形態となる(回転反発移行と定義する)。この場合、溶滴は遠心力を受けるためネック部は屈曲し大きく引き伸ばされるため溶滴離脱時に多くのスパッタを発生することがわかった。

図 4 に数値シミュレーションにより得られた各条件における溶滴形成ならびにアークの温度場と速度場の例を示す。シミュレーション結果の溶滴移行現象の特徴は実験観察結果のものとよく一致している。4mT の条件では外部磁場により生じる遠心力により溶滴は回転反発移行となる。図 5 に 2mT 時の溶滴内部の速度場を示す。外部磁場が比較的小さく適度な大きさの場合、溶滴内部で回転方向の流動が生じるが、4mT の様に溶滴そのものは遠心力により側面に引き伸ばされワイヤ軸を中心に回転することが無いことがわかる。結果としてこの流動により溶滴はワイヤ軸上に留りやすくなりグロビュール移行となった。これによりスパッタ発生量が低下できたものと考えられる。

３．参考文献

(1) Dang Khoi Le, Shinichi Tashiro*, Bin Xu, Anthony B. Murphy, Quang Ngoc Trinh, Van Hanh Bui, Toshifumi Yuji, Sarizam B. Mamat, Kenta Yamanaka, Manabu Tanaka and Lei Xiao, “Effects of Longitudinal External Magnetic Field on Metal Transfer Behavior and Spatter Formation in CO2 Arc Welding”, materials, Vol.18, p. 537(24pp), 2025.

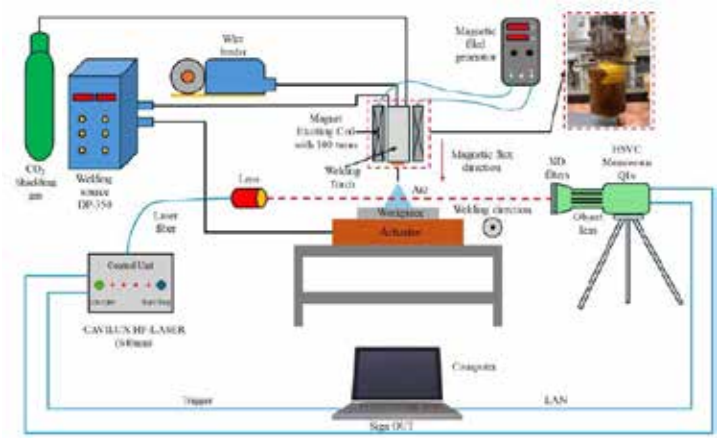


Figure 1 Experimental setup.

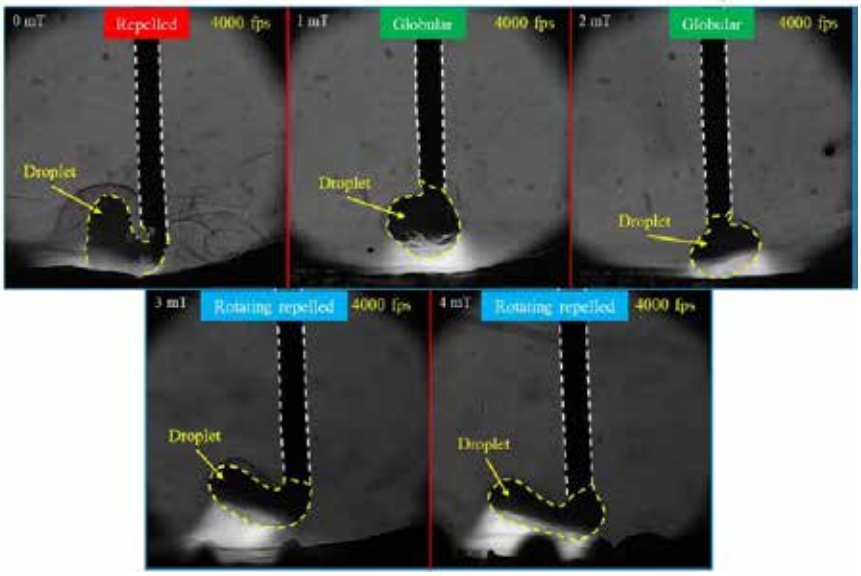


Figure 2 Typical images of metal transfer behavior under different MFDs.

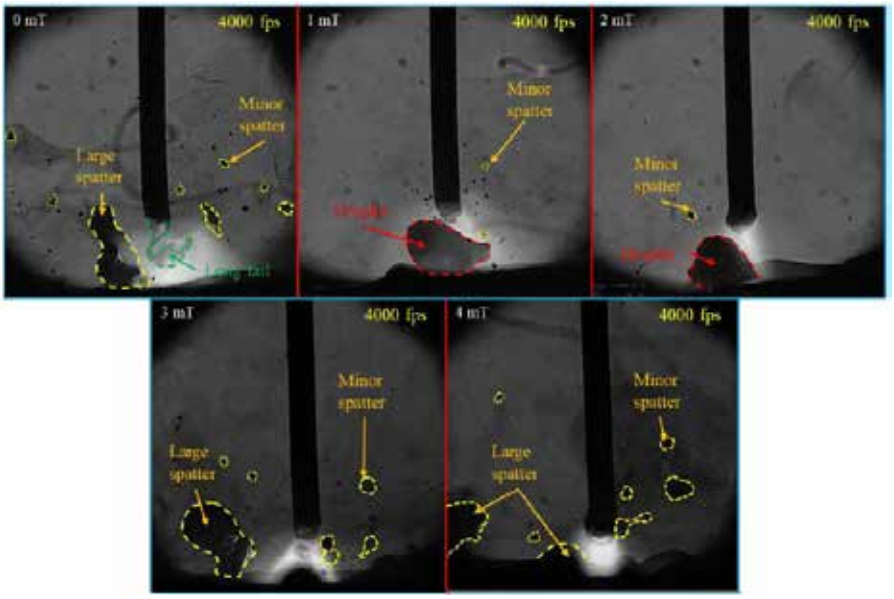


Figure 3 Typical images of spatter formation in CO_2 arc welding under different MFDs.

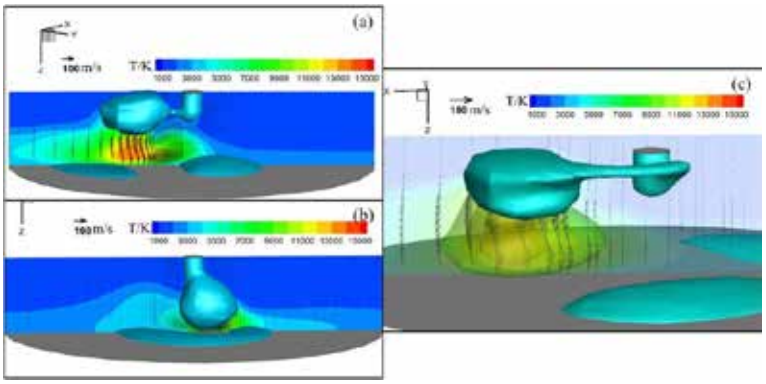


Figure 4 Arc temperature and velocity fields for (a) conventional CO2 arc welding and for MFDs of (b) 2 mT and (c) 4 mT in gas phase immediately before detachment.

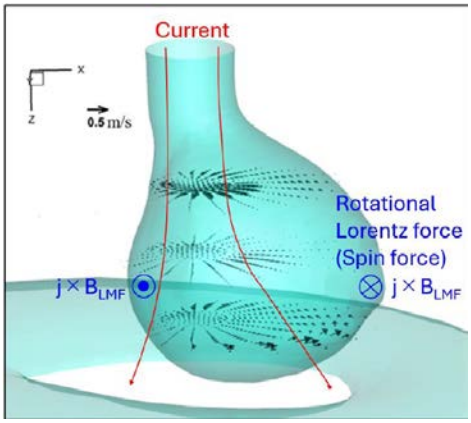


Figure 5 Horizontal velocity vector field on cross section for MFD of 2mT.

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下での CO_2 還元反応促進技術の創生

大阪大学接合科学研究所　　○節原 裕一、竹中 弘祐、都甲 将
名古屋大学未来材料・システム研究所　　小澤 正邦

Development of CO_2 Reduction Technology with Plasma Catalysis at Low Temperature

by Yuichi SETSUHARA, Kosuke TAKENAKA, Susumu TOKO and Masakuni OZAWA

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。

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

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の一種であるモレキュラーシーブ(MS)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。本年度は、このプラズマを用いたメタネーションにおける MS の役割について理解を深め、さらなる効率向上を目指して研究を進めた。

2．研究成果

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。放電管の下流領域にプラ ズマが広がらないよう Cu のメッシュを設置した。ここで、Cu メッシュは放電体積に比べて十分に表面積が小さいためほとんどメタネーションには影響しないことが確認されている。実験のパラメータとして、放電電力を 400 W、圧力は 20 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。

また、MS には 3A、4A、5A、13X の物を用い、放電管下部より 30cm 下の下流領域に設置した。細孔径はそれぞれ 3Å、4Å、5Å、10Å である。

ガス組成の分析には四重極質量分析装置を用いた。メタネーション効率の評価指標として、しばしば CH_4 収率が用いられる。CH_4 収率は以下の式で導出される。

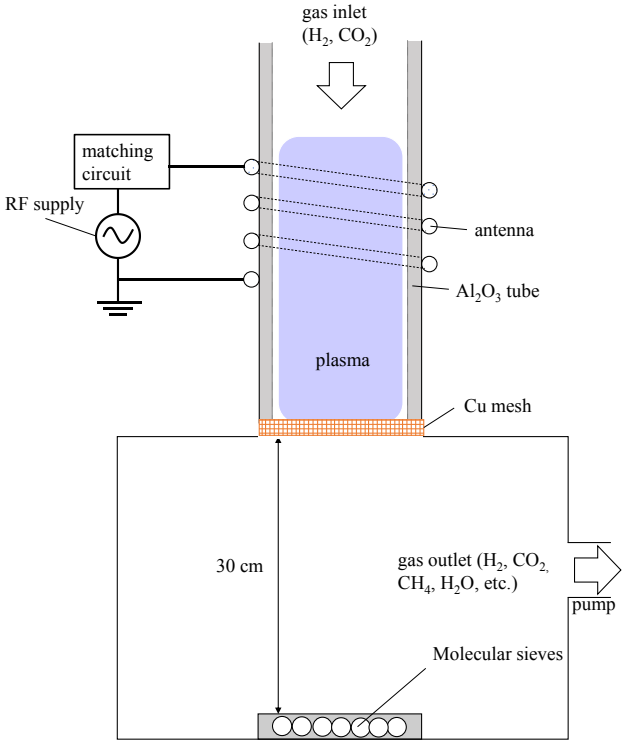


Fig. 1 プラズマ支援メタネーション装置の概略図

$$CH_4\ \text{yield} = \frac{[CH_4]_{ON} - [CH_4]_{OFF}}{[CO_2]_{OFF}}, \quad (2)$$

ここで、[molecule]は分子の分圧を示し、添え字 ON、OFF はプラズマの ON、OFF を示す。これは、変換前の CO_2 が CH_4 に変化した割合を示している。

Fig. 2 にプラズマのみ、およびそれぞれの MS を用いた時の CH_4 収率の時間依存性を示す。プラズマのみではほとんど CH_4 が生成されていないが、MS を用いた時には大きく向上している。MS 13X 使用時にはプラズマのみの時と比べて 10 倍以上の CH_4 収率を達成した。MS 3A 使用時と比べて MS 4A、5A 使用時の CH_4 収率が大きく、MS 13X 使用時はさらに大きい。このことは MS の細孔径および組成がメタネーション反応に影響していることを示している。

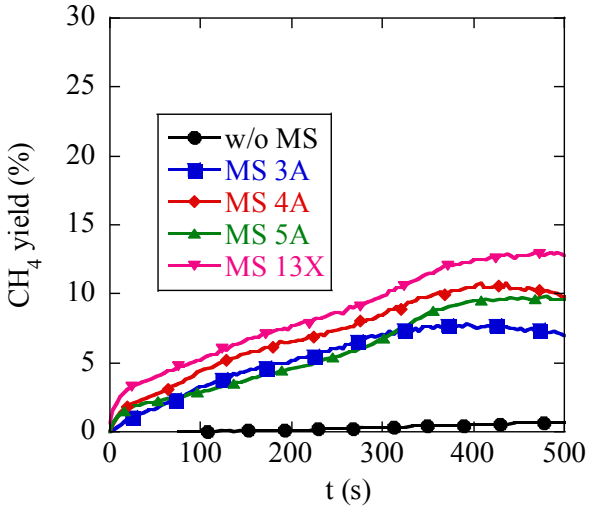


Fig. 2. 各 MS 使用時の CH_4 収率の時間依存性

まず、MS 3A 使用時に CH_4 収率が大きく増加したことは、気相中の O や OH といった酸化源の吸着が影響していると考えられる。発光分光によるプラズマ診断の結果、気相中の O や OH ラジカルが MS の使用によって減少していることが確認された。すなわち、逆反応が抑制されたことで、CH_4 生成の選択率が増加したと考えられる。

また、MS 4A、5A、13X の使用でさらに CH_4 収率が増加した原因としては、酸化源の吸着に加え、CH_4 生成の反応場として機能したことが考えられる。MS 3A では細孔径が小さく、CO_2 や CO が細孔内部に吸着しないが、4A、5A、13X では CO_2 や CO が細孔内部に入り込み、CO_2、 CO の分解や CH_4 の生成といった反応が促進されたと考えられる。また、MS の組成も反応場としての機能に影響があり、多数の研究で Si/Al 比が高いと CO_2 や CO との親和性が高く、低いと H_2O との親和性が高くなることが報告されている。今回使用した MS の中で、13X のみ Si/Al 比が他の物よりも高く、CO_2、CO との親和性が高いため、CH_4 収率が最も高くなったと考えられる。

プラズマ触媒作用におけるメタネーションにおいては、酸化反応を抑制することが重要であることが明らかになった。さらに、MS の種類によっては反応場としての役割も存在し、組成が重要であることも分かった。今後は様々な吸着材を試していくと同時に、プラズマ/吸着材/触媒の混合系における組み合わせや装置デザインについて開拓していく。

３．発表論文等

原著論文

- Susumu Toko, Takamasa Okumura, Kunihiro Kamataki, Kosuke Takenaka, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani, Yuichi Setsuhara, **Improving the efficiency of CO_2 methanation using a combination of plasma and molecular sieves**, Results in Surfaces and Interfaces, **14** (2024) 100204
- 都甲　将、奥村　賢直、鎌滝　晋礼、竹中　弘祐、古閑　一憲、白谷　正治、節原　裕一、**プラズマ触媒作用を用いた二酸化炭素還元反応の促進に関する基礎研究**、スマートプロセス学会誌、**13** (2024) 31-36

国際会議等発表

- Susumu Toko, Kosuke Takenaka, Yuichi Setsuhara, and Masakuni Ozawa, **Plasma-assisted methanation with molecular sieves**, The 4th International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA), 3 October 2024, KOKUKAIKAN BUSINESS FORUM, Tokyo, Japan
- Susumu Toko, Takamasa Okumura, Kunihiro Kamataki, Kosuke Takenaka, Kazunori Koga, Masaharu Shiratani, Yuichi Setsuhara, **Effect of Molecular Sieve Type on Methanation Reaction**, The 34th Annual Meeting of MRS-J, 17 December 2024, Hatoba Kaikan 5F, Kanagawa, Japan,

分野：環境・エネルギー材料分野

水との相界面を反応場とするグリーン粒子合成と特性評価

大阪大学接合科学研究所　○小澤隆弘、八木唯奈、伊福大翔、藤原理等、目代貴之、阿部浩也
名古屋大学未来材料・システム研究所　長田　実

Green particle synthesis and characterization using the phase interface with water as a reaction field

by ○Takahiro KOZAWA, Yuina YAGI, Hiroto IFUKU, Rito FUJIWARA, Takayuki MOKUDAI, Hiroya ABE and Minoru OSADA

１．研究目的

アンモニア（NH_3）は、肥料、化学繊維、樹脂など多くの産業において重要な化学原料である。NH_3 は容易に液化できるため、最近では脱炭素社会に向けた水素利用において、その代替輸送・貯蔵材料としての利用が進められている。また、CO_2 を排出しない次世代燃料としても期待されている。一方、NH_3 特有の刺激臭や環境中でのアンモニウム塩の形成による大気汚染物質（PM2.5）の要因となるなど、公衆衛生への影響が課題となっている。さらに、NH_3 からの水素製造において微量に残存すると、燃料電池やバイオガス改質で用いられる触媒の性能低下を引き起こすことが知られている。そのため、NH_3 の捕集材料が必要となる。

一般的に、活性炭やゼオライトなどの多数の微小細孔を有する無機多孔質材料が NH_3 捕集材料として利用されているが、固体表面の官能基を利用した吸着現象であるため、NH_3 に限らず様々なガス成分が同時に吸着する。また、化学的な相互作用が強いため脱離は容易ではなく、無機多孔質材料の再利用は困難である。細孔構造や中心金属イオンを制御した金属有機構造体（MOFs）は NH_3 の高選択捕集材料として期待されているものの、複雑多段階な合成手法を要することから高コストであり、広く実用化するには至っていない。したがって、高選択的かつ可逆な捕集・脱離機構を備え、安価な NH_3 捕集材料が求められている。

本研究では、水を用いた液中粉砕プロセスによりリン酸亜鉛アンモニウム（NH_4ZnPO_4、AZP）を合成するとともに、AZP が NH_3 分子を結晶構造内に取り込んで捕集できることを見出した[1]。また、NH_3 吸蔵後の試料を 100 °C 程度で加熱すると結晶構造内から NH_3 が脱離し、AZP へ再生成することが分かった。サイクル試験の結果、NH_3 の吸蔵と脱離が可逆に行えることを明らかにした。

２．研究成果

２．１　湿式メカノケミカル法による AZP の非加熱粒子合成

容器の自転と公転運動により試料を超微粉砕する遊星ボールミルは、媒体ボールの衝突エネルギーを利用して粒子を非加熱で合成することができる。特に、水を溶媒として用いた場合、局所的な高温・高圧場が媒体ボールの衝突により発生し、溶解度変化が生じる。本湿式メカノケミカル法は、局所的な溶解－析出反応を利用した非加熱でのナノ粒子合成法である[2]。

原料粉体にリン酸二水素アンモニウム（$NH_4H_2PO_4$）と塩基性炭酸亜鉛（$Zn_4CO_3(OH)_6{\cdot}H_2O$）を用い、湿式メカノケミカル法による AZP の合成を行った。遠心加速度 150 G、媒体ボール径 5 mm の水中粉砕処理を行った結果、30 min 後には単斜晶 AZP（*m*-AZP）が単相で得られた。Fig. 1a に生成物の XRD パターンを示す。粉砕処理時間の増加により、$2\theta = 21.7°$、28.1°、33.5°、39.5° に回折ピークを有する六方晶 AZP（*h*-AZP）が出現し始め、16 h 後には *h*-AZP が主相として生成した。Fig. 1b に、XRD パターンから見積もられた *m*-AZP と *h*-AZP の相分率を示す。粉砕処理過程で単斜晶から六方晶への相転移が進行した。

原料粉体から AZP が生成する反応式は以下の通りである。

$$4NH_4H_2PO_4 + Zn_4CO_3(OH)_6{\cdot}H_2O \rightarrow 4NH_4ZnPO_4 + 2H^+ + CO_3^{2-} + 7H_2O \quad (1)$$

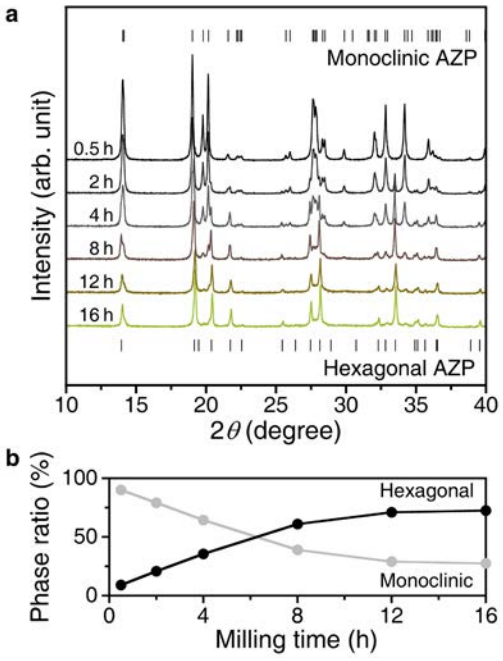


Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) phase ratio of the products obtained by the wet mechanochemical method.

$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ は水に不溶であるが、可溶性の $NH_4H_2PO_4$ が溶解することで溶液の pH は弱酸性となり、粉砕過程で徐々に溶解する。その後、媒体ボールの衝突エネルギーを利用して AZP が析出すると考えられる。合成反応が溶解－析出反応に従うことで、生成物の粒子形態は異方性を有した。代表的な生成物の TEM および SEM 像を Fig. 2 に示す。30 min で得られた *m*-AZP 粒子は、50-200 nm の不定形状のナノ粒子であった。一方、*h*-AZP が生成し始めた 4 h の試料では、粒子は一次元方向に成長し、内部が中空のストロー状粒子も観察された。処理時間の増加により結晶成長から粉砕過程へと移行し、4 h 処理で 5 μm 以上に一次元成長した *h*-AZP 粒子は約 500 nm にまで粉砕された。

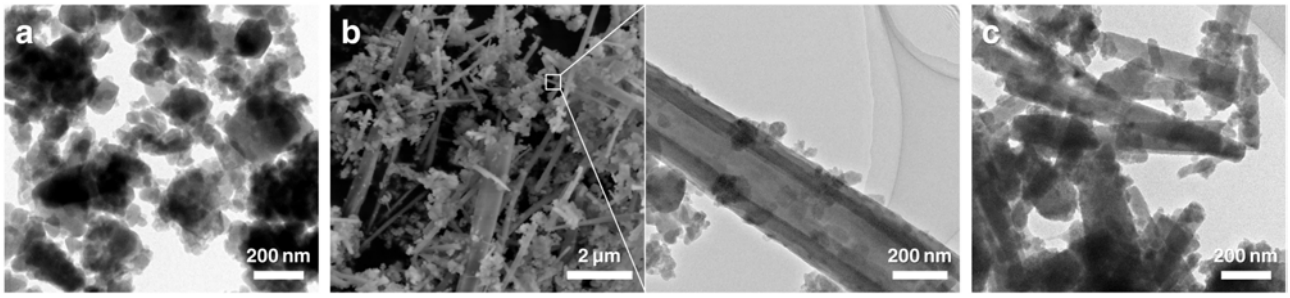


Fig. 2 TEM and SEM images of AZP particles after milling for (a) 0.5 h, (b) 4 h, and (c) 12 h.

２．２　AZP の NH_3 吸蔵・脱離性能

In-situ XRD 分析を行ったところ、AZP は NH_3 蒸気と反応し、結晶構造内に NH_3 一分子を取り込んで $NH_4Zn(NH_3)PO_4$（AZAP）へ相変化することを見出した。そこで、AZP 粒子を 25 °C の恒温下、密閉容器内で 28% NH_3 水の飽和蒸気に曝露させ、その重量変化から吸蔵量を評価した。AZP が NH_3 一分子を取り込む理論吸蔵量は 5.6 mmol/g と計算される。蒸気曝露 48 h 後には、8.2 mmol/g の吸蔵量を示したことから、相変化だけでなく粒子表面での物理吸着も生じたと考えられる。Fig. 3a に、活性炭（1071 m^2/g）と比較した表面積当たりの吸蔵量を示す。AZP（20 m^2/g）の表面積当たりの吸蔵量は、代表的な吸着材である活性炭の値を凌駕しており、効果的に NH_3 分子を吸蔵できることが分かった。

NH_3 吸蔵後の AZAP 粒子を大気圧下で加熱すると、容易に NH_3 が脱離した。Fig. 3b は、各 24 h、25 °C の NH_3 吸蔵と 100 °C の加熱による脱離を繰り返した際のサイクル結果を示す。吸蔵と脱離は可逆に進行し、5 サイクル後にはほぼ同程度の吸蔵・放出量を示した。Fig. 3c には、*m*-AZP における結晶相変化を伴う NH_3 の貯蔵機構の模式図を示す。また、反応式は以下の通りである。

$$NH_4ZnPO_4 + NH_3 \leftrightarrow NH_4Zn(NH_3)PO_4 \quad (2)$$

NH_3 分子が AZP 結晶構造内に侵入し、Zn イオンに配位することで構造再配列が生じ、AZAP へ相変化する。100 °C 程度に加熱することで物理吸着した NH_3 分子ならびに結晶構造内の NH_3 分子が脱離し、*m*-AZP へと再生成する。このとき、出発物質が *h*-AZP であっても NH_3 吸蔵後には AZAP に相変化するが、NH_3 脱離後は *m*-AZP が生成する。AZP は従来の多孔質材料での吸着現象ではなく、相変化を伴う化学貯蔵機構に従うことを明らかにした。

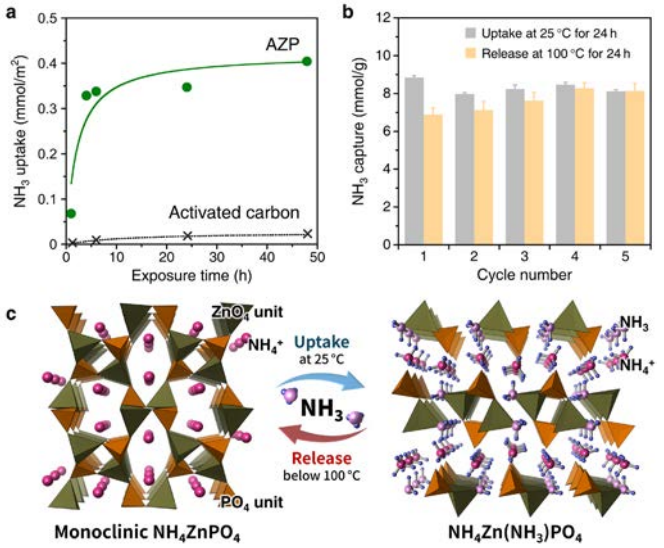


Fig. 3 (a) NH_3 uptake per surface area at 25 °C for AZP synthesized for 4 h and activated carbon, (b) cycle performance of AZP, and (c) illustration of the chemical storage mechanism for NH_3 in AZP.

本研究では、安価な無機材料である NH_4ZnPO_4 を湿式メカノケミカル法で非加熱合成し、NH_3 の選択的かつ可逆な捕集材料として活用できることを見出した。

３．参考文献

(1) T. Kozawa, T. Hashiba, K. Fukuyama, H. Abe, S. Morita, M. Osada, M. Naito, *Adv. Mater. Interfaces*, **2024**, 2400729.
(2) T. Kozawa, K. Fukuyama, A. Kondo, M. Naito, *ACS Omega*, **2019**, 4, 5690.

分野：環境・エネルギー材料分野

Evaluation of top-down stereolithography of Yttria Stabilized Zirconia for dental applications

Fiona Spirrett[1], Kumiko Yoshihara[2], and Soshu Kirihara[1]

[1] *Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki, Osaka, 567-0047, Japan*

[2] *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Kagawa, 761-0395, Japan*

Introduction

Additive manufacturing (AM), commonly known as 3D printing, offers advantages in fabricating complex structures layer-by-layer, enabling customization without the limitations of traditional subtractive manufacturing [1]. AM has been successfully applied to various materials, including ceramics, for dental applications. Ceramic prostheses, such as crowns and implants, offer good aesthetics, mechanical strength, and biocompatibility. However, traditional CAD/CAM-based milling of zirconia generates waste and lacks design flexibility [2]. AM provides a promising alternative but faces challenges such as lower mechanical strength compared to subtractive zirconia.

Zirconia is widely used in dentistry for its strength and aesthetics. High-translucency zirconia requires optimized alumina and yttria content to balance mechanical properties and optical characteristics [3]. While reducing alumina improves translucency, it can reduce strength. Various AM techniques such as binder jetting, powder bed fusion, and stereolithography (SLA) have been explored, with SLA and digital light processing (DLP) being the most common for ceramics. The chosen between bottom-up and top-down SLA affects printing efficiency and quality, with top-down systems offering advantages in speed and reduced print failures.

Materials and Methods

In this study, investigations using a commercial top-down SLA-based system for fabricating dental zirconia prostheses was carried out. A UV-curable paste was prepared by combining 0.05 wt. % alumina and 3 mol% yttria-stabilized zirconia (HSY–3F-J-LA, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd, Japan) with a photosensitive acrylic resin (KC1287, JSR, Japan) at 46 vol% solid content. Particle size distribution was analysed using laser diffraction, and thermogravimetric–differential thermal analysis (TG–DTA) determined resin decomposition behaviour.

Zirconia samples were additively manufactured using an SLA system (SZ-2500, SK-Fine, Kyoto, Japan) with a 355 nm UV laser (Fig 1). Laser parameters of 50 μm spot size, 150 mW laser power, and 2000 mm/s scan speed were used to process disc samples. Layers of 2D cross sectional data were scanned by the laser to consolidate the material by curing and repeated to form the 3D green body. The green body samples were de-bound and sintered at 1450 °C. For comparison, semi-sintered subtractive zirconia samples (ZircoArt, Denken HighDental) were sintered under the same conditions.

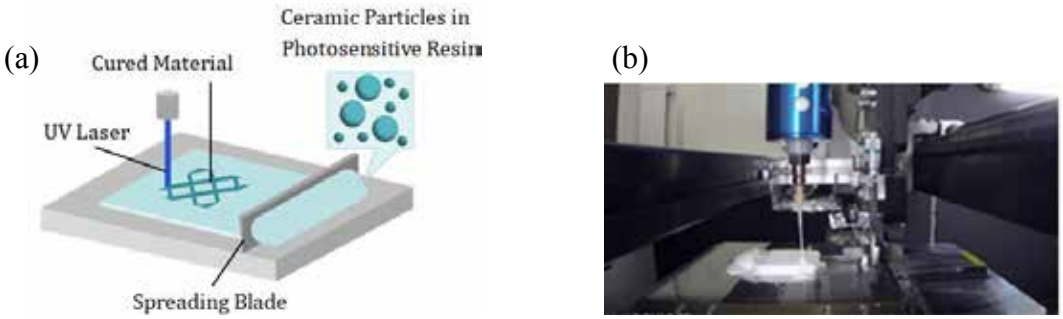


Fig. 1. (a) Schematic of the stereolithography process and (b) photograph of a stereolithography system.

Material characterization included X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffraction (XRD) for, and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Mechanical properties were assessed through biaxial flexural strength testing using piston-on-3-ball (P3B) methods per ISO 6872 standards.

Results

TG–DTA analysis indicated major resin decomposition occurred between 230 °C and 500 °C. The zirconia particles in the paste had an average size of 500 nm. XRF analysis showed that the additively manufactured zirconia had lower alumina content (0.052 wt%) compared to subtractive zirconia (0.125 wt%). XRD confirmed the presence of a predominant tetragonal zirconia phase in both manufacturing methods.

FE-SEM revealed that the green body of additively manufactured zirconia exhibited a uniform microstructure. After sintering, both additive and subtractive zirconia showed a dense structure with minimal porosity, though the additive samples had slightly more porosity (Fig 2). The average grain size of sintered zirconia was 1–2 μm. Biaxial flexural strength testing indicated that while subtractive zirconia exhibited higher strength, additively manufactured zirconia achieved strengths above 1000 MPa, sufficient for dental applications (Fig 3).

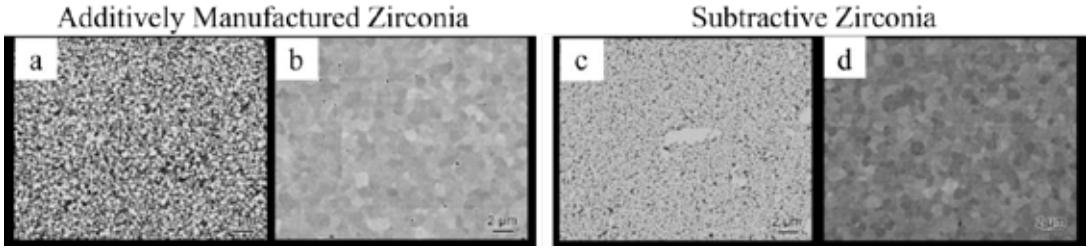


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of additively manufactured zirconia: (a) green body and (b) sintered, and subtractive zirconia: (c) semi-sintered and (d) sintered.

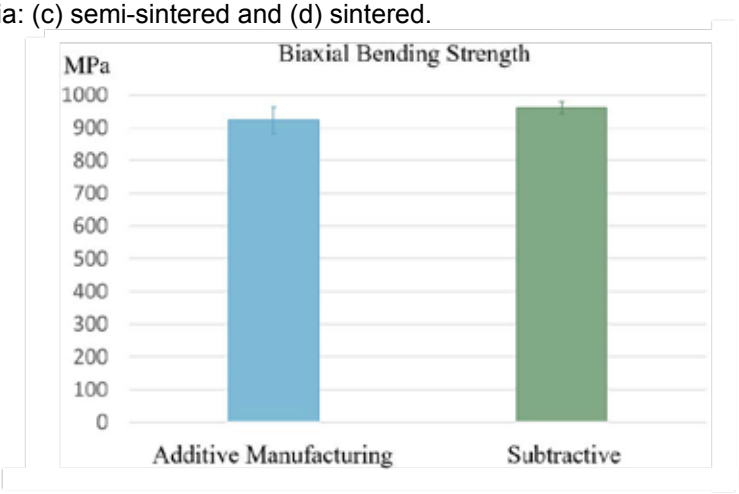


Fig. 3. Biaxial bending strength of additively manufactured zirconia compared to subtractive zirconia.

Discussion

Subtractive zirconia undergoes high-pressure processing before sintering, enhancing density and strength. In contrast, additive zirconia is built layer-by-layer without compression, leading to increased porosity. However, the top-down SLA system used in this study mitigated common issues seen in bottom-up systems, such as interlayer delamination and weak bonding. SEM analysis confirmed that the additively manufactured zirconia had minimal layer separation, indicating improved joining.

Bottom-up stereolithography systems generally suffer from peeling stresses and weak interlayer bonding, while top-down systems, as demonstrated in this study, can reduce these issues. Spreading the paste by blade improved uniformity and minimized defects, enabling higher density zirconia parts.

Although the mechanical strength of additively manufactured zirconia remains slightly lower than its subtractive counterpart, improvements in resin composition and increased zirconia content in the paste can further enhance density and strength. Future optimizations in paste formulation and sintering process could bridge the performance gap, making AM a viable alternative for high-quality dental zirconia prostheses.

Conclusion

This study demonstrates that top-down SLA-based AM can produce zirconia prostheses with mechanical properties comparable to subtractive zirconia. Optimized paste composition and laser processing parameters contributed to improved density and microstructure. While further enhancements are needed to match the highest strengths achieved by subtractive methods, AM shows great potential for high-precision, reduced waste fabrication of customized dental restorations.

References:

[1] M. Picard, A Mohanty, M. Misra, RSC Advances 10(59) (2020) 36058-36089.
[2] E.C. Kwon, and M.G. Park, J Prosthet Dent, 130(6) (2023) 909-916.
[3] E. Camposilvan, R. Leone, L. Gremillard, R. Sorrentino, F. Zarone, M. Ferrari, J Chevalier, Dent Mater. 34(6) (2018) 879-890

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 （マイクロアロインした時効析出型 Cu-Ti 合金の組織解析）

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:
Microstructural analysis of micro-alloyed age-precipitated Cu-Ti alloys

by ○Satoshi SEMBOSHI, and Kazuhiro ITOH

１．研究目的

スマートフォンなど先端電子機器に使用されている導電部材には，小型化しても十分な強度を保つことが求められている．このため，強度と導電性のバランスが優れた時効析出型銅合金が汎用されている．その中で Cu-Ti 合金は，優れた強度特性を持ち，応力緩和特性や曲げ加工性，疲労特性にも秀でているため，板ばね材やコネクタ材など多くの導電部材に利用されている．今後，電子機器の高性能化，多様化が加速する中で，Cu-Ti 合金の特性を向上させることが不可欠であり，そのための研究開発が盛んに進められている．

Cu-Ti 合金は通常 3.0~3.5 wt.%の Ti を含有し，溶体化と時効の工程を経て製造される．時効の初期段階では，Cu 母相内に微細な準安定相 β'-Cu_4Ti が連続析出する [1,2]．時効が進行すると，粒界反応により安定相 β-Cu_4Ti と Cu 相が板状に積層したラメラ組織が不連続析出し，最終的には試料全体を占有する [1,3]．Cu-Ti 合金の強度特性を向上させるためには，これら析出物の体積分率，分布，サイズ，形状などを適切に制御することが重要となる．そのための手法として，第三元素の微量添加（マイクロアロイング）がよく適用される．例えば，Cu-3.2 wt.% Ti 合金に Al 1.1 wt.%と Fe 0.1 wt.%を添加すると，β'-Cu_4Ti や β-Cu_4Ti とは異なる析出物粒子が Cu 母相粒内や粒界に生成し，その結果，曲げ加工性，疲労強度が向上することが報告されている [4,5]．

第三元素の微量添加により Cu-Ti 合金の特性を的確に向上させるためには，添加元素が合金組織に与える影響を正確に把握することが重要である．しかし，添加量が少量であるが故，添加元素の分布や生成された未知の化合物粒子の構造や組成を同定することは難しい．この課題を解決する技術としてレプリカ法が挙がられる．レプリカ法は試料中の析出物や介在物粒子をカーボン膜に転写し，それを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察する方法である．少量で微小な析出物粒子に対しても直接的に制限視野電子線回折やエネルギー分散型 X 線分析（EDS）により局所解析ができるため，高精度で信頼性の高いデータが取得できる．ここでは，Cu-Ti 合金に Al，Fe を微量添加した試料に対して，レプリカ法を用いて組織解析を行った事例を報告する．

２．研究成果

２．１　Cu-Ti 合金の組織解析

Fig. 1 に Cu-Ti 合金時効材の電界放電型走査電子顕微鏡（FE-SEM）像およびレプリカ試料の TEM 明視野像を示す．FE-SEM 像（Fig. 1(a)）では，これまでの報告のように [1-3]，Cu 母相中には長さ 50 nm 程度の針状 β'-Cu_4Ti が連続析出しており，粒界（平均粒径 約 10 μm）には β-Cu_4Ti と Cu 相が積層したラメラ組織がみられた．レプリカ試料（Fig. 1(b)）では，Fig. 1(a)と同様に粒界に沿って生成した β-Cu_4Ti が観察された．TEM-EDS より β-Cu_4Ti の組成は Cu-(21.0±1.2) at% Ti と解析された．これは，抽出分離法による測定値（Cu-20.6 at% Ti）とよく一致する [6]．また，レプリカ法では，Cu 母相粒内の針状 β'-Cu_4Ti までは転写できなかった．

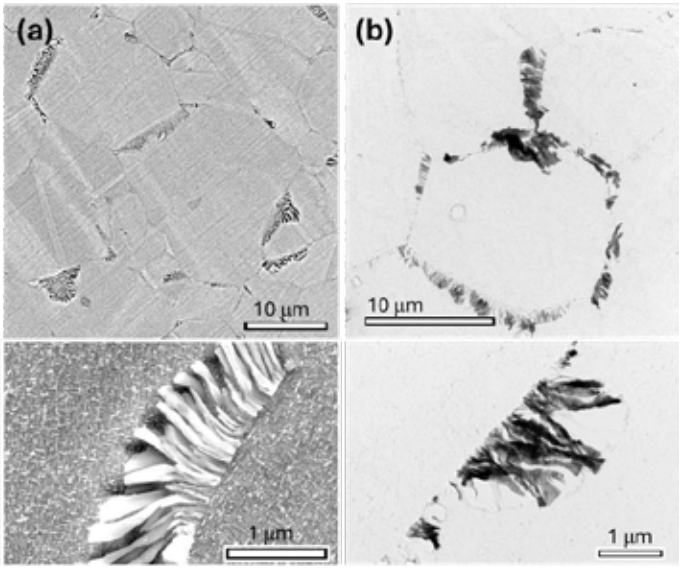


Fig.1 FE-SEM image (a) and TEM image of the replica specimen (b) for the aged Cu-Ti binary alloys. Magnified images are shown at the bottom.

２．２　Cu-Ti-Al-Fe 合金の組織解析

Fig. 2(a,b)に Cu-Ti-Al-Fe 合金時効材の FE-SEM 像およびイオンミリング試料の TEM 明視野像を示す. 粒界上に大きさ 0.5～1 μm 程度の析出物（以後，析出物①）が生成する．これは，Cu-Ti 合金時効材でのラメラ組織と様相が異なる．また，Cu 母相中には 50～100 nm の生成物（生成物②）と大きさ 10 nm～20 nm の微細析出物（析出物③）が分散する．生成物②は溶体化処理中に生成したものであり，析出物①，③は時効によって生成されたものである．析出物③は Cu 母相と整合性が高いため，Cu 母相を含めた電子線回折図形解析が可能であり，その結果 β'-Cu_4Ti（正方晶）と同定できた．

Fig. 2(c)に示すレプリカ試料 TEM 像では，Fig. 2(a,b)と同様に，粒界上（点線）の析出物①および粒内の生成物②が転写されていた．析出物①および生成物②の TEM-EDS による組成分析値を Table 1 に示す．レプリカ試料では析出物①および生成物②は周囲に Cu 母相がないため，TEM-EDS では①，②に含有される Cu 組成も信頼性高く分析できる．これに加えて，析出物①および生成物②からの制限視野電子回折図形も比較的容易に撮影できる（Fig. 2(d,e)）．組成分析と制限視野電子回折図形による構造解析から，析出物①は Cu_2TiAl（立方晶, a = 0.601 nm）と同定できる．また，生成物②は Cu_3Ti_2（正方晶, a = 0.314 nm, c = 1.401 nm）であり，Cu-site の一部が Fe に置換した相である．

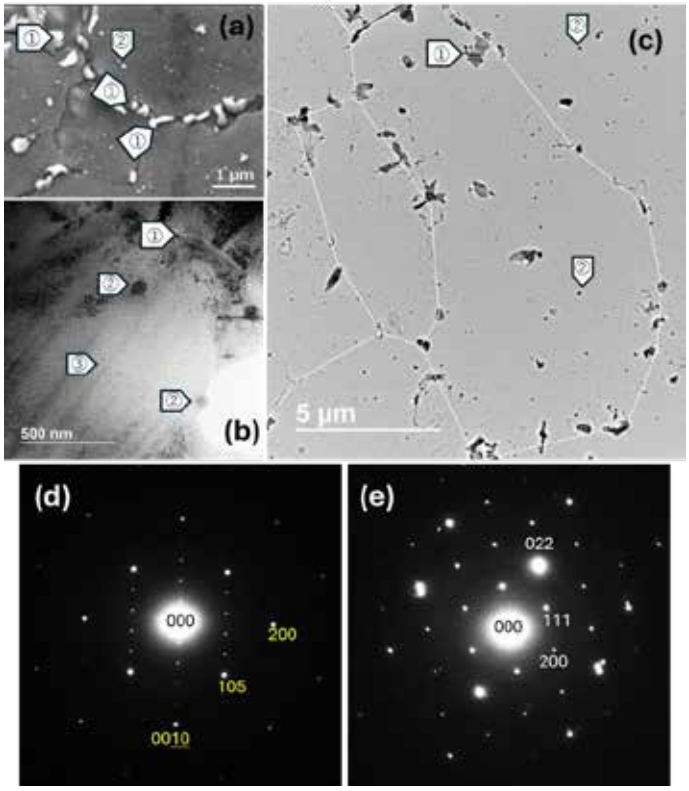


Fig.2 FE-SEM image (a), and TEM images of the ion-polished specimen (b) and replica specimen (c) for the aged Cu-Ti-Al-Fe alloys. (d) and (e) show the selected area electron diffraction patterns from the precipitates ① and inclusions ②, respectively. The dotted line in (c) traces the grain boundaries.

Table 1 Compositions of the precipitates ① and inclusions ② in the aged Cu-Ti-Al-Fe alloy measured by TEM-EDS analysis, which were obtained from more than 10 measurements.

at.%	Al	Ti	Fe	Cu	phase
析出物①	16.1 ± 0.7	25.9 ± 1.6	0.34 ± 0.1	57.7 ± 1.6	Cu_2TiAl
生成物②	1.7 ± 0.4	41.3 ± 1.1	11.4 ± 0.6	45.6 ± 1.2	$(CuFe)_3Ti_2$

３．まとめ

レプリカ法にて Al, Fe を微量添加した Cu-Ti 合金の組織解析を行った．レプリカ法を Cu-Ti 系合金に適用することで，Cu 母相が除去されて析出物や生成物のみをカーボン膜上に転写できるため，これらの組成や構造を比較的容易かつ高精度に解析できた．Cu-Ti-Al-Fe 合金の時効材では，溶体化後には大きさ 50～100 nm の Cu_3Ti_2（正方晶）（Cu-site の一部を Fe が置換）が生成した．時効後には，Cu-Ti 合金と同様に結晶粒内に微細な準安定相 β'-Cu_4Ti（正方晶）が析出すると同時に，粒界上では安定相 β-Cu_4Ti を含むラメラ組織ではなく，大きさ 0.5～1 μm の Cu_2TiAl（立方晶）が析出することが示された．

４．参考文献

1) W. A. Soffa, D. E. Laughlin, Prog. Mater. Sci., 49 (2004), 347-366.
2) S. Semboshi, S. Amano, J. Fu, A. Iwase, T. Takasugi, Metall. Mater. Trans. A, 48A (2017), 1501-1511.
3) S. Semboshi, Y. Kaneno, T. Takasugi, N. Masahashi, Metall. Mater. Trans. A, 51 (2020) 3704-3712.
4) 橋本拓也, 依藤洋, 兵藤宏, 渡辺宏治, 千星聡, 銅と銅合金, 62 (2023) 35-41.
5) 橋本拓也, 鎌田俊哉, 兵藤宏, 渡辺宏治, 千星聡, 山崎倫昭, 宮本吾郎, 銅と銅合金, 63 (2024) 48-55.
6) S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma, A. Iwase, T. Takasugi, Metall. Mater. Trans. A, 45 (2014) 3401-3411.

分野：環境・エネルギー材料分野

4*d*, 5*d* 系遷移元素を含むホイスラー合金の相状態と磁気特性

東北大学金属材料研究所　遠藤久典、宮川正人、○梅津理恵

Phase state and magnetic properties of Heusler alloys containing 4*d* or 5*d* system transition elements

by Hisanori ENDO[1,2], Masato MIYAKAWA[1], and ○Rie UMETSU[1,3]

[1] Institute for Materials Research, Tohoku University
[2] Graduate School of Engineering, Tohoku University
[3] Center for Science and Innovation in Spintronics, Tohoku University

１．研究目的

X_2YZ（*X*: 遷移元素や希土類元素、*Z*: 半金属・半導体、非金属系元素）の分子式で表されるホイスラー合金は非常に多くの物質の存在が報告され、多種多様な物性を示すことが知られている。*X* と *Y* を 3*d* 遷移元素に限定した場合でも、形状記憶合金、磁性形状記憶合金、熱電変換材料、ハーフメタル型電子状態を有する磁性体、と様々な機能を有することから、実用材料としても注目されている。

最近では、*X* 元素の半量を異なる元素で置き換えた *XX'YZ* の 4 元系ホイスラー合金について第一原理計算の結果から、ハーフメタルやスピンギャップレス型電子状態を有することが報告されている[1-3]。3 元系から 4 元系に拡張することで、さらに構成し得るホイスラー合金の種類が激増するが、実際には予測通りの相状態や結晶構造を有するとは限らない場合もあり、実験による研究が切望されている。特に、化学的な相互作用が似通った元素から構成される物質では、原子配列の乱れが安易に導入されやすく、電子状態や物理特性を損なうことが想定される。したがって、規則配列の制御は、学術・応用の両方の観点において非常に重要である。

本研究では、*X* と *Y* を Co と Mn、そして *X'*を Pd もしくは Ir とした Co*X'*Mn*Z* (*X'* = Pd, Ir, *Z* = Al, Ga, Si, Ge) 合金について物質合成を試み、ハーフメタル型電子状態を有する新規強磁性物質の探索を行った。

２．実験方法

Co*X'*Mn*Z* (*X'* = Pd, Ir, *Z* = Al, Ga, Si, Ge)合金は、原料となる元素を目的の組成になるように秤量し、アーク溶解にて合金化した。なお、Mn 元素は蒸気圧が高いことから、予め 3 wt.%程度を仕込み量とした。それぞれの試料において、示差熱分析 (Differential Thermal Analysis : DTA)や示差走査熱量(Differential Scanning Calorimetry : DSC)測定を行って融点を確認し、各試料の熱処理温度を決定した。各試料における融点と熱処理条件を表 1 に示す。得られた試料について走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) やエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX)、および電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer : EPMA) で組織観察や組成分析を行った。結晶構造は X 線粉末回折(XRD) 測定で調べ、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。

表 1. DTA や DSC により決定した各合金の融点(K)と熱処理温度(K)。

試料	融点 (K)	熱処理温度 (K)
CrIrMnAl	1565	1523
CrIrMnSi	1391	1323
CrIrMnGa	1506	1473
CrIrMnGe	1232	1233

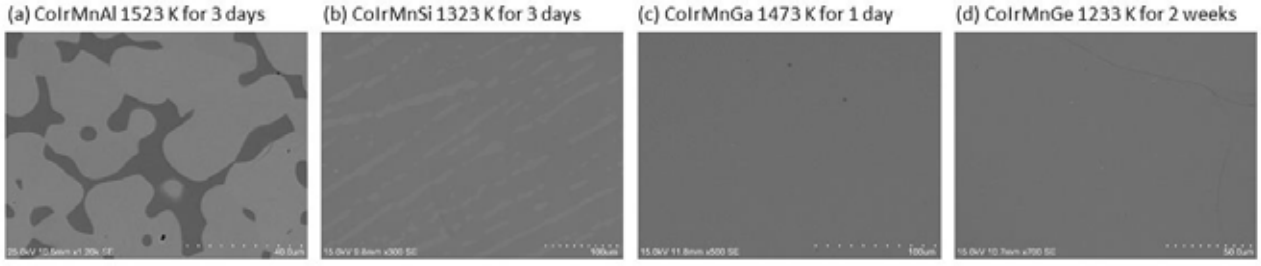


Fig. 1 熱処理後の試料の SEM による組織。(a) CoIrMnAl, (b) CoIrMnSi, (c) CoIrMnGa, (d) CoIrMnGe

表 2. EDX、および EPMA にて決定した各試料の組成（2 相分離した試料については第 2 相の組成も記す）

試料	Method	母相の組成 (at.%)	第 2 相の組成 (at.%)
CrIrMnGa	EPMA	Co: 26.4, Ir: 24.2, Mn: 25.9, Ga: 23.4	—
CrIrMnGe	EPMA	Co: 27.1, Ir: 25.3, Mn: 25.8, Ge: 21.8	Co: 8.1, Ir: 32.5, Mn: 26.3, Ge: 33.1
CoPdMnAl	EDX	Co: 17.7, Pd: 33.7, Mn: 21.4, Al: 27.1	Co: 45.6, Pd: 7.6, Mn: 33.6, Al: 13.2

３．研究成果

３．１　組織観察

Fig. 1 に均一化熱処理の後にそれぞれの温度から急冷して得た試料の SEM による組織観察の結果を示す。融点に近い温度を熱処理温度としたが、CoIrMnAl と CoIrMnSi では 2 相に分離していることが明らかである。完全な単相が得られたのは CoIrMnGa で、CoIrMnGe ではわずかながら第 2 相が観測された。EPMA より組成分析を行った結果を表 2 に示す。なお、*X* を Pd とした CoPdMn*Z* (*Z* = Al, Ga, Si, Ge) についても同様に物質を合成し、熱処理、および組織観察を行ったが、単相は得られず、全て相分離状態の組織であった。例として、CoPdMnAl の分析値も合わせて表に記す。

３．２　結晶構造

単相が得られた CoIrMnGa については室温にて粉末X線回折測定を行った。規則配列に関連する 200 超格子反射は明瞭に観測されたが、111 反射は観測されなかった。一部の原子間の不規則化を仮定して回折パターンの計算を数種行ったところ、Co と Ir が完全に不規則化した際に 111 反射が消失することが分かった。一方、Co と Ir の不規則化に加えて、Mn と Ga が規則化した場合と不規則化した際の回折パターンでは超格子反射の強度がほとんど変わらず、今回のような XRD では両者を識別できないことも明らかになった。

３．３　磁気特性

CoIrMnGa、および CoIrMnGe 合金の 6 K で測定を行った磁化曲線(*M*-*H*) を Fig. 2 に示す。Arott Plot (H/M-H^2)より得た自発磁化はそれぞれ 58.1, 67.3 A·m^2/kg であり、磁気モーメント p_s に換算すると、それぞれ 3.91, 4.57 μ_B/f.u. の値が得られた。CoIrMnGa と CoIrMnGe 合金の総価電子数は 28 と 29 であるので、Galanakis 等が提唱した Slater-Pauling 則によると[4]、ハーフメタル型強磁性であれば期待される磁気モーメントはそれぞれ 4, および 5 μ_B/f.u.である。CoIrMnGa については近い値であるのに対し、CoInMnGe は少し低い値であった。組成分析結果からも示されるように、CoIrMnGe では第 2 相が存在し、母相の組成が化学両論組成からずれたことが影響していると考えられる。

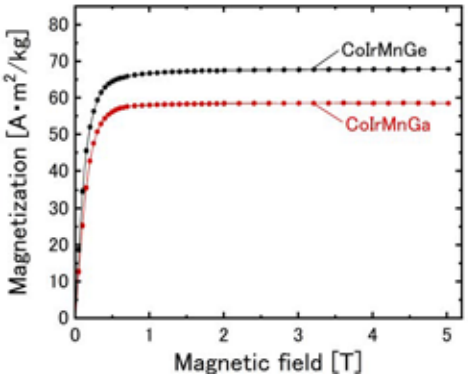


Fig. 2. CoIrMnGa、および CoIrMnaGe 合金の6 K における磁化曲線

なお、CoIrMnGa, CoIrMnGe の両者において、常磁性領域における逆磁化率は温度に対してほぼ直線を示し、キュリーワイス則に従う。それぞれの傾きから有効磁気モーメントを得、さらに磁気モーメント p_c を算出したところ、それぞれ 4.12 と 3.63 であった。6 K の磁化曲線をもとに自発磁化から換算した磁気モーメントとの比、p_c/p_s は 1.05 と 0.80 であり、p_c/p_s の値が 1 に近いことは、その物質が局在電子系であることを意味する。一方で、いくつかのホイスラー合金で $p_c/p_s < 1$ であることが報告されているが[5,6]、CoIrMnGe がそれらと同じ起源であるかどうかは、さらなる研究が必要である。

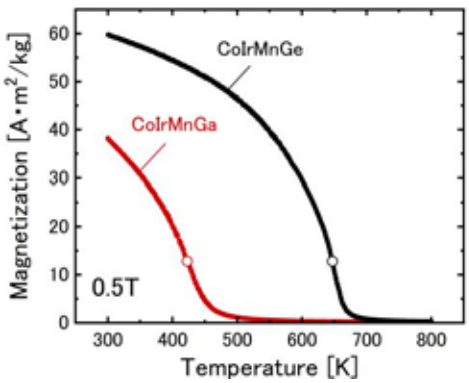


Fig. 3. CoIrMnGa、および CoIrMnGe 合金の0.5 T の磁場中で測定した熱磁化曲線。図中の○は温度微分の極小値（＝キュリー温度）を示す温度である。

３．参考文献

[1] X. Dai, *et al.*, J. Appl. Phys. 105 (2009) 07E901.
[2] A. Kundu, *et al.*, Sci. Rep. 7 (2017) 1803.
[3] S. Ghosh and S. Ghosh, Physica Status Solidi (b) 256 (2019) 1900039.
[4] I. Galanakis, *et al.*, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
[5] E. Uhl, J. Magn. Magn. Mater. 49 (1985) 101–105.
[6] H. Ido, J. Magn. Magn. Mater. 54–57 (1986) 937–938.

分野：環境・エネルギー材料分野

水車型二核錯体の後置的な分子修飾法を介した触媒活性空間の開発

東北大学金属材料研究所　　伊藤千紗、芳野 遼、高坂 亘、○宮坂 等

Design of catalytically active spaces through post-synthetic molecular modification for paddlewheel dinuclear(II,II) complexes

by Chisa ITOH, Haruka YOSHINO, Wataru KOSAKA, and Hitoshi MIYASAKA

１．研究目的

二酸化炭素 (CO_2) の濃度上昇に起因する環境問題や持続可能なカーボンニュートラル社会の実現という観点から、CO_2 を効率的に捕捉し、産業面で重要な化学物質に変換可能な触媒材料の開発は最も重要な研究対象の１つである。本研究では、優れた電子ドナー性を有する水車型ルテニウム二核 (II,II) 錯体 ($[Ru_2^{II,II}]$) を戦略的に組み込んだ多孔性レドックス材料の創製、および CO_2 光還元触媒能の発現を目的とし、以下に報告する研究項目を実施した。

２．研究成果

２．１　雛形 $[Ru_2^{II,II}]$ 錯体 ($[Ru_2^{II,II}]$-CHO) を用いた「後置的な分子修飾法」の確立

２つの金属原子を４つの配位子が架橋した水車型ルテニウム二核錯体 ($[Ru_2]$) は、$[Ru_2^{II,II}]$ (S = 1) と $[Ru_2^{II,III}]^+$ (S = 3/2) 間の可逆な酸化還元を示し、優れた酸化還元特性だけでなく構造安定性、金属イオンや配位子を含めた構造多様性などの特徴を有する機能性分子である[1,2]。また、近年では $[Ru_2]$ の配位不飽和部位 (OMS) が触媒活性部位として機能することが報告され注目されているが[3]、一般的に $[Ru_2^{II,II}]$ の合成には前駆体合成・精製・嫌気下条件での環流・精製・結晶化という複数の過程が必要であり、材料に応じた条件最適化も含め煩雑なプロセスを要していた。そこで本研究では、アルデヒド基 (–CH=O) を有した雛形 $[Ru_2^{II,II}]$ 錯体 ($[Ru_2^{II,II}]$-CHO) に様々なアミン分子を反応させる「後置的な分子修飾法」を着想し (**Fig. 1**)、温和かつ簡便なワンポット合成によって $[Ru_2^{II,II}]$ が共有結合で架橋された多機能性材料の系統的開発・機能開拓に取り組んだ。



Fig. 1 $[Ru_2^{II,II}]$-CHO を用いた後置的な分子修飾法の概念図

本研究の第一段階として、まず雛形となる $[Ru_2^{II,II}]$-CHO を新規に合成し (**Fig. 1**)、単結晶/粉末 X 線回折 (SCXRD/PXRD)、IR スペクトル、熱重量測定、元素分析、磁気測定 (SQUID)、電気化学測定 (CV)、DFT 計算などから合成したサンプルの結晶構造、組成、純度、電子状態等の同定を行った。

次に $[Ru_2^{II,II}]$-CHO に対して様々なモノアミン分子を反応させた結果、4 種類のイミン架橋型 $[Ru_2^{II,II}]$ の合成に成功した (**Fig. 2(a)**)。IR スペクトルではイミン形成を示唆するピーク ($\nu_{C=N}$) が観測され、SCXRD, SQUID, CV, DFT 計算から詳細な構造・電子状態・電気化学特性を調査したところ、修飾した配位子により酸化還元特性を能動的に制御できることが明らかになった (**Fig. 2(b)**)。以上より、本研究コンセプトである「後置的な分子修飾法」の実証に至った[4]。

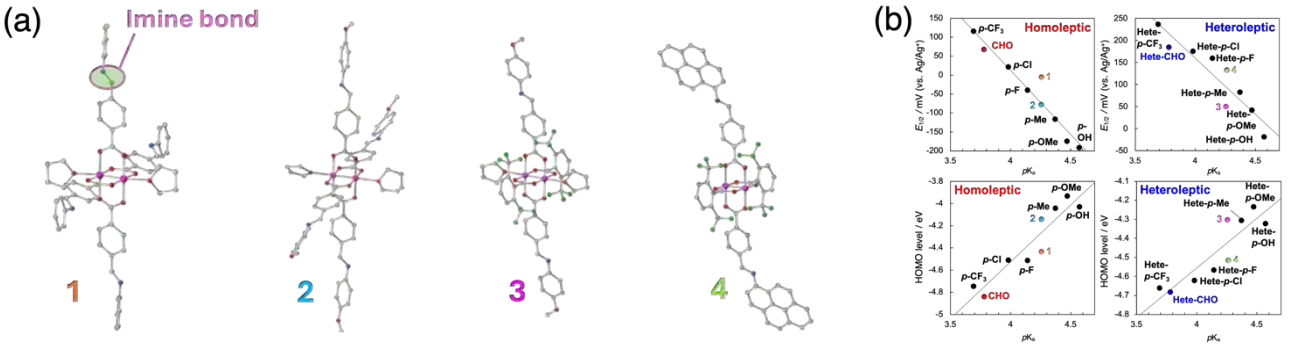


Fig. 2 (a) イミン架橋型 $[Ru_2^{II,II}]$ の結晶構造, **(b)** 修飾した配位子に依存した電気化学特性変化の相関図

２．２　共有結合性金属−有機構造体 ([Ru$_2^{II,II}$]-MCOF) の合成・触媒機能開拓

先行研究 (前項 2. 1) の成果をもとに、本研究の目的である **[Ru$_2^{II,II}$]** を導入した酸化還元活性な不均一触媒の合成を試みた。具体的に、**[Ru$_2^{II,II}$]-CHO** にジアミン分子を後置的に修飾すると、二次元層状構造を有する結晶性化合物 (**[Ru$_2$]-MCOF**) が得られた (**Fig. 3(a)**)。IR、ラマンスペクトル、PXRD パターンから **[Ru$_2$]** が組み込まれたイミン架橋構造体の形成を確認し、X 線光電子分光法 (XPS) では **[Ru$_2$]-MCOF** が前駆体の **[Ru$_2^{II,II}$]-CHO** と同様の電子状態を有していることが分かった。また、PXRD パターン、透過電子顕微鏡 (STEM) 画像から得られた回折情報を用いてモデル計算・Le bail 解析を行うと、**[Ru$_2^{II,II}$]-MCOF** は ABC スタッキングの積層構造を有することが示唆された (**Fig. 3(b)**)。さらに **[Ru$_2^{II,II}$]-MCOF** の多孔性機能はガス吸着測定から評価し、BET 法から 160 m^2/g の表面積を有することが分かった。

[Ru$_2^{II,II}$]-MCOF 内に組み込んだ OMS は触媒活性サイトとして機能することが予想されたため、共同研究者である正岡教授 (大阪大学)、近藤教授 (東京科学大学) のご支援のもと CO_2 の光還元実験を行った。触媒試験は 2.0 mL NMP 溶液に **[Ru$_2^{II,II}$]-MCOF** (25 μg)、50 mM BIH、0.10 M TFE、および 0.1 mM [Ir(ppy)$_3$] を加えた不均一系条件で実施し、その結果 3.0×10^4 μmol g^{-1} の CO 生成 (1.2×10^3 μmol g^{-1} h^{-1}) が観測され (**Fig. 3(c)**)、CO 生成の選択性は 96% であり、**[Ru$_2^{II,II}$]** を用いた CO_2 還元反応を初めて実証した[5]。

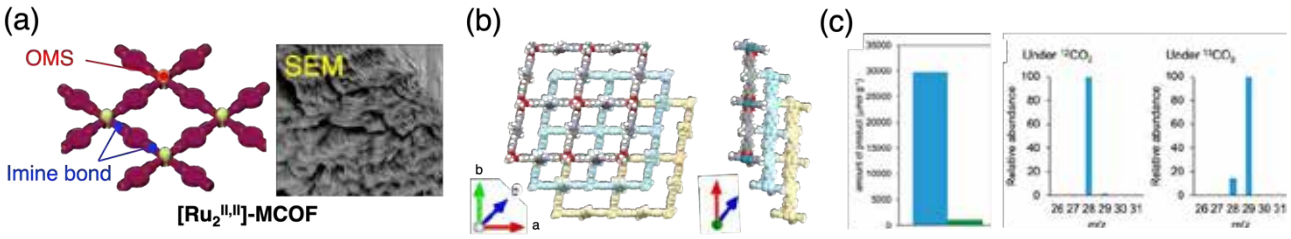


Fig. 3 (a) [Ru$_2^{II,II}$]-MOF の構造概要図および SEM 画像, **(b)** PXRD、STEM、構造シミュレーション、Le Bail 解析によって得られた **[Ru$_2^{II,II}$]-MOF** の結晶構造、(c) **[Ru$_2^{II,II}$]-MOF** を用いた CO_2 光還元触媒試験の結果

２．３　[Ru$_2^{II,II}$] を基盤としたソフトマテリアルへの材料展開

2. 1, 2. 2 の先行研究を通し、本研究で目的とした多孔性レドックス材料の創製、および CO_2 光還元触媒能の発現に成功したが、現在はこれまでの知見を応用することで、レドックス活性な多孔性錯体ソフトマテリアルへの材料・機能開拓に取り組んでいる。具体的に、**[Ru$_2^{II,II}$]-CHO** にトリアミン分子を後置的に修飾することで無機−有機ハイブリッド型ゲル (**[Ru$_2^{II,II}$]-gel**) の合成に成功した (**Fig. 4(a)**)。先行研究と同様に IR スペクトルからイミン形成を確認し、**[Ru$_2^{II,II}$]-gel** に対して超臨界 CO_2 (SC-CO_2) 処理を行うと粉末状態のエアロゲル (**[Ru$_2^{II,II}$]-agel**) が得られた (**Fig. 4(b)**)。SEM、ガス吸着特性から **[Ru$_2^{II,II}$]-agel** の多孔性構造を確認し、77 K における N_2 吸着等温線から見積もった表面積 (S_{BET} = 247 m^2/g) は **[Ru$_2^{II,II}$]-MCOF** よりも大きく、SC-CO_2 処理による柔軟かつ階層的な多孔性ネットワークの構築を確認した (**Fig. 4(c)**)。**[Ru$_2^{II,II}$]-agel** のマクロ孔表面には [Ru$_2^{II,II}$] ユニットが露出しており、**[Ru$_2^{II,II}$]-MCOF** のメソ空間より基質拡散性が高くなっていると予想されるため、現在は **[Ru$_2^{II,II}$]-agel** の触媒活性評価に取り組んでいる。

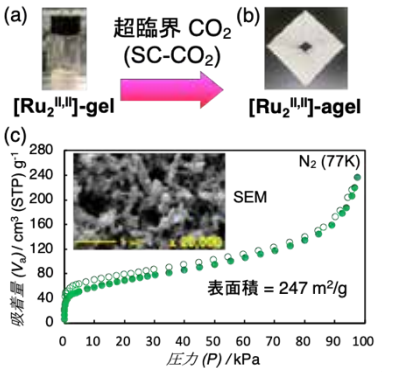


Fig. 4 (a), (b) [Ru$_2^{II,II}$]-gel/agel の画像
(c) [Ru$_2^{II,II}$]-agel の多孔性機能

２．４　付録

本研究では酸化還元活性な **[Ru$_2^{II,II}$]** 錯体の後置修飾法を用いることで、配位子効果に起因した電気化学特性の制御、ならびに空間機能と触媒機能が高度に連動した多機能性触媒材料の開発に成功した。今後は金属イオン・細孔サイズ・電子状態の異なるゲルを合成し、CO_2 還元だけでなく様々な触媒反応に有用な多機能性プラットフォームを構築する予定である。また、金属ナノ粒子を複合化させたハイエントロピー型ゲルの合成にも取り組み、次世代のエネルギー・環境問題に貢献にする革新的機能性材料の開拓を目指す。

３．参考文献

(1) H. Miyasaka *et al*., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, *94*. 2929.
(2) H. Miyasaka *et al*., *Nat. Chem*., **2021**, *13*, 191.
(3) J. F. Berry *et al*., *Nat. Chem*., **2021**, *13*, 1221.
(4) C. Itoh, H. Yoshino, H. Miyasaka *et al*., *Dalton Trans*., **2024**, *53*, 444.
(5) C. Itoh, H. Yoshino, H. Miyasaka *et al*., *ChemSusChem*, **2024**, *17*, e202400885.

