



2020年報

TREMS

Tsukuba Research Center for Energy Materials Science

Annual Report 2020

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。

世界的な規模で急速に増大するエネルギー需要に対して、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、「質の良いエネルギーを取り出すための先進エネルギーの学理」を創造することをセンターの共通の目標としています。これを実践するために「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貫通貫の研究を推進して先進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を構築します。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、大学のプレゼンスの向上に貢献できる革新的な先進エネルギー材料を創製することを目指します。

2020 年度は、コロナ禍で活動が制限される中、2017 年から配分されている機能強化促進費を有効に活用し、更なる研究力強化を進めました。特に *Science* や *Nature Commun.*そして、*Angew. Chem. Int. Ed.*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。国際連携では、オンラインを活用して、ドイツ Duisburg-Essen 大学やデンマークオーフス大学、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、キングモンクット工科大学トンプリー校等) とのグローバルコミュニティの拡大に努め、国際マテリアルズイノベーション学位プログラムと共同で国際シンポジウムをオンライン開催しました(SACSEM6)。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「先進エネルギー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、筑波大学の指定国立大学法人構想における「国際水準の研究の推進」や「研究成果の社会実装」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 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	19

4. 研究活動報告

4.1 (1) マテリアル分子設計部門	22
(2) エネルギー物質部門	70
(3) 電気エネルギー制御部門	90
4.2 競争的資金獲得状況	122
4.3 共同研究	128
4.4 研究生等の受け入れ	135
4.5 受賞	136
4.6 学会活動・各種委員など	137
4.7 新聞報道・特記事項他	141

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。

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。

2017 度の末にはドイツのデュースブルクエッセン大学 Center for Nanointegration Duisburg-Essen (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、2018 年度には、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。その他にもデンマークのオーフス大学融合材料研究センターからの海外教育研究ユニット招致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
2007年	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
2008年	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名を新たに採用
	7月	1日	客員教員2名を新たに採用
	10月	16日	客員教員1名を新たに採用
2019年	1月	1日	エネルギー物質部門に1名を新たに採用 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名を新たに採用
2020年	2月	1日	客員教員1名を新たに採用
	6月	1日	客員教員1名を新たに採用
		30日	基礎融合リサーチグループに2名を新たに採用
	10月	28日	マテリアル分子設計部門に1名を新たに採用
	12月	24日	基礎融合リサーチグループ2名を新たに採用

1.3 歴代センター長

TIMS

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

TREMS

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

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)
笹森貴裕	教授	(数理物質系、化学域)
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)
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)
西堀英治	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)
末松崇	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)
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)
加納英明	准教授	(数理物質系、理工工学域)
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)

客員教員	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 Ashraful	教授	(数理物質系、物理学域)
	菱田真史	助教	(数理物質系、化学域)
	百武篤也	准助教	(数理物質系、化学域)
	森迫祥吾	助教	(数理物質系、化学域)
	則包恭央	研究グループ長	(産業技術総合研究所)
	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)
	安田弘之	客員教授	(産業技術総合研究所)
客員研究員	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)
	DAUDIN Brouno	客員教授	(フランス原子力・代替エネルギー庁 (CEA) ネール (NEEL) 研究所)
	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)
事務職員	佐藤雅代		(主任)
	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)	岩室憲幸	(融合研究企画室長、TREMS)
鍋島達弥	(TREMS)		

TREMS 運営協議会

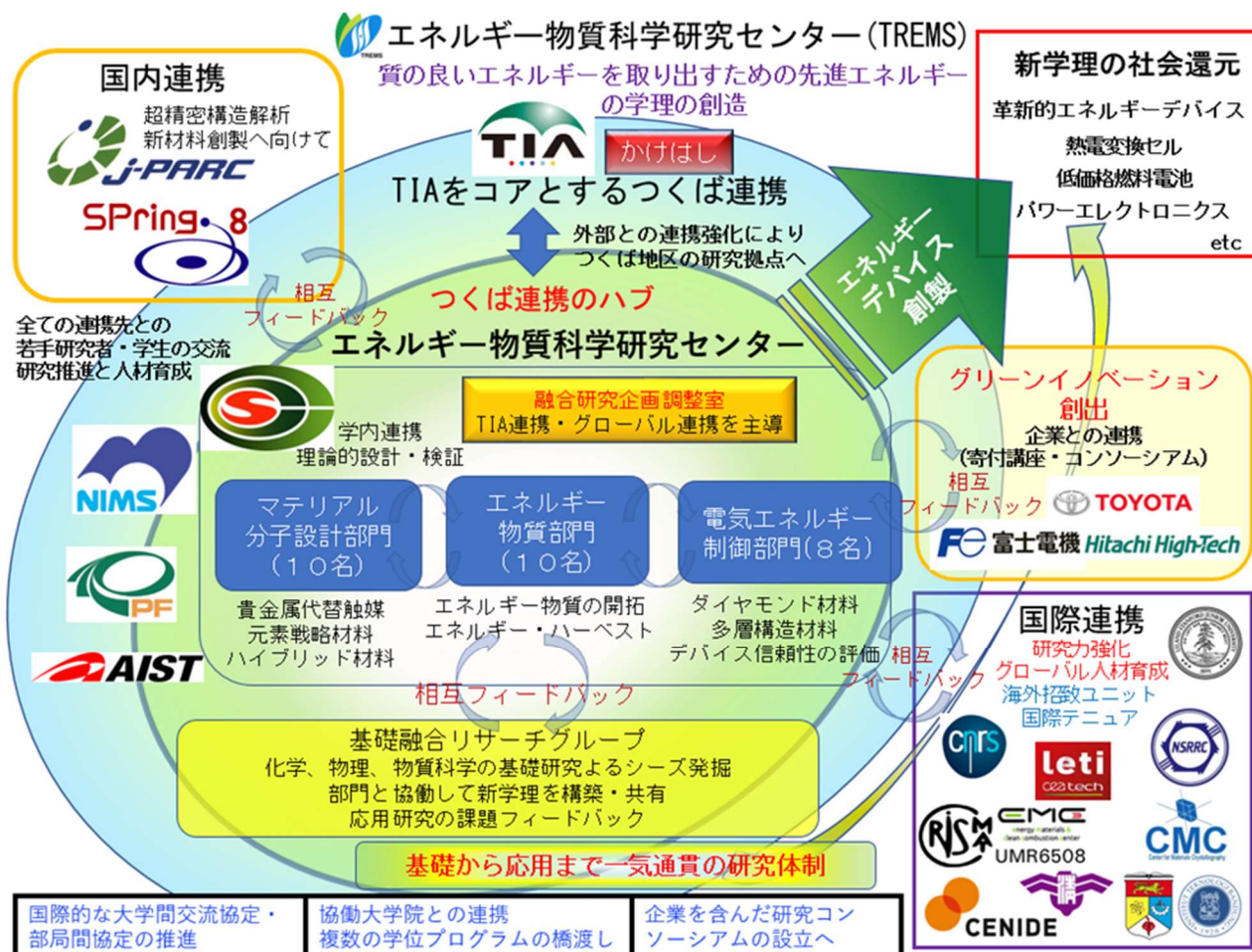
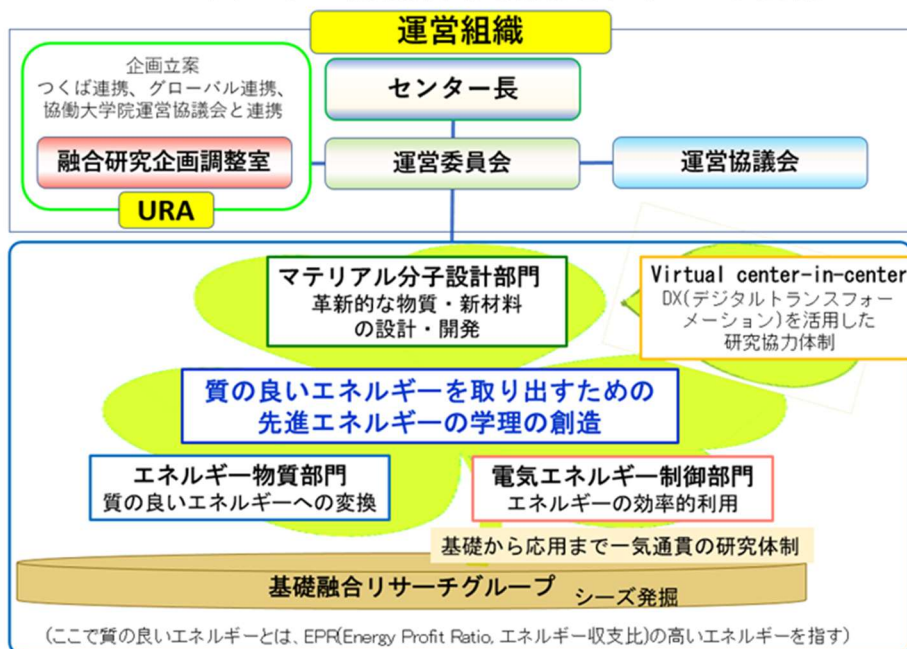
神原貴樹	(センター長、TREMS)	西堀英治	(副センター長、TREMS)
中村潤児	(部門長、TREMS)	守友浩	(部門長、TREMS)
上殿明良	(部門長、TREMS)	齋藤一弥	(数理物質系長)
佐藤一彦	(産業技術総合研究所)	高田和典	(物質・材料研究機構)
岩室憲幸	(融合研究企画室長、TREMS)	鍋島達弥	(TREMS)

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のミッションは、触媒反応、有機反応、重合反応など化学反応を最大限に利用して環境エネルギー材料を創成することである。社会のニーズの高い環境エネルギー材料について、企業が実施できないような基礎研究に注力し、一方でイノベーションに繋げようと試みる。研究アプローチの特色は、材料機能や作用メカニズムを最先端の放射光分光、プローブ顕微鏡および第一原理量子力学計算によって、原子レベル・電子レベルで研究すると同時に、材料設計・物質合成を行うところにある。物理化学、固体物性、電気化学、有機化学、高分子化学、触媒化学、放射光科学、炭素材料科学などの分野融合的な共同研究チームを構成する。さらに、研究成果の産業化を目指して、産総研、藻類バイオマス・エネルギー開発研究センター、企業との密接な関係を保ち、シーズを実用化に導く体制を構築する。具体的には、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を進めている。2016 年度に SCIENCE 誌に発表した窒素ドーパカーボン触媒の活性点に関する論文は引用件数が 2000 回を超えた。2020 年度には、Advanced Materials, Angew. Chem., Commun. Chem., Green Chemistry などのハイインパクトジャーナルに論文が掲載された。特に、若手教員が、筆頭著者（または筆頭相当）論文が Angew. Chem. に 3 件が受理されるなど、目覚ましく活躍している。大型外部資金として、CREST および ACT-X、科研基盤 A 3 件をはじめ多数

獲得している。2020 年度の受賞としては筑波大学 Best Faculty1 件がある。TIA かけはしプロジェクトでは、「エネルギーデバイスおよびミトコンドリアにおける燃料電池システム」プロジェクトを進めている。また、TIA ナノグリーンおよびつくば 3 E 次世代エネルギータスクフォースのメンバーとして、つくば連携活動を行っている。さらに、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ている。

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です。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す。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ります。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、と考えています。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ます。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ます。

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

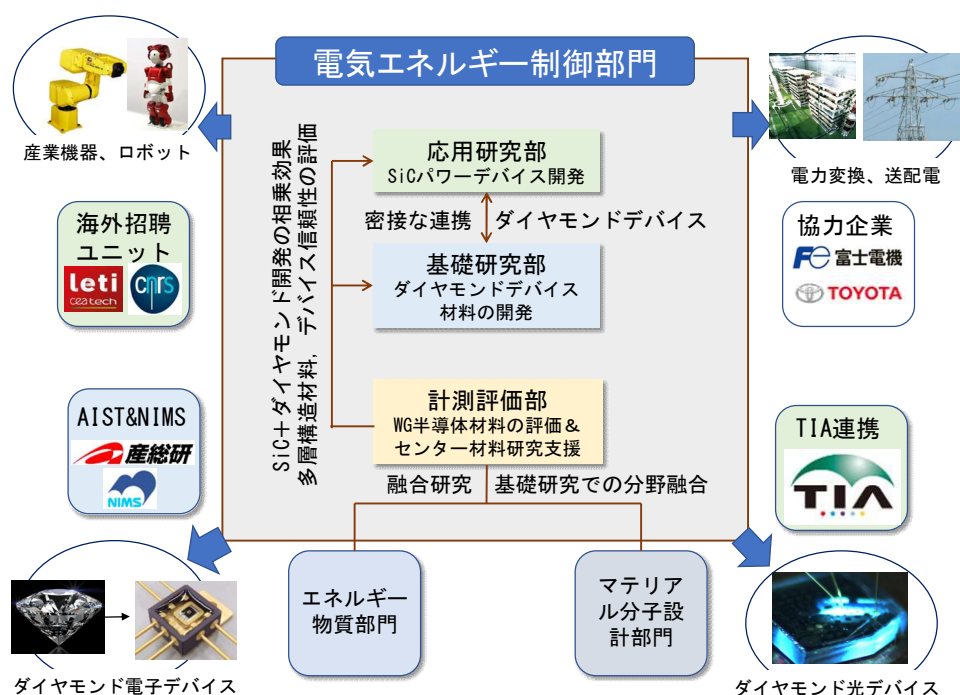
他の部門との協力関係

1. EMS手法の分子物質、半導体物質への転用
2. 強相関物質と分子物質、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
 神山	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(人口光合成)	 Iversen
 重田	 竹口、三石、坂田 梅沢、韓、Islam  山本、周、大谷  大石	 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3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で、グループ内の融合・共同研究を推進するだけでなく、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ます。これにより、研究ピークとダイバーシティによる独創的研究の推進に寄与します。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ます。また上述の3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します。

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 運営協議会等

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。2020年度は、4/17（金）、5/27（水）、6/30（火）、臨時 7/6（月）、7/10（金）、8/28（金）、9/29（金）、10/28（水）、11/18（水）、12/24（木）、1/27（水）、3/5（金）の計12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

- | | |
|------------|--|
| 2020/07/13 | 専攻セミナー（共催）：Marceline Bonvalot 氏（グルノーブル大学，LTM-CNRS，CEA-LETI）“Advances in nanoelectronics fabrication technologies:Area Selective Deposition processes for innovative nano-patterning applications”
形式：オンライン
世話人：上殿明良 |
| 2020/07/31 | 専攻セミナー（共催）講演者：Dr.Aboulaye Traore（National Institute of Advanced Industrial Science and Technology/Advanced Power Electronics Research Center）“Ultra-wide Bandgap Semiconductors Devices and Properties”
会場：筑波大学 3F800
世話人：上殿明良 |
| 2020/08/07 | 第3回物質科学・学術融合セミナー（協賛）講演者：白木賢太郎（筑波大学数理物質系物質工学域）「相分離生物学」
会場：筑波大学総合研究棟 B0110
世話人：後藤博正、近藤剛弘 |
| 2020/09/24 | 第1回有機無機スピネレクトロニクスセミナー（共催）講演者：秋元郁子（和歌山大学システム工学部）「次世代半導体デバイスへ向けた真性半導体材料での光キャリアダイナミクス」、講演者：松岡秀人（大阪市立大学大学院理学研究科）「りん光性有機EL発光体の開発に向けた縮環化合物の励起状態研究」
形式：オンライン
世話人：丸本一弘 |
| 2020/09/30 | 第4回物質科学・学術融合セミナー（協賛）講演者：鈴木義和（筑波大学数理物質系物質工学域）「無機系エネルギー・環境材料の学術融合 - 広範囲の材料応用を並行して一つのグループで研究するメ |

- リットとは - 」
形式：オンライン
世話人：大石基、近藤剛弘
- 2020/10/30 第5回物質科学・学術融合セミナー（協賛）講演者：日野健一（筑波大学数理物質系物質工学域）「非平衡系光物性の最近の研究：コヒーレントフォノン励起とトポロジカル半金属の光制御」
形式：筑波大学 3A209
世話人：大石基、近藤剛弘
- 2020/11/17 第6回物質科学・学術融合セミナー（協賛）講演者：山本洋平（筑波大学数理物質系物質工学域）「有機光共振器化学 ～有機レーザーからトポロジカル光共振器へ～」
会場：筑波大学 3A209
世話人：大石基、近藤剛弘
- 2020/11/20 超分子化学講演会（共催）講演者：斎藤慎一（東京理科大学理学部）「大環状フェナントロリン-銅錯体の触媒活性を利用したインターロック化合物の創製」
会場：筑波大学総合研究棟 B0110
世話人：鍋島達弥
- 2020/11/26 第3回量子ビーム計測クラブ研究会（共催）講演者：大島永康（産総研・分析計測標準研究部門量子ビーム計測クラブ長）、講演者：林崎規託（東京工業大学先端原子力研究所 教授）、講演者：堀順一（京都大学複合原子力科学研究所 准教授）、講演者：オローク・ブライアン（産総研 主任研究員）、講演者：吉田昌弘（金属技研株式会社 研究員）、講演者：坂本文人（秋田工業高等専門学校 講師）、講演者：笹公和（筑波大学 物理学域 准教授）、講演者：帯名崇（高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設 教授）
形式：オンライン
世話人：上殿明良
- 2020/12/18 物質科学セミナー（協賛）講演者：吉岡宏晃（九州大学大学院システム情報研究院）「プリンタブル有機トポロジカル光共振器～ハイブリッドナノフォトニクスによる高度集積～」、講演者：山下兼一（京都工芸繊維大学電気電子系）「有機系光機能材料による微小共振器科学の新展開」、講演者：尾松孝茂（千葉大学工学研究科）「光の角運動量で物質を操る」
会場：筑波大学 3A209
世話人：大石基、近藤剛弘
- 2020/12/18 物性論セミナー（共催）講演者：水田郁（京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻博士後期課程 2年）“Liouvillianity breaking in interacting Floquet-Lindblad systems under high-frequency

drive”

形式：オンライン

世話人：吉田恒也、初貝安弘

- 2020/12/22 第7回 物質科学・学術融合セミナー（協賛）講演者：松石清人（筑波大学数理物質系物質工学域）「有機無機複合系ペロブスカイト半導体の物質科学－非鉛系ペロブスカイト単結晶の基礎物性評価を土台とした太陽電池材料の開発－」

形式：オンライン

世話人：大石基、近藤剛弘

- 2020/12/25 物性論セミナー（共催）講演者：渡辺悠樹（東京大学 工学系研究科）“Multipole moments and fractional corner charges of insulating materials“

形式：オンライン

世話人：溝口知成、初貝安弘

- 2021/03/24 第8回 物質科学・学術融合セミナー（協賛）講演者：鈴木博章（筑波大学数理物質系物質工学域 教授）「1 電極系電気化学を基礎とした高機能マイクロデバイス」

形式：オンライン

世話人：大石基、近藤剛弘

シンポジウム・ワークショップ

- 2020/08/25-27 第8回 TIA ナノグリーン・サマースクール（共催）

則包恭央（AIST）、安田弘之（AIST）、松尾豊（名古屋大学）、竹口雅樹（NIMS）筒井智嗣（JASRI）、大谷実（AIST）、雨宮健太（KEK）

形式：オンライン

世話人：都倉康弘、羽田真毅、丹羽秀治

- 2020/11/10 Workshop on Materials Technology and Innovation for Energy and Environment (Japan time version)（主催）

Prof. Takashi Suemasu” Earth-abundant new materials for PV and spintronics applications”

Taro Komori(Ph.D. Student)” Efficient current-induced domain wall motion in rare-earth free nitrides”

Ikuo Kujiraoka(Master’s Student)” Kinetic analysis of energetics in mitochondrial respiratory chain”

Prof. Yohei Yamamoto” Self-assembled organic light-emitting and laser materials”

Asst. Prof. Takeaki Sakurai” Compound semiconductor based solar energy devices ~photovoltaics and photocatalysis~”

Hendra(Ph.D. Student)” Connection of Polymer Microspheres

- Resonator by Polymer Fiber for Intersphere Optical Communication”
Asst. Prof. Yasuo Norikane (University of Tsukuba) ” Mechanical
Motions by Photo-induced Crystalto-Liquid Phase Transition of
Azobenzene”
形式：オンライン
世話人：中村潤児
- 2020/11/13 第2回筑波大学産学連携シンポジウム（共催）
「人と社会の未来にむけて」
形式：オンライン
- 2020/11/24-25 The 6th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials
(SACSEM 6th) TGSW2020（共催）
Dr. Tobias Teckentrup(Universität Duisburg-Essen)
Prof. Brian Yulianto (Institut Teknologi Bandung)
Asst. Prof. Kuskana Kubaha (King Mongkut's University of Technology
Thonburi)
AP Dr Fadzil Hassan (Universiti Teknologi PETRONAS)
Dominicus Dennis Kwaria (University of Tsukuba)
Dr. Muhammad Amirul Aizat Mohd Abdah (Universiti Kebangsaan
Malaysia)
Prof. J. Nakamura and Prof. T. Kanbara (University of Tsukuba)
Prof. Dato’ Dr. Kamaruzzaman Sopian (Universiti Kebangsaan
Malaysia)
Dr. M Shuaib M Saheed (Universiti Teknologi PETRONAS)
Prof. Heni Rachmawati (Institut Teknologi Bandung)
Sebastian Tigges (Universität Duisburg-Essen)
MR. Huttakorn Wanichart (King Mongkut's University of Technology
Thonburi)
Dr. Khairulazhar Jumbri (Universiti Teknologi PETRONAS)
Assoc. Prof. Dr. Surawut Chuangchote (King Mongkut's University of
Technology Thonburi)
Prof. Dr.-Ing. Niels Benson (Universität Duisburg-Essen)
Airong Qiagedeer (University of Tsukuba)
Muhammad Rezk (Institut Teknologi Bandung)
Fatihah Najirah binti Jumaah (Universiti Kebangsaan Malaysia)
Mohd Faridzuan Majid (Universiti Teknologi PETRONAS)
Swen Zerebecki (Universität Duisburg-Essen)
Feraliana (Institut Teknologi Bandung)
Asst. Prof. Dr. Nutthapon Wongyao (King Mongkut's University of
Technology Thonburi)

Assoc. Prof. Dr. Mohd. Yusri Abd Rahman (Universiti Kebangsaan Malaysia)

Prof. H. Tokoro (University of Tsukuba)

形式：オンライン

世話人：武安光太郎、中村潤児

2021/03/09

TREMS ワークショップ成果報告会（主催）

マテリアル分子設計部門

中村潤児「マテリアル分子設計部門の紹介」（数理物質系物質工学教授／マテリアル分子設計部門長）

山本洋平「有機光共振器化学」（数理物質系物質工学 教授）

中村貴志「金属錯体の集積と分子の非対称化に着目した新しい環状多量体の合成（数理物質系化学 助教）

エネルギー物質部門

守友浩「全体報告」（数理物質系物理学 教授／エネルギー物質部門長）

柳原英人「Co 酸化物薄膜の局所歪と磁気異方性」（数理物質系物理工学 教授）

羽田真毅「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」（数理物質系物理工学 准教授）

電気エネルギー制御部門

上殿明良「全体報告」（数理物質系物理工学 教授／電気エネルギー制御部門長）

岩室憲幸「NE パワエレアワード 2020 最優秀賞 受賞記念講演 SBD 内蔵 SiC レンチ MOSFET SWITCH MOS ）の高信頼性化」（数理物質系物理工学 教授）

Traore Aboulaye 「Electrical activity of deep traps in β -Ga₂O₃」（数理物質系物理工学 助教／基礎融合リサーチグループ）

奥村宏典「ベータ型酸化ガリウムの結晶成長と電気的特性」（数理物質系物理工学 助教）

2021/02/09

東南アジアに関する講演会 国際マテリアルズイノベーション学位プログラム（共催）講演者：園田茂人氏（東京大学大学院情報環・東洋文化研究所・教授）「東南アジア学生の対外認識：アジア学生調査（2008-2018）の知見」

形式：オンライン

世話人：中村潤児

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。2020年度は、新型コロナウイルス感染防止対策で活動が制限される中でも、オンラインをできるだけ活用して、学内外の最新の研究トピックスの紹介・意見交換を積極的に行い、学内外における連携・共同研究を促進する活動に努めた。海外の研究機関とのジョイントシンポジウムもオンライン会議として開催し、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6回、セミナー・講習会は（共催含む）14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・サマースクールもオンライン形式で開催し、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、国際一流誌への多数の論文発表など、2020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。

第8回 TIA ナノグリーン・サマースクール

2020年8月25日（火）～27日（木）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育成教育プログラムとして、第8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に興味を持つ大学院生で受講者は6名であった。本サマースクールのプログラムの根幹は、ナノグリーンに関する基礎から先端研究までを含む講義である。TREMS 客員の7名（産業技術総合研究所、名古屋大学、物質・材料研究機構、高輝度光科学研究センター、高エネルギー加速器研究機構）が講義を担当し、またプレゼンテーション、レポート作成などを通じて、将来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に実践的なトレーニングを行った。今年度は新型コロナ感染を避けるために遠隔講義のスタイルで実施することとなった。

日時：2020年8月25日（火）～27日（木）

主催：筑波大学大学院数理物質科学研究科

：筑波大学エネルギー物質科学研究センター（TREMS）

形式：オンライン

担当教員：都倉康弘、丹羽秀治、羽田真毅（筑波大学エネルギー物質科学研究センター）

アドバイザー：永井直佳（NIMS、JST、さがけ）、

福本恵紀（KEK）



参加者：大学院生 6 名

修了証：6 名に授与

表彰者：プレゼンテーション+レポート奨励賞 3 名

○カリキュラム内容

8/25（火）光刺激応答物質・材料、ナノ空間を反応場とする化学変換

8/26（水）ナノカーボン太陽電池、透過型電子顕微鏡、フォノン計測、学生プレゼンテーション

8/27（木）エネルギー材料・デバイスのシミュレーション、表面化学反応の時間分析追跡

則包恭央（産業技術総合研究所（AIST）、筑波大学客員研究員）

安田弘之（産業技術総合研究所（AIST）、筑波大学客員教授）

松尾豊（名古屋大学、筑波大学客員教授）

竹口雅樹（物質・材料研究機構（NIMS）、筑波大学客員教授）

筒井智嗣（高輝度光科学研究センター（JASRI）、筑波大学客員教授）

大谷実（産業技術総合研究所（AIST）、筑波大学客員准教授）

雨宮健太（高エネルギー加速器研究機構（KEK）、筑波大学客員教授）

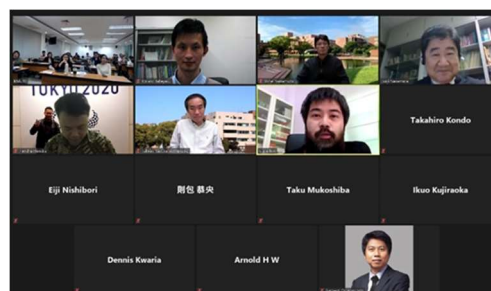
Workshop on Materials Technology and Innovation for Energy and Environment (Japan time version)

11 月 10 日（火）に、キングモンクット王工科大学と筑波大学でエネルギー・環境材料に関する情報交換・国際交流を目的としたジョイントワークショップを行う。

日時：2020 年 11 月 10 日（火）

形式：オンライン

世話人：中村潤児（筑波大学数理物質系 教授）



参加者数：41 名

内訳：

講演者：筑波大学 6 名（うち学生 3 名）、観客 15 名

講演者：KMUTT 7 名（うち学生 3 名）、観客 13 名

○講演者：

末益崇（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）

櫻井岳暁（筑波大学数理物質系 准教授）

則包恭央（産業技術総合研究所（AIST）、筑波大学客員研究員）

第 2 回筑波大学産学連携シンポジウム ―「人と社会の未来にむけて」―

11 月 13 日に筑波大学の産学連携シンポジウムが行われた。筑波大学エネルギー物質科学研究センター(TREMS)からは、第 2 部「研究者の先端研究発表―AI・データサイエンスロボティクス・エネルギー」から 6 名の参加があった。

日時:2020 年 11 月 13 日(金)

形式:オンライン

○TREMS 講演者

小島隆彦(筑波大学数理物質系 教授)

武安光太郎(筑波大学数理物質系 助教)

都甲薫(筑波大学数理物質系 准教授)

辻村清也(筑波大学数理物質系 准教授)

神原貴樹(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)

The 6th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM 6th) TGSW2020

2020 年 11 月 24 日(火)、25 日(水)に、インドネシア、マレーシア、タイなどの東南アジアの大学とのエネルギー材料研究に関する学術交流を深めるためのシンポジウムを開催した。インドネシアの Institut Teknologi Bandung (ITB)、マレーシアの Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) および Universiti Teknologi PETRONAS (UTP)、タイの King Mongkut's University of Technology Thonburi (KMUTT)、ドイツの Universität Duisburg-Essen (CENIDE)と筑波大学が交流を深めるために、i)研究機関紹介プレゼンテーション、ii)教員のプレゼンテーションおよび iii)学生のプレゼンテーションからなる 2 日間のスケジュールでオンラインシンポジウムを実施し 108 名が参加した。研究分野としては、太陽電池、燃料電池触媒、バッテリー、光機能材料などエネルギー・環境材料の研究が多かった。学生の優れたプレゼンテーション 2 件に対して presentation award を授与した。研究機関の紹介が好評であり互いを知る良い機会となった。



日時：2020 年 11 月 24 日（火）、25 日（水）

形式：オンライン

世話人：中村潤児（筑波大学数理物質系 教授）

参加者数：108 名

内訳：日本人 27 名、外国人 81 名

- ・発表 24 名
- ・オンライン参加者 108 名

○主な講演者：

神原貴樹（筑波大学数理物質系 教授）

中村潤児（筑波大学数理物質系 教授）

所裕子（筑波大学数理物質系 教授）

TREMS ワークショップ（成果報告会）

2021 年 3 月 9 日（火）に「エネルギー物質科学研究センター TREMS ワークショップ（成果報告会）」をオンライン（Zoom）にて開催した。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本年度の研究成果とトピックスの紹介を行った。

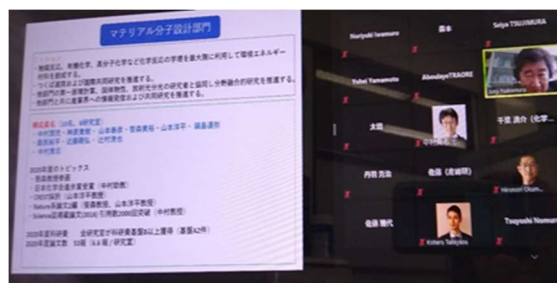
開催日時：2021 年 3 月 9 日（火）13：30～16：30

開催形式：オンライン（Zoom）

参加人数：47 名

内訳 教職員（26 名）

- ・学内職員 9 名
- ・学生（8 名）
- ・その他大学関係者（4 名）



3.4 TREMS が関わるその他の活動

- ・2020 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：エネルギーデバイスおよびミトコンドリアにおける燃料電池システム（研究代表者：中村潤児）

これまで、TIA 連携を基盤とする共同研究によって、燃料電池用の白金フリーカーボン触媒の研究が著しく進展し、触媒の活性点を形成する窒素の構造や高活性触媒の設計指針が導かれた。本プロジェクトはその発展的プロジェクトであり、さらなる窒素ドーパカーボン触媒のメカニズムを探索するとともに、燃料電池と同様のメカニズムで生命のエネルギーを獲得する呼吸システム（ミトコンドリア）について調査研究を進めている。

- ・ 2020 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：有機無機スピントロニクス TIA 連携研究（研究代表者：丸本一弘）

本研究では、従来のマクロ解析技術に加えて、オペランドスピントロニクスや理論解析による分子・原子レベルのミクロ解析技術も活用し、有機無機材料やそのデバイスの解析を深化させ、その知見に基づいて更なる現象解明やデバイス性能の向上を推進するための TIA 連携研究拠点を形成することを目指した。デバイスとしてトランジスタ、太陽電池、熱電、発光ダイオード（LED）、メモリスティブ素子等を研究し、これらの有機無機材料やデバイスにおける諸現象をマクロ及びミクロな観点から統一的に理解することを進めた。そして、これらのデバイスの機能と性能を支配する要因を解明し、高機能・高性能な有機無機デバイスの開発を行った。そのため、ミクロ解析技術、材料合成技術、マクロ解析技術・デバイス作製技術の、異分野融合による革新的技術を開発し、効率的に活用する研究拠点形成を進めた。この研究は 2021 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」でも継続が決定している。

- ・ 2020 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：微生物代謝活性センサデバイス開発にむけた調査研究（研究代表者：辻村清也）

微生物の代謝活性を電気化学的に計測するセンサデバイスの開発にむけた調査研究を行う。環境中の有用微生物のスクリーニング、微生物の選択的高感度計測、生体内細菌叢の解析など多岐にわたる応用が見込まれる。TIA かけはしを軸に連携の輪を拡大している。2021 年も継続して活動する予定である。

- ・ 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」のフィジビリティスタディ（研究代表者：守友浩）

二次電池技術を転用した三次電池を提案する。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。

- ・ 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。2020 年度より名前をオーフス大学融合材料研究センター研究室（西堀英治）に変更し、**PI** 教員を追加した。

- ・ 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（2020 年度は渡航無し）。

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)
笹森貴裕 (数理物質系・化学域・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)
百武篤也 (数理物質系・化学域・准教授)
武安光太郎 (数理物質系・物質工学域・助教)
森迫祥吾 (数理物質系・化学域・助教)
中村貴志 (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)

研究員：

Santosh K.Singh (研究員)
Paul Bappi (研究員)
櫛田創 (JSPS 特別研究員 SPD)
松山英治 (技術職員)
引地美亜 (技術職員)
伊藤伸一 (客員研究員)

大学院生：

Qiagedeer Airon (数理物質科学研究科・D3)
小野瀬悠佑 (数理物質科学研究科・D2)
大木理 (数理物質科学研究科・D2)
Hendra (数理物質科学研究科・D2)
Wey Heah Yih (数理物質科学研究科・D2)
Shuai Zhao (数理物質科学研究科・D2)
佐藤亮太 (数理物質科学研究群・D1)
北山雄介 (数理物質科学研究群・D1)
Silvia SATO SOTO (数理物質科学研究群・D1)
Jannatul MORSHED (数理物質科学研究群・D1)
Motaher HOSSAIN (数理物質科学研究群・D1)
吉田愛未 (数理物質科学研究群・D1)
久保一史 (数理物質科学研究科・M2)

齋藤竜一 (数理物質科学研究科・M2)
澤樹保隆 (数理物質科学研究科・M2)
菅亮人 (数理物質科学研究科・M2)
藤平右京 (数理物質科学研究科・M2)
大野茜 (数理物質科学研究科・M2)
遠藤諒介 (数理物質科学研究科・M2)
陳俊暉 (数理物質科学研究科・M2)
高橋優介 (数理物質科学研究科・M2)
金哲輝 (数理物質科学研究科・M2)
芹澤航平 (数理物質科学研究科・M2)
田原航太 (数理物質科学研究科・M2)
藤井広輝 (数理物質科学研究科・M2)
増本正輝 (数理物質科学研究科・M2)
矢野周平 (数理物質科学研究科・M2)
菅原綾 (数理物質科学研究科・M2)
杉田達郎 (数理物質科学研究科・M2)
岩井航平 (数理物質科学研究科・M2)
後藤大河 (数理物質科学研究科・M2)
引田悠介 (数理物質科学研究科・M2)
原川翔太 (数理物質科学研究科・M2)
中川勇人 (数理物質科学研究科・M2)
Antoine Ronco (数理物質科学研究科・M2)
Yue Gong (数理物質科学研究科・M2)
遠藤悠人 (数理物質科学研究群・M1)
鯨岡郁雄 (数理物質科学研究群・M1)
小島隆聖 (数理物質科学研究群・M1)
宮崎諒太 (数理物質科学研究群・M1)
伊藤優里 (数理物質科学研究群・M1)
岩森涼太 (数理物質科学研究群・M1)
高本章寛 (数理物質科学研究群・M1)
山本祥恵 (数理物質科学研究群・M1)
苑津銘 (数理物質科学研究群・M1)
黄錦嫻 (数理物質科学研究群・M1)
陳宇開 (数理物質科学研究群・M1)
飛矢地鴻太 (数理物質科学研究群・M1)
岡本千奈 (数理物質科学研究群・M1)
萩原翔太 (数理物質科学研究群・M1)
中島優輔 (数理物質科学研究群・M1)
村田莉恵 (数理物質科学研究群・M1)
竹内彰秀 (数理物質科学研究群・M1)
角田百仁花 (数理物質科学研究群・M1)
藤田圭太郎 (数理物質科学研究群・M1)
川村陸 (数理物質科学研究群・M1)
日下陽貴 (数理物質科学研究群・M1)

寺澤龍之輔（数理物質科学研究群・M1）

中村潤児、武安光太郎

＜研究成果＞

2020 年度の成果である 【1】 窒素ドーパカーボン触媒の活性における pH 効果のメカニズム解明 【2】 CO₂-メタノール転換反応の低温化に重要になる反応素過程の解明 【3】 CO₂ の混成電位駆動型反応のメカニズム解明 【4】 COVID-19 のキネティクス解析について報告する。

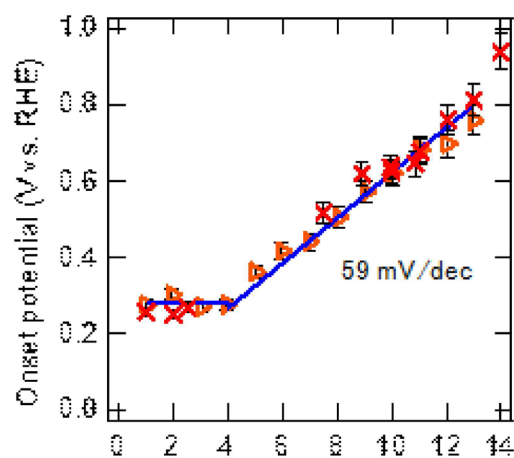
【 1 】

窒素ドーパカーボン触媒では、活性が pH に強く依存し、特に酸性環境下で低下することが問題となっている。この酸性環境下での活性低下が、ピリジン型窒素のプロトン化に関係していることが分かってきたので、以下に述べる。

具体的には、ピリジン型窒素において酸素の吸着と連動した電気化学反応が進行することが重要になる。ピリジン型窒素がプロトン化してピリジニウムになった後、電子が π^* 軌道に入って NH が形成し、その電子を酸素分子が吸引しながら吸着する。この過程の酸化還元電位が活性を支配しており、活性を決める要因となっている。最近このことを明らかにし、論文発表を行った[K. Takeyasu, J. Nakamura et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 60, 5121 (2021).](hot paper)。1 月 8 日付けでプレスリリース。以上の反応過程をベースにして pH の効果を調べ、ピリジニウムを出発点とする酸素吸着反応がより効率的に進行することが重要であると分かった。具体的には、pKa と疎水性の制御が重要であると考えている。

具体的な実験では、Dibenz[a,c]acridine (DA) 分子とカーボンの担体からも窒素カーボンのモデル触媒を調製した。電気化学測定を行い、酸素還元反応活性と pH との関係性を調べたところ、pH 13 の塩基電解質溶液中で 0.8 V vs RHE 程度の立ち上がり電圧を示した。また、pH の減少と共に pH 4 程度まで 0.059 V/pH ずつ立ち上がり電圧が低下することがわかった(図 1)。これは、pH 4 以下では、明らかにしている反応メカニズム ($\text{pyri-NH}^+ + \text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{ad} + \text{pyri-NH}$: pyri-N はピリジン型窒素を指す) に従って pH に依存して量が変わる

pyri-NH⁺から反応が出発する一方、高 pH 領域では pH に依存しない反応過程によって反応速度が支配されていることを意味する。高 pH 領域における反応過程を調べるために、電解質溶液浸漬後および電位印加後の DA モデル触媒において XPS 測定を行った。各 pH の溶液に浸漬後の DA モデル触媒について XPS 測定を行ったところ、pH の増加とともに pyri-NH⁺の量が減少し、pyri-N の量が増加した。さらに、塩基性電解質溶液中を酸素で飽和させ、0.7, 0.6 V vs RHE の電位を印加すると、O₂/pyri-NH に帰属されるピークが出現した。つまり、塩基電解質溶液中においても O₂/pyri-NH が生成することが分かった。これは、 $\text{pyri-N} + \text{e}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\text{ad} + \text{pyri-NH} + \text{OH}^-$ が進行したことを意味する。この反応過程では、左辺の pyri-N と右辺の OH⁻の量が pH に依存し、それぞれが相殺することによって pH 依存性が消える。これによって、pH に依存する RHE 基準では、pH の低下に伴って相対的に活性が低下するように見える。つまり、より高い pH 領域においても $\text{pyri-NH}^+ + \text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{ad} + \text{pyri-NH}$ が進行する触媒を調製することができれば、結果的に酸性環境下でも高い活性を保持する。このためには、pyri-NH⁺が形成するための比較的高い pKa と、pyri-NH⁺が水和によって安定化されすぎずに酸素分子の接近を可能にする疎水性という二つの因子が触媒設計において重要になることが分かった。



