



2019年報

TREMS

Tsukuba Research Center for Energy Materials Science

Annual Report 2019

はじめに

TREMS センター長 神原貴樹

エネルギー物質科学研究センター (TREMS) は、数理物質系および筑波大学の研究力の強化を目的に、その前身である学際物質科学研究センター (TIMS) が数理物質融合科学センター (CiRfSE) 環境エネルギー材料研究拠点との融合により改組され、組織体制および人員も刷新された研究センターとして 2017 年 10 月 1 日に設立されました。

TREMS では、数理物質系における環境エネルギー材料分野 (変換、貯蔵、制御) に軸足を置いた研究力の強化に努め、「新しいエネルギーの価値の創造」を実践することをセンターの第一の目的としています。重点研究領域として「マテリアル分子設計部門」、「エネルギー物質部門」、「電気エネルギー制御部門」の 3 部門を設置し、未来のエネルギー創出の鍵となる材料やデバイスを創る学理・研究を推進します。また、萌芽研究グループとの交流を可能とする基礎融合リサーチグループを置くことで、数理物質系の強みである基礎研究力のさらなる強化を継承します。さらには、応用面への展開も重視し、基礎から出口まで一気通貫の研究を推進してエネルギーに関わる幅広い材料研究を展開できる仕組みの構築も図っています。つくばの地の利を活かした産学官連携による基礎研究の実用化、並びに海外の研究機関との連携強化を積極的に進めることで、大学の研究成果の社会還元を強力に推進するとともに、本学のプレゼンスの向上に貢献できる革新的な環境エネルギー材料を創製することを目指します。

2019 年度は、2017 年から配分されている機能強化促進費により更なる研究力強化が進み、特に若手教員から Nature Chem. や Nature Commun., Chem 等のインパクトの大きな学術雑誌に顕著な研究成果が複数発表されました。また、2018 年度末に締結されたドイツ Duisburg-Essen 大学との部局間協定に続く更なるグローバルコミュニティの構築を目指し、東南アジア諸国の著名な大学 (バンドン工科大学、マレーシア国民大学等) との国際シンポジウムを支援しました。これらの試みは、本学大学院の再編成に伴う数理物質科学研究群の新たな学位プログラム (国際マテリアルズイノベーション) の発足に繋がり、次世代の環境エネルギー分野を担う世界的な教育・研究拠点形成が開始されました。さらに、センター構成教員の多くが、TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」の代表もしくはメンバーとして参画し、つくば地区における「新しい知の創造と産業界への橋渡し」に繋がる産学連携共同研究に取り組んでいます。

このような活動を通じて、筑波大学の中期目標・中期計画にも謳われている「能動的産学連携活動」や「国際的な産学連携活動」を積極的に推進することで、TREMS はつくば地区におけるエネルギー物質科学の重要な拠点として社会に貢献すべく活動を行って参ります。

目次

はじめに	
1. 設置趣旨と沿革	1
1.1 設置の趣旨	1
1.2 沿革	2
1.3 歴代センター長	3
1.4 TREMS ロゴ	3
2. 組織	
2.1 構成員	4
2.2 委員会	5
2.3 学内委員会	5
2.4 組織図	6
2.5 部門	7
2.6 WEB	10
2.7 所在地	10
3. センター活動報告	
3.1 運営委員会等	11
3.2 セミナー、シンポジウム等開催記録	11
3.3 実績報告	16
3.4 TREMS が関わるその他の活動	21
4. 研究活動報告	
4.1 (1) マテリアル分子設計部門	23
(2) エネルギー物質部門	66
(3) 電気エネルギー制御部門	90
4.2 競争的資金獲得状況	120
4.3 共同研究	125
4.4 研究生等の受け入れ	132
4.5 受賞	133
4.6 学会活動・各種委員など	135
4.7 新聞報道・特記事項他	138

1.設置の趣旨と沿革

1.1 設置の趣旨

本センターの前身となる学際物質科学研究センター（TIMS）は白川英樹名誉教授のノーベル化学賞受賞を記念して2003年に設立されました。その理念は、工学と理学の枠を超えた融合による革新的な機能性物質群の創成ですが、2011年4月からはさらなる研究力強化を目的に、現代社会の喫緊の課題である環境エネルギー分野を研究領域のコアと定め、「物質創成」、「集積物性」、「ナノグリーン機能」の三つの研究コアを設置し、より視野の広い「グリーンイノベーション」「革新的な環境エネルギー材料の創製」をキャッチフレーズとして研究を推進することになりました。

さて2014年9月に、TIMSの中で特に社会的要請を考慮し、系内の高い研究力をもつ研究グループを抽出して、数理物質融合科学センター（CiRfSE）の中に「物質変換材料研究部門」と「エネルギー変換・貯蔵物質研究部門」の二つの部門からなる「環境エネルギー材料研究拠点」を立ち上げました。独創的な研究には集中とダイバーシティーの両方が不可欠ですが、ダイバーシティーを重視したTIMSと、集中を重視したCiRfSEの拠点はその両輪をなすもので、実際、TIMSとCiRfSEの有機的連携により行われた共同研究によって優れた基礎研究の成果が数多く得られました。しかしそうした基礎研究の独創的シーズを熟成し、社会に還元できる材料やデバイスを創製するには、さらに次の二つが不可欠となります。一つは、上述した強い研究力の高い研究グループと異分野との共同研究推進、もう一つは、基礎と応用をつなぐ学理の確立を可能とする人材の確保と体制です。これに加えてさらに、つくば地区の強みを活かすことのできる他の研究機関との連携強化、つまりTIAなどの特徴あるつくば地区の重点プロジェクトを活かした、有機的なつくば連携による研究成果、装置、人材の交流をより活発にすることができれば、飛躍的な研究力強化が期待されます。

以上のことを鑑み、TIMS、CiRfSEおよび数理の研究力の高い環境エネルギー分野の教員が一つの組織の構成員となることで、異分野融合、学内連携、つくば連携、オールジャパン連携、さらにはグローバル連携の拠点として研究交流を活性化し、筑波大学の当該分野での存在感を高めるために、TIMSを改組し、2017年10月に「エネルギー物質科学研究センター（TREMS）設立」の運びとなりました。

初年度の末にはドイツのCENIDEおよび台湾国立清華大学との合同シンポジウムを開催し、2年目となる2018年度には、デュースブルクエッセン大学 Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CeNIDE)と筑波大学数理物質系との部局間協定の締結に大きく貢献しました。その他にも幾つもの研究会や東南アジアとの国際シンポジウム(SACSEM)を行うなど、国内外の連携に向けてその活動を加速させています。

1.2 沿革

2000年	11月		「白川記念学際物質科学研究センター」(仮称)WGの発足
	12月		白川英樹博士ノーベル化学賞受賞
2001年	9月		「学際物質科学研究センター」WGの発足
2002年	11月		概算要求事項の申請
2003年	2月		学際物質科学研究センター設置準備委員会の発足
	4月	1日	学際物質科学研究センターのスタート(4研究コア)
	5月	19日	センター看板上掲式(共同研究棟A)
	6月	17日	スタートアップシンポジウム(つくば研究交流センター)
	11月	10・11日	開所式、記念講演会(筑波大学大学会館)
2004年	6月	15日	TIMS客員研究員として1名採用
	10月	1日	融合物質生命コアが加わり、5研究コアとなる。
2006年	4月		三大学連携融合事業「アトミックテクノロジー」の開始
	11月		筑波大プレ戦略イニシアティブ学際物質科学研究拠点に採択
	3月	25日	ネブラスカ大学バイオメディカルセンターとの部局間協定締結
	7月		学際物質科学研究拠点が戦略イニシアティブ(A)に昇格
2010年	3月	18日	TIMS客員研究員を1名採用
2011年	4月	1日	TIMS改組 新体制スタート(3分野9研究コア)
2012年	12月	1日	TIMS客員研究員として新たに5名採用
2013年	8月	1日	TIMS客員教員として、新たに10名の教授・准教授の採用
2014年	8月	~翌3月	共同研究棟A耐震工事により10部屋を同棟1階へ移転
	9月	1日	新発足の数理物質融合科学センター(CiRfSE)内に環境エネルギー分野の2部門を設置し、TIMS教員が担当
2015年	12月	4日	若手准教授3名がTIMS協力教員としてメンバーに加入
2016年	4月		共同研究棟A 1階のTIMS実験室がVBL棟の1階・2階・3階に移転
	9月		客員教員2名を新たに採用
2017年	10月	1日	学際物質科学研究センターと数理物質融合科学センター環境エネルギー材料拠点との融合により、エネルギー物質科学研究センター(TREMS)が設立 3部門27名、基礎融合リサーチグループ11名
2018年	4月	1日	基礎融合リサーチグループに9名が新たに採用
	7月	1日	客員教員2名が新たに採用
	10月	16日	客員教員1名が新たに採用
	1月	1日	エネルギー物質部門に1名を新たに採用
2019年			基礎融合リサーチグループに1名を新たに採用
	5月	1日	客員教員1名が新たに採用
	2月	1日	客員教員1名が新たに採用
2020年	6月	1日	客員教員1名が新たに採用

1.3 歴代センター長

TIMS

2003 年 4 月～2006 年 1 月	赤木和夫	(物質工学系)
2006 年 2 月～2010 年 3 月	大塚洋一	(物理学専攻)
2010 年 4 月～2013 年 3 月	鍋島達弥	(物質創成先端科学専攻)
2013 年 4 月～2015 年 3 月	中村潤児	(物質工学域)
2015 年 4 月～2017 年 9 月	鍋島達弥	(化学域)

TREMS

2017 年 10 月～2019 年 3 月	鍋島達弥	(化学域)
2019 年 4 月～	神原貴樹	(物質工学域)

1.4 TREMS ロゴマーク



2.組織

2.1 構成員

センター長	神原貴樹	教授	(数理物質系、物質工学域)
副センター長	西堀英治	教授	(数理物質系、物理学域)
マテリアル分子設計部門			
	中村潤児	教授	(数理物質系、物質工学域、部門長)
	神原貴樹	教授	(数理物質系、物質工学域)
	鍋島達弥	教授	(数理物質系、化学域)
	山本泰彦	教授	(数理物質系、化学域)
	山本洋平	教授	(数理物質系、物質工学域)
	桑原純平	准教授	(数理物質系、物質工学域)
	近藤剛弘	准教授	(数理物質系、物質工学域)
	辻村清也	准教授	(数理物質系、物質工学域)
	中村貴志	助教	(数理物質系、化学域)
エネルギー物質部門			
	守友浩	教授	(数理物質系、物理学域、部門長)
	西堀英治	教授	(数理物質系、物理学域)
	岡田晋	教授	(数理物質系、物理学域)
	都倉康弘	教授	(数理物質系、物理学域)
	初貝安弘	教授	(数理物質系、物理学域)
	柳原英人	教授	(数理物質系、理工工学域)
	羽田真毅	准教授	(数理物質系、理工工学域)
	笠井秀隆	助教	(数理物質系、物理学域)
	小林航	助教	(数理物質系、物理学域)
	丹羽秀治	助教	(数理物質系、物理学域)
電気エネルギー制御部門			
	上殿明良	教授	(数理物質系、理工工学域、部門長)
	岩室憲幸	教授	(数理物質系、理工工学域)
	佐々木正洋	教授	(数理物質系、理工工学域)
	磯部高範	准教授	(数理物質系、理工工学域)
	梅田享英	准教授	(数理物質系、理工工学域)
	櫻井岳暁	准教授	(数理物質系、理工工学域)
	蓮沼隆	准教授	(数理物質系、理工工学域)
	奥村宏典	助教	(数理物質系、理工工学域)
基礎融合リサーチグループ			
	伊藤良一	准教授	(数理物質系、理工工学域)
	神田晶申	教授	(数理物質系、物理学域)
	末益崇	教授	(数理物質系、理工工学域)
	都甲薫	准教授	(数理物質系、理工工学域)
	丸本一弘	准教授	(数理物質系、物質工学域)
	重田育照	教授	(数理物質系、物理学域)
	松岡亮太	助教	(数理物質系、化学域)
	所裕子	教授	(数理物質系、物質工学域)
	藤谷忠博	教授	(数理物質系、物質工学域)
	崔準哲	准教授	(数理物質系、物質工学域)

	加納英明	准教授	(数理物質系、物理工学域)
	藤岡淳	准教授	(数理物質系、物質工学域)
	武安光太郎	助教	(数理物質系、物質工学域)
	山岸洋	助教	(数理物質系、物質工学域)
	矢野裕司	准教授	(数理物質系、物理工学域)
	Traore Aboulaye	助教	(数理物質系、物理工学域)
	小島隆彦	教授	(数理物質系、化学域)
	石橋孝章	教授	(数理物質系、化学域)
	千葉湧介	助教	(数理物質系、化学域)
	田中真伸	教授	(数理物質系、物理工学域)
	ISLAM Ashrafal	教授	(数理物質系、物理学域)
客員教員	中島昭	助教	(数理物質系、物理工学域)
	雨宮健太	客員教授	(高エネルギー加速器研究機構)
	荒川裕則	客員教授	(東京理科大学 名誉教授)
	大島武	客員教授	(量子科学技術研究開発機構)
	小笠原寛人	客員教授	(SLAC 国立加速器研究所)
	坂田修身	客員教授	(物質・材料研究機構)
	竹口雅樹	客員教授	(物質・材料研究機構)
	筒井智嗣	客員教授	(高輝度光科学研究センター)
	松尾豊	客員教授	(University of Science and Technology of China 名古屋大学)
	森利之	客員教授	(物質・材料研究機構)
	安田弘之	客員教授	(産業技術総合研究所)
	韓礼元	客員教授	(上海交通大学)
	大島永康	客員教授	(産業技術総合研究所)
客員研究員	大谷実	客員准教授	(産業技術総合研究所)
	新井正男		(物質・材料研究機構)
	則包恭央		(産業技術総合研究所)
事務職員	太田啓一		(主任)
	森本愛		(事務補佐員)

2.2 委員会

TREMS 運営委員会

神原貴樹	(センター長、TREMS)	西堀英治	(副センター長、TREMS)
中村潤児	(部門長、TREMS)	守友浩	(部門長、TREMS)
上殿明良	(部門長、TREMS)	佐々木正洋	(融合研究企画室長、TREMS)
鍋島達弥	(TREMS)		

TREMS 運営協議会

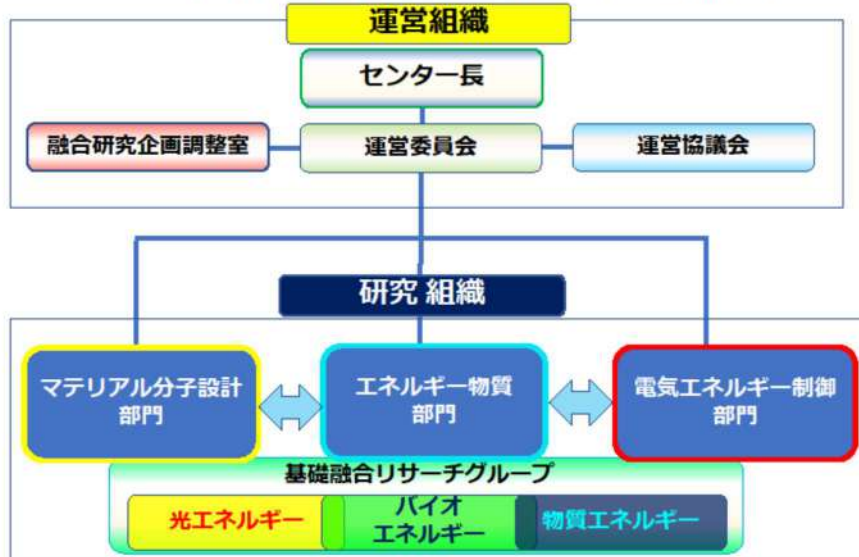
神原貴樹	(センター長、TREMS)	西堀英治	(副センター長、TREMS)
中村潤児	(部門長、TREMS)	守友浩	(部門長、TREMS)
上殿明良	(部門長、TREMS)	齋藤一弥	(数理物質系長)
佐藤一彦	(産業技術総合研究所)	高田和典	(物質・材料研究機構)
佐々木正洋	(融合研究企画室長、TREMS)	鍋島達弥	(TREMS)

2.3 学内委員等

サブネットワーク管理委員会	委員長	神原貴樹
環境安全管理室	廃棄物管理責任者	鍋島達弥

2.4 組織図

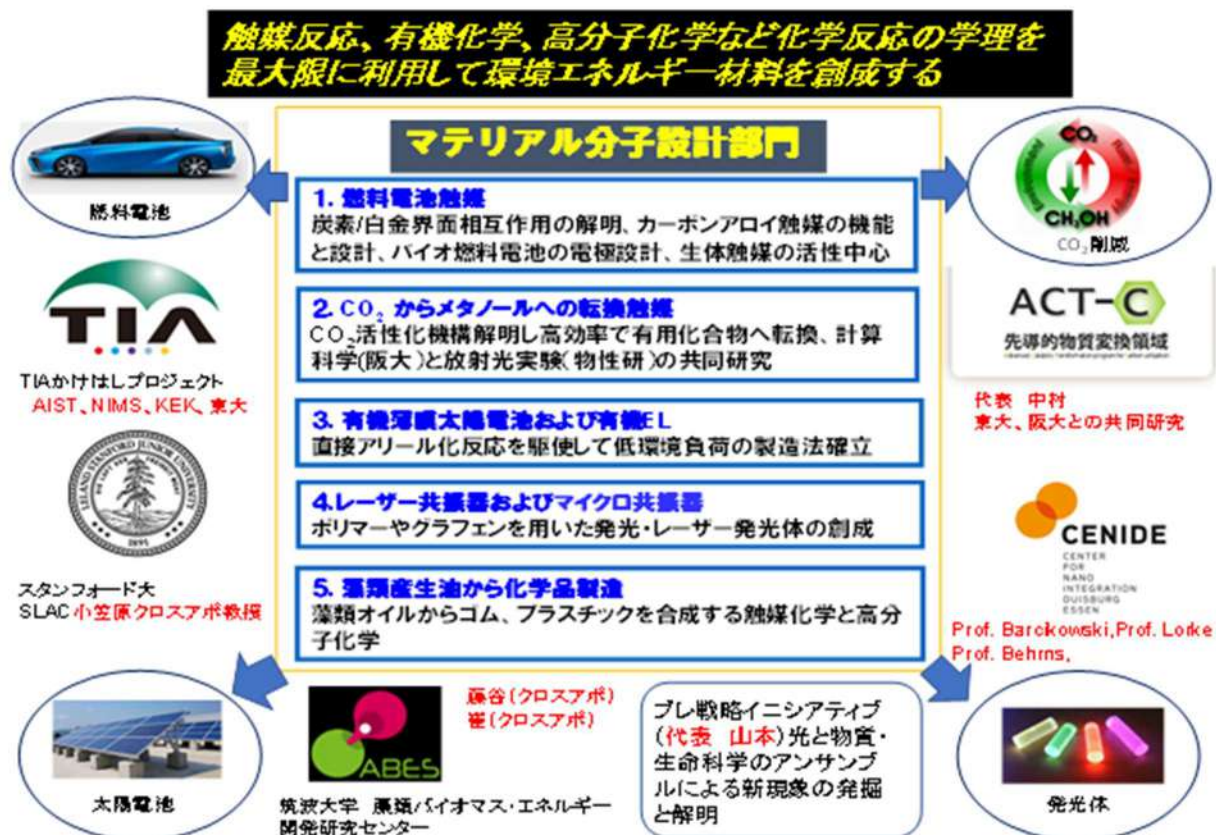
エネルギー物質科学研究センターの組織



2.5 部門

マテリアル分子設計部門

マテリアル分子設計部門では、レアメタルの白金に代わる燃料電池炭素触媒、CO₂のメタノールへの触媒的転換、高分子半導体として機能する共役高分子材料の簡便な合成手法の開発、新規な設計指針に基づく光機能をもつ分子群の合成、 π 共役有機分子マイクロ結晶共振器からのレーザー発振、ヘムと四重鎖 DNA の複合体が示す酸化触媒機構の解明、生体分子の電極触媒、ホウ化水素シートの生成に関する研究で成果を挙げ、Nature Chemistry, Nature Communications, Chem, JACS, ACS Catalysis, などの学術誌に論文が掲載された。また、2016 年度に SCIENCE 誌に発表した窒素ドープカーボン触媒の活性点に関する論文は引用件数が 1700 回を超えた。本論文の焦点となったピリジニック窒素に関する研究は世界的に活発となり、研究の波及効果が極めて大きい。科研費獲得も順調であり、基盤 A 2 件、科研基盤 B 5 件、新学術 2 件、若手 3 件、挑戦的萌芽 1 件のほか、JSPS 二国間交流事業共同研究に 1 件採択されている。受賞として、レーザー学会奨励賞、筑波大学 Best Faculty Member があった。TIA かけはしプロジェクト「白金フリー燃料電池カーボン触媒イノベーション」、「最先端光材料・光テクノロジー国際研究拠点形成に向けた TIA 連携」を進めており、コンソーシアムおよび株式会社プリウエイズ（代表取締役）を設立した。国際共同研究が活発に進められており、Simon Fraser 大学、韓国高麗大学、Indiana University、Grenoble Alpes 大学、Aix-Marseille 大学、Bordeaux 大学、Queensland 大学、University College London、Universidad Autónoma de Madrid、Strasbourg 大学、Malaga 大学、Heidelberg 大学、国立清華大学、Duisburg-Essen 大学、Leibniz 光学研究所と共同研究を行った。



エネルギー物質部門

本部門の使命は、(1) エネルギーサイエンスの推進と (2) エネルギーイノベーションの実現の二つを言う。エネルギーサイエンスとは、エネルギー現象（光電気変換、熱電池変換、物質電気変換、蓄電、等）を電子論的・微視的に解明することであり、そのためには、典型物質または理想物質に着目し、基盤研究のための材料開発・デバイス開発、放射光 X 線やナノプローブを駆使した先端計測、第一原理計算による物性予測、等を組み合わせる必要がある。我々は、エネルギーイノベーションの実現を実現するにはエネルギー現象を根源的に理解する必要があると考えている。根源的な理解の上には、高機能材料開発の指針だけでなく、異分野融合による新デバイスの提案が可能になり、実際に本部門では、二次電池と熱電変換を融合した熱発電セルを提案し、その実現を目指している。

エネルギー物質部門

1. 物質、計測、計算を融合したエネルギー・マテリアル・サイエンス(EMS)の発信
2. EMSに根差したエネルギー・イノベーションの実現

他の部門との協力関係

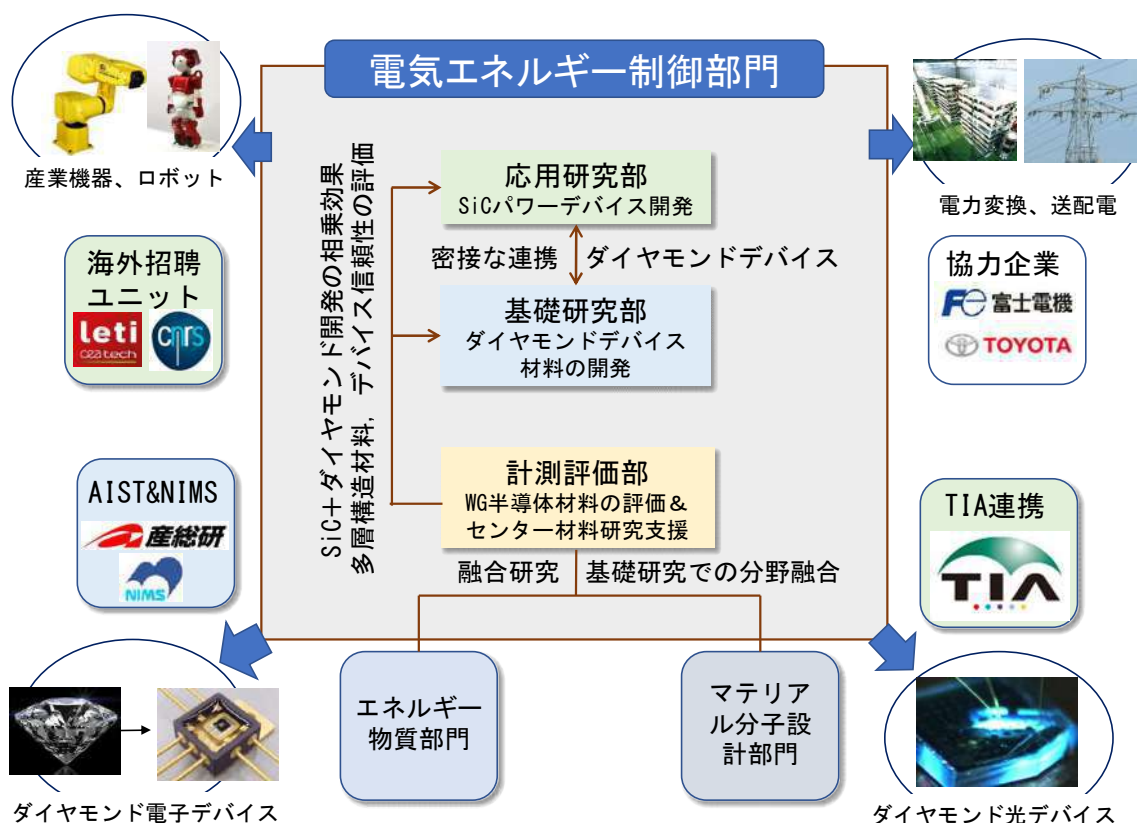
1. EMS手法の分子物質、半導体物質への転用
2. 強関連物質と分子物質、半導体物質を融合したエネルギー・イノベーションの実現

 雨宮	構成員 守友 浩、小林 航、丹羽秀治(物質開発 → デバイス提案・試作) 西堀英治、笠井秀隆(新規計測手法 → 性能の起源解明) 岡田 晋(計算物質開発 → 性能予測)	 Di-Jing
	学内連携 初貝安弘(層状物質計算) 神田晶申(層状物質デバイス) 丸本一弘(太陽電池)、櫻井岳暁(太陽電池) 柳原英人(磁性材料)、小島 隆(人工光合成)	
 神山	 竹口、三石、坂田 梅沢、韓、Islam	 Iversen
 重田	 山本、周、大谷	 大石
		 EMC UMR6508 Pralong

電気エネルギー部門

「変換」、「貯蔵」したエネルギーを社会に活かすためには電気エネルギーを経る必要があるが、その過程を担うのがパワーエレクトロニクスである。電気エネルギー制御においては、エネルギーを制御する際の損失をできるだけ少なくすべきであり、実際、これがシステム全体の効率を決める要素となることも多い。一方、エネルギーの有効利用は、使用材料の物性値だけで制限されるわけではなく、それを使うシステムとのマッチング、例えばその材料を用いたデバイス構造やシステム構成等にも依存する。パワーエレクトロニクスの研究は社会インフラを担う重要な技術であるが、従来からシリコンがパワーエレクトロニクス材料として使用されてきた。近年は、炭化シリコン(SiC)を用いたデバイ

スが使用されるようになってきたが、SiC と SiC デバイスに関連した材料については、まだ十分な伸びしろがあり、その性能向上が期待されている。電気エネルギー制御部門では、SiC と SiC デバイス関連材料を、材料基礎からシステムまで見据えた俯瞰的な立場から研究する。加えて、究極のパワーエレクトロニクス材料と言われるダイヤモンドの研究にいち早く着手し、パワーエレクトロニクスへの応用だけでなく、量子情報デバイスや高機能センサーとしてのダイヤモンドの利用についても基礎から応用までをカバーし研究を行う。



基礎融合リサーチグループ

「光エネルギー」「バイオエネルギー」「マテリアルエネルギー」の三つの大きな分野に関わる基礎研究を行うアクティブな研究者からなるリサーチグループを意味し、グループ内の融合・共同研究を推し進めるだけでなく、3つの主要部門とも連携することで、単独の研究者では発想できない観点からの新しい研究の萌芽を創出することを目的としている。これにより、研究ピークとダイバーシティーによる独創的研究の推進に寄与する。できるだけ若手研究者をメンバーに加え、将来の新しい部門の設立も視野に入れて活動し、センターはこれを支援している。また上述の三つの主要部門とのメンバーの入れ替えも適宜行うなど、柔軟な組織として運用する。

2.6 WEB

TREMS <http://www.trems.tsukuba.ac.jp/>

2.7 所在地

センター固有の建物は未整備のため、以下の共同利用スペースを借用して活動している。

総合研究棟 B 201 (センター事務室)、222、223、224、225、226、1225、1226、1227

共同研究棟 D 103、104-1、104-2、201-1、201-2、202-1、202-2、301-1、302-1、302-2、303-1、303-2、304



総合研究棟 B



共同研究棟 D



学内地図



3.センター活動報告

3.1 運営委員会等

エネルギー物質科学研究センター運営委員会

原則として、毎月1回運営委員会を開催し、TREMSの運営全般に関して緊密な意見交換を行い、センター活動の活性化を図っている。2019年度は、4/11(木)、5/16(木)、6/27(木)、7/31(水)、9/30(月)、11/15(金)、12/16(月)、1/22(水)、3/2(月)の計9回開催した。

3.2 TREMS セミナー、シンポジウム 等開催記録

TREMS セミナー・講演会

- 2019/04/26 物質科学セミナー(共催): 笠嶋(炭谷)めぐみ(農業・食品産業技術総合研究機構)「GMOカイコ作出技術とその応用について」
吉岡太陽(農業・食品産業技術総合研究機構)「シルクの構造、物性の素晴らしさとその制御の難しさ」
会場: 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人: 山本洋平
- 2019/05/27 物質科学セミナー(共催): Mr.Sven Reichenberger, University of Duisburg-Essen (Prof. Stephan Barcikowski グループのメンバー) 1. 「Pulsed laser post processing of transition metal oxides for defect-engineering and catalysis research applications」 Ms.Anna Rosa Ziefuss, University of Duisburg-Essen (Prof. Stephan Barcikowski グループのメンバー)
会場: 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人: 山本洋平
- 2019/06/19 筑波大学物性セミナー: Mr.Jyon-Hao Chen(東京大学物性研究所(研究員 押川研究室))「Model of spin liquids with Abelian and non-Abelian topological phases」(共催)
会場: 筑波大学 自然系学系 D棟 3F301
世話人: 吉田恒也、初貝安弘
- 2019/07/30 生物無機化学セミナー(共催): 樋口恒彦(名古屋市立大学大学院 薬学研究科 教授)「シトクロム P450の精密化学モデル: 初期のデザインから最新の展開まで」
会場: 筑波大学 自然系学系 B棟 601
世話人: 山本泰彦
- 2019/08/08 物性論セミナー(共催): 青木秀夫(東京大学大学院理学系研究科/産業技術総合研究所 招聘研究員 教授)「平坦バンドモデルにおける超伝導およびトポロジカル系の設計」
会場: 筑波大学 自然系学系 B棟 6F602
世話人: 初貝安弘
- 2019/08/08 物理工学域セミナー(共催): 大島永康(産業技術総合研究所 分析計測標準研究部門 X線・陽電子計測研究グループ長)「陽電子マイクロビームを用いる超微細欠

- 陥の評価技術」
会場： 筑波大学 総合研究 B 棟 3F800
世話人： 上殿明良
- 2019/08/27 超分子化学講演会（共催）： 鹿又宣弘（早稲田大学 先進理工学部 教授）「熱力学平衡による面不斉・中心不斉の立体制御と有機合成」
会場： 筑波大学 総合研究 B 棟 1F0108
世話人： 鍋島達弥
- 2019/09/18 物性論セミナー（共催）： 奥川亮（東北大学 AIMR 助教）“Chiral-symmetry protected second-order topological phases”
会場： 筑波大学 自然系学系 D 棟 3F301
世話人： 吉田恒也、初貝安弘
- 2019/10/21 TREMS セミナー（共催）： Prof. Rainer Haag（ベルリン自由大学 教授）“Multivalent Nanosystems and Supramolecular Dendritic Architectures”会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平
- 2019/10/31 UTTAC セミナー（共催）： Andrew Klump 氏 (North Carolina State University) “Passivation and Compensation of Mg-doping in GaN and AlGaN”
会場： 筑波大学 共同研究 C 棟 39307
世話人： 上殿明良
- 2019/11/13 2019 年度第 1 回 物質科学・学術融合セミナー（協賛）： 長崎幸夫（筑波大学 数理物質系物質工学 教授）「高分子組織化に立脚した新しい医薬設計」
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 後藤博正、近藤剛弘
- 2019/11/18 物質科学セミナー（共催）： 小野田佳（北海道大学 電子科学研究所 光電子ナノ材料分野、AGC 株式会社 材料融合研究所 無機材料部 主幹研究員）「高温高压処理を用いたシリカガラスの超低損失化」
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平
- 2019/11/29 物質科学セミナー（共催）： Prof. Stefan Jurga (NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland) “Copolymers with long-range domain order: structure and dynamics”
会場： 筑波大学 3F600
世話人： 山本洋平
- 2019/12/02 物質科学セミナー（共催）： 細野暢彦（東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻/工学系研究科 応用化学専攻 (兼任) 講師 (文部科学省 卓越研究員・東京大学卓越研究員)) 「動的な多孔性錯体材料の設計と応用」
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平
- 2019/12/06 2019 年度第 2 回 物質科学・学術融合セミナー（協賛）： 辻本学（筑波大学数理

- 物質系物質工学 助教)「高温超伝導体固有ジョセフソン接合系の物質科学-超伝導コヒーレントテラヘルツ量子光源の創成 -」
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 後藤博正、近藤剛弘
- 2019/12/11 物性論セミナー (共催)： 川口喬吾 (理化学研究所 教授)「細胞集団運動とトポロジー」 “Collective cell dynamics and topology”
会場： 筑波大学 自然系学系 B 棟 1F118
世話人： 初貝安弘
- 2019/12/17 物質科学セミナー (共催)： Dr. David Portehault (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)) , “Geo - inspiration to extend the library of functional inorganic nanoparticles”
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 近藤剛弘
- 2019/12/18 物性論セミナー (共催)：大塚雄一 (理化学研究所 計算科学研究センター 研究員) “QMC study of quantum criticality in 2D interacting Dirac fermions” 「強相関ディラック電子系における量子相転移の数値的研究」
会場： 筑波大学 自然系学系 B 棟 118 大教室
- 2019/12/26 物性論セミナー (共催)： 宮崎州正 (名古屋大学理学研究科 物質理学専攻物理 R 研究室 教授)「アクティブマターのガラス的なスローダイナミクスと異常な構造揺らぎ」
会場： 筑波大学 自然系学系 B 棟 602
世話人： 都倉康弘
- 2020/02/07 物質科学セミナー (共催)： Dr. Stéphane Campidelli (CEA-Saclay, Université Paris-Saclay, FRANCE) “Synthesis and properties of graphene related materials: Graphene oxide and Graphene nanoparticles”
会場： 筑波大学 総合研究 B 棟 1F0107
世話人： 辻村清也
- 2020/02/28-29 The international workshop BE/BC2020F 共催
会場： 筑波大学東京キャンパス文京校舎
世話人： 初貝安弘

シンポジウム・ワークショップ

- 2019/04/22-23 Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials 2019 (SACSEM3rd) (共催)
会場： マレーシア国民大学 科学技術部 BSD2, Level3 講演者： Prof.Dr.Junji Nakamura, Prof.Dr.Takashi Suemasu, Prof.Dr.Seiji Mitani, Prof.Dr.Yohei Yamamoto, Prof.Dr.Yoshihiko Takano(Univ. of Tsukuba)
- 2019/07/12 TREMS 研究交流会 (主催)
会場： 筑波大学 共同利用棟 A201 室
高田十志和 (東京工業大学・特任教授 (日本ゴム協会会長)) 「分子トポロジーを

鍵とする新しい刺激応答高分子」

青木裕之 (J-PARC センター 物質・生命科学ディビジョン 研究副主幹) 「量子ビームによって明らかにする高分子鎖の形態と運動」

羽田真毅 (エネルギー物質部門・物理工学域・准教授) 「極短パルス電子線を用いた物質の構造ダイナミクス研究の展開 ～超高速構造ダイナミクス計測で何が分かるか?～」

藤岡淳 (基礎融合リサーチグループ・物質工学域・准教授) 「強相関トポロジカル半金属の物質開発と熱電機能性」

世話人： 神原貴樹

2019/08/19-20 Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials 2019 (SACSEM4th)

(共催) 「材料研究に関する学生ポスター発表会」

会場： 筑波大学 総合研究棟 B 0110 公開講義室、0112 講義

Prof.Edwan Kardena(Inst. Teknologi Bandung)

Prof.Azizan Ahmad(Univ. Kebangsaan Malaysia)

Prof. Brian Yulianto(Inst.Teknologi Bandung)

Prof. Md. Akhtaruzzaman(Univ. Kebangsaan Malaysia)

Hasinah Binti Mohamed Rafiq(Univ.Kebangsaan Malaysia)

Dennis Kwaria(Inst. Teknologi Bandung)

Anis Syafiq Rosman(Univ. Malaysia Perlis)

Riska Rachmantyo(Inst.Teknologi Bandung)

Benjamin Neoh(Univ.Kebangsaan Malaysia)

Azhar Isti Hanifah(Inst.Teknologi Bandung)

Prof. Veinardi Suendo(Inst. Teknologi Bandung)

Dr. Khairulazhar Jumbri(Univ. Teknologi PETRONAS)

Prof. Rahmat Hidayat(Inst. Teknologi Bandung)

Dr.Muhammad Mahyiddin Ramli(Univ. Malaysia Perlis)

Prof. Susumu Okada, Osamu Oki, XU Zhihao, Tomohito

Nakayama, Hamidou Tangara, Prof. Hiroshi Yamagishi, Prof. Hiroko Tokoro, Prof. Osamu

Takeuchi, Prof. Hideto Yanagihara, Prof. Junji Nakamura, Prof.

Yohei Yamamoto, Prof. Hideo Kigoshi(Univ. of Tsukuba)

世話人： 中村潤児

2019/08/27-29 第7回 TIA ナノグリーン・サマースクール (共催)

会場： 筑波大学 総合研究棟 B

雨宮健太 (KEK)、筒井智嗣 (JASRI)、則包恭央 (AIST)、森利之 (NIMS)、荒川裕則 (東京理科大学)、安田弘之 (AIST)、竹口雅樹 (NIMS)

世話人： 山本洋平、辻村清也、藤岡淳

2019/11/04-05 2019 Joint Symposium on Nanomaterials for Energy Applications (共催) 会場： University of Duisburg-Essen (UDE), NETZ, Room 2.42 Carl-Benz-Str. 199, 47057 Duisburg, Germany

Takaki Kanbara(TREMS, Tsukuba) “Direct arylation polycondensation: Facile access to semiconducting polymers”

Yohei Yamamoto(TREMS,Tsukuba) “Self-Assembled Organic Semiconductor Microlasers and Microarrays”

Tilmar Kümmell(CENIDE) “Scalable optoelectronic devices based on 2D semiconductors”

Nicolas Wöhrle(CENIDE) “Single-source, One-step Plasma Synthesis of Carbon Nanowall Hybrid Materials”

Oleg Prymak (CENIDE) “Temperature-induced transformation in CuO/MgO and CuO/ZnO precatalysts studied by in situ XRD and TEM”

Niels Benson (CENIDE) “Trap Evaluation in MAPI thin films for photovoltaic applications”

Yutaka Moritomo (TREMS, Tsukuba) “Tertiary battery as energy-harvesting device”

Roland Schmechel (CENIDE) “Thermoelectrics with bipolar charge carriers: A proof of concept with pnjunctions”

Masahiro Sasaki (TREMS, Tsukuba) “Unusual Features of Field Electron Emission from Carbon Nanomaterials”

Takahiro Kondo (TREMS,Tsukuba) “ Hydrogenated Borophene Sheets: Synthesis, Characterization, and Application”

Sven Reichenberger (CENIDE) “Pulsed laser post processing of transition metal oxides for catalysis research applications”

Kotaro Takeyasu (TREMS,Tsukuba) “Catalysts for CO₂ conversion to ethanol and its mechanistic aspects”

Malte Behrens (CENIDE) “Cobalt-iron catalysts for oxidation reactions”

Sven Anke (Ruhr-University Bochum) “Unsupported Cobalt-based Spinel Nanoparticles Applied in 2-Propanol Gas-Phase Oxidation”

Soma Salomon (CENIDE) “Element-specific measurements on mixed-oxide catalysts”

Junji Nakamura (TREMS,Tsukuba) “Mechanism of oxygen reduction reaction on N-doped carbon catalysts”

Baris Alkan (CENIDE, UDE) “Synthesis parameters, material characterization details of spray-flame made LaCo_{1-x}FexO₃ perovskites”

Eiji Nishibori (TREMS,Tsukuba) “In-situ SR diffraction study of hydrothermal nano-particle synthesis”

Tatsuya Nabeshima (TREMS,Tsukuba) “Creation of Unique Structures and Functions by Utilizing Coordination Bonds”

Masaki Hada (TREMS,Tsukuba) “Ultrafast structural dynamics for energy materials”

Frank Meyer zu Heringdorf (CENIDE) “Nonlinear Electron Emission from Strong Surface Plasmon Polaritons”

3.3 エネルギー物質科学研究センター実績報告

エネルギー物質科学研究センター (TREMS) は、エネルギー物質科学に係わる研究を推進するとともに、グローバルな視野と競争力を持つ若手研究者の育成、及びつくば地区の研究拠点となるべく活動を行っており、基礎的な研究成果の社会還元や国際研究協力にも努めている。2019年度は、6月にTREMS 研究交流会を開催し、学内外の最新の研究トピックスの紹介・意見交換を行い、学内外における連携・共同研究を促進する活動に努めた。(3月に予定されたTREMS 成果報告会は、新型コロナウイルス感染拡大対策のため延期となった。) 海外の研究機関とのジョイントシンポジウムも積極的に開催し、国際的な連携強化の推進を図った。総計としては、シンポジウム・ワークショップの主催・共催が5回、セミナー・講習会は(共催含む)21回となった。さらに、教育的な観点から継続しているナノグリーン・サマースクールも例年通りに開催し、TREMS 教員・客員教員が講義及びポスター発表等の指導を行い、ナノグリーン分野の若手研究者の育成を推進した。その他、多くの外部資金の獲得や受賞、国内外の学会での発表、国際一流誌における多数の論文発表など、2019年度も本センターの活動は極めて順調であり、筑波大学のプレゼンスの向上に少なからず貢献することができた。

SACSEM 3th (South Asia Collaborative Symposium on Energy Materials)

マレーシア国民大学において、4月22日および23日の2日間にわたって、エネルギーマテリアルに関する合同シンポジウムを行った。筑波大学からは5名の教員が参加して、研究発表、討論および情報交換を行った。さらに、太陽電池、触媒および燃料電池に関する研究所をそれぞれ訪問して、研究者と交流し、研究状況に関する情報を得た。

日時：2019年4月22日(月)～23日(火)

会場：マレーシア国民大学 科学技術部 BSD2, Level3

○講演者：

中村潤児(筑波大学 数理物質系 教授)

末益崇(筑波大学 数理物質系 教授)

三谷誠司(筑波大学 数理物質系 教授)

山本洋平(筑波大学 数理物質系 教授)

高野義彦(筑波大学 数理物質系 教授)



TREMS 研究交流会

2019年7月12日(金)に、筑波大学 共同利用棟 A201 において、TREMS の 2019 年度研究交流会を開催した。学外からは、高田十志和教授(東京工業大学)と青木裕之博士(J-PARC 研究副主幹)を招き、それぞれ刺激応答性高分子の設計と機能発現、量子ビームによる高分子解析技術に関する招待講演を行った。筑波大学からは、羽田真毅准教授と藤岡淳准教授が講演を行い、それぞれの最近の研究トピックスを紹介した。いずれの講演でも活発な討論がなされた。



日時：2019年7月12日(金) 13:30~17:00
会場：筑波大学 共同利用棟 A201 室
懇親会：本部棟1階レストラン 17:30~19:30
：会費：4,000円

研究交流会参加人数：53名

内訳：一般：25名

学生：28名

懇親会参加人数：17名



○講演者

高田十志和(東京工業大学・特任教授 日本ゴム協会会長)

青木裕之(J-PARC センター物質・生命科学ディビジョン 研究副主幹)

羽田真毅(エネルギー物質部門・物理工学域 准教授)

藤岡淳(基礎融合リサーチグループ・物質工学域 准教授)



浙江大学一行来訪 ～TREMS 施設見学・意見交換～

中国浙江大学並びに杭州市の地方政府関係者 20 名が来訪され、ベントン・キャロライン・ファーン副学長（国際担当）を表敬訪問された。今回の訪問は、物質科学・ナノサイエンス分野の交流の可能性を模索することが目的であり、総合研究棟 B 棟にて TREMS の組織紹介と施設・研究室見学を実施した。今回の来訪により浙江大学と本学の交流推進が期待される。



日時：2019 年 7 月 16 日（火）10:00～11:30

会場：総合研究棟 B 棟 310 他

出席者：20 名

世話人：神原貴樹、中村潤児

SACSEM 4th (South Asia Collaborative Symposium on Energy Materials)

マレーシア・インドネシアから教授・学生合わせて 14 名招聘し、エネルギー材料に関わる共同シンポジウムを開催した。

日時：2019 年 8 月 19 日～21 日

会場：筑波大学総合研究棟 B110 教室

日程：8 月 19 日～20 日 シンポジウム

8 月 21 日ラボツアー（NIMS）

参加人数：54 名

招聘者：14 名（教員 8 名・学生 6 名）

マレーシア国民大学（Universiti Kebangsaan Malaysia, UKM）：教員 2 名、学生 2 名

ペルリース大学（Universiti Malaysia Perlis, UNIMAP）：教員 1 名、学生 1 名

ペトロナス工科大学（Universiti Teknologi PETRONAS, UTP）：教員 1 名

バンドゥン工科大学（Institut Teknologi Bandung, ITB）：教員 4 名、学生 3 名



○日本講演者：9 名（教授 5 名・学生 4 名）

来場学生・関係者：31 名

参加大学：筑波大学、マレーシア国民大学、ペルリース大学、ペトロナス工科大学、バンドゥン工科大学

第7回 TIA ナノグリーン・サマースクール

2019年8月27日から29日の日程で環境・エネルギー分野のイノベーション、いわゆるグリーンイノベーションに貢献する人材を育成するための教育プログラムとして第7回 TIA ナノグリーン・サマースクールを開催した。対象はナノグリーン分野の研究に興味を持つ大学院生で、計13名の申し込みがありました。筑波大学以外の大学院からの参加者4名も含まれています。本サマースクールのプログラムは、ナノグリーンに関連する基礎から先端研究を含んだ講義によって構成されています。TREMS 客員7名（KEK、JASRI、AIST（2名）、NIMS（2名）、東京理科大学）が講義を担当し、太陽電池、光デバイス、先端計測、放射光による分析などについての講義を行いました。また、ポスター発表、レポート課題もあり、発表者間でも活発な討論が行われ、最終日の講義終了後には、受講生に修了証書が11名に授与され有意義な教育プログラムとなりました。今後、つくば地区以外の学生に旅費等をサポートすることで、研究交流の場を提供していきたいと思います。最後に、将来、受講者が社会に出て活躍し、本スクールの経験が活かされればと思います。

日時：2019年8月27日（火）～29日（木）
主催：筑波大学大学院数理工学科学研究科
：エネルギー物質科学研究センター
会場：筑波大学総合研究棟B
参加者：13名



内訳：筑波大学院生 9名
外部大学院生 4名
修了授与者 11名

表彰者：ポスター、レポート奨励賞：3名
世話人：山本洋平、辻村清也、藤岡淳

○カリキュラム内容

27日：X線吸収分光、熱電変換、施設見学（物質・材料研究機構）

28日：光デバイス、燃料電池、太陽電池、ナノグリーンポスターセッション・懇親会

29日：触媒、先端計測

雨宮健太（KEK、筑波大学客員教授）

筒井智嗣（JASRI、筑波大学客員教授）

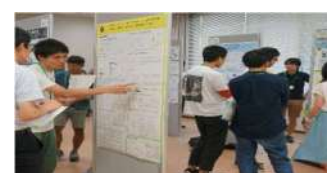
則包恭央（AIST、筑波大学客員研究員）

荒川裕則（東京理科大学、筑波大学客員教授）

安田弘之（AIST、筑波大学客員教授）

竹口雅樹（NIMS、筑波大学客員教授）

森利之（NIMS、筑波大学客員教授）



2019 Joint Symposium “Nanomaterials for Energy Applications”

2019年11月4日(月)～5日(火)に、ドイツのDuisburg-Essen大学 Center for Nanointegration (CeNIDE) とのジョイントシンポジウムをドイツ Duisburg-Essen 大学にて開催した。このジョイントシンポジウムは CeNIDE と 2014 年より適宜継続して開催している国際シンポジウムであり、ドイツで開催されるのは3回目である。TREMS と CeNIDE は、このジョイントシンポジウムを契機に既にくつきの国際共同研究を立ち上げて顕著な成果を残している。さらに若手研究者や大学院生の相互派遣も進めている。これらの研究交流は、2019年のCeNIDEと本学数理物質系における部局間協定の締結にも繋がっている。今回は、筑波大学からは教員10名、大学院生1名が参加し、それぞれ講演、ポスター発表を行った。ドイツからはDuisburg-Essen大学の他にRuhr-University Bochumの参加もあり計12件の講演がなされた。シンポジウムでは研究者・学生が積極的な研究交流を行い、新たな共同研究の息吹きを感じ取ることができた。また今後も継続してグローバルなネットワークの構築を進めることとした。



日時：2019年11月4日(月)～5日(火)

主催：デュースブルク・エッセン大学(ドイツ)

共催：筑波大学エネルギー物質科学研究センター(TREMS)

会場：デュースブルク・エッセン大学

○講演者

神原貴樹(筑波大学 数理物質系 教授)

山本洋平(筑波大学 数理物質系 教授)

守友浩(筑波大学 数理物質系 教授)

佐々木正洋(筑波大学 数理物質系 教授)

近藤剛弘(筑波大学 数理物質系 准教授)

武安光太郎(筑波大学 数理物質系 助教)

中村潤児(筑波大学 数理物質系 教授)

西堀英治(筑波大学 数理物質系 教授)

鍋島達弥(筑波大学 数理物質系 教授)

羽田真毅(筑波大学 数理物質系 准教授)

3.4 TREMS が関わるその他の活動

- 2019 年度プレ戦略イニシアティブ「光と物質・生命科学のアンサンブルによる新現象の発掘と解明」（拠点代表者：山本洋平） 継続
新しい光技術の開発とそれらを用いた物質科学・生命科学研究への展開に対する期待が高まっており、また、物質・生命科学研究を行う上で最先端光計測技術の利用は必要不可欠となっている。本拠点では、最先端光技術を駆使して新しい物質科学・生命科学研究を展開し、未知なる現象の発掘と新原理の解明に向けた研究を推進する。また、さらなる光計測技術の開発を進め、世界オンリーワンの光物質科学研究拠点の形成を目指す。
- 2019 年度プレ戦略イニシアティブ「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」（拠点代表者：守友浩）継続
次世代物質・デバイス戦略開発拠点では、技術革新の源である機能物質を戦略的に開発することを目的とする。特に、(1)既存デバイスの飛躍的な高性能化、(2)新しい原理に基づくデバイスの創出、(3)新しい機能を示す生体物質等の開発を目指す。
- 2019 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：最先端光材料・光テクノロジー国際拠点に向けた TIA 連携（研究代表者：山本洋平）継続
光化学研究国際コンソーシアムの形成に向けた調査研究を実施する。筑波大学のソフト光機能材料研究と NIMS・AIST による光物性評価・デバイスの構築、さらに企業や海外の研究機関との連携研究を推進し、産官学によるソフト光材料・光テクノロジー研究拠点形成に向けた活動を推進する。
- 2019 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：三次電池の実現に向けた材料開発（研究代表者：守友浩）
二次電池技術を転用した新しいタイプの発電変換素子（熱発電セル）を提案する。このセルでは二次電池の正極と負極に熱起電力の符号の異なるレドックス物質を配置する。このセルは温度変化を電力に変換するため、モバイル発電等、様々な用途で活用できる。本デバイス実現に向けて、巨大熱発電起電力を示すレドックス材料の開発を行う。
- 2019 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：白金フリー燃料電池カーボン触媒イノベーション（研究代表者：中村潤児）継続
燃料電池自動車の本格普及には高価な白金を使用しない触媒開発が必須である。本計画では、白金フリーカーボン触媒の基礎研究から産業化まで繋ぐ国内初の大規模研究拠点の設立を目指す。申請代表者の基礎研究成果を発展させ、さらに実用化へ結びつけるために、TIA の 5 研究機関を含む組織が協同して、戦略構築、産業界との交流、情報収集、探索実験、ワークショップ開催および大型プロジェクト申請を行う。
- 2019 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：ダイヤモンド電子デバイス実用化のための調査研究：企業参画の加速（上殿明良 研究代表者：山崎聡（AIST））継続

ダイヤモンド半導体は、絶縁破壊電界や熱伝導率などの素晴らしい特性を持ち、加えて、他の半導体にはないユニークな物性を持っている。この特性を使い、他半導体を凌駕する特性の電気デバイスを作製するため、共同研究体制を構築する。

- 2019年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：硼・窒化物の高圧構造物性と関連物質の機能性材料創製のための調査研究（近藤剛弘 研究代表者：遊佐斉（NIMS））継続
窒化物や硼化物における特徴溢れる物性や優れた化学安定性は、先進テクノロジーを支える様々な機能性材料開発に活かされている。その高圧構造の追究は硬質切削工具材料開発に直接結びつき、化合物半導体や二次元物質等、機能性材料探索にも関連が深い。本研究では、新規構造物性を含めた調査研究を展開している。
- 2019年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：高性能発電材料の創成と量子ビーム解析（西堀英治 研究代表者：神山崇（KEK））継続
高効率の熱電材料の創生には、基礎となる結晶構造、電気伝導率を向上させるための電子状態、熱伝導度を低下させるための格子ダイナミクス、の3つの理解と制御が鍵である。量子ビームを用いた微視的な物性評価を結びつけることにより、熱電材料基礎研究の推進力を高めスピード化を目指す。
- 2019年度筑波大学・ドイツ学術交流会（DAAD）パートナーシップ・プログラム：グリーンテクノロジーのための日本-ドイツ共同研究 -太陽電池、パワーデバイス及び低消費電力デバイスの研究（上殿明良）
本取り組みは、筑波大学と DAAD との共同イニシアティブで、DAAD および筑波大学が共同で出資提供を行うプログラムであり、個人およびグループの人的交流のための資金提供を通じて筑波大学とドイツの高等教育機関との長期的な協力関係の促進を目的としている。上殿が9月3-8日 ミュンヘン工科大学、10月14-20日 ボーフム大学、ハレ大学、櫻井が10月7-15日 バレ大学を訪問し、ミュンヘン工科大学およびマルティン・ルター大学の研究者と共同で陽電子消滅を用いた物性評価を実施し、成果を上げた。
- 筑波大学海外教育研究ユニット招致プログラム：オーフス大学材料結晶学センター研究室（西堀英治）
スーパーグローバル大学創成支援の一環として海外の世界トップレベルの大学、研究所機関の外国人研究者を Principal Investigator(PI)および副 PI として招致し、本学内に世界トップレベルの教育機関拠点を実現することにより国際共同研究の強化、国際共著論文の増加、海外の大学または研究機関との教育および研究の連携強化等を図ることを目的としている。
- マレーシア国民大学およびバンドン工科大学を訪問し（中村潤児、山本洋平）、ワークショップ参加、TREMS の紹介、研究者間の交流を活発に行った。

4. 研究活動報告

4.1

(1) マテリアル分子設計部門

教員：

中村潤児（数理物質系・物質工学域・教授）
神原貴樹（数理物質系・物質工学域・教授）
鍋島達弥（数理物質系・化学域・教授）
山本泰彦（数理物質系・化学域・教授）
山本洋平（数理物質系・物質工学域・教授）
近藤剛弘（数理物質系・物質工学域・准教授）
辻村清也（数理物質系・物質工学域・准教授）
桑原純平（数理物質系・物質工学域・准教授）
武安光太郎（数理物質系・物質工学域・助教）
中村貴志（数理物質系・化学域・助教）
松岡亮太（数理物質系・化学域・助教）
千葉湧介（数理物質系・化学域・助教）
山岸洋（数理物質系・物質工学域・助教）

講師：

百武篤也（数理物質系・化学域・講師）

研究員：

全家美（研究員）
Santosh K.Singh（研究員）
Paul Bappi（研究員）
Amandeep Jindal（博士研究員）
松山英治（技術職員）
伊藤伸一（客員研究員）

大学院生：

Qiagedeer Airong（数理物質科学研究科 D3）
小野瀬悠佑（数理物質科学研究科・D1）
大木理（数理物質科学研究科・D1）
Hendra（数理物質科学研究科・D1）
Wey Heah Yih（数理物質科学研究科・D1）
Shuai Zhao（数理物質科学研究科・D1）
今林拓海（数理物質科学研究科・M2）
木村和哉（数理物質科学研究科・M2）
古川萌子（数理物質科学研究科・M2）
大井香穂（数理物質科学研究科・M2）
田中智恵（数理物質科学研究科・M2）

蛭田剛基（数理物質科学研究科・M2）
佐藤亮太（数理物質科学研究科・M2）
周宗揚（数理物質科学研究科・M2）
陳熹（数理物質科学研究科・M2）
郭舒揚（数理物質科学研究科・M2）
青木孝介（数理物質研究科・M2）
石原拓磨（数理物質研究科・M2）
川島拓馬（数理物質研究科・M2）
住吉昭信（数理物質研究科・M2）
両角拓磨（数理物質研究科・M2）
矢島未希（数理物質研究科・M2）
米村颯太（数理物質研究科・M2）
馮瑞雲（数理物質研究科・M2）
荒木はるか（数理物質研究科・M2）
内山真見（数理物質研究科・M2）
北山雄介（数理物質科学研究科・M2）
内藤潤（数理物質科学研究科・M2）
中山亜実（数理物質科学研究科・M2）
秋光上歩（数理物質科学研究科・M2）
石引涼太（数理物質科学研究科・M2）
田中俊也（数理物質科学研究科・M2）
久保一史（数理物質科学研究科・M1）
齋藤竜一（数理物質科学研究科・M1）
澤樹保隆（数理物質科学研究科・M1）
菅亮人（数理物質科学研究科・M1）
大野茜（数理物質科学研究科・M1）
藤平右京（数理物質科学研究科・M1）
遠藤諒介（数理物質科学研究科・M1）
伊藤優里（数理物質科学研究科・M1）
高橋優介（数理物質科学研究科・M1）
陳俊暉（数理物質科学研究科・M1）
金哲輝（数理物質研究科・M1）
芹澤航平（数理物質研究科・M1）
田原航太（数理物質研究科・M1）
藤井広輝（数理物質研究科・M1）
増本正輝（数理物質研究科・M1）
矢野周平（数理物質研究科・M1）
荒川和基（数理物質研究科・M1）
菅原綾（数理物質研究科・M1）
杉田達郎（数理物質研究科・M1）
岩井航平（数理物質科学研究科・M1）
後藤大河（数理物質科学研究科・M1）
引田悠介（数理物質科学研究科・M1）
原川翔太（数理物質科学研究科・M1）

中川勇人 (数理物質科学研究科・M1)

Antoine Ronco (数理物質科学研究科・M1)

Yue Gong (数理物質科学研究科・M1)

岩森涼太 (応用理工学類・B4)

高本章寛 (応用理工学類・B4)

村上寛樹 (応用理工学類・B4)

山本祥恵 (応用理工学類・B4)

中村潤児、武安光太郎

＜研究成果＞

今年度は燃料電池触媒の窒素ドーピンググラフェン高活性化に向けて、反応過程で吸着するカウンターアニオンの除去が極めて重要になることを明らかにした。また局所電気化学反応を利用した CO₂ のエタノール転換反応のモデル反応器を作製し、反応の駆動を確認した。さらに複雑な電気化学的触媒システムとしてのミトコンドリアについて、そのエナジェティクスに関する研究を開始した。

【 1 】今年度はまず、窒素を含んだ芳香族分子からなる分子状モデル触媒と、窒素ドーピンググラフェン触媒を用い、硫酸水溶液中での酸素還元反応前後での ex-situ XPS 測定およびオペランド顕微ラマン分光測定を行った。まず分子状モデル触媒の XPS 測定では、反応開始前にはピリジン型窒素にプロトンが吸着してピリジニウムが形成していることが観測された。電位を印加していくと、0.6-0.4 V vs RHE 付近で、窒素の電子状態がピリジニウムから変化し、低バインディングエネルギー側にピークが出現した。DFT 計算との比較から、ピリジニウムが還元されて NH⁻ になっている可能性が高いと考えている。硫酸水溶液中ではピリジニウムにはカウンターアニオンとして硫酸水素イオンが吸着していると考えられ、これは XPS の S 2p ピークおよび窒素ドーピンググラフェン触媒の顕微ラマン分光測定による結果から確かめられた。以上をまとめると、硫酸中ではピリジン型窒素はピリジニウムとして存在しており、カウンターアニオンとして硫酸水素イオンが吸着している。電位を印加していくと、カウンターアニオンが外れながらピリジニウムが還元され、反応が進行するという描像が得られた。分子状モデル触媒の酸性中での酸素還元反応の立ち上がり電圧は 0.3-0.4 V vs RHE 程度で、PtC 触媒のおよその立ち上がり電圧 1 V vs RHE と比較すると極めて低い。アルカリ性水溶液中では、カウンターアニオンは OH⁻ で、硫酸水素イオンなどと比較して小さく、反応障害を起こしにくい。実際に分子状モデル触媒の活性を、アルカリ性水溶液中で測定したところ、立ち上

がり電圧は 0.8 V vs RHE 付近まで大きく上昇した。つまり、これは、モデル分子触媒の活性向上には、カウンターアニオンの除去が効果的であるという指針までを示すことができた。

【 2 】化石資源の燃焼によって排出されるだけであった CO₂ を化学変換し、利用しやすいメタノールを生成するプロセスは、エネルギー・環境の両問題に同時に貢献する。このため、世界的に大規模な予算が投入され、研究プロジェクトが進行し始めている。既存の諸研究では、熱反応か溶液中で電位を印加した電気化学反応によって CO₂ 転換が成されてきたが、本研究では腐食反応に見られる局所的な自発的電気化学反応に注目した。この自発的化学反应を利用することで、極めて高いエネルギー効率で CO₂ 転換が進行する革新的な反応システムの構築を目指した。

実際に構築した反応システムを図に示す。まず、触媒となる Pd 粉および Cu 粉を還元法によって合成し、炭素ガス拡散層に塗布した。これを触媒電極とし、ナフィオン膜を挟んだものを高圧対応の電流端子と接続して H₂O を導入した反応セル内に設置した。このセル内に参照気体 (H₂) および反応気体 (CO₂ 25%、H₂ 75%) を圧力を変化させながら導入した。参照気体導入時には、優位な反応電流が検出されなかったのに対し、反応気体導入時には気体導入圧力と相関のある反応電流が検出された。また反応後のセル内の H₂O をガスクロマトグラフィーに導入したところ、エタノールおよびメタノールが検出された。これは、自発的な電気化学反応によって室温でアルコールが生成したことを意味している。今後はより高効率でアルコールを生成する触媒のペアを探索するとともに、反応システムの内部抵抗を減少させ、反応システム全体の反応効率を上げる。さらに、分光法を組み合わせることで反応機構を解明し、触媒調整法にフィードバックを行う予定である。

本研究では室温で CO₂ からアルコール類が選択的に合成するシステムを構築することに

成功した。反応機構の解明を合わせ、本システムのコンセプトを広く発信していくことにより、一般の気相反応の設計コンセプトに対してもブレークスルーがもたらされることが期待される。



図1 CO₂-エタノール転換のモデル反応器

【3】ミトコンドリア内では、酸素還元反応等の電気化学反応が起こり、そのときに生じるエネルギーを使いながらADPからATPが合成される。これらの仕組みを反応モデルとしてシミュレーションすることで、反応基質の量を変えたときのATPの合成効率や活性酸素の生成効率を理解することができる。既存のシミュレーション研究では、基質量に対するミトコンドリアの反応を再現することに重きが置かれ、反応システムにおけるエネルギー分配や反応分岐の仕組みには焦点が当てられてこなかった。本研究では、こうしたミトコンドリア反応システムの”機構”を明らかにすることでその高いエネルギー効率の由来や反応分岐の仕組みを理解することを目指す。

そのために本研究ではミトコンドリアを電気化学的な反応回路とみなすアプローチをとった(図2)。系全体の定常状態を仮定しており、解析的にパラメータを算出することができる。また、呼吸鎖を中心とした反応系では、電気化学的なレート方程式(バトラー・

ボルマーの式)を頭わに考え、各活性点における局所的な電極電位を評価する。本モデルによって、基質の一つであるリン酸の濃度を変えた際のNADHの濃度変化、酸素の消費量変化、膜電位の変化などの実験結果を再現できることが分かった。また、ミトコンドリアにおけるATP合成と熱発生へのエネルギー分配を解析したところ、36%および64%であることが見積もられた。これは既知のATP合成のエネルギー効率と半定量的に一致している。今後実験的な観測と合わせて、ミトコンドリアにおける熱発生およびその利用メカニズムに迫る。

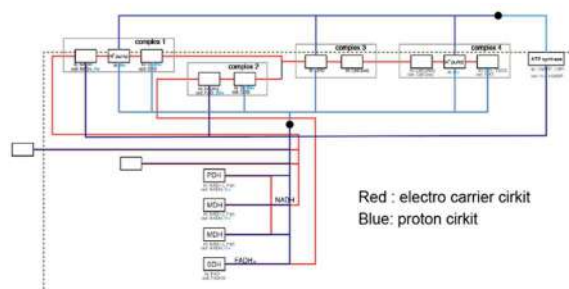


図2 ミトコンドリア呼吸鎖反応のモデル回路図

<論文>

1. Jiamei Quan, Fahdzi Muttaqien, Takahiro Kondo, Taijun Kozarashi, Tomoyasu Mogi, Takumi Imabayashi, Yuji Hamamoto, Kouji Inagaki, Ikutaro Hamada, Yoshitada Morikawa, Junji Nakamura, “Vibration-driven reaction of CO₂ on Cu surfaces via Eley-Rideal-type mechanism”, *Nature Chemistry*, **11**, 722-729 (2019).
2. Asahi Fujino, Shin-ichi Ito, Taiga Goto, Ryota Ishibiki, Junko N. Kondo, Tadahiro Fujitani, Junji Nakamura, Hideo Hosono, Takahiro Kondo, “Hydrogenated Borophene Shows Catalytic Activity as Solid Acid”, *ACS Omega*, **4** (9), 14100-14104 (2019).

