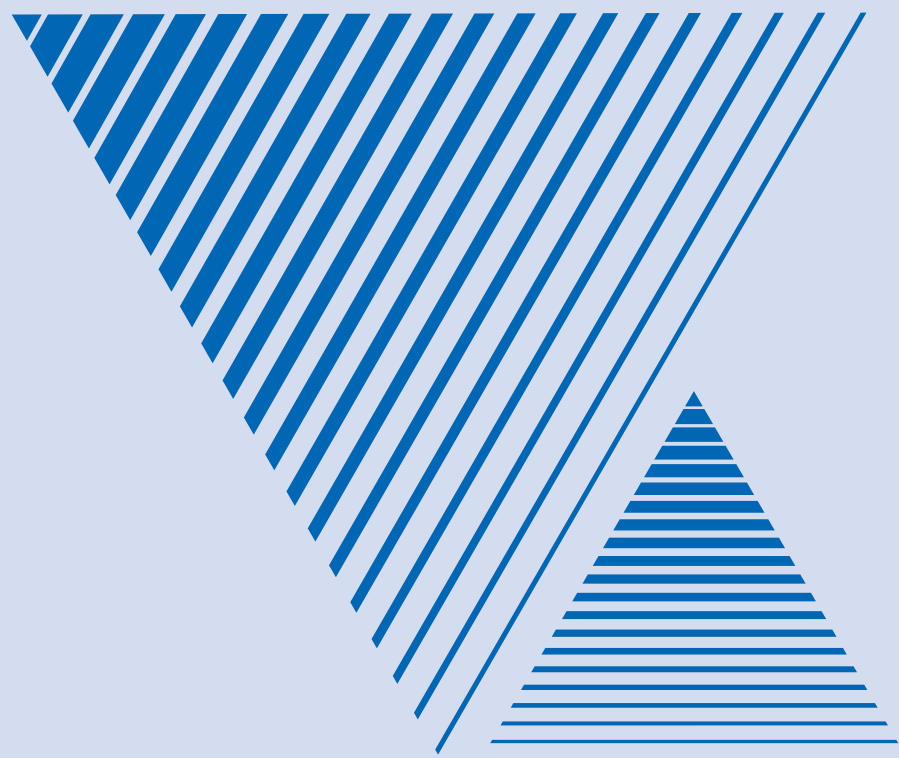


材研報告

No.80 2024



材料とトポロジー

早稲田大学 各務記念材料技術研究所

所長 勝 藤 拓 郎

最近、物性物理の分野では材料におけるトポロジカル効果の研究が大流行です。私自身はその研究の専門家というわけではないのですが、物性物理の研究者の端くれとして、「材料とトポロジーがどう関係するのか？」という疑問をお持ちの方に解説を試みたいと思います。

まずメビウスの帯を考えます。細長い紙をそのままぐるっと丸めて短い端どうしをそのままつなげたリングではなく、半分ねじってもとの紙の表と裏をつなげたものがメビウスの帯です。メビウスの帯の紙の上に線を書いていくと紙の表だけでなく裏までいって円を2周して元に戻るといった性質は、ねじらずにつなげたリングとは異なる状態であることを示しています。

メビウスの帯の特徴は、出来上がってからどんなに（局所的に）ねじっても、全体としてねじれないリングには戻せないことです。局所的にねじることをゲージ変換といい、局所的にねじっても変わらないもの（今の場合は半分ねじってつなげたこと）をゲージ不変な量と言ったりします。「ねじれている」「ねじれていない」のような離散的なゲージ不変量のことをトポロジカル数と言ったりもします。

さて、物質中の電子の状態を示すのは波動関数というものであり、これは複素数の関数であることが知られています。波動関数 $\varphi(x)$ においては、それに $e^{i\theta}$ という因子を掛けて $e^{i\theta}\varphi(x)$ としても意味はほとんど変わりません。 $e^{i\theta}$ の θ はメビウスの帯において局所的に紙をねじった角度（位相とよびます）に対応し、メビウスの帯において紙をいくらねじってもよいように、波動関数には勝手に $e^{i\theta}$ を掛けても構わないということを意味します。

固体中の電子はバンドという状態をとります。バンドとは波数 k に対してエネルギーを描いたものですが、実は波数1つ1つに対して、エネルギーだけではなく、波動関数が対応しています（通常のバンド計算ではあまり表に出てきませんが）。すなわち波数 k に対して波動関数 $\varphi_k(x)$ が定義されます。これを x の関数ではなく k の関数だと考えることにします。うまく考えると、ごく近傍で隣り合う波数における波動関数、すなわち $\varphi_k(x)$ と $\varphi_{k+\Delta k}(x)$ の間の位相（角度）の差を定義することができます。ただ、こんな定義をしても、 $\varphi_k(x)$ と $\varphi_{k+\Delta k}(x)$ にそれぞれ $e^{i\theta_1}$ 、 $e^{i\theta_2}$ という異なる因子を掛ける（上記のようにこれは許されます）とその間の位相差も変わってしまいます。それではあまり意味がないように思えますが、ここでメビウスの帯を思い出してください。紙を局所的にねじることは可能ですが、メビウスの帯全体として「ねじれている」「ねじれていない」については、局所的なねじれとは関係なく定義されま

す。同じことがバンドの波動関数についても言えて、バンド全体として「ねじれている」か「ねじれていない」かについては、勝手な $e^{i\theta}$ をそれぞれの k における波動関数に掛けるという操作とは無関係に、きちんと定義できるのです。これが物質におけるトポロジーです。

メビウスの帯の場合は円上のねじれなので「ねじれている」「ねじれていない」の2種類しかないことが知られていますが、波数が2次元の場合（すなわち2次元物質の場合）は球面上のねじれに対応し、整数 N のトポロジカル数に対応したねじれの状態があることが知られています。 $N=0$ はねじれていない通常の状態ですが、 $N\neq 0$ の状態をトポロジカルに非自明な状態と呼ぶことがあります。つまり、物質によって通常の状態とトポロジカルに非自明な状態があり得ることになります。

これまで物性の世界においては、「本質的に異なる状態」というのはその対称性の違いによって区別されてきました。例えば、物質中の磁気モーメントがすべて同じ向き（例えば上向き）である強磁性体は、物質の上と下を区別することができ、磁気モーメントが揃っておらず結果として上も下もない常磁性体とは対称性が異なります。実際に磁気メモリーは、このような強磁性体の対称性の低下（上下があること）を用いて情報の記憶を行っていると言えます。一方、トポロジカルに非自明な物質というのは、そうでない物質と比べて対称性が異なるわけではありません。 k 空間でどの程度ねじれているかというトポロジカル数によって区別されているのみです。このような「対称性が変わらないのに本質的に異なる状態」というのは、（実際には量子ホール効果などにおいて既に40年前から知られていたとは言え）多くの研究者の「常識」を揺るがす概念です。そのような常識を覆す状態というのは必ず何かの応用があり得るものであり、現在盛んな研究がなされているというわけです。

目 次

研究題目一覧	1
各研究室の研究成果紹介	13
業績リスト	57
1. 受賞	58
2. 著書・論文	59
3. 講演・発表	67
プロジェクト研究（共同研究）	91
共同利用・共同研究拠点	97
「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」事業報告	98
「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」成果報告	110
事業報告	145

2023年度研究題目一覧

1. 共同研究	2
2. 各個研究	2
3. 学外研究費による研究	5
4. 民間企業との共同研究	8

1. 共同研究

1) 電荷・スピン・軌道自由度を用いた電子材料の開発

代表者 勝藤 拓郎：協力者 小山 泰正

2) 強相関電子系酸化物での構造相転移と物性

代表者 小山 泰正：協力者 勝藤 拓郎

3) カーボンナノチューブの基礎物性

代表者 川原田 洋：協力者 川田 宏之

2. 各個研究

荒尾 与史彦 研究員

1) グラファイトの液相剥離と電磁波シールドコーティングの応用

2) グラフェン添加によるエポキシ樹脂の機械的特性の向上

3) 疎水面を有するセルロースナノファイバーの創出

岩瀬 英治 研究員

1) 電流密度分布を考慮した液体金属の高精度接触抵抗計測

2) 液体金属による電子素子実装における応力分布解析

3) フレキシブル基板における自己修復型金属配線の封止構造の検討

4) 2軸伸縮性を有する切り紙型熱電発電デバイスの作製

5) カーボンナノチューブシートを用いた3次元熱電発電デバイスの評価

6) 引張による折れ上がりが可能な切り紙型熱電発電デバイスの設計

大久保 將史 研究員

1) ナトリウムイオン電池の開発

2) 全固体電池の開発

3) 水系電池の開発

4) レドックスフロー電池の開発

勝藤 拓郎 研究員

1) 磁場下で誘電率が変化する物質の開発・研究

2) 巨大磁気抵抗を示す物質の開発・研究

3) 磁場下で結晶構造が変化する物質の開発・研究

4) 磁場下で光学応答が変化する物質の開発・研究

5) パルス電場印加による物性変化の光学イメージングによる研究

6) ラマン散乱を用いたエキゾチック状態の研究

7) 時間分解分光を用いた2相共存状態のダイナミクスの研究

川田 宏之 研究員

- 1) CNT無撓糸を用いた複合材料の創成
- 2) 分子動力学計算によるCNT無撓糸の強度発現機構
- 3) CNT/CF複合材料の疲労特性
- 4) CNT/CF複合材料の圧縮特性と破壊シミュレーション
- 5) 極低温環境下における複合材料の力学特性
- 6) SiC/SiC複合材料の成形と強度特性

川原田 洋 研究員

- 1) ダイヤモンド窒素空孔センサの電子スピン制御による局所NMR
- 2) ダイヤモンド2次元正孔ガス層を利用した超低損失パワーデバイスの開発
- 3) AlN/ダイヤモンドヘテロ界面の形成による高耐圧p-n接合
- 4) 電気化学電極を利用した新しい海中通信

小林 正和 研究員

- 1) 低次元系構造の作製と素子応用に関する研究
- 2) テラヘルツ光応用に関する研究
- 3) ワイドギャップ半導体による発光素子開発に関する研究
- 4) テルル系化合物トポロジカル絶縁体材料の薄膜作製
- 5) 近接昇華法によるカルコパイライト材料の開発
- 6) ナノ微粒子の粉砕作製に関する研究
- 7) ナノ粒子の太陽電池応用
- 8) 新規太陽電池用材料の開発

下嶋 敦 研究員

- 1) 有機シラン化合物を用いた光応答性ナノ材料の作製と評価
- 2) 自己修復機能を有する無機ナノ構造材料の設計
- 3) ビルドアップ法による規則性ナノ空間材料の作製と応用
- 4) 層状ケイ酸塩の金属修飾と応用

菅原 義之 研究員

- 1) 無機ナノシート及び無機ナノ粒子を利用したポリマーベース有機-無機ハイブリッド材料の作製とその機能探索
- 2) ヤススナノシート及び二層ナノシートの作製とその応用
- 3) 有機-無機ハイブリッドからの無機多孔質材料の作製とその応用
- 4) マイクロ流路を利用した無機ナノ材料の作製

鈴木 進補 研究員

- 1) 鋼板の塑性変形特性・応力緩和特性に関する研究
- 2) 金属極細管の伸管加工技術の開発
- 3) Ni基超合金スクラップのリサイクル技術開発と高温特性評価
- 4) ポーラス金属の製法開発, 特性評価と応用開発
- 5) 金属用3D積層造形に関する研究
- 6) 微小重力環境を用いた金属の凝固挙動の研究
- 7) 液体の熱拡散現象・拡散現象の解明

関根 泰 研究員

- 1) 二酸化炭素高効率転換のための材料開発
- 2) 水素製造の高効率化のための材料開発
- 3) バイオマス転換の高効率化のための材料開発

多辺 由佳 研究員

- 1) コレステリック液晶を使ったマイクロマシーン作製
- 2) 物質透過を制御する単分子膜ポリマー
- 3) 電荷移動二成分混合液晶の誘電特性
- 4) 音波で可視化する液晶薄膜の粘弾性
- 5) カイラル液晶薄膜の気体透過による非平衡ダイナミクス

平田 秋彦 研究員

- 1) 電子回折を用いた非晶質材料の局所構造解析
- 2) メカニカルアロイングによる非平衡材料作製
- 3) 分子動力学法を用いた液体およびガラスの静的および動的構造解析
- 4) 計算ホモロジーを用いた非晶質材料の構造抽出

細井 厚志 研究員

- 1) 金属材料の疲労損傷治癒技術の開発
- 2) 繊維強化複合材料の超長疲労特性評価と寿命評価技術の構築
- 3) 金属表面のナノ空間構造体の創製と異種材料接合技術の開発

柳谷 隆彦 研究員

- 1) 窒化物圧電薄膜の探索とBAWフィルタ応用
- 2) 分極反転強誘電体エピタキシャル薄膜を用いたスイッチナブルフィルタ応用
- 3) 極性反転酸化物圧電薄膜の超音波トランスデューサ応用
- 4) 分極反転構造の圧電トランス薄膜音響共振子の電波発電デバイス応用
- 5) 横波超音波の固有振動数変動による液体中の質量計測センサ応用

山口 勉功 研究員

- 1) 冶金関連物質の状態図と熱力学諸量の測定と集積
- 2) スラグへの有価金属の損失低減
- 3) 自動車用排気ガス浄化触媒からの白金族金属の回収
- 4) 乾式法による希土類磁石含有モータからのレアアースの回収

山本 知之 研究員

- 1) 高輝度・長寿命希土類フリー蛍光体の創製と評価
- 2) 長寿命有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池用材料の創製と評価
- 3) マテリアルズインフォマティクスを用いた新構造材料の評価

吉田 誠 研究員

- 1) 鋳型の反力を考慮したFEMによる鋳物の変形予測と構成式の構築
- 2) 鋳物のベアリング欠陥抑制技術の開発
- 3) アルミニウム合金鋳物の凝固割れ発生メカニズムの解明と予測
- 4) 粒子法による流動凝固解析と実験的バリデーション
- 5) 溶融金属の型内フィリング挙動におよぼす排圧の影響の解明と流動凝固予測
- 6) 溶融金属と型との間の熱伝達係数測定および計算技術開発
- 7) アルミニウム合金鋳物の残留応力および変形予測

3. 学外研究費による研究

日本学術振興会科学研究費補助金

<基盤研究S>

- 1) 切り紙構造が誘起する折り紙構造の学理創出とデバイス実証

研究代表者 岩瀬 英治

<基盤研究A>

- 1) ナノ素材を用いた循環型機械材料の創成

研究代表者 荒尾 与史彦

- 2) ナノ空間の電気二重層：実験データの統計解析と計算データの統計解析の連携

研究代表者 大久保 將史

<基盤研究B>

- 1) 複合自由度に由来する新規磁気伝導物質の探索と新規物性

研究代表者 勝藤 拓郎

- 2) ナノビルディングブロックの配列制御に基づく結晶性ポリシロキサン材料の創製

研究代表者 下嶋 敦

- 3) カイラル液晶分子の集団回転による一方向熱輸送

研究代表者 多辺 由佳

- 4) 三次元ナノ空間構造体による接合界面の応力場制御と異種接合技術への展開

研究代表者 細井 厚志

- 5) GHz帯横波斜入射の複素反射率測定による抗原抗体反応の高感度粘弾性計測

研究代表者 柳谷 隆彦

<基盤研究C>

- 1) 液体金属中における拡散係数予測式の構築

研究代表者 鈴木 進補

- 2) アップコンバージョン型蛍光体によるペロブスカイト太陽電池の高効率化

研究代表者 山本 知之

<挑戦的研究（萌芽）>

- 1) 無歪MXene電極を利用した全固体蓄電デバイス

研究代表者 大久保 將史

- 2) 液体電解質中の分極による縦波を利用した新原理の海洋通信

研究代表者 川原田 洋

- 3) メソポーラスシリカナノ粒子を物理架橋点に用いた高強度シリコン材料の創製

研究代表者 下嶋 敦

- 4) ガラス構造における擬格子面と位相幾何的秩序

研究代表者 平田 秋彦

- 5) 直流パルス及び高周波電子風力制御による金属疲労き裂治癒

研究代表者 細井 厚志

- 6) 分極反転圧電薄膜を用いた基地局向けの耐電力小型音響共振子フィルタの実現

研究代表者 柳谷 隆彦

<新学術領域研究（公募研究）>

- 1) 軌道自由度による超構造を用いた量子液晶状態の探索

研究代表者 勝藤 拓郎

- 2) 蓄電固体界面の機能開拓と界面新材料開発

研究分担者 大久保 將史

<特別推進研究>

- 1) 水素の活性化を駆動力とする次世代触媒反応の開発

研究分担者 関根 泰

<国際先導研究>

- 1) カーボンニュートラルを志向した作動状態解析に基づく固体触媒設計

研究分担者 関根 泰

文部科学省

次世代パワーエレクトロニクスに関するデバイス設計と生産技術

研究代表者 吉田 誠

文部科学省 データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト（DxMT）

再生可能エネルギー最大導入に向けた電気化学材料研究拠点

研究分担者 大久保 將史

NEDOグリーンイノベーション基金事業（次世代蓄電池・次世代モーターの開発プロジェクト／蓄電池のリサイクル関連技術開発）

クローズドループ・リサイクルによる車載LiB再資源化

研究代表者 山口 勉功

NEDO官民による若手研究者発掘支援事業

ナノ界面性状制御による異種材料の強固接合及び容易分離

研究代表者 細井 厚志

NEDO先導研究プログラム／未踏チャレンジ

極限環境において高強度・高靱性な異種接合に関する研究開発

研究代表者 細井 厚志

NEDO次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発

次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発

研究分担者 大久保 將史

国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）

1) 戦略的創造研究推進事業 総括実施型研究（ERATO）

研究領域：「山内物質空間テクニクス」

研究題目：「無機ナノ物質の次元制御に関する合成と物性評価の研究」

研究担当者 菅原 義之

2) 戦略的創造研究推進事業（CREST）

研究領域：「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」

提案課題：「スーパーステータートランジスタによるレクテナと圧電トランスの融合によるRFエネルギーハーベスティング技術の実用化」

研究代表者 柳谷 隆彦

3) 創発的研究支援事業（FOREST）

研究課題：「電池レス無線給電デバイス用の新規3次元配向圧電薄膜の創製」

研究代表者 柳谷 隆彦

4) 研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）

研究課題：「6G用圧電単結晶薄膜／多層膜基板構造弾性波デバイス基盤技術の研究開発」

研究代表者 柳谷 隆彦

5) 先端国際共同研究推進事業（ASPIRE）エネルギー分野

研究領域：「カーボンニュートラルの実現に向けたエネルギー研究」

研究課題：「分散型国際ネットワークが実現する基盤蓄電技術革新とネットゼロ社会」

研究代表者 大久保 將史

6) 戦略的創造研究推進事業（CREST）

研究領域：「未踏探索空間における革新的物質の開発」

研究課題：「水を基軸とする未踏蓄電機能材料の開拓」

研究分担者 大久保 將史

7) 革新的GX技術創出事業（GteX）

研究領域：「蓄電池領域」

研究課題：「資源制約フリーなナトリウムイオン電池の開発」

研究分担者 大久保 將史

- 8) 戦略的創造研究推進事業 (ALCA-Next) 先端的カーボンニュートラル技術開発
研究領域:「資源循環領域」
研究開発課題「ケミカルループ法による革新的CO2 転換材料の開発」

研究代表者 関根 泰

エネルギー・金属鉱物資源機構 (JOGMEC)

未利用資源等からの有価物回収に関する研究

研究代表者 山口 勉功

環境省 地域資源循環を通じた脱炭素に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業

革新的多元素ナノ合金触媒・反応場活用による省エネ地域資源循環を実現する技術開発

研究代表者 関根 泰

4. 民間企業との共同研究

- 1) 固液共存領域の合金の力学物性値の取得に関する研究

研究代表者 吉田 誠

- 2) 合金の凝固収縮挙動に関する研究

研究代表者 吉田 誠

- 3) 超大型FC/FCD 鋳物の残留応力, 変形の予測制御に関する研究

研究代表者 吉田 誠

- 4) アルミニウム合金製シリンダヘッドの残留応力予測に関する研究

研究代表者 吉田 誠

- 5) 鋳鋼品の欠陥発生予測と欠陥発生低減に関する研究

研究代表者 吉田 誠

- 6) CNT 繊維強化プラスチック基複合材料の創成と高強度化

研究代表者 川田 宏之

- 7) SiC 繊維の紡糸方法の開発と成形条件

研究代表者 川田 宏之

- 8) SiC/SiC 複合材料の力学特性と評価

研究代表者 川田 宏之

- 9) 極低温環境下における複合材料の破壊じん性評価

研究代表者 川田 宏之

- 10) CNT/CF 複合材料の力学特性に関する研究

研究代表者 川田 宏之

- 11) CF/PEEK 複合材料の熱伝導率の測定

研究代表者 川田 宏之

- | | |
|---|-------------|
| 12) 高強度熱延鋼板のせん断面の遅れ破壊挙動解析 | 研究代表者 鈴木 進補 |
| 13) 極細線・薄肉パイプ材の機械的性質等の評価 | 研究代表者 鈴木 進補 |
| 14) 鉄鋼材料における応力緩和現象の究明 | 研究代表者 鈴木 進補 |
| 15) 圧電薄膜デバイスの作製及び評価に関する研究 | 研究代表者 柳谷 隆彦 |
| 16) 圧電薄膜の結晶性および圧電特性制御の研究 | 研究代表者 柳谷 隆彦 |
| 17) 5.8GHz帯BAWフィルタの具現化に向けた設計確立 | 研究代表者 柳谷 隆彦 |
| 18) アモルファス基板上への高配向圧電膜の成長メカニズムの解析並びに微細構造付き水晶基板の圧電特性の解析及び特性制御 | 研究代表者 柳谷 隆彦 |
| 19) ダイヤモンド量子センサーに関する研究 | 研究代表者 川原田 洋 |
| 20) スーパーワイドバンドギャップデバイス調査研究 | 研究代表者 川原田 洋 |
| 21) 大型ダイヤモンド基板上の高周波パワーデバイスの試作と評価 | 研究代表者 川原田 洋 |
| 22) き裂治癒技術の素形材および金型材料への適用検討 | 研究代表者 細井 厚志 |
| 23) CFRPの疲労特性評価 | 研究代表者 細井 厚志 |
| 24) 厚肉CFRP積層板に関する曲げ疲労特性評価 | 研究代表者 細井 厚志 |
| 25) 樹脂ギヤ材料の疲労メカニズム・寿命予測の研究 | 研究代表者 細井 厚志 |
| 26) モータからの効率的なレアアース、銅のリサイクル実用化技術開発 | 研究代表者 山口 勉功 |
| 27) 金属－スラグ間の微量元素分配挙動に関する研究 | 研究代表者 山口 勉功 |

- 28) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaO-SiO}_2$ 四元系スラグを中心とした基礎的性状の調査及びスラグ組成による白金族金属の分配比の研究
研究代表者 山口 勉功
- 29) Cuの硫化反応挙動に関する速度論的研究
研究代表者 山口 勉功
- 30) 無機粒子の液状化に関する基盤研究
研究代表者 下嶋 敦
- 31) 新規ナノ材料における集積メカニズムの解析
研究代表者 下嶋 敦
- 32) 可溶性無機塞栓物の開発
研究代表者 下嶋 敦
- 33) 層状六ニオブ酸塩を用いた機能性材料の作製
研究代表者 菅原 義之
- 34) ゲスト-ホスト液晶における液晶組成物と色素の相互作用に関する研究
研究代表者 多辺 由佳
- 35) 剥離グラファイトを用いた熱伝導フィルムの開発
研究代表者 荒尾 与史彦
- 36) 繊維コーティングによる複合材料の機械的特性の向上
研究代表者 荒尾 与史彦
- 37) 電極形成プロセスに関する研究
研究代表者 大久保 將史
- 38) 蓄電デバイス用材料の研究
研究代表者 大久保 將史
- 39) 電極活性に関する研究
研究代表者 大久保 將史
- 40) 量子フーリエ変換・逆変換を利用した固体モデリング触媒表面反応
研究代表者 関根 泰
- 41) カーボンニュートラルに向けた電場触媒反応場での不活性ガスの水素化
研究代表者 関根 泰
- 42) In_2O_3 やその他酸化物を含む触媒を用いたエタンの酸化的脱水素反応
研究代表者 関根 泰
- 43) 電場アシスト法による NO_x 吸蔵および還元触媒の研究開発
研究代表者 関根 泰

44) 低温アンモニアクラッキング技術の研究	研究代表者	関根	泰
45) 低温での亜酸化窒素浄化技術の研究	研究代表者	関根	泰
46) 多様なバイオマスを原料としたLPG直接合成技術	研究代表者	関根	泰
47) 触媒を用いた廃プラスチックの低温ガス化に関する研究	研究代表者	関根	泰
48) 半導体センサ用材料の研究	研究代表者	関根	泰
49) 電場印加二酸化炭素吸着剤による二酸化炭素回収性能予測の研究	研究代表者	関根	泰
50) 電場印加触媒での担体構造化の研究	研究代表者	関根	泰
51) カーボンニュートラルに資する技術の研究	研究代表者	関根	泰
52) CO ₂ 固体炭素化技術の研究	研究代表者	関根	泰
53) 中低温レドックス能を有する高機能材料の探索	研究代表者	関根	泰
54) 超高速AI分子シミュレータの評価および触媒反応の機構解明	研究代表者	関根	泰
55) 酢酸製造の触媒開発, プロセス開発	研究代表者	関根	泰
56) 電場印加炭化水素改質触媒反応の詳細メカニズム把握手法に関する研究	研究代表者	関根	泰
57) 計算化学手法および高度分析技術を取り入れた低分子医薬品合成	研究代表者	関根	泰

2023年度各研究室の研究成果紹介

荒尾与史彦	研究員	14
岩瀬 英治	研究員	16
大久保將史	研究員	19
勝藤 拓郎	研究員	21
川田 宏之	研究員	23
川原田 洋	研究員	25
小林 正和	研究員	27
下嶋 敦	研究員	29
菅原 義之	研究員	31
鈴木 進補	研究員	33
関根 泰	研究員	37
多辺 由佳	研究員	39
平田 秋彦	研究員	42
細井 厚志	研究員	44
柳谷 隆彦	研究員	46
山口 勉功	研究員	48
山本 知之	研究員	50
吉田 誠	研究員	52

材研研究奨励生

小林 由央	54
若井 悠貴	55

荒尾与史彦研究室

高アスペクト比ナノシートの生産手法の確立とその応用

1. 研究目的

グラファイトや窒化ホウ素などの層状鉱物は、面内の強度は高いものの、層間はファンデルワールス力で弱く結合しているため、外力を付加することで剥離が進んで厚み10nm以下のナノシートを得ることができる。特に原子1層まで薄層化したグラファイトは「グラフェン」と呼ばれ、通常のグラファイトとは異なる特異な電気的特性を発現することが知られている。グラファイトナノシートや窒化ホウ素ナノシートは強度に優れ、かつ熱伝導も高いために、機械材料と複合化させることで、高強度化や高熱伝導化をはかることができる。

他の材料とナノシートを複合化する際に、ナノシートのアスペクト比（大きさ/厚み）が最も重要なファクターとなる。アスペクト比が高いほど母材からナノシートへの応力伝達効率が大きくなり、ナノシート本来の高い機械的特性を発揮することができる。一方で多層シートで厚い場合は、層間で滑りが発生し、応力が内部まで伝わらないといった問題点がある。そのため、可能な限り面内の大きさを保ちつつ、剥離を進行させるプロセス開発が求められる。

本研究では、ナノシートの高アスペクト比を達成させるために、2種類の方法を試みた。一つは層状鉱物を熱処理して層間を広めることで、剥離しやすい構造へ変容させることを試みた。もう一つは、従来の超音波やせん断攪拌など複雑な応力を与えて結晶を壊しながら剥離を進行させるのではなく、圧縮力とせん断力をかけることで、結晶を壊さずに層状鉱物を剥離する方法を検討した。いずれの手法においても結晶サイズが500nm以上でかつ厚みが10nm以下の高アスペクト比ナノシートを得ることができた。

2. 研究成果

2. 1 高アスペクト比窒化ホウ素ナノシートの創出

層状鉱物である窒化ホウ素を剥離し、高アスペクト比窒化ホウ素ナノシート（Boron Nitride Nanosheet, BNNS）を得るために、図1のようなプロセスを構築した⁽¹⁾。まず前処理として窒化ホウ素を空气中で1000℃で加熱することで、窒化ホウ素の端部と表面に水酸基が吸着し、層間がひらいた構造になることを見出した。この状態で、窒化ホウ素を分散させるのに適した溶媒である水/IPAの混合溶液に浸し、圧力ホモジナイザーで高せん断力を付与することで、高いアスペクト比を有するナノシートを取り出すことに成功した。

熱処理なしでは大きさ148nmで厚み5.7nmのアスペクト比27のBNNSが得られたのに対し、1000℃の熱処理を9時間与えることで、大きさ600nmで厚み0.7nmのアスペクト比850の高アスペクト比を有するBNNSの生産に成功した。熱処理を与えるた窒化ホウ素を分析した結果、SEM

観察により端部がひらいた構造となることを確認した。またFT-IR分析では、水酸基が熱処理後に確認され、空気中に含まれる水分によって窒化ホウ素表面に水酸基が吸着したものの推測された。吸着した官能基とひらいた層間により、液相剥離において容易に剥離分散が可能となり、高いアスペクト比を有するBNNSを得ることができた。

高アスペクト比BNNSをエポキシ樹脂に添加し、エポキシ樹脂の機械的特性の向上を試みた。図2は引張試験によって得られた応力ひずみ線図であり、今回作製したBNNS、市販のグラフェンナノプレート（GnP）を0.5wt%添加した試験片の結果である。今回我々が作製したBNNSを用いることで、エポキシ樹脂の弾性率を約40%向上させることができた。これは他の文献と比較してもトップデータに近い値である。市販のGnPと比べても、弾性率と強度の向上が得られていることが確認できる。今回提案した手法で得られたBNNSは、プラスチック材料の強度を向上させるための添加材として有用であることが確認された。

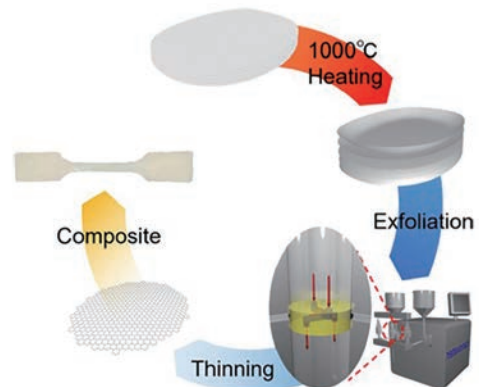


図1 熱処理よりによって層間を拡張し、高せん断を付与することで高アスペクト比ナノシートを得る手法

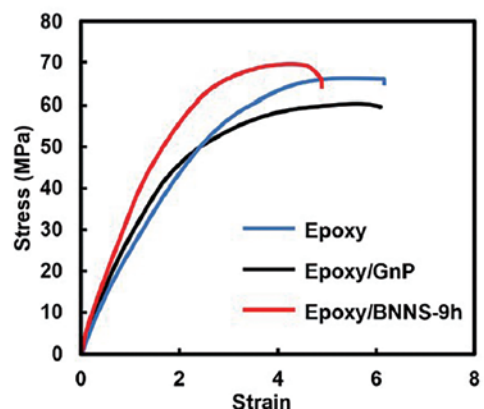


図2 高アスペクト比窒化ホウ素ナノシート（BNNS）添加によるエポキシの引張特性の向上

2. 2 高アスペクト比グラファイトナノシートを用いた 高熱伝導フィルムの作製

熱処理等の事前処理を行わず、天然黒鉛を機械的処理のみで高アスペクト比グラファイトナノシートを作製する手法を検討した。その中で図3に示すような3本ロールミル法が有効であることを見出した。ロール間で圧縮力を生み、またロールの速度差によりせん断力を付与することができる。溶液はある程度の粘度が必要であり、またグラファイトナノシートの再凝集を防いで分散安定性を保持するために、カルボキシメチルセルロースを添加した。ロール間を10回通すことで、黒色で均一なスラリーを得ることができ、TEMの観察により大きさは $5\mu\text{m}$ 程度、厚みが 6nm 程度の大粒径かつ薄いグラファイトナノシートを作製することが確認された。

得られたスラリーをドクターブレード法によってPETフィルム上に成膜して乾燥することで、グラファイトナノシートが面内に配向したフィルムを得ることができた。このフィルムを更に熱プレスすることで、ポイドの少ない緻密なフィルムとなった。図4にグラファイトの含有率に対する、フィルムの熱伝導を調査した結果を示す。図4よりグラファイトの含有率が85%の場合、熱伝導率は約 $300\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ となり、アルミニウム ($240\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$) を超える高い熱伝導を得ることができた。市販のグラフェンナノプレートを分散させて成膜したところ、熱伝導率は $100\text{-}200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ であり、ロールミルで剥離処理をして得られたものの方が高い熱伝導率を示すことが分かった。この理由として、市販のものは薄く均一であるため界面の面積が大きく、界面でのフォノン散乱により高い熱伝導率が得られなかったものと考えられる。一方でロールミルで処理したものは、厚いナノシートと薄いナノシートが混在しており、厚いナノシートは界面でのフォノン散乱を抑えられ高い熱輸送を得ることができ、一方で薄いナノシートは分散をよくして熱輸送のネットワーク構造を形成したものと推測される。グラフェンナノプレートの生産には酸や高温の処理が必要となり環境負荷が大きい。一方で、本研究で提案する三本ロー

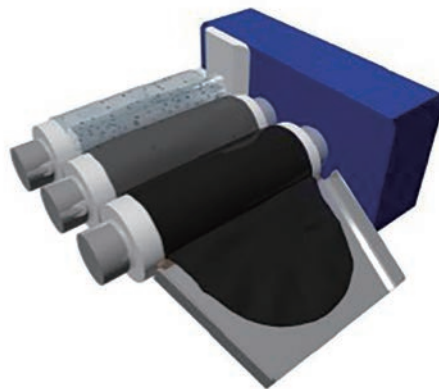


図3 三本ロールミル法によるグラファイトの薄層化

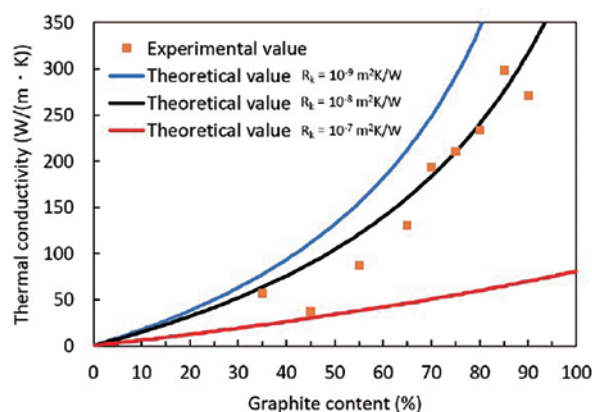


図4 グラファイト含有率と熱伝導率の関係

ルミル法による剥離は、室温プロセスでかつ酸などの薬品を用いないため、環境負荷の極めて小さい手法であるといえる。

3. 参考文献

- (1) Y. Bie, T. Miyase, Y. Arao, Production of high-aspect-ratio boron nitride nanosheets via oxygen doping and exfoliation by micro fluidization, *J. Mater. Sci.* 58 (2023), 17512-17526.

(1) 電流密度分布を考慮した液体金属の高精度接触抵抗計測

本研究の目的は、電流密度分布を考慮したTransfer Length Method (TLM) による液体金属 (LM) の接触抵抗 (R_c) の高精度計測の提案である。Ga系LMを用いた伸縮電子デバイス^{(1), (2)}では、LMと電子素子や電極といった金属電極間の R_c が重要である。教科書的な接触抵抗計測方法であるTLMでは、従来、半導体と金属電極間の接触抵抗を主としていたため、金属電極のシート抵抗は対象物 (半導体) と比べて無視できると仮定されていた⁽³⁾。しかしながら、Ga系LMの導電率は金属電極と同程度であるため、この仮定が問題となる懸念がある。そこで本研究では、有限要素法 (FEM) による電流密度分布解析により、高精度なTLM計測の検討を行った。

図1にTLMによるLMの R_c の高精度計測の概念図を示す。また、図2 (a) に有限要素法解析 (COMSOL Multiphysics, COMSOL) を用いたTLM計測のシミュレーションモデルを示す。2つの金属電極が対象物に接触しており、電圧は電極の片端で検出された。従来の外側電極への電流印加と、改良した計測電極毎への個別電流印加について、金属電極と対象物の界面を流れる電流 I_i の比を解析した。モデル寸法は計測用デバイスと同じである。図2 (b) に製作したTLM計測用デバイスを示す。LMにはガリンスタン (Changsha Rich Nonferrous Metals) を、金属電極には銅基板 (Toray) を用いた。ガリンスタンで満たされた切り抜き

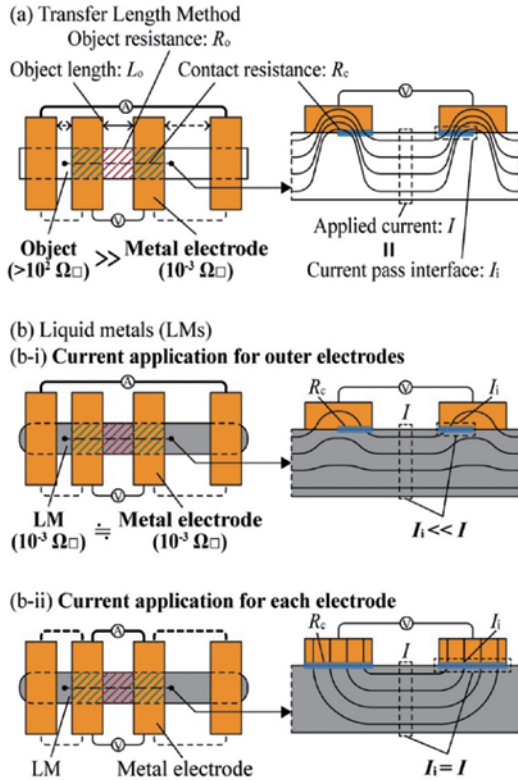


図1. 高精度接触抵抗測定の概略図

を有するPET基板および銅基板をアクリル基板で挟み込んだ。銅基板およびガリンスタンの厚さはそれぞれ0.008 mm, 1 mmである。電極幅および対象物幅は1 mmであり、対象物長さ (L_o) は7.5 mm~17.5 mmである。

図3に異なる電流印加箇所について、シート抵抗比 (R_{sho}/R_{she}) および接触抵抗比 (ρ_c/R_{she}) に対する電流密度分布のシミュレーション結果を示す。

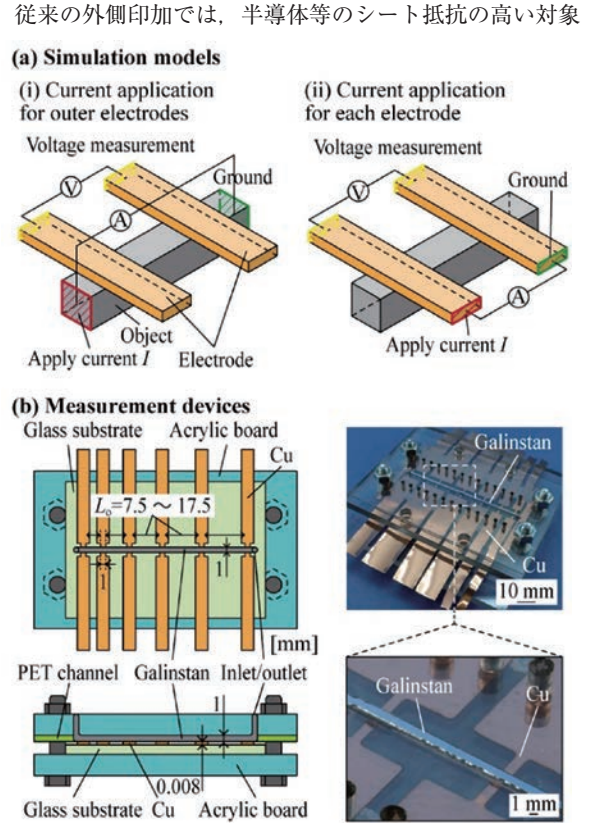


図2. シミュレーションモデルと作製したデバイス

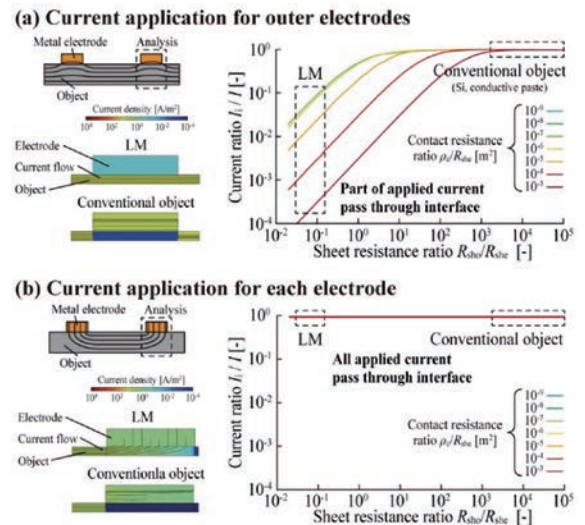


図3. 電流密度分布のシミュレーション結果

物では全印加電流が対象物と金属電極の界面を通過するという仮定が成立するのに対し、LMでは10%以下の電流のみが界面を通過し仮定が成立しないことを明らかにした。一方、改良した個別印加では、シート抵抗比によらず全印加電流が界面を通過した。以上より、高精度計測のためには、計測電極毎に電流印加し、さらにシミュレーションと実測を比較すると良いことを明らかとした。

(2) 液体金属による電子素子実装における応力分布解析

伸縮配線にLEDやチップICなどの硬く高性能な表面実装素子（SMD）を実装した伸縮電子デバイスでは、素子周辺の配線がひずみ差によって破断する。ひずみ差の低減には、素子と配線の柔軟な接続が重要となる。従来のハンダや導電性接着剤を用いた硬い接続では、配線の接続部は伸張できないため、ひずみ差が大きい。連続剛性分布基板を用いた破断抑制もあるが^{(4), (5)}、大きなひずみ差に対する抑制は限定的である。本研究では、液体金属（LM）を用いた素子実装によるひずみ差の解消を提案した。Ga系LMの高伸縮性により⁽⁶⁾、配線と素子の物理的固定をなくして電気的接続のみとし、配線の接続部のひずみを増加させ、ひずみ差を低減可能であると考えた。

図4にLMを用いた電子素子実装の概念図を示す。SMDチップ抵抗器をLMを用いて、切り紙構造を有する伸縮可能なCu配線に実装し、シリコンゴムで封止した。配線端部の接続方法に対する配線の伸縮耐性を調べた。配線部を引張用のCuパッドと接続させた固定端方法と、分離させた自由端方法である。簡単のため、電子素子なしのサンプルを使用した。次に、素子による伸縮耐性への影響を調べた。固定端方法では、はんだで実装したチップ抵抗を介して配線をパッドに固定した。自由端方法では、配線はガリンスタンで実装したチップ抵抗を介してパッドに電気

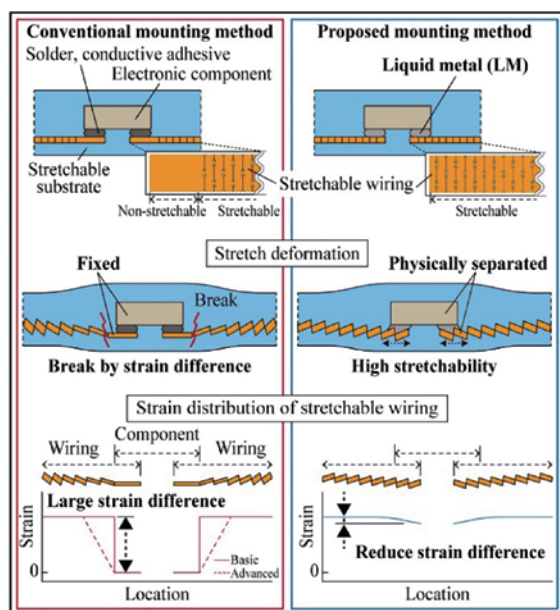


図4．液体金属を用いた素子実装部におけるひずみ差の解消方法

的にのみ接続された。

図5に素子無しの固定端配線と自由端配線について、配線部のひずみと引張荷重の関係を示す。固定端配線が100%ひずみで破断したのに対し、自由端配線は580%ひずみで破断した。この結果から、提案した自由端方式によって既存の配線の伸縮耐性を大幅に向上できることが明らかとなった。図6にチップ抵抗の有無に対する配線部の破断ひずみを示す。いずれの固定方法も、破断ひずみの差は10%以下であり、硬い素子の有無は配線の破断ひずみにほぼ影響しないことが分かる。最終的にガリンスタンで接続された配線によって、ハンダの6.3倍の伸縮耐性を達成した。さらに、ガリンスタンを用いて切り紙配線上に素子を実装したデバイスの高伸縮性を実証した。チップ抵抗アレイの抵抗値は200%ひずみでも1.1倍しか増加せず、SMDチップLEDアレイは150%ひずみでも安定して点灯した。

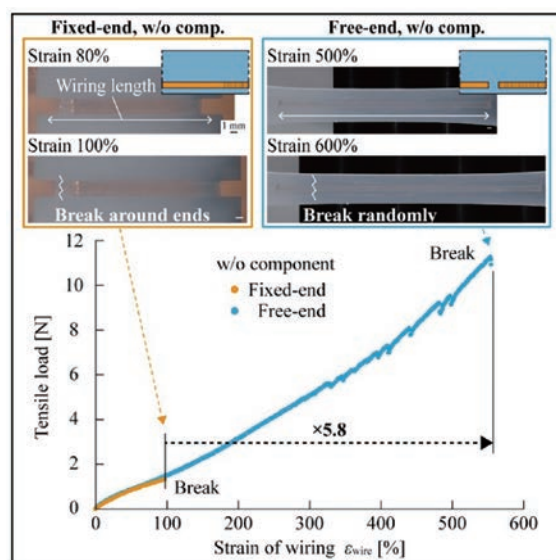


図5．固定端配線と自由端配線の引張試験結果

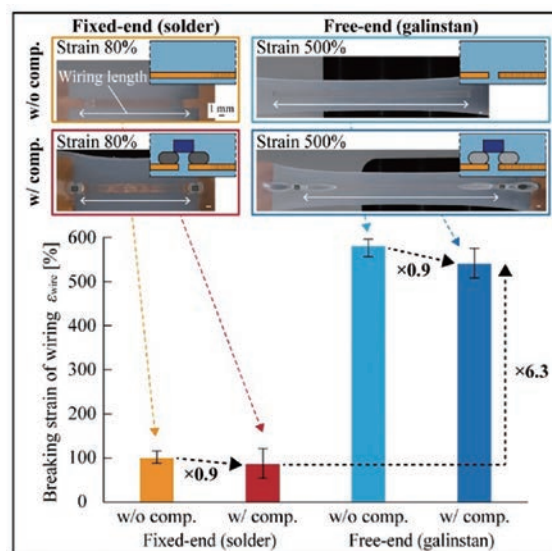


図6．液体金属の有無による配線の破断応力

参考文献

- (1) K. B. Ozutemiz et al., *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, 1701596, 2018.
- (2) T. Daeneke et al., *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, pp. 4073-4111, 2018.
- (3) D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3rd ed., pp. 138-149, 2006.
- (4) B. Lee et al., *J. Soc. Inf. Disp.*, vol. 23, no. 3, pp. 163-184, 2022.
- (5) R. Lin et al., *Adv. Mater. Technol.*, vol. 4, no. 12, 1900614, 2019.
- (6) T. Sato et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 15, pp. 18247-18254, 2021.

1. 研究背景

電気二重層キャパシタは、電極-電解液界面における電気二重層の形成を利用した高出力かつ長寿命なエネルギー貯蔵デバイスであるが、二次電池と比較してエネルギー密度が低いことが課題である。セル静電容量は電極材料の静電容量に依存するため、電気二重層キャパシタのエネルギー密度を向上させるためには、大きな静電容量を有する電極材料を開発することが有効である。

本研究では、電気二重層キャパシタの電極材料である層状遷移金属炭化物/窒化物MXene（マキシ）の末端基組成が電荷貯蔵に与える影響について調べた。

2. 実験方法

フッ化水素酸をエッチング剤として用いることで、前駆体 Ti_3AlC_2 から $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (HF) を合成した (図1 a)。HFの代わりに LiF/HCl 混合水溶液をエッチング剤として用いた場合でも、同様のエッチングプロセスが進行して $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (LiF/HCl) が得られる。しかし、エッチング溶液中の HCl から電離した塩化物イオン (Cl^-) はも $-\text{Cl}$ 末端として付加する。

次に、熔融塩 (CdCl_2 または CdBr_2) をエッチング剤として用いることで、前駆体 Ti_3AlC_2 から $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_x$ または $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_x$ を合成した。最終的に得られるMXeneには単一ハロゲンの末端基が付加する点が、本エッチングプロセスの特徴である。実際、元素分析の結果、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (HF) および $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (LiF/HCl) は複数種類の末端基 (それぞれ $-\text{F}$,

$-\text{O}$, $-\text{OH}$ 末端, および $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{O}$, $-\text{OH}$ 末端) を有する一方、熔融塩 CdCl_2 および CdBr_2 をエッチング剤として用いて得られたMXeneはそれぞれ $-\text{Cl}$ 末端および $-\text{Br}$ 末端のみを有することが確認された。

3. 結果と考察

前駆体MAX相 (Ti_3AlC_2) および得られた4種類のMXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) の粉末X線回折 (XRD) パターンから (図1 b), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (HF) のXRDパターンでは002反射がエッチングにより低角度側へシフトし、層間距離 (d_{002}) が増加していることが分かった ($9.3 \rightarrow 10.4 \text{ \AA}$)。この結果は、 Ti_3AlC_2 の層間に位置するAl層が脱離し、 Ti_3C_2 層の表面に末端基が付加したことに起因する。また、層間距離 (d_{002}) の増加量は、同様に、他のエッチング剤を用いてMXeneを合成した場合でも、末端基の平均イオン半径と相関する形で d_{002} が増加した。

末端基組成が異なる4種類のMXeneの水系電解液におけるサイクリックボルタンメトリー測定を行った。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (HF) および $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (LiF/HCl) は50 F/g以上の静電容量を示した一方、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_x$ および $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_x$ は活性を示さなかった。 $-\text{O}$ 末端の割合が大きい $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (LiF/HCl) において特に大きな静電容量が観測されたことから、MXeneの主な電荷貯蔵反応は $-\text{O}$ 末端が重要な役割を果たすと考えられる。すなわち、金属カチオンは溶媒和された状態でMXene表面に吸着する一方、プロトンは裸の状態では $-\text{O}$ 末端と結合するため、電荷移動量が大きい。このような理由から、硫酸水溶液において特異的に大きな静電容量が観測されたと考えられる。

次に、末端基組成が異なる4種類のMXeneの有機電解液 (1 mol/L LiPF_6 EC/DEC (1 : 1 v/v%)) におけるサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。いずれのMXeneも1.0 V (vs. Li/Li^+) 以下での電位領域において酸化還元活性を示した。1.0 V (vs. Li/Li^+) 以上での電位領域では、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (HF) および $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (LiF/HCl) のみが酸化還元活性を示した一方、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_x$ および $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_x$ は電気二重層の形成に由来するCV曲線を示した。これらの結果は、 $-\text{O}$ 末端および $-\text{F}$ 末端の少なくとも一方は高電位側で酸化還元活性を示すことを示唆する。

同様の系について定電流充放電測定を行った結果、いずれのMXeneも初回サイクルにおいて100 mAh/gを超える不可逆容量が観測された (図2 a-2 e)。これは、(i) 電解液の還元分解による電極-電解液界面 (SEI) 被膜の形成、(ii) 不可逆的な構造変化、(iii) 充電時にMXene層間に挿入された Li^+ の残存など、複数の要因が考えられる。さらに、末端基組成によって不可逆容量の大きさや充放電曲線の形状が異なる点から、不可逆容量に対する3つの要因の寄与率も異なると考えられる。初回サイクルで見られる大

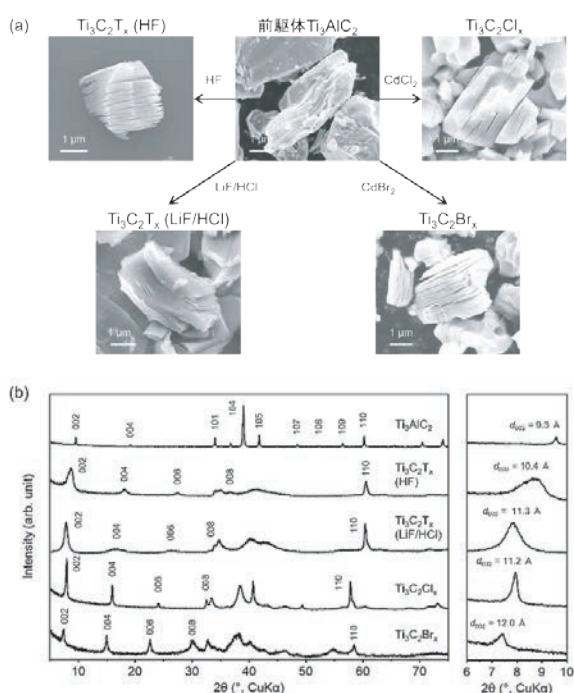


図1. 前駆体MAX相およびMXeneの (a) 走査電子顕微鏡像, (b) 粉末X線回折パターン

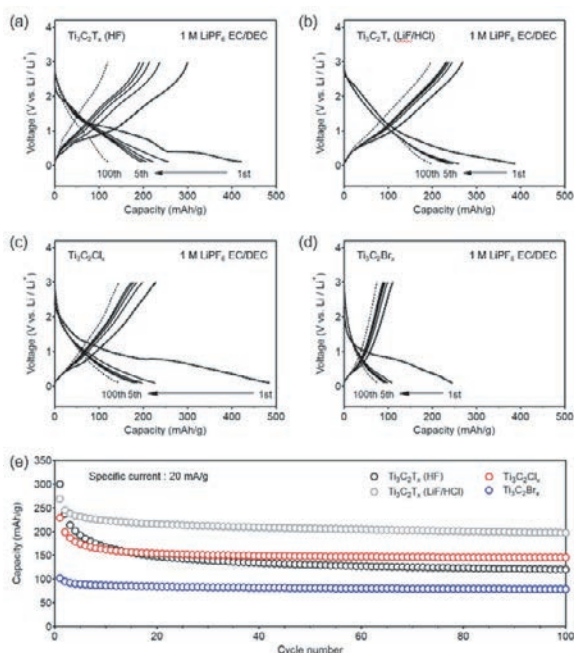


図2. (a-d) 有機電解液 (1 mol/L LiPF₆ EC/DEC (1 : 1 v/v%)) におけるMXeneの定電流充放電曲線, (e) サイクル寿命曲線。いずれも電流密度は20 mA/g

きな不可逆容量は、MXeneを二次電池用負極として応用する上で解決すべき課題である。

初期サイクルにおける容量は、 $-F$ 末端を最も多く有する $Ti_3C_2T_x$ (HF), $-O$ 末端を最も多く有する $Ti_3C_2T_x$ (LiF/HCl), $Ti_3C_2Cl_x$, $Ti_3C_2Br_x$ の順に低下する一方、容量維持

率は逆の傾向が見られた。これは、末端基の表面電荷密度が大きいほど Li^+ の吸着が強くなり、酸化還元活性が向上することと引き換えに、構造変化が大きくなるため劣化が顕著になったためと考えられる。したがって、高容量および長寿命を両立するためには、末端基における $-O$ 末端および $-Cl$ 末端の比率が重要である。

熔融塩を用いて得られたMXeneの Li^+ 挿入・脱離に伴う構造変化を調べた。 $Ti_3C_2Cl_x$ の透過電子顕微鏡像 ([001] 入射) では、XRDパターンから予想される面間距離を反映した格子像が見られた。また、高速フーリエ変換像では六方晶系に由来する明確な斑点が見られた。一方、 Li^+ を挿入・脱離すると周期的なパターンが消失し、高速フーリエ変換像にはハローパターンが見られた。同様の挙動は、 $Ti_3C_2Br_x$ でも確認されている。したがって、MXeneは $-Cl$ 末端または $-Br$ 末端のみを有する場合、トポケミカルな Li^+ 挿入・脱離を示さず、低電位 (~ 0 V vs Li/Li^+) において非晶質化することが分かった。

4. まとめと展望

本研究では、MXeneの電荷貯蔵で電荷キャリアと相互作用する電極表面の化学状態が重要であることを明らかにした。一方、そのメカニズムについては未解明であり、今後、様々な先端計測手法ならびに理論計算を駆使することで、高性能なMXene電極を合理的に設計する指針が見出されると期待される。

1. はじめに

我々のグループは、遷移金属酸化物を中心とした「強相関材料」と呼ばれる物質群を研究対象としている。この物質群は、遷移金属の d 電子間のクーロン相互作用が強く金属と絶縁体の境に位置すること、さらに d 電子のスピンや軌道の自由度が結合することにより、外場、例えば磁場や光に対する特異な応答がしばしば観測される。このような現象は様々なデバイス、特に1つの素子に複数の機能を持つようなマルチファンクショナルなデバイスの創成に有用である。

材研においては、こうした強相関材料に関して、光学的手法を始めとする様々な手法を用いて研究を行っている。2023年度に得られた成果の中から、3つを紹介する。

2. TTB構造Ta酸化物における金属絶縁体転移と磁気抵抗

$\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ はtetragonal tungsten bronze (TTB) 構造をとり、Nbの平均価数が4.8価で $4d$ 電子がNbあたり0.2個あるために金属となる。一方、Baを同じ2価のSrやEuで置換すると金属絶縁体転移を起こし、Eu置換においては金属絶縁体転移近傍の組成でNb $4d$ 軌道の伝導電子と Eu^{2+} の $s=7/2$ の局在スピンの間の相互作用に由来する巨大な負の磁気抵抗を示すことが知られている。

NbをTaにおき代えた $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ もTTB構造をとることが知られているが、その物性は明らかになっていない。伝導電子がNbの $4d$ 軌道からTaの $5d$ 軌道に代わることによる相違を明らかにすることも目的に、 $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ およびBaを2価のEuで置換した $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の単結晶を作製してその物性を調べた。その結果、母物質の $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ はNbの場合と同様に、 c 軸方向の電気抵抗率が1桁程度低い異方性のある金属であること、またBaをEuで置換するとNbの場合と同様に金属絶縁体転移を起こすこと、さらに金属絶縁体転移近傍で負の磁気抵抗を示すことを見出した。一方、光学反射率測定による光学伝導度スペクトルにおけるドルーデウエイトがNbの場合の半分程度であること、Eu置換によって金属絶縁体転移する組成がNbの場合は $x=2.2$ 程度であるがTaの場合は $x=1.7$ 程度であること、また負の磁気抵抗の大きさがNbの場合は最大で $\rho(0)/\rho(H) \sim 10^4$ 程度まで大きくなるがTaの場合は $\rho(0)/\rho(H) \sim 8$ 程度に留まることが明らかになった(図1)。このような違いは、Taの $5d$ 軌道がNbの $4d$ 軌道よりも浅い位置にあるため、酸素 $2p$ 軌道との混成が小さいこと、 Eu^{2+} の $4f$ 準位とのエネルギー差が大きくなって d 電子と $4f$ スピンとの磁氣的相互作用が小さくなることに由来すると考えられる。

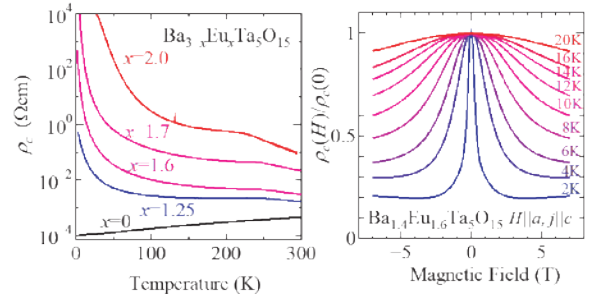


図1 左: $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ 単結晶の抵抗率 右: $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ ($x=1.6$) 単結晶の磁気抵抗効果

3. Ti_2O_3 の光誘起相転移

コランダム構造の Ti_2O_3 は Ti^{3+} ($3d^1$) を含み、低温では絶縁体であるが、500K付近で緩やかに金属へ相転移する。この相転移は、Ti-Tiの二量体において結合方向に伸びた結合軌道に2個の電子が入る絶縁体相から、結合方向に垂直に広がった軌道に電子が入る金属相への変化と考えられている。これまでに光学反射率測定も行われており、光学伝導度における1eV付近のピークが金属相では低エネルギー側にシフトし、3eV付近のピークは強度が減少することが知られている。またTiの一部をVやMgイオンで置換すると低温まで金属相が支配的になることも明らかになっている。

我々はこの Ti_2O_3 に室温でパルスレーザー光を照射して絶縁体相から金属相への光誘起相転移が起こるかを調べた。その結果、パルス照射前と照射後の反射率スペクトルの差は、室温で絶縁体相である Ti_2O_3 と室温で金属相である $\text{Mg}_{0.18}\text{Ti}_{1.82}\text{O}_3$ の差スペクトルにほぼ等しく、光誘起相転移が起こっていることが明らかになった。また、光学伝導度スペクトルをローレンツ関数でフィッティングし、そのパラメータを動かすことによってパルス照射前後のスペクトルの差をフィッティングした結果、1eVのピークは光照射によって低エネルギー側にシフトする一方、3eVのピークはピーク幅が広がることが明らかになった。さらにすでに金属相にある $\text{Mg}_{0.18}\text{Ti}_{1.82}\text{O}_3$ にパルスレーザーを照射したところ、光誘起によって1eVのピークのシフトは起こる一方、3eVのピークはMgドーピングによってすでに抑制されており、光照射によっても変化しないことが明らかになった(図2)。

このような結果は、 Ti_2O_3 における絶縁体相から金属相への変化が、フェルミ面付近の低エネルギーの電子状態の連続的な変化とTi-Tiの結合状態の急激な変化の2つによって成り立っていることを示唆している。

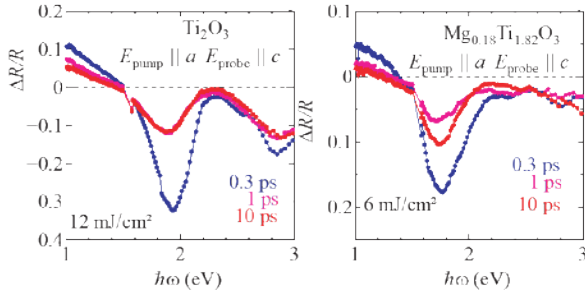


図2 Ti_3O_5 (左) と $\text{Mg}_{0.18}\text{Ti}_{1.82}\text{O}_3$ (右) の時間差0.3 ps, 1 ps, 10 ps における光誘起スペクトル変化

4. Mgをドーピングした Ti_3O_5 系の光学スペクトル

擬ブルックライト構造をとる Ti_3O_5 は Ti^{3+} (d^1) 2個と Ti^{4+} (d^0) 1個が単位胞に存在し、室温においては β 相と呼ばれる Ti^{3+} - Ti^{3+} が強い二量体結合を形成する状態にある。しかし温度を上げたり、Tiの一部をMgやAlで置換することによって、 β 相からTiの位置が大きく動いた λ 相や α 相に相変化することが知られている。 β 相では二量体由来の異方性の大きな光学伝導度スペクトルが観測されている他、照射によって β 相から λ 相へ光誘起相転移を起こすことが知られている。

Ti_3O_5 のTiをMgで置換した $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ の混晶系 ($0 < x < 1$) では、Ti 1個あたりの d 電子数が0個から2/3個まで変化させた状態が実現されている。我々はこの物質系の単結晶試料の光学反射率測定を行い、光学伝導度スペクトルを求めた結果、 d 電子数の大きなところではTi-Tiの二量体が形成される ac 面のスペクトルの1eV付近にピークが現れるが、 d 電子数が少ないところではそれに垂直な b 軸方向のスペクトルの低エネルギー側に大きなスペクトル強度が現れることが明らかになった(図3)。遷移金属酸化物のスペクトルは電子数に依存した単調な変化となるのが通常であり、例外として知られているのが整数価数で系が電子相関によりモット絶縁体になる場合である。その場合でも、電子数によって異方性が大きく変化する例はほとんど知られていない。

この実験結果は、 Ti_3O_5 においては β 相だけでなく γ 相

や α 相においてもTiの d 電子は ac 面内の二量体で結合軌道形成するため b 軸方向に動けないが、二量体のTiのうちの1つをMgで置換すると結合軌道を組めなかった d 電子が b 軸に伸びた梯子型のTi鎖上を動くことによって低エネルギーにスペクトル強度が現れると解釈される。しかしバンド計算によれば、 Ti_3O_5 の γ 相や α 相においては ac 面内の二量体における結合軌道の形成ははっきりせず、むしろ b 軸に伝導があることが示唆されている。このことは、Ti二量体形成が単純に結晶構造に由来するものではなく、電子相関に由来するものであることを示唆している。