【 2 】

CO₂-メタノール転換の平衡転化率を上げるためには、反応温度の低温化が不可欠である。CO₂ を中間体のフォーメートへ水素化する過程については、低温化が可能であることを示した[J. Quan, J. Nakamura et al., Nature Chem. 11, 722 (2019)]。問題は、フォーメートをいかに低温でメタノールにするかで、そのためには反応メカニズムを明らかにしなければならない。今回 200 K に冷却した Cu(111)モデル表面と原子状水素を用いた水素化というアプローチによりフォーメートの水素化機構を明らかにした。

CO₂ の水素化によるメタノール転換反応では、Cu-ZnO 系触媒を用い、実用的な反応速度を得るために反応温度を 250 °C 程度に設定する。ところが、理論的な転換効率限界に相当する平衡転化率を考えると、250 °C 付近では 20 % 程度、150 °C では 80 % 程度であるため、CO₂-メタノール転換反応の高効率化には反応温度の低下が極めて重要である。我々は最近、CO₂ の振動励起を行うことによって、反応の第一ステップであるフォーメートの水素化が 1010 倍の効率で進行することを明らかにし、反応の低温化への道筋を一つ明らかにした。今年度は、フォーメートからの水素化の進行過程を調べ、原子状水素の存在によって 200 K という低温でも反応が進行することを明らかにした。

実験は、表面温度 313 K の Cu (111)表面上に酸素 500 L、ギ酸(HCOOH)500 L をそれぞれ曝露することで生成したフォルメートに対し、表面温度を 200 K に冷却して原子状水素 44 L を曝露し水素化を試みた。また、この間の表面上の吸着種の状態を反射赤外吸収分光法(IRAS)により測定し、水素曝露後には TPD 測定を行い、生成物の解析を行った。まず、上述の条件でフォルメートを生成した Cu (111)表面の基板温度を 200 K に低下させて IRAS 測定を行った。その結果、比較的高い温度領域で観測されるバイデンテート(二座)フォルメートに加え、不安定なモノデンテート(一座)フォルメートの生成が観測された。基板温度が 313 K から 200 K へと低下した場合、バイデンテートフォルメートの約 30%がモノデンテ

ートフォルメートに遷移し、再び 313 K に上昇させるとモノデンテートフォルメートはほぼ全部がバイデンテートフォルメートに遷移した。したがって、2 種類のフォルメートが表面温度に対し可逆的に遷移していることが示唆された。次に、Cu (111)表面上に生成したフォルメートに対し、基板温度を 200 K に低下させ、原子状水素の曝露を行った。その結果、水素曝露量の増加に伴いフォルメートが減少し、メタノール合成反応において経由するとされる中間種の一つであるジオキシメチレン種(H₂COOad)とみられる新たな中間種を観測した。特にモノデンテートフォルメートの減少は顕著に観測され、気相中又は Cu 表面上の原子状水素が反応に寄与している可能性が示唆された。また、水素曝露後に昇温脱離(TPD)測定を実行した結果、ジオキシメチレン同様、経由するとされる中間種の一つであるホルムアルデヒドを初めて観測した。また水素化によるホルムアルデヒドの生成量とフォルメートの減少量の比は約 1:20 であり、フォルメートがギ酸に水素化され、IRAS 及び TPD 観測前に脱離した可能性が示唆された。

以上の結果から、Cu (111)上のフォルメートは、表面温度が 200 K と低温の場合、水素化によってジオキシメチレン種が生成され、その一部はホルムアルデヒドに還元されるというメカニズムを提案する。

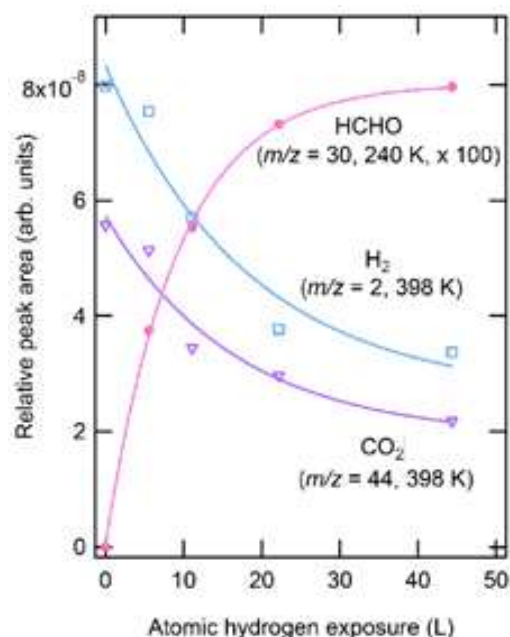


図 2 Cu(111)フォーマット吸着表面を 200 K に冷却し、原子状水素を曝露した後に測定した昇温脱離ピーク強度の原子状水素曝露量依存性。CO₂ および H₂ の脱離ピークは吸着フォーマットに由来し、その他に水素化種であるホルムアルデヒドの脱離ピークを得た。

【 3 】

2017 年より、CO₂ の水素化によってエタノールが生成する不均一系触媒反応がトピックスとなっている (JACS, 2017)。

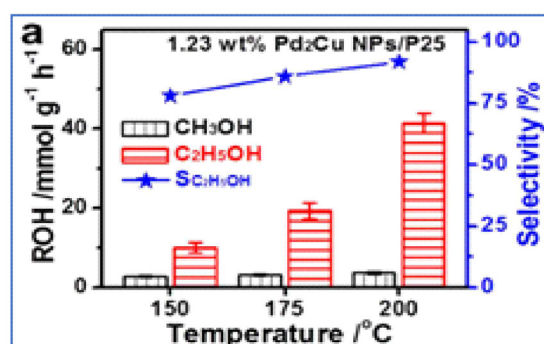


図3 Pd-Cu触媒によるCO₂からのエタノール合成 Bai et al. JACS 139, 6827(2017)

CO₂ からエタノールを主生成物として生成するには、CO₂ の 2 つの C=O 二重結合を切断し水素化しなければならず、不均一系触媒化学の常識ではエタノール生成は考えられない。一般に CO₂ の水素化で生成するのはもっぱらメタンやメタノールである。ところが、図 3 の論文の結果 (Pd₂Cu 合金触媒) ではメタノール生成量よりもエタノール生成量が圧倒的に上回っている。ではなぜ、エタノール生成が観測されるようになったのか？注目すべき点は、反応ガス (CO₂/H₂ 混合ガス) に水や電解質を少量添加している点である。このことはイオン種移動過程を含む電気化学的ドライビングフォースが加わったことを示唆している。すなわち、触媒表面で進行する反応素過程に熱的反応素過程と電気化学的素過程が含まれている可能性がある。しかし現在のところ、電気化学的解釈はなされていない。一方、溶液系での電気化学的還元 (外部電圧印加) で CO₂ からエタノールが生成することはよく知られている。申請

者は CO₂ の水素化によるエタノール合成が電気化学的プロセスと熱反応プロセスの組み合わせで進行することに着目した研究を進めている。この電気化学的メカニズムであることを検証するために、図 4 のような実験装置を作成した。すなわち、触媒成分である Pt/CB と Cu をそれぞれ別々の電極に配置した電気化学セルに高圧 CO₂/H₂ 混合ガスを封入し、さらにイオン電導を賦与するために KHCO₃ 水溶液を少量添加した。実験の結果、図 4 のように H₂/CO₂ を封入したときのみ反応電流を確認した。この結果から、Cu 系触媒による CO₂-エタノール転換反応は、通常の不均一系触媒反応ではなく、電極反応過程を含んでいると考えられる。

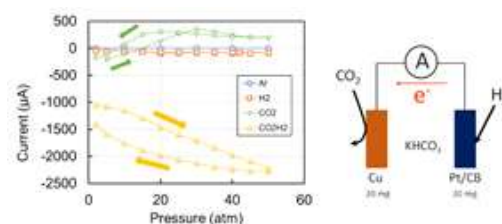


図 4 混成電位駆動型反応のモデル系と、反応電流の測定結果。CO₂ と H₂ の混合ガスを導入したときのみ負の電流が観測され、Cu 触媒電極側で還元反応、Pt/CB 触媒電極側で酸化反応が進行したことを意味する

【 4 】

COVID-19 の感染の拡大および抑制とは速度論(キネティクス)的現象である。したがって、感染の速度論的挙動がどのような要因で決まるかを科学的に解析することは、政策や対策を講じる上で極めて重要になる。感染の速度論は、化学反応の速度論と類似しており、コンタクトレーシングが感染拡大の抑制に持つ効果を定量的に評価するための数理モデルを組み立て、解析を行った。

化学反応では分子と分子が衝突して新たな分子が生成するが、感染は感染者が非感染者と接触して新たな感染者が生まれる。したがって、両者には、数理的に同様な速度論が適用できる。

ここで、速度論的解析手法には、確率論的アプローチと決定論的アプローチがある。本稿では、後者の方式、すなわち、速度論的モデルに基づいて微分方程式を解いてゆく方法について述べる。

ひとつ厄介な問題は、市中にどれほどの感染者がいるかわからない状況で解析をするという点である。今回の COVID-19 の場合では、9 割程度は無症候者とみられている。また、報告によると、感染者 (infectious case) が感染力を有して市中に滞在する平均日数は 8 日間である。この COVID-19 の内在的因子が速度論のパラメータとなる。大多数が無症候者で回復すると仮定すると、非感染者→感染者→回復者という過程からなるプロセスとみなされる。ここで感染の状況は、感染者数(N_{inf})の時間的変化 dN_{inf}/dt (感染速度) で把握することができる。この速度は、感染者生成速度と感染者回復速度のバランス (差) で決まる。ここで時間 t の単位を日とすると、8 日間で回復するということは 1 日に市中感染者の 1/8 が回復するということになり、回復速度は $0.125 N_{inf}$ と書くことができる。一方、感染者生成速度は、人と人との接触率、密度、政策 (ロックダウン、マスク、社会的距離) や感染待ち地時間や発症期間などの複合的要因で決まる。さて、市中感染者数 (N_{inf}) は不明ではあるが、ある程度の予測をすることができる。それは日々報道される新規感染者数である。先に、9 割程度は回復者と記したが、コンタクトトレーシングと呼ばれる感染者追跡を十分に行わない場合、PCR 検査で陽性と判断される感染者は実際の感染者の 1 割にも満たない。そのほとんどが、自覚症状のある感染者であり、重症者が含まれ、また、その感染者との濃厚接触者 (軽症者、無症候者) も付随する。したがって、非感染者→感染者→回復者という流れにおいて、日々報道される新規感染者 (daily confirmed cases) は市中感染者のほんの一部であり、感染者生成速度をサンプリングしているとみなせる。新規感染者数自身は 1 日当たりの感染者数増加なので、速度とみな

せる。すなわち、 $dN_{inf}/dt \propto dN_{con}/dt$ として、 dN_{con}/dt の速度定数の指数因子が dN_{inf}/dt のそれと同じになるとして、市中感染者の感染速度の増加減少を解析することが可能になる。しかし、コンタクトトレーシングを感染拡大の前に実施する場合、市中から感染者を短期間に除去できるようになり、上記の速度論を修正する必要が生じる。感染の問題は速度論なので、コンタクトトレーシングも時間との勝負である。すなわち、スマートフォンを利用して、軽症者や無症候者を発見し、直ちに PCR テストを受けさせ、短時間に感染経路の発見を進める体制の構築である。PCR テストチームとトレーシングチームの拡充及び組織間の連絡体制の強化に加え、市民の自発的な協力が加われば、想定されるクラスター発生に十分対応が可能になる。ニュージーランド、韓国、アイスランド、ベトナムではコンタクトトレーシングが成功をおさめているが、感染が縮小している間も継続しているので国民に安心感を与えている。これらを考慮して SEIR モデルを改変したモデルの模式図を図 1 に示す。

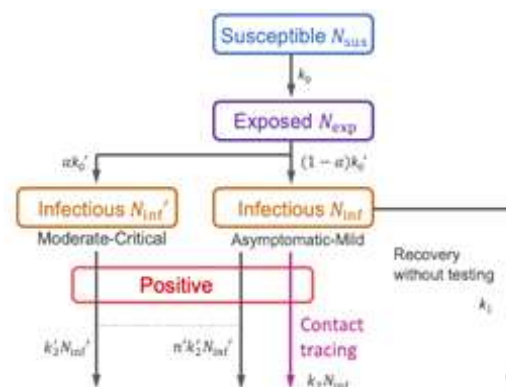


図 1 SEIR 改変モデルのフローチャート

本モデルを用いて、ニュージーランド、韓国、アイスランド、ベトナムにおけるコンタクトトレーシングの効果を見積もったところ、0.3 days-1 前後の効果があつたことが分かった。これは一日に市中感染者を 3 割減らせることに相当するので、凄まじい効果であるといえる。このコンタクトトレーシングは、PCR テストを行って陽性が出るまでは感染者が隔離され

ないという状況においては、その効果の最大値が PCR テスト数の最大値で決まってしまう。感染拡大と抑制のシミュレーションを行ったところ、PCR テスト数は市中感染者数の 100 倍程度準備しなければ十分に効果が発揮されないことが分かった。現実的にあ PCR テストの実施数が 1 日につき 10,000 回であるならば、市中感染者の総数が 100 名程度以下であるうちにコンタクトトレーシングを実施しないといけないということである。以上のように、化学反応速度論によるアプローチから、定量的な政策値を評価できるモデルを構築した。

<論文>

1. K. Takeyasu, M. Furukawa, Y. Shimoyama, S. K. Singh, J. Nakamura "Role of Pyridinic Nitrogen in the Mechanism of the Oxygen Reduction Reaction on Carbon Electrocatalysts" *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 5121 (2021). Hot paper
2. S. K. Singh, K. Takeyasu, B. Paul, S. Sharmab, J. Nakamura, "CoO_x electro-catalysts anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes for the oxygen evolution reaction" *Sustainable Energy and Fuels* **5**, 820 (2021).
3. Kazuya Kimura, Kazuma Shiraishi, Takahiro Kondo, Junji Nakamura and Tadahiro Fujitani, "Cracking of squalene into isoprene as chemical utilization of algae oil", *Green Chemistry*, **22** (10), 3083-3087 (2020).
4. Asahi Fujino, Shin-ichi Ito, Taiga Goto, Ryota Ishibiki, Ryota Osuga, Junko N. Kondo, Tadahiro Fujitani, Junji Nakamura, Hideo Hosono and Takahiro Kondo, "Ethanol-ethylene conversion mechanism on hydrogen boride sheets probed by infrared absorption spectroscopy", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Epub (2020).

<総説・解説>

1. 武安光太郎、中村潤児「2 変数を用いた感染者数推移のキネティクス解析」, 応用物理学会, 特別 WEB コラム「新型コロナウイルス禍に学ぶ応用物理」1-2-2 (1 新型コロナウイルスの実態-2 感染) (2020).

2. 近藤剛弘、全家美、中村潤児、振動エネルギーが駆動する CO₂ 分子の表面反応、表面と真空 **63**, 629 (2020).

<特許>

1. 中村潤児、近藤剛弘、渋谷陸、下山雄人、"酸素還元触媒とその活性化方法、および燃料電池触媒"、国立大学法人筑波大学、特許第 6804760 号 (登録日: 2020.12.7)

<招待講演>

1. 中村 潤児、"コロナ対策への化学の貢献-感染・医療崩壊・コンタクトトレーシングのキネティクス解析" 第 14 回日本化学連合シンポジウム「化学研究・教育マネジメントーコロナで変わった研究と教育ー」、2021.03.09
2. 中村 潤児、"燃料電池用窒素ドーブカーボン触媒の活性点"、第 59 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2020.09.18

<学会発表>

国際会議

1. Kujiraoka Ikuo; Nakamura Junji, "Kinetic analysis of energetics in mitochondrial respiratory chain" Workshop on Materials Technology and Innovation for Energy and Environment, 2020.11.10

国内会議

1. 鯨岡 郁雄; 武安 光太郎; 中村 潤児、"ミトコンドリア呼吸鎖エナジェティクスの速度論的解析" 第 58 回日本生物物理学会年会、2020.09.16
2. 林田 健志; 引田 悠介; 武安 光太郎; 近藤 剛弘; 中村 潤児 "酸・塩基電解質溶液中での窒素ドーブカーボンの挙動" 日本化学会第 101 春季年会、2021.03.22
3. 澤樹 保隆; 武安 光太郎; 近藤 剛弘; 藤谷 忠博; 中村 潤児、"Cu(111)単結晶表面での低温における CO₂ 水素化素過程の解析" 2020 年日本表面真空学会学術講演会、2020.11.20

4. 菅 亮人; 小島 隆聖; 武安 光太郎; 近藤 剛弘; 中村 潤児; 藤谷 忠博; 中村 潤児”Zn/Cu(111)モデル触媒におけるメタノール合成反応機構の解析”、2020 年日本表面真空学会学術講演会、2020.11.20
5. 齋藤 竜一; 宮本 尚人; 武安 光太郎; Bappi Paul; 藤谷 忠博; 中村 潤児、”CO₂ の水素化反応におけるエタノール転換局所電極触媒反応” 2020 年日本表面真空学会学術講演会、2020.11.20
6. 宮本 尚人; 齋藤 竜一; 武安 光太郎; 中村 潤児、”混成電位駆動型 CO₂ 水素化反応のメカニズム” 日本化学会第 101 春季年会 2021.03.19
7. 宮崎 諒太; 中村 潤児; 武安 光太郎; 近藤 剛弘; 藤谷 忠博 ”藻類産生油由来ボトリオコッセンの接触分解反応” 第 126 回触媒討論会、2020.09.17
8. 久保 一史; SINGH Santosh; 武安 光太郎; 中村 潤児 “籠状窒素ドーブグラフェン触媒の高活性化メカニズム” 第 126 回触媒討論会、2020.09.18
9. 遠藤 悠人; SINGH Santosh; 武安 光太郎; 中村 潤児 “窒素ドーブグラフェン触媒における酸化還元反応での疎水性の効果” 第 126 回触媒討論会、2020.09.18
10. 引田 悠介; 秋光 上歩; 渋谷 陸; 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における酸素還元反応素過程” 第 126 回触媒討論会、2020.09.18
11. 武安 光太郎; 鯨岡 郁雄; 中村 潤児、”ミトコンドリア呼吸鎖における燃料電池反応のエンジェティクス” 第 126 回触媒討論会、2020.09.18
12. 齋藤 竜一; 武安 光太郎; BAPPI Paul; 藤谷 忠博; 中村 潤児、”CO₂ からの電気化学的エタノール合成” 第 126 回触媒討論会、2020.09.17
13. 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-Zn 系モデル触媒におけるメタノール合成の反応中間体の解析” 第 126 回触媒討論会、2020.09.17
14. 澤樹 保隆; 武安 光太郎; 近藤 剛弘; 藤谷 忠博; 中村 潤児 ”Cu 単結晶表面での低温における CO₂ 水素化素過程の解析” 第 126 回触媒討論会、2020.09.16
15. 小島 隆聖; 菅 亮人; 武安 光太郎; 近藤 剛弘; 藤谷 忠博; 中村 潤児 ”Cu 系粉体触媒上での CO₂ 水素化における反応中間体の観測” 第 126 回触媒討論会、2020.09.16

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、SDGs を志向した合成技術、材料開発などの研究を進めた。

【1】藻類オイルと硫黄から柔軟な赤外透過材料を開発 —赤外焦点可変レンズへの応用—

硫黄 (S_8) とオレフィンを混合して加熱すると、硫黄の 8 員環が開環して生じるラジカルがオレフィンに付加し、架橋構造を有する高分子が得られる。ゴムの加硫と類似の反応であるが、硫黄含有量の方が多いために逆加硫化法と呼ばれている。硫黄の S-S 結合が赤外光を吸収しないことから、含硫黄材料は赤外透過材料への応用が期待されている。本研究では、高分子らしさを生かした展開として弾性を有する赤外透過材料の開発を行った。オレフィンとしては、持続生産可能な植物由来のテルペンや藻類産生オイルの中から選定した。硫黄と反応させるオレフィンを探索したところ、モノテルペンである β -ミルセンと藻類オイルであるスクアレンを組み合わせることで、赤外透過性と加工性に優れた高分子が得られることが分かった (図 1a)。

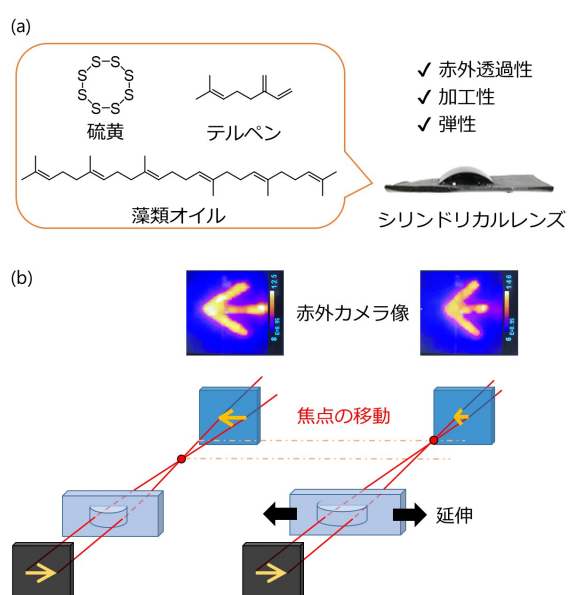


図 1 弾性を有する赤外透過材料の合成と焦点可変レンズとしての応用

この材料は、1.2 倍程度の延伸と初期長への復元を 10 回以上行うことができ、弾性を有する。さらに、波長 $5.1\ \mu\text{m}$ の赤外光を透過することが確認できた。次に、この材料をシリンドリカルレンズ型に成型加工し、焦点可変レンズとしての検討を行った。シリンドリカルレンズに矢印型の赤外光を入射し、透過光を赤外カメラにて観測すると、左右に反転した矢印の像が観測された (図 1b)。これは、シリンドリカルレンズによって赤外光が焦点を結び、その後方で反転した像を赤外カメラで観測したものと理解できる。さらに、この状態でシリンドリカルレンズを延伸すると、レンズの曲率が緩むことによって焦点距離が伸びるため、観測される矢印が縮む。これらの検討から、赤外光学材料として主流のゲルマニウムやセレン化亜鉛などの固い無機材料では実現できない、高分子の弾性に基づく焦点可変機能が実現できた。

【2】Povarov 反応を利用した含窒素多環式芳香族化合物の合成

Povarov 反応は、ルイス酸の存在下でアニリン、アルデヒド、アルケン等の三成分を連結してキノリン類を合成する反応として知られている。この反応を、芳香族アミンを π 拡張する反応と捉え、芳香族ジアミンやトリアミンから含窒素多環式芳香族化合物を合成することを計画した。ルイス酸および酸化剤等の条件検討を行うことで、1,3,5-トリアミノベンゼンと芳香族アルデヒド、フェニルアセチレンから、トリアザトリフェニレン骨格を構築することが可能になった (図 2)。

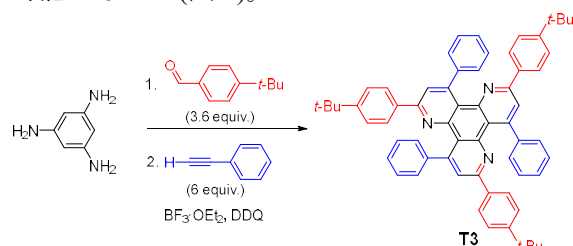


図 2 Povarov 反応を利用したトリアザトリフェニレンの合成

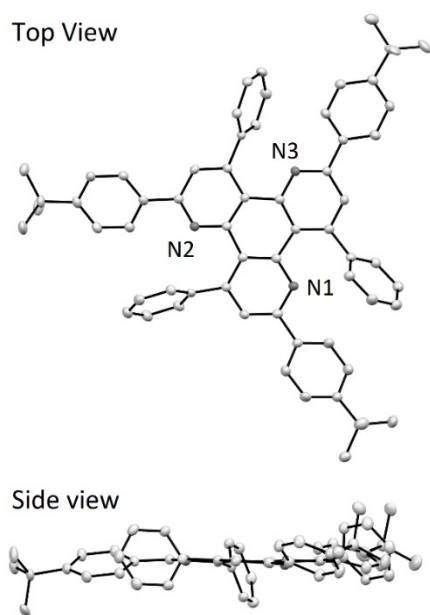


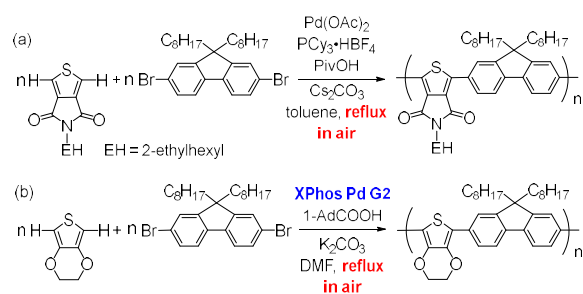
図3 トリアザトリフェニレンの結晶構造

得られたトリアザトリフェニレン誘導体の構造を、単結晶 X 線構造解析によって明らかにした(図 3)。予想したような 3 回対称性を持った化合物であること、平面構造のトリアザトリフェニレン部位に対してアリール基が直交した構造であることが確認できた。この化合物は含窒素芳香族化合物特有の深い HOMO/LUMO レベルを有しており、有機 EL 素子のホールブロッキング材料として機能することも明らかにした。一方で、直交するアリール基がキャリア輸送を阻害となることが予想されており、特性向上を目指した更なる分子設計と合成を行っている。

【3】グローブボックスや窒素ラインを必要としない直接的アリール化重合

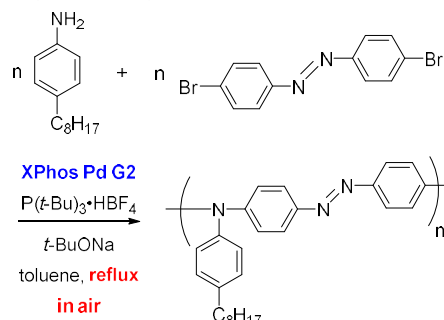
我々は最近、不活性ガス雰囲気が必要とせずに直接的アリール化重合を行う合成手法を開発した。これにより大気下でも高分子半導体を合成することが可能となった(Scheme 1a)。一方で、直接的アリール化重合では、対象とするモノマーによって適切な溶媒や反応条件を選択・設定する必要がある。そこで本研究では、上記の技術をさらに拡張して、極性溶媒を用いる直接的アリール化重合への適用について検

討した。その結果、XPhos Pd G2 のような反応系中で Pd(0)触媒を与える前駆体を用いるとともに、溶媒を加熱還流することで、DMF などの高極性溶媒を用いる直接的アリール化重合も不活性ガス雰囲気を用いずに実施可能となった(Scheme 1b)。これは、加熱還流によって未精製の DMF に含まれる溶存酸素が反応系外に排出されるとともに、DMF の蒸気密度は空気より大きく(2.5 (Air=1))、気-液界面で滞留して酸素の溶媒への再溶解を防ぐ効果もあり、不活性ガス雰囲気下で行う重合と同様な反応環境を与えることができるためである。これにより、グローブボックスや窒素ラインなどの実験設備を使用することなく、学生実験で用いるような簡単な実験器具を使って種々の π 共役高分子が合成できるようになった。



Scheme 1. 不活性ガス雰囲気が必要としない直接的アリール化重合

さらに、この合成手法は Pd 錯体触媒を用いる C-N クロスカップリング反応にも適用できることが確認された。これにより、アゾベンゼンなどの色素ユニットを含む種々のポリアリールアミンの合成も大気下で行うことが可能となった(Scheme 2)。



Scheme 2. 不活性ガス雰囲気が必要としない C-N クロスカップリング重合

<論文>

1. Junpei Kuwabara, Kaho Oi, Makoto M. Watanabe, Takashi Fukuda and Takaki Kanbara “Algae-inspired, Sulfur-based Polymer with Infrared Transmission and Elastic Function” *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2, 5173–5178 (2020)
2. Xi Chen, Akito Ichige, Junhui Chen, Iori Fukushima, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara “Facile Access to Conjugated Polymers under Aerobic Conditions via Pd-Catalyzed Direct Arylation and Aryl Amination Polycondensation” *Polymer*, 207, 122927 (2020)
3. Ryota Sato, Takaki Kanbara, and Junpei Kuwabara “Air-stable Pd(0) catalyst bearing dual phosphine ligands: a detailed evaluation of air stability and catalytic property in cross-coupling reactions” *Dalton Trans.*, 49, 12814–12819 (2020)

<著書>

1. 藤本 信貴, 桑原 純平, 神原貴樹「金属調光沢を与えるフィルム・コーティング材料の開発と電磁波透過性、“最新 ミリ波吸収, 遮蔽, 透過材の設計・実用化技術”(分担, 第3章2 100-111 頁), シーエムシー出版 (2020).

<総説・解説>

1. 桑原 純平, 神原貴樹「硫黄と藻類オイルを原料とする高分子の合成と利用<余剰資源と持続可能資源を有効利用した材料合成>」*プラスチック*, 2020(11), 7-10 (2020).
2. Junpei Kuwabara and Takaki Kanbara “Step-economical synthesis of conjugated polymer materials composed of three components: donor, acceptor, and π units” *Macromol. Rapid Commun.*, 42, 2000493 (2021).

<特許>

1. 福島 伊織, 神原貴樹, 桑原純平, 陳 熹 “電荷輸送性ポリマーの製造方法” 特願 2020-080252 (2020 年 4 月 30 日)

<学会発表>

国内会議

1. 陳 熹、市毛 明斗、桑原 純平、神原 貴樹「大気中での C–N カップリング反応によるポリアリーールアミンの合成」第 69 回高分子学会年次大会、2020.5.27-29 (予稿集発行のみ、ポスター)
2. 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アリーレンビニレン型共役高分子の合成」第 69 回高分子学会年次大会、2020.5.27-29 (予稿集発行のみ、ポスター)
3. 遠藤 諒介、桑原 純平、神原 貴樹「フッ化ベンズアゾール類の C–H/C–H クロスカップリング重合」第 69 回高分子学会年次大会、2020.5.27-29 (予稿集発行のみ、ポスター)
4. 桑原 純平、村上 寛樹、鈴木 佳太、神原貴樹「ヒドラジンをモノマーとするアジン含有共役高分子の合成」第 69 回高分子学会年次大会、2020.5.27-29 (予稿集発行のみ、ポスター)
5. 神原 貴樹「脱水素型クロスカップリング反応に基づく共役高分子の合成とその制御」第 69 回高分子分子討論会、2020.9.16-18 (依頼講演、オンライン口頭)
6. 桑原 純平「脱水縮合によるアジン結合を主鎖に含む共役高分子の合成」第 69 回高分子分子討論会、2020.9.16-18 (依頼講演、オンライン口頭)
7. 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アリーレンビニレン型共役高分子の合成」第 10 回 CSJ 化学フェスタ、2020.10.20-22 (オンラインポスター)
8. 佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹「異種のリン配位子を有する安定かつ高活性な Pd(0)錯体の詳細な特性評価」第 10 回 CSJ 化学フェスタ、2020.10.20-22 (オンラインポスター)
9. 山本 祥恵、桑原 純平、神原 貴樹「aza-Diels-Alder 反応を利用した多成分連結による含窒素多環芳香族化合物の合成」第 10 回 CSJ 化学フェスタ、2020.10.20-22 (オンラインポスター)
10. 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」第4回
新素材セミナー、2020.11.27（招待講演、オンライン
口頭）

11. 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回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、桐生、
2020.12.4（招待講演、口頭）
12. 佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹「Pd/Ag 二元
触媒によるナフタレンとポリフルオロアレーン類
の脱水素型クロスカップリング反応」日本化学会
第101春季年会 2021、2021.3.19-22（オンライン口
頭）

笹森貴裕、森迫祥吾

<研究成果>

当研究室では、元素資源問題を重視し、遷移金属元素が使われている炭素-炭素結合反応や小分子変換反応の触媒において、稀少な遷移金属に替えて、ケイ素やアルミニウムなど豊富に存在する典型元素を用いた「遷移金属フリー・典型元素小分子変換触媒」の開拓を目指して研究を進めている。本年度は、特に高周期 14 族元素であるケイ素およびゲルマニウムの二価化学種「シリレンおよびゲルミレン」が、小分子への酸化的付加が進行することに着目し、酸化還元によりその反応性を制御できる分子設計を施した新規シリレンおよびゲルミレンの合成研究を行った。

【 1 】反芳香族性低配位ゲルマニウム化合物：5*H*-ジベンゾゲルモール-5-イリデン誘導体の合成検討

高周期 14 族元素化合物の化学において、二価化学種(シリレン、ゲルミレン等)や二重結合化合物(ジシレン、ジゲルメン)といった低配位化学種は、非常に反応活性であるため、一般的に単離困難と考えられていたが、かさ高い置換基による速度論的安定化の手法が確立されて以来、それらの合成及び性質解明が達成されている。その中でもシクロペンタジエンの炭素を一つ高周期 14 族元素であるゲルマニウムで置き換えた「ゲルモール」に関しては、その誘導体が多く単離され、その性質が明らかとなってきた。ゲルマニウムは 14 族元素の中でも 4 価と 2 価の両方が安定であるため、ゲルモールの中心ゲルマニウムが二価二配位状態をとるゲルモール-5-イリデン誘導体もさらに興味深い化学種である。しかし、その高い反応性から自己多量化を起こしやすく、単量体としての単離例は全くない。本研究では、低配位化学種の安定化を志向したビフェニル型二座配位子の開発及びゲルマニウムの導入を行い、新規な 5*H*-ジベンゾゲルモール-5-イリデン誘導体 **1** の合成検討を行った。

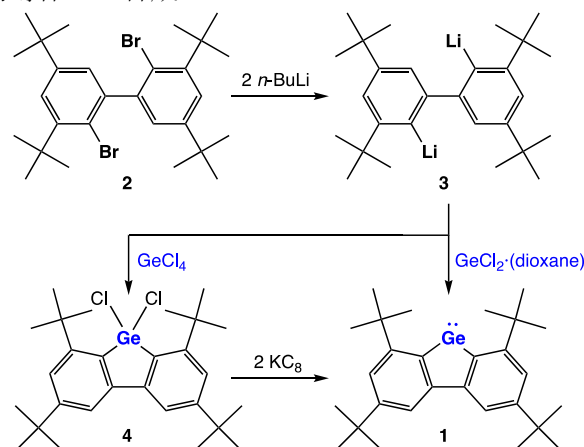
まず、*t*-ブチル基を 4 つ有するかさ高いビフェニル型二座配位子の合成及び単離を行うこ

ととし、ジブromo体 **2** の高効率合成法を確立した。更に、高周期 14 族元素導入のため、**2** のジリチオ化による **3** の発生条件を精査し、その方法を確立した。

次に、ジリチオ体 **3** に対し、2 価ゲルマニウム源としてジクロロゲルミレン-ジオキサン錯体を導入し、5*H*-ジベンゾゲルモール-5-イリデン誘導体 **1** の発生検討を行った。ジメチルプタジエンや塩化ベンジルなど、有機 π 共役分子やハロアルカン類と効率よく反応が進行し、対応する付加体が見出された。

一方、**1** の別途発生法として、ジリチオ体 **3** に対し、4 価ゲルマニウムである四塩化ゲルマニウムを導入し、ジクロロゲルマン **4** を合成・単離した。得られた **4** を還元することでも、対応するゲルミレン **1** が比較的効率よく生じることが、生成物の紫外可視吸収スペクトル測定及び各種捕捉反応により明らかとなった。

式 1 5*H*-ジベンゾゲルモール-5-イリデン誘導体 **1** の合成



【 2 】ビス(フェロセニル)シリレン等価体としてのケイ素-炭素-炭素三員環化合物「シリラン」の合成

有機化学において重要とされる小分子変換反応の多くは、様々な遷移金属触媒を用いて達成されている。特にパラジウムやロジウムに代表される遷移金属元素は、様々な酸化数を取ることができ、配位子との相互作用により柔軟に電子状態を変化させることができるため、小分子の酸化的付加や還元的脱離反応が速やかに

進行することが知られている。その一方、希少で高価な遷移金属の枯渇問題を重視し、遷移金属が用いられていた反応を、クラーク数の高い典型元素で代替する研究が注目されている。中でも酸素に次いでクラーク数の大きいケイ素での触媒開発が望まれているが、ケイ素化合物は極めて安定な四価化合物を形成するため反応性に乏しく、小分子変換反応への活用という観点での研究はほとんど進んでいなかった。しかし近年、かさ高い置換基による立体保護効果を活用して、いくつかの二価ケイ素化学種「シリレン」が合成・単離されてきており、これらの化学種が小分子に対して高い反応性を示すことが明らかになった。活性な二価ケイ素化学種「シリレン」の活用が期待される一方、空気中では瞬時に酸化・加水分解してしまうほどの高い反応性を有するため、その取り扱いが極めて困難であることが問題となっている。

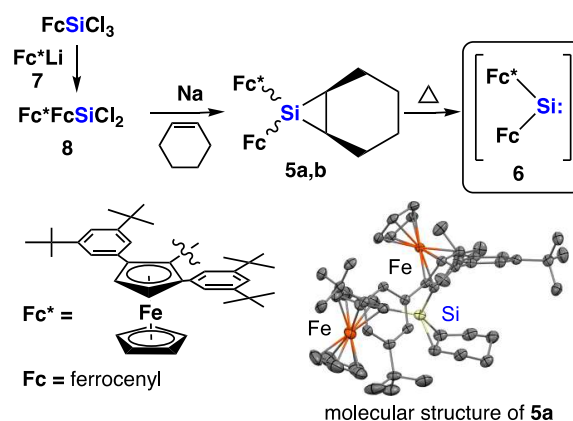
そこで本研究では、温和な条件でシリレンを発生する前駆体であり、かつ空気中で保管できる安定性を有する「シリレン等価体」を開発することとした。四価ケイ素-炭素-炭素三員環化合物「シリラン」は、比較的安定に取り扱うことができる化合物であるが、その環歪みに由来して、還元的脱離が効率よく進行すれば、対応するシリレンが発生する「シリレン等価体」としての機能が期待できる。そこで理論計算を駆使した分子設計に基づき、かさ高いフェロセニル基(Fc^*)基を有するビス(フェロセニル)シリラン **5** を、ビス(フェロセニル)シリレン **6** の合成等価体として合成することとした。

まず、ケイ素源として、合成法が報告されているフェロセニルトリクロロシラン (FcSiCl_3) を選定し、大量合成法を確立した。さらに、これに対し、我々のグループで開発した、かさ高いフェロセニルリチウム Fc^*Li (**7**) を反応させ、対応するビス(フェロセニル)ジクロロシラン (**8**, $\text{Fc}^*\text{FcSiCl}_2$) を合成・単離した。

ジクロロシラン **8** に過剰量のシクロヘキセンを加え、高効率還元剤として知られるナトリウム分散体(鉱油中にナトリウムの微粉末が分散したもの)により同時還元を行ったところ、対応するビス(フェロセニル)シリラン **7** が異性体混合物として得られた。異性体 **5a** および

5b は、空気中でも安定な化合物であり、再結晶を繰り返すことでそれぞれ単離することができた。さらに、各種捕捉反応および、紫外可視吸収スペクトル測定により、シリラン **5** は室温 $\sim 60^\circ\text{C}$ の温和な条件で、対応するビス(フェロセニル)シリレン **6** を生じることを明らかにした。つまり、シリラン **5** は空気中でも取り扱い可能なシリレン **6** の適切な合成等価体として機能することがわかった。

式2 ビス(フェロセニル)シリラン **5** の合成と構造、および熱分解によるシリレン **6** の発生



<論文>

1. S. Akahori, T. Sasamori, H. Shinokubo, Y. Miyake, "Enthalpically and Entropically Favorable Self-Assembly: Synthesis of C_{4h} -Symmetric Tetraazatetrathia[8]circulenes by Regioselective Introduction of Pyridine Rings", *Chem. Eur. J.*, **27**, 5675-5682 (2021).
2. K. Miwa, S. Aoyagi, T. Sasamori, H. Ueno, H. Okada, K. Ohkubo, "Anionic Fluorinated Zn-porphyrin Combined with Cationic Endohedral Li-fullerene for Long-Lived Photoinduced Charge Separation with Low Energy Loss", *J. Phys. Chem. B*, **125**, 918-925 (2021).
3. K. Hirano, A. Yasuda, T. Sasamori, K. Shioji, K. Okuma, N. Nagahora, "The Electronic Structure of Thioxanthylum Scaffolds", *Heterocycles*, **102**, 451-464 (2021).
4. Y. Pan, S. Morisako, S. Aoyagi, T. Sasamori, "Generation of Bis(ferrocenyl)silylenes from Siliranes",

Molecules, **25**, 5917 (2020).

