

令和 3 年度

共同利用・共同研究報告書

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

## 令和3年度 報告書目次

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
1	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	1
2	堀部 陽一	九州工業大学	電荷秩序誘起強誘電体 $\text{RFe}_2\text{O}_4$ における超構造の局所構造解析	3
3	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	5
4	中野 貴之	静岡大学	III族窒化物半導体材料を用いた中性子半導体検出器の試作	7
5	酒井 朗	大阪大学	低消費電力人工シナプス素子用メモrista材料における酸素空孔挙動のTEM解析	9
6	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	11
7	佐々木 進	新潟大学	超高感度核スピン計測による $\text{AlN}$ 結晶中の自発分極の直接観察	13
8	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薄膜作製に関する研究	15
9	林 靖彦	岡山大学	カーボンナノチューブ紡績糸の高導電化技術の開発	17
10	池田 敏彦	信州大学	冬期間における小型水車の管理システムの構築	19
11	森 茂生	大阪府立大学	長残光・応力誘起発光特性を有する蓄光型蛍光体の創製と局所構造解析	21
12	木下 武彦	名古屋工業研究所	稀薄溶液からの湿式分離によるパラジウムの選択分離回収	24
13	大原 智	大阪大学	セリアナノキューブの低温焼結現象の解明	26
14	小川 誠	Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology	高活性光触媒を目指した層状チタン酸塩の機能化	28
15	飯尾 昭一郎	信州大学	キャビテーション噴流の騒音、圧力流量特性	30
16	今井 宏明	慶應義塾大学	ナノスケールの機能性構造単位のマクロ規則集積によるエネルギーデバイス構築	32
17	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	34
18	朝倉 裕介	東北大学	液相を用いた酸フッ化物の合成とその機能	36
19	山浦 真一	職業能力開発総合大学校	金属ガラスの組織制御による排ガス浄化材料の研究	38
20	谷口 貴章	物質・材料研究機構	ナノシート酸素還元触媒の開発	40
21	袋布 昌幹	富山高等専門学校	階層的多孔体材料の水環境中未利用金属資源回収性能評価	42
22	田中 悟	九州大学	ヘテロ数層グラフェンの局所構造観察	44
23	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	46
24	船津 麻美	熊本大学	白金系及び銅系ナノシートのAFMによる表面状態観察	48
25	鈴木 弘朗	岡山大学	一次元遷移金属ダイカルコゲナイドの結晶構造解析	49

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
26	下嶋 敦	早稲田大学	透明断熱シートの開発に向けた中空ナノ粒子の精密合成と集積	51
27	呉 松竹	名古屋工業大学	環境調和型表面処理技術によるチタン材料の表面高機能化	55
28	吉田 寿雄	京都大学	積極的欠陥導入による光触媒高性能化の検討	57
29	笹井 亮	島根大学	希土類元素を含む層状複水酸化物による有害陰イオン吸着と発光による定量・定性分析	59
30	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	61
31	植田 紘一郎	学習院大学	高温・高圧下の窒化反応を利用した新規酸窒化物光触媒材料の探索	63
32	佐藤 泰史	岡山理科大学	酸窒化物を用いた新規f-f発光型蛍光体の物質探索	65
33	塚越 一仁	国立研究開発法人物質・材料研究機構	原子膜/分子膜ハイブリッドシステムでの電子・フォノン・フォトンの伝導と制御	67
34	吉田 朋子	大阪市立大学	ナノ構造化金属/金属酸化物複合型材料の機能発現(2)	69
35	伊庭野 健造	大阪大学	繊維状ナノ構造表面を利用した高感度ガスセンサの実現	71
36	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	73
37	山田 啓介	岐阜大学	LNO基板上的強磁性/非磁性薄膜におけるスピン軌道トルクの評価	75
38	山本 宗昭	大阪市立大学	ナノメートルサイズ酸化ガリウム光触媒の作製とその構造解析	77
39	有賀 昭貴	千葉大学	分散型並列処理による素粒子実験のための計算の高効率・高速化	79
40	佐藤 俊一	東北大学	電子位相回折素子の評価	81
41	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	83
42	三好 敏喜	高エネルギー加速器研究機構	高速高感度ダイレクト電子検出器の開発	85
43	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	87
44	宮本 成悟	東京大学	宇宙線を用いた火山のCT撮像	89
45	三角 尚治	日本大学	原子核乾板を用いた時間情報付粒子検出器ベルトシフターの開発	91
46	山添 康介	東京大学	軟X線分光用の湿潤環境制御型溶液セルの開発	93
47	小嗣 真人	東京理科大学	レアメタルフリー高機能磁性材料L10-FeCoの成膜技術の開発	94
48	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	96
49	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	98
50	宮澤 知孝	東京工業大学	超高压電子顕微鏡を用いた銅単結晶の低サイクル疲労における転位組織発達過程の解明	100
51	伊代野 淳	岡山理科大学	超高速飛跡認識装置HTSによる減感原子核乾板中の宇宙線原子核同定法の研究	102

No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
52	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	104
53	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	106
54	木村 充宏	名古屋陽子線治療センター	ホウ素陽子捕捉療法の作用機序の解明のための新型原子核乾板の開発	108
55	西藤 清秀	奈良県立橿原考古学研究所	素粒子ラジオグラフィの高効率化のための原子核乾板亜鉛現像の研究	110
56	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	112
57	白石 卓也	東邦大学	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	114
58	中 竜大	東邦大学	低速イオンにおける局在表面プラズモン共鳴誘起現象に関する研究	116
59	有賀 智子	九州大学	高エネルギーニュートリノ研究のための電磁シャワー解析手法の開発	118
60	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宇宙線イメージングシステムの確立	120
61	小林 潤	工学院大学	多孔質セラミックを用いた低タールバイオマスガス化プロセスの開発	123
62	西村 顕	三重大学	バイオガス由来高性能H <sub>2</sub> 製造メンブランリアクターの開発	125
63	小林 信介	岐阜大学	流動層プラズマリアクターのスケールアップ技術の開発	127
64	Peng Cao	Southwest Jiaotong University	コネクティッドカーから収集する周辺環境データによる交通状態推定	129
65	千住 智信	琉球大学	Q-Learningを用いたPMSG風力発電機のパラメータ同定	131
66	濱村 奈津子	九州大学	導電・蓄電性物質を介した微生物電気共生による有用金属回収技術の省エネルギー化	133
67	栗田 貴宣	国土技術政策総合研究所	下水処理プロセスからの温室効果ガス排出抑制技術開発のための基礎的研究	135
68	荒井 伸太郎	岡山理科大学	回転式LEDディスプレイとカメラを用いた可視光通信システムの開発	137
69	山崎 由理	東京農業大学	WebGIS型セマンティックモデルへのバイオマスモデルの導入	139
70	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法に関する研究	141
71	飯岡 大輔	東北大学	電力系統のオフグリッド化に必要な蓄電池の容量低減に関する研究	143
72	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	145
73	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可能性	148
74	川島 朋裕	豊橋技術科学大学	パワーモジュール用コンポジット絶縁材料の電気トリー劣化に関する基礎研究	150
75	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	152
76	光本 真一	豊田高等専門学校	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	154
77	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	156



No.	研究代表者	所属機関	研究課題名	頁
78	谷川 智之	大阪大学	非線形光学デバイスの作製とその応用	158
79	長汐 晃輔	東京大学	2次元層状チャネルFETにおけるEOTの低減	160
80	宗田 伊理也	東京工業大学	遷移金属ダイカルコゲナイド膜の欠陥・粒界構造のTEM解析	162
81	塚本 勝男	大阪大学	超過冷却融液からの結晶成長による新奇物質の合成	164
82	岡田 成仁	山口大学	AlGaIn/GaN HEMTの低抵抗化に関する研究	165
83	佐藤 伸	公立鳥取環境大学	ゴム分解キノコ分泌溶液を用いた加硫ゴムのin vitro脱硫反応の解析	167
84	河合 研志	東京大学	弾性波発生メカニズムのオペランド計測と機能性材料への展開	169
85	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	173
86	皇甫 度均	筑波大学	ヘリウム-金属共堆積タングステンにおけるRFバイアスの影響	175
87	安田 浩保	新潟大学	宇宙線イメージングによる河川堤防の非破壊探査技術の開発	177
88	岡山 朋子	大正大学	長井市における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	179
89	樽谷 直紀	広島大学	電気化学触媒応用を志向した多元系合金ナノ材料の合成	180
90	村松 佳祐	信州大学	非貴金属系導電性酸化ナノシートの作製と電気化学キャパシタへの応用	182
91	稲熊 宜之	学習院大学	銅イオンを賦活した新規酸化銅系蛍光体の探索	184
92	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	186
93	金森 主祥	京都大学	エアロゲルを基材とする高性能断熱材料の開発	188
94	松野 敬成	早稲田大学	熱電変換材料に向けた層状コバルト酸塩ナノ多孔体の合成	190
95	小森 文夫	東京大学	STMによる $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N超薄膜の異方的熱磁気効果のその場観察	192
96	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	194
97	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質の拡散と蒸発に関する研究	196
98	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	198
99	吉田 奈央子	名古屋工業大学	細胞外電子伝達を利用した省エネルギー型微生物技術に関する調査研究	200

別紙様式 2 - 2

## 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・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  
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を確立し、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。本研究により SiC ウェハ内において積層欠陥拡張を起こす部分をスクリーニングできれば、高い歩留まりで素子製造が可能となり、SiC 素子による省エネルギー技術の普及につながる。

### 2. 研究内容と成果

本研究では貫通刃状転位に転換した基底面転位をフォトルミネッセンス(PL)により検出するのが最終目標であるが、それ以前に基底面転位そのものを PL により確実に検出する技術を確立する必要がある。そこでこれまでに確立されてきた PL イメージング技術と、画像処理技術とを組み合わせ[1]、SiC エピタキシャルウェハー内部の基底面転位の自動検出を試みた。図 1 に PL イメージング像と自動検出結果を示す。図中白で示されているのが、基底面転位からの発光である。意図的に基底面転位が多発しているウェハーを評価したため、非常に多くの基底面転位が見える。この PL イメージング像に対して、基底面転位の形状を記憶させた画像認識技術により、基底面転位の位置の自動検出を行った。その結果が、図中赤枠で示されている部分である。白く示されている基底面転位の箇所のほとんどが、赤枠で囲われ検出がなされたことを示している。現状 6 インチ SiC ウェハーの全面で基底面転位の自動検出が可能となっている。今後この PL イメージング技術と画像認識技術を発展させ、貫通刃状転位に転換した基底面転位の検出を試みていく。

[1] S. Harada, K. Tsujimori, and Y. Matsushita, J. Electron. Mater. 51, 243 (2021).

【研究成果の公表状況】

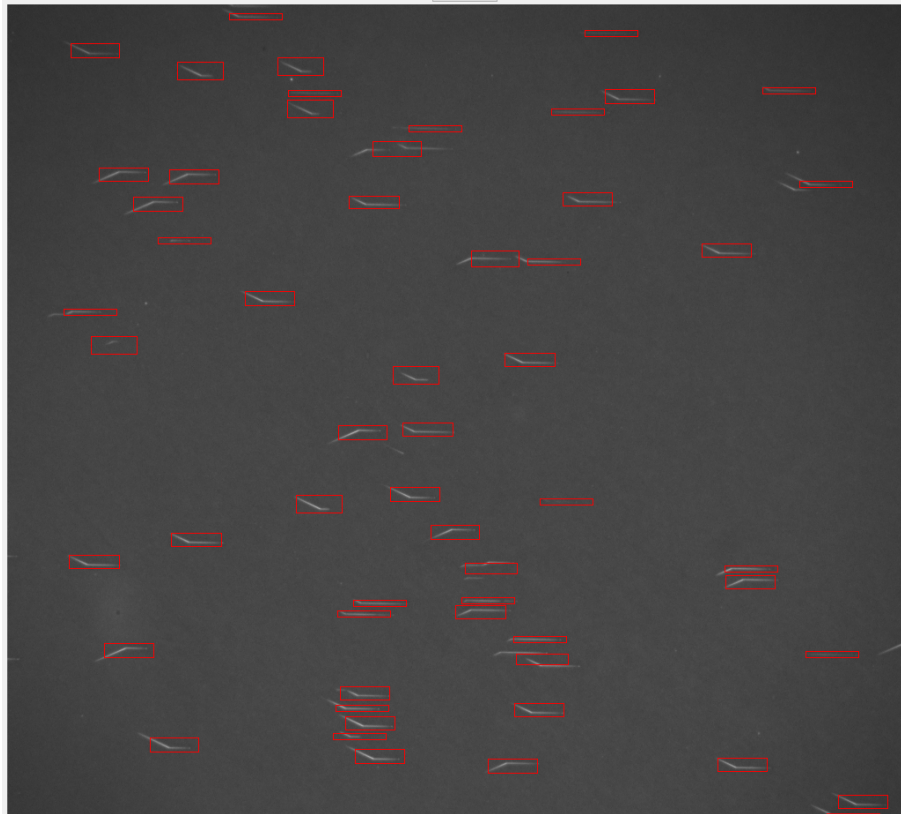


図1 PLイメージング画像からの貫通基底面転位の自動検出結果。赤枠の箇所検出が行われている。

## 電荷秩序誘起強誘電体 $\text{RFe}_2\text{O}_4$ における超構造の局所構造解析

Local structure analysis of superstructures in charge-ordering-  
induced ferroelectric  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  (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. 研究目的な

$\text{RFe}_2\text{O}_4$  (R: 希土類元素) は、菱面体構造を持つ層状結晶構造の希土類鉄酸化物である。これらの化合物では、希土類イオンおよび鉄イオンの三角格子が交互に[001]方向に積層しており、それらの陽イオン層の間に酸素イオンが存在する。 $\text{RFe}_2\text{O}_4$  の Fe イオンの平均価数は+2.5 であり、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が三角格子上に同数共存するため、スピン及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、三角格子面内の[110]方向に三倍周囲を示す  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の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  $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{3+}$  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、 $\text{Fe}^{2+}$  を 2 価の陽イオン(M)で置換した  $\text{RFeMO}_4$  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進められている[2]。本研究では、 $\text{Fe}^{2+}$  を  $\text{Cu}^{2+}$  で置換した  $\text{YbFeCuO}_4$  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. 研究内容と成果な

本研究に用いた試料は、固相反応法を用いて作製された  $\text{YbFeCuO}_4$  多結晶試料である。原料粉である  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{CuO}$  を粉碎・混合後、ペレット化し、 $1010^\circ\text{C}$  にて本焼成を行った。TEM 観察試料は、粉碎法およびイオンミリング法を用いて作製された。局所構造観察には透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、室温において電子回折図形及び明・暗視野像を撮影することにより行った。TEM 観察には、JEM-3000F (加速電圧: 300 kV) および JEM-F200 (加速電圧: 200 kV) 透過型電子顕微鏡を用いた。

作製した  $\text{YbFeCuO}_4$  試料から得られた粉末 X 線回折図形中には、空間群  $R3-m$  を持つ菱面体晶構造を基本とする基本格子反射に加えて、菱面体構造として指数付けできない弱い強度のピークが観測された。これらのピークは原料粉である  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の粉末 X 線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、 $\text{YbFeCuO}_4$  試料を用いて、透過型電子顕微鏡による電子回折図形の観察を行った。室温における[110]入射電子線入射の電子回折図形を、図 1(a)に示す。指数付けは  $R3-m$  構造を基準に行っている。回折図形中

には、菱面体構造による強度の強い基本格子反射に加えて、 $(1/3-\alpha \ 1/3-\alpha \ 0)$ および $(1/3+\alpha \ 1/3+\alpha \ 3/2)$  不整合位置に強度極大を持つ、c 軸方向に伸びたジグザグ状の散漫散乱が明瞭に観察される。この状態から試料を c 軸回りに数度回転させた電子回折図形 (図 1(b)) 中では、ジグザグ状散漫散乱の形状が「ハ」字状に変化していることが分かる。様々な方向において電子回折図形を撮影した結果、本系の逆格子は複雑な散漫散乱分布を持つことが明らかとなった。この散漫散乱を用いて結像した暗視野像中には、大きさ数ナノメートル程度の無秩序な斑点状のナノドメインが見出された。先行研究において、 $\text{LuFeCuO}_4$ 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[2]。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。

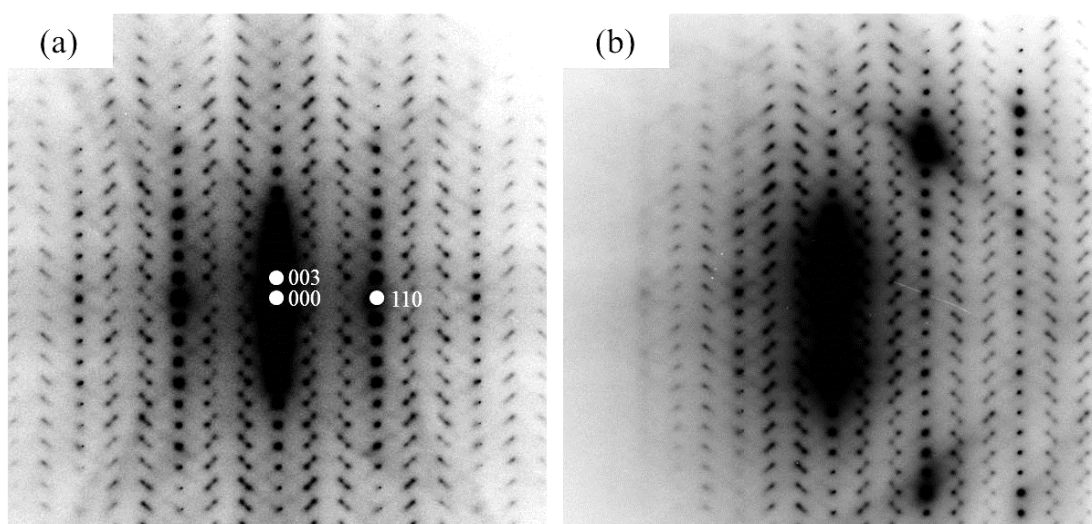


図1 室温において  $\text{YbFeCuO}_4$  から得られた、(a) [11-0] 入射の電子回折図形、(b) (a)から  $5^\circ$  程度傾斜させて得られた電子回折図形。両者は同じ領域から得られたものである。

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】 な

<国際・国内会議>

(2022年6月の金属学会等九州支部合同講演会にて発表予定)

別紙様式 2 - 2

## 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・システム研究所附属未来エレクトロニクス  
集積センター・准教授

### 1. 研究目的

キラルな結晶構造中では、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。従って、キラル結晶の制御はスピントロニクス観点から重要であり、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、結晶キラリティを外場により任意に制御する技術は開発されていない。キラリティを示す外場としては電磁場が挙げられ、古くから、絶対不斉合成を左右円偏光照射により駆動することで鏡像体異性過剰を誘起する（キラリティを制御する）試みが成されてきたが、その効率は極めて低いのが現状である。その原因の一つとして、電磁場の磁場の効果が小さいことが挙げられる。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)の和に比例し、両鏡像体間での左右円偏光の光吸収差である円二色性（左右非対称性）の大きさは M1 と E2 の寄与に強く依存する。M1 と E2 過程の寄与の矮小さ故、円二色性は一般的に微弱であり、この矮小さが効率的な鏡像異性過剰率誘起のボトルネックとなっている。M1 と E2 過程の増強には、磁場の大きさ及び電場勾配の急峻さがそれぞれ必要であることが知られている。誘電体ナノ構造体への光照射により励振される Mie 共振では、光学的な磁気共鳴が、その近接場において光学電気共鳴の強度と同程度の強度まで増強されることが知られている。加えて、近接場の発生により、急峻な電場勾配が形成することが知られている。これらの磁場・電場勾配増強の寄与により、M1 と E2 過程の増強が期待でき、ボトルネックを克服できる可能性がある。本研究では、光照射により Mie 共振が励振された誘電体ナノ構造体上で、キラル核形成・結晶化を誘起することで、結晶キラリティ制御することを目的としている。前年度の共同研究において、電子線露光法を用い一辺 480 nm の卍型構造を構成単位とした誘電体シリコン(Si)ナノ周期構造体を、Deep-Reactive Ion Etching (Deep-RIE)のボッシュ法により Si 薄膜をエッチングすることで作製した。しかし、設計通りの構造体の作製には至っていないため、本年度は Si 薄膜のエッチング条件を検討した。

### 2. 研究内容と成果

これまでの研究では、Si 薄膜のエッチングにはエッチングと側壁保護膜形成を繰り返すボッシュ法を用いてきた。本年度では、エッチング工程のみの微細加工をおこなった。

その結果、前年度と比較して良好な加工が可能であることがわかった。

これまで研究代表者らは、中心部にナノ間隙を有する三角形金ナノ粒子三量体構造体への近赤外円偏光レーザー照射により誘起される塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}_3$ )キラル結晶化において、50%に及ぶ大きな結晶鏡像異性体過剰率が見られることを示してきた(Fig. 1)<sup>1</sup>。本年度の共同研究を通じて、ナ

ノ構造体の近接場を時間領域差分法により数値的に解析し、電磁場のキラリティの尺度である Optical Chirality(OC)を計算した。その結果、構造体中心部のナノ間隙において、入射円偏光と比較して 30-40 倍の OC 増強が局所的にみられることを明らかにした(Fig. 2)。OC に空間的な勾配があると、その光場に曝されたキラル微粒子には鏡像体選択的な光学力が働くことが先行研究において理論的に指摘されている<sup>2</sup>。解析により得られた OC の値を用いて、水溶液中に存在する核形成前の半径 20nm 程度の  $\text{NaClO}_3$  キラル結晶クラスター働く鏡像体選択的な光学力の大きさを見積もったところ数十 fN に及ぶことが明らかとなり、OC の空間勾配に起因する鏡像体選択的な光学力がキラル核形成に鏡像体選択的な影響を及ぼしている可能性が示唆された。これらの結果を投稿論文として纏め、American Chemical Society (ACS)の発行する国際学術誌 Journal of Physical Chemistry C に発表した。この OC の解析は、誘電体ナノ構造体の磁気増強場の解析へも適用することができる。今後の研究では Si ナノ構造体の Mie 共鳴の近接場の OC も併せて調査していく。

参考文献 (1) A. C. Cheng, H. Niinomi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11, 4422-4426.

(2) A. Canaguier-Durand *et al.*, *New J. Phys.* 2013, 15, 123037.

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

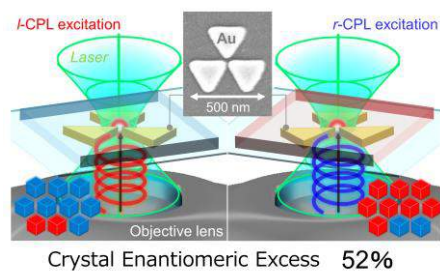
・Hiromasa Niinomi, Teruki Sugiyama, An-Chieh Cheng, Miho Tagawa, Toru Ujihara, Hiroshi Y. Yoshikawa, Ryuzo Kawamura, Jun Nozawa, Junpei T. Okada, Satoshi Uda. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125, 6209-6221.

<国際・国内会議>

・新家寛正, キラルプラズモン近接場を駆使したキラル結晶化制御, 日本物理学会 2021 年大会, 2021 年 9 月 20 日. (招待講演)

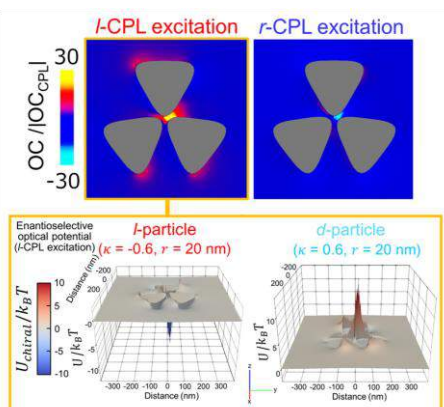
<産業財産権>

該当なし。



Crystal Enantiomeric Excess 52%

**Fig. 1.** Schematic illustration representing large crystal enantiomeric excess in  $\text{NaClO}_3$  chiral crystallization induced by irradiation of a near-infrared circularly polarized laser to plasmonic triangle trimer nanostructure<sup>1</sup>.



**Fig. 2.** Analysis of optical chirality enhancement in plasmonic near-field of plasmonic triangle trimer nanostructure and chiral optical potential landscape imposed on a chiral nanoparticle with 20 nm of radius and 0.6 of absolute chirality parameter.



### Ⅲ 族窒化物半導体材料を用いた中性子半導体検出器の試作

#### Fabrication of neutron semiconductor detector using group-III nitride semiconductor

中野貴之・静岡大学・電子工学研究所・准教授  
 松川真也・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M2)  
 宮澤篤也・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M2)  
 夏目朋幸・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M1)  
 中村大輔・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M1)  
 林幸佑・静岡大学・総合科学技術研究科・大学院生(M1)  
 橋本優作・静岡大学・工学部電子物質科学科・大学生(B4)  
 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

近年、中性子利用の用途拡大により多様な中性子検出およびイメージング技術が期待され、それに伴って新たな中性子検出技術の開発が進められている。従来の検出器である  $^3\text{He}$  ガス計数管に対して新たにシンチレーターなどの検出器が提案され、開発が行われているが、半導体検出器の達成はなされておらず実現に向けた新規半導体材料の開発が期待されている。そこで、中性子捕獲断面積が大きい B 原子を含む半導体材料である B GaN を中性子検出半導体材料として提案し、開発を行っている。ワイドギャップ半導体材料である B GaN は半導体検出器としてイメージングセンサーとして利用できるだけでなく、高温耐性を持つことから原子炉核計装などへの期待もされている、そこで本研究では、これまでに開発してきたイメージングセンサー用 B GaN ダイオードを用いて高温耐性における評価を実施して、耐高温中性子検出器としての可能性の評価と、高温動作デバイスに向けた指針を得て、結晶成長技術にフィードバックすることで新たな耐高温中性子検出器に向けた開発を実施した。

#### 2. 研究内容と成果

有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法を用いて作製した BN モル分率約 1%、膜厚約  $5\mu\text{m}$  の B GaN 結晶を用いて、B GaN-pin ダイオードを作製し高温検出特性評価に用いた。また、比較として作製済みの GaN-pin および pn ダイオードを用いた。電気特性評価では室温から  $600\text{ }^\circ\text{C}$  までの CV 測定および IV 測定を実施した。放射線検出測定には  $^{241}\text{Am}$  の  $\alpha$  線源を用いた。 $\alpha$  線源と検出器の距離は入射エネルギー  $2.3\text{ MeV}$  となるように設定し、室温から  $450\text{ }^\circ\text{C}$  までの  $\alpha$  線エネルギースペクトル測定を行った。

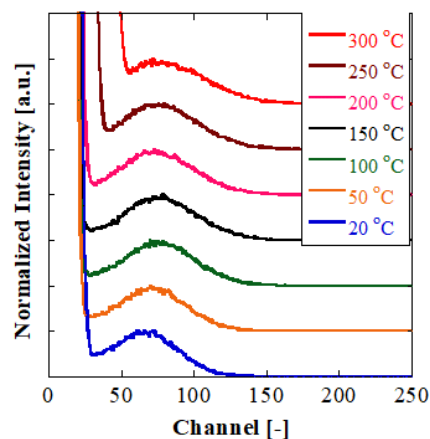


図1、各温度で測定したB GaN検出器による $\alpha$ 線エネルギースペクトル



BGaN 検出器を用いて各温度で測定した  $\alpha$  線エネルギースペクトルを図 1 に示す。測定結果から、300 °C 以下において  $\alpha$  線ピークが確認された。また、250 °C 以上でノイズ領域の拡大が確認された。一方で pin-GaN 検出器の場合では、300 °C 以下でノイズ領域の拡大が確認されなかったことや、BGaN が GaN と比較して結晶性が悪いことから、高温環境下において結晶欠陥に由来するノイズが増加していることが示唆された。

$\alpha$  線エネルギースペクトルから得た各検出器のピーク位置の温度依存性を図 2 に示す。検出可能な温度領域に

ついては、pin-GaN 検出器が 450 °C 以上、pn-GaN 検出器が 250 °C でエネルギーピークの検出が可能であった。この結果から、空乏層領域が耐熱性に影響することが示唆された。室温から 100°C の温度領域においてピーク位置は全ての検出器で高チャンネルにシフトした。この結果は、温度上昇に伴うバンドギャップの減少によって、W 値が減少したと考えられる。CV 測定においても同様に温度上昇に伴う誘電率の増加が確認された。

これらの結果から、耐高温検出器としてイメージングセンサーとは異なる構造となる下層に n 型 GaN 層を用いた BGaN-pin ダイオードの作製を検討した。作製した BGaN ダイオードの逆バイアス時の耐圧向上およびリーク電流の低減を実現し、イメージング素子用の BGaN ダイオードのリーク電流密度が 42 nA@3 V であったのに対して、新規構造では 13 pA@24 V を示した。本デバイスの高温動作評価については今後実施予定である。

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・中村大輔、西川瞬、小関凌也、林幸佑、川崎晟也、権熊、若林源一郎、本田善央、天野浩、井上翼、青木徹、中野貴之、“耐高温中性子半導体検出器に向けた新規 BGaN デバイスの作製”、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2022 年 3 月 22-26 日
- ・林幸佑、中川央也、川崎晟也、出来真斗、本田善央、天野浩、井上翼、青木徹、中野貴之、“III 族窒化物半導体検出器の高温耐性評価”、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2022 年 3 月 22-26 日
- ・A. Miyazawa, Y. Ohta, S. Matsukawa, K. Hayashi, H. Nakagawa, S. Kawasaki, Y. Ando, G. Wakabayashi, Y. Honda, H. Amano, K. Shima, K. Kojima, S. F. Chichibu, Y. Inoue, T. Aoki, T. Nakano, “Impact of growth pressure on the neutron-detection efficiency of BGaN diodes” 2021 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, online, October 16-23, 2021
- ・林 幸佑、中川 央也、宮澤 篤也、川崎 晟也、本田 善央、天野 浩、井上 翼、青木 徹、中野 貴之、“BGaN ダイオードの高温環境下における検出特性評価”、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021 年 9 月 10-13 日

他 3 件

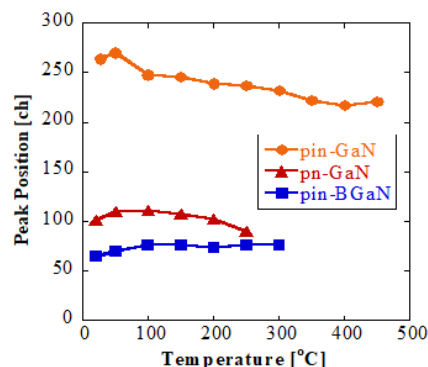


図2、各ダイオードの検出エネルギーピーク位置の温度依存性

## 低消費電力人工シナプス素子用メモリスタ材料における 酸素空孔挙動の TEM 解析

TEM analysis of oxygen vacancy behaviors in memristive materials  
for low power consumption artificial synaptic 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  
谷口 奈穂・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

人工知能 (AI) に代表される高度なパターン認識や回帰的思考等を実現するニューロモルフィックコンピュータは、次世代情報処理に不可欠である。本研究では、超低消費電力ニューロモルフィックデバイスへの応用が期待されるメモリスタ材料からなるシナプス素子を開発し、抵抗スイッチング等のデバイス動作下で生ずる電界誘起局所酸化・還元機構を原子構造・電子状態遷移の観点から解明する。高分解能透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を主体に、酸素空孔分布のトポロジー変化のダイナミクスを原子スケールで捉え、シナプス機能の発現と低消費電力化のための素子設計指針を掴む。

### 2. 研究内容と成果

電界誘起局所酸化・還元による抵抗遷移特性を示す  $\text{TiO}_{2-x}$  単結晶ならびにアモルファス  $\text{GaO}_x$  に着目する。予めパルスレーザー蒸着法ならびに電子線リソグラフィ等を用いて作製した平面型シナプス素子を、集束イオンビーム装置によって TEM サンプルに加工し、数  $\mu\text{m}$  スケールの 4 端子微細電極を備える TEM グリッド上に配置する。様々な電圧印加条件で抵抗遷移させた同素子に対して、収差補正 TEM を用いた原子直視 Z コントラスト法による欠陥構造観察、電子エネルギー損失分光法 (EELS) による酸素-金属結合状態解析を原子分解能で行う。エネルギーフィルタを用いた EELS マッピングも駆使して、電界誘起の酸素空孔剪断面欠陥や酸素空孔分布トポロジー変化を原子分解能で観察し、電気伝導機構との相関を捉えることで、原子構造-電子状態-抵抗遷移の相互作用を解明する。今期は、特に電圧印加が可能な専用 TEM 試料ホルダーを持ち込んで高分解能観察その場 TEM/STEM 観察を行うことを想定し、 $\text{TiO}_{2-x}$  単結晶を用いて TEM 観察下で原子構造・電子状態と電流電圧特性を同時取得するオペランド計測に係る実験を行った。

メモリスタ素子の基材となる薄膜成長用の基板としてルチル型  $\text{TiO}_2(100)$  単結晶を用い、パルスレーザー蒸着法により  $\text{O}_2$  分圧  $3 \times 10^{-5}$  Pa、温度  $500^\circ\text{C}$ 、堆積時間 40 分間の条件下で還元  $\text{TiO}_{2-x}$  薄膜を成膜した。その後、電子線リソグラフィ装置を用いて電極間

距離 1  $\mu\text{m}$ 、電極方向[001]の Pt 電極を形成し、集束イオンビーム加工により、Pt/TiO<sub>2-x</sub>/Pt 構造を有する平面型微細素子を作製した。作製した試料に関して、バイアス電圧印加が可能な TEM 試料ホルダー (JEOL 製) を用いて、電気特性評価と同期したその場 TEM 観察を行った。

Fig. 1 に、本素子に電圧をスイープ印加して得られた電気特性の測定結果を示す。電流-電圧特性はヒステリシスを描いており、作製した試料が抵抗変化 (メモリスタ) 特性を示すことがわかる。Fig. 2 に、このときに観察された Pt 電極近傍領域の TEM 像を示す。図中矢印 A に示す通り、暗い筋状のコントラストが形成される様子が動的に観察された。回折コントラストの解析からこれらの筋状コントラストは (132)//[032]剪断面であることがわかった。また、剪断面形成の直前には電極周辺に暗コントラスト (矢印 B) が生じる前駆現象が確認された。電気特性との比較から、この暗コントラスト発生時に素子が顕著に低抵抗化することも明らかとなり、抵抗変化に大きく寄与する結晶の状態変化ならびに剪断面の挙動を動的に捉えることに成功した。剪断面の形成と酸素空孔量の相関や、抵抗値の変化と同期した剪断面形成・伸長・消滅過程を観察した結果をもとに、剪断面形成と酸素空孔挙動および抵抗変化機構について議論した。

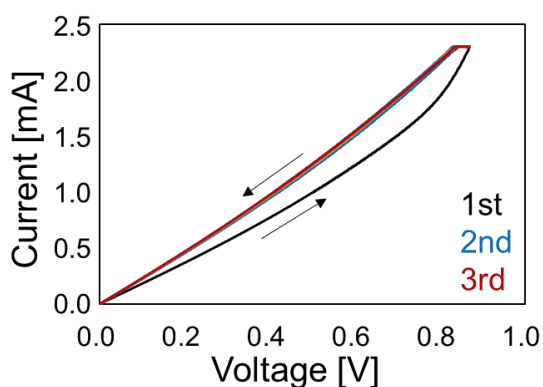


Fig. 1. *I-V* characteristics of the TiO<sub>2-x</sub> memristive micro device acquired simultaneously with *in-situ* TEM observation.

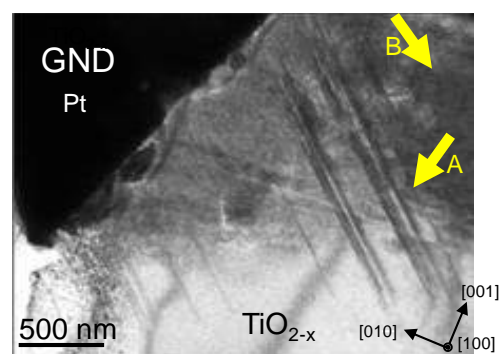


Fig. 2. TEM image of a resistive switching region in the Pt/TiO<sub>2-x</sub>/Pt structure.

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ T. Tohei, N. Taniguchi, T. Isaka, R. Miyake, M. Joko, Y. Hayashi, N. Ikarashi, A. Sakai, Crystalline microstructure and electric property of rutile TiO<sub>2</sub> single crystal memristor, International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS) 2021, オンライン, 2021年11月5日.
- ・ 谷口奈穂, 藤平哲也, 上甲守治, 林侑介, 酒井朗, 平面型微細 TiO<sub>2-x</sub> メモリスタ素子における抵抗変化領域のその場 TEM 観察, 日本顕微鏡学会第 77 回学術講演会, オンライン, 2021年6月15日.

別紙様式 2 - 2

**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  
横森真麻・名古屋大学・未来材料・システム研究所・研究員

## 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）の従来の結晶化プロセスは、マイクロチューブ内にて行われており、壁面で生じる不均一な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。欠損が少ない大きな単結晶を作製するためには、壁面での不均一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、\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\*を用いて、\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\*にて DNA-NP の結



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。

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、壁面での不均一核生成を抑制、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を試みる。本研究期間では、DNA-NPの作製、\*\*非公開箇所\*\*マイクロ流路デバイスの試作、および\*\*非公開箇所\*\*でのDNA-NPの結晶生成の評価を行った。具体的には、試作したマイクロ流路デバイスに\*\*非公開箇所\*\*をマイクロ流路へと導入し、\*\*非公開箇所\*\*することでDNA-NPの結晶化を実施した。

マイクロ流体デバイスは、\*\*非公開箇所\*\*から構成される(図1)。\*\*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。\*\*非公開箇所\*\*に設定した際、\*\*非公開箇所\*\*が確認された。この時、\*\*非公開箇所\*\*であった。\*\*非公開箇所\*\*、インキュベーションした結果、\*\*非公開箇所\*\*にて結晶が生成されていることが確認された(図2c)。

今後は、\*\*非公開箇所\*\*結晶の品質評価やDNA-NP懸濁溶液の組成や\*\*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評価する。また、\*\*非公開箇所\*\*などの計測結果から\*\*非公開箇所\*\*晶出する条件についても検討し、サイズの大きい高品質な単結晶作製を試みる。

**【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



図2 (a) \*\*非公開箇所\*\*の様子。(b, c) \*\*非公開箇所\*\*。(b) 回収直後と(c) インキュベーション後の様子。

## 超高感度核スピン計測による AlN 結晶中の自発分極の直接観察

Direct Observation of Spontaneous Electric Polarization in AlN Crystals  
through Ultra-High Sensitive Nuclear-Spin Measurements

代表者 佐々木 進・新潟大学 ・工学部 ・准教授

分担者 久志本真希・名古屋大学・工学研究科・電子工学専攻・助教

担当教員 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、申請者の知る限り、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。他方、研究代表者は、物質に照射した非破壊の電波に対する核スピンからの微弱な応答を検出する装置をゼロから独自に構築し、市販装置の数 100 倍の超高感度化を実現している。これまで、本研究プロジェクトによって、代表者はこの独自の技術を活かし、代表的な窒化物である GaN 結晶の Ga 核スピンをプローブとして、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。この成功を足がかりとして、窒化物半導体の中でも、自発分極が GaN より大きいと目されている AlN に対し、自発分極の存在と方向・大きさを直接観測することを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

本共同研究では昨年度まで GaN のみを取り上げて明らかにした。2021年度は、自発分極が GaN よりも大きいと目されている AlN を集中的に対象とし、GaN とは異なる物性に基づく応用が期待される AlN の可能性を明らかにする目的で、超高感度核スピン計測により自発分極の直接観察に成功した。

試料は、研究分担者の天野・久志本(名大)および森(阪大)がすでに作成・所有している AlN 自立結晶を対象とし、代表者が独自に構築した核スピン計測装置(新潟大)に基づく超高感度計測技術を駆使して自発分極を観測した。

具体的には、AlN 結晶を、本目的に最適化された超伝導磁石(今年度に特許庁登録)内に設置し、結晶中の<sup>27</sup>Al核スピンをターゲットとして非破壊の電波を照射し、その極

微弱な応答信号を超高感度で検出し、周波数スペクトルを得た。

これらに対し、天野・久志本（名大）による精密な X 線回折により、歪みが無視できることを明らかにした。

今後は、本実験で得られた「電場勾配」の値が、第一原理計算で再現すると同時に「内部電界の大きさと方向」を得る。また、AI スペクトルの磁場方向に対する結晶方位依存性のデータを得る。

これらにより、観測されたスペクトルの分離が真に自発分極のみに起因ことが、実験・理論の両面から明らかにする。

### 【研究成果の公表状況】（12pt ゴシック体）

<産業財産権>

特許 特許庁登録 7007648 佐々木 進, 白石賢二, 天野 浩

「自発分極検出装置, 自発分極検出方法および自発分極検出プログラム」

## ガーネット型酸化物リチウムイオン固体電解質薄膜作製に関する研究

### Study on thin film preparation of garnet-type oxide Li-ion solid-state electrolyte

川口 昂彦・静岡大学・学術院工学領域・助教

坂元 尚紀・静岡大学・学術院工学領域・准教授

脇谷 尚樹・静岡大学・創造科学技術大学院・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

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

酸化物固体電解質を用いた「酸化物全固体電池」は安全かつ安定な次世代型電池として注目されている。その実用化のためにガーネット構造を持つ  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$  (LLZTO)が室温で  $10^{-4}\sim 10^{-3}$  S/cm という高いリチウムイオン伝導率を示すことから、盛んに研究が行われている。多くの研究が多結晶焼結体を中心に進められているが、近年、充放電により焼結体の粒界に金属リチウムが析出し内部短絡が起きることが報告されている。信頼性の高い電池駆動には、粒界が無く内部短絡の起きにくい単結晶を用いることが望ましい。そこで我々は、簡便かつ低温での結晶成長を実現できるフラックス法に着目した。これまでに LiOH をフラックスとした自己フラックス法を用いて  $500^\circ\text{C}$  という比較的低温で LLZTO 小型単結晶(粒径: 約  $5\ \mu\text{m}$ )の作製に成功している。この自己フラックス法を応用して、液相エピタキシー(LPE)法とすることで大気圧下、比較的低温でのエピタキシャル薄膜の作製が期待できる。固体電解質の薄膜化ができれば、電池の低抵抗化が可能となり、電池性能の向上が見込まれる。従来のエピタキシャル薄膜の報告は PLD 法によるものであるが、報告されているイオン伝導率は低く、真空プロセスを原因とする Li 欠損が懸念される。これに対し、本研究が提案する LPE 法は、比較的低温かつ大気中で運用可能な簡便な手法であるため、低コストで高いイオン伝導率を持つエピタキシャル薄膜の作製が期待できる。そこで、本研究では自己フラックス法を利用して既存の単結晶基板上への LLZTO 薄膜作製を目的とした。

#### 2. 研究内容と成果

単結晶基板には、LLZTO と同様なガーネット構造を有する  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) (001)基板を用いた。フラックス法の原料には市販の 2 元酸化物からあらかじめ合成した  $\text{La}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{1.75}$  (LaZTO)粉末と LiOH・ $\text{H}_2\text{O}$  粉末(フラックス)をアルミナるつぼに導入し、大気中  $500^\circ\text{C}$ , 10 h 保持することで単結晶育成を行った。自然冷却後に回収した基板の表面を走査電子顕微鏡(SEM)で観察した。その結果を Fig. 1 に示す。フラックス(LiOH)の凝固物を主成分とする堆積物の中に、 $20\ \mu\text{m}$  程度の粒径を持つ菱形十二面体状の単結晶粒子が埋没している様子が見られた。EDS マッピングの結果から、Li は検出できないが、La, Zr, Ta に加えて Gd が単結晶粒子から検出された。すなわち、Gd が部



分置換した LLZTO (Li(La,Gd)ZTO)の単結晶が形成したと考えられる。Gd は出発原料には加えていないため GGG 基板材がフラックス法の溶液に溶出した結果だと考えられる。

さらに成長界面を観察するために、水中で超音波洗浄することで表面堆積物を除去してから観察した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 (a)からわかるように、基板上に La, Zr, Gd, (Ta)を含む薄膜が形成していた。また、XRD からは GGG (004)ピークのすぐ隣に弱くブロードなピークが観測されており、これは Li(La,Gd)ZTO (または Li(La,Gd)ZO)の(004)ピークの可能性がある。すなわち、Li(La,Gd)ZTO エピタキシャル薄膜の作製が示唆された。Fig. 1 の単結晶粒子が、単結晶の無い場合よりも5倍近く大きいことも考慮に入れると、フラックス法の溶液中で GGG 基板が溶出しながら、基板上に Li(La,Gd)ZTO がエピタキシャル成長し、薄膜だけではなく場所によっては数  $\mu\text{m}$  の単結晶状の島にまで成長した可能性がある。今後は本実験条件で得られた試料について詳細な解析を行いながら、基板材の溶出を防ぐ方策や別の基板上への成長も検討していく予定である。

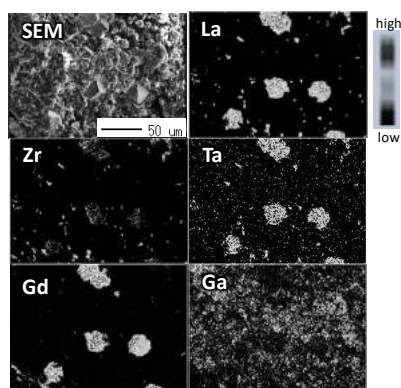


Fig. 1 SEM image and EDS mappings of GGG substrate surface before removing surface sediment.

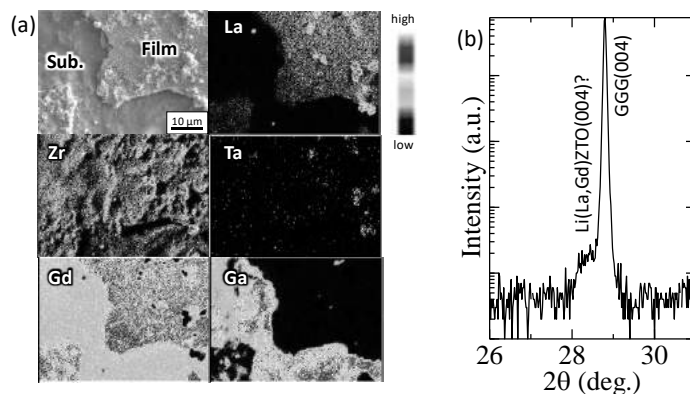


Fig. 2 (a) SEM image and EDS mappings and (b) XRD pattern of GGG substrate surface after removing surface sediment.

#### <国際・国内会議>

- ・ 西村亮哉, 川口昂彦, 坂元尚紀, 鈴木久男, 脇谷尚樹, ガーネット型リチウムイオン固体電解質のフラックス法による単結晶成長に及ぼす出発原料の影響, 第 37 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, オンライン, 2021 年 9 月 21 日~22 日.
- ・ T. Kawaguchi, K. Sugihara, R. Nishimura, N. Sakamoto, H. Suzuki, N. Wakiya, Synthesis of Sm-substituted garnet-type Li-ion solidstate electrolyte  $\text{Li}_{7-y}(\text{La},\text{Sm})_3(\text{Zr},\text{Ta})_2\text{O}_{12}$  powder, 8<sup>th</sup> Asian Particle Technology Symposium, Congrès Convention Center (Osaka) + Online (ハイブリッド開催), 2021 年 10 月 11 日~14 日.
- ・ R. Nishimura, T. Kawaguchi, S. Ota, N. Sakamoto, H. Suzuki, N. Wakiya, The effect of starting materials on low-temperature preparation of  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$  single crystal using the flux method, 7<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Ceramics and Technology for Sustainable Energy Applications toward a Low Carbon Society (ACTSEA2021), オンライン, 2021 年 11 月 15 日~17 日. (Poster Award Of Excellence を受賞)

## カーボンナノチューブ紡績糸の高導電化技術の開発

### Development of highly conductive carbon nanotube yarn

林靖彦・岡山大学・大学院自然科学研究科・教授  
前谷光顕・岡山大学・大学院自然科学研究科・M2  
亀高諄・岡山大学・大学院自然科学研究科・M1  
中堀慎也・岡山大学・工学部・B4  
大島久純・名古屋大学・産学協同研究部門・特任教授

#### 1. 研究目的な

カーボンナノチューブ (CNT) 紡績糸は、超軽量、高強度、高導電性の優れた特性を有している。これを、次世代ワイヤーハーネス (電力と信号の伝送を担っている組電線) に実用化して、自動車などの移動体の軽量化による燃費向上、将来の移動体内のスペースの有効利用につなげる。申請者らは、長尺・高密度で垂直配向 CNT 集合体を合成した CNT 基板から直接連続的に引き出す、ドライ紡糸で CNT 紡績糸を作製する技術を有している。CNT 紡績糸は、無数の有限長の CNT が弱い分子間力で結合 (接合) しており、すなわち「ナノ空隙」が多く存在し、この弱い結合が機械的強度向上を阻み、電気特性では抵抗となり電気的特性向上を阻んでいる。このため本研究では、CNT 間を強固に結合させる技術の開発し、さらに大気中でも安定した有効な *n* 型ドーピング手法を開発する。

#### 2. 研究内容と成果な

熱化学気相成長法 (CVD) で、炭素源として炭化水素ガス ( $C_2H_2$ ) そして水素などのプロセスガスを用いて、成長温度  $600\sim 700^\circ C$  で長尺・高密度 CNT アレイを、微量の水蒸気などを導入すること無く高速で合成した。この基板から、カスタムメイドの紡績装置を使ったドライ紡糸により CNT 紡績糸を連続作製した。紡績糸の高機能化のため、以下①および②の研究を実施した。

##### ①通電加熱技術の開発

本研究では、真空もしくは様々なガス雰囲気下で、 $2400\sim 2800^\circ C$  の高温かつ他に類を見ない秒オーダーの超高速で処理する通電加熱装置を開発し、CNT の紡績と同時に通電加熱する機構を立ち上げた。図 1 (a), (b) に通電加熱前後の CNT 紡績糸表面の SEM 像を示す。通電加熱前の CNT 紡績糸は直径  $26\mu m$ 、加熱後は直径  $24\mu m$  と僅かに細径化しており、表面撚り角についても通電加熱前の  $8^\circ$  から通電加熱後の  $5^\circ$  まで減少していた。高温での加熱処理により、CNT 紡績糸中に存在する物質の一部が除去され、加熱中の熱振動によって張力がかかり引き伸ばされることで、線径が細く、撚り角が小さくなったと考えている。図 1 (c), (d) に、通電加熱前および通電加熱後の CNT を TEM 観察した像をそれぞれ示す。TEM 観察により、本実験にて使用した CNT は層数が 3

～6 層程度，チューブ径が 3～5 nm 程度の少層カーボンナノチューブであることを確認した．また，通電加熱前および通電加熱後の CNT 紡績糸の典型的な導電性は，それぞれ $\sim 10^2$ S/cm および  $1\sim 2 \times 10^3$ S/cm で，約一桁程度の導電性向上の効果を確認した．

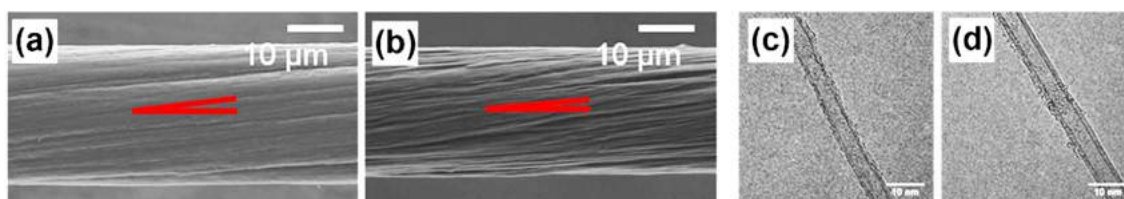


図 1 (a)通電加熱前，および(b)通電加熱後の CNT 紡績糸の表面 SEM 像，(c)通電加熱前，および(d)通電加熱後の CNT の TEM 像．

## ② *n* 型制御技術の開発

CNT 紡績糸への *n* 型ドーピング処理では，ポリエチレンイミン (PEI) をエタノールで 16 mM の濃度に希釈した溶液に室温で 6 時間浸漬した．その後，真空乾燥機を使用し 473 K で 80 分間乾燥させた．図 2 に，通電加熱処理，ドーピング処理をそれぞれ組み合わせて処理した CNT 紡績糸の導電特性を示す．導電率は，未処理の CNT 紡績糸 (pristine) に PEI をドーピング (doped) しても，明らかな導電性向上は確認できなかった．しかし，通電加熱後の PEI ドーピング (JA→doped) 処理をすることで，導電性が向上することが分かった．また，JA→doped することで，長期間安定した *n* 型導電性を実現した点は，特筆すべである．

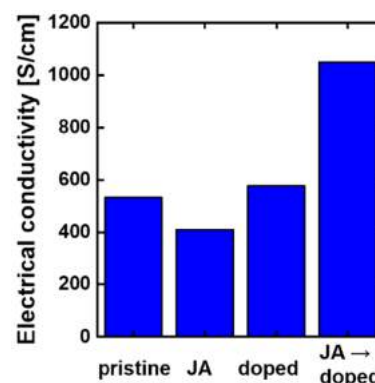


図 2. 導電率の変化 (“JA” は通電加熱処理，“doped” は PEI ドーピングを示す)

## 【研究成果の公表状況】な

<原著論文>

該当無し (準備中)

<国際・国内会議>

(1) 林靖彦，長尺・高密カーボンナノチューブ(CNT)・アレイから作製する CNT 乾式紡績糸の物性制御とエネルギー・メカニカルデバイスへの応用，化学工学会 第 52 回秋季大会，岡山大学&オンライン，2021 年 9 月 21 日～24 日．[招待講演]

(2) 前谷光顕，田中佑一郎，林皓鷺，那須郷平，鈴木弘朗，西川亘，林靖彦， $\text{Al}_2\text{O}_3$  層および Mo 助触媒条件最適化によるカーボンナノチューブ合成時の触媒粒子拡散と凝集の抑制，応用物理・物理系学会 中国四国支部合同学術講演会，オンライン，2021 年 7 月 31 日．

(3) Yasuhiko HAYASHI, Enhancing Thermoelectric Properties of Carbon Nanotube Yarn by Joule Heating and Doping, ICMSN2021, London UK (Online), 7/13-15, 2021. [Invited]

(4) J. Kametaka, Y. Tanaka, M. Maetani, K. Nasu, T. Nishikawa, H. Suzuki, A.K.K. Kyaw, Y. Hayashi, NT21, Rice University (Online), 6/6-11, 2021.

<産業財産権>

該当無し

## 冬期間における小型水車の管理システムの構築

### Development of a novel monitoring system for a micro-hydraulic turbine in winter period

池田敏彦・信州大学・工学部・特任教授

宮澤友明・信州大学・工学部・技術職員

佐藤栄一・新潟工科大学・工学部・教授

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 1 kW 以下の小型水車を開発し実用化することであり、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を開発することはむろん、冬期間における小型水車の管理システムを構築することが重要である。2019 年度、水車の遠隔管理システムを提案した。2020 年度は開水路に下掛け水車を実装し、無積雪期間における水車の性能を調べた。また、構築した遠隔管理システムで水位などの観測を行った。本年度は、積雪下における冬期間において、雪塊が流下する水流に対して水車の性能評価に着手するとともに、構築した管理システムを実践するために赤外線カメラやビデオなどを用いて、雪塊と水車との干渉状況を撮影した。雪塊と水車との干渉による出力低下や、出力が回復するのに要する時間、それに伴う電力量欠損（出力低下により生じる電力量の低下）に及ぼす因子は数多くあり、本研究では可能な限り今後の課題として系統的に整理することを目的とする。

#### 2. 研究内容と成果

水路幅 700mm、深さ 700mm に実装した下掛け水車の概要図を図 1 に示す。出力増加を図るため、水車上流に集水版を取り付けてある。水車直径  $D=600\text{mm}$ 、幅  $B=300\text{mm}$ 、貫流型ブレード数  $z=18$  枚、水車軸に直結して、40 極の永久磁石式同期発電機（図では省略）を備えている。なお、 $z=9$  に変更可能である。

雪塊流下による出力  $P$  と時間  $t$  の変化を例示する。水車を設置していない時の水位は  $H_{\infty}=80\text{mm}$ 、流速  $U_{\infty}=1.2\text{m/s}$  であり、これらの値を用いて算出した水流の水動力は 48W である。負荷抵抗を変化させて、水車出力が最大  $P_{max}=9\text{W}$  になるように実験条件を設定した。直径 200mm の雪塊を集水板上流に約 5 秒間隔で連続して 3 個投入した。1 個目の雪塊がブレードに到達した  $t=3\text{s}$  付近で、 $P$  の値は 6.5W に減少する。その後、4.5s 付近で 8W 強程度に回復する。2 個目の雪塊がブレードに到達する 7s 付近で  $P$  は再び減少し、その後 8W 程度まで回復する。3 個目が到達した 12s で再び減少し、14s で 1W に減少す

る。その後、 $P$ の値は増加する。雪塊がブレードに衝突した写真を図3に示す。雪塊はブレードと水路床に挟まれて崩壊したあと流下する。雪塊の崩壊過程は複雑多岐である。

以上のような予備実験により、流れの構造は複雑で多様性に富んでいることがわかった。そこで、出力低下と電力量欠損などに影響を及ぼすと考えられる実験パラメータを今後の課題として以下に整理する。系統的に研究を遂行するために極めて有益であろう。

1. 実験結果に一般性を持たせるために無次元表示する。例えば、水車最大出力時における水車回転周期を用いて無次元時間で整理する。
2. 雪塊の大きさ、個数、密度を変化させる。雪塊の大きさは、ブレード先端間隔（ $\neq 18$ の場合は100mm、9の場合は200mm）を考慮して決める。密度の目安は新雪（密度0.15未満）、しまり雪（0.15～0.3）、ざらめ雪（0.3～0.5）とする。
3. 雪塊投入の時間間隔、大きさ、密度を変化させて、系統的实验を行う。
4. ブレード先端と水路床との間隔を変化させる。間隔は5、10、15mmに設定し、雪塊流下時の出力変化（低下）と間隔との関係を把握する。
5. 水車内部に巻き込まれて崩壊するあるいは流下する雪塊の挙動を水中撮影（水中カメラ、内視鏡カメラを使用）して、水車出力低下の原因を明らかにする。雪塊の挙動と発電出力の関係を明らかにする。

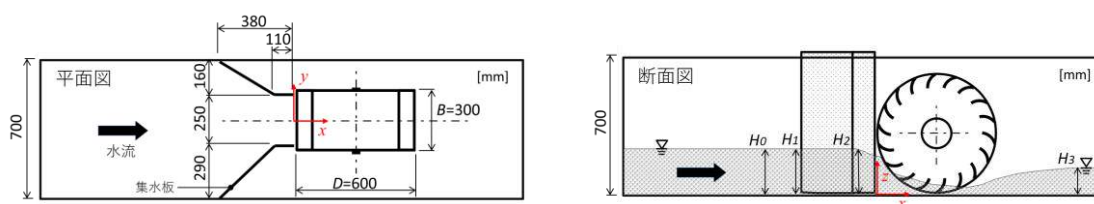


図1 下掛け水車の概要図

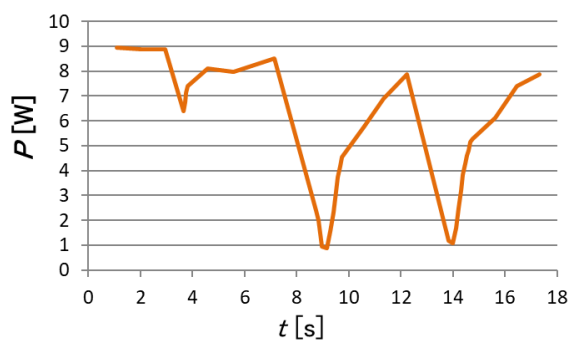


図2 水車出力の時間変化



図3 雪塊とブレードの干渉写真

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文> 本報告書 成果として発表された論文欄に掲載。

<国際・国内会議>

佐藤栄一、池田敏彦、宮澤友明、内山知実、岡山朋子、高牟礼光太郎：下掛け式クロスフロー水車における雪氷塊の影響について、ピコ水力発電研究会 第6回技術情報交流会、2022年2月11日。

<産業財産権> なし

## 長残光・応力誘起発光特性を有する蓄光型蛍光体の 創製と局所構造解析

Synthesis and local structural analysis of phosphorescent phosphors with long afterglow  
and stress-induced emission characteristics

森 茂生・大阪府立大学・大学院工学研究科・教授  
塚崎裕文・大阪府立大学・大学院工学研究科・特認准教授  
中島宏・大阪府立大学・大学院工学研究科・特認助教  
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

$\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ は $\text{Dy}^{3+}$ や $\text{Nd}^{3+}$ を添加することにより、可視光の発光が数時間持続する長残光特性を示し、時計の文字盤照明や新しいタイプの蛍光管用材料として実用化されている。蓄光型蛍光体の長残光メカニズムとしては、 $\text{Eu}^{2+}$ の励起により生成したホールが、 $\text{Dy}^{3+}$ や $\text{Nd}^{3+}$ 等の3価のランタノイド金属に一時的に捕獲され、室温の熱エネルギーで徐々に開放されることにより、発光が持続するというメカニズムが提案されている。また、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ からも数秒の残光特性が観測できることから、 $\text{Dy}^{3+}$ や $\text{Nd}^{3+}$ 等を含まない $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ にもホールトラップを形成する欠陥や不純物が含まれていると考えられている<sup>1)</sup>。

充填トリジマイト型酸化物 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ は、 $\text{AlO}_4$ 酸素四面体が頂点共有により、三次元的に連結したフレームワーク構造をもつ。この $\text{AlO}_4$ 酸素四面体から成る六角環の空隙に $\text{Sr}$ が存在し、高温において六方晶構造(空間群; $P6_322$ )をとり、温度低下に伴い1130K, 950Kでそれぞれ六方晶構造(空間群; $P6_3$ )、単斜晶構造(空間群; $P2_1$ )を持つ強誘電相に相転移する<sup>2)</sup>。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ の強誘電相の微細構造について、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたその場観察により、平均構造は単斜晶構造( $P2_1$ 構造)であるが、ナノスケールの局所領域において強弾性ドメインの微細化や新たな欠陥構造が生じていることが見出された<sup>3,4)</sup>。本研究では、固相反応法によって作成した $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Ba}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ の発光特性と微細構造を調べ、応力発光特性や長残光メカニズムについて検討を行った。

### 2. 研究内容と成果

固相反応法で作製した $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Ba}_y\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x=0.03$ )の粉末X線回折プロファイルにおいて、 $y = 0 \sim 0.2$  の試料で、すべてのピークが単斜晶 $P2_1$ 構造のピークによって指数付けすることができた。 $y = 0.3$  の試料では単斜晶 $P2_1$ 構造と六方晶 $P6_322$ 構造のピークも確認でき、二相共存であることがわかった。 $\text{Eu}^{2+}$ イオンと $\text{Sr}^{2+}$ イオンのイオン半径が $1.2\text{\AA}$ でほぼ同じであるため、 $\text{Eu}^{2+}$ イオン置換による結晶構造への影響はないことが分かった。そこで、これらの試料においてそれぞれの適切な波長を用いて行った発光スペクトル測定の結果を図1に示す。発光強度は $y = 0$ の試料からBa添加するにつれて増加して $y = 0.2$ の料で最大となり、 $y = 0.3$ の試料では減少していた。最大発光波長は、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ の約520nm付近から波長が短い方へとシフトしていった。Baを添加することで $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ の最大発光波長である約500nmへと変化していったことがわかる。次に、本試料の長残光測定の結果を図2に示す。 $y = 0.2$ の試料で残光特性が向上していた。この試料において、トラップとなりうる欠陥などが導入されている可能性がある。



そこで、 $y = 0.2$ の試料のTEM 観察を行った。[001]入射の電子回折図形を図3(a)に示す。 $P2_1$ 構造由来の基本格子反射である $0, 1/2, 0$ の反射と、双晶構造による反射が観察できた。また、矢印Aに示すように、 $1/3 \ 1/3 \ 0$ 位置に強度の弱い回折点が観察された。 $P2_1$ 構造の3倍周期を持つ構造として、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ の中間相である $P6_3$ 構造があり、室温で出現している可能性がある。また、図3(b)の高分解能TEM像から、Baを置換することで、 $q_1=1/2 \ 0 \ 0$ 、 $q_2=0 \ 1/2 \ 0$ 、 $q_3=1/2 \ -1/2 \ 0$ の3つの等価な変調ベクトルを持つ強弾性ドメインが観察された。図3(b)の四角で囲った領域から得られたFFT像を、図3(c)、(d)に示す。図3(b)の( $\alpha$ )の領域では $P2_1$ 構造であることが確認でき、( $\beta$ )の領域ではナドメインとして $P6_3$ 構造が出現していることが分かった。このようなナドメイン構造の出現によって応力誘起発光特性が向上している可能性がある。

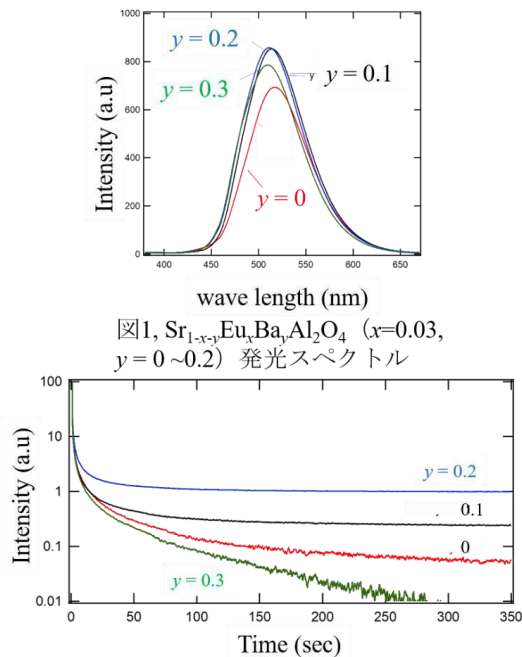


図1,  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Ba}_y\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x=0.03$ ,  $y=0 \sim 0.2$ ) 発光スペクトル

図2,  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Ba}_y\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x=0.03$ ,  $y=0 \sim 0.2$ ) の長残光測定

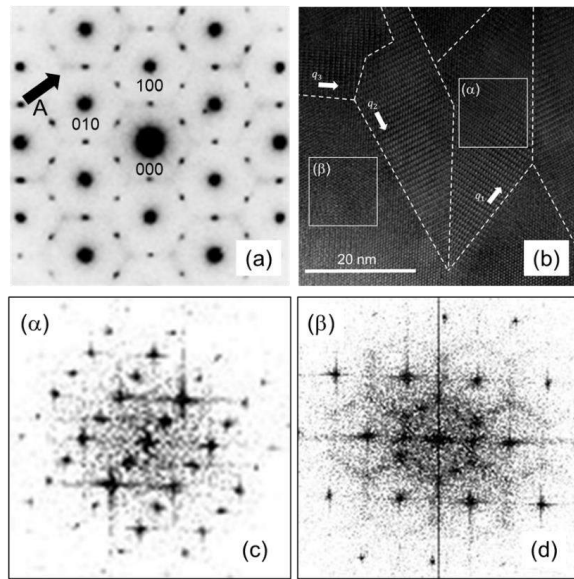


図3,  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Ba}_y\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x=0.03$ ,  $y=0.2$ ) の電子回折図形とTEM像

### 3. まとめ

本研究では、固相反応法により作製した $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Ba}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ の微細構造と発光特性の関連について調べた。

- (1)  $y \leq 0.2$  の試料において $P2_1$ 構造が、 $y = 0.3$  の試料で $P2_1$ 構造と $P6_3$ 22構造の共存であることが分かった。
- (2)  $y = 0.2$  の試料で蛍光強度が最大となり、残光特性も最大となっていた。
- (3)  $y = 0.2$  の試料のTEM観察によって、新たな強弾性ドメインの出現が見いだされた。
- (4) 電子回折図形と高分解能TEM像観察から、 $1/3 \langle 110 \rangle$ 位置に強度の弱い回折点が観察され、高分解能像から局所的に $P6_3$ 構造が出現していることが示唆された。

### 参考文献

- 1) T. Katsumata, *et al.*, 資源処理技術. 47 (2000), 169. 2) M. Avdeev, *et al.*, J. Chem. 180 (2007), 3535. 3) S-Y. Huang, *et al.*, Ferroelectrics. 159 (1994), 127. 4) H. Tsukasaki, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016), 011502.

