

2023年度
共同利用・共同研究報告書
FY2023
Joint Research Reports

名古屋大学未来材料・システム研究所

共同利用・共同研究委員会

Joint usage/joint research committee

Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

2023年度 報告書目次

FY2023 Joint Research Reports Contents

*所属は2024年3月現在

*Affiliation displayed are current as of March 2024.

	整理番号 Reference No.	研究代表者 Principal Investigator	所属機関 Affiliation	研究課題名 Project title	頁 Page
1	2023-1-001	西村 颯	三重大学	太陽光を反応と物質移動に利用する光触媒CO2改質反応器開発	1
2	2023-1-003	小林 健太郎	名城大学	省エネルギーな無線分散協調ロボットネットワークに関する研究	3
3	2023-1-004	小林 信介	岐阜大学	プラズマ-触媒ガス改質システムのための触媒充填型流動層プラズマリアクターの開発	5
4	2023-1-005	小西 宏和	大阪大学	熔融水酸化物と液体金属を用いた水素製造	7
5	2023-1-006	齋藤 将人	琉球大学	衛星・UAV搭載無線通信システムの省電力化に関する研究	9
6	2023-1-007	和田 忠浩	静岡大学	可視光イメージセンサ通信のための新しい情報信号重畳手法	11
7	2023-1-008	宇野 史睦	日本大学	複数の領域アンサンブル予測を用いた日射量予測大外し予見の高精度化	14
8	2023-1-009	與那 篤史	琉球大学	地中熱を活用したスマートハウスのモデル予測制御	16
9	2023-1-010	川崎 央	静岡大学	環境調和型燃料を用いたデトネーションエンジンの燃焼特性検討	18
10	2023-1-011	Lisha Wang	Chongqing University	自動運転車社会における世帯の居住地選択行動の分析	20
11	2023-1-012	伊藤 秀行	減災ロジスティックス研究所	賞味期限情報を持った備蓄物資在庫情報の共有による備蓄物資の効果的活用方法の研究	22
12	2023-1-014	長谷川 豊	名古屋工業大学	ダクト内空気流れにおける水噴霧冷却性能改善に関する研究	24
13	2023-1-015	須網 暁	岐阜大学	非平衡プラズマを用いたエチレンの直接合成技術の開発	26
14	2023-1-016	上宮 成之	岐阜大学	反応分離型メタンドライリホーミングプロセス用触媒の開発	28
15	2023-1-017	荒井 伸太郎	岡山理科大学	回転式LED送信機とカメラを用いた高速可視光通信のための非同期復調手法の開発	30
16	2023-1-018	堀江 潔	佐世保工業高等専門学校	竹バイオマスエネルギー地産地消型社会構築に向けた、UAS活用による放置竹林・害獣生息状況の実態調査	32
17	2023-1-019	鈴木 和信	日本大学	ARIESを活用した地方自治体エネルギーポテンシャル評価	35
18	2023-1-020	Maskey Sarvesh	東京農業大学	セマンテックWEB-GISシステムを活用した中小水力発電ポテンシャルの予測・評価手法の開発	37
19	2023-1-021	山崎 由理	鳥取大学	気候変動を考慮した小水力発電ポテンシャルモデルの開発	39
20	2023-1-022	町村 尚	大阪大学	空間情報の統合によるバイオマスエネルギー利用施策支援ツールの開発	41

	整理番号 Reference No.	研究代表者 Principal Investigator	所属機関 Affiliation	研究課題名 Project title	頁 Page
21	2023-1-023	梶田 信	東京大学	環状プラズマ装置におけるTALIFによる中性原子計測	43
22	2023-1-024	石橋 隆幸	長岡技術科学大学	新規ビスマス置換磁性ガーネットの開発と評価	45
23	2023-1-025	山田 啓介	岐阜大学	LNO基板上に成膜したCo薄膜の面内一軸磁気異方性の基板加熱温度依存性	47
24	2023-1-026	藤原 裕司	三重大学	ひずみ印加による大バルクハウゼン効果の制御とひずみセンサへの応用	49
25	2023-1-028	大島 仁	東京大学	原子核乾板検出器を用いたニュートリノ・原子核反応の詳細解析	51
26	2023-1-031	金崎 真聡	神戸大学	飛跡検出器を駆使したサブGeV級レーザー加速プロトンの特性評価	53
27	2023-1-032	宮本 成悟	東京大学	宇宙線を用いた火山のCT撮像	55
28	2023-1-033	吉田 純也	東北大学	先端放射光X線計測で明らかにする原子核乾板の現像機構	57
29	2023-1-035	木内 久雄	東京大学	硬X線光電子分光用の温度制御溶液セルの開発と界面での不純物イオンの化学状態分析	59
30	2023-1-036	吉田 朋子	大阪公立大学	反応中の光触媒を対象としたXAFS測定システムの開発	61
31	2023-1-037	山本 宗昭	大阪公立大学	ナノメートルサイズ酸化ガリウムの合成とその光触媒活性評価	63
32	2023-1-038	水牧 仁一朗	熊本大学	ベイズ推定を用いたX線分光スペクトル解析法の開発	65
33	2023-1-039	保井 晃	公益財団法人高輝度光科学研究センター	共鳴硬X線光電子分光による5d遷移金属材料の元素選択電子状態計測・解析技術開発	67
34	2023-1-041	伊代野 淳	岡山理科大学	超高速飛跡認識装置HTSによる原子核乾板中の宇宙線重原子核種の同定	69
35	2023-1-042	青木 茂樹	神戸大学	超高速原子核乾板解析技術を利用した気球搭載型大面積宇宙線イメージングシステムの確立	71
36	2023-1-043	長原 翔伍	神戸大学	原子核乾板検出器の長期性能評価	76
37	2023-1-044	白石 卓也	神奈川大学	超微粒子原子核乾板を用いた低エネルギー中性子計測技術の開発	78
38	2023-1-045	民井 淳	大阪大学	原子核乾板を用いたレーザープラズマからの放射ガンマ線計測手法の開発	80
39	2023-1-046	小川 了	東邦大学	原子核乾板を用いた粒子検出器における運動量測定技術の高度化	82
40	2023-1-047	中 竜大	東邦大学	表面プラズモン共鳴誘起現象を用いた光子誘発現象の研究	84
41	2023-1-048	上原 日和	自然科学研究機構核融合科学研究所	分子分光イメージングのための赤外ランダムレーザーの開発	86
42	2023-1-049	シーチュエン	東京大学	プラズマ照射による半導体ナノ構造の形成とそのデバイス応用	88
43	2023-1-050	荒巻 光利	日本大学	再結合プラズマ中の素過程理解に向けた準安定ヘリウム原子測定	90

	整理番号 Reference No.	研究代表者 Principal Investigator	所属機関 Affiliation	研究課題名 Project title	頁 Page
44	2023-1-051	高橋 可昌	関西大学	水素と結晶欠陥のナノスケール相互作用解析	92
45	2023-1-052	中川 鉄水	琉球大学	水素吸蔵合金を用いたメタン化反応のin-situ TEM・質量分析測定	94
46	2023-1-053	宮澤 知孝	東京工業大学	[001]銅単結晶の低サイクル疲労によって形成されるcell組織の超高压電子顕微鏡観察	96
47	2023-1-054	吉田 健太	東北大学	革新炉/次世代炉材料のための高精度膜厚評価法の開発	98
48	2023-1-055	佐藤 俊一	東北大学	電子波の回折素子の作製と評価	100
49	2023-1-056	内田 正哉	埼玉工業大学	電子ボルテックスビームによる「人工スピン格子」の研究	102
50	2023-1-057	山崎 順	大阪大学	収差補正電子顕微鏡を用いた金属ナノ粒子触媒の三次元計測手法の開発	104
51	2023-1-058	栗原 彰太	東邦大学	ナノ材料のポリマーカプセル内集積技術の開発	106
52	2023-1-059	飯尾 昭一郎	信州大学	マイクロ水力発電用水車の開発	108
53	2023-1-060	柳原 英人	筑波大学	ねじれたスピン構造を持つ磁性薄膜材料の熱電特性評価	110
54	2023-1-061	服部 賢	奈良先端科学技術大学院大学	μ mスケールの立体ピラミッド形状に設計された強磁性ナノ薄膜の磁気特性	112
55	2023-1-062	中辻 寛	東京工業大学	Cu(001)表面上のPd薄膜における量子井戸状態と水素吸蔵特性	114
56	2023-1-063	小森 文夫	東京大学	STMによる γ' -Fe ₄ N超薄膜の異方的熱磁気効果のその場観察	116
57	2023-1-064	田中 悟	九州大学	ヘテロ数層グラフェンの局所構造観察	118
58	2023-1-065	中村 拓人	大阪大学	原子層近藤格子YbCu ₂ における局所電子状態観測	120
59	2023-1-066	吉田 寿雄	京都大学	光触媒を用いる実用的合成へ向けた反応機構解析	122
60	2023-1-067	笹井 亮	島根大学	希土類含有層状複水酸化物の陰イオン種に応答する発光の機構解明	124
61	2023-1-068	且井 宏和	国立研究開発法人産業技術総合研究所	酸炭窒化ホウ素蛍光体薄膜の気相成長と光学特性制御	126
62	2023-1-069	下嶋 敦	早稲田大学	ポリマーコンポジットの精密設計に向けたメソポーラスシリカナノ粒子のメソ構造解析	128
63	2023-1-070	松野 敬成	早稲田大学	細孔構造の制御したナノ多孔質酸化インジウムスズの作製	130
64	2023-1-071	村松 佳祐	信州大学	非貴金属系導電性酸化物ナノシートの作製と電気化学キャパシタへの応用	132
65	2023-1-072	加藤 英樹	東北大学	水分解光触媒の劇的な活性向上を目指した新規修飾法の開発	134
66	2023-1-073	稲熊 宜之	学習院大学	銅イオンを賦活した新規酸化物系蛍光体の探索	136

	整理番号 Reference No.	研究代表者 Principal Investigator	所属機関 Affiliation	研究課題名 Project title	頁 Page
67	2023-1-074	樽谷 直紀	広島大学	多元系セラミックスナノ材料の合成と触媒機能の評価	138
68	2023-1-075	富田 恒之	東海大学	材料コストの低減に向けたペロブスカイト太陽電池の新規作製プロセス	140
69	2023-1-077	佐藤 泰史	岡山理科大学	ペロブスカイト酸窒化物の高純度試料合成とrf発光型蛍光体への応用	142
70	2023-1-078	鈴木 敦子	山口大学	ノンイノセント型ランタノイド錯体の合成と機能	144
71	2023-1-079	重田 出	鹿児島大学	Co基ホイスラー合金を用いた高効率な熱電変換材料の開発	146
72	2023-1-080	小嶋 隆幸	信州大学	水素吸蔵合金とスピントロニクスデバイスの融合による水素センサー開発	148
73	2023-1-081	小野 新平	一般財団法人電力中央研究所	電気二重層をもちいた電界効果によるスピン波伝播制御	150
74	2023-1-082	川下 将一	東京医科歯科大学	低環境負荷医療を実現する頸椎人工椎間板用高強度柔軟多孔体の開発	152
75	2023-1-083	袋布 昌幹	富山高専専門学校	階層的多孔構造を有する酸化物モノリスの環境機能発現と利活用	154
76	2023-1-084	徳留 靖明	大阪公立大学	アルカリ土類金属含有水酸化物多孔体の合成と化学蓄熱応用	156
77	2023-1-085	金森 主祥	京都大学	低密度多孔体の構造解析と力学物性	158
78	2023-1-086	亀井 稔之	奈良工業高等専門学校	シリカ多孔体の表面修飾とその利用	160
79	2023-1-087	LIM, Lee Wah	岐阜大学	モノリス型キャピラリー固定相の細孔形成制御およびin situ構造解析	162
80	2023-1-088	森 茂生	大阪公立大学	結晶化ガラス固体電解質の微細構造評価と電池特性	164
81	2023-1-089	呉 松竹	名古屋工業大学	環境調和型表面処理技術による軽金属(Al, Ti)材料の表面高機能化	166
82	2023-1-090	塚越 一仁	国立研究開発法人物質・材料研究機構	新規高機能ナノシートの創生	168
83	2023-1-091	谷口 貴章	国立研究開発法人物質・材料研究機構	導電性ナノシートの触媒活性化	170
84	2023-1-092	狩野 旬	岡山大学	Dion-Jacobson型層状ペロブスカイト酸化物の反強誘電性	172
85	2023-1-093	小川 誠	Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology	ナノ構造のヘテロ集積によるハイブリッド光触媒の創成	174
86	2023-1-094	船津 麻美	長岡技術科学大学	ナノシート薄膜を用いた電極触媒の表面物性評価	176
87	2023-1-095	池田 敏彦	信州大学	雪氷に強い下掛け水車の開発	177
88	2023-1-096	本橋 元	鶴岡工業高等専門学校	ピコ水力発電システムの実用化研究	179
89	2023-1-097	木下 武彦	名古屋市工業研究所	希薄溶液からのパラジウム分離回収と水素貯蔵材料としての応用	181

	整理番号 Reference No.	研究代表者 Principal Investigator	所属機関 Affiliation	研究課題名 Project title	頁 Page
90	2023-1-098	岡山 朋子	大正大学	農業用水路へのマイクロ水力発電システム導入に関する実行可能性調査	183
91	2023-1-099	川口 昂彦	静岡大学	ガーネット型酸化物リチウムイオン固体電解質大型単結晶の低温育成法の開発に関する研究	184
92	2023-1-100	鈴置 保雄	愛知工業大学	電力用コンデンサフィルムの部分放電劣化に関する基礎研究	186
93	2023-1-101	遠山 和之	沼津工業高等専門学校	パワーモジュール用コンポジット絶縁材料の電荷挙動および電気トリ劣化に関する基礎研究	188
94	2023-1-103	光本 真一	豊田工業高等専門学校	次世代直流送電網の実現に向けた電気絶縁材料の基礎研究	190
95	2023-1-104	加藤 正史	名古屋工業大学	SiCウェハ内における積層欠陥として拡張する転位の非破壊検出	192
96	2023-1-105	吉川 純	国立研究開発法人物質・材料研究機構	高分解能電子線エネルギー損失分光測定データへのベイズ超解像の応用	194
97	2023-1-106	廣谷 潤	京都大学	ベイズ超解像のラマン分光スペクトルへの応用によるエレクトロニクス材料のキャリア密度の精密測定手法の確立	195
98	2023-1-107	塚本 勝男	東北大学	超過冷却融液からの結晶成長による新奇物質の合成	196
99	2023-1-108	岡島 元	中央大学	ベイズ超解像ラマン分光法による分子選択的な熱分析の高精度化	197
100	2023-1-109	花田 賢志	公益財団法人科学技術交流財団	原子核乾板を用いた高分解能X線イメージング	198
101	2023-1-110	蓮池 紀幸	京都工芸繊維大学	ベイズ超解像の高分解ラマン分光への応用によるエレクトロニクス材料の残留応力の精密測定	199
102	2023-1-111	藤平 哲也	大阪大学	酸素空孔ドーパント再分布機構の原子レベル解明にもとづく低消費電力酸化物人工シナプス素子の開発	200
103	2023-1-112	宗田 伊理也	東京工業大学	二次元層状物質の結晶成長、物性、原子スケール構造解析	202
104	2023-1-113	酒井 朗	大阪大学	GaN結晶・デバイスにおける単独転位の構造・電気・電子物性複合評価	204
105	2023-1-114	堀部 陽一	九州工業大学	置換型二重層フェライトRFeCuO4における局所構造の研究	206
106	2023-1-115	岡田 成仁	山口大学	AlGaIn/AlN HEMTの高性能化に関する研究	208
107	2023-1-116	佐々木 進	新潟大学	超高感度核スピン計測による自発分極発現の機構解明	210
108	2023-1-117	新家 寛正	東北大学	光励起誘電体ナノ構造の創る磁気増強場でのキラル核形成	212
109	2023-1-118	鳥取 直友	九州大学	マイクロ流体チップを用いたDNA修飾ナノ粒子超格子の高品質単結晶作製	214
110	2023-1-119	宇佐美 茂佳	大阪大学	窒化ガリウム自立基板に要求されるスペックの調査	216
111	2023-1-120	中野 貴之	静岡大学	次世代核計装技術に向けた高温動作III族窒化物放射線検出器の開発	218
112	2023-1-121	富田 卓朗	徳島大学	極短パルスレーザー照射によるp-GaNへの局所オーミック接触制御	220

	整理番号 Reference No.	研究代表者 Principal Investigator	所属機関 Affiliation	研究課題名 Project title	頁 Page
113	2023-1-122	佐藤 威友	北海道大学	窒化物半導体を用いたMOSデバイスにおける半導体/絶縁膜界面の評価	222

太陽光を反応と物質移動に利用する光触媒 CO₂ 改質反応器開発 Development of photocatalytic CO₂ reformer utilizing sun light for reaction and mass transfer

西村 顕・三重大学大学院・工学研究科・准教授
前 誉・三重大学大学院・工学研究科・大学院生
羽二生 凌・三重大学大学院・工学研究科・大学院生
植木 保昭・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

本研究では、光触媒による CO₂ の燃料化に着目した。既往研究によると、代表的な光触媒である TiO₂ による生成物濃度は 0.001～0.1 vol% 程度であり、生成物を燃料として利用するには燃焼下限濃度までの性能向上、すなわち 10～100 倍程度の性能向上が必要である。そこで、その性能の飛躍的向上および将来的な太陽光利用の際の照射光エネルギー有効活用を図る。光触媒の CO₂ 還元反応では反応速度に比べて物質移動速度が著しく遅いことを改善すべく、本研究では、黒体材料の赤外光吸収およびその輻射熱での温度上昇を利用した光触媒近傍の自然対流による物質移動促進を目指す。

2. 研究内容と成果

光触媒には P₄O₁₀/TiO₂ を用いた。これは、従来紫外光にしか応答しない TiO₂ を可視光、赤外光にまで応答させた光触媒であり、研究代表者らが開発したものである (Nishimura *et al.*, 2023)。図 1 に黒体材料

を設置する光触媒反応器を示す。

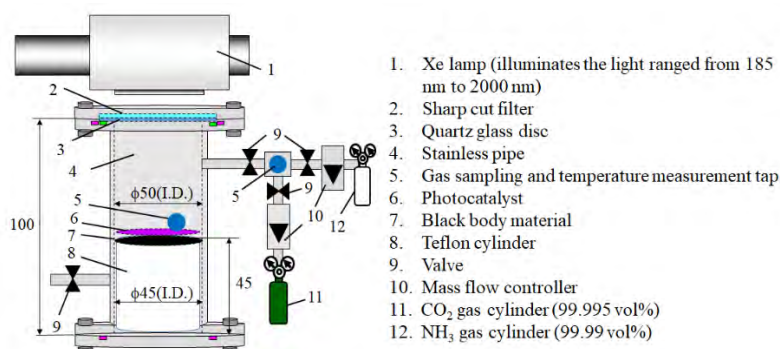


図 1 光触媒反応器

黒体材料は直径 50 mm、厚み 1.4 mm の銅円板に放射率 0.94 の黒体スプレーを射出して作成した。黒体スプレー射出前後の銅円板の写真を図 2 に示す。この黒体材料を設置しない場合 (0 枚) と 3 枚で CO₂ 還元実験を行い、比較した。実験には CO₂ と NH₃ の混合ガスを用い、その混合モル比を CO₂:NH₃ = 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:4, 3:2, 3:8 と変化させた。また、光源には照射波長域が 185 nm～2000 nm のキセノンランプを用いた。シャープカットフィルターを使用して、紫外光 (UV) + 可視光 (VIS) + 赤外光 (IR) 条件として

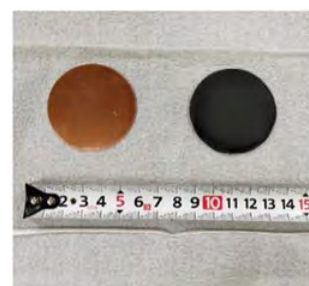


図 2 黒体スプレー射出前後の銅円板

185 nm ~2000 nm, VIS + IR 条件とし
て 401 nm~2000 nm, IR 条件として 801
nm~2000 nm と, それぞれ波長制御し
た. 光照射時間は 8 時間とし, 生成物
(CO) の 1 時間毎の経時変化をメタナ
イザー (GL Science 社製) で測定した.
光触媒反応器内には光触媒近傍に熱
電対を設置し, 温度変化を測定した.

図 3 に IR 条件での最高 CO 生成濃度
と光触媒反応器内温度上昇を黒体無
と有で比較した結果を示す. 本図よ
り, 黒体設置すると温度上昇し, それ
に起因した光触媒近傍の自然対流伝
熱誘起で物質移動が促進され, 光触媒
反応も向上したと推察される.

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

1. Akira Nishimura *et al.*, *J. Physics and Chemistry Research*, Vol.5, Issue 1, doi:10.36266/JPCR/155, 2023.
2. Akira Nishimura *et al.*, *catalysts*, Vol.13, No.1477, doi:10.3390/catal131421477, 2023.

<国際・国内会議>

1. Akira Nishimura, Mass Transfer Promotion by Black Body Material to Improve the CO₂ Reduction Performance of P₄O₁₀/TiO₂ Photocatalyst with NH₃, 3rd Edition of Catalysis, Chemical Engineering and Technology Virtual, On-line, June 16-17, 2023 (Keynote Speech).
2. 羽二生凌, 西村顕, 前誉, 瀬之上裕規, 赤外光を反応と物質移動の促進に同時利用した CO₂/NH₃ 系 CO₂ 還元光触媒反応器の開発, 第 54 回化学工学会秋季大会, 福岡大学, 2023.
3. 前誉, 西村顕, 羽二生凌, 瀬之上裕規, P₄O₁₀ 担持量が赤外光応答 P₄O₁₀/TiO₂ 光触媒の CO₂/NH₃ 系における CO₂ 還元性能に及ぼす影響, 第 54 回秋季化学工学会秋季大会, 福岡大学, 2023.
4. 前誉, 西村顕, 羽二生凌, 瀬之上裕規, P₄O₁₀ 担持量が CO₂/H₂O 系および CO₂/NH₃ 系における P₄O₁₀/TiO₂ 光触媒の CO₂ 還元性能に及ぼす影響, 第 54 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 三重大学, 2023.
5. 羽二生凌, 西村顕, 前誉, 瀬之上裕規, 赤外光を反応と物質移動の促進に同時利用した CO₂/H₂O 系 CO₂ 還元光触媒反応器の開発とその性能評価, 第 54 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 三重大学, 2023.
6. 羽二生凌, 西村顕, 前誉, 瀬之上裕規, 赤外光を反応と Al₂O₃ 黒体による物質移動の促進に同時利用した CO₂/H₂O 系 CO₂ 還元光触媒反応器の開発とその性能評価, 大阪公立大学, 2024.

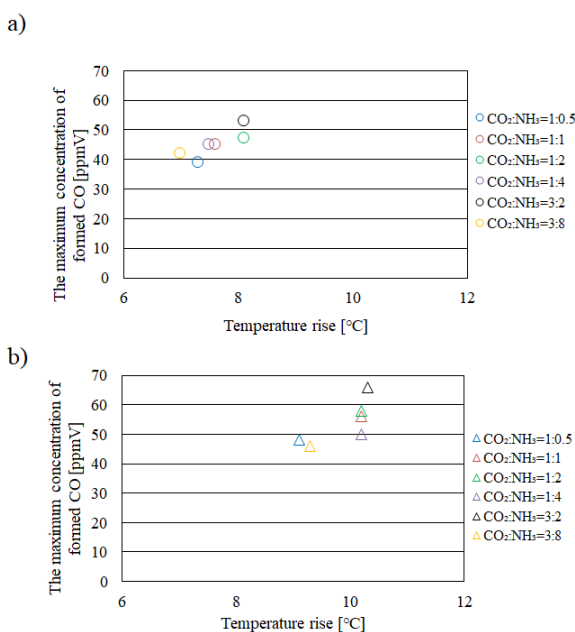


図 3 最高 CO 生成濃度と光触媒反応器内温度
上昇の比較 (a) : 黒体材料無, b) : 黒体材料有)

省エネルギーな無線分散協調ロボットネットワークに関する研究

A Study on Low Energy Wireless Distributed Cooperative Robot Networks

小林健太郎 名城大学理工学部電気電子工学科 准教授

片山正昭 名古屋大学未来材料・システム研究所システム創成部門 教授

1. 研究目的

バッテリー駆動するモバイルロボットやドローンを実線で協調制御を行うネットワークシステムについて、フォーメーション制御にかかる移動を最適化することで省エネルギーな無線分散協調制御を実現することを目的とする。

2. 研究内容と成果

(A) 無線自律分散協調制御におけるデータ転送方式

Wi-Fi で採用される CSMA/CA 方式を実線通信方式に採用した自律分散協調制御の性能向上に取り組んだ。無線自律分散制御では、無線通信により周囲のモバイルロボットのみと制御情報を交換し、局所的な情報のみで全体のフォーメーション制御を行う。その際、広範に位置している際の通信衝突の増加、また、集合による通信混雑の増加が発生し、制御品質が劣化する問題がある。本研究では、通信衝突等によって損なわれた制御情報を補填するために、自身の制御情報の送信に合わせて自身が制御周期内に周囲から受信できた制御情報もパケットに付与して同時に送信するデータ転送手法を提案・発展させ、シミュレーション評価により合意制御や被覆制御における位置収束性の向上や移動時間の短縮ができることを示した。以上について、原著論文 1 件、国内会議・国際会議 4 件の成果公表がある。

(B) ドローンの屋内測位方式

GPS に代わる屋内測位方式について、ドローン搭載カメラと床面に配置した AR マーカーを用いた屋内測位方式、および、IEEE802.11mc 準拠の Wi-Fi RTT (パケットの往復時間から測距を行う方式) を利用したドローンの屋内測位方式を検討し、実験により位置推定精度の評価を行った。AR マーカーによる測位では移動飛行時における数 cm の測位精度を示した。Wi-Fi RTT による測位では、ドローン搭載 Wi-Fi 端末から複数のアクセスポイントとの間を Wi-Fi RTT により測距する方式、および、複数の Wi-Fi 端末からドローン搭載アクセスポイントとの間を Wi-Fi RTT により測距する方式の 2 つの観点において、静止時の 1-2m 程度の測位精度に対して、ホバリング時にばらつきが増加する傾向を示した。以上について、国内会議・国際会議 9 件の成果公表がある。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ K. Kobayashi, R. Kimura, W. Chujo, Effectiveness of information transfer on control quality of CSMA/CA-based autonomous decentralized control, IEICE Communications Express, 13-2, 18-21(2023-12).

<国内会議・国際会議>

- ・岡屋知希, 小林健太郎, 中條渉, ArUco マーカーを用いたオープンソースドローンの屋内測位に関する一検討, 電子情報通信学会高信頼制御通信研究会, 東京ビックサイト, 2023 年 5 月 25 日～26 日.
- ・杉山悠一朗, 小林健太郎, 中條渉, Wi-Fi RTT を用いたドローン屋内測位に関する一検討, 電子情報通信学会高信頼制御通信研究会, 東京ビックサイト, 2023 年 5 月 25 日～26 日.
- ・T. Okaya, K. Kobayashi, W. Chujo, A study on indoor positioning of an open-source drone using AR markers, 2023 IEEE VTS Asia Pacific Wireless Communications Symposium, National Yang Ming Chiao Tung University, 2023 年 8 月 23 日～25 日.
- ・Y. Sugiyama, K. Kobayashi, W. Chujo, A study on indoor drone positioning using Wi-Fi RTT ranging, 2023 IEEE VTS Asia Pacific Wireless Communications Symposium, National Yang Ming Chiao Tung University, 2023 年 8 月 23 日～25 日.
- ・木村玲太, 小林健太郎, 中條渉, CSMA/CA を用いた自律分散制御における予測位置情報を含む情報転送が合意制御品質に与える影響, 電子情報通信学会ソサイエティ大会, 名古屋大学, 2023 年 9 月 12 日～15 日.
- ・R. Kimura, K. Kobayashi, W. Chujo, A study on predictive information transfer for CSMA/CA-based autonomous decentralized control, 2023 IEEE 12th Global Conference on Consumer Electronics, Nara Royal Hotel, 2023 年 10 月 10 日～13 日.
- ・Y. Sugiyama, K. Kobayashi, W. Chujo, Accuracy comparison of indoor drone position estimation using 2.4GHz/5GHz Wi-Fi RTT, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023, 名古屋大学, 2023 年 12 月 1 日～3 日.
- ・T. Okaya, K. Kobayashi, W. Chujo, A study on indoor positioning of a drone base station using Wi-Fi RTT, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023, 名古屋大学, 2023 年 12 月 1 日～3 日.
- ・R. Kimura, K. Kobayashi, W. Chujo, A study on predictive information transfer for CSMA/CA-based consensus control, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023, 名古屋大学, 2023 年 12 月 1 日～3 日.
- ・岡屋知希, 小林健太郎, 中條渉, 複数 Wi-Fi 端末との Wi-Fi RTT を用いたドローン基地局の屋内測位に関する一検討, 電子情報通信学会高信頼制御通信研究会, みんなの貸会議室那覇泉崎店, 2023 年 12 月 21 日～22 日.
- ・杉山悠一朗, 小林健太郎, 中條渉, 複数 Wi-Fi アクセスポイントとの Wi-Fi RTT を用いたドローンの屋内測位に関する一検討, 電子情報通信学会高信頼制御通信研究会, みんなの貸会議室那覇泉崎店, 2023 年 12 月 21 日～22 日.
- ・木村玲太, 小林健太郎, 中條渉, CSMA/CA を用いた自律分散制御における合意品質向上のための情報転送方式に関する一検討, 電子情報通信学会高信頼制御通信研究会, みんなの貸会議室那覇泉崎店, 2023 年 12 月 21 日～22 日.
- ・杉山悠一朗, 小林健太郎, 中條渉, Wi-Fi RTT を用いたドローン屋内測位の位置推定方式による性能比較, 電子情報通信学会総合大会, 広島大学, 2024 年 3 月 4 日～8 日.

プラズマ-触媒ガス改質システムのための 触媒充填型流動層プラズマリアクターの開発 Development of Catalyst Filled Type Fluidized Bed Plasma Reactor for Plasma-Catalytic Gas Reforming System

小林 信介・東海大学機構 岐阜大学・大学院工学研究科・教授

1. 研究目的

炭化水素は様々な工業製品の出発原料であり、現在は比較的安価なメタンを原料として水蒸気改質やドライリフォーミングなど様々な反応プロセスを用いて工業的に生産されている。近年では温暖化ガスである CO_2 を新たな炭素資源として有効に利用する CCU (Carbon Capture and Utilization) 技術に注目が集まっており、中でも CO_2 から炭化水素を常温・常圧下で直接合成する DBD プラズマ技術が世界的にも注目を集めている。しかしながら、研究報告のあるプラズマリアクターはパックドベッド(充填層)に限定されており、充填層型の DBD プラズマリアクターは電極間に触媒を充填させるため工業利用可能な大型化には不向きである。そこで本研究開発ではプラズマリアクターの工業利用を念頭にプラズマと触媒および反応ガスの接触率が極めて高い流動層型のプラズマリアクターを世界に先駆けて開発する。

2. 研究内容と成果

これまでの研究においてプラズマリアクター内に導電性粒子を充填することにより反応ガスの転化率が向上することを明らかにするとともに、プラズマガス改質においては最適な粒子の充填率が存在することがわかっている。ただし、粒子充填率により転化率が変化する明確な理由については未だ明確になっていない。そこで本研究においては、流動層プラズマリアクターによる CO_2 改質実験を行うとともに、スペクトルカメラを用いたプラズマ解析を行うことで、プラズマ強度と粒子挙動の関係を明らかにした。また、オシロスコープを用いてプラズマ発生挙動についても併せて評価を行なった。

図 1 に本実験に使用した噴流層プラズマリアクターを示す。プラズマリアクターは、反応ガス供給部、リアクター部およびガス回収部から構成されている。本実験では反応ガスとして CO_2 を用い、ガスパックに捕集した改質ガスはガスクロで測定を行なった。充填粒子には $200\ \mu\text{m}$ の炭素粒子を用い、粒子充填量を変化させてガス改質実験を実施した。

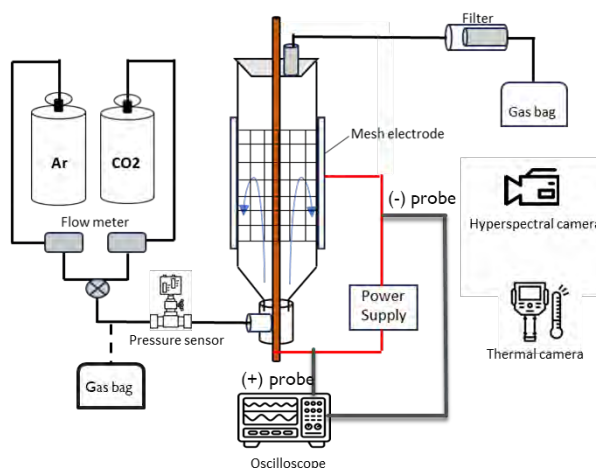


図 1 噴流層プラズマリアクター概略図

図2に炭素粒子充填量とCO₂ガス転化率の関係を示す。粒子充填により転化率の増大が確認されたものの、充填量を多くした場合には逆に転化率が減少していた。このことからプラズマガス改質においては最適な粒子充填量があり、層内のプラズマ挙動と関連しているものと推測した。そのため、粒子充填量を変化させプラズマスペクトル測定を実施した。

図3に各炭素粒子充填量におけるプラズマ発光強度を示す。粒子充填なし、あるいは充填量が少ない場合、発光は主にArに由来するプラズマであった。その一方で、CO₂転化率が最も高かった30gの場合、CO₂の分解に由来する発光が観測された。粒子の充填と共にAr発光強度は大幅に減少するものの、CO₂の分解は促進されており、粒子の充填がプラズマ生成に大きく影響を与えていることが明らかになった。オシロスコープ分析の結果、粒子充填によるプラズマ発生安定化が理由であることが推測されている。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- 小林信介, 噴流層プラズマリアクターを用いた粒子改質・ガス改質, プラズマが拓くものづくり研究会, プラズマ技術講演会, 岐阜大学, 2023年7月12日.
- 神谷憲児, 井上琴音, 高田俊平, 銭衛華, 小林 信介, 板谷義紀, プラズマ反応場におけるゼオライト触媒がCO₂改質反応に与える影響の調査, 第33回環境工学総合シンポジウム2023, 島根くにびきメッセ, 2023年7月25日.
- Kobayashi Nobusuke, DBD Plasma Applications of Powders -Surface modification to Gas conversion-, Nanjing Normal University-Zhejiang University-Gifu University 3 University Workshop at Nanjing Normal University, Nanjing Normal University Cina, Aug.14.2023.
- 小林信介, 噴流層型プラズマリアクターを用いた微粒子改質・ガス改質, 日本粉体工業技術協会環境エネルギー・流動化分科会講演会, 岐阜大学, 2024年2月26日.

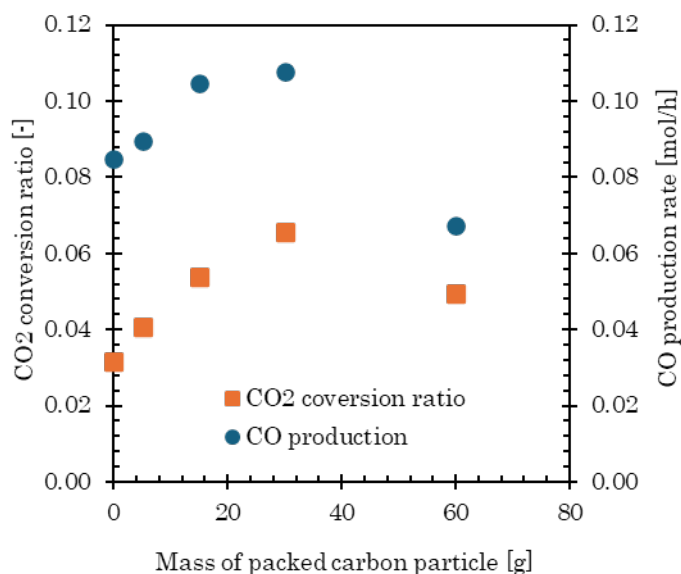


図2 粒子充填量とガス改質の関係

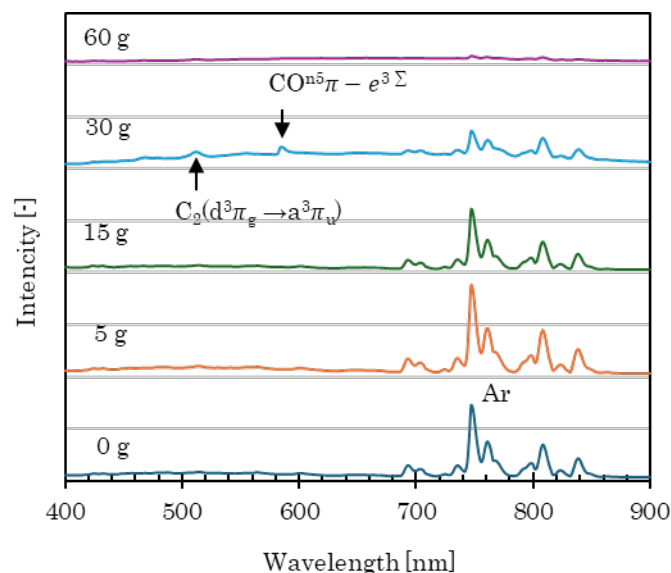


図3 粒子充填量とプラズマスペクトルの関係

電子ビーム照射による金属酸化物の還元 Reduction of Metal Oxide by Electron Beam Irradiation

小西宏和・大阪大学・大学院工学研究科・助教
成瀬一郎・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授
植木保昭・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

SDGs Goal 9(強靱なインフラ構築, 包摂的かつ持続可能な産業化の促進及びイノベーションの推進を図る)及びSDGs Goal 11(包摂的で安全かつ強靱で持続可能な都市及び人間居住を実現する)に関連した, 製鉄所内での水素製造技術として, 熔融水酸化物と液体金属界面における水蒸気の還元と水素製造を行う。目的としては, Course50, Super Course50 のような水素富化高炉, 新規直接水素還元プロセスで必要な水素を簡便かつ安全で持続可能なプロセスで製造することである。

2. 研究内容と成果

実験装置図を図1に示す。電解浴として熔融水酸化ナトリウム(NaOH: 富士フィルム和光純薬(株), 特級試薬)を400 g用いて, カーボンるつぼに設置した。実験はAr雰囲気下, 400℃で行った。電気化学測定には三電極方式を用いた。作用極には, フラッグ型Mo, Fe, Ni, Zn電極(ニラコ, 厚さ0.10 mm×φ3 mm)を用いた。電極表面は, エメリー研磨を行った。対極には, Pt線(ニラコ, φ2 mm)を用いた。参照極には, 比較的安定した電位を示すPt疑似参照極を用いた。電気化学測定法としてサイクリックボルタンメトリーを行い, それぞれの電極で水素発生挙動を検討した。

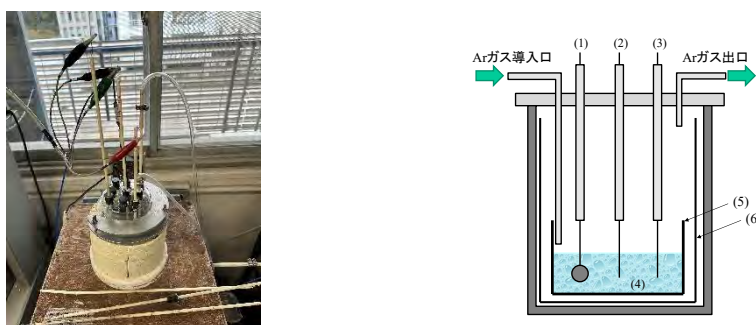


図1. 実験装置図(1) フラッグ型 Mo, Fe, Ni, Zn 電極(作用極), (2) Pt 疑似参照極, (3) Pt 線(対極), (4) 熔融水酸化ナトリウム, (5) カーボンるつぼ, (6) カーボン反応管

サイクリックボルタンメトリーで得られた結果を図2に示す。すべての電極で浸漬電位から卑な電位へ走査すると, Mo 電極(青色), あるいは Fe 電極(赤色)を用いた場合, -1.8 V 付近から大きなカソード電流が流れ始める。このカソード電流は, 水素発生に起因することが示唆された。電流密度を比較したところ, Mo 電極の方が大きいことが

わかった．一方，Ni 電極(黒色)を用いた場合，浸漬電位 -0.8 V 付近から大きなカソード電流が流れた．このカソード電流は，他の電極よりも 1.0 V も貴な電位であったため，Ni 電極が最も水素発生電極に適していることが示唆されたが，水素発生に起因するのではなく，浴中の溶存酸素の還元電流の可能性もあるため，今後，再度確認する必要がある．一方，Zn 電極を使用した場合，浸漬電位は安定した電位を示したが，サイクリックボルタンメトリーの際，断線し結果を得ることができなかった．Zn 電極はNaOH 中では少し溶解するため，電極が溶解した可能性が示唆された．

以上の結果を踏まえると，熔融アルカリ水酸化物中で各種金属を用いて水素発生が可能であることがわかった．今後は，液体金属電極を用いた研究を行い，その有用性を明らかにしたい．

【研究成果の公表状況】

現在，なし

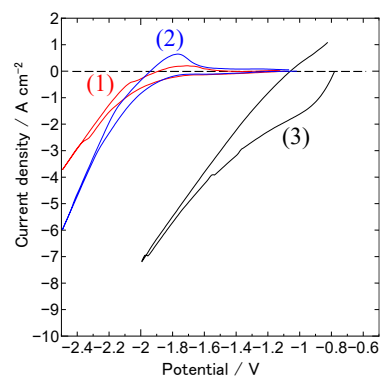


図 2. サイクリックボルタンメトリーの結果(1)Mo 電極(赤色), (2)Fe 電極(青色), (3)Ni 電極(黒色)

衛星・UAV 搭載無線通信システムの省電力化に関する研究

Studies on Reducing Power Consumption of Satellite and UAV Communications Systems

齋藤将人・琉球大学・工学部・准教授

Anand Mohan Gupta・琉球大学・理工学研究科・博士前期課程 2 年

丁悦勝・琉球大学・理工学研究科・博士前期課程 2 年

Tuguldur Ulambayar・琉球大学・理工学研究科・博士後期課程 2 年

岡田啓・名古屋大学・未来・材料システム研究所・システム創成部門・准教授

1. 研究目的

本研究は、電力制約の厳しい通信衛星やドローンなどを UAV (Unmanned Aerial Vehicle) をターゲットとして、それらに搭載される無線通信システムの省電力化および通信系全体の省電力化を目的とする。特に、高効率電力増幅器の使用による省エネルギー化およびアナログ=デジタル変換器 (ADC) の量子化ビット数を最小化することによる ADC 自体の低消費電力化を図る。高効率電力増幅器に適応するために非線形変調方式を用いること、量子化ビット数の低減による通信品質の劣化により、消費電力と通信品質はトレードオフの関係になる。そこで、本研究では、衛星通信系および UAV (ドローン) 通信系において、各通信系における制約とトレードオフを考慮したシステムの最適化法を導くことを目的とする。

2. 研究内容と成果

本研究では、ドローンの通信方式として採用されている Wi-Fi 規格の一つである、IEEE 802.11a 規格用いられる信号形式 (OFDM (Orthogonal Frequency Division Multiplexing) 方式) を MIMO (Multiple-Input Multiple-Output) に拡張した MIMO-OFDM 信号を用いた。受信機の低消費電力化を図るため、量子化ビット数が 1 ビットの ADC (Analogue-to-Digital Converter) を用いた受信機を想定した。1-bit ADC は入力信号の正負を判定し、 ± 1 のいずれかの値を出力するデバイスである。1-bit ADC は振幅の違いを区別できないため、通常 MIMO-OFDM 信号のような複雑な振幅変動を伴う信号を復調できない。本研究では、1-bit ADC への入力信号にあえて雑音を加え、オーバーサンプリングを行い、出力の移動平均をとることにより、振幅変動を推定する。これは非線形系に適度な雑音を加えて出力を統計処理することにより、雑音が無い場合よりも特性が改善する確率共鳴現象に基づく手法である。1-bit ADC は高い非線形性を持つ。

本研究では、基礎的な MIMO 方式である、2 送信アンテナ、2 受信アンテナの 2×2 MIMO 方式を採用した。また、空間周波数ブロック符号化を適用した。OFDM 信号は IEEE 802.11a 規格の 6 Mbps, 12 Mbps, 24 Mbps モードを用いた。それぞれ、変調方式に BPSK (Binary Phase Shift Keying), QPSK (Quadrature PSK), 16-QAM (Quadrature Amplitude Modulation) が用いられている。誤り訂正符号は符号化率 1/2 の畳み込み符号である。データサブキャリア数 48, ガードインターバル長は FFT 出力の 1/4 である。フェージング通信路として基礎的

な2パスレイリーフェージング通信路を仮定した。オーバーサンプリングレートを40とした(信号帯域80 MHzに対して3.2 GSps)。

前述のシステムモデルを用いて、計算機シミュレーションにより、1-bit ADCを用いた2×2 MIMO-OFDM方式のSNR (Signal-to-Noise Power Ratio)に対するBER (Bit Error Rate)特性評価を行った。

図1に、6 Mbps, 12 Mbps, 24 Mbps モードを用いた場合におけるBER特性を示す。移動平均フィルタ長を160サンプルとした。いずれのモードにおいても、低SNR領域(0 dB以下)においては、SNRが増加するとBERが減少する。このことは通常の通信方式と同様の性質である。これに対して高SNR領域(5 dB以上)においては、SNRが増加するにつれてBERが劣化していることが分かる。通常の受信方式ではSNRが増加するにつれてBERは減少する。このような特性は確率共鳴に特有である。伝送レートが高くなるにつれて信号点間距離が短くなるためビット誤りが生じやすくなることから、BERの最小値が減少することが分かる。伝送レートが高くなる程より低いSNRでBER特性が劣化しはじめため、伝送レートが高くなる程、より高いSNRでBERの最小値が得られることが分かる。6 Mbpsモードにおいて約 10^{-3} のビット誤り率が得られることが分かる。

図2に、移動平均フィルタ長を30サンプルから100サンプルまで5サンプル刻みに変化させた場合におけるBER特性を示す。伝送モードは24 Mbpsモードとした。図より、フィルタ長を増加させるとBERの最小値は減少し、この条件においては85サンプルの時最小値をとることが分かる。フィルタ長が100サンプルよりも大きい場合、フィルタ長の増加に伴いBERは劣化した。MIMO-OFDM信号は時々刻々と変化するため、フィルタ長が長すぎると着目している時刻のサンプル値から離れた信号を取り込み平均値の精度が下がると考えられる。一方、1-bit ADC出力から正確な平均値を推定するためには大数の法則より、多くのサンプルが必要となる。これらのトレードオフにより、誤り率を最小にするフィルタ長が存在すると言える。

本研究では、電力制約の厳しい衛星通信やドローン通信などを想定して、その通信システムの低消費電力化を図るため、1-bit ADCを用いた受信機について検討を行った。1-bit ADCは、量子化誤差が大きく、振幅の区別がつかないため、そのようなADC出力であっても、信号を復調可能な復調方法について検討した。

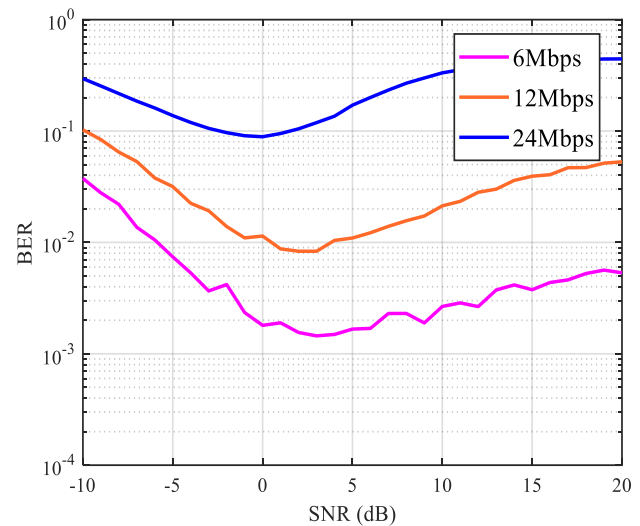


図2 1-bit ADCを用いた2×2 MIMO-OFDM方式のSNRに対するBER特性

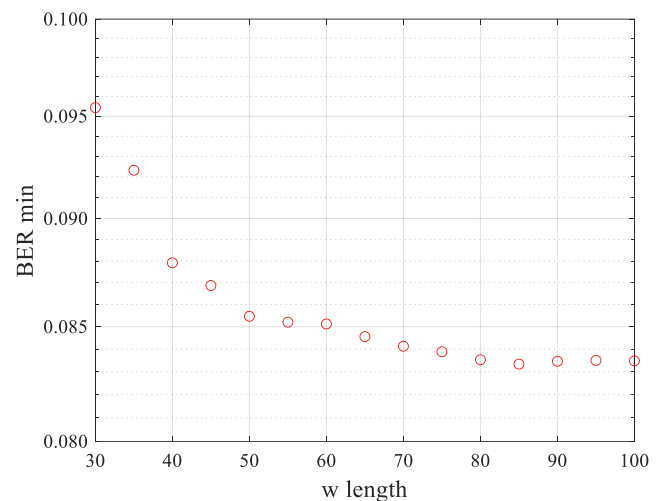


図1 移動平均フィルタ長に対するBER特性の変化

可視光イメージセンサ通信のための新しい情報信号重畳手法 Proposal of new information embedding method for visible light image-sensor communication systems

和田忠浩・静岡大学・工学部・教授
岡田 啓・名古屋大学未来材料・システム研究所・准教授

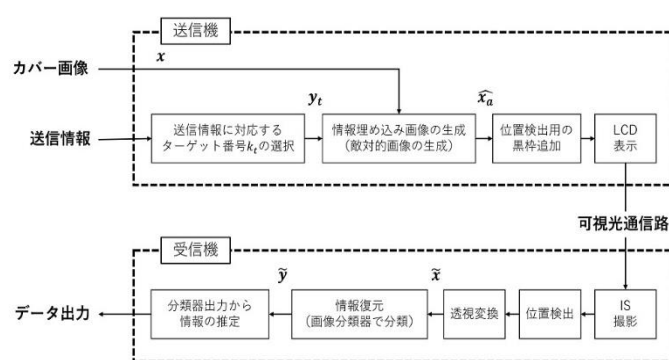
1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

可視光無線通信とは、可視光を無線媒体として利用する通信方式のことで、電波の利用に制限のかかる病院や工場での利用に適しているなどの利点を持つ。液晶表示装置(LCD)を送信機、イメージセンサ(IS)を受信機として無線伝送を実現する可視光イメージセンサ通信システムでは、表示画像内に人の目に視認されにくいよう情報信号を重畳して通信を行うことで、様々の応用が生まれる。情報信号を表示画像に重畳する手法の代表的なものとして、直接埋め込み、周波数領域埋め込みがあげられるが、申請者は新しい重畳手法として、機械学習における敵対的画像を利用する手法を提案している。本研究では、本手法における通信信頼性の改善と伝送速度向上を目的とし、可視光イメージセンサ通信に適した機械学習に基づいた送信画像の生成手法の提案を行う。

2. 研究内容と成果

機械学習に基づく画像分類器は、入力画像がどのような特徴を持ち、どの分類に属するかを、最大 100%の特徴量として出力する。入力画像に僅かの摂動を加えることで画像分類器の特徴量出力を意図的に制御し、人の認知と大きく異なった判断を導く画像を生成することが出来る。これを敵対的画像と呼び、著者らは可視光イメージセンサ通信においてこれを利用した情報信号重畳手法を提案している。

図 1 に提案システムモデルを示す。送信機側では送信情報に対応した分類対象を一つ選択し、この分類対象番号をターゲット番号とする。情報埋め込みブロックでは敵対的画像を生成する。この敵対的画像は、元画像（カバー画像）と人の認知



分類器の出力においてターゲット番号の特徴量を最大にする画像とする。したがって、ここまでの操作によって「送信情報がカバー画像に重畳された」こととなる。受信機側ではイメージセンサで撮影された画像を画像分類機に入力する。その出力においてターゲット番号の特徴量が最大となれば、情報伝送が正しくできたものとなる。

一般的な画像分類器は、実際の画像の分類を目的としたものであるが、可視光イメージセンサ通信に本手法を適用する場合、分類対象は実画像である必要性はない。そこで本システムに適した画像として数学的根拠に基づいた構造を持つ仮想画像を生成し、それを分類する画像分類器を利用した手法を提案する。

この仮想画像を M 系列における線形帰還シフトレジスタと DCT 係数行列を組み合わせることで生成することとする。通信で用いる画像を $N \times N[\text{pixel}]$, RGB の 3 チャンネルを有するとし、仮想画像生成のための DCT 係数行列を、大きさ N 行 N 列の 3 チャンネルから成るものとする。なお本稿では $N = 256$ とする。また使用する線形帰還シフトレジスタのレジスタ長は DCT 係数行列の大きさに合わせて $L = 8$ とする。生成できる仮想画像の枚数は $N - 1$ 枚となり、これを「基本 DCT 係数行列」と呼ぶこととする。この基本 DCT 係数行列を



図 2. 原画像 bird(上)と情報埋め込み画像(下)

RGB の 3 チャンネルに割り当て、逆 DCT することによって仮想画像を生成する。

図 2 に、仮想画像に基づいて生成した情報埋め込み画像を示す。情報埋め込みによって画像のわずかの劣化が見られるが、原画像から大きく変化していないことが分かる。

表 1 に異なる特徴を持つ 5 種類の原画像を用いて仮想画像による情報埋め込みを行った結果を示している。その結果、すべての仮想画像について情報埋め込みが成功したことが分かり、ターゲット特徴量も 100% に近い値を実現できていることが分かる。表 2 に可視光通信システムの実機を用いた情報伝送を行ったときの実験結果を示す。この結果より、すべての場合において情報伝送が成功したことが分かる。

表 1 情報埋め込み成功率と画像品質

	情報埋め込み成功率	情報埋め込み画像のターゲット特徴量 [%]			PSNR [dB]		
		min	max	ave.	min	max	ave.
gray	255/255	97.76	100.00	99.78	34.27	35.36	34.57
bird	255/255	98.46	100.00	99.84	34.27	35.51	34.75
sunset	255/255	97.22	99.99	99.62	34.31	35.55	34.61
bamboo	255/255	97.16	99.99	99.79	34.22	35.45	34.57
fuji	255/255	91.83	99.99	99.54	34.25	35.53	34.52

表 2 情報伝送成功率

	情報伝送成功率	受信画像のターゲット特徴量 [%]			< 50%
		min	max	ave.	
gray	255/255	81.38	99.96	98.73	0/255
bird	255/255	14.08	99.41	82.90	20/255
sunset	255/255	17.60	99.01	79.00	16/255
bamboo	255/255	35.85	99.38	90.38	1/255
fuji	255/255	22.04	98.77	84.58	2/255

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

- ・イ、岡田、和田、ベン、片山、“単眼深度推定モデルの敵対的サンプルを用いたスクリーンカメラ通信のシミュレーションによる検証、” 電子情報通信学会技術研究報告 WBS-6, 2023 年 5 月 26 日
- ・イ、岡田、和田、ベン、片山、単眼深度推定モデルの敵対的サンプルを用いたディスプレイカメラ可視光通信の評価実験 SeMI2023-75、2024 年 2 月 29 日
- ・内藤、和田、椋本、岡田、“仮想画像に基づく画像分類器を用いる可視光通信システムの通信性能の評価、” 電子情報通信学会技術研究報告 WBS, 2024 年 3 月 13 日

研究分担者氏名・所属機関・部局・職名

内藤正崇・静岡大学・総合科学技術研究科・修士 2 年

岩崎寛人・静岡大学・総合科学技術研究科・修士 2 年

森隆詞・静岡大学・総合科学技術研究科・修士 2 年

FAUZIL HALIM MUFASSA・静岡大学・総合科学技術研究科・修士 1 年

甘利優弥・静岡大学・総合科学技術研究科・修士 1 年

萩将也・静岡大学・総合科学技術研究科・修士 1 年

複数の領域アンサンブル予測を用いた 日射量予測大外し予見の高精度化

Improvement of detection method of large forecast error on surface

solar radiation using multiple regional ensemble forecasts

宇野史睦・日本大学文理学部・地球科学科・准教授

加藤丈佳・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

太陽光発電（以下、PV）が大量導入される将来の電力システムにおいて革新的省エネに資する需給運用を行うためには、翌日の PV 出力を高精度・高信頼に予測し、PV 出力を有効活用するように従来発電機の起動・停止を計画する必要がある。特に、PV 出力予測が大きく外れると電力需給運用への影響が大きいことから、大外しの可能性が高い状況を事前検出することは極めて重要である。

本共同利用・共同研究では、オープンソースの数値気象予報モデルである WRF (Weather Research and Forecasting) を用いて、各種物理スキームに関するモデルの組み合わせが異なるパラメータアンサンブル手法による日射量予測の大外し予見手法の構築とその高精度化に取り組んでいる。今回、メジャーアップデートした WRF Ver.4 を使用して再検討した。また、大外し予見に用いる日射量予測値が閾値を用いて離散値として計算される低層雲量等に依存することから、連続値として計算される CAPE 大気の安定度を表す指標の 1 つである CAPE（対流有効位置エネルギー）を併用して大外し予見の見逃し・空振りの削減を試みた。

2. 研究内容と成果

WRF 内の各種物理スキームに関するモデルの組み合わせが異なるケース i ($i=1\sim 15$) について h 時台における気象パラメータ j に関する予測値 $x_h^{i,j}$ を算出し、 $x_h^{i,j}$ の標準偏差 std_h^j の日の平均値 std_{ave}^j を大外しの予見指標とする。 std_{ave}^j が予め設定した閾値 α を上回る日を大外しの日として予見することとし、予見的な中率 (HR) と誤検出率 (FAR) との相関関係を図示できる ROC 曲線を用いて適切な α を設定する。

昨年度までの共同研究では WRF の Ver.3 を使用し、2016～2018 年の 3 年間を対象として検討した結果、 j として低層雲量 CL と日射量 I が有用なことを確認した。今回、WRF Ver.4 を使用し、2016～2022 年を対象として再検討した。大外しの約半数が夏季 (6～8 月) において発生するため、名古屋の気象官署における 2016～2018 年の夏季における 8～15 時台を評価対象とし、日別平均二乗誤差 (RMSE) が対象期間で上位 10% 以内の日を予測大外しの日と定義した。

日射量のパラメータアンサンブル予測による std_{ave}^I を用いた大外し予見の ROC 曲線を図 1 に示す。FAR=0.1～0.3 の領域における HR は Ver.4 の方が大きい。すなわち、Ver.4 を用いる場合、大外しが発生する日において std_{ave}^I が大きくなり、 α を大きな値に設定しても大外し予見の空振りが少なく、Ver.3 と比較して大外しの見逃しが減ること

がわかった。見逃し削減のために α を小さく値に設定する場合、Ver.3 と Ver.4 との差は小さく、例えば $HR=0.8$ となる場合の α における FAR は Ver.3 の 0.64 に対して Ver.4 は 0.60 とわずかに減少するのみであった。全体として、Ver.4 を用いることにより大外しの日における std_{ave}^l が大きくなる傾向が見られ、 α を大きな値に設定する際は見逃しの削減により検出力の向上が確認できる。一方で、大外しではない日において Ver.4 を用いることで std_{ave}^l が大きくなる傾向があり、 α を小さな値に設定すると全体的にサンプル数が減り、バージョンによる差は小さかった。

これまでに大外し予見に用いた日射量予測値は閾値を用いて離散値として計算される低層雲量等に依存することから、大外しが発生した日において std_{ave}^l が小さく、大外しを見逃した日があった。そこで、見逃し削減のため、新たなパラメータとして、大気的不安定度を表す CAPE を導入した。CAPE は連続値であり、500(J/kg)を上回るとは大気が不安定であることを示し、大外しが多く発生する夏季において頻繁に大きな値となる場合が多い。

2016～2022 年の名古屋の夏季の中で std_{ave}^l が下位 20% の日のうち、過半数のケースにおいて CAPE が 500 J/kg を上回る場合は予測大外しの日とみなした際の ROC 曲線を図 2 に示す。CAPE を考慮しない場合の ROC 曲線と比較すると、CAPE を考慮すると ROC 曲線は右側にシフトしている。これは、Ver.4 では予測精度が向上して std_{ave}^l が下位 20% の日で大外し日がほとんど存在しなくなった一方、大外し日ではないものの CAPE が 500 J/kg を上回るために逆に大外しと予見された日が増加したことによる。CAPE により大外しとみなした 39 日は全て実際には大外しの日でなかったため、予見検出力は悪化する結果となった。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ K. Takahashi, C. T. Urabe, T. Kato, F. Uno: “Foreseeing of next-day Large Forecast Error of Solar Irradiance by Parameter Ensemble Forecasting using WRF”, ICMaSS2023, A5-P-24 (2023)

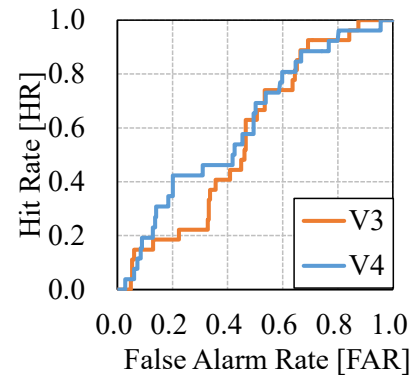


図 1 WRF の V3 と V4 による日射量パラメータアンサンブル予測を用いた大外し予見に関する ROC 曲線の違い

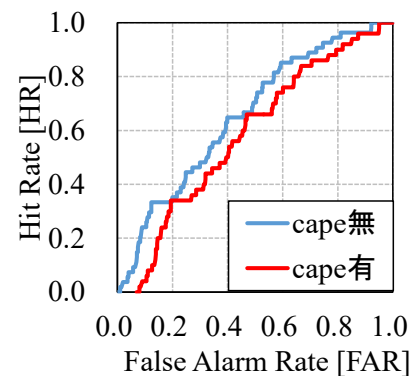


図 2 日射量パラメータアンサンブル予測を用いた大外し予見における CAPE 併用による ROC 曲線の違い

地中熱を活用したスマートハウスのモデル予測制御
Model predictive control for smart house utilizing geothermal heat

與那篤史・琉球大学・工学部・准教授
千住智信・琉球大学・工学部・教授
浦崎直光・琉球大学・工学部・教授
加藤丈佳・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

近年、我が国ではカーボンニュートラルを宣言しており、2050 年までに温室効果ガスの排出を実質ゼロにすることを目標としている。課題解決に向けての取り組みの一つに、地中熱が挙げられる。沖縄県でも、地中熱を活用した省エネ技術の開発・普及について取り組みが行われ始めているが、導入事例は少ない。研究では、スマートハウスにおける地熱ヒートポンプの投資回収期間の短縮と温度制御の向上を目的として、モデル予測制御

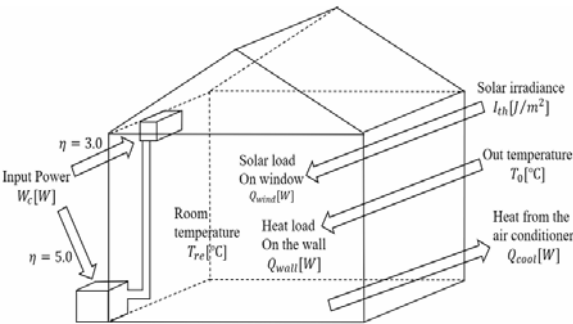


図 1： スマートハウスの構成モデル

表 1： 制御対象モデルの部分条件

Window	Clear glass	6mm
Outer wall	Normal concrete	100mm
	Styrene foam board	25mm
	Plaster plate	12mm
Floor	Flooring	5mm
	Mortar	20mm
	Normal concrete	150mm
	Styrene foam	50mm
	Soil	1,000mm
Ceiling	Aerated concrete	60mm
	Styrene foam	50mm
	Asphalt	10mm
	Normal concrete	150mm
	Semi-enclosed air layer	
	Plaster plate	10mm

2. 研究内容と成果

《研究概要》スマートハウスにおける地中熱ヒートポンプの投資回収期間の短縮と温度制御の向上を目的として、モデル予測制御を適用した空調制御手法を検討した。制御対象とするスマートハウスの構成モデルを図 1 に示す。間口を 10.0m、奥行 10.0m、天井の高さを 3.0m の直方体とし、外壁には内断熱工法を想定し、窓にはブラインド等はないものとした。また、今回のモデルでは内壁やドアは考慮せず、隙間風や人の照明による潜熱負荷はないものとした。表 1 に制御対象モデルの部分条件を示す。地中熱ヒートポンプを適用した場合、すなわち成績係数 COP 値が 5.0 における室温制御シミュレーションを行った。今回の制御対象モデルでは、COP 値を変更することで地中熱源ヒー

トポンプと空気熱源ヒートポンプの性能を模擬している。COP 値を変更した場合での室温制御シミュレーションを行うことで、地中熱源ヒートポンプと空気熱源ヒートポンプの比較検討を行った。COP 値を 5.0 に変更した他、計測誤差 Me を 0%, 5%, 10% と変更させた際の室温制御シミュレーションを行う。各サンプル時間 T_s で外気温の平均値を基準に 0%, 5%, 10%, 日射量の平均値を基準に 0%, 5%, 10% の乱数を加えた計測誤差を 3 通りの組み合わせ、合計 9 通りの組み合わせでシミュレーションを行った。

《シミュレーション結果》表 3, 4 に 2022 年各月における冷房使用時のみの積算消費電力量 W_{ch} と温度の平均絶対誤差 Tre を示す。表 3 より、1 年間各月でのシミュレーション結果ではサンプル時間 10 分での室温制御がサンプル時間 1 秒よりも消費電力量 W_{ch} が少なくなっていることが確認できる。これは 1 月～5 月といった温度の低い月に 10 分未満で室温が少しでも目標温度(27℃一定)を超えた際、サンプル時間 1 秒による制御回数が増加した分、消費電力が増加したことが要因と想定される。今回の対象プラント条件において、実際には計測誤差 Me を 0% にするのは難しいため、サンプル時間 1 秒での室温制御が最も適していると想定される。なお、従来手法である PID 制御手法と比較したところ、PID 制御は MPC に比べ目標温度に到達する時間がかかり、追従性も低いことをシミュレーションにより確認した。今後はプラントモデルの変更、用途にあった年間の目標温度の設定等が必要であると考えられる。

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

田崎貴一，與那篤史，加藤丈佳，スマートハウス内の温度制御高度化を目的としたモデル予測制御手法，令和 4 年度電気学会九州支部沖縄支所講演会，2022 年 12 月 10 日．

＜産業財産権＞

出願予定はない

表 3： 2022 年各月における積算消費電力量 W_{ch} と温度の平均絶対誤差 Tre ($Me=0\%$, $COP=5.0$, $T_s=10\text{min}$ or 1sec)

month	10min		1sec	
	$W_{ch}[\text{kWh}]$	$T_{re}[^\circ\text{C}]$	$W_{ch}[\text{kWh}]$	$T_{re}[^\circ\text{C}]$
1	0	8.9503	0	8.8851
2	0	9.3746	0.0042	9.2957
3	0.8647	6.0112	0.9533	5.9529
4	9.6765	3.9453	10.178	3.8850
5	8.2943	3.2416	8.6023	3.2006
6	52.174	0.9895	52.362	0.8914
7	114.27	0.2233	114.11	0.0772
8	128.49	0.1932	128.80	0.0341
9	67.771	0.1971	68.079	0.0768
10	30.801	1.3336	31.397	1.2680
11	4.0142	3.1114	4.3186	3.0808
12	0.0865	8.1254	0.1364	8.0687
all	416.45	3.7813	418.94	3.6997

表 4： 2022 年各月における積算消費電力量 W_{ch} と温度の平均絶対誤差 Tre ($Me=10\%$,

month	10min		1sec	
	$W_{ch}[\text{kWh}]$	$T_{re}[^\circ\text{C}]$	$W_{ch}[\text{kWh}]$	$T_{re}[^\circ\text{C}]$
1	0	8.8674	0	8.8922
2	0.0584	9.2950	0.0074	9.3032
3	1.6363	5.9706	0.9637	5.9609
4	11.715	3.9953	10.235	3.8973
5	10.702	3.3009	8.6456	3.2119
6	57.498	1.3207	52.287	0.9082
7	119.69	0.7366	113.90	0.0960
8	133.31	0.7190	128.54	0.0522
9	75.236	0.7308	67.889	0.0975
10	36.331	1.6096	31.422	1.2850
11	5.7104	3.1293	4.3574	3.0915
12	0.3628	8.0567	0.1373	8.0761
all	452.25	3.9523	418.38	3.7128

環境調和型燃料を用いたデトネーションエンジンの燃焼特性検討 Investigation of combustion characteristics in detonation engines using sustainable fuels

川崎 央・静岡大学・工学部・准教授
松岡 健・名古屋大学・工学研究科・准教授
笠原 次郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

人類の活動の自在性を担保する上で、宇宙空間を含む 2 点間の、人および物の迅速な移動を可能とする航空宇宙推進技術の高度化は重要である。これらの技術が持続的に発展するためには、高比推力（低燃料消費）化が鍵となる。燃焼方式としてデトネーションを用いる熱機関であるデトネーションエンジンは、理論的な熱効率が高く、これを空気吸込み式エンジンとして実用化できれば、容易に高い比推力が得られることが期待される。更に、燃料を水素やアンモニア、バイオメタン、バイオエタノールなどの環境調和型燃料とすることができれば、実質的に二酸化炭素が排出されないクリーンなシステムが実現する。一方で、空気を酸化剤とし、環境調和型燃料を用いる場合には、一般にデトネーション感度は低く、デトネーションの発生と維持が課題となる。そこで本研究では、環境調和型燃料を利用する空気吸込みデトネーションエンジンの燃焼特性を解明することを目的とする。

2. 研究内容と成果

本年度は、共同研究の初年度として、まず、実験系の構築に関しては、デトネーションエンジンの燃焼特性を理解するために内部の流れ場および燃焼場の可視化が容易な反射往復デトネーション燃焼器（reflective shuttling detonation combustor, RSDC）を新たに制作した。ここで、RSDC の流れ場は、連続的に作動するデトネーションエンジンの一般的形態である回転デトネーションエンジン（RDE）内の流れ場とも深く関連しており、特に、デトネーションエンジンの燃焼特性を理解する上で重要な、既燃ガス中に未燃ガスが断続的に噴射されるという状況は共通するものである。よって、RSDC を用いた実験での成果は RDE の改良にも資することになる。新規制作の燃焼器では、燃焼室寸法において、デトネーション波の伝播方向（作動気体の流れと垂直な方向）に十分に長い流路とし、作動条件においてデトネーション波の波頭数を小さくなるように各種パラメータを調整することで、燃焼器内部で十分に定常的に伝播するデトネーション波を生成する。また、インジェクター流路に燃料および酸化剤の予混合領域を設け推進剤の混合を促進することで、燃料および酸化剤の混合状態の非理想性をある程度分離した状態で実験を行えるように工夫した。制作した RSDC を図 1 に示す。また、予備的な実験として、酸素を窒素希釈した場合の RSDC 内の燃焼波挙動を高速度カメラを用いて可視化し、インジェクションの疎さスケールに対してセルサイズの大さい場合の燃焼挙動に対する影響を検討した。（可視化結果の一例を図 2 に示す）

***** 非公開箇所 *****

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞（11pt 明朝体, Times）

- ・ 井上晴菜, 川崎央, 永岡祐, 伊東山登, 松岡健, 笠原次郎, 松尾亜紀子, 船木一幸, 反射往復デトネーション燃焼器における不均一混合気中を伝播するデトネーション波の挙動に関する可視化実験, 第 63 回航空原動機・宇宙推進講演会/北部支部 2024 年講演会/第 5 回再使用型宇宙輸送系シンポジウム, かでる 2・7, 札幌, 2024 年 3 月 13 日～15 日.

（注）別紙様式 2－1 は A 4 サイズ 1 頁に、別紙様式 2－2 は図表等を含めて A 4 サイズ 2 頁になるようにしてください。

自動運転車社会における世帯の居住地選択行動の分析

Household residential location choice in autonomous vehicle society

Lisha Wang · Chongqing University · School of Architecture and Urban

Planning · Research Associate

三輪富生 · 名古屋大学 · 未来材料・システム研究所 · 准教授

1. 研究目的

自動運転車が実用段階に入りつつあり、道路交通の利便性が大きく変わろうとしている。自動運転車タクシーによる移動サービスが提供されると、子供から老人まで誰もが自動車による移動が可能となり、また移動中に別の活動を行うことができるため、交通移動における負の効用が大きく削減されると考えられる。このため既往研究では、都心にある勤務地の近くに居住するインセンティブが低下し、居住地の郊外化が進む可能性が指摘されている。そのように郊外化が進めば交通移動が増加し、それに伴いエネルギー消費が増大するため、環境への悪影響も高まることになる。一方で、移動の利便性を享受しつつも都心への居住地変更が進むことを示唆する既往研究もある。

そこで本研究では、自動運転車の普及によって居住地がどのように変化するかについてアンケート調査データを用いてモデル化する。さらに、構築した居住地選択モデルを用い、自動運転サービスが実用化された社会を仮定して居住地変更行動をシミュレートすることで、将来の居住地分布を予測する。これにより将来の交通エネルギー消費がどのように変化するかを考察することを目的とする。

2. 研究内容と成果

使用データは、2021 年度に実施した自動運転タクシーサービスが実用化された社会を想定して回答を求めたアンケート調査データである。このアンケートでは、自動運転タクシーサービスの様々なサービスレベルを提示し、移動目的別の利用行動について回答を求めている。また、世帯構成員の移動目的別の移動頻度について

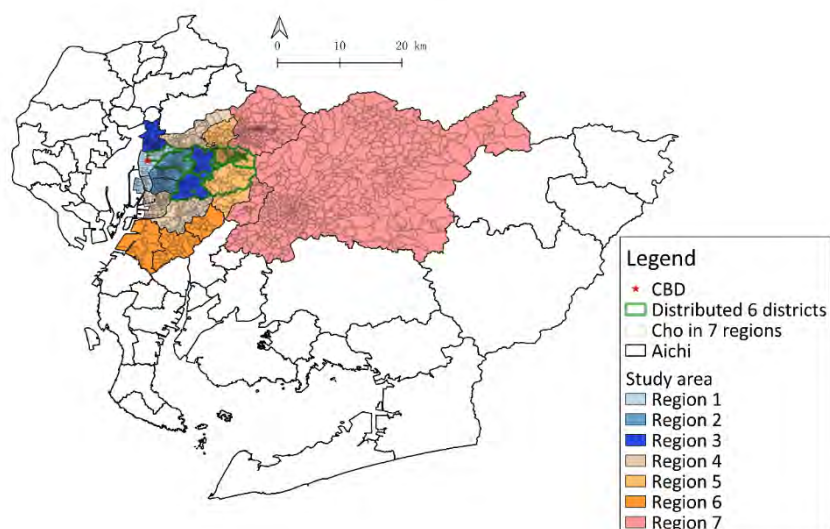


図-1 対象エリア

ても回答を求めている。さらに、居住地を変更したいか、どの地域に変更したいかについても回答を求めており、世帯主からの回答を用いる。調査対象エリアは名古屋市東部および長久手市など名古屋市と隣接する都市であり、居住地変更の対象地域はより郊外の豊田市や都心部の名古屋市中区などである（図-1）。

現在の居住地から顕在化した効用が得られると仮定し、アンケートへの回答と組み合わせることで、より信頼性の高い居住地選択モデルの構築を試みた。また、この際、交通移動頻度によって重みづけした効用関数を仮定している。さらに、世帯構成員の移動目的別の移動頻度についてもモデル化し、交通利便性の変化が交通移動頻度に与える影響を考慮し、自動運転タクシーが利用可能になった場合の効用の変化、すなわち居住地変更をモデル化した。モデルパラメータの推定結果からは、居住地選択には通勤利便性が強く影響することが示され、直観と合致した結果が得られた。また、高所得世帯ほど文教地区を好むなど、世帯属性の影響も加味することが可能なモデルが構築できた。

図-2 は、構築されたモデルを用いてシミュレートされた、自動運転タクシーが利用可能な状況での居住地分布である。都心部の世帯数が減少していること、郊外の世帯数は増加するものの、郊外化が懸念されるほどではなく、むしろ都心から 4～6km の地域で居住者が増加していることがわかる。これは、都心部の居住者が地下鉄などによる交通利便性および住環境の両方が高い地域（千種区や天白区など）へ転居するためである。このことから、自動運転タクシーサービスの普及は居住地分布に与える影響は確かに存在することが示された。しかし、居住地分布の変化は、単なる郊外化ではなくその他の交通利便性や住環境に強く影響を受けることから、地下鉄駅付近への転居が進むことから必ずしも交通エネルギーの増大にはつながらないことが示された。

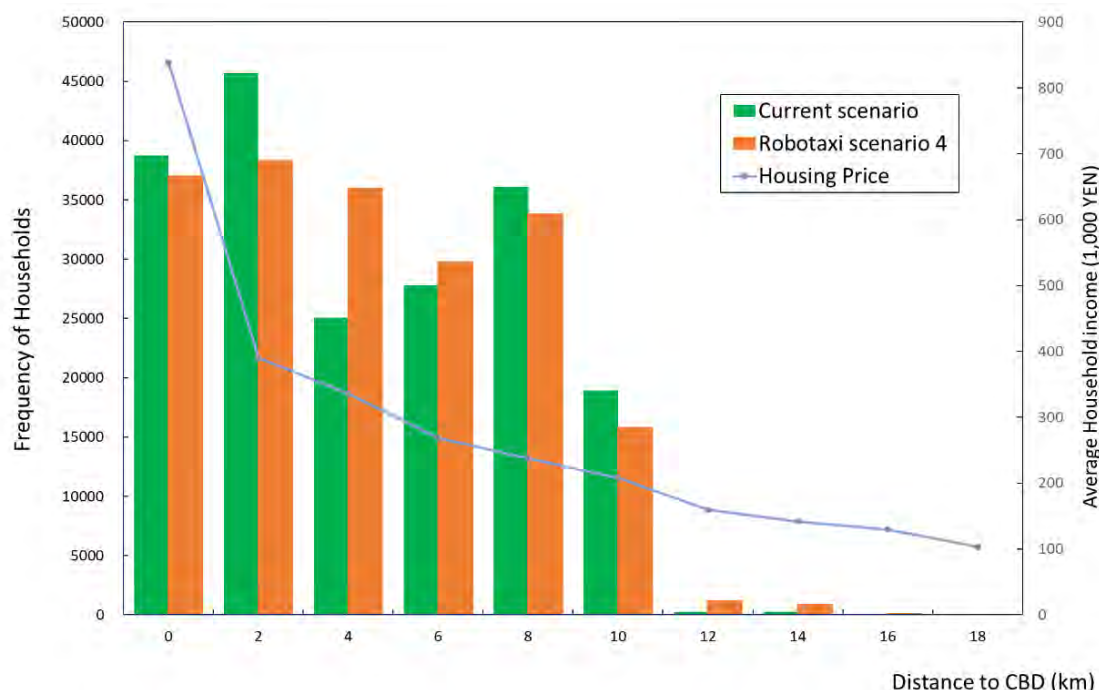


図-2 自動運転タクシーが利用可能な場合の居住地変更

賞味期限情報を持った備蓄物資在庫情報の共有による 備蓄物資の効果的活用方法の研究

Research on effective use of stockpiled goods by sharing stockpiled goods inventory
information with expiration date information

伊藤秀行・減災ロジスティックス研究所・代表
山本俊行・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

災害に備え自治体や公共機関が備蓄する物資で水・食料など賞味期限がある物資の場合、利用機会がないと廃棄処分となる場合がある（総務省東北管区行政評価局調査，2019）。一方、災害が発生すると、各地の非被災自治体より被災自治体に必要以上の物資が送られ、それらが被災自治体の災害対応業務に重荷となると同時に、必要量を越えた量は活用されなくなる（熊本地震時の熊本市・益城町等）。

賞味期限情報を持った備蓄物資在庫情報を共有し、災害時に、（１）被災自治体に近い非被災自治体等が保有する、（２）残存賞味期限が短い物から、（３）必要な数量を優先供給することができれば、賞味期限切れによる廃棄のリスクを減少させ、提供のための輸送の距離を短くすることや過剰な輸送行為をなくすことができる。そこで、賞味期限情報を持った備蓄物資在庫情報の共有による上記問題の解決を可能にする仕組みについて研究した。

2. 研究内容と成果

2.1 物資在庫情報システムに関する検討

内閣府は、「避難所の物資ニーズや物資の要請・輸送に係る情報を関係者間で一元的に管理・共有でき、物資支援の迅速化や避難所の物資ニーズに対するミスマッチの解消につなげる」ため 2020 年に「物資調達・輸送調整 支援システム」（以下、支援システム）の機能強化をした。それにより、「平時の避難所および物資拠点の管理、備蓄物資の管理にも活用でき、災害時の初動対応の迅速化にも寄与する」としている。

しかし、災害の規模が広い場合、「支援システム」を用いて、「被災自治体と必要数、それに対応する提供自治体と提供数のマッチング」の調整を迅速に行うことは簡単ではない。この作業を自動で行う機能（以下「マッチング機能」）をシステムに追加し、迅速化の必要があるとの認識を得た。

2.2 提供物資をコントロールするマネジメントの確立

「マッチング機能」により示された結果をもとに、（１）その決定を行い、（２）非被災・被災自治体への連絡、（３）被災自治体への過剰提供を回避するために、提供依頼がない非被災自治体は物資を提供しないことを徹底する、（４）集荷及び被災地への輸送をコントロールする組織が必要になる。全国知事会は「東日本大震災における全国

知事会の活動報告書」(2012)で、「被災県以外に窓口を設け、支援県は物資を送付するだけでなく、品目や数量等について十分調整を行う必要がある。」という現場サイドの意見を紹介している。

2.3 自治体備蓄物資（主食とペットボトル飲料水）の残存賞味期限の数量

伊藤・横松（2024）は、県内 32 市町村が避難所以外の場所に備蓄している飲料水と主食の残存賞味期限 2 年未満の量について報告している。飲料水は 85,368L あり、1 人 1 日 3L の飲料が必要であるとする、これは約 2.8 万人の 1 日分に相当する。主食は 483,790 食あり、483,790 食は、約 1.6 万人の 1 日分に相当する。相当量あることが明らかとなった。JIS 標準規格パレット（T11 型）には、飲料水は 60 ケースほど載せられ、その重量は 720kg となる。4t トラックに 3t の荷物が積載できるとすると、240 ケースで 2,880L の積載となり、30 台のトラックが必要となる。主食は 1 パレット 1,800 食(180kg)を載せられ、4t トラックには 14,400(1,800 食×8 パレット)食の積載ができ、34 台のトラックが必要となることが分かった。

2.4 熊本地震(2016)時の非被災自治体などからの過剰提供とそれに伴う問題

益城町の場合（2023 年 5 月 11 日 名古屋大学にて元益城町危機管理監今石氏にインタビュー調査）、発災直後より全国自治体からペットボトルが支援品として毎日届く。しかし、大多数は事前の連絡はなかった。4 月 20 日頃から給水タンクを使用せずペットボトルを住民に配布した。25 日頃には JA 倉庫 3 か所が飽和状態になったため 20 日に中止を要請。しかし、その後も自治体及び企業団体から提供が続いた。西原村や熊本市、益城町に支援物資が集中し、御船長や宇城市、宇土市などでは飲料水など支援物資が不足した。熊本市の在庫について、2019 年 7 月 26 日の熊本日新聞の報道では、「熊本競輪場にペットボトル 130 t が在庫されていた。発災当初に提供された量は、確認できた量だけで 680 t（熊本県民総合運動公園に在庫）あった。4 月 28 日に中止要請したが、その後も 6 月末頃まで提供された」。熊本地震記録誌（県トラック協会 2017）は、県民総合運動公園は支援物資で溢れたため、4 月 27 日から福岡県八女市の倉庫に、ペットボトル・毛布やその他の支援物資を移動(10 t トラック 100 台)させたとしている。すなわち、過剰な物資の移動が 2 度発生している（県民総合運動公園→八女市の倉庫→熊本競輪場）ことが分かる。

2.5 まとめ

内閣府の「支援システム」にマッチング機能を追加したうえで、適切なコントロールを行うことにより、残存賞味期限の短い物資を優先し、過剰な物資の移動＝不必要な輸送をなくすることができる可能性のあることがわかった。ただ、提供された物資に関する数値情報が被災自治体に残されておらず、具体的な試算はできなかった。

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

- ・ 伊藤秀行，横松宗太，山本俊行，発災時の自治体備蓄物資の供給可能性について，第 18 回防災計画研究発表会，京都大学宇治キャンパス，2023 年 9 月 10 日～11 日．

ダクト内空気流れにおける水噴霧冷却性能改善に関する研究

Study on Improvement of Water Mist Cooling in Duct Air Flow

研究代表者 長谷川 豊・名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究分担者 牛島 達夫・名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

浅野 友美・名古屋工業大学・大学院工学研究科・

工学専攻・電気・機械工学系プログラム・

博士課程前期・2年

東浦 萌絵・名古屋工業大学・工学部第一部・

電気・機械工学科・4年

研究所担当教員 小島 義弘・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

マイクロガスタービン (MGT) はメンテナンスが容易であることや窒素酸化物の排出が少ない小型分散電源である。しかしタービン出力の約 50%が圧縮仕事となってしまうため、発電効率が低いという課題がある。その課題解決方法の 1 つとして、水噴霧冷却が挙げられる。圧縮機入口空気に水噴霧質を混入させ蒸発させることで、圧縮機入口および内部の空気を冷却し、圧縮仕事を低減させる方法である。本研究は超音波振動子 (UV) を用いた水噴霧冷却に対し、その入口冷却の高効率化や冷却不均一性の改善、そして圧縮仕事低減率の向上を目的とする。

2. 研究内容と成果

本研究では、MGT の圧縮機入口に流入する空気に水噴霧質を混入させた場合の検証を行うため、Fig. 1 の概略図に示す実験装置を使用した。実験では送風機より送り出された空気がハニカムやメッシュを通り整流され、ダクト内を流れる。ダクト下部は貯水されており、ダクト底面に設置された超音波振動子を稼働させることでダクト内に微細な水噴霧質が生成され、空気と共にダクト内を流れる。空気流れ方向に z 軸、ダクト高さ方向に y 軸、ダクト幅方向に x 軸ととり、それぞれダクト高さ H もしくはダクト幅 W で除し無次元化する。

生成された水噴霧質はダクトの下部、ダクト幅方向の中心に遍在している。そのためダクト上部や壁面付近は温度低下量が小さく、ダクト下部や幅方向中心付近は温度低下量が多いという不均一性がある。水噴霧冷却を効率化するため、Fig. 2 に示す断面形状の流路を作成しその効果を検証した。Fig. 3 に従来のダクトおよび新しいダクトにおける超音波振動子の配置の一部を示す。新しいダクトは高さが短く幅が長いので、超音波振動子を 4 台稼働させることを前提に設計した。また、Fig. 4 に示すフラクタル格子や直径 2.5mm の丸棒を格子間隔 10mm で配置した乱流格子、壁面との傾き 30° 、仰角 30° のボルテックスジェネレーター (VG) をダクト内に設置し、水噴霧質の拡散促進効

果の検証も行った。

$z/H=2.86$ の断面における温度・湿度変化や速度分布を計測し、その結果より算出された平均温度低下量を Table 1 に示す。各条件においてフラクタル格子または乱流格子は $z/H=-0.18$ の位置に設置し、VG は $z/H=-0.36$ の位置に設置した。

得られた実験結果より、従来のダクトにフラクタル格子及びVGを設置すると、断面内の平均温度低下量が約 3.2 倍になり冷却効果が上昇するとわかった。また超音波振動子を 4 台稼働させダクト内に VG を設置した場合には、新しいダクトが従来のダクトよりも平均温度低下量が約 1.1 倍になっている上に、温度低下量の標準偏差が約 43% 減少したことから、冷却効果が上昇すると共に冷却不均一性が減少することが判明した。

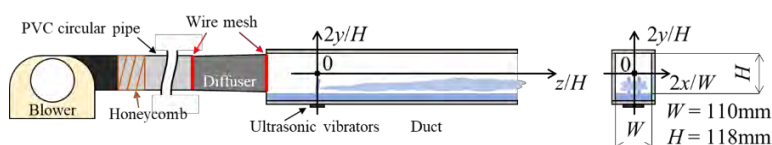


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

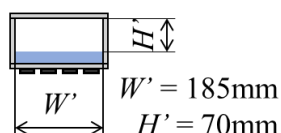
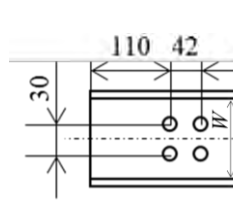
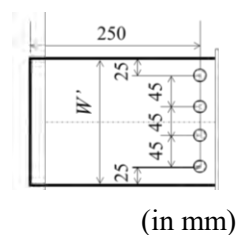


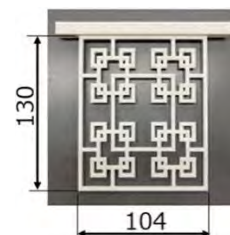
Fig. 2 Cross-sectional profile of new duct



(a) Present duct



(b) New duct



(in mm)

Fig. 3 Placement of ultrasonic vibrators

Fig. 4 Fractal grid

Table 1 Average temperature decrease $\overline{\Delta T}$ [°C]

	$\overline{\Delta T}$ [°C]
Present duct with 2 UVs	1.29
Present duct with 2 UVs, turbulence grid and VG	2.75
Present duct with 2 UVs, fractal grid and VG	4.13
Present duct with 4 UVs and VG	3.30
New duct with 2 UVs	1.50
New duct with 4 UVs and VG	3.76

【研究成果の公表状況】

<原著論文> 該当なし

<国際・国内会議> 1 件

- ・ Y. Asano, Y. Hasegawa, Y. Kojima and T. Ushijima, Experimental Study on Enhancement of Water Mist Cooling in Duct Air Flow, Proc. of ICMaSS2023(Poster Session), (2023. 12.1~12.3).