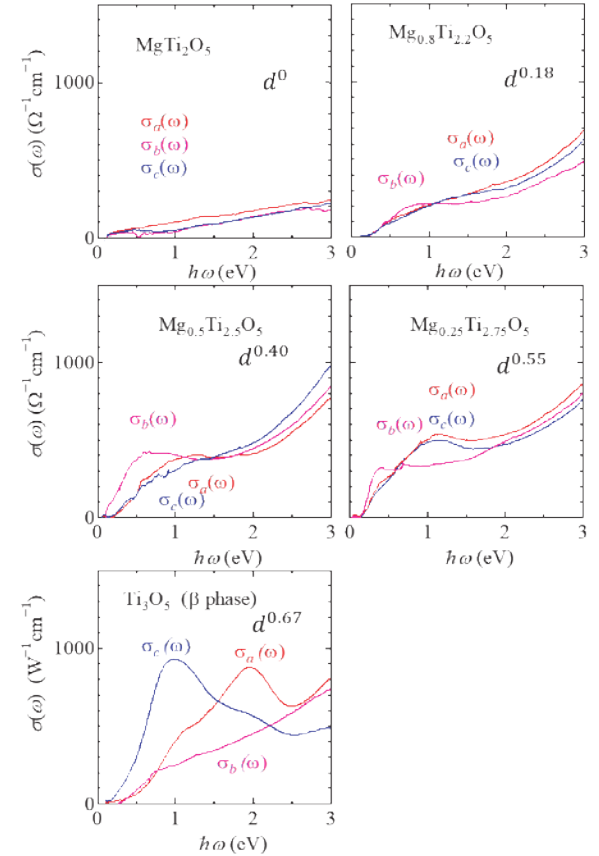


図3 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ の光学伝導度スペクトル

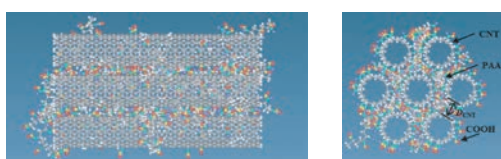
1) 分子動力学計算による高密度化処理されたCNT系の

強度発現メカニズムの解明

近年、材料の軽量化の要求により繊維強化プラスチック（FRP）の用途が拡大している。カーボンナノチューブ（Carbon nanotube: CNT）は低密度かつ高強度なナノサイズの先進材料である。CNTのマクロスケールでの応用例として、数百万本のCNTを撚り集めて繊維状に成型したCNT糸がある。CNT糸は比強度・比剛性に優れ、炭素繊維を超える次世代のFRP強化繊維として期待されている。しかし糸内部に含まれるCNT間の相互作用が弱く、CNT本来の特徴を十分に糸に反映できていない課題がある。

相互作用の向上手法としてCNT糸を高分子ポリマー溶液に浸漬させる高密度化処理が広く知られている。本研究室においてもポリアクリル酸/ジメチルスルホキシド溶液（PAA/DMSO溶液）を用いてCNT糸の高密度化処理を行ってきた。その結果、分子量25,000、濃度5wt%、溶液温度20℃の場合に強度3.28GPaが得られている。このとき繊維径の小さい処理条件において高強度化が確認され、CNT/樹脂間に水素結合を形成しつつも、繊維径を過剰に増大させない樹脂の導入が重要であると示唆された。このように現状実験的な処理条件の最適化が行われているものの、炭素繊維に匹敵する強度は得られておらず強度向上が求められている。このとき実際のCNT間に形成される水素結合やCNT間距離が相互作用に及ぼす影響は十分に調査されておらず強度発現メカニズムが未解明となっている。

そこで本研究では分子動力学計算を用いてCNTバンドルモデルを作成しCNTの引抜き解析を行うことでCNT/樹脂間の相互作用を評価した。このとき樹脂の有無、CNT間距離をパラメータと設定した。またCNTモデルにおいて、空孔欠陥および官能基としてCOOH基を表面に付与することで実際のCNTに近いモデルを作成し、水素結合を考慮したCNT/樹脂間の相互作用を評価した。その結果、CNT間に樹脂を導入することで、樹脂を導入しない場合と比較して最大引抜き荷重がおおよそ4倍増加し、引抜きエネルギーが15倍に増加した。よって樹脂の存在により相互作用が高まることが確認され、CNT間に樹脂を導入する有効性が示唆された。またCNT間距離を変更し相互作用に与える影響を評価したところ、CNT間距離が縮小することで相互作用が向上すると確認された。このとき相互作用はCNT間距離に対して2次関数的な傾向を示し、CNT間距離が相互作用に対して大きな影響を与えると示唆された。



(a) x軸方向 (b) z軸方向
図1-1. 引き抜き解析モデル

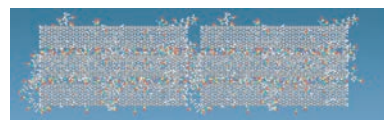


図2. CNTバンドル解析モデル

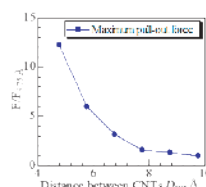


図1-2. CNT間距離と最大引き抜き荷重の関係

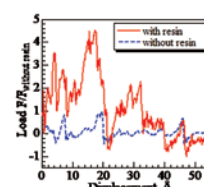


図1-3. 荷重-ストローク線図 (CNTバンドル解析)

2) 超音波コーティング法で作製したCNT/CF複合繊維を用いたCFRPの圧縮強度特性

炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRP）は軽量かつ高強度という特徴から、航空宇宙分野等の様々な産業で利用されている。しかし、引張強度に対し、圧縮強度が低い性質を持つ。圧縮破壊の初期損傷として界面剥離を考えると、界面強度の向上により圧縮強度が向上する可能性がある。界面強度向上を目的に超音波分散によりカーボンナノチューブ（Carbon nanotubes: CNT）を単分散させ繊維表面に不織布状に絡みつける方法が開発され（図1）、工業的に大きく期待がされている。しかし、CNT/CF複合繊維を用いたCFRPの圧縮特性についての研究事例は極めて少ない。

そこで、本研究では繊維表面のCNTが圧縮特性に及ぼす影響の調査を目的とし、CNT/CF複合繊維を強化材とした積層板（CNT/CFRP）とCNTを付着させていないCFを強化材とした積層板（CFRP）の2種に対して静的試験を行った。また、CNT相が圧縮強度に及ぼす影響、および破壊メカニズム調査のためにin-situ試験、有限要素法による解析を行った。

その結果、静的試験では圧縮特性への影響は数%の影響であった一方、ばらつきが大きく抑制されることが確認された。in-situ試験では破壊メカニズムに差異は見られず（図2）、CNT相の圧縮強度への影響が少なかった原因として、初期損傷として剥離を伴うほど界面強度が弱くないことが示唆された。また、キンクバンド幅の計測により、繊維のばらつきが抑えられたことで圧縮特性のばらつきが抑制されたことが示唆された。3次元RVEモデルを作製した（図3）、有限要素法による解析ではCNT相により樹脂の塑性降伏が遅延され、圧縮強度が向上することが確認された（図4）。これに対し、パラメトリックスタディを実施した結果、CNT相の圧縮強度への影響が少なかった原因として、(1) CNTを付着させていないCFRPでも圧縮破壊の初期損傷としての界面剥離に影響をほとんど及ぼさないほど界面強度が十分高いため、(2) CNT相が薄く、

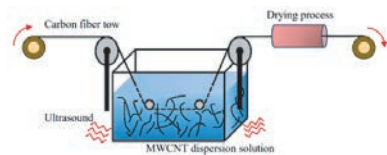


図 2-1. CNT/CF 複合繊維の製造法の概略図

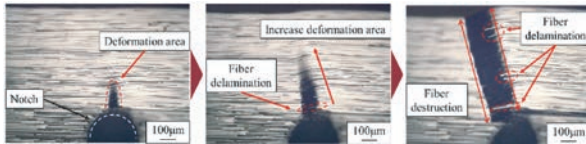


図 2-2. in-situ 試験での観察結果

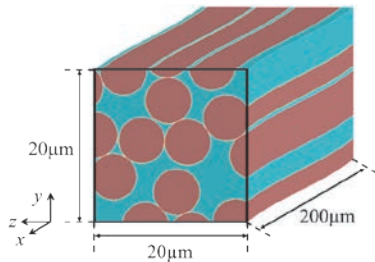


図 2-3. CNT/CFRP の 3 次元 RVE モデル

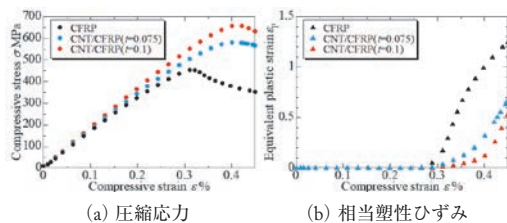


図 2-4. 各モデルにおける解析結果

かつ CNT 相に含まれる樹脂も塑性降伏を起こすため、の 2 点が考えられた。

3) 膜沸騰法に条件を付与して作製された SiC/SiC 複合材料の機械的特性及び内部組織

近年の日本では、物資輸送の拡大やグローバル化などにより航空機の需要が高まっているが、環境保護や燃費削減などの社会的制約の影響でエンジンの低燃費化や機体の軽量化が求められている。そこで、セラミックス基複合材料 (Ceramic Matrix Composite; CMC) の一種である SiC/SiC 複合材料は軽量かつ耐熱性、耐酸化性に優れていることから、エンジン高温部の構造部材への実用化が期待されている。これまで SiC/SiC 複合材料の作製方法として、化学気相浸透 (CVI) 法や液相含浸 (PIP) 法などが研究されてきたが、これらの方法では作製時間が長く、コストが高いなどの課題が存在する。そこで、新たな作製方法として、膜沸騰 (Film Boiling; FB) 法が期待されている。FB 法は、原料である処理液と繊維織物 (プリフォーム) に急激な温度勾配をつけて、界面に膜沸騰を生じさせ、マトリックスを緻密化する方法である。従来方法よりも、成形時間が非常に短く、効率が良いが、繊維/マトリックス界面で剥離が確認され、実用化には至っていない。そこで、本研究では、FB-SiC/SiC 複合材料 (FB 法により作製された SiC/SiC 複合

材料) を作製するにあたり、従来定温で行う FB 法に加熱温度の昇降温を繰り返す「昇降温サイクル処理」を付与した「昇降温 FB サイクル処理」を行う。この昇降温サイクル処理にて、マトリックスが充填する。また、昨年度では界面処理を施し、常圧下で 1 回目の FB 処理を行って粉末含浸させ、常圧下で 2 回目の FB 処理を行った供試体で、繊維の周囲に層構造を有するマトリックスが確認できた。また、繊維/マトリックス界面近傍にて、繊維を取り囲むような数 nm から数百 nm サイズの「微細複層マトリックス」の存在が確認された。(図 1) この構造形態が界面の役割を果たしている可能性があると考え、その可能性を探るべく本年度の研究対象の供試体には界面処理が施されていない。界面処理を無くすことで、機械的特性及び内部組織にどのような影響を及ぼすか評価する。各種試験結果から、加圧下 FB 処理に粉末含浸 + 2 回目 FB 処理によって作製した FB-SiC/SiC 複合材料では、引張強度 51MPa、曲げ強度 95MPa、常圧下 FB 処理に粉末含浸 + 2 回目 FB 処理によって作製した FB-SiC/SiC 複合材料では、引張強度 60MPa、曲げ強度 97MPa とどちらも低い値を示し、マトリックスの生成速度向上を目的とした加圧処理は、機械的特性に顕著な影響を及ぼさないことが分かった。(図 2) 破断面観察を行ったところ、繊維の引き抜けが少なかった。(図 3) この原因としては、繊維/マトリックスの界面強度が高いからであると考えた。界面の結びつきが強いことで、クラックが偏向せずに、繊維に伝播して破断してしまったと考えられる。この層構造マトリックスや微細複層マトリックスがき裂偏向に有効であると考えられているが、in-situ 試験ではき裂偏向が一部でしか確認できなかった。以上から、微細複層マトリックスは界面の役割を果たしていない可能性が示唆され、界面処理は強度を向上させるために導入するべきであると考えられる。

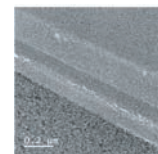


図 3-1. 微細複層マトリックス

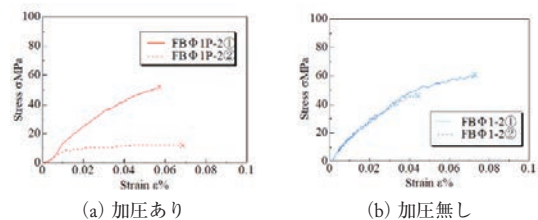


図 3-2. 界面処理無し引張試験

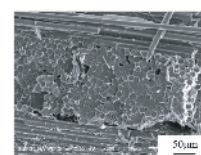


図 3-3. 引張試験破面の引き抜け性

川原田洋研究室

チャンバーフレイム法で合成したダイヤモンドへのNVセンターの作製

Fabrication of NV Centers on Diamond Synthesized by Chamber Flame Method

Hiroshi KAWARADA

1. 研究目的

NVセンターはダイヤモンド結晶中の置換型窒素 (Nitrogen) とそれに隣接する原子空孔 (Vacancy) から構成される結晶欠陥である。負電荷を持つNVセンターは、工学的に検出可能なスピン特性と長いコヒーレンス時間から、磁気センシングや量子コンピューターのQビットとして期待される。

ダイヤモンドの作製方法には、高温高压 (HPHT) 法と化学気相成長 (CVD) 法の2種類がある。CVD法は炭素ガスの分解法の違いにより、マイクロ波プラズマ法、熱フィラメント法、燃焼炎法に分類される。これまで我々は、マイクロ波プラズマCVD法を用いて高濃度かつ高品質な窒素ドーブダイヤモンドを作製し、NVセンターの評価を行ってきた。その結果、 $8.5 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ という世界最高濃度のNVアンサンブルの作製に成功している。マイクロ波プラズマCVDよりも結晶性が高い可能性がある燃焼炎法を改良したチャンバーフレイム法により窒素ドーブダイヤモンドを作製し、その評価を行った。

2. 研究成果

2.1 チャンバーフレイム法を用いた窒素ドーブダイヤモンドの作製

燃焼炎法は1988年に広瀬によって考案された酸素とアセチレンを用いたダイヤモンドの合成方法である[1]。ダイヤモンドの合成時に電力ではなく燃焼を利用し、大気開放中での合成が可能で、成膜レートが速いという特徴を持つ。しかしながら、大気開放下での合成には不純物制御が困難であった。そこで、竹内が燃焼炎法を改良し、大気を遮断したチャンバー内 (図1) で合成することで不純物制御を可能にした。この方法をチャンバーフレイム法と呼ぶ[2]。チャンバーフレイム法最大の特徴は、結晶性の良いダイヤモンドを合成できる点である。結晶の完全性に起因する自

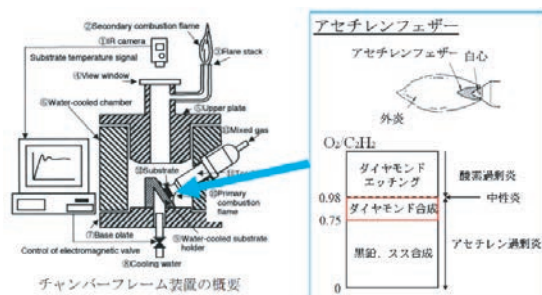


図1 チャンバーフレイム装置[2]

表1 合成条件

Sample	C_2H_2 [sccm]	O_2 [sccm]	N_2 [sccm]	$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$	成膜時間 [h]
50 [sccm]	4050	3600	50	0.89	1
100 [sccm]	4000	3500	100	0.88	1
150 [sccm]	4000	3700	150	0.93	1

由励起子のピーク強度Fと、結晶欠陥等に起因するBand A ピーク強度AによりF/A比が最高でF/A比625が、チャンバーフレイム法のホモエピタキシャルダイヤモンドで得られている。他の合成方法で作製したダイヤモンドと比較しても極めて高い値である[3]。これまでチャンバーフレイム法の窒素ドーブダイヤモンドで、NVセンターの例はない。

窒素ドーブダイヤモンドの合成条件を表1に示す。原料ガスには酸素、アセチレン、窒素を使用し、窒素の流量を50 [sccm], 100 [sccm], 150 [sccm] の3条件に設定し合成を行った。合成は日本工業大学の竹内貞雄教授と佐藤勇斗氏によって行われた。基板には3mm角, (001) HPHTダイヤモンドを用いた。

2.2 合成結果

図2に50 [sccm] 基板の光顕画像を示す。いずれの基板も50 [sccm] 基板と同様に、基板の外郭部分には単結晶ダイヤモンドが成膜されている一方で、基板中央は多結晶ダイヤモンドとなった。窒素なしの成膜では、全面に単結晶ダイヤモンドが成膜するため、この部分的な膜質の低下は窒素の供給が原因である。

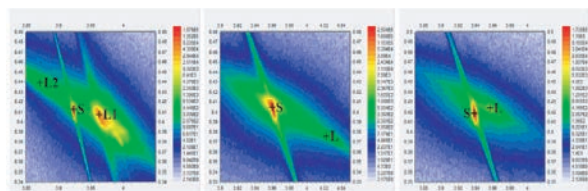


図2 50 [sccm] 光顕画像

2.3 (113) 面非対称逆格子マップ測定

X線回折装置を用いて (113) 面非対称逆格子マップ測定を行った。(113) 面での非対称測定を行うと、結晶の成長面垂直方向と成長面平行方向の双方の評価を行うことが出来る。HPHTダイヤモンド基板からのピークSに対して、エピタキシャル層からのピークLがどの位置にあるかを求めることで、結晶格子伸長率を算出した。

図3に(113)面非対称逆格子マップ, 表2に結晶格子伸長率を示す。100 [sccm] と150 [sccm] では成長面平行方向の収縮が確認出来た。50 [sccm] では成長面平行方向の収縮と伸長双方のピークが確認出来た。このことから, 他の2つの基板と同様に成長面平行方向へ収縮しながら成長していたものの, 収縮限界を迎え, 反動で一気に緩和したと考えられる(図4)。



(a) 50 [sccm] (b) 100 [sccm] (c) 150 [sccm]

図3 (113) 面非対称逆格子マップ

表2 結晶格子伸長率

Sample	面平行方向伸長率 [%]	面垂直方向伸長率 [%]
50 L1	- 1.01	+ 0.07
50 L2	+ 1.31	- 0.03
100	- 1.59	+ 0.32
150	- 0.45	- 0.06

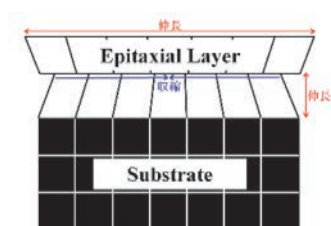
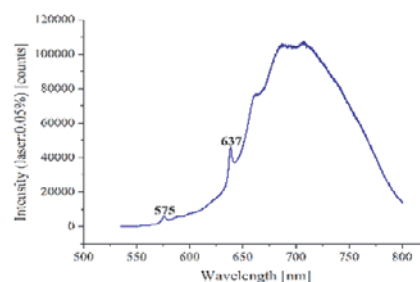


図4 50 [sccm] 結晶成長モデル

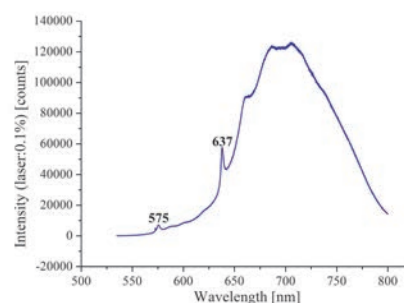
2. 4 NV センター濃度

フォトルミネッセンス (PL) 測定結果を図5に示す。いずれも575 [nm] にNV0のピークが, 637 [nm] に鋭いNV-のピークが確認できる。このことから, 窒素ドーパダイヤモンド内にNVセンターが作製できていると言える。

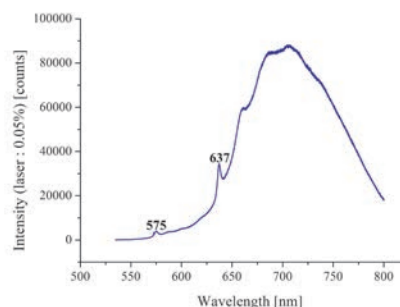
次に, 共焦点レーザー顕微鏡を用いて各基板のNV濃度を算出した。その結果, 50 [sccm] の基板では $4.0 \times 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$, 100 [sccm] の基板では $2.3 \times 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$, 150 [sccm] の基板では $7.1 \times 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$ であった。 $10^{16} [\text{cm}^{-3}]$ オーダーのNV濃度はas-grown基板としては極めて高い値であり, チャンバーフレーム法はNVセンターの形成に有用であると言える。今後の展望としては, 合成した基板に対する電子線照射, 合成条件の最適化, より不純物をドーパしやすい(111)配向ダイヤモンド上への成膜の3方向からのアブ



(a) 50 [sccm] PL スペクトル



(b) 100 [sccm] PL スペクトル



(c) 150 [sccm] PL スペクトル

図5 PL スペクトル

ローチによるNVアンサンブルの更なる高濃度化が挙げられる。

3. 参考文献

- [1] 広瀬洋一, 坂本明德, 藤田信行. 燃焼炎を用いた大気中でのダイヤモンド合成とその応用. 表面技術, Vol. 40, No. 1, pp. 104-105, (1989).
- [2] 竹内貞雄, 村川正夫. 燃焼炎法による切削チップ基板へのダイヤモンドコーティング. 精密工学会誌, Vol. 59, No. 2, pp. 263-268, (1993).
- [3] T. Murakami, K. Nakamura, S. Yamashita, S. Takeuchi, M. Murakawa, H. Kawarada "Comparative study of excitonic recombination radiation from diamonds grown by CVD and HP/HT methods", Diam. Relat. Mat., 6, 1668 (1997).

小林正和研究室

我々の研究室では

- ・Te系カルコパイライト新規太陽電池用材料の開発
- ・格子不整合基板上への高品質ZnTeヘテロエピタキシー技術の開発、導波路型デバイスの応用に関する研究
- ・トポロジカル絶縁体材料薄膜の作製に関する研究
- ・ナノ微粒子の作製に関する研究

を行っている。

今年度に行った研究のうちトポロジカル絶縁体材料薄膜の作製に関する研究に関する内容について以下に述べる。

トポロジカル絶縁体は表面にはスピン偏極した電子が流れているため金属的な高い導電性を示すが、バルクは高い抵抗率を持つ絶縁体である。この性質により低損失で高速なデバイスへの応用が期待されている。この金属的な表面状態が結晶対称性によって保護されているものを特にトポロジカル結晶絶縁体と呼び、SnTeはトポロジカル結晶絶縁体として注目されている材料である。当研究室ではMBE法を用いてGaAs基板/ZnTeバッファ層上にSnTe薄膜作製と品質改善に関する研究を行ってきた。先行研究ではXRDロックングカーブ測定の半値幅が 0.6° 程度と小さな結晶の作製に成功してきた。しかし、表面には深い溝が残っており、その原因はSnTe成長初期段階で2次元的な成長が起こりにくくなったためだと考えた。

そこで本研究では表面の溝をなくすため成長初期段階である核形成プロセスの改善などに注目した。GaAs/ZnTe下地のうえにSnTeのアモルファス層を全面におおわれる程度に形成し(バッファ層)、そのうえで薄膜成長をおこなうことを検討した。アモルファス層堆積時の基板温度が 160°C であったときは、RHEEDで確認している成長表面の様子は多結晶化したものの堆積であり、アモルファス層由来の信号は明瞭には確認されなかった。アモルファス層堆積中にSnTeが結晶化してしまった原因は、Sn供給中の高温(990°C)なSnセルからの輻射熱とSn原子からの熱が基板に伝わり、原子が配列して結晶化するような状況を作ってしまったためであると考えられる。

一方、SnTeバッファ層導入前後(sample (a), (b))の

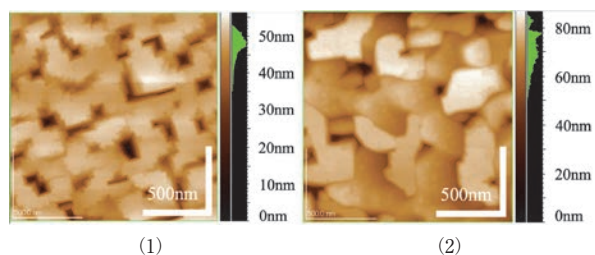


図1 AFM像
(1) sample (a) (SnTeバッファ層導入前)
(2) sample (b) (SnTeバッファ層導入後)

AFMによる表面状態を図1に示す。

SnTeバッファ層導入前(sample (a))の表面状態は、SnTe (100)ドメインの形状である四角形の構造物で覆われており、画像内の高低差は最大で約50nmであった。しかし深い溝が多く残っていた。

一方、SnTeバッファ層導入後(sample (b))の表面状態は、sample (a)に比べて構造物が丸みを帯びている部分があるが、ドメインひとつの面積が増えた。このことから、SnTeバッファ層を導入することでZnTe上にSnTeを直接成長させるときよりもSnTeの成長核ができやすくなり、表面をよりSnTeで覆いやすくなったのではないかと考えられる。しかし、溝の高低差は最大で80nm程度と、高低差が大きくなってしまった。この原因は、アモルファス層堆積中に結晶化してしまったことで、基板表面をSn, Te原料でまんべんなく覆うことができず、この状況下でアニールを行っても基板表面をまんべんなく覆うようにSn, Te原子がマイグレーションして表面が平坦になることは起きないためだと考えられる。そのためアニール後の表面が平坦でない状況下でSnTeエピ成長が行われたのでSnTe薄膜表面に凹凸が生じてしまったのではないかと考えた。sample (a), (b)のXRD極点図による結晶性の評価を行う(図2参照)と、sample (a)ではSnTe (100)が基板と同方向に成長しているほか、SnTe (111)が基板軸に対して 4° ずれて成長しており、他にもSnTe (111)のファミリーと考えられる面方位のSnTe (SnTe (221)と考えられる)も成長していることが分かった。そしてSnTe (111)とSnTe (100)の強度比SnTe (111)/SnTe (100)は約1/130であった。一方、sample (b)ではsample (a)と同じく、SnTe (100)が基板と同方向に成長しているほか、SnTe (111)が基板軸に対して 4° 傾いて成長しており、他にもSnTe (111)のファミリーと考えられるSnTe (SnTe (221)と考えられる)も成長していた。しかしSnTe (111)/SnTe (100)は約1/44であり、sample (a)に比べて約3倍程度SnTe (100)に対してSnTe (111)が強く成長していることが分かった。このことから、sample (b)ではsample (a)と比べてSnTe (111)の成長が促進されていると考えられる。

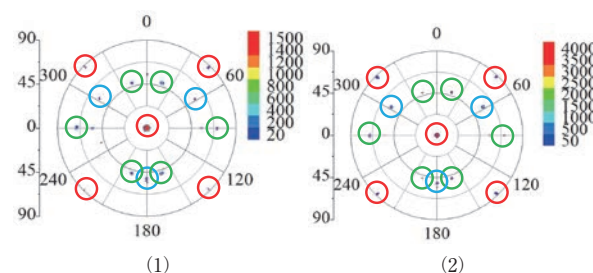


図2 XRD極点図(SnTe200回折)
(1) sample (a) (2) sample (b)

以上のことから、SnTeのバッファ層を導入することでSnTeの成長核の密度を増やすことができ、表面の構造物の面積が増加した結果、表面状態が向上できたのではないかと考えられる。

sample (d) ではアモルファス層作製時の基板温度を20℃に下げ、Snセルからの輻射熱の影響等を低減させた。sample (d) のアモルファス層堆積中のRHEED像を図3に示す。

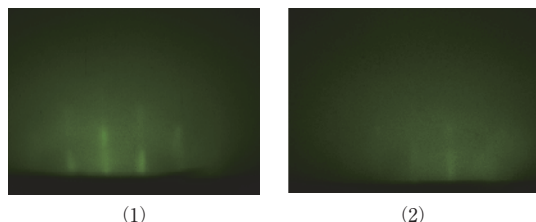


図3 アモルファス層堆積中に最もハローパターンが現れたとき(8サイクル目)のRHEED像
(1) sample (c) (2) sample (d)

sample (d) ではアモルファスが堆積していることを示すハローパターンを8サイクル目(4層目)まで維持することができ、またこれまでのサンプルと比較して最もRHEEDパターンを暗くすることができた。この理由は、基板温度を下げてアモルファス層を堆積したことによって、高温なSnセルからの輻射熱や基板に到達したSn原子の熱が基板全体に伝わることを遅くすることができ、アモルファス層の結晶化を抑制できたためではないかと考えられる。一連の実験より、アモルファス層堆積中に一度できてしまった(100)以外の面方位のSnTeと考えられる新たなスポットや、アニールによって生じるリングや新たなスポットが現れてしまうと、それらの成長核を起点としてエピ成長が起これと考えられる。

アモルファス状のSnTeに対してアニールを行うことで、基板表面に均一にSnTe (100) の結晶核を形成することができ、基板の構造を引き継いでSnTe (100) の薄膜成長を行うことが可能になると考えられる。しかし、SnTe (100) の結晶核の形成を促進し、かつ他の面方位のSnTeの結晶核形成を抑制するためには、アニールによって基板に熱を与えすぎないことが重要であると考えられる。

さらに諸条件の調整を行ったところ、エピ成長終了後のRHEEDパターンも改善が図られた。

XRD極点図からSnTe (100) が基板と同方向に成長しており、SnTe (111) が基板軸に対して15°ずれて成長していることがわかる。またそれらの強度比SnTe (111) /SnTe (100) は約 1/1000にまで抑制できほぼSnTe (100) 単一ド

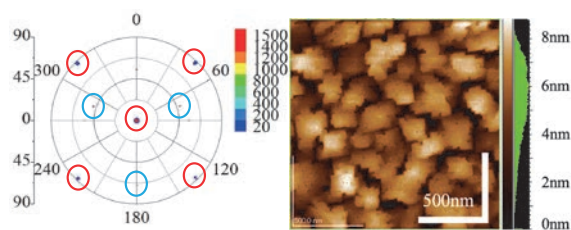


図4 諸条件を調整したサンプルのXRD極点図(SnTe200回折)とAFM像
(赤: SnTe (100) 青: SnTe (111))

メインの作製に成功した。AFM像については表面全体に直線で囲まれた構造物が見られ、SnTe (100) ドメインが形成できていることが確認できた。画像内の高低差は約8 nmであり、表面が平坦になっていることが分かる。

SnTeバッファ層導入前のサンプル(sample (a))と導入後最も結晶性及び表面状態が良かったサンプル(sample (g)) のXRD θ -2 θ の結果をまとめて図5に示す。

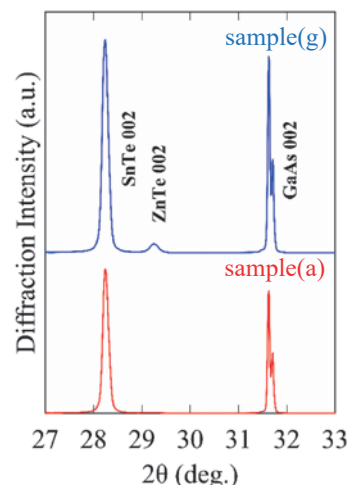


図5 XRD θ -2 θ 測定の結果
(赤: バッファ層導入前 sample (a)
青: 導入後 sample (g))

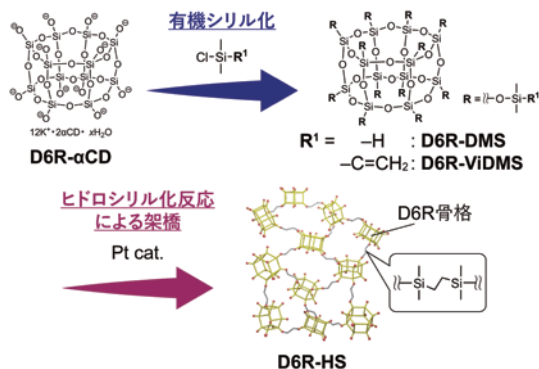
核形成プロセスを制御して作製したサンプルのSnTe200回折のピークは、SnTeバッファ層導入前のサンプルと比較して大きくなり、SnTe (100) の配向がより強くなったことがわかる。このことから、SnTeのバッファ層を導入することでSnTe (100) 薄膜の結晶性を改善することができたと考えられる。

以上の比較結果から、アニールによる結晶核形成条件を制御することで、SnTe (100) 以外の面方位の結晶核形成を抑制でき、SnTe薄膜の結晶性及び表面状態を改善することができた。

二重六員環型シロキサン分子をビルディングブロックとしたナノ多孔体の作製^[1]

シロキサン系ナノ多孔体は、高い熱的・化学的安定性に加えて、高い比表面積・大細孔容積を有する。これらの特徴から、触媒・吸着剤・分離剤等として利用されてきた。その性能は、細孔構造や細孔径・組成・電荷・表面官能基に依存するため、これらの精密な制御が重要である。その手法として、シロキサン分子をビルディングブロックとして用いたボトムアップ的な合成手法が注目されている。これまでに、二重四員環 (double-4-ring; D4R) 型に連結した SiO_4 四面体からなるシロキサン分子を用いたナノ多孔体の合成が多く研究されてきた。

本研究では、D4R構造よりも骨格内部に大きな空間を有する二重六員環 (double-6-ring; D6R) 型シロキサンに着目した。D6R型シロキサンを用いることで、内部空間へのイオン種やガス分子の包接能や、ガス分離能の発現が期待できる。まず、D6R型シリケート (D6R- α CD, Scheme 1) をビルディングブロックとして利用するため、頂点にジメチルシリル (DMS) 基またはジメチルビニルシリル (ViDMS) 基を修飾した (D6R-DMS, D6R-ViDMS, Scheme 1)。さらにヒドロシリル化反応により分子間を架橋することでナノ多孔体 (D6R-HS, Scheme 1) を作製した。



Scheme 1 D6R型シロキサンの有機シリル化とナノ多孔体の合成。

D6R- α CDをクロロジメチルシランまたはクロロジメチルビニルシランと反応させることで、D6R-DMSとD6R-ViDMSが得られたことを ^1H , ^{29}Si NMRおよび質量分析より確認した。Pt触媒存在下でD6R-DMSとD6R-ViDMSのヒドロシリル化反応を行ったところ、不溶性の白色固体が得られた。 ^{29}Si MAS NMRスペクトル (Figure 1A) において、D6R骨格に帰属される Q^4 シグナルおよび $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$ に帰属される新たな M^1 シグナルを観測したことから、D6R骨格を保持したままヒドロシリル化反応が進行したことを確認した。また、未反応のDMS基およびViDMS基に帰属されるシグナルも観測した。これらの

シグナルの積分比から、反応率は66%と算出された。窒素吸脱着測定 (Figure 1B) およびSEM (Figure 1C), TEM分析より、D6R-HSはミクロ孔およびメソ孔を有する多孔体であることが分かった。

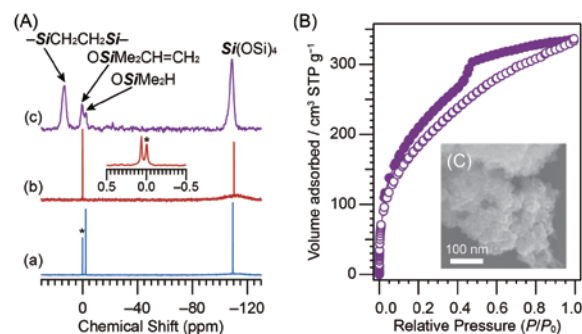


Figure 1 (A) (a) D6R-DMSと (b) D6R-ViDMSの ^{29}Si NMRスペクトルおよび (c) D6R-HSの ^{29}Si MAS NMRスペクトル。D6R-HSの (B) 窒素吸脱着等温線と (C) SEM像。

窒素吸脱着測定より、D6R-HSのBET面積は $701 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と算出され、同様の手法で作製したD4R型シロキサンからなるナノ多孔体 (D4R-HS) のBET面積 ($573 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) よりも高かった。この差は、かご型シロキサン1分子あたりの比表面積の違いに起因すると考えられる。また、 ^{29}Si MAS NMRより、1 gあたりの未反応の有機シリル基の数はD4R-HSよりもD6R-HSの方が多いことが分かった。残存した有機シリル基は、さらなる機能的官能基の導入サイトや還元サイトとしての利用が可能であり、D6R-HSの方がより高密度に反応点を有していることが示された。

DFT計算により得られたD6R型シロキサンの静電ポテンシャルマップ (Figure 2) より、D6R骨格の内部は負に帯電しており、カチオン種の包接が進行すると考えられる。カチオン種として Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Cu^+ を選択し、D6R骨格の外部から内部に包接される際のエネルギー変位を計算したところ、 Li^+ , Na^+ , Ag^+ が骨格内部に包接される可能性が示された。

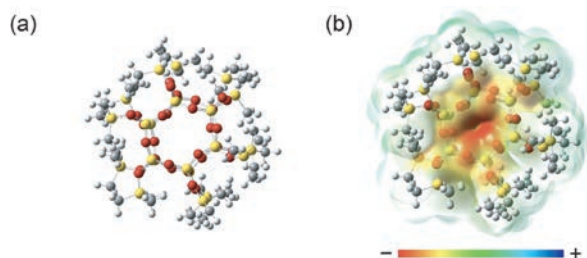


Figure 2 D6R型シロキサンの (a) 最適化構造および (b) 静電ポテンシャルマップ。Reproduced from Ref. 1 Copyright 2024 John Wiley & Sons, Inc.

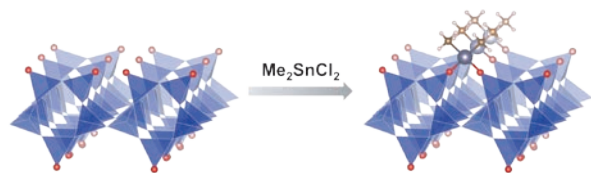
- [1] T. Hayashi, M. Kikuchi, N. Murase, T. Matsuno, N. Sugimura, K. Kuroda, and A. Shimojima, *Chem. Eur. J.* **2023**, *30*, e202304080.

層状オクトシリケート層表面への孤立ジメチルスズ種の固定化^[2]

シリカ表面に固定化された単原子金属種は高い活性を持つ不均一触媒として様々な反応に利用されている。触媒活性の向上やメカニズムの理解に向けて、金属種の担持量や配位環境などを精密に制御することは重要である。孤立金属サイトの効率的な利用のために、アモルファスシリカの表面シラノール基やゼオライト中のシラノールネストへ金属種が固定化される。しかし、これらのシリカ担体には、固定化された金属種の局所構造制御や導入量に課題がある。

層状ケイ酸塩は結晶性のケイ酸塩骨格から成るナノシートと層間カチオンが交互に積層した物質である。層表面にはシラノール (SiOH) 基及びシラノレート (SiO^-) 基が規則的に配列しており、シリル化反応によりシリル基の精密な固定化が検討されてきた。特に向かい合った SiOH/SiO^- 基を有している層状ケイ酸塩 (層状オクトシリケートなど) に対しては、2～4 官能性の有機クロロシランを反応させることで2座のシリル基が固定化されてきた。そのため、層状ケイ酸塩は明確に定義された単原子金属種を固定化する担体として期待されており、 Si-O-M (M は金属原子) を介した孤立金属種の形成も試みられてきた。しかし、これまで金属種として主に反応点の数の制御が困難な Ti が利用されており、局所構造は十分に解明されていない。

本研究では向かい合った SiOH/SiO^- 基を有する層状オクトシリケート (組成式: $\text{Na}_8\text{Si}_3\text{O}_{64}(\text{OH})_8 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) とジクロロジメチルスズ Me_2SnCl_2 の反応により層表面に孤立ジメチルスズ種を形成した (Scheme 2)。まず、イオン交換により層間にヘキサデシルトリメチルアンモニウムカチオンを導入した層状オクトシリケート ($\text{C}_{16}\text{TMA-Oct}$) を作製し、DMF 溶媒中で Me_2SnCl_2 と反応させた。この時、オクトシリケートの反応サイト1つに対して Me_2SnCl_2 を 0.1, 0.25, 0.5, 10 等量添加することで、修飾率を制御した (試料名: $\text{Me}_2\text{Sn-Oct}_X$, $X=0.1, 0.25, 0.5, 10$)。 Me_2SnCl_2 は SiOH 基に対する反応性が高い Sn-Cl 結合と比較的に安定な Sn-C 結合を2個ずつ有するため、層表面の向かい合った SiOH/SiO^- 基に2座で Sn 種を固定化できると考えられる。また、このようなシリカ担体に固定化されたスズ種はルイス酸点として作用し、様々な反応の触媒となることが知られている。



Scheme 2 Me_2SnCl_2 による層状オクトシリケートの表面修飾。Reproduced from Ref. 2 Copyright 2023 The Royal Society of Chemistry.

得られた試料の粉末XRDパターンより、 Me_2SnCl_2 の添加量の増大に伴い、層間隔が減少する傾向が観測された。一方で、面内方向の規則性由来する回折ピークは残存することから、シリケート層の結晶性は保持されていることが示唆された。FT-IRスペクトル及び固体 ^{13}C NMRスペクトルより、 C_{16}TMA カチオンの脱離及びジメチルスズ種の導入が進行していることから、層間隔の減少は層間の C_{16}TMA カチオンが脱離したこと由来すると考えられる。

元素分析より、 Me_2SnCl_2 の添加量の増大に伴い、試料中の窒素量の減少と Sn 量の増大が確認されたことから、 C_{16}TMA カチオンの脱離とスズ種の導入が示唆された。 Sn/Si 比は10等量添加時においても0.14であり、すべての反応サイトにスズが2座で導入されたと仮定した際の Sn/Si 比 (0.25) と比較することで、修飾率は56%と算出された。また、TEMを用いたEDSマッピング (Figure 3) より、オクトシリケートの板状結晶のエッジから徐々に Sn の分布が広がることが観察され、層間へのスズの導入が示唆された。

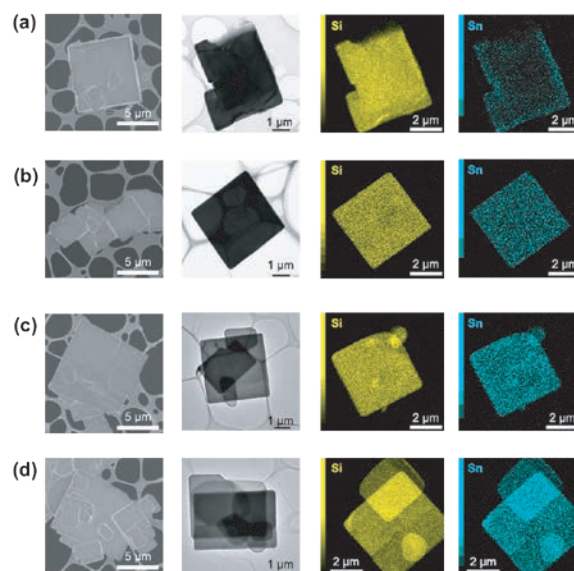


Figure 3 (a) $\text{Me}_2\text{Sn-Oct}_{0.1}$, (b) $\text{Me}_2\text{Sn-Oct}_{0.25}$, (c) $\text{Me}_2\text{Sn-Oct}_{0.5}$, and (d) $\text{Me}_2\text{Sn-Oct}_{10}$ の SEM 像, TEM 像, EDS マッピング像 (Si , Sn)。Reproduced from Ref. 2 Copyright 2023 The Royal Society of Chemistry.

Sn の局所構造の分析のために XAFS 測定を行った。各試料の Sn-K 端 FT-EXAFS スペクトルのカーブフィッティングより、周辺元素 (C または O) からの距離が $2.0 \text{ \AA}$ で4配位状態の Sn 種が観測された。一方で第二配位圏にはピークが観測されなかったことから Sn-Sn 結合の散乱は存在せず、スズ同士の凝集はほとんど存在しないことが示唆される。以上の結果より、層状オクトシリケートの層表面への2座のジメチルスズ種の固定化が確認された。

[2] M. Yatomi, T. Hikino, S. Yamazoe, K. Kuroda, and A. Shimojima, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 18158-18167.

菅原義之研究室

1. はじめに

無機層状物質は、nmレベルの厚みを有する層が積み重なった構造を持つ物質群であり、その一部の化合物では層間に分子やイオンを取り込んで層間化合物を形成するインターカレーション反応が進行する。[1]一方、無機層状物質の層間距離が無限に増加することを剥離とよび、得られるナノシートは極めて異方性が高いナノ材料である。ナノシートの最大の特徴は単原子から数原子の厚みを持つことであり、高い割合の原子・イオンが表面に存在する。[2]

層状構造を有するグラファイトは、炭素の同素体の一つであり、優れた電気伝導性など興味深い性質を有する材料である。グラファイトを剥離することでナノシートの1つであるグラフェンが得られる。[3]グラフェンの作製法の中で、グラファイトを酸化することで層と層の間の結合を弱め、剥離させる手法がある。中でも代表的な手法はHammers法として知られており、過マンガン酸カリウムなどを用いて酸化させる。得られたナノシートは酸化グラフェンと呼ばれ、その表面には、カルボキシル(COOH)基、水酸(COH)基、エーテル(COC)結合などの酸素を含む官能基が存在しており、水中に容易に分散させることができる。[4]グラフェンは優れた電気伝導性を有する半導体であるが、酸化することで電気伝導性は大きく低下する。

モリブデンクラスタ六核錯体 $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]$ は、その発光特性などから注目を集めている。[5]その構造では、モリブデン金属が正八面体の頂点を占有し、正八面体の八つの面にそれぞれ配位子Xが存在して $[\text{Mo}_6\text{X}_8]$ クラスタを形成し、さらにその外側に六つの配位子Lが存在している。(図1A)中でも、光によって励起された錯体は、項間交差をへて励起三重項状態となり、酸素分子と反応し、一重項酸素($^1\Delta_g$)が生成する。[6](図1B)一方、ポルフィリンと酸化グラフェンの複合体では、光励起されたポルフィリンから酸化グラフェンに電子が移動し、移動した電子により活性酸素種が生じることが報告されている。[7]したがって、モリブデンクラスタ六核錯体と酸化グラフェンを組み合わせることで、励起されたモリブデンクラスタ六核錯体の電子が酸化グラフェンに移動し、移動した電子と酸素の反応を経た活性酸素種の生成が期待できる。

そこで本報告では、酸化グラフェンとモリブデンクラス

タ六核錯体の複合化と、得られた複合体の黄色ブドウ球菌の光不活化への応用について述べる。[8]

2. 酸化グラフェンの作製とモリブデンクラスタ六核錯体との複合化

Hammers法によりグラファイト粉末を酸化することで酸化グラフェンを作製した。[9]グラファイト粉末、硫酸、硝酸ナトリウムを混合し、これに過マンガン酸カリウムを加えて反応させた。得られた生成物を水に分散した後、過酸化水素水をゆっくり添加し、洗浄することで酸化グラフェン粉末を得て、ジメチルスルホキシド(DMSO)に分散させることで1 g/LのDMSO分散液を作製した。透過型電子顕微鏡(TEM)と原子間力顕微鏡(AFM)観察結果から、ラテラルサイズは約2~20 nm、厚みは約1 nmであった。

モリブデンクラスタ六核錯体としては $[\text{Mo}_6\text{I}_8]$ ($\text{OCO-C}_4\text{H}_8\text{PPh}_3)_6\text{Br}_4$ (Mo_6)を既報に従って合成し、DMSOに溶解した(1 g/L)。[10]酸化グラフェンDMSO分散液と Mo_6 のDMSO溶液を混合して一晩攪拌した後、これを水で希釈して複合体(Mo_6 /酸化グラフェン)水分散液を得た。

3. Mo_6 /酸化グラフェン複合体のキャラクタリゼーション

Mo_6 /酸化グラフェンのTEM観察では、酸化グラフェンナノシートの表面に 19 ± 8 nmのナノ粒子が存在していた。高角度散乱暗視野法(HAADF-STEM: High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy)による元素マッピングから、ナノ粒子がMoとIを含んでいることがわかり、ナノ粒子は Mo_6 の凝集体であると考えられた。この凝集体は Mo_6 のDMSO溶液を水で希釈した時に生成しており、これが酸化グラフェンナノシート上に存在していたと考えられた。酸化グラフェンと Mo_6 のゼータ電位を測定したところ、酸化グラフェン水分散液は負の値を、 Mo_6 水分散液は正の値を示した。酸化グラフェン上には、水酸基やカルボキシル基が存在していることから、カルボキシル基の解離により酸化グラフェンナノシートは水中で負に帯電していると考えられる。一方、 Mo_6 の Br^- の一部が解離することでナノ粒子は正に帯

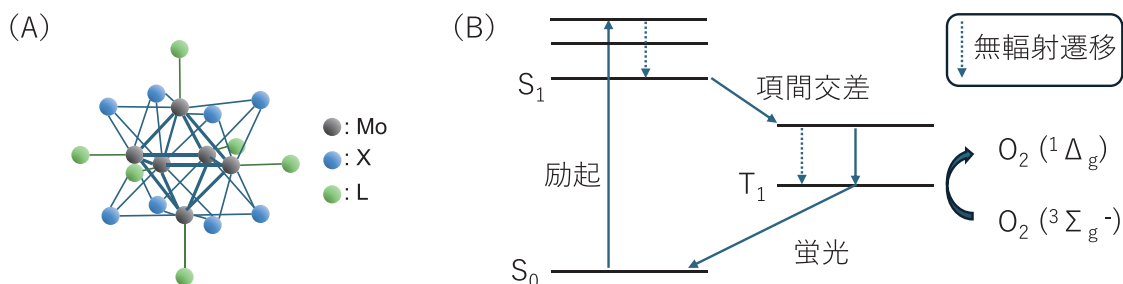


図1 (A) モリブデンクラスタ六核錯体 $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]$ の構造と (B) モリブデンクラスタ六核錯体からの一重項酸素の形成。

電していると思われる。従って両者の間の静電相互作用により、 Mo_6 ナノ粒子が酸化グラフェン上に固定されていると考えられる。

次に、 Mo_6 の光学的性質が複合化によりどのように変化したかを調査した。 Mo_6 、酸化グラフェン、 Mo_6 /酸化グラフェンの400 nmの波長の光で励起した時の最大発光波長 λ 、アルゴン中と空気中での平均蛍光寿命 τ_{Ar} と τ_{Air} 、量子収率 Φ を表1にまとめた。

表1 最大発光波長 λ 、アルゴン中と空気中での平均蛍光寿命 τ_{Ar} と τ_{Air} 、及び量子収率 Φ

サンプル	λ/nm	$\tau_{\text{Ar}}/\mu\text{m}$	$\tau_{\text{Air}}/\mu\text{m}$	Φ
酸化グラフェン	670	0.7×10^{-3}	0.7×10^{-3}	< 0.01
Mo_6	706	88	29	0.24
Mo_6 /酸化グラフェン	722	2.4	2.3	0.01

Mo_6 の発光最大波長は、複合化によりレッドシフトした。それに伴い発光強度が大きく減少し、それに対応して量子収率が大きく減少した。また、 Mo_6 の平均蛍光寿命は、アルゴン雰囲気下の方が大きく、これは空気中の酸素による失活が起こっていることを示している。一方、複合化後は、平均蛍光寿命は雰囲気によらずほぼ同じ値となっている。これは、空気中の酸素による励起三重項状態の失活がほとんど起こらないことを示している。従って、 Mo_6 /酸化グラフェン複合体の失活は、 Mo_6 から酸化グラフェンへの電子移動によって起こっていると考えられる。一重項酸素が Mo_6 /酸化グラフェンでは生成していないことは、約1270 nmに通常認められる一重項酸素のりん光が観測されない実験事実と一致している。

4. 黄色ブドウ球菌の光不活化

黄色ブドウ球菌の光不活性化は、100 μL の黄色ブドウ球菌を Mo_6 、酸化グラフェン、あるいは Mo_6 /酸化グラフェンを最終濃度が0.01 g/Lになるように添加した後、2時間暗所で培養し、ついで460 nmのLED光を15分間照射して行った。光を照射しない実験では、いずれの添加物も黄色ブドウ球菌に対して無害であった。一方、光照射した場合の実験では、酸化グラフェンは無害であったのに対し、 Mo_6 と Mo_6 /酸化グラフェンの添加により、黄色ブド

ウ球菌のコロニー数は減少した。 Mo_6 の添加ではコロニー形成単位は $29 \pm 12\%$ に減少したのに対して、 Mo_6 /酸化グラフェンの添加では $0.06 \pm 0.01\%$ にまで減少した。これは、 Mo_6 /酸化グラフェンでは、光照射により生じた励起三重項状態の Mo_6 から酸化グラフェンへの電子移動が起こり、移動した電子により活性酸素種が生じ、この活性酸素種により黄色ブドウ球菌が不活性化されたものと推定される。

5. ま と め

モリブデンクラスタ六核錯体 Mo_6 を酸化グラフェンと組み合わせることで、黄色ブドウ球菌を効率的に光不活性化することに成功した。その機構では、光励起された三重項状態の Mo_6 から酸化グラフェンに電子移動が起こり、移動した電子が酸素と反応して活性酸素種が生じ、これが黄色ブドウ球菌を不活性化したものと推定された。本手法の有効性から、本手法はさまざまな技術に応用展開が可能と思われる。

参考文献

- [1] Intercalation Chemistry, edited by M. S. Whittingham and A. J. Jacobson, Academic Press (1982).
- [2] V. Nicolosi *et al.*, *Science*, **340**, 1226419 (2013).
- [3] 谷口貴章ら, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **71**, 154 (2024).
- [4] T. Terasawa and K. Saiki, in "Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials, Fundamentals and Applications of Two-Dimensional Systems", edited by T. Nakato, J. Kawamata, S. Takagi, p. 101, Springer Japan (2017).
- [5] N. A. Vorotnikova *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **500**, 215543 (2024).
- [6] K. Kirakci *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **5481**, 215048 (2023).
- [7] A. R. Monteiro, *et al.*, *Chem Plus Chem*, **85**, 1857 (2020).
- [8] R. Guégan *et al.*, *Inorg. Chem.*, **62**, 14243 (2023).
- [9] W. S. Hummers, Jr. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
- [10] K. Kirakci *et al.*, *Biomater. Sci.*, **7**, 1386 (2019).

鈴木進補研究室

1. はじめに

2023年度、本研究室では、主に以下の研究を行った。

1) 静電浮遊法におけるTi-6Al-4V中に添加したヘテロ凝固核TiCの溶解挙動、2) 各種浮遊法における対流および温度勾配下でのTi-6Al-4Vの凝固挙動、3) 液体Al中の不純物拡散係数測定における濃度条件の最適化、4) Soret効果濃度誘起を用いた溶液の拡散係数測定における精度向上、5) IF鋼におけるXRDを利用した転位密度解析の適正化、6) CaOを用いたNi基合金におけるBi除去効果と無害化効果の解明。以下に研究成果の一例を紹介する。

2. 静電浮遊法におけるTi-6Al-4V中に添加したヘテロ凝固核TiCの溶解挙動

金属積層造形において、母相Ti-6Al-4V粉末にヘテロ凝固核としてTiC粉末を添加し溶融凝固させることで、結晶粒が微細化し強度が向上することが知られている。しかし加熱中にTiCが溶解し、微細化の核として機能しない恐れが示唆された。本技術の普及にはTiCの溶解速度論を解明し、結晶粒微細化に適切な加熱量を明らかにすることが重要である。そこで本研究では、対流や壁面等のTiC以外の核生成要因を排除できる地上静電浮遊法(ESL)にて溶融凝固実験を実施した。ESL実験の加熱条件がTiCの溶解挙動に与える影響を示し、TiCの溶解速度式を明らかにすることを目的とした。

Ti-6Al-4V粉末に対し、TiC粉末を5 mass%添加した混合粉末をSPS焼結した後、安定浮遊のためにアーク炉にて球形に成形し、ESLにて溶融凝固させた。融点 T_M 以上の時間範囲で試料温度の二乗 T^2 を積分した、加熱積分値 $I(T, t)$ の異なる複数試料を取得した。実験後試料を研磨し、断面のGrainマップを電子線後方散乱回折(EBSD)法で取得した。次に試料断面をエッチング処理した後、走査電子顕微鏡(SEM)と電子プローブ微小分析器(EPMA)で凝固組織を観察し、母相に残存するTiC量を解析した。本研究では、拡散界面モデルにより材料の組織形成を計算するフェーズフィールド(PF)法を用いて、液相Ti中に配置した固相Cの溶解シミュレーションも実施した。

各加熱積分値に対する凝固組織と残存TiC量の相関より、加熱積分値が $1.5 \times 10^8 \text{ K}^2 \cdot \text{s}$ 未満の時、結晶粒は微細化し、塊状炭化物が確認された。TiとCの組成比が約1:1であることや、添加TiCと同様の形状をしていることから、残存TiCであると考えられる。加熱積分値の増加に伴い残存TiC量は指数関数的に減少した。凝固時間に対して固相率が指数関数的に増加するJohnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov式の対称性が、TiCの溶解において成立しているといえる。続いて拡散理論に基づいて溶解速度式を作成した。球座標系におけるフィックの第二法則と質量保存則を連立し、近似解を算出した。拡散係数を 1×10^{-9} から

$1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ まで変化させ、溶解速度式をTiCの粒度分布の各粒に適用した。粒度分布を体積積分することで、加熱積分値に対する残存TiC量を算出した。拡散係数が $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ の時ESL実験結果と概ね一致した。液相(10^{-9})、固相(10^{-14})、粒界中(10^{-10})の拡散係数の平均のオーダーであることから、複数の拡散形態によりTiCの溶解が起こっているとわかる。

以上より、TiC 5 mass%添加試料にて、ESL実験における加熱積分値を $1.5 \times 10^8 \text{ K}^2 \cdot \text{s}$ 未満に抑制すると、TiCが残存し結晶粒が微細化する。拡散理論から算出されたTiCの溶解速度式を適用することで、加熱積分値に対する残存TiC量を見積もることが可能であるといえる。

3. 各種浮遊法における対流および温度勾配下でのTi-6Al-4Vの凝固挙動

鋳造や金属積層造形において、溶湯内の対流や温度勾配が造形品の結晶粒分布および機械的性質に影響を与える。よって、様々な環境における核生成や結晶成長挙動を知り、ミクロ組織を制御する必要がある。そこで、擾乱の少ない地上静電浮遊法(ESL)や、大きな試料内対流を有する電磁浮遊法(EML)、温度勾配を有するガス浮遊法(ADL)で試料を溶融凝固させ、そのミクロ組織を比較することで、各環境での凝固挙動を解明できると着想した。また、不均質核生成により結晶粒微細化を促進するヘテロ凝固核を添加することで、限られた浮遊試料径においてもミクロ組織の顕著な違いを得られると考えた。以上より、本研究ではESL, EML, ADLで凝固した金属試料のミクロ組織観察を通して、試料内対流や温度勾配が凝固挙動に与える影響の解明を目的とした。

試料は、金属積層造形等で汎用性の高いTi-6Al-4V粉末と、そこにヘテロ凝固核TiCを2, および5 mass%添加した混合粉末を用意し、それぞれ放電プラズマ焼結し作製した。ESL, ADL試料は浮遊を安定させるため、アーク溶融にて球形に成形した。各浮遊法にて、試料を溶融凝固させ、試料の温度履歴から過冷度 ΔT を取得した。ESLでは、クーロン力により試料を浮遊させ、レーザーで3方向から加熱した。EMLでは、ローレンツ力を利用して試料を浮遊させ、上部からレーザーで加熱した。ADLでは、Arガスジェットにより試料を浮遊させ、上部からレーザーで加熱した。実験後、X線コンピュータ断層撮影(CT)解析にて試料内外の形状を取得した。また、機械研磨した試料断面を光学顕微鏡で観察した。さらに、後方散乱電子回折解析にて取得した断面の結晶方位マップから、旧 β 粒(初晶粒) Grainマップを作成し、単位面積当たりの結晶粒数 n を算出した。

2または5 mass%のTiC添加により ΔT が30 K以下に減少し、結晶粒が微細化した。よって、いずれの浮遊法に

においても、TiCが核生成サイトとして機能すると言える。ESL試料断面では、試料中心付近の旧 β 粒界に重なる位置で、不定形の空隙が確認された。これらの空隙は凝固収縮により生じたものだと考えられ、試料の最終凝固部は試料中心付近であったと言える。ESLでは、真空雰囲気に接して比較的低温である試料表面付近のTiCから核生成する。よって、液滴外縁に生成した固相の殻が液相部分の冷却を抑制しながら、内部に向けて等方的に結晶成長すると考えられる。EMLでは、試料断面全体を通して柱状晶が放射状に分布していた。また、光学顕微鏡観察においても、デンドライト組織が半径方向に成長した様子を確認した。先行研究での数値シミュレーションによると、電磁力の影響を受けた液滴には $Re \approx 7730$ の円を描くような対流が存在すると報告されている。また、結晶は流れの下流側で成長しにくく、非対称な結晶が生成されることが報告されている。よって、試料内対流の影響を強く受ける環境下においては、対流が特定方向への結晶成長を促し、流れと垂直方向に伸長した柱状晶を形成すると考えられる。TiC 5 mass%添加ADL試料の下部には比較的粗大な柱状晶が、上部には微細な等軸晶が観察された。また、X線CT解析より、浮遊状態での試料上下表面の粒界にくぼみが観察された。このことから、ADL試料の最終凝固部は試料表面であると考えられる。ADLでは、ガスジェットが当たる試料下部とレーザー照射点である上部にかけて温度勾配 $G \approx 132 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ が存在すると報告されている。よって、試料下部から上部に向けて一方向凝固する過程で、凝固潜熱により結晶成長が抑制されるとともに、固液界面での合金元素の濃縮により組成的過冷却が増大する。その結果、液相部分に残存していた多くのTiCから新たに核生成すると考えられる。このことから、温度勾配下では、低温部から高温部にかけて、結晶形状が柱状から等軸状に変化すると言える。

以上より、ESLでは、表面付近のTiCから核生成後、内部に向かって等方的に結晶成長する。一方、EMLのように試料内対流が大きい環境下では、結晶は流れと垂直方向に向かって柱状晶を形成する。また、ADLのように大きな温度勾配がある環境下では、低温部から高温部に向かって結晶成長し、特にTiC 5 mass%添加時は柱状晶から等軸晶へ遷移する。

4. 液体Al中の不純物拡散係数測定における濃度条件の最適化

液体金属の不純物拡散係数は凝固プロセスを解明する上で重要な物性値である。先行研究ではシアーセル法を用いて溶媒Sn中の不純物拡散係数を測定し、予測式が提案されている。しかし、この予測式が液体構造の異なる他の溶媒元素において成立するか不明である。そこで液体構造の異なる溶媒Al中における溶質Snの不純物拡散係数測定を行った。液体Alを溶媒としたとき、次のような2つの課題がある。測定試料の理想溶体とみなすために、拡散係数

の測定を低Sn濃度条件で行う必要がある。しかし、低濃度にすることで実験装置のわずかな温度差によって対流が生じてしまう恐れがある。さらに、低濃度条件では純Al中に混入するわずかなSn (c_{bg}) によって拡散係数の不確かさが増加する恐れがある。そこで本研究では、以上2点の要因が不純物拡散係数の測定精度に与える影響、及び高精度測定に必要な初期Sn濃度の閾値を明らかにすることを目的とした。

シアーセル法を用いて実験を行った。合金試料はAl-3 at.%Snとなるよう秤量し、(i) 4つのキャピラリーで異なる初期Sn濃度 c_0 となるように作製した試料と(ii) c_0 が一定のように作製した試料を作製した。作製した合金試料を装置下部に配置し、試料密度が重力方向に常に単調増加する安定密度配置とすることで、自然対流を抑制した。初めに試料が分離した状態で973 Kまで加熱・均質化し、中間セル(No. 2)を挿入することで、4組のキャピラリーを同時に拡散させた。拡散開始から(i) $t_{diff} = 21600 \text{ s}$ 、(ii) $t_{diff} = 14400 \text{ s}$ 後、キャピラリーをそれぞれ20個のディスクに分離・冷却した。それぞれの試料を混酸で溶解し、ICP発光分光分析装置(ICP-OES)でSn濃度を分析した。また、COMSOL Multiphysics[®]を用いて流体解析を行うことで実験中の対流挙動を検証した。拡散実験中の濃度・速度分布を可視化するために、Fickの法則、Navier-Stokes方程式、連続方程式、エネルギー保存則を用いて計算した。

取得した濃度分布を誤差関数にフィッティングし、拡散係数 D_{SnAl} を算出した。(i)の時、 D_{SnAl} は c_0 が小さい試料ほど、大きな値を示した。(ii)の時、 D_{SnAl} は $(6.27 \pm 0.04) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ で、相対標準偏差は0.6%となり、再現性の高い結果となった。流体解析の結果、見かけの拡散係数が再現性実験での測定値の $\pm 10\%$ 以内となった。そのため、 D_{SnAl} に影響を与えるほどの対流挙動は確認できなかった。一方で c_{bg} を変えてフィッティングを行った結果、 c_0 が低い時、 c_{bg} が変動により D_{SnAl} の不確かさが増加した。バックグラウンド比 $c_{bg}/c_0 < 0.003$ で D_{SnAl} が再現性実験での測定値の $\pm 10\%$ 以内となった。