**【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)**

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

鴨井 智宏、塚崎 裕文、中島 宏、林 直顕、石井 悠衣、森 茂生

**蓄光型蛍光体  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_y\text{Al}_2\text{O}_4$  の微細構造と発光特性**

公益社団法人日本セラミックス協会 2021 年年会

オンライン開催(2021 年 3 月 23~25 日)



別紙様式 2 - 2

## 稀薄溶液からの湿式分離によるパラジウムの選択分離回収

Palladium recovery via hydrometallurgical process from dilute solutions

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

小澤正邦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

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への高い需要を有するパラジウムは、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目標として、これまで採算上の理由で実施されなかった稀薄溶液からのパラジウムの選択分離回収を、連続向流泡沫分離法で実施して実液からの回収を行い、国内に分散する排水・廃水拠点にオンサイト設置して低環境負荷・低コスト・高効率にパラジウムの回収を行う事を目的とする。

連続向流泡沫分離法は、従来の泡沫分離法に対して金属溶液と界面活性剤溶液を個別かつ同時に泡沫相へ滴下する事により、回収対象物の回収率と選択分離を同時に向上させる、有機溶媒フリーの画期的かつ高い独創性の分離法である。これまでの既往の研究ではガリウムを回収対象として、亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液から稀薄なガリウムを高純度濃縮液として完全回収し、同浸出液を用いた多段溶媒抽出による分離を凌駕した。

### 2. 研究内容と成果

前年度に引き続き、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、稀薄溶液からのパラジウムの選択分離回収を連続向流泡沫分離法で検討を行った。

比較として、80 vol% n-ドデカンと 20 vol% 2-エチルヘキサノールを油相とした Pd-EX の溶媒抽出では、パラジウムの抽出率 100 %、白金の抽出率 1.7 %および鉄の抽出率 1.1 %を得た。

今年度は界面活性剤のロットを替えた処、溶液中の油滴分散状態に変化が出た様で、試行錯誤を経てベース液中の界面活性剤濃度は 4.0 から 2.5 g/L へ変更した。因みに 2.0 g/L で分離操作を実施した処、泡沫が徐々に衰えていき連続的な泡沫回収ができなくなった。加えて回収された泡沫液も若干の濁りが見られ、液中の油滴合一などが考えられる。また ICP 測定時に、ネブライザーの詰まりやトーチ消灯等のトラブルが頻発して測定不能に陥る場合もあった。

ベース液の塩酸濃度における分離への影響を調べた処、pH1 においてパラジウムの回

収率は80%であるのに対し、白金と鉄はそれぞれ0.2%と0.5%と低く抑えられていた。またパラジウムの濃縮比は2.3であった。本分離操作では極めて優れたパラジウムの選択分離が達成されているのが確認できる。次に塩酸濃度1Nでは、パラジウムの回収率は100%に達した一方で、白金と鉄はそれぞれ0.1%と0.6%であった。これは比較として挙げた溶媒抽出の結果を凌駕している。ここでのパラジウム濃縮比は2.7に向上した。さらに2Nではパラジウム回収率100%を維持したまま、白金と鉄はそれぞれ0.1%と0.8%となり、濃縮比は2.7を維持した。酸濃度が上がるにつれて白金の回収率は低下し、鉄の回収率は逆に増加している。以上、パラジウムの回収と選択分離のバランスから、本系での最適塩酸濃度は1Nとした。

次に、ベース液中のPd-EX濃度における分離への影響を調べた処、0.2 g/Lではパラジウム回収率は92%であるのに対し、白金と鉄はそれぞれ0.2%と0.4%を得た。0.45 g/Lへ濃くするとパラジウム回収率は100%に達し、白金と鉄はそれぞれ0.1%と0.6%を得た。さらに0.6 g/Lでは、パラジウム回収率は100%を維持したまま、白金と鉄はそれぞれ0.1%と0.4%を得た。この濃度範囲においてパラジウムの濃縮比は2.8から2.6へと若干低下した。ここで、ベース液中のPd-EX濃度が濃くなると先述の操作や測定上の問題が顕在化し易くなるので、本系の最適濃度はパラジウム完全回収の下限値である0.45 g/Lとした。

さらに本系での長時間運転も実施した。実験開始から28時間後に泡沫液を1時間採取した結果、パラジウム回収率99.8%、白金回収率0.2%、鉄回収率0.1%およびパラジウム濃縮比2.8を得た。溶媒抽出の結果も凌駕して、長時間運転に於いても安定した操作が可能で分離性能の低下も見られない事から、実用性の展開を今後期待できる事が分かった。

最後に、本系ではPd-EX油滴が水溶液に均一に溶解する必要は無く、油滴を内包するミセルが泡沫表面上に分散して分離媒体として機能しており、優れた分離性能を安定して発揮する事が確認できた。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 特に無し

<国際・国内会議>

- ・ T. Kinoshita, Y. Ishigaki, M. Aiba, Y. Kamimoto, T. Hagio, R. Ichino, M. Hattori, M. Ozawa, Selective recovery of palladium with continuous counter-current foam separation from hydrochloric acid solutions, ICMaSS 2021 (International Conference on Materials and Systems for sustainability, 2021), 名古屋大学 オンライン開催、2021年11月5日.

<産業財産権>

- ・ 特に無し

別紙様式 2 - 2

## セリアナノキューブの低温焼結現象の解明

Study on sintering behavior of ceria nanocube

大原智・大阪大学・接合科学研究所・特任教授

山本和広・長岡技術科学大学・物質材料工学専攻・特任助教

小澤正邦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

## 1. 研究目的

セリアに希土類をドーピングすると酸化物イオン導電性が発現するため、希土類ドーピングセリアは低温作動固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) の代表的な構成材料である。本研究では高活性な(001)面を有する希土類ドーピングセリアのキューブ型ナノ粒子を SOFC 製造のプロセスに適用し、現状の発電性能を凌駕する超高性能な次世代の低温作動 SOFC の開発を目指す。

## 2. 研究内容と成果

本研究では希土類ドーピングセリアナノキューブ (図 1) の高活性 (低温焼結機能) を活用し、これまでに作製が不可能であった空気極支持型セル構造の作製を試みた。静電相互作用をベースとした電気泳動プロセスにより、既に厚さが  $1\mu\text{m}$  程度の緻密電解質薄膜を  $1000^\circ\text{C}$  程度の焼結温度でも作製 (通常のセリアナノ粒子では  $1300^\circ\text{C}$  以上の焼結温度が必要) できることを見出した。さらに本共同研究では主にセリアナノキューブの低温焼結挙動に関する基礎研究を実施し、新規平板空気極支持型セル構造 (図 2) の作製に成功した。

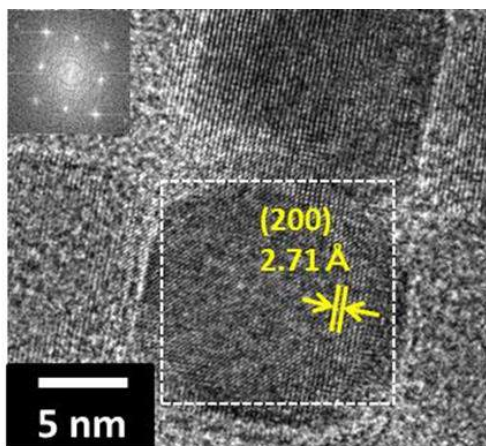


図 1 ガドリニウムドーピング  
セリアナノキューブ

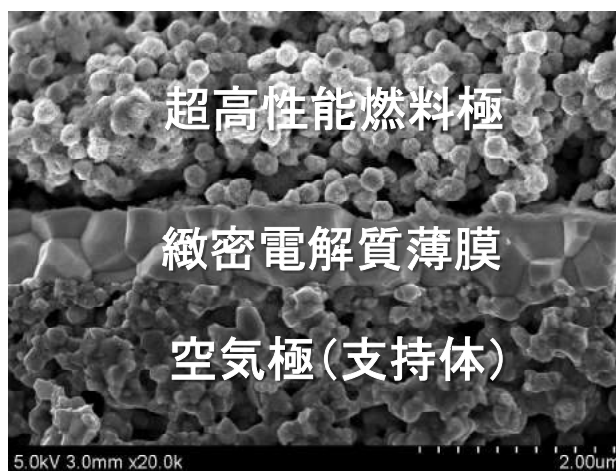


図 2 新規平板空気極支持型セル構造

SOFC は作動温度が比較的高いことから、迅速な起動・停止が困難であるため、現状では分散型定置電源として利用されている。作動温度の低温化はコスト、耐久性、応用

範囲の拡大に繋がるため、固体酸化物形燃料電池の研究開発の大きな流れの一つとされているが、依然として作動温度は 700~800°C程度である。現在、主流のセル構造は燃料極支持型であり、これは燃料極と電解質の焼結温度が 1300°Cと一致しているためである。しかし、燃料極支持体の起動・停止操作への脆弱性が解決されておらず、24 時間連続稼働を前提とされる。一方、起動・停止操作により強い空気極支持型セル構造は、電解質薄膜の緻密化には 1300°C以上の高温焼結が必要であり、これまでに作製が不可能であった。そのため、本研究結果（空気極支持型セル構造の作製）は低温作動 SOFC の実用化にブレークスルーを引き起こすことが大いに期待できる。

電力は、火力発電など化石燃料から作られるものが主流であるが、その利用性に応じた貯蔵と製造のバランスを考慮して発電する必要がある。小規模、可搬式の発電システムとしての燃料電池が車用に実用化されてきている。また、燃料電池としての効率の点で、現行の高分子型よりも優れているセラミックスを利用した SOFC が期待されている。一方、そのセル製造のため焼結といったプロセスが制御される必要があり、高効率化をめざして、焼結原料の選択から検討がなされてきた。本研究では新規空気極支持型 SOFC を実現するため、新規原料による低温焼結を検討した。また焼結現象の解明とそれを利用した発電セル評価を行い、これにより低温作動 SOFC への原料技術の違いを明確にした。今後の研究により、その革新的高出力密度（600°C作動で 3W/cm<sup>2</sup> 以上、500°C作動でも 1W/cm<sup>2</sup>程度が予測）達成されれば SOFC 市場導入が加速され、高効率な、電力需要に応じた小規模あるいは移動型発電システムが実現でき、電気エネルギー発電技術での革新的省エネルギーに貢献できる。

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- K. Yamamoto, K. Sato, M. Matsuda, M. Ozawa, and S. Ohara, Anomalous Low-Temperature Sintering of a Solid Electrolyte Thin Film of Tailor-Made Nanocrystals on a Porous Cathode Support for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Ceramics International*, 47, p.15939-15946, (2021).

### <国際・国内会議>

- S. Ohara, Integration of advanced ceramic nanocrystals towards solid oxide fuel cell and biomedical applications, *International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS 2021) & International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJ<sup>2</sup>MA-1)*, 2021 年 11 月 5 日 [招待講演].

### <産業財産権>

- 出願状況、取得状況：無し

別紙様式 2 - 2

## 高活性光触媒を目指した層状チタン酸塩の機能化 Functionalization of layered titanates for highly efficient photocatalysts

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

光による水からの発生や二酸化炭素の還元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、発生した水素やメタンの貯蔵と利用等実用化に向けて多くの課題が有る。本研究では水素発生効率の向上を目指し、層状チタン酸塩のナノ構造設計に基づいた触媒材料の開発を行う。層状チタン酸塩の合成、反応については既に多くの研究がなされており、光触媒として水の分解を行った例も多くある。本研究では層状チタン酸塩の粒子サイズの制御、助触媒や増感色素の固定、を合成法の工夫により行い、水の分解反応の効率向上を目指した。

別途層状チタン酸塩の機能化の一手法としてハロゲン化物ペロブスカイトの形成・複合化を検討した。

### 2. 研究内容と成果

層状チタン酸セシウム  $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$  およびその酸処理生成物  $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$  の SEM 像を示す。既報に従い固相反応で調製した  $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$  粉体を本研究で検討した方法（圧密と粉砕）で粒子形状の特性を損なうことなく微粉化することができた。微細化前後の  $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$  に助触媒として白金を担持し紫外線照射によるメタノール（犠牲試薬）水溶液からの水素発生を比較し、微粉化することで水素発生の効率が向上することを示した。

また  $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$  とハロゲン化ビスマスとの反応で  $\text{CsBiX}$  ペロブスカイトが形成することを見出した。図 1 に反応に伴い色および XRD パターンの変化を示す。

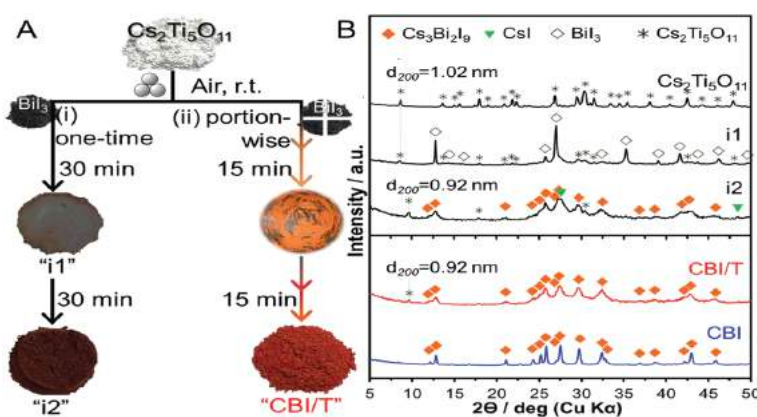


図 1  $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$  とヨウ化ビスマスの固相反応に伴う色および XRD 図の変化  
ヨウ化アンチモンとの反応でも同様にペロブスカイトの形成が確認できた。

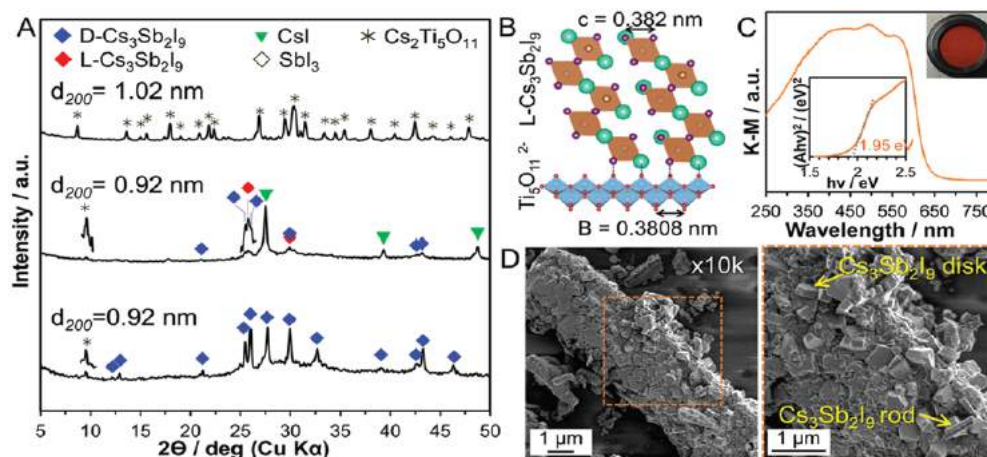


図2 Cs<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>11</sub>とヨウ化アンチモンとの固相反応に伴う色およびXRD図の変化

以上のように層状チタン酸塩の微細化、ペロブスカイトの複合化に成功し、引き続き機能評価・構造制御を行なっている。

### 【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<Original paper> (11pt, Times)

T.T. Sirinakorn, T.K. Saothayanun, D.A. Sruamsiri, M. Ogawa, Post-synthetic particle size reduction of a layered cesium titanate (Cs<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>11</sub>) for the improvement of photocatalytic H<sub>2</sub> production, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 163, 110541 (2022)

T. Saothayanun, M. Ogawa, Mechanochemical syntheses of all-inorganic iodide perovskites from layered cesium titanate and bismuth (and antimony) iodide. *Chemical Communications* 57(78), 10003-10006 (2021)

N. Paengjun, M. Ogawa, Formation of BiOX (X = Cl and Br) in a mesoporous silica by the infiltration of Bi salts and the subsequent reaction with HX vapor. *Chemical Communications* 57(66), 8139-8142 (2021)

S.J. Cheepborisutikul, M. Ogawa, Suppressing the photocatalytic activity of titania by precisely controlled silica coating, *Inorganic Chemistry*, 60 (9), 6201–6208 (2021)

<Conference presentation> (11pt, Times)

T. Saothayanun, M. Ogawa, Formation of All-Inorganic Halide Perovskites by Mechanochemical Reaction between Layered Cesium Titanate and Metal Halides, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS2021), 4-6 November 2021, Nagoya

N. Paengjun, M. Ogawa, Formation of BiOX (X=Cl and Br) in a mesoporous silica by the infiltration of Bi salts and the subsequent reaction with HX vapor, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS2021), 4-6 November 2021, Nagoya

S. Cheepborisutikul, R. Kunthom, M. Ogawa, Preparation of Well-Defined Hexagonal Platy Hollow Silica Particles by Deposition of Silica on Brucite Particle, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS2021), 4-6 November 2021, Nagoya



## キャビテーション噴流の騒音、圧力流量特性 Noise and Pressure-Flowrate Characteristics of a Cavitating Jet

飯尾 昭一郎・信州大学・工学部機械システム工学科・准教授  
 武井 裕紀・信州大学・大学院機械システム工学分野・M2  
 寺川 航平・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. 研究目的な

産業界で広く用いられている油圧や水圧など液圧を利用した駆動システムの省エネルギー、高性能化、耐久性向上の観点から、制御弁の特性は極めて重要である。水圧用スプール弁はアクチュエータの速度、方向、力の制御に用いられるが、作動流体の物理的特徴からキャビテーションが容易に発生し、システム特性の劣化や流量特性の変化、さらには、振動、騒音、壊食が問題となる。キャビテーションには圧力、溶存酸素濃度、スプール開口部面積などが影響するとされているが、開口部形状の影響に関する知見は少ない。そこで本研究では、スプール弁の制御開口部を模した矩形開口部を有するオリフィス板の噴出口縦横比 (Aspect ratio: AR) をパラメータとして、2020 年度は騒音特性を明らかにした。2021 年度は、キャビテーションの発生形態の詳細な観察と、圧力流量特性に関する知見獲得を目的とした。

### 2. 研究内容と成果な

2021 年度は図 1 の水圧回路に図 2 の測定部を設け、測定部内で発生するキャビテーションについて、レーザシート光による断面画像を取得した。噴出口面積はすべて  $1.69\text{mm}^2$  であり、形状は円形、 $AR=1.00, 6.76, 27.0, 38.3$  の 5 つの矩形を対象とした。噴出口直後の位置で噴流を輪切りにして噴流下流側から撮影した画像 990 枚を平均したものを図 3 に示す。画像中の明部がキャビテーションの発生している領域である。

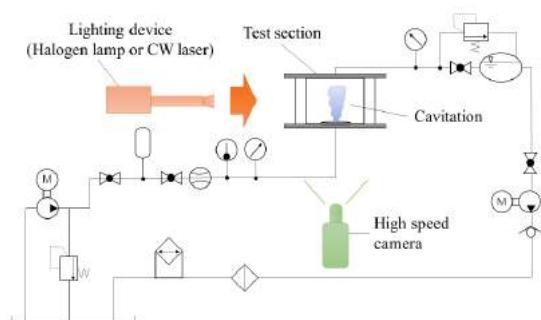


図 1 水圧回路

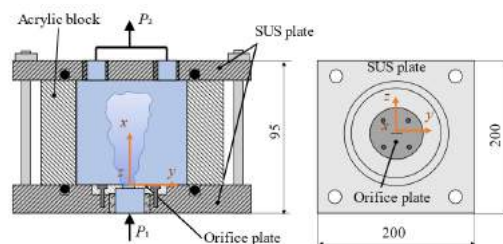


図 2 測定部

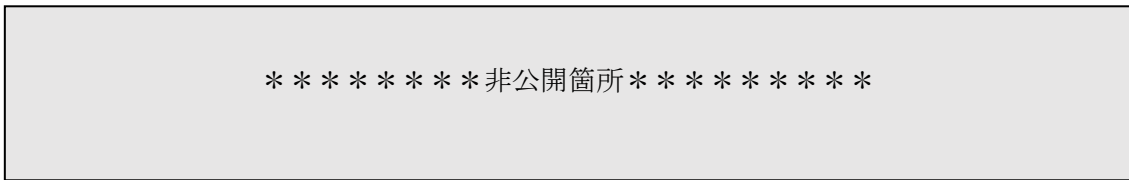


図3 噴流断面の時間平均画像（明部がキャビテーション領域）



図4 キャビテーション数と流量係数の関係

噴出口形状によらず、噴出口中心部は暗くなっておりキャビテーションが発生していないことがわかる。キャビテーション領域の形状に注目すると、円形とスリット（ $AR \geq 27.0$ ）では噴出口形状とほぼ同様であるが、 $AR=1.00$ では正方形が45度回転した状態、 $AR=6.76$ では長方形角部がつぶれた状態になっている。これは、噴流の軸スイッチングや、渦の自己誘起速度による渦領域の変形が影響していると考えている。速度分布測定により、キャビテーションの発生領域は噴流のせん断層と一致しており、乱流渦による局所的な圧力低下がキャビテーションの発生原因の一つであることを確認した。

図4に流量特性を示す。噴出口縦横比が大きい条件ほど流量係数が高く、キャビテーション閉塞が発生し始めるキャビテーション数が高いことが明らかになった。

以上の結果より、噴出口縦横比がキャビテーションの発生形態や流量特性に影響することが示された。

### 【研究成果の公表状況】な

<国際・国内会議>

- Kohei Terakawa, Shouichiro Iio, Kotaro Takamure, Tomomi Uchiyama, Flow characteristic of cavitating jet from a small orifice, Proc. The 18th international conference on flow dynamics (ICFD2021), OS13-6, online, 2021年10月27~29日.
- Hironori Takei, Kohei Terakawa, Shouichiro Iio, Kotaro Takamure, Tomomi Uchiyama, Futoshi Yoshida, Flow characteristics of a cavitating jet through a small rectangular orifice with different aspect ratios, Proc. The 11th JFPS International Symposium on Fluid Power HAKODATE 2020, OS4-1-04, online, 2021年10月12日~13日.
- 武井裕紀, 寺川航平, 飯尾昭一郎, 高牟礼光太郎, 内山知実, 吉田太志, 縦横比の異なる矩形オリフィスからのキャビテーション噴流の可視化と流量特性, 日本機械学会第99期流体力学部門講演会, OS03-20, online, 2021年11月8~10日.



## エネルギーデバイスへの応用に向けた 酸化物ナノブロックおよび配列体の特性解析

Characteristic analysis of oxide nanoblocks for development of energy devices

今井宏明・慶應義塾大学・理工学部・応用化学科・教授  
佐々木萌香・慶應義塾大学大学院・理工学研究科・学生  
高辻陽平・慶應義塾大学大学院・理工学研究科・学生  
長田実・名古屋大学・材料創製部門・教授

### 1. 研究目的

熱電・燃料電池・振動発電などに用いられるデバイスの高効率化は現在の喫緊の課題であり、そのためにエネルギー材料の高機能化・サイズ縮小が求められている。そこで申請者は、圧電性・電子伝導性・イオン伝導性・磁性・蛍光性などの機能を有する多様な酸化物の矩形ナノ粒子(ナノブロック)を、機能デバイスの構成単位として位置づけ、ボトムアップ的に自在に配列させることで、バルク結晶のブレイクダウン手法では達成しえない機能を発現させることを目指している。これまでに、ナノブロックが結晶方位をそろえて集積しているメソクリスタル構造を作製することによる高機能化を目指してきたが、特性に大きく寄与すると考えられているナノ結晶間の歪や界面について詳細な検討は技術的に困難であった。そこで共同研究では、マイクロプローブ顕微鏡技術を応用し、ナノブロック単独の特性および数個単位での結合によるナノスケールの特性を解析し、多様なデバイス開発にあたっての基礎的知見を得ることを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

2021年度には、ナノブロック配列体の機能評価として、強磁性を示すPtナノキューブおよび $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ナノキューブからなるナノコンポジット磁石の配列状態の異なる集積体を用いて磁気特性と配列性の関係を検討し、規則配列に伴う面内方向の残留磁化の増加および配列性の向上に伴う最大エネルギー積の増加を見出した。また、蛍光特性を示す $\text{CsPbBr}_3$ ナノキューブの配列性と蛍光特性の光安定性の関係を検討し、二次元配列体を形成することで光安定性が向上することを明らかにした。

#### 【磁性ナノブロックの磁気特性評価】

トルエン/ヘキサン混合媒質に分散させたPtナノキューブを、蒸発環境を変化させることでSi基板上に孤立・ランダム配列・規則配列状態(Fig. 1a-c)を作製した。また、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ および $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ナノキューブを繰り返し集積させることにより $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ナノキューブの交互積層体を作製した(Fig. 1d, e)、これらの集積体の磁気特性を評価した結果、規則配列にともなって面内方向の残留磁化が増加する一方、面直方向の残留磁化に大きな変化は見られなかった(Fig. 2a, b)。面内方向ではナノキューブの配列によって磁気

モーメントも規則的に配列している。これにより、面直方向よりも面内方向のキューブ間の磁気双極子相互作用が増大した結果、残留磁化が増加したと考えられる。また、異なる集積法を用いて、配列性の異なる  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ナノキューブ三層交互積層体を作製した (Fig. 1d, e)。低配列の積層体では磁気曲線に交換相互作用が弱いことを意味するステップが存在したが、高配列体は単相的な挙動を示し (Fig. 2c)、最大エネルギー積が低配列体に比べ増加することが分かった (Fig. 2d)。これは、ナノキューブの配列によって結晶方位が揃い、磁気モーメントが配列したことで交換相互作用が強く働いたためであると考えられる。

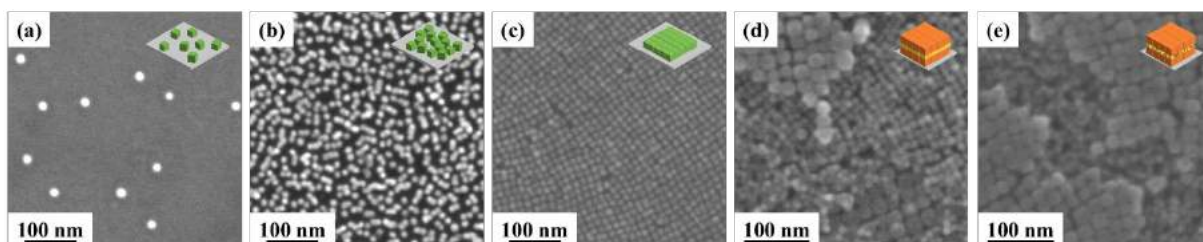


Fig. 1 Pt ナノキューブ集積体の SEM 像. 孤立キューブ(a), ランダム体 (b), 秩序配列体 (c),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  ナノブロック三層積層体の SEM 像, 低配列 (d)と高配列 (e).

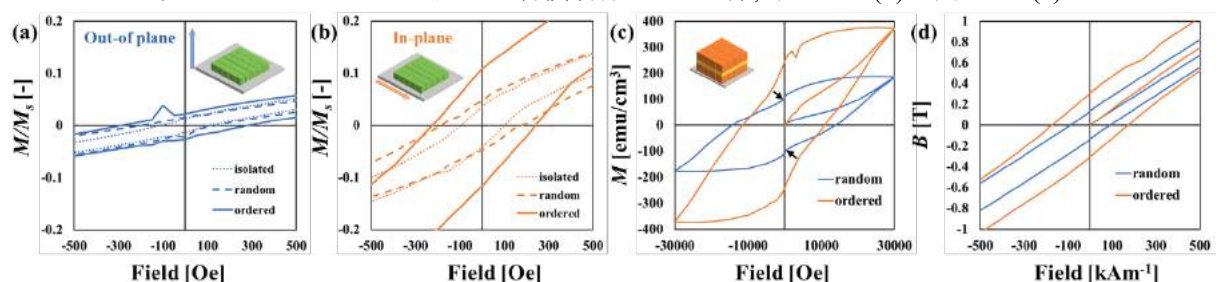


Fig. 2 Pt ナノキューブ集積体の配列性による磁化曲線の変化, 面直方向 (a), 面内方向 (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  ナノブロック三層積層体の配列性による磁化曲線の変化 (c, d).

### 【 $\text{CsPbBr}_3$ ナノキューブ配列体の蛍光特性評価】

蛍光特性を示す  $\text{CsPbBr}_3$  ナノキューブの小規模二次元・大規模二次元・三次元配列体を Si 基板上に作製し (Fig. 3a-c)、配列性による蛍光特性の光安定性を評価した。ナノキューブの光安定性は二次元配列体を形成することで向上した。小規模・大規模二次元配列体の蛍光量子収率は励起光照射によって 60% まで増加し、1200 時間以上維持された。一方、三次元配列体ではナノキューブの合一にともなう蛍光強度が徐々に低下した (Fig. 3d)。これは、ナノキューブ表面への配位子の吸着が基板上に形成された二次元の規則配列により強化されたことによると考えられる。

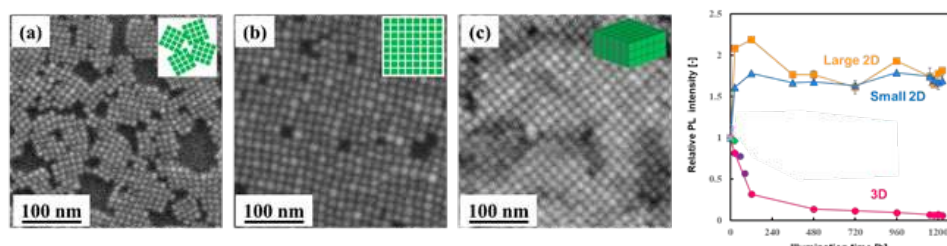


Fig. 3  $\text{CsPbBr}_3$  ナノキューブの SEM 像, 小規模二次元 (a), 大規模二次元 (b), 三次元 (c)および 450 nm 照射下での各種配列体の相対蛍光量子収率の変化 (d).

## 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・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

申請者らはこれまで獣害対策の電気柵給電用として、落差工に設置可能なピコ水力発電装置(図1,2)を開発してきており、2020年には実水路での発電試験で10W以上の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、これらの不具合への対応を検討して、地域の人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。

#### 2. 研究内容と成果

昨年度のフィールド試験で抽出された課題に対策を講じて、今年度約4カ月間の実運用を行った。そこで得られた結果は次のとおりである。

**(1) 軸受けの摩耗** 昨年度、羽根車軸をステンレス製調心玉軸受ユニットで受けていたが、軸と軸受けカバーの隙間から水飛沫とともに軸受け内に泥が入り、軸受けの内輪と外輪の間がたつきが生じていた。そこで、今年度は摩耗に強いとされている滑り軸受けを利用した。これには調心機能がないので、図3のようにOリング(線径2.0mm)を使って、軸のずれを吸収できるようにした。連続運用試験後、水車装置を分解点検したところ、フレーム外側に軸受けカバーを設けていなかった側の軸受けが摩耗していた。これは外側カバーを取付ければ解決できると考えられる。なお、Oリングのゴムが硬化していたので、材質を検討する必要がある。

**(2) 水車装置組み立て作業性** 本水車装置は一人で設置できるように軽量コンパクトに設計したため、羽根車ボスと軸受けの間隔が狭く、組立時の作業性が悪い。そこで今年度は羽根車軸を2つに分離し、図4のようにフレームの外側から軸を接合できるようにした。①～④は組立手順である。長軸の接合部をめねじ、短軸の接合部をおねじとし、羽根車の回転方向とねじを締める方向を逆にすることで、運転中にねじが緩まぬようにした。

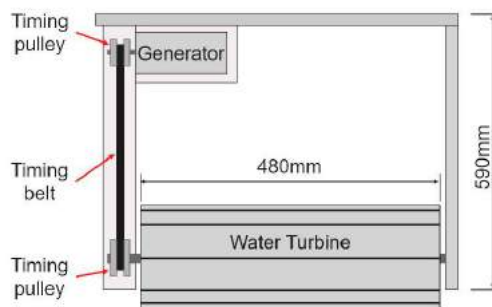


図1 水車装置概略



図2 水車装置設置状況

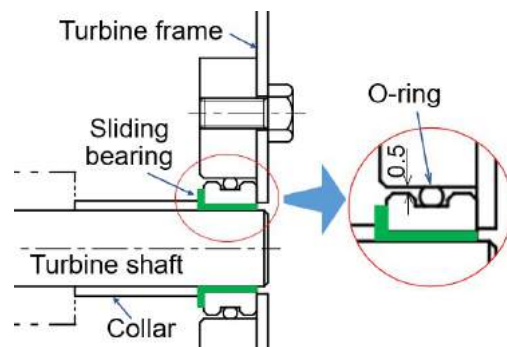


図3 滑り軸受け周りの構造

**(3) 発電機への水の侵入** 昨年度、水車装置を回収1週間後、発電機軸が固着しており、傾けると傾けると軸周りから水が出てきた。発電機のギヤヘッドを外すと、内部で軸が錆びていた。これは羽根車プーリに付いた水滴がタイミングベルトにより発電機プーリに運ばれ、それが発電機軸周りから内部に入り込んだためと考えられる。しかしながら、水車装置下部を完全に防水することは難しい。そこで発電機軸周りからの水が浸入対策として、発電機の軸側が少し低くなるように、水車装置全体を傾けて設置した。その結果、今年度約4カ月の運用で発電機のトラブルは観察されなかった。なお、この傾斜設置には水車のトルク変動を抑制する効果も期待できる。

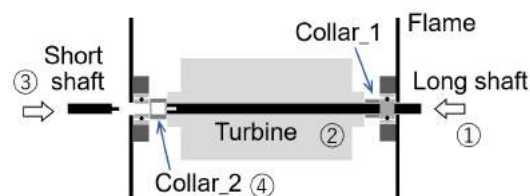


図4 羽根車取付手順

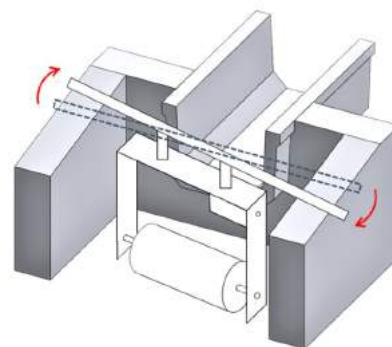


図5 水車装置の傾け方法

**(4) 電気ボックス内の結露** 昨年度、電気系統を収めた電気ボックスの透明の扉が度々結露していた。また、その内部に設置していたデータロガーが、端子部からの水の浸入により故障して使用不可となった。電気ボックスは水路のそばにあり、かつ扉は水路に面していたため、端子に接続したケーブルの結露が原因と考えられる。今年度は電気ボックスの扉面が水路から離れる向きに設置するとともに、ボックス内に除湿シートを入れた。さらにボックス内の温度上昇を抑制するため、電気ボックスに簾をかけ、太陽光を遮光した。その結果、結露が確認されたのは1回のみであり、対策が有効であったと考えられる。

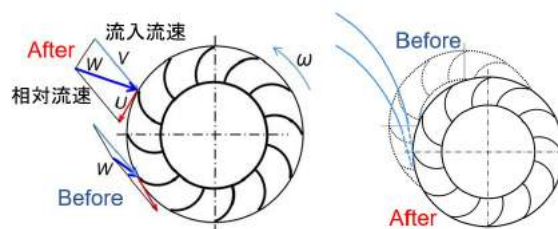


図6 羽根車に作用する水流

**(5) 出力の低下** 水力発電装置の出力特性を調べたところ、昨年と同水位の場合に比べて、最大出力が約4割低下していた。滑り軸受に変更したため軸受摩擦トルクが増えているが、出力に及ぼす影響を試算したところ数%であった。本研究では、発電機側を下方に傾ける際、図5のように水車装置を取付けたパイプを勾配のある側壁上をスライドさせた。そのため、発電機側は下方に移動する以上に落差部から遠ざかり、図6右のように水流の一部が羽根車に作用しなくなった。また、逆側では水流の流入位置が上方に移動し、図6左のように相対流速が羽根裏面に作用して抵抗になったと考えられる。これらの現象により出力特性が大幅に低下することが模型実験で確認されたので、今後は、鉛直面内で水車装置を傾ける必要があることが明らかになった。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文> なし

<国際・国内会議>

- ・ 佐藤明穂, 金大翔, 本橋元, 内山知実, 池田敏彦, 岡山朋子, 胸掛け衝動式水車を利用したピコ発電システムの開発, 第27回庄内・社会基盤技術フォーラム, 酒田(Web), 2022年2月28日.
- ・ 佐藤明穂, 本橋元, 内山知実, 岡山朋子, 落差工向けピコ水力発電システムの実用化研究, 日本機械学会東北学生会 第52回学生員卒業研究発表講演会, 岩手大学(Web), 2022年3月8日.
- ・ 金大翔, 本橋元, 内山知実, 池田敏彦, 胸掛け衝動式水車の出力特性試験, 日本機械学会東北学生会 第52回学生員卒業研究発表講演会, 岩手大学(Web), 2022年3月8日.

<産業財産権> なし



## 液相を用いた酸フッ化物の合成とその機能

### Synthesis of oxyfluorides in liquid phase and their functions

朝倉裕介・早稲田大学・各務記念材料技術研究所・主任研究員  
 殷澍・東北大学・多元物質科学研究所・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. 研究目的な

酸フッ化物は、近年蛍光体や電池用活物質として着目されてきている。従来酸フッ化物は、高温での固相合成や水熱合成法で得られてきた。高温での固相反応ではフッ素が含有させるために真空封管処理を必要としたり、水熱合成法ではフッ酸そのものを試薬として用いる必要があるなど、合成法が煩雑であった。近年、申請者は、ソルボサーマル反応に着目し、フッ酸を用いず簡便に酸フッ化物が合成できることを見出し、酸フッ化物を用いた研究の展開が容易になってきた。酸フッ化物では、酸フッ化物でしか得られない結晶構造が存在することや、非常に均一に元素が混合された物質としてとらえることができることから、本研究では、酸フッ化物の機能材料前駆体としての可能性を見出すことを目的とした。

#### 2. 研究内容と成果な

前年度までに、 $\text{NaMoO}_3\text{F}$  がソルボサーマル反応により合成できることを見出し、報告している。本年度は、この得られた  $\text{NaMoO}_3\text{F}$  を窒化物の前駆体として用いることのメリットを見出すことを目指して研究を展開した。特に電気化学触媒として利用することを考え、モリブデン窒化物の中でも電気化学触媒活性が高いとされている  $\text{MoN}$  相の獲得を目指した。単純に  $\text{MoO}_3$  を  $\text{NH}_3$  気流下で窒化すると  $\text{Mo}_2\text{N}$  が得られる。一方で、 $\text{MoO}_3$  と  $\text{NaF}$  を混合して窒化すると  $\text{MoN}$  と  $\text{NaF}$  の混合物が得られることから、 $\text{NaMoO}_3\text{F}$  を窒化する（試料名： $\text{NaMoO}_3\text{F\_NH}_3$ ）ことで  $\text{MoN}$  相が得られると予想される。そこで、 $\text{NaMoO}_3\text{F\_NH}_3$  と、 $\text{MoO}_3$  と  $\text{NaF}$  の混合物を窒化して得られるもの（試料名： $\text{MoO}_3+\text{NaF\_NH}_3$ ）との間に差異があるかを調査した。物質自身の差とともに、電気化学的な酸素還元触媒としての活性の差についても調査した。加えて、両者に対して、 $\text{Co}$  をドーピングし、ドーパントの分散性についても比較した。

##### (i) $\text{NaMoO}_3\text{F}$ の窒化

$\text{NaMoO}_3\text{F}$  を  $\text{NH}_3$  気流下、400, 500, 600, 650, 700 °C で窒化反応すると、XRD 測定の結果より 600 °C 以上では、 $\text{MoN}$  相が形成することが示された。また、700 °C で得られた試料では、微量の  $\text{Mo}_2\text{N}$  相が形成していることが示されており、電気化学触媒として高活性な  $\text{MoN}$  相を得るためには、600-650°C 程度の反応温度が適していることが分かった。以後、650 °C で反応させた試料について分析した。TEM 像で  $\text{NaMoO}_3\text{F\_NH}_3$  と  $\text{MoO}_3+\text{NaF\_NH}_3$  を比較すると、ほとんど同様の形態を有していた。一方で、元素分析か

ら O/N 比を確認すると、 $\text{MoO}_3+\text{NaF\_NH}_3$  よりも  $\text{NaMoO}_3\text{F\_NH}_3$  の方が、酸素の量が少なくなかった。 $\text{NaMoO}_3\text{F}$  中のモリブデートユニットが鎖状の構造をしており、アンモニアが内部まで拡散しやすいために、窒化がより進行しやすいと考えられる。それぞれの酸素還元反応に対する電気化学触媒能を調査すると、電流値は大きく変わらないが、Koutecky-Levich プロットから求められる反応電子数は、 $\text{NaMoO}_3\text{F\_NH}_3$  の方が、4 に近く、より選択的に 4 電子反応が起きていることが示された。詳細は不明だが、粒子形態や比表面積が同等であるため、表面の活性点の量や性質が異なった物質が得られたと考えられる。

#### (ii) $\text{NaMoO}_3\text{F}$ と Co 種の混合物を窒化

モリブデン窒化物の電気化学触媒応用を考える上では、Co をドーピングすると活性が向上することが知られている。そのため、窒化反応時にコバルトアセチルアセトン錯体( $\text{Co}(\text{acac})_2$ )を混合しアンモニア気流下で処理した(試料名:  $\text{NaMoO}_3\text{F}+\text{Co\_NH}_3$ )。比較として、 $\text{MoO}_3$  と NaF と  $\text{Co}(\text{acac})_2$  を混合し窒化処理した試料も得た(試料名:  $\text{MoO}_3+\text{NaF}+\text{Co\_NH}_3$ )。両者ともに窒化物の XRD 測定の結果より、Co 種の量が多くなると Co 金属が形成し混合するが、 $\text{MoN}$  相を形成していることが分かった。同量の Co をドーピングした場合、TEM 像を比較すると、 $\text{MoO}_3+\text{NaF}+\text{Co\_NH}_3$  の方が粒子が凝集していることが示され、Co 種を導入した際に前駆体の違いがより大きく形態に影響することがわかった。加えて、STEM-EDS マッピングを比較すると、 $\text{NaMoO}_3\text{F}+\text{Co\_NH}_3$  の方が、粒子中に Co がより分散した状態で存在していることが示された。加えて XPS 分析の結果より、粒子表面の Co 量は、 $\text{NaMoO}_3\text{F}+\text{Co\_NH}_3$  の方が少なかった。これは、 $\text{NaMoO}_3\text{F}$  中で、元素の均一に分散していること、Mo 種が一次元状の構造を有しているため、Co や  $\text{NH}_3$  が反応中に拡散しやすかったことが原因と考えている。

得られた窒化物の酸素還元反応に対する電気化学触媒能を調査すると、 $\text{NaMoO}_3\text{F}+\text{Co\_NH}_3$  の方が、触媒反応中に高い電流を流すことができ、4 電子反応の選択性も高かった。Co が分散した状態で、ドーピングされたことによると考えている。

以上より、 $\text{NaMoO}_3\text{F}$  という酸フッ化物を前駆体として窒化物を合成することによって、ドーパントである Co がより分散した状態で、Co ドープの  $\text{MoN}$  相が形成できることが分かった。 $\text{NaMoO}_3\text{F}$  のような酸化物では取りえない結晶構造を持つ物質を前駆体としていることが影響していると考えられる。複合アニオン化合物のような複雑な結晶構造を有する物質がユニークな前駆体として働きうることを示すことができた。

### 【研究成果の公表状況】 な

<原著論文>

- Y. Asakura, T. Hasegawa, S. Yin, “Utility of  $\text{NaMoO}_3\text{F}$  as a Precursor for Homogeneous Distribution of Cobalt Dopants in Molybdenum Oxynitrides”, submitted.

別紙様式 2 - 2

## 金属ガラスの組織制御による排ガス浄化材料の研究

Study of catalytic exhaust-depollution by metallic glass-derived nanomaterials

山浦真一・大阪工業大学・機械工学科・准教授  
服部将朋・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教  
小澤正邦・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

金属ガラスは結晶質金属と異なる特異的な物性を持っており、さらに近年では作製プロセスの進歩からより広い合金組成で金属ガラスの作製が可能となったため、金属ガラスを他の原料として利用する応用が検討されている。また、PdZr 系合金ガラスを空气中で熱処理すると ZrO<sub>2</sub> 母相に微粒子状に高分散された Pd が析出する組織となるという報告がある。このような金属/金属酸化物表面は触媒材料の基本的な組み合わせであり、従来のものに比べ簡易プロセスでより安定した上記複合材料の作製が目指せるため、その微細組織制御を行うことで新たな触媒材料としての応用が期待できる。

本研究では、PdZr 系合金ガラスおよびこれにさらに Ce や Pt を添加した PdZrCe 系、PdZrPt 系、PdZrCePt 系合金ガラスから酸化処理により誘導された複合材料を作製した。また、その触媒特性として CO 酸化活性及び三元触媒活性について調査し、触媒材料への応用の可能性について検討を行った。

### 2. 研究内容と成果

#### 2. 1 酸化処理による触媒相の形成

急冷メルトスピニング法により、Pd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub>、Pd<sub>35</sub>Zr<sub>60</sub>Ce<sub>5</sub>、Pd<sub>30</sub>Zr<sub>65</sub>Pt<sub>5</sub>、Pd<sub>30</sub>Zr<sub>60</sub>Ce<sub>5</sub>Pt<sub>5</sub> 金属ガラスを作製した。作製した金属ガラスを 280°C24h、400°C3h、600°C3h、800°C3h で大気中熱処理することにより酸化、結晶化させた。X 線回折 (XRD) 測定により結晶相の同定を行い、熱処理後の試料について走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) 測定で組織観察や元素分布を調べた。XRD 測定の結果から、いずれの試料においても単斜晶と正方晶の ZrO<sub>2</sub> の析出が確認された。また、Pd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub> については PdO が、Ce、Pt を添加したその他の試料では金属 Pd の析出が確認できたため、Ce、Pt の添加により金属ガラスの酸化が抑えられることが示唆された。また、EDS 分析により、分散した粒子が Pd 種で母相が ZrO<sub>2</sub> であることが確認され、金属ガラスの空气中での酸化処理により Pd を母相表面に高担持したサーメット組織を有する複合材が容易に得られることが分かった。また、析出物の粒径は熱処理温度により異なったが、さらに出発組成に依存した傾向になり、粒子径は Pd<sub>30</sub>Zr<sub>60</sub>Ce<sub>5</sub>Pt<sub>5</sub> > Pd<sub>35</sub>Zr<sub>60</sub>Pt<sub>5</sub> > Pd<sub>35</sub>Zr<sub>60</sub>Ce<sub>5</sub> > Pd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub> の順であり、Pt 及び Ce を添加した試料では凝集した析出物が見られた。粒度分布においても、Pd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub> においては狭い分布であったが、特に Ce を添加した試料においては広い分布を持ち不規則



な粒子形状を有した。

## 2. 2 触媒特性

CO 酸化活性について、CO = 1%、O<sub>2</sub> = 4%、Ar 希釈の混合ガスを流量 50ml/min で流通下、室温から 400°Cまで昇温速度 10°C/min で各温度における CO の CO<sub>2</sub> への転化率を求めることにより評価した。CO 酸化反応の活性を比較すると、Pd<sub>35</sub>Zr<sub>65</sub> が 100°C で CO を CO<sub>2</sub> に完全に酸化しており、最も高い活性を示した。また、ほかの金属ガラス触媒の活性は、Pd<sub>30</sub>Zr<sub>65</sub>Pt<sub>5</sub>、Pd<sub>35</sub>Zr<sub>60</sub>Ce<sub>5</sub>、Pd<sub>30</sub>Zr<sub>60</sub>Ce<sub>5</sub>Pt<sub>5</sub> の順に低下した。この結果は、CO 吸着量より求めた貴金属分散度の結果と同じ傾向であり、CO 酸化活性にはガラス金属触媒表面に析出した貴金属の量が影響すると考えられる。

三元触媒活性は化学量論の混合ガス (CO + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + NO + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>) を流通下、室温から 600°Cまでの CO、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 及び NO の転化率を評価した。Zr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub>、Zr<sub>65</sub>Pd<sub>30</sub>Pt<sub>5</sub>、および Zr<sub>50</sub>Pd<sub>35</sub>Ce<sub>15</sub> 触媒の CO、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、及び NO に対する三元触媒活性を図 3 に示す。どの触媒も、これらの反応物を 340°C 未満で完全に浄化した。CO 及び C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> に対する活性の序列は Zr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub> 触媒、Zr<sub>65</sub>Pd<sub>30</sub>Pt<sub>5</sub> 触媒、Zr<sub>50</sub>Pd<sub>35</sub>Ce<sub>15</sub> 触媒であった。SEM 観察の分析を考慮すると、Zr<sub>65</sub>Pd<sub>35</sub> 触媒のより高い触媒挙動は、Pd 粒子が高分散した状態に起因すると考えられる。Zr<sub>50</sub>Pd<sub>35</sub>Ce<sub>15</sub> 触媒の場合、すべての反応物に対して触媒活性の低下が見られた。Pd 種を含む触媒は、バルクの PdO<sub>x</sub> よりも金属 Pd 粒子の表面上の PdO<sub>x</sub> 種が酸化に対してより活性であるとの報告がある。したがって、金属 Pd の存在は酸化反応に有利である可能性があるため、Zr<sub>50</sub>Pd<sub>35</sub>Ce<sub>15</sub> 触媒の活性の低下は、活性種としての Pd 粒子の焼結に起因すると考えられる。

以上の結果から、触媒反応の対象にあわせ、熱処理温度を考慮して精密な材料組織制御が必要であるが、金属ガラスを出発とした複合材料により高活性触媒が作製できる可能性がある。本研究で得られた金属ガラス触媒は高い触媒活性を示し、浄化反応に対して有用であることが分かった。このことから、この金属ガラス触媒は大気汚染物質及び固体を酸化除去する触媒としての適用が期待される。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- M. Hattori, N. Katsuragawa, S. Yamaura, M. Ozawa, Three-way catalytic properties and microstructures of metallic glass driven composite catalysts, *Catalysis Today*, 375 (2021) 273-281.
- M. Hattori, M. Ozawa, A. Masuda, S. Yamaura, Microstructure, surface properties, and CO oxidation properties of oxidized Zr<sub>2</sub>Pd alloy glass, *Intermetallics*, accepted (18.2.2022).

<国際・国内会議>

なし

<産業財産権>

なし

## ナノシート酸素還元触媒の開発

### Development of nanosheet catalysts for oxygen reduction reactions

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・主任研究員  
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酸素還元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(Pt/C:Pt20w%)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の社会普及への道を切り開く。

#### 2. 研究内容と成果

酸化グラフェンはグラフェン表面、及びエッジに酸素官能基が化学吸着した構造を有する。そのため、水に分散させることができ、安価な塗布法を用いてグラフェンを作製するための有用な前駆体として注目されている。また、酸素官能基を介して様々なカチオンを吸着させることができ、金属酸化物、水酸化物ナノ結晶を酸化グラフェン表面上で成長させることで、様々なナノハイブリッド体を作製することも可能である。酸化グラフェン還元体の優れた電子伝導性と表面上のナノ結晶の触媒活性を併せることで、優れた電気化学触媒として機能することがこれまで多く報告されている。本研究で対象とする酸素還元反応においても、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 等の遷移金属酸化物と酸化グラフェン還元体をナノレベルでハイブリッド化することでアルカリ条件下において Pt/C と同等の活性とより優れた耐久性が実現されている。しかし、高分子型燃料電池で用いられる固体電解質はナフィオン等、硫酸基を有した酸性物質であり、実用のためには、酸素還元触媒は酸性条件で機能する必要がある。これまで開発された遷移金属酸化物/酸化グラフェン触媒は酸性下では不安定であり、著しく活性と耐久性が低下する。従って、酸性下で安定な酸化物あるいは無機ナノ結晶をベースとした新たな触媒材料、及び材料設計指針を模索する必要がある。

本研究では  $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 等、これまでの触媒研究ではほとんど着目されてこなかった遷移金属イオンを酸化グラフェンと複合化した酸素還元触媒の開発に取り組んだ。合成法として2種の方法を検討した。一つ目の手法を以下に示す。まず、酸化グラフェン分散液と  $\text{ZrCl}_4$  溶液を混合することで、負に帯電する酸化グラフェン上に、 $\text{Zr}^{4+}$  を吸着させる。その後、溶液に残存する  $\text{Zr}^{4+}$  を洗浄により取り除いた後、ヒドラジン溶液と混合し、

80°C で加熱することで、酸化グラフェンを還元すると共に、吸着した  $Zr^{4+}$  を水酸化物としてグラフェン上で析出させた。第二の手法では、ろ過により作製した酸化グラフェン膜を塩化ジルコニウム溶液に浸漬し、イオン交換 ( $H^+$  と  $Zr^{4+}$ ) の交換により、層間に  $Zr^{4+}$  イオンを導入した。この試料については電気化学還元法を用いて、電子導電性を有する還元体とした。0.1 M  $H_2SO_4$  溶液中、酸素バブリング下で酸素還元特性を評価したところ、電気化学還元サンプルでは 0.4 V (vs. Ag/AgCl) から酸素還元電流が確認された。酸化グラフェンのみを電気化学還元した場合は、0 V 付近から酸素還元電流が得られたことから、吸着した  $Zr^{4+}$  が還元サイトとして機能していると推測される。一方、ヒドラジン還元体のオンセットポテンシャルは同測定条件において約 0.1 V であり、電気化学還元で作製したハイブリッドよりも低活性であった。 $Ce^{4+}$  を用いた場合の電気化学還元サンプルのオンセットポテンシャルは約 0 V であり、電気化学還元後の  $Ce^{4+}$  種は活性点として機能しない。比較サンプルとして用いた白金板のオンセットポテンシャルは 0.6 V 付近にあり、 $Zr^{4+}$ /電気化学還元ハイブリッド体のオンセットポテンシャルは非貴金属触媒としては良好な値である。しかしながら、Pt/C では過電圧は 0.2 V 程度であることを考慮すると、実用に向けては更なる活性向上が必須となる。そのためには、Zr 吸着量の制御、Zr と酸化グラフェンとの相互作用の理解とさらなる制御法を見出す必要がある。

#### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・無し

<国際・国内会議> 該当無し

- ・無し

<産業財産権> 該当無し

- ・無し

## 階層的多孔体材料の水環境中未利用金属資源回収性能評価

### Recovery of unused metal resources in the water environments

研究代表者：袋布昌幹・富山高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究分担者：間中淳・富山高等専門学校・物質化学工学科・准教授

豊嶋剛司・富山高等専門学校・一般教養科・准教授

柴田慶之・富山高等専門学校・技術室第3班（化学系）・技術職員

研究所担当教員：中西和樹・未来システム・材料研究所・材料創製部門・教授

長谷川丈二・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

排水や地下水などの水環境に含まれる低濃度の未利用金属資源を、名古屋大学未来材料・システム研究所で研究開発されている階層的多孔性材料を用いて回収、再資源化する技術開発を通して、従前の化石資源に代わる新たな資源獲得手段の創生・構築を目的として共同研究を行う。具体的には、酸化物系の階層的多孔性材料の水溶液中金属イオンの回収効率の評価および効率の高機能化を富山高等専門学校と名古屋大学との共同研究で進め、得られた成果を活用して、連続的に水環境に含まれる未利用金属資源を回収できるデバイスの開発につなげる。

### 2. 研究内容と成果

#### 2.1. 重金属イオン吸着特性に優れた階層的多孔性材料の開発

階層的多孔性材料の基本組成として、種々の重金属イオンを固溶することができるリン酸カルシウム塩であるハイドロキシアパタイト (HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_6(\text{OH})_2$ ) を選定した。過去の研究事例を調査した結果、HAp を主成分とした階層的多孔体材料の合成は困難であるが、別種のリン酸カルシウム塩である第2リン酸カルシウム (DCP,  $\text{CaHPO}_4$ ) を主成分とすることにより階層的多孔体を合成できることがわかった<sup>1)</sup>ことから、DCP を用いた重金属吸着資材を合成することを本研究の目標に設定した。

#### 2.2. 階層的多孔性材料の金属イオン吸着特性評価

階層的多孔性材料の試作に先立ち、DCP を用いた重金属イオンの除去特性の評価を行った。DCP の二水塩である第二リン酸カルシウム二水和物 (DCPD,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の化学試薬 (米山化学工業 (株) 製) を用いて、種々の鉛イオン濃度を有する水溶液との反応性を評価した。結果、数十 mg/L 以下の鉛イオンを含む水溶液中では、DCPD は鉛を取り込んで HAp のカルシウムイオンサイトに鉛イオンが置換した鉛アパタイト ( $\text{PbAp}$ ,  $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) を生成して液中の鉛イオンを高度に不溶化できることがわかった。一方、これ以上の鉛イオンを含む水溶液中では DCPD 粒子表面にハイドロパイロモルファイト (HPM,  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) の粒子が生成する挙動がみられ、さらに高濃度

では、DCPDの全量がHPMとPbApの相に転換されることが分かった(図1)。

DCPDが高濃度の鉛イオンと反応して生成したHPM相はアスペクト比の大きな針状粒子が凝集した形態を取り、容易に崩壊したことから、DCPで階層的多孔体を構成した際に通液時の崩壊を招く可能性が考えられる。そのため、地下水などの低濃度の鉛イオンを含む系にDCP階層的多孔体材料を用いれば、多孔体の形状を維持したままPbApを合成できるものと推測された。

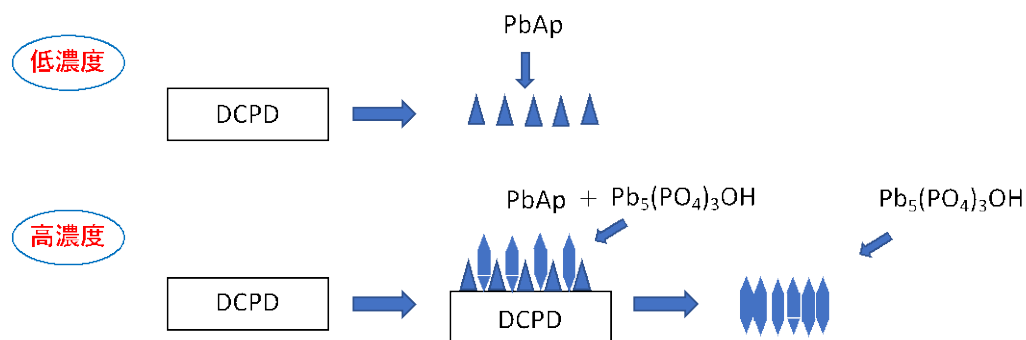


図1 DCPDと水溶液鉛イオンとの反応機構

### 2.3. 水環境中未利用資源の回収デバイスへの展開

研究代表者らのこれまでの研究により、形態制御させたDCPDを水溶液法で合成できることを明らかにしている<sup>2)</sup>。また、牛骨からゼラチン原料を抽出する際に発生する排水からDCPDが副産物として得られ、その量はゼラチン量の3倍に及び<sup>3)</sup>その扱いが課題となっている。また、金属などのイオンを固溶させたHApはアンモニアなどの悪臭物質の吸着能に優れている<sup>4)</sup>ことから、工業廃水中の未利用リン資源からDCPを主成分とした階層的多孔体材料を合成し、それを重金属排水の処理に用い、得られたアパタイト多孔体を悪臭処理用のフィルタに用いるなど、複数の排水・悪臭処理をこの種の階層的多孔体材料で結合させた新たな資源利活用システムの構築が可能であると考えられる。

今後、本成果を活用して今後上記のシステム構築につながる材料・システム創成につなげていきたい。

### 引用文献

- 1) Y. Tokudome, A. Miyasaka, K. Kakanishi, T. Haneda, *J. Sol-Gel. Technol.*, **57**, 269-278 (2011)
- 2) T. Toshima, R. Hamai, M. Tafu, Y. Takemura, S. Fujita, T. Chohji; S. Tanda, S. Li, G. Qin, *J. Asian Ceram. Soc.*, **2**, 52-56 (2014).
- 3) 鈴木啓仁, *日本写真学会誌*, **67(4)**, 379-385 (2004)
- 4) 二宮冬, 高松さおり, 袋布昌幹, 雨宮佑馬, 豊嶋剛司, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **28**, 3-9 (2021)

## 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

水口将輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・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

炭素原子がハニカム格子状に結合した単原子層物質グラフェンは、その特異な電子状態（ディラックコーン）に由来して高い電気伝導を示すことから次世代超高速・省電力デバイス材料として期待されている。近年の研究の進展に伴い、界面制御によって新規機能性を発現させた高品質・大面積なグラフェンの創製が応用に資するデバイス実現に不可欠であることが明らかとなってきた。中でも、磁性金属や重金属がインターカレートされたグラフェンは磁気モーメントやスピン軌道相互作用が誘起されてディラックコーンにバンドギャップやスピン分裂が生じることが理論的に予測され、グラフェンが抱えている「バンドギャップがない」という応用上の課題を解決するだけでなく、グラフェンスピントロニクス観点からも大きな注目を集めている。さらに、グラフェン 2 層から構成され、層間の相対角度(ツイスト角)が揃っているツイスト 2 層グラフェンは、ツイスト角が  $1.05^\circ$  の場合に超伝導が発現することが報告され、近年、注目され始めている。ツイスト 2 層グラフェンにおいてもツイスト角に依存した層間の界面相互作用によって単層のグラフェンとは異なる新しい電子状態が発現する。

そこで、本研究では大面積で転写可能なエピタキシャル成長グラフェンから作製したヘテロ数層グラフェンの局所的な原子構造と表面・界面電子状態を走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた構造観察および分光測定によって実空間原子レベルで解明することを目的とする。

#### 2. 研究内容と成果

原子スケールでの構造観察および分光測定の高精度化に向け、本研究で使用する Omicron 社製の極低温 STM 装置の整備に取り組んだ。まず、除振システムの再調整を行うとともに、STM を固定する定盤（高剛性）や荷重分散板を最適化して STM 装置の振動レベルの低減を図った。次にケーブル周りを改造して、電流信号の増幅に FEMTO 社製の低ノイズ電流アンプ DLPCA-200 を接続できるようにケーブル周りを改造した。これにより、従来使用していた電流アンプと比較して幅広い範囲での利得・帯域の選択ができ、より高分解での STM イメージングや分光測定の高精度化が可能になった。

STM によるマイクロ構造・電子状態評価と並行して低速電子線回折(LEED)および放射光角度分解光電子分光(ARPES)を用いたマクロ構造・電子状態評価を行った。実験は ARPES 測定に加えて超高真空中での試料表面清浄化および LEED 測定による表面構造評価が可能な高エネルギー研究機構・フォトンファクトリーBL13A にて行った。試料には  $4^\circ$  のツイスト角をもつツイスト2層グラフェンを作製し、LEED および ARPES 測定を行った。LEED 測定の結果、LEED 像に場所依存性は見られなかったことから大面積で均一なツイスト2層グラフェンが作製できていることがわかった。さらに、ARPES 測定によりディラックエネルギーの近傍に形成される  $\pi$  電子構造を詳細に調べて理論計算と比較し、フラットバンド構造が形成されていることを明らかにした。

今後は STM による原子スケール構造観察と分光測定に加えて、試料表面の散乱体によって誘起される電子状態の空間変調をフーリエ変換して得られる弾性散乱ベクトルのエネルギー分布からバンド構造を議論する準粒子干渉計測に取り組む。LEED, ARPES 測定結果と合わせてツイスト2層グラフェンのマイクロとマクロな構造と電子状態の相関を解明する。特に、ツイスト2層グラフェンの点欠陥に着目し、欠陥近傍における周期構造と電子状態の変調を原子スケールで解明することにより易動度向上を妨げる欠陥構造を特定し、ヘテロ数層グラフェン材料の高性能化・高機能化につなげる。

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- ・ T.Imori, A. Visikovskiy, H. Imamura, T. Miyamachi, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, K. Mase, K. Nakatsuji, S. Tanaka, and F. Komori, “Electronic structure of  $3^\circ$ -twisted bilayer graphene on 4H-SiC(0001)”, Phys. Rev. Mat. **5**, L051001 (2021).

#### <国際・国内会議>

- ・ 飯盛拓嗣, 今村均, 宮町俊生, 服部琢磨, 中辻寛, 北村未歩, 堀場弘司, 間瀬一彦, Visikovskiy Anton, 田中悟, 小森文夫, “大面積数度ツイストグラフェンの電子状態”, 日本物理学会 2021 年秋季大会, オンライン開催, 2021 年 9 月 20 日~23 日.
- ・ 今村 均, アントン ビシコフスキー, 飯盛 拓嗣, 宮町 俊生, 服部 琢磨, 中辻 寛, 北村 未歩, 堀場 弘司, 間瀬 一彦, 解良 聡, 小森 文夫, 田中 悟, 「非等価ドーブツイスト2層グラフェンの電子状態と構造緩和」, 10p-N306-2, 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 2021年9月10日(オンライン)。

#### <産業財産権>

該当なし



## 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  
熊谷啓・東北大学・多元物質科学研究所・助教  
関根剛志・東北大学大学院・工学研究科・修士2年  
森下直人・東北大学大学院・工学研究科・修士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

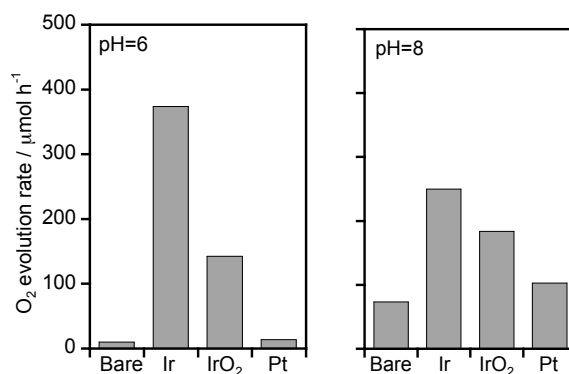
光触媒による水分解は、太陽光水素製造の候補技術として興味を持たれている。しかしながら、水分解光触媒の太陽光エネルギー変換効率はまだまだ低いレベルにとどまっております。水分解光触媒の実用化を実現するためには革新的な効率向上が求められている。水分解光触媒研究は新しい光触媒探索により発展してきたが、この10年程は新しい光触媒開発による目覚ましい発展は見られていない。新規光触媒開発が重要な研究課題であることに変わりはないものの、革新的な高機能化を実現する新しい手法・方法論の確立が重要である。本研究では、劇的な高活性化を目指して新規な光触媒修飾法の開発を行った。

### 2. 研究内容と成果

Z スキームと呼ばれる二段階励起型光触媒系では水素生成と酸素生成を二種類の光触媒が分担することで水分解が進行する。BiVO<sub>4</sub>は、Z スキーム系において酸素生成光触媒として機能する代表的な可視光応答型の光触媒であり、Z スキーム系では液固相法で合成されたミクロンサイズの粒子が一般的に使用される。本研究では、ボールミル処理による微粒化を検討し、粉碎に続くアニール処理によって高活性化することを見出した。同様の処理をTiO<sub>2</sub>に施しても活性の向上は見られなかった。一方、アニール処理によりBiVO<sub>4</sub>結晶表面が荒れ、再結合が促進されることも明らかにした。

また、SrTiO<sub>3</sub>:RhおよびBiVO<sub>4</sub>の組み合わせからなるZスキーム系の応答波長は520nmまでとなっており、太陽光の有効利用の観点からより長波長の光触媒によるZスキーム系構築が望まれている。我々はペロブスカイト型酸窒化物の酸素生成光触媒応用に着目し、La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>N (LSTTON) について検討を行った。その結果、IrO<sub>2</sub>など水の酸化を促進する助触媒担持よりも、金属Ir修飾が効果的であることを見出した。LSTTONの伝導帯下端の電位が約-0.16V<sub>RHE</sub>であることを考慮すると、励起電子による[Co(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> ( $E([\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}) = 0.31 \text{ V}_{\text{SHE}}$ ) や Fe<sup>3+</sup> ( $E^0(\text{Fe}^{3+/2+}) = 0.77 \text{ V}_{\text{SHE}}$ ) の還元は容易に進行すると思われるが、実際には励起電子はトラップに捕捉され還元力を失うため、[Co(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>や Fe<sup>3+</sup>の還元はほとんど進行しない。同様に、pH6の反応溶液ではAg<sup>+</sup>

( $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0.80 \text{ V}_{\text{SHE}}$ ) の還元も容易には進行しなかった。一方、pH を 8 に調整するとトラップ電子でも  $\text{Ag}^+$  の還元が進行するようになり、正孔による酸素生成反応が進行した (Fig. 1)。Ir を LSTTON に担持すると pH6 でも高い活性で反応が進行した。酸素生成のための助触媒である  $\text{IrO}_2$  を担持しても活性は向上したが、その活性は Ir 担持に比べて低かった。Ir と同様に励起電子を捕捉する効果がある Pt を担



**Fig. 1** Activity of LSTTON modified with cocatalysts for  $\text{O}_2$  evolution using  $\text{Ag}^+$ .

持しても顕著な活性の向上は見られず、Ir 担持による活性の向上が励起電子の捕捉によるものではないことは明らかである。Ir および  $\text{IrO}_2$  担持が活性に与える影響について次の様に考えられる。Ir を担持すると、Ir から電子が供給されトラップ準位に電子が充填され光励起電子は深いトラップ準位に捕捉されなくなることで実質的な還元力が向上する。 $\text{IrO}_2$  を担持した場合、 $\text{IrO}_2$  が光生成した正孔を積極的に捕捉するため光励起電子の寿命が長くなり、深いトラップに捕捉された電子は長くトラップに捕捉されたままとなる。結果としてトラップ準位が埋められる。その後で生成した励起電子は深いトラップには捕捉されないので還元力が向上する。このように、Ir 金属から光触媒への電子供与、 $\text{IrO}_2$  ではトラップ電子の長寿命化と、Ir と  $\text{IrO}_2$  では機構が異なるものの、深いトラップ準位が埋まることで励起電子の還元力が増大して活性が向上することを見出した。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

K. Okuno, H. Kumagai, J.J.M. Vequizo, K. Kato, M. Kobayashi, A. Yamakata, M. Kakihana, H. Kato, Influences of pulverization and annealing treatment on photocatalytic activity of  $\text{BiVO}_4$  for oxygen evolution, *Sustainable Energy Fuels*, accepted. DOI: 10.1039/D2SE00065BK.

<国際・国内会議>

- ・ 森下直人, 小林亮, 加藤康作, 山方啓, 熊谷啓, 加藤英樹, Z スキーム系の拡張に向けた酸窒化物光触媒への助触媒検討, 第 40 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, オンライン, 2021 年 7 月 16 日.
- ・ H. Kato, R. Aoyagi, N. Morishita, M. Kobayashi, H. Kumagai, Z-scheme photocatalytic water splitting using perovskite-type oxynitrides as oxygen-evolving photocatalysts, ICMaSS2021, Online, 2021 年 11 月 4~6 日.
- ・ H. Kumagai, R. Aoyagi, . Morishita, M. Kobayashi, K. Kato, A. Yamakata, H. Kato, Particulate Z-scheme water splitting system with perovskite oxynitride as a visible-light-responsive  $\text{O}_2$ -evolving photocatalyst, Pacificchem2021, Online, 2021 年 12 月 16~21 日.