<産業財産権> 該当なし

非平衡プラズマを用いたエチレンの直接合成技術の開発

The development of direct ethylene synthesis with non-equilibrium plasma

須網 暁・岐阜大学・工学部・助教

植木 保昭・名古屋大学・工学部・准教授

1. 研究目的

近年、プラズマ反応装置による二酸化炭素の変換プロセスの開発が進んでおり、一般的に熱プラズマに比べて非平衡プラズマは、電子温度に比べてガス温度が低いため、非平衡プラズマを利用した反応装置は、熱エネルギーの損失が低いとされている。これまでの研究において、アルゴンガス気流中において多孔質な活性炭にマイクロ波を照射することで、アルゴンの非平衡プラズマの発生が知られており、そのマイクロ波誘起非平衡プラズマを用いて、二酸化炭素と水素からメタンの合成、さらには二酸化炭素とメタンからエチレンの合成が可能なが判明している。本研究では、この2つのプラズマ合成プロセスの簡略化および低コスト化として、この非平衡プラズマを用いて二酸化炭素と水素を反応させることで、メタン生成を経由したエチレンの直接合成技術を開発を目指す。一方で、本プロセスにおけるメタンおよびエチレンの両収率は、数%とまだ低いことが大きな課題である。そのため、本研究開発の第一段階として、今年度は、非平衡プラズマ発生装置を用いて、二酸化炭素と水素からのメタン合成時におけるマイクロ波出力や、反応ガス濃度を変化させることで、メタン収率の挙動を明らかにし、収率向上に繋がる最適条件を検討した。

2. 研究内容と成果

【実験方法】

実験は、マイクロ波発振器に活性炭を充填させた反応管を設置し、反応管下部よりアルゴンガスを流通させ、管内の活性炭にマイクロ波を照射することでアルゴンの大気圧非平衡プラズマを発生させた。プラズマ点灯中に反応管側部から H_2 および CO_2 ガスを導入することで CH_4 生成の反応実験を行った。反応管出口から排出されるガス組成を分析することで、 CO_2 の反応率と CH_4 の選択率を算出した。

【実験結果】

図 1 にマイクロ波出力に対する CO_2 の反応率、図 2 にマイクロ波出力に対する CH_4 の選択率を示す。マイクロ波の出力の上昇とともに、 CO_2 の反応率は高くなった。一方で、マイクロ波の出力の上昇とともに、 CH_4 の反応率は低くなった。マイクロ波プラズマにより CO_2 が分解し、 CH_4 が生成させるものの、マイクロ波出力の上昇は分解した CO_2 から CO などへの化合物の生成に寄与し、結果的にメタンの生成率を低下させていた。そのため、マイクロ波プラズマにより CO_2 の分解は促進されるものの、 CH_4 の生成

に対するマイクロ波出力は、低出力の方が適していることが判明した。今後の方針として、マイクロ波プラズマによる CH_4 生成における反応機構の解明を行い、メタン収率の向上を検討する予定である。

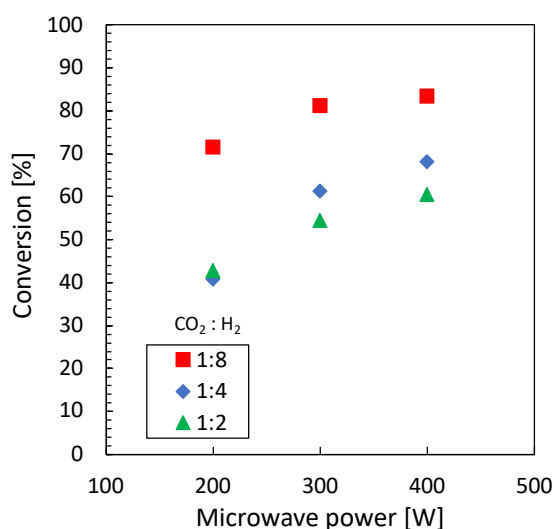


図 1 MW 出力に対する CO_2 の反応率

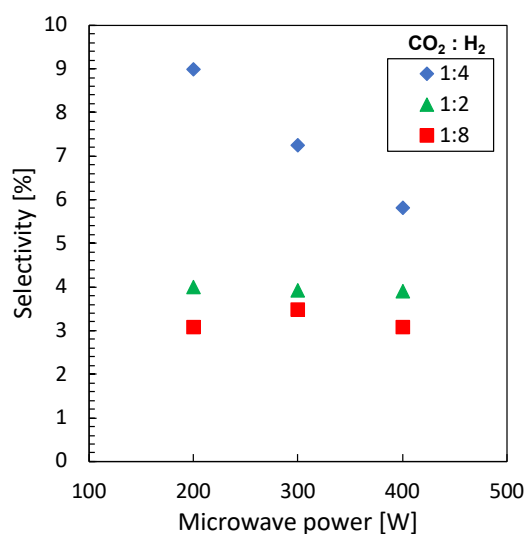


図 2 MW 出力に対する CH_4 の反応率

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 須網 暁, 小林 信介, 板谷 義紀, 種々の導電性物質がマイクロ波誘起非平衡プラズマ特性に与える影響の検討, 化学工学会第 54 回秋季大会, 福岡大学七隈キャンパス, 2023 年 9 月 11~13 日
- ・ Akira Suami, Nobusuke Kobayashi, Yoshinori Itaya, Study on the optimization in generating of microwave-induced non-equilibrium plasma, International Conference on Materials and System for Sustainability (ICMaSS2023), Nagoya University, December. 1-3 2023

反応分離型メタンドライリフォーミングプロセス用触媒の開発

Development of catalysts for methane dry reforming process with hydrogen separation

上宮成之・岐阜大学地方創生エネルギーシステム研究センター・

センター長 教授

宮本 学・岐阜大学・工学部化学・生命工学科・准教授

成瀬一郎・名古屋大学未来材料・システム研究所・所長 教授

1. 研究目的

メタンドライリフォーミング (DRM) は、熱力学的に高い反応温度が必要であるゆえに炭素析出による触媒劣化が問題となっている。この反応において、反応の生成物の一つである水素を反応場から分離膜で除去し熱力学平衡の制約から解放することで従来にない低い反応温度で実施可能となる。しかし低反応温度では従来の触媒は使用できず、低温高活性な新規な触媒開発が必要となる。本共同研究では、 CO_2 を活性化する格子欠陥を有する複合酸化物を担体とした触媒を評価し、反応場から生成物を除去可能な反応分離システム用に適した、低温高活性なドライリフォーミング触媒の開発を目的とした。

2. 研究内容と成果

実験方法 DRM 用触媒として CeO_2 に各種元素を添加した担体に活性金属として Ru および Ni を担持した触媒を調製した。Ru および Ni の担持量はそれぞれ 0.5wt% および 10wt% とした。調製した触媒は、XRD、XRF、XPS により分析するとともに、Ru 系触媒は担体の OSC を TG により分析した。反応試験は充填層型反応器を用い、 CO_2 : CH_4 =1:1 もしくは 7:3 の原料ガスを流通し、反応温度 600°C で実施した。

結果と考察 図 1 に Ru 系触媒の担体の OSC とメタンおよび CO_2 の転化率および Turnover frequency (TOF) を示す。Ru 系触媒を用いた DRM において、各担体の酸素貯蔵能 (OSC) と原料の転化率および TOF を調査したところ、TOF は明らかに OSC の増大とともに向上する傾向が認められたことから、OSC が触媒活性向上に有効であることがわかった。一方で、OSC と転化率の間に明確な相関は認められなかった。これは OSC の大きな担体では、Ru 分散度が低下する傾向にあり、Ru 分散度の低下が TOF の向上効果を上回ったことが原因である。

次に Ni 系触媒の反応試験結果を表 1 に示す。既報においてセリアジルコニア複合酸化物に Fe および Co の添加が OSC の向上に寄与することが報告されているため (J. Mater. Chem. A 2022, 10, 21291)、これら元素の微量添加が DRM の反応活性に及ぼす影響を検討した。Co および Fe を添加した Ni 系触媒はいずれも前述の Ru 系触媒と同等もしくは高い活性を示し、特に Co の添加が触媒活性向上に顕著な効果を示した。ただし、Ru 系に比べ触媒失活が顕著であった。Ni(10)/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_x$ について、XPS を用いて Ce^{3+} および Ce^{4+} の比を調べたところ、何も添加していない $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_x$ に比べ、Ni(10)/

$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_x$ はより Ce^{3+} の割合が大きく、OSC が大きいことが示唆された。

以上のことから、Ru 系および Ni 系触媒のいずれにおいても担体の OSC が触媒活性向上に寄与することがわかった。ただし、活性金属の分散度の影響も大きく、OSC と金属分散度の両立が重要であると言える。

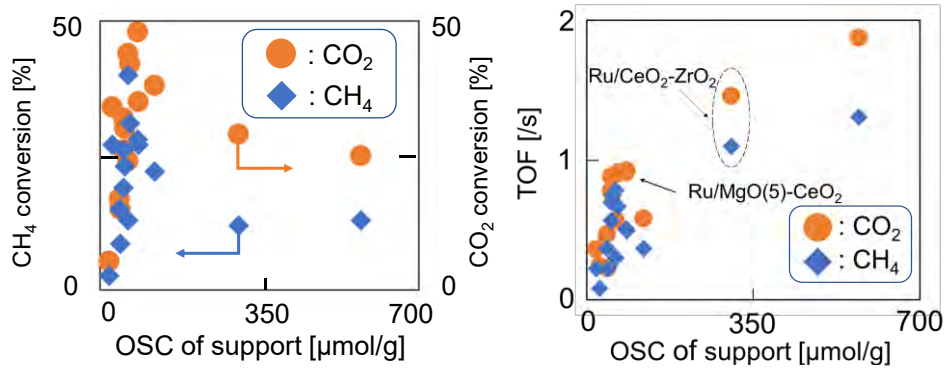


図 1 Ru 系触媒の反応活性と OSC の関係

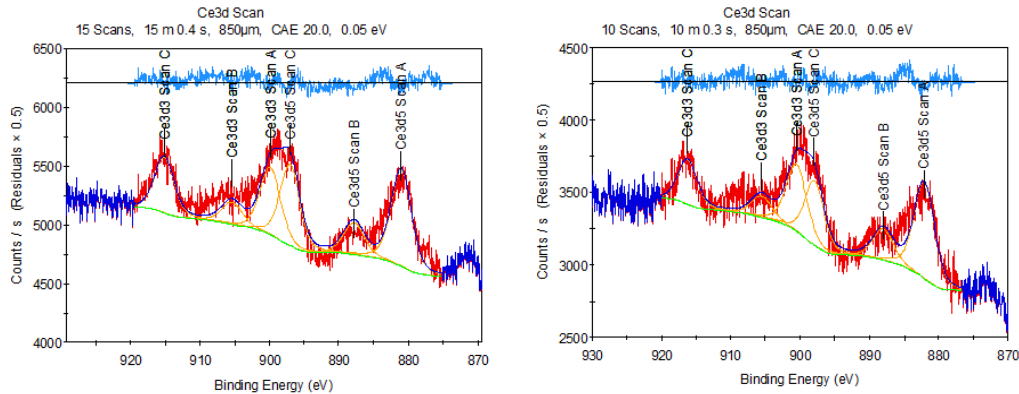


図 2 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_x$ および $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_x$ の XPS スペクトル

表 1 DRM における Ni 系触媒の触媒性能比較

Catalyst	Conversion [%]		Yield [%]		H_2/CO
	CH_4	CO_2	H_2	CO	
$\text{Ni}(10)/\text{CZCo}^a$	18.2	17.1	25.2	23.5	0.60
$\text{Ni}(10)/\text{CZFe}^a$	38.2	27.1	37.7	34.8	0.62

^a $W/F = 373 \text{ g-cat min/mol}$, $\text{CO}_2 : \text{CH}_4 = 7 : 3$

$\text{H}_2 \text{ yield} = \text{H}_2 \text{ produced} / (\text{CH}_4 \text{ feed} \times 2) \times 100$, $\text{CO yield} = \text{CO produced} / (\text{CO}_2 \text{ feed} + \text{CH}_4 \text{ feed}) \times 100$

【研究成果の公表状況】

なし

回転式 LED 送信機とカメラを用いた 高速可視光通信のための非同期復調手法の開発

Development of Asynchronous Demodulation Method for High-Speed
Visible Light Communication Using Rotary LED Transmitter and Camera

(代表) 荒井 伸太郎・岡山理科大・工・電気電子システム学科・准教授
(分担) 小林 健太郎・名城大・理工学部・電気電子工学科 准教授
尺田 一輝, 藤井 大智, 安井万貴・岡山理科大学大学院 工学研究科
(研究所担当教員) 片山 正昭・名古屋大・未来材料・システム研究所
システム創成部門 教授

1. 研究目的

本研究では、回転式 LED 送信機を用いたカメラ型可視光通信技術のための非同期復調手法の開発に取り組む。本送信機は申請者が開発した独自の技術であり、プロペラのように点滅しながら回転する LED によって生じる残像光を利用して通信速度を向上させる装置である。本送信機により通信速度は大幅に向上したが、それを達成するためには、後述するデータ送信開始位置と受信機のカメラの露光開始位置のずれを無くす必要がある。本研究ではこのずれ問題解決のための復調手法を提案し、送受信機が非同期で動作する環境下でも安定してデータを送受信する可視光通信の実現を目指す。

2. 研究内容と成果

図 1 に回転式 LED 送信機によるデータ送信開始位置と受信機のカメラの露光開始位置がずれた時の受信画像例を示す。本送信機はプロペラ状に LED が 1 回転する毎に異なるデータ系列を送信する。そのため、これら 2 つの開始位置が一致しなければ、送信機からの回転 1 周目と 2 周目のデータ系列が 1 つの受信画像に混在してしまう。本研究では送受信機が互いに非同期で動作する環境下を想定しており、上述した 2 つの開始位置のずれを検出し、それを考慮した復調手法を提案する。具体的には、既知のデータ系列と LED 非点灯パターンをそれぞれ回転 1 周毎に送信し、受信機側でこれら 2 つを混在させた画像を作成する。

本研究では図 2 に示す既知の送信シンボルをデータ部の前にヘッダとして送信する。ヘッダは連続する 3 つのシンボルで構成されており、1 シンボル目と 2 シンボル目は全点灯、3 シンボル目は全消灯させ

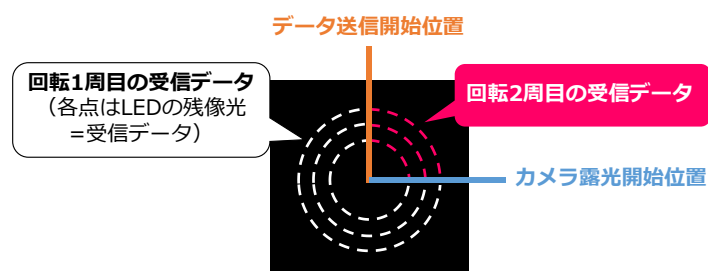


図1：データ送信開始位置とカメラ露光開始位置がずれた時の受信画像。2種類のデータ系列が混ざった画像が撮影されてしまう。

る。また、図2には例として、同期ずれが起きた時の受信シンボルも示している。上述した2つの開始位置がずれている場合、混在画像の一部がまるで視力検査のランドルト環のように欠けた状態が捉えられる。この欠けた部分を利用して、データ送信開始位置とカメラ露光開始位置が回転角度換算で何度分ずれているかを画像処理で求めた。簡単に述べると、一周 360° であることから、送信機を

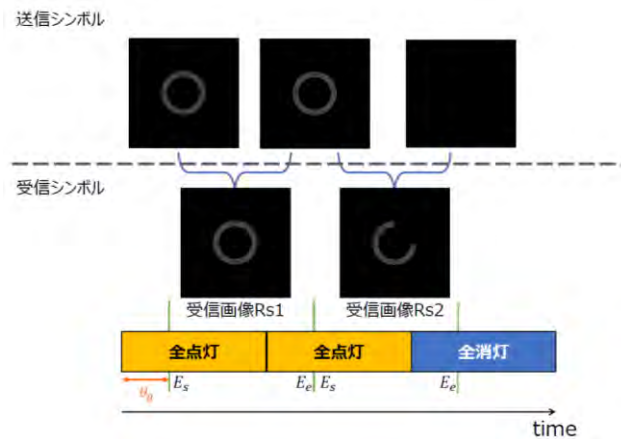


図2：ずれ検出用のヘッダ部の点灯パターン

捉えた円を 360 等分し、その内、何度分が点灯しているかを回転 1 度毎にカウントして求める。この検出されたずれを用いて、データ部の復調を行う。受信機はデータがまたがった画像からそれぞれずれた分だけ必要な画素値を抽出し、復調を行う。

2024 年度では、提案手法によってずれが正しく検出されたかどうかを実験でビット誤りを計算して評価した。その理由は、データ部の復調に成功すれば、ずれ検出も成功したと言えるためである。ページ数の関係で詳細は割愛するが、検出した座標を用いて同期ずれを推定し、そのずれを補正しながらデータを復調する。実験の結果、通信距離 3m まで同期ずれを正確に推定でき、通信速度 3.24kbps のエラーフリー通信を実現した。

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞

Z. Tang, J. Zheng, T. Yamazato and S. Arai, "Image Sensor Communication via Light Trail Using Propeller LED Transmitter," IEEE Photonics Journal, vol. 15, no. 5, pp. 1-12, Oct. 2023.

＜国際・国内会議＞

- S. Arai and D. Ito, "Development of Propeller LED Transmitter for High-Speed Image Sensor Communication," Proc. ISOCC 2023, pp. 159-160, Oct. 2023.
- K. Shakuda, Z. Tang, and S. Arai, "Communication Performance Depending on LED Installation Position in Image Sensor Communication Using Propeller LED Transmitter," Proc. ISOCC 2023, pp. 157-158, Oct. 2023.
- S. Arai, A. Nakayama, Z. Tang, M. Kinoshita and T. Yendo, "Development of Propeller-type Rotary LED Proto-transmitter for Underwater Visible Light Communication," Proc. ISCAS'23, pp. 1-5, May 2023.

**竹バイオマスエネルギー地産地消型社会構築に向けた、
UAS 活用による放置竹林・害獣生息状況の実態調査**
Fact-finding survey of abandoned bamboo groves and vermin inhabitation using UAS
(Unmanned Aircraft Systems)
toward the construction of a local production for local consumption type society
utilizing bamboo biomass energy

堀江 潔・佐世保工業高等専門学校・基幹教育科・教授
城野 祐生・佐世保工業高等専門学校・物質工学科・教授
眞部 広紀・佐世保工業高等専門学校・基幹教育科・准教授
大浦 龍二・佐世保工業高等専門学校・基幹教育科・准教授
岡本 渉・名古屋大学・全学技術センター・技師
三代 俊幸・佐賀市地域振興部文化財課・副課長
堀井 樹・合同会社 AeroFlex・社長
林 希一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所システム創成部門・教授

1. 研究目的

繁殖力が極めて高い竹は東海地方以西に広く分布し、次々と他の植物を駆逐し分布域を拡大している。林業の衰退に加え、手間とコスト高により竹バイオマスエネルギーの加速度的な活用拡大は困難で、全国的に放置竹林が増加している。これはイノシシ・シカの増殖による農業被害拡大につながり、また竹の枯れた地下茎が土砂崩れの危険性を高めている。研究代表者が研究対象とする山城でも、史跡指定で現状変更ができず放置竹林と化し地形計測等の調査が困難となっている所が多い。竹林の定期的伐採が不可欠だが、文化財行政の縮小・予算規模削減により史跡管理団体となる自治体、地域住民との連携が必須となっている。本研究では、伐採後の竹を活用しやすい竹チップに加工し、これを地域の農業・畜産業の燃料等として活用することによる地産地消型エネルギー循環社会のモデル構築を目指し、その前提となる放置竹林とそこに棲む害獣生息状況、史跡への竹害進行状況の実態調査、観光資源としての活用可能性の検討を行う。

2. 研究内容と成果

放置竹林とそれに起因する害獣増加による遺跡破壊が懸念される山城として、佐賀県佐賀市と神埼市にまたがる古代山城・帯隈山神籠石を主たる研究フィールドと定めた。まず竹林域のバイオマス資源量・拡大状況の定量的な把握、土砂崩れの危険性が高い範囲の特定のため、UAS 空中撮影と、獲得したデータに基づくデジタルマッピングによる森林構造の分析を計画しているが、既に取得済みの写真測量画像活用による研究効率化の可能性を探るため、現地踏査を実施した。その結果、見学路近くに認められる竹林

の拡大(写真1)、取得済みの写真測量画像の位置座標確定に使用可能と推測できる直線的なコンクリート道路の点在(写真2)や神籠池(農業用ため池)の洪水吐(写真3)を確認した。今後のデジタルマッピングによる森林構造の分析につなげる予定である。



写真1 竹林域の拡大



写真2 コンクリート道路



写真3 農業用ため池の洪水吐

次に、UAS 搭載赤外線センサを活用した大型害獣(シカ・イノシシ)の追跡と頭数・生息状況の実態調査の一環として、福岡県行橋市とみやこ町にまたがる古代山城・御所ヶ谷神籠石において予備実験を実施した。UASは株式会社 Robotix Japan 社製の Inspector (IR カメラ搭載、写真4)を使用し、操縦は合同会社 AeroFlex 社長・堀井樹氏が務めた(写真5)。実験の結果、遺跡を破壊する可能性のあるイノシシ・シカなど大型動物を IR カメラで捕捉することはできなかった。その原因としては、予備実験当日、ブルドーザー等の重機を使った新遊歩道整備工事が行われており、重機からの騒音や人気を動物が避けた可能性がある。動物は捉えることができなかったが、整備工事業者の方々が樹下で行っていた活動を捕捉できた(写真6)。イノシシなどの動物の体温が人間より高いことを考慮すれば、今回の予備実験で IR カメラ搭載 UAS 活用の有効性を確認できた。今後は、騒音を立てる園路整備業者の活動がない、加えてイノシシ等が多く活動する夕方の時間帯に調査を実施すれば、さらなる成果を上げることが可能となる見通しを得た。

今後は本年度の課題を継続的に追究するで、デジタルマッピングにより竹林域と害獣生息域との関連性、帯限山神籠石の各遺構等における竹害の進行状況把握を行い、さらに効率的な竹チップ加工法の研究を実施して、地産地消型エネルギー循環社会のモデル構築につなげていく予定である。



写真4 Inspector



写真5 Inspector 飛行

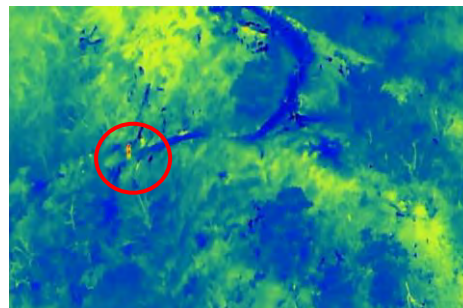


写真6 赤外線センサで捉えた人間
(赤丸印)

【研究成果の公表状況】

<原著論文> <国際・国内会議> <産業財産権>
・該当なし

＊別紙

研究チーム

研究分担者氏名・所属機関・部局・職名

城野祐生・佐世保工業高等専門学校・物質工学科・教授

眞部広紀・佐世保工業高等専門学校・基幹教育科・准教授

大浦龍二・佐世保工業高等専門学校・基幹教育科・准教授^{注)}

岡本 渉・名古屋大学・全学技術センター・技師

三代俊幸・佐賀市地域振興部文化財課・副課長

堀井 樹・合同会社 AeroFlex・社長

(注：申請書段階では講師であったが、2024 年 1 月 1 日に准教授に昇任)

ARIES を活用した地方自治体エネルギーポテンシャル評価

Energy Potential Assessment Using ARIES (Artificial Intelligence for Environment and Sustainability) in Local City/Town

鈴木和信・日本大学 国際関係学部 国際総合政策学科
林希一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所 システム創成部門

1. 研究目的

2021 年 5 月に地球温暖化対策推進法の一部が改正され、地方自治体の脱炭素化に向けた取り組みの一層の推進が求められており、地方自治体レベルでの政策策定や必要な活動の実施がこれまで以上に期待されている。このような背景事情を踏まえ、本研究は、名古屋大学未来材料・システム研究所が開発した ARIES を活用し、静岡県三島市及び函南町を中心とした「地域レベル」の新しいエネルギー戦略作成、特に再生可能エネルギーに着目した戦略策定のための基盤整備を行うことを目的とした。

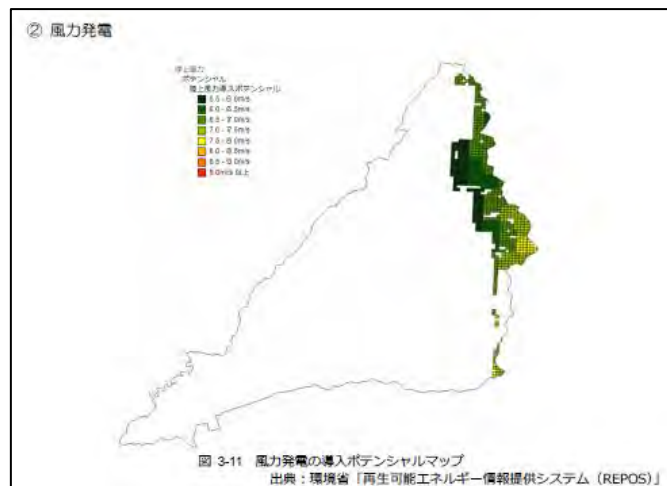
2. 研究内容と成果

【使用データ・情報】

本分析作業においては、既存の公開データ・情報を活用した。函南町のデータ・情報については、公開されているデータ・情報の GIS データを函南町から個別に入手した。

【評価・分析作業の背景・問題認識】

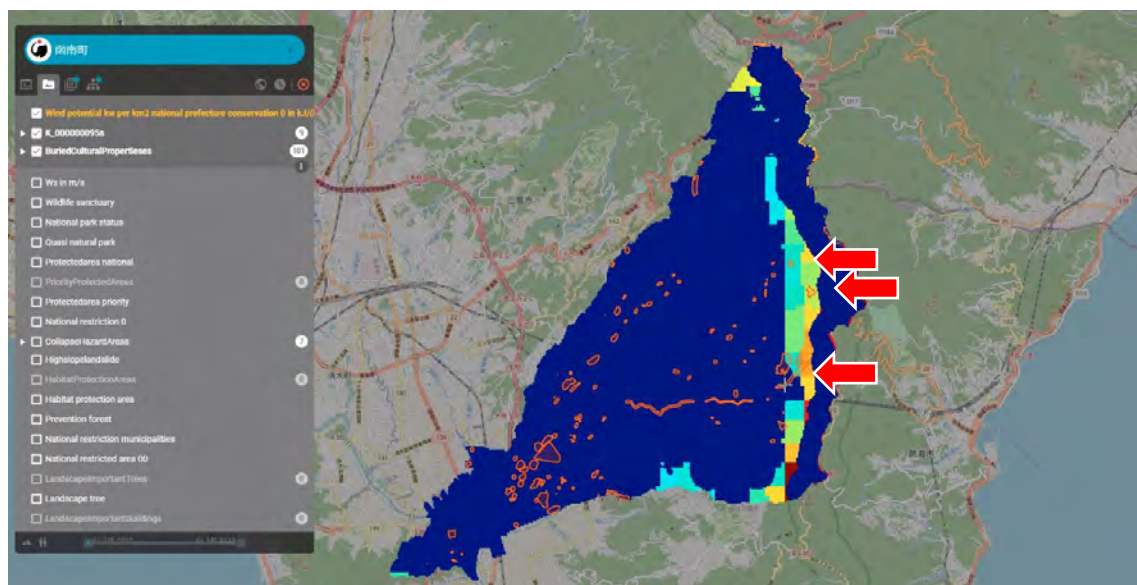
「函南町脱炭素化戦略及び地球温暖化対策実行計画（区域施策編）」では、下図のように REPOS を使用した風力発電の導入ポテンシャルマップが提示されている。





REPOS は 2022 年 4 月に 施行 された地球温暖化対策の推進に関する法律の一部を改正する法律（温対法）が試行される前のシステムであり、温対法が地方公共団体に求めているものを満たすものではない。具体的には、ゾーニングマニュアルに記載されている適地選定に関する項目は 86 項目あるが、REPOS では 12 項目しか対応していない。このような事情から、函南町独自のデータ・情報を k. LAB 内に整備し、陸上風力発電のポテンシャル・適地選定の分析を行った。

【研究成果】

以下が研究成果の一例である。



上図の水色・黄緑・オレンジ系統色で表示された場所が風力発電所の適地である。埋蔵文化財包蔵地と砂防指定地がオレンジの丸・線で表示し、上記赤いで表示されている箇所は、風力発電の適地と評価された場所に埋蔵文化財包蔵地が含まれている地域を示すものである。このように現地の地域情報を個別に整備することで、地域の状況がわかる。

【考察・今後の展望】

全国版のデータ・情報に加え、地域特有・固有のデータ・情報を k. LAB システム上に整備することで、温対法の要求に応える見通しが立った (REPOS では対応不可)。既存・公開のデータ・情報に加え、公開されていない地域のデータ・情報を GIS 化できれば、より地域の実態にあった分析や評価が可能となる (注: GIS データがない場合、その区域の住所情報或いは区域を示す地図・証明写真などがあれば手動で GIS データを作成することが可能)。例えば、学校からの距離、主要道路からの距離、傾斜地の有無等、地域の情報を利用することで風力発電導入の抑制地域と適地の選定が可能である。

この分析・評価手法は、函南町の政策・方針あるいは意向に応じて、必要なデータ・情報を組み合わせた (取捨選択した) シナリオ作成や将来予測 (シミュレーション) に大きく貢献すると思料される。また、政策策定や地域住民を含む関係者とのコミュニケーション・利害調整を支援する「ツール」として有効活用することが期待される。

【研究成果の公表状況】

なし。

セマンテック WEB-GIS システムを活用した 中小水力発電ポテンシャルの予測・評価手法の開発

Development of a Method for forecasting and evaluating Small/Medium Hydropower
Potential using Semantic WEB-GIS system

Maskey Sarvesh・東京農業大学・地域環境科学部・助教

岡澤 宏・東京農業大学・地域環境科学部・教授

関山 絢子・東京農業大学・地域環境科学部・准教授

林 希一郎・名古屋大学・未来材料システム研究所システム創成部門・教授

1. 研究目的

農地面積の半分以上を水田が占める日本では、河川から農地に至る水利施設が整備されており、特に 40 万 km² 及ぶ水路が建設されている。農業用水路では 4 月から 10 月にかけて灌漑用の水が通水され、この間にこれらの農業用水は中小水力発電に利用されている。中小水力発電とは、既存の河川、農業用水路、ダム、ゲートなどの流水が生じる施設において水車を稼働させて、10,000~50,000 kW 程度の電力を発生させる施設である。環境省によると、大規模水力発電量は 2050 年においても現在と同程度の見込み量（1,200kW 程度）と推定しているが、中小水力発電量については 2010 年の 2.5 倍に相当する 2,412kW に増加すると見込んでおり、中小水力発電利用が加速するとされている。水力発電量は設置場所で得られる流量と有効落差の関数で計算されるが、中小規模発電を実施する河川や水路では大きな落差を得ることは難しく、経時的に変化する流量の測定精度に依存する。特に網の目に整備された農業用水路の流量計算は難しく、農業用水を活用した水力発電量のポテンシャル評価を行う上でもネックになっている。そこで、本研究では、ARIES プロジェクトで開発された GIS プラットフォームである k.LAB の機能を活用することで地域内の水路・河川流量を予測し、ここに独自の中小水力発電ポテンシャル算定モデルを組み込むことで中小水力発電ポテンシャルを評価できる GIS システムの構築を目的とする。また、ケーススタディとして天竜川流域を想定している。天竜川流域は河川こう配が大きく、流量の変動が激しい。また、下流域には水田を主体とする農地が整備されており、水路網が形成されている。この様な極端に流量が大きく異なる流域においてモデルを構築することで、他流域の様に流量変動が小さいエリアにも本手法が展開しやすくなると考えられる。

2. 研究内容と成果

本年度は、天竜川下流域における農業用水路の通水の現状を明らかにするとともに、現在この地域で問題となっている天竜川からの堆砂の状況を検討した。農業用水路には、数年おきに見直される灌漑計画に即した流量を決められた期間に通水し、この水を水田、施設園芸、露地栽培に灌漑用水として利用している。関東農政局の協力を得て、国営事

業が実施されている天竜川左岸地域（水田主体）と、三方原用水路によって施設園芸と野菜の露地栽培が行われている三方原地域に分けて、調査を行った。いずれの地域でも、天竜川の船明ダムより灌漑用水路導水している。そして、天竜川から流れてくる流砂によって濁水や水路における砂利の堆積が問題となっている。

2021 年度より、二週間おきに水質分析を実施しており、窒素・リン・電気伝導度・pHに加えて、流砂の指標である浮遊物質（SS）のモニタリングを行っている。浮遊土砂の堆積によって水路における流積が小さくなり、通水障害を引き起こしている。本研究の対象である小水力発電は一般的に水路を流れる水の流量と有効落差によって求めることができる。そのため、流量の変動は水力発電ポテンシャルを評価するためにも重要なパラメータとなる。もし、SS の変動を天竜川流域の水文データより予想することができれば、農業用水路におけるより詳細な水力発電ポテンシャルを求めることができる。そこで、天竜川における水質モニタリングデータと天竜川の雨量特性とを比較して、土砂成分の発生機構を明らかにすることを試みた。その結果、天竜川下流地域の雨量と農業用水路の堆砂との関係には有意な関係をみることができず、より天竜川の上流における水文環境の変化によって濁水が発生している可能性を明らかにした。また、水文環境に限らず、市流域における河川整備の進捗や土地利用変化も濁水問題に関係していることがわかった。今後はより具体的なデータを GIS によって定量的に把握し、水文モデルの適用によって農業用水路の水利変動をシミュレートできる手法を行う予定である。そして、これらの予測によって小水力ポテンシャル評価の検証を行うことで研究をより進める予定である。

【研究成果の公表状況】

初年度のため、論文の公開に至っていない。

<国際・国内会議>（11pt 明朝体, Times）

- ・ 岡澤 宏, Maskey Sarvesh, 林希一郎, Ferdinando Villa, ARTificial Intelligence for Environment & Sustainability -ARIES- による k.LAB Platform を利用した統合流域環境評価の事例, 農業農村工学会農業水利研究部会講演会, 東京農業大学世田谷キャンパス所, 2024 年 2 月 17 日.
- ・ S. Maskey, H. Okazawa, M. Ooba, S. Nakamura, S. Hayashi, K. Hayashi, Meteorological influences in seasonal reference evapotranspiration in cold region watershed of Fukushima, Japan, 2023ICMaSS, 名古屋大学, 2023 年 12 月 1 日～3 日.

<産業財産権>

- ・ 出願状況、取得状況
なし。

気候変動を考慮した小水力発電ポテンシャルモデルの開発

Development of a Small Hydro Power Potential Model Considering Climate Change

山崎由理・鳥取大学・農学部・准教授

岡澤 宏・東京農業大学・地域環境科学部・教授

清水克之・鳥取大学・農学部・教授

林 希一郎・名古屋大学・未来材料システム研究所システム創成部門・
教授

1. 研究目的

本研究では「誰でも簡単にビッグデータによって小水力発電のポテンシャル推定が行える」をモットーに、最新の WebGIS 型セマンティックモデルに小水力発電モデルを取り入れ、小水力発電のポテンシャル評価等に関する研究に資することを目的とした。

近年の自然災害の激増を背景に、再生可能エネルギーや分散型電源の普及・促進はこれまで以上に重要な政策課題となってきた。2022 年 4 月には、地域脱炭素のための促進区域設定等に向けたハンドブック（第 1 版；環境省）が公表されるなど、再生可能エネルギーの導入拡大が図られている。このハンドブックでは、再生可能エネルギーの促進区域等を定める際の実務的な手順例が示されており、再生可能エネルギーポテンシャルの最大限活用を重視した導入目標を設定することが求められている。このとき、導入ポテンシャルの推定は、GIS などの使用ソフトウェアが高価であることや専門知識が必要であることなどから主に調査研究機関で取り組まれている。たとえば、地方自治体や地域住民が容易に居住地域のエネルギーポテンシャル評価を行えるようになれば、再生可能エネルギーの地域への導入が活発化していくことが期待できる。

とくに、日本の理論包蔵水力は諸外国と比べても大きく、河川や水路に発電設備を直接設置する流れ込み方式の小水力発電は、発電量は小さいものの、設備の導入が比較的容易であり、中山間地域のような複雑な地形条件でも発電が可能であるなど、地域での再生可能エネルギー導入を支援していく必要がある。また、近年は気候変動の影響による降水の変化が各地で問題視されている。小水力発電施設の耐用年数はおおよそ 20 年程度されており、国際的にも降水量の極端な変化を原因とした水力発電のエネルギー不足が報告されていることから、持続可能な分散型エネルギーとしての小水力発電の導入には、気候変動予測の組み込みが重要であるといえる。

2. 研究内容と成果

2023 年度は、地域脱炭素のための促進区域設定等に向けたハンドブック（第 1 版；環境省）に示されている、風力発電および太陽光発電を対象とした再生可能エネルギー導入の適地選択（ゾーニング）を基に、小水力発電における考慮すべき環境配慮事項を整理した。国内の小水力発電開発における環境・社会的要件について、国発行資料を中心に複数収集し、記載内容を検討した。再生可能エネルギーの適地選択において、国が定めた「促進区域から除外すべき区域（国指定）」および「都道府県・市町村が考慮すべき区域（国指定）」の項目（たとえば、自然保護区域や国立・国定公園など）は、再生可能エネルギー全般の開発において重要視される事項であり、小水力発電にも同様に適用される必要がある。一方、小水力発電固有の環境配慮事項として検討できる項目には、保護水面区域などの水環境や水辺の景観保護、水資源・水産資源の保護などが挙げられた。とくに、小水力発電は農業用水路の利用が期待される一方で、水利権の許可申請等に関連する問題点が複数の文献で指摘されている。そこで、小水力発電開発に必要な河川法に基づく手続きのうち、とくに水利権の許可申請方法を整理した。河川や農業用水路の流水を利用して小水力発電を実施する際には、発電用の水利権を取得する必要がある。ただし、すでに許可を得ている流水を利用して発電を行う場合には、流水の占用登録を行うことで、新規の水利権取得にかかる複数の申請が不要であり、手続きは簡素化されている。ただし、農業用水の水利権を利用した従属発電では、流水を利用できる期間がかんがい期に限定されており、年間を通して発電を行う場合には非かんがい期における水利権を新たに取得する必要があるなど、小水力発電の導入および普及の簡素化には課題が見受けられた。

申請者らが開発した簡易的な小水力発電モデルを農業用水利用に適用するには、①農業用水路の GIS データ化、②かんがい期の水利権の取得状況および流量の把握、③非かんがい期における可能取水量の推定などを検討する必要がある。ケーススタディとして、鳥取県における農業用水路および水利権の GIS 情報を調査したところ、農業用水路の GIS データは未整備の地域も多く、とくに、水利権や取水量に関する GIS データはほとんどないことが分かった。たとえば、農業用水路の GIS データの k.LAB への搭載は小水力発電モデルへの利用だけでなく、農業地域における水利用に関する様々な解析への利用が期待できる。また、水利権情報が GIS データ化されることで、降水量が変化した場合の取水可能量や小水力発電ポテンシャルの長期的な推定に発展的に寄与すると考えられる。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・長島匠，林希一郎，山崎由理，日本の小水力発電立地選定評価モデルの開発へ向けた環境・社会的要件の検討，環境アセスメント学会，2023 年 9 月 1 日
- ・Yuri Yamazaki, Kiichiro Hayashi, Hiromu Okazawa, Ferdinando Villa, Stefano Balbi, Takumi Nagashima, Study on Zoning Decision of Small Hydropower Model in K.lab, International Conference on Materials and Systems for Sustainability, 1-3 December 2023.

のゾーニングとして、地形を谷、尾根、高地に3分類した④エコリージョンマップを作製した。③から群落種別ごとに7種の代表樹種を決定し、④と合わせて樹種・エコリージョンごとに、下の Richards の式を使用して樹高－林齢曲線を作成した。

$$H = a(1 - e^{-bt})^c$$

ここで、 H は樹高 (m)、 t は林齢 (年)、 a, b, c はパラメータである。樹種別推定林齢分布が、県別の統計 (林野庁) と一致するように、パラメータを最適化した。

樹種と推定した林齢から、⑤林分スケールの初期植生マップを作製した。

愛知県豊田市をケーススタディ地域とし、上記ツールを用いて初期植生マップを作製した (図2)。ツールが生成した樹種・エコリージョン別林齢分布を参照データと比較して、精度を確認した (図3)。スギ、ヒノキ、ナラ類では林齢分布はよく一致したが、若齢林比率が小さいモミ、マツ類の再現性は低かった。最後にこのツールで生成した初期植生マップを森林景観モデル LANSID-II に入力して 100 年間のシミュレーションをおこない、モデルの初期値としての妥当性を確認した。

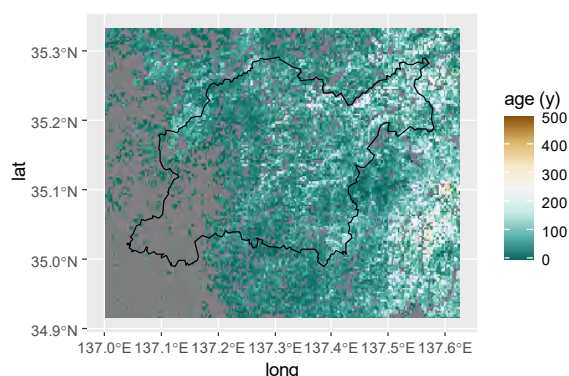


図2 自動生成した初期林齢分布図

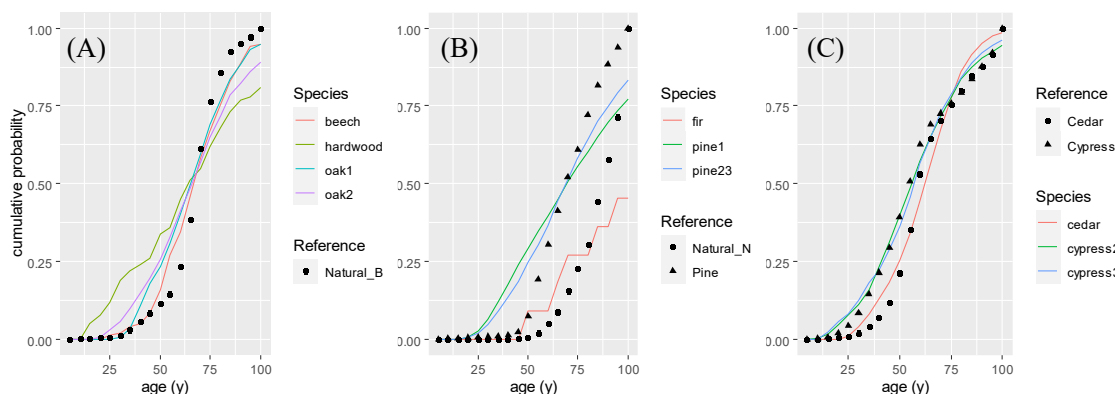


図3 樹種・エコリージョン別林齢分布の再現結果。線は初期植生自動生成ツール、プロットは林野庁による統計値。(A)ブナ、ナラ類、常緑広葉樹、(B)モミ、マツ類、(C)スギ、ヒノキ。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Takashi Machimura¹, Roshni Sahu and Kiichiro Hayashi, An Automated Initial Vegetation Generator Using a Satellite Derived DSM for Forest Biomass Growth Simulation at a Landscape Scale, ICMaSS2023, Nagoya, Japan, 1-3 Dec. 2023.

環状プラズマ装置における TALIF による中性原子計測

Measurement of neutral atoms using TALIF in a spiral shaped plasma device

梶田信・東京大学大学院・新領域創成科学研究科・教授

田中宏彦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

核融合研究は、資源が海水中に豊富にあり、二酸化炭素を排出しないことから、エネルギー問題解決の切り札と言われている。その実現のためには、核融合炉材とプラズマとの相互作用の理解と制御が不可欠であり、プラズマを壁直前で中性化させる非接触プラズマはその制御のための中核をなすプロセスと言える。非接触プラズマを用いたダイバータへの熱負荷の低減は、核融合炉の成立のためには必要不可欠であり、その理解と制御にはプラズマ中の荷電粒子のみではなく、原子分子過程を含めた素過程を理解する必要がある。中性粒子を含む素過程で重要となるのは長寿命の基底準位や準安定状態の原子だが、それらの計測は高度な光学計測を要するため、ダイバータ環境では十分に実施されていないのが現状である。本研究では、ダイバータ模擬装置 NAGDIS-T を用いて、紫外パルスレーザーを用いた 2 光子レーザー誘起蛍光法システム (TALIF: two-photon absorption laser-induced fluorescence) を利用し、水素プラズマ中の水素原子密度を計測することで、非接触プラズマ中の原子分子過程の理解につなげる。

2. 研究内容と成果

2 光子励起で、水素原子 ($n=1 \rightarrow 3$, 205 nm \times 2 光子) を励起し、 $n=3 \rightarrow 2$ への発光 (656 nm) を検出する。YAG レーザー励起の色素レーザーを用いて、615 nm の 3 倍高調波となる 205 nm の発振を用いる。TALIF 信号はレンズを用いて集光し、光ファイバーを用いて光伝送し、干渉フィルターを通して光電子増倍管 (PMT) で検出した。

NAGDIS-T において放電電力 2000 W、中性圧力 15 mTorr の条件のもとで重水

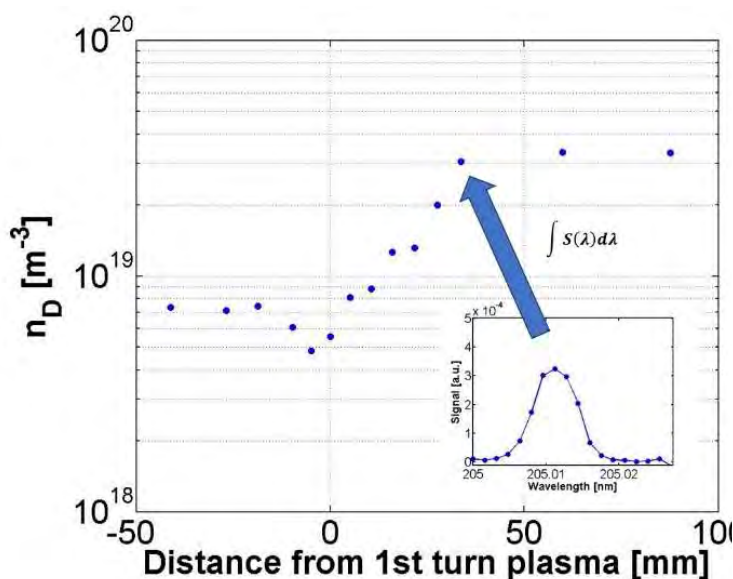


図1. 重水素基底原子密度の TALIF 計測点とプラズマの相対位置依存性。

素プラズマを生成した。垂直磁場を変化させることで、重水素基底原子密度をプラズマと計測点の相対位置に対して取得した（図1）。横軸の正符号は、周回する1周目のプラズマが計測点上方にあることを示す。各密度は、TALIF信号（挿入図）を波長方向に積分して得られた値を密度が既知であるクリプトンの信号で校正することによって算出している。さらにドップラー幅からは温度の算出が可能である。計測された温度は0.3-0.4 eVであった。結果として、重水素基底原子密度は1周目のプラズマ中で低く、計測点が1周目プラズマの下方にあるときに高いことが分かった（基底原子密度 $\sim 3.0 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ）。この非対称性には印加磁場変化による体積再結合領域の有無が大きく関与していることが予想される。

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

- ・平岩 晃汰, 梶田 信, 田中 宏彦, 岩井 琉紀, 荒巻 光利, 安原 亮, 大野 哲靖, 「螺旋状接触・非接触プラズマ中における重水素基底原子分布の TALIF 計測」, 第 40 回プラズマ・核融合学会年会, 2023/11/27-30（アイーナ・いわて県民情報交流センター） 27P01（ポスター）

＜産業財産権＞

なし

新規ビスマス置換磁性ガーネットの開発と評価

Development and characterization of new Bi-substituted iron garnets

石橋隆幸・長岡技術科学大学大学院・工学研究科・教授

西川雅美・長岡技術科学大学大学院・工学研究科・准教授

西 敬生・神戸市立工業高等専門学校・電子工学科・教授

加藤剛志・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

これまで我々は、磁気光学イメージングに用いるビスマス置換磁性ガーネット膜を開発し、大面積の磁気イメージングプレートを実現してきた。そして、ビスマス置換磁性ガーネットの GHz 帯における高周波特性が希土類イオンに大きく依存することが明らかにし、4f 電子が半分以下である軽希土類元素の方が、良い高周波特性を示す特性が得られる可能性があることがわかった。そこで本研究では、様々な希土類元素を用いたビスマス置換磁性ガーネットについて磁気異方性や磁気回転比などの物性値を調査することによって、GHz 帯の高周波磁場を可視化するためのビスマス置換磁性ガーネットを実現し、高周波磁場イメージング技術を実現することを目的とする。

2. 研究内容と成果

昨年に引き続き、有機金属分解法を用いて作製した新規ビスマス置換磁性ガーネット膜について、磁気異方性定数、磁気回転比の制御を目的として研究を行った。特に、今年度は昨年度の研究で高周波特性を向上させるために有望であることが明らかになった Eu を用いたビスマス置換磁性ガーネットについて実験を行った。具体的には、非磁性の Ga イオン置換により磁化を制御することによって、磁気異方性定数、磁気回転比を最適化し、磁気共鳴周波数を向上させることを目指した。

今年度は、 $\text{EuBi}_2\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x=0\sim 2$) 薄膜に加えて、ビスマスの濃度を高くした $\text{Eu}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x=0\sim 2$) 薄膜を MOD 法により作製し、磁気異方性定数および磁気回転比の評価を行った。試料の作製は、高純度化学研究所製の MOD 溶液 ($\text{BiFeEu}(2/5/1)$, $\text{BiFeEuGa}(2/3/1/2)$, $\text{BiFeEu}(2.5/5/1)$, $\text{BiFeEuGa}(2.5/3/0.5/2)$) を用いて各 Ga 置換量になるように調製した溶液を用いて行った。調整した MOD 溶液を $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(\text{GGG})(100)$ 基板上に滴下、スピコーターで 3000 rpm, 30 秒の条件で塗布した。その後、100°C のホットプレートで 10 分間乾燥、450°C のホットプレートで 10 分間仮焼成を行った。この操作を 5 回繰り返した後、770°C のマuffle 炉で 3 時間本焼成を行った。

作製した全ての薄膜において、520 nm 付近にピークを有する典型的な高濃度 Bi 置換

希土類鉄ガーネットのファラデー回転スペクトルが得られた。また、Ga 置換量が 1 付近でスペクトルの正負が反転したことから、正味の磁化が消失する磁化補償組成が確認された。次に、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 薄膜について強磁性共鳴測定による解析から得られた共鳴磁場および磁気回転比を Fig.1 に示す。Ga 置換量が 1～1.1 において共鳴磁場が大きく減少するとともに、磁気回転比が増加する結果が得られたことによって、角運動量補償点の存在が確認された。

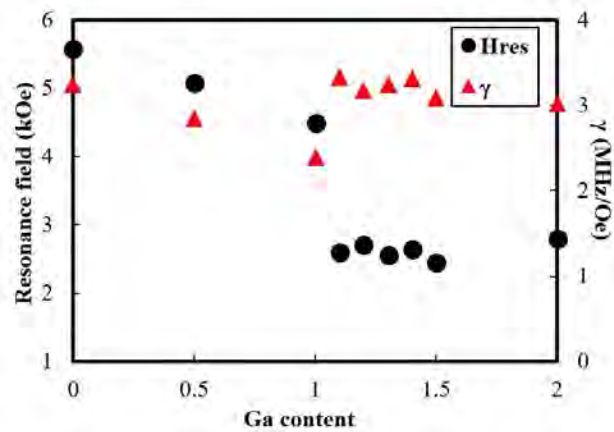


Fig.1 H_{res} and γ of $\text{Eu}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ thin films with Ga content of 0 - 2 measured at $\beta = 0^\circ$.

本研究において、ビスマス置換量の異なる 2 種類の組成 $\text{EuBi}_2\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 薄膜および $\text{Eu}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x=0\sim 2$) 薄膜における磁化補償組成と角運動量補償組成を確認することができた。今後は、高周波特性についての調査を行う予定である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし

<国際・国内会議>

- ・ M. A. A. Masud, W. Asano, T. Nishi, D. Oshima, T. Kato, K. Lee, M. Kawahara, F. Z. Chafi, M. Nishikawa, T. Ishibashi, Compensation Compositions for Magnetization and Angular Momentum in Bismuth, Gallium-substituted Europium Iron Garnet, the MRM2023/IUMRS-ICA2023, 京都国際会議場, 2023 年 12 月 11 日～16 日.
- ・ 朝野 航, M. A. A. Masud, 西 敬生, 大島大輝, 加藤剛志, 李 基鎮, 河原正美, Fatima Zahra Chafi, 西川雅美, 石橋隆幸, Bi,Ga 置換 Eu ガーネットの磁化および角運動量補償組成, 第 47 回日本磁気学会学術講演会, 大阪大学, 2023 年 9 月 27 日～29 日.
- ・ M. A. A. Masud, W. Asano, T. Nishi, D. Oshima, T. Kato, K. Lee, M. Kawahara, F. Z. Chafi¹, M. Nishikawa, T. Ishibashi, 第 84 回応用物理学会秋期学術講演会, 2023 年 9 月 19 日～23 日.

<産業財産権>

なし

LNO 基板上に成膜した Co 薄膜の面内一軸磁気異方性の 基板加熱温度依存性

Substrate heating temperature dependence of in-plane uniaxial magnetic anisotropy
in Co films deposited on LNO substrates

山田 啓介・岐阜大学・工学部・准教授

鹿野 早希・岐阜大学・工学部・修士 1 年

加藤 剛志・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

大島 大輝・名古屋大学・大学院工学研究科 電子工学専攻・助教

1. 研究目的

近年、スピントロニクス分野において、単結晶強誘電体基板であるニオブ酸リチウム (128° Y-cut LiNbO_3 : LNO) の歪みを活かした研究が盛んに行われている。特に、LNO 基板/強磁性体/非磁性体薄膜において誘起されるスピン軌道トルク (SOT) に関する評価や LNO 基板に電圧を印可しスピン流との相互作用を観測する研究が実施されている。私達の研究チームでは以前の報告で、LNO 基板上に強磁性薄膜(ニッケルや鉄)をスパッタ成膜し、LNO 基板によって強磁性体薄膜に誘起された面内一軸磁気異方性(K_u)の磁気特性評価や結晶構造解析を行い、 K_u の大きさや発現機構を明らかにした。加えて、磁歪定数の大きい強磁性体のコバルト(Co)を用いて、薄膜作製時の膜厚を変化させ、 K_u と結晶配向との関係を調べた。本研究では、Co 薄膜作製時の基板加熱温度条件を変化させ、大きい K_u を有する薄膜作製条件を調べ、その起源を明らかにすることを目的とした。

2. 研究内容と成果

マグネトロンスパッタ装置を用いて、LNO 基板上に Co 薄膜を作製した。基板サイズは 10 mm 角とした。スパッタ条件は、到達真空度が $\sim 4.7 \times 10^{-4}$ Pa、基板加熱温度(T_h)を 100, 200, 300 °C とし、As depo. (室温下) により成膜した試料と比較した。Co の膜厚 t は、接触段差計で測定を行い、 $t = 7.2$ nm とした。作製した試料の結晶構造は、薄膜 X 線回折装置を用いて $\theta/2\theta$ 測定を行なった(X 線入射角度 $\omega = 0.4$ 度で測定した)。磁気特性は、室温下で振動試料型磁力計を用いて膜面内方向の磁化曲線を測定し、その磁化曲線を解析することで K_u を算出した。

図 1(a)は、LNO の (01.2) 面に垂直な方向で XRD 測定を行った T_h の異なる Co 薄膜試料の結果を示す。As depo. の試料は、hcp (112) 面が配向した Co 膜の形成が確認できたが、その他の試料では、(112) 面に関連した回折ピークは明瞭に確認できなかった。この理由としては、(112) 面に由来した結晶が形成されていない可能性が考えられる。また全ての試料において、Co 酸化物の形成は確認できなかったため、スパッタ成膜時の Co 酸化物は形成されていないことはわかった。 $T_h = 300$ °C の試料においては、hcp (002) 面の結晶が確認できた。これは Si 基板上に成膜した Co 薄膜と同様の結果となった。

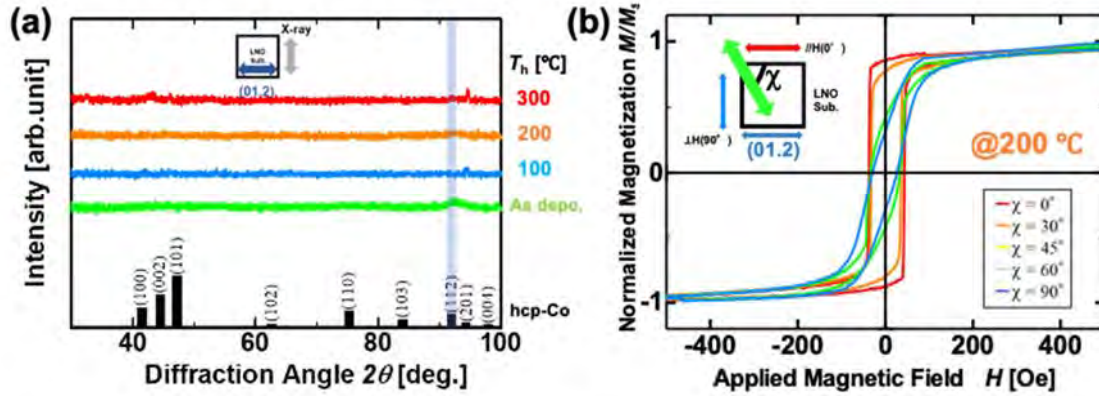


Fig. 1. (a) XRD patterns of Co films with $t = 7.2$ nm on LNO substrate at various T_h . The X-ray direction is perpendicular to the (01.2) plane of LNO. The black bars at the bottom represent the reference data for hcp-Co [JCPDS Card No. 01-071-4238, ICDD]. (b) Magnetic hysteresis loops of Co film on LNO at $T_h = 200$ °C.

図 1(b)は、VSM を用いて $T_h = 200$ °C の Co 薄膜の磁化曲線を示した結果である。面内方向の印加磁場(H)は、LNO の(01.2)面に対して 0° , 30° , 45° , 60° および 90° の角度(χ)で行い、磁化曲線を測定した。 χ の変化に伴い、磁化曲線の形状が変化しており、角形比 M_r/M_s や飽和磁場 H_{SAT} の値は、 χ によって変化した。LNO の (01.2) 面に平行方向が、Co 薄膜の磁化容易軸であることがわかった。

測定した磁化曲線からそれぞれの T_h の Co 薄膜の K_u 値を算出した結果を図 2 に示す。As depo. の試料の K_u 値が、 1.41×10^5 erg/cm³ と最大値となり、 T_h 上昇とともに K_u 値は減少した。この理由は、Co の磁歪定数が負であることが起因していると考えられる。Co は T_h 上昇とともに Co は縮むが、LNO は T_h 上昇とともに格子が伸びるため、Co は基板との整合性が取れず、 K_u 値が減少したと考えられる。先行研究では、この傾向は Fe 薄膜と同様であり、Fe 薄膜の場合も T_h 上昇とともに K_u 値は減少した。一方、Ni 薄膜とは逆の傾向があり、Ni 薄膜の場合は T_h 上昇とともに K_u 値は増加した。この理由からも磁歪定数と LNO 基板の格子の伸縮方向の整合性が K_u 値に影響を与えていることがわかる。

本研究では、LNO/Co における K_u の基板加熱温度条件を調べた。その結果、As depo. の試料が一番大きな K_u 値を有することがわかった。Co 金属の磁歪定数と LNO 基板の格子の伸縮方向の整合性が K_u に影響を与えていることがわかった。

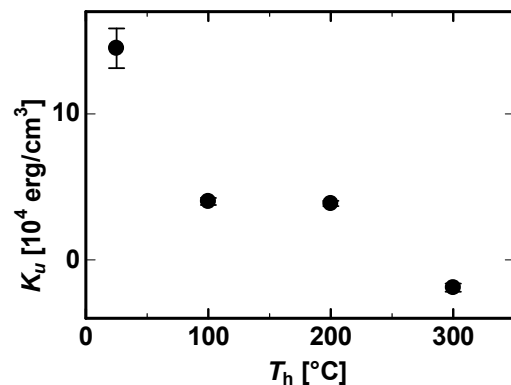


Fig. 2. K_u as a function of T_h .

【研究成果の公表状況】

<国内会議>

・鹿野早希, 小野頌太, 山口明啓, 嶋睦宏, 山田啓介, 128° Y-cut LiNbO₃ 基板にスパッタ成膜した Co 薄膜の面内一軸磁気異方性の基板加熱温度依存性, 第 47 回日本磁気学会学術講演会, 大阪大学, 2023 年 9 月 27 日~29 日.

ひずみ印加による大バルクハウゼン効果の制御と ひずみセンサへの応用

Control of large Barkhausen effect by strain and application to strain gauge

藤原裕司・三重大学・工学研究科・准教授

加藤剛志・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

大島大輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

1. 研究目的

応力を印加された強磁性細線は大バルクハウゼン効果という特異な磁壁変位を起こすことが知られており、無電源の磁界センサとして応用されている。薄膜においても同様の効果が期待できるため様々な磁界センサが提案されている。本研究の目的は、Fe系アモルファス合金薄膜にひずみを与えることで大バルクハウゼン効果の発現を制御することであり、さらにはひずみセンサへの応用を検討することである。

2. 研究内容と成果

本研究では、大バルクハウゼン効果の発現が期待できる試料として、アモルファス FeSiBNb 薄膜を厚さ 0.12mm のカバーガラス上に作製した。膜厚は 300nm である。成膜時に膜面内に約 200Oe の磁界を印加している。実験では、試料を交流磁界で励磁し、巻き付けた 1000turn のピックアップコイルに現れる信号をオシロスコープで観測し、ピーク電圧を測定した。

図 1 は 60Hz, 最大磁界 200Oe で励磁した場合にピックアップコイルに現れるパルス電圧である。80mV 程度のパルスが得られていることがわかる。

図 2 はパルス電圧の励磁周波数依存性であり、成膜直後、100℃, 350℃で熱処理した試料についての結果である。1.0Hz 以下の低周波数領域ではパルス電圧の大きさがほぼ一定となっており、これは大バルクハウゼン効果により発生するパルス電圧の特徴に類似しており[1], 大バルクハウゼン効果に起因するパルス電圧が観測されているものと考えている。

図 3 は 4 点曲げで印加したひずみに対す

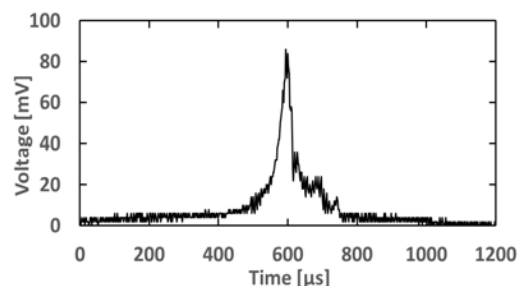


図 1 ピックアップコイルに発生するパルス電圧

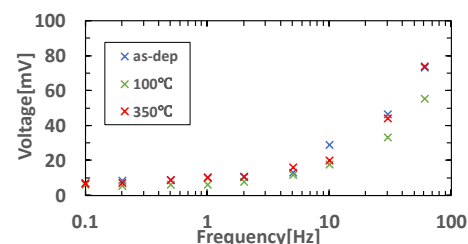


図 2 パルス電圧の励磁周波数依存性

るパルス電圧の依存性であり、成膜直後、100℃、350℃で熱処理した試料についての結果である。as-dep.の試料では、引張ひずみ範囲（正のひずみ）でひずみの増加に伴って、パルス電圧が若干の減少傾向を示すが、熱処理した試料では、若干の増加もしくは変化なしであった。これは成膜直後に試料中に残存していた応力が熱処理により変化した結果であると考えられる。一方、圧縮ひずみの範囲（負のひずみ）では、ひずみの印加により急激にパルス電圧が減少していることがわかる。これは圧縮ひずみにより、印加磁界方向と垂直方向に磁気異方性が付与され、磁化の反転が磁壁移動から磁化回転に変化したためであると考えている。また、熱処理により圧縮ひずみに対する感受率に変化しているように思われるが、これは磁歪定数の変化に起因するものと考えている。

圧縮ひずみ領域で再現性良く、ひずみを検出できることがわかった。今後は熱処理によるひずみ感受率の変化の原因を確認するための実験を行うとともに、パルスの検出系を検討し、実際に動作するひずみセンサとしての性能を確認する。

<参考文献>

[1]馬場康壽他，日本応用磁気学会誌，27，406-409（2003）。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・なし

<国際・国内会議>

- ・ 前納洸矢，沓名勇輝，柳田真佑汰，藤原裕司，神保睦子，大島大輝，加藤剛志，大バルクハウゼン効果を示す FeSiBNb 薄膜のひずみセンサへの応用，第 47 回日本磁気学会学術講演会，大阪大学／豊中市，令和 5 年 9 月 27 日～29 日。
- ・ K. Maeno, Y. Kutsuna, M. Yanagida, Y. Fujiwara, M. Jimbo, D. Oshima, T. Kato, Strain sensor application of FeSiBNb film showing large Barkhausen jump, 16th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya Japan, March 3-7, 2024.

<産業財産権>

・なし

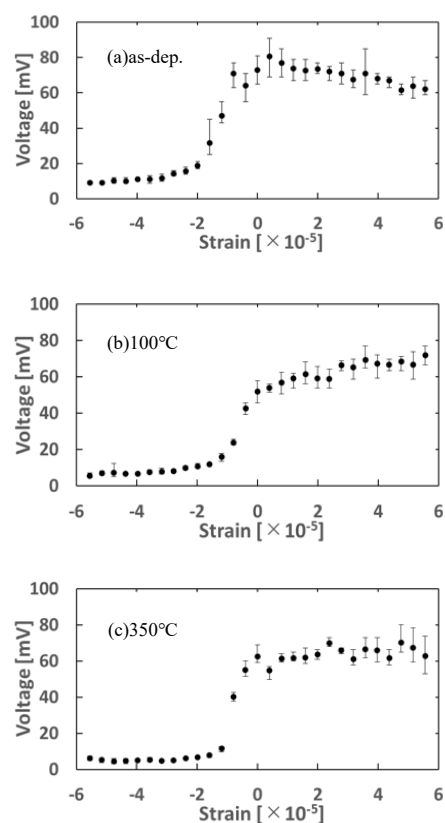


図3 パルス電圧のひずみ依存性

別紙様式 2 - 2

原子核乾板検出器を用いたニュートリノ・原子核反応の詳細解析

Study of neutrino-nucleus interactions using an emulsion detector

研究代表者 大島 仁・東京大学・宇宙線研究所・特任研究員
 研究分担者 福田 努・名古屋大学・高等研究院・特任講師
 松尾 友和・附属高度計測技術実践センター・
 素粒子計測部・研究員
 森元 祐介・名古屋大学・大学院理学研究科・
 客員研究員
 研究所担当教員 佐藤 修・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・
 特任准教授

1. 研究目的

原子核乾板はサブミクロンの空間分解能を有する三次元飛跡検出器であり、これまで加速器実験、気球実験、暗黒物質探索といった様々な分野の研究で使用されてきた。原子核乾板は名古屋大学 F 研究室を拠点に開発が進んでおり、現在ではニュートリノ実験にも使用されている。素粒子物理学における重要な研究課題の一つはニュートリノ振動の精密測定によるレプトン CP 対象性の破れの検証である。ニュートリノ振動実験では 1 GeV 領域のニュートリノを用いるが、このエネルギー領域におけるニュートリノ・原子核反応自体の理解が不十分であるため測定には大きな不定性が伴っている。そこで、原子核乾板検出器を用いたニュートリノ反応の詳細研究を行う。原子核乾板検出器を用いることでニュートリノ反応から放出された低運動量の陽子とパイ中間子が検出可能となり、ニュートリノ・原子核反応の理解を深めることができる。

2. 研究内容と成果

本研究では、大強度陽子加速器施設のニュートリノモニター棟に鉄を標的とした原子核乾板検出器を設置し、反ニュートリノビームを照射した。本研究に用いた原子核乾板は名古屋大学 F 研究室が有する原子核乳剤製造装置を用いて製造した。さらに、原子核乾板に蓄積したニュートリノ反応由来の荷電粒子の飛跡の読み取りには同研究室が有する超高速飛跡読取装置を用いた。

本研究において原子核乾板検出器を解析し、反ニュートリノ荷電カレント反応断面積を測定した。さらに、反ニュートリノ反応から放出されたミューオン・陽子・荷電パイ中間子の多重度・放出角・運動量を測定し、モンテカルロシミュレーションの予測データと比較した。図 1 は反ニュートリノ・鉄反応によって生成されたパイ中間子の運動量分布(左図)と放出角分布(右図)を示している。本研究によって、低運動量および後方散乱されたパイ中間子の測定数がシミュレーションの予測よりも多いことが分かった。こ

これらの結果を Preliminary 付きで日本物理学会, 日本写真学会(若手優秀口頭発表賞受賞), NuFact 2023(招待講演)および NuXTract 2023 (招待講演)にて報告した。今後は測定データとシミュレーションデータの比較を通じてニュートリノ反応モデルの検証を行う。

本研究はニュートリノ・原子核反応を理解するために重要であり, 本研究で提供するニュートリノ反応由来の陽子と荷電パイ中間子の多重度ならびに運動学的情報はニュートリノ反応モデルの検証と構築のための重要な基礎データとなる。

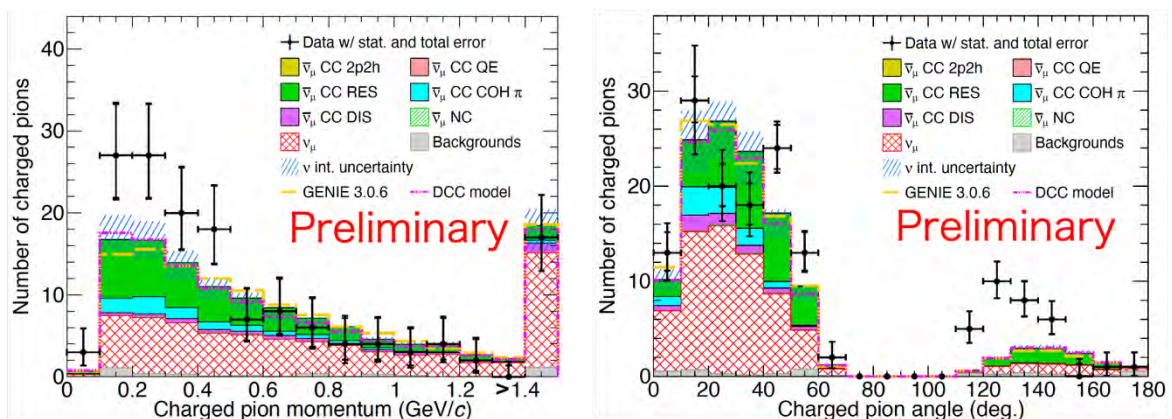


図 1. 反ニュートリノ・鉄荷電カレント反応由来の荷電パイ中間子の運動量分布(左図)と放出角分布(右図).

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

特になし

<国際・国内会議>

- H. Oshima, “Neutrino cross-section measurements in the NINJA experiment,” NuXTract 2023, CERN, Switzerland, Oct. 2 - 6, 2023.
- H. Oshima, “Current Status and Results from the NINJA Experiment,” NuFact 2023, Seoul National University, Republic of Korea, Aug. 20 – 26, 2023.
- 大島仁, “原子核乾板を用いたニュートリノ・原子核反応の詳細研究: NINJA 実験の解析結果と今後の展望,” 日本写真学会 2023 年度大会, 東京工業大学すずかけ台キャンパス, 2023 年 7 月 17 日～19 日.
- 大島仁, “NINJA 実験における 1 GeV 領域の反ニュートリノ-鉄荷電カレント反応の測定結果,” 日本物理学会 2023 年春季大会, オンライン開催, 2023 年 3 月 22 日～25 日.