5. N. Ieda, Y. Hotta, A. Yamauchi, A. Nishikawa, T. Sasamori, D. Saitoh, M. Kawaguchi, K. Kimura, H. Nakagawa, "Development of a Red-Light-Controllable Nitric Oxide Releaser to Control Smooth Muscle Relaxation *in Vivo*", *ACS Chem. Biol.*, **15**, 2958-2965 (2020).
6. T. Nakamura, S. Yakumaru, M. A. Truong, K. Kim, J. Liu, S. Hu, K. Otsuka, R. Hashimoto, R. Murdey, T. Sasamori, H. D. Kim, H. Ohkita, T. Handa, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, "Sn(IV)-free tin perovskite films realized by in situ Sn(0) nanoparticle treatment of the precursor solution", *Nature Commun.*, **11**, 3008 (2020).
7. A. Banerjee, M. Mohanty, S. Lima, R. Samanta, E. Garribba, T. Sasamori, R. Dinda, "Synthesis, structure and characterization of new dithiocarbazate-based mixed ligand oxidovanadium(IV) complexes: DNA/HSA interaction, cytotoxic activity and DFT studies", *New J. Chem.*, **44**, 10946-10963 (2020).
8. T. Sugahara, A. Espinosa Ferao, A. Rey Planells, J.-D. Guo, S. Aoyama, K. Igawa, K. Tomooka, T. Sasamori, D. Hashizume, S. Nagase, N. Tokitoh, "1,2-Insertion reactions of alkynes into Ge-C bonds of arylbromogermylene", *Dalton Trans.*, **49**, 7189-7196 (2020).

<総説・解説>

1. Takahiro Sasamori, Shogo Morisako, Koh Sugamata, Three-Membered Rings With Two Heteroatoms Including Selenium or Tellurium; Three-Membered Rings With Three Heteroatoms, reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier (web collection), doi: 10.1016/B978-0-12-818655-8.00033-0 (2020).
2. Takahiro Sasamori, Ferrocenyl-substituted low-coordinated heavier group 14 elements, *Dalton Trans.*, **49**, 8029-8035 (2020).

<学会発表>

国内会議

1. 笹森貴裕 「Synthesis of Applications of Sterically Demanding Ferrocenyl Groups: d- π Electron Systems including Heavier Main Group Elements」 錯体化学会 第 70 回討論会、オンライン、2020.9.29-30. (招待講演)
2. 森迫祥吾・野呂幸佑・笹森貴裕 「5H-ジベンゾゲルモール-5-イリデン誘導体の発生」 第 47 回有機典型元素化学討論会、オンライン、2020.12.3.-5. (口頭発表)

鍋島達弥、中村貴志

<研究成果>

ユニークな分子認識能や分子集積、および外部刺激などに応答して機能を発現する超分子系について我々はこれまで研究を推進してきた。本年度は、まず、分子機械で重要となる、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について詳細に検討し、BODIPY 三量体における構造と向き選択性に関係を明らかにした。また、これまでに例のない、ピボット部位を有する三重らせん金属錯体の溶媒依存性 *fac/mer* 異性化挙動と自己集積体形成、対アニオンによるトリス (2,2'-ビピリジン) 錯体の光学特性・構造制御、尿素部位を複数もつ自己組織化らせんケージの合成とその認識能、金属錯形成による環状ホモ多量体の非対称化で合成される単一異性体錯体について検討し、超分子化学を先導する成果を挙げた。

【 1 】 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

ロタキサンや擬ロタキサンは環ユニットが軸ユニット上を移動できるため、分子の動きを利用した高い機能が期待される。中でも分子の向き選択的な挿入や移動の制御は精巧な分子機械の構築に欠かせないだけでなく、生体分子機械の発動の理解にもつながる重要かつ挑戦的な課題である。

本研究では、ボウル型構造を持つ非対称環ユニットとして C_{3v} 型 BODIPY 環状三量体 **B3** および **B3Me** を合成し、これらが非対称軸ユニットと擬ロタキサン形成する際の速度論的影響を調べた (図 1)。片側の末端に巨大なストッパー、もう一端にイソブチル基を有する非対称な軸状アンモニウム分子 $A^+ \cdot TFPB^-$ をクロロホルム中で **B3**, **B3Me** と混合したところ、 A^+ の末端にあるイソブチル基のかさ高さのため、室温でゆっくりと擬ロタキサン形成が進行した。興味深いことに、わずかな構造の違いしかない **B3** と **B3Me** では A^+ の挿入方向の速度論的な選択性が逆転し、**B3** ではストッパーがボウルの凸面側にある異性体が、**B3Me** ではストッパー

がボウルの凹面側にある異性体が反応初期において優先的に生成した。

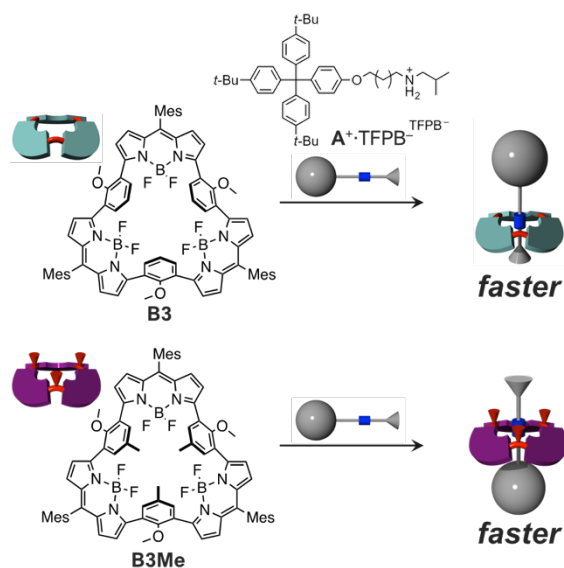


図 1 C_{3v} 型 BODIPY 環状三量体 **B3**, **B3Me** の非対称アンモニウム $A^+ \cdot TFPB^-$ との擬ロタキサン形成

【 2 】ピボット部位を有する三重らせん金属錯体の溶媒依存性 *fac/mer* 異性化挙動と自己集積体形成

非対称な二座配位子を用いたトリスキレート金属錯体には *facial* (*fac*) と *meridional* (*mer*) の異性体が存在する。これらの異性体は自己集合によってしばしば異なる超分子構造体を与えることから、一方の異性体を選択的に合成するための研究が盛んにおこなわれている。しかし、*fac/mer* 異性体比率の制御は錯体化学における挑戦的な課題の一つであり、また比率を刺激に応答して動的に変化させることはさらに困難な挑戦といえる。

我々は、トリス (3-ヒドロキシフェニル) メタン誘導体をピボット部位として持つ三脚型トリス (ビピリジン) 配位子 **L** (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) を合成し、その錯形成挙動と、錯体のジアミンとのイミン結合形成による自己集積体形成挙動を調査した (図 2)。

配位子 **2b** の鉄(II)錯体 $[2bFe](PF_6)_2$ の 1H NMR を種々の重溶媒中で測定したところ、この錯体は溶液中で *fac* 体と *mer* 体の平衡混合物

として存在し、その比率が溶媒に依存して大きく変化する ($fac : mer = 10:90$ から $71:29$) ことが明らかとなった。置換活性なトリス (ビピリジン) 鉄(II)錯体の fac/mer 異性体比率が溶媒に依存して変化した報告はこれまでになく、本系が初の例となる。 $^1\text{H}-^1\text{H}$ ROESY 測定から、錯体の mer 体は2本のビピリジン鎖と金属イオンで構成される環を残し 1 つのビピリジン鎖が自己貫通した構造を取っていることがわかった。

錯体の配位子 (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**)、金属イオン (Fe^{II} , Zn^{II})、カウンターアニオン (PF_6^- , TFPB^-) を変化させても、溶媒に依存して fac/mer 異性体比率が変化する挙動は変わらなかった。一方、ピボット部位を持たない一本鎖のビピリジン配位子 3 つからなる鉄(II)錯体では、異性体比率の溶媒依存性が現れなかった。このことから、本系の溶媒依存的 fac/mer 異性化はピボット部位の存在、すなわち mer 体の自己貫通構造が鍵となっていることが示唆された。

異性体比率から算出した fac 体と mer 体のエネルギー差と各種溶媒パラメータとの相関を調べたところ、誘電率や双極子モーメントなどの一般的な溶媒パラメータとは良い相関を示さず、代わりに物質の溶解性の指標となる Hansen 溶解度パラメータとよい相関を示した。この結果から、異性化現象は錯体の溶媒和が非常に重要なポイントになっていると考えられる。

さらに、錯体 $[\mathbf{2bFe}]^{2+}$ を用いて、ジアミンとのイミン結合形成を介した自己集積体の構築を試みた。 $[\mathbf{2bFe}]^{2+}$ に対し 1.5 当量の 1,3-プロパンジアミンまたはカルボヒドラジドを反応させたところ、錯体 2 分子とジアミン 3 分子がイミン結合を形成し架橋したビスクロ型二量体が定量的に生成した。一方、同様の条件で $trans$ -1,4-シクロヘキサンジアミンを反応させた場合は、錯体 4 分子とジアミン 6 分子がイミン結合を形成し架橋した正四面体型四量体を選択的に得られた。また、いずれの反応においても、自己集合過程で錯体はすべて fac 体に変換されていることがわかった。

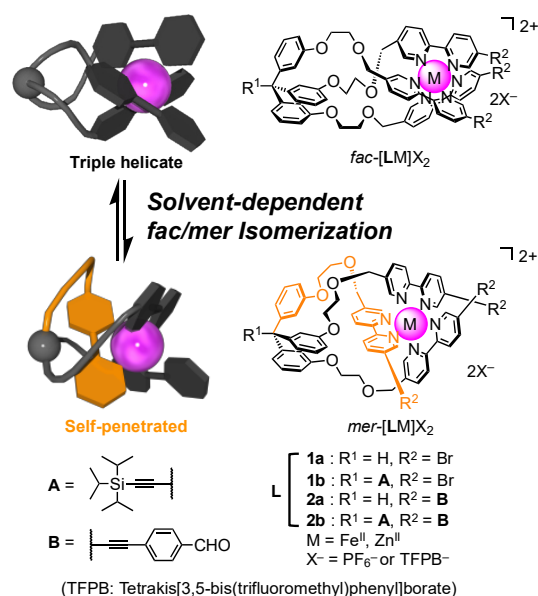


図2 ピボット部位を有する三重らせん金属錯体 $[LM]X_2$ (L: 配位子、M: 金属イオン、X: カウンターアニオン) の溶媒依存的 fac/mer 異性化挙動

【3】対アニオンによるトリス (2,2'-ビピリジン) 錯体の光学特性・構造制御

トリス (2,2'-ビピリジン) 錯体は、機能性錯体として古くから研究されてきた。近年、その対アニオンによって発光特性や光触媒能が大きく変化することが明らかにされている。対アニオンによるトリス (2,2'-ビピリジン) 錯体の機能化は発展途上であり、さらなる発展が期待できる。

我々は、3つの2,2'-ビピリジンが連結した配位子 **L1** に注目し、中心金属としてルテニウム(II)と鉄(II)をもつトリス (2,2'-ビピリジン) 錯体 $L1M^{\text{II}}X_2$ ($M^{\text{II}} = \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$) の合成および対アニオンによる機能化を検討した (図3)。いずれの金属錯体においても、異性体として fac 体および一つのビピリジン部位が自己貫入した構造をもつ mer 体が存在する。対アニオンとしてハロゲン化物イオンをもつ場合、重クロロホルム中では対アニオンとビピリジン部位の CH 間で水素結合を形成し、異性体によってビピリジンの異なる部位で相互作用することが示唆された。

中心金属が $\text{Ru}(\text{II})$ の場合、燐光を示し、対アニオンが TFPB の時と比べてハロゲン化物イ

オンをもつ場合は発光量子収率の向上や発光波長の長波長化することが明らかとなった。また、*mer* 体と比較して *fac* 体の方が高い発光量子収率を示した。一方、中心金属を Fe(II)とした場合、可逆な *fac/mer* 異性化を示し、その異性体比は対アニオンによって精密に制御することに成功した。以上のように、対アニオンによる高機能性錯体創成の可能性を見出した。

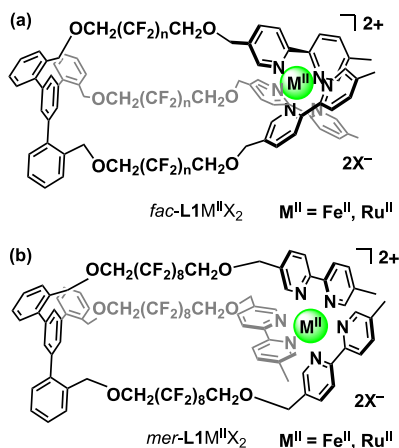


図3 三つのビピリジンが連結したトリス(2,2'-ビピリジン) 錯体: (a) *fac* 体、(b) *mer* 体

【 4 】尿素部位を複数もつ自己組織化らせんケージの合成とその認識能

近年、ナノ空間を用いた分子認識や超分子触媒が注目されている。中でも尿素部位をもつ超分子構造体は、尿素部位が水素結合ドナー部位として働くことによってアニオン認識や有機触媒として働くことが報告されている。らせん構造を部分構造にもつ超分子構造体はキラル認識やキラル超分子触媒としての利用が期待できるが、未だ達成されていない。

我々は、4-ピリジル尿素部位をもつ 2,2'-ビピリジン配位子 **L2** を用いることで、らせん構造と複数の尿素部位に囲まれた空孔をもつ自己組織化らせんケージ $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{dppp})_3(\text{L2Fe}^{\text{II}})_2](\text{PF}_6)_4(\text{OTf})_6$ の合成を行った (図4)。自己組織化らせんケージは、**L2** と鉄(II)イオンとパラジウム(II)イオンを用いた 2 段階錯形成によって得られた。

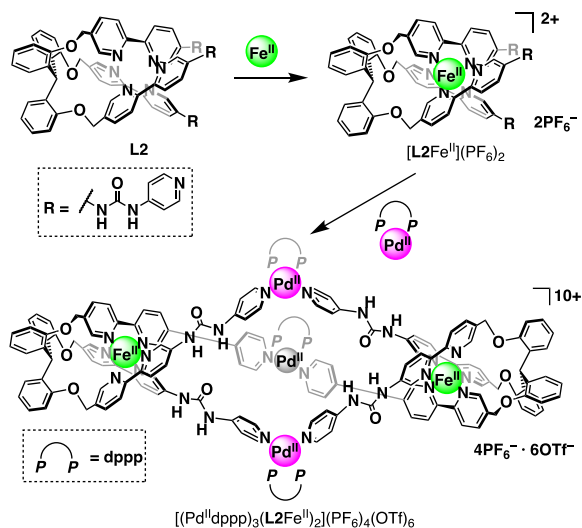


図4 自己組織化らせんケージの合成

MM 計算による最適化構造と NMR の結果から、自己組織化ケージは複数の尿素部位によって囲まれた空孔をもち、ホモキラルであることが示唆された。この空孔が認識場としてはたらくことを期待し、アニオン認識能の検討を行ったところ、尿素部位によってスルホナートをもつナフタレンを認識することが明らかになった。以上のように、自己組織化らせんケージがアニオンレセプターとして有用であることを明らかにした。本自己組織化らせんケージは今後キラル認識やキラル超分子触媒としての展開が期待できる。

【 5 】 金属錯形成による環状ホモ多量体の非対称化で合成される単一異性体錯体

多数の配位部位をもつ有機配位子の金属錯形成は複雑な構造を作る強力な手段だが、等価な配位部位のうちいずれかのみ複数を選択的に錯形成するのは通常困難である。一方、我々はこれまで、多数のアミド基を導入したシクロデキストリン誘導体とその分子認識について報告している。本研究では、6、7、8つの等価なビピリジル (bpy) アミド基をもつシクロデキストリン配位子 **1a-1c** を設計・合成した (図5)。各配位子と鉄(II)イオンを 1:1 の比で反応させることで、単核錯体 $[\mathbf{1a}\cdot\text{Fe}]^{2+}$ – $[\mathbf{1c}\cdot\text{Fe}]^{2+}$ を、いずれも単一の異性体として得た。各種 NMR および円偏光二色性測定により、**1a-1c** の鉄単核錯体は図 1 で A,C,E として示す 3つの bpy

が *fac*- Λ 体を形成した構造であることが示された。錯形成しない **bpy** については、いずれの錯体でも 3 つが中央の *fac*- Λ -[Fe(**bpy**)₃]²⁺ が作る溝に沿って螺旋状に配置され、[**1b**·Fe]²⁺ もしくは [**1c**·Fe]²⁺ の場合は余りの 1 つもしくは 2 つのビピリジルアミド基が分子内水素結合などにより非対称な構造の安定化に寄与していた。さらに、7 つの **bpy** をもつ **1b** の鉄錯体 [**1b**·Fe]²⁺ について 1 つの **bpy** 基のみが外に飛び出した構造をとることを利用し、この **bpy** 同士を金属錯形成により分子間で連結することで、シクロデキストリン 3 量体錯体を単一異性体として得ることに成功した。また、[**1b**·Fe]²⁺ の 7 つのアミド基が非対称な様式で固定された環状骨格を活かして、多点水素結合によるアミノ酸アニオンのキラル認識に成功した。例えば、[**1b**·Fe](OTf)₂ 錯体はアセトニトリル中で D-ロイシンアニオンを L-ロイシンアニオンよりも 5.2 倍強く結合することを明らかにした。本研究により、金属配位に基づく環状ホモ多量体の非対称化法が、複雑な構造を持ちつつも単一の組成である機能性分子を化学合成する新しいアプローチとして有用であることが示された。

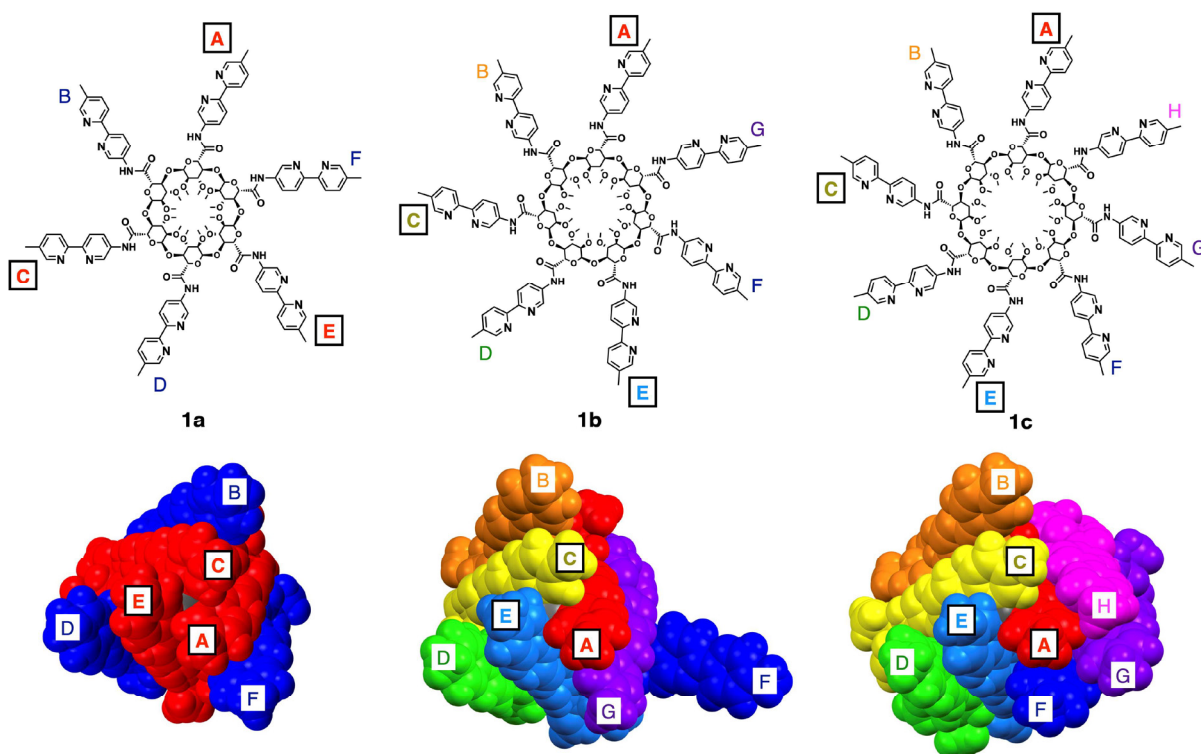


図 5 ビピリジル基をもつシクロデキストリン **1a–1c** とその鉄単核錯体 [**1a**·Fe]²⁺–[**1c**·Fe]²⁺ の構造

<論文>

1. Takuma Morozumi, Ryota Matsuoka, Takashi Nakamura, and Tatsuya Nabeshima, "Solvent-Dependent *fac/mer*-Isomerization and Self-Assembly of Triply Helical Complexes Bearing a Pivot Part" *Chem. Sci.*, DOI: 10.1039/D1SC01529J.
2. Hiroki Morita, Shigehisa Akine, Takashi Nakamura, and Tatsuya Nabeshima, "Exclusive Formation of a Meridional Complex of a Tripodand and Perfect Suppression of Guest Recognition" *Chem. Commun.*, **57**, 2124-2127 (2021).
3. Takashi Nakamura, Rui Yun Feng, and Tatsuya Nabeshima, "A Sandwich - Shaped Hexanuclear Silver Complex with a Giant Cavity Constructed from a Macrocyclic with Inward Chelating Units" *Eur. J. Inorg. Chem.*, 308-313 (2021).
4. Takashi Nakamura, Sota Yonemura, Shunya Akatsuka, and Tatsuya Nabeshima, "Synthesis of Single Isomeric Complexes with Dissymmetric Structures Using Macrocyclic Homooligomers" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 3080-3086 (2021).
5. Ryota Matsuoka, Sou Himori, Gentō Yamaguchi, and Tatsuya Nabeshima, "Kinetic and Thermodynamic Behaviors of Pseudorotaxane Formation with C_{3v} Macrocyclic BODIPY Trimers and the Remarkable Substituent Effect on Ring-Face Selectivity" *Org. Lett.*, **22**, 8764-8768 (2020).

<総説・解説>

1. Yusuke Chiba, Takashi Nakamura, Ryota Matsuoka, and Tatsuya Nabeshima, "Synthesis and Functions of Oligomeric and Multidentate Dipyrrin Derivatives and their Complexes" *Synlett*, **31**, 1663-1680 (2020).

<学会発表>

国内会議

1. 中村貴志「金属錯体ユニットを精密配置したマクロサイクルによる超分子構造体の構築と分子捕捉」分子科学研究所・錯体化学会 オンライン研究会「錯体化学に基づく分子の構造変換設

計と機能制御」、2020年7月10日(口頭)(招待講演)

2. 芹澤航平・千葉湧介・鍋島達弥「ホウ素と白金を有する環状ジピリンヘテロ六核錯体の合成と機能」錯体化学会 第70回討論会、2020年9月28日(ポスター)
3. 増本正輝・松岡亮太・鍋島達弥「ジピリン環状三量体の非対称錯体の合成と分子認識能」錯体化学会第70回討論会、2020年9月28日(ポスター)
4. 田原航太・松岡亮太・鍋島達弥「強いブレンステッド酸性を示すトリス(ピリジルピラゾール)亜鉛(II)錯体の合成」錯体化学会 第70回討論会、2020年9月28日(ポスター)
5. 中村貴志・赤塚竣哉・米村颯太・鍋島達弥「6, 7, 8つのビピリジル基をもつシクロデキストリン配位子を用いた単一の異性体錯体の形成と分子認識」錯体化学会 第70回討論会、2020年9月28日(口頭)
6. 芹澤航平・千葉湧介・鍋島達弥「2,2'-ビピリジンスペーサーにもつ環状BODIPYの錯形性能と機能」第10回CSJ化学フェスタ2020、2020年10月20日(ポスター)
7. 増本正輝・松岡亮太・鍋島達弥「ジピリン環状三量体のホウ素錯体の合成と分子認識能」第10回CSJ化学フェスタ2020、2020年10月20日(ポスター)
8. 増本正輝・鍋島達弥「低い対称性をもつ環状ジピリン三量体錯体の合成と分子認識能」基礎有機化学会若手オンラインシンポジウムオンライン、2020年11月20日
9. 矢野周平「大環状配位子を用いた多核錯体の合成」新学術領域研究「水圏機能材料」第二回若手スクール、オンライン開催、2020年11月28日
10. 増本正輝・鍋島達弥「特異な構造をもつ環状BODIPYホストの合成と分子認識」第47回有機典型元素化学討論会、2020年12月3日(ポスター)
11. 中村貴志・赤塚竣哉・米村颯太・鍋島達弥「多数の配位部位を導入した大環状配位子を用いた単一の異性体錯体の形成」第47回有機典型元素化学討論会、2020年12月3日(口頭)
12. 増本正輝・鍋島達弥「ジピリン環状三量体と種々

- の元素との錯形成とその機能」第 80 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、オンライン、2020 年 12 月 18 日(口頭)
13. 増本正輝・鍋島達弥 「歪んだ構造をもつ大環状ジピリンホウ素錯体のゲスト認識能」 日本化学会第 101 春季年会、オンライン、2021 年 3 月 19-22 日 (口頭)
14. 芹澤航平・千葉湧介・鍋島達弥 「ホウ素と白金を有する環状ジピリンヘテロ六核錯体の合成とゲスト認識能」 日本化学会第 101 春季年会、オンライン、2021 年 3 月 19-22 日(口頭)
15. 田原航太・松岡亮太・鍋島達弥 「三脚型ピリジルピラゾールらせん錯体の脱プロトン化を伴う二量化挙動」 日本化学会第 101 春季年会、オンライン開催、2021 年 3 月 19-22 日(口頭)
16. 金哲輝・千葉湧介・鍋島達弥 「三脚型トリスビピリジン Fe(II)錯体のカウンターアニオンによる fac/mer 異性化の制御」 日本化学会 第 101 春季年会 (2021)、オンライン開催、2021 年 3 月 19-22 日(口頭)
17. 矢野周平・中村貴志・鍋島達弥 「ビピリジンとサレンを 3 つずつ有する三角形大環状分子の配位能と錯体の構造」 日本化学会第 101 春季年会、オンライン開催、2021 年 3 月 19-22 日 (ポスター)
18. Takashi Nakamura, Rui Yun Feng, Tatsuya Nabeshima “A Sandwich-Shaped Hexanuclear Silver Complex Constructed from a Macrocyclic with Six Inward Chelating Units”, The 101st CSJ Annual Meeting (2021), March 19-22, 2021 (Oral)
19. Takashi Nakamura, “Development of Artificial Receptors Based on Assembly of Metal Complex Units and Desymmetrization of Molecular Components”, The 101st CSJ Annual Meeting (2021), March 19-22, 2021 (Oral) (Invited)
20. 桑原正宗・中村貴志・鍋島達弥 「多数のカルボキシ基をもつシクロデキストリン誘導体によるカチオン認識と超分子形成」 日本化学会 第 101 春季年会 (2021)、オンライン開催、2021 年 3 月 19-22 日(口頭)
21. 千葉湧介・藤井広輝・鍋島達弥 「ピリジルウレア部位をもつ三脚型トリスビピリジン鉄(II)錯体の配位結合による自己集積化」 日本化学会 第 101 春季年会 (2021)、オンライン開催、2021 年 3 月 19-22 日(口頭)

山本泰彦

＜研究成果＞

核酸塩基グアニンを豊富に含む DNA、RNA は、四重鎖を形成する。ヘモグロビン、ミオグロビン等のヘムタンパク質の補欠分子族として生物界に遍在するヘムは、四重鎖 DNA、四重鎖 RNA に特異的に結合し、酸化触媒活性をもつ複合体を形成することを、私共は明らかにした。このように、ヘムは核酸の補欠分子族としても機能するのである。生命誕生以前の原始地球上で、ヘムの先祖と言える金属錯体が、核酸の補欠分子族として機能していた可能性がある、私共は考えている。

【 1 】四重鎖 RNA と金属錯体の相互作用

触媒作用をもつ RNA であるリボザイムは、「RNA ワールド」仮説の根拠の一つとして知られている。ただし、現在知られているリボザイムの機能は、エステル交換や加水分解を通したリン酸基転移反応に対する触媒作用のみであり、自己複製系の実現には不十分である。生命誕生の痕跡として知られているストロマトライトは光合成を行うシアノバクテリアの化石だと考えられているので、生命誕生以前に、クロロフィルの先祖と言える環状テトラピロールの金属錯体が存在し、光合成に利用されていたと考えられる。したがって、RNA ワールドで、それら金属錯体が RNA に組み込まれることにより達成されたりボザイムの触媒機能の拡張が、自己複製系の実現に寄与していた可能性がある。

ヒトの染色体の末端領域テロメアで見られる繰り返し DNA 塩基配列の基本単位である、チミン(T)、アデニン(A)とグアニン(G)からなるヘキサヌクレオチド d(TTAGGG)が 4 分子集まって形成する平行型四重鎖 DNA の 3'末端の G-カルテットにヘムは特異的に結合し、酸化触媒活性をもつ複合体を形成する。G-カルテットは、四重鎖 DNA に存在する特徴的な構造であり、グアニン塩基 4 つが水素結合により環状に連結して生じる(図 1A)。G-カルテットの平面性と大きさは、ヘムのポルフィリン環等のテトラピロール環との π - π スタッキングに適している。したがって、ヘムが結合するのは四重鎖

DNA であり、良く知られている二重鎖 DNA にはヘムは結合しない。

DNA 塩基配列 d(TTAGGG)に対応する RNA の塩基配列 r(UUAGGG)も、4 分子で四重鎖 RNA を形成する。RNA のリボース環の 2'位の炭素原子には水酸基が結合しているので、この水酸基が分子内または分子間で水素結合を形成することができる。そのため、構成する塩基の数が同一であれば、四重鎖 RNA の方が四重鎖 DNA よりも安定性が高い。さらに、四重鎖 RNA は、G-カルテットに加えて、G-カルテット同様にウラシル塩基 4 つが水素結合により環状に連結して生じる U-カルテット(図 1B)をもつので、ヘムの新たな結合部位となる可能性がある。

私共は、r(UUAGGG)の四重鎖 RNA は、d(TTAGGG)の四重鎖 DNA よりも熱安定性が高いことを確認すると共に、ヘムは四重鎖 RNA の U-カルテットにも結合することを明らかにした。さらに、四重鎖 RNA に結合したヘムの酸化触媒活性は、四重鎖 DNA に結合したヘムよりも大きいことを明らかにした。

【 2 】環状テトラピロール誘導体への金属イオン挿入反応に対する四重鎖核酸の触媒活性

原始地球上における RNA ワールドの出現に金属錯体が一翼を担っているとする私共の予想では、前生物進化で原始地球上に金属錯体が生成していなければならないことになる。ポルフィリン環は、原始地球上にも存在していたと考えられるアンモニア、アセチレンとホルムアルデヒドから生成することが示されているので、地球上の地表付近に存在する元素の割合を表すクラーク数が 4 番目の鉄イオンが挿入されて、ヘムの先祖と言える金属錯体が生じていた可能性は高いと考えている。ヘムの合成反応の最終段階であるポルフィリン環への鉄イオンの挿入反応は遅いので、生体内では鉄付加酵素(Ferrochelatase)によって促進される。私共は、生命誕生以前に四重鎖 RNA が金属付加酵素(キレターゼ)活性をもつ触媒として機能しており、G-カルテットや U-カルテットは活性中心であった可能性があると考えている。G-カルテットの重心近傍は電子が豊富であるので(図

1A')、G-カルテットに π - π スタッキングしたテトラピロール環の中央への金属イオンの接近に都合が良いと言える。U-カルテットの場合も、同様である。実際、G を豊富に含む DNA はポルフィリン環への Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} の挿入反応を促進することが報告されている。

四重鎖 RNA がキレターゼとして作用するためには、テトラピロール環が G-カルテットや U-カルテットに結合することが必要であるが、ヘムやクロロフィルの前駆体であるプロトポルフィリン IX (図 1C)、クロロフィルの分解産物フェオホルビド *a* (図 1D) は、G-カルテット

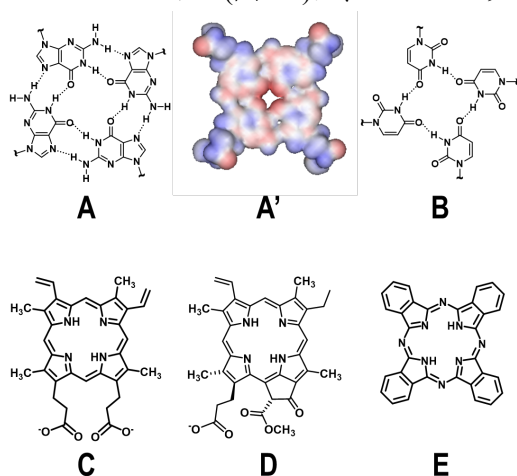


図 1 G-カルテット(A)、U-カルテット(B)、プロトポルフィリン IX (C)、フェオホルビド *a* (D) とフタロシアニン(E) の分子構造および G-カルテットの 3' 末端表面の静電ポテンシャルマップ(青色は正、赤色は負の静電ポテンシャルを表す) (A')。フタロシアニンは、天然の化合物ではないが、G-カルテット、U-カルテットの分子認識能の解明に有用である。なお、本研究で用いるフタロシアニンは、極性側鎖を挿入して水溶性を向上させた誘導体および種々の金属との錯体である。に特異的に結合することを、私共は明らかにした。また、四重鎖 DNA に対するフタロシアニン(図 1E)の金属錯体の結合部位は、フタロシアニンの側鎖の電子的性質に依存することも明らかにした。

<論文>

1. M. Uchiyama, C. Okamoto, A. Momotake, T. Ikeue, Y. Yamamoto, "Stepwise Binding of a Cationic Phthalocyanine Derivative to an All Parallel-Stranded Tetrameric G-Quadruplex DNA", *J. Inorg. Biochem.*, **216**, 111270 (2020).

2. Y. Yamamoto, K. Hasegawa, T. Shibata, A. Momotake, T. Ogura, S. Yanagisawa, S. Neya, A. Suzuki, Y. Kobayashi, M. Saito, M. Seto, T. Ohta, "Effect of the Electron Density of the Heme Fe Atom on the Nature of Fe-O₂ Bonding in Oxy Myoglobin", *Inorg. Chem.*, **60**, 1021-1027 (2020).
3. M. Uchiyama, A. Momotake, T. Ikeue, Y. Yamamoto, "Photogeneration of Reactive Oxygen Species from Water-Soluble Phthalocyanine Derivatives Bound to a G-Quadruplex DNA", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 1504-1508 (2020).
4. C. Okamoto, A. Momotake, Y. Yamamoto, "Structural and Functional Characterization of Complexes between Heme and Dimeric Parallel G-Quadruplex DNAs", *J. Inorg. Biochem.*, **216**, 111336 (2021).