別紙様式 2 - 2

## 白金系及び銅系ナノシートの AFM による表面状態観察

Observation of platinum-based and copper-based nanosheets using AFM

船津麻美・長岡技術科学大学・物質材料工学専攻・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、白金が多用されている。現在、広く利用されている白金粒子 (Pt/C) では、反応には、その表面のみが利用されており、普及させるためには、この電極触媒である Pt/C の量を減少させる必要があるとされている。申請者は、高比表面積を持つ二次元構造に注目しており、近年、白金族系や遷移金属含有酸化物系の材料を用いた新しいナノシート化に挑戦し、この問題に対応してきている。しかしながら、金属を直接的に二次元化することは非常に難しいため、新規に合成した酸化物、水酸化物系のナノシートに手を加えることにより、活性が高い材料を見出すことを目指している。併せて、ナノシートと他材料との複合化や機能化にも注目しており、本年度の申請における研究では、ベースとなるナノシートの表面観察及び物性評価のためのサンプル作製条件を目的とした。

### 2. 研究内容と成果

各種物性を評価するためには、ナノシートを広範囲に製膜しその上へ電極を作製する必要がある。これまで我々の研究室での実験においては局所的な AFM 観察等だけしかできなかったため広範囲 (数 mm~cm) 単位での製膜サンプルの状態観察等を実施することが非常に困難であった。そのため、長田研究室において、共焦点レーザー顕微鏡および AFM を利用させて頂くことにより広視野下でのサンプルの状態の観察が可能となった。今回検討した銅系ナノシートの広視野下での観察結果が図 1 であり、色のコントラストにより、これまで部分的にしかとらえられていなかった単層部分の広範囲における抽出に成功した。観察した単層部を目指し、物性評価をするための電極作製も進めた (図 2 参照)。今後は、これらのサンプルを利用し各種物性評価へ繋げる予定である。

#### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>なし

<国際・国内会議>なし

<産業財産権>なし



図1 広範囲観察結果

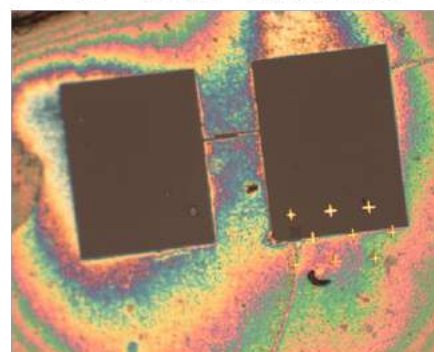


図2 電極作製イメージ

## 一次元遷移金属ダイカルコゲナイドの結晶構造解析

### Study on crystal structure of one-dimensional transition metal chalcogenides

鈴木 弘朗・岡山大学・大学院自然科学研究科・助教  
 林 靖彦・岡山大学・大学院自然科学研究科・教授  
 岸淵 美咲・岡山大学・大学院自然科学研究科・大学院生  
 山本 剛久・名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
 徳永 智春・名古屋大学・大学院工学研究科・助教

#### 1. 研究目的

機械的柔軟性に加え、優れた光学特性と半導体特性を併せ持った原子層物質材料である遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) は、新しい光操作自由度 (円偏光吸収・発光など) をもった光電子デバイスへの応用が期待されている。申請者らは最近、1次元構造を TMDC の合成に成功した。通常2次元シート構造をもつ TMDC が1次元構造になることによって、「量子サイズ効果による光電子特性 (発光・光吸収効率, 光電変換効率) の向上」が期待できる。さらに、「1次元閉じ込めによる新規物性開拓」の可能性がある。一方で、合成機構と結晶構造に関しては全く未知のままである。そこで本研究では一次元構造をもつ TMDC の合成機構解明と結晶構造の解析を目的に研究を行う。

#### 2. 研究内容と成果

TMDC の合成には、赤外線加熱装置付き CVD 装置を用いた。W 源として  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  水溶液を用い、成長基板上にスピコートで塗布した。硫黄源には有機硫黄蒸気を使用した。その結果、特定の合成条件において  $\text{W}_x\text{O}_y$  ナノワイヤー構造が多量に生成されることが明らかになった。

このナノワイヤーには、単層  $\text{WS}_2$  の典型的なラマンピークとフォトルミネッセンスピークが観測された。 $\text{WS}_2$  と  $\text{W}_x\text{O}_y$  ナノワイヤーのヘテロ構造を調べるために、断面走査透過電子顕微鏡 (STEM) 測定を行った。高分解能明視野 STEM

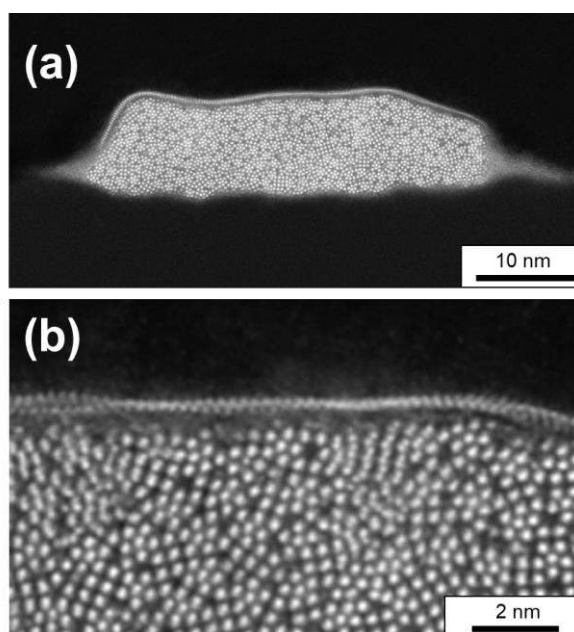


図 1:  $\text{WS}_2/\text{W}_x\text{O}_y$  ナノワイヤーのヘテロ構造の HAADF-STEM 像。

(BF-STEM) と高角度環状暗視野 STEM (HAADF-STEM) (図 1) により, 試料断面を測定した. BF-STEM および HAADF-STEM 像では,  $W_xO_y$  の短距離秩序構造が明らかになった. 不規則な結晶構造は,  $Na_2WO_4$  原料の Na 原子が  $W_xO_y$  の格子に取り込まれ,  $W_xO_y$  の格子が変形したためと考えられる. 表面上部には原子レベルの薄い層が形成されており, これは単層の  $WS_2$  ナノリボンであると考えられる.  $WS_2$  の 3 原子層が観測された. これらから,  $W_xO_y$  ナノワイヤー上に合成された, 単層  $WS_2$  ナノリボン構造を明らかにした.

上記の一次元 TMDC の研究に加え, 一次元ナノカーボン材料のカーボンナノチューブ (CNT) 上にヘテロ成長した, 二次元材料の構造解析を共同で行った. その結果, CNT を束ねたバルク構造に対して, ヘテロ成長した際の内部構造を明らかにした.

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

1. **H. Suzuki**, M. Kishibuchi, K. Shimogami, M. Maetani, K. Nasu, T. Nakagawa, Y. Tanaka, H. Inoue, and Y. Hayashi, “Memristive Behavior in One-Dimensional Hexagonal Boron Nitride/Carbon Nanotube Heterostructure Assemblies” *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**, 3555 (2021).

### <国際・国内会議>

1. Hiroo Suzuki, Misaki Kishibuchi, Liu Zheng, Yasumitsu Miyata, Yasuhiko Hayashi, One-dimensional  $WS_2$  growth by salt-assisted chemical vapor deposition, The 21<sup>st</sup> International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, Rice University (オンライン), 2021 年 6 月 6 日～11 日.
2. Misaki Kishibuchi, Kyohei Nasu, Mitsuaki Maetani, Yuichiro Tanaka, Yasuhiko Hayashi, Hiroo Suzuki, Study on origin of memristive behavior in hBN-grown CNT assemblies, The 21<sup>st</sup> International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, Rice University (オンライン), 2021 年 6 月 6 日～11 日.
3. 岸淵美咲, 那須郷平, 前谷光顕, 田中佑一郎, 林靖彦, 鈴木弘朗, カーボンナノチューブ構造体へのボロンナイトライド直接合成とヘテロ界面に由来するメモリスティブな電気特性, 2021 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部合同学術講演会, オンライン, 2021 年 7 月 31 日.

## 別紙様式2-2

**透明断熱シートの開発に向けた中空ナノ粒子の精密合成と集積**

Precise preparation and assembly of hollow nanoparticles for development of transparent insulation sheet

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**

本研究課題では透明断熱シートの開発に向けて中空シリカナノ粒子に着目し、熱伝導性の制御を可能にすることが期待される中空ナノ粒子の精密構造制御と規則集積を行なった。中空シリカナノ粒子は透明性を保持しつつも、内部空間とシェルによるフォノン散乱により様々な多孔質材料の中でも極めて高い断熱性能を示すことが知られている。これまでに様々な中空シリカナノ粒子の合成が報告されているが、規則配列する材料はごく僅かな報告に限られており、数十 nm の中空ナノ粒子を規則配列の精密合成は未だに挑戦的な課題である。本研究では、規則配列可能な中空ナノ粒子自体の合成を発展させ、メソ構造や組成の自在な制御可能にする基盤技術の創出を目指した。

**2. 研究内容と成果****研究成果 1: 非架橋型シロキサンシェルを利用した中空粒子の合成**

シリカナノ粒子の分散液に対してオクチルトリエトキシシランを添加することで、単分散中空粒子の合成に成功

空隙率や集積構造などの要素が熱伝導率に与える影響を

明らかにするためには、配列や表面環境の制御された中空

ナノ粒子の獲得が必要不可欠である。これまでに我々は単

分散のデンスシリカナノ粒子に対して有機架橋型アルコ

キシシランを添加することで、粒径約 30 nm かつ内径 15

nm の標準偏差 2nm 程度の単分散中空粒子がワンポット

で得られることを明らかにした。本年度は本手法を用い

て、更に多様な表面環境を有する中空粒子の合成を達成するために、非架橋型有機アル

コキシシランを用いた中空粒子の合成法開発に着手した。非架橋型有機アルコキシシラ

ンは架橋型アルコキシシランと比して極めて多くの種類の官能基を付与した試薬が市

販されており、合成法を確立出来れば中空粒子の応用には極めて有用である。今回は、

フェニルトリエトキシシランやメチルトリエトキシシランなど汎用的な試薬での中空

粒子の獲得を狙ったものの、コアシェル型粒子が得られてしまい、中空粒子はほとん

どのケースで得られなかった。一方で、オクチルトリエトキシシランを利用した場合のみ、

架橋型有機アルコキシシランを利用した時と同様に中空粒子の形成が確認された。今後、

中空粒子形成のために必要なキーファクターを明らかにし、本手法の汎用化を狙う。

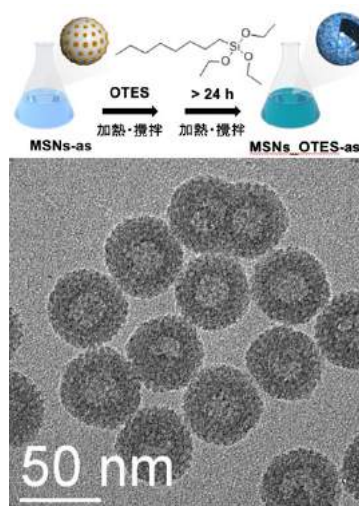


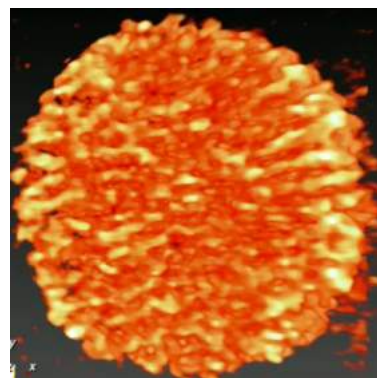
Fig. 1 オクチル基を有する中空粒子の TEM

## 研究成果 2 :メソポーラスシリカ粒子の細孔構造評価

メソポーラスシリカ中空粒子の前駆物質となるメソポーラスシリカナノ粒子の構造を電子線トモグラフィーにより評価した。



中空粒子の断熱性能のさらなる向上には、シェル部分へのメソ細孔の導入が有効と予想される。昨年度は、単分散中空粒子の合成時の pH や温度を制御することで、シェル部分にメソ細孔を導入することに成功した。しかし、



このメソ細孔はランダムな構造をしており、正確なメソ構造の評価には至っていなかった。最終的な断熱性能な

Fig. 2 電子線トモグラフィーにより評価したメソポーラスシリカの断面図

どの評価には、細孔構造の精密な理解が必要不可欠である。本年度はこの中空粒子の細孔構造を解析するべく、TEM 観察による詳細な評価を狙った。初期的検討として、前駆物質のメソポーラスシリカの構造を解析するべく、電子線トモグラフィーによる評価を行ったところ、直径数 nm のオープンポアが連続したネットワークを形成していることが確認できた。今後、実際のメソポーラスシリカ中空ナノ粒子に対して本手法を適応することで、細孔構造の正確な評価ができると期待される。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ T. Watanabe, E. Yamamoto, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Jpn., Preparation of Colloidal Monodisperse Hollow Organosiloxane-Based Nanoparticles with a Double Mesoporous Shell, 94, 1602-1608 (2021).

<国際・国内会議>

・該当なし

<産業財産権>

・該当なし

## 環境調和型表面処理技術によるチタン材料の表面高機能化

### Surface Functionalization of Titanium Materials

#### 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  
 陳 雪雯・名古屋工業大学・物理工学専攻材料機能分野・博士1年  
 河合 光・名古屋工業大学・物理工学専攻材料機能分野・修士2年  
 劉 珈成・名古屋工業大学・物理工学専攻材料機能分野・修士2年  
 日野聖人・名古屋工業大学・物理工学専攻材料機能分野・修士1年  
 乗松陽太・名古屋工業大学・物理工学専攻材料機能分野・修士1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

チタン(Ti)材料は軽量且つ高強度であり、優れた耐食性、耐熱性と生体適合性などを持つため、航空機部品、機械部品、医療機器、電池材料など幅広く応用されている。また、チタンの化合物として、酸化チタンは光触媒や太陽電池、窒化チタンと炭化チタンは超合金などにも利用されている。しかし、チタン材料は加工性が乏しく、特に表面処理にはフッ化水素酸やフッ化物などの劇物を利用するのが一般的である。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（アノード酸化、電気めっき、液相析出など）を活用し、チタン材料の表面高機能化（次世代高安全性リチウムイオン電池、自己潤滑性機械部品、超硬質耐熱合金膜、可視光応答光触媒・光電材料、生体適合材料など）のために、様々の新規なナノ材料を創製することを目的とする

### 2. 研究内容と成果

#### 2.1 TiO<sub>2</sub>-TiN/Sn(Mo)系複合膜の作製と LIB 負極としての充放電特性評価

(担当：名古屋工業大学)

Fig.1a に示すように、Li<sup>+</sup>および各種有機添加剤を含む各種硝酸系電解液を用い、スマートアノード酸化法により Ti 箔上に細孔直径φ30-80 nm を持つ、導電性ナノポーラス TiO<sub>2</sub>-TiN 系複合皮膜を作製した。

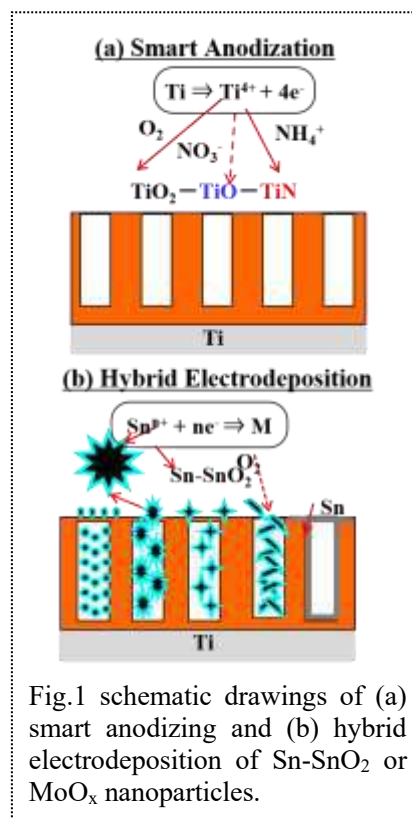


Fig.1 schematic drawings of (a) smart anodizing and (b) hybrid electrodeposition of Sn-SnO<sub>2</sub> or MoO<sub>x</sub> nanoparticles.

また、Fig1.b に示すように、スズまたはモリブデンイオンを含む酸性電解液中に上述のアノード酸化試料を浸漬し、ハイブリッド電析法によりその複合皮膜の細孔内および膜上に Sn 系または Mo 系複合めっき膜を電析し、各種複合膜を作製した。

また、XPS および GD-OES 測定により、Sn 系物質は Sn-SnO<sub>2</sub>、Mo 系物質は MoO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>-Mo<sub>2</sub>N であることが判明された。さらに、充放電試験により、単独の TiO<sub>2</sub>-TiN 皮膜と比べて、Ti/Sn 系複合膜は 7 倍ほど、Ti/Mo 系複合膜は 5 倍ほどの高い容量を示し、優れたサイクル安定性を持つことも確認された。

さらに、Ti アノード酸化方法を工夫して、高導電性且つ大容量の多孔質 TiO<sub>2</sub>-TiO-TiN 皮膜、TiO<sub>2</sub>-TiN/Ni-W 超硬質合金膜および TiO<sub>2</sub>-TiN/MoS<sub>2</sub> 複合膜も作製することができた。

## 2.2 液析法による様々なナノシート状の固体電解質分散液の合成

(担当：名古屋大学)

今年度には、コロナの影響で複合膜の作製や XPS 測手はできませんでしたが、電気化学測定セルをご購入いただき、それを特性評価に利用しました。今後とも様々な電気化学測定に活用させていただきます。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Xuewen Chen, Song-Zhu Kure-Chu\*, Takashi Matsubara, Takehiko Hihara, Masazumi Okido, Hitoshi Yashiro, “Tailored Fabrication and Electrochemical Performance of TiO<sub>2</sub>-TiN/Sn-SnO<sub>2</sub> Composite Films on Ti for LIB Anodes with High Capacity and Excellent Conductivity”, *Advanced Materials* へ投稿中
- Song-Zhu Kure-Chu\*, Hikaru Kaai, Xuewen Chen, Yukihiisa Moriguchi, Takashi Matsubara, Masazumi Okido, Hitoshi Yashiro, “Facile Fabrication and Characteristics of TiO<sub>2</sub>-TiN/MoO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>-Mo<sub>2</sub>N Composite Films on Ti for LIB Anode Materials with High Safety and Large Capacity”, *Advanced Functional Materials* へ投稿準備中.
- Xuewen Chen, Song-Zhu Kure-Chu\*, Takashi Matsubara, Takehiko Hihara, Minoru Osada, Hitoshi Yashiro, “Conductivity Improvement and Capacity Enhancement of Nanoporous TiO<sub>2</sub>-TiO-TiN Composite Films on Ti as High-safety LIB Anodes ”, *Journal of Power Sources* へ投稿準備中

<国際・国内会議>

- 陳 雪雯、吳 松竹、松原 孝至、日原 彦岳、八代 仁、長田 実、「高安全性 LIB 負極に向けたナノポーラス TiO<sub>2</sub>-TiO-TiN 複合皮膜の導電性改善と容量向上」、第 62 回電池討論会（横浜市ペシフィコ横浜・ノース） 2021 年 11 月 30 日～ 12 月 2 日

<産業財産権>

- 出願状況、取得状況：なし。

別紙様式 2 - 2

## 積極的欠陥導入による光触媒高性能化の検討

Aggressive defect introduction for the realization of high performance photocatalysts

吉田寿雄・京都大学・人間・環境学研究科・教授  
 吉田朋子・大阪市立大学・複合先端研究機構・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

酸化ガリウムの CO<sub>2</sub>還元 CO 生成光触媒反応においては, 823 K で焼成したものがその上下 50~100°C差で焼成したものより顕著に活性が高い<sup>1)</sup>. 823 K で焼成した酸化ガリウムはβとγの混相で結晶性は高くなく, 多くの欠陥を含んで CO<sub>2</sub>還元活性に寄与していると推察されているが, どのような欠陥が関与しているのか不明である. 本研究では極低温 ESR 法を用いて焼成温度の異なる 4つの酸化ガリウム中の常磁性種を観測し, CO 生成機構を考察したので報告する.

### 2. 研究内容と成果

773, 823, 873, 923 K で焼成した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ca. 300 μg), NaHCO<sub>3</sub>水溶液(1 M, 26 μL), CO<sub>2</sub> (6.3 mM)を内径 3 mm の ESR 測定用石英チューブに封緘し, 20 K にて光照射 (超高压水銀灯) と ESR 測定を行った.

図 1 に Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみの光照射前後での ESR スペクトルを示した. 773 K 焼成のもの (γ > β 混相) は, 光照射前から常磁性種が存在する (R773). 光照射すると g=2.015 付近に別の小さなピークが現れるが, これは 923 K 焼成試料 (ほぼβ相) の光照射後に現れる常磁性種(R923-1)と同じであり, 200 K まで昇温すると消失した. 923 K 焼成試料の R923-1 のピークも 200 K に昇温するとほぼ消失し, ブロードな R923-2 のピークのみが残った. 873 K 焼成試料 (β > γ 混相) は弱い強度のピーク (R873) しか観測されず, 光照射をしてもわずかに強度が増加するのみであった. 823 K 焼成試料 (β・γ混相) では, 光照射前より R773 と R873 が共存し, 光を照射すると R923-1,2 も生成した. 200 K まで昇温すると R923-1 が消失し, 室温まで昇温すると R923-2 も消失した. R873 のピークは光照射後に数倍ピーク強度が増し, 室温に昇温して 16 h 経過後もそのピーク強度は変わらなかった. これらの結果より, 823 K 焼成試料だけが, 4種類の常磁性種をもつことがわかった.

1) M. Akatsuka, Y. Kawaguchi, R. Itoh, A. Ozawa, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, *Appl. Catal. B*, **262**, 118247 (2020)

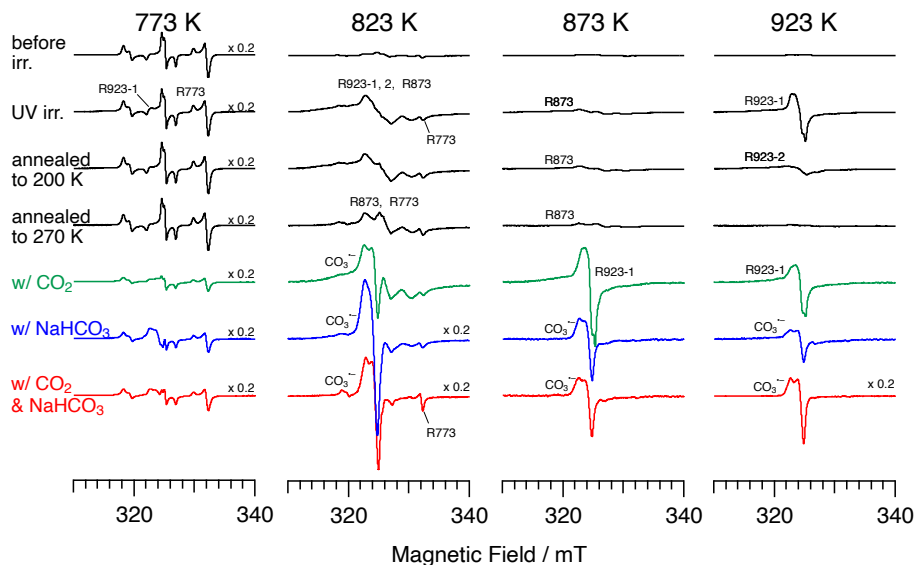


図 1 773~923 K で焼成した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の ESR スペクトル. 黒:  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  のみを照射後に昇温; 緑:  $\text{CO}_2$  存在下照射; 青: 1 M  $\text{NaHCO}_3$  水溶液存在下照射; 赤:  $\text{CO}_2$  と 1 M  $\text{NaHCO}_3$  水溶液共存下で照射. 全て照射並びに ESR 測定は 20 K で行った.

$\text{CO}_2$  のみを導入して照射した場合, 873, 923 K 試料では R923-1 のピークのみが現れたのに対し, 823 K 焼成試料では  $\text{CO}_3^-$  の生成が確認された.

1 M  $\text{NaHCO}_3$  水溶液のみを導入して照射すると, どの試料でも  $\text{CO}_3^-$  の生成が確認できたが, 823 K 焼成試料でその生成量は他の試料の 2~5 倍多かった.

$\text{CO}_2$  と 1 M  $\text{NaHCO}_3$  水溶液が共存する場合は, 823 K 焼成試料において  $\text{CO}_3^-$  の生成量が最大となった.

$\text{NaHCO}_3$  存在下で照射すると,  $\text{HCO}_3^-$  が一電子酸化されて  $\text{CO}_3^-$  を生成するため,  $\text{NaHCO}_3$  は  $\text{CO}_2$  還元反応における電子源になっていると推察される.

823 K 焼成試料は 4 種類もの常磁性種捕捉サイトがあるために, 照射時のホールと電子の再結合を他の試料より抑制していると考えられる. また, 同試料は  $\text{NaHCO}_3$  を効率よく酸化して還元の電子源とし,  $\text{CO}_2$  は照射した際に生成した酸化ガリウムの格子酸素のホールに吸着して  $\text{CO}_3^-$  となったと考えられ, それによって効率よく吸着  $\text{CO}_2$  を還元し, 他の焼成温度の触媒より特異的に CO 生成反応活性が高いことが示唆される.

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 熊谷 純・赤柄誠人・山本宗昭・吉田朋子, 極低温 ESR 法を用いた  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光触媒の  $\text{CO}_2$  還元 CO 生成反応の考察, 第 128 回触媒討論会, オンライン, 2021 年 9 月 15 日 ~17 日.

別紙様式 2 - 2

## 希土類元素を含む層状複水酸化物による 有害陰イオン吸着と発光による定量・定性分析

Quantitative and qualitative analysis by harmful anion adsorption with luminescence  
by layered double hydroxides containing rare earth elements

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

鷹尾 宗明・島根大学・大学院自然科学研究科・博士前期課程 2 年

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

層状複水酸化物は  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^n^-)_{x/n} \cdot mH_2O]$  ( $M^{2+}$ : 2 価の金属カチオン,  $M^{3+}$ : 3 価の金属カチオン,  $A^{n-}$ :  $n$  価のアニオン種,  $x = 1/5 \sim 1/3$ ,  $m$ : 水和水分子の数, LDH と略す) で表せるアニオン交換性の結晶性化合物である。また, LDH は金属カチオンの組成に依存して特異な性質を示すことが知られているため, 環境, 医療, 電池など様々な分野で注目されている。無機発光材料の一つとして, 発光性希土類金属カチオンをドーピングした LDH (略称: RELDH) の合成と発光特性に関する研究が複数の研究グループから報告されている[1]。最近, 我々は TbLED の発光特性が RELDH の層間に取り込まれたアニオン種に依存することを報告した [2]。しかし, この RE-LDH の発光変化挙動がどのようなメカニズムで起こるのかについてはまだ不明である。そこで本研究では, RELDH の発光変化挙動のメカニズムを明らかにするために, 様々なアニオン種を導入した RELDH の結晶構造と発光特性について調べた。

### 2. 研究内容と成果

反応溶液 ( $[Mg^{2+}] : [Al^{3+}] : [Tb^{3+}] : [hexamethylenetetramine] = 100 : 49.5 : 0.5 : 175$  mmol/L) を  $140^\circ C$  で 24 時間の水熱処理により, 炭酸アニオンを有する  $TbLDH(CO_3^{2-}-TbLDH)$  を合成した。塩素アニオンを有する  $TbLDH (Cl^- - TbLDH)$  は  $CO_3^{2-}-TbLDH$  を NaCl-酢酸緩衝液法で脱炭酸して合成した [3]。これら  $TbLDHs$  について, XRD, FT-IR, 拡散反射分光法, フォトルミネッセンス (PL) 分光法および ESR によってそれらの特性を評価した。

図 1 に  $CO_3^{2-}$ -と  $Cl^-$ - $TbLDH$  粉末の PL スペクトルを示した。 $CO_3^{2-}-TbLDH$  の PL 強度は,  $Cl^-$ -

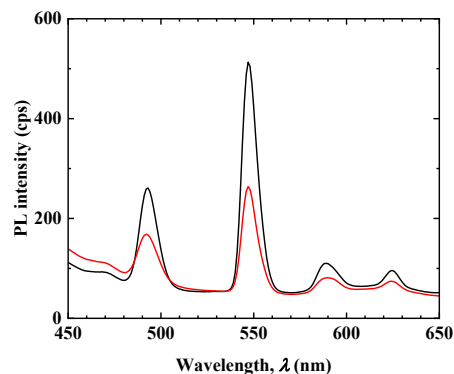


図 1  $CO_3^{2-}$ - $TbLDH$  (黒) と  $Cl^-$ - $TbLDH$  の PL スペクトル



TbLDH の強度より高い。我々の以前の論文では、Cl<sup>-</sup>-LDH の塩化物アニオンと水和水は、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDH の炭酸アニオンと水和水よりも高い移動度を持つことが示されている [4]。したがって、アニオン種や水和水分子の移動度の違いが、TbLDH の PL 挙動の違いの原因の1つであると考えられる。

図 2 に 7 K で測定した CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-と Cl<sup>-</sup>-LDH 粉末(黒) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-と Cl<sup>-</sup>-TbLDH 粉末(赤) の ESR スペクトルを示した。Tb<sup>3+</sup>の ESR シグ

ナル ( $g = 100 \sim 10$ )は TbLDH に取り込まれたアニオン種によってわずかに影響を受けることがわかる。試料が紫外光照射されると、Cl<sup>-</sup>-LDH と Cl<sup>-</sup>-TbLDH では  $g \approx 2.0$  に鋭い吸収線が現れた。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDH と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-TbLDH ではその信号は小さかった。このシグナルは 80 K 以上では観測されないことから、紫外光照射で励起された電子が水和水に水和した捕捉電子であると考えられる。層間アニオン種の違いによる励起電子のわずかな安定性の差が、発光挙動に大きな影響を与えている可能性も示唆された。

## References

- [1] For example: (a) Z. Chang, et al., J. Phys. Chem. Solid 67, 1054-1057 (2006). (b) X. Wang, et al., Appl. Clay Sci. 150, 184-191 (2017).
- [2] M. Takao, et al., The 4<sup>th</sup> Asian Clay Conference (ACC2020) (2020).
- [3] N. Iyi and T. Sasaki, J. Colloid Interface Sci. 322, 237-245 (2008).
- [4] (a) R. Sasai, et al., Chem. Lett. 42, 1285-1287 (2013). (b) R. Sasai, et al., Inorg. Chem. 58, 10928-10935 (2019).

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Ryo SASAI, Takuya FUJIMURA, Muneaki TAKAO, and Jun KUMAGAI<sup>2</sup>, Tb<sup>3+</sup>-Doped Layered Double Hydroxide with Luminescent Properties Depending on Interlayer Anion Species, ICMaSS2021, オンライン, 2021年11月4日~6日.

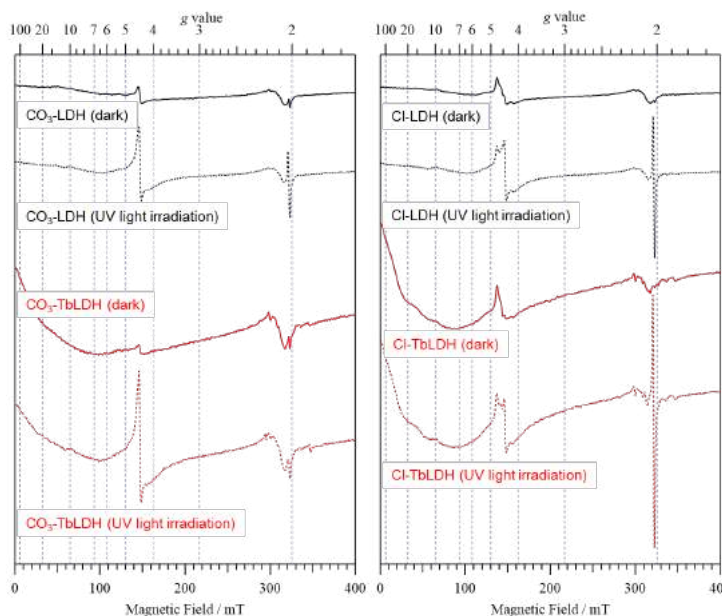


図2 7 K で測定した CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-と Cl<sup>-</sup>-LDH 粉末 (黒) 及び CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-と Cl<sup>-</sup>-TbLDH 粉末 (赤) の ESR スペクトル。

## 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・東京大学・物性研究所・教授

水口将輝・名古屋大学・未来材料・システム研究所・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. 研究目的な

水素吸蔵金属として知られるパラジウム(Pd)は、その優れた触媒機能により水素貯蔵材としての利用のみならず、CO<sub>2</sub>を排出しない次世代の燃料電池の電極触媒や高効率ガスセンサーとしてのデバイス開発が期待されており、基礎・応用の両面から近年精力的に研究が行われている。Pdを用いた水素吸蔵材料には水素吸蔵効率やコストの面から実用上、他の金属元素との合金が用いられており、中でもCuとの合金化により作製したPdCu合金において水素特性の向上が期待されている。水素吸蔵効率を評価するために、PdCu表面における水素の解離吸着やバルク内部への拡散・吸蔵のプロセスを明らかにする必要がある、表面科学的な手法が主に用いられてきた。しかし、PdCu合金の組成の違いに起因する格子歪と表面電子状態の変調が表面への吸着確率に及ぼす影響については明らかになっていない。さらに、従来研究では試料の平均的な情報を議論するマクロ構造・物性評価手法によってPdの水素特性が主に調べられており、PdCu合金表面の点欠陥や原子ステップと水素吸蔵特性の相関等、ミクロな視点に基づいた研究はほとんど行われてこなかった。

そこで、本研究では水素吸着・吸蔵のメカニズムの知見を得るのに適しているPd単体薄膜を作製し、その局所構造と電子物性を走査トンネル顕微鏡(STM)による原子分解能での構造観察および分光測定により明らかにする。そして、Pd薄膜の表面・界面電子状態、特に膜厚によって変調する量子井戸状態と水素吸着・吸蔵に伴う変化を調べ、より良い水素吸蔵材料設計の指針を提供することを目的とする。

### 2. 研究内容と成果な

高精度な局所構造解析・電子状態分析を行うため、本研究で使用するOmicron社製の極低温STM装置の整備に取り組んだ。まず、トンネル電流・電圧ケーブル周りを改造し、電流信号の増幅に必要な電流アンプをFEMTO社製の低ノイズ電流アンプを接続できるようにした。この改造によって従来使用していた電流アンプよりも広範囲での利得・帯域の選択ができ、高精度なSTM観察を行えるようにした。測定内容(構造観察・分光測定)によって3種類の電流アンプ(DLPCA-200, LCA-1K-5G, LCA-10K-500M)を使い分け

て研究を進める。次に、STM 装置の振動レベルを低減させるため、①パッシブ除振システムの再調整および②STM を固定する定盤（高剛性）と荷重分散板を最適化した。また、昨今のコロナ禍の状況を鑑み、VNC (Virtual Network Computing)を利用した STM 測定システムのリモートコントロールの導入に取り組んだ。今後、試料作製班と測定班を分けて実験を進めるなど、少人数での研究遂行が可能となる。

STM 装置および測定環境の整備と並行して、Pd 薄膜の低速電子回折(LEED)および角度分解光電子分光(ARPES)測定を行い、そのマクロ構造・電子状態評価を行った。まず、Cu(001)清浄表面に 0.5-7 原子層の Pd 薄膜を室温成長させ、LEED 観察により Pd 薄膜の表面構造の膜厚依存性を調べた。結果、先行研究同様 0.5 原子層では  $c(2 \times 2)$  構造、1.0 原子層では  $p(2 \times 2)p4g$  構造が観測された。これらの試料の ARPES 測定を行い M 点付近のフェルミ準位直下に表面状態が観測された。理論計算との比較から観測された LEED 像および表面状態は基板 Cu 原子の偏析に起因する PdCu 表面合金の形成に由来すると考えられる。一方、7 原子層蒸着後、600 K での加熱処理を行った Pd 薄膜は新たな  $c(2 \times 2)$  構造を示し、電子状態も先行研究で報告されているバンド分散とは異なることがわかった。

今後は膜厚 7 原子層近傍の Pd 薄膜に着目し、STM 観察を行う。この膜厚での Pd 薄膜は表面垂直方向に電子が閉じ込められて量子井戸状態を形成し、その結果として表面電子状態に膜厚依存性が現れることが報告されている。そこで、STM による原子スケール構造観察に加えて分光測定に取り組み、表面電子状態を高空間分解能・高エネルギー分解能で検出して量子井戸状態の詳細を明らかにする。上記の STM 観察を水素雰囲気下に曝した Pd 薄膜で行い、水素吸着にともなう量子井戸状態の変化を明らかにする。さらに、昇温脱離分析の結果も併せて量子井戸状態と水素吸蔵量の相関を調べる。

## 【研究成果の公表状況】な

<原著論文>

該当なし

<国際・国内会議>

- ・ K. Nagatomo, N. Morii, K. Takemura, T. Iimori, F. Komori, H. Hirayama and K. Nakatsuji, “Electronic structure of PdCu surface alloy”, ALC’21, オンライン開催, 2021 年 10 月 19 日～20 日 (ポスター発表) .
- ・ 永友慶, 森井七生, 飯盛拓嗣, 小森文夫, 平山博之, 中辻寛, “PdCu 表面合金層の電子構造”, 日本表面真空学会 2021 年学術講演会, オンライン開催, 2021 年 11 月 3 日～5 日 (口頭発表) .
- ・ 永友慶, 森井七生, 飯盛拓嗣, 小森文夫, 平山博之, 中辻寛, “PdCu 表面合金層の電子構造と水素曝露が及ぼす影響”, 日本物理学会 2022 年次大会, オンライン開催, 2022 年 3 月 15 日～19 日 (口頭発表予定) .

<産業財産権>

該当なし

## 高温・高圧下の窒化反応を利用した新規酸窒化物光触媒材料の探索 Search for Novel Oxynitride Photocatalysts via Nitridation Reaction under High Temperature and High Pressure

植田紘一郎・学習院大学・理学部化学科・助教

稲熊宜之・学習院大学・理学部化学科・教授

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

光触媒反応と太陽光を利用した水素製造は、化石燃料を消費することなくクリーンな水素を作り出せるため、実用化が期待されている。特に太陽光中の可視光を吸収して光触媒反応に利用できる酸化物や酸窒化物は、水素製造のための光触媒材料として注目されている。酸窒化物は、最大で 700nm 程度の可視光を吸収できることから、実用化に際して有力な物質群であるといえ、高効率に水を分解可能な光触媒材料の発見が望まれている。ただし、常圧における酸窒化物合成の研究は世界中でおこなわれており、比較的成熟した研究分野であることから新規物質の発見は困難を極める。

そこで本申請課題では、高温・高圧下の窒化反応を利用して新規酸窒化物の合成を目指した。固相反応法または溶液法で調製した酸化物前駆体と、金属窒化物、あるいは有機物の固体窒素源の混合粉末を高温・高圧処理して新規物質の合成を試みたが、新規物質の発見には至らなかった。その一方で、常圧で合成したバデライト型の TaON について高温・高圧処理を施したところ、混相ではあるものの、新規相が 2 種類得られた。酸窒化物の高温高圧相転移に関する研究例は少なく、高圧相を常圧で安定化させた例も数少ない。本研究課題で得られた結果について述べる。

### 2. 研究内容と成果

固体窒素源を用いた高温・高圧下での酸窒化物合成を検討したが、新規物質は得られなかった。一方で、バデライト構造をもつ TaON について 3~7 GPa、1000~1400°C の条件で高温・高圧処理したところ、2 種類の高圧相とバデライト相との混相が得られた。図 1 に、原料に用いた TaON (バデライト) と、原料を 7 GPa の加圧下で 1200~1400°C の範囲で焼成した TaON の XRD 回折図を示す。1200°C の焼成で得られた高圧相は、31° 付近に回折線が現れた。この新規高圧相は、回折線の数が少ないため正確には判断でき

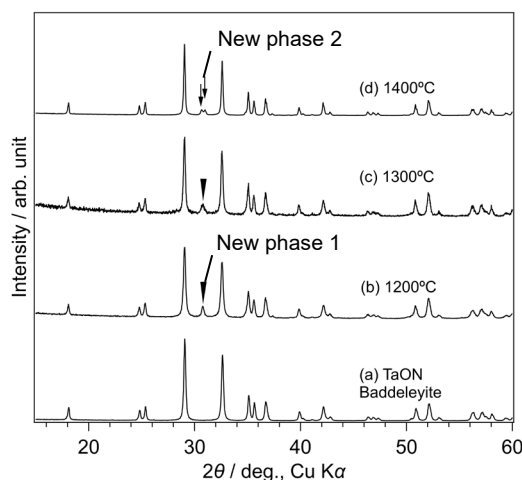


図 1 常圧で合成した (a) TaON と 7 GPa で (b) 1200°C、(c) 1300°C、(d) 1400°C 焼成した TaON の XRD パターン

ないが、対称性の観点から  $\text{CaF}_2$  構造に帰属できると考えられる。1300°Cで焼成した TaON は 1200°C焼成時と比較して 31° 付近の回折線がブロードニングしていた。焼成温度を上げたにも関わらず、回折線がブロードニングしていたことから、さらなる新規相の生成が予想されたため、1400°Cでの焼成を検討した。1400°C焼成では、31° 付近の回折線が2本に分離しており、どちらも元の回折線と一致しなかったことから、2つ目の新規相が得られたと考えられる。今後は結晶構造の解析に向けて相純度の向上を検討する。具体的には、試料回収時の徐冷速度を速め、高温高压相の急速凍結を予定している。単相で回収できた試料については放射光 X 線を利用した結晶構造解析をおこなう。その後、ドーパントの検討等をおこない、常圧下での安定化と光触媒特性の評価を目指す。

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- ・なし
- ・上記の高压相（2種類）について、単相合成、結晶構造解析をおこなった後に投稿予定

#### <国際・国内会議>

- ・なし

#### <産業財産権>

- ・なし

## 酸窒化物を用いた新規 f-f 発光型蛍光体の物質探索

Exploration of novel oxynitride-based 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

Ca 系ペロブスカイト酸化物は、 $\text{Pr}^{3+}$ 等の希土類イオンを賦活することで 4f 準位間の電子遷移に起因するシャープな f-f 発光を示す<sup>1)</sup>。この励起発光機構は、ホスト物質のバンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) に強く依存する。よって f-f 発光を白色 LED に使用する場合、ホスト物質の  $E_g$  は最大励起波長に対応するように近紫外～青色光領域に制御する必要がある。しかしながら、ペロブスカイト酸化物の多くは紫外線以上のエネルギーに対応する  $E_g$  を有し、近紫外～青色光に対応する  $E_g$  を有するペロブスカイト酸化物はほとんど見られない。一方、ペロブスカイト型酸窒化物は、酸素の 2p 軌道に由来する価電子帯の上端に窒素の 2p 軌道が重なることで  $E_g$  の狭帯が生じ<sup>2)</sup>、緑色～赤色領域の光に対応する  $E_g$  を有する。以上のことから、同じペロブスカイト型構造を有する酸化物 ( $\text{Ca}(\text{Ta}_{1/2}\text{Lu}_{1/2})\text{O}_3$ ) と酸窒化物 ( $\text{CaTaO}_2\text{N}$ ) の固溶体を形成することで、ホスト物質の  $E_g$  を近紫外～青色光領域の間で制御でき、近紫外光または青色光励起による f-f 発光の発現が可能になる。本研究では、 $\text{Pr}^{3+}$ を賦活したペロブスカイト酸化物-酸窒化物固溶体  $\text{Ca}_2\text{Ta}_{2-x}\text{Lu}_x\text{O}_{4+2x}\text{N}_{2-2x}$  に着目し、アモルファス金属錯体法およびアンモニア窒化処理による試料作製、 $E_g$  制御ならびに  $E_g$  と発光特性との関係について検討する。

### 2. 研究内容と成果

#### ①実験方法

すべての試料の前駆体合成は、アモルファス金属錯体法を用いて行った。まず原料の  $\text{TaCl}_5$  をメタノールに溶解後、蒸留水、 $\text{NH}_3$  溶液を加えて乳白色の物質を得た。次に純水によるデカンテーションを複数回繰り返して、吸引ろ過により沈殿に付着したメタノール、アンモニア、塩素分を洗浄した。そして得た乳白色の沈殿に、乳酸、過酸化水素、アンモニアの混合溶液の中に加えて  $120^\circ\text{C}$  で加熱攪拌させながら溶解し、透明な水溶性乳酸 Ta 錯体を得た。続いて、ビーカーに  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  粉末を入れ、濃硝酸を使って溶解した。そして、先に合成した水溶性 Ta 錯体、ならびにリンゴ酸、 $\text{CaCO}_3$ 、硝酸  $\text{Pr}^{3+}$  水溶液を加えていき、 $120^\circ\text{C}$  で加熱攪拌しながら水溶液のゲル化を行った。得られた金属錯体ゲルを大気雰囲気中で  $700^\circ\text{C}$ 、12 時間で焼成することで前駆体粉末とした。その後、前駆体粉末をアンモニア雰囲気下で  $1000^\circ\text{C}$ 、5 時間焼成し、最終生成物とした。また  $\text{CaTa}_{1/2}\text{Lu}_{1/2}\text{O}_3$  の試料は  $1000^\circ\text{C}$ 、5 時間での大気焼成も行った。なお、発光イオンの  $\text{Pr}^{3+}$  濃度は Ca 濃度に対して 0.2% で固定した。得られた試料は、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、拡散反射スペクトル (UV-Vis) 測定、蛍光光度 (PL) 測定により評価した。

#### ②結果と考察

Fig. 1(a) に Lu 濃度 (x) を 0.00~1.00 まで系統的に変化させた試料の XRD パターンを示す。x=0.00 の試料では  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  のピークが、また x=0.25~1.00 の試料では  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  のピークがそれぞれ確認できるものの、いずれの試料ともペロブスカイト相が主相であることを確認した。また、Fig. 1(b) に示すように、x の値の増加に伴い、ピークの低角度側シフトを確認した。これは x の変化に伴い、 $\text{Ta}^{5+}$  に比べてイオン半径の大きい  $\text{Lu}^{3+}$  の濃度の増加により<sup>3)</sup>、格子体積が増加したためだと解釈できる。

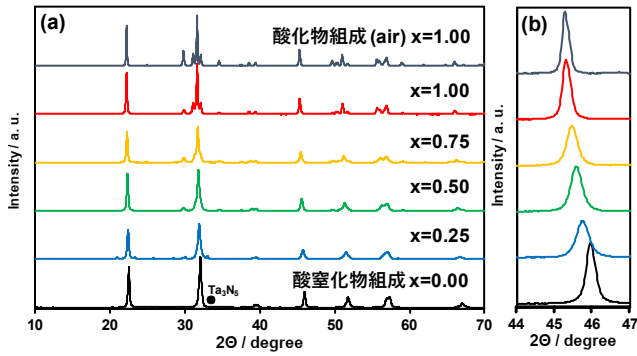


Fig. 1(a)  $\text{Ca}_2\text{Ta}_{2-x}\text{Lu}_x\text{O}_{4+2x}\text{N}_{2-2x}:\text{Pr}(0.2\%)$  の XRD パターンおよび 1(b)  $46^\circ$  付近の XRD パターン

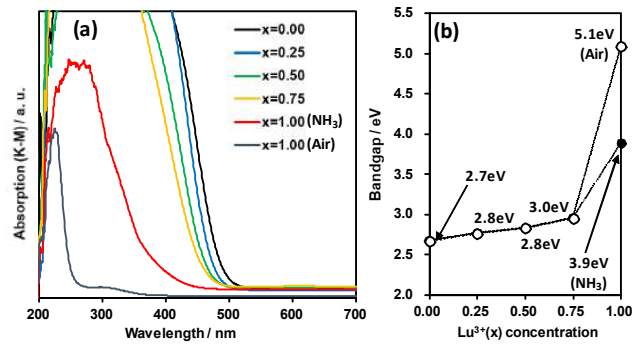


Fig. 2(a)  $\text{Ca}_2\text{Ta}_{2-x}\text{Lu}_x\text{O}_{4+2x}\text{N}_{2-2x}:\text{Pr}(0.2\%)$  の UV-Vis スペクトルおよび 2(b)  $\text{Lu}^{3+}(x)$  に対する  $E_g$  の変化

Fig. 2(a)に  $x=0.00\sim 1.00$  の試料の拡散反射スペクトルを、Kubelka-Munk 変換することで求めた吸収スペクトルを示す。 $x$  の増加に伴い、スペクトルの吸収端がブルーシフトすることを確認した。また、各試料の吸収スペクトルより算出した  $E_g$  は、 $\text{Lu}^{3+}$  の増加に伴い増加した。これは、主に価電子帯上端を形成する酸素および窒素の  $2p$  軌道同士の混成の減少によるものと考えられる<sup>2)</sup>。

Fig. 3 に、 $x=0.00\sim 1.00$  の試料の励起・発光スペクトルを示す。 $x=0.25\sim 1.00$  の試料において、波長  $620\text{nm}$  付近の  $\text{Pr}^{3+}$  の  $4f$  軌道の  ${}^1\text{D}_2\rightarrow{}^3\text{H}_4$  間の電子遷移に伴う発光が確認でき、 $x$  の増加に伴い、発光強度の増加を確認した。一方、窒素濃度の高い  $x=0.00$  の試料では発光ピークは確認できなかった。これは  $\text{Pr}^{3+}$  の基底準位である  ${}^3\text{H}_4$  準位が  $\text{N}^{3-}$  および  $\text{O}^{2-}$  の  $2p$  軌道から成る価電子帯と、また励起準位である  ${}^1\text{D}_2$  および  ${}^3\text{P}_0$  準位が  $\text{Ta}^{5+}$  および  $\text{Lu}^{3+}$  の  $5d$  軌道から成る伝導帯と、それぞれがオーバーラップしたためだと考えられる。なお、 $\text{Lu}^{3+}$  の濃度の増加に伴い  $\text{Pr}^{3+}$  の  ${}^3\text{P}_0$  準位と宿主物質の伝導帯とのオーバーラップの減少が示唆された。これは  $\text{Lu}^{3+}$  の  $5d$  軌道の伝導帯への寄与が増加することで、伝導帯下端のエネルギー位置が高エネルギー側へシフトしたことが考えられる<sup>4)</sup>。また、大気焼成した  $x=1.00$  の試料のスペクトルでは波長  $495\text{nm}$  付近の強い発光を含む複数の  $\text{Pr}^{3+}$  の  $4f$  軌道の  ${}^3\text{P}_0\rightarrow{}^3\text{H}_4$  間の電子遷移に伴う発光が確認された。

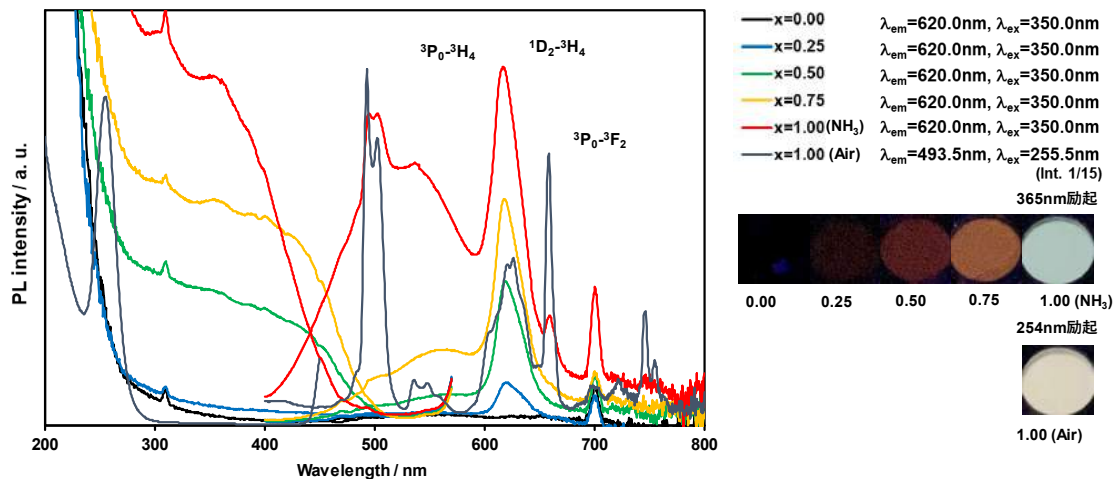


Fig. 3  $\text{Ca}_2\text{Ta}_{2-x}\text{Lu}_x\text{O}_{4+2x}\text{N}_{2-2x}:\text{Pr}(0.2\%)$  の励起・発光スペクトルおよび各試料からの発光の外観写真

### ③参考文献

- 1) P. T. Diallo *et al.*, *Phy. Stat. Sol.*, (a)**160** (1997) 255
- 2) Y. -I. Kim, P. M. Woodward, *J Solid State Chem*, **180** (2007) 3225
- 3) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 751
- 4) H. W. Eng *et al.*, *J Solid Sate Chem*, **175** (2003) 94



別紙様式 2 - 2

## 原子膜/分子膜ハイブリッドシステムでの電子・フォノン・フォトン の伝導と制御

Fabrication and characterization of Hybrid atomic films based on electron, phonon,  
and photon control

塚越一仁・物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研  
究拠点・MANA 主任研究者

王 映樵・物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・  
ICYS 研究員

長田 実・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

有機無機ペロブスカイト結晶膜と配位ナノシート（金属イオンと平面形の架橋有機 $\pi$ 配位子との結合で構成される二次元共役ポリマー分子膜）と組み合わせてハイブリッドヘテロ構造を形成し、さらに無機ナノシート（無機 2 次元原子膜）を組み合わせて、結晶化促進の学理と光応答機能集積化を探索する。3 つの次元融合機能集積が期待できる。

【機能 1】2 次元テンプレートによる結晶配列促進で有機無機ペロブスカイト膜での粒界やトラップの低減により光電変換効率が劇的に向上する。【機能 2】テンプレート膜にペロブスカイト膜の光電効果をアシストするダウンシフト効果を繰込み、本質的に有機無機結晶ペロブスカイトが吸収できない UV 光も活用する。【機能 3】無機ナノシートで、低抵抗な透過光の吸収層への折り返し（光全反射）効果を、素子構造として作り込む。これらの 2 次元効果は、本実験の有機無機ペロブスカイトのみならず、無機有機に広く適応展開ができる。次元の異なる材料の融合で、分子の結晶化促

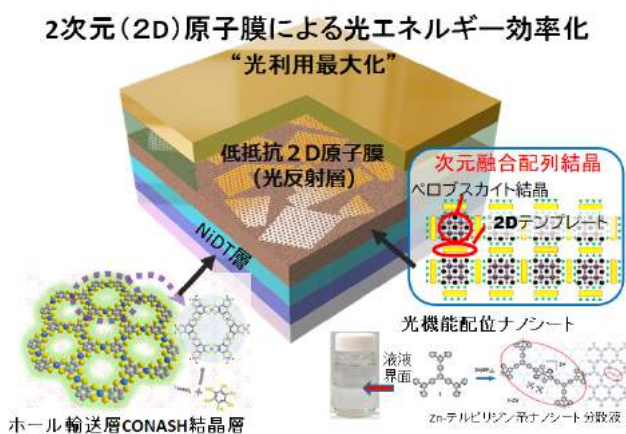


図1. 研究提案の概要。

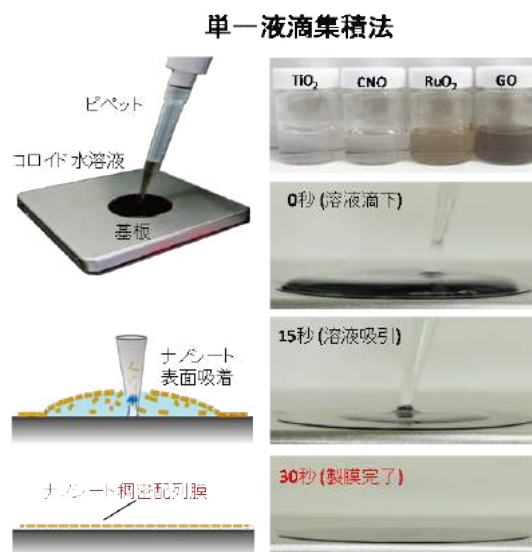


図2. 長田グループで開発したピペット成膜法。ピペットからの溶液滴下と吸い取りの速度と溶液濃度の調整によって、単層膜の細密形成と孤立形成を調整して造ることが出来るようになった。

進と光応答機能集結にて、光応答の科学と応答の新奇手法開拓を狙う。研究では、2つの重要な技術開発を試みる。原子膜と近接有機膜との間の界面で、電荷ならびにフォノンの流れを制御する構造を探索し最適化を探す(図1:主にNIMS塚越担当)。さらに、2Dナノシートを1層で制御よく成膜して機能を制御する(図2:主に名大長田担当)。

## 2. 研究内容と成果

配位ナノシートは、金属イオンと平面形の架橋有機 $\pi$ 配位子との結合で構成される。多数の金属イオンと架橋有機 $\pi$ 配位子のそれぞれを任意に選ぶと、単純には莫大な組み合わせになる。実際問題として安定なプリカーサーの有り無し、結合後の導電性や光応答性の発現を加味し

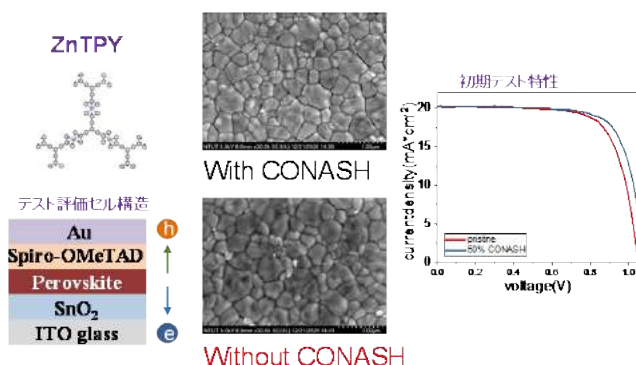


図3. 配位ナノシート薄片とペロブスカイト膜との電荷移動特性を調査。ZnTPYを配位ナノシートとして選択し、有機無機ペロブスカイト溶液に分散させ、太陽電池セルを試作し、予備評価を行った。

て選択すると、太陽電池特性に優位性を示す配位ナノシートは限定される。数種がペロブスカイト素子との組み合わせ候補となる。予備実験で多々の配位ナノシートを調べた。予備実験から、ZnTPYがUV光吸収性を有し、適度な導電性を有することが判り、ZnTPYをペロブスカイト材と組み合わせる方法を検討した。まずは薄片分散にてペロブスカイトとの組み合わせを調べた(図3)。配位ナノシートの薄片は破碎して溶液に分散させて、ペロブスカイトプリカーサーに分散した。配位ナノシートの有り無しの比較で、スピノコートした膜を観察した。配位ナノシートの分散片を含むペロブスカイト膜では、グレインサイズが再現性良く大きくなる傾向を得た。これは、配位ナノシートがペロブスカイト結晶の成長時に結晶成長核として機能していることを示唆している。さらに、太陽光電変換素子を評価する簡易積層構造を造り、予備実験結果を得た。2つの比較で、結晶サイズが大きくなっている配位ナノシートを混入した素子の方が、変換特性が高くなる傾向が得られた。現在、再現性や電荷移動特性等を調べている。今後、準備している配位ナノシートの単層膜適応を準備している。具体的には、成膜に使用可能な溶媒が限定されるために、ペロブスカイト素子に使用しうる溶媒でピペット形成が適応できる材料の選定のための評価を進めている。また、当初に挙げた多種配位ナノシートの結晶性の評価を、試作をNIMS, 薄膜評価を名大で相互補助して進めている。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文> ・論文準備中

<国際・国内会議> ・なし

<産業財産権> ・なし

## ナノ構造化金属/金属酸化物複合型材料の機能発現(2)

### Photocatalysis of nanostructured metal/metal oxide composite materials (2)

吉田朋子・大阪市立大学・人工光合成研究センター・教授

梶田信・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

#### 1. 研究目的

我々の研究グループでは、He プラズマ照射を利用した金属表面の微細化・多孔質化を利用することによって、太陽光に応答し且つ耐久性の高い光触媒を開発することを目指している。これまでの研究において、He プラズマ照射によってナノ構造化した金属 W にナノ WO<sub>3</sub> を接合した WO<sub>3</sub>/W 光触媒を創製し、紫外～近赤外光照射下でメチレンブルー (MB) の光触媒的脱色反応を進行させることに成功した。

しかし、WO<sub>3</sub>/W 光触媒は反応中に劣化するという問題点も見出されている。また MB 脱色実験は簡便で反応が速やかに進行する利点がある一方で、MB 分子の試料への吸着によっても MB 水溶液の脱色が起こることから MB 分子の分解が進行しているかどうかは単純に判断できない。そのため、光触媒反応が実際に進行しているかを確認するには、MB 脱色反応後における MB 分子の状態を明らかにする必要がある。本研究ではこれまでに構築してきた in-situ X 線吸収分光 (XAFS) 測定システムを応用して、反応前後における MB 分子の化学状態を詳細に調べた。

#### 2. 研究内容と成果

直線型ダイバータプラズマ模擬試験装置 NAGDIS-II を用いて He プラズマ (He<sup>+</sup>) を入射エネルギー 65～80 eV で W 板表面に  $5 \times 10^{25} \sim 2.5 \times 10^{26}$  /m<sup>2</sup> 照射し、樹枝状ナノ構造を形成させた。照射時の試料表面温度は 1300～1700 K であった。プラズマ照射後の試料を大気中酸化または加熱処理し、表面酸化割合 70% の部分酸化試料 (WO<sub>3</sub>(70)/W) と、表面酸化割合 100% の完全酸化試料 (WO<sub>3</sub>(100)/W) を作製した。これらの試料について、光照射下でのメチレンブルー (MB) 水溶液の脱色実験による光触媒活性評価を行った。また試料を MB 水溶液に入れ、光照射を行わずに MB 分子を試料に吸着させる吸着実験も参照実験として行った。

Fig.1,2 に MB 脱色反応前後と MB 吸着実験前後における MB 水溶液の S K-edge XANES スペクトルを示す。反応前の MB 水溶液のスペクトル(a)では、2471.6 eV と 2473.4 eV に MB 分子に含まれる S-C 結合に由来する  $\pi^*$  と  $\sigma^*$  の吸収ピークが観測されている。反応前(a)と比べて光触媒反応後の MB 水溶液のスペクトル(b, c)では、 $\pi^*(S-C)$  と  $\sigma^*(S-C)$  のピークが減少し、2475 eV 付近の  $\sigma^*(S-O)$  の shoulder ピークが明確になっている。また、試料表面の S K-edge XANES スペクトルにも  $\sigma^*(S-O)$  のピークが存在したことから、MB 分子の試料への吸着は、分子中の硫黄が水もしくは WO<sub>3</sub> 由来の酸素と結合することで起こり、その後分子中の S-C 結合が切れ、S-O 結合を保ったまま脱離している事が

示唆される。さらにスペクトル(b,c)中で 2481.4 eV に  $\text{SO}_4^{2-}$  に帰属されるピークが観測されていることから、光触媒反応により分解された MB 分子中の硫黄の化学状態は最終的に  $\text{SO}_4^{2-}$  となることが考えられる。

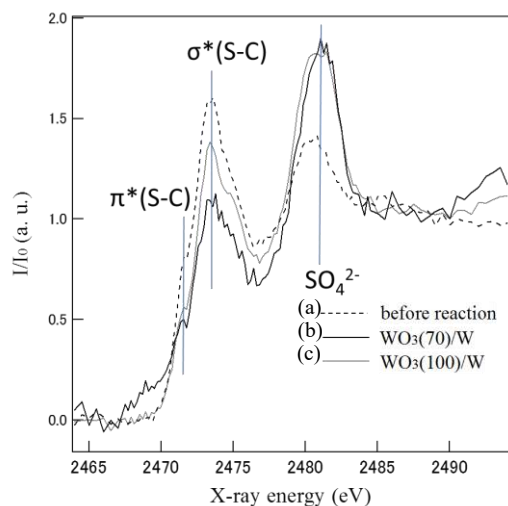


Fig.1 MB 水溶液及び  $\text{WO}_3(70)/\text{W}$  または  $\text{WO}_3(100)/\text{W}$  存在下における光照射後の MB 水溶液の S K-edge XANES スペクトル

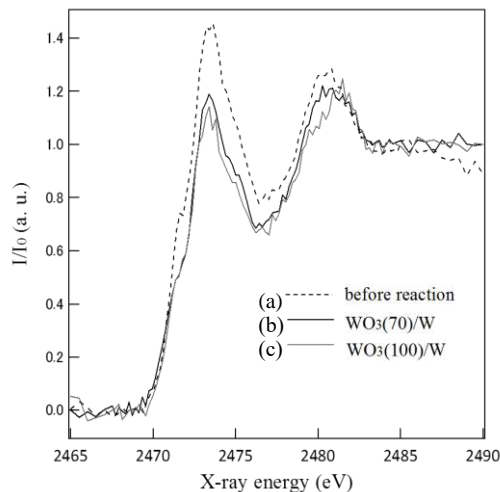


Fig. 2 MB 水溶液及び  $\text{WO}_3(70)/\text{W}$  または  $\text{WO}_3(100)/\text{W}$  との吸着反応後の MB 水溶液の S K-edge XANES スペクトル

一方、Fig.2 に示されるように暗室に静置し吸着反応を促した MB 水溶液の S K-edge XANES スペクトルには  $\text{SO}_4^{2-}$  由来のピークが観測されていない。すなわち、MB 分子は試料に吸着した後光照射をすることで、MB 分子中の硫黄が  $\text{SO}_4^{2-}$  になることが分かる。スペクトル(c)に比べ、スペクトル(b)の方は  $\sigma^*(\text{S-C})$  由来のピークが減少していることから、部分酸化試料の方が完全酸化試料よりも MB 分子の分解が速いと理解できる。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・ S. Feng, S. Kajita, M. Higashi, A. B.Hutter, T. Yoshida, N. Ohno, “Photoelectrochemical properties of plasma-induced nanostructured tungsten oxide”, Appl. Surf. Sci. 580 (2022) 151979.

<国際・国内会議>

・ 吉田朋子, 総論・ケーススタディ (招待講演), 近畿化学協会 触媒・表面部会 2020 年度ナノ材料の表面分析講習, オンライン開催, 2021 年 11 月 5 日

・ T. Yoshida, A. Ozawa, T. Tanabe, S. Yagi, M. Yamamoto, “Application of soft X-ray spectroscopy to chemical state analysis of nitrogendoped  $\text{TiO}_2$  photocatalys (invited)”, The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021, on-line, Dec. 16-21, 2021.