<産業財産権>

特になし

飛跡検出器を駆使したサブ GeV 級レーザー加速プロトンの 特性評価

Development of the measurement system for
sub-GeV class laser-accelerated protons using track detectors

金崎真聡・神戸大学大学院・海事科学研究科・准教授
福田祐仁・量子科学技術研究開発機構・関西光量子科学
研究所・上席研究員
神野智史・日本原子力研究開発機構・東濃地科学センター
地層科学研究部・任期付研究員
井上千裕・神戸大学大学院・海事科学研究科・大学院生
森島邦博・名古屋大学大学院・理学研究科・准教授
北川暢子・名古屋大学・未来材料システム研究所・特任助教

1. 研究目的

近年、新たなイオン加速手法として、レーザー駆動イオン加速が注目されており、既存の大型高周波加速器に代わる次世代の小型・省電力加速器として期待されている。実際に、100 MeV に迫るプロトンの加速が観測されている一方、理論研究では、我々の研究チームが世界に先駆けて開発したマイクロメートルオーダーの水素クラスターターゲット中に生成される衝撃波を利用したサブ GeV 級のプロトン加速が提唱されている。しかしながら、イオンと同時発生する電子線や X 線の影響を極力低減させた既存のレーザー加速イオン計測手法は、最大でも 100 MeV 程度のプロトンにしか対応していない。本研究では、エッチング型固体飛跡検出器と原子核乾板を組み合わせたサブ GeV 級レーザー加速プロトンに対応した計測手法を開発し、エネルギースペクトル及び空間分布を明らかにすることでイオンの加速メカニズム解明に貢献することを目的とする。

2. 研究内容と成果

本研究では、原子核乾板と散乱体を交互に積層した Emulsion Cloud Chamber(ECC)の後段に積層したエッチング型固体飛跡検出器を組み合わせたサブ GeV 級のレーザー加速プロトンに対応した計測手法を開発している。ECC ではプロトンの多重クーロン散乱量から、固体飛跡検出器では飛程から入射エネルギーを求めることで、2つの検出器によるクロスチェックを行い正確なエネルギースペクトルを明らかにすることが可能になると考えられる。それぞれの検出器の最適な層数や組み合わせは、モンテカルロシミュレーションによりエネルギーごとに決定する。これまでに、原子核乾板と 250 μm のタングステン散乱体を交互に 25 層積層した ECC を用いたプロトン検出器の開発を行った。独自にプロトンエネルギーと ECC 内で多重クーロン散乱量の関係について加速器プロトンと Geant4 によるシミュレーションがほぼ一致することを明らかにし、目

的変数を入射エネルギー、説明変数を偏向角度とする回帰分析を行った。その結果、300 MeVまでのプロトンに対しておよそ10%以下の分解能で計測することが可能となった。

今年度は、ECCの後段に設置するためのエッチング型固体飛跡検出器 CR-39 を用いた積層型検出器の設計を行った。そこで、これまでは、最大20 MeVまでのプロトンを計測可能な CR-39 (HARZLAS(TD-1)) と減速材を用いて、全てのエネルギーレンジを計測可能な積層方法を考案していた。しかしながら、海外の高強度レーザー施設においては、既に50 MeVを優に超えるエネルギーのプロトン加速が観測されていることから、今年度は、CR-39の積層枚数を増やすと同時に減速材を増やすことで10 MeV刻みにエネルギースペクトルを計測可能な積層型検出器を設計した。設計にはモンテカルロ粒子輸送シミュレーション PHITS を用いた。減速材にはテフロンを利用し、その厚みを調整することで220 MeVまでのプロトンに対して計測可能な積層型検出器とした。各層のCR-39には10 MeV刻みでプロトンが到達する。設計した検出器を、ヨーロッパの高強度レーザー施設で行われていた固体ターゲットを用いたイオン加速実験に適用し、陽子線の計測を行った。照射後のCR-39は日本に持ち帰り、関西光量子科学研究所にてエッチング及び顕微鏡観察を行った。その結果、最大で80 MeVのプロトンが加速されていることが明らかとなった。これは、電場と磁場による偏向を利用したトムソンパラボラスペクトロメータによる計測結果とよく一致していた。しかしながら、積層型検出器には90 MeV以降を計測するCR-39にもエッチピットが形成されていた。それらのエッチピットについて開口部形状を詳しく調べたところ、プロトンが検出器表面に対して斜めから入射していることが分かった。つまり、レーザー駆動イオン加速実験において加速されたプロトンではなく、数十 MeV 級のプロトンが検出器に入射した際に発生する中性子や、イオンと同時に加速された電子がチャンバー壁やその他の機器に入射した際に光核反応で発生する中性子が原因とみられるエッチピットであることが分かった。今後は、中性子起因のエッチピットを識別する手法について検討を行う。また、今回のレーザー駆動イオン加速実験では使用できなかった ECC を用いたプロトン計測にも着手したいと考えている。

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

- ・ 金崎真聡, 浅井孝文, 鍛冶賢志, 田邊寛之, 井上千裕, 望月政一郎, 尾崎玲於奈, 豊永啓太, 前川 馨, 安井稔遥, 倉本恭誓, 酒井優一, 田中崇寛, 小田和昌, 鈴木蒼一郎, 二階堂颯佳, 田口智也, 姫野公輔, 境健太郎, 南 卓海, Zechen Lan, 今 亮, 近藤康太郎, 宮坂泰弘, 眞柴雄司, 匂坂明人, 小倉浩一, 早川岳人, 余語覚文, 小平聡, 田中周太, 諫山翔伍, Tatiana Pikuz, 時安敦史, 郡 英輝, 安部勇輝, 蔵満康浩, 山内知也, 桐山博光, 福田祐仁, 水素クラスターターゲットを用いたレーザー駆動イオン加速におけるプラズマミラーの効果, レーザー学会学術講演会第44回年次大会, 日本科学未来館, 2024年1月16日～19日.

宇宙線を用いた火山の CT 撮像

Three-dimensional imaging of density structure inside volcanoes

宮本成悟・東京大学・地震研究所・助教

森島邦博・未来材料システム研究科・准教授

1. 研究目的

多方向ミュオン観測は観測器を現地に設置出来る制約から、系統的な誤差を持ちうる事が判明した。今後活火山に応用していくためには、より良い三次元画像再構成方法の開発や実現可能性の見積もりを行うためのシミュレーションフレームワークが必要になる。

2. 研究内容と成果

シミュレーションフレームワークは C++, intel MKL, OpenMP による並列処理化などを用いた。いずれも高速演算を可能にし、シミュレーション結果のフィードバックを迅速に行うためである。また線形代数ライブラリとして Eigen を用いることで、ソースコードの可読性を向上させた。

Voxel との当たり判定 algorithm には、Amanatides et al.(1987) による A Fast Voxel Traversal Algorithm for Ray Tracing を実装した。これによって、ある方向に感度を持つ検出器の「素子」が作るビームが、山体を仮定した Voxel 集合体のどの Voxel をどれだけの長さ通過するか、の行列作成が迅速に行われるようになった(図 1)。この行列は Nishiyama et al.(2014)らによる三次元密度再構成に必要な不可欠な情報である。

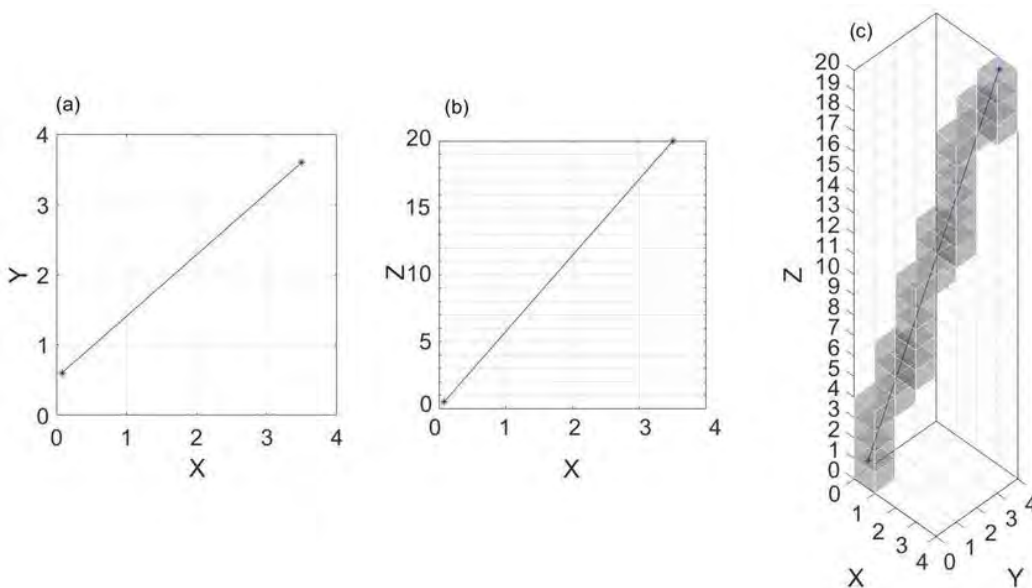


図 1：三次元 Voxel 集合体における ray tracing algorithm 可視化の例。

現在、大室山の地形データから先に述べたシミュレーションフレームワークを使った、三次元密度再構成の性能評価が行われている。

【研究成果の公表状況】（12pt ゴシック体）

＜原著論文＞（11pt 明朝体, Times）

Cosmic Ray Muography (書籍、査読付き)

Shogo Nagahara, Seigo Miyamoto (担当:共著, 範囲:Chapter 6: Three-Dimensional Muography and Image Reconstruction Using the Filtered Back-Projection Method)

(https://doi.org/10.1142/9789811264917_0006)

World Scientific Publishing Co Pte Ltd 2023 年 4 月

＜国際・国内会議＞（11pt 明朝体, Times）

なし

＜産業財産権＞

なし

（注）別紙様式 2－1 は A 4 サイズ 1 頁に、別紙様式 2－2 は図表等を含めて A 4 サイズ 2 頁になるようにしてください。

先端放射光 X 線計測で明らかにする原子核乾板の現像機構

Studies on development mechanism of nuclear emulsion using advanced synchrotron radiation techniques

吉田純也・東北大学・国際放射光イノベーション・スマート研究センター・准教授
長縄 直崇・名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任助教
福田 努・名古屋大学・高等研究院・特任講師
森島邦博・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

本研究の目的は、先端的な放射光 X 線によるイメージング技術：コヒーレント X 線回折イメージング(CXDI)を用いて原子核乾板を解析し、その改良の指針となる写真現像の学理を構築することである。

原子核乾板は荷電粒子の飛跡を可視化する写真乾板で、電源不要でコンパクトでありながら μm スケールの高空間分解能を持つ。これらの特徴により、原子核乾板は固体中で発生する $0.1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ スケールの素粒子現象の検出や、宇宙線ミュオンラジオグラフィに適している。宇宙線ミュオンラジオグラフィは、発電所・プラント・堤防・橋梁といった構造物・社会インフラの非破壊検査を実現する技術であり、環境調和型で持続発展可能な社会の構築に貢献する。いっぽう、原子核乾板の現像のメカニズムは完全に理解されておらず、原子核乾板の耐候性向上・読み取りの高速化に向けた現像処方の最適化には、その指針となる学理の構築が不可欠である。

そこで本研究では CXDI と呼ばれる手法を用いて現像銀粒子の形態を可視化する。CXDI とは 2010 年代頃から実用が広まった非破壊イメージング技術であり、物体内部の密度構造を 10nm のスケールで解析できる。乾板乳剤層はゼラチンを主成分とし、その中で現像された銀粒子によって荷電粒子の飛跡が可視化される。現像銀粒子は電子顕微鏡を用いた先行研究により太さ約 20nm の銀フィラメントが球状に丸まった形態をしている事が分かっている。この銀粒子の形態を CXDI を用いて非破壊で詳細に調べることで、現像過程の銀フィラメントの成長過程を推測する。また同時に荷電粒子に依らず熱や化学的なプロセスで現像された銀粒子(カブリ)の形態を調べ、両者の生成メカニズムや現像中の成長過程の違いを比較する。

2. 研究内容と成果

申請者は乾板中の現像銀粒子の非破壊検査の実現可能性について CXDI の専門家とともに見積もったところ、いわゆる第三世代放射光施設の 5keV のコヒーレント X 線が利用できるビームラインを用いることで、現像銀粒子が $300\mu\text{m}$ 厚のゼラチンまたは支持体プラスチックに埋もれていたとしても、約 10nm の空間分解能でその射影像が取得可能であると算出した。

本年度は計測の実現に向け、試料の作成手法を開発した。CXDI では試料を真空チェンバー中に収め、コヒーレントな（つまり波面の揃った）硬 X 線を照射しその回折像を得る。X 線の照射領域は一回の照射で約 $10\mu\text{m}$ 四方である。ここから X 線の照射領域を数 μm ずつずらし、試料の可視化したい領域をスキャンしていく。得られた複数の回折画像から試料の実空間像を再構成する。計測中に試料は試料ステージに固定されていなければならない、しかも試料が変形してもいけない。そこで本計測では、原子核乾板乳剤層をスライスして剥片にし、X 線吸収の少ない窒化珪素の基板に載せ、水分が真空中で揮発して変形しないよう紫外線硬化樹脂によって固定する方法を採用する。また X 線ビームライン上での試料の位置合わせは、窒化珪素基板に集束イオンビームで形成した穿孔を目印にして行う。

次年度以降はこうして作成した試料に対し、真空環境下での安定性試験や光学顕微鏡像と X 線像を 1 対 1 対応させる試験を行い、2024 年度から稼働を開始する放射光施設：ナノテラスで実際の計測を行う。

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞ 該当なし

＜国際・国内会議＞ 該当なし

＜産業財産権＞ 該当なし

硬 X 線光電子分光用の温度制御溶液セルの開発と 界面での不純物イオンの化学状態分析

Development of temperature-controlled liquid cell for hard X-ray photoelectron
spectroscopy and chemical state analysis of impurity ions at the interface

木内久雄・東京大学・物性研究所・助教
池永英司・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

X 線光電子分光法は、元素選択的な化学状態分析や電子授受に直接寄与する価電子帯を観測できる有用な手法である。使用する入射 X 線のエネルギーを軟 X 線領域から硬 X 線領域で選ぶことで、光電子の脱出長を 1 nm から数 10 nm を変えることができ、物質の最表面から界面に至る領域の分析に適した分析手法である。これまでは真空中の分析に限られてきた本手法であるが、近年、池永准教授が開発を進めてきた極薄膜の SiN 製真空隔離窓を用いることで溶液中の測定も可能となってきた。

そこで、本研究では、池永准教授の協力のもと、この分析技術の更なる高度化として、室温から 100 °C の範囲で温度制御可能な溶液セルの開発を行うこと及び界面での不純物イオンの化学状態分析に適用することを目的とする。

液晶配向膜は、液晶テレビやスマートフォン等の携帯端末に搭載されている液晶表示素子（以下、LCD と略する）を構成する部材の中で、最も重要なものの一つである。近年、有機 EL 等の新規な表示素子が台頭してきているが、LCD が現在も広く市場に普及している。LCD が市場競争力を維持している要因の一つに、表示品質および耐久信頼性の向上に成功していることが挙げられ、LCD を構成する部材の弛まぬ開発・改良によるところが大きい。一般に、LCD の基本原理は、誘電率および屈折率異方性を有する液晶分子を 2 つの電極に挟み、電圧印可時の液晶が示すフレデリクス転移を利用して、光スイッチング機能を付与するというものである。この時、液晶初期配向の決定および電圧除去時の液晶の再配向のためには、液晶配向膜と呼ばれる厚さ数 10 nm の高分子薄膜を液晶層の上下に配置する必要がある。

液晶配向膜に要求される性能には、液晶配向性の他に、電圧保持率等の電気特性や長時間の使用に耐える信頼性等がある。特に、長期間駆動により、液晶分子が液晶配向膜に侵入するため、LCD の表示品質が低下すると推測されているが、その界面における配向の乱れや分子間の相互作用（化学状態変化）の詳細は解明されていない。LCD の性能を向上させるためには、液晶内のイオン性不純物による電圧保持率の低下が大きな問題の 1 つとなっていることから、イオン性不純物が液晶でどのように振る舞い、液晶/液晶配向膜界面や液晶配向膜中にトラップされるかを解明することが重要であると考えられる。

2. 研究内容と成果

これまで開発してきた硬 X 線光電子分光の Ambient Pressure Cell (APC) に対して、温度制御のためのヒーターとセンサーを取り付けて溶液セルの温度制御を可能とした。液晶/液晶配向膜界面を評価するために、大気圧溶液セルを用いた溶液存在下での HAXPES 測定を BL09XU の第 2 ハッチにて実施した。光電子放出角度 (Take-off Angle) が 90 – 45 度までの実験配置とし、入射光エネルギーは 7.94 keV を用いた。10 nm 厚の窒化シリコンメンブレンに、液晶配向膜を塗布したのを真空隔離膜として用いた。シアノフェニル液晶 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) を溶媒として tetraphenylphosphonium bromide (TPPB) を 3.5 mM 溶かした溶液を大気圧溶液セルに流し、液晶配向膜と接触させながら測定を行った。

イオン性不純物 TPPB の P 1s における角度積分スペクトルを取得すると、液晶配向膜で単一のピークが確認された。広角対物レンズを用いた HAXPES の角度分解スペクトルによるイオン性不純物の深さ方向解析を行った場合でも、新たなピークやピークシフトは観測されず、配向膜界面での不純物イオンの化学状態変化はないことがわかった。今後、液晶配向膜を加熱して劣化加速試験を行った場合には、液晶配向膜への不純物イオンの取り込みや表面反応による深さ分布が現れると考えられ、液晶/液晶配向膜界面で起きる化学状態変化を明らかにする検討を進めていく。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・該当なし

<国際・国内会議>

- ・該当なし

<産業財産権>

- ・該当なし

反応中の光触媒を対象とした XAFS 測定システムの開発

Development of in-situ XAFS measurement system for photocatalysts during the reaction

吉田朋子・大阪公立大学・人工光合成研究センター・教授

山本知佳・大阪公立大学・大学院工学研究科・修士 2 年

池永英司・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

酸化ガリウム光触媒(Ga_2O_3)は水存在下での光照射によって CO_2 を還元し, CO , H_2 , O_2 を生成すること, また Ga_2O_3 に Ag を助触媒として担持すると特に CO 生成が促進されることが報告されている. 生成物の CO は C1 化学の出発物質で工業的に多くの用途があり, CO_2 を還元し CO を生成することは, 地球温暖化対策として, またエネルギー貯蔵の観点からも非常に有用である. 還元サイトである Ag 助触媒の粒子サイズや化学状態が反応に影響を及ぼすと考えられるが, Ag 助触媒は反応中の光照射に対して不安定であり, 反応後には担持状態が変化していることも見出されている. 本研究では, 銀担持酸化ガリウム光触媒 ($\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$) を光触媒の代表例として掲げ, 様々な反応ガス雰囲気下で軟 X 線領域 X 線吸収スペクトル (XAFS) を測定する特殊セルを開発することを目的とする. 今年度は特殊セルの窓材の種類や厚さを変えることによって, 紫外光照射下で反応を進行させながら XAFS スペクトルを測定できるようにする.

2. 研究内容と成果

Fig.1 に, He ガスまたは CO_2 ガス雰囲気下で光照射しながら測定した $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 光触媒の Ag L_3 -edge XANES スペクトルを示す. セルの窓材を, 紫外光を透過するポリエチレン樹脂材料に変更し, その厚さを調整することによって大気圧のガスを流し, 光照射しながら軟 X 線領域の XANES スペクトルを測定することが可能になった.

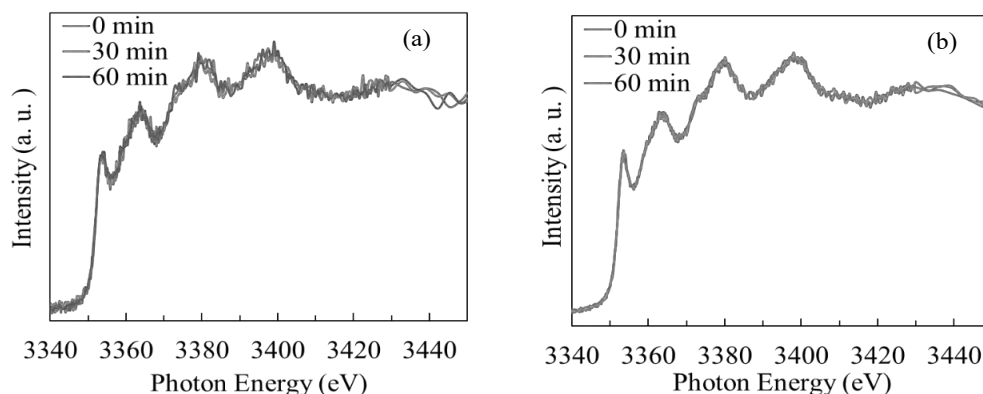


Fig.1. $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 光触媒に光照射させながら反応雰囲気ガス種を変化させて測定した Ag L_3 -edge XANES スペクトル(a) He (b) CO_2

今回測定した Ag/Ga₂O₃ 光触媒は含浸法で調製した。含浸法では一度焼成過程を経るため Ag が酸化物の形で担持される場合が多い。光照射前には両方のスペクトルについて、3380 eV や 3400 eV 付近の金属 Ag 特有の微細構造と共に、3353 eV 付近に酸化物由来の white line が観測されたことから、光照射前は一部の金属 Ag と酸化状態の Ag が共存していると考えられる。その後ガスを流し続けながら 60 分間光照射を続けたが、どちらの場合もスペクトルがほとんど変化しなかった。このことから水が存在しない時は酸化銀から Ag ナノ粒子への還元が進行し難いことを確認できた。

Fig.2 に水蒸気を導入する場合として、He/H₂O ガスまたは CO₂/H₂O ガス雰囲気下で測定した Ag L₃-edge XANES スペクトルを示す。光照射により、どちらのスペクトルも 3353 eV 付近の酸化物由来の white line が減少し、3355 eV～3360 eV 付近の吸収強度が増加していることから、水が還元剤となり銀が酸化状態から一部金属状態へと還元されていることが示唆されている。

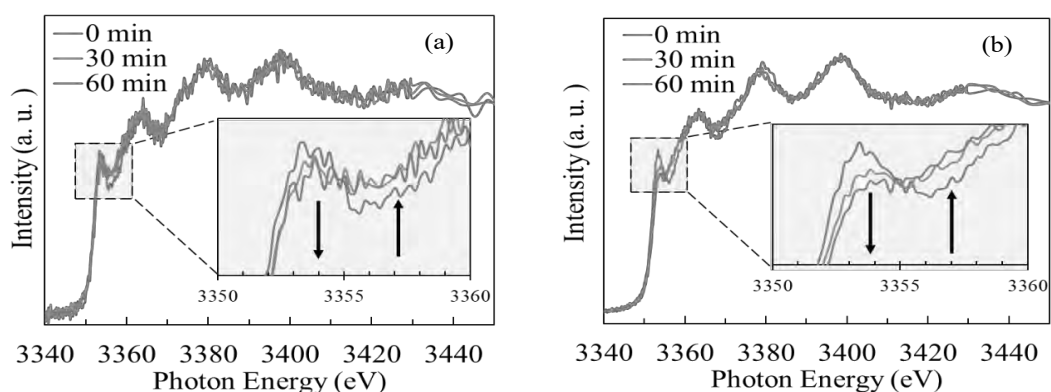


Fig.2. Ag/Ga₂O₃ 光触媒に光照射させながら反応雰囲気ガス種を変化させて測定した Ag L₃-edge XANES スペクトル(a) He/H₂O (b) CO₂/H₂O

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ K. Ichikawa, T. Aoki, M. Akatsuka, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida " Effects of Al₂O₃ and MgAl₂O₄ Support on Photocatalytic Activity of Ga₂O₃ in CO₂ Reduction with Water" Catal. Lett., (2024) in press
- ・ M. Yamamoto, K. Komoguchi, F. Koyama, T. Tanabe, T. Yoshida " Synthesis of Au-Nanoparticles on Carbon using Lysine as a Capping Agency in a Gas Diffusion Electrodes Cell for Electrocatalytic CO₂ Reduction r" Catal. Lett., (2024) in press

<国際・国内会議>

- ・ T. Yoshida, M. Yamamoto, T. Tanabe "Nitrogen doping into thickness-controlled titanium dioxide photocatalysts" 13th International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain-la-Neuve, Belgium, July.9-13, 2023.

<産業財産権> 特になし

ナノメートルサイズ酸化ガリウムの合成とその光触媒活性評価 Synthesis of nanometer-sized gallium oxide and evaluation of its photocatalytic activity

山本宗昭・大阪公立大学・人工光合成研究センター・特任助教
池永英司・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

持続可能な社会の実現に向けて、再生可能エネルギーである太陽光を利用し、水中で二酸化炭素を還元・再資源化することのできる光触媒の開発が望まれている。酸化ガリウムは上記の反応を進行させる優れた光触媒として注目されているが、その活性は低く、更なる改良が求められている。申請者はこれまでに、酸化グラフェンをテンプレートとして利用することで、高比表面積を有する Ga_2O_3 ナノシートを調製し、また調製時の焼成温度などの条件を変えることによって、 β 単相や β,γ 混相の Ga_2O_3 を合成することに成功している。これらの結晶構造の異なる Ga_2O_3 ナノシートに Ag 助触媒を担持した試料を用いて、水中での光触媒的二酸化炭素還元反応を進行させ、従来の Ga_2O_3 光触媒よりも反応活性を向上させることを大目標とし、本研究では酸化グラフェンをテンプレートとして Ga_2O_3 ナノシートが合成される過程を、各種分光法を用いて詳細に調べることを目的とした。

2. 研究内容と成果

窒素ガス（純度：>99.9995%，水分濃度：<1 ppm）で置換したグローブボックス内で、シクロヘキサン（超脱水）に酸化グラフェン（GO）、ガリウムブトキシド（ $\text{Ga}(\text{O}i\text{Bu})_3$ ）を添加し、数日間室温で攪拌した。この操作で調製された試料（ $\text{Ga}(\text{O}i\text{Bu})_3/\text{GO}$ ）複合体を遠心分離で取り出し、シクロヘキサンを用いて数回洗浄した。その後、 $\text{Ga}(\text{O}i\text{Bu})_3/\text{GO}$ をシクロヘキサンに分散させた分散液をオートクレーブ容器に入れ、180 °Cで6時間オートクレーブ処理を行った。次いで、得られた黒色沈殿を数回洗浄した後、一晚真空乾燥させた。オートクレーブ処理中に $\text{Ga}(\text{O}i\text{Bu})_3$ は大部分が GaO_x へと酸化され、かつ GO は部分的に還元型 GO（rGO）へと還元された。この操作で得た黒色粉末を GaO_x/rGO と表記する。 GaO_x/rGO を 823 - 1223 K で焼成（昇温速度：2 °C/min, 保持時間：2 h）することで Ga_2O_3 ナノシートを得た。 Ga_2O_3 ナノシートへの Ag 助触媒の担持は、光析出法によ

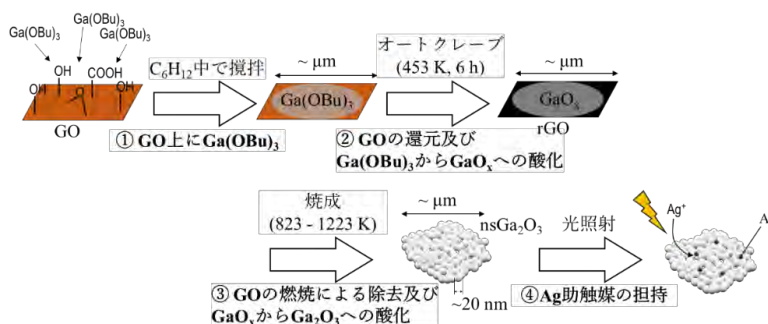


Fig.1 Ga_2O_3 ナノシート及び Ag 担持 Ga_2O_3 ナノシートの調製過程.

り行った。

高温焼成によって GaO_x/rGO が Ga_2O_3 ナノシートへと変化するまで過程を詳しく調べるために、GO と GaO_x/rGO について 300-900 K までの温度範囲で TG 測定を行った (Fig. 2)。GO の TGA プロファイルから、約 320 K と 500 K で重量損失が確認された。これは、GO が有する -OH 基や -COOH 基などの官能基の水分脱離や酸化蒸発によ

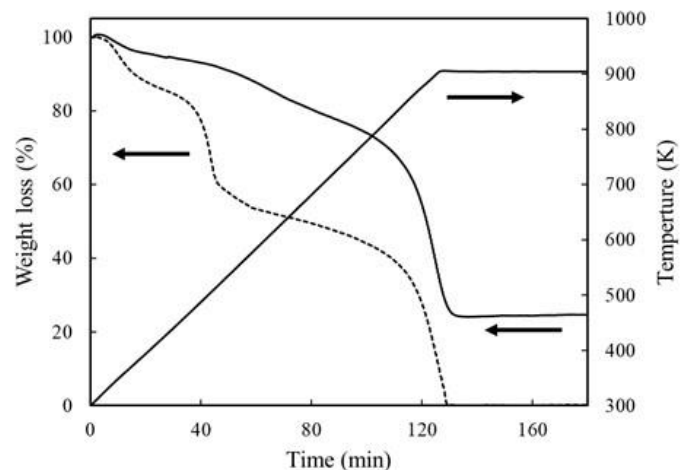


Fig.2 GO(点線)及び GaO_x/rGO (実線)の TGA プロファイル.

って生じたと考えられる。また、炭素の燃焼は約 800 K から始まり、900 K で完全に終了した。 GaO_x/rGO の TGA プロファイルから、約 850 K まで緩やかに重量が損失していることを確認した。GO で見られた官能基の蒸発に対応する重量の損失が見られないことから、 $\text{Ga}(\text{OBU})_3/\text{GO}$ 中の GO はオートクレーブ中に還元されたと考えられる。XRD 測定や UV-Vis 測定の結果も、オートクレーブ処理によって GO が部分的に還元されたことを支持している。ただし、 GaO_x の酸化による重量増加によって GO 上の官能基の蒸発に伴う重量損失が相殺された可能性も考えられる。 GaO_x/rGO は、約 900 K で重量損失が停止した。これは、GO は 900 K で完全に燃焼され、 Ga_2O_3 ナノシートのみが残ったためである。焼成後に残留した Ga_2O_3 の重量から、 GaO_x/rGO 上の Ga_2O_3 ナノシート担持量は 25wt%であることが分かった。

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞

- ・ 山本宗昭, 北島乃樹, 田辺哲朗, 吉田朋子, 酸化ガリウム光触媒上に担持された銀ナノ粒子の in-situ UV-Vis 拡散反射及び XAFS 測定, X 線分析の進歩, 54, 165-172 (2023).

＜国際・国内会議＞

- ・ 小山楓貴, 山本宗昭, 田邊哲朗, 吉田朋子, 層状複水酸化物をカソード触媒材料とした電気化学的 CO_2 還元反応, 第 132 回触媒討論会, 北海道大学, 2023 年 9 月 13 日～15 日.
- ・ 山本宗昭, 田辺哲朗, 吉田朋子, イオン注入法による半導体材料への機能付与, 第 59 回 X 線分析討論会, 東京都市大学, 2023 年 10 月 21 日～22 日.

＜産業財産権＞

- ・ 特になし

ベイズ推定を用いた X 線分光スペクトル解析法の開発

Development of the analysis method of X-ray spectra by Bayes Inference

水牧仁一朗 熊本大学理学部・教授

池永英司 名古屋大学未来材料・システム研究所 准教授

1. 研究目的

現在のX線分光スペクトル解析は、初期値依存性が高い探索手段の使用や解析する研究者によってモデルとなる関数が異なるなどの問題を抱えている。そこで初期値依存性が低い探索方法を使用し、バックグラウンドとモデル関数について比較検討を行い、統一的な指針を提案する。以下に現行における解析の問題点とその解決策を箇条する。

2. 研究内容と成果

1. 探索方法の検討

現在主流の探索方法はLevenberg-Marquardt[1]法が使用されているが、初期値依存性が高いことと、解析の評価基準が問題である。そこで我々は、初期値依存性が低く、自由エネルギーを評価基準とする交換モンテカルロ法を提案した。

2. バックグラウンドの検討

X線光電子分光スペクトル解析によく使用されているのはActive Shirley Method [2]である。これはShirley法における端点の強度を探索するパラメータに含める方法で、普通のShirley法よりよい解析結果を与えることが知られている。しかし、関数内に測定したスペクトルの強度が含まれることや、端点外から測定範囲までのバックグラウンドをどう定義するかという問題点がある。そこで、これらの問題点を克服するShirley法 (Eq.1) を提案した。

$$B(x) = (I_e - I_s) \frac{\int_{-\infty}^x f(\varepsilon, \theta) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon, \theta) d\varepsilon} + I_s \quad (1)$$

ここで I_s と I_e は端点での強度を示し、 ε は結合エネルギー、 θ は解析するパラメータ、 $f(\varepsilon, \theta)$ はピークモデルである。

3. 広域的な探索方法における擬似Voigt関数とVoigt関数の違い

現在、Voigt関数の計算コストが理由で、擬似Voigt関数を使用するのが主流である。一般的に擬似Voigt関数がVoigt関数のよい近似になることが知られている。

しかし、初期値依存が低い探索方法を使用すると、それぞれが固有の解を持ち、精度が高い近似と言えなくなることが判明した。そこで、擬似Voigt関数が及ぼす解析における悪影響をVoigt関数の解析結果と比較した。

以上の解決策を組み入れた解析を構築し、得られた自由エネルギーの比較検討から、これらの提案が有用であることを見出している。

参考文献：

- [1]K. Levenberg, Quart. Appl. Math. 2, 164 (1944).
- [2]A. Herrera-Gomez, et al., Surf. Interface Anal. 46(2014)897-905
- [3]J. W. Cooley and J. W. Tukey, Math. of Comput. 19(1965) 297.

謝辞：CREST 「データ駆動科学による高次元 X 線吸収計測の革新」

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

J. Phys. Soc. Jpn. 91 104002(2022). R. Moriguchi et. al., (5番目著者)
Scientific Reports 13 (1), 14349. Y. Yokoyama, S. Kawaguchi and M. Mizumaki

<国際・国内会議>

日本物理学会 2023 年春季大会招待講演「XPS・XAS スペクトルデータのベイズ統合」

日本放射光学会 2024 1月第37回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム講演「ベイズ推定を利用した広域的探索手法における _Shirley法とモデルの再評価~ X線光電子分光スペクトル解析~」

<産業財産権>

なし

共鳴硬 X 線光電子分光による 5d 遷移金属材料の 元素選択電子状態計測・解析技術開発

Development of element-specific electronic state measurement and analysis techniques
for 5d transition metal materials by resonant hard X-ray photoelectron spectroscopy

保井晃・公益財団法人高輝度光科学研究センター・

放射光利用研究基盤センター・主幹研究員

池永英司・名古屋大学・未来材料・システム研究所

附属 高度計測技術実践センター・准教授

1. 研究目的

5d 遷移金属は環境調和型で持続発展可能な省エネルギー・創エネルギー実現において重要な元素群である。例えば、白金(Pt)はスピントロニクスデバイスや、光触媒材料等において利用が見込まれる。スピントロニクス材料を用いた次世代不揮発メモリでは、電子スピンにデータを保持させるため、待機電力を大幅に削減できる。また、光触媒応用では、酸化チタンに Pt ナノ微粒子を担持することで光触媒機能を大幅に向上させる。しかしながら、これらの機能発現機構については十分な理解が得られていない。これは、これらの物性に強く関与している価電子帯に埋もれた 5d 電子状態を詳細に解析する実験技術が確立されていないことが一因である。

我々は、SPring-8 BL09XU において、SPring-8 パートナーユーザー課題のもとで共鳴硬 X 線光電子分光(HAXPES)計測技術の開発を行った[1]。これは、従来、入射光エネルギーが 6、8、10 keV に限定されてきた HAXPES において、軟 X 線領域で従来から利用されているような、X 線吸収端近傍での入射光エネルギーの掃引を可能にするものである。これにより、元素・価数選択性を強化したこれまでにない化学結合状態解析が可能になった。この共鳴 HAXPES 計測は、これまで主に、重い電子系 4f 電子化合物の量子臨界現象の解明のために利用されてきた [2]。一方で、我々は 5d 遷移金属元素にこの測定手法を適用すれば、通常の HAXPES であれば価電子帯に埋もれて分離不可能な 5d 電子状態を選択的に抽出できると考えた。

本共同利用・共同研究のもとで、これまでにソリューションプラズマ法 (Solution Plasma Processing: SPP 法) によって作製した Pt ナノ微粒子の粒径と物性の関係を調べるために、共鳴 HAXPES 計測を行った。その結果、粒径が小さいほど、価電子帯の 5d バンドの共鳴効果が大きいことを見出した。一方で、この共鳴効果の大きさとナノ微粒子のどの物性とがリンクしているかが不明であった。粒径が小さいと直感的には 5d 電子の波動関数が局在していることが予想される。そこで、本研究では波動関数が局在している Pt 酸化物試料と遍歴している Pt 金属試料について共鳴 HAXPES 計測を行い、5d 電子の共鳴効果を調べることで、Pt ナノ微粒子の物性起源に迫った。

2. 研究内容と成果

今年度は、Cr/Pt 薄膜試料と Pt_2O_3 試料について、Pt L_3 吸収端($h\nu \sim 11.57$ keV)における共鳴 HAXPES 測定を行うことで、5d 電子の局在性と価電子帯における 5d 電子の共鳴効果の関係について調べた。Cr/Pt 薄膜において、Pt 層は上部 Cr 層でキャップされているため 5d 電子は金属的であり、遍歴している。一方、 Pt_2O_3 は絶縁体であり、5d 電子は局在している。なお、 Pt_2O_3 粉末試料については、チャージアップを抑制するためにカーボン粉末と混合し、その混合粉末を測定した。共鳴 HAXPES 計測は SPring-8 BL09XU の実験ハッチ 1 に常設されている高エネルギー分解能 HAXPES 装置を用いて行った[3]。

図 1(a)に、Cr/Pt 薄膜と Pt_2O_3 の X 線吸収スペクトルを示す。どちらも 11.57 keV 付近にピークを持つが、 Pt_2O_3 の方が約 1.5 eV 高エネルギー側に位置する。共鳴 HAXPES 測定は、図中の矢印で示した 2 点（非共鳴：11.545 keV、共鳴：11.569 keV）で行った。

図 1(b, c)にそれぞれの試料の価電子帯共鳴 HAXPES スペクトルを示す。 Pt_2O_3 では大きな共鳴効果が見られるが、Cr/Pt 薄膜では全く共鳴効果が見られない。このことから、5d 電子の局在性が強いほど、共鳴効果が大きくなることが分かった。したがって、粒径の小さいナノ微粒子ほど、5d 電子が局在していることが示唆される。ナノ粒子触媒の活性効果において、一般に粒子サイズが小さいほど触媒活性効果が高いことが知られている。粒子サイズが小さくなることで、単純に表面積が大きくなるほか、5d 電子の次元性などの電子状態変化も触媒活性効果に寄与していると考えられる。

共鳴 HAXPES 計測による価電子帯に埋もれた 5d 電子状態を選択的に抽出する技術を確認することで、電子物性に直接寄与する 5d 電子状態の解明が促進すると期待する。これは 5d 遷移金属材料の物性理解、および、機能発現機構解明に大きく寄与し、その物性を活用した革新的省エネルギー材料の開発を加速させる。

参考文献

- [1] E. Ikenaga *et al.*, Synchrotron Radiation News **31**, 10 (2018).
- [3] 例えば、K. Maeda *et al.*, JPS Conf. Proc. **30**, 011137 (2020).
- [2] A. Yasui *et al.*, J. Synchrotron Rad. **30**, 1013 (2023).

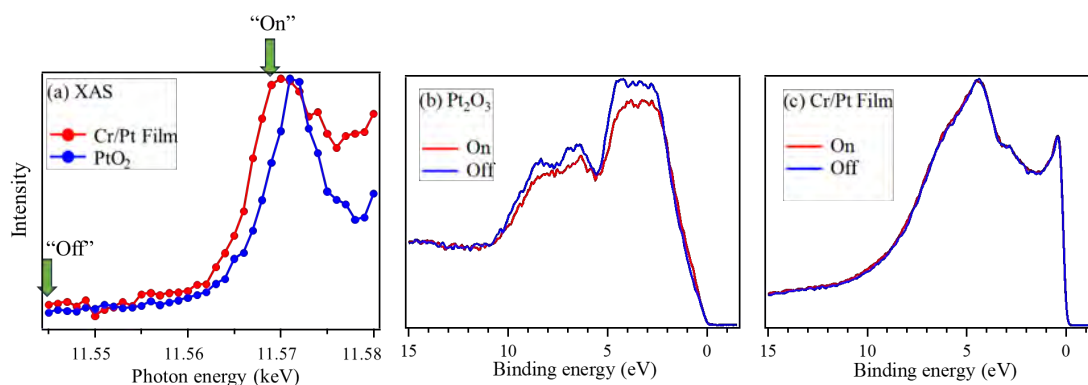


図 1 : (a) Cr/Pt 薄膜試料と Pt_2O_3 試料の吸収スペクトル。(b) Pt_2O_3 、および、(c) Cr/Pt 薄膜試料の共鳴 HAXPES スペクトル。

超高速飛跡認識装置 HTS による 原子核乾板中の宇宙線重原子核種の同定

Identification of cosmic ray nuclei in nuclear emulsion films
by using Hyper Track Selectors (HTS).

伊代野 淳・岡山理科大学・理学部・教授
秋田 将利・岡山理科大学大学院理工学研究科・修士 1 年
杉 侑樹・岡山理科大学理学部基礎理学科・学部 4 年
中野 敏行 未来材料・システム研究所 准教授
佐藤 修 未来材料・システム研究所 特任准教授
六條 宏紀 未来材料・システム研究所 特任助教
山本 紗矢 未来材料・システム研究所 機関研究員

1. 研究目的

原子核乾板による宇宙ガンマ線観測計画 (GRAINE 実験) では、原子核乾板の優れた空間分解能を活用し、大口径・長時間フライトを実現し、2018年の気球実験で中性子星であるペラパルサーからのガンマ線のイメージングに成功した。2023年4月末には24時間・25m²の開口面積を有する検出器の気球実験 (図1) に成功した。本研究では、原子核乾板の低感度化による宇宙線原子核の効率的検出を成功させてきた。2023年4月末に実施した気球実験で使用した原子核乾板には、およそ炭素以上の宇宙線原子核が約 7×10^5 個の記録されており、これらを高速飛跡認識装置 HTS の画像データから自動検出し、核種同定を行うことを目標として、宇宙線重原子核の元素組成から、元素の起源を明らかにすることを目的とする。

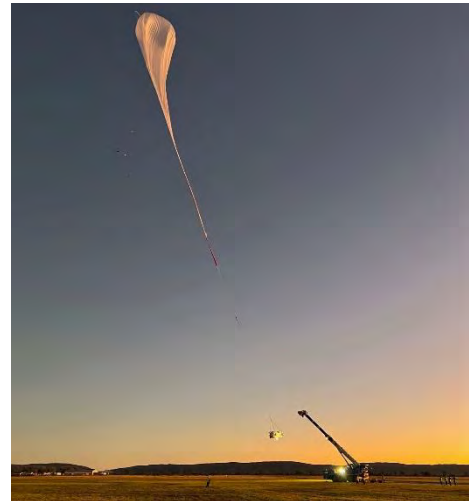


Fig. 1 2023 年 4 月 30 日早朝
のアリススプリングスでの放球

2. 研究内容と成果

2023年のオーストラリアの気球フライトで使用された原子核乾板の現像処理、表面処理、膨潤処理を行った後、高速飛跡読み取り装置 HTS によって、飛跡データの解析を開始した。原子核乾板はプラスチックベースの両面に各 70 μm 厚の原子核乳剤が塗布されており、HTS では各層 24 枚の断層画像 (焦点

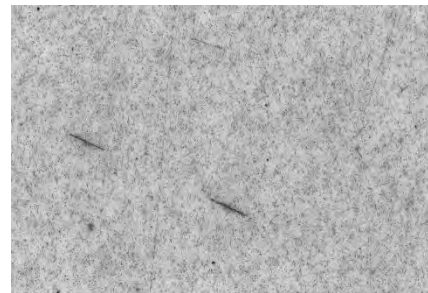


Fig.2 フライトで記録された
宇宙線原子核 (画像サイズ：
1290 $\mu\text{m} \times 685 \mu\text{m}$)

方向に約 $3\mu\text{m}$ 間隔) で、 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ 領域の画像データを取得し、宇宙線原子核飛跡の検出を試みた。図 2 は、HTS 画像内で得られた宇宙線原子核飛跡の例である。この画像では、両面 48 枚の断層画像に対して、比較暗合成の多焦点処理を行った結果であり、両面原子核乳剤面に記録されている飛跡を一枚の画像として表現している。今回の 9cm^2 の領域内で、285 個の宇宙線原子核飛跡 (C 以上) を見つけ出すことができた。

また、これらの宇宙線原子核飛跡を教師データとした機械学習による宇宙線原子核飛跡の自動認識についても計算を開始した。今回の機械学習アルゴリズムでは、Haar-like 特徴量を用いたカスケード分類器を用い、検出を試みた。図 3 は、機械学習が正しく認識した宇宙線飛跡と誤検出の例であり、飛跡を正しく検出できている一方で、原子核乾板表面に残るノイズに反応していることが分かった。このノイズへの対策は、原子核乳剤層両面での飛跡のコインシデンスをとる方法と前処理として多焦点合成画像を作り、その画像 (Fig.2) 内で飛跡認識を行う方法があり、その効率を検討している。また、機械学習アルゴリズムとして、ICMaSS2023 会議で中川らに提案された Faster-R-CNN への変更を現在行っている。今後は $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 領域の画像に対して、機械学習での宇宙線原子核飛跡の検出と分類を行う予定である。

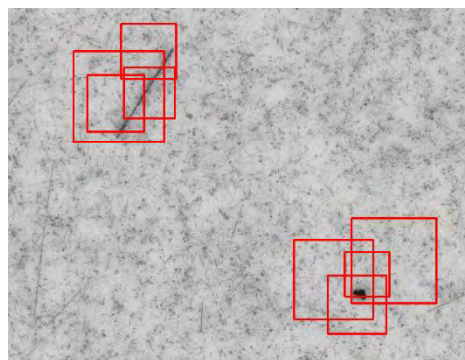


Fig. 3 機械学習で検出した宇宙線原子核 (左上) とノイズ (右下)

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Satoru Takahashi et al. (GRAINE collaboration), “First Emulsion γ -Ray Telescope Imaging of the Vela Pulsar by the GRAINE 2018 Balloon-borne Experiment”, *Astrophysical Journal*, vol.960, 47(18pp.) (2024 Jan.). DOI:10.3847/1538-4357/ad0973

<国際・国内会議>

- Atsushi Iyono et al., ”Recognitions of cosmic ray nuclear tracks in the GRAINE2018 emulsion films with machine learning approach”, *Proceedings of Science*, (ICRC2023)125
- Shoto Akita et al., “Analyses of cosmic ray tracks registered in transport test emulsion films for the GRAINE 2023 experiments”, *Proceedings of Science*, (ICRC2023)811
- Atsushi Iyono for the GRAINE collaboration, ” Study of chemical composition of cosmic ray nuclei with GRAINE experiments”, *International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023(ICMaSS2023)*, Nagoya University, December 1-3, 2023.
- Yuki Sugi for the GRAINE collaboration, “Multifocal imaging approach in the analysis of nuclear emulsion grains in the GRAINE experiments”, *International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023(ICMaSS2023)*, Nagoya University, December 1-3, 2023.

<産業財産権>

- 特になし

超高速原子核乾板解析技術を利用した 気球搭載型大面積宇宙線イメージングシステムの確立

Establishment of Balloon-borne Large-aperture Cosmic-ray Imaging System
using Hyper High-speed Analysis of Nuclear Emulsion Film.

青木茂樹・神戸大学・大学院人間発達環境学研究科・教授

神戸大学・大学院人間発達環境学研究科

高橋寛・特命助教, 長原翔伍・研究員, 小田美由紀・D3,

山下真優・M2, 岡本一紘・M2

名古屋大学・大学院理学研究科

中村悠哉・研究員, 臼田育矢・D1, 南英幸・M2, 志水凱・M2,

菅浪亜門・M2, 諫山雄大・M1 他

名古屋大学・未来材料・システム研究所

中野敏行・准教授, 佐藤修・特任准教授, 六條宏紀・特任助教,

山本紗矢・機関研究員

1. 研究目的

これまで開発してきた究極の省エネ放射線検出器である高感度・高精度原子核乾板（乳剤並びに高精度フィルム）を、最新鋭の原子核乾板読取装置 HTS を用いた読み出し・解析手法の開発を通じて気球搭載型宇宙ガンマ線イメージングに応用する。

本研究では、名古屋大学と共同で行っている気球実験 GRAINE の実データの解析を通じて、HTS を用いた大規模データ解析の標準形の完成度を高めるとともに新たな手法の開発に取り組む。

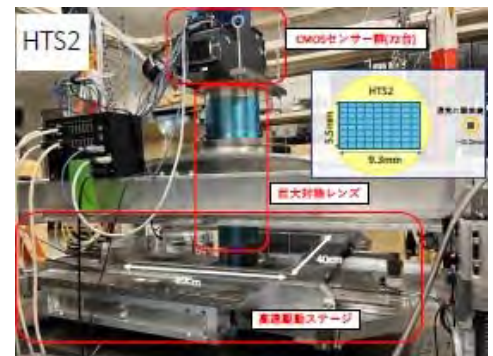


図 1 : 次世代超高速飛跡読取装置 HTS2

2. 研究内容と成果

2018 年 4 月にオーストラリアにおいて、原子核乾板からなる高角度分解能ガンマ線望遠鏡を気球に搭載し、宇宙ガンマ線観測実験を実施した。HTS により総面積 40m^2 を超える原子核乾板の読取を行い、飛跡データを解析した。 $\gamma \rightarrow e^+ + e^-$ 反応を選び出し、電子・陽電子それぞれの角度・運動量の測定から親ガンマ線のエネルギーと検出器内での入射角度を再構成した。コンバーター部の下流側に配置した多段シフターによるタイムスタンプ解析により各ガンマ線イベントの発生時刻を決定し、ガンマ線のコンバーター内での入射角度とデイトイムスターカメラから得られる望遠鏡の天球に対する姿勢情報とを総合することにより、個々のガンマ線の到来方向を天球上にマップした。こうした解析により、既知の高輝度ガンマ線天体である Vela パルサーを結像することに成功し、図 2 のとおり、それまでの観測に較べて桁違いに高い角度分解能が実現できることを実天体の観測データで実証した。

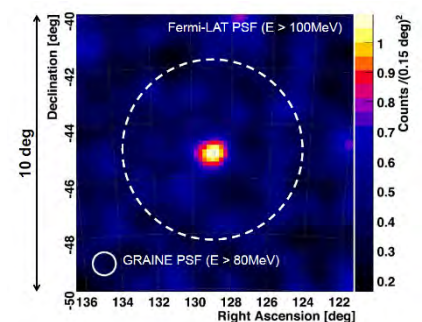


図 2 : Vela パルサー方向近傍のガンマ線事象のカウントマップ（点線は Fermi-LAT の PSF）

初の科学観測を目指す 2023 年気球実験では、2018 年気球実験の望遠鏡の 6.6 倍となる開口面積 2.5m^2 の望遠鏡 2 機による計 13 倍の統計での観測のため、原子核乳剤量産・連続機械塗布の設備により量産体制を確立した。ローラー駆動機構により大面積化・軽量化した開口面積 1.25m^2 の多段シフターにコンバーター部をマウントした望遠鏡を標準ユニットとして 4 台製作し、このユニット望遠鏡 2 台を 3 台のスターカメラとともに大型化した与圧容器ゴンドラに搭載し、 2.5m^2 の望遠鏡を 2 機製作した。(輸出直前のタイミングで、ヘリウムガス調達の都合により 2 機のうち 1 機のみでの観測に変更となった。)

2023/2/15 からメンバーがオーストラリアのアリススプリングスに入り、3/14 までにはほぼ準備を整え放球機会を待った。4/30 早朝に放球し、総飛行時間 27 時間、高度 35.4-37.2km の水平浮遊 24.3 時間のフライトに成功し、Vela パルサーおよび銀河中心領域が望遠鏡の視野を横切る時間を完全にカバーすることができた。フライト中のモニターデータおよびメディアに記録されたデータからは、各コンポーネントの健全な動作が確認できている。2023 年実験ではフィルムを回収後に日本に冷蔵輸送し岐阜大学の大規模現像設備で現像を行い、各フィルムに飛跡が健全に記録されていることを確認している。

多段シフターのフィルムは前回の 2018 年実験でも使用した超高速飛跡読取装置(HTS)でスキanningを進め、全 160 枚のフィルムのうち、118 枚分のスキanningが完了している。コンバーター部のフィルムは全部で 1800 枚あり、HTS の 5 倍速を狙う次世代機(HTS-2)のコミッショニングと並行してスキanningを進めている。現在 45 枚/週のスキanning速度が達成できているが、3 月にはスキanning速度をさらに 2 倍速にアップグレードする予定で、6 月中に全てのフィルムの飛跡データ取得を完了する見込みである。シフターフィルムの飛跡データからは、各段間のフィルムの位置関係がオペレーション通りに得られており、それに基づいて各飛跡へのタイムスタンプを行うことができ、気球の高度変化に応じたトラックレートの変化が確認できている。トラックレートから同時に発生したと考えられる飛跡群を抽出した分析からは 0.1 秒を上回る時間分解能が得られる事を確認した。コンバーターフィルムの飛跡データについては、2018 年実験で確立した解析手法に基づいて、ガンマ線の電子対生成事象が系統的に得られることを確認している。

それぞれの構成要素のフライトデータ解析が順調に進行中で、コンバーター部の飛跡とタイムスタンプ部の飛跡の接続等、エマルジョン望遠鏡システムとしての解析も進行中でガンマ線イメージング解析の準備が整いつつある。



図 3 : 2.5m^2 望遠鏡
ユニット望遠鏡 2 台を実装



図 4 : 現地での最終噛合せ試験



図 5 : 大規模現像設備@岐阜大学

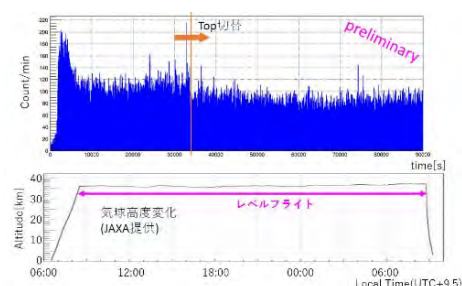


図 6 : 高度変化とトラックレート

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Satoru Takahashi et al. (GRAINE collaboration),
“First Emulsion γ -Ray Telescope Imaging of the Vela Pulsar by the GRAINE 2018 Balloon-borne Experiment”,
Astrophysical Journal, vol.960, 47(18pp.) (2024 Jan.). DOI:10.3847/1538-4357/ad0973

<国際・国内会議>

- 2023 年度日本写真学会年次大会, 東京工業大学すずかけキャンパス&オンライン, 2023 年 7 月 17-19 日
高橋 寛 for GRAINE collaboration
「原子核乾板望遠鏡気球実験による宇宙ガンマ線精密観測 GRAINE ~2023 年気球実験~」
- 38th International Cosmic Ray Conference (ICRC2023), Nagoya Univ., 2023/Jul/26-Aug/3, 2023
S. Takahashi for GRAINE collaboration, PoS(ICRC2023)598,
“GRAINE, balloon-borne emulsion telescope experiments for precise gamma-ray observations”
H. Rokujo for GRAINE coll., PoS(ICRC2023)933,
“Nuclear emulsion detector for large-area, high-angular-resolution gamma-ray telescope”
Y. Nakamura for GRAINE coll., PoS(ICRC2023)829,
“New high-precision measurement system for emulsion gamma ray telescope in sub-GeV/GeV”
I. Usuda for GRAINE coll., PoS(ICRC2023)915,
“Development and analysis large emulsion converter for GRAINE2023 balloon-borne experiment”
S. Nagahara for GRAINE coll., PoS(ICRC2023)825,
“Gamma-Ray Astro Imager with Nuclear Emulsion, Evaluation for timestamp emulsion film for the balloon experiment”
M. Oda for GRAINE coll., PoS(ICRC2023)832,
“First demonstration and operation of a roller-driven timestamp mechanism for GRAINE 2023 balloon-borne experiment”
S. Yamamoto for GRAINE coll., PoS(ICRC2023)883,
“Development of high-contrast developing for nuclear emulsion film for GRAINE experiment”
S. Akita for GRAINE coll., PoS(ICRC2023)811,
“Analyses of cosmic ray tracks registered in transport test emulsion films for the GRAINE 2023 experiments”
Y. Isayama for GRAINE coll., PoS(ICRC2023)810,
“Evaluation of Emulsion Films Conditions on the Base of Cosmic Ray Tracks Registered in Transport Test Emulsion Films for the GRAINE2023 Experiments”
A. Iyono for GRAINE coll., PoS(ICRC2023)125,
“Recognitions of cosmic ray nuclear tracks in the GRAINE2018 emulsion films with machine learning approach”
H. Minami et al., PoS(ICRC2023)901,
“Developments of the next-generation nuclear emulsion readout system “HTS2(Hyper Track Selector 2)”
- 日本物理学会 第 78 回年次大会 (2023 年), 東北大学 青葉山・川内キャンパス, 2023 年 9 月 16-19 日
高橋寛 for GRAINE coll., 「GRAINE 計画: エマルションガンマ線望遠鏡 2023 年気球実験」
中村悠哉 for GRAINE coll., 「GRAINE 計画: 2023 年気球実験におけるガンマ線事象解析状況」
小田美由紀 for GRAINE coll.,
「GRAINE 計画: エマルションガンマ望遠鏡 2023 年気球実験におけるタイムスタンパーの運用」

六條宏紀 for GRAINE coll.,「エマルション望遠鏡による宇宙ガンマ線精密観測実験 GRAINE : 2023 年
豪州気球実験における大型与圧容器ゴンドラの運用結果」

臼田育矢 for GRAINE coll.,

「GRAINE 計画 : 2023 年豪州気球実験エマルションコンバーターの性能評価」,

長原翔伍 for GRAINE coll.,「原子核乾板による宇宙 γ 線精密観測 2023 年気球実験におけるタイムスタ
ンパーフィルムの運用報告」

山下真優 for GRAINE coll.,「GRAINE2023 年気球実験 : 新型タイムスタンパーを用いたエマルション望
遠鏡大口径面積の実現」

南英幸 for GRAINE coll.,「次世代超高速原子核乾板読取装置 HTS2 の開発状況」

山本紗矢 for GRAINE coll.,「原子核乾板における高コントラスト現像液の開発」,

- ・ 第 67 回宇宙科学技術連合講演会, 富山国際会議場・ANA クラウンホテル富山, 2023 年 10 月 17-20 日
OS14-4 スーパープレッシャー気球が切り開く新しい科学実験

青木茂樹 for GRAINE coll.,「GRAINE:エマルションガンマ線望遠鏡による宇宙ガンマ線観測」

- ・ 大気球シンポジウム, JAXA 相模原キャンパス, 2023 年 10 月 23-24 日

青木茂樹 for GRAINE coll.,「GRAINE 計画 : 計画のロードマップ」

高橋寛 for GRAINE coll.,「GRAINE 計画 : エマルションガンマ線望遠鏡 2023 年豪州気球実験」

中村悠哉 for GRAINE coll.,「GRAINE 計画 : 2023 年豪州気球実験におけるガンマ線事象解析状況」

小田美由紀 for GRAINE coll.,「GRAINE 計画 : エマルションガンマ線望遠鏡 2023 年気球実験における
タイムスタンパーの初期結果」

南英幸 for GRAINE coll.,

「GRAINE 計画 : 原子核乾板による大面積高解像ガンマ線観測へ向けた次世代高速読取装置の開発」,

- ・ 2023 年画像関連学会連合会第 9 回合同秋季大会, 2023 年 11 月 13-14 日, 名古屋大学&オンライン
臼田育矢 for GRAINE coll.,「GRAINE2023 年豪州気球実験エマルションコンバーターの解析状況」
山本紗矢 for GRAINE coll.,「原子核乾板における高コントラスト現像液の開発 3」

- ・ International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023, Nagoya Univ., 2023/Dec/1-3
S. Aoki for GRAINE coll., “GRAINE Project: Balloon-borne Gamma-ray Telescope with Nuclear Emulsion”
S. Nagahara for GRAINE coll., “Gamma-Ray Astro Imager with Nuclear Emulsion project: Results in Operation
for Time Stamper Emulsion Film and Status of Analysis on Balloon Experiment in 2023, Australia”
A. Iyono for GRAINE coll., “Study of chemical composition of cosmic ray nuclei with GRAINE experiments”
S. Akita for GRAINE coll., “Detecting cosmic ray nuclei in nuclear emulsion films on GRAINE experiments”
Y. Sugi for GRAINE coll.,
“Multifocal imaging approach in the analysis of nuclear emulsion grains in the GRAINE experiments”
I. Usuda for GRAINE coll.,
“GRAINE project: Analysis Status of Nuclear Emulsion Converter for the 2023 balloon experiment”
H. Minami et al., “Development of a new fastest readout system ‘HTS2’ ”

- Kashiwa Dark Matter Symposium 2023, ICRR Kashiwa & Online, 2023/Dec/5-8
H. Rokujo for GRAINE coll.
“GRAINE: sub-GeV/GeV cosmic gamma-ray imaging with emulsion telescope and balloon experiment in 2023”
- 日本天文学会 2024 年春季年会, 東京大学 本郷キャンパス, 2024 年 3 月 11-15 日
中村悠哉 for GRAINE coll., 「MeV-GeV ガンマ線精密観測計画 GRAINE : 2023 年豪州気球実験報告」
- 日本物理学会 2024 年春季大会, 2024 年 3 月 18-21 日, オンライン開催
臼田育矢 for GRAINE coll.,
「GRAINE 計画 : 2023 年豪州気球実験コンバーター部でのガンマ線解析初期結果」
小田美由紀, 山下真優 for GRAINE coll.,
「GRAINE 計画: エマルションガンマ望遠鏡 2023 年気球実験におけるタイムスタンパーの初期結果」
長原翔伍 for GRAINE coll.,
「原子核乾板による宇宙 γ 線精密観測 2023 年気球実験におけるタイムスタンパーフィルムの解析状況」
中村悠哉 for GRAINE coll.,
「GRAINE 計画 : エマルション望遠鏡 2023 年気球実験におけるガンマ線反応解析の初期結果報告」

原子核乾板検出器の長期性能評価

Long-term performance evaluation for emulsion detector

研究代表者:長原翔伍 神戸大学大学院人間発達環境学研究科 学術研究員

中野敏行・名古屋大学・「未来材料・システム研究所」・教授

佐藤修・名古屋大学・「未来材料・システム研究所」・特任准教授

六條浩紀・名古屋大学・「未来材料・システム研究所」・助教

山本紗矢・名古屋大学・「未来材料・システム研究所」・研究員

1. 研究目的

原子核乾板は優れた空間分解能を持ち、電源不要で設置できる省エネルギー飛跡検出器である。一方、高温環境で保管、使用すると性能が劣化する。しかし、近年の実験では大面積化により冷蔵スペースを確保できず、常温保管されるケースが生じつつある。また宇宙線ラジオグラフィのように屋外での長期観測にも使用される。こうした用途に対応するため、近年長期特性に優れた原子核乾板の開発が進んでいるものの、長期特性評価は十分なされておらず、本来の原子核乾板の性能からすれば限られた条件での使用に留まっている。これまで本研究では、原子核乾板の常温、高温における長期性能評価を行ってきた（2022 年度共同研究課題）。本年度は、その結果をもとに原子核乾板による宇宙線精密観測（GRAINE 計画）において実際に合計 25.2 m²の原子核乾板をタイムスタンパーとして運用し、そのフィルム性能を確認した。

2. 研究内容と成果

2022 年 10 月～11 月にかけて合計 67 m²のフィルムを製造し、そのうち状態の良い 25.2 m²を本番実験に使用した。フィルムは 1 月に蓄積飛跡の消去とフィルム品質安定化のためのリフレッシュ処理（気温 25℃、湿度 90%以上で 24 時間以上）の後、真空パックした。真空パックから現像までの温度履歴を図 1 に示す。フィルムは 1 月末にオーストラリアのアリススプリングスに向け出荷され、3 月初旬に望遠鏡に実装した。その後、気象条件等が整うの約 15℃環境で待ち、4 月 30 日に本番フライトを実施した。気球は約 1100km の飛行し、ロングリーチの南東に落下した。回収時に一時的に外気温にさらされ 30℃近くまで温度が上昇したが、その後は冷蔵便により日本に返送され、以後はおよそ 5℃環境を維持した。現像は岐阜大学で行われた。

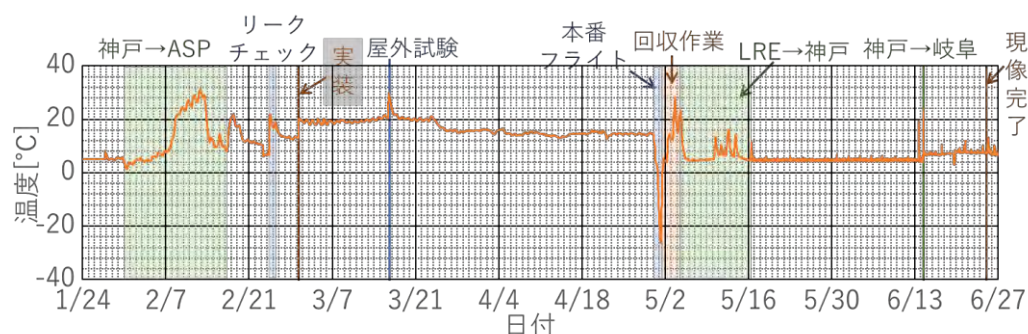


図 1 : GRAINE 本番フィルムの温度履歴

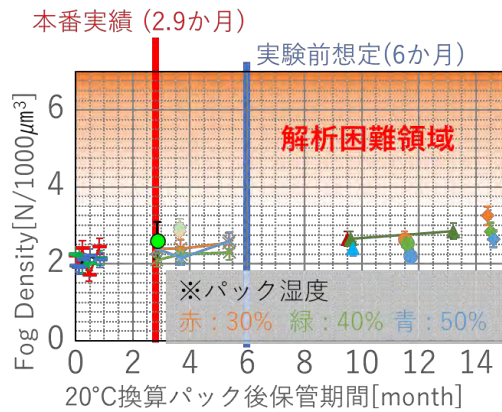


図 2：長期保管ノイズ評価と本番実績

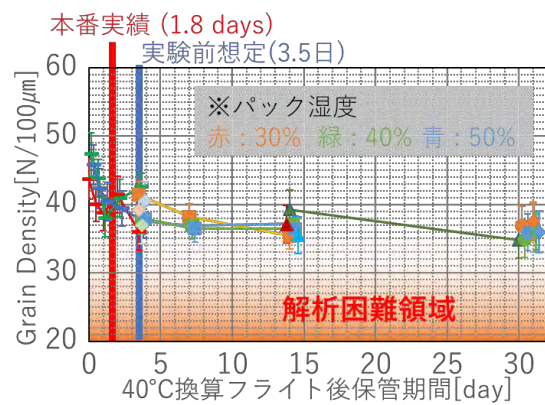


図 3：長期保管感度評価と本番実績

フィルムのノイズ量、信号強度の実験前試験結果と本番実績を図 2、図 3 に示す。本番実験ではノイズ蓄積期間、本番後信号強度減退期間ともに当初想定の半分の期間での運用に成功した。また、ノイズ発生量の指標である Fog Density（単位体積当たりの荷電粒子の飛跡とは無関係に生じた現像粒子数）は本番フィルムにおいても実験前試験結果と一致した。これにより、小片（2cm×3cm）

での実験前の長期保管試験により、本番の大面积運用時の性能評価が適切に行えていることを確認した。信号強度に関しては、現在自動飛跡読み取り装置（図 4）を用いて飛跡の読み取りを進めており、今後は本番飛跡に対する性能評価を進めていく。

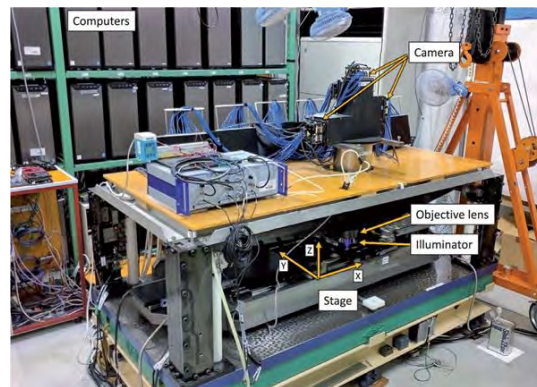


図 4：超高速飛跡読取装置 HTS

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

ICMaSS

秋物理学会

- S. Nagahara for GRAINE collaboration, Gamma-Ray Astro Imager with Nuclear Emulsion, Evaluation for timestamp emulsion film for the balloon experiment, 38th International Cosmic Ray Conference (ICRC2023), Nagoya, Japan, 26 July - 3 August, 2023
- 長原翔伍 for GRAINE collaboration, 原子核乾板による宇宙 γ 線精密観測 2023 年気球実験におけるタイムスタンプフィルムの運用報告, 日本物理学会 第 78 回年次大会(2023 年), 東北大学, 2023 年 9 月 16 日～19 日
- S. Nagahara for GRAINE collaboration, Gamma-Ray Astro Imager with Nuclear Emulsion project: Results in Operation for Time Stamper Emulsion Film and Status of Analysis on Balloon Experiment in 2023, Australia, ICMaSS 2023, Nagoya, Japan, 1 - 3 December, 2023

超微粒子原子核乾板を用いた低エネルギー中性子計測技術の開発 Study for low-energy neutron measurement with super-fine grained nuclear emulsion

研究代表者 白石卓也・神奈川大学・理学部・特別助教

研究分担者 ダウディ由莉香・東邦大学大学院・理学研究科・博士前期課程 M2

陳夏姫・名古屋大学大学院・理学研究科・博士前期課程 M1

星野靖・神奈川大学・理学部・准教授

研究所担当教員

中野敏行・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・准教授

佐藤修・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・特任准教授

1. 研究目的

我々はこれまでに、超微粒子原子核乾板（Nano Imaging Tracker, NIT）を用いた放射線飛跡検出技術を名古屋大学・東邦大学・神奈川大学と共同開発してきた。NIT は極めて高い 3 次元空間分解能を有する放射線検出器であるため、中性子・イオンに対して精密な計測が可能である。この技術をあらゆる分野へ展開を図り、新たな標準検出器としての地位を確立することを目的とする。特に、従来の検出器では難しい sub-MeV 帯も含めた中性子のスペクトル測定や、到来方向決定が可能な革新的中性子検出器の実用化を進める。さらに、イオン加速器のビームプロファイル測定などへの新たな応用研究も目指す。

2. 研究内容と成果

NIT の解析手法として、高分解能顕微鏡撮像システムおよび画像解析アルゴリズムの開発による自動解析技術を確立し、産総研／中性子標準場施設での $T(p, n)He3$ 核反応からの単色中性子を用いることで、100keV 以上の中性子を高精度解析できることを示した（研究成果②～⑤、⑧～⑨）。また、熱中性子の検出方法として、NIT に元々含まれる窒素や、 6Li 、 ^{10}B を混ぜた場合の検証を行ってきた。（図 1）

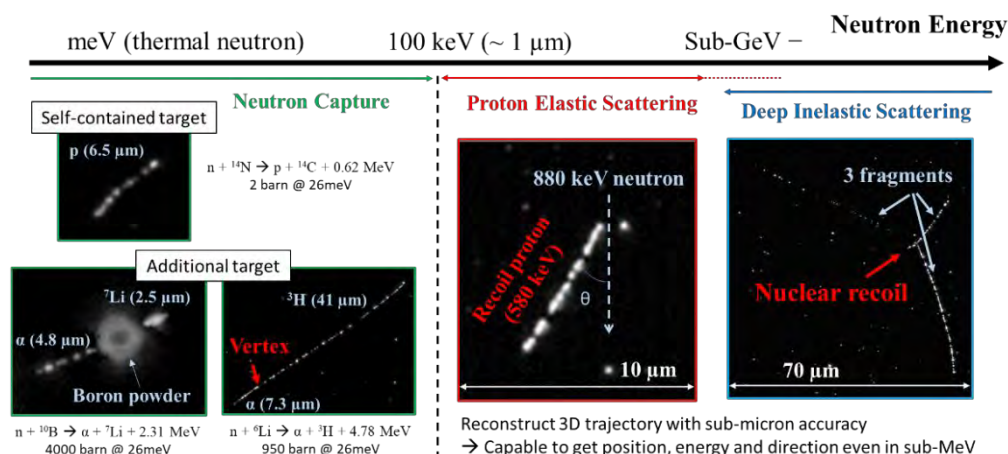


図 1. 様々なエネルギーの中性子に対する検出手法の確立

国際共同実験としてイタリア／グランサッソ研究所での地上環境中性子測定を実施し、従来の測定器では不可能であった高い γ 線環境下での sub-MeV 帯も含めた中性子スペクトル測定に成功した (T. Shiraishi et al., Phys. Rev. C **107**, 014608 (2023))。本技術および測定結果を元に、新たな物理ターゲットとして軽い暗黒物質に対する探索の理論予測を海外の研究者と議論し、論文として投稿した (成果①)。現在、さらにチャレンジな地下環境中性子スペクトル測定に向けて研究推進している (成果②③)。

さらに本技術の新たな展開として、ガラスキャピラリーを用いた大気取り出しマイクロ MeV イオンビームについて理化学研究所の池田時浩氏との共同研究を開始した。本研究は放射線治療や生物照射、元素マッピングなどへの応用が期待されている革新的な技術であり、その基礎研究として、NIT のサブミクロン精度の空間分解能によるビーム形状の精密測定を行っている (研究成果⑤～⑦)。

【研究成果の公表状況】

<原著論文、査読有り、*責任著者>

① A. Anokina*, **T. Shiraishi** et al., "Directional sensitivity of the NEWSdm experiment to cosmic ray boosted dark matter", *J. Cosmol. Astropart. Phys.* **2023**, 067 (2023)

<国際・国内会議、③④は国際会議、⑤は招待講演>

② 白石卓也、「超微粒子原子核乾板による LNGS 環境中性子測定」、第 9 回極低放射能技術研究会、オンライン、2024 年 2 月 6～7 日

③ **T. Shiraishi**, "Environmental neutron measurement at the Gran Sasso laboratory in the NEWSdm experiment", 8th CYGNUS Workshop on Directional Recoil Detection, University of Sydney, Australia, 11-15 Dec. 2023

④ Yurika C. Dowdy, **T. Shiraishi** et al., "Measurement of low energy recoiled proton tracks in the Super Fine Grained Nuclear emulsion for searching low mass dark matter", ICMaSS 2023, Nagoya University, 1-3 Dec. 2023

⑤ 白石卓也、「サブミクロンの空間分解能を持つ飛跡検出器を用いた keV から GeV エネルギースケールのイオンビームと中性子の研究」(招待講演)、第 33 回日本 MRS 年次大会、神奈川県中小企業共済会館、2023 年 11 月 14 日～16 日

⑥ 宮崎晴吉, 白石卓也, 池田時浩, 他 7 名、「ガラスキャピラリーを用いたイオンマイクロビームの超微粒子原子核乾板によるビームプロファイルの精密測定」、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール、2023 年 9 月 19～23 日

⑦ 池田時浩, 白石卓也, 他 8 名、「ガラスキャピラリーからのイオンマイクロビームプロファイルの超微粒子原子核乾板による 3 次元精密測定」、日本物理学会 2023 年秋季大会、東北大学、2023 年 9 月 16～19 日

⑧ ダウディ由莉香, 白石卓也, 他 8 名、「低質量暗黒物質の探索に向けた超微粒子原子核乾板における低エネルギー反跳陽子飛跡の測定」、日本物理学会 2023 年秋季大会、東北大学、2023 年 9 月 16～19 日

⑨ 白石卓也, 他 13 名、「グランサッソ研究所での超微粒子原子核乾板を用いた環境中性子スペクトル測定」、日本物理学会 2023 年春季大会、オンライン、2023 年 3 月 22～25 日

原子核乾板を用いたレーザープラズマからの放射ガンマ線計測手法 の開発

Development on a detection method of the gamma radiation from laser plasma
employing emulsion

民井淳・大阪大学・核物理研究センター・教授
 大田晋輔・大阪大学・核物理研究センター・准教授
 小林信之・大阪大学・核物理研究センター・准教授
 田中純貴・大阪大学・核物理研究センター・助教
 岩崎遼大・大阪大学・理学部物理学専攻・博士前期課程 1 年
 古川史也・大阪大学・核物理研究センター・博士前期課程 1 年
 笹川陽平・大阪大学・理学部物理学専攻・4 年
 柴北洋明・大阪大学・理学部物理学専攻・4 年
 仲澤和馬・岐阜大学・教育学部・招へい教員
 西内満美子・量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所・上席研究員
 榊泰直・量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所・上席研究員
 川畑貴裕・大阪大学・大学院理学研究科物理学専攻・教授
 古野達也・大阪大学・大学院理学研究科物理学専攻・助教
 新倉潤・東京大学・大学院理学系研究科物理学専攻・助教
 中野 敏行・未来材料システム研究所・准教授
 佐藤 修・未来材料システム研究所・特任准教授
 六條宏紀・未来材料システム研究所・特任助教

1. 研究目的

原子核乾板を用いることで、超高強度レーザーの固体標的への照射で生じるレーザープラズマからの放射ガンマ線を直接計測する技術を確立する。高エネルギー効率で粒子加速を行える可能性があるレーザープラズマの動的機構を理解し、プラズマ内で生じていると予想される原子核反応の証拠を検出することを目的とする。

2. 研究内容と成果

これまでに測定されたことがないレーザープラズマからの放出ガンマ線の直接測定を可能にする技術を、原子核乾板（エマルジョン）を用いることで確立することが目的である。レーザープラズマの診断技術は世界的に活発に研究開発が進められている対象であるが、放出ガンマ線が計測された例はまだない。レーザー照射場中の核反応の検出はレーザー爆縮核融合などごく一部の例が存在するのみである。ガンマ線計測は、今後研究の拡大が見込まれる超高集光エネルギー下での粒子加速を調べるために重要な診断技術であり、ガンマ線計測技術の確立は、今後の世界標準の技術を生み出すことになりインパクトが大きい。

本年度は2021年度に関西光科学研究所にて行った実験データの解析を進める作業と、新たな測定を行った。J-KAREN-P レーザーを用い、標的から放射される数十 MeV 領域のエネルギーのガンマ線を、原子核乾板を使用して計測するテスト実験で、集光強度 10^{21} W/cm²、パルス幅 30 fs の高輝度パルスレーザーを、厚さ 5 μ m の銀薄膜標的に1ショット照射し、30 層に重ねたエマルジョン検出器を設置してガンマ線を計測した。解析の結果、ガンマ線によって引き起こされた電子・陽電子対生成の飛跡が4例確認された。同定されたエネルギーは45, 76, 45, 39 MeV である。しかし入射方向については測定誤差内でレーザー照射位置から来ていることを証拠付けることはできず、レーザープラズマにおいて発生した電子が真空隔壁に当たって生じた制動放射ガンマ線である可能性が高いと推定される。

レーザープラズマ中で発生しているガンマ線を直接観測することをめざし、2023 年 11-12 月に、2 回目の測定実験を行った。真空隔壁を薄くする工夫を行い、隔壁からのガンマ線生成を抑えて原子核乾板による測定を行った。一方で、この測定前にレーザーシステムの向上を目的に、プラズマミラーが標的前の光路に設置されたため、主パルスが到着する前の前駆パルスが除去されたビームとなった。その結果、プラズマから生じているガンマ線の量が大幅に減り、原子核乾板に入射したガンマ線も同時に大きく減少していることが確認された。詳細は解析中であるが、前駆パルス除去により、主パルスが到着する前の標的上でのプラズマ生成が行われなくなり、加速される電子の量が圧倒的に少なくなったことが理由と考えられ、電子の制動放射線であるガンマ線の放出量も少なくなる。ガンマ線の検出をめざす目的においては適切でないが、電子加速の機構を理解するうえでは重要な定量的観測となるものと考えられる。引き続きデータ解析をすすめるとともに、3 回目の測定準備を進める。また、エマルジョン検出器の 10-50 MeV 領域の電子に関する応答を調べる基礎テスト実験を、京都大学化学研究所の電子線型加速器を用いて行うことを計画している。

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<原著論文> なし <産業財産権> なし

<国際会議>

- Atsushi Tamii, Detection of Gamma-Rays from Laser Plasma, Oslo Workshop on Nuclear Science, University of Oslo, Norway, March 22, 2023.
- R. Iwasaki, A. Tamii, and N. Kobayashi, S. Ota, A. Inoue, R. Niina, H. Rokujo, K. Nakazawa, M. Nishiuchi, H. Sakaki, K. Kondo, A. Kon, L. Chang, T. Kawabata, T. Furuno, S. Tsuji, Y. Honda, M. Niikura, T. Miyatake, I. Takemoto, and O. Wieland, Detection method of high energy photons above ten MeV from laser plasma, International Conference on High Energy Density Sciences 2023 (HEDS2023), Yokohama, April 18-21, 2023.
- R. Iwasaki, A. Tamii, and N. Kobayashi, S. Ota, A. Inoue, R. Niina, H. Rokujo, K. Nakazawa, M. Nishiuchi, H. Sakaki, K. Kondo, A. Kon, L. Chang, T. Kawabata, T. Furuno, S. Tsuji, Y. Honda, M. Niikura, T. Miyatake, I. Takemoto, and O. Wieland, Development of a method for detecting γ -rays from high-energy laser plasma and test experiments, Sixth Joint Meeting of the Nuclear Physics Divisions of the APS and JPS (HAWAII2023), November 25 – December 1, 2023.