分野：環境・エネルギー材料分野

金属溶湯脱成分によるナノポーラス金属・複合材料開発

東北大学金属材料研究所　　○和田　武、加藤　秀実

Development of Nanoporous and Nanocomposite Metallic Materials by Liquid Metal Dealloying

by ○Takeshi WADA and Hidemi KATO

１．研究目的

我々は前駆合金 A-B を金属溶湯 C に浸漬することで前駆合金から B を選択的に溶出させ、残存する A 原子の自己組織化によってナノポーラス金属およびナノ複合材料を開発する技術（金属溶湯脱成分 LMD）の研究に取り組んでいる。LMD は従来技術である A-B 合金を水溶液に浸漬することで前駆合金から B を選択的に腐食して残存する A のポーラス金属を作製する技術（水溶液脱成分）に比べて、①貴金属だけでなく、多様な元素をナノポーラス・複合化できる、②バルク状の試料を得ることができる。③反応速度が速く生産性が良い等の利点がある。我々はこの LMD 技術を用いてこれまでに約 20 種類の新しいポーラス金属を開発し、それらを機能材料および構造材料に応用する研究に取り組んできた。令和 6 年は、合金の規則化によるポーラス金属の微細化・比表面積増大および欠陥の少ないナノセルラーグラフェンの開発とそのナトリウムイオン電池特性に関する研究に取り組んだ。以下にこれらの研究成果をまとめる。

２．研究成果

２．１　合金の規則化によるによるポーラス金属の微細化・比表面積増大[(1)]

LMD ではポーラス金属が高温の金属溶湯で生成するために、プロセス中にポーラス構造の粗大化が生じてしまい、結果として比表面積が低下してしまう課題がある。ポーラス構造の粗大化はポーラス金属を構成するリガメントの表面原子の自己拡散によって生じることが明らかになっており、粗大化を抑制するアプローチとしてこれまで、溶湯温度の低下、高融点金属リガメントの利用、金属間化合物やハイエントロピー合金の利用が考案されてきた。一方で、原子の拡散は合金の規則化によっても抑制できることが知られていることから本研究では合金の規則化が及ぼす粗大化への影響を調べた。Ni-M(M: Mo, Nb, Ta, V, M は単成分もしくは２成分)の前駆合金をアーク溶解によって作製し、これを所定の温度に制御された Mg 溶湯に浸漬することで前駆合金から脱 Ni 反応が生じ、ポーラス M 金属を得た。得られたポーラス金属についてリガメントサイズは同一の Homologous 温度において V>Mo>V-Mo, NbMo>Mo-Ta の順になっており、973K で作製したポーラス Mo-Ta 合金のリガメントサイズは 19 nm に達していた。すなわち、Mo-Ta 合金では単体である V や Mo に比べてより顕著な粗大化抑制が生じていた。この原因を明らかにするために XRD および STEM を用いて各ポーラス金属の組織観察を行ったところ、Mo-Ta 合金以外は bcc 構造を有しているのに対し、図 1 に示すように Mo-Ta 合金は B2 規則構造を有していることが分かった。B2 規則合金では原子が体拡散するときに、規則構造を維持するために原子が最近接サイトに移動することができず、複雑な機構によって拡散起こると考えられており、規則合金では不規則合金に比べて拡散が抑制される。LMD によってポーラス金属が粗大化する際にもリガメントの原子が規則構造を有することで粗大化を生じさせる拡散が抑制されて微細で比表面積が大きなポーラス金属が得られたと考えられる。また、報告されている Mo-Ta の平衡状態図には B2 規則相は記載されていないが、本研究では Mo-Ta の B2 規則相が得られたことから LMD では従来の技術よりも迅速に熱平衡状態に到達していると考えられる。このことから LMD を用いれば通常のプロセスでは合成困難な物質を創製できる可能性を示している。

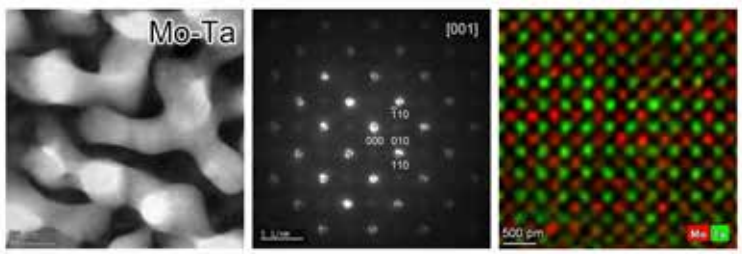


図 1　1073K の Mg に 10 分間浸漬して得られたナノポーラス Mo-Ta 合金の HAADF-STEM 像、[001] 方向から入射した電子線回折パターンおよび EDX 原子コラムマッピング。

２．２　LMD による欠陥の少ないナノセルラーグラフェンの開発とナトリウムイオン電池特性[2]

複数積層したグラフェンで構築されるセル構造体はナノセルラーグラフェン（NCG）と呼ばれ、高比表面積に加えて高強度、高い電子移動度、高い熱伝導性を有することから電子・エネルギーデバイス、センサー等の高性能化につながる材料として注目されてる。しかし従来の NCG は作製過程において導入されるクラック等の欠陥によって優れた機能が失われる。一般的デバイスサイズであるセンチメートル以上でクラックの無い NCG を作製する技術が渇望されてきた。我々はアモルファス前駆体とする LMD によってこの課題の克服を試みた。アモルファス材料は粒界を持たない長距離均質構造であるため、図 2(a)に模式的に示すように、NCG 形成中のクラック発生の防止が期待できる。$Mn_{80}C_{20}$(at.%)薄膜をスパッタリング法により成膜し、X 線回折によりアモルファス構造を確認した。このアモルファス Mn-C 前駆体薄膜を Bi 溶湯に浸漬して脱 Mn を行い、C 原子を自己組織化することで NCG を形成した。図 2(b, c)は、1273 K で 3 分間脱 Mn を行った試料の断面である。試料はセンチメートルサイズのシート状で、内部はナノサイズの中空セルがシームレスにつながったセル構造になっている。また、図 2(d)に示すように、良好な柔軟性を示している。この試料から測定したラマンスペクトルを図 2(e)に示す。強い G バンドと 2D バンドが観測され、結晶性の高いグラフェンが形成されていることがわかる。NCG の電気伝導度は 1.6×10^4 S/m、破壊強度は 34.8 MPa に達し、いずれも他のナノセルラーグラフェンと比較してトップレベルである。開発した NCG のナトリウムイオン電池（SIB）用電極としての性能を評価した。その結果、人造黒鉛と比較して大きな重量比容量と優れたレート性能を示した。電流密度 5A/g でのサイクル試験では、NCG は 7,000 サイクル後も 100%のクーロン効率を維持し、良好な安定性を示した。図 2(f)は、NCG 電極の変形が電極特性に及ぼす影響を示している。図 2(f)は、電流密度 5A/g および 20A/g において、平坦および曲げ（曲率半径 0.75cm および 1.0cm）の両条件下で同一の容量を示している。したがって、開発した NCG は、SIB の電気化学特性と柔軟性の向上に有用であると結論づけられる。

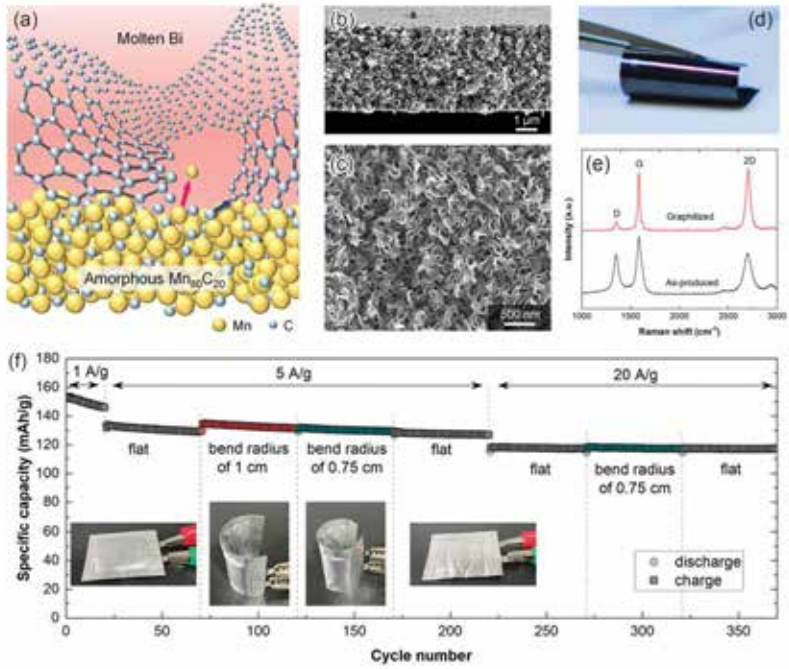


図 2　アモルファス MnC を Bi 溶湯中に浸漬して Mn の選択溶出させて C が NCG を形成する模式図。(b,c)1273K で 3 分間の金属溶湯脱成分で得られたクラックのない NCG の断面 SEM 像。(d)柔軟性を示す NCG 膜の写真。(e) NCG のラマンスペクトル。(f) 電流密度 5 および 20 A/g において平坦および曲げた状態のナトリウムイオン電池のサイクル試験結果。

３．参考文献

(1) T. Wada, A. Nakata, R. Song, H. Kato, Accelerated structural ordering during liquid metal dealloying and its effect on thermal coarsening of nanoporous refractory alloys, Scripta Mater.,**247**, 116120 (2024).

(2) W.-Y. Park, J. Han, J. Moon, S.-H. Joo, T. Wada, Y. Ichikawa, K. Ogawa, H. S. Kim, M.W. Chen, H. Kato, Mechanically Robust Self-Organized Crack-Free Nanocellular Graphene with Outstanding Electrochemical Properties in Sodium Ion Battery, Adv. Mater.,**36**, 2311792 (2024).

分野：環境・エネルギー材料分野

Preparation of Sintering-free Non-crystalline $Li_2B_4O_7$ Ceramics for Li-ion Battery's Binder

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

by ○Sosuke Takei, Keigo Kamata and Shintaro Yasui

1. Research Object

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

In this study, we focus on amino-acid-aided solution process, which is suitable for mass production. This process can be achieved to obtain nano-sized ceramics through the intermediate state of cation-carbonate networking.[7-10] The idea is the direct bottom-up growth of non-crystallized powders using heating treatment before crystallization. The target material is $Li_2B_4O_7$, which has softness in oxide materials and small ionic conduction.[11,12] $Li_2B_4O_7$ is expected to be used as a new binder for all solid-state batteries.

2. Experimental Results

$Li_2B_4O_7$ was synthesized by solution process. Lithium acetate dihydrate (FUJIFILM Wako Chemicals, 98.0-102.0%), Boric acid (FUJIFILM Wako Chemicals, 99.5+%) and DL-Maric acid (FUJIFILM Wako Chemicals, 99.0+%) were weighed at 1, 2 and 3mmol, respectively, then those reagents were dissolved in 100 ml pure water. The condensed white powder was prepared by evaporation of solution at 90°C, then, the precursor powder was dried at 200°C for 1 h under vacuum dryer. Various Li-B-O powders were obtained by treatment of precursor under ozone, oxygen or air atmosphere at 200-550°C for 1 or 10h.

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

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

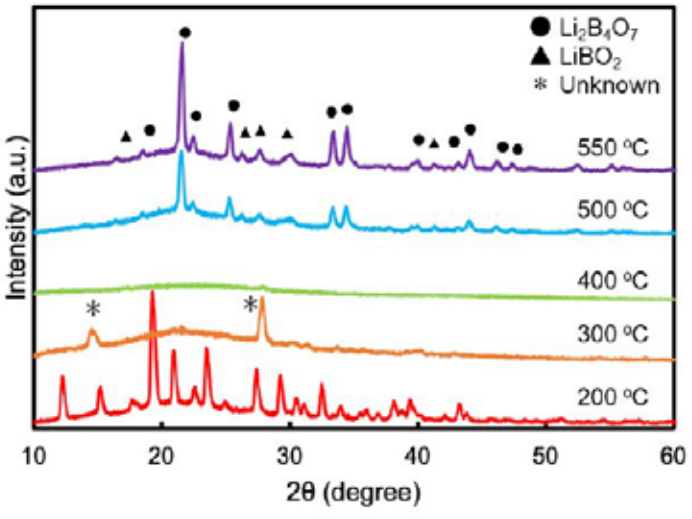


Figure1 X-ray diffraction patterns of prepared precursor with heating treatment at 200, 300, 400, 500 and 550°C for 1 h.

400°C as shown in Figure 1, resulting in a perfect amorphous powder. No change from the structure of the precursor powder was observed at 200°C treatment, and XRD peak, as indicated unknown, was changed at 300°C. After 500°C and higher temperature treatment, $Li_2B_4O_7$ (PDF 01-077-6271) crystal was observed as predicted by the TG-DTA results, unfortunately, a few secondary $LiBO_2$ (PDF 01-176-2212) phase was also observed.

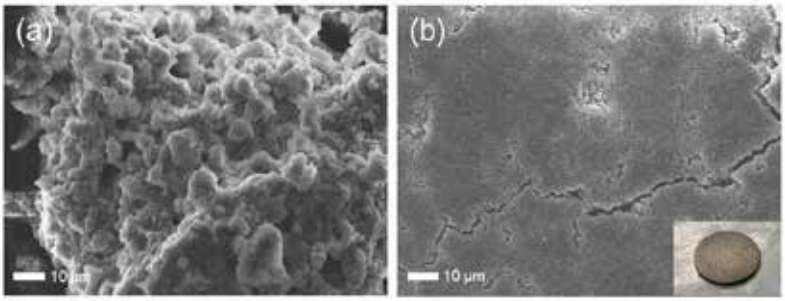


Figure 2 Scanning electron microscopy images of (a) obtained powder after treatment of 400°C for 1 h under air condition, (b) pellet bare surface prepared by uniaxial pressure molding. Inset is a picture of prepared pellet after gold deposition on the top.

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

3. References

(1) B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, B. S. Kwak, and J. B. Bates, J. Solid State Chem. **115**, 313 (1995).

(2) K. Park, B. Yu, J. Jung, Y. Li, W. Zhou, H. Gao, S. Son, and J. B. Goodenough, Chem. Mater. **28**, 8051 (2016).

(3) S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, and T. Asaoka, J. Power. Sources. **238**, 53 (2013).

(4) N. C. Rosero-Navarro, T. Yamashita, A. Miura, M. Higuchi, and K. Tadanaga, Solid. State. Ionics. **285**, 6 (2016).

(5) K. Nagao, M. Suyama, A. Kato, C. Hotehama, M. Deguchi, A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, ACS Appl. Energy Mater. **2**, 3042 (2019).

(6) Y. Yoneda, C. Hotehama, A. Sakuda, M. Tatsumisago, and A. Hayashi, J. Ceram. Soc. Jpn. **129**, 458 (2021).

(7) K. Sugahara, K. Kamata, S. Muratsugu, and M. Hara, ACS Omega, **2**, 1608 (2016).

(8) K. Kamata, K. Sugahara, Y. Kato, S. Muratsugu, Y. Kumagai, F. Oba, and M. Hara, ACS. Appl. Mater. Inter. **10**, 23792 (2018).

(9) A. Matsuda, H. Tateno, K. Kamata, and M. Hara, Catal. Sci. Technol. **11**, 6987 (2021).

(10) E. Hayashi, T. Tamura, T. Aihara, K. Kamata, and M. Hara, ACS. Appl. Mater. Inter. **14**, 6528 (2022).

(11) S. J. Kim, W. Kim, Y. C. Cho, S. Park, I.K. Jeong, Y.S. Yang, Y. Kuroiwa, C. Moriyoshi, H. Tanaka, M. Takata, and S. Jeong, Curr. Appl. Phys. **11**, 649 (2011).

(12) A. Senyshyn, H. Boysen, R. Niewa, J. Banys, M. Kinka, Y. Burak, V. Adamiv, F. Izumi, I. Chumak, and H. Fuess, J. Phys. D. Appl. Phys. **45**, 175305 (2012).

(13) S. Takei, A. Itoh, Y. Kobayashi, K. Kamata, and S. Yasui, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SM1025 (2023).

分野：環境・エネルギー材料分野

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

東京科学大学フロンティア材料研究所 ○井手啓介、清水篤、片瀬貴義、平松秀典、
細野秀雄、神谷利夫
大阪大学接合科学研究所　竹中弘祐、節原裕一

Temperature dependence of the defect distribution in amorphous In-Ga-Zn-O thin film transistors

by ○Keisuke IDE, Shimizu ATSUSHI, Takayoshi KATASE, Kosuke TAKENAKA, Yuichi SETSUHARA, Hidenori HIRAMATSU, Hideo HOSONO and Toshio KAMIYA

１．研究目的

アモルファス In-Ga-Zn-O (a-IGZO) に代表されるアモルファス酸化物半導体 (AOS) は、大面積への室温成膜が可能であり、10 cm^2/Vs を超える高い移動度を示す材料系である [1]。こうした優れた特性から、大型ディスプレイに用いられる薄膜トランジスタ (TFT) のチャネル材料としてすでに実用化が進んでいる。近年では、この良好な TFT 特性を活かし、FeFET やニューロモルフィックデバイスなど TFT 以外の電子デバイスへの応用研究も活発に行われている。中でも、IGZO TFT をガスセンサとして応用する研究が注目を集めている。実際、IGZO TFT を用いたガスセンサは 2011 年に報告されて以来 [2]、NO_2ガスの検知や光励起を活用した VOC ガスの検知など、多様な研究事例が報告されている。

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

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

２．研究成果

a-IGZO TFT は、約 150 nm の熱酸化膜が形成された高ドープ n++ Si ウェハーをゲート基板として用い、ボトムゲート・トップコンタクト構造とした。チャネル層となる a-IGZO 薄膜を 30 nm 堆積後、O_2雰囲気下で 300°C にてアニール処理を行った。成膜条件は、成膜圧力を 0.55 Pa、酸素流量比を 3%、RF パワーを 70 W、ターゲット—基板間距離を 53 mm に設定した。ソース/ドレイン電極は Ti/Au (20 nm/80 nm) を形成し、チャネル長 L=300 μm、チャネル幅 W=50 μm とした。

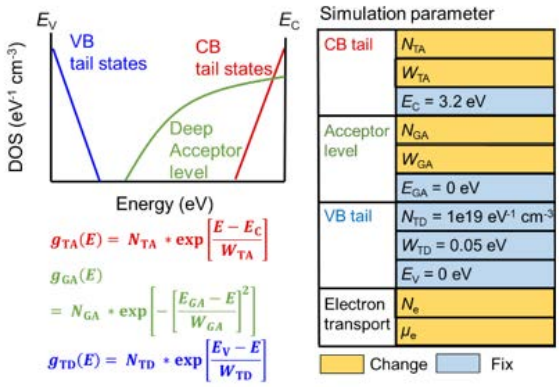


Fig.1 Expression of sub-gap density of states (DOS) in *a*-IGZO used for device simulations. Left side shows a schematic illustration of DOS and mathematical expressions for conduction (valence) band tail states and deep acceptor level. The right side shows details of the parameters used in the simulation.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

TFT 特性のシミュレーションには Silvaco 社製 ATLAS デバイスシミュレータを用いた。構造モデルはトップゲート型を想定し、チャネル層を厚さ 30 nm の a-IGZO 薄膜、ゲート絶縁体を厚さ 100 nm の SiO_2薄膜とした。チャネル長 L=300 μm、チャネル幅 W=50 μm で設計し、ソース・ドレイン電極を Ti、ゲート電極を n 型 Si と仮定した（電極厚みは仮想的にゼロ）。a-IGZO 薄膜の欠陥分布は Fig. 1 に示すように、サブギャップの裾状態を指数関数、深い電子捕獲準位をガウス関数で記述し、各パラメータを設定した。N 型 TFT の動作では伝導帯 (CB) 近傍の欠陥が支配的となるため、CB 側の裾状態および深い電子捕獲準位に関連する NTA, WTA, NGA, WGA を主要な変数とし、さらに電子濃度(Ne)と電子移動度(μe)も調整

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

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

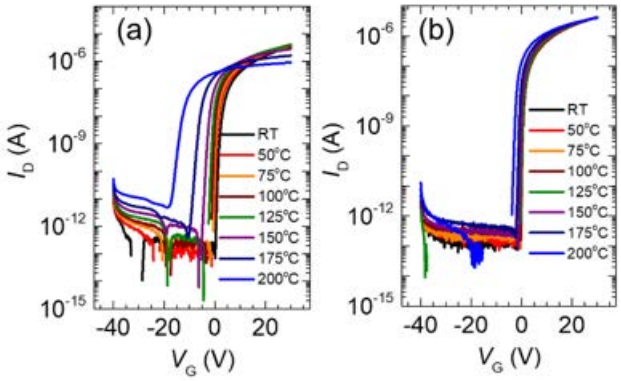


Fig.2 Temperature dependencies of *a*-IGZO TFT transfer curves. Measurements were performed (a) in dry air and (b) in vacuum.

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

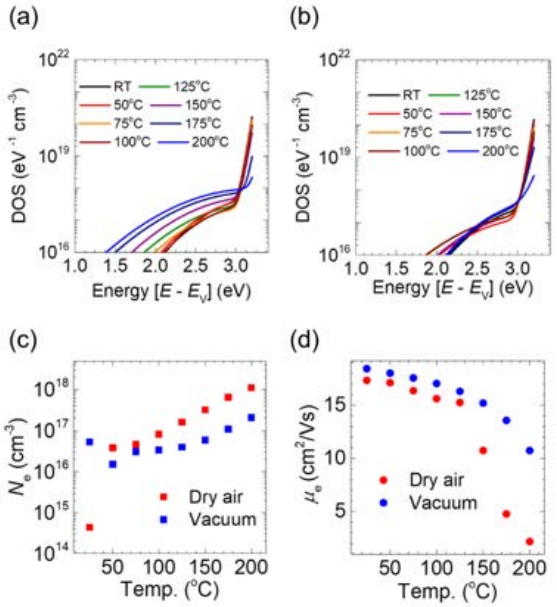


Fig. 3 Temperature dependencies of defect parameters in *a*-IGZO thin film. The upper figures show DOS in the sub-gap drawn from the defect parameters (a) in dry air and (b) in vacuum. Lower figures compare (c) electron concentration (N_e) and (d) electron mobility (μ_e) in dry air and vacuum.

３．研究成果

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

謝辞

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

参考文献

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

Research result

分野：環境・エネルギー材料分野

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

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

Selective oxidation of isobutane catalyzed by La-Sr-Fe- perovskite oxide nanoparticles

by ○Keigo KAMATA, Masanao YAMAMOTO, Takeshi AIHARA, Keiju WACHI and Michikazu HARA

１．研究目的

低級アルカン（C1–C4）の選択酸化は、アルコールやカルボニルなどの高付加価値化合物を生産するプロセスとして注目されている[1]。安価で豊富に存在する分子状酸素を酸化剤としたアルカン酸化は、気相酸化プロセスにおいて広く研究されており、*n*-ブタンの直接酸化によるブタジエン合成などが商業プロセス化されている。液相酸化反応は気相と比較して温和な反応条件で進行するため、CO_x への完全酸化を抑制できる利点がある。これまでにポルフィリンをはじめとする金属錯体や有機金属構造体 (MOF)、ポリ酸など様々な低級アルカン酸化触媒が開発されてきたが、再利用可能な不均一系触媒の報告例は限定的である。我々は高原子価鉄 (Fe^{4+}) を含むペロブスカイト酸化物 ($BaFeO_{3-\delta}$ や $SrFeO_{3-\delta}$) がアダマンタンやアルキルアレーンの液相酸素酸化において高い活性を示すことを見出したが[3]、イソブタン酸化においては再利用性に課題を抱えていた。本研究では、$LaFeO_3$ の La^{3+}を Sr^{2+}に置換した触媒 ($La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$) が安定な Fe^{4+}価種を生成し、イソブタンから *tert*-ブチルアルコール (*t*-BuOH) への選択酸化に高い活性と再利用性を示すことを見出した[4]。

２．研究成果

２．１　高原子価鉄を含むペロブスカイト酸化物の合成とキャラクタリゼーション

$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ は当研究室で開発した独自のゾルゲル法で合成した[5]。アスパラギン酸、$Fe(OAc)_2$、$La(OAc)_3$、$Sr(OAc)_2$ を溶解した水溶液を蒸発乾固することによって非晶質な前駆体粉末を得た。この粉末を空気雰囲気下、650°C で 5 時間焼成することで目的のペロブスカイト酸化物を得た。XRD パターンから、$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ は FeO_6 ユニットが頂点共有酸素で架橋されたペロブスカイト構造をもつことが示された (Figure 1a)。ヨードメトリーから、Sr 置換量とともに Fe^{4+}の割合が増加することが明らかとなった (Figures 1b)。また Fe-K 端 XANES における吸収端も高エネルギー側にシフトしており、価数の増加を支持した (Figures 1c)。合成した $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ の BET 表面積は 17–20 $m^2\ g^{-1}$ であり、650°C より高い温度で焼成した既報の $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$ よりも大きな値を示した。$La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$ の STEM 像からは 20–40 nm 程度の球状ナノ粒子が観察された。EDS マッピングでは La、Sr、Fe、O の各元素が粒子

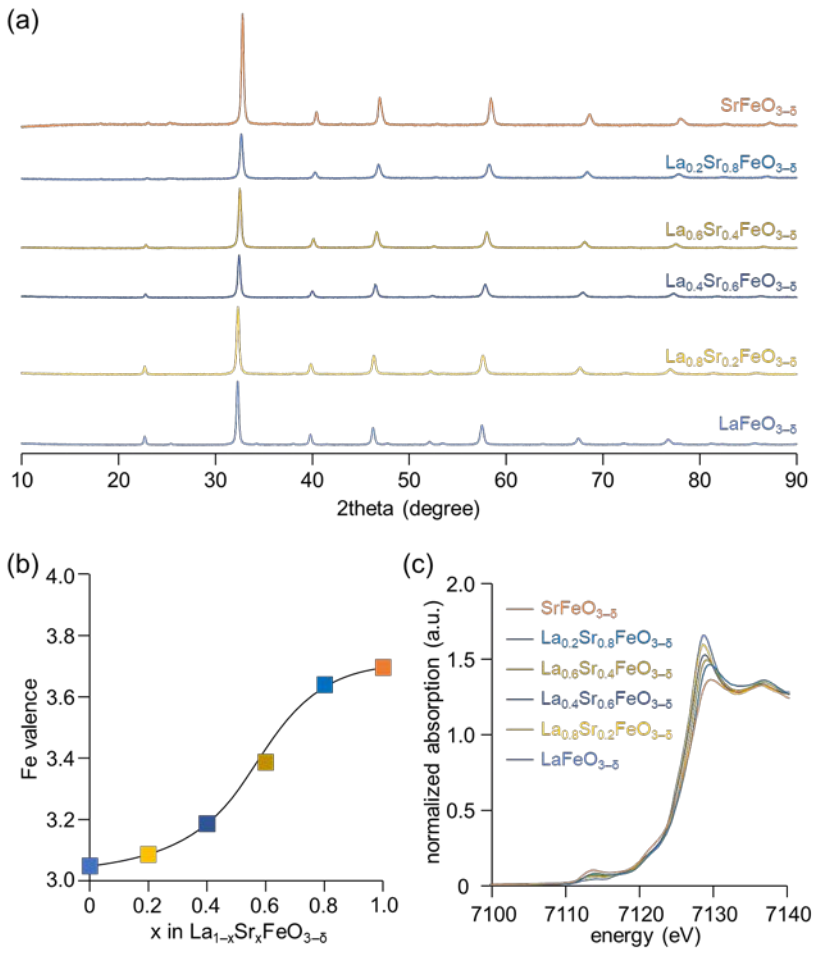


Fig. 1 (a) XRD patterns, (b) Fe valency determined by iodometry and (c) Fe K-edge XANES spectra of $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$.

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

２．２　分子状酸素を酸化剤としたイソブタンの液相酸化

合成した様々な酸化物触媒を用いて、110°C でイソブタンの酸素酸化反応を行った(Figure 2a)。$BaFeO_{3-\delta}$ や $SrFeO_{3-\delta}$ はそれぞれ 25%、29%の酸化生成物を与え、高い活性を示した。高原子価の鉄を含まない $LaFeO_3$ はほとんど活性を示さなかった。$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 触媒も $BaFeO_{3-\delta}$ や $SrFeO_{3-\delta}$ と同様に高い触媒活性を示し、$La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$ では合計収率 31%、*t*-BuOH、過酸化物 (TBHP)、アセトンへの選択率はそれぞれ 71%、7%、19%に達した。触媒非存在下では反応はほとんど進行しなかった。A サイトへの置換金属を Sr から Ca または Ba に置換した場合は、合計収率または *t*-BuOH 選択率が低下した。さらに酸化鉄 (Fe_2O_3 や Fe_3O_4) や触媒前駆体 ($Fe(OAc)_2$、$La(OAc)_3$、$Sr(OAc)_2$)、他のペロブスカイト酸化物 ($SrMnO_3$ や $BaMnO_3$、$LaBiO_3$、$LaCoO_3$)、ムルドカイト型酸化物 (Mg_6MnO_8) はほとんど活性を示さなかった。

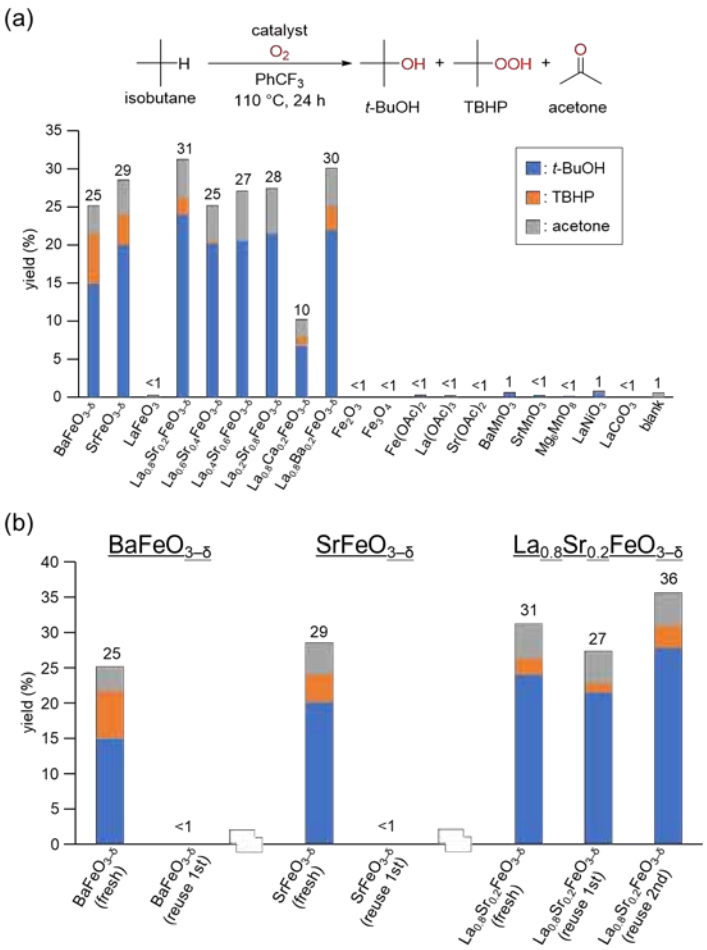


Fig. 2 (a) Effect of catalysts and (b) Recycling of catalysts on the oxidation of isobutane with O_2. Reaction conditions: Catalyst (0.1 g), isobutane (0.2 MPa), O_2 (0.25 MPa), $PhCF_3$ (2 mL), 110°C, 24 h.

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

３．参考文献

(1) M. Sun. J. Zhang, P. Putaj, V. Caps, F. Lefebvre, J. Pelletier and J.-M. Basset, Catalytic Oxidation of Light Alkanes (C_1–C_4) by Heteropoly Compounds, Chem. Rev. **114**, 981 (2014).
(2) Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang and Y. Yang, Recent Advances in Heterogeneous Selective Oxidation Catalysis for Sustainable Chemistry, Chem. Soc. Rev., **43**, 3480 (2014).
(3) S. Shibata, K. Sugahara, K. Kamata and M. Hara, Liquid-phase Oxidation of Alkenes with Molecular Oxygen Catalyzed by High Valent Iron-based Perovskite, Chem. Commun., **54**, 6772 (2018).
(4) M. Yamamoto, T. Aihara, K. Wachi, M. Hara and K. Kamata, $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ Perovskite Oxide Nanoparticles for Low-Temperature Aerobic Oxidation of Isobutane to *tert*-Butyl Alcohol, ACS Appl. Mater. Interfaces, **16**, 62244 (2024).
(5) K. Kamata, T. Aihara and K. Wachi, Synthesis and Catalytic Application of Nanostructured Metal Oxides and Phosphates, Chem. Commun., **60**, 11483 (2024).

分野：環境・エネルギー材料分野

層状ルテニウム酸化物 Li_2RuO_3 の特異な熱伝導率挙動

東京科学大学フロンティア材料研究所　　○気谷卓，橋本賢太，川路均

Anomalous thermal conductivity behavior in Li_2RuO_3

by ○Suguru KITANI, Kenta HASHIMOTO, and Hitoshi KAWAJI

１．研究目的

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

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

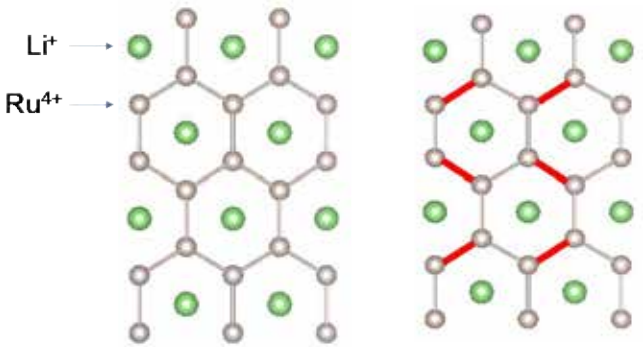


図 1　Li_2RuO_3 の結晶構造．(左) 高温相：ハニカム格子（$C2/m$），(右) 低温相：ルテニウム 2 量体構造（$P2_1/m$）．赤線部分が Ru-Ru 二量体.

２．研究成果

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

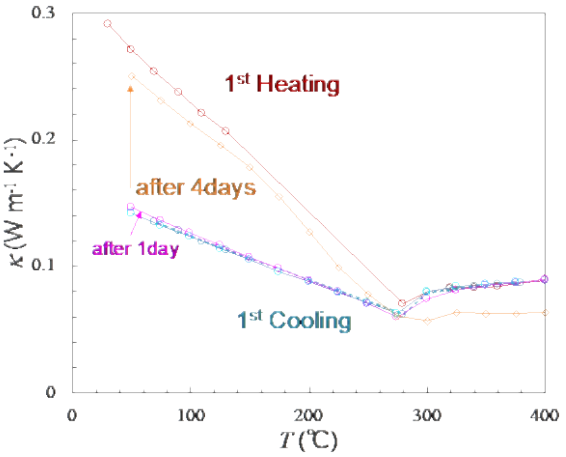


図２ 層状ルテニウム酸化物 Li_2RuO_3 の熱伝導率

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

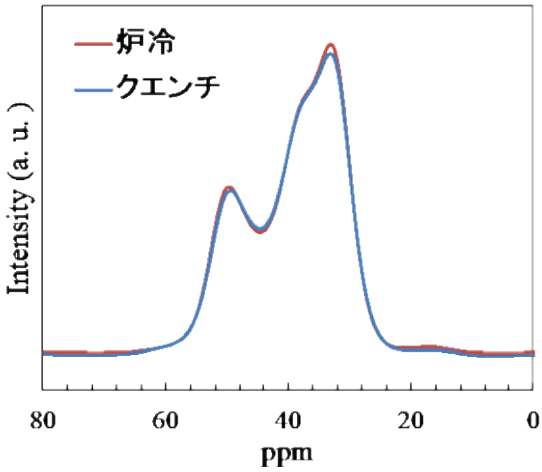


図３ 層状ルテニウム酸化物 Li_2RuO_3 の ^{6}Li MAS NMR スペクトルの冷却法依存性

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

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

３．参考文献

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

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

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

Development of method for exploration of semiconductor and dielectric materials via machine learning

by ○Akira TAKAHASHI, Arata TAKAMATSU, Wataru KUDO, Ren NAKANISHI, Ryotaro YOSHII, Fumiyasu OBA

１．研究目的

近年計算機とアルゴリズムの進歩により、数千・数万の物質に対して第一原理計算により実験と比較できる精度で系統的に物性値を計算するハイスループット計算が可能となっており、実際に数十万物質の物性を掲載した Materials project database [1]、AFLOW [2], Open Quantum Materials Database (OQMD) [3] 等の大規模な計算材料データベースが公開されている。このような計算材料データベースは、例えば所望の物性値を持つ物質に当たりをつける際に有効であると考えられる。しかしながら、計算対象を更に拡張し考慮する物質の数を増加させた場合や、精度を担保するために計算コストの大きな計算が必要となる場合には、全ての物質について第一原理計算を行うことは現実的ではない。

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

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

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

２．研究成果

２．１　機械学習手法

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

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

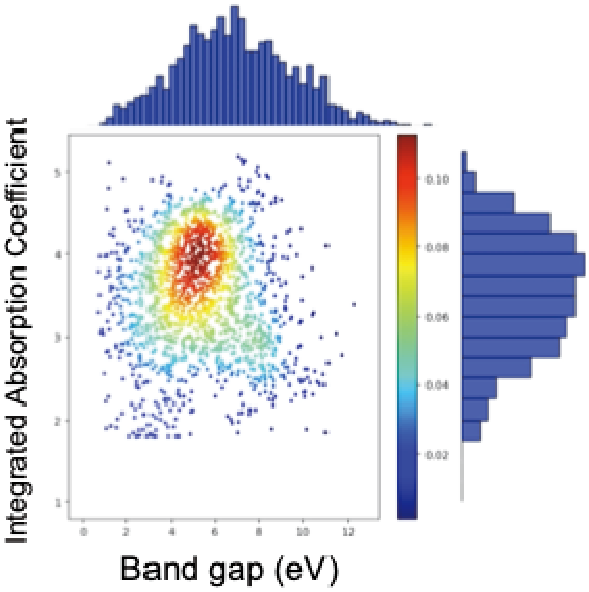


図 1 データセットのバンドギャップと光吸収スペクトルの立ち上がりの急峻さの分布。カラーバーはカーネル密度推定により評価したデータ密度を表す。

２．２　データセット

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

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

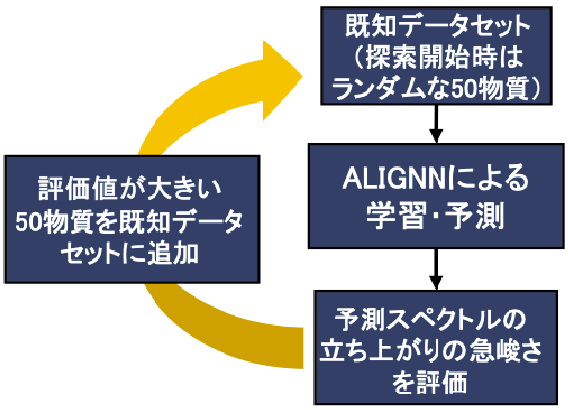


図 2　探索シミュレーションの手順。

２．３　探索シミュレーション

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

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

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

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

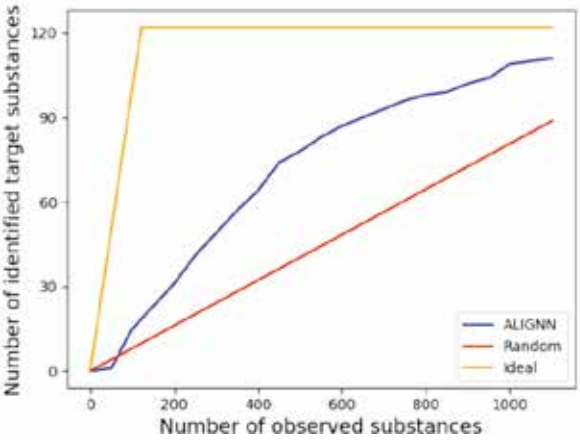


図 3　探索シミュレーションの結果。赤はランダムにデータを取得した場合、黄色は目標物質と同数のデータ取得で探索が完了した理想的な場合、青は機械学習を用いた本手法による探索結果。

謝辞

本研究の成果は、国際・産学連携インヴァー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。

３．参考文献

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

分野：環境・エネルギー材料分野

超高感度ナノワイヤナノギャップガスセンサ

東京科学大学 フロンティア材料研究所　○真島 豊

Ultra-sensitive Nanowire Nanogap Gas Sensors

Yutaka Majima

1. 研究目的

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

2. 研究成果

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

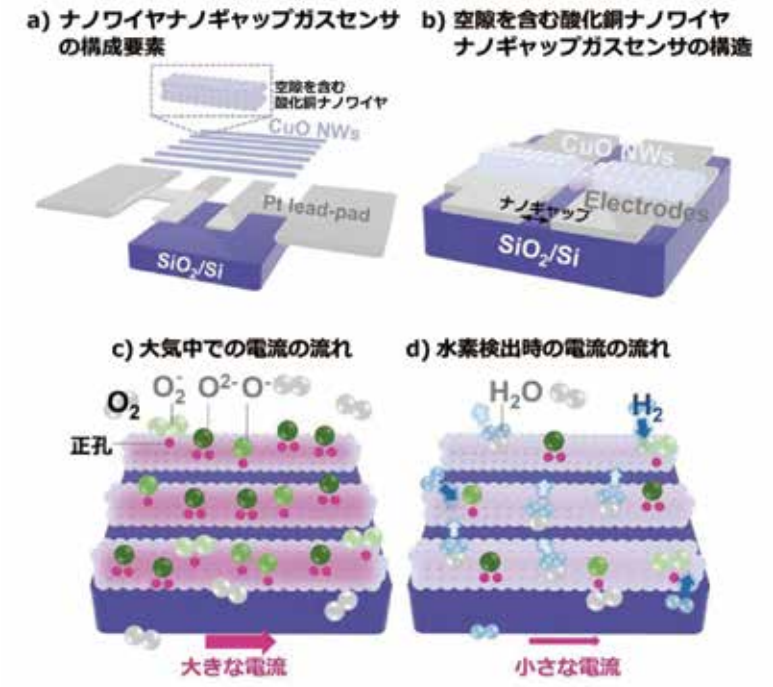


図 1 a) 空隙を含む酸化銅ナノワイヤナノギャップガスセンサの構成要素と b) その構造、c) 大気中での電流の流れと d) 水素検出時の電流の流れ 。水素が存在すると電流値が変化し、その電流の大小から水素の

存在やその濃度を検出する。

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

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

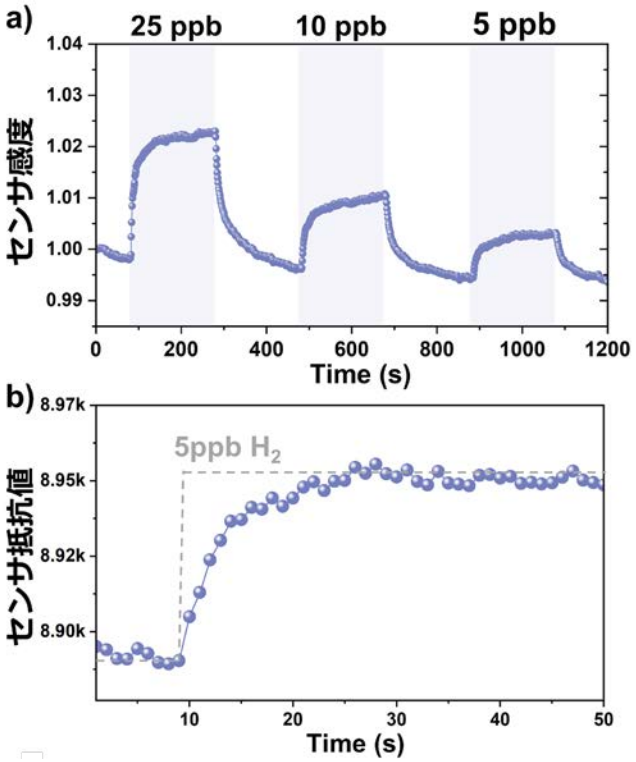


図 2　a）極低濃度の水素ガスのガス検出応答
b）5 ppb の水素ガス導入時の抵抗変化

3. 社会的インパクトと今後の展開

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

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

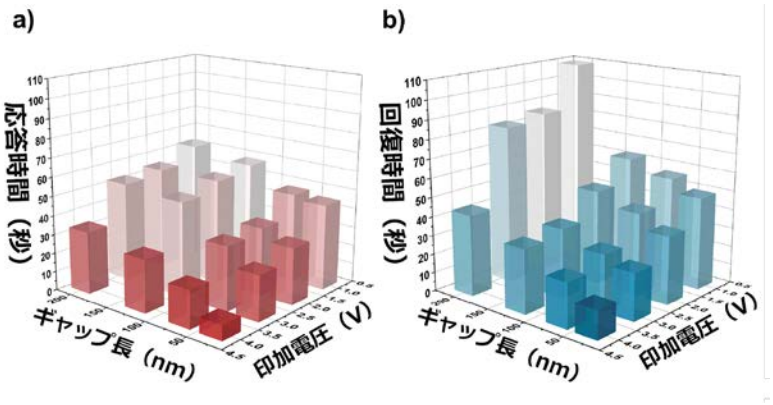


図 3　センサ機能における a）応答時間および b）回復時間の、ギャップ長および印加電圧依存性

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

4. 参考文献

[1] Y. Y. Choi, T. Teranishi, and Y. Majima, *Appl. Phys. Express*, **2019**, *12*, 025002.

[2] M. Zhao, R. Nitta, S. Izawa, J. Yamaura, and Y. Majima, *Adv. Func. Mater.*, **2024**, *24*, 2415971.

分野：環境・エネルギー材料分野

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

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

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

by ○Satoshi ISHIKAWA, Tao MEILIN, Wataru UEDA

１．研究目的

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

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

２．研究成果

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

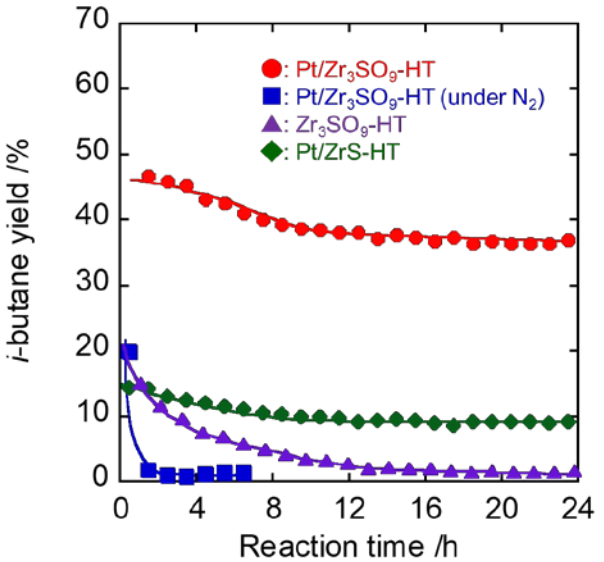


Fig. 1 *n*-butane 異性化反応における各触媒の *i*-butane 収率

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

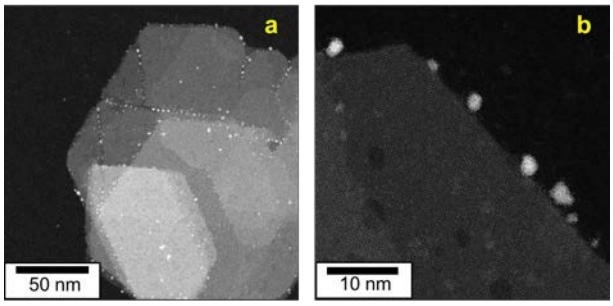


Fig. 2 Pt/Zr_3SO_9 の HAADF-STEM 像

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

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

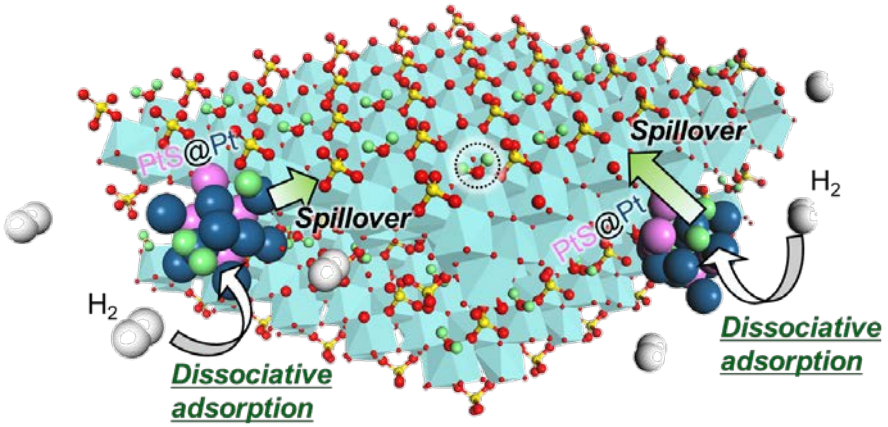


Fig. 3 水素気流下 Pt/Zr_3SO_9 上で Zr-H_2O が生成する様子

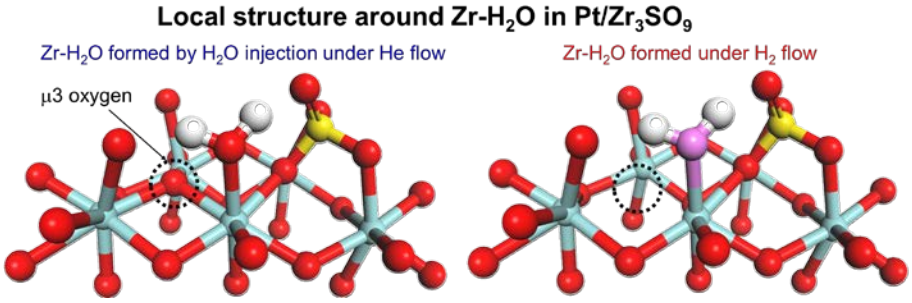


Fig. 4 Pt/Zr_3SO_9 上で生じる Zr-H_2O の局所構造の違い

続いて、Pt/Zr_3SO_9 を 5%O_2/He 気流下 500 °C で 2 h 前処理後、5%H_2/Ar 気流下、所定温度で 2 h 水素熱処理し、その後 He 気流下 50 °C まで降温後、同気流下で TPD 測定を行った。水素還元温度が 150 °C–300 °C のとき、H_2O の脱離（m/z = 18）が観測され、その脱離量は水素還元温度が 250 °C のときに最大となった（H_2O 脱離量: 0.65 mmol g^{-1}）。Pt 未担持試料で同実験を行っても、Pt/Zr_3SO_9 を用いて 5%H_2/Ar の代わりに He 気流下で熱処理を行っても、H_2O 脱離量は小さく、0.16–0.17 mmol g^{-1} であった。水素還元によって Zr_3SO_9 中の格子酸素の一部が水素化され、Zr-H_2O が生成したと結論した。TPD で観測された H_2O 脱離量を基に Pt/Zr_3SO_9-HT 中の Zr_3SO_9 の化学組成を計算したところ、$Zr_3SO_{8.7}$·0.3H_2O と決定できた。Pt/Zr_3SO_9 を水素還元した際に生成する Zr-H_2O は、He 気流下において Pt/Zr_3SO_9 に H_2O を導入した際に得られる Zr-H_2O と同様である（in situ FT-IR 結果より）。後者の実験で生成する Zr-H_2O と同様の種が形成することを鑑み、Zr_3SO_9 中の 3 つ Zr サイトで架橋されるμ3 酸素が水素化され、酸素欠陥形成を伴いながら Zr-H_2O が形成すると結論した（Fig. 4）。

既報より、Zr-H_2O は Brønsted 酸（BAS）として機能することが分かっている。*n*-butane 異性化反応には超強酸が必要であることから、反応条件下（水素気流下）で生じる Zr-H_2O が反応活性種と想定される。一方、Pt/Zr_3SO_9-HT を用い、N_2+H_2O 気流下において *n*-butane 異性化反応を行ったところ、活性は即座に減少し、*i*-butane の生成は反応開始 10 h 以降でほとんど見られなくなった。BAS としての Zr-H_2O の他に、触媒活性発現に必要な機能があると推察される。Pt/Zr_3SO_9-HT に XAS、XPS、DFT 計算、ピリジン吸着 IR 測定を行ったところ、水素気流下において発生する酸素欠陥上において、水素原子が活性化され、ヒドリドが生じると示唆された。これらの報告を基に、反応条件下、Pt/Zr_3SO_9 は Zr-H_2O と酸素欠陥を生じ、酸素欠陥で形成されるヒドリドと BAS としての Zr-H_2O が協奏してアルカン異性化反応を進行すると提案できた。

3．参考文献

(1) H. Hattori, T. Yamada, T. Shishido, Participation of molecular hydrogen-originated protonic acid sites in acid-catalyzed reactions, Res. Chem. Intermed., **24**, 439-448 (1998).
(2) M. Tao, S. Ishikawa, T. Ikeda, S. Yasumura, K. Shimoda, R. Osuga, Y. Jing, T. Toyao, L. Shimizu, H. Matsuhashi, and W. Ueda, Acid Catalysis over Crystalline Zr3S09: Role of the Local Structure in Generating Acidity, ACS Catal., **13**, 4515 (2023).

分野：環境・エネルギー材料分野

ナノ多孔性金属錯体を用いた機能性材料の創成

東京科学大学フロンティア材料研究所　　都築 岳、気谷 卓、◯川路 均

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

１．研究目的

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

私たちのグループでは、これまで典型的な有機金属錯体のIRMOF-1[$Zn_4O(OOCC_6H_4COO)_3$] , HKUST-1 [Cu_3(benzene-1,3,5-tricarboxylate)$_2$] , MIL-100(Fe) [$Fe_3O(OH)(H_2O)_2$(1,3,5-benzenetricarboxylic acid)$_2$]やMIL-101(Cr) [$Cr_3O(OH)(H_2O)_2$ (1,4-benzenedicarboxylic acid)$_3$]などの細孔径の異なる種々の多孔性有機金属錯体について、水分子や有機分子を吸着させたときの相転移挙動についての研究を行ってきた。一般にゼオライトなどの細孔が2 nmより小さいミクロ孔ではゲスト分子の協同現象は起こらないと言われているが、これまでの研究によって、有機金属錯体に吸蔵された物質は融解や固相間相転移のような現象を示すことが分かってきた。特にIRMOF-1（細孔径が1.1 nmおよび1.5 nm）については、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、四塩化炭素などの種々の有機物質を吸蔵させた場合、バルク体では融点のみを示す物質が2つの温度で明確な相転移現象を示したり、吸蔵された場合の方が融点が高温側に出現するなどの特異な現象を見出している。しかし、IRMOF-1は大気中で不安定であり、空気中の水分で容易に分解してしまう問題がある。一方で、HKUST-1（細孔径が0.5 nmおよび0.9 nm）、MIL-100系やMIL-101系（両者とも細孔径が2.5 nm～2.9 nm）は水に対しては安定である。しかし、細孔径が小さいHKUST-1については、強いホスト-ゲスト相互作用に基づくと思われる特異な相転移が観測され、MIL-100系やMIL-101系では吸蔵水の融解・凝固に関係すると考えられる相転移は観測されているが、相転移に伴う吸熱は非常にブロードになっており、IRMOF-1に吸蔵された有機分子が示す明瞭な相転移とはなっていない。これには細孔径が大きく関係していると考えられるので、IRMOF-1と同程度の細孔径を持ち、空気中でも安定なMOF-808 [$Zr_6O_5(OH)_3(BTC)_2(HCOO)_5(OH_2)_2$]（Fig.1, 細孔径1.4 nmおよび1.9 nm）について、合成を行い、吸着した水および有機物質の相転移挙動を調べた。

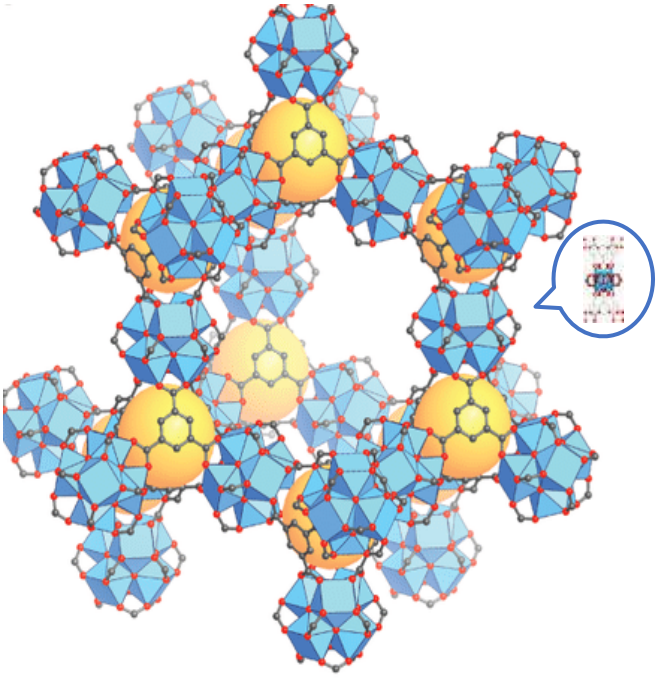


Fig. 1. MOF-808 の結晶構造.

2 研究成果

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

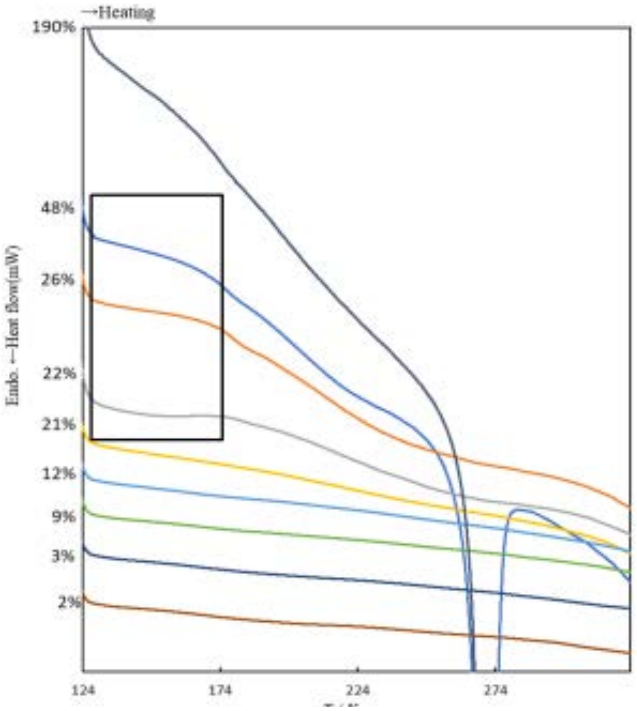


Fig. 2. 水を吸蔵した MOF-808 の DSC 曲線.

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

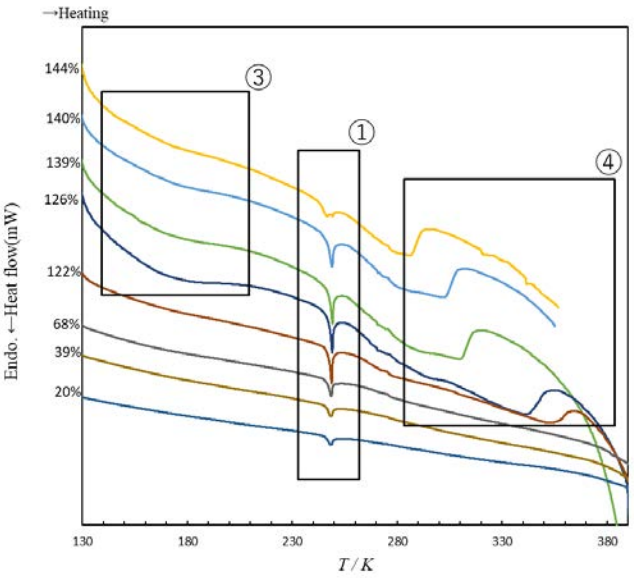


Fig. 3. CCl_4 を吸蔵した MOF-808 の DSC 曲線.

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

3 参照論文

[1] H.Q. Zheng, C.Y. Liu, X.Y. Zeng, J. Chen, J. Lu, R.G. Lin, R. Cao, Z.J. Lin, J.W. Su, *Inorg. Chem.* **57**, 9096 (2018).

[2] H. Su, J. Hou, J. Zhu a, Y. Zhang , B.V. der Bruggen, *Sep. Purif. Tech.*, **333**, 125957 (2024) .

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、青木航流、鎌田慶吾

Control of oxide surfaces and application to acid–base catalysis

by ○Takeshi AIHARA, Wataru AOKI and Keigo KAMATA

１．研究目的

酸・塩基触媒は、石油化学・バイオマス変換・ファインケミカルズ合成など、様々な触媒プロセスで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。本課題では特にペロブスカイト酸化物に着目し、合成条件が材料表面の酸塩基性質に与える影響と有機反応に対する触媒活性を検討した [4,5]。

２．研究成果

２．１　Ti 含有ペロブスカイトナノ粒子の合成と比表面積

Ti 含有ペロブスカイト酸化物は、リンゴ酸を用いた Sol–gel 法にて合成した。Ti 源として Ti(O*i*-Pr)$_4$、アルカリ土類金属酢酸塩・過酸化水素・リンゴ酸を水に溶解、蒸発・乾固をすることで前駆体の粉末を得た。得られた粉末を窒素中で 823 K まで昇温した後、雰囲気を空気に切り替えて 5 h 焼成焼成することで目的のペロブスカイト酸化物を得た。Figure 1 には得られたチタン酸ストロンチウムの XRD パターンを示す。アルカリ土類金属を Ca・Sr・Ba と変えることで、斜方晶・立方晶・正方晶ペロブスカイトに由来する回折パターンがそれぞれ観測された。炭酸塩や単一酸化物などの不純物に由来するパターンは観測されなかった。また Scherrer 式より算出した結晶子径は、20–30 nm と見積もられ、いずれの材料においても高純度ペロブスカイトナノ粒子の合成に成功した。本手法により得られた料の中でも $SrTiO_3$ の比表面積は、46 m^2 g^{-1} と算出され、この値は、セラミックスの一般的な合成法である固相法で得た $SrTiO_3$ の 10 倍以上大きな数値であった。

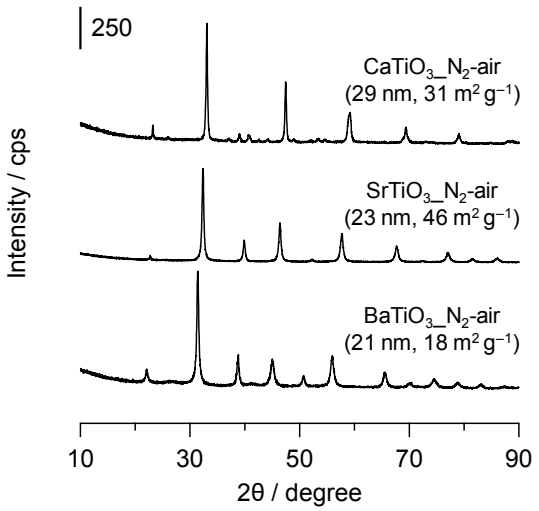


Figure 1. XRD patterns of $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$.

２．２　酸塩基性質のキャラクタリゼーション

得られた Ti 含有ペロブスカイト酸化物について、種々のプローブ分子を用いた分析により、酸塩基性質を検討した。Figure 2 (a)には、材料表面に吸着したピリジンの IR スペクトルを示す。塩基性質を示すピリジンは材料表面の Lewis 酸点に吸着するが、そのバンドは 1450 cm^{-1} 付近に観測されることが知られている [6]。いずれの材料においても Lewis 酸点由来のバンドが明確に観測されたことから、Lewis 酸点の存在が示唆された。さらに、バンドの面積から算出した酸量の序列は、$CaTiO_3$ (27 μmol^{-1}) > $BaTiO_3$ (20 μmol^{-1}) ≈ $SrTiO_3$ (19 μmol^{-1}) であった。また、酸性分子である CO_2 をプローブとして用いた昇温脱離法から触媒表面の塩基性質を検討した。いずれの材料においても CO_2 の脱離に由来するピークが確認されたが、中でも $SrTiO_3$ は高温まで幅広いピークが観測された(Figure 2(b))。このことは、$SrTiO_3$ の表面に強度の強い塩基点の存在を示唆している。脱離ピークの面積から塩基量を見積もったところ、その序列は $SrTiO_3$ (137 μmol^{-1}) > $CaTiO_3$ (60 μmol^{-1}) ≈ $BrTiO_3$ (45 μmol^{-1})であった。以上より、$SrTiO_3$ は他の Ti 含有ペロブスカイト酸化物と比較して、多くかつ強い塩基点を持っていることが明らかとなった。

２．３　ペロブスカイト酸化物ナノ粒子の触媒性能

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

基触媒として用いられるアナターゼ TiO_2 や $Mg(OH)_2$ を用いた場合にほとんど反応が進行しなかった一方で、Ti 含有ペロブスカイト酸化物を用いてることで目的の生成物 (**2a**) が得られた (Figure 3)。中でも $SrTiO_3$ は最も高い触媒活性を示したが、これは $SrTiO_3$ が活性点である塩基点を多く有していたためであると考えられる。

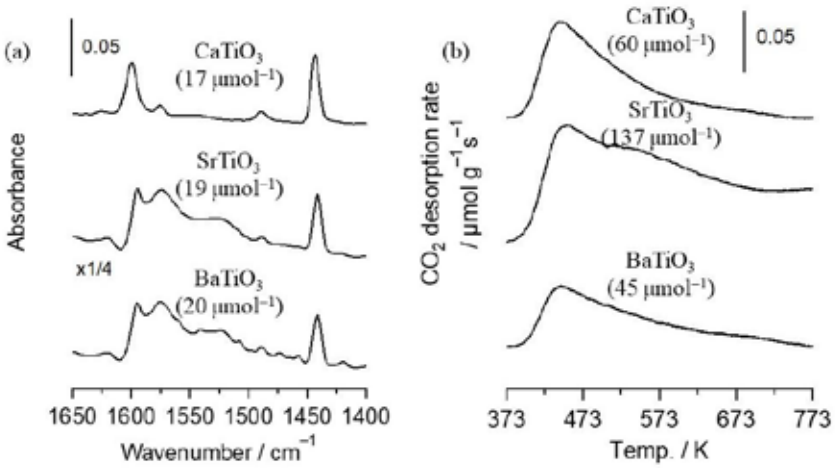


Figure 2. (a) FT-IR spectra of pyridine adsorbed onto Ti-based perovskite oxides. (b) CO_2-TPD profiles Ti-based perovskite oxides.

続いて Table 1 には、$SrTiO_3$ を用いた種々のカルボニル化合物 (**1**)に対するシリルシアノ化反応の結果を示す。本触媒は 8 種類のカルボニル化合物に対して高い収率で目的の生成物を与えた。メチル基の位置に寄らず反応が良好に進行し (**2b–2d**)、また電気供与・吸引性基に寄らず高い収率で生成物を与えた(**2d**, **2e**)。さらに本触媒は、嵩高いジアリールケトン(**2f**)・脂肪族ケトン(**2g**)・α,β-不飽和ケトン(**2h**)に対しても適応可能であった。以上の結果より、$SrTiO_3$ は有機合成反応を効率的に触媒する酸塩基触媒であることが示された。

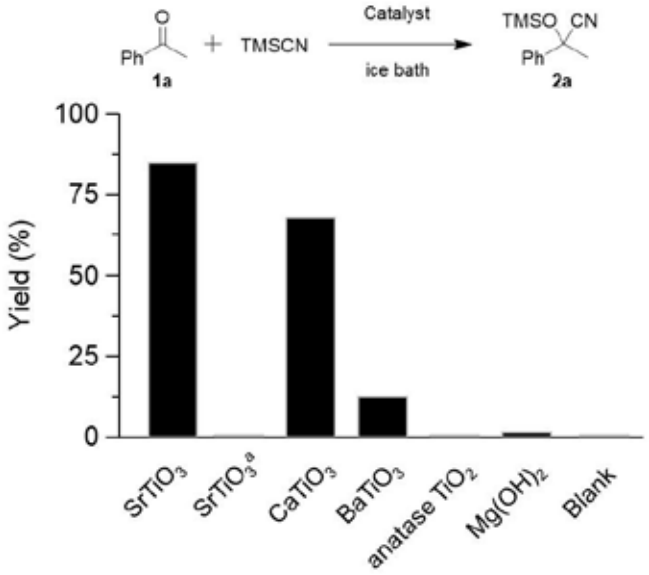
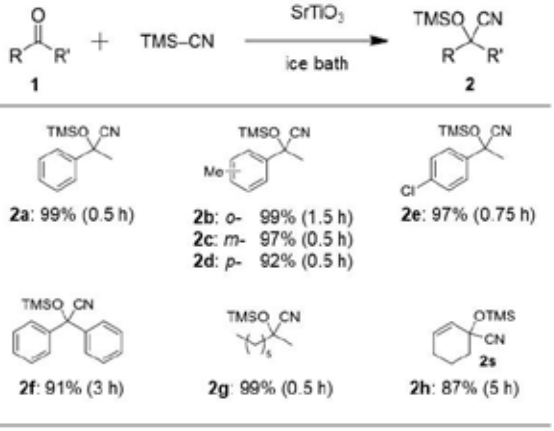


Figure 3. (a) Cyanosilylation of **1a** with TMSCN over various catalysts for 15 min. Reaction conditions: Catalyst (50 mg), 1 (1.0 mmol), TMSCN (1.5 mmol), toluene (2 mL), ice bath (275 K), Ar atmosphere. [a] Synthesized by solid–state reaction.

Table 1. Scope of Substrate for Cyanosilylation of Various Carbonyl Compounds with TMSCN over $SrTiO_3$.[a]



[a] Reaction conditions: $SrTiO_3$ (50 mg), **1** (1.0 mmol), TMSCN (1.5 mmol), toluene (2 mL), ice bath (275 K), Ar atmosphere. Isolated yields were given.

３．参考文献

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. F. Polo-Garzon and Z. Wu, J. Mater. Chem. A, **6**, 2877 (2018).
4. T. Aihara, W. Aoki, S. Kiyohara, Y. Kumagai, K. Kamata and M. Hara, ACS Appl. Mater. Interfaces, **15**, 17957 (2023).
5. T. Aihara, W. Aoki, M. Hara and K. Kamata, Catal. Today, **428**, 114448 (2024).
6. C. A. Emeis, J. Catal., **141**, 347 (1993).