<産業財産権>

特になし

## 繊維状ナノ構造表面を利用した高感度ガスセンサの実現

### High Sensitivity Gas Sensor using Fuzzy Mano Structure Surface

伊庭野健造・大阪大学大学院・工学研究科・助教

梶田 信 名古屋大学, 未来材料・システム研究所, 准教授

#### 1. 研究目的

高精度水素ガスセンサは、革新的省エネルギー社会の実現に通じる水素エネルギーシステムにおいて必須の技術となっている。高感度かつ低コストのガスセンサの実現が求められているが、要求をみたすセンサは実現していない。例として、最高感度のガスセンサでも、犬の嗅覚感度まで 2-5 桁の感度向上が必要となっており、薬の検知などにも訓練犬が活用されているのが現状である。

ここで、He プラズマ照射効果によって誘起される繊維状ナノ構造に着目した。繊維状ナノ構造は、大きい表面積、高い断熱性、高い空隙性を有し、水素など還元ガスのセンサ材料として、顕著な性能向上が確認されている。ただし、確認されている水素ガス検出性能は 1ppm が下限となっており、目標とする 10ppb まで 2 桁程度の性能改善が必要となっている。ヘリウム(He)プラズマ照射による繊維状ナノ構造表面を利用し、表面反応性を活性化させ、<10ppb の超高感度を持つセンサの実現を目的とする研究を提案する。

#### 2. 研究内容と成果

Mo と W の 2 種のガスセンサの製作および性能評価を行った。まず DC マグネトロンスパッタ法を用いて、石英基板上に Mo 及び W を厚さ 1  $\mu$ m で成膜した。次に、ECR プラズマ照射装置や直流アーク放電プラズマ照射装置を用いて、成膜した金属薄膜にヘリウムプラズマを照射し、その表面に微細な誘起ナノ構造を作った。さらに、乾燥空気下で加熱酸化処理を行った。最後に電子ビーム蒸着法を用いて、厚さ 200nm の金電極を蒸着した。

表面状態について、FE-SEM を用いた Mo 試料酸化前後の表面構造変化や XPS を用いた表面の酸化状態を観察した。作製したガスセンサ試料は石英炉に設置され、水素を含む空気と乾燥空気を 10 分ごとに交互に導入し、その時の抵抗値の変化を測定し、センシング特性の評価を行った。使用ガスは、水素ガスをそれぞれ 5000ppm、100ppm、1ppm の濃度に乾燥空気と混合した標準ガス、乾燥空気 (O<sub>2</sub>:22%,N<sub>2</sub>:78%) の 4 種を用いた。実験では、400℃温度下での水素濃度特性試験 (濃度範囲 100ppm から 5000ppm) を行った。また、検知濃度を一定にして、センサ動作環境温度特性試験 (温度範囲: 室温から 400℃) も行った。

W と Mo の両者について、He 誘起ナノ構造を有するガスセンサが、100ppm 以下の低濃度水素を検知可能であることが分かった。(図 1) 反応率を調べると、W センサはより

高感度であった。また、He 誘起ナノ構造を有するガスセンサの性能は、He プラズマ照射条件にも依存することが明らかとなった。

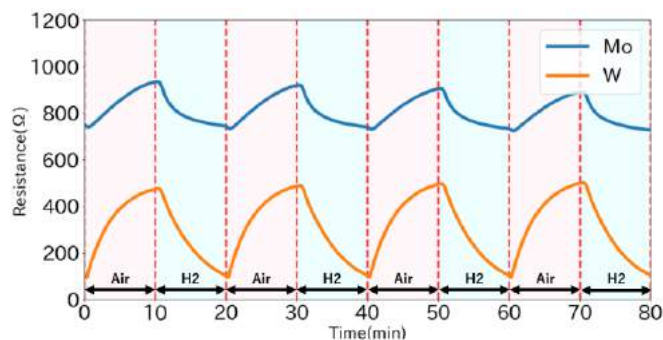


図 1：酸化 W および酸化 Mo センサの反応試験における抵抗値の変化 (H<sub>2</sub> : 100ppm)

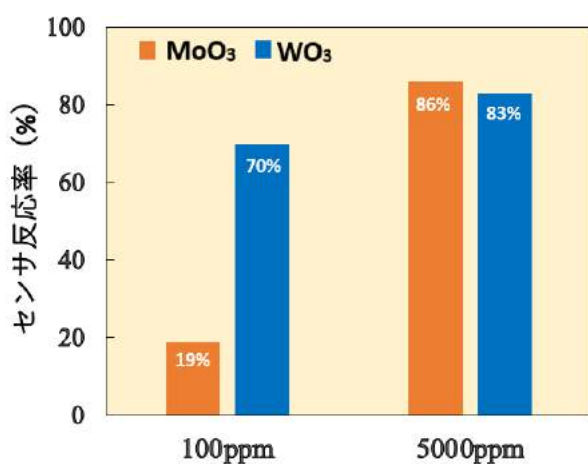


図 2：酸化 W および酸化 Mo センサの水素ガスに対する反応率の比較

### 【研究成果の公表状況】

<国内会議>

- ・ 藤原拓也、伊庭野健造、彦田颯人、リハンテ、上田良夫，ヘリウムプラズマ照射による誘起ナノ構造を有する酸化モリブデンを用いた水素ガスセンシングの性能評価，プラズマ・核融合学会第 38 回年会，オンライン，2021 年 11 月 22 日-25 日



## 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なり、希土類元素を選ぶことによって優れた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した。

#### 2. 研究内容と成果

昨年度の研究結果から、希土類元素として Eu を用いることで面内磁気異方性を保ちながら高周波特性を向上できる可能性があることがわかった。また、高周波特性に関しては、軌道角運動量が 0 となる補償組成付近で共鳴周波数が向上することが期待される。そこで、Fe を Ga で置換した  $\text{Bi}_2\text{EuFe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  薄膜を有機金属分解法により作製し、磁気光学特性および磁気特性を評価した。基板には、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (100)単結晶を用いた。Fig.1 に Ga 置換量  $x = 0 \sim 2$  のファラデー回転スペクトルを示す。すべての試料におい

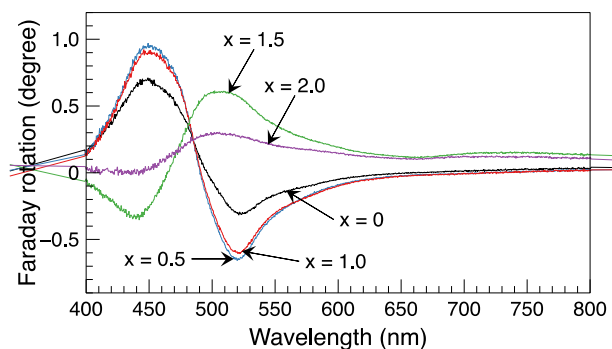


Fig.1  $\text{Bi}_2\text{EuFe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  薄膜のファラデー回転スペクトル



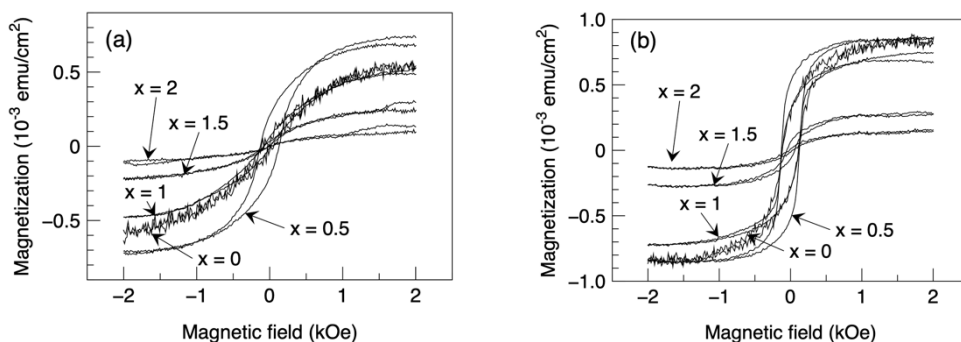


Fig.2  $\text{EuBi}_2\text{Fe}_4\text{GaO}_{12}$  薄膜の(a)面直方向および(b)面内方向の磁化曲線

て、ビスマス置換磁性ガーネット特有のスペクトル形状を示した。一方、Ga 置換量が 0 と 0.5 の試料と 1.0、1.5、2.0 の試料では、符号が反転した。このことは、導入した Ga が 4 面体の Fe を主に置き換えることにより、4 面体と 8 面体の磁気モーメントの大小関係が反転したためと考えられる。このことから、Ga 置換量が 0.5 と 1.0 の間に磁化補償組成があることが明らかになった。

次に、Fig.2 に薄膜試料面に平行に磁場を印加して測定した磁化曲線を示す。Ga 置換量の増加と共に、磁化の大きさが減少していることがわかる。このことは、狙い通りに導入した Ga が Fe を置換できていることを示している。また、Ga 置換量を 2.0 まで増加させても磁化容易軸は面内方向のままであることがわかる。この結果は、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$  において、Ga 置換量を増やしたときに垂直磁気異方性が生じた結果と大きく異なる。この原因は、Eu を含む磁性ガーネットの磁歪定数の符号が、Nd を含む磁性ガーネットとは反対であることに起因すると考えている。以上の結果から、ビスマス置換量の大きなビスマス置換磁性ガーネットにおいても、希土類の種類を選択することで、磁気異方性および高周波特性を制御できる可能性があることがわかった。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- H. Sakaguchi, R. Oya, S. Wada, T. Matsumura, H. Saito, T. Ishibashi, 3D Magnetic Field Vector Measurement by Magneto-Optical Imaging, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 2203R002, 2022  
<https://doi.org/10.3379/msjmag.2203R002>

<国際・国内会議>

- Takayuki Ishibashi, Ryodai Urakawa, Masami Nishikawa, Takao Nishi, Daiki Oshima and Takeshi Kato, Magnetic anisotropy of highly bismuth-substituted rare-earth (Y, Pr, Nd, Sm and Eu) iron garnet thin films, International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS) 2021, Online, Nov. 4-6, 2021

<産業財産権>

なし

## LNO 基板上的強磁性/非磁性薄膜におけるスピン軌道トルクの評価

### Evaluation of spin-orbit torques in ferromagnetic/non-magnetic thin films on a LNO substrate

山田 啓介・岐阜大学・工学部・助教

伊藤 将慶・岐阜大学・工学研究科・修士2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. 研究目的な

近年、スピントロニクス分野において強磁性(FM)/非磁性金属(NM)薄膜中の非磁性体中を流れるスピン流を利用し強磁性体中の磁化反転を誘起させるスピン軌道トルク(SOT)磁化反転に関する研究が盛んに行われている。本研究では、SOTによる磁化反転がより効率的に誘起される技術の開発を目的として、単結晶強誘電体基板のニオブ酸リチウム(128°Y-Cut 単結晶  $\text{LiNbO}_3$ : LNO)の上に作製した強磁性/非磁性薄膜からなるデバイスにおける SOT 磁化反転について研究を行い、その SOT の評価を行うことを目的とした。特に LNO/FM 薄膜のヘテロ界面で結晶方位に依存して面内一軸磁気異方性( $K_u$ )が誘起されるため、 $K_u$ と SOT の相関について明らかにし、効率的な SOT 磁化反転について調査した。また、SOT 磁化反転の研究を通して、LNO/FM 薄膜のヘテロ界面で誘起されるスピン軌道相互作用の物性について明らかにしていく。

#### 2. 研究内容と成果な

フォトリソグラフィによる微細加工とマグネトロンスパッタを用いて、LNO 基板の上に2層構造 Py/Pt のホールバーデバイスを作製した。試料構造は、LNO 基板/Py(4 nm)/Pt( $t_{\text{Pt}}$  nm)として Pt の膜厚  $t_{\text{Pt}}$  を変化させた。また、図 1 に示すように LNO 基板の(01.2)面に対してデバイスのパターニング角度( $\chi$ )を変えて作製することで、 $K_u$ と SOT の相関を評価した。VSM により磁気特性を、Harmonic 測定法により SOT を定量化し、有効スピンホール角を評価した。

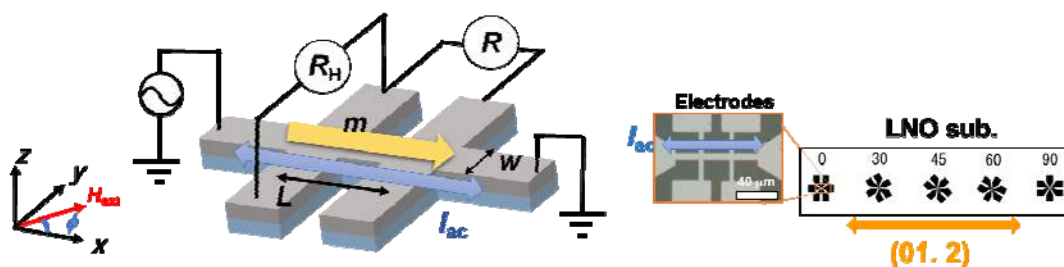


Fig. 1 Schematic illustration of Hall bar device and the measurement system.

LNO 基板上の(01.2)面に対してホールバーデバイス方向  $\chi$  を変化させた二層膜 Py/Pt を用いて Harmonic 測定し、SOT の  $\chi$  依存性を評価した。図 2(a)は、LNO 基板/Py(4)/Pt(4) の試料薄膜における磁化曲線の印加磁場方向( $\chi$ )依存性を示した結果である。図 2(a)より  $\chi$  ( $K_u$  方向)による磁化曲線の変化を確認することができた。各  $\chi$  における磁化曲線の飽和磁場の値から、LNO 基板/Py 界面に誘起された  $K_u$  の大きさは  $\sim 580 \text{ J/m}^3$  であった。図 2(b)には、デバイスのパターンニング角度  $\chi$  における、ダンピングライク(DL)の SOT 効率 ( $\zeta_{DL}$ )の Pt 膜厚依存性の結果を示す。図 2(b)の実線に示すフィッティング解析から測定より有効スピホール角 ( $\Theta_{SH}$ )を算出した。測定結果より、 $\chi$  が小さくなるにつれて  $\Theta_{SH}$  は減少する傾向が得られ、 $\chi = 0^\circ, 90^\circ$  の場合では、 $\Theta_{SH} = 0.073, 0.123$  となり、約 1.7 倍の差が生じた。本結果より、DL-SOT と  $K_u$  方向に相関があることを示し、 $K_u$  方向が DL-SOT 方向と同じ方向の場合、大きな SOT が寄与することがわかった。また、有効スピホール角の見積もりから、LNO 基板を用いた場合は、Si 基板を用いた場合よりも大きな SOT を寄与できることがわかった。

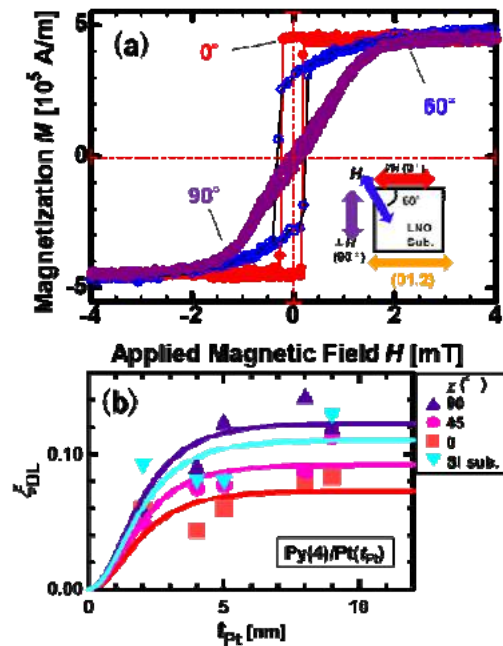


Fig. 2 (a) Magnetic hysteresis loops of the LNO/Py(4)/Pt(4) film. (b) DL-SOT efficiency ( $\zeta_{DL}$ ) as a function of the Pt layer thickness ( $t_{Pt}$ ) for LNO/Py(4)/Pt( $t_{Pt}$ ) at various  $\chi$ .

## 【研究成果の公表状況】な

### <原著論文>

- ・ M. Ito, A. Yamaguchi, D. Oshima, T. Kato, M. Shima, and K. Yamada, "Enhancement of spin-orbit torques by change in uniaxial in-plane magnetic anisotropy of Py/Pt bilayers on single crystal  $128^\circ$  Y-Cut LiNbO<sub>3</sub> substrate," Applied Physics Letters **119**, 152407 (2021).

### <国際・国内会議>

- ・ M. Ito, N. Maki, A. Yamaguchi, M. Shima, and K. Yamada, "Composition dependence of in-plane uniaxial magnetic anisotropy and magnetization reversal behavior in Ni-Fe alloy thin films on a single crystal  $128^\circ$  Y-Cut LiNbO<sub>3</sub> substrate," 2022 Joint MMM-Intermag Conference, Virtual Conference, 2022/01/10-14
- ・ M. Ito, A. Yamaguchi, D. Oshima, T. Kato, M. Shima, and K. Yamada, "Enhancement of spin-orbit torques using change of uniaxial in-plane magnetic anisotropy in Py/Pt bilayers on a single crystal Y-Cut  $128^\circ$  LiNbO<sub>3</sub> substrate," ICMaSS 2021, Online, 2021/11/05
- ・ 伊藤将慶, 山口明啓, 大島大輝, 加藤剛志, 嶋睦宏, 山田啓介, 「LiNbO<sub>3</sub> 単結晶基板上的 2 層構造 Py/Pt における面内一軸磁気異方性によるスピン軌道トルクの変化」第 45 回 日本磁気学会学術講演会、オンライン、2021 年 9 月 1 日

## ナノメートルサイズ酸化ガリウム光触媒の作製とその構造解析

Synthesis of nanometer-sized gallium oxide and their structural analysis

山本宗昭・大阪市立大学・人工光合成研究センター・特任助教

吉田朋子・大阪市立大学・人工光合成研究センター・教授

八木伸也・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

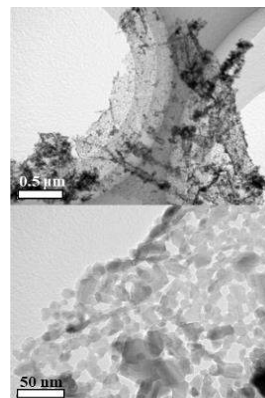
### 1. 研究目的

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 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) 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  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ナノシートの作製に成功し、反応活性・選択性を顕著に向上させることができた。本研究では  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  が多形であることに注目し、この作製手法を応用し焼成温度などの条件を変えることによって、様々な構造を有するナノメートルサイズの  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を合成することを目的とする。また各  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  試料の結晶構造や局所構造を分光法により詳細に調べ、その触媒反応活性に及ぼす影響について明らかにすることも目的とする。

### 2. 研究内容と成果

シクロヘキサン超脱水に GO とガリウムブトキシドを加えて数日間攪拌した後、洗浄し、453 K で 6 時間オートクレーブすることで  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  前駆体と還元型 GO (rGO) の複合体 ( $\text{GaO}_x/\text{rGO}$ ) を得た。 $\text{GaO}_x/\text{rGO}$  を、823 K から 1223 K の所定の温度で 2 時間焼成し、rGO のみを除去することでナノメートルサイズ  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $\text{nsGa}_2\text{O}_3$ ) (T K, T: 焼成温度) を合成した。

TEM 測定の結果、 $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  は  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ナノ微粒子が平面的に配列した構造を有することを確認した (Fig. 1)。また、XRD 測定により結晶構造を同定し、結晶子径を算出した。その結果、823 – 923 K で焼成して得た  $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  は  $\beta$ ,  $\gamma$  相から、1023 – 1223 K で焼成して得た  $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  は  $\beta$  相のみから構成されることが分かった。さらに、結晶子径と TEM 像で確認される粒子径が同程度であることから、 $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  は結晶性の高い一次粒子の集合体であることが明らかとなった。



Ag 助触媒添加による光触媒的  $\text{CO}_2$  還元の促進は、 $\beta$  相の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  において報告されている。そこで、 $\beta$  相のみから成る  $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  (1023 – 1223 K) について、より詳細な物性評価を行った。EXAFS 測定の結果、 $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  はバルク状の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) に比べ、Ga-(O)-Ga 結合に帰属される第二配位

圈のピーク強度が小さく、 $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  は配位不飽和サイトを多く有することが分かった。これは  $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  中の粒子がナノメートルサイズに微細化されているという TEM 測定の結果を支持している。一方、 $\text{CO}_2$  導入前後の FT-IR 測定を行い、 $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  上への  $\text{CO}_2$  吸着種を調査したところ、 $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  は  $\text{CO}_2$  還元における重要な中間体である monodentate bicarbonate 種に帰属されるピークの強度がバルク状の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に比べて大きく、 $\text{CO}_2$  還元

に有利な触媒表面を有することが分かった。  
 $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  の  $\text{CO}_2$  還元活性を評価するため、 $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  及び  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に Ag 助触媒を担持し、メタノール犠牲剤存在下で光触媒的  $\text{CO}_2$  還元反応実験を行った。具体的には、 $\text{NaHCO}_3$  及び  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  が溶解した水溶液にこれらの試料を懸濁させ、光照射による Ag 担持後に連続して反応実験を行った。結果を Fig.2 に示す。予想通り、 $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  の CO 生成速度は  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に比べて高く、 $\text{nsGa}_2\text{O}_3(1123\text{ K})$  は最も高い CO 生成活性を示した。

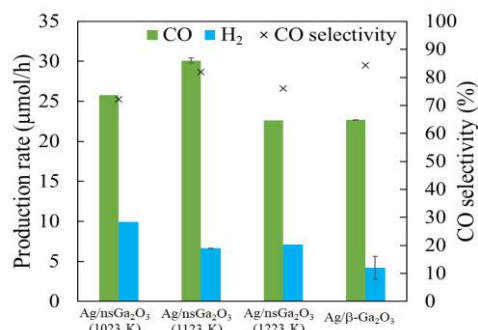


Fig. 2 Photocatalytic H<sub>2</sub> and CO productions and selectivity of CO production over  $\text{nsGa}_2\text{O}_3$  and  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ K. Sonoda, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, “Synthesis of nanometer-sized gallium oxide using graphene oxide template as a photocatalyst for carbon dioxide reduction”, Appl. Surf. Sci., 542, 148680 (2021).
- ・ K. Sonoda, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, “Synthesis of  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  by Water Oxidation of Metallic Gallium as a Photocatalyst for  $\text{CO}_2$  Reduction with Water” ACS Omega, 6(29), 18876–18880 (2021).

<国際・国内会議>

- ・ 青木知美, 山本宗昭, 田辺哲朗, 吉田朋子, 「比表面積及び結晶構造改質による酸化ガリウム光触媒の二酸化炭素還元反応活性向上」, 第 128 回触媒討論会, オンライン開催, 2021 年 9 月 15-17 日
- ・ T. Aoki, R. Ito, K. Sonoda, M. Akatsuka, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, “Improvement of photocatalytic activity of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  by applying high energy ball milling”, The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021, on-line, Dec. 16-21, 2021.
- ・ T. Yoshida, M. Akatsuka, R. Ito, K. Yoshioka, T. Tanabe, M. Yamamoto, “Surface modification effects of gallium oxide photocatalyst for carbon dioxide reduction”, The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021, on-line, Dec. 16-21, 2021.

<産業財産権>

- ・ 特になし

別紙様式 2 - 2

## 分散型並列処理による素粒子実験のための計算の高効率・高速化

Development of efficient and fast computing for particle physics using distributed parallel computing

研究代表者 有賀 昭貴・千葉大学・理学研究院・准教授

研究所担当教員 佐藤 修・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・素粒子計測部・特任講師

### 1. 研究目的

素粒子実験のための計算は膨大であり、CPU のみの計算では時間・コスト・電力が大きくかかる。その最たるものが名古屋大学 IMASS 高度計測技術実践センター素粒子計測部の飛跡読み取り装置が出すデータの処理である。例えば名古屋大学も参加する NA65/DsTau 実験を処理するには 1 CPU で 500 年かかる。これまでは一部の単純な処理を除いた大部分を CPU を用いて処理してきた。しかし、本研究では GPGPU を用いた並列処理のアルゴリズムの適応範囲を拡大し、GPGPU を基軸とした処理を確立する。さらに、素粒子計測部の持つ HTS に搭載された 144 基の GPGPU (本来ならば画像処理だけに適用) を高度な計算に用い、同じ計算リソースを最大限に活用したデータ処理システムを構築する。

### 2. 研究内容と成果

上記目的に従い、本年度は COVID19 下における行動制限もあり、主に GPU を用いたアルゴリズム開発を行ってきた。写真乾板を用いた素粒子実験では多くの計算リソースが検出器の位置関係をサブミクロンの精度で割り出すアライメント作業に費やされる。CERN で行われている NA65/DsTau 実験では 1 cm<sup>2</sup>あたり約 100 万本の飛跡が各写真乾板層に記録されており、位置関係を求めるのに多くの組み合わせを計算する必要があるためである。通常の CPU を用いた演算では典型的なサイズのデータ (1.5 cm x 1.5 cm x 30 層、ファイルサイズにして約 50 GBytes) を処理するのに約 24 時間を要した。そこでこの部分のアルゴリズムを GPGPU を用いた並列計算への移行を試みた。

千葉大学にて Nvidia 社の Geforce RTX2080 を搭載したワークステーションを設置し、パフォーマンスの評価に用いた。並列計算アルゴリズムはデータを微小区画に細分化し、それぞれの演算を GPU の各コアに割り振ることにより効率的な並列計算を実現することに成功した。この結果、24 時間から約 30 分へと約 50 倍のスピードの向上を達成した。この結果はデータ読みこみ時間を含んでおり、演算時間自体はさらに早くなっている。また、GPU による並列計算によるアライメント精度は CPU によるものと同様であることを確認している。本結果により GPU による並列計算の有効性を証明するに至った。

本研究において明らかになってきた課題は 1) GPU 内でのメモリアクセスが演算速度

向上のボトルネックとなっている、2) ハードディスクからデータ読み込みの時間が大きなオーバーヘッドとなっている、3) 並列化により計算の順序が前後することがあるの3点である。そのため今後はこれらをそれぞれ(1), (3)に関してアルゴリズムの改良と(2)に関してアクセスの早い SSD を併用することにより解決することを目指す。同時に電力消費量の比較も進めていく。その上で、HTS の持つ 144 基の GPU を用いた分散型並列計算を実装していく。

2022 年度は NA65/DsTau 実験と FASERnu 実験という CERN で行われる 2 つの物理実験がデータ取得を行い、本研究で作成したアルゴリズムを用いてデータ処理を行う。これにより物理学にインパクトの高い成果を出していく予定である。

**【研究成果の公表状況】** なし



## 電子位相回折素子の評価

### Evaluation of electron phase 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

レーザー干渉加工法によって、電子が十分に透過できる薄い膜状材料の微細加工技術の開発を進めている。その最も重要な応用のひとつは、電子に対する位相回折素子の作製である。本研究では、作製した位相回折素子に対して電子顕微鏡を用いて電子の照射と透過電子像の観察を行い、電子回折素子としての機能と特性を明らかにすることを目的とする。

#### 2. 研究内容と成果

これまでに我々は、厚さ数 10 nm の支持基板のない自立した薄膜試料に対し、フェムト秒レーザーの 2 光束干渉加工法が、薄膜に損傷を与えることなく精密な回折格子を作製できる、新しい加工技法であることの実証に取り組んできた。薄膜の精密加工法としてよく利用されている集束イオンビーム (FIB) でも、このような極めて薄い自立した薄膜の加工は容易ではないのに対して、本方法では 1 発のレーザーパルスだけで加工を行うことができるため、加工時間を大幅に短縮できる特徴を有している。また、厚さが数 10 nm になると、電子線が十分に透過できるため、加工した薄膜は電子線に対してその厚みに応じた位相変化を及ぼすことのできる位相素子として機能することが期待される。

本年度は、このフェムト秒レーザー光の干渉による薄膜加工法において、より薄い膜をより精密に加工することによる電子位相回折素子の機能向上を目指して改良したレーザー干渉光学系の動作と機能性の確認を行った。

まず、これまで主に加工実験を行ってきた膜厚が 35nm の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜に替えて、さらに薄い、10 nm および 5 nm の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜の加工を試みた。レーザーパルスエネルギーを適切に設定すると、割れや反りなどがほとんど確認できない程度の精密な加工が可能であることを明らかにした。さらに、薄膜としては最も薄いと考えることのできる単層グラフェンに対しても干渉光学系によるシングルショット加工を試みて、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜と同様に光のパターンに応じた加工を施すことに成功した。

次に、干渉する光束の数を増やすことによって、多様な周期的空間構造を形成して複雑なパターンのレーザー加工を試みた。2 光束干渉の場合には、縦縞状の加工パターンとなるのに対して、3 光束の場合は三角形を基本とした周期構造を持つ加工パターンが

得られた。同様に、4 光束と 6 光束の場合には、四角および六角形を基本とする周期的な加工パターンが得られた。いずれの場合にも、干渉によって光が強くなる場所でアブレーションによって薄膜が加工されるが、加工しきい値に近いレーザーパルスエネルギーでは、加工される部分の大きさが小さくなり、100 nm を切るような微小な穿孔が生じることも確認された。

以上述べたように、本年度は多光束フェムト秒レーザー加工法の開発を進め、材料として最も薄いと考えられる単層グラフェンを始めとする、10 nm あるいはそれ以下のごく薄い自立膜の加工を、高精度でかつ短時間で行うことのできる技術開発に成功した。この技術は、新しい機能を持つ電子線の位相回折素子の作製に大きく寄与すると考えられ、それらの素子は電場や磁場を用いた電子レンズに代わる省エネルギー電子光学素子としての応用が期待される。

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- Yuuki Uesugi, Yuichi Kozawa, and Shunichi Sato, Electron round lenses with negative spherical aberration by a tightly focused cylindrically polarized light beam, *Physical Review Applied*, **16**(1), L011002 (2021-07)

#### <国際・国内会議>

- Yuuki Uesugi, Taito Miwa, Naohiro Kadoguchi, Yuichi Kozawa, Shunichi Sato, and Koh Saito, Toward the realization of innovative optical elements utilizing nanofilms and laser light in the field of electron microscopy and matter wave optics, *International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS 2021)*, Online, November 4-6, 2021.
- 三輪 泰斗、門口 尚広、上杉 祐貴、小澤 祐市、佐藤 俊一、強く集光したベクトルビームを用いた金属表面へのダブルパルスアブレーション加工、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021 年 9 月 10 日～13 日
- 上杉 祐貴、小澤 祐市、佐藤 俊一、強く集光したベクトルビームによる電子レンズ作用の検討、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021 年 9 月 10 日～13 日
- 門口 尚広、三輪 泰斗、上杉 祐貴、小澤 祐市、佐藤 俊一、極薄膜の複数フェムト秒レーザー光束干渉加工、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン（ポスター）、2021 年 9 月 21 日～23 日

別紙様式 2 - 2

## 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強磁性体の配列である。ナノ強磁性体の材質やサイズ、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。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。一つのナノ強磁性体の角を丸くしたほうがより規則的な反強磁性パターンになることが分かった（図1）。今後、集束イオンビームを用いて人工スピン格子の作製、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。

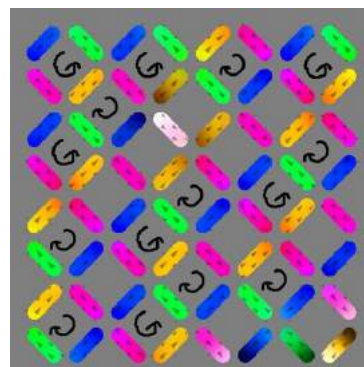


図1 マイクロ磁気シミュレーションによって得られた2次元正方格子の磁気パターン。材質はパーマロイ。

#### 【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

## 高速高感度ダイレクト電子検出器の開発

### Development of high speed and sensitivity direct electron detector

三好敏喜・高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所・研究機関講師  
 西村龍太郎・高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・博士研究員  
 石田高史・名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教  
 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

Silicon-On-Insulator (SOI)技術をもちいた半導体ピクセル検出器(SOI ピクセル検出器)はセンサーと読み出し回路が一体化(モノリシック)であり小型化や省電力化、コスト面で優れた検出器である。本検出器は高エネルギー加速器研究機構が中心となり開発・技術確立が進められ、その実験用途から高い放射線耐性を有する。このような特徴は高エネルギー電子線を結像に用いる透過電子顕微鏡に適している。また現在の電子顕微鏡の検出器は未だシンチレーターを用いた間接検出型が一般的であり、電子線の検出効率は直接型の検出器(ダイレクト電子検出器)と比べて大きく劣る。このような背景から SOI ピクセル検出器を電子顕微鏡用の検出器にもちいればダイレクト電子検出器として用いることが可能であり、本研究グループは SOI ピクセル検出器の電子顕微鏡応用にむけて研究を進めてきた。上記に加えて電子顕微鏡用のカメラはフレームレートにより時間分解能がミリ秒程度に律速されており、さらなる時間分解能の向上には新たな機能を持つ検出器の開発が求められている。本研究では、SOI ピクセル検出器をベースに電子顕微鏡によるサブマイクロ秒での連続像撮影を可能とする高速かつ高感度な次世代ダイレクト電子検出器の実証機の開発を行った。

#### 2. 研究内容と成果

2021 年度は前年度に設計したオンピクセルメモリを搭載したセンサー素子のパッケージングを行った。図 1 にパッケージングされたセンサー素子を示す。本センサーは各ピクセル内に 16 の Meta-Insulator-Metal(MIM)キャパシタと MOS トランジスタスイッチを搭載し、チップサイズが  $2.9 \times 2.9 \text{ mm}^2$ 、有効面積が  $1.4 \times 1.4 \text{ mm}^2$  (ピクセル数  $28 \times 28 \text{ pixels}$ )、ピクセルサイズが  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  である。センサー素子の入出力(io)は金属パッドにワイヤーボンディングされており各 io にアクセス可能となる。本センサー素子およびパッケージはセン

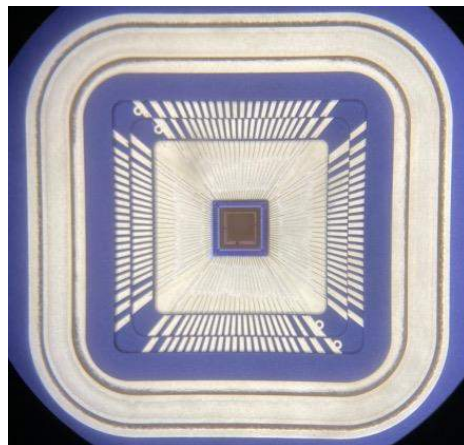


図 1 パッケージ済みのセンサー素子：中央がセンサー素子

サー回路実装基板(サブボード)に搭載し、ダイオード部にバックバイアス電圧を印加した結果、 $-200\text{V}$  で $\sim 0.8\mu\text{A}$  となった。センサー層は p 型の高抵抗シリコンウエハを用いているため負のバイアスを印加している。本センサーのダイオード部は典型的なダイオード特性を示しており、高電圧印加による空乏層化領域の拡大が可能であることが確認できた。

図 2 に Xilinx 社製の評価ボードである KC705(FPGA:Kintex-7)と各種変換基板、センサー実装基板を組み上げたセンサー動作可能なセットアップの様子を示す。センサー実装基板と読み出し回路 (KC705 等) は FI-R コネクタを介して接続する構成を実現した。これにより真空フィードスルーを通して電子顕微鏡内にセンサーを搭載可能となった。また FPAG の駆動用ファームウェアおよび PC でのセンサー出力画像を記録・表示するためのプロトタイプの開発も完了し、オンチップメモリ搭載した高速連写ダイレクト電子検出器を開発できた。本検出器は通常のバルク CMOS 回路に比べて省電力化が見込まれる回路であるので、高速での像撮影のみならず従来と比べて省電力な検出器システムの形成が見込まれる。

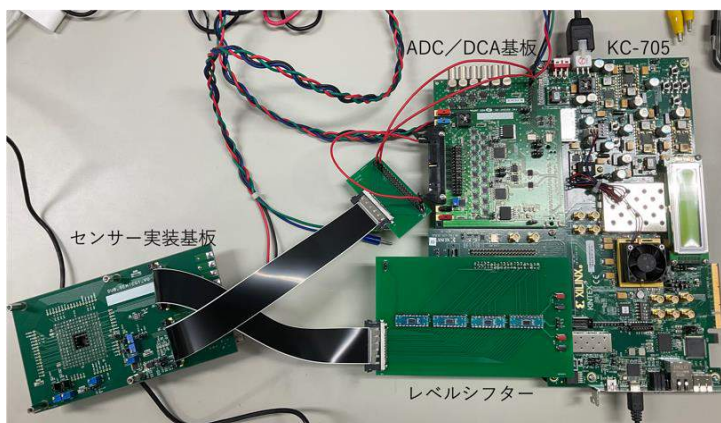


図 2 データ収集システムのセットアップ

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・なし

<国際・国内会議>

- ・ Toshinobu Miyoshi, Yasuo Arai, Kazuhiko Hara, Toshiaki Inada, Takafumi Ishida, Yoshio Kamiya, Tsutomu Mibe, Shingo Mitsui, Ryutaro Nishimura, Toshihiko Sasaki, Takehiro Takayanagi, Toru Tsuboyama, Miho Yamada, Taha Youssef, Application of SOI integration-type pixel sensors and up-to-date process, 2021 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, Online, 2021/10/21
- ・ Takafumi Ishida, Akira Shinozaki, Toshinobu Miyoshi, Koh Saitoh, Yasuo Arai, Makoto Kuwahara, Sub-microsecond Electron Imaging using a Time-resolved Transmission Electron Microscope with an SOI Pixel Detector, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021, Online, 2021/11/5

<産業財産権>

・なし



## 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。我々の研究グループでは、アトムプローブトモグラフィーと透過電子顕微鏡を組み合わせたナノスケールの組成・構造分析法によって、原子炉内での中性子照射によって材料中に誘起される格子欠陥や析出物の定量解析を行い、照射脆化のメカニズム解明に貢献してきた。近年では、ウィークビーム走査透過電子顕微鏡(WB-STEM)法という新しい照射欠陥定量法を開発し、微小な転位ループ(3nm程度の格子間原子集合体)やナノボイド(5nm程度のヘリウムバブル)など転位の移動を阻害する障害物のサイズ分布の評価精度を格段に向上させた。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。

### 2. 研究内容と成果

東北大学量子エネルギー材料科学国際研究センターの放射線管理区域内に既設の透過電子顕微鏡をもちいて、次世代炉候補材 F82H 鋼および酸化物分散強化(ODS)鋼内の中性子照射欠陥を撮影した。イメージング手法には WB-STEM 法を用いた。この WB-STEM 法では、転位ループなどの格子欠陥のイメージングと同時に、収束電子線回折(CBED)図形を測定することができる。

この CBED 図形に齋藤晃教授の開発した解析プログラムを適用することで、観察領域の結晶構造、入射方位および膜厚を計測した。図 1 には、実用鋼照射材(F82H 鋼、0.14dpa 相当)の膜厚評価を示す。晶帯軸毎に作成した干涉縞間隔(D/g 値)プロットを参照することで観察部位の膜厚が自動判定できた。この膜厚(ポジション①52nm およびポジション②120nm)を高精度に評価した。図 2 には、F82H 鋼中性子照射材から測定された WB-STEM 像(a)-(c)と転位ループサイズ分布(d)を示す。特定サイズ以上のヘリウムバブルを除外しな

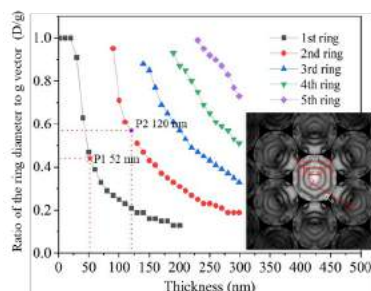
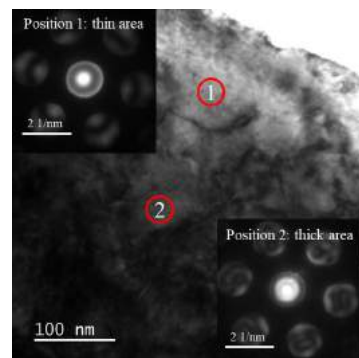


図 1 : 中性子照射 F82H 鋼 (0.14 dpa) の膜厚フィッティング



がら、転位ループを識別し該当ピクセルを抽出した。

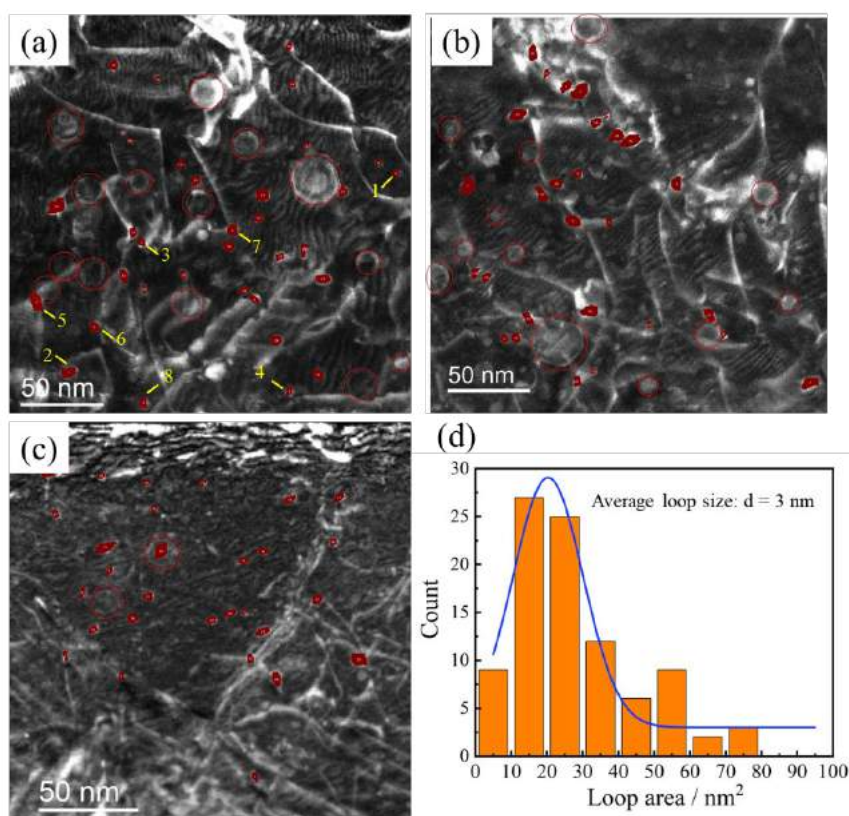


図 2 : F82H 鋼から測定された WB-STEM 像(a)-(c)と転位ループサイズ分布(d)

本年度は、微細組織観察によって判明した構造パラメーターを用いて、刃状転位 ( $1/2\langle 111 \rangle$ ) の運動に対する転位ループ (直径 2 nm または 4 nm) の障害物強度を分子動力学シミュレーションした。転位運動への抵抗力に対する転位ループ寸法効果を明らかにした。転位ループやヘリウムバブルなど複雑な構造を有する原子力材料の照射脆化機構が明らかになった。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし

<成果報告書>

永井康介, 原子力システム研究開発事業 - 令 3 年度成果報告書 (2022).

<国際・国内会議>

- ・ 吉田健太<sup>1</sup>, 齋藤晃<sup>2</sup> et al., , ウィークビーム STEM による照射欠陥計測の進展-FIB 膜厚の自動計測-, 日本顕微鏡学会 第 78 回学術講演会, ビッグパレットふくしま, 2022 年 5 月 11 -13 日.

<産業財産権>

なし

## 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 (12pt 明朝体)

森島邦博・未来材料システム研究科・准教授 (12pt 明朝体)

#### 1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

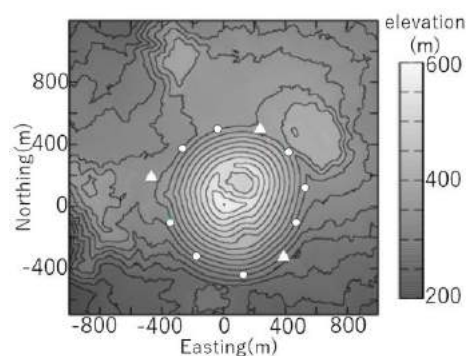
一方向からのミュオグラフィによって測定可能な量は密度長, すなわちミュオンの方向に沿った密度と長さの積分であり, ミュオン到来方向に沿った空間分解能はない。そのため、例えばクレーターの下に興味深い密度コントラストがあったとしても、火山体の他の部分からの寄与による可能性を否定できない。3次元密度イメージング技術として広く普及している X 線 CT と同様に、ミュオグラフィも観測方向を増やすことで3次元の空間分解能を得ることができる。しかしながらこれまでのミュオグラフィでは、2~3方向からのステレオ観測のみであり (例えば[2-3]), 火山学的に意味のある3次元空間分解能を得るためには、観測方向の数を増やす必要があった。

#### 2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

大室山は静岡県伊東市に位置する、世界でも最大級のスコリア丘である。我々はこれまで大室山に対し2018~2019年に計11方向からミュオン観測を行ってきた (Table 1, Fig. 1)。

**Table 1.** The list of the installed detectors in 2018 and 2019.

year	Number of observation sites	Effective area points(cm <sup>2</sup> )	Exposure time(days)
2018	3	120	60
2019	+8	240	90



**Figure 1.** The topography around Omuroyama. The triangles and circles represent the position of detector sites in 2018 and 2019, respectively.

各観測点で得られたミュオンフラックスの減衰率から密度長を求めた。1点の観測不良点を除く10方向からの密度長データをベイズ統計学的な線形インバージョンを用いて、密度の再構成を行った。各標高における密度イメージの断面図と観測に伴う誤差を Fig. 2 に示す。以下の部分に他の山体よりも高密度な領域が見られた。A) クレーター下の主火道の周り, B) クレーターから西側に伸びる部分, C) 南の小火口に向かって伸びる部分, D) 北北東に伸びる部分, E) 北東の岩室山溶岩ドーム。ただし C, D, E は誤差が大きい。

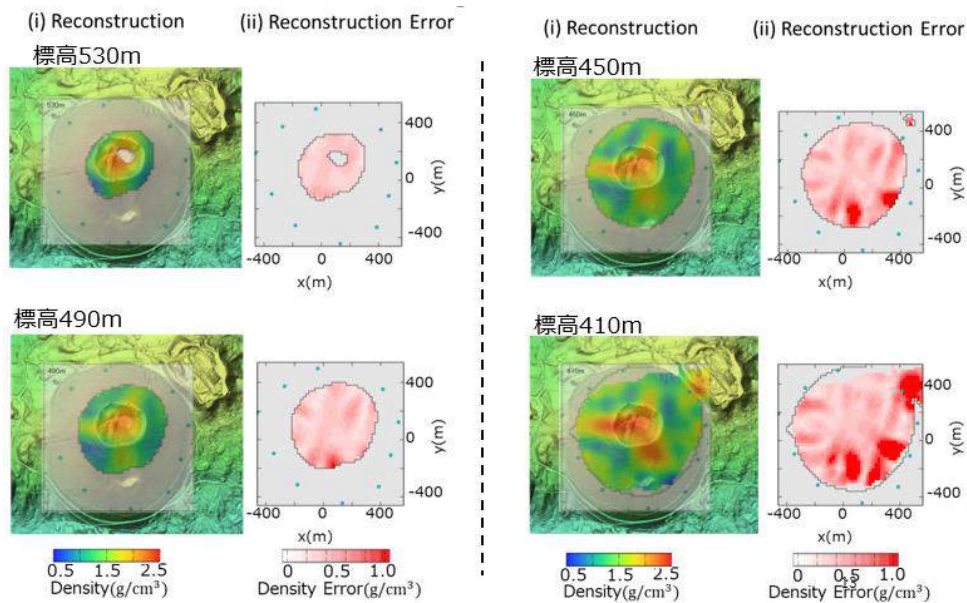


Figure 2. 3D density reconstruction results, topographic map, and the estimated overall error. The blue dots represent the locations of the observation points. (i) 3D density reconstitution results. 3D Density reconstruction results are superimposed at 50% transmission. (ii) Final uncertainty evaluation results.

### 【研究成果の公表状況】（12pt ゴシック体）

#### <原著論文>（11pt 明朝体, Times）

- S. Miyamoto, S. Nagahara, K. Morishima, T. Nakano, M. Koyama, Y.: A muographic study of a scoria cone from 11 directions using nuclear emulsion cloud chambers, *Geosci. Instrum. Method. Data Syst. Discuss.* [preprint], <https://doi.org/10.5194/gi-2021-35>, accepted, 2021.

#### <国際・国内会議>（11pt 明朝体, Times）

- S. Miyamoto, S. Nagahara, K. Morishima, T. Nakano, M. Koyama, Y. Suzuki, Three-dimensional density structure of the Izu-Omuoyama volcano by a multi-directional muography, *International Conference on Advanced Imaging 2021*, Online, 4th – 8th Oct., 2021.
- 宮本成悟, 長原翔伍, 森島邦博, 中野敏行, 小山真人, 鈴木雄介, 多方向ミュオグラフィによる伊豆大室山スコリア丘の3次元密度イメージング火山学会秋季大会 2021, オンライン, 2021年10月20日(水)～22日(金)
- S. Miyamoto, S. Nagahara, K. Morishima, T. Nakano, M. Koyama, Y. Suzuki, Three-dimensional density imaging of Izu-Omuoyama volcano by a first pilot multi-directional muography, *ICMASS 2021*, Online, 4th – 6th Nov., 2021.

#### <産業財産権>

- 出願状況、取得状況  
なし

## 原子核乾板を用いた時間情報付粒子検出器ベルトシフターの開発

Development of the emulsion belt shifter with time information

三角尚治・日本大学・生産工学部・准教授

河原剛義・日本大学・生産工学部・B4

中村光廣・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・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・特任講師

### 1. 研究目的

原子核乾板は、その優れた空間分解能によりニュートリノなどの純粋な物理学研究を目的とした素粒子実験に威力を発揮する。なかでも、相互作用が少ないニュートリノの低エネルギー領域（サブ GeV）での反応は、検出の難しきから、そのニュートリノ反応および反応点で発生した 2 次荷電粒子をすべて記録できる原子核乾板に注目が集まっている。しかしながら、原子核乾板は、荷電粒子の飛跡を単純に蓄積していくため時間情報を持たない。その問題を解消するため、原子核乾板自体をモーター駆動でシフトさせ、駆動時間情報を検出器外部で記録することにより原子核乾板中に蓄積された飛跡に時間情報を付与できるシフターが開発された。今回は、従来には無かった動作原理のベルトシフターを開発し、素粒子実験における原子核乾板の利用方法の拡張を行う。高電圧が不要な原子核乾板が普及することにより、材料の効率的な活用および実験の省電力化につながる。

### 2. 研究内容と成果

原子核乾板を曲げて運用することにより、Emulsion Cloud Chamber(以下 ECC)を囲み、そこから出ていく荷電粒子を 360 度補足する装置 Emulsion Belt Shifter(以下 EBS)を河原が考案し(図 1)、その実用化を図った。まずは、従来実験において原子核乾板を曲げて用いたことがなかった。そのため、どの程度まで曲げてよいのかを確認する耐久性試験を行い、その結果、幅 3 cm の原子核乾板は少なくとも 32 mm の曲げ直径に 2.2 kg を荷重した状態でも割れないことがわかったため、図 2 に示す原理実証機を設計した。可能な限りシンプルな構造で 1 枚のエマルジョンベルトを 2 本の柱にかけたものである。柱の直径は曲げ耐久性試験の結果に余裕を持たせて 100 mm とした。柱の片方はステッピングモーターで制御駆動する駆動柱、もう一方は自由に回転するようになっている回転柱である。回転柱の位置はネジを回してスライドして、ベルトを平面に張るための張力を加える。ベルト周長は 1014 mm、幅 510 mm、高さ 440 mm、奥行 130 mm の機体となった。ステッピングモーターはオリエンタルモーターの AZM46AK-FC30DA を用いた。設計した原理実証機の製作は名古屋大学全学技術センター装置開発技術支援室による。製作した原理実証機を茨城県東海村にある J-PARC の NM 棟地下のニュートリノビームラインに設置し、2021 年 3 月から 4 月にかけて運用試験を行った。目的はサンドミューオンの検出とその時間情報付与である。運用期間中、制御盤を含む EBS システムの動作自体はすべて作動し運用記録をとることができた。そして、この運用試験から、装置の問題点がいくつか明確になった。最も重要な課題は、ウレタンベルトが柱と接触し振動することで駆動の精度が落ちることと、張力不足によりエマルジョンベルトの平面性が保たれなかったことである。ウレタンベルトの振動に関しては、もともとガイドレールを付けて振動を抑制する設計だったので、次はさらに加工精度のよいガイドレール付きベルトを発注することや、ガイドレールの本数や溝の形状を工夫することを検討する。現状はレールと溝がかみ合っており、



上下のズレは抑制するが、横方向の空回りは防げない。対策には例えば、通常のカメラフィルムのパーフォレーションのような一定間隔ごとに配置された突起と溝のかみ合わせにすれば、横方向の空回りも防げるだろうと考えられる。2021年5月から2022年2月までにおいてアンインストールしたEBSの原子核乾板の現像・膨潤・スキャンを行った。エマルジョンベルトの現像処理後、2枚の乾板同士が接触している面に傷が生じていた(図3)。これは従来の原子核乾板を曲げて動かすことが無かったパッキングでは見えてこない現象だった。これを解決するには、原子核乾板のパッキング方法や乳剤の層構造を変更する必要があるかと考える。EBSの実用化までに最も試行錯誤しなければならないのが、この傷の問題であろう。一方、膨潤とスキャンは従来の方法で問題なく完了した。原子核乾板のスキャンは、名古屋大学の自動飛跡読み取り装置(Hyper Track Selector)で行い、図4に飛跡の生データをプロットしたものを示す。飛跡の検出本数は、通常よりも多少ノイズ成分が多くみられるが今後の解析作業で信号とノイズを分別し、目的のサンドミュオンに時間情報付与を行う予定である。

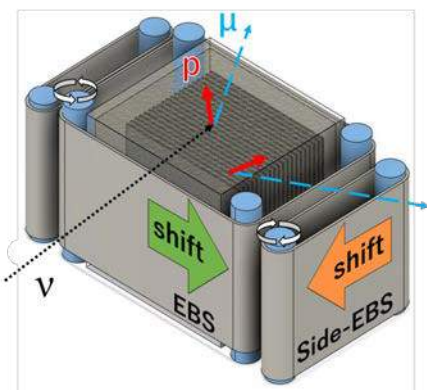


図1 EBSの発案

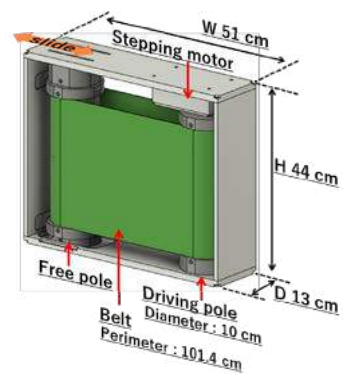


図2 原理実証機的设计

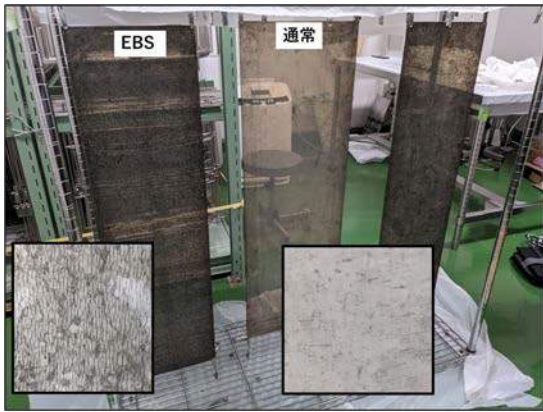


図3 EBS乾板の表面の傷

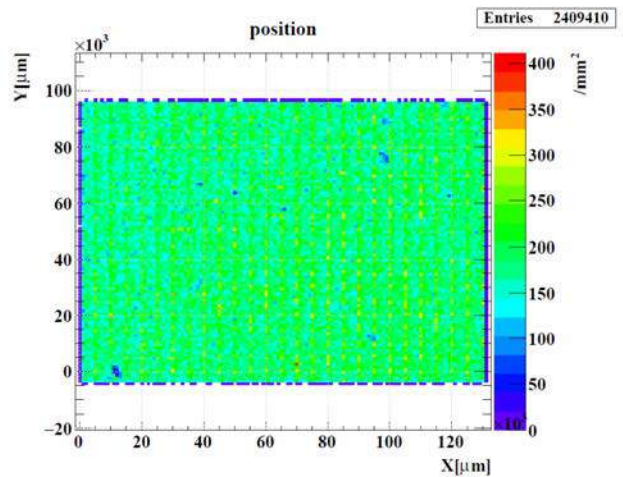


図4 スキャンによる飛跡確認(ノイズを含む)

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・河原剛義, "Emulsion Belt Shifter の開発", 令和3年度日本大学生産工学部卒業論文

<国際・国内会議>

- ・S. Mikado, T. Kawahara, et al., "A new application of nuclear emulsion film for shifters in the NINJA experiment", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021, Nagoya, 2021/11/4-6.

## 軟 X 線分光用の湿潤環境制御型溶液セルの開発

### Development of liquid cell with controlled wetting environment for soft X-ray spectroscopy

研究代表者氏名：山添康介・東京大学・物性研究所・特任研究員  
 研究所担当教員氏名：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 X 線分光計測部・准教授

#### 1. 研究目的

軟 X 線吸収・発光分光は  $\text{H}_2\text{O}$  等の軽元素の電子状態を観測するための強力なツールである。近年真空隔離窓を用いた溶液セルを利用し、大気圧環境下の液体の電子状態観測が行われている。軟 X 線吸収・発光分光では、水の水素結合に関する水分子の酸素の電子状態を観測しており、水の水素結合の形成や切断などミクロな水の構造情報が得られる。本研究では、広い湿度範囲において安定な加湿セルシステムを開発し、湿潤環境下でタンパク質付着抑制という機能を発現する高分子ブラシや自己組織化単分子膜 (SAM) の水和水の電子構造を明らかにすることを目的とする。タンパク質付着抑制に関与する水の水素結合状態の評価（水素結合数など）を行い、タンパク質付着抑制という機能を水の水素結合から議論し、将来、材料開発へフィードバックすることを目指す。

#### 2. 研究内容と成果

図 1 に今回製作した軟 X 線吸収・発光分光用の湿潤環境制御型溶液セルおよびシステム図を示す。試料界面における水の測定は、試料を成膜した基板を溶液セルにマウントし、水蒸気発生装置を使用して行う。試料近傍の湿度をモニターするために、湿度センサーを挿入している。蒸気-窒素混合ガスを基板上に流し、湿度を精密制御することで、材料表面に付着する少量の水からバルク水に類似する状態まで、段階的に検出し水素結合状態の同定を行う。今後、各高分子試料に対し酸素 K 吸収端の軟 X 線分光測定を系統的に行い、得られた各試料における水の状態とタンパク質付着抑制などの機能と比較し、機能に関する水の構造と議論する予定である。

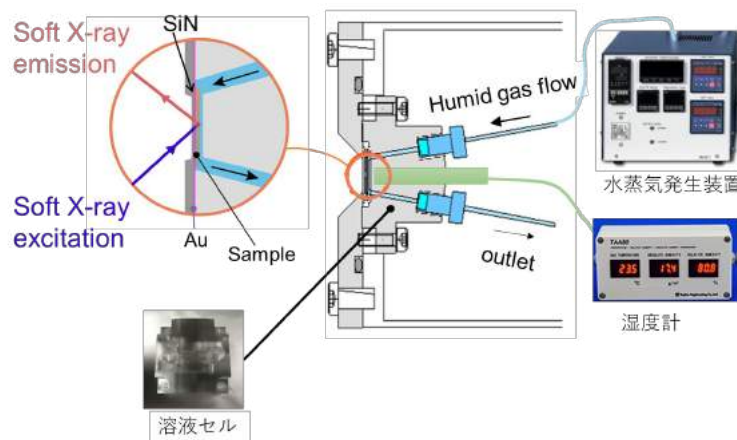


図 1. 溶液セルを用いた軟 X 線分光実験セットアップ図。試料は SiN 薄膜上に成膜。背面から軟 X 線を照射し軟 X 線を検出する。

## レアメタルフリー高機能磁性材料 L1<sub>0</sub>-FeCo の成膜技術の開発 Development of deposition technique for realization of rare-metal-free ferromagnet L1<sub>0</sub>-FeCo

小嗣真人・東京理科大学・先進工学部・教授

### 1. 研究目的

社会の次世代エネルギーの発展に伴い、高い磁気異方性をもつハード磁性材料は非常に重要な役割を果たす。さらに、資源の枯渇リスクや環境破壊の観点から、貴金属フリーの新規磁性材料が求められている。そこで我々は、レアアースフリーかつ高い一軸異方性をもつ規則合金に着目し、L<sub>10</sub>合金のパルスレーザー蒸着(PLD)法による人工創製と物性調査に取り組んできた。しかしながら、既往の研究では2元系合金のみを調査しており、元素種を限定しない場合その組み合わせには検討の余地が大きく残されている。

### 2. 研究内容と成果

本研究では、PLD装置を用いてFe、Co、Niを蒸着元素として順に積層していくことによって、新たな磁気多層膜の創製を行った。さらに蒸着温度を変えたものを複数作製し、それらの表面構造、結晶構造解析、磁気特性解析を行うことによって作製温度の最適化を行った。

実験では、MgO(001)単結晶基板上にPLD蒸着装置による単原子交互積層法を用いて成膜を実施した。試料の内容としては、Cu 25 nmの下地層の上に(Fe/Co/Ni)を1単位として51ML蒸着した。このときの蒸着温度をRT、200°C、300°C、400°C、500°Cと変化させた。作製した試料については、各層ごとに反射高速電子回折(RHEED)を用いた表面の面内格子定数の調査を行った。物性解析では、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて表面平坦性の調査し、X線回折(XRD)を用いて結晶構造を評価した。さらには超伝導量子干渉磁力計(SQUID)を用い、磁気特性評価を行った。

Fig2にSQUID測定で得られた磁気異方性をまとめた図を示す。図より400°Cにおいて最大の磁気異方性を持っていることが分かる。同様にRHEEDによる表面状態の評価においても400°Cにおいて裁量であったことから、この値は妥当であると考えられる。また、400で作製された試料の磁気異方性エネルギー $K_u$ は $3.83 \times 10^6$  erg/ccと算出されており、

Fig2にSQUID測定で得られた磁気異方性をまとめた図を示す。図より400°Cにおいて最大の磁気異方性を持っていることが分かる。同様にRHEEDによる表面状態の評価においても400°Cにおいて裁量であったことから、この値は妥当であると考えられる。また、400で作製された試料の磁気異方性エネルギー $K_u$ は $3.83 \times 10^6$  erg/ccと算出されており、

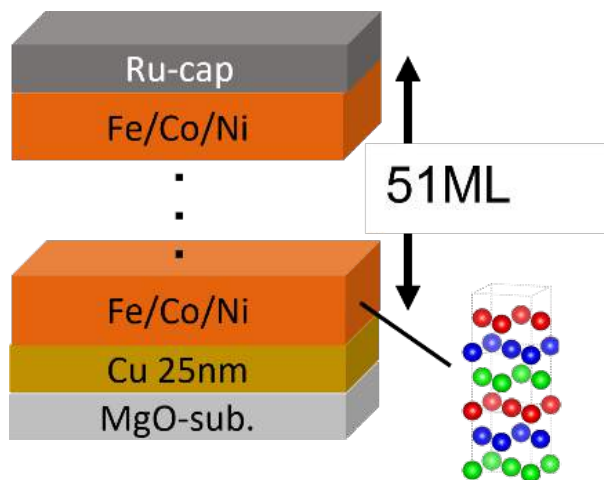


Fig.1 Fe/Co/Ni multilayer



この値は本研究室で作製されている  $L1_0$ -FeNi や  $L1_0$ -FeCo を超えるものであるため Fe/Co/Ni 試料は  $L1_0$  系合金を超える見込みのある試料であることが示唆される。

(Fe/Co/Ni)<sub>12</sub> 試料の蒸着時温度を変化させ、作製温度の温度最適化を図った。その結果、RHEED によってどの試料においても fct 構造を維持しており、面内格子間隔が狭まっていることが分かった。このとき 400°Cにおいて最も明瞭なストリークパターンを示していたことから高い結晶性を有することも推定される。SQUID による磁気特性評価でも、400°Cにおいて最も高い磁気異方性を得ることができた。さらにその値は我々のグループ内で作製された  $L1_0$ -FeNi、 $L1_0$ -FeCo を超える磁気異方性を発現させることができた。このことから 400°Cにおいて表面モフォロジー、磁気異方性ともに最良であると言える。

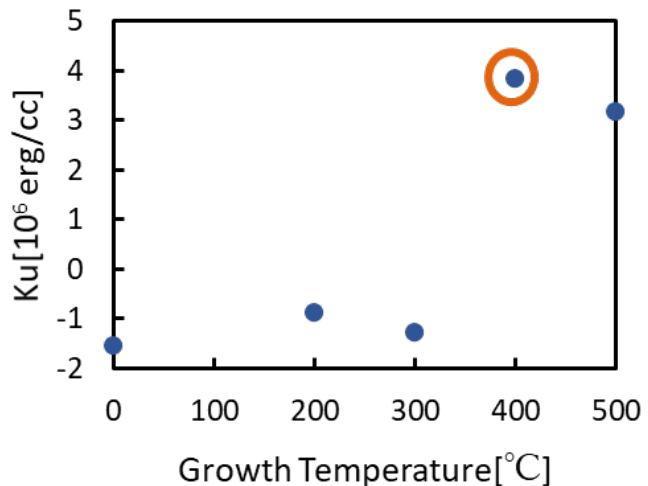


Fig.2 Magnetic anisotropy of Fe/Co/Ni as a variation of deposition temperature

#### 【参考文献】

- [1] M. Saito et. al., Appl. Phys. Letters 114, 072404, (2019)
- [2] T. Kojima et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 51, 010204, (2012)

#### 【研究成果の公表状況】

松毛佑太，中尾太一，齋藤彪我，宇田皓一，古矢大悟，三浦良雄，小嗣真人  
 “第一原理計算を用いた hcp-Co 系高磁気異方性材料の検討” 日本物理学会年次大会  
 17, Mar. (2022), Online, Japan.

## 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(a-)FeSiBNb 薄膜を作製した。膜厚は 300nm である。成膜時に膜面内に約 100Oe の磁界を印加し、印加方向を EA, EA に直交する方向を HA として定義した。図 1 は a-FeSiBNb 薄膜の熱処理による磁化曲線の変化の例である。上段の図は成膜直後の磁気特性である。EA が磁化容易軸, HA が磁化困難軸となっており、成膜時の磁界印加により、磁気異方が誘導されていることがわかる。下段の図は熱処理後の磁気特性である。熱処理前には存在していた磁気異方がほぼ消失していることがわかる。また、保磁力も非常に小さくなっている。基板の線膨張係数が薄膜より小さいため、熱処理後に薄膜に等方的な引っ張り応力が残留するためであると考えている。

磁壁の移動を電圧として観測するために 200 回巻きのピックアップコイル内に試料を設置し、ピックアップコイルに発生する誘導電圧を測定した。また、試料は 60Hz・最大磁界 20Oe の正弦波状の外部磁界で励磁した。

本研究で得られた代表的な結果を図 2 に示す。全ての図で時間軸は 600 $\mu$ sec の区間を表示している。電圧軸のスケールはそれぞれ図中に示している。(a)は熱処理前の信号である。最大

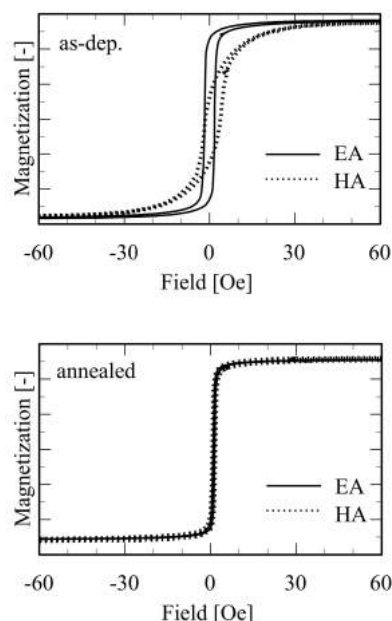


図1 熱処理による磁気特性変化。  
(上図)成膜直後、(下図)熱処理後。

値約 10mV のパルス状の信号が得られているが、複数の小さなパルスも観測されており、形状は一様ではない。(b)は熱処理後の信号である。同様にパルス状の信号が得られているが、熱処理前と比較して、最大値は約 30mV と大きくなり、かつ単一のピークとなっていることがわかる。これは熱処理により、磁気特性が改善した結果、一様な磁壁移動に近づいていることを示していると思われる。(c)(d)は(b)の試料にひずみを印加した場合の電圧信号の変化を示している。(c)は薄膜に引張応力が印加される向きに基板をひずませた結果である。パルスの半値幅が小さくなっており、より一様な磁壁の移動が起こっているものと考えられる。また、パルスの最大値は若干大きくなっていった。(d)は薄膜に圧縮応力が印加される向きに基板をひずませた結果である。パルス状の信号は全く見る事ができなかった。これはひずみにより誘導された磁気異方性が励磁用の外部磁界に垂直な方向を向いていることが原因である。

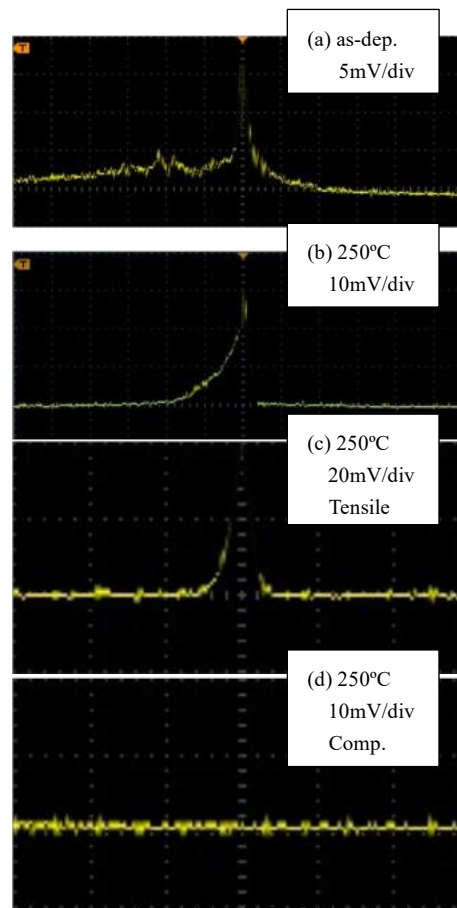


図 2-10-10 熱処理後の波形

上記の結果により、a-FeSiBNb 薄膜を 60Hz の磁界で励磁すると、ピックアップコイルにパルス状の電圧波形が得られること、また、その電圧信号はひずみにより変化することが理解された。これは a-FeSiBNb 薄膜をひずみセンサとして利用できることを示している。ただし、得られた電圧信号が大バルクハウゼン効果によるものであるとは現在のところ確認できていない。今後さらなる実験により明らかにする必要がある。また、ひずみセンサとして実用化するために、さらなるパルス電圧の増加が必要である。

### 【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

別紙様式 2 - 2

## 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 material 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 遷移金属元素を含む物質は革新的省エネルギー実現において重要な物質群である。例えば白金(Pt)では、スピントロニクスデバイスや、光触媒材料等への応用が期待されている。前者について、現在使用されている論理集積回路中のメモリはデータ保持のために常に電力供給を必要とするが、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のデータ保持させるため待機電力を必要とせず、消費電力の大幅削減をもたらす。また、後者の光触媒応用では、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ことが知られている。この光触媒材料は触媒表面の水の蒸発を促進する機能を有することから、建造物表面塗布することで熱放出効率を向上させ、冷房負荷の低減に寄与することが期待されている。

それらの機能は、主に 5d 電子が持つ大きいスピン軌道相互作用と電子相関効果の協奏から得られるもと考えられている。したがって、材料の物性や機能発現機構を調べるうえで価電子帯の 5d 電子状態を明らかにすることが必要不可欠である。我々は、革新的省エネルギー材料の開発に資する 5d 電子状態の解析技術の確立を目指した。我々が注目したのは、SPring-8 BL09XU にて開発した共鳴硬 X 線光電子分光(HAXPES) 計測技術である[1]。従来の HAXPES 解析では、入射光エネルギーが 6、8、10 keV に限定されてきた。しかしながら、我々は入射光エネルギーを自由に変更可能にし、元素吸収端近傍でエネルギー掃引を行うことにより、すでに軟 X 線領域で実施されている共鳴光電子分光計測を、硬 X 線領域に拡張した。この共鳴 HAXPES 計測は、HAXPES 計測の持つバルク感性に加え、元素吸収端を利用することにより、元素選択性や価数選択性を付加したこれまでに無い電子状態解析を可能にするものである。特に、5d 元素化合物に適用した場合には、2p-5d 遷移による L 吸収端を用いることで、通常の HAXPES 計測では価電子バンドに埋もれて分離不可能な 5d 電子状態を共鳴増大させ選択的に抽出することが可能である。そこで、本研究では、5d 遷移金属材料について系統的に共鳴 HAXPES 計測を行うことで、5d 遷移元素 L 吸収端における共鳴過程に伴う電子ダイナミクスを明らかにし、5d 電子状態の効果的な抽出法を確立することを目的とした。

## 2. 研究内容と成果

今年度は、作成条件の異なる Pt ナノ微粒子について Pt L<sub>3</sub> 吸収端における共鳴 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 電子の共鳴増大の関係について調べた。実験は、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[2]。測定試料には、共同研究者である名古屋大学の池永英司准教授のグループがソリューションプラズマ法 (Solution Plasma Processing: SPP 法) によって作製した不純物や表面吸着の影響が極小さい Pt ナノ微粒子を用いた。これまでの実験から溶液 pH が低いほど、作製された Pt ナノ微粒子の粒径が小さくなる傾向が分かっている。そこで、異なる 2 つの溶液 pH 中で作成した Pt ナノ微粒子試料について共鳴 HAXPES 実験を行った。

図 1(a)に、pH3.5 と pH11 の溶液中で作製した Pt ナノ微粒子試料の X 線吸収スペクトルを示す。どちらも入射光エネルギー11.58 keV 付近にピークを持つ。pH3.5 では、このホワイトラインピークが急峻であり、5d 電子の局在性が強いことを示唆している。共鳴 HAXPES 測定は、この吸収ピークを挟む図中矢印のエネルギーにおいて行った。

図 1(b,c)にそれぞれの試料の価電子帯 HAXPES スペクトルを示す。吸収端以上の入射光エネルギーで取得したスペクトルから、吸収端以下の非共鳴スペクトルを差し引くことにより共鳴増大成分を抽出できる。その結果から pH3.5 の方がフェルミ準位直下の共鳴増大が大きいことがわかる。このことは、5d 電子の局在性が強いほど、共鳴増大が大きくなることを示唆する。今後、この成分の詳細について、異なる pH 試料の共鳴 HAXPES 実験、また、第一原理計算を行うことにより明らかにしていく。

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予想する。共鳴 HAXPES 計測を用いた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立することで、フェルミ準位付近の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).