原子核乾板を用いた粒子検出器における運動量測定技術の高度化

Improvement of momentum measurement techniques in emulsion-based particle detectors

小川了・東邦大学・理学部・教授

佐野元哉・東邦大学大学院・理学研究科・博士前期課程 M1

庄司桃香・東邦大学大学院・理学研究科・博士前期課程 M1

渋谷 寛・神奈川大学・工学部・特任教授

福田 努・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・特任講師

中野敏行・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・准教授

佐藤 修・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・特任准教授

1. 研究目的

原子核乾板を用いた放射線粒子検出器は、その優れた空間分解能によりニュートリノ実験などの物理研究を目的とした素粒子実験に威力を発揮するとともに、コンパクトかつ電源不要などの特長も併せ持つため、宇宙線ミュオン粒子を用いて大型構造物内部を透視するミュオンラジオグラフィーに応用されるなど活用を広げている。その中で運動量測定技術の高度化、測定精度の向上は喫緊の課題である。素粒子実験における運動量測定技術の重要性は言うまでもないが、ミュオンラジオグラフィーにおいても、運動量情報を付加することにより、バックグラウンド除去による画像鮮明化が期待出来、さらには内部構造に関する詳細な情報が得られる可能性を秘めている。我々は以前から様々な実験において荷電粒子の運動量測定を担当するとともに改良を試みてきたが、本共同利用・共同研究でさらに高度化を図る。

2. 研究内容と成果

2023 年度は、名古屋大学より提供された原子核乳剤と量産品の SND 実験用フィルムを用いて、上記乳剤を塗布したガラス基板の乾板で 3 層からなるコンパクト測定器 (Compact Emulsion Spectrometer, 以下 CES) を構成し、上記フィルムとタンゲステン板各 10 層からなる検出器 (Emulsion Cloud Chamber, 以下 ECC) を組み合わせ、大学院生の佐野が中心となって宇宙線照射実験を行った。現像後名古屋大学における超高速飛跡読み取り装置 HTS によるスキanningを実施したが、膨潤不足などが原因により飛跡データの取得が出来なかった。CES に関しては、スキanningが完了し、現在飛跡データの解析中である。ECC に関しては、膨潤不足の問題は、ほぼ解決したが、スキanningに至っていない。今後、飛跡データの取得を行い、この技術の検証を行う予定である。

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

- ・ 佐野元哉, 小川了、Development of a compact emulsion spectrometer for the identification of tau neutrinos and anti-tau neutrinos, ICMaSS 2023、名古屋大学, 2023 年 12 月 1 日～3 日.

(注) 別紙様式 2-1 は A 4 サイズ 1 頁に、別紙様式 2-2 は図表等を含めて A 4 サイズ 2 頁になるようにしてください。

表面プラズモン共鳴誘起現象を用いた光子誘発現象の研究
Study for anomalous photon emission with surface plasmon resonance

中 竜大・東邦大学・理学部・准教授
田中希宙・東邦大学大学院・理学研究科・大学院生
佐伯加奈・東邦大学大学院・理学研究科・大学院生
井戸悠生・東邦大学大学院・理学研究科・大学院生
中野敏行・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・准教授
佐藤 修・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・特任准教授

1. 研究目的

表面プラズモン共鳴現象は、金属表面ならびに金属ナノ粒子における自由電子の集団振動であり、ある量子化された振動モードを伴うことで、多体量子系としての特異な光学特性を持つことから、さまざまな応用展開が研究されている。本研究は、名古屋大学未来・材料研究所の高度計測技術実践センター・素粒子計測部が推進する原子核乾板に記録された飛跡が銀のナノ粒子で構成されていることに着目し、そのプラズモン共鳴、特に、ここでは局在表面プラズモン共鳴（LSPR）を用いた超解像イメージングや粒子識別等の研究を推進してきた。ここから端を発し、2022 年度においては金属ナノ粒子に直接イオンを照射することによって生じる光子生成を観測したことを報告した。光子生成は、このような特殊な束縛量子系においても起こることが示唆され、特に、金属表面を伝搬する表面プラズモンポラリトン（SPP）の束縛系によって定在波モードを作り、さらに高強度レーザーによって誘発される二次の非線形感受率の周期性によって、いわゆる動的カシミール効果（DCE）が誘発され、光子生成が生じることが理論的に示唆されている。これは、すなわち、物質場の真空モードからの光子生成という本来の DCE のアナログ的な現象として興味深く、これまでの唯一、超伝導デバイスにおける磁束量子系からの DCE 起因の光子生成観測の実証例がある。本研究では、より高いエネルギースケールに拡張した普遍性の探求として位置づけられる。本年度は、この検証にむけ、SPP の基礎特性を評価するための実験系の構築を主に行った。

2. 研究内容と成果

まず、プリズム上に銀薄膜を蒸着することで、クレッチマン配置による SPP 誘起の基礎特性試験を行った。銀薄膜は、スパッタリング法を用いて 60nm 程度に蒸着した。正確なサイズは、XRF 法ならびに触針式段差計を用いて測定を行った。測定系は、筑波大学久保研究室の協力をいただき、回転試料台に上記プリズム蒸着サンプルをセットし、レーザーを回転角度ごとに照射し、その反射強度をフォトダイオードで読み取ることで、プラズモン共鳴ピークを確認した（角度分解測定法）。その結果を図.1 に示す。並行し、電磁波解析シミュレーションソフトの COMSOL を用いてシミュレーションを行った結

果も図.1 に重ねて示した。共鳴角度ピークは、約 1 度のずれがあり、この原因は、回転台の角度設置精度の系統誤差から来るものと考えられる。また、共鳴ピーク高さは、主に銀薄膜の厚さから決まるものである。分布幅については SPP の崩壊寿命を反映しているものと考えられ、本スパッタ装置における平面性等について SPP に対する大きな問題は生じていないことが示唆される。これについては、より詳細な評価を進めている。

SPP 束縛系を作るための構造を検討し、最初の試験として、グレーティング構造を持つ金属薄膜サンプルの作成を試みた。作成について、十分なトライ&エラーができていない状況であるが、試作サンプルによる白色光を用いた SPP 吸収波長の分析を行った。この実験系は、白色光をデバイスに入射し、散乱光をスペクトロメータで測定することで、波長スペクトルを取得した。このとき、s 偏光、p 偏光それぞれについてデータを取得した。SPP 誘起には S 偏光が寄与するため、s 偏光と p 偏光のスペクトル強度比をとったものを図.2 に示した。ここから、約 510nm と 770nm に二つのモードが生成されていることが示唆され、これをシミュレーションでの確認において、グレーティング構造井戸の壁面に生成されたプラズモンモードである可能性が高く、現在、その原因の分析を進めている。

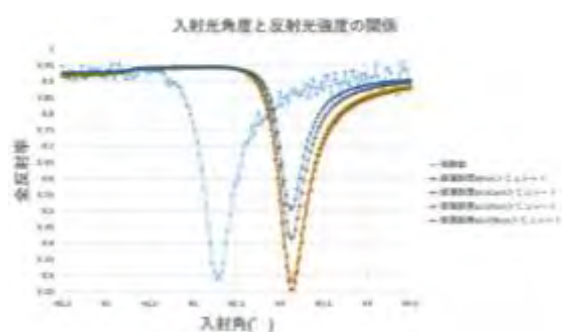


図.1 角度分解測定における SPP の角度スペクトルのデータおよびシミュレーション

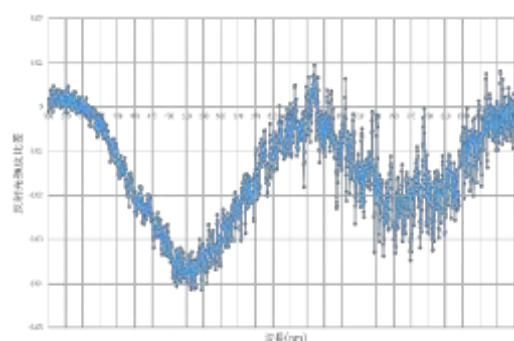


図.2 グレーティング構造における光波長吸収スペクトルの s 波/p 波比

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞

なし

＜国際・国内会議＞

田中 希宙、中 竜大、久保 敦 2、SPP を利用した動的カシミール効果の実証実験に向けた光学系の構築及び銀薄膜の成膜方法の確立、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール、2023 年 9 月 19-23 日（ポスター発表）

＜産業財産権＞

・出願状況、取得状況

なし

分子分光イメージングのための赤外ランダムレーザーの開発

Development of infrared random laser for molecule imaging

上原日和・自然科学研究機構核融合科学研究所研究部・准教授

藤原英樹・北海学園大学工学部・教授

田中宏彦・名古屋大学未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

本研究では、同位体など微量分子の全視野イメージングを可能とする赤外ランダムレーザー光源を世界に先駆け開発する。近年、様々な分野において高速かつ高精度なイメージングが要求されており、微量ガスや同位体の遠隔検出に適した中赤外領域にもその需要が拡大している。一般的な固体レーザーを全視野イメージング光源に用いた場合、時間・空間コヒーレンスの高さが災いし、強度ムラが生じる。一方で、不規則構造における多重散乱を用いた「ランダムレーザー」は、高い輝度と低い空間コヒーレンスを兼ね備えており、高品位な全視野イメージングを可能にする。

本研究では、申請者が培った中赤外レーザー光源技術と、北海学園大・藤原氏のランダムレーザー技術を融合し、さらに貴所の原子間力顕微鏡などの共同利用設備を活用することで、従来にない全視野分子分光イメージング用の赤外ランダムレーザーを実現する。

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

これまでの研究では、貴所の直線型プラズマ装置でのプラズマ照射やレーザー加工技術を用いて作製したランダム構造の形状を制御することで、発振波長の制御や低しきい値動作に成功しているが、電気駆動化に関しては未だ挑戦的な課題となっている。そこで本年度は、北海学園大・藤原英樹教授を中心に、温和な条件で前駆体溶液を加熱するだけで半導体を合成できる水熱合成法に着目し、p 型 GaN 基板上に ZnO 粒子膜を水熱合成する簡単な手法により、電気駆動可能なランダム構造の作製を試みた。作製した試料に Al ワイヤ電極を接続し、電流-電圧 (I-V) 特性を測定した結果が図 1 である。3 V 付近に立ち上がりを示す非線形な挙動が確認でき、試作ランダム構造の ZnO/GaN 界面で電流が流れることを確認した。また、電気駆動による紫外-青色発光の観察にも成功した。以上の結果は、

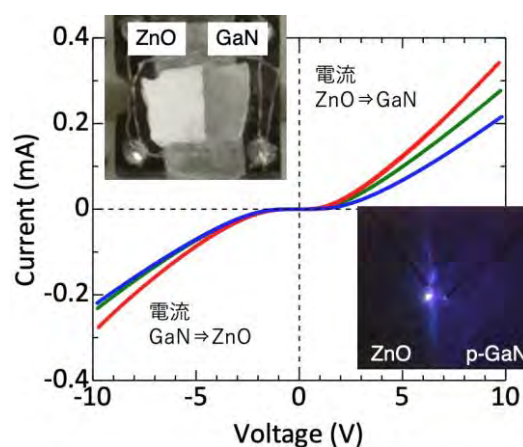


図 1 試作試料の I-V 特性. 挿入図: GaN 基板上に合成した ZnO 粒子膜の写真と電気駆動による発光像.

簡易な水熱合成で電気駆動可能なランダム構造発光素子の作製が可能であることを示しており、作製条件の最適化によって電気駆動ランダムレーザーを実現する重要な一歩となると期待しており、今後も藤原教授を中心に研究を推進する方針である。

また、貴所の直線型プラズマ装置を用いて表面改質したシリコンナノピラー構造体（図2左）のランダムレーザー化のため、原子層堆積（ALD）をもちいて、光機能性窒化膜の成膜を試みた。まず、北海道大学電子科学研究所の松尾保孝教授らを中心にプラズマ ALD 装置での金属窒化物の ALD 成膜のプロセス開発をおこなった。アンモニアや窒素を活性ガスに用い、窒化アルミニウムや窒化チタン、窒化ケイ素などを再現性高く高品質に成膜できるよう整備がなされた。図2は、令和5年度中に研究代表者がシリコンナノ構造上に窒化チタンの ALD 成膜した結果であり、元素分析からも TiN が高アスペクト比構造に対しても等方的に約 25 nm の厚さで均一に成膜できていることを実証した。今後は、作製した構造体のランダムレーザー利用や光デバイス応用等の研究を継続的に進める。

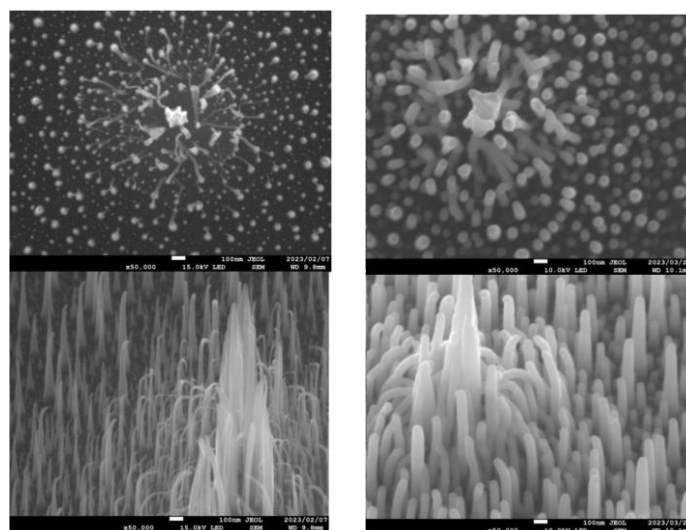


図2（左）プラズマ照射によって作製したシリコンナノピラー構造、（右）窒化チタンの ALD 成膜後

【研究成果の公表状況】（12pt ゴシック体）

＜原著論文＞（11pt 明朝体, Times）

- ・ Quan Shi, Hideki Fujiwara, Shin Kajita, Ryo Yasuhara, Hirohiko Tanaka, Noriyasu Ohno, and Hiyori Uehara, “Structural Correlation of Random Lasing Performance in Plasma-Induced Surface-Modified Gallium Nitride,” ACS Applied Optical Materials 1, 412-420 (2023).
- ・ ACS Nano に原著論文一報を投稿中

＜国際・国内会議＞（11pt 明朝体, Times）

- ・ Global Plasma Forum in Aomori, Quan Shi et al., “A simple method for modifying the surface morphology of various semiconductors and its application in random lasing”, 口頭 (October 15-18, 2023).

プラズマ照射による半導体ナノ構造の形成とそのデバイス応用

Plasma-induced surface nanostructures on semiconductor materials

シー チュエン・東京大学新領域創成科学研究科・特任研究員
 上原日和・自然科学研究機構核融合科学研究所・研究部・准教授
 安原亮・自然科学研究機構核融合科学研究所・研究部・教授
 梶田信・東京大学・新領域創成科学研究科・教授
 松尾保孝・北海道大学大学・電子科学研究所・教授
 西島喜明・横浜国立大学・工学研究科・准教授
 大野哲靖・名古屋大学大学院・工学研究科・教授
 田中宏彦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

本研究では、貴所のプラズマ照射装置を利用して、多様な半導体材料にプラズマ照射を施すことで、ボトムアップ的手法での大面積・半導体微細加工を実現し、従来にない機能性デバイスを創出することを目的としている。また、これまで報告の無い半導体材料でのプラズマ相互作用を実証し、プラズマ物理学的アプローチからのナノ構造形成メカニズムの解明をおこなう。

申請者は、金属や半導体、誘電体のナノ構造体を利用した機能性デバイスの開発に取り組んでいる。貴所の大野氏・田中氏や東大の梶田氏が開発したプラズマ照射技術を化合物半導体に適用することで、ボトムアップ的アプローチでの新規な半導体微細加工プロセスの開発、さらには新規光デバイスの実現が大いに期待される。本研究では、原子間力顕微鏡などの貴所共同利用設備も活用する。

2. 研究内容と成果

本研究では、半導体上にナノ/マイクロ構造を作製するため、図 1 に示す直線プラズマ装置 Co-NAGDIS を用いた CoED（共堆積エッチング）法を開発した。これは、リソグラフィフリーの半導体ナノファブリケーションの新しい方法となる可能性がある。アルゴンプラズマとモリブデン（Mo）不純物を用いて、Si、GaN、GaAs、ZnSe、Ge、SiC などの様々な半導体上で共堆積エッチング法を適用した。Si と SiC を除く半導体の表面には、図 2 に示すような異なる種類の構造が形成された。これは、Si と SiC のスパッタリング収率が堆積種、Mo よりも小さいためである。また、すべての基板上で、堆積量が増えると構造の密度が増えるが、構造のサイズは減少することがわかった。さらに、基板のスパッタリング収率が高いか、堆積量が低い場合、構造の高さが高くなった。構造形成プロセスは以下の 4 つのステップであると結論づけられた：1) ソース（この研究では Mo サンプルホルダーまたは Mo ワイヤ）からスパッタリングされた不純物

の基板表面への堆積。2) 熱エネルギーまたはイオン爆撃の運動エネルギーによって促進される不純物の表面拡散。3) 基板表面上の不純物の核生成。4) 優先的なスパッタリング。

不純物誘起構造のより広範で深い調査は、表面構造の製造制御をより良くし、半導体表面改質技術の新たなフロンティアを開くことに貢献すると考えている。

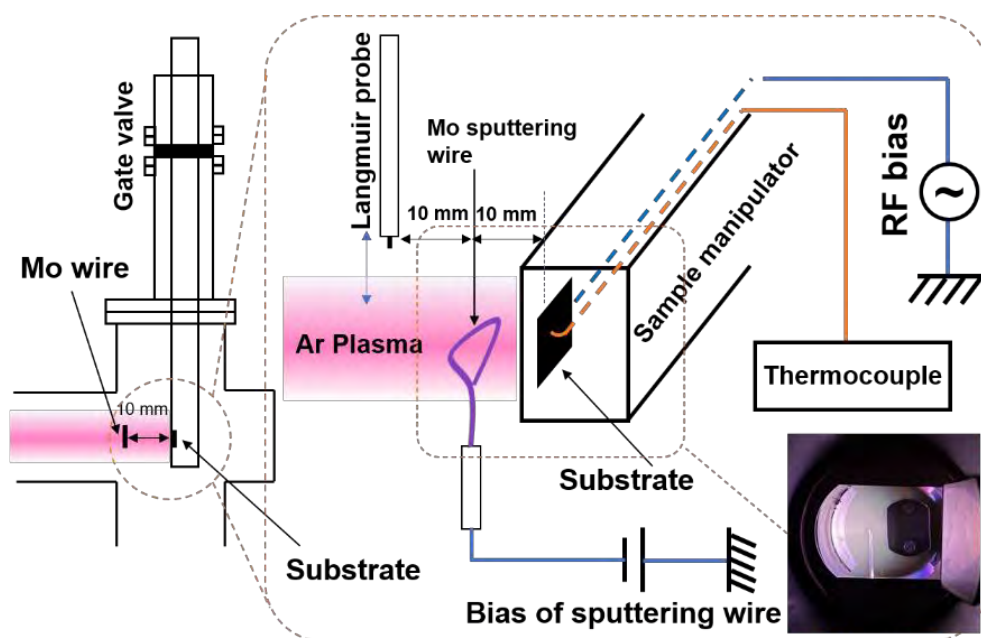


図 1. Co-NAGDIS の概

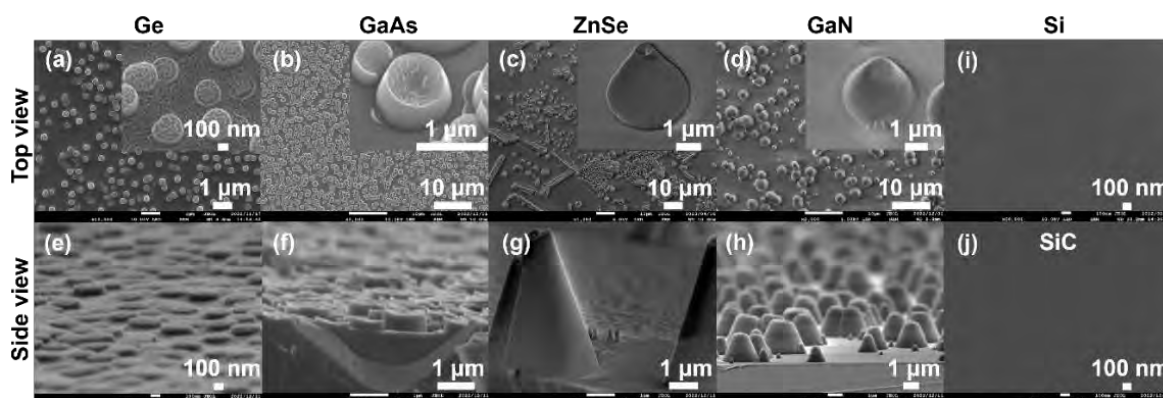


図 2. Ge、GaAs、ZnSe、GaN、Si、SiC に CoDE 処理後の形態の SEM 画像。

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

- ・ シー チュエン, 梶田信、安原亮、田中宏彦、大野哲靖、上原日和、Nano/micro-structure formation on various semiconductors by argon plasma irradiation assisted with molybdenum impurity, 第 70 回応用物理学会, 上智大学, 2023, 3/15～18.

再結合プラズマ中の素過程理解に向けた準安定ヘリウム原子測定

Metastable helium measurements for understanding elementary processes
in recombining plasma

荒巻光利・日本大学・生産工学部・教授

坂田壮・日本大学・生産工学研究科・電気電子工学専攻・M1

皆川裕貴・日本大学・生産工学研究科・電気電子工学専攻・D3

大野哲靖・名古屋大学大学院工学研究科・教授

田中宏彦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

核融合発電の実現のためには、炉心プラズマから流出する膨大な熱流を制御し、プラズマ対抗板（ダイバータ板）の損傷を低減することが最重要課題の一つである。プラズマがダイバータ板に到達する前にイオンと電子を再結合させて非接触プラズマを形成することで熱負荷を大幅に低減できると期待されており、様々な原子・分子過程に関わる非接触プラズマの複雑な生成過程を高精度に再現するシミュレーションコードの開発を進めている。本研究では、NAGDIS-II における再結合プラズマ中の準安定原子密度・温度分布測定系を整備し、開発中のシミュレーションコードの高度化に資する実験データを提供することを目的としている。

2. 研究内容と成果

今年度は再結合プラズマ中で生成される準安定ヘリウム原子の測定に用いる光源の安定化および測定の高精度化を目指してレーザーシステムのパッケージ化を行った（図 1）。光源には TOPTICA 社の分布帰還型（DFB）レーザー（#LD-1083-0070-DFB-1）を用いた。DFB レーザーは共振器内部の回折格子構造により波長選択されシングルモードで発振するが、反射光等が素子に再入射すると波長が不安定となるため DFB レーザーの直前には光アイソレータが設置されている。出力光の一部はフリースペクトラムレンジが 300MHz のファブリペロー干渉計（FPI）に導入されており、レーザー波長の掃引周波数を校正する。また、出力光はウェッジウインドウを通じて自由空間に出力される光路とシングルモードファイバーに結合して出力する光路を切り替えて使用できる。これらのシステムを堅牢な金属容器に封じ込めることで、測定環境が変動しやすいプラズマ実験においても高精度な測定が可能になる。今回構築したレーザーシステムでは 1083nm 周辺で幅広く波長掃

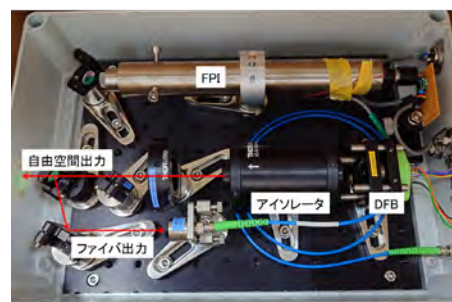


図 1 準安定ヘリウム原子用 DFB レーザーシステム（1083nm）。

引が可能であり、動作温度 41 度で動作電流を 65mA から 70mA の範囲で準安定ヘリウム原子の遷移である $2^3S_1 - 2^3P_1$ (1083.322 nm) および $2^3S_1 - 2^3P_2$ (1083.331 nm) を励起する波長が得られることが確認された。次年度は開発したレーザーシステムを NAGDIS-II に導入し、既存の測定系との同時測定実験を開始する予定である。

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞

- Hiroki Minagawa, Shinji Yoshimura, Kenichiro Terasaka, Mitsutoshi Aramaki, Enhancement of Doppler spectroscopy to transverse direction by using optical vortex, Scientific Reports, 13, 15400 (2023).
- Kenichiro Terasaka, Shinji Yoshimura, Hiroki Minagawa, Mitsutoshi Aramaki, Three-dimensional flow velocity determination using laser-induced fluorescence method with asymmetric optical vortex beams, Scientific Reports, 14, 2005 (2024).

＜国際・国内会議＞

- Mitsutoshi Aramaki, Utilizing Spatial Structure of Light to Enhance Doppler Spectroscopy, iFPC&OS2023, Busan Port International Exhibition & Convention Center, August. 21-25, 2023.
- Mitsutoshi Aramaki, Hiroki Minagawa, Kenichiro Terasaka, Shinji Yoshimura, Application of Azimuthal Doppler Shifts for Transverse Flow Velocity Measurements, 65th Annual Meeting of the APS Division of Plasma Physics, Denver, Colorado, USA, Oct 30-Nov 11, 2023.
- Hiroki Minagawa, Shinji Yoshimura, Kenichiro Terasaka, Mitsutoshi Aramaki, Enhancement of temporal resolution in optical vortex laser absorption spectroscopy using quadrant photodiodes, 20th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics, Kyoto, Japan, Sep 10-14, 2023.
- 荒巻光利, 光渦の方位角ドップラーシフトを用いた横方向流れ計測, レーザー学会学術講演第 44 回年次大会, 日本科学未来館, 2024 年 1 月 16-19 日.
- 草苅真生, 荒巻光利, ヘリコン波プラズマの電離・再結合領域における各種プローブを用いた測定, プラズマ・核融合学会 第 40 回 年会, アイーナいわて県民情報交流センター, 2023 年 11 月 27-30 日.

＜産業財産権＞

なし

水素と結晶欠陥のナノスケール相互作用解析

Analysis of nano-scale interaction between hydrogen and crystallographic defects

高橋可昌 関西大学 システム理工学部 教授

武藤俊介 名古屋大学 未来材料・システム研究所 教授

1. 研究目的

省エネルギー・脱炭素社会の実現に向けて、再生可能エネルギー源への移行が喫緊の課題である。特に製造・貯蔵・可搬性に優れる水素エネルギーの利活用が待望されている一方、インフラを構成する金属に特有の劣化現象（水素脆性）の解明と制御がその成否を握る。マクロに観測される水素脆性は、ミクロに見れば結晶中の欠陥（粒界、転位、析出物、亀裂等）が水素原子（あるいは分子）と相互作用を起こし変性したことに由来するものである。しかし水素には「破壊後に残らない」「他の元素に比べ検出自体が難しい」等の性質があり、材料中のどこを起点にどのように水素脆性が進行するのか不明な点が多い。本研究では、反応科学超高压電子顕微鏡（RSHVEM）を用いて、水素ガス環境の下で各種結晶欠陥と水素の相互作用状態を検出し、それらが水素脆性の発現をどのように司るのかを考察する。

2. 研究内容と成果

評価材料として代表的な水素吸蔵金属であるパラジウム（Pd）を使用した。初年度には、比較的大きな結晶欠陥である「粒界」を対象とした STEM-EELS 評価を行ったが、今回は個別の「転位」を対象とする難度の高い実験を目標に掲げた。そのため、TEM 観察・その場吸蔵実験に好適な試料作製を Ar イオンビームのみで行うための諸条件を入念に検討し直した。その結果、現時点において以下の手順が好感触であった。まず純度 99.95% の Pd 受け入れ材（板厚：100 μm ）から短冊板（横 2.5 mm、縦 0.8~1.0 mm）を切り出し、真空アニール（800 $^{\circ}\text{C}$ ×8 hr）を施した。続いて、イオンスライサー（IS）による粗加工（1 次・2 次いずれも 6 kV）と仕上げ加工（最終：1 kV、40 分）を組み合わせ薄膜化を実施した。Fig. 1 に、このようにして作製した試料の TEM 像（例）を示す。識別できる程度の個別転位が膜中に残存している。

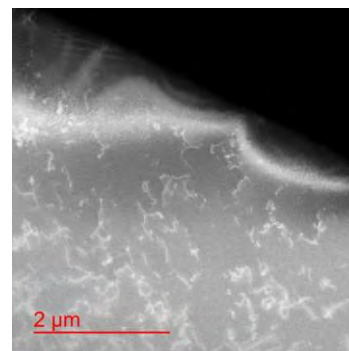


図1 Pd中転位のTEM像

このような薄膜試料を RSHVEM 専用の冷却ホルダーに取り付け、観察・分析に供した。しかし、試行を重ねるうちに、水素吸蔵を促進するための LN₂ 冷却が、かなりの頻度で試料表面に異物（霜）の付着をもたらす隘路が明らかとなった。そこで、水素吸蔵を室温下（冷却なし）だけで行う方針変更を模索することとなった。Fig. 2 はこの方針による実験結果の例である。まず、個別転位を含む対象領域を定め、室温・真空状態における初期スペクトルを取得した（Fig. 2(a)に示す 0.5 μm □の部位）。次に、環境セル内

に Ne-20%H₂ ガス（全圧 700 Pa）を導入し、室温下で 20 分間水素を吸蔵させた。この条件は、バルク Pd に対しては水素化（ β 変態）を誘起し得るものである。その後ガスを停止し、同領域から再度スペクトルを得た（Fig. 2(b)）。これらのデータに対して、詳細な解析を行ったが、現時点では個別転位に沿った水素化物形成を識別するまでに至っていない。

室温における水素吸蔵は、冷却下よりも速く進行する一方、脱離も速い。このため、転位周辺の固溶水素量を β 化の開始直前状態にまで確実に高め、同時に素早くマッピングする実験技術の向上が必要である。また、水素トラップの強さは転位種別（刃状・らせん）の影響を受ける可能性もあり、この点を明らかにした実験へと精度を高める必要もある。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Y. Takahashi, D. Kobayashi, S. Fujii, S. Arai, M. Takuma, K. Saitoh, T. Sato, Time-dependent subcritical crack growth and its mechanism in Ni-based single crystal superalloys at 500 °C, Materials Science & Engineering A, Vol. 889, 2024, 145869.

<国際・国内会議>

- Y. Takahashi et al., Application of RS-HVEM to micro-scale analyses of hydrogen-induced damage evolution in Palladium, ICMASS 2023, Nagoya Univ., 2023.12.1-3.
- K. Takahera, Y. Takahashi, S. Moto et al., Analysis of Hydrogen-induced Microscopic Damage in Palladium Polycrystals, ICMASS 2023, Nagoya Univ., 2023.12.1-3.
- S. Fujii, Y. Takahashi et al., Time-dependent crack growth mechanism in a Ni-based superalloy under high/low temperatures, ICMASS 2023, Nagoya Univ., 2023.12.1-3.

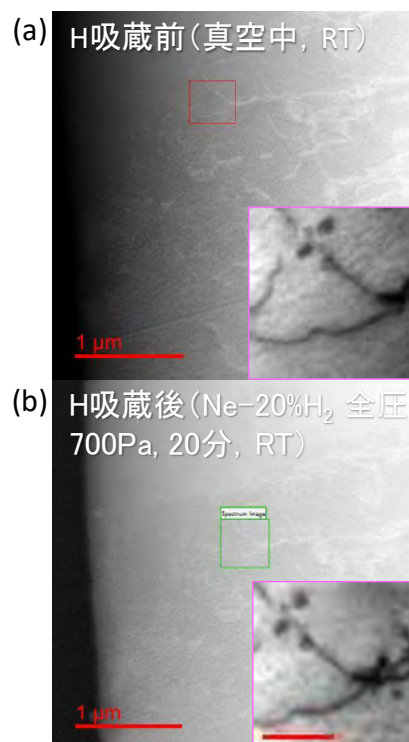


図2 水素吸蔵前後における STEM-EELSスペクトラム像

別紙様式 2 - 2

水素吸蔵合金を用いたメタン化反応の *in-situ* TEM・質量分析測定

In-situ TEM-MS of methanation using hydrogen storage alloys

中川鉄水・琉球大・理・准教授

樋口哲夫・日本電子株式会社

荒井重勇・名古屋大学・IMaSS・准教授

武藤俊介・名古屋大学・IMaSS・教授

1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

水素吸蔵合金を $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2$ 混合ガス中で加熱すると、 CO や CH_4 などを生成するが、現状は低反応率であるため、性能向上に向けて反応メカニズム解明を目指している。われわれはこれまで CO_2 によって合金表面が酸化され、 CO_2 転化反応後では水素により還元されることを明らかにしている。本研究では、同反応中に合金表面を TEM 観察しつつ放出ガスを分析することで、反応メカニズムを微視的観点から解明することを目的としている。昨年度は水素吸蔵・放出反応時における結晶・表面状態の変化などの基礎データが得られたため、今年度は CO_2 転化反応について *in-situ* TEM-電子エネルギー損失分光 (EELS) -質量分析 (MS) による表面状態および生成ガスの分析を行った。

2. 研究内容と成果

2-1. 実験・解析方法

In-situ TEM は反応科学超高压走査透過電子顕微鏡 (JEM1000K RS 日本電子) を使い、表面観察・電子回折測定・EELS 測定を行った。 CO_2 転化反応時には GC-MS (JEM1500GC 日本電子) によるガス分析を同時に行い、 $m/z = 2$ (H_2)、12 (CO のフラグメント)、14 (N)、15 (CH_3^+)、16 (CH_4 , O) 18 (H_2O)、28 (N_2 , CO)、32 (O_2)、44 (CO_2) を観測した。

エタノールを用いて粉砕した ZrCr_2 (アーク溶解で合成後、 $900^\circ\text{C} \cdot 12$ 時間アニール。実測の組成は $\text{ZrCr}_{2.1}$) を窒化シリコン膜ウィンドウに乗せ、加熱ステージを用いて TEM へ導入した。TEM 内では試料を活性化 (真空中で $400^\circ\text{C} \cdot 1$ 時間保持) を行い、その後 CO_2 転化反応を行った。1 回目の測定では、活性化した試料を室温・ $\text{Ne-H}_2\text{-CO}_2$ 混合ガス (混合比 75:20:5) 1 kPa 気流中で保持し、MS のベースライン安定後に 400°C まで 100°C ずつ段階的に加熱しながら MS 測定を行った。2 回目の測定では試料を交換し、混合ガスを 1 kPa (水素分圧 0.2 kPa) 気流中で保持し、MS のベースライン安定後に 400°C まで 5 分以内で加熱しながら GC-MS 測定を行った。3 回目の測定は 2 回目の反応後、試料を変えず室温まで降温した後に混合ガス 1 kPa 気流中で 1 時間保持し、MS のベースライン安定後に 400°C まで一気に加熱し、GC-MS 測定を行った。なお、活性化前後、加熱中、反応後の各点において TEM 像、電子回折像、EELS 測定により表面状態の分析を行った。

2-2. 結果・考察

1 回目の測定においては MS 測定では CH_4 と他のガス種と区別がつかなかったため、2 回目では急激に昇温し、かつ GC-MS 測定を行った。その結果、昇温中の MS プロファイルにおいて $m/z=14$ (N) や $m/z=16$ (O) とは同期しない $m/z=15$ (CH_3^+) と $m/z=16$ (CH_4) のピークが出現したことから、メタンが生成したと判断した (図 1)。また、 $m/z=18$ のピークも出現したことから、水の生成も確認された。*In-situ* TEM 観察では、2 回目の転化反応後に結晶表面に粗大化した CrO (EELS で確認) が出現した。EELS 測定では、285 eV 付近の C のピークが 2 回目測定の転化反応後に低下し、3 回目測定の転化反応前の室温・ガスフロー中に上昇し (図 2)、更にメタンが観測された 3 回目測定の転化反応後にほぼ消失した。このことから、合金表面に CO_2 または何らかの炭素源が吸着し、転化反応に消費されたことが示唆された。しかし、転化反応と同様の手順で行われたブランク測定において、同様に $m/z=14$ (N) や $m/z=16$ (O) とは同期しないメタンと思われる $m/z=15$ (CH_3^+) と $m/z=16$ (CH_4) のピークが出現した。これはブランク測定を CO_2 転化反応測定後に行ったために、反応時に生成したメタンがカラム内に残留したことや、混合ガスボンベ内にメタンがごく微量存在していた可能性など考えられる。そのため、今回の研究結果が転化反応の進行を決定付けるものとはなかった。その後の検証でボンベ内の残留メタンの可能性は否定されたが、もともとカラム内にメタンが残留していた可能性が新たに浮上したため、今後はより正確な GC-MS 測定を行うことで CO_2 転化反応を捉えることと、TEM-EELS による表面変化の詳細を追う予定である。

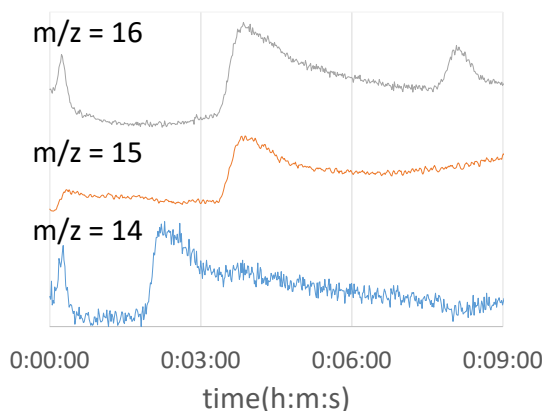


図 1. CO_2 転化反応 (2 回目) の GC-MS スペクトル

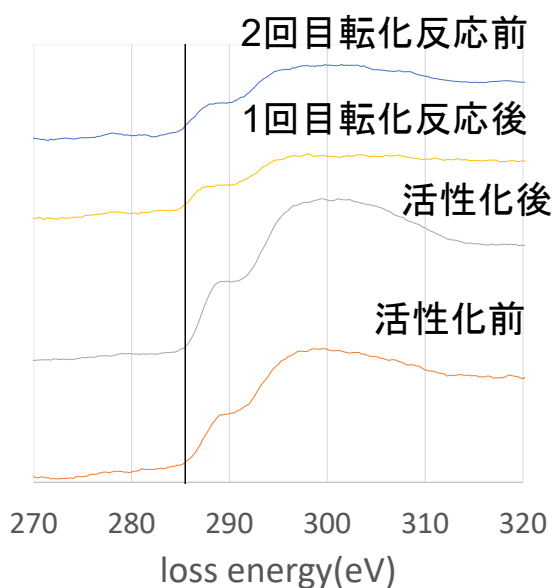


図 2. 複数回 CO_2 転化反応前後の EELS スペクトル (C)

【研究成果の公表状況】

<原著論文>なし

<国際・国内会議>

- ・ 大塚千尋、中川鉄水、荒井重勇、樋口哲夫、武藤俊介、第 16 回水素若手研究会 (ポスター発表)、早稲田大学、2023 年 8 月 23 日

<産業財産権>なし

[001]銅単結晶の低サイクル疲労によって形成される cell 組織の 超高压電子顕微鏡観察

High voltage electron microscopic observation of cell structure developed
in a [001] oriented copper single crystal during low cycle fatigue

宮澤知孝・東京工業大学・物質理工学院・助教
Wang Bohan・東京工業大学・物質理工学院・材料系材料コース・大学院生
藤居俊之・東京工業大学・物質理工学院・教授
武藤俊介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

IoT(Internet of Things)を駆使した超スマート社会では、小型センサーやデバイスを様々な物品に取り付け、そのデータを収集・分析することによって、エネルギー消費が超効率化された社会の実現が期待されている。超スマート社会実現のために要求されるスマートセンサーやスマートデバイスでは極薄化された銅箔や極微細な銅細線が必要とされ、高耐久かつ高強度、高導電性を実現しなければならない。圧延銅箔においてはその厚さが 10 μm 以下のものが実用されており、このような銅箔では圧延プロセスにより結晶方位が揃った集合組織を持ち、さらに厚さ方向の粒界が存在しないため、[001]方位に制御された単結晶に近づいている。その疲労特性の議論には、[001]方位の銅単結晶における破壊の前段となる転位組織の発達からき裂発生に至るまでの機構解明が重要となる。そこで、著者らは 2021 年度より[001]方位を応力軸とする銅単結晶の疲労によって形成する cell 組織の発達機構の解明を目的として、超高压走査透過型電子顕微鏡(High voltage-scanning transmission electron microscope, HV-STEM)を用いた観察を進めてきた。2022 年度の観察では、主すべり面と平行に形成された cell 境界に着目し、観察を行った。今年度も主すべり面と平行に形成された cell 境界、特に cell 境界を構成する転位ネットワークの観察を試みた。

2. 研究内容と成果

ブリッジマン法により育成した銅単結晶から[001]方位を応力軸とするドッグボーン型試験片を切り出した。疲労試験は室温でせん断塑性ひずみ振幅を $\gamma_{pl} = 2.0 \times 10^{-2}$ に制御して繰り返し回数 $N = 15$ 回まで実施した。疲労後の試験片より主すべり面である(111)に平行に薄片を切り出し、ツイングジェット研磨法と電解研磨法にて薄膜試料を作製した。転位組織の観察には JEM-1000K RS の STEM モードを用いた。

Fig. 1 に[111]晶帯軸に試料傾斜を合わせ撮影した転位組織の BF-STEM 像と観察像の方位に合わせて作成したステレオ投影図を示す。Fig. 1(a)より繰り返し変形によって cell 組織が形成されていることがわかる。cell のチャンネル内に単体で見られる転位は $[\bar{1}01]$, $[0\bar{1}1]$, $[\bar{1}10]$ の三方向に伸長しており、いずれも(111)すべり面上のらせん転位であるならば、 $[\bar{1}01]$ 方向に伸長する転位は主すべり系のらせん転位、 $[0\bar{1}1]$ 方向の転位は共面すべり系のらせん転位、 $[\bar{1}10]$ 方向の転位は主すべり系と共面すべり系の転位の反応で生じる不動転位と予測される。観察した領域では、三種類のらせん転位が構成する発達した転位ネットワークは見られなかったが、薄膜試料内に(111)面に平行な cell 境界が内包されている領域であれば、転位ネットワークが観察できると期待される。今後も cell 組織の発達過程を明らかにするために、主すべり面と平行に形成される cell 境界の観察を継続し、Virtual-STEM 法による $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 解析を行うことで cell 境界を構成する転位のバーガースベクトルの特定を進めていく。

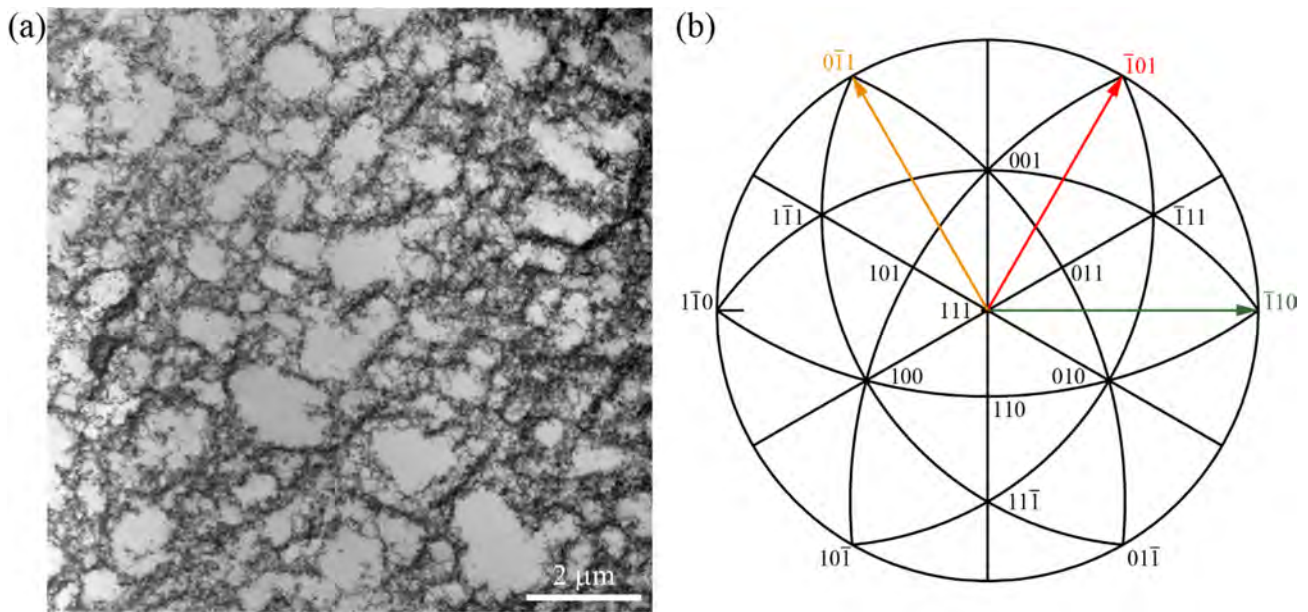


Fig. 1 (a)せん断塑性ひずみ振幅 $\gamma_{pl} = 2.0 \times 10^{-2}$ において形成された cell 組織の $[111]$ 晶帯軸入射での BF-STEM 像と(b)観察像の結晶方位に合わせて作成したステレオ投影図.

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Bohan Wang, Yuuki Umeda, Tomotaka Miyazawa, Masahiro Ohtsuka, Shunsuke Muto, Shigeo Arai, Toshiyuki Fujii, Materials Science & Engineering A, 879, 145287(2023).

<国際・国内会議>

- Bohan Wang, Yuuki Umeda, Tomotaka Miyazawa, Masahiro Ohtsuka, Shunsuke Muto, Shigeo Arai, Toshiyuki Fujii. Dislocation networks in the (111) cell boundaries in fatigued near- $[-111]$ copper single crystals, 13th International Fatigue congress Fatigue 2022+1, 2023 年 11 月 6 日～10 日.
- Tomotaka Miyazawa, Bohan Wang, Yuuki Umeda, Masahiro Ohtsuka, Shunsuke Muto, Shigeo Arai, Toshiyuki Fujii. Burgers vector analysis of dislocation network of cell boundary developed in $[-111]$ copper single crystals during cyclic deformation with virtual scanning transmission electron microscopy, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023(ICMaSS2023), 2023 年 12 月 1 日～3 日.

革新炉/次世代炉材料のための高精度膜厚評価法の開発

CBED thickness measurement for advanced WB-STEM dislocation analysis of the
neutron induced lattice defect in FIB membrane

吉田健太・東北大学・金属材料研究所・准教授
齋藤晃・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

1. 研究目的

2050 年までに温室効果ガスの排出をゼロにする目標の達成には、より安全安心なベース電源として現行炉を再稼働し、高速炉・高温ガス炉など革新炉を実現することが必要不可欠である。本研究では、照射欠陥の硬化寄与をより正確に評価するために、障害物サイズと同時にそれらが不均一に分布する薄膜試料の厚さを計測する手法を開発することを目的とする。本年度は、転位・粒界・異相析出物を複雑な実用鋼のひずみ場中で可視化する WB-STEM イメージング法に加えて、イオンビーム研磨を用いた表面加工および電子顕微鏡による非破壊試験によって、機械加工面直下の微細組織の転位密度や化学組成を室温から 800℃までの温度域でその場計測する手法を確立した。

2. 研究内容と成果

我々は、3 次元 SEM-FIB 観察および原子分解能 AC-TEM 観察など最先端の分析顕微鏡法を(Zr, M)SiO₄ 模擬 MCCI 生成物(M; U, Fe, Al etc.)に適用し、サブミクロンスケールの構造解析を行ってきた。これまでに、一部の(Zr, U)SiO₄ 模擬 MCCI 生成物(M; U, Fe, Al etc.)中にステンレス鋼由来の Fe 領域が生成し、その Fe 領域がクラック形成に影響していることを見出した。本研究では、Fe 添加(U, Zr)O₂ 模擬燃料デブリに分析顕微鏡法を適用し、(U, Zr)O₂ 粒界近傍の Fe 原子の分布を詳細に調べた。実験試料には、25%Fe 添加(U, Zr)O₂ 模擬燃料デブリ（酸素雰囲気焼成）を用いた。独自開発の情報処理アルゴリズムを用いた 3D-FIB-SEM 計測によって、内部表面近傍の微細な析出物を特定したのちに、球面収差補正透過電子顕微鏡 (AC-TEM, ARM 200F)によって原子分解能で(U, Zr)O₂ 模擬燃料デブリ表面・界面近傍の Fe 原子の構造解析を行った。

図 1(a)には、3 次元 FIB-SEM 観察で判明した Fe 添加(U, Zr)O₂ 模擬燃料デブリ（酸素雰囲気）中の内部表面を示す。橙色破線で囲われる部分が内部表面を示す構造に起因する二次電子像である。本研究では、図 1(b)に示すようにスライス方向(Z 方向)の周期性の空間的・時間的広がりに着目したボクセル集合体の多階層位置ずれ補正法（ボクセル集合のフーリエ変換（FFT）パターン強度によって判定・ボクセル区分けする新手法）によって、これまで立体的にとらえられなかった複雑なデブリ表面の凸凹を計測することに成功した。赤線が表面ボクセル集合の重心位置を示し、当該デブリの内部表面には微小析出物の凸表面やナノボイドが形成していることが判明した。

さらに電子顕微鏡蛍光 X 線分析によって、内部表面周辺には特徴的な、Fe および Zr、U 元素分布を有する微細化粒領域が存在することも分かってきた（図 1(c)）発表で

は、原子分解能の球面収差補正透過電子顕微鏡のデータも合わせて酸素リッチな生成環境で形成した燃料デブリの微細組織について議論する。

令和 4-5 年度文部科学省、英知事業、「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発」研究成果を含む。

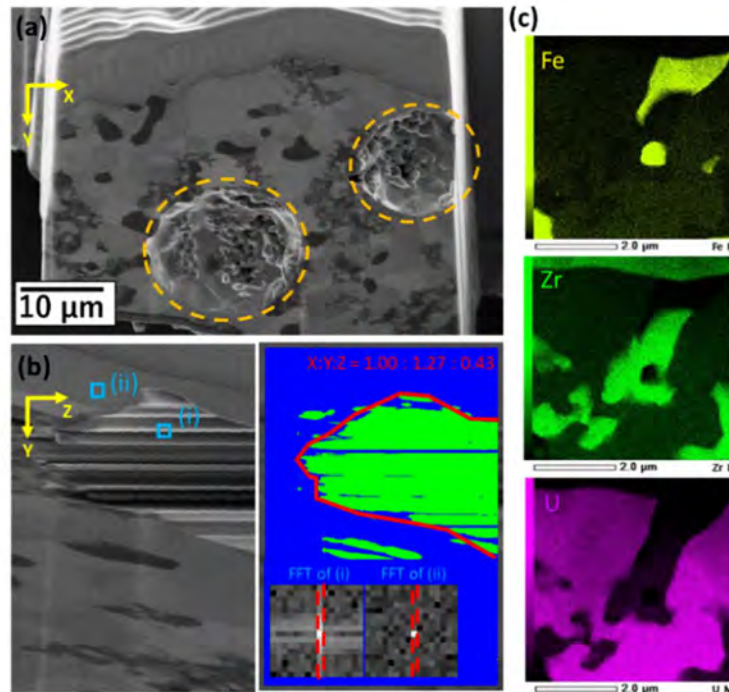


図 1 Fe 添加(U, Zr)O₂ 模擬燃料デブリからの(a)3D-FIB-SEM, (b) 多階層位置ずれ補正解析, (c)STEM-EDS 元素分析。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし

<解説>

吉田 健太, 外山 健, 井上 耕治, 永井 康介, 下平 昌樹, 「ウィーク・ビーム走査透過電子顕微鏡法を用いた原子炉圧力容器鋼のマトリックス損傷評価」 までりあ, (2023).

<成果報告書>

永井康介, 令和 4-5 年度文部科学省、英知事業、「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発」研究 - 令 4 年度成果報告書 (2023).

<国際・国内会議>

K. Yoshida, Y. Du, T. Toyama, R. Kasada, Y. Nagai 「In-situ WB-STEM of dislocation loops, nanovoids and He bubbles in next-generation reactor steels.」 THERNEC 2023, (2023). (招待講演)

<産業財産権>

なし

電子波の回折素子の作製と評価

Fabrication and evaluation of electron-wave diffraction element

佐藤俊一・東北大学・多元物質科学研究所・教授

小澤祐市・東北大学・多元物質科学研究所・准教授

上杉祐貴・東北大学・多元物質科学研究所・助教

齋藤晃・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

従来から、電子運動を制御する方法として静電場と静磁場がよく利用されてきたが、電子は物質波としての性質を持っており、光と同様に回折や干渉などの現象を示す。近年の微細加工技術の進歩に伴い、極薄膜のレーザー加工法の基盤技術開発が進んでいる。そのため、電子に対して高い透過率を持ち、かつ高効率で電子の回折や干渉を生み出すことのできる素子の作製が可能となりつつある。本研究では、本研究者らが独自に開発した数オングストロームまでの厚さの極薄膜加工が可能なフェムト秒レーザー光を用いた加工法を駆使し、高効率な電子波の極薄膜回折素子の作製方法の開発を目的とする。

2. 研究内容と成果

ナノ薄膜レーザー加工法の適用限界を探るために、自立した単層グラフェン膜に対して加工を試みた。大面積かつ高配向のグラフェン結晶は製造が難しく、我々が使用した試料も結晶粒界の多い二次元結晶であった。その様な試料は粒界に沿って結晶が割れやすく、繊細なレーザー加工技法が要求される。加工条件を慎重に検討した結果、比較的再現性よく円形に近い穴あけ加工を達成することができた。

加工した試料をよく観察すると、加工したグラフェンの穴の周辺、およびレーザーの照射フルーエンスがしきい値よりも低く膜が加工されなかった領域で、グラフェン表面の状態が変化していることが分かった。市販のグラフェン膜はコンタミネーションが多く、表面がアモルファス様の炭素で覆われている。表面の元素分析、ラマン分光、透過電子顕微鏡による高分解観察の結果、レーザーを照射することで照射領域のコンタミネーションを有意に減少できることが判明した。透過電子顕微鏡試料の洗浄などに一般に用いられるプラズマ洗浄法では、グラフェンのような薄い材料は容易に破壊されてしまうため、本結果は大変興味深いものである。炭素などの軽元素は電子波の透過率が高いため、電子線のエネルギーに合わせてグラフェンの層数を適切に選択することによって、電子波の高透過率な位相回折素子の作製が期待される。集束イオンビームなどを用いた加工法では、自立したグラフェンの加工は極めて難しいため、本方法は電子波の回折素子の作製に大きく寄与すると期待される。

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<原著論文>

- Naohiro Kadoguchi, Yuuki Uesugi, Makoto Nagasako, Testuro Kobayashi, Yuichi Kozawa, Shunichi Sato, Nanoprocessing of self-suspended monolayer graphene and defect formation by femtosecond-laser irradiation, Nano Letters **23**(11) 4893-4900 (2023).

<国際・国内会議>

- 小林 哲郎, 上杉 祐貴, 小澤 祐市, 佐藤 俊一, ナノ薄膜レーザー加工技術の高度化, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023 年 9 月 19 日～23 日
- 小林 哲郎, 上杉 祐貴, 小澤 祐市, 佐藤 俊一, 薄膜レーザー加工系の高度化, 第 78 回応用物理学会東北支部学術講演会, アイーナいわて県民情報交流センター, 2023 年 12 月 6 日～7 日

電子ボルテックスビームによる「人工スピン格子」の研究

Artificial Spin Lattice Explored by Electron Vortex Beams

内田正哉・埼玉工業大学・先端科学研究所・教授
齋藤晃・高度計測技術実践センター・教授

1. 研究目的

申請者(内田)らにより世界で初めて電子ボルテックスビームが生成された [Nature, 2010]。電子ボルテックスビームは量子化した軌道角運動量 (OAM) を有する電子ビームである。これまでわれわれの研究グループは電子ボルテックスビームの生成法や OAM 測定器の開発等を行ってきた [Phys. Rev. Applied. 2019 等]。本研究では、磁性スピンが電子ボルテックスビームと相互作用をすることが予想されることから、「人工スピン格子」の作製を新たに行い、電子ボルテックスビームと人工スピン格子との相互作用を軌道角運動量測定により調べることを目的とする。

2. 研究内容と成果

人工スピン格子は相互作用するナノサイズ磁石の配列である。ナノサイズ磁石の材質やサイズ、形状を調整することで、種々の磁気パターンをもつ格子が作製されている。なかでも、2次元正方格子の人工スピン格子は基底状態で反強磁性をもつことが示されている。本年度は透過型電子顕微鏡 (TEM) に適した反強磁性型の人工スピン格子を作製するため、マイクロ磁気シミュレーションを行なった。特に、種々の格子にトポロジカル欠陥を導入したテトリス型人工スピナイス構造に焦点し研究を実施した (図1)。マイクロ磁気シミュレーションには Ghent 大学のグループが開発した MuMax3 を用いた。予備実験として TEM 用メンブレンにパーマロイを蒸着し、集束イオンビームを用いて加工を行った。今後、パーマロイの厚みを最適にした試料を作製し TEM に搭載後、開発した OAM 検出器を用いて、OAM 測定を行う予定である。本研究により、新しい材料分析法、新しい量子イメージング法が創出されることが期待される。

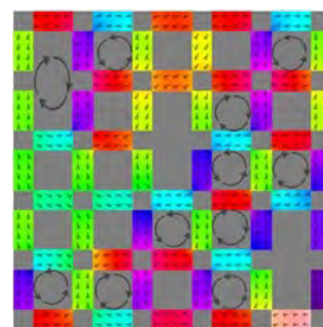


図1： マイクロ磁気シミュレーションによって得られたテトリス型スピナイスの磁化パターン。2次元正方格子からのナノサイズ磁石を3ヶ取り除いた場合、色と矢印で磁化の向きを示す。

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞

- ・ なし

＜国際・国内会議＞

- ・ なし

＜産業財産権＞

- ・ なし

収差補正電子顕微鏡を用いた 金属ナノ粒子触媒の三次元計測手法の開発

Development of a three-dimensional measurement method of
metal nanoparticle catalysts using aberration-corrected TEM

山崎 順・大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・教授

名古屋大学・未来材料・システム研究所・客員教授

吉田健太・東北大学・金属材料研究所・准教授

齋藤 晃・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

本研究では、燃料電池電極部などで高機能触媒として機能する金属ナノ粒子の三次元分布を電子顕微鏡で計測する新たな手法として、収差補正 TEM の高さ分解能（電子線透過方向への分解能）を活用した動画撮影に基づく計測手法を開発する。活性の異なる白金ナノ粒子触媒の計測結果を比較し、三次元構造の差異と活性との関連を調べることを目的とする。

2. 研究内容と成果

本研究で開発を目指す三次元計測法に必須な実験設備は、結像系収差補正装置を備えた透過電子顕微鏡（収差補正 TEM）である。さらにレンズのフォーカス変更に伴う余分なレンズ収差の発生を避けるため、モーター駆動ではなくピエゾ素子駆動の試料高さ変更機構を有する装置が望ましい。これらを備えた数少ない装置として、名大未来研の齋藤研究室が所有する電子顕微鏡を実験に用いた研究を進めている。これまでにカーボンに担持された Pt ナノ粒子の空間分布を計測することに成功しているが、白金粒子がカーボン表面に露頭しているのか内部に埋没しているのかについて不確実性が残る。この情報は触媒活性に非常に重要な要素であるため、電顕像からカーボン表面位置を正確にトレースするための手法開発に取り組んだ。

以前の成果としてカーボンの中央位置はスルーフォーカスシリーズから読み取れることが判明しているため、カーボンの厚さが電顕像から読み取れば表面位置が確定することになる。しかし一般に明視野の TEM/STEM 像強度から厚さを見積もることは困難である。たとえ電子散乱の kinematical 近似が成り立つような薄い試料であっても厚さ増加に伴う像強度の理想的な

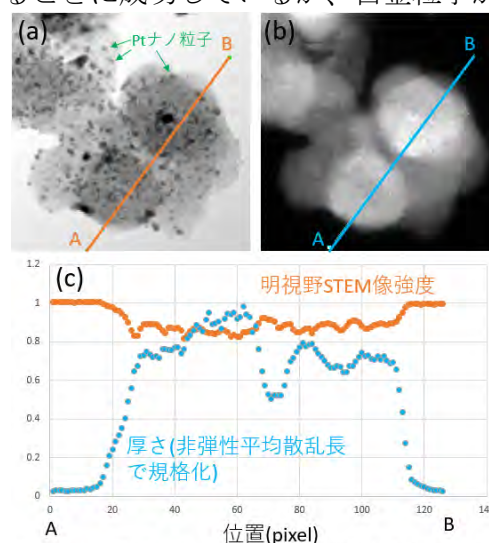


図1 (a) 明視野STEM像 (b) EELS測定に基づく厚さマップ (c) AB間プロファイルの比較

指数関数減衰は成り立っておらず、図 2 (a) の実験データへのフィッティング曲線で示されているように、厚さ増加に対する明視野像強度の減衰が $\text{Log}(I/I_0) = a[\exp\{-(b t)^c\} - 1]$ という関数形で表されることを我々は発見している ([1], ICMASS2023 で講演)。したがってカーボンについてパラメータ a, b, c を決めることができれば、明視野像強度から厚さを決定できることになる。図 1 に明視野 STEM 像と電子エネルギー損失分光 (EELS) に基づく厚さマップの比較を示す。ほぼ同じプロファイル位置に沿って計測した両者の値をもとに、厚さと明視野 STEM 強度の関係をプロットしたグラフを図 2 (b) に示す。曲線で示すのは先述の関数でのフィッティング結果であり、これによってパラメータ値を決めることに成功した。ただしグラフの横軸は非弾性散乱の平均散乱長で規格化しており、この数値を文献等とも照合しながら正確に決定することが残された課題である。その達成により、計測視野ごとに毎回 STEM-EELS 測定を行う手間を掛けることなく、明視野 STEM 像を撮るだけで試料の厚さ分布が求まるようになる。それに基づいてカーボン担持体の表面と内部の Pt ナノ粒子の割合が効率的に計測できるようになると期待される。

[1] Jun Yamasaki, Yuya Ubata, and Hidehiro Yasuda, *Ultramicroscopy*, 200 (2019) 20-27.

【研究成果の公表状況】

<原著論文> 無し

<国際・国内会議>

- ・ Jun Yamasaki, Hirokazu Sasaki, Misa Hayashida and Marek Malac, "TEM/STEM intensity features of thick materials induced by electron multiple scattering phenomena", 20th International Microscopy Congress (IMC20), Busan, Korea, September 10-14, 2023.

- ・ Jun Yamasaki, Kaoru Mitsuoka, and Kazuhisa Sato, "Investigation of the ability to observe micron-thick materials in High Voltage Electron Microscope", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023 (ICMASS2023), December 1-3, 2023. (招待講演)

- ・ 山崎 順, 光岡 薫, 佐藤 和久, 「超高压電子顕微鏡における厚膜観察能の開拓と高速ディテクターの活用」日本顕微鏡学会 第 79 回学術講演会, くにびきメッセ, 松江, 2023 年 6 月 26 日~28 日 (招待講演)

- ・ 山崎 順, 齋藤 晃, 吉田 健太, 小林 慶太, 「収差補正 TEM の位相コントラスト特性を活用した金属ナノ粒子の三次元分布計測」日本顕微鏡学会 第 79 回学術講演会, くにびきメッセ, 松江, 2023 年 6 月 26 日~28 日 (招待講演)

<産業財産権> 無し

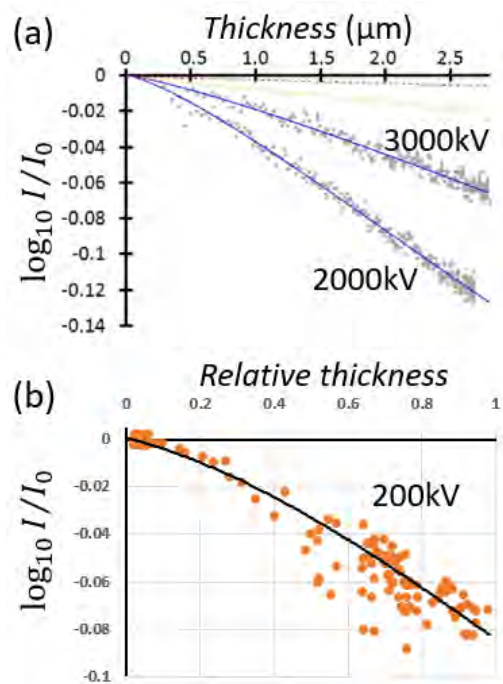


図2 厚さ増加に対する明視野像強度の減衰。(a) 加速電圧 2000,3000kV の場合の減衰曲線 (文献[1]より転載) (b) 今回の 200kVでの計測

ナノ材料のポリマーカプセル内集積技術の開発

Self-assembled nanomaterials inside a polymer sub-micron capsule

栗原 彰太・東邦大学・理学部・准教授

山田 龍一・東邦大学大学院・理学研究科・博士課程前期 2 年

桑原 真人・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

金属ナノ粒子などナノ材料は、大きさが非常に小さくなることにより発現する量子効果などにより、バルクの物質とは異なる特異な性質を有する。さらに、ナノ材料を構成単位として新たな構造を構築することにより新規物性の発現が期待されるが、その構造構築法の確立が重要な課題として残る。本研究提案では、ナノ物質を構成単位とした三次元構造体を構築することで、新規な物質と物性創出を目指すことを目的とする。特に我々の研究グループで進めている光照射による金ナノ粒子の融合技術を利用し、金ナノ粒子で構成された三次元構造を作成する。複数の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) モードを有する異方性金ナノ粒子をサブミクロンサイズのカプセル内に閉じ込めることで金ナノ粒子同士の接触確率を高め、光融合による金ナノ粒子の融合と新規構造構築を促進し、複数の LSPR が空間的に分離された位置に誘起される三次元構造を構築する。また、単一構造の金属ナノ粒子を構成単位として用いた三次元構造の構築に向けて、凝集沈殿法による異方性金ナノ粒子の精製に関する研究を進めた。

2. 研究内容と成果

Seed 法、及び Seedless 法により三角形型金ナノ粒子(AuNTs)を合成し、1 辺の長さを 50 ~ 120 nm の範囲で調整した。得られた溶液に含まれる金ナノ粒子について AuNTs の純度を透過型電子顕微鏡 (TEM) により評価したところ、40 ~ 60%の割合で AuNTs が含まれ、その他に球形の金ナノ粒子が含まれることが分かった。次に、溶液に含まれる AuNTs の純度を高めるため、凝集沈殿法による精製を行った。合成した AuNTs 溶液に高濃度のヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド(CTAC) 溶液を添加することで、表面積の大きな AuNTs が凝集し沈殿する。一方、球形の金ナノ粒子は水溶液中に分散した状態で留まるため、得られた沈殿物を回収することで高純度の AuNTs を得ることができる。精製後の沈殿物に含まれる AuNTs の純度を求めたところ 90%以上であることが分かった。Seed 法、及び Seedless 法で合成した AuNTs の精製に必要な枯渇

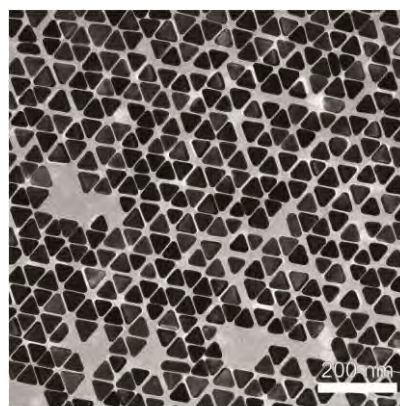


図 1. Seed 法で合成した AuNTs の凝集沈殿法による精製後の沈殿物の TEM 観察結果。

力を、精製に必要とした CTAC 量から計算した結果、Seed 法で合成した AuNTs に比べて Seedless 法で合成した AuNTs の方が、凝集沈殿法による精製には大きな枯渇力が必要であることが分かった。精製に必要な枯渇力の差は、成長方法の違いによって生じる表面電荷の違いに起因し、AuNTs 表面に付着する CTAC 分子数の変化が原因であると考えられる。

既報の論文^[1]を参考に、メゾ多孔質のシリカ殻を持つサブミクロンサイズのシリカカプセル内に複数の金ナノ粒子を閉じ込め、光融合を行った結果、金ナノ粒子で構成された 3 次元構造を創製することに成功した (図 2)。得られた金ナノ粒子の 3 次元構造について、TEM 画像から推測し電子エネルギー損失分光 (EELS) マッピングに関する計算を行った結果、外部から入射する電磁場のエネルギーに依存して異なるプラズモンモードが発生し、3 次元構造のプラズモンモードの変化に伴い、ホットスポットの位置が変化した。よって、複数の LSPR が空間的に分離された位置に誘起される三次元構造を構築することが可能となった。

参考文献

[1] A. Sanchez-Iglesias, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 3183-3186 (2018).

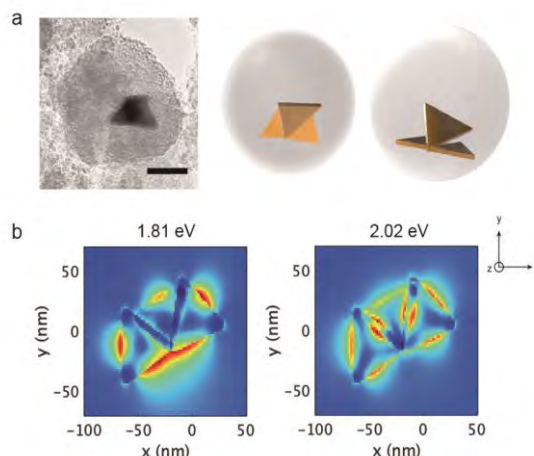


図 2. (a) サブミクロンカプセルに内包された三角形ナノプレート型金ナノ粒子の光融合による 3 次元構造体の構築と (b) 得られた構造に対する EELS マッピング計算結果。スケールバー：50 nm。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Ryuichi Yamada, Makoto Kuwahara, and Shota Kuwahara, “Three-Dimensional Building of Anisotropic Gold Nanoparticles under Confinement in Submicron Capsules”, *Nanoscale Adv.*, **5**, 5780 (2023).
- Ryuichi Yamada, Ryusei Kimura, and Shota Kuwahara, “Depletion Force Optimization for High-Purity Gold Nanotriangles Prepared Using Different Growth Methods”, *RSC Adv.*, **13**, 32143 (2023).

<国際・国内会議>

- 山田龍一, 栗原彰太, 三角形型金ナノ粒子のサイズ制御及び凝集・沈殿法を用いた精製技術, 第 17 回分子科学討論会, 大阪大学豊中キャンパス, 2023 年 9 月 12 日～15 日.
- 山田龍一, 栗原彰太, 桑原真人, サブミクロンカプセルに閉じ込めた異方性金ナノ粒子の三次元構造構築, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホールほか 3 会場, 2023 年 9 月 19 日～23 日.

マイクロ水力発電用水車の開発
Development of Micro Hydraulic Turbines

飯尾 昭一郎・信州大学・工学部機械システム工学科・准教授
藤森 光照・信州大学・大学院機械システム工学分野・M2
相場 一広・信州大学・大学院機械システム工学分野・M1
高牟礼 光太郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教
内山 知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

本研究の目標は変落差，変流量に対応し，部分負荷時の効率低下が少ない水車の実現である．運転範囲の拡大は発電電力量の増大につながる一方で，ランナ内の流れを不安定化させ，キャビテーションによる振動騒音の増大，あるいはキャビテーションエロージョンの発生が経験的に知られている．特に，エロージョンによるランナの損傷は深刻な問題であり，そのメカニズムの解明とその寿命予測を実現する意義は極めて大きい．そこで，本研究では上記目標達成のための第一ステップとして，クロスフロー水車のノズル先端部形状が圧力変動や水車性能に与える影響の調査を目的とした．

2. 研究内容と成果

本研究で対象としたクロスフロー水車のモデルを図 1 に，主な解析条件を表 1 に示す．クロスフロー水車は二次元構造（回転軸方向には同一形状）であり，ランナの縦横比が 1 以上であれば流れ場の二次元性が高い．また，内部流れ場は気液二相流となること，計算コスト，実用的な落差を考慮して解析条件を決定した．ガイドベーン開度とランナ速度係数は実験で確認された水車の最高効率点での値である．図 2 に模型試験機の平面図を示す．水車の内部流路は 1:2 で不等分割され，それぞれの流路に独立して開閉できるガイドベーンを設けている．ランナ回転数はモータで制御し，その際の回転軸に作用するトルクと回転数を測定することで水車軸動力を，水車入口での流量と全圧から入力エネルギーを測定することで水車効率を評価した．

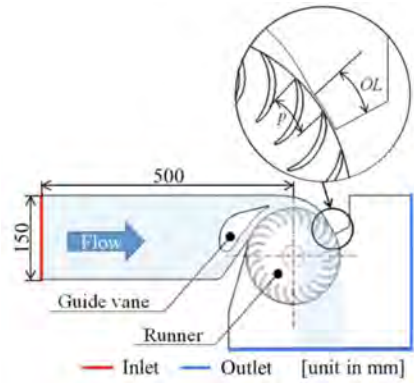


図 1 クロスフロー水車モデル

表 1 クロスフロー水車の解析条件

Software	Ansys Fluent 2022 R2
Analysis type	Unsteady, 2D, VOF
Turbulence model	SST k- ω
Wall conditions	Non slip
Inlet conditions	Total pressure for 20 m
Outlet conditions	Static pressure: 0 Pa
Guide vane opening (GO)	62.5 %
Runner speed coefficient C_n	44 min ⁻¹ m ^{0.5}

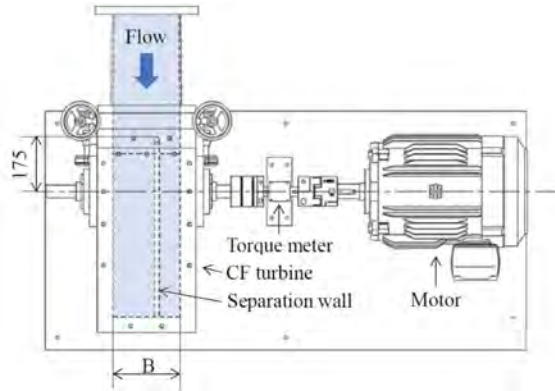


図3 模型試験機概要

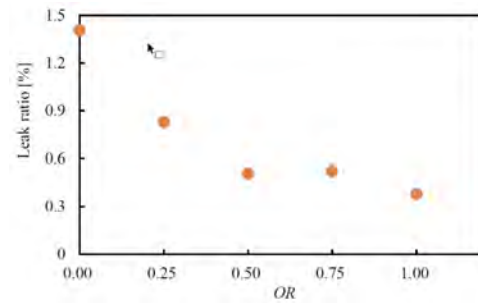


図4 ノズル先端部長さと翼端漏れ流量の関係

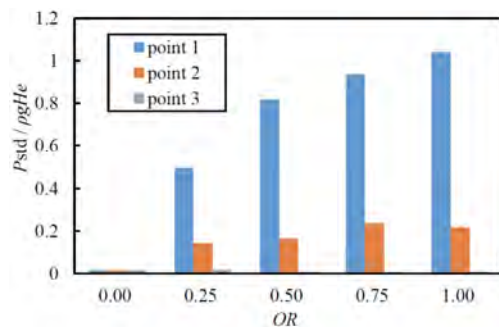


図5 ノズル先端部長さと圧力変動の関係
(point1:先端部入口, point2: 先端部中央
point3: 先端部出口)

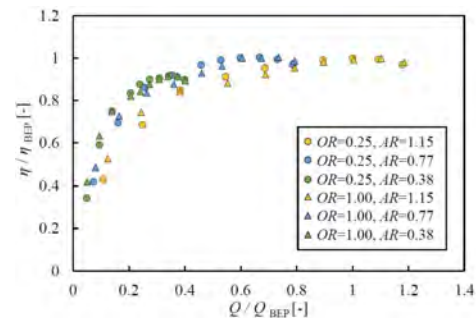


図6 流量と水車効率の関係

図4にノズル先端部長さと翼端漏れとの関係を示す。先端部長さはブレードピッチ長で無次元化した値である。同長さの増加により翼端漏れは抑制され、ブレードピッチの50%以上の場合に供給流量の0.5%以下の漏れ流量となる。漏れ流量の減少はランナに作用する流量の増加につながる。図5に最適運転点での圧力変動を示す。これを見ると同長さの増加は先端部入口での圧力変動の顕著な増加を招くことがわかる。変動圧力が水の飽和蒸気圧を下回るとキャビテーションが発生するため、圧力変動の増加はキャビテーションが発生する懸念が高まることになる。図6に先端部長さと水車効率との関係を示す。凡例のARはランナの縦横比であり、不等分割流路が全幅、2/3幅、1/3幅のときがそれぞれAR=1.15, 0.77, 0.38となる。効率曲線は上に凸の放物線状となるが、ARに対応する3つの山が認められる。供給流量が減少するほどARが小さい条件での運転とした。先端部長さの影響を見ると、効率曲線の極大値付近においては先端部長さがブレードピッチの25%時の方が100%時よりも水車効率が高い傾向がある。一方で設計流量よりも流量が減少する部分負荷条件では100%時の水車効率が高い。

以上の結果より、ノズル先端部長さが翼端漏れ、圧力変動、水車効率に影響することを明らかにした。同長さは圧力変動と水車性能の両面から決定することが重要である。

【研究成果の公表状況】

M. Fujimori, K. Aiba, S. Iio, T. Arai, K. Takamure, T. Uchiyama, Influence of Nozzle Tip Length on the Characteristic of a Cross-flow Turbine, Proceedings of AJKFED2023, C000203 (2023).

ねじれたスピン構造を持つ磁性薄膜材料の熱電特性評価

Study on thermoelectric properties of magnetic thin film materials with twisted spin structures

柳原 英人・筑波大学・数理物質系・教授

阿部 友樹・筑波大学・数理物質研究群・修士1年

塚本 龍平・筑波大学・応用理工学類・4年

水口 将輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

この研究では、非共線的なねじれたスピン構造（空間的に非整合な磁気構造）に注目し、この磁気構造をもつ材料に生じる新たな電流-スピン流変換現象や熱流スピン流変換現象といった磁気熱輸送現象について包括的な評価を行うことを最終的に目指している。交換結合を利用して磁気異方性主軸の異なる2つの磁性膜界面に「ねじれたスピン構造」を発現させることで、空間反転対称性の破れに起因した電流と磁化との結合を伴う非自明な磁気伝導現象及び磁気熱電現象について、その基礎学理を種々の実験によって明らかにすることを目的とし、本共同研究では、特に磁気熱電効果に焦点を絞り、磁気熱起電力と異常ネルンスト効果について測定を試みた。

2. 研究内容と成果

試料は Fe 薄膜を垂直磁化膜となるコバルトフェライト上に反応性マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜した。異常ホール効果（AHE）測定を用いて Fe 層のみの磁化曲線を測定した結果を図1に示す。Fe の磁化過程に換算したものを示している。コバルトフェライトに比べて Fe 層の膜厚は薄いため、Fe の磁化過程は、コバルトフェライトの垂直磁気異方性に強く影響を受けている。とくに零磁場状態で負の残留磁化を示していることから、Fe とコバルトフェライト間には、界面で負の交換結合が生じていることがわかる。

この界面付近では、スピン構造のねじれが期待されるが、実験的に評価することは困難である。そこで2層膜の磁気的な自由エネルギーを仮定し、それぞれの磁場での各層のスピンのねじれを見積もるためシミュレーションをおこなった。

Fe が面内磁化膜、コバルトフェライトが垂直磁化膜であることと、界面に反強磁性的な交換結合が存在することを仮定すると、負の界面交換結合が再現された。このシミュレーションの結果から、隣り合う Fe 層の間では最

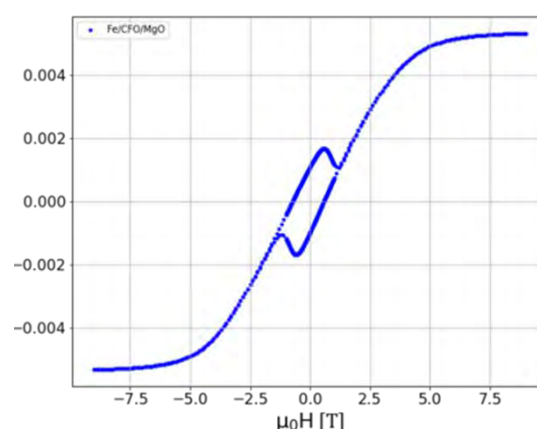


図 1 Fe/CoFe₂O₄(001)の Fe 層の異常ホール効果

大 1° 程度の磁化のねじれが生じている存在することが明らかになった。

この試料に対してゼーベック効果や異常ネルンスト効果測定を行う準備として、 V_2O_3 の熱電測定を試みた。 V_2O_3 は特にその金属絶縁体点移転付近で大きくゼーベック係数が変化することが知られており、評価装置の感度を確認する上で有用な試料である。ゼーベック係数の温度依存性を調べた結果、金属絶縁体転移が生じて高電気抵抗になった領域で大きな誤差が生じた。高抵抗領域で正確な測定を行うためには、ドリフトの抑制やノイズのシールド等を施す必要があることが確認された。

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞

- ・ なし

＜国際・国内会議＞

- ・ 阿部友樹, 柳原英人, 反応性スパッタ法によるバナジウム酸化物薄膜の成長, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本市, 2023 年 9 月 19 日～23 日.