流体解析の結果、拡散係数に影響を与えるほどの対流は確認できなかった。 c_0 が低い時、 c_{bg} の変動により D_{SnAl} の不確かさが増加した。バックグラウンド比 $c_{bg}/c_0 < 0.003$ でバックグラウンドの影響を抑えた拡散係数測定が可能であると明らかにした。

5. Soret効果濃度誘起を用いた溶液の拡散係数測定における精度向上

液体の拡散係数測定は、物質の輸送現象を理解する上で重要である。従来の拡散実験は、繰り返し同一試料を用いることができず、非効率的であった。そのため、Soret効果による微小な濃度誘起を用い、その後等温拡散過程を光学装置で非接触分析する、同一試料での繰り返し測定法が提案された。しかし、光学的ノイズを含む極微少な濃度変化を考慮し、いかに高精度・高確度で拡散係数測定を行う

かが課題である。本研究の目的は、Soret効果を利用した拡散係数測定において、精度向上手法及びその要因究明である。

本研究において、過去に“*Soret-Facet Mission*”で得られた干渉縞画像を解析した。この実験では試料溶液salol-2.58mol% *tert*-butyl alcoholをガラス容器に充填した後、鉛直方向に対して付与温度差 ΔT_{app} ($= 6, 10, 20, 30 \text{ K}$)を与え保持することで、Soret効果により濃度勾配を誘起させた。その後、温度付与を解除し、均質温度における干渉縞を2波長干渉計で取得した。

観測視野の各 (X, Y) 座標における干渉縞強度時間変化 I を取得した。次に、各 I を輝度法により位相解析し位相変化量 $\Delta\phi$ を取得した。温度定常後の位相変化量 $\Delta\phi$ を位相-濃度関係式に代入し濃度変化量 ΔC に変換した。 ΔC に有限差分化拡散方程式を適用することで、見かけの拡散係数 D を取得しヒストグラム化した。ここで、 Δx : x 方向の空間差分、 Δt : 時間 t の時間差分である。ヒストグラムの指定した範囲における平均値を拡散係数の代表値 D とした。

濃度変化量 ΔC と時間 t の関係において、解析結果と理論曲線を比較すると傾向は概ね一致しており、時間の経過と共に ΔC は減少した。空間差分 $\Delta x = 1 \text{ pixel}$ 、時間差分 $\Delta t = 66 \text{ s}$ の時の見かけの拡散係数 D の分布より、時間が経過しても D の明確な相関性は発現しなかった。これは、 Δx が微小であると解析点と隣接する画素における濃度変化量 ΔC に差異が生まれにくいことが原因である。そのため、十分な大きさの Δx を指定する必要がある。

空間差分 Δx と拡散係数 D の関係より、 D は Δx が大きくなるにつれて増加し、約200 pixelsで最大となり、その後減少する傾向を示した。 Δx が小さいとき、気泡や粉塵などのノイズが相対的に大きく影響するため拡散係数の算出精度は低下する。また Δx を大きくするとノイズの影響を低下させることは可能だが、解析点数が減少し十分な解析精度が担保できない。そのため、特定の Δx にピークを有する挙動を示した。

次に、空間差分 Δx を増加させた際に最大となる拡散係数に対して、ヒストグラムを作成し標準偏差 σ を求めた。標準偏差 σ と付与温度差 ΔT_{app} の関係にて、標準偏差 σ は概ね一定であったことから、本研究では実験条件によらず精度の高い解析が行なえた。

拡散係数は、気泡や粉塵によるノイズ及び解析点数により算出精度が変化する。ノイズの影響を低減でき十分な解析点数を担保できる空間差分 Δx を有限差分化拡散方程式に代入することで、より精度の高い拡散係数が算出可能であることが明らかとなった。

6. IF鋼におけるXRDを利用した転位密度解析の適正化

金属材料に与えた塑性ひずみを保持することで材料の応力が経過時間とともに低下する応力緩和現象は、塑性変形時における深絞り性の向上やスプリングバック量の減少に

効果的である。その際転位密度がひずみ保持時間依存で発達していくモデルが提案されているが、実際の組織とモデルとの対応は不十分である点が課題である。そのため本研究では転位密度と応力緩和挙動にどのような相関性があるかに着目し、炭素含有量が微量なIF鋼を研究対象にした。転位密度測定では主にX線回折(XRD)によるプロファイル解析が用いられているが、予備実験において測定毎の算出誤差が約50%と大きく、また算出した転位密度が負の値になってしまった。ゆえにIF鋼の転位密度と応力緩和依存性を吟味するためにはプロファイルに対する平滑化処理や回折面の選択方法等、解析方法を適正化させる必要があると着想した。本研究では、引張変形させたIF鋼の転位密度をXRDによって引張後経過時間毎に算出し、プロファイル処理法や解析時の回折面選択法を変化させることで転位密度を高精度に算出する手法の適正化を目的とした万能試験機を用いてIF鋼のJIS5号試験片に対し引張試験を行った。5 mm・min⁻¹の速さでクロスヘッドを移動し、試験片に貼られた標線シールの移動量をビデオ式非接触伸び計で読み取ることで公称ひずみを算出した。公称ひずみが21%に達するまで引張り、達したと同時に除荷した。除荷後、試験片中央部をファインカッターによって20 mm×20 mmの大きさに切り出しXRD実験の測定試料とした。XRD実験では、試料をXRD装置内部のステージ上に設置し位置調整を行った。調整後、走査範囲 $2\theta = 40\text{-}140 \text{ deg}$ 、走査速度0.2 deg・min⁻¹でX線を走査し引張IF鋼のプロファイルを取得した。XRD実験によって得られた引張IF鋼プロファイルの生データに対しK α 2ピーク除去、バックグラウンド(BG)処理を施した。転位密度は処理をしたプロファイルの各ピークにおける半値幅を修正Williamson-Hall法(mWH法)、及び修正Warren-Averbach法(mWA法)に適用することで算出した。

平滑化無しでは転位密度の標準偏差が小さい傾向にあり、回折強度の低い(220)を解析に入れない場合は算出した転位密度が負の値にならずに得られた。これは平滑化をすると過度にピークが補正され回折ベクトルが変化してしまうことが考えられるほか、低強度の回折面を解析に含むと測定毎の強度誤差が大きくなってしまふことで半値幅誤差が大きくなることが考えられる。回折面選択の適正化による転位密度算出精度向上を検討するため、引張後12072 hから12096 hまで3連続で測定し、回折強度の低い(220)の有無を比べたときの転位密度算出誤差結果を求めた。その結果、転位密度の最大値と最小値の差を平均値で除して求めた算出誤差は、(220)を除くことにより28.2%から6.8%に改善した。

引張IF鋼の転位密度解析において、プロファイル処理時は平滑化処理をせずにK α 2線ピーク除去、BG処理を行い、低強度の回折面を転位密度解析から省くことで転位密度算出誤差が低減し、転位密度算出が適正化できることを明らかにした。

7. CaOを用いたNi基合金におけるBi除去効果と無害化効果の解明

近年、使用済みNi基合金の直接完全リサイクル技術が研究されている。その際、合金中の不純物元素の制御が求められている。中でも、Biが5 ppm混入してしまうと、Ni基合金のクリープ特性が80%低下すると報告されている。蒸発によるBiの除去がよく知られているが、蒸発により除去できない極微量の残存Biを他の方法で除去する必要がある。Ca-CaF₂によりNi基合金NCF-1中のBiと、CaO-CaF₂によりFe中のBiが除去可能であることが報告されたが、CaF₂は環境に悪影響があり、利用が制限されている。また、Ni基合金においてCaOるつぼ溶解によるSとSbの除去効果が確認されており、偏析抑制による合金の耐酸化性向上に繋がるのが明らかになった。しかし、同じ低融点元素Biへの効果は不明であり、Biの除去に加えてBiの固定化による合金耐酸化性の向上という無害化が期待される。以上から、CaOによるBiの除去効果とBiを含む合金の無害化効果の解明を目的とした。

石英管中を0.1 kPaまで減圧した後に、50 kPaのAr雰囲気とし、500 gのNi-9.8 wt.%Al合金を高周波誘導加熱装置で加熱した。1873 Kまで加熱した後、0.05 g (合金に対して100 ppm)の純BiをNiチューブに入れた状態で溶湯中に投入した。Biの均一化を60 s行い、緻密質CaO丸棒を溶湯の中に浸漬させた。浸漬後の保持時間は60, 300, 600 sとした。また、CaO丸棒未浸漬実験として、Biの均一化後に丸棒未浸漬で保持した。その際、保持時間は0, 60, 300, 600 sとした。さらに、同じ手順で1000 ppmのBiを入れてCaO丸棒を150 s浸漬させたものと、CaO浸漬なしかつ保持時間0 sの実験をそれぞれ行った。実験後に、凝固した合金から5 mmの立方体を切り出し、1373.15 K, 3600 sの酸化実験を繰り返し、質量変化を測った。分析について、発光分光分析装置(ICP-OES)で合金中のNiとAl、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)でBiの残存濃度をそれぞれ分析した。また、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)分析とX線光電子分光法(XPS)でCaO丸棒におけるBiの存在箇所と生成した化合物を確

認した。さらに、エネルギー分散型X線分光法(EDS)で試料中のBiとCaの存在箇所を特定した上で、集束イオンビーム(FIB)加工を施した。最後に、加工済みの試料を透過電子顕微鏡(TEM)でナノビーム電子回折(NBED)像を取得し、生成した化合物の有無と種類を確認した。

ICP-MSの元素分析結果によると、丸棒の浸漬にも関わらず100 ppmのBiを投入した後に、Biの濃度は600 sの間に約5 ppm減少した。また、丸棒浸漬の有無による差を比較したところ、有意な差は見られなかった。

EPMAおよびXPSの解析において、100 ppmのBiを投入した溶湯に浸漬させたCaO丸棒から、Biは検出されなかった。その一方、1000 ppmのBiを投入した溶湯上に吊り下げた丸棒において、Biは検出された。以上から、吊り下げた丸棒についてのBiが蒸発したものと考えられる。また、CaOによるBi除去量は 1×10^{-3} ppm以下の可能性があるため、検出されなかったと考えられる。繰り返し酸化試験結果から、浸漬の保持時間が長いほど、蒸発でBi濃度が減少したことから、Bi濃度が減少するにつれ、合金の耐酸化性が向上することがわかった。また、CaOの浸漬によって、合金の耐酸化性が向上した。EDSにて得られた合金の元素マップによると、Bi, Ca, Oは同じ場所にあることがわかる。さらに、TEM分析により得られたNBED像を用い、電子回折のデータを算出した。また、過去のデータを比較したところ、Ca₉Bi₁₀O₂₄だと推定できる。以上から、合金中のCa, Bi, OはCa₉Bi₁₀O₂₄を生成することにより合金の耐酸化性を向上させたと考えられる。

CaOを用いたNi基合金におけるBiの除去効果と無害化効果について、以下を明らかにした。(i) Bi除去効果においては、CaOによるBiの除去量は 1×10^{-3} ppm以下の可能性があるため、検出されなかったと考えられる。(ii) Bi濃度は高いほどNi基合金の耐酸化性が悪化することが確認された。また、Biを含む合金へのCaO浸漬により耐酸化性を向上させることができることも確認された。これは、合金中のCa, Bi, OがCa₉Bi₁₀O₂₄を生成するためと考えられる。

関根泰研究室

表面プロトニクスの機能・学理解明

1. 緒 言

表面プロトニクスの解明は、電気化学的および触媒的応用にとって重要である。我々は、交流インピーダンス法を用いて、低温 (423-573 K) における CeO_2 などの酸化物材料の表面伝導特性を調べた。表面プロトニクス現象は、プロトン伝導性燃料電池、プロトン交換膜、電気化学ガスセンサーなどに応用される。さらに、表面プロトニクスは不均一系触媒反応においても重要な役割を果たしている。表面プロトン伝導は、 H_2O などの存在下、室温から 773 K の温度で観察される。ここでは分子の表面への吸着が重要な役割を果たすため、比表面積が大きい材料が好ましい。 H_2O 吸着の場合、多層の吸着が低温では形成され、酸化物上の化学吸着水層と物理吸着水層を通して、それぞれグロース機構とビークル機構に従って移動する。どちらのメカニズムが優先するかは、温度と相対湿度との関係における水層の厚さに依存する。乾燥条件では、水素の解離性吸着によりプロトン-電子対が生成され、生成したプロトンは、ホッピング機構によって表面格子酸素上を移動する。この際には表面に金属 (例えば Pt) の存在が必要であると考えられている。

2. 研究成果

交流インピーダンス法は、電気的特性を構成要素 (バルクと粒界など) に分離でき、その後の定量化が容易であるため、その評価には有望な手法である。我々はすでに、これまでの研究で H_2O 雰囲気下での表面プロトン伝導性は、解析に適した等価回路を用いて定量化できることを示してきた。この等価回路には、バルクおよび粒界成分と表面成分が含まれており、これにより吸着水層における表面プロトン輸送を直接評価することができる。しかしドライな環境下での表面プロトン伝導のより一般的な理論については不明であった。

そこで本年度、我々は、多孔質 CeO_2 上でドライな雰囲気下で誘起される表面プロトン伝導特性を調べた。そして、これらの特性を分圧依存性の観点から解釈するモデルを提案した。測定試料としては、先に表面プロトニクスが観測された CeO_2 (JRC-CEO-1) を用いた。

まず、雰囲気を変えた CeO_2 の表面イオン伝導率の温度依存性を図 1 に示す。これらのデータから、雰囲気の変化によって伝導率が数桁上昇した。

表 1 に示すように、伝導の活性化エネルギーの変化も観察され、伝導メカニズムまたは伝導性キャリアの変化を示唆している。これまでの我々の研究によると、相対密度が 60% 前後の多孔質試料は、吸着種による伝導を評価しやすい事がわかっている。

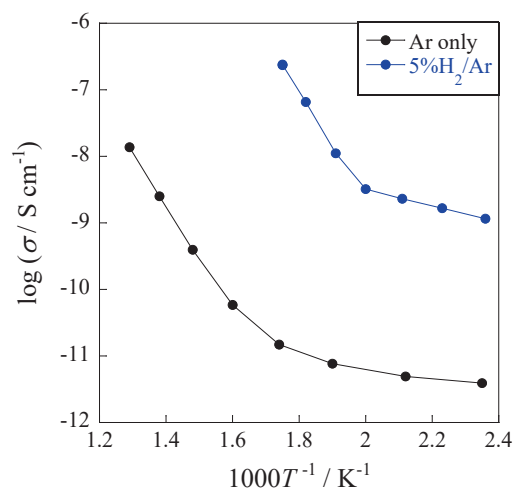


図 1 伝導度の温度依存性

表 1 各領域での伝導のみかけ活性化エネルギー

Condition	Activation energy eV
Ar only (> 573 K)	1.33
Ar only (< 573 K)	0.18
5% H_2 /Ar (> 500 K)	1.48
5% H_2 /Ar (< 500 K)	0.24

表 2 各温度における同位体効果

Temperature K	$\sigma_{\text{D}_2}/\sigma_{\text{H}_2}$
573	0.79
548	0.67
523	0.59
498	0.72
473	0.69
448	0.68
423	0.69

次に、同位体効果を調べ、支配的な伝導キャリアを特定した。その結果、表 2 に示すように、各測定温度において同位体効果が確認された。これらの結果は、ホッピング機構がもたらす障壁の違いによって説明可能である。移動障壁は、O-H 基底状態と O-D 基底状態のエネルギーが異なることがよく知られている。古典理論によれば、伝導率に対する H/D 同位体効果の理論値は、0.7 程度と予測される。表 2 に示すように、理論値は実験的に得られた値に近い。したがって、ドライな雰囲気でもプロトンが支配的な伝導キャリアであり、ホッピング機構を介して移動していることが推測できる。バルクのプロトンはこのような低温では伝導できないため、これらの結果は、プロトン伝導が酸化物表面で起こり、 CeO_2 では起こらないことも示している。

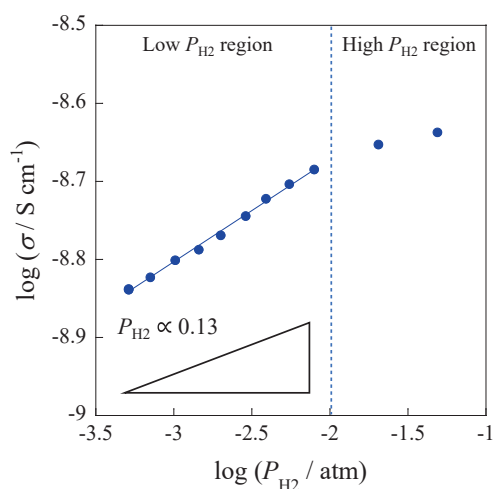


図2 各分圧における表面伝導

次に、分圧依存性の影響を調べた。図2に示すように、伝導率は分圧の増加に伴って増加し、分圧の低い領域では、傾きは0.13であったが、分圧の増加とともに徐々に飽和した。これは高被覆率な状態では伝導度は飽和することに起因する。

3. おわりに

このように、多孔性CeO₂を交流インピーダンス法を用いて表面プロトニクスを評価した結果、分圧変化や同位体交換によって顕著な差異が観察され、ドライな環境下でも表面プロトン伝導が起こりうることを実験的に示すことができた。今後これらをふまえて、表面プロトニクスの応用展開を進めて行きたい。

参考文献

1. Yasushi Sekine *et al.*, Quantitative investigation of CeO₂ surface proton conduction in H₂ atmosphere, *Chemical Communications*, 58, 10789-10792, 2022.
2. Yasushi Sekine *et al.*, Enhanced activity of catalysts on substrates with surface protonic current in an electrical field - a review, *Chemical Communications*, 57, 5737-5749, 2021.
3. Yasushi Sekine *et al.*, First observation of surface protonics on SrZrO₃ perovskite under H₂ atmosphere, *Chemical Communications*, 56, 2699-2702, 2020.

多辺由佳研究室

1. キラル気体透過によるアキラル液晶分子の集団回転

1-1. 研究背景

棒状の低分子からなる液晶相の一つに、分子が長軸を一定角度傾けて層状に積み重なった、スメクチックC (SmC) と呼ばれる相がある。厚さを数ナノメートルから数十マイクロメートルまで自在に制御でき、また分子1層という極薄状態でも液晶特有の光学異方性を示すことから、機能性超薄膜として利用されている。このSmC相に少量(数パーセント程度)のカイラルドーパントを加えると、カイラルSmC相、別名SmC*相となる。SmC相とSmC*相との違いは鏡映対称性の有無だけであるが、SmC相が常誘電であるのに対しSmC*相は強誘電性を示し、またC*相では層の法線方向に沿って分子長軸の方位角が螺旋状に振れるという特徴を持つ。カイラリティの効果はこのような静的構造だけでなく非平衡状態でも見られ、その一つが、SmC*相の層法線方向に物質の流れを与えた時に生じる液晶分子集団歳差運動である。我々はこれまで異なる化合物で構成されるSmC*相に様々な蒸気を透過させ、液晶分子の一方方向回転が物質の組み合わせによらない普遍的な現象であることを示した。この交差相関は、質点の弾性衝突のような単純なモデルでは説明できず、現象論を与えられているが、ミクロなメカニズムは未だ解明されていない。本研究では、物質流からトルクへの変換機構を探るヒントとなる実験として、「アキラルなSmC相の薄膜にキラルな気体を透過させた時に一方方向回転は起きるか」という問いに取り組んだ。

1-2. 実験手法

室温近傍の広い温度域でSmC液晶相をとるフェニルピリミジン系混合液晶を用いて、100 nm~1000 nmの厚さの薄膜を作製した。透過させる気体には、リモネン(+と-)及び乳酸(L-とD-)を用いた。+と-, LとDはカイラリティ反転を意味する。実験に用いた自作の系を図1に示す。液晶化合物を金属薄板にあけた直径1 mmの穴に張り、前述の気体を透過させたときの配向を偏光顕微鏡で観察した。また膜内の流動場を調べるため、トレーサーとして直径10 μm程度の微粒子を膜に分散させ、その動きを同時に追跡した。

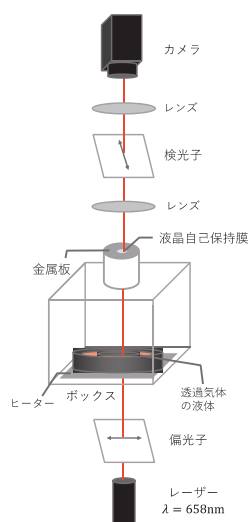


図1：実験系の概略図

1-3. 実験結果

最初に参照実験として、SmC膜に水蒸気及びエタノール蒸気を透過させ、アキラル液晶-アキラル透過気体の組み合わせでは回転が起きないことを確認した。

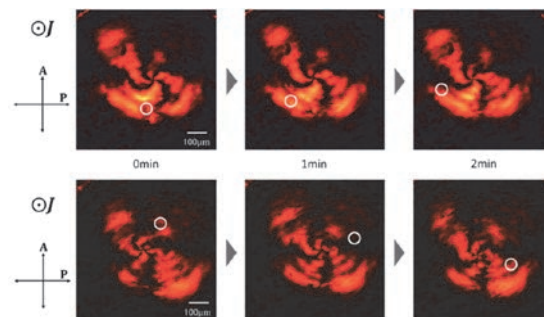


図2：リモネン(-) (上段)、L-乳酸(下段)を透過させた時の液晶膜の偏光顕微鏡像(左から1分ごとの時間経過)。膜厚はいずれも148 nm。白丸で囲われているのはトレーサー粒子。

図2にリモネン(-)およびL-乳酸を透過させた時の、SmC膜の偏光顕微鏡像を示す。円形の穴に張られた膜は、金属と接する円周上での配向規制(アンカリング)と配向弾性との競合により、中心に配向欠陥を持つスパイラル配向をとる。この膜にリモネンおよび乳酸を透過させた前後で、配向場の変化はほとんど見られなかった。一方、気体透過中のトレーサー粒子を追跡したところ、図2で確認できるように、リモネン(-)とL-乳酸どちらの場合にも時計回りの流動場が生じていた。ここで観察された一方方向回転が、SmC*膜で見られる流れとトルクの交差相関と同様の現象であるとするれば、液晶の配向ベクトル $\mathbf{n}$ にかかるトルクは、以下の式にしたがうと予想される。

$$\tau = \nu c \times (\mathbf{n} \times \mathbf{J}) \quad (1)$$

c はSmC相で定義される、配向ベクトルを層面に射影した単位ベクトルで、 $\mathbf{J}$ は単位面積・時間あたりの気体の透過量を表すベクトルである。 ν は交差相関係数で、カイラリティ反転によって符号を変える。アキラルな液晶とキラルな透過気体の組み合わせでも(1)式が成立するかを調べるため、気体のカイラリティを反転させて、リモネン(+)およびD-乳酸を同じ膜に透過させた。結果は予想に反し、いずれの気体でもトレーサー粒子の有意な一方方向回転は確認されなかった。リモネン(-)とL-乳酸を透過させた時の時計回りの渦流の発生は、100回近い試行において観察され、再現性がある。しかしカイラリティ反転が成立しなかったため、観測された時計回りの渦流が環境要因による熱揺らぎもしくは平衡状態に向かう過渡的な動きである可能性を考え、長時間観測を行った結果を図3に示す。平衡状態をみるため、気体透過開始から1時間経過した時点まで待ち、そこから30分間以上にわたりトレーサー粒子を追跡した結果、一定の角速度での膜中心周りの安定

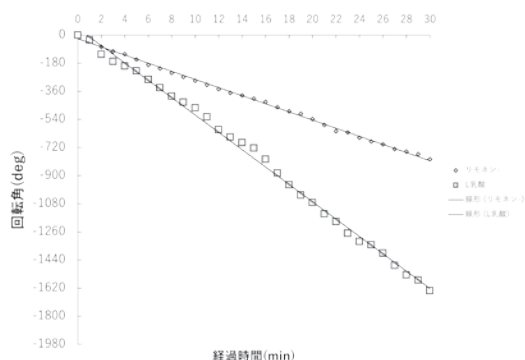


図3：リモネン（-）とL-乳酸透過時のトレーサー粒子の位置（角度）の時間変化

な回転を改めて確認した。現時点で、カイラリティ反転に対して渦流が逆転しない理由は断定できないが、一つの可能性を後述する。図3は回転が動的平衡状態であることだけでなく、リモネン（-）とL-乳酸では透過による回転効率が異なることも示している。透過量と発生する渦流の速さの関係を調べた結果を下表に示す。単位面積・時間で同じモル数の気体が膜を透過した場合、L-乳酸の方がリモネン（-）よりも1桁近く大きなトルクを発生させている。分子量はリモネンが乳酸の1.5倍大きいことから、トルクの発生は単純な運動量変換によるのではなく、液晶分子と気体分子の化学的な相互作用が関与していることが示唆される結果となった。

表1：SmC液晶とリモネン（-）及びL-乳酸との交差相関係数

	リモネン-	L-乳酸
$\nu \left(10^6 \frac{[\text{Pa} \cdot \text{s}] \left[\frac{\text{rad}}{\text{min}} \right]}{\left[\frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{m}^2} \right]} \right)$	7.03	67.1

1-4. 考察

アキラルなSmC相の膜にキラルな気体を透過させることで一方向の渦流が生じること自体は、再現性よく確かめられたと考えている。しかしSmC*相の膜にアキラルな気体を透過させた時とは異なり、透過気体のカイラリティを反転させてもトルクは逆転しなかった。この原因として、マイクロ交差相関によるトルクが大きい場合、配向振じれによるマクロカイラリティが回転方向を決める可能性が考えられる。SmC相は分子カイラリティを持たないが、界面アンカリングと配向弾性によって、膜全体として一方向に振じれた配向場を持つ。先行研究では、振じれた配向を有するネマチック滴に熱流をながすと、熱流を軸として滴の一方向回転が生じることが報告されている。ただし、アキラル液晶の配向振じれの向きは確率的に決まるものであり、本実験で見られたように常に時計回りのみに回転するという結果は説明できない。分子カイラリティおよび配向場の振じれの他に、この交差相関に関与する因子を探索することが今後の課題である。

2. 熱流によるクロモニック液晶滴の一方向回転

2-1. 研究背景

気体透過によるキラル液晶の集団回転は20年ほど前に見出されたものであるが、同じ現象論で記述される熱流駆動にコレステリック液晶滴の回転は、1世紀以上前から知られている。これは、等方相と共存するコレステリック液晶に温度勾配を与えると、滴の配向が熱流を軸に一方向回転するという現象でLehmann効果と呼ばれる。100年以上研究されているにも関わらず、この機構も未だにわかっていない。さらに、共存状態でしか見られないという制約のため、実験が制限されるだけでなく、応用も難しい。そこで我々は、天然色素を水に溶解して得られるクロモニック液晶を水中に分散させ、これに温度勾配を与えて熱流駆動で一方向回転させりことを本研究で試みた。クロモニック液晶は安価で環境にも優しく、水中に分散した状態なのでソフトモーターとしての応用もしやすいと考えた。

2-2. 実験系

液晶試料として、Cromolyn Disodium Salt Hydrate (CDSH) を10 wt%純水に溶かしたものを用意し、カイラルドーパントとしてL-AlanineおよびD-Alanineをそれぞれ1 wt%加え、カイラル液晶滴を作製した。これを2枚のガラスにはさんで、自作の装置で上下に温度勾配を与えながら、偏光顕微鏡で観察した。

2-3. 実験結果

図4に観察結果の一例を示す（印加している温度勾配は $\sim 1^\circ\text{C}/\text{mm}$ ）。L-Alanineをドーブした滴の配向は時計回りに、D-Alanineをドーブした滴の配向は反時計回りに回転していることがわかる。温度勾配の向きを逆転させると回転も逆になり、Lehmann効果の特徴が確かめられた。（参照実験としてAlanineをドーブしないネマチック滴にも温度勾配をかけ、一方向回転が起きないことを確認した。）回転が交差相関で駆動されている場合、回転速度が温度勾配（熱透過量）に比例すると予想し、温度勾配を系統的に変化させて回転速度を調べた。しかし同じ条件で測定して

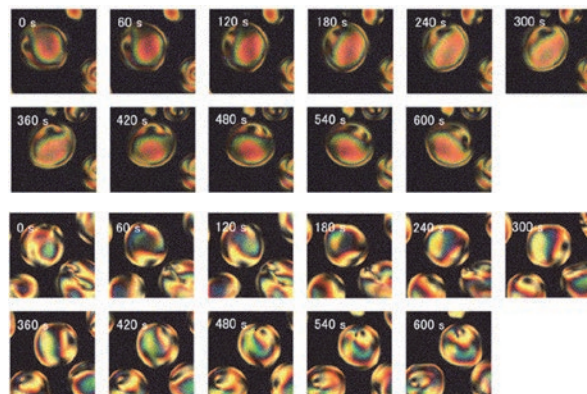


図4：（上）L-AlanineをドーブしたCDSH滴に $1^\circ\text{C}/\text{mm}$ の温度勾配をかけたときの時間変化。（下）同じ条件下のD-Alanineドーブ滴。

いるにもかかわらず回転速度のばらつきが大きく、速度は温度勾配に対して単調増加傾向は示すものの、線形とはいえない結果となった。大きな温度勾配をかけると滴の配向場が不安定になり、テクスチャが不規則に変化して回転速度を決めるのが難しい。今回用いたCDSHクロモニック液晶の配向弾性が小さく、配向を保持できないことが原因と考えられる。ただし、一般的なシアノビフェニル液晶で構成されるコレステリック液晶滴が等方相と共存状

態で熱流駆動回転を示すときに比べ、回転効率は高いことがわかった。この特徴は、応用には有利である。

結論として、本実験で、カイラルなクロモニック液晶滴が熱流駆動で一方向回転すること、カイラリティの反転および熱流方向の反転によって回転は逆転すること、を示した。今後はクロモニック液晶の配向構造を安定化させて定量性を向上させ、水中で機能する温度センサーとしての応用展開を目指す。

平田秋彦研究室

単元素金属液体からのガラス化および結晶化過程に対する原子間ポテンシャル種の影響

[緒 言]

非平衡材料科学研究室では、アモルファスや準結晶に代表される非平衡材料の主に原子配列に着目し、実験およびシミュレーションによる特徴抽出と包括的理解を目指している。今年度は、単元素金属の液体からのガラス化および結晶化挙動について、主に分子動力学法を用いたシミュレーションを行った。特に、ガラス化・結晶化に与える原子間ポテンシャルの影響について詳しく調べた。以下、得られた成果について報告する。

ガラス状態とは、結晶のような並進対称性や点対称性を原子配列に関して全く持たない物質状態として知られている。シリカ (SiO_2) に代表されるいわゆるガラスの存在は古くから知られていたが、金属系においてはガラス状態の形成は困難であると考えられていた。しかし、Duwezらは1960年に金属系Au-Si合金において小片状のガラスを得ることに成功している[1]。その後、数多くの合金系においても金属ガラスの形成が報告されたが、その形状は小片や薄帯に限られており、バルク状にすることは困難であった。これは、バルク状のガラスを得ようとすると、冷却速度が遅くなり結晶化が起こるためである。しかし、1990年代に入ると、Inoueらのグループにより数ミリからセンチメートル級のバルク金属ガラスの形成が多くの合金系において報告されており[2]、最大のもので、Pd-Cu-Ni-P合金において直径80mmのガラスの作製に成功している。このようなバルク金属ガラスの開発により、様々な物性測定や応用展開が可能となった。金属ガラス形成の起源として、構成元素間の原子サイズ比や混合エンタルピー、構成元素種の数などが経験則として議論されてきている。現実の系において、金属ガラスの形成には2元素種以上、さらにバルク金属ガラスの形成には3元素種以上が必要であることが経験的に知られている。

上述の因子以外にも、ガラス形成の起源と結晶化の関係について、これまで実験・計算の両面から議論がなされている。ガラスの液体からの形成において、常に低温側の安定相、あるいは準安定相である結晶の形成が競合しており、結晶化を冷却過程において阻止できればガラス形成が可能となるため、ガラスと結晶化の関係を調べることは重要である。実際に、Tanakaらにより、金属系において、液体と結晶の間の界面エネルギーにより記述できる構造の差異が大きくなると、ガラス形成能の向上に繋がることが示されている[3]。また、液体からの結晶化過程および液体-固体界面構造の詳細については、主に計算機シミュレーションによって研究されており、例えば、液体金属であるAgの冷却過程に関してTianらにより分子動力学法を使って調べられている[4]。ここでは多体効果を含ん

だ原子間ポテンシャルを使っており、冷却過程において2回の相転移が存在し、最終状態(hcpとfccの混合)に到達するまでに準安定bcc相が形成されることが明らかとなっている。また、Reinらは、2体原子間ポテンシャルであるLennard-Jonesポテンシャルを用いた単元素液体の結晶化に関する計算を行っており、安定構造がfccであるにも関わらず、臨界前の結晶核は主にbccの秩序を持ち、それが臨界サイズを超えるとfcc秩序に変化することを明らかにしている[5]。これらのことから、最終構造へ移行する前に出現する準安定なbcc相あるいは局所bcc秩序の出現が、単元素系の結晶化において重要な役割を果たすことが示唆される。

本研究では、金属系を用いて液体からのガラス化の起源を、結晶化過程を通して理解することを目指とし、異なる元素種間の原子サイズ比や混合エンタルピーの効果を排除するために単元素系金属に着目した計算を行った。単元素系でのガラス化は現実系においては不可能だが、計算機内では可能である。具体的には、Cu単元素系に対して、Lennard-Jones (LJ) 型およびEmbedded atom method (EAM) 型の2種類の原子間ポテンシャルを用い、液体からの冷却過程に関して種々の冷却速度により計算した。

[計算方法]

本研究では分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて、単元素系Cuの液体からの冷却過程を計算した。冷却過程の各段階から得た原子配列 (構造モデル) に対し、2体分布関数解析やボロノイ多面体解析を用いた局所構造解析を行った。

MD計算において使用した原子間ポテンシャルは、多体効果が考慮されたEmbedded Atom Method (EAM) 型ポテンシャルおよび2体相関のみが考慮されたLennard-Jones (LJ) 型ポテンシャルの2種類である。時間ステップは2fs

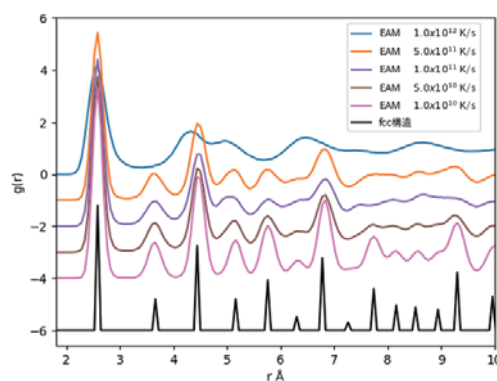


図1. EAM型ポテンシャルを用いた場合の各冷却速度での300Kにおける構造モデルとfcc構造の2体分布関数 $g(r)$ 。

とし、まず液体の平衡状態を得るため16,000原子を含んだセルを周期的境界条件、NVTアンサンブル（原子数、体積、温度を固定）下において20psの間2000Kで保持した。その後、NPTアンサンブル（原子数、圧力、温度を固定）下において300Kまでそれぞれ4種類の冷却速度で冷却した。

冷却過程から得られた各段階における構造モデルの解析には、2体分布関数、ボロノイ多面体解析、および隣接ボロノイ多面体解析を主に用いた。2体分布関数 ($g(r)$) は、2つの原子間の相関を含んだ情報であり、原子間距離と配位数が平均情報として得られる。ボロノイ多面体解析はボロノイ多面体、すなわちある原子と近隣の原子の垂直二等分面によって構成される多面体、によって原子環境を特徴づける手法である。ボロノイ多面体は指数 n_i (i 角形の面の数) を $\langle n_3, n_4, n_5, n_6, \dots \rangle$ の形式に並べることによって表される。また、ボロノイ多面体同士の相関には、我々の研究室で考案した隣接ボロノイ多面体解析を用いた。

[結果および考察]

本研究では、LJ型およびEAM型の2種類の原子間ポテンシャルとそれぞれ4つの冷却速度を用い、液体Cuから急冷過程のMDシミュレーションを行った。室温までの冷却後に得られた構造は、ガラスあるいはfcc構造のみであった。また、一部の条件においてのみ、遷移状態としてbcc相が得られた。

図1にはEAM型ポテンシャルを用いた場合の冷却後の原子配列に対する2体分布関数を示している。比較のため、fcc結晶による2体分布関数も載せてある。最も速い冷却速度 (1.0×10^{12} K/s) の関数のみがガラスの特徴を示しており、それよりも遅い冷却速度ではfcc結晶の位置にピークが表れている。LJ型ポテンシャルの場合も同様な傾向だが、EAM型ポテンシャルと比較して、より速い冷却速度でfcc結晶がすでに形成されていた。つまり、EAM型ポテンシャルの系がより結晶化しにくいことが示唆された。

図2は冷却過程における2体分布関数の変化を等高線図として示したものである。ここでは、EAM型ポテンシャルを用いた系についての例を示している。800K前後において、その上下の温度域とは明確に異なるパターンが見られており、解析の結果から、この中間温度域においては

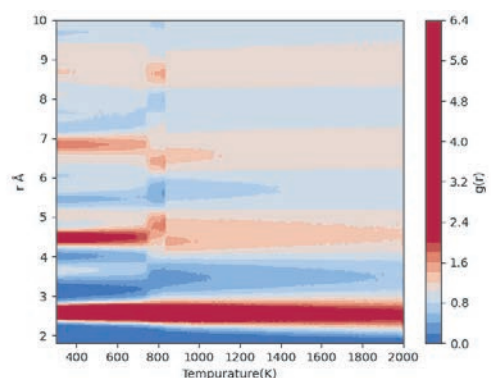


図2. 2000Kから300Kまでの2体分布関数 ($g(r)$) 等高線図 (EAM型ポテンシャル, 冷却速度 1.0×10^{11} K/s)。

bcc構造を持つ相が出現することがわかった。LJ型ポテンシャルの系では、このような明確な中間相の出現は見られなかった。ただし、EAM型ポテンシャルの系においても、明確な中間相が出る場合とそうでない場合があった。

冷却過程におけるbcc構造の様子を理解するため、ボロノイ多面体解析を行い、bcc的秩序を周囲に持つ原子を各温度に対して可視化した (図3)。ボロノイ指数 $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ EAM型ポテンシャルを用いた場合では、1箇所を中心として結晶核が形成され、その後結晶成長が起こる様子が見られる。一方で、LJポテンシャルを用いた場合では、様々な領域でbcc秩序が局所的に形成されるものの、それが大きく成長する様子は見られない。また、このような局所bcc秩序は液体中で頻繁に出現・消滅を繰り返していることが明らかとなった。

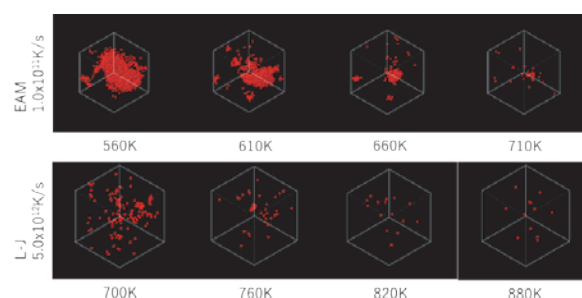


図3. EAM型ポテンシャル・冷却速度 1.0×10^{11} K/s および LJ型ポテンシャル・冷却速度 5.0×10^{12} K/s の場合の各温度でのbcc秩序を示す $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ 多面体の中心原子の分布。

今回、状態図中でfcc結晶が低温側の平衡相として存在する単元素系Cuにおいて、MD計算によっても、液体から冷却した際に最終的に得られる構造はfcc構造であることがLJおよびEAM型ポテンシャルの双方で確認できた。しかし、中間相として十分なサイズを持つbcc構造が出現するのはEAM型ポテンシャルを用いた場合のみであった。LJ型ポテンシャルの系では、bcc構造は局所的な秩序（構造ゆらぎ）として出現し、その分量はEAM型ポテンシャルの場合より多かった。つまり、LJ型ポテンシャルの液体中には局所的bcc秩序が多く形成されるにも関わらず、相としてのbcc構造は形成されず、むしろ液体中のbcc秩序が少ないEAM型ポテンシャルで、bcc構造が相として出現する、という一見常識から外れた現象が見いだされた。今後、このような結晶化過程のガラス形成能との関連性を調べていく予定である。

[参考文献]

- [1] P. Duwez, R. H. Williams, and W. Klement Jr., J. Appl. Phys. **31**, 36 (1960).
- [2] A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM **31**, 177 (1990).
- [3] Y. C. Hu and H. Tanaka, Sci. Adv. **6**, eabd2928 (2020).
- [4] Z. A. Tian *et al.*, J. Phys. Chem. A **12**, 12326 (2008).
- [5] P. Rein *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 14 (1995).

層間強化擬等方CFRP積層板の超音波疲労試験における損傷進展の定量評価

1. 緒 言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は、累計荷重サイクル数が、超高サイクル域 ($N \geq 10^8$ サイクル以上) に達すると想定される構造物への適用が拡大している。従って、CFRPの疲労に関する長期耐久性を証明するためには、超高サイクル域における疲労特性を評価する必要がある。

本研究では擬等方CFRP積層板 ($[-45/0/45/90]_s$) に対し、温度条件を変化させた油圧式疲労試験 (周波数 $f=5\text{Hz}$, 応力比 $R=-1$) を行うことで、超音波疲労試験 (周波数 $f=20\text{kHz}$, 応力比 $R=-1$) における自己発熱の影響を評価した。また、油圧式疲労試験及び超音波疲労試験において取得したマトリックスクラック累積挙動データを用いて、斜交座標系を導入したShear-Lag解析により、非主軸クラックを考慮した、積層板のコンプライアンスの変化を算出した。これにより、エネルギー解放率 $G_{\max}$ を算出することで、各層のマトリックスクラック密度成長速度 dD/dN との関係を実験的に評価した。

2. 斜交座標系 Shear-Lag 解析による損傷進展の定量評価

本解析では、積層板を3つのSub laminateに分割し、非主軸クラックを考慮した、積層板のコンプライアンスを算出する。各Sub laminateにおける変位場を算出し、クラックを有する積層板の斜交座標系における等価コンプライアンステンソルを求めた後、直交座標系に変換する。これにより、各層のクラック発生に伴うエネルギー解放率を式 (1) のように算出した。

$$G_k = \frac{\sum_{k=1}^4 t^{(k)}}{2t^{(k)} \Delta D^{(k)}} [\Delta \bar{S}_{11}^{\text{overall}}] [\bar{\sigma}_x]^2 \quad (1)$$

3. 研究結果

図1のS-N線図より、温度が高い条件において疲労強度が低下した。本結果より、超音波疲労試験において、粘弾性特性に起因した自己発熱が、疲労破壊に影響を及ぼしていることが示唆された。さらに疲労損傷の進展に関して、高温条件では90°層における熱残留応力が解放されることから、図2(a) のように同 $G_{\max}$ において dD/dN が小さいことが明らかになった。一方で、図2(b)(c) に示した非主軸層の結果において、高い温度条件程、 dD/dN が大きいことが明らかになった。

図3(a) より、90°層における超音波疲労試験の結果は、同 $G_{\max}$ 値において dD/dN が小さい。本結果より、図2(a) で示された自己発熱温度の影響に加え、超音波疲労試験における高い試験周波数の影響により dD/dN が低下したことが示唆された。一方、図3(b)(c) より非主軸層におい

て、超音波疲労試験結果は従来疲労試験結果の近似曲線延長上または、同 $G_{\max}$ 値において dD/dN が大きいことが確認された。これは図2(b)(c) で示された結果に類似していることから、超音波疲労試験における非主軸層の損傷進展において、自己発熱の影響が示唆された。疲労損傷進展に関して、上記のように層ごとに大きく異なっていたが、非主軸層におけるマトリックスクラックは90°層と異なり、Mode-I, II 破壊が相互に作用していることが原因であると考察された。

以上より、疲労破壊及び疲労損傷進展は、マトリックス樹脂の有する粘弾性特性に依存する可能性が示唆された。

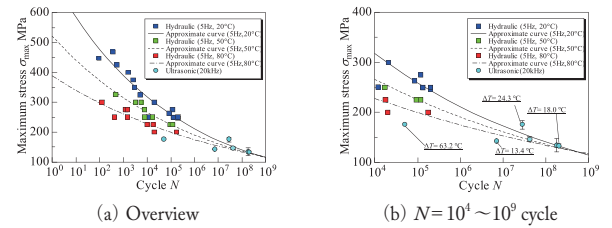


Fig. 1 S-N diagram

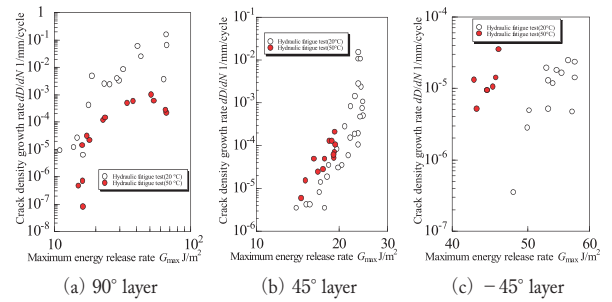


Fig. 2 Differences in temperature conditions (20, 50°C)

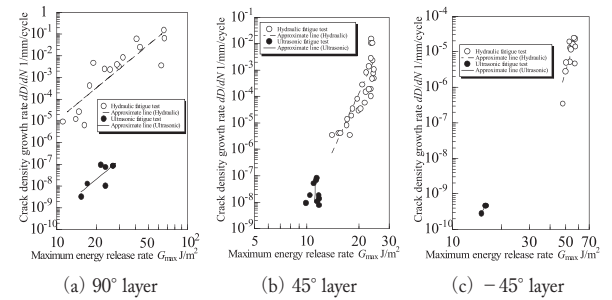


Fig. 3 Differences in fatigue testing method

4. 結 言

擬等方CFRP積層板に対し、温度条件を変化させた油圧式疲労試験を行い、超音波疲労試験における自己発熱の影響を評価した。また、斜交座標系 Shear-Lag 解析により、疲労損傷進展の定量評価を実施した。その結果、超音波疲労試験結果における、疲労破壊の自己発熱の影響、疲労損傷進展の周波数及び自己発熱の影響を明らかにした。以上より、マトリックス樹脂の粘弾性特性が大きな影響を及ぼしていることが明らかになった。

アルミニウム合金とCF/PEEK積層板の接合強度に及ぼすシランカップリング処理の影響

1. 緒 言

近年、持続可能な社会の実現に向け、CO₂排出量の削減が求められている。そのため、輸送機器の軽量化による燃費向上が重要視されており、軽量で高強度な熱可塑性炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics: CFRTPs) を金属と組み合わせたマルチマテリアル化が進むにつれ、異種材料の接合技術が重要となる。無機材料表面に有機官能基を導入することで、無機・有機材料の親和性を高めることができる。中でもシランカップリング処理の接着改善効果は確認されているが、メカニズムの詳細な解析は不十分である。そこで本研究では、加工性に優れるA5052と耐薬品性に優れた化学的に安定しているPEEKを母材樹脂とするCFRTPを、化学反応を促進し強固な接合が期待できる熱溶着による接合を対象に、シランカップリング処理による接合強度向上メカニズムを量子化学計算により解析及び考察した。

2. 試験方法

本研究では無機材料の被着体としてアルミニウム合金A5052を、有機材料の被着体としてはポリエーテルエーテルケトン (PEEK) を母材樹脂とするCFRTP (CF/PEEK) を用いた。CFRTPの繊維は平織炭素繊維を用い、ホットプレスでクロスプライ [(0/90)₉]_T積層板を成形した。繊維体積含有率は50 %である。

前処理としてUVを照射することでA5052の接合面に親水基を付与した。純水を用いて10 wt%に希釈したイソシアネート系シランカップリング剤にA5052を浸漬し、その後、乾燥させることでA5052表面にシランカップリング剤を付与した。ホットプレスを用いて、A5052側から400℃で加圧することで熱溶着し、シングルラップ試験片を作製した。1 mm/minの引張速度で引張せん断強さ試験を行い、接合強度を取得した。

イソシアネートシランの一量体と二量体の分子、加水分解した際に発生したエタノールとウレタン結合した分子の初期構造を作製し、汎用ソフトMatlantisを使用して構造最適化を行った。その後、汎用ソフトGaussian16を使用して再度構造最適化と振動数 (IRスペクトル) の計算を行い化学反応と分子の状態の調査をした。この計算では、ωB97XD/6-31G (d) 関数を用いた。振動数計算から実験過程で生成された化学結合の種類を検討した。

3. 実験結果

シランカップリング剤の加水分解時間を10分から130分で変化させながら取得したせん断強度を図4に示す。この結果から、攪拌時間110分まではせん断強度が減少し、110

分以降に増加していることが分かる。このことから、シランカップリング剤の加水分解時間がせん断強度に影響を及ぼしていることが分かる。せん断強度とシランカップリング剤の分子構造の関係を調査するために、シランカップリング剤の攪拌時間が10、110、130分のときのFT-IRスペクトルに取得した (図5)。赤色の四角で囲んだ特徴的なピークをGaussViewにて分子の振動を確認することでピークの識別を行った結果を表1にまとめる。

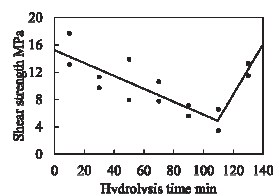


Fig. 4 Relationship between shear strength and agitation time of silane coupling agents.

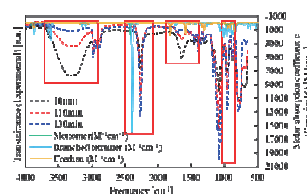


Fig. 5 Comparison of experimental transmittance and molar absorption coefficient from Gaussian16 calculations.

Table 1 IR spectral assignments and peak heights for each frequency per time (10, 110, 130 min)

Frequency cm ⁻¹	Functional Group	10 min	110 min	130 min
About 3,300	-Si-OH	High	Medium	Low
About 2,260	-N=C=O	Low	Medium	High
About 1630	-NHC (=O) O-	High	Medium	Low
About 960	-Si-O-Si-	Low	Medium	High

4. 考 察

量子化学計算を活用したシランカップリング剤の分子構造の特定により、シランカップリング剤の攪拌時間が10分のときはA5052表面への付与量の増加とPEEK樹脂との水素結合によりせん断強度が向上し、130分のときはA5052表面へウレタン結合しPEEK樹脂とシランカップリング剤の分子鎖の絡み合いによりせん断強度が向上する可能性が示唆された。また、攪拌時間が110分の際は、接合強度向上の要因とされるPEEK樹脂との水素結合とPEEK樹脂とシランカップリング剤の分子鎖の絡み合いがともに十分になされなかったことが、接合強度低下に寄与したのではないかと推察される。

5. 結 言

本研究では、接合強度を向上させるメカニズムとして、シランカップリング剤の加水分解および脱水縮合反応に着目すると、A5052との界面においてはシロキサン結合やウレタン結合などの共有結合を発現させること、CF/PEEKとの界面では水素結合と分子鎖の絡み合いを発現させることが重要であることが明らかとなった。さらなる接合強度向上のためには、これらを効果的に誘起する界面設計が必要となる。

柳谷隆彦研究室

エピ音響ブラッグ反射器上のエピ圧電薄膜から成る SMR

1. 研究背景

スマートフォンなどの移動体通信機器に搭載される BAW (Bulk Acoustic Wave) フィルタには、密集した無線バンド間の干渉を防ぐため、高い急峻性 (Q 値) が望まれる。BAW フィルタの圧電層に単結晶薄膜を用いれば、多結晶に比べて誘電損失や機械的損失が小さくなり、 Q 値が向上することが期待できる。ここで、ScAlN 等の単結晶圧電薄膜の作製方法としては、数百 nm オーダーの厚さで 8 インチ以上の大面積で結晶化が可能なエピタキシャル成長技術が有用である。

BAW フィルタの 1 種である SMR (Solidly Mounted Resonator) [1] は、高/低音響インピーダンス層を交互に積層した音響ブラッグ反射器上に圧電薄膜共振子を形成する。音響ブラッグ反射器の高音響インピーダンス層としては W, Mo, Pt, Ta, Ta_2O_5 等が、低音響インピーダンス層としてはアモルファス SiO_2 が主に利用される。SMR では、このアモルファス SiO_2 のせいで、基板からエピタキシャル成長するのは困難である。

本研究では、高/低音響インピーダンス層に Pt/ZnO および Pt/Ti をそれぞれ用いることで、サファイア単結晶基板上に音響ブラッグ反射器をエピ成長させた。さらに、その上に圧電層として ZnO, MgZnO, ScAlN 薄膜を形成し、すべての層がエピタキシャル薄膜から成る SMR の実現を試みた。

2. エピタキシャル SMR の作製

初めに、RF マグネトロンスパッタにより、(0001) サファイア単結晶基板上に 6 ペアの (0001) ZnO/(111) Pt および 5 ペアの (0001) Ti/(111) Pt をそれぞれエピ成長させて、エピ音響ブラッグ反射器を作製した。次に、下部電極として (111) Pt を音響ブラッグ反射器上に形成したのち、(0001) ScAlN 圧電薄膜をエピ成長させた。作製したエピタキシャル SMR の断面 SEM 画像を図 1 に示す。いずれも厚さが均一な 6 ペアの ZnO/Pt および 5 ペアの Ti/Pt 上に ScAlN 圧電薄膜がそれぞれ形成されていることが確認できる。一方で、図 1 (a) において ZnO/Pt 音響ブラッグ反射器の界面が粗くなっていることがわかる。そのため、低音響インピーダンス層の ZnO 薄膜の成長温度等のスパッタ条件を見直す、または、成長後に CMP 等により表面処理をする必要があると考えている。

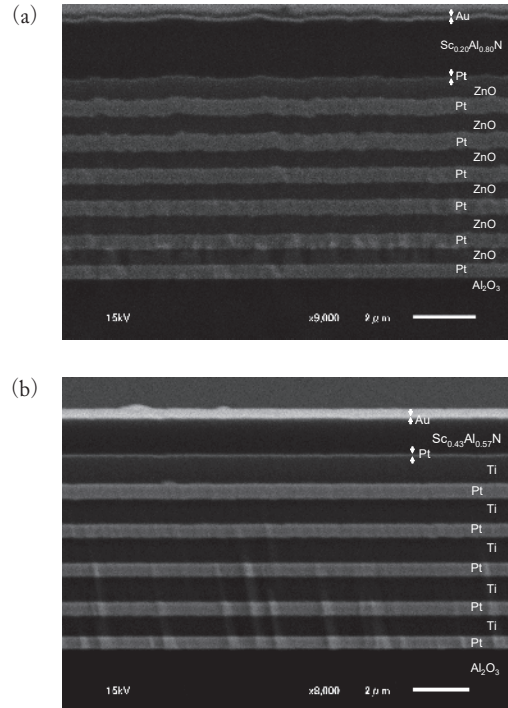


図1 エピタキシャル SMR の断面 SEM 画像
(a) 6 ペア ZnO/Pt 上 $\text{Sc}_{0.20}\text{Al}_{0.80}\text{N}$ 圧電薄膜 SMR
(b) 5 ペア Ti/Pt 上 $\text{Sc}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$ 圧電薄膜 SMR

3. 結晶性の評価

X線回折装置 (X'Pert PRO, PANalytical) を用いてエピタキシャル薄膜の結晶性を評価した。図 2 に各エピタキシャル SMR の 2θ - ω スキャンの結果を示す。(0001) Al_2O_3 基板上に、(0001) ZnO/(111) Pt または (0001) Ti/(111) Pt ブラッグ反射器および (0001) ScAlN 圧電層がそれぞれ成長していることが確認できる。次に、ZnO/Pt および Ti/Pt 音響ブラッグ反射器の結晶性を評価した。図 3 (a) に Pt (002) 面極点図を、図 3 (b) に ZnO ($10\bar{1}1$) 面極点図をそれぞれ示す。いずれも六回対称が確認できることから、ZnO/Pt 音響ブラッグ反射層がサファイアの結晶構造を反映してエピタキシャル成長していることがわかる。図 4 に示すように、Ti/Pt 音響ブラッグ反射器についても、同様な六回対称が観測されエピ成長を確認した。さらに、圧電層の結晶性も評価した。各 ScAlN 圧電層の ($10\bar{1}1$) 面極点図を図 5 に示す。いずれも $\chi = 60^\circ$ 付近に六回対称が確認できることから ScAlN 圧電層までエピ成長していることがわかった。

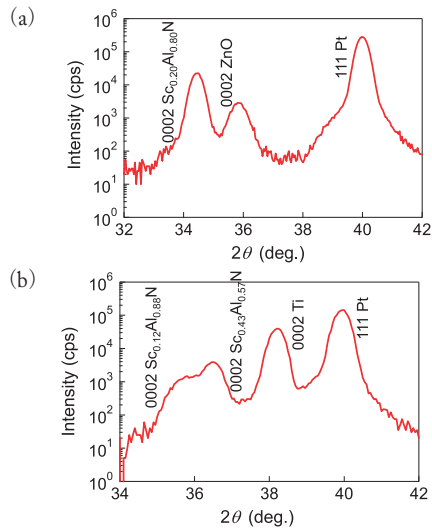


図2 エピタキシャルSMRの 2θ - ω スキャン
(a) 6ペア ZnO/Pt 上 $\text{Sc}_{0.20}\text{Al}_{0.80}\text{N}$
(b) 5ペア Ti/Pt 上 $\text{Sc}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$

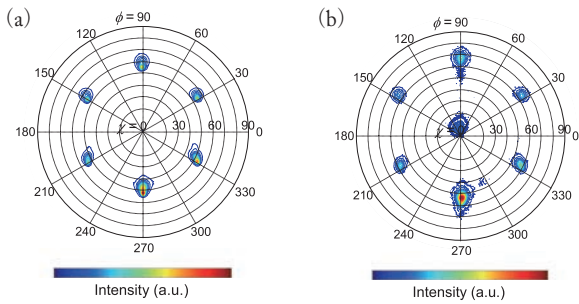


図3 エピ ZnO/Pt 音響ブラッグ反射器のXRD極点図
(a) Pt (002) 面, (b) ZnO (1011) 面

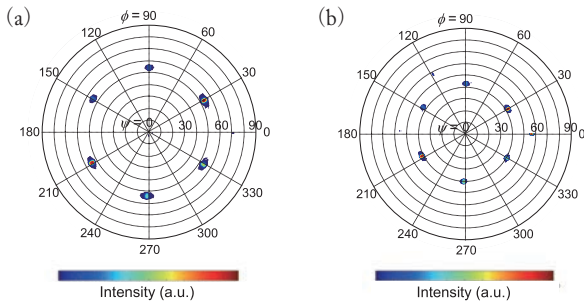


図4 エピ Ti/Pt 音響ブラッグ反射器のXRD極点図
(a) Pt (002) 面, (b) Ti (1012) 面

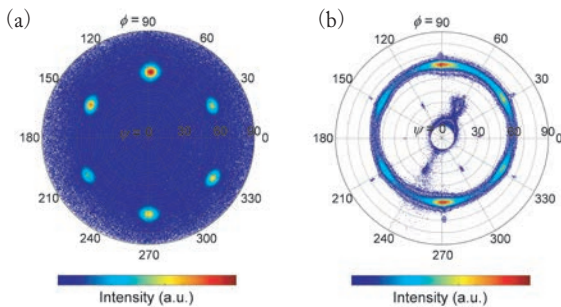


図5 エピ ScAlN 圧電層の(1011)面XRD極点図
(a) 6ペア ZnO/Pt 上 $\text{Sc}_{0.20}\text{Al}_{0.80}\text{N}$
(b) 5ペア Ti/Pt 上 $\text{Sc}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$

4. 圧電性の評価

作製したエピタキシャルSMRの共振特性をネットワークアナライザにより測定し、共振反共振法[2]を用いて実効的電気機械結合係数 k_{eff}^2 を算出した。各エピタキシャルSMRの実測インピーダンス曲線を図6に示す。各SMRにおける共振周波数 f_s 、反共振周波数 f_p および実効的電気機械結合係数 k_{eff}^2 を表1に示す。6ペアのZnO/Pt上 $\text{Sc}_{0.20}\text{Al}_{0.80}\text{N}$ 圧電薄膜SMRでは2.1 GHz付近で、それぞれ共振・反共振ピークが確認できる。しかし、ZnO/Pt音響ブラッグ反射器の粗い界面の影響を受けてScAlNの結晶性が劣化し、20%のScドーパ濃度の割には k_{eff}^2 が低くなってしまっている。粗い界面において音波が散乱し、微弱なピークとなっている。一方で、5ペアのTi/Pt上 $\text{Sc}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$ 圧電薄膜SMRでは1.8 GHz付近で急峻な共振・反共振ピークが観測された。また、 k_{eff}^2 は13.6%と算出され、43%のSc高濃度ドーパによる高い圧電性が確認できた。

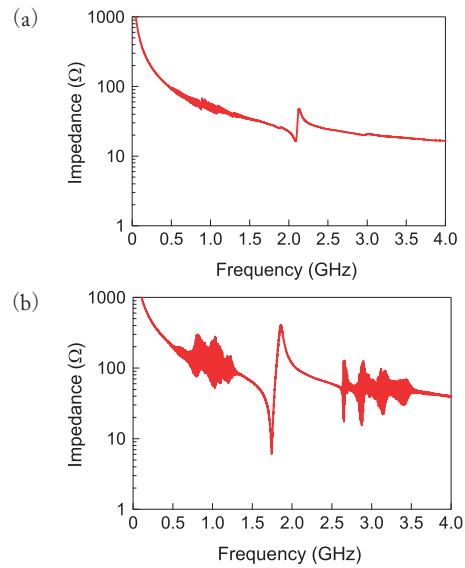


図6 エピタキシャルSMRの実測インピーダンス
(a) 6ペア ZnO/Pt 上 $\text{Sc}_{0.20}\text{Al}_{0.80}\text{N}$ 圧電薄膜SMR
(b) 5ペア Ti/Pt 上 $\text{Sc}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$ 圧電薄膜SMR

表1 エピタキシャルSMRの共振特性

圧電層	$\text{Sc}_{0.20}\text{Al}_{0.80}\text{N}$	$\text{Sc}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$
反射器	ZnO/Pt 6 ペア	Ti/Pt 5 ペア
f_s	2.095 GHz	1.743 GHz
f_p	2.122 GHz	1.852 GHz
k_{eff}^2	3.1%	13.6%

文 献

- [1] K. M. Lakin, K. T. McCarron and R. E. Rose, "Solidly mounted resonators and filters," Proc. IEEE Ultrason. Symp., 1995.
- [2] "IEEE Standard on Piezoelectricity (ANSI/IEEE Std 176-1987)," IEEE Ultrason., Ferroelect., and Freq. Contr., vol. 43, no. 5, pp. 719-772, 1996.