[2] [http://www.spring8.or.jp/wkg/BL09XU/instrument/lang/INS-0000000436/instrument\\_summary\\_view](http://www.spring8.or.jp/wkg/BL09XU/instrument/lang/INS-0000000436/instrument_summary_view)

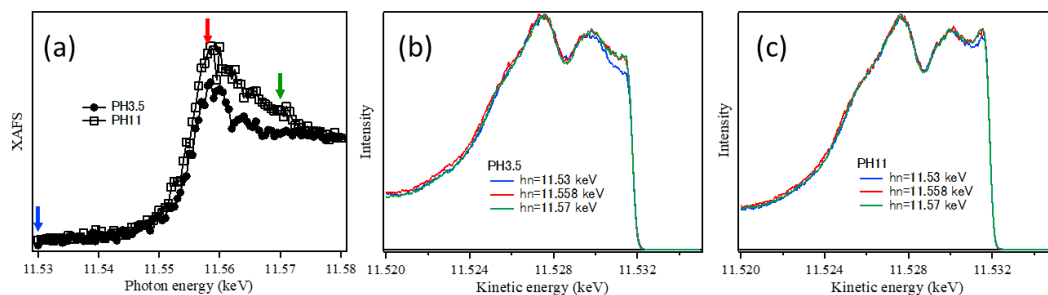


図 1 : Pt ナノ微粒子試料の吸収スペクトル(a)。pH3.5 (b)、pH11 (c)試料の共鳴 HAXPES スペクトル。pH3.5 試料の方がフェルミ準位直下の共鳴増大が大きい。

## 超高压電子顕微鏡を用いた銅単結晶の低サイクル疲労における 転位組織発達過程の解明

Study of dislocation structure development during low cycle fatigue in a copper single crystal  
by high voltage electron microscope

宮澤知孝・東京工業大学・物質理工学院・助教  
塚原溪登・東京工業大学・物質理工学院 材料系・学部生  
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)による超スマート社会実現に向けて、様々な小型のセンサーやデバイスが開発され、実用化が進められている。これらのスマートセンサーやデバイスには極薄の銅箔や銅細線が使われており、高強度や高導電性と共に高い疲労耐久性が求められている。これら銅箔や銅細線においては、部材の減肉・薄肉化に伴い材料が単結晶に近づくため、その疲労特性を議論するには、銅の単結晶における疲労転位組織の発達からき裂発生を経て破壊に至るまでの機構解明が不可欠となる。しかし、銅単結晶の疲労転位組織の研究においてはその発達過程が、疲労変形時の応力軸の方位、ひいては活動するすべり系の組み合わせによって変化することが報告されているが、未解明な点も多い。特に疲労後期、き裂発生前の転位組織として観察される cell 組織の形成・発達過程の解明は重要な課題となる。これに対し、著者らは多重すべり方位となる[001]を応力軸とした銅単結晶において、せん断塑性ひずみ振幅 $\gamma_p$ が $3.5 \times 10^{-4}$ から $1.0 \times 10^{-2}$ において転位組織は vein-like 組織から labyrinth 組織へと発達することを報告しており[1]、せん断塑性ひずみ振幅をさらに大きくした場合、cell 組織へと発達することが予測される。そこで本研究では、[001]を応力軸とする銅単結晶を用いて、塑性ひずみ振幅制御で疲労試験を行ったときに形成される cell 組織を超高压走査透過型電子顕微鏡(High voltage-scanning transmission electron microscope, HV-STEM)で観察し、その発達機構を明らかにすることを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

ブリッジマン法によって応力軸を[001]方位に制御した銅単結晶を育成し、ゲージ体積 $6 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$ のドッグボーン型疲労試験片を切り出した。疲労試験はせん断塑性ひずみ振幅を $\gamma_p = 1.9 \times 10^{-2}$ に制御し、室温で実施した。試験は試験片ゲージ部がネッキングを起し、応力振幅が低下した繰り返し回数 59 回で停止した。疲労試験片ゲージ部には臨界すべり面( $\bar{1}11$ )のトレースに沿ったすべり線が多数形成されていた。疲労後の試験片から支配的に活動したと見られる臨界すべり系のすべり面( $\bar{1}11$ )に平行に薄片を切り出し、ツイング研磨および電解研磨によって TEM 観察用の薄膜試料を作製した。転位組織観察は JEM-1000K RS の STEM モードを用いた。

Fig. 1 に $[\bar{1}11]$ 晶帯軸入射での転位組織の明視野像と観察視野の結晶方位に合わせて描いたステレオ投影図を示す。(100)および(001)に平行な 2 種類の転位 wall により構成される labyrinth 組織が崩れ、試料全体に cell 組織が形成されていることがわかる。また、一部 cell は配向しており、配向している cell のトレースは水平方向から 60 度傾いている。これは主すべり面(111)のトレースと一致しており、これらの cell は主すべり系の活動によって形成されたものみなせる。このことから、主すべり系も cell の形成に寄与







## 超高速飛跡認識装置 HTS による減感原子核乾板中の 宇宙線原子核同定法の研究

Study of identifying cosmic ray nuclei in desensitized nuclear emulsion films  
by using Hyper Track Selector (HTS)

伊代野 淳・岡山理科大学・理学部・教授  
奥山萌生・岡山理科大学大学院・理学研究科・修士 2 年  
山本紗矢・名古屋大学・未来材料システム研究所・機関研究員  
中村光廣・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授  
六條宏紀・名古屋大学・未来材料システム研究所・特任助教  
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

宇宙線重原子核組成の観測は、宇宙の重元素の起源が超新星爆発と中性子星連星の合体のどちらであるのかを検討するうえで、貴重なデータを供給することになる。原子核乾板は最小電離荷電粒子から重原子核まで感度を有する高感度な飛跡検出器であり、素粒子実験において技術革新が進んできた。この技術を宇宙線原子核組成の研究に応用するためには、主に最小電離粒子の検出に感度を持つ超高速飛跡検出装置 HTS における重原子核組成の効率的な検出方法の確立が必要である。本研究では、大面積長時間の原子核乾板宇宙線観測実験である GRAINE 実験での、重原子核組成研究を目指し、原子核乾板の低感度化と HTS での解析方法の研究を目的とする。

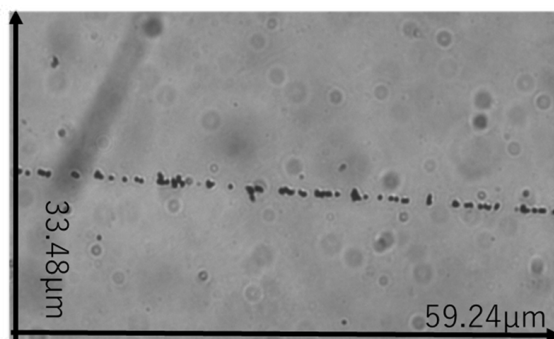


Fig.1 原子核乾板 (Rh5.0) 中の炭素飛跡

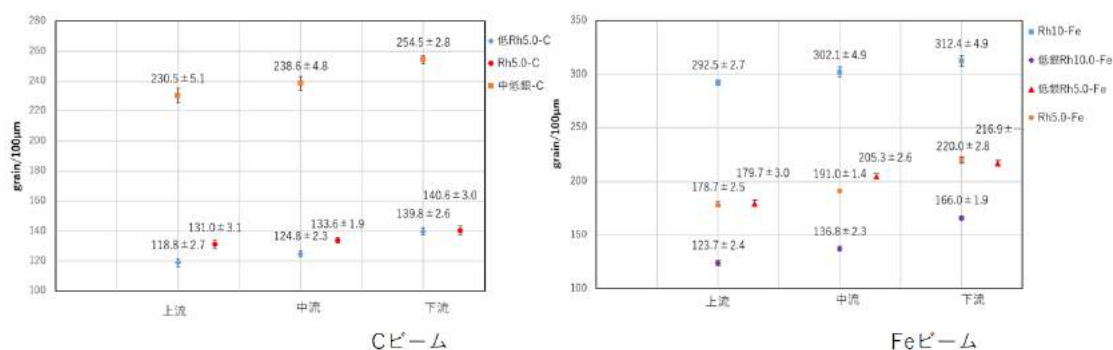


Fig.2 C、Fe ビームの減感した乾板中での銀粒子密度の上流から下流への変化

## 2. 研究内容と成果

HIMAC 重粒子ビーム実験では、ロジウム化合物を原子核乳剤に添加し減感させた乾板内で生成される重粒子飛跡の詳細を観測するために、図1のように水平ビーム照射乾板の解析を行った。乾板は、ロジウム化合物を  $5.0 \mu\text{mol/Ag mol}$ ,  $10.0 \mu\text{mol/Ag mol}$  を加えた原子核乾板を用意し、ビームにはエネルギー  $400\text{MeV/u}$  の C、 $500\text{MeV/u}$  の Fe を照射した。飛跡に沿って生成される電離損失量に相当する銀粒子密度をそれぞれ解析した。また、 $5 \text{ cm}$  サイズの乾板中での電離損失量の変化を捉えることで、乾板の性能を評価した。図2のように、ビーム種、Rh 添加量と原子核乳剤の種類で、電離量に相当する銀粒子密度が測定され、上流から下流にかけて電離量の変化も測定することができ、減感した場合でも通常の原子核乾板と同じ性能を確認できた。また、減感によって、重原子核

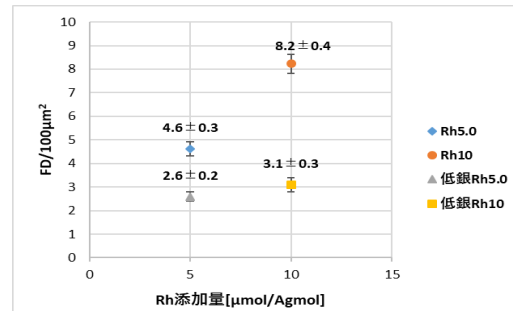


Fig.3 Rh 添加量と FOG 量の関係

に銀粒子密度法が適用できことを示した。原子核乾板はその感度の高さから、Fog と呼ばれる銀粒子が飛跡と関係なく生成される現象があり、画像解析上のノイズとなる。Rh 添加量と Fog 量 (Fog Density) の関係 (図3) を明らかにした。

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- M. Okuyama, A. Iyono, S. Yamamoto, K. Izumi, S. Aoki and S. Kodaira, Nuclear Emulsion Films with HIMAC heavy ion beams, Proceeding of Science, ICRC2021, 076(2021).
- A. Iyono et al., Application of Desensitized Nuclear Emulsion films for Chemical Composition Study of Cosmic-ray Nuclei in GRAINE 2018 balloon-borne experiment, Proceeding of Science, ICRC2021, 075(2021).

#### <国際・国内会議>

- M. Okuyama, A. Iyono, S. Yamamoto, K. Izumi, S. Aoki and S. Kodaira, Nuclear Emulsion Films with HIMAC heavy ion beams, 37<sup>th</sup> International Cosmic Ray Conference, Berlin Germany (ONLINE), 12-23 July 2021
- A. Iyono et al., Application of Desensitized Nuclear Emulsion films for Chemical Composition Study of Cosmic-ray Nuclei in GRAINE 2018 balloon-borne experiment, 37<sup>th</sup> International Cosmic Ray Conference, Berlin Germany (ONLINE), 12-23 July 2021
- 和泉孝司朗, 伊代野淳, 奥山萌生, 村上郁哉, 原子核乾板保護層評価のための表面検出法開発, 2021 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, オンライン, 2021 年 7 月 31 日.
- A. Iyono et al., Desensitized nuclear emulsions for charge identification of cosmic ray heavy nuclei in GRAINE experiments, ICMaSS2021, 名古屋大学 (オンライン), 2021 年 11 月 5 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  
浅井孝文・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・未来材料システム研究所・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

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する。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。

今年度は、ECC を用いたレーザー加速プロトンのエネルギー評価手法をより精緻なものに発展させるため、白色のエネルギースペクトルを入射させた際に出力されるデータから、エネルギースペクトルを再構成する方法を検討した。ECC を用いて入射エネルギーを評価する際、ECC を貫通するものとしらないものでエネルギー評価手法が異なる

る。まず、ECC を貫通しない低エネルギー成分は飛程から入射エネルギーを評価する。原子核乾板と 250  $\mu\text{m}$  のタングステン散乱体を交互に 25 層積層した ECC では、およそ 150 MeV 以下のプロトンが ECC 内で停止する。Geant4 によるシミュレーションで、各層で停止する詳細な入射エネルギーを決定し、また、1 ~ 150 MeV のプロトンを 1 MeV ごとに 10000 粒子照射した際に各層で停止する粒子数を求めた。各層で停止する粒子数は、エネルギーが高くなるにつれ単調に減少する傾向にあることが分かった。即ち、各層の計数だけでは正確なエネルギースペクトルを求めることは困難であった。これは、ストラグリングによる影響が大きく、飛程から入射エネルギーを求める際には避けられない現象である。そこで、各層で得られた粒子数を入射粒子数で除したものを減衰率とし、シミュレーションもしくは実験で得られた粒子数を減衰率で除することで真のエネルギースペクトルを求めることとした。この方法を用いて、シミュレーションでレーザー加速プロトンの模擬的なエネルギースペクトルの再構成を行なったところ、その形状をおおよそ再現できることが分かった。一方で、散乱角から回帰分析により入射エネルギーが決定される 150 MeV 以上の高エネルギープロトンについては、低エネルギー成分と同様の方法では、エネルギースペクトルを再構成することができなかった。そこで今後は、単色の入射エネルギーを有するプロトンを入射させた際に回帰分析で出力される広がりを持ったエネルギー推定値を応答関数として unfolding 法を適用することで、高エネルギー成分のスペクトルを再現する手法の確立を目指す。また、シミュレーションだけでなく、実際のレーザー駆動イオン加速実験に ECC を適用することで、レーザー加速プロトン計測における実用上の問題点を洗い出す。

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Takafumi Asai, Masato Kanasaki, Satoshi Jinno, Nobuko Kitagawa, Nobumichi Shutoh, Satoshi Kodaira, Tomoya Yamauchi, Keiji Oda, Kunihiko Morishima, Yuji Fukuda, A New Measurement Method for Laser-accelerated Sub-GeV Protons utilizing Multiple Coulomb Scattering in an Emulsion Cloud Chamber, HEDS2021, On-line, Apr. 19-21, 2021.
- Masato Kanasaki, Takafumi Asai, Takato Nakagawa, Takashi Kaji, Hiroyuki Tanabe, Satoshi Jinno, Kunihiko Morishima, Nobuko Kitagawa, Satoshi Kodaira, Tomoya Yamauchi, Yuji Fukuda, Measurement of Laser accelerated ions using active and passive ion detector systems, ICMaSS2021, On-line, Nov. 4-6, 2021.
- T. Asai, M. Kanasaki, S. Jinno, N. Kitagawa, N. Shutoh, S. Kodaira, T. Yamauchi, K. Oda, K. Morishima, Y. Fukuda, Development of the New Method to Measure Laser-accelerated Sub-GeV Protons Utilizing Multiple Coulomb Scattering in an Emulsion Cloud Chamber, ICMaSS2021, On-line, Nov. 4-6, 2021. (Outstanding Presentation Award)
- H. Tanabe, T. Asai, M. Kanasaki, S. Jinno, N. Kitagawa, N. Shutoh, S. Kodaira, T. Yamauchi, K. Oda, K. Morishima, Y. Fukuda, Analysis Method of Laser-accelerated Sub-GeV-class Proton Tracks in Emulsion Cloud Chamber using Deep Learning Technique, ICMaSS2021, On-line, Nov. 4-6, 2021.

**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、モーター駆動では無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。昨年度までに図 1 (a), (b) に示すよう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た。しかし現時点では外縁部に付着していると思われる粒子を目安としてカーボン担持体の表面位置をラフに推定しており（図 (b) 中青線）、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、本年度は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。

まず白金粒子の高さを検出した際と同様のフィルタリング処理を行うことにより、図 1(c) に示すようなアモルファスカーボンのグラニューラーコントラストを強調する像を作成した。これをスルーフォ

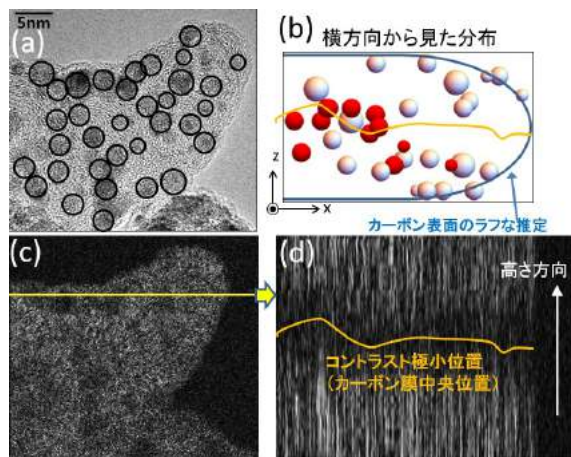


図1(a)収差補正TEM像(白金粒子を○で表示)、(b)三次元再構成結果 (c)カーボン担持体のフィルタリング像、(d)カーボンの高さ方向コントラスト変化

一カスシリーズに適用することにより、図1 (d)に示すような深さ方向への変化が得られ、そのコントラスト最小位置をつなぐことでカーボン担持体の中央位置を検出できることを見出した。したがって各位置での厚さを計測することができれば、この中央位置の上下に厚みを割り振ることによって上下表面の位置を確定することができる。代表者は物質厚さと TEM 像強度の関係についてかねてより解明を進めてきたが[1]、STEM 像強度との関係解明に向けて名大超高压電子顕微鏡を用いた実験に取り組み、明視野・暗視野 STEM 像ともに特定の関数で表せることを発見した(この成果は ICMaSS2021 で発表)。

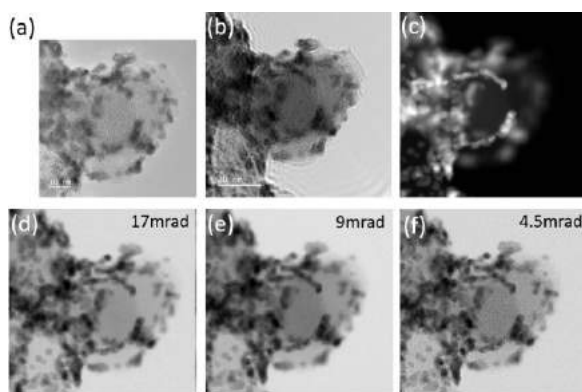


図2(a)HRTEM像、(b)明視野TEM像、(c)暗視野STEM像  
(d)-(f)明視野STEM像. 検出角は図中に記載.

次に名大超高压電顕施設と阪大の200kV電子顕微鏡を用いて、HRTEM像、明視野TEM像、明視野/暗視野STEM像を取得し、どの結像モードが厚さ計測に最適であるかについて調べた(図2)。その結果、S/N比、グラニューラーコントラストの有無、焦点深度、などの観点を総合すると、収束角・検出角ともに10mrad程度の明視野STEM像が最適であることを見出した。次年度はこの知見に基づき、ナ

ノ粒子のサイズ分布および三次元分布(担持体表面での粒子密度・粒子間距離、担持体表面の凹凸と付着位置の関係など)と触媒活性の関連の解明を目指す。

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

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

・ Jun Yamasaki, Hideo Nishikubo, Hirokazu Sasaki, and Shigeo Arai, "Quantitative Analysis of Intensity Attenuation with Increasing Thickness in TEM and STEM Images", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS2021), On-line, 4-6 November 2021.

・ Jun Yamasaki, Hideo Nishikubo, Hirokazu Sasaki, and Shigeo Arai, "TEM/STEM Intensity Modulation with Increasing Thickness Induced by Electron Multiple Scattering Phenomena in Materials", 2nd Canada-Japan Microscopy Societies Symposium, On-line, 15-17 November 2021.

・ Tomohito Ishii and Jun Yamasaki, "Improved resolution in rapid electron tomography based on the image sharpness measurement", 13th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '21 (ALC'21), Online, 19-20 October 2021. Excellent Presentation Awards 受賞

・ 山崎 順、石井智仁「HVEM トモグラフィー高速化の実現と展望」日本顕微鏡学会 第64回シンポジウム、九州大学、2021年11月24日-26日。招待講演

・ 石井智仁、山崎 順「画像鮮鋭度計測に基づく高速トモグラフィ再構成の分解能向上」日本顕微鏡学会 第77回学術講演会、つくば国際会議場、2021年6月14日-16日。



## ホウ素陽子捕捉療法的作用機序解明のための新型原子核乾板の開発

Development of new type of nuclear emulsion for study of proton boron capture therapy

木村充宏 名古屋市立大学医学部附属西部医療センター  
 名古屋陽子線治療センター陽子線治療物理科 技師 (医学物理)  
 中村光廣 名古屋大学・未来材料システム研究所素粒子計測部 教授  
 佐藤修 名古屋大学・未来材料システム研究所素粒子計測部 講師  
 長縄直崇 名古屋大学・未来材料システム研究所素粒子計測部 助教

### 1. 研究目的

陽子線がん治療の線量集中性を向上するホウ素陽子捕捉療法 (Proton Boron Capture Therapy; PBCT) の作用機序を解明することを目的とする。今年度はホウ素標的と超微粒子原子核乾板を積層した検出器に冷中性子と陽子線をそれぞれ照射し、生成された粒子の検出と識別を行った。陽子線を照射したサンプルから  $\alpha$  粒子の検出頻度を求め、物理線量を計算し、細胞実験で報告されている生物学的線量と比較した。

### 2. 研究内容と成果

#### (1) 冷中性子照射実験

自然同位体比をもつ四ホウ酸ナトリウム水溶液に漬潤させ、引き延ばし、乾燥させた厚さ 16  $\mu\text{m}$  のポリビニールアルコール (クラレ) と 40 nm 大の臭化銀結晶を持つ超微粒子原子核乾板を積層した検出器を作成した。作製した検出器に対し、京都大学複合原子核研究所で平均 20 meV のエネルギーを持つ冷中性子を、原子炉出力 1 MW 下で  $5.00 \times 10^3 \text{ s}$  照射した。照射した乾板は現像液 XAA (Fujifilm) を用いて、温度 20°C で 5 min 間の現像を行った。現像後、飛跡読み取り装置 PTS を用いて深さ方向に対し 0.31  $\mu\text{m}$  間隔、水平方向 1 mm x 1 mm の領域にわたって断層映像を撮像した。撮像したデータは画像解析ソフト ImageJ 下で目視により black track の抽出と飛跡 1  $\mu\text{m}$  当たりの銀粒子数 (銀粒子密度) を測定した。

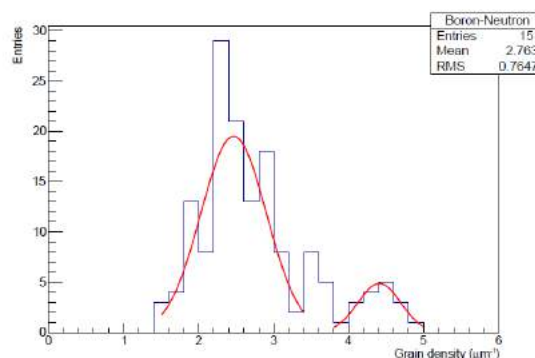


図 1. 中性子ホウ素反応で生成した飛跡の銀粒子密度

検出した black track の密度は  $(1.3 \pm 0.1) \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  であった。一方、質量分析 ICP-MS を用いてポリビニールアルコール中に含まれるホウ素量を測定した結果、ホウ素含有量は 31  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  であった。このホウ素量から原子核乾板に入射してくる  $n+^{10}\text{B} \rightarrow \alpha+^7\text{Li}$  反応由来の  $\alpha$  および Li の飛跡数を Geant4 シミュレーションで見積もった。予想される飛跡密度は  $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  で、観測値と同程度であった。



図1に検出した black track の銀粒子密度の分布を示す。中性子とホウ素 10 の核反応により放出された  $\alpha$  と  ${}^7\text{Li}$  に対応する2つのピークが分離できており、銀粒子密度を測定することで粒子識別できることが分かった。また放出された  $\alpha$  と  ${}^7\text{Li}$  の線エネルギー付与 (LET) と銀粒子密度の関係を外挿することで、この現像条件下では超微粒子乳剤が 17 keV/ $\mu\text{m}$  以上の LET を持つ飛跡 (5 MeV 以下の陽子に相当) に対して感度を持つことが分かった。

## (2) 陽子線照射実験

自然同位体比を持つ 2 mm 厚のホウ素板 (ニラコ) を標的とし、超微粒子原子核乾板を積層した検出器を作成した。名古屋陽子線治療センターのスポットスキヤニング装置を用いて、この検出器に平均 20 MeV (1 $\sigma$ : 1.2 MeV) の陽子線を照射密度  $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  で照射した。現像、画像取得、飛跡抽出は中性子照射実験と同様の条件で行った。

図2に陽子ホウ素反応から放出された飛跡の銀粒子密度を示す。陽子線照射場中で生成される熱中性子とホウ素 10 の反応 ( $n+{}^{10}\text{B} \rightarrow \alpha+{}^7\text{Li}$ )

由来の  $\alpha$  を排除するために、5  $\mu\text{m}$  以上の飛程 (エネルギー 1.5 MeV の  $\alpha$  粒子に相当) を要求した。本実験条件下での  $\alpha$  粒子の検出頻度は1陽子あたり  $8.8 \times 10^{-5}$  であった。

本実験で得られた  $\alpha$  粒子の検出頻度と核データライブラリから推定される検出頻度を比較した。シミュレータとして Geant4, 核データライブラリ TENDL-2019, 核反応モデル QGSP\_BIC\_AllHP を用いた。Geant4 上で本実験条件を再現した結果、 $p+{}^{11}\text{B} \rightarrow \alpha+X$  反応により生じた  $\alpha$  粒子が原子核乾板に記録される頻度は1陽子あたり  $6.0 \times 10^{-5}$  となり、観測値と同程度であった。

PBCT で得られる  $\alpha$  粒子による物理線量の増加率を計算した。TENDL-2019 に登録されている終状態に  $\alpha$  を含む反応断面積、 $\alpha$  の平均 LET, PBCT の細胞実験 (Cirrone et al., Sci Rep 8 (2018) 1141) で用いたホウ素薬剤 BSH の濃度 80 ppm から、 $\alpha$  粒子による巨視的な物理線量付与を計算した。その結果、 $\alpha$  粒子の物理線量は一次陽子線の  $O(10^{-7})$  であり、Cirrone らが報告した生物学的線量の増加率 (75 $\pm$ 13)% を説明できなかった。この結果から  $p+{}^{11}\text{B} \rightarrow \alpha+X$  反応で生成された  $\alpha$  粒子による巨視的な物理線量付与の効果は、PBCT の作用機序でないことが分かった。

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- M. Kimura, N. Naganawa, O. Sato, M. Nakamura, "Investigation of the mechanism of proton boron capture therapy (PBCT)", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS2021), Nagoya University, Nov. 2021.

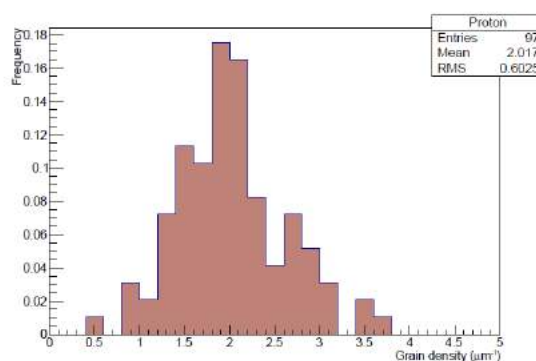


図2. 陽子ホウ素反応で生成した飛跡の銀粒子密度

別紙様式 2 - 2

**和文共同利用・共同研究課題名**  
**素粒子ラジオグラフィーの高効率化のための**  
**原子核乾板亜鉛現像の研究**

英題: Study of nuclear emulsion development using zinc for radiography

研究代表者氏名 西藤清秀・奈良県立橿原考古学研究所・技術アドバイザー  
 研究分担者氏名 石黒勝己・奈良県立橿原考古学研究所 名古屋大学 共同研究員  
 研究所担当教員氏名・中村光廣・名古屋大学・未来材料システム研究所・(教授)  
 佐藤修 長縄直崇 福田努 武藤直人(DC)

## 1. 研究目的

原子核乾板を検出器とした宇宙線ミュオンや中性子によるラジオグラフィーによって原子炉や溶鉱炉、古墳や仏像、銅鐸の研究を行っておりエネルギー関連プラントの健全性チェックや金属製品の内部状態確認の新方法として活用され始めている。原子核乾板は検出器として非電化、コンパクト化などのメリットがある一方で現像するまでは計測の状況がわからない性質がある。このため放射線の飛跡やノイズの銀による黒点が蓄積されすぎるとフィルムが黒くなってしまい画像化のための飛跡読み取り機によるスキャンが出来なくなってしまう。対策として亜鉛現像によって乾板中の微小な黒点を亜鉛で被膜してやることによって乾板の黒化度を事後に調整してやることが期待できたため実行した。

## 2. 研究内容と成果

(研究方法)

原子核乾板はゼラチン内に臭化銀結晶が分散して存在している構造になっている。ゼラチンは不純物が少ない高脱イオンゼラチンおよび金イオンなどの金属イオンが不純物として含まれる金イオンゼラチンの2タイプを用いている。今回4つの条件で原子核乾板を現像し比較した。

1. 金イオンゼラチン原子核乾板 通常現像
2. 高脱イオンゼラチン原子核乾板 通常現像
3. 金イオンゼラチン原子核乾板 亜鉛現像
4. 高脱イオンゼラチン原子核乾板 亜鉛現像

亜鉛現像は通常の現像液、stop液、fix液に亜鉛棒を入れて行う現像である。亜鉛が現

像液の酸に溶けて原子核乾板内の何らかのイオンと置き換わることを期待している。

また原子核乾板の飛跡の読み取りは自動読み取り顕微鏡ステージで行い連続で並んだ銀粒子の列をカメラで読み取る。サイズは一個当たりの銀粒子の粒がサブミクロン、これが数 10 ミクロン以上直線状に並ぶものを飛跡としている。ノイズとしては銀粒子がランダムで析出してしまふものがあり fog と呼んでいる。fog は飛跡の銀粒子に比べるとサイズが小さいが偶然大きなものが直線状に並ぶことで誤って飛跡として読みだされてしまう問題点がある。この量が増えることを期待して確認も行った。

#### (結果)

上記サンプル 3(金イオンゼラチン原子核乾板を亜鉛現像の条件)のみ原子核乾板の色が青透明になった。ただし亜鉛に直接触れていた原子核乾板の部分のみは表面に白色の物体が付着してしまっていた。乾板に直接触れないように亜鉛棒を液中にに入れておけばこれは回避できると思われる。

原子核乾板の観察を光学顕微鏡で目視で行ったところ宇宙線ミュオン飛跡は通常の場合と変わらなかった。一方でノイズの fog は大きなサイズのものが減っているように見えた。これを確かめるために自動飛跡読み取り機でスキャンを行いノイズの多さを比較した。結果は同条件でスキャンを行った際のノイズ量が平均 2~3 分の 1 程度になっていた。

#### (結果のインパクト)

原子核乾板の飛跡読み取りノイズ数が多いことは長年の問題でありこれを補うために人間が目視顕微鏡チェックを行って本物の飛跡を確認する作業が発生したり、観測時間を制限したりしていた(ノイズはフィルムの設置時間が増えるほど増えるため)。今回の成果はノイズを半分程度に減らす結果でありミュオンラジオグラフィーなどの研究に多大に貢献することになる。

#### (課題)

シグナルの自動飛跡認識は通常通り行えたため飛跡シグナルの検出効率は大きく変わっていないと思われるが詳細確認が必要である。原子核乾板を 10 枚程度重ねたものを用いて貫通したミュオン飛跡認識に抜けがないか確認する方法がある。またどのような現象が起こっているのか研究したい。まずは本当に fog のサイズが小さくなっているのか、小さいサイズの銀粒子にのみ青色の被膜が付きやすく、青色光で像をとらえにくくなったのか等を突き止めたい。

#### <論文など>

「大湫町神明大杉のミュオンラジオグラフィーによる内部健全性調査」 西尾晃 石黒勝己 『大湫町 神明大杉学術研究報告会誌 22 3/24 発行予定』

## 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・助教、小林理気・琉球大・理・助教

土岐知弘・琉球大・理・准教授、花田信子・早稲田大・理工・専任講師

岡田佳憲・沖縄科学技術大学院大・量子物質科学ユニット・准教授

荒井重勇・名古屋大・IMaSS・特任准教授、武藤俊介・名古屋大・IMaSS・教授

#### 1. 研究目的

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、 $\text{CO}$  や  $\text{CH}_4$  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  $\text{CO}_2$  によって合金表面が酸化され、 $\text{CO}_2$  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。そのためには室温・水素圧 1 kPa 以下で水素吸蔵し、400 °C 以下で水素放出する合金を選定することが必要である。過去 2 年では AB2 型合金でも低圧で水素吸蔵を行う  $\text{ZrMn}_2$  系合金で反応科学超高压電子顕微鏡により in-situ TEM 観察を行ったが、水素吸蔵または水素放出が不完全であったため、今年度では新たに合金を選定し、同様に in-situ TEM 測定を行った。

#### 2. 研究内容と成果

##### 2-1. 実験・解析方法

$\text{ZrCr}_2$ 、 $\text{ZrCrMn}$ 、 $\text{ZrCr}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}$  を乳鉢で粉碎し、XRD により構造を、XRF-EDX により組成分析を行った。各試料の温度別圧力・組成等温線図 (PCT) 測定データからアレニウスプロット (Van't Hoff Plot) を作成し、 $\Delta H$  および  $\Delta S$  を算出した上で室温における吸蔵圧を算出した。in-situ TEM 観察は、 $\text{ZrCr}_2$  を窒化シリコン膜ウィンドウに乗せ、沖縄科学技術大学院大学 (OIST) の Titan ETEM (加速電圧 300 kV) を用いて行った。室温で TEM 観察後、水素 1 kPa 気流中で 400 °C・1 時間加熱し活性化・水素化を行い、その後室温で観察した。水素放出反応では 1 分以内に 400 °C まで加熱し、同時にガス質量数分析 (RGA) で水素ガスの検出を試みた。20 分保持後、室温に戻した後に再び TEM 観察を行った。なお TEM 観察中は EELS および電子回折を行い、ビーム損失を最小限に抑えるために全測定でできるだけビーム照射を短時間にとどめた。

##### 2-2. 結果・考察

XRD および XRF-EDX により、目標組成に近いラーベス相であることが確認できた。PCT 測定から見積もった室温での水素吸蔵圧は、それぞれ 0.9 kPa ( $\text{ZrCr}_2$ )、0.5 kPa ( $\text{ZrCrMn}$ )、0.2 kPa ( $\text{ZrCr}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}$ ) と推測した。 $\text{ZrCr}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}$  は高温で水素を放出し

にくいことを考慮し、 $ZrCrMn$  について室温での PCT 測定を行った。その結果、1 kPa 未満での水素吸蔵は確認できたが、吸蔵速度が遅かったため、水素吸蔵速度の速い  $ZrCr_2$  について in-situ TEM 観察を行った。EELS 測定では Zr、Cr 共に活性化・水素化後にピークが高エネルギー側にシフト（酸化）し、脱水素化後に低エネルギー側にシフト（還元）した（図 2）。活性化前の EELS スペクトルはゼロ点補正できず、完全に水素放出したか判別できなかったものの、電子回折像からは同一面指数と思われるスポットの原子間距離が水素化により 1 割程度膨張し、脱水素化によりほぼ元の原子間距離に戻ったことから、水素化・脱水素化が概ね完全に進行していることが分かった（図 3）。なお、水素放出時に RGA で水素の検出を試みたがシグナルを判別できなかった。

### 2-3. まとめ

以上から、 $ZrCr_2$  は TEM 装置中での水素化・脱水素化可能であることが明らかになった。今後は名古屋大の反応科学超高压電子顕微鏡により、同様の実験およびメタン化反応実験を行う予定である

### 2-4. 謝辞

試料 ( $ZrCr_2$ 、 $ZrCrMn$ 、 $ZrCr_{1.5}Mn_{0.5}$ ) およびそれらの PCT 測定データは浅野耕太博士（産総研）により提供された。in-situ TEM 測定は Cathal Cassidy 博士（OIST）の協力を得て行った。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>なし

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- ・ 寺本光希、大塚千尋、中川鉄水、荒井重勇、武藤俊介、第 15 回水素若手研究会、オンライン、2021 年 9 月 7 日
- ・ 中川 鉄水、寺本 光希、大塚 千尋、荒井重勇、武藤俊介、第 41 回水素エネルギー協会大会、タワーホール船堀（東京）、2021 年 11 月 29 日～30 日

<産業財産権>なし

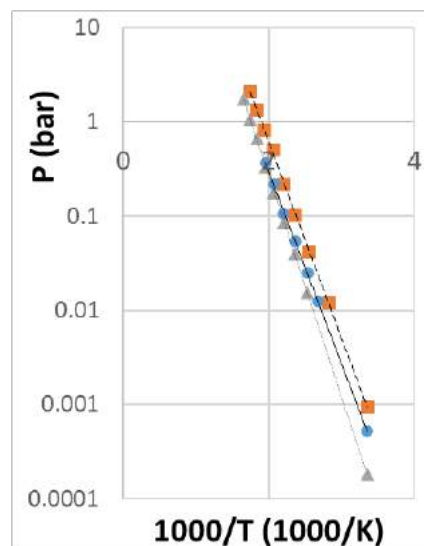


図 1.各試料の Van't Hoff Plot  
破線: $ZrCr_2$  実線: $ZrCr_{1.5}Mn_{0.5}$   
点線: $ZrCrMn$

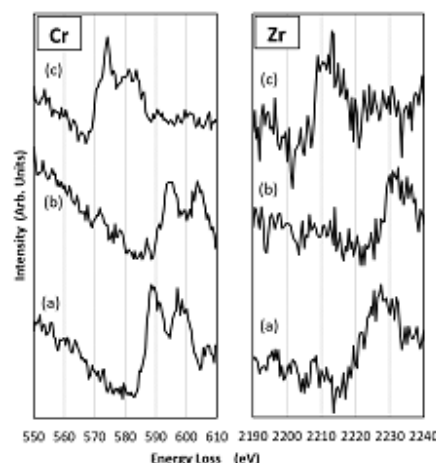


図 2.  $ZrCr_2$  の EELS スペクトル  
(a)活性化前、(b)活性化・水素化後  
(c)脱水素化後

図 3.各状態での TEM 像(上)と回折像(下)

(a, d)活性化前 (b, e)水素化後 (c, f)脱水素化後

別紙様式 2 - 2

## 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・東邦大学・理学部・博士研究員

研究分担者 赤松咲耶・東邦大学大学院・理学研究科・博士前期課程 M1  
森崎紘明・東邦大学大学院・理学研究科・博士前期課程 M1  
大島仁・東邦大学大学院・理学研究科・博士研究員

研究所担当教員 中村光廣・高度計測技術実践センター・素粒子計測部・教授  
佐藤修・高度計測技術実践センター・素粒子計測部・特任講師

### 1. 研究目的

本研究では、これまで名古屋大学と共同で開発を行ってきた超微粒子原子核乾板 (Nano Imaging Tracker、以下 NIT) および高解像度光学顕微鏡自動飛跡読取装置 (Post Track Selector、以下 PTS) による精密な中性子測定を行っている。特に、従来の中性子検出器では難しい sub-MeV 帯も含めた中性子を極めて高い  $\gamma$  線識別能かつ高い位置分解能、さらに飛跡検出器としての方向感度を持った革新的中性子検出器の実用化を進めており、クリーンな次世代エネルギー源として理想的な核融合の研究など、あらゆる分野への展開を図り、新たな標準中性子検出器としての地位を確立することが目的である。

### 2. 研究内容と成果

デバイス作製は名古屋大学と連携し、ゼラチンおよび PVA の混合媒質中に  $(70 \pm 10)$  nm の安定したサイズの AgBr:I 結晶を  $1000 \text{ crystal}/\mu\text{m}^3$  と高密度に分散させた NIT の製造方法を確立させてきた。これにより、従来の中性子検出器では難しかった sub-MeV 帯までの中性子による反跳陽子 (飛程で数  $\mu\text{m}$  程度) の検出を可能にした (Figure1)。同時に実用化のために、名古屋大学と共同で PTS システム (Figure2) を用いた光学顕微鏡での飛跡撮像高速化、GPU などを駆使した高速な画像処理、 $2\mu\text{m}$  以上の反跳陽子に対する 3 次元トラッキングアルゴリズム、などを開発してきた。

本技術を用いてこれまでに、産業総合技術総合研究所・中性子標準場施設での核融合中性子照射試験において sub-MeV 帯までの中性子検出性能の校正を行ってきた。例として、 ${}^7\text{Li}(p, n){}^7\text{Be}$  反応で放出される 540 keV の単色中性子を解析した結果を Figure3 に示す。3 次元トラッキングによって測定可能な反跳陽子のエネルギーおよび散乱角を用いて、運動学的に再構成される中性子エネルギーの測定値は  $(561 \pm 30)$  keV となっており、ビームエネルギーと一致した。また、中性子エネルギー分解能については FWHM で 42% と、sub-MeV 帯においてもエネルギー分解能をもつことを示した。

さらに、 ${}^{241}\text{Am}$  および  ${}^{60}\text{Co}$  を用いた  $\gamma$  線耐性試験において、 $10^7 \gamma/\text{cm}^2$  照射した場合でもバックグラウンドにならないことを示した。現在、環境中性子測定を通して  $\gamma$  線が多

い環境での運用を行っており、さらに、核融合エネルギー研究などのあらゆる方向に検出器を展開させ、新たな革新的中性子検出器として標準化を目指していく。

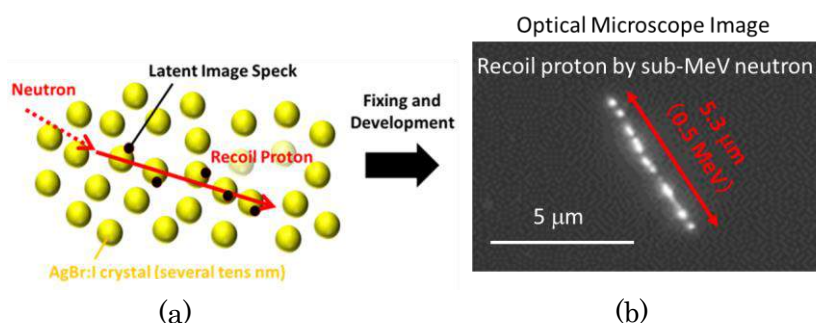


Figure1. (a) Neutron detection principle in NIT. (b) Optical microscope image of recoil proton recoiled by sub-MeV neutron.

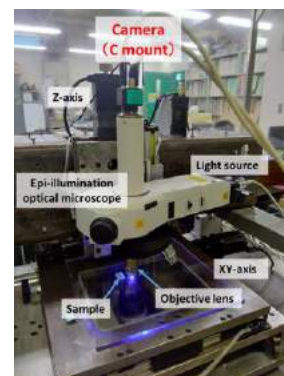


Figure2. PTS readout system developed at Toho University.

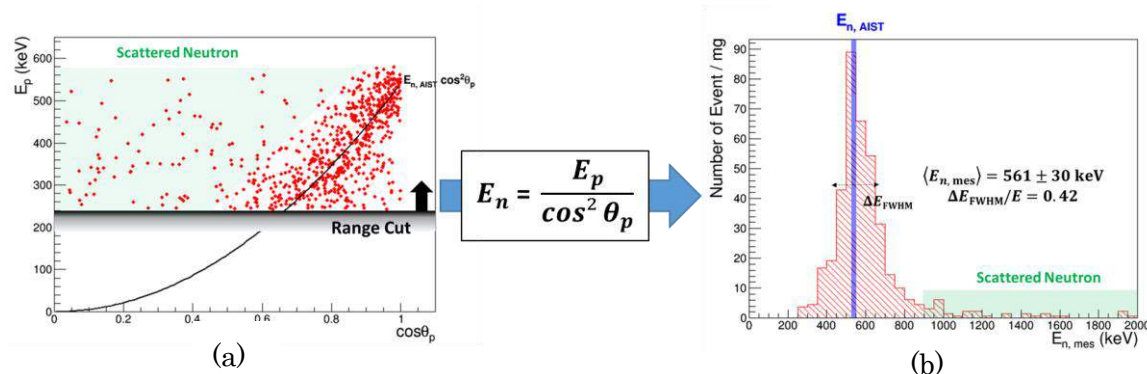


Figure3. Analyzed data of recoil protons induced by 540 keV monochromatic neutrons. (a) Scatter plot of recoil proton energy ( $E_p$ ) and scattering angle ( $\cos\theta_p$ ). Black line shows the kinematical expectation. (b) Reconstructed neutron energy  $E_{n,mes}$  by using  $E_p$  and  $\cos\theta_p$ . Mean value of  $E_{n,mes}$  is consistent with neutron beam energy  $E_{n,AIST}$ .

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

①白石卓也, 星野靖, 中竜大, 佐伯加奈, 小林龍太, 「低速イオン照射による数十 nm の AgBr:I 結晶中での飛跡形成及び発光の研究」、第 22 回「イオンビームによる表面・界面の解析と改質」特別研究会、名古屋市名駅今井ビル、2021 年 12 月 3~4 日

②赤松咲耶, 「超微粒子原子核乾板を用いた sub-MeV 環境中性子測定」(優秀発表賞受賞)、新学術領域「地下から解き明かす宇宙の歴史と物質の進化」第二回若手研究会、先端融合研究環統合研究拠点コンベンションホール、2021 年 11 月 25~26 日

③Takuya Shiraishi, Saya Akamatsu, Tatsuhiro Naka, Ryuta Kobayashi, Kana Saeki, Hiroaki Morisaki, Osamu Sato, Ken'ichi Kuge, “Development of New Tracking Detector with Ultra Fine-grained Nuclear Emulsion for sub-MeV Neutron Measurement”, ICMaSS2021, Online, 2021/11/4-6

④赤松咲耶, 白石卓也, 中竜大, 小林龍太, 佐伯加奈, 森崎紘明, 久下謙一, 佐藤修, 「超微粒子原子核乾板を用いた sub-MeV 環境中性子測定」、日本物理学会 2021 年秋季大会、オンライン、2021 年 9 月 14 ~17 日



別紙様式 2 - 2

## 低速イオンにおける局在表面プラズモン共鳴誘起現象に関する研究

Study for localized surface plasmon resonance induced by low-velocity ion

中 竜大・東邦大学・理学部・講師  
佐伯加奈・東邦大学大学院・理学研究科・研究生  
星野 靖・神奈川大学・理学部・助教  
小川 了・東邦大学・理学部・教授  
久下謙一・千葉大学・工学部（アイソトープセンター）・名誉教授  
中村光廣・附属高度計測技術実践センター・素粒子計測部・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・講師

### 1. 研究目的

本研究は、荷電粒子における局在表面プラズモン誘起現象(LSPR)に関する基礎研究を行う。特に、通常、光によって誘起される LSPR が、低速イオン、特に、電子のフェルミ速度近傍での電荷分極を引き起こす系での誘起に関し、これまで知られていない新たな LSPR 現象に関する基礎研究を推進する。基礎科学分野においては、宇宙における暗黒物質の直接検出実験を想定し、従来のいわゆる高エネルギー物理学と言われる素粒子物理分野とは異なり、粒子速度が光速の 1/1000 程度の速度を対象にした新たな検出機構の理解が重要となる。この粒子速度は、まさに物性における電子のフェルミ速度程度となることから電子多体系の電子励起反応の基礎理解が必要となり、本質的な検出法の開発や提案につながるものである。また、これらの研究は、次世代太陽光電池等で議論されるプラズモンによる電荷分離反応などの物性に関わるため、より幅広い分野融合を促すことも視野に研究を進める。

### 2. 研究内容と成果

低速イオンにおけるプラズモン誘起現象をどのように確認するかというのが一つの課題であり、その最初の取り組みとして、光による局在表面プラズモン共鳴が生じるとわかっている金属ナノ粒子に低速のイオンを照射することによって発光現象が見られるかの検証を行った。

本研究は、神奈川大学の星野靖助教（研究分担者）と協力し、星野氏の研究室が所有するイオン注入装置を用いて、ガラス基板に金属ナノ粒子分散液を塗布した試料を作成しイオン照射を行った。金属ナノ粒子は、以下の試料を準備した。

1. Ag 50 nm (分散液：ポリビニルピロリドン (PVP), クエン酸分散液)
2. Au 30 nm (分散液：リン酸緩衝生理食塩水(PBS))

### 3. Au 40 nm (分散液；クエン酸分散液)

これらの分散液は、 $10^9/\text{cm}^2$ 程度になるように基盤に塗布したものを試料とした。また、リファレンス試料としてガラス基板のみの試料も準備をした。イオンはKrおよびCイオンにおいて180keVのエネルギーで照射を連続的に行い発光スペクトルの測定を行った。測定系は、イオン注入装置の試料全面まで光ファイバーを通して、発光を外部測定器へ誘導し、最終的にスペクトロメータおよび光電子増倍管による分光測定系によって測定を行った。

測定された発光波長スペクトルを図.1(a)(b)に示した。(a)はKr 180keV, (b)はC180keVのものである。ガラス基板のみのスペクトル（紫線）に対し、それぞれの試料について優位な発光を観測することができた。また、金属ナノ粒子の種類に対して発光強度は異なるがスペクトル形状は大きな違いは見られないが（部分的に違いはあり、その点はより深い解析が必要）、480nm程度に大きなピークが見られる。また、C180keVにおいては400nm付近でもピークが検出された。

今回、金属ナノ粒子の低速イオンによる発光現象を観測した初めての事例の可能性があり（先行研究における文献調査はさらに必要ではあるが）、精密な検証ならびにさまざまな条件での特性評価が必要である。そのため、この機構についても理解が十分にされておらず、論文や学会等での発表は行うことができないが、新規現象の可能性があり、今後より深い研究へと発展させていく予定である。

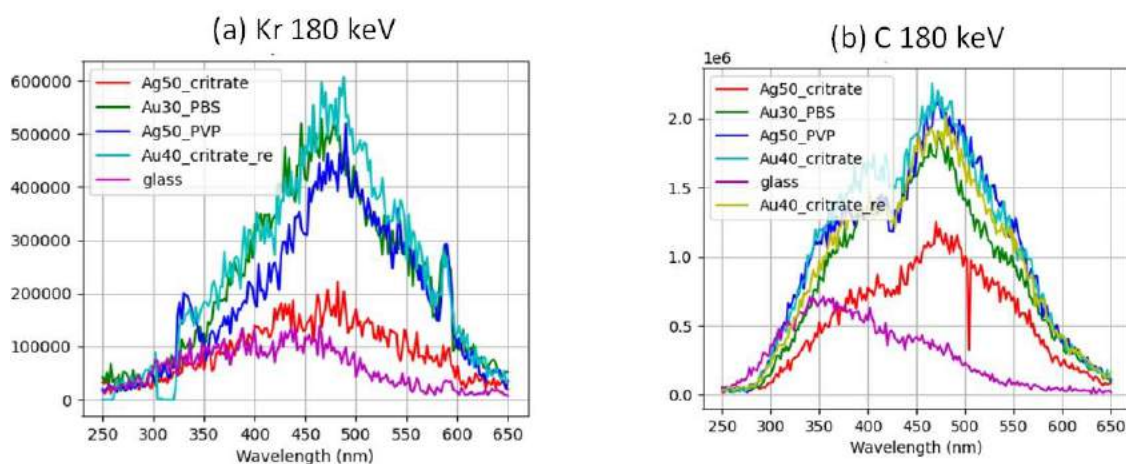


図.1 低速イオンによる金属ナノ粒子の発光スペクトル  
(a) Kr 180 keV イオン照射 (b) C 180keV イオン照射

#### 【研究成果の公表状況】

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

特になし

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

特になし

<産業財産権>

特になし

別紙様式 2 - 2

**高エネルギーニュートリノ研究のための  
電磁シャワー解析手法の開発**  
Development of electromagnetic shower reconstruction  
for the study of high energy neutrinos

有賀智子・九州大学・基幹教育院・助教  
中村光廣・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・特任講師

## 1. 研究目的

高エネルギー領域でのニュートリノ研究は未開拓であり、特に、電子ニュートリノとタウニュートリノについては 200 GeV 以上での反応断面積の測定はない。本研究では、現在の加速器によって生成できる最高のエネルギーである数 100 GeV から数 TeV のニュートリノ反応を研究するための解析手法を開発し、最高エネルギーでの電子ニュートリノおよびタウニュートリノ反応断面積の測定を目指している。また、特に 500 GeV 以上の電子ニュートリノ反応頻度の解析により、未知の超前方領域でのチャーム生成について初めてのデータを提供でき、これを PeV スケールの宇宙ニュートリノ観測において問題となっている背景事象の理解に役立てたいと考えている。

## 2. 研究内容と成果

本研究では、CERN にある LHC のビーム軸上約 480 m 離れたトンネル内にて、2018 年に小型のニュートリノ検出器を設置して取得したデータを解析した。ニュートリノは LHC の陽子陽子衝突で生じる様々な粒子の崩壊によって生じるが、反応する確率は非常に小さく、約 2000 万本ものミューオンの飛跡が検出器に記録されたのに対し期待されたニュートリノ反応は 10 事象程度であった。膨大な背景事象を処理するために高飛跡密度での飛跡再構成アルゴリズム等の技術開発を行い、ニュートリノ反応候補の探索を実施した。さらに、粒子の角度情報など幾何学的パラメータを用いた多変数解析により背景事象の分別を行い、LHC におけるニュートリノ反応候補の初検出を実現し、研究代表者が責任著者として論文を発表した。プレスリリースを行い、世界で 43 の news outlet で紹介された (Altmetric より)。検出したニュートリノ反応候補に対しては電磁シャワー探索の解析を行った。本データ中に電子ニュートリノ反応候補は確認されなかったが、2022-2024 年の本格的な実験での 3 世代ニュートリノの測定に向けてシミュレーション研究を実施した。図 1 は電磁シャワーを伴うタウニュートリノ反応の例の例であり、ニュートリノの識別手法の確立に向けて研究を進めた。2022-2024 年に予定している本格的な実験により、高エネルギー電子ニュートリノ反応 約 2000 事象、ミューニュートリノ反応 約 7000 事象、タウニュートリノ反応 約 50 事象を蓄積し解析する計画で

ある。

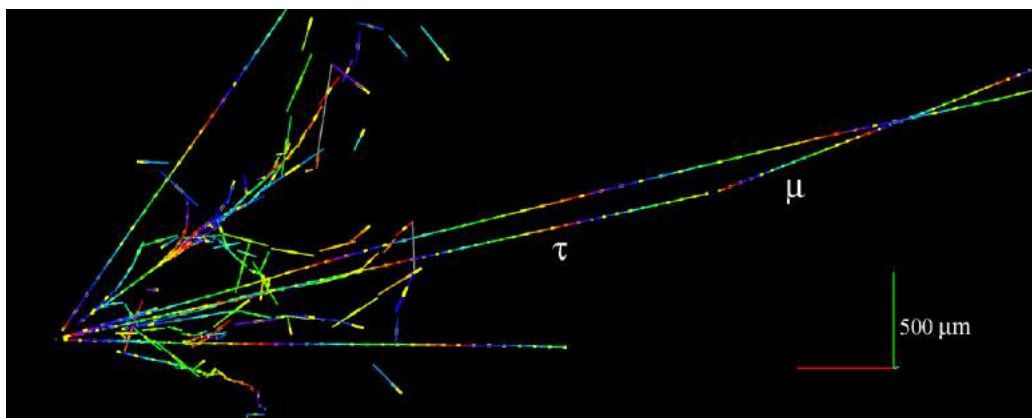


図 1. シミュレーションによる、電磁シャワーを伴うタウニュートリノ反応の例

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- FASER Collaboration (全 75 名, アルファベット順, 責任著者: T. Ariga), First neutrino interaction candidates at the LHC, Phys. Rev. D 104, L091101 (2021).

#### <国際・国内会議>

- T. Ariga, Detecting and studying high-energy neutrinos with FASERnu at the LHC, 2021 Phenomenology Symposium, 2021 年 5 月.
- T. Ariga, FASERnu Update and First Neutrino Interaction Candidates, 2nd Forward Physics Facility Meeting, 2021 年 5 月.
- T. Ariga, Measuring TeV neutrinos with FASERnu in the LHC Run-3, European Physical Society Conference on High Energy Physics (EPS-HEP2021), 2021 年 7 月.
- T. Ariga, Measuring three-flavor neutrinos with FASERnu at the LHC, 16th International Workshop on Tau Lepton Physics (TAU2021), 2021 年 9 月.
- 有賀智子, 有賀昭貴, 稲田知大, 中野敏行, 音野瑛俊, 六條宏紀, 佐藤修, 田窪洋介, 他 FASER Collaboration, FASERnu: 2022 年ランに向けた準備状況と測定の展望, 日本物理学会 秋季大会, 2021 年 9 月.
- 音野瑛俊, 有賀昭貴, 有賀智子, 稲田知大, 中野敏行, 六條宏紀, 佐藤修, 田窪洋介, 他 FASER Collaboration, FASER 実験: LHC-Run3 に向けた最新状況と将来計画, 日本物理学会 秋季大会, 2021 年 9 月.

## 超高速原子核乾板解析技術を利用した 気球搭載型宇宙線イメージングシステムの確立 Establishment of Balloon-borne 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

高橋覚・特命助教, 長原翔伍・研究員, 小田美由紀・D1, 加藤拓海・M1,  
東崇史・4年生, 山下真優・4年生

名古屋大学・大学院理学研究科

杉村昂・技術補佐員, 中村悠哉・D3, 臼田育矢・M1, 中村友亮・M1,  
志水凱・4年生, 菅浪亜門・4年生, 南英幸・4年生 他

名古屋大学・未来材料・システム研究所 高度計測技術実践センター

中村光廣・教授, 森島邦博・特任助教, 佐藤修・特任講師, 六條宏紀・特任助教,  
山本紗矢・機関研究員

### 1. 研究目的な

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: 超高速飛跡読取装置 HTS

### 2. 研究内容と成果な

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  $40\text{m}^2$  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

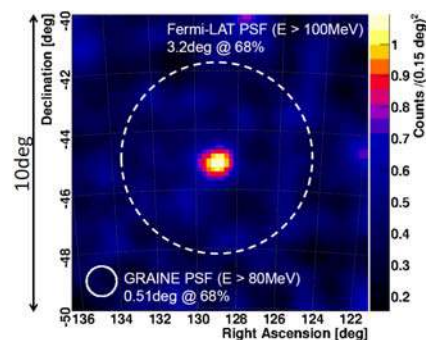


図 2: Vela パルサー方向近傍のガンマ線事象のカウントマップ (点線は Fermi-LAT の PSF)



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。

ここまでの解析は、HTS から得られるコンバータフィルムの乳剤層を貫通する飛跡データが出発点となっていたが、さらに精度を高めるために、対生成直後の飛跡を構成する個々の銀粒子の三次元計測を行うとともに、顕微鏡視野内の収差による歪み等も補正することで、本来の空間分解能に迫る測定手法を開発した。角度が平行に揃った高エネルギー陽子ビームをさまざまな角度でコンバータに入射したフィルムを解析し、広い角度範囲で 2 mrad という極めて高い角度精度が得られることを確認し、HTS データに較べて 2~10 倍の改善ができることを確認した。この手法を GRAINE2018 のコンバータ内で見つかったハドロン反応から発生した中性  $\pi$  中間子経由のガンマ線測定によって評価を行い、親ガンマ線の角度決定精度として 500-700MeV で 0.21 度という値を得た。(図 3)

次の科学観測の開始となる気球実験として、開口面積 1.25m<sup>2</sup> の大面積望遠鏡ユニットを複数搭載しての気球実験を 2023 年春にオーストラリアにて実施することが JAXA にて採択されている。大面積化にあたって、多段シフターは図 4 のようなローラーでフィルムパックを巻き取る構造に設計変更を行った。このローラー式多段シフターのテストを重ね、バックラッシュなどにより精度を損なうことの無いオペレーション法を開発し、実際にフィルムをマウントして宇宙線テストを行った。常温でのテストからは GRAINE2018 と同等以上の再構成精度が得られることが確認できた。今後、低温仕様にコンポーネントを更新したスターカメラシステムとともに JAXA の環境試験槽にてフィルムをマウントしての低温低圧テストを行う。

望遠鏡の開口面積の拡大に伴う原子核乾板フィルムの必要量の増大に対して、製造能力の大幅な拡大を名古屋大学で進めている。乳剤製造装置は初代機の 30 倍規模容量の乳剤製造設備が完成し運転が始まっている。

乳剤を透明な支持体に塗布してフィルムとして成形する工程についても、従来の手作業による 1 枚 1 枚の塗布からロール状に巻かれた支持体に機械制御で連続的に乳剤を塗布するロール to ロール塗布装置 (図 5) を開発し、本格的な稼働が始まりつつある。並行して開発中の樹脂膜製長繭型与圧容器ゴンドラ (図 6) については、24 時間を超える観測に耐え得るリークレートが常温で達成できたので、今後、低温環境試験を実施する。

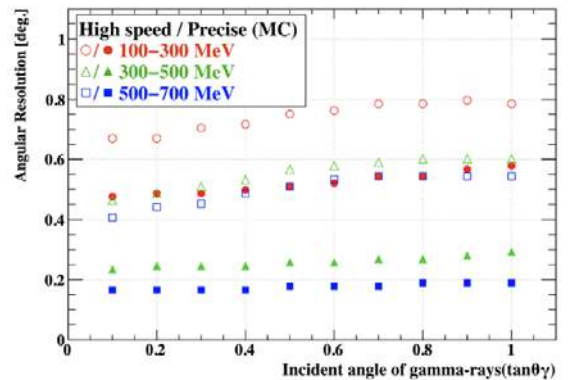


図 3：精密想定による角度分解能の改善  
白抜きがこれまでの HTS データ、塗りつぶしが精密測定の結果 (親ガンマ線の角度決定精度を入射角度別を示す。)

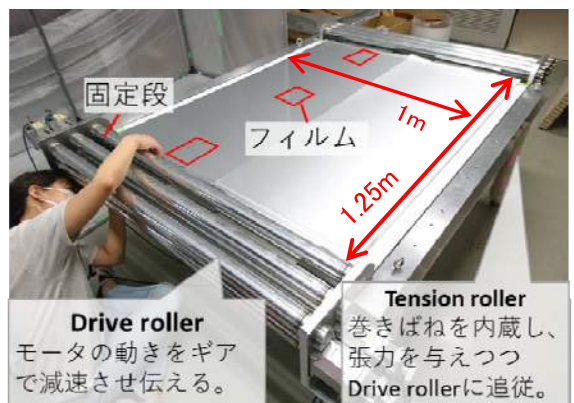


図4:ローラー式多段シフターフィルム搭載テスト

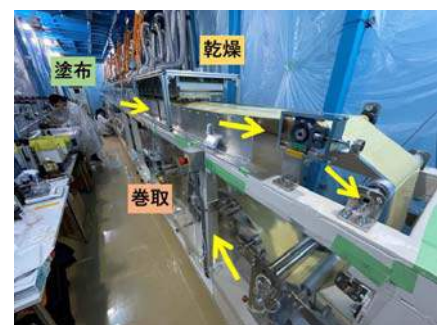


図 5：ロール to ロール塗布装置

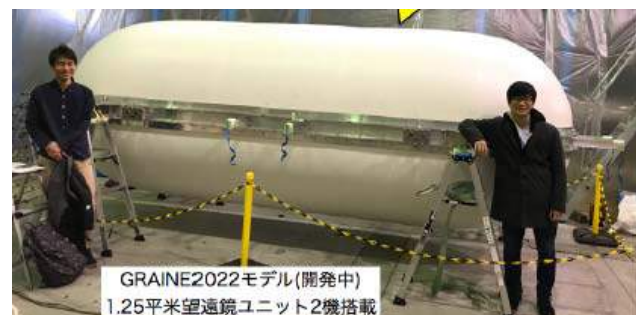


図 6：樹脂膜製長繭型風船式与圧容器ゴンドラ

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- Y. Nakamura et al., “Performance of emulsion telescope for gamma-ray observation in GRAINE2018 balloon-borne experiment”, PTEP, 2021・12, 123H02, 2021/11/17

### <国際会議>

- S. Takahashi et al., “GRAINE precise  $\gamma$ -ray observations: latest results on 2018 balloon-borne experiment and prospects on next/future scientific experiments”, ICRC2021, Online/Berlin, Germany, 2021/07/12-23
- H. Rokujo et al., “Observation of sub-GeV atmospheric gamma rays on GRAINE 2018 balloon experiment and comparison with HKKM calculation”, ICRC2021, Online/Berlin, Germany, 2021/07/12-23
- S. Aoki et al., “GRAINE Project: Balloon-borne Gamma-ray Telescope with Nuclear Emulsion”, ICMaSS2021, Online, 2021/11/04-06
- H. Rokujo et al., “Nuclear Emulsion Production Facilities in Tokai National Higher Education and Research System for Large-scale Emulsion Experiments”, ICMaSS2021, Online, 2021/11/04-06

### <国内会議>

- 日本写真学会年次大会, オンライン開催, 2021/07/21,22  
高橋寛 for GRINAE coll., 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  
～2018年気球実験最新結果及び科学観測実験展望～  
小田美由紀 for GRAINE coll., GRAINE 科学観測を実現する原子核乾板時刻付与機構の開発  
加藤拓海 for GRAINE coll., GRAINE 次期気球実験に向けた姿勢監視スターカメラの開発
- 日本物理学会秋季大会, オンライン開催, 2020/09/14-17  
高橋寛 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 2018年気球実験結果および次期・将来気球実験  
臼田育矢 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 次期気球実験に向けた大口径エマルジョン望遠鏡の準備状況  
小田美由紀 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 次期気球実験に向けた多段シフターの準備状況  
中村悠哉 for GRAINE coll., ガンマ線観測性能向上を目的とした新たな原子核乾板の読み取り手法開発
- 大気球シンポジウム, オンライン開催, 2020/11/05,06  
青木茂樹 for GAINRE coll., GRAINE 計画: 計画のロードマップ  
高橋寛 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 次期気球実験に向けて  
臼田育矢 for GRAINE coll., 次期気球実験に向けた原子核乾板量産体制の構築と環境耐性試験  
小田美由紀 for GRAINE coll., 次期気球実験に向けた新型多段シフターのフィルム搭載試験
- 日本物理学会第77回年次大会, オンライン開催, 2022/03/15-19  
高橋寛 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 次期気球実験に向けた準備状況  
臼田育矢 for GRAINE coll., 次期気球実験に向けたエマルジョンコンバーターフィルムの性能評価  
小田美由紀 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 宇宙線飛跡を用いた新型多段シフターの駆動精度評価  
中村友亮 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 次期気球実験に向けた飛跡角度較正機構の開発  
中村悠哉 for GRAINE coll., 宇宙ガンマ線観測性能の向上を目的とした新たな原子核乾板の読み取り手法開発  
長原翔伍 for GRAINE coll., GRAINE 計画: 次期気球実験に向けたタイムスタンパーの準備状況  
六條宏紀 et al., 大統計原子核乾板実験を実現する自動フィルム塗布装置の開発



## 多孔質セラミックを用いた低タールバイオマスガス化 プロセスの開発

Development of biomass gasification process for low tar emission by porous ceramics

小林 潤・工学院大学・工学部機械工学科・教授

成瀬 一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

再生可能エネルギーの一つであるバイオマスエネルギーの高効率利用を図る上で、熱分解ガス化による気体燃料化は有効な手法であり、これまで数多くの検討がなされている。当該技術の課題として、副生成物である高沸点炭化水素成分を含むタールの混入が上げられ、これらの抑制により燃料電池発電やガスタービン・蒸気タービンコンバインドシステムなど高効率エネルギー変換プロセスへの展開が可能となる。本研究では、熱分解ガス化過程における *in situ* タール除去手法として多孔質セラミックを用いた吸着分離・分解除去を提案し、適用する多孔質シリカの物理的および化学的特性がタール除去特性に及ぼす影響について実験的検討を行う。

### 2. 研究内容と成果

コロナ禍の状況のため、本年度も十分な実験を実施することが困難であり、当該手法を効果的に遂行するための切り替え式2塔ガス化炉の実証試験のみとなった。提案の手法は、タールの吸着と焼却を交互に実施することを前提としつつ、リジェネレーターに類する蓄熱機能を多孔質材料および木質バイオマス充填層が担うことを想定したもので、本研究ではその第一段階として高温チャージのタール削減機能について検討を行った。

図1にガス化炉概略図を示す。2つのライザーにそれぞれ層高500 mm程度の木質ペレットを充填し、分散板から150 mmの間をヒーターで加熱しつつ炉下部より空気を供給し、アップドラフト→ダウンドラフトの順に充填層内を流通してガス化ガスが排出される構造となっている。アップドラフト運用時に空気酸化され最も高温となる炉底部が、切り替え運転により熱分解ガスが排出されるダウンドラフトの出口側となることから、アップドラフト側から放出されるタールの熱分解および水蒸気改質反応を促すものと予想される。

実験結果の一部として、ガス化時の層内温度の経時変化および生成ガス組成を図2および3にそれぞれ示す。なお、図中の破線は炉出口から排出されるガス化ガスの採取時期を示す。図2より、切り替え直後のダウンドラフト出口側近傍の温度は高くなっているが、

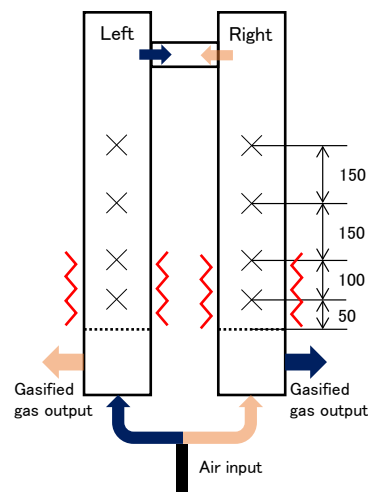


Fig. 1 Schematic diagram of gasifier

時間経過に伴い徐々に温度が低下し、次の切り替え直前の温度差は 15 分間で概ね 100°C 前後となることが分かる。この温度低下に相当する吸熱反応がダウンドラフト側の充填層下部で生じていることが示唆される。

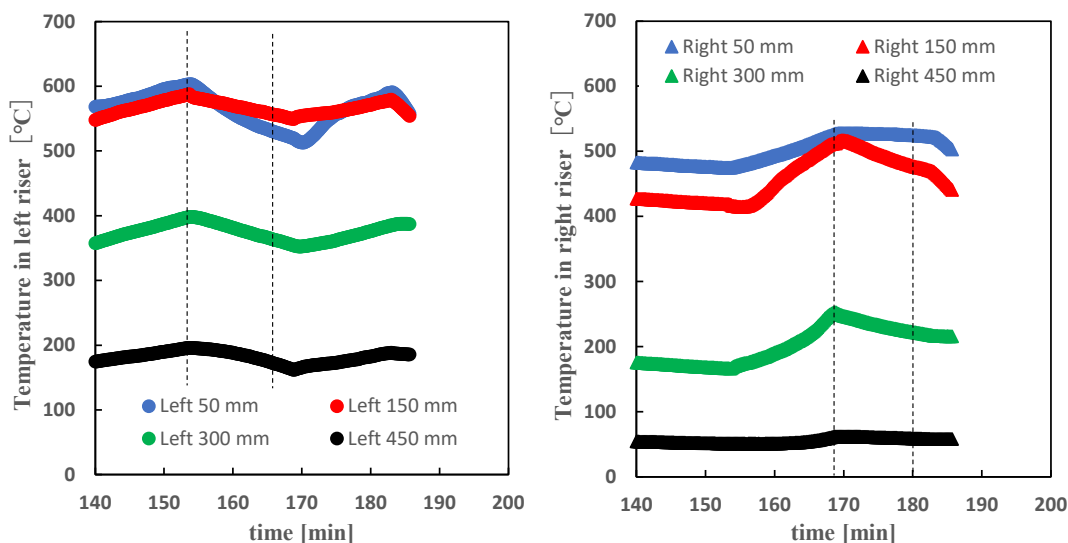


Fig. 2 Temperature in the riser (dot line: timing of gas sampling)

図 3 より、特に水素組成は切り替え直後（ダウンドラフト出口側が高温）の方が切り替え直前（ダウンドラフト出口側の温度が低下）よりも高いことが分かり、水蒸気改質反応等が促進されていることが示唆された。また、ガス化ガスを冷却して分離される成分を確認したところ、特に左側の炉出口から回収された成分は多くが水分となっており、定性的ではあるがタールの削減が推定される結果となった。実験後残渣を確認したところ、左側の充填層はほぼ炭化しており、この残留炭素がタール削減の一助となったものと考えられる。

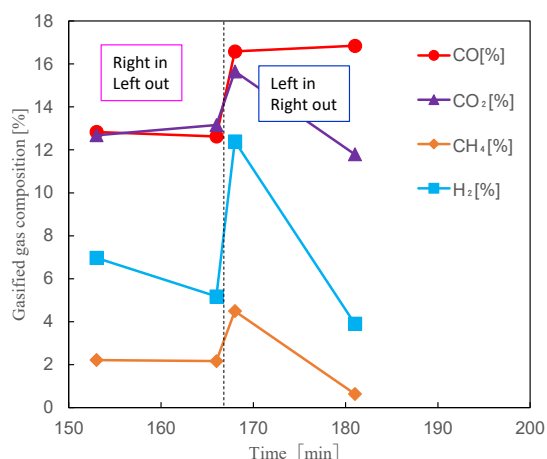


Fig. 3 Gasified gas composition

これらの知見に基づき、多孔質材料を混合した条件においても引き続き検証を行う。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 特になし

<国際・国内会議>

- ・ 特になし

<産業財産権>

- ・ 特になし

別紙様式 2 - 2

## バイオガス由来高性能 H<sub>2</sub> 製造メンブランリアクターの開発 Development of High Performance Membrane Reactor to Produce H<sub>2</sub> Derived from Biogas

西村 顕・三重大学大学院・工学研究科・准教授  
林 裕生・三重大学大学院・工学研究科・M1  
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

本研究ではバイオガスに着目した。バイオガスは、生ごみ、家畜糞尿、下水汚泥等を原料として、嫌気性微生物が働くメタン発酵で生成する気体燃料である。本研究では、バイオガスからドライリフォーミング ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ ) で H<sub>2</sub> 製造し、燃料電池発電するシステムを提案する。そして、バイオガス利用 H<sub>2</sub> 製造反応器の高性能化につながる運転条件の解明を研究目的とする。今年度は特に反応槽と掃気層の差圧の影響について検討する。

### 2. 研究内容と成果

上記研究目的を達成すべく、図 1 に示すような実験装置を設計、製作した。触媒には最大平均細孔径 1.9 mm の Ni を使用した。その際の触媒総重量は 48.2 g である。H<sub>2</sub> 分離には厚さ 60 μm の Pd/Cu 膜 (Cu : 40 wt%) を使用した。図 2 には装置内に組み込んだ際の H<sub>2</sub> 分離膜の写真を示す。

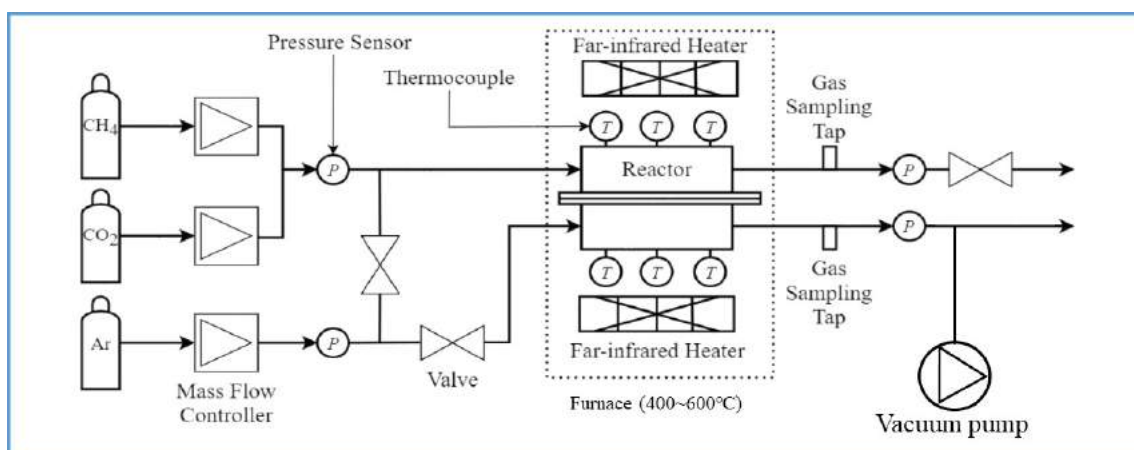


図 1 実験装置模式図



図2 H<sub>2</sub>分離膜

表1, 2に, 反応温度を 500, 600 °C, 掃気槽圧力を 0.080 MPa (反応槽圧力は 0.100 MPa), 掃気ガス (Ar) 有無の H<sub>2</sub> 収率および H<sub>2</sub> 透過率をそれぞれ示す. 表 1, 2 から, H<sub>2</sub> 収率は 600 °C, 掃気ガス無で, H<sub>2</sub> 透過率は 500°C, 掃気ガス有でそれぞれ最も高くなった. これより, 反応温度が上昇するにつれて H<sub>2</sub> 収率は増加し, 一方 H<sub>2</sub> 透過率は減少することが明らかとなった.