<著書>

1. 武安光太郎, 中村潤児 触媒学会 “触媒年鑑: 触媒技術の動向と展望 2020” (分担, 2020 407)

<総説・解説>

1. 近藤剛弘、全家美、中村潤児、気体の分子振動で駆動する化学反応—省エネルギープロセスによるCO₂からのCH₃OH合成を目指して—、化学同人、**75**, 27-32 (2020).
2. K. Takeyasu, J. Nakamura, “Local structure and activity of nitrogen-doped carbon”, *TANSO* **290**, 204-210 (2019)
3. S. K. Singh, K. Takeyasu, J. Nakamura “Active Site and Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis on Nitrogen-Doped Carbon Materials”, *Advanced Materials* **31**, 1804297 (2019).

<学会発表>

国際会議

1. Takahiro KONDO, A. Fujino, R. Ishibiki, S. Ito, J. N. Kondo, T. Fujitani, J. Nakamura, H. Hosono, “Hydrogen boride sheet shows catalytic activity as solid acid” *8th European Conference on Boron chemistry*, National School of Chemistry Montpellier, France, 2019.6.26 (oral)
2. R. Ishibiki, I. Matsuda, A. Fujino, S. Ito, M. Miyauchi, J. Nakamura, H. Hosono, T. Kondo, “Thermal and chemical stabilities of hydrogen boride sheet” *8th European Conference on Boron chemistry*, National School of Chemistry Montpellier, France, 2019.6.26 (oral)
3. A. Fujino, R. Ishibiki, S. Ito, J. N. Kondo, T. Fujitani, J. Nakamura, H. Hosono, T. Kondo, “A new solid acid catalyst of hydrogen boride sheets” *The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics*, Tsukuba International Congress Center, Japan, 2019.7.9 (poster)
4. Ryota Ishibiki, Iwao Matsuda, Shin-ichi Ito, Junji Nakamura, Hideo Hosono, Takahiro Kondo, “Thermal Stability of Two-dimensional Hydrogen Boride Sheets” *The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics*, Tsukuba International Congress Center, Japan, 2019.7.9 (poster)
5. Junji Nakamura, “Conversion of CO₂ to Methanol on CuZn Catalysts” *International Congress on Pure & Applied Chemistry Yangon (ICPAC Yangon) 2019*, Rose Garden Hotel, Myanmar, 2019.8.7 (Invited)

6. Kotaro Takeyasu, “Effective local structure and reaction mechanisms for bottom-up designed metal-free ORR catalyst” *International Congress on Pure & Applied Chemistry Yangon (ICPAC Yangon) 2019*, Rose Garden Hotel, Myanmar, 2019.8.7 (Invited).
7. Junji Nakamura, “Vibrationally energy-driven reactions of CO₂ on Cu surfaces” *258th ACS National Meeting & Exposition*, San Diego Convention Center, USA, 2019.8.26
8. Junji Nakamura, “Mechanism of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-doped Carbon Catalysts” *AVS 66th International Symposium & Exhibition*, Greater Columbus Convention Center, USA, 2019.10.24 (oral)
9. Kotaro Takeyasu, B. Paul, R. Saito, J. Nakamura, “Catalysts for CO₂ conversion to ethanol and its mechanistic aspects” Joint Symposium on Nanomaterials for Energy Applications, University of Duisburg-Essen, Germany, 2019.11.4
10. Takumi IMABAYASHI, Jiamei QUAN, Taijun KOZARASHI, Tomoyasu MOGI, Takahiro KONDO, Junji NAKAMURA, “Vibration-driven reaction of CO₂ on Cu surfaces” *Materials Research Meeting 2019 Materials Innovation for Sustainable Development Goals (MRM2019)*, Yokohama Symposia, Japan, 2019.12.11 (oral)
11. Takahiro KONDO, Asahi FUJINO, Shin-ichi ITO, Taiga GOTO, Ryota ISHIBIKI, Junko N KONDO, Tadahiro FUJITANI, Junji NAKAMURA, Hideo HOSONO, “Hydrogenated Borophene Shows Catalytic Activity as Solid Acid” *Materials Research Meeting 2019 Materials Innovation for Sustainable Development Goals (MRM2019)*, Yokohama Symposia, Japan, 2019.12.13 (poster)

国内会議

1. 中村潤児 「モデル触媒をつくって活性点を探る」第59回オーロラセミナー、くりやま温泉 ホテルパラダイスヒルズ(北海道)、2019.7.22(招待講演)
2. 武安光太郎 「Recent improvement of N-doped graphene catalysts for oxygen reduction reaction by hydrophobization」、ポスト「京」重点課題5第2回若手勉強会(愛知)、2019.8.29(招待講演)
3. 武安光太郎, Bappi Paul, 齋藤竜一, 中村潤児 「CO₂

- の水素化によるエタノール生成機構」日本物理学会 2019 年秋季大会 (物性)、岐阜大学 (岐阜)、2019.9.10 (口頭発表)
4. 引田悠介, 秋光上歩, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児「ピリジン型窒素ドーパカーボンモデル触媒での酸素還元反応素過程」第 124 回触媒討論会、長崎大学文教キャンパス (長崎)、2019.9.18 (口頭発表)
 5. 古川萌子, SINGH, Santosh, 武安光太郎, 森利之, 中村潤児「親水性・疎水性制御による窒素ドーパグラフェン触媒の高性能化」第 124 回触媒討論会、長崎大学文教キャンパス (長崎)、2019.9.18 (口頭発表)
 6. 武安光太郎, SINGH, Santosh, 下山雄人, 古川萌子, 中村潤児「窒素ドーパカーボン触媒の構造制御による酸素還元反応律速段階の変化」第 124 回触媒討論会、長崎大学文教キャンパス (長崎)、2019.9.18 (口頭発表)
 7. 菅亮人, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児, 藤谷忠博「Cu/ZnO 系触媒における CO₂ 水素化によるメタノール合成の反応メカニズム」第 124 回触媒討論会、長崎大学文教キャンパス (長崎)、2019.9.18 (口頭発表)
 8. 澤樹保隆, 今林拓海, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児「Cu (111) 表面でのフォルメート水素化反応メカニズム」第 124 回触媒討論会、長崎大学文教キャンパス (長崎)、2019.9.18 (口頭発表)
 9. 久保一史, SINGH, Santosh, 古川萌子, 武安光太郎, 中村潤児「窒素ドーパグラフェン触媒での酸素還元反応素過程」第 124 回触媒討論会、長崎大学文教キャンパス (長崎)、2019.9.18 (口頭発表)
 10. 中村潤児「表面科学的手法によるモデル触媒の活性点および反応機構の解明」第 124 回触媒討論会、長崎大学文教キャンパス (長崎)、2019.9.19 (触媒学会 学会賞学術部門 受賞講演)
 11. 秋光上歩, 引田悠介, 渋谷陸, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児「窒素ドーパカーボンモデル電極触媒における酸素還元反応メカニズム」第 124 回触媒討論会、長崎大学文教キャンパス (長崎)、2019.9.19 (ポスター)
 12. 木村和哉, 白石一真, 中村潤児, 藤谷忠博「藻類産生油スクアレンの接触分解によるイソプレレン製造」第 124 回触媒討論会、長崎大学文教キャンパス (長崎)、2019.9.19 (ポスター)
 13. 齋藤竜一, Bappi, Paul, 武安光太郎, 藤谷忠博, 中村潤児「CO₂ 水素化によるエタノール合成」第 124 回触媒討論会、長崎大学文教キャンパス (長崎)、2019.9.19 (ポスター)
 14. 金成翔, 武安光太郎, 中村潤児「フラビン酵素の酸素還元反応活性及び反応選択性における pH の効果」2019 年日本表面真空学会学術講演会、つくば国際会議場 (茨城)、2019.10.29 (ポスター)
 15. 秋光上歩, 引田悠介, 渋谷陸, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児「窒素ドーパカーボンを用いたボトムアップモデル電極触媒の局所電子状態」2019 年日本表面真空学会学術講演会、つくば国際会議場 (茨城)、2019.10.29 (ポスター)
 16. 今林拓海, 茂木智泰, 全家美, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児「単結晶 Cu 表面での CO₂ 解離吸着ダイナミクス」2019 年日本表面真空学会学術講演会、つくば国際会議場 (茨城)、2019.10.30 (口頭発表)
 17. 引田悠介, 秋光上歩, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児「窒素ドーパカーボンモデル触媒を用いた酸素還元反応素過程の表面科学的解析」2019 年日本表面真空学会学術講演会、つくば国際会議場 (茨城)、2019.10.30 (口頭発表)
 18. 久保一史, シンサントーシュ, 古川萌子, 引田悠介, 武安光太郎, 中村潤児「反応条件下における窒素ドーパグラフェン触媒表面の分光」2019 年日本表面真空学会学術講演会、つくば国際会議場 (茨城)、2019.10.30 (口頭発表)
 19. 菅亮人, 小島隆聖, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児, 藤谷忠博「Cu 系触媒におけるメタノール合成の反応メカニズム」2019 年日本表面真空学会学術講演会、つくば国際会議場 (茨城)、2019.10.30 (口頭発表)
 20. 澤樹保隆, 今林拓海, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児「Cu(111) 表面でのフォルメート水素化反応素過程」2019 年日本表面真空学会学術講演会、つくば国際会議場 (茨城)、2019.10.30 (口頭発表)
 21. 武安光太郎, 齋藤竜一, 鯨岡郁雄, 中村潤児「ミトコンドリア内膜表面における反応システムの速度論的解析」2019 年日本表面真空学会学術講演会、つくば国際会議場 (茨城)、2019.10.30 (口頭発表)
 22. 中村潤児「表面反応概論」、「モデル触媒概論」、基礎講座「第 10 回表面化学チュートリアル」東京

- 大学 理学部化学科本館（東京）、2019.11.8（依頼講演）
23. 澤樹保隆, 今林拓海, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児 「Cu (111)表面でのフォルメート水素化反応素過程」 第13回 表面・界面スペクトロスコーピー 2019、フォレスト・イン昭和館（東京）、2019.12.6（ポスター）
 24. 今林拓海, 茂木智泰, 全家美, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児 「超音速分子線を用いたCu(100)での CO₂の表面反応ダイナミクス」 第13回 表面・界面スペクトロスコーピー 2019、フォレスト・イン昭和館（東京）、2019.12.6（ポスター）
 25. 秋光上歩, 引田悠介, 渋谷陸, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児 「窒素ドーブカーボンモデル電極触媒の表面電子状態」 第13回 表面・界面スペクトロスコーピー 2019、フォレスト・イン昭和館（東京）、2019.12.6（ポスター）
 26. 引田悠介, 秋光上歩, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児 「窒素ドーブカーボンモデル触媒における酸素還元反応素過程」 第13回 表面・界面スペクトロスコーピー 2019、フォレスト・イン昭和館（東京）、2019.12.6（ポスター）
 27. K. Takeyasu, B. Paul, R. Saito, T. Fujitani, J. Nakamura "An Electrochemical Effect in Low Temperature Synthesis of Alcohol from CO₂" 第13回 表面・界面スペクトロスコーピー 2019、フォレスト・イン昭和館（東京）、2019.12.7（口頭発表）
 28. 武安光太郎, S. K. Singh, 古川萌子, 下山雄人, 中村潤児, 「窒素ドーブグラフェン触媒における酸素吸着」 NIMS ナノシミュレーションワークショップ 2019、一橋大学一橋講堂（東京）、2019.12.7（招待講演）
 29. 中村潤児 「表面科学の手法で解き明かす触媒機能のメカニズム—燃料電池, メタノール製造から生物代謝機構への展開—」 化学系学協会北海道支部 2020 年冬季研究発表会、北海道大学札幌キャンパス・学術交流会館（北海道）、2020.1.28（招待講演）
 30. 武安光太郎, 鯨岡郁雄, 中村潤児 「ミトコンドリア内エナジェティクスの電気化学反応速度論的解析」 アカデミスト学会、オンライン、2020.3.14

神原貴樹、桑原純平

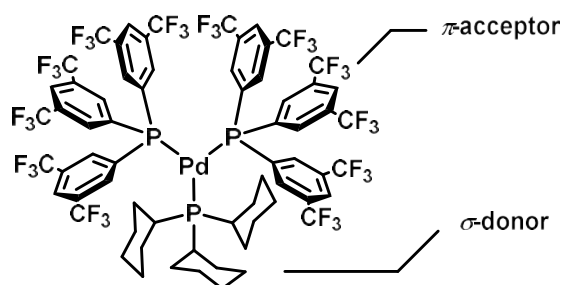
<研究成果>

当研究室では、環境・省エネルギー関連の電子・光機能物質の創製と応用をターゲットとして研究を行っている。本年度は、高分子半導体材料の簡便な合成を実現するための合成技術の開発、触媒設計並びに反応解析などを進めた。

【 1 】安定性と触媒活性を兼ね備えた Pd(0) 錯体の開発

Pd 錯体は、クロスカップリング反応の触媒として優れた機能を示す。空気に安定で取り扱いが容易な酸化数が 2 の Pd(II)錯体が広く使用されているが、触媒活性種である Pd(0)の状態になる過程で、基質や配位子の分解が起こるなどの課題がある。そのため、Pd(0)錯体を触媒として用いる方が精密合成の観点で望ましい。しかし、Pd(0)錯体は空気中の酸素によって分解してしまうため、保管や取り扱いが煩雑である。これまでに、空気に安定な Pd(0)錯体も開発されているが触媒活性が低く、「安定性」と「触媒活性」の両立は困難であった。

本研究では、異なる役割を持つ配位子を Pd(0)錯体に導入することで、空気に安定で高い活性を有する Pd(0)錯体を開発した。電子求引性基であるトリフルオロメチル基を多数有する π -acceptor 配位子は Pd(0)錯体を安定化し、かさ高いシクロヘキシル基を有する σ -donor 配位子は Pd(0)錯体の反応性を向上させる設計となっている。

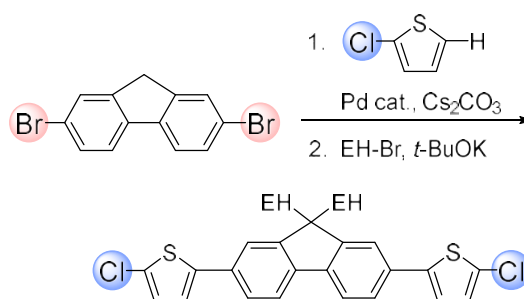


この Pd(0)錯体は、空気下で加熱しても分解しないほどの安定性を有している。実際にクロスカップリング反応に利用したところ、高活性と認識されている触媒と同程度の活性を有していた。固体状態で保管している際には π -

acceptor 配位子によって安定化されているが、触媒反応の過程ではこの π -acceptor 配位子が選択的に Pd から外れることを明らかにしている。この機構によって、「安定性」と「触媒活性」の両立が可能となった。二種類の配位子の特徴を活かした新たな触媒設計を確立した。

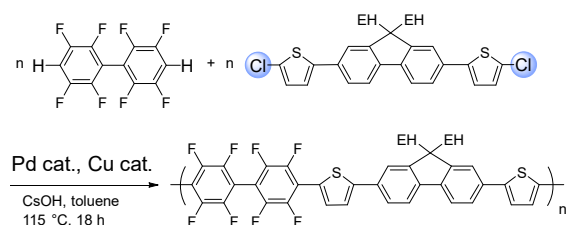
【 2 】Pd/Cu 二元系触媒による共役高分子の短工程合成

π 共役高分子は高分子半導体として機能することから、近年、有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池などの光電子デバイスへの応用が期待され、国内外で広範な研究が進められている。我々は近年、C-H 結合の直接アリール化反応を利用することで、簡便な π 共役高分子の合成方法を開発してきた。さらに、直接アリール化反応をモノマーの合成にも利用することで、重合の段階だけでなく合成工程全体を効率化することを目指した。まず、反応性の高い C-Br 結合とチオフェンの C-H 結合を反応させてモノマーを合成した。この時、次の段階で反応点として利用する Cl は反応しない条件を選定した。この方法を用いることで、これまでは三段階必要だったモノマー合成を、一回の反応で終わることが可能となった。



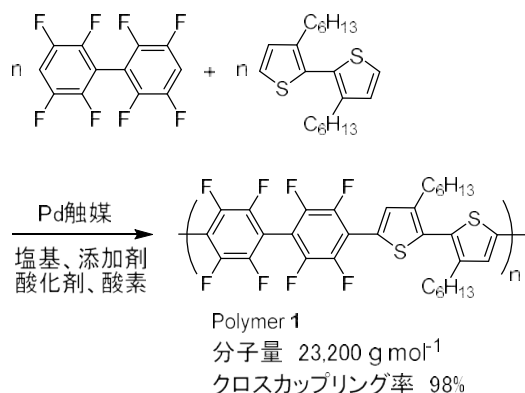
次にこの C-Cl 結合とオクタフルオロビフェニルの C-H 結合との直接アリール化反応によって共役高分子を合成した。反応性の低い C-Cl 結合を反応に組み込むために、Pd と Cu の二つの触媒の協働効果を利用した。この反応では、Pd 触媒が C-Cl を、Cu 触媒が C-H 結合を切断する役割を担っており、単一の触媒では達成できない効率的な結合形成が可能となった。この二元系触媒によって合成された高分子が、

有機 EL の発光材料として機能することも確認した。



【 3 】脱水素型クロスカップリング反応機構の解析

我々は近年、2種類の芳香族モノマーの脱水素型クロスカップリング反応を利用して高分子半導体を得る重合法を開発した。この反応では、モノマーに事前に反応性官能基を導入する必要がなく、従来法よりも省資源・低環境負荷な高分子半導体の合成が実現できる。



この重合反応が効率よく進行するためには、モノマーとして使用するポリフルオロベンゼンとチオフェン誘導体の反応性の差が大切なポイントとなる。本研究では、予想する触媒反応機構に基づいて、この触媒反応の各素反応を詳しく調べるとともに、反応速度論的な解析を行い、2種類の芳香族モノマーの C-H 結合の反応性を明らかにした。その結果、ポリフルオロベンゼンの C-H 結合の反応には、銀塩が助触媒として大きな役割を担っており、トランスメタル化反応を経て Pd 錯体と優先して反応していることが分かった。一方で、ポリフルオロベンゼンから生成する Pd-ビアリアル錯体は還元的脱離反応が起こりにくく、触媒サイクルから外れた休止種として存在しており、これによってホモカップリング反応が抑制されている

ものと推定した。対するチオフェンの C-H 結合は、加熱によって Pd 錯体触媒と直接反応する。その結果、還元的脱離反応を経てクロスカップリング反応が効率よく進んでいるものと考察した。本研究で明らかになった触媒サイクルを図 1 に示す。

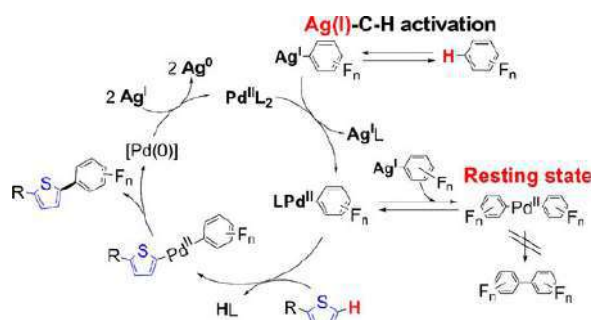
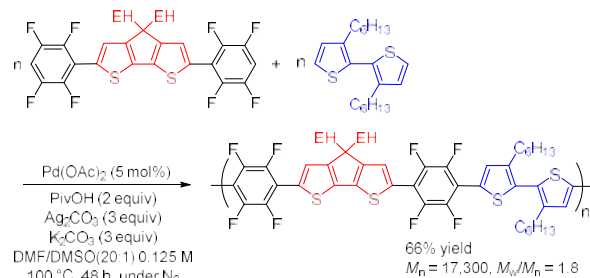


図 1 推定された触媒反応機構

本研究により、銀塩が酸化剤としてのみならず、芳香族モノマーの特定の C-H 結合を活性化する助触媒としても重要な役割を担っていることが明らかになった。今後はさらに各種芳香族モノマーに対する助触媒の検討を進め、広範な基質に適用できる触媒反応設計・選択指針の確立を目指す。

【 4 】脱水素型クロスカップリング反応を用いる高分子半導体の合成

本研究では、上記で紹介した脱水素型クロスカップリング反応をモノマー合成と重合の両方に適用し、より複雑な π 共役高分子半導体の合成に取り組んだ。



テトラフルオロベンゼンの高い反応性に注目することで、3種類の芳香族ユニットからなる目的のポリマーを得ることができた。得られた π 共役高分子は有機 EL 素子の発光材料として機能することも確認した。テトラフルオロベン

ゼンユニット同士の間には、 π 電子過剰系のジクロロペンタジチオフェンユニットを導入することで、高分子半導体のバンドギャップが小さくなり、オレンジ色に発光する有機 EL 素子が作製できた (図 2)。

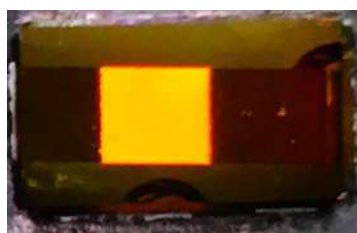


図 2 実際に実装した有機 EL 素子の動作写真

< 論文 >

1. Junpei Kuwabara, Wataru Tsuchida, Shuyang Guo, Ziwei Hu, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, Synthesis of Conjugated Polymers via Direct C–H/C–Cl Coupling Reactions Using a Pd/Cu Binary Catalytic System, *Polym. Chem.*, **10**, 2298-2304 (2019).
2. Shuhei Oishi, Kaho Oi, Junpei Kuwabara, Ryo Omoda, Yuichi Aihara, Takashi Fukuda, Toshikazu Takahashi, Jun-Chul Choi, Makoto Watanabe, and Takaki Kanbara, Synthesis and characterization of sulfur-based polymers from elemental sulfur and algae oil, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **1**, 1195-1202 (2019).
3. Chie Tanaka, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, Synthesis of Conjugated Polymer Consisting of Three-Component Aromatic Units via Two-Step Cross-Dehydrogenative-Coupling Reactions, *Synth. Met.*, **254**, 180-183 (2019).
4. Shunsuke Kodama, Junpei Kuwabara, Xin Jiang, Iori Fukushima, and Takaki Kanbara, Effect of Purification Solvent on Polymer Impurities and Device Performance, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **1**, 2083-2088 (2019). (Inside cover image of the journal)
5. S. Jung, S. Kang, J. Kuwabara, H. J. Yoon, Aziridine-based polyaddition, post-modification, and crosslinking: can aziridine rival epoxide in polymer chemistry?, *Polym. Chem.*, **10**, 4506-4512 (2019).
6. Ryota Sato, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara, Synthesis of an Air-Stable Pd(0) Catalyst Bearing Donor and Acceptor Phosphine Ligands, *Organometallics*, **39**,

235–238 (2020). (Highlighted in the most read articles of *Organometallics*) (Inside cover image of the journal)

7. Yuto Shimoyama, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, Mechanistic Study of Pd/Ag-Dual Catalyzed Cross Dehydrogenative Coupling of Perfluoroarenes with Thiophenes, *ACS Catal.*, **10**, 3390-3397 (2020).

< 著書 >

1. 桑原 純平, 神原 貴樹, “直接的芳香族カップリング反応の設計と応用” (分担, 第 18 章 直接アリール化重合による高分子半導体の合成 200-212 頁), シーエムシー出版 (2019).
2. Ken Okamoto, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, “Chemistry of Thioamides”, Chapter 7 Thioamide-Based Transition Metal Complexes, 157-191, Toshiaki Murai Ed., Singapore, Springer (2019).

< 学会発表 >

国際会議

1. Takaki Kanbara, “Direct arylation polycondensation: Facile access to semiconducting polymers”, Joint Symposium on Nanomaterials for Energy Applications, Duisburg, Germany, 2019.11.4

国内会議

1. 神原 貴樹「藻類産生油を原料とする新しいバイオプラスチックの開発」日本ゴム協会 2019 年年次大会、京都、2019 年 5 月 24 日。
2. 郭 舒揚、土田 渉、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹「Pd/Cu 触媒を利用したジクロロアレーンの直接アリール化重縮合」第 68 回高分子学会年次大会、大阪、2019 年 5 月 29 日 (ポスター)。
3. 陳 熹、市毛 明斗、桑原 純平、神原 貴樹「大気中での直接的アリール化重縮合による簡便な共役高分子の合成」第 68 回高分子学会年次大会、大阪、2019 年 5 月 29 日 (ポスター)。
4. 田中 智恵、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹「脱水素型クロスカップリング反応に基づく三成分系共役高分子の合成と物性評価」第 68 回高分子学会年次大会、大阪、2019 年 5 月 30 日 (ポスター)。
5. 大井 香穂、大石 修平、桑原 純平、福田 隆史、神

- 原 貴樹「硫黄・植物由来オイルを原料とした柔軟な IR 透過材料の合成」第 68 回高分子学会年次大会、大阪、2019 年 5 月 30 日（ポスター）。
6. 神原 貴樹「直接的アリール化重合：簡便で環境に優しい高分子半導体の開発」高分子学会関東支部第 60 回茨城地区活動講演会、つくば、2019 年 6 月 14 日（招待講演）。
 7. 小野瀬 悠佑、大嶽 和久、桑原 純平、神原 貴樹「不飽和脂肪酸を原料とした反応性バイオポリオレフィンの開発」第 8 回 JACI/GSC シンポジウム、東京、2019 年 6 月 25 日（ポスター）。
 8. 佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹「空気に安定な Pd(0)触媒前駆体の開発と触媒機能評価」第 8 回 JACI/GSC シンポジウム、東京、2019 年 6 月 25 日（ポスター）。
 9. 小野瀬 悠佑、大嶽 和久、桑原 純平、神原 貴樹「不飽和脂肪酸を原料とした反応性バイオポリオレフィンの合成」ABES 研究発表会、つくば、2019 年 9 月 25 日。
 10. 大井 香穂、大石 修平、桑原 純平、福田 隆史、神原 貴樹「硫黄・植物由来オイルを原料とした柔軟な IR 透過材料の合成」ABES 研究発表会、つくば、2019 年 9 月 25 日（ポスター）。
 11. 佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹「異種のリン配位子を有する空気に安定な Pd(0)錯体の様々なクロスカップリング反応への適応」第 9 回 CSJ 科学フェスタ、東京、2019 年 10 月 17 日（ポスター）。
 12. 遠藤 諒介、桑原 純平、神原 貴樹「ポリフルオロベンゼン類縁体の脱水素型クロスカップリング重合」第 9 回 CSJ 科学フェスタ、東京、2019 年 10 月 16 日（ポスター）。
 13. 周 宗揚、桑原 純平、神原 貴樹「三成分連結反応による置換アントラズリンおよびフェナントロン誘導体の合成」第 9 回 CSJ 科学フェスタ、東京、2019 年 10 月 15 日（ポスター）。
 14. 田中 智恵、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹「脱水素型クロスカップリング反応に基づく三成分系共役高分子の合成」第 34 回高分子若手の会、つくばみらい、2019 年 11 月 1 日（ポスター）。
 15. 岩森 涼太、佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹「アルキンのヒドロアリール化反応を利用した π 共役高分子合成法の開発」第 34 回高分子若手の会、つくばみらい、2019 年 10 月 31 日（ポスター）。
 16. 山本 祥恵、桑原 純平、神原 貴樹「三成分連結反応を利用した含窒素多環芳香族化合物の合成」第 34 回高分子若手の会、つくばみらい、2019 年 10 月 31 日（ポスター）。
 17. 佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹「空気に安定な Pd(0)触媒による鈴木-宮浦クロスカップリング反応」第 34 回高分子若手の会、つくばみらい、2019 年 10 月 31 日（ポスター）。
 18. 高本 章寛、小野瀬 悠佑、桑原 純平、神原 貴樹「2,5-フランジカルボン酸を原料とする p 共役系高分子の新規合成方法の開発」第 34 回高分子若手の会、つくばみらい、2019 年 10 月 31 日（ポスター）。
 19. 小野瀬 悠佑、大嶽 和久、桑原 純平、神原 貴樹「不飽和脂肪酸を原料とした反応性バイオポリオレフィンの合成と化学修飾」第 34 回高分子若手の会、つくばみらい、2019 年 10 月 31 日。
 20. 遠藤 諒介、桑原 純平、神原 貴樹「ジフルオロベンジチアジアゾールの脱水素型クロスカップリング重合」第 34 回高分子若手の会、つくばみらい、2019 年 10 月 31 日（ポスター）。
 21. 大井 香穂、大石 修平、桑原 純平、福田 隆史、神原 貴樹「硫黄と植物由来オイルを原料とした柔軟な IR 透過材料の合成」第 34 回高分子若手の会、つくばみらい、2019 年 11 月 1 日（ポスター）。
 22. 藤平 右京、桑原 純平、神原 貴樹「N-オキシドを利用した 2 段階ワンポットホモカップリング重合」第 34 回高分子若手の会、つくばみらい、2019 年 10 月 31 日（ポスター）。
 23. 大野 茜、桑原 純平、神原 貴樹「長鎖アルキル基を有するピンサー型白金錯体が形成する集合体の経時変化」第 34 回高分子若手の会、つくばみらい、2019 年 10 月 31 日（ポスター）。
 24. 神原 貴樹「直接的アリール化重合：高分子半導体の製造プロセスを志向した合成手法の開発」第 28 回ポリマー材料フォーラム、名古屋、2019 年 11 月 21 日（招待講演）。
 25. 神原 貴樹「直接的アリール化重合：簡便で環境に優しい高分子半導体合成法の開発」東京工業大学資源化学研究所創立 80 年記念学術シンポジウム、横浜、2019 年 11 月 22 日（招待講演）。
 26. 神原 貴樹「直接的アリール化重合：簡便で環境に優しい高分子半導体製造プロセスの開発」東京工業大学有機高分子セミナー、東京、2020 年 1 月 10 日（依頼講演）。
 27. 山本 祥恵、桑原 純平、神原 貴樹「Povarov 反応

を利用した新規フェナントロリン誘導体の合成」
日本化学会第 100 春季年会、野田、2020 年 3 月 22
日.

28. 村上 寛樹、桑原 純平、神原 貴樹「フルオレン誘
導体をユニットとするポリアジンの合成」日本化
学会第 100 春季年会、野田、2020 年 3 月 23 日.

鍋島達弥、中村貴志

＜研究成果＞

分子の自己集積によって新機能が発現する分子系や、新規なゲストセンシングの創出を目指してこれまで研究を推進してきたが、本年度は二つの大きな研究の柱を中心に検討を行った。一つ目は、シッフ塩基の形成を利用した新規な環状超分子の創出であり、選択的な超分子形成およびその金属錯体への変換にも成功した。特に、大環状亜鉛錯体を用いた選択的なフラレン認識を達成するなど、超分子化学の新展開に大きく貢献する成果を挙げることができた。二つ目は、これまで報告例がほとんどないジピリンのガリウムおよびインジウム錯体の合成に、 N_2O_x 型ジピリンを用いることで成功した。これらを用いることで、アルカリ土類金属イオンの捕捉と、これに伴う光学特性の変化を見だし、新しい発光センサーにつながる知見を得た。

【 1 】 双腕型両官能性単量体を用いた saloph を壁面に持つベルト状大環状分子の合成

既存の大環状分子の多くは 1 本の結合により単量体ユニット同士が連結されたリング状の構造を有している。2 本の結合により単量体ユニット同士を連結したベルト状大環状分子は、剛直な骨格をもつことから高い機能が期待されるが、その合成はチャレンジングな課題であった。

本研究では、2つのサリチルアルデヒド部位と 1 つの *o*-フェニレンジアミン部位を同一分子内にもつ双腕型両官能性単量体 **1** を設計した。これらの 2 種類の部位から生成する saloph を動的な結合形成点として利用し、ベルト状の環状三量体 H_6S_3 と環状四量体 H_8S_4 、さらにその金属錯体 $[S_3M_3X_{3n}]$ ($M = Mn$) および $[S_4M_4X_{4n}]$ ($M = Mn, Zn$) を合成した (図 1a)。環状三量体 H_6S_3 の単結晶 X 線構造解析より、saloph ユニット同士がベルト状に連結された構造が確かめられた (図 1b)。また、亜鉛 saloph 四量体 $[S_4Zn_4X_4]$ はフラレン包接において、 C_{70} を C_{60} に対して 100 倍以上の強さで結合する顕著な選択性を示した。 C_{60} を包接した亜鉛 saloph 四量体の X 線結晶構造解析の結果、 C_{60}

を包接した $[S_4Zn_4(CH_3OH)_4]$ の環状骨格は正方形ではなく平行四辺形に歪んでおり、対面の 2 つの亜鉛 saloph 部位のみが C_{60} と π - π 相互作用していた (図 1c)。すなわち、剛直なベルト状構造が顕著な C_{70}/C_{60} 選択性につながることを示された。

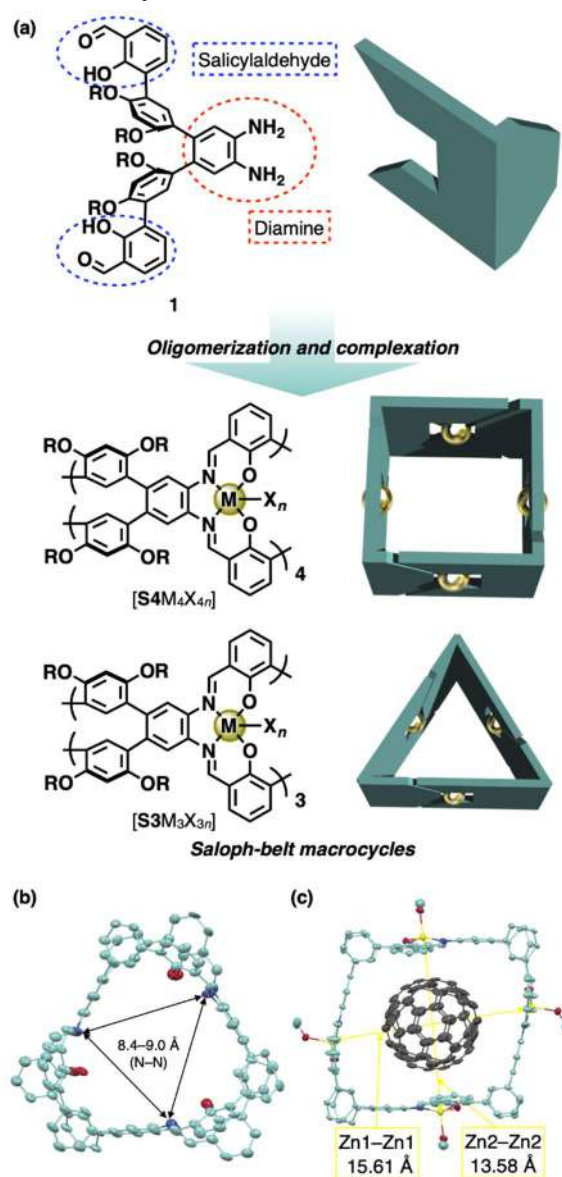


図 1 (a) 双腕型両官能性単量体 **1** を用いた saloph ベルト大環状分子の合成 (b) H_6S_3 の構造 (c) C_{60} @[$S_4Zn_4(CH_3OH)_4$] の構造

【 2 】 異種の金属配位サイトを精密集積した大環状錯体の合成と超分子錯体形成

配位部位をもつ環状多量体は金属に対する多座配位子として有用で、環状分子で塞がれて

いない配位サイトは分子捕捉や触媒反応に利用できる。しかし、反応性の高い配位サイトを残したまま金属を秩序的に集積することには一般に困難が伴う。

我々は、 N_2 配位部位 bpy と N_2O_2 配位部位 salen とを 3 つずつもつ三角形大環状配位子 bpytrisalen H_62 およびその多核錯体 $[2M_6X_n]$ を設計・合成した (図 2a)。 H_62 と亜鉛もしくは銀との錯形成により、6 つの金属原子が互いに約 5 Å の間隔でほぼ同一平面上に配置された同種・異種 6 核錯体を合成した。Bpy 部位の金属配位サイトは内向きに集積される一方、salen 部位の配位サイトは環状分子平面と直交しており、異種の配位サイトの精密集積を実現した (図 2b)。さらに、salen 部位同士を直線型配位子で連結することで、bpy 部位の金属配位サイトを 3 次元集積したダブルデッカー型超分子錯体の合成にも成功した (図 2c)。

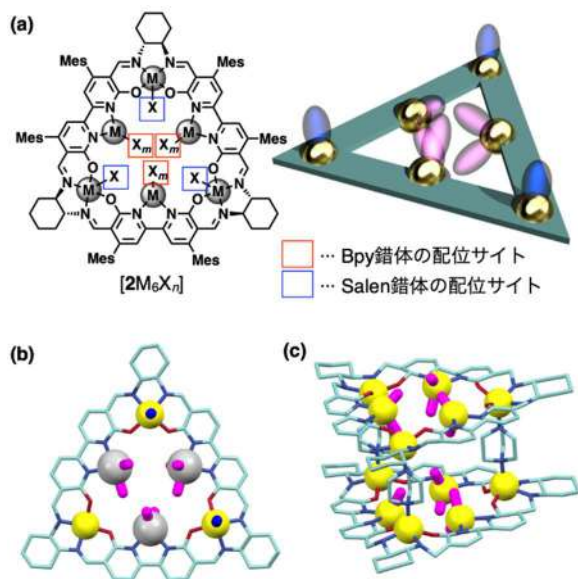


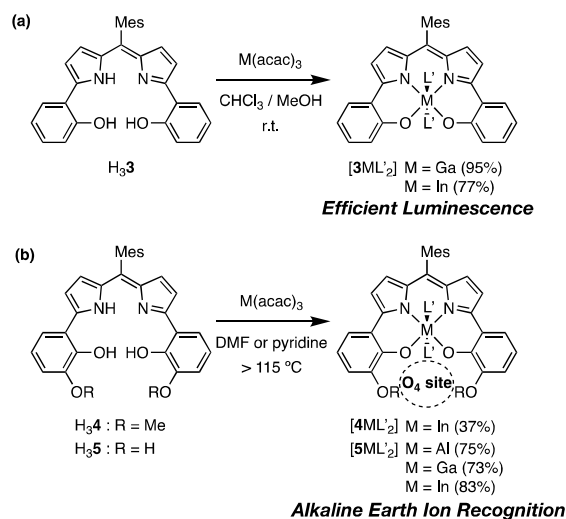
図 2 (a) 大環状配位子 bpytrisalen を用いた 6 核錯体 $[2M_6X_n]$ (b) 異種多核錯体 $[2Zn_3Ag_3X_n]$ の構造と金属配位サイトの集積 (c) 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンを架橋配位子としたダブルデッカー型亜鉛 12 核錯体

【 3 】 高周期 13 族元素を中心元素にもつ N_2O_x 型ジピリン錯体のイオン認識

イオン認識によって光吸収・発光特性が変化する化合物は、バイオイメージングなどのツ

ルとして期待できる。ジピリンホウ素錯体 (BODIPY) は高い発光特性を示すことから、イオンセンサーを始めとして幅広く研究されてきた。しかし、ホウ素より高周期の 13 族元素を中心元素にもつジピリン錯体は報告例が少なく、機能化には限りがあった。そこで我々は、 N_2O_x 型ジピリンを用いることで高周期 13 族元素錯体を合成し、その光学特性ならびにイオン認識能を調査した。 N_2O_x 型ジピリン錯体は、 N_2O_x 型ジピリン H_33 – H_35 と対応する金属塩との錯化反応により得られた (式 1)。

式 1 N_2O_x 型ジピリン錯体の合成: (a) N_2O_2 型ジピリン錯体 (b) N_2O_4 型ジピリン錯体



N_2O_2 型ジピリン錯体 $[3ML_2]$ は近赤外領域に及ぶ高効率発光を示し、溶媒依存性を示さなかった。 N_2O_4 型ジピリン錯体 $[4ML_2]$ 、 $[5ML_2]$ についても発光波長は近赤外領域に達し、さらに酸素 4 原子によって形成される O_4 サイト (式 1b) のサイズは中心元素によって変化することが単結晶 X 線構造解析から明らかとなった。この O_4 サイトがイオン認識場としてはたらくことを期待し、イオン認識能を調査したところ、 $[4ML_2]$ と $[5ML_2]$ はアルカリ土類金属イオンを加えることで多くの場合、光吸収・発光特性が変化することが明らかとなった。特に、 Ca^{2+} を加えた時に、 $[5ML_2]$ の発光量子収率は大幅に向上した (図 3)。例外的に、インジウム錯体 $[4InL_2]$ と $[5InL_2]$ の場合、 Mg^{2+} を添加しても蛍光強度はほとんど変化しなかった。以上の結果

から、本錯体は Mg^{2+} 共存下でも Ca^{2+} を検知可能な発光センサーとして有望であることが示された。

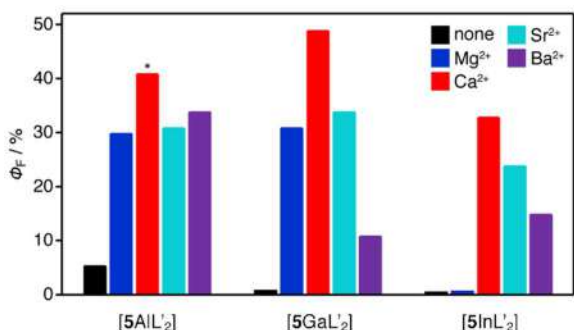


図 3 N_2O_4 型ジピリン錯体にアルカリ土類金属イオンを添加したときの発光量子収率の変化

<論文>

1. Sota Yonemura, Takashi Nakamura, and Tatsuya Nabeshima, "Threading/Folding Recognition Modes of Phosphodiester by a *p*-Nitrophenylamide Cyclodextrin Derivative" *Chem. Lett.*, **49**, 493-496 (2020).
2. Akinobu Sumiyoshi, Yusuke Chiba, Ryota Matsuoka, Takumu Noda, and Tatsuya Nabeshima, "Efficient luminescent properties and cation recognition ability of heavy group 13 element complexes of N_2O_2 - and N_2O_4 -type dipyrins" *Dalton Trans.*, **48**, 13169-13175 (2019).
3. Takashi Nakamura, Yuto Kawashima, Eiji Nishibori, and Tatsuya Nabeshima, "Bpytrisalen/Bpytrisaloph: A Triangular Platform That Spatially Arranges Different Multiple Labile Coordination Sites" *Inorg. Chem.*, **58**, 7863-7872 (2019).
4. Takashi Nakamura, Shinnosuke Tsukuda, and Tatsuya Nabeshima, "Double-Circularly Connected Saloph-Belt Macrocycles Generated from a Bis-Armed Bifunctional Monomer" *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 6462-6467 (2019).

<総説・解説>

1. 中村 貴志 "ユニークな形状をもつ環状多量体の合成と分子捕捉 ——分子の非対称化に着目した超分子化学" *化学と工業*, **72**, 1053-1054 (2019)

<学会発表>

国際会議

1. Tatsuya Nabeshima "Design and Synthesis of Artificial Supramolecular Systems Possessing Highly Cooperative Functions" *3rd World Chemistry Conference and Exhibition (WCCE-2019)*, Bedford Hotel & Congress Center, Brussels, Belgium, Jun. 12-16, 2019 (Invited)
2. Akinobu Sumiyoshi, Yusuke Chiba, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima, "Synthesis and Functions of Indium Complexes of N_2O_4 -type Dipyrins" *18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18)*, Sapporo Convention Center, Jul. 21-26, 2019 (Poster)
3. Tatsuya Nabeshima "Unique Responding and Synergistic Molecular Recognition of Supramolecular Systems" *1st International Conferences on Noncovalent Interactions (ICNI-2019)*, Aug. 31-Sep. 8, 2019 (Invited)
4. Tatsuya Nabeshima "Design and Synthesis of Molecular and Supramolecular Systems with Unique Functions" *the chemistry seminar, King Abdullah University of Science and Technology*, Oct. 19-23, 2019 (Invited)
5. Tatsuya Nabeshima "Creation of Unique Structures and Functions by Utilizing Coordination Bonds" *Joint Symposium on Nanomaterials for Energy Applications*, the University of Duisburg-Essen, Nov. 2-8, 2019 (Invited)

国内会議

1. 鍋島達弥 「分子の世界のコミュニケーションと分子の働き」大饗シンポジウム、盛岡地域交流センター マリオス 18F 会議室、2019 年 4 月 20 日(口頭)
2. 鍋島達弥 「複雑系を指向した機能性超分子システム」第 17 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、金沢歌劇座、金沢、石川、2019 年 5 月 18、19 日(口頭)
3. 中村貴志・佃真之介・鍋島達弥 「双腕型両官能性単量体を用いたサロフベルト大環状分子の合成とフラーレンの選択的包接」第 17 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、金沢歌劇座、金沢、石川、2019 年 5 月 18、19 日(口頭)
4. 米村颯太・中村貴志・鍋島達弥 「ビピリジル基を導入した β シクロデキストリン誘導体の金属錯形成による単一異性体の合成と多量体錯体の形成」

- 第 17 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、金沢歌劇座、金沢、石川、2019 年 5 月 18、19 日(ポスター)
5. 住吉昭信・千葉湧介・松岡亮太・鍋島達弥 「N2O4 型ジピリンインジウム錯体によるアルカリ土類金属イオン認識」第 17 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、金沢歌劇座、金沢、石川、2019 年 5 月 18、19 日(ポスター)
 6. 青木孝介・松岡亮太・鍋島達弥「トリアゾリウムを集積させた三脚型らせん金属錯体によるイオン認識」第 17 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、金沢歌劇座、金沢、石川、2019 年 5 月 18、19 日(ポスター)
 7. 米村颯太、中村貴志、鍋島達弥「アミド基を介して多数のビピリジルを導入した β シクロデキストリン誘導体の金属錯形成による単一なキラル構造の構築」、第 10 回サブウェイセミナー、東京大学本郷キャンパス、東京、2019 年 8 月 29 日(ポスター)
 8. 中村貴志、米村颯太、鍋島達弥「アミド基を 5 位にもつシクロデキストリン誘導体の合成・構造と多点水素結合によるアニオン認識」第 36 回シクロデキストリンシンポジウム、神戸学院大学ポートアイランドキャンパス、神戸、兵庫、2019 年 9 月 12-13 日(口頭)
 9. 日比風弥・鍋島達弥・一戸雅聡「シリル基とアルキル基で置換された非対称ジシレンの合成と反応性」第 66 回有機金属化学討論会、首都大学東京南大沢キャンパス、八王子、東京、2019 年 9 月 14~16 日(ポスター)
 10. Ryota Matsuoka, Tomohiro Hojo, Tatsuya Nabeshima "A Luminescent Zn(II) Complex of Oligodipyrrin Macrocyclic with an Unsymmetrically Twisted Structure" The 69th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, Nagoya University, Nagoya, Aichi, Sep. 21-23, 2019 (Oral)
 11. 米村颯太・中村貴志・鍋島達弥「7つのビピリジルを持つシクロデキストリン誘導体の段階的錯形成によるキラルな 巨大構造の構築」錯体化学会第 69 回討論会、名古屋大学東山キャンパス、2019 年 9 月 21~23 日(口頭)
 12. 芹澤航平・千葉湧介・松岡亮太・鍋島達弥「2,2' -ビピリジンをスパーサーに持つ新規環状ジピリン多量体の合成」第 30 回基礎有機化学討論会、大阪国際交流センター、2019 年 9 月 25~27 日(ポスター)
 13. 石原拓磨・松岡亮太・千葉湧介・鍋島達弥「複数のビピリジンを集積させたキラル三重らせん超分子の合成」第 30 回基礎有機化学討論会、大阪国際交流センター、2019 年 9 月 25~27 日(ポスター)
 14. 中村貴志・川島侑人・鍋島達弥「ビピリジル部位を内孔にもつ大環状配位子の合成とその多核金属錯体および 超分子錯体の精密構築」第 30 回基礎有機化学討論会、大阪国際交流センター、2019 年 9 月 25~27 日(ポスター)
 15. 松岡亮太・檜森宗・鍋島達弥「C3v 型 BODIPY 環状三量体による擬ロタキサン形成の速度論的向き選択性と置換基効果」第 30 回基礎有機化学討論会、大阪国際交流センター、2019 年 9 月 25~27 日(口頭)
 16. 増本正輝・千葉湧介・松岡亮太・鍋島達弥「m-フェニレンをスパーサーとする環状ジピリン多量体の合成と錯化挙動」第 30 回基礎有機化学討論会、大阪国際交流センター、2019 年 9 月 25~27 日(ポスター)
 17. 青木孝介・松岡亮太・鍋島達弥「トリアゾリウムを集積させた三脚型らせん金属錯体による水中アニオン認識」第 30 回基礎有機化学討論会、大阪国際交流センター、2019 年 9 月 25~27 日(ポスター)
 18. 住吉昭信・松岡亮太・千葉湧介・鍋島達弥「発光性 N2O4 型ジピリン-インジウムおよびガリウム錯体の合成とイオン認識」第 30 回基礎有機化学討論会、大阪国際交流センター、2019 年 9 月 25~27 日(ポスター)
 19. 両角拓磨・松岡亮太・鍋島達弥「四級炭素ピボットを持つ三脚型ビピリジン配位子の金属錯形成と自己集積」第 30 回基礎有機化学討論会、大阪国際交流センター、2019 年 9 月 25~27 日(ポスター)
 20. 青木孝介・松岡亮太・鍋島達弥「トリアゾリウムを集積させた三重らせん金属錯体によるイオン認識」CSJ 化学フェスタ 2019、タワーホール船堀、東京都、2019 年 10 月 15~17 日(ポスター)
 21. 芹澤航平・千葉湧介・松岡亮太・鍋島達弥「2,2' -ビピリジンをスパーサーとする新規大環状ジピリン多量体の合成」CSJ 化学フェスタ 2019、タワーホール船堀、東京都、2019 年 10 月 15~17 日(ポスター)
 22. 増本正輝・千葉湧介・松岡亮太・鍋島達弥「m-フェニレンスパーサーをもつ大環状ジピリンオリゴマーの合成と錯化挙動」CSJ 化学フェスタ 2019、タ

- ワーホール船堀、東京都、2019年10月15~17日(ポスター)
23. 住吉昭信・松岡亮太・千葉湧介・鍋島達弥「N2O4型ジピリン-インジウムおよびガリウム蛍光錯体の合成とイオン認識」CSJ 化学フェスタ 2019、タワーホール船堀、東京都、2019年10月15~17日(ポスター)
 24. 両角拓磨・松岡亮太・鍋島達弥「四級炭素ピポットを持つ含ビピリジルトリポダンドの金属錯形成と自己集積体の合成」CSJ 化学フェスタ 2019、タワーホール船堀、東京都、2019年10月15~17日(ポスター)
 25. 米村颯太・中村貴志・鍋島達弥「多数のビピリジルを持つシクロデキストリン誘導体の金属錯形成によるキラル構造の構築と機能化」CSJ 化学フェスタ 2019、タワーホール船堀、東京都、2019年10月15~17日
 26. 石原拓磨・松岡亮太・千葉湧介・鍋島達弥「ビピリジンスペーサーを有するキラル三重らせん超分子の合成」CSJ 化学フェスタ 2019、タワーホール船堀、東京都、2019年10月15~17日(ポスター)
 27. 芹澤航平・千葉湧介・鍋島達弥「2,2'-ビピリジンをスペーサーにもつ環状ジピリン多量体およびそのBODIPY誘導体の合成」第46回有機典型元素化学討論会、松山大学カルフル・ホール、愛媛県、2019年12月5~7日(ポスター)
 28. 青木孝介・松岡亮太・鍋島達弥「トリアゾリウムを集積させた三重らせん金属錯体による水中アニオン認識」第46回有機典型元素化学討論会、松山大学カルフル・ホール、愛媛県、2019年12月5~7日(ポスター)
 29. 矢野周平・中村貴志・鍋島達弥「ビピリジンとサレンで構成される剛直な大環状配位子を用いた多核金属錯体の合成」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)
 30. 松岡亮太・檜森 宗・鍋島 達弥「C_{3v}対称BODIPY環状三量体の擬ロタキサン形成における速度論的向き選択性と置換基効果」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)
 31. 芹澤航平・千葉湧介・鍋島達弥「含2,2'-ビピリジン環状ジピリン多量体とそのBODIPY誘導体の合成」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)
 32. 両角拓磨・松岡亮太・鍋島達弥「トリポダンド型トリスビピリジン錯体の溶媒依存的*fac/mer*異性化」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)
 33. 米村颯太・中村貴志・鍋島達弥「7つのビピリジルアミド基をもつシクロデキストリン錯体の非対称化された構造を利用したアニオンのキラル認識」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)
 34. 赤塚竣哉・中村貴志・鍋島達弥「6つまたは8つのビピリジル基をもつシクロデキストリン金属錯体の構造」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)
 35. 石原拓磨・千葉湧介・鍋島達弥「シッフ塩基形成を利用した三重らせん錯体の自己集積挙動」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)
 36. 青木孝介・松岡亮太・鍋島達弥「トリアゾリウムを集積させた三脚型らせん金属錯体の水中におけるアニオン認識」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)
 37. 増本正輝・松岡亮太・鍋島達弥「C_{3v}対称ジピリン環状三量体の非対称的錯体形成」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)
 38. タンテンセイ・松岡亮太・鍋島達弥「C_{3v}対称BODIPY環状三量体の擬ロタキサン形成における置換基効果」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)
 39. 津崎潤・鍋島達弥・一戸雅聡「ジシリンとハロゲン化亜鉛の反応」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)
 40. 日比風弥・鍋島達弥・一戸雅聡「シリル基とアルキル基で非対称に置換されたジシレンの合成」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)
 41. 東條翔磨・鍋島達弥・一戸雅聡「アルキル置換1,2-ジリチオジシランの合成」日本化学会第100春季年会、東京理科大学野田キャンパス、2020年3月22~25日(口頭)

山本泰彦

<研究成果>

核酸塩基のグアニンを豊富に含む DNA (図 1 (I)) は、四重鎖 DNA (図 1 (II)) を形成する。そして、四重鎖 DNA に対して、ヘムタンパク質の補欠分子族であるヘムは特異的に結合し、複合体を形成する (図 1 (III))。複合体のヘム鉄は、酸化型 (Fe^{3+}) または還元型 (Fe^{2+}) で存在し、 Fe^{3+} をもつ複合体は酸化触媒作用を示す。複合体で、四重鎖 DNA とヘムの接触界面には水が 1 分子サンドイッチされており、軸配位子としてヘム鉄に結合している (図 1 (IV))。ヘム鉄の反応性の増大には、この水分子が重要な役割を担っていると考えられる。私共は、当該複合体が示す酸化触媒作用の分子機構を解明し、複合体の触媒活性を増大させる分子設計指針を発見することを目的に研究を行っている。

【 1 】酸化触媒作用の分子機構の解明

ヘムタンパク質のペルオキシダーゼで解明されている酸化触媒作用の分子機構をもとに考えると、複合体の酸化触媒反応で Compound I と呼ばれるオキソ鉄 4 価ポルフィリン π カチオンラジカルが反応中間体として生じることが推測される。そこで、小島隆彦教授、小谷弘明助教 (いずれも筑波大数物) との共同研究で、電子スピン共鳴 (ESR) による Compound I の検出を試みた。複合体に過酸化水素 (H_2O_2) を添加した試料の ESR スペクトルを液体ヘリウム温度で測定した結果、 g 値約 2.0 に Compound I 由来のシグナルが観測された。この Compound I のシグナルは、酸化反応の基質として Amplex red (10-acetyl-3,7-dihydroxyphenoxazine) をあらかじめ複合体に加えておくと、 H_2O_2 を添加しても観測されなかったことから、基質存在下、Compound I は速やかに消費されることが明らかになった。これらの結果から、複合体の酸化触媒作用の分子機構は、ペルオキシダーゼと本質的に同一であることが明らかになった。

【 2 】四重鎖 RNA とヘムの複合体

四重鎖 RNA のフォールディングトポロジーは、一部の例外を除いて、平行型四重鎖であるので、四重鎖 RNA はヘムとの複合体形成に好

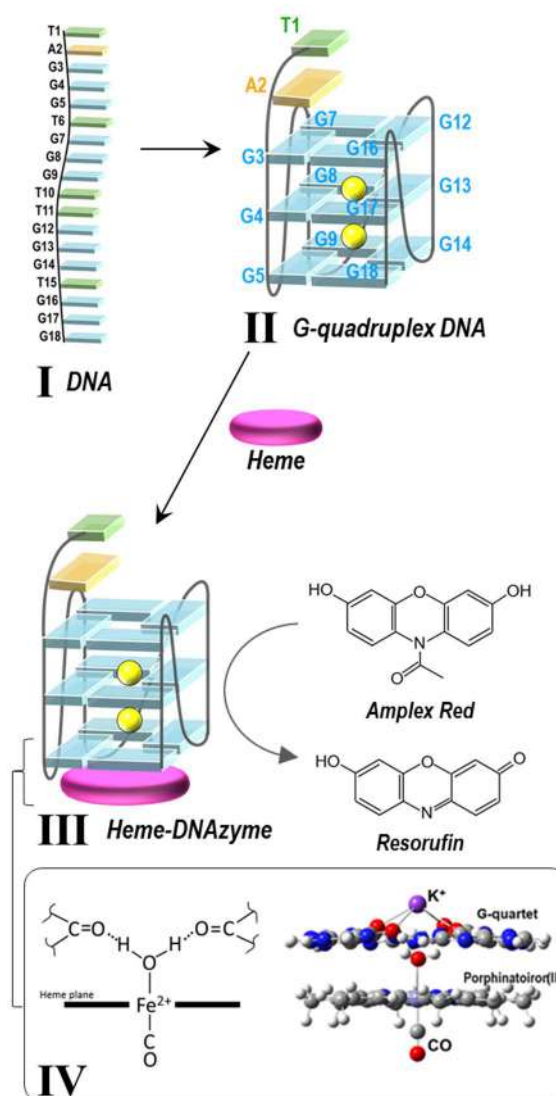


図 1. DNA(I)、四重鎖 DNA(II)、ヘムと四重鎖 DNA の複合体 (III) および複合体におけるヘムの配位構造 (IV)。四重鎖 DNA とヘムの接触界面に存在する水分子は、軸配位子としてヘム鉄に結合している。そして、さらに外部配位子が、ヘム平面を挟んで DNA の反対側からヘム鉄に結合する (IV では、還元型ヘム鉄 (Fe^{2+}) に一酸化炭素 (CO) が結合している)。酸化型ヘム鉄 (Fe^{3+}) をもつ複合体が示す酸化触媒活性は、軸配位子の水分子により生み出されていると考えられる。