＜産業財産権＞

- ・ なし

μm スケールの立体ピラミッド形状に設計された 強磁性ナノ薄膜の磁気特性

Magnetic properties of ferromagnetic nanofilms designed with
three-dimensional pyramidal shapes in μm scale

服部 賢・奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授
Juharni・奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・博士課程学生
Nimatil Mabarroh・奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・博士課程学生
宮町 俊生・名古屋大学・未来材料・システム研究所部局・准教授

1. 研究目的

ピラミッド構造上などの磁性ナノ薄膜は、立体形状を利用した微小で安定な磁気渦形成の場として注目されている。通常、数 μm 以下の微小パッド平坦形状の磁性ナノ薄膜は単磁区構造となるため室温熱擾乱で磁化情報が散逸するのに対し、立体形状では熱擾乱に強い磁気渦構造ができるため、メモリー応用などに大きな優位性をもつと考えられている。この特性が期待できる原子制御した立体形状磁性ナノ薄膜を今まで作製することは困難であったが、代表者のグループはリソグラフィー加工技術と表面処理技術を融合することにより、初めてこれを可能としてきた。応用展開に向けて、この立体磁性ナノ薄膜系の立体形状・寸法に依存する磁気特性の解明が望まれる。本研究では、これら立体磁性ナノ薄膜系のマクロな磁性評価 (M-H 曲線) とともに、ミクロな構造・スピン電子状態評価 (STM) から、特に、ピラミッド形状をもつ立体磁性薄膜の磁気特性の解明を目的とする。

2. 研究内容と成果

昨年度に共同利用・共同研究で利用した未来材料・システム研究所の振動式試料磁力計 (VSM) (水口教授・宮町准教授ラボ設置) の測定対象となる立体磁性ナノ薄膜の作製に当該年度は注力した。

μm スケールの立体ピラミッド形状強磁性 Fe ナノ薄膜を大阪大学・産業科学研究所の共同研究者 (田中教授・服部准教授) 及び同研究所内に設置された文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ事業 (ARIM) フォトリソグラフィー加工装置を用いて作製した。作製の方針として、スタンドアロンの立体の磁性ナノ薄膜は脆弱なため、強固な非磁性の立体加工した基板上に Fe を蒸着することで、安定した立体形状の磁性ナノ薄膜を構築することとした。また基板には Si 結晶を用い、結晶面方位・マスクパターン形状・結晶のエッチング異方性を利用することで、特定の形状をもつ立体 Si 結晶基板を準備することとした。図 1 に示すように、(a) Si(001)基板上に μm スケールの正方形のマスクパターンをフォトリソグラフィー加工で載せ、(b) ドライエッチングでマスクパ

ターンを反映したおよその形状に切削し、(c) ウェットエッチングで4方向の等価で安定かつ平坦な Si{111}結晶面をもつ立体ピラミッド形状を作製し、(d) Fe を真空蒸着することで、(e) μm スケールの立体ピラミッド形状強磁性 Fe ナノ薄膜を作製した。この Fe ナノ薄膜の特徴は、立体形状部分 (3D-Fe) 以外にピラミッド間の Si(001)基板面に平行な領域にも Fe が蒸着され (2D-Fe)、2D-Fe 領域を介して、異なるピラミッド形状の 3D-Fe ナノ薄膜が磁気結合している点である。

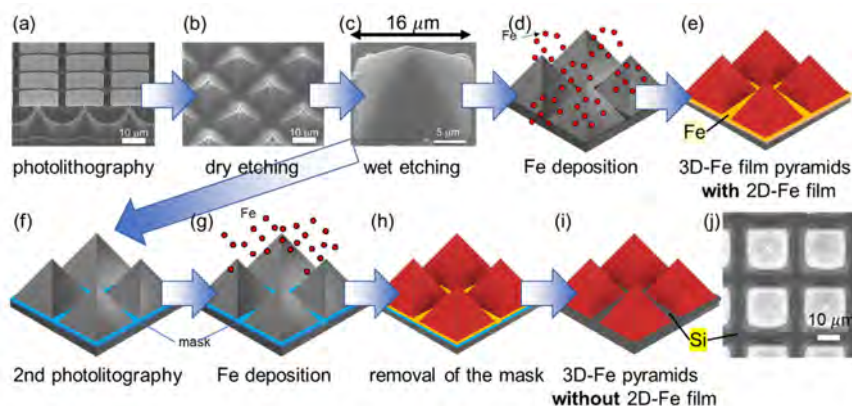


図 1. 立体ピラミッド形状強磁性 Fe ナノ薄膜の作製手順。(a)-(c) フォトリソグラフィ加工による立体形状 Si 基板の作製。(d), (e) Fe 蒸着によるピラミッド形状 3D-Fe 及び基板平坦領域 2D-Fe の作製。(f)-(j) ウェットエッチング ((c)) 後の再度のマスキング・Fe 蒸着による 3D-Fe のみの作製。

ピラミッド形状内のみの 3D-Fe の磁気特性を対象とする場合は、2D-Fe は除く必要がある。そこで(c) ウェットエッチング後に、(f) 再度マスクを施し、(g) Fe 蒸着、(h) マスク除去を行うことで、(i), (j) 2D-Fe 領域の無いピラミッド形状 3D-Fe ナノ薄膜のみの作製に成功した。これにより、立体ピラミッド形状そのものに起因する磁気特性、更には 3D-Fe ナノ薄膜と 2D-Fe 領域の磁気結合の様相を理解する VSM 実験の準備を整えることができた。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Juharni, L. N. Pamasi, N. Hosoi, N. Mabarro, A. N. Hattori, A. I. Osaka, H. Tanaka, S. Yoshimura, and K. Hattori, Magnetic interaction between three-dimensional pyramids with ferromagnetic nano-films, 日本物理学会 2023 年春季大会, オンライン, 2023 年 3 月 22 日～25 日.
- Juharni, L. N. Pamasi, N. Hosoi, N. Mabarro, A. N. Hattori, H. Tanaka, S. Yoshimura, and K. Hattori, Distribution of magnetic domains on three-dimensional pyramidal-shaped ferromagnetic nanofilms, 日本物理学会 2023 年第 78 回年次大会, 東北大学, 2023 年 9 月 16 日～19 日.
- Juharni, L. N. Pamasi, N. Hosoi, N. Mabarro, A. N. Hattori, H. Tanaka, S. Yoshimura, and K. Hattori, Magnetic vortex structure in three-dimensional pyramidal Fe nanofilms studied with Kerr microscopy, The 68th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Hyatt Regency Dallas (Dallas, USA), 2023 年 10 月 30 日～11 月 3 日.

別紙様式 2 - 2

Cu(001)表面上の Pd 薄膜における量子井戸状態と水素吸蔵特性

Quantum-well states and hydrogen-absorption properties

of Pd thin-films grown on a Cu(001) surface

中辻寛・東京工業大学・物質理工学院・准教授

小森文夫・東京工業大学・物質理工学院・特別研究員

宮町俊生・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

水素吸蔵金属として知られるパラジウム(Pd)は水素吸蔵時に格子が膨張することから、表面合金化、ナノ構造化、結晶表面原子配列制御等、これまで主に Pd の結晶格子と水素吸蔵特性の相関について議論が行われてきた。しかし、水素吸蔵の本質は水素原子と Pd との化学反応であるため、電子状態、特に吸着原子・分子との結合を主に担う Pd の d 電子の電子密度分布の観点から水素吸蔵特性を理解する必要があるが、その詳細は明らかになっていない。さらに、d 電子は磁性を担うことから、Pd に磁性を付与することができればその水素吸蔵特性は大きく変化すると考えられる。

そこで本研究ではまず、Cu(001)基板上に Pd 薄膜を作製して [Pd/Cu(001)]、表面構造を走査トンネル顕微鏡(STM)および低速電子線回折(LEED)を用いてミクロ・マクロの両面から詳細に調べる。そして STM と光電子分光測定(PES)による電子状態観測の結果と組み合わせることにより、膜厚の違いに伴う格子歪と表面電子状態の変調によって発現する Pd 薄膜の量子井戸状態がその水素吸蔵特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。また、Pd/Cu(001)系を発展させた系として、Cu(001)基板上の強磁性 Ni 薄膜に Pd 薄膜を積層して Pd/Ni 薄膜ヘテロ構造を作製し [Pd/Ni/Cu(001)]、Pd/Ni 接合界面における磁気近接効果が Pd 薄膜の電子・磁気状態、さらには水素吸蔵特性にどのような影響を及ぼすかについても明らかにする。

2. 研究内容と成果

LEED による Pd/Cu(001)の構造評価の結果、Cu(001)基板の表面格子定数と Pd の結晶格子定数の違いに起因して高密度のミスフィット転移が生じて表面の凹凸が増大していることがわかった。この Pd/Cu(001)の PES 測定を行い、表面電子状態を調べたが、量子井戸状態を観測することはできなかった。また、Pd/Cu(001)を加熱して PdCu 合金薄膜を作製し、構造と電子状態の変化を調べた。結果、加熱温度約 200°C で合金が始まり、Pd-Cu 結合に起因してフェルミ準位近傍の Pd 4d 状態密度が減少することが明らかになった。

Pd/Ni/Cu(001)に関してはこれまでに X 線吸収分光/X 線磁気円二色性(XAS/XMCD)測

定を行い、Pd/Ni 界面における磁気近接効果によって Pd が磁化することを明らかにしている。そこで、本研究では Pd/Ni/Cu(001)の雰囲気制御型硬 X 線光電子分光 (AP-HAXPES)測定を行い、水素雰囲気下での Pd 電子状態のその場観察に取り組んだ。Pd/Ni/Cu(001)は 6 原子層(ML)の Ni 薄膜上に 12 ML の Pd 薄膜を積層して作製し [Pd(12)/Ni(6)]、AP-HAXPES 測定は SPring-8 BL46XU にて高真空、室温環境下にて行った。結果、Pd ナノ粒子に関する先行研究との比較からフェルミ準位近傍では Ni 薄膜との界面磁気結合に由来すると考えられる Pd 4d 電子状態の変調が観測され、水素暴露に伴い Pd 4d バンド幅が減少し、Pd-H 結合によって新たな電子構造が誘起されることがわかった。さらに、Pd 3d 光電子スペクトルでは水素暴露に伴いピーク位置や形状が変化し、昇圧・降圧過程でヒステリシスを示すことがわかった。これらの結果から、磁化した Pd 薄膜が水素を吸蔵することを確認した。

今後、Pd/Cu(001)および Pd/Ni/Cu(001)の昇温脱離ガス分析(TDS)測定を行い、水素吸蔵状態や脱離のメカニズムの詳細を明らかにすることによって Pd/Ni 界面における磁気結合が Pd の水素吸蔵特性に及ぼす影響を明らかにしていく。また、Pd/Cu(001)および Pd/Ni/Cu(001)の STM 観察を行い、Pd のミクロな構造がマクロな電子状態と水素吸蔵特性に及ぼす影響を原子スケールで解明する。

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞

該当なし

＜国際・国内会議＞

“雰囲気制御型硬 X 線光電子分光による Pd/Ni 薄膜ヘテロ構造の水素吸蔵特性その場観察”，筒井健三郎，小野広喜，河添理央，山本航平，石山修，徐玉均，中辻寛，高木康多，横山利彦，水口将輝，宮町俊生，
71 回応用物理学会春季学術講演会（2024 年 3 月 24 日 口頭発表予定）

＜産業財産権＞

該当なし

STM による γ' -Fe₄N 超薄膜の異方的熱磁気効果のその場観察

Direct STM observation of the anisotropic thermomagnetic effect

in γ' -Fe₄N ultrathin film

小森文夫・東京大学生産研究所・シニア研究員

Zhang Lei・Suzhou Hengwei Instrument Technology 社（中国）・President

宮町俊生・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

窒化鉄は Fe₁₆N₂ や Fe₄N の組成比で高保持力や高磁気異方性を示すことがバルクで報告され、Nd-Fe-B 系磁石を代替するレアメタルフリー永久磁石として期待されている。中でも、 γ' -型 Fe₄N の結晶構造を持つ窒化鉄薄膜は負のスピントロニクス分極率を持ち、新規機能性を示すスピントロニクス材料として期待され積極的に研究が行われている。さらに、 γ' -型 Fe₄N 薄膜は異方的な異常ネルンスト効果を示し、熱電変換効率が熱流の方向によって大きく異なることが近年明らかとなり、熱電変換材料への応用も期待されている。 γ' -型 Fe₄N 薄膜に発現する新規なスピントロニクス機能や熱電変換性能は、その構造と電子・磁気状態の異方性に大きく依存するが、 γ' -型 Fe₄N 薄膜のミクロな電子スピン状態について詳細は明らかになっていなかった。これまでに我々は Cu(001)単結晶表面上の γ' -型 Fe₄N 薄膜の走査トンネル顕微鏡(STM)観察を行い、その構造を原子分解能で調べてきた。本研究では STM による γ' -型 Fe₄N 薄膜の構造観察に加えて、 γ' -型 Fe₄N 薄膜に強磁性単原子層を積層した系の放射光 X 線吸収分光/X 線磁気円二色性測定(XAS/XMCD)に取り組み、その界面磁気結合状態を元素選択的に調べることで γ' -型 Fe₄N の電子・磁気状態、ひいては熱電変換性能の異方性の起源を解明に取り組んだ。

2. 研究内容と成果

γ' -型 Fe₄N 単原子層(Fe₂N)に強磁性 Co 単原子層を積層して作製した FeCo 規則合金薄膜の構造と界面磁気結合状態を STM 観察および XAS/XMCD 測定により調べた。FeCo 規則合金薄膜は L1₀ 型の結晶構造をとると高い垂直磁気異方性を持つと理論予測されており、レアメタルフリー高機能新規磁性材料として注目を集めている。しかし、FeCo-L1₀ 相は非平衡構造であるため規則度が低く、面直磁化の実現はおろか構造制御法さえ確立されていない。そこで我々は Fe₂N の窒素サーファクタント効果を利用して、Cu(001)基板上に原子レベルで高品質な FeCo 合金薄膜の作製を試みた。Fe₂N の高い表面格子安定性および接合異種界面における相互拡散を効果的に抑制する窒素サーファクタントにより原子レベルで平坦で均一な界面をもつ FeCo 合金薄膜の作製が期待できる。本研究では窒素サーファクタント効果を用いた高品質な FeCo 合金薄膜作製の初期段階として、Cu(001)表面上の Fe₂N に Co 約 1 原子層を積層し、試料加熱処理（加熱温度：

約-100℃で Co 約 1 原子層を蒸着後、室温、100, 200, 250, 300℃で加熱) に伴う Fe/Co 接合界面の構造変化と磁気特性の相関を STM および XAS/XMCD 測定により調べた。まず、XAS/XMCD 測定では Fe₂N の磁気モーメントおよび磁化曲線を元素選択的に評価した。結果、Fe₂N は先行研究同様に強い面内磁気異方性を示した。Fe₂N 上に Co 約 1 原子層を積層後、窒素サーファクタント効果によって系の構造が変化して最表面には CoN が現れることが STM 観察から示され [Co+Fe₂N/Cu(001) → CoN/Fe/Cu(001)]、界面構造の変化に伴い面直磁化が増大することが XAS/XMCD 測定から明らかになった。また、200℃までの加熱処理によって Fe 層の垂直磁気異方性がさらに向上することがわかった。STM による原子分解能構造観察から加熱温度 200℃までは Fe/Co 界面の規則度が向上するが、250℃では点欠陥が現れ、300℃では界面相互拡散が起こり始めることが明らかとなり、低エネルギー電子線回折(LEED) によるマクロ構造評価では判別できないミクロな構造の変化がマクロな磁気特性に影響を及ぼすことが示された。STM と XAS/XMCD 測定の結果から、窒素サーファクタント効果によって Fe/Co 接合界面における相互拡散が効果的に抑制されて原子レベルで平坦な表面・界面が形成され、L1₀-FeCo の本質的な磁気特性 (面直磁気異方性) が現れたと解釈できる。

本研究によって、Fe と N 原子が γ'型 Fe₄N 原子層の構造と磁気特性 (磁気モーメント、磁気異方性) にどのような役割を担っているかを原子スケールで明らかにすることができた。得られた研究成果を基に、今後 γ'型 Fe₄N 原子層のスピン偏極 STM 観察を行い、電子スピン状態の対称性と異方的な異常ネルンスト効果の相関の解明に取り組む。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ “Local strain induced structural inhomogeneity in Fe thin films on Cu(001)”, T. Miyamachi, S. Nakashima, and F. Komori, submitted to Jpn. J. Appl. Phys.

<国際・国内会議>

- ・ “Local strain induced structural inhomogeneity in Fe thin films on Cu(001)”, T. Miyamachi, S. Nakashima, and F. Komori, The 31st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM31), 2023 年 12 月 7-8 日 (国際会議)

<産業財産権>

- ・ 該当なし

ヘテロ数層グラフェンの局所構造観察

Local structure study of few-layer hetero graphene

田中悟・九州大学大学院工学研究科・教授

ビシコフスキー アントン・九州大学・大学院工学研究院・助教

小森文夫・東京大学・物性研究所・教授

宮町俊生・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

線形のバンド分散が一点で交差するディラック電子状態を持つグラフェンは高い電気伝導を示すため、次世代超高速・省電力デバイスとして期待されている。しかし、グラフェンはバンドギャップを持たないことから消費電力の観点から課題を抱えており、バンドギャップをいかに導入できるかが実用化のために重要となっている。近年、グラフェンを数ナノ～数十ナノメートルの幅で細く成長させ、リボン形状のグラフェンナノリボン(GNR)を作製することによってバンドギャップを形成できることが実験的に示されたことから、バンドギャップ導入手法として GNR についての研究が盛んに行われている。これまでに我々は熱分解法により生成される SiC(0001)基板上のグラフェンに着目し、SiC(0001)基板の状態やグラフェン成長条件を精密制御することにより、ツイスト2層グラフェンや金属インターカレートグラフェン等、ナノスケールで構造制御された機能性グラフェンの創製研究に取り組んできた。本研究では、微傾斜 SiC(0001)基板を熱分解してマクロファセットを形成し、その上に高集積かつ規則配列した GNR を成長させて、構造と電子状態、特にバンドギャップと GNR 幅の相関を走査プローブ顕微鏡および角度分解光電子分光測定により明らかにすることを目的とした。

2. 研究内容と成果

GNR を作製するためにまず、SiC(0001)基板を水素雰囲気中 1360℃でアニールして周期的ステップアンドテラス基板を作製した(微傾斜 SiC)。その後、C 原子を 1020-1050℃で MBE 成長させて再度水素雰囲気中 600-700℃でアニールすることによりアームチェア端を持つ GNR を得た。GNR を成長させる下地基板に 4H-SiC(0001)および 6H-SiC(0001)を用いることにより(共に 4° 傾斜)、GNR の幅を約 6, 10 nm に制御して両者の構造と電子状態を比較した。作製した GNR は一度大気暴露して走査プローブ顕微鏡および角度分解光電子分光測定を行う超高真空チャンバーに搬送する。そのため、構造・電子状態評価前に約 450℃でのアニールにより GNR 表面に吸着した分子を除去する必要がある。そこで、今年度は電子ビーム加熱に加えて GNR アニール用に通電加熱も行うことができるよう、走査プローブ顕微鏡装置を改良した。通電加熱ではアニール中のデガスを抑えることができ、高品質な GNR 表面が作製可能になった。

走査プローブ顕微鏡による構造観察の結果、幅 10nm の GNR では微傾斜 SiC(0001)ステップに沿ってリボン状に延びたグラフェンが観測された。幅を 6 nm に制御した GNR でもリボン状に延びたグラフェンが観測されたが、6 nm 幅と 10 nm 幅が混在していることがわかった。また、C1s X 線光電子分光測定より 6 nm GNR および 10 nm GNR で観測されたグラフェンの膜厚は単層であることが明らかになった。

次に、構造評価した 6 nm GNR および 10 nm GNR の π バンド電子状態を角度分解光電子分光(ARPES)測定により調べた。実験は高エネルギー研究機構・フォトンファクトリー BL13B にて行った。ARPES 測定により 10 nm GNR の π バンド分散を調べた結果 (Γ -K-M 方向)、K 点付近に約 140 meV のバンドギャップが観測された。一方、6 nm GNR の ARPES 測定の結果、K 点でのスペクトルは 10 nm GNR に比べて高結合エネルギー側の成分が大きく、160 meV 程度のバンドギャップに加えて約 280 meV 付近にピーク構造が観測された。6 nm GNR では 6 nm 幅と 10 nm 幅の GNR が混在していることから、160 meV 程度のバンドギャップは 10 nm GNR に由来し、約 280 meV に観測されたピーク構造が 6 nm GNR のバンドギャップに対応していることがわかった。線幅の減少に伴うバンドギャップの増大は量子閉じ込めに起因していると考えられ、今後、走査プローブ顕微鏡による局所電子状態測定によって GNR の量子閉じ込め効果の詳細について明らかにしていく予定である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ “Width-dependent band gap of arm-chair graphene nanoribbons formed on vicinal SiC substrates by MBE”, T. Iimori, T. Miyamachi, T. Kajiwara, K. Mase, S. Tanaka, F. Komori, and K. Nakatsuji, J. Phys.: Condens. Matter **35**, 455002 (2023).

<国際・国内会議>

該当なし

<産業財産権>

該当なし

原子層近藤格子 YbCu₂ における局所電子状態観測

Observation of local electronic structure in monoatomic-layer Kondo lattice YbCu₂

中村 拓人・大阪大学・大学院生命機能研究科・助教

木村 真一・大阪大学・大学院生命機能研究科・教授

宮町 俊生・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

希土類化合物において、近藤効果による局所的な 4f 軌道と結晶中を遍歴する伝導電子との間の相互作用は、非従来超伝導や非フェルミ液体といった様々な量子多体现象の起源となるため、これらの新奇物性を活用した次世代電子デバイス開発への応用が期待される。本研究では、代表者らが初めて実現した原子一層の厚みにのみ希土類元素が配列した、単原子層近藤格子 YbCu₂ について、走査トンネル顕微鏡(STM)及びトンネル分光測定を行い、低次元系における近藤効果による重い電子形成過程を原子スケールで明らかにすることを目的とする。

2. 研究内容と成果

研究開始初年となる本年は、試料の YbCu₂ を作製する環境整備と電子状態観測に取り組んだ。これまで申請者らが確立した YbCu₂ の作製手法では、長時間測定が要求される STM では超高真空中(10⁻⁹ Pa 程度)であっても試料劣化が避けられず計測が困難であることが分かった。そこで、試料作製手順を改善することで 10 時間以上の長い寿命を持つ安定した試料表面を実現する条件を探索した。また、本研究では極低温環境での安定した測定が要求されるため、液体ヘリウムを用いた冷却システムの構築に取り組んだ。

STM 装置の成膜および測定の整備と並行して、相補的な情報となる重い電子状態のマクロスコピックな情報を得るために、放射光を励起光源とした角度分解光電子分光 (ARPES) により電子状態観測を行った。その結果、局所的な Yb 4f 軌道と主に Cu *sp* 軌道から構成される伝導バンドが低温において混成し、重い電子状態を形成することがわかった。放射光を用いて励起光エネルギーを掃引した ARPES 測定を行うことで、混成バンドは表面垂直方向に分散を持たない二次元電子状態であることを確認した。これは、単原子層物質である本物質の表面原子構造とよく対応する。さらに、フェルミ準位近傍に存在する近藤共鳴ピークと呼ばれる準粒子ピークが温度低下とともに強度が増大し、ピーク位置がシフトすることを見出し、重い電子状態が 30K 程度で出現することを実験的に明らかにした。以上の結果より、本物質が単原子層近藤格子であること明確に示す実験的結果が得られた。

ARPES により観測された近藤共鳴ピークは、トンネル分光により原子スケール一分

解して計測することができる。そこで今後は、STM による原子スケールでの構造解析とトンネル分光による局所電子状態の同時計測によって、単原子層近藤格子における重い電子状態の形成過程をミクロスケールで解明する。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

T. Nakamura, H. Sugihara, Y. Chen, R. Yukawa, Y. Ohtsubo, K. Tanaka, M. Kitamura, H. Kumigashira, S. Kimura Nat. Commun. 14, 7850 (2023).

<国際・国内会議>

- T. Nakamura, H. Sugihara, Y. Chen, R. Yukawa, Y. Ohtsubo, K. Tanaka, M. Kitamura, H. Kumigashira, S. Kimura, Low-Energy Electrodynamics in Solids 2023 (LEES 2023), Sankt Pölten, Austria, Two-dimensional heavy fermion in monoatomic layer Kondo lattice YbCu₂/Cu(111), 2023 年 6 月 25 日~30 日 (国際会議)
- 杉原 弘基、中村 拓人、陳 奕同、湯川 龍、大坪 嘉之、田中 清尚、北村 未歩、組頭 広志、木村 真一、第 37 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、YbCu₂/Cu(111)単原子層合金における重い電子状態、2024 年 1 月 10 日~12 日

<産業財産権>

- 該当なし

光触媒を用いる実用的合成へ向けた反応機構解析

Reaction mechanism analysis for practical synthesis using photocatalysts

吉田寿雄・京都大学・人間・環境学研究科・教授

吉田朋子・大阪公立大学・複合先端研究機構・教授

Lee Gunik・名古屋大学・大学院工学研究科・M2

熊谷 純・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

白金添加酸化チタン(Pt/TiO₂)光触媒による酢酸(CH₃COOH)からメチルラジカル(•CH₃)の生成が報告されており¹⁾, Zou 等は同反応を適用してベンゼンの直接メチル化に成功している²⁾. 一方, 酢酸以外のカルボン酸(R-COOH)を同光触媒反応に用いた場合, 酢酸の場合と同様な R•ラジカルの生成の有無や, 生成ラジカルの反応性に関しては報告例がない. 本研究では, 炭素ラジカルとの反応性に優れる DBNBS (3,5-dibromo-4-nitrosobenzenesulfonic acid sodium salt)をスピントラップ剤として用い, Pt/TiO₂ 光触媒と C_nH_{2n+1}COOH (*n* = 1~3, 5~7, 11)との反応で生じるラジカルを捕捉して ESR 測定を行った. 得られたスペクトルを Easyspin でシミュレーションし³⁾, 捕捉ラジカル種の同定および DBNBS スピンアダクトのラジカル濃度を求め, それらの生成機構について考察したので報告する.

2. 研究内容と成果

- ・ パイレックス試験管に Pt を 0.1 wt%添加した酸化チタン光触媒 (Pt/TiO₂)を 10 mg 導入してシリコンキャップで密封後, 注射針を用いて試験管内に Ar ガスをパージしながら光照射し, 触媒表面の有機物を除去した. その後, 超純水 0.6 mL とアセトニトリル (MeCN) 0.4 mL の混合溶媒, 基質のカルボン酸 (10 mM), DBNBS (10 mM)を試験管に導入し, 混合溶液を攪拌子で攪拌 (rpm = 800)しながら, 光照射した($\lambda > 350$ nm, 10 min). 光照射終了後の懸濁液を遠心分離 (10,000 rpm, 5 min)し, 上澄み溶液を ESR 水溶液セルに入れ, ESR 測定を行った. スピンアダクトの濃度は, 濃度既知の TEMPO 溶液を標準試料とし, 同時に測定している Mn²⁺の信号を感度指標として ESR スペクトルの二重積分値から求めた.
- ・ 各カルボン酸から生成した 1 級・2 級ラジカルの DBNBS スピンアダクトのラジカル濃度を Fig. 1 に示した. 酢酸およびプロピオン酸 (*n* = 1, 2)を用いた場合, 1 級のアルキルラジカルを捕捉した DBNBS スピンアダクトの信号を観測した. *n* = 3 以上のカルボン酸では, 1 級と 2 級ラジカルのスピアダクトの信号を観測した. カルボン酸の直鎖が長くなるほど, 捕捉できたアダクトの濃度は増加したが, 1 級ラジカルのアダクトの割合は減少していった.

- ・アルキルラジカルは Pt/TiO₂ 光触媒によるカルボン酸の一電子酸化反応による脱炭酸反応 ($R\text{-COOH} \rightarrow R\cdot + \text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^-$) により生成したと考えられ、最初に生成するのは 1 級ラジカルである。 $n = 3$ 以上のカルボン酸においては、生成した 1 級ラジカルの水素転移により 2 級アルキルラジカルが生成したと思われる。

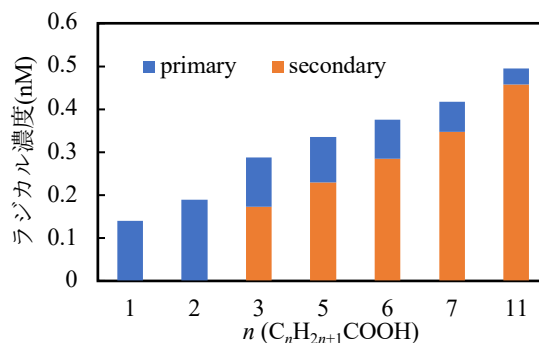


Fig.1. 各カルボン酸から生成した 1 級・2 級ラジカルの DBNBS スピンアダクトのラジカル濃度

- ・この系においては、生成したアルキルラジカル同士の再結合および DBNBS との反応には反応障壁はほぼないと考えられるため、スピニアダクトの濃度は、アルキルラジカルの拡散律速で決まると考えられる。カルボン酸のアルキル鎖が長いほど捕捉濃度が高くなったことは、生成ラジカルの溶液内の拡散速度が遅く、ラジカル同士の再結合よりも DBNBS との反応頻度が高くなったためと考えられる。一方、 $n = 3$ 以上で 2 級ラジカルアダクトの割合が 1 級のそれより大きいことは、DBNBS と反応する前に、2 級ラジカルへと転移していくためと解釈される。
- ・現時点では各アルキルラジカルと DBNBS の拡散速度を定量評価できていないが、それらがわかれば、1 級から 2 級ラジカルへの転移速度を求められる可能性を示すことができた。

References

- 1) Y. Nosaka, M. Kishimoto, J. Nishino, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10279-10283 (1998).
- 2) K. Zou, A. Yamamoto, H. Yoshida. *Cat. Today*, **425**, 114345 (2024).
- 3) S. Stoll, A. Schweiger, *Biol. Magn. Reson.* **27**, 299-321 (2007).

【研究成果の公表状況】

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

- ・ K. Zou, A. Yamamoto, H. Yoshida. *Cat. Today*, **425**, 114345 (2024).

<国際・国内会議>

- ・ Gunik Lee, Hisao Yoshida and Jun Kumagai, Intermediate radicals for photocatalytic reactions of carboxylic acids with Pt/TiO₂, ICMASS2023, Nagoya Univ., Dec. 1-3, 2024.
- ・ LEE, Gunik, ZOU, Kexin, 吉田 寿雄, 熊谷 純, スピントラップ法による Pt/TiO₂ 光触媒カルボン酸脱炭酸反応の解析, 第 133 回触媒討論会, 横浜国立大学, 2024 年 3 月 18 日～19 日.

希土類含有層状複水酸化物の陰イオン種に応答する発光の機構解明

Elucidation of mechanism of photoluminescence in response to anionic species in rare-earth doping layered double hydroxide

笹井 亮・島根大学・大学院自然科学研究科・教授
 藤村卓也・島根大学・大学院自然科学研究科・助教
 熊谷 純・名古屋大学・未来研・准教授

1. 研究目的

研究代表者らは、有害陰イオンを除去できる物質である層状複水酸化物の水処理材料化に関する研究をこれまで続けてきた。その研究の中で、 $[\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2]\text{Cl}_{1/3} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 中の Al の一部を発光性希土類イオン Tb^{3+} に同形置換した層状複水酸化物の発光性が層間陰イオン種に応じた発光性を示すことを見出した[1]。この現象は、従来の希土類固体発光材料のように結晶場理論で簡単に説明できるものではなく、新しいタイプの環境応答性発光材料として期待できるものである。しかし、この系における希土類発光の応答機構はいまだ明らかになっていない

本研究では、様々な陰イオン種を保持した層状複水酸化物中の Tb^{3+} の ESR スペクトルを暗所ならびに紫外線照射下で極低温から高温まで温度を変化させながら測定することで、 Tb^{3+} 等の電子状態に関する情報を得ることで、その機序の解明につなげることを目的とする。

2. 研究内容と成果

反応溶液 ($[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Al}^{3+}]:[\text{Tb}^{3+}]:[\text{hexamethylenetetramine}] = 100:49.5:0.5:175 \text{ mmol/L}$) を 140°C で 24 時間の水熱処理により、炭酸アニオンを有する $\text{TbLDH}(\text{CO}_3^{2-}\text{-TbLDH})$ を合成した。塩素アニオンを有する $\text{TbLDH}(\text{Cl-TbLDH})$ は $\text{CO}_3^{2-}\text{-TbLDH}$ を NaCl -酢酸緩衝液法で脱炭酸して合成した [2]。これら TbLDHs について、 $5.6\sim 20 \text{ K}$ の極低温で電子スピン共鳴法 (ESR) 測定する事により、 Tb^{3+} の状態の違いを調べることにした。

図 1 に 5.5 K で測定した $\text{CO}_3^{2-}\text{-TbLDH}$ (左)と Cl-TbLDH (右)の ESR スペクトルを示した。 Tb^{3+} の ESR 吸収は、 $0\sim 100 \text{ mT}$ にかけてブロードに現れる[3]。 $\text{CO}_3^{2-}\text{-TbLDH}$ は、 5.5 K では Tb^{3+} のピークが非常に小さく、光照射(超高压水銀灯全光)前後で顕著な違いは見られなかった。一方、 Cl-TbLDH においては、 5.5 K で光照射するとその Tb^{3+} のピークは 83%減少した。しかし、 10 K まで昇温した後に 5.5 K で ESR 測定を行うと、 Tb^{3+} のピークは照射前の 96%まで回復し、 50 K ではほぼ完全に元に戻った。従って、 Cl-TbLDH においては、 Tb は Tb^{3+} の状態であることが安定であるものの、光励起されると 5.5 K では還元状態になること、また、 10 K 程度の熱エネルギーで還元状態から Tb^{3+} の状態に戻る事が示唆された。昨年度までの ESR 測定は 7.0 K までしか行っていなく、 $\text{CO}_3^{2-}\text{-TbLDH}$ においても Tb^{3+} のピークは明瞭に確認できていたのに対し、 5.5 K では殆ど観測できなくなった。 $0\sim 100 \text{ mT}$ 付近の g 値が 20 以上ともなる Tb^{3+} のピークは、室温では緩和速度が

速すぎてピークがブロードアウトするが、極低温ではピークが観測できないことは考えにくい。そこで、ESR の測定温度を 5.5～20 K で測定する事により、 Tb^{3+} のピークの測定温度依存性を調べることにした(図 2)。その結果、測定温度が高くなるほど Tb^{3+} のピークが現れてくることがわかった。従って、 CO_3^{2-} -TbLDH 中の Tb の状態は、10 K 以下になると温度が下がるほど Tb^{3+} ではない還元状態となっていくことがわかった。このことは、磁性測定結果で CO_3^{2-} -TbLDH の磁化率 χ と測定温度の積が、10～2 K と降温すると下がっていく結果と符合している。従って、両サンプルの最安定状態は、 CO_3^{2-} -TbLDH は Tb^{3+} が還元された状態、 Cl^- -TbLDH においては Tb^{3+} の状態であることがわかった。

室温における発光特性は、 CO_3^{2-} -TbLDH の方が Cl^- -TbLDH より 2 倍程度発光強度が高い。その結果と、今回、10 K 以下で見つかった Tb^{3+} の安定状態の違いとの相関関係については、簡単に結び付けることは難しいが、今他の分光測定結果とも組み合わせる更に検討する予定である。

References

- [1] M. Takao, et al., The 4th Asian Clay Conference (ACC2020) (2020).
- [2] N. Iyi and T. Sasaki, J. Colloid Interface Sci. 322, 237-245 (2008).
- [3] M.R. Gafurov, V.A. Ivanshin, I.N. Kurkin M.P. Rodionova, H. Keller, M. Gutmann and U. Staub, J. Mag. Reson. 161, 210-214 (2003).

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ Ryo Sasai, Kaoru Oota, Kohei Makishima, Takuya Fujimura, Chikako Moriyoshi and Jun Kumagai, Luminescence Properties of Tb-Doped Layered Double Hydroxide with Various Anion Species, ICMaSS2023, Nagoya Univ., Dec. 1-3, 2023.

<産業財産権>

- ・ 特になし

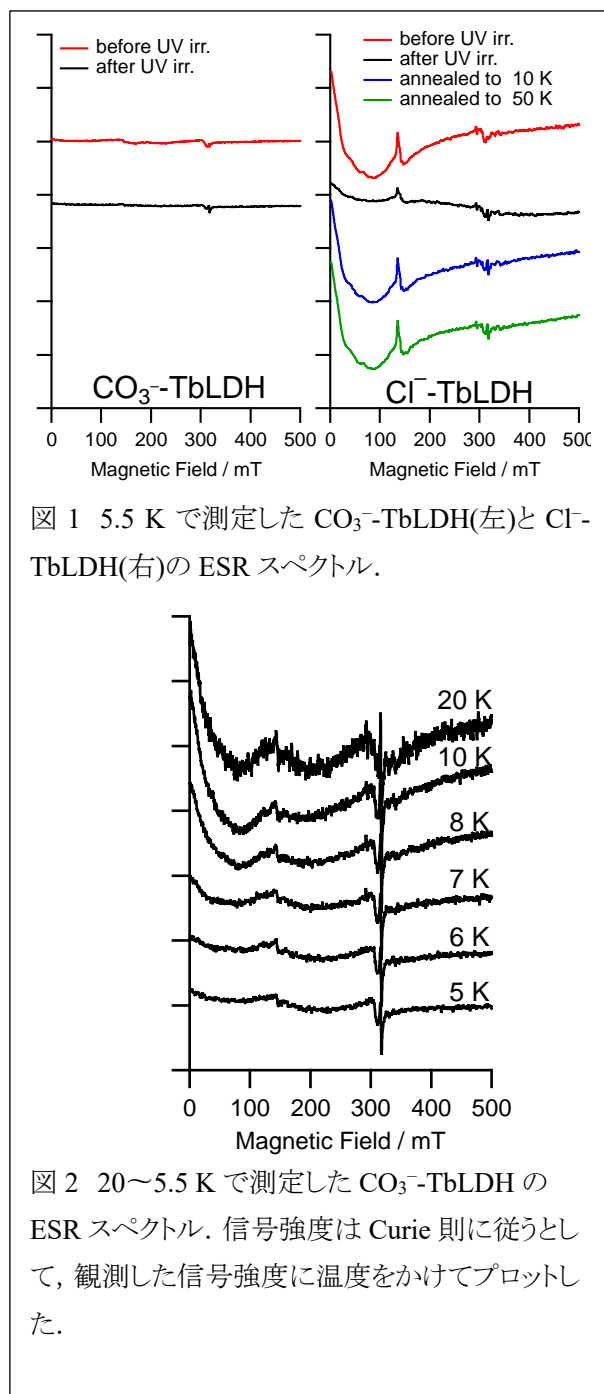


図 1 5.5 K で測定した CO_3^{2-} -TbLDH(左)と Cl^- -TbLDH(右)の ESR スペクトル。

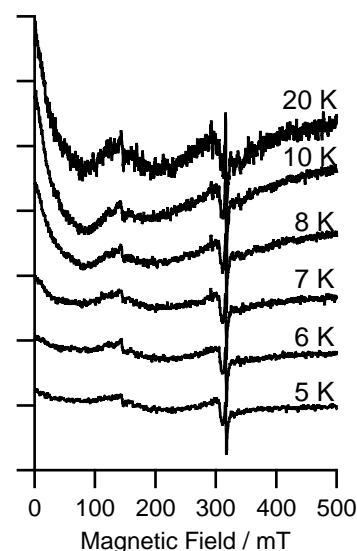


図 2 20～5.5 K で測定した CO_3^{2-} -TbLDH の ESR スペクトル。信号強度は Curie 則に従うとして、観測した信号強度に温度をかけてプロットした。

酸炭窒化ホウ素蛍光体薄膜の気相成長と光学特性制御

Vapor-phase growth of boron carbon oxynitride phosphor films with
tunable optical property

且井宏和・産業技術総合研究所・マルチマテリアル研究部門・主任研究員
原田勝可・名古屋大学・未来材料・システム研究所・客員教授
熊谷 純・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

高品質な六方晶窒化ホウ素 (BN) 結晶が高圧合成で作製され、深紫外域での強い発光現象が報告されて以来、広いバンドギャップに由来した電氣的・光学的物性が明らかにされてきた。BN に酸素と炭素を加えた BCNO は、フォトルミネッセンス (PL) 示す希土類フリーな蛍光材料として着目され、これまで可視域から近紫外外に及ぶ幅広い発光波長を示す BCNO 粉体が作製されてきた。BCNO 蛍光体は、六方晶 BN の積層構造が無秩序化された乱層構造 (t-BN) であることや、B-C-N-O 組成が蛍光特性に著しく影響することが報告されてきたが、組成や構造が均質な薄膜や単結晶は作製されていない。BCNO の構造や組成と蛍光特性の相関や発光機構を明らかにするため、本研究では BCNO 蛍光体の薄膜プロセスを構築することを目的とした。我々はこれまで、炭窒化ホウ素 (BCN) 膜の熱処理により BCNO 蛍光体の形成を捉え、昨年度にはアルキルアミノ系原料を用いたレーザー化学気相析出 (CVD) により BCNO 薄膜蛍光体が気相成長することを明らかにしてきた。また、気相成長中に導入する酸化ガスが BCNO 組成に及ぼす影響を調べ、元素組成と発光特性の相関を調べるとともに、BCNO 薄膜蛍光体の気相成長における酸化ガス条件の最適化を行った。本年度は、成膜温度が BCNO の結晶性や元素組成、化学結合状態、蛍光特性に及ぼす影響を調べた。

2. 研究内容と成果

BCNO 薄膜蛍光体の作製はコールドウォール式レーザーCVD 装置を用いた。BCNO 原料には Tetrakis(dimethylamino)diboron (TDMAB, $C_8H_{24}B_2N_4$; Oakwood Chemical) を用いた。TDMAB 液体原料をバブリング式の原料容器内で***°C に加熱し、その蒸気を Ar キャリアガス (流量: $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) により CVD 反応炉に輸送した。また、酸化ガスとして*** (流量: $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) を別配管から反応炉に輸送した。Si (100)基板 (10 × 10 mm, 厚さ 0.5 mm) は反応炉内の加熱ステージ (537 K) に設置した。基板表面にはファイバーレーザー (波長: 1080 nm, 最大照射出力 500 W, 照射スポット約 30 mmφ) を照射し、レーザー強度を調整することにより基板の表面温度 (成膜温度; T_{depo}) を*** – ****°C とした。成膜中の炉内圧力は 200 Pa とし、成膜時間は 1800 s とした。得られた BCNO 膜の結晶構造と電子結合状態は X 線回折法 (XRD)、X 線光電子分光法 (XPS)、得られた BCNO 膜の結晶構造と組成は X 線回折法 (XRD)、X 線光電子分光法 (XPS)

により調べた。蛍光特性は蛍光分光高度計により励起および発光スペクトルを測定した。

$T_{\text{depo}} = ***-****^{\circ}\text{C}$ で成膜した BCNO 膜の白色光およびブラックライト (BL) 照射下における外観写真を図 1 に示す。 $T_{\text{depo}} = ***^{\circ}\text{C}$ では成膜速度が遅いため BCNO の膜厚が薄く、PL は確認できなかったが、*** $^{\circ}\text{C}$ では若干ではあるが発光が視認でき、**** および**** $^{\circ}\text{C}$ では明確な蛍光が視認された。さらに高温の**** $^{\circ}\text{C}$ では、蛍光は視認できなかった。 $T_{\text{depo}} = ****^{\circ}\text{C}$ で得られた BCNO 薄膜蛍光体は、蛍光分光高度測定により励起光*** nm で 390–580 nm の複数の発光バンドを示すことがわかった。 $T_{\text{depo}} = ****$ および**** $^{\circ}\text{C}$ で成膜した BCNO 膜の XRD 図形を図 2 に示す。 $T_{\text{depo}} = ****^{\circ}\text{C}$ で成膜した BCNO 薄膜蛍光体では $2\theta = 25-26^{\circ}$ (t-BN 002) および $43-44^{\circ}$ (t-BN 100 および 101) に幅広い回折ピークがみられた一方、 $T_{\text{depo}} = ****^{\circ}\text{C}$ では比較的鋭い回折ピークが認められた。このように $T_{\text{depo}} = ****^{\circ}\text{C}$ で得られた低結晶性の BCNO 膜は PL を示すが、 $T_{\text{depo}} = ****^{\circ}\text{C}$ では比較的結晶性は高いが PL を示さない BCNO 薄膜であることがわかった。 $T_{\text{depo}} = ****$ および**** $^{\circ}\text{C}$ で成膜した BCNO 膜の XPS による元素組成を図 3 に示す。B および N が主組成であり、C および O の存在も確認された。**** および**** $^{\circ}\text{C}$ で組成はほぼ同一であった。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Hirokazu Katsui, Katsuyoshi Harada, Jun Kumagai, Zheng Liu and Mikinori Hotta, Thin-film preparation of boron carbon oxynitride phosphor by chemical vapor deposition, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023 (ICMaSS2023), Nagoya University, Japan, Dec. 1-3, 2023 [Poster]
- Hirokazu Katsui, Kazuya Shimoda, Katsuyoshi Harada, Jun Kumagai, and Mikinori Hotta, Non-oxide composite films with tunable mechanical properties by laser chemical vapor deposition, MRM2023, Kyoto, Japan, Dec. 11-16, 2023 [Invited]
- 且井 宏和, 化学気相析出とレーザーを利用したオンデマンドなセラミックスコーティング, 2023 年度 第 1 回 ADCAL セミナー, JFCA 会議室/ハイブリッド, 2023 年 6 月 29 日

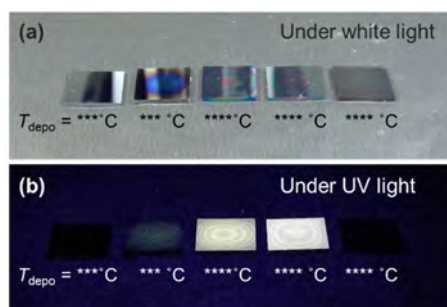


図 1 レーザーCVD により Si 基板上に成膜した BCNO 薄膜の白色光下(a)および BL 下(b)の外観写真

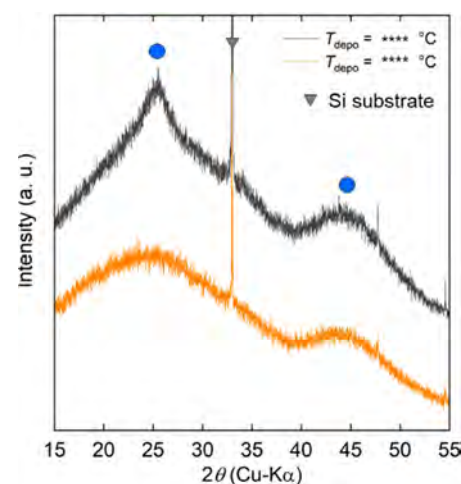


図 2 $T_{\text{depo}} = ****$ および**** $^{\circ}\text{C}$ で成膜した BCNO 膜の XRD 図形

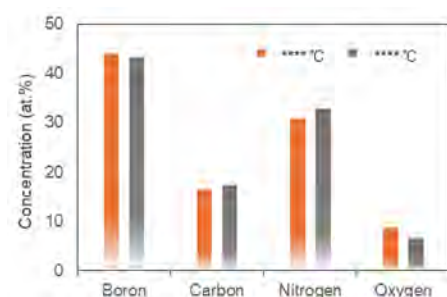


図 3 $T_{\text{depo}} = ****$ および**** $^{\circ}\text{C}$ で成膜した BCNO 膜の元素組成

ポリマーコンポジットの精密設計に向けた

メソポーラスシリカナノ粒子のメソ構造解析

Pore structural evaluation of mesoporous silica nanoparticles toward precise design of
polymer composite

下嶋敦・早稲田大学・理工学術院・教授

山本瑛祐・名古屋大学・未来材料システム研究所・助教

1. 研究目的

本研究課題では様々なポリマーの中でも、ポリジメチルシロキサン(PDMS)の高機能化に向けてメソポーラスシリカナノ粒子(MSNs)との複合体化に着目し、PDMSの機能を最適に引き出すための複合条件を見出すべく、MSNsのメソ構造の詳細な評価を実施する。ポリマー鎖が絡み合った物理架橋点を多く含むポリマーは一般的な化学架橋型ポリマーに比して数倍高い強度を有することが報告されている。そのため、MSNsの内部を貫通して複合化したPDMSは、MSNsがメソスケールの物理架橋点として作用することで、従来のPDMの欠点である機械的強度の低さを克服したコンポジットとなる可能性がある。しかし、我々の開発したMSNs自体のメソ細孔はいまだに詳細な構造が解明されておらず、PDMSとの複合体化に向けた設計指針を構築することが困難である。本研究は、従来型のポリマーコンポジットを凌駕する機械的強度を有するシリコーン樹脂を創製するべく、その根本となるMSNsの構造を解明し、精密設計基盤の確立を目指すものである。これにより、従来のシリコーン樹脂では到達しなかった高機能化と高耐久性を両立した、革新的省エネルギーを実現する材料を創製するための礎となる科学を創出する。本年度は、複合体構築の基盤技術を構築するべく、MSNsのメソ構造を電子顕微鏡により評価した。

2. 研究内容と成果

研究成果：メソポーラスシリカナノ粒子のトモグラフィ観察

粒径<30 nmの分散安定性の極めて高いMSNsは (Chem. Commun. 2009)、コロイドとしての性質を生かして様々な複合体構築に活用される。本年度は、電子顕微鏡を利用したトモグラフィ像の撮影により、そのメソ構造解析を進めた。これまでに、メソポーラスシリカナノ粒子は3nm程度の細孔を有することが明らかになっている。しかし、粒子内部での詳細な細孔構造はいまだに不明瞭であり、粒子内部での細孔連結性など、種々材料合成に向けた鍵となる情報が得られていなかった。その一方で、電子線トモグラフィによるナノ材料の構造解析は、ナノ材料の内部構造を評価する上で非常に強力なツールとなりつつある。そこで、本年度はメソポーラスシリカナノ粒子を対象に、電子線トモグラフィ法による細孔構造の評価を実施した。

メソポーラスシリカナノ粒子は、表面をトリメチルシリル化したのちに 20 nm 程度の支持膜上(コロジオン膜)にマウントし、TEM 観察に利用した。200kV などの一般的な加速電圧を用いて電子線トモグラフィーを実施したところ、観察途中で構造の変化が見られたため、80kV の低加速電圧測定を実施した。しかし、低加速電圧測定であっても、電子線トモグラフィー測定のために傾斜角度を細かく変化させて測定を実施すると、サンプルへの長時間電子線照射に由来するダメージが観測された。そこで、さらに傾斜角度を 10° ずつ大きく変化させて測定することで、投影方向数および測定時間を大幅に減らした撮影を実施し、サンプルへの

ダメージを軽減した。通常、傾斜角度を 10° ずつ変化させた場合には、三次元画像構築には十分な情報量が得られないが、本研究では Iterative Series Reduction (ISER)による画像構築法を活用することで、三次元像構築に成功した(図 1)。MSNs の内部構造は、支持膜由来のバックグラウンドノイズのために不明瞭となったが、細孔は粒子内部で連結している様子が見て取れた。このような粒子内部の連結穴を利用することで、この MSNs は PDMS と複合化した際に、メソスケールの物理架橋点として作用することができると期待される。今後、バックグラウンドとなる支持膜の膜質を改善することで、三次元画像のさらなる明瞭化が期待される。

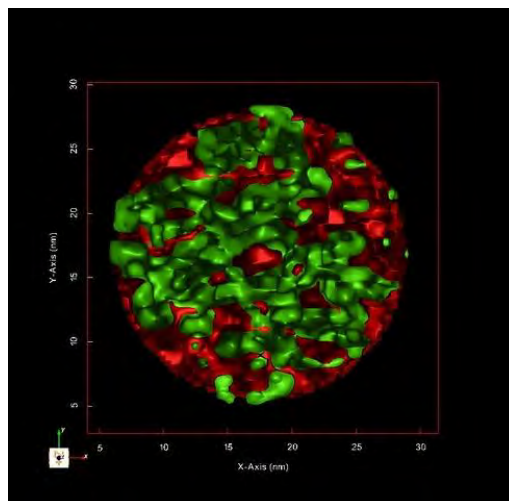


図 1 メソポーラスシリカナノ粒子の三次元トモグラフィ像 (緑: シリカ部分, 赤: 空隙部分)

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞

- ・ 該当なし

＜国際・国内会議＞

- ・ Yuki Saito, Yoshiaki Miyamoto, Rika Uchida, Takamichi Matsuno, Eisuke Yamamoto, Kimitaka Higuchi, Minoru Osada, Atsushi Shimojima, Design of silicone-based elastomers using mesoporous silica nanoparticles as cross-linkers of polydimethylsiloxane, International sol-gel conference 2024.

＜産業財産権＞

- ・ 該当なし

細孔構造を制御したナノ多孔質酸化インジウムスズの作製

Preparation of nanoporous indium tin oxides with controlled porous structure

松野 敬成・早稲田大学・理工学術院・講師（任期付）
山本 瑛祐・名古屋大学・未来材料システム研究所・助教

1. 研究目的

熱電変換材料は熱を利用して電気を作り出せるため、廃熱の有効な利用方法として注目されている。大気中で安定かつ低毒性の金属酸化物の活用が望ましいが、熱電変換性能が低いことが課題である。性能を向上させる方法の一つとして、ナノ細孔の導入による熱伝導率の低減は、組成に依らないため有用である。ナノ細孔を有する熱電変換材料の設計指針を確立するためには細孔構造と熱・電気伝導率の相関を明らかにすることが重要である。そこで、本研究では導電性の金属酸化物として酸化インジウムスズ(ITO)をモデルとし、細孔径を制御したナノ多孔質 ITO を合成して熱・電気伝導率について調査することを目指す。ナノ多孔質化に伴って熱伝導率だけでなく電気伝導率も大幅に低下することが知られており、細孔径や空隙率、細孔壁厚さをナノメートルスケールで調整することで電気伝導率の低減を抑制し、熱伝導率の選択的な低減を実現することが理想である。物性値と細孔構造の比較のためにはナノ多孔体の精密合成と細孔構造の正確な評価が重要であり、今回は FIB-SEM による多孔体の内部構造の分析・3D モデル化を試みた。

2. 研究内容と成果

本研究ではナノ多孔質 ITO の細孔構造を制御する合成方法を検討し、得られたナノ多孔体の細孔構造分析を行った。規則細孔を有するシリカナノ多孔体を鋳型に用いてナノ細孔中に ITO を析出させ、塩基処理によってシリカを除去することでナノ多孔質 ITO を作製した。シリカナノ多孔体には球状シリカナノ粒子の集積体を用いた。次に、ナノ多孔質 ITO を結晶成長させることで細孔壁厚さや細孔径、空隙率を調整するために、細孔内に ITO 前駆体を含浸して密閉容器内で加熱し、焼成して試料を得た。

作製したナノ多孔質 ITO は球状細孔が fcc 配列した構造であり、粒径は数 μm 程度であった。通常の SEM 観察では粒子表面にナノ粒子の凝集体の形成が確認され、粉末 XRD 測定からは酸化インジウムに帰属可能なピークのみを観測したことから、ITO ナノ粒子が形成したことが示唆された。ナノ粒子が細孔外部でのみ析出したか確認するためには多孔体の粒子内部まで可視化する手段が必要となる。そこで、FIB-SEM によりナノ多孔体をエッチングしながら SEM 像を取得することで、試料内部のナノ構造を観察した。また、3D モデルを作製することでナノ構造の可視化も行った。

結晶成長操作を行った ITO ナノ多孔体に対して、収束イオンビームを 1 μm 四方の範囲に照射することでエッチングし、SEM 像を取得した。一回に 5 nm 程度エッチングし

て SEM 像の取得を行い、合計 200 回の画像取得を行った。これにより粒子内部のナノ構造を約 1 μm に渡って断続的に観察することができた。その結果、多孔体の内部ではシリカが除去されずに残存していることが確認された(Figure 1 左)。表面から数百 nm 程度のシリカは除去されて球状細孔が形成していた。また、細孔壁の表面にはナノ粒子が析出しており、細孔内部にもナノ粒子が存在していることが分かった(Figure 1 右)。細孔同士を繋ぐ連結孔に粒子が析出し、一部で細孔が閉塞されている様子も観察された。ナノ粒子が確認できない多孔体粒子も存在しており、前駆体が全ての粒子に均一に導入されていない可能性が考えられる。以上の結果より、不均一ではあるが、ITO ナノ多孔体の内部まで ITO ナノ粒子が形成したことが示唆された。細孔壁の均一な成長は観察されなかったものの、本手法によって目的である ITO ナノ多孔体の空隙率の調整が実現できる可能性がある。また、シリカが残存した部分では取得した SEM 像から 3D モデルを作製することができ、ナノ構造を可視化することができた。今後はシリカを完全に除去する方法や、ITO の結晶成長方法を検討することで細孔壁厚さや細孔径、空隙率の調整を進める。作製した試料を用いて熱・電気伝導率を評価することで、ナノ構造との相関を理解することを目指す。

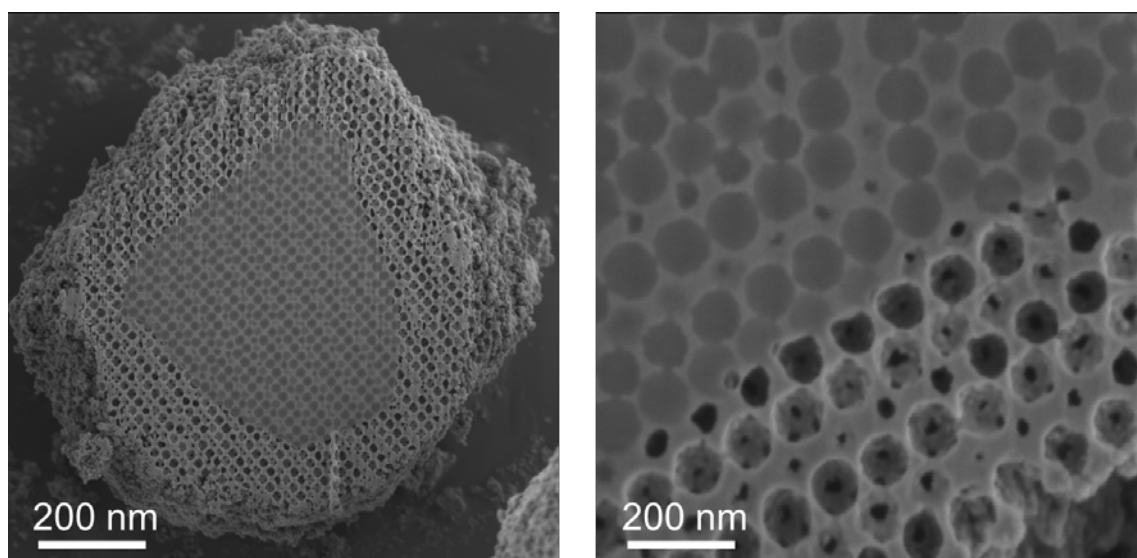


Figure 1. ナノ多孔質 ITO の FIB-SEM 像.

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞

・ なし

＜国際・国内会議＞

・ なし

＜産業財産権＞

・ なし

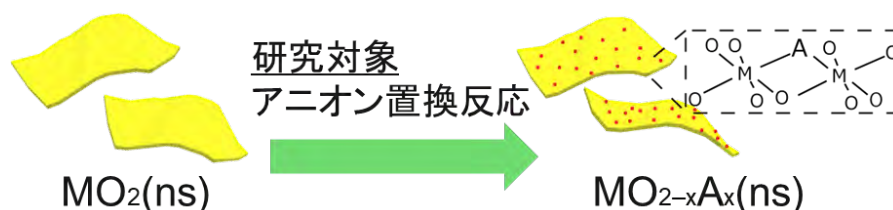
非貴金属系導電性酸化物ナノシートの作製と 電気化学キャパシタへの応用

Preparation of non-noble metal oxide nanosheets with high electrical conductivity
and its application to electrochemical capacitor

研究代表者 村松 佳祐・信州大学・先鋭材料研究所・助教（特定雇用）
研究所担当教員 山本 瑛祐・名古屋大学・未来材料システム研究所・助教

1. 研究目的

本研究課題では、電気化学キャパシタの活用範囲の拡大を展望し、酸化物ナノシートのアニオン種の制御を通じてナノシートを機能設計する研究構想を提案している。全ての原子が表面に露出したシート状のナノ物質（＝ナノシート）は電気化学キャパシタの電極材料として理想的なナノ材料であるが、これまで高い電子伝導性を有し化学的に安定な酸化物ナノシートは貴金属系（Ru や Ir）酸化物に限定されており、資源量やコストの観点から大量導入には限界があった。そこで、非貴金属元素から構成される導電性酸化物ナノシートの作製に向け、「ナノシート中の骨格アニオンを別のアニオンで置換する組成制御法 (Scheme 1)」の開発による酸化物ナノシートの導電性向上を目的とし、研究を推進している。



Scheme 1 本研究課題の研究対象の概念図

2. 研究内容と成果

アニオン置換型酸化物ナノシートの合成法確立と電気化学キャパシタへの応用展開を目指し、酸化物ナノシートや層状（水）酸化物へのソフトな硫化反応を検討している。本年度は層状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と硫黄源との間で進行する硫化反応に着目し、以下のように合成実験を推進した。

【実験方針】

アニオン置換に用いる硫黄源として、bis(trimethylsilyl)sulfide $((\text{TMS})_2\text{S})$ を選択した。この化合物は有機合成におけるカルゴゲナイト源や金属硫化物系微粒子の合成に使用される silylchalcogenides の一つである (Chem. Mater. 2013, 25, 1233.). 昨年度までの検討により、層状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を前駆体とした場合に温和な条件下で硫化が進行することを見出しており、引き続き硫化後の生成物の分析を通して $((\text{TMS})_2\text{S})$ を用いた硫化反応の有効性を評価した。

【実験方法】

ニッケル塩水溶液に NaOH を添加し加熱することで、水酸化ニッケルナノ結晶 ($\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$) を得た。一定量の $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ 粉末に対して、trioctylphosphine (TOP) を溶媒として加え、所定量の $((\text{TMS})_2\text{S})$ を窒素雰囲気下で添加したところ、 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ は徐々に青緑色から黒色へ変化した。一定時間常温でかくはんした後、懸濁した反応後の $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ を遠心分離により沈殿させ、ヘキサンで洗浄し、減圧下で乾燥することで生成物 ($\text{S-Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$) を得た。

【実験結果】

生成物の XRD パターンの全てピークは β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に帰属され、反応前後で新たなピークは出現しなかった(Fig. 1A)。反応前の $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ は粒形 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(Fig. 1B)。一方、 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ は青緑色粉末であるのに対して(Fig. 1C(a))、 $\text{S_Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ は青みがかった灰色粉末として得られた(Fig. 1C(b))。

$\text{S_Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ の XPS スペクトルから、 $\text{S}2\text{p}$ 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 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では S 種が検出された(Fig. 2)。さらに EDS による定量分析により、 $\text{S_Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ の Ni に対する S の原子比率(S/Ni)は 5.0%と見積も

られた。この値は仕込み時の S/Ni 値である 60%を大きく下回っており、一部の $(\text{TMS})_2\text{S}$ のみが反応し NiS 系化合物へと変化したことを示している。ここで原料とした $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ (平均厚み 19 nm、積層周期 0.462 nm) を約 41 層積み重なった層状結晶と仮定すると、 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ 中の Ni に対する外表面のアニオンサイトの割合は 4.9%と見積もられ、 $\text{S_Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ の S/Ni とよく対応した。これらの結果は、 $(\text{TMS})_2\text{S}$ は $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ の外表面骨格中の Ni と反応し、NiS 系化合物を形成していることを示唆している。また、仕込み時の硫黄源の添加量をさらに増加させた場合には S/Ni に有意な変化は見られなかったのに対し、添加量を外表面のアニオンサイトの程度まで減少させると S/Ni が減少した。

以上より、 $(\text{TMS})_2\text{S}$ による層状化合物への硫化反応は、結晶表面のアニオン組成の制御に有効であることが明らかとなった。溶解を伴うことなく温和に硫化が進行することは、ナノシートへのアニオン置換において有利に働くと予想される。引き続きこの硫化反応の適用範囲や電気化学特性の評価を通して、アニオン組成制御に基づく物質設計法の確立に取り組んでいく。

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

- ・ 村松佳祐, 杉本渉, 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, 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, 2023 年 9 月 6 日～8 日。
- ・ 村松佳祐, 杉本渉, 層状金属水酸化物表面の局所的な硫化反応の開発, 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, 2023 年 9 月 15 日～16 日。
- ・ 村松佳祐, 杉本渉, 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, 表面技術協会関東支部第 102 回若手講演会, 琉球大学, 2023 年 9 月 19 日～21 日。

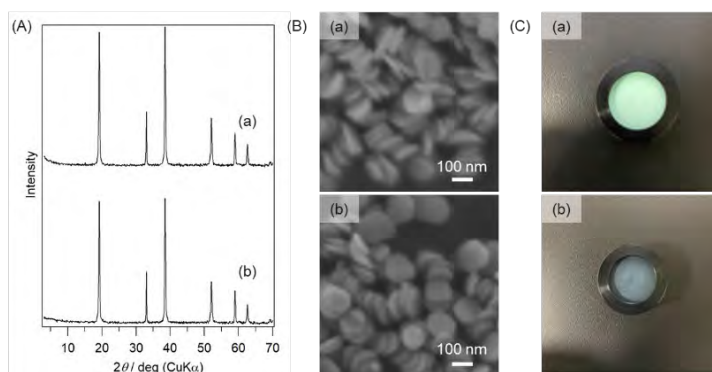


Fig. 1 硫化前後の(A) XRD パターン, (B) SEM 像, (C) 外観写真 ((a) $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ および(b) $\text{S_Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$).

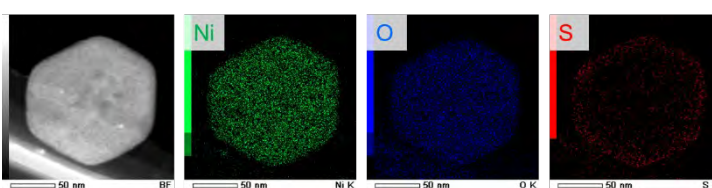


Fig. 2 $\text{S_Ni}(\text{OH})_2\text{nc}$ の STEM-EDS マッピング像。

水分解光触媒の劇的な活性向上を目指した新規修飾法の開発 Development of new modification methods aiming at remarkable improvement of photocatalytic activity for water splitting

加藤英樹・東北大学・多元物質科学研究所・教授
吉野隼矢・東北大学・多元物質科学研究所・助教
Hung Pei-Hsuan・東北大学大学院・工学研究科・博士 3 年
清宮亮汰・東北大学大学院・工学研究科・修士 2 年
山谷陽・東北大学大学院・工学研究科・修士 2 年
小林亮・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

光触媒による水分解は、太陽光水素製造の候補技術として興味を持たれている。しかしながら、水分解光触媒の太陽光エネルギー変換効率はまだまだ低いレベルにとどまっており、水分解光触媒の実用化を実現するためには革新的な効率向上が求められている。水分解光触媒研究は新しい光触媒探索により発展してきたが、この 10 年程は新しい光触媒開発による目覚ましい発展は見られていない。新規光触媒開発が重要な研究課題であることに変わりはないものの、革新的な高機能化を実現する新しい手法・方法論の確立が重要である。本研究は $\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_2/3\text{O}_2$ を用いた Z スキーム型水分解のメカニズムについて主に調べた。

2. 研究内容と成果

$\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_2/3\text{O}_2$ は 600 nm までの波長の光を利用できる水素生成光触媒であり、酸素生成光触媒である BiVO_4 と組み合わせた Z スキーム系を構築することで水分解が可能である。本年度は、高活性化のための知見を得るために反応メカニズムの解明に取り組んだ。 RuCl_3 からメタノール中での光電着による担持を行うと 100-200 nm の大きさで厚さが約 30 nm の特異的な Ru 助触媒を $\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_2/3\text{O}_2$ に担持される。 $\text{Ru}/\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_2/3\text{O}_2$ にさらに Cr_2O_3 を光電着により担持することで $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ を電子伝達剤とする Z スキーム水分解が進行した(Fig. 1)。 Cr_2O_3 を担持しない場合、反応初期に少量の水素と酸素生成が見られたものの、これらの生成はすぐに止まり継続的な水分解反応は進行しなかった。 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ru}/\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_2/3\text{O}_2$ を観察すると、微粒子の Cr_2O_3 が Ru 助触媒を覆うよ

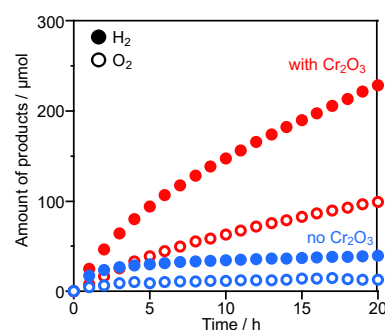
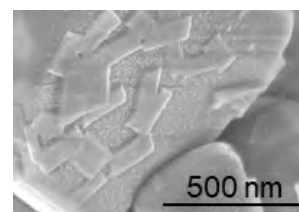


Fig. 1 SEM image of $\text{Ru}/\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_2/3\text{O}_2$ and Z-scheme water splitting.

うに担持されていることが確認された (Fig. 2)。FTO 電極を使用して $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{SO}_4$ を含む水溶液でサイクリックボルタモグラムを測定すると Co 錯体の可逆的な酸化還元に伴う電流が観測された。一方, Cr_2O_3 で修飾した FTO 電極では Co 錯体の可逆的な酸化還元に伴う電流は顕著に抑制され, Cr_2O_3 修飾が FTO 上での Co 錯体の酸化還元を抑制していることが明確に示された。 $\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ 表面自体には水素生成に活性がないため水素生成に Ru 担持は必要であるが, Ru は逆反応である $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ の還元も促進する。 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ru}/\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ では Ru 上に形成された Cr_2O_3 被膜により Co 錯体の Ru 助触媒へのアクセスが制限され, Ru 助触媒上での好ましくない逆反応, つまり $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ の電子による還元反応が効果的に抑制されることで Z スキーム型水分解が実現していることが解明された。一方で, $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ および O_2 の還元反応は $\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ の表面でも進行するために活性が低く抑制されていることも明らかとなり, 高活性化のためには水素生成活性点である Ru 助触媒上での逆反応抑制に加えて上での逆反応を抑制するための修飾が重要であることが示された。

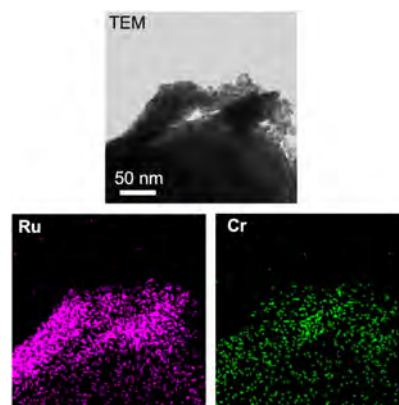


Fig. 2 TEM and EDS-mapping images of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ru}/\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$.

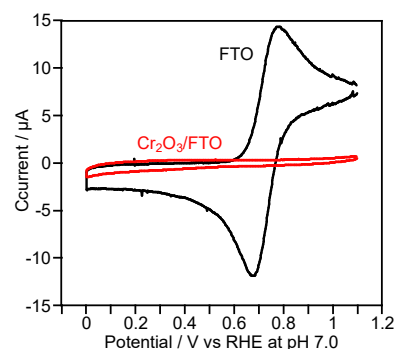


Fig. 3 Cyclic voltammograms of FTO and $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ measured with $\text{Co}(\text{bpy})_3\text{SO}_4$.

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- S. Yoshino, T. Kurutach, Q. Liu, T. Yamanaka, S. Nozawa, M. Kobayashi, H. Kumagai, H. Kato, Z-scheme water splitting utilizing $\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ as a hydrogen-evolving photocatalyst with photo-response up to 600 nm, *Sustainable Energy Fuels*, in press. DOI: 10.1039/d3se01622f

<国際・国内会議>

- H. Kato, T. Kurutach, Q. Liu, T. Yamanaka, S. Yoshino, M. Kobayashi, Redox mediated Z-scheme water splitting utilizing $\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ as H_2 -evolving photocatalyst, 31st International Conference on Photochemistry, Sapporo, 2023.7.23-28.
- Q. Liu, T. Kurutach, T. Yamanaka, S. Yoshino, M. Kobayashi, H. Kato, Application of $\text{CuLi}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ as a H_2 -evolving photocatalyst to Z-scheme water splitting, International Symposium for 80th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, 2023.9.8-10.
- 宮下智臣, 吉野隼矢, 小林亮, 加藤英樹, Z スキーム型水分解を目指した Fe_2O_3 への Ir 系助触媒担持, 第 133 回触媒討論会, 横浜国立大学, 2024 年 3 月 18~19 日.

銅イオンを賦活した新規酸化物系蛍光体の探索 Development of novel Cu ion activated oxide-based phosphors

研究代表者 稲熊宜之・学習院大学・理学部・教授
研究所担当教員 小林亮・名古屋大学・准教授

1. 研究目的

ZnS:Cu をはじめ一価の銅イオン Cu^+ をアクセプターとしてドーピングした硫化物蛍光体はドナー-アクセプター発光を示し、数多くの研究がおこなわれている。一方、酸化物系化合物では、Cu をドーピングした場合、硫化物に比べてアクセプターレベルが深いこと、また Cu は通常二価の状態が安定で一価の状態を安定化することが難しいことから、硫化物に比べてその研究例は少ない。しかし、Cu を賦活したリン酸塩が Cu^+ の s-d 遷移に起因し近紫外光励起により青色発光を示すという報告があり、酸化物系化合物は Cu^+ の s-d 遷移に基づく励起・発光を示す蛍光体の母体結晶の候補となり得る。酸化物系化合物において Cu^+ イオンを安定に存在させ、また新たな母体結晶を見出すことができれば、高い発光効率の実現、励起および発光波長の制御が可能になる。本研究では、このような背景を踏まえて、Cu を含む酸化物系蛍光体を探索・合成し、母体結晶中で Cu^+ イオンを安定化する手法を開発するとともに Cu^+ を賦活した酸化物系化合物の蛍光体材料としての可能性について明らかにすることを目的とする。

2. 研究内容と成果

母体となる酸化物系化合物の中で、報告のあるリン酸塩に着目した。これまで、Uehara ら[1]、Wanmaker ら[2]は、Cu を賦活した $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ または $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ が Cu^+ の s-d 遷移に起因し紫外光励起により青色発光を示すことを報告している。この中で Wanmaker ら[2]は Cu を賦活した $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ に対して Zn, Cd, Mg, Al など共添加することにより発光を観測し、発光スペクトルとともに報告している。さらに La を添加することにより $\lambda = 450 \text{ nm}$ の発光を示すと報告しているが、その記述があるのみで詳細は不明である。われわれは、 $2 \text{Sr}^{2+} = \text{La}^{3+} + \text{Cu}^+$ の電気的中性条件に従い 3 価の La の共添加が一価の Cu を安定化し、発光に寄与しているのではないかと仮説を立て、La を共添加した Cu 賦活リン酸ストロンチウム $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ の合成を行い、発光特性について調べている。

昨年度の研究において、La を共添加した $\text{Sr}_{3-2x}\text{La}_x\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0.075$) と La 添加していない $\text{Sr}_{3-y/2}\text{Cu}_y(\text{PO}_4)_2$ ($y = 0.0075$) の発光特性について調べた。その結果、La を共添加した試料は $\lambda = 445 \text{ nm}$ 付近に極大をもつ青色発光を示すのに対して、La 添加していない試料では、発光強度が微弱なことに加えて、発光の極大が約 470 nm 付近に現れ、Cu は La を共添加した場合と異なるサイトを占めている可能性が示唆された。本年度は、La を共添加した試料の濃度消光について明らかにするために $\text{Sr}_{3-2x}\text{La}_x\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2$ の発光強度の組成依存性について調べた。

試料の合成は固相反応法により行った。 SrCO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 CuO および La_2O_3 を出発原料に用い、 $\text{Sr}_{3-2x}\text{La}_x\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x=0-0.03$)の組成になるように秤量・混合した。混合粉末をペレット成形後、窒素気流中で 1000°C , 10 h 焼成した。粉碎・混合後、ペレット成形し、窒素気流中で 1200°C , 6 - 10 h 焼成した。得られた試料の相の同定を粉末 X 線回折法により行い、発光特性を蛍光光度計を用いて調べた。

得られたすべての試料において、三方晶系(空間群： $R\bar{3}m$)の $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ [3]と同様な粉末 X 線回折パターンが観測された。

$\text{Sr}_{3-2x}\text{La}_x\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x=0.005-0.03$)の試料において、 $\lambda=290-300\text{ nm}$ の紫外光励起により $\lambda=445\text{ nm}$ 付近に極大をもつ青色発光が観測された。図 1 に $\text{Sr}_{3-2x}\text{La}_x\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2$ 試料の発光強度の組成依存性(励起波長 $\lambda=290-300\text{ nm}$)を示す。青丸は、再現性について調べるために、あらたに合成した試料のデータである。この図からわかるように $x=0.005-0.0075$ 付近の組成で最大強度を示し、 $x=0.010$ 付近で濃度消光が観測された。また、再現性について見てみると、 $x=0.0075$ の試料では、他の組成の

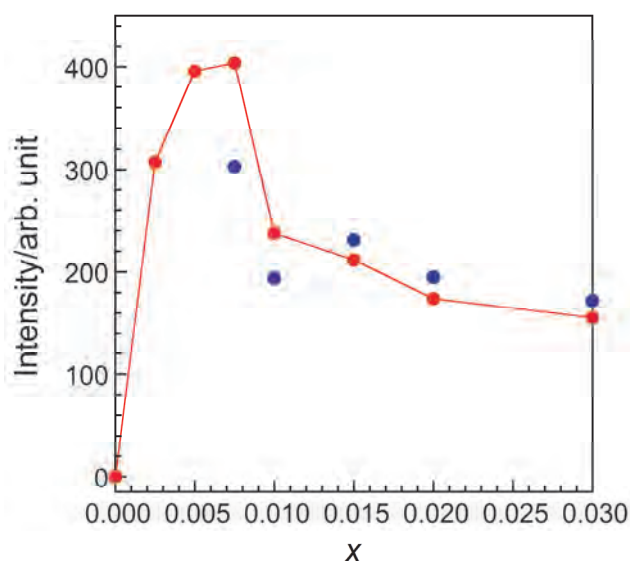


図 1 $\text{Sr}_{3-2x}\text{La}_x\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2$ の発光強度の組成依存性(励起波長 $\lambda=290-300\text{ nm}$) .

試料よりも発光強度の差異が大きい。 $\text{Sr}_{3-2x}\text{La}_x\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2$ では、La の共添加によって Cu^+ が安定化され、発光強度が極大となるこの組成領域では、わずかな La 量の違いによって Cu^+ の量が異なり発光強度に影響を与えたのではないかと考察される。今後、La 添加量を変化させるなど La 添加の影響を明らかにする予定である。

[1] Y. Uehara, Y. Kobuke, I. Masuda, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 200-205 (1959).

[2] W. L. Wanmaker, C. Bakker, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 1027-1032 (1959).

[3] K. Sugiyama, M. Tokonami, *Mineralogical Journal*, **15**, 141-146 (1990).

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・該当なし

<国際・国内会議>

・該当なし

<産業財産権>

・該当なし

多元系セラミックスナノ材料の合成と触媒機能の評価

Synthesis and characterization of catalytic function of nanostructured multicomponent ceramics

樽谷 直紀・広島大学・先進理工系科学研究科・特定准教授

片桐 清文・広島大学・先進理工系科学研究科・教授

明石 健吾・広島大学・先進理工系科学研究科・博士前期課程学生

浅野目 実希・広島大学・先進理工系科学研究科・博士前期課程学生

小林 亮・名古屋大学・未来材料・システム研究所 材料創製部門・准教授

1. 研究目的

5 種以上の金属が等比付近で均質混合した多元系合金材料は、配置エントロピーの高さから固溶体の高温安定化や新規な物性発現など、従来の合金とは異なった性質を示す。近年では、このハイエントロピー効果の発現を目指す研究がセラミックス分野にも広がりつつある。しかし、これまで検討されてきた多くは酸化物であり、またそれら材料のナノ構造は制御されておらず、合成法発展の余地はいまだ大きい。そこで本研究では合成法のブレイクスルーをめざし、多元系水酸化物塩ナノ粒子を原料とした多元系セラミックスナノ材料の新規な合成法の確立を目的とする。さらに、得られた多元系セラミックスナノ材料の電気化学触媒特性を調査し、ナノ構造化と電極触媒性能の関係性を解明する。

2. 研究内容と成果

多元系セラミックスナノ粒子の生成に向けて、チオール基を有するカルボン酸を使用して金属水酸化物塩(Metal hydroxide salt, MHS)ナノ粒子を作製した。研究代表者の過去の報告で明らかにしている通り [*Inorg. Chem.*, **2023**, 62, 13977.], MHS 中に含まれる有機分子は熱分解によって反応性ガスを生成して様々な結晶相が得られる。ここで MHS ナノ粒子中のカルボン酸は溶液中で容易に交換可能であるため、交換反応を利用した担持が可能である。本研究ではカルボキシル基修飾されたカーボンナノチューブ(CNT)を担体として用い、MHS ナノ粒子担持 CNT を熱処理して硫化物への熱転換を促した。試料の SEM 観察結果を図 1 に示す。観察からおおよそ 10 nm の粒子が CNT 上に担持されていることがわかった。元素分析から金属種に対して S 元素は 0.6 当量含まれることが明らかになった。X 線回折パターンにおいては複数のピークが検出された。これらのピーク位置は各金属硫化物には合致しないことからそれらが固溶した多元系硫化物が生成して

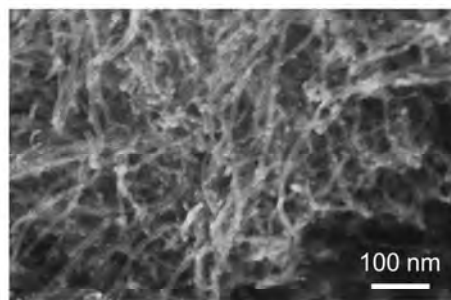


図 1 チオール基を含むカルボン酸を含有した Mn-Fe-Co-Ni-Cu 系 LMH 担持 CNT の熱処理後の SEM 像

いると示唆された。

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞

- N. Tarutani*, Y. Hiragi, K. Akashi, K. Katagiri, K. Inumaru, “Thermal Self-Reduction of Metal Hydroxide Acrylate Monolayer Nanoparticles Leads Formation of Nanoparticulate and Porous Structured Alloys”, *Nanoscale*, 15, 15656–15664 (2023-07).
- N. Tarutani*, K. Akashi, K. Katagiri, K. Inumaru, “Thermal Conversion of Nanocrystalline Metal Hydroxide Salts to Metal Carbides, Pnictides, Chalcogenides, and Halides”, *Inorg. Chem.*, 62, 13977–13984 (2023-08).
- N. Tarutani*, M. Asanome, K. Okada, M. Takahashi, T. Minato, M. Sadakane, K. Katagiri, K. Inumaru, “Additive Manufacturing Using Highly Concentrated Nanocolloids of Metal Hydroxide Salts toward Structured Metals and Metal Oxides”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 131, 830–836 (2023-09).