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

東京科学大学フロンティア材料研究所
○大場史康、長藤瑛哉、高橋亮

Design and exploration of novel inorganic materials based on computational science

by ○Fumiyasu OBA, Teruya NAGAFUJI, and Akira TAKAHASHI

１．研究目的

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

２．研究成果

前年度に引き続き、これまでに開発してきた点欠陥等の高精度第一原理計算手法を基盤として、多様な無機材料の系統的評価に適した計算手法の開発と応用を進めた。その計算手法を既知材料に適用することで、手法の妥当性や精度を検証するとともに、既知材料においても理解が不十分であった点欠陥の原子・電子レベルでの挙動に関する知見を得た。さらに、その結果に基づいて新規半導体材料の設計・探索の指針を構築することを目指した。本年度はとくに新規ワイドギャップ半導体の開拓を目的として、4 元系オキシカルコゲナイドである $La_2SnO_2S_3$ (Ref. 1)について、その基礎物性と電子ポーラロンや固有点欠陥及び水素不純物の特性を第一原理計算により詳細に調べた [2]。

第一原理計算には、Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)[3,4] に実装された平面波基底 projector augmented-wave 法 [5] と Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06)ハイブリッド汎関数 [6,7] を用いた。点欠陥種として $La_2SnO_2S_3$ の固有点欠陥と合成時に混入しやすい水素不純物を考慮し、さらにポーラロン的な自己束縛(self-trap: ST)電子である e_{ST} 及びバイポーラロン的な 2 個の自己束縛電子である $(2e)_{ST}$ を対象としてスーパーセル法による計算を行った。3 次元周期的境界条件下で繰り返される荷電点欠陥及び自己束縛電子に関わる静電相互作用を拡張型 Freysoldt–Neugebauer–Van de Walle 法 [8,9] により補正することで、希薄な点欠陥・自己束縛電子の形成エネルギー及び準位を算出した。点欠陥計算の VASP 入力ファイルの生成と結果の解析は vise コード [10] と pydefect コード [10] を用いて行った。

点欠陥の形成エネルギーは、原子の化学ポテンシャルとフェルミレベルの関数として与えられる [11,12]。ここでは、第一原理計算により得られた $La_2SnO_2S_3$ 及び競合相の全エネルギーを用いて、La–Sn–O–S 4 元系の化学ポテンシャル空間における $La_2SnO_2S_3$ の単相領域を決定し、その範囲で次の 2 つの極端な化学ポテンシャル条件を代表的な条件として選択した。

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

水素不純物を考慮する場合は、La–Sn–O–S–H 5 元系において、$La_2SnO_2S_3$ の単相領域かつ水素不純物の固溶限に相当する条件下で化学ポテンシャルを検討した。その結果、上記の cation-rich、anion-rich 条件と La、Sn、O、S の化学ポテンシャルの値が等しい場合に H の化学ポテンシャルがそれぞれ最大、最小になることがわかったため、これらの cation-rich、anion-rich 条件を La–Sn–O–S 4 元系と La–Sn–O–S–H 5 元系に共通な代表的な条件として考慮した。

両条件において得られた点欠陥の形成エネルギーを、e_{ST} 及び $(2e)_{ST}$ の形成エネルギーと併せて Fig. 1(a)及び(b)に示す。正に荷電した固有点欠陥はドナーとしてキャリア電子の生成に関わるが、フェルミレベルが伝導帯下端付近の場合には、いずれの固有点欠陥も高い形成エネルギーを示していることがわかる。このため、$La_2SnO_2S_3$ の固有点欠陥はキャリア電子の主な生成源ではないと言える。一方、正に荷電した格子間の水素不

純物である H_i^+の形成エネルギーは比較的低く、これがキャリア電子の主要な生成源である考えられる。しかし、キャリア電子の生成によってフェルミレベルが上昇すると、H_i の安定な状態は H_i^-になることがわかる。詳細な解析の結果、この状態は格子間のヒドリドイオンではなく、格子間のプロトンとその近傍の Sn 周辺に電子 2 個が束縛された状態 $[H_i^+ + (2e)_{ST}]^-$ であることがわかった。さらに、Fig. 1(a)及び(b)より、このような高フェルミレベル下では、プロトンが存在しなくても $La_2SnO_2S_3$ は Sn 周辺に電子を 2 つ捕獲してバイポーラロン的な自己束縛電子$(2e)_{ST}$ を形成する傾向があることがわかる。

また、Fig. 1(a)に示す cation-rich 条件においてフェルミレベルが伝導帯下端付近にある時に、低い形成エネルギーを示すアクセプタ型の欠陥種である V_{S1}^{2-}についても、Fig. 1(c)に示すように V_{S1}^0 とその近傍の Sn 周辺に電子 2 個が束縛された状態$[V_{S1}^0 + (2e)_{ST}]^{2-}$であることがわかった。このように、$La_2SnO_2S_3$ においては、バイポーラロン的な自己束縛電子$(2e)_{ST}$ が安定化する性質により、キャリア電子密度の上昇が制限されることが示唆された。

以上の結果は、$La_2SnO_2S_3$ が低い *n* 型伝導性を示し、それ以上の伝導度向上が困難であること[1,2]、低い *n* 型伝導性を示す多結晶試料において 0.3 at%（2×10^{19} cm^{-3} に相当）もの高濃度の水素不純物が昇温脱離ガス分析法により検出されていること[2]と整合している。

【謝辞】本研究は文部科学省国際・産学連携イノ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。

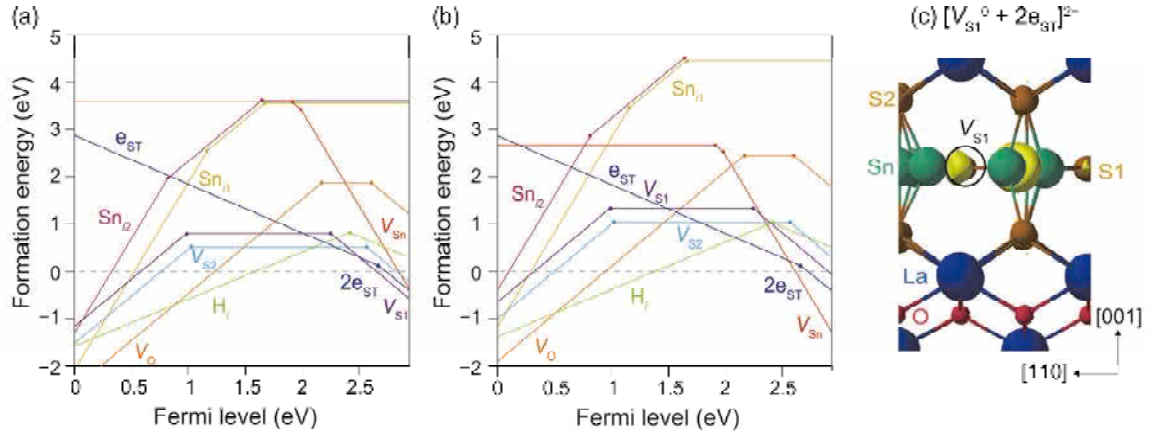


Fig. 1 Formation energies of selected native defects and H impurities in $La_2SnO_2S_3$ as a function of the Fermi level under (a) the cation-rich and (b) the anion-rich conditions. The type of defect is indicated by X_Y, where X is the vacancy (V) or element and Y is the defect site (i is the interstitial site). S1 and S2 denote two kinds of non-equivalent S sites in $La_2SnO_2S_3$. The range of the Fermi level in the horizontal axis is given by the valence band maximum (set to zero) and the conduction band minimum. (c) Relaxed atomic configuration and isosurface of the squared wave function for a one-electron state of $[V_{S1}^0 + (2e)_{ST}]^{2-}$ $(=V_{S1}^{2-})$ in $La_2SnO_2S_3$. The isosurface corresponds to 50% of the maximum value.

３．参考文献

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

分野：環境・エネルギー材料分野

電子フォノン結合系における量子状態の新規評価方法の開発

東京科学大学フロンティア材料研究所　○中村一隆

Development of new evaluation method for quantum states in electron-phonon coupled system

by ○Kazutaka G. NAKAMURA

１．研究目的

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

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

２．研究成果

2.1.　フォノンプラズモン結合系のモデル化

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

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

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

光と系との相互作用には，電子双極子相互作用と回転波近似を用いる。系の状態は

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

と書ける。ここで，$|n\rangle$と$|m\rangle$はそれぞれフォノン数状態とプラズモン数状態を表し、$|g,n,m\rangle = |g\rangle \otimes |n\rangle \otimes |m\rangle$，$|e,n,m\rangle = |e\rangle \otimes |n\rangle \otimes |m\rangle$である。

注目する系は密度演算子を密度演算子$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$を用いて記述し、その時間発展はリンドブラッド型量子マスター方程式

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

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

2.2. n-GaAs 中のコヒーレント振動

GaAs におけるフォノンプラズモン結合モードのダイナミクスの計算を行なった。試料はSiドーパント密度10^{18} cm^{-3}のn型GaAs とし、試料温度90Kとした。使用したパラメータは$\omega_h = 8.7$ THz、$\epsilon_e - \epsilon_g = 1.52$ eV 、$\alpha = 0.01$、$\epsilon_\infty = 11.1$、$\epsilon_s = 13.1$を用いた。励起光パルスは、中心エネルギーが1.52 eV でパルス幅30 fs とした。また電子状態、フォノン状態、プラズモン状態の位相緩和速度を$\Gamma_e = 2/23$ fs^{-1}、$\Gamma_h = 2/3000$ fs^{-1}、$\Gamma_l = 2/150$ fs^{-1}とした。
図1に計算で得られるフォノン座標の変位期待値$\langle Q(t)\rangle = Tr[Q\varrho(t)]$の時間発展を示す。(a)は電子状態を指定しないで計算したもので、光パルス照射後に8.7THz のフォノン振動と7.5THz の振動から構成された振動のうなりを示した。また、電子状態を識別して計算すると、電子基底状態(b)では7.5THz のフォノン振動だけが見られ、電子励起状態(c)では8.7THz の振動が見られた。電子励起状態の振動は、光励起電子によるプラズマ振動とフォノン振動が結合したフォノンプラズモン結合振動のうちの低振動モードである。電子基底状態での振動は、ラマン過程によりフォノン励起されたもので、プラズモン励起が無く、フォノンモード振動だけが観測されている。
本研究結果は、n型GaAs の過渡反射率計測でフォノン振動とフォノンプラズモン結合振動の両方が観測される理由として、電子状態の異なるコヒーレント振動を観測している可能性を示唆している。

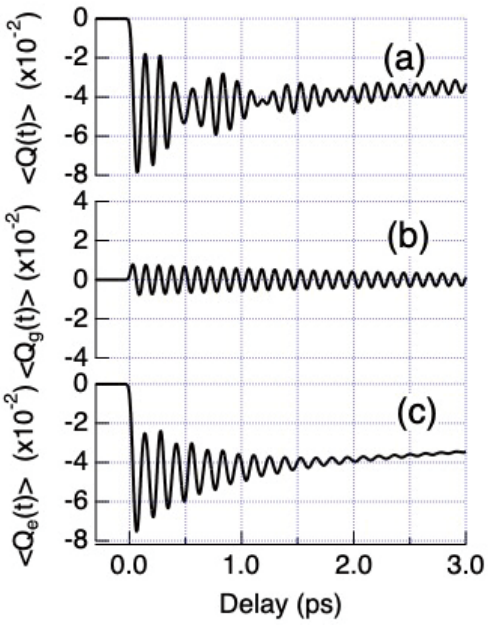


Fig. 1　フォノン座標の変位期待値の時間発展。(a)電子状態を指定しない場合、(b)電子基底状態での振動 (c)電子励起状態での振動。

謝辞：本稿の成果は，文部科学省国際産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト，科研費21K22141, 21K18904, 22H01984, 22J23231, 22KJ1342, 23K23252ならびに応用セラミックス研究所共同利用研究の補助を受けて行われた。本成果は、高木一旗、今野佑磨、河西壱輝、西村太一、徳山湧人、山谷優花、萱沼洋輔の方々との共同研究の成果の一部である。

3．参考文献

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

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

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

2. Experimental Results

In this work, Au@Cu_7S_4 yolk@shell nanocrystals were first characterized by transmission electron microscopy (TEM) to visualize the microstructural features. As displayed in Figs. 1a-c, Au@Cu_7S_4 possessed a yolk@shell nanostructure, in which an individual particle was encapsulated in a hollow shell [1]. Note that the yolk nanoparticles were randomly distributed within the shell, suggesting that they can move freely inside the hollow shell. The movement of the Au yolk inside the Cu_7S_4 shell can be witnessed by real-time TEM observations. The results of high-resolution TEM (HRTEM, Fig. 1g), selected area electron diffraction (SAED, Fig. 1i), energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS, Fig. 1j) and X-ray diffraction (XRD) analysis further confirmed the compositions of the yolk particles as fcc Au and the shell as monoclinic Cu_7S_4. In this study, three Au contents were employed to produce Au@Cu_7S_4 with gradually decreasing void sizes. As determined from Figs. 1a-c, the void sizes were 65.7 ± 5.6 nm, 40.0 ± 4.6

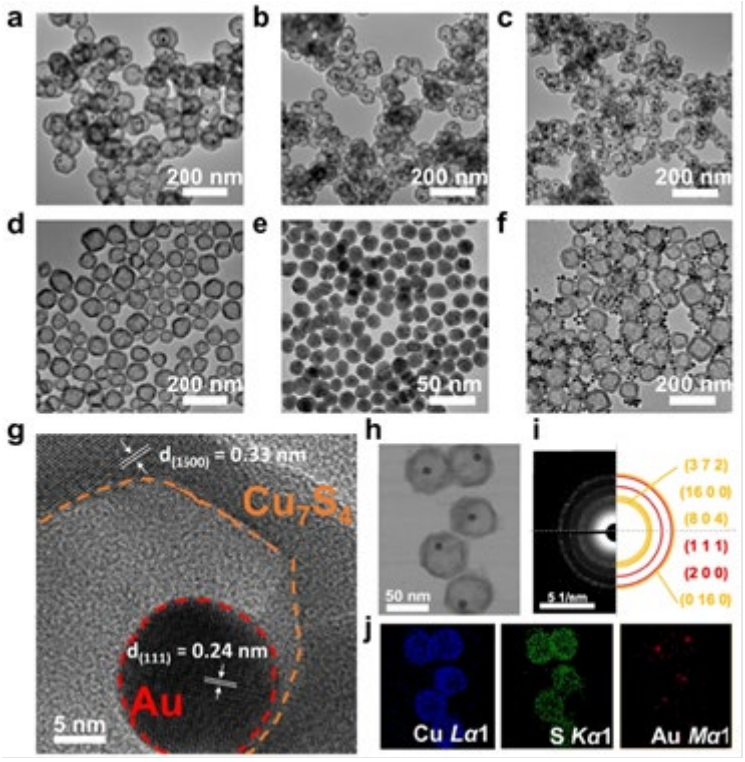


Fig. 1 Microstructural features of Au@Cu_7S_4. TEM images of **a** 1-Au@Cu_7S_4, **b** 3-Au@Cu_7S_4, **c** 5-Au@Cu_7S_4, **d** pure Cu_7S_4, **e** pure Au, **f** Au+Cu_7S_4. **g** HRTEM image of 5-Au@Cu_7S_4. **h** TEM image and corresponding **i** SAED pattern, **j** TEM-EDS mapping profiles.

nm and 26.5 ± 3.0 nm for 1-Au@Cu_7S_4, 3-Au@Cu_7S_4 and 5-Au@Cu_7S_4, respectively. The controllability of the void size enabled us to explore the influence of the void size on the photocatalytic efficiency of Au@Cu_7S_4.

The comparative results of solar hydrogen production are displayed in Fig. 2a. There was nearly no hydrogen produced from pure Au, suggesting that Au colloids were inactive toward solar hydrogen production. Pure Cu_7S_4, on the other hand, showed a modicum of activity, reaching a hydrogen production rate of 25.1 μmol h^{-1} g^{-1}. Compared to pure Cu_7S_4, the three Au@Cu_7S_4 all displayed an increased hydrogen production rate, disclosing the beneficial function of the Au yolk for enhancing the photocatalytic performance of Cu_7S_4. For the three Au@Cu_7S_4, the hydrogen production rate increased with decreasing void size, with 5-Au@Cu_7S_4 showing the highest hydrogen production rate of 211.0 μmol h^{-1} g^{-1}. To elucidate the cause behind the enhanced activity of Au@Cu_7S_4, the AQYs of hydrogen production were measured under irradiation with monochromatic light. As shown in Fig. 2b, pure Cu_7S_4 and 5-Au@Cu_7S_4 exhibited similar spectral features with prominent AQYs across two distinct wavelength regions. For pure Cu_7S_4, the protruding AQY at wavelengths less than 700 nm was related to the sub-gap transition and band edge excitation of Cu_7S_4, while the prosperous AQY in the 700-2200 nm region originated from the plasmonic excitation of Cu_7S_4. Compared to pure Cu_7S_4, 5-Au@Cu_7S_4 displayed much enhanced AQY across these two wavelength regions. It is important to note that the AQYs under NIR irradiation attained by 5-Au@Cu_7S_4 (AQY = 7.3 % at 2200 nm) were substantially higher than the values of most of the NIR-responsive photocatalysts ever reported. The achievable AQY of 5-Au@Cu_7S_4 under visible irradiation (AQY = 9.4 % at 500 nm) was also comparable to that of other state-of-the-art sulfide-based visible light-responsive photocatalysts. Note that there existed many sulfides photocatalysts exhibiting high hydrogen production activities. It should be, however, pointed out that those efficient sulfides photocatalysts were merely responsive to visible light rather than NIR irradiation. There are few choices among the currently available photocatalysts that can respond to NIR irradiation. In comparison with the state-of-the-art NIR-responsive photocatalysts reported so far, the current Au@Cu_7S_4 exhibited a record-breaking quantum yield of 7.3 % at 2200 nm for hydrogen production. It is also important to note that the currently reported AQY was pristine without the aid of any co-catalysts.

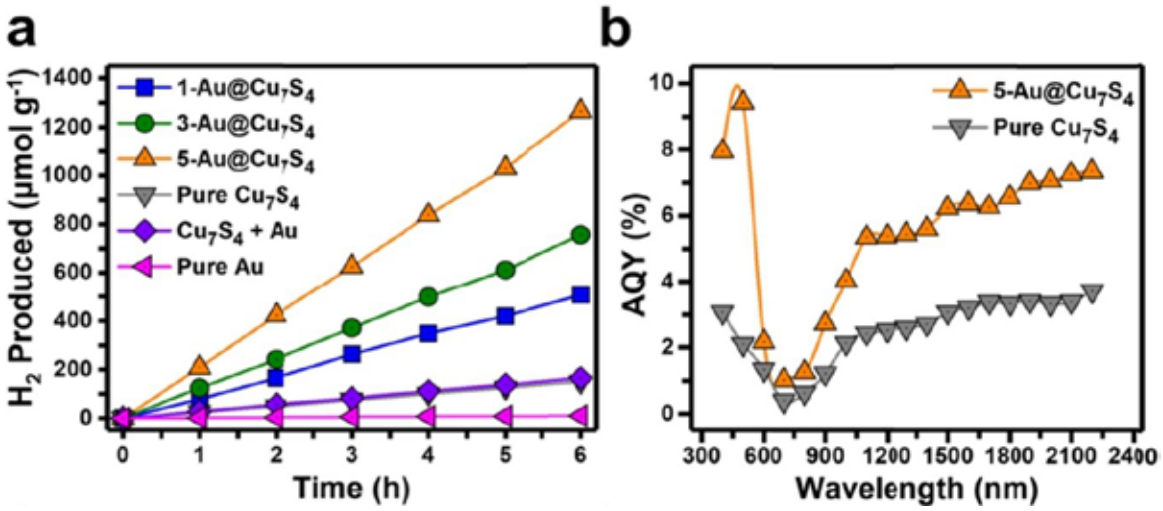


Fig. 2 Activity for solar hydrogen production. a Comparison of hydrogen production activity on six relevant samples. **b** AQY values measured under different incident wavelengths for pure Cu_7S_4 and 5-Au@Cu_7S_4.

3. References

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

分野：環境・エネルギー材料分野

アモルファス前駆体を用いた負熱膨張材料 $BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$ 微粒子の合成

東京科学大学フロンティア材料研究所　　○西久保匠、廣岡孝聡、東　正樹

Synthesis of negative thermal expansion material $BiNi_{1-x}Fe_xO_3$ fine particles from amorphous precursor

by ○Takumi Nishikubo, Takatoshi Hirooka, Masaki Azuma

１．研究目的

負熱膨張材料は、構造材料と組み合わせることで熱膨張を相殺し、温度変化による位置の変化をなくすことができるため、精密な位置決めが求められる分野への応用が期待されている。本研究で着目した $BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$ は、室温近傍で-187 ppm/K にも達する巨大な負の線熱膨張係数を有する負熱膨張物質である[1]。優れた特性から産業での利用が期待され、日本材料技研株式会社による工業的な生産と試薬としての販売が始まった。一方で、高圧合成のための前駆体調整時に、金属塩の硝酸溶液の蒸発乾固による元素分散を必要とするため多量の窒素酸化物が生じるほか、Ni^{3+}や Bi^{5+}の高酸化状態を実現するのに要する酸化剤の混合による爆発の危険等の生産上の問題を抱えている。本研究ではこれらの問題を解決すべく、共沈による元素分散と Ni イオンの酸化を同時に起こす新たな前駆体調整法を開発した[2]。

２．研究成果

２．１　前駆体調整法の確立

$BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$ の合成には 6GPa での高温高圧処理を要する。まずは高圧合成に用いる前駆体調整法を確立した。逆共沈法の酸性溶液としてビスマス・ニッケル・鉄の各硝酸塩を化学両論比で希硝酸に溶解させたものを調整した。共沈の際、ニッケルは水酸化ニッケル(II)として沈澱する(1)が、BNFO の高圧相のニッケルイオンは 3 価であるため、酸化剤を添加しない場合は前駆体の段階で Ni^{3+}まで酸化する必要がある。そこで、次亜塩素酸ナトリウムによる酸化を共沈と同時に起こすことでオキシ酸化ニッケルとして沈殿させた(2)。反応式は以下のとおりである。

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 \quad (1)$$

$$Ni^{2+}(OH)_2 + 1/2\ NaClO \rightarrow Ni^{3+}O(OH) + 1/2\ NaCl + 1/2H_2O \quad (2)$$

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

２．２　アモルファス前駆体の Bi，Ni の価数の決定

前駆体がアモルファスであるため、X 線回折から結晶相を特定し価数を見積もることができない。そこで、SPring-8 の BL27SU での軟 X 線吸収分光実験により Bi と Ni の価数を決定した。Bi *K* 端を見ると、532 eV 付近のエッジの低エネルギー側（529 eV）にプレエッジピークが見られる(Fig. 1(a))。これは $BiNiO_3$ にも見られることから、Bi^{5+} ($6s^2\underline{L}_2$) に由来するものであると考えられる。また、Ni *L* 端のスペクトル形状は NiO とは異なっており、NiOOH と類似している[3]。以上のことからアモルファス前駆体は Bi^{5+}と Ni^{3+}を含むため、酸化剤を添加せず $BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$ を合成できると期待される。

２．３　負熱膨張性微粒子の合成

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

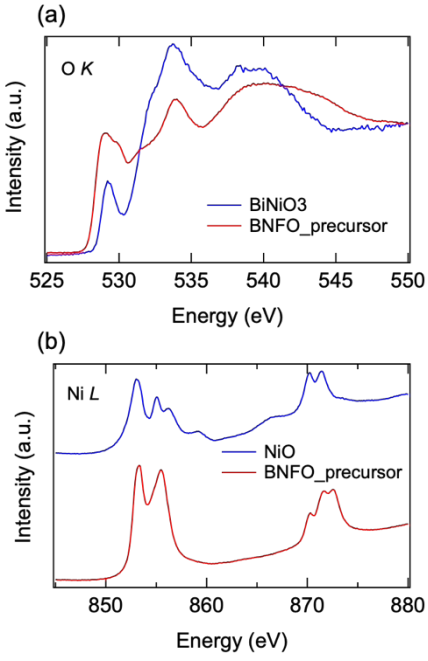


Fig.1 アモルファス前駆体の軟 X 線吸収分光スペクトル (a) O *K* 端, (b) Ni *L* 端。

程で生成する中間生成物の存在のため、目的の相を得るまでに長時間の焼成と、途中での解砕･混合が必要となる。その際に粒成長を引き起こすが、今回得られた前駆体はアモルファスから直接目的相が生成する。そこで、短時間の加熱により、微粒子が得られることを期待して、加熱時間を変えた合成を試みた。6 GPa の高圧下で 900℃まで 5 分間で昇温、温度をキープする時間を 30 分, 5 分, 0 分と変えて合成を行った。その結果、いずれの試料においても $BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$ が生成しており、酸化剤なしの合成が可能であることが確認出来た（Fig. 2 (a)）。また走査電子顕微鏡での粒子の観察を行ったところ、30 分加熱保持では 15 μm 程度が大半であった粒径が 5 分保持では 5 μm、0 分保持では 2 μm まで縮小することがわかった（Fig. 2(c-e)）。各温度での放射光 X 線回折パターンのリートベルト解析で求めた単位格子体積温度変化より、負熱膨張を示すことが確認された。30 分の加熱により合成された試料の線熱膨張係数は-158 ppm/K であるが、加熱時間を減らすことによって相転移が緩慢になり、5 分加熱の試料では-76.8 ppm/K、0 分加熱の試料では、-66.6 ppm/K となった。体積変化の割合は変わらないため、微粒子化することで、より広い温度域で負の熱膨張を示すようになったことがわかる。従前の機械的な粉砕による微粒子化では試料が劣化し負熱膨張を示さないこともあったが、本手法で得られた微粒子ではそのような劣化が見られない。このような微粒子合成法は、アモルファス前駆体からの直接結晶化を活かした手法であると言える。

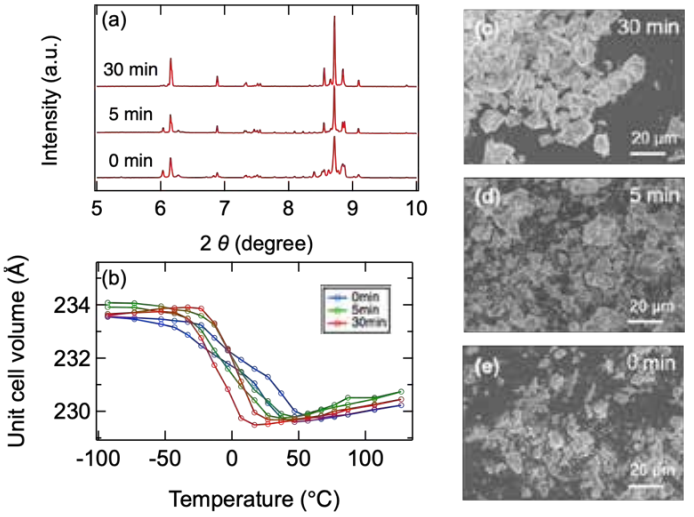


Fig.2　6 GPa 900℃30 分, 5 分, 0 分の各加熱時間で得た $BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$ の (a) 放射光 X 線回折パターン（λ= 0.413854 Å）、(b) リートベルト解析により算出した平均格子体積温度変化、(c-e) 走査電子顕微鏡像

２．４　付録

本研究では、工業的な生産と試験的な販売が始まっている負熱膨張材料 $BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$ の、高圧合成のための前駆体の調整法を開発した。硝酸塩の水溶液を水酸化ナトリウム・次亜塩素酸ナトリウム混合水溶液に滴下し、共沈と酸化を同時に行うことで、異常高原子価の Bi^{5+}, Ni^{3+}を含むアモルファス前駆体を得られることを見出した。さらに、このアモルファス前駆体を高圧下で加熱することで直接目的相が得られ、短時間の加熱により微粒子を作製することに成功した。

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

３．参考文献

(1) K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M. Takano, M. Azuma, Suppression of Temperature Hysteresis in Negative Thermal Expansion Compound $BiNi_{1-x}Fe_xO_3$ and Zero-Thermal Expansion Composite, Appl. Phys. Lett., **106**, 061912 (2015).

(2) 酒井雄樹、東　正樹、西久保匠、松野夏奈、Kenneth Poeppelmeier（ケネス ポッペルマイヤー）、Ryan J. Paull（ライアン パウル）、負熱膨張性材料の製造方法、負熱膨張性材料の反応前駆体の製造方法、負熱膨張性材料の反応前駆体、および負熱膨張性材料、出願番号：WO2021/172525、出願日：2021年2月26日。

(3) M. Al Samarai, A. W. Hahn, A. B. Askari, Y-T. Cui, K. Yamazoe, J. Miyawaki, Y. Harada, O. Rüdiger, S. DeBeer, Elucidation of structure–activity correlations in a nickel manganese oxide oxygen evolution reaction catalyst by operando Ni L-edge X-ray absorption spectroscopy and 2p3d resonant inelastic X-ray scattering, ACS Appl. Mater. Interfaces, **11**, 38595 (2019).

分野：環境・エネルギー材料分野

水素化アルミニウム担持鉄触媒による高効率アンモニア合成

東京科学大学フロンティア材料研究所　　○服部真史、原亨和

Efficient ammonia production with aluminum hydride supported iron catalyst

by ○Masashi HATTORI and Michikazu HARA

１．研究目的

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

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

２．研究成果

２．１　触媒調製およびキャラクタリゼーション

触媒調製は以下の手順で行った。硝酸鉄、硝酸アルミニウム、硝酸カリウム、トリフルオロ酢酸を添加した水溶液を蒸発乾固後、大気中において 450 ℃で焼成し前駆体粉末を得た。なお、この時、モル比で Fe:Al:K=50:1:1 になるように調製した。この前駆体粉末をアンモニア合成雰囲気下（H_2, N_2 混合ガス流通雰囲気下: 60 mL/min, H_2/N_2=3）にて 400 ℃で還元し、触媒を得た（AlH-K^+/Fe）。

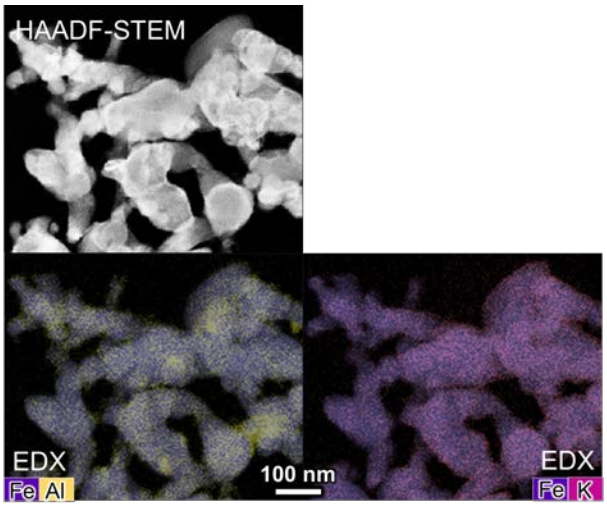


Fig. 1 AlH-K+/Fe の TEM および TEM-EDS 観察イメージ

Fig. 1 に調製した触媒の TEM および TEM-EDS 観察結果を示す。Fig. 1 より平均粒径 46 nm の Fe 粒子上に Al 種および K 種が分散担持された構造が確認された。一方、AlH-K^+/Fe および K 不添加の触媒（AlH/Fe）の XRD パターン（Fig. 2a）からは Fe に由来するピークのみ確認され、Al 種、K 種の化学状態についての情報が得られなかった。これらの触媒の XPS スペクトル（Fig. 2b,c）からは、K 種が K^+の化合物であること、Al 種は Al_2O_3 に近い位置にピークが表れるため Al^{3+}の化合物であることが示唆される。一方、AlH-K^+/Fe、AlH/Fe の IR スペクトル（Fig. 3）では、1730 cm^{-1} 付近に Al-H 結合に由来するピークが確認され、水素化アルミニウムが一部形成された Al 種が担持していることが明らかとなった。

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

２．２　触媒性能

Fig. 5 に各触媒の 300 ℃、0.9 MPa における重量当たりの触媒活性および体積当たりの触媒活性を示す。Fig. 5 より重量当たりの活性において、AlH-K$^+$/Fe の活性は工業用鉄触媒を上回るが、報告されている中で最も高い活性を持つ Ru 担持 Ba 添加 $Ca(NH_2)_2$ (Ru/Ba- $Ca(NH_2)_2$) [1] の半分以下の活性となる。一方、体積当たりの活性では、$Ca(NH_2)_2$ の重量密度の小ささから Ru/Ba- $Ca(NH_2)_2$ においても工業用鉄触媒と同程度の活性である。しかし、AlH-K$^+$/Fe においては、鉄粒子を主に構成されており重量密度が高く、体積当たりの活性は高くなる。そしてその活性は工業用鉄触媒を大きく上回り、3 倍程度の活性を示した。

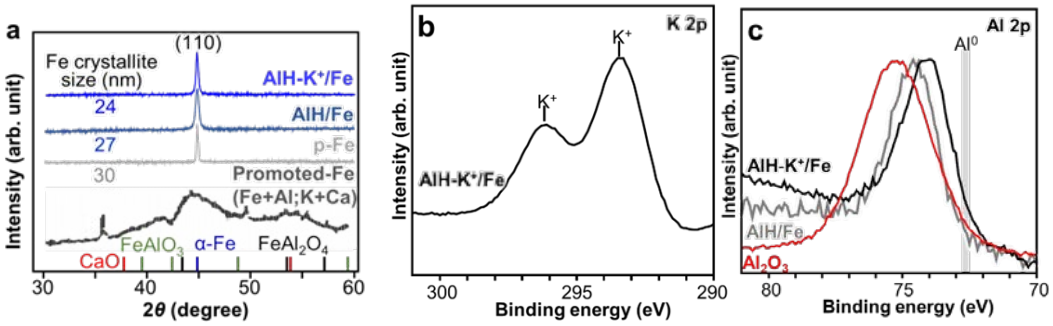


Fig. 2 AlH-K+/Fe の XRD パターンおよび XPS スペクトル

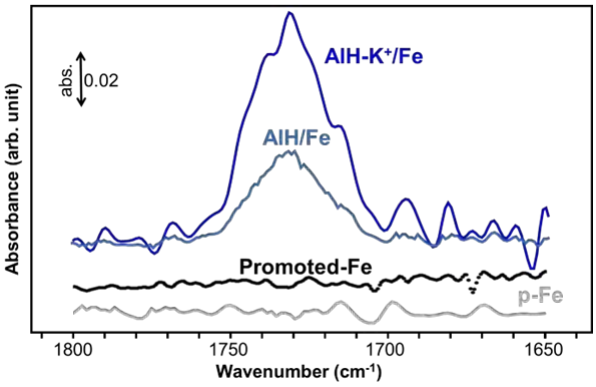


Fig. 3 AlH-K+/Fe および AlH/Fe の IR スペクトル

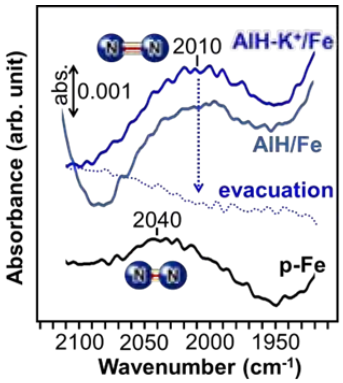


Fig. 4 AlH-K+/Fe および AlH/Fe に吸着した窒素の IR スペクトル

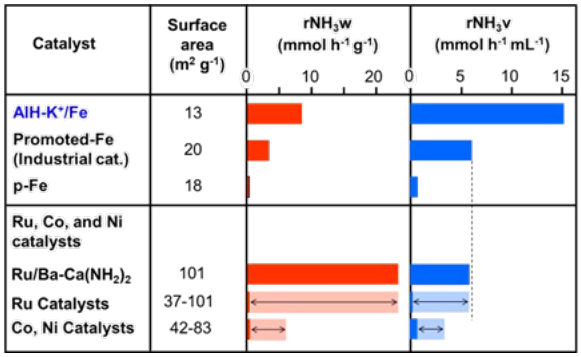


Fig. 5 300 ℃, 0.9 MPa における各触媒の重量当たりおよび体積当たりの触媒活性 [1-4]

３．参考文献

(1) M. Kitano et al. Self-organized ruthenium-barium core-shell nanoparticles on a mesoporous calcium amide matrix for efficient low-temperature ammonia synthesis., Angew. Chem. Int. Ed., **130**, 2678 (2018).

(2) K. Sato et al., Barium oxide encapsulating cobalt nanoparticles supported on magnesium oxide: Active non-noble metal catalysts for ammonia synthesis under mild reaction conditions. ACS Catal, **11**, 13050 (2021).

(3) M. Hattori et al., Solid solution for catalytic ammonia synthesis from nitrogen and hydrogen gases at 50 ℃, Nat. Commun., **11**, 2001 (2020).

(4) T.-N. Ye et al, Contribution of nitrogen vacancies to ammonia synthesis over metal nitride catalysts, J. Am. Chem. Soc., **142**, 14374 (2020).

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

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

	$SrTiO_3$	実用材料, Bi_2Te_3
資源の豊富さ	○ クラーク数 大	× Teのクラーク数 < Pt
毒性	○ 無し	× 有 （Te）
ZT @室温	× 0.08	○ ~0.8
$S^2\sigma$ @室温	○ 3.6 mW/mK²	○ 3.3 mW/mK²
κ @室温	× 12 W/mK	○ ~1.5 W/mK

表 1　酸化物熱電材料 $SrTiO_3$ と実用熱電材料 Bi_2Te_3 の特徴・特性の比較。

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

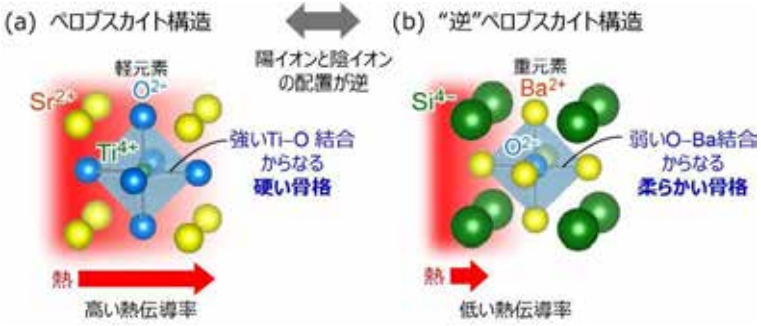


図 1 通常のペロブスカイト構造（a）と“逆”ペロブスカイト構造（b）の特徴の比較。

２．研究成果

２．１　$Ba_3(Si,Ge)O$ バルク多結晶体の低い熱伝導率

2Ba + Si (Ge)+ BaO → $Ba_3SiO(Ba_3GeO)$の反応式に従い、温度 750~900°C で固相反応させて、Ba_3BO のバルク焼結体を合成した。得られたバルク試料は X 線回折により、結晶相の同定および結晶構造を解析し、拡散反射率測定によってバンドギャップを評価した。σ・S・κの温度依存性を評価して ZT を算出した。最適温度で固相反応させることで、不純物を含まない Ba_3BO（空間群 *Pbnm*）のバルク焼結体を合成した。Ba_3BO の拡散反射率から、バンドギャップは 0.6 eV 程度の間接遷移型半導体であることが分かった。

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

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

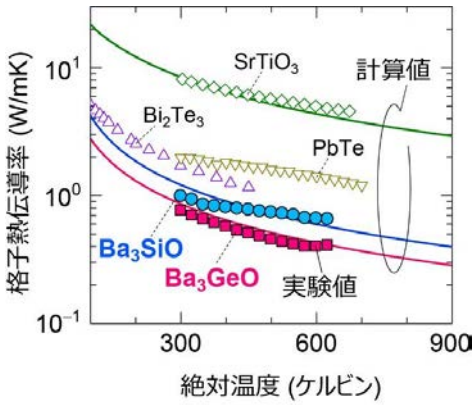


図 2 逆ペロブスカイト Ba_3SiO および Ba_3GeO の多結晶体における、格子熱伝導率（κ_{lat}）の温度変化。

２．２　毒性元素を含まない材料で過去最高の熱電変換効率

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

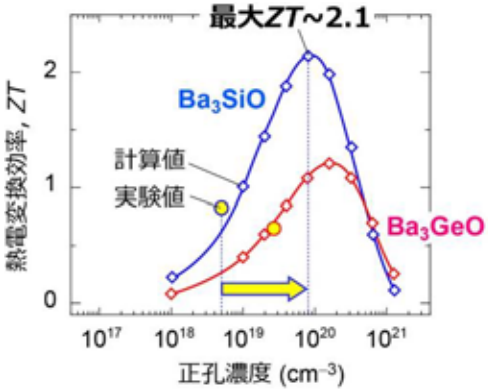


図 3 逆ペロブスカイト $Ba_3(Si,Ge)O$ 多結晶体の *ZT*。実験により得られた *ZT* は○で示している。◇と□は、第一原理計算で求めた、温度 327 度における *ZT* の正孔濃度依存性である。

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

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

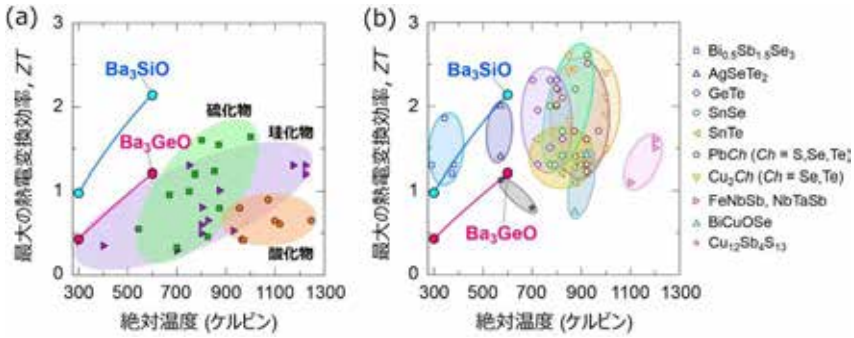


図 4 従来の高性能熱電材料との最大熱電変換効率 *ZT* の比較。（a）毒性元素を含まない硫化物（□）、珪化物（▷）、酸化物（◇）との比較。（b）毒性元素を含む高 *ZT* 熱電材料との比較。

３．参考文献

(1) X. He, S. Nomoto, T. Komatsu, T. Katase, T. Tadano, S. Kitani, H. Yoshida, T. Yamamoto, H. Mizoguchi, K. Ide, H. Hiramatsu, H. Kawaji, H. Hosono, and T. Kamiya, *Adv. Funct. Mater.* 33, 2313144 (2023).

(2) X. He, S. Kimura, T. Katase, T. Tadano, S. Matsuishi, M. Minohara, H. Hiramatsu, H. Kumigashira, H. Hosono, T. Kamiya, *Adv. Sci.* **11**, 2307058 (2024).

分野：環境・エネルギー材料分野

原子膜技術による環境・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 [1]。本年度は、新規無機ナノシートの開発とともに、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（図１）。

２．研究成果

2-1. 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 [2]。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 [3,4]。

2-2. 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 [5]。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。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 [6,7]。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。

2-3. 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 [8] を確立し、蓄電デバイス、発光デバイス、原子膜触媒、日射遮蔽膜などの開発に成功

した[9]。

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、阪大・阿部グループと共同で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[10,11]。



図１．当グループによる６研究プロの成果例.

３．参考文献

(1) 長田 実, “酸化物ナノシートのヘテロ構造集積と電子材料応用”, 応用物理 **93**, 690 (2024).
(2) E. Yamamoto *et al.*, “Solid-state surfactant templating for controlled synthesis of amorphous 2D oxide/oxyhydroxide nanosheets”, *Nat. Commun.*, **15**, 6612 (2024).
(3) S. Ando *et al.*, “Facile synthesis of Pd nanosheets and implications for superior catalytic activity”, *ACS Nano* **18**, 461 (2024).
(4) S. Ando *et al.*, “Atomic layer engineering of Pd nanosheets for an enhanced hydrogen evolution reaction”, *Nano Lett.*, **24**, 11239 (2024).
(5) S. Morita *et al.*, “Atomic layer engineering of ferroelectricity in Dion-Jacobson perovskites”, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 25221 (2024).
(6) Y. Li *et al.*, “Ferroelectricity in $CsPb_2Nb_3O_{10}$ and exfoliated 2D nanosheets”, *Dalton Trans.* **53**, 18122 (2024).
(7) M. Shimada *et al.*, “Mechanical exfoliation of non-van der Waals solids: A study of layered perovskite ferroelectric $CsPb_2Nb_3O_{10}$”, *Chem. Lett.*, DOI: 10.1093/chemle/upaf006.
(8) Y. Shi *et al.*, “Ultrafast 2D nanosheet assembly via spontaneous spreading phenomenon”, *Small* **20**, 2470271 (2024).
(9) H. Tsunematsu *et al.*, “Hetero-assembly design of 2D oxide nanosheets for tailored thermal shielding materials”, *Appl. Phys. Express* **17**, 015002 (2024).
(10) F. Li *et al.*, “Understanding the role of solvents in bottom-up synthesis of multi-element hydroxides”, *RSC adv.* **14**, 75 (2024).
(11) T. Kozawa *et al.*, “Beyond fertilizers: NH_4ZnPO_4 for the reversible chemical storage of ammonia”, *Adv. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1002/admi.202400729.

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、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、酸窒化物および酸フッ化物ナノシートの合成と電子・局所構造評価を実施した。

２．研究成果

２．１　酸窒化物ペロブスカイトナノシートのバンドエンジニアリング

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。酸窒化物ペロブスカイトナノシートに関する研究については、窒素導入による高機能化や電気化学的測定によるバンド構造変化が報告されている[3]。本研究では、これまでに行われていないカチオン組成と窒素導入が電子構造に与える影響の調査のために、酸窒化物ペロブスカイトナノシート$(Ca_{1-x}Sr_x)_2(Nb_{1-y}Ta_y)_3(O,N)_{10}$の合成と紫外光電子分光（UPS）および低エネルギー逆光電子分光（LEIPS）[4]を用いた電子構造解析を実施した。

酸窒化物ペロブスカイトナノシートは、Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト $Rb(Ca_{1-x}Sr_x)_2(Nb_{1-y}Ta_y)_3O_{10}$ をアンモニア流通下で焼成することで合成した層状酸窒化物の剥離により得た。AFM 観察から、カチオン組成によらず、厚み約 2 nm、横サイズ 0.5~2.0 μm のナノシートが確認された。電子回折測定では、ペロブスカイトの正方もしくは直方格子に帰属可能なパターンが観測された。加えて各元素の XPS スペクトルより、アニオン欠損がないと仮定したとき、層状化合物の Ca/Sr 比と Nb/Ta 比を維持した$(Ca_{1-x}Sr_x)_2(Nb_{1-y}Ta_y)_3O_{9.77}N_{0.23}^{1.2-}$で表わされる酸窒化物ペロブスカイトナノシートが得られていることが明らかとなった。UPS スペクトルの立ち上がりから算出した価電子帯上端準位（E_{CBM}）は、$x = 1, y = 0$ の試料において同型・同カチオン組成のナノシートと比較すると、真空準位基準で 7.08 eV から 6.75 eV へと正側へのシフトが確認された。Nb/Ta 比が異なるナノシート間での UPS および LEIPS スペクトルを比較すると、フェルミ準位基準で、Ta 量が増えるほど UPS スペクトルは負側に、LEIPS スペクトルは正側にシフトしていた（Fig. 1）。E_{CBM} はカチオン組成により変化がなかったことから、Ta 固溶によりフェルミ準位と価電子

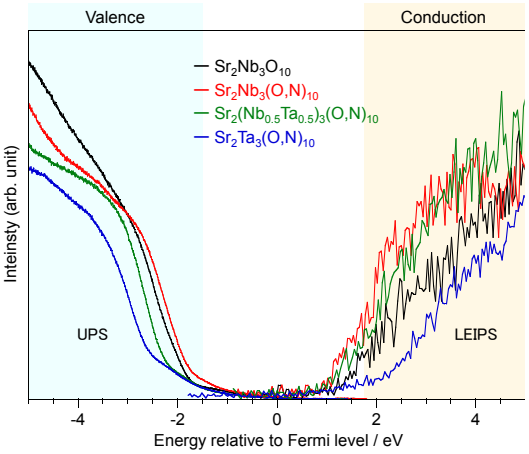


Fig. 1 UPS and LEIPS spectra of perovskite oxide and oxynitride nanosheets.

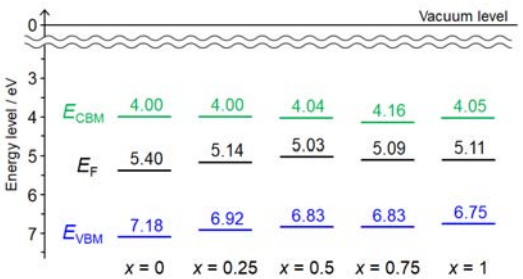


Fig. 2 Band structures of $(Ca_{1-x}Sr_x)_2Nb_3(O,N)_{10}$ nanosheets determined by UPS and LEIPS.

帯下端準位（E_{CBM}）が正側へのシフトし、その結果、E_g が広がることが明らかとなった。$(Ca_{1-x}Sr_x)_2Nb_3(O,N)_{10}$ ナノシートでは、カチオン組成による E_{CBM} の変化は見られず、E_{VBM} が Sr 固溶量の増加に伴いわずかに上昇することが確認された（Fig. 2）。Nb/Ta 固溶体では、価電子帯を形成する Nb4d 軌道にエネルギー準位の高い Ta5d 軌道が導入されることで E_{CBM} の引き上げが起こったと考えられる。ペロブスカイト化合物の Ca/Sr 固溶体では、イオン半径の小さな Ca イオンが存在することで構造にゆがみが生じ、E_{CBM} が上昇することで E_g が大きくなることが多い [5]。$(Ca_{1-x}Sr_x)_2Nb_3(O,N)_{10}$ ナノシートでは Ca/Sr 比に対する E_g の大小関係は既報と同じであるものの要因が E_{VBM} の下降であり、バルク体とは異なる電子構造変化が起こっていることが示唆された。

２．２　酸フッ化物ペロブスカイトナノシートの合成および第一原理計算による局所構造解析

酸フッ化物は電気陰性度が最大のフッ素を含むことから特異な電子構造をもちうる。しかしながら、酸フッ化物無機ナノシートの例は多くはない。そこで本研究ではナノシートライブラリの拡張を目指し、層状ペロブスカイト酸フッ化物 Rb*Ln*TiNbO$_6$F (*Ln* = La, Pr, Nd)の剥離ナノシート化を実施した。このとき、*Ln* により剥離挙動に違いがみられたために、第一原理計算により層状化合物の局所構造を解析することで、その要因の調査を試みた。

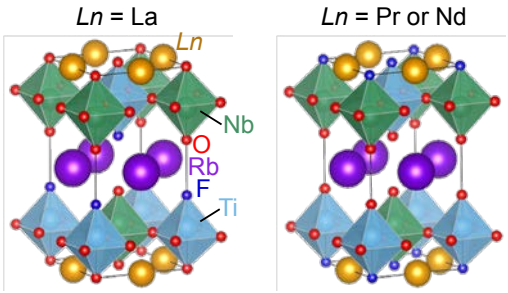


Fig. 3 Structures of $Rb_2Ln_2Ti_2Nb_2O_{12}F_2$ with the lowest energy calculated by DFT.

既報 [6] に基づき Rb*Ln*TiNbO$_6$F を合成し、酸処理後、四級アミン水溶液中で振とうすることにより剥離ナノシート化を行った。各種測定により、得られたナノシートは出発物質のカチオン比を維持したペロブスカイトナノシートであることを確認した。酸処理後の層状化合物粉末の元素分析をおこなうと、La 体ではすべての粒子でほとんど Rb が検出されなかったことに対し、Pr 体および Nd 体では、Rb が残存した粒子が多数観察され、さらに、粒子ごとに Rb 量にばらつきがあった。Rb*Ln*TiNbO$_6$F の構造は、Ti と Nb および O と F はディスオーダーしているとして報告されている。このことから、粒子間で局所構造が異なるために、酸処理時におけるイオン交換能に差異が出たものと考えた。そこで、第一原理計算により Rb*Ln*TiNbO$_6$F の安定構造の決定し、その局所構造の比較を試みた。スーパーセルは、非等価な構造パターンを算出することが可能な SHRY[7] を用いて、20 種類の構造に対して全エネルギー計算を実施した。得られた最安定構造を比較すると、La 体ではすべての F が層間側に配位していたことに対し、Pr 体と Nd 体は、層内側、すなわち、希土類に配位するサイトに位置していた。Crystal Orbital Hamilton Population（COHP）解析を実施すると、La 体は Pr 体および Nd 体と比較して、層間イオンである Rb とアニオンの結合が弱いことが示された。これらのことから、アニオン位置の変化により層間イオンの結合性に違いが生じ、イオン交換能が異なったと推察した。

３．参考文献

(1) T. Taniguchi, L. Nurdiwijayanto, R. Ma, T. Sasaki, T. 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、C. W. Hsu, T. Ideta, K. Awaya, M. Tsushida, T. Sato, K. Yanagisawa, K. Kimoto, K. Hatakeyama, M. Koinuma, S. Ida, Preparation of Multifunctional Metal Oxynitride 2D Crystals and Oriented Transparent Free-Standing Oxynitride Films, *Chem. Mater.*, 33, 6068-6077 (2021).

(4) H. Yoshida, Near-ultraviolet inverse photoemission spectroscopy using ultra-low energy electrons, *Chem. Phys. Lett.,* 539-540, 180-185 (2012).

(5) Y. Wang, S. Wei, X. Xu, $SrTaO_2N$-$CaTaO_2N$ solid solutions as efficient visible light active photocatalysts for water oxidation and reduction, Appl. Catal. B, 263, 118325 (2020).

(6) G. Caruntu, L. Spinu, J. B. Wiley, New rare-earth double-layered-perovskite oxyfluorides, Rb*Ln*TiNbO$_6$F (*Ln* = La, Pr, Nd), *Mater. Res. Bull.*, 37, 133-140 (2002).

(7) G.I. Prayogo, A. Tirelli, K. Utimula, K. Hongo, R. Maezono, K. Nakano, SHRY: Application of Canonical Augmentation to the Atomic Substitution Problem, *J. Chem. Inf. Model.*, 62, 2909-2915 (2022).

分野：環境・エネルギー材料分野

固体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。特に、アモルファスナノシートは、その特異な特性や構造から、結晶性ナノシートとは異なる機能を発現することが知られている。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、我々は界面活性剤「固体」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。固体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]やアモルファスシリカナノシート[2]など様々なナノシート合成を達成している。本年度は、昨年度に開発した固体の界面活性剤結晶を利用したアモルファスナノシート合成をさらに発展させ、そのメカニズムや適応範囲の解明を行った。[3]

２．研究成果

2.1 アモルファス酸化物・オキシ水酸化物ナノシートの合成

界面活性剤結晶およびナノシートの合成は、昨年度と同様に各種金属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。この際、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、このホルムアミドに浸漬中のナノシート形成メカニズムを調査した。このアモルファスナノシートは、界面活性剤結晶中から徐放される金属種が、同時に形成したオクタデカノールを鋳型として得られていることが示唆された。さらに、本合成手法の適応範囲を調査するために、多様な金属種を用いて界面活性剤結晶を合成した。2 価および 3 価の金属種を用いた場合には、ほぼすべて

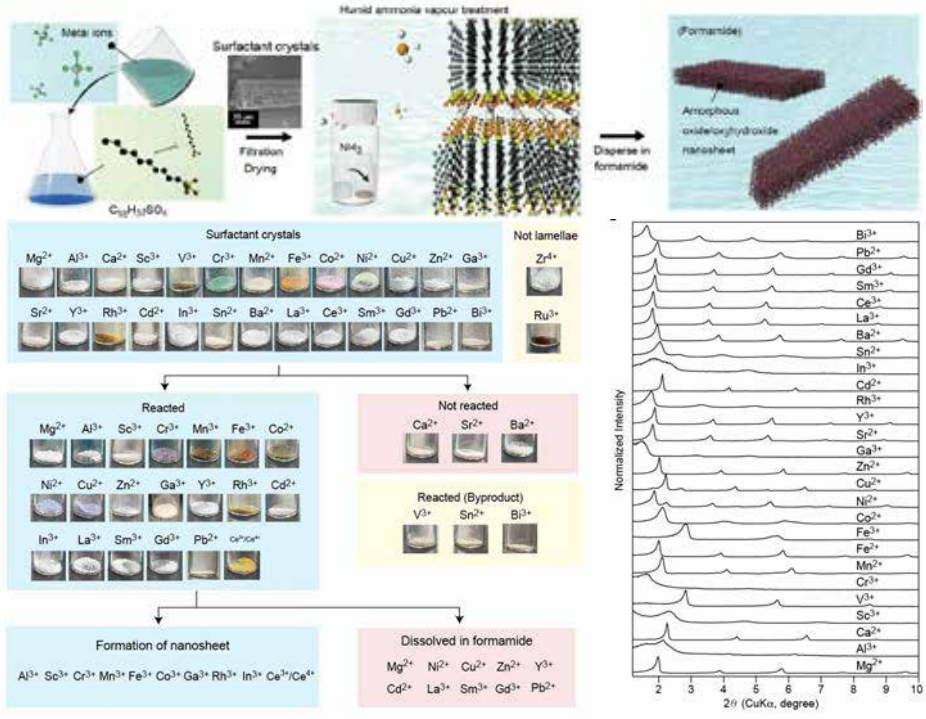


Fig. 1 アモルファスナノシートの合成方法と各種金属種を用いて合成した界面活性剤結晶粉末の外観および XRD パターン

の金属種で界面活性剤結晶を合成することができたが、アンモニア蒸気処理後には一部の金属種は界面活性剤内部ではなく外部析出してしまうことが分かった。最終的に、ホルムアミド浸漬処理後にナノシートを形成するのは、Al^{3+}、Cr^{3+}、Mn^{3+}、Fe^{3+}、Co^{3+}、Ga^{3+}、Rh^{3+}、In^{3+}などの中性条件で水酸化物やオキシ水酸化物の析出反応進行するものであった。一方で、中性条件でアクア錯体が安定に存在するランタノイドや 2 価金属種はいずれもホルムアミド浸漬後に溶解してしまった。今後、界面活性剤結晶内部での金属種の加水分解反応などを制御することで、これらの金属種を利用したアモルファスナノシートも可能になると想定している。さらに、得られたナノシート上には電極を配置することも可能であり、実際にアモルファス酸化物/オキシ水酸化ガリウムナノシート上に 4 電極を構築することにも成功した。これらのアモルファスナノシートの導電特性などの評価に繋げていく予定である。

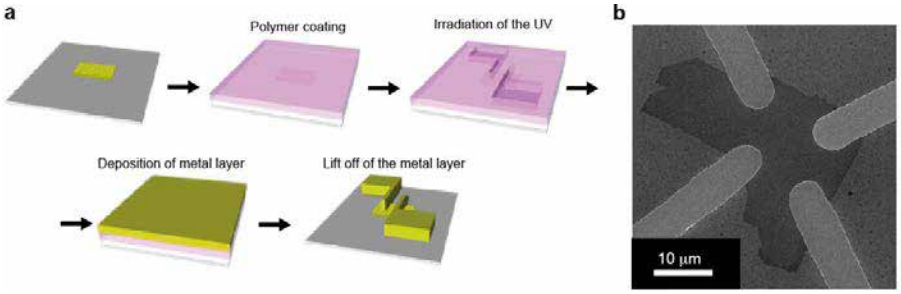


Fig. 2 (a) アモルファスナノシート上での電極構築方法および構築した電極の SEM 像

2.2 固体界面活性剤を用いた単結晶酸化物ナノシートの合成

界面活性剤結晶から溶液中で金属種を徐放しつつ、鋳型合成することでナノシートを合成する技術をさらに発展させ、水熱処理により単結晶性ナノシートを合成する技術を開発した。本年度はセリアを対象に、界面活性剤結晶を用いた単結晶性ナノシート合成およびその形成メカニズム調査を実施した。単結晶性セリアナノシートは非常に高い分散安定性を有しており、高品質なコロイド溶液として得られていた。TEM 観察および SAED パターンからは蛍石型セリアに帰属される明瞭なスポットが観測され、ナノシート積層部分を横から観察したところ 1nm 厚みのシート状物質が見られた。以上のことから、界面活性剤結晶を用いた単結晶性セリアナノシートの合成が確認できた。このセリアナノシートの形成過程を調査したところ、界面活性剤結晶から徐放されたセリウム種が、わずかに溶解した界面活性剤と相互作用してナノシートを形成していることが示唆された。

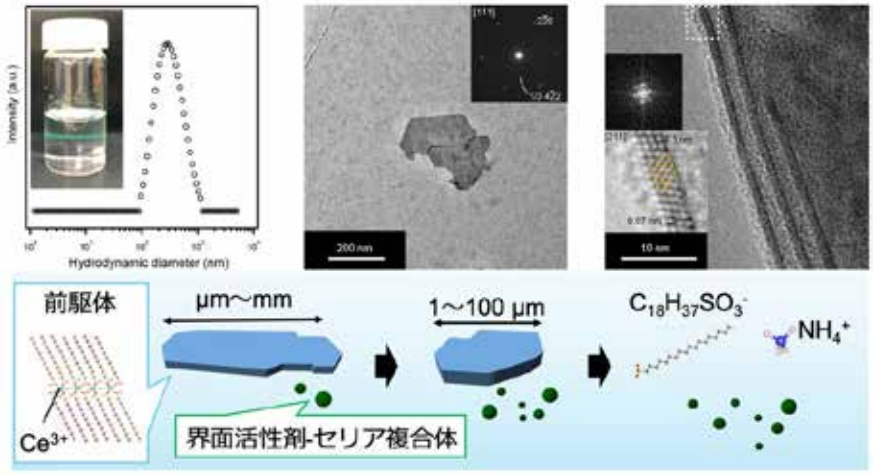


Fig.3 単結晶性セリアナノシートの合成とその形成メカニズム

３．参考文献

(1) E. Yamamoto, A. Suzuki, M. Kobayashi, M. Osada, Tailored Synthesis of Molecularly Thin Platinum Nanosheets Using Designed 2D Surfactant Solids, *Nanoscale,* 14(32) 11561-11567 (2022).
(2) E. Yamamoto, K. Fujihara, Y. Takezaki, K. Ito, Y. Shi, M. Kobayashi, M. Osada, Free-Standing Molecularly Thin Amorphous Silica Nanosheets, *Small,* 19(22) 2300022 (2023).
(3) E. Yamamoto, D. Kurimoto, K. Ito, K. Hayashi, M. Kobayashi, M. Osada, Solid-state surfactant templating for controlled synthesis of amorphous 2D oxide/oxyhydroxide nanosheets, *Nat. Commun.* 15 6612 (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、中西 和樹
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, Kazuki NAKANISHI, 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。

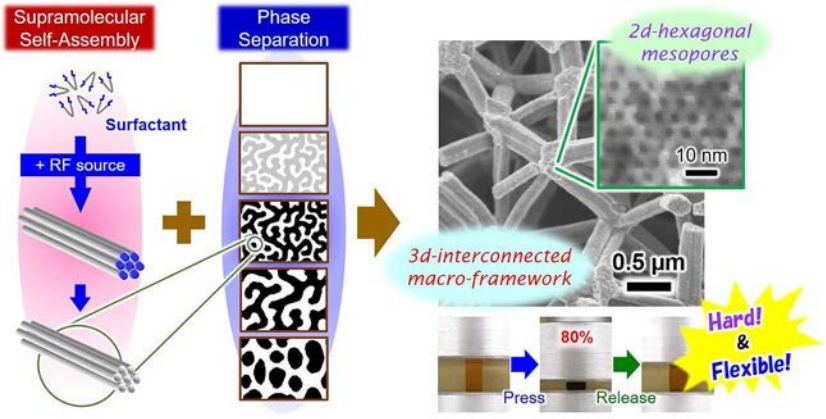


Fig. 1 ミセル鋳型法と相分離法を組み合わせたゾルーゲル反応により作製されたハード柔軟性を有する多孔質フェノール樹脂.

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。昨年度までの結果では、モノマーとして使用する resorcinol の一部を 3-aminophenol（3-AP）に置換することで作製したアミノ基を有するフェノール樹脂多孔体、および酸化処理により表面を親水化させたハード柔軟 RF ゲルについて、擬似体液への浸漬によるヒドロキシアパタイトの析出試験[3]を行ったが、有意なヒドロキシアパタイトの析出挙動は確認されなかった。そこで、今年度は、Ca^{2+}イオンを予め吸着させたハード柔軟 RF ゲルを作製することにより、ヒドロキシアパタイトの析出能を向上させることを目指した。

2．研究成果

RF ネットワークのメチレン架橋部位を酸化してカルボキシル基へと変化させることで、親水性のハード柔軟 RF ゲルを作製可能である。そこで、RF ゲルを過酸化水素水（H_2O_2 aq.）に含浸させ、加熱することで緩やかに酸化反応を進行させ、ゲルの表面を親水化する処理を行った。異なる条件で酸化処理を施した多孔質 RF ゲルのフーリエ変換赤外分光分析（FT-IR）結果を Fig. 2 に示す。H_2O_2 濃度を増加させるに従い、O–H 伸縮振動に帰属される 3400 cm^{-1} 付近のバンドとカルボキシル基の C=O 伸縮振動に帰属される 1720 cm^{-1} 付近のバンドの強度が増加する傾向が見て取れる。また、ゲル表面に水滴を滴下すると、未処理の RF ゲルでは水滴がはじかれる（接触角 ~140 °）のに対し[2]、酸化処理を施した試料では水滴が速やかにゲルに吸収される様子が観察された。

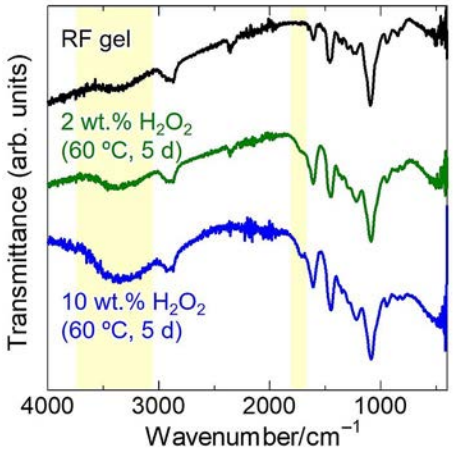


Fig. 2　異なる条件で酸化処理を施した多孔質 RF ゲルの FT-IR スペクトル.

以上のことから、親水性を有するハード柔軟 RF ゲルが得られたことを確認した。また、熱重量分析の結果、ハード柔軟多孔質 RF ゲル中の界面活性剤は、酸化処理により多少溶出するものの依然として大部分が RF ゲル中に維持されることを確認した。

親水化処理を施したハード柔軟 RF ゲルに対し、酢酸カルシウム溶液への浸漬による Ca^{2+}イオン吸着を試みた。具体的には、ハード柔軟 RF 試料を 1 M $Ca(CH_3COO)_2$ 水溶液に 60 度で 3 日間含浸させた後、蒸留水で洗浄することで、吸着した Ca^{2+}イオンのみをゲル中に残すことを目指した。走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光測定（SEM-EDX）により、多孔質ゲルに吸着した Ca^{2+}イオンの様子を確認したところ、2 wt.%程度しか Ca^{2+}イオンが吸着されていないことが判明した。これは、蒸留水による洗浄により、一度吸着した Ca^{2+}イオンが再び溶出したためであると考えられる。

そこで、洗浄に使用する溶媒を蒸留水からヘキサンへ変更することで、Ca^{2+}イオンが再び溶出するのを防ぐことを試みた。得られた試料の SAM-EDX 結果を Fig. 3 に示す。ゲル中に吸着した Ca^{2+}イオン量が、11～12 wt.%程度へと増加した一方、Ca のマッピング像から分かるように、不均一に Ca に由来する化合物が析出している様子が確認された。現在、条件の最適化により不均質な部分を除去することを試みるとともに、生体親和性の評価を進めている。今後、アミノ基置換フェノール樹脂多孔体に関しても、Ca^{2+}イオン吸着による生体親和性の向上に関する検討を行う予定である。

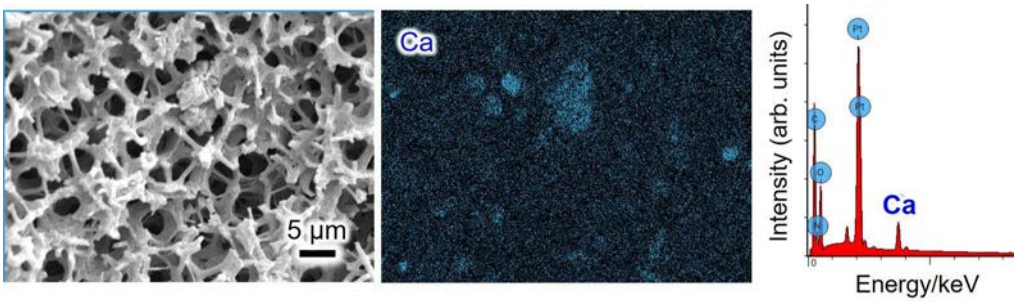


Fig. 3　Ca^{2+}イオンを吸着させた多孔質 RF ゲル（ヘキサン洗浄）の SEM-EDX 結果.

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

スピン熱磁気現象による高効率熱電変換素子の創成

名古屋大学 未来材料・システム研究所　　○水口将輝

Development of high-efficiency thermoelectric conversion devices based on spin caloritronics

by ○Masaki MIZUGUCHI

１．研究目的

地球温暖化に代表される環境面における大規模な変動や、世界人口の爆発的な増加は、今般のエネルギー消費を飛躍的に増大させる一因となっている。そのため、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現象において高い性能を持ったエネルギー材料創成のブレークスルーが必要不可欠である。このような背景の下、ナノ構造を巧みに利用した材料を積極的にエネルギー変換に活用する施策が注目されている。

本研究では、ナノ構造と全く新しいエネルギー変換手法の 2 つの基軸を組み合わせることにより、革新的に高効率なエネルギー変換材料の創成を目指す。ナノ構造として、高度な設計・制御の方法論に基づいた、ナノスケールのドット、ワイヤ、空隙などを有機的に組み合わせた各種構造を作製し、熱・スピン・電界といったパラメータ間の交差相関現象を背景としたエネルギー変換材料を創成する。研究遂行の際には、詳細な構造評価と解析的な理論の構築を進め、試料作製の指針として知見のフィードバックを図る。本研究課題の目標を達成することにより、既存のエネルギー材料の置き換えをねらうと同時に、エネルギー変換現象・技術に係る総合的な学理の構築と課題の解決手段の獲得もねらう。

２．研究成果

２．１　磁性元素を添加した SnSe 薄膜における異常ネルンスト効果

高いゼーベック係数を有する SnSe において、ゼーベック効果による電荷流が Fe によるスピン軌道相互作用や不純物散乱などによって横方向に変換されることにより、大きな異常ネルンスト電圧が生み出されることが期待される(図 1)。そこで、スパッタリング法により、酸化被膜付き Si 基板上に Fe 元素を添加した SnSe 薄膜を成膜し、その異常ネルンスト効果を調べた。Fe は DC マグネトロン方式で、SnSe は RF マグネトロン方式で共スパッタを行い、成膜後アニール処理を施した。また、それぞれのパワーを調整することにより、Fe 含有比率が異なる SnSe 薄膜を作製した。X 線回折 (XRD) により各試料の結晶構造を、振動試料型磁力計 (VSM) により磁気特性を測定した。物理特性測定システム (PPMS) により各試料の異常ホール効果、ゼーベック効果、異常ネルンスト効果の測定を室温で行った。

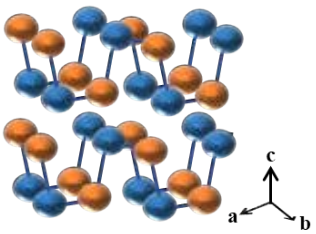


Fig.1 SnSe の結晶構造

XRD の結果から、SnSe の(002)および(004)ピークの低角側へのシフトが確認され、Fe の添加による c 軸方向への伸長が示唆された。一方、(110)面は縮小しており、ポアソン効果による SnSe 結晶格子の変形が考えられる。このことから、SnSe のファンデルワールス結合により生じた層間空間に Fe が侵入した可能性が示唆される。Fe を 23.5%添加し、150℃で 1 時間アニール処理を施した試料の断面 TEM 像における Fe 元素マッピングを行った結果、Sn および Se は一様に分布しているのに対し、Fe は層状に局在化していることが確認された。これらの XRD の結果を総合的に考えると、アニール処理により、c 軸配向した SnSe 結晶が Fe を含む層と含まない層に分離したと推測される。VSM の測定結果から、11.2%を超える Fe を添加した試料において自発磁化が確認され、さらに、Fe の添加率が増加するにつれて飽和磁化も大きくなることが明らかになった。PPMS による測定結果では、Fe を添加したことで SnSe のゼーベック係数が低下する現象が確認された。これは、Fe が供給する電子キャリアが、SnSe 由来の p 型キャリア（正孔）の寄与を抑制し、その結果、熱起電力が減少したためと考えられる。異常ホール抵抗率は縦抵抗率の大きい試料で増加する傾向が見られた。この結果から、不純物散乱とスピン軌道相互作用による外因性機構がこの現象に関与していると推測される。また、異常ネルンスト効果についても、異常ホール抵抗率と相関した増加が観測された。特に、Fe を 23.5%添加し、150℃で 1 時間のアニール処理を施した試料で、横ゼーベック係数が大きく上昇する結果となった。

２．３　FePt 薄膜における異常ネルンスト効果の電界制御

異常ネルンスト効果の大きさ、磁場依存性を電界により制御することは、低磁場における高効率発電、温度勾配のみによるスイッチングなどの応用につながる。そこで、本研究では強磁性材料への電界印加によって異常ネルンスト効果を制御することを目的とした。MgO(001)基板上にマグネトロンスパッタリングにより Fe シード層(1 nm), Au バッファ層(5 nm), FePt 層(2 nm)を成膜し、FePt 薄膜試料を作製した。Fe, Au を室温、FePt を 300℃で成膜し、FePt 成膜後に 450℃で 30 分の熱処理を施した。試料をフォトリソグラフィ、反応性イオンエッチング、およびリフトオフによってホールバー形状およびサーモパイル構造にパターニングした。サーモパイル構造とは磁性細線と非磁性細線を交互に、直列に繋いだ構造であり、磁性細線として FePt を、非磁性細線として Cr バッファ層(5 nm), Au 層(50 nm)を用いた。異常ホール効果、異常ネルンスト効果の測定を PPMS により室温で行った。試料面直方向に磁場を印加し、FePt 膜に電子が蓄積される方向を正のゲート電圧の方向とし、イオン液体フィルムを介してゲート電圧を印加した。

図 2 に示すように、+1.5 V のゲート電圧印加による異常ホール効果, 異常ネルンスト電圧の変調が確認された。どちらについても低磁場領域での磁場依存性が変化しており、これらの変化はゲート電圧の印加による FePt の磁気異方性の変化に由来するものであると考えられる。また、0 V, +1.5 V のゲート電圧を繰り返し印加して異常ネルンスト効果の測定を行ったところ、この変化が可逆的であることが確かめられ、異常ネルンスト効果の電界制御による素子応用への可能性が示された。

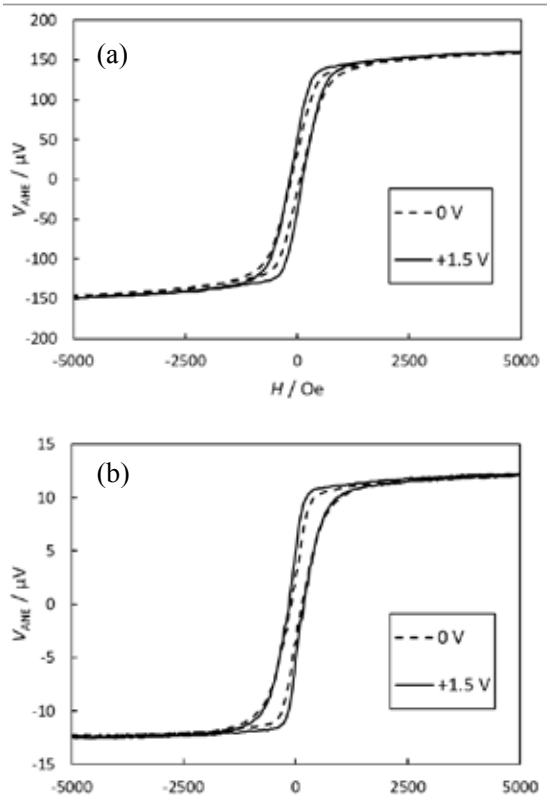


Fig.2 ゲート電圧 0 V, +1.5 V における (a) 異常ホール電圧, (b) 異常ネルンスト電圧の磁場依存性

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).