<著書>

1. 山本泰彦、百武篤也、「核酸二重鎖結合分子」、核酸科学ハンドブック、日本核酸化学会監、杉本直己編、講談社サイエンティフィク、pp. 367-370 (2020)

<学会発表>

国内会議

1. 内山真見、岡本千奈、百武篤也、山本泰彦、池上崇久、「四重鎖 DNA とフタロシアニン誘導体の複合体の解析」、第 59 回 NMR 討論会(2020)、高崎市、2020.11.17-19 (口頭)

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、発光性 dendrimer からの単結晶マイクロ光共振器、発光がスイッチ可能なジアリアルエテンからなる複製不可能なスペクトル指紋をもつマイクロ光共振器アレイ、回転可能な dendron 部位により S 字型のハイドロクロミズム特性を示す分子性多孔質結晶、4-置換ピリジンの大気下での光誘起ラジカル生成、 π イオンゲルにより高速応答する有機超分子トランジスタ、凝集誘起発光体をもつ吸湿性ポリマーマイクロ共振器による高感度湿度センサー、共溶媒蒸気アニリングによる発光スイッチ可能な共役ポリマーマイクロディスクアレイの作製などについて研究を行った。以下にそれらの内容を示す。

【 1 】発光性 dendrimer からの単結晶マイクロ光共振器

マイクロサイズのレーザー共振器は、レーザー光源の微小化に加え、光集積回路や化学・バイオセンシングのツールとして期待されている。有機マイクロ結晶は、結晶端面における光の反射により光を結晶内部に閉じ込めて共振させることが可能であり、近年、マイクロレーザー共振器としての応用研究が活発に進められている。一方、光励起によるレーザー発振特性の発現において、発振閾値の低減は重要な課題である。その対応方法の一つとして、広範囲で光エネルギーを捕集し、その光をレーザー色素に集光することで、効率的に発光中心の励起状態を実現する方法がある。

本研究では、オリゴフェニレンビニレン 2 分子を架橋した炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPV2) を発光中心として用い、その両端に光捕集部位として、分岐回数の異なる 3 種類のカルバゾール dendron を付与した巨大分子 (G1-, G2-, および G3COPV2) を合成した。これらの分子について、溶液中での光吸収および発光スペクトルを測定した結果、COPV2 部位、カルバゾール dendron 部位の

いずれを光励起した場合にも、COPV2 部位からの発光が観測され、カルバゾール dendron が効率的な光捕集機能をもつことを明らかにした。

これらの dendrimer の結晶化について検討した結果、特定の溶媒条件において、いずれの分子もマイクロ結晶を形成することを見出した。通常、dendrimer は、分子構造の立体的な高さや樹状部位の柔軟さから、結晶化が極めて難しく、アモルファスな凝集体を形成する材料群として知られている。これに対し、本研究で開発した dendrimer は結晶性が極めて高く、有機 dendrimer としては世界最大の分子量 4,600 g/mol である G3COPV2 においても、高品質な単結晶を形成した。

得られた単結晶を用いて X 線構造解析を行ったところ、G1COPV2 においては、結晶の長軸に沿う方向に π 共役面が並ぶのに対し、G2- および G3COPV2 においては、結晶の長軸方向に対し π 共役面がほぼ直交していることがわかった。励起光および発光の偏光特性について調べると、これらのマイクロ結晶には明確な偏光依存性があることが明らかになった。特に、G2- および G3COPV2 において、カルバゾール dendron 部分は様々な偏光面の光を吸収し、効率的に COPV2 へ光エネルギー移動することを示した。これは、「全ての方向に対して等方的な光物性を示す」という、従来の dendrimer 固体の常識を覆す新しい発見である。

さらに、作製したマイクロ結晶をフェムト秒レーザーで光励起し、発光スペクトルを測定した結果、いずれの結晶においても、480–500 nm 付近に鋭く周期的な発光ピークを観測した。発光強度の励起光強度依存性プロットが、明確な非線形性を示したことから、マイクロ結晶からのレーザー発振を明らかにした。レーザー発振閾値は、G2COPV2 で最小値 ($66 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) を示しました。この理由として、以下の 2 つの要因が考えられる。(1) 結晶内の COPV2 の分子配向により、光の閉じ込め方向 (結晶の長軸方向) に向けて効率的に COPV2 からの発光が生じる。(2) 結晶端面からの光の漏れ出しが、G2COPV2 で最も少なく、光閉じ込め効率が高い。

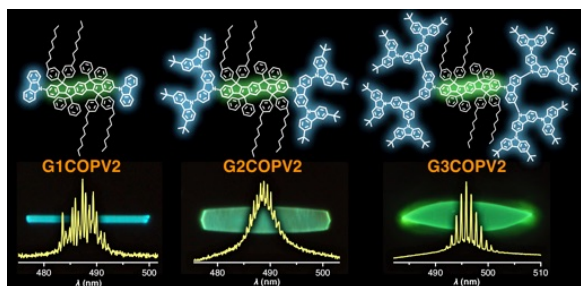


図1 光捕集性 dendritic マイクロ結晶からのレーザー発振の模式図。

【2】発光がスイッチ可能なジアリールエテンからなる複製不可能なスペクトル指紋をもつマイクロ光共振器アレイ

世の中に、同じ指紋をもつ人は一人もいない。指紋認証による本人確認はこの基本原理の上に成り立っており、本人かどうかを識別するためのツールとしてよく用いられる。一方、ICカードなどの機器を安全に利用するためには、偽造したり複製したりすることが困難な認証方法が求められる。現在普及している簡便な認証方法としては、バーコードやQRコードのように、0/1の情報のパターンを読み取るものがほとんどである。もし、それぞれの0/1情報の中にさらなる情報を埋め込むことができれば、偽造や複製が困難で、より安全性の高い認証デバイスが構築できる。実際、今日の半導体チップ市場においては、チップが実際にその工場で製造されたものかどうかを判定するために、チップ上の各トランジスタの性能のばらつきをあらかじめ記録しておく、物理複製困難関数 (Physical Unclonable Function, PUF) という手法が用いられている。

本研究では、光共振器の中でも複雑なスペクトルパターンを示す「Whispering Gallery Mode (WGM) 共鳴発光」に着目した。WGMは光が円形の共振器中に閉じ込められて周回するモードであり、そのスペクトル波形は、共振器のサイズや形状、材質により敏感に変化する。本研究では、共振器の材料として、発光特性がスイッチ可能な酸化型ジアリールエテンを用いた。DAEは、開環状態ではほとんど発光しないが、紫外線を照射すると閉環状態へと化学

構造が変化し、黄色の発光を示す。これに可視光を照射すると、開環状態に戻って発光が消えるため、発光オン／オフのスイッチを繰り返すことができる。

DAE分子を溶液中で自己組織化させたところ、粒径が数マイクロメートルの球体を形成した。この閉環状態のDAEからなるマイクロ球体を光励起すると黄色の発光が観測された。続いて、可視光を照射し、開環状態へ変化させると発光は観測されなくなり、紫外光／可視光の照射による発光状態のスイッチが可能であることが確認された。さらに、マイクロ球体1粒子のみを光励起した時の発光スペクトルを観測すると、この粒子は明確なWGMパターンを示し、実際に光が球体内部に閉じ込められて、WGMが発生していることが明らかになった。この粒子に可視光を照射し続けると、WGM発光はほぼ消失し、粒子ごとに発光／消光のスイッチができる。

DAE分子の溶液を基板上に滴下し、ゆっくりと溶媒を蒸発させることでも、マイクロ球体が形成されたが、この球体を注意深く観察すると、垂直方向に歪んでいることが明らかになった。得られた扁平楕円体に対して光照射を行い、発光スペクトルを測定すると、さらに複雑に分裂したWGMパターンが観測された。これは、形状の対称性が低下したことによりWGMの各モードが分裂したためと考えられる。また、得られた構造体からのWGMパターンは一つとして同じものがないことから、このパターンが個々の球体の「指紋」としての機能をもつことが示された。

上述の表面自己組織化の手法は、簡便かつ便利である。基板表面にあらかじめ親水疎水のマイクロパターンを形成し、その上にDAE溶液を滴下して薄膜を形成し、溶媒蒸気アニール処理を行うと、約5ミクロン周期でDAEのマイクロディスクアレイが自発的に形成された。この開環状態のDAEマイクロディスクアレイに紫外線を照射することで、アレイ全体、および局所的に発光状態に変化させることが可能である。この発光／消光のスイッチを利用し、マイクロスケールの蛍光ピクセルの描画に成功した。

さらに、自己組織化条件を最適化することで、半球状のマイクロ構造をもつアレイの形成が確認された。この半球体内部では光の閉じ込めが起こることから、各ピクセルは WGM 共振器として機能するが、それぞれに大きさや形状が微妙に異なるため、すべての共振器が異なる WGM パターンを示した。つまり、構造のばらつきによる光共振器特性の違いを PUF として利用できる。例えば、開環状態の DAE 半球体アレイに対し、フォトリソを用いて紫外線を特定の部位に照射しマイクロメートル分解能の絵を描画すると、一見同じに見える絵画であっても、スペクトルパターンの違いにより個々の絵を識別することが可能になる。すなわち、スペクトルパターンも含め、全く同じものを複製することは事実上、不可能となる。

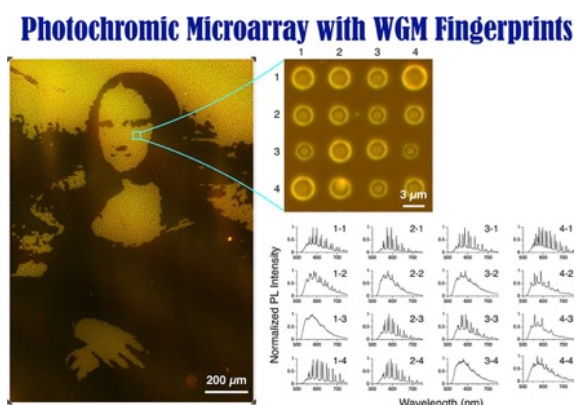


図 2-1. 光スイッチ可能な分子からなるマイクロ半球体アレイと各ピクセルからの WGM 発光。

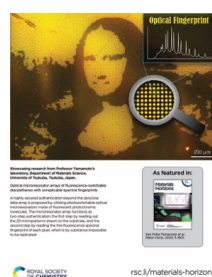


図 2-2. *Materials Horizons* 誌の裏表紙絵に採択。

【 3 】回転可能なデンドロン部位により S 字型のハイドロクロミズム特性を示す分子性多孔質結晶

大気中の蒸気成分の検出手法の一つに、ベイ

ポクロミズムを利用する方法がある。ベイポクロミズムとは、物質が特定の蒸気を取り込んだり、蒸気と反応することで色が変化する特性のことである。身近な例としては、吸湿により青色から赤色へと変化するシリカゲルが知られており、電気など外部からのエネルギーの供給や、複雑な電子機器等がなくても蒸気成分を検出することができる。近年では、非常に小さな孔を含んだネットワーク構造を有する共有結合性有機構造体 (COF) や、金属有機構造体 (MOF) を用いた、ベイポクロミズム特性に関する研究が盛んに進められており、検出できる蒸気の種類や、検出限界濃度、検出速度などの点で飛躍的な高機能化が実現されている。一方で、これらの多孔質結晶は、水分子の吸着により配位結合や水素結合などの分子間のネットワークが切断されやすく、湿気の高い環境中では徐々に劣化してしまう欠点があった。

本研究では、分子間の結合によるネットワークを形成せずに、弱いファンデルワールス力のみで集合化した分子性多孔質結晶 (VPC-1) の構築に成功した。この結晶は、プロペラのように枝分かれした樹状部位をもつ π 共役有機分子から成っている。この分子は有機溶媒中で 60 °C で 2 時間加熱すると自己組織化して、多孔質結晶を形成する。結晶形成直後は孔内に有機溶媒が充填されているが、減圧下で乾燥させ溶媒を取り除くと、結晶中に分子スケールの空洞ができる。通常、分子同士が化学結合を介したネットワーク構造で支えられていない空洞は、溶媒分子が取り除かれるとすぐに崩れてしまうが、今回開発した結晶は、溶媒分子がない状態で、さらに 60 °C 程度に加熱しても、多孔性の結晶構造が保持される。

この多孔質結晶の空洞は、大気中の気体分子や蒸気を、取り込んだり放出したりすることができる。加えて、結晶を形成している分子は、電子豊富な部位 (カルバゾール (Cz) 部位) と電子不足な部位 (ジベンゾフェナジン (DBPHZ) 部位) から構成されており、周辺に存在する分子の極性を検知して色が変わるという特性をもっている。そのため、この多孔質結晶は、大気中の蒸気成分を孔の中に取り込み、その極性や濃度に応じて大きな色変化を示

す。とりわけ、極性の高い水分子に対しては鮮明な色変化を示し、乾燥状態（湿度 40 %以下）では黄色、湿潤状態（湿度 50 %以上）では深い赤色を呈色する。

水分子の取り込みに伴う結晶の色変化について、各種スペクトル測定および X 線回折測定により詳細に解析したところ、色変化は、室温（25℃）において湿度 50%近辺を境に、急激に起こることが明らかになった。また、色変化の際、結晶構造はほとんど変化しないことがわかった。スペクトル情報とその解析から、以下のような分子の挙動が示唆される。もともと多孔質結晶の孔の表面は疎水的であるため、本来、水分子の取り込み効率率は高くない。ところが、湿度が上昇すると、孔の表面に存在するプロペラ部位（最外殻に存在するカルバゾール部位）が回転し、親水的な表面へと変化する。その結果、この結晶は大気湿度が一定の値を越えると急速に水分子を取り込み、それに伴い発色が変化すると考えられる。

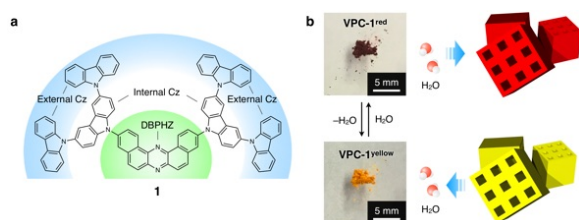


図 3-1. (a) 電子ドナー／アクセプター分子 1 の分子構造。(b) 水分子の吸着／脱離に伴う多孔質結晶の色変化。

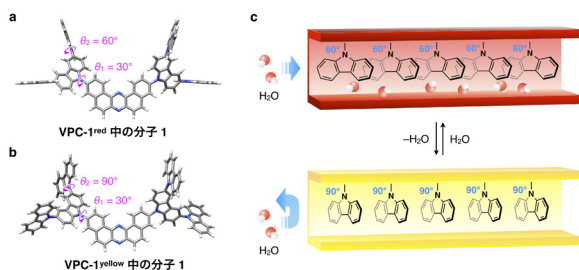


図 3-2 (a,b) DFT 計算による分子 1 のねじれ構造。(c) 水分子の吸脱着に伴うカルバゾール部位の回転の模式図。

ジカル生成

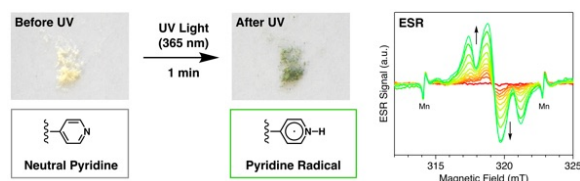
光照射によって安定なラジカルを生み出すことができる有機化合物が材料科学において注目を集めている。これらの材料は一般的な安定有機ラジカル種とことなり、そのラジカル特性を限定的な時間・空間で恣意的に発言させることができる。しかし、光反応性ラジカル発生を実現する分子設計論は未だに未開拓であり、ごく一部の分子が利用されているに過ぎない。

本研究では、この光発生ラジカル能を中性ピリジンに付与することに成功した。4 位に置換基を持つピリジンを 4 級アンモニウム塩水溶液に浸し、紫外線を照射したところ、安定な有機ラジカルが生成した。このラジカルは、室温・水中で 3.5 分という長い半減期を示した。水や大気を含む室温条件で安定なラジカル種を中性ピリジンから発生させた初の報告である。

発生したラジカル種を同定するために ESR 測定を行ったところ、明瞭なスプリットパターンが観測された。これはラジカルが窒素原子に偏在していること示す。光照射とともに粉末の色は薄黄色から濃い緑色へと変化した。長波長の吸収体はラジカル種に由来するものである。

(図 4-1)

ラジカル発生メカニズムを明らかにするため、各種塩を溶解させた水溶液に結晶を浸漬して紫外線を照射した。すると、塩の構造にかかわらずラジカルが生じることが明らかとなった。一方で、水が存在しない条件では紫外線照射によるラジカル発生が起こらなかった。以上のことから、水分子がピリジンの窒素原子と水素結合形成、光照射によるピリジンの励起、水分子の開裂によるピリジニウムラジカル生成という過程で安定ラジカル種が形成していると考えられる。



【 4 】4-置換ピリジンの大気下での光誘起ラ

図 4-1. 紫外線照射前後での結晶粉末の外観および紫外線照射にともなう ESR スペクトルの変化。

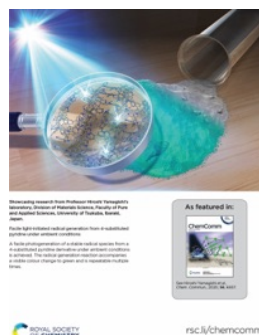


図 4-2. *Chem. Commun.* の裏表紙絵に採択。

【 5 】 π イオンゲルにより高速応答する有機超分子トランジスタ

トランジスタは、パソコンやスマートフォンなどの電子機器などに組み込まれている、電流のオン/オフを制御する重要な素子である。トランジスタには、それぞれドレイン、ソース、ゲートと呼ばれる 3 つの端子があり、ゲートにかけた電圧の大きさによって、ソースとドレインの間の電流を制御する仕組みである。現在実用化されているトランジスタの大半は、シリコンなどの硬い無機材料で作られている。無機トランジスタは、安定性や機能性が高く、少ないエネルギーで安定的に電子機器を動作させることができる。一方で、人間や動植物の表皮に直接張り付けて、ヘルスケアや動作感知などに用いることのできる、フレキシブルデバイスの開発が進められている。無機材料はその剛直さゆえ、生体など軟らかく屈曲した表面に密着させるには不向きですが、有機材料でできたトランジスタは、材料由来の柔軟性からフレキシブルデバイスへの応用が期待されている。しかしながら、無機トランジスタと比較して有機トランジスタは、流すことができる電流の量が少ない点が問題の一つとして挙げられる。

これを解決するデバイスとして、有機電気化学トランジスタ (OECT が挙げられる。従来の有機トランジスタは、ゲートに電圧をかけても数ナノメートル (1 mm の 10 万分の 1) 程度の厚みにしか電流が流れず、残りの半導体部分は絶縁体のままであるのに対して、OECT は半導

体層全体が導電層となる。つまり、膜厚の分だけ流れる電流が増大し、従来の千倍以上の電流が得られる。これは、ゲートに電圧がかかった時に半導体膜の外部からイオンが注入され、膜全体に電荷が与えられることによるものである。しかしながら、これらはイオン輸送およびイオンによるドーピングを伴うため、電流のオン/オフが切り替わる際の応答速度が非常に遅い (ミリ秒から数秒) という欠点があった。

このような有機トランジスタの課題を解決するため、本研究では、有機半導体ファイバーとイオン液体からなるゼリー状材料 (π イオンゲル) を電極上にのせるだけで動作する PIGT (π -ion gel transistor) というデバイス構造を考案した。この π イオンゲルは、その 99% がイオン液体で構成されており、イオン液体単体と同程度のイオン導電性を示す。また、残りの 1 % を占める有機半導体は、数十ナノメートル幅のファイバーが絡み合うことで、ゲル中に蜘蛛の巣のようなネットワークを構成している。このような複雑なネットワーク構造は、分子がもつ自己集合化能に由来し、特定の条件下に置いておくだけで形成される。

ゲートに電圧がかかっていないとき、 π イオンゲル内の有機半導体は、電荷が与えられていないため絶縁体として振る舞い、ソースとドレインの間に電流は流れない。一方で、ゲートに電圧がかかると、 π イオンゲル内部のイオン液体が高速で応答し、イオンがソースとドレインの周辺で電気二重層という薄い層を形成する。この層のおかげで、電極から半導体ファイバーに電荷が注入される。また、注入された電荷は、有機半導体ファイバーの 100 倍量あるイオンによって安定化されて膜全体に電荷が広がり、 π イオンゲルは黒色に変化する。

通常のトランジスタとは異なり、このデバイスは体積的な電流、すなわち電極が厚いほど多くの電流を流すという、OECT に似た挙動を示す。その結果、 -3.3 V という低い閾値電圧で 133 マイクロゼーベックに及ぶ高いトランスコンダクタンスを示した。これらの値は、OFET に比べて、10 分の 1 の閾値電圧で 300 倍のトランスコンダクタンスを得たことを意味する。このような高い電気伝導性は、無機トランジス

タに匹敵する。

この π イオンゲルは、イオン液体単体と同程度のイオン伝導性を示す。また、内在するゲルファイバーとイオン液体の界面面積が、従来の OECT を含むほとんどのトランジスタで採用されている積層構造界面よりもはるかに大きいことから、応答速度が 20 マイクロ秒以下（従来の約 50 分の 1）という驚くべき数値を示した。これは、これまでに報告されている蓄積モードの電気化学トランジスタの中で最速である。

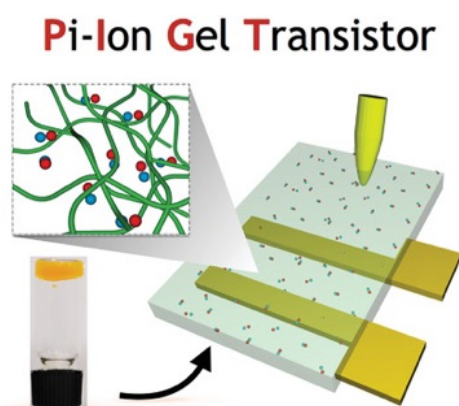


図 5. π イオンゲルトランジスタ (PIGT) の模式図。

【 6 】凝集誘起発光体をもつ吸湿性ポリマーマイクロ共振器による高感度湿度センサー

水分子は活性物質との反応や表面の被毒といった反応に関与することから、多くの化学工程において望まれない分子である一方、大気豊富に含まれることから完全な除去が困難な材料でもある。このため、化学工業において湿度の管理は極めて重要なテーマである。光を用いた湿度センサーは、センサー本体と検出部を接続する必要がないことから、電線による接続が困難な隔離空間での湿度検出を行う装置として利用価値が高い。

光を用いた湿度センサーにはいくつかの方式が存在するが、Whispering Galley Mode と呼ばれる光共振現象を利用したセンサーはそれらの中でも特に感度と汎用性が高いことから、これまでに複数の湿度検出方式として研究が展開されてきた。特に数マイクロメートルほどの球体は効率的な WGM 共振器として働くことが知られており、本分野において望ましい形

態である。一方で、これらの微小球体共振器のシグナルを計測する手法としては、光ファイバーを接触させることによる光カップリング法が用いられてきた。この手法では高感度に光信号を取得することができる一方、離れた空間の湿度を検出できるという光センサー特有の利点が失われている。光ファイバーを利用しないアクティブ方式と呼ばれる WGM 湿度センサーも開発されているが、湿度に対する感度（1 %の湿度変化に対して共振波長が何 nm シフトするか）という点で劣っていた。これは、アクティブ型の WGM センサーにおいて、吸湿性と発光効率、WGM 性能の全てを満たすことが難しかったためである。

本研究では、吸湿性ポリマー、凝集誘起発光色素、高い真球度を同時に実現する事により、アクティブ型の WGM 湿度センサーとしてこれまでで最も高い感度を実現した。吸湿性モノマーと凝集誘起発光性色素を付与したモノマーをランダム共重合によって反応させることで、吸湿性かつ固体として析出した状態においても高い発光量子収率をしめすポリマーを合成した。このポリマーは高極性溶媒に高い溶解度を示し、特にメタノールにはよく溶解する。ただしメタノール中では色素分子も溶媒和されるため、弱い発光しか観測されない。一方、水中ではポリマー主鎖が溶解する一方、疎水的な色素はお互いに凝集し、懸濁液となる。色素部位は凝集して分子振動が抑えられるため、強い赤色の発光を示す。

このポリマーを再度溶解し、溶液中で徐々に析出させることで、数マイクロメートルほどの微小球状粉末を得た。この粉末は空気中の湿度を取り込むことで膨潤する機能を持つとともに、WGM による光共振現象を発現する。また、凝集誘起発光挙動をもつため、固体状態および吸湿した膨潤状態いずれにおいても十分な強度をもつ発光を示す。

様々な湿度において微小球体一粒の顕微発光スペクトルを測定したところ、膨潤による微小球体のサイズ変化に伴い WGM 共振ピーク位置が直線的に変化することが明らかとなった。その感度は 255 pm/%RH であり、アクティブ型の WGM 湿度センサーとして最も高い

値であった。さらに、吸湿・脱湿過程を繰り返してもセンサー特性は失われなかった。

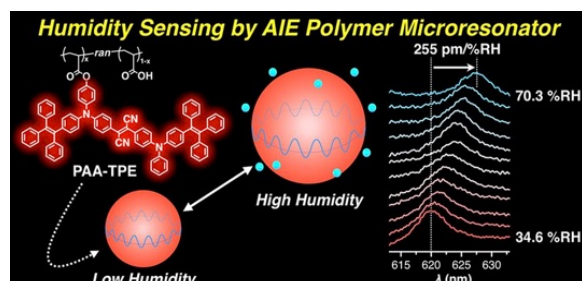


図 6. 凝集誘起発光ポリマーマイクロ共振器の模式図と湿度変化に伴う uWGM 発光ピークのシフト。

【 7 】共溶媒蒸気アニーリングによる発光スイッチ可能な共役ポリマーマイクロディスクアレイの作製

数マイクロメートルほどの微細な発光性有機素子を規則的に整列させることで、多彩なディスプレイや集積センシング・診療などを実現するデバイスを作成することができる。これらのデバイスは通常リソグラフィ技術を用いたトップ段式の方法で製造されているが、この過程では膨大な資源・エネルギーが消費されるとともに、多段階のプロセスを遂行するための時間・労力が必要となる。これらを根本的に解決する手法として、溶液中における有機分子の自発的な凝集挙動を利用した自己組織化と呼ばれるボトムアップ型の手法が注目を集めているが、数マイクロメートルと行ったメソからマクロサイズ領域での規則的配列や恣意的な位置・構造制御が困難なことから、実用化には至っていない。

我々はこれまでに、有機分子薄膜を用いた基板上での分子自己組織化現象を報告している。この手法では、基板上に予め有機分子を薄く堆積させた後に、その分子に対してわずかな溶解性を示す適切な有機溶媒へと基盤ごと浸漬させることで分子の再配列を促す。適切な時間浸漬を行うと、分子は流動性を示しながら数マイクロメートルほどの微小な粒子へとその形態を変化させていく。

本研究では、この発見を更に進展させ、多様

な高分子材料を規則的に素子化可能な手法の開発を行った。まず洗浄した石英基板を hexamethyldisilazane (HMDS) のクロロホルム溶液に浸漬させることで、表面の疎水化処理を施した。フォトマスクを介した真空紫外線の商社を行うと、任意のパターンで基板上的のメチル基が脱離し、元の親水性基盤を復元することができる。本研究では、3 μm の正方形が 2 μm の間隔を空けて並んだ正方格子のパターンを利用し、正方形内部の領域のみを親水化、正方形以外の間隙部分を疎水状態のまま保持する処理を施した。

この基板に対して多様な高分子材料をドロップキャストによって塗布し、薄膜を堆積させた。薄膜化過程において基板の親水・疎水パターンは影響を与えないため、均一な膜が基盤全体に生成する。薄膜が十分に乾燥した後、クロロホルム・メタノール混合溶媒を含むガラス容器に基板を入れ、容器全体を密閉した。このとき、基板は液体に触れないよう宙吊りに固定している。室温で 4 時間容器を整地したところ、基板上的の高分子は溶媒によって膨潤することにより流動性をまし、数マイクロメートルほどの微細な素子へと形態を変化させた。この形態変化はおおよそ 4 時間で完結し、それ以上の時間溶媒蒸気に暴露しても素子形態は変化しなかった。興味深いことに、この素子は親水状態になっている正方形の領域内部に選択的に形成されるため、規則的な配列を取る。

類似の凝集傾向が多様な高分子材料で見られたことから、様々な発光色を有する素子が規則的に並んだ基板を作成することができた。さらに、これらの高分子に光異性化分子であるジアリールエテンを添加したところ、紫外線および可視光の照射による発光色のスイッチングを達成することもできた。(図 7)

以上の成果は、マイクロメートルスケールでの構造・位置制御をトップダウン型の基盤作成技術に、ナノメートルスケールでの分子析出をボトムアップ型の自己組織化に、それぞれ担わせることにより、有機発光分子を高精度に微細な素子へと加工する技術といえる。従来のリソグラフィ手法と比較して大幅に簡便であること、従来のボトムアップ手法と比較してメソス

ケールでの構造制御を恣意的に行えることから、有機材料の微細粗視化技術の進展に寄与できると考えている。

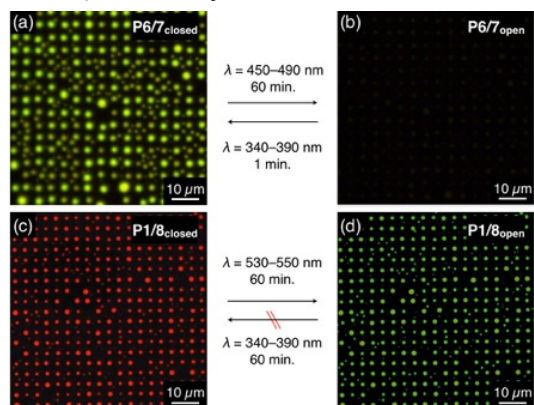


図 7. 正方格子状に規則的に並んだ高分子素子の蛍光顕微鏡写真、および紫外光・可視光の照射による発光・消光スイッチおよび発光色のスイッチ。

< 論文 >

1. Kohei Iwai, Hiroshi Yamagishi*, Colin Hertzberger, Yuji Sato, Hayato Tsuji, Ken Albrecht, Kimihisa Yamamoto, Fumio Sasaki, Hiroyasu Sato, Aswin Asaithambi, Axel Lorke, Yohei Yamamoto, “Single-crystalline Optical Microcavities from Luminescent Dendrimers” *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 12674–12679 (2020).
2. Daichi Okada, Zhan-Hong Lin, Jer-Shing Huang, Osamu Oki, Masakazu Morimoto, Xuying Liu, Takeo Minari, Satoshi Ishii, Tadaaki Nagao, Masahiro Irie, Yohei Yamamoto, “Optical microresonator arrays of fluorescence-switchable diarylethenes with unreplicable spectral fingerprints” *Mater. Horiz.* 2020, 7, 1801–1808 (2020).
3. Hiroshi Yamagishi, Sae Nakajima, Jooyoung Yoo, Masato Okazaki, Youhei Takeda, Satoshi Minakata, Ken Albrecht, Kimihisa Yamamoto, Irene Badía-Domínguez, Maria Moreno Oliva, M. Carmen Ruiz Delgado, Yuka Ikemoto, Hiroyasu Sato, Kenta Imoto, Kosuke Nakagawa, Hiroko Tokoro, Shin-ichi Ohkoshi, Yohei Yamamoto, “Sigmoidally hydrochromic molecular porous crystal with rotatable dendrons” *Commun. Chem.* 3: 118. (2020).
4. Ami Nakayama, Haru Kimata, Kazuhiro Marumoto, Yohei Yamamoto and Hiroshi Yamagishi, “Facile light-initiated radical generation from 4-substituted pyridine under ambient conditions” *Chem. Commun.* 56, 6937–6940 (2020).
5. Eden Mariam Jacob, Ankita Borah, Amandeep Jindal, Sindhu C. Pillai, Yohei Yamamoto, Toru Maekawa, D. Sakthi Kumar, “Synthesis and Characterization of Citrus-derived Pectin nanoparticles based on their degree of esterification” *J. Mater. Res.* 35, 1514–1522 (2020)
6. Sindhu Pillai, Ankita Borah, Amandeep Jindal, Eden Jacob, Yohei Yamamoto, Sakthi Kumar, “Formulation and Characterization of Chitosan-Polyethylene (PEG) coated BioPerine Poly(lactic acid) (PLA) Nanoparticles for Overcoming Drug-Resistant Breast Cancers” *Asian J. Pharm. Sci.* 15, 702–712 (2020).
7. Mohd Adil Iman Ishak, Khairulazhar Jumbri, Shaari Dau, Mohd Basyaruddin Abdul Rahmand, Yohei Yamamoto, “Molecular Simulation of the Stability and Adsorption Properties of Ionic Liquids/IRMOF-1 Hybrid Composite for Selective H₂S/CO₂ Capture” *J. Hazard. Mater.* 399, 123008. (2020).
8. Mohd. Faridzuan Majid, Hayyiratul Fatimah Mohd Zaid, Chong Fai, Kait, Khairulazhar Jumbri, Jun Wei Lim, Asiah Nusaibah Masri, Siti Musliha, Mat Ghani, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto*, Brian Yulianto, “Liquid Polymer Eutectic Mixture for Integrated Extractive-Oxidative Desulfurization of Fuel Oil: An Optimization study via Response Surface Methodology” *Processes* 8, 848. (2020)
9. Tatsuya Mori, Yue Jiang, Yasuhiro Fujii, Suguru Kitani, Hideyuki Mizuno, Akitoshi Koreeda, Leona Motoji, Hiroko Tokoro, Kentaro Shiraki, Yohei Yamamoto, Seiji Kojima “Detection of boson peak and fractal dynamics of disordered systems using terahertz spectroscopy” *Phys. Rev. E.* 102, 022502. (2020)
10. Airong Qiagedeer, Hiroshi Yamagishi, Minami Sakamoto, Hanako Hasebe, Fumitaka Ishiwari, Takanori Fukushima and Yohei Yamamoto, “Highly sensitive humidity sensor based on aggregation-induced emission luminogen-appended hygroscopic polymer microresonator” *Mater. Chem. Front.* 5, 799–803. (2021)
11. Soh Kushida, Emanuel Smarsly, Irene Wacker, Yohei

Yamamoto, Rasmus R. Schröder, Uwe H. F. Bunz, “Fast Response Organic Supramolecular Transistors Utilizing In-situ π -ion Gels” *Adv. Mater.* 2 33, 2006061. (2021)

12. Hiroshi Yamagishi, Tokiya Matsui, Yusuke Kitayama, Yusuke Aikyo, Liang Tong, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, Yohei Yamamoto, “Fluorescence switchable conjugated polymer microdisk arrays by cosolvent vapor annealing” *Polymers* 13, 269/1-9 (2021).
13. Takeru Inoue, Makoto Tsurui, Hiroshi Yamagishi, Yuma Nakazawa, Naoto Hamaguchi, Shoya Watanabe, Yuichi Kitagawa, Yasuchika Hasegawa, Yohei Yamamoto, Hayato Tsuji, “Long-wavelength Visible to Near Infrared Photoluminescence from Carbon-bridged Styrylstilbene and Thiadiazole Conjugates in Organic and Aqueous Media” *RSC Adv.* 11, 6008–6013 (2021).

<総説・解説>

生体を模倣した人工眼球の構築 ―半球状の網膜作製の進展― 山本 洋平 月刊「化学」トピックス 2021, 76(2), 68–69.

<特許>

1. 山本洋平、ウェイ イー ヒア、山岸洋、フィブロインマイクロ球体及びその製造方法 特願 2020-215425 号（出願日：2020.12.24）
2. 山本洋平、藤田圭太郎、山岸洋 構造体、センサー、構造体の製造方法 特願 2021-31924 号（出願日：2021.3.1）

<学会発表>

国際会議

1. Hendra, “Connection of Polymer Microspheres Resonator by Polymer Fiber for Intersphere Optical Communication” Tsukuba-KMUTT Workshop on Materials Technology and Innovation for Energy and Environment 2020.11.10
2. Airong Qiagedeer, “Highly sensitive humidity sensor based on AIE luminogen-appended hygroscopic polymer microresonator” SACSEM 6th

(筑波大学) 2020.11.24

国内会議

1. 藤田圭太郎、山岸洋、山本洋平「基板上の微小液滴光共振器を用いた高感度温度センサーの実現」第 69 回高分子学会年次大会、福岡国際会議場 2020.5.27-29（ポスター）
2. 大木 理、山岸 洋、森崎 弘泰、山本 洋平「面不斉 π 共役分子の速度論的自己組織化による六回対称お椀型マイクロ結晶の形成」第 69 回高分子学会年次大会、福岡国際会議場 2020.5.27-29（ポスター）
3. Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto 「Light-triggered welding of polymer-based optical microresonators」第 69 回高分子学会年次大会、福岡国際会議場 2020.5.27-29（英語口頭）
4. 藤田 圭太郎、山岸 洋、山本 洋平「基板上の微小液滴光共振器を用いた高感度温度センサーの開発」第 81 回応用物理学会秋季学術講演会（オンライン）2020.9.8-11（口頭）
5. 大木 理、山岸 洋、Chidambar Kulkarni, Stefan C. J. Meskers, Bert Meijer, Zhan-Hong Lin, Jer-Shing Huang、山本 洋平「双極軸をもつ自己組織化キラルマイクロ球体からの円偏光発光」第 81 回応用物理学会秋季学術講演会（オンライン）2020.9.8-11（口頭）
6. 櫛田 創、ウーベ ブンツ「 π イオンゲルを用いた新規有機超分子デバイス:PIGT」第 81 回応用物理学会秋季学術講演会（オンライン）2020.9.8-11（口頭）
7. 山本洋平「有機マイクロ結晶レーザー」2020 年電子情報通信学会ソサイエティ大会（オンライン）2020.9.15-18(依頼講演)
8. 山本洋平「次世代有機・高分子マイクロレーザーとマイクロアレイ化」第 10 回 CSJ 化学フェスタ 2020（オンライン）2020.10.20-22(依頼講演)
9. 山本洋平「有機光共振器化学 ～有機レーザーからトポロジカル光共振器へ～」九州大学 先端物質化学研究所セミナー（九州大学筑紫キャンパス）2020.10.30(招待講演)
10. 山本洋平「有機光共振器化学 ～有機レーザーからトポロジカル光共振器へ～」筑波大学 第 6 回物質科学・学術融合セミナー（筑波大学）2020.11.17(依頼講演)

11. 山岸 洋「光機能性有機分子凝集体の PL を利用した光共振デバイスの開拓」レーザー学会学術講演会第 41 回年次大会（オンライン）2021.1.18-20(招待講演)
12. 山本 洋平「有機・高分子マイクロレーザーの開発と認証・センシングデバイス」レーザー学会学術講演会第 41 回年次大会（オンライン）2021.1.18-20(招待講演)
13. 山本洋平「トポロジカル有機光共振器化学」CREST セミナー（オンライン：京都工繊大学）2021.1.22
14. 山本洋平「有機光共振器化学」TREMS 研究報告会（筑波大学）2021.3.9
15. Wey Heah Yih, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto “Highly Sensitive Fluorescent Biopolymer Microresonator for Humidity Sensing” 応用物理学会第 68 回春季学術講演会（オンライン）2021.3.16-19
16. Airong Qiagedeer, Hiroshi Yamagishi, Minami Sakamoto, Hanako Hasebe, Fumitaka Ishiwari, Takanori Fukushima, Yohei Yamamoto “A Highly Sensitive Humidity Sensor Based on AIE luminogen-appended Hygroscopic Polymer Microresonator” 応用物理学会第 68 回春季学術講演会（オンライン）2021.3.16-19(口頭)
17. 櫛田 創, 吉永享太, 山本洋平, ウーベ ブンツ「 π イオンゲルを用いた新規有機超分子デバイス: PIGT」応用物理学会第 68 回春季学術講演会（オンライン）2021.3.16-19(講演奨励賞受賞講演)
18. 藤田圭太郎, 山岸洋, 山本洋平「イオン液体微小液滴を用いた低閾値マイクロレーザーの開発」日本化学会第 101 回春季年会（オンライン）2021.3.19-22（口頭 A 講演）
19. 大木理, 山本洋平「Angularly Anisotropic Giant Circularly Polarized Luminescence from Chiral Conjugated Polymer Microsphere（キラル共役ポリマーマイクロ球体からの異方的な巨大円偏光発光の観測）」101 回春季年会（オンライン）2021.3.19-22（口頭 B 英語講演）
20. 山岸洋「多孔質分子結晶に発現する吸着特性と光物性」101 回春季年会（オンライン）2021.3.19-22（口頭 B 英語講演）

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。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、2020年度に明らかにしたホウ化水素 (HB) 上でのエタノール転換反応のメカニズムについて述べる。

【ホウ化水素 (HB) 上でのエタノール転換反応のメカニズム (Physical Chemistry Chemical Physics 23 (2021) 7724-7734.)】

グラフェンやカルコゲナイドナノシートに代表される 2 次元物質は、2 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 2 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 2 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 2 次元物質とは異なっており、多様な安定構造の 2 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 2 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 2 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 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出した。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 シートは固体酸触媒として機能することが見出された (ACS Omega 4, 14100 (2019))。ここでは HB シート上でのエタノール転換反応のメカニズムについて同位体を用いて赤外分光により調べた結果を紹介する。

エタノール転換反応のメカニズムを明らかにするため、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、及び $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ をそれぞれ真空中の HB シートに室温 ($\sim 300\text{ K}$) で 1 時間曝露させた後、真空中で HB シートを加熱したときの変化を赤外吸収分光で調べた。HB シートはどの同位体エタノールを用いた場合も、エタノール蒸気に晒すと 1500 cm^{-1} 付近の BHB 振動に帰属される吸収強度が減少し、 2500 cm^{-1} 付近の BH 伸縮振動の強度が増加する。一方で吸着エタノールの振動として帰属できる振動ピークが新たに出現する (図 1(a)) これらの結果は HB シートの 3 中心 2 電子結合を形成する BHB 結合を開裂する形でエタノールが HB シートに分子状で吸着していることを示している。エタノールが吸着した HB シートを真空中で加熱した際の赤外吸収分光スペクトルの変化を ($\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の場合について) 図 1(b) に示す。吸着エタノールの OH 基 (ν_{OH})、 CH_2 基 (ν_{CH_2})、 CD_3 基 (ν_{CD_3})、に帰属される吸収ピーク強度が温度上昇と共に減少し、BD 基 (ν_{BD}) に帰属されるピークが温度増加に伴って途中から出現することがわかった (図 1(c))。各ピーク強度を温度の関数としてプロットした結果を図 1(d)(e) に示す。温度増加と共に強度が減少していた ν_{OH} のピーク強度は 440 K 付近で完全に消失する。これと同時に ν_{BD} が出現する。また、これらの変化よりも高温の $500\text{-}550\text{ K}$ 付近で ν_{CH_2} と ν_{CD_3} のピーク強度が消滅することがわかる。