＜国際・国内会議＞

- 明石 健吾, 樽谷 直紀, 片桐 清文, 犬丸 啓, 金属水酸化物塩ナノ結晶の熱転換による種々の金属および非酸化物セラミックスの合成, 日本ゾル-ゲル学会第 21 回討論会, 豊橋技術科学大学, 2023 年 07 月 13 日～14 日.
- 浅野目実希, 樽谷直紀, 岡田健司, 高橋雅英, 片桐清文, 犬丸啓, ハイブリッドナノ粒子濃厚分散液を用いた光造形による金属・セラミックス構造体の作製, 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, 2023 年 09 月 06 日～14 日.
- 樽谷直紀, 平木佑佳, 明石健吾, 片桐清文, 犬丸啓, 金属水酸化物塩ナノ粒子の熱的な転換による金属・無機材料の合成, 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, 2023 年 09 月 06 日～14 日.
- N. Tarutani, Preparation of multielemental compound nanoparticles using metal hydroxide salt nanoparticles as precursors, The 4th International Conference on Nanomaterials for Health, Energy and the Environment, Caloundra, Australia, 2023/08/27~08/31.
- N. Tarutani, S. Kimura, S. Futatsugi, K. Katagiri, K. Inumaru, Design of catalyst modified electrode using organic-inorganic hybrid metal hydroxide salt monolayer nanoparticlesXXI B-MRS Meeting, Maceió, Brazil, 2023/10/01~10/05.
- N. Tarutani, Thermal conversion of metal hydroxide salt nanoparticles towards nanoparticulate and porous structured alloy materials, Summit of Material Science 2023 and Global Institute for Materials Research Tohoku User Meeting, Sendai, Japan, 2023/11/20~11/22.
- N. Tarutani, Supra-ceramics via solution processing - Frontier of Inorganic Materials Driven by Molecular Sciences- International workshop, Alghero, Italy, 2023/12/11~12/12.

材料コストの低減に向けたペロブスカイト太陽電池の 新規作製プロセス

New fabrication processes for perovskite solar cells to reduce material costs

富田恒之・東海大学・理学部・教授

佐藤来希・東海大学・大学院理学研究科・修士課程 2 年

木内泰成・東海大学・大学院理学研究科・修士課程 2 年

岡崎晴雅・東海大学・大学院理学研究科・修士課程 1 年

小林 亮・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

ペロブスカイト太陽電池は高効率で発電し、製造に必要なエネルギーが小さいことから、現在最も注目されている太陽電池である。その利用拡大に向けた課題の 1 つとして、製造にかかる費用の低減がさらに重要になると考えられる。本研究では、高コスト化の主要因である金電極および有機ホール輸送層を、より安価な材料を利用できるようにするため、新しい作製プロセスを研究する。

2. 研究内容と成果

Cu は+1 価と+2 価を取りやすく、 Cu^+ の化合物は p 型半導体として作用するものがある。本研究では、チオシアン酸銅 CuSCN を用いてペロブスカイト型太陽電池のホール輸送層を作製し、その発電特性を調査した。

FTO ガラス基板上に電子輸送層としてグリコール酸チタン錯体を用いて作製した Brookite 型 TiO_2 を成膜した。その上にペロブスカイト層として $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を成膜した。さらに propyl sulfide に溶解した CuSCN を、濃度、回転数、コート回数を変えてスピコートしてホール輸送層を成膜した。最後に Au 電極を蒸着することで対極を作製し、発電特性を評価した。

図 1 に CuSCN 濃度 10mg/mL・2000rpm で 1 回コート、15mg/mL・1000rpm で 1 回コートすることで作製したホール輸送層の表面 SEM 画像を示す。コート回数を増やすことで 2 回目以降のコートによって既に成膜されていた CuSCN が再度溶解し、大きな結晶が生じることが確認されたことから、成膜回数は 1 回とした。 CuSCN 濃度が高く、回転数が低いときに基板の表面をきれいに CuSCN が覆っている状態が確認できた。

図 2 に CuSCN 濃度 15mg/mL、1000rpm、1 回成膜で作製したホール輸送層をもつ有機ペロブスカイト太陽電池の疑似太陽光 (AM1.5) 照射下での発電特性 ($J-V$ 曲線) を示す。短絡電流密度が $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、解放電圧が 0.75V であり、エネルギー変換効率は 1.47% であった。発電効率は高くはないものの、 CuSCN をホール輸送層に用いても確実に発電することが確認された。有機半導体 (Spiro-OMeTAD) を用いた時には、短絡電流密度は約 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ に近かったことから、電流値が低いことが発電効率が低いことの主な

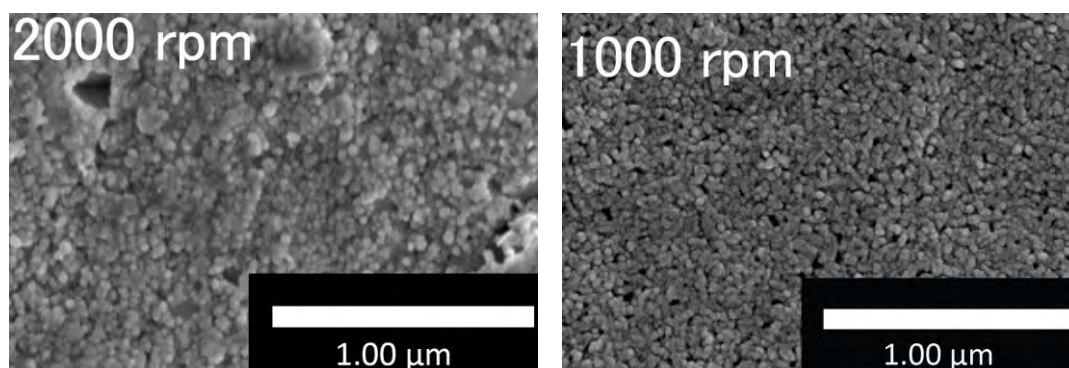


図 1 CuSCN ホール輸送層の SEM 画像
(左:10mg/mL, 2000rpm, 右:15mg/mL, 1000rpm)

理由といえる。この理由として、CuSCN ホール輸送層の厚さが最適化されておらず、より薄い成膜が望ましいと考えられる。一方、図 1 に示すようにその構造には多孔性があり、孔を作らない成膜条件の探索が必要である。

現時点での発電効率は低いものの、成膜溶液の溶媒の検討や、スプレーコートなどのコーティング手法の最適化により、望ましい状態で成膜できれば発電効率は大幅に向上すると考えられ、安価で安定なペロブスカイト太陽電池の製造につながると期待される。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ Raiki Sato, Koji Tomita, TiO₂ ナノ結晶の選択的合成と分散液の調製および有機ペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層への応用, *Journal of Advanced Science*, **35**, 35103 (2023-6).

<国際・国内会議>

- ・ 岡崎晴雅, 富田恒之, 磯村雅夫, 金子哲也, モハマド シャヒドゥザマン, 小林 亮, 趙成訓, 垣花真人, 材料コスト低減に向けたペロブスカイト太陽電池のサンドイッチプロセス, 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, 2023 年 9 月 6-8 日.
- ・ 佐藤来希, 富田恒之, 磯村雅夫, 金子哲也, モハマド シャヒドゥザマン, 小林 亮, 趙成訓, 垣花 真人, グリコール酸チタン錯体を用いた Brookite 型 TiO₂ 合成とペロブスカイト太陽電池の電子輸送層への応用, 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, 2023 年 9 月 6-8 日.

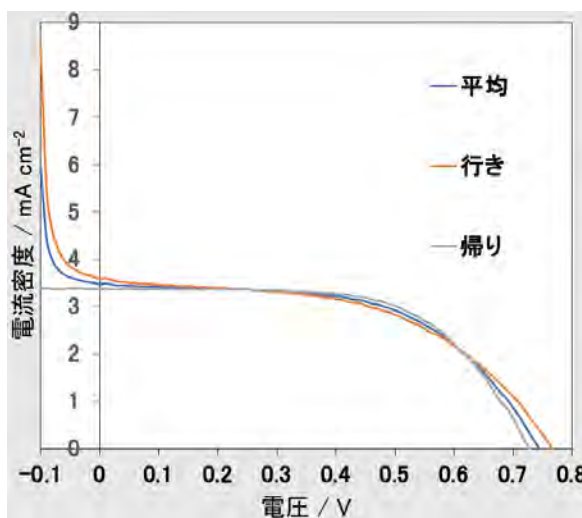


図 2 CuSCN をホール輸送層に用いたペロブスカイト太陽電池の発電特性

ペロブスカイト酸窒化物の高純度試料合成と f-f 発光型蛍光体への応用

High-pure synthesis of perovskite oxynitrides and their application for phosphors with f-f emission

佐藤 泰史・岡山理科大学 理学部化学科・准教授

小林 亮・名古屋大学 未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

ペロブスカイト酸窒化物(ABO_2N : A, B)は、ペロブスカイト型酸化物(ABO_3)の酸素の一部を窒素で置換した化合物である[1]。この物質系では、価電子帯を酸素と窒素の 2p 軌道が混成することから、価数の異なるカチオン組成の組み合わせにより結晶内の酸素量および窒素量を調整することができ、その結果としてバンドギャップエネルギー(E_g)を可視～紫外光に相当するエネルギーの範囲で容易に制御することができる。これまで当グループでは、ペロブスカイト酸窒化物をホスト物質に用いた f-f 発光型蛍光体の探索と高純度試料合成を検討してきたが、得られたペロブスカイト酸窒化物は窒化処理に伴う可視～赤外光領域での大きな吸収が生じ、蛍光体として利用する際、発光低下の原因となる。そこで本研究では、ペロブスカイト酸窒化物を用いた f-f 発光型蛍光体への応用を目的に、アンモニア窒化に伴う着色機構の解明と可視～赤外光領域において着色のないペロブスカイト酸窒化物 LaTiO_2N [2-3]の作製と光学特性評価を行った。

2. 研究内容と成果

① 実験方法

酸化物前駆体は水溶性Ti錯体[4]を原料に用いたアモルファス金属錯体法により合成した。まずTi粉末にアンモニア、過酸化水素を加え、1日静置することでペルオキシTi錯体を作製した。続いて乳酸を加え、1日静置させることで水溶性の乳酸Ti錯体を得た。次に、この水溶液を加熱攪拌しながら La_2O_3 を加え、溶解させ、La-Ti錯体を形成した。そして、この金属錯体を含む溶液をゲル状になるまで加熱攪拌を行い、さらにマントルヒーターで灰化、続いて大気雰囲気下において500～1000℃の間で12時間の仮焼成を行うことで前駆体粉末を得た。最後に管状炉を用いて前駆体を1000℃、5時間、 NH_3 :150mL/minの条件下で本焼成を行った。得られた試料を0.5M-硝酸水溶液を用いて洗浄し、不純物の除去を行った。作製した試料の評価は、粉末X線回折(XRD)および拡散反射スペクトルをケルカムンク変換することで算出した紫外・可視・赤外光領域の吸収スペクトルを用いて行った。

② 結果と考察

Fig. 1に仮焼成温度1000℃、仕込み時のLa/Ti比について、0.8～1.4の間で変化させた試料の吸収スペクトルの測定結果を示す。化学量論比(La/Ti=1.0)に対して、Laを増加させることで、可視光領域での吸収は減少し、La/Ti=1.2の試料において最も低下した。また、試料外観もLa量の増加に伴い鮮やかなオレンジ色となり、逆にLa量を化学量論比から減少させると、黒ずみが強くなることを確認した。このことから、酸化物前駆体のLa/Ti比を1.2の組成を用いて次の検討を行った。Fig. 2に、700および1000℃、12時間で仮焼成した試料の吸収スペクトルを示す。仮焼成温度700℃の試料の可視～赤外光領域での吸収は、1000℃の試料に比べて、大きく減少することが分かる。この結果より、仮焼成温度が可視～赤外光領域での吸収に強く影響することが明らかになった。そこで仮焼成温度を500℃まで低下させた試料を作製し、可視～赤外光領域での光学特性を調べた。

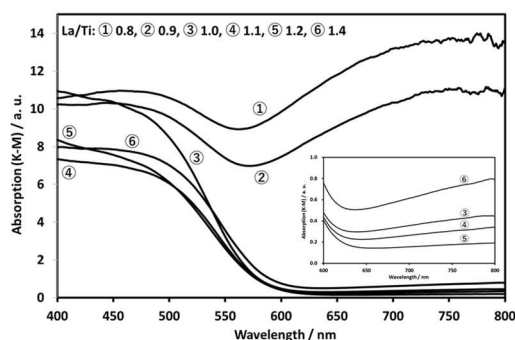


Fig. 1 La/Ti 比を変化させた酸化物前駆体の
本焼成後の吸収スペクトル

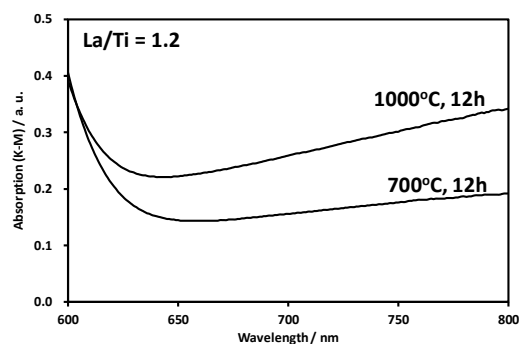


Fig. 2 仮焼成温度を 700 および 1000°C に
変化させた試料の本焼成後の吸収スペクトル

Fig. 3に、前駆体試料作製時の仮焼成温度を変化させた試料の(a)XRD、(b)吸収スペクトルの測定結果を示す。XRD測定より、いずれも単相の LaTiO_2N (直方晶系 *Imma*) [5]であることを確認した (Fig. 3(a))。一方、これらの試料の吸収スペクトル測定の結果より、可視光領域における吸収は、仮焼成温度の低下に伴い低下し、500°Cで仮焼成した試料の吸収が最も低いことがわかった (Fig. 3(b))。試料の外観は、仮焼成温度500°Cの試料が鮮やかなオレンジ色を示し、不純物によると思われる黒ずみは確認されなかった。なお、吸収スペクトルより算出したこの試料のバンドギャップエネルギーは、2.2eVであった。

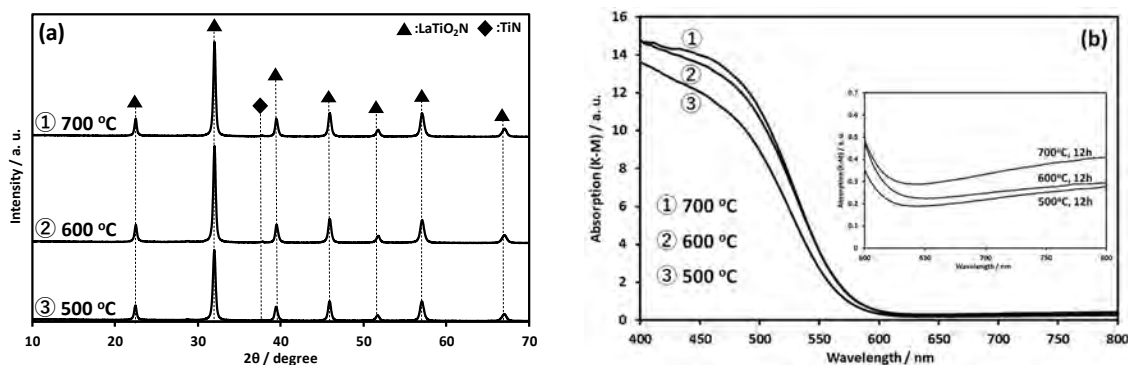


Fig. 3 仮焼成温度を変化させた試料の(a) X 線回折パターンと(b)吸収スペクトル

以上の結果を踏まえて、La/Ti比および仮焼成温度による試料の高純度化について考察する。まず、La/Ti比の増加においては、過剰のLaによって着色の原因となるTi系酸窒化物や低級酸化物の生成を抑制した結果と考えられる[3]。さらに、過剰のLa系不純物は酸処理により除去することが可能であり、これが高純度化の理由として挙げられる。また、仮焼成温度の低下に伴う窒化処理後の着色原因は、酸化物前駆体のアモルファス化が大きく寄与することが予想される。これは、窒化処理に伴う「アモルファス相からペロブスカイト相への転移」が「層状ペロブスカイト相 ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) からペロブスカイト相への転移」に比べて、比較的低い相転移エネルギーで進行することが予想される。アモルファス相からの相転移が試料の着色の原因となる不純物 (TiO_xN_y , TiN_x) の生成に強く関係していると考えられる。

③ 参考文献

- [1] 本橋ら, セラミックス, **48** (2013) 503, [2] Kasahara *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 6750, [3] Moriga *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **115** (2007) 637, [4] Kakihana, Tomita *et al.*, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 4546, [5] Yashima *et al.*, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 4704.

ノンイノセント型ランタノイド錯体の合成と機能

Synthesis and function of non-innocent lanthanide complex

鈴木敦子・山口大学大学院・創成科学研究科・助教
 綱島亮・山口大学大学院・創成科学研究科・准教授
 立原真紀・山口大学・理学部・学部 3 年生
 山本千尋・山口大学・理学部・学部 3 年生
 小林亮・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

本研究では、創エネルギー技術として期待される人工光合成の開発に資するノンイノセント型ランタノイド錯体を合成しその触媒としての機能を研究する。酸化還元活性な配位子の軌道と金属の軌道が強く相互作用する金属錯体は、電荷分布が配位子中心か金属中心か区別できないノンイノセント性を示す。このノンイノセント性は金属酵素の活性中心で見られ、多電子酸化還元触媒反応を担う。これまで、小分子のノンイノセント型 d ブロック金属錯体が多電子酸化還元触媒として有用であることが示されてきた。一方、f ブロック金属であるランタノイド (Ln) は、配位子の軌道と相互作用しにくい傾向があり、ノンイノセント型錯体としての研究例はごくわずかである。本研究では、まだ研究例が少ないランタノイドのノンイノセント型錯体を合成することに挑戦し、その機能を明らかにする。

2. 研究内容と成果

今回我々は、酸化還元活性な配位子として二脚型シッフ塩基 (H_2L , Fig. 1) を用い Ln 錯体を合成した。トリフルオロメタンスルホン酸ランタノイド ($Ln = Eu, Gd, Tb$)、ジエチレントリアミン、3-メチルサリチルアルデヒドをメタノール中で 1 : 2 : 3 のモル比で 60 °C で混合

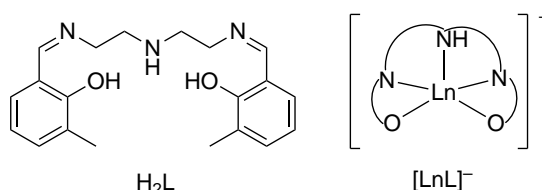


Fig. 1. Chemical structures of tripodal and bipodal Schiff base ligands and outline structure of the Ln complexes.

し、その後減圧条件下でメタノールをゆっくり蒸発させることで単核錯体 **Ln1** $LnL(CF_3SO_3) \cdot CH_3OH \cdot H_2O$ の結晶を得た ($Ln = Eu, Gd, Tb$)。 CO_3^{2-} 存在下で **Ln1** と同様の反応を行い、三核錯体 **Ln3** $\{[LnL(CH_3OH)]_3(\mu_3-CO_3)\}(CF_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O\}_2(C_4N_3H_{15})$ を得た ($Ln = Eu, Gd, Tb$)。 **Ln1** と **Ln3** の構造を単結晶 X 線構造解析で決定した。 **Tb1** の単結晶 X 線構造解析の結果、 Tb^{3+} に L^{2-} 、トリフルオロメタンスルホン酸、メタノール、水が配位していることが分かった (Fig. 2a)。 **Tb3** の単結晶 X 線構造解析の結果、 CO_3^{2-} が 3 つの $TbL(CH_3OH)$ ユニットを架橋し、お椀型構造が形成していることが分かった (Fig. 2b)。結晶構造中では、このお椀型構造が向かい合うように配置していた。さらに、

その結果として生成した空孔にジエチレントリアミンが包接されていた (Fig. 2c)。これらの錯体 **Ln1** 及び **Ln3** の Ln–O 及び Ln–N 結合距離を比較したところ、いずれも Ln の価数は、3 価である場合の結合距離であることが分かった。この結果は、この合成法ではノンイノセント型の Ln 錯体は生成しなかったことを示唆する。

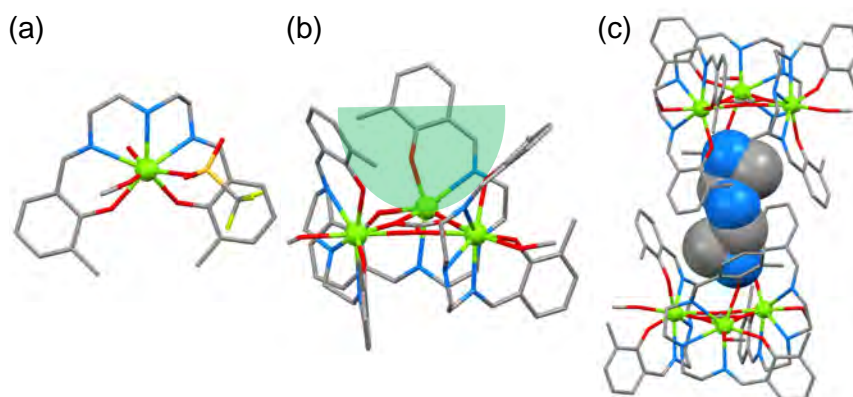


Fig. 2. Single-crystal X-ray structure of **Tb1** (a) and **Tb3** (b), (c). C: gray, O: red, N: blue, Tb: green. Diethylenetriamine is shown with a space-filling model. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Eu1, **Gd1**, **Tb1** の XPS を測定したところ、**Eu1** において Eu の価数が変化していることが示唆された。この結果は、真空条件で Eu が還元された可能性を示唆する。今後、この状態の錯体の価数を調査する予定である。

【研究成果の公表状況】

該当なし

Co 基ホイスラー合金を用いた高効率な熱電変換材料の開発

Development of highly efficient thermoelectric conversion materials
in Co-based Heusler alloys

重田出・鹿児島大学・大学院理工学研究科・准教授
水口将輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

数多くの Co 基ホイスラー合金は、ハーフメタル特性を有することが知られており、スピントロニクス素子の電極材料として精力的に研究が進められている。また、Ni 基ホイスラー合金が主流であったマルテンサイト変態に起因した強磁性形状記憶効果や磁気熱量効果の研究に関しても、Co 基ホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Ga}, \text{Si})$ でその効果が初めて発見されたことを契機に、Co-V-(Si, Al) や Co-V-Ga でも報告され、近年、Co 基ホイスラー合金のマルテンサイト変態が注目を集めている。加えて、Co 基ホイスラー合金のバンド構造の特徴から、本質的にトポロジカル物質としてのワイル半金属の候補物質であることが理論的に指摘されており、異常ホール効果や異常ネルンスト効果なども報告されている。

そこで本研究では、ハーフメタル特性を持ち、かつ、マルテンサイト変態や強磁性ワイル半金属であることが期待される Co 基ホイスラー合金に注目し、その熱電変換材料への応用の観点から、合成した Co 基ホイスラー合金の磁気輸送特性や熱電特性を明らかにする。

2. 研究内容と成果

Co 基ホイスラー合金の多結晶試料は、Ar 雰囲気中におけるアーク溶解法により合成した。合成した試料は石英管中に真空封入して、 900°C で 3 日間の熱処理を施した。その後、水中にて急冷を行った。得られた試料は、超伝導量子干渉計 (SQUID) を用いて 5 K から 300 K の温度範囲および 0 T から 7 T の磁場範囲で磁化測定を行った。次いで、合成した試料の結晶構造を評価するために、GM 冷凍機を備えた極低温 X 線回折装置を用いて、4 K から 300 K の温度範囲で粉末 X 線回折の実験にも取り組んだ。

300 K での粉末 X 線パターンの結晶構造解析から、合成した Co 基ホイスラー合金が室温で高規則度の L_{21} 構造であることがわかった。昨年度までの研究成果として、50 K から 100 K の温度領域での磁化の温度依存性 (M - T 曲線) でヒステリシスが観測されることを明らかにした。その磁化のヒステリシスがマルテンサイト変態に起因すると考えられるため、極低温 XRD 装置を用いて粉末 X 線回折パターンの温度依存性を調べた。 L_{21} 構造の (220) 回折ピーク周辺の粉末 X 線回折パターンの温度依存性を図 1 に示す。温度を減少させると、図 1 の (220) 回折ピークが 100 K 付近から分裂を始めて、温度の減少とともに分裂したピークの強度が大きくなることが明らかになった。現状では、低温相

のマルテンサイト相の結晶構造は B19 構造であると考えている。以上の結果から、合成した Co 基ホイスラー合金が、マルテンサイト変態が生じる新規材料であることを明らかにすることができた。ただし、4 K においても Co 基ホイスラー合金の高規則度 L2₁ 構造の(220)ピークが残っていることから、マルテンサイト変態後の低温においてもオーステナイト相 (L2₁ 構造) とマルテンサイト相 (B19 構造) が混在している。

そこで、Co 基ホイスラー合金の組成を変化させることによって、低温で完全にマルテンサイト相のみになる試料合成に取り組んだ。組成を変化させて合成した Co 基ホイスラー合金の M - T 曲線を測定した。100 Oe の磁場下における零磁場冷却後の昇温 (ZFW) 過程と磁場中冷却 (FC) 過程の M - T 曲線を図 2 に示す。130 K から 150 K の温度領域において明瞭な磁化のヒステシスが観測され、組成変化によってヒステシスの温度を制御できることも明らかになった。図 1 の極低温 XRD 回折パターンの結果から、図 2 のヒステシスはマルテンサイト変態に起因すると考えられる。ここで、 T_{Ms} はマルテンサイト変態開始温度、 T_{Mf} はマルテンサイト変態終了温度、 T_{As} は逆マルテンサイト開始温度、 T_{Af} は逆マルテンサイト終了温度と定義した。

今後の研究方針としては、Co 基ホイスラー合金の組成の最適化によって、(1) マルテンサイト変態相の単相化と、(2) マルテンサイト変態温度の制御を試みる。具体的には、X サイトの Co を増加させることによって、キュリー温度を上昇させる。Y サイトの元素を増加させるとともに、Z サイトの元素を減少させることによって、マルテンサイト変態の誘起を促進させることなどが挙げられる。そして、合成した試料のゼーベック効果やネルンスト効果などの熱電特性にも取り組む予定である。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 青島英樹, 重田出, 矢島 健, 山内 徹, 鹿又 武, 上床 美也, 廣井 政彦, “マルテンサイト変態が生じる新規 Co 基ホイスラー合金の探索”, 第 13 回半導体材料・デバイスフォーラム, 熊本大学黒髪キャンパス (ハイブリッド開催), 2022 年 10 月 10 日.

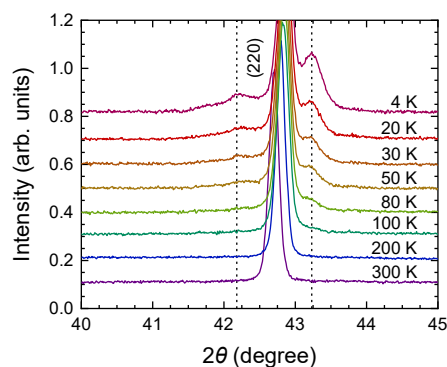


図 1 L2₁ 構造の(220)回折ピーク周辺の粉末 X 線回折パターン。100 K 以下で、マルテンサイト変態に起因すると考えられる (220) 回折ピークの分裂が観測された。

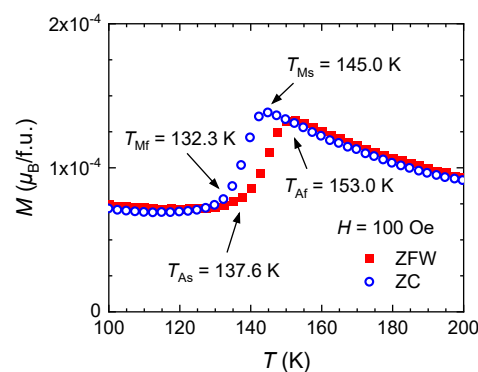


図 2 Co 基ホイスラー合金の磁化の ZFW 過程と FC 過程。磁化のヒステシスはマルテンサイト変態に起因すると考えられる。

水素吸蔵合金とスピントロニクスデバイスの融合による 水素センサー開発

Development of hydrogen sensor by fusion between
hydrogen storage alloy and spintronic device

小嶋隆幸・信州大学・繊維学部・助教

水口将輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

水素センサーには実用されているものを含め様々な動作方式があるが、それぞれ一長一短がある。代表的な方式の接触燃焼式、半導体式、熱伝導式の全てにおいて、表面での化学反応を起こさせるため、電気抵抗変化を検知するために常時通電加熱する必要がある。そのため省電力化は必須課題であり、常時の通電加熱は寿命を早めるため、室温・低消費電力で動作するセンサーを開発しなければならない。スピントロニクスにおける巨大磁気抵抗(GMR)素子やトンネル磁気抵抗(TMR)素子は、非磁性層を挟んだ2つの磁性体層の磁化が逆向きの場合は高抵抗で消費電力が小さい。片方の磁性体に水素吸蔵能を付与しておけば水素吸蔵により磁性ひいては素子の抵抗が変化し水素を検知できるはずである。ハードディスクの読み取りヘッドなどとして用いられているように、その検出感度は非常に高いと考えられる。そこで、磁気抵抗の原理を利用した水素センサーの開発を目的とし研究を行った。これまでに、強磁性体の Co と水素吸蔵能を有する Pd を合金化した Co-Pd 合金薄膜およびその多層膜を作製し、構造、電気抵抗、磁気特性について水素曝露の影響を調べ、水素吸蔵による磁化と保磁力の変化を明瞭に観測していた。しかし、GMR 素子に加工して磁気抵抗を測定した場合には、測定系の問題により、水素曝露の効果が認められなかった。そこで本年度は、測定系の改良と多層膜自体の改良により、磁気抵抗に与える水素曝露効果の評価に取り組んだ。

2. 研究内容と成果

まず水素曝露下で磁気抵抗を測定するためのセットアップを改良した。昨年度はプラスチックバッグに 3% H_2 / 97%Ar ガスと試料を封入して水素を吸蔵させた後、バッグから取り出して大気下で測定を行っていた。そこで、図 1 に示す簡易的な測定系を構築した。磁場プローバ装置の磁場印加面を利用し、四端子法の配線を施した試料を貼り付け、プラスチックケースで封じた。ケースに接続した 1/8 インチのステンレスチューブによってガスの導入と排気を行った。三方バルブを用いて 3% H_2 / 97%Ar 混合ガスと純 Ar ガスを切り替え、水素雰囲気下と不活性ガス雰囲気下の磁気抵抗の違いを調べた。

GMR 素子のための三層膜として、マグネトロンスパッタにより $\text{MgO}(100)/\text{Co}/\text{Au}/\text{Co-Pd}$ を作製した。 $\text{MgO}(100)/\text{Co}(10\text{ nm})/\text{Au}(t\text{ nm})/\text{Co}_{60}\text{Pd}_{40}(10\text{ nm})$ 三層膜について、Au 中間

層の膜厚を最適化し、 $t=1.5\text{ nm}$ の GMR 素子において、図 2(a)に示すように反平行磁化状態における抵抗増大を示す磁気抵抗曲線を得た。この素子を用いて磁気抵抗効果に与える水素暴露の影響を調べた。図 2(b)に測定中の抵抗変化をまとめた。1 サイクルで装置の設定磁場を $+500 \rightarrow -500 \rightarrow +500\text{ Oe}$ と掃引しており、その間に反平行磁化状態による抵抗増大が 2 箇所確認できる。この素子に初めて水素暴露すると全体的に抵抗が下がった。その後、純 Ar ガスに切り替えても全体の抵抗値は元に戻らず、水素吸蔵に伴って素子に何らかの不可逆変化が生じたと考えられた。また、平行磁化状態と反平行磁化状態における抵抗の差は水素雰囲気でもアルゴン雰囲気でも殆ど変化しなかった。Co-Pd 組成を変えた実験を行っても同様に、有意と言える変化は認められなかった。元々の磁気抵抗比が 0.7%程度しかなかったことが原因の一つとして考えられる。水素吸蔵能力を有しつつ磁気抵抗比が高い素子の開発が求められる。

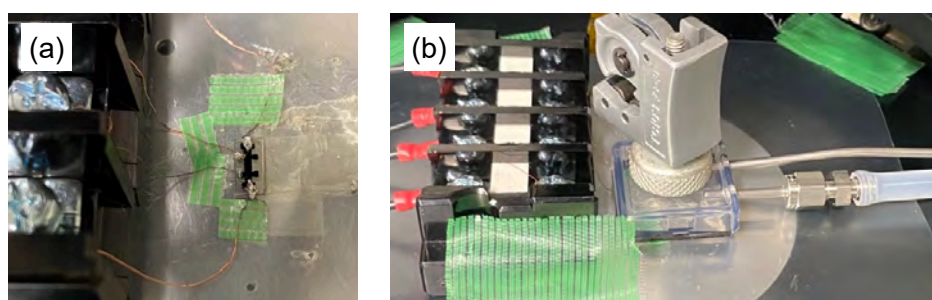


図1. (a)四端子法の配線を施したGMR素子および(b)磁気抵抗の測定系。

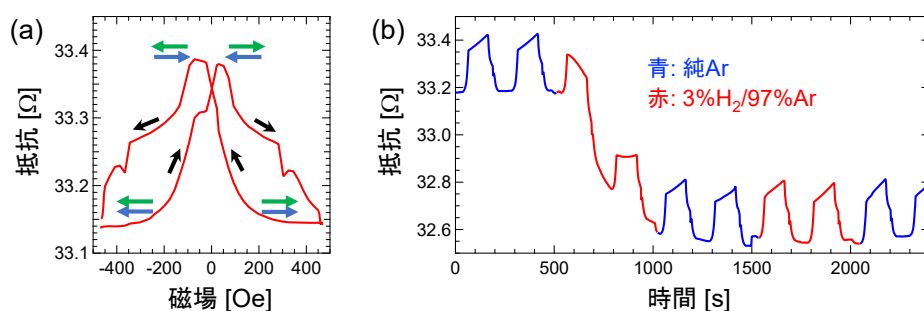


図2. MgO(100)基板/Co(10 nm)/Au(1.5 nm)/Co₆₀Pd₄₀(10 nm)素子の(a)磁気抵抗曲線および(b)アルゴンと水素雰囲気を切り替えながら行った磁気抵抗測定において抵抗を測定時間に対してプロットしたもの。(a)の黒矢印は磁場掃引方向を表し、緑と青の矢印は強磁性層の磁化の向きを模式的に表している。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

<国際・国内会議>

<産業財産権>

別紙様式 2 - 2

電気二重層をもちいた電界効果によるスピン波伝播制御

Control of Magnetism by electric double layer field-effect

小野新平・電力中央研究所・

エネルギートランスフォーメーション研究本部・上席研究員

水口将輝・名古屋大学 未来材料・システム研究所・教授

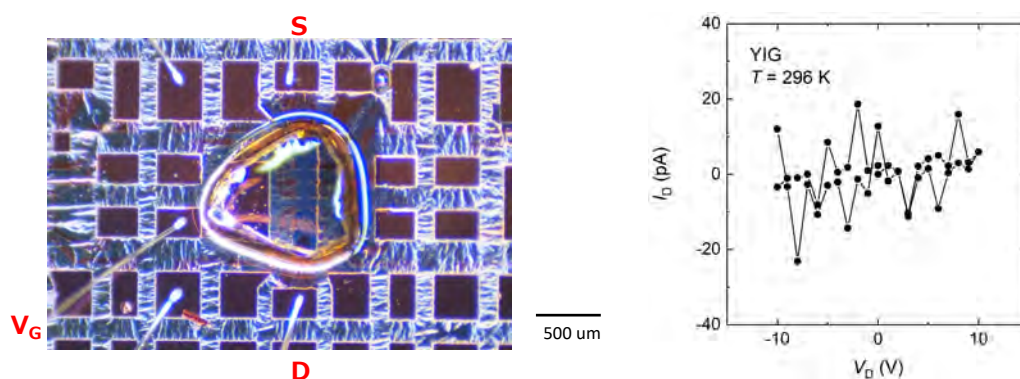
1. 研究目的

本研究では、イオン液体に電圧を印加した際に形成される電気二重層の作り出す超強電界を利用して、磁性材料の界面電子状態を効果的に変化させる手法を開拓し、革新的なイオンスピントロニクスデバイスの創生を行なうことを目的とする。具体的には、強磁性絶縁体であるイットリウム鉄ガーネット(YIG)を用いて、電気二重層を介した電界効果トランジスタ構造を用いたスピン波伝播の電界制御、および磁性金属材料であるCoFeB 薄膜の面内・垂直の磁化制御の実験を行う。最終的には、電気二重層の作り出す界面を電子相関由来の新しい機能発現の場として活用し、その機能を利用した磁性制御技術を通じて、革新的なイオンスピントロニクスデバイスの創生を行う。

2. 研究内容と成果

イオン液体を用いた電気二重層を用いた電界効果は、通常の固体絶縁体を用いた電界効果と比較して 100 倍以上の電荷注入が可能です。しかし、電荷注入を行う材料によっては、イオン液体との間で電気化学反応が起きるという問題がある。そのため、電界効果による電荷注入が静電的な効果なのか、それとも電気化学反応による効果なのかを明らかにする必要がある。また、電気化学反応を抑制するためのデバイス設計が重要となる。今年度は、イオン液体を用いた電界効果による磁性制御の実験を、強磁性絶縁体と磁性金属材料の両方に対して行なった。

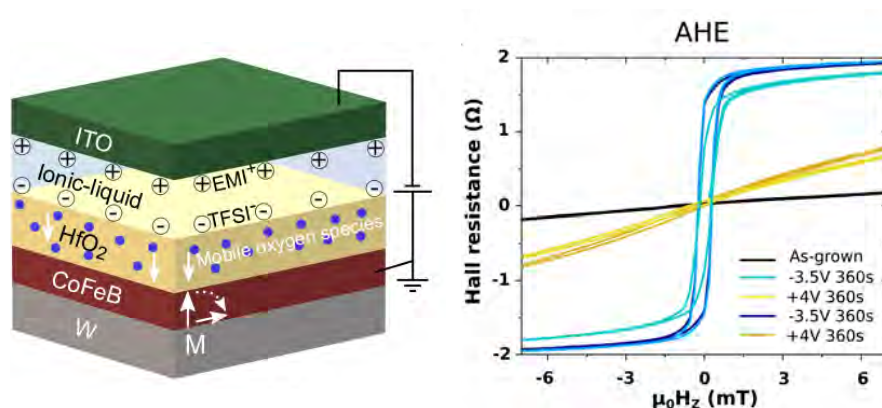
1) 強磁性絶縁体を用いた電界効果による電荷注入



強磁性絶縁体である YIG 薄膜上にイオン液体を載せて、電界効果トランジスタを作

製した。電荷注入障壁を下げるために、YIG 薄膜にはクロム・金の電極を使用した。イオン液体としては、Diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (DEME-TFSI)を用いた。また、チャンネルのみに電荷注入ができるよう、チャンネルと電極以外は、レジストで保護を行なった。YIG 薄膜の抵抗は室温近傍で約 $1\text{T}\Omega$ 程度であるが、イオン液体に電圧を印加することで、YIG 薄膜の界面に電荷が注入され、抵抗が変化する様子を観測した。このデバイスを用いて、スピン波伝播の電界制御を試みたが、再現性の高い結果をえることができなかった。今後は、より効率的な電荷注入が可能なデバイス構造の作製を行い、スピン波伝播の電界効果による制御の実験を行う。

2) 電界効果による磁性制御



イオン液体を利用した電気二重層により電界効果は、特定の条件下では材料とイオン液体の間で不可逆的な電気化学反応がおき、材料物性が変化するという課題があった。この問題を解決するために、材料表面に酸化物保護膜を積層し、その効果を検証した。具体的には、金属磁性材料である CoFeB 薄膜の上に、保護膜として HfO₂ 薄膜を成膜した。その後、この構造の上にイオン液体を載せ、イオン液体による電界効果により、CoFeB 薄膜の磁性制御が可能か実験を行なった。結果として HfO₂ 薄膜を用いた場合は、イオン液体による電気二重層が HfO₂ 中の酸素の移動を引き起こし、CoFeB 薄膜の界面が酸化されることが明らかになった。そして、イオン液体に印加する電圧で CoFeB 薄膜の電子状態が間接的に制御できることが示された。さらに、CoFeB 薄膜の電子状態の変化に伴い、面内磁化と垂直磁化が制御することができると明らかになった。この技術は、メモリなどのスピントロニクスへの応用に大きな可能性を秘めている。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

・ Shimpei Ono “Advanced functionalities of ions exploiting their cross-correlation energies”

CMD30 FisMat2023 (2023 年 9 月 7 日 イタリア・ミラノ)

・ Shimpei Ono “Development of Iontronics -Application and Future”

Be-MAGIC Conference (2023 年 6 月 13 日 イタリア・トリノ)

低環境負荷医療を実現する 頸椎人工椎間板用高強度柔軟多孔体の開発

Development of high-strength flexible porous body for artificial cervical disc
to achieve medical care with low environmental load

川下 将一・東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・教授
横井 太史・東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・准教授
島袋 将弥・東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・助教
臼杵 壮一郎・東京医科歯科大学・医歯学総合研究科・大学院生
江田 悠月・東京医科歯科大学・医歯学総合研究科・大学院生
中西 和樹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
長谷川 丈二・名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任准教授

1. 研究目的

頸椎人工椎間板置換術は、2017 年に我が国で承認された、比較的新しい手術法である。頸椎人工椎間板には、コバルトクロムモリブデン合金およびポリエチレンからなるメタルオンポリエチレンタイプと、チタン合金と炭化チタン複合材料からなるメタルオンメタルタイプがあるが、いずれの場合も摺動部での摩耗粉の発生に伴う局所・全身合併症を引き起こすリスクが存在し、しかも周囲の椎骨とは強固には結合しない。一方、長谷川らは、細孔構造と分子構造を同時制御することにより、高分子組成の高強度柔軟多孔体の開発に成功している (G. Hasegawa *et al.*, *Chem. Mater.*, **28** (2016) 3944)。また、Si-OH、Ti-OH、COOH 等の特定の官能基を有する材料は、生体内でその表面にアパタイトを形成し、それを介して骨と結合する (T. Kokubo *et al.*, *Biomaterials*, **24** (2003) 2161)。そこで本研究では、高強度柔軟多孔体を構成する高分子繊維の表面構造を制御することにより、単一素材（高分子繊維）からなるために摺動部を有さず、しかも周囲の椎骨と強固に結合する頸椎人工椎間板を開発することを目的とする。

2. 研究内容と成果

既報 (G. Hasegawa *et al.*, *Chem. Mater.*, **29** (2017) 2122) の柔軟多孔体の作製プロセスにおいて、出発溶液中のレゾルシノールの 20 mol% を 3-アミノフェノールに置換してアミノ基置換フェノール樹脂多孔体を作製した (20N-RF)。参照として、3-アミノフェノールに置換しない試料も作製した (RF)。これら試料を 10 wt% 過酸化水素水 (H_2O_2 aq.) に含浸し、加熱した。得られた試料をヒトの体液とほぼ等しい無機イオン濃度を有する擬似体液 (SBF) 30 mL に 36.5°C で 7 日間浸漬した (ISO 23317:2014 に準拠)。また、SBF 浸漬前後の試料の構造変化を X 線回折法 (XRD) および走査型電子顕微鏡 (SEM) により調べた。

図 1 および図 2 に、SBF 浸漬前後の試料の XRD パターンおよび SEM 写真をそれぞれ示す。 H_2O_2 処理の有無に関わらず、いずれの試料も SBF 中でアパタイトを形成しなかった。一方、試料のフーリエ変換赤外分光分析の結果から、 H_2O_2 処理により試料表面に COOH 基が形成されていると考えられた。 COOH 基は SBF 中でのアパタイトの核形成に有効な官能基の一つであるが、 H_2O_2 処理した試料 (H_2O_2 処理 20N-RF および H_2O_2 処理 RF) はいずれもアパタイトを形成しなかった。その原因の一つとして、 H_2O_2 処理によって試料表面に形成された COOH 基の量がアパタイト形成には不十分であったことが考えられる。一方、カルシウム (Ca^{2+}) イオンを溶出する試料は、試料表面付近の SBF のアパタイトに対する過飽和度を高めることにより、優れたアパタイト形成能を示す。今後は、表面を親水化させた試料に Ca^{2+} イオンを予め吸着させ、そのアパタイト形成能を評価する予定である。その結果、優れたアパタイト形成能を示す試料が得られた場合は、MC3T3-E1 細胞等の骨芽細胞様細胞を多孔体に播種し、その接着・伸展・増殖・分化を評価する。

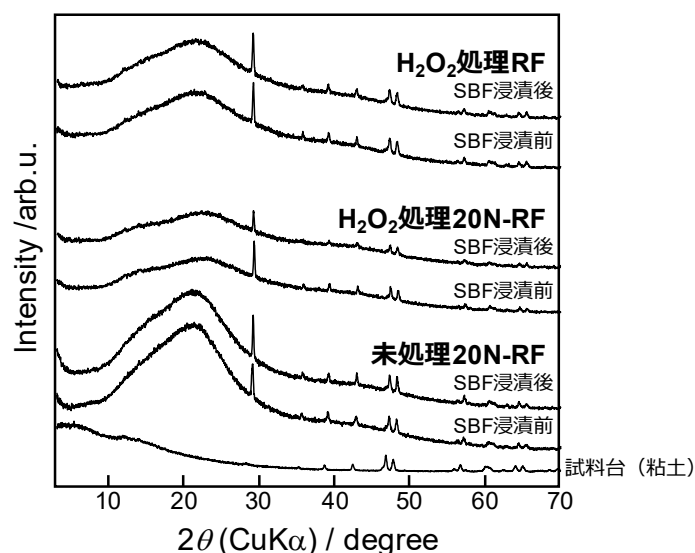


図 1 SBF 浸漬前後の試料の XRD パターン

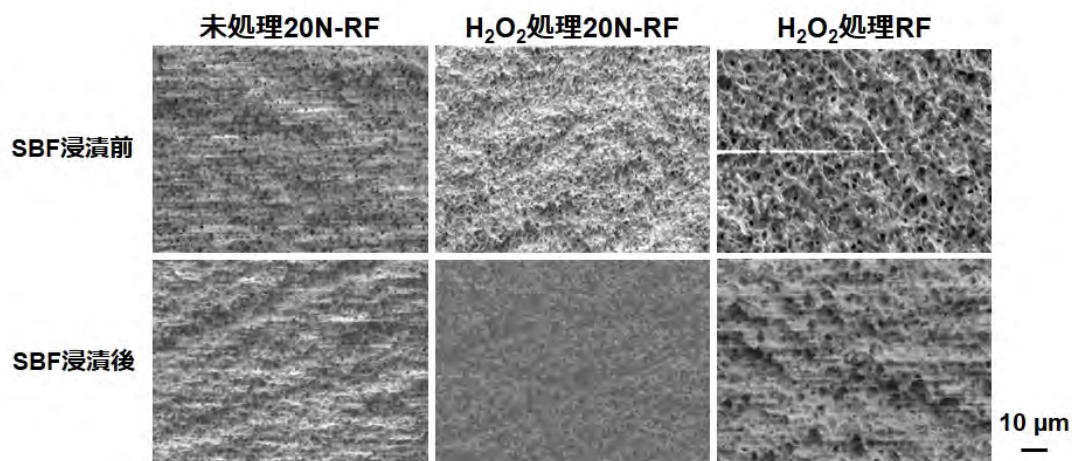


図 2 SBF 浸漬前後の試料の SEM 写真

階層的多孔構造を有する酸化物モノリスの環境機能発現と利活用

Exploration and evaluation of eco-functions of
hierarchically porous oxide monoliths and their broader applications.

袋布昌幹・富山高等専門学校・物質化学工学科・教授

間中淳・富山高等専門学校・物質化学工学科・准教授

的場隆一・富山高等専門学校・電子情報工学科・准教授

中西和樹・名古屋大学・未来システム・材料研究所・材料創製部門・教授

長谷川丈二・名古屋大学・未来システム・材料研究所・

材料創製部門・特任准教授

1. 研究目的

これまで名古屋大学未来材料・システム研究所（IMaSS）で研究が進められてきた、nm 領域と μm 領域それぞれにサイズを制御した細孔を有する各種酸化物階層的な多孔質材料を対象として、特に環境分野での利活用を図ることを目的に種々の検討を行った。特に今年度は、悪臭物質であるアンモニアガスを吸着することができるリン酸カルシウム系ナノマテリアルの未利用資源を用いた合成と資材のアンモニアガス吸着機構の解明を中心に検討を行った。

2. 研究内容と成果

(1) リン酸カルシウム系ナノマテリアルの未利用資源を用いた合成

食品廃棄物である牛骨を脱灰して得るコラーゲンやゼラチンの副生物として、製品であるゼラチンの 3.5 倍量発生する第二リン酸カルシウム二水和物 (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と産業排水として発生するフッ化物イオンを含む水溶液から得られるフッ素アパタイト (FAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) は、数十 nm の FAP 粒子が出発物質である DCPD の粒子形状に凝集した構造体を構成する (図 1)。

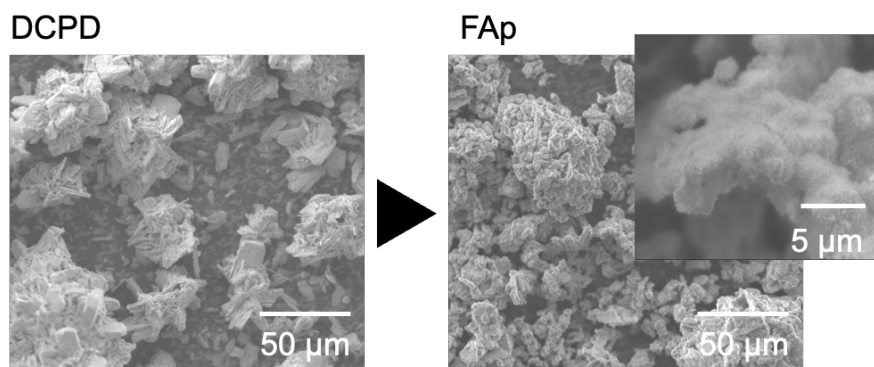


図 1 DCPD から得られる FAP の微細構造

この FAp ナノ粒子の粒子形状に水溶液中フッ化物イオン濃度の影響を調べた結果、水溶液のフッ化物イオン濃度が大きくなると FAp 粒子が小さくなり、結果材料の比表面積が増大することが見いだされた。

(2) リン酸カルシウム系資材のアンモニアガス吸着機構

図 2 に示すように DCPD から得られた FAp 粉末をガスサンプリング袋（テドラーバッグ）に封入し、クリップでガスとの接触を断った。そのなかに標準ガス発生装置を用いて 10 ppm アンモニアガスを 3 L 封入し、クリップを外してガスと粒子を接触させた。袋内のアンモニアガス濃度をガス検知管で分析して、FAp によるアンモニアガス吸着挙動を評価した。

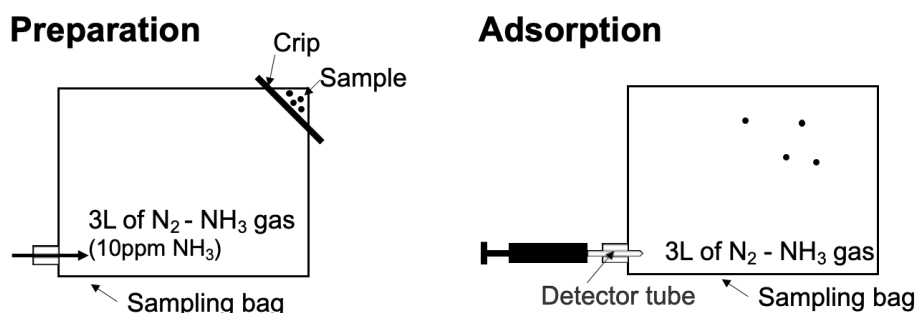


図 2 アンモニアガス吸着実験

アンモニアガス吸着量を材料の比表面積あたりの量として算出した結果、FAp のアンモニアガス吸着量は合成時のフッ化物イオン濃度から変化する FAp のナノ粒子の形状に依存しないことが示された。この結果より、FAp の多孔質化などのアプローチにより比表面積を大きくして資材そのもののアンモニアガス吸着量を増やすことで、脱臭資材としての利活用ができるものと期待される。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

M. Tafu, I. Sunahara¹, Y. Hata and N. Okajima, “Nano Hybridization of Fluorapatite (FAp) on Dicalcium Phosphate (DCPD) for Environmental Applications”, International Conference on Materials and System for Sustainability (ICMaSS2023), 2023. 12. 1-3, Nagoya.

I. Sunahara, M. Tafu, Y. Hata, K. Nagano, Y. Sato, Y. Hagino, “Effect of Fluoride Concentration in an Aqueous Solution on Properties of Fluorapatite (FAp) Nano-Particles Derived from Dicalcium Phosphate (DCPD)”, 11th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials, 2023, 11.22-24, Venice, Italy

砂原功武, 袋布昌幹, 長野賢治, 佐藤幸孝, 萩野芳章, “第二リン酸カルシウム(DCPD)の転化反応で得られるフッ素アパタイト(FAp)の物性におよぼす水溶液中低濃度フッ化物イオン濃度の影響”, 第 28 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, 2023 年 6 月 15-16 日, 函館市

アルカリ土類金属含有水酸化物多孔体の合成と化学蓄熱応用

Synthesis of porous alkaline earth metals hydroxides
for thermochemical energy storage applications

徳留 靖明・大阪公立大学・工学研究科・准教授

中西 和樹・名古屋大学・工学研究科・教授

長谷川 丈二・名古屋大学・工学研究科・准教授

1. 研究目的

Mg 系および Ca 系の水酸化物材料を対象として細孔が制御された新規多孔体の合成手法の開拓と化学蓄熱およびその関連材料としての応用をおこなうことを目的とした。材料への細孔構造の導入により、高性能な熱マネージメント材料ならびに二酸化炭素固定化剤の開発に繋げる。本年度は、特に Ca 系の材料に着目しその合成手法の開拓をおこなった。

2. 研究内容と成果

常圧乾燥で得られるゲル体（キセロゲル）の高気孔率化が進められている。湿潤ゲルの細孔サイズを大きくすることやゲル骨格表面を疎水化することによって、毛管力を小さくし、エアロゲルに匹敵する高気孔率・低密度を示すキセロゲルの開発が進められている。このような高気孔率キセロゲルはシリカ系での報告があり、エアロゲルに匹敵する特性を示す例も報告されている。しかしながら、その他の材料系での報告は多くはなく、新たな材料系での低密度キセロゲルの開発が求められている¹⁾。本研究では、Mg 系および Ca 系での材料合成に着目した。一般的に、カルシウムを含むアルカリ土類金属は、溶液から粗大結晶が析出しやすく、モノリス型ゲルの作製が困難である。これを解決するため、エポキシド開環誘起アルカリ化反応と結晶成長抑制剤の利用を組み合わせた結晶性モノリスゲルの合成法²⁾を水酸化カルシウム材料系に拡張することを試みた。

カルシウム塩と有機酸を水溶性溶媒に溶解させ、氷冷下で 10 分間攪拌し前駆体溶液とした。有機酸/Ca (mol/mol)=0、1.0、2.0 の試料を作製した。前駆体溶液にプロピレンオキシドを添加し、1 分間氷冷下で攪拌後、室温で 24 時間静置し湿潤ゲルを得た。得られた湿潤ゲルに対して 2-プロパノールで 4 回溶媒交換した後に、60℃で 24 時間常圧乾燥を施し、水酸化カルシウム系キセロゲルを得た。

エポキシド開環誘起アルカリ化反応において、溶媒としての水を減らすとゲル化速度ならびに強度が向上する材料系が報告されている³⁾。本組成系においても、溶媒中の水の含有量を減らし、湿潤ゲルの強度向上とキセロゲル化を試みた。発熱を伴うエポキシド開環反応の急激な進行による不均一ゲル化を避けるため、氷冷下で反応を進行させた。

有機酸/Ca = 2.0 で作製したキセロゲルのかさ密度は 0.334 g/cm^3 であった。一方で、有機酸 = 1.0 で作製したキセロゲルのかさ密度は報告されているエアロゲルと同程度の 0.120 g/cm^3 であった。有機酸を用いてエアロゲルに匹敵する低密度な水酸化カルシウム系キセロゲルの作製に成功したと結論付けられる。

沈殿が生じた有機酸/Ca = 0 組成の試料にたいして XRD 測定をおこなったところ、 Ca(OH)_2 や CaClOH 由来のピークが見られた。これに対して、有機酸/Ca = 1.0 組成で合成した試料の XRD ピーク相対強度は小さい。有機酸/Ca = 1.0 で作製したキセロゲルは結晶成分が少なく非晶質成分を多く含んでいると考えられる。

Fig. 1 に有機酸/Ca = 1.0、2.0 で作製したキセロゲルの SEM 画像を示す。有機酸/Ca = 1.0 では薄い板状の結晶の隙間に数 μm の細孔が存在しており、有機酸/Ca = 2.0 では有機酸の増加により結晶成長が抑制され、均一なゲル骨格と共連続なマクロ細孔が形成され、細孔サイズが小さくなっている。有機酸/Ca = 1.0 では、結晶成長が適度に抑制されており、比較的大きな細孔が形成する。乾燥の過程で生じる毛管力が小さいため、細孔壁の崩壊が生じず低密度なキセロゲルが形成したと考えられる。

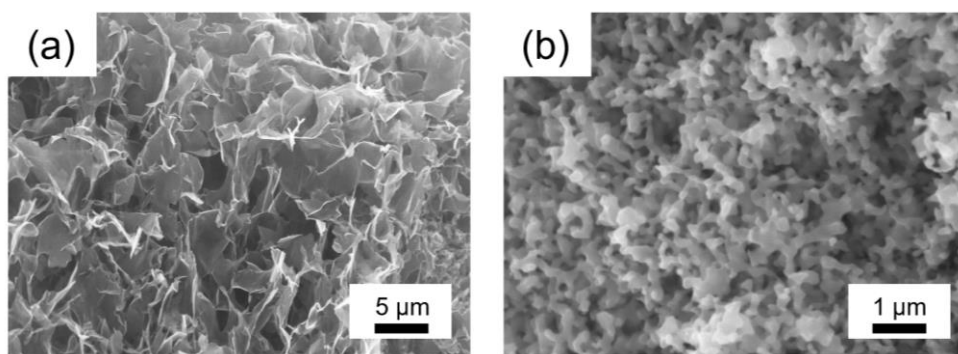


Fig. 1. Scanning electron microscope (SEM) images of xerogels synthesized at varied organic acid/Ca ratios of (a) 1.0 and (b) 2.0.

(参考文献)

- 1) K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada, *Adv. Mater.* 2007, 19, 1589-1593
- 2) Y. Tokudome, A. Miyasaka, K. Nakanishi, T. Hanada, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2011, 57, 269-278
- 3) H.D. Zhang, B. Li, Q.X. Zheng, M.H. Jiang, X.T. Tao, *J. Non. Cryst. Solids.* 2008, 354, 4089-4093

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

○安東 洋祐, 徳留 靖明, 米田 克輝, 樽谷 直紀, 村田 秀信, 中平 敦

NiAl 系LDH ナノ粒子濃厚再分散液の合成に向けた粒子乾燥法の検討, 第74 回コロイドおよび界面化学討論会, 信州大学長野 (工学) キャンパス, 2023年9月12日~15日.

低密度多孔体の構造解析と力学物性

Structural characterization and mechanical properties of low-density porous materials

金森主祥・京都大学・大学院理学研究科・助教
中西和樹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
長谷川丈二・名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任准教授

1. 研究目的

エアロゲルと呼ばれる低密度多孔体はゾル-ゲル法などの液相合成法により得られ、メソスケールの整った細孔構造と 90% 程度の高い気孔率を有する材料である。典型的なエアロゲルは細孔サイズスケールが気体分子の平均自由行程よりも短く、極めて低い熱伝導性を示すことから、高性能断熱材としての応用が期待されている。しかし同時に、このような構造的特徴がもたらす低い力学強度が障壁となり、工業スケールでの応用は進んでいない。本研究では、シリコーン骨格からなる柔軟なエアロゲルにおける微細構造、すなわち分子レベルの構造と骨格サイズスケールの構造を調べ、その力学物性との相関を明らかにすることを目的とした。

2. 研究内容と成果

メチルトリメトキシシラン (MTMS) を出発原料とするゾル-ゲル法によりエアロゲルを得た。系の相分離を防ぐために共存させる界面活性剤として、カチオン性の界面活性剤である塩化 *n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAC) および非イオン性トリブロックコポリマーである Pluronic F127 を用いた。得られたエアロゲルはそれぞれ PMSQ-CTAC、PMSQ-F127 と称する。

これらのエアロゲルはほぼ等しい密度 (0.13 g cm^{-3}) を示し、その分子ネットワーク構造も同一であるため、力学物性の相違は細孔骨格の構造のみに由来すると考えることができる。図 1 に、それぞれのエアロゲルの電子顕微鏡写真を示す。PMSQ-CTAC 試料は、従来のシリカエアロゲルと同様に球状のコロイド粒子が連結したような骨格構造を有し、PMSQ-F127 試料は、1 次元ファイバー状の骨格構造から構成されていることがわかる。この構造の違いをより明確に評価するために、電子顕微鏡像から骨格構造の太さと分岐点間の距離を求めた結果を表 1 に示す。PMSQ-CTAC は分岐点間の距離 (skeleton length) が短く、骨格の太さ (skeleton thickness) はやや小さいことがわかる。これらの比をとった skeletal ratio は、骨格構造の 1 次元性の指標となるパラメータであるが、PMSQ-CTAC は PMSQ-F127 よりも明らかに小さく、粒子が連結した構造に近いことがわかる。反対に、PMSQ-F127 では skeletal ratio の値が大きく、分岐点間の距離が相対的に長い、すなわち 1 次元的なファイバー状構造となっていることを反映している。

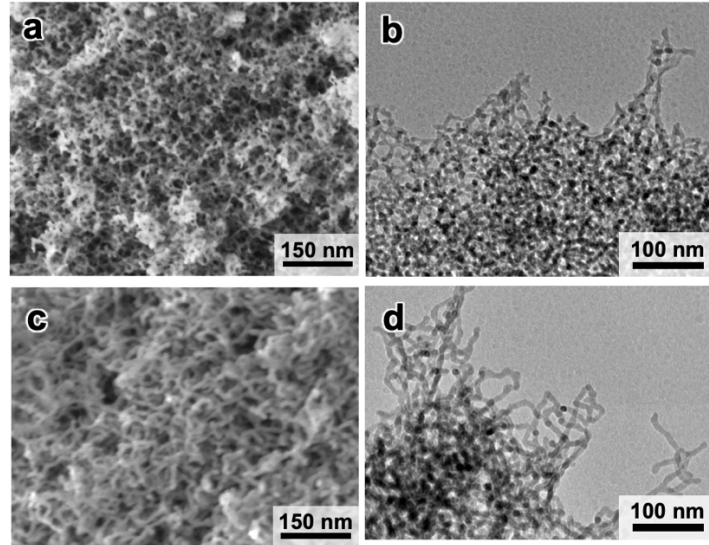
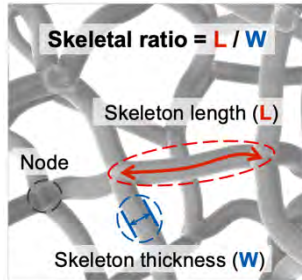


図 1 作製したエアロゲルの微細構造。(a,c) PMSQ-CTAC の FESEM および TEM 像、
(b,d) PMSQ-F127 の FESEM および TEM 像。

表 1 作製したエアロゲルにおける構造パラメータ

Sample	Skeleton length /nm	Skeleton thickness /nm	Skeletal ratio
PMSQ-CTAC	11.6±0.8	6.2±0.4	1.9±0.2
PMSQ-F127	28.1±3.1	8.0±0.4	3.5±0.6



これらのエアロゲルについて 3 点曲げ試験を行った結果、PMSQ-F127 は PMSQ-CTAC に比べて破断時における曲げひずみが約 2 倍となり、より柔軟な材料であることがわかった。一般的に、球状粒子が数珠つなぎになった構造体は粒子間におけるネック部分に応力が集中するためより柔軟性が低く、応力集中の起こりにくいファイバー状の構造体はより柔軟性が高くなるといえる。すなわち、ナノスケールの骨格構造を有するエアロゲルにおいても、応力集中の起こりにくい骨格構造を形成させることが柔軟性を向上させるために有効な方法であることが確認できた。

【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

Kazuyoshi KANAMORI*, Ryota UEOKA, Masaki NEGORO, “Recent progress of aerogels with unique mechanical properties”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023 (ICMaSS 2023), Nagoya, Japan, Dec. 1-2, 2023.

シリカ多孔体の表面修飾とその利用

Functionalization of porous materials and their application

亀井 稔之・奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

中西和樹・名古屋大学・未来材料・システム研究所 材料創製部門・教授

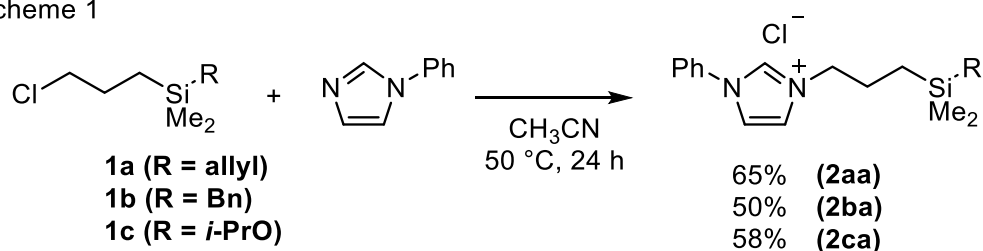
1. 研究目的

本研究では、シリカ表面へ担持できる新しい反応を開発するとともに、配位子を官能基として有するシランカップリング剤をシリカモノリス上へ担持する。担持した配位子上に金属を配位させ金属担持シリカモノリスを得るとともに、不均一触媒として利用することを目的とする。シリカモノリスは貫通孔と細孔の二段階構造により、溶液が内部まで速やかに拡散するため、不均一系触媒特有の反応性の低下を防ぐことができる。その一方で、選択する金属によってはリーチングを起こす問題があった。これまで、主にヒドロシランをシランカップリング剤前駆体として用いてきたが、その反応性が高いことにより、ヒドロシラン上での有機基の官能基化が難しい。今回、新しいシランカップリング剤として、より安定なベンジルシランを用い、厳しい条件の官能基化を可能にする。シリカとしては表面がシラノール基のものをを用い、まずは入手容易なメソポーラスシリカへの担持を行い、ニッケル触媒への担持を試みた。

2. 研究内容と成果

配位子として *N*-ヘテロサイクリックカルベン骨格を有するシランカップリング剤を合成した。シロキサン結合をつくる、ベンジル基、アリル基、イソプロピル基をケイ素上に置換させた(Scheme 1)。

Scheme 1

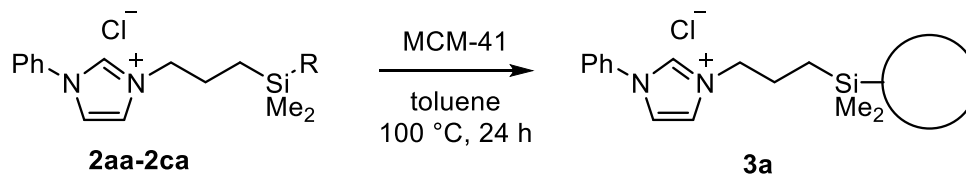


それぞれのシランカップリング剤をシリカ上に担持させた(Scheme 2)。シリカとしては MCM-41 を用い、表面上にシランカップリング剤が担持されるか、IR を用いて確認した。アリル基、ベンジル基、イソプロポキシ基すべての場合においてシランカップリング剤はシリカ上に担持されていた (Scheme 2)。ただし、担持されなかったシランカップリング剤からの副生成物の量を調べたところ、ベンジル基を置換させたシランカップリング剤 (**2ba**) の場合のみ、わずかに原料が回収された。そこで中間体の扱いやすさ、カップリング剤の合成の観点から、アリル基を持つカップリング剤を用いて行うこ

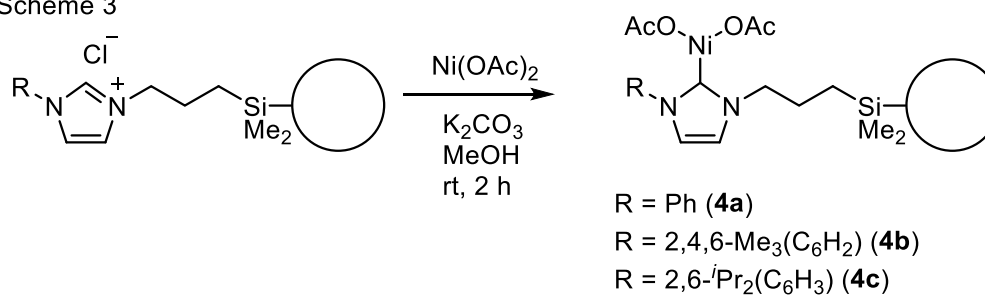
とした。

続いて、カルベン配位子担持シリカに、酢酸ニッケルをニッケル前駆体として、カルベンの脱プロトン化のために炭酸カリウムを共存させ担持を試みた (Scheme 3)。ニッケルを還元する還元剤を加えていないことからニッケルはII 価の状態 でカルベン配位子に補足されているものと考えられる。

Scheme 2



Scheme 3



***** 非公開箇所 *****

モノリス型キャピラリー固定相の細孔形成制御 および *in-situ* 構造解析

Pore Formation Control and *In-situ* Structural Analysis of Monolithic Capillary
Stationary Phases

リムリーワ・岐阜大学・工学部・教授

上野純奈・岐阜大学・大学院自然科学技術研究科・大学院生 (M2)

鈴木陽南・岐阜大学・大学院自然科学技術研究科・大学院生 (M2)

中西和樹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

長谷川丈二・名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任准教授

1. 研究目的

Monolithic stationary phases (*i.e.* separation columns), which consist of μm -sized skeletons and a double-pore (through-pore and meso-pore) structure, could offer high separation efficiency with ultra-low flow resistance, and they have attracted much attention since their introduction in the early 1990s. Generally, monolithic columns can be divided into two types, *i.e.* silica- and organic polymer-based monoliths. The silica monolith has some advantages over the polymeric monolith such as good mechanical strength, well-controlled pore structure and high column efficiency especially for small molecules. On the other hand, polymer monolith is robust over a wide range of pH and it is easy to prepare. In recent years, hybrid types of organic-inorganic materials, which seem to have combined the advantages of these two, are also being widely investigated. In this study, we will focus on the pore formation control of various monolithic stationary phases by enabling *in-situ* structural analysis besides the conventional characterization as well as evaluation of separation efficiency.

2. 研究内容と成果

In this fiscal year, we have fabricated several types of organic polymer-based monolithic capillary columns *via* one-pot-single-step approach, and the separation efficiency of these capillary columns was evaluated in the ion-exchange as well as hydrophilic interaction liquid chromatographic separation modes. Four monomers, as shown in Fig. 1, *i.e.* 3-sulfopropyl methacrylate potassium salt (SPMP), methacryloylcholine chloride (METAC), 2-(tert-butylamino) ethyl methacrylate (TBAEMA), and [2-(methacryloyloxy)ethyl] dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide (DMAPS), which possess ion-exchange moieties, were used to produce the ion-exchange monolithic columns by optimizing the porogens and heating conditions.

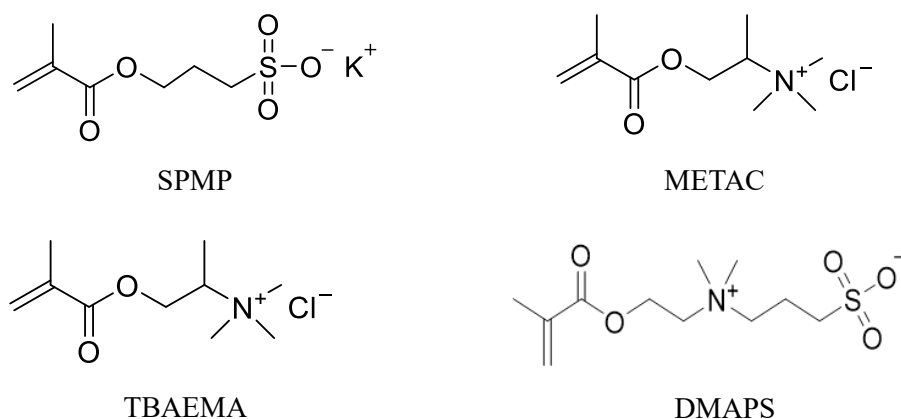


Fig. 1 Chemical structures of the monomers used in this study.

Under various compositions and polymerization conditions, the monolith formation was not stable, and in some cases when the monoliths were formed, the retention of ionic samples was not observed for SPMP, METAC, and TBAEMA. In the case when DMAPS was used, as can be seen from **Fig. 2**, the monolith was formed uniformly, therefore, it was further investigated for improving the separation resolution as well as reproducibility.

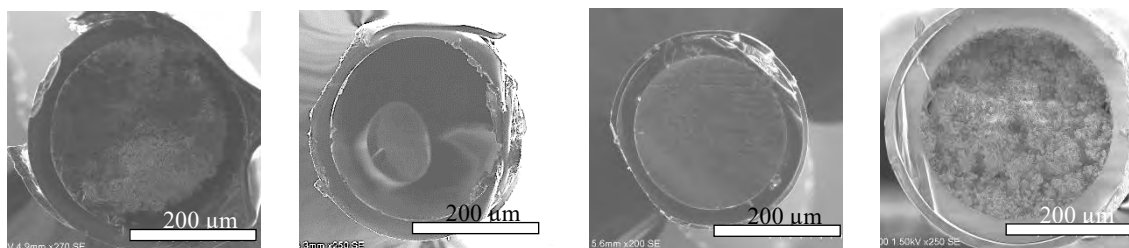


Fig. 2 SEM images of SPMP, METAC, TBAEMA and DMAPS monoliths (from left to right).

Even though the prepared DMAPS capillary columns showed adequate separation performance towards some inorganic anions, the retention and separation of inorganic cations were not observed. Nevertheless, it also showed weak retention towards some organic acids under the HILIC separation mode. Further experiments are still underway to obtain better columns and the structural morphology will also be investigated.

【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・ 上野純奈, リムリーワ, ワンポット反応におけるイオン交換モノリスキャピラリーカラムの調製の再現性と分離能の向上, 第40回分析化学中部夏期セミナー, 大垣市上石津町「奥養老」, 2023年9月1日～2日.
- ・ 鈴木陽南, リムリーワ, マイクロ波を用いたメソポーラス複合材料の合成と特性評価, 第40回分析化学中部夏期セミナー, 大垣市上石津町「奥養老」, 2023年9月1日～2日.

結晶化ガラス固体電解質の微細構造評価と電池特性 Microstructural evaluation and battery properties in glass electrolyte

森茂生・大阪公立大学・工学研究科・教授

長田実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスで見られる顕著なイオン伝導性は、母相ガラス中における高速イオン伝導結晶の繋がり方や結晶化度合、結晶／ガラス間の界面構造等が直接関係している。このため、その要因の理解には、ナノやメソスケールでの実空間の直接観察が必要となる。本研究の目的は、TEM を用いて高速イオン伝導の起源となるナノ構造(結晶、ガラス、界面構造)の微細構造の直接観察を行うことにより、高速イオン伝導の物理的起源を明らかにし、全固体電池実現に向けた次世代電池材料を開発するための新たな知見を得ることを目的とする。

2. 研究内容と成果

はじめに

近年、安全性の観点から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。全固体電池の電極層には、多量の活物質を導入できるため、高エネルギー密度化が期待されている。このため、高容量の電極材料の開発が重要である。例えば、正極に関しては Li_2S が候補材料として注目されている。 Li_2S は 1167 mAh g^{-1} という高い理論容量を持つ。しかし、本物質は絶縁体 ($< 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) であるため、活物質として利用するには電子・イオン伝導性を付与する必要がある。そこで、最近では Li_2S の電子・イオン伝導性向上を狙った材料開発が行われている。

本研究では電子・イオン伝導性の発現を狙い、 Li_2S に V_2S_3 と LiI を添加した $\text{Li}_2\text{S}-\text{V}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 系正極活物質¹⁾に注目した。従来の研究により、 $90(0.75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25 \text{ V}_2\text{S}_3) \cdot 10 \text{ LiI}$ を正極活物質として使用した全固体セルの充放電サイクル特性は高い初期充電容量 (370 mAh g^{-1}) を示し、本材料を用いたセルは 100 サイクルにわたって可逆的な充放電サイクルを示す²⁾。そこで、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{V}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 系正極活物質の充放電メカニズムを明らかにするため、最も優れた充放電特性を示す $90(0.75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25 \text{ V}_2\text{S}_3) \cdot 10 \text{ LiI}$ に対して透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行い、充放電時の微細構造変化を調べた。

実験方法

Ar 雰囲気下で Li_2S と V_2S_3 と LiI を所定の割合で混合し、メカノケミカル法を用いて $90(0.75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25 \text{ V}_2\text{S}_3) \cdot 10 \text{ LiI}$ 試料を作製した。正極層に $90(0.75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25 \text{ V}_2\text{S}_3) \cdot 10 \text{ LiI}$ 、電解質層に Li_3PS_4 ガラス、負極に Li-In を用い、これらを一軸成型することにより全固体セルを組み立てた。室温で充放電を行った後、セルを解体し、正極層のみを取り出した。

本研究では微細構造の特徴を調べるために、TEM (JEM-2100F, 加速電圧200kV)を用いた。用いたTEM観察手法は、電子回折法、明視野法、ホロコーン暗視野法、高分解能法である。

析出相の同定には電子回折図形解析ソフト ProcessDiffraction³⁾を用いた。

研究成果

図1は充放電前90(0.75Li₂S-0.25V₂S₃)-10LiIのTEM観察結果を示している。電子回折図形中には複数のデバイリングとハローパターンが観察され、強度プロファイル中にはLi₂S-LiIとLiVS₂に帰属されるピークが観測された(図1(a))。図1(b)は、Li₂S-LiIとLiVS₂のデバイリングを用いて結像したホロコーン暗視野像である。強度プロファイル中のハイライトで示した回折ピークが結像に使用したデバイリングに対応する。像中の明るい輝点が示すように、試料全体に渡ってLi₂S-LiIとLiVS₂のナノ結晶が存在している。ホロコーン暗視野像から粒径分布を解析した結果、Li₂S-LiIとLiVS₂の平均粒径はそれぞれ約8.47 nmと10.4 nmであることが分かった。図1(c)は、充放電前90(0.75Li₂S-0.25V₂S₃)-10LiIの高分解能TEM像である。アモルファス母相中にLiVS₂とLi₂S-LiIのナノ結晶がランダムに分散している様子が観察された。以上のTEM観察結果から、充放電前の微細組織はLiVS₂とLi₂S-LiIのナノ結晶とアモルファスによって特徴付けられることが分かった。

図2(a)-(b)は、初期充電後試料のTEM観察結果を示している。充電後の電子回折図形中には、Li₂S-LiIの回折ピークは消失し、LiIに帰属されるブロードなピークとLi_xVS₂に帰属されるピークが観測された(図2(a))。Li_xVS₂のピークは充放電前で見られるLiVS₂のピークと比較して高角側にシフトしていたことから、LiVS₂からLi⁺が脱離し、c軸が縮小している(c: 6.1→5.8Å)ことが分かった。また、高分解能TEM像中にはLi_xVS₂ナノ結晶がアモルファス母相中に分散している様子が観察された(図2(b))。図2(c)-(d)は、初期放電後試料のTEM観察結果を示している。

電子回折図形の強度プロファイル中には、Li₂S-LiIとLiVS₂に帰属されるピークが観測された(図2(c))。高分解能TEM像中にはアモルファス母相中にLiVS₂とLi₂S-LiIのナノ結晶が分散している様子が見られ(図2(d))、充放電前の状態が再生していることが分かった。また、5回、および15回充放電後においても、可逆的な構造変化を示すことが明らかとなった。本研究により、Li₂S-LiIとLiVS₂の可逆的な構造変化が充放電に寄与していることが明らかとなった。

参考文献 1) T. Shigedomi et al., Chem. Mater., 34 (2022) 9745–9752. 2) 重富ら, 第60回電池討論会, 2E14 (2022). 3) J. L. Lábár, Ultramicroscopy 103 (2005) 237–24.