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

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

by ○Takashi NAKAMURA

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多様なアニオン欠陥を導入することで、蓄電材料におけるアニオン欠陥の機能を明らかにする。これは将来的に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る知見である。上記コンセプトを実証するため、アニオン空孔を多量に保有できるスピネル酸化物正極 $LiMn_2O_4$ をターゲットに選択した。本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（$F_O^{\cdot}$）を導入する。合成した $LiMn_2O_4F_x$ 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

$LiMn_2O_4$ は固相反応法により合成した。フッ素欠陥を導入するための電気化学リアクターの模式図を図 1 に示す。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 Pt 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、対象材料にフッ素を導入する。図 1 に示す電気化学リアクターを用いて、250℃にて $LiMn_2O_4$ への F 欠陥導入処理を行った。フッ素欠陥導入前後のサンプルの X 線回折法（XRD）より、フッ素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分かった（図 2-a）。また X 線光電子分光測定（XPS）より、リアクター通電量が大きいほど、サンプル表面の F1s ピークシグナルは大きくなる傾向が確認された（図 2-b）。これは通電量に合わせてサンプル表面のフッ素濃度が増加していることを示唆する結果である。以上の結果は、代表者が開発した電気化学的アニオンドープ技術により、蓄電材料にアニオン欠陥を自在にドープすることができることを示している。

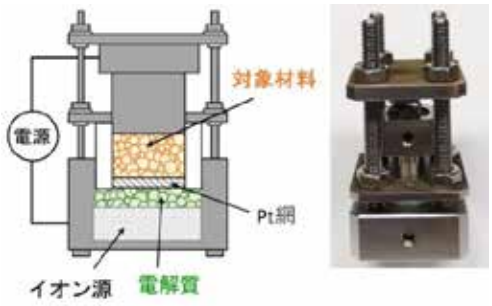


図 1. アニオン欠陥導入用電気化学リアクターの模式図と写真

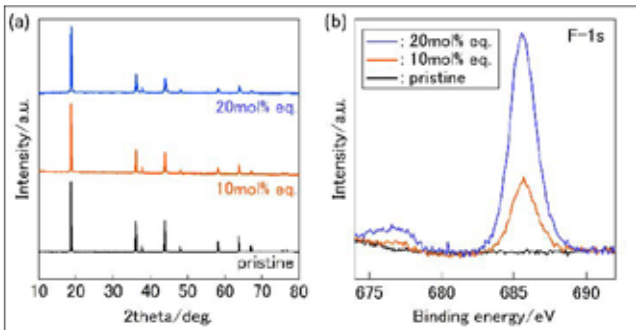


図 2. 電気化学的に F 欠陥導入した $LiMn_2O_4$ の分析結果。(a) XRD パターン、 (b) XPS スペクトル

２．４　電池特性評価

活物質:アセチレンブラック:PDVF = 70:20:10（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 mol/L $LiPF_6$ EC-DMC (EC:DMC=3:7)、セパレーターとして 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 10 回目充放電時の充放電曲線および充放電サイクル時の容量変化を示す。フッ素ドープにより、作動電圧が微増する傾向（～20 mV 程度）が確認できた。これは先行研究で報告されているとおり、電気陰性度の高いフッ素をドープしたためであると考えられる [5]。また各サンプルの 100 サイクル時の容量維持率はそれぞれ LMO4: 89%、LMO4-d: 48%、LMO4-dF10: 71%、LMO4-dF20: 53%となった（図 3-b）。アニオン欠陥がほぼ無い LMO4 に対して、$V_O^{\cdot\cdot}$を含有した LMO4-d 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検討でも確認できた。一方、$F_O^{\cdot}$を導入したサンプルでは LMO4-d よりも容量劣化が抑制された。しかしその放電容量は酸素アニールした LMO4 に及ばなかった。この理由として、サンプル中に残存する$V_O^{\cdot\cdot}$が、$F_O^{\cdot}$導入による電極特性改善効果を打ち消してしまっている可能性が考えられる。別材料での検討の中で、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おり、今回合成した LMO4-dF10 および LMO4-dF20 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 LMO4 よりも優れた電池特性が期待できる。

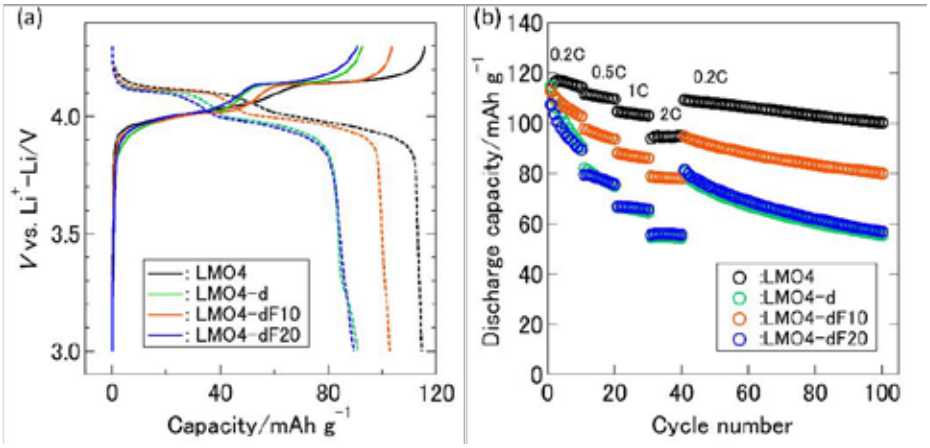


図 3. アニオン欠陥を制御した $LiMn_2O_4F_x$ の(a) 10 サイクル目の充放電曲線、(b)サイクルおよびレート特性。1C = 148 mAh g^{-1} で電流値を設定。

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

高分子硫黄電極を用いたリチウム硫黄電池の高密度化

早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構　○小柳津研一

High-density lithium sulfur batteries with polymeric sulfur electrodes

by ○Kenichi OYAIZU

１．研究目的

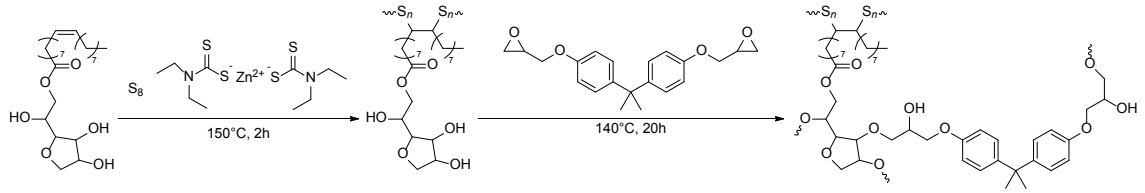
リチウム硫黄電池は正極活物質である硫黄が高容量を示すことから広く注目されている。リチウム硫黄電池に固体電解質を適用すると，電解液への多硫化物イオンの溶出の懸念はなくなる一方で，有機系の電解質溶液を用いる場合に比べて充放電レート特性が顕著に低下することが課題となっている。

本研究では，正極活物質として単体硫黄より柔軟な硫黄含有エラストマー高分子を新たに合成し，これを正極活物質に適用することで，界面抵抗の低下によりレート特性が向上することを明確にした。また，レドックス活性な電荷移動メディエータを正極活物質に組み合わせることで，更にレート特性が向上することを明らかにした。以上を総合して，活物質の機械的性質と電池性能の相関について新たな知見を見いだしたので報告する。

２．研究成果

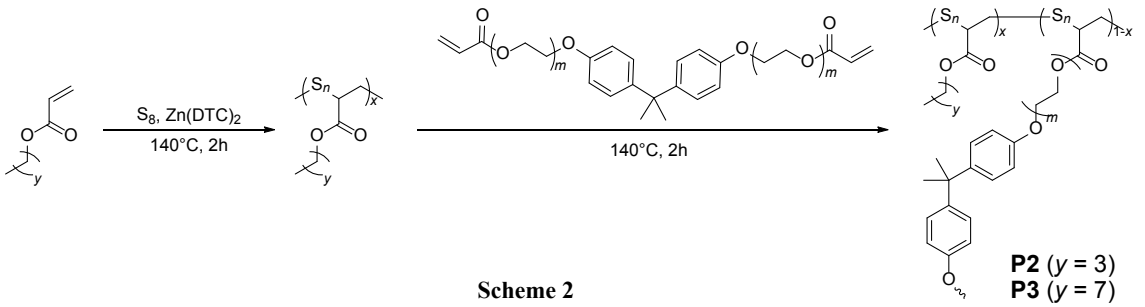
２．１　硫黄含有ポリマーの合成

硫黄含有ポリマーは，環状硫黄が開環した硫黄ラジカルとモノマーが重合してポリスルフィド構造を有する共重合体を与える「逆加硫」によって合成した。C=C 二重結合を一つ有するモノマーと単体硫黄を原料として線形のポリマーを得たあと，架橋剤を添加して架橋構造を有する硫黄含有ポリマーへ誘導した。モノマーSpan 80，単体硫黄，触媒ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛 $Zn(DTC)_2$ を 150℃で 2 h 攪拌後，架橋剤ビスフェノール A ジグリシジルエーテルを加えて 140℃で 20 h 攪拌することで **P1** を得た（**Scheme 1**）。モノマーに対し架橋剤を 0.72 eq，0.36 eq 添加することで，架橋密度の異なる 2 種類のポリマー**P1-a**，**P1-b** をそれぞれ合成した。



Scheme 1

次に，アクリル酸ブチル（BA）またはアクリル酸 *n*-オクチル（OA），単体硫黄，触媒 $Zn(DTC)_2$ を 140℃で 2 h 攪拌後，架橋剤ビスフェノール A ポリエチレングリコールジエーテルジアクリレート（m = 約 1.5）をモノマー比 0.5 eq 加え 150℃で 2 h 攪拌し，硫黄含有ポリマー**P2**，**P3** を得た（Scheme 2）。



Scheme 2

得られたポリマーの化学構造については，IR スペクトルにおけるモノマーC=C-H 伸縮振動および架橋剤のエポキシ基由来のピークの減少，架橋剤 C-O 伸縮振動および芳香環 C-H 変角振動由来ピークの出現などから，重合に伴う C=C 二重結合の消費と架橋剤の導入が示された。硫黄含有率は元素分析によって求めた。**P1** では架橋剤の増加に伴い硫黄含有率が低下した。**P2**，**P3** は **P1** よりコンパクトなモノマーを用いたことで硫黄含有率が向上した。

２．２　機械的性質

P1～**P3** は S-S 曲線において広い弾性領域を示し，**P1-a** と **P1-b** を比較すると，架橋剤を減らすことで初期勾配から求めたヤング率が減少した。**P2** と **P3** の比較では、側鎖アルキル基の伸長によってヤング率が減少した。動的粘弾性測定によって求めた 25℃における貯蔵弾性率は，ヤング率と同様の傾向を示した。以上より，架橋密度やコモノマーの選択により力学的性質をコントロールできることがわかった。各重合条件で得られたポリマーの硫黄含有率，熱・機械的性質について **Table 1** に示す。

Table 1 Thermal and Mechanical Properties of Sulfur-Containing Polymers

sample	feed ratio of crosslinker / monomer (-)	sulfur content (wt%)[a)]	T_g (°C)	Young's modulus (MPa)	storage modulus at 25°C (MPa)
P1-a	0.71	38	3.7	1.63[b)]	1.6
P1-b	0.36	44	-3.1	0.39[c)]	0.35
P1-c	0.18	46	-13.5	0.39[c)]	0.17
P2	0.50	63	-12.5	0.76[c)]	4.4
P3	0.50	57	-21.9	0.25[c)]	0.41

a) Determined by elemental analysis b) strain 0-1% c) strain 0-5%

２．３　電極・電池作製と全固体リチウム硫黄電池の充放電特性

遊星型ボールミルを用いたメカニカルミリングにより，活物質 (単体硫黄または各硫黄含有ポリマー)，導電助剤 Super P, 固体電解質 (75Li2S-25P2S5 (mol%) LiI ドープ品) の重量比が 25:25:50 となる正極を作製した。グローブボックス中 Ar 雰囲気で全固体リチウム硫黄電池を作製した。評価用セルに Li-In alloy 負極，固体電解質，正極を積層し，20 N･m (約 90 MPa) で加圧することで全固体リチウム硫黄電池を得た。

25℃で電流密度 0.1 mA/cm^2 から 2 mA/cm^2 で 3 サイクル充放電し，レート特性を評価した。単体硫黄は 0.1 mA/cm^2 において放電容量 1451 mAh/g を示した。電流密度の増加に伴い放電容量は減少し，1 mA/cm^2 では 0.1 mA/cm^2 の 20%に留まった。比較的硬い **P1-a**，**P2** は放電容量が低くとどまったが，ヤング率，貯蔵弾性率が比較的小さい **P1-b**，**P3** は全ての電流密度で放電容量が単体硫黄を上回った。1 mA/cm^2 ではそれぞれ 0.1 mA/cm^2 の 51%、50%を維持した。硫黄正極がある程度柔らかいことで固体・固体界面の接触が容易になり，導電パスが維持されやすくなったと考えられる。弾性を有し，0.4 MPa 前後の貯蔵弾性率を有する活物質がレート特性の向上に寄与することが示された。

２．４　結論

逆加硫により合成した硫黄含有ポリマーが単体硫黄より柔らかいことにより，正極活物質として構成した全固体リチウム硫黄電池のレート特性が向上し，高電流密度条件においても高い放電容量が維持されることが明らかになった。ビオロゲン等のレドックス活性基を硫黄正極に複合することで，メディエーション効果による高レート化が可能となることも明らかにした。

３．参考文献

(1) K.-S. Kang, K. A. Iyer, J. Pyun, On the Fundamental Polymer Chemistry of Inverse Vulcanization for Statistical and Segmented Copolymers from Elemental Sulfur, Chem. Eur. J., **28**, e2022001 (2022).

(2) Y. Li, K. Xi, M. Ma, S. Lu, H. Wu, X. Cao, X. Zhang, S. Ding, Interfacial chemistry and ion-transfer mechanism for a tailored poly(thioether)-enabled hybrid solid polymer electrolyte with electrochemical properties in all-solid-state lithium-sulfur batteries, J. Mater. Chem. A, **11**, 23405-23417 (2023).

(3) A. G. Simmonds, J. J. Griebel, J. Park, K. R. Kim, W. J. Chung, V. P. Oleshko, J. Kim, E. T. Kim, R. S. Glass, C. L. Soles, Y.-E. Sung, K. Char. J. Pyun, Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare Polymeric Electrode Materials for Li-S Batteries, ACS Macro Lett., **3**, 229-232 (2014).

(4) K. Oyaizu, Reversible and high-density energy storage with polymers populated with bistable redox sites, Polym. J., **56**, 127-144 (2024).

分野：環境・エネルギー材料分野

4H-SiC Off-axis 基板表面におけるステップアンバンチング現象

早稲田大学 理工学術院　　○清水眞秀、乗松航

Step unbunching phenomenon of off-axis 4H-SiC substrate surface

by ○Maho SHIMIZU and Wataru NORIMATSU

１．研究目的

SiC は、シリコンより高い絶縁破壊電界や大きなバンドギャップを持つことから、パワーデバイス材料としての利用が活発になっている[1]。単結晶 SiC ウェハの表面には、ステップと呼ばれる原子レベルの段差が存在する。例えば絶縁膜として表面に熱酸化膜を形成する場合、極端に高いステップが存在すると、ステップ近傍で酸化膜の厚さが不均一となる場合があることが知られている[2]。したがって、デバイス応用の際には非常に高いステップは存在しない方が良い。結晶成長や表面エッチングなどの際に SiC を加熱すると、表面での原子移動によって低いステップが集まって高いステップとなるステップバンチング現象が生じる。六方晶 SiC におけるステップバンチングは、格子定数 c と同じかその半分のステップ高さになるミニマムステップバンチング（MSB）と、格子定数より大きいステップ高さになるラージステップバンチング（LSB）に分けられる。ステップバンチングでは、低いステップが加熱に伴って高くなることはあっても、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きた。それに対して我々は、on-axis の六方晶 SiC を特定の条件下で加熱することで、高かったステップが低くなる現象を見出し、ステップアンバンチング現象と名付けた[3]。それを踏まえて本研究では、SiC パワーデバイスに用いられる 4°オフ SiC 単結晶基板において、ステップアンバンチング現象が生じるかを調べ、そのメカニズムを明らかにすることを目的とする。

２．研究成果

２．１　4°オフ SiC 基板におけるステップアンバンチング現象

はじめに、on-axis SiC 基板においてステップアンバンチング現象が見られたときと類似の条件で 4°オフ SiC 基板を加熱することで、ステップアンバンチング現象が生じるかどうかを調べた。[11$\bar{2}$0]方向に 4°傾斜した 4H-SiC(0001)基板を、4 vol.%の水素を含む大気圧の Ar/H_2 ガスを流量 1 slm でフローしながら、1650℃で 10 分間加熱した後、1 分間で 1400℃の間まで降温して等温保持を行った。Figure 1 に、1400℃での保持時間が 0、20、および 60 分の場合の原子間力顕微鏡（AFM）像を示す。Figure 1(a)の結果から、1400℃に降温した直後には、高さ 20-50 nm 程度の高さのステップが多数見られる。図には示さないものの、1650℃で 10 分加熱した試料は、Fig. 1(a)と類似の特徴を示した。これは、1650℃で LSB が生じ、1400℃への降温直後には何も変化が生じていないことを示している。1400℃で 20 分保持した試料の結果(b)を見ると、大部分で高いステップが依然として見られたものの、緑で示した領域では高いステップは見られず、なだらかな傾斜を持つことがわかった。より注意深く観察を行った結果、このような領域では高さ 1 nm 程度のステップが多数見られた。これは、数十 nm の高さを持つステップが、1 nm 程度のステップの集まりに変化した、すなわちステップアンバンチング現象が生じたことを示唆している。(c)から、保持時間を伸ばすことでこのような領域の数が増えることがわかった。過去の報告において、on-axis SiC を用いた実験では 60 分の保持により基板全面でアンバンチング現象が生じた[3]一方で、4°オフ SiC ではアンバンチング領域は 60 分でも一部分にとどまったことから、ステッ

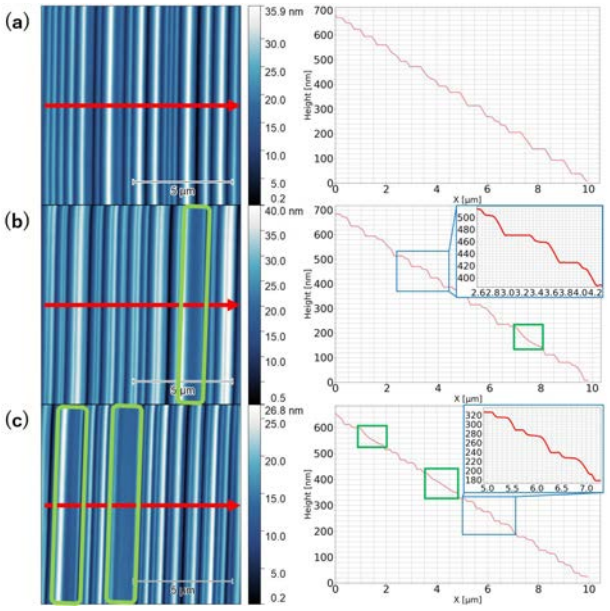


Fig. 1 1400℃で(a) 0 分、(b) 20 分、および(c) 60 分保持した試料の AFM 像と、赤矢印で示す位置の高さプロファイル。

プ密度が多いとアンバンチングの進行が遅いことが理解される。基板全面でアンバンチング現象が生じる加熱条件の探索が今後の課題である。そのためには、4°オフ SiC におけるアンバンチング現象のメカニズムを詳細に理解する必要がある。メカニズムの理解にあたって、Fig. 1 においてアンバンチングが生じていない領域での変化に注目した。図(b)および(c)のプロファイル中に青枠で示す位置では、高さ 20 nm 程度の角張ったステップと、高さ 40 nm 程度の丸みを帯びたステップの対が多数観察された。この対は、on-axis SiC 基板におけるアンバンチング過程や 4°オフ SiC の LSB 状態では見られなかった。すなわち、4°オフ SiC のステップアンバンチングに特有の現象であると考えられ、アンバンチングのメカニズムと密接に関係していることが示唆される。

２．２　保持温度を変えた効果

ステップアンバンチング現象の初期過程を詳細に調べるために、1650℃で加熱したあとで保持する温度を変えた実験を行った。Figure 2 には、(a) 1450℃、(b) 1400℃、(c) 1350℃、および(d) 1300℃で 20 分間保持した試料の AFM 像を示している。図から、(a)および(b)では、緑で示す領域においてステップアンバンチング現象が生じていることがわかる。一方で、(c)および(d)では、アンバンチング現象が生じた領域は観察されなかった。これら全ての試料において、前節で示した低いステップと高いステップの対は観察された。それに加えて(d)では、ステップ高さが 10-20 nm 程度であった。これは、低温での保持によって、多数のステップが同時に低くなったことを示している。これもまた、on-axis SiC では見られなかった現象である。

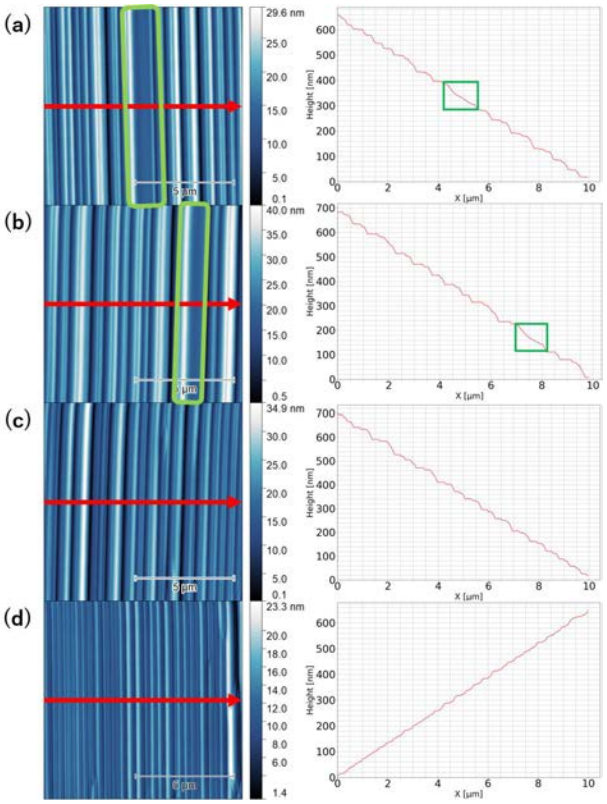


Fig. 2 1650℃で 10 分加熱したあと、(a) 1450℃、(b) 1400℃、(c)1350℃、および(d)1300℃で 20 分間保持した試料の AFM 像。

３．参考文献

(1) 例えば T. Kimoto, High-voltage SiC power devices for improved energy efficiency, Proc. Jpn. Acad. Ser. B98 161-189 (2022).
(2) H. Watanabe and T. Hosoi, Physics and Technology of Silicon Carbide Devices, Intech Open, Ch. 9, 235-250 (2012).
(3) R. Sakakibara, *et.al.*, 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

Large-Scale Integration of Si-CMOS Micro Thermoelectric Generators for Efficient Energy Harvesting

早稲田大学　○マフズエマデメヘデハサン，粟田舞衣，三浦拓也，松木武雄，渡邉孝信
by ○Md Mehdee Hasan Mahfuz, Mai Awata, Takuya Miura, Takeo Matsuki, Takanobu Watanabe

1. Abstract

Large-scale integrated micro thermoelectric generators (TEGs) incorporating Silicon-Nanowires (Si-NWs) were fabricated using standard Si-CMOS technology. By considering the reduction of the device's electrical resistance and maximizing the temperature difference across the thermoelements, we have designed different types of TEGs by varying the wiring system and width of via under the heat guiding layer (HG). A high areal power density is obtained by fabricating a cavity beneath the substrate from an integrated TEG.

2. Introduction

TEGs have garnered significant interest as a solution to the energy crisis due to their ability to efficiently convert waste heat into electrical energy through solid-state energy conversion. The substantial reduction in thermal conductivity observed in Si-NWs marks an advancement in the development of TE materials [1]. In this study, we fabricated multiple devices with varying wiring designs [2] and via widths [3,4], analyzing their impacts on power generation performance through both experimental measurements and simulations. Additionally, we explored the dependence of TE performance on the cavity size beneath the substrate of the device [5].

3. Experimental

The cavity-free TE device has been fabricated on the SOI substrate. The thicknesses of the Si substrate, the buried oxide (BOX) SiO_2 layer and the top SOI layer were 745 µm,145 nm, and 120 nm, respectively. The SOI layer was turned into wires and pads by photolithography and reactive ion etching. Phosphorus ions were implanted at doses of 7.5×10^{15} ions/cm^2 at an acceleration energy of 40 keV. The implantation was followed by activation annealing at 1000 °C. Then, a 2-layer Al-wiring system, fabricated with a plasma CVD-SiO_2 (ILD) and TiN/AlCu /TiN/Ti, was formed on the Si-NWs and pads. The 1st Al layer, 200nm-AlCu is for transferring the generated electrical power, and the second layer, 400 or 800nm-AlCu, is for introducing “heat” called as “heat guide”. The 1st Al layer was connected to the “hot” and “cold” Si-pads with contact holes electrically. The 2nd-Al layer, heat guide (HG), was formed over the “hot” pads, insulated electrically with 500 or 900 nm-SiO_2 locally. The schematic image of the fabricated device is shown in Figure 1(a). A stage of the device consists of 1 µm length and 0.1 µm width of n-type 120 thermoelements. We fabricated several types of devices with different wiring designs, as shown in Fig. 1(b). Fig. 1(c) shows the SEM images of the devices fabricated by changing the width of the via. The cavity beneath the hot-side Si pad was created through a highly selective silicon etch process to SiO_2, performed after forming a deep through-hole in the first and second ILD layers down to the silicon substrate. The cavity width (W_{cav}) was varied to 0 µm, 5 µm, 8.3 µm, 14 µm, and 20 µm. The power generation performance was measured as follows: The TE device was placed on a stage maintained at 25°C, with a carbon sheet and silicone paste inserted beneath the device chip to minimize contact thermal resistance. A micro-heater, coated with silicone paste and a carbon sheet, was brought into contact with the TE device's surface and heated to 30°C. For the cavity device, the hot side was heated via Joule heating by passing current through the HG.

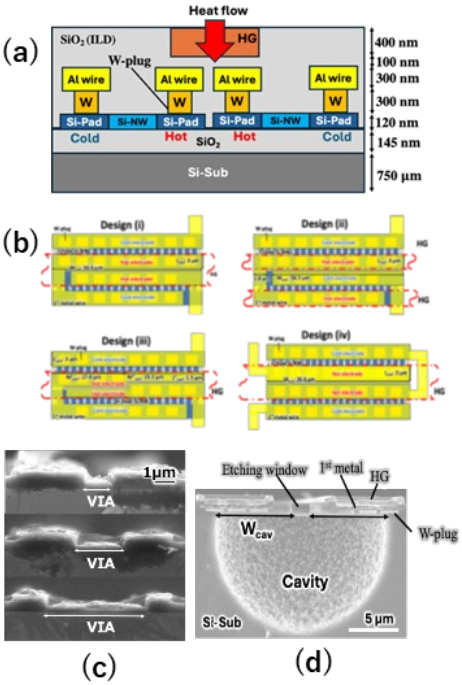


Figure 1. (a) Schematic of the device, (b) different wiring types of devices, (c) SEM images of various via, (d) SEM image of cavity device [1-5]

4. Results and discussion

Among the designs shown in Fig. 1(a), design (iii) exhibits the highest stage density due to a reduction in high-temperature Si-pads and W-plugs compared to the other designs [2]. Both experimental and simulation results indicate that the design (iii) has the highest electrical resistance. This increase in resistance is attributed to the spreading resistance effect [6], where the current distribution becomes constrained as it passes through Si-pads with varying widths and W-plug configurations. In designs (i) and (iii), it is observed that the larger HG width enhances the temperature difference across the Si-NWs and increases the open circuit voltage (V_{oc}), as shown in Fig. 2(a). In design (ii), the low-temperature Si-pad is heated by the adjacent HGs, reducing the overall temperature gradient. Therefore, maintaining a larger distance between HGs is critical for effective thermal performance. While design (iii) achieved the highest V_{oc}, its power density ($P_{density}$) was relatively low due to increased electrical resistance. Similarly, the $P_{density}$ of design (iv) decreased because the looped wiring increased the overall device area. Among all designs, design (i), which retains Si-pads and W-plugs without reductions and incorporates a common HG layout, demonstrated the highest power generation performance (Fig. 2b). With respect to HG height dependence, the V_{oc} increased significantly as the HG height increased [3]. In contrast, variations in via width had no notable impact on the V_{oc} as shown in Fig. 3(a) [4]. The relationship between the V_{oc} and HG height for various via widths was simulated, as shown in Fig. 3(b).

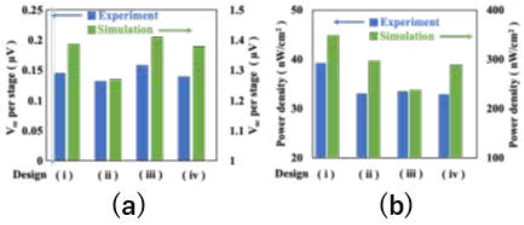


Figure 2. (a) V_{oc}, (b) $P_{density}$ of the different wiring types of devices [2]

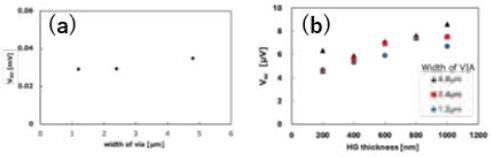


Figure 3. Relation of the V_{oc} to the (a) VIA and (b) HG thickness

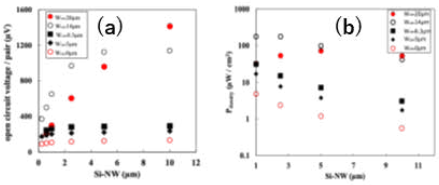


Figure 4. (a)V_{oc} and (b) $P_{density}$ of the cavity devices

The results indicate a strong correlation between the open-circuit voltage and the heat guide thickness. For the cavity device [5], the overall V_{oc} increases as W_{cav} increases, as shown in Fig. 4(a). However, when W_{cav} reaches 20 μm, V_{oc} decreases for short Si-NWs below 5 μm in length. This occurs because, at W_{cav} = 20 μm, the etching front of the cavity extends beneath the cold-side Si-pad, increasing the thermal resistance between the cold-side end of the Si-NWs and the Si substrate. Consequently, the temperature difference across the ends of the Si-NW is reduced. For $W \leq 8.3$μm, the $P_{density}$ increases as the Si-NW becomes shorter. For $W_{cav} \geq 14$ μm, the maximum power density shifts towards longer Si-NW lengths (Fig. 4b).

5. Conclusion

This study demonstrated various types of TE devices by changing their configurations. Design (i) demonstrated the highest power generation performance due to its balanced layout, while design (iii) exhibited the highest V_{oc} but lower power density due to increased resistance. V_{oc} correlated strongly with HG height but showed no dependence on via width. For cavity devices, V_{oc} generally increased with W_{cav}, but excessive cavity widths reduced performance for short Si-NWs. Optimal power density varied with Si-NW length depending on W_{cav}.

Acknowledgement

This work was partly supported by CREST, JST (JPMJCR19Q5) and JSPS KAKENHI (22H01530).

References

[1] A. I. Hochbaum et al., Nature 451, 163 (2008); A. I. Boukai et al., Nature 451, 168 (2008).
[2] M. M. H. Mahfuz, S. Arai, T. Matsuki, T. Watanabe, SSDM 2024.
[3] K. Kuga, M. M. H. Mahfuz, T. Matsuki, T. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 63, 02SP74 (2024).
[4] M. Awata, K. Kuga, M. M. H. Mahfuz, T. Matsuki, T. Watanabe, SSDM 2024.
[5] T. Miura, M. M. H. Mahfuz, T. Matsuki, T. Watanabe, SSDM 2024.8
[6] M. Tomita, T. Kashizaki, T. Hoshina, S. Arai, T. Matsuki, T. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 62, SC1066, (2023).

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

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

２．コーティング実験概要

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

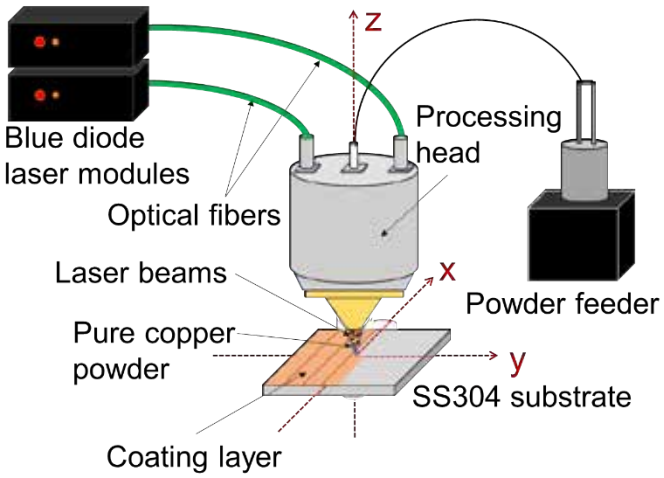


Fig.1 コーティング実験装置概略図

３．実験結果

３．１　純銅コーティング形成実験

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

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

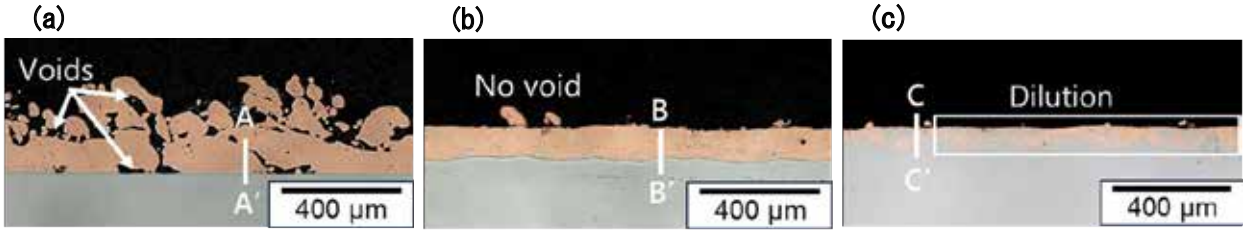


Fig.2 ハッチング距離(a)110 μm、(b)230 μm、(c)310 μm におけるコーティングの断面図

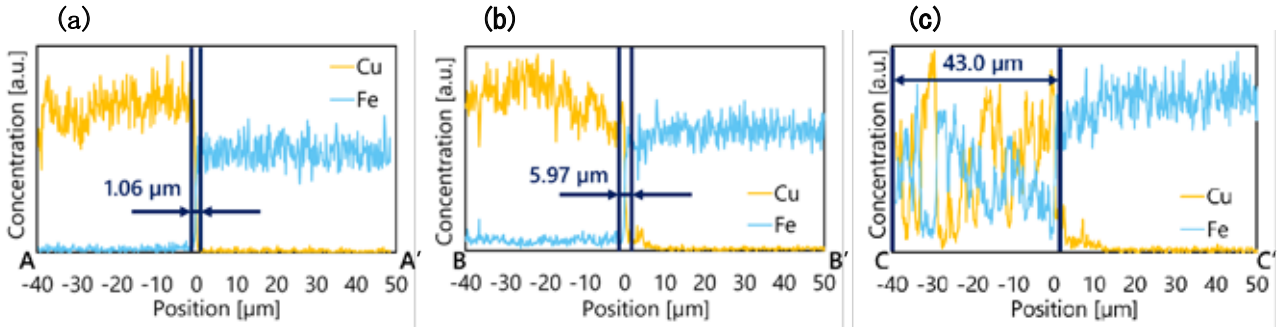


Fig.3 SEM/EDS を用いた、ハッチング距離(a)110 μm、(b)230 μm、(c)310 μm での希釈層厚さの評価

３．２　純銅コーティングの抗菌性評価

Fig.2(b)で示した高品質な純銅コーティングの抗菌性を評価するため、東北大学大学院歯学研究科にて、フィルム密着法(JIS Z2801)に基づいた抗菌試験を行った。ステンレス(SS304)板、純銅板、純銅コーティングを施したステンレス板の 3 種類のサンプルに対し、大腸菌を 24 時間培養したのち、表面のコロニー数をカウントした。その結果を Fig.4 に示す。純銅コーティングを施したステンレス板は、通常のステンレス板と比較して非常に高い抗菌性能を示した。また、純銅板と比較した場合の抗菌性能は同程度であった。純銅の使用量を抑えながら高い抗菌性能を発揮する純銅コーティングは、公衆衛生環境の向上においても大きな意義を有しており、今後さらなる応用が期待できる。

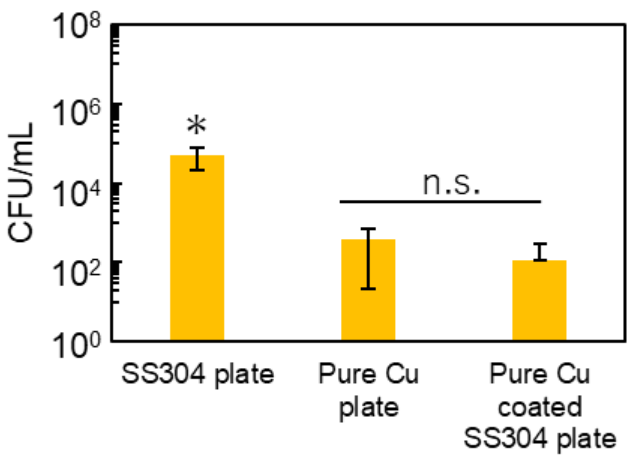


Fig.4 抗菌試験の定量評価結果

分野：バイオ・医療機器材料分野

造形場の温度制御による高強度 LPBF Ti64 合金の集合組織の微細化と等方化

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

Prior-β grain of LPBF prepared Ti-64 alloy by
by ○Shota KARIYA, Junko UMEDA, Katsuyoshi KONDOH　and Kenta YAMANAKA

１．研究目的

生体親和性ならびに耐腐食性に優れるチタン合金の医療デバイス，特に埋込み型インプラントへの実用化が進む中，更なる低侵襲医療の実現による患者や介護者の QOL 向上が求められている．これらの部材の作製手法として，積層造形の利用が広がっている．積層造形では，その製法上の特徴によりエピタキシャル成長による異方性の強い柱状組織を形成することで知られており，Ishimoto らの研究に広く知られるように，これを強めることで造形方向に[100]あるいは[110]を配向させ，強い力学異方性をもつ材料の作製が可能である[(1)]．その一方で，一般用途においては等方的な力学特性をもつ材料が求められることから，力学異方性はその設計を制約する障害の 1 つとなっている．また，最も使用量の大きい汎用 Ti-64 合金（near α 合金）では，凝固時に強配向を有する β 相を形成するが，その後，α 相へと相変態し，Burgers の方位関係に従った 12 方位からなる微細針状組織となるため本利益は得られず，強度特性の低下をもたらす集合組織の粗大化のみがもたらされる．したがって，積層造形 near α 合金では，等方的で微細な旧 β 組織を実現する手法の確立が重要である．これまでに同目的での研究は多くされているが，合金組成の変更や凝固核となる粒子の添加によるものが主であった[(2-4)]．しかしながら，これらは既存の合金規格からの逸脱や凝固核となった粒子を起点とした破壊が懸念されるため，実用化へのハードルは高いといえる．これに対して，我々は，少量の不純物を含む環境にて室温の物体にレーザを照射すると，その溶融地は Keyhole 状となり，高温の物体にレーザを照射すると Conductive 状となることを明らかにした．上述の強配向形成は Conductive 状の溶融地を前提としており，その溶融地を Keyhole 状に制御することで，これまでとは異なる組織を実現できると考えられる．そこで，本研究では，造形部の温度と造形雰囲気中の不純物による溶融池形状の制御により旧 β 組織の微細化および配向の無秩序化を試みた．

２．研究成果

２．１　造形部温度および雰囲気不純物と旧 β 組織の関係

本研究では，冷却水を用いて造形基板を冷却することで造形部の温度を室温付近に維持した．また，雰囲気内不純物は造形過程でチタンと反応し，次第に減少する．本研究で使用した装置では造形チャンバー内を陽圧にすることで不純物の混入を防いでいる．そこで，適宜リークさせて内圧を低下させることで，造形雰囲気の不純物量を一定に維持した．ここで，造形部の温度および造形雰囲気中の酸素量と旧β組織の関係を Fig. 1 に示す．なお，造形条件はレーザ出力 160 W，レーザ走査速度 535，1200 mm/s とした．まず，造形ステージの冷却を行っていない場合，雰囲気中の酸素濃度が 500 ppm までは造形方向に(001)配向を持つ柱状組織を示していたが，1000 ppm を超えると，特定の結晶配向を持たない魚の鱗のような形状の旧 β-Ti 粒からなる組織を示した．一方で，造形部を冷却した場合には，(001)配向柱状組織と無秩序配向微細組織の境界は，酸素濃度 15 ppm と 100 ppm の間に移行した．通常，造形中のチタンの酸素コンタミを抑制するため，雰囲気中の酸素濃度は 100 ppm 以下に維持される[(5)]．したがって，造形部を冷却することで，強配向柱状組織/無秩序配向組織の遷移境界が通常の雰囲気酸素濃度以下へとシフトし，酸素のコンタミが許容される範囲内でも無秩序配向組織を実現できることが明らかとなった．

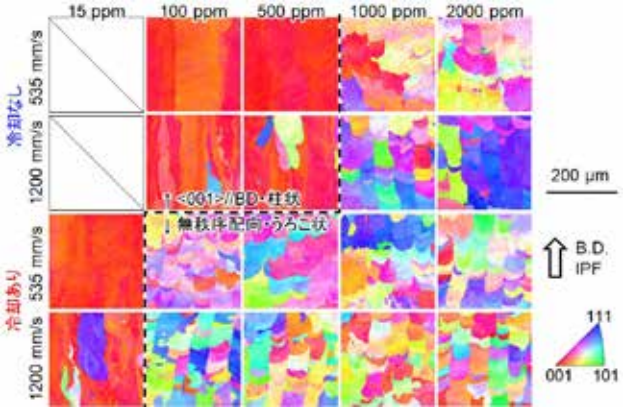


Fig. 1 Relationship between build area temperature /oxygen content and microstructure of prior β phase.

２．２　Keyhole 状溶融地における組織形成機構

上述の組織変化は Conductive 状の溶融池から Keyhole 状の溶融地への変化に起因していると考えられる．従来報告されているの LPBF 製チタン合金は Conductive 状の溶融池により作製されている．Conductive 状の

溶融地では,溶融池の下部から上方向に向かって凝固する.これを繰り返すとβ-Tiの優先凝固方位である(001)と凝固方向が一致するため，造形方向に強い(001)配向をもつ柱状組織が形成されるとされている[1]．これに対して,Keyhole状の溶融池を形成する条件でLPBF製Ti合金の組織形成機構を検討した例はない.そこで,これを整理するため，Keyhole状溶融池内での凝固形態を解析した．Fig. 2 (a)にTi-5Mo合金（β-Ti合金）のKeyhole状溶融内の凝固組織形成を調査した結果を示す．下部（キーホール部）では溶融池端部から中央に向けて水平方向に凝固が進行していることが分かる．これは，従来のLPBFで確認されるエピタキシャル成長と同様と考えられる．なお，Keyhole先端のR部では，凝固方向がやや上を向く．一方で，上部ではエピタキシャル成長は確認できず，アスペクト比の小さい微細な結晶粒が形成されていた．これは均一核生成に起因すると考えられ，無秩序な配向を示した.

これを基にKeyhole状溶融池を用いたLPBFでの組織形成機構をFig. 2 (b)にまとめる．始め，Keyhole状溶融池内での組織形成に起因して，下部では水平方向のエピタキシャル成長を生じる．この時，溶融池の先端では凝固方向がやや上を向くため，うろこ状の結晶粒を形成する．表層部は，無秩序な配向を有するアスペクト比の小さい微細な結晶粒からなる．次層を造形する際，Keyholeの上部（図中赤色）では，無秩序配向を持つ微細結晶粒を核として水平方向に凝固する．そのため，これらの結晶粒の配向は核となった結晶粒の配向を引き継ぐため,その結晶配向は1つに定まらない．なお,Keyhole先端のR部と上部では,それぞれ前層と同様の組織形成をする.これを繰り返すことで無秩序配向を有するうろこ状結晶粒組織を形成したと考えられる.

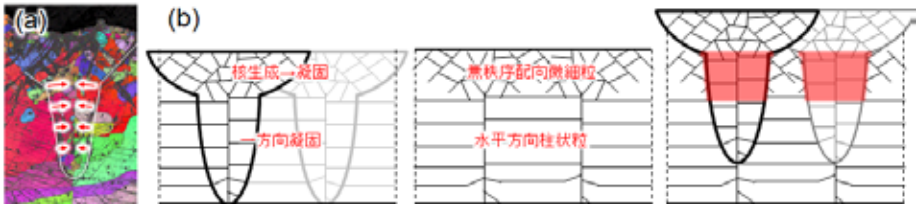


Fig. 2 (a) Solidification in keyhole mode melt pool and (b) schematic diagram of microstructure formation with keyhole mode melt pool.

２．３　旧β組織の微細化・配向の無秩序化が引張特性に及ぼす影響

これらの旧 β 組織の変化が力学特性に及ぼす影響を調査した．レーザ出力160 W，レーザ走査速度1200 mm/s，雰囲気酸素濃度15，100 ppmにて通常の造形ステージおよび冷却機構をもつ造形ステージで造形した試料（C/N1200-15/100，C:冷却あり/N:冷却なし，15:雰囲気酸素濃度15 ppm/100:同100 ppm）の応力ひずみ曲線をFig. 3に示す.通常の造形ステージで造形した試料（N1200-15/100）は，造形雰囲気によらず同等の引っ張り特性を示した．N1200-100のYSは950 MPa，破断伸びは12.5%であった．これに対して，C1200-15（(001)配向柱状組織）およびC1200-100（無秩序配向うろこ状組織）わずかに延性が低下したものの，強度特性は向上した．C1200-15はN1200-100と同様の組織を示していたが,YSは1055 MPaまで増加した.これは，冷却速度の増加に伴う結晶粒の微細化に起因すると考えられる.実際に針状α'-Ti結晶粒の幅は1.9 μmから1.5 μmに減少することを確認しており，これを基に算出した強化量は実際の強化量とよい一致を示す．一方で，C1200-100ではYSは1125 MPaまで増加し，その破断伸びは10.5%とわずかに低下するものの十分に高い値を示した．その結晶粒径はC1200-15と同等であることから，残部（70 MPa）は旧β組織の微細化および配向の無秩序化に起因するものと考えられる.

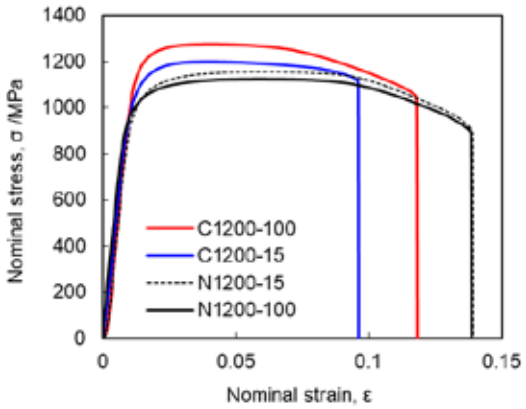


Fig. 3 Effect of refining and randomizing orientation of prior β grain in LPBF Ti64 alloy on tensile properties.

以上のように，造形雰囲気と造形部の温度を制御することで，溶融池形状はConductiveからKeyholeへと変化し，これに起因してその旧β組織は微細化・配向の無秩序化が得られることを明らかにした．そして，この旧β組織の変化に伴って，その合金成分を変えることなく，強度特性の向上を達成することを示した.

３．参考文献

(1) T. Ishimoto et al., Scr. Mater. 132 (2017) 34–38.
(2) D. Zhang et al., Nature 576 (2019) 91–95.
(3) K. Zhang et al., Mater. Des. 184 (2019).
(4) M.J. Bermingham et al., Acta Mater. 168 (2019) 261–274.
(5) A. Issariyapat et al., Addit. Manuf. 56 (2022) 102907.

分野：バイオ・医療機器材料分野

In-Situ Alloying and Fabrication of Ti-Zr-Mo Alloys via Laser Metal Fusion for Biomedical Applications

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

With the increasing emphasis on longevity and a healthy lifestyle, the demand for advanced biomaterials for medical implants has grown significantly, which has led to an increasing demand for advanced biomaterials. Ti alloys are widely used in biomedical applications; however, conventional Ti alloys often contain toxic elements such as Al and V, which pose long-term health risks. Therefore, developing non-toxic Ti-based alloys, such as Ti-Mo-Zr, via Laser Powder Bed Fusion (LPBF) not only ensures material safety but also enables precise control over microstructure and mechanical properties, improving implant performance.

This study aims to develop and optimize Ti alloys produced by LPBF using an in-situ alloying approach. The primary advantage of using premixed powder is the flexibility to tailor the alloy composition by precisely adjusting the ratio of raw elemental particles. By employing elemental powder mixtures, the fabrication capability, microstructural evolution, and mechanical properties of the alloys are strongly influenced by LPBF process parameters, necessitating a thorough investigation of their effects. Furthermore, to ensure the suitability of these materials for biomedical applications, particularly implants, it is crucial to evaluate not only their non-toxicity but also their bioactivity. Therefore, this research focuses on (i) assessing the feasibility of fabricating multi-element Ti-Mo-Zr alloys through in-situ alloying via LPBF and (ii) confirming the bioactivity of the developed materials, particularly their osseointegration potential.

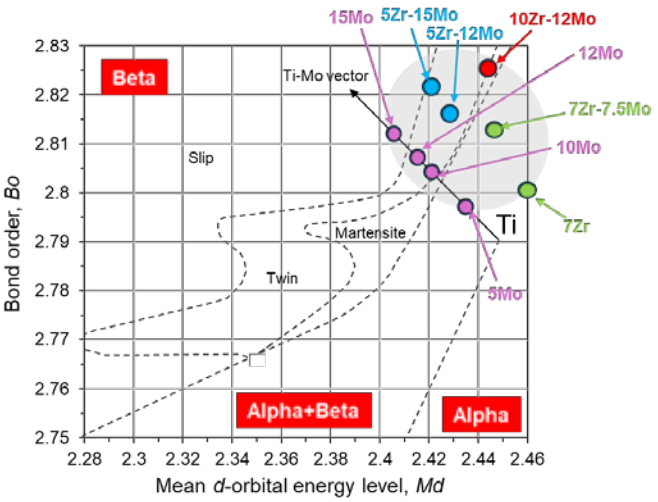


Fig. 1 The position of newly designed Ti-Mo-Zr alloy in d-electron alloy design map.

2. Experimental Results

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

This study investigates the effects of varying Zr and Mo content in Ti alloys based on the 'd-electron theory,' which provides a fundamental framework for understanding phase stability by correlating the electronic parameters Bo and Md. The mean values of Bo and Md are calculated as $\overline{Bo} = \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot (Bo)_i$ *and* $\overline{Md} = \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot (Md)_i$ (1). The selected compositional range encompasses diverse microstructures, including α, α/β, metastable β, and β (Fig 1). To investigate the fabrication capability of new alloy mixtures, two sets of process parameters with different laser scan speeds (v) were employed for comparison. The macroscopic features of the as-printed samples were analyzed on both the top surface and the build plane (Fig 2). The binary alloy exhibited high-density printed parts at both scan speeds (Fig. 2a). In contrast, the multi-elemental alloy demonstrated instability in the scan track at higher scan speeds, resulting in the formation of defects within the printed structure (Fig 2b). This instability arises due to the high volume of additional elemental mixing in Ti, which reduces the flowability of the mixed powder. In addition to evaluating fabrication capability, the phase composition of the printed samples was analyzed using XRD (Fig. 2c). The Ti-12Mo alloy exhibited a fully β-phase structure under both scan speed conditions, confirming that

the resulting microstructure aligns well with the estimated Bo-Md plot in Fig. 1. Similarly, the Ti-12Mo-5Zr alloy predominantly displayed β-phase characteristics, with variations in peak intensities depending on the scan speed. Specifically, the (110) reflection became more pronounced at higher scan speeds, while the (200) reflection intensified at lower scan speeds. These changes suggest that the scan speed influences the crystallographic texture within the printed material. Additionally, a small peak corresponding to residual ZrH_2 was detected, likely due to unreacted ZrH_2 powder trapped in defect pores. This observation highlights the potential challenges associated with powder homogeneity and defect formation during the LPBF process, which may affect the final phase composition and material performance.

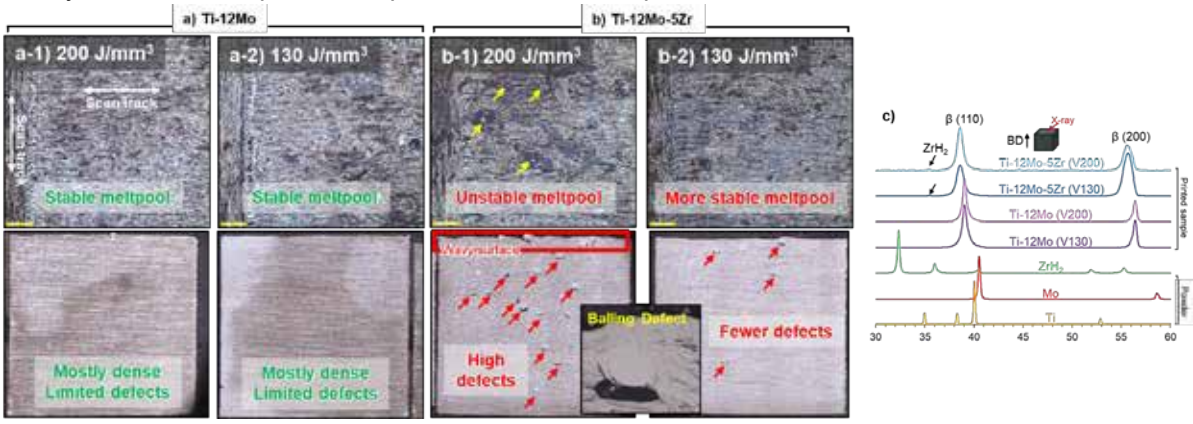


Fig. 2 Macroscopic images of as-printed samples, showing the quality of the printed parts, along with their corresponding XRD analysis.

2.2 Bioactivity testing

Biometallic material intended for use as an implant must meet the critical requirement of osseointegration, which is influenced by the material's properties and its interaction with biological fluids. SBF testing is essential for evaluating whether the developed alloy can support bone growth and integration, thus ensuring its suitability for biomedical applications. In this study, the effect of alloy composition on hydroxyapatite (HA) formation was investigated. Ti alloy samples with varying Zr and Mo content underwent alkali treatment to prior to immersion in SBF for 7 days. Among the alloys, Ti exhibited the greatest HA formation, while Mo had a moderate effect. In contrast, the presence of Zr in the alloy inhibited HA formation, with this effect becoming more pronounced as the Zr content increased (Fig. 3a). However, the HA-forming ability of the Ti-Zr-Mo alloys improved with increasing alkaline treatment temperature across all compositions (Fig. 3b). The enhanced HA formation observed can be attributed to the abundant Ti-OH groups formed on the treated surfaces, resulting from the ion exchange between Na^+ ions in the titanate layer and H_3O^+ ions in the SBF (2). This ion exchange occurred rapidly due to the distinctive layered structure of the sodium hydrogen titanate, which was developed during alkali treatment at elevated temperatures.

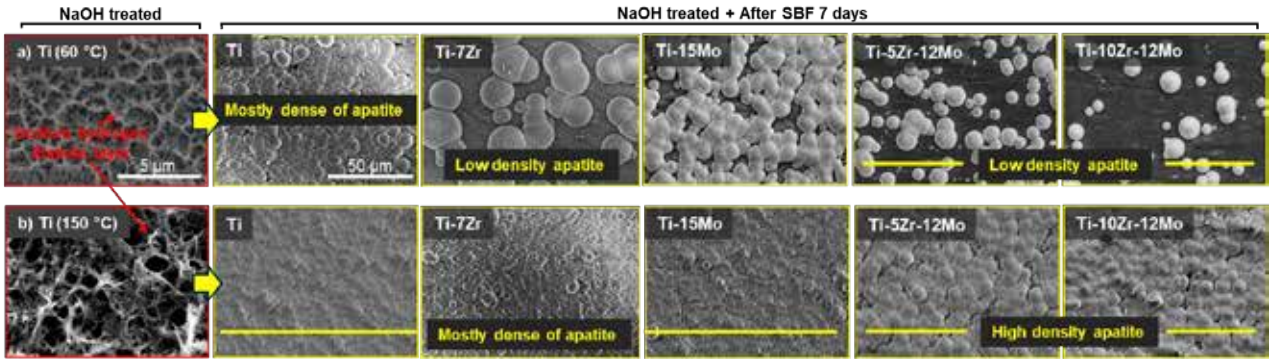


Fig. 3 SEM images of HA formation, comparing the effects of different alloy compositions and alkali treatment temperatures.

3. References

(1) M. Morinaga, N. Yukawa, T. Maya, K. Sone, H. Adachi, Proceedings of Sixth World Conference on Titanium, Cannes, France (1988).

(2) F. Baino, S. Yamaguchi, Biomimetics 2020, 5(4), 57

分野：バイオ・医療機器材料分野

Enhancing titanium osteoconductivity by alkali-hot water treatment

東北大学大学院歯学研究科　常 理、陳 鵬、溝口 到、○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　川下 将一

by Li Chang, Peng Chen, Takayuki Mokudai, Masakazu Kawashita, Itaru Mizoguchi, ○Hiroyasu Kanetaka

1. Research Object

Titanium and its alloys are essential in orthopedic and dental treatments owing to their high strength, corrosion resistance, and superior biocompatibility compared with those of other metals. However, titanium alloys are bioinert. Previous studies have indicated that alkali treatment (AT) is a straightforward method to create a surface oxidization layer on titanium [1, 2], thereby improving its bioactivity. Therefore, we hypothesized that the alkali-hot water treatment of titanium would enhance its bioactivity relevant to osseointegration. In this study, alkali, hot water, and alkali-hot water treatments were applied to ground titanium surfaces. Surface analyses of pure titanium, both before and after alkali and/or hot water treatment, were conducted to assess the changes in its morphology, roughness, hydrophilicity, and chemical and crystalline structures. To assess the i*n vitro* effects, mouse osteoblast-like cell line (MC3T3-E1) cells were cultured on these surfaces to predict bone formation, implant stability, healing, and integration through initial osteoblast adhesion, proliferation, and differentiation. This study was conducted to elucidate the effects of the physicochemical characteristics of alkali-hot water-treated (AWT) titanium surfaces on their osteoconductivity, thereby providing insights for future clinical applications.

2. Experimental Results

Commercial pure titanium plates were ground (CP Ti) and subjected to alkali solution and hot water treatments (AWT). Single-process CP Ti specimens were prepared via either AT or hot water treatment (WT). Network-like structural features were observed in the AT specimens, and were further refined and densified in the AWT specimens, which as showed in Fig. 1.

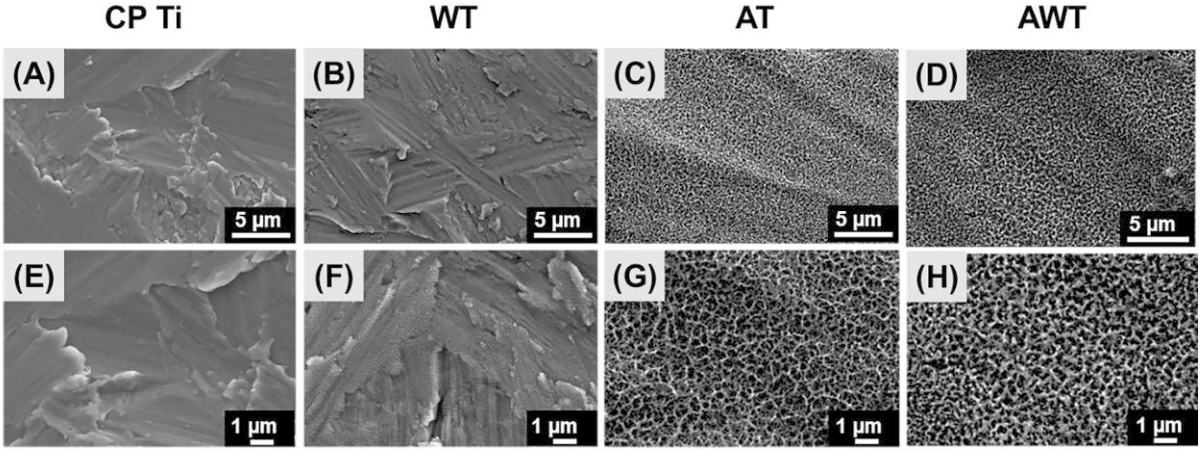


Figure 1. Surface morphologies of all the specimens shown in SEM images: (A, E) commercially obtained pure titanium (CP Ti); (B, F) alkali-treated (AT); (C, G) hot water-treated (WT); and (H, I) alkali-hot water-treated (AWT). Scale bars are 5 μm (A–D) and 1 μm (E–H).

The surface roughness (Ra) of all samples was quantitatively measured using a 3D profiler (not shown). It showed that the Ra of the AT and AWT specimens were consistent with those Ra of the CP Ti and WT samples. Water contact angle testing (not shown) revealed that the hydrophilicity of the titanium specimen (80° for CP Ti) increased by 19° for the AT specimens but decreased by 59° for the AWT specimens.

To assess the *in vitro* effects, mouse osteoblast-like cell line (MC3T3-E1) were cultured on these surfaces to predict bone formation, and integration through initial osteoblast adhesion, proliferation, and differentiation as mentioned in previous studying [3-5].

Figure 2 shows the cellular morphologies and parameters of the cells adhering to the titanium specimens. At 3 h, all the groups exhibited smaller cell areas. At 6 h, the cell polarity was enhanced. Especially, the F-actin in cells on AWT showed a superior multidirectional stretching compared with the other groups, closely followed by the WT and AT. At 24 h, cells on all surfaces exhibited increased spreading and clustering. However, the distribution of focal vinculin adhesions appeared more uniform and consistent in cells on AWT, which suggests that the cells on surface of AWT quickly develop stable adhesion and execute their potential biological functions.

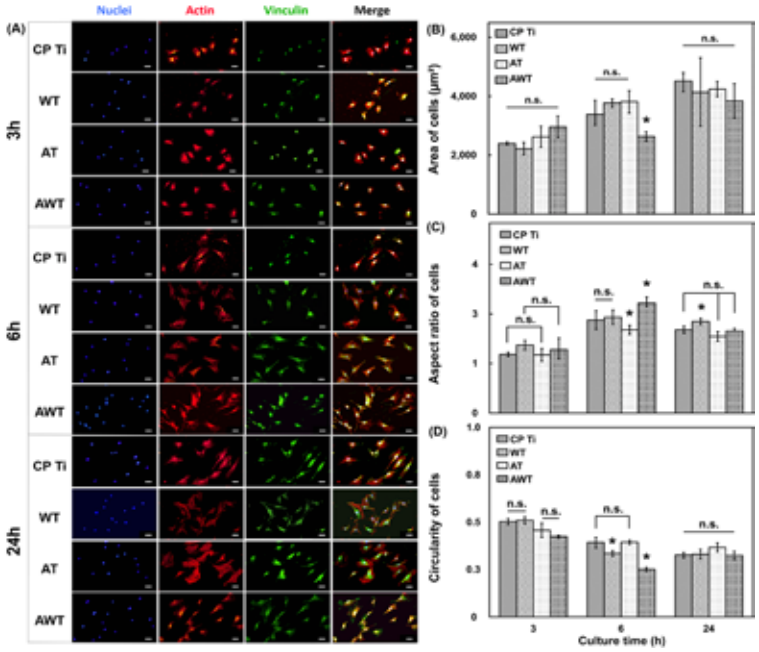


Figure 2. Morphology of MC3T3-E1 cells attached to the titanium specimens after 3, 6, and 24 h of cell seeding

ALP expression levels, an indicator of osteogenic differentiation, was assessed (Fig. 3). The ALP level in cells on AWT was always higher than that for AT and WT throughout the week. On 6-d and 8-d, the ALP expression level of cells on AT and AWT was higher than that on CP Ti and WT, indicating that cells on AT surfaces had better osteogenic differentiation. However, the sharp increase in the ALP expression of CP Ti, AWT, and TCPS (control) on day 12 was much higher than that on 10-d, possibly owing to the formation of a continuous cell layer. Our results showed that the osteogenic expression intensity across four surfaces was sequenced as follows: AWT > AT > WT > CP Ti.

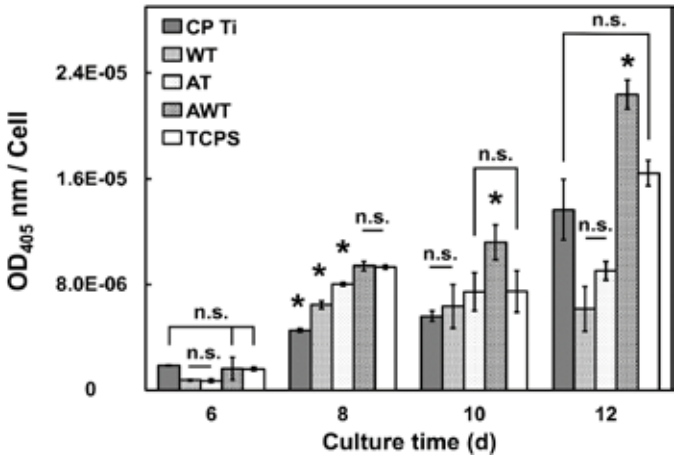


Figure 3. Osteogenic differentiation of the MC3T3-E1 cells cultured on different specimens. The ALP activity levels of each cell were evaluated through absorbency on days 6, 8, 10, and 12 after incubation.

Overall, our findings highlight the benefits of alkali and hot water treatments in promoting the osseointegration of titanium implants, and suggest new strategies for orthopedic and dental applications. Future studies should examine the long-term performance *in vivo*.

3. References

(1) T. Kokubo, H. M. Kim, M. Kawashita, T. Nakamura. J. Mater. Sci. Mater. Med. 15 (2004) 99–107.
(2) M. Kawashita, N. Endo, T. Watanabe, T. Miyazaki. Colloids Surf. B Biointerfaces 145 (2016) 285–290.
(3) H. Wu, T. Ueno, K. Nozaki, H. Xu, Y. Nakano, P. Chen, N. Wakabayashi. ACS Appl. Mater. Interfaces 15 (2023) 55232-55243.
(4) P. Chen, T. Aso, R. Sasaki, M. Ashida, Y. Tsutsumi, H. Doi, T. Hanawa. J. Biomed. Mater. Res. A 106 (2018) 2735–2743.
(5) Q. Zhao, T. Ueno, P. Chen, K. Nozaki, T. Tan, T. Hanawa, N. Wakabayashi. Surf. Interfaces 34 (2022) 102390.