都合であると言える。四重鎖 RNA で解析を行う前に、DNA に RNA を部分的に導入して調製した DNA/RNA キメラ塩基配列の四重鎖で解析を行った所、ヘムはキメラ塩基配列の四重鎖に対しても、四重鎖 DNA と同様の様式で、複

合体を形成することが明かとなった。RNA の糖部分の水酸基は、水素結合の形成を通して、四重鎖構造を安定化するので、キメラ塩基配列の四重鎖は、対応する DNA 塩基配列の四重鎖よりも 20 °C 以上も高い変性温度を示すことが示された。したがって、本来、タンパク質に比べて、幅広い pH 範囲で安定であると共に、高濃度の塩や有機溶媒の添加にも強い四重鎖 DNA よりもさらに安定な四重鎖 RNA は、新規触媒を創製する上で有用であると考えられる。

<論文>

1. R. Shinomiya, H. Araki, A. Momotake, H. Kotani, T. Kojima, and Y. Yamamoto, “Identification of Intermediates in Peroxidase Catalytic Cycle of a DNAzyme Possessing Heme”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 1729-1736 (2019). doi: 10.1246/bcsj.20190157
2. K. Hayasaka, T. Shibata, A. Sugahara, A. Momotake, T. Matsui, S. Neya, T. Ishizuka, Y. Xu, and Y. Yamamoto, “Characterization of Structure and Catalytic Activity of a Complex between Heme and an All Parallel-stranded Tetrameric G-quadruplex Formed from DNA/RNA Chimera Sequence d(TTA)r(GGG)dT”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (2020). doi.org/10.1246/bcsj.20200013
3. M. Uchiyama, A. Momotake, N. Kobayashi, and Y. Yamamoto, “Specific Binding of an Anionic Phthalocyanine Derivative to G-quadruplex DNAs”, *Chem. Lett.*, (2020). doi.org/10.1246/cl.200110
4. T. Mizuguchi, A. Momotake, M. Hishida, M. Yasui, Y. Yamamoto, T. Saiki, and M. Nuriya, “Multimodal Multiphoton Imaging of the Lipid Bilayer by Dye-Based Sum-Frequency Generation and Coherent Anti-Stokes Raman Scattering”, *Anal. Chem.* (2020) doi: 10.1021/acs.analchem.0c00673
5. A. Momotake, T. Mizuguchi, M. Hishida, M. Yasui, Y. Yamamoto, T. Saiki, and M. Nuriya, “Monitoring the Morphological Evolution of Giant Vesicles by Azo Dye-based Sum-frequency Generation (SFG) Microscopy”, *Colloids Surf. B Biointerface*, **186**, 110716 (2020) doi: 10.1016/j.colsurfb.2019.110716

<学会発表>

国際会議

1. Y. Yamamoto, H. Araki, K. Hayasaka, S. Nakamura, T. Shibata, A. Momotake, and H. Hemmi, “Deoxyribozyme Possessing Heme”, *61st Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference*, Asilomar, USA, 2019.04.07-12 (Poster)
2. R. Shinomiya, A. Momotake, Y. Katahira, H. Araki, T. Shibata, S. Yanagisawa, T. Ogura, A. Suzuki, S. Neya, and Y. Yamamoto, “Structures and Catalytic Activities of DNA Complexes Consisting of Chemically Modified Heme and Tetrameric G-Quadruplex DNA”, *15th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry (ISABC15)*, Nara, Japan, 2019.06.02-05 (Poster)
3. Y. Yamamoto, R. Shinomiya, H. Araki, T. Shibata, A. Momotake, S. Yanagisawa, T. Ogura, A. Suzuki, S. Neya, and H. Hemmi, “Heme-DNAzyme”, *Commemorative International Symposium of the Japan Society of Nucleic Acids Chemistry*, Kobe, Japan, 2019.07.22-24 (Poster)
4. Y. Yamamoto, R. Shinomiya, H. Kotani, H. Araki, A. Momotake, T. Shibata, S. Yanagisawa, T. Ogura, H. Hemmi, A. Suzuki, S. Neya, and T. Kojima, “Heme Meets DNA.”, *19th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC-19)*, Interlaken, Switzerland, 2019.08.11-16 (Oral, Invited talk)
5. Y. Yamamoto, R. Shinomiya, H. Araki, T. Shibata, A. Momotake, S. Yanagisawa, T. Ogura, A. Suzuki, and S. Neya, “DNAzyme Possessing Heme”, *The 46th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry*, Koganei, Japan, 2019.10.29-31 (Oral)
6. H. Araki, A. Momotake, Y. Yamamoto, T. Ochiai, N. Shimada, and A. Maruyama, “Enhancement of Peroxidase Activity of Heme-DNAzyme through Interaction with Cationic Copolymers”, *The 46th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry*, Koganei, Japan, 2019.10.29-31 (Poster)
7. M. Uchiyama, T. Shibata, A. Momotake, T. Ikeue, and Y. Yamamoto, “Complexes between G-quadruplex DNA and Phthalocyanines”, *The 46th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry*, Koganei, Japan, 2019.10.29-31 (Poster)

8. T. Sugita, T. Matsuo, S. Hirota, S. Yanagisawa, T. Ogura, O. Shoji, Y. Watanabe, A. Suzuki, S. Neya, A. Momotake, and Y. Yamamoto, "Electronic Control of Myoglobin Function", *17th International Symposium on Blood Substitutes & Oxygen Therapeutics (XVII-ISBS-2019)*, Nara, Japan, 2019.11.21-23 (Poster)

国内会議

1. 山本泰彦、篠宮僚介、小谷弘明、荒木はるか、柴田友和、百武篤也、柳澤幸子、小倉尚志、逸見光、鈴木秋弘、根矢三郎、小島隆彦、「ヘムをもつ DNA 酵素」、第 46 回生体分子科学討論会、つくば市、2019.06.21-22 (口頭)
2. 百武篤也、水口高翔、塗谷睦生、安井正人、山本泰彦、「非線形光学イメージングに向けた無蛍光性分子プローブの開発と応用」、第 46 回生体分子科学討論会、つくば市、2019.06.21-22 (ポスター)
3. 荒川和基、山田果央、片平裕弥、越智健太郎、中山優作、荒木はるか、篠宮僚介、百武篤也、山本泰彦、「四重鎖 DNA の形成様式がヘムをもつ DNA 酵素の性質に与える影響」、第 46 回生体分子科学討論会、つくば市、2019.06.21-22 (ポスター)
4. 菅原綾、篠宮僚介、木下真志、柴田友和、百武篤也、山本泰彦、柳澤幸子、小倉尚志、鈴木秋弘、根矢三郎、「3'末端に I-カルテットをもつ四重鎖 DNA とヘムの複合体の研究」、第 46 回生体分子科学討論会、つくば市、2019.06.21-22 (ポスター)
5. 杉田達郎、百武篤也、山本泰彦、松尾貴史、廣田俊、鈴木秋弘、根矢三郎、莊司長三、渡辺芳人、「ヘム鉄の軸配位子としてイミダゾールをもつミオグロビンの研究」、第 46 回生体分子科学討論会、つくば市、2019.06.21-22 (ポスター)
6. 山本泰彦、篠宮僚介、小谷弘明、荒木はるか、柴田友和、百武篤也、柳澤幸子、小倉尚志、鈴木秋弘、根矢三郎、小島隆彦、「ヘムをもつ DNA 酵素の酸化触媒機構」、第 13 回バイオ関連化学シンポジウム 2019、仙台市、2019.09.09-11 (口頭)
7. Y. Yamamoto, Y. Suzuki, Y. Nakajima, T. Shibata, A. Momotake, S. Neya, and A. Suzuki, "Structural characterization of deoxyribozyme possessing heme", 第 58 回 NMR 討論会(2019)、川崎市、2019.11.07-09 (口頭)
8. 菅原綾、篠宮僚介、小谷弘明、荒木はるか、柴田友

和、百武篤也、柳澤幸子、小倉尚志、鈴木秋弘、根矢三郎、小島隆彦、山本泰彦、「四重鎖 DNA とヘムの複合体の酸化触媒機構」、第 52 回酸化反応討論会、奈良市、2019.11.09-10 (ポスター)

9. 村田莉恵、百武篤也、山本泰彦、鈴木秋弘、松尾貴史、廣田俊、根矢三郎、「メソ位にトリフルオロメチル基を導入したヘムをもつミオグロビンの研究」、日本化学会第 100 春季年会 (2020)、野田市、2020.03.22-25 (口頭)
10. 内山真見、柴田友和、百武篤也、池上崇久、松井亨、山本泰彦、「四重鎖 DNA とフタロシアニン誘導体の複合体」、日本化学会第 100 春季年会 (2020)、野田市、2020.03.22-25 (口頭)
11. 中島優輔、百武篤也、山本泰彦、「ヘム-DNA 複合体のイミダゾール付加物の解析」、日本化学会第 100 春季年会 (2020)、野田市、2020.03.22-25 (口頭)
12. 荒木はるか、百武篤也、山本泰彦、落合拓郎、嶋田直彦、丸山厚、「カチオン性共重合体によるヘム-DNA 複合体のペルオキシダーゼ活性の増大」、日本化学会第 100 春季年会 (2020)、野田市、2020.03.22-25 (口頭)
13. 岡本千奈、篠宮僚介、山田果央、百武篤也、山本泰彦、「ヒテロメア関連塩基配列の DNA が 2 分子で形成する平行型四重鎖 DNA およびそのヘムとの複合体の研究」、日本化学会第 100 春季年会 (2020)、野田市、2020.03.22-25 (口頭)
14. 萩原翔太、篠宮僚介、百武篤也、鈴木秋弘、根矢三郎、山本泰彦、「ヘム-DNA 複合体のペルオキシダーゼ活性における Push 効果と Pull 効果の相関関係の解析」、日本化学会第 100 春季年会 (2020)、野田市、2020.03.22-25 (口頭)

その他

1. 山本泰彦、「ヘム鉄の電子密度を通じたミオグロビンの酸素親和性の調節機構を解明する研究」、研究室セミナー、北見工業大学 工学部 地域未来デザイン工学科、2019.09.19 (Oral)
2. Y. Yamamoto, "How Heme Interacts with and Is Activated by Nucleic Acids.", Department seminar, Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire, Université de Strasbourg, Strasbourg, France, 2020.03.12 (Oral)

山本洋平、山岸洋

<研究成果>

当研究室では、 π 共役有機分子やポリマーの自己組織化により形成するマイクロ構造体の構築と光機能について研究を進めている。今年度は、効率的な白金-窒素結合を形成する自己組織化アミロイド β /白金ナノ粒子複合体による優れた酸素還元反応、プロトン化/脱プロトン化による発光性ポリマー球体からのウィスパリングギャラリーモードの変調、ポリアリーレンビニレン共重合体球体からの共鳴発光について研究を行った。以下にそれらの内容を示す。

【 1 】効率的な白金-窒素結合を形成する自己組織化アミロイド β /白金ナノ粒子複合体による優れた酸素還元反応

金属空気電池と燃料電池は代表的なエネルギー生成デバイスであり、利用可能なリソースを使用可能なエネルギーに変換することができ、将来的には再生不可能な化石燃料ベースのエネルギーシステムに取って代わることが期待されている。酸素還元反応(ORR)は、これらのデバイスの最も重要な正極反応である。固定化されていない白金ナノ粒子(PtNP)は、融合して形態変化を起こす傾向があるため、効果的なORR活性を示さない。したがって、Ptベースの触媒には、そのORR活性を維持するための担体材料が必要である。よく知られた炭素担体は酸化により劣化するため、カーボンナノチューブ、窒化炭素、または欠陥のないグラフェンなどの非酸化性の炭素系支持材料が開発されてきた。ただし、デバイスのコストを下げ、PtNPsの触媒活性を最大化するために、適切な支持材料を開発する必要がある。

ペプチドは、シーケンスが調整可能であり、官能基の導入や、ナノ構造形態を形成する自己組織化能に利点がある支持材料として知られている。これまでに、配列AAKLTVFFの修飾アミロイド β (A β)ペプチドのナノフィブリル構造への自己組織化が報告されている。さらに、ペプチド中の豊富なN原子の存在は、金属ナノ粒子(MNP)を酸化や分解から保護するだけでなく、それらのORR活性を高める点でも有益で

ある。ただし、導電率が低いため、ペプチドはMNPのサポート材料としては効果的でなく、ORRのサポート材料としてのA β ペプチドの適用に関する利用可能な報告は限られている。

本研究では、 β シートペプチド(β P)を支持材料として使用し、PtNPからの優れたORR活性について報告する。ペプチドとの自己組織化により、PtNPは豊富なNをもつ β P表面に高度に分散されます。得られたPtNP/ β Pハイブリッドは、活性を維持しながら、反応速度と開始電位の点でベンチマークのPt/C触媒より優れたORR活性を示した。

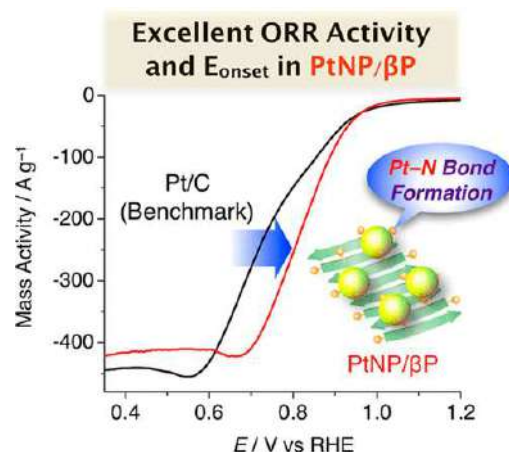


図1 白金ナノ粒子- β シートペプチドによる優れた酸素還元反応の模式図。

【 2 】プロトン化/脱プロトン化による発光性ポリマー球体からのウィスパリングギャラリーモードの変調

蛍光色の変調は化学センシングのツールとして利用される。蛍光色の変化は、化学種の吸着/脱離、酸化/還元、プロトン化/脱プロトンなどによって蛍光分子の電子状態が変化したときに発生する。消光、発光、光強度変化、および蛍光色の変化などのいくつかのタイプの蛍光センシングがあるが、これらの中で、蛍光色の変化は重要である。そのようなセンシングでは、鋭い蛍光ピークの大きな波長シフトを持つ材料が特に価値がある。

光共振器は、共振器内の光の干渉によって鋭いスペクトルピークパターンが発現するため、化学センシングに応用できる。たとえば、共振器の表面に化学種が吸着すると、共振器の屈折率や、形状、電子状態などが変化する。これに

より、共振ピークのシフト、分離、広がり、強度変化が生じる。有機光共振器に関して、私たちは最近、蛍光共役ポリマーの自己組織化マイクロ球体が光共振器として機能することを報告した。レーザー励起により、マイクロ球体内に発光を閉じ込め、自己干渉の結果、鋭く周期的な蛍光スペクトルピークを示す。この周回光学モードは、ウィスパーリングギャラリーモード (WGM) と呼ばれる。

本研究では、蛍光ポリマーからなる自己組織化微小球共振器を使用した WGM 発光の変調について報告する。ポリマーはフルオレンとテルピリジン部分からなる。自己組織化マイクロ球体は、青色の領域に WGM PL を示す。酸添加によるポリマーのプロトン化により、WGM PL は緑色の領域にシフトする。このスペクトルシフトは、塩基を添加することで元の青色領域に戻る。この結果は、蛍光微小共振器が酸/塩基環境の検知手法として有用であることを明確に示す。

Color-Tunable Whispering Gallery Mode PL

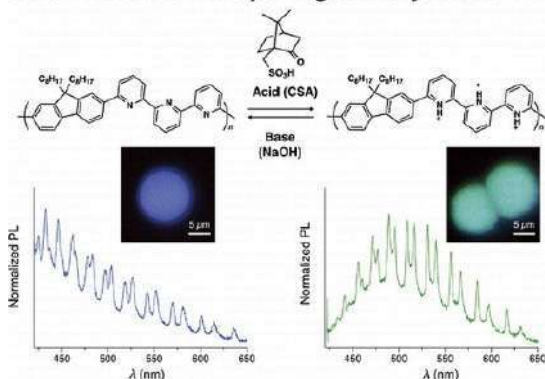


図 2. フルオレン-テルピリジン交互共重合体マイクロ球体共振器へのプロトン化/脱プロトン化による WGM 発光の変調の模式図。

【 3 】ポリアリーレンビニレン共重合体球体からの共鳴発光

共役ポリマーは、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタ、有機発光ダイオード、センサーなどのオプトエレクトロニクスデバイス、および有機バイオエレクトロニクスでの用途に広く研究が進められている。さらに、共役ポリマーは、発光特性と共振器の両方として機能するマイクロ共振器に使用され、WGM 発光やレ

ーザー発振を示す。WGM レーザーに共役ポリマーを使用すると、PL の色を青から赤に調整可能である。

共役単位を含むブロック共重合体は、光活性や電子活性機能を備えることから、大きな関心を集めている。さらに、マイクロ相分離などの特定の形態を示す。連鎖成長重合、末端官能性ポリマー共重合、または末端官能性ポリマーカップリング、開環メタセシス重合 (ROMP) により、共役ポリアリーレンビニレンを合成できる。Yu および Turner らは、シクロファンジエンの ROMP による正確な分子量のポリフェニレンビニレンのホモポリマーおよびブロックコポリマーの合成を報告した。ROMP による重合の良好な制御性にもかかわらず、モノマーはフェニレンビニレン、チエニレンビニレン、およびナフチレンビニレンなど比較的単純な構造に制限されており、多段階合成のため、全体の収率が低くなる傾向がある。

本研究では、シクロペンタジチオフェン (CPDT)、ビス (チエニル) ベンゾチアジアゾール (DTBT)、およびピチオフェン (BT) を含むポリ (アリーレンビニレン) の共役共重合体の合成について報告する。共重合体は、モノマーの組み合わせ、それらの化学構造、およびそれらの分子量によって調整されるように、異なる結晶化度および凝集特性を有することが期待される。合成したポリマーを使用してマイクロ球体を作製し、効率的な WGM PL のための適切な共役ユニットの組み合わせを見出し、共重合体微小共振器からの WGM PL を観測した。

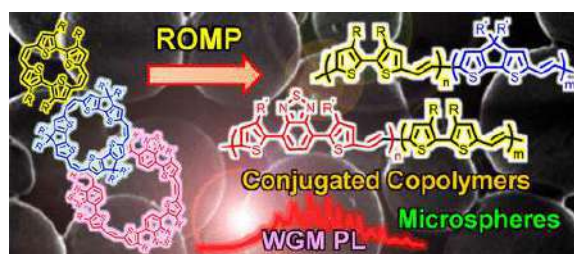


図 3. ROMP による π 共役ブロック共重合体の合成と形成したマイクロ球体からの WGM 発光の模式図。

<論文>

1. S. Sirotinskaya, C. Fettkenhauer, D. Okada, Y. Yamamoto, D. Lupascu, R. Schmechel, N. Benson, "Spatially resolved investigation of the defect states in methylammonium lead iodide perovskite bicrystals" *J. Mater. Chem. C*, **7**, 13156–13160 (2019).
2. A. Jindal, K. Tashiro, H. Kotani, T. Takei, S. Reichenberger, G. Marzun, S. Barcikowski, T. Kojima, Y. Yamamoto, "Excellent Oxygen Reduction Reaction Performance in Self-Assembled Amyloid- β /Platinum Nanoparticle Hybrids with Effective Platinum-Nitrogen Bond Formation" *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 6536–6541 (2019).
3. K. Albrecht, K. Minagawa, S. Nakajima, S. Kushida, Y. Yamamoto, A. Kuzume, K. Yamamoto, "Nanosphere Formation of π -Conjugated Dendrimers by Simple Precipitation Method" *Chem. Lett.* **48**, 1240–1243, (2019).
4. Y. Lin, H. Chiang, O. Oki, S. Kushida, S. Chiu, S. Chang, Y. Yamamoto, T. Hosokai, M. Horie, "Conjugated copolymers of poly (arylenevinylene): synthesis by ring-opening metathesis polymerization, film morphology, and resonant luminescence from microspheres." *ACS Appl. Polym. Mater.* **1**, 2240–2248. (2019).
5. Z. S. Ngara, Y. Yamamoto, "Modulation of Whispering Gallery Modes from Fluorescent Copolymer Microsphere Resonators by Protonation/ Deprotonation." *Chem. Lett.* **48**, 607–610 (2019).

<総説・解説>

1. Y. Yamamoto, "Optical Microresonators from π -Conjugated Polymers" Light-active functional organic materials, Chapter 3, pp 57–74. Jenny Stanford Publishing (2019)

<特許>

1. ジンダル アマンディープ、田代健太郎、山本洋平 "白金ナノ粒子とペプチド担体との複合体およびその製造方法" 特願 2019-139715 号 (2019年7月30日) 日本

<学会発表>

国際会議

1. Yohei Yamamoto "Self-Assembled Organic Microlasers and Microarrays" マレーシア国民大学-筑波大学ジョイントシンポジウム Malaysia, 2019.04.22–24
2. Yohei Yamamoto "Self-Assembled Organic/Polymeric Microlasers and Microarrays" TEXTILE4.0_Clothing and Beyond, Bandung, Indonesia, 2019.07.27 (Invited)
3. Hiroshi Yamagishi "A microporous molecular crystal with high thermal stability and self-healability" ICPAC Yangon 2019, Yangon, Myanmar, 2019.08.6–9 (Invited)
4. Yohei Yamamoto, "Self-Assembled Organic Semiconductor Microlasers" ICPAC Yangon 2019, Yangon, Myanmar, 2019.08.6–9 (Invited)
5. 山岸洋 "Thermally robust but self-healable microporous crystals" SACSEM 4th, 筑波大学 2019.08.19–20
6. 大木理, "Circularly Polarized Luminescence from Self-assembled Microresonators of Chiral π -Conjugated Polymers" SACSEM 4th, 筑波大学 2019.08.19–20
7. Hiroshi Yamagishi "Thermally Robust and Selfhealable Porous Organic Crystals" POPs 2019, Heidelberg, Germany, 2019.09.9–12(Poster)
8. Hiroshi Yamagishi, Takuzo Aida, "Thermally robust and self-healable porous molecular crystals." Euro-MOF, Paris, France, 2019.10.27–30
9. Kohei Iwai, Hiroshi Yamagishi, Hayato Tsuji, Ken Albrecht, Fumio Sasaki, Hiroyasu Sato, Yohei Yamamoto, "Single-crystal optical microcavities from luminescent dendrimers." CeNIDE-TREMS joint Symposium, Univ. Duisburg-Essen, Germany 2019,11,4–5 (Poster)
10. Yohei Yamamoto, "Self-Assembled Organic Semiconductor Microlasers and Microarrays" CeNIDE-TREMS joint Symposium, Univ. Duisburg-Essen, Germany, 2019.11.4–5 (Invited)
11. Osamu Oki, Chidambar Kulkarni, Stefan C. J. Meskars, E. W. Meijer, Fumio Sasaki, Zhan-Hong Lin, Jer-Shing Huang, Yohei Yamamoto, "Circularly Polarized Luminescence from a Single Self-Assembled Cholesteric Microsphere" π -EJ, Zabrze, Poland, 2019.11.13–15

12. Yohei Yamamoto, “Self-Assembled Organic Semiconductor Microlasers and Microarrays” π -EJ, Zabrze, Poland, 2019.11.13–15

国内会議

1. 岩井航平、山岸洋、アルブレヒト建、辻勇人、佐々木史雄、佐藤寛泰、山本洋平「光捕集性 dendriマーの単結晶光共振器」第 68 回高分子学会年次大会、大阪府立国際会議場、2019.5.29–31 (ポスター) (優秀ポスター賞)
2. 中山亜実、山岸洋、山本洋平「光により多孔性結晶に生じる安定な有機ラジカル種の発見」第 68 回高分子学会年次大会、大阪府立国際会議場、2019.5.29–31 (ポスター)
3. 山岸洋、相田卓三「自己修復する耐熱性多孔質結晶」第 68 回高分子学会年次大会、大阪府立国際会議場、2019.5.29–31 (ポスター) (優秀ポスター賞)
4. 山本洋平「塗って回路を描く、プリンタブル回路サービス」次世代アントレプレナー育成事業説明会、産総研、2019.06.14 (依頼講演)
5. 岩井航平、山岸洋、山本洋平「多世代 dendriマー単結晶光共振器からのレーザー発振」TIA ナノグリーンサマースクール、筑波大学 2019.08.27–29 (ポスター)
6. 中山亜実、山岸洋、山本洋平「光照射による安定ピリジンラジカルの誘起」TIA ナノグリーンサマースクール、筑波大学、2019.08.27–29 (ポスター)
7. 岩井航平、山岸洋、アルブレヒト建、辻勇人、佐々木史雄、佐藤寛泰、山本洋平「光捕集 dendriマーの単結晶光共振器」第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学札幌キャンパス、2019.09.18–21
8. 大木理、Chidambar Kulkarni、Stefan C. J. Meskers、E. W. Meijer、佐々木史雄、Zhan-Hong Lin、Jer-Shing Huang、山本洋平「キラル π 共役ポリマーによる自己組織化マイクロ球体共振器からの巨大円偏光発光」第 68 回高分子討論会、福井大学文京キャンパス) 2019.9.25–27
9. 山岸洋、中嶋紗英、Yoo Jooyoung、山本洋平、武田洋平、南方聖司、アルブレヒト建、山本公寿、Carmen Delgado「結晶性微細孔中における分子プロペラの同期回転」第 68 回高分子討論会、福井大学文京キャンパス、2019.09.25–27
10. 山岸洋、中山亜実、山本洋平「多孔質結晶骨格に生じるラジカル種の発見」第 68 回高分子討論会、福井大学文京キャンパス、2019.09.25–27
11. 山本洋平、岡田大地、森本正和、入江正浩、佐々木史雄、Zhan-Hong Lin、Jer-Shing Huang「光スイッチ可能なマイクロレーザー共振器とマイクロアレイ化」第 68 回高分子討論会、福井大学文京キャンパス、2019.09.25–27
12. 岩井航平、山岸洋、辻勇人、アルブレヒト建、佐々木史雄、佐藤寛泰、山本洋平「多世代 dendriマーの単結晶光共振器」第 9 回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2019.10.15–17
13. 中山亜実、山岸洋、山本洋平「光照射による多孔性結晶への安定な有機ラジカル種の誘起」第 9 回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2019.10.15–17
14. 大木理、Chidambar Kulkarni、Stefan C. J. Meskers、E. W. Meijer、佐々木史雄、Zhan-Hong Lin、Jer-Shing Huang、山本洋平「キラル π 共役ポリマーマイクロ球体共振器からの巨大円偏光発光」第 9 回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2019.10.15–17 (ポスター)
15. 角田百仁花、山岸洋、山本洋平「分子性多孔質結晶の耐熱性向上を目指した C–H \cdots N 結合組み替え」高分子学会関東支部茨城地区研究交流会、つくばセミナーハウス、2019.10.31 (ポスター)
16. 竹内彰秀、山岸洋、山本洋平「光スイッチ可能なマイクロ球体光回路の実現」高分子学会関東支部茨城地区研究交流会、つくばセミナーハウス 2019.10.31 (ポスター)
17. 藤田圭太郎、山岸洋、山本洋平“On-Substrate Droplet Optical Resonator For Precise Chemical and Physical Sensing” 高分子学会関東支部茨城地区研究交流会、つくばセミナーハウス、2019.10.31 (ポスター)
18. 中山亜実、山岸洋、山本洋平、「光照射による安定ピリジンラジカルの生成」高分子学会関東支部茨城地区研究交流会、つくばセミナーハウス 2019.10.31 (ポスター)
19. Hendra, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto, “Optical Communications between Self-Assembled Polystyrene Microspheres by Electrospun Nanofibers” 高分子学会関東支部茨城地区研究交流会、つくばセミナーハウス、2019.10.31 (ポスター)

20. Wey Yih Heah, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto
“Silk Cocoon Dyeing with Self-Assembled π -Conjugated Polymer Microspheres” 高分子学会関東支部茨城地区研究交流会、つくばセミナーハウス、2019.10.31 (ポスター)
21. Amandeep Jindal, Kentaro Tashiro, Hiroaki Kotani, Toshiaki Takei, Sven Reichenberger, Galina Marzun, Stephan Barcikowski, Takahiko Kojima, Yohei Yamamoto “Conjugated Polymers and Peptides for Energy Applications” 高分子学会関東支部茨城地区研究交流会、つくばセミナーハウス、2019.10.31 (ポスター)
22. Wey Yih Heah, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto
“Silk Cocoon Dyeing with Self-Assembled π -Conjugated Polymer Microspheres” 2nd GLOWing Polymer in KANTO, 東京理科大学葛飾キャンパス 2019.11.30
23. Hendra, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto
“Connection of Polymer Microsphere Resonator by Polymer Nanofiber for Intersphere Optical Communication” 2nd GLOWing Polymer in KANTO, 東京理科大学葛飾キャンパス、2019.11.30
24. Amandeep Jindal, Kentaro Tashiro, Hiroaki Kotani, Toshiaki Takei, Sven Reichenberger, Galina Marzun, Stephan Barcikowski, Takahiko Kojima, Yohei Yamamoto “Self-Assembled Amyloid- β peptides for Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction Applications” 2nd GLOWing Polymer in KANTO, 東京理科大学葛飾キャンパス、2019.11.30
25. 岩井 航平、山岸 洋、辻 勇人、アルブレヒト 建、佐々木 史雄、佐藤 寛泰、山本 洋平、「多世代蛍光性 dendrimer 単結晶光共振器からのレーザー発振」有機コヒーレントフォトンクス研究会、つくば、2019.12.6-7 (ポスター)
26. 大木理, Chidambar Kulkarni, Stefan C. J. Meskers, E. W. Meijer, 佐々木史雄, Zhan-Hong Lin, Jer-Shing Huang, 山本洋平「キラル π 共役ポリマーからなる自己組織化マイクロ球体 1 粒子からの巨大円偏光発光」有機コヒーレントフォトンクス研究会、つくば、2019.12.6-7
27. 山本洋平「有機・高分子マイクロレーザーと光認証デバイスへの応用」有機コヒーレントフォトンクス研究会、つくば、2019.12.6-7
28. Osamu Oki, Hiroshi Yamagishi, Yasuhiro Morisaki, Ichiyo Hayashi, Tomoki Ogoshi, Yohei Yamamoto, “Bowl-like Hexagonal Microcrystals from Chiral Cyclophane Molecule via Kinetic Crystal Growth.” CEMSupra2019, 東京大学本郷キャンパス 2019.12.9-10 (ポスター)
29. Amandeep Jindal, Kentaro Tashiro, Hiroaki Kotani, Toshiaki Takei, Sven Reichenberger, Galina Marzun, Stephan Barcikowski, Takahiko Kojima, Yohei Yamamoto “Self-Assembled Amyloid- β /Platinum Nanoparticle Hybrids with Effective Platinum-Nitrogen Bond for Energy Applications” CEMSupra2019, 東京大学本郷キャンパス、2019.12.9-10 (ポスター)
30. 山本洋平「自己組織化有機・高分子マイクロ光共振器とレーザー特性」未来分子研究センターシンポジウム、立教大学、2019.12.21 (招待講演)
31. 岩井 航平、山岸 洋、辻 勇人、アルブレヒト 建、佐々木 史雄、佐藤 寛泰、山本 洋平「多世代蛍光性 dendrimer 単結晶光共振器からのレーザー発振」レーザー学会学術講演会第 40 回年次大会、仙台国際センター、2020.01.20-22 (ポスター)
32. 大木 理、Chidambar Kulkarni, Stefan C. J. Meskers, E. W. Meijer, 佐々木 史雄、Zhan-Hong Lin, Jer-Shing Huang, 山本 洋平 「キラル π 共役ポリマーからなるマイクロ球体共振器からの巨大円偏光発光」レーザー学会学術講演会第 40 回年次大会、仙台国際センター、2020.01.20-22
33. 山本洋平「自己組織化有機・高分子マイクロレーザーとマイクロアレイ化」レーザー学会学術講演会第 40 回年次大会、仙台国際センター 2020.01.20-22 (招待講演)
34. 山本洋平「有機・高分子マイクロレーザーとマイクロアレイ化」有機エレクトロニクス研究会、化学会館、東京、2020.01.24 (招待講演)
35. 大木 理、山岸 洋、森崎 泰弘、山本 洋平「面不斉 π 共役分子によるお椀型マイクロ結晶の形成と結晶成長制御」第 67 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学四谷キャンパス、2020.03.12-15

近藤剛弘
＜研究成果＞

マテリアル分子設計部門近藤グループでは中村グループと共に燃料電池の白金触媒を代替する新規炭素材料の開発や、二酸化炭素からメタノールへの転換を実現する高活性触媒の開発及び触媒反応メカニズムの解明に向けた研究を行っている。今年度は超音速分子線を用いた研究により二酸化炭素からメタノールへの触媒転換における最初の重要なプロセスである、二酸化炭素の水素化反応のメカニズムを解明した成果が *Nature Chemistry* 誌に掲載された。また、これと合わせて、ホウ素を用いた新たな二次元物質の開発や新しい精密分光測定法の開発などにも取り組んでいる。ここでは、2019 年度に報告したホウ化水素シートへの紫外線照射による水素放出特性 (*Nat. Commun.* **10**, 4880 (2019).) と電気伝導度に関する研究成果 (*Chem*, **6**, 406 (2020) .) について述べる。

【 1 】ホウ化水素シートへの紫外光照射が誘起する水素発生 (*Nat. Commun.* **10**, 4880 (2019).)

グラフェンやカルコゲナイドナノシートに代表される二次元物質は、二次元電子系に由来する特異な物性を示すほか、広い表面積を持っているためエレクトロニクス、エネルギー、生物化学、触媒などの幅広い分野において新しい材料として着目されている (例えば *Nature* **442**, 282 (2006). や *ACS Nano* **7**, 2898 (2013).)。また、異なる二次元物質を組み合わせることで (*Nature* **499**, 419 (2013).)、単一物質では示さない超伝導特性 (*Nature* **556**, 43 (2018).) や触媒特性 (*Adv. Sci.* **6**, 1900301 (2019).) など、新しい物性が発現することが報告されており、世界的に注目が集まっている。その中でもホウ素で構成される二次元物質は、多形である (例えば *Chem. Soc. Rev.* **46**, 6746 (2017).) という観点で他の単一原子で構成される二次元物質とは異なっており、多様な安定構造の二次元物質群の組み合わせによって様々な新しい物性を発現できる可能性を秘めている物質と考えることができる。

我々は固体表面への真空蒸着や化学気相成長法などによるボトムアップ的な方法ではな

く、トップダウン的に粉末状で大量に二次元物質の合成を可能とする方法に着目し、ホウ素を骨格とした二次元物質の創製を試みてきた (*J. Phys. Chem. C* **121**, 10587 (2017).)。この結果 2017 年に二ホウ化マグネシウム (MgB_2) に含まれるマグネシウムの正イオンをプロトンと交換することにより、これまでに無い水素とホウ素のみで構成される新しい二次元物質が、室温・大気圧下という温和な条件で生成することを見出した。この物質は負に帯電したホウ素の二次元シート骨格とプロトンにより構成され、 $\text{H}:\text{B}=1:1$ の組成比であることがわかったため、我々はこの物質をホウ化水素 (Hydrogen boride, HB) と名付けた (*J. Am. Chem. Soc.* **139**, 13761 (2017).)。最近の我々の研究により HB シートは 423 K 以上の加熱という方法だけではなく、紫外線照射によっても自身の分解生成物として水素分子を気相中に放出できることが明らかとなり、簡便に室温・大気圧下で且つ意図したタイミングでのみ水素を放出できるという安全性と利便性を有していることが示された (*Nat. Commun.* **10**, 4880 (2019).)。なお、ここでいう利便性とは、大気圧下で水素を保持しておける点や高温にしなくても紫外線照射のみで水素を放出できる点を指しており、燃料電池への水素供給のオン・オフのスイッチングを紫外線照射のオン・オフで制御できるなど、応用において期待できる有用性を含めた利便性である。水素の放出速度制御や放出後の水素の再貯蔵などについては、HB シートへの化学的な修飾の効果などと合わせてこれから検討するという段階であるため、すぐに実用化できるレベルという意味ではない。ここでは HB シートの生成と紫外線照射による水素発生に関する研究内容を紹介する。

HB シートの光吸収スペクトルを図 1(a)に示す。吸収端が 2.8 eV (443 nm) で青色の波長以下の光を吸収する半導体的性質を示している。透過電子顕微鏡、電子エネルギー損失分光、XPS、IR、X 線 2 体分布関数 (PDF)、TDS 分析等の構造解析の結果から予想される HB シートの基本構造 (非晶質物質の局所構造) (*J. Am. Chem. Soc.* **139**, 13761 (2017).) を図 1(b)に示す。この構造をもとに第一原理計算で求めた電子構造の結果を図 1(c)に示す。電子状態はギ

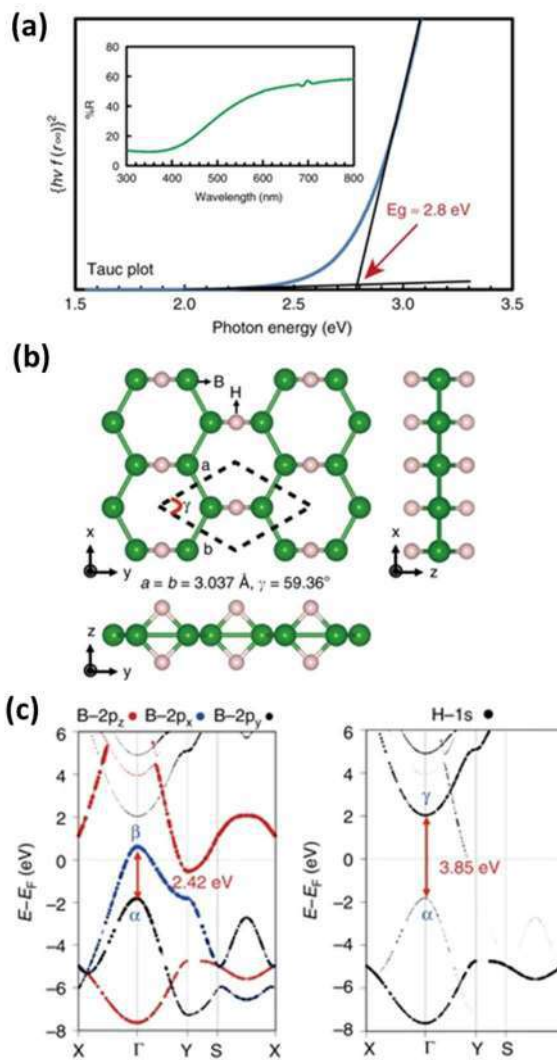


図 1 (a) HB シートの光吸収スペクトル, (b) HB シートの局所構造 (c) HB シートの B 及び H に由来するバンド構造.

ャップレスな半金属 (Phys. Rev. Materials **3**, 024004 (2019).) であるが光学的には選択則により半導体的性質となっている (J. Am. Chem. Soc. **139**, 13761 (2017).). 許容電子遷移としてホウ素の結合性軌道から反結合性軌道への遷移($\alpha \rightarrow \beta$: 2.4 eV)が示唆された。図 1(a)で見られた光吸収端はこの遷移に起因すると考えられる。一方、ホウ素の結合性軌道から水素の反結合性軌道への遷移($\alpha \rightarrow \gamma$: 3.8 eV)も示唆された。既往の理論研究において、HB シートの反結合性軌道に関わる元素に電子をドーピングすることで、水素放出が容易になることが示唆され

ている (Phys. Rev. B **83**, 094108 (2011).). 本研究の第一原理計算の結果から、HB シートに紫外線を照射することで水素の反結合性軌道への電子遷移が可能となることから、常温・常圧下にて光照射のみで水素を水素分子として放出できることが期待できる。ここで、図 1(b)、1(c)で示した第一原理計算結果は周期的境界条件を用いた結晶構造の計算結果であり、実際に実験で得られている非晶質物質の局所構造に対応しているだけであることや、ごく最近の高純度 HB 試料に対する PDF と IR の解析では図中の水素位置が 3 中心 2 電子結合と 2 中心 2 電子結合の組み合わせで構成されていることが示されているため (Chem **6**, 406 (2020)), 本計算が厳密には合成試料の電子状態をそのまま反映しているものではないことを踏まえて考える必要はある。

そこで、HB シートに光照射した際の水素発生特性を 2 種類の光源の下、流通系反応容器を用いて実験により評価した (図 2(a)). 可視光の照射はホウ素の結合性軌道から反結合性軌道への遷移($\alpha \rightarrow \beta$)を起こすことができる一方、紫外線照射は水素の反結合性軌道への遷移($\alpha \rightarrow \gamma$)を起こすことができる。この結果、第一原理計算からの予想と対応して、紫外線の照射で水素分子が生成することが示された。また、閉鎖容器を用いて紫外線を照射したときの水素分子の生成量を定量した(図 2 (b)). HB シートの光吸収係数から紫外線の侵入深さを求め、紫外線が照射されている領域の HB シートからどれだけ水素が生成したか計算したところ、HB シートの質量の 8%にあたる水素 (HB が保有する水素原子の 94%) を放出できていることが示された。HB シートには合成過程の不純物としてごく微量のホウ酸が含まれるが、これらの不純物に紫外線を照射しても全く水素を生成しない。また、本実験は不活性ガスの雰囲気でおこなっているので、HB シート自体の加水分解の影響もない。すなわち、図 2 にみられる水素分子は HB シート由来であると結論できる。

HB シートはアセトニトリルやアルコール溶媒に高度に分散できることから、溶媒に分散した状態での輸送も可能である。溶媒を攪拌しながら光照射が可能であるため、より効率的に光

をあてることができる。HBシートをアセトニトリルに分散した溶液に対し、紫外線を照射した場合の水素生成を評価した結果を図 2(c)に示す。照射時間とともに線形に水素生成量が増加することがわかった。なお、図 2(b)とは照射条件などが異なるため直接縦軸の比較はできない点に注意が必要であるが、ここで重要な点は線形に発生量が増加している点である。紫外

線を照射している最中にこの溶液の温度を測定したところ、室温とさほど変わらない 28°C を示した。この結果ならびに照射光の波長依存性から、光誘起水素生成は加熱によるものではなく、フォトンによる電子遷移に起因していると理解できる。紫外線強度依存性を測定した結果では、水素を発生させるための紫外線強度に閾値がみられた。この現象より、従来の光触媒

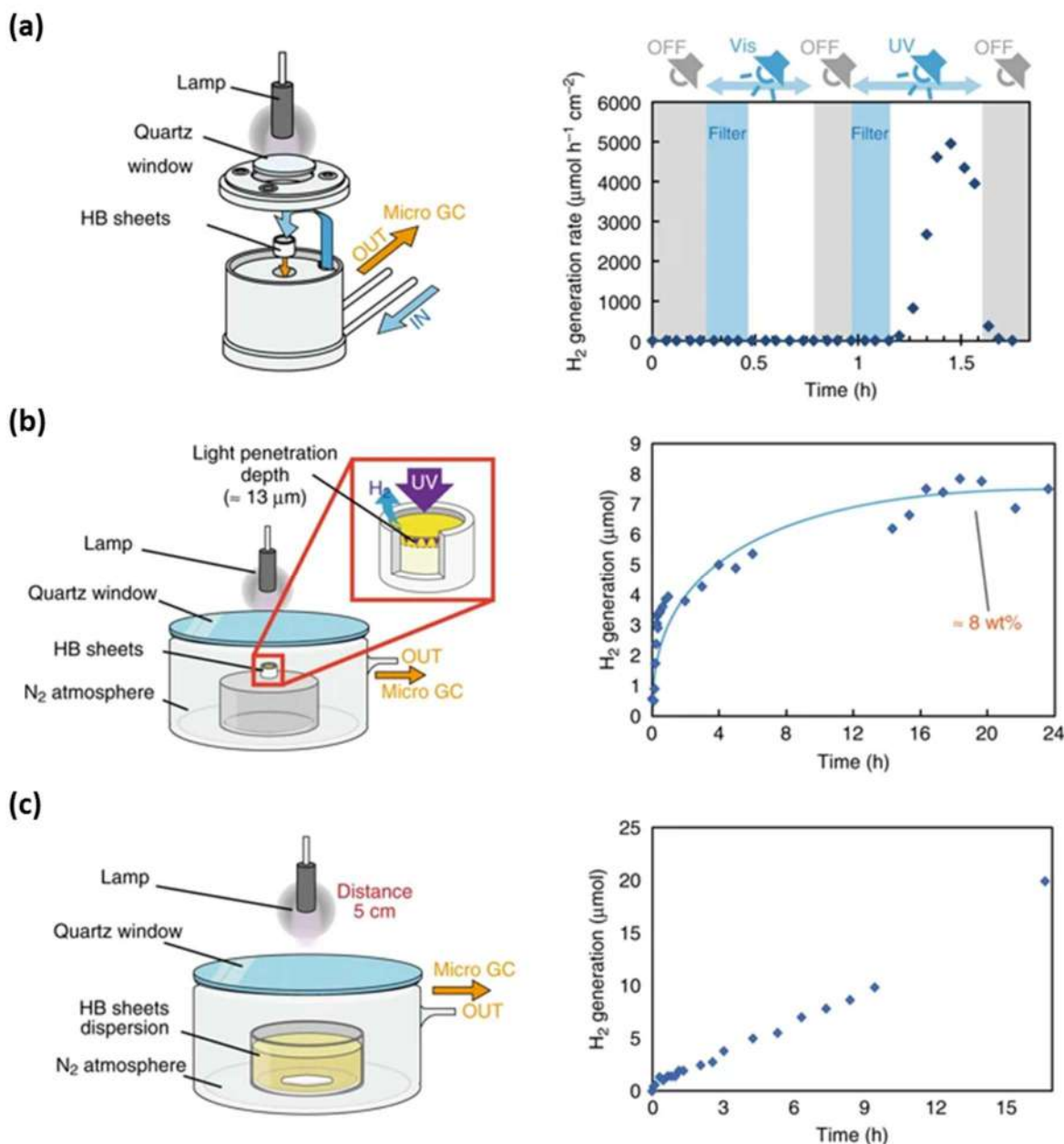


図 2 (a) 光照射における放出ガスの検出を調べた装置の模式図, (b) HB シートからの水素発生量の紫外光照射時間依存性 (図中の質量%は光の侵入深さを考慮して見積もった値を示している), (c) アセトニトリル中に分散した HB シートからの水素発生量の紫外光照射時間依存性

反応などの光量律速の反応とは異なり、水素生成には一定の光子密度が重要であることが示唆された。

以上の結果は、光励起した電子が HB シート自体のプロトンを自己還元して水素発生することを強く示唆しているが、光励起した正孔についても議論する必要がある。光照射前ではホウ素は負のイオン(B^- 種)で存在するが、光照射して水素が発生した後にホウ素は正(B^+)ないし中性種(B^0)として存在することが考えられる。水素脱離後の状態を評価するため、XPS のサンプル交換チャンバーで紫外線を照射して水素を脱離させた後に直ちに XPS 測定をしたところ、 B^+ 種の増加を確認した。この結果は、真空チャンバー内の残存ガスが励起状態の HB と反応したことを示唆している。このような水素放出後の HB シートの状態に対する構造や電子状態や反応性に関する解析が今後の HB シートの応用に向けて重要であると考えられる。

以上で述べたように、HB シートは簡便な方法で生成することができ 8.5 質量%の水素原子を内包しており、423 K 以上の加熱という方法だけではなく、紫外線照射によっても自身の分解生成物として水素分子を気相中に放出させることができることが示された。すなわち、簡便に室温・大気圧下で且つ意図したタイミングでのみ水素分子を放出できるという安全性と紫外線照射のオン・オフで水素放出のオン・オフが制御できるという利便性を有していることが示された。今後、水素の放出速度制御や放出後の水素の再貯蔵などについて HB シートへの化学的な修飾による効果などと共に研究を進めることで実用的な応用に資する材料へと展開することが期待される。また、HB シートの生成方法と同様に、簡便な溶液を用いた手法による新しい物質合成の展開も注目を集めており、今後の進展が期待される。

【 2 】ホウ化水素シートの電気特性 (Chem, 6, 406 (2020))

前節で述べた通り我々は、固体表面上での精密な合成というボトムアップ的な方法ではなく、トップダウン的に粉末状で大量に 2 次元

物質の合成を可能にする方法に着目し、ホウ素を骨格とした 2 次元物質の創製を試みてきた。この結果 2017 年に、二ホウ化マグネシウム (MgB_2) に含まれるマグネシウムの正イオンを水素の正イオン (プロトン) と交換することにより、これまでにない水素とホウ素のみで構成される (正にボロファンと呼ぶことのできる) 新しい 2 次元物質が、室温・大気圧下という温和な条件で生成することを見いだした。この物質は負に帯電したホウ素の 2 次元シート骨格とプロトンとにより構成され、 $H : B = 1 : 1$ の組成比であることがわかったため、我々はこの物質をホウ化水素 (Hydrogen Boride: HB) と名付けた。しかしながら、ホウ化水素シートに関する電子デバイス特性などの基礎的な評価は行われていなかった。本研究では、ホウ化水素シートの薄膜を作成して、原子間力顕微鏡で評価すること及び基礎的な電気特性を原子構造と共に明らかにすることを目的とした。

ホウ化水素 (HB) 試料の典型的な走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 3(a) に示す。折り畳まれてしわが寄った部分のあるシート構造であることがわかる。この結果はシートが柔軟であることも示している。試料を空気にさらすことなく、Ar 雰囲気中で原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察した結果を図 3(b) に示す。ここでは折曲がりや凝集のない状態の薄膜としての構造を評価するため、グローブボックス内で HB 入りのアセトニトリル懸濁液を雲母表面に滴下し、スピコートに続く乾燥を行うことで雲母表面上に HB シートを分散堆積させた。薄く (~ 1 nm) 小さなシート程スピコート表面の回転中心で観測された (図 3(b))。この厚さは、数枚の単層 HB シートの厚みに対応する。スピコート面の回転中心からの距離が増すにつれ、より厚く (3 nm 以上) 大きなシートが周囲の領域に見られた (図 3(b))。元素分析の結果、 $H/B = 1.0$ であり、以前に報告されたように Mg は検出されなかった。生成物の改良された合成方法および純度は、コアレベルの Mg 2p および B 1s 光電子スペクトルに

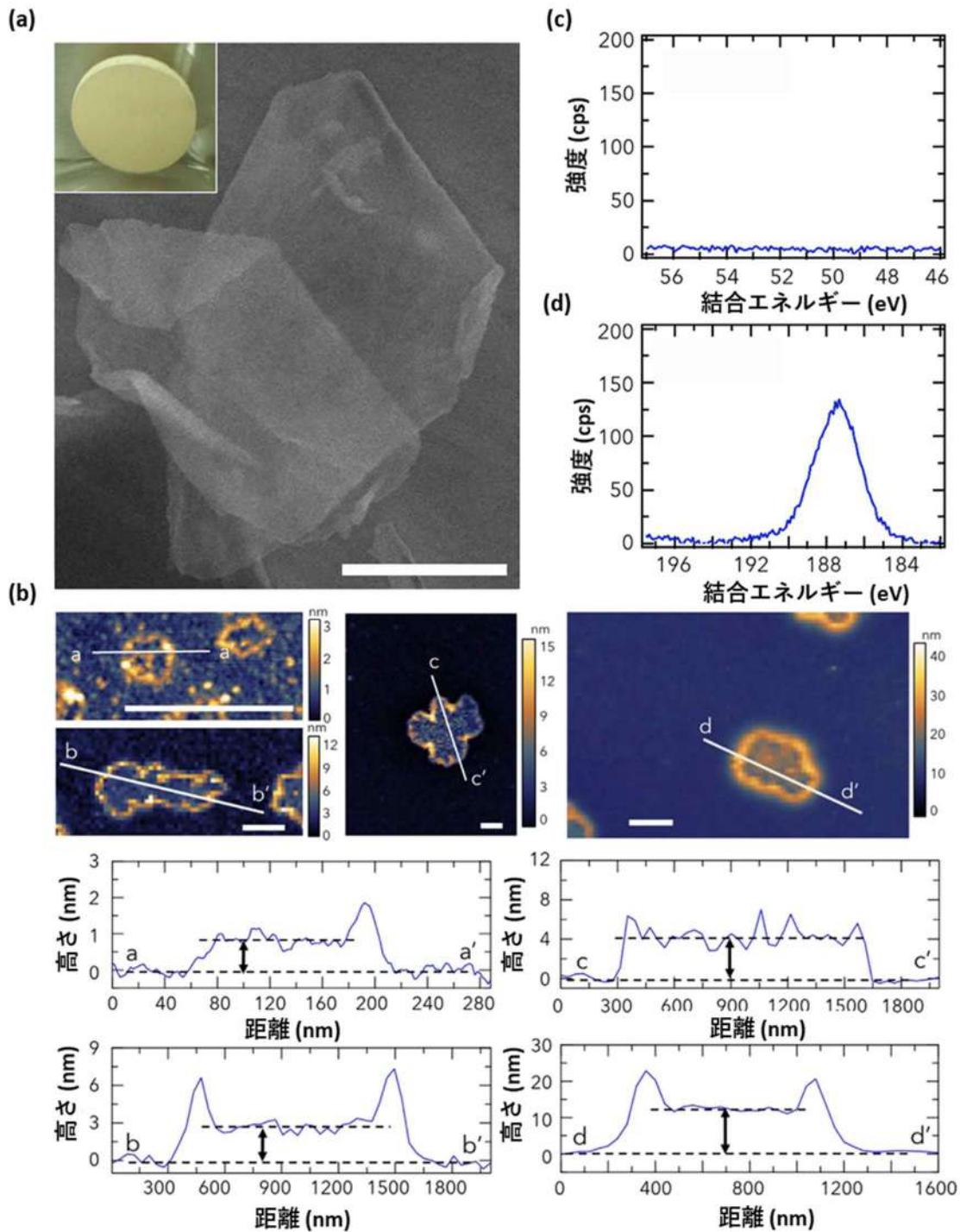


図 3. HB シートの SEM 観察、XPS 測定、および AFM 観察結果 (a) SEM 像。挿入図は導電率実験用にペレット化された HB サンプルの写真画像を示している。(b) 雲母表面の HB のラインプロファイルを含む AFM 像。(c, d) コアレベルの Mg 2p および B 1s X 線光電子スペクトル。

よっても確認された (図 3(c)と 3(d))。具体的には、負に帯電したホウ素の存在を示す 187.5 eV の単一のピークのみを示し、酸化物成分は

示さないことが確認された。酸化相が存在しないことは、ホウ酸結晶に帰属されるブラッグピークが存在しないというシンクロトロン粉

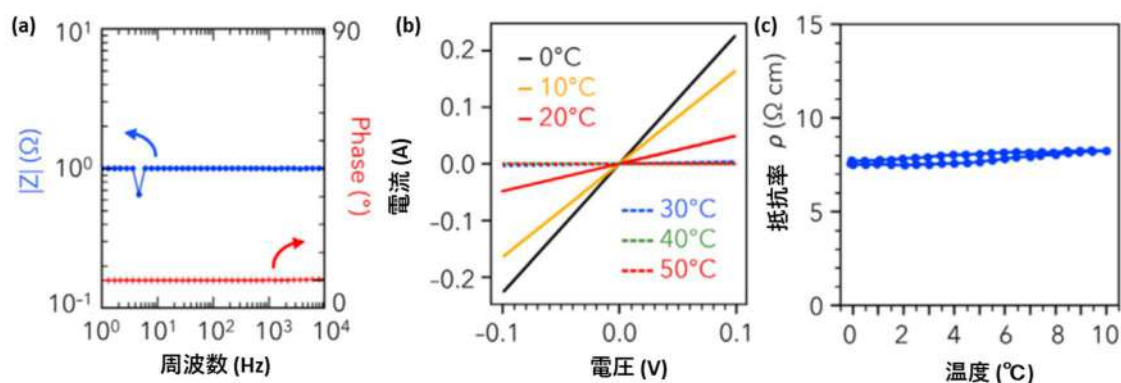


図 4. HB の導電率 (a) 10 °C で取得した AC インピーダンススペクトル 50 Hz でのスパイクは AC ノイズ、(b) 0 °C ~ 50 °C のさまざまな温度で取得した電流-電圧曲線、(c) 温度制御された AC インピーダンスから得られた温度依存抵抗率測定。

末 X 線回折からも示された。

HB シートの AC インピーダンスを取得し、その電子・イオン伝導率を検討した結果、ギャップレスな電子構造 (Phys. Rev. Materials **3**, 024004 (2019).) と対応することがわかった。粉末試料をグローブボックス中で Ar 下でペレット化し、次いで気密セル中に載せた。図 4(a) は代表的な生インピーダンスデータである。位相角が全周波数範囲にわたって約 0° であるので、イオン伝導体よりもむしろ電子伝導体に典型的な挙動を示していることがわかる。また、全温度範囲 (0 ~ 50 °C) でオーム特性を示す電流-電圧曲線 (図 4(b)) が得られ電気伝導が確認された。これは、プロトン伝導が電子伝導よりもあったとしても電子伝導に比べてマイナーであるため観測できないことを意味している。

インピーダンス法により得られた試料の導電率の温度依存性を図 4(c) に示す。20 °C 以下の温度では (図 4(c))、伝導率は HB の場合 0.13 S cm^{-1} (0 ~ 10 °C) と驚くほど高い。伝導の活性化エネルギーは -0.10 eV であると計算され、これは伝導が本質的に半導体ではなく金属であることを示している。金属導電性は 2D 材料では稀であり、遷移金属ダイカルコゲナイドの一部 (Nat. Nanotechnol. **2014**, *9*, 391.; Adv. Mater. **2017**, *29*, 1702359.) や 2D 金属-有機骨格 (J. Am. Chem. Soc. **2017**, *139*, 10863.) などのごく少数の

化合物しか知られていない。これらの観察結果はゼロバンドギャップ (Phys. Rev. Materials **2019**, *3*, 024004.) と一致した結果であることがわかった。なお、詳細は省くが導電性実験中に 30 °C を超えると急激な抵抗の増加が観察され、分子吸着に由来するものとわかった。即ち HB シートは極めて敏感に電気伝導度に変化することが示された。

< 論文 >

1. S. Tominaka*, R. Ishibiki, A. Fujino, K. Kawakami, K. Ohara, T. Masuda, I. Matsuda, H. Hosono, T. Kondo*, Geometrical Frustration of B-H Bonds in Layered Hydrogen Borides Accessible by Soft Chemistry, *Chem*, **6** (2020) 406-418. (*corresponding authors) Cover Picture
2. R. Kawamura, N. T. Cuong, T. Fujita, R. Ishibiki, T. Hirabayashi, A. Yamaguchi, I. Matsuda, S. Okada, T. Kondo*, M. Miyauchi*, Photoinduced hydrogen release from hydrogen boride sheets, *Nature Communications*, **10** (2019) 4880 (8 pages). (*corresponding authors)
3. A. Fujino, S. Ito, T. Goto, R. Ishibiki, J. Kondo, T. Fujitani, J. Nakamura, H. Hosono, T. Kondo*, Hydrogenated Borophene Shows Catalytic Activity as Solid Acid. *ACS Omega*, **4** (2019), 14100-14104. (*corresponding author)

4. J. Quan, F. Muttaqien, T. Kondo, T. Kozarashi, T. Mogi, T. Imabayashi, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, Y. Morikawa, J. Nakamura, Vibration-driven reaction of CO₂ on Cu surfaces via Eley-Rideal-type mechanism, *Nature Chemistry*, 11 (2019) 722-729.
5. M. Cameau, R. Yukawa, C.-H. Chen, A. Huang, S. Ito, R. Ishibiki, K. Horiba, Y. Obata, T. Kondo, H. Kumigashira, H.-T. Jeng, M. D'angelo, and I. Matsuda, Electronic structure of a monoatomic Cu₂Si layer on a Si(111) substrate., *Phys. Rev. Materials*, 3 (2019) 044004 (5 pages).

<総説・解説>

1. 河村 玲哉, 平林 透, 山口 晃, 宮内 雅浩, Nguyen Thanh Cuong, 石引 涼太, 岡田 晋, 近藤 剛弘, 藤田 武志, 松田 巖, ホウ化水素シートにおける光誘起水素発生, 物性研だより, 59 (2020) 4-6.
2. 近藤剛弘, ボロンを用いた新規 2 次元物質の創製, 応用物理, 89 (2020) 152-156.
3. 近藤剛弘, 全家美, 中村潤児, 気体の分子振動で駆動する化学反応—省エネルギープロセスによる CO₂ からの CH₃OH 合成を目指して—, 化学, 75 (2020) 27-32.
4. 近藤剛弘, 表面科学セミナー2018 (実践編) 実践! マテリアルズインフォマティクス実際の作業を通じて身につける材料データ科学, 表面と真空, 62 (2019) 302.

<特許>

1. 近藤剛弘, 富中悟史, 出願人: 国立大学法人筑波大学, 国立大学法人国立研究開発法人物質・材料研究機構, 特願 2019-148099, 出願日 2019.8.9.
2. 宮内雅浩, 河村玲哉, 近藤剛弘, 石引涼太, 出願人: 国立大学法人東京工業大学, 国立大学法人筑波大学, 特願 2019-207081, 出願日 2019.11.15.
3. 近藤剛弘, 石引涼太, 後藤大河, 伊藤伸一, 木下喜裕, 出願人: 国立大学法人筑波大学, 国立大学法人東京工業大学, 特願 2019-207861, 出願日 2019.11.18.