また, 反応温度を 400, 500, 600 °C, 掃気槽圧力を 0.080, 0.090, 0.100 MPa (反応槽圧力は 0.100 MPa), 掃気ガス (Ar) 有無と変化させて生成 H<sub>2</sub> 濃度を比較したところ, 反応温度上昇に伴い H<sub>2</sub> 生成濃度の増加が認められたが, 400°Cでは H<sub>2</sub> の生成は認められなかった. 最高 H<sub>2</sub> 生成濃度は 600°C, 掃気槽圧力 0.080 MPa の時に得られ, 反応槽と掃気槽の合計 H<sub>2</sub> 濃度は 10vol%程度であった.

表1 掃気槽圧力 0.080 MPa, 掃気ガス有での H<sub>2</sub> 収率と H<sub>2</sub> 透過率

反応槽温度 [°C]	500	600
H <sub>2</sub> 収率 [%]	2.5	7.8
H <sub>2</sub> 透過率 [%]	17.8	11.9

表2 掃気槽圧力 0.080 MPa, 掃気ガス無での H<sub>2</sub> 収率と H<sub>2</sub> 透過率

反応槽温度 [°C]	500	600
H <sub>2</sub> 収率 [%]	2.6	8.5
H <sub>2</sub> 透過率 [%]	0	0

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

1. Akira Nishimura, Tomohiro Takada, Satoshi Ohata and Mohan Lal Kolhe, “Biogas Dry Reforming for Hydrogen through Membrane Reactor Utilizing Negative Pressure”, fuels Vol.2, DOI:10.3390/fuels2020012 (2021).

### <国際・国内会議>

1. Akira Nishimura, Satoshi Ohata and Tomohiro Takada, “Assessment on Operation Conditions of CH<sub>4</sub> Dry Reforming Membrane Reactor to Produce H<sub>2</sub>”, International Conference on Power Engineering, Kobe (Hybrid), October 17-21, 2021.
2. Akira Nishimura, Yuki Hayashi and Tomohiro Takada, “Effect of Pressure Difference Provided for Hydrogen Permeation Membrane on Performance of Biogas Dry Reforming”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability, Nagoya (On-line), November 4-6, 2021.

## 流動層プラズマリアクターのスケールアップ技術の開発 Development of Scale-up Method of Fluidized Bed Type Plasma Reactor

小林 信介・岐阜大学・大学院工学研究科・准教授  
成瀬一郎・名古屋大学 未来材料システム研究所 システム創生部門・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ることから、現在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製造されている。特に近年では温暖化ガスである  $\text{CO}_2$  を新たな炭素資源として有効利用する CCU (Carbon Capture and Utilization) 技術が注目を集めており、 $\text{CO}_2$  から炭化水素を低温・常圧下で直接合成する DBD プラズマ技術 (Plasma - Catalytic System, PCS) 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キドベッド (固定層) に限定されており、固定層型の 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スケールアップによる工業利用を念頭に、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。当該研究においては、従来型の固定層プラズマリアクターと新たに開発した噴流層型のプラズマリアクターを用いてメタンドライリフォーミングを実施し、流動層プラズマリアクターガス改質における課題抽出を行うことを目的とした。

### 2. 研究内容と成果

実験では図 1 に示す円筒型の噴流層型 DBD プラズマリアクターを用いた。枝付き管より反応ガスを導入し、電極部を流通させることで反応ガスをプラズマ化させ、発生したプラズマジェットにより充填した触媒粒子の流動化を行うと同時にプラズマによるガス改質を行っている。

実験では周波数  $F$ 、印加電圧  $V_a$ 、ガス流量  $GFR$ 、電極位置  $P_e$  および触媒充填状態を変化させガス改質を行なった。反応ガスにはアルゴンバランスのメタンおよび二酸化炭素の混合ガス (1 : 1) を使い、触媒にはアルミナおよびゼオライトを用いた。本実験ではプラズマ反応場における触媒粒子の流動がガス改質挙動に与える影響を評価するため、噴流層に加えて無触媒および固定層でのガス改質も行なっている。生成ガス分析についてはマイクロ GC を用いた。

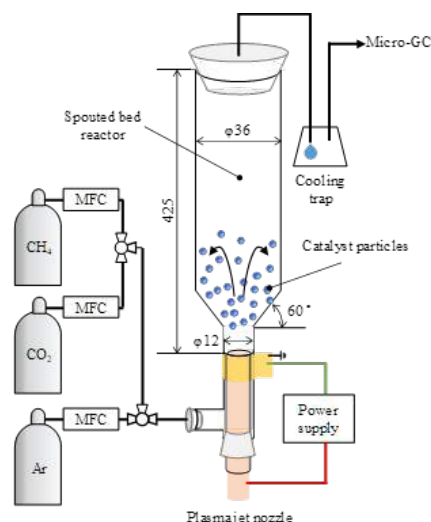


図 1 Schematic diagram of spouted bed plasma reactor

図2に無触媒、固定層および噴流層プラズマリアクターを用いた場合のガス流量2 L/minにおける反応時間とガス転化率の関係を示す。固定層において最も高い転化率が得られたが、反応開始6 min後には電極部温度が720℃に達し、実験を継続することができなかった。固定層条件におけるPCSでは高い転化率が得られるものの、消費電力の急激な増大に伴い電極温度の急速な昇温が見られるとともに炭素析出が確認され、安定した改質は困難であることがわかった。

一方噴流層型PCSでは固定層とは全く異なった挙動を示していた。ここには示していないが1 L/minの場合においては噴流層よりも無触媒条件の方が転化率は高く、プラズマ失活に伴う転化率の低下が確認された。ただし、ガス流量を2 L/minにした場合には、触媒粒子の良好な層内流動が見られ無添加の場合よりも高い転化率が得られた。また、単位電力量当たりの生産量も増大していた。これは触媒を噴流させることでプラズマと触媒の接触が向上したためと推測される。また、2 L/min無触媒における電極温度は239℃であったのに対して噴流層は196℃であり、低温でのガス改質が可能であった。これにより炭素析出の抑制が可能であり、長時間の安定運転が可能であった。プラズマの利用によりメタンのドライリフォーミングが可能であったが、噴流層型PCSは層下部のプラズマノズルにおいてプラズマが生成すると同時に触媒粒子と接触するため、転化率の向上にはプラズマノズル直上での良好な触媒粒子の流動・循環が必要であることが示唆された。

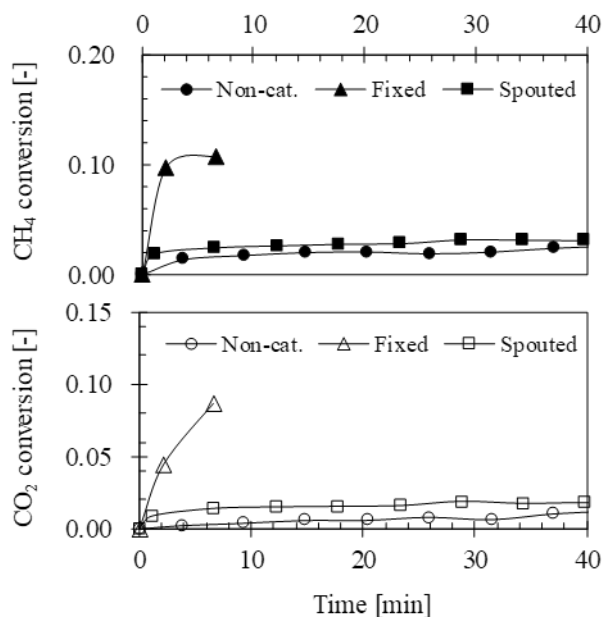


図2 Effect of the bed type on CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversion ( $V_a$ : 13 kV,  $F$ : 80 kHz, GFR: 2 L/min,  $P_e$ : 2 cm, Catalyst: Almina)

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- ・ 神谷憲児, 小林信介, 張百強, 板谷義紀, 触媒充填流動層型 DBD プラズマリアクターによるメタンのドライリフォーミング, 化学工学論文集, 48 (2) (2022)

### <国際・国内会議>

- ・ 神谷 憲児, 小林 信介, 湯村 正典, 中條 晃伸, 鈴木 崇, 板谷 義紀, 須網 暁, 触媒噴流層プラズマリアクターを用いたメタン改質反応評価, 第27回流動化・粒子プロセスシンポジウム, オンライン開催, 2021年12月16日~17日.
- ・ 神谷 憲児, 吉見 良太, 小林 信介, 肖 凡, 板谷 義紀, 中川 二彦, 須網 暁, プラズマ噴流層によるドライリフォーミングの検討, 第31回環境工学総合シンポジウム, オンライン開催, 2021年7月8日~9日.

## コネクティッドカーから収集する周辺環境データによる 交通状態推定

Traffic State Estimation Based on Data from Environment Perception of  
Connected Vehicles

Peng Cao · Southwest Jiaotong University, School of Transportation and  
Logistics · 准教授

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

道路上の車線ごとの交通状態が推定できれば、より効率的な道路交通流を目指した車線運用が可能となり、また車線レベルでの車両誘導など、より高度な交通マネジメントが可能となる。また、CAV（センターサーバーと接続され、かつ自動化された車両）が普及する将来を想定すると、そのような高精度な交通状態推定の意義は大きい。CAVは高精度な位置測位が可能であり、測距レーダーも搭載しているため、自車の動態以外にも周辺車両の詳細な情報も得ることができる。ただし、全ての車両がCAVと置き換わるまでには数十年程度は要するため、普及過程におけるCAVの低い混入率でも、高精度に交通状態推定ができることが非常に重要となる。

既往研究にもCAVの情報を用いて交通状態を推定する試みはある。しかし、それらは同一車線上の交通状態を推定するものである。多車線道路上では、各車両が車線を変更しているため、各車線では車両間の追従関係が不連続となる。本研究では、拡張カルマンフィルターを用いて、多車線道路の交通流モデルと観測データとのデータ同化を行う。これにより、車線レベルの交通状態を推定する手法を提案する。さらに、次世代シミュレーション（NGSIM）データセットを用いて、その推定精度を検証する。

### 2. 研究内容と成果

開発するモデルへの入力データは、路側観測データ（FDD）、プローブカーデータ（PVD）、コネクティッドカーの車両情報および周辺環境データ（ICVD）とする。FDDは古くから収集される交通情報であり、センサーが設置された位置における車線交通量や速度が得られる。PVDは2000年頃から広く収集され始めたデータであり、走行する車両のGPSデータである。ただし、タクシーや商用車の運行管理やカーナビゲーションシステムに利用されるデータであるため、データ取得頻度はせいぜい1秒間隔であり、また位置測位の誤差は大きい。本研究で用いる最も特徴的なデータであるICVDは、CAVの運用のために車両に搭載された、高精度な位置測位デバイスや測距センサー（ライダーやカメラなど）からのデータであり、データ取得頻度は0.1秒以下であり、位置測位誤差は数センチ程度と高精度である。



前述したように、多車線道路では車線変更が行われるため、同一車線上の車両軌跡は不連続となる。図-1は、NGSIMデータセットから得られたCAV混入率3%でのICVDの例を示している。

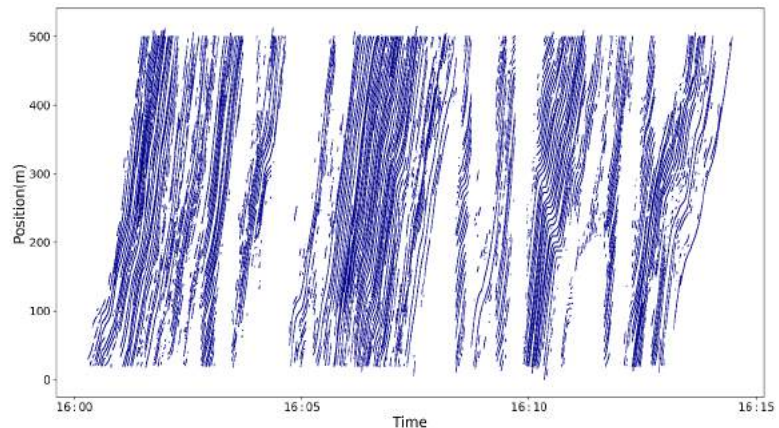


図-1 CAVのタイム・スペースダイアグラム

また、図-2は本研究で構築した交通動態推定フローである。開発した推

定手法は、時空間上で離散化されたマクロ交通流モデルによって車線ごとの交通渋滞や車線変更が再現される。また、各データの観測値と交通状態との関係を記述する交通流測定モデル、そして交通動態推定モデルと拡張カルマンフィルターモデルによって、車線ごとの交通状態が予測される。このプロセスを時間ステップごとに逐次的に更新する。

図-3は、推定結果の一例である。車線ごとの交通密度の推定は、速度と比較して困難であること、流入出交通量が混在する車線（lane 6）ほど推定精度が低下していることが分かる。今後は、交通流測定モデルを含め、推定手法を改善する予定である。



図-2 交通状態推定フロー

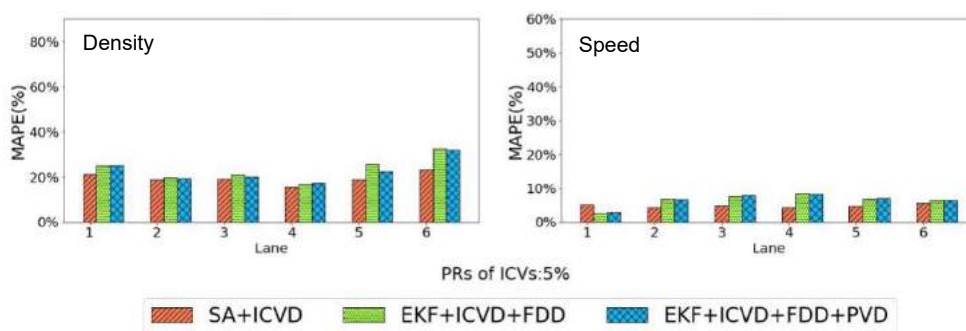


図-3 車線別交通状態の推定結果

### 【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

- Liu, X., Zhang, Z., Miwa, T. and Cao, P.: Estimating Freeway Lane-level Traffic State with Intelligent Connected Vehicles, Proceedings of 101st Annual Meeting of the Transportation Research Board, Washington, DC, January 9-13, 2022.

## Q-Learning を用いた PMSG 風力発電機のパラメータ同定

### Parameter identification of PMSG wind turbines using Q-Learning

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

與那篤史・琉球大学・工学部・准教授

舟橋俊久・琉球大学・工学部・非常勤講師

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

エネルギー資源の枯渇を主な背景として、再生可能エネルギーの導入量が世界各地で増加している。再生可能エネルギーの中でも、風力発電システムの導入量は近年著しく増加しており、洋上風力発電等の研究開発が積極的に行われている。永久磁石同期発電機(PMSG)を採用した風力発電システムは、他の発電機と比較して高効率であり、風力発電システムに適している。

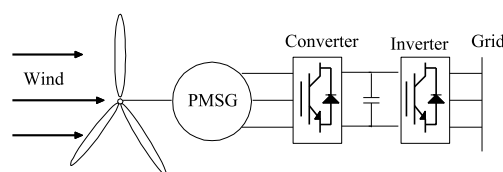


図1 風力発電システム

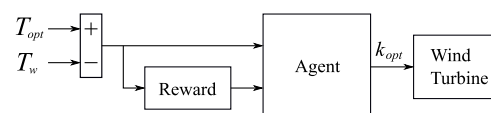


図2 パラメータ同定システム

風車は、風速に応じて最適な動作点変動するため、最大電力点追従(MPPT)制御が行われる。しかし、環境変化や経年劣化によって風力発電機の機械的特性が変化するため、従来の固定パラメータ方式を用いたMPPT制御を適用すると発電量が低下する。そこで、本研究では強化学習を用いたパラメータ同定手法を提案する。風力発電システムの最適トルク制御におけるパラメータを同定し、発電量の増加を達成する。提案手法の有効性は、MATLAB/Simulinkによるシミュレーションにより検証する。

#### 2. 研究内容と成果

本研究で想定するPMSG風力発電システムの構成を図1に示す。MPPT制御手法は最適トルク制御を採用した。提案するパラメータ同定システムを図2に示す。本研究では、最適トルク制御における機械力係数 $k$ を強化学習によって同定する。強化学習エージェントがパラメータを出力し、得られた風車トルクと最適トルクとの偏差を用いて報酬を算出する。報酬式を以下に示す。

$$r = \begin{cases} -100 & (T_{rate} \leq T_w) \\ -1 & (T_1 \leq T_{dif}) \\ 1 & (T_2 < T_{dif} < T_1) \\ 5 & (T_{dif} \leq T_2) \end{cases}$$

ここで、 $T_{dif}$  : 最適トルクと風車トルクの偏差、 $T_{rate}$  : 定格風車トルク、 $T_1 = 0.3 \times 10^5$ [Nm]、 $T_2 = 0.1 \times 10^5$ [Nm]である。学習率 $\alpha$ は0.001、割引率 $\gamma$ は0.7とする。

報酬が一定の値を超えた際のパラメータを最適パラメータとして最適トルク制御に適用する。報酬が最大値を得たときに学習は終了する。

シミュレーションは、 $k$ の真値を 175,943 として、初期値 $k_{ini}$ が 50,000 と 400,000 の 2 つの場合について行う。強化学習アルゴリズムは DQN と SARSA が適用される。風速は定格風速以下でランダムに変動する。

シミュレーション結果を図 3~6 に示す。図 3,4 は $k_{ini}$ が 50,000 の場合におけるシミュレーション結果を示している。パラメータ $k$ が同定され、有効電力が増加していることがわかる。図 5,6 は $k_{ini}$ が 400,000 の場合におけるシミュレーション結果を示している。パラメータ同定後、有効電力が増加していることがわかる。パラメータがランプ状に変化しているのは、急激なパラメータ変動による影響を回避するためである。本シミュレーション結果より、提案するパラメータ同定手法により発電量の増加が達成されることがわかった。また、DQN と SARSA は SARSA の方が高速でパラメータを同定できることがわかった。

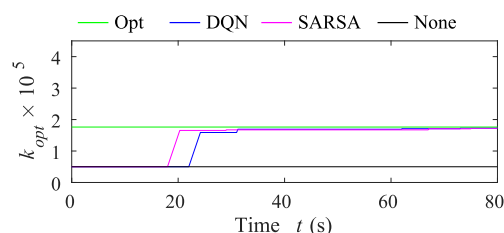


図 3 同定結果 ( $k_{ini} = 50,000$ )

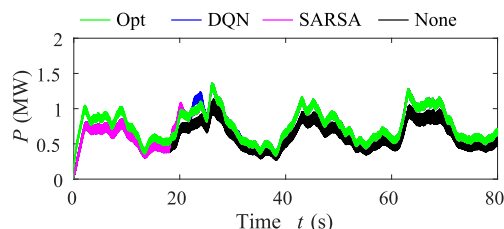


図 4 有効電力 ( $k_{ini} = 50,000$ )

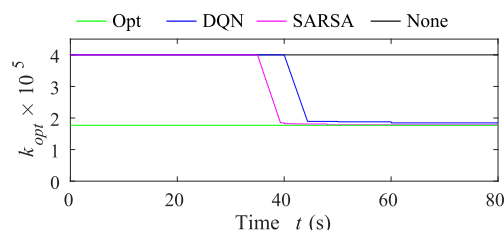


図 5 同定結果 ( $k_{ini} = 400,000$ )

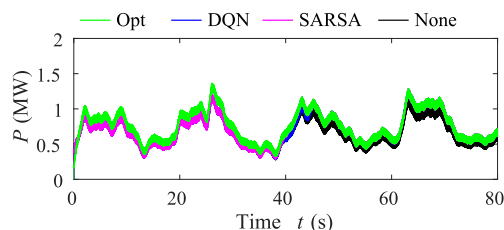


図 6 有効電力 ( $k_{ini} = 400,000$ )

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- 宮良 諒, 千住 智信, 加藤 丈佳, 高橋 弘, 強化学習を用いた PMSG 風力発電システムのオンラインパラメータ同定, 令和 3 年電力・エネルギー部門大会, 北海道大学 (オンライン), 2021 年 8 月 24 日~26 日.
- Ryo Miyara, Tomonobu Senjyu and Takeyoshi Kato, Online parameter identification of PMSG wind generator using machine learning, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021, 1096, Nagoya University (Virtual), Nagoya, Japan, November 4-6, 2021.
- 宮良 諒, 千住 智信, 加藤 丈佳, 強化学習を用いた PMSG 風力発電システムの MPPT 制御におけるオンラインパラメータ同定, 令和 3 年度電気学会九州支部沖縄支所講演会, 琉球大学 (オンライン), 2021 年 12 月 11 日.

<産業財産権>

出願予定はない。

## 導電・蓄電性物質を介した微生物電気共生による 有用金属回収技術の省エネルギー化

Application of microbial interspecies electron transfer on metal bioremediation

濱村奈津子・九州大学大学院・理学研究院・教授  
山下大祐・九州大学大学院・システム生命学府・大学院生  
吉村雄弥・九州大学大学院・システム生命学府・大学院生  
酒井ゆり・九州大学大学院・理学研究院・技術職員  
笠井拓哉・名古屋大学・未来材料システム研究所・助教  
片山新太・名古屋大学・未来材料システム研究所・教授

### 1. 研究目的

産業の発達や鉱山開発などにより環境に放出される重金属排水は、環境への汚染影響が懸念される一方で、特に資源の乏しい日本においては希少金属類を含む有用金属回収への利用が望まれている。金属代謝微生物は、高い基質特異性と反応性を有しており、排水のような低濃度で多様な金属が混在している場合でも、効率的な選択的回収が可能である。我々はすでに、レアメタルとして半導体や難燃剤など広い用途に使われているアンチモン (Sb) を、産業価値の高いナノ結晶体へと変換する微生物の培養に成功している。そこで本研究では、有用メタル回収技術の省エネルギー化を目指して、導電・蓄電性物質を介した微生物電気共生系の構築による持続的な回収システムの開発を目的とする。名古屋大学未来材料・システム研究所の片山新太教授が開発した天然の細胞外電子伝達物質である蓄電性の腐植物質を活用し、代表者が確立してきた猛毒性ヒ素の低毒化やレアメタルのナノ結晶化に関与する微生物複合系における微生物電気共生系の培養を実施し、持続可能な環境浄化・レアメタル回収システムの効率化を目指す。

### 2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

本研究では、自然界に存在する導電・蓄電性物質である腐植物質等を介した微生物電気共生系を利用することで、省エネルギーなおかつ持続可能な環境浄化・レアメタル回収システムの構築を目指している。本課題では特に環境中に広く分布しており汚染が懸念されている猛毒元素のヒ素と、レアメタルとして半導体や難燃剤など広い用途に使われ産業価値の高いアンチモンの金属代謝微生物による形態変化プロセスに着目した。ヒ素やアンチモンの毒性および移動性は、その化学形態や共存重金属に依存し、特に反応速度の高い微生物代謝による形態変化は、固定化による有害金属の安定化や除去、有用金属回収への応用が期待できる。しかし、これまでに報告されている有害金属の微生物代謝では、一般的に溶解性の基質を利用する系が調べられてきており、鉱物など固体状の有害元素代謝についてはほとんど明らかにされていない。そこで本研究では、細胞外電子伝達系 (EET: Extracellular Electron Transfer) によって細胞外の基質から電子を供受して利用す

る微生物に着目し、電気培養系を用いて有害元素挙動に影響を及ぼす EET 活性微生物や微生物金属代謝機構の同定を試みる。本年度は、重金属汚染試料を用いた電気化学培養を実施し EET 活性微生物の多様性解析と集積培養系からの分離培養を行うとともに、金属の固体化や鉱物相互作用に関わる金属代謝微生物機構の同定を実施した。

重金属汚染試料を用いて、高濃度の有害元素存在下で電気化学培養を実施したところ、電気化学微生物の活性による電流生成が確認された。アノード電極に集積した微生物バイオフィルムの 16S rRNA 遺伝子のアンプリコンシーケンスにより群集構造解析を行ったところ、有害金属耐性および EET 能を有する鉄代謝細菌群の増加が確認された。さらに、これら電極の微生物集積系から、鉄代謝活性を指標にした分離培養法を用いて、重金属代謝能を有する新規な EET 細菌および金属還元細菌の単離に成功した。現在これら分離株の電気化学培養及び有害元素代謝能の確認を進めている。

また、高濃度重金属汚染環境より分離培養したヒ素やレアメタル還元細菌は、固体腐植物質や鉄水酸化物の還元活性も有していることから、鉄鉱物に吸着している有害金属の溶出や、再沈殿による固定化・回収に寄与することが示された。ゲノム解析結果から、これら金属代謝微生物は重金属耐性や芳香族炭化水素分解に関与する酵素遺伝子を保有しており、バイオレメディエーションへの有用性も示唆されている。

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Yamashita D, Mitsunobu S, Hamamura N., Biotransformation potential of antimony-reducing microbial consortium obtained from stibnite mine tailing soil, 日本微生物生態学会第 34 回大会 Virtual meeting, 2021 年 10 月 30-11 月 2 日. (Oral presentation)
- 吉村雄弥, 鹿島裕之, 光延聖, 濱村奈津子, ヒ素・アンチモン複合汚染環境における微生物群集構造および金属代謝機能の解析, 日本微生物生態学会第 34 回大会, Virtual meeting, 2021 年 10 月 30-11 月 2 日.
- Hamamura N, Yamashita D, Mitsunobu S., Microbe-mineral interaction and biotransformation of toxic metalloids, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021, 2021 年 11 月 4-5 日. (Invited speaker)
- Yamashita D, Mitsunobu S, Hamamura N., Biotransformation potential of antimony-reducing microbial consortium obtained from stibnite mine tailing soil, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021, 2021 年 11 月 4-5 日. (Oral presentation)
- Yoshimura Y, Okubo T, Kashima H, Hamamura N., Characterization of microbial communities associated with microbial fuel cells constructed from stibnite mine tailing sediment, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021, 2021 年 11 月 4-5 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。

## 下水処理プロセスからの温室効果ガス排出抑制技術開発のための 基礎的研究

Fundamental investigation for the greenhouse gas emission control strategy from  
wastewater treatment processes.

栗田貴宣・大阪工業大学・工学部・講師

宮田康史・名古屋市工業研究所・プロジェクト推進室・主任研究員

片山新太・名古屋大学未来材料・システム研究所・システム創生部門・教授

笠井拓哉・名古屋大学未来材料・システム研究所・システム創生部門・助教

### 1. 研究目的

地球温暖化対策計画において、温室効果ガス排出量について 2030 年に約 26%削減 (2013 年度比) が目標とされており、様々な分野での削減努力が必須である。その中で、下水道においても同様に約 20%削減が目標とされており、これまでに汚泥焼却時の亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) やエネルギー消費由来の  $CO_2$  削減については検討が行われてきた。一方で、生物学的な水処理プロセスから排出される  $N_2O$  については、発生因子や発生メカニズム、抑制方法などについては依然として不明な点が多く、排出量削減には至っていない。水処理プロセスでの消費電力の多くが好気槽における曝気に係るエネルギーであり、 $CO_2$  排出量に大きく影響をしている。一方で、曝気風量を抑制した省エネ運転により  $CO_2$  排出量を抑えることは可能であるが、 $N_2O$  の発生量が増加するという報告もあり、最適化を行うことが必要である。さらに過去の研究から曝気風量以外にも  $N_2O$  発生が増加する因子があると考えられるが、その特定には至っていない。

本研究課題では、生物学的な水処理プロセスから排出される  $N_2O$  発生量の現状を把握するとともに、発生因子の特定は発生メカニズムの解明を目的とし、最初の段階として実際に下水処理場においてどの程度の  $N_2O$  が発生しているかを調査した。

### 2. 研究内容と成果

下水処理場からの  $N_2O$  発生量を把握するため、現地調査を 2021 年 11 月 11 日、12 月 9 日に実施した。調査対象とした排水処理方式は、標準活性汚泥法および嫌気好気活性汚泥法の 2 系列であり、これらの反応槽へは一つの流入管から分岐して流入が行われている。標準活性汚泥法においては初沈越流水、好気槽の上流、中流、および下流の 3 箇所、最終沈殿池にてサンプリングを実施した。嫌気好気活性汚泥法では、嫌気槽、好気層の好気槽の上流、中流、および下流の 3 箇所、最終沈殿池にてサンプリングを実施し、初沈越流水については標準活性汚泥法の初沈越流水と同様とみなした。分析項目は、ガス態  $N_2O$ 、溶存態  $N_2O$ 、pH、水温、各態窒素濃度、溶存有機物質 (DOC) 濃度、電気伝導度とし、溶存酸素 (DO) 濃度については処理場設置の DO メータ値を記録した。

本研究で実施した現地調査時において、各態窒素濃度や DOC の測定結果から、現地調査実施時の排水処理上に運転上の問題はなく、良好に処理が行われていることを確認

した。11月および12月の調査において、ガス態  $\text{N}_2\text{O}$  濃度は最大で 3.5ppm と非常に少ない発生量であった。12月の標準活性汚泥法の調査においてわずかながらであるが、 $\text{N}_2\text{O}$  の発生が確認され、好気槽からの発生が主であった。好気槽における  $\text{N}_2\text{O}$  発生量は後段へ進むほど徐々に増加する傾向が観察された。ガス態  $\text{N}_2\text{O}$  濃度測定結果および処理水量をはじめとする処理場運転パラメータより、 $\text{N}_2\text{O}$  排出係数を算出したところ、標準活性汚泥法においては 4.0 mg- $\text{N}_2\text{O}/\text{m}^3$  (11月) および 5.8 mg- $\text{N}_2\text{O}/\text{m}^3$  (12月) であった。また、嫌気好気活性汚泥法においては 0.6 mg- $\text{N}_2\text{O}/\text{m}^3$  (11月) および 0.7 mg- $\text{N}_2\text{O}/\text{m}^3$  (12月) であった。日本国温室効果ガスインベントリ報告書では標準活性汚泥法 142 mg- $\text{N}_2\text{O}/\text{m}^3$  および嫌気好気活性汚泥法 29.2 mg- $\text{N}_2\text{O}/\text{m}^3$  と報告されており、これらの値からも非常に少ない排出量であったことがわかる。

それぞれの調査で測定した項目と  $\text{N}_2\text{O}$  発生量について調査日・調査系列ごとに相関関係を調べたところ、特に高い相関関係を有している項目は確認できなかった。 $\text{N}_2\text{O}$  発生量を目的変数とし、アンモニア濃度、アンモニア消費速度、亜硝酸濃度、硝酸濃度、水温、DOC、および DO を説明変数として重回帰分析を行ったところ、やはり説明変数で強い関係性を示す項目は抽出されなかった。

本年度に実施した  $\text{N}_2\text{O}$  発生量の調査において、 $\text{N}_2\text{O}$  発生量に大きく寄与するパラメータの抽出には至らなかった。その要因として下記のことが考えられた。まず、当初は1ヶ月に1度の調査を予定していたが、新型コロナウイルスの蔓延によって予定を変更せざるを得ず、十分なサンプリング回数・十分なデータを得ることができなかったことが考えられる。さらに、同処理場での調査データを借りた重回帰分析結果からもパラメータ抽出はできなかったことから、調査項目を再検討する必要があると考えられる。 $\text{N}_2\text{O}$  が多く発生する条件として、DO の不足や亜硝酸の蓄積などが報告されているが、その他にも  $\text{N}_2\text{O}$  発生量を増大させる要因があると示唆された。最後の要因として、調査対象とした排水処理上からの  $\text{N}_2\text{O}$  発生量が非常に小さかったことも要因の一つである。今後の課題として、 $\text{N}_2\text{O}$  発生量に寄与する項目の再検討、比較的  $\text{N}_2\text{O}$  発生量が大い排水処理上の選定、十分なサンプル量の確保が挙げられる。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

Biec Nhu Ha, Duyen Minh Pham, Takuya Kasai, Takanori Awata, Arata Katayama (2022) Effect of humin and chemical factors on  $\text{CO}_2$ -fixing acetogenesis and methanogenesis. International Journal of Environmental Health and Public Health, 19, 2546, (昨年度までの成果の一部をまとめたもの)

<国際・国内会議>

• Biec Nhu Ha, Duyen Minh Pham, Takuya Kasai, Takanori Awata, Arata Katayama (2021.11.4-6) Effects of chemical factors and microbial community on the activity of  $\text{CO}_2$ -fixing acetogenesis and methanogenesis with the presence of humin as extracellular electron mediator, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS2021), Online meeting, (Nagoya University, Nagoya), 4-6, November 2021 (Poster) (昨年度までの成果の一部をまとめたもの)



## 回転式 LED ディスプレイとカメラを用いた 可視光通信システムの開発

Development of Visible Light Communication System  
Using Rotary LED Display and Camera

(代表) 荒井 伸太郎・岡山理科大学・工学部 電気電子システム学科・准教授  
(分担) 小林 健太郎・名城大学理工学部 電気電子工学科 准教授  
中山 晃典・岡山理科大学大学院 工学研究科 電子工学専攻  
(研究所担当教員) 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

本研究では、回転式 LED 立体ディスプレイを送信機に用いた新しい可視光通信技術の開発に取り組む。本ディスプレイは、一列に並べた  $N$  個の LED を高速回転させ、回転角度毎に異なる点滅をさせることで、映像をまるで空間に浮いているように見せることができる人間の目の錯覚を利用した技術である。この LED が点滅しながら回転する様子を受信機のカメラにより回転速度以下の速さで露光して撮影すれば、 $N$  個  $\times$  回転角度数分の点滅の変化を 1 枚の撮影画像に捉えられると考えた。つまり、撮影画像当たりに受信できるデータ量を増加させられることになり、可視光通信の高速化が期待できる。令和 3 年度は、前年度に開発した送信機の試作機を用いた実験を試みる。

### 2. 研究内容と成果

図 1 に前年度に開発した送信機の試作機を示す。送信機はプロペラを模した回転部とそれを回転させるモーターで構成されている。回転部には 16 個のチップ LED とその点滅を制御するのに用いるロータリーエンコーダーとマイコン、バッテリーが内部に格納されている。回転部の 16 個の LED は等間隔で列状に並んでいる。

本送信機の動作について説明する。まず、回転部がモーターによって回転する。それと連動して

ロータリーエンコーダーが回転し、回転角度  $\Delta\theta$  度の回転毎にクロックが生成される。そのクロックに応じて、回転  $\Delta\theta$  度毎に送信信号を送る LED が点滅するように動作する。

図 2(a) に本送信機を  $\Delta\theta = 1^\circ$  として 1 回転させ、かつ、LED を点滅させた様子を受信機が捉えた画像例を示す。なお、ここでは送信機が 1 回転あたりに要する時間と、受信機の画像一枚当たりの露光時間とを同じ値としている。図 2(a) から分かるように、送信機のプロペラ一回転の LED の点滅が円状の残像となって捉えられている。画像上に捉えられた個々の残像は元々送信信号を送る LED の点滅である。つまり、1 枚の受信画像

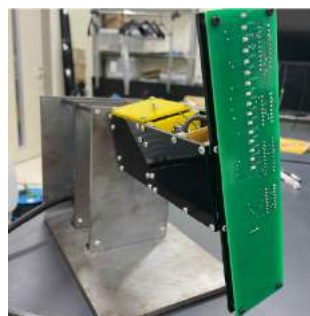


図1：プロペラ型回転式LED送信機の試作機  
(LEDは片翼に16個列状に配置)

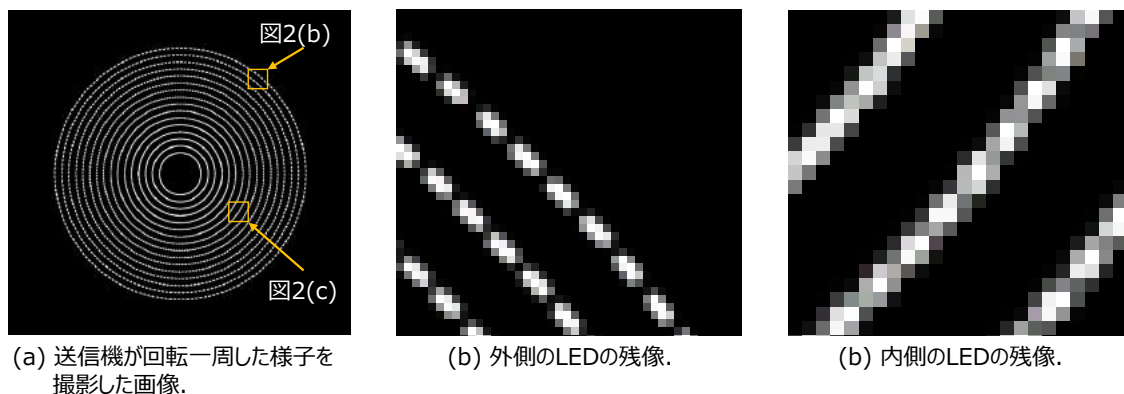


図2：送信機の回転状態を撮影した画像例（点灯パターンを切り替える回転角度 $\Delta\theta = 1^\circ$ ）。

に複数の送信信号が捉えられることを意味する。この図の場合、回転角度1度毎に送信信号が切り替わっていることから、画像一枚当たりの受信信号数は5,760個となる。しかしながら、図2(b)と(c)から分かるように、プロペラに設置したLEDと回転の中心軸間との距離によって、回転による移動距離が異なることが分かる。図2(b)では中心軸から最も離れている外側のLEDの点滅のONとOFFがはっきり識別できる。一方、図2(c)では中心軸に近い内側LEDの点滅のONとOFFの識別が困難である。このように、同じ $\Delta\theta$ の回転でもLEDの設置位置の違いでLEDの点滅の識別しやすさが異なるため、受信機側で復調に誤りが生じる恐れがある。

そこで我々は $\Delta\theta$ を変化させ、送信機上のLED設置位置と受信機の認識精度の関係、及び、それが通信性能にどう影響するのかを実験で調べた。実験では回転の中心に最も近い内側のLED、最も遠い外側のLED、その中間の位置のLEDの3つの位置に注目した。回転角度 $\Delta\theta$ を $1^\circ$ 、 $10^\circ$ 、 $30^\circ$ の3種類に設定し、それぞれの $\Delta\theta$ で各位置のLEDをランダムに点滅させた。それを受信機のカメラで撮影し、その撮影画像に写った点滅数を画像処理技術のラベリングを用いて数えた。ラベリングで数えた数と送信信号で実際に送った点滅数とを比較し、同じであれば正しく送信できたと判定した。実験の結果、当然のことながら、 $\Delta\theta$ が大きくなるほど正しく送信できた通信距離は長くなった。特に、最も内側のLEDは $\Delta\theta = 1^\circ$ の時でも距離2mで全く点滅を識別できなかったが、 $\Delta\theta = 30^\circ$ と設定すれば距離8mまで識別可能であることが確認できた。なお、最も外側のLEDと中間のLEDは、 $\Delta\theta = 1^\circ$ の時にそれぞれ距離4mと2mまで正しく識別でき、 $\Delta\theta = 10^\circ$ の時、両方とも距離8mまで正しく識別できたことを確認している。このように、 $\Delta\theta$ を変えることで通信可能距離は延長できることを確認したが、その分一度に送信できるデータ数も減る。つまり、 $\Delta\theta$ の大きさとデータ量はトレードオフの関係となっている。今後はこの結果を踏まえ、LEDの設置位置毎に $\Delta\theta$ の設定を変更し、送信データ量を最大化しつつ通信可能距離を延長させたい。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- **S. Arai**, Z. Tang, A. Nakayama, H. Takata, and T. Yendo, “Rotary LED Transmitter for Improving Data Transmission Rate of Image Sensor Communication,” IEEE Photonics Journal, vol. 13, no. 4, pp. 1-11, Aug. 2021.

別紙様式 2 - 2

## WebGIS 型セマンティックモデルへのバイオマスモデルの導入 Installation of Crop Model to Web-GIS Semantic Model

山崎由理・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  
張 可・東京農業大学・農業工学専攻・博士課程 D2  
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バイオマス評価が行える」をモットーに、最新の WebGIS 型セマンティックモデルにバイオマスモデルを取り入れ、バイオマスエネルギー等に関する研究に資することを目的とした。

2020 年 1 月 21 日に決定された「革新的環境イノベーション戦略」では、イノベーションアクティブプランの一つとして、農林水産業におけるスマートな生態系利用を通じたゼロエミッションの実現と革新技術を活用した CO2 吸収源の拡大が明記されている。近年は農業生産現場における再生可能エネルギーの導入促進に加え、バイオガスプラントやソーラーシェアリングのように作物とエネルギーの同時生産が試みられるなど、バイオマスに関わるエネルギー利用の可能性も増加している。しかし、バイオマスの推定に利用される作物モデルの多くは専門的な知識が必要であり、農家や自治体が利用することは難しい。

スペインのバスク気候変動研究所 (Basque Centre for Climate Change, BC3) が開発した k.LAB は AI による生態系サービス評価のための WebGIS 型セマンティックモデルのシステムプラットフォームの名称であり、ARIES (Artificial intelligence for Ecosystem services) プロジェクトとして知られている (<http://aries.integratedmodelling.org>)。本研究では、k.LAB にバイオマスモデルを導入することで、地域単位でのバイオマスシミュレーションが可能となる。つまり、農業におけるエネルギー利用構造 (電気・熱・資料・資材) を定量的に明らかにできるほか、バイオマスエネルギーとしての再生可能エネルギーの検討も可能である。また、行政や自治体などの非専門家でも試算ができるアプリケーションの提供により、農業生産とエネルギー効率のバランスを考慮した農村計画の立案をサポートすることで、農業生産現場に限らず地域全体でのエネルギー課題の解決に貢献することが期待できる。

### 2. 研究内容と成果

2021 年度は、既存の作物モデルである AquaCrop の計算過程のうち、主要パラメータである Canopy Cover (CC) およびストレス係数について確認した。また、

AquaCrop の計算過程をベースとした作物モデルのプロトタイプを k.LAB に導入した。

AquaCrop では地上部バイオマス量の計算パラメータとして CC を適用しており、昨年度の研究において無人航空機 (UAV) で取得した NDVI から CC を推定することが可能であることを報告した。このとき、UAV を用いた圃場モニタリングでは 3 次元情報の利用による地上バイオマス量の推定が検討されている。UAV を用いた高精度な地上バイオマス量の推定が可能となれば、作物モデルにおける地上バイオマス量および収量の推定に CC だけでなく 3 次元データを適用できる可能性がある。

そこで、本研究では牧草のバイオマス燃料利用に着目し、UAV による牧草の地上バイオマス量の推定を検討した。UAV 空撮により取得された圃場の 3 次元データは数値表層モデル (DSM) とよばれ、植生高さを含むデータである。地上バイオマス量の推定では、植生高さを含まない地表面の標高からなる 3 次元データの数値地形モデル (DTM) を DSM から差し引くことによって得られる作物表層モデル (CSM) が用いられている。しかし、CSM は平均化された表層情報であるために複雑な作物体の構造を表現できず、実測の植生高さよりも過小評価される傾向にあることや、圃場に作物が栽培されていない時期に DTM を取得する必要があるなどの課題が挙げられている。一方、DSM の作成に使用される高密度 3 次元点群では、詳細な作物構造の復元を速やかに解析できることが期待されている。本研究では、北海道帯広畜産大学の牧草地を対象に UAV 空撮を実施した。UAV で取得した RGB 画像は Pix4D mapper をもちいて高密度点群・オルソモザイク・DSM を作成し、点群から実測地点の草高を算出した。また、CSM は ArcGIS Pro を用いて DSM から DTM を差し引くことで作成した。

牧草地における地上バイオマス量の推定結果から、CSM と点群によって推定されたバイオマス量に有意差はなく、CSM と点群が牧草のバイオマス量の推定において同じ性能であることが示された。このことから、草高や地上バイオマス量の計算値だけを使用する作物モデルには、高密度点群を用いることで計算負荷が少なく迅速に解析することが可能であるといえる。

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- K, ZHANG., A, SEKIYAMA., H, OKAZAWA., Y, YAMAZAKI., K, HAYASHI., O, TSUJI., M, AKIMOTO., Comparison of Crop Surface Models and 3D Point Clouds by UAV Imagery on Estimating Plant Height and Biomass Volume of Pasture Grass, International Journal of Environmental and Rural Development, in press.

### <国際・国内会議>

- K, ZHANG., A, SEKIYAMA., H, OKAZAWA., Y, YAMAZAKI., K, HAYASHI., O, TSUJI., M, AKIMOTO., Comparison of Crop Surface Models and 3D Point Clouds by UAV Imagery on Estimating Plant Height and Biomass Volume of Pasture Grass, The 13<sup>th</sup> International Conference on Environmental and Rural Development, online, 4-5 March 2022.

## 衛星・UAV 搭載無線通信システムの省電力化法に関する研究 Studies on Reducing Power Consumption of Wireless Communications Systems Installed in Satellites and UAVs

齋藤将人・琉球大学・工学部・准教授

大田黒拓斗・琉球大学・理工学研究科・博士課程前期課程 1 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の 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、アナログ＝デジタル変換器 (ADC (Analogue-to-Digital Converter)) 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に加えて、高効率電力増幅器の使用による省エネルギー化を図る。一方、量子化ビットを低減することは通信品質の劣化を免れないことから、低消費電力化と通信品質はトレードオフの関係にある。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具体的な目的とする。

### 2. 研究内容と成果

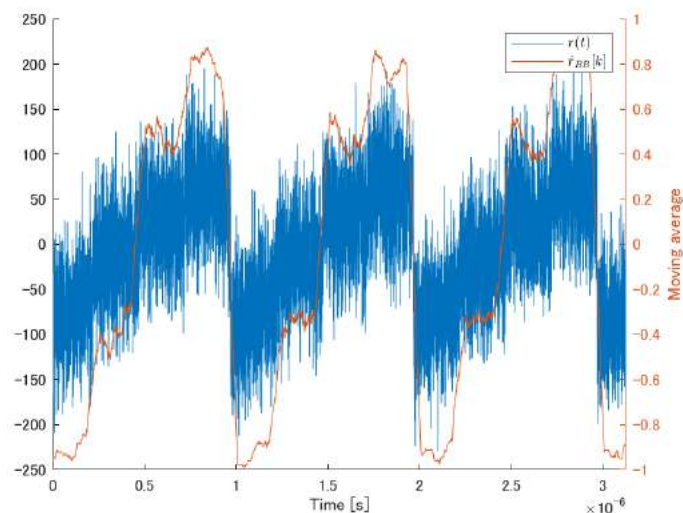
衛星通信やドローンなどの UAV との通信は、非常災害時など、既存の地上通信インフラが利用できない状況においても通信手段を提供できるという利点を持つ。これらの通信システムは電力制約が厳しいため、電力効率の良い通信方式が望ましい。本研究では、一定振幅の通信方式として OFDM/PM (Orthogonal Frequency Division Multiplexing with Phase Modulation) 方式を取り上げその特性改善手法の検討を行った。これまで研究代表者らは、OFDM/PM 方式に関して、QAM (Quadrature Amplitude Modulation) の変調多値数や PM の変調指数についてビット誤り率特性が最小となる組み合わせについて検討してきた。本研究では、誤り訂正符号を用いてビット誤り率特性の改善を図った。また、受信機における低消費電力化を目的として、1bit ADC を用いた PAM (Pulse Amplitude Modulation) 信号受信の実験による検討を行った。

#### ※非公開箇所※

ADC は量子化ビット数の増加に伴い複雑な演算が必要とされるため、消費電力や変換にかかる時間の増加が問題となる。1bit ADC は量子化ビット数が最小であり、消費電力や変換時間も最小といえる。一方で、1bit ADC は、正負判定しかできず、量子化雑音が最大という問題がある。特に入力信号が振幅変動する場合、従来の復調方法では、振幅の違いや変化を識別することはできない。そこで、入力信号に適度な雑音を加え、出力信号を統計処理することにより、振幅変調信号でも復調可能とする手法を導入する。本年度は、振幅が 4 値をとる 4PAM 信号伝送実験を行い、前述の復調方法により振幅の区別をつけられるか検討を行った。

次に、任意信号発生器で生成した 4PAM 信号に、雑音を加え、量子化ビット数 12 ビット、サンプリングレート 3.2Gsps の高速 ADC で受信した受信信号 (青) と、受信信号をソフトウェア上で 1bit ADC に入力し、その出力に移動平均を適用して得られた波形 (橙) を示す (右図)。横軸は時刻を表し、左縦軸は ADC 出力値 (-1024 から 1023)、縦軸は移動平均の値を表す。印加した雑音は、0 dBW の白色ガウス雑音を出力する雑音発生器に

より生成した雑音を減衰器により, 15 dB 減衰したものである. 図示した範囲には, 4PAM 信号列(-3, -1, +1, +3) が 3 回繰り返し現れている. 1bit ADC 出力の移動平均を取ることにより, 受信信号の振幅レベル差が判別できることが分かる. なお雑音の減衰量を増減するといずれも振幅レベルの判別が困難となる. 実験結果より, 適度な強度の雑音, オーバサンプリング, 平均化処理により, 1bit ADC 出力から, 4PAM 信号の振幅レベルを判別できることが実験により示された.



### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- T. Ohtaguro, M. Saito, and T. Yamazato, Experimental verification of 4-ary Pulse Amplitude Modulated signal receiver with noise-added one-bit analogue-to-digital converter, ICMaSS2021, 名古屋大学 (オンライン), 2021 年 11 月 4 日~6 日.

## 電力システムのオフグリッド化に必要な蓄電池の容量低減に関する研究

### Study on reduction of capacity of battery energy storage system for off-grid power system

飯岡大輔・中部大学・工学部・准教授

織原大・産業技術総合研究所・再生可能エネルギー研究センター・研究員

加藤丈佳・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

今中政輝・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

未来の電力システムの一形態であるオフグリッドを実現するための設備として蓄電池は必須であるが、蓄電池容量低減を目的とした電力システムの制御方法を明らかにする。従来、電気エネルギーを需要家が使用するためには、火力発電や送電線などの大規模電力システムに需要家を接続する必要があった。オフグリッドでは、需要家に設置された再生可能エネルギー電源と蓄電池を用いて電気エネルギーを供給する。しかしながら、これを実現するためには莫大な容量の蓄電池が必要である。本研究では、需要家の電気エネルギー消費量に見合った蓄電池容量を算出する方法を明らかにするとともに、蓄電池容量を低減する方法について研究する。

#### 2. 研究内容と成果

本研究では、配電用変電所の変圧器以下のシステムを負荷、太陽光発電および蓄電池で構成されるものとした(図 1)。蓄電池の制御方法の基本的な考え方は配電用変電所の変圧器の潮流を制限範囲内に維持することである。配電システムが受電する有効電力  $P_{SS}(t)$  が順潮流上限値  $P_F$  および逆潮流上限値  $-P_R$  から成る潮流制約を超える場合に蓄電池を充放電させことを考えた。この上限値制約は配電用変電所が接続する送電下位システムの運用者から与えられることを想定している。送電下位システム運用者は需給バランスや送電下位システムおよび配電用変電所の容量制約を考えて上限値を設定する。一方、配電事業者は与えられた制約条件の範囲内で送電下位システムと電力のやり取りを行い、配電システム内で自給する電力、蓄電池の充放電電力を制御して、配電システム内に電力を供給することを考えることになる。

蓄電池を有効活用するために、潮流制約を違反しない範囲で蓄電池を積極的に充放電させる方法として、式(1)で充放電電力  $P_{BESS}(t)$  を決定することを考えた。

$$P_{BESS}(t) = \begin{cases} -P_{SS}(t) - \alpha_R(t)P_R(t) & (P_{SS}(t) < -\alpha_R(t)P_R(t)) \\ 0 & (-\alpha_R(t)P_R(t) \leq P_{SS}(t) \leq \alpha_F(t)P_F(t)) \\ -P_{SS}(t) + \alpha_F(t)P_F(t) & (\alpha_F(t)P_F(t) < P_{SS}(t)) \end{cases} \quad (1)$$

$\alpha_F$  と  $\alpha_R$  は充電電力量を制御するための係数である。PV が大量導入された配電システムにおける蓄電池の有効活用を目的として、昼間と夜間で蓄電池の運用パターンを変えるために設定している。

昼間の時間において、PV 出力による逆潮流が大きくなる。この電力を夜間に活用す



するためには  $P_{SS}(t)$  が潮流制約未満であっても積極的に充電する必要がある。そのため式(1)において 1 未満の  $\alpha_R$  を設定することを考えた。また、夜間の時間において、蓄電した電力を有効活用するためには  $P_{SS}(t)$  が潮流制約未満であっても積極的に放電する必要がある。式(1)において 1 未満の  $\alpha_F$  を設定することを考えた。この他に SOC を制御する  $\beta$  というパラメータも設定している。

$\alpha_F$ ,  $\alpha_R$ ,  $\beta$  を適切に設定することで配電系統内の PV 出力を有効活用することができれば、エネルギーの地産地消につながり、配電系統のオフグリッド化に貢献する。また、蓄電池の充放電電力量を調整するので、オフグリッド化に必要な蓄電池容量を低減できる可能性がある。さらに、配電用変電所の潮流も調整できるので、配電系統が接続する送電下位系統の混雑緩和も期待できる。これらの効果を確かめるために、 $\alpha_F$ ,  $\alpha_R$ ,  $\beta$  と蓄電池容量をさまざまな値に変えて、計算機シミュレーションを行った。

電気学会の電力系統標準モデルの一つである地域供給系統モデルの一部に図 1 に示す配電系統モデルを複数接続した計算モデルを作成し、検証した。図 1 内の蓄電池容量が 20MWh と大きい場合、図 2 のように蓄電池を充電することで逆潮流違反を回避することは容易である。蓄電池容量を 5MWh と小さくすると、パラメータの設定によっては違反電力が発生するが、図 3 のように違反を回避できるパラメータも存在することを明らかにした。また、送電下位系統の混雑を回避するためには、パラメータの設定を時間とともに変更する必要があることも明らかにした。図 4 はそのように設定した場合の計算例である。

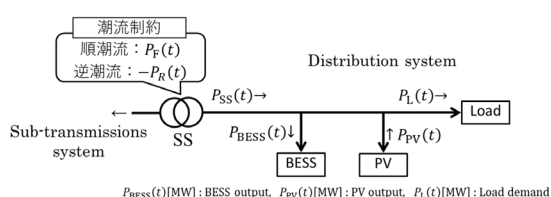


図 1 蓄電池を有する配電系統モデル

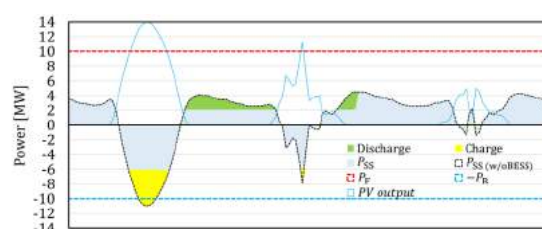


図 2 蓄電池容量 20MWh の計算例

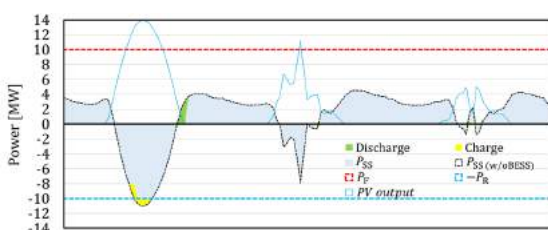


図 3 蓄電池容量 5MWh の計算例

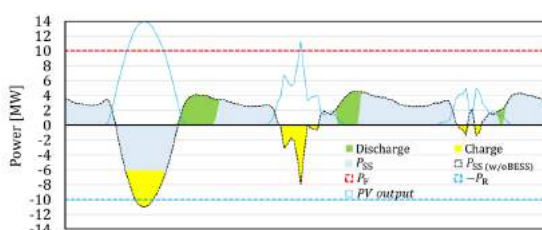


図 4 送電下位系統混雑回避時の潮流例

## 【研究成果の公表状況】

＜国際・国内会議＞

- ・ 氏家晟慧, 飯岡大輔, 織原大, 今中政輝, 加藤丈佳, PV が大量連系された配電系統の蓄電池運用が送電下位系統の混雑緩和に及ぼす影響に関する検討, 電気学会電力・エネルギー部門大会, オンライン, 2021年8月24日～26日。
- ・ 氏家晟慧, 飯岡大輔, 織原大, 今中政輝, 加藤丈佳, 配電系統内 PV 出力の地産地消と送電下位系統の混雑緩和を目的とした蓄電池の運用, 電気学会電力技術・電力系統技術合同研究会, オンライン, 2021年9月21日～22日。

## 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 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

本研究では、液晶表示装置を送信機、イメージセンサ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について検討する。このシステムでは視覚情報が表示されているディスプレイに、人に視認されないように情報を重畳して通信を行う。このように可視光を無線媒体として利用することで、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。本システムの課題として、液晶表示装置において本来の機能である視覚画像を阻害せず、また汎用イメージセンサの低いフレーム切替速度下においても高速で誤りの少ない通信を実現する必要がある。これまでに、情報信号重畳を実現する機械学習に基づく画像処理技術の検討、重畳情報伝送への誤り訂正技術などについて検討を進めている。これまでの検討では、静止画像を信号重畳の対象とし、信号重畳に離散コサイン変換(DCT: Discrete Cosine Transform)を利用した並列伝送型可視光通信システムに関する研究を行ってきた。さらにシステムの発展を考え、静止画像に代わり動画像への情報重畳を実現する並列伝送型可視光通信システムを提案し、その性能を検討する。

### 2. 研究内容と成果

本研究では、動画像に情報を重畳させるにあたって、加算方式と置き換え方式の2つの方式を提案する。加算方式は、動画像が連続する静止画像によって表現されることを利用し、連続する画像間の差分を計算し、DCT 係数に重畳したい情報を加算することで情報伝送を実現する方式である。置き換え方式は、動画像を構成する一枚一枚の画像の DCT 係数の値を重畳したい情報によって直接置き換える方式である。これらの提案方式を組み込んだ可視光通信システムのプロトタイプを構築し、性能を評価する。

評価に用いる動画像は二種類用意し、図1に示す動きの緩やかな海岸の動画像(動画像 A)、図2に示す動きの激しい車窓風景の動画像(動画像 B)とする。なお、輝度値が BER 特性に与える影響を考慮し、2つの動画像の平均輝度値を等しく設定する。



図1：動画像 A



図2：動画像 B

図3に加算方式の、図4に置き換え方式のビット誤り率(BER: Bit Error Rate)特性を示す。加算方式では、動画像BのBER特性が動画像Aより劣化しているのに対し、置き換え方式では両者のBER特性の差が小さいことがわかる。これは置き換え方式では一枚一枚の画像ごとに情報を復元していることから、動画像の動きの激しさがBERに影響を与えないのに対し、加算方式では情報を重畳した画像の前後の画像を用いて情報を復元するため、それらの画像の内容が大きく変化していた場合に情報の正確な復元を妨げる場合があることが原因である。

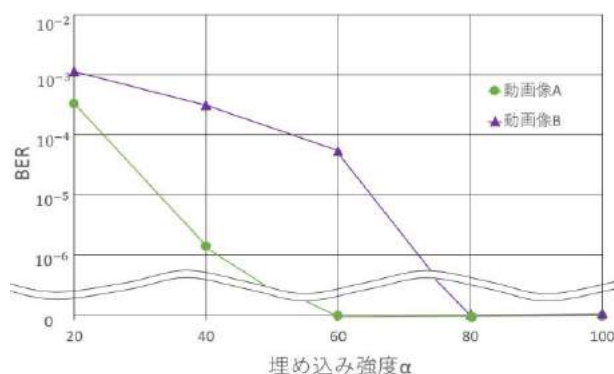


図3：加算方式のBER

加算方式と置き換え方式の特性を比較すると加算方式が置き換え方式に対しBER特性が優れていることが分かる。置き換え方式では、DCT係数の値を情報によって直接置き換えることで情報を埋め込み、その後、逆離散コサイン変換によって画像に戻す際に画像の状況により、その埋め込まれた情報が大きく損失する場合があることが特性劣化の原因であると考えられる。

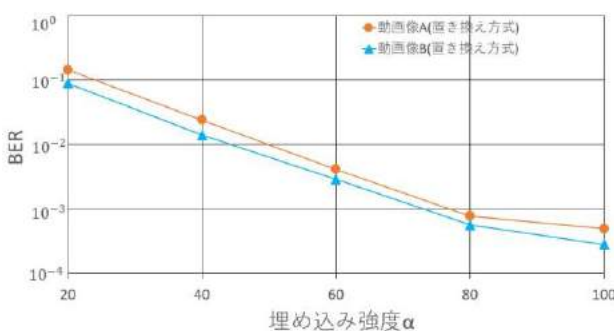


図4：置き換え方式のBER

図5は両方式において情報重畳した場合の画像品質をPSNR特性で評価したものである。加算方式は情報の埋め込み強度  $\alpha$  が小さい場合は画像品質PSNRが高いが、埋め込み強度が大きくなるにつれPSNRが急激に減少し、置き換え方式のPSNR特性と入れ替わることがわかる。