分野：バイオ・医療機器材料分野

Ti–6Al–4V 合金の電子ビーム積層造形における組織形成と力学特性に及ぼす造形条件の影響

東北大学金属材料研究所　○山中謙太
仙台高等専門学校総合工学科　森真奈美
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang　Neeraphat Kunbuala
Phacharaphon Tunthawiroon
大阪大学接合科学研究所　刈屋翔太，近藤勝義
東京電機大学工学部　小貫祐介
茨城大学大学院理工学研究科　佐藤成男

Effects of building parameters on the microstructural evolution and mechanical properties of Ti−6Al−4V alloys during electron beam powder bed fusion additive manufacturing

by ○Kenta YAMANAKA, Manami MORI, Neeraphat KUNBUALA, Phacharaphon TUNTHAWIROON, Shota KARIYA, Katsuyoshi KONDOH, Yusuke ONUKI and Shigeo SATO

１．研究目的

金属材料を対象とした Powder Bed Fusion（PBF）タイプの Additive Manufacturing プロセスでは、金属粉末にレーザー、あるいは電子ビーム（Electron Beam, EB）を選択的に照射して溶融凝固することで 3 次元構造体を作製する。中でも電子ビーム積層造形（EB-PBF）は高エネルギーの EB により未溶融欠陥等の造形欠陥を抑制でき、高密度な造形体が得られる点が大きな特徴である。また、金属粉末の帯電に起因したスモーク現象の防止を目的としたパウダーベッドの予備加熱の副次的な効果として熱応力に起因した割れの抑制や残留応力の低減が可能である。したがって、生体医療機器や航空宇宙分野における構造部材などの重要部材への応用も進んでいる。

一方、微小なメルトプールでは極めて大きな冷却速度を利用した非平衡凝固など、特異な組織形成を利用することができるため、特性制御や材料開発への応用に大きな期待が集まっている。特に、EB-PBF ではプロセスパラメータを幅広く設定できるため、組織制御に基づく高機能化の観点からも注目を集めている。

著者らは、最も汎用な Ti 合金である Ti−6Al−4V 合金を対象として EB-PBF に関する研究を行ってきた[1–3]。本研究では、種々の造形条件において作製した Ti−6Al−4V 合金造形体の組織について検討した。組織評価においては、高い透過能を有し、バルク組織情報が得られる中性子回折を用い、集合組織、相分率、転位密度を評価した。

２．研究成果

２．１　実験方法

本研究で用いた試験片の作製には Arcam Q20plus を使用した。造形条件の影響を明らかにするため、電子ビームの出力（P）および走査速度（v）を変化させ、Line energy（$E_l = P/v$）の異なる 3 種類の造形体を同じベースプレート上で作製した。その際、その他の造形パラメータは各造形条件において同一の値とし、試験片は長手方向が造形方向（BD）と平行となるように配置した。得られた試験片に対して走査電子顕微鏡（SEM）及び電子線後方散乱回折法（EBSD）を用いた組織観察を行った。中性子回折実験は J-PARC の iMATERIA (BL20)にて実施し、得られた回折プロファイルに対して Rietveld Texture 解析による集合組織・相分率評価[3]、Convolutional Multiple Whole Profile（CMWP）法による転位密度評価[2]を実施した。また、力学特性の評価として室温引張試験を行った。

２．２　実験結果

Fig. 1 に、異なる造形条件にて得られた Ti−6Al−4V 合金造形体の SEM 反射電子（BSE）像を示す。As-built 材の組織はいずれも針状 α＋β 組織を有していたが、E_l の増加により粗大化し、造形条件に依存して変化することがわかった。このことは、予備加熱温度が同一であっても入熱量が造形組織に影響を与えることを示唆している。

一方、中性子回折および Rietveld Texture 解析を基に決定した As-built 材の β 相分率は E_l に依存せず、いずれの造形条件においても約 5%であった。また、集合組織評価（Fig. 2）では、低 E_l 条件において旧 β 相の<001>

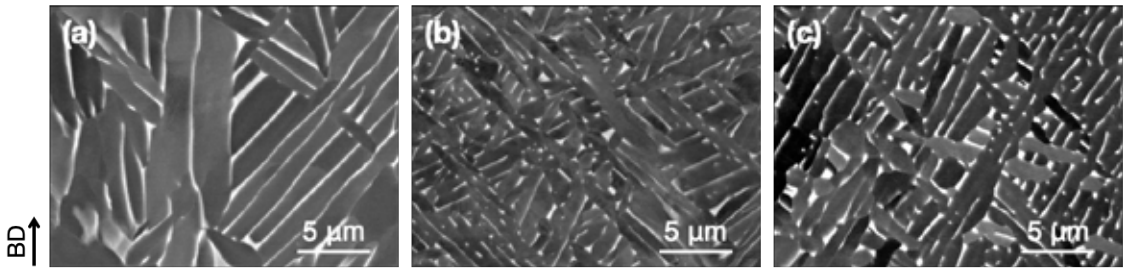


Fig. 1 各造形体の SEM-BSE 像：(a) High E_l, (b) Mid. E_l, (c) Low E_l.

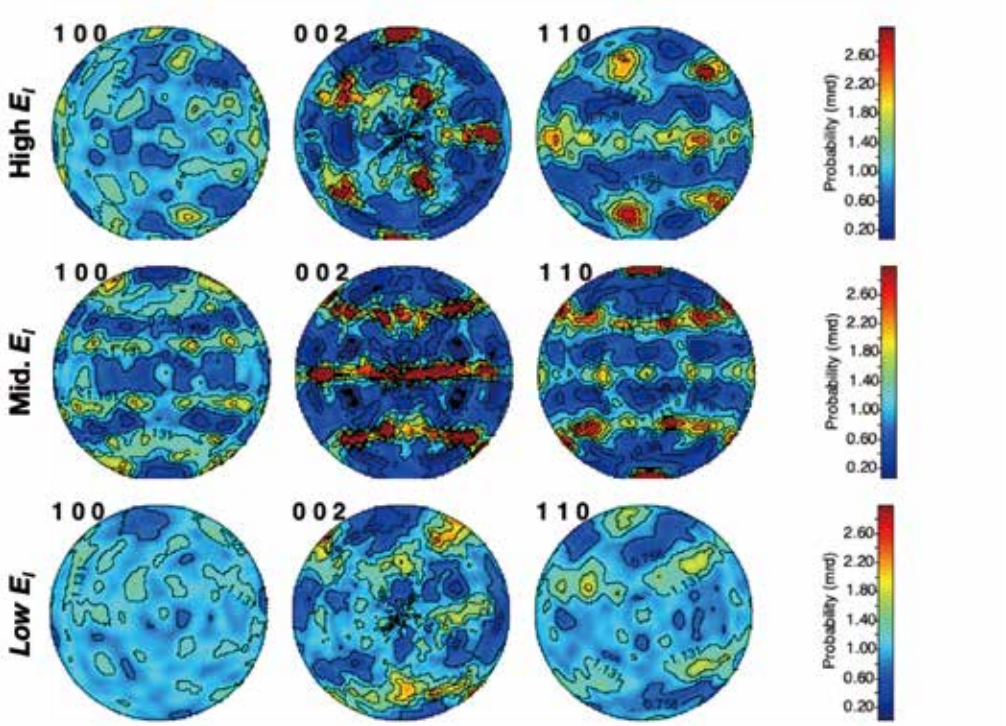


Fig. 2 Rietveld Texture 解析により得られた各造形体の α 相の極点図.

配向と β → α'マルテンサイト変態における Burgers の関係を示唆する結晶方位分布が観察された。E_l が増加に伴い上記の集合組織の配向度は増加したが、さらに高 E_l 条件では、造形方向に α 相の c 軸が配向した集合組織に変化することが明らかになった。EBSD 測定を基に旧 β 粒の結晶方位分布を再構築したところ、E_l に依存した α 相の集合組織変化は旧 β 粒の凝固組織の優先配向に起因することが示唆された。

組織と同様に室温引張特性も造形条件に依存して変化した。特に、0.2%耐力は E_l の増加とともに増加し、α 相のサイズによる従来の Hall−Petch 関係に基づく整理ができないことが明らかとなった。本研究では CMWP 法を用いて E_l と転位密度の関係を定量的に調べ、α 相の微細化効果よりも転位強化が高強度化において重要であることを明らかにした。

３．参考文献

(1) X. Shui, K. Yamanaka, M. Mori, K. Kurita, Y. Nagata, A. Chiba, Effects of post-processing on cyclic fatigue response of a titanium alloy additively manufactured by electron beam melting, Mater. Sci. Eng. A, **680**, 239−248 (2017).

(2) K. Yamanaka, A. Kuroda, M. Ito, M. Mori, H. Bian, T. Shobu, S. Sato, A. Chiba, Quantifying the dislocation structures of additively manufactured Ti–6Al–4V alloys using X-ray diffraction line profile analysis, Addit. Manuf., **37**, 101678 (2021).

(3) M. Mori, K. Yamanaka, Y. Onuki, S. Sato, A. Chiba, Analysis of hierarchical microstructural evolution in electron beam powder bed fusion Ti–6Al–4V alloys via time-of-flight neutron diffraction, Addit. Manuf. Lett., **3**, 100053 (2022).

分野：バイオ・医療機器材料分野

Cu および Zn 添加非晶質リン酸カルシウム膜の作製とその抗菌性評価

東北大学大学院工学研究科　　○上田恭介、栗田菜々子、成島尚之
東北大学加齢医学研究所　　小笠原康悦

Fabrication of Cu- and Zn-added amorphous calcium phosphate films
and evaluation of their antibacterial activity

by ○Kyosuke UEDA, Nanako KURITA, Kouetsu OGASAWARA, and Takayuki NARUSHIMA

１．研究目的

人工関節ステム部や歯科用インプラントの歯根部等の硬組織代替デバイスには、骨との迅速かつ強固な結合が求められる。一方、デバイス埋入後に手術部位に発症する手術部位感染症(Surgical site infection, SSI)は細菌がデバイスの表面に付着することで引き起こされるため、デバイス表面への抗菌性の付与も求められている。すなわち、骨適合性と抗菌性の両方を発現する表面処理が求められている。当グループではこれまで、生体内溶解性を有する非晶質リン酸カルシウム(ACP)に着目し、RF マグネトロンスパッタリング法による ACP コーティング膜の作製および生体内外評価を行ってきた。ACP コーティング膜は擬似体液中および生体内で溶解し、骨形成を促進させることを報告した 1,2)。加えて、ACP に抗菌性元素である Ag を添加した Ag-ACP コーティング膜を作製し、ACP の溶解に伴う Ag イオン放出により抗菌性を発現することを明らかにした 3)。放出された Ag イオンは優れた抗菌性を示すものの、生体内に存在する Cl イオンと反応して AgCl を析出してしまう 4)。Cu および Zn も抗菌性を示す金属元素であり、さらに Ag に比べて生体の許容量が大きく、塩化物の析出も無い。そこで本課題では、抗菌性元素である Cu および Zn を添加した ACP コーティング膜を作製し、その材料学的評価および抗菌性評価を行った。

２．研究成果

２．１　Cu および Zn 添加 ACP コーティング膜の作製および材料学的評価

β型リン酸三カルシウム(β-TCP)粉末にカチオンモル分率で 0.1 となるように CuO またはおよび ZnO 粉末を混合し、それらをホットプレスした焼結体をターゲット(Cu-TCP, Zn-TCP)とした。RF マグネトロンスパッタリング法により、鏡面研磨工業用純(CP) Ti およびブラスト処理 Ti-6Al-4V 合金基板(10×10×1 mm)上に膜厚 0.5 μm のコーティング膜を作製した。**Fig. 1** に Cu-TCP および Zn-TCP ターゲットを用いて鏡面研磨 Ti 基板上に作製しコーティング膜の断面 TEM 像および回折図を示す。いずれのターゲットを用いたコーティング膜においても、基板とよく密着した均一な膜であることが分かる。回折図からはハローパターンしか確認されなかった。XRD 分析および XPS 分析からも結晶質由来のシグナルは得られなかったことから、これらのコーティング膜は非晶質相であり、添加した Cu や Zn は ACP 中に固溶していると考えられる。以降、これらのコーティング膜を Cu-ACP および Zn-ACP と称する。**Fig. 2** に、Cu-ACP および Zn-ACP コーティング膜の XPS による断面組成プロファイルを示す。いずれのコーティング膜においても、構成元素(Ca, P)および添加元素(Cu, Zn)は膜厚方向に対して均一に分布していた。なお、Zn-ACP 膜においては、高 RF 出力にて成膜を行うと、Zn が基板近傍に濃化してしまったことから、均一な膜を作製するには、RF 出力の最適化が必要であることを見出した。

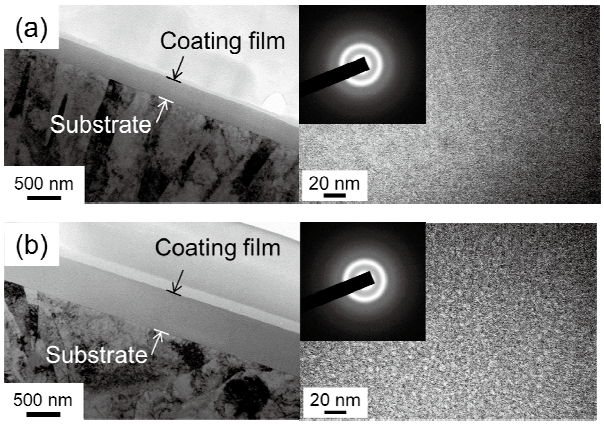


Fig. 1 Cross-sectional TEM images and diffraction patterns of coating films fabricated on mirror-polished Ti substrates using (a) Cu-TCP and (b) Zn-TCP targets.

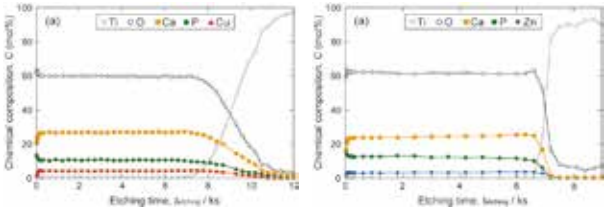


Fig. 2 XPS depth profiles of (a) Cu-ACP and (b) Zn-ACP coating films.

２．２　擬似体液浸漬による Cu および Zn 添加 ACP コーティング膜の溶解性評価

擬似体液としてトリスヒドロキシメチルアミノメタン(TRIS)-HCl緩衝溶液を用いた浸漬試験により、コーティング膜の溶解性評価を行った。TRIS-HCl 緩衝溶液 20 mL にブラスト処理基板上に作製した Cu-ACP および Zn-ACP コーティング膜 1 枚を所定の期間浸漬し、その際の溶出イオン濃度を ICP-AES により測定した。**Fig. 3** に、Cu-ACP および Zn-ACP コーティング膜から溶出した各イオン濃度と浸漬期間の関係を示す。なお、比較として無添加の ACP コーティング膜の結果も示す。ACP および Cu-ACP コーティング膜においては、浸漬 10.8 ks 後において各イオンの溶出が見られ、その後一定であった。浸漬後基板の EDX 分析からはコーティング膜成分は検出されなかったことから、10.8 ks において厚さ 0.5 μm のコーティング膜が完全に溶解したことを示している。一方、Zn-ACP コーティング膜においては、86.4 ks の浸漬までいずれの溶出イオン量も増加し続けていた。Cu-ACP および Zn-ACP コーティング膜からの Ca, P および抗菌元素(Cu, Zn)の放出は可能であること、Zn 添加は ACP コーティング膜の溶解性を抑制することを明らかにした。

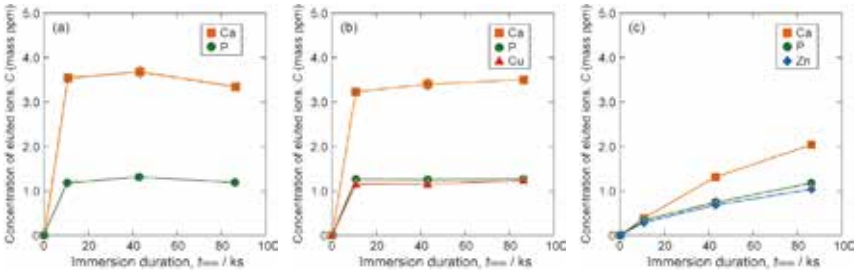


Fig. 3 Change in concentration of eluted Ca, P-related, Cu, and Zn ions from (a) ACP, (b) Cu-ACP, and (c) Zn-ACP coating films with immersion duration in TRIS-HCl buffer solution.

２．３　擬似体液浸漬による Cu および Zn 添加 ACP コーティング膜の抗菌性評価

大腸菌を用いたシェーク法により、コーティング膜の抗菌性を評価した。初期菌濃度 10^5 CFU·mL^{-1} の大腸菌液 5 mL とブラスト処理基板上に作製した ACP, Cu-ACP および Zn-ACP コーティング膜を所定の期間、共に振とう培養後、菌液中の生菌数を寒天平板希釈法により測定した。生菌数と振とう培養時間の関係を **Fig. 4** に示す。コーティング膜を入れないで振とう培養したブランク(Blank)および ACP コーティング膜を入れた条件においては、振とう培養時間の増加に伴い生菌数は増加した。一方、Cu-ACP および Zn-ACP コーティング膜を入れた条件において生菌数は振とう培養時間とともに減少し、特に Cu-ACP コーティング膜を入れた条件においては 86.4 ks 後で生菌数は 0 (図中では<1 と表記)となった。

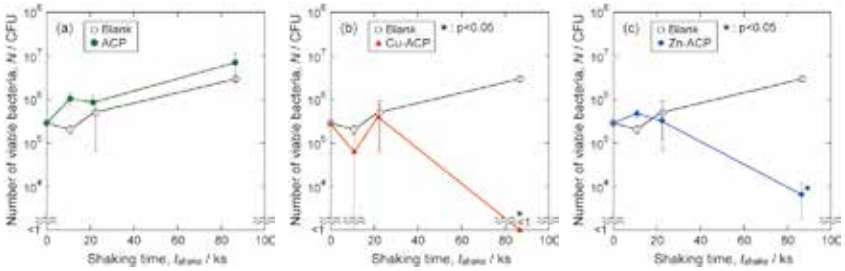


Fig. 4 Change in number of viable *E. coli* with shaking time for Blank and (a) ACP, (b) Cu-ACP, and (c) Zn-ACP coating films.

以上の結果から、Cu-ACP および Zn-ACP コーティング膜は生体内において溶解性を示し、Cu および Zn イオンの放出に伴い抗菌性を発現することが期待できる。

３．参考文献

1) T. Narushima, K. Ueda, T. Goto, H. Masumoto, T. Katsube, H. Kawamura, C. Ouchi, and Y. Iguchi: Preparation of calcium phosphate films by radiofrequency magnetron sputtering, Mater. Trans., **46**, 2246 (2005).
2) K. Ueda, T. Narushima, T. Goto, T. Katsube, H. Nakagawa, H. Kawamura, and M. Taira: Evaluation of calcium phosphate coating films on titanium fabricated using RF magnetron sputtering, Mater. Trans., **48**, 307 (2007).
3) J. Wu, K. Ueda, T. Narushima: Fabrication of Ag and Ta co-doped amorphous calcium phosphate coating films by radiofrequency magnetron sputtering and their antibacterial activity, Mater. Sci. Eng. C, **109**, 110599 (2020).
4) O. Gokcekaya, K. Ueda, K. Ogasawara, H. Kanetaka, and T. Narushima: In vitro evaluation of Ag-containing calcium phosphates: Effectiveness of Ag-incorporated β-tricalcium phosphate, Mater. Sci. Eng. C, **75**, 926 (2017).

分野：バイオ・医療機器材料分野

Acute antimicrobial efficacy of gram-negative bacteria by pure copper coating using multi-beam laser metal deposition with blue diode lasers

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

The acute antimicrobial effect, characterized by the rapid reduction of microbial populations within minutes to hours, is critical for preventing infections and maintaining hygiene in high-risk environments such as hospitals, food processing facilities, and public spaces. Rapid microbial eradication minimizes the risk of biofilm formation and pathogen transmission, which are significant challenges in healthcare-associated infections. Elements like copper, silver, zinc, and titanium are widely recognized for their potent antimicrobial properties, with copper being particularly effective due to its ability to disrupt bacterial membranes and induce oxidative stress. However, applying pure copper coatings directly onto materials using additive manufacturing (AM) techniques presents challenges, primarily due to copper's low light absorption and fast thermal conductivity, which hampers efficient laser-based processing. To overcome this, advanced techniques such as the multi-beam metal deposition with blue diode lasers (B-LMD) were developed [1, 2], enabling precise application of pure copper coatings on complex surfaces while maintaining controlled thickness. Our study evaluates the acute antimicrobial efficacy of such coatings against gram-negative bacteria.

2. Experimental Results

Stainless steel substrates (SUS304, 15 mm × 15 mm × 5 mm) were used for copper surface coating via B-LMD, referred to as LC-Cu. The laser processing conditions followed those reported in [2], with a scanning speed of 50 mm/s, a powder feed rate of 50 mg/s, and laser output power ranging from 160 to 240 W. The hatching distance was adjusted between 110 and 350 μm, corresponding to approximately 20% to 70% of the width of a single bead layer. Additionally, a pure copper plate (Cu) was used as a control.



Figure 1. Photo of specimens used in current study. Specimens from left to right are: SS304, Cu, LC-Cu.

For antimicrobial testing, a modified film adhesion method based on JIS Z2801 standards was employed to evaluate the antibacterial efficacy of the coatings. *Escherichia coli* (E. coli, JCM 5491) was selected as the model bacterium, and testing was conducted under conditions without direct light exposure to eliminate the influence of photochemical effects. The bacterial suspension was applied to the surface, and exposure times of 3, 5, 10, and 15 minutes were tested to assess the rapid antimicrobial effect. Unmodified SUS304 substrates served as the native control, while Cu was included as the positive control to benchmark the antimicrobial performance of the coated specimens.

Compared to uncoated SUS304, Cu-coated substrates demonstrated significantly superior antimicrobial activity, with bacterial survival decreasing markedly over time (Fig. 2). Within just 5 minutes of contact, bacterial survival was substantially reduced compared to both the uncoated control and the 3-minute exposure group, indicating a rapid and effective antimicrobial response. By the 15-minute mark, nearly all *E. coli* bacteria were eradicated, highlighting the potent bactericidal effect of the copper coating. This time-dependent antimicrobial activity is particularly promising for high-risk environments where rapid microbial inactivation is critical.

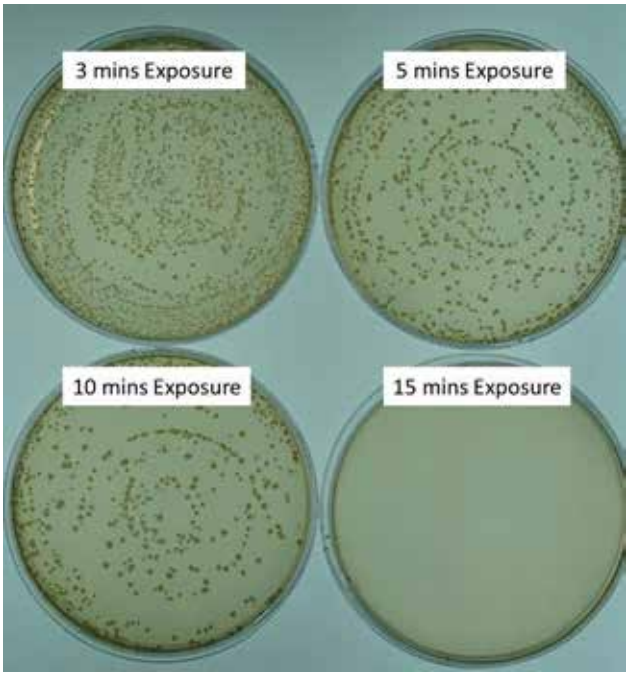


Figure 2. Photos of bacterial colonies after 24-hour incubation following attachment to LC-Cu for 3, 5, 10, and 15 min.

The LC-Cu coating not only enhances the antibacterial properties of SUS304 but also addresses the need for effective surface modifications in healthcare and related industries. In hospital settings, where bacterial contamination poses significant risks for cross-infections, surfaces with LC-Cu coatings can serve as an additional line of defines, reducing the spread of pathogens and improving hygiene. Furthermore, the technology is equally relevant for medical devices, particularly for implantable materials, where bacterial infections can lead to severe complications such as delayed healing, tissue damage, or implant failure. By minimizing the risk of postoperative infections, LC-Cu-coated implants can improve surgical outcomes and patient safety, reducing the need for antibiotics and associated healthcare costs.

Looking ahead, further research is required to fully understand the physical and chemical properties of the LC-Cu coating to maximize its practical potential. Key areas for future investigation include analysing the coating's density, the chemical state of copper within the deposited layer, and its structural uniformity. Additionally, it will be essential to evaluate the potential release of copper ions from the coating under physiological conditions, as ion release could significantly impact both antimicrobial efficacy and biocompatibility. Such studies will provide critical insights into optimizing the coating for long-term stability and functionality, particularly for applications in implantable medical devices where biocompatibility is paramount.

Given its robust and rapid antimicrobial effects, coupled with the scalability of the B-LMD method for applying Cu coatings, this approach holds significant potential for diverse applications. These include hospital surfaces, surgical instruments, implantable medical devices, and even food processing equipment, where microbial contamination must be controlled. The findings underscore the practicality and versatility of Cu-coated SUS304, while future studies will help to refine its properties, ensuring safe and effective use in environments requiring stringent microbial control.

This work was supported by the Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI^{2}MA) project from the MEXT, and a part of this research is based on the Cooperative Research Project of the Research Center for Biomedical Engineering, Japan. The laser process was performed under the Joint Usage/Research Center on Joining and Welding, Osaka University.

3. References

(1) K. Asano, M. Tsukamoto, Y. Sechi, Y. Sato, S.-I. Masuno, R. Higashino, T. Hara, M. Sengoku, M. Yoshida. Opt. Laser Technol., 107 (2018) 291-296.
(2) T. Yoshida, Y. Sato, K. Takenaka, P. Chen, H. Kanetaka, T. Mokudai, M. Tsukamoto. J. Laser Appl., 36 (2024) 042035.

分野：バイオ・医療機器材料分野

超音波技術を利用した微細気泡の生成と評価

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
東北大学大学院歯学研究科　　金髙弘恭、陳鵬
東北大学電気通信研究所　　但木大介、平野愛弓
東北大学材料科学高等研究所　　川田巳致、庭野道夫

Fabrication of bubbles using ultrasound techniques and evaluation

○Takayuki MOKUDAI, Hiroyasu KANETAKA, Michi KAWADA, Peng CHEN,
Daisuke TADAKI, Ayumi HIRANO-IWATA and Michio NIWANO

1. 研究目的

一般的に、微細気泡に関しては、気泡の粒径の違いにより 1 μm 以上はマイクロバブル、1 μm 以下のものはナノバブルとされており、生成法も様々ある。微細気泡の機能性面においては、マイクロバブルは水中ではゆっくりと浮上して消滅するが、ナノバブルは水上まで浮上せず、水中に漂っている。そのため、ナノバブルは、極めて長寿命である。さらに、内包するエネルギーが大きいこと、高い表面電荷といった特性からミクロンサイズ以上の気泡とは大きく異なる特性や機能を持っている。しなしながら、特性や機能に関しては未解明な部分がある。マイクロバブルの研究においては、殺菌効果も示されており、このメカニズムとして、活性酸素が関与している報告がある [1]。ナノバブルの生成法は様々あるが、先の研究では、アルミニウムやチタンの薄膜を電解液中に陽極酸化することで固体基板上に多孔質薄膜を形成して、ガスを噴出させることにより水中に押し出される際に発生する微細気泡からナノバブルを生成する方法を報告した。しかしながら、本方法では、材料作製に時間がかかってしまうという問題があった。そこで、もう少し簡便な方法でナノバブルが作れないか検討した。生成法としては、超音波技術を応用利用することで、微細気泡、特にナノバブルを生成することを試みた。また、生成した微細気泡の細菌試験に関しても実施し、作用機序として考えられる活性酸素種の生成有無を確認することで、細菌と活性酸素の関係に関しても研究を進めたので報告する [2]。

2．研究成果

2-1 微細気泡

CO_2 ガスボンベからガスインジェクターを通して CO_2 でバブリングをおこなった。バブリング後の溶存 CO_2 濃度は 2×10^3～4×10^3 mg/L で、正確な濃度はバブリング時間で調整した。その後、バブリングした炭酸水に超音波を照射して微小気泡を生成した。

2-2 微細気泡の分析

作製した微細気泡の大きさを解析するため、ナノ粒子解析分析システムを使用した。本システムは、気泡のブラウン運動を検出し、これにより微細気泡を溶液中で直接可視化し、気泡サイズ、個数、濃度などに関する情報を収集することができる。

Fig.1 に示すように調製した微小気泡を含む水溶液の典型的な粒径分布から、微小気泡の粒径は 50～150 nm に分布しており、平均粒径は 70 nm であることが確認できた。微小気泡はナノバブルであると確認することができた。さらに、超音波照射を続けることによりナノバブルの濃度は増加したが、 1 時間以上照射すると、減少することが明らかになった。

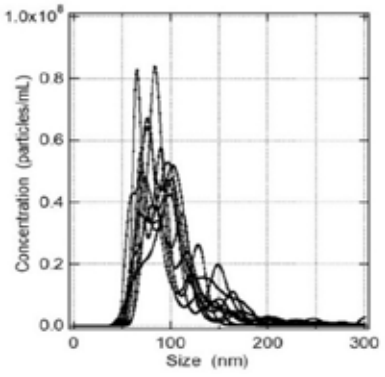


Fig.1 ナノ粒子解析分析システムより得られた微小気泡粒形分布

2-3 細菌試験

細菌試験は、大腸菌（*Escherichia coli* : JCM 5491）を用いた。大腸菌懸濁液をナノバブル液に 2×10^3 CFU/mL になるように加えた。所定の接触時間ごとに、菌懸濁液を 100 µl 取り出し、純水と混合した。この混合液を Petrifilm TM EC プレート（3M）に塗布して、37℃のインキュベーターで 24 時間培養後、コロニーを数えた。大腸菌の生存率（%）は、ナノバブル処理後のペトリフィルム上のコロニー数から算出した。対照実験として、純水で同様の試験を行った。その結果、Fig.2 に示すように、ナノバブルと接触時間が長くなるとともに、菌数は減る結果となった。

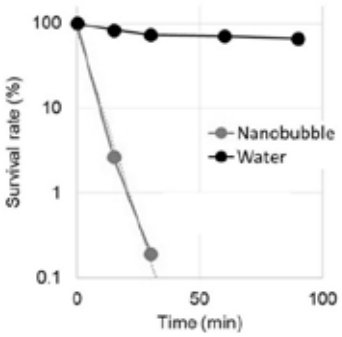


Fig.2 *E.coli* におけるナノバブル効果

2-4 生成する活性酸素

ナノバブルであることが確認できたため、活性酸素種の測定を行うべく、電子スピン共鳴（ESR）装置を使用した。方法としてトラップ剤を用いるスピントラッピング法にて測定を行った。トラップ剤には DMPO（5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide）を用いて行った。Fig.3(a)は、CO_2 ガスを利用して生成した水中のナノバブルにおける活性酸素測定結果である。CO_2 ガスを利用した場合は、スペクトラムが検出された。一方、Fig.3(b)は、純水の結果である。Fig.3(a)の解析の結果、検出された活性酸素種は一部ヒドロキシルラジカル（HO・）であることが確認できた。

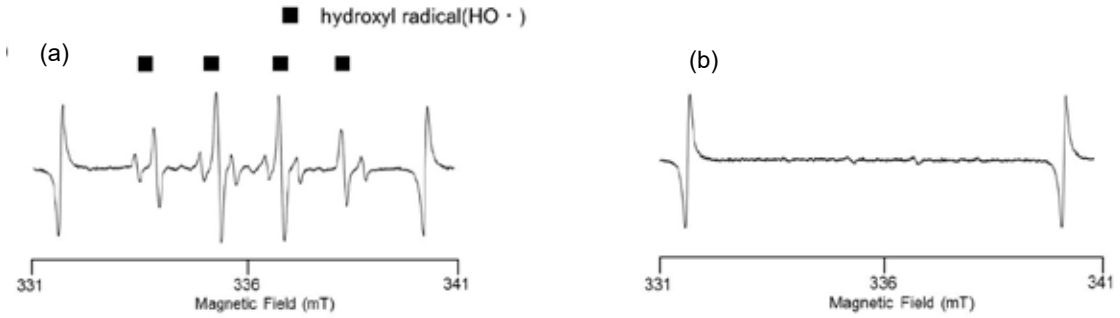


Fig.3　ESR 測定から得られたナノバブルにおける ESR スペクトラム
(a) ナノバブル　　(b) 純水

３．まとめ

本研究より、炭酸水に超音波を照射することによりナノバブルが生成できることを明らかにした。生成したナノバブルの平均粒径は 100 nm 以下で、その粒径分散は約 10%で揃っており、平均寿命は一カ月以上であることも確認できた。更に、細菌試験より、大腸菌の増殖を抑制した結果は、ナノバブルの濃度に依存することがわかった。また、電子スピン共鳴法でナノバブル中の活性酸素種の生成を確認した結果、主な活性酸素は・OH であることが示唆された。殺菌効果が得られた要因のひとつに活性種、特に・OH が関与していると考えられる。以上より、細菌にも効果があるナノバブルの新しい生成法の確立を行えた。今後の予定としては、細菌種を増やし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. Masayoshi, T.; et al. Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus, J. Phys. Chem. B 2007, 111, 6, 1343–1347
2. Takayuki M et al. Radical generation and bactericidal activity of nanobubbles produced by ultrasonic irradiation of carbonated water, Ultrasonics Sonochemistry, 2024, 103, 106809

分野：バイオ・医療機器材料分野

モジュール構造結合に指向性を有する培養神経回路の構築と自発活動解析

東北大学電気通信研究所　○門間信明、山本英明、平野愛弓、佐藤茂雄
東北大学大学院情報科学研究科　藤原直哉
早稲田大学理工学術院　谷井孝至

Reconstruction and spontaneous activity analysis of cultured neuronal networks with directional intermodular couplings

by ○Nobuaki MONMA, Hideaki YAMAMOTO, Ayumi HIRANO-IWATA, Shigeo SATO, Naoya FUJIWARA, and Takashi TANII

１．研究目的

マイクロ流体デバイスなどを用いた細胞操作技術が発展したことで、生物の脳で見られるような非ランダム的な構造を細胞培養系で再現することが可能となっている。その結果，例えばモジュール構造を培養神経回路上で人工的に再現することで、過剰な同期性が抑制され、自発発火パターンが複雑化することが示された[1]。また、非対称型マイクチャネルを用いて指向性結合を再現することで信号伝搬の方向を制御できることも明らかとなった[2]。このような技術が発展した結果、神経回路網における構造と機能の関係（「構造機能相関」）[3]を生きた細胞を使って調べることが可能になりつつある。一方で、モジュール性と指向性がどのように組み合わさって、哺乳類の大脳皮質で見られるような複雑な発火パターンをつくるのかを調べる実験系および数理モデルは未発達であった。そこで本研究では、モジュール構造を有する培養神経回路に非対称型マイクチャネルを導入し、それが自発活動に与える影響を調べた。さらに、実験データを説明する数値シミュレーションモデルと数理モデルを構築することで、モジュール型回路における指向性結合の機能的意義を調べた。

２．研究成果

２．１　モジュール間指向性結合の実装と自発活動の解析[4]

まず、モジュール間に指向性結合を実装した培養神経回路を構築するために、非対称型マイクロチャネルを有するマイクロ流体デバイスを作製した。図 1 (A)に示すように、モジュール間を 4 段のテーパー形状を持つチャネルで接続することで軸索が貫通する方向に偏りが生まれ、指向性結合が再現される。マイクロ流体デバイスは、2 層のフォトレジストをパターニングした鋳型にポリジメチルシロキサンを流し込み、加熱後剥離することで作製した。そして、このデバイスを張り付けたガラス基板上に、ラット大脳皮質神経細胞を播種し培養を行った。

非対称型マイクロチャネルが軸索伸長方向を制御する効果を明らかにするために、播種後 2 日間にわたって軸索伸長の様子をタイムラプス撮影した。その結果、所望の方向（長辺から短辺の方向）にチャネルを貫通した軸索の割合は 82.6%であることが分かった。これは、モジュール間に指向性結合が再現できていることを示唆している。

続いて、モジュール間結合の指向性が自発活動に与える影響を調べた（図 1(A)）。このネットワークでは左下のモジュールから右上のモジュールに指向性の向きが存在しており、ネットワーク内部の再帰的な結合を

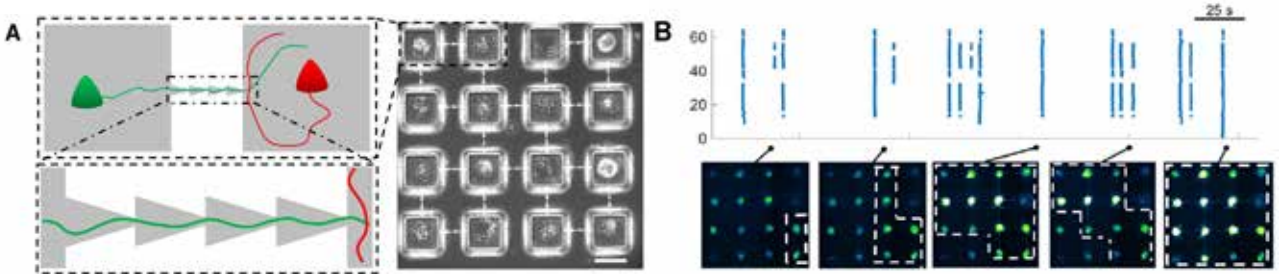


図 1. 細胞培養実験 (A) モジュール間に指向性を持つ培養神経回路，左 : 非対称型マイクロチャネルを用いた軸索伸長方向制御。スケールバーは 100 μm、右 : 位相差画像、(B)自発活動のラスタープロットと蛍光画像。

減らすことによって同期性が低下し、神経発火パターンが複雑化することを期待した。カルシウムイメージング法を用いて自発活動を計測したところ、モジュール間が非対称型のマイクロチャネルで接続されたネットワークでは、モジュール間が対称型のマイクロチャネルで接続されたネットワーク(n = 12)に比べて、同期性がさらに弱まることが分かった(図 1(B)、 n = 10)。そして、発火パターンの複雑性を定量評価するために functional complexity: Θ[5]を計算しところ、指向性を持つネットワークではΘの値が 18%増大することが示された。以上の結果より、モジュール間の指向性結合は情報伝達に向きを与えるだけではなく、神経活動を複雑化させる役割を担っていることが明らかとなった。

２．２　スパイキングニューラルネットワークを用いた自発活動シミュレーション[4]

続いて、スパイキングニューラルネットワークモデルを用いて、実験系で精密に制御することが困難なモジュール間結合の指向性と結合密度が神経活動の複雑性に与える影響を調べた。結果として、指向性を増大させるとともに発火パターンがより複雑化していく傾向が明らかとなった(図 2(A))。これは培養神経回路で起きた現象と整合する結果である。さらに、自発活動を複雑化させるにはモジュール間の指向性だけではなく結合密度も同時に制御することが重要であることが分かった(図 2(B))。

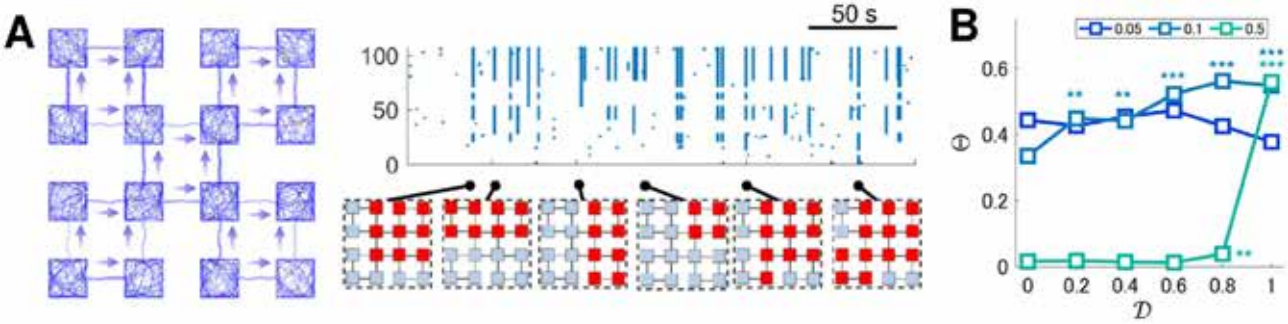


図 2. (A) SNN モデルを用いた自発活動シミュレーション。 左：ネットワークの結合構造，右：自発活動、(B) functional complexity のモジュール間結合密度とモジュール間結合の指向性𝒟に対する依存性。

２．３　数理モデルを用いた最適構造の探索[4]

指向性結合を導入する向きを最適化すると、ネットワークの神経活動をさらに複雑化できることが予想される。実験系もしくは数値シミュレーションでこの問題を調べることは時間的コストの観点から困難である。そこで最後に、神経細胞ネットワークを粗視化することで状態遷移モデルを構築した。このモデルはマルコフ連鎖モデルに基づいて確率的に振る舞い、ある結合構造を持つネットワークで発現する発火パターンの functional complexity の値を 1 時間程度で予測することが可能である。そして状態遷移モデルを用いて複雑性を最大化させるような結合構造を発見し、実験系・数値シミュレーションで用いてきたネットワーク構造と類似していることを明らかにした(図 3)。

以上の結果は、神経細胞ネットワークにおける指向性結合の機能的意義を明らかにするものであり、構造機能相関の解明に大きく貢献することが期待される[4]。

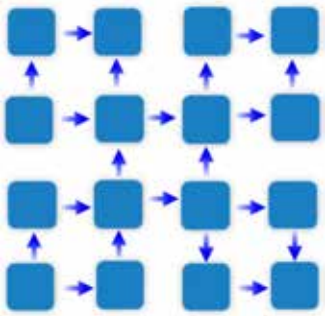


図 3. 状態遷移モデルを用いて発見したΘを最大化させる結合構造。

３．参考文献

[1] H. Yamamoto et al., Impact of modular organization on dynamical richness in cortical networks, Sci. Adv., 14, 4, (2018).
[2] J. M. Peyrin et al., Axon diodes for the reconstruction of oriented neuronal networks in microfluidic chambers. Lab on a chip, 11(21), 3663–3673, (2011).
[3] E. Bullmore and O. Sporns, Complex brain networks: graph theoretical analysis of structural and functional systems, Nat. Rev. Neurosci., 10, 186-98, (2009).
[4] N. Monma et al., Directional intermodular coupling enriches functional complexity in biological neuronal networks, Neural Networks, 184, 106967, (2025).
[5] G. Zamora-López et al., Functional complexity emerging from anatomical constraints in the brain: the significance of network modularity and rich-clubs, Sci. Rep., 6, 8424, (2016).

分野：バイオ・医療機器材料分野

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

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

Mechanical Properties and Microstructure Observation of Biomedical Au-Cu-Al Shape Memory Alloys by Introducing Investment Casting Process

by Yecheng LI, Kang Wei GOO, Naoki NOHIRA, Azusa OOI, Tso Fu Mark CHANG, Masaki TAHARA, Tomonari INAMURA, Masato SONE, ○Hideki HOSODA, Hiroyasu KANETAKA and Masakazu KAWASHITA

１．研究目的

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

２．研究成果

２．１　試料作製方法および測定方法

高純度 Au，Cu，Al 純金属原料を用いて，公称組成 Au-(25~28)Cu-(18~25)Al-(0~2)Fe (mol%)としたインゴットを Ar-1vol%H_2 環境下において非消耗 W 電極型アーク溶解法により作製した．鋳造方法としては，歯科用キャスタブル樹脂を用いて，Fig.1 に示す液晶ディスプレイ（LCD）式三次元プリンタを用い，鋳造用中子をプリントで作製した．これを用い，鋳型をリン酸塩系鋳型砂を用いてロストワックス法で作製した．鋳造では，歯科用鋳造機（アルゴンキャスター-i，松風株式会社製）を用い，Ar 中でインゴットを高周波誘導加熱により溶融し，-0.1MPa の弱真空中で鋳造した．鋳型形状としては，機械試験のための引張試験片としてゲージ部形状 10mm×2mm×0.3mm のドッグボーン試験片と，相同定のための X 線回折測定用試料として 8mm×8mm×1mm の正方形板試験片と，相同定のための示差走査熱量測定（DSC）のための 3mm×3mm×1mm の直方体試料とした．作製法と試験片の形状などは Fig.2 に示した．その後，室温での引張試験，XRD 測定，DSC 測定，光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による組織観察を行った．引張試験は室温にてひずみ速度として 8.3×10^{-4} /s を選び，破断まで測定した．相同定，組織観察は室温，DSC としては昇降温速度 10℃/min としてマルテンサイト変態温度を調べた．

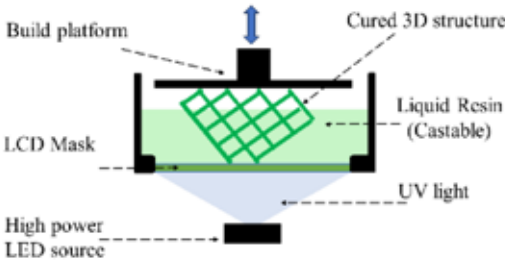


Fig. 1　LCD 3D プリンターの模式図

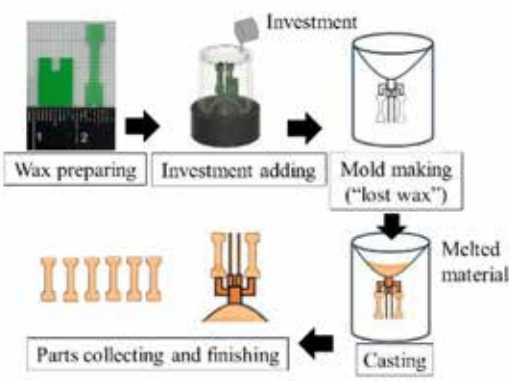


Fig.2　用いた精密鋳造方式

２．２　実験結果および考察

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



Fig. 3　Au-27Cu-18Al-2Fe 合金の鋳造結果

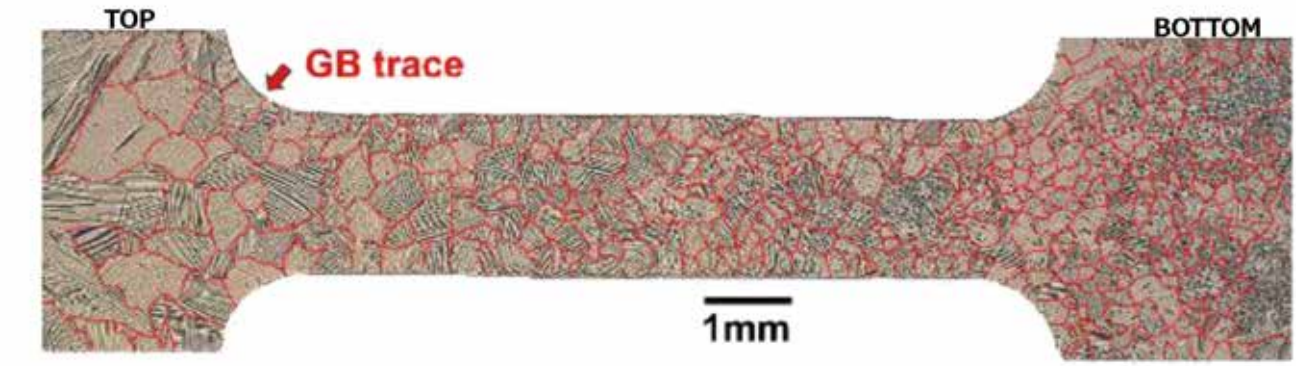


Fig. 4. Au-25Cu-25Al 鋳造材の光学顕微鏡による表面組織（GB と書いた赤線は粒界のトレース）

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

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

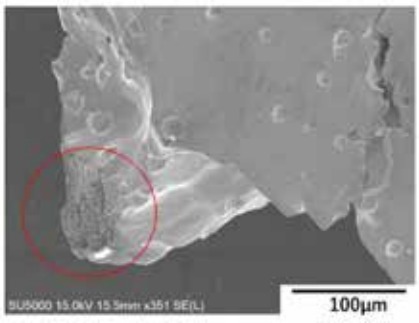


Fig. 5 SEM による破面組織（赤丸）

３．まとめ

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

参考文献

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

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
―複合ナノ粒子への熱応答薬剤放出機能の付与―

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

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

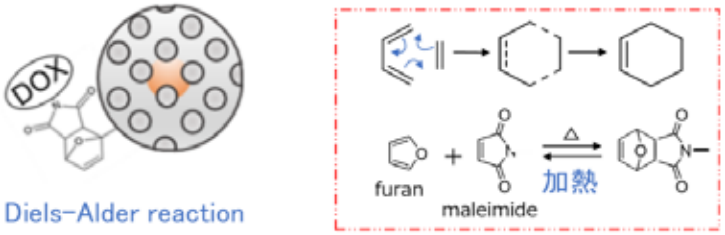
１．研究目的

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

２．研究成果

２．１　複合ナノ粒子の結晶性と構造の観察と評価

Fe_3O_4ナノ粒子は、120kHzの高周波磁界中での発熱効率が最も高いとされる平均粒径11-12 nm 程度とし、これをメソポーラスシリカで包覆後の粒径がDDSに適すると考えられる60 nm 程度に調整した。MSN の厚みがFe_3O_4の磁気特性および発熱特性に影響を与えることから、異なる粒子径の複合ナノ粒子の発熱特性を測定し、DDS 粒子としての適性を検討した。



DOX：Doxorubicin (a type of anticancer drug)

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

図2にメソポーラスシリカ中にFe_3O_4ナノ粒子を内包した複合ナノ粒子のXRDダイアグラムを示す。Fe_3O_4ナノ粒子はMSN中に内包されてもスピネルピークを有し結晶化した状態であることが確認できた。

図3に同試料のFT-IRを示すが、1087, 960, 794 cm^{-1}にそれぞれSi-O-Siの非対称伸縮, Si-OH及びSi-O-Siの対称伸縮とSiO_2由来のピークがみられた。また3410 cm^{-1}にピークがみられることから、MSN表面に遊離Si-OHの存在が示唆され、外側に露出しているのはSiO_2相であると考えられた。

図4に示すTEM像からは約60 nmのFe_3O_4ナノ粒子をMSN内に内包した構造を取っていることが確認できる。ここでFe_3O_4ナノ粒子の周りのMSN層厚はMSN作製時の材料比率を変更することで調整可能である。

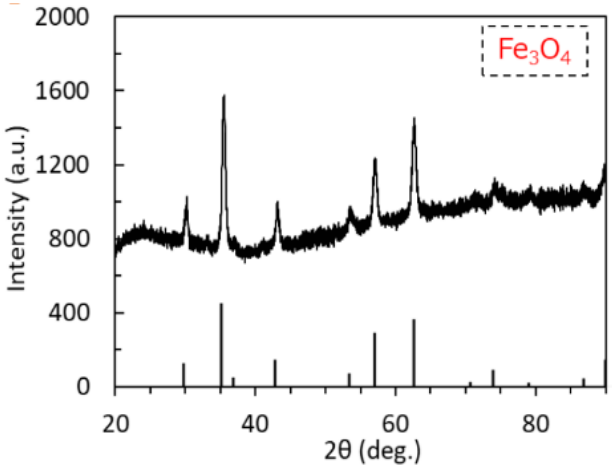


図 2　Fe_3O_4ナノ粒子内包メソポーラスシリカの XRD ダイアグラム

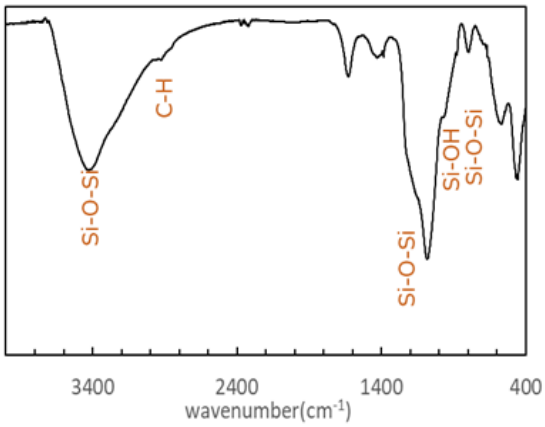


図 3　Fe_3O_4ナノ粒子内包メソポーラスシリカのFT-IR

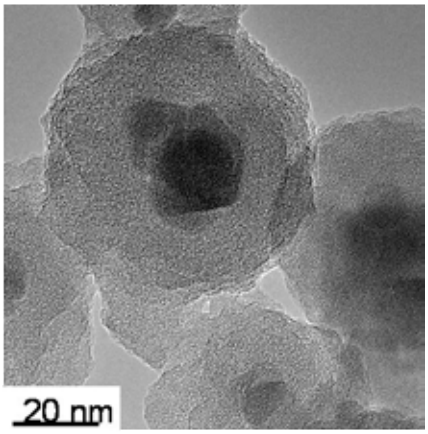


図 4　Fe_3O_4ナノ粒子内包メソポーラスシリカのTEM像

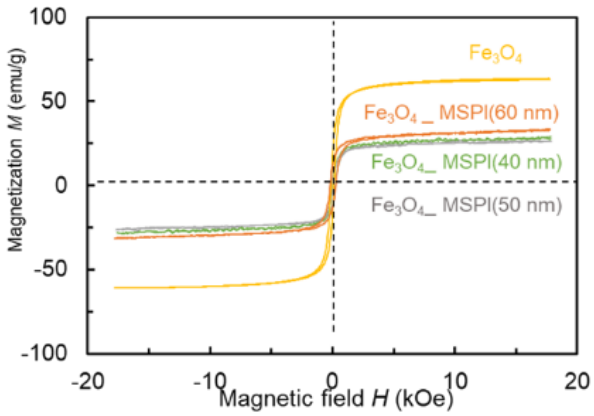


図 5　異なる平均粒径をもつ Fe_3O_4ナノ粒子内包メソポーラスシリカの磁気ヒステリシス

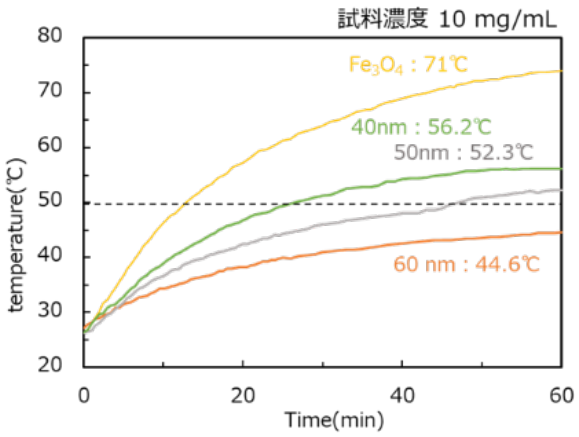


図 6　異なる平均粒径をもつ Fe_3O_4ナノ粒子内包メソポーラスシリカの発熱特性

２．２　複合ナノ粒子の磁気特性と発熱特性の評価

図 5 に平均直径 40-60 nm の複合ナノ粒子と Fe_3O_4 ナノ粒子の磁気ヒステリシスループを示す。複合ナノ粒子は非磁性の SiO_2 層で被覆されていることから、Fe_3O_4 ナノ粒子と比べて飽和磁化値は大きく減少するものの、SiO_2 層厚が増えて平均粒子径が大きくなってもさほど飽和磁化値は減少していない。一方、図 6 には試料濃度を 10 mg/mL として測定した発熱特性を示す。複合ナノ粒子の発熱は SiO 層が表面に存在するために Fe_3O_4 ナノ粒子と比べて温度上昇がなだらかであるが、SiO 層が薄い程(平均粒径が小さい程)に発熱し易くなり、平均粒径が 50 nm 以下であれば十分に D-A 反応が起こり得る 50℃[(1)]に到達した。これは MSN 層が薄いほど粒子間の相互作用が強くなるためだと考えられる。

これらの結果から、SiO_2 の厚みの増加は飽和磁化値にさほど影響しないが、発熱特性に与える影響は小さくない。複合ナノ粒子の平均直径が 50 nm 以下であれば D-A 反応を起こし得る発熱温度 50℃に到達する。

３．まとめと今後の対応

発熱温度が高く均一な平均粒径11-12 nm のFe$_3$O$_4$ナノ粒子をメソポーラスシリカ中に内包した複合ナノ粒子を作製した。粒径については表面のSiO$_2$層厚で変わるが、トータルの平均粒径が40~60 nmとすれば、ガン細胞内にも吸収されやすいサイズであり、50 nm以下であれば高周波磁界による発熱でD-A反応が切断される50℃に到達可能であった。今年度の研究により、磁気誘導による標的輸送できるDDSナノ粒子に熱応答薬物放出機能が付与できた。今後はこの熱応答D-A反応を利用した薬剤放出実験に進む予定としている。

４．参考文献

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

分野：バイオ・医療機器材料分野

新規機能部位の発掘に基づく抗体分子の高機能化

東京科学大学　フロンティア材料研究所　　○谷中冴子

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

１．研究目的

１．１　Fcγ 受容体と IgG の Fab 領域における相互作用の解析

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

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

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

２．研究成果

２．１　Fcγ 受容体と IgG の Fab 領域における相互作用の解析

分子動力学シミュレーションにより、Fab 中のサブサイトを含む全長 IgG とエフェクター分子の複合体のモデルを構築した (Fig.1)。IgG と FcγRIIIa のサブサイトを介した相互作用の様式としては、IgG の定常領域の C_H1 と C_L のいずれかに相互作用する 2 つのモデルが提唱されているが、本モデルは、これまで実験的に得られている C_H1 との相互作用領域の情報を満たすものであった。得られたモデルの IgG と FcγRIIIa の相互作用界面の情報に基づき、相互作用を変調する IgG 改変体を作出することに取り組んだ。

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

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

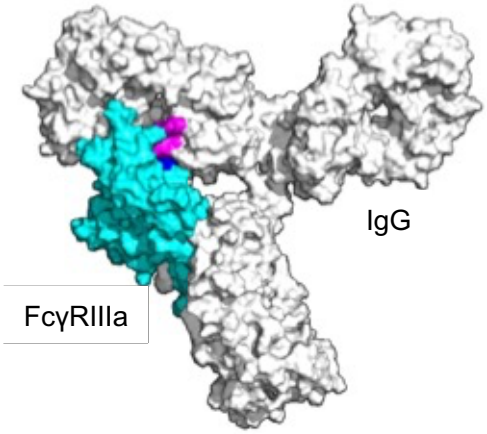


Fig.1 分子動力学シミュレーションによる Fab 中のサブサイトを含む全長 IgG とエフェクター分子の複合体のモデル

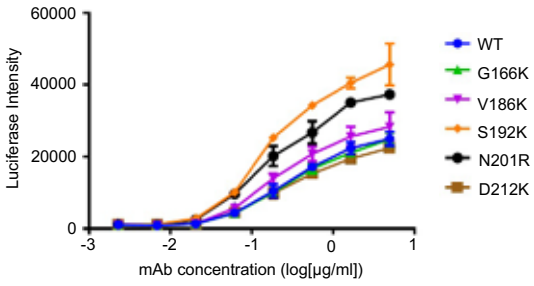


Fig.2 サブサイト改変抗体の ADCC 活性

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

２．２．１　ΔP230 の高次構造形成について

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

２．２．２　ΔP230 の抗体としての機能について

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

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

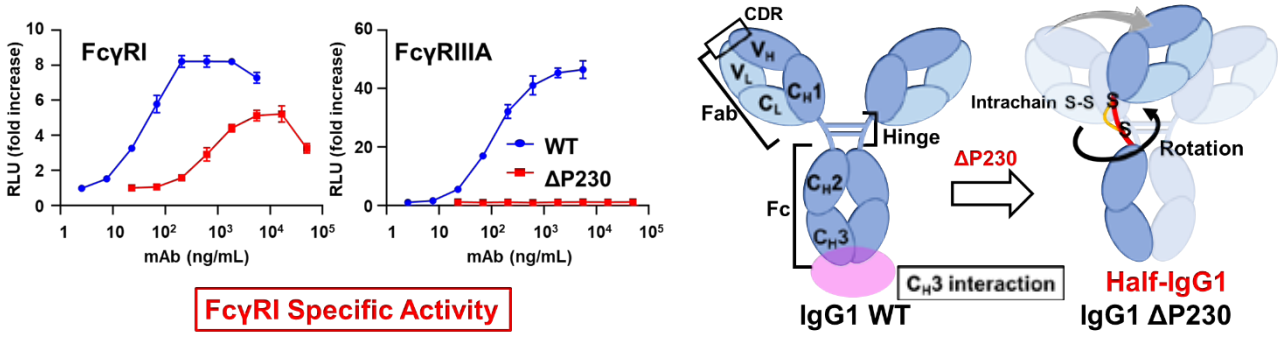


Fig.3 IgG 半分子の細胞活性（左）および、IgG 半分子形成の分子メカニズム（右）

３．参考文献

(1) 谷中冴子,加藤晃一, 抗体のサブサイトを改変するための技術に関する発明、出願番号：特願２０２４―２０８１４５、出願日：令和６年１１月２９日。

(2) Saeko Yanaka, Atsuji Kodama, Shigetaka Nishiguchi, Rina Fujita, Jiana Shen, Pornthip Boonsri, Duckyong Sung, Yukiko Isono, Hirokazu Yagi, Yohei Miyanoiri, Takayuki Uchihashi, and Koichi Kato, “Identification of potential C1-binding sites in the immunoglobulin CL domains”
Int. Immunol. dxae017 (2024).

(3) Saeko Yanaka, Hiroki Watanabe, Rina Yogo, Mesayamas Kongsema, Sachiko Kondo, Hirokazu Yagi, Takayuki Uchihashi, Koichi Kato, “Quantitative analysis of therapeutic antibody interactions with Fcγ receptors using high-speed atomic force microscopy”
Biological and Pharmaceutical Bulletin. b23-00751, (2024).

(4) Yuuki Koseki, Yuki Yamaguchi, Michihiko Aoyama, Minoru Tada, Akinobu Senoo, Akiko Ishii-Watabe, Takayuki Uchihashi, Susumu Uchiyama, Koichi Kato, Saeko Yanaka, Jose M.M. Caaveiro, “Key role of Pro230 in the hinge region on the IgG architecture and function”
Biorxiv (2024).

分野：バイオ・医療機器材料分野

Aggregation and Crystallization studies of DNA functionalized nanoparticle for biosensing applications

○Chandan Kumar*[1], Lidong Zhang[2], Saki Kozawa[2], Taito Ikeuchi[2], Shoko Kojima[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. Research Object

Gold (AuNP) and silver nanoparticles (AgNP), when combined to form hybrid crystals, offer exciting possibilities for creating highly sensitive sensors. These crystals possess unique optical properties due to a phenomenon called surface plasmon resonance (SPR). Essentially, SPR involves the coordinated movement of electrons within the metal nanoparticles, which interacts with light. The light response of these hybrid crystals can be precisely modulated by varying the relative proportions of AuNP and AgNP [1]. This controllability allows for the development of sensors that can detect even the slightest presence of specific molecules or ions, making them incredibly selective and accurate.

Studying DNA-AuNP-AgNP crystals is fascinating for several reasons. Firstly, DNA acts as a versatile scaffold for organizing and controlling the arrangement of nanoparticles, allowing for the precise design and fabrication of complex nanostructures with tailored properties [2]. Secondly, the integration of DNA with metal nanoparticles provides a platform for developing highly sensitive and selective biosensors. The DNA component can be designed to recognize specific target molecules, such as DNA sequences or proteins, while the metal nanoparticles enhance the signal detection through mechanisms like surface-enhanced Raman scattering (SERS). Understanding DNA-gold-silver hybrid crystal interactions will enable the development of innovative sensing technologies for applications in disease diagnosis, environmental monitoring, and food safety [3]

2. Experimental Results

2-1. Melting temperature measurements using UV-vis spectroscopy

DNA-DNA interactions were investigated using UV-Vis spectroscopy across various conditions, including cooling, crystallization, bond stability, and aggregate size. Figure 1 depicts the melting behavior of different DNA chain lengths. Normalization of absorbance data in Figure 1(a) reveals a sharper melting transition for 17-base pair (BP) DNA compared to 26BP DNA. For 26BP DNA, both 10 nm and 20 nm gold nanoparticles (AuNPs) exhibited weak temperatu dependent absorbance. However, 26BP D with 20 nm AuNPs demonstrated a higher melting temperature. Furthermore, 26BP DNA with 10 nm AuNPs displayed a broad, shallow transition, suggesting a less ordered, potentially amorphous aggregate structure. In contrast, 26BP DNA with 20 nm AuNPs exhibited a sharper transition, indicative of a more ordered and well-defined aggregate structure. Amongst the DNA-AuNP combinations investigated, the 26BP DNA with 10 nm AuNPs exhibited the highest degree of structural disorder, characterized by a melting transition around 40°C regardless of the AgNP fraction. In contrast, combinations of 17BP DNA with 10 nm AuNPs and 26BP DNA with 20 nm AuNPs demonstrated higher melting transitions, indicative of more ordered structures.

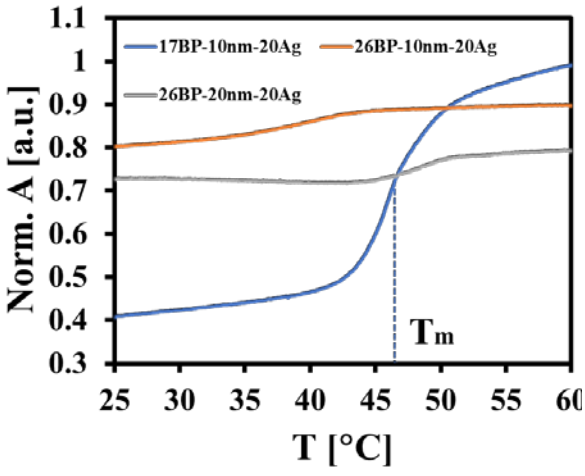


Figure 1. UV-vis absorbance spectra at varying temperatures for crystallization solutions containing an equivalent fraction of silver nanoparticles (AgNPs).

2-2. Crystal structure analysis by small angle x-ray scattering

To gain insights into the relationship between DNA length, nanoparticle size, and crystal structure, Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) experiments were performed on the samples at the *Spring-8* synchrotron radiation facility. SAXS analysis of 17BP-10nm AuNPs revealed a distinct body-centered cubic (BCC) structure as shown in Figure 2(a). However, increasing the AgNP fraction in the crystallization solution disrupted this order, as evidenced by the broadening of SAXS peaks. The inset shows electron microscope image of dried DNA-AuNP-AgNP crystals. In contrast, 26BP-10nm samples exhibited broad peaks across the entire range of AgNP additions, suggesting a less ordered structure. For larger DNA-AuNPs, the crystal structure remained largely unaffected by AgNP addition, and a minor increases in edge length and *d-spacing* observed. Our previous work demonstrated that DNA chain length and linker density significantly influence the internal structure of these assemblies [4, 5]. SAXS analysis confirmed the formation of a highly ordered BCC phase for 17BP-10nm AuNPs. Referring Figure 2(b), increasing the AgNP fraction beyond 10% disrupted this order, leading to quasi-BCC structures. This critical AgNP concentration coincided with a phase transition observed in the crystal structure, characterized by a steep change in *d-spacing*. The length of DNA linkers significantly impacted interparticle distances and crystal structure. For 10nm nanoparticles, both 17BP and 26BP linkers resulted in disordered structures. However, 20nm nanoparticles with 26BP linkers exhibited a more ordered structure, tending towards a BCC or CsCl lattice [4]. The addition of AgNPs primarily influenced *d-spacing*, leading to a linear increase with increasing AgNP concentration, while the overall crystallographic structure remained largely unaltered.

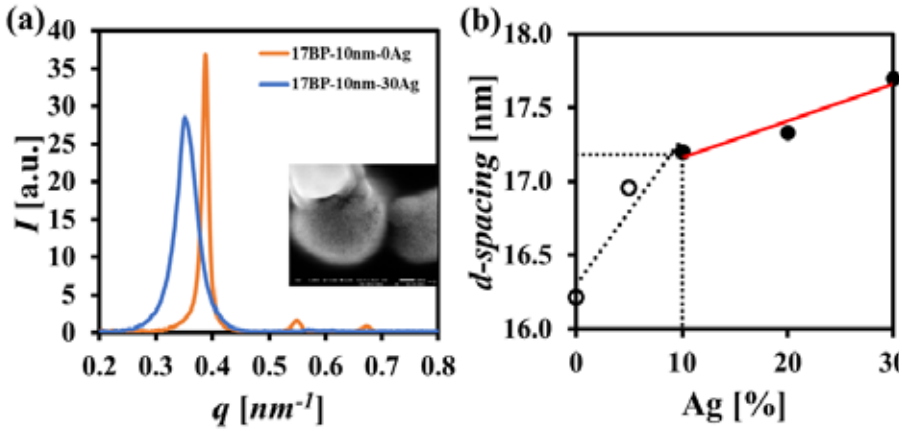


Figure 2 (a) Comparison of scattering pattern from crystals synthesized without AgNP and with 30% AgNP (electron microscope image provided) (b) inter-planer *d-spacing* of the crystals as a function of AgNP. The 17BP-10nm crystal system is found stable up to 10% of AgNP addition in the crystallizing solution.

In summary, shorter DNA linkers (17BP) favor the formation of BCC crystals with smaller nanoparticles, whereas longer linkers (26BP) promote the formation of more complex BCC/CsCl structures, especially with larger nanoparticles (20 nm). These results emphasize the critical role of DNA linker length, nanoparticle size, and crystallization conditions in influencing the final crystal structure.

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, 21(8):4506–4515, 2021.

[5] Hayato Sumi, Noboru Ohta, Hiroshi Sekiguchi, Shunta Harada, Toru Ujihara, Katsuo Tsukamoto, and Miho Tagawa. Crystal Growth & Design, 22(6):3708–3718, 2022.