山口勉功研究室

Cu₂O スラグの酸化に関する速度論的研究

1. はじめに

本研究室では、金属製錬と金属リサイクルの高温プロセスに関する研究を実施している。今年度は白金族金属 (PGMs) のリサイクルに関する研究例を紹介したい。

近年、ディーゼルエンジンの自動車には排ガス中の粒子状物質の除去と有害排ガスの浄化を目的として、PGMsの触媒を担持したSiC製のディーゼルパティキュレートフィルター (DPF) が設置されている。SiCの融点は2450℃程度と非常に高温であるため、SiC製DPFからPGMsを回収するうえで、SiCを酸化してSiO₂にすることで熔融スラグにすることが検討されている。SiC製DPFの酸化には酸化剤が必要であるが、その酸化剤としては現行のPGMsリサイクルプロセスで生成されるCu₂O系スラグを用いることが考えられているが、炉内に投入するCu₂O系スラグは常温であり、冷材として働くため、大量に炉に投入することは炉内温度の低下を引き起こす。CuOはCu₂Oに比べて1 mol Cuあたりの酸素量が多く酸化剤としては優れるため、Cu₂Oスラグよりも少ない酸化剤でSiC製DPFを酸化できる可能性がある。そこでCu₂O系スラグを酸化し、CuOにすることが考えられているが、Cu₂O系スラグの粒径は多岐にわたっているため、効率的なCu₂O系スラグの酸化のためには粒径ごとの酸化時間を明らかにすることが望まれる。そこで本研究では、TG-DTAを用いて実際のPGMsリサイクルプロセスで生成するCu₂O系スラグの酸化速度を測定すると共に、酸化反応を未反応核モデル¹⁾で整理することで粒径と反応時間の関係を明らかにすることを試みている²⁾。

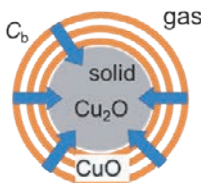


図1 Cu₂Oスラグの酸化反応の概略図

2. 未反応核モデル

本研究で用いた未反応核モデルは、図1に示すように固体と気体が接し、固体の外側から内側へと向かって反応が進行する際にこの反応を、1) 固体-気体界面における空気移動、2) 生成したCuO層中の空気の移動、3) 反応式 (1) で示されるCu₂O酸化反応、の3つの過程を考慮し、式 (2) で表するものである。

$$\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CuO}(\text{s}) \quad (1)$$

$$\frac{C_b - C_e}{r_0 d_{\text{Cu}_2\text{O}} F} - \frac{3 - 3F + F^2}{3k_f} = \frac{r_0}{6D_e} (3F - 2F^2) + \frac{1}{k_c(1 + \frac{1}{K})} \quad (2)$$

ここで、 t : 時間 (s), f : 反応率, $F = 1 - (1 - f)^{\frac{1}{3}}$, k_f : ガス境界膜内物質移動係数 (m/s), D_e : 生成物層中気孔内有効ガス拡散濃度 (m²/s), k_c : 界面における化学反応定数 (m/s), C_b : O₂ バルクガス濃度 (mol/m³), C_e : O₂ の平衡濃度 (mol/m³), r_0 : 粒子の初期粒径 (m), $d_{\text{Cu}_2\text{O}}$: 見かけのCu₂O濃度 (mol/m³), K : 反応式 (1) の平衡定数をそれぞれ表す。本研究では、 K の値は熱力学データベース FactSage の標準ギブスエネルギー変化に基づき算出された式 (3) を用いた。ここで、 T : 絶対温度 (K) を示す。

$$K = \exp\left(\frac{68231}{T} - 5.9506\right) \quad (3)$$

3. 実験方法

Cu₂Oの酸化と粒径の関係を明らかにするために、TG-DTAを用いてCu₂O系スラグの酸化実験を行った。はじめにCu₂O系スラグの粒径が±10%に収まるように、ふるいを用いて100, 200, 550 μmの3種類に分別した。各粒径のスラグをICP-OESで定量分析を行い、粒径の違いによる成分濃度に違いがないことを確認している。本実験で使用したTG-DTAの概略を図2に示す。Cu₂O系スラグ試料25mgをアルミナ製の容器に装入し、Ar雰囲気中で3℃/minの昇温速度で目的温度の800℃に昇温した後、Ar雰囲気から空気35mL/minに切り替えて試料を酸化させた。

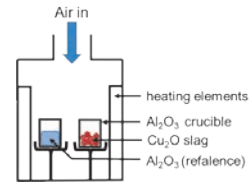


図2 TG-DTA装置の試料系概略図

表1 Cu₂Oスラグの粒径ごとの定量分析結果

Size [μm]	Cu ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO	PbO	SiO ₂
100	66.53	11.13	0.21	7.36	1.22	8.31
200	66.29	11.23	0.20	7.91	1.18	7.92
550	66.53	11.00	0.46	8.02	1.14	7.23

4. Cu₂Oスラグの酸化挙動と未反応核モデルの適用

表1にICP-OESにより決定された各粒径のCu₂Oスラグの成分濃度を示す。表よりCu₂O濃度は66~67mass%であり、Fe₂O₃, Al₂O₃, NiO, PbO, SiO₂などが含まれていることがわかる。分析の結果から粒径による成分濃度の差は小さく、Cu₂Oの酸化に及ぼす粒径の違いによる成分濃度の影響は少ないとした。

粒径100, 200, 550 μmのCu₂O系スラグ試料のTG-DTA測定を実施した。一例として粒径100と200 μmの試料の結果を図3に示す。図中、緑線は試料の質量変化のTGを、

赤線は温度、青線はDTAを示す。図よりAr雰囲気から空気雰囲気に切り換えると酸化が始まり、試料の質量が急激に増加していることがわかる。実験後のCu₂Oスラグ試料のSEMの反射電子像を図4に示す。図よりCu₂Oスラグの外側から反応が進み、試料外郭からCuOが生成していることがわかる。このことからCu₂O系スラグの酸化反応は図1に示した未反応核モデルを適用できる。実験後の試料の質量変化から酸化反応率、 f を式(4)で定義した。

$$f = \frac{\Delta m}{\Delta m_i} \quad (4)$$

ここで、 Δm はTG-DTAで測定した試料の増加質量を、 Δm_i は試料中のCu₂Oが全てCuOになった場合の増加質量を表す。

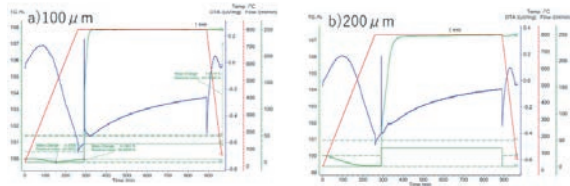


図3 粒径100, 200 μmのTG-DTA測定結果

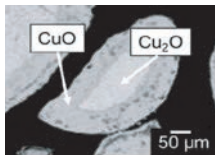


図4 Cu₂O系スラグの酸化挙動(800℃)

TG-DTAの測定に基づき決定された粒径100, 200, 550 μmのCu₂O系スラグ試料の反応率と保持時間の関係を図5に一括して示す。図に示されるように、粒径の小さい試料ほど短時間で反応率が大きいことがわかる。リサイクルプロセスで生成したスラグの粒径を制御することは処理コストの増加に繋がるが、Cu₂O系スラグの酸化を促進するためには粒径を細かくすることが有効である。

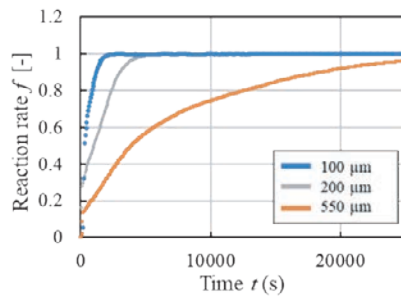


図5 反応率と時間の関係

実験によって得られた図5の反応率から、式(2)の各種パラメータの決定を試みた。式(2)の k_f は式(5)に示すRanz-Marshallの式から算出した。式中の D_{Air} は空気的气体拡散定数を表し、藤田の式から算出している。 μ は空気の粘度を示し、Sutherlandの式から、 u は反応管断面の平均ガス流速であり、図2で示したTG-DTA装置のAl₂O₃容器の断面積から算出している。

$$\frac{2r_0 k_f}{D_{\text{Air}}} = 2.0 + 0.60 \left(\frac{2r_0 u \rho}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu}{\rho D_{\text{Air}}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

また、式(2)中の D_e と k_c は図5の試料の反応率と時間の結果に基づき導出した。得られた k_f , D_e , k_c を表2に一括して掲げる。また、表に示した未反応核モデルのパラメータより算出した反応率を図6に示す。図中には実験結果も示している。図に示されるように、本実験結果に基づき決定されたパラメータより算出された反応率は、実験結果を良く再現できることがわかった。また、図7には未反応核モデルにより得られた粒径と反応率の関係を示す。粒径が大きい場合は、エネルギーコストや時間の観点から反応率を90%程度にとどめることが有効である。

表2 粒径と速度定数の関係

Size [μm]	K_f [m/s]	D_e [m ² /s]	K_c [m/s]
100	4.58	3.03×10^{-9}	4.48×10^{-4}
200	2.32	4.98×10^{-9}	6.04×10^{-4}
550	0.873	8.73×10^{-9}	5.33×10^{-4}

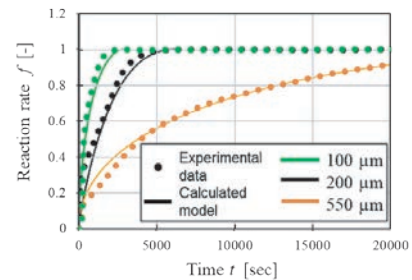


図6 未反応核モデルによるCu₂O系スラグの酸化に関する反応率

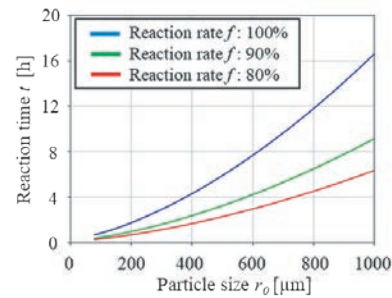


図7 モデルパラメータより得られた粒径と反応率の関係

5. おわりに

本研究ではTG-DTAを用いてCu₂Oスラグの酸化を100～550 μmの試料を粒径ごとに測定した。実験で得られた試料の反応率の結果を未反応核モデルのパラメータを決定した。得られたパラメータを用いることによりCu₂O系スラグの粒径ごとの酸化反応の時間を予測することが可能になる。

参考文献

- 1) 伊藤聡, 阿座上竹四, 日本金属学会誌, 60 (1996), pp.177-183
- 2) 水内俊貴, 村田敬, 山口勉功, 資源・素材 2023 (松山), (2023), p.3401-05-02

山本知之研究室

2023年度においては、環境整合材料基盤技術共同研究拠点における国際共同研究を中心として、同研究拠点の主要なテーマである、省エネルギーと長寿命化を目指した環境整合材料を主なターゲットとし、具体的には、以下に示す3つの研究テーマ、1) 希土類フリー赤色蛍光体における発光中心イオンの局所環境解析、2) 機械学習を用いた機能性材料の物性予測、3) 無機ペロブスカイトによるイオン検出、に関する共同研究を推進した。以下に、本年度の成果概要の一部について、それぞれ記す。

1) 希土類フリー赤色蛍光体における発光中心イオンの局所環境解析

現在、蛍光体として用いられているものの多くでは、バンドギャップの大きなマトリックス物質に発光中心となるイオンを微量添加する方法が広く用いられている。発光中心イオンとしては、希土類元素が最も多く採用されているが、価格および安定供給の観点から希土類元素を用いない、すなわち希土類フリーの蛍光体が望まれている。希土類元素以外の発光中心イオンとしては、3d遷移金属が用いられており、特に赤色蛍光体として、3d³の電子配置となるCr³⁺やMn⁴⁺を用いる研究が近年活発に進められてきている。また、マトリックス物質には、酸化物、窒化物、フッ化物などが広く用いられているが、長期利用の観点からは、これらの中では酸化物が最も適している。

本年度の研究では、フッ化物をホストとしてCr, Mnを添加した赤色蛍光体の電子状態と添加イオンの局所環境について第一原理計算を用いた検討 [1-1, 2]、長寿命を意識した酸化物ホストにCrを添加した蛍光体の第一原理計算 [1-3] およびMnを添加したペロブスカイト酸化物の合成および評価 [1-4] などを行った。本稿では、Mn添加ペロブスカイト酸化物の合成と評価 [1-4] について以下に紹介する。ペロブスカイト酸化物として、斜方晶CaMO₃ (M=Ti, Sn, Zr) を選択し、Mに対して1~5 at%のMnを添加した試料を固相反応法により作製した。原料には高純度のCaCO₃, TiO₂, SnO₂, ZrO₂, Mn₂O₃を用い、秤量後、粉碎・混合したものを錠剤成型し、1573 Kにて大気中で6時間保持し、炉冷した。作製した試料の相同定及び結晶構造解析を粉末X線回折により行い、すべての物質が斜方晶系ペロブスカイト構造単相であることを確認した。次に、添加したMnイオンの価数を評価するためにMnのL端X線吸収端微細構造 (X-ray absorption near edge structure: XANES) 測定を分子科学研究所極端紫外光施設UVSORのBL-4Bにて全電子収量法により行った。測定感度を上げるために電子増倍管を使用し、1番目のダイノードに導電性のカーボンテープを貼り、そこに粉末にした試料を固定し測定に供した。入射光は800本/mmの回折格子とその上下流に設置したスリットを用いてE/ΔE=3000となるように

単色化した。図1-1に測定したMn-L₃端XANESスペクトルを示す。Mn-L₃端XANESスペクトルの形状は、Mnの価数に極めて敏感であり、Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺の標準試料であるMnCl₂, Mn₂O₃, MnO₂のスペクトル形状と比較することによりMnの価数を評価することが可能であり、今回作製した試料中のMnの価数が主に+4価であることが確認できた。

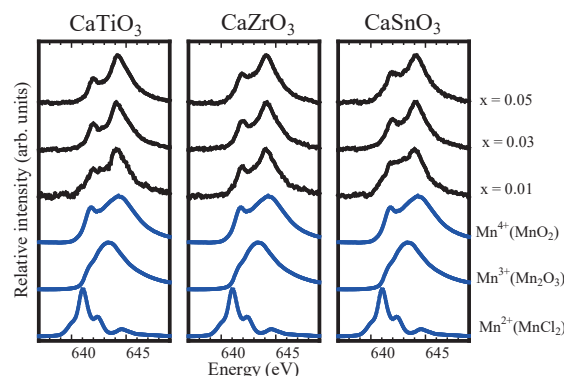


図1-1 CaM_{1-x}Mn_xO₃ (M=Ti, Zr, Sn) のMn-L₃端XANESスペクトルの測定結果

Mn添加による電子状態の変化について、第一原理計算を用いて電子状態密度の比較を行った。一般に第一原理計算で広く用いられている局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA) や一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) を用いるとバンドギャップが過小評価されることが知られており、本研究では、meta-GGAの一つであるSCAN (Strongly Constrained and Appropriately Normed) およびハイブリッド型のHSE06 (Heyd, Scuseria, and Ernzerhof) を用いてバンド構造の計算も行い、作製した試料のUV-Visスペクトルから求めたバンドギャップとの比較を行なった。その結果、HSE06を用いて求めたバンドギャップが実験結果を精度よく再現することが確認できた。

2) 機械学習を用いた機能性材料の物性予測

近年、機械学習をはじめとする情報学的手法を材料科学に応用したマテリアルズインフォマティクスによる研究が活発に進められてきており、新しい材料開発のツールとして認められて来ている。本年度は、機械学習による超電導物質の臨界温度の推定 [2-1], 1) に記した3d遷移金属添加赤色蛍光体の発光波長の推定、無機ペロブスカイト構造物質の安定相推定、ハイエントロピー合金の機械的強度推定 [2-2] などを行った。

3) 無機ペロブスカイトによるイオン検出

鉛ハライドペロブスカイトは、蛍光体及び次世代太陽電池の吸光層材料として注目されており、ペロブスカイト構

造のAサイトに有機分子が配置されるものを有機-無機ハイブリッドペロブスカイト、無機イオンが配置されるものを全無機ペロブスカイトとして分類している。それらの応用以外にも、環境モニターとしてイオン検出を目的とした研究も進められている。本稿では、環境モニターを目指したハロゲン化鉛セシウムCsPbX₃ (X=Cl, Br, I) によるイオン検出能を第一原理計算により検討した結果について記す [3-1]。立方晶ペロブスカイト構造のCsPbX₃の単位格子を2×2×2倍に拡張したスーパーセルを構築し、Pbを+2価のイオンが置換した場合の格子定数の変化、置換に必要なエネルギー（固溶エネルギー）、置換による電子状態密度の変化を第一原理計算により評価した。すべての計算はVASP [3-2] を用い、置換する+2価イオンとしてCd²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Zn²⁺を選んだ。平面波のカットオフエネルギーは300 eVとし、電子相関は一般化勾配近似 (GGA) を用いた。ブリュアンゾーン内でのk点メッシュは、構造最適化および状態密度計算において、それぞれ4×4×4, 8×8×8とした。

構造最適化の結果、置換したイオンのイオン半径の大きさに従って、格子定数および置換した元素とそれを取り巻く6個のハロゲンイオンの距離が変化した。また、これらの+2価イオンの置換に必要なエネルギーをまとめたものを図3-1に示したが、MgとSnの固溶エネルギーが負となり、それ以外は正の値となった。この結果よりMg²⁺およびSn²⁺はCsPbX₃には吸収されやすいことが示唆された。このCsPbX₃を用いたイオン検出原理は、イオンを吸着置換したときに蛍光強度が変化することを用いており、イオン置換による電子状態の変化が直接的に蛍光強度

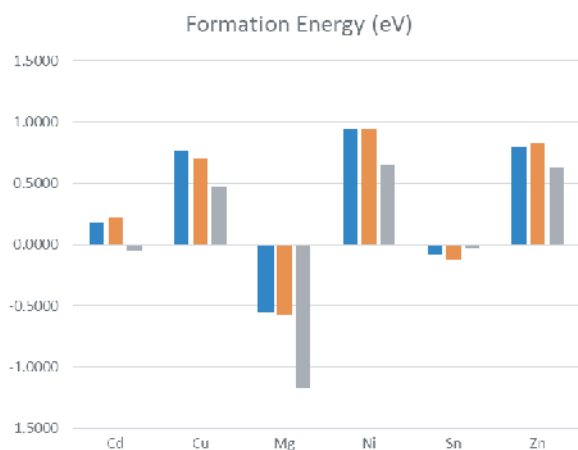


図3-1 各+2価イオンの固溶エネルギー。青(左), オレンジ(中央), グレー(右)の棒は、それぞれCsPbCl₃, CsPbBr₃, CsPbI₃への固溶エネルギーである。[3-1]

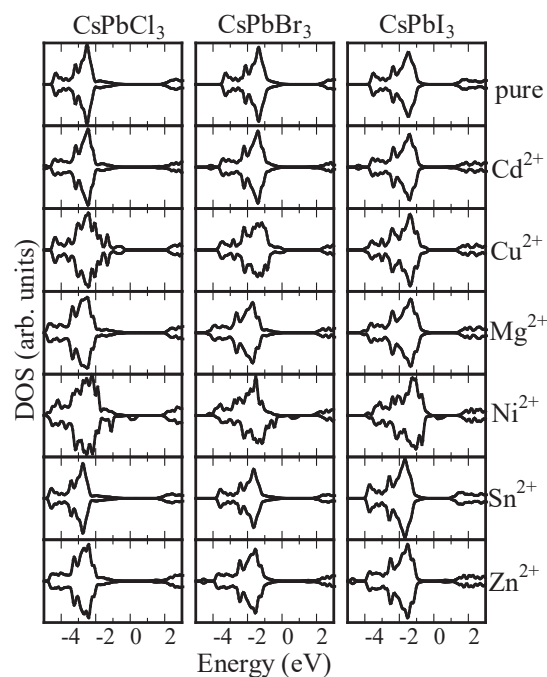


図3-2 +2価イオン置換CsPbX₃の電子状態密度 [3-1]

に影響を与える。図3-2に示した電子状態密度を見ると、Cu²⁺, Ni²⁺が置換された場合には状態密度に大きな変化現れていることが確認でき、これらのイオンが吸着された場合には、蛍光強度が大幅に変化することが予測できる。

References

- [1-1] M. S. Kurboniyon et al., J. Lumin. 263 (2023) 120103.
- [1-2] Z. Umar et al., J. Lumin. 266 (2024) 120278.
- [1-3] Z. Umar et al., Opt. Mater. 140 (2024) 115057.
- [1-4] M. S. Kurboniyon et al., Phys. Status Solidi B 260 (2023) 2200575.
- [2-1] H. Hiraishi et al., MRS-J 2023, Yokohama, Nov. 2023.
- [2-2] H. C. Nguyen et al., Proc. ACIIDS (2023) 3.
- [3-1] T. Yamamoto et al., Opt. Mater.: X 19 (2023) 100253.
- [3-2] G. Kresse, J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.

謝 辞

本研究は、早稲田大学各務記念材料技術研究所（環境整合材料基盤技術共同研究拠点）とベトナム国家大学ハノイ校（ベトナム）、タルトゥ大学（エストニア）、タジキスタン科学アカデミー（タジキスタン）との共同研究として行われたものである。

吉田誠研究室

研究成果紹介①

Al-Mg系合金における金属間化合物相が凝固割れ感受性に及ぼす影響

1. 緒 言

Al-Mg系合金は熱処理不要かつ高延性であるため車体部品の材料として有力である。しかしながら、Al-Mg系合金を用いた製造において問題が2点ある。1点目は、凝固割れの発生である。従来用いられてきたAl-Si系合金と比較して凝固割れ感受性が高い。2点目は、リサイクル材による車体製造である。新塊Al材の生産時に膨大な電力コストがかかるため、リサイクルAl材を用いた製造が求められている。しかしながら、リサイクルAl材にはボルトやナットなどのFeを主元素とする締結部品がしばしば混入する。以上の2点より、Feを添加した際に低凝固割れ性を有するAl-Mg系合金の開発が求められる。

本研究では、Al-4.5Mg-1.0Mn-0.2Si-0.08Ti-0.016Bを母合金とし、Fe量を0.1 mass%、0.4 mass%と変量して、凝固割れ感受性に及ぼす影響を調査した。その結果として、Fe増量に伴い凝固割れ感受性が増加した。さらに、Fe増量に伴い粒界での晶出量が増加する金属間化合物相に着目し、凝固割れ感受性と半凝固状態の力学特性への影響のメカニズムの解明を行った。

2. 実験方法

本研究で用いたFe量を変量した2種のAl-Mg系合金の合金組成を表1に示す。I-beam試験装置を行い、凝固割れ感受性を実験的に取得した。一方、半凝固状態の力学特性の取得にあたって、半凝固状態の強度、延性を連続的に取得可能な雄谷法半凝固引張試験装置を用いた。各試験で取得した試験片の破面、研磨面においてそれぞれ組織観察を行った。

表1 供試合金組成 (mass %)

	Mg	Mn	Fe	Si	Ti	B	Al
0.1Fe	4.47	0.99	0.09	0.20	0.08	0.016	Bal.
0.4Fe	4.51	1.00	0.39	0.20	0.08	0.016	Bal.

3. 実験結果

図1にFe量とHTSの関係を示す。Fe増量に伴い、凝固割れ感受性が増加する事が示された。半凝固状態の強度はFe量の変化に関わらず変化が見られなかった。一方、図2に示すように、固相率0.92以上の温度(490~510℃)において、Fe量を増加すると半凝固状態の延性が比較的低い値を示す事が明らかになった。500℃での各組成の引張

試験片の破面組織を図3に示す。Fe量に関わらず、金属間化合物相が晶出していたが、0.4 mass% Feの破面において、板状の化合物相が多く見られた。

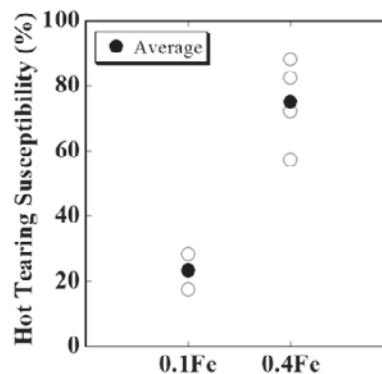


図1 Fe量と凝固割れ感受性の関係

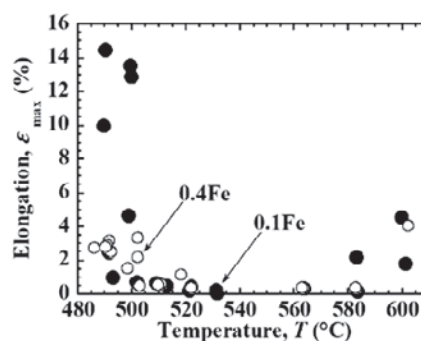


図2 半凝固状態の延性

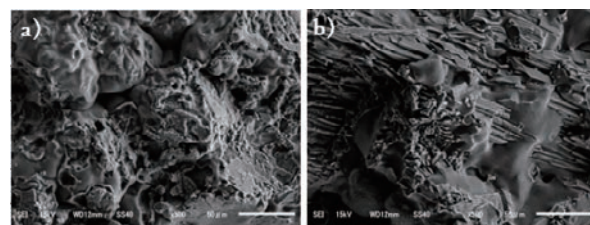


図3 引張試験片の破面組織 a) 0.1Fe b) 0.4Fe

4. 結 言

本Al-Mg系合金においてFe量を増加すると凝固割れ感受性が増加することが実験的に明らかになった。さらに、Fe量の増加に伴い半凝固状態の延性が低下する事が示された。延性低下に伴い、凝固過程で粒界に晶出する金属間化合物相の形状がChinese-script状から板状構造に変化した事が考えられる。これらのことから、Fe増量に伴い晶出した板状の金属間化合物相が半凝固状態の延性を低下させる事で、凝固割れ感受性が増加した事が示唆された。

研究成果紹介②

低応力一面せん断試験による生砂型の静水圧依存性を考慮可能な Mohr-Coulomb 構成式の構築

1. 緒 言

砂型鑄造において、鑄物の肉厚差が原因で鑄造時に冷却速度に差が生じ、残留応力や変形が発生することが問題となっている。近年では、FEMを用いた熱応力解析を実施することで、設計時から予め変形や残留応力を予測し、対策が取れるようにすることが期待されている。本研究では、生砂型による鑄物の熱収縮の拘束を考慮した解析を行うことを目的とし、生砂型の Mohr-Coulomb 構成式を構築する。この構成式を用いて生砂型の力学特性を取得して解析に組み込み、実際の鑄造実験の結果と比較を行った。鑄造時の生砂型に作用する静水圧の大きさを考慮し、従来より低応力での試験および Mohr-Coulomb 構成式の構築を行った。

2. 一面せん断試験の概要

Mohr-Coulomb 構成式の構築を行うために、片島らの試験方法・装置を参考に、一面せん断試験装置を開発し、試験を行った。垂直応力を変量させながら、試験片がせん断破壊したせん断応力の関係を求めることで、Mohr-Coulomb 構成式を構築した。本研究で使用した実験装置の概略図を図1に示す。また、この装置にはせん断箱にヒーターが取り付けられているため、室温だけでなく高温下での実験にも使用可能である。

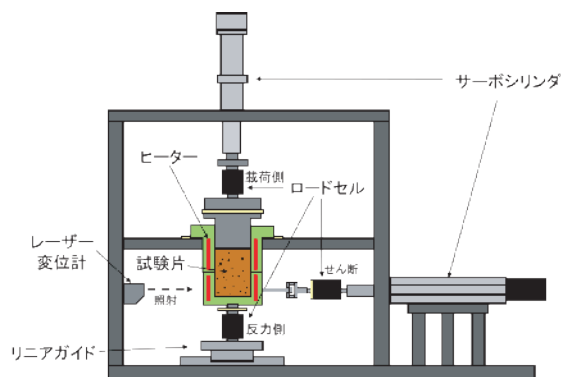


図1 一面せん断装置

3. 一面せん断試験結果

従来文献・規格等を参考し実験条件を決定した。垂直方向の加圧は3種類として実験を行った。また、試験片とせん断面内との間で発生する摩擦により载荷側と反力側の垂直応力に差が生まれる。大島らの研究を参考に反力側応力がせん断面の垂直応力であると考え実験結果を整理した。図2に代表的な一面せん断試験結果を示す。

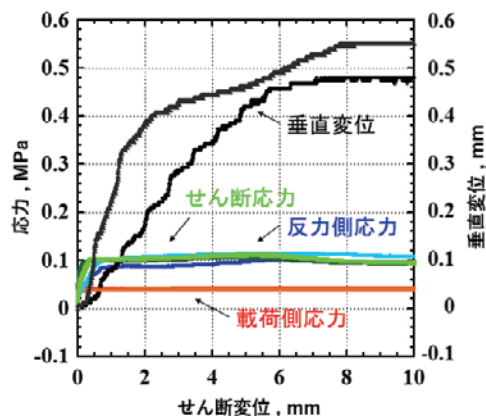


図2 室温での一面せん断試験結果

4. 強度包絡線

室温試験片で行った一面せん断試験で取得した力学特性値を用いて Mohr-Coulomb 構成式の構築を行った。その構成式を以下の図3に示す。この結果から高い応力常態で作成した強度包絡線よりも内部摩擦角、粘着力が低下することが確認された。

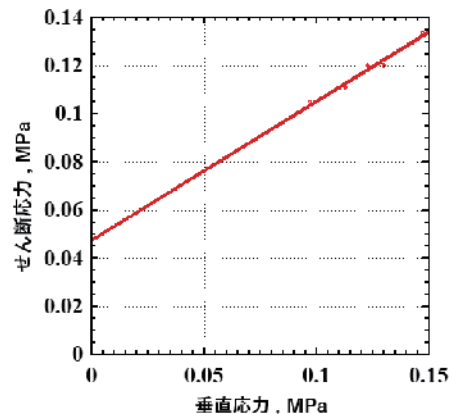


図3 強度包絡線

2点同時測定による蛍光X線分析を用いた液体金属中の拡散係数測定法の高精度化

1. 研究背景

液体金属中の拡散現象は、金属材料の凝固挙動や熱物性値に関わる重要な現象である。弊研究グループにおいては、蛍光X線分析を用いて液体合金試料の特定点での合金濃度をその場測定し、定点での濃度時間変化から拡散係数を取得してきた^[1]。その際に解析段階での初期条件・擾乱量の推定が拡散係数測定値の不確かさの要因となっていた。そこで本研究では2点同時測定によって不確かさの要因となる初期条件を確定させ、拡散係数の解析精度向上を目的として装置改良を模索した。本報告書では2点同時測定による拡散係数取得に向けて、測定位置以外から発生するX線を排除するためのフィルター材・コリメーター材の選定について報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置概要

本研究では過去に拡散係数測定にて用いた実験装置^[1]に新たに蛍光X線分析用のX線源と検出器を付属した。装置の概略を図1に示す。X線源にはAmptek社製のMini-X2を、検出器にはAmptek社製の半導体検出器X-123SDDを使用した。

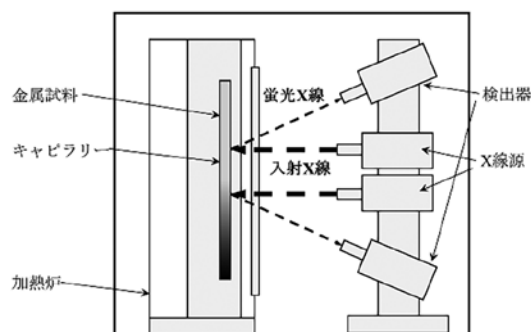


図1 実験装置概略図

・フィルター材

X線源の先端に金属薄膜を付属し、蛍光X線スペクトル上に生じる連続X線を吸収した。金属薄膜は三種類用意し、材質はそれぞれAl, Cu, W, 厚さは40, 1, 1 milであった。

・コリメーター材

X線源と検出器の先端を覆いかぶさる様にA2017製のコリメーターを作製した。これはX線源と検出器・加熱炉間の光路を限定し、炉や他点のX線の検出器への流入を防止する意図で付属した。

2.2 蛍光X線分析

Bi濃度が10 at.%であるSnBi合金を一辺1.45 mm角注状に鑄造し、一辺1.5 mm角注状キャピラリーに内蔵した。試

料を573 Kに加熱・温度保持し、キャピラリー底面から6.5, 38.6 mmの位置にX線を照射した。積算時間6000 sにて蛍光X線スペクトルを取得し、各ピーク強度を算出した。

3. 結果

フィルターの構成元素が重い程連続X線を吸収し、相対的にバックグラウンドやピーク強度が減少している点を確認できた。また、Cuフィルターを選定した場合、フィルター材から生じる蛍光X線が散乱されCu K α ピークとして現れた。またコリメーターを付属しない場合、加熱炉の構造部材・メッキ材から生じるFe, Ni, Auのピーク強度が生じた。これらの蛍光X線はコリメーター付属により悉く強度が低下した。

4. 考察

・フィルター材について

Wフィルターの場合、X線源からの入射X線が吸収されすぎるために試料由来の蛍光X線ピークが大幅に低下した。Cu, Alフィルターの場合ではWと比較し顕著に試料由来のピーク強度は低下しないが、Cuフィルターを選定した場合フィルター由来のピークが発現してしまう。Alフィルターを選定した場合、Alの蛍光X線のエネルギーが低すぎるためフィルター由来の蛍光X線は大気に吸収され検出されない。以上の観点からフィルター材にはピーク強度が過度に減少せず、かつフィルター材由来の蛍光X線ピークが現れないAlを採用した。

・コリメーターについて

加熱炉の構造部材・メッキ材から生じるFe, Ni, Auのピーク強度がコリメーター付属により検出器への流入が阻害され、ピーク強度が低下することが明らかとなった。更に他の測定点から生じる蛍光X線の流入も阻害し、1点測定の際と同程度である試料由来の蛍光X線強度を取得した。これにより2点同時での蛍光X線分析が可能となる。

5. 結 言

- ・Alフィルター材を選定することで、金属試料から生じる蛍光X線強度の検出量が十分低下せずかつバックグラウンドや他の蛍光X線ピークの排除が可能となった。
- ・コリメーターを付属することで、金属試料以外から生じる蛍光X線や、他の測定点から生じる蛍光X線の検出を防ぐことができる。

参考文献

- [1] Y. Kobayashi *et al.*, Int. J. Microgravity Sci. Appl., **38** (2021) 380302.

材研研究奨励生 若井悠貴

その場観察手法を用いた金属 3D 積層造形における金属粉末の溶融現象解明

1. 研究背景

金属 3D 積層造形は、敷設した金属粉末に入熱し材料を溶融凝固する工程を繰り返すことで、部品を造形する加工技術である。金属用 3D プリンタとも呼ばれ、様々な産業分野での活用が期待される。

高精度な造形には、各層で平滑なメルトラックを生成することが必須である。表面性状が粗いまたは非連続などの低品質なメルトラックが生成した場合、その地点が次層の粉末敷設を妨げ、寸法精度が悪化する^[1]。

低品質なメルトラック形状が生成する要因として、溶融部が球状化するボーリング現象^[2]が知られている。中空形状を造形する際には、下層が粉末床で不安定なことから、特にボーリング現象が発現しやすく^[3]改善が必要である。

Leung らは X 線透過観察により、粉末床上的における溶融現象をその場観察した^[4]。その結果、投入エネルギー密度 (*LED*) 一定条件下で、類似のメルトラックが生成すると報告した。しかしながら、ベースプレート上における研究では、*LED* 一定条件下でもレーザーパワーが小さいほど相対密度は低下すると報告しており^[5]、粉末床上においても広範囲な入熱条件で検討すべきと考えた。

本研究では、*LED* 一定条件下で粉末床上にレーザー入熱した際の、メルトラック形成過程の差異を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

試料としてガスアトマイズ法で製造された純チタン粉末 (TILOP-45: OSAKA Titanium Technologies Co., Ltd.) を使用した。粉末を A5052 製のホルダーに充填し、X 線透過装置にセットした。その後、 3.4×10^{-2} Pa 以下まで真空引きした。

粉末への入熱用にファイバーレーザー (ASF1J256-R07P: Furukawa Electric Co., Ltd) を粉末床界面に対して 75° 傾けて設置し、粉末床面にレーザーの焦点を合わせた。線走査の模擬は、レーザーでホルダー内の金属粉末に入熱している間に、ホルダーをモーターで直線移動させて行った。入熱条件は *LED* を一定とするためにレーザーパワー P [W] と走査速度 v [$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$] の組合せを $(P, v) = (100, 10)$, $(200, 20)$, $(300, 30)$ の 3 通りとした。

In-situ 観察では、入熱中の試験片に対して X 線 (管電圧 150 kV, 管電流 500 μA) を照射し、透過した X 線をイメージインテンシファイア (IA9LM-10: Shimadzu Corp.) で可視光に変換し、カメラ (PCI2000S: NAC Image Technology, Inc.) で金属粉末の溶融挙動を観察した。*Ex-situ* 観察では、凝固後にサンプルホルダーを 5 mm 間隔で動作させ、各位置で試験片を X 線透視撮影し、それらを結合することでメルトラックの全体形状を撮影した。

3. 結 果

Ex-situ X 線透過画像では、測定対象の雰囲気・粉末床・

メルトラックを全て識別することができた。 $P=100$ W, $v=10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ では連続かつ上面と下面ともに平滑に凝固した。 $P=200$ W, $v=20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ では 2 か所で断裂したが、それ以降は連続的に凝固した。それぞれのメルトラック形状は y 方向長さに比べて x 方向長さの方が長く扁平であった。また、上凸形状に凝固した部分も存在した。 $P=300$ W, $v=30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ では終始非連続で球形のメルトラックが生成した。

In-situ X 線透過画像では、代表として $P=200$ W, $v=20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ で入熱した際の溶融現象を解析した。この画像を基に、*ex-situ* X 線透過画像で映し出されたメルトラックの連続部と非連続部の形成過程を比較した。その結果、連続部と非連続部の両方において、溶融池はメルトラックへ向かうようにレーザー走査方向と逆方向に移動した。溶融池がメルトラックまで到達すると連続的な形状になり、到達しないと空隙として残存した。

4. 考 察

LED 一定条件下でも、 $P=300$ W, $v=30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ では多くの溶融池が球状化したことからボーリング現象が発現したと考えられる。一方で、 $P=100$ W, $v=10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ では連続的かつ平滑に凝固したため、熱伝導型の溶融モードが発現したと考えられる。中間条件の $P=200$ W, $v=20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ のメルトラックは非連続から連続に溶融現象が遷移した。 $P=100, 300$ W 両方の特徴を有するため両者の遷移領域と識別できる。以上より、*LED* 一定条件下でもレーザーパワーと走査速度の増加につれて、メルトラックの凹凸は増大し、非連続となるボーリング現象が発現しやすくなることが分かる。

5. 結 言

X 線透過法による *ex-situ* 観察と *in-situ* 観察から、*LED* 一定条件下で粉末床上にレーザー入熱した際のメルトラック形状と溶融現象を評価した。

LED 一定条件下においても、レーザーパワーと走査速度の増加につれて凹凸は増大し、非連続となるボーリング現象が発現しやすくなる。全ての入熱条件で球状に生成した溶融池がレーザー走査方向と逆向きに移動する。この溶融池がメルトラックまで到達すると連続的なメルトラックが生成し、到達しないと非連続なメルトラックが生成するというメルトラック形成過程の差異を明らかにした。

参考文献

- 1) P. Wang: J. Manuf. Process, **73** (2022), 961-984.
- 2) C. Y. Yap: Appl. Phys. Rev., (2015), 041101.
- 3) M. Skalon: Mater., **13** (2020), 808.
- 4) C. L. A. Leung: Nat. Commun., **9** (2018), 1355.
- 5) K. G. Prashanth: Mater. Res. Lett., **5** (2017), 386.

2023年度業績リスト

1. 受賞	58
2. 著書・論文	59

荒尾与史彦 研究員	59
岩瀬 英治 研究員	59
大久保將史 研究員	59
勝藤 拓郎 研究員	59
川田 宏之 研究員	60
川原田 洋 研究員	60
小林 正和 研究員	61
下嶋 敦 研究員	61
菅原 義之 研究員	62
鈴木 進補 研究員	62
関根 泰 研究員	63
平田 秋彦 研究員	63
細井 厚志 研究員	64
柳谷 隆彦 研究員	64
山口 勉功 研究員	65
山本 知之 研究員	65
吉田 誠 研究員	65

(以上50音順)

1. 受賞

研究員 川田 宏之

賞 名	授賞機関及び受賞理由
大隈記念学術褒賞，2023年10月	

2. 著書・論文

研究員 荒尾与史彦

Y. Bie, T. Miyase, Y. Arao
Production of high-aspect-ratio boron nitride nanosheets via oxygen doping and exfoliation by micro fluidization
J. Mater. Sci. 58 (2023), 17512-17526.

研究員 岩瀬 英治

Y. Sato, T. Sato, and E. Iwase
Bilayer Self-Folding Method with High Folding Force and Angle by Suppressing Delamination of Shrink Layer
Transactions on Electrical and Electronic Engineering, 19 (2024), 908-914

T. Sato and E. Iwase
High-Accurate Contact Resistance Measurement Method for Liquid Metal by Considering Current Density Distribution in Transfer Length Method Measurement
ACS Applied Materials & Interfaces, 15 (2023), 44404-44412

研究員 大久保将史

A. Okazawa, T. Kakuchi, K. Kawai, M. Okubo
Iron-based catholytes for aqueous redox-flow batteries
APL Mater., 2023, 11, 110901.

K. Kawai, T. Sudayama, D. Asakura, J. Kikkawa, E. Watanabe, M. Okubo, A. Yamada
High-voltage electrochemical properties of lithium-rich spinel oxides
J. Phys. Chem. C, 2023, 127, 12428-12434.

Z. Ma, X. Lu, S. Park, T. Shinagawa, M. Okubo, K. Takanabe, A. Yamada
High-rate decoupled water electrolysis system integrated with α -MoO₃ as a redox mediator with fast anhydrous proton kinetics
Adv. Funct. Mater., 2023, 2214466.

A. Tsuchimoto, M. Okubo, A. Yamada
Machine learning-based comprehensive survey on lithium-rich cathode materials
Electrochemistry, 2023, 91, 037007.

W. Olszewski, C. Marini, S. Kajiyama, M. Okubo, A. Yamada, T. Mizokawa, N. L. Saini, L. Simonelli
Investigating the Local Structure of Ti Based MXene Materials by Temperature Dependent X-Ray Absorption Spectroscopy
Phys. Chem. Chem. Phys, 2023, 25, 3011-3019.

K. Morita, M. Itoda, E. Hosono, D. Asakura, M. Okubo, Y. Takagi, A. Yasui, N. L. Saini, T. Mizokawa
Effect of oxygen hole in Li₂MnO₃ revealed by hard x-ray photoemission spectroscopy and band structure calculations
J. Phys. Soc. Jpn, 2023, 92, 014702.

K. Kawai, M. Fujita, R. Iizuka, A. Yamada, M. Okubo
Influence of surface termination groups on electrochemical charge storage of MXene electrodes
2D Mater., 2023, 10, 014012.

大久保将史
ナトリウムイオン電池とプルシアンブルー類似体
Bull. Jpn Soc. Coord. Chem., 2023, 82, 29-41.

研究員 勝藤 拓郎

W. Sekino, R. Takei, S. Ito, H. Takei, K. Iwamoto, Y. Katayama, K. Ueno, H. Kuwahara, and T. Katsufuji
Charge transport, specific heat, and optical properties across the metal-insulation transition in Ba_{3-x}R_xNb₅O₁₅
Phys. Rev. Mater. 7 (2023), 124404-1~10.

T. Katsufuji, T. Yoshida, K. Akimoto, S. Okubo, and T. Saiki
Pump-probe optical spectroscopy of hexagonal YMnO₃ over wide time and energy ranges
Phys. Rev. B 108 (2023), 125131-1~8.

S. Nakamura and T. Katsufuji Mössbauer study of A-site ordered spinel $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$ Interactions 245 (2024), 7.
R. Takahama, M. Arizono, D. Indo, T. Yoshinaga, C. Terakra, N. Takeshita, T. Shirasaki, M. Noda, H. Kuwahara, R. Kajimoto, T. Saiki, T. Katsufuji, and T. Okuda Magnetic and Transport Properties of the Pseudobrookite $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ Single Crystals JPS Conf. Proc. 38 (2023), 011114.
K. Takasu, M. Arizono, T. Shirasaki, H. Arai, H. Kuwahara, T. Yoshida, T. Katsufuji, and T. Okuda Crystal Growth and Magnetic Properties of the $\text{MgTiO}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$ System JPS Conf. Proc. 38 (2023), 011116.

研究員 川田 宏之

M. Tazuke, T. Miyakoshi, A. Hosoi, K. Michishio, N. Oshima, H. Kawada “Evaluation of very high-cycle fatigue properties and fatigue limit of 90° unidirectional CFRP laminates and free volume measurement by positron microscopy” Mechanical Engineering Journal, Mechanical Engineering Journal, 10 (2023), 23-00089
Y. Nishi, S. Itoh, A. Hosoi, H. Kawada “Stress and energy release rate analysis of cross-ply carbon fiber reinforced plastic laminate with transverse cracks subjected to ultrasonic vibration using a variational approach” Advanced Composites Materials, 2024, accepted.

研究員 川原田 洋

A. Hiraiwa, K. Horikawa, H. Kwarada, M. Kado, and K. Danno “Influence of Al_2O_3 atomic-layer deposition temperature on positive-bias instability of metal/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ capacitors” Journal of Vacuum Science & Technology B 42, 012207-1/11 (Jan 2024, Published Online: Jan. 25, 2024). (DOI: 10.1116/6.0003186), selected as “Editor’s Pick”.
S. Okubo, D. Matsumura, H. Kwarada, and A. Hiraiwa “Influence of gate material and diamond surface termination on current conduction in metal/ Al_2O_3 /diamond capacitors” Journal of Vacuum Science & Technology B 42, 1, 012202-1/11 (Published Online: Jan. 8, 2024). (DOI: 10.1116/6.0003272)
Y. Fu, T. Bi, Y. Chang, R. Xu, Y. Xu, H. Kwarada “Oxidized-Silicon-Terminated Diamond p-FETs with SiO_2 -Filling Shallow Trench Isolation Structures” IEEE Electron Device Letters, 44, 11, 1899-1902 (2023 Nov 1). (DOI: https://ieeexplore.ieee.org/document/10264206)
K. Ota, Y. Fu, K. Narita, C. Wakabayashi, A. Hiraiwa, T. Fujishima, H. Kwarada “Normally-off operation in vertical diamond MOSFETs using an oxidized Si-terminated diamond channel” Carbon, 213, 118099/1-7, (Sept. 2023). (DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118099)
A. Chanuntranont, K. Otani, D. Saito, Y. Ueda, M. Tsugawa, S. Usui, Y. Miyake, T. Teraji, S. Onoda, T. Shinada, H. Kwarada, T. Tanii “Enhancing photon collection from single shallow nitrogen-vacancy centers in diamond nanopillars for quantum heterodyne measurements” Applied Physics Express, 16, 8, 082006/1-5 (2023 Aug 1). (DOI: https://iopscience.iop.org/article/10.35848/1882-0786/acede9/meta)
A. Y. Kawai Pétillot*, S. Shoji, H. Kwarada, J. Mizuno “Effects of Surface Contaminants on Bonding Strength for Direct Cu-Cu Bonding with Passivation Layer” 2023 International Conference on Electronics Packaging, ICEP 2023, 31-32, (May 23, 2023). (DOI: 10.23919/ICEP58572.2023.10129767)
M. Haziq, N. Ali, S. Falina, H. Kwarada, M. Syamsul “Impact of Notch Structures on Transfer Characteristics of AlGaIn/GaN HEMTs: A Simulation Study” Key Engineering Materials, 947, 15-20 (2023). (DOI: 10.4028/p-xxb0t7)
M. A. Che Seliman, N. A. Ali Yusup, M. A. Ahmad, C. Ibau, M. Nuzaihan, H. Kwarada, Z. Hassan, F. Packeer, S. Falina, M. Syamsul “Nanomanipulation of Functionalized Gold Nanoparticles on GaN” Key Engineering Materials, 947, 9-14 (2023). (DOI: 10.4028/p-jzv559)
N. Fauzi, R. I. M. Asri, M. F. M. Omar, A. A. Manaf*, H. Kwarada, S. Falina*, M. Syamsul “Status and Prospects of Heterojunction-Based HEMT for Next-Generation Biosensors” Micromachines, 14, 2, 325 (Feb. 2023). (DOI: 10.3390/mi14020325)

S. Kono, K. Shima, S. F. Chichibu, M. Shimomura, T. Kageura, H. Kawarada "Band alignment and quality of Al _{0.6} Ga _{0.4} N/AlN films grown on diamond (111) substrate by remote N-plasma assisted MBE" Diamond & Related Materials, 136, 110013 (1-17) (June 2023). (DOI: https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110013)
Z. Zulkifli, N. Ali, S. Falina, H. Kawarada, F. Packeer, M. Syamsul "Comparison of the Electrical Performance of AlN and HfO ₂ Passivation Layer in AlGa _N /Ga _N HEMT" Key Engineering Materials, 947, 21-26 (2023). (DOI: https://doi.org/10.4028/p-445y05)
Y. Ueda, Y. Miyake, A. Chanuntranont, K. Otani, M. Tsugawa, D. Saito, S. Usui, T. Teraji, S. Onoda, T. Shinada, H. Kawarada, T. Tanii "Detecting nuclear spins in an organosilane monolayer using nitrogen-vacancy centers for analysis of precursor self-assembly on diamond surface" Japanese journal of applied physics, 62, SG1049, (June 2023). (DOI: 10.35848/1347-4065/accc91)
M. Hasnan A. Hamid, R. Izzati M. Asri, M. Nuzaihan, M. Inaba, Z. Hassan, H. Kawarada, S. Falina, M. Syamsul "Electrical Properties of Ga _N Cap Layer for AlGa _N /Ga _N HEMT" Key Engineering Materials, 947, 3-8, (May 2023). (DOI: https://doi.org/10.4028/p-9qdk55)

研究員 小林 正和

G. Park, M. Kobayashi Fabrication of AgGaTe ₂ Solar Cells Using GaTe Powder to Suppress Mo–Te Compounds Formation near the Electrode Layer Physica Status Solidi, A2023, 23005482300548
M. Kobayashi and N. Su MBE growth of SnTe films on GaAs substrates with ZnTe buffer layers J. Cryst. Growth 628, 15 February 2024, 127531

研究員 下嶋 敦

M. Koike, I. Grosskreuz, Y. Asakura, R. Miyawaki, H. Gies, H. Wada, A. Shimojima, B. Marler, K. Kuroda Bridging the Gap between Zeolites and Dense Silica Polymorphs: Formation of All-Silica Zeolite with High Framework Density from Natural Layered Silicate Magadiite <i>Chem. Eur. J.</i> , 29 (2023), e202301942.
S. Sakamoto, T. Houya, T. Matsuno, A. Shimojima Scalable and Stable Manufacture of Molecular-Sized Silica Nanoparticles by Evaporation-Induced Self-Assembly <i>Chem. Mater.</i> , 35 (2023), 5838-5844.
Y. Hattori, T. Hayashi, T. Hikino, R. Miwa, Y. Oka, K. Fujino, N. Sato, T. Matsuno, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima Formation of a molecularly and mesoscopically ordered structure from cage siloxanes with a long alkyl chain and dimethylsilanol groups <i>J. Sol-Gel Sci. Technol.</i> , 108 (2023), 392-400.
M. Suzuki, T. Hayashi, T. Hikino, M. Kishi, T. Matsuno, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima Integrated Extrinsic and Intrinsic Self-Healing of Polysiloxane Materials by Cleavable Molecular Cages Encapsulating Fluoride Ions <i>Adv. Sci.</i> , 10 (2023), 2303655.
D. Sruamsiri, A. Shimojima, M. Ogawa Novel Floating Adsorbent for Water Treatment: Organically Modified Layered Alkali Silicate by Facile Mechanochemical Reaction <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 15 (2023), 41130-41140.
M. Yatomi, T. Hikino, S. Yamazoe, K. Kuroda, A. Shimojima Immobilization of isolated dimethyltin species on crystalline silicates through surface modification of layered octosilicate <i>Dalton Trans.</i> , 52 (2023), 18158-18167.
N. Sato, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima Preparation of silyl-functionalized double six-ring (D6R) siloxanes and unique assembly by hydrogen bonding of silanol groups <i>Chem. Lett.</i> , 53 (2024), upad048.
T. Hayashi, M. Kikuchi, N. Murase, T. Matsuno, N. Sugimura, K. Kuroda, A. Shimojima Hexagonal Prismatic Siloxanes Functionalized with Organosilyl Groups as Building Blocks of Nanoporous Materials <i>Chem. Eur. J.</i> , 30 (2024), e202304080.
M. Yatomi, K. Kuroda, A. Shimojima Swelling Ability and Lewis Acidity of Layered Octosilicate Modified with Isolated Dialkyltin Species <i>Chem. Lett.</i> , 53 (2024), upae020.

T. Hayashi, T. Matsuno, K. Kuroda, A. Shimojima Utilization of cage germoxanes as templates for tuning pore characteristics of siloxane-based materials <i>Chem. Lett.</i> , 53 (2024), upae025.
M. Kikuchi, T. Hayashi, T. Matsuno, K. Kuroda, A. Shimojima Direct cross-linking of silyl-functionalized cage siloxanes via nonhydrolytic siloxane bond formation for preparing nanoporous materials <i>Dalton Trans.</i> , 53 (2024), 6256-6263.
松野敬成, 高岡滉平, 黒田一幸, 下嶋 敦 メソポーラスゼオライト合成研究における細孔構造制御の展望 ゼオライト, 40 (2023), 103-108.

研究員 菅原 義之

J. Li, W. Xia, Y. Guo, R. Qi, X. Xu, D. Jiang, T. Wang, Y. Sugahara, J. He and Y. Yamauchi Surface Curvature Effect on Single-Atom Sites for the Oxygen Reduction Reaction: A Model of Mesoporous MOF-Derived Carbon <i>Chem. Eng. J.</i> , 477 (2023), 146841
R. Guégan, X. Cheng, X. Huang, Z. Němečková, M. Kubáňová, J. Zelenka, T. Ruml, F. Grasset, Y. Sugahara, K. Lang and K. Kirakci Graphene Oxide Sheets Decorated with Octahedral Molybdenum Cluster Complexes for Enhanced Photoinactivation of <i>Staphylococcus aureus</i> <i>Inorg. Chem.</i> , 62 (2023), 14243-14251
F. Xian, L. Jia, Y. Sugahara, Y. Yamauchi, T. Sasaki and R. Ma Achieving High Ion Flux and Asymmetric Transport in Nanofluidic Membranes Reconstructed from Layered Double Hydroxide Nanosheets <i>Chem. Eng. J.</i> , 471 (2023), 144703
L. Jia L, H. Xue, F. Xian, Y. Sugahara, N. Sakai, J. Nan, Y. Yamauchi, T. Sasaki and R. Ma Porous and Partially Dehydrogenated Fe ²⁺ -Containing Iron Oxyhydroxide Nanosheets for Efficient Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction (ENRR) <i>Small</i> , (2023), 2303221
M. Du, Y. Asakura, T. Kamibe, Y. Yamauchi and Y. Sugahara Synthesis of a Hybrid Composed of Anisotropic Niobate Layers Modified with MoC Nanoparticles <i>Chem. - Eur. J.</i> , 29 (2023), e202300218
菅原義之 ゾル-ゲル法の最新動向 Ⅱ. 基礎編：反応、構造制御、構造形成 第3章 有機-無機ハイブリッド材料の創成～金属アルコキシドと層状物質を用いた研究展開～ 中西和樹監修, (シーエムシー出版, 日本, 2023), pp.35-44
鈴木涼子, 菅原義之 月刊ファインケミカル 【特集】組み合わせの高機能材料：元素ブロック高分子の新展開 無機骨格を有するヤススナノシートの作製とその機能 Preparation of Janus Nanosheets Bearing an Inorganic Framework and Their Functions (シーエムシー出版, 日本, 2024), Vol. 53, pp. 5-13

研究員 鈴木 進補

鈴木進補 ポーラス金属の産業規格 ぶらすとす, 74 (2024), 66-71
M. Shiinoki, A. Hirata, S. Suzuki Molecular Dynamics Simulation of Diffusion Behavior in Liquid Sn and Pb <i>Metallurgical and Materials Transactions B</i> , 55 (2024), 278-286
H. Maezawa, C. Tabata, Y. Takata, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, T. Yokokawa, H. Harada, K. Kawagishi, S. Suzuki Improvement of Oxidation Resistance for Ni-Base Single Crystal Superalloy TMS-238 by Suppression of Sb Segregation at Oxide/Substrate Interface Using CaO <i>Metallurgical and Materials Transactions B</i> , 55 (2024), 183-194

C. Tabata, T. Osada, T. Yokokawa, A. Ikeda, K. Kawagishi, S. Suzuki Effect of Solution Heat-Treatment on the Oxidation Resistance of Ni-Base Single-Crystal Superalloy Metallurgical and Materials Transactions A, 12 (2023), 4825-4833
T. Ogura, Y. Wakai, S. Nakano, N. Sato, S. Kajino, S. Suzuki Transition mechanism of melt depth in vacuum during laser powder bed fusion using in-situ X-ray and thermal imaging Progress in Additive Manufacturing, 8 (2023), 1687-1699
S. Takamatsu, T. Arai, A. Sayama, S. Suzuki Characteristics of Pore Morphology in Aluminum Alloy Foams Fabricated by Semi-Solid Route among Multiple Experimental Runs Metals 13 (2023), 1654: 1-16
C. Tabata, K. Kawagishi, T. Yokokawa, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, H. Harada, S. Suzuki Effect of Ca Addition on the Oxidation Resistance of Ni-Al Alloy Metallurgical and Materials Transactions A, 54 (2023), 1937-1945
D. Ichikawa, M. Sawada, S. Suzuki The Compression Angle Dependence of the Strength of Porous Metals with Regularly Aligned Directional Pores Materials Transactions, 64 (2023), 2471-2480
M. Sawada, S. Suzuki Prediction of Macroscopic Deformation Bands in Porous Metals with Unidirectional Through-Pores Advanced Engineering Materials, (2023) online available, DOI: 10.1002/adem.202301001.
C. Hanada, H. Aoki, Y. Ueda, K. Kadoi, Y. Mabuchi, K. Yoneda, M. Yamada, H. Sato, Y. Watanabe, Y. Harada, S. Ozawa, S. Nakano, C. Koyama, H. Oda, T. Ishikawa, Y. Watanabe, T. Shimaoka, and S. Suzuki Suppression of Bubble Formation in Levitated Molten Samples of Ti6Al4V with TiC for Hetero-3D at the International Space Station (ISS) Int. J. Microgravity Sci. Appl., 40 (2023) 400301.
Y. Kobayashi, M. Shiinoki, S. Kato, T. Masaki, S. Suzuki Elimination of Systematic Error in Diffusion Measurement Using In-situ X-ray Fluorescence Analysis for Liquid Alloys Int. J. Microgravity Sci. Appl., 40 (2023) 400403.

研究員 関根 泰

K. Kang, S. Kakihara, T. Higo, H. Sampei, K. Saegusa, Y. Sekine* Equilibrium unconstrained low-temperature CO ₂ conversion on doped gallium oxides by chemical looping <i>Chemical Communications</i> , 59 (2023), 11061-11064.
R. Maeda, H. Sampei, R. Nakayama, T. Higo, Y. Koshizuka, Y. Bando, T. Komanoya, Y. Nakahara, Y. Sekine* Effect of CeO ₂ support structure on the catalytic performance of ammonia synthesis in an electric field at low temperatures <i>RSC Advances</i> , 14 (2024), 9869-9877.
C. Chou, A.-W. Sakti, Y. Tsuchiya, Y. Sekine, H. Nakai Density-Functional Tight-Binding Molecular Dynamics Study on Fixation Reaction of CO ₂ to Styrene Oxide Catalyzed by Mg-MOF-74 Metal-Organic Framework <i>Chemistry Letters</i> , 53 (1) (2024), upae004.
A. Shigemoto, Y. Inoda, C. Ukai, T. Higo, K. Oka, Y. Sekine* Electric field-assisted NSR process for lean NO _x reduction at low temperatures <i>Chemical Communications</i> , 60 (2024), 1563-1566.

研究員 平田 秋彦

M. Shiga, A. Hirata, Y. Onodera, and H. Masai Ring-originated anisotropy of local structural ordering in amorphous and crystalline silicon dioxide <i>Commun. Mater.</i> 4, 91 (2023).
M. Shiinoki, A. Hirata, and S. Suzuki Molecular Dynamics Simulation of Diffusion Behavior in Liquid Sn and Pb <i>Metall. Mater. Trans. B</i> , https://doi.org/10.1007/s11663-023-02957-4 (2023).

H. Naganuma, M. Uemoto, H. Adachi, H. Shinya, I. Mochizuki, M. Kobayashi, A. Hirata, B. Dlubak, T. Ono, P. Seneor, J. Robertson, and K. Amemiya Twist p_z Orbital and Spin Moment of the Wavy-Graphene/ $L1_0$ -FePd Moire Interface J. Phys. Chem. C 127, 11481 (2023).
A. Hirata Angstrom-Beam Electron Diffraction Technique for Amorphous Materials In: K. Hayashi (eds) Hyperordered Structures in Materials. The Materials Research Society Series. Springer, Singapore (2024).
A. Hirata, S. Sato, M. Shiga, Y. Onodera, K. Kimoto, and S. Kohara Direct observation of the atomic density fluctuation originating from the first sharp diffraction peak in SiO_2 glass NPG Asia Materials (in press).
S. Kudo and A. Hirata Atomic Environment of Pt in Quasicrystal-Forming $Zr_{70}Cu_{29}Pt_1$ Metallic Glass Mater. Trans. (in press).
S. Y. Zha and A. Hirata Local Structural Changes During Glass Formation in $Zr_{80}Pt_{20}$ Alloys AIP Conference Proceedings (in press).

研究員 細井 厚志

M. Tazuke, T. Miyakoshi, A. Hosoi, K. Michishio, N. Oshima, H. Kawada Evaluation of very high-cycle fatigue properties and fatigue limit of 90° unidirectional CFRP laminates and free volume measurement by positron microscopy Mechanical Engineering Journal, Mechanical Engineering Journal, 10 (2023), 23-00089.
Y. Nishi, S. Itoh, A. Hosoi, H. Kawada Stress and energy release rate analysis of cross-ply carbon fiber reinforced plastic laminate with transverse cracks subjected to ultrasonic vibration using a variational approach Advanced Composites Materials, 2024, accepted.
細井厚志 “ぬれ性”の制御と表面処理・改質技術－自動車，5G/6G，粘・接着剤，IJインクー 技術情報協会，2023年，第5章，第2節，pp.470-476.
細井厚志 熱可塑性CFRPと金属の高強度・靱性な異種接合および成形技術 コンバーテック，2023年，608，51，pp.49-51.

研究員 柳谷 隆彦

K-H. Sano, Y. Ono, R. Tobinaga, Y. Imamura, Y. Hayashi, and T. Yanagitani “Atmospheric gas-phase catalyst etching of SiO_2 for deep microfabrication using HF gas and patterned photoresist” ACS Appl. Mater. Interfaces, (2024).
J. Jia, D. Kishi, N. Bai, T. Okajima, F. Lesari, T. Yanagitani “Enhanced electromechanical coupling from cation local structures in $(Mg, Zn) O$ ” Phys. Rev. B, vol. 109, 134101, (2024).
S. Tokai, T. Yanagitani “Full-epitaxial $ScAlN$ and $MgZnO$ solidly mounted resonators based on epitaxial acoustic Bragg reflector” Appl. Phys. Lett. vol.124 082901, (2024).
S. Tokai, T. Yanagitani “Epitaxial ZnO piezoelectric layer on SiO_2/Mo solidly mounted resonator fabricated using epitaxial Au sacrificial layer” Appl. Phys. Express, vol. 17, 025501, (2024).
K. Shiraiwa, T. Yanagitani “Bragg reflector type shear mode BAW transformer based on c-axis zig-zag $ScAlN$ multilayer for rectifying antenna” IEEE Sens. Lett. 7 (11) 2504404, (2023).
Y. Koike, Y. Sato, T. Yanagitani “GHz fingerprint acoustic imaging by mechanically scanning a soft conductive probe on epitaxial $PbTiO_3$ films” IEEE Sens. Lett. 7 (10) 2504004, (2023).

T. Tominaga, S. Takayanagi, and T. Yanagitani
 "Theoretical investigation of Rayleigh surface acoustic wave propagation characteristics in c-axis-zigzag ScAlN film/silicon substrate structure"
 J. Appl. Phys., vol. 133, no. 20, pp. 204502, (2023).

研究員 山口 勉功

T. Takaya, S. Kuwaba, S. Tsujimura, K. Yamaguchi and C. Tokoro
 Chemical speciation changes of an all-solid-state lithium-ion battery caused by roasting determined by sequential acid leaching
 Waste Manag., 166 (2023), 122-132

T. Murata and K. Yamaguchi
 Effects of SiO₂ and CaO on Distributions of Platinum Group Metals Between Cu-CuO_{0.5} and Pb-PbO-Based Slags at 1523 K
 Metal. Mater. Trans. B, 54 (2023), 2360-2369

T. Murata, Y. Takahashi and K. Yamaguchi
 Investigating the Phase Diagram of SiO₂-CaO-CrO_x System to Evaluate Distribution of Platinum between Slag and Molten Copper
 Mater. Trans., 64 (2023), 555-563

T. Murata and K. Yamaguchi
 Distribution behavior of platinum group metals between liquid metal and molten slag in the Cu-Cu₂O and Pb-PbO systems at 1523 K
 Proc. of Europ. Metal. Conference, EMC2023, 2 (2023), 927-937

山口勉功
 フラックス法によるEVモータからのレアアース回収
 日本磁気学会 第247回研究会資料 (日本磁気学会, 東京, 2024), 5-9

研究員 山本 知之

Z. Umar, O. Khyzhun, T. Yamamoto, P. Bragiel
 Ab initio calculations of two-site occupation for substituting ions in MgTa₂O₆: Cr³⁺ phosphor: The geometric and electronic structures and optical transition energies
 Opt. Mater. 140 (2024) 115057

K. Midorikawa, S. Hiromoto, T. Yamamoto
 Carbonate content control in carbonate apatite coatings of biodegradable magnesium
 Ceram. Int. 50 (2024) 6784-6792

Z. Umar, M. S. Kurboniyon, O. Khyzhun, T. Yamamoto, C.-G. Ma, M. G. Brik, M. Piasecki
 First-Principles Calculations of the Electronic Structure and Mechanical Properties of Non-Doped and Cr³⁺-Doped K₂LiAlF₆ Under Pressure
 J. Lumin. 266 (2024) 120278

N. H. Chau, G. Sato, K. Utsugi, T. Yamamoto
 A New Data Transformation and Resampling Approach for Prediction of Yield Strength of High-Entropy Alloys
 Proceedings of 15th Asian Conference of Intelligent Information and Database Systems, ACIIDS 2023. Lecture Notes in Computer Science, vol 13996. Springer, Singapore

M. S. Kurboniyon, B. Lou, U. Zafari, F. Rahimi, A. M. Srivastava, T. Yamamoto, M. G. Brik, C-G. Ma
 First-principles study of geometric and electronic structures, and optical transition energies of Mn⁴⁺ impurity ions: K₂SiF₆ as a prototype
 J. Lumin. 263 (2023) 120103

T. Yamamoto, R. Oonaga, H. C. Nguyen, V. H. Vuong, A. T. Nguyen, D. T. Bui, N. N. Hoang, N. D. Nguyen
 First-principles investigation of divalent ion sensing with cesium lead trihalides
 Opt. Mater.: X 19 (2023) 100253

研究員 吉田 誠

Y. Nagata, K. Kato, T. Shishido, A. Tsuchiya, S. Kitaoka, N. Oshiro, N. Nishi, N. Nonaka, T. Koike, T. Oike, K. Hayashi, H. Kambe, T. Okane, K. F. Muhammad, & M. Yoshida
 Development of High-Ductility and Low-Hot-Tearing-Susceptibility Non-heat Treatment Al-Mg-Mn-Based Die Casting Alloy for Automotive Structural Parts
 2024 1 月, In: International Journal of Metalcasting. 18, 1, p. 46-59, 14p.