<学会発表>

国際会議

1. T. Kondo, A. Fujino, R. Ishibiki, S. Ito, J. N. Kondo, T. Fujitani, J. Nakamura, H. Hosono : Hydrogen boride sheet shows catalytic activity as solid acid, 8th European Conference on Boron chemistry, Montpellier, (France), 2019. 6. 26. (oral)
2. R. Ishibiki, I. Matsuda, A. Fujino, S. Ito, M. Miyauchi, J. Nakamura, H. Hosono, T. Kondo : Thermal and chemical stabilities of hydrogen boride sheet, 8th European Conference on Boron chemistry, Montpellier, (France), 2019. 6. 26. (oral)
3. Taiga Goto, Ryota Ishibiki, Shinichi Ito, Hideo Hosono, Takahiro Kondo : Adsorption Property of CO₂ on Hydrogen Boride Sheets with H-vacancy Defects, The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, Tsukuba International Congress Center (Japan), 2019.7.9. (poster)
4. A. Fujino, R. Ishibiki, S. Ito, J. N. Kondo, T. Fujitani, J. Nakamura, H. Hosono, T. Kondo : A new solid acid catalyst of hydrogen boride sheets, The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, Tsukuba International Congress Center (Japan), 2019.7.9. (poster)
5. Ryota Ishibiki, Iwao Matsuda, Shin-ichi Ito, Junji Nakamura, Hideo Hosono, Takahiro Kondo : Thermal Stability of Two-dimensional Hydrogen Boride Sheets, The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, Tsukuba International Congress Center (Japan), 2019.7.9. (poster)
6. Takahiro Kondo : New two-dimensional material: Borophane, synthesis, characterization, and application, ICAT/ETH Symposium, Honggerberg Campus, Zurich, (Switzerland), 2019.09.10 (**Invited talk**)
7. Takahiro Kondo : Hydrogen Boride Sheets: Synthesis, Characterization, and Application, 20th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2019), TOKI MESSE, Niigata, Japan, 2019.09.22 (**Invited talk**)
8. T. Goto, R. Ishibiki, S. Ito, H. Hosono, and T. Kondo : CO₂ Adsorption on Hydrogen Boride Sheets with H-vacancy Defects, 20th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2019), TOKI MESSE, Niigata, Japan, 2019.09.22 (poster)
9. R. Ishibiki, I. Matsuda, S. Ito, J. Nakamura, H. Hosono, and T. Kondo : Structure and Electronic States Variations

- of Hydrogen Boride Nanosheets with Heating, 20th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2019), TOKI MESSE, Niigata, Japan, 2019.09.22 (poster)
10. Takahiro Kondo : Hydrogenated borophene Sheets: Synthesis, Characterization, and Application, Joint Symposium on Nanomaterials for Energy Applications, University of Duisburg-Essen (Germany) 2019.11.05 (**Invited talk**)
 11. Takahiro Kondo : Vibration-driven reaction of CO₂ with hydrogen at Cu surfaces, The 81st Okazaki Conference, Forefront of Measurement Technologies for Surface Chemistry and Physics in Real-Space, k-Space, and Real-Time, Okazaki Conference Center, 2019.12.02 (**Invited talk**)
 12. Takahiro KONDO, Yoshitaka FUJIMOTO, Ryota ISHIBIKI, Taiga GOTO, Shin-ichi ITO, Takeshi FUJITA, Akiyasu YAMAMOTO, Susumu SAITO, Hideo HOSONO : Carbon Doping of Hydrogen Boride Sheet Reduces H₂ Release Temperature, MATERIALS RESEARCH MEETING 2019 Materials Innovation for Sustainable Development Goals, Yokohama Symposia, 2019.12.13 (poster)
 13. Takahiro KONDO, Asahi FUJINO, Shin-ichi ITO, Taiga GOTO, Ryota ISHIBIKI, Junko N KONDO, Tadahiro FUJITANI, Junji NAKAMURA, Hideo HOSONO : Hydrogenated Borophene Shows Catalytic Activity as Solid Acid, MATERIALS RESEARCH MEETING 2019 Materials Innovation for Sustainable Development Goals, Yokohama Symposia, 2019.12.13 (poster)
 14. Taiga GOTO, Ryota ISHIBIKI, Shin-ichi ITO, Hideo HOSONO, Takahiro KONDO : Adsorption of CO₂ on Hydrogen Boride Sheets with H-vacancy Defects, MATERIALS RESEARCH MEETING 2019 Materials Innovation for Sustainable Development Goals, Yokohama Symposia, 2019.12.13 (poster)
 15. Ryota ISHIBIKI, Iwao MATSUDA, Shin-ichi ITO, Hideo HOSONO, Takahiro KONDO : Structure and Electronic States Changes of Hydrogen Boride Sheets with Heating, MATERIALS RESEARCH MEETING 2019 Materials Innovation for Sustainable Development Goals, Yokohama Symposia, 2019.12.13 (poster)
 16. Takumi IMABAYASHI, Jiamei QUAN, Taijun KOZARASHI, Tomoyasu MOGI, Takahiro KONDO, Junji NAKAMURA : Vibration-driven reaction of CO₂ on Cu surfaces, MATERIALS RESEARCH MEETING 2019 Materials Innovation for Sustainable Development Goals, Yokohama Symposia, 2019.12.11 (oral)
 17. T. Kondo, Y. Fujimoto, R. Ishibiki, T. Goto, S. Ito, T. Fujita, A. Yamamoto, S. Saito, and H. Hosono : Carbon doping of hydrogen boride sheet reduces H₂ release temperature, 1st International Symposium Hydrogenomics combined with 14th International Symposium Hydrogen & Energy, Hotel Monterey Edelfhof Sapporo, Hokkaido, Japan, 2020.1.6, (poster) (**Best Poster Award 2020 受賞**)
 18. M. Comeau, R. Yukawa, C.-H. Chen, A. Huang, P. Moras, P. M. Sheverdyaeva, M. Silly, M. Hervé, S. Ito, R. Ishibiki, K. Horiba, Y. Obata, T. Kondo, H. Kumigashira, H.-T. Jeng, I. Matsuda, and M. D'angelo, Topological semimetal Cu₂Si characterized by photoelectron spectroscopy, The 15th Soleil Synchrotron and at the Electron Spectroscopy days (Paris), 2020.1.17 (poster)
- 国内会議
1. 近藤剛弘 : ホウ素と水素で構成される二次元物質ホウ化水素シートの特性, 第4回固体化学フォーラム研究会, 自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター, 2019.6.11 (**招待講演**)
 2. 遊佐 齊, 谷口 尚, 中野 智志, 川村 史朗, 川嶋 哲也, 宮川 仁, 藤久 裕司, 亀卦川 卓美, 近藤剛弘, 鍵裕之 : 硼・窒化物の高圧構造物性と関連物質の機能性材料創製のための連携基盤—TIA かけはし—, 短期研究会「高圧合成による新規材料開発と高圧下測定技術の集結」, 東京大学 物性研究所 本館 6階 大講義室(A632), 2019.7.5.
 3. 近藤剛弘 : 二酸化炭素の分子振動が駆動する固体表面での化学反応, 極限コヒーレント光科学センター (LASOR) セミナー, 東京大学柏キャンパス 物性研究所, 2019.7.30. (**招待講演**)
 4. 近藤剛弘 : 真空と表面, 公益社団法人日本表面真空学会 第59回 (2019年度) 真空夏季大学, つま恋リゾート 彩の郷, 2019.8.28.
 5. 近藤剛弘 : 軽くて使いやすい新しい水素貯蔵材料: ボロファン, イノベーションジャパン 2019 大学見本市, 東京ビッグサイト 青海展示棟 B ホール, 2019.8.29-30. (ポスター)
 6. 秋光 上歩, 引田 悠介, 渋谷 陸, 武安 光太郎, 近藤剛

- 弘, 中村潤児: 窒素ドーブカーボンモデル電極触媒における酸素還元反応メカニズム, 第 124 回触媒討論会, 長崎大学文教キャンパス (長崎), 2019.09.19
7. 菅亮人, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児, 藤谷忠博: Cu/ZnO 系触媒における CO₂ 水素化によるメタノール合成の反応メカニズム, 第 124 回触媒討論会, 長崎大学文教キャンパス (長崎), 2019.09.18
 8. 引田悠介, 秋光上歩, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: ピリジン型窒素ドーブカーボンモデル触媒での酸素還元反応素過程, 第 124 回触媒討論会, 長崎大学文教キャンパス (長崎), 2019.09.18
 9. 澤樹保隆, 今林拓海, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児: Cu (111) 表面でのフォルメート水素化反応メカニズム, 第 124 回触媒討論会, 長崎大学文教キャンパス (長崎), 2019.09.18
 10. Takahiro Kondo: Hydrogen Boride Sheets: Synthesis, Characterization, and Application, 20th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2019), TOKI MESSE, Niigata, Japan, 2019.09.22 (招待講演)
 11. T. Goto, R. Ishibiki, S. Ito, H. Hosono, and T. Kondo: CO₂ Adsorption on Hydrogen Boride Sheets with H-vacancy Defects, 20th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2019), TOKI MESSE, Niigata, Japan, 2019.09.22 (poster)
 12. R. Ishibiki, I. Matsuda, S. Ito, J. Nakamura, H. Hosono, and T. Kondo: Structure and Electronic States Variations of Hydrogen Boride Nanosheets with Heating, 20th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2019), TOKI MESSE, Niigata, Japan, 2019.09.22 (ポスター)
 13. 近藤剛弘: 二次元物質ホウ化水素シートの生成、特性、機能, 2019 年日本表面真空学会学術講演会, つくば国際会議場 (つくば) 2019.10.30 (招待講演)
 14. 今林拓海, 茂木智泰, 全家美, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児: 単結晶 Cu 表面での CO₂ 解離吸着ダイナミクス, 2019 年日本表面真空学会学術講演会, つくば国際会議場 (つくば) 2019.10.30
 15. 菅亮人, 小島隆聖, 近藤剛弘, 武安光太郎, 中村潤児, 藤谷忠博: Cu 系触媒におけるメタノール合成の反応メカニズム, 2019 年日本表面真空学会学術講演会, つくば国際会議場 (つくば) 2019.10.30
 16. 引田悠介, 秋光上歩, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: 窒素ドーブカーボンモデル触媒を用いた酸素還元反応素過程の表面科学的解析, 2019 年日本表面真空学会学術講演会, つくば国際会議場 (つくば) 2019.10.30
 17. 澤樹保隆, 今林拓海, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児: Cu(111) 表面でのフォルメート水素化反応素過程, 2019 年日本表面真空学会学術講演会, つくば国際会議場 (つくば) 2019.10.30
 18. 秋光上歩, 引田悠介, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: 窒素ドーブカーボンを用いたボトムアップモデル電極触媒の局所電子状態, 2019 年日本表面真空学会学術講演会, つくば国際会議場 (つくば) 2019.10.30 (ポスター)
 19. 近藤剛弘: 水素とホウ素のみで構成される二次元物質ホウ化水素, 第 2 回ハイドロジェノミクス研究会, 東京大学本郷キャンパス 理学部 1 号館中央棟 2 階 小柴ホール(東京), 2019.11.26 (Invited talk)
 20. 引田悠介, 秋光上歩, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: 窒素ドーブカーボンモデル触媒における酸素還元反応素過程, 第 13 回 表面・界面スペクトロスコーピー2019, フォレスト・イン昭和館, 2019.12.6 (Student prize 受賞 2019.12.07) (ポスター)
 21. 澤樹保隆, 今林拓海, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児: Cu (111) 表面でのフォルメート水素化反応素過程, 第 13 回 表面・界面スペクトロスコーピー2019, フォレスト・イン昭和館, 2019.12.6 (ポスター)
 22. 今林拓海, 茂木智泰, 全家美, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児: 超音速分子線を用いた Cu(100) での CO₂ の表面反応ダイナミクス, 第 13 回 表面・界面スペクトロスコーピー2019, フォレスト・イン昭和館, 2019.12.6 (ポスター)
 23. 秋光上歩, 引田悠介, 渋谷陸, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: 窒素ドーブカーボンモデル電極触媒の表面電子状態, 第 13 回 表面・界面スペクトロスコーピー2019, フォレスト・イン昭和館, 2019.12.6 (ポスター)
 24. 新部正人, Mathis Cameau, Nguyen Cuong, 湯蓋邦夫, 近藤剛弘, 松田巖: B K 端の吸収および発光分光法によるホウ化希土類-アルミニウム/クロム, R(Al_{0.95}Cr_{0.05})B₄ の電子構造, 第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, ウィンクあいち (愛知県産業労働センター), 2020.1.10 (ポスター)

25. 近藤剛弘：振動励起 CO₂ 分子が誘起する表面反応，日本表面真空学会関東支部セミナー，物質・材料研究機構千現地区第二会議室（つくば），2020.01.22
(招待講演)
26. 川村陸，藤本義隆，石引涼太，後藤大河，伊藤伸一，藤田武志，徳永智春，宮内雅浩，飯村莊史，山本明保，齋藤晋，細野秀雄，近藤剛弘：炭素ドープホウ化水素シートの合成と評価，第 67 回応用物理学会春季学術講演会，2020.3.15（ポスター）
27. 日下陽貴，石引涼太，豊田雅之，徳永智春，藤田武志，宮川仁，西堀英治，松下恭介，増田卓也，堀場弘司，齋藤晋，渡邊賢司，谷口尚，細野秀雄，近藤剛弘：ホウ素と硫黄を用いた新規二次元物質の合成，第 67 回応用物理学会春季学術講演会，2020.3.15（ポスター）

辻村清也
 <研究成果>

酵素の電極触媒活性、利用効率、安定性の革新的な向上を達成することで、生体エネルギー変換系を模倣したバイオエネルギー変換デバイスの創生を進める。

【 1 】高活性バイオ燃料電池の開発

MgO 鋳型カーボン (MgOC) に基づく酵素バイオ燃料電池 (EBFC) を開発した。特徴はカーボン繊維をベースにした複合電極である。カーボンクロスは軽量で柔軟な液体コンテナとしても使用でき、孔径 40 nm の MgOC 粒子をカーボンクロスに修飾する際に結合剤として、グルコース酸化負極にはポリ(ビニリデンジフルオライド) (PVDF) を、酸素還元正極の結合剤としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を使用した。 *Aspergillus terreus* 由来のフラビンアデニンジヌクレオチド依存型グルコースデヒドロゲナーゼ (FAD-GDH) を負極に使用し、1,4-ナフトキノンを経典メディエーターとして選択した。1,4 ナフトキノンはこれまでの研究で FADGDH と高い反応性を示し、なおかつ多孔質炭素表面に吸着固定化が容易である。一方で O₂ 還元正極には、 *Myroecium v erucaria* 由来のビリルビンオキシダーゼ (BOD) と、BOD の活性部位と電極間の電子伝達を促進する 2,2'-アジノビス (3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホネート) (ABTS) を用いた。カソードのガス拡散層の疎水性は、PTFE バインダーと炭素の量比によって最適化され、溶液からのプロトンの供給も損なわず、空気から供給される O₂ の量を最大化した。開回路電位は 0.75 V で、最大出力電力密度は 0.4 V で 2 mW cm⁻² (室温、O₂ ガスフローなし) となった。この結果は、MgOC 繊維材料が高性能のウェアラブル EBFC の開発に非常に有望であることを明確に示すものである。

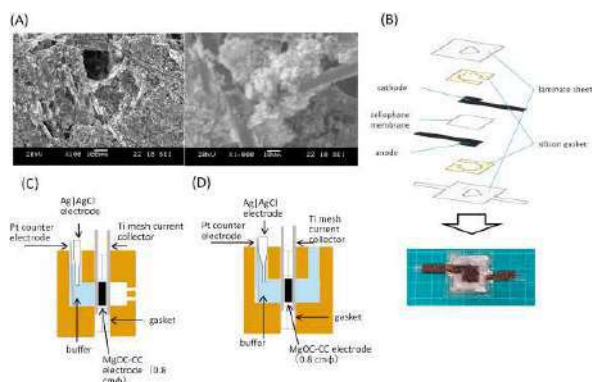


図 1-1 ウェアラブルグルコース電池の構成

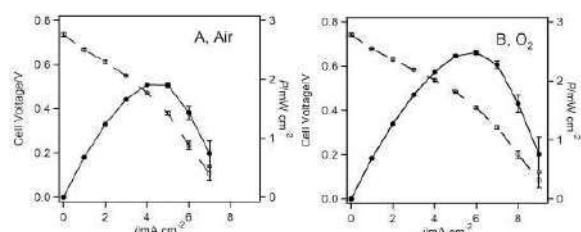


図 1-2 電池の出力曲線 (左 空気、右 酸素雰囲気下)

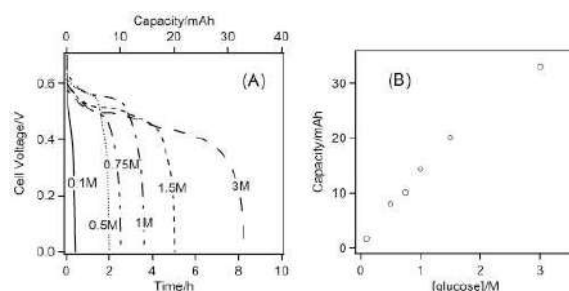


図 1-3 放電カーブのグルコース濃度依存性と電池容量のグルコース濃度依存性

またこの仕組みを応用し、乳酸/O₂ バイオ電池を開発した。乳酸は身体の状態を評価するための有用なバイオマーカーであり、燃料としての理論的エネルギー密度も高いため、乳酸塩を燃料として利用する EBFC はかなりの注目を集めている。この研究では、集電体としてカーボンクロスから作られた複合電極と、酵素反応場と酵素サポートとして MgO をテンプレートにした多孔質カーボンで構成される高出力の乳酸/O₂ EBFC を開発した。バイオ負極には、酵素として乳酸オキシダーゼを、酸化還元メディエーターとして 1-メトキシ-5-メチルフェナジニウムメチルサルフェートを用いた。バイオ正極

には、酸素還元電極触媒としての BOD と、メディエータとしての ABTS を用いている。効率的なガス拡散バイオカソードを実現するために、カーボンクロスのス疎水性は PTFE による修飾によって調整されている。乳酸/O₂ EBFC は、300 mM の乳酸濃度で 4.3 mW cm⁻² の最大電力密度を示した。この高性能は、ウェアラブルアプリケーション用の BFC の開発に有望である。

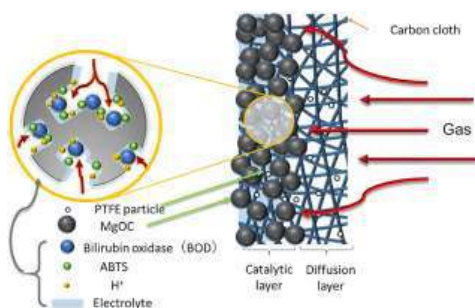


図 1-4 改良されたガス拡散層

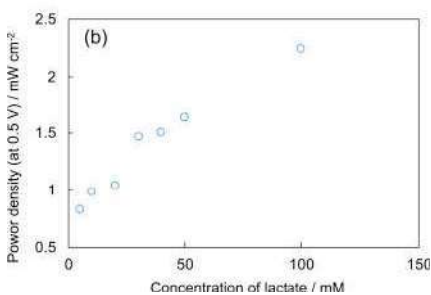
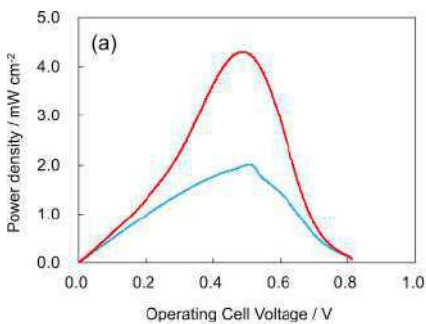


図 1-5 上 放電カーブ、下 0.5 V での出力の乳酸濃度依存性

(J. Power Sources, 436, 226844 (2019), J. Power Sources, 427, 49-55 (2019))

【 2 】印刷型バイオ燃料電池の開発

この研究では、直列に接続された 6 グルコース/O₂ バイオ燃料電池アレイが、3.2 V の起電力を

示すセルフパワーグルコースセンサーとしてスクリーン印刷によって作製された。多孔質炭素電極は、撥水紙上に MgOC をスクリーン印刷によって形成することで正極の性能を向上させ、正極が全体の出力を制限するステップになることを防ぐ。バイオ負極は、触媒としてグルコースオキシダーゼおよびメディエータとしてテトラチアフルバレンを用いた。正極には、酸素還元触媒として BOD を用いた。EBFC の出力は、尿中グルコースレベルの範囲を含むグルコース濃度 (1~25 mM) との間に、良好な直線関係が得られた。人工尿成分は EBFC の出力に干渉しなかったが、低いイオン伝導率は液抵抗を増やし、またバッファ容量が低いために高出力で作動すると pH の変化を引き起こす。

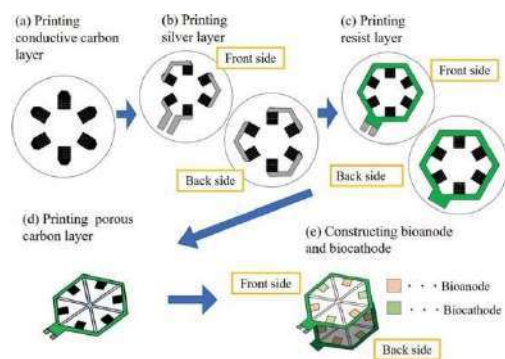


図 2-1 印刷電池の作製

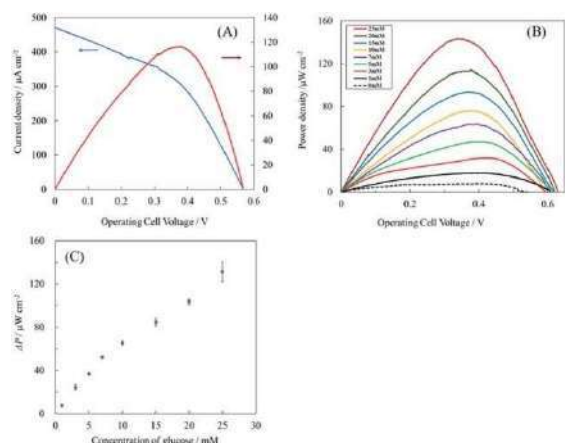


図 2-2 (A) 単セルの評価、(B) 電池出力曲線、(C) 出力曲線のグルコース濃度依存性

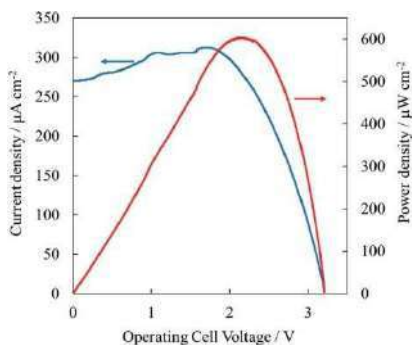


図 2-3 6 直列接続セルの出力評価
(J. Electrochem. Soc., 166, B1063-B1068)

【 3 】グラフト重合によるエポキシ基を側鎖に持つポリマーの炭素表面への導入

MgOC の表面にグラフト化されたペンダントグリシジル基を持つポリ(メタクリル酸グリシジル) (p(GMA)) は、FADGDH 分子表面のアミノ基と強固な多点共有結合を形成する。固定化された FADGDH は、1,2-ナフトキノン(12NQ)をレドックスメディエーターとして使用しグルコース酸化触媒電流が観測された。p(GMA)なしの FAD-GDH を固定化された MgOC 電極を使用して得られ触媒電流と比較して、FAD-GDH と 12NQ の浸出は酵素キャッピング効果によって抑制されるため、安定性は格段に向上した。

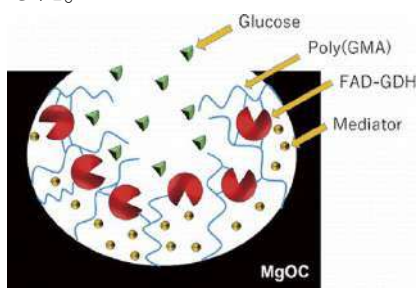


図 3-1 修飾電極の概念図

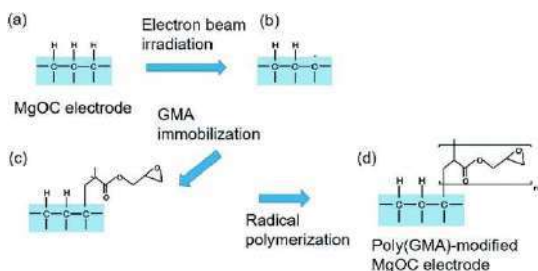


図 3-2 電子線照射グラフト重合

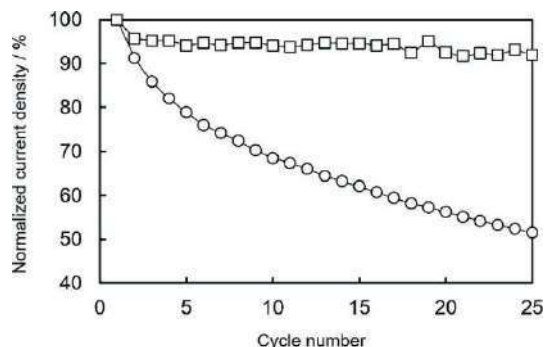


図 3-3 安定性の比較 □p(GMA)あり、○p(GMA)なし

(Bulletin of the Chemical Society of Japan, 93, 32-36 (2020))

【 4 】多孔質炭素の細孔サイズの影響 (直接電子移動反応系)

EBFC は出力と長期耐久性が低く、特にカソード側でのさらなる性能向上が必要である。ここでは、カソードで利用可能な電気化学的に活性な BOD の量に対する電極材料としての MgOC の細孔サイズと表面修飾の影響を明らかにした。より大きな孔径の電極(およそ 100-200 nm)を使用し、さらに酵素吸着のためのインキュベーション時間を増やすことによって電気化学的に活性な酵素量を増やすことができる。しかし、過剰な酵素は電極最表面に吸着した酵素への O₂ の物質移動を妨げることもわかった。BOD 上のアクティブサイトと電極間の相互作用を強化するために、MgOC 表面にいくつかの置換芳香族アミンを電気化学的に修飾した。その結果、プロモーターとして 6-アミノ-2-ナフトエ酸を使用すると、BOD と炭素表面の間の界面電子移動率が増加し、安定性が向上することを示した。カルボキシル基の負電荷(中性 pH 条件)と酵素活性中心の正電荷との間の静電的相互作用、さらにはナフタレンの鎖長あるいは π 電子との相互作用が効果的であったと考えられる。

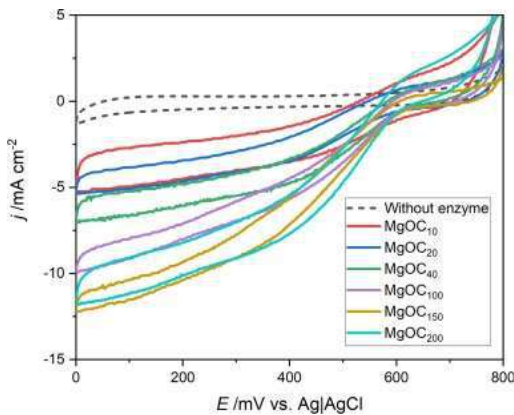


図 4-1 酸素還元電流の細孔サイズ依存性

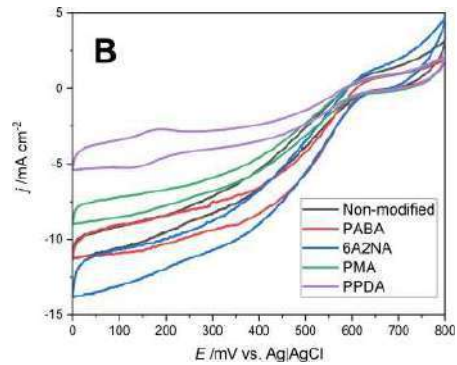


図 4-4 正面修飾 MgOC での酸素還元電流

Electrochim. Acta, 322, 134744 (2019)

【 5 】多孔質炭素の細孔サイズの影響 (メデイエータ型電子移動反応系)

Os ビピリジン錯体がポリイミダゾールに配位したオスミウムポリマーとフラビンアデニンジヌクレオチド依存性グルコースデヒドロゲナーゼ (FADGDH) を含むレドックスハイドロゲルで修飾された電極での効率的な電気化学的グルコース酸化のために、電極材料としての MgOC の細孔径の影響を調べた。これまでの研究では (Tsumimura et al, JACS, 2014) では 40nm の MgOC を泳動電着法により修飾してきたが、本研究では MgOC のインクをグラッシーカーボン電極上にドロップキャスト法によって修飾した。MgOC の細孔径はグルコース酸化の電流生成効率に明らかに影響することが分かった。細孔サイズが 100 nm を超えると、 1 mg cm^{-2} のハイドロゲル量でも 100 mA cm^{-2} を超える非常に高いグルコース酸化電流密度が達成された。高い比表面積のみならずハイドロゲル量が増加しても物質輸送を妨げない MgOC のマクロ構造が、炭素インクをドロップキャスト法により作製される MgOC による多孔質電極構造を設計する上で重要な要素となる。

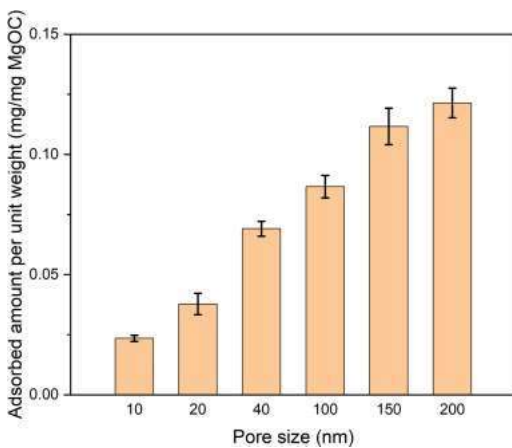


図 4-2 酵素吸着量の細孔サイズ依存性

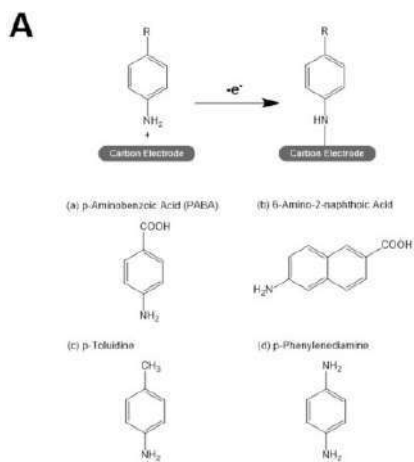


図 4-3 表面修飾方法と修飾分子

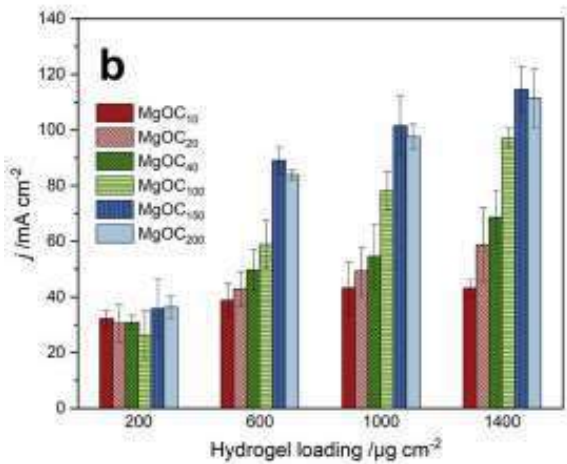


図 5-1 グルコース酸化電流の細孔サイズとハイドロゲル修飾量の依存性

(Electrochimica Acta, 343, 136110 (2020))

【 6 】鉄-窒素-炭素系酸素還元触媒の微生物電気化学尿処理デバイスへの応用

人間の尿からの栄養素の回収は、栄養素の循環経済に向けた実行可能な方法とされている。さらに、未処理の(あるいは部分的に処理された)尿は栄養素の環境放出の主要な人為的経路であり、その放出は惑星自体の自己修復能力を超えた窒素循環にかかわってくる。また、尿には植物の成長に必要なすべての主要な栄養素(N、P、およびK)と微量栄養素(S、Ca、Mg、および微量元素)が含まれているため、優れた肥料といえる。しかし、尿中には活性有機分子と重金属も存在するため、現代社会では直接的な再利用(そのまま肥料として利用すること)は推奨されていない。尿からの栄養素の回収について多くのシステムが提案され、テストされてきたが、通常、高いエネルギーまたは化学的要件、または高度なプロセス制御が必要となってくるために、技術的成熟に達したものはない。本研究での肥料回収システムは、それ自体に電力を与え、化学物質やプロセス制御を必要としない、世界初の栄養素回収システムといえる。これは以前に提案された微生物電気化学UGOLDプロセス(UGOLDシステムは電力を消費する)の新バリエーションである。加水分解された尿(pH9、高アンモニア)でアクティ

ブな新規のFe-N-C系空気カソード触媒により、微生物燃料電池のセットアップでその場で電気を生成し、そのような電気を同時に収穫できる。重金属を含まないイオン栄養素の電気透析濃縮システムは、電流密度を約 3 A m^{-2} に2か月以上維持すると同時に、NとKを1.5~1.7倍に濃縮できた。

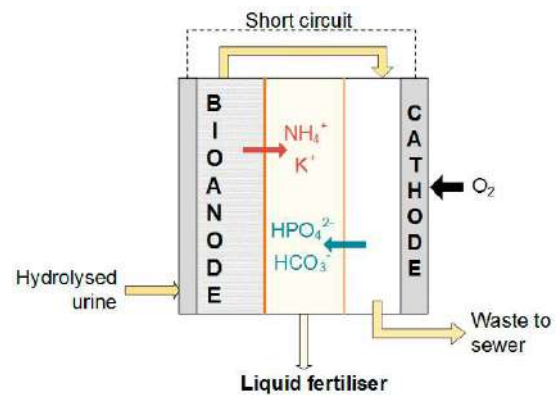


図 6-1 自己駆動型尿処理システム

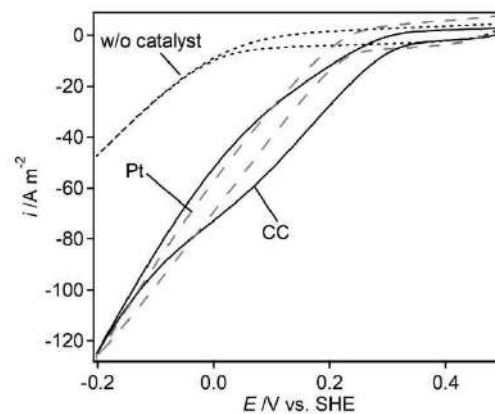


図 6-2 人工尿中での酸素還元電極触媒活性(白金とカーボン系触媒CCの比較)

(Sustainability, 11(19), 5490 (2019))

【 7 】電解質の酵素電極反応への影響

フラビンアデニンジヌクレオチド依存型グルコースデヒドロゲナーゼ(FADGDH)は、グルコースの電気化学的酸化の重要な酵素である。ここでは、FAD-GDH(*Aspergillus terreus*由来)のフェリシアン化物を酸化還元メディエータとして使用したときの生体電気触媒活性に対する電解質の効果(特に高濃度での効果)を調査した。低イオン強度領域では、負に帯電した

酵素とメディエータ間のイオン反発相互作用の減少により、FAD-GDH とフェリシアン化物の間の二分子反応速度定数 (k_2) の増加が観察された。 $0.5\mu\text{M}$ を超える濃度では、 k_2 はイオン特性に特異的な変化が観察された。最も高い k_2 向上効果を示したアンモニウムイオンは疎水性が強く、おそらく活性部位に近い疎水的な酵素表面にロンドン分散力によって吸着することにより、フェリシアンとの静電的な相互作用を高めたと考えられる。得られた成果は、酵素の作動する環境に応じたメディエータ分子設計に重要な知見をもたらす。

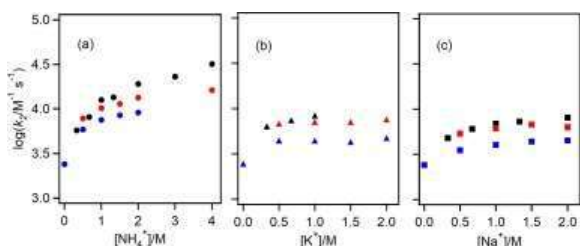


図 7-1 酵素とメディエータ分子間の電子移動反応速度定数の電解液とその濃度の依存性 (黒：硫酸イオン、赤：塩化物イオン、青、硝酸イオン)
(Electrochim Acta, 313, 189-193 (2019))

【 8 】グルコース電極の安定性向上に向けた検討

新規酵素グルコース脱水素酵素 (GDH) とその補因子 NADP をポリ (メチレングリエン) (PMG) でコーティングされたマルチウォールカーボンナノチューブ (MWCNT) での共固定化を行い、効率的な 3D グルコースバイオアノードを開発した。MWCNT-PMG 複合材料は、MWCNT 表面でのメチレングリエン (MG) モノマーの化学重合によって得られた。構造的および化学的分析により MWCNT の PMG によるコーティングがされていることが示され、ポリマー修飾することにより形態学的特性および表面電荷特性に著しく影響していることがわかった。GDH および NADP と混合された PMG-MWCNT の電気化学的特性評価は、1 年以上にわたってグルコース酸化に対するバイオアノード電極触媒活性の高い安定性を示した。

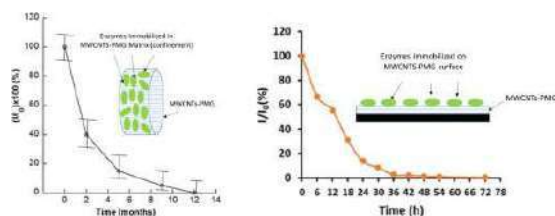


図 8-1 (左) 3D 型酵素修飾電極 (右) 2D 型酵素修飾電極

(J. Electroanal. Chem., 847, 103069 (2019))

<論文>

1. Tsujimura, S., Takeuchi, S., "Toward an ideal platform structure based on MgO-templated carbon for flavin adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenase-Os polymer-hydrogel electrodes " *Electrochimica Acta*, 343, 136110 (2020).
2. Shitanda, I., Kato, T., Suzuki, R., Aikawa, T., Hoshi, Y., Itagaki, M., Tsujimura, S., "Stable Immobilization of Enzyme on Pendant Glycidyl Group-Modified Mesoporous Carbon by Graft Polymerization of Poly(Glycidyl Methacrylate)" *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 93, 32-36 (2020).
3. Freguia S., Eloisa Logrieco, M., Monetti, J., Ledezma, P., Viridis, B., Tsujimura, S., "Self-powered bioelectrochemical nutrient recovery for fertilizer generation from human urine" *Sustainability*, 11(19), 5490 (2019).
4. Tsujimura, S., Oyama, M., Funabashi, H., Ishii, S., "Effects of pore size and surface properties of MgO-templated carbon on the performance of bilirubin oxidase-modified oxygen reduction reaction cathode" *Electrochim. Acta*, 322, 134744 (2019).
5. Shitanda, I., Fujimura, Y., Nohara, S., Hoshi, Y., Itagaki, M., Tsujimura, S., "Paper-Based Disk-Type Self-Powered Glucose Biosensor Based on Screen-Printed Biofuel Cell Array" *J. Electrochem. Soc.*, 166, B1063-B1068 (2019)
6. Shitanda, I., Takamatsu, K., Niiyama, A., Mikawa, T., Hoshi, Y., Itagaki, M., Tsujimura, S., "High-power lactate/O₂ enzymatic biofuel cell based on carbon cloth electrodes modified with MgO-templated carbon" *J. Power Sources*, 436, 226844 (2019).

7. Adachi, T., Tsujimura, S., "Effects of electrolyte on the mediated electrocatalytic glucose oxidation reaction catalyzed by flavin adenine dinucleotide glucose dehydrogenase" *Electrochim Acta*, 313, 189-193 (2019)
8. Niiyama, A., Murata, K., Shigemori, Y., Zebda, A., Tsujimura, S., "High-performance enzymatic biofuel cell based on flexible carbon cloth modified with MgO-templated porous carbon" *J. Power Sources*, 427, 49-55 (2019).
9. Ben Tahar, A., Szymczyk, A., Tingry, S., Vadgama, P., Zelsmann, M., Tsujimura, S., Cinquin, P., Martin, D., Zebda, A., "One-year stability of glucose dehydrogenase confined in a 3D carbon Nanotube electrode with coated Poly-Methylene Green: application as bioanode for a glucose biofuel cell" *J. Electroanal. Chem.*, 847, 103069 (2019).

<著書>

1. K. Takai, S. Tsujimura, F. Kang, M. Inagaki, "Graphene: Preparations, Properties, Applications and Prospects" (620 pages), Elsevier (Tsinghua Univ Press)(2019), ISBN 978-0128195765.
2. 四反田功, 辻村清也, 監修: 三林浩二昭, "酵素トランスデューサーと酵素技術展開—酵素センサー&バイオ電池、そして酵素処理応用(食品、医薬、修復)"(第13章 印刷によるウェアラブルバイオ燃料電池, pp.125-135), シーエムシー出版(2020), ISBN 978-4-7813-1488-4.
3. 辻村清也、四反田功, 監修: 三林浩二, "酵素トランスデューサーと酵素技術展開—酵素センサー&バイオ電池、そして酵素処理応用(食品、医薬、修復)"(第15章 多孔質炭素を活用したバイオ燃料電池の高性能化 pp.144-152), シーエムシー出版(2020), ISBN 978-4-7813-1488-4.

<総説・解説>

1. 辻村清也、四反田功、酵素型バイオ燃料電池の実現に向けた材料技術、材料技術、37、153-158 (2019).
2. 四反田功、辻村清也、体液成分の自己駆動リアルタイムモニタリング、電気化学、87、299-305 (2019).

<特許>

1. 重森康司, 辻村清也 "バイオ燃料電池用のガス拡散電極材、及び、ガス拡散電極材の作製方法、ガス拡散電極材を備えるバイオ燃料電池"特願 2015-224225, 特許第 6671719 号, (登録日 2020年3月6日)
2. 金子雅紀, 辻村清也 "メタン生成補酵素を用いた電気化学的バイオガス生産システム" 特願 2019-118681, (出願日 2019年6月26日)

<学会発表>

国際会議

1. Seiya Tsujimura, "Design of enzyme electrodes for biofuel cell applications" *The 2019 Spring Meeting of E-MRS*, ニース, フランス, 2019.5.27-31 (招待講演)
2. Seiya Tsujimura, "MgO-templated porous carbon for enzyme electrodes" *70th Annual Meeting of ISE*, ダーバン, 南アフリカ, 2019.8.5-9
3. Shota Harakawa, Seiya Tsujimura, Masanori Kaneko, "Electrochemical Methane Production Using Coenzyme F430 as an Electrocatalyst" *70th Annual Meeting of ISE*, ダーバン, 南アフリカ, 2019.8.5-9
4. Seiya Tsujimura, "Bioelectrocatalysis and its application to biosensor and biofuel cells" *SACSEM5*, バンドン, インドネシア, 2019.12.12-13 (招待講演)
5. Yuto Nakagawa, Seiya Tsujimura, "Organic secondary battery using neutral aqueous electrolyte solution" *Organic Battery Days2019*, イェーナ, ドイツ, 2019.6.3-5 (ポスター)
6. Shota Harakawa, Seiya Tsujimura, Masanori Kaneko, "Electrochemistry of cofactor F430 as a methane generation catalyst" *The International Joint Meeting of the Polarographic Society of Japan and National Taiwan University*, 台北, 台湾, 2019.11.6-8, (ポスター 優秀発表賞受賞)
7. Silvia Sato Soto, Seiya Tsujimura, "Evaluation of anode surface modification for enhanced extracellular electron transfer (ETT) of *Shewanella oneidensis* MR-1 in microbial fuel cell in presence of different substrates" *ISMET 7*, 沖縄, 2019.10.7-11 (ポスター)

国内会議

1. 辻村 清也「高機能バイオ燃料電池の実現に向けた材料設計」第 42 回日本分子生物学会年会、福岡、2020.12.5 (招待講演)
2. 原川 翔太、辻村 清也、金子 雅紀「補因子 F430 を電極触媒とした電気化学的メタン生成」第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2019、東京、2019.10.15-17 (ポスター賞受賞)
3. 辻村 清也「バイオ電池への応用を目指したガス拡散酸素還元電極」2019 年電気化学秋季大会、山梨、2019.9.5-6
4. 原川 翔太、辻村 清也、金子 雅紀「補因子 F430 を電極触媒とした電気化学的メタン生成」2019 年電気化学秋季大会、山梨、2019.9.5-6
5. 三本 将也、星 芳直、四反田 功、辻村 清也、美川 務、板垣 昌幸「電子線グラフト重合を用いた MgO 鋳型炭素表面への乳酸オキシダーゼの固定化による乳酸バイオセンサの作製と評価」2019 年電気化学秋季大会、山梨、2019.9.5-6
6. 加藤 貴尚、星 芳直、四反田 功、板垣 昌幸、辻村 清也「多点共有結合によるビリルビンオキシターゼ修飾 MgO 鋳型炭素電極の作製と電気化学評価」2019 年電気化学秋季大会、山梨、2019.9.5-6
7. 後藤 媛香、星 芳直、四反田 功、辻村 清也、美川 務、板垣 昌幸「MgO 鋳型炭素を用いたバイオカソード用インクの組成検討による乳酸バイオ燃料電池の出力向上」2019 年電気化学秋季大会、山梨、2019.9.5-6
8. 井上 裕迪、星 芳直、四反田 功、辻村 清也、板垣 昌幸「MgO 鋳型炭素修飾カーボンをを用いたバイオ燃料カソードの電気化学インピーダンス評価」2019 年電気化学秋季大会、山梨、2019.9.5-6
9. 藤村 優輝、星 芳直、四反田 功、辻村 清也、板垣 昌幸「紙基板グルコースバイオ燃料電池の人工尿に対する応答性評価ならびに無線伝送デバイスを利用した自己駆動型バイオセンサへの応用」2019 年電気化学秋季大会、山梨、2019.9.5-6
10. 津永 幹、星 芳直、四反田 功、辻村 清也、美川 務、板垣 昌幸「MgO 鋳型炭素修飾カーボンを基板とする 3 種類の酵素を利用した 4 電子反応型乳酸バイオ燃料電池」2019 年電気化学秋季大会、山梨、2020.9.5-6
11. 織田 夏菜子、星 芳直、四反田 功、Zebda Abdelkader、辻村 清也、美川 務、板垣 昌幸「キトサンを用い

たバイオ燃料電池用スクリーンインキの調製と評価」2019 年電気化学秋季大会、山梨、2020.9.5-6

(2) エネルギー物質科学部門

教員：

守友浩（数理物質系・物理学域・教授）
西堀英治（数理物質系・物理学域・教授）
岡田晋（数理物質系・物理学域・教授）
都倉康弘（数理物質系・物理学域・教授）
初貝安弘（数理物質系・教授）
柳原英人（数理物質系・理工学域・教授）
羽田真毅（数理物質系・理工学域・准教授）
小林航（数理物質系・物理学域・助教）
丹羽秀治（数理物質系・物理学域・助教）
笠井秀隆（数理物質系・物理学域・助教）
Pal Rumpa（数理物質系・物理学域・助教）
吉田恒也（数理物質系・助教）
溝口知成（数理物質系・助教）

研究員：

長井一郎（研究員）
Giorgos Giavaras（研究員）
新井正男（NIMS 主幹研究員）
井上順一郎（研究員）
岸本幹雄（研究員）

大学院生：

福住勇矢（数理物質科学研究科・D3）
荒木広夢（数理物質科学研究科・D2）
小野田浩成（数理物質科学研究科・D2）
藤田知樹（数理物質科学研究科・D1）
工藤耕司（数理物質科学研究科・D1）
小泉洗生（数理物質科学研究科・D1）
守屋利治（数理物質科学研究科・M2）
岩泉瑞樹（数理物質科学研究科・M2）
藤原祐介（数理物質科学研究科・M2）
藤井康丸（数理物質科学研究科・M2）
佐々木滉平（数理物質科学研究科・M2）
三宅祥（数理物質科学研究科・M2）
文挟彰太（数理物質科学研究科・M2）
鈴木仙里（数理物質科学研究科・M2）
西沢駿（数理物質科学研究科・M2）
立原弘貴（数理物質科学研究科・M1）
井上大（数理物質科学研究科・M1）
中村隆之介（数理物質科学研究科・M1）
葛西紘人（数理物質科学研究科・M1）
上村俊介（数理物質科学研究科・M1）

小澤慎也（数理物質科学研究科・M1）

グオンボンゲン（数理物質科学研究科・M1）

栗原春香（数理物質科学研究科・M1）

礪部拓磨（数理物質科学研究科・M1）

守友浩、小林航、丹羽秀治

＜研究成果＞

本部門の使命は、(1) エネルギーサイエンスの推進と(2) エネルギーイノベーションの実現の二つである。エネルギーサイエンスとは、エネルギー現象(光電気変換、熱電池変換、物質電気変換、蓄電、等)を電子論的・微視的に解明することである。そのためには、典型物質または理想物質に着目し、基盤研究のための材料開発・デバイス開発、放射光 X 線やナノプローブを駆使した先端計測、第一原理計算による物性予測、等を組み合わせる必要がある。我々は、エネルギーイノベーションの実現を実現するにはエネルギー現象を根源的に理解する必要がある、と考えている。根源的な理解の上には、高機能材料開発の指針だけでなく、新デバイスの提案が可能になる。実際に本部門では、二次電池と熱電変換を融合した三次電池を提案し、その実現を目指しています。

【 1 】 相転移を活用した三次電池

「三次電池」は温度変化で充電される第三の電池であり、環境熱を電気エネルギーにお変換するエネルギーハーベストデバイスでもある。三次電池の熱起電力を向上するために、相転移を示す電極材料を配置した三次電池を作成し、その熱サイクルと調べた。三次電池の熱起電力を 120mV まで高めることに成功した。

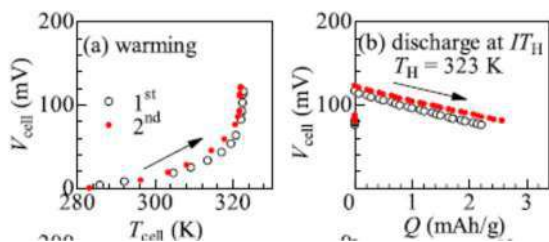


図1 NCF81/NCF90 三次電池の熱サイクル特性：(a)昇温過程、(b)高温での放電過程

【 2 】 三次電池の熱サイクルのサイクル特性の向上

「三次電池」は温度変化で充電される第三の電池であり、環境熱を電気エネルギーにお変換

するエネルギーハーベストデバイスでもある。三次電池の熱サイクルのサイクル特性を向上させるために、NCF71 を NNF68 に置換した三次電池を作成し、その熱サイクルと調べた。三次電池のサイクル特性の向上に成功した。

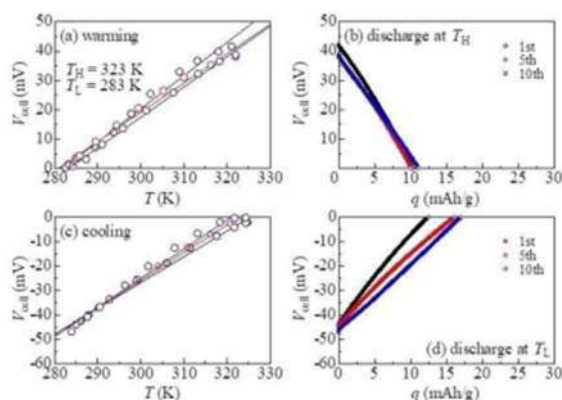


図2 NCF81/NCF90 三次電池の熱サイクルのサイクル特性：(a)昇温過程、(b)高温での放電過程、(c)降温過程、(d)低温での放電過程

【 3 】 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の電気化学ゼーベック係数 (α) の有機溶媒添加効果

電気化学ゼーベック係数 (α) は、電気化学を活用した熱電気変換の効率を決定する重要なパラメーターである。この係数を微視的に理解するために、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の α の有機溶媒添加効果を系統的に調べた。 α の変化量は、添加した有機溶媒のモル体積にスケールした。これは、有機溶媒がモル体積に比例して酸化還元対周りの水分子が排除されるためと、考えられる。

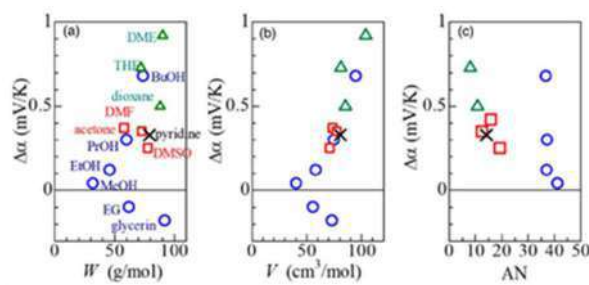


図3 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 水溶液の電気化学ゼーベック係数 (α) の有機溶媒添加効果：(a) 分子量依存性、(b)モル体積依存性、(c)アクセプター数依存性

【 4 】層状酸化物 Na_xCoO_2 の酸化還元電池の温度係数 (α)

層状酸化物 Na_xCoO_2 の酸化還元電池の温度係数 (α) を系統的に調べた。 α は x に強く依存することが分かった。 Na の配置エントロピーの効果を取り込むことにより、実験結果の傾向を説明した。

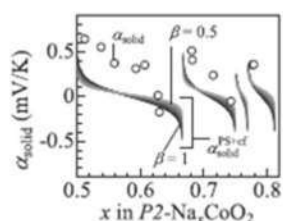


図 4 Na_xCoO_2 の酸化還元電位の温度係数 (α) の Na 濃度依存性。曲線は Na の配置エントロピー効果を取り込んだ計算結果。

【 5 】高分子材料の α

5 種類の高分子材料の α を系統的に調べた。 α は主鎖構造に強く依存し、アリアル基の割合にスケールすることが分かった。この傾向を説明するために、チオフエンとベンゼンに対して、還元に伴う振動エントロピーの変化 (ΔS_{vib}) を評価した。ベンゼンの ΔS_{vib} はチオフエンの ΔS_{vib} より大きく、実験結果と整合した。

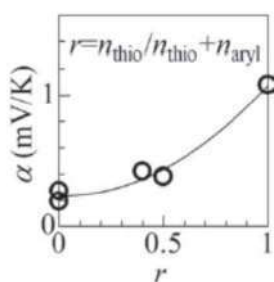


図 5 高分子材料の α と主鎖中のチオフエンの割合。曲線は目の子で引いたものである。

<論文>

1. T. Shibata, H. Iwaizumi, Y. Fukuzumi, Y. Moritomo, Energy harvesting thermocell with use of phase transition, *Sci. Reps.* **19**, 1813 (2020).
2. I. Takahara, T. Shibata, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, Improved Thermal Cyclability of Tertiary Battery Made of Prussian Blue Analogues, *Chem. Select* **4**, 8558 (2019).
3. D. Inoue, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, Volume effect of organic solvent on electrochemical Seebeck coefficient of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in water, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 037001 (2020).
4. Y. Fukuzumi, Y. Hinuma, and Y. Moritomo, Configuration entropy effect on temperature coefficient of redox potential in $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 065501 (2019).
5. H. Iwaizumi, T. Sugano, T. Yasuda, Y. Shimono, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, Vibrational entropy as an indicator of temperature coefficient of redox potential in conjugated polymers, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 097004 (2019).
6. X. He, T. Wu, X. Liu, Y. Wang, X. Meng, J. Wu, T. Noda, X. Yang, Y. Moritomo, H. Segawa and L. Han, Highly efficient tin perovskite solar cells achieved in a wide oxygen concentration range, *J. Mater. Chem. A* **8**, 2760 (2020).
7. K. Yamazoe, J. Miyawaki, H. Niwa, A. Nilsson, and Y. Harada, Measurements of Ultrafast Dissociation in Resonant Inelastic X-ray Scattering of Water, *J. Chem. Phys.* **150**, 204201 (2019).
8. D. Asakura, Y. Nanba, E. Hosono, M. Okubo, H. Niwa, H. Kiuchi, J. Miyawaki, and Y. Harada, Mn 2p resonant x-ray emission clarifies the redox reaction and charge-transfer effects in LiMn_2O_4 , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 18363 (2019).
9. D. Asakura, Y. Nanba, M. Okubo, H. Niwa, H. Kiuchi, J. Miyawaki, M. Oshima, E. Hosono and Y. Harada, Operando soft X-ray emission spectroscopy of Fe_2O_3 anode to observe the conversion reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 26351 (2019).

<著書>

1. 守友浩「ナトリウム電池の電気化学測定法と測定事例」P201-P206、電気化学・インピーダンス測定のデータ解析手法と事例集、技術情報協会、552 ページ、ISBN : 978-4-86104-730-5
2. 守友浩「環境熱で発電する三次電池」(特集 IoT 普及のためには必須技術,エネルギーハーベスティング(環境発電)) O plus E・2019 年 7-8 月号、535 – 540

<学会発表>

国際会議

1. Y. Moritomo "Tertiary battery for thermal energy harvesting", F&R energy, Houston, UAS, 2020/2/17-19
2. Y. Moritomo, Tertiary battery as energy-harvesting device, Joint symposium for nano energy material, Duisburg, Germany, 2019/11/4-6
3. H. Iwaizumi and Y. Moritomo, 3d-electron configuration entropy effect on temperature coefficient of redox potential of Prussian blue analogues (poster), Joint symposium for nano energy material, Duisburg, Germany, 2019/11/4-6
4. Y. Fukuzumi, Configuration entropy effect on temperature coefficient of redox potential of P2-NaxCoO₂ (poster), Joint symposium for nano energy material, Duisburg, Germany, 2019/11/4-6

国内会議

1. 井上大、福住勇矢、守友浩「電気化学ゼーベック係数における有機分子の添加効果」2020 年応用物理学会春季講演会、上智大、2019/3/12 (講演は中止)
2. 柴田恭幸、岩泉滉樹、福住勇、守友浩「相転移を利用した三次電池」上智大、2020/3/12 (講演は中止)
3. 守屋利昭、丹羽秀治、柴田恭幸、守友浩「Na_{1.24}Co[Fe(CN)₆]_{0.81} の *in situ* 赤外吸収」2020 年応用物理学会春季講演会、上智大、2020/3/13 (講演は中止)
4. 丹羽秀治、守屋利昭、守友浩「*in situ* 赤外分光測定による Na_xCo[Fe(CN)₆]_{0.90} 及び Na_xMn[Fe(CN)₆]_{0.83} の酸化還元反応」2020 年応用

物理学会春季講演会、上智大、2020/3/13 (講演は中止)

5. 丹羽秀治, 東山和幸, 天羽薫, 小林航, 石井賢司, 守友浩「ナトリウムイオン電池正極用層状酸化物の高エネルギー分解能蛍光収量 XANES 測定」, ウィンクあいち, 2020/1/10-12.
6. (招待) 守友浩「熱エネルギーを仮とス三次電池」第三回ブレ戦略研究会、筑波大、2019/12/17
7. (招待) 丹羽秀治「高エネルギー分解能 XANES によるナトリウムイオン電池正極用活物質の電子状態測定」第三回ブレ戦略研究会、筑波大 2019/12/17
8. 丹羽秀治, 東山和幸, 天羽薫, 小林航, 石井賢司, 守友浩「ナトリウムイオン電池正極用活物質の高エネルギー分解能 XANES 測定」, 第 2 回日本表面真空学会若手部会研究会・放射光学会若手有志研究会, 物質・材料機構 千現地区 研究本館, 2019/10/31
9. 小林航、二次電池型熱セルにおける熱発電、Nanotech CUPAL 若手研究者による研究講演会、矢崎総業(株)技術研究所、静岡県, 2019/8/27

西堀英治

<研究成果>

エネルギー物質部門西堀グループでは、放射光を利用した回折法による構造計測に基づき部門のミッションであるエネルギー物質科学に貢献することを目指している。大型放射光施設 SPring-8 にて、パートナーユーザー課題と長期課題を、SACLA でも利用課題を実施し、放射光 X 線回折で国内外の先導する研究を進めている。本年度は国際共同研究、TIA 連携などを推し進め 9 報の原著論文成果と研究室メンバーの 3 件の受賞があった。それらのうち、いくつかについて下記に記述する。

【 1 】無機材料の X 線波動関数解析

西オーストラリア大とブレーメン大で開発が進められてきた X 線波動関数解析(X-ray Constrained Wavefunction Refinement: XCW)をアルミニウムの SPring-8 データを用いて開始した。無機の結合電子の少ない物質でも十分に解析法が機能することを確認した。また、波動関数を会わらす基底系として d 電子なども追加したほうが実験値を良く合わらすことも分かってきた。この成果をアジア結晶学連合の会合 AsCA2019 に申し込んだところ Rising Star Award に選ばれ、受賞講演を Pal Rumpa 助教が行った。

【 2 】モリブデン電子密度の精密構造解析

単体や合金など金属材料の化学結合の研究はその結合電子の寄与の回折データへの寄与が少ないことからほとんど進められていない。材料の機械的特性の量子力学的な理解に向けて実用材である金属の化学結合の精密観測が望まれている。SPring-8 の粉末回折データを用いてモリブデンの精密電子密度分布を多極子展開法により決定した。その結果、モリブデン原子間は d 電子の混成により化学結合していることを明らかにし、結合に寄与する電子の量を定量的に求めることに成功した。この結果を第一原理計算と比較したところ、計算結果と類似の描像であることも分かった。

【 3 】熱電変換材料テトラヘドライドの低温超格子構造の決定

Pb や Te を含まない環境にやさしい熱電変換材料としてテトラヘドライド Cu₁₂Sb₄S₁₃ が注目を集めている。アメリカではこの材料を使った熱電変換素子のベンチャー企業が立ち上がり、研究が過熱している。Cu₁₂Sb₄S₁₃ は低温で相転移を示すことが報告されている。これまでのところ、複数のグループから報告された、その低温構造は異なっており、その精密な決定が望まれていた。

SPring-8 にて Cu₁₂Sb₄S₁₃ の単結晶 X 線回折データを測定したところ、低温で主反射の 1/1000 の強度をもつ超格子反射が現れることが分かった。70K で測定したデータを超格子を含めて注意深く解析した結果、低温構造を明らかにすることに成功した。格子は低温の立方晶を a として $2a \times 2a \times 2a$ の格子をとり、室温で 1 種類しかなかった CuS₄、SbS₃、SCu₆ のユニットが 4 種類以上になることが分かった。隙間の大きい構造を SCu₆ 以外のユニットは変形せず空間を埋めることで複雑な構造が達成されていた。

【 4 】SPring-8 におけるパートナーユーザーおよび長期課題の活動

SPring-8 において、粉末回折ビームライン BL02B2 でパートナーユーザーに指定され活動を行っている。また今年から、単結晶 X 線回折ビームライン BL02B1 で長期課題を開始した。

BL02B2 では、装置性能の限界に挑戦する構造解析として、ノックアウトマウスから取り出した血液中の Hem の粉末構造決定に成功した。この成果は国際共同研究として生命科学系の学術雑誌 eLiFE に掲載された。

BL02B1 では、新型の CdTe 検出器の立ち上げをオーフス大と DECTRIS 社と共同で進めている。DECTRIS 社は、2020 年 1 月に最新型検出器を SPring-8 に持ち込みテストを行った。このテストが長期課題で実施された。

【 5 】 海外教育研究ユニット招致

デンマーク・オーフス大学材料結晶学センター (Center for Materials Crystallography: CMC) のセンター長 Bo Iversen 教授を筑波大学海外教育研究ユニット招致の PI として招致し研究を進めている。副 PI の Pal Rumpa 助教が XCW の研究で Rising Star Award を受賞している。

< 論文 >

1. Ryosuke Sei, Hideyuki Kawasoko, Kota Matsumoto, Masato Arimitsu, Kyohei Terakado, Daichi Oka, Shintaro Fukuda, Noriaki Kimura, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, Kenji Ohoyama, Akinori Hoshikawa, Toru Ishigaki, Tetsuya Hasegawa and Tomoteru Fukumura, "Tetragonality induced superconductivity in anti-ThCr₂Si₂-type RE₂O₂Bi (RE = rare earth) with Bi square nets" Dalton Trans. 2020, 49, 3321-3325.
2. Naoki Ishimatsu, Kei Yokoyama, Takahiro Onimaru, Toshiro Takabatake, Koichiro Suekuni, Naomi Kawamura, Satoshi Tsutsui, Masaichiro Mizumaki, Toshiaki Ina, Tetsu Watanuki, Vera Cuartero, Olivier Mathon, Sakura Pascarelli, Eiji Nishibori, and Tetsuo Irifune. "Pressure-Induced Collapse of the Guest Eu Off-Centering in Type-I Clathrate Eu₈Ga₁₆Ge₃₀." J. Phys. Soc. Jpn. 88, 114601 (2019) [9 Pages]
3. Rini H Pek, Xiaojing Yuan, Nicole Rietzschel, Jianbing Zhang, Laurie Jackson, Eiji Nishibori, Ana Ribeiro, William Simmons, Jaya Jagadeesh, Hiroshi Sugimoto, Md Zahidul Alam, Lisa Garrett, Malay Haldar, Martina Ralle, John D Phillips, David M Bodine, Iqbal Hamza. "Hemozoin produced by mammals confers heme tolerance." *eLife* 2019, 8, e49503.
4. T. Sasaki, H. Kasai, E. Nishibori. "Aspherical and covalent bonding character of d electrons of molybdenum from synchrotron x-ray diffraction." J. Phys. Commun. 2019, 3, 095009.
5. Venkatesha R. Hathwar, Atsushi Nakamura, Hidetaka Kasai, Koichiro Suekuni, Hiromi I. Tanaka, Toshiro Takabatake, Bo B. Iversen and Eiji Nishibori. "Low-Temperature Structural Phase Transitions in Thermoelectric Tetrahedrite, Cu₁₂Sb₄S₁₃, and Tennantite, Cu₁₂As₄S₁₃." Cryst. Growth Des. 2019, 19, 3979-3988.
6. T. Nakamura, Y. Kawashima, E. Nishibori, T. Nabeshima. "Bpytrisalen/Bpytrisaloph: A Triangular Platform That Spatially Arranges Different Multiple Labile Coordination Sites" Inorg. Chem. 2019, 58, 3863-7872
7. L. Qu, H. Iguchi, S. Takaishi, F. Habib, C. Leong, D. D'Alessandro, T. Yoshida, H. Abe, E. Nishibori, M. Yamashita." Porous Molecular Conductor: Electrochemical Fabrication of Through-Space Conduction Pathways among Linear Coordination Polymers." J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 6802-6806.
8. Chengyan Liu, Zhiwei Huang, Dianhui Wang, Xiuxia Wang, Lei Miao, Xiaoyang Wang, Shaohai Wu, Nozomu Toyama, Toru Asaka, Junliang Chen, Eiji Nishibori and Li-Dong Zhao. "Dynamic Ag⁺-intercalation with AgSnSe₂ nanoprecipitates in Cl-doped polycrystalline SnSe₂ toward ultra-high thermoelectric performance." J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 9761-9772.
9. Tomoki Fujita, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, "Hydrothermal reactor for in-situ synchrotron radiation powder diffraction at SPring-8 BL02B2 for quantitative design for nanoparticle." The Journal of Supercritical Fluids 2019, 147, 172-178.