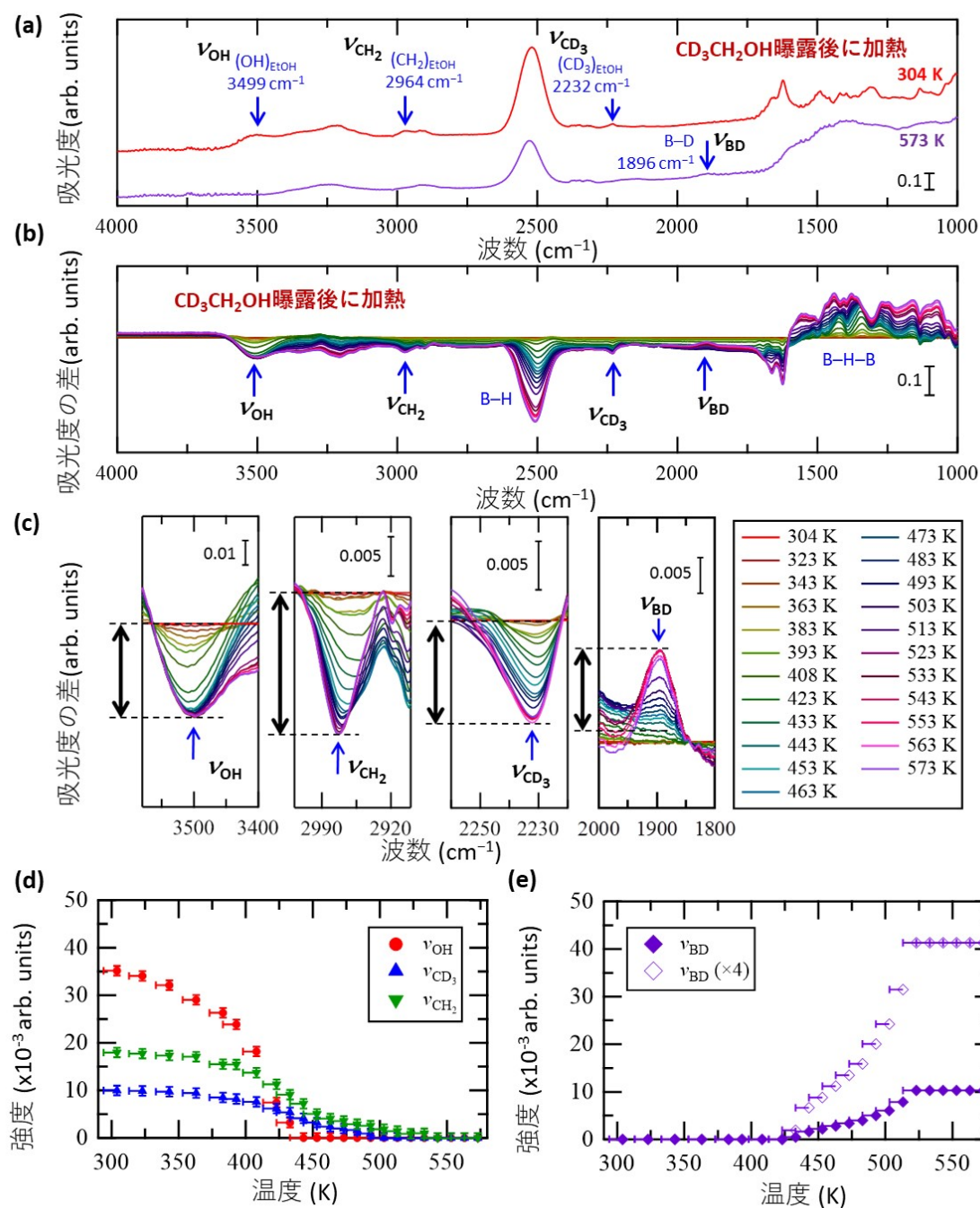


図 1. $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 曝露後の HB シートの加熱による変化 (a) 真空中で 304 K 及び 573 K での赤外吸収スペクトル, (b) 各温度での赤外吸収スペクトルと 304 K での赤外吸収スペクトルの差, (c) OH 基(ν_{OH}), CH_2 基 (ν_{CH_2}), CD_3 基(ν_{CD_3}), BD 基 (ν_{BD}) 部分の拡大スペクトル, (d, e) 各吸収強度の温度依存性 ((d)では最後の強度を, (e)では最初の強度をゼロとして表示)。

まず OH 基が最初に消滅する点であるが、これはエタノールの脱水反応 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$) が起きていることと対応する。ここでは示していないが $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の場合も $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ の場合も同様にまず v_{OH} が 440-450 K 付近で先に完全に消滅しており対応していることがわかった。 v_{OH} 消滅後に v_{CH_2} と v_{CD_3} のピークが観測されていることは、エタノールの OH 基が脱水反応で水として真空中に脱離したのち、中間生成物が HB 上に残っていることを示している。中間生成物としては、エチル基 (CH_3CH_2-) またはエトキシ基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$) が形成していることが考えられる。詳細は割愛するが、453 K 以上で v_{OH} が再度現れてこないことや、最終的にエチレン (C_2H_2) に転換するエトキシ基の CO 部位の振動ピークとして帰属可能な v_{CO} が観測されなかったことから我々は現在ここでエチル基が形成していると考えている。いずれの場合も、最終的に生成物のエチレンを形成するためには CH_3 基の水素が脱水素化される必要がある。このことに対応するように、図 1 で示した $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の実験結果では約 450 K から v_{BD} が出現している。D はメチル基に由来するため、エタノールの脱水反応が HB シートを構成する水素とエタノールの OH 基で起きたのち、HB シートの水素欠損部のホウ素と中間生成物 (エチル基) のメチル部位の水素が反応し、最終生成物のエチレンが形成されるというメカニズムが示唆される。実際、 $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ を用いた場合、 v_{BD} は出現するが強度が小さく ($\text{v}_{\text{OH}}(\text{MAX})/\text{v}_{\text{BD}}(\text{MAX})$ が $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の場合に 14.0 で $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ の場合は 3.4) 水素の引き抜き反応はエチル基のメチレン基ではなくメチル基で起きていると考えられる。また、これらの結果は、中間生成物としてカルボカチオンが形成するのではなくエトキシ基が形成していることを支持している (カルボカチオンが形成する場合 BD/BH が 0.67 となるが、実験結果は上述の比より $3.4/14 = 0.24$ と低くなるため)。なお、 $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の場合だけではなく $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ の場合にもわずかに v_{OH} が出現するのは $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ 自身の同位体交換反応によるものと考えられる。例えばエチル基からエチレンへの遷移状態における同位体交換反応

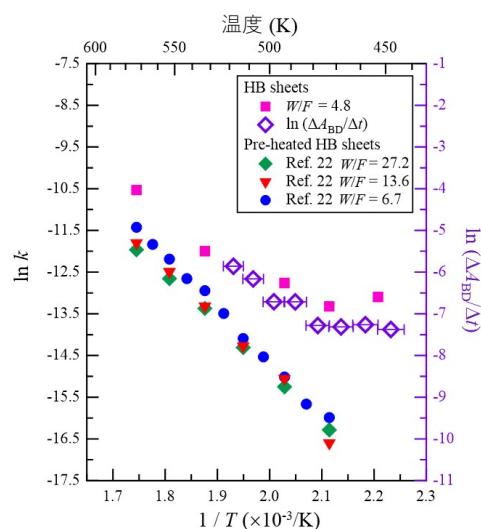
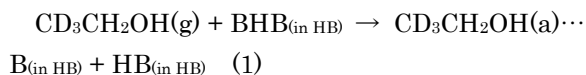


図 2. アレニウスプロット. 前処理をしない HB シートに対して $W/F = 4.8 \text{ g min mmol}^{-1}$) でエタノールを流しながら加熱をした際の反応速度 k の対数 (Ar 中で 573 K で 1 時間前処理加熱をした場合) とともに左軸に示す。右軸は図 1(e)より求めた吸光度の時間変化の対数。

などが考えられる。

図 1(e)の v_{BD} 強度 (A_{BD}) の時間変化の対数 $\ln (\Delta A_{\text{BD}}/\Delta t)$ をアレニウスプロットした結果を図 2 に示す。図には前処理をしていない HB シートに対して $W/F = 4.8 \text{ g min mmol}^{-1}$ でエタノールを流しながら加熱をした際の反応速度 k の対数も共に示してある。前処理の有無で $\ln k$ の値が異なり、また $\ln (\Delta A_{\text{BD}}/\Delta t)$ とは値が大きく異なっているが 470-520 K 付近の傾きは同等程度であることがわかる。これは BD 結合の生成が反応全体の律速過程であることを示唆している。通常、CH 結合は CD 結合に比べてゼロ点エネルギーが異なるため、単純な調和振動子モデルで同じばね定数を仮定すると結合エネルギーが約 1.36 倍高くなる。図 2 において $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ で求めた $\ln k$ と $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の実験による v_{BD} 強度から求めた $\ln (\Delta A_{\text{BD}}/\Delta t)$ の傾きが同等程度であるということは、BD 結合の生成反応が C-H または C-D 結合の開裂と協奏的に起きていることを示唆している。すなわち、協奏的な反応であるために見かけ上の活性化エネルギーの差が小さくなっていると考えられる。

同位体を用いた赤外吸収分光解析の結果によって示された反応メカニズムについて $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の場合を図 3 に示す。まずエタノールは室温で HB シートの BHB 結合（3 中心 2 電子結合）を分解して BH 結合を生成すると共に吸着をする。反応式で書くと



となる。次に温度増加に伴い（本研究の実験条件では約 450 K までの間で）、吸着エタノールの OH が HB シートを構成する水素原子と反応する下記

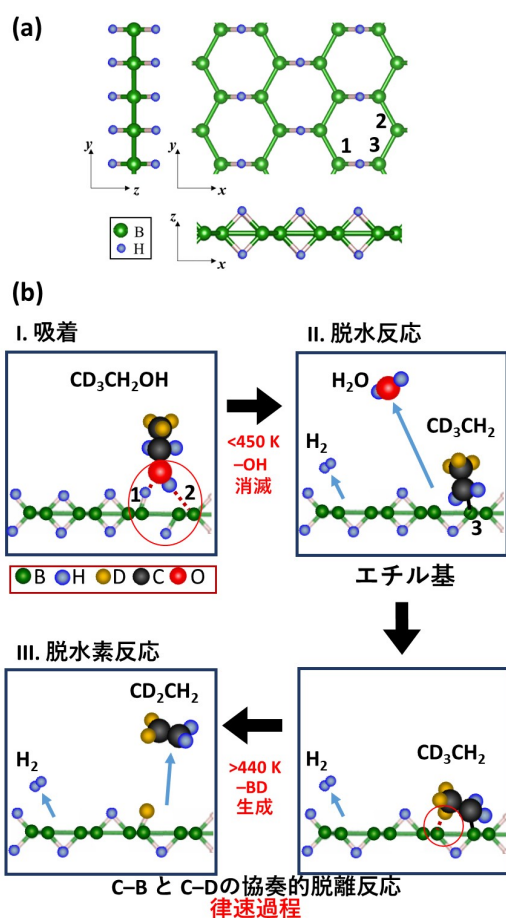
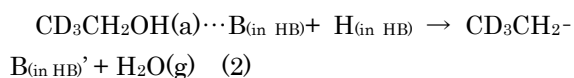
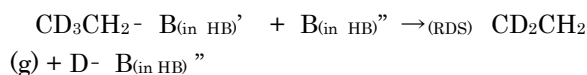


図 3. HB シート上でのエタノールの脱水反応メカニズム。(a) HB シートのモデル構造（実際の構造は基本構造のホウ素の六員環はあるものの水素の結合が不規則なために非晶質で BH と BHB の両方の結合で構成されていることが最近の解析で示されている）、(b) $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の場合の反応素過程の概略図（エタノールの吸着構造は BHB を崩して BH が形成されること以外は不明であるため可能性のある 1 つの吸着構造のみを示している）。

の脱水反応が起こる。これにより、エトキシ基が中間生成物として生成する。



この際、C-OH の結合解離と共に BC 結合の生成が協奏的に起きると考えられる。例えば図 3(a)(b) の 1 や 2 で示したホウ素と相互作用していたエタノールの炭素原子が 3 で示すホウ素と結合するとともに C-OH が切れて OH が HB シートの H と反応すると考えられる。その後、更なる温度増加により（本研究の実験条件では 440 K 以上で）エトキシ基のメチル基内の水素を HB シートのホウ素が引き抜く反応が BC 結合の開裂と共に協奏的に起こる。この過程が全体の律速である。



これらの一連の反応メカニズムはいわゆる分子内脱水反応と呼ばれるエタノールの脱水反応とは異なるメカニズムであり、HB シートの格子水素を伴った反応となっている。一方で H 型ゼオライトでは分子状に吸着したエタノールが H 型ゼオライトの水素と反応して脱水反応をした後に H 型ゼオライトの格子酸素と結合した中間体 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}(\text{lattice})$ を形成し、その後メチル基の H を隣の O 上に残して気相中にエチレンが生成することが示されており、ブレンステッド酸の役割としては H 型ゼオライトと HB シートが似ており、多段階の同様な反応メカニズムを示しているといえる。

ここでは我々が見出したポロファン（ホウ化水素（HB）シート）が示す固体酸触媒としての性能（エタノールの脱水反応によるエチレン生成）について同位体ラベルを用いて赤外吸収分光により解析した触媒反応メカニズムについて紹介した。HB シートは金属や炭素を含まない固体酸触媒として機能することが示され、エタノールの脱水反応に関してはブレンステッド酸の役割の観点で H 型ゼオライトと似た反応メカニズムであることがわかった。すなわち、HB シートを構成する水素がエタノールの脱水反応に参加し、格子水素欠損位置となるホウ素が中間生成物のメチル基部位から水素を引き抜いてエチレンが形成することが示された。

今後、様々な反応に対する HB シートの触

媒特性を調べることで既存の触媒を凌駕する活性や選択性が見出される可能性があるものと考えられる。

<論文>

1. Asahi Fujino, Shin-ichi Ito, Taiga Goto, Ryota Ishibiki, Ryota Osuga, Junko Nomura Kondo, Tadahiro Fujitani, Junji Nakamura, Hideo Hosono, Takahiro Kondo* (*corresponding author), Ethanol-ethylene conversion mechanism on hydrogen boride sheets probed by in situ infrared absorption spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 7724-7734.
2. Josep M Oliva-Enrich, Takahiro Kondo, Ibon Alkorta, Jose Elguero, Douglas Klein, Diborane Concatenation Leads to New Planar Boron Chemistry, *ChemPhysChem* 21 (2020) 2460 – 2467. (DOI: 10.1002/cphc.202000554) (国際共同研究)
3. Reiya Kawamura, Akira Yamaguchi, Chika Shimada, Ryota Ishibiki, Takeshi Fujita, Takahiro Kondo*, Masahiro Miyauchi*, (*corresponding authors), Acid assisted synthesis of HB sheets through exfoliation of MgB₂ bulk in organic media, *Chem. Lett.* 49 (2020) 1194-1196.
4. Shin-ichi Ito, Toru Hirabayashi, Ryota Ishibiki, Reiya Kawamura, Taiga Goto, Takeshi Fujita, Akira Yamaguchi, Hideo Hosono, Masahiro Miyauchi*, Takahiro Kondo* (*corresponding authors), Hydrogen Boride Sheets as Reductants and the Formation of Nanocomposites with Metal Nanoparticles, *Chem. Lett.* 49 (2020) 789-793. Selected for the Editor's Choice (優秀論文に選定)
5. Kazuya Kimura, Kazuma Shiraishi, Takahiro Kondo, Junji Nakamura and Tadahiro Fujitani, Cracking of squalene into isoprene as chemical utilization of algae oil, *Green Chemistry* 22 (2020) 3083-3087.
6. N. T. Cuong, I. Tateishi, M. Cameau, M. Niibe, N. Umezawa, B. Slater, K. Yubuta, T. Kondo, M. Ogata, S. Okada, and I. Matsuda, Dirac nodal loops in hydrogenated atomic sheets topologically protected by local chemical bonding and non-symmorphic symmetry, *Phys. Rev. B* 101 (2020) 195412 (11 pages). (国際共同

研究)(DOI: 10.1103/PhysRevB.101.195412)

7. Hiroko Tokoro, Yusuke Araki, Iori Nagata, Takahiro Kondo, Kenta Imoto, and Shin-ichi Ohkoshi, Synthesis of nanosize tetratitanium heptoxide and its anomalous phase transition, *Mate. Res. Lett.* 8 (2020) 261-267.

<総説・解説>

- 1) Takahiro Kondo, Iwao Matsuda: Chapter 5 Chemically Modified Borophene, *2D Boron: Boraphene, Borophene, Boronene*, (2021) 89-119. DOI: 10.1007/978-3-030-49999-0, Editors: Iwao Matsuda, Kehui Wu, Springer Nature Switzerland AG, e-book ISBN: 978-3-030-49999-0, Hardcover ISBN 978-3-030-49998-3
- 2) 近藤剛弘, 全家美, 中村潤児: 振動エネルギーが駆動する CO₂ 分子の表面反応, *表面と真空*, 63 (2020) 629-634.
- 3) 宮内雅浩, 近藤剛弘: ホウ化水素シートの光機能 — 軽量・安全・光応答性の水素キャリア材料 —, *セラミックス* 55 (2020) 591-594.
- 4) 近藤剛弘, 宮内雅浩, ホウ化水素シートへの紫外光照射が誘起する水素発生, *表面と真空*, 63 (2020) 352-357.

<特許>

1. 疋田育之, 世登裕明, 近藤剛弘, 伊藤伸一, 水素発生装置, 株式会社デンソー, 国立大学法人筑波大学, 国立大学法人東京工業大学, 特願 2020-168605, 出願日 2020.10.5

<学会発表>

国際会議

- 1) T. Goto, S. Ito, T. Kondo: Adsorption and Hydrogenation of CO₂ on Heat-Treated Hydrogen Boride Sheets, 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2020), Online, 2020.11.09 (Oral)
- 2) Takahiro Kondo: Hydrogen Boride Sheet: Synthesis, Characterization, and Application, 2020 Virtual MRS

Spring/Fall Meeting & Exhibit, 21, Nov. 2020.

国内会議

- 1) 近藤剛弘: 新物質ホウ化水素シートの生成と機能, 東京大学物性研究所ワークショップ「ナノスケール物性科学の最先端と新展開」オンライン開催, 2020.07.22 (**Invited talk**)
- 2) 日下陽貴, 石引涼太, 豊田雅之, 徳永智春, 藤田武志, 山本明保, 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 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2020.9.10 (口頭)
- 3) 後藤大河, 伊藤伸一, 近藤剛弘: ホウ化水素シート上への CO₂ の吸着と水素化反応, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2020.9.11 (口頭)
- 4) 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, 宮内雅弘, 飯村壮史, 山本明保, 齋藤晋, 細野秀雄, 近藤剛弘: ドープ量を制御した炭素ドープホウ化水素シートの合成と評価, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2020.9.11 (口頭)
- 5) 小島隆聖, 菅亮人, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児: Cu 系粉体触媒上での CO₂ 水素化における反応中間体の観測, 第 126 回触媒討論会, オンライン開催, 2020.9.16
- 6) 澤樹保隆, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児: Cu 単結晶表面での低温における CO₂ 水素化素過程の解析, 第 126 回触媒討論会, オンライン開催, 2020.9.16
- 7) 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-Zn 系モデル触媒におけるメタノール合成の反応中間体の解析, 第 126 回触媒討論会, オンライン開催, 2020.9.17
- 8) 宮崎諒太, 中村潤児, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 第 126 回触媒討論会, オンライン開催, 2020.9.17
- 9) 引田悠介, 秋光上歩, 渋谷陸, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: ピリジン型窒素ドープカーボンモデル触媒における酸素還元反応素過程, 第 126 回触媒討論会, オンライン開催, 2020.9.18
- 10) 近藤剛弘: 様々な用途が見えてきた新材料ボロファン(ホウ化水素) イノベーションジャパン 2020

大学見本市, オンライン出展番号 N-3, 2019.9.28-11.30.

- 11) 近藤剛弘: 振動励起 CO₂ 分子が誘起する表面反応, 日本学術振興会 153 委員会「プラズマ触媒の基礎と最新動向」, フクラシア東京ステーション(東京), 2020.11.12 (**招待講演**)
- 12) 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, 飯村壮史, 山本明保, 齋藤晋, 細野秀雄, 近藤剛弘: 炭素をドープしたホウ化水素シートの合成と評価, 2020 年日本表面真空学会学術講演会, オンライン開催, 2020.11.19
- 13) 日下陽貴, 石引涼太, 豊田雅之, 徳永智春, 藤田武志, 山本明保, 宮川仁, 西堀英治, 松下恭介, 増田卓也, 堀場弘司, 宮内雅浩, 齋藤晋, 渡邊賢司, 谷口尚, 細野秀雄, 近藤剛弘: 菱面体硫化ホウ素二次元ナノシートの生成と評価, 2020 年日本表面真空学会学術講演会, オンライン開催, 2020.11.19
- 14) 澤樹保隆, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児: Cu (111) 単結晶表面での低温における CO₂ 水素化素過程の解析, 2020 年日本表面真空学会学術講演会, オンライン開催, 2020.11.20
- 15) 菅亮人, 小島隆聖, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児, 藤谷忠博: Zn/Cu(111)モデル触媒におけるメタノール合成反応機構の解析, 2020 年日本表面真空学会学術講演会, オンライン開催, 2020.11.20
- 16) 引田悠介, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: 窒素ドープカーボンモデル触媒を用いた酸雰囲気中での ORR 阻害のメカニズム解析, 2020 年日本表面真空学会学術講演会, オンライン開催, 2020.11.20
- 17) 後藤大河, 伊藤伸一, 近藤剛弘: ホウ化水素シート上への CO₂ の吸着と水素化反応, 2020 年日本表面真空学会学術講演会, オンライン開催, 2020.11.21 (口頭)
- 18) 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, 飯村壮史, 山本明保, 齋藤晋, 細野秀雄, 近藤剛弘: 炭素をドープしたホウ化水素シートの合成と評価, 第 14 回物性科学領域横断研究会, オンライン開催, 2020.12.04
- 19) 引田悠介, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: 窒素ドープカーボン触媒の酸・塩基電解質溶液中に

おける窒素の機能, 第 14 回表面界面スペクトロスコピー2020, オンライン開催, 2020.12.04

- 20) Takahiro Kondo: Boron-based new two-dimensional materials: synthesis, characterization, and application, 第 60 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 特別講演, オンライン開催, 2020.3.1-3.3

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 】印刷型ウェアラブル乳酸酸素バイオ燃料電池アレイの開発

印刷可能なウェアラブル乳酸バイオセンサが注目を集めており、その適切な電源としても印刷可能な乳酸バイオ燃料電池が期待される。しかし、ウェアラブルセンサの実用化に向けて乳酸バイオ燃料電池の出力を向上させる必要がある。本研究では、スクリーン印刷を用いて紙基板を採用した乳酸酸素バイオ燃料電池を作製した。この紙をベースとしたバイオ燃料電池（PBFC）は、6個のセルを直列に配列した場合に約3.4Vの開回路電圧を得ることができた。さらに、乳酸型バイオ燃料電池の6×6アレイ（6個のセルを直列に並べ、6個のセルを並列に並べたアレイ）では、4.3 mWの出力が得られた。この出力は、これまでに報告された乳酸バイオ燃料電池の出力よりも高い。提案したセルのアレイは、ブースター回路を必要とせず、Bluetooth Low Energyを駆動して無線通信を行うことができた。市販の活動量計は、6×6アレイのPBFCの燃料として人工汗を用いて1.5時間駆動することができた。

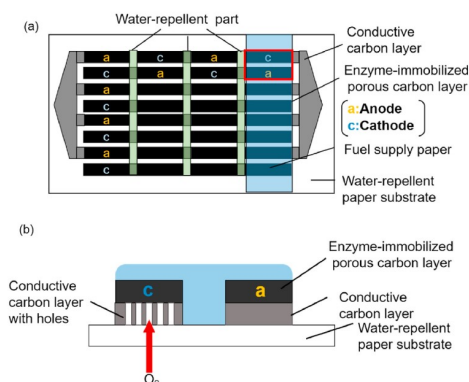


図 1-1 6x6 アレイセルのデザイン

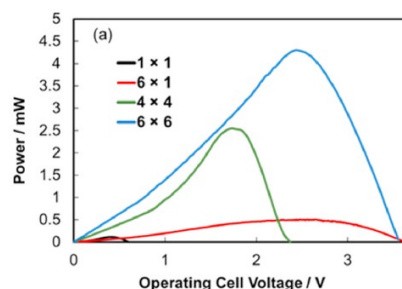


図 1-2 セル出力特性

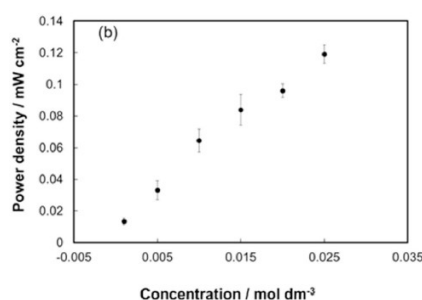


図 1-3 最大出力の乳酸濃度依存性

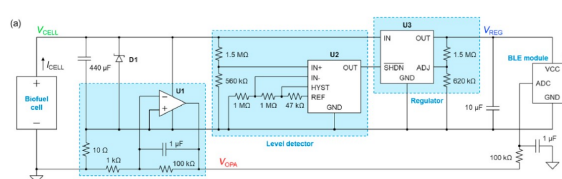


図 1-4 バイオ電池で作動する無線通信回路



図 1-5 腕に装着し汗中の乳酸濃度をスマホに無線送信デモ

(J Power Sources, 489, 229533 (2021))

【 2 】水だけをかけて作動する印刷型燃料仕込み型バイオ燃料電池の開発

水だけで発電できるバイオ燃料電池は、非常用電源として期待されている。グルコースとリン酸緩衝塩をプレインストールした燃料供給紙を用いて、4 直列/4 並列構造の紙基材バイオ燃料電池アレイを作製した。この燃料供給紙に水を供給して発電試験を行ったところ、この紙基材バイオ燃料電池は、電解質としてグルコースを含むリン酸緩衝液を供給した場合の約 90% (0.84mW) の出力を得た。開放電圧は 2.1V で、昇圧回路を使わずに水を供給するだけで LED が駆動した。

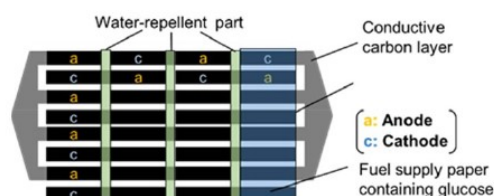


図 2-1 電池のデザイン

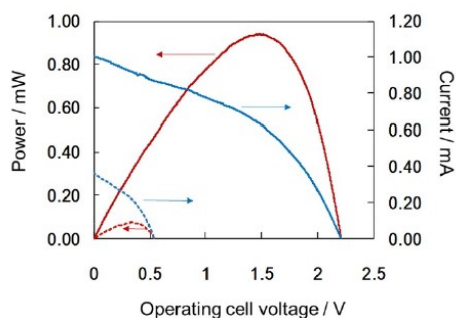


図 2-2 (A) 単セルの出力曲線、(B) 電池アレイ出力曲線

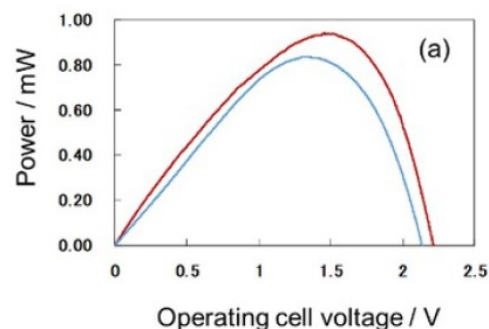


図 2-3 赤がグルコース液を滴下した電池の出力特性、青がグルコースを仕込んで電池に水を滴下した電池の出力特性

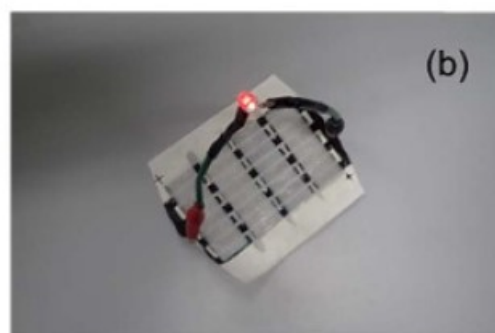
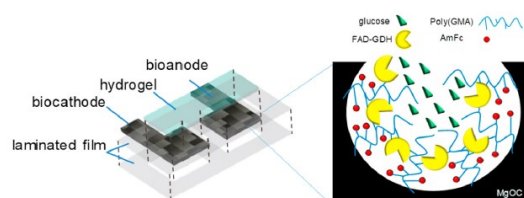


図 2-4 水を滴下した電池で LED 点灯

(J. Phys. Energy, 3, 016001 (2021))

【 3 】グラフト重合ポリマー修飾多孔質炭素を用いたウェアラブルグルコース酸素電池



MgO を鋳型とした多孔質カーボン (MgOC) にメディエータを共有結合で固定化したバイオ燃料電池 (BFC) 用の新しい電極材料を開発し安定性の向上を目指した。電子線グラフト重合法によりポリ (グリシジルメタクリレート) を MgOC 表面に修飾したグラフト MgOC (GMgOC) を作製し、アミノフェロセン

(AmFc) 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

(FAD-GDH) を、アミノ基とペンダントグリシジル基の間の共有結合によって固定化した。100 mM グルコースを含む 1 M リン酸緩衝液中で、サイクリックボルタンメトリーにより推定した電流密度は、0.49 V で約 21.2 mA cm^{-2} であった。この電流値は AmFc の溶出が抑制されたため安定性が向上した。FAD-GDH/poly(GMA)/AmFc で修飾した負極と、ビリルビンオキシダーゼ (BOD)

/2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS) で修飾した撥水性正極を組み合わせ、300 mM グルコースを含む 1 M リン酸緩衝液 (pH7.0) を用いて、グルコース/ O_2 BFC を作製した。この BFC は、 3.6 mW cm^{-2} の出力であった。ヒトの皮膚への接着性を維持できるオルソハイドロキノン基を有するハイドロゲルを用いて、ウェアラブル BFC を作製した。このウェアラブルセルの電力密度は、空気中の酸素を利用した作動モードで 0.38V で 0.42 mW cm^{-2} であり、小型電子機器を駆動するのに十分な出力であった。

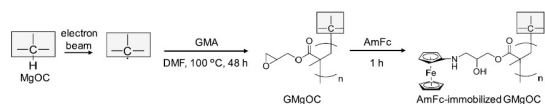


図 3-1 電子線照射グラフト重合

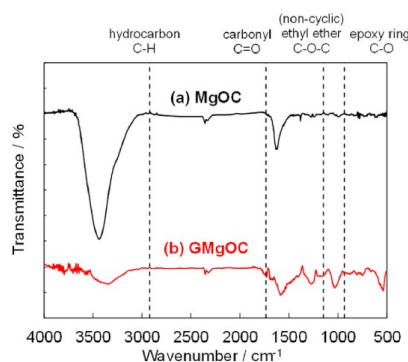


Fig. 4. FTIR spectra of the (a) MgOC, (b) GMgOC (9.30% grafted).

図 3-2 MgOC と GMgOC の FTIR

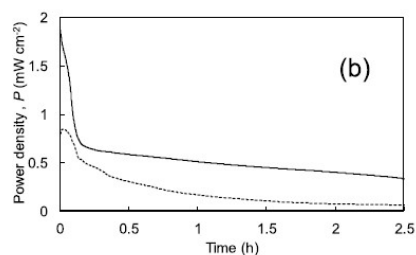


図 3-3 MgOC (点線) と GMgOC (実線) 電極のグルコース酸化電極安定性の比較

(J. Power Sources, 479, 228807 (2020))

【 4 】酵素とメディエータを固定化したグルコース酸化電極の開発

(4-1) オスミウム錯体含有ハイドロゲル修飾電極

電解質溶液中のアニオンが、レドックスハイドロゲル電極の電流生成に及ぼす影響について明らかにした。電極表面は、ペンダント型オスミウム (Os) 錯体を有するレドックスポリマーおよび酵素からなるハイドロゲル薄膜でコーティングされている。ここでは、グルコースの酸化を触媒する酵素として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 (FAD-GDH) を用い、これまで報告されてたグルコースオキシダーゼ (GOx) での結果と比較した。ハイドロゲルは、Os 錯体の衝突を介してグルコースから酵素を介した電極への効率的な電子移動を促進している。アニオンが電流生成に与える影響の度合いは、Hofmeister 系列で説明することができた。硝酸イオンや塩化物イオンなどのカオトロピックアニオンは、FAD-GDH や GOx ハイドロゲル電極での触媒電流をそれぞれ増加、減少させる。このようなアニオンは、FAD-GDH 表面のカチオン領域に吸着して負電荷を誘起し、正電荷を帯びた Os ポリマーとの間の静電的相互作用を強める。硫酸イオンやリン酸イオンなどのコスモトロピックアニオンは、ハイドロゲルを収縮させることにより、ハイドロゲル構造内の酵素とメディエータの相対的な濃度を増加させ、触媒電流を増加させる。高性能の電極設計には、

レドックスハイドロゲル電極の触媒電流反応に対するイオンの影響を理解することが重要である。

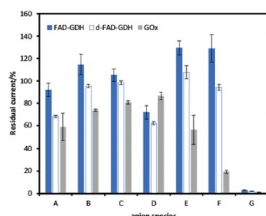


Figure 3. Effects of various 0.5 M sodium salts on glucose oxidation current at 0.6 V across different (FAD-GDH, d-FAD-GDH, and GOx) hydrogel electrodes. (A) citrate, (B) sulphate, (C) phosphate, (D) fluoride, (E) chloride, (F) nitrate, and (G) perchlorate.

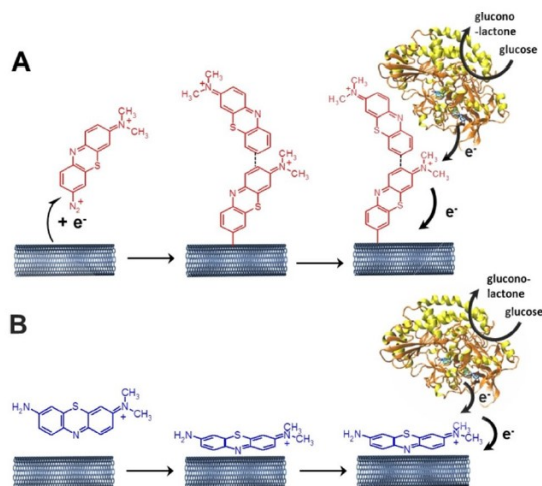
図 4-1 共存イオンの影響

	GOx	FAD-GDH	Hydrogel (positively charged Os polymer)
Chaotropic anions	Prompting adsorption of Na ⁺ near substrate-binding site, electrostatically inhibiting access of O ₂ complex	Adsorption near substrate-binding site, promoting access of O ₂ complex	Hydrogel swelling
Kosmotropic anions	Forming ion pair with Na ⁺ and preventing Na ⁺ adsorption near the substrate-binding site	No significant effect on FAD-GDH	Hydrogel shrinking

図 4-2 GOx と FADGDH ハイドロゲル電極応答のアニオンの影響のまとめ

(J. Phys. Energy, 3, 024005 (2021))

4-2 メディエータ分子の表面修飾



アリールジアゾニウム塩を電気化学的に還元することで強固な共有結合で修飾された電極を得ることができる。これは汎用的かつ直接的な方法である。グルコースの生体電気触媒酸化のために、Azure A をモデル化合物にして、共有結合と物理吸着により固定化法について比較検討した。Azure A のジアゾニウム塩の電

気化学還元グラフト法と Azure A の物理吸着法によって調製した 2 種類の AzureA 修飾カーボンナノチューブ (MWCNT) 電極を比較した。ジアゾニウム塩を用いたグラフト法と物理吸着法で作製した Azure A 修飾 MWCNT 電極を、*Aspergillus* sp.由来の FAD-GDH を用いた生体電極触媒によるグルコース酸化反応に適用した。グラフト法と吸着法の電極は、それぞれポリマー型とモノマー型のフェノチアジン表面集合体に起因する異なる可逆的電極応答を示した。電気化学グラフト法による Azure A 電極は、吸着法 Azure A 電極に比べて優れた生体電極触媒作用を示した。電気化学グラフトした電極では、0.2 V において 2 mA cm^{-2} と、吸着タイプにくらべ 10 倍以上高い触媒電流が観測され、いずれも低いオンセット電位が観測された。また、電気化学グラフト型 AzureA において電極反応速度が速くなり、埋もれた FAD 活性部位を介した電子移動に有利な駆動力が働いていることがわかった。

さらに、CNT の質量負荷が、Azure A の担持量に加え、生体電気触媒活性や保存安定性に及ぼす影響に着目した。MWCNT 電極の 3 次元多孔質構造は、フラビンアデニンジヌクレオチドに依存するグルコースデヒドロゲナーゼの固定化と、Azure-A 官能基を介した効率的な電子伝達に有利であることが明らかになった。グラッシーカーボン上への MWCNT の担持量を増やした修飾電極は、3 日間は初期活性を維持し、10 日後にも初期活性の 25% を維持した。

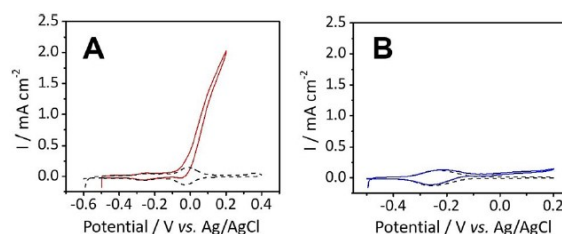


図 4-3 グラフト修飾(A)と吸着(B)の比較

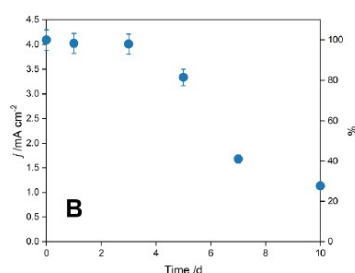


図 4-4 3D 微細構造が発達することで MWCNT 電極の応答安定性向上

(ChemElectroChem, 7, 4543-4549 (2020), J. Phys. Energy, 3, 024004 (2021))

4-3 ポリメチレングリーン

バイオセンサやバイオ燃料電池への応用を目的として、カーボン電極上に電気化学重合したフェノチアジン（チオニン、メチレングリーン、メチレンブルー、トルイジンブルー）の、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（FAD-GDH）によるグルコース酸化の電子伝達メディエータとしての機能評価を行った。グラッシーカーボン電極にグラフトしたポリフェノチアジンの中では、ポリメチレングリーンにおいて明確なメディエータ活性が認められ、グルコース酸化触媒電流はグルコースと酵素の濃度、および電極表面に付着したポリマーの量に依存していた。さらにポリメチレングリーンをグラフトした多孔質カーボン電極は、FAD-GDH を触媒としたグルコース酸化電流が 3 mA cm^{-2} を示した。バイオ電池やグルコースセンサへの応用が期待される。

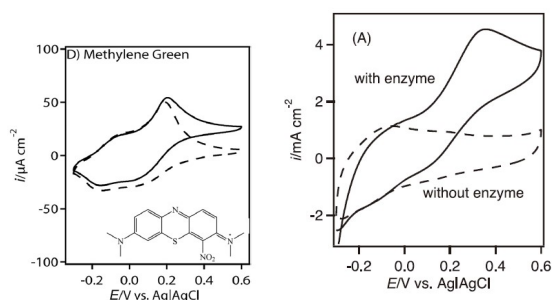


図 4-5 ポリメチレングリーン修飾電極における FADGDH を触媒として用いたグルコース酸

化（左 グラッシーカーボン電極、右 MgO 鑄型多孔質炭素電極）

(Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 192, 111065 (2020))

【 5 】ラン藻の電気化学応答

シアノバクテリアは、高密度のブルーム（アオコ）を形成し、水質を悪化させる。藍藻の種類によって水質への影響は大きく異なるが、藍藻の物理化学的性質は類似しているため、従来のセンサでは藍藻の種類を識別することは困難であった。本研究では、酸化還元活性化合物の添加や作用電極の化学的修飾を行わずに、3 種類の主要なブルーム形成性シアノバクテリア（*Synechococcus* sp., *Microcystis aeruginosa*, *Anabaena circinalis*）のサイクリックボルタモグラムを評価した。これらのシアノバクテリアは、 $+0.60 \sim +0.75 \text{ V vs SHE}$ の範囲で、互いに異なる電位の酸化還元ピークを示した。これらの酸化還元電位は、他の環境中の電気活性細菌の酸化還元電位とほとんど重ならないことから、シアノバクテリアのブルーム開始の指標として利用できる可能性がある。光応答性電流が *Synechococcus* sp. の細胞密度と相関していることから、電気化学的測定は、シアノバクテリアの種を識別する機能を内蔵した新しいシアノバクテリア定量化センサの有望な手法となることが期待される。