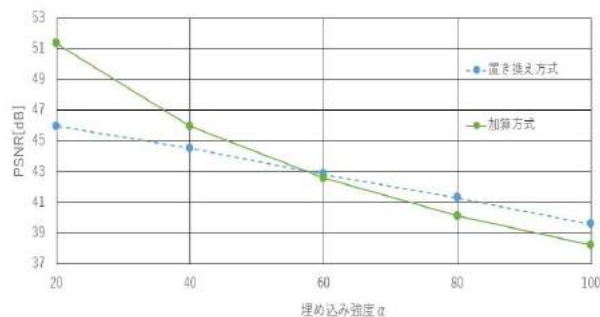


図5：各方式の画質評価

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 平佳一郎, 和田忠浩, 椋本介士, 岡田啓, “差動符号化を用いた並列伝送型可視光通信システムの一提案,” 電子情報通信学会全国大会 A-9-6, オンライン開催, 2022年3月16日
- ・ 伊藤諒祐, 和田忠浩, 椋本介士, 岡田啓, “動画像への情報埋め込みによる並列伝送型可視光通信システムの一提案,” 電子情報通信学会技術研究報告ワイドバンドシステム研究会, オンライン開催, 2022年3月10日

別紙：研究分担者

青山純也・静岡大学・総合科学技術研究科・修士1年

梶葉栄太・静岡大学・総合科学技術研究科・修士1年

金原啓太・静岡大学・総合科学技術研究科・修士2年

小林暁・静岡大学・総合科学技術研究科・修士2年

平佳一郎・静岡大学・総合科学技術研究科・修士2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可能性 Foreseeability of large forecast error on surface solar radiation using multiple regional ensemble forecast

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

革新的省エネに資する太陽光発電(PV)の有効利用のため、数値気象予報(NWP)モデルに基づく翌日のPV出力予測に基づき電力需給運用が計画される。その際、予測誤差に対応するための調整力が確保されるが、予測大外しの可能性を予見できれば、誤差調整力の確保量を柔軟に調整することで、より効率的な電力需給運用が可能となる。そこで本研究では、メソスケールのNWPモデルWRF(Weather Research and Forecasting)において各種物理スキームの組み合わせを様々に変化させて複数のモデルによる日射量予測値を計算し、そのばらつきを用いた日射量予測大外しの事前検出の可能性について検討している。本共同利用・共同研究2年目となる今年度は、予測値のばらつき方に応じて利用するモデルを変化させることに着目し、事前検出力の向上を図った。

### 2. 研究内容と成果

WRFの物理スキームのうち、日射に関わる雲物理スキーム、接地境界層スキーム、大気境界層スキーム、短波放射スキームの組み合わせを様々に変化させた7通りのモデル(M1~M7)を用いた。大外し予見を判断するための日射予測値として、M1~M7による日射予測値のアンサンブル平均値を用いた。予測誤差を表す尺度として、毎時間における日射予測値の実測値との日別平均二乗誤差(RMSE)を用い、RMSEが評価対象期間においてワースト10%以内の日を予測大外し日とした。

予測大外しの予見指標として、 $M_i$  ( $i=1\sim 7$ )について $t$ 時台( $t=1\sim 7$ )の日射量予測値要素予測値 $x_t^i$ の標準偏差の12時を中心とする8時間の平均値 $std_{ave}$ を用いた。 $std_{ave}$ が所定の閾値 $\alpha$ を上回る場合、日射量予測は大外しすると見なした。大外し予見に適した $\alpha$ を評価するため、 $\alpha$ を連続的に変化させ、大外しの予見が的中した日数(TP)、空振りの日数(FP)、見逃しの日数(FN)、その他の日数(TN)を計算し、これらに基づき的中率HR(=TP/(TP+TN))と誤検出率とのFAR(=FP/(FP+FN))関係(ROC(Receiver Operating Characteristics)曲線)を作成した。

図1に名古屋に関する予測結果の例を示す。図1と同様に、1つのモデルの予測値が他モデルと大きく異なる日がいくつか見られた。これまでの検討では、このような日においても全7モデルの予測結果から $std_{ave}$ を計算していた(Case 1)。このため、このような日の $std_{ave}$ が大きくなって大外しと判断する閾値 $\alpha$ を超えたが、実際には他と大きく異なるモデル以外の予測値は実測値に近い場合が多く、大外し予見の空振りとなる場

合が多かった。

そこで、このような日について各モデルによる日射予測値の傾向を詳しく分析した結果、他モデルと大きく異なるモデルの予測値が上振れしている場合、実測値は他の6モデルの予測値に近い日が多いことが確認できた。そこで、複数の予測値のうち1つのみ大きく上振れした場合、その予測値を除外して大外しの指標を計算することとした。(Case 2)。図2にCase 1および2に関するROC曲線を示す。Case 2では全体的にCase 1に対してFARが減少しており、大外しの見逃しの増加を抑えつつ、予見の空振りを削減できたといえる。この傾向は、対象地点が図1に示した名古屋だけでなく、周辺の地形や気象条件が異なる静岡、長野、富山においても同様であり、大外し予見の空振りを削減し、大外し予見の検出力が向上することを示した。

今後は、検討期間を増やすとともに、対象地点の周辺における気象要素の予測値の空間的なばらつきを考慮するなどデータ数を増やす。また、機械学習を適用して大外し予見に用いるケースを適切に選出することで、空振りの削減だけでなく見逃しの削減を行い、更なる検出力向上を図る予定である。

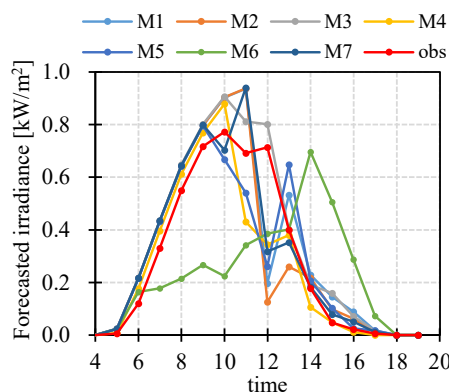


図1 日射強度予測値の時系列変化  
(1モデルのみ大きく異なる日)

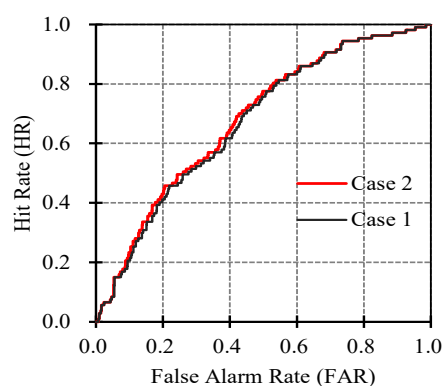


図2 各ケースのROC曲線  
(対象地点：名古屋)

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ M. Kawai, M. Imanaka, M. Kurimoto, S. Sugimoto, T. Kato, F. Uno: “Prediction of Large Forecast Error of Solar Irradiance by Variation of Forecast Weather Parameters using WRF Models with Different Physical Schemes”, ICMaSS 2021, No.1044 (2021)
- ・ 河合美咲, 今中政輝, 栗本宗明, 杉本重幸, 加藤丈佳, 宇野史睦: 「WRF モデルにおける物理スキームの組み合わせによる日射予測値の違いに関する一検討」, 令和3年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会, B5-4 (2021)
- ・ 河合美咲, 今中政輝, 栗本宗明, 杉本重幸, 加藤丈佳, 宇野史睦: 「WRF モデルにおける複数数の物理スキームの組み合わせによる気象要素予測値のばらつきを用いた日射量予測大外し予見」, 電気学会新エネルギー環境技術研究会, FTE-21-055 (2021)
- ・ 河合美咲, 今中政輝, 栗本宗明, 杉本重幸, 加藤丈佳, 宇野史睦: 「WRF モデルの物理スキームの組み合わせが異なる複数の予測値のばらつきを用いた日射量予測大外し予見」, 令和4年電気学会全国大会, 6-217 (2022)

## パワーモジュール用コンポジット絶縁材料の 電気トリー劣化に関する基礎研究

### Study on Electric Tree Deterioration of Polymer Composite Insulating Material for Power Module

川島 朋裕・豊橋技術科学大学・電気電子情報工学専攻・助教  
穂積 直裕・豊橋技術科学大学・電気電子情報工学専攻・教授  
村上 義信・豊橋技術科学大学・電気電子情報工学専攻・准教授  
栗本 宗明・名古屋大学 未来材料・システム研究所・  
エネルギーシステム寄附研究部門・特任准教授

#### 1. 研究目的

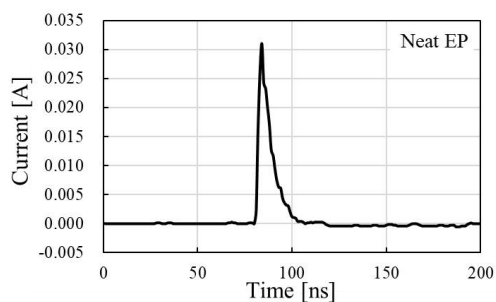
自動車や飛行機等の輸送機器の電動化を推進する基幹部品の一つは、インバーターやコンバーターを構成するパワーモジュールであるが、その内部は高電圧で動作するため、絶縁破壊のリスクが存在する。この絶縁破壊を抑制する高耐圧な電気絶縁材料として、コンポジット絶縁材料の開発が進められている。しかし、その絶縁破壊形態の一つである電気トリー破壊と、破壊のきっかけとなる部分放電の関係は解明されておらず、この関係を含めた破壊メカニズムに基づくコンポジット材料設計技術の構築が求められている。そこで、コンポジット絶縁材料の電気トリー破壊に伴う部分放電を測定することで、電気トリー破壊特性を評価し、電気トリー破壊と部分放電の関係を明らかにする。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

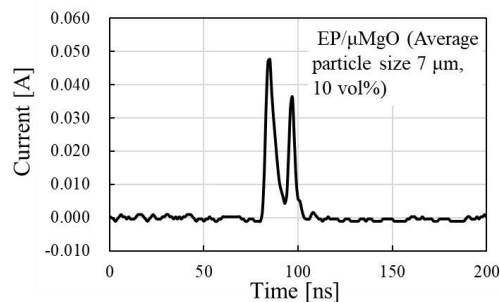
本研究では、名古屋大学所有のパワーモジュール用コンポジット絶縁材料試料の作製装置（遊星攪拌機、超音波照射装置、遠心分離装置等一式）を用いて試料を作製し、これら試料を用いて、豊橋技術科学大学所有の部分放電計測装置により、電気トリー劣化に伴い発生する部分放電を測定し、部分放電波形を評価した。特に、ナノコンポジット化による部分放電波形の変化を明らかにするため、平均粒径 60 nm もしくは 7  $\mu\text{m}$  の MgO を 10 vol% 添加したエポキシ樹脂を作製し、これらの部分放電波形を比較した。なお、電気トリーを発生させるために用いた針電極系は、電解研磨した直径 50  $\mu\text{m}$  のタングステン線とし、接地電極（導電性ペースト）とのギャップ距離を 3 mm とした。

図 1 の(a)~(c)に典型的な部分放電波形を示す。フィラーのサイズに関わらず、フィラーを添加することによってピーク数が増加していることがわかる。特にナノフィラーを添加した試料の方が、ピーク数が増加する傾向が見られた。1000 発の部分放電から無作為に選んだ 20 発の波形のピーク数の平均を取ると、図 1(d)の通りとなる。ナノフィラーを添加したことによって部分放電波形のピーク数が増加した理由を考察する。電子親和性の高いフィラーを添加することによって、電子はトリー管壁面に捕獲され易くなると考えられる。

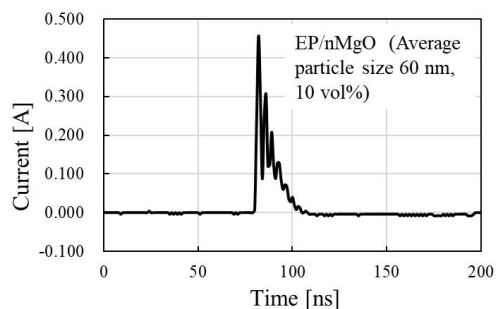




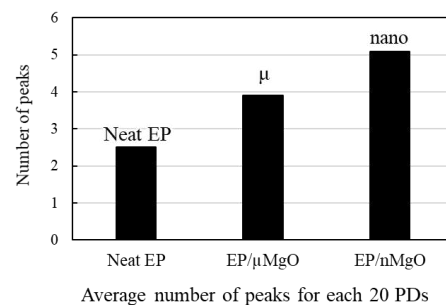
(a) エポキシ樹脂の部分放電波形



(b) マイクロコンポジットの部分放電波形



(c) ナノコンポジットの部分放電波形



(d) 各試料の部分放電ピーク数

図 1. エポキシ樹脂、マイクロコンポジット、ナノコンポジットの典型的な部分放電波形と部分放電ピーク数

部分放電波形のピークの時間差は大きくても数 10 ns であるため、トリー管内部の電界は依然高い状態にある。したがって、捕獲された電子が壁面から脱離すれば、新たな電子なだれが形成されるため、複数のピークを有する部分放電が観測されると考えられる。

フィラーが樹脂中に均一に分散している最密充填を仮定すると、10 vol% 添加したマイクロ MgO の間隔は約 3 μm, ナノ MgO の間隔は約 24 nm となる。仮に電子親和性がフィラーのサイズに依存せず凡そ等しいとした場合、ナノフィラーを添加した方が電子が壁面に捕獲される確率は高くなり、ピーク数が増加すると考えられる。ピーク数の増加は、電子なだれが細分化されることを表している。以上より、ナノフィラーの添加によって電子なだれの進展は抑制され、寿命は向上するものと考えられる。ナノフィラーの添加による絶縁性能の向上を部分放電波形の特徴量の観点から解析できる可能性が示唆された。

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- N. Takeda, T. Kawashima, M. Kurimoto, Y. Murakami, N. Hozumi, “Fundamental Study for Condition Monitoring of Discharge Space based on Waveform Characteristics of Partial Discharge”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS2021), Nagoya University (オンライン開催), 2021 年 11 月 4 日～6 日
- 武田修幸, 加藤結衣, 川島朋裕, 村上義信, 穂積直裕, 栗本宗明, 吉田成是, 梅本貴弘, 馬淵貴裕, 武藤浩隆: 「模擬トリー管壁面の状態による部分放電波形の特徴量変化」, 令和 4 年電気学会全国大会, オンライン開催, 2022 年 3 月 21～23 日, 2-006

## 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・

エネルギーシステム寄附研究部門・特任准教授

#### 1. 研究目的

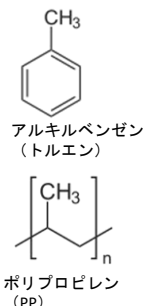
電力系統は高電圧送電と位相調整による力率改善により送電ロスを低減し、送電 CV ケーブルおよび進相コンデンサに優れた絶縁材料を使用することにより信頼性の高い送電網を維持してきた。しかし、これら機器の経年劣化メカニズムは解明されておらず、劣化メカニズムに基づいた機器診断、残存寿命の評価によるさらなる事故の未然防止とメンテナンスコストの削減が求められている。そこで、電力用進相コンデンサに使用されるポリプロピレン (PP) フィルムの劣化を部分放電測定により評価し、絶縁破壊の兆候を判断する。得られた結果をもとに電力機器の信頼性向上につなげる。

#### 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。名古屋大学では、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。本研究では、PP フィルム表面の劣化状態を愛工大所有の光学顕微鏡で観察するとともに、部分放電に曝した油を採取し、その成分をガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) で調べ、劣化生成物の有無を確認した。

図 1 は GC-MS 分析結果と、アルキルベンゼンとポリプロピレンの一般的な構造である。図 1(a)の表中の数値は、質量スペクトルの中で課電により変化したピーク強度であり、放電に関与しない成分である  $C_5H_{10}O_2$  のピーク強度で規格化している。部分放電発生後に、 $C_7H_{16}$ 、 $C_{12}H_{26}$  のピーク強度が増加し、 $C_9H_{20}$ 、 $C_{10}H_{22}$ 、 $C_{13}H_{28}$  のピーク強度が新たに検出された。これらは、PP (化学式は  $(C_3H_6)_n$ ) と同じ炭化水素であることから、PP の分解生成物であると考えられる。

構造式	未課電 試料	課電 試料
$C_5H_{10}O_2$	1.00	1.00
$C_7H_{16}$	0.28	0.41
$C_{12}H_{26}$	0.03	0.58
$C_9H_{20}$	-	0.55
$C_{10}H_{22}$	-	0.54
$C_{13}H_{28}$	-	0.51



(a) GC-MS 質量スペクトル強度 (b) 構造式例  
図 1 GC-MS 分析結果 (質量スペクトルのピーク強度を  $C_5H_{10}O_2$  で規格化) と、アルキルベンゼンとポリプロピレンの一般的な構造

以上より、部分放電に曝された油から PP フィルムの分解生成物が検出された。これは、油ギャップ内で発生した部分放電が PP フィルムを劣化させ、その劣化生成物が油に溶存したためであると考えられる。本成果により、油の GC-MS 分析を用いて PP フィルムの劣化を評価できる可能性が示された。今後は、部分放電発生量の異なる実験を行い、部分放電発生特性と PP フィルム劣化の関係を詳細に調べる予定である。

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ R. Katsuya, M. Kurimoto, T. Kato, Y. Suzuoki, S. Hamada, Y. Sasatani : “Partial Discharge Inception Characteristics of Oil Gap between Oil-impregnated Power Capacitor Films” , International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS) 2021, Nagoya University, November 4-6 (2021), Virtual, A-11-P-6 (1132)
- ・ M. Shimura, M. Kurimoto, T. Kato, S. Sugimoto, Y. Suzuoki : “Low Permittivity Characteristic and Electric-tree Breakdown Strength of Epoxy/Hollow-silica Nanocomposite ” , International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS) 2021, Nagoya University, November 4-6 (2021), Virtual, A-11-P-8 (1140)
- ・ R. Katsuya, M. Kurimoto, T. Kato, Y. Takemoto, Y. Suzuoki, S. Hamada, Y. Sasatani : “Partial Discharge Inception Voltage of an Oil Gap between Polypropylene Films and the Effect of a Small Amount of Gas “, 2021 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Vancouver, BC, Canada, (Remote Participation), December 12-15 (2021), E-6
- ・ M. Shimura, M. Kurimoto, S. Sugimoto, T. Kato, K. Tagawa, Y. Suzuoki : “Electrical Treeing Breakdown Voltage of Epoxy/Hollow-silica Nanocomposites” , 2021 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Vancouver, BC, Canada, (Remote Participation), December 12-15 (2021), 3B-13
- ・ 勝谷怜央, 浅田裕也, 加藤丈佳, 栗本宗明, 鈴置保雄, 浜田信吉, 笹谷幸生 : 「密閉ボイド電極系におけるポリプロピレンフィルム間油ギャップの部分放電開始電圧とギャップ内気体量の関係」, 令和 3 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, オンライン開催, 2021 年 9 月 1~3 日, 2-D-a2-4
- ・ 久田優, 栗本宗明, 加藤丈佳, 杉本重幸, 光本真一, 鈴置保雄 : 「エラストマーの電気伝導率測定と漏れ電荷を考慮した誘電エラストマー発電出力の高精度評価」, 令和 3 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, オンライン開催, 2021 年 9 月 1~3 日, 2-D-p2-4
- ・ 勝谷怜央, 栗本宗明, 加藤丈佳, 浅田裕也, 鈴置保雄, 浜田信吉, 笹谷幸生 : 「部分放電を発生させたポリプロピレンフィルム間油ギャップのガスクロマトグラフィー質量分析」, 令和 3 年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会, オンライン開催 (愛知工業大学), 2021 年 9 月 7~8 日, A4-1
- ・ 久田優, 栗本宗明, 加藤丈佳, 杉本重幸, 光本真一, 鈴置保雄 : 「シリコンエラストマーの電気伝導率の印加電界依存性」, 令和 3 年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会, オンライン開催 (愛知工業大学), 2021 年 9 月 7~8 日, A4-7

## 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・  
エネルギーシステム寄附研究部門・特任准教授

#### 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。この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 0.1 mm および 0.05mm である。積層方向は、シート面に対して水平 (試料 H) である。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-0.1 (ピッチ 0.1mm) および試料 H-0.05 (ピッチ 0.05mm) 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、10kV/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。

試料 N における空間電荷分布(図 1)から、印加電界が大きくなるにしたがって、陰極付近に形成される正極性の空間電荷密度が大きくなった。一層が 0.1mm の試料 H-0.1 における空間電荷分布は、正極性の空間電荷が確認されたが、それらは陽極側に多く分布していることが確認された。また、一層が 0.05mm の試料 H-0.05 における空間電荷分布は、正極性の空間電荷が同様に観測されたが、それらは試料全体に広く分布していることが確認された。この結果から、積層界面において正極性の空間電荷が蓄積されやすい可能性が示唆された。今後は、異なる課電条件において空間電荷特性を調べる予定である。

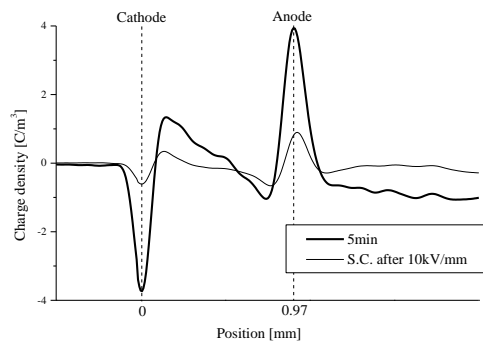


図1 試料 N における 10kV/mm 印加時の空間電荷分布

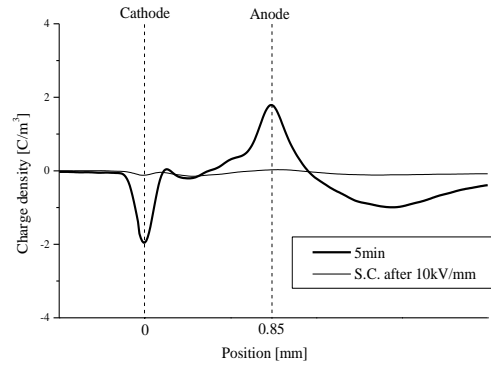


図2 試料 H-0.1 における 10kV/mm 印加時の空間電荷分布

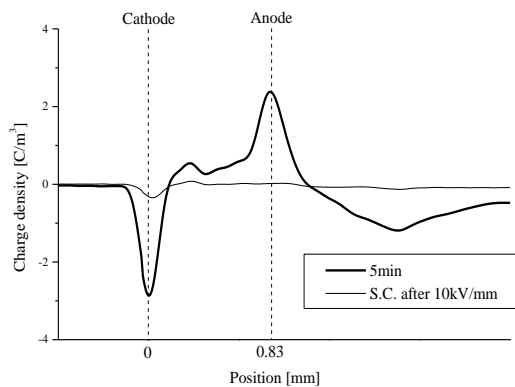


図3 試料 H-0.05 における 10kV/mm 印加時の空間電荷分布

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- ・ 光本真一、栗本宗明、福間眞澄、藤井雅之 "低密度ポリエチレンの低電界電気伝導に及ぼす密度の影響 - 電流積分電荷法による調査 -"、静電気学会誌、Vol.45, No.2, pp.69-74 (2021)

### <国際・国内会議>

- ・ S. Mitsumoto, M. Kurimoto, M. Fukuma, M. Fujii, S. Hohara, "Effect of Low Level Radioactive-ray Irradiation in Nuclear Reactor on Space Charge Formation in Polyethylene", International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS2021), Nagoya University (オンライン開催), 2021年11月4日~6日
- ・ 永井ひとみ、光本真一、栗本宗明 "3kV/mm 印加時におけるエラストマーの空間電荷特性に及ぼす電界印加時間の影響" 電気・電子・情報関係学会 東海支部連合大会、オンライン開催、2021年9月7~8日
- ・ 菅原渉、村田真人、光本真一、栗本宗明、藤井雅之、福間眞澄 "密度の異なる LDPE の Q(t) と空間電荷の観測" 電気学会全国大会 No. 2-014、2022年3月21~23日

## 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

清水 歩・大阪大学・工学研究科・修士 2 年

川波 一貴・大阪大学・工学研究科・修士 1 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、GaN 自立基板の高コスト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

電気特性評価用の OVPE 基板上パワーデバイスを作製するにあたり、まずは OVPE 基板上ホモエピタキシャル (ホモエピ) 成長の課題であるエピ基板界面からのピット発生抑制に取り組んだ。ピットとは転位を起点に形成される逆六角錐形の窪みであり、素子領域に含まれることでショートモード故障や、電界集中による耐圧不良を引き起こすため根絶が望まれる。デバイス層のホモエピ成長には緻密なドーピング制御を行える有機金属気相成長 (MOVPE) 法が適用されることが一般的であり、ピットはその成長条件 (温度, 圧力, V/III 比) によって抑制可能であることが分かっている。そこで、実際に MOVPE 成長における成長温度を変化させ、ピット発生を低減可能か調査した。

本研究で用意した基板を図 1 に示す。ウェハサイズは 20 mm 角とし、リファレンスとして市販の塩化物気相成長 (HVPE) 法で作製した GaN 基板 (HVPE 基板) を用意した。MOVPE 装置のヒータ温度を 1230~1290°C (表面温度約 1000~1060°C) まで変化させ、HVPE および OVPE 基板上に GaN デバイス層を同時に成長させた。その時の成長圧力は 50 kPa とした。エピ後にウェハ表面のピット数をカウントした結果を図 2 に示す。OVPE 基板上では 1230°C 条件において多数のピットが観察されたが、成長温度を上昇させることでピット数は低減し、1290°C ではほぼゼロとなった。一方 HVPE 基板上では 1260°C 条件でほぼゼロとなり、両者には 30°C 程度ピット抑制温度に差があること

がわかった。この原因として、ウェハの放射率差に着目した。図 1 に示す通り OVPE 基板は黒色であることから、透明な HVPE 基板に比べ放射率が高いと想定される。すなわち、ウェハ表面から気相中への放熱が促進され、表面温度が低下した可能性がある。この仮説を検証するため、ウェハの放射率測定を実施した。ウェハ温度を 450℃、波長範囲 2.5~25 μm で測定した分光放射率を図 3 に示す。遠赤外領域では想定と異なり OVPE 基板の放射率が低下していることがわかる。これは OVPE 基板の高いキャリア濃度(>1×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>)によってプラズマ周波数が増大したためと考えられる。また、図中黒線で黒体放射スペクトルを示すように、MOVPE の成長温度帯 (~1000℃) では近赤外光が支配的な輻射成分となり、その波長域において両者の放射率はほぼ等しいことがわかる。ゆえに、MOVPE 成長中の両基板の表面温度はほぼ等しかったと考えられ、ピット抑制温度の違いは別の要因で引き起こされていたことが判明した。この点については、その後の表面仕上げの工夫によって解消された。

ピット抑制した基板上に pn ダイオードを作製し、逆方向 IV 特性から歩留まりを評価した結果を図 4 に示す。耐圧不良品は見られず、ピット抑制の効果を確認した。絶縁破壊電圧のばらつきはウェハ面内のドーピング濃度分布によるものであるが、リーク電流の大きな素子が散見され、歩留まりは 50%となった。今後は OVPE 基板中のリーク源となる転位を減らすこと、順方向特性にも着目して基板スペック調査を実施していく。

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 宇佐美茂佳, 今西正幸, 滝野淳一, 隅智亮, 岡山芳央, 丸山美帆子, 吉村政志, 秦雅彦, 伊勢村雅士, 森勇介, OVPE-GaN 基板上 MOVPE 成長におけるピット低減と表面平坦性の改善, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 9 月 10 日~13 日.

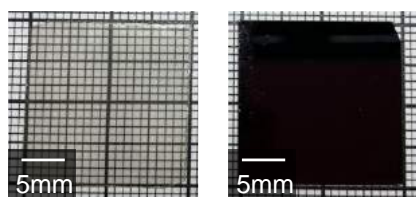


図 1 成長に用いた GaN 自立基板。  
左 HVPE, 右 OVPE

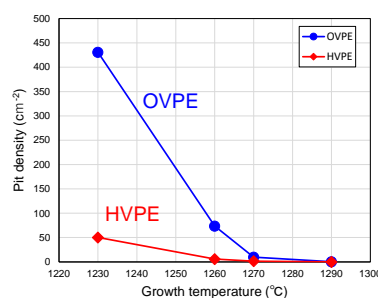


図 2 エピ後表面のピット数温度依存性

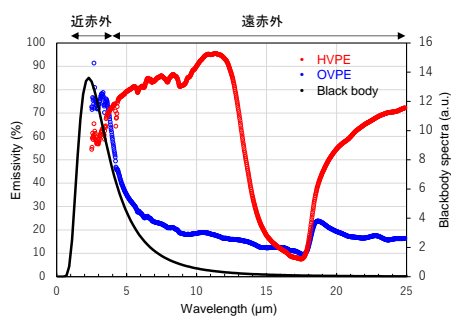


図 3 450℃における分光放射率

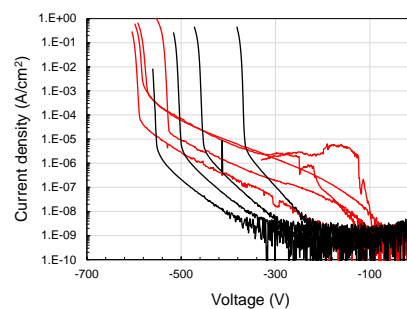


図 4 φ 500μm 素子の逆方向 IV 特性



## 非線形光学デバイスの作製とその応用

### Fabrication of nonlinear optical devices and their application

谷川 智之・大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
 片山 竜二・大阪大学・大学院工学研究科・教授  
 上向井正裕・大阪大学・大学院工学研究科・助教  
 塚越真悠子・大阪大学・大学院工学研究科・大学院生  
 西河 巴賀・大阪大学・大学院工学研究科・大学院生  
 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 や AlN などのワイドギャップ半導体材料を用いた低炭素社会実現に向けて、非線形光学効果を利用した新奇波長変換デバイスの実現や、非線形光学過程を利用した非破壊評価技術の開発を進めている。今年度は、非線形光学効果を利用した多光子励起フォトルミネッセンスによる GaN PN ダイオードや  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ショットキーバリアダイオードの欠陥評価を実施した。

#### 2. 研究内容と成果

##### (1) 多光子励起フォトルミネッセンスによる GaN PN ダイオード中の特異発光評価

GaN 縦型 PN ダイオードでは Mg が転位に凝集しリーク源となるという報告がある。これを非破壊で可視化することを目的とし、多光子励起フォトルミネッセンス測定を行った。PN 接合界面の多光子励起 PL 像を図 1 に示す。伝導帯-アクセプタ遷移発光の強い発光点が観察され、発光点は p-GaN 表面から n-GaN ドリフト層の深さ  $3\ \mu\text{m}$  程度の領域に現れた (図 1(a))。発光点とそれ以外の領域のスペクトルは e-A 発光と D-A 発光強度に違いがみられた (図 1(b))。これらの領域の D-A 発光強度の時間推移を調べたところ、発光点では相対的に D-A 発光寿命が長かった。PL 寿命と自由電子密度は反比例の

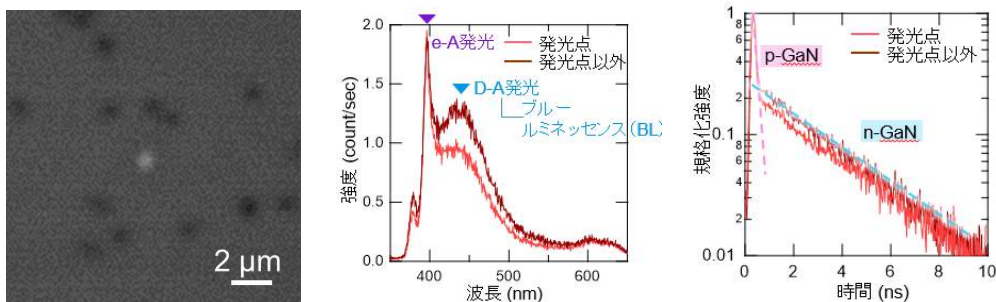


図 1 (a) GaN PN ダイオードからの多光子励起フォトルミネッセンス像、  
 (b) 発光スペクトル、および、(c) D-A 発光強度の時間推移

関係にあるため、発光点では n-GaN 層中に形成された Mg アクセプタ準位により自由電子密度が低くなったと考えられる。

## (2) $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ショットキーバリアダイオードの欠陥評価

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶中の転位の可視化を目的として、図 2(a)に示す測定模式図のように試料裏面からレーザを照射し、エピタキシャル膜付近の電流マッピング測定と多光子励起 PL イメージングを行った。印加電圧は-10 V とした。試料断面図の光電流マッピング像、UVL 像、YL 像をそれぞれ図 2(b)、2(c)、2(d)に示す。光電流マッピング像のコントラストは電流の流れる領域が黒色で示され、流れない箇所は青色で示されている。多光子励起 PL 像の UVL 像で明るい領域がエピタキシャル層で、YL 像で明るい領域が基板である。光電流マッピング像より、エピタキシャル層近傍に焦点を合わせたときに光電流が流れた。これは空乏層付近で電子が励起され、空乏層中の電界によりドリフトされて電流が流れるからであると考えられる。一方、転位に起因するコントラストは得られなかった。原因としてレーザ光が電極で吸収され電流が流れた可能性と、焦点位置が深く球面収差により転位由来のコントラストが鮮明に見えていない可能性が考えられる。今後、デバイス形状や測定方法をさらに検討する。

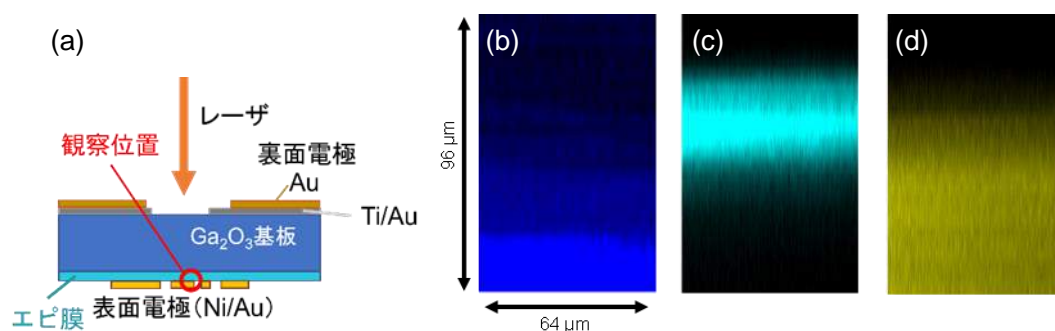


図 2 多光子励起光電流およびフォトルミネッセンス測定の模式図と測定結果

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ M. Tsukakoshi, T. Tanikawa, T. Yamada, M. Imanishi, Y. Mori, M. Uemukai, and R. Katayama, Identification of Burgers vectors of threading dislocations in freestanding GaN substrates via multiphoton-excitation photoluminescence mapping, Appl. Phys. Express **14**, 055504 (2021).

<国際・国内会議>

- ・ 谷川智之、塚越真悠子、宇佐美茂佳、今西正幸、森 勇介、川崎晟也、田中敦之、本田善央、天野 浩、上向井正裕、片山竜二、GaN 縦型 pn ダイオード中の特異なフォトルミネッセンス発光、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2022 年 3 月 22 日-26 日 (予定) .

## 2 次元層状チャネル FET における EOT の低減

### EOT reduction in 2D layered channel FET

長汐晃輔・東京大学大学院・工学系研究科・教授  
 内山晴貴・東京大学大学院・工学系研究科・特別研究員  
 大野雄高・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

#### 1. 研究目的

原子層材料は極薄構造と未結合手のない表面を有することから、微細化に伴う短チャネル効果やキャリア散乱を抑制でき、次世代の高性能ナノデバイスのチャネル材料として注目されている。電界効果トランジスタ(FET)の性能はチャネル材料とゲート絶縁膜との界面や絶縁膜の特性に強く依存することから、適切なゲート絶縁膜材料とその成膜手法の選定は重要である。六方晶窒化ホウ素は、ファンデルワールス力を用いた配置により原子層チャネル材料との清浄な界面を形成できるが、低誘電率であることからゲート絶縁膜として不適である。対して、原子層堆積法やスパッタリングを用いて成膜できる酸化膜( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  等)は高い誘電率を有するが、成膜時の原子層材料への欠陥導入だけでなく、原子層材料上での誘電率低下は依然として課題である。本研究では、酸素分離型熱蒸着法による原子層材料上への高誘電率絶縁膜  $\text{Er}_2\text{O}_3$  の形成を試み、トップゲート型 FET の電気特性から、絶縁膜の誘電率や絶縁膜堆積による欠陥導入について評価した。

#### 2. 研究内容と成果

トップゲート型 FET を作製した。まず、機械剥離した単層  $\text{MoS}_2$  を  $\text{SiO}_2$  (108 nm)/ $n^+$ -Si 上に転写し、ソース・ドレイン電極 Ni/Au(0.5/30 nm)を蒸着した。次に、図 1(a)に示す酸素分離型熱蒸着装置を用いて絶縁膜  $\text{Er}_2\text{O}_3$ (5 nm)を堆積した。最後に、トップゲート電極 Au(30 nm)を形成した。図 1(b)に様々なバックゲート電圧  $V_{\text{BG}}$  におけるドレイン電流  $I_{\text{D}}$ -トップゲート電圧  $V_{\text{TG}}$  特性を示す。この伝達特性から  $I_{\text{D}} = 1 \text{ nA}$  となる  $V_{\text{TG}}$ ,  $V_{\text{BG}}$  を抽出し、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  の誘電率を求めた結果、 $\epsilon_{\text{TG}} = 11.6$  (EOT = 1.7 nm)となった。サブスレッショルド特性は MOS-FET の理論値である 60 mV/dec に近く、 $\text{MoS}_2$  への欠陥導入を抑えた絶縁膜堆積であることを示している(図 1(c))。図 1(d)に示すように、本研究で提案した熱蒸着法を用いて形成した  $\text{MoS}_2$  上の  $\text{Er}_2\text{O}_3$  の誘電率は、ALD を含む我々の過去の堆積手法と比較して高く、 $\text{SiO}_2$  上の  $\text{Er}_2\text{O}_3$  の誘電率  $\epsilon_{\text{Er}_2\text{O}_3} = 13.3$  と近い値が得られた。本手法は、表面清浄な 2 次元材料上の絶縁膜の形成に有効であると考えられる。

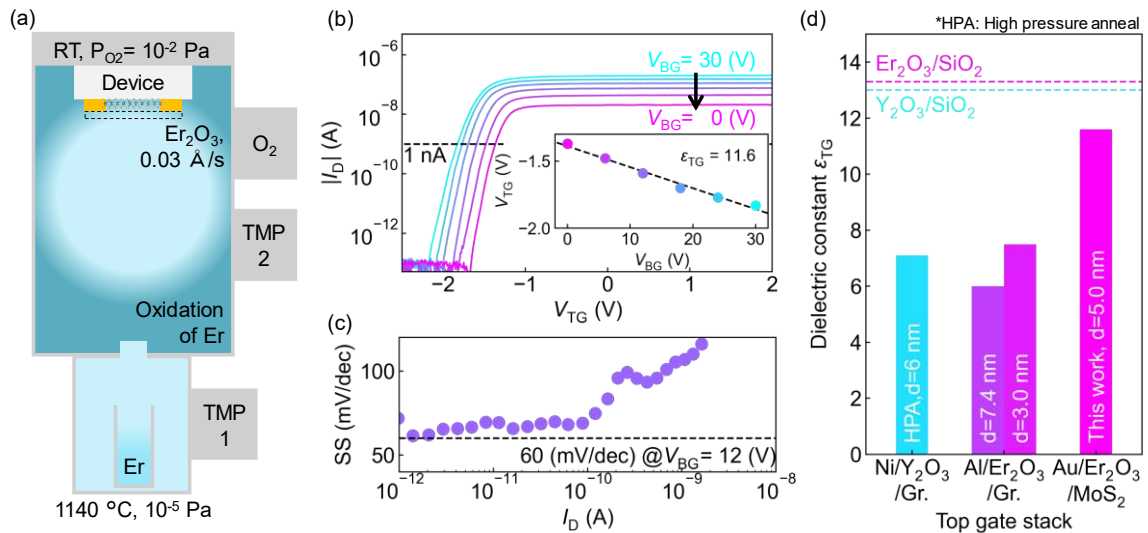


図 1  $\text{Er}_2\text{O}_3$  絶縁膜を用いた  $\text{MoS}_2$ -FET. (a) 酸素分離型蒸着装置, (b) 伝達特性, 挿入図:  $I_D = 1 \text{ nA}$  における  $V_{\text{TG}}-V_{\text{BG}}$ . (c) サブスレッショルド特性, (d) ゲート構造と誘電率.

### 【研究成果の公表状況】 (12pt ゴシック体)

<原著論文>

- ・ (準備中)

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

・ [注目講演] 内山 晴貴, 西村 知紀, 長汐 晃輔, “1-nm EOT の実現に向けた高誘電率絶縁膜  $\text{Er}_2\text{O}_3$  を用いたトップゲート型 2 次元材料電界効果トランジスタの創製”, 2022 年第 69 回応用物理学会春季学術講演会, (2022 年 3 月 23 日, 青山学院大ハイブリッド開催).

・ H. Uchiyama, M. Maruyama, S. Okada, T. Nishimura, K. Nagashio, " Mobility Enhancement in Bilayer 2D Material Field-Effect Transistors by the Giant Stark Effect", 2022 MRS Spring Meeting, (May, 2022, Virtual, USA).

<産業財産権>

- ・ 無し

## 遷移金属ダイカルコゲナイド膜の欠陥・粒界構造の TEM 解析

### TEM analysis on defects and grain boundary structure of transition-metal di-chalcogenide film

宗田伊理也・東工大・工学院・助教

若林整・東工大・工学院・教授

小野凌・東京工業大学・工学院・M1

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

二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) などの遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)薄膜は、原子スケールの薄さと高い移動度を有する半導体であり、この材料を用いた超低消費電力高性能トランジスタの研究開発が進められている。TMD 膜の原子層面内の結晶粒界は原子配列が乱れており、それに伴う歪みが電子構造に影響を与える[1]。また、二層の TMD を原子層面内の格子ベクトルが回転した状態で重ねる(モアレ構造)と、バルクとは異なる電子状態を作り出すことも可能である[2]。デバイスの応用研究に関して、我々はこれまでに物理気相成長 (PVD) 法で成膜された  $\text{MoS}_2$  薄膜をチャンネル層に用いた LSI の動作を報告した[3]。この TMD 薄膜の特性には、成膜時の結晶の品質が影響し[4]、その結晶粒径や欠陥・積層構造が特性制御の鍵となる。これらの制御には原子スケールでの結晶構造解析が不可欠である。本研究の目的は、超低消費電力トランジスタの実現を目指した TMD 薄膜の欠陥制御の基盤となる、原子スケール結晶欠陥解析のための TEM 評価手法を確立することにある。

[1] Thuc Hue Ly, *et al.*, *Nat. Commun.*, **ncomms10426** (2016)

[2] Xiaoxu Zhao, *et al.*, *Nano Lett.*, **22**, 203-210 (2022)

[3] M. Matsuura, *et al.*, *IEEE J. Electron Devices Soc.* **6**, 1246-1252 (2018)

[4] S. Imai, *et al.*, *JJAP* **60**, SBBH10 (2021).

#### 2. 研究内容と成果

過去 5 年間には、 $\text{MoS}_2$  多層膜の断面/平面両方の TEM 観察により、 $\text{MoS}_2$  結晶の原子配列の観察が可能であることを実証した。今年度は、特に困難を伴う単層から二層  $\text{MoS}_2$  の TEM 平面観察に関して、低ダメージ・低ノイズでの試料作製方法を確立し、PVD- $\text{MoS}_2$  膜の結晶粒界や積層構造の原子分解能 TEM 観察を実現した。平面観察の結果、PVD- $\text{MoS}_2$  薄膜の結晶粒径は数 nm 程度のものが支配的であった。図 1(a)に単層  $\text{MoS}_2$  の結晶粒界の平面観察像を示す。黄丸で示したような Mo 原子が正三角形でない乱れた原子配置をしている構造が観察された。この粒界構造は結晶粒間を埋めるように核成長が進み形成されたと考えられる。また、図 1(b)に二層  $\text{MoS}_2$  の積層構造の観察像を示す。安定構造とされる 3R 型 (赤枠)・2H 型 (青枠) の積層構造の他に、モアレ構造 (橙枠)

がナノスケールに混在して観察された。モアレに配向性は見られず、様々な回転角のモアレが観察された。これらの粒界・結晶構造は、バルクとは異なる電子状態を示す可能性が高いと考えられる。

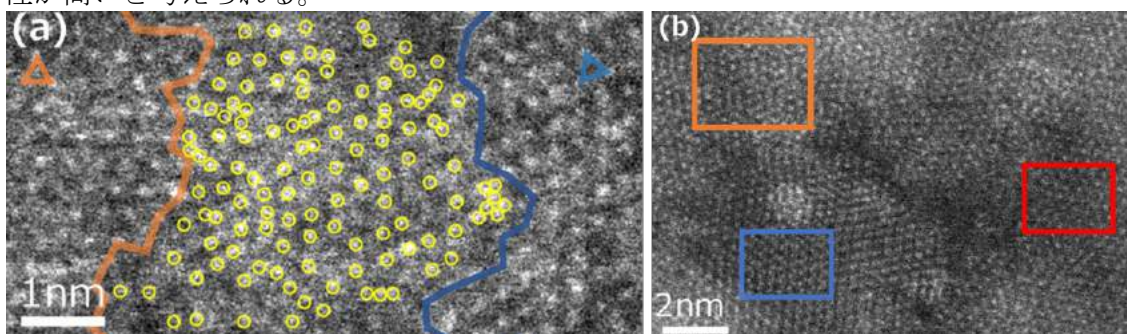


図 1 (a)単層 MoS<sub>2</sub> の結晶粒界 (b)二層 MoS<sub>2</sub> の積層構造

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Ryo Ono *et al.*, Elucidation of PVD MoS<sub>2</sub> film formation process and its structure focusing on sub-monolayer region, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 61, SC1023 (2022)

<国際・国内会議>

- Ryo Ono, Shinya Imai, Yuta Kusama, Takuya Hamada, Masaya Hamada, Iriya Muneta, Kuniyuki Kakushima, Kazuo Tsutsui, Nobuyuki Ikarashi and Hitoshi Wakabayashi, Growth Mechanism of PVD MoS<sub>2</sub> Film from Sub-Monolayer Region, 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials, オンライン, 2021 年 9 月 6 日～9 日.

<産業財産権>

- 出願状況、取得状況  
無し

(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。

## 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 大阪大学大学院 工学研究科 招聘教授

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

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、低温安定相であるため、通常の凝固では得られない結晶相を合成することを目的としている。

### 2. 研究内容と成果

東北大学に設置されている浮遊溶解装置は、ガスジェットを利用して炭酸ガスレーザーで熔解した球状の融液を、容器から完全に非接触で簡便にさせることができる装置であり、その結晶化の様子は干渉計やその他の光学装置で、結晶化温度や潜熱の発生を”その場”観察することができる。酸化粉末原料を溶融させ結晶を得るために、本年度は浮遊溶解プロセスの確立を行った。その結果、まず炭素板状で炭酸ガスレーザーにより粉末を加熱し、得られた粉末の凝集体を繰り返しレーザーで加熱することによりガスジェットで浮遊する球体上の結晶を作製し、その結晶をガスジェットで浮遊させて急冷することにより、非接触での凝固を行い、超過冷却状態を実現することができた。また、融点よりも 200°C 以上低い温度で潜熱の発生を確認できており、新奇物質合成を行う環境構築に成功した。

#### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 原田俊太, 「機能性バルク結晶における原子スケール欠陥構造制御」, 日本地球惑星科学連合 2021 年大会, オンライン, 2021/6/5, 招待講演



## AlGaIn/GaN HEMT の低抵抗化に関する研究

### Study on low resistivity for AlGaIn/GaN HEMT

岡田成仁・山口大学大学院・創成科学研究科・准教授  
村上尚・東京農工大学大学院・工学研究院・准教授  
松田駿介・山口大学大学院・創成科学研究科・M1  
稲原大輔・山口大学大学院・創成科学研究科・B4  
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  
出来真斗・名古屋大学・未来材料システム研究所・准教授

#### 1. 研究目的

GaN 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。特に絶縁破壊電界が 3.3 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。特に AlGaIn/GaN 構造の高電子移動度トランジスタ(HEMT)は GaN 系の電子デバイスの中で特に注目されているデバイスである。さらにこの GaN の性能を凌駕する半導体として AlN が挙げられる。AlN の絶縁破壊電界が 12 MV/cm と GaN を大きく凌駕し、また、熱伝導率、などの点からも温度特性に優れた性能を期待できる。本研究課題では AlGaIn/GaN の性能向上を提案する研究課題としていたが、さらにデバイスの構造を変えて性能向上を目指すために N 面 AlGaIn/AlN の構造に着目した。

本研究では有機金属化合物気相成長法 (MOVPE 法) により N 面 AlGaIn/AlN の作製を行う。また、N 面 AlGaIn/AlN と従来型の AlGaIn/GaN 高電子移動度トランジスタ (HEMT) の性能比較を行い、N 面 AlGaIn/AlN の可能性を探ることを目的とする。

#### 2. 研究内容と成果

AlGaIn/GaN のチャンネルは Al 組成 25%、膜厚 25 nm、N 面 AlGaIn/AlN のチャンネルは Al 組成 10%、膜厚 20 nm を採用した。図 1 に耐压試験結果を示す。縦軸に Breakdown Voltage [V]、横軸にソースドレイン長  $L_{DS}$  [ $\mu\text{m}$ ]をとった。N 面 AlGaIn/AlN 構造 FET の最大耐電圧は 621.2 V であった。対して従来構造の AlGaIn/GaN 構造 FET の最大耐電圧は 262.4 V である。これにより N 面 AlGaIn/AlN 構造は従来構造に比べ約 2.4 倍の耐压性能を獲得していることが判明した。N 面 AlGaIn/AlN は下地基板に AlN を用いることができるため、AlGaIn/GaN 構造に比べ耐压性能が優れていた。AlN が GaN に比べ破壊電界が優れているが、チャンネルの AlGaIn 構造ではなく、下地層の材料に大きく依存することが明らかとなった。図 2 に AlGaIn/GaN 構造、N 面 AlGaIn/AlN 構造の最大ドレイン電流と温度の関係を示す。AlGaIn/GaN 構造では温度が上昇するとドレイン電流が減少

している。対して N 面 AlGaN/AlN 構造では温度が上昇するとドレイン電流増加している。AlGaN/GaN 構造が温度が上昇するとドレイン電流が減少する理由としては、チャンネル層の GaN は温度上昇に伴いフォノン散乱が増加する。そのため移動度が低下しドレイン電流が減少したと考えられる。一方 N 面 AlGaN/AlN 構造ではチャンネル層ではフォノン散乱の影響が相対的に小さくなりドレイン電流が減少しなかったと考える。これは N 面 AlGaN/AlN 構造では最大ドレイン電流の値が室温で 15 mA/mm と AlGaN/GaN と比較し非常に小さいことに起因していると考えられる。今後は N 面 AlGaN/AlN の性能を改善し、AlGaN/GaN に置き換わる可能性について引き続き検討していきたい。

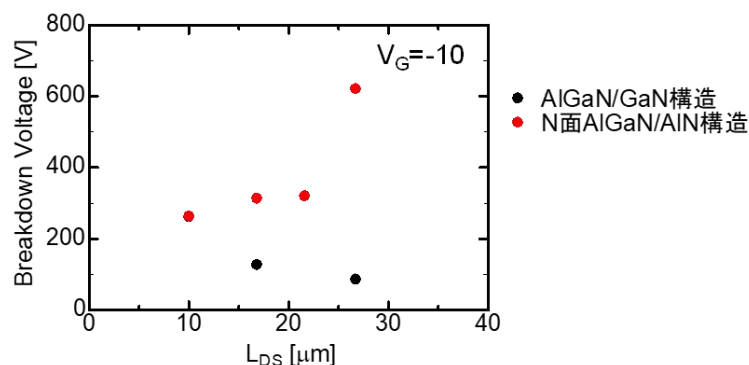


図 1 破壊耐圧の  $L_{DS}$  依存性

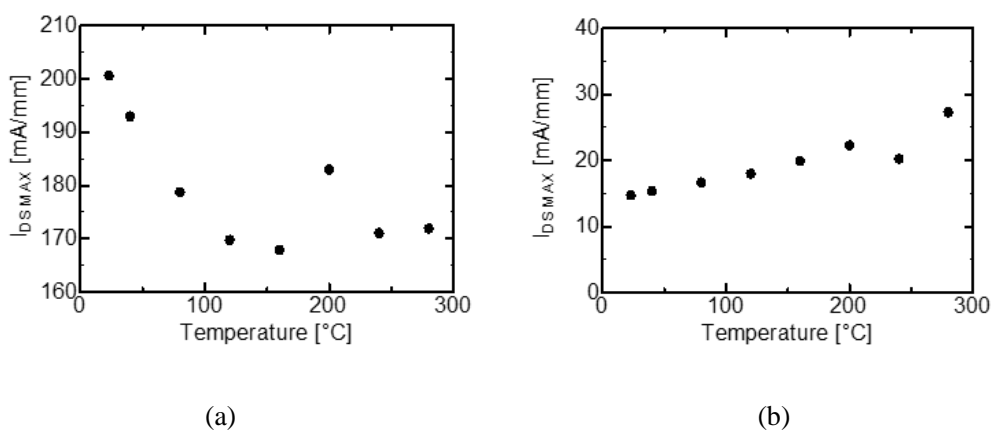


図 2 (a)AlGaN/GaN 構造、(b)N 面 AlGaN/AlN の温度変化による最大ドレイン電流の変化

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

特になし。

<国際・国内会議>

特になし。

<産業財産権>

特になし。

## ゴム分解キノコ分泌液を用いた加硫ゴムの in vitro 脱硫反応の解析

Analysis of in vitro desulfurization of vulcanized rubber  
by secretion produced by rubber-degrading fungi

佐藤 伸・公立鳥取環境大学・環境学部・准教授

八木 伸也・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

加硫ゴムの再資源化にはゴム内部の硫黄結合の切断がカギを握る。申請者はこれまでに加硫ゴムを分解するキノコを分離し、その微生物から単離した酵素を触媒とする in vitro 反応によって、ゴム内部の硫黄結合の切断が示唆される結果を得ている。しかしそれらはいずれも間接的な硫黄結合切断の証拠であり、直接硫黄の結合状態を表したものでなかった。

本研究では、酵素処理した加硫ゴム中の硫黄の結合状態を X 線吸収微細構造法によって直接分析し、酵素処理後に硫黄の結合がどう変化するかを明らかにする。そして、その分析結果と他の分析結果とを組み合わせ、キノコの酵素が触媒する in vitro 反応でゴムが脱硫を引き起こしていることを明確にすることを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

本研究ではまず、ゴム分解菌の分泌する粗酵素液を調製した。ゴム分解菌シハイタケ (*Trichaptum abietinum*) をブナ・小麦ふすまからなる固体培地で 4 週間 25°C で培養し、その培地に 0.5 M NaCl 溶液を加えてろ過し、抽出液を得た。加硫ゴムには天然ゴムをポリマー成分とする配合既知のモデルゴムを用いた。試験管 1 本にこのゴム (10 mm × 5 mm × 1 mm) 1 枚を入れ、ゴム分解キノコ抽出液と反応助剤として有機酸の混合液を 1 mL になるように加え、100 rpm, 35°C, 20 時間恒温振とう槽内で反応させた。その後試験管からゴムを回収し、エタノールで表面洗浄、蒸留水ですすいだのち、X 線吸収微細構造解析 (XAFS) に供した。

図 1 はそれぞれの反応溶液に浸した後の加硫ゴム中の硫黄元素に注目した XAFS の結果を表している。この結果から、有機酸のみに浸した場合でも SO<sub>2</sub> に由来する S-O 結合のピーク (2475 eV) と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に由来する S-O 結合 (2481.5 eV) ピークの面積増加が見られる一方で、ゴムの架橋に関与していると予想される S-S 結合 (2471.8 eV) と S-C 結合 (2472.4 eV) は殆ど変化していない。しかし、ゴム分解菌分泌液と有機酸の混合液で処理すると、S-S、S-C 結合に由来するエリアの強度減少と、SO<sub>2</sub>、ならびに SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に由来するエリアの増加が確認された。この結果から、菌分泌液と有機酸との反応によって、ゴムの炭化水素と硫黄の架橋点であるモノスルフィド、また架橋部分のジスルフィドが切断され、その後結果的に硫黄酸化生成物が生成し、SO<sub>2</sub>、または SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に由来す

る S-O のエリアが増加したものと推察した。

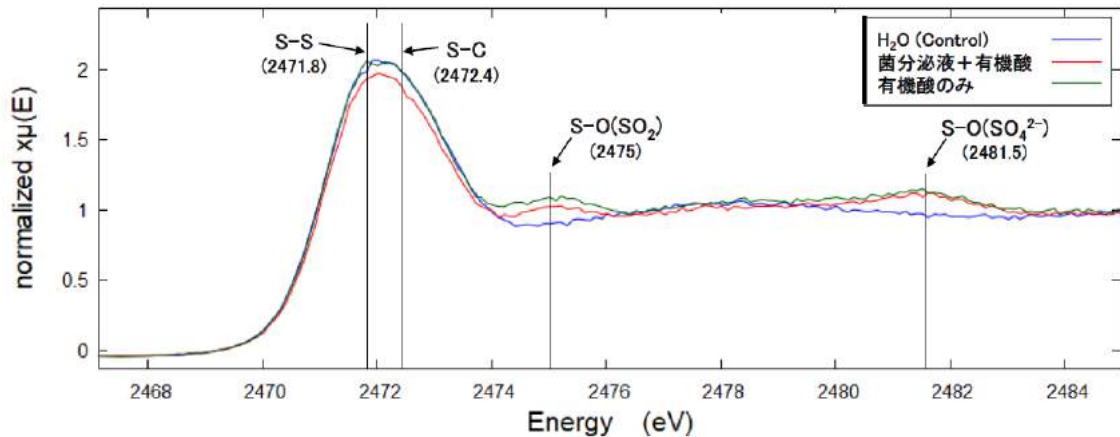


図 1. ゴム分解菌分泌液と有機酸との混合溶液で処理した後の加硫ゴム中の硫黄の結合状態を表した XAFS スペクトル

本研究から、ゴム分解菌の分泌液と有機酸との混合溶液でモデル加硫ゴムの脱硫が認められた。菌分泌液を加えずに、有機酸のみを溶液の 10% 当量にまで濃度を高めると、S-C に由来するピークの減少が見られたことから、ゴム分解菌分泌液は有機酸による加硫ゴム中の架橋構造の変性を促進する効果があるのではないかと考えられた。

カーボンブラックを含むモデル加硫ゴムを使った時、SO<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>由来の S-O の形成が見られたが S-S、並びに S-C 結合の減少は殆ど確認できなかった。この結果からカーボンブラックのゴムへの添加はゴムの構造本体を補強させるとともに、架橋構造の安定性にも寄与していると予想される。

当初の計画では、ゴムの物理的な破断強度が 1/2 になる条件を検討し、そこから XAFS で硫黄の結合状態を分析行することを想定していたが、有機酸の濃度を 10% 容量にするだけで、破断強度が 1/2 近くに下がるため、この方法だけではゴム内部の脱硫を予測することが難しいことが分かった。また、トルエン中でのゴムの膨潤量から架橋密度の変化を予測する方法も、XAFS の結果をどの程度反映しているのか判断が付きにくいことが分かった。

本研究からゴム分解菌の分泌する代謝物の中には有機酸を介したゴムの脱硫の促進に関与する物質が示唆されたが、その物質の機能の特定には未だ至っていない。また、有機酸のみでゴムの硫黄の結合状態が変化する理由も分かっておらず、本件も今後の課題である。

廃ゴムの再資源化はゴム産業上重要な課題であり、加硫ゴムの脱硫はそのカギとなる。省エネルギー型技術である微生物の機能をつかったゴムの脱硫処理はそれ自体が魅力的あり、環境にも調和する理想の方法である。ゴム分解キノコのもつ脱硫の仕組みの解明に向けて、研究を継続していく予定である。

別紙様式 2 - 2

弾性波発生メカニズムのオペランド計測と機能性材料への展開  
Dynamics of elastic-wave generation in minerals via time-resolved electron microscopy  
combined with operando-technique

河合研志・東京大学・大学院理学系研究科・准教授

辻野典秀・岡山大学・惑星物質研究所・助教

野村龍一・京都大学・白眉センター・特定准教授

大村訓史・広島工業大学・工学部・准教授

土屋旬・愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・准教授

栗原真人・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

## 1. 研究目的

高圧・高温の極限環境における多結晶試料の破壊メカニズム、それに伴う弾性波発

生過程を、ナノスケールの構造解析を通

じたダイナミクス解明により解明を目

指す。これにより、デバイス構成材料の

界面や欠陥などに起因する構造耐性の

究明、高耐久機能材料の起源を見出す。

高圧高温下での鉱物の動的素過程解明

は、地球規模のダイナミクスにつながる

広い学際領域を含んでおり、異分野融合

による新しい学術領域が期待される。こ

のため、材料科学、高圧科学、計算科学、

地球科学の研究者によるチーム編成を

もち、多角的視点と各分野の知見の融合

により研究を推進する。

## 2. 研究内容と成果

高圧・高温の極限環境における鉱物試料の破壊メカニズムを、透過電子顕微鏡をも

ちいたナノスケール観察とオペランド観察手法を組み合わせた新しい分析手法の開

発を進める。まず、カンラン石のミクロな構造を FIB 加工による薄膜化と高分解能

TEM による原子分解 TEM 観察を行い、局所的な結晶構造分布を計測した(図 1)。長

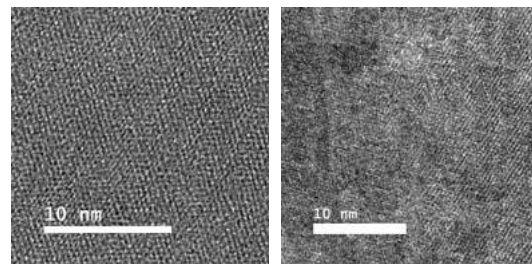


図 1. 天然鉱物のアンチゴライトの高分解能 TEM 観察結果

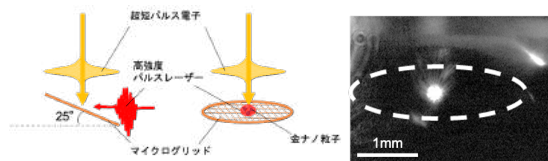


図 2. 左図は TEM ホルダー位置におけるレーザー照射構成。右図はレーザー照射時の様子

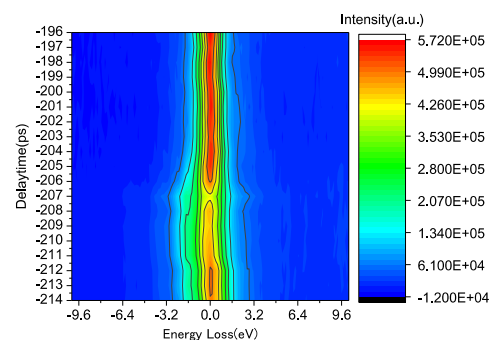


図 3. プラズモン励起を用いた時間原点計測結果。PINEM 現象を 0ps で観測。

周期構造が確認されたが、格子間隔よりも 6.5 倍または 13.4 倍長い周期であり、17 倍の周期とは違った結果となり方位の検証が必要である。一方、これら試料を時間分解電子顕微鏡に導入し、レーザー照射強度を変数とするオペランド計測を可能にするため、パルスレーザーが照射できる実験構成を作製した。図 2 に構成と実際にレーザーが試料位置で照射されていることを確認するに至った。最後に、パルスレーザー入射時間を時間原点とした時間分解計測を実施し、電子パルスの時間原点を調整することに成功した。これにより、高強度パルスレーザー衝撃により誘発される弾性波観察を実施可能な状態にすることに成功した。

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- Elizabeth C Thompson, Andrew J Campbell and Jun Tsuchiya, “Elastic properties of the pyrite-type FeOOH–AlOOH system from first principles calculations”, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 22, 5, e2021GC009703 (2021)
- Masaki Hada, Satoshi Ohmura, Yuki Yamamoto, Yoshiya Kishibe, Wataru Yajima, Ryo Shikata, Tomohiro Iguchi, Keishi Akada, Shoji Yoshida, Jun ichi Fujita, Shin-ya Koshihara, Yuta Nishina, “Tracking the light-driven layer stacking of graphene oxide”, *Carbon* **183** 612-619 (2021)
- Kensuke Konishi, Anselme F.E. Borgeaud, Kenji Kawai, Robert J. Geller, ANISotime: Travel time computation software for laterally homogeneous, transversely isotropic, spherical media, *Seismological Research Letters*, 92, 3811–3820 (2021)

#### <国際・国内会議>

- Makoto Kuwahara, Lira Mizuno, Rina Yokoi, Yuya Yoshida, Shota Kuwahara, Takafumi Ishida, Koh Saitoh, Nobuo Tanaka, “Time-resolved measurement in pulsed transmission electron microscopy”, The 77th Annual Meeting of the Japanese Society of Microscopy (online), 2021 年 6 月 16 日 (招待講演・国際会議)
- Jun Tsuchiya and Taku Tsuchiya, "H/D partitioning between forsterite, wadsleyite and ringwoodite: ab initio free energy calculation", Japan Geoscience Union 2021 (Online), 2021 年 6 月 25 日 (招待講演・国内会議)



- 桑原真人, 横井里奈, 永田渉, 古井雅人, 中蔵虎二郎, 石田高史, 齋藤晃, 田中信夫, “フォトカソードを用いた透過電子顕微鏡における干渉性と時間分解計測への応用”, 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会 2021年6月16日 (招待講演)
- Kenji Kawai, Imaging paleoslabs and inferring the Clapeyron slope and heat flow in D” beneath the northern Pacific based on high-resolution inversion of seismic waveforms for 3-D transversely isotropic structure, Seismology Frontiers, オンライン開催 2021年10月20日 (招待講演・国内会議)

<産業財産権>

- 桑原真人, 孝橋照生, 森下英郎, 大嶋卓, ”スピン偏極走査電子顕微鏡”, PCT/JP2021/028244, 出願日 2021/7/30

## 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

栞原 彰太・東邦大学・理学部・准教授

山田 龍一・東邦大学・理学部・B4

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

カーボンナノチューブ等ナノ材料は、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。その特性を生かして電子デバイスなど応用が狙われているが、ナノ材料を集積させて現行のデバイスに実装することが多い。集積させたナノ材料ではナノ材料同士が点接触により結びついたランダムネットワークが構築されることが多く、接触抵抗などにデバイス性能が左右され、ナノ材料が本来持つ特異な性質を十分に発揮できていない。

溶液内に分散されたナノ材料を用い、分散剤を除去することで目的のナノ材料を集積させることができる。しかし、溶液中に分散しているナノ材料同士の接触確率は低く、また自己集積に関与するナノ材料の数を制御することは難しい。これらの問題点を克服するために本研究では、メゾ多孔質殻を持ったマイクロカプセル内にナノ材料を閉じ込め、ナノ材料の安定剤である界面活性剤などをマイクロカプセル外に放出することで、ナノ材料を集積させることを目的とした。集積させるナノ材料として金ナノ粒子を用い、マイクロカプセル内に閉じ込めることで、新たな金ナノ粒子の融合構造を構築した。

### 2. 研究内容と成果

ポリスチレン-ポリアクリル酸ブロック共重合体に金ナノ粒子を内包したサブミクロンサイズのポリマーカプセルを作成し、作成したポリマーカプセルをオルトケイ酸テトラエチル溶液に浸漬させることでメゾ多孔質のシリカ殻をコーティングした(図1)。以上の実験操作は水溶媒中で進めたが、シリカ殻コーティング後の金ナノ粒子内包カプセルの分散溶媒を水からテトラヒドロフランに置換することで、シリカ殻内のブロック共重合体をカプセル外に排出した。

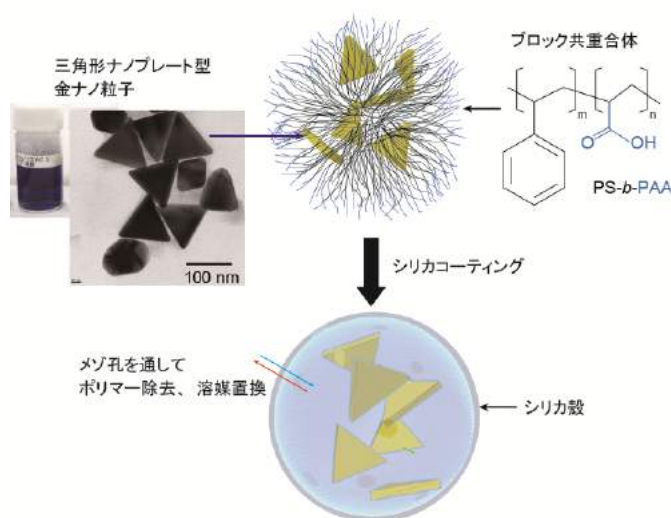


図1. 三角形ナノプレート型金ナノ粒子を内包させたシリカ殻カプセルの合成方法。

シリカカプセル内に閉じ込めた金ナノ粒子は近接状態を保ち、内包された金ナノ粒子のみが接触することができる環境である。このことを利用し、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に対応する光 ( $\lambda > 600 \text{ nm}$ ) を照射し、金ナノ粒子間の光融合を誘起した。

金ナノ粒子内包カプセルからポリマーを排出する際シリカ殻のカプセルの形状が保てない課題があったが、カプセルの合成条件や表面修飾を検討することで、ポリマーが排出されたシリカカプセルを合成することに成功した。透過型電子顕微鏡観察結果より、ポリマー排出操作後にカプセル内部の透過像のコントラストが薄くなっていることにより、カプセル内部からのポリマー除去を確認した (図2)。

カプセル内部からポリマーが除去され、溶媒で満たされた内部空間に金ナノ粒子が閉じ込められたことから、金ナノ粒子が自由に動き回ることができる状態となった。また、金ナノ粒子の近接状態が実現できたことにより、金ナノ粒子同士の接触確率が上昇し、金ナノ粒子を光融合により組み立てることで新たな構造を構築できる。よって、得られたシリカカプセル内包金ナノ粒子に、表面プラズモン共鳴に対応する光を照射することで、金ナノ粒子の光融合を行った。光照射後のシリカカプセル内の金ナノ粒子を透過型電子顕微鏡により観察したところ、光融合により複数の金ナノ粒子が融合した構造を得ることに成功した。今後は、金ナノ粒子以外のナノ材料へ展開し、ナノ材料の集積構造を構築することで、ナノ材料が持つ特異な電気的物性の観測へ繋げる予定である。

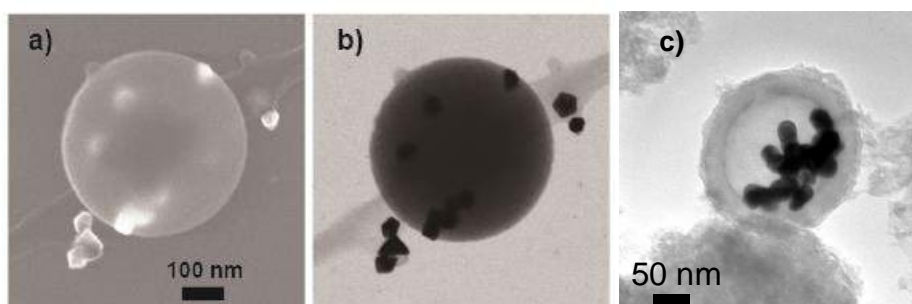


図2. (a) 三角形ナノプレート型金ナノ粒子を内包させたシリカ殻カプセルの走査型電子顕微鏡像と(b) 透過型電子顕微鏡像。(c) ポリマー除去後に光照射を行った金ナノ粒子内包シリカカプセルの透過型電子顕微鏡像。

### 【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

## ヘリウム-金属共堆積タングステンにおける RF バイアスの影響

### Effect of RF bias on helium-metal co-deposited tungsten

皇甫 度均・筑波大学・数理物質系・助教

梶田 信・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

#### 1. 研究目的

熱核融合発電システムの開発において、プラズマと金属壁面が直面する領域のプラズマ・壁相互作用の理解は極めて重要である。近年、核融合生成物のヘリウム(He)と炉壁からスパッタリングされた金属粒子がともに壁へ流入する「共堆積」により、表面構造変化のスケールが増幅することが明らかになった。その一因として、イオンの衝突により活性化した壁材の表面原子の拡散が構造の巨大化に寄与し、そこには壁の電位の揺れが大きな影響を当たれる可能性が指摘される。従って、本研究では He プラズマと金属がともに照射されるタングステン(W)上で RF(13.56 MHz)バイアス印加が表面原子の運動にどのような影響を与えるかを調べることを目的とする。

#### 2. 研究内容と成果

核融合炉材である W に He プラズマを照射した。プラズマは筑波大学の小型プラズマ装置 APSEDAS(Advanced PWI Simulation Experimental Device and Analysis System)を用いた。その際、He プラズマは 13.56 MHz の RF 放電により生成され、外部磁場コイルにより絞られる。ヘリコン遷移時における He プラズマの電子密度は  $\sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$  程度である。図 1 にヘリコン遷移時の He プラズマ柱の様子を示す。W 試料はプラズマ柱と垂直に設置され、直径 8 mm の領域が照射されるように、W カバーで固定された。また、試料表面から約 10 mm 上流に W ワイヤを設置し、負バイアス電圧を印加した。それにより、スパッタリングされた W 粒子が He イオンとともに試料表面に共堆積する環境を模擬した。

実験の際、試料へ印加するバイアスは-300 V の直流電圧を基本に、交流バイアスを印加した。しかし、当初の研究目的であった RF バイアスを含め交流バイアス印加時において、He プラズマのヘリコン遷移に影響を及ぼしたため、プラズマ照射の実施・計測ができなかった。従って、本報告では直流バイアス電圧印加時における結果を報告す



図 1 APSEDAS におけるヘリウムプラズマ-タングステン共堆積実験の様子

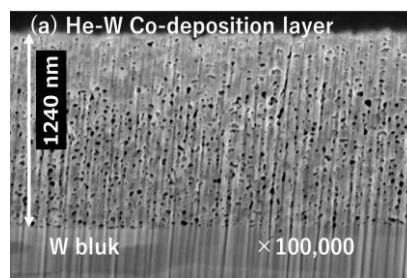


図 2 He-W 共堆積層の FIB-SEM 断面図

る。

図2はWワイヤーに-300 Vの直流電圧を印加し、Heプラズマ照射した際のHe-W共堆積の収束イオンビーム-走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)断面図である。下部のバルク層に比べ、多孔性堆積層が形成されていることが確認できる。これは、W内部で凝集する性質を有するHeにより作られたバブルの存在を示唆する。図3はWワイヤーに-500 Vの直流電圧を印加した際のHe-W共堆積層を表す。バルク層との界面に大きな空洞(ブリスター)が形成され、上部の堆積層がより多孔性になっていることが分かる。バイアス電圧の変化はWワイヤーからスパッタリングされて試料表面へ供給されるW原子数を増加させる。図2と図3での違いは、W原子の流入により表面にモバイルなW粒子が増えるためと考えられる。巨大ナノ構造生成時においてもタングステン粒子の供給量が形状に敏感に影響することが確認される(S. Kajita et al., Sci. Rep., 2018)。

今後の課題として、共堆積層の透過型電子顕微鏡観察及び後方散乱電子回折によるHeバブルの分布、結晶方位分布の同定を行い、W粒子の供給量変化による堆積層内部の構造変化と関連性を定性、定量的に評価する必要がある。また、本来の目的であったRFバイアスについて、直流プラズマ装置である名古屋大学のNAGDIS-II装置を用いてプラズマ源の擾乱を与えず、RFバイアスを駆使するための資料導入系の開発が必要と考えられる。

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 高津克朋, 皇甫度均 他, ヘリウム-タングステン共堆積層における重水素吸蔵特性, プラズマ・核融合学会第38回年会, オンライン, 2021年11月22~25日.