< 総説・解説 >

1. 佐々木友彰、出口裕佳、笠井秀隆、西堀英治 粉末 X 線回折による精密構造解析、日本結晶学会誌 61, 123-129 (2019)

< 学会発表 >

国際会議

1. Eiji Nishibori and Hidetaka Kasai, "Charge density study on simple inorganics from synchrotron X-ray powder diffraction to reveal weak interaction of materials." The International Charge Density Meeting (ICDM)2019, (Georg-August-Universität Göttingen, Germany, July 21-26) (oral)
2. Pal Rumpa, Rumpa Pal, Sara Urrego-Riveros, Anne Staubitz, Miroslav Kohout, Simon Grabowsky, Eiji Nishibori, "Complementary bonding analysis : a) Organometallic semiconductor Stannole derivatives b) metallic Aluminium" The International Charge Density Meeting (ICDM)2019, (Georg-August-Universität Göttingen, Germany, July 21-26)(poster)
3. E. Nishibori, "In-situ SR diffraction study of hydrothermal nano-particle synthesis" Joint Symposium on Nanomaterials for Energy Applications, (University of Duisburg-Essen, Germany, November 4-5, 2019)(oral)
4. Eiji Nishibori, Venkatesha R. Hathwar, Hidetaka Kasai, Koichiro Suekuni, Toshiro Takabatake, Bo B. Iversen, "Low-temperature structural phase transitions in thermoelectric

tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and tennantite, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ” 16th Conference of the Asian Crystallographic Association(ASCA 2019), (UTown, National University of Singapore, December 17-20)(poster)

5. Rumpa Pal, Dylan Jayatilaka, Eiji Nishibori, “The metallic bond in Aluminium: Quantum Crystallography” 16th Conference of the Asian Crystallographic Association(ASCA 2019), (UTown, National University of Singapore, December 17-20) Award lecture

国内会議

1. 西堀英治「先端高エネルギー光を利用した精密電子分布計測の現状」第80回応用物理学会秋季学術講演会 分科企画シンポジウム、北海道大学、2019年9月19日（招待講演）
2. 笠井秀隆「放射光 X 線回折による層状物質 TiS_2 の層間相互作用の研究」第33回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、ウヰンクあいち、2020年1月11日（招待講演）
3. 高橋聖弥、西堀英治、Miao Lei「温度変化放射光 X 線回折による熱電変換材料 Ag_8SnSe_6 の構造相転移」日本結晶学会 2019 年度年会(金沢市文化ホール、2019年11月19-20日)
4. 中村隆之介、藤田知樹、笠井秀隆、西堀英治「 SnO_2 ナノ結晶の水熱合成その場観察」日本結晶学会 2019 年度年会(金沢市文化ホール、2019年11月19-20日)

岡田晋

<研究論文>

本グループでは、ナノサイズ炭素系(ナノチューブ、フラーレン、グラファイト)の電子物性を理論的に解析することによって、サイズ、形状が誘起する特異な電子物性発現の可能性を探索する事を目的としている。

【 1 】 グラフェン端からの電界電子放出

グラフェンは電子分布に関して面内方向の広がりと同鉛直方向の広がりの高いアスペクト比から、端からの電界電子放出が期待される。実際、グラフェンの端からの電界電子放出が報告されている。ここでは、グラフェン端からの電界電子放出現象について、端の形状ならびに端に付加した官能基の影響を理論的に明らかにした。端の形状に関しては、アームチェア型の端が最も高い電界放出電流を与え、ジグザグ型の端領域の増加に伴い電流量が減少することを明らかにした。他方、端の官能基化については、極性を端に付加する官能基において高い電流が得られることが明らかになった(図1)。

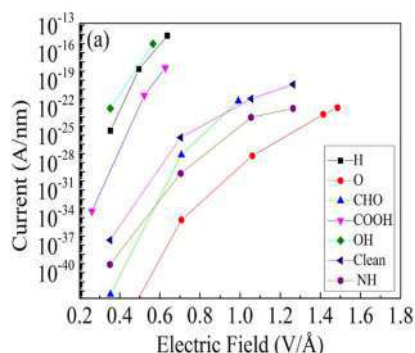


図1 官能基端を有するグラフェン端からの電界放出電流

【 2 】 2次元原子層面内ヘテロ構造のエネルギー論と電子状態

グラフェンや遷移金属カルコゲン物質を代表とする2次元原子層物質は、その構造から原子ネットワーク面鉛直方向に互いに積層したファンデルワールスヘテロ構造を構築することが知られている。他方、格子定数ミスマッチの小さな2次元物質間では面内でのヘテロ構

造を形成することが知られている。例えば、MoS₂とWS₂は、それぞれの格子定数がほぼ等しいことから、面内でのヘテロ構造を構築することが実験的に示されている。そこで、我々は、MoS₂とWS₂の境界に着目し、その安定構造と電子状態の解明を行った(図2)。その結果、エネルギー的に最も安定な境界構造は、WSが多い斜めの境界であることを明らかにした。さらに、その期限が、エネルギー的に安定なWSボンドの形成と境界での分極の競合によることを解明した。

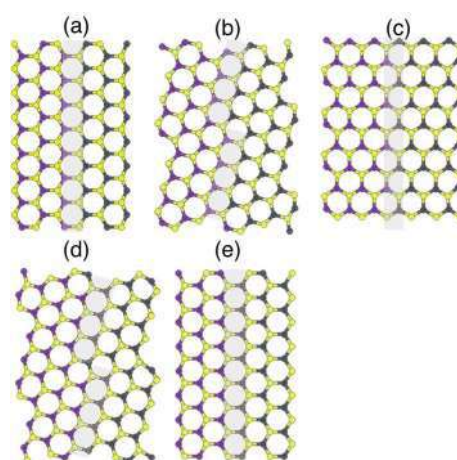


図2 MoS₂とWS₂からなる面内ヘテロ構造の境界構造モデル

【 3 】 2次元原子層面内ヘテロ構造のエネルギー論と電子状態

炭素からなるネットワーク物質の電子物性は、その π 電子の形成するネットワーク構造に強く依存することが知られている。例えば、蜂の巣格子では線形の分散を有するバンド(ディラックコーン)がフェルミレベルに出現する。ここでは、Td対称性を有する炭化水素分子であるテトラフェニルメタン(TPM)を構成単位として、それらを互いに結合することで実現される3次元ダイヤモンドネットワーク物質の物質設計をおこなった(図3)。この炭素共有結合ネットワークの π 電子系は、ポリフェニルがsp³炭素で結合されたネットワークであり、ポリフェニル内の電子遷移確率と、sp³により隔てられた近接するポリフェニル間の電子遷移

確率の二つの異なる電子遷移確率を有する π 電子系とみなすことが可能である。このため、価電子バンドならびに伝導電子バンドにポリフェニルの分子軌道を起源とするパイロクロアバンドが出現することを発見した。さらに、ポリフェニル内の電子遷移の変調により、パイロクロアバンドの平坦バンド位置が変化することを示した。

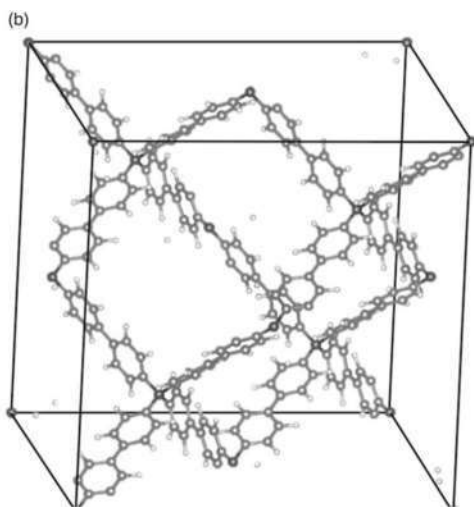


図 3 TPM 重合構造の最適化された原子構造。

< 論文 >

1. X. Wang, K. Shinokita, H. E. Lim, N. B. Mohamed, Y. Miyauchi, N. T. Cuong, S. Okada, and K. Matsuda, Direct and Indirect Exciton Dynamics in Few-layered ReS₂ Revealed by Photoluminescence and Pump-probe Spectroscopy, *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1806169 (2019).
2. Y. Gao and S. Okada, Field emission current from the functionalized graphene edges, *Carbon* **142**, 190-195 (2019).
3. J. Nozaki, H. Nishidome, M. Maruyama, S. Okada, S. Kusaba, K. Tanaka, K. Ueno, Y. Yomogida, and K. Yanagi, Site-dependence of relationships between photo-luminescence and applied electric field in monolayer and bilayer molybdenum disulfide, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 015001 (2019).
4. M. Mieda and S. Okada, Energetics and electronic structures of polymeric all-benzene hollow-cage and planar networks, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 015002 (2019).
5. K. Kanahashi, N. Tanaka, Y. Shoji, M. Maruyama, I. Jeon, K. Kawahara, M. Ishihara, M. Hasegawa, H. Ohta, H. Ago, Y. Matsuo, S. Okada, T. Fukushima, and T. Takenobu, Formation of environmentally stable hole-doped graphene films: Instantaneous and high-density carrier doping by a boron-based oxidant, *npj 2D Mater. Appl.* **3**, 7 (2019).
6. S. Chiashi, T. Kato, K. Kono, R. Mitobe, K. Yoshino, S. Konabe, S. Okada, T. Yamamoto, and Y. Homma, Confinement Effect of Sub-nanometer Difference on Melting Point of Ice-Nanotubes Measured by Photoluminescence Spectroscopy, *ACS NANO* **13**, 1177-1182 (2019).
7. P. Gomasang, K. Kawahara, K. Yasuraoka, M. Maruyama, H. Ago, S. Okada, and K. Ueno, A novel graphene barrier against moisture by stacking large-grain graphene as double-layer and triple-layer graphenes, *Sci. Rep.* **9**, 3777 (2019).
8. K. Yoneyama, A. Yamanaka, and S. Okada, Energetics and electronic structure of graphene nanoribbons under the uniaxial torsional strain, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SDDD05 (2019).
9. M. Matsubara and S. Okada, Electronic structure of thin films of naphthalene under an external electric field, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 075001 (2019).
10. M. Maruyama and S. Okada, Asymmetric field effect carrier accumulation in MoS₂/WS₂ van der Waals heterostructure, *Appl. Phys. Express* **12**, 075008 (2019).
11. S. Wang, A. E. Dearle, M. Maruyama, Y. Ogawa, S. Okada, H. Hibino, and Y. Taniyasu, Catalyst selection growth of single-orientation h-BN towards high-performance atomically thin electric barrier, *Adv. Mater.* **31**, 1900880 (2019).
12. H. Sawahata, S. Okada, and M. Maruyama, Energetics and electronic structures of MoS₂ nanoribbons, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 075002 (2019).
13. Y. Fujii, M. Maruyama, and S. Okada, Three-dimensional covalent networks of sp² and sp³ C atoms: Energetics and electronic properties of polymerized diphenylmethane and tetraphenylmethane, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 085001 (2019).
14. Y. Kobayashi, S. Yoshida, M. Maruyama, H. Mogi, K. Murase, Y. Maniwa, O. Takeuchi, S. Okada, H. Shigekawa, and Y. Miyata, Continuous heteroepitaxy of two-dimensional heterostructures based on layered chalcogenides, *ACS NANO* **13**, 7527-7535 (2019).

15. H. Sawahata, S. Okada, and M. Maruyama, Energetics and electronic structures of border between MoS₂ and WS₂, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 095002 (2019).
 16. M. Onodera, F. Kawamura, N. T. Cuong, K. Watanabe, R. Moriya, S. Masubuchi, T. Taniguchi, S. Okada, and T. Machida, Rhenium dinitride: Carrier transport in a novel transition metal dinitride layered crystal, *APL Mater.* **7**, 101103 (2019).
 17. H. G. Ji, P. Solis-Fernandez, D. Yoshimura, M. Maruyama, T. Endo, Y. Miyata, S. Okada, and H. Ago, Chemically tuned p- and n-type WSe₂ monolayers with high carrier mobility for advanced electronics, *Adv. Mater.* **31**, 1903613 (2019).
 18. U. Erkilic, P. Solis-Fernandez, H. G. Ji, K. Shinokita, Y.-C. Lin, M. Maruyama, K. Suenaga, S. Okada, K. Matsuda, and H. Ago, Vapor Phase Selective Growth of Two-Dimensional Perovskite/WS₂ Heterostructures for Optoelectronic Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 40503-40511 (2019).
 19. T. Mizoguchi, M. Maruyama, S. Okada, and Y. Hatsugai, Flat bands and higher-order topology in polymerized triptycene: Tight-binding analysis on decorated star lattices, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 114201 (2019).
 20. A. Yasuma, S. Okada, Y. Gao, and M. Maruyama, Electronic state tuning of graphene nanoribbons with pyridinic edges by hydrogenation, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 125001 (2019).
 21. X. Wang, K. Shinokita, Y. Miyauchi, N. T. Cuong, S. Okada, and K. Matsuda, Experimental Evidence of the Anisotropic and Stable Charged Excitons (Trions) in Atomically Thin Two-dimensional ReS₂, *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1905961 (2019).
- <学会発表>
国際会議
1. Y. Fujii, M. Maruyama, S. Okada, Covalent Honeycomb Networks Comprising Triptycene and Polyphenyl, NT19: 20th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, 21-26 July 2019, Congress Center Wurzburg (Wurzburg).
 2. Y. Gao and S. Okada, Field Emission Property of Bilayer Graphene Edges Under an External Electric Field, NT19: 20th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, 21-26 July 2019, Congress Center Wurzburg (Wurzburg).
 3. K. Hisama, S. Okada, S. Chiashi, and S. Maruyama, Interaction Between Layers of Single-Walled Carbon Nanotube Coated with Boron Nitride Nanotube, NT19: 20th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, 21-26 July 2019, Congress Center Wurzburg (Wurzburg).
 4. M. Maruyama and S. Okada, Field-Induced Carrier Injection in TMDC Heterostructures, NT19: 20th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, 21-26 July 2019, Congress Center Wurzburg (Wurzburg).
 5. S. Okada, Carrier Accumulation in Graphene/hBN Heterostructures Under an External Electric Field, NT19: 20th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, 21-26 July 2019, Congress Center Wurzburg (Wurzburg).
 6. Y. Fujii, M. Maruyama, and S. Okada, Three-dimensional porous hydrocarbon networks: Energetics and electronic structures of polymerized diphenylmethane and tetraphenylmethane, 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 8-12 September 2019, Melia Lebreros, Seville, Spain.
 7. Y. Gao and S. Okada, Electrostatic potential property of bilayer graphene edges under an external electric field for field emission, 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 8-12 September 2019, Melia Lebreros, Seville, Spain.
 8. M. Maruyama and S. Okada, Energetics and electronic structure of nitrogen-doped graphene, 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 8-12 September 2019, Melia Lebreros, Seville, Spain.
 9. S. Okada, Theoretical studies on graphene FET with h-BN gate insulators, 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 8-12 September 2019, Melia Lebreros, Seville, Spain.
 10. Y. Fujii, M. Maruyama, and S. Okada, Energetics and electronic structures of three-dimensional covalent networks of hydrocarbon molecules, Recent Progress in

- Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (RPGR2019), 6-10 October 2019, Matsue, Japan.
11. M. Maruyama and S. Okada, Carrier distribution in TMDC thin film transistors under an external electric field, Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (RPGR2019), 6-10 October 2019, Matsue, Japan.
 12. Y. Gao and S. Okada, Field emission properties of graphene nanostructures under the lateral electric field, Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (RPGR2019), 6-10 October 2019, Matsue, Japan.
 13. M. Maruyama and S. Okada, Asymmetric carrier accumulation in van der Waals heterostructure of bilayer TMDCs by an external electric field, MNC2019, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 28-31 October 2018, Hiroshima, Japan.
 14. K. Yoneyama, M. Maruyama, Y. Gao, and S. Okada, Mechanical properties of CNT under uniaxial tensile strain, MNC2019, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 28-31 October 2018, Hiroshima, Japan.
 15. Y. Gao and S. Okada, Field emission properties of graphene thin films, MNC2019, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 28-31 October 2018, Hiroshima, Japan.
 16. Y. Fujii, M. Maruyama, and S. Okada, Geometric and electronic structures of three dimensionally polymerized triptycene, MNC2019, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 28-31 October 2018, Hiroshima, Japan.
 17. A. Yasum, Y. Gao, S. Okada, and M. Maruyama, Energetics and electronic structures of N-doped graphene nanoribbons with pyridinic and graphitic edges, MNC2019, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 28-31 October 2018, Hiroshima, Japan.
 18. S. Okada, Geometric and Electronic Structures of Hybridstructure of 2D Materials, Material Research Meeting (MRM) 2019, 10-14 December 2019, Yokohama Japan. (invited).

都倉康弘、Giorgos Giavaras

<研究成果>

微細な系におけるエネルギーの授受のプロセス、光・マイクロ波吸収/放出などの動的過程や量子過程の不可逆性について検討を進めた。

【 1 】量子干渉現象

量子コヒーレンスが保持される電子波干渉計においてスピン・軌道相互作用を断熱的に変化させることによる電流およびスピンプンポンプに関して解析を行った。磁束の変調ではポンプができないこと、共鳴的なポンプが観測さうることなどを示した。[論文 2、国際会議 1、国内会議 3]相互作用する量子ドットを含む電子波干渉計において、間接的な効果によるアハラノフ・ボーム振動を解析した。特に、非平衡条件でのオンサガー・ビュティカー対称性の破れの条件を示した。[論文 3]

【 2 】量子ドット系のスピンドYNAMIX

量子ドットに束縛された電子スピンの動的応答について検討を加えた。Floquet 量子マスター方程式による解析により、スピン・軌道相互作用による軌道反交差の特性と、暗状態による強い吸収の抑制を予言した [論文 1,国際会議 2,6,8]

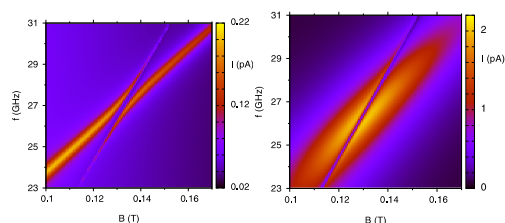


図 1 2 重量子ドット系のマイクロ波吸収特性。横軸は磁場、縦軸はマイクロ波の振動数。左の図はマイクロ波強度が弱い条件で、スピン・軌道相互作用による反交差特性を示している。右図は強強度条件で暗状態による強い共鳴線が見られる。

【 3 】一次元電子系の特性

InAs 量子細線における伝導特性を朝永・ラッティンジャー理論により解析した。特にスピ

ン・軌道相互作用の強い条件での非線形電圧特性を明らかにした。[論文 4]また、強磁場下の $\nu=2$ 占有数のエッジ状態のダイナミクスを朝永・ラッティンジャー理論で解析した。最初独立に別の温度で熱平衡状態にあるエッジ状態が相互作用により熱エネルギーをやり取りする様子を明らかにした。[国際会議 5,国内会議 4]

<論文>

1. G. Giavaras and Yasuhiro Tokura, “Probing the singlet-triplet splitting in double quantum dots: Implications of the ac field amplitude”, Phys. Rev. B. **100**, 195421-1-10 (2019).
2. Yasuhiro Tokura, “Quantum adiabatic pumping in Rashba-Dresselhaus-Aharonov-Bohm interferometer”, Entropy **21**, 828-1-22 (2019).
3. Toshihiro Kubo and Yasuhiro Tokura, “Indirect Acquisition of Aharonov-Bohm Phase via the Coulomb Interaction and Breakdown of Onsager-Buttiker Symmetry”, J. Phys. Soc. Jpn., **88**, 054717-1-7 (2019).
4. Yosuke Sato, Sadashige Matsuo, Chen-Hsuan Hsu, Peter Stano, Kento Ueda, Yuusuke Takeshige, Hiroshi Kamata, Joon Sue Lee, Borzoyeh Shojaei, Kaushini Wickramasinghe, Javad Shabani, Chris Palmstrom, Yasuhiro Tokura, Daniel Loss, and Seigo Tarucha, “Strong electron-electron interactions of a Tomonaga-Luttinger liquid observed in InAs quantum wires”, Phys. Rev. B **99**, 155304-1-14 (2019).

<学会発表>

国際会議

1. Yasuhiro Tokura, “Quantum adiabatic pumping with modulating electron phase”, 2019 Workshop on Innovative Nanoscale Devices and Systems (WINDS), The Fairmont Orchid Hotel, Kohala Coast, Hawaii, USA Dec. 4, (2019).
2. G. Giavaras and Y. Tokura, “AC spectroscopy of the singlet-triplet spin-orbit gap in double quantum dots, International Symposium on Hybrid Quantum Systems 2019 (HQS2019), Matsue, Japan, Dec. 1-4, (2019) Wed-A2-2.

3. K. Kuroyama, S. Matsuo, S. R. Valentin, A. Ludwig, A. D. Wieck, Y. Tokura, and S. Tarucha, “Real-time observation of spin-flip tunneling processes driven by a nearby phonon source”, International Symposium on Hybrid Quantum Systems 2019 (HQS2019), Matsue, Japan, Dec. 1-4, (2019) Wed-A2-3.
 4. S. Kamimura, Y. Tokura, and K. Yoshida, “Fluctuation Theorems for an Arbitrary CPTP Map”, International School and Symposium on Nanoscale Transport and photonics 2019 (ISNTT2019) NTT Atsugi R&D Center, JAPAN, Nov. 18 - 22 (2019). (poster)
 5. S. Ozawa, K. Yoshida, and Y. Tokura, “Relaxation in the Interacting Edge Channel”, International School and Symposium on Nanoscale Transport and photonics 2019 (ISNTT2019) NTT Atsugi R&D Center, JAPAN, Nov. 18 - 22 (2019). (poster)
 6. G. Giavaras and Y. Tokura, “Probing the Singlet-triplet Splitting in Double Quantum Dots with ac Fields”, International School and Symposium on Nanoscale Transport and photonics 2019 (ISNTT2019) NTT Atsugi R&D Center, JAPAN, Nov. 18 - 22 (2019). (poster)
 7. Yasuhiro Tokura, Kazuyuki Kuroyama, Sadashige Matsuo and Seigo Tarucha, “Enhanced spin flip rate by two-phonon processes from a hot spot”, Conference Frontiers of Quantum and Mesoscopic Thermodynamics (FQMT) 2019, Pyramida Hotel, Prague, Czech Republic, 14 - 20 July (2019). (poster)
 8. G. Giavaras and Y. Tokura, “Spin resonance in double quantum dot by tuning the interdot barrier”, Tenth International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (SpintechX), Hotel InterContinental Chicago, Chicago IL, USA June 24-27, (2019). (poster)
- による量子断熱スピンポンプ」日本物理学会第 75 回年次大会、名古屋大学
 4. 小澤慎也、吉田恭、都倉康弘「カイラルエッジチャンネル間の相互作用による緩和過程」日本物理学会第 75 回年次大会、名古屋大学
 5. 上村俊介、都倉康弘、吉田恭「任意の CPTP 写像に対するエントロピー生成とゆらぎの定理」日本物理学会第 75 回年次大会、名古屋大学

国内会議

1. 三宅祥、都倉康弘、吉田恭「FDTD 法を用いた Kretschmann 配置による表面プラズモン発生のシミュレーション」日本物理学会 2019 年秋季大会、岐阜大学
2. 佐々木滉平、都倉康弘、吉田恭「少数補助キュービットを用いた量子エラー訂正の論理エラー率」日本物理学会第 75 回年次大会、名古屋大学
3. 都倉康弘「干渉計のスピン・軌道相互作用の変調に

初貝安弘
 <研究論文>

TREMS エネルギー物質部門初貝研究室では、現代物理学、特に物性物理学の現代的な知見を集約し、将来的な新機能環境エネルギーデバイスにつながる新しい機能、特性をもった物質を理論的に探索、提案することを究極の目的とした研究活動を行っている。

特に量子ホール効果により見いだされ、2016年のノーベル物理学賞の対象となったトポロジカル相の概念の基礎をつくるバルク・エッジ対応は、量子系に限らず、近年、フォトニック結晶や古典力学系にまでその対象分野がひろがるトポロジカル物質一般に広く適用可能な普遍的で概念であることに着目し、基礎的な概念を越えてバルク・エッジ対応の応用により将来的には、社会、産業に直接インパクトを与える研究を目指した研究を行い、より高い立場からの「バルク・エッジ対応の科学」を構築することを目標とした研究を行っている。

【 1 】 3次元の高次トポロジカル相とコーナー状態に関する研究。

通常のトポロジカル相ではバルクエッジ対応に従えば、バルクのトポロジカル数は境界に存在するエッジ状態としての局在状態を予言するが、エッジ状態のさらにエッジ状態、つまり次元が2だけずれた境界に存在するエッジ状態を予言する場合もあり、高次トポロジカル相と呼ばれる。3次元の高次トポロジカル相に対して相互作用系でも適用な形のトポロジカル不変量を提案し、コーナー状態とよばれる次元が2だけずれたエッジ状態との関係を明確にした。

(論文 2)

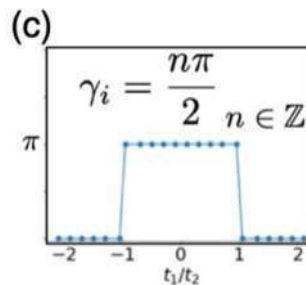
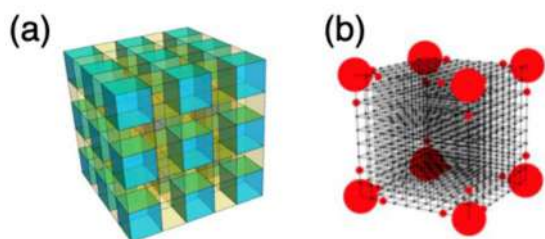


図1 (a)3次元の高次トポロジカル相の模型。(b)対応する系でのコーナー状態。(c)バルクのトポロジカル数である量子化する Z_4 ベリー一位相。系のパラメーターを変化させた時の結果。不連続はトポロジカル相転移を意味する。(論文 2)

【 2 】 電子相関に起因する特徴的な高次トポロジカルモット絶縁相の提案

スピンをもつ高次トポロジカル相に電子相関が存在する場合、バルクのトポロジカル数に予言されるエッジ状態はスピンと電荷が分離し得る。強相関の物理で大きな興味を集めているモット絶縁体の高次トポロジカル絶縁体に関する類似物として、この新しい高次トポロジカルモット絶縁相を提案し、実際にカゴメ格子上的拡張ハバード模型でこの相が実現することを確認した。また、コーナー状態のスピン-電荷分離現象に関して数値計算を併用して解明した。(論文 4)

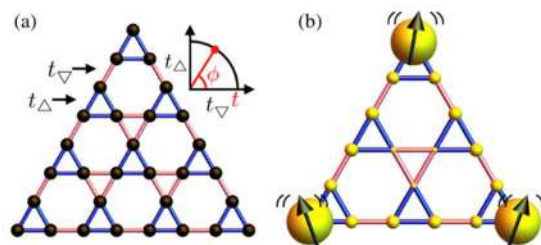


図2 (a)カゴメ格子上的高次トポロジカル相 (b) 対応する系でのコーナー状態。高次トポロジカルモット絶縁相の特徴としてコーナー状態はスピンと電荷の自由度が分離する。(論文 4)

【 3 】 COF(Covalent Organic Frameworks)における平坦バンドの起源の解明と高次トポロジカル相，コーナー状態の研究。

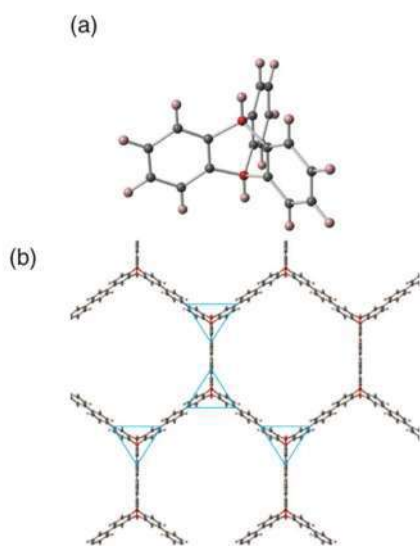


図 3(a) トリプチセン分子。(b)COF の例としてのトリプチセン重合体。(論文 9)

COF における平坦バンドの起源を我々が近年提唱している分子軌道描像により解明し，この系が高次トポロジカル相の実現を目指す候補物質として有望であることを提案した。さらにタイトバインディング近似のもとで，バルクのトポロジカル数を計算し，コーナー状態との関連を明らかとした(論文 9)。

【 4 】 大きな整数スピンをもつ量子スピン梯子系における Valence Bond Solid (VBS) 状態の量子相転移とトポロジカル数の研究。

整数スピン鎖における典型的なトポロジカル相である VBS 状態と類似の状態が下図のような大きな整数スピンをもつ J_1 - J_2 ハイゼンベルグスピン鎖において生じることを理論的考察と数値計算を併用してあきらかとした。この系では J_1/J_2 を変化させることで逐次量子相転移が生じ，各相は量子化ベリー位相をトポロジカル秩序変数として特徴付けられることと，この転移は Valence Bond のつなぎ替えにて解釈できることを明らかとした。なお整数スピン系における VBS は物理的にスピン 1/2

がこの系で重要であることを示唆し，分数化の典型例であると考えられる。

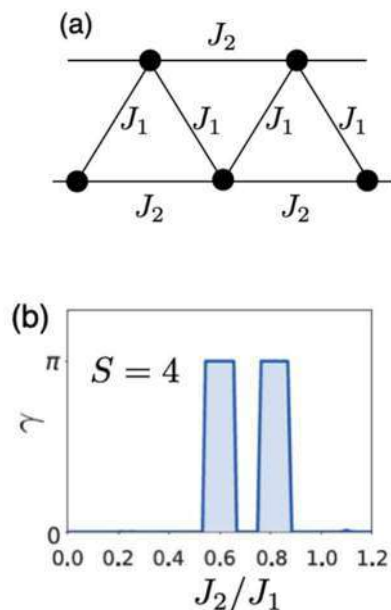


図 4 (a)大きな整数スピンをもつ J_1 - J_2 ハイゼンベルグスピン鎖。(b) $S=4$ の系におけるトポロジカルな逐次相転移。量子化ベリー位相がこの転移を特徴付ける(論文 11)

【 5 】 散逸やエネルギー利得を取り扱える非エルミート系の物理と新しいトポロジカル相の研究

通常量子力学やトポロジカル相の研究においては，ハミルトニアンは常にエルミート性を見たし，その固有値は実数であるが，近年この拘束条件をはずし，非エルミート系を考察の対象とすることが多くの興味をあつめている。関連して系の対称性の役割に着目して，新しい試みを開始した。この手法によれば，実際の物理系では必ず問題となるエネルギー散逸や利得を理論的に取り扱える可能性がある。今年度は力学系と電子相関を含むトポロジカル相での例について議論した(論文 5, 7)。

<論文>

1. H. Wakao, T. Yoshida, H. Araki, T. Mizoguchi, and Y. Hatsugai, "Higher-order topological phases in a

- spring-mass model on a breathing kagome lattice”, Phys. Rev. B 101, 094107 (2020).
2. H. Araki, T. Mizoguchi, and Y. Hatsugai, “Z_Q Berry Phase for Higher-Order Symmetry-Protected Topological Phases”, Phys. Rev. Research, 2, 012009(R) (1-5) (2020) 【Rapid Communication】.
 3. Y. Hatsugai, "So Small Implies So Large: For a Material Design", Journal of the Physical Society of Japan, JPSJ News and Comments 16, 13 (2019).
 4. K. Kudo, T. Yoshida and Y. Hatsugai, “Higher-order topological Mott insulators”, Phys. Rev. Lett. 123, 196402 (1-6) (2019).
 5. T. Yoshida, K. Kudo, and Y. Hatsugai, "Non-Hermitian fractional quantum Hall states", Scientific Reports 9, 16895 (1-8) (2019).
 6. K. Kudo, H. Watanabe, T. Kariyado, and Y. Hatsugai, “Many-Body Chern Number without Integration”, Phys. Rev. Lett. 122, 146601(1-5) (2019). (selected as Editors’ suggestion)
 7. T. Yoshida and Y. Hatsugai, “Exceptional Rings Protected by Emergent Symmetry for Mechanical Systems”, Phys. Rev. B 100, 054109(1-16) (2019).
 8. T. Mizoguchi and Y. Hatsugai, “Molecular-Orbital Representation of Generic Flat-Band Models”, Epl 127, 47001(1-6)(2019).
 9. T. Mizoguchi, M. Maruyama, S. Okada and Y. Hatsugai, “Flat bands and higher-order topology in polymerized triptycene: Tight-binding analysis on decorated star lattices”, Phys. Rev. Materials 3, 114201(1-12) (2019).
 10. T. Mizoguchi, H. Araki, and Y. Hatsugai, “Higher-Order Topological Phase in a Honeycomb-Lattice Model with Anti-Kekulé Distortion”, J. Phys. Soc. Jpn. 88, 104703(1-7) (2019).
 11. S. Fubasami, T. Mizoguchi, and Y. Hatsugai, “Sequential Quantum Phase Transitions in J1–J2 Heisenberg Chains with Integer Spins (S>1): Quantized Berry Phase and Valence-Bond Solids”, Phys. Rev. B 100, 014438(1-7) (2019).

< 修士論文 >

栗原春香「Benalcazar-Bernevig-Hughes 模型のエンタングルメント Berry 位相による解析」2020年3月

< 博士論文 >

荒木広夢「Numerical study of higher order topological insulators by machine learning and Berry phases (機械学習とベリー位相による高次トポロジカル絶縁体の数値的研究)」2020年3月

< 学会発表 >

国際会議 (招待講演)

1. “Welcome: Towards Science of Bulk-Edge Correspondence”, Y. Hatsugai, International workshop Variety and universality of bulk-edge correspondence in topological phases: From solid state physics to transdisciplinary concepts[BE/BC2020F (Bulk-Edge/Boundary Correspondence)](2020).
2. “Variety of bulk-edge correspondence: From quantum to classical”, Y. Hatsugai, Topological mechanics and fluids, Ecole Normale Supérieure de Lyon, France, Lyon (2019)
3. “Bulk-edge correspondence: History and recent development”, Y. Hatsugai, NTTI-BEC2019, July 14-19 (2019), Hiroshima, JAPAN.
4. “Aspects of bulk-edge correspondence: Mechanical systems and effects of electron-electron interaction”, Y. Hatsugai, Int. workshop TOPOLOGY, NIMS, (2019), Tsukuba, JAPAN.
5. “Symmetry protected Berry phases and edge states with interaction”, Y. Hatsugai Banff International Research Station for Mathematical Innovation and Discovery (BIRS) and Casa Matemática Oaxaca (CMO), (2019), Oaxaca, Mexico.
6. “Use of higher topological phases and various boundary states”, Y. Hatsugai, JSPS/EPSC/CNRS Core 2 core seminar at Tohoku Univ. (2019).

国際会議（一般講演，ポスター）

1. “Quantized Berry Phases for Characterization of the Higher-Order Symmetry Protected Topological Phases”, Hiromu Araki, Tomonari Mizoguchi, Yasuhiro Hatsugai, International workshop “Variety and universality of bulk-edge correspondence in topological phases: From solid state physics to transdisciplinary concepts” BE/BC2020F (Bulk-Edge/Boundary Correspondence) (2020).
2. “ZN Berry phases for several models of higher-order topological insulators”, Hiromu Araki, Tomonari Mizoguchi, and Yasuhiro Hatsugai, Les Houches Program on New Developments in Topological Condensed Matter Physics (2019).
3. “Higher-order topological phase in polymerized triptycene”, T. Mizoguchi, M. Maruyama, S. Okada, and Y. Hatsugai, New Trends in Topological Insulators 2019 & Bulk-Edge Correspondence 2019 (2019).
4. Systematic construction of topological flat-band models”, T. Mizoguchi and Y. Hatsugai, New Trends in Topological Insulators 2019 & Bulk-Edge Correspondence 2019 (2019).
5. “Effects of boundary on a kagome Ising model with magnetic-charge interaction”, T. Mizoguchi and Y. Hatsugai, APS March Meeting 2019(2019).
6. “Molecular-orbital representation of topological flat-band models”, T. Mizoguchi and Y. Hatsugai, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (SCES2019) (2019).
7. “Non-Hermitian topological properties for correlated systems”, Tsuneya Yoshida, Robert Peters, Norio Kawakami, Yasuhiro Hatsugai, Topological Quantum Matter: From Fantasy to Reality (2019).
8. “Symmetry-Protected Exceptional Rings in Two Dimensions”, Tsuneya Yoshida, Robert Peters, Norio Kawakami, Yasuhiro Hatsugai, International Conference on strongly correlated electron systems 2019(SCES2019) (2019).
9. “Symmetry-protected exceptional rings for strongly correlated fermions”, Tsuneya Yoshida, Robert Peters, Norio Kawakami, Yasuhiro Hatsugai, NTTI2019 and BEC2019 (2019).
10. “Symmetry-protected exceptional rings in two-dimensional correlated systems”, Tsuneya Yoshida,

Robert Peters, Norio Kawakami, and Yasuhiro Hatsugai, APS march meeting (2019).

11. “Quantum simulation with orbital degrees of freedom in a state-dependent optical lattice”, K. Ono, T. Higomoto, and Y. Takahashi, EU-USA-Japan International Symposium on Quantum Technology (2019)
12. “Quantum Simulator of SU(N) Fermi-Hubbard Model”, S. Taie, N. Nishizawa, Y. Takasu, Y. Takahashi, EU-USA-Japan International Symposium on Quantum Technology(2019).
13. “One-plaquette Chern number: Many-body Chern number without integration”, K. Kudo, H. Watanabe, T. Kariyado and Y. Hatsugai, APS March Meeting (2019).
14. “Detection of higher order topological phase in a disordered breathing Kagome model by using machine learning”, Hiromu Araki, Tomonari Mizoguchi, Yasuhiro Hatsugai, APS March Meeting 2019 (2019).
15. “Detection of higher order topological phase in a disordered breathing Kagome model by using machine learning”, H. Araki, T. Mizoguchi, and Y. Hatsugai, APS March Meeting 2019(2019).
16. “Symmetry-protected exceptional rings in two-dimensional correlated systems”, Tsuneya Yoshida, R. Peters, N. Kawakami, and Y. Hatsugai, APS March Meeting 2019 (2019) Boston, USA.
17. “Effects of boundary on a kagome Ising model with magnetic-charge interaction”, T. Mizoguchi and Y. Hatsugai, APS March Meeting 2019 (2019) (Boston, USA)

国内会議（招待講演）

1. “Topological invariants of the bulk and edge-of-edge states of higher order topological insulators”, 初貝安弘, 「トポロジカル表面状態, ソリトンとブレーン, 指数定理」, 大阪大学 (2020), 科研費新学術領域研究「次世代物質探索のための離散幾何学」A01 班会議
2. “仮想と実をつなぐバルクエッジ対応”, 初貝安弘, KEK 連携コロキウム, 高エネルギー物理学研究所 (KEK) (2019).

3. ”現代物理学の視点,特にトポロジカル物質とはなにか”, 初貝安弘,筑波大学 STEAN リーダーシッププログラム課題創造学 (2019).

国内会議 (一般講演, ポスター)

1. 溝口知成, 荒木広夢, 初貝安弘, “Shastry-Sutherland 模型における Z4 Berry 位相”, 日本物理学会第 75 回年次大会(2020). (コロナウイルス蔓延のため現地開催中止)
2. 吉田恒也, 工藤耕司, 初貝安弘, “非エルミート系における分数量子ホール状態”, 日本物理学会秋季大会 年次大会 (2020). (コロナウイルス蔓延のため現地開催中止)
3. 河原林透, 初貝安弘, “一般化されたカイラル対称性とバルク・エッジ対応”, 日本物理学会第 75 回年次大会 (2020). (コロナウイルス蔓延のため現地開催中止)
4. 若尾洋正, 吉田恒也, 溝口知成, 初貝安弘, “Spring-mass 模型におけるカイラル対称性に起因するトポロジカル現象”, 日本物理学会秋季大会 年次大会 (2020). (コロナウイルス蔓延のため現地開催中止)
5. 荒木広夢, 溝口知成, 初貝安弘, “2 次元・3 次元 Benlcazar-Bernevig-Hughes 模型における量子化ベリー位相”, 日本物理学会秋季大会 年次大会 (2020). (コロナウイルス蔓延のため現地開催中止)
6. 工藤耕司, 初貝安弘, “トーラス上の多成分エニオンの量子ホール状態と Adiabatic heuristic”, 日本物理学会秋季大会 年次大会 (2020). (コロナウイルス蔓延のため現地開催中止)
7. 吉田恒也, 初貝安弘, “メカニカル系における対称性に保護されたエクセプションナルリング”, 日本物理学会年秋季大会, (2019) 岐阜大学.
8. 溝口知成, 丸山実那, 岡田晋, 初貝安弘, “トリブチセン重合体におけるフラットバンドと高次トポロジカル相の理論”, 日本物理学会年秋季大会, (2019) 岐阜大学.
9. 石井航太, 初貝安弘, 河原林透, “カゴメ格子上の異方的量子スピン系の基底状態と Z3 ベリー位相”, 日本物理学会年秋季大会, (2019) 岐阜大学.

10. 工藤耕司, 初貝安弘, “Adiabatic Heuristic の数値的検証”, 日本物理学会年秋季大会, (2019) 岐阜大学.
11. 若尾洋正, 吉田恒也, 荒木広夢, 溝口知成, 初貝安弘, “Spring-mass 模型における Higher-order トポロジカル相”, 日本物理学会年秋季大会, (2019) 岐阜大学.

柳原英人

<研究論文>

当研究室では、スピネル型フェライトを始めとする酸化物磁性体について、格子歪導入やイオン種の置換による磁気異方性増大を試み、その指針の確立をめざした研究を行っている。本年度は、スピネルフェライト微粒子にヤーン・テラーイオンを導入することで誘導される磁気異方性について調べた。軌道縮退を持つ Co^{2+} イオンを含むスピネルフェライトにさらに Cu^{2+} や Mn^{3+} といったヤーン・テラー(JT)イオンを導入することで生じる磁気異方性について明らかにした。

また軌道フェリ磁性体 CoMnO_3 の磁気異方性の発現機構について検討を行った。 CoMnO_3 は、 Co^{2+} と Mn^{4+} スピンが $S=3/2$ をもち、正味の磁気モーメントが Co^{2+} の軌道角運動量による特殊なフェリ磁性体である。この酸化物についても Co^{2+} イオンを含むことから大きな磁気異方性が生じることが知られていたが、軌道フェリ磁性としての磁気異方性に関する知見は得られていなかった。そこで、磁化や磁気異方性の変化について実験的に詳細に調べ、平均場近似をもちいてその温度依存性の解釈を試みた。

【 1 】スピネルフェライト微粒子の磁気異方性—JT 歪による誘導磁気異方性—

$(\text{Cu},\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 微粒子を作製し JT 歪の生じる条件を探索した。 Cu^{2+} が Co^{2+} に比べて十分に多い場合に正方歪が生じその結果、保磁力、異方性磁界の増大が確認された。そこで粉末試料の異方性磁界を磁気トルクの回転ヒステリシス解析を用いて評価した。異方性磁界から磁気異方性定数 K_u を算出し、歪量 χ と Co^{2+} の組成 x を用いて、 $K_u - x\chi$ プロットを行った (図 1)。その結果、JT 歪が生じている組成の試料については、単一直線状に磁気異方性定数が乗っており、 Cu^{2+} による JT 歪と Co^{2+} の磁気弾性効果が結合することで磁気異方性が生じていることと矛盾しない結果が得られた。

また JT イオンの中で、 Cu^{2+} に比べて大きな磁化を生じるものと期待される Mn^{3+} のスピネルフェライト中への導入についても検討を行った。 $(\text{Cu},\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 微粒子と同様に、熱処理に

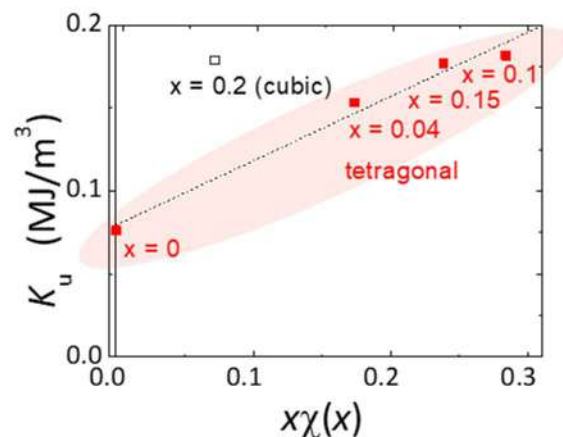


図 1 $(\text{Cu},\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 微粒子の磁気異方性と JT 歪および Co^{2+} 濃度の関係

よって MnCo フェライト微粒子に JT 歪の導入できることを確認した。しかしながら、JT 歪を生じさせるためには Mn 組成が高くなってしまい、これに伴い磁化の著しい減少が生じた。これは、 Mn 導入に伴いネール温度が大きく下がっているためであると理解される。

【 2 】軌道フェリ磁性体 CoMnO_3 の磁気異方性の発現機構

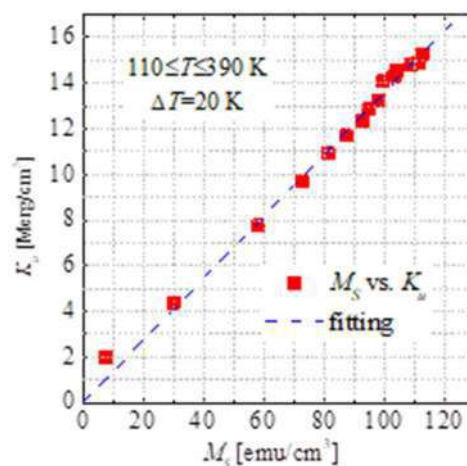


図 1 各温度における M_s と K_u の関係

CoMnO_3 エピタキシャル薄膜を反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により作製した。ターゲットには $\text{CoMn}(1:1)$ 合金を用い、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ (15:2) 雰囲気中、 710°C で成膜を行った。試料

の表面状態は RHEED 像、膜厚測定は X 線反射率、格子定数測定並びに構造決定は X 線回折法 (XRD)により評価した。また、磁気特性の評価には VSM による磁化容易軸方向の磁化測定(± 9 T, @110~390 K)および、磁気トルク測定(9 T, @110~390 K)を行った。その結果、 K_u に飽和磁化 M_S と K_u が広い温度範囲で比例していることが確認された(図 2)。軌道フェリ磁性では、 $M_S \propto \langle L_z \rangle$ であるため、この結果は K_u が SOI の 1 次に比例することを示唆している。そこで、Co²⁺と最近接のアニオンを含むクラスターモデルを用いて、磁気異方性を計算したところ、確かに CoMnO₃においては、軌道角運動量と K_u が比例することが確認された。

<論文>

1. K. Ito, M. Hayashida, M. Mizuguchi, T. Suemasu, H. Yanagihara, and K. Takashi "Fabrication of L10-FeNi films by denitriding FeNiN films" *Journal of the Magnetism Society of Japan*, **43**, 79-83 (2019).
2. S. Goto, H. Kura, H. Yanagihara, E. Kita, M. Tsujikawa, R. Sasaki, M. Shirai, Y. Kobayashi, T. Honda, and K. Ono "Positive Weiss Temperature in Layered Antiferromagnetic FeNiN for High-Performance Permanent Magnets" *ACS Applied Nano Materials*, **2**, 6909–6917 (2019).
3. H. Latiff, M. Kishimoto, J. Inoue, E. Kita, H. Yanagihara, and T. Devillers "Strain-induced magnetic anisotropy via the Jahn-Teller effect and the magnetoelastic coupling of tetragonally distorted (Cu,Co)Fe₂O₄ particles" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **489**, 165380(5 pages) (2019).
4. H. Koizumi, J. Inoue, and H. Yanagihara "Magnetic anisotropy and orbital angular momentum in the orbital ferrimagnet CoMnO₃" *Physical Review B* **100**, 224425 (5 pages) (2019).
5. S. Sharmin, E. Kita, M. Kishimoto, and H. Yanagihara "Effect of etching on spin canting in hydrothermally synthesized Co-Ni ferrite particles" *Hyperfine Interactions* **241**, 7(7 pages) (2020).
6. H. Koizumi, M. Hagihara, S. Kobayashi, and H. Yanagihara, "Interlayer exchange coupling and interface magnetic anisotropy with crossed in-plane and perpendicular magnetic anisotropies" *AIP Advances* **10**,

015108(4 pages) (2020).

7. S. Yamada, R. Shigesawa, H. Latiff, M. Kishimoto, E. Kita, and H. Yanagihara "Magnetic properties of tetragonal cobalt manganese ferrite particles prepared using the molten salt method" *IEEE Transactions on Magnetics* **56**, 6702618(4 pages) (2020).
8. H. Onoda, H. Sukegawa, and H. Yanagihara "Study of induced magnetic anisotropy by lattice distortion in cobalt ferrite thin film grown on (Mg,Sn)3O₄ buffer layers" *IEEE Transactions on Magnetics* **56**, 6701904(4 pages) (2020).
9. J. Inoue, H. Onoda, and H. Yanagihara "Uniaxial magnetic anisotropy of transition metal oxides: role of local lattice deformation" *Journal of Physics D: Applied Physics* **53**, 195003(10 pages) (2020).
10. S. Goto, H. Kura, and H. Yanagihara "Synthesis of L12-FeNi Nanoparticles by Nitrogen Insertion and Topotactic Extraction Method" *Journal of the Magnetism Society of Japan* **44**, 75-78 (2020).

<学会発表>

国際会議

1. Ryo Shigesawa, Sota Yamada, Hawa Latiff, Sonia Sharmin, Eiji Kita, and Hideto Yanagihara "Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles containing Jahn-Teller Mn³⁺ cations" *ICFPM2019*, Gijon, Spain, 2019.05.27-31 (poster).
2. Hiroshige Onoda, Jun-ichiro Inoue, Hiroaki Sukegawa, and Hideto Yanagihara "Epitaxial distortion and induced magnetic anisotropy in cobalt ferrite thin films" *ICF12*, Boston, USA, 2019.10.29-11.01 (oral).
3. Sota Yamada, Ryo Shigesawa, Hawa Latiff, Mikio Kishimoto, and Hideto Yanagihara "Magnetic properties of tetragonal cobalt manganese ferrite particles prepared using the molten salt method" *ICF12*, Boston, USA, 2019.10.29-11.01 (oral).
4. Hideto Yanagihara "Magnetic anisotropy of epitaxially strained cobalt ferrite thin films" *ICF12*, Boston, USA, 2019.10.29-11.01 (invited).
5. Hiroki Koizumi, Michio Hagihara, Soki Kobayashi and Hideto Yanagihara "Interlayer exchange coupling in Fe/MgO/CoxFe_{3-x}O₄(001) trilayers" *MMM2019*, Las Vegas, USA, 2019.11.04-08 (oral).

国内会議

1. 小泉洗生、萩原道夫、柳原英人「Anomalous Hall effect in an interlayer exchange coupling」第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2019.9.18-21 (ポスター)
2. 小泉洗生、井上順一郎、柳原英人「軌道フェリ磁性体を用いた軌道角運動量と異方性 エネルギーの測定」第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2019.9.18-21 (ポスター)
3. 加藤龍人、松本光玄、柳原英人「磁気トルク法を用いた強磁性 2 層膜における界面交換結合の定量評価」第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2019.9.18-21 (ポスター)
4. 小野田浩成、花島隆泰、武田全康、柳原英人「絶縁性強磁性体 2 層膜界面におけるねじれスピン構造」第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2019.9.18-21 (ポスター)
5. 小林蒼季、柳原英人「 $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4/\text{Fe}$ 構造における磁気層間結合強度の評価」第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2019.9.18-21 (口頭)
6. 山田壮太、岸本幹雄、喜多英治、柳原英人「コア/シェル型 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$ ナノ粒子の合成と磁気特性」第 43 回日本磁気学会学術講演会、京都、2019.09.25-27 (ポスター)
7. 吉田宏一、磯部高範、柳原英人「磁化測定用高周波磁場発生装置の開発」第 43 回日本磁気学会学術講演会、京都、2019.09.25-27 (ポスター)

羽田真毅

＜研究成果＞

当研究室では、フェムト秒からピコ秒の時間分解能を持つ超高速時間分解電子線回折法を用いて、分子から材料にわたる幅広い物質の構造ダイナミクス計測を行っている。本年度は、炭素材料と有機分子の構造ダイナミクス計測に注力した。

【 1 】超高速時間分解電子線回折法の複雑な分子への応用 —酸化グラフェンの光還元メカニズムの解明—

酸化グラフェンは、次世代材料として期待されている炭素二次元シートの原料物質であり、安価で大量に入手しやすい黒鉛から合成加納である。しかし、酸化グラフェンはそのままでは電気を流さないため、電子デバイスなどに応用する際には、酸素を適切に除去する必要がある。酸素除去には、光の照射や加熱が用いられるが、そのメカニズムは十分に解明されておらず、望みの機能を持った炭素二次元シートを作製する方法は定まっていなかった。我々は光照射直後の酸化グラフェンの電子状態、分子振動状態、分子構造を超高速過渡吸収分光法、超高速時間分解赤外振動分光法、及び超高速時間分解電子線回折法を用いて観測した[7]。その結果、光照射により酸化グラフェン上のエポキシ基に属する酸素原子が選択的に 40 ピコ秒の時間をかけて脱離していることが明らかとなった。加熱による酸素除去では、一酸化炭素や二酸化炭素の形で酸素が除去されるような複雑な化学反応が進行し、特定の酸素原子のみを除去することはできなかった。光照射による酸素除去では、酸化グラフェン中に様々な形で結合している酸素原子のうち、エポキシ基のみが除去される。このような光による選択的な酸素除去を活用すれば、望みの構造を持つ炭素二次元シートを効率的に合成することに繋がると期待される。

【 2 】超高速時間分解電子線回折法を用いた液晶分子の協同的運動の観測

もう一つの本年度の主な成果として、アゾベンゼン液晶の協同的運動の観測を挙げる[6]。アゾベンゼン分子は光異性を示す最も代表的な分子で、トランス体からシス体へと変化することが知られている。アゾベンゼン分子単独では、光異性はサブピコ秒で生じると報告がされているが、結晶や液晶中のような分子集団中においてはその応答速度がマイクロ秒からミリ秒になると考えられてきた。我々は、スメクチック B 相という分子が z 方向に一方に並び xy 平面としても六回対称性を持つ結晶と液晶の中間的な秩序構造のアゾベンゼン液晶に超高速時間分解電子線回折法を適応した。紫外光を照射されたスメクチック B 相中のアゾベンゼン分子が、100 ピコ秒の応答速度で集団的に運動する現象を観測した(図1)。このときに生じる分子の集団運動は、照射する光の偏光方向すなわちアゾベンゼン分子が曲がる方向に配列するように集団的に変化する。これは、トランス体からシス体へと変化するとき、その平面で曲がる方向にスペースを取ることで、隣接するアゾベンゼン分子を配列するように分子間の相互作用が働くためである。本研究では、液晶中において今まで考えられてきたアゾベンゼン分子の応答速度に比べて 1 万倍以上の速度で光異性化が生じていることを示唆している。さらに分子が非常に速く一方にそろうという新しい機能を示しており、新しい原理に基づく光駆動型液晶素子の開発に役立つと期待される

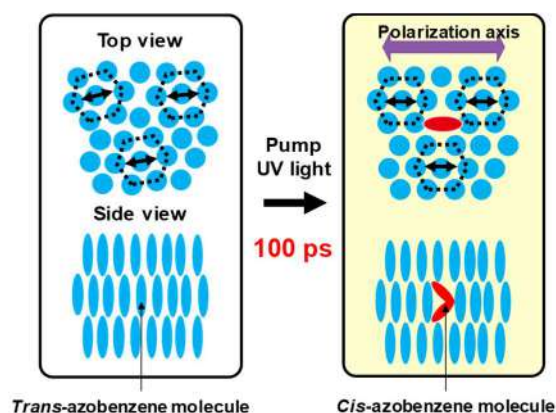


図 1 アゾベンゼン分子の超高速分子集団運動の観測

<論文>

1. K. Miyata, R. Nagaoka, M. Hada, T. Tanaka, R. Mishima, T. Kuroda, S. Sueta, T. Iida, Y. Yamashita, T. Nishikawa, K. Tsukuta, Y. Hayashi, K. Onda, T. Kiwa, T. Teranishi, Liquid-like dielectric response is an origin of long polaron lifetime exceeding ten microseconds in lead bromide perovskites. *The Journal of Chemical Physics* 152 084704 (2020).
2. Y. Hayashi, Y. Chiba, H. Inoue, M. Hada, T. Nishikawa, A review of dry spun carbon nanotube yarns and their potential applications in energy and mechanical devices, *Journal of Fiber Science and Technology* 76, 72-78 (2020).
3. M. Hada, Miniaturized terahertz-driven electron accelerator. *Frontier of Optoelectronics* In press.
4. H. Inoue, M. Hada, T. Nakagawa, T. Marui, T. Nishikawa, Y. Yamashita, Y. Inoue, K. Takahashi, Y. Hayashi, The critical role of the forest morphology for dry drawability of few-walled carbon nanotubes. *Carbon* 158, 662-671 (2020).
5. M. Hada, T. Hasegawa, H. Inoue, M. Takagi, K. Omoto, D. Chujo, S. Iemoto, T. Kuroda, T. Morimoto, T. Hayashi, T. Iijima, T. Tokunaga, N. Ikeda, K. Fujimori, C. Itoh, T. Nishikawa, Y. Yamashita, T. Kiwa, S. Koshihara, S. Maeda, Y. Hayashi, One-minute Joule Annealing Enhances the Thermoelectric Properties of Carbon Nanotube Yarns via the Formation of Graphene at the Interface, *ACS Applied Energy Materials* 2, 7700-7708 (2019).
6. M. Hada, D. Yamaguchi, T. Ishikawa, T. Sawa, K. Tsuruta, K. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Hayashi, T. Kato, Ultrafast isomerization-induced cooperative motions to higher molecular orientation in smectic liquid-crystalline azobenzene molecules. *Nature Communications* 10, 4159 (2019).
7. M. Hada, K. Miyata, S. Ohmura, Y. Arashida, K. Ichianagi, I. Katayama, T. Suzuki, W. Chen, S. Mizote, T. Sawa, T. Yokoya, T. Seki, J. Matsuo, T. Tokunaga, C. Itoh, K. Tsuruta, R. Fukaya, S. Nozawa, S. Adachi, J. Takeda, K. Onda, S. Koshihara, Y. Hayashi, Y. Nishina, Selective Reduction Mechanism of Graphene Oxide Driven by the Photon Mode versus the Thermal Mode. *ACS Nano* 13, 10103-10112 (2019).
8. T. Matsukata, N. Matthaikakakis, T. Yano, M. Hada, T. Tanaka, N. Yamamoto, T. Sannomiya, Selection and Visualization of Degenerate Magnetic and Electric Multipoles up to Radial Higher Orders by Cathodoluminescence. *ACS Photonics* 6, 2320-2326 (2019).
9. S. Shirahama, S. Zhang, M. Aiba, H. Inoue, M. Hada, Y. Hayashi, K. Hata, S. Tsuruoka, H. Matsumoto, Temperature dependence of pressure-driven water permeation through membranes consisting of vertically-aligned double-walled carbon nanotube arrays. *Carbon* 146, 785-788 (2019).