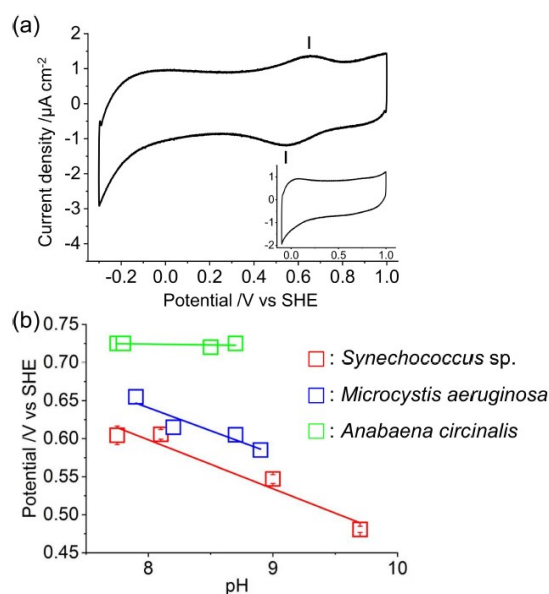


図 5-1 シアノバクテリアのサイクリックボルタモグラム (a) と 3 種のラン藻の中間電位の溶液 pH 依存性

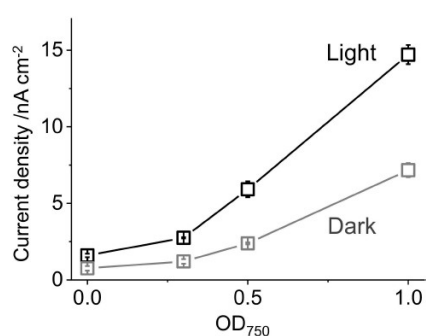


図 5-2 溶液中の菌体濃度(OD)と応答電流の関係

また、シアノバクテリア *Microcystis aeruginosa* による細胞外電子伝達 (EET) の詳細を調べた結果、+0.6 V(vs. SHE)に設定した電極への EET は、高い pH で誘発され、pH 9 以上でより顕著になることがわかった。光の強さは発電量に影響せず、これは「生物光起電力」プロセスではないことを示している。溶解した CO_2 と O_2 が大気濃度と平衡状態に近い条件で、高密度 (乾燥重量 0.4 mg mL^{-1}) の *Microcystis aeruginosa* 懸濁液では、pH 7.8 から pH 10.5 に段階的に pH を上げると約 5 mA m^{-2} から 30 mA m^{-2} まで発生電流密度が増加した。電流密度の

上昇は、細胞の自然な電子受容体である溶存 CO_2 および O_2 が存在しない場合に、より顕著であった (pH 7.8 の 5 mA m^{-2} から pH 10.2 の 40 mA m^{-2})。しかし、後者の効果は還元的ストレスよりも、酸素による電子の奪い合いによるものである可能性が高い。この種の EET は、光に依存しないプロセスであり、pH の上昇によって増強される理由はまだ不明だが、電子伝達の最後のステップにプロトンが関係しているか、あるいは細胞内の pH 制御に関係していると考えられる。今後は、高感度アオコセンサへの応用にむけた検討を進める。

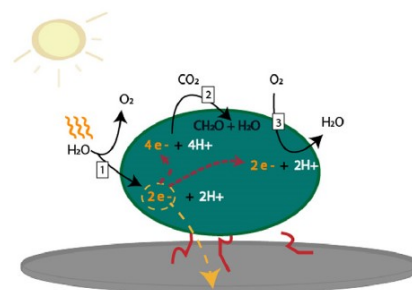


図 6-1 ラン藻の光応答性細胞外電子移動の模式図

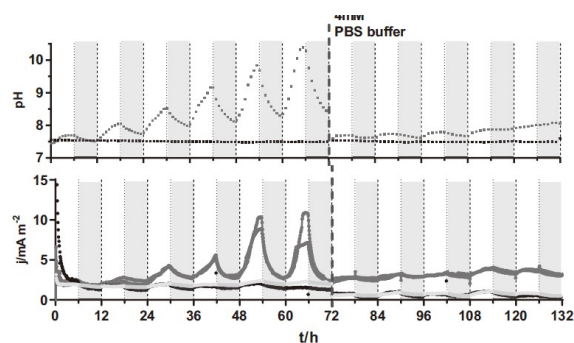


図 6-2 光応答性電流の pH 依存性

(ChemElectroChem, 8, 360-364 (2021),
Bioelectrochemistry, 137, 107637 (2021))

<論文>

1. Paper-based Lactate Biofuel Cell Array with High Power Output, Shitanda, I., Morigayama, Y., Iwashita, R., Goto, H., Aikawa, T., Mikawa, T., Hoshi, Y., Itagaki, M., Matsui, H., Tokito, S., Tsujimura, S., *J Power Sources*, 489, 229533 (2021), doi:10.1016/j.jpowsour.2021.229533
2. Improved glucose oxidation catalytic current generation by an FAD-dependent glucose dehydrogenase-modified hydrogel electrode, in accordance with the Hofmeister effect, Yoshida, A., Tsujimura, S., *J. Phys. Energy*, 3, 024005 (2021), doi:10.1088/2515-7655/abd877
3. Polydopamine Coating on Lactate Oxidase- and 1,2-naphthoquinone-modified Porous Carbon Electrode for Stability Improvement, Shitanda, I., Takamatsu, K., Yoshihata, Y., Nakamura, T., Mikawa, T., Itagaki, M., Tsujimura, S., *Chem. Let.*, 50, 593-595 (2021), doi:10.1246/cl.200799
4. Ready-to-Use Paper Biofuel Cell Driven by Water, Shitanda, I., Momiyama, M., Hoshi, Y., Itagaki, M., Tsujimura, S., *J. Phys. Energy*, 3, 016001 (2021), doi:10.1088/2515-7655/abd385
5. Continuous Sweat Lactate Monitoring System with Integrated Screen-Printed MgO-templated Carbon-Lactate Oxidase Biosensor and Microfluidic Sweat Collector, Shitanda, I., Mitsumoto, M., Loew, N., Yoshihara, Y., Watanabe, H., Mikawa, T., Tsujimura, S., Itagaki, M., Motosuke, M., *Electrochim Acta*, 368, 137620 (2021), doi:10.1016/j.electacta.2020.137620
6. Electrochemical modification at multiwalled carbon nanotube electrodes with Azure A for FAD-glucose dehydrogenase wiring: Structural optimization to enhance catalytic activity and stability, Tsujimura, S., Tanaka, S., Gross, A., Holzinger, M., *J. Phys. Energy*, 3, 024004 (2021), doi:10.1088/2515-7655/abd298
7. *Synechococcus* and other bloom-forming cyanobacteria exhibit unique redox signatures, Tokunou, Y., Vieira Lemos, R., Tsujimura, S., Okamoto, Ledezma, A., P., Freguia, S., *ChemElectroChem*, 8, 360-364 (2021).

doi:10.1002/celec.202001274

8. Diazonium electrografting vs. physical adsorption of Azure A at carbon nanotubes for mediated glucose oxidation with FAD-GDH, Gross, A.J., Tanaka, S., Colomies, C., Giroud, F., Nishina, Y., Cosnier, S., Tsujimura, S., Holzinger, M., *ChemElectroChem*, 7, 4543-4549 (2020), doi:10.1002/celec.202000953
9. Extracellular electron transfer by *Microcystis aeruginosa* is solely driven by high pH, Vieira Lemos, R., Tsujimura, S., Ledezma, P., Tokunou, Y., Okamoto, A., Freguia, S., *Bioelectrochemistry*, 137, 107637 (2021), doi:10.1016/j.bioelechem.2020.107637
10. Wearable glucose/oxygen biofuel cell fabricated using modified aminoferrocene and flavin adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenase on poly(glycidyl methacrylate)-grafted MgO-templated carbon, Suzuki, R., Shitanda, I., Aikawa, T., Tojo, T., Kondo, T., Tsujimura, S., Itagaki, I., Yuasa, M., *J. Power Sources*, 479, 228807 (2020), doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228807
11. Mediated electrochemical oxidation of glucose via poly(methylene green) grafted on the carbon surface catalyzed by flavin adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenase, Tsuruoka, N., Sato Soto, S., Ben Tahar, A., Zebda, A., Tsujimura, S., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 192, 111065 (2020), doi:10.1016/j.colsurfb.2020.111065

<総説・解説>

1. 酵素機能電極の解析とバイオセンサ/バイオ燃料電池の評価手法, 辻村清也, *電気化学*, 88, 254- 261 (2020)
2. Toward self-powered real-time health monitoring of body fluid components based on improved enzymatic biofuel cells, Shitanda, I., Tsujimura, S., *J. Phys. Energy*, 3, 032002 (2021), doi:10.1088/2515-7655/abebcb

<特許>

1. 辻村清也, 中川勇人, アーデルカイダー ゼブダ, マルク ゼルスマン, 構造体, 構造体

の製造方法, 及び電気化学デバイス, 特願
2020-160050

<学会発表>

国内会議

1. 辻村清也 (招待講演), 電気化学バイオデバイスの高機能化に向けた材料開発, センサ& IOT コンソーシアム, 2021 年 3 月 23 日, オンライン
2. 辻村清也 (招待講演), ウェアラブル実装を目指したバイオ電池で動作するバイオセンサ, JIEP エレクトロニクス実装学会 サステナブル高機能材料研究会 第 2 回公開研究会, 2021 年 3 月 31 日, オンライン
3. M. Hossain, S. Tsujimura, Novel design of cross-linked redox network for covalent immobilization of thionine and FAD-dependent glucose dehydrogenase, 第 30 回日本 MRS 年次大会, 12 月 9-10 日, オンライン
4. J. Morshed, Y. Nishina, S. Tsujimura, A disposable glucose sensor based on water soluble Quinone-based mediator with FAD-dependent glucose dehydrogenase, 第 30 回日本 MRS 年次大会, 12 月 9-10 日, オンライン
5. 吉田愛未, 辻村清也, MgO 铸型炭素修飾グルコース酸化電極の特性評価, 第 30 回日本 MRS 年次大会, 12 月 9-10 日, オンライン
6. 中川勇人, Zebda Abdelkader, 辻村清也, 金ナノ構造の修飾によるビリルビンオキシダーゼ酸素還元正極の出力向上, 第 30 回日本 MRS 年次大会, 12 月 9-10 日, オンライン
7. 寺澤龍之介, 辻村清也, 乳酸酸化ハイドロゲル修飾 MgOC 電極の長期耐久性評価, 第 30 回日本 MRS 年次大会, 12 月 9-10 日, オンライン
8. キトサンを用いた酵素インクの調製と紙基板グルコース/O₂ バイオ燃料電池への応用, 織田 夏菜子, 吉原 由布子, 渡辺 日香里, 四反田 功, Zebda Abdelkader, 美川 務, 辻村 清也, 板垣 昌幸, 第 30 回日本 MRS 年次大会, 12 月 9-10 日, オンライン
9. ポリ(グリシジルメタクリレート)修飾 MgO 铸型炭素で構成された紙ベースの乳酸バイオ燃料電池, 佐竹 泉紀, 吉原 由布子, 渡辺 日香里, 四反田 功, 板垣 昌幸, 美川 務, 辻村 清也, 第 30 回日本 MRS 年次大会, 12 月 9-10 日, オンライン
10. 乳酸オキシダーゼとビリルビン酸オキシダーゼを組み合わせた乳酸バイオ燃料電池の作製, 平野 快, 渡辺 日香里, 四反田 功, 美川 務, 辻村 清也, 板垣 昌幸, 第 30 回日本 MRS 年次大会, 12 月 9-10 日, オンライン
11. 中性溶液中で充放電可能な印刷型有機二次電池の開発, 徳光 夏海, 渡辺 日香里, 四反田 功, 板垣 昌幸, 辻村 清也, 第 30 回日本 MRS 年次大会, 12 月 9-10 日, オンライン
12. Co-immobilization of thionine and FAD-GDH at MgO-templated carbon, Motaher HOSSAIN、辻村 清也, 電気化学会第 88 回大会, 2021 年 3 月 22-24 日, オンライン
13. Glucose-diffusion-controlled SMBG sensor with quinone-based mediator and FAD-GDH, Jannatul MORSHED、仁科 勇太、辻村 清也, 電気化学会第 88 回大会, 2021 年 3 月 22-24 日, オンライン
14. Redox mediator-modified carbon electrodes as an strategy for MFC performance improvement with *Shewanella oneidensis* MR-1 as electroactive microorganism, SATO SOTO Silvia、山田 果歩、福島 寿和、辻村 清也, 電気化学会第 88 回大会, 2021 年 3 月 22-24 日, オンライン

(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・物理学域・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）
吉田恒也（数理物質系・助教）
溝口知成（数理物質系・助教）
久野義人（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（材料数値シミュレータステーション
ステーション長）

岸本幹雄（客員研究員）

大学院生：

福住勇矢（数理物質科学研究科・D3）

工藤耕司（数理物質科学研究科・D3）

小野田浩成（数理物質科学研究科・D3）

藤田知樹（数理物質科学研究科・D2）

小泉洸生（数理物質科学研究科・D2）

岩泉瑞樹（数理物質科学研究群・D1）

Zheng Yanyan（数理物質科学研究群・D1）

井上大（数理物質科学研究科・M2）

立原弘貴（数理物質科学研究科・M2）

中村隆之介（数理物質科学研究科・M2）

葛西紘人（数理物質科学研究科・M2）

上村俊介（数理物質科学研究科・M2）

小澤慎也（数理物質科学研究科・M2）

グオンボングン（数理物質科学研究科・M2）

礪部拓磨（数理物質科学研究科・M2）

若尾洋正（数理物質科学研究科・M2）

島浦洋介（数理物質科学研究群・M1）

Arnold Hendharto（数理物質科学研究群・M1）

高橋聖弥（数理物質科学研究群・M1）

植木雄大（数理物質科学研究群・M1）

南島元（数理物質科学研究群・M1）

黒田匠（数理物質科学研究群・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(エネルギーハーベスト、熱電変換、太陽電池、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。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。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。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る。

【 1 】電気化学ゼーベック係数と粘度の相関

電気化学ゼーベック係数($\alpha=dV/dT$)は、熱セルの起電力や熱効率を決定する重要なパラメータである。我々は、最も単純な Fe^{2+}/Fe^{3+} 酸化還元対に着目し、溶媒分子の様々な物理量と α との相関関係を調べた。その結果、 α は溶媒分子の粘度 (η) に強く相関することを発見した(図1)。

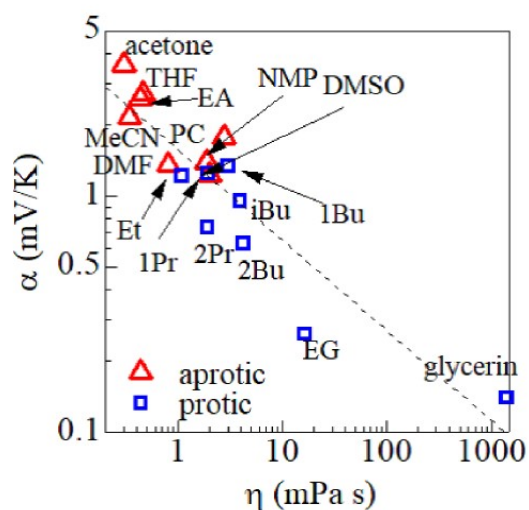


図1 電気化学ゼーベック係数(α)と粘度(η)との相関関係

α は、還元状態のエントロピーと酸化状態のエントロピーの差を素電荷で除したものに等しい。 α と η との相関関係は、“分子間相互作用が小さな溶媒分子は、 η が小さく、配置エントロピーが大きいこと”に起因している。

【 2 】共役高分子の酸化還元電位の温度係数の起源

固体材料の酸化還元電位の温度係数(α)は「三次電池」は性能を決定する重要なパラメータである。共役高分子の α は主査骨格に依存して、0.19mV/K から 1.08mV/K まで大きく変化することが報告されている。共役高分子の α に迫るために、典型的な共役高分子(図2)の α を決定し、モノマー分子の量子化学計算から得られる物理量との相関を調べた。 α は、還元状態のエントロピーと酸化状態のエントロピーの差を素電荷で除したものに等しい。

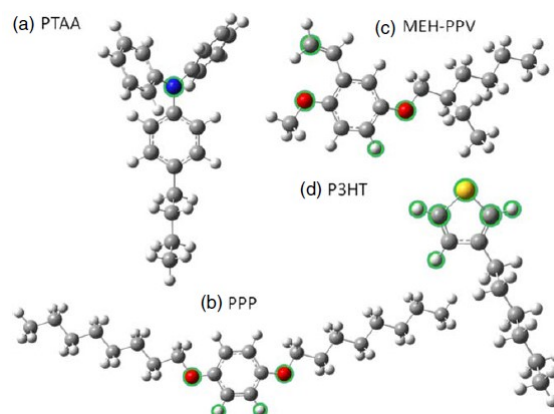


図2 典型的な共役高分子。緑の丸は活性原子を表す。

我々は、酸化に伴うマリケン電荷の変化量(Δq)に着目した。 Δq の大きな原子を活性原子(図2)と呼ぶ。そして、 α が活性原子の数に相関することを見出した。これは、活性原子の周りでは、溶媒分子の配置エントロピーが大きく変化し、大きな α が観測されることを意味する。この仮設が正しのであれば、我々は量子化学計算により、共役高分子の α を予測することができる。

【 3 】 $\text{Na}_{1.96}\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99}$ の構造と相転移

プルシャンブルー類似体は、遷移金属と鉄がシアノ基に架橋されジャングルジム様のネットワークを形成する。このネットワーク空隙にゲストである Na と水分子が収容されている。ネットワークのサイズが小さい場合[図 3(a)]は、Na は空隙の中心に配置する。ネットワークのサイズが大きくなる[図 3(b)]は、Na は四面体位置に配置する。今回は、さらにネットワークの大きな Cd-PBA の構造解析を行った。

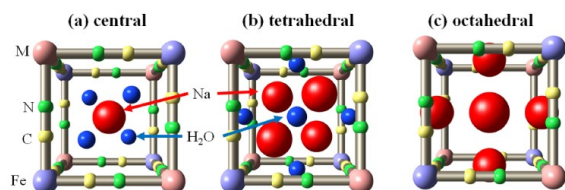


図3 プルシャンブルー類似体中の Na と水分子の配置。

リートベルト構想解析の結果、Cd-PBA では、Na は面心位置に配置[図 3(c)]することがわかった。この特異な Na サイトのために、温度低下に伴い、Cd-PBA は立方晶—単斜晶構造相転移を示す。この構造相転移の原因は、単斜晶で Na サイトの縮退が溶け、Na サイトの秩序化が起こるためである。

【 4 】 粒子間の構造ゆらぎの評価

粉末回折では、各粒子の回折の和を測定している。我々は、高輝度放射光施設の X 線マイクロビームを活用して、粉末試料の各粒子からの回折を分離し、粒子間の構造ゆらぎの評価を試みた。SiN メンブレン上に PBA の粒子を薄く分散[図 4(a)]し、X 線マイクロビーム回折を行った。X 線照射効果を防ぐために、X 線マイクロビームをスキャンしながら 2 次元検出器で 1 秒ごとデータ取得した。図 4(b)は、回折データの例である。図中の 2 つの点は、2 つの粒子からの(021)回折点である。100 点ほどの回折点を統計処理したところ、粒子間の構造ゆらぎ[(021)面間隔の標準偏差]は 0.003-0.006Å と、極めて小さいことがわかった。

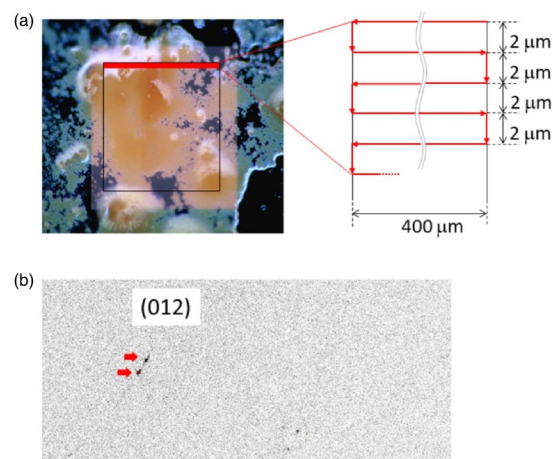


図 4 : (a)SiN メンブレン上の PBA 粉末。赤線は X マイクロビームのスキャン経路を表す。(b)一粒子回折の例。

【 5 】 振動分光による酸化プロセスの同定

プルシャンブルー類似体は遷移金属と鉄を内包するため、二段階の酸化プロセスを示す。つまり、遷移金属→鉄、または、鉄→遷移金属である (図 5)。我々は、振動分光による酸化プロセスの同定を試みた。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中に CN 伸縮振動モードのエネルギーは Fe の価数と強い相関を持つ。Fe が 2 価であれば CN 伸縮振動モードのエネルギーは 2135cm^{-1} 以下であり、Fe が 3 価であればエネルギーは 2145cm^{-1} 以上である。したがって、部分酸化を行い Fe の価数を調べれば、酸化プロセスを同定できる。

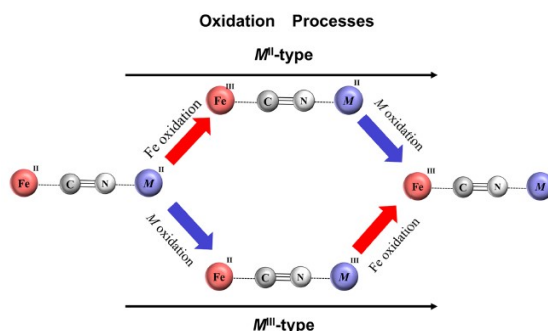


図 5 : PBA の酸化プロセス。

$\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ ($y=0.71, 0.81, 0.90$) に本手法を適用し、酸化プロセスを同定した。得られた結果は、X 線吸収分光の結果と整合した。

【 6 】電気化学プロセスを利用した自己主張/融合型の研究

固溶体の自己主張/融合型の問題は光物性の分野の古典的問題である。固溶体の自己主張/融合型を決めるパラメーターはエネルギー差 (Δ) とバンド幅 (W) であり、 Δ の増大とともに融合型から自己主張型へ変化する。我々は、電気化学プロセスで PBA 中の遷移金属の二価状態と三価状態が固溶することに着目し、 Δ の大きさと自己主張/融合型との相関を調べた。

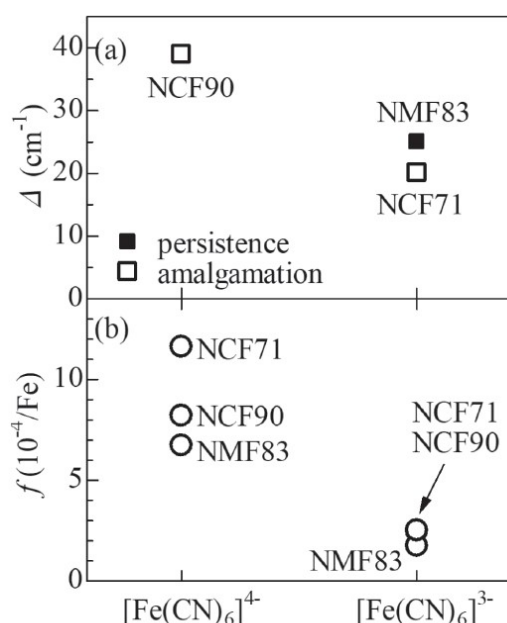


図 6 : (a)CN 伸縮振動モードのエネルギー差を自己主張/融合型との関係。(b) CN 伸縮振動モードの振動子強度

光学用の電池セルを作成し、3 つの PBA 試料に対して、その場赤外吸収分光を行った。得られた吸収スペクトルを解析し、CN 伸縮振動モードの Δ と振動子強度の評価、そして、自己主張/融合型の分類を行った。図 6(a)に、自己主張/融合型の分類と Δ との関係を示す。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ のモードに関しては、 Δ の小さな試料では融合型が Δ の大きな試料では自己主張型が出現することが分かる。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ のモードでは、自己主張型が出現しにくい。これは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ のモードの W が大きいためである。

【 7 】EXAFS 解析による凝集効果の評価

遷移金属酸化物の遷移金属 M の極々一部を他の遷移金属 M' に置換した場合は、 M' の再隣接に M' を見つける確率は M' の濃度と一致するであろうか。我々は、この問題に実験的に答えるために、 $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x < 0.06$) に対して系統的な EXAFS 解析を行った。

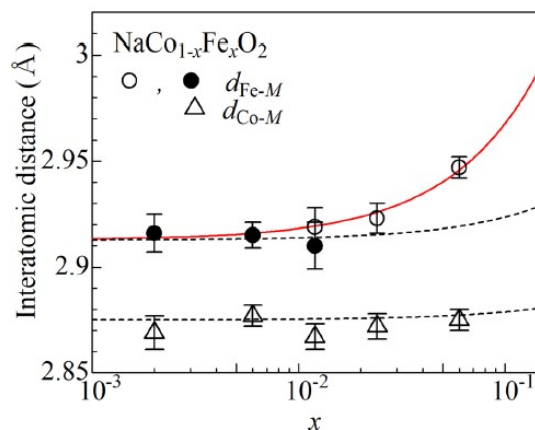


図 7 : 原子間距離の Fe 濃度依存性。点線はモデル計算の結果を示す。

図 7 の丸は、Fe-遷移金属距離と Co-遷移金属距離を示す。EXAFS 解析で得られる Fe-遷移金属距離は、再隣接に Fe および Co を見つける確率の重みで Fe-Fe 結合距離と Fe-Co 結合距離との荷重平均となる。図中の点線は、再隣接に Fe および Co を見つける確率を z および $1-z$ として計算したものである。 x の大きい領域で実験と計算の差が大きくなる。Fe の凝集効果を取り入れて計算 (赤線) したところ、実験結果をよく再現することができた。本実験により、非常に僅かな Fe の凝集効果を検出できた。

<論文>

1. Y. Moritomo, H. Tachihara, H. Iwaizumi, T. Shibata, and H. Niwa, Extended charge-transfer model for $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.82}$, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, in press.
2. D. Inoue, H. Niwa, H. Nitani, and Y. Moritomo, Scaling Relation between Electrochemical Seebeck

- Coefficient for $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in Organic Solvent and Its Viscosity, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 033602 (2021).
3. H. Iwaizumi, D. Inoue, T. Yasuda, and Y. Moritomo, Origin of the material dependence of temperature coefficient of redox potential in conjugated polymers, Appl. Phys. Express **15**, 037001 (2021).
 4. Y. Moritomo, Y. Yoshida, H. Iwaizumi, D. Inoue, I. Nagai, and T. Shibata, Structural Phase Transition Triggered by Na Ordering in $\text{Na}_{1.96}\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99}$, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 013601 (2021).
 5. I. Nagai, N. Yasuda, and Y. Moritomo, Inter-particle structural fluctuation of Prussian blue analogue as investigated by X-ray microbeam diffraction, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 025502 (2021).
 6. H. Niwa, T. Moriya, T. Shibata, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, In situ IR spectroscopy during oxidation process of cobalt Prussian blue analogues, Sci. Reps. **11**, 4419 (2021).
 7. M. Abdel-Shakour, T. H. Chowdhury, K. Matsuihi, I. Bedja, Y. Moritomo, A. Islam, High-efficiency tin halide perovskite solar cell: the chemistry of tin(II) compounds and their interaction with Lewis base additives during perovskite film formation, Solar PRL, **5**, 2000606 (2021).
 8. T. Moriya, T. Shibata, Y. Fukuzumi, H. Niwa, and Y. Moritomo, Persistence and Amalgamation Types of CN Stretching Mode in Oxidation Process of Prussian Blue Analogues, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 064702 (2020).
 9. T. Moriya, H. Niwa, H. Nitani, and Y. Moritomo, Aggregation tendency of guest Fe in $\text{NaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x < 0.1$) as investigated by systematic EXAFS analysis, Sci. Reps. **10**, 11283 (2020).
 10. Y. Zhang, K. Shinokita, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Goto, D. Kan, Y. Shimakawa, Y. Moritomo, T. Nishihara, Y. Miyauchi, and K. Matusda, Controllable Magnetic Proximity Effect and Charge Transfer Origin of the material dependence of temperature coefficient of redox potential in conjugated polymer transfer in 2D semiconductor and double-layered perovskite manganese oxide van der Waals heterostructure, Adv. Mater. **32**, 2003501 (2020).
- <総説・解説>
1. 守友 浩「環境熱で充電される三次電池の開発」クリーンエネルギー2021年1月号
- <特許>
1. 守友 浩、柴田恭幸、内澤慎太郎、特願 2021-057972「三次電池、IoT 機器」筑波大学、フォーカスシステムズ、2021/3/30
- <学会発表>
- 国内会議
1. 丹羽秀治, 守屋利昭, 柴田恭幸, 守友浩「in situ 赤外分光測定による Co プルシヤンブルー類似体の酸化反応観察」, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2020 年 9 月 10 日
 2. 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」第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2020 年 9 月 8 日
 3. 柴田 恭幸、岩泉 滉樹、福住 勇矢、守友 浩「相転移を活用した三次電池」第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2020 年 9 月 8 日
 4. 岩泉 滉樹、井上 大、安田 剛、守友 浩「高分子の酸化還元ポテンシャルの温度係数の起源」応用物理学会初春季学術講演会, オンライン, 2021 年 3 月 17 日
 5. 井上 大、丹羽 秀治、仁谷 浩明、守友 浩¹「 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 有機溶媒溶液における電気化学ゼーベック係数と粘性率とのスケール則」応用物理学会初春季学術講演会, オンライン, 2021 年 3 月 17 日

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、コロナ禍であったが、オンラインを駆使した国際共同研究などを推進し、10 報を超える原著論文成果があった。それらのうち、いくつかについて下記に記述する。

【 1 】高強度 X 線が引き起こす特殊な融解現象—X 線と物質との相互作用を 1000 兆分の 1 秒単位で可視化—

理研、ドイツ DESY、JASRI と共同で X 線自由電子レーザー (XFEL) 施設「SACLA」を用いて、高強度 X 線を物質に照射した際に起こる融解過程をフェムト秒(1000 兆分の 1 秒)オーダーの高い時間分解能で可視化することに成功した。その結果、この過程が熱エネルギーの増加によって引き起こされる通常の融解ではなく、原子間ポテンシャルの変化によって生じる特殊な融解であることを明らかにした。

この成果は Physical Review Letter に掲載されるとともに、理研、筑波大、JASRI 共同でプレスリリースが行われた。また、ドイツ DESY でもプレスリリースが行われた。

【 2 】スキルミオン発現物質の高圧相の構造決定

絶縁体スキルミオン発現物質として注目を集める Cu_2OSeO_3 において、10GPa の高圧領域で構造相転移とそれに伴うスキルミオン転移温度の上昇が報告され注目を集めている。SPring-8 を利用した高圧 X 線回折実験と、遺伝的アルゴリズムを駆使した構造解析によって高圧相の構造を決定することに成功した。50 サイト以上の原子サイトを有する複雑な高圧相が遺伝的アルゴリズムで明瞭に明らかにされた。

【 3 】圧力で熱電変換材料の大振幅原子振動をコントロール～熱電変換の高効率化に道筋～

広島大、九州大と共同で、熱電変換材料として期待される硫化銅鉍物テトラヘドライトの低い熱伝導率をもたらす大振幅原子振動を圧力によって制御することに成功した。

圧力下での大振幅原子振動の振舞いを調べるために、テトラヘドライトの 3 万気圧までの圧力下における比熱を測定し、さらに、SPring-8 においてダイヤモンドアンビルセルを用いて測定した高圧 X 線回折により、結晶構造の圧力変化を調べた。その結果、比熱の温度変化から求めた大振幅原子振動を引き起こすのに必要なエネルギーが、加圧すると低下することが分かった。このことは、加圧により S 原子が Cu 原子に及ぼす化学的圧力が高まると、より低いエネルギーで大振幅原子振動が起こることを示している。

【 4 】正方晶および単斜晶 ZrO_2 ナノ粒子の成長条件

単斜晶相と正方晶相の ZrO_2 ナノ粒子の合成は、水熱合成法により様々な条件で報告されている。合成後に取り出したナノ粒子の結晶相と合成条件の関係は、温度・圧力・試料水溶液の濃度等で説明することは今のところできていない。本研究では SPring-8 にて、ナノ粒子水熱合成のその場観察実験を行った。

水の密度や誘電率が臨界点($T = 647 \text{ K}$, $P = 22 \text{ MPa}$)近傍で大きく変化することに着目し、回折データの測定条件における水の物性を調べた。水の物性の中で H^+ および OH^- イオン濃度の指標である水のイオン積と単斜晶、正方晶のスケール因子の変化が相関することがわかった。

【 5 】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 2019 年から、単結晶 X 線回折ビームライン BL02B1 で長期課題を進めている。

今年度は、4月の緊急事態宣言から6月末までSPRING-8の一般利用が停止となったため、前半の期間に実験を行うことができなかった。これらのマシンタイムは10月以降に全て回されることになった。海外ユーザーが来日できないため、オーフス大学の実験については、サンプルを受け取って筑波大学グループで行う体制を確立し、10月から2021年2月まで5回のマシンタイムを遂行した。これにともない、パートナーユーザー課題、長期利用課題ともに2020年度で終了の予定が2021年8月まで延長された。

【 6 】海外教育研究ユニット招致

デンマーク・オーフス大学融合材料研究センター（Aarhus University Centre for Integrated Materials Research: iMAT）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。今年度よりユニットの名称変更が行われ新しいPIとしてJacob Overgaard教授が着任した。2021年3月16日には副PIのTomasz Galica 助教が着任している。

<論文>

1. Ichiro Inoue, Yuka Deguchi, Beata Ziaja, Taito Osaka, Malik M. Abdullah, Zoltan Jurek, Nikita Medvedev, Victor Tkachenko, Yuichi Inubushi, Hidetaka Kasai, Kenji Tamasaku, Toru Hara, Eiji Nishibori, and Makina Yabashi, “Atomic-Scale Visualization of Ultrafast Bond Breaking in X-Ray-Excited Diamond”, *Phys. Rev. Lett.* 2021, 126, 117403
2. Florian Kleemiss, Erna K Wieduwilt, Emanuel Hupf, Ming W Shi, Scott G Stewart, Dylan Jayatilaka, Michael J Turner, Kuniyoshi Sugimoto, Eiji Nishibori, Tanja Schirmeister, Thomas C Schmidt, Bernd Engels, Simon Grabowsky. “Similarities and differences between crystal and enzyme environmental effects on the electron density of drug molecules” *Chem. Euro. J.* 2021, 27, 3407-3419
3. E. Nishibori, S. Karatsu, C. Terakura, N. Takeshita, M. Kinoshita, S. Ishiwata, Y. Tokura, and S. Seki, “Structural analysis of high-pressure phase for skyrmion-hosting multiferroic Cu_2OSeO_3 .”, *Phys. Rev. B* 2020, 102, 201106(R)
4. Sanna Sommer, Espen Drath Bojesen, Nina Lock, Hidetaka Kasai, Jorgen Skibsted, Eiji Nishibori and Bo Brummerstedt Iversen, “Probing the validity of the spinel inversion model: a combined SPXRD, PDF, EXAFS and NMR study of ZnAl_2O_4 ”, *Dalton Trans.*, 2020, 49, 13449-13461.
5. Ufuk Erkilic, Hyun Goo Ji, Eiji Nishibori, Hiroki Ago, “One-step vapour phase growth of two-dimensional formamidinium-based perovskite and its hot carrier.” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 21512
6. Kazunori Umeo, Koichiro Suekuni, Toshiro Takabatake, Eiji Nishibori, “Pressure-induced quenching of planar rattling in $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ studied by specific heat and x-ray diffraction measurements” *Phys. Rev. B*, 2020, 102, 100302(R) 2020
7. Rina Takagi, Hiro Gangi, Kazuya Miyagawa, Eiji Nishibori, Hidetaka Kasai, Hitoshi Seo, Biao Zhou, Akiko Kobayashi, and Kazushi Kanoda, “Multiorbital antiferromagnetic metal induced by intramolecular self-doping” *Phys. Rev. Research*, 2020, 2, 033321
8. Masaki Nishio, Masaki Shimada, Kenichiro Omoto, Toyotaka Nakae, Hiroaki Maeda, Mariko Miyachi, Yoshinori Yamanoi*, Eiji Nishibori, Naofumi Nakayama, Hitoshi Goto, Tomonori Matsushita, Takashi Kondo, Mineyuki Hattori, Keiko Jimura, Shigenobu Hayashi, and Hiroshi Nishihara “Selective Formation and SHG Intensity of Noncentrosymmetric and Centrosymmetric 1,1,2,2-Tetramethyl-1-(4-(N,N-dimethylamino)phenyl)-2-(2'-cyanophenyl)disilane Crystals under External Stimuli,” *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 32, 17450-17458.
9. Tomoki Fujita, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, “Ion Product Scale for Phase and Size Selective Crystal Growth of Zirconia Nanoparticles” *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20, 5589-5595
10. Kenichiro Omoto, Toyotaka Nakae, Masaki Nishio, Yoshinori Yamanoi*, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, Takaki Mashimo, Tomohiro Seki, Hajime Ito, Kazuki

- Nakamura, Norihisa Kobayashi, Naofumi Nakayama, Hitoshi Goto, and Hiroshi Nishihara, “Thermosaliency in Macrocycle-Based Soft Crystals via Anisotropic Deformation of Disilanyl Architecture”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142, 12651-12657
11. Hirotaka HARA, Chao-Nan XU, Ruiping WANG, Xu-Guang ZHENG, Maiko NISHIBORI and Eiji NISHIBORI, “Control of crystal structure and performance evaluation of multi-piezo material of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3\text{:Pr}^{3+}$ ”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2020, 128, 518-522
 12. A. Malaspina, Anna A. Hoser, Alison J. Edwards, Magdalena Woinska, Michael J. Turner, Jason R. Price, Kunihisa Sugimoto, Eiji Nishibori, Hans-Beat Burgi, Dylan Jayatilaka and Simon Grabowsky, “Hydrogen atoms in bridging positions from quantum crystallographic refinements: influence of hydrogen atom displacement parameters on geometry and electron density”, *CrystEngComm*, 2020, 22, 4778-4789
 13. Lei Miao, Ying Peng, Dianhui Wang, Jihui Liang, Chaohao Hu, Eiji Nishibori, Lixian Sun, Craig A. J. Fisher and Sakae Tanemura, “Characterisation of the temperature-dependent M1 to R phase transition in W-doped VO_2 nanorod aggregates by Rietveld refinement and theoretical modelling”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 7984-79
 14. Kota Matsumoto, Hideyuki Kawasoko, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori and Tomoteru Fukumura, “Increased electrical conduction with high hole mobility in anti- ThCr_2Si_2 -type $\text{La}_2\text{O}_2\text{Bi}$ via oxygen intercalation adjacent to Bi square net”, *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 116, 191901
- 察」 第 34 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、オンライン、2021 年 1 月 9 日
3. 藤田知樹・笠井秀隆・西堀英治「正方晶および単斜晶 ZrO_2 ナノ粒子の成長条件」日本結晶学会令和 2 度年会、(オンライン、2020 年 11 月 27-28 日)

<学会発表>

国内会議

1. 藤田知樹・笠井秀隆・西堀英治「放射光粉末回折法その場観察による正方晶および単斜晶 ZrO_2 ナノ粒子の成長条件」 第 34 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、オンライン、2021 年 1 月 9 日
2. 中村隆之介、田知樹・笠井秀隆・西堀英治「次元制御された SnO_2 ナノ構造体の水熱合成その場観

岡田晋

<研究成果>

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）や種々の原子層物質系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 】電界と配向による 2 層原子層遷移金属カルコゲン化合物への蓄積電荷制御

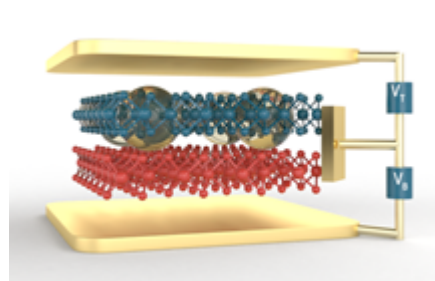
遷移金属カルコゲン化合物は遷移金属層をカルコゲン原子層でサンドイッチした 3 原子の厚みを持つ原子層状物質で、高い力学的／化学的安定性と半導体的な電子状態から、低次元ナノスケール物質科学の分野で注目を集めている。また、その原子層状構造から多層構造を形成すること、さらに異なる原子層遷移金属カルコゲン化合物を重ね合わせたファンデルワールス(vdW)ヘテロ積層構造を取ることが可能であり、積層物質種に加えて層間の相対配向に依存して多様な物性が発言する。このため、複合構造の電子デバイスや光学デバイスへの応用が期待されている。これらのデバイスの機能制御には、電場が一般に用いられている。しかしながら、遷移金属カルコゲン化合物積層系の電場下では基礎物性は未だ明らかになっていない。