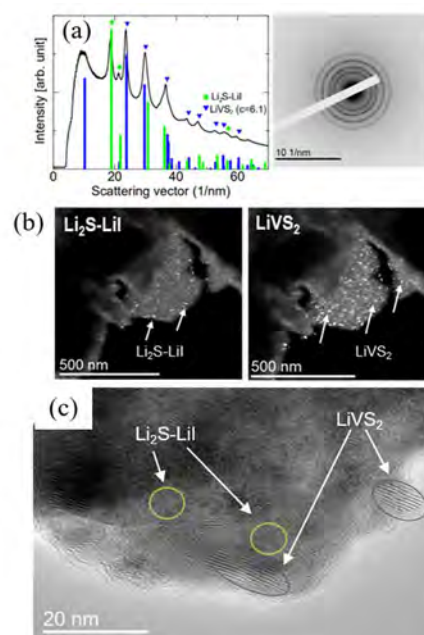


図1. 90(0.75Li₂S-0.25V₂S₃)-10LiIのTEM観察結果。(a) 電子回折図形と強度プロファイル、(b)ホロコーン暗視野像、(c)高分解能TEM像

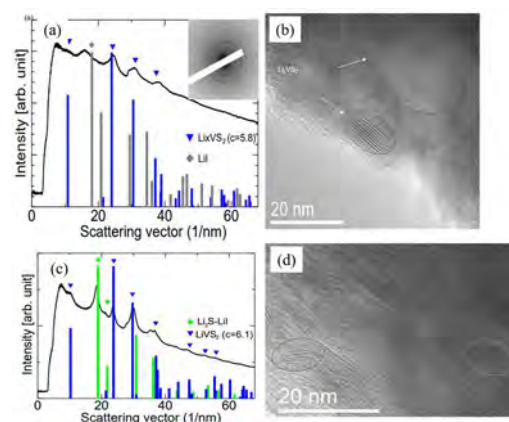


図2. TEM観察結果。
(a),(b) 初期充電後、(c),(d) 初期放電後。

環境調和型表面処理技術による軽金属(Al, Ti)材料の表面高機能化 Surface Functionalization of Light Materials (Al, Ti) by Environmental-friendly Surface Finishing Technologies

呉 松竹・名古屋工業大学・物理工学科材料機能分野・教授

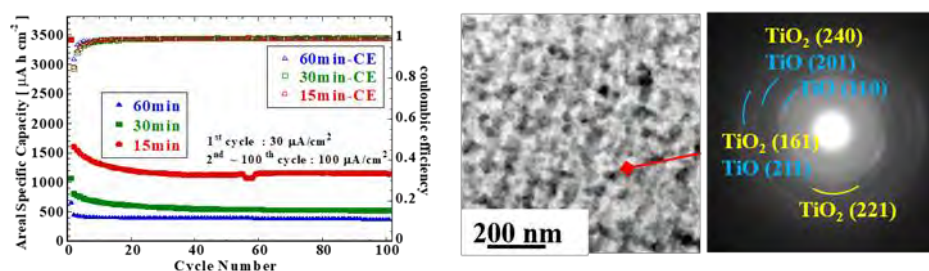
長田 実・名古屋大学・未来材料・システム研究所 材料創製部門・教授

1. 研究目的

アルミニウム(Al)は、軽量で加工性がよく、高い電気伝導性・熱伝導性を持つことから、自動車、機械、電子機器、電池等あらゆる分野で幅広く利用されている。また、チタン(Ti)材料は軽量且つ高強度であり、優れた耐食性や耐熱性などを持つため、航空機、機械、医療機器など幅広く応用されている。近年、地球環境への配慮により自動車の軽量化や電気自動車、航空事業の進展が急速になり、軽金属材料の表面高機能化のニーズが益々高まっていく。本研究では、人体に有害の試薬を使用せずに種々の環境調和型表面処理手法（ハイブリッドアノード酸化、複合電気めっき、液相析出など）を活用し、Al と Ti 材料の表面に様々な金属と酸化物の複合膜を形成するとともに、それらを次世代高導電性自動車端子コネクタ、高安全性リチウムイオン電池、高耐食性・自己潤滑性・耐摩耗性機械部品、航空部品用超硬耐熱合金膜、光触媒などへ応用するために、様々の新規なナノ材料を創製する。

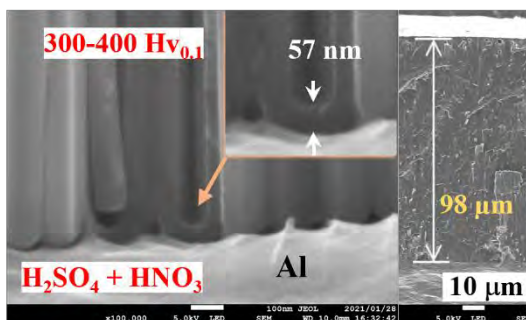
2. 研究内容と成果

2-1) Tuning the Structures and Conductivity of Nanoporous TiO_2 —TiO Films through Anodizing Electrolytes as LIB Anodes with Ultra-high Capacity and Excellent Cycling Performance



A 3D nanoporous TiO_2 -TiO composite films were fabricated on Ti by fast anodization method. Addition of glycine and ethanol to nitric acid-based electrolytes improved both the nanoporous structure and electrical conductivity through the formation of highly active TiO and large surface areas. The composite film further facilitated the diffusion of lithium ions, exhibiting ultra-high capacity and excellent cycling performance.

2-2) Understanding the fast formation mechanism of hard nanoporous alumina films on aluminum in acidic solutions containing nitric acid



- Fabrication via anodization of hard porous anodic alumina films with nitric acid.
- Nitric acid enhances alumina formation, resulting in fast growth.
- High growth rate from 166 to 196 μm/h are achieved.
- High hardness approximately 380 and 430 HV_{0.1} can be maintained.
- Nitrogen component from nitric acid is not included in anodic films.

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<原著論文>

1. Xuewen Chen, Song-Zhu Kure-Chu*, Jiacheng Liu, Takashi Matsubara, Yoko Sakurai, Takehiko Hihara, Sung-Hyung Lee, Minoru Osada, Masazumi Okido, “Tuning the Structures and Conductivity of Nanoporous TiO₂-TiO Films through Anodizing Electrolytes as LIB Anodes with Ultra-high Capacity and Excellent Cycling Performance”, Journal of Energy Storage (IF: 8.907) 73 (2023) 109231.
2. Jiacheng Liu, Song-Zhu Kure-Chu, Yoko Sakurai, Xuewen Chen, Minoru Osada, “Understanding the fast formation mechanism of hard nanoporous alumina films on aluminum in acidic solutions containing nitric acid”, Materials Chemistry and Physics (IF: 4.778), 309 (2023) 128271.

<産業財産権>

- なし。

(注) 別紙様式2-1はA4サイズ1頁に、別紙様式2-2は図表等を含めてA4サイズ2頁になるようにしてください。

新規高機能ナノシートの創生

Development of novel functional nanosheets

塚越一仁・物質・材料研究機構・ナノアーキテクニクス材料研究センター・グループリーダー

長田 実・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

機能性素子の実現のために、新規ナノシートの作製方法与機能化の開発を行う。有機 EL 素子、太陽電池素子、光検出素子では、ナノシートや有機膜などの超薄膜を積層して構造を作り、機能を創り出している。この際に、超薄膜の特性としては、金属的膜、半導体（n 型、p 型）膜、絶縁膜などを必要に応じて選択し、電子輸送層やホール輸送層として機能させる。これまでに多々のナノシートが創られてきたが、高密度電流や光耐性の高い p 型半導体ナノシートは選択肢が少ない。いくつかの有機膜にて p 型になりうるが、大電流特性や紫外線などに対しての耐性が低く、応用素子で使える材料を広げることが必要とされている。これに対して、本提案研究では、特性が安定的な p 型新規ナノシートを溶解金属の表面酸化法を独自にアレンジして形成方法を探索し、機能化することを目指す。

2. 研究内容と成果

p 型半導体ナノシートの実現と電子素子の開発は、現状で確たる材料が存在しないことから、材料探索と合成技術の探求が急務の重要課題となっている。これに対して、本研究では、金属バルク Sn を加熱して溶解し、空気に触れた最表面にて形成される酸化膜を形成して基板上に取り出すことで、p 型 2 次元半導体膜 SnO として機能することが判った（図 1）。

金属 Sn 粒（約 5mm 粒径）を錫融点 231.9° C 以上に加熱し溶解させると、粒間の粒界が繋がり表面張力でまとまった 1 つの大きなバルク状溶解塊ができる。空気中から取り込まれる酸素や他不純物にて、溶解錫の最表面に極めて薄い膜で繋がる。この 1 次形成膜

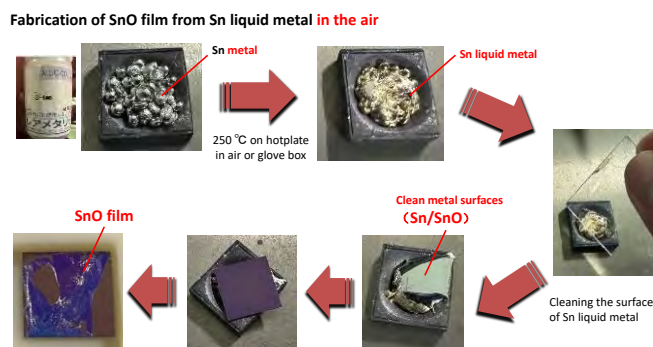


図1. P 型 SnO の空気中形成と基板上への転写法。

は、原料錫の表面酸化物質等を含み純度が低い
ため除去し、その後に形成される2次形成膜を取り
出す。この際、材料加熱温度と酸素純度ならびに
取り出し行程の管理が極めて重要で、膜の大きさ、
厚さ、単結晶領域の大きさなどに大きな差が生じ、
最終的に目的としているp型半導体膜としての
電気特性が大きく異なる。また、膜の取り出しは、
SiO₂を被膜したSi基板に転写することで得られ
るが、溶解錫への押し付け手順や引きはがす速度
などの違いで膜質が変わる。現状で大変ナイーブ
な行程であり、各工程の再現性管理を検討してい
る。

こうして形成されたSnO膜は、本来の原子構成
から、2次元シート数枚の積層になっている(図
2)。分離した小片(厚さ数nm)に電極を形成し
て、電気伝導特性を評価した(図3)。薄膜形成
行程にて、伝導特性に差異が生じるものの、同
様の行程管理にて、ある程度安定したp型半導
体を繰り返しできるようになりつつある。
課題が明瞭となっている。従来薄膜合成は、大
気中で行うため、溶解錫の最両面での酸化反応
で形成された膜の連続性や膜厚の調整が
出来なかった。この制御のために、グロー
ブボックス中で酸素濃度や膜形成時間の
完全管理システムを構築し、p型半導体ナ
ノシートの形成を進めている。

【研究成果の公表状況】

< 原著論文 > "Damage-free LED lithography for atomically thin 2D material devices"、Yue Shi1, Takaaki Taniguchi, Ki-Nam Byun, Daiki Kurimoto, Eisuke Yamamoto, Makoto Kobayashi, Kazuhito Tsukagoshi, and Minoru Osada, Scientific Reports 13, 2583 (2023).

< 国際・国内会議 > ・なし

< 産業財産権 > ・なし

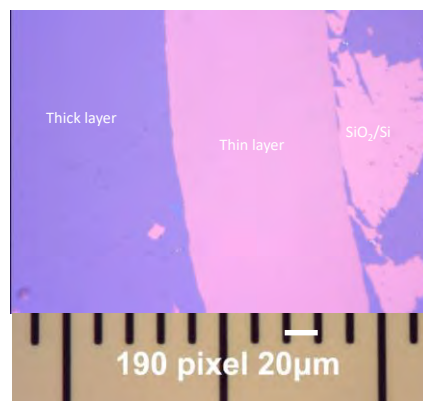


図2. SiO₂ 基板上に転写した SnO 膜。光反射強度によって、SnO 次元膜の層数が推定できる。

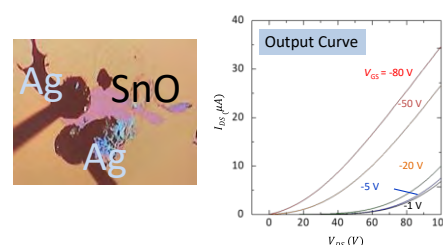


図3. 基板表面上での孤立した SnO に銀ペー
ストを2点取付て電極として、基板をバックゲ
ート電極として、トランジスタ動作を検証。p型
としての特性が得られている。

Glove box



図4. 従来空気中で形成していたため、湿度や窒素
などの空気中混合物の影響が不明であった。この対
策として、グローブボックスを導入して、成膜環境の
制御を行っている。

導電性ナノシートの触媒活性化

Activation of catalytic properties in conducting nanosheets

谷口貴章・物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点・

主幹研究員

長田実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

液相剥離により得られる「ナノシート」を活用し、白金を代替する新規な電気化学触媒の開発に挑戦する。層状化合物の単層剥離により得られるナノシートは究極の二次元性と共に、組成、構造、機能の多様性を具備しており、ナノ材料科学のあたらしい舞台として注目されている。ここでは、ナノシートの有する構造的・物性的優位性が発揮される革新的な触媒技術の創出を目指す。既存白金触媒と同程度以上の触媒活性と耐久性を有したナノシート触媒の開発を最終目標とし、待望される燃料電池、水電解による水素製造技術の社会普及への道を切り開く。

2. 研究内容と成果

前年度共同研究において、Co ドープ RuO_2 ナノシートの合成に成功した。ルチル構造を有した RuO_2 ナノ結晶に Co イオンをドープすることで触媒活性が増加することが多く報告されているため、Co ドープ RuO_2 ナノシートが高い触媒活性を示すと期待した。しかし、予想に反して、20 at% の Co ドーピングにより、 H_2SO_4 溶液中での酸素発生反応 (OER) による電流密度が大幅に低下した (図 1 a)。 RuO_2 ナノシートと Co ドープ RuO_2 ナノシートのラテラルサイズはサブマイクロメートルのオーダーであり、触媒活性に対するシートエッジ状態の寄与はおそらく無視できる程度である。したがって、面内 Ru-O-Co 結合の形成が酸性条件下における Ru サイトの OER 活性を抑制したと考えられる。また、 RuO_2 ナノシートと Co ドープ RuO_2 ナノシートは、 KOH 溶液中でほぼ同様の OER 分極曲線を示した (図 1 b)。したがって、Co の導入は、アルカリ性条件下での活性種の形成や Ru サイトの失活をもたらさなかった。また、OER 電流密度は掃引回数とともに減少した。おそらく動作中に O_2 ガスが発生し、再スタックされたナノシート構造が部分的に劣化したためと考えられる。従って、 RuO_2 ナノシートを触媒に応用するためには、試料堆積プロセスを改良する必要がある。

Co ドーピングによる触媒活性の抑制は、 RuO_2 系触媒のメカニズム解明という視点から見れば興味深い。最近、 Co^{2+} ドーピングと同時にルチル構造 RuO_2 に導入される酸素空孔が Co^{2+} ドーパント自身よりも OER の活性化に重要な役割を果たすことが指摘されている。2 次元 RuO_2 の場合、 $\text{Ru}^{3+/4+}$ 混合原子価状態と層間 K^+ イオン濃度がある程度、可変である。そのため、 Co^{3+} 置換に伴うホスト層の電荷低下をこれらが補った結果、酸素空孔の形成を抑制するため、触媒活性の向上をもたらさなかったと考えられる。ま

た、ルチル型 RuO_2 表面の電気化学的酸化が OER 活性 Ru 種を生成することも指摘されている。本研究では Ru-O-Co 結合形成に伴う $\text{Ru}^{3+/4+}$ レドックスの不活性化も見出された (図 1 c)。従って、2 次元 RuO_2 結晶と 3 次元 RuO_2 結晶における OER 触媒活性への Co ドーピングの寄与が逆であることは、最近提案された活性サイト生成メカニズムと矛盾しない結果であると解釈できる。

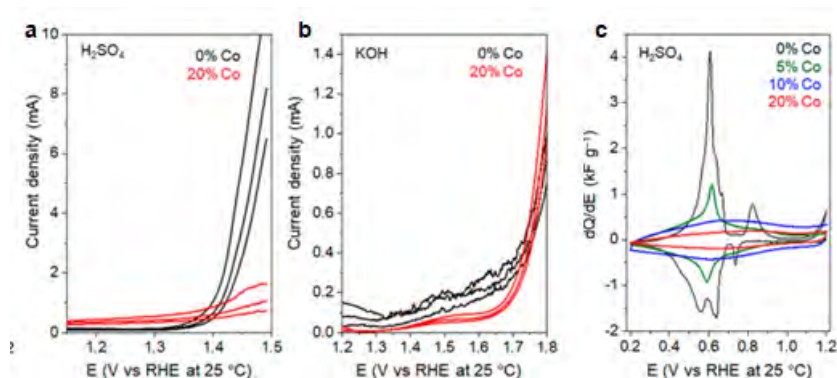


図 1. RuO_2 ナノシートと Co ドープ RuO_2 ナノシートの (a) 酸性中、(b) アリカリ性中での OER 分極極性、及び (c) 酸性中でのキャパシタンス

【研究成果の公表状況】

< 原著論文 >

- Leanddas Nurdiwijayanto, Kensuke Hayashi, Nobuyuki Sakai, Yasuo Ebina, Dai-ming Tang, Shigenori Ueda, Minoru Osada, Kazuhito Tsukagoshi, Takayoshi Sasaki, Takaaki Taniguchi, Thermal and Chemical Phase Engineering of Two-dimensional Ruthenate, ACS Nano. 17 [13] (2023) 12305-12315

< 国際・国内会議 >

- Takaaki Taniguchi, Understanding and Controlling Two-dimensional Structures of Chemically Exfoliated Inorganic Nanosheets, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023 (ICMaSS 2023), 名古屋大学 2023 年 12 月 1 日～3 日

< 産業財産権 >

- 無し

Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト酸化物の反強誘電性

Antiferroelectricity of Dion-Jacobson layered perovskite oxide

狩野 旬・岡山大学・学術研究院環境生命自然科学学域・准教授
 張 梓豪・岡山大学・環境生命自然科学研究科 博士後期課程 2 年
 長田 実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト酸化物 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (KCNO) は K サイトを水素化させることにより、酸素八面体の歪みが緩和され高い対称性の結晶構造になり反強誘電相が出現することが期待されている。しかし、狩野らの合成した試料では十分なイオン交換がなされていないことがわかったため、より高品質な試料合成を行い、その上での追試が必要となった。本研究では、長田教授支援のもと新たに $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (HCNO) の合成を行い、その結晶構造の同定を行うことを目的とする。

2. 研究内容と成果

狩野らの合成手法の欠点は、イオン交換処理の不十分さにあると予測された。そこで長田研究室にて試料合成手順を教えてもらい、それを岡山大学で再現することから始めた。詳細は省くが、電子顕微鏡視野下での元素分析により、K イオンを検出分解能の範囲内で未検出な状態の HCNO の合成に成功した。得られた HCNO は水和物状態であるため、試料が膨潤し格子が伸びた状態になっていた。その様子は Fig. 1 に示すように粉末 X 線回折実験からも確認され、さらに水分子を除去した状態の HCNO と同じ空間群を有することがわかった。しかし水和物状態ではない脱水処理を施した HCNO は、大気中の水分をすぐに取り込んでしまうため、水和物と脱水物の 2 種の回折線が混在したスペクトルが得られた。現在、非水環境下での X 線回折実験に取り組んでいる最中であるが、現時点で判明した事実を以下に記す。Fig. 2 に示すように、KCNO に比べ高対称相の HCNO では、層間の 3 つの酸素八面体のうち中心の酸素八面体中の Nb は中心位置に配置され、層側の酸素八面体の Nb はそれぞれ逆向きに配置され、1 つの単位格子内で上向き・中心位置・下向きに Nb が変位した構造を有する。オフセンターに配置された Nb は酸素との間で電気分極を形成させ、単位格子内で上下逆向きの電気分極が配置されることで反強誘電性が発現している可能性が期待される。結晶構造解析結果については、原著論文に再投稿を予定している。さらに今後は HCNO の反強誘電性的性質を明らかにすることを目指したい。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

・張梓豪, 狩野旬, 池田直, 藤井達生, 高橋勝國, 大久保智子, 高口豊, 山神将

大, 押目典宏, 濱寄容丞, 層状ペロブスカイト $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ および $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造と電子バンド構造, 日本物理学会 第 78 回年次大会, 東北大学, 2023 年 9 月 16–19 日.

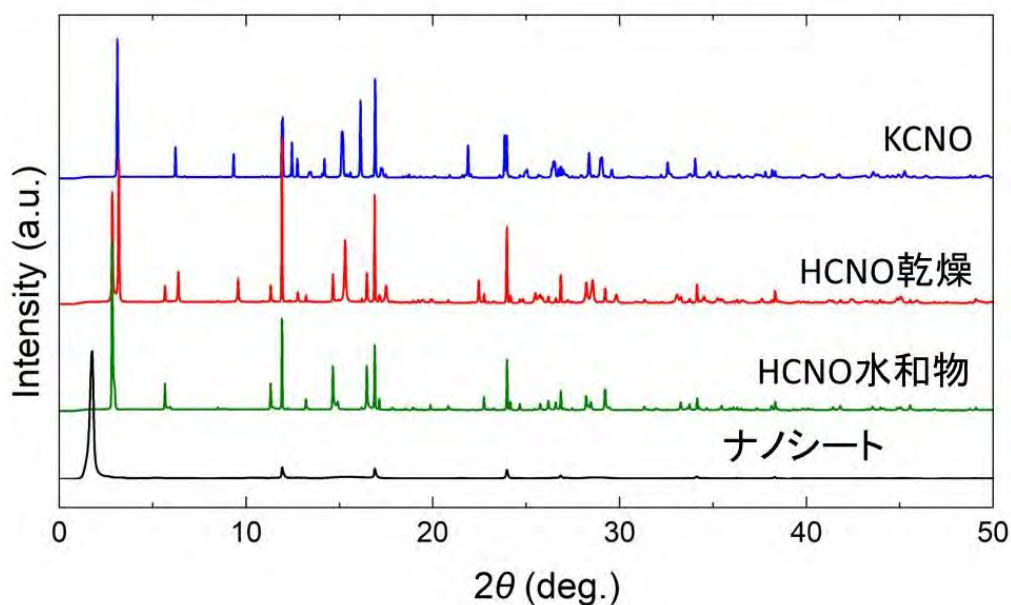


Fig. 1 放射光で測定された粉末 X 線回折パターン。HCNO 乾燥は水和物由来のピークが混在しているが、多相解析を行うことで両者の格子定数が算出され、水和物は膨潤した分格子が伸びていることがわかった。

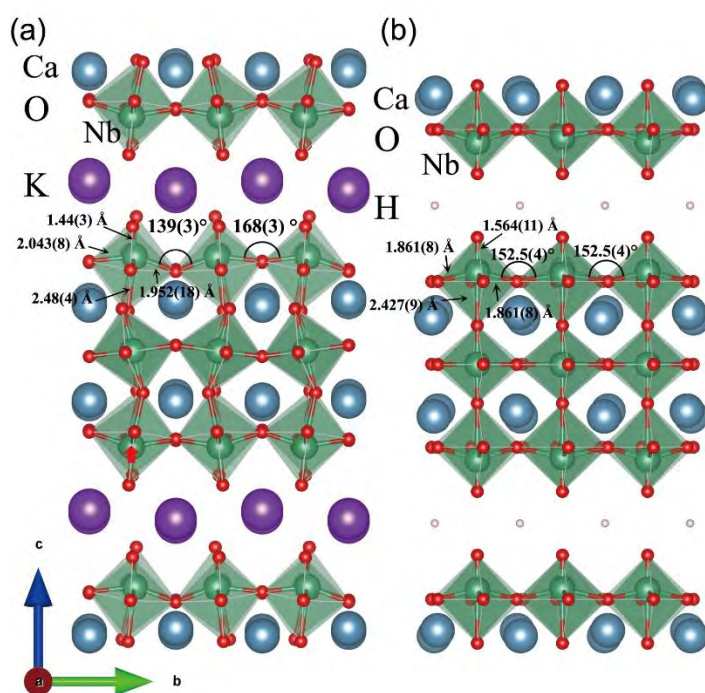


Fig. 2 粉末 X 線回折実験より求められた結晶構造。(a) KCNO, (b) HCNO 乾燥。

ナノ構造のヘテロ集積によるハイブリッド光触媒の創成

Designing novel photocatalysts by nanostructured hetero-assembly

小川 誠・Vidyasirimedhi Institute of Science and
Technology・School of Energy Science and Engineering・教授
長田 実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

未来の水素供給手段として広く期待されている水分解光触媒反応で、触媒材料の精密設計により水素を高効率で得ることを目指す。光による水からの水素発生は究極的な再生可能エネルギー製造手段であるが、効率の向上、発生した水素の貯蔵と利用等実用化に向けて多くの課題がある。本研究では水素発生効率の向上を目指し、ナノシート構造とそれに由来するナノチューブ構造を活用した（長田実教授は当該分野の世界的権威である）触媒材料の構造の精密設計に基づいた反応制御を、複合化を鍵とした戦略で進めている。酸化チタン、酸化ニオブ系ナノシート・ナノチューブ材料と可視光域に吸収を持ち層状構造をとるハロゲン化物ペロブスカイト、オキシハロゲン化ビスマスとの複合化、両成分の形状、サイズ、空間分布の制御を試み、ナノ構造を活かした光触媒反応の制御（可視光応答、電荷分離）につなげる。

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

層状チタン酸塩のイオン交換反応を利用し、ハロゲン化物ペロブスカイト (Saothayanun et al., “Mechanochemical syntheses of all-inorganic iodide perovskites from layered cesium titanate and bismuth (and antimony) iodide”. *Chem. Comm.* 57, 10003 (2021)), さらに 2022 年度にはオキシヨウ化ビスマス (Saothayanun et al., “Efficient p-n Heterojunction Photocatalyst Composed of Bismuth Oxyiodide and Layered Titanate”, *Inorg. Chem.*, 61, 20268 (2022)) の調製を行ってきた。今年度はこれらオキシハロゲン化ビスマスのヘテロ集積体の合成を行い、興味深い構造が得られた。（論文準備中）合わせて母体となる層状結晶の新しい候補として層状複水酸化物の合成を行った。従来できなかった組成の Ni(II)Fe(III) 層状複水酸化物が合成でき、六価クロムの光還元と高効率の濃縮など興味深い特性を見出した。

【研究成果の公表状況】 (12pt ゴシック体)

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

Wijitwongwan, R. P., Ogawa, M. “NiFe Layered Double Hydroxides with Controlled Composition and Morphology for the Efficient Removal of Cr(VI) from Water”, *Langmuir*, **40**, 1408-1417 (2024).

Saengdet, P. M., Ogawa, M. “Swelling-Induced Chromotropism of Bionanocomposite Hydrogel Beads”, *Langmuir*, **40**, 1016-1023 (2024).

Thongsamakphan, S. P., Ogawa, M. “Hybridization of Quinacridone and Synthetic Hectorite and the Photoluminescence Quenching by Metal Ion”, *Applied Clay Science*, **245**, 107148 (2023).

Vejchakul, K., Ogawa, M. “Precise Design of Titanium Dioxide Nanoparticles Using Nanostructured Solids as Template”, *Topics in Catalysis*, **66**, 1649-1661 (2023).

Sruamsiri, D., Shimojima, A., Ogawa, M. “Novel Floating Adsorbent for Water Treatment: Organically Modified Layered Alkali Silicate by Facile Mechanochemical Reaction”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 41130-41140 (2023).

Cheepborisutikul, S. J., Ogawa, M. “Controlled Phase Transformation and Crystal Growth of Titanium Dioxide from Anatase/Silica Core/Shell Particles”, *Inorganic Chemistry*, **62**, 12166-12174 (2023).

Dechnarong, N., Teepakakorn, A., Ogawa, M. “Preparation of Porous Aggregates of Smectite by Spray Drying Combined with the Intercalation of a Water-soluble Polymer”, *Chemistry Letters*, **52**, 163-166 (2023).

Vejchakul, K., Saothayanun, T., Phuekphong, A., Paengjun, N., Ogawa, M. “Photocatalytic hydrogen evolution from water by the anatase prepared on resorcinol–formaldehyde resin sphere”, *Journal of Porous Material*, **30**, 303-310 (2023).

Dechnarong, N., Ogawa, M. “Soap-Free Emulsion Composed of Polymer Solutions and an Aqueous Clay Suspension”, *Langmuir*, **39**, 756-762 (2023).

Wijitwongwan, R. P., Saothayanun, T. K., Ogawa, M. “Synthesis of NiFe layered double hydroxides with varied layer charge densities: the templating effect of dioctyl sulfosuccinate.” *Dalton Transactions*, **52**, 4692-4699 (2023).

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

Ogawa, M. “Surface modification of functional particles with silica”, 16th Eurasia Conference on Chemical Sciences 2023, Dec 13-Dec 15, 2023, The Berkeley Hotel Pratunam, Bangkok, Thailand.

Phuekphong, A., Hayakawa, T. and Ogawa, M. “An iron-containing layered clay mineral for photocatalytic H₂ evolution from water”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS2023), Dec 1- Dec 3, 2023, Nagoya University, Nagoya, Japan.

Ogawa, M. “Functional Geo-materials and Bio-geo Hybrids”, MANA International Symposium, 9-10th, 2023, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba, Japan.

Wijitwongwan, R. and Ogawa, M. “Compositional Variation of Layered Double Hydroxides”, International Conference on Functional Layered Nanomaterials, 3-4th November 2023, Shimane University, Matsue, Japan.

Ogawa, M. “Reaction of Silane Coupling Reagent on the Surface of Functional Particles”, The 10th European Silicon Days, 10-12 July 2023, Montpellier, France.

Ogawa, M. “Designing nanoarchitecture based on the layered silicates as building block for environmental remediation”, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials, Jun 19- Jun 23, 2023, ENSC-Montpellier, France.

ナノシート薄膜を用いた電極触媒の表面物性評価

Evaluation of surface physical properties of electrode catalysts using nanosheet thin films

船津麻美・長岡技術科学大学・物質生物系・准教授

長田実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

燃料電池の電極触媒として白金 (Pt/C) が多用されており、反応にはその表面が利用されている。更に、活性化・普及させるためには、白金量を減少させる必要がある。そのため、申請者は、酸化物や水酸化物系の貴金属や遷移金属系のナノシートを利用し、後処理により様々な次元性の材料を利用した電極触媒を作り出し、触媒活性とナノシート表面との関係性を理解する方法を検討している。そのなかでも、今回は、ナノシート表面の各種調査用として使用する成膜法の検討を実施した。

2. 研究内容と成果

ナノシートの各種物性を評価するためには、多量のナノシート基板を準備する必要がある。更に、その基板に成膜化された膜は、均一に安定した単層膜を得る必要がある。我々の研究室では、交互吸着法や滴下膜を改良したもの等の、手法でしか成膜が出来ておらずそれが達成されていなかった。そこで、長田研において、ナノシートの単層成膜法 (Langmuir-Blodgett 法, Single Droplet Assembly 法) をご教授頂き成膜検討を実施した。酸化チタン系のナノシートで基礎的な条件出しを実施したのち、我々が研究している数種類のナノシート等でも成膜条件を検討した。それらの結果をレーザー顕微鏡において観察結果が Figure1 (b) (c)である。LB 法では均一な単層成膜化が、SDA 法では、不均一ではあるが、成膜化する条件を導き出すことに成功した。ここで学んだ成膜法および条件を活かし、各種ナノシートの単層成膜化に活かしていく予定である。更に、今回作成した多数の膜は、その後、各種触媒としても測定を進めており、特性評価へ繋げることができつつあることが確認できている。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>なし

<国際・国内会議>

・ Asami Funatsu, Mami Miyoshi, International Conference on Materials and

Systems for Sustainability (ICMaSS), 名古屋大学, 2023 年 12 月 1 日～3 日

<産業財産権>なし

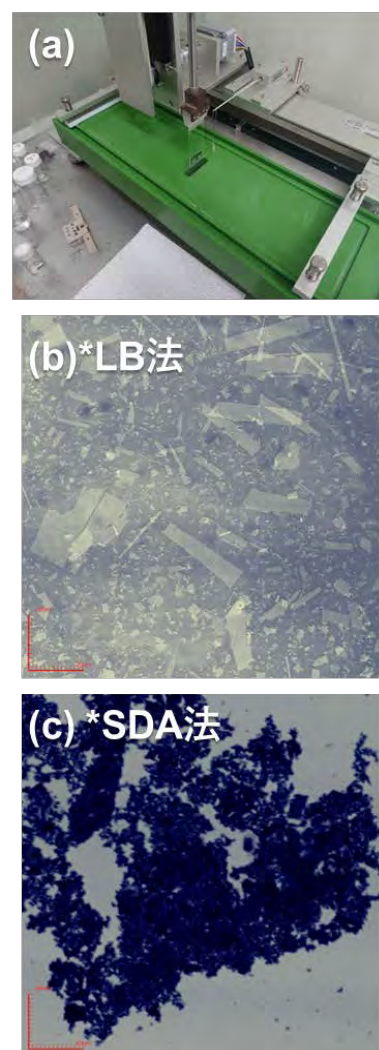


Figure 1 成膜結果

(a) 使用装置例：LB 装置、
(b) および(c) 成膜品の
レーザー顕微鏡での観察結果

雪氷に強い下掛け水車の開発

Development of Undershot Turbine Resistant to Snow and Ice

池田敏彦・信州大学名誉教授

宮澤友明・信州大学・工学部・技術職員

内山知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

研究の最終目標は、雪氷に強い出力 1kW 以下の小型の下掛け水車を開発し実用化することにより、身近に存在する水路や小規模河川の水力エネルギーの有効利用の拡大を図ることである。日本の農業用水路の長さは 40 万 km（地球 10 周相当）であり、その水力ポテンシャルは原発 1 基分に相当すると試算されている。しかし、冬期間において、水路は雪で覆われ、しばしば運転障害が生じる。上述した研究の最終目標を達成するためには、雪氷まじりの水流に対しても安定して発電可能な水車発電システムの開発が望まれる。2020 年度から、研究代表者の居住地である長野県北部の信濃町柏原地区（日本でも有数な豪雪地帯）の開水路に小型の下掛け水車を実装し、性能評価を行っている。2022 年度は、冬季間に雪氷を模擬した雪玉を投入して、水車出力に及ぼす影響を調べることに着手した。特に、雪玉の大きさや密度、ブレード先端と水路底の隙間が水車の運転停止や出力低下に大きな影響を及ぼすことがわかった。

そこで、本年度の目的は、ブレード先端と水路底の隙間を変化させて、水車の性能評価を行うことである。また、冬季間、水車出力の変化に及ぼす雪玉投入の影響を調べる。

2. 研究内容と成果

これまでと同様に、幅 W と深さが 700mm の開水路に実装された下掛け水車を用いる。出力増加を図るため、水車上流に取り付けられている集水板により水路は 250mm に狭められる。水車直径 $D=600\text{mm}$ 、幅 $B=300\text{mm}$ 、貫流型羽根枚数 $n=9$ あるいは 18、水車軸に直結して、40 極の永久磁石式動機発電機を備えている。

水車実装前の開水路の水流の水位 $H_0=0.09\text{m}$ 、流速 $U_0=1.32\text{m/s}$ である。電磁流速計で測定した U_0 は水路断面 S_I の 9 ヶ所の平均値である。図 1 にブレード先端と開水路底との隙間 $c=5, 10, 15\text{mm}$ に変化させたときの水車の出力 P と回転数 N の関係を示す。 $n=9$ の時、 $N=38\text{rpm}$ で最大出力 P_0 は約 25W である。一方、 $n=18$ の時、最大出力 P_0 は約 20W である。 $n=18$ に比較して、9 の出力が大きくなる。次年度以降、水車回転数の計測と水流の水車への流れ込み、特に、水流がブレードへの流動状況からトルクを調べることにより、 $n=18$ に比較して、9 の出力が大きくなる理由を明らかにする予定である。

次に、出力に及ぼす c の効果を考察する。一般に、 c の値が小さいほど水車上流の水位が上昇して、出力が大きくなることが予想される。しかし、 c の値が変化しても、性能曲線はほぼ同じである。水車実装後の水車上流の水流の断面積を A_0 、集水板による集水後の水流の断面積を A_I 、 c を 5mm 変化させた場合の隙間の面積を ΔA とする。 A_0 =開水路幅×水車実装後の水車上流の水位 H_I 、すなわち、 $A_0=0.7\text{m} \times 0.28\text{m}=0.198\text{m}^2$ 。 A_I =集水板により狭められた水流幅 0.25mm×集水板により狭められた水流幅における水位

H_2 、すなわち、 $A_1=0.25\text{m}\times0.26\text{m}=0.065\text{m}^2$ となる。 $\Delta A=0.05\text{m}\times B=0.05\times0.3\text{m}=0.0015\text{m}^2$ であることから、 $\Delta A/A_0=0.008$ 、 $\Delta A/A_1=0.023$ となる。すなわち、0.8%と2.3%のわずかな流路面積の変化となる。開水路壁はコンクリート、集水板は鉄板でありこの隙間からかなりの水漏れが観察されることから、 c を変化させても本実験範囲では性能曲線は変化しないと考えられる。

図1を出力係数 C_p と周速比 λ で整理した結果を図2に示す。ここで、 $C_p=2P/\rho H_0 W U_0^3$ 、 $\lambda=\pi D N/60 U_0$ で定義した。 c の値に無関係に、 $n=9$ の場合の C_p の最大値 $C_{pmax}\div 0.35$ である。一方、 $n=18$ の場合の最大値 $C_{pmax}\div 0.28$ であり、その値は小さくなる。

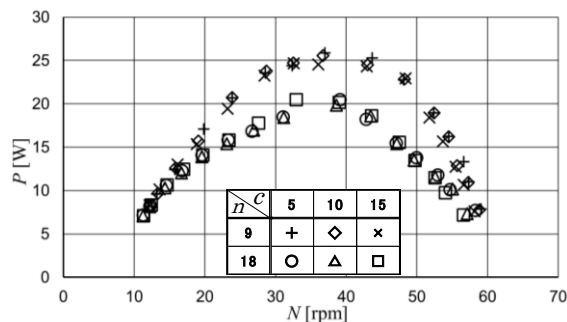


図1 P と N の関係

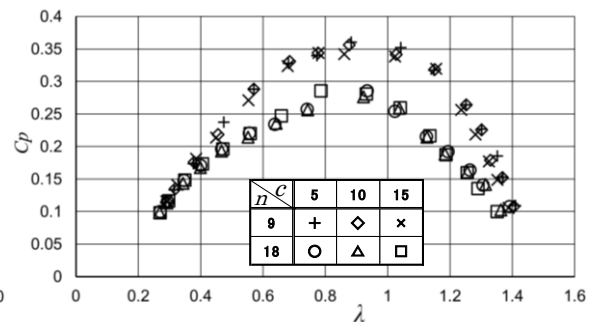


図2 C_p と λ の関係

雪玉投入による P の時間変化、 P/P_0 と t/T_0 の関係を図3に例示す。 $H_0=0.09\text{m}$ 、流速 $U_0=1.32\text{m/s}$ 、 $c=5\text{mm}$ の場合であり、この時の最大出力 $p_0=20.4\text{W}$ 、最大出力時の水車回転の周期 $T_0=1.53\text{s}$ を用いて無次元化してある。直径 $d=210\text{mm}$ の雪玉を10回投入した。 P/P_0 の変化は10回ごとに異なる。雪玉がブレードに接触すると、 P/P_0 の値は一様に減少する。3回目を除いて $P/P_0=0$ になる。 $P/P_0=0$ になる時間、すなわち「水車が停止する」時間は実験毎に異なる。 P/P_0 は回復し1の値を超える（出力増加）てから、1に漸近する。雪玉毎に雪玉がブレードに巻き込まれて崩壊し、水車から放出される過程が異なる。次年度、水中カメラで雪玉の挙動との出力変化の関係を調べる。

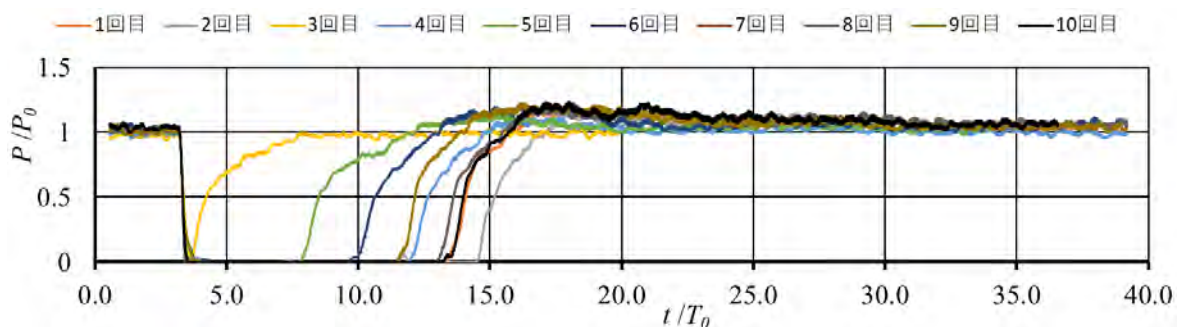


図3 P/P_0 と t/T_0 の関係

【研究成果の公表状況】

<原著論文> 成果として発表された論文に掲載。

<国際・国内会議>

・御後新、宮澤真幸、佐藤栄一、池田敏彦、内山知実、岡山朋子、高牟礼光太郎、宮澤友明、綱島大祐：雪氷に強い小型水力発電システムの開発—クリアランスの調整による水車特性の変化及び雪塊が流下した場合の影響、雪氷研究大会（郡山）、9.3-9.6、2023。

<産業財産権>・出願状況、取得状況 なし

ピコ水力発電システムの実用化研究

A study on practical use of a pico hydropower

本橋 元・鶴岡工業高等専門学校・創造工学科・嘱託教授

内山知実・名古屋大学・未来材料・システム研究所・副所長 教授

1. 研究目的

山間部の農業用水路には通常、落差工が設けられている。申請者らはその落差部を対象としたピコ水力発電システムを開発しており、これまで実水路での運用で10W程度の発電出力を確認している。一方、数か月の長期運用では軸受けの摩耗や防水、電気系統における問題が明らかになった。そこで、これら不具合への対応を検討するとともに、地域の人々が扱いやすい発電システムを構築し、運用試験を通して完成度の高いシステムの実現をめざすことを目的とする。本研究の最終目標は、地域住民が一人で設置・運用できるピコ水力発電装置である。

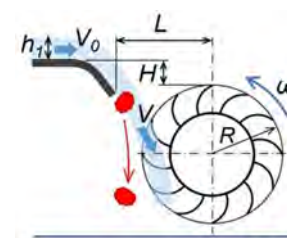


図1 胸掛け衝動式水車

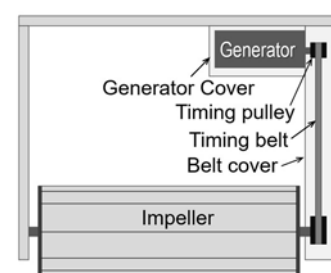


図2 発電機を組み込んだ水車装置



図3 傾斜設置した水車装置

2. 研究内容と成果

本研究では、水路の異物に強い胸掛け衝動式水車(図1)を対象としており、この羽根車を組込んだ水力発電装置(図2)の運用試験を行っている。昨年度のフィールド試験では、装置上部に組込んだ発電機への浸水対策として、図3のように装置全体をわずかに(約2°)傾けて、発電機軸が下方を向くように設置することが有効であることが明らかになった。そこで今年度は、傾斜設置が出力に及ぼす影響を、実水路での運用および模型実験により明らかにした。

2.1 フィールド試験

2.1.1 運用状況 今年度の運用でも水路の異物(枝葉等)による不具合、および発電機の浸水は観察されなかった。一方、羽根車の樹脂製球面滑り軸受の内径($\phi 20\text{mm}$)は、4カ月余りの運用で約0.5mm摩耗していた。その主因は泥を含んだ水流が軸受けに作用しうることにある。摩耗対策としてオイルシールを利用すると軸の摩擦トルクが大きくなるという課題がある。

2.2.2 発電状況 発電機出力を可変抵抗器に接続して、出力特性を調べた。傾斜設置した場合(過去2年間)と水平設置(3年前)のデータについて、水位と最大出力の関係を調べた結果を図4に示す。水位が50mm以上では傾斜設置の方が1割程度高い出力を示している。その理由としては次の可能性が考えられる。①傾斜設置では羽根車の一端が約15mm低下し、位置ヘッドが増えた。②単管につり下げられた水車ユニットが、傾斜設置時には水流により下流側に傾き、水流が羽根車外周付近に効果的に作用した。

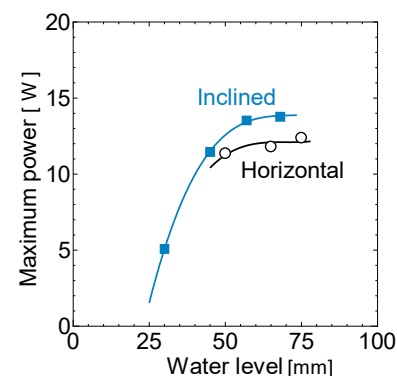


図4 水位と最大出力の関係

2.2 出力特性試験

2.2.1 試験装置および方法 羽根車の傾斜設置が出力特性に及ぼす影響を図5に示す試験装置で調べた。羽根車($\phi 200$)の断面形状はフィールド試験のものと同じで、羽根車長さは傾斜が5度以下であれば全水流が羽根車に作用するようにした。この羽根車に可変速モータで所定の回転数 N を与え、その時のトルク T をトルクセンサで検出する。これら回転系は同一フレーム上に組み立ててあり、傾斜実験の場合は一体で傾ける。その際、図6に示すように羽根車は傾斜しながら下方に移動するが、これはフィールド試験の場合と同様である。

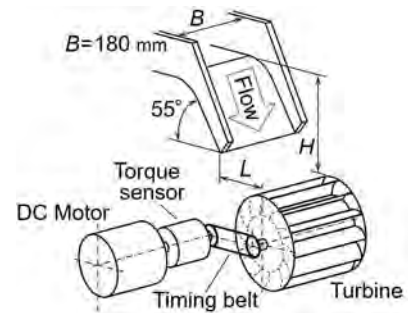


図5 水車出力特性試験装置

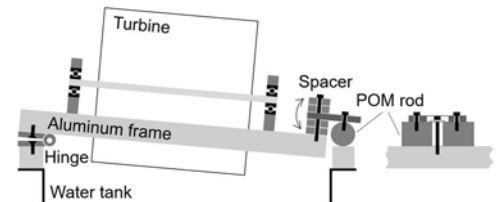
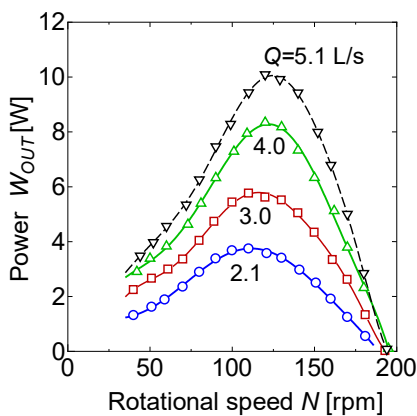
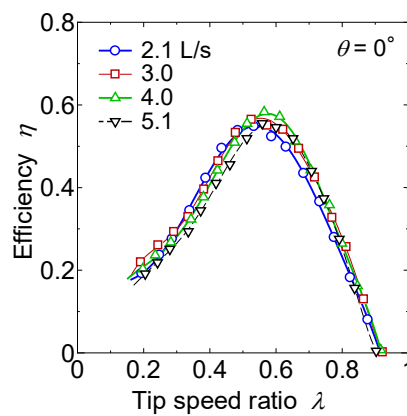


図6 試験装置の傾斜

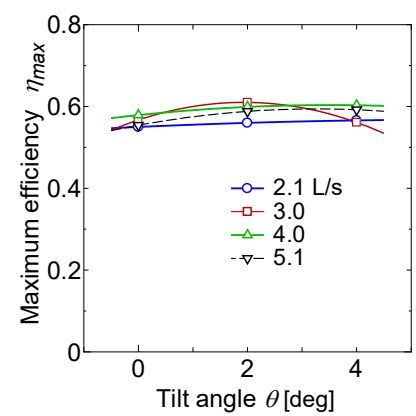
2.2.1 試験結果 図7(a)は水平設置の場合の回転数 N と出力 $W_{OUT}(=T\omega, \omega=2\pi N/60)$ の関係である。フィールド試験での結果(図4)と異なり、流量 Q とともに最大出力が増加している。これは模型実験での流量が実水路では40mm以下の低水位に相当するためである。なお、最大出力を与える回転数は、流量が約2.5倍になっても、110~125rpmと概ね一定であり、これは流量を制御できない農業用水路での運用において、増水時に過電圧になりにくいことを意味する。この図を無次元化して、周速比 λ (=周速度/基準流速)と効率 η (=水車出力/水流のエネルギー)の関係にしたものが同(b)図である。本実験範囲では出力特性における流量の影響が小さいことがわかる。傾斜設置の場合も同様の処理をして、最大効率 η_{max} と傾斜角 θ 、流量 Q との関係を調べた結果を(c)図に示す。3ℓ/sを除くと θ の増加に伴い η_{max} は微増傾向を示しているが、本研究の範囲では傾斜角の影響は殆どないと言える。なお、 η_{max} の微増傾向の原因としては、羽根車傾斜による位置ヘッドの増が考えられる。以上より、装置全体の傾斜設置は、傾斜角4°以下では出力の低下は見られず、発電機の浸水対策として現実的で有効な手法であることが明らかになった。



(a) 回転数-出力特性



(b) 周速比-効率特性



(c) 最大効率における傾斜角の影響

図7 模型実験結果

【研究成果の公表状況】

<原著論文> なし

<国際・国内会議>

本橋元, 穴戸 道明, 内山知実, 池田 敏彦, 岡山朋子, 高牟礼 光太郎, 胸掛け衝動式水車の傾斜設置に関する検討, 2023 年度日本太陽エネルギー学会研究発表会, file=2023076.

<産業財産権> なし

湿式分離法による Pd ナノ粒子製造と水素貯蔵材料としての応用

Palladium recovery from dilute solutions and utilization for hydrogen storage materials

木下武彦・名古屋市工業研究所・材料技術部・主任研究員

相羽誉礼・名古屋市工業研究所・材料技術部・研究員

服部将朋・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教

1. 研究目的

自動車触媒や電子デバイス、水素貯蔵材料として注目されるパラジウムは、ロシアや南ア等の限られた生産国からしか産出せず、国内需要の 7 割を輸入に依存しているため、海外の政治・軍事・経済状況に大きな影響を受け易い。そこで本研究は、国内自給を目指したリサイクル率向上を狙い、これまで採算上の理由で実施されなかった希薄溶液からのパラジウムの選択分離回収及び機能性材料としての利用を目指す。国内に分散する排水・廃水拠点にオンサイト設置が可能な連続向流泡沫分離法により環境調和型かつ低エネルギー・高効率な回収を行うとともに、得られるパラジウムを近年注目される水素貯蔵材料としての利用を検討する。

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

パラジウム抽出試薬として開発されたチオジグリコールアミドの市販品、Pd-EX を用いて、連続向流泡沫分離法で希薄溶液からパラジウムをナノミセルとして選択分離回収した。

得られた泡沫液を動的光散乱法 (Dynamic Light Scattering) により観察したところ、約 10 nm の単分散のミセルが観測された。このミセルには界面活性剤も含まれるため、パラジウム原子は 2~3 桁程度のクラスターとして存在していると考えられる。本法により得られたパラジウムナノ粒子の水素吸蔵能を評価するため、まずセルロース混合エステルフィルター (メンブレンフィルター, 0.025 μ m 孔径, Merck Millipore) へ吸着させてナノ粒子の捕集を行った。2 mm \times 5 mm 程度に剪断されたメンブレンフィルターを泡沫液 10 mL 中で攪拌させながら乾燥させることによりフィルター中に粒子を吸着させ試料とした。得られた試料の平衡水素吸収挙動を評価するために、水素吸収プロセスにおいてガス-容積測定装置 (BellSorp-max, マイクロトラック-ベル) を用い、水素圧力-濃度-温度 (PCT) 等温線を水素圧力 10^{-5} MPa から 0.1 MPa まで測定を行った。吸蔵挙動は観察されなかったが、これは泡沫液 10 mL 中に含まれるパラジウムの量が 0.5 mg と非常に少ないためであると考え、同様の操作を 35 mL の泡沫液を用いて行った。その結果、30 $^{\circ}$ C, 0.1 MPa において水素原子/パラジウム原子比 (H/M) が 0.1 となる水素吸蔵が観察された。本法に用いた界面活性剤がパラジウム粒子表面を覆っているため、水

素吸蔵へ影響すると考えられた。次に、試料を蒸留水洗浄して界面活性剤の除去を行い、同様の水素吸蔵能を評価した。その結果、0.1 MPa における H/M は変わらないが、低圧領域での吸蔵量は低下した。この結果は、界面活性剤の存在が水素吸蔵挙動へ影響し、パラジウム相への固溶や水素化物の生成を促進することを意味する。また、捕集フィルターの影響を調べるために、 α -セルロースフィルター (FILTER PAPER, 1.0 μm 孔径, ADVANTEC) を用いて同様の捕集操作を行い、試料を作製したところ、30°C, 0.1 MPa において H/M が 0.5 と水素吸蔵量が大幅に向上した。どちらの試料も泡沫液の蒸発乾固により作製しており含有量は同じであるため、パラジウムの形態や粒子径、凝集状態などの物理的状态や、粒子表面の化学的状态 (酸化状態) が影響していると考えられる。これらの粒子表面状態を評価するため、走査型電子顕微鏡 (MI4000L, HITACHI) 及び透過型電子顕微鏡 (JEM-2100plus, JEOL) により形態を、X 線光電子分光法 (ESCALAB, Thermo Fisher Scientific) により化学状態の評価を行っている。現在、得られた状態と水素吸蔵挙動の関係性の考察を行っており、得られた結果から状態の最適化を行い水素吸蔵能の向上を図るため、来年度も引き続き行う予定である。

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

無し

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

無し

<産業財産権>

・特許出願

「金属ナノ粒子の製造方法」 特願 2023-207021

農業用水路へのマイクロ水力発電システム導入に関する実行可能性調査

Feasibility Study on Installation of Micro Hydroelectric Power Generation System in Irrigation Channel

岡山朋子 大正大学・地域創生学部 地域創生学科・教授
高牟礼光太郎 名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教
内山知実 名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

2030 年カーボンハーフ、2050 年カーボンゼロに向けて、地域の再生可能エネルギーによる発電の急速かつ大規模な拡大は喫緊の課題である。そのためには、広範囲に賦存している農水用水や工業排水などの、現時点では FIT には適合しないとみなされている小規模な水力エネルギー（マイクロ水力）の利活用も積極的に進めていく必要がある。

しかしながら、マイクロ水力発電事業においては、実際のところは水車・発電機設置後にわずかなモーター音でもクレームがつくことがある。また、事業採算性が乏しいため外部の資本は入りにくく、地域が自ら実施するにしてもメリットがないため、そもそも事業が実施されないケースが多い。

そこで本研究は農業用水路に着目し、出力 10kW～50kW 程度のマイクロ水力発電システムを土地改良区が管理している水路に導入するにあたっての実行可能性を検証することを目的とする。具体的には、全国の土地改良区を対象にアンケート調査を実施し、導入に対する積極性、導入を阻害する課題などを明らかにする。その結果より、導入可能性の高い適地を抽出し、かつ中心となって事業を進める原動力となる人物の発掘を目指す。水力発電事業実施に向けてステークホルダーとの協議を進め、また導入を阻害する課題がある場合は課題解決に向けて協力することで、実際に水力発電所を開設できる見通しを立てることが最終的な目的である。

2. 研究内容と成果

そこで本研究では、全国約 4,000 ある土地改良区を対象に、マイクロ水力発電導入に対する積極性、導入を阻害する課題などについて明らかにすることを目的に、アンケート調査を行った。設問数は 6 問で、岡山が 2016 年に全国の市区町村及び都道府県を対象に実施したアンケート調査のうち、特にマイクロ水力発電に関する設問を抜粋して実施したものである。調査票は郵送で送付し、郵送、FAX あるいは Web (forms) で回答を得た。現在は全国のブロック別に回答の入力を進めている。

【研究成果の公表状況】

現時点では特になし。

ガーネット型酸化物リチウムイオン固体電解質大型単結晶の 低温育成法の開発に関する研究

Study on development of large single-crystal growth method of
garnet-type oxide Li-ion solid electrolyte at low temperature

川口昂彦・静岡大学・学術院工学領域・助教
原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授
宇治原徹・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

酸化物全固体 Li イオン電池は、高い安全性を有し、高出力・長寿命の次世代型電池として研究が進められている。その心臓部と言える固体電解質として、ガーネット型の結晶構造を有する $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) が高いイオン伝導率(10^{-4} - 10^{-3}S/cm)と広い電位窓を持つために盛んに研究が進められている。現在、多結晶焼結体を用いた実用化が進められているが、焼結密度を高めても結晶粒界が散乱因子となってイオン伝導率が低下すると考えられる。また、充放電を繰り返すことで固体電解質の粒界に金属リチウムが析出し内部短絡に至ることも報告されている。これらの観点では単結晶の利用が望ましいが、FZ 法などの熔融法は Li 揮発やコストの面から実用上望ましい手法ではない。これに対し、フラックス法では Li 揮発の無い低温かつ低コスト条件での単結晶作製が可能である。これまでに我々はフラックスに LiOH、溶質に $(\text{La}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_{1.75}$ (LaZTO) を用いた自己フラックス成長に関する研究を進めてきた。これまでの研究により、窒素・水蒸気混合気流中において 600°C という低温で粒径が $15\text{ }\mu\text{m}$ 程度の LLZTO 小型単結晶の作製に成功している。この結晶成長を異種単結晶基板上に実現できれば、面積の観点では数 mm オーダーの大面积単結晶試料を作製することができる。ただし LLZTO の単結晶基板は販売されていない。そこで、本年度はフラックス法を応用して様々な異種単結晶基板上に LLZTO エピタキシャル薄膜を作製することを目的とした。

2. 研究内容と成果

まず、フラックス法の溶質となる LaZTO の薄膜を磁場印加 PLD 法により室温で様々な単結晶基板上に約 100 nm の厚さで成膜した。単結晶基板には、YSZ (001)、c-sapphire (0001)および LLZTO と同じガーネット構造を有する $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) (001)を用いた。レーザーは Nd:YAG の 4 倍高調波を用い、磁場は成膜速度を向上させるために 1000 G を印加した。得られた LaZTO/GGG 上に、フラックスとなる LiOH- H_2O 粉末 28 mg を置き、窒素・水蒸気混合気流中において $600\text{ }^\circ\text{C}$ で 10 時間保持した後、室温まで自然冷却した。その後、水に浸漬することで固化した残留 LiOH を除去した。LiOH を除去した薄膜は、X 線回折 (XRD)、電子線マイクロアナライザ (EPMA) などによって評価した。

YSZ 基板や sapphire 基板を用いた場合は明確な LLZTO に帰属できる XRD ピークが得られなかった。一方で、GGG 基板上に得られた薄膜の XRD パターンを Fig. 1 (a)に示す。GGG 基板のピークに加え、LLZTO の(004)と(008)のピークが観測された。このことから面外配向していると考えられる。さらに $2\theta=33.9^\circ$ で測定した極点図を Fig. 2 (a)に示す。Fig. 2 (b), (c)に示すように $2\theta=33.9^\circ$ では LLZTO の{224}ピークと GGG の{233}ピークが同時に観測される。Fig. 2 (a)ではその両方が観測されていることが分かる。これらの結果から、GGG(001)基板上への LLZTO 薄膜のエピタキシャル成長に成功したと言える。

一方で、LLZTO (004)ピークは非対称な形状をしていることが分かった(Fig. 1 (b))。これは LLZTO よりも格子定数の異なる層が存在することを示唆している。ピーク分離により得られた格子定数から、基板の構成元素である Gd が La サイトに部分置換(最大で 70%)した層が存在していることが推察された。これは LiOH 溶媒に溶質として成膜した LaZTO 層だけでなく、GGG 基板の表面も溶解し、LLZTO が薄膜として析出する際に取り込まれたと考えられる。Gd 濃度は成長初期の方が高いと考えられることや LLZTO 本来の格子定数と一致するピーク位置での回折強度が強いことから、Gd 部分置換層は基板付近に存在し、再表面付近は Gd 置換していない LLZTO 層である可能性が高い。すなわち、この薄膜を種結晶として繰り返しフラックス法に用いれば大面積の単結晶が作製可能であることが示唆された。



Fig. 1 (a) XRD pattern of LLZTO thin film grown on GGG (001) substrate by flux method. (b) The expansion of LLZTO 004 peak in (a).



Fig. 2 (a) Pole figure measured at $2\theta=33.9^\circ$ of LLZTO/GGG. The pole figure simulations of (b) LLZTO {224} and (c) GGG {233}.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 森谷真夕, 川口昂彦, 坂元尚紀, 脇谷尚樹, フラックス法を用いた Li イオン固体電解質 LLZTO の単結晶基板上へのエピタキシャル成長, 第 39 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 益子館 里山リゾートホテル, 2023 年 9 月 11 日~12 日.
- ・ Mayu Moriya, Takahiko Kawaguchi, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Epitaxial growth of Li-ion solid electrolyte LLZTO thin films on single crystal substrates by flux method, MRM2023/IUMRS-ICA2023, 国立京都国際会館, 2023 年 12 月 11 日~16 日.

電力用コンデンサフィルムの部分放電劣化に関する基礎研究

Study on Partial Discharge Deterioration of Power Capacitor Film

鈴置 保雄・愛知工業大学・工学部 電気学科 電気工学専攻・教授

古森 郁尊・鳥羽商船高等専門学校 電子機械工学科・教授

栗本 宗明・名古屋大学・未来材料・システム研究所・

未来エレクトロニクス集積研究センター・

システム応用部・准教授（兼務）

1. 研究目的

電力系統は高電圧送電と位相調整による力率改善により送電ロスを低減し、送電 CV ケーブルおよび進相コンデンサに優れた絶縁材料を使用することにより信頼性の高い送電網を維持してきた。しかし、これら機器の経年劣化メカニズムは解明されておらず、劣化メカニズムに基づいた機器診断、残存寿命の評価によるさらなる事故の未然防止とメンテナンスコスト削減が求められている。そこで、電力用進相コンデンサに使用されるポリプロピレンフィルムの劣化を部分放電測定により評価し、絶縁破壊の兆候を判断する。得られた結果をもとに電力機器の信頼性向上につなげる。

2. 研究内容と成果

電力用進相コンデンサの素子構造は、積層した PP フィルムをアルミ箔電極で挟み、これを巻き回して絶縁油を含浸させた密封構造である。この素子構造を模擬した電極系として、PP フィルム間に絶縁油を満たした密閉ギャップ電極系（油 ギャップ電極系）を構築している。これを用いて、油ギャップ内で部分放電を発生させることに成功している。絶縁油中で部分放電 (PD) が継続的に発生すると、油の分解によるガスが発生し、その残存するガス中で起きる PD が PP フィルムを劣化させ、最終的に絶縁破壊に至る。しかし、油分解ガスボイドの残存後、ただちに絶縁破壊に至る場合があるため、フィルム表面の部分放電劣化を観察することは難しい。本研究では、油分解ガスボイドが残存しても、絶縁破壊に至らない実験方法の確立に取り組み、その他、高分子材料についての基礎的な特性の評価・検討も行った。

これまでの試験電圧波形には、振幅が一定値の正弦波交流電圧が一般的に用いられてきた。本研究では油分解ガスボイドが残存しても、絶縁破壊に至らない電圧波形として、ランプ状昇降圧波形（図 1 青線）を提案した。油ギャップ電極系の電極

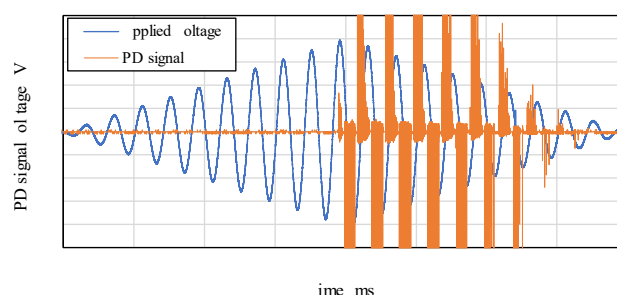


図 1. ランプ状昇降圧波形(青線)と PD 信号波形(橙線)

間にランプ状昇降圧波形を繰り返し印加し、ガスが発生した際の PD 信号波形を図 1 に示す。電圧波形の最大ピーク付近で PD とともに図 2 に示すガスボイドが発生した。ガスボイドは高電界領域である球電極直下を中心に円状に広がった。その後の降圧区間では絶縁破壊に至ることなく、PD が継続して発生し、電圧ピークの低下とともに PD 信号が小さくなった。

ランプ状昇降圧波形を用いることで、最大ピーク付近でガスを発生させ、降圧区間では絶縁破壊させずに PD を継続して発生させることができた。よって、油分解ガスボイドが残存しても、絶縁破壊に至らない試験電圧波形を確立することができた。この成果は、電力用コンデンサの新たな試験技術として特許申請済である。今後は、ランプ状昇降圧波形を繰り返し印加し続けた場合の部分放電発生特性、発光像を観察し、PP フィルム表面の劣化状態の進展様相を明らかにする。



図 2. 油ギャップ内観察画像（右側：ボイド発生前、左側：ボイド発生後）

【研究成果の公表状況】（12pt ゴシック体）

<国際・国内会議>（ pt 明朝体, imes）

- ・ Kazuma agawa, Michiko Inuzuka, Shinichi Mitsumoto, Masayuki Fujii, Masumi Fukuma and Muneaki Kurimoto : ” Space Charge Characteristics of D Printed crylic Elastomer Under DC Voltage pplication”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICM aSS) , Nagoya Uni ersity, December ()
- ・ 尾崎良多, 栗本宗明, 古森郁尊, 鈴置保雄, 池田優里, 松葉晃明, 笹谷幸生：「電力用油浸フィルムコンデンサを模擬した油ギャップ電極系における部分放電発生特性」, 電気学会 誘電・絶縁材料／電線・ケーブル合同研究会, 京都, 年 月 日（発表予定）
- ・ 孫徳傑, 田河和真, 朱世杰, 鈴置保雄, 栗本宗明：「棒状 iO 粒子の長さがシリコーンゴムコンポジットの誘電率および誘電エラストマー発電出力に及ぼす影響」, 令和 5 年度 電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会, 豊橋技術科学大学, 年 月 日～ 9 日
- ・ 孫徳傑, 田河和真, 朱世杰, 鈴置保雄, 栗本宗明：「誘電エラストマーの伸長に依存する誘電率とその特性を考慮した発電出力の高精度評価」, 電気学会全国大会, 徳島大学, 年 月 日～ 日（発表予定）

<産業財産権>

- ・ 笹谷幸生, 松葉晃明, 池田優里, 栗本宗明, 勝谷玲央, 尾崎良多, 鈴置保雄：「検査装置および検査方法出願状況」（特許出願済）

パワーモジュール用コンポジット絶縁材料の電荷注入および トラップに関する基礎研究

Study on Electron Injection and Trap of Polymer Composite Insulating Material
for Power Module

遠山 和之・沼津工業高等専門学校・電子制御工学科・教授
川島 朋裕・豊橋技術科学大学・電気電子情報工学専攻・助教
栗本 宗明・名古屋大学・未来材料・システム研究所・
未来エレクトロニクス集積研究センター・
システム応用部・准教授（兼務）

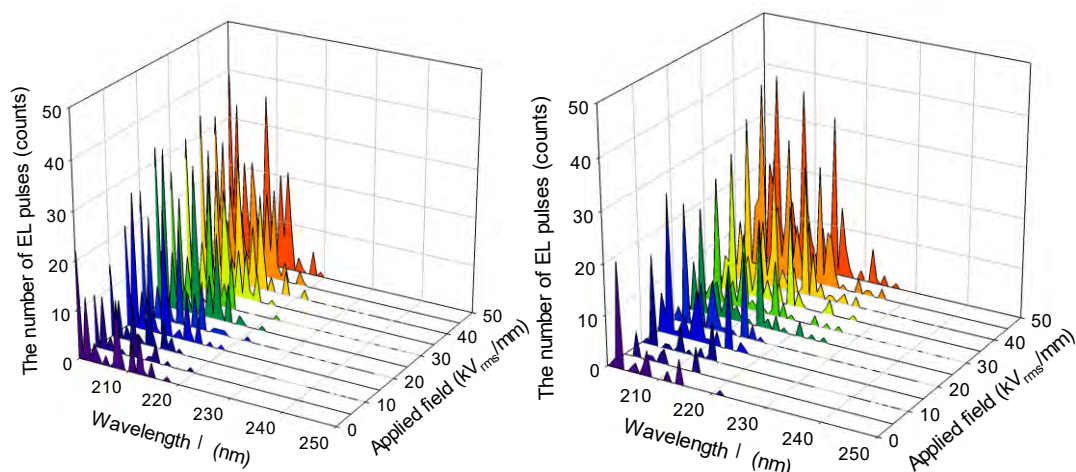
1. 研究目的

自動車や飛行機等の輸送機器の電動化を推進する基幹部品の一つは、インバーターやコンバーターを構成するパワーモジュールであるが、その内部は高電圧で動作するため、絶縁破壊のリスクが存在する。この絶縁破壊を抑制する高耐圧な電気絶縁材料として、コンポジット絶縁材料の開発が進められている。しかし、その絶縁破壊と破壊のきっかけとなる高電界下の電荷挙動については電気トリー劣化の関係は解明されておらず、この関係を含めた破壊メカニズムに基づくコンポジット材料設計技術の構築が求められている。そこで、コンポジット絶縁材料に使用されるエポキシ又はシリコーンゲルコンポジットの電界発光現象および電気トリー劣化現象を測定することで、絶縁破壊の前兆に起こる電荷挙動および部分放電特性を明らかにする。得られた結果をもとにパワーモジュールの信頼性向上につなげる。

2. 研究内容と成果（12pt ゴシック体）

エポキシ樹脂やシリコーンゲルなどの有機ポリマー材料に、ナノサイズ粒子を添加・分散することで、ポリマー単独やマイクロサイズ粒子の添加では得られない性能や機能を持った複合材料が、ナノコンポジット絶縁材料である。名古屋大学の栗本宗明准教授は、ナノサイズ粒子の分散状態や電氣的欠陥となる凝集体を制御することで、ポリマー単独やマイクロサイズ粒子の添加では得られない高耐圧特性を持つナノコンポジット絶縁材料の作製に成功している。本研究では、ナノコンポジット絶縁材料の絶縁破壊と、破壊のきっかけとなる電荷挙動の関係を解明するため、名大で作製した試料を沼津高専の高電界発光測定装置を用いて評価し、高電界下の電荷注入又は再結合に由来する電界発光特性（波長、発光パルス数、印加電界の関係）を評価した。

図 1 に、エポキシ樹脂に酸化チタンナノ粒子を分散制御したナノコンポジット試料の電界発光波長を示す。比較のため、エポキシ樹脂単体試料の電界発光波長を示す。両試料とも発光波長は紫外線領域、200-220nm であり、平均波長は 203nm であった。ナノコンポジット試料とエポキシ樹脂単体試料の間に顕著な差は観察されなかった。



(a) エポキシ樹脂単体 (b) ナノコンポジット絶縁材料

図1. 電界発光特性（波長、発光パルス数、印加電界の関係）

$U[\text{eV}] = hc/\lambda$ から、波長 210 nm に対する電界発光エネルギーは 5.9 eV と計算できる。エポキシ樹脂のバンドギャップは量子化学計算により約 5 eV 程度であると求められており (J. Li et al., IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 27, no. 3, pp. 882–890, 2020)、本実験により求められた電界発光エネルギーと同程度である。よって、樹脂の分子鎖や粒子との衝突による電子のエネルギー損失が起こる前に、発光に必要なエネルギーを蓄積し、電界発光を起こすと推測される。

今後は、ナノ粒子の分散条件や添加量などの材料条件が電界発光特性に及ぼす影響を評価し、詳細なメカニズムを検討する予定である。

【研究成果の公表状況】（12pt ゴシック体）

<原著論文>（11pt 明朝体, Times）

- Tomohiro Kawashima, Yoshinobu Murakami, Naohiro Hozumi, Muneaki Kurimoto, Shigeyoshi Yoshida, Takahiro Umemoto, Takahiro Mabuchi and Hirotaka Muto, "Nano-size Filler Effect on Propagation of Electron Avalanche in terms of Waveform Characteristics of Partial Discharge", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.30, No.6, p.2642-2649 (2023)

<国際・国内会議>（11pt 明朝体, Times）

- Motoshi Hirai, Muneaki Kurimoto, Kazuyuki Tohyama, Tomohiro Kawashima and Hirotaka Muto : "Exploring Enhancement Mechanisms of Breakdown Strength in TiO₂/Epoxy Nanocomposites", International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS) 2023, Nagoya University, December 1-3 (2023)
- Motoshi Hirai, Muneaki Kurimoto, Kazuyuki Tohyama, Toru Sawada, Shigeyoshi Yoshida, Takahiro Umemoto and Hirotaka Muto : "AC Breakdown Strength and EL Inception Field of TiO₂/Epoxy Nanocomposites Having Different Particle Dispersion", International Symposium on High Voltage Engineering, Glasgow, 28 August-1 September (2023)

次世代直流送電網の実現に向けた電気絶縁材料の基礎研究

Study on Electrical Insulating Material for Next-generation DC Power Transmission

光本 真一 ・ 豊田工業高等専門学校 ・ 電気電子システム工学科 ・ 教授
 福間 眞澄 ・ 松江工業高等専門学校 ・ 電気情報工学科 ・ 教授
 藤井 雅之 ・ 大島商船高等専門学校 ・ 電子機械工学科 ・ 教授
 栗本 宗明 ・ 名古屋大学 ・ 未来材料 ・ システム研究所 ・
 未来エレクトロニクス集積研究センター ・
 システム応用部 ・ 准教授（兼務）

1. 研究目的

現在主流となっている交流電力送電を直流電力送電（HVDC）に置き換える数を増やすことができれば、充電電流等による損失が低減され、送電ロスを小さくすることが可能になる。しかし、HVDC 用の電力ケーブルやケーブル接続機器に用いられる固体絶縁材料の信頼性（耐電圧）を低下させる原因として、空間電荷蓄積現象の影響が指摘されている。耐電圧と空間電荷蓄積の定量的な関係は明らかにされておらず、空間電荷蓄積メカニズムに基づいた高信頼な電気絶縁材料設計技術の構築が求められている。そこで、これら HVDC 電力機器に使用されるポリエチレンやエラストマーの絶縁破壊前の空間電荷特性を評価し、耐電圧と空間電荷蓄積の関係を明らかにする。得られた結果をもとに電力機器の信頼性向上につなげる。

2. 研究内容と成果

名古屋大学所有の固体絶縁材料を 3D プリントする装置を用いて、積層方向が異なる試料を作製した。試料を構成する材料は、アクリルエラストマーである。試料厚さは 1 mm 程度であり、積層した 1 層の高さは 0.05 mm である。積層方向は、シート面に対して平行（試料 H）と垂直（試料 V）である（図 1）。比較のため、積層面を含まない試料も作製した（試料 N）。試料 N、試料 H および試料 V の 3 種類の試料に、豊田高専所有の空間電荷測定装置を用いて、2～8 kV/mm の電界を印加することで、空間電荷蓄積の効果を調査した。

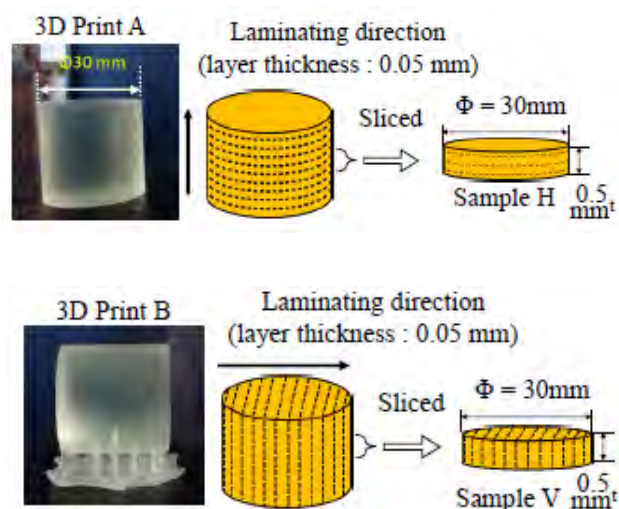


図 1. 3D プリント試料から作る試料 H（上側）と試料 V（下側）

図 2 に空間電荷分布の測定結果を示す。5 kV/mm 以上を試料に印加した際に、いずれの試料においても試料内部に正電荷の蓄積が確認された。試料 N と V は陰極側に正極性電荷が蓄積し、試料 H には陽極側に正極性電荷が蓄積した。試料 H のみ印加電界方向に対して垂直に積層界面が存在しているため、印加電界と積層界面が垂直な場合は、積層界面に正極性の空間電荷が形成されやすい可能性が考えられる。今後は、空間電荷蓄積の原因を詳細に検討するため、課電時間が空間電荷蓄積に与える影響を調べる予定である。

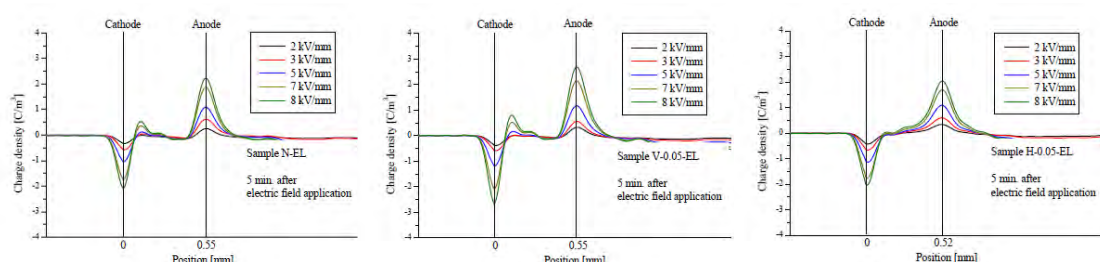


図 2. 3D プリント試料内部の空間分布（左図：試料 N、中央図：試料 V、右図：試料 H）

【研究成果の公表状況】（12pt ゴシック体）

＜原著論文＞（11pt 明朝体, Times）

- ・ 犬塚 通子, 光本 真一, 栗本 宗明, 藤井 雅之, 福間 眞澄, 「電界方向に対して垂直な積層界面が存在するアクリルエラストマーの空間電荷特性」, 電気学会論文誌 A, : to be published. (2023)

＜国際・国内会議＞（11pt 明朝体, Times）

- ・ Kazuma Tagawa, Michiko Inuzuka, Shinichi Mitsumoto, Masayuki Fujii, Masumi Fukuma and Muneaki Kurimoto : ” Space Charge Characteristics of 3D Printed Acrylic Elastomer Under DC Voltage Application”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS) 2023, Nagoya University, December1-3 (2023)
- ・ 澤崎秋香, 有木大翔, 光本真一, 栗本宗明, 芳原新也 : 「低電界印加時における X 線照射 LDPE の充電電荷計測」, 令和 5 年度 電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会, 豊橋技術科学大学, 2023 年 8 月 28 日～29 日
- ・ 犬塚通子, 光本真一, 栗本宗明, 藤井雅之, 福間眞澄 : 「電界方向に対して垂直な積層方向が存在するアクリルエラストマーの空間電荷特性」, 令和 5 年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 愛知工業大学, 2023 年 9 月 7 日～9 日
- ・ 光本真一, 栗本宗明, 藤井雅之, 福間眞澄 : 「積層形成されたアクリル樹脂における 30 kV/mm 印加後の残留空間電荷特性」, 電気学会全国大会, 徳島大学, 2024 年 3 月 14 日～16 日（発表予定）

（注）別紙様式 2－1 は A 4 サイズ 1 頁に、別紙様式 2－2 は図表等を含めて A 4 サイズ 2 頁になるようにしてください。

SiC ウェハ内における積層欠陥として拡張する転位の非破壊検出 Nondestructive detection of threading edge dislocations converted from basal plane dislocations in SiC wafers

加藤正史・名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

SiC 結晶は、パワー半導体素子の材料として期待されているが、結晶中の転位密度が Si 結晶に比べて高い。それらの転位の中でも特に基底面転位は素子の動作中に運動し積層欠陥を広げ、広がった積層欠陥が素子の性能を劣化させることが知られている。それゆえ、基板結晶中の基底面転位をエピタキシャル成長により貫通刃状転位に転換することで、エピタキシャル層内には基底面転位の存在しない SiC ウェハが普及してきた。しかしながら貫通刃状転位に転換した基底面転位の一部は、転換位置によっては積層欠陥として拡張することがわかってきた。本研究ではこれら積層欠陥として拡張する基底面転位を、非破壊で検出する技術確立し、素子作製時にその箇所をスクリーニングすることで、SiC 素子の性能劣化を防ぐことを目的とする。

2. 研究内容と成果

我々は昨年度までに SiC エピタキシャルウェハ内部の基底面転位の非破壊検出が可能であることを確認し、さらにレーザー光照射による積層欠陥拡張と自動検出された基底面転位との関連を調査してきた。一方で、我々はプロトン注入による積層欠陥の拡張抑制技術を提案している[1]。そこで今年度は PL イメージングによりプロトン注入された SiC エピタキシャルウェハの基底面転位を観測し、その後レーザー光照射による積層欠陥拡張も観測することで、自動検出の能力を検証した。

試料は 0.95 MeV で 10^{14} cm^{-2} のプロトンが注入された 10 ミクロン SiC エピタキシャルウェハである。その試料に対し、まず PL イメージングにより基底面転位に該当する波長 700 nm 以上の発光を検出した。その後波長 355 nm、径 $\phi 3 \text{ mm}$ のレーザーにより、照射強度 12.3 W/cm^2 で 1 時間の光照射を行い、さらに PL イメージングにより積層欠陥の発光に該当する波長 420 nm の発光を検出した。その結果を図 1 に示すが、図 1 (a)はレーザー照射前の PL イメージング像である。基底面転位は数個観測されたが(~ 100 個/ cm^2)、図 2 に示すプロトン注入なしの試料の PL イメージング像 (昨年度報告資料より転載) と比較して、その密度は 1/3 程度になっていた。一方で図 1 (b)に示すように、レーザー照射後には照射前に基底面転位が観測されなかった場所にも積層欠陥によるコントラストが発生し、その密度もプロトン注入なしの試料から観測される基底面転位と同程度であった。一方で、拡張した積層欠陥の面積は図 2 に示すプロトン注入なしのものに比べ狭かった。つまりプロトン注入は PL イメージングによる基底面転位の検出

感度を下げるが、既報のように積層欠陥の拡張を抑制することがわかった。

今後はプロトン以外の元素の注入などの処理を行った試料への、PL イメージングを実施することにより、基底面転位の検出能力決定要因を検討していく。

[1] M. Kato et al., Sci. Rep. 12, 18790 (2022)

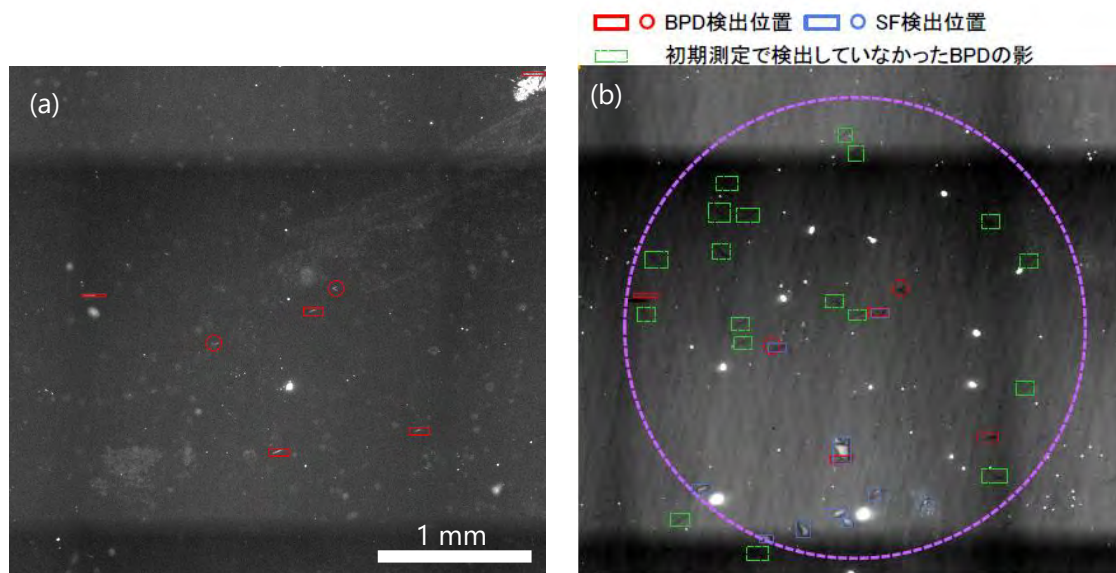


図1 プロトン注入された試料に対する PL イメージング像、(a)レーザー照射前（検出波長 700 nm 以上）、(b)レーザー照射後（検出波長 420 nm）。赤枠・緑枠は自動検出された基底面転位(BPD)の位置、(b)の紫点線で囲まれたエリアはレーザー照射位置。

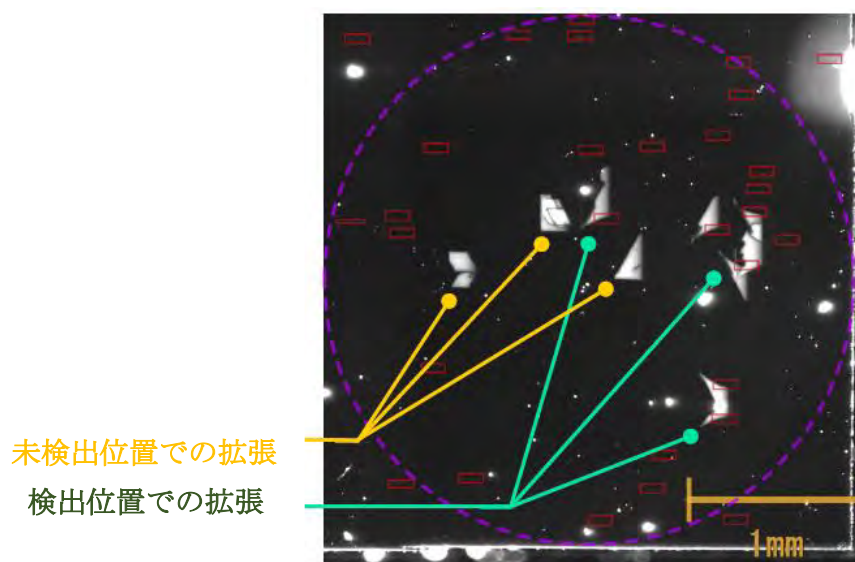


図2 プロトン注入なしの試料に対するレーザー照射後の PL イメージング像（検出波長 420 nm）。赤枠はレーザー照射前に自動検出された基底面転位の位置であり、積層欠陥は白い領域として検出されている。

高分解能電子線エネルギー損失分光測定データへの

ベイズ超解像の応用

Application of Bayesian super-resolution to high-resolution electron-energy-loss spectroscopy data

吉川純・物質・材料研究機構・主幹研究員

原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

電子線エネルギー損失分光 (EELS) は、透過電子顕微鏡と連携して局所分析を可能にする手法である。本研究では、高精細 EELS 分析を活用して、フォノンの分散特性及び予測特性を 10 ナノメートル未満の解像度で検出・描写する基礎技術を開発し、半導体界面における熱分析の精度向上を目指している。フォノン特性の精密測定には高いエネルギー分解能が必須であり、入射電子線エネルギーの微小な偏差が解析の障壁となることがある。この課題に対して、ベイズ超解像技術を用いた測定値の補正により EELS の解析精度を高めることを目的としている。

2. 研究内容と成果

各種結晶材料に EELS 測定を行うことで、複数の測定データを取得した。スペクトル超解像では、横軸方向のズレを含むデータを取得する必要があるが、EELS 測定では、電子線の不安定性により、測定のたびにエネルギーシフトが発生するため、意図的にエネルギーシフトを発生させる必要がなく、通常測定時のデータをスペクトル超解像にそのまま利用することができることが明らかとなった。また、超解像により、0.5 eV 間隔で測定されたデータから、0.01 eV 間隔の超解像データを再構築することに成功し、ピーク形状の詳細を観察することができることが明らかとなった。スペクトル超解像を用いた解析は、名古屋大学で開発されたプログラムを用いることで NIMS においても解析が可能な環境が整っており、種々のデータ解析に展開していく予定である。

【研究成果の公表状況】

「ベイズ超解像を用いた X 線光電子分光測定高速化プログラムの開発」

原田俊太,ほか、第 59 回 X 線分析討論会 2023 年 10 月 22 日

【研究成果の公表状況】

「EELS によるナノスケール・フォノン分光」

第 5 回「分光分析におけるスペクトル超解像技術研究会」 2023 年 12 月 20 日

ベイズ超解像のラマン分光スペクトルへの応用による

エレクトロニクス材料のキャリア密度の精密測定手法の確立

Precise evaluation for concentration of electronic materials by applying

Bayesian super-resolution to Raman spectroscopy

廣谷 潤・京都大学・工学研究科・准教授

原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

ラマン分光法は、物質内の分子や結晶構造の特性を、散乱された光を分析することで評価する手段である。特に、SiC や GaN のような先端パワー半導体材料では、キャリア密度の違いによって縦波光学フォノン-プラズモン結合 (LOPC) モードの特性が変化し、これをラマンスペクトルのピーク波数変動で捉えることが可能である。だが、パワーデバイスで要求されるキャリア密度レベルでは LOPC モードの変動が微細であり、従来のラマン分光法ではその精密な評価には至らない。本研究の目標は、ベイズ超解像技術をラマン分光データへ適用し、エレクトロニクス材料中のキャリア密度をより精密に定量化することにある。

2. 研究内容と成果

異なるドーピング濃度を持つ市販の SiC 基板を用いて、Renishaw in via 顕微鏡でラマン分光計測を行った。ベイズ超解像分析を可能にするため、波数方向のシフトを含む複数のデータを、回折格子の回転を利用して収集した。ベイズ推定により波数シフト量を精密に推定し、 0.01 cm^{-1} の解像度でデータを再構築することに成功した。このプロセスにより、基板中のキャリア密度を $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の精度で推定することができた。加えて、ラマン分光測定データを超解像するプログラムは名古屋大学で開発され、この技術は京都大学での研究に応用されている。京都大学では、ラマン測定装置を用いた超解像分析の準備を進めており、この技術を利用して残留応力のより精密な測定を目指している。

【研究成果の公表状況】

「ベイズ超解像を用いた X 線光電子分光測定高速化プログラムの開発」

原田俊太,ほか、第 59 回 X 線分析討論会 2023 年 10 月 22 日

“Application of Bayesian Super Resolution to Spectroscopic Data Analysis”

Shunta Harada et al., 2023 MRS Spring Meeting 2023 年 4 月 13 日

超過冷却融液からの結晶成長による新奇物質の合成

Synthesis of novel functional materials by crystal growth from hypercooling melt

塚本 勝男・東北大学大学院・理学研究科・客員研究者

原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

融液を冷却すると融点の絶対温度の数%の過冷却をつけると、過冷却融液で結晶の核形成が生じるのが一般的である。これは容器の壁面が下地となり不均質核形成がおきるためである。ところが、無重力や磁場、あるいはガスジェットを利用して融液を非接触状態で浮遊させると、融点の半分以下の超過冷却状態でも核形成がおきないことが知られている。このような超過冷却状態 (hypercool cooling) と定義されており、hypercool cooling limit, $T_h = \Delta H / C_p$ であることが Glicksman によって示されている。この状態では、超過冷却状態の融液は、融点から数百度以上下の温度で結晶をつくることができるだけでなく。結晶化潜熱を完全に、かつ、急速に吸収するため、通常の結晶化では得られない準安定な結晶ができる可能性がある。本研究では、ガスジェット浮遊法により作製された $MgSiO_3$ の結晶構造組織観察を行った。

2. 研究内容と成果

本研究では、200K の過冷却状態でガスジェット浮上法を使用し、 $MgSiO_3$ 結晶の成長を行った。得られた結晶の結晶構造と組織は、偏光顕微鏡と透過電子顕微鏡法により評価した。観察結果から、結晶の外側が準安定な proto enstatite、内側が安定な clino enstatite の二つの多形からなる針状構造であることが明らかになった。clino enstatite は準安定相であり、通常の融液成長プロセスでは生成しないが、本研究での超過冷却による融液からの成長によって初めて生成された。これは超過冷却条件下の結晶成長プロセスの理解を深め、新しい物質合成技術への貢献が期待される。

【研究成果の公表状況】

Katsuo Tsukamoto, Kana Watanabe, Shuta Harada, Daigo Shimizu, Hitoshi Miura, Silicate Spherulites Rapidly Crystallized from Hypercooled Melt Droplets, ICCGE-20, Naples Italy, 2023.7.30-2023.8.4.