<総説・解説>

1. 羽田真毅「超高速時間分解電子線回折法—新しい液晶の測定方法—」*液晶* 23, 140-145 (2019).

<学会発表>

国際会議

1. M. Hada, K. Miyata, S. Ohmura, S. Koshihara, Y. Hayashi, K. Onda, Y. Nishina, "S Ultrafast combinational techniques revealing reduction mechanisms of graphene oxide via photoexcitation and heating" *NT19: International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials*, Würzburg, Germany, July 21-26, 2019 (poster).
2. M. Hada, T. Ishikawa, Y. Okimoto, N. Keio, T. Asaka, A. Ozawa, T. Suzuki, K. Onda, M. Saigo, T. Nishikawa, Y. Yamashita, T. Yokoya, J. Matsuo, N. Abe, T. Arima, Y. Hayashi, S. Koshihara, "Atomically-resolved Observation of Oxygen Transportation in $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.38}$ " *The International Conference on Ultrafast and Nonlinear Dynamics of Quantum Materials, Ultrafast Paris 2019*, Paris France, June 4-7, 2019 (poster).

国内会議

1. M. Hada, "Ultrafast time-resolved electron diffraction revealing the reduction mechanism of graphene oxide through the photon and thermal modes" 日本化学会 第100春季年会アジア国際シンポジウム, 東京理

- 科大学, 2020年3月20日(招待講演)
2. 羽田真毅、石川忠彦、大村訓史、慶尾直哉、田久保耕、鈴木達也、浅香透、林靖彦、阿部伸行、有馬孝尚、腰原伸也、沖本洋一「時間分解電子回折で見た遷移金属化合物結晶薄膜の構造ダイナミクス」第67回応用物理学会 春季学術講演会, 上智大学, 3月14日(招待講演)
 3. M. Hada, Y. Nishina, "Unveiling the structure and reduction mechanism of graphene oxide by ultrafast pulsed electron diffraction" 相変化研究会シンポジウム 2019, KKR ホテル熱海, 2019年11月28-29日(招待講演)
 4. 羽田真毅, 牧野孝太郎, 長谷川太佑, 井上寛隆, 大元一輝, 西川亘, 山下善文, 林靖彦, 腰原伸也, 前田理, 長谷宗明「ナノ・マクロ視点から見たCNTシートの界面でのエネルギー輸送」第80回応用物理学会秋季学術講演会, 2019年9月18-21日(口頭発表)

(3) 電気エネルギー制御部門

教員：

上殿明良（数理物質系・物理工学域・教授）
岩室憲幸（数理物質系・物理工学域・教授）
佐々木正洋（数理物質系・物理工学域・教授）
只野博（数理物質系・物理工学域・教授）
梅田享英（数理物質系・物理工学域・准教授）
櫻井岳暁（数理物質系・准教授）
蓮沼隆（数理物質系・物理工学域・准教授）
奥村宏典（数理物質系・物理工学域・助教）
山田洋一（数理物質系・物理工学域・准教授）
磯部高範（数理物質系・物理工学域・准教授）
磯谷順一（筑波大学名誉教授）
秋本克洋（数理物質系・特命教授）
田中真伸（基礎リサーチ・KEK・教授）
Muhammad Monirul Islam（数理物質系・助教）

研究員：

樋口敏春（研究員）
Alban Laphente Sampietro（数理物質系・研究員）

大学院生：

Zhang, ChungYang（数理物質研究科・D3）
真栄力（数理物質科学研究科・D3）
Alexandre Foggiato Lira（数理物質科学研究科・D3）
Fu Wei（数理物質研究科・D3）
角直也（数理物質研究科・D2）
阿部裕太（数理物質科学研究科・D2）
Muhammad Hafiz Abu Baker（数理物質研究科・D2）
岩澤柁人（数理物質研究科・D1）
郭俊傑（数理物質研究科・D1）
伊藤真澄（数理物質研究科・M2）
大田俊矢（数理物質研究科・M2）
猪狩朋也（数理物質研究科・M2）
岩澤智也（数理物質研究科・M2）
中野佑汰（数理物質科学研究科・M2）
Hamidou Tangara（数理物質研究科・M2）
Jennifer Not（数理物質研究科・M2）
飯岡暁（数理物質科学研究科・M2）
大竹裕太（数理物質科学研究科・M2）
小池真弘（数理物質科学研究科・M2）

深見優介（数理物質研究科・M1）
日向雄介（数理物質研究科・M1）
小林辰之輔（数理物質研究科・M1）
淵井康太（数理物質研究科・M1）
キムジンゴン（数理物質科学研究科・M1）
茶園彬史（数理物質科学研究科・M1）
成ヶ澤雅人（数理物質科学研究科・M1）
比嘉優斗（数理物質科学研究科・M1）
唐澤歩睦（数理物質研究科・M1）

上殿明良

<研究成果>

当研究室では、陽電子消滅を用いた固体中の空孔型欠陥の研究を行っている。本年度は、金属/GaN, 酸化物/GaN 構造を評価し、金属膜や酸化膜の空隙の状態、またこれらの膜を形成することによる GaN への空孔型欠陥の導入の過程について評価を実施した。

単色エネルギー可変の陽電子ビームを用いて、金属/GaN, 酸化物/GaN 構造を評価し、金属膜や酸化膜の空隙の状態、またこれらの膜を形成することによる GaN への空孔型欠陥の導入の過程について評価を実施した。GaN 基板上に PECVD で厚さ 22 nm の SiO₂ 膜を成膜し、試料を 1000°C まで酸素ないしは窒素雰囲気中で焼鈍した後、陽電子消滅ガンマ線ドップラー広がり及び陽電子寿命を陽電子打ち込みエネルギーの関数として測定した。図 1 に SiO₂/GaN の S パラメータの陽電子打ち込みエネルギー依存性 (E) を示した。図 1(a) が窒素雰囲気焼鈍、1(b) が酸素雰囲気焼鈍である。ここで S とは、陽電子消滅ガンマ線ドップラー広がり鋭度の尖鋭度を示すパラメータであり、S 値が大きいくほどスペクトルの尖鋭度が高いことを示す。陽電子が空孔ないしは空隙に捕獲され消滅すると、運動量分布が広い内殻電子との消滅率が減少することから S 値が上昇する。E=1 keV 付近の S 値が SiO₂ に、E=20 keV 付近の S 値が GaN に対応する。得られた S-E カーブを解析することにより、S 値の深さ分布を求めた結果を図中に示す。窒素雰囲気焼鈍では、1000°C 焼鈍後においても、GaN 中への空孔型欠陥導入は確認されず、その濃度は陽電子消滅の検出限界以下 (<10¹⁵ cm⁻³) であると判断できる。一方、酸素雰囲気焼鈍では、界面から数十 nm の深さまで空孔型欠陥が導入されていることがわかる。SIMS を用いて、SiO₂ 膜中への Ga 拡散を評価した。結果を図 2 に示す。図中、窒素雰囲気焼鈍では、1000°C 焼鈍においても SiO₂ 中に Ge は拡散していないが、酸素雰囲気の場合は、900°C から Ge の拡散が開始されていることを確認した。以上により、陽電子消滅で得られた GaN 基板中の S 値の上昇は、空孔型欠陥由来であり、SiO₂ 中

への Ge 拡散が原因であることが確認できた。また、陽電子の GaN 中の消滅様式から、GaN 基板中の欠陥種は Ga 空孔ないしはその複合体であると判断できる。

本試料の SiO₂ 膜中の陽電子寿命スペクトルを測定、3 成分に分離した結果を図 1.3.2.3 に示す。この測定では、陽電子打ち込みエネルギーは 1 keV に固定している。図中に示した τ_i と I_i は i 番目の陽電子寿命と対応する相対強度である (i=1-3)。寿命が 3 成分に分かれることから、SiO₂ 中には 3 種類の空隙が共存していると判断できる。分離された最も長寿命の値 (τ_3) から、空隙サイズを見積もると、as-deposited でその体積は 0.74 nm³ である。一方、700°C での酸素ないしは窒素焼鈍によりこの空隙は 0.89 nm³ まで増大する (20% の体積上昇)。1000°C 窒素雰囲気ではサイズが減少し 0.80 nm³、酸素雰囲気では 0.70 nm³ となった。この酸素雰囲気での空隙サイズ減少は、

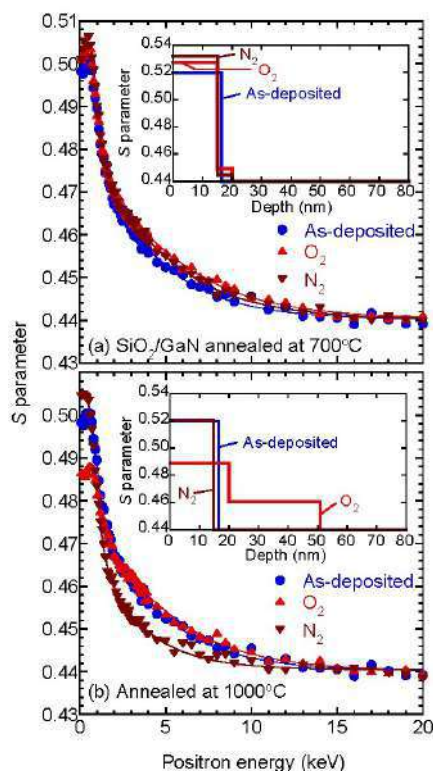


図 1. SiO₂/GaN の S-Eカーブ ((a)窒素雰囲気焼鈍, (b)酸素雰囲気焼鈍). 解析により得た S 値の深さ分布を図中に示した。

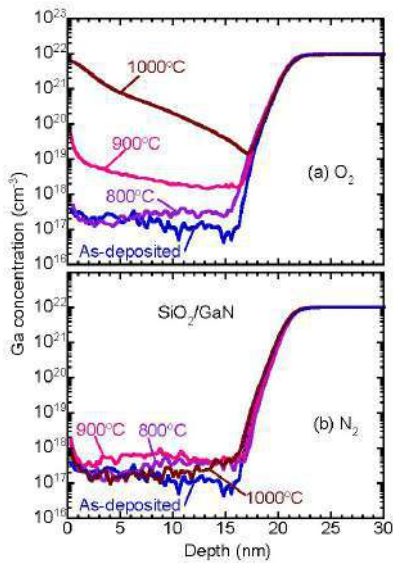


図 2. SiO₂ 中の Ga の深さ分布 ((a) 窒素雰囲気焼鈍, (b) 酸素雰囲気焼鈍).

上記で述べたとおり, GaN 基板から SiO₂ 膜へ拡散した Ga の効果によるものである. ALD により厚さ 20 nm の Al₂O₃ 膜を GaN 基板へ成膜し, 真空中で焼鈍した場合, 800°C で GaN 基板に欠陥が導入されることを確認した. よって, GaN 基板に使用する絶縁膜としては, SiO₂ のほうがより広いプロセスウィンドウを有すると考えられる. GaN-MIS デバイスの電気的特性には, 界面状態が大きな影響を与えることが知られているが, 本研究で明らかになったとおり, 絶縁膜のマトリックスの変化も起こっていることに注意すべきであると考えられる.

スパッタ法により厚さ 50nm の Pt/Ti を GaN 基板へ成膜し, 800°C まで真空中で焼鈍した試料を上記と同様の手法で評価した. 結果を図 4 に示す. $E=1$ keV 付近の S 値が Pt/Ti 膜に対応する. 試料を 400°C で焼鈍すると, $E=5$ keV 付近の S 値が大きく上昇した. 得られた $S-E$ カーブを解析した結果から, GaN 基板へ界面から 150 nm 程度までの領域で Ga 空孔ないしはその関連欠陥が導入されていることがわかった. 一方, 700°C 焼鈍から, $E=1$ keV 付近の S 値が減少する. これは, 蒸着した Ni/Pt 中の空孔型欠陥の乖離, 拡散がこの温度で生じているからである. すなわち, 焼鈍温度が上昇すると界面からより深い位置に空孔が導入さ

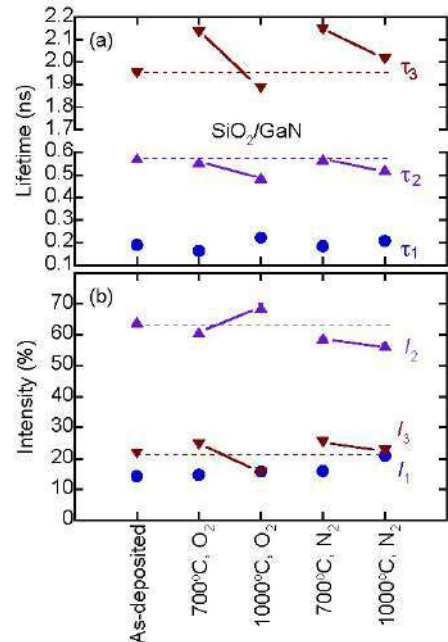
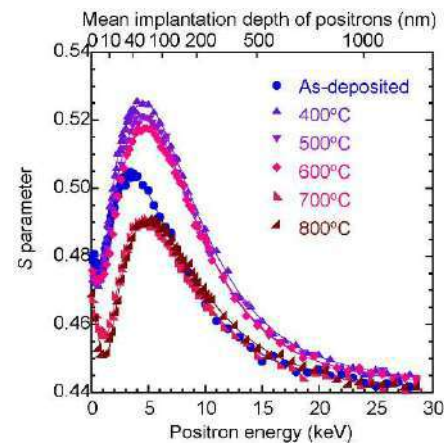


図 3. GaN 基板状に成膜した SiO₂ の陽電子寿命. 酸素雰囲気, 窒素雰囲気焼鈍で異なるサイズの間隙が導入されている.

図 4. Pt/Ti/GaN の $S-E$ カーブ.



れるが, Pt/Ti 膜中の空孔サイズは減少しており, ここでも Pt/Ti 膜への Ge 拡散が, 空孔の焼鈍特性に影響を与えていると考えられる. 一方, Ni を GaN 基板に成膜した場合は, 焼鈍により Ni 中の空孔の集合が生じるが, GaN 基板への欠陥導入は確認されなかった. Pt/Ti と Ni の違いについては, Ge と金属の反応度の違いによるものであると考えられる.

磯谷 順一

<研究成果>

ダイヤモンドの NV センターを用いて量子情報処理, 量子通信, 量子センシングに用いる量子デバイスの開発を行っている。

1. マイクロ波を用いない磁場センサー

NV センターを用いる磁気センサーは長いコヒーレンス時間による高感度を持ち, 単一センサーを用いる場合にはナノスケール空間分解能で個々の核スピンを検出できる. N 個の NV センターのアンサンブルを用いて高感度化 ($\propto\sqrt{N}$) をすると, 室温動作と小型固体センサーというメリットの点で, SQUID やアルカリ蒸気セルと競合できることが期待される. NV センター・アンサンブルを用いる磁場センシングではバイアス磁場を用い, マイクロ波による ESR 遷移を PL 強度の変化として検出する ODMR(optically detected magnetic resonance) により, 試料磁場による共鳴周波数のシフトを高感度に検出する. 結晶格子中に N-V 軸の方向が異なる 4 つのサイトがあることを利用し, 3 サイトの共鳴周波数を同時あるいは順次に測定することにより, 1 個のセンサーでベクトル磁場を測定することができる. ODMR は極低温の応用においてはマイクロ波によって引き起こされる温度揺らぎが問題になる. そこで, マイクロ波を用いずに, しかも, 選択配向試料ではなく 4 つのサイトをもつ試料の一つのサイトのみを用いて, ベクトル磁場を測定する方式を開発した (図 1). PL 強度の磁場依存性を測定すると, N-V 軸に平行な磁場 1024 G において, 基底三重項状態の GSLAC (ground-state level anticrossing) により, PL 強度が急激に減少する鋭いディップが観測される. これを利用すると, マイクロ波を用いずに磁場センシングができる. NV 軸に平行な方向と垂直な方向とに異なる変調周波数の変調磁場を加え, PL 強度をロックイン検出することにより, 同時に磁場の 3 成分を読み出し, ゼロから MHz の広い帯域にわたってベクトル磁場を測定することができる. 99.97%¹²C 濃縮ダイヤモンド (0.7×0.7×0.4 mm³, [NV]=0.9 ppm) の NV センターアンサンブルを用い, N-V 軸方向および N-V 軸に垂直な方向において 300 pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ のノ

イズフロアが得られことを示した.

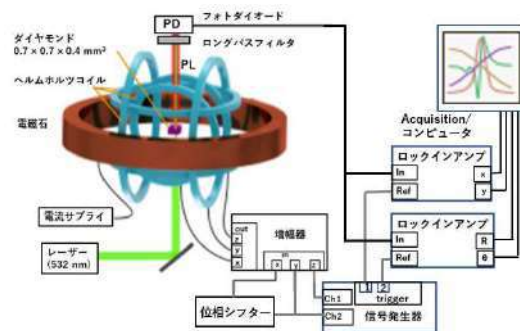


図 1. マイクロ波を用いない NV センター・アンサンブル・ベクトル磁場センシング

2. NV アンサンブル電場センサー

NV センターの電子スピンと電場とのカップリングは小さい ($R_{2E}=165\pm 7$ kHz/V/ μm) が, 電場ベクトルを高感度に検出することも可能である. NV アンサンブルを用いる量子センシングを用いて, 巨視的な AC 電場ベクトルを高感度・高精度に測定することをめざした. 99.97%¹²C 濃縮試料 ([NV] ≈ 0.9 ppm) の 0.5 mm 角の(111)プレートを用い, $\sim 500 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$ 領域の PL を検出するレーザー励起パルス ODMR を用いた. ゼロ磁場分裂 (2.87 GHz) よりかはるかに小さい磁場および測定する AC 電場を平行にし, かつ, NV 軸に垂直方向に加えることにより, AC 電場の振幅に比例する共鳴周波数シフトが得られる. AC 電場測定において, Hahn echo はパルス間隔 τ に対して周波数 $f=1/2\tau$ の量子ロックイン検出の役割をする. 2 kHz の AC 電場に対して, コヒーレンス時間 ($T_{2, \text{Hahn}}=200 \mu\text{s}$) で精度が決まり, 3.1×10^{-5} V/ μm の精度が得られた. π パルス数を増やしたダイナミカル・デカップリングを用いると周波数の選択性が上がり [$\Delta f \propto 1/(N\tau)$], シグナル周波数以外のノイズを抑える効果を高めることができることに加え, コヒーレンス時間 (T_p) を延ばせることにより感度を上げることができる. しかし, ダイナミカル・デカップリングでは, シグナルを追跡する時間 t を延ばすことによる高精度化 ($\propto t^{1/2}$) はセンサー・スピンの特性 (T_1) を超えることができない. そのため感度は t を長くすると標準量子限界 ($\propto 1/\sqrt{\text{Hz}}$) の振る舞いからはずれてしまう. AC 電

場を古典クロックに同期したタイミングで Hahn echo によるサンプリングを繰り返すことにより、センサー・スピン系の特性に縛られずに、シグナル追跡の時間を長くできる ($1/\sqrt{\text{Hz}}$ の振る舞いが $t \sim 100\text{ s}$ まで続く). この古典的ロックイン検出と量子ロックイン検出を組み合わせた方法を用い、周波数 2 kHz, 振幅 0.012 V/ μm の AC 電場の高精度 ($10^{-7}\text{ V}/\mu\text{m}$) 振幅測定を可能にした.

3, NV センター配列を用いる 3 量子ビット量子レジスタの作製

隣接する NV センターの電子スピンのコヒーレント結合した量子レジスタを作製するには短い距離で NV センターを並べる必要がある. 短い距離を得るにはストラグリグを小さくするために低エネルギー注入が望ましいが, 生成する NV センターの収率が低くなることとコヒーレンス時間が短くなるという課題がある. 多くの注入スポットから, 短い距離でかつコヒーレンス時間が長いものを探し出す必要がある. レジスト・マスクに作成したナノホール (径 50nm) を用いる窒素イオン注入では, 打ち込まれた窒素原子間の短い距離をもつものの確率が小さく NV-NV ペアが限界である. ダイヤモンド表面の 1 点に 2 個の窒素を注入することに対応する N_2^+ 分子イオン (20 keV) 注入では, 55 kHz のカップリングをもつペアの作製が報告されている. この方法を 3 ビット以上に拡張するために窒素を 3 個以上含むアデニン ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$) 分子からの $\text{C}_5\text{H}_x\text{N}_4$ イオン (65 keV に加速) を用いた. 窒素原子 1 個当たりの加速エネルギーは 7.7 keV なので, 打ち込まれた窒素原子は必ず短い距離をもつ. 加えて, 同じ点に打ち込まれる 5 個の炭素イオンは空孔を供給する効率的な共注入効果として NV 生成の収率を上げることが期待される. 高純度 ^{12}C 濃縮 CVD 単結晶膜を用い, フルエンス $\sim 10^8\text{ cm}^{-2}$ で室温注入したのち, アニール (1000°C, 2 h) 後にレーザー走査型共焦点顕微鏡パルス ODMR を用いて評価した. 単独の NV, ペア, トリプルの識別には ODMR を用い, NV-NV の双極子双極子相互作用によるカップリング (v_{dip}) 測定には DEER (double electro-

electron resonance) を用いた. 測定した 10,400 μm^2 の領域の 7116 のアデニン分子イオン注入スポットに対して, 1 個の NV 1589 個 (22.3%), NV-NV ペア (NV-NV) 244 個 (3.4%), トリプル (NV-NV-NV) 9 個 (0.1%) の生成が観測され, 7.4% という高い NV 収率 (窒素から NV への変換効率) が得られた. このうちの一つのトリプル $\text{NV}_A\text{-NV}_B\text{-NV}_C$ について得られた v_{dip} は $\text{NV}_A\text{-NV}_C$, $\text{NV}_C\text{-NV}_B$, $\text{NV}_A\text{-NV}_B$ に対して 53.0 ± 0.1 , 24.1 ± 0.3 , $4.6 \pm 1.0\text{ kHz}$ であり, NV_A , NV_B , NV_C のコヒーレンス時間 279, 90, 286 μs の逆数にくらべて強いカップリングを示した (図 2). このことは室温動作の 3 量子ビット量子レジスタとして機能する特性をもった NV 配列が作製できたことを示す.

なお, NV-NV 距離は, $\text{NV}_A\text{-NV}_C$, $\text{NV}_C\text{-NV}_B$, $\text{NV}_A\text{-NV}_B$ に対して, 8.8, 11.5, 19.9 nm と見積もられる. アデニン分子イオン注入法の特徴は, マスクを必要とせず, 多くの注入スポットを短時間で作製でき, その中から注入スポットの明るさ及び ODMR によってトリプルを識別する作業が容易であり, トリプルの評価 (コヒーレンス時間が長く, 距離が短いものを選別) に進むことができることにある.

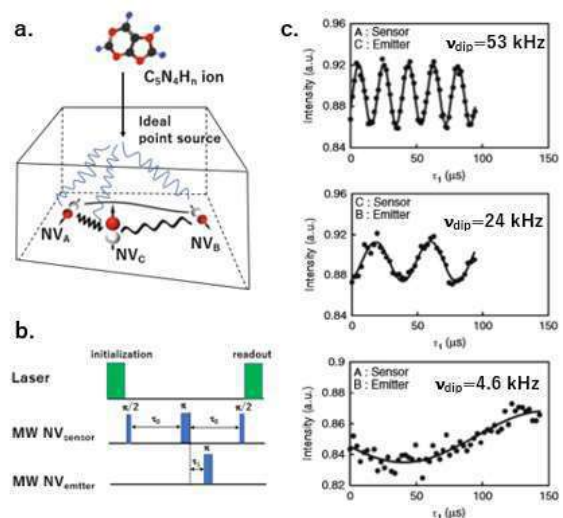


図 2 a. アデニン分子イオン注入による 3 量子ビット量子レジスタの作製, b. DEER 法のパルス系列, c. DEER で測定された隣接する NV センター間の双極子双極子結合

上殿明良

<論文>

1. A. Yamazaki, H. Naramoto, K. Sasa, S. Ishii, S. Tomita, M. Sataka, H. Kudo, M. Ohkubo, A. Uedono, Two-dimensional mapping of hydrogen and other elements in materials with microbeam-based transmission ERDA and PIXE, *Nucl. Instrum. Methods B* 450, 319-322 (2019). [DOI: 10.1016/j.nimb.2018.10.015]
2. Y. Yamashita, Y. Takahara, T. Sato, K. Toko, A. Uedono, and T. Suemasu, "Simple way of finding Ba to Si deposition rate ratios for high photoresponsivity in BaSi₂ films by Raman spectroscopy", *Appl. Phys. Express* 12, 055506(1-4) (2019). [DOI: 10.7567/1882-0786/ab14b9]
3. H.J. Zhang, S. Sellaiyan, K. Sako, A. Uedono, Y. Taniguchi, K. Hayashi, "Effect of free-volume holes on static mechanical properties of epoxy resins studied by positron annihilation and PVT experiments", *Polymer* 190, 122225 (2020). [DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122225]
4. M. Shimizu, R. Álvarez-Asencio, N. Nordgren, A. Uedono, "Preparation and characterization of cellulose acetate membranes with TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils containing alkyl ammonium carboxylates", *Cellulose* 27, 1357-1365 (2019). [DOI: 10.1007/s10570-019-02872-5]
5. S. Sellaiyan, A. Uedono, L.V. Devi, and K. Sivaji, "Er³⁺ induced point defects in ZnO and impact of Li⁺/Na⁺/K⁺ on the vacancy defects in ZnO:Er studied by positron annihilation spectroscopy", *Appl. Phys. A* 125, 498-497 (2019). [DOI: 10.1007/s00339-019-2783-6]
6. H. Iguchi, T. Narita, K. Kataoka, M. Kanechika, and A. Uedono, "Impact of defects on the electrical properties of p-n diodes formed by implanting Mg and H ions into N-polar GaN", *J. Appl. Phys.* 126, 125102(1-8) (2019). [DOI: 10.1063/1.5116886]
7. S. Ishibashi, A. Uedono, H. Kino, T. Miyake and K. Terakura, "Computational study of positron annihilation parameters for cation mono-vacancies and vacancy complexes in nitride semiconductor alloys", *J. Phys.: Condens. Matt.* 47, 475401(1-12) (2019). [DOI: 10.1088/1361-648X/ab35a4]
8. A. Uedono, H. Iguchi, T. Narita, K. Kataoka, W. Egger, T. Koschine, C. Hugenschmidt, M. Dickmann, K. Shima, K. Kojima, S. F. Chichibu, and S. Ishibashi, "Annealing behavior of vacancy-type defects in Mg- and H-implanted GaN studied using monoenergetic positron beams", *Phys. Stat. Sol. B* 256, 1900104(1-12) (2019). [DOI: 10.1002/pssb.201900104]
9. S. F. Chichibu, K. Shima, K. Kojima, S. Takashima, K. Ueno, M. Edo, H. Iguchi, T. Narita, K. Kataoka, S. Ishibashi, and A. Uedono, "Room temperature photoluminescence lifetime for the near-band-edge emission of epitaxial and ion-implanted GaN on GaN structures", *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, SC0802(1-10) (2019). [DOI: 10.7567/1347-4065/ab0d06]
10. A. Uedono, A.-M. Siladie, J. Pernot, B. Daudin, and S. Ishibashi, "Vacancy-type defects in GaN self-assembled nanowires probed using monoenergetic positron beam", *J. Appl. Phys.* 125, 175705(1-7) (2019). [DOI: 10.1063/1.5088653]
11. A. Uedono, K. Sako, W. Ueno, and M. Kimura, "Free volumes introduced by fractures of CFRP probed using positron annihilation", *Composites A* 122, 54-58 (2019). [DOI: 10.1016/j.compoistesa.2019.04.020]
12. M. Sumiya, K. Fukuda, S. Takashima, S. Ueda, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda, and A. Uedono, "Structural disorder and in-gap states of Mg-implanted GaN films evaluated by photothermal deflection spectroscopy", *J. Cryst. Growth.* 511, 15-18 (2019). [DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.01.021]
13. S. Sellaiyan, L. Vimala Devi, K. Sako, A. Uedono, and K. Sivaji, "Effect of dopant concentration and annealing of Yttrium doped CuO nanocrystallites studied by positron annihilation spectroscopy" *J. Alloy. Compd.* 788, 549-588 (2019). [DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.02.247]
14. Y. Sato, S. Shibata, A. Uedono, K. Urabe and K. Eriguchi, "Characterization of the distribution of defects introduced by plasma exposure in Si substrate", *J. Vac. Sci. Technol. A.* 37, 011304(1-5) (2019). [DOI: 10.1116/1.5048027]
15. Y. Yamashita, Y. Takahara, T. Sato, K. Toko, A. Uedono, and T. Suemasu, "Simple way of finding Ba to Si deposition rate ratios for high photoresponsivity in BaSi₂ films by Raman spectroscopy", *Appl. Phys. Express* 12, 05506(1-4) (2019). [DOI: 10.7567/1882-0786/ab14b9]
16. A. Uedono, W. Egger, C. Hugenschmidt, and S. Ishibashi, "Effect of illumination on positron states in

wide bandgap semiconductors”, 18th Int. Conf. Positron Annihilation (ICPA-18), AIP Conf. Proc. 2182, 050006(1-5) (2019). [DOI: 10.1063/1.5135849]

<学会発表>

国際会議

1. A. Uedono, W. Egger, T. Koschine, C. Hugenschmidt, M. Dickmann, and S. Ishibashi, “Vacancy-type defects in ion-implanted GaN probed by monoenergetic positron beams”, MLZ User Meeting 2019, Munchen, Germany, 10 December 2019.
2. C. Vallee, M. Bonvalot, B. Pelissier, J.-H. Tortai, S. David, S. belahcen, V. Pesce, M. Jaffal, A. Bsiesy, R. Gassilloud, N. Posseme, T. Grehl, P. Bruner, and A. Uedono, “In Line and Ex Situ Metrology and Characterization to Enable Area Selective Deposition”, American Vacuum Society Int. Sym. Ohio, USA, 22 October 2019.
3. K. Shima, H. Iguchi, T. Narita, K. Kataoka, K. Kojima, A. Uedono, and S. F. Chichibu, “Photoluminescence Studies of Sequentially Mg and H Ion-Implanted GaN with Various Implantation Depths and Crystallographic Planes” 13th Int. Conf. Nitride Semiconductors, Washington, USA, 10 July 2019.
4. M. Zhao, V. Spampinato, A. Franquet, D. Hein, L. Chang and A. Uedono, “The influence of AlN nucleation layer on radio frequency (RF) Transmission Loss of GaN-on-Si Structure” 13th Int. Conf. Nitride Semiconductors, Washington, USA, 9 July 2019.
5. S. Takashima, R. Tanaka, K. Ueno, H. Matsuyama, Y. Fukushima, M. Edo, K. Shima, K. Kojima, S. F. Chichibu, and A. Uedono, “Evaluation of Subsequent Implantation Effect into Mg Implanted Region in GaN”, 13th Int. Conf. Nitride Semiconductors, Washington, USA, 8 July 2019.
6. S. F. Chichibu, K. Shima, K. Kojima, S. Ishibashi, and A. Uedono, “Origin and dynamic properties of major intrinsic nonradiative recombination centers in wide bandgap nitride semiconductors”, SPIE Photonics West, OPTO, San Francisco, USA, 4 February 2020. (招待講演)
7. A. Uedono, W. Egger, C. Hugenschmidt, and S. Ishibashi, “Control of vacancy-type defects in Mg

implanted GaN studied by positron annihilation spectroscopy”, SPIE Photonics West, OPTO, San Francisco, USA, 4 February 2020. (招待講演)

8. A. Uedono, W. Egger, T. Koschine, C. Hugenschmidt, M. Dickmann, M. Sumiya, and S. Ishibashi, “Open spaces in Al₂O₃ film deposited on widegap semiconductors probed by monoenergetic positron beams”, American Vacuum Society Int. Sym. Ohio, USA, 23 October 2019. (招待講演)
9. A. Uedono, W. Egger, T. Koschine, C. Hugenschmidt, M. Dickmann, and S. Ishibashi, “Annealing behaviors of open spaces in thin Al₂O₃ films deposited on semiconductors studied using monoenergetic positron beams”, 15th Int. Workshop Slow Positron Beam Techniques and Applications, Prague, Czech, 3 September 2019. (招待講演)
10. S. F. Chichibu, K. Shima, K. Kojima, S. Ishibashi, and A. Uedono, “Impact of Vacancy Complexes on the Nonradiative Recombination Processes in III-N Devices”, 13th Int. Conf. Nitride Semiconductors, Washington, USA, 10 July 2019. (招待講演)
11. A. Uedono, W. Egger, C. Hugenschmidt, and S. Ishibashi, “Vacancy-type defects in GaN-based power device structure - defect characterization in ion implanted GaN and Al₂O₃/GaN -”, Compound Semiconductor Week 2019, Nagoya, Japan, 22 May 2019. (招待講演)

国内会議

1. 秩父重英, 嶋紘平, 小島一信, Moody Baxter, 三田清二, Collazo Ramon, Sitar Zlatko, 熊谷義直, 上殿明良, “PVT 成長 AlN 上に HVPE 成長させた Si 添加 AlN 基板の陰極線蛍光評価” 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大, 東京, 2020 年 3 月 15 日.
2. 嶋紘平, 中須大蔵, 正直花奈子, 上杉謙次郎, 小島一信, 上殿明良, 三宅秀人, 秩父重英, “高温アニールしたスパッタ AlN 上に成長させた AlN の陰極線蛍光評価(1)”, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大, 東京, 2020 年 3 月 15 日.

3. 中須大蔵, 嶋紘平, 正直花奈子, 上杉謙次郎, 小島一信, 上殿明良, 三宅秀人, 秩父重英, “高温アニールしたスパッタ AlN 上に成長させた AlN の陰極線蛍光評価(2)”, 上智大, 東京, 2020 年 3 月 15 日.
4. 上殿明良, 上野航, 細井卓治, W. Egger, T. Koschine, C. Hugenschmidt, M. Dickmann M., 渡部平司, “陽電子消滅による SiO₂/GaN 構造の空隙と空孔型欠陥の検出”, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大, 東京, 2020 年 3 月 14 日.
5. 角谷正友, 高原悠希, 矢代秀平, 本田 徹, Dickerson Kindole1, 竹端寛治, 今中康貴, 上殿明良, “InGaN/GaN ヘテロ構造成長における AlN テンプレートの変化”, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大, 東京, 2020 年 3 月 12 日.
6. 秩父重英, 小島一信, 羽豆耕治, 石川陽一, 古澤健太郎, 三田清二, Collazo Ramon, Sitar Zlatko, 上殿明良, “気相成長 m 面自立 AlN 基板およびホモエピタキシャル層の偏光特性と発光ダイナミクス”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大, 札幌, 2019 年 9 月 19 日.
4. M. Niethammer, M. Widmann, T. Rendler, N. Morioka, Y.-C. Chen, R. Stöhr, J. Ul Hassan, S. Onoda, T. Ohshima, S.-Y. Lee, A. Mukherjee, J. Isoya, N. T. Son, J. Wrachtrup, Coherent electrical readout of defect spins in silicon carbide by photo-ionization at ambient conditions, *Nature Communications* 10, 5569(1-8) (2019). [DOI:10.1038/s41467-019-13545-z]

< 学会発表 >

国際会議

磯谷順一

< 論文 >

1. H. Zheng, Z. Sun, G. Chatzidrosos, C. Zhang, K. Nakamura, H. Sumiya, T. Ohshima, J. Isoya, J. Wrachtrup, A. Wickenbrock, and D. Budker, “Microwave-Free Vector Magnetometry with Nitrogen-Vacancy Centers along a Single Axis in Diamond”, *Phys. Rev. Applied* 13 (4), 044023 (2020). [DOI: 10.1103/PhysRevApplied.13.044023]
2. J. Michl, J. Steiner, A. Denisenko, A. Bülau, A. Zimmermann, K. Nakamura, H. Sumiya, S. Onoda, P. Neumann, J. Isoya, Jörg Wrachtrup, “Robust and Accurate Electric Field Sensing with Solid State Spin Ensembles”, *Nano Letters*, 19(8), 4904-4910 (2019). [DOI:10.1021/acs.nanolett.9b00900]
3. M. Haruyama, S. Onoda, T. Higuchi, W. Kada, A. Chiba, Y. Hirano, T. Teraji, R. Igarashi, S. Kawai, H. Kawarada, Yu Ishii, R. Fukuda, T. Tanii, Junichi Isoya, T. Ohshima, O. Hanaizum, “Triple nitrogen-vacancy centre fabrication by C₅N₄H_n ion implantation”, *Nature Communications* 10, 2664(1-9), (2019). [DOI:10.1038/s41467-019-10529-x]
1. T. Tatsuishi, T. Sonoda, J. J. Buendia, T. Kageura, K. Kawakatsu, Y. Hata, K. Nagaoka, Y. Ishii, T. Tanii, M. Haruyama, K. Yamada, S. Onoda, W. Kada, O. Hanaizumi, A. Stacey, T. Teraji, J. Isoya, S. Kono, H. Kawarada, “New Delta Doping of Nitrogen for 2 Dimensionally Condensed NV Center s Using Nitrogen Terminated Diamond Followed by High Purity Diamond Growth”, 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2019), Aichi, Japan, Sept. 9-3, 2019. (Oral).
2. M. Niethammer, M. Widmann, T. Rendler, N. Morioka, Y.-C. Chen, R. Stöhr, J. al Hassan, S. Onoda, T. Ohshima, S.-Y. Lee, A. Mukherjee, J. Isoya, N. T. Son, J. Wrachtrup, “Coherent Electrical Readout of Spin-Active Defects in 4H-SiC for Quantum Sensors using Photo-Ionization at Ambient Conditions”, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019 (ICSCRM2019) (Sept.29-Oct.4, Kyoto international conference center, Kyoto, Japan), (Ora, Oct.1, 2019)
3. K. Kawakatsu, Y. Ishii, Y. Hata, Y. Saito, K. Nakamura, K. Nagaoka, T. Sonoda, T. Tatsuishi, T. Teraji, S. Onoda, T. Higuchi, K. Yamada, T. Ohshima, T. Shinada, H. Kawarada, W. Kada, O. Hanaizumi, J. Isoya, T. Tanii, “Self-align fabrication of nano-reservoir with NV center in diamond surface for nuclear magnetic resonance of small molecules”, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, The Japan Society of Applied Physics, International Conference Center Hiroshima, Hiroshima, Japan (Oral, Oct. 31, 2019)
4. T. Tatsuishi, T. Sonoda, J. J. Buendia, T. Kageura, Y. Ishii, K. Nagaoka, Y. Hata, K. Kawakatsu, T. Tanii, M.

- Haruyama, S. Onoda, A. Stacey, T. Teraji, J. Isoya, S. Kono, H. Kawarada, "Aligned Two-Dimensional NV Ensemble Fabrication from (111) Nitrogen-Terminated Surface Embedded by High Purity Diamond", 2019 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, Massachusetts, Dec. 1-6, 2019. (Oral, The Second Best Oral Presentation, Dec. 4, 2019)
5. T. Tatsuishi, T. Sonoda, K. Kanehisa, K. Kawakatsu, Y. Hata, K. Nagaoka, Y. Ishii, T. Tanii, S. Onoda, A. Stacey, J. Isoya, S. Kono, H. Kawarada, "Transformation of Nitrogen Adsorbed on (111) Diamond Surface into Highly Aligned 2-Dimensional NV Ensemble", The 2nd International Forum on Quantum Metrology and Sensing (2nd IFQMS), Kyoto, Japan, Dec. 17-18, 2019 (Poster, Dec. 17, 2019)

国内会議

1. J. Isoya, NV center in diamond: Properties, fabrication, and applications to quantum devices (ダイヤモンドの NV センターの特性・作製法から量子デバイスへの応用), 第 39 回電子材料シンポジウム, 榎原ロイヤルホテル(奈良), 2019 年 10 月 9 日~11 日, (チュートリアル講演, 2019 年 11 月 11 日)
2. 金久京太郎, 立石哲也, 菌田隆弘, B. Jorge, 蔭浦泰資, 川勝 斗, 畑雄貴, 永岡希朗, 石井邑, 谷井孝至, 小野田忍, 春山盛善, S. Alastair, 寺地徳之, 磯谷順一, 河野省三, 川原田洋, "窒素終端(111)ダイヤモンドを用いて作製した高配向 2 次元 NV アンサンブル", 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス (北海道), 2019 年 9 月 18 日-21 日 (口頭, 2019 年 9 月 19 日)
3. 金久京太郎, 立石哲也, 菌田隆弘, 川勝一斗, 畑雄貴, 永岡希朗, 石井邑, 谷井孝至, 小野田忍, S. Alastair, 磯谷順一, 河野省三, 川原田洋, "[111]に高配向な NV アンサンブルの収率向上", 第 33 回ダイヤモンドシンポジウム, 東京工業大学 (東京), 2019 年 11 月 13 日-15 日(口頭, 2019 年 11 月 15 日)
4. 小野田忍, 磯谷順一, 寺地徳之, 川原田洋, 谷井孝至, 加田渉, 波多野睦子, 大島武, ワイドバンドギャップ半導体を利用した量子センサ開発, 電気学会電子デバイス研究会, 絹の溪谷碧流 (栃木), (2020 年 3 月 2 日-3 日),(招待講演) (※新型コロナウイルスのため研究会中止)
5. 磯谷順一, ダイヤモンド: 量子技術のためのスピン操作とマテリアルの発展, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学四谷キャンパス (東京), 2020 年 3 月 12 日-15 日 (招待講演) (※新型コロナウイルスのため学術講演会中止)
6. 齋藤悠太, 石井邑, 川勝一斗, 永岡希朗, 畑雄貴, 中村洸介, 榎田尊昭, 徐海州, 菌田隆弘, 立石哲也, 金久京太郎, 寺地徳之, 小野田忍, 樋口泰成, 山田圭介, 大島武, 品田高宏, 川原田洋, 加田渉, 花泉修, 磯谷順一, 高分解能ナノ NMR に向けたダイヤモンドへの NV センターと微小容器の一括形成, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学四谷キャンパス (東京), 2020 年 3 月 12 日-15 日 (※新型コロナウイルスのため学術講演会中止)
7. 金久京太郎, 立石哲也, 菌田隆弘, 川勝一斗, 畑雄貴, 永岡希朗, 石井邑, 谷井孝至, 小野田忍, S. Alastair, 磯谷順一, 河野省三, 川原田洋, "2 次元 NV アンサンブルのスピン特性向上", 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学四谷キャンパス (東京), 2020 年 3 月 12 日-15 日 (※新型コロナウイルスのため学術講演会中止)

プレスリリース

1. 国立研究開発法人量子技術研究開発機構, 国立大学法人群馬大学, 国立大学法人筑波大学, ダイヤモンド中に室温で動作する NV センターの 3 量子ビット化を実現—有機化合物イオンビームにより量子コンピュータに不可欠な多量子ビット形成技術を開発—, 令和元年 6 月 13 日.

岩室憲幸、磯部高範

<研究成果>

次世代パワーデバイス使いこなし技術と、回路・制御技術による電力変換器の変換密度向上を軸に、パワーエレクトロニクスシステムの性能向上に関する研究を行った。特に、次世代パワーデバイスとして代表的なSiC-MOSFET, GaN-HFETの利用について、デバイスの性能向上をシステムの性能向上につなげるための回路技術および制御技術について検証を行い、その成果を論文として発表するなどした。

さらにデバイス研究においては、昨年度からの継続として、内蔵 pin ダイオードの順方向劣化対策のために開発された SBD 内蔵 SiC トレンチ MOSFET (SWITCH-MOS) を取り上げ、その負荷短絡耐量特性を評価・解析を行った。その結果、内蔵した SBD の高温もれ電流により、その破壊耐量が通常の SiC-MOSFET よりも小さいことが判明した。そしてその破壊メカニズム解析結果から多くの知見を得ることができ、例えば SBD を高 ϕ_b 金属 (例: ニッケル) にすることで、その破壊耐量を大きく向上できることを示した。

【 1 】高性能パワーデバイスの使いこなしを可能とするインピーダンスソースインバータ

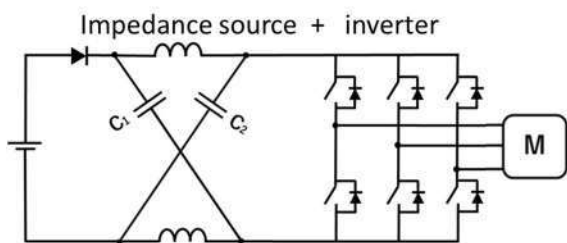
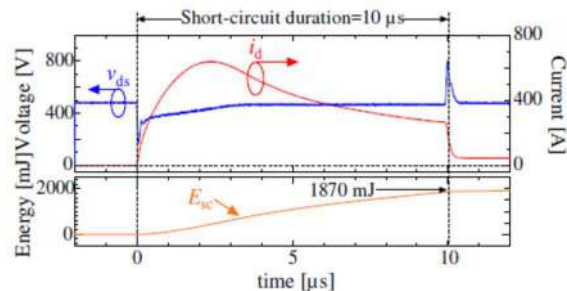


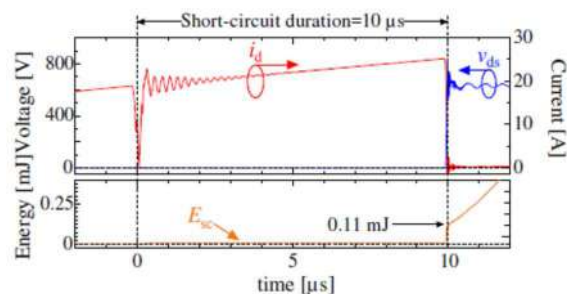
図1 インピーダンスソースインバータの一例

これまで本研究グループでは、ボディダイオードの導通損失やリカバリー電流が大きいなど、ボディダイオードの性能に課題があるといわれている SiC-MOSFET を使いこなすことを目的として、図1に示すようなインピーダンスソースインバータの研究を行ってきた。これまでは特にボディダイオードに電流が通電しないというインピーダンスソースインバータの特徴に注目してきたが、本年度は負荷短絡時にデバイスに過大なストレスがかからないとい

う特徴を活かし、さらに高性能なパワーデバイスの使いこなしにつなげることの検討を行った。



(a) 従来型インバータ



(b) 準Zソースインバータ

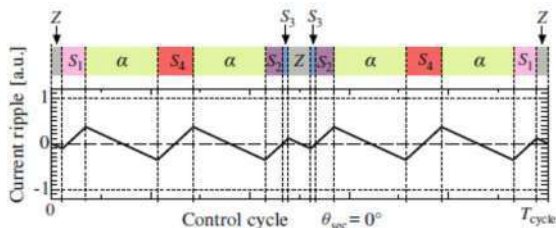
図2 負荷短絡時にデバイスにかかる電圧 v_{ds} ・電流 i_d の実験波形と発生損失 E_{sc}

図2に、従来型インバータと、インピーダンスソースインバータの一種である準Zソースインバータにおける、負荷短絡時における挙動を示す。(a)に示す従来型インバータでは、負荷短絡時に非常に大きい電流が流れ、また同時にデバイスには電源電圧がかかる。その結果デバイスには大きな熱的ストレスがかかるためデバイスは破壊に至る。一方(b)に示す準Zソースインバータでは、デバイスに流れる電流の増加はインピーダンスソース部によって制限されるため過大な電流が流れず、かつ電源電圧はインピーダンスソース部にかかるためデバイスにはかからない。デバイスにかかる熱的ストレスは非常に小さいことがわかる。これらの理由により、比較的長い時間の負荷短絡によってもデバイスは破壊されない。

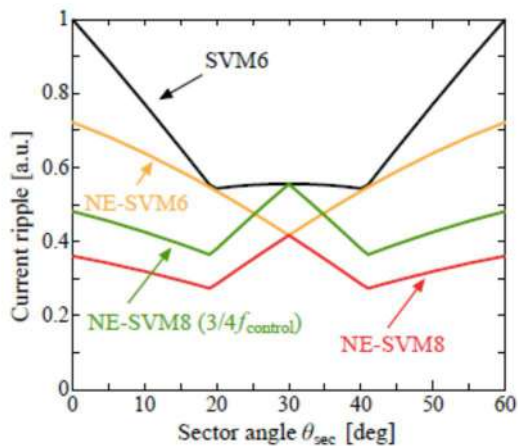
本年度はこのことを実験的に示し、短絡耐量のほとんどないデバイスでもモータドライブなどの幅広い応用に適用可能となることなどを明らかにしたほか、短絡耐量はないが低損失

なデバイスを使用した場合の損失の低減効果の試算などを進めた。

また 2018 年度から継続して、準 Z ソースインバータ自体の性能向上のため、インダクタの小型化を可能とする新変調方式の検討を行った。図 3 は今年度新たに提案し発表した変調方式「NE-SVM8」を示している。従来方式である SVM6 や 2018 年度に当研究グループが提案した NE-SVM6 に対し、さらに電流リップルが減少できる。最大電流リップルは従来方式に対し 44.5%，NE-SVM6 に対し 23.1%の低減が可能である。また電流リップルの低減が、おおむねその割合でインダクタの小型化につながることも、試作を通じて検証し発表した。



(a) モードの遷移と電流波形



(b) 他方式との電流リップルの比較

図 3 新たに提案した新変調方式 (NE-SVM8)

【 2 】次世代パワーデバイスによる超高周波スイッチングによりインバータを大幅に小型化可能にする制御技術

電力変換器を小型化するための 1 つの重要な要素である受動部品 (特にインダクタ) の小型化は、スイッチングを高周波化することで可能である。スイッチング電源などにおいてはこ

の性能は十分に発揮され、機器の大幅な小型化が実現しつつある。しかし交流電力系統に接続する、太陽光発電向けなどの系統連系インバータでは、系統の電圧変動などの外乱の影響を受けるため、スイッチングの高周波化によるインダクタンスの低減には制約がある。

本研究グループではこの課題に対し、電流制御方法が全く異なる、電流不連続モード (DCM) の採用を検証している。この方式は、電流制御をオープンループで行うことができ、高周波化にともなう諸問題が回避できるため、次世代デバイスによる超高周波化と、インダクタの大幅な小型化が期待できる。

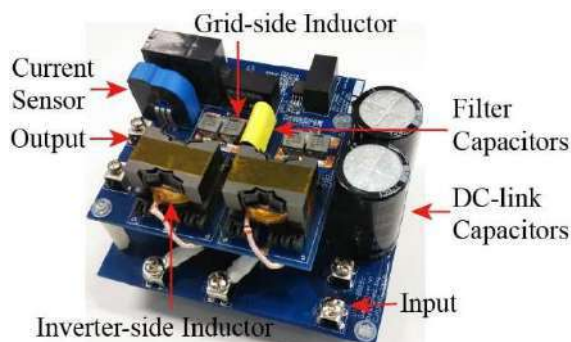
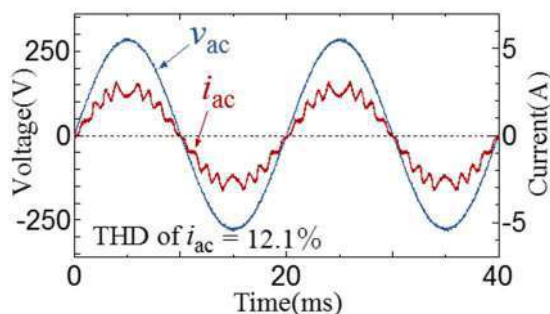
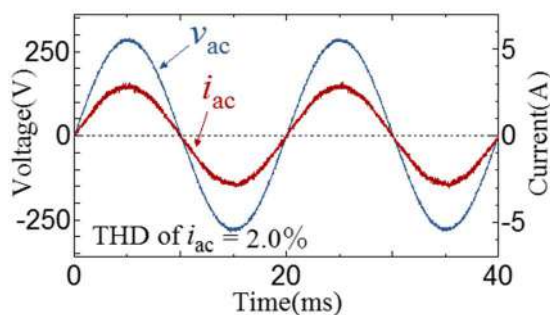


図 4 GaN-HEMT による 1 MHz 駆動インバータのプロトタイプ (単相 200V・400W)



(a) 従来の DCM による波形



(b) 提案する変調方式による波形

図 5 GaN-HEMT による 1 MHz 駆動インバータの出力電流波形 i_{ac} (系統電圧は v_{ac})

本年度の成果として,非常に高いスイッチング周波数としたときに発生する電流歪みを,追加のセンサなどを必要とせずに低減する新しい変調方式を提案し・発表した。図 4 は GaN-HEMT を使用し 1 MHz という非常に高いキャリア周波数で動作する 400 W の系統連系インバータのプロトタイプである。図 5(a)に示すように,従来型 DCM では電流に大きな歪みが発生するため,このような高いスイッチング周波数での運転は困難であった。一方,図 5 (b)に示すように,提案する変調方式を適用することで電流歪みは大きく改善し,実用的に問題のないレベルまで低減できている。

本年度はこの方式の提案に加え,デジタルコントローラでの実装方法や高調波・損失の評価などを行い国際会議等で発表した。今後は損失を低減する手法の導入や,大容量化について検討を行う予定である。

【 3 】 SBD 内蔵 SiC トレンチ MOSFET(SWITCH-MOS)の負荷短絡耐量解析とその構造策提案

図 6 に SWITCH-MOS と IE-UMOSFET の断面図を示す。素子耐圧は 1.2 kV クラスである。SWITCH-MOS と IE-UMOSFET は,SBD を内蔵している以外はほぼ同じ構造である。なお SWITCH-MOS に内蔵している SBD のショットキー金属として, SiC デバイスで一般的な Ti (チタン) を用いている。

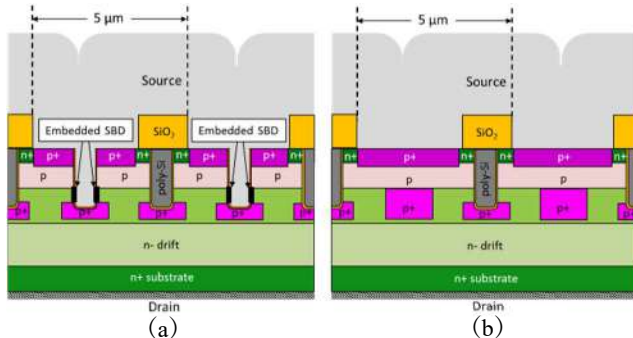


図 6 (a) SWITCH-MOS (b) IE-UMOSFET 断面

昨年度の研究により,SWITCH-MOS の方が IE-UMOSFET に比べターンオン損失がおおよそ 20%低減でき,高速スイッチング特性に優れていることを示した。今年度は,素子信頼性の重要な指標である負荷短絡耐量について詳細に解析した。図 7 に SWITCH-MOS ならびに IE-UMOSFET の負荷短絡耐量評価比較を示す。今回新たに判明したこととして,SWITCH-MOS の負荷短絡耐量が IE-UMOSFET の 60%である 6.0 μ s で破壊したことである。この原因を解

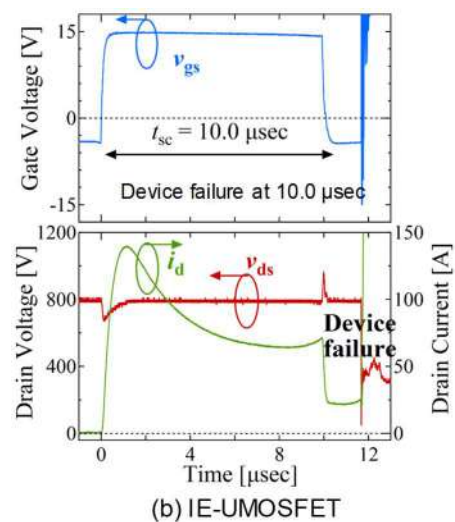
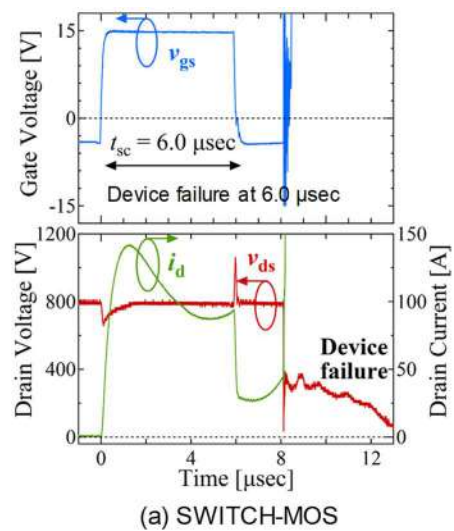


図 7. SWITCH-MOS ならびに IE-UMOSFET 負荷短絡耐量実測波形比較

析のために、TCAD シミュレーションを用い計算した結果、負荷短絡時の SWITCH-MOS 内部温度が 1500K 以上のという極めて高温になることにより、SBD 部からの漏れ電流が増加、それによる素子破壊であることが判明した。

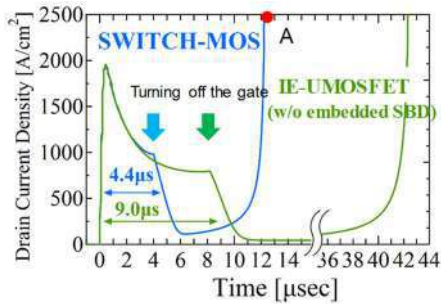


図 8. SWITCH-MOS ならびに IE-UMOSFET 負荷短絡耐量シミュレーション波形比較

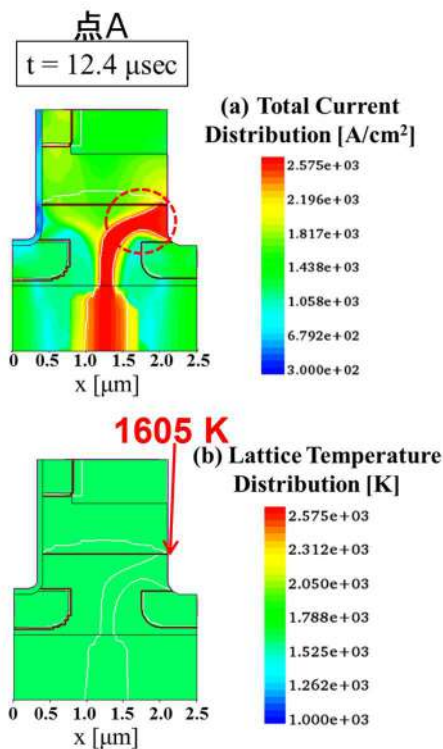


図 8, 9 に TCAD シミュレーションによる解析結果を示す。シミュレーションでも SWITCH-MOS の負荷短絡耐量が小さい (4.4 μ s) ことを再現でき (図 9), そのとき素子内部の電流分布ならびに温度分布を解析した結果、ゲ-

ト信号をオフした後も SBD 部から電流が流れ続けていることが分かった (図 8)。またその際の SBD 部に印加される電界強度が 0.38 MV/cm と比較的低いにもかかわらず、その付近の温度が 1605 K と高温になることも判明した。

このシミュレーション結果から、SBD 部のもれ電流を、熱電界放出モデル (Thermionic Field Emission モデル) を用いて解析的に解いた結果、SBD 部を流れる電流は 850 A/cm² となり極めて大電流になることが分かった。以上のことから、SWITCH-MOS の負荷短絡耐量が小さい理由として、素子内温度上昇に伴う SBD 部からのもれ電流が大きいことによる、と結論付けた。

以上の破壊メカニズムの解析結果から、SWITCH-MOS の負荷短絡耐量の向上策として、SBD 部のショットキー金属を現状の Ti から、より高 ϕ_b である Ni (ニッケル) に改良することを提案、その負荷短絡耐量特性を TCAD シミュレーションにより解析した。その結果、負荷短絡耐量は 4.4 μ s から 9.0 μ s とほぼ 2 倍向上することを確認した。現在、この Ni をショットキー金属とした SWITCH-MOS を産総研殿にて試作しており、実測によっても上記効果を確認する予定である。

<論文>

- Ryuji Iijima, Takanori Isobe, Hiroshi Tadano, "Optimized Short-Through Time Distribution for Inductor Current Ripple Reduction in Z-Source Inverters Using Space-Vector Modulation" *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol. 55, No. 3, pp. 2922-2930, May-June 2019
- Yushi Koyama, Takanori Isobe, "Current control of modular multilevel converters with phase-shifted pwm using a daisy-chained distributed control system," *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, Vol. 14, No. 7, pp. 1095-1104, July 2019.
- M. Okawa, R. Aiba, T. Kanamori, Y. Kobayashi, S. Harada, H. Yano, and N. Iwamuro, "First demonstration of short-circuit capability for a 1.2 kV SiC SWITCH-MOS," *IEEE J. of Electron Devices Society*, vol. 7, pp.613-620, 2019.
- N. Iwamuro, "Recent progress of SiC MOSFET devices," *Materials Science Forum*, vol. 954, pp. 90-981, 2019.