ここでは、量子論に立脚した計算物質科学の手法を用いて、2 層二硫化モリブデン(MoS₂)からなる 2 重ゲートトランジスタへ、外部電界と積層配向が蓄積電荷分布に及ぼす影響の解明を行なった(図 1)。上下のゲート電極間に電位差を印加することで上下の MoS₂ 層の伝導帯／価電子帯端を互い違いにシフトさせ、その上で電荷ドープを行うと、片層への選択的キャリア注入が可能であることを明らかにした、また、キャリアの選択的注入は、層間配向に捻れを導入することでより促進されることが明らかになった。

次に、同様のデバイス構造、すなわち 2 重ゲートトランジスタ構造を有する二硫化モリブデ

ン(MoS₂)と二硫化タングステン(WS₂)に対して同様の計算を行い、鉛直電界により vdW ヘテロ構造のバンド端の制御が可能であり、それにより両層へのほぼ等価な電荷注入、MoS₂ と WS₂ のバンド端の本質的なエネルギー差に起因する片層への電荷注入、さらにバンド端の差を増幅する方向に電界を印加することで、選択的電荷注入がより促進される。また、互いの積層に捻りを導入によるさらなる片層への電荷集中が実現されることを明らかにした。

【 2 】六方晶窒化硼素の電界遮蔽能
原子層物質の担持基板、半導体応用の際の絶縁膜として六方晶窒化硼素注目を集めている。特に、原子層物質の物性に及ぼさない絶縁物質としての応用が期待されている。ここでは、グラフェンと六方晶窒化硼素薄膜からなる vdW ヘテロ構造への電界効果によるキャリア蓄積現象の第一原理シミュレーションを行い、六方晶窒化硼素の電界遮蔽能の解明を行なった(図 2)。電子ドープ、すなわち正のゲート電界印加に対して、グラフェンへの蓄積電子は電圧にともない線形に増加し、電子蓄積に対して影響を及ぼさない。それに対して、正孔ドープ、すなわち負のゲート電界の印加に対しては、グラフェンへの蓄積正孔がゲート電圧 -3V で飽和し、六方晶窒化硼素への漏れ出しが発生することを明らかにした。この結果は、六方晶窒化硼素の絶縁特性が電子ドープに対して極めて高い反面、正孔ドープに対して脆弱であることを予言したものである。



<論文>

1. Y. Gao and S. Okada, Edge Morphology effect on field emission properties of graphene thin films, *Carbon* **157**, 33-39 (2020).
2. K. Hisama, S. Chiashi, S. Maruyama, and S. Okada, Energetics and electronic structures of single walled carbon nanotubes encapsulated in boron nitride nanotubes, *Applied Physics Express* **13**, 015004 (2020).
3. M. Maruyama and S. Okada, Asymptotic behaviors of the energetics and electronic structures of graphene with pyridinic defects, *Chemical Physics Letters* **739**, 136966 (2020).
4. R. Xiang, T. Inoue, Y. Zheng, A. Kumamoto, Y. Qian, Y. Sato, M. Liu, D. Tang, D. Gokhale, J. Guo, K. Hisama, S. Yotsumoto, T. Ogamoto, H. Arai, Y. Kobayashi, H. Zhang, B. Hou, A. Anisimov, M. Maruyama, Y. Miyata, S. Okada, S. Chiashi, Y. Li, J. Kong, E. I. Kauppinen, Y. Ikuhara, K. Suenaga, and S. Maruyama, One-dimensional van der Waals heterostructures, *Science* **367**, 537-542 (2020).
5. M. Akita, Y. Fujii, M. Maruyama, S. Okada, and K. Wakabayashi, Momentum selective optical absorption in triptycene molecular membrane, *Physical Review B* **101**, 085418 (2020).
6. K. Yoneyama, M. Maruyama, Y. Gao, and S. Okada, Mechanical properties of carbon nanotube under uniaxial tensile strain, *Japanese Journal of Applied Physics* **59**, SIID02 (2020).
7. Y. Gao and S. Okada, Structural effects on carrier doping in carbon nanotube thin-film transistors, *Journal of Applied Physics* **127**, 134301 (2020).
8. N. T. Cuong, I. Tateishi, M. Cameau, M. Niibe, N. Umezawa, B. Slater, K. Yubuta, T. Kondo, M. Ogata, S. Okada, and I. Matsuda, Topological Dirac nodal loops in non-symmorphic hydrogenated monolayer boron, *Physical Review B* **101**, 195412 (2020).
9. Y. Gao, M. Maruyama, and S. Okada, Influence of interlayer stacking arrangements on carrier accumulation in bilayer graphene field effect transistors, *Applied Physics Express* **13**, 065006 (2020).
10. M. Maruyama, K. Nagashio, and S. Okada, Influence of interlayer stacking on gate-induced carrier accumulation in a bilayer MoS₂, *ACS Applied Electronic Materials* **2**, 1352-1357 (2020).
11. S. Okada, M. Maruyama, and Y. Gao, Asymmetric Carrier Penetration into Hexagonal Boron Nitride in Graphene Field Effect Transistor, *Applied Physics Express* **13**, 075005 (2020).
12. H. Tomori, M. Maruyama, and S. Okada, Electronic structure of graphene under uniaxial tensile strain, *Japanese Journal of Applied Physics* **59**, 075002 (2020).
13. T. Koyama, J. Sugiura, T. Koishi, R. Ohashi, K. Asaka, T. Saito, Y. Gao, S. Okada, and H. Kishida, Excitation Energy Transfer by Electron Exchange via Two-Step Electron Transfer between a Single-Walled Carbon Nanotube and Encapsulated Magnesium Porphyrin, *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 19406-19412 (2020).
14. M. Maruyama, Kosuke Nagashio, and S. Okada, Carrier distribution control in van der Waals heterostructures of MoS₂ and WS₂ by field-induced band-edge engineering, *Physical Review Applied* **14**, 044028 (2020).
15. M. Okada, M. Maruyama, S. Okada, J. H Warner, Y. Kureishi, Y. Uchiyama, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Shimizu, T. Kubo, H. Shinohara, and R. Kitaura, Microscopic mechanism of van der Waals heteroepitaxy in the formation of MoS₂/hBN vertical heterostructures, *ACS Omega* **5**, 31692-31699 (2020).

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 】量子ドット系のスピンドYNAMICS

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を調べた。またスピン・軌道相互作用の時間変調は大きな効果を与えることを明らかにした。[論文 1]

【 2 】カイラル・エッジ状態の熱機関電子系の特性

強磁場下の $\nu=2$ 占有数のエッジ状態のDYNAMICSを朝永・ラッティンジャー理論で解析した。二つの異なる温度で熱平衡状態とそれぞれ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熱機関を提案し、その効率をパワーを調べた。[国内会議 2]

【 3 】超吸収現象を用いた量子熱機関の特性
多数の二準位系からなるシステムを二つの異なる温度と接続して実現する量子熱機関の特性を解析した。特に超放射効果が有効となるDicke状態を用いることにより、量子力学的重ね合わせの効果によりそのパワーが古典熱機関を凌駕することを明らかにした。[国内会議 4]

<論文>

1. G. Giavaras and Yasuhiro Tokura, “Microwave spectroscopy of spin-orbit coupled states: energy detuning versus interdot coupling modulation”, J. Appl. Phys. **128**, 154303 (2020)..

<学会発表>

国内会議

1. 林稔晶、都倉康弘、藤原聡「ホッピング伝導にお

ける電位分布の温度依存性」日本物理学会 2020 年秋季大会、オンライン

2. 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と相関」日本物理学会 2020 年秋季大会、オンライン
3. 葛西紘人、武内勇貴、箱嶋秀昭、松崎雄一郎、都倉康弘「磁場の発生源を秘匿にする量子匿名センサ」日本物理学会第 76 回年次大会、オンライン
4. 上村俊介、箱嶋秀昭、松崎雄一郎、吉田恭、都倉康弘「超吸収現象を用いた量子熱機関」日本物理学会第 76 回年次大会、名古屋大学

初貝安弘

<研究成果>

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。具体的な研究は、他にない独自の観点を追求すると共に、他大学の共同研究者ならびに民間企業との共同研究を通して、多様な価値観を重視した研究を行っている。

特に重要視しているバルク・エッジ対応と呼ばれる概念は、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ものであるが、近年、量子系に限らず、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り、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が広く認知されている。このバルクエッジ対応の科学を基礎的な概念を越えて、広く多様な現象における、その意義を確立し、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うことで、より高い立場からの「バルク・エッジ対応の科学」を構築することが目標である。

【 1 】トポロジカルポンピングにおけるバルクエッジ対応の研究。

二次元のトポロジカル相と典型例である格子上的量子ホール効果はブリルアンゾーン上である方向の波数を時間と読み直すことにより、ゆっくりした周期的な変動ポテンシャル下での量子化する電荷移動の問題に変換される。この問題は、提唱者の名前を冠してサウレスポンプ、もしくは、断熱ポンプとよばれる。この系は、トポロジカル相のもう一つの典型例であり、古典系を含めて、多様なエネルギー輸送の可能性を秘めている。この系に関して、バルクエッジ対応の観点から、独自の研究を進めた。また、関連して、民間企業との共同研究も進めている。

(論文 2)

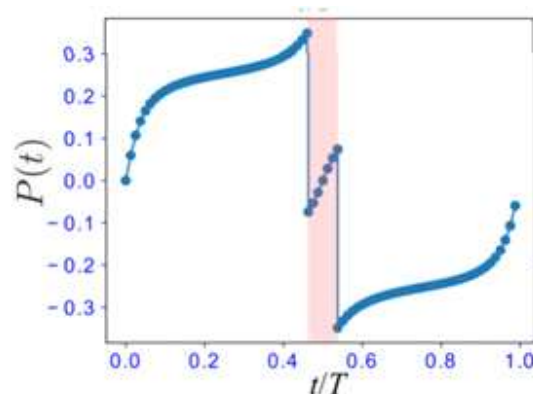


図1 周期的なポテンシャル変化の下での相互作用する一次元系の重心。バルクエッジ対応に従うエッジ状態の寄与により不連続性が生じ、それがポンプ量の量子化の起源となる。(論文 2)

【 2 】平方根トポロジカル相など新規なトポロジカル相とそこでのバルクエッジ対応の研究

近年話題のトポロジカル相の起源は線形分散を量子化したディラック方程式もしくはワイル方程式に帰着される。このディラックハミルトニアンは通常のシュレディンガー方程式に従うハミルトニアンの平方根と理解でき

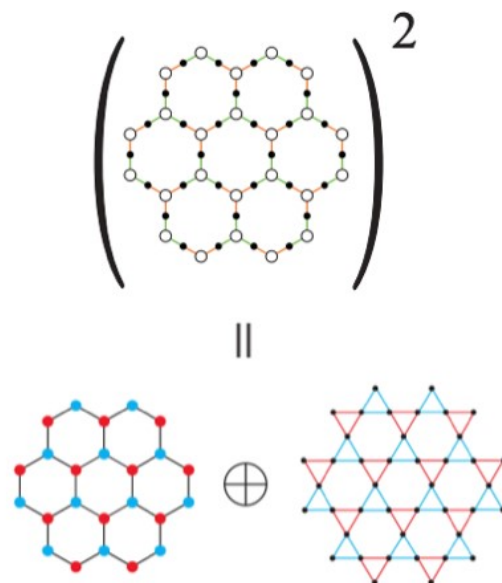


図 2 修飾した蜂の巣格子は蜂の巣格子とカゴメ格子を合わせた系の平方根である (論文 6) だが、この類似性を格子系に適用したものが、平方根トポロジカル相である。この新規なアイ

デアにしたがう系に関してバルクエッジ対応他の研究を遂行した。(論文 6, 9)

【 3 】熱伝導現象におけるバルクエッジ対応の研究。

量子ホール効果で発見され古典電磁場や力学系で広く探索が続くトポロジカル相並びにその基本原理であるバルクエッジ対応を, 周期的な系における拡散方程式における熱現象にまでその適用範囲を広げること成功した。この結果は, エネルギー輸送, 廃熱等の環境問題の解決にむけてのバルクエッジ対応の潜在的有効性を占めるものであると考えられる。(論文 14)。

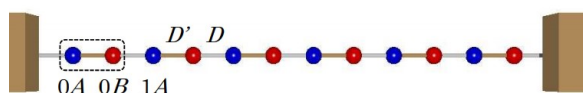


図 3 格子上の熱伝導とエッジ状態の物理模型 (論文 14)

【 4 】ダイナミクスを用いるなど, 新規な手法によるトポロジカル相の研究。

トポロジカル相の多くの場合バルクのトポロジカル量は直接の観測にかかることは困難であり, 境界状態としてのエッジ状態の観測が実験的なトポロジカル相の研究手段となるが, 本研究では, 系のダイナミカルな振る舞いを観測することによりバルクのトポロジカルな特性を区別することができることを数値的に示した。今後多様な系におけるトポロジカル相における新規なダイナミカルな量の意義を探索する予定である。(論文 8)。

【 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

通常の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, 実際の現象に置いて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。今年度も多様な系で, この非エルミート現象を議論した(論文 11, 12, 13)。

【 6 】周期的な系における特異ゲージ変換と断熱原理

特異ゲージ変換による仮想磁束と物理的な磁束に対して, 総和一定の下で, エネルギー的に孤立した状態の断熱連続性を主張する

Adiabatic heuristic の議論は周期系では原理的な問題があることは古くからよく知られていた。この問題に関して具体的な数値的研究を遂行することで, 予想されていた困難は実は存在せず, 励起ギャップの連続性を議論の基本とすれば良いことを, いくつかの具体例において示した。(論文 1)

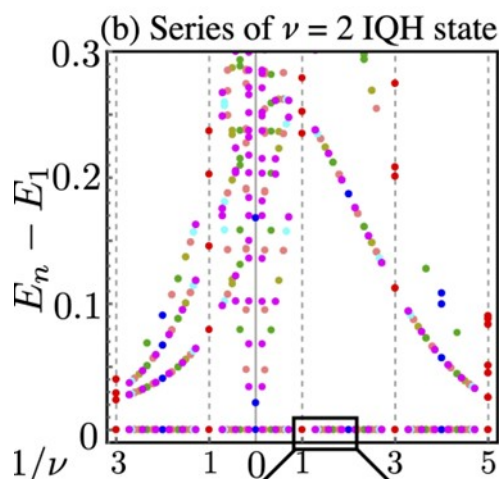


図 3 周期的境界条件下での断熱連続性の例。(論文 1)

< 論文 >

1. K. Kudo and Y. Hatsugai, “Adiabatic heuristic principle on a torus and generalized Streda formula”, *Physical Review B*, 102, 125108-1-6 (2020), 10.1103/PhysRevB.102.125108
2. Y. Kuno and Y. Hatsugai, “Interaction-induced topological charge pump”, *Physical Review Research* 2, 042024(R)-1-5 (2020), 10.1103/PhysRevResearch.2.042024

3. Y. Kuno, T. Mizoguchi, and Y. Hatsugai, "Interaction-induced doublons and embedded topological subspace in a complete flat-band system", *Physical Review A* 102, 063325-1-10 (2020), 10.1103/PhysRevA.102.063325
 4. "Y. Kuno, T. Mizoguchi, and Y. Hatsugai, "Flat band quantum scar", *Physical Review B* 102, 241115(R)-1-5 (2020), 10.1103/PhysRevB.102.241115
 5. T. Mizoguchi and Y. Hatsugai, "Systematic construction of topological flat-band models by molecular-orbital representation", *Physical Review B* 101, 235125-1-8 (2020), 10.1103/PhysRevB.101.235125
 6. T. Mizoguchi, Y. Kuno, and Y. Hatsugai, "Square-root higher-order topological insulator on a decorated honeycomb lattice", *Physical Review A* 102, 033527-1-7 (2020), 10.1103/PhysRevA.102.033527
 7. T. Mizoguchi and Y. Hatsugai, "Type-III Dirac Cones from Degenerate Directionally Flat Bands: Viewpoint from Molecular-Orbital Representation", *Journal of the Physical Society of Japan*, 89, 103704-1-5 (2020), 10.7566/JPSJ.89.103704
 8. T. Mizoguchi, Y. Kuno and Y. Hatsugai, "Detecting Bulk Topology of Quadrupolar Phase from Quench Dynamics", *Physical Review Letters*, 126, 016802-1-6 (2021), 10.1103/PhysRevLett.126.016802
 9. T. Mizoguchi, T. Yoshida, and Y. Hatsugai, "Square-root topological semimetals", *Physical Review B* 103, 045136-1-18 (2021), 10.1103/PhysRevB.103.045136
 10. H. Wakao, T. Yoshida, T. Mizoguchi, and Y. Hatsugai, "Topological Modes Protected by Chiral and Two-Fold Rotational Symmetry in a Spring-Mass Model with a Lieb Lattice Structure", *Journal of the Physical Society of Japan* 89, 083702-1-4 (2020), 10.1103/PhysRevB.101.094107
 11. Tsuneya Yoshida, Tomonari Mizoguchi and Yasuhiro Hatsugai, "Mirror skin effect and its electric circuit simulation", *Phys. Rev. Research* 2, 022062 1-6 (2020), 10.1103/PhysRevResearch.2.022062
 12. Tsuneya Yoshida Koji Kudo Hosho Katsura and Yasuhiro Hatsugai, "Fate of fractional quantum Hall states in open quantum systems: Characterization of correlated topological states for the full Liouvillian", *Phys. Rev. Research* 2, 033428 1-16 (2020), 0.1103/PhysRevResearch.2.033428
 13. Tsuneya Yoshida, Robert Peters Norio Kawakami Yasuhiro Hatsugai, "Exceptional band touching for strongly correlated systems in equilibrium", *Progress of Theoretical and Experimental Physics* 12A109, 1-20 (2020), 10.1093/ptep/ptaa059
 14. Tsuneya Yoshida and Yasuhiro Hatsugai, "Bulk-edge correspondence of classical diffusion phenomena", *Scientific Reports* 11, 888 1-7 (2021), 10.1038/s41598-020-80180-w
- < 修士論文 >
- ・ 磯部拓磨 「Symmetry protected exceptional rings without loss and gain」 (損失や利得のない系における対称性に保護された例外円) 」 2021 年 3 月
 - ・ 若尾洋正 「Topological phenomena of spring-mass systems」 (バネ質点系のトポロジカル現象) 」 2021 年 3 月
- < 博士論文 >
- ・ 工藤耕司 「Topological invariants and Adiabatic principle in correlated systems」 (相関係におけるトポロジカル数と断熱原理) 」 2021 年 3 月
- < 集中講義 >
1. 名古屋大学特別講義 (2020) "Physics of bulk-edge correspondence: From quantum Hall effects to recent topics", 初貝安弘, 2020 年 12 月 14 日-16 日 (河野浩先生ご紹介)

<学会発表>

国際会議（招待講演）

1. “Revisiting Flat bands and localization”, Y. Hatsugai, localization 2020 online, Aug. 24-29 (2020).
<https://subutu-ap.eng.hokudai.ac.jp/localisation2020/>
2. “Bulk-edge correspondence : past and future”, Y. Hatsugai, “Extended 7-th informal meeting with invited speakers”, Oct. 20 (2020) zoom (国際ワークショップ主催)

国際会議（一般講演，ポスター）

1. Koji Kudo and Yasuhiro Hatsugai, “Generalized Streda formula in the adiabatic heuristic principle”, APS March Meeting 2021, March 15-19 (2021)
2. Yoshihito Kuno, Tomonari Mizoguchi and Yasuhiro Hatsugai, “Construction of Flat band Quantum Scars”, APS March Meeting 2021, March 15-19 (2021)
3. T. Mizoguchi, Y. Kuno, T. Yoshida, and Y. Hatsugai, “Square-root higher-order topological insulators and topological semimetals”, APS March Meeting 2021, March 15-19 (2021)
4. Tsuneya Yoshida, Koji Kudo, Hosho Katsura, and Yasuhiro Hatsugai, “Non-Hermitian fractional quantum Hall states in open quantum systems”, APS March Meeting 2021, March 15-19 (2021)

国内会議（招待講演）

1. 名古屋大学特別講義 (2020) 談話会“Flat bands and topological phases”, 初貝安弘, 2020 年 12 月 15 日

国内会議（一般講演，ポスター）

1. 工藤耕司、初貝安弘, 「分数量子ホール系におけるストレーダ公式の一般化」, 日本物理学会 2020 年秋季大会 2020 年 9 月 8 日-11 日
2. 久野義人、初貝安弘, 「相互作用によって誘起されるトポロジカルチャージポンプ」, 日本物理学会 2020 年秋季大会 2020 年 9 月 8 日-11 日
3. 溝口知成、久野義人、初貝安弘, 「平方根トポロジカル絶縁体の高次トポロジカル絶縁体への拡張」, 日本物理学会 2020 年秋季大会 2020 年 9 月 8 日-11 日

4. 若尾洋正、吉田恒也、溝口知成、初貝安弘, 「Lieb 格子のバネ質点模型におけるトポロジカルモード」, 日本物理学会 2020 年秋季大会 2020 年 9 月 8 日-11 日
5. 吉田恒也、工藤耕司、桂法相、初貝安弘, 「量子開放系での分数量子ホール状態の特徴付け」, 日本物理学会 2020 年秋季大会 2020 年 9 月 8 日-11 日
6. 吉田恒也、工藤耕司、初貝安弘, 複素値相互作用における非エルミート分数量子ホール状態, 日本物理学会 2020 年秋季大会 2020 年 9 月 8 日-11 日
7. 溝口知成、初貝安弘, 「第 III 種ディラック粒子を有する格子模型の構成法」, 日本物理学会 第 76 回年次大会(2021 年) 2021 年 3 月 12 日-15 日
8. 工藤耕司、久野義人、初貝安弘, 「エニオンポンプのバルクエッジ対応」, 日本物理学会 第 76 回年次大会(2021 年) 2021 年 3 月 12 日-15 日
9. 久野義人、溝口知成、初貝安弘, 「平坦バンドから構成する量子多体傷跡」, 日本物理学会 第 76 回年次大会(2021 年) 2021 年 3 月 12 日-15 日
10. 若尾洋正、吉田恒也、初貝安弘, 「Fluctuating active nematics でのダイマー構造」, 日本物理学会 第 76 回年次大会(2021 年) 2021 年 3 月 12 日-15 日
11. 吉田恒也、初貝安弘, 「拡散現象におけるバルク-エッジ対応」, 日本物理学会 第 76 回年次大会(2021 年) 2021 年 3 月 12 日-15 日
12. 南島元、吉田恒也、初貝安弘, “Dynamics induced by symmetry-protected exceptional rings for mechanical graphene”, 日本物理学会 第 76 回年次大会(2021 年) 2021 年 3 月 12 日-15 日

柳原英人

<研究成果>

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や遷移金属窒化物について、エネルギー材料としての可能性を探索している。薄膜、微粒子形態の試料に対して格子歪を導入したり、イオン種の置換や規則化等を行ったりすることで、磁気異方性を始めとする磁気特性を制御することを試みてきた。また2020年度からはこれらの物質の熱電特性に注目して、作製した材料の評価も行っている。

【1】 NiCo_2O_4 エピタキシャル薄膜の熱電測定
本年度は、導電性スピネル型酸化物として知られている NiCo_2O_4 について反応性スパッタリング法を用いてエピタキシャル薄膜を成膜することを試みた。成膜条件の最適化をすることで、良質な NiCo_2O_4 (001) 薄膜を得られることが明らかになった。また薄膜化に伴い、 NiCo_2O_4 薄膜は垂直磁化膜になることが報告されており、比較的高い電気伝導を有する磁性体であることを考慮すると、熱電材料としても魅力的な材料である。そこで良質な NiCo_2O_4 (001) 薄膜のゼーベック効果や異常ネルンスト効果といった熱電現象について評価を行った。その結果熱電係数は小さく、熱電材料としてのポテンシャルはない物質であることが確認された。

試料は、 $\text{Ar}+\text{O}_2(4:1)$ 雰囲気中でターゲットに $\text{NiCo}(1:2)$ 合金を用いて反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ (MAO) 基板上に作製した。作製した試料は、反射高速電子回折(RHEED)、X 線回折法(XRD)による結晶構造の評価、VSM による磁気特性、磁気トルク計による磁気異方性の評価を行った後、電気特性、熱電特性の評価を行った。

MAO 上の NCO 薄膜は格子定数の差から圧縮ひずみを受け、結果として c 軸の伸びた正方歪が導入されていた。 $\text{NCO/MAO}(001)$ 薄膜の磁気特性は、室温において垂直磁化膜となっていることを VSM 測定により確認した。電気抵抗の温度依存性は、室温から低温に至るまで金属的で、70 K 以下で抵抗の上昇が見られた。

導電性を示す NCO が薄膜化に伴い垂直磁化膜になることから、無磁場で異常ネルンスト効

果を生じうる物質であることが確認された。そこで、この薄膜の熱電効果を測定するため、既存の超電導磁石（カンタムデザイン社製 PPMS）内で測定が可能となるような測定システム（図 1）を構築した。

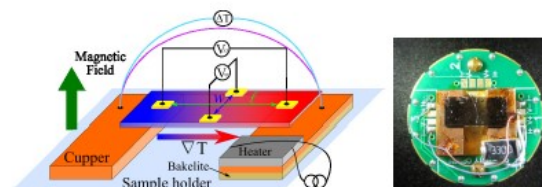


図 1 熱電測定用試料ホルダーの概念図と上面図（写真）。

熱電測定システムを用いてゼーベック効果および異常ネルンスト効果の測定を試みたところ、熱電効果に起因した信号は大変小さく、検出感度以下であった。そこで、本システムの検出感度を向上すべく、計測系の見直しを行った。特に、実験室の空調の動作に連動してデジタルナノボルトメータ（Keithley2182）のバックグラウンド信号が変動することから、信号線の電気的な接点を減らし、最低限の接点については、熱起電力の小さな銀ハンダを用いて結線を行った。

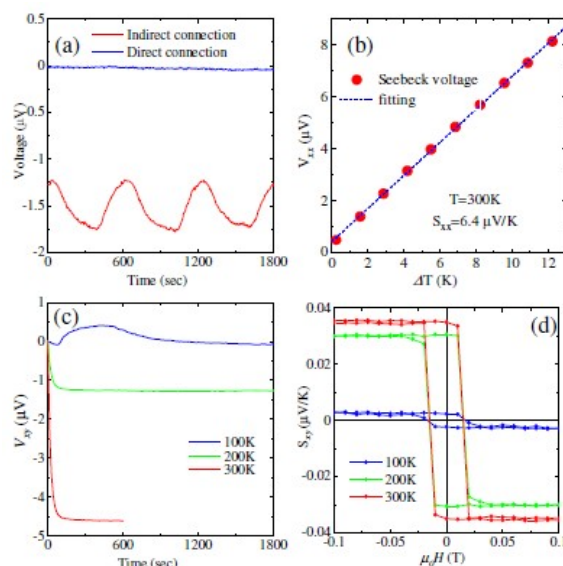


図 2 (a)配線改善前後の寄生電圧の時間変化。(b)ゼーベック係数の測定例。(c)ネルンスト効果測定時の信号の時間変化。(d)異常ネルンスト曲線。

図 2(a)には、改善前後のデジタルナノボルトメータの検出電圧の時間変化を示す。改善前には、室温の変化にともない、 $0.5\mu\text{V}$ 程度の範囲で起電力が変化していることが認められるが、上記改善を行った後は、起電力そのものも小さくさらに、時間変化する成分は殆ど見られなくなり寄生熱起電力は 5 nV 以下に抑制することができた。

この計測系を用いて測定したゼーベック効果と異常ネルンスト効果をそれぞれ図 2 (b)、(d) に示す。300 K におけるゼーベック係数は $S_{xx} = 6.4\mu\text{V/K}$ と小さな値であった。図 2 (d) に示すように異常ネルンスト係数 (S_{xy}) は、磁化過程を反映しており、NCO の高い角型性を再現している。100, 200, 300 K での S_{xx} および S_{xy} を表 1 に示す。

表 1 NCO 薄膜の S_{xx} および S_{xy} のまとめ

temperature(K)	$S_{xx} (\mu\text{V/K})$	$S_{xy} (\mu\text{V/K})$
100	2.8	-0.005
200	3.6	-0.030
300	8.0	-0.035

S_{xx} および S_{xy} どちらも熱電材料として用いるにはあまりに小さく、NCO は熱電材料としてのポテンシャルはない物質であることが確認された。一方で、導電性を示し、室温より十分に高いキュリー温度を示す酸化物は、それほど知られていない。今後はこの物質の磁氣的、電氣的諸物性について調べ、熱電材料以外の機能性材料としての可能性を探索していきたい。

< 論文 >

1. Yang Liu, Yuki Hisamatsu, Sonia Sharmin, Daiki Oshima, Satoshi Iwata, Takeshi Kato, Daiichiro Sekiba, Eiji Kita, and Hideto Yanagihara, " Topotactic crystal structure transformation from spinel ferrite to wüstite in epitaxial Fe₃O₄ films via Kr ion irradiation ", Journal of Vacuum Science & Technology A **39**, 0033403 (2021).
2. Zhuo Li, Jinlian Lu, Lei Jin, Ján Ruzs, Vancho Kocovski, Hideto Yanagihara, Eiji Kita, Joachim Mayer, Rafal E. Dunin - Borkowski, Hongjun Xiang and Xiaoyan Zhong, " Atomic Structure and Electron

Magnetic Circular Dichroism of Individual Rock Salt Structure Antiphase Boundaries in Spinel Ferrites", Advanced Functional Materials, **31**, 2008306 (2021).

3. H. Koizumi, A. Hidaka, T. Komine and H. Yanagihara, "Anomalous Nernst and Seebeck Effects in NiCo₂O₄ Films", Journal of the Magnetism Society of Japan, **45**, 37 (2021).
4. Hawa Latiff, Gabriel Gomez Eslava, Thibaut Devillers, Hideto Yanagihara, Nora M Dempsey and Dominique Givord, "Coercivity analysis of cubic and tetragonal (Cu,Co) ferrite particles within the global model" Journal of Physics D: Applied Physics, **54**, 224001 (2021).
5. Reisho Onodera, Eiji Kita, Mikio Kishimoto, Takuya Kuroiwa and Hideto Yanagihara, "Dynamic Hysteresis Measurement of Magnetic Nanoparticle Suspensions in Parallel and Perpendicular DC Magnetic Fields", IEEE Transactions on Magnetics, **57**, 6100605 (2021).
6. Jun-Ichiro Inoue, Hiroki Koizumi, Hiroyuki Nakamura and Hideto Yanagihara, "Magnetic anisotropy of Y-type ferrites: Role of the local lattice structure", Journal of Physics D: Applied Physics, **53**, 455001 (2020).
7. M. Kishimoto, E. Kita, and H. Yanagihara, "Coercive force of Co–Ni–Li spinel ferrite particles synthesized through co-precipitation, hydrothermal treatment, and etching in hydrochloric acid", Japanese Journal of Applied Physics, **59**, 085002 (2020).
8. M. Kishimoto, E. Kita, and H. Yanagihara, "Effect of lattice mismatch on magnetic properties of acicular spinel iron oxide particles with crystallized cobalt ferrite layer", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 510 166932 (2020).

国内会議

1. 小泉洗生、柳原英人「正方晶 NiCo₂O₄ 薄膜における円錐型異方性」 第 44 回日本磁気学会学術講演会、17pA-3、オンライン、2020/12/14-17.
2. 山田壮太、岸本幹雄、柳原英人「針状 Fe₃O₄/MnFe₂O₄/CoFe₂O₄ ナノ粒子の合成と磁気特性」 第 44 回日本磁気学会学術講演会、17pB-13、

オンライン、2020/12/14-17.

3. 森賢太郎、吉田宏一、萬年智介、磯部高範、柳原英人「フレキシブル基板を用いた高周波磁化測定用励磁コイルの開発」第44回日本磁気学会学術講演会、14pC-10、オンライン、2020/12/14-17.
4. 廣瀬大地、山田壮太、岸本幹雄、柳原英人「置換反応による針状 CoFe_2O_4 および針状 MnFe_2O_4 ナノ粒子の合成と磁気特性評価」第44回日本磁気学会学術講演会、17pB-14、オンライン、2020/12/14-17.
5. B. Vallet-Simond, 吉田宏一, 萬年智介, 磯部高範, ○柳原英人「数 MHz の高周波磁場中での全磁化過程測定」第44回日本磁気学会学術講演会、14pD-3、オンライン、2020/12/14-17.
6. 小野寺礼尚, 喜多英治, 岸本幹雄, 黒岩拓也, 柳原英人「磁性ナノ粒子懸濁液の平行・垂直直流磁場下における動的ヒステリシス測定」第44回日本磁気学会学術講演会、16aC-8、オンライン、2020/12/14-17.
7. 小野田浩成, 雨宮健太, 柳原英人「異なる磁気異方性主軸をもつ2層膜界面におけるねじれたスピン構造」第44回日本磁気学会学術講演会、16aC-8、オンライン、2020/12/14-17.
8. 小泉 洸生, 鈴木 郁美, 菅 大介, 島川 祐一, 柳原英人「正方晶 NiCo_2O_4 薄膜における円錐型磁気異方性」第68回応用物理学会春季学術講演会、19P-Z15-3、オンライン、2021/3/16-19.
9. 小林蒼季、小泉洸生、岡林潤、窪田崇秀、高梨弘毅、園部義明、柳原英人「 $\text{Fe/NiO}(001)$ 界面に生じる垂直磁気異方性」第68回応用物理学会春季学術講演会、16p-Z19-7、オンライン、2021/3/16-19.

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、国際共同研究を通して炭素材料の構造ダイナミクス計測に注力した。さらに、時間分解 X 線回折法により太陽電池の光吸収層として注目されている有機無機ハイブリッドペロブスカイト材料の水による劣化現象の解明を行った。

【 1 】超高速時間分解電子線回折法によるカーボンナノチューブの微視的なフォノンダイナミクスと巨視的な熱伝導の関係の解明

カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンなどのナノカーボンには熱および電気輸送特性が高いため、ナノカーボンを用いた集積回路の設計・作製が盛んに研究されている。これらの輸送特性は、ナノカーボン中の音響フォノン及びキャリアダイナミクスと強く関連していると考えられている。したがって、ナノカーボンの微視的な音響フォノン及びキャリアダイナミクスを計測し理解することは、ナノカーボンの応用研究につながると期待される。我々は、超高速時間分解電子線回折法および超高速光学分光法を用いて、CNT シート中の音響フォノンとキャリアのダイナミクス計測を行った。CNT シートは通電加熱を施し、内部のアモルファスカーボンをグラフェン化したものと、未処理のものを用意した。超高速時間分解電子線回折実験の結果より、未処理の CNT シートは音響フォノンが平衡状態となるまで 500 ps 以上の時間がかかるが、通電加熱を施した CNT シートは 10 ps 程度でフォノンが平衡状態になることが分かり、ここから CNT シートの熱輸送は通電加熱により、著しく改善することが示唆された。バルク CNT の熱伝導度計測より、通電加熱前後の CNT 紡績糸は 44 W/m·K から 72 W/m·K へと向上しており、超高速時間分解電子線回折法を用いて得た推論を裏付ける結果となった。これらの結果は、動的シミュレーションの結果ともよい一致を見せることが分か

った。本研究で得られた結果は、ナノカーボンの微視的な炭素原子の運動を巨視的な物性値とつなぐことに成功しており、炭素材料の応用研究に大きく役立つと期待される。

【 2 】メチルアンモニウム鉛ペロブスカイト材料の水による劣化現象の時間分解計測

無機有機ハイブリッドペロブスカイトの水による劣化は太陽電池材料としての開発を妨げる重要な要因であるため、その劣化プロセスの理解が求められている。我々は、代表的な無機有機ハイブリッドペロブスカイトの一つであるヨウ化鉛メチルアンモニウム (MAPbI_3) の *in-situ* での X 線回折実験を行った。我々は水と MAPbI_3 を X 線回折計測が行える専用の真空チャンバーに封入し、その反応中の X 線回折線の変化を調べた。 MAPbI_3 と反応する水蒸気の平均エネルギーを変化させるため、真空チャンバーの温度を変化させ、X 線回折線の変化の温度依存性を取ることで、その劣化プロセスの詳細を明らかとした。また、ナジドエラストックバンド法に基づく理論計算を行い、実験データと組み合わせることにより、水分子が 0.6 eV 以上のエネルギーで MAPbI_3 と反応し MAPbI_3 一水和物結晶に変化することが分かった。また、この 0.6 eV というエネルギーは、 MAPbI_3 格子の(100)面を水分子が貫通するのに必要なエネルギーであることが分かった。これらの結果は、太陽電池の光吸収層として利用可能な無機有機ハイブリッドペロブスカイト材料において重要な知見であると考えられる。

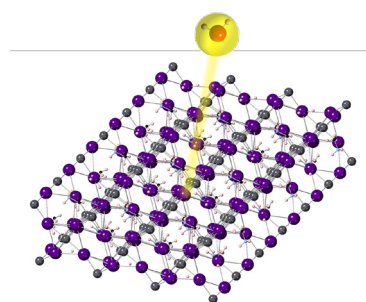


図 1 MAPbI_3 結晶と水分子との反応

<論文>

1. M. Hada, Y. Nishina, T. Kato, Exploring Structures and Dynamics of Molecular Assemblies: Ultrafast Time-Resolved Electron Diffraction Measurements. *Accounts of Chemical Research*, 54, 731-743 (2021). Backcover Picture.
2. M. Hada, M. A. A. Asad, M. misawa, Y. Hasegawa, R. Nagaoka, H. Suzuki, R. Mishima, H. Ota, T. Nishikawa, Y. Yamashita, Y. Hayashi, K. Tsuruta, A mechanistic investigation of moisture-induced degradation of methylammonium lead iodide. *Applied Physics Letters*, 117, 253304 (2020). Featured article, Scilight.
3. M. Hada, K. Makino, H. Inoue, T. Hasegawa, H. Masuda, H. Suzuki, K. Shirasu, T. Nakagawa, T. Seki, J. Matsuo, T. Nishikawa, Y. Yamashita, S. Koshihara, V. Stolojan, S. R. P. Silva, J. Fujita, Y. Hayashi, S. Maeda, M. Hase, Phonon transport probed at carbon nanotube yarn/sheet boundaries by ultrafast structural dynamics. *Carbon* 170, 165-173 (2020).
4. H. Yu, K. Takubo, T. Ishikawa, S. Koshihara, M. Hada, T. Asaka, K. Ozawa, K. Shigematsu, M. Azuma, Y. Okimoto, Ultrafast Nonlinear Spectroscopy in (111) Oriented Bismuth Ferrite Oxide. *Journal of Physical Society of Japan* 89, 063401 (2020).

<総説・解説>

1. 羽田真毅、山口大輔、石川忠彦、佐和孝嘉、鶴田健二、石川謙、腰原伸也、林靖彦、加藤隆史「光異性化によるアゾベンゼン液晶の超高速協同的運動」*光学* 49, 219 (2020).