Y. Okimura, R. Imamura, K. Shimo, T. Hanai, Y. Kato, K. Hashimoto, M. K. Faiz, T. Okane, T. Miyashita, & M. Yoshida Experimental Construction and Validation of Revised Drucker–Prager Model Using Finite Element Method for Moisture Condensation Zone in Bentonite-Bonded Silica Sand 2024, (Accepted/In press) In: Journal of Materials Engineering and Performance.
平野 椋己, 尾崎 祥梧, 永田 益大, 松下 彬, 坂本 敏夫, 折尾 寛太, 沖村 泰彦, 岡根 利光, ムハマド ハイリ ファイズ, 吉田 誠 Al-2%Si 合金の共晶凝固過程における力学特性に及ぼす Sr の影響 2023, In: 軽金属73, 9, p.447-454, 8p.
土屋 蒼, 永田 益大, 熊本 拓海, ムハマド ハイリ ファイズ, 沖村 泰彦, 岡根 利光, 吉田 誠 Al-Mg-Mn 系ダイカスト合金における AE 法を用いた Sr 添加時の凝固割れ感受性低減メカニズムの解明 2023, In: 軽金属73, 7, p.315-321, 7p.
Y. Okimura, Y. Kato, H. Makino, K. Hashimoto, Y. Maeda, T. Okane, M. K. Faiz, H. Komine, T. Miyashita, & M. Yoshida Proposition of new yield criterion for green sand mold and its experimental validation by FEM stress analysis of triaxial compression test 2023 9 月, In: Journal of Materials Processing Technology. 318, 118020.

2023年度業績リスト

3. 講演・発表 68

荒尾与史彦	研究員		68
岩瀬 英治	研究員		68
大久保將史	研究員		69
勝藤 拓郎	研究員		69
川田 宏之	研究員		70
川原田 洋	研究員		71
小林 正和	研究員		74
下嶋 敦	研究員		74
菅原 義之	研究員		76
鈴木 進補	研究員		77
関根 泰	研究員		79
多辺 由佳	研究員		83
平田 秋彦	研究員		83
細井 厚志	研究員		84
柳谷 隆彦	研究員		85
山口 勉功	研究員		88
山本 知之	研究員		89

(以上50音順)

3. 講演・発表

研究員 荒尾与史彦

Tensile strength of composites films made of graphene exfoliated by roll milling Carbon 2023, 2023. 7. 18.
Preparation of high aspect ratio graphene using bead milling and its application as nanofiller in epoxy resin Carbon 2023, 2023. 7. 18.
The influence of transducer frequency on ultrasonic pitch-catch measurement of fiber reinforced plastic 23th International Conference on Composite Materials, 2023. 8. 1.
ロールミルにより剥離したGNPを用いた電磁波シールドフィルムの作製 日本材料科学会 2023年度学術講演大会, 2023. 5. 18.
ビーズミルを用いたメラミン修飾GNPの作製とエポキシ樹脂へのフィラーとしての利用 日本材料科学会 2023年度学術講演大会, 2023. 5. 18.
グラフェンの製造方法とエポキシ中でのグラフェンの剥離分散 エポキシ樹脂協会 第46回公開講座, 2023. 8. 3.
3本ロールミルを用いたエポキシ中でのグラフェン作製方法とグラフェン/エポキシナノコンポジットの機械的特性 第68回FRP CON-EX 2023, 2023. 10. 26.
短炭素繊維ポリプロピレン複合材への官能基化グラフェンナノプレートレットの添加による機械特性の向上 日本機械学会 関東支部 第30期講演会, 2024. 3. 14.
3本ロールミルで剥離したグラフェンによる電磁波シールドフィルムの作製 第15回日本複合材料会議, 2024. 3. 13.

研究員 岩瀬 英治

Electronic Component Mounting with Liquid Metal for Highly Stretchable Electronic Devices The 37th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2024), January 21-25, 2024, 一般
Output Characteristics on Kirigami Thermoelectric Generator by Three-Dimensional Deformation and Geometric Shapes Proceedings of the 22nd International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers2023), June 25-29, 2023, 一般
拡張伝送線モデル (TLM) 法を用いた熱電半導体の接触抵抗の精密測定 応用物理学会 第71回春季学術講演会, March 22-25, 2024, 一般
2軸伸縮性を有する切り紙型熱電発電デバイスの作製 日本機械学会 第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, November 6-9, 2023, 一般
電流密度分布を考慮した液体金属の高精度接触抵抗計測 日本機械学会 第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 6P5-PN-62, 熊本, 熊本, November 6-9, 2023, 一般
液体金属による電子素子実装における応力分布解析 日本機械学会 第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 7P2-PN-60, 熊本, 熊本, November 6-9, 2023, 一般
高分子超薄膜電子デバイスにおける厚膜電極接続部の形状検討 日本機械学会 第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 8P2-PN-61, 熊本, 熊本, November 6-9, 2023, 一般
カーボンナノチューブシートを用いた3次元熱電発電デバイスの評価 日本機械学会 第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 6P5-PN-13, 熊本, 熊本, November 6-9, 2023, 一般
引張による折れ上がり可能な切り紙型熱電発電デバイスの設計 日本機械学会 第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 7P2-PN-13, 熊本, 熊本, November 6-9, 2023, 一般
液体金属とエラストマによるスルーホール実装の提案 日本機械学会 第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 8P2-PN-56, 熊本, 熊本, November 6-9, 2023, 一般

研究員 大久保将史

M. Okubo MXenes for Solid-State Electrochemical Energy Storage MRS fall meeting, Boston, 11/27, 2023 (Invited).
M. Okubo MXene/Solid Electrolyte Interface for Charge Storage 2023 ICGET-TW, Taipei, 10/27, 2023 (Invited).
M. Okubo Development of electrode materials for aqueous batteries 74th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Lyon, 9/7, 2023 (Invited).
川合航右, 五十嵐優太, 小沼諒人, 山田淳夫, 大久保将史 Mo ₃ Nb ₂ O ₁₄ 負極を用いた水系プロトン二次電池の開発 第64回電池討論会, 大阪, 11/29, 2023.
角地貴行, 岡澤 厚, 川合航右, 大久保将史 タービリン鉄錯体の非対称化によるレドックスフロー電池用正極液特性への影響 錯体化学会 第73回討論会, 水戸, 9/22, 2023.
川合航右, 五十嵐優太, 小沼諒人, 山田淳夫, 大久保将史 水系プロトン二次電池におけるMo ₃ Nb ₂ O ₁₄ 負極の充放電特性 2023電気化学会 秋季大会, 九州大学, 9/11, 2023.
K. Kawai, X. M. Shi, N. Takenaka, J. Jang, B. Mortemard de Boisse, A. Tsuchimoto, D. Asakura, J. Kikkawa, M. Nakayama, M. Okubo, A. Yamada Peroxide Formation for Voltage Hysteresis in O ₂ -Type Lithium-Rich Layered Oxides 243rd ECS Meeting, Boston, 5/29, 2023.

研究員 勝藤 拓郎

Metal-insulator transition and negative magnetoresistance in Ba _{3-x} Eu _x Nb ₅ O ₁₅ TJK21 (the 21st Taiwan-Japan-Korea Symposium on Strongly Correlated Electron Systems) 2023. 4. 6 Invited
Magnetotransport properties of Ba _{3-x} R _x Ta ₅ O ₁₅ (R = rare earth) TJK21 (the 21st Taiwan-Japan-Korea Symposium on Strongly Correlated Electron Systems) 2023. 4. 6 general
Metal-insulator transition and large negative magnetoresistance in Ba _{3-x} Eu _x Nb ₅ O ₁₅ SOLC23 (Sapienza-Japan research collaboration meeting Spin-Orbital-Lattice correlations induced phenomena in emerging materials 2023) 2023. 7. 3 Invited
Novel aspects of orbital ordering in Ba-V-O with V triangular lattice ISNTE-4 (4th International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials) 2023. 7. 7 Invited
Orbital-ordered phase and nematic phase in spinel vanadates QLC2023 (International Conference on Quantum Liquid Crystals 2023) 2023. 8. 10 general
絶縁体-金属転移を示すTi ₂ O ₃ の光誘起ダイナミクス 日本物理学会 第78回年次大会, 2023. 9. 16, 一般
La ₅ Mo _{4-x} T _x O ₁₆ (T = Mn, Fe, Co) におけるメタ磁性転移のスローダイナミクス 日本物理学会 第78回年次大会, 2023. 9. 17, 一般
Ba _{3-x} R _x Ta ₅ O ₁₅ の物性と熱電特性 日本物理学会 第78回年次大会, 2023. 9. 18, 一般
Ba _{3-x} Eu _x Ta ₅ O ₁₅ における金属絶縁体転移と負の磁気抵抗 日本物理学会 第78回年次大会, 2023. 9. 18, 一般

Slow dynamics in strongly correlated electron systems JKT22 (the 22nd Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems) 2024. 3. 15 Invited
Photounduced dynamics of the insulator-metal transition in Ti_2O_3 JKT22 (the 22nd Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems) 2024. 3. 15 general
Magnetotransport properties of $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ (R = rare earth) JKT22 (the 22nd Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems) 2024. 3. 15 general

研究員 川田 宏之

Evaluation of fatigue properties of CFRF and experimental elucidation of damage growth mechanism 13th International Fatigue Congress 2023. 11. 6, 一般
Fatigue damage growth behavior of quasi-isotropic CFRP laminates by ultrasonic fatigue easting The Advanced Technology in Experimental Mechanics and International DIC Society Joint Conference 2023, 2023. 10. 9, 一般
Effect of surface pretreatment on Interlaminar fracture toughness of dissimilar bonding of CF/PEEK laminates and aluminum alloys The 2nd Japan-China-Korea Joint Symposium on Composite Materials, 2023. 10. 6, 一般
Effect of span/thickness ratio on fatigue properties of thick quasi-isotropic CFRP laminates subjected to three-point bending loading 43rd Risø International Symposium on Materials Science, 2023. 9. 4, 一般
Evaluations of SiC/SiC composites fabricated by film boiling method with temperature rise/fall cycles 11th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, 2023. 8. 27, 一般
Giga-cycle fatigue properties of transverse crack initiation in cross-ply CFRP laminates using ultrasonic fatigue testing the 38th Conference and 31st Symposium of the International Committee on Aeronautical Fatigue and Structural Integrity, 2023. 6. 26, 一般
Evaluation of transverse crack initiation in CFRP laminates under very-high cycle fatigue The 9th International Conference on Fatigue of Composites, 2023. 6. 23, 一般
Very high cycle axial fatigue property of CFRP laminates evaluated by using ultrasonic fatigue testing machine The 9th International Conference on Fatigue of Composites, 2023. 6. 23, 一般
Investigation of densification treatment method for strengthening dry-spun CNT yarns Leading Edge Manufacturing / Materials & Processing, 2023. 6. 12, 一般
Effect of CNTs deposited onto carbon fibers by new coating method on the mechanical properties of CNT/CF composites Leading Edge Manufacturing / Materials & Processing, 2023. 6. 12, 一般
Evaluation of the effect of silane coupling treatment on the bond strength of aluminum alloy and CF/PEEK laminates Leading Edge Manufacturing / Materials & Processing, 2023.6.12, 一般
CFRP擬似等方積層板の超音波疲労試験における自己発熱の影響及びShear-lag解析を用いた損傷進展の定量評価 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般
新たな成形法によるCNT/CF複合繊維を用いたCFRPの疲労特性評価 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般
新たな成形法によるCNT/CFRPの圧縮強度特性 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般
炭素繊維強化PEEK樹脂材を用いた蒸気タービン向け推力軸受パッド摺動材の改良 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般
膜沸騰法にて作製された層構造マトリックスを有するSiC/SiC複合材料の破壊挙動 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般
技術実証機により製造された乾式紡糸SiC繊維の機械的特性 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般

分子動力学計算による高密度CNT糸の強度発現メカニズム 第15回日本複合材料会議 (JCCM-15), 2024. 3. 13, 一般
アルミニウム合金とCF/PEEK積層板の接合強度に及ぼすシランカップリング処理の影響評価 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般
近接電極を用いた高密度パルス電流印加による熱間金型用合金鋼の疲労き裂治癒 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般
畳み込みニューラルネットワークによるDICひずみ分布を用いたAFRPの疲労寿命予測 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般
3点曲げ疲労試験における厚肉擬似等方CFRP積層板の破壊機構及び損傷進展の評価 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般
エポキシ樹脂の疲労損傷発達及び自由体積空隙変化の評価 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般
ハイブリッド非破壊検査システムを用いたCFRPの疲労特性の実験的評価 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般
超音波及び油圧式疲労試験におけるCFRP擬似等方積層板の疲労寿命特性に及ぼす試験温度の影響 68th FRP CON-EX 2023, 2023. 10. 26, 一般
高密度電流印加による熱間金型用合金鋼の疲労き裂治癒 日本機械学会 機械材料・材料加工部門 第30回機械材料・材料加工技術講演会, 2023. 9. 27, 一般
川田宏之 「炭素繊維を超える材料は作れるのか」 先進技術研究会(永楽倶楽部), 2023年10月, 招待講演

研究員 川原田 洋

H. Kwarada “Diamond Field Effect Transistors for Power and High Frequency Application” Academy of Innovative Semiconductor and Sustainable Manufacturing, National Cheng Kung University (國立成功大學), Tainan City, Taiwan, Mar. 1, 2024 (Invited)
H. Kwarada, K. Ota, Y. Fu, K. Narita, X. Zhu, A. Hiraiwa, T. Fujishima “Oxidized Silicon Terminated Diamond p-MOSFETs with Channel Mobility $> 150 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ and $ V_{TH} > 3\text{V}$ Normally-off for Complementary Power Circuits” 2023 IEDM San Francisco, USA, Dec. 9-Dec. 13, 2023 (Oral, Dec. 12, 2023)
K. Narita, K. Ota, Y. Fu, C. Wakabayashi, A. Hiraiwa, T. Fujishima, H. Kwarada “Normally-Off Vertical Diamond MOSFETs with Drain Current Density Over 200 mA/mm using Oxidized Si Terminated Diamond Channel Formed by Si Molecular Beam Deposition Approaches” 2023 Virtual MRS Fall Meeting & Exhibit, Dec. 5-7, 2023 (Poster, Dec. 7, 2023)
X. Jia, K. Narita, K. Ota, A. Takahashi, R. Yamamoto, A. Hiraiwa, T. Fujishima, H. Kwarada “Reliable Formation of Diamond p-type Channel by Additional Negative Ions Formed from Corona Discharge” 2023 Virtual MRS Fall Meeting & Exhibit, Dec. 5-7, 2023 (Poster, Dec. 7, 2023)
Y. Hashimoto, C. Wakabayashi, Y. Takahashi, Y. Takano, M. Tachiki, S. Ooi, H. Kwarada “Reduction of Etching Damage and SQUID Operation of Single-Crystalline Diamond Josephson Junctions by Ridge Conduction Structure” 2023 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov. 26-Dec. 1, 2023 (Oral, Nov. 27, 2023)
Y. Chou, F. Asai, K. Ota, A. Hiraiwa, Y. Nishibayashi, H. Kwarada “MOSFETs on (111) Highly Oriented Polycrystalline 1-Inch Diamond Substrate” 2023 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov. 26-Dec. 1, 2023 (Oral, Nov. 28 2023)
Y. Asano, K. Hayasaka, M. Ueda, K. Kimura, T. Tanii, S. Onoda, S. Enomoto, H. Kwarada “The Highest Concentration NV Ensembles Formed by Heavily Nitrogen-Doping CVD System with Plasma Confinement and High Density Vacancy Formation by Focused Electron Beam Irradiation” 2023 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov. 27-Dec. 1, 2023 (Oral, Nov. 30 2023)

K. Masadome, H. Sato, R. Nomoto, Y. Chang, H. Kawarada “Propagation of Potentiometric Signals Based on Electric Conduction of Sea Water” 2023 IEEE International Symposium on Antennas and Propagation, (ISAP 2023) Kuala Lumpur, Malaysia, Oct. 30-Nov. 2, 2023 (Oral, Nov. 1, 2023)
M. Ueda, Y. Asano, K. Abe, Y. Sato, S. Takeuchi, H. Kawarada “Fabrication of NV Center by Chamber Flame Synthesis” 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI²MA 2023), International Conference Center – Waseda University, Tokyo, Japan, Oct. 20, 2023 (Poster)
C. Wakabayashi, Y. Hashimoto, M. Takeuchi, S. Ooi, M. Tachiki, Y. Takano, H. Kawarada “Supercurrent modulation in superconducting boron-doped diamond thin films by field effect” 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI²MA 2023), International Conference Center – Waseda University, Tokyo, Japan, Oct. 20, 2023 (Poster)
R. Nomoto, H. Sato, Y. H. Chang, H. Kawarada “Realization of multi-sensing using multiple ion-sensitive FETs by common gate method” 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI²MA 2023), International Conference Center – Waseda University, Tokyo, Japan, Oct. 20, 2023 (Poster)
A. Takahashi, M. Arai, F. Asai, Y. Suzuki, A. Hiraiwa, H. Kawarada “Improved Characteristics of 2DHG Diamond MOSFETs in Gate Width Expansion with Introduction of Multi-Finger Structure” 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI²MA 2023), International Conference Center – Waseda University, Tokyo, Japan, Oct. 20, 2023 (Poster)
K. Masadome, H. Sato, R. Nomoto, Y. H. Chang, H. Kawarada “Principle of underwater wireless communication in seawater utilizing potentiometric signals and achievement of 10 Mbps” 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI²MA 2023), International Conference Center – Waseda University, Tokyo, Japan, Oct. 20, 2023 (Poster)
H. Kawarada “Diamond p-FETs platform for wide bandgap n-FET” 3rd International Conference on Semiconductor Materials and Technology (ICOSEMT 2023), Penang, Malaysia, Sept. 18-19, 2023 (Keynote Speech, Sept. 18, 2023)
X. Jia, Y. Suzuki, S. Deguchi, F. Asai, A. Takahashi, A. Hiraiwa, J. Kaneko, H. Kawarada “Radiation Effects on 2DHG Diamond MOSFETs with Boron-doped Source and Drain Layers” 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials, Nagoya, Japan, Sept. 5-8, 2023 (Oral, Sept. 8, 2023)
K. Narita, K. Ota, Y. Fu, C. Wakabayashi, A. Hiraiwa, H. Kawarada “Normally-Off Operation in Vertical Diamond MOSFETs Using Oxidized Si Termination Diamond Channel Formed by Si Molecular Beam Deposition Approaches” 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials, Nagoya, Japan, Sept. 5-8, 2023 (Oral, Sept. 8, 2023)
Y. Asano, K. Hayasaka, M. Ueda, K. Kimura, T. Tanii, S. Onoda, S. Enomoto, H. Kawarada “The high concentration NV ensemble formed from heavily nitrogen-doped CVD diamond with high quality” 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials, Nagoya, Japan, Sept. 5-8, 2023 (Oral, Sept. 6, 2023)
H. Kawarada “C-Si-O diamond FET with best normally off operation due to low surface state density” The 73rd Diamond Research Conference, University of Warwick, Warwick, UK, July. 10-13, 2023 (Invited, Keynote Speech, July. 11, 2023)
山本稜将, 成田憲人, 太田康介, 高橋 輝, 大井信敬, 平岩 篤, 藤寫辰也, 川原田 洋 “(001) C-H ダイヤモンドMOSFETにおける高濃度ボロンドープ層の効果” 第71回応用物理学会 春季学術講演会, ハイブリッド開催 (東京都市大学 世田谷キャンパス (東京) + オンライン), 2024年 3 月22日 – 25日 (口頭, 2024年 3 月23日)
高野優希, 高橋 輝, 太田康介, 浅井風雅, 長 幸宏, 平岩 篤, 藤寫辰也, 川原田 洋 “P + 基板をソースとした縦型マルチフィンガーダイヤモンドMOSFETsの作製” 第71回応用物理学会 春季学術講演会, ハイブリッド開催 (東京都市大学 世田谷キャンパス (東京) + オンライン), 2024年 3 月22日 – 25日 (口頭, 2024年 3 月23日)
太田康介, 成田憲人, 付 裕, 山本稜将, 平岩 篤, 藤寫辰也, 川原田 洋 “Si-MBD法を用いたC-Si-Oチャネルによるノーマリーオフ動作縦型ダイヤモンドMOSFETの開発” 令和5年度6大学連携プロジェクト公開討論会, 名古屋大学 東山キャンパスES総合館 (愛知), 2024年 3 月 9 日 (ポスター, 2024年 3 月 9 日)

山本稜将, 成田憲人, 太田康介, 高橋 輝, 大井信敬, 平岩 篤, 藤寫辰也, 川原田 洋 “(001) C-HダイヤモンドMOSFETにおける高濃度ボロンドープ層のソース・ドレインコンタクトに対する効果” 令和5年度6大学連携プロジェクト公開討論会, 名古屋大学 東山キャンパスES総合館(愛知), 2024年3月9日(ポスター, 2024年3月9日)
高野優希, 高橋 輝, 太田康介, 浅井風雅, 長 幸宏, 平岩 篤, 藤寫辰也, 川原田 洋 “P+基板をソースとした縦型マルチフィンガーダイヤモンドMOSFETsの作製” 令和5年度6大学連携プロジェクト公開討論会, 名古屋大学 東山キャンパスES総合館(愛知), 2024年3月9日(ポスター, 2024年3月9日)
川原田 洋 “次世代パワーデバイスを実現するダイヤモンド半導体” 第19回表面技術会議, “先端表面・界面技術がデバイスを変える” 機能性表面・界面の専門展 ASTEC 2024, 東京ビッグサイト東3ホール, 2024年1月31日~2月2日(招待講演, 2024年1月31日)
川原田 洋 “ダイヤモンド電界効果トランジスタの社会実装に向けて (Toward the social implementation of diamond field effect transistors)” 第30回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム (Mate 2024 30th Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”), パシフィコ横浜 会議センター, 2024年1月23日~24日(招待講演, 2024年1月23日)
山本稜将, 成田憲人, 太田康介, 付 裕, 若林千幸, 平岩 篤, 藤寫辰也, 川原田 洋 “最大ドレイン電流密度: 200 mA/mmを超える Si-MBD法を用いた C-Si-O 側壁チャネルによるノーマリーオフ縦型ダイヤモンドMOSFETの開発” 第37回ダイヤモンドシンポジウム, 東海大学 湘南キャンパス(神奈川県), 2023年11月14日-16日(口頭, 2023年11月15日)
阿部和実, 上田真由, 浅野雄大, 谷井孝至, 佐藤勇斗, 竹内貞雄, 小野田 忍, 川原田 洋 “チャンパーフレーム法で合成したダイヤモンドへのNVセンターの作製” 第37回ダイヤモンドシンポジウム, 東海大学 湘南キャンパス(神奈川県), 2023年11月14日-16日(ポスター, 2023年11月14日)
川原田 洋 “ダイヤモンド・パワー高周波電界効果トランジスタの最近の進展” 第42回電子材料シンポジウム, ダイワロイアルホテル THE KASHIHARA (奈良県橿原市), 2023年10月11日~13日(スペシャルセッション・チュートリアル, 2023年10月13日)
川原田 洋 “半導体の社会実装” 応用物理学会 九州地区若手チャプター・学生チャプター合同セミナー 第二回連携研究会, ぎょうお本店(福岡市), (招待講演, 2023年10月6日)
成田憲人, 太田康介, 付 裕, 若林千幸, 平岩 篤, 川原田 洋 “Si-MBD装置を用いた C-Si-O 側壁チャネルノーマリーオフ縦型ダイヤモンドMOSFETの作製” 第10回 ZAIKEN Festa, 早稲田大学 各務記念材料技術研究所(東京), 2023年10月5日(ポスター)(奨励賞)
浅野雄大, 早坂京祐, 上田真由, 木村晃介, 谷井孝至, 小野田 忍, 榎本心平, 河野省三, 川原田 洋 “超高濃度窒素ドープCVDダイヤモンドへの電子照射による高濃度NVアンサンブルの作製” 第10回 ZAIKEN Festa, 早稲田大学 各務記念材料技術研究所(東京), 2023年10月5日(ポスター)
山本稜将, Xuezheng Jia, 成田憲人, 太田康介, 平岩 篤, 藤寫辰也, 川原田 洋 “コロナ放電の負イオン照射による C-Hダイヤモンド表面伝導性の改善” 第84回応用物理学会 秋季学術講演会, ハイブリッド開催(熊本城ホール・熊本市民会館・熊本市国際交流会館・TKP 熊本カンファレンスセンター(熊本)+オンライン), 2023年9月19日-23日(口頭, 2023年9月21日)
高野優希, 浅井風雅, 長 幸宏, 太田康介, 高橋 輝, 平岩 篤, 藤寫辰也, 川原田 洋 “縦型高周波ダイヤモンドMOSFETsにおけるソース・ドレインの交換による電流密度向上” 第84回応用物理学会 秋季学術講演会, ハイブリッド開催(熊本城ホール・熊本市民会館・熊本市国際交流会館・TKP 熊本カンファレンスセンター(熊本)+オンライン), 2023年9月19日-23日(口頭, 2023年9月21日)
阿部和実, 上田真由, 浅野雄大, 白井俊太郎, 谷井孝至, 佐藤勇斗, 竹内貞雄, 川原田 洋 “チャンパーフレーム法によるダイヤモンドへのNVセンターの作製” 第84回応用物理学会 秋季学術講演会, ハイブリッド開催(熊本城ホール・熊本市民会館・熊本市国際交流会館・TKP 熊本カンファレンスセンター(熊本)+オンライン), 2023年9月19日-23日(口頭, 2023年9月21日)
雨堤耕史, 太田康介, 藤寫辰也, 川原田 洋 “水素終端縦型ダイヤモンドMOSFETにおける低オン電圧実現に向けた構造検討” 第84回応用物理学会 秋季学術講演会, ハイブリッド開催(熊本城ホール・熊本市民会館・熊本市国際交流会館・TKP 熊本カンファレンスセンター(熊本)+オンライン), 2023年9月19日-23日(口頭, 2023年9月21日)

川原田 洋 “相補型インバータ応用のためのノーマリオフ高チャネル移動度C-Si-O終端ダイヤモンドp-MOSFET (Normally-off C-Si-O terminated diamond p-MOSFET with high mobility for complementary power inverter)” 応用物理学会・先進パワー半導体分科会 第25回研究会「ワイドギャップ半導体の新たな応用」, 銀座ユニーク7丁目 (東京都), 2023年9月1日 (招待講演)
川原田 洋 “ダイヤモンドMOSFETの高周波およびパワー半導体への展開” 応用物理学会 薄膜・表面物理分科会主催 第51回薄膜・表面物理セミナー (2023) ダイヤモンド研究の最前線, 2023年8月7日, ハイブリッド開催 (金沢商工会議所ホール) (招待講演)
川原田 洋, 太田康介, 藤寫辰也 “2DHGを用いたダイヤモンドパワー高周波FETの開発状況” ワイドギャップ半導体学会 第12回研究会, 大阪, 2023年7月21日 (招待講演)
正留康太, 佐藤弘隆, 野本玲於奈, 川原田 洋 “25mの海水プールにおけるイオン導電性を用いた電気信号の伝播” 電子情報通信学会 水中無線技術特別研究専門委員会, 2023年 第9回水中無線技術研究会 (UWT), 長岡中央公民館 (静岡県伊豆の国市), 2023年5月25日 (口頭, 2023年5月25日)

研究員 小林 正和

P. Gunwook, P. Juhyeon, 小林正和 GaTe粉末を用いた近接昇華法によるAgGaTe ₂ 太陽電池の作製 16a-D221-2, 第70回応用物理学会 春季学術講演会 (上智大学) 2023年3月15日~18日
蘇 楠, 郭 洪甫, 杉本昂太, 川島勇人, 小林正和 成長温度の制御によるMBE成長SnTe薄膜の結晶性と表面状態の改善 16a-D221-3, 第70回応用物理学会 春季学術講演会 (上智大学) 2023年3月15日~18日
G. Park, A. Hamano, J. Park, and M. Kobayashi Fabrication of AgGaTe ₂ Solar Cells Using GaTe powder to Suppress Mo-Te Compounds Formation Near the Electrode Layer [FrC2-5] Compound Semiconductor Week 2023 (CSW 2023) May 29 to June 2, 2023 at Ramada Plaza Hotel Jeju, Jeju, Korea
M. Kobayashi and S. Nan MBE growth of SnTe films on GaAs substrates with ZnTe buffer layers The International Conference on Crystal Growth and Epitaxy-ICCGE-20, July 30-August 4, 2023, Poster presentation-110, Naples Italy
M. Kobayashi and S. Nan Orientation Control of MBE Grown SnTe Layers on GaAs Substrates QT04.07 (oral), QT04.08 (poster), 2023 Fall Meeting & Exhibit of Materials Research Society, Boston, MA, Nov. 27th – Dec. 2nd, 2023

研究員 下嶋 敦

Controlled Assembly of Building Blocks for the Design of Siloxane-based Nanomaterials 2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials, 2023. 5. 15, 招待
Preparation of Siloxane-Based Elastomers Using Mesoporous Silica Nanoparticles as Cross-Linkers 2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials, 2023. 5. 15, 一般
Self-healing Lamellar Organosiloxane-Block Copolymer Thin Films 2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials, 2023. 5. 15, 一般
Hydrothermal Synthesis of Iron containing Mesoporous Zeolites Using Ordered Nanoporous Iron Oxides as a Template 2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials, 2023. 5. 15, 一般
Design of Nanostructured Organosiloxane-based Materials with Dynamic Functions 10th EUROPEAN SILICON DAYS, 2023. 7. 11, 招待
Preparation of porous networks by cross-linking cage siloxane with Al species 10th EUROPEAN SILICON DAYS, 2023. 7. 11, 一般
Preparation of Cage Germoxane-Cage Siloxane Composites and Selective Removal of Cage Germoxane Units 10th EUROPEAN SILICON DAYS, 2023. 7. 11, 一般

メソポーラスシリカナノ粒子で架橋されたシリコーンエラストマーの作製 日本ゾルーゲル学会 第21回討論会, 2023.7.13, 一般
規則性ナノ細孔を有する有機シロキサン系エラストマーの作製 日本ゾルーゲル学会 第21回討論会, 2023.7.13, 一般
内部空間を有するカゴ型シロキサンを用いたナノ多孔体の構築 日本ゾルーゲル学会 第21回討論会, 2023.7.13, 一般
シロキサン系材料の分子～ナノレベル構造制御と機能創出 日本ゾルーゲル学会 第21回討論会, 2023.7.14, 招待
Ordered Assembly of Cage-like Building Blocks for the Creation of Siloxane-based Nanomaterials The 4th International Conference on Nanomaterials for Health, Energy and the Environment (ICNM2023), 2023.8.28, 招待
Synthesis of Mesoporous Zeolite inside Three-Dimensionally Ordered Nanoporous Cobalt Oxides The 4th International Conference on NanoMaterials for Health, Energy and the Environment (ICNM2023), 2023.8.28, 招待
Self-Healable polysiloxane-based elastomers cross-linked by fluoride-encapsulated cage germoxanes The 4th International Conference on NanoMaterials for Health, Energy and the Environment (ICNM2023), 2023.8.31, 一般
Preparation of titania aerogel and nanosized zeolite composites The 4th International Conference on NanoMaterials for Health, Energy and the Environment (ICNM2023), 2023.8.31, 一般
ナノ多孔質酸化鉄内でのゼオライトの水熱合成 第30回ゼオライト夏の学校, 2023.9.4, 一般
層状ケイ酸表面へのSn修飾によるルイス酸触媒の合成 第30回ゼオライト夏の学校, 2023.9.4, 一般
カゴ型シロキサンおよびゲルモキサン系元素ブロックの連結制御によるナノ材料創製 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム, 2023.9.6, 招待
アゾベンゼン修飾シルセスキオキサン薄膜の光照射による秩序－無秩序転移 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム, 2023.9.6, 一般
シラノール基を有するオリゴシロキサンをビルディングブロックとしたアルミノシリケートの合成 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム, 2023.9.6, 一般
ニオブ酸リチウムナノ多孔体の合成とその圧電触媒活性 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム, 2023.9.7, 一般
層状ケイ酸塩層表面へのSi-H基の固定化による金属イオンの還元 第66回粘土科学討論会, 2023.9.12, 一般
SiOH基修飾かご型シロキサンのSn架橋による多孔体合成とその触媒活性 第132回触媒討論会, 2023.9.13, 一般
Ti-O-Ti結合を有するチタノシロキサン系化合物の構造と触媒特性 第132回触媒討論会, 2023.9.14, 一般
分子配列制御に基づくシロキサン系ナノ構造材料の設計 第72回高分子討論会, 2023.9.26, 招待
Nanoporous Aluminosilicates from Siloxane-based Molecular Building Blocks 8th International Sol-Gel Society Workshop SUSGEM 2023, 2023.10.3, 一般
Synthesis of Sn-incorporated Layered Silicates as Lewis Acid Catalysts 8th International Sol-Gel Society Workshop SUSGEM 2023, 2023.10.3, 一般
Ti-O-Ti結合を有するチタノシロキサン系化合物の構造と触媒特性 第10回 ZAIKEN Festa, 2023.10.5, 一般
内部空間を有するかご型シロキサンをビルディングブロックとしたナノ多孔体の合成 第10回 ZAIKEN Festa, 2023.10.5, 一般
ナノ多孔質酸化鉄を鋳型とした規則的なメソ細孔を有する鉄含有ゼオライトの作製 第13回 CSJ 化学フェスタ, 2023.10.18, 一般

有機シリル基で修飾した層状ケイ酸塩の超音波処理による剥離挙動 第13回 CSJ 化学フェスタ, 2023.10.18, 一般
アゾベンゼン修飾シルセスキオキサン薄膜の光誘起秩序-無秩序転移 第13回 CSJ 化学フェスタ, 2023.10.19, 一般
Ti-O-Ti 結合を有するかご型シロキサン系分子の合成と触媒特性 第27回ケイ素化学協会シンポジウム, 2023.11.10, 一般
有機シリル基で修飾した層状ケイ酸塩の剥離挙動 第27回ケイ素化学協会シンポジウム, 2023.11.10, 一般
規則性メソ細孔を有する有機シロキサン系エラストマーの作製 第27回ケイ素化学協会シンポジウム, 2023.11.10, 一般
アゾベンゼン修飾シルセスキオキサン薄膜の光照射によるメソ構造変化 第27回ケイ素化学協会シンポジウム, 2023.11.10, 一般
かご型ドデカシリケートをビルディングブロックとして用いたナノ多孔体の作製 第27回ケイ素化学協会シンポジウム, 2023.11.10, 一般
かご型ゲルモキサン有機架橋による無機有機ハイブリッド材料の作製 第42回無機高分子研究討論会, 2023.11.16, 一般
メソポーラス結晶性シリカおよびメソポーラスゼオライトの合成 第39回ゼオライト研究発表会, 2023.12.1, 一般
ナノ多孔質酸化鉄内での鉄含有メソポーラスゼオライトの合成 第39回ゼオライト研究発表会, 2023.12.1, 一般
層状ケイ酸表面 SiOH 基への Sn 修飾による配位不飽和 Sn サイトの構築 第39回ゼオライト研究発表会, 2023.12.1, 一般
Design of Organosiloxane-based Materials with Unique Properties through Precise Structural Control International Sol-Gel Society (ISGS) eSeminar, 2024.2.28, 招待
有機シロキサン系エラストマーからなるメソ多孔体の作製とナノ粒子分離への利用 日本セラミックス協会 2024年年会, 2024.3.14, 一般
ナノ多孔質ニオブ酸リチウムへの微小圧力印加による圧電触媒活性の発現 日本セラミックス協会 2024年年会, 2024.3.15, 一般
結晶性ナノシートをビルディングブロックとしたナノ多孔体の作製 日本セラミックス協会 2024年年会, 2024.3.15, 一般
Synthesis of Porous Catalysts by Condensation Reaction of Silanol-modified Cage Siloxanes with Metal Species 日本化学会 第104春季年会, 2024.3.18, 一般
ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンの加水分解・縮合により得られる有機架橋型シロキサンオリゴマーの構造制御 日本化学会 第104春季年会, 2024.3.18, 一般
アルキルアンモニウム基を有するアルコキシシランを用いた有機シロキサン系メソ構造体薄膜の作製 日本化学会 第104春季年会, 2024.3.20, 一般

研究員 菅原 義之

Development of surface modification processes for niobate nanosheets and their possible applications as functional materials 熊本大学, 2023.5.17, 依頼講演
Liquid-liquid phase separation of graphene oxide nanosheet dispersions induced by complexation with Pluronic block polymers 粉体粉末冶金協会 2023年度春季大会(第131回講演大会), 2023.6.6, 一般
スーパーキャパシタ電極への応用を目指した還元型酸化グラフェンと規則性メソポーラスカーボンによるナノハイブリッド Reduced graphene oxide-Ordered mesoporous carbon nano-hybrids for the application to electrode of supercapacitor 粉体粉末冶金協会 2023年度春季大会(第131回講演大会), 2023.6.6, 一般

Sol-gel chemistry of alkoxysilanes: characteristics and contribution to materials chemistry development Balard Chemistry Conferences 2023. 6. 15, Invited
材料の科学（無機個体材料の化学結合と構造を中心に） 粉末冶金入門講座 4， online， 2023. 8. 4， 依頼講演
ポリメタクリル酸メチル鎖で片面修飾したヤスナノシートの作製とその評価 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム， 2023. 9. 7， 一般
Sensing of toxic aromatic compounds by adsorption into interlayer with fluorescent moiety using water dispersible double-layered nanosheets International Conference on Powder and Powder Metallurgy, 2023, Kyoto (JSPMIC2023), 2023. 10. 18, General
Preparation of Janus-type surface-modified niobate nanosheets 2023 Fall Meeting of the Korean Ceramic Society, 2023. 10. 18, Invited
ブルロニックブロックポリマーとグラフェンオキシドナノシートの相互作用により形成される複合体の液-液相分離 第42回無機高分子研究討論会， 2023. 11. 17， 一般
ZIF-8/ZIF-67 derived (Zn, Co)OOH@MoS ₂ as efficient bifunctional catalysts for electrochemical water splitting The 37th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (KJ-Ceramics 37), 2023. 11. 17, General
Reduced graphene oxide-Ordered mesoporous carbon nano-hybrids for the application to electrode of supercapacitor The 37th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (KJ-Ceramics 37), 2023. 11. 17, General
KNiF ₃ を自己犠牲テンプレートとして用いたNi (OH) ₂ 中空粒子の合成 日本セラミックス協会 第62回セラミックス基礎科学討論会， 2024. 1. 7， 一般
“On water reaction” in an o/w emulsion stabilized by the Janus nanosheet surfactant 日本セラミックス協会 第62回セラミックス基礎科学討論会， 2024. 1. 7， 一般
Synthesis of metal/carbon hetero-bilayer scrolls 日本セラミックス協会 第62回セラミックス基礎科学討論会， 2024. 1. 7， 一般
Synthesis of magnetite nanoparticles modified with <i>n</i> -dodecylphosphonic acid in a microchannel 日本セラミックス協会 第62回セラミックス基礎科学討論会， 2024. 1. 7， 一般

研究員 鈴木 進補

Pore morphology of aluminum alloy foam changing with fabrication conditions of semi-solid route 軽金属学会 第144回春期大会， 2023/5/13
Conditions for Suppressing Convection in Impurity Diffusion Measurement of Sn in Liquid Al Using Shear Cell Technique The 19th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL2023) 2023/6/27
Accuracy Evaluation of Analytical Method for Repeatable Diffusion Coefficient Measurements in Solution Using Soret Effect The 19th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL2023) 2023/6/27
Relationship between Fabrication Conditions of Semi-solid Route and Morphology of Aluminum Alloy Foam MetFoam 2023, 2023/7/6
Optimization of pore arrangement to prevent the formation of deformation bands in porous metals with unidirectional pores MetFoam 2023, 2023/7/7
PreFerred Potentialによる液体Snにおける自己拡散と液体構造の再現 第51回可視化情報シンポジウム， 2023/8/9
Investigation of the behavior of surface roughness suppression orientation on the inner surface of metal microtubes using crystal plasticity finite element method 5 th AMMM 2023, 2023/9/2
ナノインデンテーションを用いたS界面偏析量の異なるNi-Al単結晶合金における界面強度評価 日本金属学会研究会 “微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング” 第五回研究会， 2023/8/27
Ni基単結晶超合金TMS-238における溶体化熱処理による均質化の推定 日本金属学会 2023年秋期（第173回）講演大会， 2023/9/22

PreFerred Potentialを用いた分子動力学計算による液体金属の自己拡散係数の算出 材研フェスタ, 2023/10/5
X線透過法を用いたLaser Powder Bed Fusionにおける金属粉末の溶融挙動解析 材研フェスタ, 2023/10/5
初晶粒子を球状化したAl-Si合金の初晶粒径とセミソリッド状態保持の影響 軽金属学会 関東支部 第9回若手研究者ポスター発表会, 2023/10/21
シアーセル法と分子動力学計算による液体Pb中の自己および不純物拡散係数 日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会, 2023/10/25
Soret-Facet ISS実験で得られた干渉縞の解析手法改善とソーレ係数の温度依存性 日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会, 2023/10/25
<i>Hetero-3D</i> でのISS-ELFの高速度カメラを用いたTi6Al4Vの結晶成長速度解析 日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会, 2023/10/25
静電浮遊実験におけるTi6Al4Vの結晶粒微細化シミュレーション 日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会, 2023/10/25
静電浮遊炉実験したTi6Al4V試料内結晶粒の3次元構造解析 日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会, 2023/10/25
<i>Hetero-3D</i> の静電浮遊実験におけるTi6Al4V中に添加したTiCの溶解現象 日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会, 2023/10/26
静電浮遊, 電磁浮遊, ガス浮遊におけるヘテロ凝固核TiC添加Ti6Al4Vの結晶粒微細化 日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会, 2023/10/26
地上での液体金属拡散実験で対流を抑制する Ra 数の条件 日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会, 2023/10/26
<i>In-situ</i> 濃度観測点増加に伴う液体金属の拡散係数測定法の解析精度 日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会, 2023/10/27
<i>Hetero-3D</i> ミッションにおけるTiCを添加したTi合金試料のISS-ELFによる溶融凝固実験 日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会, 2023/10/27
セミソリッド発泡法で雰囲気酸素濃度を変化させて作製した発泡アルミニウム合金 軽金属学会, 2023/10/31
X線透過法を用いたLaser Powder Bed Fusionにおける純チタン粉末の溶融挙動解析 軽金属学会 第145回秋季大会, 2023/11/12
Solidification Behavior of Ti6Al4V with Heterogeneous Nucleation Site Particles TiC in Different Levitation Methods American Society for Gravitational and Space Research, 2023/11/17
Dissolution Behavior of TiC Heterogeneous Nucleation Site Particles in Ti6Al4V in Electrostatic Levitation Experiments in <i>Hetero-3D</i> American Society for Gravitational and Space Research, 2023/11/17
結晶塑性有限要素法による金属マイクロチューブの空引きにおける内面の表面粗さ推移の模擬 第74回塑性加工連合講演会, 2023/11/17
XRDを利用した塑性変形後のIF鋼における転位密度解析の適正化 第74回塑性加工連合講演会, 2023/11/17
チクソキャストおよびレオキャストを用いたセミソリッド状態におけるAl-Si合金の球状初晶粒径制御 第74回塑性加工連合講演会, 2023/11/18
Effect of solution heat-treatment on the oxidation resistance of Ni-based single crystal superalloy TMS-238 International Gas Turbin Congress 2023, 2023/11/28
方向性気孔を持つポーラス金属の圧縮におけるセル壁同時破断を抑制する気孔配列の解明 日本塑性加工学会 新進部会 若手学生研究交流会, 2024/1/19
MetFoam 2023報告 日本塑性加工学会 ポーラス材料分科会 2023年度研究討論会 2024/2/22 (招待)

研究員 関根 泰

関根 泰 物質閉鎖系である地球におけるCN/GXとエネルギー分野の今後 2024/3/28, ヤンマー経営者向け講演会, 依頼講演
関根 泰 カーボンニュートラルに向けたトランジション・GXとエネルギー・化学分野の今後 2024/3/21, 日本化学会春季年会, 基調講演
関根 泰 カーボンニュートラル・GX推進のための触媒・材料分野の今後 2024/3/7, 東北大講演会, 招待講演
関根 泰 カーボンニュートラルに向けたエネルギー利用と触媒反応 2024/3/5, 東レ企業内講演会, 依頼講演
関根 泰 若手研究者のキャリアプランニング 雪だるま式キャリアアップのすすめ 2024/3/4, 早大研究戦略講演会, 依頼講演
関根 泰 高知県におけるグリーンLPガスについて 2024/2/15, 高知県グリーンLPガスプロジェクト推進会議総会, 会長講話招待
関根 泰 カーボンニュートラルを見据えた水素・e-メタン等の現状とこれから 2024/2/7, 東邦ガス経営層対象講演会, 招待講演
関根 泰 カーボンニュートラルについて 2024/2/5, クボタ企業内講演会, 招待講演
関根 泰 物質閉鎖系である地球におけるカーボンニュートラルと我が国の戦略 2024/1/28, 高知県IoPプロジェクト国際シンポジウム, 特別講演
関根 泰 バイオ炭の利用を考える 2024/1/23, 富士通企業内講演会, 依頼講演
関根 泰 カーボンニュートラルに向けたエネルギートランジション・GXとLPGの今後 2024/1/16, 新潟グリーンLPG講演会, 招待講演
関根 泰 カーボンリサイクルの全体像と技術課題 2023/12/22, 大阪科学技術センター 産業界におけるカーボンニュートラル研究会 第15回定例研究会, 招待講演
前田竜駒, 中山怜香, 三瓶大志, 津田智広, 比護拓馬, 常木英昭, 満留敬人, 関根 泰 低温で電場を印加したリン化鉄担持触媒によるオンデマンドアンモニア合成 2023/12/14, 第43回水素エネルギー協会大会, 一般
関根 泰 カーボンニュートラル実現・GX推進のためのエネルギーの今後を考える 2023/12/12, 防衛装備庁講演会, 依頼講演
関根 泰 カーボンニュートラル社会に向けた化学に貢献するHPC×量子技術 2023/12/8, 第16回スーパーコンピューティング技術産業応用シンポジウム, 依頼講演
関根 泰 カーボンニュートラル実現・GX推進のためのエネルギー・化学の今後を考える 2023/12/5, 三井グループ講演会, 依頼講演
関根 泰 カーボンニュートラルに向けたエネルギートランジション・GXとLPGの今後 2023/11/10, ミライフ会講演会, 依頼講演

関根 泰 カーボンニュートラルとGXにおけるエネルギー・建築・材料の今後 2023/11/7, 大林組経営者向け講演会, 依頼講演
K. Watanabe, T. Higo, S. Maeda, H. Tsuneki, K. Hashimoto, and Y. Sekine Ethane dehydrogenation under steam co-feeding atmosphere over YCrO_3 perovskite Excellent poster award を受賞, 2023/10/30-11/2, 中国, 9th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9), 一般
T. Masuda, K. Saegusa, K. Chishima, H. Sampei, K. Ito, K. Murakami, J. G. Seo and Y. Sekine CO_2 adsorption and desorption under applying an electric field 2023/10/30-11/2, 中国, 9th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9), 一般
R. Maeda, H. Sampei, T. Tsuda, Y. Mizutani, T. Higo, H. Tsuneki, T. Mitsudome and Y. Sekine Electric field-assisted low-temperature ammonia synthesis using iron phosphide catalyst 2023/10/30-11/2, 中国, 9th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9), 一般
A. Shigemoto, Y. Inoda, U. Chihiro, T. Higo, K. Oka, Y. Sekine Lean NO_x reduction in an electric field over Pt-Ba/CeO_2 catalyst 2023/10/30-11/2, 中国, 9th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9), 一般
K. Kang, S. Kakihara, T. Higo and Y. Sekine Efficient CO_2 Conversion to CO by Chemical Looping Over MGA_2O_x ($\text{M} = \text{Ni, Cu, Co}$) 2023/10/30-11/2, 中国, 9th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9), 一般
関根 泰 海外と日本の水素社会に向けた取り組み 2023/10/27, 三島, 第14回新電極触媒シンポジウム・セミナー, 招待講演
服部朔弥, 千島健伸, 三瓶大志, 比護拓馬, 常木英昭, 中井浩巳, 関根 泰 CeO_2 (111) への異種カチオンドーピングによる H_2O 吸着特性の変化 2023/10/26-27, 石油学会大阪大会 (第53回討論会), 一般
石崎峰平, 柿原聡太, 牧浦淳一郎, 比護拓馬, 伊藤直樹, 平野佑一朗, 関根 泰 $\text{Co-In}_2\text{O}_3$ の酸化還元を用いたケミカルループによる逆水性ガスシフト反応 2023/10/26-27, 石油学会大阪大会 (第53回討論会), 一般
K. Keke, S. Kakihara, T. Higo, Y. Sekine (Waseda Univ.) Efficient CO_2 conversion to CO by chemical looping over MGA_2O_x ($\text{M} = \text{Ni, Cu, Co}$) 2023/10/26-27, 石油学会大阪大会 (第53回討論会), 一般
水口哲也, 三瓶大志, 七種絃規, 千島健伸, 比護拓馬, 矢山由洋, 中村 誠, 木村浩一, 田中 宗, 関根 泰 量子インスパイアードアニーリングを用いた触媒表面における吸着構造の検討 2023/10/26-27, 石油学会大阪大会 (第53回討論会), 一般
中山怜香, 前田竜駒, 三瓶大志, 津田智広, 水谷優太, 比護拓馬, 常木英昭, 満留敬人, 関根 泰 リン化鉄担持触媒を用いた電場印加により切替可能な低温アンモニア合成 2023/10/26-27, 石油学会大阪大会 (第53回討論会), 一般
伊野田優来, 重本彩香, 鵜飼千尋, 比護拓馬, 岡 耕平, 関根 泰 LNT 触媒を用いた過剰酸素雰囲気下における電場 NO_x 還元 2023/10/26-27, 石油学会大阪大会 (第53回討論会), 一般
岩崎 花, 山野遼太, 茂木 暁, 中原祐之輔, 関根 泰 ナノ結晶 CeO_2 担持触媒を用いた電場印加反応場による低温域での CO_2 メタネーション 2023/10/26-27, 石油学会大阪大会 (第53回討論会), 一般
林 美桜, 大淵ゆきの, 土井咲英, 御手洗健太, 川邊 研, 関根 泰 電場触媒反応による低温域アンモニア分解のメカニズム解明 2023/10/26-27, 石油学会大阪大会 (第53回討論会), 一般
Y. Sekine Trends and Policies on Carbon Neutral Research in Japan 2023/10/26, TGU International Symposium: Energy and Nanomaterials for a Carbon Neutral Society in a Sustainable Future, 依頼講演
関根 泰 温室効果ガスの影響評価と対策のための分析・排出削減手法と今後の政策動向 2023/10/19, 京都 HORIBA 講演会, 招待講演

K. Keke, K. Sota, H. Takuma, S. Yasushi Efficient CO₂ conversion to CO by chemical looping over NiGa₂O_x 2023/10/17, 第13回 CSJ フェスタ, 一般
大淵ゆきの, 土井咲英, 御手洗健太, 川邊 研, 関根 泰 電場印加反応場における低温域アンモニア分解の反応メカニズム解明 2023/10/17, 第13回 CSJ フェスタ, 一般
前田竜駒, 三瓶大志, 津田智弘, 水谷優太, 比護拓馬, 常木英昭, 満留敬人, 関根 泰 リン化鉄担持触媒を用いた電場印加により切替可能な低温アンモニア合成 2023/10/17-19, 第13回 CSJ フェスタ, 一般
関根 泰 2050年カーボンニュートラルに向けた水素関連・CO₂資源化関連技術の現状と今後 2023/9/26, ST セミナー講演会, 依頼講演
関根 泰 物質閉鎖系である地球におけるカーボンニュートラルと化学産業の道筋 2023/9/23, 日本技術士会講演会, 依頼講演
関根 泰 CN/GXに関連した最新の動向 2023/9/22, クボタ企業内講演会, 依頼講演
佐々木 淳, 永川華帆, 三瓶大志, 比護拓馬, 森 直哉, 佐藤秀人, 尾山貴司, 関根 泰 Ni ドープYSZ触媒を用いた電場中でのメタン水蒸気改質反応におけるNiの状態に関する検討 2023/9/13-15, 北海道大, 触媒学会 第132回討論会, 一般
重本彩香, 伊野田優来, 鵜飼千尋, 比護拓馬, 岡 耕平, 関根 泰 Pt-Ba/CeO₂を用いた酸素過剰雰囲気における電場NO_x還元反応 2023/9/13-15, 北海道大, 触媒学会 第132回討論会, 一般
鵜飼千尋, 重本彩香, 比護拓馬, 関根 泰 電場三元触媒反応における触媒表面吸着種の観察 2023/9/13-15, 北海道大, 触媒学会 第132回討論会, 一般
柿原聡太, 比護拓馬, 伊藤直樹, 平野佑一郎, 関根 泰 Ce系酸化物の酸化還元を用いたケミカルループによる逆水性ガスシフト反応 2023/9/13-15, 北海道大, 触媒学会 第132回討論会, 一般
前田竜駒, 三瓶大志, 津田智広, 水谷優太, 比護拓馬, 常木英昭, 満留敬人, 関根 泰 リン化鉄担持触媒を用いた電場印加により切替可能な低温アンモニア合成 2023/9/13-15, 北海道大, 触媒学会 第132回討論会, 一般
三瓶大志, 七種紘規, 千鳥健伸, 比護拓馬, 田中 宗, 矢山由洋, 中村 誠, 木村浩一, 関根 泰 量子コンピューティング技術による触媒表面の吸着構造探索手法の開発 2023/9/13-15, 北海道大, 触媒学会 第132回討論会, 一般
佐藤将希, 渡辺光亮, 比護拓馬, 常木英昭, 前田 駿, 橋本国秀, 関根 泰 水蒸気共存下での低温選択的エタン脱水素のための触媒開発 2023/9/13-15, 北海道大, 触媒学会 第132回討論会, 一般
K. Kang, S. Kakihara, T. Higo, Y. Sekine Efficient CO₂ conversion to CO by chemical looping over MGa₂O_x 2023/9/13-15, 北海道大, 触媒学会 第132回討論会, 一般
秋山広夢, 三瓶大志, 山口正浩, 高島千波, 中井浩巳, 小河脩平, 上田忠治, 関根 泰 ケギン型ポリオキシメタレートの外周刺激応答に対する理論化学的検討 2023/9/13-15, 北海道大, 触媒学会 第132回討論会, 一般
Y. Sekine Surface protonics promotes low temperature catalysis 2023/9/10, 仙台, 令和5年度化学系学協会東北大会および日本化学会東北支部80周年記念国際会議, 依頼講演
関根 泰 二酸化炭素転換のための触媒・材料の放射光を用いた微細構造解析 2023/9/7-8, 神戸, 第20回 SPring-8 産業利用報告会, 招待講演

関根 泰 カーボンニュートラル・GXとグリーン燃料，グリーンLPGの現状と未来 2023/8/8-9，福岡，第32回日本エネルギー学会大会，依頼講演
関根 泰 カーボンニュートラルとは 2023/8/1，大阪クボタ研究所講演会，招待講演
関根 泰 物質閉鎖系である地球上での物資・資源の変換・循環利用とその技術課題 2023/7/14，国立環境研究所－自動車工業会共同コンファレンス，招待講演
関根 泰 グリーンイノベーションプロジェクトにおける廃棄物・資源循環の方向性 2023/7/13，循環バリューチェーンコンソーシアム 第10回セミナー，依頼講演
関根 泰 カーボンニュートラルを実現するための化学・高分子の向かうべき方向性 2023/7/5，日本ゴム協会講演会，依頼講演
関根 泰 2050カーボンニュートラル実現に向けたこれからのエネルギーと物質 2023/6/22，大阪公立大人工光合成研究センター開所10周年記念講演会，招待講演
関根 泰 2050年カーボンニュートラルと高知県におけるグリーンLPG 2023/6/12-13，高知，産学連携学会 第21回大会，シンポジウム招待講演
関根 泰 物質閉鎖系である地球におけるCN/GXとエネルギー・化学分野の今後 2023/6/1，JACI講演会，依頼講演
関根 泰 カーボンニュートラルに向けたエネルギートランジション・GXとLPGの今後 2023/5/25，アストモス企業内講演会，依頼講演
関根 泰 プラネタリーバウンダリーズとカーボンニュートラル 2023/5/19，クボタ企業講演会，依頼講演
R. Yamano, S. Ogo, T. Higo, Y. Sekine* Electric-Field-Assisted Reverse Water-Gas Shift Reaction at Low Temperatures 2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般
K. Kang, S. Kakihara, T. Higo, Y. Sekine* Efficient CO₂ Conversion to CO by Chemical Looping over MGa₂O₄ (M = Ni, Cu, Co) Spinel 2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般
Y. Ofuchi, S. Doi, K. Mitarai, K. Kawabe, Y. Sekine* Ammonia Decomposition at Low Temperature using Ru/CeO₂ Catalyst in an Electric Field 2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般
J. Sasaki, K. Nagakawa, H. Sampei, N. Mori, T. Oyama, H. Sato, Y. Sekine* Evaluating the Effects of OH-group on the Ni Surface on Low-Temperature Steam Reforming in an Electric Field 2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般
Y. Koshizuka, T. Matsuda, R. Ishibashi, H. Tsuneki, T. Norby, Y. Sekine* Quantitative Investigation of CeO₂ Surface Proton Conduction in H₂ Atmosphere 2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般
K. Chishima, K. Saegusa, H. Sampei, K. Ito, K. Murakami, J. G. Seo, Y. Sekine* Theoretical Investigation of Material Properties on CO₂ Capture by Applying Electric Field 2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般
H. Akiyama, H. Sampei, M. Yamaguchi, C. Takashima, H. Nakai, S. Ogo, T. Ueda, Y. Sekine* Theoretical Investigation for Governing Factor in Protonation of Keggin-Type Polyoxometalates 2023/5/15-17，ソウル，The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis，一般

H. Sampei, K. Saegusa, K. Chishima, T. Higo, S. Tanaka, Y. Yayama, M. Nakamura, K. Kimura, Y. Sekine* Quantum Annealing Inspired Fast and Accurate Search for Multi-Molecular Adsorption Configurations 2023/5/15-17, ソウル, The 19 th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 一般
R. Maeda, H. Sampei, T. Tsuda, Y. Mizutani, T. Higo, H. Tsuneki, T. Mitsudome and Y. Sekine* Electric Field-Assisted Low-Temperature Ammonia Synthesis over Iron Phosphide Catalyst 2023/5/15-17, ソウル, The 19 th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 一般
S. Kakiyama, J. Makiura, T. Higo, N. Ito, Y. Hirano, Y. Sekine* Reverse Water-Gas Shift Reaction via Chemical Looping on Co-In ₂ O ₃ 2023/5/15-17, ソウル, The 19 th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 一般
M. L. T. Trivino, Y. S. Kang, Y. Sekine, J. G. Seo* CO ₂ Sorption on Eutectic Mixture-Promoted Magnesium Oxide: Effects of Electric Field and Electrophoresis 2023/5/15-17, ソウル, The 19 th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 一般
M. Sato, K. Watanabe, T. Higo, H. Tsuneki, S. Maeda, K. Hashimoto, Y. Sekine* Low Temperature Selective Ethane Dehydrogenation with Low Coke Formation 2023/5/15-17, ソウル, The 19 th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 一般
C. Ukai, A. Shigemoto, T. Higo, T. Uenishi, Y. Sekine* Elucidation of the Mechanism of Low Temperature NO _x Reduction in an Electric Field 2023/5/15-17, ソウル, The 19 th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 一般
関根 泰 ネガティブエミッションと農業の連携に関して 2023/5/15, 経済産業省有識者会議, 依頼講演
関根 泰 カーボンニュートラルに向けたエネルギートランジションとGX 2023/5/9, SSK 講演会, 招待講演
Y. Sekine Surface protonics promotes heterogeneous catalysis 2023/4/19, 台湾新竹講演会, 招待講演
関根 泰 非在来型プロセスによる低温作動触媒とその応用 2023/4/11, つくば産総研講演会, 招待講演
関根 泰 クリーンエネルギー戦略中間整理を踏まえたGXの実行推進と今後の方向性について 2023/4/11, JPI 講演会, 招待講演

研究員 多辺 由佳

Y. Tabe “Chemo-mechanical Coupling of Cholesteric LC Droplets Embedded in Langmuir Monolayers” Gordon Research Conference on Liquid Crystals, New Hampshire (USA), June 25- July 1, 2023 (Invited)
Y. Tabe “Thermo-Mechanical and Chemo-Mechanical Couplings in Chiral Liquid Crystals” The annual meeting of Tiwan Liquid Crystal Society, Tiwan, December 15, 2023 (Invited)
池ノ谷健太郎, 多辺由佳 “Dielectric properties of induced smectic phases by mixing two nematic compounds” 2023年度日本液晶学会討論会, 東京理科大学, 2023年9月7日, 若葉賞受賞

研究員 平田 秋彦

Local structural changes during glass formation from liquid in Zr ₈₀ Pt ₂₀ alloys 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Jeju, Korea, Nov. 2023. (一般)
Local atomic structures and quasicrystal formation in Zr ₇₀ Cu ₂₉ Pt ₁ metallic glasses 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Jeju, Korea, Nov. 2023. (一般)

Many-body effects on glass formation in molecular dynamics simulation 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Jeju, Korea, Nov. 2023. (一般)
Zr ₈₀ Pt ₂₀ 合金の液体・ガラス状態における原子クラスターの動的挙動 日本金属学会 2023秋期 第173回講演大会, 富山, 2023. 9. 19. (一般)
Cu-Zr系金属ガラスのAl添加による局所原子配列の変化 日本金属学会 2023秋期 第173回講演大会, 富山, 2023. 9. 19. (一般)
微量Pdを添加したZr-Cu金属ガラスの局所原子配列 日本金属学会 2023秋期 第173回講演大会, 富山, 2023. 9. 19. (一般)
分子動力学計算における多体効果のガラス形成への影響 日本金属学会 2023秋期 第173回講演大会, 富山, 2023. 9. 19. (一般)
Zr ₈₀ Pt ₂₀ 合金の液体・ガラス状態における原子クラスターの動的挙動 日本金属学会 2024春期 第174回講演大会, 東京, 2024. 3. 12. (一般)