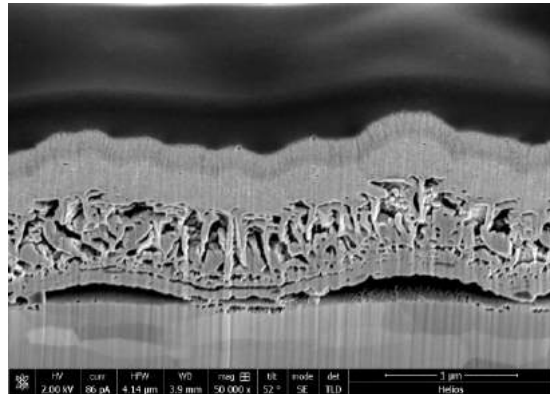


図3 Wワイヤーに交流バイアスを印加した際のHe-W共堆積層のFIB-SEM断面図

## 宇宙線イメージングによる河川堤防の非破壊探査技術の開発 Development of muon radiography for river embankments

安田浩保 新潟大学・災害復興科学研究所・研究教授  
森島邦博 未来材料・システム研究所 准教授  
北川暢子 未来材料・システム研究所 特任助教

### 1. 研究目的

高度経済成長期に建造されたインフラの老朽化や道路の陥没、近年の集中豪雨による堤防の決壊などは、我々の社会生活に甚大な被害を引き起こす。これら社会の基盤を支えるインフラの老朽化による事故を未然に防ぐためには、その劣化状態や変状の早期診断・把握による維持管理が不可欠である。

本研究では、これらの課題の中で、河川堤防の科学的な安全管理の確立を目指したミュオンイメージングによる革新的な非破壊探査方法の構築を目的とする。世界的にも独自の素粒子検出器である「原子核乾板」を用いることで、電源を不要とし、屋外での長期にわたる効率的な測定を実現するための基盤技術の開発を目的とした河川堤防の観測技術の検討および実証を行った。

### 2. 研究内容と成果

本研究では、施工時に堤体断面の土質構成が調査されている可能性が高い樋門付近の地点を選定し、ミュオンによる計測結果が正しいかどうかを確認する事を目指す。具体的には、予め正解がわかっている対象を検討して利用することで、土構造物に対する検出器の設置方法や空間分解能・時間分解能などの基礎データを明らかにする。また、本研究においては、樋管内への原子核乾板の設置方法についても検討を行う。

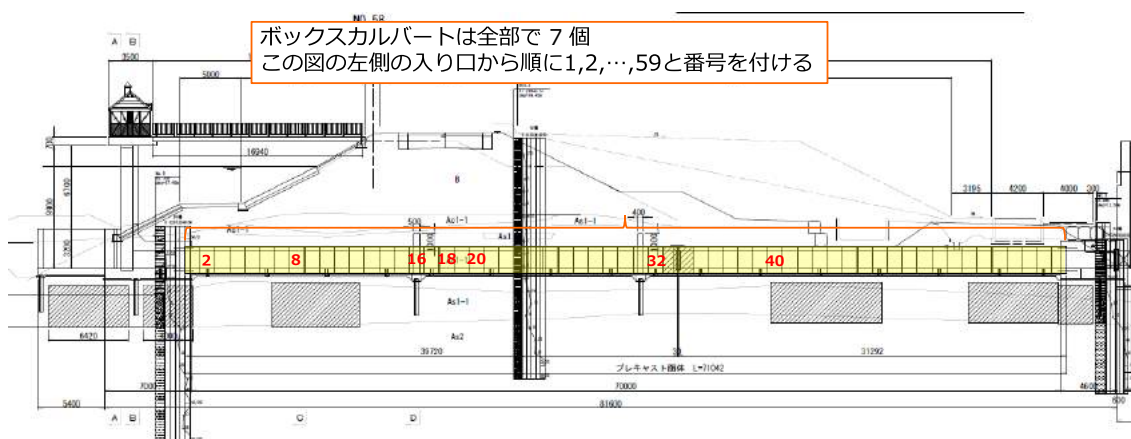


図-1 島崎樋管の断面図と原子核乾板の設置位置図

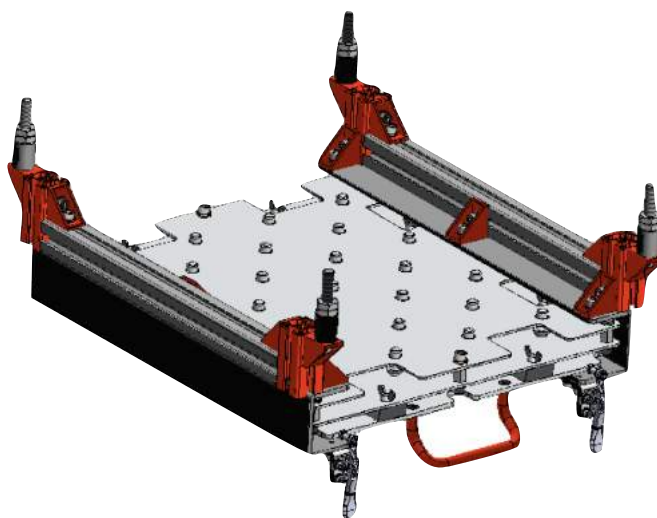
本研究では、まず、国土交通省北陸地方整備局信濃川河川事務所の協力を得て、施工時に堤体断面の土質構成が調査されている可能性が高い樋門付近の地点を選定した。本研究では、樋管の地盤標高が高く、洪水時以外に樋管内の水深が高くなる可能性が低い信濃川の大河津分水路に設置されている島崎川樋管に原子核乾板を設置することにした。島崎樋管は、図-1に示す通り、全長が約80 m、樋管の断面形状が高さ1.4 m、幅が2.7 mである。図-1中の赤字の2, 8, 16, 18, 20, 32, 40の合計7か所の



位置における樋管の天井部分に原子核乾板を設置することにした。

著者が知る限り、過去に樋管内部に原子核乾板を設置した前例は世界的にも見当たらないようである。このため、設置方法や堤防内部の土質の透視に要する測定時間などは不明である。また、島崎樋管の高さは1.4mかつその内部の水深が20cm程度となることがあり、原子核乾板の設置作業には困難を要することが予想される。これらを踏まえ、本研究では、樋管の天井部分に簡便な作業にて原子核乾板の設置を十分な精度で行う手法について検討した。

本研究では、**図-2**に示した原子核乾板を簡便に設置できるようにした設置治具を開発した。同治具は、樋管の天井部分に固定されたレール部分と、原子核乾板を組み込んだカセット部分とから構成されるものである。この構造とすることで、同カセット部分に地上にて原子核乾板を組み込む作業を行い、これをレール部分に組み合わせることで測定を開始できる構造とした。同原子核乾板の設置治具の開発を10月頃までに完成させた。



**図-2** 樋管内に簡便な操作で原子核乾板の設置を可能とする専用治具（濃灰色の部分が樋管天井に固定されるレール部分、明灰色の部分が原子核乾板を内蔵できるカセット部分）

その後、本研究では、11月下旬から1ヶ月ほどと、12月下旬から2.5ヶ月ほどの測定期間の測定を実施した。ただし、本報告書の作成時においては、原子核乾板に記録された宇宙線の解析がまだ完了しておらず、測定結果の両日の判断には至っていない。

本研究で行う検討および実証により得られる基礎データから、将来的には、河川堤防の内部の変状を時間を追って検知する事や、多地点に検出器を配置する事で堤体内部の三次元的な密度分布を可視化する事が可能となり、将来的に、安全かつ持続可能な社会の実現への貢献が期待される。

### 【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



## 長井市における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 micro-hydroelectric power generation project in Nagai city

岡山朋子・大正大学・地域創生学部地域創生学科・教授

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

SDGs においては、持続可能な地域づくりを実現するためには、地域のエネルギーの利活用の最大化がターゲットのひとつとされている (SDG7.2)。山形県長井市では、長井市のエネルギーとして農業用水路などから得られる未利用の小規模 (出力 15kW 程度の) 水力に着目し、マイクロ水力発電システムの導入を試みている。特に、地元のエネルギーを、FIT 制度などを使って売電するのではなく、地産地消エネルギーとして、地元の公共交通に利用することを検討している。そこで本研究は、長井市でのマイクロ水力発電事業ならびにその電力を用いた EV デマンドバスシステム事業の実現性を検証し、長井市のマイクロ水力発電システムの導入施策の支援を行うことを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

本研究は、研究所担当教員である内山が代表である「ピコ水力発電研究会」メンバーを核として参加して設置された、長井市における「ピコ・マイクロ発電協議会」の活動の目的と内容に則している。

2020 年度に引き続き 2021 年度も、コロナ禍ということもあって現地で協議会等を行える状況ではなかった。また 2020 年度同様に、Microsoft Teams を利用して会議を実施し、令和 3 年度二酸化炭素排出抑制対策事業費等補助金 (脱炭素イノベーションによる地域循環共生圏構築事業のうち、地域の多様な課題に応える脱炭素型地域づくりモデル形成事業) の FS 事業への応募を検討した。しかしながら、長井市の都合で本年度は応募を見合わせるようになった。したがって、長井市民を対象としたライフスタイルに関するアンケート調査を実施した。ただし調査対象地域は市内中心部の某町内に限られていたため、中心部に遠い周辺農村部の家庭の状況については調査していない。

したがって、マイクロ水力発電によって得られた電力を地域の高齢者の足として生かす事業について、どの程度のニーズがあるか、また潜在的な利用者がどの程度あるかといった調査を再度行う必要がある。さらに、マイクロ水力発電所を実現するにあたっては、長井市の上流の水力ポテンシャルへの投資状況などを鑑みた建設計画を想定したい。

最後に、令和 4 年度には再度長井市に応募を促していきたい。

### 【研究成果の公表状況】

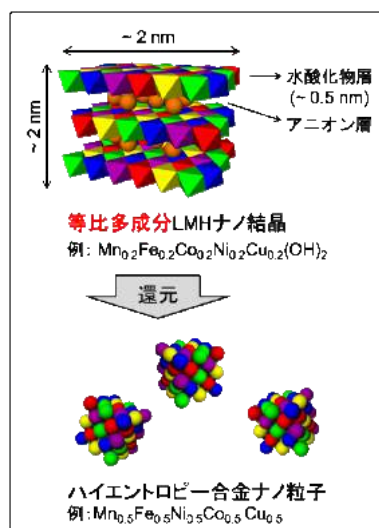
特になし

## 電気化学触媒応用を志向した多元系合金ナノ材料の合成 Synthesis of nanostructured multicomponent alloys towards electrochemical catalytic application

樽谷直紀・広島大学・先進理工系科学研究科・助教  
片桐清文・広島大学・先進理工系科学研究科・教授  
木村奏太・広島大学・先進理工系科学研究科・博士前期課程学生  
平木祐佳・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. 研究目的な

多元系合金材料、中でも5種以上の金属が等比付近で均質混合したハイエントロピー合金(HEA)材料は、固溶体の高温安定化や新奇な物性発現など、従来の合金とは異なった性質を示す。近年では、ナノポーラス化やナノ粒子化による微細な構造・形態をもった HEA 材料の研究が盛んになりつつある。しかし、既存手法には組成選択幅の狭さや構造自由度の低さに課題があり、合成法発展の余地はいまだ大きい。本研究では、多成分系水酸化物ナノ粒子を原料とした新規なハイエントロピー合金ナノ材料の合成法を模索する(図1)。原料とする層状金属水酸化物塩(Layered Metal Hydroxide salts, LMH)は金属イオンが重縮合反応して生成するが、価数が2-4価の金属イオンであれば遷移金属や典型金属を問わず共沈現象によって原子レベルで均質に混合することが知られている。等比多成分LMH結晶を数nm大のナノ粒子として合成することを第1の目的とする。次に、LMHナノ粒子の微小空間内での還元反応を促すことでハイエントロピー合金ナノ粒子を得る。さらには、多孔構造などの形態が制御されたLMH原料を用いて、ハイエントロピー合金材料のナノ構造制御にも展開する。



### 2. 研究内容と成果

まず2元系から実験を始めた。代表例としてNiとCoの系を示す。図2は反応開始後の溶液電気伝導度(イオン成分の残存量を示す)、ガラス電極の電位(低い値ほど高いpHに相当)およびUV-visスペクトルの特定波長における吸光度の時間変化である。反応開始後に溶液電気伝導度が低下し、ガラス電極の電位が小さくなっていることから、pHの増加とともにイオン成分が消費され固体が生成したと考えられる。ここで、Ni、Coの各1元系と比較したとき、2元系の試料は各1元系の間変化的な挙動を示した。

これは共沈現象による2元系LMHの生成を示唆している。UV-vis スペクトルの吸光度変化に注目すると、LMHの生成に伴う吸光度の変化は1元系の中間的な時間においてNiとCoに起因する吸光度が同時に変化しており、やはり2元系水酸化物の生成を強く示唆している。

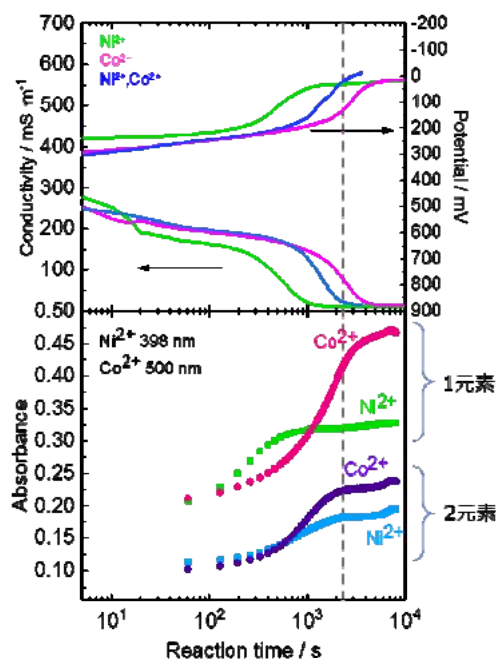


図2 Ni-Co<sub>2</sub>元系におけるLMH合成過程の調査：溶液電気伝導度、ガラス電極電位、および吸光度の時間変化

### 【研究成果の公表状況】な

<国際・国内会議>

- ・ 樽谷直紀, 平木佑佳, 片桐清文, 犬丸啓, 多元素を組み合わせた層状水酸化物ナノ粒子の合成, 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム, オンライン, 2021年9月1日~3日.
- ・ 平木佑佳, 樽谷直紀, 片桐清文, 犬丸啓, “多成分系水酸化物ナノ粒子の合成と合金化の試み”, 第11回CSJ化学フェスタ, オンライン, 2021年10月19日~21日.
- ・ 木村奏太, 樽谷直紀, 片桐清文, 犬丸啓, “遷移金属水酸化物ナノ粒子の合成と電気化学特性の調査”, オンライン, 第60回セラミックス基礎科学討論会, 熊本大学, 2022年1月8日~9日.

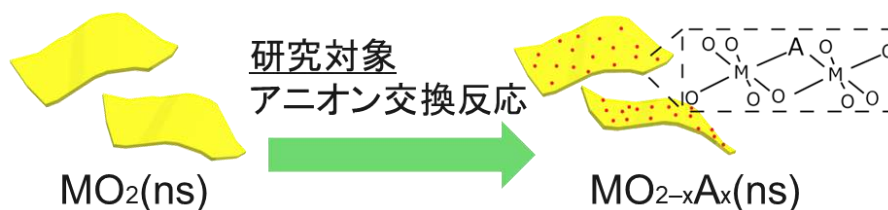
## 非貴金属系導電性酸化物ナノシートの作製と 電気化学キャパシタへの応用

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利用範囲の拡大に向け、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技術(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

本研究課題では、電子伝導性の向上した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実施する。今年度の研究期間では、アニオン交換に有用な反応を見出すことを目標に掲げ、以下のように合成実験を推進した。

#### 【実験方針】

概念の実証に向けたターゲット物質として、オーミックな導電性を示す  $\text{MoO}_2$  ナノシートの結晶骨格中の  $\text{O}$  を  $\text{S}$  で置換した酸硫化モリブデン ( $\text{MoO}_{2-x}\text{S}_x$ ) ナノシートの合成を検討した。 $\text{MoO}_2$  と  $\text{MoS}_2$  は類似の結晶構造を有しており、実際に単層  $\text{MoS}_2$  は空气中に静置することで  $\text{S}^{2-}$  が一部  $\text{O}^{2-}$  に置換されることが近年発見されている (*Nat. Chem.* 2018, 10, 1246.)。したがって、結晶構造上は  $\text{MoO}_{2-x}\text{S}_x$  のような複合状態の作製は十分に期待できる。アニオン交換を進行させるためには金属-酸素骨格表面へ反応物が接触することが求められるため、積層したバルク固体では物質移動が障壁となり反応が進行しにくいと予想した。そこで上記スキームのように層状  $\text{MoO}_2$  を予め剥離し、分散したナノシートに対してアニオン交換実験を試みた。

## 【実験方法】

既報(*Chem. Mater.* 2011, 23, 2700.)を参考に、固相合成法により Na 型層状酸化モリブデンを調製した。これを塩酸で処理した後、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で振とうすることで、膨潤・剥離が進行し、緑黒色の単層  $\text{MoO}_2$  ナノシート分散液が得られた。アニオン交換に用いる硫黄源として、\*\*\*\*\*非公開箇所\*\*\*\*\*を選択した。この硫黄源は加水分解性が高く、有機溶媒中でアニオン交換反応を進行させる必要が生じたため、一度剥離したナノシートを回収しアセトニトリルに再分散させた。ナノシートの有機分散液へ所定量の硫黄源を添加し、アニオン交換を試みた。

## 【実験結果】

まず、 $\text{MoO}_2$  ナノシートのアセトニトリル分散液を評価した。分散液を基板上に担持させた試料の AFM 像 (Fig. 1a) より、単層厚みのナノシートの形成を確認した。また、電子線回折からナノシートの結晶骨格の保持を確認した。以上より、水中剥離後の  $\text{MoO}_2$  ナノシートの回収とアセトニトリルへの再分散のプロセスにより、種々の有機化合物との反応に有利と考えられるナノシートの有機分散化に成功した。

次に、硫黄源を添加した試料の形態や組成を評価した。名古屋大学の超高压電子顕微鏡施設所有の TEM を用いて生成物を観察したところ、ナノシート形態の保持を確認した一方で、ナノシート上にコントラストの異なる微粒子が形成していた (Fig. 1b)。高倍率観察より、ナノシートと微粒子の両視野で格子縞が確認された (Fig. 1c)。なお、硫黄源添加前後でナノシートの電子線回折像は変化しなかった。また、ナノシートを回収し乾燥させた粉末に対し XPS や ICP による組成分析を行い、S がサンプル中に含まれることを確認した。生成物の詳細は現在調査中であるが、この微結晶は硫黄源の分解により生じた硫黄単体 ( $\alpha$  硫黄) である可能性が高い。したがって、硫黄源の分解による安定な硫黄単体の生成を抑制することで、硫黄源と  $\text{MoO}_2$  ナノシート骨格間での反応を進行させられると考えている。以上より、本年度は酸化物骨格を維持した酸素と硫黄の交換反応の開発には至らなかったが、今後のアニオン交換反応の実現に向けた重要な知見を多く蓄積することができた。

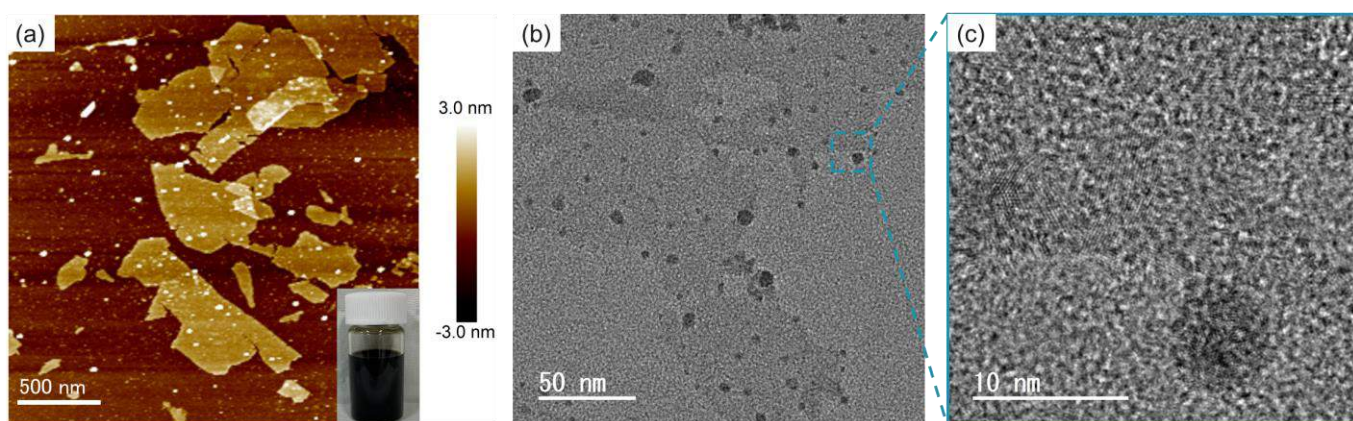


Fig. 1 (a) アセトニトリルに分散した  $\text{MoO}_2$  ナノシートの AFM 像と分散液の外観写真, (b), (c) 硫黄源を添加した試料の TEM 像 (b) 低倍像、(c) 高倍像。

## 【研究成果の公表状況】

該当無し



## 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  
研究分担者 植田紘一郎・学習院大学・理学部・助教  
研究所担当教員 小林亮・名古屋大学・准教授

### 1. 研究目的な

ZnS:Cu をはじめ一価の銅イオン  $\text{Cu}^+$  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  $\text{Cu}^+$  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  $\text{Cu}^+$  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  $\text{Cu}^+$  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  $\text{Cu}^+$  イオンを安定化する手法を開発するとともに  $\text{Cu}^+$  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. 研究内容と成果な

母体となる酸化物系化合物の中で、まず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  $\text{Cu}^+$  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いう仮説を立て、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た。

試料の合成は通常の固相反応法により行った。 $\text{SrCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、CuO および  $\text{La}_2\text{O}_3$  を出発原料に用い、 $\text{Sr}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:\text{Cu}_x$  ( $x = 0.01$ ) および  $\text{Sr}_{3-2x}(\text{PO}_4)_2:\text{Cu}_x, \text{La}_y$  ( $x = 0.01$ ) 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した後、空气中  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 、10 h 焼成した。粉碎・混合後、ペレット成形し、空气中または窒素気流中で  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、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。

得られた試料は、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 線回折パターンを示した。図 1 に窒素気流中 1200 °C で 10 h 焼成した  $\text{Sr}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:\text{Cu}_x$  ( $x = 0.01$ )および  $\text{Sr}_{3-2x}(\text{PO}_4)_2:\text{Cu}_x, \text{La}_y$  ( $x = 0.01, y = 0.03$ )試料の励起および発光スペクトルを示す。この図からわかるようにどちらの試料も、紫外光励起 ( $\lambda = 290 \text{ nm}$ ) 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が、La を共添加することにより発光強度の大幅な増大が見られた。この結果は、La を共添加することにより  $\text{Cu}^+$ を安定化し、発光に寄与するという仮説を支持するものである。今後、XPS 等他の手法を用いた Cu イオンの酸化数の分析を含め仮説の検証を行うとともに、他の酸化物系母体についても検討する予定である。

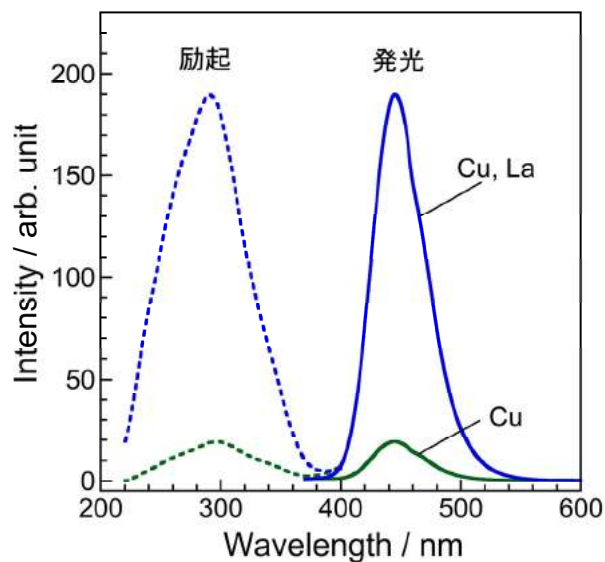


図 1  $\text{Sr}_{3-x}(\text{PO}_4)_2:\text{Cu}_x$  ( $x = 0.01$ ) および  $\text{Sr}_{3-2x}(\text{PO}_4)_2:\text{Cu}_x, \text{La}_y$  ( $x = 0.01, y = 0.03$ ) 試料の励起および発光スペクトル。

[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】 な

<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



別紙様式 2 - 2

## 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。

### 2. 研究内容と成果

水素吸蔵能が高いPdを用い、強磁性体でPdと固溶体を作るCoとの合金を強磁性水素吸蔵層に選定した。マグネトロンスパッタ法を用い、Pd-Co合金薄膜を成膜した。X線回折による構造評価、2端子法による電気抵抗測定、振動試料型磁力計(VSM)による磁化測定を行った。それぞれの測定において、図1のように、薄膜試料を3% $H_2$  / 97%Arガスとともにプラスチックバッグに封入し、水素を1時間暴露した後に取り出して測定を行い、水素吸蔵による特性変化を評価した。



図1. 水素暴露の方法

水素吸蔵による構造変化は見られなかったが、電気抵抗は水素吸蔵により若干減少し、 $\text{Co}_{30}\text{Pd}_{70}$  で 3%程度減少した。純 Pd の電気抵抗は水素吸蔵により増加するため、Co-Pd 合金での抵抗減少についてはより正確な評価が必要と考える。磁気特性は水素吸蔵により明らかに変化した。図 2 は熱酸化 Si 基板上に 33 nm 成膜した  $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{30}$  合金の例であり、水素吸蔵により飽和磁化も保磁力も減少していることがわかる。したがって、環境の  $\text{H}_2$  に応じた磁気抵抗変化が得られると期待できる。現在、Co-Pd 層を含む多層膜についての水素吸蔵 TMR 効果を評価するための測定系を構築中であり、完成次第、水素センシング測定を実施する。

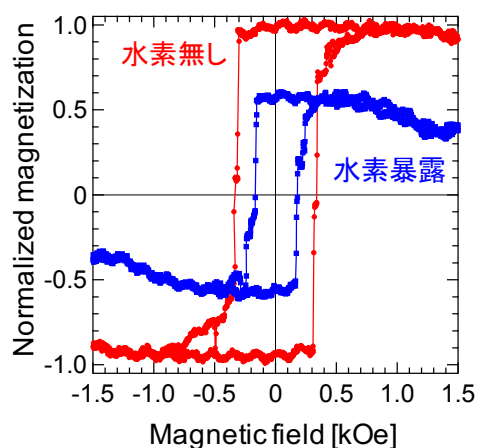


図 2.  $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{30}$  合金薄膜の面直方向磁化曲線に与える水素暴露の影響例

### 【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

## エアロゲルを基材とする高性能断熱材料の開発

### Development of thermal superinsulating materials based on aerogels

金森主祥・京都大学・大学院理学研究科・助教

原瑤佑・京都大学・大学院理学研究科・D3

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

メソスケールの整った細孔構造をもつエアロゲルは透明で熱伝導率が極めて低く、高性能な断熱材として利用可能な多孔体である。しかしながら力学強度が非常に低いため、これまでに大規模な応用に繋がった例は存在しない。本研究では、従来のエアロゲルの力学強度や柔軟性を改善するためエアロゲル微粒子を用いたコンポジット型断熱材を作製し、その基本的な構造・物性評価を行った。

#### 2. 研究内容と成果

用いたエアロゲル微粒子（1 mm 径に分級されたもの）は、メチルトリメトキシシランを主な出発物質とするゾル-ゲル法と常圧乾燥により作製されたものである（21001T, ティエムファクトリ株式会社）。このエアロゲル微粒子を、2 種類のバインダーを用いて結着し、モノリス状への成形を試みた。ひとつは、軽量粘土（ふんわり軽い粘土 しっかりとタイプ ホワイト, 銀鳥産業株式会社製）であり、もうひとつは TEMPO 酸化セルロースナノファイバー（TOCN, -COONa 型, 0.5 wt%水分散液）である。エアロゲル微粒子とこれらの結着剤を体積比 4:1 で混合し、自転・公転式ミキサー（あわとり練太郎 ARE-310, 株式会社シンキー）を用いて混練・脱泡した。軽量粘土の方は、混練作業が行いやすい状態にするために蒸留水を適量加えてその粘度を調節した。その後、得られたスラリー状混合物を樹脂製またはガラス製の成形容器に移し、24 時間室温に静置して粗乾燥を行い、さらに 60 °C において 3 日間仕上げ乾燥を行って試料とした。試料の内部構造を走査型電子顕微鏡（SEM, IT500HR, 日本電子株式会社）により観察し、また熱伝導率を熱流束計（HFM436, Netzsch）により求めた。放射による影響を低減するため Al 箔で覆った試料を、35 °C および 15 °C に設定した 2 枚の熱板に挟み、熱流束を測定することにより 25 °C における熱伝導率を得た。

一般に軽量粘土は、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールおよび/またはポリエチレンオキド、水溶性高分子展伸剤（多糖類など）、水を配合して製造され、工作用・教材用などに用いられている。そこに樹脂あるいはシリカ製のマイクロバルーンを混合することによって乾燥固化物の密度を減少させ、軽量化されていることも多い。

すなわち、低密度多孔体の結着を行うために適したバインダーであるといえる。本研究で用いた軽量粘土は塩化ビニリデン樹脂、糊剤、活性剤、水を含み、同様の組成物になっていると推測できる。エアロゲル微粒子は疎水性のため単純な攪拌では均一な混合物を得ることが難しく、自転・公転式ミキサーを用いた混練と脱泡を行なった。得られたスラリーは目視により微粒子が均一に分散した状態であることが確認できた。乾燥して得られた固化物は十分な力学強度と柔軟性を併せもち、ハンドリングも良好であった。また、カッターナイフなどで切断することも可能であった。これらの力学物性は、モノリス状のエアロゲルでは得がたく、複合化による効果であるといえる。

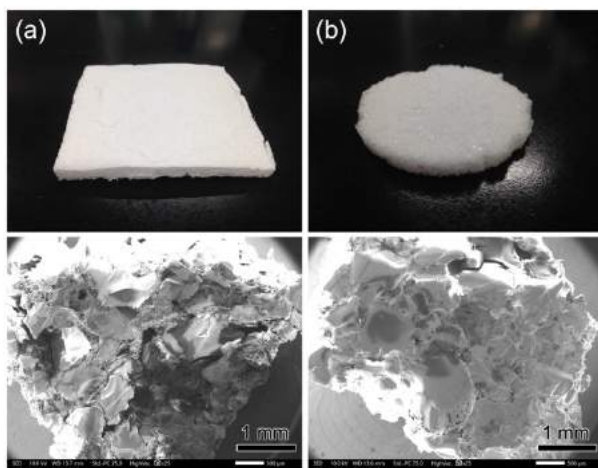


図1 (a) 軽量粘土、(b) TOCN をバインダーとして作製したコンポジット試料の外観と微細構造。

図1に、得られた試料の外観とSEMにより観察した微細構造を示す。エアロゲル微粒子とバインダーとの接着は良好であるものの、サブミリメートルスケールのポイドも確認でき、これは脱泡が不十分であることに由来すると考えられる。また、軽量粘土で結着した試料は、バインダー部分に発泡がみられたが、これは粘土に含まれていた界面活性剤による影響と考えられる。

得られた試料の熱伝導率測定結果を表1に示す。エアロゲル微粒子を含まない軽量粘土の熱伝導率と比較して、エアロゲルを80 vol%含む試料は熱伝導率の低下がみられた。モノリス状エアロゲルの熱伝導率は $13\text{--}15\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ であることと、市販のシリカエアロゲルを含むコンポジットの熱伝導率が約 $20\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ であることから、本研究における試料が十分低い熱伝導率を示したとは言い難いが、混練プロセスを改良しマイクロメートル領域のポイドを低減させることによって、さらに熱伝導率を低下できると考えている。また、TOCNを結着剤として用いた試料は固体としてのバインダー量が極めて低いものの、結着は良好であった。ポイドが比較的多いため熱伝導率が高くなったと推測されるが、バインダー量やプロセスの最適化によってポイドを低減でき、熱伝導率をさらに低下させることができると考えている。

表1 得られた試料の25℃における熱伝導率

	熱伝導率/ $\text{mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$
軽量粘土	35.1
軽量粘土 + エアロゲル	25.5
TOCN + エアロゲル	30.6

### 【研究成果の公表状況】

特になし。



め、これまで通常の電子顕微鏡を用いた測定では多孔質粒子の中心付近は電子線が透過せず、内部の細孔構造まで十分に情報を得ることが出来なかった。そこで本研究では、超高圧電子顕微鏡(1000 kV)を用いて細孔内部の情報を取得し、細孔構造の可視化を目的として電子線トモグラフィーによる三次元像の再構築を行った。

ホルダーの傾斜角度を変化させて TEM 像を取得し(Figure 2b)、得られた画像を元に三次元像を構築した。試料は結晶性のナノ多孔体であり、回折コントラストの影響を低減するために対物絞りのサイズを小さくすることが有効であった。測定の結果、大きさ約 500 nm の多孔質粒子を内部まで透過して観察することができ、細孔が三次元規則的かつ連続的に存在していることが確認できた。一方で、細孔壁の構造は不明瞭な箇所も存在し、細孔構造全体を可視化するためには粒子サイズの最適化や測定条件のさらなる検討が必要であった。

今後は細孔構造評価と平行して熱伝導率・電気伝導率・ゼーベック係数などの物性評価を進め、ナノ細孔構造の導入と性能向上の相関について知見を得ることを目指す。

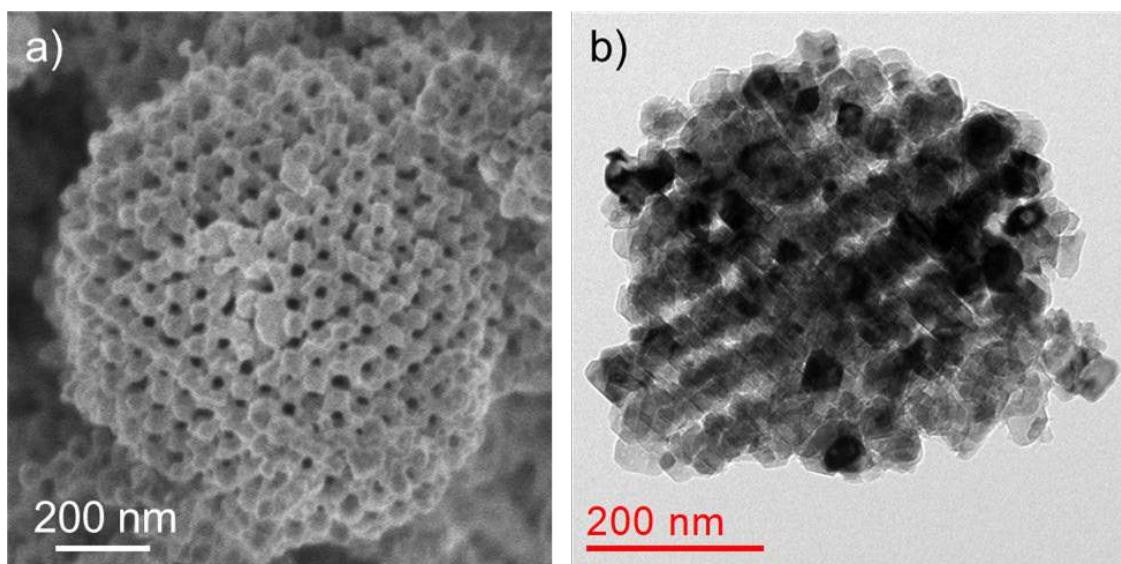


Figure 2. 層状コバルト酸リチウムナノ多孔体の(a)SEM 像、(b)TEM 像

### 【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



## STM による $\gamma'$ Fe<sub>4</sub>N 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  $\gamma'$ Fe<sub>4</sub>N 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 Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> や Fe<sub>4</sub>N の組成比で高磁気異方性や高保持力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。近年、 $\gamma'$  型 Fe<sub>4</sub>N の結晶構造を持つ窒化鉄薄膜において熱電変換効果の一つである異常ネルンスト効果が観測された。さらに、異常ネルンスト効果が異方性を示し、熱流の方向によって熱から電圧への変換効率が大きく異なることが明らかになった。異常ネルンスト効果は物質・材料中の電子スピンと熱の相互作用に由来して発現するため、観測された異方性は結晶格子や電子状態の対称性の違いに由来すると考えられるが、高い空間分解で Fe<sub>4</sub>N の構造と電子スピンを直接観測する研究はこれまでに行われておらず、その起源は明らかになっていなかった。これまでに我々は Cu(001) 表面に成長した  $\gamma'$  型 Fe<sub>4</sub>N の構造を持つ窒化鉄原子層の構造と電子状態を走査トンネル顕微鏡 (STM) により原子スケールで調べてきた。そして、STM 形状像や分光スペクトルが STM 探針-試料表面間の距離に依存して変化する STM の軌道選択性を世界で初めて実験的に実証し、窒化鉄単原子層の表面状態密度分布を電子軌道 (s, p, d 軌道) 毎に分離して評価することに成功した (軌道分解 STM 測定)。

そこで、本研究では Cu(001) 表面に成長した  $\gamma'$  型 Fe<sub>4</sub>N 超薄膜の局所構造と電子スピン状態を STM により原子スケールで調べて異常ネルンスト効果の異方性の起源を解明し、ありふれた元素である鉄と窒素のみから構成され、元素戦略的観点から価値の高い窒化鉄薄膜による新規熱電材料創製につなげることを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

$\gamma'$  型 Fe<sub>4</sub>N 超薄膜のスピン状態を高精度に検出するため、本研究で使用する極低温・強磁場ジュールトムソン型 STM (JT-STM) 装置の整備に取り組んだ。まず、振動レベルを低減させるためにアクティブ除振システムを導入して、従来のパッシブ除振システムでは除去が難しく、高精度な STM 測定を妨げる要因となる～数 Hz の低周波数ノイズの問題解決に取り組んだ。STM 装置を支える高剛性定盤・架台を新たにデザインし、最適化した荷重分散板上に設置した。次に、極低温環境を維持するための各種シールド (液体窒素シールド、液体ヘリウムシールド、JT-シールド) を改良し液体ヘリウム消費量を



従来装置の 1/3 程度に抑えることに成功した。本改良によって長時間（～200 時間）での連続測定が可能になった。また、より広範囲での利得・帯域の選択ができる低ノイズ電流アンプ（FEMTO 社製，DLPCA-200）を使用することにより、より高精度な STM 観察を行えるようにした。

STM 装置および測定環境の整備と並行して、並行して低速電子線回折 (LEED) および放射光 X 線吸収分光/X 線磁気円二色性測定 (XAS/XMCD) によるマクロな構造と電子・磁気状態評価を行った。実験は XAS/XMCD 測定に加えて超高真空中での試料作製、および LEED による構造評価が可能な分子科学研究所 UVSOR BL4B にて行った。試料は Cu(001) 清浄表面への  $N^+$  イオンボンバードメントによって作製した N/Cu(001) 表面に鉄 1-2 原子層室温で蒸着し、約 350°C で加熱処理することにより  $Fe_4N$  単原子層および 2 原子層を作製した。LEED 測定の結果、両試料とも先行研究同様に  $p4gm(2 \times 2)$  構造が観測され、 $\gamma'$  型  $Fe_4N$  の形成を確認した。さらに、 $Fe_4N$  単原子層および 2 原子層の XAD/XMCD スペクトルに磁気光学総和則を適用し、各試料の Fe 磁気モーメントを定量的に見積もった。結果、 $Fe_4N$  単原子層および 2 原子層のスピンの磁気モーメントは 1.0, 1.5  $\mu_B/\text{atom}$  と見積もられ、膜厚の増大に伴い増加することがわかった。この結果は FeN-Fe 層間の強磁性結合に起因していると考えられる。磁化曲線に関しても  $Fe_4N$  2 原子層において保持力の増大が観測された。

今後は  $Fe_4N$  2 原子層に着目し、STM 観察を行う。軌道分解 STM 測定により鉄原子および窒素原子の局所的な構造と電子軌道の混成状態を原子スケールで調べる。さらに、電子スピン状態をスピン偏極 STM 分光測定により評価する。 $Fe_4N$  2 原子層の表面局所構造と電子スピン状態を明らかにした後、温度勾配をつけた試料の磁場中スピン偏極 STM 測定を行い、異常ネルンスト電圧の印加磁場依存性を検出して異方的な異常ネルンスト効果の起源について調べる。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 該当なし

<国際・国内会議>

- ・ Toshio Miyamachi, “Challenges in the application of spin-polarized STM to materials science”, 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM29) online, , 2021 年 12 月 9 日～10 日 (invited).
- ・ 宮町俊生, スピン偏極 STM による原子スケール材料科学研究, IEEE Magnetics Society 名古屋支部 若手研究会, 2022 年 2 月 2 日 (招待講演) .

<産業財産権>

- ・ 該当なし

## 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などを無線で協調制御を行うシステムについて、ロボットやドローンのフォーメーションにかかる移動量・通信量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。

現在のバッテリー駆動するモバイルロボットやドローンの可動時間は高々30分程度であり、限られたエネルギーリソースの下で、いかに効率よく無線分散協調制御を実行するかという重要な課題に取り組むものである。モバイルロボットやドローンの分散協調制御における代表的な合意制御問題に対して、無線分散ネットワーク技術であるデータ転送技術を統合することでフォーメーションにかかる移動量等に与える影響を明らかにし、それらに基づく最適化を行うことで、省エネルギーな無線分散協調制御の実現を図る。

#### 2. 研究内容と成果

バッテリー駆動するモバイルロボットやドローンの省エネルギーな無線分散協調制御の実現に向けて、(A) 通信方式の検討と (B) 実験環境の構築を行い、以下の成果を得た。

##### (A)

無線分散協調制御の代表的なフォーメーション制御である合意制御について、Wi-Fiで採用されるCSMA/CA方式を無線通信方式に採用した自律分散型の無線制御ネットワークの性能解析に取り組んだ。CSMA/CA方式では、複数の端末が同時に通信しようとすることにより発生する通信衝突を低減するために、通信開始時にランダムな待ち時間（バックオフ時間）待機してからパケットを送信する機構を持っている。バックオフ時間を長く設定することで通信衝突の影響を低減できるが、その分通信の遅延時間が発生する。フォーメーション制御のような周期的に制御を行うシステムにおいては、一般的に制御周期を短くしてより細かな制御を行う方が制御品質の向上を見込めるが、制御周期を短くすることで通信衝突回避のためのバックオフ時間の影響を受け、制御周期内に制御パケットを送信できない可能性がある。

本研究では、設定可能な通信バックオフ時間と制御周期の長さを変えることによって、それらが制御品質に与える影響を明らかにした。制御対象の制御タイミングが同期している場合は、制御周期の長さによらず、バックオフ時間が短いと制御台数が多くなった際に制御品質が急峻に劣化することを示した。一方、制御タイミングが非同期である場合は、そのような特徴は見られず、バックオフ時間が長いほど制御台数が多い場合に制

御品質が劣化し、最適なバックオフ時間が存在することを明らかにした。

さらに、通信衝突の影響を低減するために、パケットの転送を組み合わる手法を提案した。合意制御では、制御周期ごとに自身の位置情報を通信範囲内の他の制御対象へと送信する。また、制御周期内に自身が受信できた周囲の制御対象の位置情報に基づき、自身の移動量を決定する。通信衝突によって制御周期内に受信可能な位置情報が減少することによって制御品質は劣化することになる。

本研究では、通信衝突によって損なわれた位置情報を補填するために、自身の位置情報を送信するだけでなく、合わせて自身が制御周期内に受信できた位置情報もパケットに付与して転送する手法を提案し、その有効性の評価を行った。転送されてきた位置情報を単に移動量の計算に加えるのではなく、転送の順序によっては重複してしまう位置情報を省くことで合意の成功率を向上し、合意にかかる時間も短縮できることを示した。

以上の成果を発展させ、通信バックオフ時間並びにパケット転送手法の最適化の検討を進める予定である。

#### (B)

屋外を移動するドローン・ロボットの多くは GPS による測位により位置を取得可能であるが、屋内を移動する場合は別の手段により位置の取得が必要である。電波を用いた測位としては、Bluetooth ビーコンや Wi-Fi アクセスポイントからの電波強度に基づく手法が存在するが、その精度は 5m 程度と十分な精度を出すことが難しい。

本研究では、2016 年に策定された IEEE802.11mc に準拠した Wi-Fi RTT を利用したドローンの屋内測位の実験環境構築とその基礎検討を行った。Wi-Fi RTT は専用パケットの往復時間から測距を行う方式であり、静止環境で 1-2m の精度と言われている。オープンソースドローンに搭載したマイコン端末から、位置が予め分かっている複数のアクセスポイントとの間を Wi-Fi RTT により測距し、4 か所以上の測距結果から自己位置の 3 次元座標推定を行うシステムを構築した。静止時、上下移動時、ホバリング動作時などドローンの動作を変えて測距結果、測位結果におよぼす影響を基礎実験にて明らかにした。

以上の成果を発展させ、測距結果から高精度な測位結果を得るための 3 次元座標推定手法の検討を進める予定である。

### 【研究成果の公表状況】

当該年度は公表なし

## ダクト内空気流れにおける水噴霧質の拡散と蒸発に関する研究 Study on Diffusion and Evaporation of Micro Mist Introduced in Duct Air Flow

研究代表者 長谷川 豊・名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究分担者 牛島 達夫・名古屋工業大学・工学研究科・准教授

池田 遥一・名古屋工業大学・工学研究科・博士前期課程 2 年

浅野 友美・名古屋工業大学・工学部・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

分散型小型電源の中で、環境負荷の少ないマイクロガスタービンが期待されている。しかしながら、マイクロガスタービンの総出力の 30~50%は圧縮機の圧縮仕事として使われており、発電効率の低さが問題となっている。本研究では、マイクロガスタービンの効率を改善するために、遠心圧縮機に水噴霧冷却法を適用し有用性を調べている。本研究の目的は、本冷却システムにおける問題点である水噴霧質の遍在の解消と冷却性能の改善である。

### 2. 研究内容と成果

本研究ではマイクロガスタービンの発電効率改善のために水噴霧冷却を用いている。現在用いている水噴霧質導入のためのダクトでは水噴霧質がダクト下部に遍在するため、冷却性能に関して空間的な偏りが生じている。そこでボルテックスジェネレータ (VG) や乱流格子を用いて乱流を強めたことによる影響を調査した。

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。ダクト下部に貯水し、ダクト底面から設置された 2 つの超音波振動子により 2 本の水柱が発生し、そこから水噴霧質が発生する。空気流れは送風機によりダクト内に流入させる。ダクト内の座標系は流れ方向に  $z$  軸、流れ方向に垂直な平面に  $xy$  平面を本紙で示す VG は底面となす角 30 度で 30 度傾けたものと、乱流格子は直径 2.5mm, 格子間隔 10mm である。実験には PIV を用いた移流速度場の測定や温度湿度の測定を  $z/H=3.71$  で行い、入口冷却による圧縮仕事を算出した。

Fig.2 に主流速度分布のコンター図と二次流れの速度ベクトルを示す。(a)は何もない場合、(b)は VG, (c)は乱流格子を付けた場合である。Fig. 3 には、(a)温度低下量と(b)絶対湿度増加量のグラフを示す。何もない場合には温度低下により下降流が生じる一方で、VG により強い上昇流が生じ、ダクト上部で温度低下量が増加している。また、乱流格子をつけることにより、ダクト幅中心に二次流れが生じることでダクト幅中心の温度低下量が増加する。一方でダクトの壁に近いところでは温度低下量が低下する。以上の結果により、圧縮仕事の低減率を算出した結果、流動抵抗や超音波振動子の影響を加味しても、とくに VG を設置した場合には+0.45%程度の効果が期待でき、内部冷却を考慮すればさらに圧縮仕事低減効果が期待される。

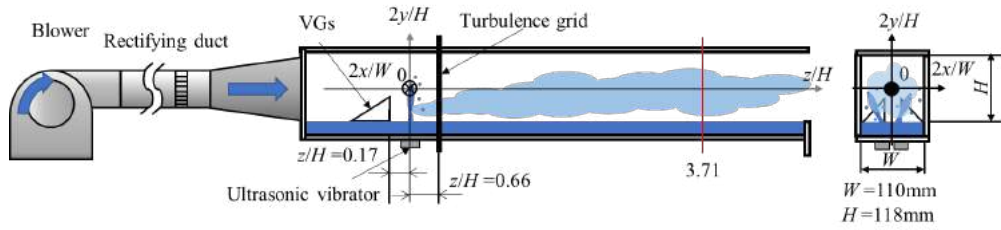
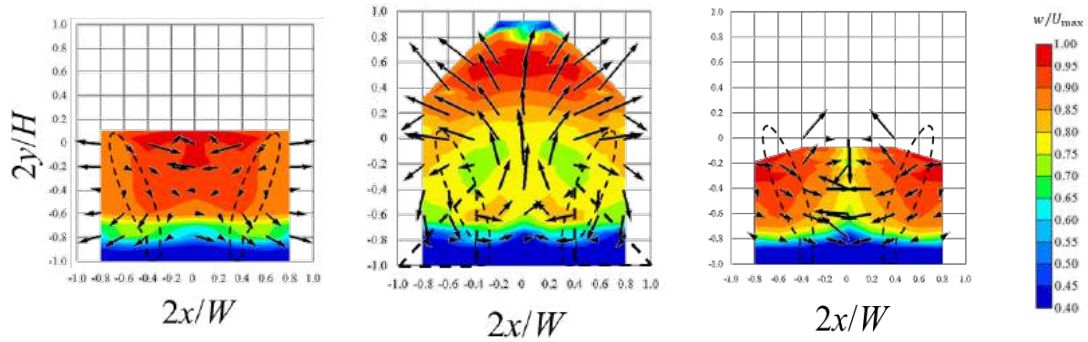
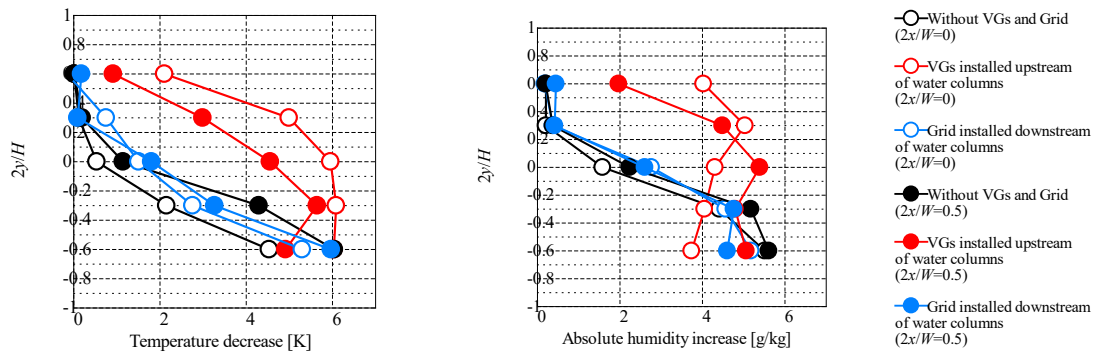


Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment with VGs and grid.



(a) Without VGs and grid (b) With VGs (c) With grid

Fig. 2 Comparison of contour plots for longitudinal velocity and secondary flow in cross section, between the results of with and without VGs or grid.



(a) Temperature decrease (b) Absolute humidity increase

Fig. 3 Temperature decrease and absolute humidity increase with or without VGs and Grid.

【研究成果の公表状況】

<原著論文> 該当なし

<国際・国内会議>

- 池田遥一, 長谷川豊, 牛島達夫, 小島義弘, 佐藤雄太, ダクト内二次流れが水噴霧冷却に及ぼす影響, 日本機械学会 2021 年度年次大会 (2021, 9.5~9.8)
- I. Ikeda, Y. Hasegawa, T. Ushijima, Y. Asano, Y. Kojima, Enhancement of water mist cooling in duct flow by using turbulence generator, International Conference on Materials and System for Sustainability 2021 (2021. 11.4~11.6, Nagoya Univ., Japan)

<産業財産権> 該当なし

## 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

Development of a biomass energy utility policy support tool by integrating spatial information

町村 尚・大阪大学・大学院工学研究科・准教授

Patcharawat Charoen-Amornkitt・Suranaree University of Technology・講師

Xiangyun Shi・大阪大学・大学院工学研究科・博士後期課程 3 年

林 希一郎・名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

### 1. 研究目的

バイオマスエネルギーの利用は脱炭素化に加え、地域資源の有効活用に寄与し導入拡大が望まれる一方で、資源・環境・社会の持続可能性を考慮した計画策定が重要である。本研究は資源賦存量、エネルギー需要、土地利用、環境的配慮要素などの空間的情報を統合し、多目的指標の計算とそれらのネクサスの可視化によって、バイオマスエネルギー利用施策の決定支援を可能とするツールを開発するとともに、その海外・将来予測へも適用可能性の評価を目的とした。

### 2. 研究内容と成果

ツールを開発する枠組みとして、生産系草本バイオマスプランテーションおよび森林バイオマスを対象とする 2 事例を対象とした。

ネピアグラスは熱帯生多年草で成長が極めて速く、東南アジアにおけるバイオマスエネルギー資源として有望である。タイ南部 Songkhla 湖流域（面積 816 千 ha）を対象地域とし、ネピアグラスプランテーションと嫌気性消化バイオガス発電プロジェクトを想定して、政策支援のための多規範評価フレームワークを提案した。利用放棄地 59 千 ha におけるネピアグラス栽培をケース設定し、現状ケースと比較した。また水質への影響評価のため、栽培管理として 0~500 tN/ha の 4 段階の窒素施肥量を設定した。タイにおけるネピアグラス栽培試験データによってチューニングした SWAT (Soil and Water Assessment Tool) モデルを使用し、バイオマス生産量、表面流出量、土砂流出負荷量、硝酸態窒素負荷量をシミュレーションした。対象流域における水文観測値を、モデルの最適化および妥当性検証に使用した。モデル出力より、社会経済指標として再生可能エネルギー供給量と農業収入を、環境指標として CO<sub>2</sub> 削減量、表面流出量、土砂流出負荷量、硝酸態窒素負荷量を求めた。

最適化したモデルは学習期間の降水量、河川流量、土砂流総量を  $R^2 > 0.71$  で再現し、また検証期間についても  $R^2 > 0.79$  で再現したため、十分な再現性を有すると判定した。現状と比較して、ネピアグラスプランテーション導入により表面流出量と土砂流出負荷量は減少した。施肥量 250 tN/ha 以上のケースでも硝酸態窒素負荷量は微増にとどまったが、これは施肥量の 90%以上が植物に吸収されたためである。図 1 に、社会経済的・

環境的指標の多規範評価結果を示す。硝酸態窒素指標を除く全指標で、栽培ケースは現状より改善され、多くの指標で施策導入の有効性が示された。栽培ケースでは施肥量が多いほど社会経済指標および CO<sub>2</sub> 指標は向上したが、硝酸態窒素指標はやや悪化するため、適切な施肥管理が望ましい。本成果は、査読付き論文誌および ICMaSS2021 で公表した。

森林バイオマス利用の評価については、様々な立地と管理の影響をシミュレーション可能な景観スケールのモデルが有効である。森林生態系モデル LANDIS-II を用い、バイオマス

生産と環境指標の評価フレームワークを構築した。森林モデルでは、林分の初期状態（樹種、林種、林齢等）の設定が重要である。衛星 SAR による高解像度 DSM (AW3D) および地理情報 (DEM、植生図) から、初期林分の空間分布を自動生成した。スウェーデンの森林をケースとしてシミュレーションを行い、異なる森林管理によるバイオマス生産、森林炭素蓄積、指標生物種である鳥類の生息地適正の変化をシミュレーションした。この成果は、国際会議で公表した。

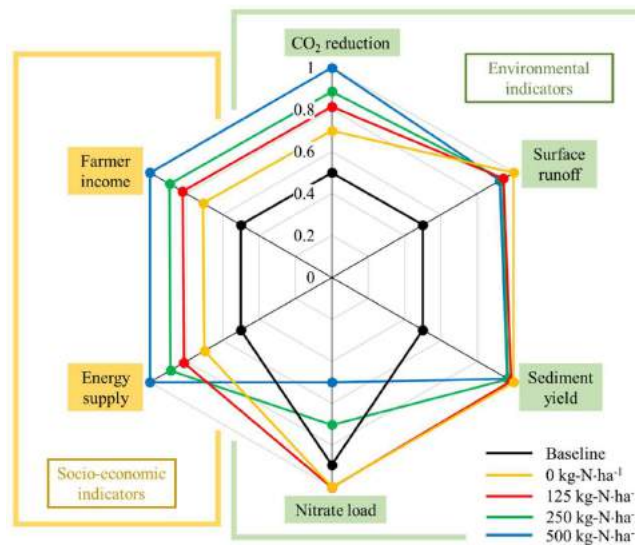


図 1 現状およびネピアグラス栽培による社会経済的・環境的指標の多規範評価 (Nantasaksiri et al., 2021)

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- K. Nantasaksiri, P. Charoen-amornkitt, T. Machimura, K. Hayashi: Multi-disciplinary assessment of Napier grass plantation on local energetic, environmental and socioeconomic industries: A watershed-scale study in Southern Thailand. Sustainability, 13, doi: 10.3390/su132413520, 2021.

### <国際・国内会議>

- K. Nantasaksiri, T. Machimura, P. Charoen-amornkitt, K. Hayashi: Modeling watershed scale impacts of Napier grass bioenergy crop cultivation on water resources and quality using swat model. ICMaSS2021, Nov. 2021, Nagoya, Japan.
- S. O. Bast, T. Machimura, A. Hof, K. Hayashi: A multidisciplinary assessment of forest management scenarios in Sweden under climate change using a landscape model. ISAM2022, Mar. 2022, online, 2022.

### <産業財産権>

- なし



## 細胞外電子伝達を利用した省エネルギー型微生物技術 に関する調査研究

Survey research on energy-saving microbial technology  
using extracellular electron transfer

吉田 奈央子・名古屋工業大学・工学専攻・准教授  
笠井 拓哉・未来材料・システム研究所・システム創成部門・助教  
片山 新太・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

細胞外電子伝達を利用した微生物技術は、有機物分解を行う微生物の呼吸反応から電子を取り出して発電ができるだけでなく、少量の電気エネルギーを微生物に供給して微生物による環境浄化や物質生産にも応用ができることが明らかになり、多様な省エネルギー型生物電気化学技術への発展が期待されている。そこで、生物電気化学システムの効率を大きく左右する微生物と電極のインターフェースに関する調査研究を行うことによって、省エネルギー型生物電気化学技術を下水処理（微生物発電）、汚染土壌地下水の浄化（脱ハロゲン反応）、さらには温暖化防止（二酸化炭素固定、空中窒素固定）への応用の道を拓くことを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

#### 微生物と電極のインターフェースに関する研究

細胞外電子伝達を利用する生物電気化学システムの効率は、微生物と電極とのインターフェースによって大きく左右される。本研究では、i) 有機物代謝により取り出した電子を電極へ供給できる発電微生物、ii) 電極から電子を受け取り生物還元反応に利用できる電気活性微生物、そして iii) 電子伝達物質を介することで電極との電子授受が可能となる微生物に関する最新知見について調査整理した。

#### i) 電極へ電子供給できる発電微生物

発電微生物には、*Geobacter* 属細菌や *Shewanella* 属細菌などの還元的金属還元細菌がよく知られ、土壌や底泥、下水処理での活性汚泥など環境中に広く存在することが報告されている。実際に、これらの土壌を微生物源とした生物電気化学システムによる発電が数多く報告されている。発電微生物による詳細な発電機構は *Geobacter sulfurreducens* や *Shewanella oneidensis* で研究されており、導電性タンパク質を含む細胞外電子伝達系を介して細胞内から細胞外の電極へ伝達することが明らかになっている。電子は異化代謝より取り出されているため、発電量は異化代謝系の活性に大きく左右されることが考えられる。発電時には、電極表面に発電微生物による均一で薄いバイオフィームが形成されるため、電極表面と微生物の接触面積が発電効率に大きく影響することが予想され

る。以上から、微生物発電の効率は、発電微生物の異化代謝系の活性だけでなく、電極の表面積と発電微生物の電極への付着性が重要であると考えられる。

#### ii) 電極から電子を受け取ることができる電気活性微生物

電気活性微生物は、電極から電子を直接受け取ることができる微生物と水素を介して電子を受け取ることができる微生物の2つに大きく分けられる。前者は、主に細胞外電子伝達系を持つ発電微生物が関与しており、電子は細胞外電子伝達系を介して電極から細胞内へ伝達される。一方で、後者は、電極表面で水の電気分解を起こし、発生した水素を電子源として利用することで電極から電子を受け取ることができる。水素を利用した電子伝達を行うため、細胞外電子伝達系の有無は関係なく水素の資化能を持つ多様な微生物が利用できるため、幅広い微生物反応への展開が期待される。しかし、前者の直接電子伝達と比較して、電極表面で水素を発生させるため、水素がガスとしてシステムから抜けてしまいクーロン効率を低下しやすいことが課題である。

#### iii) 電子伝達物質を介した電極-微生物間の電子授受

電子伝達物質を使用した生物電気化学システムについて、電子伝達物質のマグネタイトやグラフェン、カーボンナノチューブなどをシステム内で懸濁させた研究がよく行われ、電子伝達効率の上昇が報告されている。連続培養系を想定した研究も盛んに行われており、電子伝達物質がシステムから流れ出ないように、電極表面に固定した電極の開発も行われている。これらの電子伝達物質と微生物間での電子伝達機構の詳細は未だ不明であるが、この電子伝達に関与する微生物の特徴から細胞外電子伝達系を介した電子授受と考えられている。近年では、いかなる pH にも不溶な固体腐植物質を電子伝達物質として利用した生物電気化学システムが報告されている。興味深いことに、固体腐植物質を利用できる微生物には電気活性微生物だけでなく、ゲノム情報から細胞外電子伝達系を持たないとされる微生物も固体腐植物質を介して電子を受け取れる可能性が示唆されている。

以上から、電気ロスの少ない省エネルギー型生物電気化学技術の開発を行うためには、細胞外電子伝達系を介した直接電子伝達による電子供給が望まれる一方で、電気活性微生物の利用に限られるため、技術展開が限定的となることが懸念される。固体腐植物質のような電子伝達物質を介することで、細胞外電子伝達系の有無に縛られない多様な微生物種を用いた技術開発が期待される。

### 【研究成果の公表状況】

<投稿論文>

Masaki Asai, Naoko Yoshida, Toshiya Kusakabe, Mohamed Ismaeil, Takumi Nishiuchi, Arata Katayama (2022) Dehalococcoides mccartyi NIT01, a novel isolate, dechlorinates high concentrations of chloroethenes by expressing at least six different reductive dehalogenases, Environmental Research 207: 112150

Arata KATAYAMA, Takuya KASAI, Naoko YOSHIDA, Strategy of anaerobic bioremediation: design of artificial microbial community and bioelectrochemical system, the 41<sup>st</sup> International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2021), Tianjin, China, Hybrid (on site + on line), Nov. 08-11, 2021.