5. H. Shimizu, N. Watanabe, T. Morikawa, A. Shima, and N. Iwamuro, "1.2 kV SiC SBD-embedded MOSFET with extension structure and titanium-based single contact," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 59, 026502-1-7, 2020.
6. T. Ohashi, R. Iijima, and H. Yano, "Dominant scattering mechanism in SiC MOSFET: comparative study of the universal mobility and the theoretically calculated channel mobility," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 59, No. 3, pp. 034003-1 -10, 2020.
7. H. Nemoto, D. Okamoto, X. Zhang, M. Sometani, M. Okamoto, T. Hatakeyama, S. Harada, N. Iwamuro, and H. Yano, "Conduction mechanisms of oxide leakage current in p-channel 4H-SiC MOSFETs," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 59, pp. 044003-1-6.

<学会発表>

国際会議

1. H. Zhang, R. Barrera-Cardenas, R. Iijima, T. Isobe, H. Tadano, "Passive Components Size Reduction in Solid-State Transformers for EV Fast Charging System," in *the 3rd IEEE International Conference on DC Microgrids (ICDCM2019)*, May 20-23, Matsue, Japan.
2. J. Zhang, T. Isobe and H. Tadano, "Peak Current Reduction and Zero Cross Distortion Improvement for Discontinuous Current Mode Single Phase Grid-Tied Inverter," in *Proceedings of EPE'19 ECCE Europe*, Sep. 2-6, Genova, Italy.
3. M. Terada, H. Toyoda, R. Iijima, T. Isobe and H. Tadano, "Control of a Three-Phase Grid-Tied Inverter Designed for Discontinuous Current Mode Operation," in *Proceedings of IEEE Energy Conversion Congress & Exposition (ECCE) 2019*, Sep. 29-Oct. 3, Baltimore, U.S.A.
4. J. Zhang, T. Isobe and H. Tadano, "Improvements on Harmonic Current Distortion for MHz-Operated Discontinuous Current Mode Single Phase Grid-Tied Inverter with GaN-HEMT Device," in *Proceedings of IEEE Energy Conversion Congress & Exposition (ECCE) 2019*, Sep. 29-Oct. 3, Baltimore, U.S.A.
5. K. Takashima, R. Iijima, T. Mannen, T. Isobe, H. Tadano and N. Iwamuro, "Design Strategy of Z-source Inverter for Utilization of Power Semiconductors with Extremely Low Short-circuit Capability," in *Proceedings of The 45th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IECON 2019)*, 14-17 October 2019, Lisbon, Portugal.
6. M. Akihiro, K. Terazono, T. Isobe, H. Tadano, "Unbalance Load Compensation for Solid-State Transformer Using Smoothing Capacitors of Cascaded H-Bridges as Energy Buffer," in *Proceedings of The 45th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IECON 2019)*, 14-17 October 2019, Lisbon, Portugal.
7. M. Li, R. Iijima, T. Mannen, T. Isobe, and H. Tadano, "New Modulation Strategy for Volume Reduction of Inductor for q-Z-source Inverter," in *Proceedings of The 45th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IECON 2019)*, 14-17 October 2019, Lisbon, Portugal.
8. D. Tochigi, K. Takashima, T. Isobe, H. Tadano and T. Mannen, "Experimental Verification of a Model of Switching Transients Considering Device Parasitic Capacitance for the Loss Estimation of Soft-switching Power Converters," *4th IEEE International Future Energy Electronics Conference (IFEEC 2019)*, 25-28 November 2019, Singapore.
9. N. Iwamuro, "Recent Progress of SiC-MOSFETs and Their Futures (Invited)," in *Proc. Inter. Conf. on Electronic Packaging 2019*, Apr. 2019, FA2-3, pp.260-264.
10. N. Iwamuro, "Recent Progress of SiC-MOSFETs and Competition with state-of-the-art Si-IGBTs (Keynote Speech)," *WiPDA-Asia 2019*, Taipei, May. 2019.
11. Kailun Yao, Hiroshi Yano, and Noriyuki Iwamuro "Investigation of UIS Capability for -600V Class Vertical SiC p-channel MOSFET," in *Proceedings of International Symposium on Power Semiconductor Devices & ICs (IEEE ISPSD) 2019*, pp. 187-190, May, Shanghai (China).
12. Ruito Aiba, Masataka Okawa, Taiga Kanamori, Yusuke Kobayashi, Shinsuke Harada, Hiroshi Yano, and Noriyuki Iwamuro "Experimental Demonstration on Superior Switching Characteristics of 1.2 kV SiC SWITCH-MOS," in *Proceedings of International Symposium on Power Semiconductor Devices & ICs (IEEE ISPSD) 2019*, pp. 23-26, May, Shanghai (China).

13. Masataka Okawa, Ruito Aiba Taiga Kanamori, Shinsuke Harada, Hiroshi Yano, and Noriyuki Iwamuro "Experimental and Numerical Investigations of Short-Circuit Failure Mechanisms for State-of-the-Art 1.2kV SiC Trench MOSFETs," in *Proceedings of International Symposium on Power Semiconductor Devices & ICs (IEEE ISPSD) 2019*, pp. 167-170, May, Shanghai (China)
 14. D. Okamoto, H. Nemoto, X. Zhang, X. Zhou, M. Somenati, M. Okamoto, S. Harada, T. Hatakeyama, N. Iwamuro, and H. Yano, "Threshold Voltage Instability in p-channel 4H-SiC MOSFETs Investigated by Non-relaxation Method", *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019*, Oral, Sep. 29-Oct. 4, Kyoto, Japan.
 15. T. Kanamori, R. Aiba, M. Okawa, S. Harada, H. Yano, and N. Iwamuro "Superior turn-on loss characteristics of 1.2 kV SiC IE-UMOSFET with a very short channel length", *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019*, Oral, Sep. 29-Oct. 4, Kyoto, Japan.
 16. X. Zhang, D. Okamoto, M. Sometani, S. Harada, N. Iwamuro, and H. Yano, "Different Behaviors of Interface Traps for p-type 4H-SiC MOS Capacitors with Wet and Nitrided Gate Oxides", Oral, *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019*, Oral, Sep. 29-Oct. 4, Kyoto, Japan.
 17. X. Zhou, D. Okamoto, X. Zhang, M. Sometani, M. Okamoto, S. Harada, N. Iwamuro, H. Yano, "Accurate Channel Mobility Extraction and Scattering Mechanisms in 4H-SiC p-Channel MOSFETs", *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019*, Sep. 29-Oct. 4, Kyoto, Japan.
 18. Y. Matsuya, X. Zhang, D. Okamoto, N. Iwamuro, H. Yano, "Analysis of three-level charge pumping characteristics of 4H-SiC MOSFETs considering near-interface traps", *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019*, Sep. 29-Oct. 4, Kyoto, Japan.
 19. H. Nemoto, X. Zhang, D. Okamoto, M. Sometani, M. Okamoto, T. Hatakeyama, S. Harada, N. Iwamuro, H. Yano, "Conduction mechanism of hole leakage current in 4H-SiC MOSFETs under high negative gate bias", *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019*, Sep. 29-Oct. 4, Kyoto, Japan.
 20. N. Iwamuro, "Power Semiconductor Devices and Their Futures," *Int. Symp. Semiconductor Technology Innovation for Next Distinguished Evolutional World 2019*, Nagoya, Sept. 2019.
- 国内会議
1. 秋廣元輝, 磯部高範, 只野博, "カスケードHブリッジの平滑コンデンサをエネルギーバッファとして用いる Solid-State Transformer における不平衡負荷補償制御", 2019 年電気学会産業応用部門大会, 長崎大学 2019 年 8 月 20 日~22 日
 2. 栃木大樹, 磯部高範, 只野博, "ゼロ電圧ターンオンをする電力変換器のモデリングのための寄生容量に着目したスイッチング現象の実験的検討", 2019 年電気学会産業応用部門大会, 長崎大学 2019 年 8 月 20 日~22 日
 3. 張劍韜, 寺田陽, 磯部高範, 只野博 "電流不連続モードを適用した系統連系インバータのソフトスイッチングを目指した制御法の実機検証", 電気学会 半導体電力変換/モータドライブ合同研究会, 岩手, 2019 年 9 月 12 日・9 月 13 日
 4. 栃木 大樹, 高嶋 薫, 磯部 高範, 萬年智介, 只野博, "デバイスの静特性のみに基づいたスイッチングモデルによるスイッチング損失推定法の実験検証", 電気学会 半導体電力変換/家電・民生/自動車合同研究会, 名古屋大学, 2019 年 12 月 6 日
 5. Huang Cheng, 張劍韜, 中山太智, 磯部高範, 只野博 "GaN-HEMT 用い 1 MHz でスイッチングする電流不連続モード系統連系インバータの電流高調波の低減に関する検討", 電気学会 半導体電力変換/モータドライブ合同研究会, 大阪, 2020 年 1 月 24 日~1 月 25 日
 6. 上杉俊太郎, 寺田陽, 萬年智介, 磯部高範, "電流不連続モードを適用した連続電圧電力三相インバータによる誘導電動機定常運転時の実験検証", 令和 2 年電気学会全国大会, 東京電機大学, 2020 年 3 月 11 日~13 日
 7. 松谷 優汰, 張 旭芳, 岡本 大, 岩室 憲幸, 矢野 裕司 "界面近傍酸化膜トラップを考慮した 4H-SiC MOSFET の 3 レベルチャージポンピング特性の

- 解析”, 2019 年応用物理学会秋季学術講演会 2019 年 9 月 18 日～21 日
8. 根本 宏樹, 岡本 大, 張 旭芳, 染谷 満, 岡本 光央, 畠山 哲夫, 原田 信介, 岩室 憲幸, 矢野 裕司 “p チャネル 4 H-SiC MOSFET における酸化膜正孔リーク電流伝導機構の解析”, 2019 年応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2019 年 9 月 18 日～21 日
9. 根本 宏樹, 岡本 大, 張 旭芳, 染谷 満, 岡本 光央, 畠山 哲夫, 原田 信介, 岩室 憲幸, 矢野 裕司 “p チャネル 4 H-SiC MOSFET における酸化膜正孔リーク電流伝導機構の解析”, 先進パワー半導体分科会 第 6 回講演会, 広島国際会議場, 2019 年 12 月 3 日～12 月 4 日
10. 周星炎, 岡本 大, 張 旭芳, 染谷 満, 岡本 光央, 畠山 哲夫, 原田 信介, 岩室 憲幸, 矢野 裕司 “p チャネル 4 H-SiC MOSFET のチャネルドリフト移動度の導出と散乱機構の解明”, 先進パワー半導体分科会 第 6 回講演会, 広島国際会議場, 2019 年 12 月 3 日～12 月 4 日
11. 松谷 優汰, 張 旭芳, 岡本 大, 岩室 憲幸, 矢野 裕司 “界面近傍酸化膜トラップを考慮した 4H-SiC MOSFET の 3 レベルチャージポンピング特性の解析”, 先進パワー半導体分科会 第 6 回講演会, 広島国際会議場, 2019 年 12 月 3 日～12 月 4 日
12. 岩室 憲幸 “SiC-MOSFET の負荷短絡耐量特性の解析 (招待講演)” 先進パワー半導体分科会 第 6 回講演会, 広島国際会議場, 2019 年 12 月 3 日～12 月 4 日
13. 金森大河, 饗場 壘士, 大川雅貴, 原田信介, 矢野裕司, 岩室憲幸, “SiC トレンチ MOSFET 内蔵 pin ダイオードにおける逆回復特性の負ゲートバイアス依存性”, 令和 2 年電気学会全国大会, 東京電機大学, 2020 年 3 月 11 日～13 日
14. 松井ケビン, 戸高駿希, 饗場 壘士, 大川雅貴, 金森大河, 原田信介, 矢野裕司, 岩室憲幸, “1.2kV SBD 内蔵 SiC トレンチ MOSFET(SWITCH-MOS)のターンオフ耐量解析”, 令和 2 年電気学会全国大会, 東京電機大学, 2020 年 3 月 11 日～13 日
15. 戸高駿希, 松井ケビン, 饗場 壘士, 大川雅貴, 金森大河, 原田信介, 矢野裕司, 岩室憲幸, “1.2kV SiC トレンチ MOSFET の RBSOA 解析”, 令和 2 年電気学会全国大会, 東京電機大学, 2020 年 3 月 11 日～13 日
16. 亀和田亮, 饗場 壘士, 矢野裕司, 岩室憲幸, “SiC p+/p-/n+ダイオードにおける逆回復特性の順方向動作依
- 存性の解析,” 令和 2 年電気学会全国大会, 東京電機大学, 2020 年 3 月 11 日～13 日

佐々木正洋

<研究成果>

当研究室では、表面科学の視点から、電子放出源材料、有機・無機半導体結晶に関わる基礎物性、基礎過程の計測と制御を中心とした研究を進めている。昨年度は、電子放出源材料について、大きな進展があった。

【 1 】新材料を用いた平面型電子放出源における新たな展開

電界放出電子源は、尖鋭構造による幾何的電界集中により tip 先端に高電界を生じさせることで電子を放出させることが一般的であるが、超高真空環境、高電圧の印加が求められるなど、高コスト化、不安定化の問題があった。この問題を解決する手段として金属-絶縁体-金属(MIM)あるいは、金属-酸化膜-半導体(MOS)構造による平面型電子源が長らく検討されてきた。ただし、一定の水準までは達成したものの、各材料内で電子の散乱の影響を十分に抑制できず、従来の尖鋭化 tip による電子源の単色性、安定性には遠く及ばない状況であった。最近になり、最も外側の金属層として(多層)グラフェンを用いる事により、金属層での電子の散乱が大幅に抑制され、電子の放出効率が大きく改善するとともに、単色性、耐環境性に優れた電子源が実現できるようになった。それでも、単色性では従来の尖鋭化 tip による電子源の水準には到達していなかった。

本研究では、更なる高性能化を実現するため、絶縁体(あるいは、酸化膜)として、六方晶ホウ化窒素(h-BN)を採用した。h-BN は、グラフェンと同様、層状物質で膜厚の制御が容易であるだけでなく、従来の金属酸化膜、あるいはシリコン酸化膜と比較して構成する材料の原子番号が小さく、電子散乱が起こりにくいことが期待される。さらに、最表面の金属膜として用いられているグラフェンと格子定数差が小さく、グラフェンの電子状態を乱さないことが知られている。ただし、この素子を実現するためには、作成プロセスを大幅に改訂する必要がある、容易なことではない。

このような状況でありながら、担当者の大変な努力と創意工夫により、今年度に、平面電子

源として結実させることができた。実際に放出電子のエネルギースペクトルを測定すると、単色性が極めて優れており、従来の尖鋭化 tip による電子源をはるかに越える特性を有していることが明らかになった。その特性を分析してみると、h-BN、グラフェンでの散乱は十分に抑制されており、電子のもともとの発生源である基板での電子状態(バンド構造)を直接反映していることが示唆される結果が得られた。実際、基板材料を変更すると、その電子状態(バンド構造)に対応して放出電子のエネルギースペクトルが変化することが観測され、先の仮設が検証された。

ここで得られたことは、技術的な面だけでなく学術的にも優れた成果であり、電子源研究の領域で高く評価されている。当該分野の代表的な国際会議で大きく注目されるとともに、発表学生は、応用物理学会の講演奨励賞を受賞した。

【 2 】電界放出顕微鏡(FEM)による吸着分子空準位の軌道の可視化

尖鋭化した電界放出 tip 正面に蛍光スクリーンを配置し、電界を印加した時にスクリーン上に現れるパターンを計測する機構を電界放出顕微鏡(FEM)と呼び、電子放出の空間分布を計測する手段として 50 年以上前から使われてきた。tip 先端曲率半径とスクリーンまでの距離の比に対応した、10 の 7 乗にも達する拡大率が得られることから「顕微鏡」と称されるものの、状況に応じて多様な像が得られるため、像出現の機構は明らかになってこなかった。

最近になり、当グループで C60 分子の FEM パターンを分析することから、吸着分子の空準位がそのまま画像化されていると仮定することで、全てが矛盾無く説明できそうなことが分かってきた。これは、FEM が分子軌道の簡便な可視化法として有望であることを示している。今年度は、それを実証するための装置の準備を行った。

<論文>

1. Katsuhisa Murakami, Joji Miyaji, Ryo Furuya, Manabu Adachi, Masayoshi Nagao, Yoichiro Neo, Yoshinori Takao, Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki, and Hidenori

- Mimura, “High-performance planar-type electron source based on a graphene-oxide-semiconductor structure”, *Appl. Phys. Lett* 114, 213501 (2019).
- Zhang, Chunyang; Tsuboi, Hiromu; Hasegawa, Yuri; Iwasawa, Masato; Sasaki, Masahiro; Wakayama, Yutaka; Ishii, Hiroyuki; Yamada, Yoichi, “Fabrication of Highly Oriented Multilayer Films of Flat-lying Picene and DNTT on Their Bulk-like Monolayer”, *ACS Omega*, 2019, 45, 8669-8673
 - 岩澤智也、宮内直弥、高木祥示、村瀬義治、山田洋一、板倉明子、佐々木正洋、「ステンレス鋼を透過した重水素の挙動観察」*表面と真空* Vol. 62, No. 10, pp. 1-6, 2019
 - Murakami, Katsuhisa; Igari, Tomoya; Mitsuiishi, Kazutaka; Nagao, Masayoshi; Sasaki, Masahiro; Yamada, Yoichi, “Highly Monochromatic Electron Emission from Graphene-Hexagonal Boron Nitride-Si Heterostructure”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020 Jan 22;12(3):4061-4067.

<学会発表>

国際会議

- Yohan DOUEST, A. FASSION, T. ITO, C. MANNEQUIN, Y. OZAKI, C. VALLEE, E. GHEERAERT, K. AKIMOTO, M. SASAKI, T. TERAMOTO, C. DUSSARRAT, “Cyclic BCl_3 -based plasma treatments for enhancing surface quality of (010) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ substrates”, XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and the 10th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10), Sapporo, Japan, July 14–19, 2019. Marcel Albrecht, (poster)
- Tomoya Igari, Masayoshi Nagao, Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki and Katsuhisa Murakami, “Development of Planar-type Electron Emission Device Based on a Graphene/h-BN Heterostructure”, 32nd International Vacuum Nanoelectronics Conference and 12th International Vacuum Electron Sources Convergence (IVNC-IVESC 2019), University of Cincinnati, Cincinnati, OH, USA, 22-26, July, 2019 (Oral)
- Yuji Nishiyama, Tomoya Igari, Yusuke Hyuga, Manabu Adachi, Nobuhiko Kobayashi, Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki, “Energy Distribution of Electrons Field-Emitted from Graphitized Pencil Lead”, 32nd International Vacuum Nanoelectronics Conference and 12th International Vacuum Electron Sources Convergence (IVNC-IVESC 2019), University of Cincinnati, Cincinnati, OH, USA, 22-26, July, 2019. (poster)
- Masahiro Sasaki, “Nano-carbon materials from the view points of practical field electron emitters”, *International Conference on Multifunctional Materials (ICMM-2019)*, Geethanjali College of Engineering and Technology (GCET), Hiderabad, India, 19-21, December, 2019 (Plenary)

国内会議

- 小林辰之輔、岩澤柁人、長谷川友里、佐々木正洋、山田洋一「Ag(110)基板上における単一配向有機薄膜の作製」2019年応用物理学会秋季学術講演会 北海道大学 札幌キャンパス 2019年9月18日～21日
- 淵井康太、岩澤柁人、伊藤真澄、佐々木正洋、鶴田諒平、中村泰生、山田洋一「有機半導体単結晶表面の真空中での安定性：熱およびレーザー損傷評価」2019年応用物理学会秋季学術講演会 北海道大学 札幌キャンパス 2019年9月18日～21日
- 岩澤柁人、小林辰之輔、長谷川友里、佐々木正洋、松井文彦、解良聡、山田洋一「単一配向 Picene 薄膜の光電子強度マッピング計測」2019年応用物理学会秋季学術講演会 北海道大学 札幌キャンパス 2019年9月18日～21日
- 猪狩朋也、長尾昌善、三石和貴、佐々木正洋、山田洋一、村上勝久「Graphene/h-BN を用いた原子層物質積層平面型電子源」2019年応用物理学会秋季学術講演会 北海道大学 札幌キャンパス 2019年9月18日～21日 (講演奨励賞受賞)
- 角直也、上野裕、岡田洋史、佐々木正洋、河地和彦、笠間泰彦、山田洋一「Li@C60 薄膜の作製と SAMO 軌道観察の試み」2019年日本表面真空学会学術講演会 2019年10月28日～30日 つくば国際会議場
- 岩澤柁人、福本恵紀、佐々木正洋、鶴田諒平、中山泰生、山田洋一「時間分解 PEEM を用いた単結晶有機ヘテロ界面の電子ダイナミクス」2019年日本表面真空学会学術講演会 2019年10月28日～30日 つくば国際会議場
- 佐々木正洋、山田洋一「表面における原子・分子散

乱の理解」 2019 年 日本表面真空学会学術講演会
2019 年 10 月 28 日～30 日 つくば国際会議場《依
頼講演》

8. 猪狩朋也、長尾昌善、三石和貴、佐々木正洋、山田洋一、村上勝久「Graphene/h-BN 平面型電子源からの単色電子放出」2020 年応用物理学会春季学術講演会 上智大学 四ッ谷キャンパス 2020 年 3 月 12 日～15 日 [講演奨励賞受賞記念講演] (コロナ禍のため開催されなかったが、会としては成立)
9. 岩澤柁人、小林辰之輔、長谷川友里、野崎美沙、栗原俊平、大瀧峻也、二木かおり、佐々木正洋、松井文彦、解良聡、山田洋一「高移動度有機材料の単一配向膜を利用した光電子強度マッピング」2020 年応用物理学会春季学術講演会 上智大学 四ッ谷キャンパス 2020 年 3 月 12 日～15 日 (コロナ禍のため開催されなかったが、会としては成立)
10. 山田洋一、岩澤柁人、佐々木正洋、細貝拓也、中山泰生、福本恵紀「TR-PEEM による有機単結晶界面における電子移動の直接計測」2020 年応用物理学会春季学術講演会 上智大学 四ッ谷キャンパス 2020 年 3 月 12 日～15 日 (コロナ禍のため開催されなかったが、会としては成立)
11. 深見優介、岩澤柁人、佐々木正洋、福本恵紀、山田洋一「時間分解光電子顕微鏡による TADF 単一膜の励起子ダイナミクスの直接計測」2020 年応用物理学会春季学術講演会 上智大学 四ッ谷キャンパス 2020 年 3 月 12 日～15 日 (コロナ禍のため開催されなかったが、会としては成立)

梅田享英

<研究成果>

当研究室では、次世代パワーエレクトロニクスの高性能化・実用化に向けたワイドバンドギャップ半導体（炭化ケイ素、窒化ガリウム、ダイヤモンド）の欠陥評価を電子スピン共鳴（ESR）分光法を用いて行っている。実デバイスを測ることができる電流検出 ESR（EDMR）分光が最大の武器となっている。また、ワイドギャップ半導体の点欠陥スピンを用いた量子センシングの研究も行っている。

【 1 】 SiC-MOS 界面欠陥

炭化ケイ素（4H-SiC、バンドギャップ 3.26 eV）は次世代パワー半導体として優れた物性を示し、日本が研究開発の中心となっている。精力的な実用化が進められた結果、SiC パワーデバイスは次世代新幹線 N700S に採用されるに至っている。そのデバイスの中で本命とされる SiC-MOSFET（MOS 型電界効果トランジスタ）はシリコン MOSFET を上回るパワートランジスタ性能を示すものの、その本来の物性限界にはまだ届いていないとされている。最大の原因は SiC/SiO₂ 界面欠陥にあると考えられているが、その正体は 20 年にわたる研究でも分かっていなかった。

当研究室は武器である EDMR 分光を駆使して、産業技術総合研究所（先進パワーエレクトロニクス研究センター、試料作製）、東京工業大学（松下雄一郎グループ、第一原理計算）と共同で SiC/SiO₂ 界面欠陥の正体の解明に取り組んだ。その結果、代表的な界面欠陥「P_{bc}センター」（この名前は Si/SiO₂ 界面欠陥「P_bセンター」にちなんでいる）の起源解明に直結する ¹³C 核スピン超微細分裂の検出に成功した（図 1）。その結果、P_{bc}センターが 4H-SiC(0001)面の炭素アトム上のダングリングボンド欠陥であることを突き止めた（論文 3、国際会議 3,4）。

他方、P_{bc}センターが発生する 4H-SiC 標準面（通称「Si 面」）の裏面では、全く別種の界面欠陥が発生することも明らかにした（図 2）。この面は通称「C 面」（4H-SiC(000 $\bar{1}$)面）と呼ば

れ、ウェット酸化によって劇的に MOS 特性が改善されることが昔から分かっていたが、その原因は分かっていたいなかった。当研究室の EDMR 分光で調べた結果、C 面ウェット酸化界面には主、副の 2 種類の独特の界面欠陥が発生していることが分かった。主たる界面欠陥「C 面固有欠陥（C-face defects）」はジャスト界面に発生した炭素アンチサイト-炭素空孔ペア（C_{Si}V_C 欠陥）であり、もう 1 つのマイナー型の界面欠陥は界面型の複空孔（V_{Si}V_C 欠陥）であることを突き止めた（論文 1）。

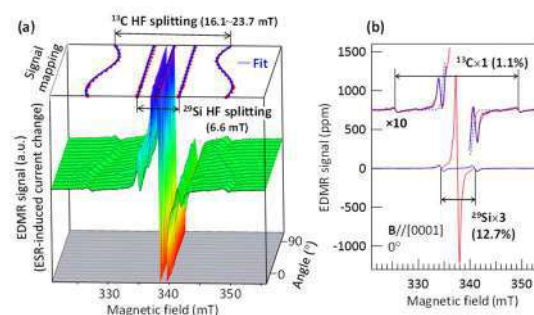


図 1 SiC-MOS 界面欠陥「P_{bc}センター」の起源解明（論文 3 より）

【 2 】 SiC の点欠陥による単一光子源/スピン量子ビット

当研究室では量子科学技術研究開発機構（QST、大島武グループ）と共同で、SiC 中の点欠陥を用いた量子センシングの研究を行っている。候補となる点欠陥は、(1) SiC-MOS 界面単一光子源（通称「界面 SPS」、スピン 1?）、(2) シリコン空孔（V_{Si}(-)欠陥、スピン 3/2）、(3) SiC-NVセンター（N_CV_{Si}(0)欠陥、スピン 1）の 3 種類である。(-)や(0)は荷電状態を表す。

(3)は有名なダイヤモンドの NV センターの SiC 版であり、SiC では近赤外領域に発光帯をもつ。そのため生体試料の量子センシングに向いているとされる。その人工的生成について詳しい調査を行った（論文 2）。

(2)のシリコン空孔は SiC で最も有力視されるスピン量子ビットである。スピン量子ビット × SiC-MOSFET の組み合わせを研究するために、SiC-MOSFET のチャネル領域へシリコン空

孔を埋め込む実験を行った。方法はプロトンビーム照射である。埋め込みを行った SiC-MOSFET を EDMR 分光でチェックしたところ T_{V2a} 型シリコン空孔の生成を確認することができた。

(1)は私たちが発見した、MOS 界面欠陥による非常に明るい室温単一光子源である (Appl. Phys. Lett. (2018))。その明るさはダイヤモンド NV センターの 2~3 倍にもなる。ただしスピンについては不明であった。この界面 SPS は C 面ウェット酸化でのみ発生するので、C 面ウェット酸化に特有の界面欠陥であることが推測されていた。前項のように EDMR 分光で解析したところ、スピン 1 をもつ「P8 センター」(界面型 $V_{Si}V_C$ 欠陥) が該当する可能性が高まった (論文 1)。 $V_{Si}V_C$ 欠陥はバルクでは P6/P7 センターと呼ばれ、SiC の代表的なスピン量子ビット (スピン 1) として知られている。したがって界面 SPS もスピン量子ビットとしての期待がもたれている。

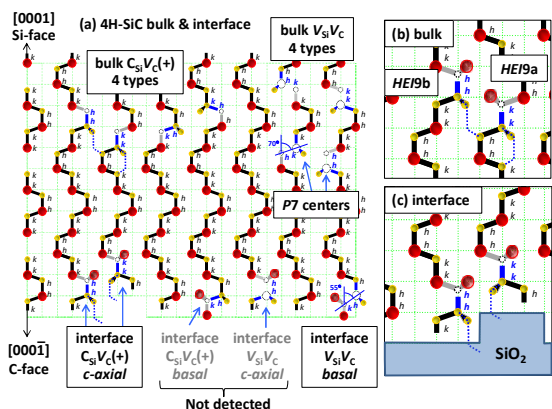


図 2 ウェット酸化 C 面 SiC-MOS 界面欠陥：「interface $C_{Si}V_C(+)$ (C 面固有欠陥)」と「interface $V_{Si}V_C$ (P8 センター)」(論文 1 より)

< 論文 >

1. T. Umeda, Y. Kagoyama, K. Tomita, Y. Abe, M. Sometani, M. Okamoto, S. Harada, T. Hatakeyama, “Electrically detected-magnetic-resonance identifications of defects at 4H-SiC(000-1)/SiO₂ interfaces with wet oxidation” *Appl. Phys. Lett.* **115**, 151602 (2019).

2. S. Sato, T. Narahara, Y. Abe, Y. Hijikata, T. Umeda, T. Ohshima, “Formation of nitrogen-vacancy centers in 4H-SiC and their near infrared photoluminescence properties” *J. Appl. Phys.* **126**, 083105 (2019).

3. T. Umeda, T. Kobayashi, M. Sometani, H. Yano, Y. Matsushita, S. Harada, “Carbon dangling-bond center (carbon P_b center) at 4H-SiC(0001)/SiO₂ interface” *Appl. Phys. Lett.* **116**, 071604 (2020).

4. C. Shinei, H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, S. Koizumi, T. Umeda, “Nearly degenerate ground state of phosphorus donor in diamond” *Phys. Rev. Materials.* **4**, 024603 (2020).

< 学会発表 >

国際会議

1. T. Umeda, Y. Nakano, E. Higa, H. Yano, M. Sometani, S. Harada, “Carbon P_b center (the P_{bc} center) at 4H-SiC(0001)/SiO₂ interface” 30th *International Conference on Defects in Semiconductors*, Seattle, USA, 2019.7.21-26 (oral)

2. T. Ohshima, S. Sato, T. Narahara, Y. Yamazaki, Y. Abe, T. Umeda, Y. Hijikata, “Creation of nitrogen-vacancy centers in SiC by ion irradiation” 30th *International Conference on Defects in Semiconductors*, Seattle, USA, 2019.7.21-26 (oral)

3. T. Umeda, T. Kobayashi, Y. Matsushita, E. Higa, H. Yano, M. Sometani, S. Harada, “The P_{bc} (carbon dangling bond) center at 4H-SiC(0001)/SiO₂ interface: An EDMR study” *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019*, Kyoto, Japan, 2019.9.29-10.4 (oral)

4. T. Kobayashi, T. Umeda, Y. Matsushita, “The P_{bc} (carbon dangling bond) center at 4H-SiC(0001)/SiO₂ interface: A first-principles study” *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019*, Kyoto, Japan, 2019.9.29-10.4 (poster)

5. T. Umeda, Y. Kagoyama, K. Tomita, Y. Abe, M. Sometani, M. Okamoto, T. Hatakeyama, S. Harada, “Identifications of major and minor interface defects at C-face 4HSiC/SiO₂ interfaces with wet oxidation” *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019*, Kyoto, Japan, 2019.9.29-10.4 (poster)

6. E. Higa, M. Sometani, S. Harada, H. Yano, T. Umeda, “Electrically-detected-magnetic-resonance study on interface defects at *a*-face and *m*-face 4H-SiC/SiO₂ interfaces” *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019*, Kyoto, Japan, 2019.9.29-10.4 (oral)
7. Y. Abe, T. Umeda, M. Okamoto, S. Harada, Y. Yamazaki, T. Ohshima, “The effect of γ -ray irradiation on optical properties of single photon sources in 4H- SiC MOSFET” *International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019*, Kyoto, Japan, 2019.9.29-10.4 (poster)

国内会議

1. 梅田享英, 鹿児島陽平, 富田和輝, 阿部裕太, 岡本光央, 畠山哲夫, 原田信介「C面4H-SiCウェット酸化の特殊性と界面欠陥:EDMR分光からの知見」第80回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2019.9.18-21 (口頭)
2. 成ヶ澤雅人, 比嘉栄斗, 染谷満, 畠山哲夫, 原田信介, 梅田享英「C面窒化4H-SiC/SiO₂界面の電流検出型電子スピン共鳴分光」第80回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2019.9.18-21 (口頭)
3. 比嘉栄斗, 染谷満, 原田信介, 矢野裕司, 梅田享英「4H-SiC Si面・a面・m面界面欠陥の電流検出型電子スピン共鳴分光法による評価」先進パワー半導体分科会第6回講演会、広島、2019.12.3-4 (ポスター)

櫻井岳暁

<研究成果>

当研究室ではパワー半導体素子や太陽電池の電気光学特性の評価、ならびに特性を左右する欠陥準位の解析を行い、デバイスの特性改善を目標に研究を進めている。2019年度は以下の研究成果を得た。

【 1 】ダイヤモンドショットキーPN ダイオードの物性評価

高濃度不純物ドーピングによるホッピング伝導層（キャリア縮退層）を利用したダイヤモンドショットキーpn ダイオード（SPND:図1）は 10000 A/cm^2 以上もの順方向電流を実現し、将来有望なデバイス構造である。しかし、デバイス動作機構については不明な点が多く、特に接合部におけるホッピング伝導層からバンド伝導層へのキャリアの伝導機構が明らかでない。これは、ダイヤモンドのアクセプタ・ドナー準位が深いことからキャリア密度を制御しにくく、デバイスの適用において問題が生じることに起因する。当研究室では、ダイヤモンドSPNDの電気特性を調べ、デバイス構造と動作機構の相関について研究している。

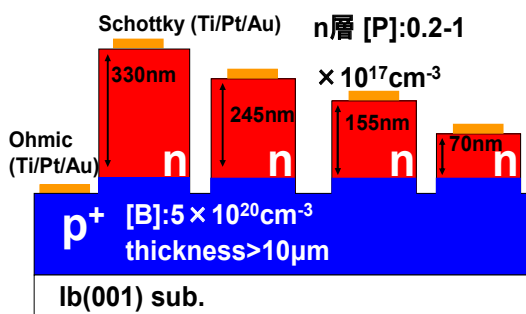


図 1. ダイヤモンドショットキーPN ダイオード（SPND）のデバイス構造

2019年度は図1に示す通り n 層の膜厚を変化させ、得られた電流-電圧特性（図2）を数値解析することにより、SPND内の伝導機構を決定した。その結果、50K よりも低温領域では Fowler Nordheim トンネル機構（p の縮退準位から n 層へのトンネル伝導）が支配的であり、高温になるにつれ Poole Frenkel 機構（p の縮退準位から n 層の欠陥を介した伝導）→p 層のホ

ッピング伝導へと変化することを見出した。今後得られた電気伝導特性をもとにデバイス構造の改善へとつなげる予定である。

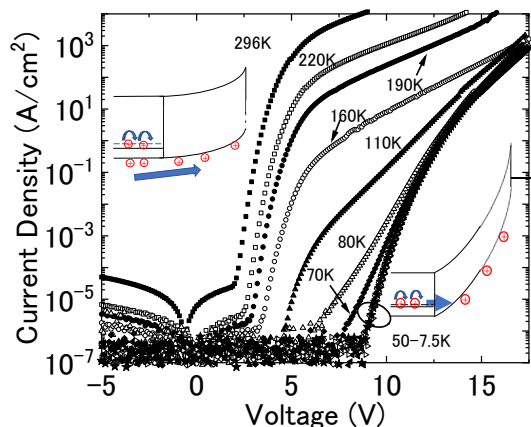


図 2. SPND の電流-電圧特性の温度依存性

【 2 】4H-SiC/SiO₂ の低温化学酸化膜形成と界面評価

4H-SiC を基板に用いたパワーMOS では、熱酸化膜 SiO₂ と 4H-SiC 基板界面に多数の欠陥が存在し、理想的な電気特性を示さないことが問題となっている。当グループでは前年までに、4H-SiC/SiO₂ 界面に存在する 100MPa ほどの面内ひずみを検出しており、これが界面準位の形成やそれを介した散乱を引き起こすことを報告してきた。この界面を改善するため、115°C の硝酸により低温化学酸化膜を形成し、熱歪みの影響を排除した MOS 構造作成を目指している。2019年度は、共焦点ラマン分光ならびに蛍光強度により低温 SiO₂ 膜/SiC 界面物性評価を行った。まず、ラマン分光では歪みが原因とするピークシフトは観測されず、SiO₂ と 4H-SiC の熱膨張係数差は低温酸化では無視できるほど小さいことを確認した。続いて、蛍光強度計測を行ったところ、処理を何も施さない試料では蛍光強度が低く、窒素雰囲気下でアニールした試料では蛍光強度が回復した。化学酸化法では 4H-SiC 界面ごく近傍の SiO₂ 膜中に界面電荷を捕獲する欠陥が残留しており、これを除去するのにアニール工程が必要になることを示唆している。今後は、化学酸化膜厚を極薄にし、界面を保護した状況で原子層堆積膜（ALD）を

形成することにより良質な MOS 構造を形成し、デバイス特性を向上させることを目指す。

【 3 】Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 太陽電池の再結合解析

Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 太陽電池は多結晶薄膜であるにも関わらず、小面積セルで変換効率 23.4% と高い変換効率を示し、さらなる高効率化が期待されている。この高効率化プロセスでは他のカルコゲン系太陽電池材料と同様アルカリ金属処理を採用しているが、処理が Cu(In,Ga)(S,Se)₂ の欠陥の挙動にどのように影響を及ぼしているのか明らかでなかった。2019 年度は Rb 処理した試料の光容量測定により、深い欠陥準位が大幅に低下する様子を確認し、蛍光寿命の改善と一致することを証明した。このことは Rb が III_{Cu} アンチサイト欠陥を除去するのに有効であり、この欠陥除去が素子特性のさらなる改善に不可欠であることを示唆している。

<論文>

1. “Fabrication of Mg₂Sn(111) film by molecular beam epitaxy”, Takashi Aizawa, Isao Ohkubo, Mariana Lima, Takeaki Sakurai, and Takao Mori, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **37**, 061513 (2019).
2. “Study of local structure at crystalline rubrene grain boundaries via scanning transmission X-ray microscopy” A.L.Foggiatto, Y.Takeichi, K.Ono, H.Suga, Y.Takahashi, M.A.Fusella, J.T.Dull, B.P.Rand, K.Kutsukake, T.Sakurai, *Organic Electronics*, **74**, pp.315-320 (2019).
3. “Wavelength dependent J-V characteristics of CuIn_{1-x}Ga_x(S,Se)₂ solar cells and carrier recombination” A.Lafuente-Sampietro, J.Chen, S.Wang, X.Hao, MM.Islam, T.Kato, H.Sugimoto, K.Akimoto, T.Sakurai *Applied Physics Express* **12**, 061001 (2019).
4. “Dependence of substrate work function on the energy-level alignment at organic-organic heterojunction interface” AL.Foggiatto, H.Suga, Y.Takeichi, K.Ono, Y.Takahashi, K.Kutsukake, T.Ueba, S.Kera. T.Sakurai, *Japanese Journal of Applied Physics*, **58**, SBBG06 (2019).
5. “Investigation of stress at SiO₂/4H-SiC interface induced by thermal oxidation by confocal Raman microscopy” Wei Fu, Ai Kobayashi, Hiroshi Yano, Akiko Ueda, Shinsuke Harada, Takeaki Sakurai *Japanese Journal of Applied Physics*, **58**, SBBD03 (2019).

<学会発表>

国際会議

1. “Study of recombination in thin-film Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells,” Takeaki Sakurai, Alban Lafuente-Sampietro, Jingdong Chen, Takuya Kato, Hiroki Sugimoto, International Symposium on Solar Energy Materials, Konan Univ., Japan, Jan. 25-26, 2019 <invited>.
2. “Investigation of electrical properties in highly efficient Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film solar cells” Takeaki Sakurai, The 76th Summer Annual Conference of the Korean Vacuum Society, Vivaldi Park, Seoul, Korea, Aug.13, 2019 <Invited>.
3. “Effect of the double grading on the electric field and the generation rate in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells” A. Lafuente-Sampietro, K. Yoshida, K. Akimoto, N. Sano, T. Sakurai, The 27th Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC29), Xian, China, November 4-8, 2019.
4. “Study of Defects properties in Rubidium Treated CIGS Solar Cells: Analysis of Recombination mechanism”, Hamidou TANGARA, Alban Lafuente Sampietro, Jennifer Not, S. Zahedi-Azad, Jakob Schick, Roland Scheer and Takeaki Sakurai, The 27th Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC29), Xian, China, November 4-8, 2019.
5. “The effect of biaxial stress on the carrier-transport properties at SiO₂/4H-SiC interfaces” W. Fu, A. Ueda, H. Yano, S. Harada, T. Sakurai, 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2019), 名古屋大学, 名古屋, September 2-5, 2019.
6. “Study of defects in diamond Schottky barrier diode by photocurrent and photoluminescence spectroscopy” J. Guo, A. Traore, M.H.B. Abu Bakar, T. Makino, S.

Yamasaki, M. Ogura, T. Sakurai, 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2019), 名古屋大学, 名古屋, September 2-5, 2019.

国内会議

1. “Effect of annealing temperature on Al₂O₃/NAOS/Si MOS interface properties” WEI FU, Xufang Zhang, Hiroshi Umishio, Aboulaye Traore, Hiroshi Yano, Takeaki Sakurai 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、北海道、2019 年 9 月 18 日-21 日.
2. “Recombination Mechanism in BiVO₄ Photocatalyst Studied by Photoluminescence” ABDELLAOUI imane IMANE, Kazuya Tajima, Takato kawagushi, Shigeru Ikeda, Mohamed Monirul Islam, Takeaki Sakurai 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、北海道、2019 年 9 月 18 日-21 日.
3. “Influence of Rubidium Treatment on the Electronic Properties of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells with Different Ga Content” Hamidou Tangara, Jennifer Not, Jakob Schick, Setareh Zahedi-Azad, Alban Lafuente Sampietro, Roland Scheer, Takeaki Sakurai 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、北海道、2019 年 9 月 18 日-21 日.
4. “Study of defects in p-type diamond semiconductor by photocurrent and photoluminescence spectroscopy” Junjie Guo, Aboulaye Traore, Muhammad Hafiz Bin Abu Bakar, Toshiharu Makino, Satoshi Yamasaki, Masahiko Ogura, Takeaki Sakurai 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、北海道、2019 年 9 月 18 日-21 日.
5. “低温におけるダイヤモンドショットキーpn ダイオードの電気特性” 唐澤 歩睦、牧野 俊晴、加藤 宙光、小倉 政彦、加藤 有香子、竹内 大輔、山崎 聡、櫻井 岳暁 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、北海道、2019 年 9 月 18 日-21 日.
6. “Characterization of Mg₂Sn_{1-x}Gex Thin Films for Thermoelectric Applications” Mariana Lima, Takashi Aizawa, Takao Mori, Takeaki Sakurai 第 67 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学、東京、2020 年 3 月 12 日-15 日. (学会中止)
7. “Application of grading Se alloys for high efficiency CdTe solar cells” CHUANG LI, Wei Fu, Hamidou TANGARA, Chuanqi Li, Jingquan Zhang, Takeaki Sakurai 第 67 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学、東京、2020 年 3 月 12 日-15 日. (学会中止)
8. “Effects of Polishing Damage on β-Ga₂O₃ Schottky Diodes Electrical Properties” Maria Gouveia, Aboulaye Traore, Hitoshi Umezawa, Hideki Inaba, Toshimitsu Ito, Takeaki Sakurai 第 67 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学、東京、2020 年 3 月 12 日-15 日. (学会中止) .
9. " Analysis of Recombination in RbF Treated CIGS Solar Cells with Different Ga content” Hamidou Tangara, Jennifer Not, Setareh Zahedi-Azad, Jakob Schick, Alban Lafuente Sampietro, Roland Scheer, Takeaki Sakurai 第 67 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学、東京、2020 年 3 月 12 日-15 日. (学会中止) .
10. “RF スパッタリング法による BiVO₄ 薄膜成長法の検討” 田島 和哉、Islam Muhammad Monirul, Jiaqi Liu, Imane Abdellaoui, 池田 茂、櫻井 岳暁 第 67 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学、東京、2020 年 3 月 12 日-15 日. (学会中止) .
11. “ダイヤモンド Schottky-pn ダイオードの低温における電気特性の n 層膜厚依存性” 唐澤 歩睦、牧野 俊晴、Traore Aboulaye、加藤 宙光、小倉 政彦、加藤 有香子、竹内 大輔、山崎 聡、櫻井 岳暁 第 67 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学、東京、2020 年 3 月 12 日-15 日. (学会中止) .

蓮沼隆

<研究成果>

パワーデバイスとして実用化されている SiC-MOSFET においては高い界面準位密度と、バルクのそれに比べて極めて低い界面キャリア移動度が大きな問題となっているが、これらに加え、酸化膜中における電荷捕獲現象が顕著にみられることも、デバイス使用時における特性安定性を指す上では解決すべき大きな課題の一つである。電荷捕獲欠陥の膜中分布は酸化膜形成過程と密接に関連している。

MOSFET のゲート酸化膜として用いられている SiO₂ は、主に熱酸化で形成される。熱酸化の素過程は、Si 基板上と SiC 上とで基本的な現象については同様であり、Deal-Grove モデル、すなわち SiO₂ 膜中での酸化種の拡散と界面での酸化反応とで説明できる。しかし SiC 基板の熱酸化においては基板に含まれる炭素原子の酸化と CO としての放出過程が加わるため全体として複雑な反応形態となる。当研究室ではこの炭素の放出過程が酸化膜に大きな影響を与え、SiC 酸化膜特有の電荷捕獲中心分布形成の要因であると考えている。そこで、本年度は SiC の熱酸化機構に着目し、酸化膜密度の膜厚方向分布を詳細に調査した。特に酸化温度依存性を明らかにすることで、炭素脱離が膜密度に与える影響を考察した。

【 1 】 SiC 上熱酸化膜の膜厚方向密度分布とその酸化温度依存性

図 1 は、SiC(000-1)基板上に 1200°C で形成した SO₂ 膜の膜厚方向膜密度分布である。比較のために Si(111)基板上に同じ温度で形成した SiO₂ 膜の密度分布も示してある。膜厚は共に 30nm 程度である。Si 上 SiO₂ においては、界面近傍での密度が高く、表面に近づくにつれて低密度化していることがわかる。これは、界面での熱酸化によって生じる体積膨張が原因であり、酸化膜形成直後には圧縮応力がかかっているためである。酸化の進行とともに界面から離れるにしたがって構造緩和が起こり、低密度化していく。表面近傍での密度はおよそ 2.3g/cm³ であり、これは十分に緩和されたアモルファス SiO₂ 膜密度として知られている値に近い。

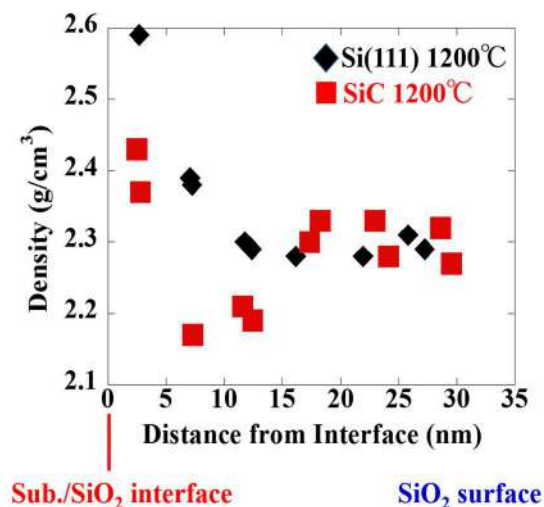


図 1 Si(111)と SiC(000-1)基板に熱酸化で形成した SiO₂ 膜の密度分布。酸化温度は 1200°C である。

一方、SiC 上 SiO₂ においては、界面ごく近傍では Si 上と同様、膜密度が高く、体積膨張の影響が現れているが、界面から離れた領域 (5-17nm 程度) に低密度な膜が存在することが明らかである。界面から更に離れた表面近傍領域では Si 上と同様、緩和されたアモルファス SiO₂ 膜密度と同程度の密度となっている。特筆すべきは、低密度領域での密度が十分に緩和された表面領域での密度に比べて小さい点である。圧縮応力の解放だけではこの現象を説明することができず、明らかに酸化過程でこの領域から外部への物質移動が起こったことを示すものである。

そこで、図 2 に示すような酸化膜形成モデルを考案した。一番左が酸化初期で、右側に進むほど酸化が進行していく。酸化初期では、酸化によって基板から放出された炭素が界面付近に、2-3 個程度の原子で構成されるクラスターを形成する。酸化が進行するにしたがって炭素クラスターは、酸化膜中を拡散してきた酸素によって酸化され、CO となって酸化膜外に脱離していく。炭素の脱離によって空隙が生成され、低密度化が引き起こされていると考えた。図 1 に示したように、低密度領域の外、表面側では密度が上昇し、2.3g/cm³ になる。これは酸化が更に進行するときに、外部から低密度領域に向かっ

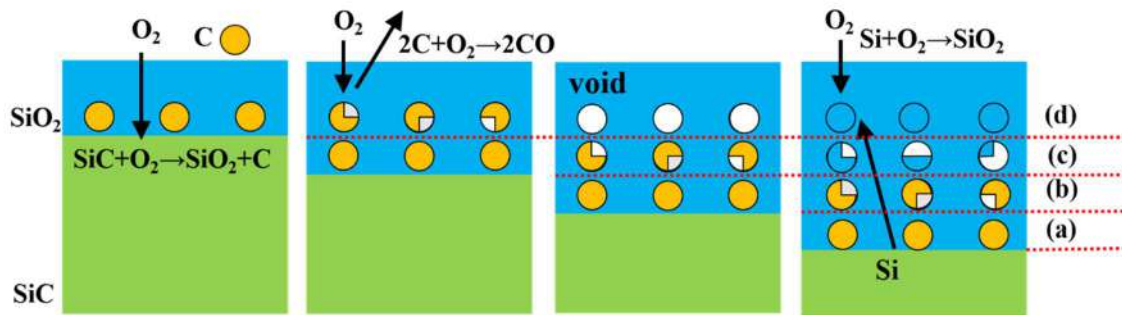


図2 SiC(000-1)の熱酸化モデル

て質量移動が起こっていることを意味する。このモデルでは界面での酸化時に基板から放出される Si 原子が空隙を埋め、膜中を拡散してきた酸素による酸化反応が起こり、SiO₂ ネットワークを形成していると考えた。図3は、SiC 基板上に形成した熱酸化膜密度分布の酸化後熱処理効果である。本図は Ar 雰囲気中、1200°C で 3h 行う酸化後の熱処理の有無で密度を比較したものであるが、図より熱処理効果がまったくないことが明らかであり、酸化時の質量移動モデルの妥当性を示すものである。我々は図中の(a)~(d)のように、酸化膜が4つの領域に分けられると考えた。すなわち炭素クラスターが存在する界面近傍領域(a)、炭素クラスターが酸化脱離し、空隙を形成する低密度化領域(b)、空隙が放出 Si の酸化反応で生成された SiO₂ によって埋められていく再高密度化領域(c)、空隙が SiO₂ によって完全に満たされた表面近傍領域(d)である。

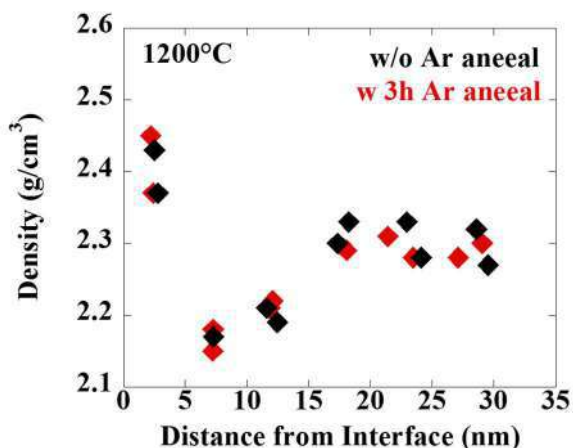


図3 SiC(000-1)上 SiO₂ 膜密度分布の酸化後熱処理効果

図4は、SiC(000-1)上 SiO₂ 膜密度分布の酸化温度依存性である。酸化温度によらず界面ごく近傍で高密度領域が存在すること、表面近傍での密度が 2.3g/cm³ である一方で、低密度領域での密度に違いがあることがわかる。酸化温度が下がるにしたがって低密度化が起こりにくく

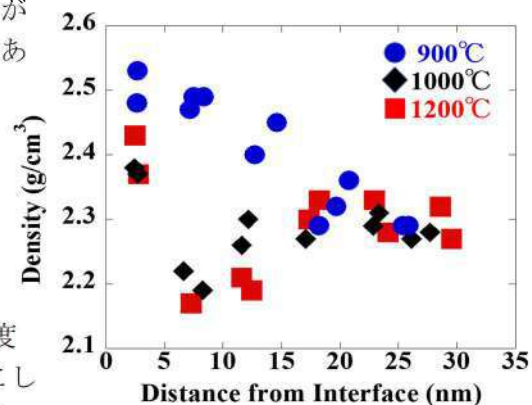
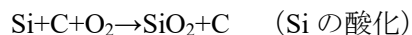
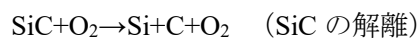


図4 SiC(000-1)上 SiO₂ 膜密度分布の酸化温度依存性

なり、900°C で形成した SiO₂ 膜においては低密度領域が存在しない。

SiC の熱酸化では界面での Si 酸化反応、すなわち



の2反応と、炭素の酸化反応



とが共に起こっていると考えられる。これら酸化反応を基に、密度分布を熱力学的に考察する。酸化反応のギブスの自由エネルギーは、図5に示すように今回の酸化温度範囲においては Si

の酸化反応エネルギーがCの酸化反応のそれに比べて常に大きい。つまり界面近傍においてはSiの酸化が優先され、炭素クラスターは常に増大傾向にある。このことがSiC基板上酸化膜の界面特性が劣悪である大きな要因である。ただし界面から少し離れた箇所では未酸化のSi原子が少ないためにCの酸化反応が優先され、炭素脱離が進行する。ここで、酸化温度が低い場合には両ギブスエネルギー差が多きうなり、Si酸化の優先性が増加する。低温酸化においては炭素クラスターの酸化脱離が抑制され、低密度化が進行しにくくなると考えられる。

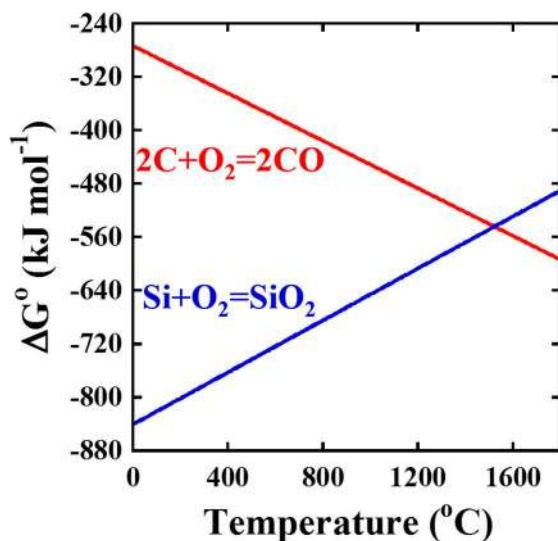


図5 SiとCの酸化反応における生成ギブスエネルギー

<学会発表>

国際会議

1. Satoru Iioka and Ryu Hasunuma, "Evaluation of the density of thermal oxide films on SiC C-face", International Workshop on. DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES, Tokyo, 2019.11.18-20

国内会議

1. 飯岡暁、蓮沼隆「SiC C面上熱酸化膜の密度評価」第80回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2019.9.18-21

奥村宏典
 <研究成果>

省エネに向けて、高効率パワーデバイス素子開発が急務となっている。Si に代わる新しいパワーデバイス用材料として、SiC と GaN が用いられ、既にデバイスの市販化が始まっている。パワーデバイス用材料には絶縁破壊電界の大きい半導体が好まれる。Ga₂O₃ は SiC や GaN よりも絶縁破壊電界が高く、更なる高耐圧化が期待される。

【 1 】 各種条件での Ga₂O₃ エッチング速度を図 1 と 2 に示す。最大 97 nm/min を達成した。

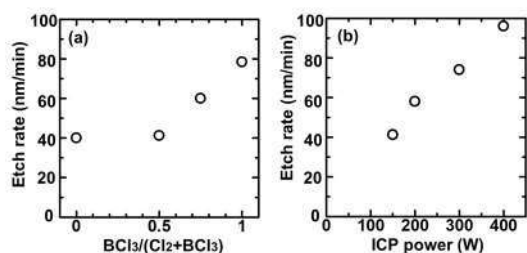


図 1: Etching rate of Ga₂O₃ as function of (a) Cl₂ fraction in Cl₂/BCl₃ and (b) ICP power.

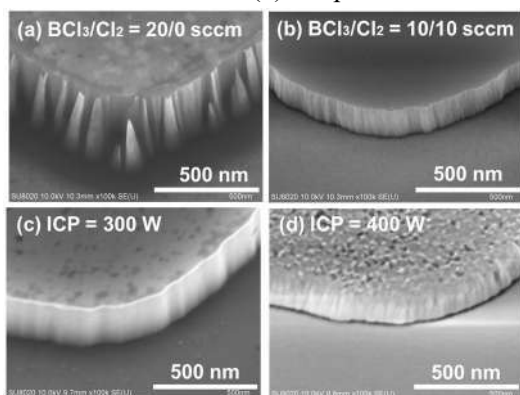


図 2: bird's eye-view SEM image of etched under various conditions.

また、Ga₂O₃-SBD では、図 3 に示すように、耐圧 400V、オン抵抗 0.9mΩcm²を実現した。

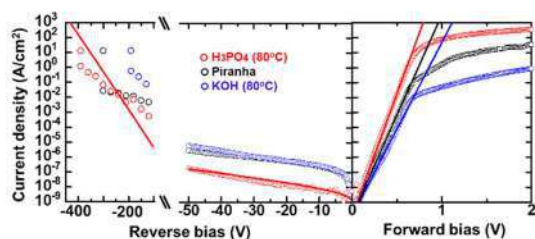


図 3: J - V characteristics of Ni/n-type β -Ga₂O₃ (001) with mesa termination.

【 2 】 Ga₂O₃ 中に高濃度 Sn ドナーを添加し、その電気特性を評価した。図 4 に SnO₂ 供給量と Sn 濃度および実効的ドナー密度の関係を示す。最大 8x10¹⁸ cm⁻³ の実効ドナー濃度が得られた。最大ドナー濃度において、9x10⁻⁶ cm² の非常に小さい接触抵抗率が得られた。

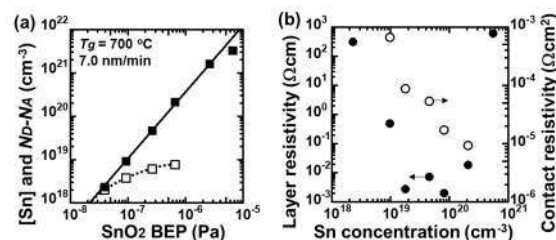


図 4: (a) [Sn] and N_D-N_A dependence on SnO₂ BEP for β -Ga₂O₃:Sn (010) layers. (b) Layer resistivity ρ_s and contact resistivity ρ_c dependence on Sn concentrations.

次に、(AlGa)₂O₃/Ga₂O₃ ダブルバリア構造をもつ共鳴トンネルダイオードを作製した。デバイスの模式図と透過型電子顕微鏡像を図 5 に示す。急峻なヘテロ界面が得られている。共鳴トンネルダイオードの電気特性を図 6 に示す。酸化ガリウムデバイスを用いて、世界で初めて室温で負性抵抗を得ることに成功した。この負性抵抗を活かせば、テラヘルツ応用が期待できる。

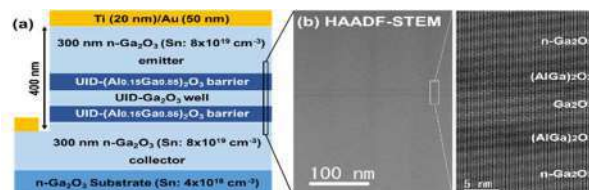


図 5: (a) Schematic structure and (b) HAADF-STEM image of (AlGa)₂O₃/Ga₂O₃ double-barrier resonant-tunneling diode.

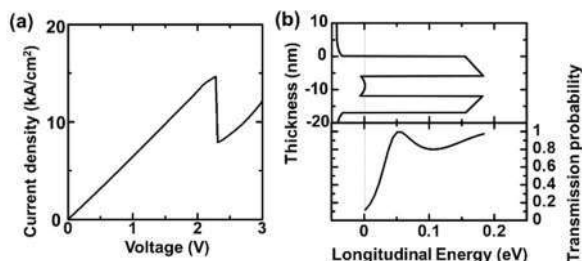


図 6: (a) Current-voltage characteristics of (AlGa)₂O₃/Ga₂O₃ resonant-tunneling diode. (b) Energy band diagram and transmission probability of electron with energy through a barrier.

<論文>

1. H. Okumura and T. Tanaka, "Dry and wet etching for β -Ga₂O₃ Schottky barrier diodes with mesa termination" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, 120902 (2019).
2. J. Lemettinen, N. Chowdhury, H. Okumura, I. Kim, S. Suihkonen, and T. Palacios, "N-Polar Polarization-Doped Field-Effect Transistor based on AlGaN/AlN with drain current over 100 mA/mm", *IEEE EDL* **40**, 1245-1248 (2019).