分野：バイオ・医療機器材料分野

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−

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、宇尾基弘

Fabrication of Dental Crown Restorations PEEK Using 3D Printer
−Relationship between Mechanical Properties and Printing Parameters—
by ○Takahiro Wada, Shunsuke Noguchi, Haruka Ebihara, and Motohiro Uo

１．研究目的

ポリエーテルエーテルケトン（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、保険適用された大臼歯の歯冠修復を含む、さまざまな歯科用途への応用が期待されている（Fig.1）。その加工方法は切削加工（CAD/CAM 等）が主流であるが、3D プリンタでの加工も研究されている。しかし、歯冠修復用 PEEK を用いた 3D プリントに関する研究は限られている。そこで、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製（FFF）方式の 3D プリンターを用いて造形し、その造形条件、アニール条件による造形物の機械的特性の変化を調べた。



Fig.1 歯科用歯冠修復用 PEEK ブロックとディスク [1]

２．研究成果

２．１　アニーリングによる機械的特性の変化 [3]

三点曲げ試験用試験片（2 mm × 2 mm × 10 mm）を FFF 方式の 3D プリンター（FUNMAT HT, Intamsys）で歯冠修復 PEEK フィラメントを用いて造形した。造形条件を Table 1 に示す。アニーリング温度は 5 種類の最高温度（150℃、200℃、250℃、300℃、350℃）で実施した。曲げ強度および曲げ弾性率は三点曲げ試験（n = 6）[2] により評価した。さらに、試料の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）およびエネルギー分散型分光法（EDS）を用いて観察した。

三点曲げ試験の結果、300℃でアニーリングした試料の曲げ強度および曲げ弾性率が最大値に達し、その値は歯冠修復用 PEEK ディスクと同等であった（Fig. 2）。SEM および EDS による断面観察の結果、強化材（TiO_2）が 20 wt%含まれていること、および良好な層間接着が確認されたが、一部に空隙も観察された（Fig. 3）。

Table 1　造形条件

Layer thickness (mm)	0.1
Infill (%)	100
Nozzle diameter (mm)	0.4
Nozzle temperature (°C)	400
Deposition speed (mm/s)	20

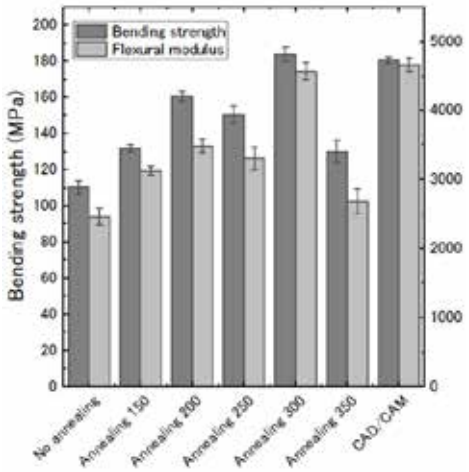


Fig.2　各アニーリング温度および歯冠修復用 PEEK ディスクの三点曲げ試験結果（曲げ強さ、曲げ弾性率）。

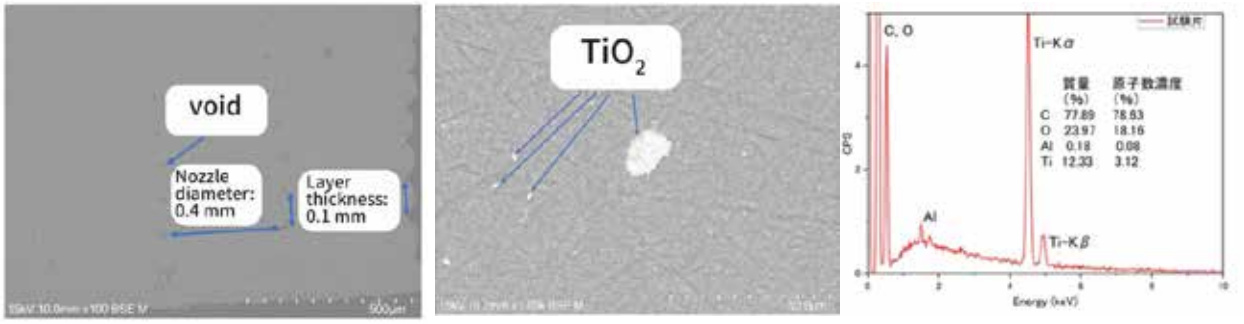


Fig. 3　SEM および EDS の結果

２．２　造形条件（ノズル温度）による機械的特性の変化[4]

ノズル温度を 380, 400, 420, 440°C でその他の造形条件を 2.1 と同じにし、アニーリングをしない群（non）とアニーリング温度 200°C でアニーリングした群（TA）で三点曲げ試験用試験片を作製した。2.1 と同様に三点曲げ試験（n = 6）、SEM 観察で評価した。

曲げ試験の結果（Fig. 4）、どのノズル温度でもアニーリングした群の方が曲げ強さ、曲げ弾性率ともに高かった。また、ノズル温度は 380°C から 420°C に上げるにつれ、曲げ強さ、曲げ弾性率も上昇したが、420°C と 440°C では下がった。曲げ強さ、曲げ弾性率が最大となったのはノズル温度 420°C でアニーリングをした場合であったが、この条件でも歯冠修復用 PEEK ディスクの値より低かった。

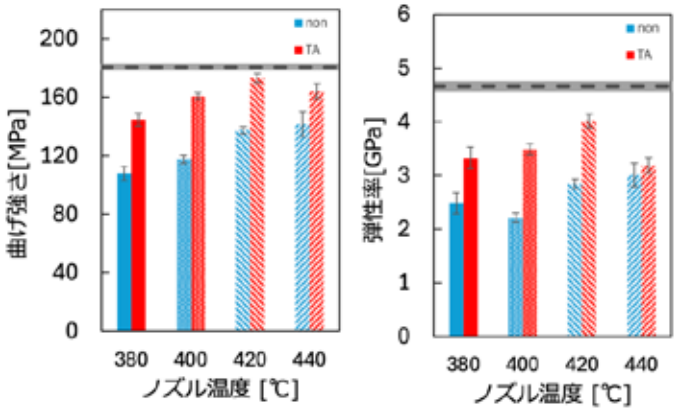


Fig.4　各ノズル温度および歯冠修復用 PEEK ディスク（- - -）の三点曲げ試験結果（曲げ強さ、曲げ弾性率）

以上より、アニーリングおよび造形条件（ノズル温度）を変えることにより機械的特性が変化し、市販の歯冠修復用 PEEK ディスク相当の曲げ強さ、曲げ弾性率が得られることがわかった。

３．参考文献

(1) 松風ブロック PEEK, 株式会社松風, https://www.shofu.co.jp/pickup/blockpeek/ (accessed Jan 31, 2025)
(2) JIS T 6517-2011. 歯冠用硬質レジン. 日本工業規格
(3) 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
(4) 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

分野：バイオ・医療機器材料分野

顎骨再生用材料としての疎水化タラゼラチン接着剤の応用

東京科学大学　　○津野美香、Lin Yujing、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

The application of Alaska pollock gelatin sealant for Guided bone generation in mice model
by ○Mika TSUNO, Lin Yujing , Eriko MARUKAWA, and Tetsushi Taguchi

１．研究目的

歯科臨床において、顎骨欠損部に対し自家骨や骨補填材を補填して骨造成を行うが、顎骨欠損部への軟組織侵入防止と骨補填材料の形態保持を目的として遮断膜が一般的に併用される。しかし遮断膜設置操作は術者の技量により結果が左右され、遮断膜除去のための２次的介入も必要とされる[1]。そこで本研究は、遮断膜の代替方法[2]として、疎水化タラゼラチン接着剤に着目した。現在の歯科臨床で使用される接着剤はフィブリン系やシアノアクリレート系であるが、接着強度の乏しさや生体適合性の点で課題がある。しかし、我々は、疎水化タラゼラチン接着剤が湿潤環境下で強固な接着強度・生体親和性・生体分解性に優れていることを報告してきた[3,4]。

本研究では骨造成における疎水化タラゼラチン接着剤の有用性と安全性についてマウスモデルにて評価し検討を行った。

２．研究成果

２．１　実験マウスモデルと骨造成部のＸ線学的評価

マウス（C57BL/6NCrSlc 8 週齢、雄性）頭蓋骨上に非吸収性のウシ由来多孔性骨補填材顆粒（ウシ骨ミネラル、Bio-Oss®）を留置させ、実験群には補填材上にアテロコラーゲン膜（タイプⅠコラーゲン、Bio-Gide®）の被覆（BG 群）もしくは疎水化タラゼラチン接着剤の塗布（AD 群）を行った。一方、コントロール群（BO 群）は骨補填材顆粒のみを留置した。

術後ならびに 2 週ごとにマイクロ CT による X 線学的評価をした。

Fig.1 は、術直後を基準とした骨造成部の体積変化率の経時的変化およびグループ間比較である。術後 2 週で AD 群では骨増生量が有意に大きかったが、2 週以降は骨増生量に有意差は認められなかった。

タラゼラチン接着剤は、硬化後一時的に膨張し、生体内の酵素により分解されていくという性質を有しており、その影響によるものではないかと考えられる。

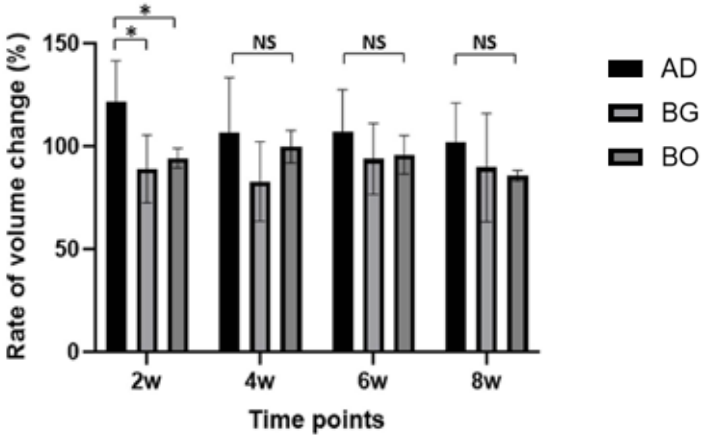


Fig.1　骨造成部における体積変化率
*p＜0.05, NS=有意差なし

２．２　骨造成部の組織学的評価

骨造成をおこなったマウス頭蓋骨から組織切片を作製し、術後 4 週・8 週後に HE 染色を行った。

Fig.2、Fig.3 は、術後 4 週および 8 週における骨造成部の組織像である。白く抜けている部分が骨補填材顆粒であり、接着剤は 4 週後の時点ですでに完全分解され、組織像では疎水化タラゼラチン接着剤の存在は認められなかった(Fig2,3 C)。

一方、被覆したコラーゲン膜は、8 週時点でも吸収はしておらず、膜の存在が認められた（Fig2.3 B)。いずれの群においても、炎症性細胞浸潤は認められず、骨補填材の周囲には新生骨も認められた。

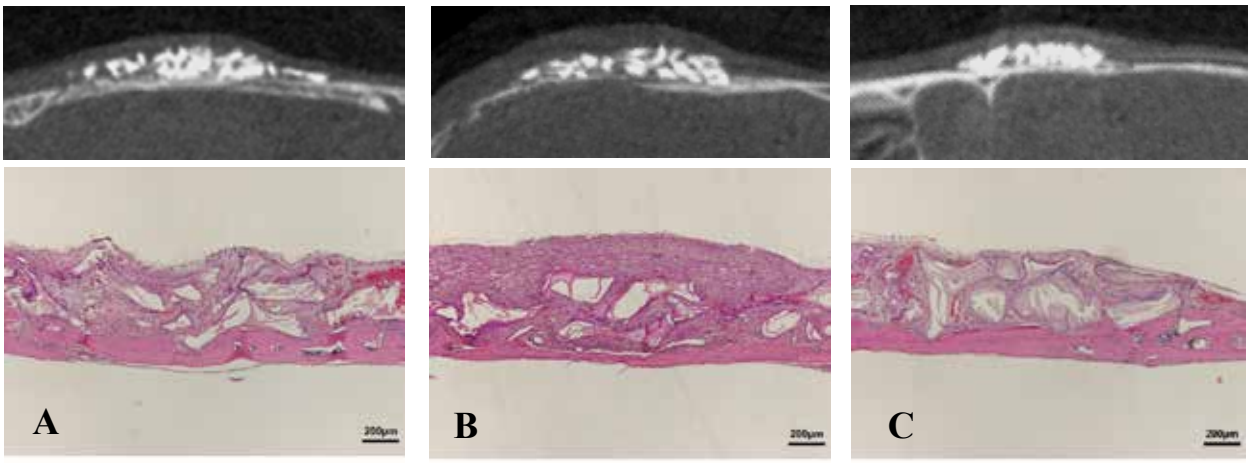


Fig.2 術後 4 週における骨造成部のマイクロ CT 画像と組織像（HE 染色）
A：BO 群、B：BG 群、C：AD 群　（Scale bar = 200μm.）

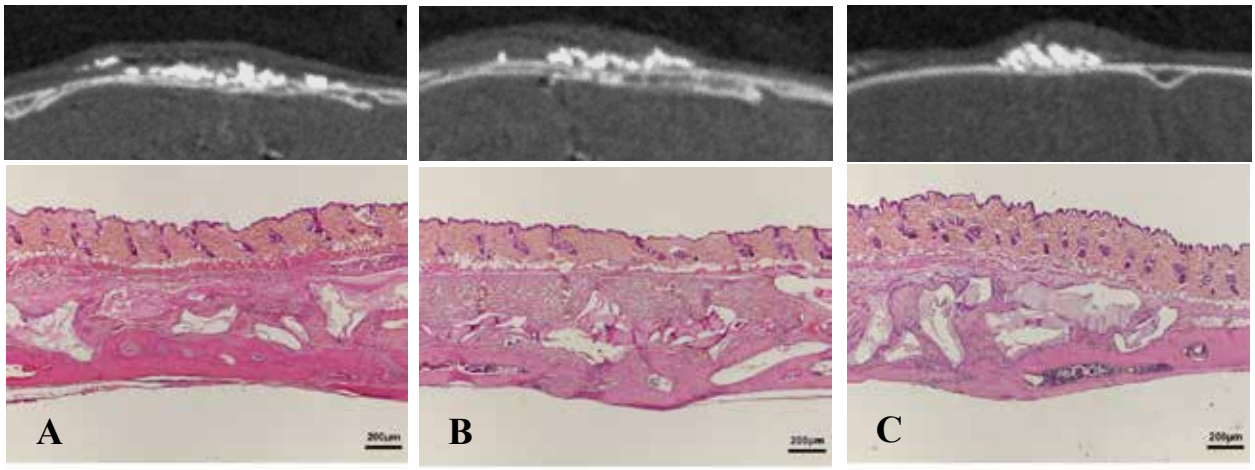


Fig.3 術後 8 週における骨造成部のマイクロ CT 画像と組織像（HE 染色）
A：BO 群、B：BG 群、C：AD 群　（Scale bar = 200μm.）

本研究結果の範囲内において、疎水化タラゼラチン接着剤による骨造成法は、新生骨形成における骨補填材維持及び接着剤の生体親和性と有効性が示唆された。しかし、本研究では術後 4 週時点において疎水化タラゼラチン接着剤はすでに完全分解されていたため、接着剤の生体親和性の短期的なさらなる検討が必要である。

３．参考文献

(1) Li Qianqian et al., Band-Aid-Like Self-Fixed Barrier Membranes Enable Superior Bone Augmentation. Advanced science, 10,16,e2206981(2023).
(2) Hu Shanshan et al., A Mechanically Reinforced Super Bone Glue Makes a Leap in Hard Tissue Strong Adhesion and Augmented Bone Regeneration. Advanced science, 10,11,e2206450 (2023).
(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

角膜由来 ECM を用いた三次元ヒト角膜モデルの構築

大阪大学接合科学研究所, 東京科学大学生体材料工学研究所 ○橋本良秀
東京科学大学生体材料工学研究所　大橋慶子、小林尚俊、岸田晶夫
芝浦工業大学システム理工学部生命科学科　中村奈緒子
東洋大学生命科学部生体医工学科　木村剛

Construction of a three-dimensional human cornea model using cornea-derived extracellular matrix

by ○Yoshihide Hashimoto, Keiko Ohashi, Hisatoshi Kobayashi, Naoko Nakamura, Tsuyoshi Kimura, Akio Kishida

１．研究目的

医薬部外品や化粧品などの化学物質による刺激性を調べるための試験としてウサギの眼を使用するドレイズ法が行われてきた。しかし、動物愛護、解剖学的差異、非定量的等の問題点が指摘され、近年では動物を用いない代替法の開発が進められている。現在、眼刺激性試験代替法として、高分子膜上にヒト重層扁平角膜上皮層を構築した培養モデルが用いられているが、角膜上皮細胞に対する影響しか評価できない。しかし、in vitro において化学物質による生体反応をより明確に検証するためには、角膜上皮から実質への物質拡散や角膜内皮細胞への影響を評価可能な培養モデルが理想であると考えられる。我々はこれまでに、独自開発した高静水圧処理（HHP）法を用いることで脱細胞化ブタ角膜の開発に成功し、動物実験により人工角膜実質としての有用性について明らかにした。そこで脱細胞化ブタ角膜を人工ヒト角膜モデル構築に応用することで、より生体に近い眼刺激性試験代替法になると考えた。しかし、in vitro において HHP 脱細胞化ブタ角膜がヒト角膜由来細胞に与える影響はほとんど検討されていない。本研究では、脱細胞化ブタ角膜を利用した三次元人工ヒト角膜モデルの開発を目指し、脱細胞化ブタ角膜がヒト角膜上皮の接着、増殖、形態、気液界面培養における角膜上皮細胞の重層化に与える影響および角膜モデルの有効性について検討した。

２．研究成果

２．１　脱細胞化ブタ角膜上におけるヒト角膜上皮細胞の挙動

脱細胞化角膜（Epithelial side）にヒト角膜上皮細胞を播種し、通常の液体培養後に気液界面培養を行なった。コントロールとしてコラーゲンゲルを用いた。ヒト角膜上皮細胞を気液界面培養したコラーゲンゲルおよび脱細胞化角膜断面の HE 染色像を Fig.1 に示す。気液界面培養 1 日後において、コラーゲンゲル上では部分的な積層は観察されたが、全体的に単層の上皮層が形成されていた。一方、脱細胞化角膜上では、重層化した上皮層が観察できた。また、気液界面培養 7 日後において、コラーゲンゲル上では上皮細胞の積層化が進行したが、脱細胞化角膜上（Day 1）よりも乏しかった。積層化した上皮細胞の形態は円形をしており、細胞間の相互作用が弱く、崩壊しやすいことが示された。脱細胞化角膜上では、角膜上皮の重層化の程度に変化は見られなかったが、細胞密度が上昇する傾向が観察された。脱細胞化角膜上では安定な重層角膜上皮層の形成が短時間で生じることがわかった。コラーゲンゲルおよび脱細胞化角膜上で培養したヒト角膜上皮細胞のタイトジャンクションタンパク質 ZO-1 染色像を Fig. 2 に示す。コラーゲンゲル上ではタイトジャンクションの形成が不十分であり、その局在は非常に不明瞭となった。一方、脱細胞化角膜では細胞間に緻密なタイトジャンクションの形成が認められた。また、コラーゲンゲルに比べて脱細胞化角膜上では、細胞サイズも小さく、敷石状であった。一般的に、上皮細胞のバリアー機能は、ZO-1、ZO-2 がクローディン分子の重合を制御することにより形成される。したがって、脱細胞化角膜上では、バリア機能を有する角膜上皮層が形成されたと考えられる。

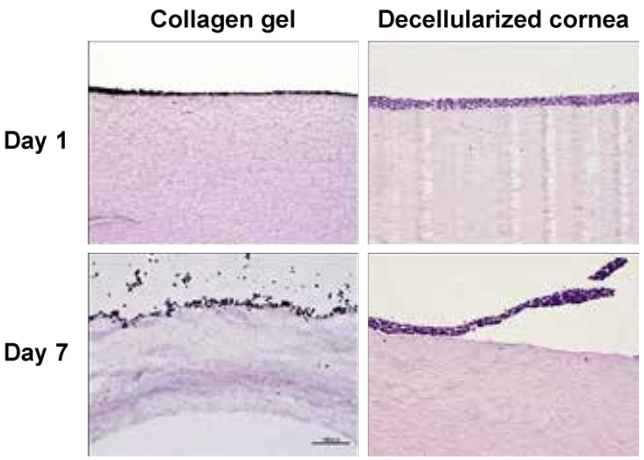


Fig. 1 H-E stained images of cross sections of human corneal epithelial cells cultured on collagen gel and decellularized porcine cornea at day 1 and day 7 of air-liquid interface culture.

２．２　上皮モデルによる試験物質評価

作製した上皮モデルを用いて試験物質の刺激性評価を行った。試験物質適用前後の TEER 値から算出したバリア機能の保持率を算出した。試験物質の適用前後を比較し、Barrier Integrity が 60%以下を刺激性ありと判断した。Transwell に構築した上皮モデルでは Tween 20 が刺激性ありと判断されたことに加え、ブタノールを適用したサンプルにおいて偽陰性が認められた。一方、脱細胞化角膜上に構築した上皮モデルでは偽陰性は発生せず、刺激性物質はすべて既報通りに判定できることがわかった（Fig. 3）。生存率による評価では非刺激性物質である Tween20 を刺激性ありと判断したが、Tween20 の細胞毒性や刺激性を指摘する報告や重篤な眼への刺激性を警告する企業も存在することから、脱細胞化モデルが弱い刺激性の物質も検出可能であるとも考えられる。

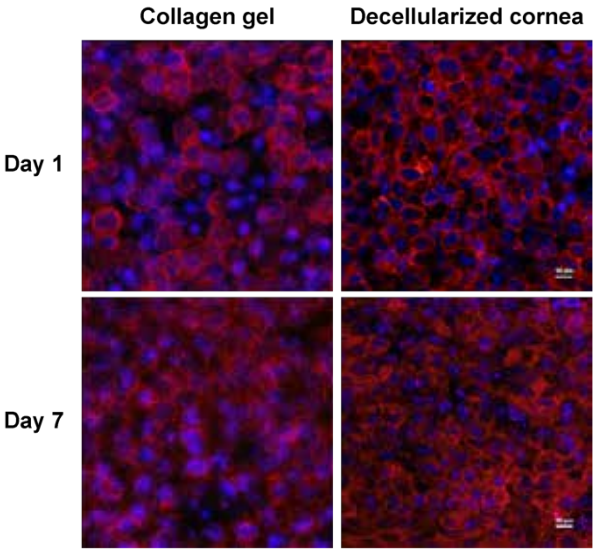


Fig. 2 Immunofluorescence staining of tight junction protein, ZO-1 in human corneal epithelial cells cultured collagen gel and decellularized porcine cornea at day 1 and day 7 of air-liquid interface culture.

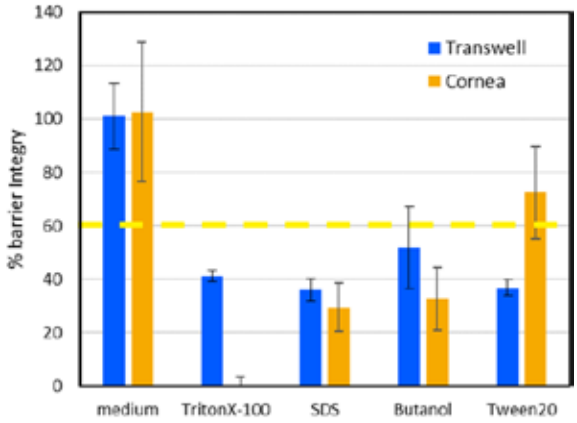


Fig. 3 Average of barrier integrity calculated from TEER values before and after adding test materials.

３．参考文献

(1) A. Huhtala, L. Salminen, H. Tähti, H. Uusitalo, Chapter 2. Corneal models for the toxicity testing of drugs and drug releasing materials. In: N. Ashammakhi, editors. *Topics in Multifunctional Biomaterials and Devices*, 1st ed. Oulu: Oulu University, pp.1-24, (2008).

(2) M.K. Prinsen, C.F.M. Hendriksen, C.A.M Krul, R.A. Woutersen, The isolated chicken eye test to replace the Draize test in rabbits. Regulatory Toxicology and Pharmacology, **85**, 132-149, (2017).

(3) H. Yamaguchi, H. Kojima, T. Takezawa. Vitrigel-eye irritancy test method using HCE-T cells, *Toxicological sciences*, **135**, 347-355, (2013).

(4) S. Rönkkö, K. Vellonen, K. Järvinen, E. Toropainen, A. Urtti, Human corneal cell culture models for drug toxicity studies. *Drug Delivery and Translational Research*, **9**, 660-675, (2016).

(5) Y. Hashimoto, S. Funamoto, S. Sasaki, T. Honda, S. Hattori, K. Nam, T. Kimura, M. Mochizuki, T. Fujisato, H. Kobayashi, A. Kishida, Preparation and characterization of decellularized cornea using high-hydrostatic pressurization for corneal tissue engineering. *Biomaterials*, **31**, 3941-3948, (2010).

(6) S. Wang, C.E. Ghezzi, R. Gomes, R.E. Pollard, J.L. Funderburgh, D.L. Kaplan, In vitro 3D corneal tissue model with epithelium, stroma, and innervation, *Biomaterials*, **112**, 1-9, (2017).

(7) K. Umeda, J. Ikenouchi, S. Katahira-Tayama, K. Furuse, H. Sasaki, M. Nakayama, T. Matsui, S. Tsukita, M. Furuse, S. Tukita, ZO-1 and ZO-2 independently determine where claudins are polymerized in tight-junction strand formation, *Cell*, **126**, 741-754, (2006).

(8) Y. Takahashi, M. koike, H. Honda, Y. Ito, H. Sakaguchi, H. Suzuki, N. Nishiyama, Development of the short time exposure (STE) test: an in vitro eye irritation test using SIRC cells, *Toxicology In Vitro*, **22**, 760-770, (2008).

分野：バイオ・医療機器材料分野

Direct Quantitative Measurement of Extracellular Vesicles in Blood Plasma by Laser Diffraction

東京科学大学 循環制御内科学分野　○新田 義一、辰巳 ことね、石川 紗佳
濱田 智美、鈴木 杏奈、岩嵜 利奈、川尻 紘平、井原 健介、笹野 哲郎
東京科学大学 先端分析検査学分野　大川 龍之介
東京科学大学 脳神経病態学分野　吉岡 耕太郎、永田 哲也、横田 隆徳

by ○Giichi Nitta, Kotone Tatsumi, Suzuka Ishikawa, Tomomi Hamada, Anna Suzuki, Rina Iwasaki, Kohei Kawajiri, Ryunosuke Ohkawa,
Kotaro Yoshioka, Tetsuya Nagata, Takanori Yokota,
Kensuke Ihara, and Tetsuo Sasano

1. Research Object

Extracellular vesicles (EVs) are lipid bilayer-enclosed nanoparticles ranging from 30 to 1000 nm in size, playing critical roles in intercellular communication by transporting proteins, lipids, and nucleic acids. They have been identified as potential biomarkers for diseases such as heart failure and atrial fibrillation (AF). However, quantifying EVs in blood plasma remains challenging due to labor-intensive extraction processes like ultracentrifugation and precipitation, which often lead to sample loss and reduced accuracy.

Nanoparticle tracking analysis (NTA) is widely used for EV measurement, providing size and concentration data. Yet, it suffers from variability and limited reproducibility due to its dependence on sample conditions and settings. Laser diffraction (LD), a rapid and reproducible particle size analysis method applied in other fields, offers an alternative approach. While its use for EV measurement has not been fully explored, LD has the potential to simplify workflows by eliminating the need for extraction.

This study evaluates the accuracy and reproducibility of LD compared to NTA and examines its feasibility for direct EV measurement in plasma. Additionally, EV concentrations in fasting plasma from AF patients and healthy controls are compared to assess their potential as biomarkers. This work highlights LD's promise as a transformative tool for EV analysis and cardiovascular biomarker discovery.

2. Experimental Results

The particle size distribution of synthetic liposomes measured by laser diffraction (LD) and nanoparticle tracking analysis (NTA) is shown in Figure 1. LD provided a particle size distribution that closely matched NTA, with minor differences in mean and mode diameters. Specifically, LD reported a mean particle size of 106.8 nm compared to 105.8 nm by NTA, confirming the accuracy of LD in measuring liposome samples. Repeated measurements demonstrated that LD exhibited significantly lower variability, with a coefficient of variation of 0.013% for mean particle size, compared to 4.42% for NTA, indicating superior reproducibility. Figure 2 illustrates the particle size and concentration of EVs extracted from blood plasma, showing comparable results between LD and NTA. Both methods demonstrated high linearity in concentration measurements, with R^2 values exceeding 0.99 in serially diluted samples.

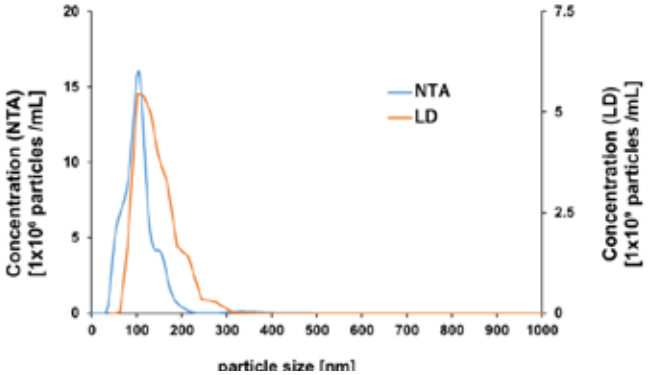


Figure1. Particle size distribution of synthetic liposomes (100 nm)

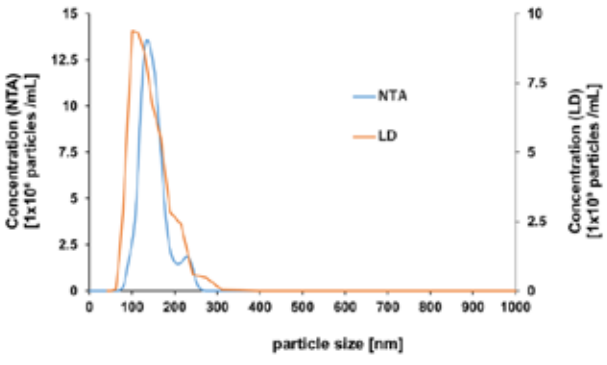


Figure2. Particle size distribution of EVs extracted from blood plasma

However, LD's improved reproducibility further validated its reliability for EV quantification.

The feasibility of directly measuring EVs in blood plasma without extraction was investigated and presented in Figure 3. LD revealed a particle size distribution consistent with that of extracted EVs, with a peak at approximately 101 nm. Importantly, direct measurements avoided the loss of EVs typically observed during the extraction process, resulting in higher detected concentrations. In Figure 4, the impact of dietary conditions on EV measurements is shown. Plasma samples collected after a high-fat meal exhibited contamination by chylomicrons and very low-density lipoproteins (VLDL), as indicated by a shift in the particle size distribution toward larger diameters. Fasting samples, on the other hand, yielded clean measurements with minimal interference, highlighting the necessity of dietary control during blood collection.

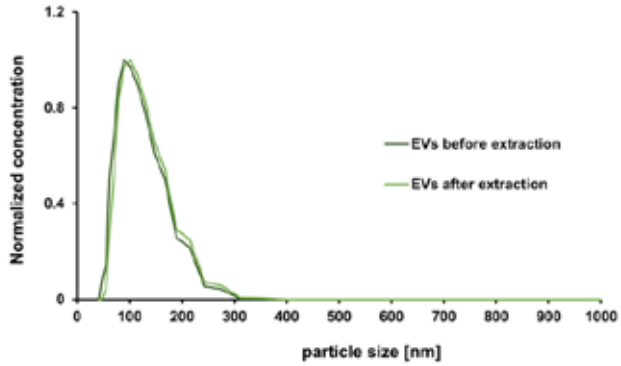


Figure3. The normalized particle size distribution of EVs measured by LD before and after the extraction

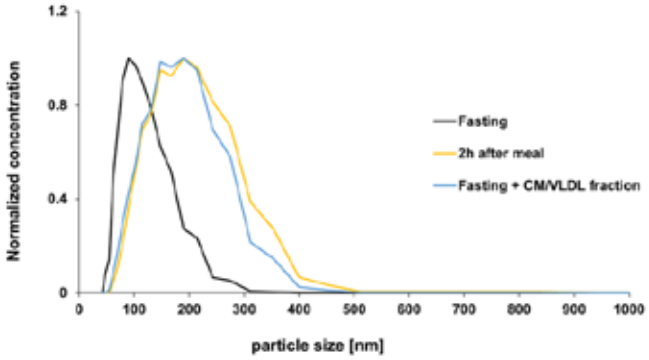


Figure4. Normalized size distribution of EVs in blood plasma before and 2 hours after meal, and fasting plasma mixed with purified CM/VLDL

Direct measurements of EVs in fasting plasma samples from atrial fibrillation (AF) patients (20 patients) and healthy controls (20 volunteers) are shown in Figure 5. Both groups exhibited a similar particle size distribution, but the EV concentration was significantly higher in the AF group compared to controls (P = 0.0225). These results suggest that EV concentration in plasma could serve as a potential biomarker for AF. Furthermore, the ability of LD to rapidly and reliably measure EVs directly from plasma without extraction simplifies the workflow and enhances quantification accuracy.

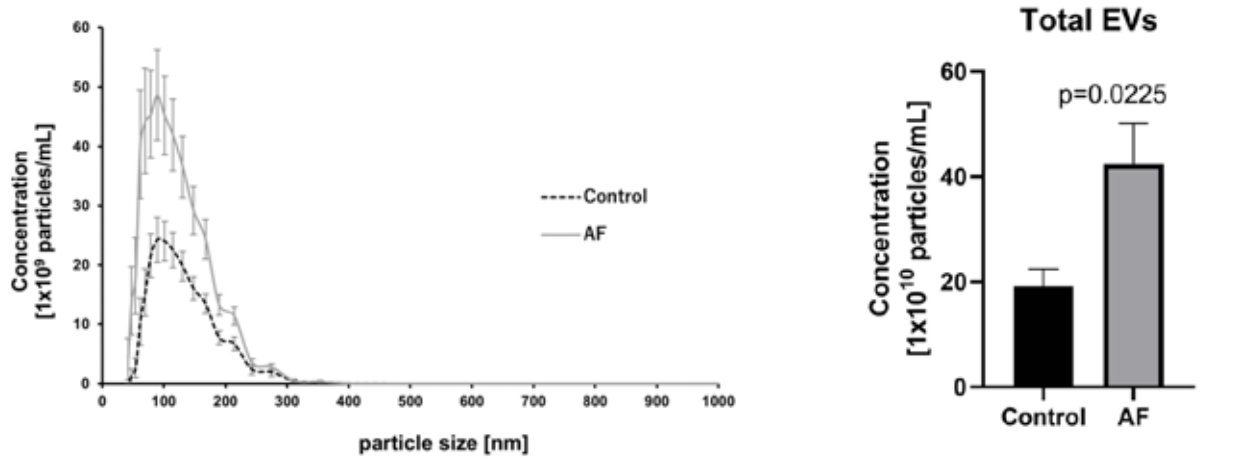


Figure5. Direct measurement of EVs in blood plasma by LD in patients with AF and controls and the concentration of total EVs

3. References

(1) M. Yáñez-Mó, et al., J. Extracell. Vesicles. 4 (2015) 27066.
(2) L. Doyle, M. Wang, Cells. 8 (2019) 727.
(3) M. Verma, T.K. Lam, E. Hebert, R.L. Divi, BMC Clin. Pathol. 15 (2015) 6.
(4) F. Cappello, et al., Eur. J. Pharm. Sci. 96 (2017) 93–98.
(5) P. Siwaponanan, et al., J. Transl. Med. 20 (2022) 4.

分野：バイオ・医療機器材料分野

SLM メタルフレームワークと義歯床の接着方法の検討

東京科学大学　○内田裕爾、高市敦士、加嶋祐佳、若林則幸

Evaluation of adhesion methods between SLM metal frameworks and denture bases

by ○Yuji UCHIDA, Atsushi TAKAICHI, Yuka KAJIMA and Noriyuki WAKABAYASHI

１．研究目的

コンピュータ支援設計/コンピュータ支援製造(CAD/CAM)技術の進展により可撤性部分床義歯(RPD)のメタルフレームワーク製作において、粉末床溶融結合法の一つである選択的レーザー溶融（SLM）法が注目されている。SLM 法は CAD データを基に高出力レーザービームを使用して金属粉末を溶融し、金属部品を製造する技術であり、複雑な形状の個別製品を迅速かつ低コストで半自動に、かつ正確に製造できるため歯科用金属補綴物、特にメタルフレームワークの製造において非常に有望な方法として期待されている[1]。RPD を使用するためにはメタルフレームワークと義歯床を接着させる必要があり、両者の接着強度は RPD の臨床的成功と生存率に重要な影響を与える。従来、鋳造メタルフレームワークと義歯床用レジンの接着には、ロストワックス法を用いて鋳造後のメタルフレームワークに加熱重合レジンを填入し、重合させる方法が主に用いられてきた。一方、SLM 法を用いて製作されたメタルフレームワークと義歯床用レジンの接着については、現在まで確立された方法はない。従来の鋳造義歯製作過程で用いられる加熱重合レジンを用いた方法[2]や、フレームワークに常温重合レジンを填入し、加圧重合させて切削加工する方法[3]、等、複数の方法が検討されている段階である。しかし、接着方法の違いによる接着強度を定量的に評価した研究はなく、SLM メタルフレームワークに対する接着性レジンを使用した接着方法についてはこれまで報告がない。そこで本研究では、異なる 3 種類の接着手法で SLM 法を用いて製作した CoCr 合金および Ti 合金のメタルフレームワークと義歯床用レジンの接着を試み、接着手法の違いがメタルフレームワークと義歯床との接着強度に与える影響を評価する。

２．研究成果

２．１　表面粗さの測定

SLM 機器(EOSINT M270, EOS)と CoCr 合金粉末(SP2, EOS)および Ti 合金粉末(Ti64, EOS)を用いて円柱状試料(直径 10mm, 高さ 2mm, 各合金 n=60)を製作した後、各合金に適した条件で熱処理を行った。熱処理後の金属試料を常温重合レジンで包埋し、その後、機械的研磨(#600 耐水研磨紙)、サンドブラスト(Al_2O_3, 50μm, 0.4MPa)、スチームクリーナーで洗浄を行い共焦点レーザー顕微鏡(LEXT OLS4100, OLYMPUS)にて表面粗さ(Sa)の測定を行った。各合金 30 サンプルずつをランダムに選択し各サンプルで 3 つの異なる点を測定した結果を Table1 に示す。

	Surface roughness (Sa) (μm)	SD
CoCr alloy	4.31	±0.49
Ti alloy	3.76	±0.33

Table1 表面粗さ(Sa)の平均値

２．２　せん断接着強度の測定

表面粗さ測定後、各合金表面にプライマー(Alloy primer, Kuraray)を塗布し、3 つのグループに分けて 3 種類の方法で円柱状のレジン(直径 6mm, 高さ 6mm)の接着を行った。1)加熱重合レジンを用いた従来法(CM, 各合金 n=20)：包埋した金属試料をフラスコに埋没し両面テープとシリコンモールドを用いて接着領域(直径 6mm)を規定した上で、加熱重合レジン(Acron, GC)を填入し、重合(73℃, 10 時間)させた。2)4-META/MMA-TBB レジンを用いる方法(SB, 各合金 n=20)：最初に合金に接着させないよう、1 の方法で事前に製作した加熱重合レジン試料(直径 6mm, 高さ 6mm)を用意した。両面テープで合金表面の接着領域(直径 6mm)を規定した後、4-META/MMA-TBB レジン(Superbond, Sun medical)を塗布し、レジン試料を圧接(手指圧, 15 分)した。3)常温重合レジンを用いた流し込み法(PT, 各合金 n=20)：円筒形のパテ(直径 6mm, 高さ 6mm)を作成し、合金表面に両面テープで接着領域(直径 6mm)を規定した後、常温重合レジン(Procast DSP, GC)を流し込み、加圧重合器(Perma Pot UP-Ⅲ, GC)にて加圧重合(0.25MPa, 55℃, 30 分)させた。接着後、全ての試料は 37℃の蒸留

水中で 24 時間保管した。その後、接着耐久性を評価するために各グループの試験片の半分(各合金 n=10)をサーモサイクリング装置(Thermal cycling K178, Tokyo Giken)でサーマルサイクル(5℃/55℃, 10000 サイクル, 滞留時間 30 秒)にかけた。せん断接着強度の測定は、万能試験機(AG-X plus, Shimadzu)を用いて、クロスヘッドスピード 0.5mm/min で行った(Fig.1)。せん断試験の結果、両合金で CM 法が TC0 で見られる初期接着強度、TC10000 で見られる接着耐久性の両方において良好な結果を示した。CM 法が良好な結果を示した理由として、加熱重合レジンが常温重合レジンと比較してレジンの重合度が高い[4]ことが影響していると考えられる。 接着性レジンを用いた SB 法では、初期接着強度に不安を抱える一方で、接着耐久性には良好な結果が得られた。4-META/MMA-TBB レジンセメントを使用した以前の研究では、熱サイクル後に接着強度が増加する現象が時折報告されている[5]。SB 法では、熱サイクル中に深部の 4-META/MMA-TBB レジンセメントの重合が進行し、接着強度の増加につながった可能性がある。熱サイクルによるレジンの劣化と重合度の進行の関係を確認するためには、今後より過酷な環境下での検証が必要である。また、PT 法では TC10000 の結果より接着耐久性に不安のある結果が得られた。常温重合レジンは加熱重合レジンと比較して未重合モノマーが多く、熱サイクルにより残留モノマーが溶出する際、空隙が生じ接着耐久性が低下した可能性[6]が考えられる。

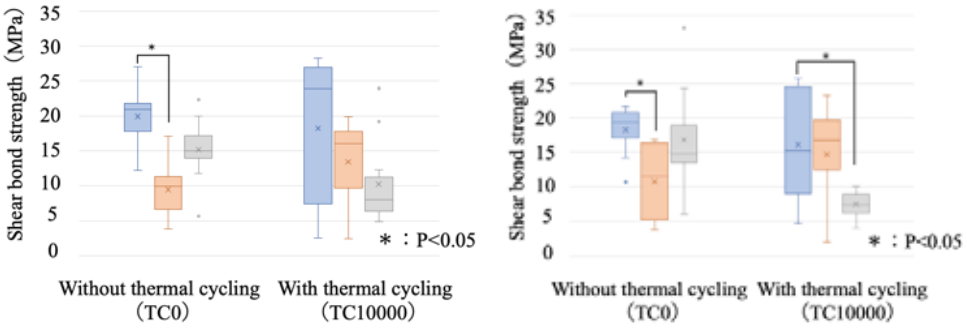


Fig.1 せん断接着強度

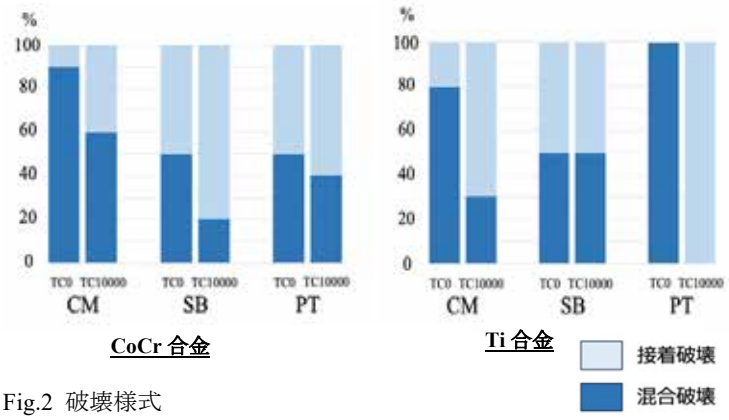


Fig.2 破壊様式

2．3　　破断面の観察

せん断試験後、破断面の観察を CCD 顕微鏡(VH-Z100R, KEYENCE)にて行った。結果を Fig.2 に示す。CoCr 合金、Ｔｉ合金共に CM 法では混合破壊の割合が多く、接着強度の点で有利であることが示唆された。

3．参考文献

(1) Dimitriadis K, Foteinidis G, Kosarli M, Moschovas D, Paipetis AS, Agathopoulos S. Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr Alloy Fabricated by Selective Laser Melting Technology for Removable Partial Denture Frameworks. J of Materi Eng and Perform 2022 ;32(19):8637.

(2) Azpiazu-Flores FX, Lee DJ, Zheng F. The use of selective laser melting in the fabrication of maxillary and mandibular metal base complete dentures for a patient with Ehlers-Danlos syndrome: A clinical report. J Prosthet Dent 2020;124(5):509–513.

(3) Akiyama Y, Kanazawa M, Iwaki M, Hada T, Soeda Y, Otake R, et al. Fabrication of milled removable partial dentures using a custom plate with prefabricated artificial teeth. J Prosthodont Res 2023;67(4):647–651.

(4) Vallittu PK, Ruyter IE, Buykuilmaz S. Effect of polymerization temperature and time on the residual monomer content of denture base polymers. Eur J Oral Sci 1998;106(1):588–593.

(5) Toyoda K, Taniguchi Y, Nakamura K, Isshi K, Kakura K, Ikeda H, et al. Effects of ytterbium laser surface treatment on the bonding of two resin cements to zirconia. Dent Mater J 2022;41(1):45–53.

(6) Doğan A, Bek B, Cevik NN, Usanmaz A. The effect of preparation conditions of acrylic denture base materials on the level of residual monomer, mechanical properties and water absorption. J Dent 1995;23(5):313–318.

分野：バイオ・医療機器材料分野

Surface functionalization of titanium implants with controlled-release glutathione conjugate for antioxidant and osteogenesis

東京科学大学医歯学総合研究科　　○Xu Huichuan、野﨑　浩佑、上野　剛史, 若林則幸

by ○Xu Huichuan, Kosuke Nozaki, Noriyuki Wakabayashi

1. Research Object

Implant failures can be traced back to an inability to establish an initial cell response on the Ti implant surface. Nowadays, Ti surface functionalization has emerged as an effective general strategy to address this issue by improving biological responses and achieving long-term results. Beyond the basic requirement of biocompatibility, an advanced approach to Ti surface functionalization should regulate the local microenvironment to promote cell adhesion and osteogenesis.

Recent studies have shown that biomaterial-triggered local excessive reactive oxygen species (ROS) production and impaired osteogenesis may eventually contribute to implant failure. To counteract this problem, we synthesized a vinylphosphonic acid-glutathione (VPA-GSH) conjugate through a thiol-ene click reaction and coated Ti substrates using a hydrothermal reaction. This chemical coupling can be triggered by thiol-Michael addition under acidic conditions because of the nucleophilicity of GSH. Additionally, production is reversible at elevated pH values. Although both the forward and reverse rate constants increase at elevated pH, the equilibrium constant decreases, leading to faster mass loss and release of the encapsulated drug. Thus, we hypothesized that VPA-GSH coating on Ti surfaces could protect cells from exogenous oxidants and excessive intracellular ROS production through immobilized controlled-release effective doses of GSH, thus improving osteoconduction.

2. Experimental Results

One mM VPA and 1.2 mM GSH were dissolved in 50 mL of distilled water and stirred thoroughly. The solution was then exposed to room temperature for 24 h for synthesis. Next, the prepared titanium disks were soaked in VPA (1 mM), GSH (1.2 mM), or VPA-GSH solution at 70℃for 12 h. The samples were then rinsed thrice with distilled water for 10 min each and air-dried. Finally, the samples were placed in 12-well plates and left to air-dry for seven days before further experiments. The treated samples were labeled as the Ti, TiV, TiG, and TiVG groups (Figure 1). The surface topography and chemical composition were determined by SEM and XPS. The protein adsorption levels, including albumin and fibronectin, were evaluated by a micro protein assay BCA kit. To evaluate the cell attachment, MC3T3-E1 cells were seeded and incubated on different surfaces. Fixation and immunofluorescent staining were applied at 4 h and 24 h. The initial cell attachment level, cell area, ROS generation, and expression of vinculin were analyzed using a microscopic image-based observation and densitometry.

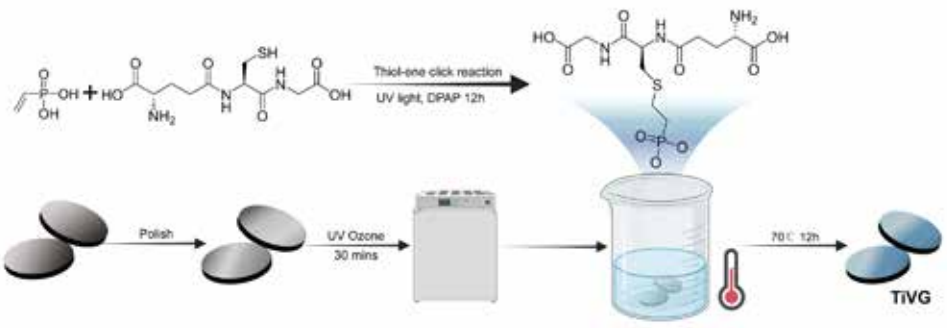


Figure 1 Schematic figure of experimental condition

To evaluate the ROS scavenging capacity of different titanium surfaces, hydrogen peroxide (H2O2) was chosen as an exogenous ROS source to induce oxidative stress to MC3T3-E1 cells. After 4 h and 24 h, ROS generation was stained by H2DCFDA. The statistical analysis of the cell attachment and adhesion on different substrates was obtained using image analysis software ImageJ. To evaluate the osteogenic differentiation, ALP activity assay at 7 day and alizarin red S staining assay at 21 day were applied. To further study osteogenesis, RUNX2, ALP, OPN, and OCN gene expression levels were evaluated by RT-qPCR. In addtion, RUNX2 and OCN protein expression was investigated by immunofluorescence staining.

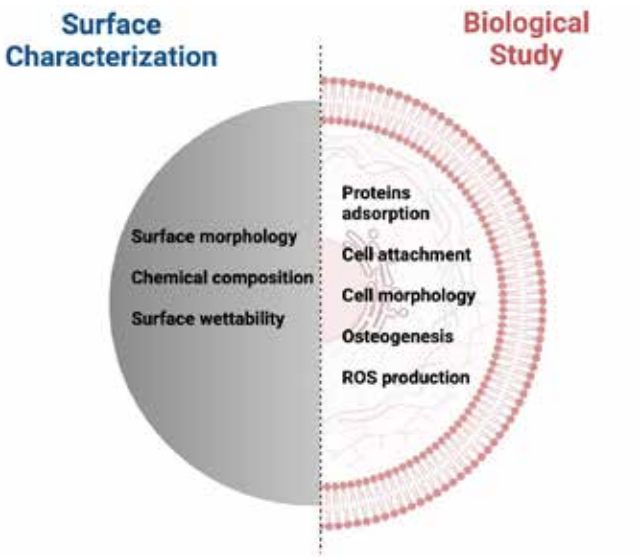


Figure 2 Experimental sections of surface characterization and biological evaluation

The results of SEM and XPS showed compositions of VPA-GSH coating. The contact angle results showed hydrophilicity of TiV and TiVG groups. Enhanced protein absorption regulated initial MC3T3-E1 cell attanchment and proliferation on different surfaces. In addition, ALP activity and ECM mineralization results demonstrated enhanced osteogenic differentiation on TiVG surface. Furthermore, the gene and protein expression levels illustrated up regulated osteogenesis on TiVG surface. TiVG surface reduced intracellular ROS generation in the normal condition and eleminated extracellular H2O2 in the oxidative stress microenvironment.

The VPA-GSH coating was effectively immobilized via thiol-ene click chemistry, providing controlled GSH release and enhancing surface hydrophilicity. TiVG surfaces demonstrated long-lasting hydrophilicity and significantly improved protein adsorption, particularly fibronectin and albumin, due to -COOH and -NH2 functional groups.TiVG surfaces promoted initial MC3T3-E1 cell adhesion, proliferation, and differentiation, evident from higher ALP activity, ECM mineralization, and upregulated osteogenic markers (RUNX2, OPN, OCN). Enhanced vinculin expression and cell morphology analysis indicated a favorable microenvironment for cytoskeletal development and focal adhesion formation. Biocompatible TiVG surface effectively reduced intracellular ROS levels. Controlled GSH release eliminated extracellular H2O2, optimizing the oxidative stress microenvironment and safeguarding cell function. TiVG surfaces exhibited pH- and time-dependent GSH release, significantly decreasing ROS levels within 24 hours and improving cell viability by scavenging extracellular ROS.

In this study, we constructed VPA-GSH conjugates that were synthesized through a thiol-ene click reaction on Ti substrates. The change in long-lasting surface hydrophilicity and surface composition could enhance biological adhesion and promote ALP activity and extracellular matrix mineralization. This improved biocompatibility could inhibit intracellular ROS production induced by the titanium surface. Moreover, the release of GSH in a neutral environment endowed the Ti substrates with ROS-scavenging capability.

3. References

(1) H Xu, K Nozaki, Z Yu, N Kawashima, T Ueno, H Wu, H Wu, Noriyuki Wakabayashi. Surface functionalization of titanium implants with controlled-release glutathione conjugate for antioxidant and osteogenesis. Journal of Materials Research and Technology, 2025, 34: 2872-2884.

分野：バイオ・医療機器材料分野

Tuning the Stability and Kinetics of Dioxazaborocanes

東京科学大学生体材料工学研究所　○Barthelmes Kevin、柳沼　慶一郎、松元　亮

by ○Kevin Barthelmes, Keiichiro Yaginuma and Akira Matsumoto

1. Research Object

Precise control of dissociation kinetics is a continuing challenge in drug release studies. Especially slow and complete dissociation on a day-to-week scale is difficult to achieve for compounds with labile bonds in water, acid or base, such as acetals, imines or boron adducts (BA-L).[1] One approach to control the association (k_f) and dissociation rates (k_r) is by adjusting the strength of the labile binding in terms of association constant K, where $K = k_f/k_r$. In general, more stable compounds have higher k_f and lower k_r values. Especially, boron adducts exhibit a wide-ranging control of K resulting in both reversible and irreversible binding nature in aqueous conditions. Normally, boron adducts with low K (for example, 1,2-diol boronate esters) have a tendency to associate and dissociate rapidly within seconds in a reversible manner (Figure 1, blue line).[2-6] On the other hand, boron adducts with high K (for example oxime-boronates) associate faster and dissociate slower,[7] but due to their higher stability they cannot completely dissociate (Figure 1, orange line). Moreover, even for boron adducts with very high K (e.g. oxime-boronates, $K = 1.5 \times 10^6$ M^{-1}), dissociation reaches equilibrium within a few minutes. To achieve a week-taking dissociation kinetics, it is necessary to slow down the dissociation rates (k_r) by orders of magnitude. Additionally, to ensure complete dissociation the association rates must also occur at a similar order to that of k_r in order to achieve the low K values (Figure 1, purple line), making it eventually cleavable.

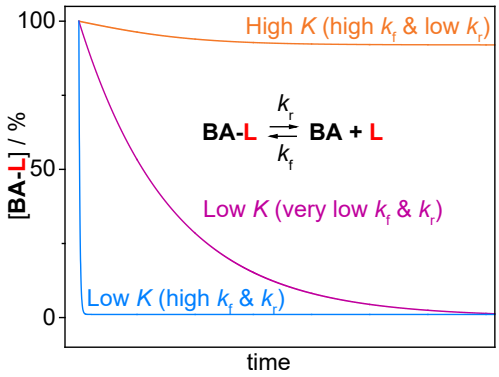


Figure 1 Dissociation profiles of BA-L with low (blue line) and high K (orange line). The purple line represents rarely reported BA-L with slow and complete dissociation.

2. Experimental Results

We investigated the equilibrium reaction of boronic acid (BA), diethanolamines (DEA), and 1,3,6,2-dioxazaborocanes (DOAB) in aqueous solutions (Figure 2). We could show theoretically that K is pH responsive and can be adjusted by pK_a values of BA and DEA. The pH-K correlation showed a bell-shaped curve with maximum stability at the means of the pK_a values (Figure 3A). To corroborate our theoretical findings, we prepared different acidic BA, DEA and DOAB derivates. The simplest DOAB derivative ($R_{1/2/3/4}$ = H, X = CH) comprises non-substituted BA and DEA and we could show experimentally that it has a rather low stability under neutral conditions (K = 4 M^{-1} at pH 7.4) due to maximum stability in the alkali region (K_{max} = 26 M^{-1}, pH_{max} = 9.1). Figure 3B shows DOAB derivates of different substituted BA compounds with the same DEA (R_2 = Me, $R_{3,4}$ = H). The pH_{max} and K_{max} are shifted

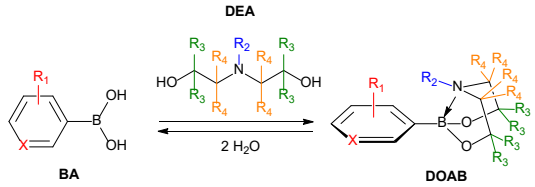


Figure 2 Equilibrium reaction and chemical structures of BA, DEA and DOABs with substitution on various positions.

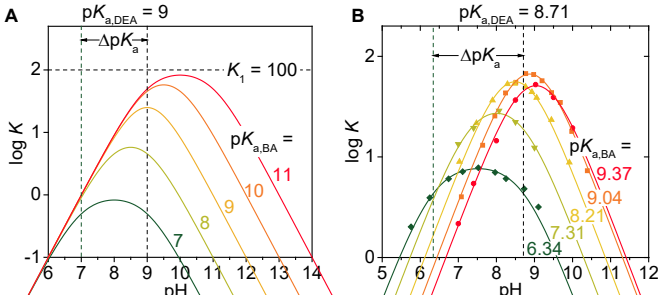


Figure 3 Theoretical (A) and experimentally (B) determined K (shown as log) of DOAB with different acidic BA (pK_a ~6-11) and same DEA (pK_a ~9).

$$K = \frac{K_1}{(10^{pH-pK_{a,BA}}+1)(10^{pK_{a,DEA}-pH}+1)}$$ was used as equation used for simulation (K_1 = 100 M^{-1}) and for fitting (K_1 is fitting parameter) of experimental data.

according to our prediction, however the highest stability in this series was observed when $pK_{a,BA} = pK_{a,DEA}$ and not at $pK_{a,DEA} < pK_{a,BA}$.. The discrepancy could be explained by the fact that K_1 (individual DOAB formation reaction by the protonated BA and deprotonated DEA) is not constant in this series. The logarithm of K_1 changes linearly with the $pK_{A,BA}$ and follows a free energy relation like in the Hammett equation. In a next step, we changed the DEA moiety and kept the BA moiety constant. We found that methylation on the ester carbon (R_2) and alkylation on the nitrogen (R_3) improved stability by steric hindrance making the B-O and B-N bond more resistant against dissociation, respectively. These findings made it possible to produce a DOAB with high stability close to the physiological pH of 7.4.

Next, we were interested in how substituents, particularly mono- and dimethylation on the ester carbon and on the alpha carbon of the DOAB moiety influence the kinetics of the equilibrium reaction. We investigated the association and dissociation rate constants at room temperature in phosphate buffer at pH 7.4 by UV-vis and ^{1}H NMR spectroscopy. In the case of nonmethylated DOAB and dimethylated alpha carbon fast relaxation times within seconds (Figure 4, A & D) were observed similar to boronate esters.[5, 6] However, DOAB with mono- and dimethylated ester carbon resulted in longer relaxations times (Figure 4, B & C) up to 10 minutes and 10 days for the, respectively. In fact, the rate constants for mono- and dimethylated DOAB are up to 100 and 100,000 slower than the nonmethylated analog, respectively. The decreasing rate constants are in accordance with the generally increased stability which further corroborates our assumption of a contribution by steric hindrance. Nevertheless, higher stability ($K = k_f/k_r$) is usually correlated with either higher k_f or lower k_r values. However, we observed that methylation lowers both rate constants (k_f and k_r). Consequently, the dissociation kinetics of these compounds are rather unique. For example, a 100 µM concentrated solution of the dimethylated DOAB is hydrolyzed only 1% and 25% at the first hour and the first day, respectively, followed by complete dissociation in one week.

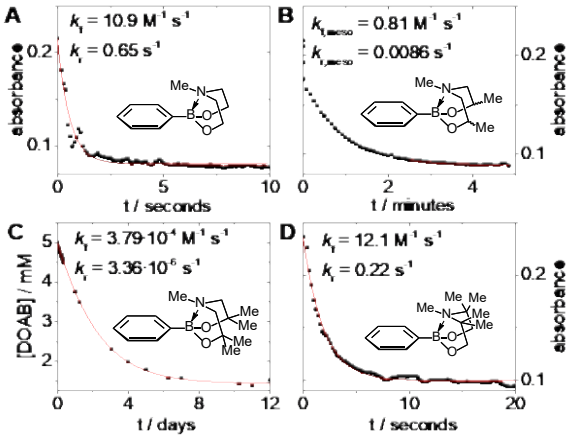


Figure 4 Kinetic studies for the reaction of DOAB with nonmethylated (A), monomethylated (B), dimethylated ester carbon (C) and dimethylated alpha carbon (D).

These findings should provoke broad applications in material designs and chemistry where a chemically programmable day-to-week-timescale cleavability would be of crucial benefit including immunotherapy, protein engineering, drug delivery systems, injectable gels and self-healable materials.

This research has been recently published in Chem. Eur. J. 2025, 31(5), e202402625.

3. References

1) F. Seidi, R. Jenjob and D. Crespy: Chem. Rev. 118 [7](2018)3965.
2) R.D. Pizer, P.J. Ricatto and C.A. Tihal: Polyhedron. 12 [17](1993)2137.
3) G. Springsteen and B. Wang: Tetrahedron. 58 [26](2002)5291.
4) J. Yan, G. Springsteen, S. Deeter and B. Wang: Tetrahedron. 60 [49](2004)11205.
5) H. Ito, Y. Kono, A. Machida, Y. Mitsumoto, K. Omori, N. Nakamura, Y. Kondo and K. Ishihara: Inorg. Chim. Acta. 344 (2003)28.
6) C. Miyamoto, K. Suzuki, S. Iwatsuki, M. Inamo, H.D. Takagi and K. Ishihara: Inorg. Chem. 47 [5](2008)1417.
7) G.S. Han and D.W. Domaille: Org. Biomol. Chem. 19 [22](2021)4986.

分野：バイオ・医療機器材料分野

層状構造相の導入によるジルコニア系歯科用材料の損傷許容性の向上

東京科学大学生体材料工学研究所　○横井太史、川下将一

Improving damage tolerance properties of zirconia-based materials by introducing layered structure phases

by ○Taishi YOKOI and Masakazu KAWASHITA

１．研究目的

ジルコニアはセラミックスの中では破壊靭性に優れるが、金属材料には及ばない。そのため、損傷許容性を向上させる（＝材料中でのき裂進展を制御する）微細構造設計が不可欠である。この材料設計として層状構造相の導入が知られている [1,2]。歯科材料の研究分野では、近年、ジルコニア系材料が注目されているものの、層状構造相の導入までは開発が進んでいない。

我々は層状構造を有するリン酸カルシウム／熱分解カーボン複合体が優れたき裂進展抑制効果を示すことを見出した [3]。同複合体をジルコニアに導入すれば、ジルコニアにき裂進展抑制効果を付与できると期待される。本研究ではジルコニア／リン酸カルシウム／熱分解カーボン複合体を作製し、得られた複合体の機械的性質ならびに生物学的性質を調べた。

２．研究成果

２．１　原料物質のキャラクタリゼーション

複合体の作製に用いた原料のキャラクタリゼーション結果を Fig. 1 に示す。ジルコニアは東ソー株式会社の TZ-3Y-E を用いた。これの結晶相は正方晶ジルコニアが主成分であり、微量の単斜晶ジルコニアが含まれていた。また、TZ-3Y-E は造粒されたものであり、二次粒子径が 30～80 μm の球状粒子であった。また、市販のアパタイト粉末（HAP-100、太平化学産業株式会社）はヒドロキシアパタイト（HAp）単相であり、10 μm 程度の不定形粒子であった。

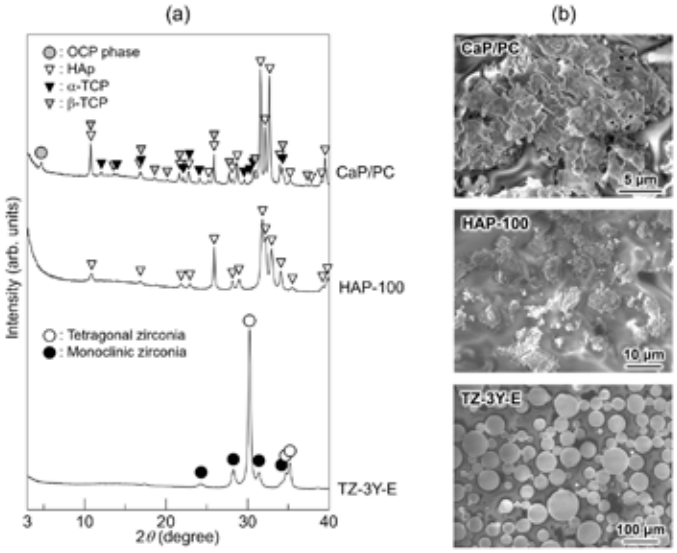


Fig. 1 原料の（a）X 線回折図形および（b）走査電子顕微鏡写真.

一方、イソフタル酸含有リン酸八カルシウムを不活性雰囲気中で熱分解して合成したリン酸カルシウム／熱分解カーボン複合体（CaP/PC）は HAp、α-リン酸三カルシウム（TCP）およびβ-TCP から成る板状の形態を有する複合体であった。また、CaP/PC は黒色であり、ラマン分光分析によって sp^2 および sp^3 構造を有する炭素が含まれていることが分かった。

２．２　サンプルの結晶相と微細構造

放電プラズマ焼結法によって種々の試料の緻密な焼結体を作製した。TZ-3Y-E および HAP-100 を用いて作製したジルコニアおよびヒドロキシアパタイト焼結体は緻密であった。また、ジルコニア焼結体の結晶相は正方晶ジルコニアであった。TZ-3Y-E と HAP-100 を 90:10 の重量比で混合した粉末を焼結して作製した試料はアイランド状の組織であった。同試料の結晶相は正方晶ジルコニアと HAp であった。

一方、TZ-3Y-E と CaP/PC を 90:10 の重量比で混合した粉末を焼結して作製した試料は球状のジルコニア粒子を CaP/PC が取り囲んだ特徴的な微細構造を有していた。Fig. 2（a）に粒界近傍の組織を示す。この走査電子顕微鏡写真から、CaP/PC が粒界に対して平行な配向構造を有していることが分かる。さらに透過電子顕微鏡で粒界を観察した結果を Fig2（b）に示す。配向した粒界層はジルコニアと CaP/PC がサブミクロンレベルで複合化した組織であることが分かった。さらに、Fig2（b）中の A の部分は正方晶ジルコニアであり、B の部分はアパタイトであることが分かった。

２．３　サンプルの機械的性質

TZ-3Y-E と CaP/PC の混合粉末を用いて作製した試料の曲げ強度は約 360 MPa であった。これはジルコニア焼結体よりも小さく、ヒドロキシアパタイト焼結体よりも大きかった。

混合粉末から作製した試料における興味深い現象として、ビッカース硬さ試験の際に、圧痕の周囲において球状粒子の脱落があったものの、き裂の進展はほとんど見られなかった。このような特異な現象の発現は、次の①～③によって説明できる。

① 同試料中にき裂が生じると、層状構造を有する粒界相によってき裂の偏向が生じる。
② き裂がジルコニア粒子の周囲を進展して損傷部位を脱落させる。
③ 材料全体としては健全性を維持する。

①～③を模式的に Fig. 3 に示す。このように TZ-3Y-E と CaP/PC の混合粉末から作製した試料は損傷部位を脱落させて材料としては健全性を保つというインテリジェントな性質を持った材料であることが分かった。

２．４　サンプルの生物学的性質

TZ-3Y-E と CaP/PC の混合粉末を用いて作製した試料上における MC3T3-E1 細胞の接着と増殖の挙動を調べた。その結果、同試料におけるあきらかな毒性は検出されなかった。

以上の結果から、本研究によって損傷許容性に優れるジルコニア系歯科用材料の設計指針を確立することができた。

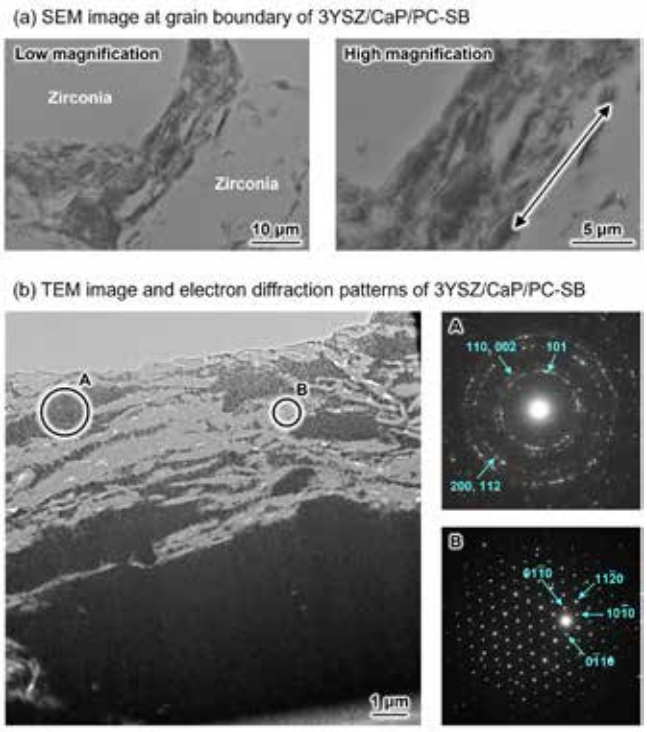


Fig. 2 TZ-3Y-E と CaP/PC を 90:10 の重量比で混合した粉末を焼結して作製した試料の微細構造．(a) 粒界の走査電子顕微鏡写真．高倍率写真中の両矢印は配向構造の方向を示している．(b) 透過電子顕微鏡像および A，B の場所から取得した電子回折図形．

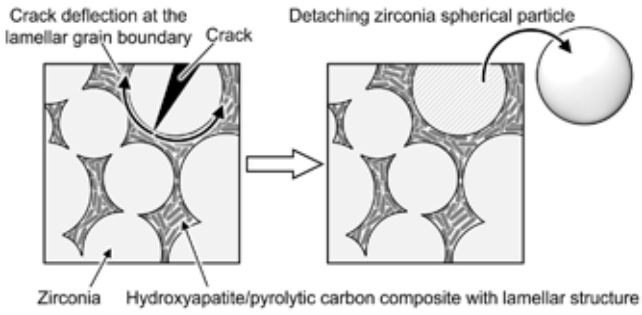


Fig. 3 TZ-3Y-E と CaP/PC の粉末から作製した試料における損傷許容性の発現．

３．参考文献

(1) M. Chen, L. Pan, X. Xia, W. Zhou and Y. Li, Boron nitride (BN) and BN based multiple-layer interphase for SiCf/SiC composites: A review, Ceram. Int., **48**, 34107-34127 (2022).
(2) T. Behraznia, A. S. Alzahrani, M. Rashwan, A. J. Bushby and R. G. Hill, Machinability of fluormica glass-ceramics of high mica volume fraction, J. Eur. Ceram. Soc., **40**, 887-892 (2020).
(3) K. Kuroyama, R. Fujikawa, T. Goto, T. Sekino, F. Nakamura, H. Kimura-Suda, P. Chen, H. Kanetaka, T. Hasegawa, K. Yoshida, M. Murata, H. Nakata, M. Shimabukuro, M. Kawashita, T. Yoda, and T. Yokoi, Development of bioinspired damage-tolerant calcium phosphate bulk materials, Sci. Technol. Adv. Mater., **24**, 2261836 (2023).