研究員 細井 厚志

Evaluation of fatigue properties of CFRF and experimental elucidation of damage growth mechanism 13th International Fatigue Congress 2023. 11. 6, 一般
Fatigue damage growth behavior of quasi-isotropic CFRP laminates by ultrasonic fatigue easting The Advanced Technology in Experimental Mechanics and International DIC Society Joint Conference 2023, 2023. 10. 9, 一般
Effect of surface pretreatment on Interlaminar fracture toughness of dissimilar bonding of CF/PEEK laminates and aluminum alloys The 2nd Japan-China-Korea Joint Symposium on Composite Materials, 2023. 10. 6, 一般
Effect of span/thickness ratio on fatigue properties of thick quasi-isotropic CFRP laminates subjected to three-point bending loading 43rd Risø International Symposium on Materials Science, 2023. 9. 4, 一般
Evaluations of SiC/SiC composites fabricated by film boiling method with temperature rise/fall cycles 11th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, 2023. 8. 27, 一般
Giga-cycle fatigue properties of transverse crack initiation in cross-ply CFRP laminates using ultrasonic fatigue testing the 38th Conference and 31st Symposium of the International Committee on Aeronautical Fatigue and Structural Integrity, 2023. 6. 26, 一般
Evaluation of transverse crack initiation in CFRP laminates under very-high cycle fatigue The 9th International Conference on Fatigue of Composites, 2023. 6. 23, 一般
Very high cycle axial fatigue property of CFRP laminates evaluated by using ultrasonic fatigue testing machine The 9th International Conference on Fatigue of Composites, 2023. 6. 23, 一般
Investigation of densification treatment method for strengthening dry-spun CNT yarns Leading Edge Manufacturing / Materials & Processing, 2023. 6. 12, 一般
Effect of CNTs deposited onto carbon fibers by new coating method on the mechanical properties of CNT/CF composites Leading Edge Manufacturing / Materials & Processing, 2023. 6. 12, 一般
Evaluation of the effect of silane coupling treatment on the bond strength of aluminum alloy and CF/PEEK laminates Leading Edge Manufacturing / Materials & Processing, 2023. 6. 12, 一般
CFRP擬似等方積層板の超音波疲労試験における自己発熱の影響及びShear-lag解析を用いた損傷進展の定量評価 第15回日本複合材料会議, 2024. 3. 13, 一般
新たな成形法によるCNT/CF複合繊維を用いたCFRPの疲労特性評価 第15回日本複合材料会議, 2024. 3. 13, 一般
新たな成形法によるCNT/CFRPの圧縮強度特性 第15回日本複合材料会議, 2024. 3. 13, 一般
炭素繊維強化PEEK樹脂材を用いた蒸気タービン向け推力軸受パッド摺動材の改良 第15回日本複合材料会議, 2024. 3. 13, 一般
膜沸騰法にて作製された層構造マトリックスを有するSiC/SiC複合材料の破壊挙動 第15回日本複合材料会議, 2024. 3. 13, 一般

技術実証機により製造された乾式紡糸 SiC 繊維の機械的特性 第15回日本複合材料会議, 2024. 3. 13, 一般
分子動力学計算による高密度CNT系の強度発現メカニズム 第15回日本複合材料会議, 2024. 3. 13, 一般
アルミニウム合金とCF/PEEK積層板の接合強度に及ぼすシランカップリング処理の影響評価 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般
近接電極を用いた高密度パルス電流印加による熱間金型用合金鋼の疲労き裂治癒 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般
畳み込みニューラルネットワークによるDICひずみ分布を用いたAFRPの疲労寿命予測 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般
3点曲げ疲労試験における厚肉擬似等方CFRP積層板の破壊機構及び損傷進展の評価 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般
エポキシ樹脂の疲労損傷発達及び自由体積空隙変化の評価 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般
ハイブリッド非破壊検査システムを用いたCFRPの疲労特性の実験的評価 日本機械学会 関東支部 第30期総会・講演会, 2024. 3. 13, 一般
超音波及び油圧式疲労試験におけるCFRP擬似等方積層板の疲労寿命特性に及ぼす試験温度の影響 68th FRP CON-EX 2023, 2023. 10. 26, 一般
CNNによるDICひずみ分布画像を用いた残存強度予測 2023年度 第10回ZAIKENフェスタ, 2023. 10. 5, 一般
高密度化処理による高強度な乾式紡績CNT系の作製に向けた高分子ポリマーの検討 2023年度 第10回ZAIKENフェスタ, 2023. 10. 5, 一般
高密度パルス電流印加によるSUS304の疲労き裂閉口挙動の解明 2023年度 第10回ZAIKENフェスタ, 2023. 10. 5, 一般
高密度電流印加による熱間金型用合金鋼の疲労き裂治癒 日本機械学会 機械材料・材料加工部門 第30回機械材料・材料加工技術講演会, 2023. 9. 27, 一般
アルミニウム合金とCFRTPの異種接合材の層間破壊靱性における接合界面形状の影響 自動車技術会 2023年春季大会, 2023. 5. 24, 一般

研究員 柳谷 隆彦

S. Kuninobu and T. Yanagitani High quasi-shear mode electromechanical coupling of c-axis tilted PbTiO ₃ epitaxial thin film grown on off-angle SrTiO ₃ single crystal substrate IEEE Ultrasonic Symposium 2023, カナダ, モントリオール, 2023/9/7
S. Tokai and T. Yanagitani 30-layer polarization inversion resonator for acoustic separation of the piezoelectric layer and the substrate IEEE Ultrasonic Symposium 2023, カナダ, モントリオール, 2023/9/7
Y. Shimano and T. Yanagitani New method for extracting k_{eff}^2 from HBAR by producing pseudo FBAR characteristics without substrate removal IEEE Ultrasonic Symposium 2023, カナダ, モントリオール, 2023/9/7
Y. Shimano and T. Yanagitani Investigation of the origins of electrode area dependence in kt^2 evaluation using FEM analysis in comparison with experimental data IEEE Ultrasonic Symposium 2023, カナダ, モントリオール, 2023/9/7
S. Matsumura and T. Yanagitani Hysteresis curves of ferroelectric ScAlN films for fabricating periodically polarization inverted structure IEEE Ultrasonic Symposium 2023, カナダ, モントリオール, 2023/9/7
H. Uchida and T. Yanagitani c-axis tilted LiNbO ₃ epitaxial thin film grown on off-angle Al ₂ O ₃ single crystal substrate IEEE Ultrasonic Symposium 2023, カナダ, モントリオール, 2023/9/7

柴田真之, 柳谷隆彦 c軸ジグザグ分極反転ScAlN薄膜を用いたトランスバーサル型BAWフィルタ 第44回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム USE 2023, 富山国際会議場, 2023/11/15
渡海 智, 柳谷隆彦 エピ圧電薄膜/エピ音響ブラッグ反射器構造のSMR 電子情報通信学会 超音波研究会, 静岡大学, 2023/11/27
白岩和剛, 柳谷隆彦 圧電層と基板の音響分離を目指した30層分極反転HBAR 電子情報通信学会 超音波研究会, 静岡大学, 2023/11/27
柴田真之, 柳谷隆彦 高電力性向上を目的とした高次モード分極反転ScAlN薄膜SMR 電子情報通信学会 超音波研究会, 静岡大学, 2023/11/27
國信聡太, 柳谷隆彦 c軸傾斜エピPbTiO₃薄膜の高い擬似すべりモード電気機械結合係数 電子情報通信学会 超音波研究会, 静岡大学, 2023/11/27
S. Kuninobu and T. Yanagitani kt² Hysteresis curves of PbTiO₃ epitaxial film resonators before and after removing substrate The 15th PACIFIC RIM conference of ceramic societies (PACRIM15), 中国, 深圳, 2023/11/8
S. Kuninobu and T. Yanagitani Shear mode electromechanical coupling coefficient of c-axis tilted PbTiO₃ epitaxial thin film/off-angle La-SrTiO₃ substrate The 15th PACIFIC RIM conference of ceramic societies (PACRIM15), 中国, 深圳, 2023/11/7
S. Tokai and T. Yanagitani Acoustic separation of piezoelectric layer and substrate using 30-layer c-axis zigzag ScAlN polarization inversion resonator The 15th PACIFIC RIM conference of ceramic societies (PACRIM15), 中国, 深圳, 2023/11/8
S. Tokai and T. Yanagitani Full epitaxial ZnO, MgZnO and ScAlN piezoelectric thin film BAW resonators based on epitaxial acoustic Bragg refractor The 15th PACIFIC RIM conference of ceramic societies (PACRIM15), 中国, 深圳, 2023/11/7
S. Shibata and T. Yanagitani Polarization-inverted c-axis zigzag ScAlN multilayers for transversal type BAW filter The 15th PACIFIC RIM conference of ceramic societies (PACRIM15), 中国, 深圳, 2023/11/7
S. Shibata and T. Yanagitani RF power durability of polarization-inverted c-axis zigzag ScAlN piezoelectric multilayers The 15th PACIFIC RIM conference of ceramic societies (PACRIM15), 中国, 深圳, 2023/11/6
F. Zitai and T. Yanagitani Characteristics of piezoelectric LiNbO₃ epitaxial thin films grown on off-angle Al₂O₃ substrate The 15th PACIFIC RIM conference of ceramic societies (PACRIM15), 中国, 深圳, 2023/11/7
F. Zitai and T. Yanagitani Characteristics of acoustic resonators using YbAlN and YbGa₂N epitaxial piezoelectric thin films The 15th PACIFIC RIM conference of ceramic societies (PACRIM15), 中国, 深圳, 2023/11/6
下山 航, 島野耀康, 國信聡太, 柳谷隆彦 エピタキシャルPbTiO₃薄膜を用いたブラッグ反射器型共振子 圧電材料・デバイスシンポジウム2024, 東北大学, 2024/1/29
富岡美咲, 渡海 智, 柳谷隆彦 電極抵抗低減に向けて上下電極に金属音響ブラッグ反射器を採用したSMR 圧電材料・デバイスシンポジウム2024, 東北大学, 2024/1/29
島野耀康, 柳谷隆彦 パルスエコー法による減衰定数測定を用いたScAlN薄膜のQ値評価 圧電材料・デバイスシンポジウム2024, 東北大学, 2024/1/29
勝又彩馨, 島野耀康, 柳谷隆彦 エピタキシャルYSZ薄膜およびYHfO₂薄膜の電界誘起圧電性 圧電材料・デバイスシンポジウム2024, 東北大学, 2024/1/29

松村理司, 島野耀康, 大野直輝, 柳谷隆彦, 長 康雄 周期的傾斜分極反転構造を用いたベタ電極による SAW の励振 圧電材料・デバイスシンポジウム2024, 東北大学, 2024/1/29
花井彩香, 柳谷隆彦 純 AlN 薄膜共振子の強誘電性とヒステリシス特性 圧電材料・デバイスシンポジウム2024, 東北大学, 2024/1/30
浴田航平, 石井直輝, 島野耀康, 柳谷隆彦 AOGs レス Sc_{0.4}Al_{0.6}N 薄膜の大面积成膜を目指した矩形カソード平行平板スパッタリング 圧電材料・デバイスシンポジウム2024, 東北大学, 2024/1/30
松村桃佳, 柴田真之, 柳谷隆彦 分極反転もしくは中間電極を用いた ScAlN 多層薄膜 SMR による二重モード型 BAW フィルタ (DMB) 圧電材料・デバイスシンポジウム2024, 東北大学, 2024/1/30
下山 航, 島野耀康, 國信聡太, 柳谷隆彦 エピタキシャル PbTiO₃ 薄膜を用いたブラッグ反射器型共振子の分極反転特性 第71回応用物理学会 春季学術講演会, 東京都市大学, 2024/3/23
勝又彩馨, 島野耀康, 柳谷隆彦 エピタキシャル YSZ 薄膜および YHfO₂ 薄膜の誘起圧電性 第71回応用物理学会 春季学術講演会, 東京都市大学, 2024/3/25
松村理司, 島野耀康, 大野直輝, 柳谷隆彦, 長 康雄 周期的傾斜分極反転構造とベタ電極からなる SAW デバイス 第71回応用物理学会 春季学術講演会, 東京都市大学, 2024/3/24
花井彩香, 柳谷隆彦 純 AlN 薄膜 SMR の kt² ヒステリシス特性 第71回応用物理学会 春季学術講演会, 東京都市大学, 2024/3/24
小池由奈, 柳谷隆彦 c 軸傾斜 ScAlN 薄膜を用いた送受波型ジャイロセンサの作製 第71回応用物理学会 春季学術講演会, 東京都市大学, 2024/3/23
柳谷隆彦 BAW フィルタ応用を目指した強誘電性酸化物圧電薄膜の開発 第71回応用物理学会 春季学術講演会, 東京都市大学, 2024/3/22
柳谷隆彦 ワイヤレス電力伝送レクテナへの応用を目指した圧電薄膜トランスの開発 ワイヤレス電力伝送実用化コンソーシアム (WiPoT) ジョイントシンポジウム, 早稲田大学, 2023/12/8
S. Tokai and T. Yanagitani Full-epitaxial ScAlN, ZnO and MgZnO SMR based on epitaxial metal acoustic Bragg reflector IEEE Ultrasonic Symposium 2023, 2023/9/5
S. Kuninobu and T. Yanagitani Quasi-shear mode excitation of c-axis tilted ScAlN and MgZnO epitaxial thin films on off-angle sapphire single crystal substrates IEEE Ultrasonic Symposium 2023, カナダ, モントリオール, 2023/9/6
S. Matsumura and T. Yanagitani Shear mechanical properties of acoustic Bragg reflector measured by GHz pulse echo method IEEE Ultrasonic Symposium 2023, カナダ, モントリオール, 2023/9/5
渡海 智, 柳谷隆彦 RF フィルタ向けエピタキシャル圧電薄膜多層構造 革新的無線通信技術に関する横断型研究会, 沖縄市町村自治会館, 2023/10/10
國信聡太, 柳谷隆彦 横波型 RF フィルタを目指した PbTiO₃ 圧電薄膜 革新的無線通信技術に関する横断型研究会, 沖縄市町村自治会館, 2023/10/10
柴田真之, 柳谷隆彦 RF フィルタ向け窒化物多層圧電薄膜のハイパワー特性 革新的無線通信技術に関する横断型研究会, 沖縄市町村自治会館, 2023/10/11

白岩和剛, 柳谷隆彦 基地局向けRFフィルタを目指した多層圧電薄膜共振子 革新的無線通信技術に関する横断型研究会, 沖縄市町村自治会館, 2023/10/11
渡海 智, 柳谷隆彦 エピ音響ブラッグ反射器上に成長させたエピScAlN, MgZnO圧電薄膜SMR 第44回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム USE 2023, 富山国際会議場, 2023/11/15
國信聡太, 柳谷隆彦 高い横波電気機械結合係数を持つc軸傾斜PbTiO ₃ 薄膜/オフ角La-SrTiO ₃ 基板共振子 第44回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム USE 2023, 富山国際会議場, 2023/11/15
渡海 智, 柳谷隆彦 エピ犠牲層エッチングを用いたエピ圧電層/音響ブラッグ反射器構造の作製 電子情報通信学会 応用音響研究会, 九州大学, 2023/12/22
柴田真之, 柳谷隆彦 積層電極によるScAlN多層薄膜SMRを用いた二重モードBAWフィルタ (DMB) 電子情報通信学会 応用音響研究会, 九州大学, 2023/12/22
國信聡太, 柳谷隆彦 PbTiO ₃ エピタキシャル自立薄膜共振子の電気機械結合係数ヒステリシスカーブ 電子情報通信学会 応用音響研究会, 九州大学, 2023/12/22
白岩和剛, 柳谷隆彦 厚みすべりモードc軸ジグザグScAlN積層を用いたSMR型圧電トランス 電子情報通信学会 応用音響研究会, 九州大学, 2023/12/22
石井直輝, 島野耀康, 柳谷隆彦 c軸傾斜Sc _{0.4} Al _{0.6} N薄膜の大面积成膜を目指した矩形カソードによる平行平板スパッタリング 電子情報通信学会 応用音響研究会, 九州大学, 2023/12/22
小林 栞, 柳谷隆彦 エピタキシャルZnO犠牲層を用いたc軸傾斜エピタキシャルScAlN自立薄膜共振子 電子情報通信学会 応用音響研究会, 九州大学, 2023/12/22
茂木彩音, 柳谷隆彦 数百MHz帯超音波を用いた複素反射率測定による生体物質の相互作用の検出 電子情報通信学会 応用音響研究会, 九州大学, 2023/12/22

研究員 山口 勉功

熱量・熱測定を用いた合金と酸化物系の状態図と熱力学諸量の決定 熱測定学会 熱測定オンライン講習会2023, 2023.7.14, 招待
銅製錬の乾式熔錬における不純物の挙動とその理解 日本銅学会 第63回講演大会, 2023.11.4, 招待
解体の省力化を試みた高温プロセスによる電動車モータからのレアアースの回収 レアアース (希土類) の回収・リサイクル等の最新動向と展望, 2024.3.21, 招待
フラックス法によるEVモータからのレアアース回収 日本磁気学会 第247回研究会, 2024.3.26, 招待
Distribution behavior of platinum group metals between liquid metal and molten slag in the Cu-Cu ₂ O and Pb-PbO systems at 1523 K EMC2023, 2023.7.14, 一般
SiC製ディーゼルパティキュレートフィルタのスラグ化と白金族金属の回収に関する基礎研究 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023.9.13, 一般
Na ₂ O-SiO ₂ 系スラグを用いた溶融銀からのアンチモンの除去 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023.9.13, 一般
シリコンウェーハ製造条件の最適化に向けたSi (100) 面及びSi (110) 面上での結晶エピタキシャル成長機構の解析 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023.9.13, 一般
鉄飽和におけるFeO _x -SiO ₂ 系スラグと溶融Cu-Pb, Cu-Ag系合金間の酸素分圧挙動 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023.9.13, 一般

シリコンウェーハ製造条件の最適化に向けたSi (100) 面及びSi (110) 面上での結晶エピタキシャル成長機構の解析 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
1250と1300℃におけるCu-Fe-S系状態図の決定 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
炭素飽和下におけるLi ₂ B ₄ O ₇ 系フラックスを用いた電動車モータからレアアース, 銅, 鉄の分離回収に関する基礎研究 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
1723 KにおけるBaO-Cr ₂ O ₃ -FeO三元系状態図 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
Cu ₂ Oの酸化に及ぼす粒径と温度の影響 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
酸素原子が吸着したSi (100), Si (110) 表面上のCO ₂ 還元反応の量子化学計算によるシミュレーション 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般

研究員 山本 知之

T. Yamamoto, M. Hirano, T. Koikawa, D. Nematov, A. Burkhonzoda, Z. Umar, M. G. Brik Influence of local environment of emission center ions on the luminescence property of phosphor materials E-MRS Fall Meeting 2023, Sep. 2023 (招待講演)
T. Yamamoto Developments of Optical Materials for Sustainable Society Japan-Vietnam Bilateral Symposium on Science and Engineering for Space and the Earth, Oct. 2023
T. Amma, T. Yamamoto Investigation of Role of Bismuth-Dopings in the Improvement of Stability of α -phase FAPbI ₃ 7 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Jan. 2024
T. Koikawa, T. Yamamoto Effect of Alkaline-Metals Co-Doping on the Up-Conversion Luminescence Intensity of Er-Doped CaMoO ₄ 7 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Jan. 2024
A. Kishi, T. Yamamoto Evaluation of α -Phase Stabilization of FACsPbI ₃ by Ethylammonium Addition 7 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Jan. 2024
K. Zhang, T. Yamamoto Influence of Nicotinamide Addition in FAPbI ₃ on Its Defect Passivation 7 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Jan. 2024
S. Li, T. Yamamoto Interface Modification with Guanidinium Chloride in FAPbI ₃ Based Perovskite Solar Cells 7 th International Symposium on Frontiers in Materials Science, Jan. 2024
平野 萌, U. Zafari, B. Amonduloi, N. Dilshod, 山本知之 Mn添加RE ₂ MgTiO ₆ ダブルペロブスカイトの蛍光特性評価 日本金属学会 2023年秋期大会 2022年9月
鯉川智生, 山本知之 Er添加シェーライト構造酸化物のアップコンバージョン発光特性評価 日本金属学会 2023年秋期大会 2022年9月
宇都木一輝, 山本知之, 平田秋彦 Cu-Zr系金属ガラスのAl添加による局所原子配列の変化 日本金属学会 2023年秋期大会 2022年9月
羽富圭祐, 廣本祥子, 土井康太郎, 山本知之 水酸/炭酸アパタイト被覆Mg合金の引張り特性に及ぼす培養液浸漬の影響 日本金属学会 2023年秋期大会 2022年9月
佐藤元紀, 宇都木一輝, 山本知之 機械学習を用いた高エントロピー合金の機械的特性の予測 日本金属学会 2023年秋期大会 2022年9月

宇都木一輝, B.Amondulloi, N.Dilshod, N.H.Chau, 山本知之 機械学習を用いたCsBX₃の電子状態予測 第33回日本MRS年次大会 2023年11月
平石遥輝, N.H.Chau, 山本知之 機械学習による超伝導物質の臨界温度予測 第33回日本MRS年次大会 2023年11月
佐藤元紀, 山本知之 多元系金属ガラスの機械学習分子動力学シミュレーション 第33回日本MRS年次大会 2023年11月
塚崎壮輔, 奥村雅彦, 山本知之 分子動力学法を用いたCH₃NH₃PbI₃ペロブスカイトにおける相転移の解析 第33回日本MRS年次大会 2023年11月
鯉川智生, 山本知之 アルカリ金属共添加によるEr添加CaMoO₄のアップコンバージョン発光強度の向上 日本セラミックス協会 2024年年会

プロジェクト研究（共同研究）

大木 義路 研究室	92
酒井 潤一 研究室	93
菅原 義之 研究室	94
菅原 義之 研究室・本間 敬之 研究室・ 門間 聰之 研究室	95
山口 勉功 研究室	96

大木義路研究室

実機材料等を活用した経年劣化評価・検証（電気・計装設備の健全性評価研究）

原子力発電所から撤去されたケーブルや格納容器内外のケーブルを接続する電気ペネトレーションなどに使われている高分子絶縁体について、種々の特性を分析し、実際の原子力環境下における劣化機構を探る我国では初の研究であり、世界的にも注目されている。研究成果として、従来の加速試験法の問題点や水蒸気曝露がそれ以前の放射線照射による劣化を軽減する事実、さらには、実際に原子力発電所で長期間経年されたケーブルの高分子絶縁体が、未經年の同種のケーブルの高分子絶縁体よりも遥かに高い電気抵抗率を示すと言った、国の原子力規制に影響を及ぼす新しい知見を次々と明らかにしている。

- 1) 2023年1月1日からの1年間における査読付き学術論文誌掲載論文6編（うち大木が筆頭著者4編）、他大木が筆頭著者査読付き学術論文投稿中2編
1. Yoshimichi Ohki and Naoshi Hirai, "Thermal Ageing of Soft and Hard Epoxy Resins," High Voltage, Vol. 8, No. 1, pp. 12-20, 2023. DOI: 10.1049/hve2.12259.
2. Yoshimichi Ohki, Naoshi Hirai, Kosuke Sato, and Yasuhiro Tanaka, "Reasons for Resistivity Increase in FR-EPDM Insulation of Cables Aged in Nuclear Power Plants," IEEE Transactions on Electrical and Electronic Engineering, 18, No. 5, 656-664, 2023. DOI: 10.1002/TEE.23767.
3. Yoshimichi Ohki and Naoshi Hirai, "Synergism of radiation and steam on mechanical properties of cable insulation removed from a nuclear power plant," Journal of Nuclear Science and Technology, vol. 60, No. 12, pp. 1538-1547, 2023. DOI: 10.1080/00223131.2023.2224371.
4. Cover-page Paper Zhen Li, He Gao, Ji Liu, Shengtao Li, Yoshimichi Ohki, and George Chen, "Surface Flashover in 50 Years: Theoretical Models and Competing Mechanisms," High Voltage, Vol. 8, pp. 853-877 (2023). DOI: 10.1049/hve2.12340.
5. Yoshimichi Ohki, Naoshi Hirai, and Yasuhiro Tanaka, "Improvement of Electrical Insulation Performance of Silicone Rubber Cables Due to Exposure to Heat and Radiation," J. Appl. Polym. Sci., 140(43), e54595, 2023. DOI: 10.1002/app.54595.
6. 芳賀明日香, 渡辺藍己, 皆川武史, 池田雅昭, 平井直志, 大木義路「重大事故環境下での原子力発電所用安全系低圧ケーブルの絶縁特性に及ぼす酸素の影響」電気学会基礎・材料共通部門誌, Vol. 143 No. 3 pp. 83-90 (2023年3月) DOI: 10.1541/ieejfms.143.83.
- 2) 2023年1月1日からの1年間における査読無し学術論文誌掲載招待論文1編
1. 仲嶋一, 山田達司, 吉田昂平, 大木義路, 野澤昭雄「計測技術における研究開発の動向と最前線」電気学会基礎・材料共通部門誌 Vol. 143 No. 1 pp. 14-16 (2023年1月) DOI: 10.1541/ieejfms.143.14.
- 3) 2023年度国際会議発表論文6編（5編を大木が発表）
1. Invited Y. Ohki, N. Hirai, and Y. Tanaka, "Radiation Effects on Degradation of Polymeric Cable Insulation from Various Viewpoints," 4th IEEE International Conference on Electrical Materials and Power Equipment (ICEMPE 2023), May 8, 2023, Shanghai, China (Online 併用).
2. Y. Ohki, N. Hirai, and Y. Tanaka, "Effects of Heat and Radiation on Flame-Retardant and Non-Flame-Retardant XLPE Cables," 2023 International Symposium on Electrical Insulating Materials, Matsue, Japan, September 25-28, 2023.
3. Y. Ohki and N. Hirai, "Several Innovative Measurement Methods for Insulating Materials Research," 2023 International Symposium on Electrical Insulating Materials, Matsue, Japan, September 25-28, 2023.
4. M. Hirai, M. Kurimoto, N. Hirai, Y. Ohki, T. Sawada, T. Umemoto, and H. Muto, "Thermally Stimulated Current Measurements of Epoxy/TiO₂ Nanocomposites," IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena 2023, East Rutherford, NJ, USA, October 15-19, 2023.
5. Y. Ohki, N. Hirai, and Y. Tanaka, "Effects of Heat and Radiation on the Leakage Current in Silicone-Rubber-Insulated Cables," IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena 2023, East Rutherford, NJ, USA, October 15-19, 2023.
6. Invited Y. Ohki, "Experimental Research Methods for Analyzing and Measuring Organic Polymeric Insulating Materials (II)," 2023 Silk Road International Symposium on the Cooperation and Integration of Industry, Education, Research and Application of Electrical Engineering, Online, China, December 13th, 2023. (No paper)
- 4) 2023年度国内学会発表論文8編（予定を含む。全て大木が発表、記載省略）
- 5) 受賞
The 44th International Symposium on Dry Process (DPS 2023) 功績賞受賞, Nov. 21, 2023

酒井潤一研究室

金属・鉄鋼系社会基盤材料に関する研究

「日本学術振興会（JSPS）リスクベース設備管理第180研究委員会」の継続研究プラットフォームとして設置された（公社）腐食防食学会 研究専門委員会「腐食現象のリスクベースマネジメント分科会」での活動を中心として、社会基盤材料、装置の劣化予測、劣化防止などに関する研究を実施した。活動の一環として、① JB日本血液製剤機構の設備状況調査、討議、② 百年記念塔劣化調査、③ 低温・積雪環境における各種金属材料の腐食挙動調査、などを実施。

また、社会貢献の一環として、電子部品の硫化劣化に関する問い合わせに協力した。

- ① 理工センター教学支援課経由材料技術研究所にきた問い合わせ（依頼元：I工業㈱ 開発本部）に回答。
 - ② 電子機器の硫化に関する技術支援
 - ③ 電子部品の硫化に関する技術支援
- などの実施。

学会発表：

- ① S. Toyoda, J. Sakai; Effect of Microstructure on Torsional Fatigue Endurance of Martensitic Carbon Steels and Numerical Simulation of Fatigue Crack Initiation in High Strength Steel, 155, MP18, 28th IFHTSE 2023 (The International Federation for Heat treatment and Surface Engineering), Nov. 13, 2023 (Yokohama)
- ② S. Toyoda, J. Sakai; Control of Microstructures and the practical properties of Thin-walled Hot-rolled High-strength Steels, 157, MP19, 28th IFHTSE 2023 (The International Federation for Heat treatment and Surface Engineering), Nov. 13, 2023 (Yokohama)
- ③ S. Toyoda, J. Sakai; Effect of Cu Addition on Delayed Fracture Resistance of Low Carbon 1470MPa Grade Thin-walled Martensitic Steel, 164, MP22, 28th IFHTSE 2023 (The International Federation for Heat treatment and Surface Engineering), Nov. 13, 2023 (Yokohama)

菅原義之研究室

JST-ERATO「山内物質空間テクニクス」

光触媒は、太陽光のエネルギーを利用し、水素製造や有害物質の分解を行えることから、ゼロカーボン社会の実現に重要な役割を果たすことが期待されている。中でも、層状化合物を剥離して得られるナノシート光触媒は、非常に高い表面積を有することと、光触媒作用の根幹である光照射により生じる電子-正孔対のそれぞれの移動距離が短く、再結合が抑制されることから、ナノ粒子光触媒とともに期待されている光触媒である。[1]

遷移金属酸化物を光触媒として用いる場合は、電子-正孔対の再結合を抑制するために、助触媒を用いる。[2] ナノシートの場合は、ナノ粒子と複合化することで、活性を向上させることができる。さらに、ナノシートの片面を助触媒で修飾することができれば、電子と正孔の再結合をより抑制することが期待できる。

本研究室では、層状六ニオブ酸カリウム ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を用いたニオブ酸ナノシートの作製に取り組んでおり、すでに二層構造を有するナノシートの作製に成功している。[3] そこで、二層ナノシートの外表面をナノ粒子で修飾することで、二層構造ナノシートの外表面はナノ粒子で覆い、それを構成するそれぞれのナノシートでは、片面が修飾されている光触媒を得ることができるとの着想を得た。

そこで本研究では、インターカレーション化学を駆使して、外表面を炭化モリブデン (MoC) で修飾した二層構造ニオブ酸ナノシートを作製した。また、その光触媒特性を評価し、ナノシート光触媒としての有効性を示した。[4]

二層構造ニオブ酸ナノシートの合成は、2種類の反応性の異なる層間（高反応性の層間Ⅰと低反応性の層間Ⅱ）が積層方向に相互に出現する、層状六ニオブ酸カリウムの構造的特徴を利用して行った。層間Ⅰのカリウムイオ

ン (K^+) をバルキーな有機アンモニウムイオン（ジオクタデシルジメチルアンモニウムイオン）で選択的に交換した後、ドデシルホスホン酸で層間Ⅰ表面を修飾した。ドデシルホスホン酸による表面修飾は、X線回折分析、赤外吸光分光分析、固体高分解能核磁気共鳴分光分析を用いて確認した。次いで、テトラヒドロフラン中で超音波処理をすることで、二層構造ニオブ酸ナノシートを得た。原子間力顕微鏡で厚みを測定したところ、3.6-4.0 nmであった。

次に、炭化モリブデンナノ粒子を二層構造ニオブ酸ナノシート表面に固定化した。[5] 二層構造ニオブ酸ナノシートのテトラヒドロフラン分散液に、オクチルアミンとオクタデセンを加えた後テトラヒドロフランを蒸発させ、モリブデンヘキサカルボニルを加えた。次いでこれを窒素雰囲気下、300℃で熱処理し、炭化モリブデンを析出させた。生成物をさらに窒素雰囲気下、400℃で熱処理し、ナノシート光触媒を得た。

光触媒特性は、ローダミンB水溶液にナノシート光触媒を分散させ、終夜攪拌して吸着が完了した後、280 nmの光を照射して、ローダミンBの分解挙動を調査した。光照射により、ローダミンB濃度の低下が認められたことから、炭化モリブデンナノ粒子修飾二層構造ニオブ酸ナノシートナノシートが光触媒特性を示すことが明らかとなった。

References

1. Y. Zhao *et al.*, *Mater. Today*, **34**, 78 (2020).
2. Z. Wang *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 2109 (2019).
3. N. Kimura *et al.*, *Langmuir*, **30**, 1169 (2014).
4. M. Du *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **29**, e202300218 (2023).
5. F. G. Baddour *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 1010 (2020).

菅原義之研究室・本間敬之研究室・門間聰之研究室

NEDO・RISING3 プロジェクト「電気自動車用革新型蓄電池開発」

フッ化物電池の研究開発

合剤電極構造の開発として、電極活物質及び電解質が高分散し、良好なイオン・電子伝導ネットワークが形成された合剤電極構造の検討を進め、電池特性向上に繋がる指針を得た。また、セルの設計・試作及び特性評価として、電極活物質、電解質及び合剤電極構造を適用したセルを設計・試作し、充放電性能や耐久性、安全性等の諸特性を評価した。セルの充放電性能や劣化・不安定化に関して、セル及びバッテリーパックの性能の推定と、実用化目標との比較を行った。

特に、中間目標であった。1Ah級セルを試作し、セルの作動を確認した。

亜鉛負極電池の研究開発

合剤電極構造の開発を進め、電極活物質及び電解質が高分散し、良好なイオン・電子伝導ネットワークが形成された合剤電極構造を実現するためのプロセス開発を行った。また、開発した電極活物質、電解質及び合剤電極構造を適用したセルを設計・試作し、充放電性能や耐久性、安全性等の諸特性を評価した。セルの充放電性能や劣化・不安定化及び熱的挙動を計算機シミュレーションによって予測・把握するため、電池の基礎特性評価を行ったセルの充放電性能や劣化・不安定化に関して、セル及びバッテリーパックの性能の推定と、実用化目標との比較を行った。

山口勉功研究室

モータ材料リサイクルの基礎技術検討

EVモータにはネオジム磁石を有するロータ（回転子）と共に、銅線と電磁鋼から構成されるステータ（固定子）が存在する。著者らは、レアアースをスラグに分離すると共にロータとステータの鉄と銅をFe-Cu-C系の二液相分離を利用し、ロータとステータを同時に溶解した場合、レアアースと鉄と銅を分離・回収することが可能か明らかにする目的で、試薬を用いた基礎実験を試みた。60 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Nd}_2\text{O}_3$ となるように $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを用いた試料と、26 mass% $\text{BaB}_4\text{O}_7\text{-Nd}_2\text{O}_3$ となるように BaB_4O_7 フラックスを用いて溶解した試料を図1と2にそれぞれ示す。鉛直方向上部からスラグ相、溶鉄相、溶銅相の三相に分離していることが確認できる。

また、化学分析の結果から溶鉄相中のNd濃度は0.01 mass% 以下、溶銅中のNd濃度は0.03 mass% 以下で溶鉄相や溶銅相にレアアースはほとんど含まれず、スラグ相にレアアースが濃縮されていることが確認できた。この結果に基づき、材料技術研究所の100 kgの高周波溶解炉に炭素ルツボを入れて、実際のEVモータのロータとステータを

1/16スケールで溶解した。実際のEVのロータとステータを用いた場合においても、レアアース含有スラグ、溶鉄相と溶銅相は三相に分離していた。溶鉄相と溶銅相中のレアアース濃度は0.04 mass% 以下であり、EVモータのレアアースをスラグ相に分離し、ロータとステータの鉄と銅を熔融状態で分離できることを確認した。分離されたレアアース含有スラグを湿式処理することにより、純度97 mass%以上のレアアース酸化物を回収することができた。

前述したように、レアアース酸化物のフラックスとしてホウ酸塩を使用しているが、レアアース含有スラグを湿式処理した際に、ホウ素を含む廃液が発生する。ホウ素は排水規制元素であり、スラグ中のホウ素の削減またはホウ素フリーにすることが望まれる。そこで、従来法に比べてスラグ中のホウ素を削減することを目指し、ピーカースケールでフラックスの探索を行った。その結果に基づき、材料技術研究所の大型炉で実際のEVモータを用いて検証を重ねた。これらの研究の成果は2件の特許として出願する予定である。

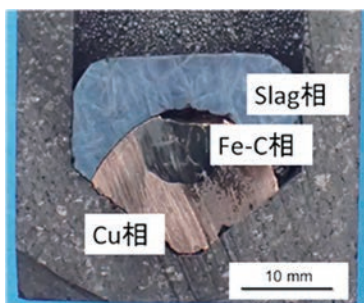


図1 19 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 系スラグによる三相分離

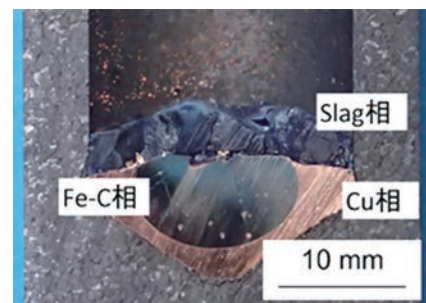


図2 26 mass% $\text{BaB}_4\text{O}_7\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 系スラグによる三相分離

共同利用・共同研究拠点

2023年度

「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」事業報告 98

2023年度

「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」成果報告 110

共同利用・共同研究拠点「環境整合材料基盤技術共同研究拠点」事業報告

0. はじめに（文部科学省ホームページより抜粋 https://www.mext.go.jp/a_menu/kyoten/）

共同利用・共同研究拠点 Joint Usage / Research Center 概要

我が国の学術研究の発展には、個々の大学の枠を越えて大型の研究設備や大量の資料・データ等を全国の研究者が共同で利用したり、共同研究を行う「共同利用・共同研究」のシステムが大きく貢献してきました。共同利用・共同研究は、従来、国立大学の全国共同利用型の附置研究所等を中心に推進されてきましたが、我が国全体の学術研究の更なる発展のためには、国公立大学を問わず大学の研究ポテンシャルを活用し、研究者が共同で研究を行う体制を整備することが重要です。

このため、文部科学省では、科学技術・学術審議会学術分科会研究環境基盤部会の報告を踏まえ、平成20年7月に、学校教育法施行規則を改正し、国公立大学を通じたシステムとして、新たに文部科学大臣による共同利用・共同研究拠点の認定制度を設けました。

本制度の実施により、広範な研究分野にわたり、共同利用・共同研究拠点が形成されるなど、我が国の学術研究の基盤強化と新たな学術研究の展開が期待されます。

1. 事業の目的

各務記念材料技術研究所はこれまで

- ① 幅広い材料の基盤技術に関する先導的な学術的研究拠点としての役割
- ② 多数の先端的な分析装置や試料作製装置の保有と、多数のスタッフによる管理・共同利用の運営
- ③ 幅広い材料分野の研究者・技術者との情報・ノウハウの共有とネットワークの構築

という特徴を持った研究所として活動してきた。

このような蓄積を生かしつつ、新たに「環境整合材料分野」に特化した研究所として生まれ変わり、

- (a) 環境に優しい構造材料・機能性材料の基盤技術およびその材料物性の学理を確立し、革新的な環境整合材料の創製を目指す。
- (b) 様々な材料分野の研究者に対して、環境整合材料の研究テーマの基に共同研究・共同利用を推進し、その中で材料技術研究所の設備・装置、およびそれらの操作のノウハウを提供することによって、我が国における材料創製と評価に関する基盤技術の発展に大きく寄与する。
- (c) 様々な材料分野の研究者に対して、環境整合材料の観点から学術的な交流の場を提供し、材料技術に関する異分野融合を積極的に推進する。

2. 拠点の全体計画

本研究拠点で実施される環境整合材料研究は、上記の「長寿命化」「リサイクル」「省エネルギー」の3つの方向性に基づいて行われる。具体的な研究テーマの例は、以下の通りである。

(1) 長寿命

- ・様々な材料の疲労・劣化機構をミクロ・マクロな観点から解明し、材料の長寿命化を達成する
- ・様々なプロセス技術・合成技術を用いて、長寿命材料を創製する
- ・損傷治癒技術や自己修復機能により老朽化した材料の長寿命化を図る

(2) リサイクル

- ・製品となった材料から希少元素のリサイクルを行う技術を開発する
- ・生分解材料などの「環境にやさしい」材料を開発する
- ・分離・吸着機能を有する材料を開発し、有害物質除去・リサイクルへ応用する

(3) 省エネルギー

- ・構造材料を軽量化・強靱化することによって省エネルギーに資する
- ・エナジーハーベスティングを目指した新規熱電・圧電素子を開発する
- ・超省電力の半導体デバイスを開発する
- ・新しい蓄電池の開発と評価を行い、再生可能エネルギーを用いる発電の平準化に資する

これら研究テーマが縦糸であるのに対して、横糸としての研究グループとして

- ① 「環境整合構造材料・プロセス」グループ
- ② 「環境整合機能性材料」グループ

③「環境整合材料物性」グループ

を設置し、それぞれの研究手法を用いて各テーマを研究する。さらに、環境整合材料全般についての解析、評価を行い、長寿命、リサイクル、省エネルギーそれぞれの評価度因子の確立を目指すためのグループとして

④「環境整合材料の設計・評価」グループをおく。

各グループの研究員が公募に基づく共同研究を受入れることによって、研究テーマを縦糸とした異分野間の融合（横糸）によるシナジー効果を積極的に推進する。これにより、環境に整合した構造材料と機能性材料の基盤技術、および材料物性科学の学理を確立し、革新的な環境整合材料の創製を目指す。

3. 事業の運営

〔共同利用・共同研究拠点運営委員会〕

各務記念材料技術研究所所長のもとに材料技術研究所共同利用・共同研究拠点運営委員会（以下運営委員会と省略）を置く。運営委員会は本研究所に所属する学内委員4名、関連する研究コミュニティから学外委員5名により構成されるものとし以下の事項を審議する。なお委員構成の特徴として、学外委員には企業の研究者も含むものとする。運営委員会の役割は以下の通りである。

- (1) 共同利用・共同研究拠点の運営に関する事項
- (2) 共同利用・共同研究の企画、公募及び採択に関する基本方針
- (3) 共同利用・共同研究の成果公表に関する基本方針
- (4) 研究コミュニティとの情報収集・情報発信に関する事項
- (5) その他共同利用・共同研究拠点に関する重要事項

年3回開催

2023年度	第1回	2023年6月21日（水）	15：00～	Zoom利用によるオンライン会議
2023年度	第2回	2023年10月30日（月）	11：00～	Zoom利用によるオンライン会議
2023年度	第3回	2024年1月23日（火）	13：00～	Zoom利用によるオンライン会議

〔共同利用・共同研究拠点実行委員会〕

運営委員会のもと共同利用・共同研究課題の公募、採択、成果の評価・公開等を円滑に実行するため、共同利用・共同研究拠点実行委員会（以下「実行委員会」と省略）を設置する。実行委員会は本研究所に所属する学内委員4名、関連する研究コミュニティから学外委員4名により構成される。実行委員会は、運営委員会より材料技術研究所所長に答申された共同利用・共同研究拠点の運営方針に沿って以下の事項を審議する。

- (1) 共同研究における重点課題に関する事項
- (2) 共同利用・共同研究課題の公募に関する事項
- (3) 共同利用・共同研究課題の採択に関する事項
- (4) 共同利用・共同研究課題の成果評価、報告および公表に関する事項
- (5) その他共同利用・共同研究の実施に関する事項

年3回開催

2023年度	臨時	2023年6月6日（火）	15：30～	Zoom利用によるオンライン会議
2023年度	第1回	2023年7月11日（火）	15：00～	Zoom利用によるオンライン会議
2023年度	第2回	2024年1月29日（月）	15：00～	Zoom利用によるオンライン会議

その他、共同利用申請等に対し電子決裁で対応した。

4. 事業の実績

(1) 実験装置のリモート化

新型コロナウイルス感染症拡大により本拠点への来所による実験・測定等が難しい研究者でも利用できるよう、令和3年度より実験装置のリモート化を進めてきた。現在は国内外ともに移動の制約がほぼなくなり、ポストコロナ社会に移行したものの、特に遠方の研究者にとって移動に伴う旅費と時間のコストの問題は変わらず存在するため、令和5年度も遠隔地にいる研究者とリアルタイムで観察像を共有できるシステムを整備した。なお、元素分析システムを導入することで極低加速観察とともに元素分析が可能となった。

補助予算にて購入

- ・極低加速走査電子顕微鏡JEM-7800F Prime 元素分析システム (5,799,200円)
- ・複合ビーム加工観察装置JIB-4700F 対物レンズ交換および光学系調整メンテナンス (864,457円)

(リモート化に係る装置の整備のための消耗品・用品)

- ・複合ビーム加工観察装置用メンテナンスキット (1,210,000円)
- ・複合ビーム加工観察装置用タングステンカートリッジ (110,000円)
- ・蛍光X線分析装置用多孔性フィルム (18,810円※一部学内予算を使用)
- ・透過電子顕微鏡用グリッドケース他 (59,400円)
- ・電子プローブ微小部分分析装置用真空計 (189,420円)
- ・透過電子顕微鏡用対物絞り (62,370円)

(2) 大学間を超えた共同利用の仕組みの構築

材料科学研究において先端的分析装置・試験装置による評価、解析は不可欠であるが、それらの装置は近年高騰して購入が困難となっている。先端的な新材料を創製しても、分析・試験するための装置の不足がボトルネックとなって研究が停滞している例が多々見られる。こうした状況を打破するために本拠点では短期の共同利用を推進してきたが、この仕組みをより使いやすくするために、他大学の共同利用施設と提携し、各大学の研究者が自分の大学の施設と同じ感覚で装置を使えるよう、その仕組みづくりに着手してきた。

令和4年度に続き令和5年度も具体的な提携等には至らなかったが、そのような状況においても東京海洋大学・東京農工大学・埼玉工業大学など新たな大学からの共同利用申請があり、申請件数もこれまでで最多となる17件に達しており、今後は6年間で培ったコネクションを活用して大学間連携の推進を図っていく予定である。

(3) 計算材料科学セミナーの実施

A. 計算材料科学連続セミナーの概要

時間とお金をかけた実験でなくても、計算によってある程度の精度で材料特性の予測が可能になりつつあること、また実験で得られるデータ量が膨大となり、シミュレーションを含めた数値解析が必須となっていること、などの理由により、材料科学研究における計算の重要性は近年ますます高まっている。

令和4年度に引き続きオンラインによる計算材料科学連続セミナーとソフトマターに特化した特別セミナーを開催した。なお、秋期に「化学材料第2シリーズ」を開催する予定だったが、コーディネーターと講師の調整がつかず、止む無く中止となった。

B. セミナーの詳細

構造材料第2シリーズ【補助対象】

第1回「有限要素法の基礎と複合材料への応用」

末益 博志 (上智大学 名誉教授)

5月12日 (金) 10:00～16:00

参加人数: 45名〔内訳〕学内18, 学外24 (大学9, 企業等13, 研究機関2), 講師他3

第2回「金属材料加工のための非線形有限要素シミュレーション」

浜 孝之 (京都大学 エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻 資源エネルギー学講座 教授)

6月1日 (木) 13:00～15:30, 6月2日 (金) 13:00～15:30

参加人数: 30名〔内訳〕学内10, 学外17 (大学5, 企業等10, 研究機関2), 講師他3

第3回「トポロジー最適化の基礎と積層造形及び複合材料開発での活用について」

竹澤 晃弘 (早稲田大学 理工学術院 基幹理工学部 機械科学・航空宇宙学科 教授)

6月13日 (火) 10:00～16:00

参加人数: 39名〔内訳〕学内23, 学外13 (大学4, 企業等8, 研究機関1), 講師他3

第4回「均質化法／有限要素法に基づく先進構造材料のマルチスケールシミュレーション」

松田 哲也（筑波大学 システム情報系 構造エネルギー工学域 准教授）

7月3日（月） 13：00～15：30，7月4日（火） 13：00～15：30

参加人数：19名〔内訳〕学内2，学外14（大学3，企業等7，研究機関4），講師他3

特別セミナー「ソフトマター2 ソフトマター物理学入門」【補助対象】

講師（全4回）：松山 明彦（九州工業大学大学院 情報工学研究院 物理情報工学研究系 教授）

第1回「ソフトマターの特徴」

12月13日（水） 13：00～18：00

参加人数：55名〔内訳〕学内15，学外38（大学11，企業等26，研究機関1），講師他2

第2回「コロイド分散系や高分子溶液の理論」

1月31日（水） 13：00～18：00

参加人数：44名〔内訳〕学内14，学外27（大学6，企業等21），講師他3

第3回「ネマチック液晶の理論」

2月28日（水） 13：00～18：00

参加人数：53名〔内訳〕学内11，学外39（大学14，企業等25），講師他3

第4回「会合性分子の理論，その他」

3月13日（水） 13：00～18：00

参加人数：36名〔内訳〕学内10，学外23（大学8，企業等15），講師他3

(4) 共同研究・共同利用のさらなる推進

A. 公募に基づく共同研究（長期）と共同利用（短期）の運営

○共同研究（長期）

令和5年1月17日（火）に拠点運営委員会，令和5年1月26日（木）に拠点実行委員会を開催し，令和5年度も昨年度と同様に年間15～20件程度の採択を目標に公募を行うこととした。

また，重点課題についても引き続き，「長寿命化」「リサイクル」「省エネルギー」の3つの柱と，「プロセス」「構造」「物性」の3つの内容とを3×3のマトリックス表で示し，重点を置く分野を選択する方式を採用した。

	(Ⅰ) 長寿命化 Prolongation of service life	(Ⅱ) リサイクル Recycling	(Ⅲ) 省エネルギー Energy saving
(A) プロセス Processes	I - A	Ⅱ - A	Ⅲ - A
(B) 構造 Structures	I - B	Ⅱ - B	Ⅲ - B
(C) 物性 Properties	I - C	Ⅱ - C	Ⅲ - C

令和5年2月1日（水）に，ホームページを通じて公募を開始し，令和5年3月1日（水）に締切，20件の応募があった。拠点実行委員会にて審査・協議の結果，以下20件を採択した。令和5年3月30日（木）に採択通知をメールにて送付。（研究期間は令和5年4月1日（土）～令和6年3月31日（日））

採択一覧

課題 番号	研究課題名 所属・職名・研究代表者名	重点 課題
02301	「液晶分子を用いた高機能性単分子膜の作製と構造・物性評価」 北陸先端科学技術大学院大学 共創的国際研究推進本部（兼）未来創造イノベーション推進本部 特任教授 西山 伊佐	Ⅲ－A
02302	「製鋼スラグからのリン溶出と回収資源化プロセス構築」 東北大学 多元物質科学研究所 教授 植田 滋	Ⅱ－A
02303	「結晶化ガラス $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ のイオン伝導性と微細構造」 大阪公立大学 大学院工学研究科 教授 森 茂生	Ⅲ－B
02304	「ポリオキシメタレート物の物性予測システム構築を基盤とした高効率物質変換反応の開発」 高知大学 教育研究部 総合科学系 複合領域科学部門 教授 上田 忠治	Ⅲ－A Ⅲ－B Ⅲ－C
02305	「リサイクル鋼材を溶解した環境整合型鋳鉄材料の組織制御に関する研究」 岩手大学 理工学部 教授 平塚 貞人	Ⅱ－A
02306	「環境整合的なフォノンクス材料の物性及び組織制御に関する研究」 東京都市大学 理工学部 応用化学科 教授 宗像 文男	Ⅲ－C
02307	「Advanced composites based on TiS_2 and graphene oxide (GO) as versatile capacitors」 ICMN–University of Orléans (France) Associate Professor Régis GUEGAN	Ⅲ－A Ⅲ－B Ⅲ－C
02308	「Ternary Nitride Ceramics as Superhard Materials」 Institut für Materialwissenschaft Technische Universität Darmstadt (TUDa) Research Professor Ralf RIEDEL	I－A I－B
02309	「非鉛系圧電材料ピスマス系ペロブスカイト酸化物の合成および評価」 九州工業大学 大学院工学研究院 物質工学研究系 教授 堀部 陽一	Ⅲ－C
02310	「トポロジカルジントル相の熱電特性」 東邦大学 理学部 講師 鈴木 健士	Ⅲ－C
02311	「Investigation of Engineered Cation Disorder as an Alternative to Alloying in New Materials Development」 University of Hawaii at Manoa Associate Dean Steven M. Durbin	Ⅲ－A Ⅲ－B Ⅲ－C
02312	「複合酸化物における照射誘起構造変化の極微解析」 九州工業大学大学院 工学研究院 物質工学研究系 教授 石丸 学	I－B
02313	「Data analysis and machine learning based prediction of mechanical and physical properties for the development of energy saving materials」 University of Engineering and Technology, Vietnam National University, Hanoi Associate Professor Nguyen Hai Chau	I－B I－C Ⅲ－B Ⅲ－C
02314	「TiC添加Ti合金の凝固挙動の結晶学的解析」 大阪大学 接合科学研究所 准教授 門井 浩太	I－A Ⅲ－A
02315	「多量体相関に着目した新たな光誘起相転移物質の探索」 鹿児島大学 理工学研究科 准教授 奥田 哲治	Ⅲ－C
02316	「層端面を豊富に有する層状金属水酸化物の局所構造解析」 信州大学 先鋭材料研究所 助教（特定雇用） 村松 佳祐	Ⅲ－B
02317	「Nanostructured and multilayered ion-implanted alloys for environmental sensing」 University of Engineering and Technology, Vietnam National University, Hanoi Professor Hoang Nam Nhat	Ⅲ－B Ⅲ－C
02318	「次世代MLCC応用に向けた100℃以下溶液プロセスによる金属/セラミックス積層界面」 京都工芸繊維大学 材料科学系 教授 菅原 徹	Ⅲ－A
02319	「Development of efficient phosphor materials with transition element dopings」 National Academy of Sciences, Republic of Tajikistan President (Professor) Farhod Rahimi	I－B I－C Ⅲ－B Ⅲ－C

課題 番号	研究課題名 所属・職名・研究代表者名	重点 課題
02320	「Study on the local structure around dilute dopants in optical materials」 Centre of Excellence for Photoconversion, Vinča Institute of Nuclear Sciences – National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, Belgrade, Serbia Professor Mikhail G. Brik	Ⅲ－B Ⅲ－C

以上20件（海外7件）。年間利用延べ人数185名

研究成果は以下のページにて公開。

<https://www.waseda.jp/fsci/zaiken/joint/list>

○共同研究特別枠について

共同研究特別枠は国内研究者を対象に、客観的に優れていると判断されたグループに対して補助事業費から旅費を主とした助成金を支給するものであるが、令和5年度は前年度からさらに海外研究者の来訪が活発になったため、そちらへの旅費補助を優先し、国内研究者に対する特別枠の募集は見送った。

○共同利用（短期）

昨年度に引き続き、令和5年4月1日（土）～令和6年3月31日（日）の期間、ホームページを通じて共同利用を随時募集した。年間を通じて17件の応募があり、事前にフィージビリティを確認、実行委員会（随時開催のメール審議）にて審査の結果、以下17件を採択した。

採択一覧

	研究テーマ・所属・職名・研究代表者名・利用設備
1	「自社製カーボンナノチューブ（CNT）の品質向上に向けたスパッタ及びレシビの検討」 株式会社カーボンフライ 研究開発本部 研究員 森 彩乃 （表面粗さ計、透過電子顕微鏡（200kV）、蛍光X線分析装置（エネルギー分散形）、集束イオンビーム加工装置、電界放出形走査透過電子顕微鏡（200kV）、電界放出形走査電子顕微鏡）
2	「バクテリアセルロース素材によるカプセル化技術の確立と活性炭およびイオン交換樹脂封入の検討」 日本大学 理工学部 教授 青柳 隆夫 （タングステンフィラメント－汎用型SEM（LVA-SEM））
3	「乳酸－グリコール酸共重合体（PLGA）のDDS徐放担体への応用」 日本大学 理工学部 教授 青柳 隆夫 （タングステンフィラメント－汎用型SEM（LVA-SEM））
4	「ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）（PIPAAm）を用いた新規ドラッグデリバリーシステム（DDS）に関する研究」 日本大学 理工学部 教授 青柳 隆夫 （タングステンフィラメント－汎用型SEM（LVA-SEM））
5	「薬物の制御放出を可能にする新規高分子ミセルの合成と物性評価」 日本大学 理工学部 教授 青柳 隆夫 （動的光散乱式粒径分布測定装置（DLSPSA））
6	「遷移金属ダイカルコゲナイドナノチューブの構造制御と物性研究」 東京都立大学 物理学科 助教 蓬田 陽平 （電界放出形走査透過電子顕微鏡（200kV）、透過電子顕微鏡（200kV））
7	「鉄を含む遷移金属酸化物のメスbauer分光」 帝京大学 理工学部 リベラルアーツセンター 教授 中村 真一 （メスbauer分光装置）
8	「液晶性を示す金ナノ粒子の開発」 日本大学 文理学部 化学科 准教授 吉田 純 （動的光散乱式粒径分布測定装置（DLSPSA））
9	「海洋環境中の微生物機能がもたらすコンクリートへの影響に関する研究」 東京海洋大学 学術研究院 准教授 牧田 寛子 （走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、蛍光X線分析装置）

	研究テーマ・所属・職名・研究代表者名・利用設備
10	「ハイドロキシアパタイトチャンネル内への金属イオンの導入ならびに析出による金属酸化物微粒子の合成」 秋田大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻 応用化学コース 助教 齊藤 寛治 (透過型電子顕微鏡 (200 kV))
11	「Feを含む新規磁性体のメスバウアー分光測定」 東京農工大学 大学院工学研究院 教授 香取 浩子 (メスバウアー分光装置)
12	「微生物反応を介した海洋性硫化鉱物の生成・分離プロセスの解明」 東京海洋大学 学術研究院 准教授 淵田 茂司 (蛍光X線分析装置, X線光電子分光装置, X線回折装置, 走査型電子顕微鏡, 透過型電子顕微鏡)
13	「生分解性プラスチックの表面酸化による表面化学修飾」 東京大学 大学院農学生命科学研究科 生物材料科学専攻 高分子材料科学研究室 教授 岩田 忠久 (光電子分光装置)
14	「ゼオライト触媒を用いたバイオマス有効活用法の開発」 東京農工大学 大学院工学研究院 応用化学部門 助教 神谷 憲児 (電界放出形走査透過電子顕微鏡 (200kV))
15	「層状チタン酸塩の組成が光触媒活性に及ぼす影響の検討」 秋田大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻 応用化学コース 助教 齊藤 寛治 (光電子分光装置)
16	「地熱スケールからの機能性多孔質材料の合成プロセス開発」 埼玉工業大学 工学部 生命環境化学科 教授 本郷 照久 (透過型電子顕微鏡, 小角X線散乱測定装置)
17	「プラズマ触媒反応によるCO ₂ からの有価物合成」 東京農工大学 大学院工学研究院 応用化学部門 助教 神谷 憲児 (電界放出形走査透過電子顕微鏡 (200kV))

年間利用延べ人数445名

○共同利用・共同研究を活用して発表された論文数

区 分	令和5年度			
	論文数	うち国際学術誌に掲載された論文数		
		うち拠点外研究者		うち拠点外研究者
化 学	1 (0)	1	1 (0)	1
材 料 科 学	8 (3)	5	8 (3)	5
物 理 学	3 (1)	2	3 (1)	2
計 算 機 ・ 数 学	(0)		(0)	
工 学	(0)		(0)	
環 境 ・ 地 球 科 学	(0)		(0)	
臨 床 医 学	(0)		(0)	
基 礎 生 命 科 学	(0)		(0)	
人 文 社 会 系	(0)		(0)	
合 計	12 (4)	8	12 (4)	8

※ () 内の数字は、拠点に所属する研究者が、特に重要な役割・高い貢献（ファーストオーサー、コレスポンディングオーサー、ラストオーサー等）を果たしている論文数（内数）

B. 共同研究（長期）と共同利用（短期）実施のための研究支援体制の構築

○リモート化に対応した研究支援体制

昨年度に引き続き各種装置のリモート化とZoom・Webカメラ等のビデオ通話設備によるオンラインでの研究支援環境の整備を進めた。コロナ禍に対応するために整備されたこれらの体制は、コロナ後の拠点活動において特に遠方の研究者に対する利便性の向上に貢献し、次年度以降も含めたさらなる拠点活動の拡充に繋がった。

○海外共同研究者に対するサポート【補助対象】

新型コロナウイルスによる渡航の制限が解消し、海外との共同研究も再び活発になった。令和5年度に採択した共同研究全20件のうち7件が海外との共同研究であったが、国際情勢の影響などを受けて航空券代が高騰したため、招聘に係る旅費の補助額を最大50万円に設定して対応した。その結果、6名の海外研究者を招聘することができ、国際共同研究の発展につながった。

C. 共同利用・共同研究の環境整備（施設、設備等の整備、人的体制の整備、学内予算の措置等）

○施設、設備等の整備

《装置のリモート化》【補助対象】

- ・極低加速走査電子顕微鏡JEM-7800F Prime 元素分析システム
リモート機能により元素分析画面をリアルタイムで共有することができる
- ・複合ビーム加工観察装置JIB-4700F 対物レンズ交換および光学系調整メンテナンス
遠隔地と画面を共有しながら電子顕微鏡用試料前処理が可能となった

リモート化に係る装置の整備のために以下の消耗品・用品を購入した。

- ・複合ビーム加工観察装置用メンテナンスキット
- ・複合ビーム加工観察装置用タンゲステンカートリッジ
- ・蛍光X線分析装置用多孔性フィルム
- ・透過電子顕微鏡用グリッドケース他
- ・電子プローブ微小部分分析装置用真空計
- ・透過電子顕微鏡用対物絞り

《共同利用・共同研究拠点のためのスペース利用》

令和6年度からの共同利用および共同研究を着実に実行するために、材料技術研究所の研究拠点教員が管理する以下の6スペースを「共同利用・共同研究拠点のためのスペース」として令和5年度より運用を開始した。

〔スペース名〕

- ・結晶物性解析室
- ・高強度CNT繊維の創製と強度発現メカニズムの解明
- ・パワー半導体薄膜表面形成および結晶構造解析室
- ・有機－無機ハイブリッド材料
- ・液晶薄膜の物性評価実験室
- ・オートモーティブマテリアル研究室

《設備等の整備（新規設置）》

- ・電界放出形透過電子顕微鏡JEM-2100F 原子オーダー像観察用検出器 CMOSカメラ 26,382,400円
- ・次世代新素材加工用マシニングセンタ GR400用新作主軸ユニット 3,342,845円
- ・極低加速走査電子顕微鏡JEM-7800F Prime 元素分析用 EDS検出器制御システム 2,024,000円
- ・高周波誘導炉 鑄造研究用 台車セット式インゴット製造機 550,000円
- ・透過電子顕微鏡 結晶構造解析用 ベリリウム試料 2軸傾斜ホルダー 429,000円
- ・実体顕微鏡（Wi-Fiカメラ内蔵型） 381,150円

＜設備等の整備（メンテナンス）＞

- ・高周波誘導炉設備用炉体修理（100Kg 炉） 7,579,000円
（文部科学省 先端研究基盤共用促進事業（コアファシリティ構築支援プログラム）にて更新再生）
高周波誘導炉（50kg）は老朽化が進行しており、本装置の性能維持および安全な研究活動のために炉体交換を実施した。
- ・JAMP-9500F型 オージェ分光装置イオンガン修理
- ・JSM-6500F型 電子線高圧電源供給用高圧タンク修理
- ・JXA-8230型 電子銃光学系点検整備
- ・JEM-2010型 高分解能観察用LaB6 フィラメント交換
- ・JEM-1400Flash型 汎用型LaB6 フィラメント交換作業
- ・JSX-1000S型 分析チャンバー開閉システムメンテナンス
- ・FTIR/Spectrum One IMAGE光学系調整
- ・マシニングセンタGR400駆動系ユニットメンテナンス
- ・Gatan MonoCL検出システムメンテナンス
- ・超純水装置修繕
- ・JEM-1400Flash型 ステージ不具合調査と修理
- ・CE定期点検
- ・SEM観察前処理用カーボン蒸着装置 ニードルバルブ交換修理
- ・ナノスケールX線構造解析装置修理
- ・JPS-9010型XPSスペクトル異常不具合修理

○人的体制の整備等

- ・共同利用・共同研究および成果の発信を円滑に展開するために、また拠点の事業運営を的確に推進するための拠点業務担当事務職員を学内予算にて1名雇用。
- ・8名の職員が実験・測定等のサポートや各種装置の管理・運営等に当たった。

○学内予算の措置等

- ・学内予算から本拠点の運営に対し設備備品費および事業運営費として約46,524千円を機械器具費、共同利用・共同研究の補助費、施設・設備の整備費、会議運営費、印刷製本費、講演会等の開催費に充当した。また、特別勘定運営費より事務職員1名の雇用分年間4,600千円を人件費として負担した。

- ・電界放出形透過電子顕微鏡JEM-2100F用CMOSカメラ 26,382,400円
透過電子顕微鏡は材研分析機器室の研究支援において最も利用頻度が高く、幅広い研究室に利用される装置である。本設備は、学内最高峰の電界放出形透過電子顕微鏡に装備することで高分解能TEM像を取得することができるCMOSカメラである。
- ・次世代新素材加工用マシニングセンタGR400用新作主軸ユニット 3,342,845円
現有品は通常の高速回転加工型であり、主軸低速回転時の精密加工に対応していない。マシニングセンタの精密加工機能を向上させ、これまで困難であったグラファイト材料などの脆性材料に対し、リーマ（穴あけ）加工等の長身長工具を用いた精密加工が可能となった。
- ・極低加速走査電子顕微鏡JEM-7800F Prime EDS検出器制御システム 2,024,000円
元素分析システム（EDS検出器）を動作させるために必要な制御システムである。定性分析や点分析のみならず、高精度なライン分析・元素マッピング等を行うことができるようになった。本設備を導入することでさらなる利用拡充を図ることができる。
- ・高周波誘導炉 鑄造研究用 台車セット式インゴット製造機 550,000円
鑄造実験時の溶解金属の処理に際し、溶融金属のインゴットを作製できる。現有品は50kg容量であり、100kgの鑄造の際は容量不足である。万全な実験環境の整備ため本設備を導入し、安全な鑄造環境を構築した。

- ・透過電子顕微鏡 結晶構造解析用 ベリリウム試料2軸傾斜ホルダー 429,000円

電界放出形透過電子顕微鏡に使用している現有品は軸動作が不安定であり、試料固定ねじにも不具合が生じている。本設備は2軸で試料を傾斜調整し、電子線に対して結晶方位を正確に合わせることができ、原子配列対応した高分解能像や、高感度でのEDS元素分析、電子線回折取得には必要不可欠である。