<学会発表>

国際会議

1. H. Okumura, "(AlGa)₂O₃/Ga₂O₃ resonant tunneling diodes", Int. Conf. Indium Phosphide and Related Materials, Compound Semiconductor Week, Stockholm, Sweden, 2020.05.17-21 (poster)
2. H. Okumura, T. Takahashi, and M. Shimizu, "Demonstration of m-plane GaN MOSFETs", 2018 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Nagoya, Japan, 2019.09.02-05 (poster)
3. H. Okumura, Y. Kato, T. Oshima, and T. Palacios, "Demonstration of (AlGa)₂O₃ channel MOSFETs", Int. Workshop on Gallium Oxide and related materials, Ohio, USA, 2019.08.12-15 (poster)

国内会議

奥村宏典 「放射線に負けない半導体を使ってみよう！」
イノベーション・ジャパン 2019、東京、2019.8.19-20 (ポスター)

4.2 競争的資金獲得状況（2019年度）

研究者	予算区分	種目	研究課題	予算額 (千円)	備考
中村潤児	受託研究	NEDO 超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト	バイオマス原料の機能性化成品化	1,500	
中村潤児	科学研究費補助金	基盤研究 A	窒素ドーブカーボン触媒の機能解明とボトムアップ合成	9,500	
中村潤児	科学研究費補助金	特別研究員奨励費	3D グラフェンおよび非金属ナノ粒子からなる白金フリー燃料電池電極触媒	800	
中村潤児	科学研究費補助金	特別研究員奨励費	二酸化炭素の還元によるグリーン燃料製造のための不均一系電極触媒の開発	900	
中村潤児	研究助成	TIA かけはし	白金フリー燃料電池カーボン触媒イノベーション	1,200	
中村潤児	共同研究	三菱ケミカル	CO ₂ 低負荷社会形成のための新規触媒技術の研究	3,000	
武安光太郎	科学研究費補助金	若手研究	4 電子酸素還元反応カーボンフレーム触媒の開発	1,800	
武安光太郎	研究助成	海外 共同研究促進のための短期渡航支援プログラム	金属超微粒子担持を用いたエタノール合成反応および Pt フリー燃料電池酸素還元反応における次世代触媒の開発	310	
神原貴樹	科学研究費補助金	基盤研究 B	繰り返し構造秩序の制御を可能にする酸化クロスカップリング重合法の開発	3,400	
神原貴樹	科学研究費補助金	挑戦的研究(萌芽)	分子量制御とブロック共重合を可能にする直接的アリアル化重合の開発	1,200	
神原貴樹	受託研究	NEDO 超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト	バイオマス原料の機能性化成品化：藻類化学工業の創出	1,500	
神原貴樹	共同研究	三菱瓦斯化学(株)	硫黄ハイブリッドポリマーの赤外光学材料への応用	400	
神原貴樹	学術指導	J S R(株)	機能性色素の開発に関する学術指導	300	
神原貴樹	共同研究	東京工業大学(物質・デバイス領域共同研究拠点)	藻類産生オイルを原料とする新しいバイオプラスチックの開発	100	
神原貴樹	研究助成	つくば産学連携強化プロジェクト	簡便な高分子半導体製造プロセスを実現する合成技術の開発	1,000	

桑原純平	科学研究費補助金	基盤研究 C	共役高分子材料の開発を加速する効率的合成	800	
桑原純平	学術振興会補助金	二国間交流事業共同研究	Pt 錯体を導入した自己組織化単分子膜の発光と量子トンネル効果	1,200	
桑原純平	共同研究	日立化成 (株)	有機 EL 用アリアルアミンポリマ合成に関する	600	
桑原純平	研究助成	つくば産学連携強化プロジェクト	弾性を有する革新的赤外光透過材料の開発と焦点可変レンズへの応用	1,000	
桑原純平	研究助成	つくば産学連携強化プロジェクト	耐酸性を強化したパラジウム選択的吸着材の開発	1,000	
鍋島達弥	科学研究費補助金	基盤研究 B	ラセン超分子ユニットを利用した段階的な超分子構築と機能	5100	
鍋島達弥	科学研究費補助金	基盤研究 A	光機能性ポリマー球体の高次連結による光学メタマテリアルの開発	750	
中村貴志	科学研究費補助金	新学術領域研究	非対称化を伴う配位駆動自己集積による複雑巨大分子の構造と機能開拓	1900	
中村貴志	科学研究費補助金	若手研究	多点配位捕捉と活性種集積を実現する反応場を提供する超分子錯体の開発	1600	
中村貴志	研究助成	旭硝子財団	金属配位サイトに囲まれた空間をもつ超分子錯体の合成と高難度分子変換	2000	
中村貴志	研究助成	福岡直彦財団	配位サイトを三次元集積した超分子錯体の創出とその内部空間における新規骨格形成反応	1250	
松岡亮太	科学研究費補助金	若手研究	伸縮異方性を示す三重らせん型ポリ[n]カタナンの戦略的合成	1600	
千葉湧介	科学研究費補助金	若手研究	ポリロタキサン構造に基づく刺激増幅機構を利用した高感度酸素活性種センサの創生	1000	
山本泰彦	科学研究費補助金	基盤研究 B	水分子によるヘム核酸複合体の酸化触媒作用調節機構の解明と機能設計への応用	2,200	
山本泰彦	科学研究費補助金	基盤研究 B	グアニン四重鎖による高原子価金属オキ種の活性化機構の解明と DNA 酵素の創製	7,900	
山本洋平	科学研究費補助金	基盤研究 A	光機能性ポリマー球体の高次連結による光学メタマテリアルの開発	4,500	
山本洋平	学術振興会補助金	二国間交流事業共同研究	Electrically driven semiconducting polymer whispering gallery mode lasers and its applications in nanooptics	1,860	
山本洋平	研究助成	小笠原科学技術振興財団	有機・高分子マイクロレーザーの開発と光メモリー素子への応用	5,000	
山本洋平	研究助成	TIA かけはし	最先端光材料・光テクノロジー国際研究拠点形成に向けた TIA 連携	750	

山本洋平	研究助成	共同研究実用化ブーストプロジェクト	室温印刷技術による自然素材エレクトロニクスデバイス・インターフェイスの構築	1,000	
山岸洋	科学研究費補助金	若手研究	ボラタイル多孔性結晶を用いた完全分子ふるい膜の創成	2,500	
近藤剛弘	科学研究費補助金	基盤研究 B	典型元素で構成される新規2次元物質群の創出	6,760 (2019年度分)	
近藤剛弘	科学研究費補助金	新学術領域研究	ホウ化水素を用いた高密度水素貯蔵材料の開発	2,080 (2019年度分)	
近藤剛弘	科学研究費補助金	挑戦的研究(萌芽)	ホウ化水素シートを用いた新規触媒群の創出	1,950 (2019年度分)	
近藤剛弘	助成金	小笠原科学技術振興財団	ホウ素と硫黄で構成される新規二次元シート物質の開発とその機能評価	4,000	平成30年度～令和2年度
近藤剛弘	助成金	村田学術振興財団	水素含有量で制御される新規ボロファンシートの電子状態と特異的物性の解明	2,000	平成30年度～令和元年度
近藤剛弘	助成金	サムコ科学技術振興財団	ホウ化水素シート薄膜の生成とその電気的特性の評価	2,000	平成30年度～令和元年度
近藤剛弘	企業との共同研究		ホウ化水素シートの製造および応用技術の開発	6,160	
近藤剛弘	企業との共同研究		ボロファンの水素及び酸素発生反応特性評価と反応機構解明に関する研究	1,100	
近藤剛弘	助成金	熊谷科学技術振興財団	軽元素で構成される新しい水素貯蔵材料の開発	1,000	平成30年度～令和元年度
近藤剛弘	学術指導		ホウ化水素の合成要領に関する学術指導	1,000	
近藤剛弘	研究助成	TIA かけはし	硼・窒化物の高圧構造物性と関連物質の機能性材料創製のための調査研究	150	
辻村清也	科学研究費補助金	研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)	バイオ燃料電池を搭載したウェアラブルヘルスケアデバイスの創成	8573	
辻村清也	科学研究費補助金	基盤研究 B 分担	運動時の汗に含まれる糖・乳酸・電解質の自己駆動リアルタイムモニタリングシステム	200	
辻村清也	科学研究費補助金	基盤研究 B	微小空間内環境制御を基軸とした酸化還元酵素の超活性化	3250	
辻村清也	科学研究費補助金	挑戦的研究(萌芽)	メタン生成触媒を用いた革新的バイオガス生産システムの創製	500	
辻村清也	学術振興会補助金	二国間交流事業共同研究	メタン菌バイオ電極による二酸化炭素からメタン変換	980	

辻村清也	共同研究		微生物燃料電池高効率化のための電極修飾技術	1,000	
辻村清也	寄附金		臨床診断用酵素の電気化学的評価および評価	900	
辻村清也	寄附金		バイオ燃料電池の研究に対する研究助成	500	
辻村清也	寄附金	クリタ水・環境科学振興財団	外部電源を不要とする尿処理デバイス	900	
辻村清也	寄附金	泉科学技術振興財団	有機レドックス分子と階層構造多孔質炭素	1,000	
辻村清也	学術指導		バイオ燃料電池に関する学術指導	450	
守友浩	寄附金	村田学術振興財団	環境熱を刈り取る三次電池の材料開発	2,130	
守友浩	共同研究		三次電池の社会実装	18,200	
守友浩	科学研究費補助金	基盤研究 A	イオン注入に伴い物質の局所構造と構想	9,100	
守友浩	研究助成	TIA かけはし	三次電池の実現に向けた材料開発	1,200	
守友浩	研究助成	つくば産学連携強化プロジェクト	三次電池の実現に向けた材料開発	500	
守友浩	プレ戦略		次世代物質・デバイス戦略開発拠点	1000	
丹羽秀治	助成金	研究基盤支援プログラム B	ナトリウム二次電池正極材料の複合的電子状態解析	900	
西堀英治	科学研究費補助金	国際共同研究強化 B	国際規模の先端量子ビーム利用による次世代回折構造研究	18,330	2019-2022年度
西堀英治	科学研究費補助金	新学術領域研究	ソフトクリスタルの放射光その場構造観測	5,070	2018-2019年度
笠井秀隆	科学研究費補助金	若手研究	実験電子密度による層状遷移金属ダイカルコゲナイドの層間相互作用の研究	4,030	2018-2020年度
都倉康弘	科学研究費補助金	基盤研究 C	散逸を伴う量子状態制御・測定の理論	1,000	
都倉康弘	研究助成	戦略的創造研究推進事業 (CREST)	光子—電子スピン量子変換理論	11,000	
初貝安弘	科研費	基盤研究 S	トポロジカル相でのバルク・エッジ対応の多様性と普遍性：固体物理を越えて分野横断へ	37,310	
柳原英人	委託研究	JST 産学共創基礎基盤研究プログラム	電子論に基づいたフェライト磁石の高磁気異方性化指針の確立	14,647	
柳原英人	委託研究	研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP)	高速スイッチング電源用パワーインダクタ開発のための講習は磁気測定装置の開発	15,800	

柳原英人	委託研究	NEDO 次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発	レアアースを使わない新磁石の開発 「FeNi 超格子磁石材料の研究開発」	4,000	
羽田真毅	科学研究費補助金	新学術領域研究	テーブルトップ型超高速電子線を用いたソフトクリスタルの光誘起現象の動画撮影	2,000	
羽田真毅	文部科学省	卓越研究員事業	極短パルス電子線を用いた物質の構造ダイナミクス研究の展開	7,687	
羽田真毅	科学研究費補助金	特別推進研究分担	光と物質の一体的量子動力学が生み出す新しい光誘起協同現象物質開拓への挑戦	500	
羽田真毅	科学研究費補助金	基盤研究 A 分担	THz 波共鳴型電子波パルス圧縮を用いたフェムト秒走査電子顕微鏡可視化技術の創出	600	
羽田真毅	科学研究費補助金	基盤研究 B 分担	引張強度 6GPa を超える超高強度・超軽量カーボンナノチューブ紡績糸の創製	50	
上殿明良	科研費	新学術領域研究	陽電子消滅による結晶特異構造のキャリア捕獲・散乱ダイナミクスの評価	9,400	
上殿明良	科研費	基盤研究 B	信号増幅機能を有するダイヤモンド検出器の開発	100	
上殿明良	文科省	省エネルギー社会の実現に資する次世代半導体研究開発(評価基盤領域)	評価基盤領域(NIMS 再委託)	8,600	
上殿明良	NEDO	低炭素社会を実現する次世代パワーエレクトロニクスプロジェクト	GaN パワーデバイス等の実用化加速技術開発/GaN 物性を最大限に発揮させる最適なパワーデバイス構造の確立とその工業的な製造プロセスに繋がる絶縁膜形成技術の研究開発	2,309	
岩室憲幸	研究助成	つくば産学連携強化プロジェクト	超低オン抵抗 SiC トレンチ MOSFET のインピーダンスソースインバータ回路への適用可能性の研究	1,000	
佐々木正洋	科学研究費補助金	基盤研究 C	超原子電子軌道(SAMO)の実時間実像イメージング法の確立	2,200	
佐々木正洋	研究助成	TIA かけはし	非蒸発型ゲッターコーティングによる真空技術の革新	150	
梅田享英 (藤ノ木享英)	科学研究費補助金	基盤研究 B	ワイドギャップ半導体 (SiC および GaN)MOS 界面欠陥の電子スピン共鳴分光同定	3,900	
梅田享英 (藤ノ木享英)	科学研究費補助金	基盤研究 A 分担	炭化ケイ素半導体デバイス中の単一光子源の量子状態計測	1,000	

櫻井岳暁	受託研究費	NEDO「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発／太陽電池セル、モジュールの共通基盤技術開発」	C I S太陽電池高性能化技術の研究開発(結晶欠陥の検出と同定、欠陥密度低減化技術開発支援)	11,888	
櫻井岳暁	科学研究費補助金	基盤研究 B	光・磁気局所解析法による有機半導体粒界物性評価ならびに粒界エンジニアリング	8,300	
Monirul Islam	科学研究費補助金	基盤研究 C	Study of group-IVB metal doped BiVO4 thin-films for development of a highly efficient Z-Scheme photocatalyst	1,300	
奥村宏典	科学研究費補助金	基盤研究 B	超高耐圧素子実現に向けた窒化アルミニウム素子作製の技術基盤の構築	4,000	
奥村宏典	科学研究費補助金	NEDO 未踏チャレンジ 2050	酸化アルミニウムを用いた低価格パワーデバイスの開発	13,865	
奥村宏典	研究助成	TIA かけはし	高放射線耐性半導体光検出器の実現のための調査研究	500	
奥村宏典	研究助成	カシオ科学振興財団	酸化ガリウム共鳴トンネルダイオードの試作	1,000	
奥村宏典	研究助成	つくば産学連携強化プロジェクト	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	1,000	

4.3 共同研究

研究者	相手先	期間	内容	備考
中村潤児	南開大学(中国)	2003～現在	金属表面での触媒反応の理論的研究	
中村潤児	産業技術総合研究所	2011～現在	炭素系触媒の機能解析	
中村潤児	物質・材料研究機構	2015～現在	炭素系触媒の機能解析	
中村潤児	慶應義塾大学	2016～現在	炭素系触媒の機能解析	
中村潤児	東京大学	2012～現在	メタノール合成触媒の表面科学的研究	
中村潤児	大阪大学	2012～現在	メタノール合成触媒の表面科学的研究	
中村潤児	Duisburg-Essen 大学(ドイツ)	2012～現在	金属ナノ粒子の触媒応用	
神原貴樹	東京工業大学	2007～現在	新奇有機金属錯体及び機能性高分子の開発に関する研究	
神原貴樹	富山大学	2007～現在	高選択的分離機能性樹脂・配位子の開発に関する研究	

神原貴樹	物質・材料研究機構	2012～現在	高分子半導体のデバイス機能評価に関する研究	
神原貴樹	産業技術総合研究所	2015～現在	藻類オイルのバイオリファイナリーに関する研究	
桑原純平	物質・材料研究機構	2014～現在	高品質な共役高分子材料の低コスト製造と特性評価	
桑原純平	産業技術総合研究所	2017～現在	含硫黄高分子の構造解析と特性評価	
鍋島達弥	Nanoview 株式会社	2016～現在	機能性色素材料の開発	
鈴木秋弘	長岡工業高等専門学校	2000～現在	化学修飾を通じたヘムの電子構造調節とヘム関連分子の研究への応用	
廣田俊 松尾貴史	奈良先端科学技術大学院大学	2010～現在	ヘムタンパク質の機能解析	
徐岩	宮崎大学	2016～現在	四重鎖 RNA の研究	
池上崇久	島根大学	2019～現在	四重鎖 DNA とフタロシアニンの複合体の研究	
丸山厚	東京工業大学	2019～現在	カチオン性ポリマーが四重鎖 DNA とヘムの複合体の触媒活性に与える影響の研究	
山崎智彦	物質・材料研究機構	2019～現在	四重鎖 DNA の研究	
山本洋平	物質・材料研究機構	2012～現在	ペプチド固相合成と自己組織化	
山本洋平	物質・材料研究機構	2014～現在	高分子マイクロ球体の顕微蛍光計測	
山本洋平	物質・材料研究機構	2014～現在	高分子マイクロディスクアレイ	
山本洋平	九州大学	2014～現在	π 共役 dendrimer の自己組織化	
山本洋平	東京工業大学	2017～現在	AIE ポリマーマイクロ共振器の化学センシング	
山本洋平	大阪大学	2012～現在	高分子集合体のマイクロ波電導度測定	
山本洋平	大阪大学	2016～現在	ドナーアクセプター分子の集合化	
山本洋平	産業技術総合研究所	2015～現在	高分子マイクロ球体のフェムト秒分光	
山本洋平	神奈川大学	2015～現在	有機マイクロ結晶レーザー	
山本洋平	立教大学	2016～現在	マイクロ共振器の光スイッチング	
山本洋平	関西学院大学	2016～現在	円偏光発光分子の自己組織化	
山本洋平	防衛大学校	2017～現在	柔軟性結晶分子の光機能	
山本洋平	Duisburg-Essen 大学 (ドイツ)	2012～現在	高分子球体の顕微蛍光計測	
山本洋平	Duisburg-Essen 大学 (ドイツ)	2014～現在	金属ナノ粒子とペプチドの複合化	
山本洋平	Heidelberg 大学	2017～現在	ポーラス分子集合体による化学センサー	

山本洋平	Leibniz 光技術研究所	2016～現在	マイクロ共振器のプラズモン効果	
山本洋平	Eindhoven 工科大学	2017～現在	円偏光発光ポリマーの自己組織化	
山本洋平	Malaga 大学	2017～現在	共役ポリマー集合体のラマン分光	
山本洋平	Strasbourg 大学	2017～現在	マイクロ結晶共振器の時間分解発光特性	
山本洋平	台湾国立清華大学	2015～現在	共役ブロックコポリマーの自己組織化	
山岸洋	東京大学	2018～現在	自己修復性多孔質結晶の開発	
山岸洋	大阪大学	2018～現在	お椀状分子の開発	
近藤剛弘	University College London(英国)	2018～現在	ホウ化水素シートの構造と電子状態に関する基礎科学的研究	
近藤剛弘	McGill University (カナダ)	2018～現在	ホウ化水素シートの電池応用に関する研究	
近藤剛弘	東京工業大学	2015～現在	共有結合性の新規二次元物質の開発とその基盤研究	
近藤剛弘	東京工業大学	2015～現在	ホウ化水素シートの光応答特性に関する研究	
近藤剛弘	東京工業大学	2018～現在	硫化ホウ素シートの構造と電子状態に関する研究	
近藤剛弘	東京大学	2017～現在	ホウ化水素シートの電子状態に関する研究	
近藤剛弘	物質・材料研究機構	2017～現在	ホウ化水素シートの構造と電子状態に関する研究	
近藤剛弘	東京農工大学	2015～現在	炭素ドープホウ化水素シートの構造と電子状態に関する研究	
近藤剛弘	物質・材料研究機構	2016～現在	硫化ホウ素シート合成に関する研究	
近藤剛弘	物質・材料研究機構	2018～現在	硫化ホウ素シートの熱電特性に関する研究	
近藤剛弘	高知工科大学	2013～現在	硫化ホウ素シート、ホウ化水素シートの電子顕微鏡観察とその解析	
近藤剛弘	東北大学	2019～現在	ホウ化水素シートと水素化マグネシウムを用いた高密度水素貯蔵材料の創製	
近藤剛弘	分子科学研究所	2019～現在	ホウ化水素シートを用いたプロトンヒドライド電池の開発	
近藤剛弘	量子科学技術研究開発機構	2019～現在	ホウ化水素シートの X 線二体分布関数解析	
近藤剛弘	大阪大学	2019～現在	ホウ化水素シートと有機分子を用いた新規 3 次元構造物質の創製	
近藤剛弘	大阪大学	2019～現在	ホウ化水素シートと分子の相互作用に関する研究	
近藤剛弘	徳島大学	2019～現在	ホウ化水素シートの NMR 解析	
辻村清也	東京理科大学	2011～現在	ウェアラブルデバイスの研究開発	

辻村清也	理化学研究所	2015～現在	酸化還元酵素の開発	
辻村清也	群馬大学	2011～現在	多孔質炭素に関する研究	
辻村清也	東京農工大学	2014～現在	酵素電極に関する研究	
辻村清也	CNRS ポールパスカル研究所(フランス)	2016～現在	酵素電極に関する研究	
辻村清也	クイーンズランド大学(オーストラリア)	2014～現在	微生物燃料電池に関する研究	
辻村清也	グルノーブル・アルプ大学(フランス)	2015～現在	分子技術を活用した酵素燃料電池に関する研究	
辻村清也	CNRS ポールパスカル研究所(フランス)	2011～現在	レドックスポリマーに関する研究	
辻村清也	産業技術総合研究所	2016～現在	補酵素の電気化学に関する研究	
辻村清也	産業技術総合研究所	2016～現在	レドックスフロー電池に関する研究	
辻村清也	東京工業大学	2018～現在	酸素還元触媒に関する研究	
辻村清也	東京大学	2018～現在	バイオセンサに関する研究	
辻村清也	物質・材料研究機構	2018～現在	微生物電気化学に関する研究	
守友浩	物質・材料研究機構	2018～	三次電池の材料開発	
守友浩	産業技術総合研究所	2018～	三次電池の材料開発	
守友浩	Jeonbuk National University	2019～	マンガン酸化物の軌道波	
小林航	物質・材料研究機構	2015～現在	TEM を用いた正極材の局所構造観察	
小林航	CRISMAT 研究所(フランス)	2015～現在	新規な酸化物正極材料の研究	
丹羽秀治	高輝度光科学研究センター	2015～	RIXS	
丹羽秀治	台湾国立放射光科学研究センター	2015～	RIXS	
丹羽秀治	産業技術総合研究所	2016～	二次電池の放射光解析に関する研究	
丹羽秀治	東京大学	2016～	同上	
丹羽秀治	高エネルギー加速器研究機構	2016～	同上	
丹羽秀治	物質・材料研究機構	2016～	同上	
丹羽秀治	量子科学技術研究開発機構	2015～	高分解能 XAFS による二次電池材料の研究	
丹羽秀治	物質・材料研究機構	2018～	ペロブスカイト太陽電池	
西堀英治	西オーストラリア大学(オーストラリア)	2014～現在	実験電子密度の解析法開発の研究	

西堀英治	オーフス大学 (デンマーク)	2000～現在	エネルギー材料の放射光を利用した構造科学研究	
西堀英治	桂林電子科技大学 (中国)	2013～現在	VO ₂ ナノ粒子および熱電変換材料の構造評価	
西堀英治	東京大学	2005～現在	ドナー・アクセプター共役接合錯体の構造決定の研究	
西堀英治	東京大学	2014～現在	金属錯体の機能と構造相関	
西堀英治	日本大学	2008～現在	単成分からなる分子性金属の物理と構造相関	
西堀英治	理化学研究所	2014～現在	スキルミオン結晶の圧力効果	
西堀英治	広島大学、九州大学	2015～現在	天然鉍物熱電変換材料の構造研究	
西堀英治	東北大学	2016～現在	超臨界ナノ材料合成のその場観察	
西堀英治	東北大学	2017～現在	新規超伝導体の構造決定	
西堀英治	東北大学	2018～現在	導電性金属錯体の構造決定	
西堀英治	大阪大学	2018～現在	ベイポクロミズムの放射光その場観察	
西堀英治	名古屋工業大学	2018～現在	ベイポクロミズムの放射光その場観察	
西堀英治	関西学院大学	2018～現在	多孔性金属錯体の構造決定	
都倉康弘	産業技術総合研究所	2014～現在	ダイヤモンドデバイス実現のための基盤構築に関する研究	
初貝安弘	茨城大学	2011～現在	バルク・エッジ対応の理論	
初貝安弘	東邦大学	2007～現在	トポロジカル系の数値的研究	
初貝安弘	広島大学	2013～現在	トポロジカル絶縁体の研究	
初貝安弘	京都大学	2014～現在	冷却原子系のトポロジカル現象の研究	
初貝安弘	東京大学	2017～現在	フォトニック結晶とフォノンニック結晶のトポロジカル現象の研究	
初貝安弘	筑波大学	2019～現在	Carbon Organic Framework (COF)に関する兵站バンド系の研究	
初貝安弘	物質・材料研究機構	2008～現在	電子状態計算におけるトポロジカルな量の理論	
介川裕章	物質・材料研究機構	2016～現在	スピントロニクス材料開発	
羽田真毅	東京工業大学	2018～現在	スピン偏極型時間分解電子線回折装置の開発	
羽田真毅	京都大学	2015～現在	時間分解電子線回折装置の開発	
羽田真毅	九州大学	2016～現在	時間分解電子線回折法と時間分解赤外法の融合	
羽田真毅	岡山大学	2014～現在	酸化グラフェンの構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	京都大学	2016～現在	FLAP の構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	東京大学	2017～現在	アゾベンゼン液晶の構造ダイナミクス計測	

羽田真毅	岡山大学	2019～現在	カーボンナノチューブの局所熱伝導の観測	
羽田真毅	北海道大学	2019～現在	カーボンナノチューブの局所熱伝導の観測	
羽田真毅	The Max Planck Institute for the Structure and Dynamics of Matter (ドイツ)	2018～現在	時間分解電子線回折法を用いたスピנקロスオーバー物質の構造ダイナミクス計測	
上殿明良	産業技術総合研究所	2019.3～現在	ダイヤモンドを用いた次世代半導体デバイスに関する共同研究	
上殿明良	マドラス大学	2019.8～現在	陽電子を用いた固体の欠陥の評価(MOU)	
上殿明良	ソニー株式会社	2019.5 ～ 2020.3	陽電子消滅法による半導体結晶欠陥に関する研究	
上殿明良	ニューフレア	2018.4 ～ 2020.3	次世代先端薄膜技術に関する研究	
上殿明良 磯谷順一 梅田享英	ウルム大学 (ドイツ)	2018～現在	量子技術のためのスピン欠陥生成最適化	
磯谷順一	ヨハネス・グーテンベルグ大学 (ドイツ)	2018～現在	NV センター・アンサンブルを用いる磁気センサーの新方式の開発	
磯谷順一	ハーバード大学 (米国)	2017～現在	高濃度 NV センターを用いる量子多体系の研究	
梅田享英 磯谷順一	量子科学技術研究開発機構	2019～現在	ワイドギャップ半導体中に生成した単一光子源・量子ビットの評価(II)	
岩室憲幸	産業技術総合研究所、(株)ノイズ研究所	2019.4 ～ 2020.3	ノイズ発生機器搭載用パワーデバイスの研究	
岩室憲幸	TPEC(つくばパワーエレクトロニクスコンステレーション)	2018.4 ～ 2021.3	SBD 内蔵 MOFET 評価、Z ソースインバータ開発、ゲート酸化膜開発	
梅田享英	量子科学技術研究開発機構	2019.1.1 ～ 2020.3.31	ワイドギャップ半導体中に形成した単一光子源・量子ビットの評価(II)	
梅田享英	三菱電機株式会社	2019.9.25～現在	半導体基板の ESR 分析	
櫻井岳暁	プリンストン大学 (アメリカ)	2015～現在	有機薄膜太陽電池界面の研究	
櫻井岳暁	産業技術総合研究所	2004～現在	カルコゲン系太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	ソーラーフロンティア株式会社	2012～現在	カルコゲン系太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	甲南大学	2017～現在	光触媒に関する研究	
櫻井岳暁	ハレ大学 (ドイツ)	2018～現在	カルコゲン系太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	四川大学	2019～現在	CdTe 太陽電池の欠陥の研究	
奥村宏典	Virginia tech 大学 (米国)	2019～2020	高周波酸化ガリウム素子の作製	

奥村宏典	産業技術総合研究所	2018～現在	高放射線耐性半導体光検出器	
奥村宏典	物質・材料研究機構	2018～現在	高放射線耐性半導体光検出器	
奥村宏典	高エネルギー加速器研究機構	2018～現在	高放射線耐性半導体光検出器	
奥村宏典	産業技術総合研究所	2019～2020	新規窒化ガリウム集積素子の開発	
奥村宏典	京都大学	2019～現在	酸化ガリウムの結晶成長	
奥村宏典	A 社	2017～2020	窒化アルミニウムの高温熱処理	
奥村宏典	B 社	2018～現在	窒化アルミニウムへのイオン注入	
奥村宏典	C 社	2018～2020	酸化ガリウム大電流トランジスタの作製	
センター内連携				
鍋島達弥 中村貴志	山本洋平	2015～現在	発光性ジピリン錯体含有高分子の研究	
山本洋平	神原貴樹 桑原純平	2012～現在	共役ポリマー光共振器の開発	
山本洋平	中村潤児 近藤剛弘	2014～現在	酸化グラフェン-ペプチド-金属ナノ粒子複合体による光触媒効果	
山本洋平	小島隆彦	2018～現在	ペプチド-金属ナノ粒子複合体の電気化学触媒特性	
近藤剛弘	中村潤児	現在	ホウ化水素シートの触媒特性、藻類産性油の熱分解と触媒転換、白金代替窒素ドーブ炭素触媒、メタノール合成など	
近藤剛弘	西堀英治	現在	硫化ホウ素シート、ホウ化水素シートの構造に関する基礎科学的研究	
近藤剛弘	岡田晋	現在	ホウ化水素シートの構造と電子状態に関する基礎科学的研究	
近藤剛弘	所裕子	現在	酸化チタンナノ粒子の相転移と電子状態に関する研究	
近藤剛弘	藤谷忠博	現在	藻類産性油の熱分解と触媒転換メタノール合成など	
近藤剛弘	武安光太郎	現在	白金代替窒素ドーブ炭素触媒、メタノール合成など	
近藤剛弘	藤岡淳	現在	菱面体硫化ホウ素の電気特性	
辻村清也	加納英明	2019～現在	活性酸素種のラマン分光に関する研究	
西堀英治	鍋島達弥	2016～現在	大型分子性物質の構造解析に関する研究	
西堀英治	近藤剛弘 中村潤児	2015～現在	ボロン新材料の構造評価に関する研究	
西堀英治	守友浩	2014～現在	電池材料の電子密度解析に関する研究	

磯部高範	電子・物理工学	2017～現在	高周波磁場発生装置の開発	
羽田真毅	重田育照	2017～現在	FLAP の構造ダイナミクス計測(実験と計算の融合研究)	
上殿明良 梅田享英 奥村宏典	産業技術総合研究所、名古屋大学、名古屋工業大学 (NEDO 受託研究)	2018.6.16～ 2020.2.28	低炭素社会を実現する次世代パワーエレクトロニクスプロジェクト/GaN パワーデバイス等の実用化加速技術開発/GaN 物性を最大限に発揮させる最適なパワーデバイス構造の確立とその工業的な製造プロセスに繋がる絶縁膜形成技術の研究開発	
櫻井岳暁	牧野俊晴 (産業技術総合研究所)	2017～現在	ダイヤモンドの欠陥の研究	
奥村宏典	Traore Aboulayer	2019～現在	酸化ガリウム高電子移動度トランジスタの作製	

4.4 研究生等の受け入れ

受入教員	氏名・職名・学年	国籍	受け入れ期間	備考
神原貴樹	苑 津銘 (外国人研究生)	中国	2019.10～2020.3	
神原貴樹	黄 锦娴 (外国人研究生)	中国	2019.10～2020.3	
山本洋平	朱婧 (外国人研究生)	中国	2018.10～2020.3	
山本洋平	胡筋 (外国人研究生)	中国	2018.10～2020.3	
山本洋平	李怡萱 (外国人研究生)	中国	2018.10～2020.3	
山本洋平	Zhan-Hong Lin ・ visiting student (Leibniz Institute of Photonic Technology) ・ PhD student	ドイツ	2019.11～2019.12	
山本洋平	Nur Amiera Abdul Rashid (マレーシア石油大学), インターン	マレーシア	2019.8～2019.12	
山本洋平	Shannjuthaa Shanmugam (マレーシア石油大学), インターン	マレーシア	2019.8～2019.12	
山本洋平	Konstantin Heck (ベルリン自由大学), インターン	ドイツ	2019.10～2020.3	

山本洋平	岡田大地 (九州大学、JSPS 研究員)	日本	2019.11~2019.12	
近藤剛弘	Thi Luong Ta・大阪大学大学院生・D1 (特別研究学生として受け入れ)	タイ	2020.2~2020.3	
辻村清也	Silvia Sato Soto	ペルー	2018.4~2020.3	
辻村清也	Jannatul Morshed	バングラデシュ	2018.10~2020.3	
辻村清也	Ayah Ahmad Hafez	エジプト	2019.12~2020.11	
守友浩	Arnold Hendharto. W・研究生	インドネシア	2018.10~2020.3	
守友浩	薛清龍 (外国人研究生)	中国	2018.4~2020.3	
守友浩	李思奇 (外国人研究生)	中国	2019.4~2020.3	
西堀英治	Yanyan Zheng (外国人研究生)	中国	2019.12~2020.3	
柳原英人	Baptiste Vallet-Simond	仏国	2019.5~2020.2	
櫻井岳暁	貝少奇 (外国人研究生)	中国	2019.10~2020.3	
櫻井岳暁	Shukur Gorodov (外国人研究生)	ウズベキスタン	2019.10~2020.3	
櫻井岳暁	Jakob Schick (外国人研究生)	ドイツ (ハレ大学)	2019.4~2019.9	
櫻井岳暁	Li Chuang (外国人研究生)	中国 (四川大学)	2019.10~2020.3	

4.5 受賞

受賞者	賞	受賞理由	受賞年月日	備考
今林拓海	数理物質科学研究科長表彰		2020.3.25	
神原貴樹	第 24 回 CERI 最優秀発表論文賞	藻類産生油を原料とする新しいバイオプラスチックの開発	2019.12.9	
田中智恵	筑波大学数理物質科学研究科長表彰	脱水素型クロスカップリング重合の基質適用範囲拡張に関する研究	2020.3.25	
山本祥恵	筑波大学理工学群長表彰	aza-Diels-Alder 反応を利用した含窒素多環芳香族化合物の合成	2020.3.25	
村上寛樹	筑波大学応用理工学類長表彰	アジン結合を主鎖に有する π 共役高分子の合成	2020.3.25	

両角拓磨	第 30 回基礎有機化学討論会 ポスター賞	四級炭素ピボットを持つ三脚型ビピリジン配位子の金属錯形成と自己集積	2019.9.27	
米村颯太	第 16 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム Organic and Biomolecular Chemistry Poster Prize 優秀ポスター賞	ビピリジル基を導入した β シクロデキストリン誘導体の金属錯形成による単一異性体の合成と多量体錯体の形成	2019.5.19	
米村颯太	第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2019 優秀ポスター発表賞	多数のビピリジルを持つシクロデキストリン誘導体の金属錯形成によるキラル構造の構築と機能化	2019.11.20	
山本洋平	レーザー学会 奨励賞	有機・高分子マイクロレーザーとマイクロアレイ化	2019.5.31	
山本洋平	筑波大学 2019 BEST FACULTY MEMBER		2020.2.10	
山岸洋	第 68 回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞 (一般部門)	自己修復する耐熱性多孔質結晶	2019.6.21	
大木理	第 9 回 CSJ 化学フェスタ 博士オーラル賞	キラル π 共役ポリマーマイクロ球体共振器からの巨大円偏光発光	2019.10.15	
大木理	第 540 回レーザー学会 有機コヒーレントフォトンクス研究会 優秀学生発表賞(オーラル部門)	キラル π 共役ポリマーからなる自己組織化マイクロ球体 1 粒子からの巨大円偏光発光	2019.12.7	
大木理	レーザー学会学術講演会 第 40 回年次大会 優秀ポスター賞受賞	キラル π 共役ポリマーからなるマイクロ球体共振器からの巨大円偏光発光	2020.1.21	
中山亜実	第 34 回高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会 優秀ポスター賞	光照射による安定ピリジンラジカルの生成	2019.10.31	
岩井航平	第 68 回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞 (学生部門)	光捕集 dendrimer の自己組織化と光共振器特性	2019.6.21	
岩井航平	第 9 回 CSJ 化学フェスタ 優秀ポスター発表賞	多世代 dendrimer の単結晶光共振器からのレーザー発振	2019.10.15	
岩井航平	第 540 回レーザー学会 有機コヒーレントフォトンクス研究会 優秀学生発表賞(ポスター部門)	多世代蛍光性 dendrimer 単結晶光共振器からのレーザー発振	2019.12.7	
引田悠介	第 13 回 表面・界面スペクトロスコピー 2019 Student prize	ポスター発表を行い、審査の結果、優れたポスター発表と認められた	2019.12.7	

近藤剛弘	Best Poster Award 2020, 1st International Symposium Hydrogenomics / 14th International Symposium Hydrogen & Energy	ポスター発表を行い、審査の結果、優れたポスター発表と認められた	2020.1.9	
石引涼太	修士論文発表優秀賞	修士論文公開審査会において優れた発表を行ったと認められた	2020.3.25	
原川翔太	ポスター賞 (The International Joint Meeting of the Polarographic Society of Japan and National Taiwan University)		2019.11.8	
原川翔太	第9回CSJ化学フェスタ2019, 優秀ポスター発表賞		2019.11.20	
西堀英治	Best faculty member	教育・運営・社会貢献	2020.2.10	
Pal Rumpa	AsCA2018 Rising Star Award	AIのX線波動関数解析	2019.12.20	
高橋聖弥	日本結晶学会ポスター賞		2019.11.19	
根本宏樹	第16回先進パワー半導体分科会研究奨励賞	研究成果の内容ならびに発表の明解さ	2019.12.4	
猪狩朋也	応用物理学会講演奨励賞	第80回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学)での講演に対して	2020.3	
羽田真毅	PCOS論文賞	相変材料シンポジウム(PCOS2019)で優秀な講演を行ったため	2019.11.30	
奥村宏典	SSDM young researcher award		2019.9	

4.6 学会活動・各種委員など

氏名	役職など	組織	任期	備考
中村潤児	Surface Science 誌 Editorial Board	Elsevier	2012.1~2019.8	
中村潤児	Surface Science Reports 誌 Editorial Board	Elsevier	2012.1~2019.8	
中村潤児	触媒学会東日本支部幹事	一般社団法人 触媒学会	2012~2019.5	
中村潤児	つくば3Eフォーラムタスクフォース	つくば3Eフォーラム	2017.8~現在	
中村潤児	運営委員会委員	北海道大学触媒科学研究所	2019.4~2021.3	
武安光太郎	東日本支部幹事	触媒学会	2019.4~現在	
武安光太郎	運営委員	日本物理学会	2019.4~現在	
武安光太郎	教育委員	日本表面真空学会	2019.4~現在	

神原貴樹	関東支部茨城地区幹事	高分子学会	2007～現在	
神原貴樹	客員研究員・兼任	産業技術総合研究所	2009～現在	
鍋島達弥	TREMS センター長	TREMS センター	2015.4～2019.3	
鍋島達弥	会長	ホスト-ゲスト・超分子化学研究会	2008.5～現在	
鍋島達弥	常任理事	基礎有機化学会	2001.9～現在	
鍋島達弥	副会長	基礎有機化学会	2018.9.7～現在	
鍋島達弥	関東支部幹事	有機合成化学協会	2016.2～現在	
鍋島達弥	組織委員	第16回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム SHGSC2018	2018.6	
鍋島達弥	組織委員	第14回国際有機化学京都会議 (IKCOC-14)	2017.4～2018.11	
鍋島達弥	組織委員	ISNA 会議	2016.10～2019.8	
山本泰彦	理事	日本核磁気共鳴学会	2018.4～現在	
山本泰彦	幹事	日本化学会 生体機能関連化学・バイオテクノロジーディビジョン	2019.4～現在	
山本泰彦	評議員	日本核酸化学会	2017.11～現在	
山本洋平	客員研究員	物質・材料研究機構	2011～現在	
山本洋平	客員研究員	産業技術総合研究所	2013～現在	
山本洋平	奨学生選考委員	藤井国際奨学財団	2016～現在	
山本洋平	関東支部常任幹事	高分子学会	2018～現在	
山本洋平	関東支部代議員	日本化学会	2019～現在	
山本洋平	12.3 プログラム編集委員	応用物理学会	2019～現在	
近藤剛弘	研究振興局 学術調査官	文部科学省	2017.8～2019.7	
近藤剛弘	科学技術動向研究センター 専門調査員	文部科学省 科学技術・学術政策研究所	2014.4～現在	
近藤剛弘	理事	日本表面真空学会	2019.5～現在	
近藤剛弘	出版委員 (委員長)	日本表面真空学会	2018.5～現在	
近藤剛弘	広報・会員増強委員	日本表面真空学会	2018.5～現在	
近藤剛弘	教育委員	日本表面真空学会	2018.5～現在	
近藤剛弘	関東支部委員	日本表面真空学会	2019.4～現在	
近藤剛弘	2019年日本表面真空学会学術講演会 実行委員	日本表面真空学会	2019.4～2020.3	
近藤剛弘	32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2019) Program Committee Members	日本応用物理学会	2019.4～2020.3	

近藤剛弘	燃料電池関連触媒研究会 世話人	触媒学会	2017.9~2020.3	
辻村清也	電気化学会関東支部幹事	電気化学会	2012.7~現在	
辻村清也	電気化学会電力貯蔵技術研 究会幹事	電気化学会	2016.11~現在	
辻村清也	電気化学会男女共同参画推 進委員会委員	電気化学会	2019.2~現在	
辻村清也	評議員	日本ポーラログラフ学会	2005.1~現在	
辻村清也	客員准教授	東京理科大学	2015.4~2020.03	
辻村清也	客員研究員	産業技術総合研究所	2017.4~現在	
辻村清也	運営委員	TIA-EXA	2017.11~現在	
辻村清也	Guest editor	J Phys Energy	2020.03~現在	
守友浩	客員研究員	KEK/PF	2019.4~2020.3	
守友浩	外来研究員	JAASRI	2019.4~2020.3	
守友浩	客員研究員	茨城中性子BL運営委員会委員	2019.4~2020.3	
小林航	外来研究者	物質・材料研究機構	2015.6~現在	
小林航	評議員	日本熱電学会	2012.7~現在	
小林航	世話人	化合物新磁性材料研究会	2008.12~現在	
西堀英治	councilor	Asian Crystallographic Association	2011.4~現在	
西堀英治	Membership	Commission on Quantum Crystallography, International Union of Crystallography	2017.8~現在	
西堀英治	評議員	日本結晶学会	2019.4~現在	
西堀英治	客員研究員	理化学研究所	2014.5~現在	
西堀英治	外来研究員	(公財)高輝度光科学研究センター	2012.4~現在	
西堀英治	行事幹事	SPring-8 ユーザー協同体	2018.4~2020.3	
西堀英治	実行委員長	SPring-8 秋の学校	2017.4~2020.3	
初貝安弘	東北大学特任教授	国際集積エレクトロニクス研 究開発センター	2014.5.1 ~ 2020.3.31	
初貝安弘	Member of Editorial Board	Progress of Theoretical and Experimental Physics	2013~現在	
柳原英人	国際担当理事	日本磁気学会	2019~2023	
柳原英人	大分類 10 代表	応用物理学会	2018~2020	
羽田真毅	プログラム委員	応用物理学会 領域 7.4	2021.9	
羽田真毅	特定准教授	東京工業大学	2023.3	
上殿明良	客員教授	高エネルギー加速器研究機構	2018.4~現在	
上殿明良	客員研究員	物質・材料研究機構	2018.4~現在	

上殿明良	客員研究員	産業技術総合研究所	2018.4～現在	
上殿明良	客員教授	ハレ大学	2019.4～2020.3	
岩室憲幸	1号委員	電気学会電子デバイス技術委員会	2017.5～現在	
岩室憲幸	委員	パワーデバイス・パワーIC 高性能技術調査専門委員会	2017.4～2020.9	
櫻井岳暁	幹事	応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会	2013.4～現在	
櫻井岳暁	Area Co-chair	45th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) : Area 2	2018.10～2019.7	
奥村宏典	論文総務委員	EMS	2020.4～現在	
奥村宏典	論文委員	SSDM	2020.4～現在	

4.7 新聞報道・特記事項他

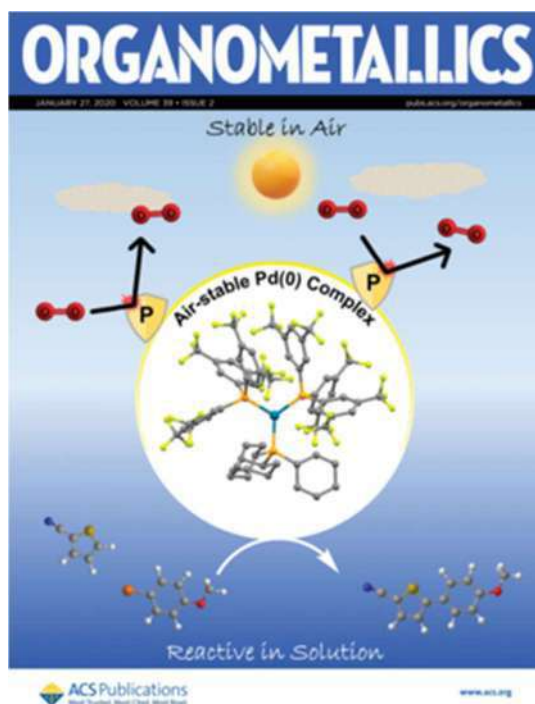
日付	新聞・雑誌名	報道内容	備考
2019.8.9	ACS Applied Polymer Materials	Inside cover へ掲載：高純度な高分子半導体材料を得るための合成および生成手法の確立 (桑原純平、神原貴樹)	①
2020.1.27	Organometallics	Inside cover へ掲載：空気への安定性と高い触媒活性を有する Pd 触媒の開発 (桑原純平、神原貴樹)	②
2019.6.19	Inorganic Chemistry	Supplementary Cover へ掲載：置換活性な配位サイトを秩序的に集積した多核金属錯体の合成 (鍋島達弥、中村貴志)	③
2019.9.21	Dalton Transactions	Back Cover へ掲載：カチオン認識能をもつ発光性ジピリン 13 族元素錯体の合成 (鍋島達弥、松岡亮太、千葉湧介)	④
2019.4.3	Science 誌	Japanese Scientists in Science 2018 (山岸洋)	
2019.10.25	日本経済新聞	東工大・筑波大・高知工科大・東大、軽量で安全な水素キャリア材料を開発 (近藤剛弘)	
2019.11.1	日刊工業新聞	東工大、光照射で水素放出 軽量で安全な材料開発 (近藤剛弘)	⑤
2019.11.12	日経産業新聞	水素、紫外線を使い常温常圧放出 (近藤剛弘)	⑥
2019.10.25	日刊ケミカルニュース	東工大など 軽量・安全な水素担体を開発、光照射で水素放出 (近藤剛弘)	

2019.10.28	化学工業日報	軽量で安全な水素キャリア (近藤剛弘)	⑦
2019.12.10	日本経済新聞	NIMS・筑波大・東大など、導電性を制御可能な新しいナノシート材料の開発に成功 (近藤剛弘)	
2019.12.10	財経新聞	筑波大ら、導電性を制御可能なナノシートを開発 新しい電子デバイス等に期待 (近藤剛弘)	
2019.12.10	化学工業日報	先端部材 筑波大 ホウ化水素シート「ボロファン」多彩な可能性に期待 水素キャリアに加えて触媒や電池も (近藤剛弘)	⑧
2019.12.10	化学工業日報	ホウ化水素ナノシート 分子吸着で導電性が変化 (近藤剛弘)	⑨
2020.2.13	Chem 誌 2月号表紙	「Geometrical Frustration of B-H Bonds in Layered Hydrogen Borides Accessible by Soft Chemistry」の論文について FREE FEATURED ARTICLE に選ばれるとともに、紹介記事が別途設けられた (近藤剛弘)	⑩
2019.10.7	日経産業新聞	光でグラフェンから酸素除去 (羽田真毅)	⑪
2019.09.6	化学工業日報	酸化グラフェン 光で酸素除去 仕組み解明 (羽田真毅)	⑫
2019.09.16	財経新聞	従来予想の 1 万倍速い応答示す液晶分子の観測に成功 分子を光で制御へ 筑波大など https://www.zaikei.co.jp/article/20190916/530933.html (羽田真毅)	Web 版のみ
2019.09.13	日本経済新聞	筑波大と東大、光照射された液晶分子が瞬時に集団的運動をする現象を初観測 https://www.nikkei.com/article/DGXLRSP519017_S9A910C1000000/ (羽田真毅)	Web 版のみ
2020.2.25	日刊産業新聞	パワエレ研が運営するパワエレ研究会（数理物質系主催）開催記事 (岩室憲幸、磯部高範)	⑬

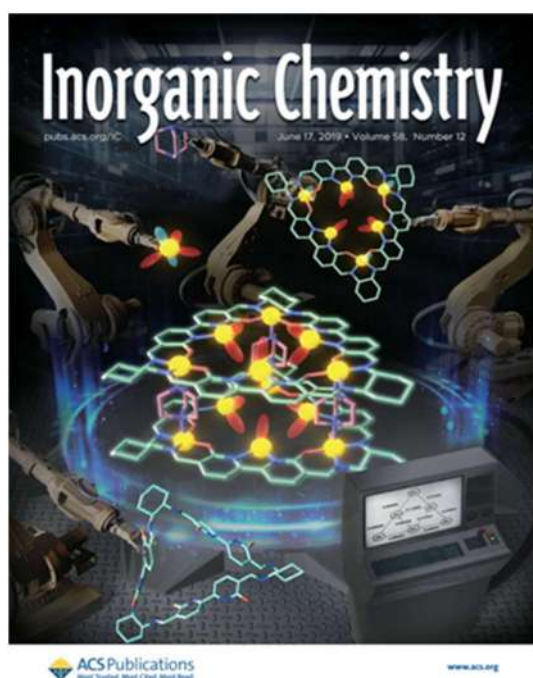
①



②



③



④



Showcasing research from Professor Nishihara's laboratory,
Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of
Tsukuba, Japan.

Efficient luminescent properties and cation-recognition ability
of heavy group 13 element complexes of N_2O_2^- and N_2O_3^- type
ligands

Mononuclear heavy group 13 element complexes of N_2O_2^- -type
ligands exhibited an emission enhancement upon binding of
alkaline earth-metal ions. The indium complexes showed unique
fluorometric responses to Hg^{2+} and Ca^{2+} .

As featured in:



rsc.li/dalton

Registered charity number: 207891

光照射で水素放出

東工大、キャリア材開発

東京工業大学物質理工学院の宮内雅浩教授らは、水素をためておき光を当てるだけで水素を放出できる軽量で安全な材料を開発した。ホウ素と水素の組成比が同量のシート状の物質を作製。室温で

水素が生成することを確認。さらに水素の生成量を測定したところ、同シートの質量の8%に当たる水素を放出することが分かった。水素運搬物質として期待されている有機ハイドライドでも全質

量に対し水素の含有量は6・2%で、水素放出には300度C以上の加熱が必要だった。筑波大学や高知工科

大学、東京大学との共同研究。成果は英ネイチャー・コミュニケーションズ電子版に掲載された。

物質に紫外光を当てただけで水素を放出できた。爆発のリスクがある高圧水素ボンベに代わる安全な水素運搬手段の開発につながる。紫外光をホウ化水素シートに当て、そこから出るガスを分析し、

いば、二つに幾つ、と

とか準備して、なかに「と喜びを語った。」

水素、紫外線使い 常温常圧放出

東京工業大学の宮内雅浩教授らの研究チームは、常温常圧で水素を取り出す方法を開発した。水素とホウ素の化合物に紫外線を当てると水素が発生することを発見した。化合物から手軽に水素を取り出すため、高圧の水素タンクを使わずに水素を保管でき、水素の利用拡大につながる技術だという。

筑波大学や高知工科大学などの共同研究の成果。チームは水素とホウ素がシート状になった化合物に着目。紫外線のエネルギーで水素とホウ素の結合が切れ、水素が発生することを理論的に予測し、実験で確かめた。化合物に含まれる水素の9割以上が放出されたという。

水素は高圧タンクで保管するのが一般的だが、高圧タンクは重い。水素を充填してもタンク全体に占める水素の重さは5%程度で、実質的な量が少ない。水素と有機化合物を結合させる方法もあるが、取り出せる水素の割合が6%と低く、取り出す際に700度以上に加熱する必要がある。開発した方法では水素の割合が8%と他よりも高く、より多く保存できる。

今後、紫外線よりも扱いやすい可視光などで水素を取り出せるか検討する。水素発生後に残るホウ素を化合物に戻す方法も研究する予定だ。

「安全の主

化学
お問

E-mail :

TEL : 0

軽量で安全な水素キャリア

東工大、筑波大など
東京工業大学、筑波大学、高知工科大学、東京大学の共同研究グループは、水素とホウ素だけで構成される二次元物質のホウ化水素シート（ポロファン）が、室温・大気圧下で光照射のみで水素を放出できることを見いだした。高温・高圧を要する従来手法よりも安全かつ軽量な水素キャリア材料となることが期待される。水素放出のメカニズムを計算科学による電子構造から解明した。

軽元素のホウ素と水素

が結合したポロファンは質量水素密度が8・5%と高く、高圧水素ガスボンベに代わる軽量で安全な水素キャリア材料としての応用が期待されている。2017年9月に、共同研究グループが室温・大気圧下という温和な条件での合成に成功した。

東工大の宮内雅浩教授、筑波大の近藤剛弘准教授、高知工科大の藤田武志教授、東大の松田巖准教授らは第一原理計算により、水素の反結合性軌道（分子同士の結合を弱める軌道）への遷移は紫外線のエネルギーに相当することを発見した。この結果に基づき、光エネルギーで同軌道に電子を遷移できれば常温・常圧で水素が放出されることが期待される。

従来の水素吸蔵合金における質量水素密度は、高いもので2%程度。シクロメチルヘキサンなどの有機ハイドライドは6・2%で、水素放出には300度C以上の加熱が必要だった。ポロファンは既存の水素キャリアに比べ、大量の水素を紫外線照射という簡単な操作で放出できる。より安全・軽量・簡便なポロファン水素キャリアとしての応用が期待される。

お詫び
25日付本紙は羽田空港の警備の影響で近畿地方の一部地域で翌日配達になりました。化学工業日報社

化学
お問
E-mail :
TEL : 0

水素分子吸着で導電性変化

ホナ

物質・材料研究機構、筑波大学などの研究グループは、導電性が変化するナノシート材料を開発した。作製したのはホナ素を配位するホナ素ナノシート。特殊なホナ素ナノシートは、分子吸着で導電性が変化する。分子吸着性センサーへの活用が期待される。また、この水素

物質・材料研究機構、筑波大学などの研究グループは、導電性が変化するナノシート材料を開発した。作製したのはホナ素を配位するホナ素ナノシート。特殊なホナ素ナノシートは、分子吸着で導電性が変化する。分子吸着性センサーへの活用が期待される。また、この水素

原子配置には酸素と塩素が存在することから、導電性も見込まれる。ホナ素ナノシートは、理論的に多様な原子配置を持つことが期待される。合成が難しかったが、2017年に筑波大学を中心とする研究グループが世界で初めて生成に成功した。水素

予想される導電性が、なぜ発現しないかを検証することにした。この結果、ホナ素ナノシートに合成中の有機分子が吸着して、導電性が損なわれることを突き止めた。

この知見を基に新たな前処理を加えて高純度のホナ素ナノシートを作製。導電性は安定しており、ホナ素ナノシートとして最高レベルのO・13%程度を示した。ただ、通常の導電材料の評価には問題にならない程度だが、微量の分子が存在していると、30度C付近で絶縁体に変化したり、30度C以上で抵抗が6桁変わる現象がみられた。さらに特殊なホナ素ナノシートによって、導電性が低下することもあることが明らかになった。

国と国の争いが目立つようになっている。多くの化学企業は、歩み寄りの気配を見えない。日韓両国政府の問題に陥れ、こう言った。若い人の中で喧嘩が長引いて振り上げた拳の下の場に困っているとき、長老が出てきて和解を導くのが儒教の国。韓国も儒教の国だが、今はもう長老がいなくなっている。



光でグラフェンから酸素除去

光でグラフェンから酸素除去

筑波大学の羽田真哉准教授は岡山大学の仁科勇太准教授らと共同で、光をあてるとグラフェンから特定の結合の酸素がとれることを明らかにした。グラフェンは導電性や強度などの特性を引き出すために酸素を取り除く必要がある。電池やセンサーに應用できるグラフェンの開発につながる。グラフェンは炭素原子が1層だけ薄くつながって網目構造をなす物質。薄くて伸縮性や強度に優れ、熱や電気を通しやすい。次世代材料と時期を待たず、2010年にはノーベル賞受賞対象になった。グラフェンは1兆分の1秒で、光をあてると、酸素がとれる過程を観察した。光をあてると、光のエネルギーで炭素同士をつなぐ酸素の結合が不安定になってこけた。炭素と酸素をつなぐ酸素もあるが、これは光でとれないとわかった。現在、グラフェンは生産方法が構築されている。熱や光を使って大量に手にはいる酸化グラフェンから酸素をとる。酸素のつき方が正しくないと、酸素がとれたかわからない。そのため構造がわからず、応用が難しかった。今回の研究チームの発見で、望みの性能を持ったグラフェンがとれると期待できる。

筑波大など
筑波大学、岡山大学、九州大学などの研究グループは、酸化グラフェンに光を照射することで酸素が除去されるメカニズムを解明した。酸化グラフェンは加熱や光照射により酸素が脱離し、グラ

フェンになるが、光照射による酸素脱離のメカニズムは明らかになっていなかった。光エネルギーで酸化グラフェンが励起状態になったとき、エポキシ基の炭素-酸素結合が不安定になり、酸素原子が脱離する。作製過程の酸化グラフェンをベ

ースとしたグラフェンや高機能炭素系二次元シートの大規模合成の指針になるとしている。

研究グループは光照射後の酸化グラフェンの電子状態や分子振動状態、分子構造を1兆分の1秒の時間分解能を持つ最先端の分析装置と分析法を

用いて観測した。その結果、光照射によってエポキシ基に属する酸素原子が40ピコ秒の時間スケールで進次的に脱離していることが明らかになった。

時間依存密度汎関数法(TDDFT)を用いた理論計算により、光照射により励起状態になると、エポキシ基の酸素原子が脱離すると判明した。

反応メカニズムに關する研究が進むことでグラフェンの大規模合成だけでなく、デバイス応用やバイオ応用などに役立つ新たな機能を持つ炭素系二次元シートの高純度につな

ることが期待される。

酸化グラフェンは安価かつ大量に入手でき、またグラフェンと異なる水溶性であるため機能付加が容易という特性を持つ。一方で、酸化グラフェンはそのままでは電気を流さない絶縁体であるため、電子デバイスなどへの応用のためには酸素原子を除去してグラフェンに変換する必要がある。酸素原子は加熱や光によって除去することが可能だが、その除去過程とメカニズムは明らかにな

酸化グラフェン 光で酸素除去 仕組み解明

S i c 研究会開催
5講演、100人が聴講

筑波大学数理工学系は21日、東京・大塚の筑波大学東京キャンパス文京校舎で第8回筑波大学パワーエレクトロニクス未来技術研究会を開催した。S i c (シリコンカーバイド) パワーデバイス適用上

えていく主な新興産業は、省エネ・環境関連、次世代情報技術関連、バイオテクノロジー関連、ハイエンド技術製造産業関連、新エネルギー関連、新材料関連、新エネルギー関連など多岐の分野にわたると

研究会の運営を担うパワー半導体分野について、産業技術総合研究所や企業と積極的に共同研究を行っている。次世代人材育成にも力をいれていると話した。その後には以下の通りプログラムが進んだ。

▽(S i B) 内蔵SiCトレンチMOSFET (S W I T C H M O S) の負荷増強対策

トヨタ自動車と豊田自動織機は20日、ハイブリッド車(HV)用の新型電機を共同開発すると発表した。電機の種類は開発中のため非公表としているが、豊田自動織機の共和工場(愛知県大府市)と東浦工場(愛知県知多

2月26日、27日、28日、29日

筑波大学数理工学系は21日、東京・大塚の筑波大学東京キャンパス文京校舎で第8回筑波大学パワーエレクトロニクス未来技術研究会を開催した。S i c (シリコンカーバイド) パワーデバイス適用上

えていく主な新興産業は、省エネ・環境関連、次世代情報技術関連、バイオテクノロジー関連、ハイエンド技術製造産業関連、新エネルギー関連、新材料関連、新エネルギー関連など多岐の分野にわたると

研究会の運営を担うパワー半導体分野について、産業技術総合研究所や企業と積極的に共同研究を行っている。次世代人材育成にも力をいれていると話した。その後には以下の通りプログラムが進んだ。

▽(S i B) 内蔵SiCトレンチMOSFET (S W I T C H M O S) の負荷増強対策

トヨタ自動車と豊田自動織機は20日、ハイブリッド車(HV)用の新型電機を共同開発すると発表した。電機の種類は開発中のため非公表としているが、豊田自動織機の共和工場(愛知県大府市)と東浦工場(愛知県知多

このほど、26-28日に千葉市の舞臺メッセで開催する「ものづくりワールド2019」第2回工場設備・備品展」に出展すると発表した。「福・ホリ製粉機」は、フマコ製の「ホリエス」の取り付け位置を自由に調整することで、フオークリフト作業などでも済むようにしたり

2019年報

筑波大学エネルギー物質科学研究センター

Tsukuba Research Center for Energy Materials Science

〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai Tsukuba, Ibaraki 305-8571, JAPAN

URL: <http://www.trems.tsukuba.ac.jp/> TREMS

Phone & Fax : 029-853-8085 (担当事務)



筑波大学
University of Tsukuba

2019 年報
筑波大学 エネルギー物質科学研究センター

Tsukuba Research Center for Energy Materials Science (TREMS)

〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1

University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

Tel: 029-853-8085 (担当事務) Fax: 029-853-8085

<http://www.trems.tsukuba.ac.jp/>