４．謝辞

本研究の一部はJSPS科研費22H03948、22K19911、22H04500、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、ならびに物質・デバイス領域共同研究拠点 COREラボ共同研究の助成を受けたものです。

分野：バイオ・医療機器材料分野

水酸アパタイト、アルミナおよびイットリア安定化ジルコニアに吸着した血清タンパク質のプロテオーム解析

東京科学大学医歯学総合研究科　　江田悠月
東京科学大学生体材料工学研究所　島袋将弥、横井太史、○川下将一

Proteomic analysis of serum proteins adsorbed on hydroxyapatite, alumina, and yttria-stabilized zirconia
by Yuzuki EDA, Masaya SHIMABUKURO, Taishi YOKOI and ○Masakazu KAWASHITA

１．研究目的

水酸アパタイトは骨伝導性を示すことから、人工骨の部材や人工関節のコーティング材として広く用いられている。水酸アパタイトの骨伝導性発現のメカニズムは、細胞あるいは生体組織レベルでは明らかになってきているが、その分子レベルでのメカニズムは完全には解明されていない。生体内に埋入された人工材料には血清タンパク質が吸着し、その後に種々の細胞が関与するイベントが進行する[1]。従って、水酸アパタイトに特異的に吸着した血清タンパク質が水酸アパタイトの骨伝導性発現に関与している可能性がある。我々は「水酸アパタイトに特異的に吸着したタンパク質がその骨伝導性発現に関与している」との仮説に基づき、研究を進めている。本研究では、骨伝導性発現に関与し得るタンパク質の探索を目的とし、骨伝導性を示すセラミックスとして水酸アパタイトを、骨伝導性を示さないセラミックスとしてα型アルミナと 3 mol%イットリア含有正方晶ジルコニアをそれぞれ用い、各試料に吸着する血清タンパク質のプロテオーム解析を行った[2]。

２．研究成果

本研究では、市販の水酸アパタイト粉末（HAP-200, 太平化学産業, 大阪）、アルミナ粉末（ALO14PB4, 高純度化学研究所, 埼玉）、3 mol%イットリア含有正方晶ジルコニア粉末（TZ-3Y-E, 東ソー, 東京）を用いた。それぞれ、HAP、AL、ZR とした。試料の物性評価には、走査型電子顕微鏡（SEM）および X 線回折（XRD）を用いた。加えて、Brunauer-Emmett-Teller（BET）法を用いて試料の比表面積を求めた。先行研究[3]に基づき、表面積を同一とした各試料をラット血清中に 37℃で 24 時間浸漬し、血清タンパク質を吸着させた。吸着タンパク質をバッファーで抽出し、精製を行った後、ポリアクリルアミド電気泳動を行った。その後、ゲルサンプルのトリプシン消化を行い、高速液体クロマトグラフ質量分析計（データ依存的取得（DDA）モード）により分析し、吸着タンパク質を同定した。

各試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。HAP は水酸アパタイト単相であり、AL は Al_2O_3 単相であることが確認された。また、ZR は正方晶 ZrO_2 を主結晶相とし、少量の単斜晶 ZrO_2 を含むことが確認された。

各試料の SEM 写真を Fig. 2 に示す。いずれの試料の表面においても微細な凹凸が確認された。また、HAP および AL は数ミクロンの微粒子からなり、ZR は数十ミクロンの球状粒子からなることが分かった。一方、BET 法を用いて求めた HAP、AL および ZR の比表面積は、それぞれ 7.53、3.37 および 14.5 m^2/g であった。ZR の比表面積が HAP や AL のそれらよりも大きかったのは、ZR ではサブミクロンの微小な一次粒子が集合して数十ミクロンの二次粒子を形成しているためであると考えられる。

プロテオーム解析の結果を Fig. 3 に示す。吸

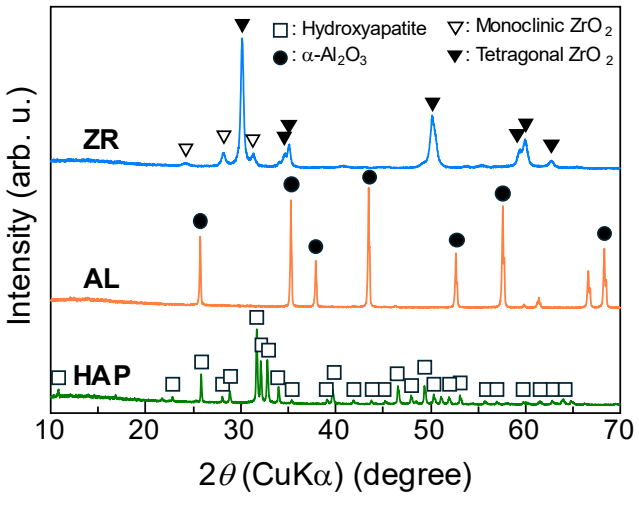


Fig. 1 各試料の XRD パターン.

着タンパク質の種類数は、AL（9 種類）＞ZR（5 種類）＞HAP（4 種類）の順であった。本研究では「水酸アパタイトに特異的に吸着したタンパク質が骨伝導性発現に関与している」という仮説を立てたが、今回のプロテオーム解析からは、そのようなタンパク質を見出すことはできなかった。そこで HAP に吸着した 4 種類のタンパク質と骨系細胞との関連について既存の論文を調査した。その結果、2 nM 程度の低濃度のα2-HS-glycoprotein を含む培地中では骨芽細胞の ALP 活性が上昇するが、200 nM 程度の一定濃度以上のα2-HS-glycoprotein を含む培地中では骨芽細胞の ALP 活性が低下するとの報告[4]が見つかった。また、リン酸八カルシウムがα2-HS-glycoprotein を吸着することによって遊離α2-HS-glycoprotein の骨芽細胞分化抑制効果を調節している可能性が見出されている[5]。

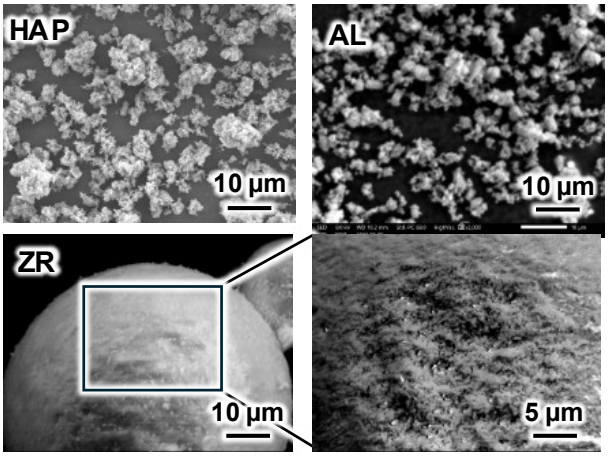


Fig. 2 各試料の SEM 写真.

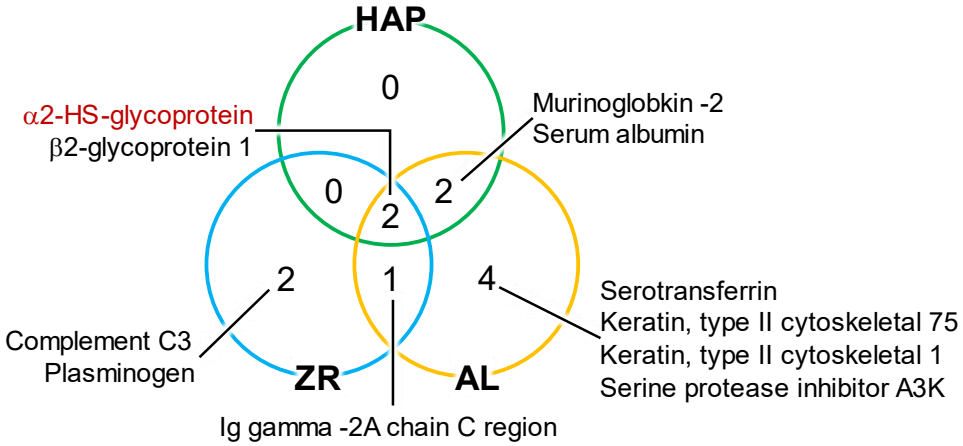


Fig. 3 各試料に吸着したラット血清タンパク質.

以上より、水酸アパタイトはα2-HS-glycoprotein を吸着することによって、一定濃度以上のα2-HS-glycoprotein によって引き起こされる骨芽細胞の ALP 活性低下や骨芽細胞分化抑制効果を調節して骨伝導性を発現する、すなわちα2-HS-glycoprotein は水酸アパタイトの骨伝導性発現に関与し得るタンパク質であると推測された。

３．参考文献

(1) D. A. Puleo and A. Nanci, Understanding and controlling the bone–implant interface, Biomaterials, **20**, 2311–2321 (1999).
(2) 江田悠月, 島袋将弥, 横井太史, 川下将一, 水酸アパタイト、アルミナおよびイットリア安定化ジルコニアに吸着した血清タンパク質のプロテオーム解析, 日本セラミックス協会 2025 年年会講演予稿集, 印刷中.
(3) H. Kaneko J. Kamiie, H. Kawakami, T. Anada, Y. Honda, N. Shiraishi, S. Kamakura, T. Terasaki, H. Shimauchi and O. Suzuki, Proteome analysis of rat serum proteins adsorbed onto synthetic octacalcium phosphate crystals, Anal. Biochem., **418**, 276–285 (2011).
(4) Y. Yoshida, Y. Takahashi, T. Yoshikawa, A. Nonomura and A. Yoshioka Suppressive effect of α2 Heremans-Schmid glycoprotein on in vitro calcification of osteogenesis, Pediatr. Int., **28**, 11–16 (2006).
(5) 濱井瞭, 坪井裕紀, 土屋香織, 山内健介, 鈴木 治, リン酸八カルシウムと血清由来糖タンパク質との相互作用による間葉系幹細胞の骨芽細胞分化促進, 日本セラミックス協会 2024 年年会講演予稿集, 2H06, 2024.

分野：バイオ・医療機器材料分野

Electrochemical surface treatment for balancing antibacterial activity and bone formation on titanium surface

東京科学大学生体材料工学研究所　○島袋将弥、川下将一
九州大学大学院歯学研究院　岸田 良

by ○Masaya Shimabukuro, Ryo Kishida, Masakazu Kawashita

1. Research Object

Titanium (Ti) and its alloys have been used in medical devices for bone reconstruction because of their favorable mechanical properties, high corrosion resistance, and tissue compatibility. Because Ti is generally bioinert, surface treatment techniques are required to promote bone formation on Ti surfaces by formation of rough or porous structures that provide a niche for bone formation. However, the structure formed on Ti surfaces after these surface treatment techniques provides niches not only for cells but also for bacteria because of their specific topography and roughness. In other words, Ti surfaces that favor bone formation can also facilitate the development of infections such as prosthetic joint infections owing to their structure. Therefore, Ti surfaces must balance bone formation and antibacterial activity to achieve bone reconstruction and prevent infection. Among different surface treatment techniques, one-step micro-arc oxidation (MAO) has been utilized on Ti surfaces to electrochemically form a porous titanium dioxide layer that consist of electrolyte and substrate elements. Previously, MAO in an electrolyte containing silver (Ag), or copper (Cu) was used to form Ag-, and Cu-incorporated porous oxide layers on a Ti surface, and the resultant porous oxide layers exhibited antibacterial activity[1-3]. Furthermore, porous oxide layers incorporating suitable amounts of Ag, or Cu promoted the calcification of osteoblast-like cells in vitro. However, in vivo bone formation by Ag-, and Cu-incorporated porous oxide layers remains unclear. Hence, the antibacterial porous oxide layer containing Ag, or Cu must be characterized from the viewpoint of in vivo bone formation.

In the present study, Ag-, and Cu-incorporated porous oxide layers were formed on a Ti surface by one-step MAO in an electrolyte with Ag, or Cu ions. The antibacterial activity of each surface was determined by in vitro evaluation using methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). Moreover, an in vivo evaluation was performed to reveal in vivo bone formation on the resultant surfaces.

2. Experimental Results

Porous oxide layers were formed on Ti surface by MAO in the electrolyte containing calcium ions, phosphate ions, and either Ag, or Cu ions. The surface roughness values of MAO-Ti, MAO-Ti-Ag, and MAO-Ti-Cu were significantly higher than that of Ti, indicating the MAO increased surface roughness of the Ti via the formation of porous oxide layer. Moreover, XPS analysis revealed that slight amounts of Ag and Cu elements were detected as Ag_2O and Cu_2O from the MAO-Ti-Ag and MAO-Ti-Cu, respectively. For revealing the ions release behaviors of MAO-Ti-Ag and MAO-Ti-Cu, these samples were immersed in physiological saline for 24 h. MAO-Ti-Ag released Ag ions, whereas MAO-Ti-Cu did not release Cu ions into saline.

The viability of MRSA on MAO-Ti-Ag and MAO-Ti-Cu after 24 h of incubation was significantly lower than those on Ti and MAO-Ti, indicating that MAO-Ti-Ag and MAO-Ti-Cu exhibited antibacterial activity against MRSA. In contrast, the number of MRSA on MAO-Ti was significantly higher than that on Ti, indicating porous structure promoted bacterial growth. SEM observations revealed that a large number of aggregated MRSA attached to Ti and MAO-Ti, whereas a small number of MRSA attached to MAO-Ti-Ag and MAO-Ti-Cu.

The cell and tissue responses to each sample were evaluated using VG staining. Four weeks after implantation, no inflammatory reaction or bone resorption was observed in any of the groups (Fig. 1). Fibrous tissues were confirmed between Ti and calvaria in the Ti group, and bone tissues were formed on the MAO-Ti, MAO-Ti-Ag and MAO-Ti-Cu surfaces. This indicated that the MAO-Ti, MAO-Ti-Ag, and MAO-Ti-Cu groups promoted bone formation more effectively than did Ti in vivo. Furthermore, the presence of Ag and Cu in the oxide layer did not adversely affect bone formation and endowed the Ti surface with antibacterial activity.

Thus, we successfully balanced the antibacterial activity and bone formation on a Ti surface via MAO in an electrolyte containing Ag or Cu ions. MAO-Ti-Ag and MAO-Ti-Cu exhibited antibacterial activity against MRSA and promoted bone formation without inducing inflammatory reactions or bone resorption. In general, Ag and Cu are toxic to cells in a dose-dependent manner. Suitable concentrations of Ag and Cu for achieving antibacterial activity without cytotoxicity have been reported[4]. Therefore, we believe that incorporating approximately 2.6 atom% Ag or 5.1 atom% Cu into the porous oxide layer on the Ti surface is the optimal concentration for infection prevention and bone formation. Furthermore, bone formation was accelerated on MAO-Ti, MAO-Ti-Ag, and MAO-Ti-Cu surfaces, indicating that the porous surface provided niches for osteoblasts and promoted bone formation on porous surface. Moreover, the antibacterial porous surface apparently provided niches only for cells because MRSA growth was effectively prevented from the surface. In other words, the Ag- or Cu-incorporated porous oxide layers formed by MAO have structural and compositional advantages for infection prevention and bone reconstruction. As a limitation, our study has not been demonstrated the effects of the samples in preventing infection in vivo. Further experiments with infected animal models are required to determine the efficacy of MAO-Ti-Ag and MAO-Ti-Cu in bone tissue reconstruction and infection prevention.

Our findings will be useful for the surface design of Ti-based medical devices and can provide a simple electrochemical treatment to form porous surfaces to balance antibacterial activity and bone formation on Ti surfaces.

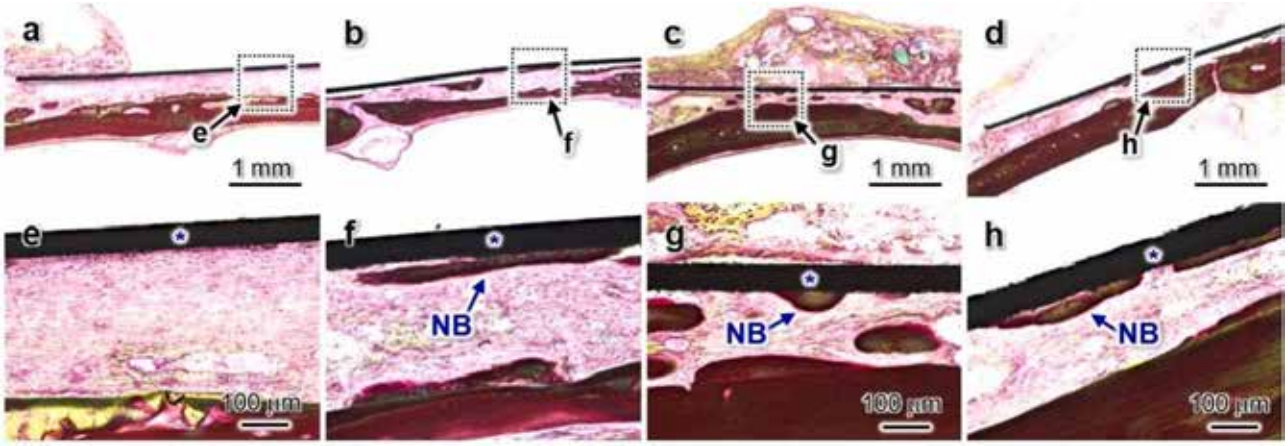


Fig. 1. Villanueva–Goldner-stained sections 4 weeks after the implantation of Ti (a, e), MAO-Ti (b, f), MAO-Ti-Ag (c, g), and MAO-Ti-Cu (d, h). (e–f) magnified views of the regions indicated by black squares in panels (a–d). “NB” and “*” in panels (d–f) indicate the newly formed bone and samples, respectively.

3. References

(1) M. Shimabukuro, Y. Tsutsumi, R. Yamada, M. Ashida, P. Chen, H. Doi, K. Nozaki, A. Nagai, T. Hanawa, ACS Biomater. Sci. Eng. 5 (2019) 5623-5630,
(2) M. Shimabukuro, Y. Tsutsumi, K. Nozaki, P. Chen, R. Yamada, M. Ashida, H. Doi, A. Nagai, T. Hanawa, ent. Mater. J. 39 (2020) 639-647.
(3) M. Shimabukuro, M. Kobayashi, M. Kawashita, ACS Appl. Eng. Mater. 1 (2023) 2288-2294,
(4) C. Ning, X. Wang, L. Li, Y. Zhu, M. Li, P. Yu, L. Zhou, Z. Zhou, J. Chen, G. Tan, Y. Zhang, Y. Wang, C. Mao, Chem. Res. Toxicol. 28 (2015) 1815-1822.

分野：バイオ・医療機器材料分野

人工タンパク質のハイドロゲルを用いた筋芽細胞の三次元培養

東京科学大学生体材料工学研究所　　○鳴瀧彩絵
東海国立大学機構名古屋大学大学院工学研究科　　平野湧喜

Three-dimensional culture of myoblasts using artificial protein hydrogels

by ○Ayae SUGAWARA-NARUTAKI and Yuki HIRANO

１．研究目的

細胞の三次元培養による組織の形成は、再生医療、創薬、培養肉等への応用が期待され、世界的に研究が進められている。なかでも、ハイドロゲルを用いた細胞三次元培養は生体に近い環境を細胞に与えることが可能であり注目されている。しかし、ゴールデンスタンダードとして利用されているマトリゲルは動物由来で未同定成分を含み、食用や医療への応用に適さない。また近年、細胞外マトリックスの化学的組成のみならず、機械的特性が細胞の遊走、増殖、分化等に影響を与えることが認められており、化学的組成と力学特性を独立に制御可能な三次元培養用ハイドロゲルの開発が重要である[1]。これまでに当グループでは、細胞外マトリックスタンパク質であるエラスチンに頻出する繰り返し配列（G-rich および P-rich 配列）から構成される人工タンパク質 GPG を開発してきた（Fig. 1）。GPG は、水中で 37 ℃ に加温すると自己集合してナノファイバーを形成し、1 wt%未満の低濃度で水溶液をゲル化できる[2-6]。GPG はアミノ酸数が 200 残基を超えるタンパク質であり、ゲルの貯蔵弾性率を変えることなく末端に機能性ペプチドモチーフを付与できる。さらに、GPG ゲルの特徴である自己修復性を用いてゲル中への簡便な細胞包埋が可能である[7]。本研究では GPG ゲル内でマウス由来筋芽細胞 C2C12 を培養可能であることを実証したため報告する。



Fig. 1　GPG のアミノ酸配列

２．研究成果

２．１．実験

GPG の末端に GRGDS モチーフ（フィブロネクチン由来の細胞接着配列）を付加した誘導体である GPG-RGD を用い、細胞と等張の 10 w/v%ショ糖水溶液を溶媒として、ハイドロゲル（4 mg/mL）を作製した。ゲルに 10%ウシ血清（FBS）を含む DMEM 培地を浸透させ、動的粘弾性の周波数依存性を 37 ℃、1%せん断ひずみ条件下で調べた。96 ウェルプレートに GPG のショ糖水溶液ゲル（8 mg/mL）を 40 µL ずつドーム状に作製し、ピペッティングにより C2C12 細胞を初期濃度 1.0×10^6 cells/mL となるよう埋入した。10%FBS を含む DMEM 培地を上層し、37 ℃、5% CO2 条件で培養を開始した。培養 4 時間後の細胞の様子を位相差顕微鏡で観察するとともに、fluorescein diacetate で生細胞を、propidium iodide で死細胞を染色した。また、Cell Counting Kit-8 を用いて培養初日と 3 日後の生細胞数を相対的に評価した。その後分化誘導培地（2% ウマ血清 HS を含む DMEM 培地）に交換し、分化誘導 8 日後に RT-PCR を行った。C2C12 最終分化時にみられる筋原性マーカーである Myogenin の発現量を、GAPDH を内部標準として用いて調べた。ポジティブコントロールとしてラット尾部由来I型コラーゲンを同じ条件で使用し、ネガティブコントロールとして分化誘導をせず筋芽細胞を 12 日間 FBS 入りの DMEM 培地で培養した GPG-RGD とコラーゲンを用いた。

２．２．結果と考察

GPG-RGD ハイドロゲルの動的粘弾性の周波数依存性を Fig. 2 に示す。溶媒が 10 w/v%ショ糖水溶液である場合、周波数依存性が小さく、貯蔵弾性率 G' が 4×10^2 Pa 程度のゲルが得られた。損失弾性率 G" を G' で割った損失正接 tanδ の値は 0.2 未満であり、弾性の寄与が粘性の寄与よりも大きい粘弾性体であることがわかる。一方、溶媒を DMEM に置換した場合、G' の値は 1×10^3 Pa 以上に向上するとともに若干の周波数依存性が見られた。G' が 10^3 Pa, G" が 10^2 Pa オーダーである後者のゲルは、生体軟組織が示す粘弾性範囲に合致しており[8]、細胞に対して適切な力学的環境を提供できると考えられる。一方、対照サンプルとして測定した

コラーゲンゲル（4 mg/mL, 溶媒：DMEM）においても、G' が約 1×10^3 Pa, G" が 1×10^2 Pa 程度であり、力学特性は GPG-RGD の DMEM ゲルと類似していた。

GPG-RGD ゲルで 4 時間培養した C2C12 細胞は紡錘形であり、90%以上が生細胞指示薬である fluorescein diacetate で染色された。増殖性評価では、3 日間の培養により生細胞数が約 3 倍に増加していた。RT-PCR では Fig. 3 に示す結果が得られた。GPG-RGD ゲル中で培養した C2C12 細胞は分化誘導により Myogenin 発現量が有意に増加したのに対し、コラーゲンゲルでは分化誘導条件と非誘導条件の遺伝子発現量に有意差が確認されなかった。GPG-RGD ゲルは C2C12 の分化誘導制御に適したゲルであると考えられる。C2C12 は αvβ3 および α5β1 インテグリンを持ち、これらは RGD を認識して細胞接着に関与する。RGD 配列は GPG ナノファイバー表面に提示されている一方で、コラーゲンでは三重らせん構造の内部に埋もれている。GPG-RGD ゲルとコラーゲンゲルの力学特性は類似しているものの、細胞による RGD 配列認識の違いにより分化挙動に違いが生じた可能性がある。

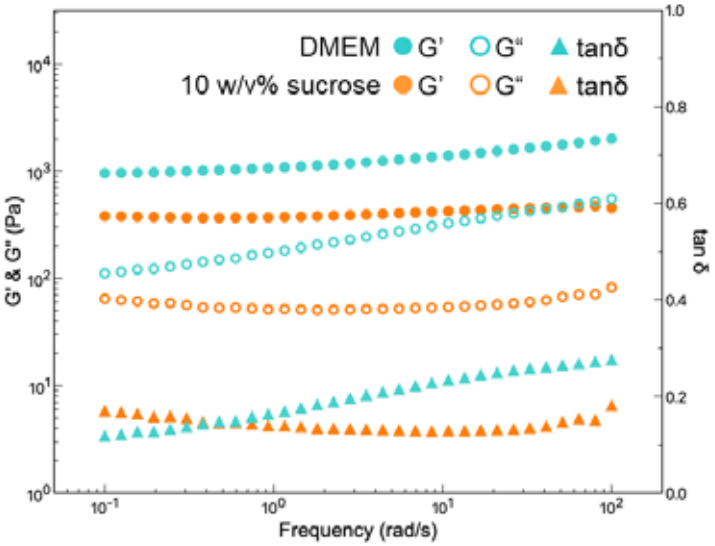


Fig. 2　GPG-RGD ハイドロゲルの動的粘弾性における周波数依存性

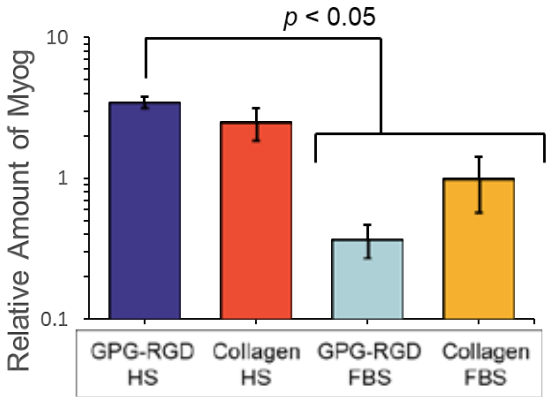


Fig. 3　分化誘導 8 日目の C2C12 細胞細胞の相対的な Myogenin 遺伝子発現（n = 8）

3．参考文献

(1) 鳴瀧彩絵, ソフトマターとしての細胞外マトリックスが創発する生命現象, 高分子, **73**(3), 101 (2024).

(2) A. Sugawara-Narutaki, S. Yasunaga, Y. Sugioka, D. H. T. Le, I. Kitamura, J. Nakamura, C. Ohtsuki, Rheology of dispersions of high-aspect-ratio nanofibers assembled from elastin-like double-hydrophobic polypeptides, Int. J. Mol. Sci., **20**, 6262 (2019).

(3) Y. Sugioka, J. Nakamura, C. Ohtsuki, A. Sugawara-Narutaki, Thixotropic hydrogels composed of self-assembled nanofibers of double-hydrophobic elastin-like block polypeptides, Int. J. Mol. Sci., **22**, 4104 (2021).

(4) A. Sugawara-Narutaki, J. Nakamura, C. Ohtsuki, Elastin-like hydrogels as tissue regeneration scaffolds, in Hydrogels for tissue engineering and regenerative medicine. From fundamentals to applications. (Eds: J. M. Oliveira, J. Silva-Correia, R. L. Reis), Academic Press, pp. 65-77 (2023).

(5) 鳴瀧彩絵, 人工タンパク質によるデザイナーマトリックスの構築, バイオマテリアル−生体材料−, **42**(4), 286 (2024).

(6) 鳴瀧彩絵, 自己集合性デザイナータンパク質が拓くバイオマテリアル, 医療工学研究の最前線 ～近未来のバイオ医用機器, 生体材料, 創薬科学～（監修： 三林浩二, 影近弘之, 岸田晶夫）, シーエムシー出版, pp. 109-115 (2024).

(7) 鳴瀧彩絵, 大槻主税, 中村仁, 林知則, 細胞培養又は増殖基材, 出願番号: 特願 2022-063856　出願日：2022 年 4 月 7 日　出願人：国立大学法人東海国立大学機構　国際出願番号：PCT/JP2024/010259　国際公開番号： WO2023-195332　国際公開日： 2023/10/12

(8) O. Chaudhuri, J. Cooper-White, P. A. Janmey, D. J. Mooney, V. B. Shenoy, Effects of extracellular matrix viscoelasticity on cellular behaviour, Nature, **584**, 535 (2020).

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　　〇江川聡、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 〇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。

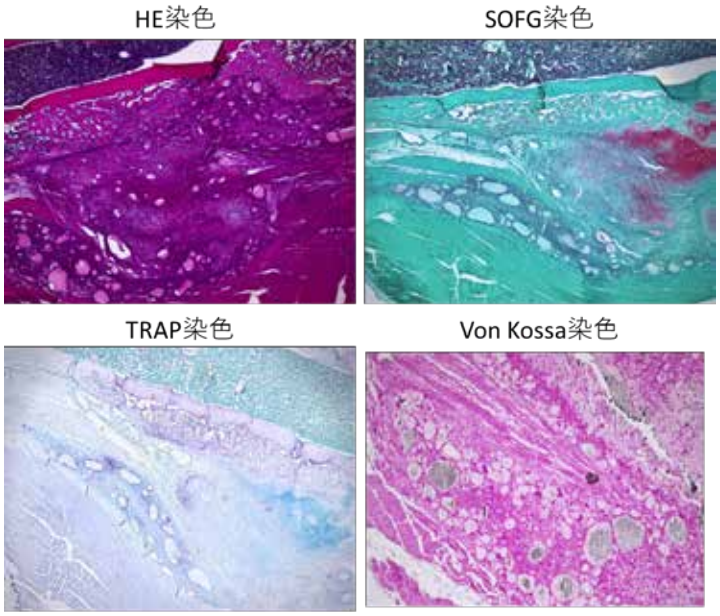


図1組織像

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。

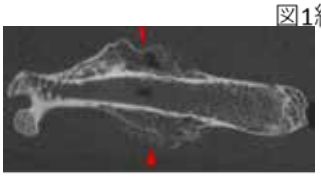


図2 micro CTにおける骨増生

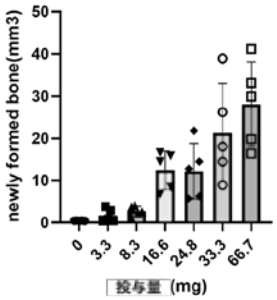


図3　投与量と新生骨量の関係

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。

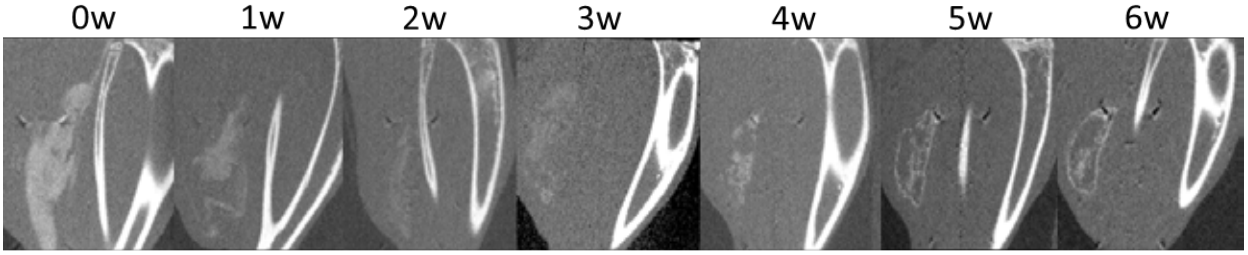


図4　下腿三頭筋内での異所性骨化

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。

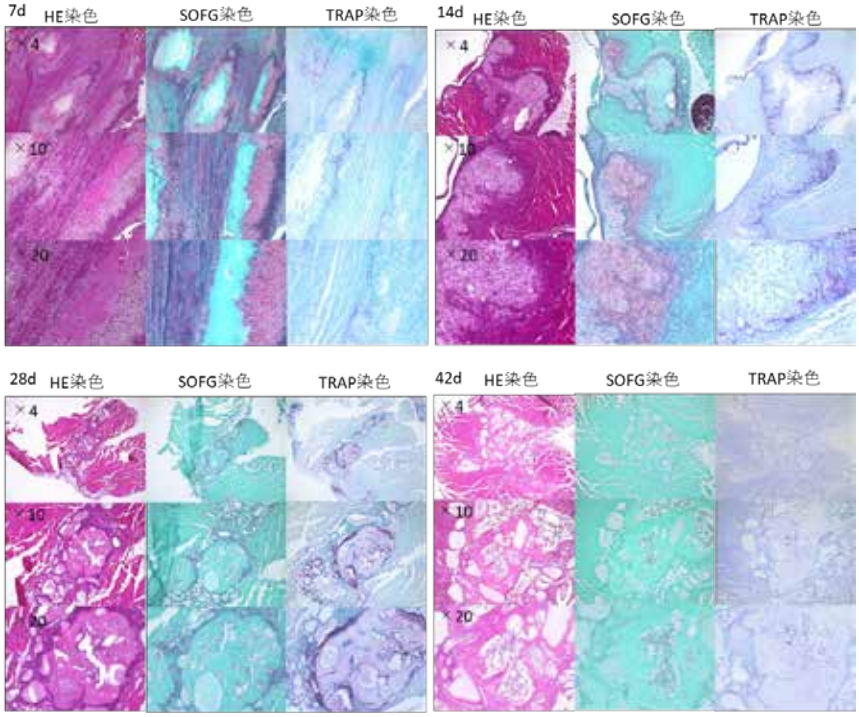


図5　下腿三頭筋内での異所性骨化の経時的組織像

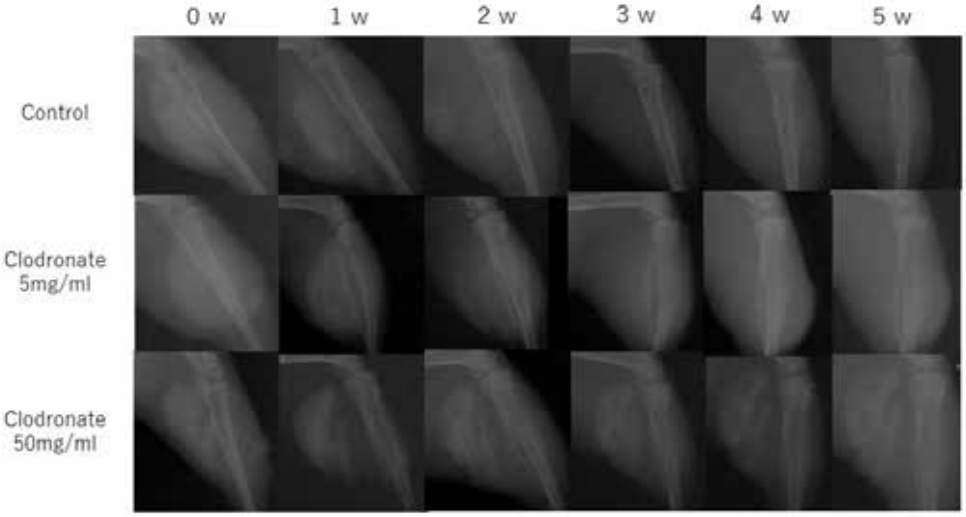


図６　下腿三頭筋内での異所性骨化

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

Direct delivery of target molecules into neurons by nanotube stamping

早稲田大学基幹理工学研究科　○岸田 理子、芝田 陸、柳澤 昇太、深堀 隼、谷井 孝至
早稲田大学大学院情報生産システム研究科　小山 和洋、水口 侑衣子、三宅 丈雄

by ○Riko Kishida, Riku Shibata, Shota Yanagisawa, Shun Fukabori, Kazuhiro Oyama, Yuiko Mizuguchi, Takeo Miyake and Takashi Tanii

1. Research Object

Nanotube stamping is a technique for delivering target molecules directly into adherent cells through nanotubes by inserting an array of nanotubes into the cell membrane [1]. The ability for direct intracellular delivery has potential to evaluate the effectivity or toxicity of drugs on cells, and even to add new functions to cells by introducing functional proteins (Fig. 1). While conventional methods such as viral vectoring and electroporation have drawbacks such as affects by viruses and voltage pulses, nanotube stamping has the advantage of achieving both a higher delivery rate and cell viability after stamping. However, the nanotube stamping requires subcellular control of the relative positioning (height and inclination of the nanotube membrane) because it involves inserting many nanotubes from above into cells adhering to the scaffold. Specifically, deep insertion may crush the cells, while shallow insertion introduces few molecules. When stamping on cells with weak adhesion such as neurons, more precise control of the nanotube membrane position is required.

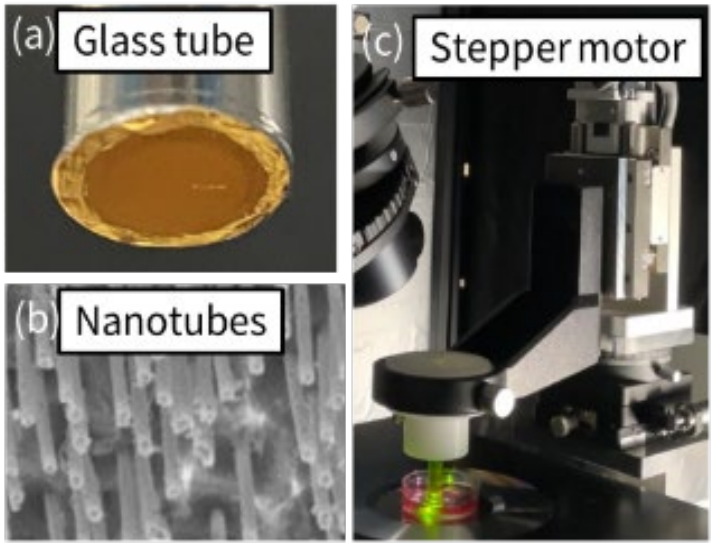


Fig. 1 (a) A nanotube membrane attached to a side of the glass tube. (b) A SEM image of the nanotubes. (c) A nanotube stamping system mounted on the inverted optical microscope.

In this study, we evaluated the feasibility of functionalization (measurement of neural activity by fluorescent calcium imaging), especially for weakly adherent neurons, by precise control of the relative positioning of the nanotube membrane to the cell/scaffold interface using a control system integrating microscope optics, image processing, and stepper motor control. The nanotube stamping system was constructed to control the relative distance between the nanotube membrane and the cell membrane in combination with real-time image processing, which enabled molecular introduction with an accuracy of approximately 1 um without relying on the operator's skill. In addition, the membrane tilt was corrected to make the membrane parallel to the scaffold surface, and the focus of the phase contrast microscopy observation for viewing the cells was aligned with the coaxial epi-illumination for viewing the nanotube membrane.

2. Experimental Results

Fluorescent molecule Calcein (concentration, 1.6 mM; molecular weight, 622.55 Da) was introduced into fetal 18-day-old rat cerebral cortex cells. In this experiment, the membrane was held for 10 minutes after nanotube insertion to deliver Calcein to neurons by diffusion. It has been confirmed that Calcein does not enter into cytosol through cell membrane spontaneously if Calcein is dissolved in the medium at a high concentration.

After releasing the nanotubes from the cells, the neurons were rinsed twice to remove fluorescent molecules in the medium. Fig. 2 shows clearly that the fluorescent molecules were successfully introduced into the cytoplasm of the neurons. In the presentation, we discuss the dynamics on the nanotube insertion and the cell/scaffold on interface.

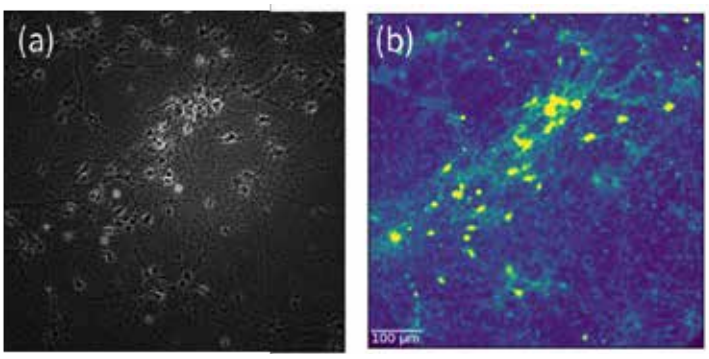


Fig. 2 (a) Nurons of fluorescence image after Calcein introduction. (b) Phase contrast image image after Calcein introduction.

Next, we tried to delivery fluo-4 pentapotassium salt to neurons. After culturing the neurons in 10 to 18 days in vitro on a poly-D-lysine-coated dish, fluo-4 pentapotassium salt (concentration, 1.6 mM; molecular weight, 927.08 Da) was delivered into neurons. The calcium indicator shows fluorescence signals upon neuronal firing; hence it is useful to measure the neuronal activity after stamping. We applied electrical stimulation (pulse amplitude, 2V) using two–needle electrode [2] and monitored the change of the fluorescence intensity. As shown in Fig. 4, abnormal signals were obtained if the neurons were placed in a HBS buffer during stamping. We conjectured that this is due to ion diffusion from buffer to cytosol through holes in the cell membrane induced by stamping. As expected, normal fluorescent signals were obtained by using a D–PBS(-) buffer which does not contain divalent cations such as Ca^{2+} and Mg^{2+}. The results show the feasibility of delivering functional molecules to cells by nanotube stamping.

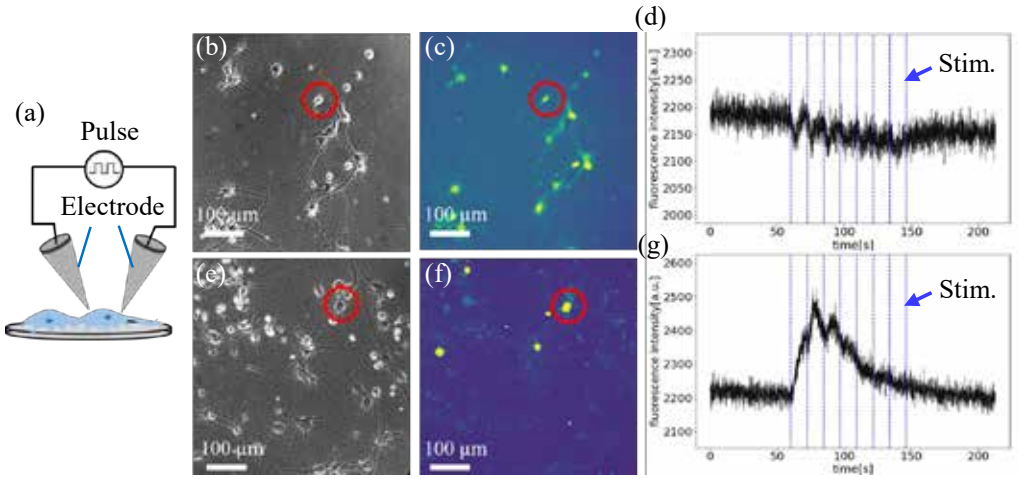


Fig. 3 (a) Schematic of electrical stimulation of neurons with two–needle electrode. Phase contrast (b) and fluorescent (c) images of neurons where nanotube stamping of fluo–4 pentapotassium salt and subsequent incubation for 60 min were performed using HBS buffer solution. (d) Positive response of the calcium indicator upon the electrical stimulation was not obtained when HBS was used. Phase contrast (e) and fluorescent (f) images of neurons where nanotube stamping of fluo–4 pentapotassium salt and subsequent incubation for 60 min were performed using D–PBS(-) buffer solution. (g) Positive response was obtained when D–PBS(-) was used.

3. References

(1) B. Zhang, B. Liu, Z. Wu, K. Oyama, M. Ikari, H. Yagi, N. Tochio, T. Kigawa, T. Mikawa, and T. Miyake, Analytical Chemistry 96 (2024) 8349.

分野：バイオ・医療機器材料分野

Maximum Likelihood Estimation for Real-Time Data Analysis During NV-Center NMR Measurements

Waseda University, School of Fundamental Science and Engineering, Shinjuku, Tokyo, 169-8555

Akirabha Chanuntranont, Tomoki Ota, Yuka Kobayashi, Daiki Saito, Yuto Miyake, Ken Sekiguchi, Arisa Oda, Shuntaro Usui, and ○Takashi Tanii

1. Research Object

Single nitrogen vacancy (NV) centers in diamond have demonstrated excellent potential as atomic-scale resolution quantum nuclear magnetic resonance (NMR) sensors. The NV center electron spin can be coupled to surrounding nuclear spins through magnetic dipole-dipole coupling, are susceptible to optical control and readout, and exhibit exceptionally long coherence times even in ambient conditions [1]. Moreover, their biocompatibility has raised much interest for their use in medical applications, such as for single protein structural analysis to enhance drug discovery [2].

However, a major drawback of using NV centers as NMR sensors in the need for very long measurement durations to acquire sufficient signal for analysis. There are multiple sources of noise in single photon measurements with NV centers. First, the photon emission process is inherently probabilistic, approximately following a non-homogenous Poisson process with a photon arrival rate determined by the quantum state of the NV center electron spin [3]. Second, there are contributions from errors in quantum spin quantization and avalanche photodiode (APD) shot noise, which are also inherent in the system and cannot be phased out [4]. Finally, there are environmental sources of noise, such as background photon emissions from surroundings, photon count variation due to thermal drift of optical components, and impurities on the diamond surface [4]. The conventional method to address these sources of noise is to accumulate photon counts over many repetitions of the same measurement protocol in the hope that the noise effects will average each other away [5], which usually results in measurement durations in the order of many hours to a day [2, 3, 4]. These long measurement durations both significantly slow down research in the laboratory and are a major hindrance to practical field deployment of NV center NMR sensors.

In this work, we propose a solution to this problem by applying maximum likelihood estimation (MLE) as a drop-in method to analyze the photon count data. In statistical methods such as MLE, information about the measurement protocol and sources of noise may be provided through the model specification, which improves the robustness of the estimate to noise effects and also significantly reduces required measurement times [6]. We demonstrate the effectiveness and interchangeability of this method in correlation spectroscopy, XY8-k and quantum heterodyne (qdyne) measurements for the determination of NV center depth and identification of target nuclear species.

2. Experimental Results

Analysis of photon count data for both frequency and depth with MLE was performed in correlation spectroscopy, XY8-k, and qdyne measurements. In each case, we achieved clear and accurate peak detection while reducing the number of required datapoints by several orders of magnitude. In terms of laboratory time, these reductions translate to reducing measurement times for initial results from several minutes to only several seconds.

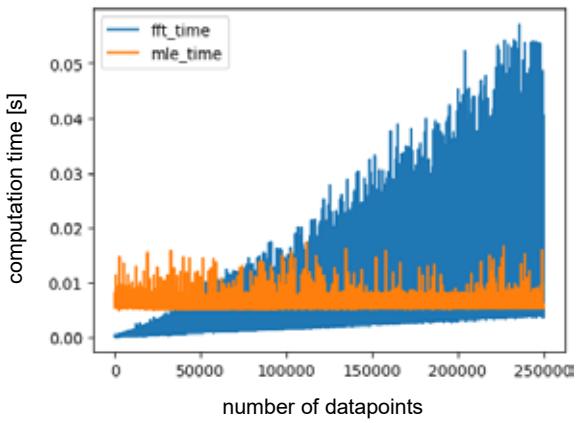


Figure 1. Comparison of computational time for FFT and on-line MLE with qdyne data.

We also demonstrate the ability of the MLE estimate to be updated on-line in each case. As an example, Figure 1 shows the time complexity of MLE analysis of qdyne data in comparison to that done traditionally with a fast Fourier transform (FFT). As can be seen in the figure, the MLE analysis, performed on-line, maintains an approximately constant time complexity, while the FTT time complexity increases rapidly as the number of datapoints grows. This result points to the suitability of the MLE method for real time data analysis. If the computation time required for one datapoint, which is determined by the computational power of the hardware, is lower than the amount of time required to obtain that datapoint, the constant time complexity allows all datapoints to be analyzed in real-time.

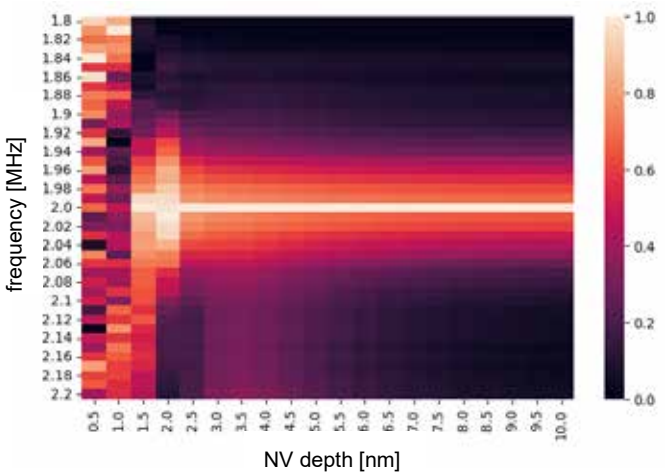


Figure 2. XY8-6 frequency likelihood surface sensitivity to improper depth prior.

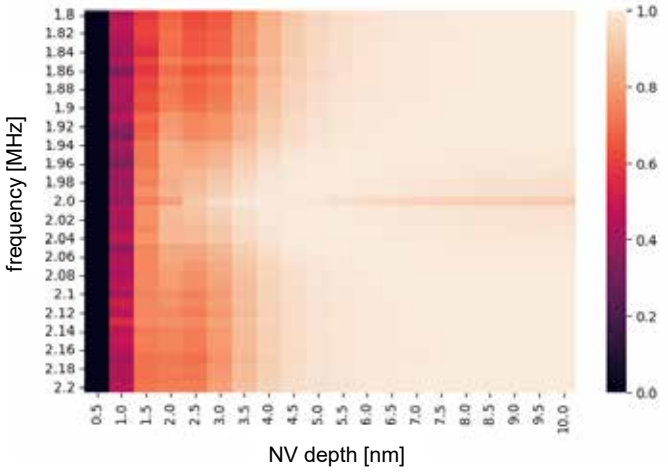


Figure 3. XY8-6 depth likelihood surface sensitivity to improper frequency prior.

One point of criticism this method receives is its reliance on priors for reliable results. To test its resilience to incorrect priors, we calculated the likelihood surface for frequency and depth targets in each of the measurement protocols. As an example, Figure 2 shows the sensitivity of MLE analysis with an XY8-6 frequency measurement to incorrect depth priors. As can be seen in the figure, the frequency of the target NMR signal is correctly estimated to be 2.0MHz largely irrespective of the depth prior. This result points to the model's sensitivity to frequency and its ability to produce correct frequency estimates even if the depth prior is not correctly set. Conversely, as can be seen in Figure 3, the depth estimate appears to be highly sensitive to changes in the frequency prior, with only the correct 4nm depth being estimated when the frequency is correctly set to 2.0MHz. Nevertheless, the value of this method in depth analysis is not diminished, as its robustness in frequency estimation allows an accurate frequency to be estimated prior to depth analysis. Finally, an exploration of ways to improve the method's sensitivity in depth estimation and the development of reliability metrics is an area of ongoing research.

3. References

(1) A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, F. Ludovic, J. Wrachtrup, C. Borczyskowski, Science (1997), 276 2012.

(2) I. Lovchinsky, A. O. Sushkov, E. Urbach, N. P. de Leon, S. Choi, K. D. Greve, R. Evans, R. Gertner, E. Bersin, C. Müller, L. McGuinness, F. Jelezko, R. L. Walsworth, H. Park, M. D. Lukin, Science (2016), 351, 6275 836

(3) I. Schwartz, J. Rosskopf, S. Schmitt, BenediktTratzmiller, QiongChen, L. P. McGuinness, F. Jelezko, M. B. Plenio, Scientific Reports (2019), 9, 6938.

(4) A. Chanuntranont, K. Otani, D. Saito, Y. Ueda, M. Tsugawa, S. Usui, Y. Miyake, T. Teraji, S. On oda, T. Shinada, H. Kawarada, T. Tanii, Applied Physics Express (2023), 16, 082006.

(5) E. Abe, K. Sasaki, Journal of Applied Physics 2018, 123, 161101.

(6) A. Chanuntranont, D. Saito, K. Otani, T. Ota, Y. Ueda, M. Tsugawa, S. Usui, Y. Miyake, T. Teraji, S. Onoda, T. Shinada, H. Kawarada, T. Tanii, Phys. Status Solidi A 2024, 2400307.

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、Cu ポーラス材料の気孔にはんだを溶融・浸透させて得られる Cu ポーラス材料・はんだ複合構造を提案し、はんだの 2 倍以上の優れた熱伝導性を実証した [1]。また、NiO で被覆した ZrO_2 ナノ粒子を添加したナノ粒子複合 Sn-In はんだを提案し、母相となる Sn-In はんだに対して 36%優れた引張強度が得られることを示した [2]。

本課題では、本手法を発展させたはんだ基複合構造を創出する手法の開発と、関連する異種材料間の界面特性の評価を目的とする。本報告では、上述のポーラス Cu を用いたはんだ複合構造を形成する接合手法の開発、および、ナノ粒子を添加した複合はんだ合金で重要となるセラミック/はんだ合金界面の特性を評価した結果について報告する。

２．研究成果

２．１　電解めっきポーラス Cu/はんだ複合構造の作製

本研究では、DHBT（Dynamic Hydrogen Bubble Template）法を用いた電解めっき（以下、DHBT めっき）によりポーラス Cu を作製した。DHBT めっきとは、水素バブルをテンプレートとしポーラス構造を作製する電解めっき手法である。めっき液は、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ と H_2SO_4 をそれぞれ 0.6、1.0 mol/L の割合で混合して作製した。直径 10 mm、厚さ 1 mm の円盤状の Cu 基材を被めっき材とした。陽極を Pt 板、陰極を前述の Cu 基材とし、電流密度 2.5 A/cm^2、通電時間 90 s、電極間距離 20 mm、室温の条件下で電解めっきを実施した。得られたポーラス Cu の概観観察結果を Fig. 1 に示す。DHBT めっきに特有の三次元的なポーラス構造が観察された。再表面の気孔は、Fig. 1(a)に示すように約 30 μm であった。またその厚さは約 80~110 μm だった。こうしたポーラス構造はサブミクロンサイズのこぶ状 Cu の集合体であり、大きな比表面積を有する形態が見られた。

前述のポーラス Cu を設けた Cu 基材に対して、0.15 mm 厚の Sn-3.0Ag-0.5Cu 組成のはんだ箔ともう一方の Cu 基材を載置し、はんだを融点近傍で溶融･浸透させることによってはんだ付継手を作製した。その結果、Fig. 2 に示すように、ポーラス Cu の気孔にはんだが溶融浸透し、はんだ母相中に数十 μm 幅の柱状部が配列した複合構造が形成された。得られた柱状部は主に Cu_6Sn_5 で構成されていた。今後めっき条件を制御することによって、複合構造の制御手法の実現が期待された。

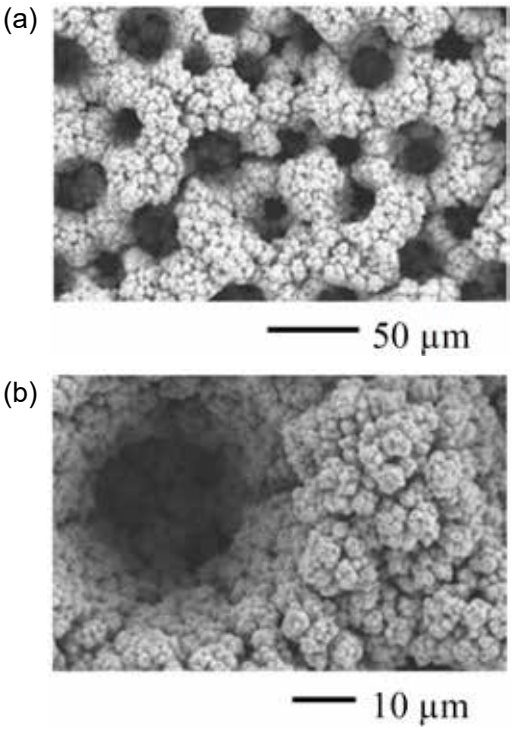


Fig. 1 Morphology of DHBT-plated porous Cu structure: (a) a low-magnification view of the surface and (b) its magnified view[3].

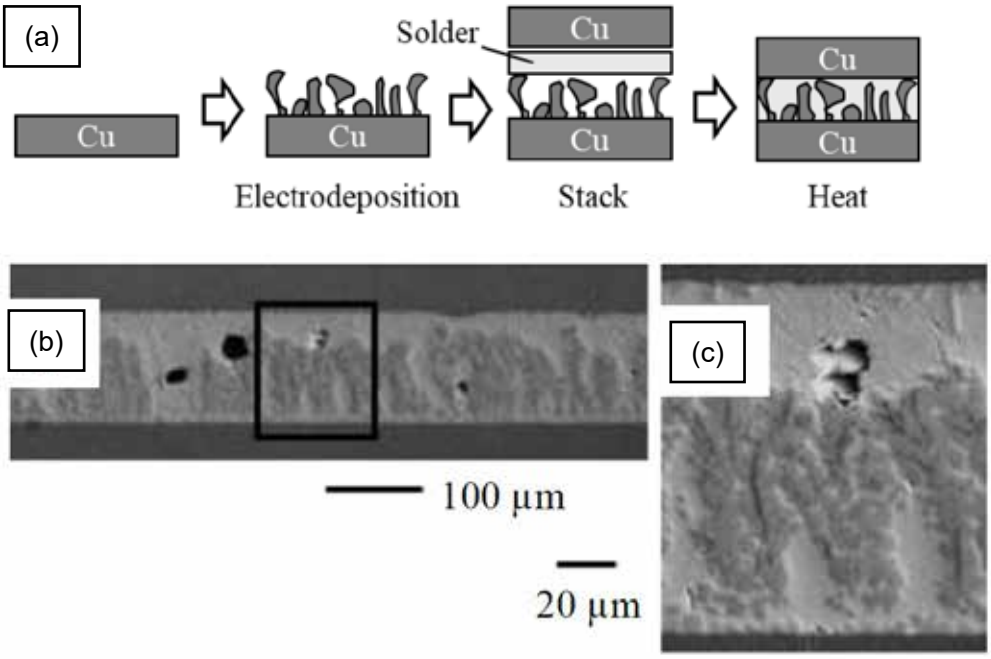


Fig. 2 Molten solder infiltration into porous Cu deposited on Cu substrate: (a) schematic process (b) general view of porous Cu/solder composite structure, and (c) its magnified view[3].

２．２　非反応性ナノ粒子を添加した複合はんだ合金の開発

低耐熱部品への適用や製造時の CO_2 排出量の削減のため、近年低融点はんだ合金の適用が検討されている。特に Sn-52In 合金は融点が 119 ℃と有望である一方、低強度のため広く実用化には至っていない。こうした中著者らは、Sn-52In 合金に非反応性のナノ粒子を添加することによって、組織の微細化と分散強化による高強度化手法を提案してきた [2]。特に、高強度な ZrO_2 の表面を NiO で被覆した NiO 被覆 ZrO_2 ナノ粒子の添加が有望であること、NiO 被覆によって Sn-52In 合金中での ZrO_2 ナノ粒子の分散性が向上する可能性があることが示されてきた（Fig. 3）。つまり、溶融はんだ合金と非反応ナノ粒子表面とのぬれ性の良否が重要であることが推定された。そこで本研究では、非反応性ナノ粒子の候補材と溶融 Sn-52In 合金とのぬれ性を評価することとした。現在、各種基板上に溶融はんだ合金を定量滴下した際のぬれ挙動を調査している。

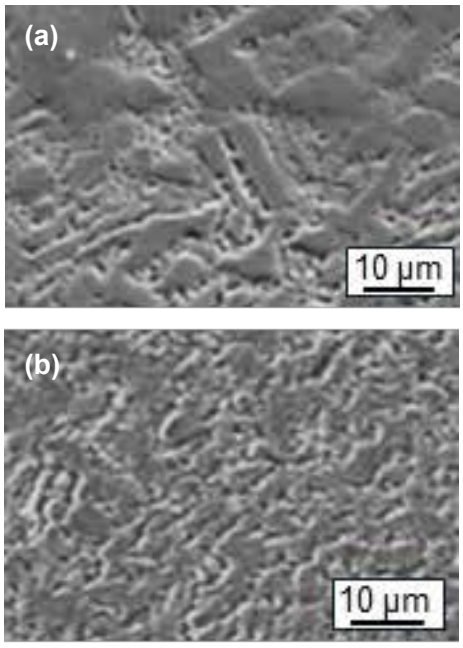


Fig. 3 SEM images of Sn-52In solder alloys (a) without and (b) with NiO-coated ZrO_2 nanoparticles[2].

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)
(3) 平瀬加奈, 巽裕章, 西川宏, 電解めっきポーラス銅/はんだ複合構造を有する接合部の作製, Mate2025 論文集, 394 (2025)

分野：情報通信材料分野

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

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

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

1．研究目的

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

2．研究成果

プラズマ支援反応性スパッタリング製膜法を用いた a-GaO 薄膜の形成に向けて、スパッタリング装置の準備および薄膜形成を行った。昨年度行った、製膜時の水素流量比を変化による a-GaO 薄膜の抵抗率制御の知見を基に、本年度はさらに a-GaO 薄膜の精密制御を目指し、ターゲットに高周波電力を間欠的に印加して、薄膜への入射粒子の制御を試みた。生成の直径 100 mm の絶縁性の Ga_2O_3(純度 99.99%)の焼結体を

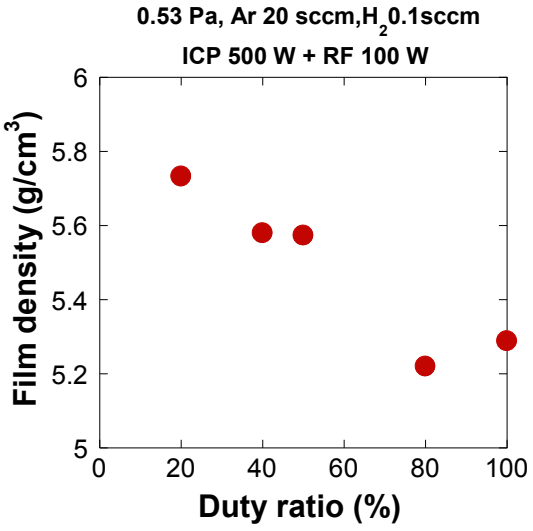


Fig. 1. Variation of the film density of a-GaO thin films as a function of duty ratio.

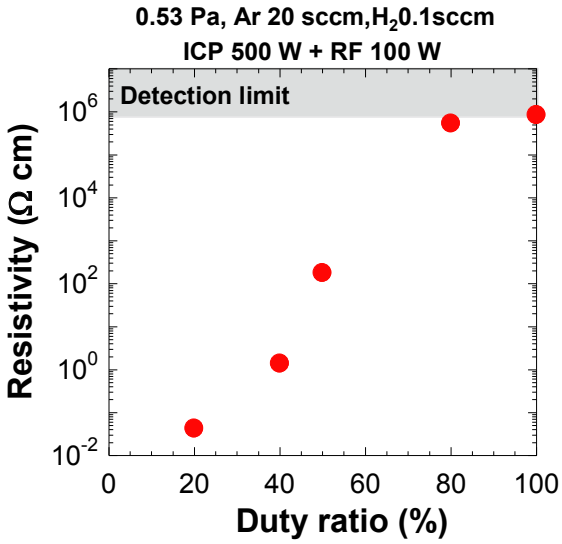


Fig. 2. Resistivity of a-GaO thin films as a function of duty ratio.

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

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

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

３．発表論文等

原著論文

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

国際会議等発表

- Kosuke Takenaka, Susumu Toko, Yuichi Setsuhara, Keisuke Ide and Toshio Kamiya, **Low-temperature Formation of High-Quality Amorphous Oxide Films via Plasma-assisted Reactive Sputtering,** The 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI^{2}MA-4), 3 October. 2024, Kokukaikan Business Forum, Tokyo, Japan.
- Kosuke Takenaka, Akinori Ebe, Yuichi Setsuhara, **Formation of thin film transistors using amorphous oxide semiconductors deposited by plasma-assisted reactive processes** The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14), October 8-10, 2024, Suzukake Hall, Suzukake-dai Campus, Tokyo Institute of Technology, Kanagawa, Japan..
- Kosuke Takenaka, Shota Nunomura, Yuji Hayashi, Hibiki Komatsu, Susumu Toko, Hitoshi Tampo and Y. Setsuhara, **Evaluation of Stability and Electronic Gap States of Amorphous In-Ga-Zn-Ox Thin Film Transistors,** The 45th International Symposium on Dry Process (DPS2024), November 14 - 15, 2024, Chitose Civic Culture Center, Hokkaido, Japan.

分野：情報通信材料分野

超低電圧で駆動する青色有機 EL の開発

東京科学大学フロンティア材料研究所　○伊澤誠一郎

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（Fig. 1a）は、まず注入された電子と正孔（ホール）が電子ドナー/アクセプター分子の界面で再結合することによって、電荷移動（CT）状態という励起状態を形成する。続いて、CT 状態から電子移動が起こり、ドナー層中で三重項励起状態（T_1）が励起される。その後、2 つの三重項状態から、三重項—三重項消滅（TTA）により高エネルギーの一重項励起状態（S_1）が生成し、青色発光が得られる。本メカニズムを用いることで、従来素子の約半分の電圧である 1.5 V 以下で青色発光を得ることに成功した [3]。

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

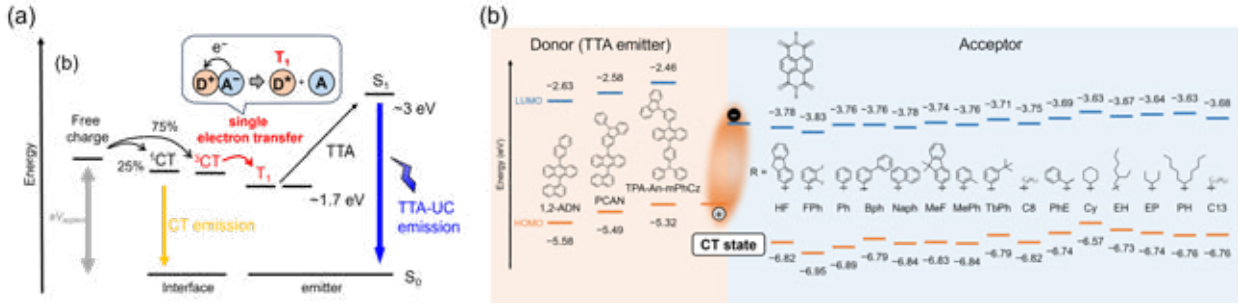


Fig. 1 (a) UC-OLED の発光メカニズム. (b) 本研究で用いたドナーアクセプター分子の構造とエネルギー準位.

２．研究成果

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

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

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

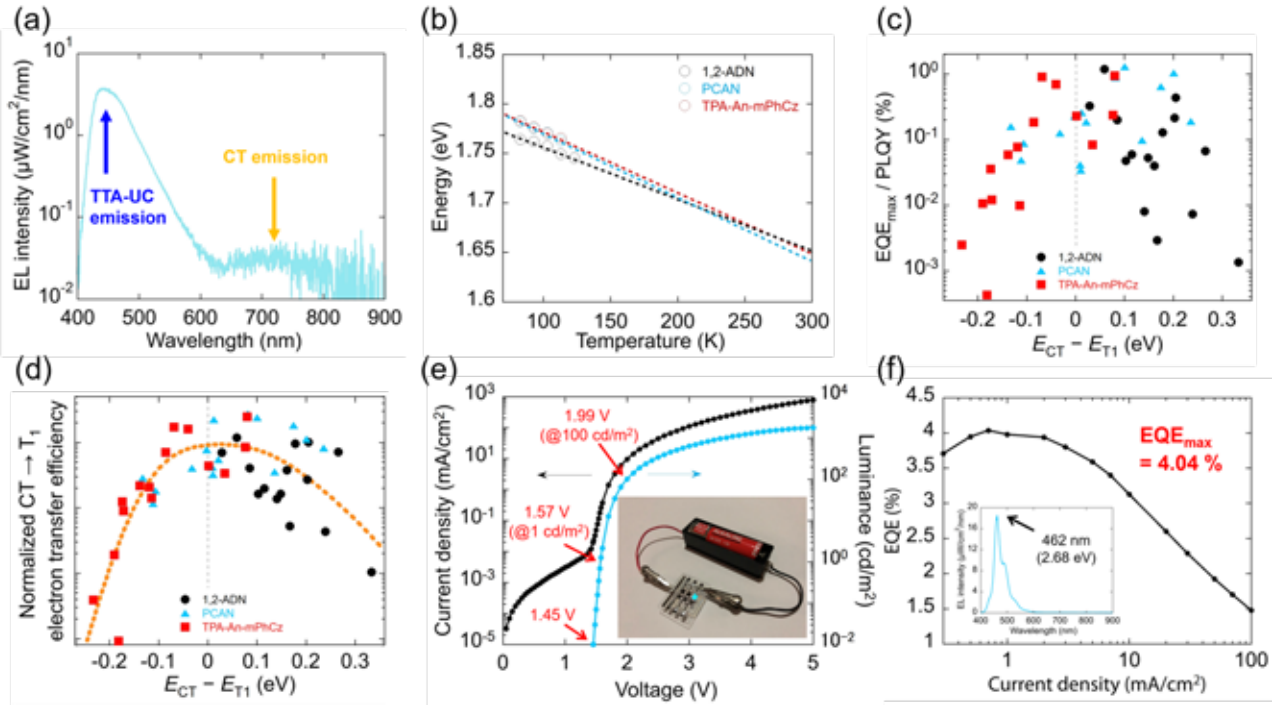


Fig. 2 (a) UC-OLED の発光スペクトル. (b) アントラセン誘導体の T_1 エネルギーの温度依存性. (c) エネルギー差（$E_{CT} - E_{T1}$）と発光効率の関係. (d) エネルギー差（$E_{CT} - E_{T1}$）と規格化した電子移動効率との関係. (e) 最適化デバイスの電流密度—電圧—輝度特性と乾電池 1 本での発光の様子の写真. (f) 最適化デバイスの EQE と発光スペクトル.

3．参考文献

(1) J.-Y. Hu, Y.-J. Pu, F. Satoh, S. Kawata, H. Katagiri, H. Sasabe, J. Kido, Bisanthracene-Based Donor-Acceptor-type Light-Emitting Dopants: Highly Efficient Deep-Blue Emission in Organic Light-Emitting Devices, Adv. Funct. Mater., **24**, 2064 (2014).