- ・実体顕微鏡（Wi-Fiカメラ内蔵型） 381,150円

研磨状態確認や調製作業を容易に行うことができ、Wi-Fiカメラ機能により、外部モニターに観察画面を表示して複数人で同時に観察画面を見ながらディスカッションすることができる。また、本設備により電子顕微鏡の観察前段階であるサンプル前処理工程等をよりスムーズに進行させることが可能となる。

(5) 成果報告・学術交流・アウトリーチ活動

A. ワークショップ・セミナー等

（主催）分析機器講演会

分析機器室の研究支援の一環として、さらには分析機器の有効活用を図るため、装置メーカーによる分析機器講演会を開催。4月は複合ビーム加工システムJIB-4700Fを、12月には電子プローブマイクロアナライザー装置（EPMA）の紹介をメインに行われた。なお、両装置ともにリモート化対応済みであり、当日は共同利用・共同研究先の研究者等も参加した。

日時：4月19日（水） 10：00～12：00、12月6日（水） 10：00～12：00

参加人数：77名（4月）、69名（12月）

（主催）第10回 ZAIKEN Festa（若手研究者によるポスターセッション）

幅広い材料分野の若手研究者が相互理解を深め、異分野交流の促進、研究情報発信の推進を図るための事業として開催。

日時：10月5日（木） 13：30～17：30 対面開催

参加人数：80名

発表者：40名（材研各研究室より32名、学外共同研究機関より8名（鹿児島大学1名、東京都市大学2名、東京海洋大学3名、東京都立大学1名、秋田大学1名）

ポスター審査員：18名、聴講者：22名

最優秀賞1名、優秀賞2名（東京海洋大学、東京都立大学）、奨励賞11名

（主催）材研オープンセミナー

社会貢献の一環として、毎年1回、材料技術に関わるホットなテーマを取り上げ、第一線の講師によるセミナーを広く学内外の人を対象に開催している。当研究所が主催し、多くの学会の協賛を得ている。

テーマ：「レアアース資源の重要性とネオジム磁石の新規リサイクル」

日時：12月15日（金） 13：00～16：50 対面とオンラインによるハイブリッド開催

演題・講演者：「自動車の電動化と資源循環」

小川 和宏（日産自動車株式会社）

「レアアースの供給と課題」

千葉 樹（独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構）

「レアアースの精製錬」

室田 忠俊（株式会社三徳）

「金属マグネシウムを利用した廃ネオジム磁石からのレアアースの回収」

永井 崇（千葉工業大学）

「合金隔膜法をもちいたレアアースの新規リサイクルプロセスの開発」

大石 哲雄（産業技術総合研究所）

参加人数：125名（一般65名、学内60名）

（主催）共同研究成果報告会

令和5年度の共同利用・共同研究採択者を対象にオンラインによる報告会を開催し、それぞれ15分の発表・質疑応答を行った。

日時：3月1日（金） 10:25～17:15 Zoom ミーティングによるオンライン開催

参加者数：49名〔発表者：21名（共同研究15（うち海外5），共同利用6），聴講者：28名（座長・事務局含む）〕

発表テーマ及び発表者

1. 「Quantitative Disorder Analysis and Materials」
Robert Makin (Western Michigan University)
2. 「Conformal prediction for machine learning models of materials properties」
Nguyen Hai Chau (Vietnam National University)
3. 「A photodiode-integrated SPR sensor and applications」
LE Viet Cuong (Vietnam National University)
4. 「プラズマ触媒反応によるCO₂有効利用法の開発」
神谷 憲児（東京農工大学 大学院工学研究院 応用化学部門）
5. 「ポリオキソメタレート物の物性予測システム構築を基盤とした高効率物質変換反応の開発」
上田 忠治（高知大学 教育研究部 総合科学系 複合領域科学部門）
6. 「磁化プラトーを有するトポロジカル半金属RAgGe (R=Dy, Ho) の磁気輸送特性」
鈴木 健士（東邦大学 理学部）
7. 「擬ブルッカイト型Ti酸化物Mg_{1-x}Ti_{2+x}O₅の基礎物性」
奥田 哲治（鹿児島大学 大学院理工学研究科）
8. 「セラミックフィラー/ポリフッ化ビニリデン複合材料の誘電性と熱伝導性の両立」
萩谷 泰斗（東京都市大学 大学院総合理工学研究科）
9. 「リサイクル鋼材を溶解した環境整合型鋳鉄材料の組織制御に関する研究」
平塚 貞人（岩手大学 理工学部）
10. 「製鋼スラグからのリンの回収とスラグ削減の提案」
岩間 崇之（東北大学 多元物質科学研究所）
11. 「銅鉱石処理を目的とした海水浮遊選鉱における海洋性鉄酸化細菌の黄鉄鉱親水化機構に関する考察」
清水 佑馬（東京海洋大学 海洋資源エネルギー学部門）
12. 「透過型電子顕微鏡を用いた硫化物系固体電解質の微細構造解析」
森 茂生（大阪公立大学 大学院工学研究科）
13. 「複合酸化物の照射誘起構造変化」
石丸 学（九州工業大学大学院 工学研究院 物質工学研究系）
14. 「高機能化をめざした液晶分子集合状態の構築」
西山 伊佐（北陸先端科学技術大学院大学 共創的国際研究推進本部）
15. 「構造・組成が制御された遷移金属ダイカルコゲナイドナノチューブの合成と物性」
蓬田 陽平（東京都立大学 理学部 物理学科）
16. 「高分子で調製した形状記憶性フィルムの機能化と評価」
吉田 匠（日本大学 大学院理工学研究科）
17. 「ハイドロキシアパタイトチャンネル内への金属イオンの導入ならびに析出による金属酸化物微粒子の合成」
齊藤 寛治（秋田大学 大学院理工学研究科）
18. 「層端面を豊富に有する層状金属水酸化物の合成と局所構造解析」
村松 佳祐（信州大学 先鋭材料研究所）
19. 「生分解性材料の表面酸化による表面化学修飾」
立岩 丈武（東京大学大学院 農学生命科学研究科）
20. 「Cr³⁺ and Mn⁴⁺ ions for optical thermometry and lighting」
Mikhail G. Brik (University of Belgrade)
21. 「Advanced composites based on TiS₂ and graphene oxide (GO) as versatile capacitors」
Régis GUEGAN (University of Orléans)

※ Zafari Umar 氏（National Academy of Sciences, Republic of Tajikistan）は発表テーマ「First principles calculations of electronic structure and optical transitions in phosphors doped with transition metal ions」でエントリーしていたが、現地の悪天候による電気・通信網の遮断のため、止む無く不参加となった。

B. 報告書・配布物等

・ ZAIKEN TODAY No.22 (発行 5 月)*

令和 5 年度新規嘱任流動研究員 4 名による挨拶・研究紹介

「ナノ材料の優れた特性を解き放つ」 荒尾 与史彦 研究員

「硬く高性能な材料を用いて実現する伸縮可能な電子デバイス」 岩瀬 英治 研究員

「カーボンニュートラル社会を実現する電池の開発」 大久保 将史 研究員

「表面イオニクスで次世代化学を切り拓く」 関根 泰 研究員

・ 材研報告 No.79 (発行 7 月)*

研究題目一覧 (共同研究, 各個研究, 学外研究費による研究)

各研究室の研究成果紹介 (材研研究奨励生含む)

研究業績 (受賞, 著者・論文, 講演・発表)

共同利用・共同研究拠点 (事業報告, 成果報告)

事業報告 (各共同利用設備の利用状況報告, 各種講演会・セミナーの開催報告他)

・ ZAIKEN TODAY No.23 (発行11月)*

研究紹介「ダイヤモンド半導体の社会実装へ向けて」 川原田 洋 研究員

インタビュー「数学的に解析することで無秩序な原子配列に秩序を見出していく」 平田 秋彦 研究員

2022年度 研究業績 (学会等受賞実績)

2022年度 第 9 回 ZAIKEN Festa 受賞者紹介

※ ZAIKEN TODAY と材研報告は電子ファイル (PDF) をホームページに掲載

C. ホームページ・SNS 等による情報発信

4 月～ 材研ホームページにて共同利用・共同研究の公募, 研究活動, 各種行事等のお知らせ・報告, 研究設備に関する情報発信を継続。

<https://www.waseda.jp/fsci/zaiken/>

4 月～ Facebook・X を活用し, 共同利用・共同研究の公募, 研究活動, 各種行事等のお知らせ・報告, 研究設備に関する情報発信を継続。

Facebook <https://www.facebook.com/waseda.zaiken/>

X (旧 Twitter) https://x.com/waseda_ZAIKEN

4 月～ YouTube にて設備・施設の利用方法や研究所が所有する装置とその装置を使用した研究例を紹介する動画などを配信。

＜施設・設備等利用案内＞

加工室利用の心得

＜研究所の装置と装置を使用した研究例の紹介動画＞【補助対象】

(装置名・研究例タイトル・研究室名)

#1 全自動水平型多目的 X 線回折装置 Smartlab

「酸化物ナノ多孔体の精密合成」 (下嶋 敦 研究室)

#2 X 線ラウエ装置およびクリスタルカッター

「絶縁体－金属転移を示す Ti_2O_3 の光誘起ダイナミクス」 (勝藤 拓郎 研究室)

#3 グラファイト加工立形マシニングセンタ

「セミソリッド法による発泡 Al 作製研究」 (鈴木 進補 研究室)

#4 サイリスタ式高周波誘導炉

「フラックスを用いた EV モーターからのレアアース回収」 (山口 勉功 研究室)

#5 複合ビーム加工観察装置

「圧電単結晶薄膜 BAW フィルタの開発」 (柳谷 隆彦 研究室)

#6 電界放出形走査透過電子顕微鏡

「メソポーラスカーボン材料の合成」 (菅原 義之 研究室)

https://www.youtube.com/@waseda_ZAIKEN

以上

西山 伊佐

液晶分子を用いた高機能性単分子膜の作製と構造・物性評価

研究目的

太陽電池や光学素子等のデバイスでは、分子を配向制御するための分子配向膜が重要な役割を果たしている。

省エネルギーの観点から究極に薄い分子配向膜が求められており、液晶分子の自己集合機能を利用した単分子レベルの超薄膜で強い分子配向規制力を有する材料の創出が鍵となっている。

今回の実験では、強い分子配向機能を発現する材料の開発を目的とし、高い秩序度を有する特殊な液晶（スメクチック）と同等の秩序度を有する高秩序度ネマチック液晶材料を得るための方法について検討した（図1）。



図1 本研究の狙い

実験内容と研究成果

2種類の異なるネマチック液晶を混合することによりスメクチック液晶が誘起される材料系に着目し、ネマチックの混合比を適切に設定することで、スメクチックの誘起ではなく「高秩序性ネマチック」が得られる可能性を探った。

図2は液晶評価用セルの両端から液晶Aと液晶Bをセルに注入して中央付近で2種類の液晶をコンタクトさせた様子を偏光顕微鏡で観察した写真である。液晶A及び液晶Bはそれぞれネマチック相を示し、ネマチック相に特有なテクスチャーが観察された。一方、2種類の液晶が接触した中央付近の領域では、ネマチック相とは全く異なり、スメクチック相に特有なテクスチャーが観測され、液晶Aと液晶Bを混合することによりスメクチックが誘起されたことがわかった。偏光顕微鏡観察結果より、スメクチックとネマチックの境界線は極めてシャープであり、液晶Aと液晶Bの成分比を少し変えるだけで、ネマチックからスメクチックに劇的に変化する組成があることが判明した。スメ

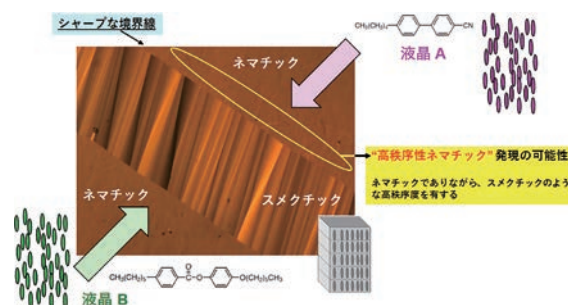


図2 スメクチック誘起現象（コンタクト試験）

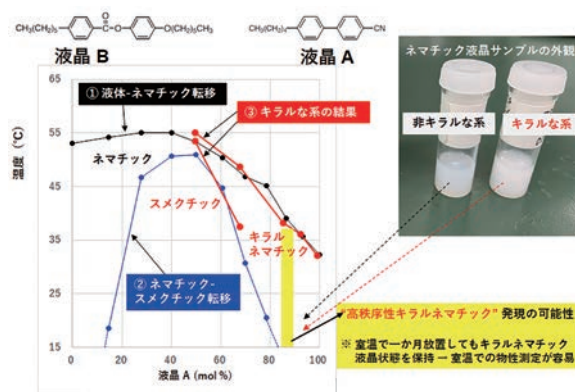


図3 スメクチック誘起現象（相図）

クチックが発現する混合比に極めて近いがスメクチックを誘起せずネマチックのみを示す組成の混合物は、ネマチックでありながらスメクチックのような高秩序度を有する「高秩序性ネマチック」である可能性が示唆された。

次に、液晶Aと液晶Bを混合して相図を作成し、組成比に対する液晶の発現温度と発現する液晶の種類（ネマチックかスメクチックか）を調べた（図3）。図中①の測定点が液体-ネマチックの転移温度、②の測定点がネマチック-スメクチックの転移温度を示している。従って、②の転移を示す組成でスメクチックが誘起されたことになる。実験結果より液晶Aの構成比がおおよそ15～80mol%の混合物で急峻にスメクチックが誘起されていることがわかった。従って、ネマチックでありながらスメクチックのような高秩序度を有する「高秩序性ネマチック」となる組成として、液晶A（85mol%）+液晶B（15mol%）を特定することができた。（なお、この組成比は用いる液晶材料によって異なる数値となるものである。）

以上のように「高秩序性ネマチック」候補の組成が特定

できたので、次にキラリティーを導入した系について研究を展開した。液晶の集合状態はキラリティーの導入によってらせん構造が発現するなど大きく変化した多様化するが、今までキラル液晶についてのスメクチック誘起現象の系統的な研究は行われていなかった。本研究では、キラル化合物を添加した系で液晶Aと液晶Bの相図を作製しアキラルな系と比較した。図3で③の測定点がキラルな系の結果である。キラルな系でも非キラルな系とほとんど同様のスメクチック誘起現象が観測されることがわかった。今回の実験で得られた「高秩序性ネマチック」は、キラルな系、非キラルな系ともに室温で一か月ほど放置しても安定に液晶状態を示しており、室温での応用についての検討、及び、液晶機能の評価のための物性測定に適した材料であるといえる。

本研究は強い配向規制力を有する単分子層からなる分子配向膜を作製し安定化することが最終目的であったが、実験では分子配向膜材料として有力な高秩序性ネマチック液晶の組成を明らかにするにとどまり単分子膜の作製と安定化は達成できなかった。一方、キラルな系でもアキラルな系と同等にスメクチックの誘起現象が起こることを初めて明らかにし、キラリティーに由来する多彩な配向規制力の研究への展開に道筋を示せたことは、当初の計画にはなかった大きい成果となった。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

研究成果については、まだ公表は行っていない。

植田 滋

製鋼スラグからのリン溶出と回収資源化プロセス構築

研究目的

りん資源を持たない日本では製鋼スラグ中のりんを代替資源とすることが検討されている。本研究は、製鋼スラグ中のりんを選択的に分離しりんの代替資源として回収するとともにりんを含まないスラグを製鋼工程にリサイクルすることを目的に、鉱物相制御と溶出制御により製鋼スラグから黄燐やりん肥料などの高付加価値資源の生成とスラグのリサイクルプロセスの構築を目指す。

実験内容と研究成果

製鋼スラグを模擬した試料を高温合成し、浸出・沈殿実験を行い、製鋼スラグからのりんの回収、および浸出残渣リサイクルによるスラグの系外排出量削減の検討を行った。MgO るつばに所定スラグ組成で混合した試薬を装入し、大気雰囲気下1843Kで溶融後、3K/minで徐冷することで、鉱物相制御を行ったスラグを合成した。浸出はスラグ／浸出液比＝4g/400mLとして硝酸を用いてpH＝3に調整しながら行い、沈殿はろ過後の浸出液にNaOH溶液をpH＝7となるように添加した。

表1に浸出に供したスラグと浸出残渣の組成と量、および浸出前後スラグ中の各元素の重量から計算した溶出率を示す。浸出により、スラグ中のりん、カルシウム、けい素の溶出率はそれぞれ92%、98%、75%となり、りんとカルシウムのほとんどは浸出液に溶出する。一方で鉄やマンガンはほとんど溶出しな。その他の元素としては、アルミニウムやマグネシウムの溶出率も低く、カルシウムとけい素は溶出が進んでいる。沈殿処理において生成した沈殿物組成と実験前の浸出液中の元素重量と実験後に生成した沈殿物中の元素重量の比から計算した各元素の沈殿率を表2に示す。表より、84%のりんを沈殿させることができ、沈殿物中の P_2O_5 濃度は24.8mass%となった。浸出処理時の溶出率と沈殿処理時の沈殿率を掛け合わせることで、製鋼スラグからのりんの回収率を計算したところ、りん回収率は78%となった。製鋼スラグの湿式処理により高濃度 P_2O_5 の生成物を高回収率で得られることが分かった。

表1の結果より、スラグの浸出により鉄鋼生産で除去する元素であるりんは除去され、鉄やマンガンといった鉄鋼生産に重要となる元素は残渣中に濃縮されることが分かる。そこで、スラグ浸出残渣を鉄鋼生産プロセスにリサイクルすることを検討した。リサイクルをして鉄やマンガン回収することを考えると、浸出残渣は還元雰囲気の反応器に投入することが望ましい。浸出残渣中に存在するアル

Table 1 Slag compositions and dissolution ratios.

	CaO	P_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	MnO	Al_2O_3	Mass g
製鋼スラグ mass%	28.9	2.5	17.2	29.9	13.2	5.3	3.0	4.00
浸出残渣 mass%	1.2	0.4	8.0	58.0	9.9	16.5	6.1	2.11
溶出率 %	98	92	75	0	60	0	0	

Table 2 Precipitates composition and precipitation ratio.

	CaO	P_2O_5	SiO_2	FeO	MgO	MnO	Al_2O_3	H_2O
沈殿物 mass%	12.9	16.9	35.5	9.1	2.8	2.8	0.6	21.5
沈殿率 %	3	84	11	77	2	32	99	

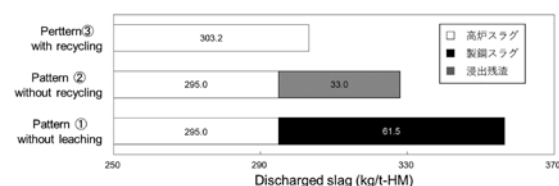


Fig. 1 Total slag discharge for various operating patterns.

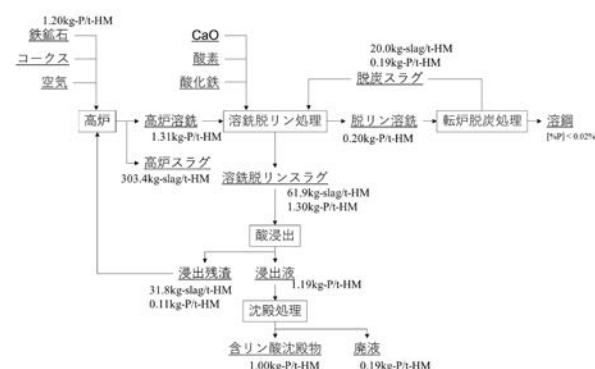


Fig. 2 Slag and phosphorus mass flow in the slag recycling process.

ミニウムやマグネシウムの酸化物は、鉄鋼プロセス内での還元雰囲気ではスラグ相になるが精錬能をほとんど持たない。つまり、クロードリサイクルではスラグ量を単調に増やすのみの存在であるため、これらの酸化物は系外に排出する必要がある。還元雰囲気が望ましいことと、系外排出が必須となることを考えると、製鋼工程でリサイクルするより製銑工程にリサイクルするべきである。リサイクルに際して、浸出残渣中に存在する微量の P_2O_5 がスラグ量増加に影響する可能性があるため、プロセス内でのスラグのマスフローを計算して、スラグ量の変化を見積もった。図1にスラグの系外排出量について浸出ししない場合、浸出してリサイクルしない場合、浸出してリサイクルした場合の計算結果を示す。スラグは浸出処理をしない場合は、スラグの系外排出量は高炉スラグ＋溶銑脱リンスラグの356.5kg/t-HMである。浸出によりりんやカルシウム、け

い素を分離することで、溶銑脱リンスラグは減量され、系外排出量は高炉スラグ+浸出残渣で328.0kg/t-HMとなる。さらに浸出残渣をリサイクルすると浸出残渣から鉄分やマンガンを回収でき、その他の成分は高炉スラグになる。高炉スラグの排出量は増加するが、溶銑脱リンスラグ、あるいは浸出残渣の排出はなくなり、303.2kg/t-HMの系外排出で浸出なしの場合の約85%にまで減量可能である。図2にリサイクルを続けて定常状態に至った時のスラグとリンのマスフローを示す。以上より、製鋼スラグの浸出残渣を製銑工程にリサイクルすることで、スラグの系外排出量を

削減できることが分かった。本研究により製鋼スラグから高りん濃度資源を回収するとともにスラグをリサイクルするプロセスを提案することができた。さらに、製鋼スラグ中にりんを富化したスラグについても同様の実験と検討を行い、こちらもしんの回収とスラグリサイクルプロセスを提案することができた。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)
特になし。

森 茂生

結晶化ガラス $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ のイオン伝導性と微細構造

研究目的

高エネルギー密度と良好な充放電サイクル性能を示すリチウムイオン二次電池は、最近、携帯型電気機器に利用されている。しかし、現在のリチウムイオン電池では、可燃性の有機液体電解質が使用されているため、深刻な安全性の問題がある。そのため、近年、不燃性の無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池が注目されている。全固体電池を実用化するには、不燃性、化学的安定性、および高いイオン伝導率を有する固体電解質の開発が非常に重要である。酸化物系固体電解質は、有機電解液に匹敵する高いイオン伝導率を示し、化学的安定性、高い大気安定性と低い毒性というメリットを有している。一方、酸化物系固体電解質は成形性が低いため、電極材料と固体電解質間に良好な界面を構築することが難しいという課題がある。高温焼結法を用いると、電極材料と固体電解質との間で化学反応が生じ、副次的な化合物が生じることがあり、低温で合成できる高い成形性とイオン伝導性を有する酸化物系固体電解質の開発が重要である。最近の研究によると、 Li_4GeO_4 は 250°C で合成することが可能であり、空間群 $P6_3/mmc$ を有する六方晶構造を持つ結晶相が焼成できることが明らかにされている。さらに、 Li_4GeO_4 に Li_2SO_4 を添加することにより、高いイオン伝導性を有し、さらに成形性が改善されることが報告されている。特に、 $\text{Li}_{4-2x}\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$ は空間群 $Pnma$ に属するリチウム超イオン伝導体 (LISICON) と同じ結晶構造を有する結晶相が得られ、 $x=0.2$ の場合、イオン伝導度は室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ を超えることが報告されている。

本研究では、結晶化ガラス $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ における結晶相と非晶質相から構成される正極材料に着目する。結晶化ガラス材料のイオン伝導性には、結晶構造や非晶質相と結晶相の存在割合 (結晶化分率) や結晶相/非晶質相との界面構造等が大きく影響することが示唆されている。そこで、透過型電子顕微鏡法を用いて、結晶化ガラス $x\text{Li}_4\text{GeO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4$ の結晶構造や微細構造を調べ、イオン伝導性に与える微細構造の影響について検討し、高いイオン伝導性と良好な正極/固体電解質界面を有する正極複合材料の合成指針を得ることを目的とする。

実験内容と研究成果

本研究では、酸化物固体電解質 Li_4GeO_4 と $80\text{Li}_4\text{GeO}_4 \cdot 20\text{Li}_2\text{SO}_4$ ($\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$) ガラスセラミックスから成る結晶/非晶質複合材料に着目する。結晶/非晶質複合材料の

イオン伝導性には、結晶構造や非晶質相と結晶相の存在割合 (結晶化分率) や結晶相/非晶質相との界面構造等が大きく影響することが示唆されている。本研究では、結晶化ガラス状態において、高分解能 TEM 観察や電子回折を用いた二体相関分布関数 (PDF) 解析を行うことにより、 Li_4GeO_4 と $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ ガラスセラミックスの非晶質構造およびナノ結晶の構造的特徴を明らかにしていく。

Fig. 1 は、 Li_4GeO_4 および $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ 試料の ex-situ TEM 観察を行った結果を示している。Fig. 1 (a) は、メカニカルミリング法で作製した Li_4GeO_4 as-milled の暗視野像と電子回折図形である。回折パターン中にはハローパターンと Debye-Scherrer リングの共存が観察された。また、暗視野像中には、サイズが約 17nm のナノ結晶がアモルファス母相中に析出していることが分かった。一方、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ as-milled 試料は、Fig. 1 (b) に示すように $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ の電子回折パターン中には、ハローパターンのみが観察された、このことから、本試料は、ほぼ完全にアモルファス構造であることが分かった。このことは、 Li_4GeO_4 材料に Li_2SO_4 を添加すると、アモルファス相がより安定することを示している。Fig. 1 (c) は、 250°C で熱処理した Li_4GeO_4 の暗視野像と電子回折パターンである。 250°C で熱処理を行うことにより結晶化が進行し、ナノ結晶のサイズが約 27nm に増加していることが分かった。 250°C で熱処理した $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ 試料の暗視野像を Fig. 1 (d) に示している。結晶相の粒子サイズは平均として約 47nm であることがわかった。また、電子回折パターン中には、赤い円で示されているように、ハローパターンに上に回折スポットが観察された。これらの回折スポットは、面間距離が $4.10\text{\AA}$ の格子間隔に対応しているおり、

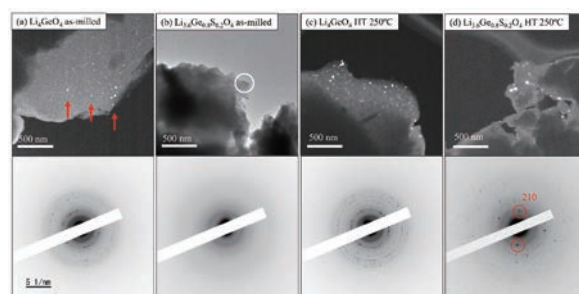


Fig. 1 (a) Dark-field TEM image of as-milled Li_4GeO_4 , (b) bright-field TEM image of as-milled $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$, (c) dark-field TEM image of Li_4GeO_4 HT 250°C , and (d) dark-field TEM image of $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ HT 250°C . The corresponding electron diffraction patterns of the samples are shown below their TEM images.

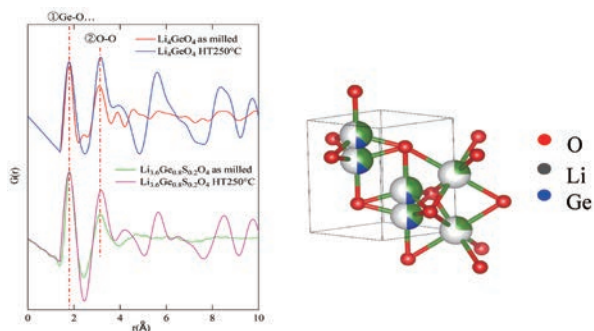


Fig. 2 (a) The PDF results of each sample. (b) Crystal structure of the hexagonal Li_4GeO_4 , in which the hexagonal structure is shown to be constructed from O atoms, and Li or Ge atoms randomly occupy tetrahedral and octahedral sites.

LISICONの(210)格子面に対応する面間隔であることが分かった。この結果から、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ は250℃近傍で、LISICON結晶相が析出することが見いだされた。

Fig. 2 (a) は、PDF解析結果である。1.79Åと3.12Åに著しいピークが現れた。Fig. 2 (b) に Li_4GeO_4 の六方晶構造を示す。アニオン(O)は六方最密充填構造を構築し、カ

チオン(Li, Ge)は四面体間隙と八面体間隙にランダム的に占有している。したがって、 Li_4GeO_4 のPDF結果の中では、1.79Åのピークは、 LiO_4 または GeO_4 四面体の中心の原子から頂点の原子までの平均距離を表している。いわゆるLiあるいはGeとOの平均距離を表している。 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ のPDF結果では、1.79Åのピークは、追加のS原子も四面体サイトを占めており、中心原子から頂点原子までの平均距離にほとんど変化がないことを示している。3.12Åに2番目の目立つピークは、四面体のO-O相関の距離を表している。さらに、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ as-milledのデータでは、3.12Åを超える鋭いピークは観察されなかった。これは、アモルファス相に長距離秩序が失ったことを意味している。一方、 Li_4GeO_4 および $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$ ガラスセラミックのデータの3.12Åを超えるピークは、結晶化後の構造の長距離秩序が現れることが分かった。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)
特になし。

上田 忠治

ポリオキソメタレート（POM）の物性予測システム構築を基盤とした高効率物質変換反応の開発

研究目的

ポリオキソメタレート（POM）の組成および構造を制御した高機能性環境触媒材料を合成するとともに、その化学的性質を計算化学による理論的な解析と実験的なデータとの比較によって、POMの物性予測可能なシステムを構築する。これによって、目的の反応に対して適切な触媒を理論的に選択することが可能となることから、本研究は省エネルギーに資する研究を展開する。

高い酸性度および高い酸化力を示すPOMを利用した触媒反応開発は、活発に行われているが、使用されているPOMの種類は非常に限定されている。本共同研究によって創出されるPOMの物性予測システムを使えば、目的の化学反応に最適なPOMを選択出来るようになるとともに、その触媒反応効率も飛躍的に向上することが予想される。つまり、高い酸性度と高い酸化力を有する触媒が必要不可欠な物質変換反応が含まれるバイオマス、創薬化学、石油化学等の分野の研究との融合が推進できる。

実験内容と研究成果

下記の通り、今年度の研究計画（灰色部分）と、実際に得られた研究成果を示す。

(A) 新規M-S-POMの電気化学的酸化還元測定および定量的解析

新規M-S-POM（ $[\text{S}_2\text{MW}_{17}\text{O}_{61}]^{n-}$ 、 $[\text{SMW}_{11}\text{O}_{40}]^{n-}$ ）を、有機溶媒およびイオン性液体などの溶媒に溶かし、その電気化学的酸化還元挙動を、サイクリックボルタンメトリー（CV）やフーリエ変換交流ボルタンメトリー（FT-ACV）によって詳細に調べる。それらのデータから、各M-S-POMの電子移動速度等の電気化学パラメータを算出する。さらに、POMの組成および測定に使用した電極材料と各種パラメータとの関連性を明らかにする。

アセトニトリル中における、 $[\text{SVW}_{11}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{VW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ の電気化学酸化還元における電子移動速度定数を、フーリエ変換交流ボルタンメトリー（FT-ACV）の測定と解析によって算出した。これらのPOMは、第1還元と第2還元で、還元される部位が異なる。つまり、電位移動速度が還元部位によって異なるのかどうかを明らかにすることを目的として研究を行った。これらの3つのPOMについてFT-ACVの測定結果とシミュレーションの結果から算出した電位移動速度定数を図1に示す。第1還元については、最終的に還元される部位が異なる

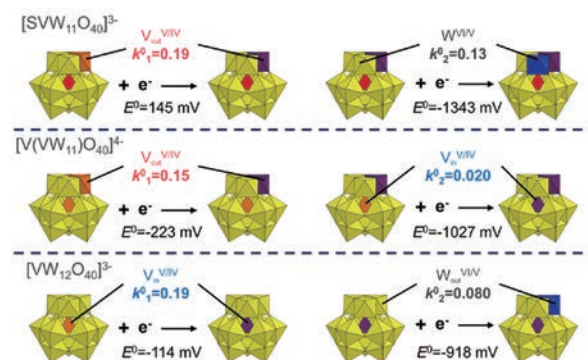


図1 $[\text{SVW}_{11}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{VW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{V}(\text{VW}_{11})\text{O}_{40}]^{4-}$ の第1還元と第2還元の電位と電子移動速度定数

とは言え、電極からPOMに電子が移動するときはPOMの表面を通過するため、その移動速度については、それほど差がなかったと考えられる。一方、第2還元については、一つ目の電子が入っているため、静電反発から全体的に移動速度が、1電子目に比べて遅くなっている。特に、 $[\text{V}(\text{VW}_{11})\text{O}_{40}]^{4-}$ については、骨格部分のバナジウムがV（IV）に還元された後で、2電子目が中心のバナジウムに到達するには、他の2つのPOM以上の負電荷の反発を受けるため、特に速度が遅くなっていると考えられる。

(B) POMの量子化学計算による電気化学的酸化還元反応機構の解析

M-S-POM自身の量子化学計算を行って、M-S-POMの電子状態を明らかにする。POMの組成および構造による酸化還元電位の差、各種イオンおよび分子との相互作用する部位の特定を行う。これらの量子化学計算は、実験から得られるデータを最大限利用して行う。

Keggin型構造の $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ （X=B, Al, Ga, Si, Ge, P, As, S; W=Mo, W）の α 体と β 体（図2）のDFT計算によって、 H^+ が最も相互作用しやすい酸素位置を算出するとともに、酸化還元電位とPOMの電荷および結合次数との相関関係を明らかにすることを試みた。計算条件と

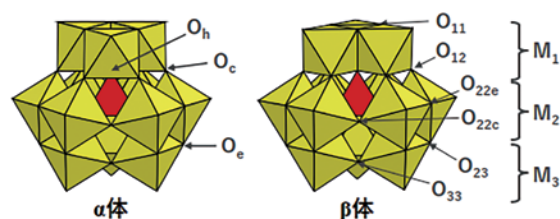


図2 α および β -Keggin型POMの構造と、各酸素部位の名称

しては、SDD/pp-cVDZを使用した。 $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$ の各酸素部位に H^+ を着けて生成エネルギーを計算し、自身の生成エネルギーとの差を H^+ の吸着エネルギーとして計算した。 α 体については、骨格部分がMoおよびWに関係なく $\text{X}=\text{P}$, As SのPOMの場合は、 O_c 位置に H^+ がある場合が安定であった。一方 β 体については、骨格部分がMoの場合は、すべて O_{12} 位置に H^+ がある場合が安定であった。骨格部分がWの場合は、 $\text{X}=\text{B}$, Al, GaのPOMが O_{22c} の位置に H^+ がある場合が安定であったが、それ以外のPOMについては O_{12} の位置に H^+ がある場合が安定であった。また、各POMのHOMO-LUMOのバンドギャップを計算した。 $\text{X}=\text{B}$ 以外はPOMの電荷が小さくなるにつれてバンドギャップの値が小さくなった。また同じ組成のPOMの場合は、 α 体よりも β 体のバンドギャップの値が小さくなった。この計算結果は、実際に観測される酸化還元電位の変化を再現している。中心原子と結合している酸素と骨格金属との結合次数およびPOMの電荷と H^+ の最安定化吸着エネルギーおよびHOMO-LUMOのバンドギャップ

との関係を調べた結果、それぞれ高い相関を示した。このことは、合成単離が困難な β 体の物性を予測できることを示している。同じ手法を用いて他のPOMへも適用することで、POMの物性を理論的に解明できると期待できる。

研究成果の公表状況

(論文, 国際・国内会議, 学会発表, 特許等の知財)

- 1) H. Sampei, H. Akiyama, K. Saegusa, M. Yamaguchi, S. Ogob, H. Nakai, T. Ueda, Y. Sekine, Factors Governing Protonation of Keggin-type Polyoxometalates: Influence of Core Structure in Clusters, *Dalton Trans.*, 投稿中
- 2) S. Azuma, Y. Eguchi, N. Yamasaki, S. Ogo, S-X. Guo, A. M. Bond, J. Zhang, T. Ueda, Electrode Kinetics for the Reduction of Central Hetero $\text{V}_{\text{in}}^{\text{V}}$ and Framework Addenda $\text{V}_{\text{out}}^{\text{V}}$ and W^{VI} atoms in the $[\text{V}_{\text{in}}\text{V}_{\text{out}}\text{W}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ Polyoxometalate: Comparisons with $[\text{SV}_{\text{out}}\text{W}_{11}\text{O}_{40}]^{3-}$ and $[\text{V}_{\text{in}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, *Electrochim. Acta*, 投稿中

平塚 貞人

リサイクル鋼材を溶解した環境整合型鋳鉄材料の組織制御に関する研究

研究目的

鋳鉄製鋳物の溶解原材料として、鉄鋼リサイクル材が用いられるが、最近、Mnを2%前後含有するハイテン材を用いた場合、作製した鋳鉄製鋳物の黒鉛粒数が低下したため、伸びが低下し、JIS規格FCD450（引張強さ450MPa以上、伸び10%以上）を満たさなくなった。そこで、リサイクル材を用いて溶解した球状黒鉛鋳鉄製鋳物でも黒鉛粒数を増加させることができる球状化剤の開発が求められている。

本共同研究では、リサイクル材を有効使用して溶製した球状黒鉛鋳鉄の引張強さや低温衝撃特性に及ぼす球状化剤の影響について調べることを目的とする。

実験内容と研究成果

試料は3.8mass%C（以下mass省略）、2.0、2.3、2.6%Si、0.3%Mn、0.01%P、0.02%Sとし、3kHz50kW高周波誘導炉を用いて鋳鉄、リサイクルハイテン材、Fe-Si、Fe-Mnを溶解し、最高溶解温度1500℃まで昇温後、1480℃でFe-45.1%Si-5.09%Mg合金（M系球状化剤）またはFe-45.34%Si-6.72%Mg-0.78%La合金（La系球状化剤）を用いて、サンドイッチ法にて球化处理を行った後、Fe-74.6%Si接種剤を用いて0.2%接種処理を行い、二次接種として接種剤を0.1%添加し、1380℃で、発光分光分析用金型、引張試験用Yブロック砂型に注湯した。

また、鋳込んだYブロック試料について熱処理も行った。熱処理条件は、900℃に昇温後、4時間保持し、4時間炉冷する場合（熱処理1）と、900℃に昇温後10時間保持し、4時間炉冷する場合（熱処理2）の2条件とした。

その後、作製した試料について組織観察、引張試験、シャルピー衝撃試験（-20℃）及び組織観察を行った。

図1にSi量と引張強さとの関係を示す。鋳放し（熱処理無）の場合、Si量が増加してもM系球状化剤の試料、La系球状化剤の試料共に引張強さに大きな差はなく、400MPa以上の引張強さを示した。

熱処理を施すと引張強さは減少した。これは、熱処理により増加したフェライト面積率に依存すると考えられる。FCD 400-18Lの引張強さ400MPaを基準として比べて見ると熱処理をした試料では、La系球状化剤の試料は引張強さの基準を満たしている。

図2に熱処理条件ごとのSi量とシャルピー衝撃値の関係を示す。鋳放し（熱処理無）の場合、M系球状化剤の試料、La系球状化剤の試料共にFCD 400-18LでのJIS規格、

M系球状化剤：実線 ●熱処理なし、▲熱処理1、■熱処理2
La系球状化剤：点線 ○熱処理なし、△熱処理1、□熱処理2

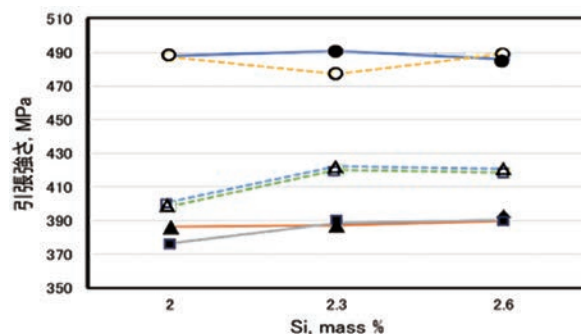


図1 Si量と引張強さの関係

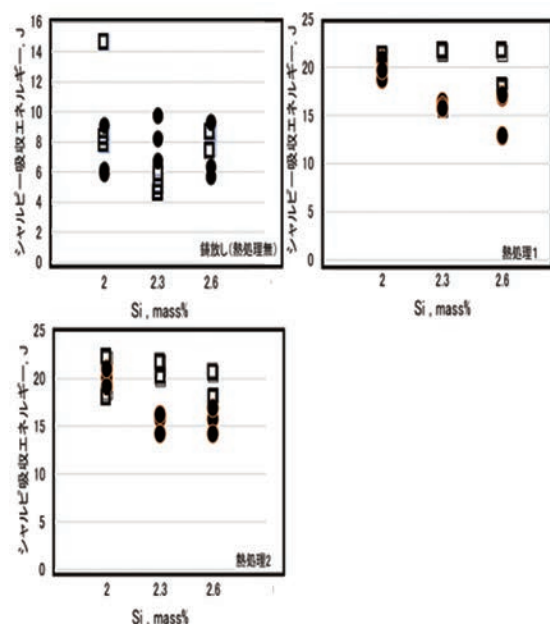


図2 Si量とシャルピー衝撃値との関係

9Jの衝撃エネルギーを下回っている。熱処理を施した場合、M系球状化剤の試料とLa系球状化剤の試料共に基準の9Jを満たしていた。

球状黒鉛鋳鉄の機械的性質に及ぼすSi量、熱処理と球状化剤の影響について調べた結果、以下の結論を得た。

- 1) 熱処理を行い、フェライト組織が増加することで低温衝撃値が増加する。
- 2) 熱処理を施したLa系球状化剤の試料が、FCD400-18Lの基準を満たしている。

応募時の申請で掲げた予想成果に対し、La系球状剤を使用した場合にリサイクル銅材を有効処理できる方が明らかにし、目的を達成できた。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

櫻井航，平塚貞人，小綿利憲，山口勉功，吉田誠：球状黒鉛鑄鉄の低温衝撃特性に及ぼす球状化剤の影響，第182回鑄造工学大会講演概要集，182 (2023) 55

宗像 文男

環境整合的なフォノンクス材料の物性及び組織制御に関する研究

研究目的

エンジン部材、タービン、ターボチャージャ、電気自動車及びドローン用のモーターの各摺動部に加えてセンサ・アクチュエータなどの圧電振動デバイスでは、有効な排熱経路の構築する事がエネルギーの効率的利用を実現し、システムのエネルギー変換効率向上、しいては省エネルギーに貢献することが研究の狙いとなる。特に、コンポジット材料の作製過程において「自己組織化プロセス」を用い、従来の圧電機能と新規付与機能を合わせもったハイブリット複合材料の開発を目指す。特に2023年度は、高圧電特性と高熱伝導性を併せ持ったハイブリット機能付与型複合材料組織を実現する事が目的とした。

実験内容と研究成果

2023年度は、圧電性の向上に高誘電性チタン酸バリウム (BT) を、熱伝導性の改善に高熱伝導窒化ケイ素 (SN) を同時添加し、「粒子群が高度に分散させたハイブリット材料組織の構築」を目指した。さらに、マルチフラクタル数理モデルを適用して、添加フィラーの分散性や連結性を解析し、環境調和性が高く、省エネルギー性に優れた材料組織の設計・構築を行うことを目的とした。

そこで、圧電体ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 母材へのBT及びSNの各々の添加剤が誘電特性及び熱伝導性に及ぼす影響を検討した。得られた結果を図1に示す。この図から明かなようにBT添加は誘電特性の向上に有効であるが、SN添加はBruggeman—modelに従った挙動を示し、顕著な改善は見られなかった。一方、熱伝導に関してSNは特性向上に大きく貢献しているが、BT添加は誘電特性と同様にBruggeman—modelに従って変化していた。この様に添加するフィラーにより材料特性への影響が異なる。

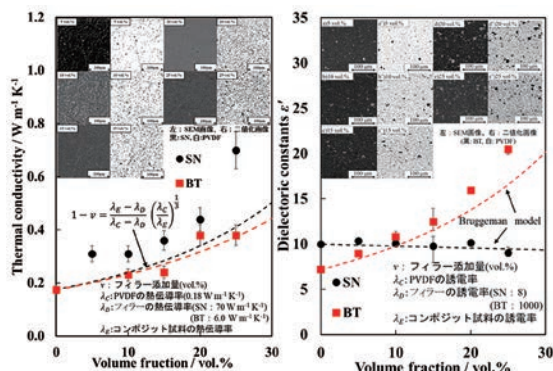


図1 自己組織化プロセスによる凝集体の形成とPVDFコンポジットの熱伝導率(左)と誘電率(右)

り、材料組織形成の違いが材料性能に影響する事が示唆された。実際に図1中に示した走査電子顕微鏡観察 (SEM) 画像について行ったマルチフラクタル解析から、SN粒子は粒子群を形成しやすく、粒子群はネットワーク化しやすいことが示された。一方、BT粒子は粒子群を形成するが、粒子群同士の連結成長は十分ではなくネットワークを十分に形成できていない事が示唆された。これらの結果は、本年度の目標としてきたマルチ機能を持ったハイブリット材料組織を構築するうえで、基礎となる成果である。即ち、図2に示すBT粒子群とSN粒子群の分散状態を考えたフィラーの配置に制御できれば、複数機能の両立が実現可能になる。この知見を基に、あらかじめBTとSNを各々含有したPVDFコンポジットシートを成形し、このシートを重ねてパイをこねるように折り返しを繰り返すことで二つの成分の層が交互になるシートの成型を試みた。得られた組織のSEM画像を図3に示す。概ね目的の組織が得られている。

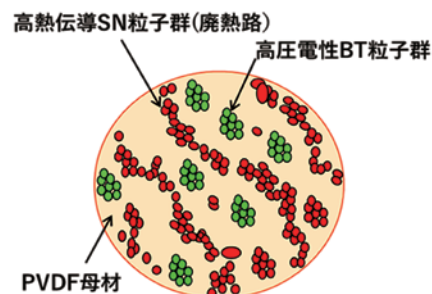


図2 高熱伝導及び高圧電性複合フィラー組織

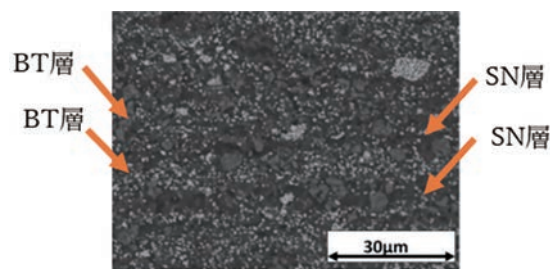


図3 BT層(白い粒子層)とSN層(黒い粒子層)が交互に積層した組織のSEM像

2024年度はこの材料組織を基礎にマルチ工ハイブリット材料組織を用いて、マルチ機能性ハイブリット材料の創成を目指す。

研究成果の公表状況

(論文, 国際・国内会議, 学会発表, 特許等の知財)

論文

・荻谷泰斗, 古根村亮, 山崎陽菜, 佐藤圭, 気谷卓, 川路

均, 平田秋彦, 宗像文男, 「セラミックフィラー凝集体がポリフッ化ビニリデン複合材料の熱伝導性および誘電特性に与える影響」, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 31 (2024) 7月号掲載予定.

GUEGAN Régis

Advanced composites based on TiS_2 and graphene oxide (GO) as versatile capacitors

Aim of the research project

Due to their excellent conductivity, moderate band gap and good mechanical strength, transition metal dichalcogenides (TMDS) represent versatile materials for possible applications in the field of energy: electrodes, and or supercapacitor for instance. Their conductivity is principally driven by the concentration of charged impurities, while the band gap can be adjusted by controlling the number of TMDs nanosheets. The improvements their properties can be significantly enhanced through their association with further 2D nanocrystals or nanosheets such as graphene or reduced graphene oxides (rGO). The purpose of the research project consisted in the synthesis of rGO/ TiS_2 composites for different ratio and lateral size of the components and to determine their electrochemical properties after a fine characterization of their structures and morphologies.

Contents and results of the research

1. Graphite oxide was synthesized based on the modified Hummer's method and was also thermally reduced
2. Graphene oxide (GO) was properly dispersed in aqueous media at a concentration
3. The lateral size of GO nanosheets could be drastically

reduced by using ultrasonic treatment

4. Titanium disulfide nanosheets were successfully synthesized from a TiS_2 powder and the intercalation of Li^+ ions within the layered material leading to the delamination of LiTiS_2 nanosheets as supported by complementary analyses
5. As for GO, the lateral size of TiS_2 nanosheets was reduced as well by using ultrasounds at high power
6. Due to their opposite electrical charges, both GO and LiTiS_2 nanosheets were easily associated in a colloidal dispersion
7. The different GO- TiS_2 composites were characterized by a set of complementary techniques: TEM, SEM and the electrochemical properties were also determined
8. The resulting nanocomposites exhibited different organization depending on the lateral size of the individual GO and TiS_2 nanosheets
9. The electrochemical properties of the nanocomposites appeared to be enhanced in contrast to bulk GO

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

A paper is currently under preparation and will be submitted as soon as possible

Ralf RIEDEL

Ternary Nitride Ceramics as Superhard Materials

Aim of the research project

In order to achieve prolongation of service life of various types cutting tools and sliding parts, superhard materials are extremely important.[1] Diamond is known as the hardest material, but additional superhard materials are required for their application to various fields. So far binary nitride superhard materials such as cubic boron nitride and cubic silicon nitride have been developed and their properties were reported. In addition, theoretical calculation studies predicted high hardness of binary nitrides, which have not been prepared.[2] Thus, research for finding new superhard materials is still important challenges. Although binary nitrides have attracted huge attention, research on ternary nitrides has been limited.[3]

To prepare superhard materials, high-pressure-high-temperature (HP-HT) process has been typically employed, since they are stable at a high temperature-high pressure region. It is possible to prepare high-pressure phases by the HP-HT treatment of ambient-pressure phases. On the contrary, it is also possible to prepare high-pressure phases by combining the HP-HT treatment and solid state metathesis reaction, latter of which involves the exchange of atoms between two starting compounds to form a new product. Thus, the appropriate combination of starting materials for HP-HT processes would be the key for achieving the goal, the discovery of a new superhard ternary nitride, and development of preparation methods for ternary nitrides is thus required.

In this study, we prepared LaWN_3 by combination of the HT-HP treatment and the solid state metathesis reactions with two sets of starting compounds by using lithium nitride, Li_3N , or sodium azide, NaN_3 , as a nitrogen source and metal chlorides, LaCl_3 and WCl_6 , as metal sources, and formed crystalline phases were analyzed.

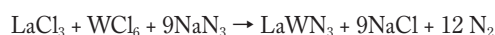
Contents and results of the research

First, we performed the preparation of LaWN_3 by the reported starting materials, LaCl_3 , WCl_6 , and Li_3N based on the following reaction.[3]



The starting materials were mixed in an inert atmosphere, and the mixture was placed in a belt-type high pressure apparatus. The solid state metathesis reaction was conducted at 5.5 GPa and 1300 °C for 1 h. LiCl was removed by washing with hot water. The product was analyzed by XRD, and the major diffraction peaks were similar to XRD patterns of LaWN_3 and its solid solution, $\text{LaWO}_{0.6}\text{N}_{2.4}$. Thus, obtained phase could be expressed with a composition formula, $\text{LaWO}_x\text{N}_{3-x}$. The formation of LaWN_3 -type compound is consistent with a previous study.[3]

Then, we tried to prepare LaWN_3 by the solid state metathesis reaction using sodium azide based on the following reaction.



The starting materials were mixed in an inert atmosphere, and the mixture was placed in the same belt-type high pressure apparatus as mentioned above. The solid state metathesis reaction was conducted at 5.5 GPa and 1000 °C for 1 h. NaCl was removed by washing with hot water. The major phase in the XRD pattern of the product was also $\text{LaWO}_x\text{N}_{3-x}$. Thus, two different sets of starting compounds are both appropriate for the preparation of the LaWN_3 -type compound *via* solid state metathesis reactions at high temperature and high pressure.

We will further try to synthesize ternary nitrides via solid state metathesis reactions by using lithium nitride and sodium azide as nitrogen sources.

- [1] Z. Zhao *et al.*, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **46**, 383 (2016).
- [2] A. M. Tehrani and J. Brgoch, *J. Solid State Chem.*, **271**, 47 (2019).
- [3] W. Sun *et al.*, *Nat. Mater.*, **18**, 732 (2019).
- [4] R. E. Treece *et al.*, *Comment. Inorg. Chem.*, **16**, 313 (1995).
- [5] S. Matsuishi *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **315**, 123508 (2022).

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

None

堀部 陽一

非鉛系圧電材料ビスマス系ペロブスカイト酸化物の合成および評価

研究目的

本研究では、ペロブスカイト型ビスマス系強誘電材料BiFeO₃およびペロブスカイト型遷移金属酸化物RMO₃ (R: 希土類元素・M: 遷移金属元素) の混晶系セラミックス材料において、環境負荷が高い鉛を使用しない高性能圧電材料の開発を行うことを目的とする。従来の研究から、BiFeO₃およびサマリウム系鉄酸化物SmFeO₃との混晶系薄膜材料において鉛系圧電材料に匹敵する巨大な圧電応答が報告されており、強誘電菱面体晶相-常誘電斜方晶相境界組成近傍に出現する反強誘電斜方晶相の重要性が議論されている。すなわち薄膜試料における大きな圧電応答は、混晶系材料に由来する結晶構造の空間的揺らぎが起源であると考えられる。そこで本研究では、ビスマス系強誘電材料BiFeO₃を基として様々なペロブスカイト型遷移金属酸化物との混晶系材料の作製を行い、その局所的結晶構造およびナノ構造を明らかにすることにより、非鉛系高性能圧電セラミックス材料の開発を試みる。本研究の目的実現のため、(1) ビスマス系強誘電材料BiFeO₃と遷移金属酸化物RFeO₃ (R: 希土類元素) との混晶系セラミックス材料における結晶学的・組織学的特徴の解明、(2) BiFeO₃およびBiMO₃ (M: 遷移金属元素) との混晶系セラミックス材料における結晶学的・組織学的特徴の解明、の2段階の達成目標を掲げて研究を進める。本研究の結果、高効率な電気-機械応答による省エネルギー化が可能な、環境負荷が高い鉛を使用しない圧電材料の実現が予想される。

実験内容と研究成果

本研究目的達成のため、本年度はBiFeO₃およびペロブスカイト遷移金属酸化物BiMO₃ (M: 遷移金属元素) との混晶系セラミックス材料における組織学的特徴について明らかにすることを目指して研究を行った。具体的には、Biサイトの一部に希土類元素Ndを置換したBi_{1-x}Nd_xFeO₃セラミックス試料を作製し、得られたセラミックス試料においてTEMを用いた暗視野法によるナノ組織観察を行った。

本研究には、固相反応法により作製したセラミックス試料のうち、超格子反射が最も明瞭に現れるB_{0.85}Nd_{0.15}FeO₃組成のものをを用いた。粉末X線回折法を用いた試料評価を行うとともに、平均構造の詳細を調べるため放射光X線回折測定を行った。TEM用試料は、粉碎法およびイオンミリング法を用いて作製した。TEM観察には、JEM-3000F (加速電圧: 300kV) を用いた。

B_{0.85}Nd_{0.15}FeO₃の室温において得られた[100]入射の電子回折図形中には、強い強度の基本格子反射に加えて、2倍および4倍超構造の存在を反映する超格子反射が見出された。実際に、撮影された一連の回折図形から作製した3次元逆格子には、[001]^{*}、[110]^{*}、および[111]^{*}方向に沿った2倍および4倍周期の超格子反射が明瞭に見出された。この結果と強誘電菱面体晶構造および常誘電斜方晶構造の逆格子を比較することにより、本系における超構造は、変調ベクトル $\vec{q} = (1/2, 1/2, 0)$ 、 $(1/4, 1/4, 0)$ 、 $(0, 0, 1/4)$ 、および $(1/4, 1/4, 1/4)$ と関係する超周期の存在により特徴付けられることが明らかとなった。

1/2 1/2 0 タイプおよび1/4 1/4 0 タイプ超格子反射を用いて結像した暗視野像中には、反位相境界の存在を示す線状コントラストが観察された。図1に、B_{0.85}Nd_{0.15}FeO₃における4倍超格子反射を用いて結像された暗視野像を示す。電子入射方向は、[001]^{*}方向にほぼ平行である。暗視野像中には、超構造の位相ズレに関係した反位相境界が線状コントラストとして観察される。同様のコントラストは、2倍超格子反射暗視野像においても見出され、4倍超構造が2倍超構造と土台として出現していることを示唆している。

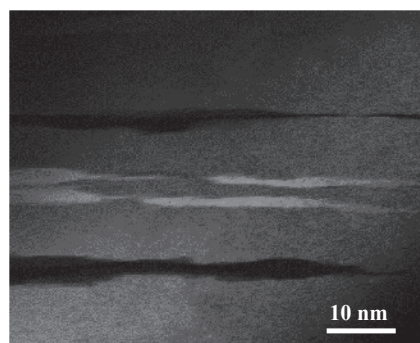


図1 Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO₃における超格子反射暗視野像形

これらの結果を元に群論的考察を行った結果、本系における4倍超構造は、横波変位モードである Δ_5 モードおよび Σ_3 モードの凍結によるものであることが示唆された。これらの反位相境界の存在は、本系における反強誘電変位の存在を示唆している。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財) 無し。

鈴木 健士

トポロジカルジントル相の熱電特性

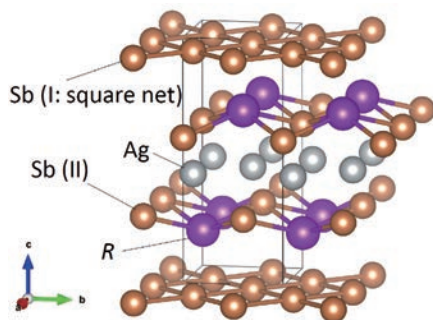
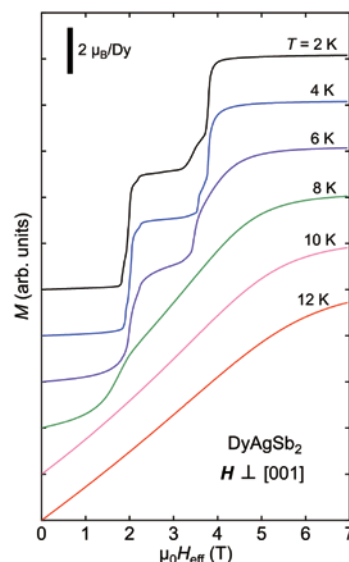
研究目的

トポロジカル半金属はフェルミ準位近傍に線形分散したバンドの交差点を持っており、その特徴的な電子バンド構造から熱電変換材料の候補として注目を集めている。また、ジントル相は特有の化学結合により電子構造が安定化される物質群であり、フェルミ準位近傍に現れる共有結合性のバンドが高い熱電変換効率を示し得る事が知られている。本研究ではこれらのコンセプトを統合し、「トポロジカルジントル相」の熱電変換材料としての有用性を明らかにする事を目的とする。

実験内容と研究成果

本研究では希土類金属間化合物DyAgSb₂を対象とし、金属フラックス法による単結晶育成と磁場下における輸送特性の測定を行った。一般にHfCuSi₂型構造をとるRAgSb₂ (R=希土類)は、図1の様にSbが正方格子を形成する層状結晶構造を持っており、Sbの超原子価結合[形式的価数 $R^{3+}Ag^+(Sb_4^{3-})(Sb_{11}^{3-})$]によって構造が安定化されている金属間化合物(ジントル相)と分類される。また、Sb正方格子に対してR-Ag-Sbからなる層が面内方向で2倍の大きさの単位構造を有する事から、Sb正方格子の形成する電子バンドに対する折り返しが起こっており、フェルミ準位近傍において線形分散したバンドの交差を持つトポロジカル半金属としての性質も併せ持つ。本研究では、磁性を通じたバンド構造制御に関する発展的な研究の可能性も踏まえ、特に、磁化プラトーを示す事が知られているDyAgSb₂を対象とした。

DyAgSb₂単結晶試料は、Sbをフラックス材とする真空封入下での金属フラックス法により育成し、約1.5×1.5×0.1 mm³程度の板状結晶を得た。粉末X線回折ピークプロファイルはHfCuSi₂型構造により説明できるものであり、

図1. HfCuSi₂型RAgSb₂の結晶構造図2. DyAgSb₂の磁化プラトー

これから求めた格子定数は過去の報告[M. Brylak et al., J. Solid State Chem. 115, 305 (1995)]と良い一致を示した。また、(001)面内への磁場印加の下での磁化測定から、本研究で育成した試料が $T_N = 9.4$ Kにおいて反強磁性転移を示すと共に、 T_N 以下の温度で特徴的な磁化プラトーの振舞を見せる事が示された(図2)。これらの結果も過去の報告[K. D. Myers et al., J. Magn. Magn. Mater. 205, 27 (1999)]と良く一致しており、電子物性の観点からも単結晶育成に成功している事が示されている。

電気的な輸送特性については、室温以下の全温度領域における金属的な振舞に加え、磁性転移及び磁化プラトーの転移において電気抵抗率の非単調な温度・磁場依存性が観測されており、スピン及び磁気的ドメインの揺らぎが系の輸送特性を理解する上で重要な役割を果たす事が明らかとなった。現在は熱電輸送係数の測定を進めており、本年度得られた結果と合わせて熱電変換材料としての評価を行う予定である。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

【研究会発表】

1. 織田百合奈, 井上悠, 三河亮介, 勝藤拓郎, 鈴木健士
「3重縮退点を持つ三方晶PtBi₂におけるドーピング効果」第17回東邦大学複合物性研究センターシンポジウム, 2023年12月

2. 日下部颯也, 三河亮介, 武井春樹, 勝藤拓郎, 川攄義高, 鈴木健士「磁化プラトーを持つ磁性トポロジカル半金属 DyAgSb_2 の輸送特性」第17回東邦大学複合物性研究センターシンポジウム, 2023年12月
3. S. Yamada, M. Yamaguchi, R. Mikawa, H. Takei, T.

Katsufuji, and T. Suzuki “Transport properties of topological semimetals with magnetization plateau” The 22nd Japan-Korea-Taiwan symposium on strongly correlated electron system (JKT22), March 2024

Steven M. Durbin

Investigation of Engineered Cation Disorder as an Alternative to Alloying in New Materials Development

Aim of the research project

The traditional route to tuning specific application-specific properties in new candidate materials is alloying, and in the context of compounds, either mixing cations, anions, or both. While a time-tested and industry-adopted approach, including within the semiconductor arena for electronic devices, the method has significant limitations, especially as not all alloy compositions are easily realized. One alternative is to exploit the direct numerical relationship between some property values and quantitative metrics of disorder such as the Bragg-Williams order parameter ("S"). In the context of semiconductors, two of the project investigators, R. Makin and S. Durbin, have recently demonstrated that band gap energy exhibits a precise linear relationship with cation disorder when measured by techniques such as x-ray diffraction, reflection high-energy electron diffraction, and Raman spectroscopy. They have subsequently demonstrated that electron microscopy is an equally viable, and more accessible, route for measuring S. Identifying how crystal growth process parameters determine S for a specific material and synthesis technique allows disorder tuning and achieving the desired property value (e.g., an ideal band gap energy of 1.4 eV for a terrestrial solar cell).

The goals of the project are to investigate in detail the relationship between process parameters used during synthesis of semiconductors such as binary nitrides as well as the prototype mixed cation compounds including ZnSnN_2 and AgGaTe_2 , measured values of the order parameter characterizing each sample, and the corresponding sample energy band gap as measured using optical transmission. AgGaTe_2 samples were to be synthesized using closed-space sublimation, characterized by optical transmission at the University of Canterbury to determine the experimental value of the band gap energy, and characterized using analysis of electron microscopy images at Waseda University by the Western Michigan University group.

Contents and results of the research

Samples of AgGaTe_2 were synthesized by the Kobayashi research group and sent to Western Michigan University, who further divided samples to enable parallel analysis. The full set was analyzed using photoluminescence by collaborator Prof. Roger Reeves (University of Canterbury, New Zealand)

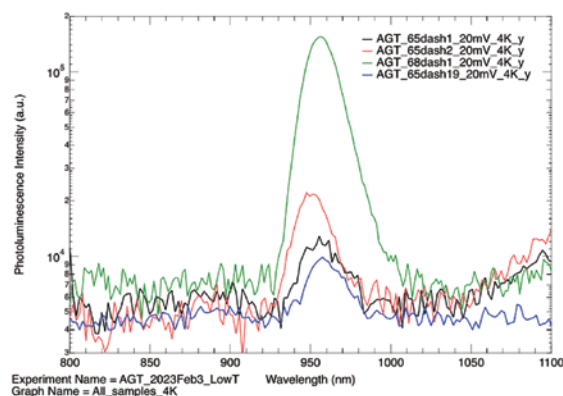


Figure 1. Cryogenic photoluminescence spectra of a series of AgGaTe_2 samples.

between 4 and 130 K, excited by a 450 nm laser diode with spectra acquired by an InGaN detector (Fig. 1). At cryogenic temperatures, some peak shift of the feature near 950 nm was in evident; further detector calibration is planned to improve signal-to-noise ratio and enable more reliable peak fitting. This will be compared to planned S^2 measurements using scanning electron microscopy and compositional measurements with ion beam analysis (Rutherford backscattering spectrometry). Both are scheduled for this spring (2024); equipment downtime delayed the originally scheduled measurements. The goal here is to relate the order parameter (measured as S^2) to the optically-measured band gap energy, in tandem with compositional information, to ascertain the full range of achievable band gap energy in this material.