ベイズ超解像ラマン分光法による分子選択的な熱分析の高精度化

Precise evaluation for molecular-selective thermal analysis in semiconductors by
Raman spectroscopy with Bayesian super-resolution

岡島 元・中央大学・理工学部応用化学科・准教授

原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

ラマン分光法は、液体中の分子種を特定する手段として、化学製品や医薬品の検査に広く応用されている。過去の研究で、ラマン散乱スペクトルのストークス光とアンチストークス光の強度比を分析することにより、分子の温度を特定し、分子選択的な温度分析を行うことが可能であることが示された。しかし、ストークス光とアンチストークス光を同時に計測する際には、広範囲にわたる波数をカバーする必要があり、CCD 検出器を用いた場合、波数間隔を広げざるを得ず、精度の高い測定が難しい。本研究は、ベイズ超解像技術を導入し、測定データの間隔を狭めることで、温度測定の精度を高めることを目的としている。具体的には、ベイズ超解像ラマン分光法を実現するための装置設計と解析プログラムの検討を行う。

2. 研究内容と成果

ラマン分光法にベイズ超解像を適用し、波数シフトデータの取得効率を改善。レーザー発振温度調整による光エネルギー変動を新たな手法として検討し、ラマンスペクトルデータの迅速な取得を試み、ベイズ超解像ラマン分光装置のプロトタイプ開発に向けた基盤を構築しつつある。また、ラマン分光測定データを超解像するプログラムを名古屋大学において開発し、これを中央大学において利用し、分子選択的な熱分析の高精度化に向けて、検討を行っている。

【研究成果の公表状況】

「ベイズ超解像を用いた X 線光電子分光測定高速化プログラムの開発」

原田俊太,ほか、第 59 回 X 線分析討論会 2023 年 10 月 22 日

“Application of Bayesian Super Resolution to Spectroscopic Data Analysis”

Shunta Harada et al., 2023 MRS Spring Meeting 2023 年 4 月 13 日

原子核乾板を用いた高分解能 X 線イメージング

High-resolution X-ray imaging by nuclear emulsion plates

花田賢志・公益財団法人科学技術交流財団・

あいちシンクロトロン光センター・技術研究員

原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

森島邦博・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

田中敦之・名古屋大学・未来材料・システム研究所・客員准教授

1. 研究目的

X 線イメージング技術、特に X 線トポグラフィ法は、半導体結晶などの材料評価において重要な非破壊検査手法として位置づけられている。しかし、放射光 X 線トポグラフィにおける高分解能検出のための適切なデジタル検出器の不在は、現行の X 線フィルムや原子核乾板の使用に依存しており、これらは分解能が不足しているか、大面積ウエハの撮影に適していない。本研究の目的は、X 線トポグラフィに特化した原子核乾板の開発を通じて、分解能の大幅な向上を達成することである。

2. 研究内容と成果

本研究では、名古屋大学で開発された原子核乾板と市販品を含む既存の X 線検出手段との性能比較を行い、粒子サイズ調整による解像度と階調の改善、露光時間の短縮に成功した。特に、100 nm 粒子サイズの原子核乾板を使用することで、短時間露光にも関わらず高解像度の X 線トポグラフィ像を得ることが可能となっている。加えて、6 インチサイズの大面積ウエハを全面高解像度で撮影できる原子核乾板の製造に成功し、X 線トポグラフィの応用範囲を拡大した。SiC 以外の各種結晶材料に対して、名古屋大学において開発した乾板を用いた欠陥イメージングを実施した結果、SiC 以外の結晶に対しても、高分解の観察が可能であることが確認された。また、乾板の作製条件によって、乳剤層がはがれやすくなることも明らかとなったが、作製条件を変更することによって、安定した乾板作製が実現できることが明らかとなった。

【研究成果の公表状況】

「SiC パワーデバイスの研究開発は結晶欠陥と共に：SiC ウェハー欠陥評価技術の進展」

原田俊太 第 11 回 SPring-8 次世代先端デバイス研究会 2023 年 11 月 29 日

ベイズ超解像の高分解ラマン分光への応用によるエレクトロニクス

材料の残留応力の精密測定

Precise evaluation for concentration of electronic materials by applying Bayesian super-resolution to Raman spectroscopy

蓮池 紀幸・京都工芸繊維大学・助教

原田俊太・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

ラマン分光法は、半導体、化学製品、医薬品の検査における重要なツールであり、特に半導体産業では、製造プロセスにおける結晶内応力の検出に利用されている。この応力が原因で製品不良が生じる場合があり、ラマン分光法を用いた残留応力の定量化が求められる。しかし、従来の分光光学系では応力の精密測定が難しい。そこで本研究は、ベイズ超解像技術を応用し、残留応力の精度高い評価を目的として、応力印加時のラマン測定データの超解像解析を行う。

2. 研究内容と成果

SiC 基板および Si 基板に圧縮/引張応力を印加しつつラマン散乱測定を行う実験セットアップを整備し、各種半導体基板に応力を印加する実験を実施した。ベイズ超解像データ取得のため、回折格子を回転させるプログラムを開発し、自動データ取得環境を構築した。SiC 基板に圧縮応力を印加し、複数回のラマン測定を行い、 0.01 cm^{-1} 間隔のラマンスペクトルの再構築に成功した。将来的には、ラマンピークシフトと応力との関係を定める経験式を導出し、ベイズ超解像ラマンを用いた残留応力の精密測定に関する基礎データを確立する予定である。また、ラマン分光測定データを超解像するプログラムを名古屋大学において開発し、これを京都工芸繊維大学において利用し、残留応力の精密測定に向けて、検討を行っている。

【研究成果の公表状況】

「ベイズ超解像を用いた X 線光電子分光測定高速化プログラムの開発」

原田俊太,ほか、第 59 回 X 線分析討論会 2023 年 10 月 22 日

“Application of Bayesian Super Resolution to Spectroscopic Data Analysis”

Shunta Harada et al., 2023 MRS Spring Meeting 2023 年 4 月 13 日

酸素空孔ドーパント再分布機構の原子レベル解明にもとづく 低消費電力酸化物人工シナプス素子の開発

Development of low power consumption oxide artificial synaptic devices thorough
atomistic understanding of oxygen-vacancy redistribution mechanisms

藤平 哲也・大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
酒井 朗・大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
林 侑介・大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
高田 玲・大阪大学・大学院基礎工学研究科・博士前期課程
五十嵐 信行・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

不揮発かつ低消費電力な次世代の記憶論理演算素子（メモリスタ）への応用が期待される酸化物系の抵抗変化材料について、抵抗変化現象の素過程をナノ・原子レベルで明らかにし、高機能メモリスタ素子（人工シナプス素子）を開発することを目的とする。金属酸化物系メモリスタの抵抗変化の起源と考えられる電界印加下での酸素空孔ドーパントのドリフト・集積・結晶化にともなう原子構造と電子状態の変化をバイアス印加その場観察を含む透過型電子顕微鏡（S/TEM）観察により解析し、電気特性との相関を解明する。メモリスタの基材として、還元 TiO_2 結晶に着目し、構造-物性相関に関するナノ・原子レベル知見を新規素子の設計にフィードバックすることにより、酸素空孔分布の精密制御にもとづいた低消費電力・高機能メモリスタ素子を開発する。

2. 研究内容と成果

電圧の印加による局所酸化・還元反応にもとづく抵抗変化特性を示すルチル型 TiO_2 結晶を対象として、薄片化微細メモリスタ素子試料の作製と、バイアス印加その場 TEM 観察法による微細構造変化と電流-電圧特性の同時観察を行った。ルチル型 TiO_2 の(100)単結晶基板上に、パルスレーザー蒸着法により酸素分圧 3×10^{-5} Pa, 基板温度 500°C 、成膜時間 40 分の条件で、還元 TiO_{2-x} 薄膜をエピタキシャル成長させた。続いて、電子線リソグラフィ法により、還元 TiO_{2-x} 薄膜の表面に電極方向[0-23]、電極間距離 $1\ \mu\text{m}$ の Pt 電極を形成した。この基板に対し、集束イオンビームによるエッチングにより対向 Pt 電極部を抽出、薄片化し、Au 電極付き TEM グリッド上に接着・配線することにより、薄片化平面型 2 端子微細メモリスタ素子を作製した。メモリスタ素子を接着した電極付きグリッドを試料への電圧印加用端子を備えた TEM 試料ホルダーにセット・配線し、バイアス電圧印加下での TEM その場観察を行った。その場 TEM 観察には汎用の透過型電子顕微鏡(JEM-2100, 200 kV, JEOL)を用い、回折コントラスト像による電圧印加中の TiO_{2-x} 結晶微細構造の変化を観察した。バイアス電圧は一方の Pt 電極を接地し(GND)、他方の Pt 電極に正または負の電圧を掃引印加した。最大電圧振幅を 0.1 から 1.2 V まで

徐々に増加させながら掃引印加を繰り返し、電流-電圧特性を計測しながら TEM 微細構造の変化を観察した。実験の結果、0.9~1.2 V の電圧を印加した際に、回折コントラスト像において負極側 Pt 電極の周辺に暗領域が発生する様子が観察された。さらに同じ極性で電圧を続けて印加することにより、暗領域の先端部および内部で筋状のコントラストが生じるのが観察された。この筋状コントラストは酸素空孔の周期的な集積に起因する剪断面構造であると考えられ、電極の設計方位に沿った{132}/[0-23]剪断面が実際に電極先端近傍で生じることが確認された。負極周辺に発生した暗領域の組成および電子状態の情報を得るため、収差補正走査透過型電子顕微鏡 (JEM-ARM200F, 200kV, JEOL) を用いた HAADF-STEM 像観察および EELS 測定を行った。TEM 明視野像での暗領域は HAADF 像において強度が大きくなっており、同領域は相対的に高密度 (高 Z) の相になっていることがわかった。さらに EELS 分析の結果、暗領域では Ti の原子価数が減少していることが示された。これらの観察結果は、バイアス電圧の印加により正に帯電した酸素空孔が負極側にドリフト・集積することで Ti 価数の減少をもたらし、さらに局所的に高濃度化した部分で空孔が規則配列して剪断面構造 (マグネリ相) として析出するモデルを支持する。一方で端子間の抵抗値は上記の回折コントラスト像の変化が生じる前から変化しており、希薄な酸素空孔の分布が抵抗変化に寄与している可能性が示唆された。

***** 非公開箇所 *****

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ R. Takada, N. Taniguchi, T. Tohei, Y. Hayashi, A. Sakai, Analysis of Shear Plane Formation Mechanism in Single Crystal TiO_{2-x} Memristor by Using In-Situ TEM Observation, International Workshop on Advanced and In-Situ Microscopies of Functional Nanomaterials and Devices (IAMNano) 2023, Matsue, Japan, 2023 年 6 月 29 日.
- ・ 高田玲, 藤平哲也, 林侑介, 酒井朗, その場 TEM による単結晶 TiO_{2-x} メモリスタ素子における剪断面形成機構の解析, 日本顕微鏡学会第 79 回学術講演会, 松江, 2023 年 6 月 27 日.

二次元層状物質の結晶成長、物性、原子スケール構造解析

Crystal growth, physical properties, and atomic scale structural analysis of two-dimensional layered materials

宗田伊理也・東京工業大学・工学院・助教
若林 整・東京工業大学・工学院電気電子系・教授
五十嵐信行・名古屋大学・未来材料・システム研・教授
狩野絵美・名古屋大学・未来材料・システム研・助教

1. 研究目的

原子層状物質二硫化モリブデン(MoS_2)薄膜は、次世代ナノスケールの半導体トランジスタのチャネル材料として期待され、世界中の半導体メーカーが成膜、微細加工、デバイス化、物性評価などの研究開発に大きなリソースを割いている。また、原子層状物質は、一層から数層を結晶性を保ったまま容易に取り出すことが可能なことから、二次元物質として注目され、三次元バルクとは全くことなる物性を示す物質が数多く発見されている。中でも MoS_2 は、単結晶では非磁性であるが多結晶構造とすると強磁性を示すことが知られている。本研究では、多結晶 MoS_2 をスパッタ成膜し、成膜時の基板温度を変えて作製した試料の磁化測定を実施し、結晶構造と強磁性の関係を明らかにする。また、基板温度を固定し、膜厚を変えた試料について、磁化測定を実施し、強磁性の膜厚依存性を明らかにする。

2. 研究内容と成果

東工大グループでは、 MoS_2 薄膜をマグネトロンスパッタ法によりシリコン基板上に成膜した。成膜時の基板温度を 300°C から 560°C まで変えた膜厚 5nm(8 層から 10 層程度)の層状の MoS_2 薄膜試料を作製し、磁化測定を実施した。磁化測定は、カンタムデザイン社の MPMS-XL 装置において、超電導量子干渉計(SQUID)を用いて室温で行った。試料は、成膜した基板を幅 5mm 長さ 10mm に劈開し、ストローの内側にはめ込んで測定した。その結果、 300°C から 500°C にかけて成膜時の基板温度の上昇にともない、飽和磁化が増大することを確認した。一方、 500°C から 560°C においては、飽和磁化が非常に大きい試料と小さい試料が混在し、ばらつく結果となった。 500°C 以上の成膜温度においては、試料が均一な層状構造を持った多結晶とは異なった構造を有しているのではないかと推察している。

また、成膜時の基板温度を固定し、膜厚の異なる MoS_2 薄膜試料の磁化測定を実施した。その結果、強磁性の飽和磁化に膜厚依存性があることが分かった。層数が 1 層から 3 層へ増大するに従い、単位体積当たりの飽和磁化は増大し、3 層以降は一定の密度であった。強磁性の起源に層間結合の関連性が示唆される。

名古屋大グループにおいては、透過型電子顕微鏡(TEM)による原子スケールの構造解析を実施した。試料は、東工大グループで作製した約一層の MoS_2 薄膜を基板温度 500°C

で成膜したものである。以前観察した基板温度 400℃の試料と比較し、結晶粒が小さいと推察される。(図 1)

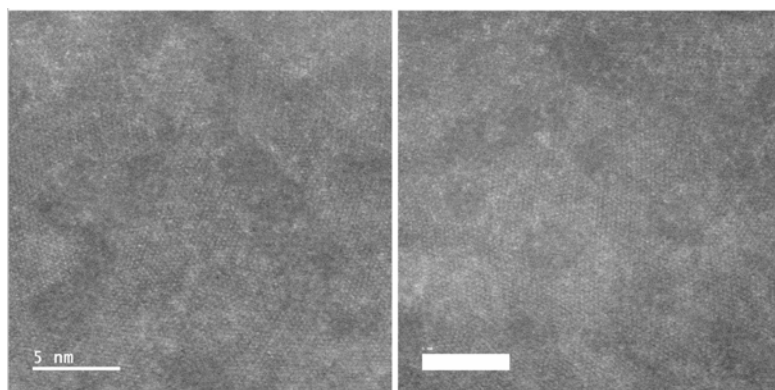


図 1 スパッタ法により 500℃で成膜した二硫化モリブデン薄膜(約 1 層)の透過型電子顕微鏡像。

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞

該当なし

＜国際・国内会議＞

1. T. Takeda, R. Ono, Y. Kusama, E. Kano, I. Muneta, H. Wakabayashi, N. Ikarashi, Atomic-resolution electron microscopy of sputter-deposited MoS₂ on substrates, International Conference on Materials and Systems for sustainability, Nagoya Univ., Dec. 1-3 (2023).
2. 岡村 俊吾, 宗田 伊理也, 白倉 孝典, 若林 整, MoS₂ 極薄膜における磁化特性の層数依存性, 応用物理学会秋季学術講演会 2024, 熊本城ホール, 9 月 2023 年.
3. 武田 高志, 小野 凌, 草間 優太, 狩野 絵美, 宗田 伊理也, 若林 整, 五十嵐 信行, スパッタ成膜 MoS₂ の基板上での原子分解能電子顕微鏡観察, 応用物理学会秋季学術講演会 2024, 熊本城ホール, 9 月 2023 年.

＜産業財産権＞

・出願状況、取得状況

該当なし

GaN 結晶・デバイスにおける単独転位の構造・電気・電子物性 複合評価

Combined structural, electrical, and electronic characterization of single dislocations in
GaN crystals and devices

酒井 朗・大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
 藤平哲也・大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
 林 侑介・大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
 新田州吾・名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任准教授
 渡邊浩崇・名古屋大学・未来材料・システム研究所・研究員
 田中敦之・名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任准教授
 本田善央・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授
 天野 浩・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

ワイドバンドギャップ半導体である GaN はパワーデバイスへの応用が期待されており、GaN 基板結晶やデバイス構造をなすエピタキシャル積層薄膜の品質は年々向上している。しかし、現状最も高品質な基板結晶やエピタキシャル薄膜でさえ未だ貫通転位が存在する。貫通転位はデバイス動作時に漏れ電流を誘発する根源の一つであり、特にキラ欠陥と呼ばれる、デバイス特性を決定的に損なう転位が 1 本でも存在すると、デバイスの性能・信頼性は著しく低下する。本研究においては、種々のプロセスで作製された GaN エピタキシャル結晶薄膜中に存在する単独の転位に照準し、その転位の構造、電気的特性、電子構造等の物性を複合的に解析する。転位とその電流漏れ特性の関連性を体系化し、漏れ電流が発生する本質的なメカニズムを解明することを目指す。

2. 研究内容と成果

HVPE-GaN 基板上に MOCVD で成長したドナー濃度 3×10^{18} , 2×10^{17} , $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の 3 種類の Si ドープ GaN エピタキシャル薄膜を測定対象とした（順に試料 18, 17, 16 と称する）。まず、KOH/NaOH 混合溶液を用いて 450°C の化学エッチングにより転位箇所エッチピット (EP) を形成した。EP サイズを分類した結果、それらは Small, Medium, Large の 3 つのサイズ（それぞれ S-EP, M-EP, L-EP）に分類できることが判明した。次に、裏面に Ti/Al/Ti/Au オーミック電極を、表面の EP 形成箇所に集束イオンビーム装置により Pt を埋め込み、微細 Pt ショットキーダイオードを作製した。各 EP 電極に対して、導電性原子間力顕微鏡を用いて電流-電圧 (I - V) 特性および温度依存 I - V (I - V - T) 特性を評価した。

室温で得られた逆バイアス電流密度-電圧特性の結果では、ドナー濃度が低いほど漏れ電流が小さくなる傾向が確認された。また、試料 18 に対しては各 EP 電極をそれぞれ

れ複数個測定した室温 I - V 特性と各 EP 電極の中の一つに照準した I - V - T 特性を評価した。その結果、温度が高いほど電流が流れやすくなる傾向が見られ、これらのデータを基に、順バイアスと逆バイアスに分けて電気伝導機構の解析を行った。

順バイアス特性の温度依存性から、熱電子放出機構に基づいてショットキー障壁高さを算出した。障壁高さの温度依存性からは温度上昇とともに増加する障壁高さが確認され、障壁高さがガウス分布に従うとする障壁高さ不均一性モデル^[1]によって説明できることが明らかになった。一方、逆バイアス特性の解析においては、電圧をパラメータとして、電流のアレニウスプロットから温度依存性を調べたところ、S, M-EP では温度依存性が弱く、トンネル電流が支配的であることが示唆された。

[1] M. Mamor, J. Phys. Condens. Matter **21**, 335802 (2009).

***** 非公開箇所 *****

置換型二重層フェライト RFeCuO_4 における局所構造の研究

Study on Local Structures in Doped Double-layer Ferrite

 RFeCuO_4 (R: rare-earth elements)

堀部 陽一・九州工業大学・大学院工学研究院・教授

長尾 全寛・名古屋大学 未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

近年、新奇強誘電体として RFe_2O_4 ($\text{R} = \text{Ho} \cdot \text{Lu}, \text{Y}$) が注目されている。本化合物は、希土類イオンおよび鉄イオンの三角格子層から成る積層構造を有している。 Fe イオンの平均価数は+2.5 であり、 Fe^{2+} と Fe^{3+} が三角格子上に同数共存することから、スピンおよび電荷のフラストレーションが生じる。このフラストレーションの緩和のため、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の規則配列を伴う電荷秩序構造が形成される。ここで三角格子の存在のため、隣り合う Fe イオン層内の Fe^{2+} および Fe^{3+} 数の異なる配置が安定となり、結果として電荷秩序構造の形成と共に自発分極が発現すると指摘されている[1]。このような電荷非平衡性に起因した誘電特性の異常は、 Fe^{2+} を 2 価の陽イオン(M)で置換した RFeMO_4 においても報告されており、電荷誘起型強誘電性の理解のため局所構造解明を含めた様々な研究が行われている[2]。本研究では、 Fe^{2+} を Cu^{2+} で置換した YbFeCuO_4 における局所構造について、透過型電子顕微鏡(TEM)法を用いて研究を行った。

2. 研究内容と成果

本研究において用いた YbFeCuO_4 試料は、固相反応法を用いて作製された多結晶試料である。 Yb_2O_3 , Fe_2O_3 および CuO 原料粉を混合後・ペレット化し、 1010°C にて本焼成を行った。得られた試料における平均結晶構造について調べるため、粉末 X 線回折装置 MiniFlex600 を用いて回折曲線を測定した。TEM 観察試料の作製は、粉砕法およびイオンミリング法を用いて行った。TEM 観察には、主に JEM-F200 (加速電圧: 200 kV) TEM を用いた。回折ピークおよび回折斑点の指数付けは、空間群 $R\bar{3}m$ の菱面体構造を基準として行った。

作製した YbFeCuO_4 試料から得られた粉末 X 線回折図形中には、空間群 $R\bar{3}m$ の菱面体晶構造を基本とする基本格子反射に加えて、弱い強度の回折ピークが観測された。これらのピークは原料粉および不純物から予測される回折ピークとは一致しないことから、超構造に起因することが示唆された。この超構造の詳細について明らかにするため、作製した試料について TEM 法を用いて室温における電子回折図形の観察を行った。その結果、電子回折図形中に超格子反射が観測された。図 1 に、作製した試料から得られた室温における電子回折図形を示す。電子線入射方向は、 $[1\bar{1}0]$ 方向にほぼ平行である。図中には、

$1/3\text{-}\alpha\ 1/3\text{-}\alpha\ 0$ 不整合位置に強い強度を伴う超格子反射が、 $1/2\text{-}\beta\ 1/2\text{-}\beta\ 3/2$ 不整合位置に弱い強度の超格子反射が観察される。この結果は、から、本系における不整合超構造の存在を示している。この不整合超構造の形態学的特徴について調べるため、超格子反射暗視野像の観察を行った。図 2 に、図 1 の超格子反射から得られた暗視野像を示す。電子線の入射方向は、 $[1\bar{1}0]$ 方向にほぼ平行である。暗視野像中では、大きさ約 10 nm 程度の無秩序な斑点状のナノドメインが観察される。これらの 1 つのナノドメインは、コヒーレントな超構造を伴うのではなく、大きさ 2 nm 程度の細かいクラスターにより形成されていることが分かる。またこの形状から、ナノドメインは 1 方向に変調された空間的に不均一な超構造を伴い形成されることが明らかとなった。先行研究において、 YbFeCuO_4 における類似した散漫散乱の起源として、Cu 四面体クラスターの存在が示唆されている[3]。すなわち、本系において見出された不整合超構造の存在およびその冷却速度依存性は、Cu イオン秩序化に関係し形成される四面体クラスターの凝集に起因することが示唆された。

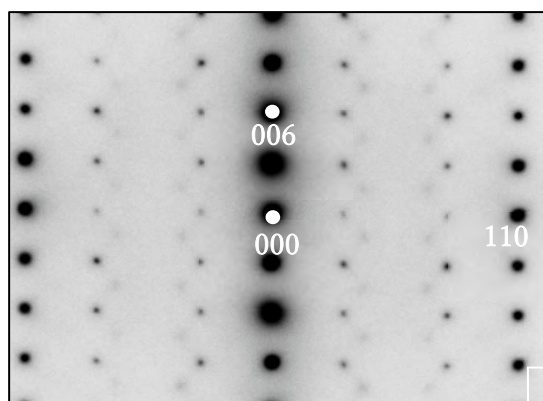


図 1 室温において YbFeCuO_4 から得られた $[1\bar{1}0]$ 入射の電子回折図形

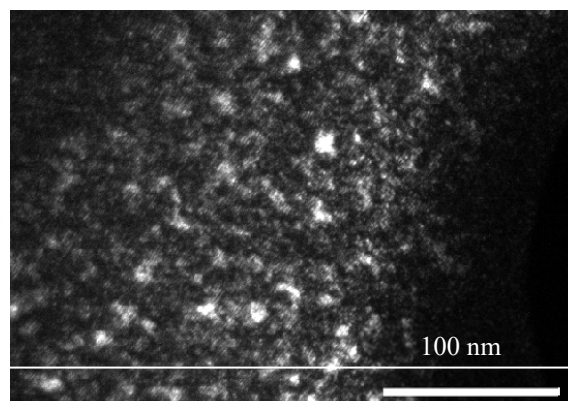


図 2 超格子反射を用いて結像した暗視野像

参考文献：

- [1] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, *Nature* **436**, 1136 (2005).
- [2] Y. Matuso, A. Hirata, Y. Horibe, K. Yoshii, N. Ikeda, and S. Mori, *Ferroelectrics* **380**, 56 (2009).

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

(2024年6月の金属学会等九州支部合同講演会にて発表予定)

AlGaN/AlN HEMT の高性能化に関する研究

Fabrication of high performance AlGaN/AlN HEMT

岡田成仁・山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

稲原大輔・山口大学・大学院創成科学研究科・M2

アイナヒヤマ・山口大学・大学院創成科学研究科・M1

新田州吾・名古屋大学・未来材料システム研究所・特任准教授

天野浩・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

本田善央・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

田中敦之・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

1. 研究目的

AlNは優れた電気的特性を示すことから、大電力のデバイス応用が期待されている。また、絶縁破壊電界が 12 MV/cm と大きく高耐压の電子デバイスの応用が可能とされている。そこで、AlNを基板とするN極性面AlGaN/AlN構造の高電子移動度トランジスタ(HEMT)は次世代の窒化物半導体系の電子デバイスの中で注目されているデバイスである。N極性面GaN/AlN構造は逆符号分極効果による2DEGの発生・利用だけでなく、貧弱な接触抵抗の克服と作製プロセスの簡略化が期待される。高性能なデバイスを実現するため、我々は有機金属化合物気相成長(MOVPE)法を用いてサファイア上に高品質なN極性面AlN層を作製することにした。しかし、高品質なN極性面の成長は金属極性面の成長に比べ、高い結合エネルギー、短いマイグレーション長、表面ステップの異方的な横方向成長速度などがあるため困難とされてきた。特に、吸着原子のマイグレーション長が短いと、高密度のヒロックが形成され、表面が粗くなる。マイグレーション長は成長温度とV/III比に依存する。我々はサファイア基板にオフ角を付けることでヒロックの形成を抑え、成長条件を最適化することによりN極性面AlNの表面平坦性を改善した。さらに周期的なパルス H_2 エッチングにより、RMS値 0.4 nm という非常に滑らかな表面モフォロジーを備えたN極性面AlN層の成長に成功した。これらの実験結果により、HEMT構造を作成するための基盤技術が整った。本研究ではN極性面AlGaN/AlN構造とN極性面GaN/AlN構造HEMTの電気的特性を比較したので報告する。

2. 研究内容と成果

図1に本研究で作製したN極性面Ga_{0.1}Al_{0.9}N/AlN HEMT構造を示す。 a 軸方向へオフ角 2.0° の c 面サファイア基板を使用し、MOVPEによって成長を行った。トリメチルアルミニウム(TMAl)、トリメチルガリウム(TMGa)、とアンモニア(NH_3)をそれぞれAl, Ga, Nの前駆体として使用した。最初にサファイア基板を 1310°C

で 10 分間の水素サーマルクリーニングを行い, NH_3 を用いて 5 分間窒化した. その後成長温度=1300 °C, V/III 比 = 5, 反応器圧力=20.0 kPa で AlN を成長した. 続いて同じ温度で 2 層目の AlN を V/III 比を 30 で成長させた. 続いて $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}$ を 1250 °C 温 V/III 比 1800 で N 極 極性面 AlN 上に成長した. その後, $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ チャンネルと GaN チャンネルを成長させた. 図 2 に $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ チャンネルと GaN チャンネルの出力特性の比較を示す. AlGa_{0.9}N チャンネルに比べて GaN チャンネル構造ではよりドレイン電流($V_{\text{GS}}=3\text{ V}$, $V_{\text{DS}}=10\text{ V}$)は 13.6 mA/mm から 43.7 mA/mm に向上した. 出力特性向上の要因は AlGa_{0.9}N チャンネルを GaN チャンネルに変更したことによる合金散乱の低減, 表面・界面の平坦性の向上に伴う界面散乱の低減, AlN とチャンネルの違いによる分極効果による 2DEG 大きさが異なっていることなどが考えられる. チャンネルの移動度をホール効果測定により評価した. AlGa_{0.9}N チャンネルを GaN チャンネルに変更したことにより室温の移動度が 38 cm^2/Vs から 103 cm^2/Vs へ増加していることが確認できた. また, 移動度温度特性からは AlGa_{0.9}N チャンネルを用いた場合では低温領域での移動度が低下するという不純物散乱の影響を大きく受けている結果が得られた. 一方で GaN チャンネルの場合は高温側のみで移動度の低下が顕著であることがわかった.

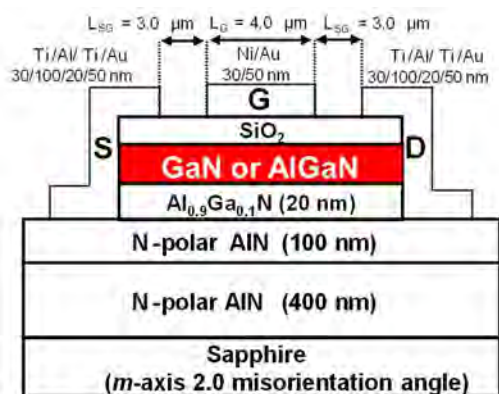


図 1 N 極性 GaN・AlGa_{0.9}N/Al_{0.1}Ga_{0.9}N /AlN HEMT の構造図

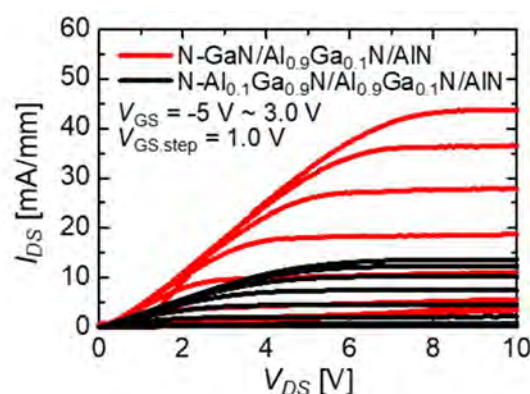


図 2 N 極 GaN/Al_{0.9}Ga_{0.1}N/AlN HEMT と N 極 Al_{0.1}Ga_{0.9}N/Al_{0.9}Ga_{0.1}N/AlN HFET の出力特性比較

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

D. Inahara, S. Matsuda, W. Matsumura, R. Okuno, K. Hanasaku, T. Kowaki, M. Miyamoto, Y. Yao, Y. Ishikawa, A. Tanaka, Y. Honda, S. Nitta, H. Amano, S. Kurai, N. Okada, and Y. Yamada, Investigation of Electrical Properties of N-Polar AlGa_{0.9}N/AlN Heterostructure Field-Effect Transistors, Phys. Status Solidi A 220, 2200871, 2023

<国際・国内会議>

- A. H. Zazuli, T. Kowaki, M. Miyamoto, K. Hanasaku, D. Inahara, K. Fujii, S. Kurai, N. Okada, Y. Yamada, Formation of 2-Dimensional Electron Gas in N-Polar GaN/AlN Grown by MOVPE, The 14th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-14), Fukuoka, 2023.11.14-19

超高感度核スピン計測による自発分極発現の機構解明

Mechanism of Spontaneous Polarization Studied by Ultra-High Sensitive Nuclear-Spin Measurements

佐々木 進・新潟大学・工学部・准教授

久志本真希・名古屋大学・工学研究科・電子工学専攻・助教

下山淳一・青山学院大学・理工学部・物理科学科・教授

堀井 滋・京都先端科学大学・工学部・教授

天野 浩・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

白石 賢二・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

森 勇介・名古屋大学・未来材料・システム研究所・寄附研究部門教授

1. 研究目的

GaNをはじめとする窒化物半導体では、自発分極（＝イオン結合性が強いことに起因して、物質内部に生じる静電界）が存在すると考えられており、その傍証として複数の実験事実が報告されてきた。しかしながら、研究代表者の知る限り、このような自発分極を実験により直接観測したとの報告は無かった。それに対し、研究代表者は、核スピンからの微弱な応答を市販装置の数 100 倍の超高感度化で検出する手法を駆使し、GaN 結晶内部の自発分極を直接的に観測することに世界で初めて成功した。しかしながら、市販の粉末試料では、現在のところ、分極が生じているようには見えない。そこで本研究では、どの程度の粒径になれば分極が生じるのか、を明らかにする。継続となる 2023 年度は、粒径依存性に加え、粉末試料の配向依存性（粉末試料を磁場中で任意の程度で配向させる技術を用いる）により、分極発生の機構解明に知見を与える。はじめは GaN を対象とするが、同様に AlN（結晶においては 2021 年度の本共同研究において分極を実証済み）においても調べる。これらにより自発分極発生の機構解明に新知見を提供する。

2. 研究内容と成果

**** 非公開箇所 ****

* * * * 非公開箇所 * * * *

【研究成果の公表状況】

＜原著論文＞

投稿準備中。

＜国際・国内会議＞（11pt 明朝体, Times）

該当せず。

＜産業財産権＞

・欧州特許，取得。2023 年 10 月 25 日。EP3760117

Susumu SASAKI; Nuclear Magnetic Resonance Apparatus, Magnetic Resonance Imaging Apparatus, Nuclear Magnetic Method, Magnetic Resonance Imaging

光励起誘電体ナノ構造の創る磁気増強場でのキラル核形成 Chiral Nucleation in Magnetic Hotspot Created by Photoexcitation of Dielectric Nanostructure

新家寛正・東北大学・多元物質科学研究所・助教
田川美穂・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

1. 研究目的

空間反転対称性の破れた系ではスピン軌道相互作用によって電子スピンの縮退が解けるためスピンの制御が可能となる。そのため、結晶キラリティは革新的省エネルギー技術として将来を嘱望されるスピントロニクスの中核を成す。従って、結晶構造におけるキラリティの制御は未来の低エネルギー消費社会の基盤となる結晶材料の制御に繋がる。しかしながら、結晶キラリティを外場により任意に制御する技術は確立されていない。これまでに絶対不斉合成に代表されるキラル分子合成において、円偏光を不斉源とした鏡像異性過剰誘起が試みられてきた。しかしながら、円偏光照射で得られる鏡像異性過剰は一般的に極めて小さい。得られる鏡像異性過剰は、キラル分子の左右円偏光の吸収率の差(円二色性,CD)に起因する。光吸収の大きさを担う電子遷移確率は電気双極子遷移(E1)、磁気双極子遷移(M1)、電気四重極子遷移確率(E2)の和に依存し、CDの大きさはM1とE2の和に依存する。M1及びE2の寄与の矮小さ故CDは一般的に微弱であり、この矮小さが光によるキラリティ制御のボトルネックとなっている。近年、誘電体シリコン(Si)ナノ構造体への光照射により励振するMie共鳴の近接場において、電場に加えて磁場の増強が見られることが明らかとなっている。M1とE2過程は、磁場強度と電場勾配の大きさにそれぞれ比例するため、Siナノ構造体のMie共鳴の近接場の活用によりキラル物質の円二色性の増強が期待され、光による物質キラリティ制御におけるボトルネックの克服が期待できる。そこで、本研究ではSiナノ構造体への光照射により発生する磁気増強近接場中でキラル結晶化を誘起することにより結晶キラリティ制御を実現することを目的とする。

2. 研究内容と成果

昨年度の研究においてUVナノインプリントリソグラフィにより作製したSiナノ構造体(Fig. 1 (a) (b))の暗視野スペクトルを測定した(Fig. 1 (c))。また、時間領域差分法(FDTD法)を用いて、Siナノ構造体の高さをパラメータとして反射スペクトル変化を調査し(Fig. 1 (d))、測定された暗視野スペクトルの特徴を再現する高さの構造体の共鳴モード、近接場における電場増強度、光磁場増強度および光学キラリティを解析した(Fig. 1 (e) (f))。暗視野スペクトル及びFDTD解析から530 nm近傍の波長領域において電気・磁気双極子共鳴が同時に励振されるMie共鳴が確認された(Fig. 1 (c) (d))。FDTD解析

により、近接場において電場増強と著しい磁場増強そしてそれに伴う光学キラリティ増強が見られ、光学キラリティは円偏光の利き手に応じて空間的に様に符号を変え、円偏光よりもおよそ7倍増強されることが明らかとなった(Fig. 1 (f))。倒立型偏光顕微鏡を用いて532 nm の円偏光連続波レーザーを、NaClO₃ 飽和水溶液の微小液滴を支持した Si ナノ構造体へ集光することで、キラル結晶化を誘起し、キラル結晶の利き手を偏光顕微鏡により判別した。結晶化および利き手判別の実験を、左右円偏光を用いてそれぞれ 100 回ずつ、計 200 回実施し、また、対照実験として、同一基板上的ナノ構造体の無い領域において同様の結晶化実験を、左右円偏光を用いて 25 回ずつ、計 50 回実施した。その結果、

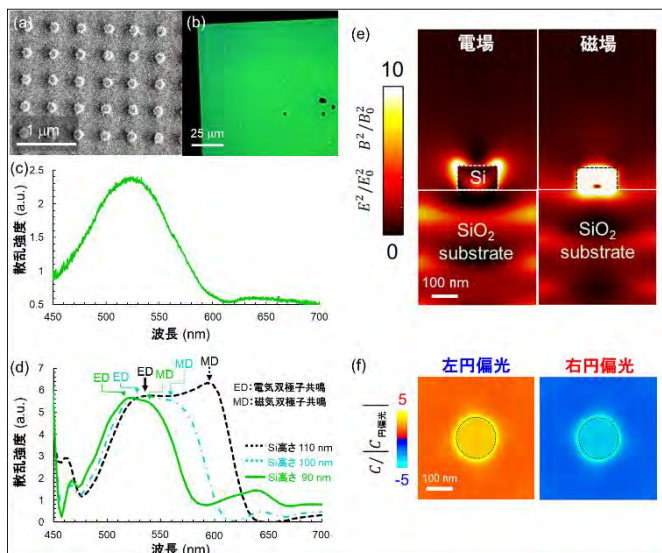


Fig. 1 (a) FE-SEM image, (b) dark-field optical micrograph and (c) dark-field spectrum of the fabricated Si nanostructure. (d) Reflection spectrum, (e) electric and magnetic field enhancement distributions and (f) optical chirality enhancement distribution of the Si nanostructure simulated by FDTD analysis.

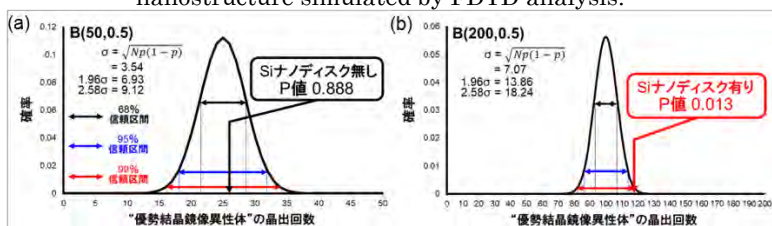


Fig. 2 Binomial distributions, (a)B(50,0.5) and (b)B(200,0.5), showing the statistical significance of the obtained chiral biases in NaClO₃ chiral crystallization under conditions w/o nanostructure and w/ nanostructure, respectively.

構造体がない場合の結晶化においては統計的に有意な偏りは観測されないのに対し (Fig. 2 (a)), 構造体がある場合の結晶化においては統計的に有意な利き手の偏りが観測されることが明らかとなった(Fig. 2 (b)).

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Hiromasa Niinomi*, Kazuhiro Gotoh, Naoki Takano, Miho Tagawa, Iori Morita, Akiko Onuma, Hiroshi Y. Yoshikawa, Ryuzo Kawamura, Tomoya Oshikiri, and Masaru Nakagawa, “Mie-Resonant Nanophotonic-Enhancement of Asymmetry in Sodium Chlorate Chiral Crystallization”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15, 6, 1564–1571 (2024-Feb.)

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- 新家寛正, 後藤和泰, 高野修綺, 田川美穂, 吉川洋史, 川村隆三, 押切友也, 中川勝 “円偏光により Mie 共鳴の励振された Si ナノディスクからの塩素酸ナトリウムキラル結晶化における結晶鏡像異性体過剰” 第 52 回日本結晶成長学会国内会議, ウィンクあいち, 2023 年 12 月 4 日～6 日

<産業財産権>

- 該当なし

**マイクロ流体チップを用いた
DNA 修飾ナノ粒子超格子の高品質単結晶作製**
Microfluidic cell-based assembly of DNA functionalized nanoparticles
toward high-quality single crystals

鳥取直友・九州大学・大学院工学研究院・助教
山西陽子・九州大学・大学院工学研究院・教授
田川美穂・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

ナノ粒子が規則的に配列したナノ粒子超格子の物性は、ナノ粒子の素材や粒子の配置（結晶構造）によって決まることが知られている。更に、ナノ粒子超格子がもつ粒子位置のわずかなずれ（格子乱れ）が、光学物性並びに熱物性に大きな影響を与えることも、理論計算により明らかになった。そのため、ナノ粒子超格子の物性理解及び実用のためには、詳細な 3 次元構造の解析が必要である。DNA の自己組織化能を用いたナノ粒子の超格子構造作製は、設計自由度が極めて高いことが利点であるが、欠損が少ない大きな単結晶を作製するのが難しく、3 次元構造解析も実現されてこなかった。そこで本研究では、マイクロ流体デバイスを用いて、従来の結晶化手法では実現できなかったサイズの高品質結晶化を目指す。

2. 研究内容と成果

二種類の相補的な配列を持つ DNA をそれぞれ 10 nm の金ナノ粒子に修飾した DNA 修飾ナノ粒子（DNA-NP）の結晶化プロセスは、従来のマイクロチューブ内で行われており、壁面で生じる不均質核生成の抑制や結晶成長環境の制御は難しく、欠損が少ない大きな単結晶を作製するのは困難といった課題がある。当該課題を解決し、欠損が少ない大きな単結晶を作製するためには、壁面での不均質核生成の抑制に加え、各種結晶化条件の制御や均質な結晶成長環境を実現することが必要となる。

そこで本研究では、マイクロ流路による液滴生成技術を用いて、均一サイズの微小液滴



図 1 **非公開箇所**マイクロ流路デバイスの概要図。(i) **非公開箇所**の拡大図。

を生成し、微小液滴内にて DNA-NP の結晶化を行うことを可能とするマイクロ流体システムを構築することで、壁面での不均質核生成を抑制、各種結晶化条件の制御、および均質な結晶成長環境を実現し、欠損が少ない大きな単結晶の作製手法を確立する。本研究期間では、



図 2 ****非公開箇所****
***の様子。

DNA-NP の作製、および試作した液滴生成マイクロ流路デバイスを用いた DNA-NP の結晶生成実験を実施した。具体的には、九州大学において構築しているマイクロ流体システムを名古屋大学においても同様に構築し、マイクロ流路を用いた結晶化の実験を実施できるように研究体制を整備した。構築したマイクロ流体システムを用いて、油中水型 (W/O) 液滴を生成後、マイクロ流路の出口に接続したチューブを介して、生成液滴をマイクロチューブへと回収し、その後インキュベーションすることで DNA-NP の結晶化を行った。

マイクロ流体デバイスは、****非公開箇所****から構成し (図 1)、ソフトリソグラフィーを用いて作製した。****非公開箇所****を用い、****非公開箇所****を用いた。各種溶液をマイクロ流路へと導入した際の****非公開箇所****の様子を図 2a に示す。分散相と連続相を適切な流量で送液した際、****非公開箇所****均一なサイズの液滴が規則的に生成される様子が確認された (図 2)。流路外に回収した液滴を観察すると、液滴内に DNA-NP が封入されている様子が観察され、インキュベーター内で徐冷後には、複数の液滴内に結晶が生成されていることが確認された。

今後は、****非公開箇所****などの各種条件が、結晶化プロセスに与える影響について詳細な評価や、****非公開箇所****の詳細な品質評価を進める。また、****非公開箇所****する条件において、サイズの大きい高品質な単結晶を作製する方法についても検討する。

【研究成果の公表状況】

<原著論文> 該当なし

<国際・国内会議>

1. Naotomo Tottori, Azusa Takao, Maasa Yokomori, Miho Tagawa, Shigeo S. Sugano, Shinya Sakuma, and Yoko Yamanishi, “Formation of DNA-functionalized colloidal crystals in a microdroplet”, The 27th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS 2023), M109.c, Katowice, Poland, Oct. 15–19, 2023.

<産業財産権> 該当なし

窒化ガリウム自立基板に要求されるスペックの調査

Investigation of specifications required for GaN free-standing substrates

宇佐美 茂佳・大阪大学・工学研究科・助教

今西 正幸・大阪大学・工学研究科・准教授

櫻井 悠貴・大阪大学・工学研究科・修士2年

相原 正実・大阪大学・工学研究科・修士2年

本田 善央・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

天野 浩・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

GaN はその優れた物性値からパワーデバイスへの応用が期待されるが、高コストな GaN 自立基板が普及を妨げる要因となっている。自立基板の低コスト化が進まない一因として、基板自体に求められるスペックがいまだ明らかとなっていないことが挙げられる。低コスト化に向けた効率的な開発を推進するためにも GaN 自立基板が満たすべき必要スペックの提示が急務となっている。そこで、本研究ではオキサイド気相成長 (OVPE) 法で作製した低抵抗 GaN 自立基板 (OVPE 基板) 上に縦型パワーデバイスを作製して電気特性を評価することで、転位密度や抵抗率が電気特性に与える影響を調査し、自立基板が満たすべきスペックの効率的な探索を推進する。

2. 研究内容と成果

昨年度、エピタキシャル成長層の Fe 不純物を低減し、pGaN への接触抵抗を低減することで伝導度変調の発現を示唆する pn 接合ダイオード (PND) を作製することに成功した。また、基板抵抗の低い OVPE 基板上に作製した PND において顕著な電流の増大が確認された。しかしながら、GaN において伝導度変調の発現する電流密度は 1 kA/cm^2 以上と非常に高く、自己発熱の影響を無視できない。特に高キャリア濃度基板では熱伝導率が低下する傾向にあるため[1]、上記電流の増大が自己発熱による動的な閾値電圧シフトの可能性を否定できない。そこで、今年度は正確に伝導度変調を評価するため、ドリフト層幅の異なる PND を作製し、当該デバイスに対してパルス IV 測定を実施することで発熱の影響を極力排除したオン抵抗評価を行った。

伝導度変調はドリフト層幅 (W_D) の異なる PND を作製し、ドリフト層幅に対するオン抵抗の増加量から評価できる[2]。本研究では HVPE 基板上および OVPE 基板上にドリフト

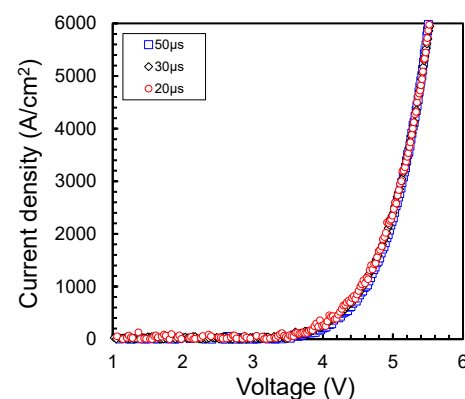


図 1. 順方向パルス IV カーブのパルス幅依存性

層膜厚を 5~10 μm で変化させた縦型 PND を作製した．ドリフト層の実効キャリア濃度は注入キャリア濃度よりも低くなるように $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ とした．基板との間には成長初期に混入する Fe を補償するため Si 濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の n 型 GaN バッファ層を設けている．

まず，パルス幅を変えて測定した順方向パルス IV カーブを図 1 に示す．パルス幅 50 μs 以下で順方向電圧の低下は見られず発熱の影響を排除できていることが確認できた．次に，パルス幅 20 μs 固定として W_D の異なる PND のパルス IV 測定を行い，IV カーブの傾きから注入電流 3 kA/cm^2 におけるオン抵抗を計算した． W_D に対するオン抵抗のプロットを図 2 に示す．HVPE 基板上のオン抵抗は $W_D = 5, 7.5, 10 \mu\text{m}$ でそれぞれ 0.29, 0.33, 0.37 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ であった． W_D 2.5 μm 増加によるドリフト層抵抗の増加分は理論移動度とキャリア濃度から 0.17 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ と求まる．これに対し，実際のオン抵抗の増加分は 0.04 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 程度と約 1/4 に圧縮されており，伝導度変調の発現が確認された．しかしながら，HVPE 基板上のオン抵抗から推定される高レベル注入寿命は 2.5 ns と間接遷移半導体材料 (μs 台) に比して短く，ワイドバンドギャップ半導体のバイポーラデバイスの適用が期待される超高耐压領域には適用が難しい．それに対し，OVPE 基板上ではオン抵抗の増加量がさらに半分に低減されており，発熱の影響を排除したパルス IV 条件下においても伝導度変調が顕著に発現することが明らかとなった．これは，OVPE 基板からの高い電子注入によってドリフト層内の正孔濃度が増大したことが原因と考えられる．すなわち，高電子濃度基板の利用によって高耐压バイポーラデバイスにおいても伝導度変調を発現させられることを示唆している．本研究で作製した PND では nGaN バッファ層を介してドリフト層に電子注入されるため，基板電子濃度増大効果を直接的に観測できていない．今後はバッファレス構造の PND を作製して，基板電子濃度の増大によってどこまでの耐压範囲まで伝導度変調を適用できるか，またどこまでのキャリア濃度が必要であるかを明らかにする．

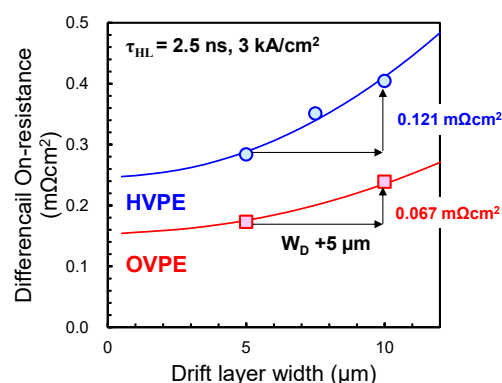


図 2. オン抵抗のドリフト層幅依存性

参考文献

- [1] Y. Oshima *et al.*, Jpn J. Appl. Phys. **45** (2006) 7685.
- [2] N. Kaji *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices **62** (2015) 374.

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 宇佐美茂佳, 太田博, 渡邊浩崇, 今西正幸, 新田州吾, 本田善央, 森勇介, 三島友義, 天野浩, ドリフト層の異なる GaN pn ダイオードを用いた伝導度変調の解析, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 9 月 19 日~23 日.

次世代核計装技術に向けた高温動作 III 族窒化物放射線検出器の開発

Development of high temperature tolerance Group-III nitride radiation detector for next generation nuclear plant monitor

中野貴之・静岡大学・電子工学研究所・准教授
西川瞬・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M2)
橋本優作・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M2)
工藤涼平・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M1)
櫻井辰大・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M1)
本田善央・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

1. 研究目的

カーボンニュートラルに向けて改めて原子力発電の有用性が再注目されており、安全安心な原子力発電の利用が期待されている。さらに新型原子炉として開発されている高温ガス炉(HTGR)は、タービンによる発電のみではなく、水素製造も可能となる循環システムが提案されており、新しい創エネルギー技術として期待されている。このような新型原子炉である HTGR では、炉内温度が 600~950℃であり、従来の炉内核計装技術で利用していた環境温度 300℃よりも高くなることから、従来技術の利用が困難であり新たな核計装技術に向けた高温動作が可能な中性子検出器の開発が期待されている。ワイドギャップ半導体材料である BGaN は、中性子捕獲元素である B 原子を有感層内に含むため厚膜結晶成長により、 γ 線と中性子のエネルギー弁別が可能な固体検出器として期待されている。さらに、ワイドギャップ半導体材料であるため、高温耐性を有した中性子検出器として期待できることから、次世代核計装技術として期待されている。そこで本研究では、BGaN デバイスの高温耐性向上に向けて、高品質 BGaN 結晶成長技術の開発により、次世代核計装技術の確立を目指す。

2. 研究内容と成果

c 面サファイア基板上へ有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法を用いて、GaN バッファ層、Si ドープ GaN 層、undoped-BGaN 層、Mg ドープ GaN 層を順に積層し、BGaN-pin 構造を作製した。BGaN 層膜厚を 1, 3, 5 μm の異なる試料を作製し、炉内核計装に与える影響について評価を実施した。

BGaN 結晶の構造特性評価には、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、原子間力顕微鏡(AFM)観察、X 線回折(XRD)測定を用いた。BGaN 結晶を用いて作製したダイオードについて電気特性および放射線検出特性を評価した。放射線検出特性は α 線および中性子照射下において、エネルギースペクトル測定を実施した。

各膜厚の BGaN 結晶を作製し、XRD 2 θ/ω 測定より導出した BN モル分率および X 線ロ

ッキングカーブ測定のパーク全半値幅(FWHM)を用いて評価を行った。膜厚の増加に伴う BN モル分率の大きな変化は無く、厚膜化による組成変化は小さいことが示唆された。1, 3, 5 μm 厚の各 B GaN 結晶において B GaN の XRC-FWHM 値は 414, 656, 1382 arcsec となり、膜厚増加に伴う結晶性の劣化が確認された。この結果は、厚膜結晶成長時における歪緩和の影響が現れており、厚膜化に伴う歪の緩和課程によって生じた欠陥が結晶性を低下させたと考えられる。

各 B GaN 結晶を用いて pin ダイオードを作製し、中性子検出器として評価を実施した。作製したダイオードの電気特性および放射線検出特性を評価した。電流電圧特性評価により整流特性が確認されており pin 構造が機能していることが示唆された。さらに、逆方向の耐圧については厚膜化により耐圧が向上しているが、膜厚によって電界が小さくなっていることを考えると大きな差はなく同様の特性であることが確認された。

次に、各放射線を用いた放射線検出特性評価を実施した。 α 線を用いた放射線検出特性評価では、2.3 MeV の α 線照射に対して 1 μm および 3 μm 厚のダイオードでは明確なエネルギーピークが確認されたが、5 μm のデバイスではピークが広がり S/N 比が悪いピークプロファイルとなった。これは欠陥の増加による電荷収集効率の低下が原因であると考えられる。さらに、同デバイスを近畿大学研究用原子炉(UTR-KINKI)にて中性子照射実験を実施した。十分な照射量ではなかったため、検出ピークを得ることはできなかったが各サンプルで中性子捕獲に由来する信号を得るに至っている。得られた信号からノイズ領域を除去し検出信号を定義して中性子捕獲率を導出したところ、1, 3, 5 μm でそれぞれ $6.7 \times 10^{-3} \%$, $2.6 \times 10^{-3} \%$, $2.9 \times 10^{-2} \%$ であった。3 μm デバイスが原子炉内部の環境下での S/N 比が悪く捕獲率が低下した傾向があったが、1 μm と 5 μm はおよそ 5 倍となっており、膜厚による B 含有量の違いが現れた結果となった。また、これらの検出感度は中性子照射量が $1 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の高中性子束での測定を考慮すると十分に感度があると考えられる。従って、高温耐性を向上させるために重要な結晶性向上に関して B GaN 層の薄膜化は有効な技術である可能性を示唆した。今後、1 μm の B GaN デバイスを用いた高温耐性評価を実施し、さらに B 組成の制御などを行うことで高温耐性中性子検出器の実現に向けた開発を進める。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Hisaya Nakagawa, Kosuke Hayashi, Atsuya Miyazawa, Yoshio Honda, Hiroshi Amano, Toru Aoki, and Takayuki Nakano, “Temperature-dependence of GaN PIN diode detector on α -particle detection performance”, Sensors and Materials, **36(1)** pp 169–176 (2024-1)

<国際・国内会議>

- Shun Nishikawa, Yusaku Hashimoto, Seiya Kawasaki, Genichiro Wakabayashi, Yoshio Honda, Hiroshi Amano, Norikazu Ito, Taketoshi Tanaka, Ken Nakahara, Yoku Inoue, Toru Aoki, and Takayuki Nakano, “Fabrication and evaluation of B GaN neutron detectors using Si and QST substrate”, The 14th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-14), TuP-GR-26, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan, November 12-17, 2023

極短パルスレーザー照射による p-GaN への局所オーミック接触制御

Control of Local Ohmic Contact in p-GaN using Ultra-Short Pulsed Laser Irradiation.

富田 卓朗・徳島大学・大学院社会産業理工学研究部・准教授
出来 真斗・名古屋大学・ディープテックシリアルイノベーションセンター・
准教授

本田 善央・名古屋大学未来材料・システム研究所・准教授
天野 浩・名古屋大学未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

低損失社会を実現するためには、ワイドギャップ半導体を用いたデバイスの実現が必要である。しかし、GaN 等を用いたパワーデバイスは、プロセス技術等の課題を抱えている。本共同利用では、ワイドギャップ半導体が抱える課題をレーザープロセッシングによって解決することを目的としている。具体的には GaN-MOSFET の p 型ボディ領域へのオーミック接触が挙げられる。接触抵抗の低減には、高濃度 p 型層を形成する必要があるが、Mg イオン注入技術が困難である GaN に対して形成するのは非常に難しい。

我々の研究グループでは Ni/Au を蒸着した p-GaN にフェムト秒レーザーを界面に照射することでオーミック電極の作製に成功し、作製された電極の接触抵抗率は、 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ オーダーを示すかのようにみえた。しかし、ホール測定の結果から、undoped GaN 層を伝導している可能性が否定できずにいた。それでもなお、超短パルスレーザーでアニール処理を行う手法は、局所的処理が可能で空間選択性に優れているという特長があり、結晶へのダメージ範囲が小さいという点で有利である。また、オーミック化におけるパルス幅やフルエンスの影響など、その詳細は明らかになっていない。そこで、本研究では、デバイスの寿命と効率にとって重要な課題である「p-GaN 上オーミック電極の作製」を今までより長い時間幅を持つピコ秒レーザー照射にて取り組んだ。

2. 研究内容と成果

本実験で使用したピコ秒レーザーは、レーザーダイオードから励起されたパルスレーザーをオシレーターによって発振し、アンプによりエネルギーの増幅を行うものである。増幅されたパルスはコンプレッサーによってピコ秒レーザー発振している^[1]。ピコ秒レーザーを p-GaN/電極界面に照射するために基板側から光を侵入させ、レーザー照射の範囲は、 $100 \mu\text{m}^2$ 電極が蒸着している箇所に当たるよう調整した。

作製した電極間の電流電圧特性を測定した結果を図 1 に示す。パルス幅の違いに比べ、照射エネルギーの大小の方が電流電圧特性に影響を与えることが分かる。また、レーザー未照射電極と比較すると、レーザー照射を行った電極の電流電圧特性は線形であることが分かった。

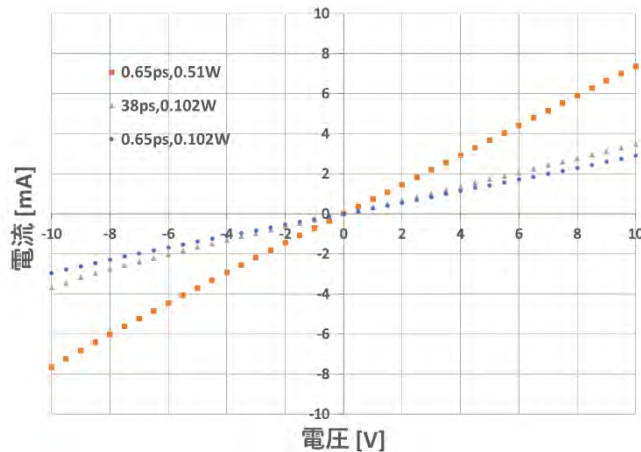


図1 レーザー照射部電極の電流電圧特性

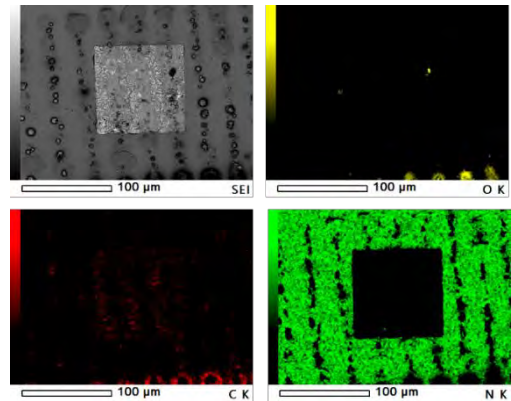


図2 金属電極表面の定量マッピング

ピコ秒レーザー照射した電極における物性を調べるため、レーザー照射した電極の元素分析を行った。ピコ秒レーザー照射は6か所行い、レーザーはパルス幅38 psと0.65 psで照射した。光学顕微鏡像から、照射線上に黒い痕が形成されていることがわかった。黒い痕を形成している原因を特定する為に、ピコ秒レーザー照射部を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、エネルギー分散型X線分光法(EDS)にて元素の同定を行った。図2に加速電圧5 kVの定量マッピングを示す。図2の酸素、炭素分布を見ると試料表面に付着しているが、黒い痕とは一致しない部分があるため、どちらも黒い痕に起因する要素ではないと考えられる。そのため、黒い痕の部分では高い照射強度によるレーザーアブレーションが発生したことで生じていると考えられる。また、図2における窒素の分布では、黒い痕に沿って窒素が存在しないため基板に亀裂が出来ている可能性がある。つまり、フェムト秒レーザー照射のみならず今回のピコ秒レーザー照射においてもレーザー照射による基板の亀裂が防げなかったことになる。

3. 結論

本研究においてピコ秒レーザー照射においても確実にp型GaNにオーミック電極を作製できるパラメータにたどり着くことは出来なかった。そもそもレーザー加工は非線形なプロセスであり、そのモデル化は極めて困難である。そこで、レーザー加工のモデル化においてはデータ取得を全自動化するシステムを構築し、このシステムで得られた膨大なデータをAIで処理することによって最適条件の導出に成功している。このMeister Data Generator (MDG)と呼ばれるシステムが東京大学で稼働しており、現在このシステムを用いて本研究を進めている。

[1] T.Takahashi *et al.*: Appl. Phys. A, 126, 582 (2020)

【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・ 福田 海人, 須藤 直也, 富田 卓朗: p型窒化ガリウム上Ni/Auのピコ秒レーザー照射による原子拡散, 2023年度応用物理学会中四国支部若手半導体研究会, P-8, 2023年11月.

窒化物半導体を用いた MOS デバイスにおける 半導体/絶縁膜界面の評価

Evaluation of interface between semiconductors and insulators on MOS devices
using nitride semiconductors

佐藤威友・北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授
赤澤正道・北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授
出来真斗・名古屋大学・ディープテック・リアルイノベーションセンター・准教授
本田善央・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授
天野浩・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

1. 研究目的

窒化物半導体は、高い飽和電子速度および高い絶縁破壊電界を持つことから、将来、高耐圧パワーデバイスへの応用が期待されており、実用化に向けた研究開発が進められている。窒化物半導体を用いたパワーデバイス実現のためには、ゲート絶縁膜の高品質化および高信頼化が必要不可欠である。しかしながら、窒化物半導体の熱酸化膜が絶縁膜に適応できないことから、窒化物半導体に用いられる絶縁膜は何れも堆積膜である。現在、窒化物半導体デバイスに用いられる堆積膜は、絶縁膜/半導体界面および絶縁膜中へ高密度の欠陥準位が導入される懸念があり、これらの欠陥準位はチャネル移動度の低下や電流コラプス現象等、パワーデバイスに不可欠な信頼性に大きく影響を与える問題が発生する。したがって、これらの欠陥準位を低減し、その起源を明らかにすることが必要不可欠であると言える。そこで本共同利用では、堆積絶縁膜の高品質化と欠陥準位の低密度化および欠陥準位の起源解明を目的とした。

2. 研究内容と成果

本年度は、GaN 基板に形成した AlGaIn/GaN MOS-HMET の性能向上を目的とし、従来の AlGaIn バリア層に対して Al 組成の高い AlGaIn バリア層をもう 1 つ挿入した新規 MOS-HEMT (2nd barrier HEMT) を試作した。作製した素子の電気的特性の評価と理論的解析から、本トランジスタ構造が、順バイアス動作時に電流線形性を著しく低下させるパラレル伝導の抑制に一定の効果があることを実証した。

有機金属気相成長法 (MOVPE) により、n+GaN 基板上に 2 種類の AlGaIn/GaN ヘテロ構造を結晶成長した。1 つは、Al 組成 65% の AlGaIn 層 2.5 nm を 2 つ目のバリア層 (2nd barrier) として有する $\text{Al}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ ヘテロ構造であり、もう 1 つは比較のため作製した標準的な $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ ヘテロ構造である。AFM 観察の結果、高 Al 組成の AlGaIn 結晶成長であったにもかかわらず、クラック等のない良好な表面モロロジーが得られている。これら 2 つの構造に対して MOS-ダイオードおよび MOS-HEMT を作製した。原子層堆積 (ALD) 法により、ゲート絶縁膜として Al_2O_3 を 30 nm 堆積した。

リソグラフィと真空蒸着法により、ゲート電極およびソース/ドレイン電極を形成したのち、窒素雰囲気中で 300°C、10 分間のアニール処理を行った (Post-Metallization Annealing (PMA))。図 1 に 2nd barrier 試料の TLM 測定結果を示す。接触抵抗およびシート抵抗は標準試料と同程度がそれより低く、高 Al 組成の挿入層が電氣的抵抗に与える影響は無視できると考えられる。トランジスタの実行移動度は $1666 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、こちらも標準試料と同程度であった。

標準 HEMT 構造に作製した MOS-ダイオードの C-V 特性では、ゲート閾値電圧近傍で AlGaIn/GaN 界面に蓄積した電子が応答する $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ 合成容量と、順バイアス下で $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ 界面に蓄積した電子が応答する Al_2O_3 容量に一致する 2 段階の特徴的な C-V 曲線が得られた。一方、2nd barrier HEMT 構造に作製した MOS-ダイオードの C-V 特性では、これに加えて、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{N}$ 界面の合成容量が特性に現れる 3 段階の C-V 曲線となり、設計通り $\text{Al}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{N}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 界面にも電子が蓄積することを示唆する結果が得られた。図 2 に、2nd barrier 構造に作製した MOS-HEMT の I_D - V_G 特性と g_m - V_G 特性を、標準 HEMT と比較して示す。どちらもゲート電圧の印加とともに I_D が増加しやがて飽和傾向を示すが、2nd barrier HEMT の I_D は、電流線形領域が広く最大電流も標準 HEMT を大きく上回った。

g_m は $V_G - V_{th} = 3 \text{ V}$ 近辺でピーク値を示し、その後、緩やかに減少した。これは、ゲート電圧の印加により 2DEG 密度が減少したためである。さらにゲート電圧を印加すると、標準 HEMT では 10 V 近辺に 2 つ目の変曲点が観測され、それを超えると g_m は急速に減少した。この現象を明らかにするため、金属/ Al_2O_3 / AlGaIn/GaN 構造のポテンシャル分布を数値計算したところ、ある一定以上の大きな順バイアス条件下では、 AlGaIn/GaN 界面の 2DEG に存在する電子の一部が絶縁膜/ AlGaIn 界面へ移動し、2 つ目の伝導チャネルを形成することが示唆された。一般的に絶縁膜/窒化物半導体界面の電子移動度は、 AlGaIn/GaN 面の 2DEG チャネルに比べて約 1 桁小さい。よって、絶縁膜界面が関与する電気伝導が始まると、電子の平均的移動度は 2DEG 単一チャネルの移動度と比べて急速に低下して g_m が急激に減少したと考えられる。一方、2nd barrier HEMT では、 $V_G - V_{th} = 13 \text{ V}$ 近辺まで g_m の急激な低下は抑制され、 g_m 値は常に標準 HEMT を上回った。これは、2nd barrier 層が電子の障壁となり、絶縁膜/ AlGaIn 界面の伝導チャネルが形成されるのを抑制したためだと考えられる。

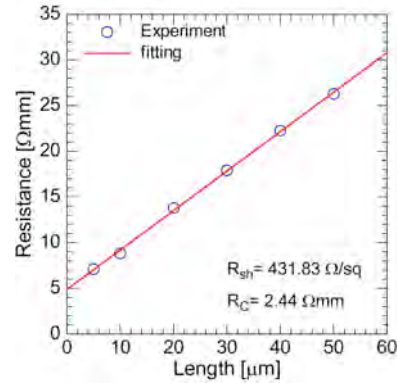


Fig.1 TLM result on 2nd barrier sample.

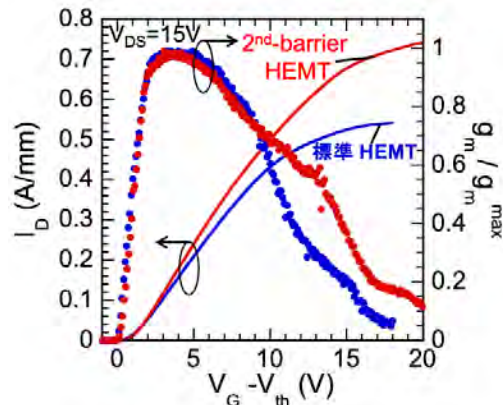


Fig.2 I_D and g_m vs. $V_G - V_{th}$.