(2) D. Wang, C. Cheng, T. Tsuboi, Q. Zhang, Degradation Mechanisms in Blue Organic Light-Emitting Diodes, CCS Chem., **2**, 1278 (2020).

(3) S. Izawa, M. Morimoto, K. Fujimoto, K. Banno, Y. Majima, M. Takahashi, S. Naka, M. Hiramoto, Blue organic light-emitting diode with a turn-on voltage of 1.47 V, Nat. Commun., **14**, 5494 (2023).

(4) H. Iwasaki, K. Fujimoto, K. Banno, Q. Shui, Y. Majima, M. Takahashi, S. Izawa, Electron Transfer Enhanced by a Minimal Energetic Driving Force at the Organic-Semiconductor Interface, Angew. Chem. Int. Ed., **63**, e202407368 (2024).

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、片山尚行
早稲田大学ナノ理工研究機構　川原田洋

Development of Quantum Materials and Innovative Device Structures
towards Topological Quantum Computers

by ○Takao SASAGAWA, Wataru YAMAMORI, Shota OKAZAKI,
Rikizo YANO, Naoyuki KATAYAMA, and Hiroshi KAWARADA

１．研究目的

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

２ 研究成果：

$MoTe_2$ は、2次元的な層がファンデルワールス（vdW）積層し、空間反転対称性の破れた結晶構造をもつトポロジカル・ワイル半金属である。そして、極低温（0.3 K）ではあるものの超伝導を示すことから、トポロジカル超伝導体の候補物質として注目されてきた。近年、vdW 積層のへき開性を利用して $MoTe_2$ を数層まで薄く加工すると、超伝導転移が巨大な上昇を示すことが発見されたことにより[Y. Gan *et al.*, Chin. Phys. B **28**, 117401 (2019)]、更に注目度が高まっている。そこで本研究では、$MoTe_2$ の高品質単結晶試料を開発し、それを繰り返しへき開して数層まで薄くした単結晶薄片を準備して、超伝導特性の詳細について実験検証を行った。図1(a)に空間反転対称性の破れた結晶構造の特徴、図1(a)にデバイス加工した特性評価用試料の例を示した。

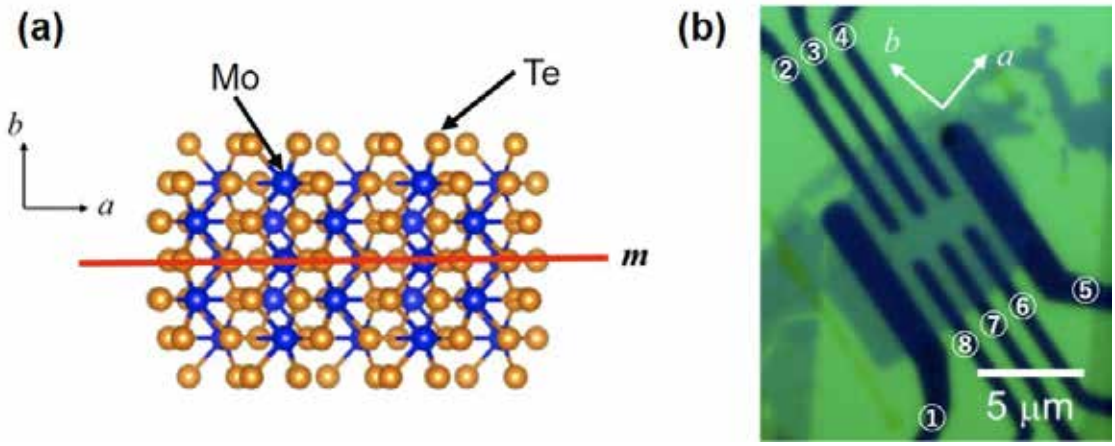


図１． (a) *ab* 面から見た $MoTe_2$ の結晶構造。(010)面は鏡映面 *m* である。(b) へき開して薄片化したマイクロフレークに電極作製したデバイスの例（写真は 4 層の場合）。

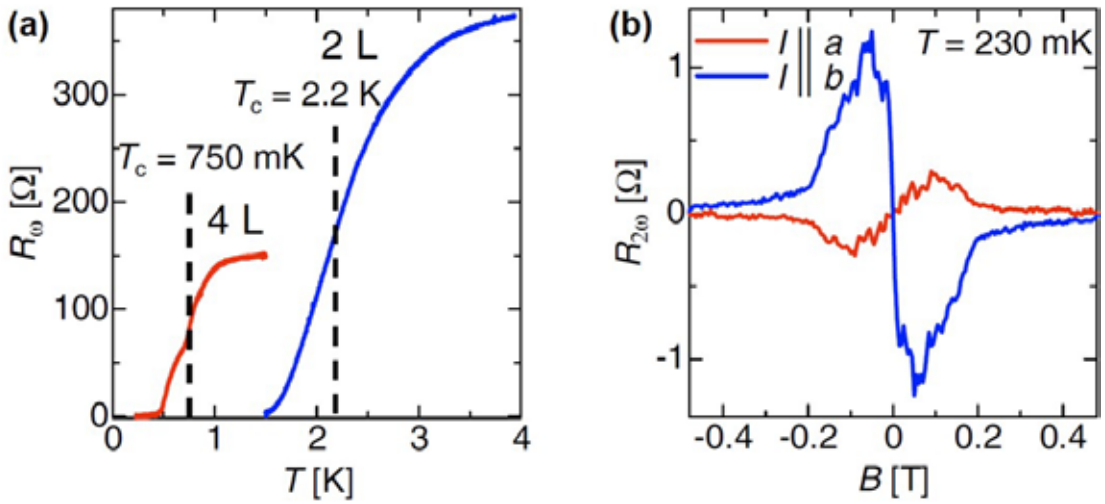


図2. 数層 $MoTe_2$ 単結晶薄片の超伝導特性。(a) 2 層および 4 層の場合の抵抗の温度依存性（超伝導転移付近）。(b) 4 層薄片における *a* 軸方向と *b* 軸方向に電流を流した場合の抵抗の第2高調波成分の磁場依存性。

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

３．発表論文

(1) “A Robust Weak Topological Insulator in a Bismuth Halide $Bi_4Br_2I_2$” R. Noguchi, T. Sasagawa *et al.*, ***Phys. Rev. Lett.*** **133**, 086602 (2024).
(2) “Broken Screw Rotational Symmetry in the Near-Surface Electronic Structure of AB-Stacked Crystals” H. Tanaka, T. Sasagawa *et al.*, ***Phys. Rev. Lett.*** **132**, 136402 (2024).
(3) “Gate-tunable Giant Superconducting Nonreciprocal Transport in Few-layer T_d-$MoTe_2$”
T. Wakamura, T. Sasagawa *et al.*, ***Phys. Rev. Research*** **6**, 013132 (2024).
(4) “Gate-Defined Josephson Weak-Links in Monolayer WTe_2”
M.D. Randle, T. Sasagawa *et al.*, ***Adv. Mater.*** 2301683 (2023).
(5) “Unconventional Short-Range Structural Fluctuations in Cuprate Superconductors”
D. Pelc, T. Sasagawa *et al.*, ***Scientific Reports*** **12**, 20483 (2022).
(6) “Giant Second Harmonic Transport under Time Reversal Symmetry in a Trigonal Superconductor”
Y. Itahashi, T. Sasagawa *et al.*, ***Nature Commun.*** **13**, 1659 (2022).
(7) “Dry Pick-and-Flip Assembly of van der Waals Heterostructures for Microfocus Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”
S. Masubuchi, T. Sasagawa *et al.*, ***Scientific Reports*** **12**, 1659 (2022).
(8) “Magnetic Field Reveals Vanishing Hall Response in the Normal State of Stripe-ordered Cuprates”
Z. Wang, T. Sasagawa *et al.*, ***Nature Commun.*** **12**, 3724 (2021).
(9) “Evidence for a Higher Order Topological Insulator in a 3D Material based on van der Waals Stacked Bismuth-halide Chains”
R. Noguchi, T. Sasagawa *et al.*, ***Nature Materials*** **20**, 473 (2021).
(10) “Pair Density Wave at High Magnetic Fields in Cuprates with Charge and Spin Orders”
Z. Shi, T. Sasagawa *et al.*, ***Nature Commun.*** **11**, 3323 (2020).
(11) “Zero-energy Vortex Bound State in the Superconducting Topological Surface State of Fe(Se,Te)”
T. Machida, T. Sasagawa *et al.*, ***Nature Materials*** **18**, 811 (2019).
(12) “A Weak Topological Insulator State in Quasi-one-dimensional Bismuth Iodide”
R. Noguchi, T. Sasagawa *et al.*, ***Nature*** **566**, 518 (2019).

分野：情報通信材料分野

高圧合成法を用いたパイロクロア型酸化物の構造安定化

東京科学大学　フロンティア材料研究所
○半沢 幸太、福永 朋孝、平松 秀典

Stabilizing crystal structure of a pyrochlore-type oxide via high-pressure synthesis technique

by ○Kota HANZAWA, Tomotaka FUKUNAGA, and Hidenori HIRAMATSU

1．研究目的

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

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

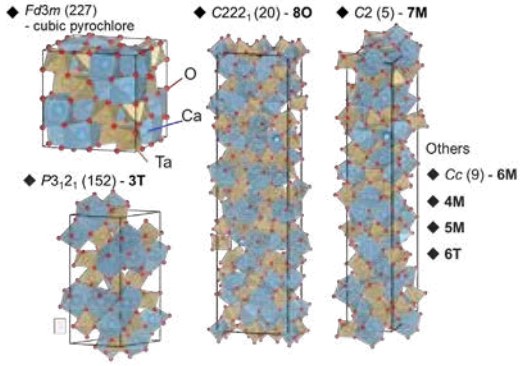


Fig. 1 $Ca_2Ta_2O_7$ の結晶多形

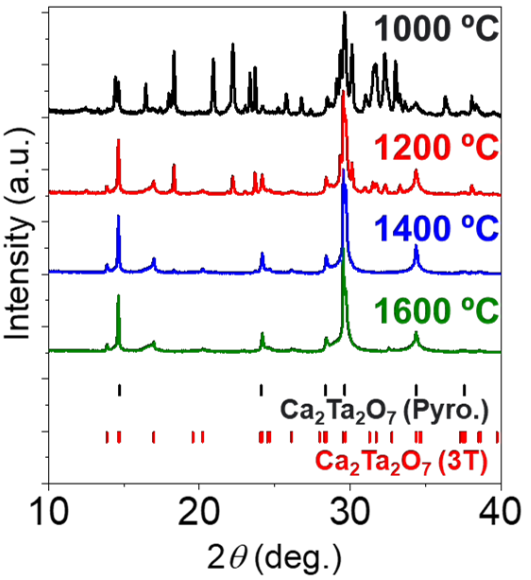


Fig. 2 固相反応法で合成した試料の XRD

2．研究成果

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

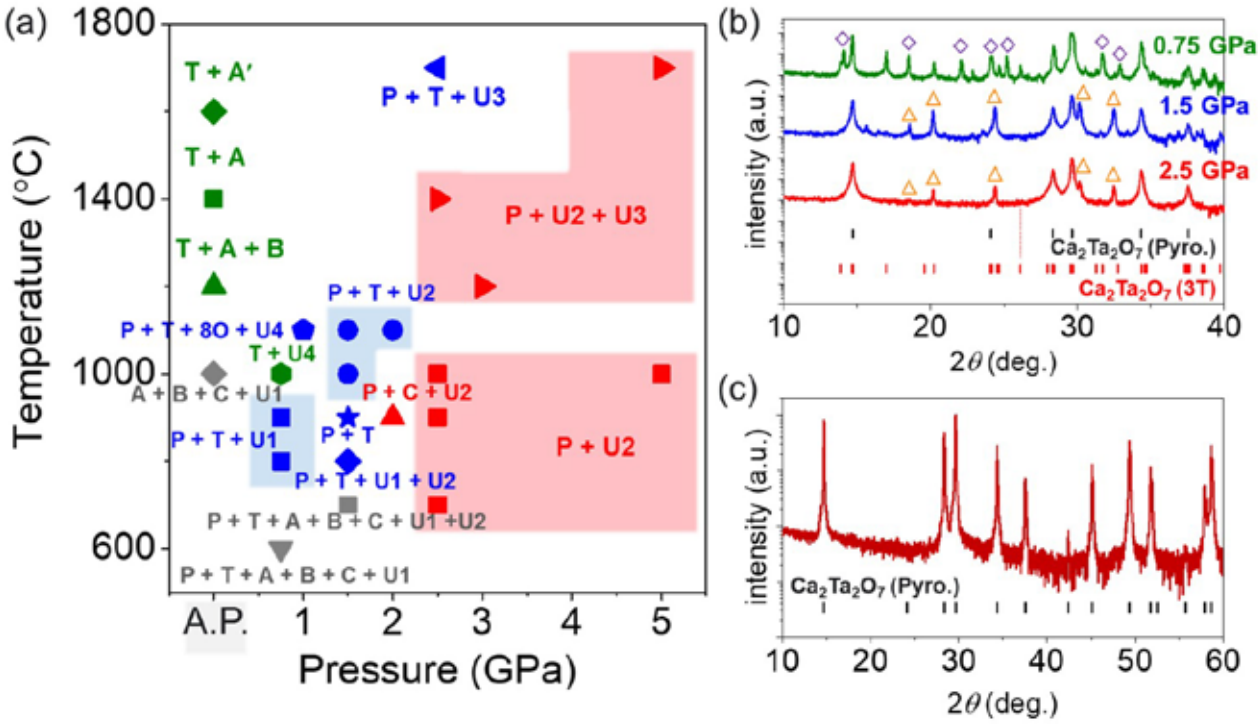


Fig. 3 $Ca_2Ta_2O_7$ の高圧合成。(a) 合成条件（温度、外部圧力）と得られた結晶相との関係。P、T、A、A'、B、C、U は、それぞれパイロクロア型 $Ca_2Ta_2O_7$、ウェベライト型 $Ca_2Ta_2O_7$、低温相 $CaTa_2O_6$、高温相 $CaTa_2O_6$、$Ca_4Ta_2O_9$、$CaTa_4O_{11}$、未同定相に対応する。(b) 異なる圧力下で合成された試料の XRD。△と◇はそれぞれ(a)中の U2 と U4 の回折位置を表す。(c) $Ca(OH)_2$ を用いて合成した $Ca_2Ta_2O_7$ の XRD。

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

続いて、出発原料として用いていた $CaCO_3$ を $Ca(OH)_2$ に変更し、最も異相の析出が少なかった 1.5 GPa、900 °C の条件で高圧合成を行った。その結果、Fig. 3c に示すように純良な立方晶パイロクロア相の合成に成功した。このことから、パイロクロア相の安定化には外部圧力だけで不十分であり、水あるいは水素の存在が必要であることが示唆された。そこで、結晶中に含まれる水素と水の量を調べるため、昇温脱離ガス分析を行った。脱離スペクトルから見積もられた水（$m/z = 2$）と水素（$m/z = 18$）に由来するイオン電流が、$CaCO_3$（Fig. 4a, 4b）と $Ca(OH)_2$（Fig. 4c, 4d）を用いて合成した試料との間でほとんど変わらなかったことから、結晶格子中に含まれる水と水素量には顕著な違いがないことを明らかにした。これにより、パイロクロア相を安定化するために重要な要素は、水素や水の格子中への侵入ではなく、外部圧力に加え、水あるいは水素雰囲気であると結論付けた。

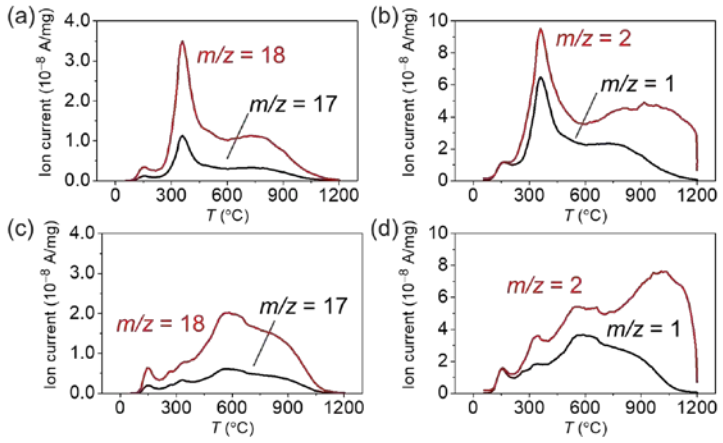


Fig. 4 (a, b) $CaCO_3$ と(c,d) $Ca(OH)_2$ を出発原料として用いて高圧合成した $Ca_2Ta_2O_7$ の昇温脱離ガススペクトル。

3．参考文献

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

分野：情報通信材料分野

高電子伝導性非晶質 Fe_3O_4-BiF_3-B_2O_3 の光電子物性: フッ素添加効果

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

Optoelectronic properties of non-crystalline Fe_3O_4–BiF_3–B_2O_3: enhancement of electronic conductivity by fluorine addition

by ○Hidenori HIRAMATSU, Zhongxu HU, Takayoshi KATASE, Kazuki MITSUI, and Akira SAITOH

１．研究目的

アモルファス IGZO（In, Ga, Zn, O からなる酸化物）は、非晶質物質では珍しくキャリアドーピングが実現した数少ない例であり、室温において移動度約 10 $cm^2/(V·s)$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] が、本研究ではさらなる電子輸送特性の向上を試みて、フッ素を添加した非晶質物質を作製した。

２．研究成果

２．１　試料作製と光電子物性測定の方法

急冷凝固法によって、Fe_3O_4 を添加した非晶質 Fe_3O_4–BiF_3–B_2O_3 を作製した [5]。試料の光透過率を分光光度計で測定し、光吸収係数の光子エネルギー依存性を得た。そして、光吸収スペクトルに対する Tauc プロットを実施し、光学バンドギャップを得た。ホール移動度、キャリア濃度、キャリアの極性を求めるために、ホール起電圧とゼーベック係数の温度依存性を、室温から 400 ºC の範囲で測定した。

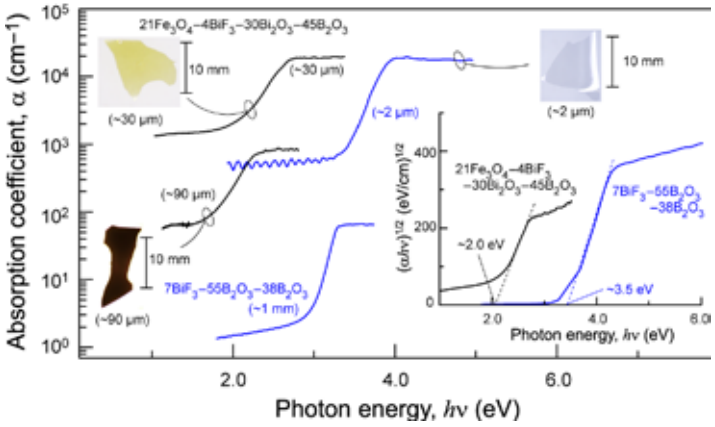


Fig. 1 Absorption coefficient spectra of non-crystalline $21Fe_3O_4$–$4BiF_3$–$30Bi_2O_3$–$45B_2O_3$ and $7BiF_3$–$55Bi_2O_3$–$38B_2O_3$ for ~30–90 μm-thick films. The insets show sample photos and the Tauc plots.

２．２　光学物性

Figure 1 に、非晶質 $21Fe_3O_4$–$4BiF_3$–$30Bi_2O_3$–$45B_2O_3$ および $7BiF_3$–$55Bi_2O_3$–$38B_2O_3$ の光透過率の組成依存性と吸収係数を示している。試料の吸収係数スペクトルの Tauc プロットから、非晶質 $21Fe_3O_4$–$4BiF_3$–$30Bi_2O_3$–$45B_2O_3$ の光学バンドギャップは 2.0 eV と判断した。

２．３　電子輸送特性

Figure 2 に、非晶質 $21Fe_3O_4$– $4BiF_3$–$30Bi_2O_3$–$45B_2O_3$ と $10Fe_3O_4$–$45Bi_2O_3$–$45B_2O_3$ [4] の直流電気伝導度を温度の逆数の関数として比較している。アレニウス則にしたがった、熱活性化型の電気伝導を示している。また、25–400 ºC の範囲で直流電気伝導度の時間依存性は観測されなかったことから、電子伝導であることが示唆された。電流–

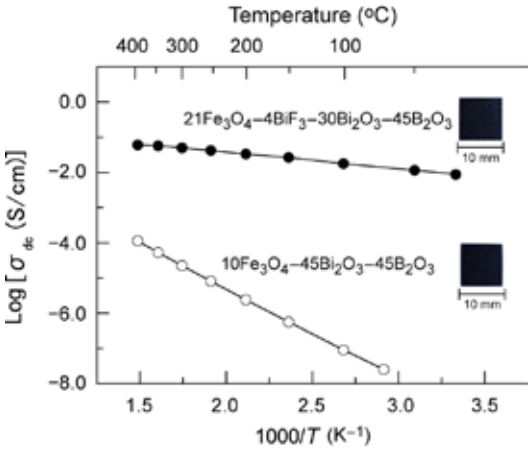


Fig. 3 The dc conductivity of the samples as a function of reciprocal temperature with pictures of samples.

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

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

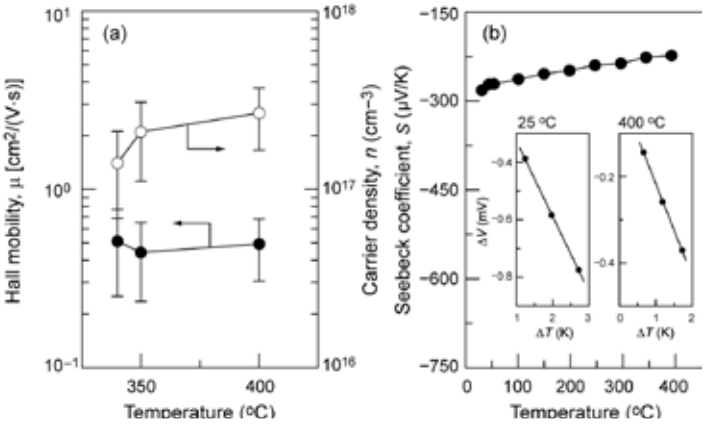


Fig. 3 Temperature dependences of (a) Hall mobility (left, closed circle) and carrier density (right, open), and (b) Seebeck coefficients for non-crystalline $21Fe_3O_4$–$4BiF_3$–$30Bi_2O_3$–$45B_2O_3$. The ΔT–ΔV plots at T = 25 and 400 °C are inserted in (b).

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

以上をまとめると、フッ素が添加された非晶質 $21Fe_3O_4$–$4BiF_3$–$30Bi_2O_3$–$45B_2O_3$ は、25−400 °C の範囲で n 型電子伝導性が向上する。これは、Fe_3O_4 (Fe^{2+}、Fe^{3+})を高濃度にドーピングすることでキャリア電子が生成し、同時にフッ素添加により生成された電子とともにホッピング伝導、あるいは Bi^{3+}の 6s 軌道が一部寄与した伝導帯への熱励起されることに由来し、電子が非局在化されるモデルを提案した[4,5]。具体的には、400 °C においてホール移動度が~0.5 $cm^2/(V \cdot s)$、キャリア密度が~3×10^{17} cm^{-3}、ゼーベック係数が−220 μV/K であった。いずれもフッ素を添加しない非晶質組成と比べて電子輸送特性が向上している。本研究で特記すべき点は、フッ素添加によって非晶質物質においても電気伝導度が 6 桁と大幅に増加することを実証したところにある。

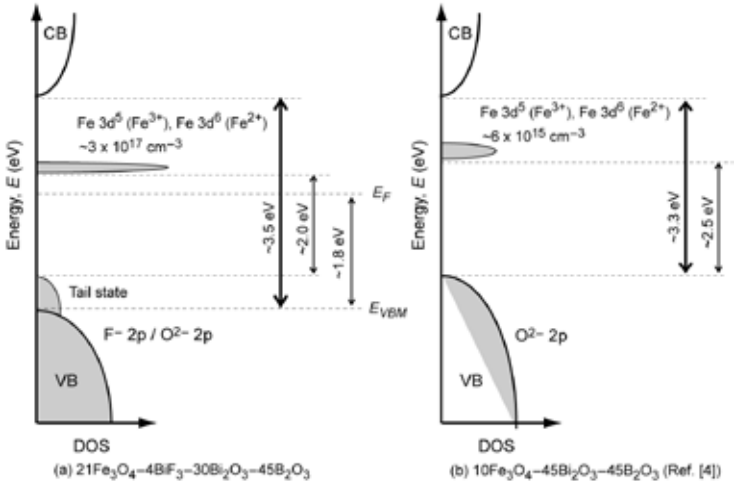


Fig. 4 A comparison of electronic structure models of (a) $21Fe_3O_4$–$4BiF_3$–$30Bi_2O_3$–$45B_2O_3$ and (b) $10Fe_3O_4$–$45Bi_2O_3$–$45B_2O_3$ [4] at 400 °C. The carrier density and optical bandgap of (a) is estimated from optical absorption and X-ray photoemission spectra [5].

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 $2CdO{\cdot}GeO_2$ 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).

分野：情報通信材料分野

ポリマー支援 SiC 熱分解グラフェン成長における ステップバンチング抑制に基板のオフ角が与える影響

早稲田大学 理工学術院　　○仁科匠人、乗松航

Influence of the SiC substrate off-axis on suppression of step-bunching by the polymer-assisted sublimation growth method

by ○Takuto NISHINA and Wataru NORIMATSU

１．研究目的

グラフェンは、炭素原子が蜂の巣格子の格子点に配列した二次元物質である。グラフェン中のキャリアは室温で 140,000 cm^2/Vs を超える移動度を持つ[1]ことから、次世代エレクトロニクス材料として期待されている。ポリマー支援 SiC 熱分解成長（PASG）法は、半絶縁性基板である SiC 上にグラフェンを直接成長可能な手法である[2]。この手法ではその他の直接成長可能な手法[3]と異なり、ステップバンチングと呼ばれる、グラフェン形成に伴う基板表面のステップ高さの増加を抑制することができる[4]。高いステップはグラフェン中のキャリアを散乱する[5]ため、ステップバンチングを抑制できることは PASG 法の大きな利点である。

一般にパワーデバイスに用いられる SiC 基板は、4 または 8°のオフ角を持つ。しかしながらこれまでの研究では、オフ角をもつ基板に対しては、PASG 法によるグラフェン成長は報告されていない。そこで本研究では、汎用 SiC ウェハによるグラフェン形成手法の確立を目指して、PASG 法によるグラフェン成長において、オフ角がステップバンチング抑制に与える影響を明らかにすることを目的とする。

２．研究成果

２．１　PASG 法により得られたグラフェンの特徴

オフ角を持つ基板による結果を示す前に、公称ゼロのオフ角である on-axis SiC 基板を用いて PASG 法により作製したグラフェンの特徴を示す。具体的には、CREE 社製 n ドープ on-axis 4H-SiC 単結晶(0001)基板に対して、ポリマー溶液を塗布してから加熱することでグラフェン形成を行った。ポリマー溶液はフォトレジスト（AZ-5124E）をイソプロパノールに溶解することで作製し、濃度は 0 および 5000 ppm とした。加熱条件は 1650℃、10 min.である。作製したグラフェン試料は、原子間力顕微鏡（AFM）観察およびラマン分光測定によって評価した。

Figure 1(a)、(b)、(c)および(d)、(e)、(f)にそれぞれ、ポリマー濃度 0 および 5000 ppm の試料から得られた AFM 形状像、位相像、ラマンスペクトルを示す。AFM 位相像では、試料表面の粘弾性の差がコントラストとして反映されるため、グラフェンの層数とその分布を相対的に評価することができる。Figure 1(a)および(d)を比較すると、5000 ppm ではテラス幅が狭く、ステップバンチングが抑制されたことがわかる。AFM 位相像からは、明暗のコントラストが見られるものの、明るい領域が最も広いことがわかる。ラマンスペクトルからは、いずれの試料においても 1360 cm^{-1} 付近に D バンド、1570 cm^{-1} 付近に G バンド、2680 cm^{-1} 付近に 2D バンドと呼ばれるピークが観察された。G バンドと 2D バンドの強度比、および 2D バンドの半値幅から、いずれの試料でも単層グラフェンが得られたことが示唆される[6]。以上の結果から、on-axis SiC を用いた場合、ポリマー濃度 5000 ppm 程度ではステップバンチングが抑制され、広い領域で単層グラフェンが得られることがわかった。

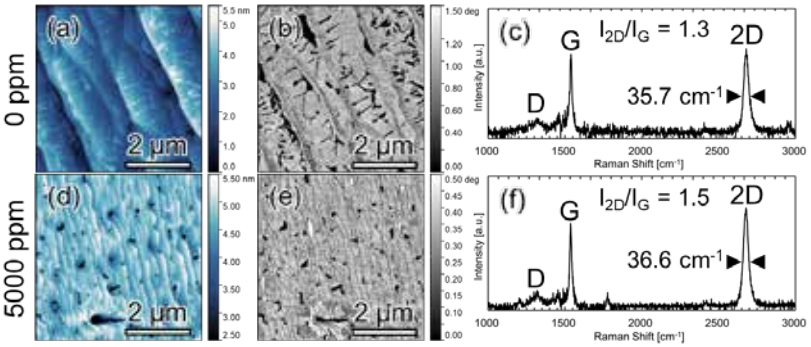


Fig. 1 濃度(a)-(c) 0 ppm および(d)-(f) 5000 ppm のポリマー溶液を用いた場合の AFM 形状像、位相像およびラマンスペクトル。

２．２　様々なオフ角の基板を用いたグラフェン形成

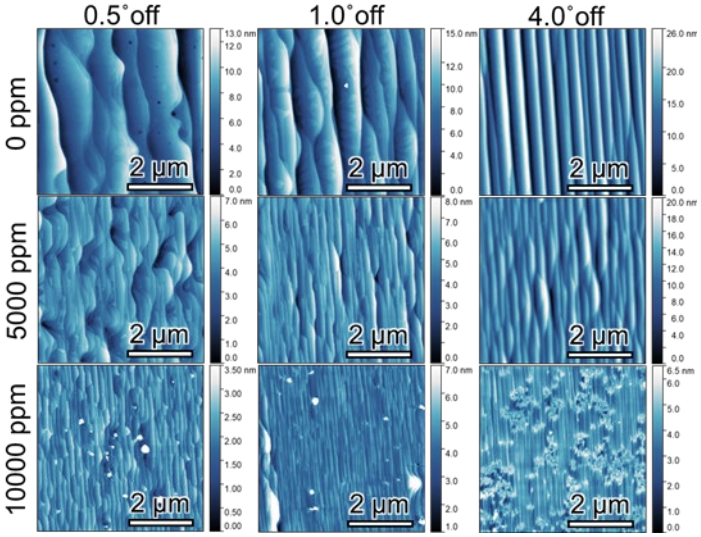


Fig. 2 オフ角 0.5˚、1.0˚および 4.0˚の SiC 基板を用いて濃度 0、5000 および 10000 ppm のポリマー溶液でグラフェン成長を行った試料の AFM 形状像。

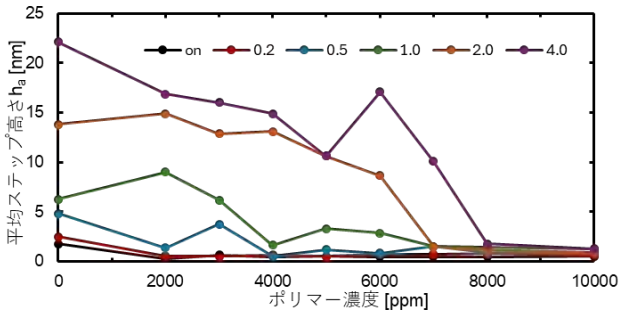


Fig. 3 各オフ角および各ポリマー濃度での平均ステップ高さ。

続いて、オフ基板を用いたグラフェン形成を行い、その特徴を調べた。具体的には、TanKeBlue 社製 n-dope 4H-SiC 単結晶(0001)インゴットから、オフ角として 0.0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 および 4.0˚に切り出して化学機械研磨を施した基板を用いた。はじめに各オフ角の基板を用いてグラフェン成長のための加熱条件の最適化を行い、その後ポリマー濃度を変化させることで、各オフ角における基板の表面形態を調べた。本実験では、濃度 0, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 および 10000 ppm のポリマー溶液を用いた。Figure 2 に実験結果を示す。図から、いずれのオフ角の場合でも、0 ppm では最もテラス幅が広くステップ高さも高い一方で、ポリマー濃度の増加に伴ってテラスは狭くステップは低くなることがわかった。また、濃度 10000 ppm では最もステップバンチングが抑制されたものの、表面に多数の粒状の物質が観察された。これは、ポリマーが過剰であったために、その一部が試料表面に残ったことによると考えられる。ラマン分光測定の結果から、全ての試料でグラフェンが形成されていることがわかった。

各オフ角におけるポリマー濃度とステップ高さの関係を Figure 3 に示す。図から、オフ角が大きくなればなるほど、より高いポリマー濃度でステップが低くなることがわかった。これは、オフ角が大きいほどステップ密度も大きいため、ステップでのグラフェン核生成[7]により多くのポリマーが必要であったためと考えられる。また、最もステップバンチングが抑制される条件において、平均ステップ高さはどのオフ角でも 1.0 nm 程度であることがわかった。

３．参考文献

(1) L. Wang, I. Meric, P. Y. Huang, Q. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. M. Campos, D. A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard and C. R. Dean, One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material, Science **342**, 614-617 (2013).

(2) M. Kruskopf, D. M. Pakdehi, K. Pierz, S. Wundrack, R. Stosch, T. Dziomba, M. Götz, J. Baringhaus, J. Aprojanz, C. Tegenkamp, J. Lidzba, Th. Seyller, F. Hohls, F. J. Ahlers and H. W. Schumacher, Comeback of epitaxial graphene for electronics: large-area growth of bilayer-free graphene on SiC, 2D Mater. **3**, 041002 (2016).

(3) M. L. Bolen, S. E. Harrison, L. B. Biedermann, and M. A. Capano, Graphene formation mechanisms on 4H-SiC(0001),Phys. Rev. B **80**, 115433 (2009).

(4) A. Chatterjee, M. Kruskopf, S. Wundrack, P. Hinze, K. Pierz, R. Stosch, and H. Scherer, Impact of Polymer-Assisted Epitaxial Graphene Growth on Various Types of SiC Substrates, Appl. Elect. Mater. **4**, 5317 (2022).

(5) T. Low, V. Perebeinos, J. Tersoff, and Ph. Avouris, Deformation and Scattering in Graphene over Substrate Steps, Phys. Rev. Lett. **108**, 096601 (2012).

(6) F. Fromm, M. H. Oliveira Jr., A. Molina-Sanchez, M. Hundhausen, J. M. J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz, and Th. Seyller, Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC(0001), New J. Phys. **15**, 043031 (2013).

(7) M. Kusunoki, W. Norimatsu, J. Bao, K. Morita, and U. Starke, Growth and Features of Epitaxial Graphene on SiC, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 121014 (2015).

分野：情報通信材料分野

ソースビアマルチフィンガーダイヤモンド MOSFETs の作製と高周波特性

早稲田大学　◯髙野　優希、長　幸宏、太田　康介、橋本　裕太郎
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構　平岩　篤、川原田　洋

Fabrication of Source-via Multi-finger Diamond MOSFETs and RF characteristics

by ◯Yuki Takano, Yukihiro Chou, Kosuke Ota, Yutaro Hashimoto, Atsushi Hiraiwa and Hiroshi Kawarada

１．研究目的

Beyond 5G の実現に向け、高速・大容量通信化へ向けた高周波増幅器の開発が急務である。ダイヤモンドは広いワイドバンドギャップ(5.5 eV)、高い絶縁破壊電界(~20 MV/cm)、高い熱伝導率(22 $W/cm^{-1}K^{-1}$)、低い比誘電率(5.7)などの物性値を有している。これらの物性値は、現在高周波デバイスで広く使われている Si や、実用化が進められている GaN を凌駕する最高峰の物性値であり、ダイヤモンドは高周波・高出力増幅器に使われる半導体材料に適している[1],[2]。特に、その高い熱伝導率はマルチフィンガー構造に最適であり、フィンガー数の増加により総ゲート幅を拡大することで、自己発熱による電流密度の劣化抑制と、ゲート抵抗の低減による高周波特性の改善の両立が可能である。これにより、間隔の狭いマルチフィンガーゲートにて，高周波領域にて GaN を超える高い電力利得[W/mm^2]を得ることを目指す。過去に川原田研究室では、マルチフィンガーに必要なソース同士の導通を、エアブリッジ構造と縦型構造によってそれぞれ作製し、デバイス動作に成功した。しかし、エアブリッジ構造はエアブリッジの作製自体とその高密度化が困難である。縦型構造は高密度化に適した構造であるが、ゲート電極形成に難があり、優れた高周波特性を得るに至らなかった。ソースビア構造は、トレンチ及び P+基板を介してソース電極が基板表面に配線された構造である。ゲート電極形成において優位性があり、縦型構造の高周波デバイスと比較して、高密度化と高周波特性の双方に最適な構造である。本研究では、初となるソースビアマルチフィンガーダイヤモンド MOSFETs を作製し、直流電流-電圧特性および高周波特性を報告する。

２．研究成果

２．１　デバイス作製プロセス

まず、(001) P+ダイヤモンド基板上に、マイクロ波プラズマ化学気相成長（MPCVD）法を用いて、ソース・ドレイン間のリーク電流を抑えるアンドープ/窒素ドープ層（500/500 nm）を成膜した。その上に、二次元正孔ガスを誘起し、チャネルとして利用するための再成長アンドープ層（500 nm）を成膜した。次に、誘導結合プラズマ反応性イオンエッチング（ICP-RIE）により、深さ 3.3 μm のトレンチを形成した。その後、P+基板とソース電極を導通させるため、高濃度ボロンドープ層を MPCVD 法で成膜した。続いて、電子ビーム（EB）蒸着によって、ソース・ドレイン電極（Ti/Pt/Au: 50/50/200 nm）を形成した。基板表面には水素終端処理を施し、C-H チャネルの形成と酸素終端による素子分離を行った。さらに、450℃の原子層堆積法（ALD）を用いて、H_2O を酸化剤としたゲート絶縁膜 Al_2O_3（100 nm）を成膜した。その上に、ゲート電極 Al（100 nm）を抵抗加熱蒸着により形成し、デバイスを完成した。

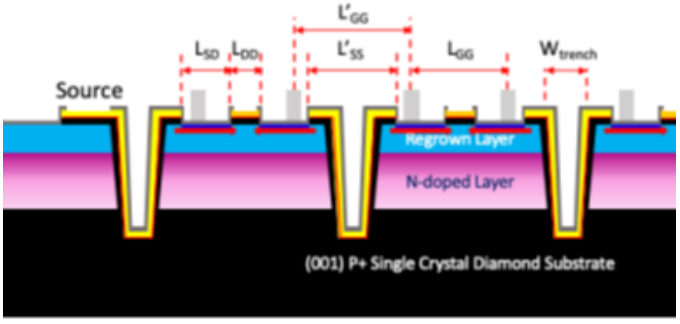


Fig.1(a)　ソースビアマルチフィンガーダイヤモンド MOSFETs の断面図

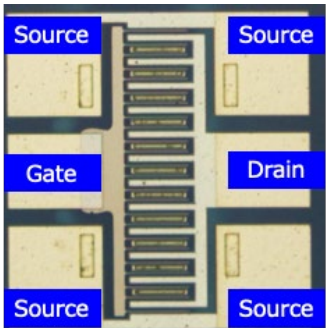


Fig.1(b)　光学顕微鏡で撮影した画像
(フィンガー数:24 本)

２．２　直流電流-電圧特性

今回作製したデバイスは、フィンガー1 本あたりのゲート幅(W_{GU})を 25,50,100μm の 3 種類かつフィンガー数(N_f)を 6,12,18,24 本の 4 種類の組み合わせの 12 通りの寸法で作製した。また、N_fが大きいものほど、ゲート-ゲート間距離は短くなっており、ドレイン電極を挟むようなゲート-ゲート間距離(L_{GG})はそれぞれ 23.5,23.5,15.5,14.5 μm であり、トレンチを挟むようなゲート-ゲート間距離(L'_{GG})はそれぞれ 20.5,18.5,12.5,10.5μm となっている。なお、ゲート幅(W_{GT})は $W_{GT} = W_{GU} \times N_F$ の式で表される。Fig.2 に W_{GU} が 25 μm のときの、N_f を 4 倍にした直流電流-電圧特性の比較を示す。これより、N_f の増加及びゲート-ゲート間距離が短くなっても、電流密度が約 230 mA/mm で維持され、実電流 4 倍になっている。これは、ダイヤモンドの高い熱伝導率ゆえに放熱性が高く、マルチフィンガーゲートによって電流密度が維持したまま実電流が増大できたためと考えられる。

(a)W_{GT}＝25×6=150 μm
フィンガー数：6 本

(b)W_{GT}＝25×24=600 μm
フィンガー数：24 本

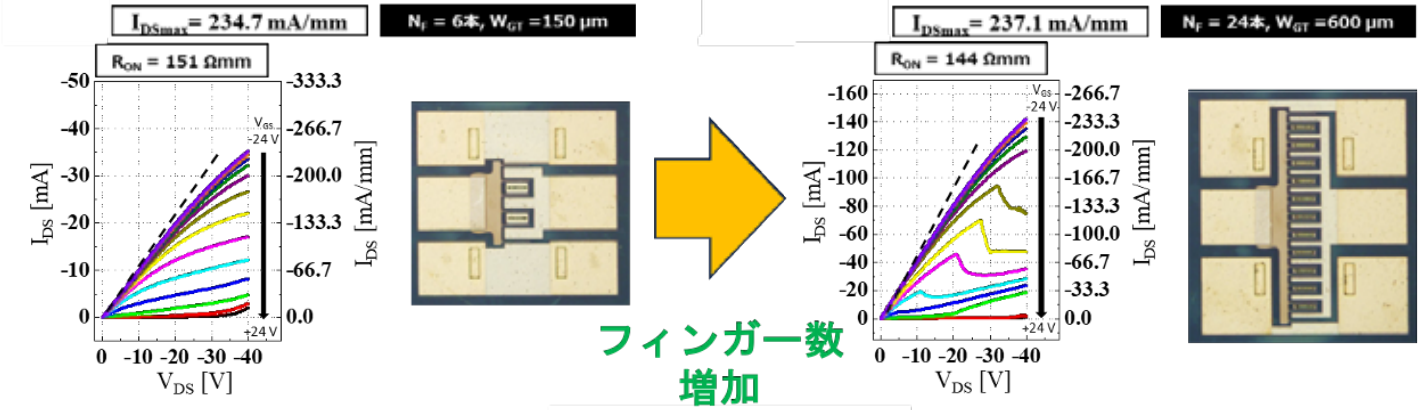


Fig.2 直流電流-電圧特性

次に、W_{GU} が 50 μm で、N_f を多くしたときの小信号測定の様子を Fig.3 に示す。N_f が 6 本のデバイスにて最大発進周波数(f_{max})= 4.0 GHz を達成した。フィンガー数を 24 本に増加させても、最大発進周波数(f_{max})は維持している。また、昨年度報告した縦型マルチフィンガー構造の f_{max}= 1.3 GHz より高い値である。これは、ゲート長を短縮し、ゲート・ソース容量を削減できたためだと考えられる。

(a)W_{GT}＝50×6=300 μm
フィンガー数：6 本

(b)W_{GT}＝50×24=1,200 μm
フィンガー数：24 本

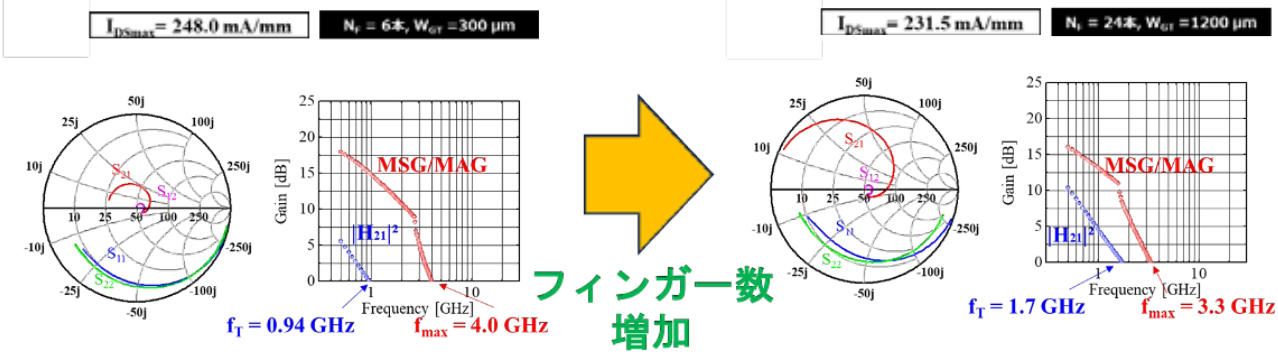


Fig.3 小信号特性

３．参考文献

(1)K. Kudara, H. Kawarada *et al*., Carbon **188**, 220 (2022).
(2) C. Yu and Z. Feng *et al*., Functional Diamond, **2(1)**, 64 (2022).

分野：情報通信材料分野

(001)縦型ダイヤモンド MOSFET における C-O トレンチ側壁を用いたバルク耐圧と MOSFET 特性

早稲田大学理工学術院　○山本稜将、大井信敬、太田康介、成田憲人
(株)Power Diamond Systems　藤嶌 辰也
早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構　平岩篤、川原田洋

Bulk Current Blocking Capability with C-O Trench Sidewall and MOSFET characteristics of (001) Vertical Diamond MOSFET

by ○Ryosuke YAMAMOTO, Nobutaka OI, Kosuke OTA, Kento NARITA, Atsushi HIRAIWA, Tatsuya FUJISHIMA, and Hiroshi KAWARADA

１．研究目的

カーボンニュートラルに向け、パワーエレクトロニクスの根幹を成すパワーデバイスの発展は欠かせない。ダイヤモンドはワイドバンドギャップ半導体(E_G = 5.45 eV)であり、高いブレイクダウン電界(E_B ~ 10 MV/cm)および優れたホールチャネル移動度 (μ_h ~ 700 cm^2/V・s)[1]に加え、物質中最大となる熱伝導率 (λ=22.0 W/cm・K)を誇る。これらの物性値により、高耐圧・低オン抵抗かつ高速動作、優れた排熱性を兼ね備えた次世代 p 型パワーMOSFET の開発が期待されている。

ダイヤモンドは水素終端ダイヤモンド(C-H)チャネルと高温(450 ℃)ALD 法による Al_2O_3 絶縁膜により、2 次元成功ガス(２DHG)の誘起が可能となる。また 2DHG が面方位に依らず誘起可能なため縦型 MOSFET に適している。縦型構造は集積化と高耐圧化の観点で従来の横型構造よりも有利である[2], [3]。ダイヤモンドデバイスにおいて広く用いられる横型構造に関しては、C-H チャネルをドリフト領域に用いることで高耐圧化を図れることが報告されている[4]。しかし縦型構造に関しては、トレンチ側壁に形成した C-H 終端による表面伝導層がドリフト領域として機能するかどうか、明確な評価は行われていない。加えて、縦方向のリークを抑えるため、バルク耐圧も欠かせない。本研究では、バルク耐圧および縦型 MOSFET におけるトレンチ構造の電気的特性への影響を調査した。

２．研究成果

２．１　バルク耐圧評価

縦型 MOSFET における層構造そのものの耐圧を評価するため、バルク耐圧評価を行った。測定パターンは、Fig. 1 のように表面を酸素終端ダイヤモンド(C-O)としたトレンチ側壁の有無とリグロウンアンドープ層(300 nm)および電極間の ALD-Al_2O_3 絶縁膜(200 nm)の有無で計 4 種類作製した。各層の役割としては、アンドープ層が電界緩和、窒素ドープ層が縦方向電流ブロック、リグロウンアンドープ層は 2DHG 誘起として機能する。また C-O 表面により各素子は絶縁されている。アンドープ層の膜厚を 1 μm と 4 μm の 2 種類とし、非破壊で測定するため、測定上限を 100 nA に下げ、バルク耐圧評価を行った。縦方向の層の膜厚で比較したバルク耐圧の結果が Fig. 2 であり、これより 1 MV/cm を超える耐圧となることが分かった。またアンドープ層が 4 μm となるパターンでは、800 V を超える耐圧も実証された。以上よりトレンチ側壁がドリフト領域として機能すれば、横型デバイスと同等あるいはそれ以上の耐圧が期待できる。

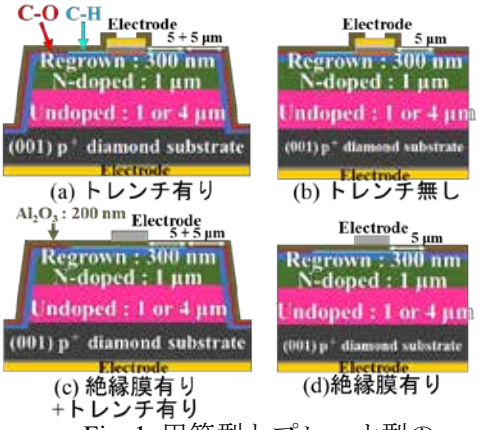


Fig. 1 円筒型とプレーナ型のバルク測定用パターン断面図

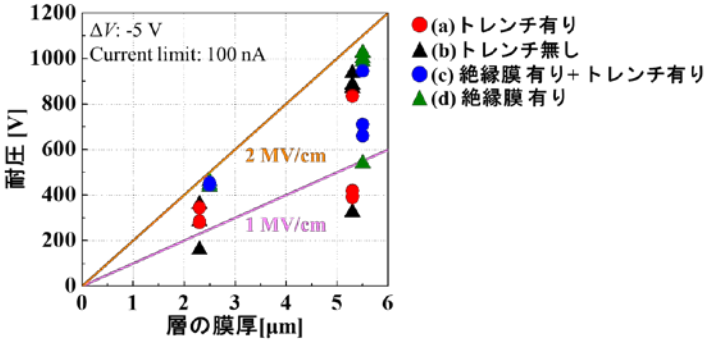


Fig. 2 測定上限 100 nA における (001) 面のバルク耐圧

２．２　高電圧印加前後の MOSFET 特性評価

作製したトレンチ構造を持つ縦型ダイヤモンド MOSFET の断面図を Fig. 3 に示す。C-H 終端化したリグロウンアンドープ層表面を流れる電流は、ソースからゲート下のチャネル、側壁のドリフト領域を通り、p^+基板へ流れ込む。バルク評価パターンとの対応関係については、Fig.1(a)と(c)が Fig.3 の表面のソースおよびゲート電極と裏面のドレイン電極間の縦方向の層構造にあたる。Fig. 2 にて、アンドープ層の厚膜化がバルク耐圧の向上に有効であることが確認できたため、アンドープ層が 4 μm、窒素ドープが 1 μm のデバイスにて耐圧評価を行った。ここではバルク耐圧同様、従来よりも測定上限を 100 nA に下げ、非破壊での測定を行った。Fig.4 にオフ状態で高電圧印加時の *I-V* 特性を示す。その際の耐圧は-209 V となり、ゲートリーク電流(I_G)の増加により、測定上限に達したことが分かる。これは、ゲート電極直下の Al_2O_3 およびリグロウン層に電界集中が起きたことによるものと考えられる。さらに、高電圧印加測定前後での *I-V* 特性が Fig. 5 となり、V_{DS}＝−10 V, V_{GS}＝−20 ~ +50(+40) V での閾値電圧が 30.7 V から 25.2 V と OFF 側にシフトしており、これは Fig. 4 での I_G による Al_2O_3 あるいは窒素ドープ層へのホールトラップの影響と考えられ、これに伴って電流密度の低下が見られたと考えられる。一方、ON/OFF 比は~10^7 を維持しており、高電圧印加後でも MOSFET の動作は維持することが確認できた。今後は、さらに印加電圧範囲を広げて、特性を評価するとともに、ブレイクダウンを起こす耐圧評価を行い、C-H トレンチ側壁がドリフト領域として利用可能か評価したいと考えている。

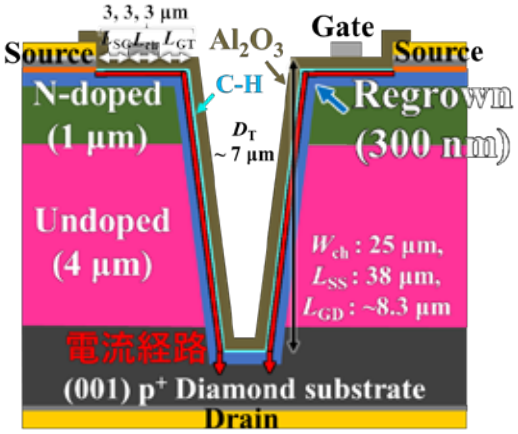


Fig. 3 アンドープ層 4 μm, 窒素ドープ 1 μm とした縦型(001)ダイヤモンド MOSFET の断面図

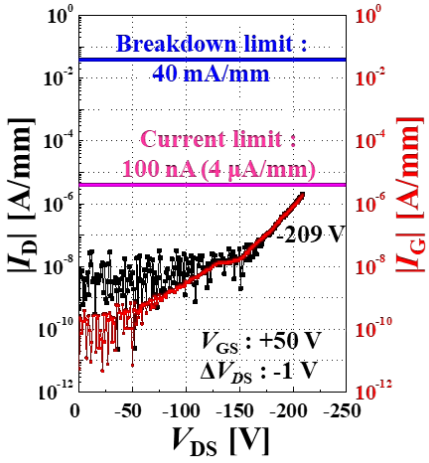


Fig. 4 高電圧印加時の$|I_D|$&$|I_G|$-V_{DS} 特性

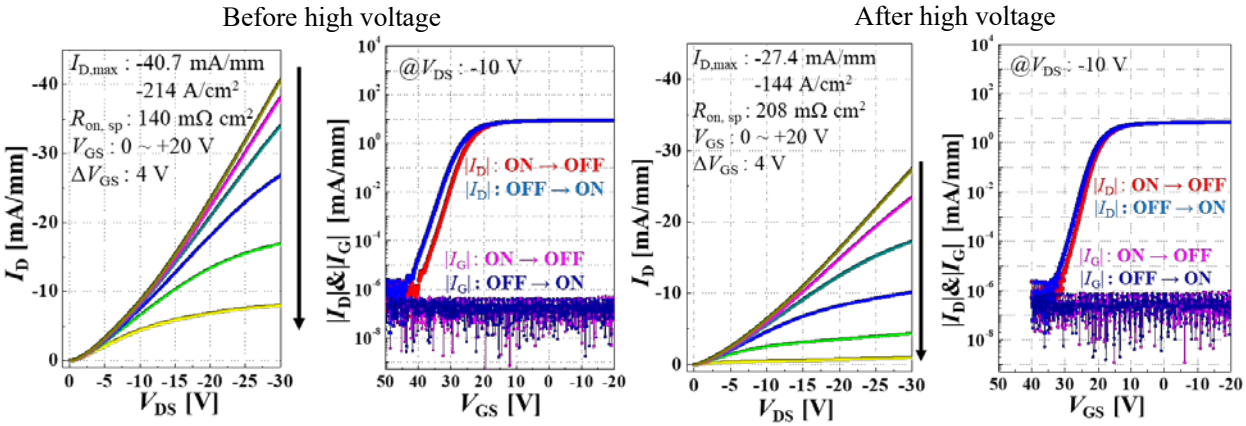


Fig. 5 高電圧印加前後での I_D-V_{DS} 特性および$|I_D|$&$|I_G|$-V_{GS} 特性

謝辞

本研究の一部は文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業（JPMXP1224WS0072）の支援を受けた。

参考文献

(1) Y. Sasama, T. Yamaguchi *et al.*, *Nat Electron* **5**, 37–44 (2022).
(2) N. Oi, H. Kawarada *et al., Sci. Rep.* **8**, 10660 (2018).
(3) J. Tsunoda, H. Kawarada *et al.*, *IEEE Electron Device Lett.*, **43(1)**, 88 (2022).
(4) H. Kawarada *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 42368 (2017).

分野：要素材料・技術開発分野

陽極接合における接合界面での導体側元素の酸化反応の観察

大阪大学接合科学研究所　　○高橋　誠

Observation of oxidation of conductor elements at the bond interface during anodic bonding

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金属もしくは半導体を接触させ、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。ガラスに電圧を印加すると、ガラス中のイオンの移動に伴って電流が流れる。近年の研究で、ソーダライムガラスや硬質ガラスとアルミニウムの陽極接合において接合中に流れる電流が運ぶ電荷量に接合界面全体が密着するための閾値（> 100 C/m^2）が存在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したイオンの量を代表しているので、閾値の存在は接合界面全体が密着するためにはガラス中から接合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。

電圧印加中の電荷移動量を健全な陽極接合継手を得るための指標とするためには接合界面全体が密着する前後でアルミニウムの酸化がどのように進行し、アルミニウム酸化物を含めて生成した接合界面組織が接合強さにどのように寄与するかを知る必要がある。そこで接合界面組織を透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察してきたが、通常の継手から TEM 試料を作成しようとすると接合が不十分な界面は加工中に破損するため薄膜試料が得られず、密着が完了する前後の変化を捉えるために完了前の界面組織を観察することができなかった。そこで、より TEM 試料を作成しやすい試料としてガラス基板上にアルミニウム層を製膜し、その導体層とガラス基板の間に電圧を加えて陽極接合した継手を作成し、それらの継手からアルミニウム層／ガラス界面の断面の薄膜 TEM 試料を作成して観察した。

２．研究成果

実験材料にはソーダライムガラス Matsunami 50 と硬質ガラスの Tempax（ともに厚さ 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%、硬質ガラスには~4mass%の Na_2O が含まれ、これらのイオンが陽極接合に必要な可動な陽イオンとして働く。これらのガラス板を 50 x 25 mm の長方形に切断し、片面に真空蒸着で厚さ 50 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接合電圧（V_b）を印加した。T_b はソーダライムガラスでは 473 K、硬質ガラスでは 513 K と、V_b はソーダライムガラスでは 400 V、硬質ガラスでは 500 V とした。接合電圧の印加時間（t_b）はソーダライムガラスでは 22 s から 3600 s、硬質ガラスでは 50 s から 7200 s の間で幾通りかに変化させた。電圧印加中にガラスを流れた電流（i_b）の変化を記録した。電圧印加後の試料はアルミニウム層にセロハンテープを貼りつけてから引きはがすテープ剥離試験とアルミニウム層をキムワイプで 32 往復ずつ摩擦する拭取り試験でアルミニウム層の密着強さを評価し、また t_b の異なる試料からテープ剥離試験、拭取り試験の結

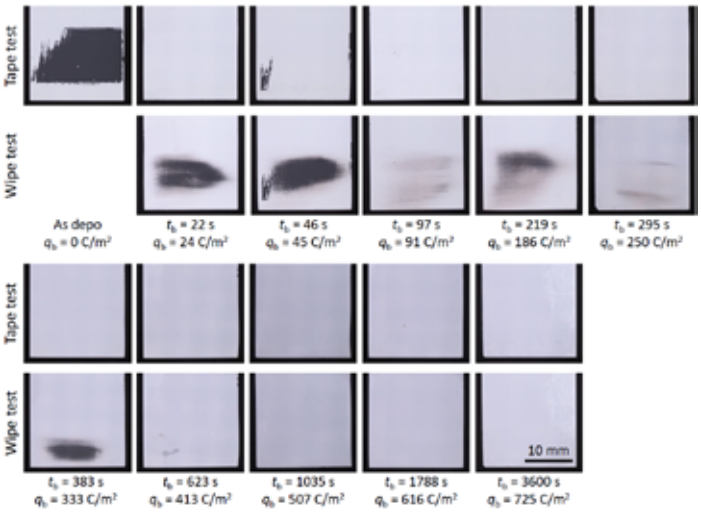


Fig. 1 ソーダライムガラスに陽極接合したアルミニウム層の密着性評価

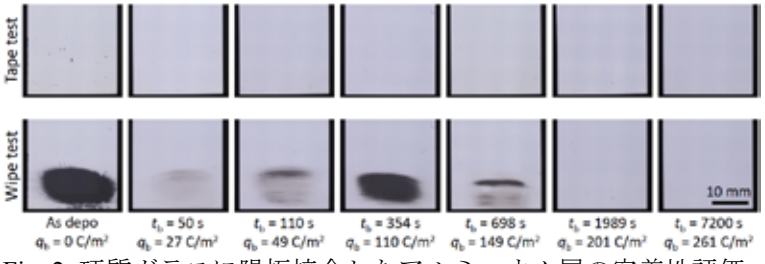


Fig. 2 硬質ガラスに陽極接合したアルミニウム層の密着性評価

果の異なるものを選んで、集束イオンビーム（FIB）加工によって試料表面に垂直に薄膜試料を切り出し、それらを透過型電子顕微鏡（TEM）観察してアルミニウム層／ガラス界面の組織を評価した。

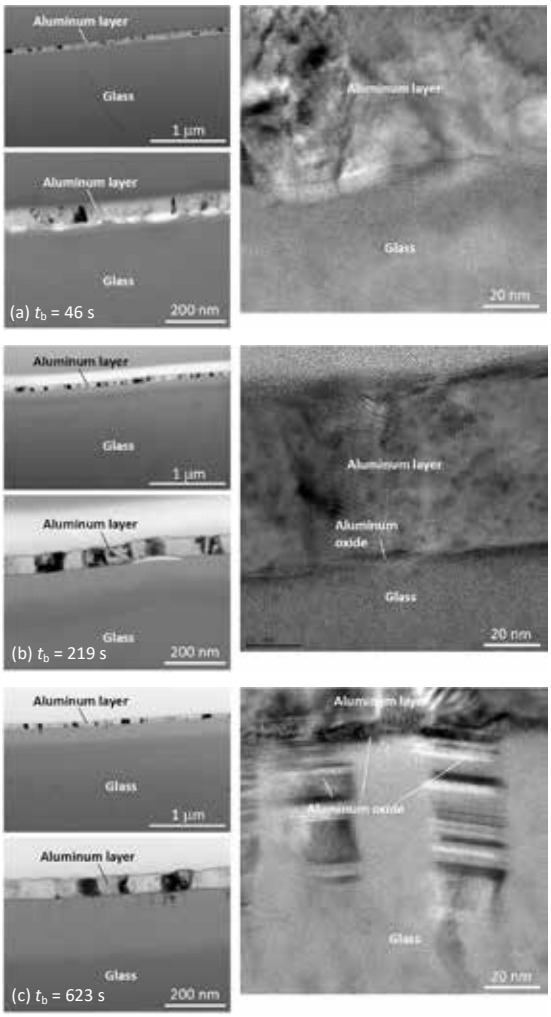


Fig. 3 アルミニウム／ソーダライムガラス陽極接合界面組織

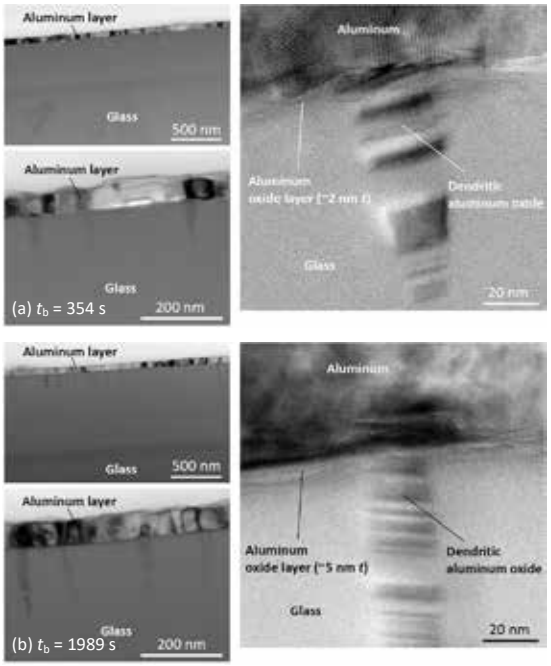


Fig. 4 アルミニウム／硬質ガラス陽極接合界面組織

Fig. 1 にソーダライムガラスの継手のテープ剥離試験と拭取り試験の結果を示す。それぞれの写真の下に t_b と電圧印加中にガラスを流れた電流 i_b が運んだ電荷量（q_b）を示している。t_b が 97 s 以上、q_b が 91 C/m^2 以上となるとテープ剥離試験でのアルミニウム層の剥離は抑制された。拭取り試験でのアルミニウム層の剥離が抑制されるには t_b が 408 s 以上、q_b が 91 C/m^2 以上となることを要した。Fig. 2 に硬質ガラスの継手の同じふたつの試験の結果を示す。硬質ガラスの継手では、今回作成した継手の中で最も短い t_b の 50 s でもテープ剥離試験でのアルミニウム層の剥離が抑制された。（写真で見えにくいが、蒸着ままの継手ではわずかに剥離が生じている）　拭取り試験でのアルミニウム層の剥離は t_b が 1989 s 以上、q_b が 201 C/m^2 以上で抑制された。ソーダライムガラス、硬質ガラスいずれの継手でも、テープ剥離試験でのアルミニウム層の剥離はアルミニウム層を仲立ちとしたそれらのガラス同士の陽極接合で接合界面全体が密着する 100 C/m^2 以下の q_b で抑制された。一方、拭取り試験での剥離は q_b が 100 C/m^2 を超えた継手でも生じており、この q_b を超えてもアルミニウムとガラスの接合界面の密着強さの増加は続いているものと考えられた。

ソーダライムガラスの継手で、アルミニウム層の剥離がテープ剥離試験で生じたもの（t_b = 46 s、q_b = 45 C/m^2）、拭取り試験では剥離が生じたがテープ剥離試験では生じなかったもの（t_b = 219 s、q_b = 186 C/m^2）、いずれの試験でも生じなかったもの（t_b = 623 s、q_b = 413 C/m^2）のアルミニウム層／ガラス界面の TEM 観察の結果をそれぞれ Fig. 3(a)、(b)、(c)に示す。テープ剥離試験で剥離が生じた界面にはアルミニウム酸化物の存在は明らかでなく、また TEM 試料の作製中に界面の一部が剥離していた。拭取り試験のみで剥離した試料では界面に厚さ~5 nm のアルミニウム酸化物層が生じており、TEM 試料作製中の界面剥離はわずかに認められたのみだった。いずれの試験でも剥離しなかった界面では TEM 試料作成中の剥離はなく、アルミニウム酸化物の層が厚さ~10 nm に成長しており加えて界面からガラス中に樹枝状に成長したアルミニウム酸化物も認められた。

硬質ガラスの継手で、拭取り試験では剥離が生じたがテープ剥離試験では生じなかったもの（t_b = 354 s、q_b = 110 C/m^2）、いずれの試験でも生じなかったもの（t_b = 1989 s、q_b = 201 C/m^2）のアルミニウム層／ガラス界面の TEM 観察の結果をそれぞれ Fig. 4(a)、(b)に示す。拭取り試験で剥離が生じた界面はところどころ TEM 試料作製中に剥離しており、厚さ~2 nm のアルミニウム酸化物層と樹枝状の酸化物が生じていた。剥離が生じなかった界面に TEM 試料作製中の剥離はなく、アルミニウム酸化物の層は厚さ~5 nm に、樹枝状の酸化物も長く伸びていた。ソーダライムガラスと硬質ガラスでは、アルミニウム層を仲立ちとした同種ガラスの陽極接合で界面全体が密着するのに必要な電圧印加中の電荷移動量はほぼ等しいが、界面の密着強さの向上に必要なアルミニウム酸化物の生成量は異なることが明らかになった。

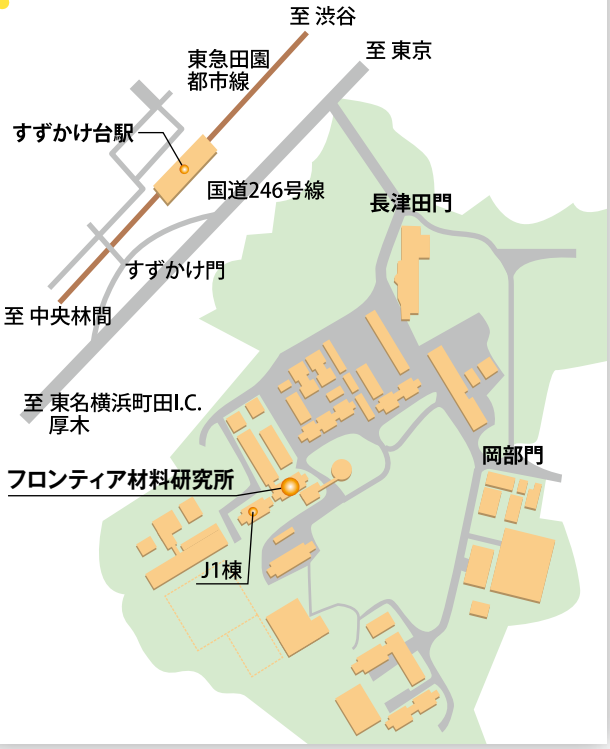
6研究所 MAP



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

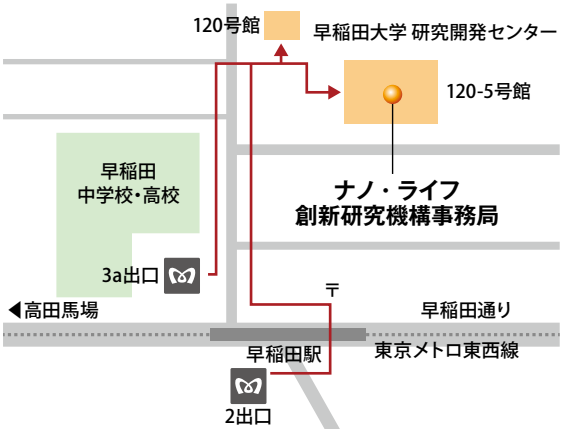
〒226-8501 神奈川県横浜市緑区長津田町4259
URL http://www.msl.titech.ac.jp/



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/

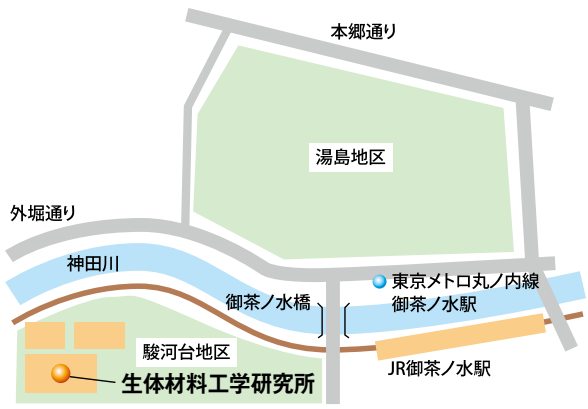


《アクセス》東京メトロ東西線早稲田駅 2出口または3a出口から徒歩3分

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.tmd.ac.jp/ibb/



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/