In January 2024, the PI (Durbin) travelled to Waseda University to meet with Prof. Masakazu Kobayashi and discuss the preliminary findings. He also participated in measuring two nitride electronic material samples using the 200 kV JEOL transmission electron microscope (TEM). High-resolution sample images were acquired after a detailed survey of each sample. Composition (stoichiometry) was measured for each sample using energy dispersive x-ray (EDX) analysis, and will be compared to upcoming ion beam analysis (which does not have the spatial resolution of the JEOL instrument but can confirm a sample average). Most importantly, several transmission electron diffraction patterns were captured from each sample. These images will be analyzed in a fashion similar to what we have done previously in the case of reflection high-

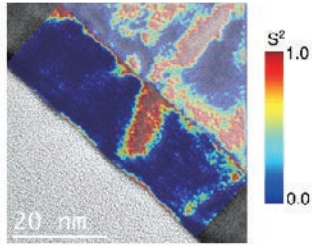


Figure 2. First pass S^2 order parameter analysis (color) overlaid on TEM image acquired at Waseda University in January 2024. Image shows substrate influence (top) on film (middle layer).

energy electron diffraction (see Fig. 2 for first analysis). The goal is two different measures, acquired nearly simultaneously on each sample, that can provide quantitative information regarding disorder in the sample layer – including any spatial variation that might exist. With these benchmark measurements, additional crystal growth experiments will be designed with the goal of explicitly altering key material properties including band gap energy. A paper is planned on the preliminary measurements

conducted to date, once the electron microscopy image and diffraction pattern data can be processed. WE should note that this will represent our first quantitative disorder measurement using transmission electron diffraction, providing another technique to obtain this parameter. We have also recently improved our image-based disorder measurement, and are planning on applying it to the electron microscopy images already acquired. Objectives have been achieved to 75% at this stage, and should be at 100% by May 31, 2024 once all measurements are completed, analysis can be performed, and the results evaluated.

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

- 1 . A publication is in preparation (viewing MRS Advances journal).
- 2 . R. A. Makin (collaborator) provided an online presentation at ZAIKEN on 1 March 2024.

石丸 学

複合酸化物における照射誘起構造変化の極微解析

研究目的

原子力発電所から排出される高レベル放射性廃棄物を地層処分するためのコンテナ材料には、ガラス固化体を用いられているが、その寿命は放射性元素の半減期に比べると圧倒的に短い。固化体には崩壊熱にも耐え得る熱的安定性、放射性成分が溶け出さない耐浸出性に加えて、多量の放射線に曝されても劣化しない耐照射性が求められる。セラミックス固化体は放射性元素を結晶中に固定することが出来るとともに、熱的安定性や耐浸出性にも優れる。一方、耐照射性に関しては構成元素により大きく変化するため、照射誘起構造変化に関する知見が求められている。本研究では、照射場におけるセラミックス固化体の損傷過程と安定性を明らかにし、高レベル放射性廃棄物処理用の長寿命コンテナ材料の開発を目指す。

実験内容と研究成果

δ - $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 焼結体に、92MeVのXeイオンを室温にて照射した。得られた試料を機械研磨およびイオンミリング法、あるいは集束イオンビーム法により断面試料に加工し、透過電子顕微鏡により観察した。試料の観察には九州工業大学工学部に設置している電界放射型電子顕微鏡 JEOL JEM-3000Fおよび九州工業大学機器分析センターの多目的電子顕微鏡 JEOL JEM-F200を用いた。

図1は、(a) 室温および (b) 低温でイオンミリングにより作製した断面試料の明視野像である。いずれの試料も表面から5 μm 付近でコントラストが変化している。ただし、コントラスト境界の深さは前者の方が後者よりも浅くなっている。コントラスト変化の原因を明らかにするため、コントラスト境界の (c, d) 直上 (表面側) および (e, f) 直下 (基板側) から電子回折図形を撮影した。いずれの試料においても、表面側ではビクスビアイト型構造による電子回折図形が得られた。これに対してコントラスト境界直下 (基板側) から得られた電子回折図形は、室温イオン

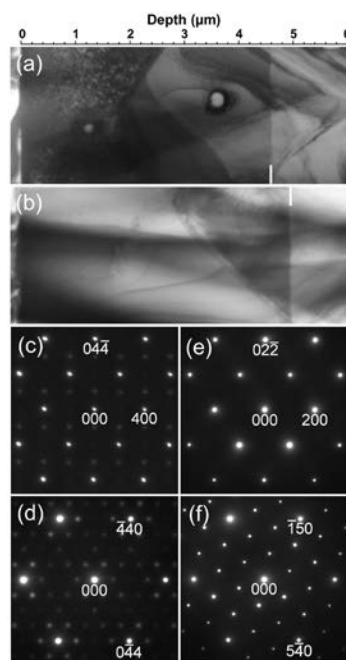


Fig. 1. (a, c, e) 室温および (b, d, f) 低温イオンミリング断面試料の透過電子顕微鏡観察結果。

ミリング試料では螢石型構造 (図1 (e)), 低温イオンミリング試料では δ 型構造 (図1 (f)) のものと一致していた。これより、コントラスト境界は照射により誘起された構造変化が原因であることが明らかとなった。イオンミリングの最中には温度上昇が生じるため、室温イオンミリング試料ではビクスビアイト型相が螢石型相に変化したと考えられる。ビクスビアイト相の安定性を調べるため、加熱ホルダーを用いて「その場」観察を行った。その結果、ビクスビアイト相は200 $^{\circ}\text{C}$ 付近で螢石型あるいは δ 型相に変化することが確認された。

図2は、200kVの電子線照射下におけるビクスビアイト相の安定性を調べた結果である。(a) を初期状態 (0分) とし、そこから (b) 1, (c) 3, (d) 5分照射した時の電子

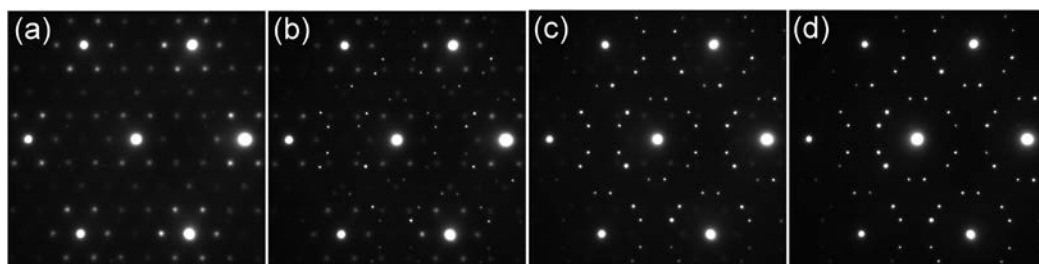


Fig. 2. 200kVの電子線照射下における構造変化。(a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5分照射後の電子回折図形。

回折図形である。初期状態では、ビクスビイト構造の[001]入射に相当するスポット状の散漫散乱が存在するが、照射に伴い δ 型構造の超格子反射へと変化している。一方、原子のはじき出しが起こらない80kVの照射では構造変化は生じなかった。このことは、酸素のはじき出しにより構造変化が生じていることを示唆している。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

- [1] Stability of ion-beam-induced bixbyite phase in δ - $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ under heat treatments and electron beam irradiations, M. Iwasaki, M. K. Patel, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus, and M. Ishimaru, *Journal of the European Ceramic Society* 44, 3131–3138 (2024).
- [2] Structural changes of radiation-induced bixbyite phase

in δ - $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ by electron-beam irradiation and heat treatment (Poster), M. Iwasaki, M. Ishimaru, M. Patel, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus, *21st International Conference on Radiation Effects on Insulators* (September 3–8, 2023).

- [3] Stability of radiation-induced bixbyite phase in δ - $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (Oral), M. Iwasaki, Y. Kanazawa, M. Patel, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus, M. Ishimaru, *TMS Fall Meeting 2023 at Materials Science & Technology 2023 (MS&T23)*, Columbus, Ohio, USA (October 1–4, 2023).
- [4] イオン照射 δ - $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ に生成した準安定規則相に及ぼす熱処理および電子線の影響 (口頭), 岩崎将成, 石丸学, M. K. Patel, G. Baldinozzi, K. E. Sickafus, 第65回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会, 北九州 (2023. 12. 9).

Nguyen Hai Chau

Data analysis and machine learning based prediction of mechanical and physical properties for the development of energy saving materials

Aim of the research project

Classical strategies to design new materials are often trial-and-error based and require many experiments and simulations, rendering them time-consuming and costly. In recent years, new methods, namely machine learning, are combined with orthodox methods in materials science, such as quantum chemistry and first principles calculations to speed up and reduce cost of material discovery process, utilizing data from already discovered materials. In this project, we aim to use statistical data analysis and machine learning methods to predict mechanical and physical properties such as hardness and yield strength of high-entropy alloys as energy saving materials. The potential contributions of this research include the collection, enrichment and analysis of high-entropy alloys databases with the aforementioned properties, as well as the development of machine learning prediction models for the hardness and yield strength of high-entropy alloys.

Contents and results of the research

In recent years, machine learning (ML) is increasingly integrated with traditional methods in materials science, such as quantum chemistry and first principles calculations, to predict novel materials with desired properties. However, most of the ML methods typically offer point predictions, i.e. single continuous (e.g. yield strength) or discrete (e.g. phase) values. Prediction regions such as intervals of sets of discrete values are often unavailable.

High-entropy alloys (HEAs) are alloys composed of five or more principal elements with near-equal concentrations. Recently, HEAs have garnered significant research attention due to their superior mechanical and physical properties, such as yield strength and hardness, in comparison to conventional alloys [1, 2]. ML is one of the main methods to predict properties of novel HEAs based on simulation and experimental data [3, 4]. ML methods like random forests [5] and deep learning [6] have demonstrated high accuracy in predicting such properties [7, 8]. However, the uncertainty of predictions, i.e. the prediction region, is often unavailable.

In FY2023 project, using conformal prediction methods [9], we quantified relationship between prediction regions size and size of a HEA's yield strength database along with strategies for training and validating ML models. The preliminary results revealed that on average, the size of prediction regions of leave-one-out is 49.83 MPa smaller than that of simple split training/validation strategy. Additionally, the size of prediction regions decreases by 3.18 Mpa if the size of training dataset increases by 1 [10].

References

1. D. B. Miracle, O. N. Senkov, *Acta Mater.* 122, 2017, 448-511.
2. Y. F. Ye, et al., *Mater. Today* 19(6), 2016, 349-362.
3. C. K. H. Borg, et. al., *Sci Data* 7, 2020, 430.
4. S. Gorsse, et al., *Data in brief* 21, 2018, 2664-2678.
5. L. Breiman, *Random forests*, *Machine learning*, vol. 45, 2091, 5-32.
6. B. Yoshua, Y. LeCun and G. Hinton, *Nature*, 521, 2015, 436-444.
7. U. Bhandari, et al., *Crystals* 2021, 11, 46.
8. U. Bhandari, et al., *Yield strength prediction of high-entropy alloys using machine learning*, Volume 26, 2021, 101871.
9. G. Shafer and V. Vovk. A tutorial on conformal prediction, *Journal of Machine Learning Research*, 9: 371-421, 2008.
10. N. H. Chau, T. Yamamoto, *Uncertainty quantification for prediction of high-entropy alloy's yield strength*, 7th International Symposium on Frontiers in Materials Science (FMS 2024), National Yang Ming Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, January 21st-24th, 2024.

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

N. H. Chau, T. Yamamoto, *Uncertainty quantification for prediction of high-entropy alloy's yield strength*, 7th International Symposium on Frontiers in Materials Science (FMS 2024), National Yang Ming Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, January 21st-24th, 2024.

門井 浩太

TiC添加Ti合金の凝固挙動の結晶学的解析

研究目的

Ti-6Al-4V合金の凝固過程制御に基づく微細化を目的とし、TiCを不均質核として活用した等軸晶生成挙動を結晶学的に調査する。これまでにTiCを核とした不均質核生成の直接観察や結晶学的解析による不均質核の特定に関する報告例はなく、核生成サイトとしてのTiCの材料科学的な役割などの特定には至っていない。本研究では、TiCからの等軸晶の核生成を、試験片の同一箇所に対してその場観察ならびに結晶方位解析を行うことで、等軸晶形成現象を調査する。

Ti合金は融点が高いことから、2023年度は凝固過程のその場観察技術の構築を目的とし、融点の異なるAl合金、Ni基合金、Ti合金を用い、測定条件や溶融現象等を調査した。

実験内容と研究成果方法：

Al-6.5mass%Si合金、Ni基625合金ならびにTi-6mass%Al-4mass%V (TiC 5 vol.%添加) に対して様々な加熱冷却過程を付与し、試験片の溶融・凝固の挙動を調査した。共焦点型高温レーザ顕微鏡 (図1, CSLM) を用い、溶融凝固過程のその場観察を行った。炉は赤外線イメージ炉であり、ハロゲンランプの光が炉内上方に設置されたPtステージ上の試験片に集光され、加熱される構造である。レーザ顕微鏡に設置したCCDカメラにて炉体上部からその場観察する。試験片は、Ptステージ上のるつぼに設置した。融点の異なる材料を用いるため、アルミナやジルコニウムなど材種や厚さの異なるるつぼを用いた。

結果：

Al合金ならびにアルミナ製 (厚さ0.5 mm) を用い、固相線直下からの加熱速度を10 °C/sとして観察を行ったところ、図1に示すよう、初晶と共晶部の境界から溶融が開始し、共晶部に溶融が拡大する様子が確認される。その後の昇温により、初晶部の溶融も確認できた。続いてNi基合金を用いて検討を行った。厚さ0.5 mmのるつぼを用い、1200 °C程度までの加熱によりるつぼに亀裂が生じたため、厚さ1.0 mmのるつぼを用い検討した。溶融開始温度計測における加熱速度の影響を抑えるため1000 °Cまで5 °C/s、1200 °Cまで1 °C/s、以降視野全体が溶融するまで0.5 °C/sとして加熱を行った。その結果、1240 °C付近で結晶粒界及び粒内の生成相が溶融し、1260 °C付近で結晶粒界の溶融が開始し、一度結晶粒界ので溶融が生じると、液相が粒

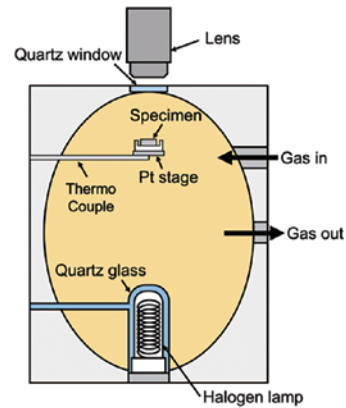


図1 CSLM概要図

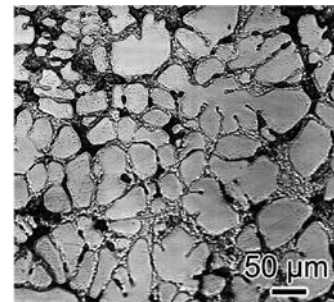


図2 Al合金の溶融挙動

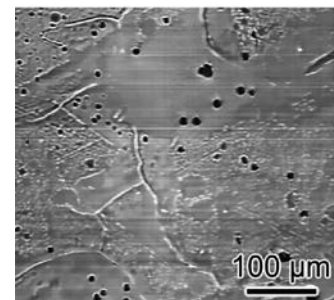


図3 Ni基合金の溶融挙動

界に沿って素早く広がる様子が観察される (図2)。

温度はPtステージ下部に設置された熱電対による計測しており、熱電対と試験片との間にはPtステージならびにるつぼがあるため (図1)、測定された温度と実際の試験片の温度には差が生じる。そこで、純金属 (Cu, Ag, Ni) を用いて溶融温度と計測温度の差を導出し校正式を求めた。厚さ1 mmのアルミナ製のるつぼを使用した場合は、 $T (^{\circ}\text{C}) = 1.25 \times T_{\text{measured}} - 473$ が得られた。この結果より、高温であるほど測定温度と実温度の差が大きくなると

考えられる。また、厚さ0.5 mmでも同様の傾向が認められたが、その差は小さくなる一方で、前述の通り耐熱温度が低くなった。

続いてTi合金を用いて検討を行った。アルミナ製るつぼを用いたところ、1550℃程度までの加熱によりるつぼとPtステージとの焼付きが生じた。そこで、耐熱性の高い厚さ2 mmのジルコニア製るつぼを用いたところ、1700℃程度までの昇温でTi合金の一部で溶融は認められたものの、Ptプレートの溶損が生じた。2 mmと厚いるつぼを用いたことで計測温度と試験片での温度差が大きくなると

ともにイメージ炉の集光状態も変化したことなどに起因すると考えられる。Ti合金の溶融・凝固現象のその場観察には、底部が薄いるつぼや、高融点金属のプレートの使用、試験片の薄肉化など、試験方法の改良が必要であることが示唆された。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

本年度当該研究に関する発表は有りません。

奥田 哲治

多量体相関に着目した新たな光誘起相転移物質の探索

研究目的

現在、急激に上昇する情報量を伝達・処理する省エネルギー型技術として光技術が急速に発展している。光通信などの光を情報媒体とする技術は、飛躍的に高い空間密度・時間密度での情報伝達・情報処理を実現できるポテンシャルを持っており、我々の生活を支える基盤技術になりつつある。それゆえ、現代においては、光技術の可能性と応用の幅を広げ深化させる基礎研究は極めて重要な意味合いを持つ。

このような背景のもと、近年、「光誘起相転移」現象が光技術に革新的展開をもたらすものと期待されている。古くから知られるフォトリソリズムとは異なり、光誘起相転移とは僅かな光の照射を種として物質の構造や電子状態が巨視的に変化する協力的現象のことを言う。物質の輸送特性、磁性、強誘電特性などのマクロ物性が、光照射によりフェムト秒、ピコ秒の瞬時に変化する場合もあり、超高速スイッチングの動作原理としても期待されている。実際、様々な分子性結晶や酸化物材料において観測されてきた。最近、申請者は、新たな光誘起相転移物質として注目されている「擬ブルッカイト型酸化物 Ti_3O_5 」に着目し、輸送特性制御の観点から元素置換によりその相転移周辺の臨界現象を調べてきた。この物質のナノ結晶における常磁性 λ 相と非磁性二量体 β 相の間の光誘起相転移は、 $1\text{\AA}$ を超える原子の移動を伴う新しい型の光誘起相転移として興味を持たれている。本課題では、勝藤拓郎教授との共同研究により、このような Ti_3O_5 や類縁物質に着目し、新たな光誘起相転移物質を創成することを目指す。

実験内容と研究成果

光誘起相転移とは僅かな光の照射を種として物質の構造や電子状態が巨視的に変化する協力的現象のことを言う。物質の輸送特性、磁性、強誘電特性などのマクロ物性が、光照射によりフェムト秒、ピコ秒の瞬時に変化する場合もあり、超高速スイッチングの動作原理としても期待される。本現象は、Mn酸化物における反強磁性の電荷・軌道整列相と強磁性伝導相のように、光のエネルギー程度で十分に行き来できる程度のエネルギー差しかない複数の相状態が競合する場合にしばしば観測される。電荷・軌道整列を伴い多量体を形成する様々な多量体物質もその候補となり、実際、勝藤教授等による先駆的研究により、いくつかの多量体物質であにおいて光誘起相転移に関する報告がなされている。

本課題で着目する擬ブルッカイト型酸化物 Ti_3O_5 は、室温において $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ の一種の電荷整列状態が安定化し、隣接する孤立 Ti^{3+} イオン ($\text{spin}=1/2$) がスピン一重項の二量体 (dimer) を形成し非磁性 β 相となることが知られている。昇温により一部のdimerが解け常磁性 λ 相に1次構造相転移により転移し、さらなる昇温でほぼ同構造の常磁性 α 相へ2次構造相転移により転移する。(例えば、M. Onoda, J. Solid State Chem. **136**, 67 (1998).) 近年、この Ti_3O_5 のナノ結晶において、強度または波長の異なる光を用いて λ 相と β 相の間を可逆的に相転移させることが報告された。(S. Ohkoshi, *et al.*, Nat. Chem. **2**, 539 (2010).) この光誘起相転移は、Mn酸化物で見られていたような電子相転移起源のものとは異なり、ナノ結晶化により増強された表面エネルギーの寄与が重要な役割を果たす $1\text{\AA}$ を超えるTi原子の移動を伴う新しい型の光誘起相転移として興味を持たれている。

一方、申請者は、本物質に関して、FZ法により元素置換した単結晶を育成し、熱電特性などの輸送特性の制御の観点から、相転移近傍の臨界現象を調べてきた。(R. Takahama, *et al.*, Phys. Rev. Materials **4**, 074401 (2020).) これまでに、Tiの一部を Al^{3+} イオンまたは Mg^{2+} イオンにより置換した単結晶において、室温で β 相、 λ 相、 α 相のすべての相が現れ、電気伝導性に優れた組成域において比較的に優れた高温熱電特性が現れることや、 β - λ 相境界近傍において特異な磁性を示すことなどを見出してきた。さらに、本共同研究課題により、早大・勝藤研により、 Ti_3O_5 の単結晶における光誘起相転移が、pump光を照射する結晶面の方位に依存することを明らかにしてきた。(T. Saiki, *et al.*, Phys. Rev. B **105**, 075134 (2022).) また、鹿児島大・奥田研では、 Ti_3O_5 と同様に二量体系の典型物質とされるコランダム Ti_2O_3 に着目し、Mg置換した単結晶の育成と物性評価を実施した。

以上の結果を踏まえて、本共同研究課題では、

- (1) 鹿児島大・奥田研において、元素置換した二量体物質の単結晶育成と基礎物性評価を継続し深化させると共に、未知の光誘起相転移や優れた熱電特性などの新物性を持つ新物質の探索・開発を推し進める。
- (2) 早大・勝藤研において、鹿児島大・奥田研で実施できない光学伝導度測定やpump-probe分光測定による光誘起相転移の観測を実施する。

の2点を継続して本年度の目標とした。これらの目標に対して、本年度は、上記の(1)、(2)の分担制により推進し、

以下の研究成果をあげた。

- (1) 鹿児島大・奥田研においては、コランダム型 Ti_2O_3 のMg置換系で観測された室温付近の高い熱電電力因子のさらなる改善を目指し、V置換、Cr置換した Ti_2O_3 の単結晶育成および熱電特性評価を実施し、Mg置換系と同等の熱電電力因子を示すことを確認した。また、新たな多量体系として、trimeron形成が示唆されている Fe_3O_4 の元素置換系の単結晶育成と物性評価にも着手し、幾つかのあらたな結果を得た。
- (2) 早大・勝藤研において、 $\text{MgTiO}_3-\text{Ti}_2\text{O}_3$ 混晶系のポンプ・プローブ分光を推進し、幾つかの新たな知見を得た。また、 $\text{MgTi}_2\text{O}_5-\text{Ti}_3\text{O}_5$ 混晶系の光学伝導測定を実施し、Al系との比較により本系においてはdimer面に垂直方向の光学伝導が増強されていることを見出した。この伝導は、擬ブルッカイト型構造にあるTi-Ti梯子構造に沿った伝導であり、帯磁率に観測される組成依存の大きい高いキュリー・ワイス温度持つ第2のキュリー・ワイス成分の起源となっている可能性を見出した。本研究成果は、現在投稿中の論文の一部にまとめられている。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

論文(投稿中1件)

1. “Successive change from band insulating phase to spin-singlet dimer phase in the pseudobrookite titanate $\text{MgTi}_2\text{O}_5-\text{Ti}_3\text{O}_5$ system”, D. Indo, T. Yoshinaga, M. Arizono, K. Takasu, T. Izaki, T. Shirasaki, H. Arai, H. Kuwahara, K. Akimoto, K. Ikeda, T. Katsufuji, and T. Okuda, submitted to Phys. Rev. B.

国際会議開催(1件)

1. The 22nd Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems (JKT22) (第22回日韓台強相関電子系シンポジウム), 鹿児島大学工学部稲盛会館, 15-17 March 2024.

奥田哲治(鹿児島大), 勝藤拓郎(早大), 木村剛(東大)がLocal Organizing Committeeを務めた。

学会発表(1件)

1. “絶縁体-金属転移を示す Ti_2O_3 の光誘起ダイナミクス”, 秋元郁, 池田凱, 吉田大凌, 高須和也, 猪崎哲郎, 奥田哲治, 勝藤拓郎, 日本物理学会第78回年次大会, 東北大学, 口頭発表

村松 佳祐

層端面を豊富に有する層状金属水酸化物の局所構造解析

研究目的

本研究課題では、層状金属水酸化物の層端面の化学的・物理的性質の解明とこれを活用した材料設計法の開発を目的としている。層状遷移金属水酸化物は、電気化学キャパシタやアルカリ水電解等の省エネルギー技術を担う材料として近年注目されている物質群である。これまでに単層化・ナノ粒子化による表面積の増大や、最適組成の検討により一定の性能向上を達成している一方で、既存の材料性能の限界を打破する設計戦略が求められる。我々は、層状金属水酸化物の機能発現における新たな設計点として、層状結晶の側面である“層端面”に着目している。層端面は結晶終端であり、層表面とは異なる配位環境が推測される。したがって層端面は層表面とは異なる反応性を示すユニークな反応点として期待されるが、層状化合物は一般に層端面の少ないシート状の結晶形態をとるため、層端面の理解や活用は不十分である。そこで、層端面を豊富に有する層状金属水酸化物の合成および空間分解的な解析に取り組む。

実験内容と研究成果

【実験内容】

我々はこれまでに金属-ジアミン錯体を原料とした層状水酸化ニッケルの合成により、層状結晶のラテラルサイズに対する積層方向サイズ（＝アスペクト比）が1を超える異方的なロッド状結晶の合成が可能であることを見出している（K. Muramatsu *et al.*, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 8490.）。この合成法をベースとし、結晶形態に応じた反応性やシグナルの変化を読み解くことで層端面の性質の解明の手掛かりとする。

上記の方針のもと、今年度は（1）柱状層状結晶のアスペクト比の制御、（2）結晶表面の硫化反応を検討した。（1）では、層端面の露出割合を変化させることが目的である。結晶成長時の過飽和度を制御するために、金属の種類に着目した。過飽和度は錯体からの脱配位子により生成する金属イオンの量で変化し、その生成量は錯体の安定性と大きく相関する。そこで、Niに比べアミン系錯体の安定度定数が低いCoを選択し、幅広い範囲で過飽和度を制御することで、アスペクト比の制御を試みた。（2）では、層端面と層表面の反応性の違いを見積もるプローブ分子として、bis(trimethylsilyl) sulfide ((TMS)₂S)を選択した。水酸化ニッケルナノ結晶 (Ni(OH)₂nc) 粉末に対する ((TMS)₂S) の反応性を評価した。

【研究成果】

(1) 柱状層状結晶のアスペクト比の制御

[N,N'-dmeda]/[Co²⁺]を変化させて合成した試料のXRDパターンから、b-Co(OH)₂の生成を確認した。SEM像から、[N,N'-dmeda]/[Co²⁺]=3, 10で合成した際に柱状結晶の生成を確認した (Fig. 1 (a), (b))。[N,N'-dmeda]/[Co²⁺]=10でみられた柱状結晶を電子線回折で評価したところ、柱状結晶の長軸方向が積層方向と対応した。面内方向サイズはそれぞれ1–2 mm, 1.5–4 mm, 積層方向サイズは2.5–6 mm, 3.5–10 mmであり、アスペクト比は0.7–2.5, 1.3–3.5であった。

一方で、[N,N'-dmeda]/[Co²⁺]を30とすると面内方向のサイズが20 mm程度の板状結晶が確認された (Fig. 1 (c))。[N,N'-dmeda]/[M²⁺]は錯体の安定性と相関しており、この値を大きくするほど錯体が安定となるため、結晶成長時の過飽和度が低下する。[N,N'-dmeda]/[Co²⁺]=30の場合は異方成長の進行する過飽和度を下回る状態で結晶成長したと考えられる。以上より、[N,N'-dmeda]/[Co²⁺]を変化し脱配位子により生成するCo²⁺の量を制御することで、サイズおよびアスペクト比の異なる柱状b-Co(OH)₂の合成が可能であることを見出した。

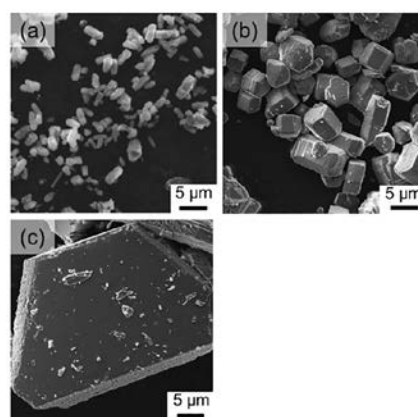


Fig. 1 (a) [N,N'-dmeda]/[Co²⁺]=3, (b)=10, (c)=30で合成したb-Co(OH)₂のSEM像。

(2) 結晶表面の硫化反応

反応前後で試料粉末は青緑色から灰色へと変化した一方で、XRDパターンの全てピークはβ-Ni(OH)₂に帰属され、新たなピークは出現しなかった。また、反応前のNi(OH)₂ncは粒径80–200 nm, 厚み15–25 nmの六角板状ナノ結晶の凝集体であり、反応後も結晶形態の変化はほとんどみられなかった。反応後のNi(OH)₂ncのXPSスペクトルから、

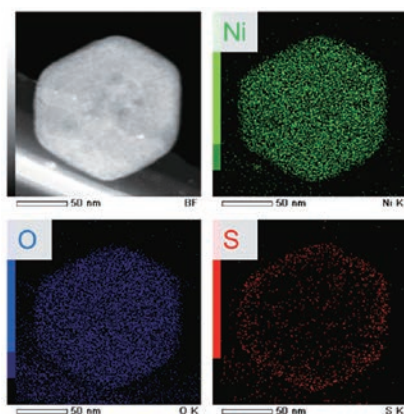


Fig. 2 硫化後の $\text{Ni}(\text{OH})_{2\text{nc}}$ のSTEM-EDSマッピング像.

S2pに帰属される光電子ピークが新たに出現しており、そのピーク位置は硫化物系化合物の範囲であった。空間分解的な組成について材研所有のJEM-2100FのSTEM-EDSマッピングにより評価したところ、板状結晶に対応する箇所S種が検出された (Fig. 2)。結晶の外側のコントラストが強く観測されていることは $\text{Ni}(\text{OH})_{2\text{nc}}$ の外表面のみ

が硫化されていることと対応すると考えられる。以上より、 $(\text{TMS})_2\text{S}$ による水酸化物への硫化反応は結晶表面で進行することを見出した。

研究成果の公表状況

(論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

学会発表 (国内 3 件)

1. “ビス (トリメチルシリル) スルフィドを用いた層状金属水酸化物の部分硫化反応”, 村松佳祐, 杉本渉, 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム, 京都工芸繊維大学 松ヶ崎キャンパス, 1B04.
2. “層状金属水酸化物表面の局所的な硫化反応の開発”, 村松佳祐, 杉本渉, 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第12回サマーセミナー, 信州大学長野 (工学) キャンパス, O-01.
3. “金属水酸化物表面の反応性を活用したナノ形態・組成制御”, 村松佳祐, 杉本渉, 表面技術協会関東支部 第102回若手講演会, 琉球大学 千原キャンパス, 2IL02.

Hoang Nam Nhat

Nanostructured and multilayered ion-implanted alloys for environmental sensing

Aim of the research project

Doped metal alloys are important for various applications of modern spintronics in environmental regulation and sensing. Some preliminary results on the gold hydride and/or carbide nanostructures have been published by our group previously (Nguyen K.T. et al., Mat. Trans. 56(9), 1383 (2015); Nature Comm. 12, 1560 (2021)), part of which were supported by the ZAIKEN. The changes in structure and properties of the nano-structure alloys for application in reducing environmental pollution and energy consumption are investigated. The new materials are prepared using the heavy ion implantation technique offered by a Pelletron 5SDH-2 Linear Accelerator recently installed at Vietnam National University Hanoi. The characterizations have been carried out after preparation at Waseda University, Japan. The proposed materials include gold alloys doped with hydrogen and rare-earth LaFe_{13} -type alloys for energy purposes. The research consists of electro-magnetic responses of materials in broad bands, magnetic properties, high-temperature superconductivity, and other optical anomalies.

Contents and results of the research

In the current project, we have conducted the following:

1. The thin films of Au, Au-Fe, Au-Zn, Au-Al, LaFe_{13} , Cu-H, etc. were prepared by vacuum deposition technique at VNU. Preliminary characterization and measurements were carried out at VNU. (Dr. Le Viet Cuong)
2. Ion-implanted samples with La and H for dielectric, optical, and magnetic investigations: Doping concentration up to 500 mC. (Dr. Le Viet Cuong, Dr. Vuong Van Hiep)
3. Magnetic measurements at room and liquid nitrogen have been carried out in VNU and Waseda U. (Dr. Le Viet Cuong and students in Prof. Yamamoto's group)
4. Optical and magnetic measurements, structural character-

ization by means of advanced techniques such as Raman and UV-Vis and XPS have been carried out in Waseda U. (Dr. Le Viet Cuong and students in Prof. Yamamoto's group)

5. Temperature dependence of the XRD patterns have been observed at Waseda U. (Dr. Le Viet Cuong and students in Prof. Yamamoto's group)
6. Theoretical study using ab initio technique on obtained results will be carried out in both VNU and Waseda U. (Dr. Le Viet Cuong, Prof. Hoang Nam Nhat)

As an example of the results, XPS spectra taken in ZAIKEN, Waseda U. are shown in Fig. 1, in which increased binding energy was observed by doping La and H into Au films.

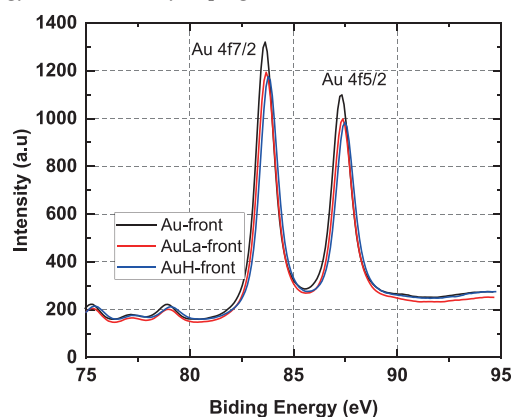


Figure 1. Observed XPS spectra of pure Au, La-doped, and H-doped Au films.

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

Currently we are summarizing the results of the joint research to be presented in the international conference and published in the international journal.

菅原 徹

次世代MLCC応用に向けた100℃以下溶液プロセスによる金属/セラミックス積層界面

研究目的

現在、精密電子デバイスでは、金属、半導体、絶縁体などの材料が物理蒸着法により製造されているが、これらのプロセスが溶液プロセスに置き換えれば、20%のコスト削減が見込まれる。本研究の目的は、有機金属分解 (MOD) 法による低温セラミックス成膜技術により、セラミック/金属ナノ薄膜構造を実現することで、省エネ・低コストで電子デバイスのプロセス技術を開発する。そのため、セラミック/金属積層界面での元素の拡散現象や、結晶構造を解析することは非常に重要な研究課題である。

実験内容と研究成果

エタノール系の TiO_x の前駆液で基板上に低温 (100℃ 前後) と高温 (600℃) で成膜されたセラミックス (TiO_x)/金属積層界面を調整した。

低温調整 (100℃ 前後) においては、前駆液の成分比率が異なる2種類を調整し、成膜された TiO_x をXRDで分析・解析した。高温成膜では、 TiO_x の前駆体溶液にそれぞれCu, Co, V, Mnを添加した前駆体溶液から基板上に高温 (600℃) で成膜された TiO_x 薄膜を、XPSなどを活用して各種元素の結合状態を分析・解析した。

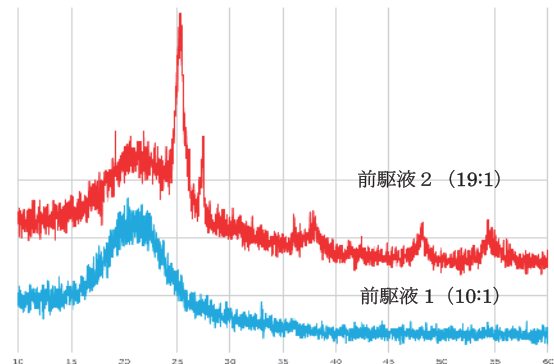
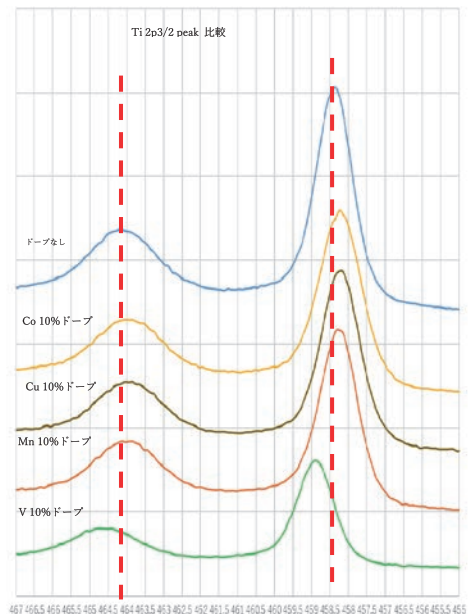
表1に示したように、エタノール系溶媒を用いた2種類の TiO_x 前駆体溶液を光焼成による低温成膜した。図1にXRD分析の結果と示す。サンプル1は弱いアナターゼのピークが、サンプル2は強いアナターゼの強いピークと弱いルチルのピークが観察できた。この結果より、光焼成処理で TiO_x が結晶化している可能性が示唆された。また、前駆体溶液1と比較して、前駆体溶液2が結晶化し易いことが分かった。

図2に示したように、高温成膜サンプルのXPS分析によるTi 2p_{3/2}のピークを比較すると、各種元素を添加していない TiO_x 薄膜サンプルに比べて、Co, Cu, Mnを添加した TiO_x 薄膜サンプルは、結合エネルギーが低エネルギー側に若干ピークシフトしていることが分かった。Vが添加された TiO_x 薄膜サンプルは、結合状態エネルギーが高エネルギー側へシフトしている。また、Vが添加された TiO_x 薄膜サンプルのO1sピークが2つに分かれており、酸素(O)に2種類の結合状態があることも示唆された。これらのことから、Vが添加された TiO_x 薄膜サンプルは、 TiO_x 以外にバナジウム酸化物 (V_2O_5) などが出来ている可能性が考えられる。

今年度は、前駆体溶液の成分比率を変え、光焼成の条

表1. エタノール系 TiO_x 前駆液の成分比率

前駆液	TTIP	酢酸
1	10	1
2	19	1

図1. 光焼成で成膜された TiO_x 薄膜のXRD分析結果図2. 600℃で焼成成膜された TiO_x 薄膜のXPS分析結果

件を見直すことで、光焼成による低温での酸化チタン (アナターゼ、ルチル) 結晶の結晶化に成功した。また、光焼成での成分比率を調整することで、結晶化する度合いを制御することも可能となった。さらに、前駆体溶液のTiモル比率 (10%) でCu, Co, V, Mn元素を添加した結果、チタン周辺の結合状態が変化していることから、元素ドーピングが成功している可能性が高いと判断した。また、バナ

ジウムを添加した添加された TiO_x 薄膜サンプルは、酸素(O) 周りに2つの結合状態が観察され、チタンの結合状態も大きく変化していることから、酸化バナジウム等が生成されている可能性が示唆された。今後は、低温焼成について検討し、フレキシブル基板への成膜や元素添加された

TiO_x の低温成膜(光焼成等)に取り組む予定である。

研究成果の公表状況

(論文, 国際・国内会議, 学会発表, 特許等の知財)

次年度内での投稿を目指して投稿論文を執筆している。

Farhod Rahimi

Development of efficient phosphor materials with transition element dopings

Aim of the research project

Phosphor materials have gained extensive attentions because of their important applications in our life. Many of the current phosphor materials are prepared by doping of dilute amount of rare-earth or transition metal ions, which act as an emission center, in matrix materials. Among such phosphors, rare-earth doped compounds, such as nitrides, oxides and fluorides, have been widely used, since such materials have good luminescence properties. However, due to the limitation of the rare-earth elements in the earth and the cost for the sources of rare-earth elements, rare-earth free phosphor materials have been strongly demanding, and therefore such materials have been extensively investigated these years. In these phosphor materials, red emission phosphor is especially important, since the conventional white light emitting diode (w-LED) made with combination of blue LED and yellow phosphors has low color rendering property and high color temperature. In the current project, we propose development of efficient red-emitting phosphors with transition element dopings. By collaborating with Professor Yamamoto, advanced analyses such as X-ray diffraction, SEM-EDX, AES, XPS, UV-Vis, PL, ESR will be performed at Waseda. From the results of the current project, we will obtain new materials with longer service life contributing to the energy saving.

Contents and results of the research

The first principles calculations for various kinds of oxides and fluorides doped with Mn^{4+} ions have been performed and compared with the experimental results in the collaborating project with Prof. Yamamoto. Some of the results have been already reported as joint papers in international journals [1-3]. In the current project, the earlier research has been expanded to various kinds of matrix materials and perform a series of analyses, i.e., X-ray diffraction for structure analysis, UV-Vis for electronic structure analysis, photoluminescence (PL) analysis, to search the efficient rare-earth free Mn-doped red-emitting phosphors.

Owing to the collaborations with Prof. Yamamoto, samples were provided by his group, and cutting-edge analyses have been carried out mainly at ZAIKEN. The first principles calculations within a density functional theory have been also conducted for the analysis of the local structure around doped 3d transition ions such as Cr^{3+} , Mn^{4+} and Ni^{2+} .

Followings are the items we conducted in this fiscal year.

1) Samples

Samples were prepared with the conventional solid-state reaction method by the group of Prof. Yamamoto.

2) X-ray diffraction at ZAIKEN

Phase purity and crystal structures of the sample powders provided by Prof. Yamamoto have been examined by the X-ray diffraction technique. Rietveld analysis will be also carried out.

3) UV-Vis analysis at ZAIKEN

The electronic structures of the sample powders were examined by the diffuse reflectance spectra using integration sphere equipped with the UV-Vis. In these measurements, change in band-gap and absorption states created by the Mn doping were determined.

4) Photoluminescence analysis at Yamamoto Lab.

Photoluminescence spectra were measured in excitation and emission modes, which enable us to know the efficiency and emission wavelength, i.e., color, of the sample powders.

5) First-principles calculations at Yamamoto Lab.

We have performed the first-principles calculations with vasp code, in which both meta-GGA and hybrid functionals were employed for the electron-electron correlation functional. Dr. Dilshod Nematov in our group visited Waseda University and partially performed the above 1)-4), during his stay at ZAIKEN. Dr. Amondulloi Burkhonzoda performed first-principles calculations remotely on the server settled in ZAIKEN. We plan to summarize the results of the current joint research, which will be submitted to the international journal.

References

- [1] M. Subhoni, U. Zafari, Ch-G. Ma, A. M. Srivastava, W. W. Beers, W. Cohen, M. G. Brik, M. Piasecki and T. Yamamoto, *Materials*, 15, 613, 2022
- [2] M. Subhoni, U. Zafari, A. M. Srivastava, W. W. Beers, W. Cohen, M. G. Brik and T. Yamamoto, *Opt. Mater.* 115, 110986, 2021.
- [3] M. Sagayama, U. Zafari, M. Subhoni, W. W. Beers, W. E. Cohen, M. Brik, T. Yamamoto, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 10, 076004, 2021.

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

We have successfully published the following two papers in the impacted international journals.

- 1) Z. Umar, M. S. Kurboniyon, O. Khyzhun, T. Yamamoto, C.-G. Ma, M. G. Brik, M. Piasecki
First-Principles Calculations of the Electronic Structure and Mechanical Properties of Non-Doped and Cr^{3+} -Doped

K_2LiAlF_6 Under Pressure, J. Lumin. 266 (2024) 120278

- 2) Z. Umar, O. Khyzhun, T. Yamamoto, P. Bragiel
Ab initio calculations of two-site occupation for substituting ions in MgTa_2O_6 : Cr^{3+} phosphor: The geometric and electronic structures and optical transition energies, Opt. Mater. 140 (2024) 115057

Mikhail G. Brik

Study on the local structure around dilute dopants in optical materials

Aim of the research project

The advanced optical materials have gained great attentions to realize sustainable societies. To get efficient optical materials, a doping technique is often employed. To understand their efficiency of light emission and absorption mechanisms, it is essential to know the geometric and electronic structures. In particular, local structure around dopants is of paramount importance for enhancement of the phosphors' brightness. The main aim of the proposed research is to understand the mechanisms of the emission enhancement of the Mn^{4+} -doped phosphors and photon up-conversion in the rare-earth ions doped materials. These topics are now extremely actively studied by many research groups worldwide, which is explained by numerous practical applications of these materials for solid state lighting, photovoltaics, agriculture etc. Despite high research activity in this field, the mechanisms underlying these phenomena have not yet been understood with strong experimental and theoretical evidences. In the present joint research with Prof. Yamamoto, we would like to focus on the experimental and theoretical studies of the Mn^{4+} -doped (and co-doped with other cations) phosphor materials and rare-earth ions doped oxide powders, which will include the X-ray diffraction, UV-Vis, photoluminescence, ESR measurements and theoretical density functional theory (DFT)-based calculations to understand the local structure effects on the optical properties.

Contents and results of the research

- Several series of Mn^{4+} doped double perovskites (RE_2MgMO_6 , $\text{RE} = \text{La, Y}$, $\text{M} = \text{Ti, Sn}$) were synthesized. Influence of chemical composition on the Mn^{4+} -emission spectra was studied. The samples were characterized by the X-ray diffraction (XRD) and optical spectroscopy methods.
- The ABO_4 ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$, $\text{B} = \text{Mo, W}$) samples doped with the Er^{3+} ions were synthesized and their upconversion properties were studied.
- First-principles calculations of the Mn^{4+} energy levels in CaMO_3 ($\text{M} = \text{Ti, Zr, and Sn}$) were performed.
- The hybrid organic-inorganic perovskite materials were synthesized and their photovoltaic properties were studied experimentally and by means of the first principles calculations.
- Machine-learning methods were applied to identify correlations between the structural and electronic properties of garnets. In addition, the same methods were used to describe and predict emission energy of the red phosphors based on the Mn^{4+} and Cr^{3+} ions. These works are in progress now.
- First-principles calculations of the structural, electronic, elastic properties of the Mn^{4+} - and Cr^{3+} -doped phosphor materials were continued. The most important parameters, such as the energy of the ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ emission transition and the crystal field strength were calculated. This is important for a deeper understanding of red phosphors performance, in particular, thermal quenching effects.
- A visit to Prof. T. Yamamoto laboratory was arranged between March 10 and 20, 2024. Several meetings with Prof. T. Yamamoto group members were organized, where the students presented and discussed their recent results. Active discussions were held; the plans for publications of those results and for the future research were outlined. Prof. M.G. Brik presented a tutorial lecture "Transition metal ions for lighting and spectroscopy". The visit was very fruitful for the development of joint research plans. Two researchers from Tajikistan – Dr. Dilshod Nematov and Dr. Amondullo Burhonzoda – also participated in these meetings.
- An online meeting for the joint research at ZAIKEN, Waseda University was held on March 1, 2024. Prof. M.G. Brik gave a presentation entitled " Cr^{3+} and Mn^{4+} ions for optical thermometry and lighting".
- Active cooperation with the research groups from the USA, Poland, China and Tajikistan was strengthened further during this project implementation.
- Comparing the initial plan of our activities with the summary of the obtained results, we conclude that the expected objectives of the project were achieved.

Outputs of the project (publications, presentations, patents)

An invited talk: "Influence of local environment of emission center ions on the luminescence property of phosphor materials" by Prof. Tomoyuki Yamamoto was presented at the EMRS Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 18-21, 2023.

Two papers were published:

1. Mekhrdod S. Kurboniyon, Bibo Lou, Umar Zafari, Farhod Rahimi, Alok M. Srivastava, Tomoyuki Yamamoto, Mikhail G. Brik, Chong-Geng Ma, “*First-principles study of geometric and electronic structures, and optical transition energies of Mn^{4+} impurity ions: K_2SiF_6 as a prototype*”, Journal of Luminescence 263 (2023) 120103.
2. Mekhrdod S. Kurboniyon, Umar Zafari, Chong-Geng Ma, Michal Piasecki, Mikhail G. Brik, and Tomoyuki Yamamoto, “*Geometrical and Electronic Structure Analysis of Mn-Doped $CaMO_3$ ($M = Ti, Zr, \text{ and } Sn$)*”, Physica Status Solidi B 260 (2023) 2200575.

事業報告

2023年度事業報告	146
------------------	-----

2023年度事業報告

1. 2023年度 機械・加工運用委員会 装置使用状況

表1 月別装置使用状況

		(時間)												
部屋名	使用装置	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
加工・試験室	加工機械	55.0	131.5	230.0	119.0	108.5	115.0	169.0	186.5	98.5	36.0	33.5	45.0	1,327.5
	試験装置	8.0	9.0	8.5	10.0	6.0	18.0	9.5	16.0	16.0	5.0	1.0	8.0	115.0
共通実験棟	切削機械	16.0	53.5	55.5	40.0	17.5	29.5	29.5	28.0	28.0	17.5	13.5	5.5	334.0
	電気炉他	165.0	643.0	499.0	63.0	57.0	211.0	566.0	381.0	165.0	351.0	312.0	56.0	4,098.0
合 計		244.0	837.0	793.0	232.0	189.0	373.5	774.0	611.5	307.5	409.5	360.0	114.5	5,874.5

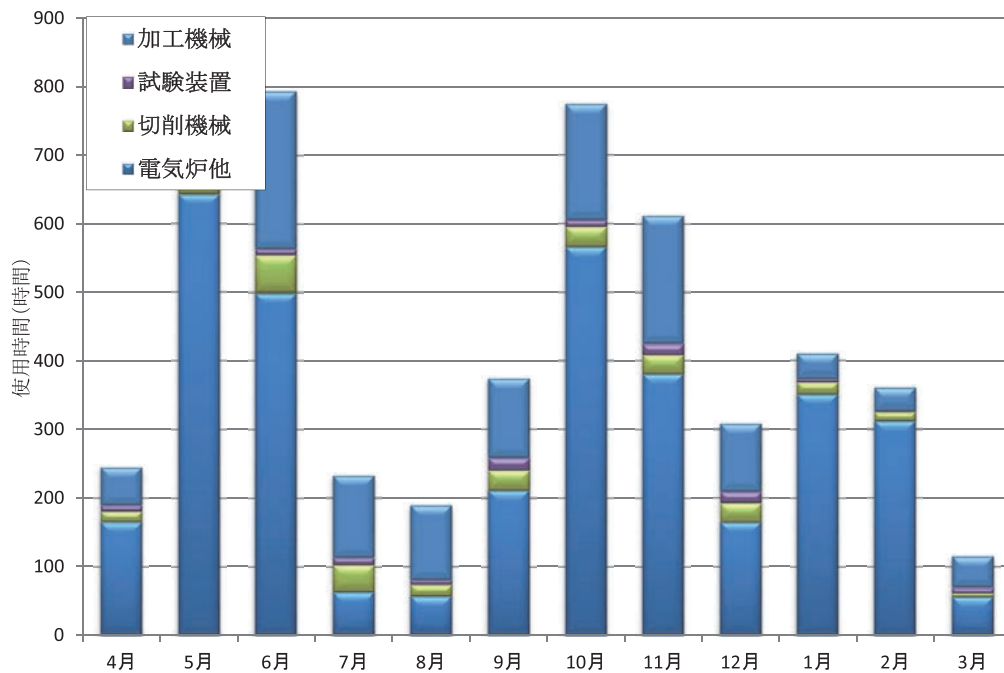


図1 月別装置使用状況

・2023年度は18研究室（加工試験室13件，共通実験棟15）による利用があった。

その内，所外研究室は6研究室である。

※1 OKKマシニングセンタによる，加工・試験室における依頼加工件数：101件（前年度121件）

主な依頼加工内容：遮光治具，ステンレス加工，Feるつぼの作成，CFRP，樹脂加工，銅皿の製作，穴あけ加工，研磨用治具，アルミ部品加工，グラファイト部品加工，金型の修正，治具の製作，アクリル板加工，AL-8si切り取り加工，グラファイト部品加工，マスクの観察用ヘッドプレートの製作等

※2 高周波誘導炉による，共通実験棟における実験実績：

鑄造実験9回および溶解レアアース回収実験28回の利用があった。

以 上

機械加工運用委員会 管理運用装置一覧

加工・試験室

装 置 名	メ ー カ ー	型 番
マシニングセンター（グラフィット仕様）	OKK株式会社	GR400
旋盤	テクノワシノ	LEO-80A
旋盤	テクノワシノ	LR-55A
フライス（タレット型・高精度）	牧野フライス製作所	KVJP-55
フライス（ベット型）	新潟鉄工所	2UMD
フライス（ひざ型・横型）	静岡鉄工所	SP-CH
フライス（ひざ型・NC付）	大隈豊和機械	FMR-30
ボール盤	芦品鉄工	AUD-550
ボール盤	遠州工業	ESD-350DX
ボール盤	富士電動工機	F.B.D-6
平面研削盤（高精度）	岡本工作機械製作所	PSG-63DX
帯鋸盤コンターマシン	ラクソー	L-400
コンピュータ計測制御式万能試験機	島津	AG-100KNC
デジタル計測制御式万能材料試験機	東京衡機	RU300DN-TK21
ビッカース硬さ計	松沢	DVK-2S
微小硬さ計	島津	HMV-2000
ロックウェル硬度計		
万能投影機	ニコン	V-12
マイクロスコープ	マイクロスコープ	DS-400CM-2M

共通実験棟

装 置 名	メ ー カ ー	型 番
ファインカッター（2台）	HEIWA	HS-100
カッティングライナー	FUTABA	RCK-18
両頭グラインダー	日立工機	KBT10, R12-S
シャーリング	相沢鉄工所	AST-612
NCバンドソー	DAITO	GAⅢ410
サイリスタ式高周波誘導炉（3台）	東芝	3000Hz-100/50/20kg
電気炉（真空ガス置換炉）	デンケン	KDF-V50M
電気炉（大気炉）（2台）	YAMATO	FP410
電気炉（高温用・零囲気炉）（2台）	デンケン	KDF1700

2. 2023年度 機器分析運用委員会 装置使用状況

表1 月別装置使用状況

使用装置	(時間)												合計
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	
電子顕微鏡	352.0	388.5	497.5	485.0	290.0	382.0	489.5	540.5	607.5	308.0	329.0	256.5	4,926.0
試料作製	35.5	67.0	37.0	117.0	22.0	48.0	58.0	127.5	183.0	98.5	85.0	48.5	927.0
X線装置	184.0	217.5	241.5	184.5	146.5	189.0	272.5	299.0	259.0	169.0	149.5	151.0	2,463.0
その他装置	419.0	443.5	277.5	408.5	165.0	687.0	429.5	175.5	305.5	267.0	88.0	147.5	3,813.5
合 計	990.5	1,116.5	1,053.5	1,195.0	623.5	1,306.0	1,249.5	1,142.5	1,355.0	842.5	651.5	603.5	12,129.5

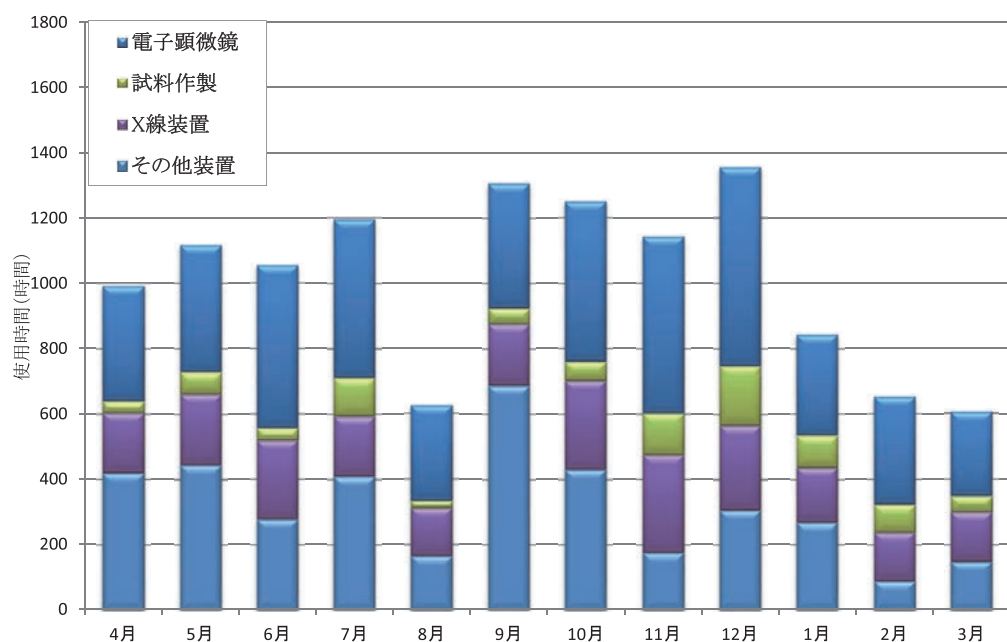


図1 月別装置使用状況

学内42研究室、学外14箇所（大学13、企業1）による利用がありました。

学内による総利用時間は11,605.5時間

学外による総利用時間は524.0時間（昨年：289.5時間）

文科省共同利用・共同研究拠点として、以下の機関による利用がありました。

秋田大学、京都工芸繊維大学、埼玉工業大学、信州大学、東京大学、東京海洋大学、
東京都立大学、東京農工大学、名古屋大学、日本大学、Western Michigan University; USA,
University of Hawaii at Manoa; USA, University of Engineering and Technology; Vietnam,
株式会社カーボンフライ

機器分析運用委員会 管理運用装置一覧

分析評価設備

装 置 名	メ ー カ ー	型 番
電界放出形透過型電子顕微鏡	JEOL	JEM-2100F
透過型電子顕微鏡（300keV）	JEOL	JEM-3010
透過型電子顕微鏡（200keV）	JEOL	JEM-2010
分析透過電子顕微鏡（120keV）	JEOL	JEM-1400Flash
透過型電子顕微鏡（100keV）	JEOL	JEM-1010
（熱）電界放出極低加速走査電子顕微鏡	JEOL	JSM-7800F Prime
（熱）電界放出走査電子顕微鏡	JEOL	JSM-6500F
カソードルミネッセンス分析装置（付属）	Gatan	MONO CL3
（熱）電界放出走査電子顕微鏡	JEOL	JSM-7001F
高分解能走査電子顕微鏡	HITACHI	S-5500
走査電子顕微鏡	JEOL	JSM-6510LA
電子プローブ微小部分分析装置	JEOL	JXA-8230
電界放出型オージェ電子分光装置	JEOL	JAMP-9500F
後方散乱電子線回折装置	TSL	TSL-OIM4
光電子分光装置	JEOL	JPS-9010
フーリエ変換赤外分光システム	PerkinElmer	Spectrum One
ユニバーサル ATR ユニット	PerkinElmer	
拡散反射ユニット	PerkinElmer	
高角度反射ユニット	HARIICK	REFRACTOR2TM

装 置 名	メ ー カ ー	型 番
ゲルマニウム ATR ユニット	HARIICK	GATRTM
紫外可視分光光度計	PerkinElmer	Lambda 650
拡散反射ユニット	PerkinElmer	積分球60mm
自動角度可変ユニバーサル反射ユニット	PerkinElmer	
動的光散乱式粒径分布測定装置	HORIBA	LB-550
表面粗さ計	Veeco	Dektak 6M
ナノスケール X 線構造評価装置	Rigaku	NANO Viewer
全自動水平型多目的 X 線回折装置	Rigaku	SmartLab
ホール効果測定器	Nanometrics	HL5500
キャリア濃度測定器	Nanometrics	PN4300
デジタルマイクロスコープ	KEYENCE	VHX-900
光学顕微鏡（カメラ付き）	Nikon	L150
倒立金属顕微鏡	Nikon	MA200
落射蛍光顕微鏡システム	Olympus	BX51
実体顕微鏡（多数）	Nikon 他	
イメージングプレート読み取り装置	FUJIFILM	FDL-5000
蛍光 X 線分析装置	JEOL	JSX-1000S

試料加工設備

装 置 名	メ ー カ ー	型 番
集束イオンビーム加工装置（JIB4000）	JEOL	JIB-4000
複合ビーム加工観察装置	JEOL	JIB-4700
イオンミリング	HITACHI	E-300
イオンポリシング（クライオシステム搭載）	Gatan	PIPS Model 691
クライオイオンスライサ（クライオシステム搭載）	JEOL	IB-09060CIS
クロスセクションポリシャ	JEOL	CPIV IB-09020CP
平面イオンミリング	SANYUELECTRON	SVM-730
テスポール（電解研磨）	Struers	TenuPol-3
自動研磨機	BUEHLER	オートメット 250
ハンディラップ（精密平面研磨機）（6 台）	JEOL	HLA-2
ダイヤラップ（卓上半自動研磨機）（3 台）	（株）マルトー	ML-150P
ディスクグラインダー	Gatan	Model 623
ディンプルグラインダー	Gatan	Model 656
超音波ディスクカッター	Gatan	Model 601
ディスクパンチ	Gatan	Model 659
多機能ダイヤモンドワイヤーソー	メイワフォーシス	DWS 3500P
カッティング・マシーン		
精密カットグラインダー（2 台）	BUEHLER	アイソメット
真空蒸着装置	VACUUM DEVICE	VE-2020
イオンコーター（Pt）	JEOL	JEC-1600
イオンコーター（Pt）	VACUUM DEVICE	MSP-1S
カーボンコーター	VACUUM DEVICE	VC-100S
カーボンコーター	メイワフォーシス	CADE-E
QUICK CARBON COATER	SANYUELECTRON	SC-701CT
プラズマイオンボンバーダ（親水処理装置）	VACUUM DEVICE	PIB-10
イオンクリーナー（2 台）	JEOL	JIC-410
プラズマイオンクリーナー	JEOL	EC-52000IC
真空加熱脱泡装置	（株）日伸理化	VM-303D
冷間埋込装置（真空含浸装置）	BUEHLER	カスタム N
熱間埋込装置（加熱型油圧埋込気）	BUEHLER	シンプリメット 2
サンドブラスト		

3. 大学院生・学部生に対する研究指導

研究員の指導により大学院学生・学部学生の学位論文・卒業論文の実験研究指導を行った。

大学院学生：合計 121名

学 部 学 生：合計 153名

4. 機関誌等の発行

下記の機関誌を発行した。

1) 「材研報告」(和文) 第79号

2) “ZAIKEN TODAY” No.22, No.23

5. オープンセミナー

社会貢献の一環として、毎年、今日の研究や生産の現場で強い関心が持たれ、かつ学問的にも興味深い材料技術に関わるテーマを取り上げ、第一線の講師陣を組織してセミナーを開催し、広く内外に公開している。

今年度は「レアアース資源の重要性とネオジム磁石の新規リサイクル」をテーマに12月15日(金)対面+オンラインによるハイブリッド方式にて開催、125名(対面：40名、オンライン：85名)の参加者があった。

6. ZAIKEN Festa

材研及び共同利用・共同研究機関の若手研究者間の相互理解の深化、異分野交流の促進、さらには研究情報発信の推進を図るため、材研OB等企業の方も参加可能なZAIKEN Festa(ポスターセッション)を10月5日(木)に対面で開催、80名(発表者40名、審査員・聴講者等40名)が参加した。

7. 教育プログラム(計算材料科学連続セミナー)

2021年度に文部科学省「特色ある共同研究拠点の整備の推進事業(環境整合材料基盤技術共同研究拠点)機能強化支援」に採択され、共同利用・共同研究拠点としてさらなる事業推進を図っているが、その事業の一環として、計算材料科学連続セミナーを開催している。これは、材研がこれまでに行ってきた学外者向けの材料科学のセミナー(オープンセミナー、教育プログラム)をさらに拡充し、一般の方を対象として開催するものであり、2023年度は2023年5月～7月に「構造材料第2シリーズ」(全4回)を開催、延べ133名の参加があった。

また2022年度に好評を博したソフトマターに特化した計算材料科学特別セミナーの第2弾「ソフトマター 2」(全4回)を2023年12月～2024年3月に開催、延べ188名の参加があった。

8. ふいご祭

前身の鋳物研究所より続く伝統行事であり、その一年の教職員・学生の安全と研究推進の成果を感謝し、併せて来年の研究作業の安全衛生と商売繁盛(研究開発成果の増大)を祈る祭事として、11月24日(金)正午から共通実験棟にて開催、教職員・学生が多数参列した。

材 研 報 告

第 80 号

2024 年 7 月 12 日 発行

編集人	菅 原 義 之 細 井 厚 志
発行人	勝 藤 拓 郎
発行所	早稲田大学 各務記念材料技術研究所
〒169-0051	東京都新宿区西早稲田 2-8-26 電 話 03-3203-4782
印刷所	株式会社 正 文 社



材 研 報 告

早稲田大学

No.80 2024