<学会発表>

国内会議

1. Masaki Hada, "Ultrafast time-resolved electron diffraction captures dynamics of carbon nanostructure" *CEMS Topical Meeting Online*, Japan, 2021.01.28 (invited)
2. 羽田真毅「超高速時間分解電子線回折法ーイオン移動と強くカップルした光誘起電荷移動」超高分

解能顕微鏡法分科会 研究会「超高時間分解能顕微鏡の進展と展望」、オンライン、2021.2.19 (招待講演)

3. Ryo Shikata, Yuho Shigeeda, Hirotaka Inoue, Hiroo Suzuki, Wataru Yajima, Tomohiro Nakagawa, Takeshi Nishikawa, Yoshifumi Yamashita, Yasuhiko Hayashi, Masaki Hada, "Correlation between the thermal and mechanical properties of the high temperature thermal-treated carbon nanotube yarns" FTNG60, online, 2021.3.1 (oral).
4. 羽田真毅「超高速時間分解電子線回折法を用いた酸化グラフェンの光還元メカニズムの解明」日本化学会第 101 春季年会、オンライン、2021.3.22 (招待講演)

(3) 電気エネルギー制御部門

教員：

上殿明良（数理物質系・理工学域・教授）
岩室憲幸（数理物質系・理工学域・教授）
櫻井岳暁（数理物質系・理工学域・教授）
佐々木正洋（数理物質系・理工学域・教授）
磯部高範（数理物質系・理工学域・准教授）
梅田享英（数理物質系・理工学域・准教授）
蓮沼隆（数理物質系・理工学域・准教授）
山田洋一（数理物質系・理工学域・准教授）
磯谷順一（数理物質系・理工学域・名誉教授）
奥村宏典（数理物質系・理工学域・助教）
Muhammad Monirul Islam（数理物質系・理工学域・助教）

研究員：

Sachin Pawar（JSPS 外国人特別研究員）
樋口敏春（研究員）

大学院生：

3Muhammad Hafiz Abu Baker（数理物質科学研究科・D3）
角直也（数理物質科学研究科・D3）
阿部裕太（数理物質科学研究科・D3）
郭俊傑（数理物質科学研究科・D2）
Jiaqi Liu（数理物質科学研究科・D2）
岩澤証人（数理物質科学研究科・D2）
Hamidou Tangara（数理物質科学研究群・D1）
Shukur Gofulov（数理物質科学研究群・D1）
黄成（数理物質科学研究科・M2）
饗場墨士（数理物質科学研究科・M2）
唐澤歩睦（数理物質科学研究科・M2）
田島和哉（数理物質科学研究科・M2）
He Yule（数理物質科学研究科・M2）
深見優介（数理物質科学研究科・M2）
日向雄介（数理物質科学研究科・M2）
小林辰之輔（数理物質科学研究科・M2）
淵井康太（数理物質科学研究科・M2）
茶園彬史（数理物質科学研究科・M2）
成ヶ澤雅人（数理物質科学研究科・M2）
比嘉栄斗（数理物質科学研究科・M2）
キムジンゴン（数理物質科学研究科・M2）

阿部晃太郎（数理物質科学研究科・M2）
松井ケビン（数理物質科学研究群・M1）
名田部翔（数理物質科学研究群・M1）
鈴木千紘（数理物質科学研究群・M1）
平松樹（数理物質科学研究群・M1）
岡村侑樹（数理物質科学研究群・M1）
杉下正憲（数理物質科学研究群・M1）
古澤怜也（数理物質科学研究群・M1）
黄一迪（数理物質科学研究群・M1）
谷口綾菜（数理物質科学研究群・M1）
緒方将司（数理物質科学研究群・M1）
関根将吾（数理物質科学研究群・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、Mg イオン注入 GaN の超高压高温焼鈍による欠陥の焼鈍挙動を研究した。

縦型 GaN パワーデバイスの開発においては、任意の領域に P 型層を形成する技術が必須であり、これはイオン注入により実現できると考えられる。しかしながらイオン注入による GaN の p 型は極めて難しく、従来からイオン注入により導入した Mg を効率的に、また再現性良く活性化する技術が切望されていた。GaN は融点が高いにもかかわらず N の蒸気圧が低いため、1000°C 以上での焼鈍には、GaN 表面に保護膜を形成することが必須である。一方、保護膜と GaN が高温で反応することにより、GaN 表面への欠陥導入が起こるため、焼鈍温度の上昇には限界があった。これを解決するため、焼鈍時に雰囲気を高圧にすることにより、N の蒸発を抑え保護膜形成無しで高温で焼鈍する手法が開発され、良好な p 型層の形成が可能となりつつある。本研究では、超高压高温焼鈍 (UHPA) 時におけるイオン注入により GaN へ導入された空孔型欠陥の挙動を研究した。

GaN 中に $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度の箱型 Mg プロファイルを形成するため、Mg イオンを 30、70、150、300 keV で注入した。それぞれのエネルギーにおける注入量は、 2.0×10^{13} 、 5.0×10^{13} 、 1.1×10^{14} 、及び $3.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ である。注入後、N 雰囲気、圧力 1 GPa で 1480°C まで 5 分の焼鈍を実施した。得られた試料について、エネルギー可変単色陽電子ビームを用いて陽電子消滅ガンマ線ドップラー拡がり測定を陽電子打ち込みエネルギーの関数として測定した。得られた結果を、 S パラメーター及び W パラメーターで評価した。また、同時計測ドップラー拡がり測定法を用いて、 S/N を上昇させた測定も実施した。測定は暗黒下及び試料への He-Cd レーザー照射時に行っている。加えて、産総研で開発された計算コード QMAS を用いて、GaN 中の主な欠陥での陽電子消滅シミュレーションを実施、実験結果と比較することにより空孔型欠陥の種類を同定した。

図 1 に、Mg イオン注入した GaN の S パラメーターの陽電子打ち込みエネルギー依存性 (S - E カーブ) を示す。また、イオン注入していない試料 (HVPE-GaN 上にエピ成長した GaN

試料) の S - E カーブも示した。イオン注入していない試料の表面で S 値が上昇するのは ($E \cong 1 \text{ keV}$)、陽電子が試料表面で消滅する効果である。また高エネルギー領域 ($E > 25 \text{ keV}$) で S 値が飽和するのは、ほとんどの陽電子がバルク中で消滅するからである。この飽和した S 値は、欠陥フリー (空孔型欠陥濃度が陽電子消滅の検出限界以下) の GaN の値と一致する。焼鈍前の試料で、 S 値がこの欠陥フリーの S 値より高いのは、イオン注入により導入された空孔型欠陥で陽電子が消滅しているためである。また、1000°C 焼鈍後に S 値が上昇しているため、この焼鈍により空孔サイズが増大したことがわかる。1100°C から S 値は減少を始めるが、Mg の活性化が開始されフェルミレベルが下がり、荷電状態が中性から正へ変化した空孔の率が高くなるためである。1480°C 焼鈍後の S 値は、欠陥フリーの S 値と一致した。

図 3.1.2 には、同時計測ドップラー拡がり法を用いて、 $E=4 \text{ keV}$ で測定したドップラー拡がりスペクトルの (S, W) 値を示す。理論計算による欠陥フリーの GaN 及び、典型的な空孔型欠陥

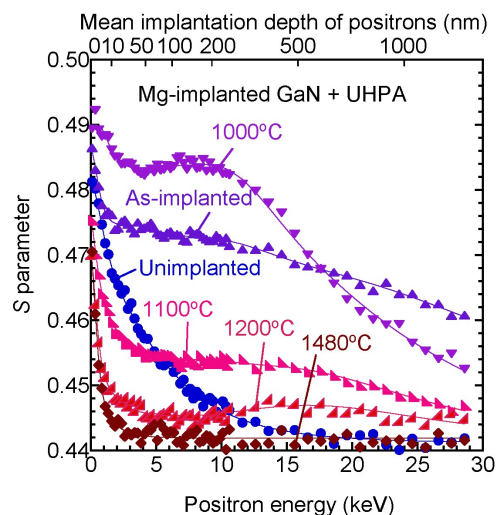


図 1. Mg イオン注入した GaN の S パラメーターの陽電子打ち込みエネルギー依存性 (S - E カーブ)。焼鈍前、および 1480°C までの高圧高温焼鈍 (UHPA) 後の結果を示す。イオン注入していない試料の S - E カーブも示した。1480°C 焼鈍後の S 値は、空孔型欠陥の濃度が陽電子消滅の検出限界以下の場合の S 値と一致している。

の (S, W) 値も示した。焼鈍前の試料で得られた (S, W) 値は、複空孔 $(V_{Ga}V_N)$ の値と一致していることから、イオン注入で導入される主な空孔型欠陥は $V_{Ga}V_N$ であると結論できる。ただし、GaNの場合、フェルミレベルの位置によらず V_N の荷電状態は正なので、単独の V_N は陽電子では検出されていない。また、 V_{Ga} やそれ以上のサイズの空孔型欠陥の存在を否定するものではない。1000°C焼鈍後、 (S, W) 値は右上に移動する。1100°C以上の焼鈍では、焼鈍温度上昇に伴い欠陥フリーの値に近づくが、1000°Cから1480°Cまでは直線上に各 (S, W) 値が存在し、その直線の延長は空孔クラスター $[(V_{Ga}V_N)_3]$ の (S, W) 値に一致する。よって、1000°C焼鈍では、この程度の空孔が導入され、その後、Mg活性化に伴うフェルミ準位の低下により、同欠陥に陽電子が捕獲されなくなると考えられる。

図3にはGaNの欠陥領域に陽電子を打ち込んだ場合の S 値の焼鈍温度依存性を示す。1000°C焼鈍後、空孔サイズ増大に対応する S 値の上昇が観測された後、 S 値は焼鈍温度が上昇すると低下する。しかし、He-Cdレーザーを照射しながら測定すると S 値は上昇する。これは光照射に伴い、価電子帯へ励起された電子が空孔型欠陥に捕獲され、空孔型欠陥の荷電状態

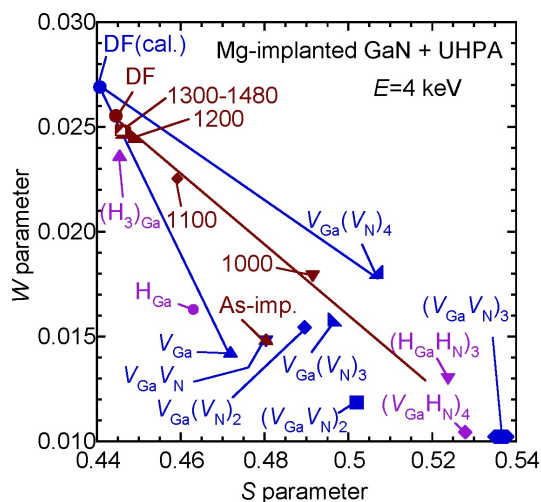


図2. Mgイオン注入したGaNの欠陥領域に陽電子を打ち込んだ場合の (S, W) 値（茶色）。理論計算による欠陥フリーのGaN及び、典型的な空孔型欠陥の (S, W) 値も示した。焼鈍前の試料で得られた (S, W) 値は、複空孔の値と一致している。

が正から中性へ（あるいは中性から負へ）変化し、陽電子捕獲率が上昇するためである。1480°C焼鈍後においても、光照射の効果は観測されるため、空孔型欠陥は消失していないことがわかる。

図3には大気圧で1300°Cまで、保護膜付きで焼鈍した結果も示した。UHPAに比較して、 S 値は高く、光照射の効果も大きく観測される。このことから、保護膜なしで高压焼鈍したほうが、より効率的にMgが活性化ないしは空孔型欠陥濃度が低下していると考えられる

図4には、得られた $S-E$ カーブを解析することにより得た S 値の深さ分布を示す。また、図5には、SIMSにより得たMgと水素の深さ分布を示した。水素は1000°C焼鈍により雰囲気から試料に拡散している。Mgは表面から400 nmまでに打ち込まれているが、欠陥分布は深く表面から1.3 μm に及んでいる。一方、表面から500 nmは S 値が高く、Mgの分布に対応している。この領域で、より多くのイオン注入エネルギーが消費され、空孔発生率が高くなっているためである。1000°C焼鈍後は、同領域で S 値が上昇するので、高い空孔濃度が空孔クラスター形成を促進してい

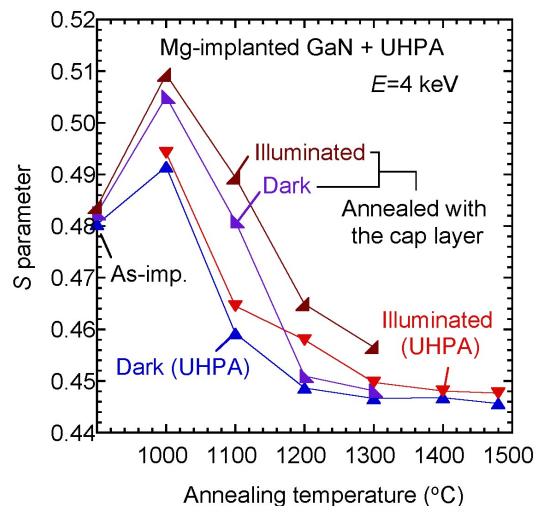


図3. GaNの欠陥領域に陽電子を打ち込んだ場合の S 値の焼鈍温度依存性。He-Cdレーザー光照射有り無しで測定している。また、常圧で焼鈍、焼鈍時に保護膜を付けた場合の結果についても示している。 S 値が光照射時に上昇するのは、光照射で励起された電子が空孔型欠陥に捕獲され、陽電子の欠陥捕獲率が上昇するためである。

ると考えられる。

図 5.に示したように、Mg の深さ分布は 1200°C焼鈍まで変化しないが、1300°Cから試料奥へ拡散し始める。ただし、深さ 1 μm 程度で急激にその濃度が低下している。空孔型欠陥の深さ分布はこの程度の深さなので、1300°Cの Mg 拡散は空孔による増速拡散であると考えられる。一方、1000°Cで混入する水素の濃度は、深さ 300 nm 付近で急激に低下しており、表面近傍の高い S 値の深さ分布と一致する。よって、水素の侵入と空孔クラスターが密接に関連していることがわかる。1100°C焼鈍から水素は試料奥へ拡散を始める。ただし、1200°Cでは、ダブルピークとなっており、試料奥の水素分布は、欠陥分布と一致している。ここで水素の絶対量は 1000°Cより低下していることに注意すべきである。すなわち、温度が上がると試料から水素が脱離する効果も発生しているが、試料奥へ侵入、空孔型欠陥に捕獲された水素は拡散が止まると判断できる。1300°Cからは水素濃度が上昇する。この温度領域では、Mg 活性化が開始されており、Ga 位置に入った Mg が水素を捕獲する効果が発生したため水素濃度が上昇していると考えられる。ただし、1300°Cは通常の脱水素処理温度よりはるかに高いので、水素が Mg に捕獲されるタイミングは試料温度下降時であると推定される。1400°C焼鈍では Mg と水素の深さ分布が一致している。ここでも Mg が水素を捕獲する効果が顕著に発生している。

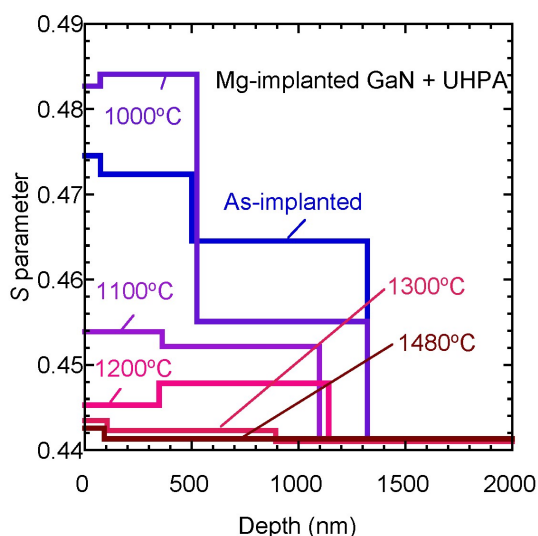


図 4. Mg イオン注入した GaN の S-E カーブを解析し、 S 値の深さ分布を求めた結果。空孔型欠陥は注入した Mg の深さ分布より奥にも形成されていることがわかる。

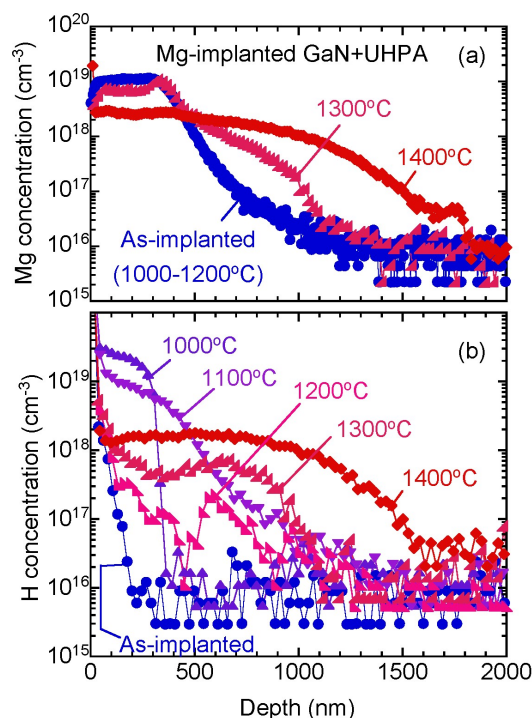


図 5. SIMS で測定した Mg イオン注入 GaN の Mg と水素の深さ分布。Mg の深さ分布は 1200°C焼鈍まではほとんど移動せず、1300°Cで試料奥へ移動し始める。水素は 1000°C焼鈍時に雰囲気から導入されている。

上殿明良

<論文>

1. M. Sumiya, M. Sumita, Y. Asai, R. Tamura, A. Uedono, and A. Yoshigoe, “Dynamic Observation and Theoretical Analysis of Initial O₂ Molecule Adsorption on Polar and m-Plane Surfaces of GaN”, J. Phys. Chem. 124, 25282-25290 (2020).
2. A. Uedono, H. Sakurai, T. Narita, K. Sierakowski, M. Bockowski, J. Suda, S. Ishibashi, S. F. Chichibu, and T. Kachi, “Effects of ultra-high-pressure annealing on characteristics of vacancies in Mg-implanted GaN studied using a monoenergetic positron beam”, Sci. Reports 10, 17349 (1-7) (2020).
3. F. Inoue, A. Podpod, L. Peng, A. Phommahaxay, K. J. Rebibis, A. Uedono E. Beyne, “Morphological characterization and mechanical behavior by dicing and thinning on direct bonded Si wafer”, J. Manufacturing

- Processes 58, 811-818 (2020).
4. A. Uedono, K. Shojiki, K. Uesugi, S. F. Chichibu, S. Ishibashi, M. Dickmann, W. Egger, C. Hugenschmidt, and H. Miyake, "Annealing behaviors of vacancy-type defects in AlN deposited by radio-frequency sputtering and metalorganic vapor phase epitaxy studied using monoenergetic positron beams", *J. Appl. Phys.* 128, 085704(1-8) (2020).
 5. S. Chang, M. Zhao, V. Spampinato, A. Franquet, T.-H. Do, A. Uedono, T. T. Luong, T.-H. Wang, and L. Chang, "The Influence of AlN Nucleation Layer on Radio Frequency Transmission Loss of AlN - on - Si Heterostructure", *Phys. Stat. Sol. A* 217, 1900755(1-6) (2020).
 6. H. J. Zhang, S. Sellaiyan, K. Sako, A. Uedono, Y. Taniguchi, and K. Hayashi, "Effect of Free-Volume Hole Fraction on Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Resins Investigated by Pressure-Volume-Temperature Technique", *J. Phys. Chem. B* 124, 1824-1832 (2020).
 7. A. Uedono, W. Ueno, T. Yamada, T. Hosoi, W. Egger, T. Koschine, C. Hugenschmidt, M. Dickmann, and H. Watanabe, "Voids and vacancy-type defects in SiO₂/GaN structures probed by monoenergetic positron beams", *J. Appl. Phys.* 127, 054503(1-8) (2020).
 8. A. Sagara, H. Yabe, X. Chen, P.M. Vereecken, and A. Uedono, "Pore structure analysis of ionic liquid-templated porous silica using positron annihilation lifetime spectroscopy", *Microporous Mesoporous Mat.* 295, 109964(1-7) (2020).
 9. N. Qi, X. Zhang, Z. Q. Chen, F. Ren, B. Zhao, M. Jiang, and A. Uedono, "Selective trapping of positrons by Ag nanolayers in a V/Ag multilayer system", *AIP Adv.* 10, 035012(1-7) (2020).
 10. 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(1-9) (2020).
 11. G. A. Jacob, S. Sellaiyan, A. Uedono, R. J. Joseyphus, "Magnetic properties of metastable bcc phase in Fe₆₄Ni₃₆ alloy synthesized through polyol process", *Appl. Phys. A* 126, 120(1-7) (2020).
 12. T. Kimura, K. Kataoka, A. Uedono, H. Amano, and D. Nakamura, "Growth of high-quality GaN by halogen-free vapor phase epitaxy", *Applied Physics Express* 13, 085509(1-5) (2020).
 13. S. F. Chichibu, A. Uedono, K. Kojima, K. Koike, M. Yano, S. Gonda, and S. Ishibashi, "Hole capture-coefficient of intrinsic nonradiative recombination centers that commonly exist in bulk, epitaxial, and proton-irradiated ZnO", *Appl. Phys. Lett.* 127, 215704(1-6) (2020).
 14. 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", *Acta Phys. Polonica* 137, 227-230 (2020).
 15. S. Ishibashi and A. Uedono, "Calculation of Positron States and Annihilation Parameters in Gamma and Amorphous Al₂O₃", *Acta Phys. Polonica* 137, 231-234 (2020).
 16. A. Uedono, W. Egger, C. Hugenschmidt, and S. Ishibashi, "Control of vacancy-type defects in Mg implanted GaN studied by positron annihilation spectroscopy", *Proc. SPIE* 11280, Gallium Nitride Materials and Devices XV, 112800C(1-8) (2020).
 17. 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", *Proc. SPIE* 11280, Gallium Nitride Materials and Devices XV, 112800B(1-10) (2020).
 18. 上殿明良, 生田目俊秀, M Dickmann, W. Egger, C. Hugenschmidt, 石橋章司, "陽電子消滅を用いた Al₂O₃/GaN の空隙・空孔型欠陥の評価", *陽電子科学* 15, 11-16 (2020).
 19. 上殿明良, "陽電子消滅を用いた CFRP 用樹脂の自由体積の評価", *精密工学会誌* 86, 206-209 (2020).
- <学会発表>
- 国内会議
1. 上殿明良, 正直花奈子, 上杉謙次郎, 秩父重英, 石橋章司, Dickmann Marcel, Egger Werner, Hugenschmidt Christoph, 三宅秀人, "陽電子消滅によるスパッタ堆積 AlN 薄膜中の空孔型欠陥検出", 第 68 回応用物理学会

春季学術講演会, オンライン, 2021 年 3 月 19 日.

2. 秩父重英, 嶋紘平, 小島一信, Moody B., 三田清二, Collazo R., Sitar Z., 熊谷義直, 上殿明良, “AlN 単結晶上に HVPE 成長させた Si 添加 AlN 基板の発光特性”, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, オンライン, 2021 年 3 月 19 日.
3. 嶋紘平, 田中亮, 高島信也, 上野勝典, 江戸雅晴, 小島一信, 上殿明良, 秩父重英, “Mg イオン注入後の空孔ガイド拡散法により形成した p 型 GaN のルミネッセンス評価”, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, オンライン, 2021 年 3 月 18 日.
4. 角谷正友, 高原悠希, 今中康貴, Alghamdi Amira, Gunther Andersson, 竹端寛治, 上殿明良, “AlN テンプレート上 AlGaIn_xGa_{1-x}N ヘテロ構造の成長”, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 2020 年 9 月 11 日.
5. 上殿明良, 上野航, 細井卓治, Egger Werner, Hugenschmidt Christoph, Dickmann Marcel, 渡部平司, “陽電子消滅による GaN 基板上に成膜した TEOS-SiO₂ 膜の空隙の検出” 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 2020 年 9 月 10 日.
6. 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, “高温アニールスパッタ AlN 上に MOVPE 成長させた AlN の陰極線蛍光評価(1)”, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 2020 年 9 月 10 日.
7. 粕谷拓生, 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, “高温アニールスパッタ AlN 上に MOVPE 成長させた AlN の陰極線蛍光評価(2)”, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 2020 年 9 月 10 日.

国際会議

1. M. Muralidharan, S. Sellaiyan, A. Uedono, K. Sivaji, M. Avinash and A. Kumari, “Investigation on vacancy type defects in Fe doped SrSnO₃ perovskite nanostructures by

Positron annihilation spectroscopy”, Int. Work. Positron Study Defects, on-line, 3 March 2021.

2. T. Kasuya, K. Shima, K. Shojiki, K. Uesugi, K. Kojima, A. Uedono, H. Miyake, S. F. Chichibu, “Cathodoluminescence studies of AlN epilayers grown by MOVPE on sputtered AlN templates annealed at high temperature”, 8th Asian Conf. Cryst. Growth and Cryst. Tech., On-line, 3 March 2021.
3. A. Uedono, K. Shojiki, K. Uesugi, S. F. Chichibu, S. Ishibashi, M. Dickmann, W. Egger, C. Hugenschmidt, and H. Miyake, “Vacancies in AlN deposited by radio-frequency sputtering and MOVPE studied by positron annihilation spectroscopy”, 8th Asian Conf. Cryst. Growth and Cryst. Tech., On-line, 1 March 2021.
4. M. Sumiya, Y. Takahara, A. Alghamdi, G. Andersson, A. Uedono, and Y. Imanaka, “Growth of Al_xGa_{1-x}N/InyGa_{1-y}N hetero structure on AlN/sapphire templates”, 8th Asian Conf. Cryst. Growth and Cryst. Tech., On-line, 1 March 2021.

招待講演

1. A. Uedono, H. Sakurai, T. Narita, K. Sierakowski, M. Bockowski, J. Suda, S. Ishibashi, S. F. Chichibu, and T. Kachi, “Behaviors of vacancy-type defects in Mg-implanted GaN during ultra-high-pressure annealing studied by using a monoenergetic positron beam”, SPIE Photonics West, OPTO, San Francisco, USA, 6th March 2021.
2. 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, “Interaction between hydrogen and vacancy-type defects in Mg-implanted”, Int. Work. Positron Study Defects, on-line, 3 March 2021.
3. A. Uedono, M. Dickmann, W. Egger, C. Hugenschmidt, and S. Ishibashi, “A study of vacancy-type defects in wide-gap semiconductors by means of positron annihilation spectroscopy”, MLZ User Meeting and German Neutron Scattering Conf., Germany, 8 December 2020.
4. 上殿明良, 高島信也, 江戸雅晴, 上野勝典, 松山

秀昭, M. Dickmann, W. Egger, C. Hugenschmidt, 嶋紘平, 小島一信, 秩父重英, 石橋章司, “陽電子消滅法による Mg イオン注入 GaN の空孔型欠陥の焼鈍特性及び欠陥によるキャリア捕獲の研究”, 先進パワー半導体分科会, 2020 年 11 月 16 日.

5. 上殿明良, 櫻井秀樹, 成田哲生, Sierakowski Kacper, Bockowski Michal, 須田淳, 石橋章司, 嶋紘平, 秩父重英, 加地徹, “陽電子を用いた超高压焼鈍によるイオン注入 GaN の欠陥回復特性の研究”, 第 49 回結晶成長国内会議, 2020 年 11 月 9 日.

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、量子シミュレータに用いる量子デバイスの開発を行っている。

【 1 】高濃度の NV センターによる AC 磁場検出の高感度化

ダイヤモンドの NV センターの電子スピンは、長いコヒーレンス時間、光による 99% の分極 (10mK への冷却に相当)、マイクロ波による操作、光によるスピン状態の読み出しが室温で得られるという特異的に優れた性質をもち、磁場・電場・温度・圧力などの固体量子センサーとして期待されている。単一 NV センターがナノメートルの空間分解能を持つのに対して、 N 個からなるアンサンブルを用いる磁気センサーでは測定できる最小の磁場を $1/\sqrt{N}$ 倍にする高感度化が期待される。ところが、空間分解能と高感度化を併せて実現するために、NV センターの高濃度化を進めると、電子スピン間の双極子双極子相互作用によりコヒーレンス時間 (T_2) が短くなるために高感度化が頭打ちになる。

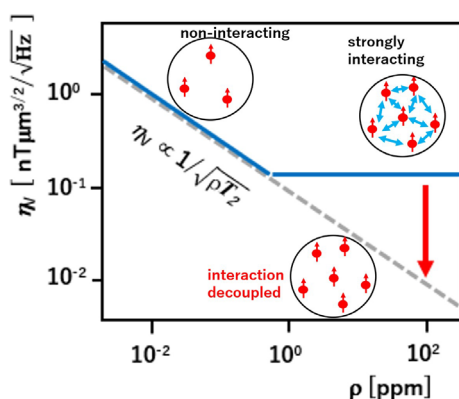


図 1.AC 磁場検出感度の相互作用限界

電子スピン間の双極子双極子相互作用による限界を乗り越えたとともに、高濃度系のもつ無秩序性 (不均一な線幅のひろがり) および制御の不完全性 (フリップ角のエラーやパルス幅が無視できないことなど) をも乗り越えることの

できるパルス系列を設計し、実装した。濃度 $[NV]=15 \text{ ppm}$, 実効体積 $8.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$ のアンサンブル NV をセンサーに用いて、 $\eta_V=8.3(9) \text{ nT} \cdot \mu\text{m}^{3/2}/\sqrt{\text{Hz}}$ の体積規格化感度を実現した。固体素子磁気センサーでは最高の AC 磁場感度が得られた。回転座標系におけるパルスの向きと符号を変えることによる周期的なフレーム反転を組み合わせることで相互作用を対称化することにより、XY-8 法よりもコヒーレンス時間 (T_2) を ~5 倍長くすることができた。

【 2 】ポータブルな DC 磁場センサー

AC 磁場検出では狭帯域のフィルター機能を持つダイナミカル・デカップリングを用いることにより、時間領域でシグナルをどれだけ長く追跡できるかの目安であるコヒーレンス時間 (T_2) を長くできることと、シグナル周波数に対するロックイン検出とにより高感度化が容易である。ところが、脳磁計や心磁計など DC から 10 kHz の低周波の磁場をターゲットにする場合には cw-ODMR (optically detected magnetic resonance) や Ramsey 法などのアプローチが必要になる。既存の磁気センサーを代替する実用化をめざし、NV センター・アンサンブルを用いる DC 磁場センサーの高感度化と低消費電力化・小型化を両立するエンジニアリングを進めている。2019 年に大きさ 2.9 cm^3 、消費電力 1.5W、感度 $\eta_B \approx 31 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ のコンパクトな磁気センサーの開発を報告した (Stürner et al, Diamond Relat. Mater. **93** 59 (2019))。

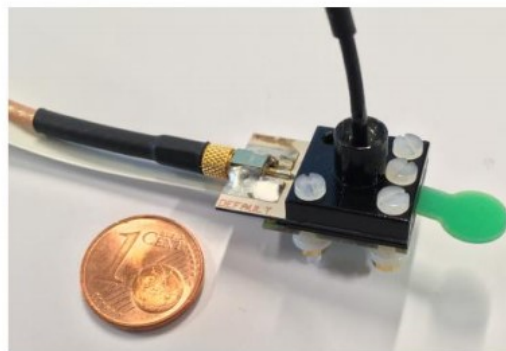


図 2. 光ファイバー結合によるコンパクトなセンサー・ヘッド

同じダイヤモンド試料 ($^{12}\text{C}99.97\%$ 濃縮、

[NV]=0.4 ppm, [P1]=0.9 ppm, $0.8 \times 0.8 \times 0.5 \text{ mm}^3$)を用い、センサー・ヘッド、レーザー、マイクロ波源、バイアス磁場を一体化したコンパクトなポータブル磁気センサーを開発し、 $\eta_B \approx 344 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ を達成した。

レーザー (529 nm, 23.5mW) からのシングルモード光ファイバー伝送による初期化、2つのフォトダイオードによるバランス型検出、二重スプリットリング共振器によるマイクロ波励起、3本の ^{14}N 超微細相互作用線の同時励起を採用した。Cw-ODMR シグナルの線幅およびコントラストのマイクロ波周波数変調の変調周波数と変調深度、インテグレーションタイム、マイクロ波パワーに対する依存性を調べ、最適な組み合わせを求めた。

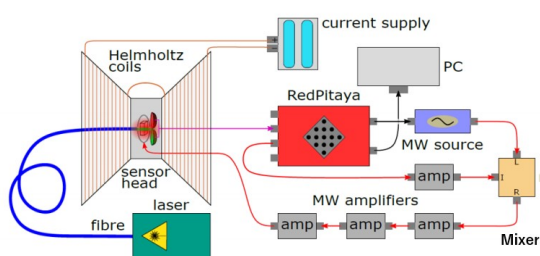


図 3. ポータブル DC 磁場センサーのブロック図

【 3 】 ヘテロダイン検出によるマイクロ波周波数の高感度・高精度測定

AC 磁場の量子センシングには高感度と高い周波数分解能 (高精度の周波数測定) の両立が求められる。マイクロ波領域の AC 磁場に対しては、NV センターのスピン遷移の共鳴周波数として高感度に検出することができるが、この方式では周波数分解能はセンサーのライフタイム (室温でスピン状態を保持する時間 T_1 ~数 ms) で決まるため kHz オーダーになる。RF 領域の磁場検出においてセンサーのライフタイムによる限界を超えるプロトコルとして、時間領域のシグナルに対して、古典クロックと同期した一定の時間間隔 (T_s) で、ダイナミカル・デカップリングによる量子ロックイン検出をいわばスナップショットとして用い、時間に対して N 点のサンプリングを行う方法がある [Boss et al, Science 356, 837 (2017), Schmitt et al,

Science 356, 832 (2017)]。 N 点のサンプリングによるシグナルの追跡時間 (NT_s) は古典クロックの安定性で決まりセンサーのライフタイムによらないので、シグナルが継続する限り N を増やすことができる。その結果、周波数分解能 $[1/(NT_s)]$ はサブ mHz に達する。この方法はダイナミカル・デカップリングを用い、 π パルスの間隔 τ に対して $\nu=1/2\tau$ の周波数のロックイン検出を行うので、検出シグナルの周波数は $\sim 10 \text{ MHz}$ が上限となる。センサーのライフタイムに縛られない高い周波数分解能をマイクロ波領域のシグナル検出に拡張するために、単一 NV センターをミキサーに用い、コヒーレントなマイクロ波を参照信号とするヘテロダイン検出のプロトコルを開発した。レーザーパルス (蛍光による読み出し・初期化) および参照信号のマイクロ波の $\pi/2$ パルス (重ね合わせ状態生成) とはタイミングをずらして、サンプル信号との相互作用をオンにするドレッシング場として CPMG を用いるダイナミカル・デカップリングで生成する Mollow トリプレットと Floquet RF ドライビングの 2 つの方式を用いた。室温で 4 GHz のマイクロ波に対して $203 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ の感度で 1 Hz の分解能が得られることを示した。この方法はシグナル周波数の対象を $\sim 100 \text{ GHz}$ まで広げることが可能である。マイクロ波の高感度・高精度測定は量子レーダー、ドップラー速度計、宇宙背景放射、ワイヤレス通信などに重要である

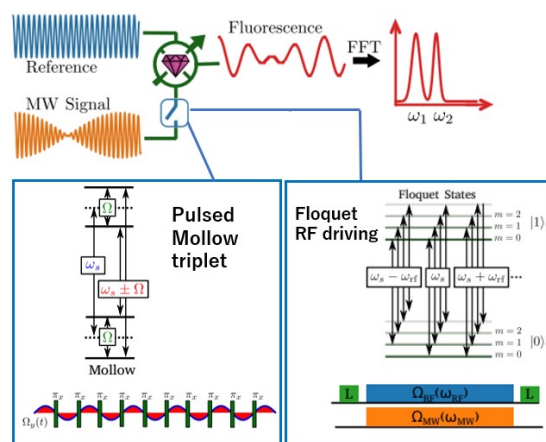


図 4. マイクロ波のヘテロダイン検出による 1 Hz 分解能の達成

磯谷 順一

<論文>

1. Jonas Meinel, Vadim Vorobyov, Boris Yavkin, Durga Dasari, Hitoshi Sumiya, Shinobu Onoda, Junichi Isoya, and Jörg Wrachtrup, "Heterodyne Sensing of Microwaves with a Quantum Sensor", *Nature Commun.* (accepted March 24, 2021)
DOI:10.1038/s41467-021-22714-y
2. Felix M. Stürner, Andreas Brenneis, Thomas Buck, Julian Kassel, Robert Rölver, Tino Fuchs, Anton Savitsky, Dieter Suter, Jens Grimm, Stefan Hengesbach, Michael Förtsch, Kazuo Nakamura, Hitoshi Sumiya, Shinobu Onoda, Junichi Isoya, and Fedor Jelezko, "Integrated and portable magnetometer based on nitrogen-vacancy ensembles in diamond", *Adv. Quantum Technol.*, **4**, 2000111 (2021),
DOI:10.1002/qute.202000111
3. L. Q. Zhou, R. L. Patel, A. C. Frangeskou, A. Nikitin, B. L. Green, B. G. Breeze, S. Onoda, J. Isoya, and G. W. Morley, "Imaging Damage in Steel Using a Diamond Magnetometer",
Phys. Rev. Applied **15**, 024015(1-10) (2021),
DOI:10.1103/PhysRevApplied.15.024015
4. Viktor Ivády, Huijie Zheng, Arne Wickenbrock, Lykourgos Bougas, Georgios Chatzidrosos, Kazuo Nakamura, Hitoshi Sumiya, Takeshi Ohshima, Junichi Isoya, Dmitry Budker, Igor A. Abrikosov, and Adam Gali, "Photoluminescence at the ground-state level anticrossing of the nitrogen-vacancy center in diamond: A comprehensive study",
Phys. Rev. B **103**, 035307(1-13) (2021)
DOI:10.1103/PhysRevB.103.035307
5. Yuliya Mindarava, Remi Blinder, Christian Laube, Wolfgang Knolle, Bernd Abel, Christian Jentgens, Junichi Isoya, Jochen Scheuer, Johannes Lang, Ilai Schwartz, Boris Naydenov, and Fedor Jelezko, "Efficient conversion of nitrogen to nitrogen-vacancy centers in diamond particles with high-temperature electron irradiation",
Carbon **170**, 182-190 (2020)
DOI: 10.1016/j.carbon.2020.07.077
6. Hengyun Zhou, Joonhee Choi, Soonwon Choi, Renate Landig, Alexander M. Douglas, Junichi Isoya, Fedor Jelezko, Shinobu Onoda, Hitoshi Sumiya, Paola

Cappellaro, Helena S. Knowles, Hongkun Park, and Mikhail D. Lukin, "Quantum Metrology with Strongly Interacting Spin Systems",
Phys. Rev. X, **10**, 031003(1-9) (2020)
DOI: 10.1103/PhysRevX.10.031003

<学会発表>

国際会議

1. K. Kanehisa, T. Tatsuishi, T. Sonoda, K. Kawakatsu, Y. Hata, T. Tani, S. Onoda, A. Stacey, M. Moshkani, R. Mildren, J. Isoya, S. Kono, H. Kawarada, "Alignment and Coherence Time of 2D Shallow NV Ensemble Fabricated from (111) Diamond", 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2020), All-Virtual Conference, Sept. 27-30, 2020 (Oral, Sep. 28, 2020)
2. S. Onoda, K. Kimura, K. Yamada, W. Kada, J. Isoya, T. Teraji, H. Watanabe, K. Kanehisa, H. Kawarada, O. Hanaizumi, T. Ohshima, "Creation of NV centers by Phthalocyanine implantation into diamond", 4th QST International Symposium -Innovation from Quantum Materials Science, All-Virtual Conference, Nov. 4-6, 2020 (Poster, Nov. 4, 2020)

国内会議

1. 早坂京祐, 金久京太郎, 立石哲也, 齋藤悠太, 谷井孝至, 小野田忍, 磯谷順一, 榎本心平, 河野省三, 川原田洋 "透過型電子顕微鏡での空孔形成を用いた高密度 2 次元 NV アンサンブルの作製" 2021 年第 68 回応用物理学会春季学術講演会, オンライン開催, 2021 年 3 月 16 日-19 日(口頭, 2021 年 3 月 18 日)
2. 早坂京祐, 金久京太郎, 立石哲也, 上田優樹, 齋藤悠太, 谷井孝至, 小野田忍, 磯谷順一, 榎本心平, 河野省三, 川原田洋 "透過型電子顕微鏡での空孔形成を用いた高密度 NV アンサンブルの作製" 2020 年度第 7 回 ZAIKEN フェスタ, オンライン開催, 2021 年 3 月 3 日(ポスター, 2021 年 3 月 3 日)
3. 早坂京祐, 金久京太郎, 立石哲也, 齋藤悠太, 中村洗介, 川勝一斗, 畑雄貴, 谷井孝至, 小野田忍, Alastair Stacey, 磯谷順一, 河野省三, 川原田洋 "透過型電子顕微鏡での空孔形成を用いた 2 次元高密度 NV アンサンブルの作製" 第 34 回ダイヤモンドシンポジウム, オンライン開催, 2021 年

1月12日-14日(口頭, 2021年1月12日)

4. 木村晃介, 小野田忍, 山田圭介, 加田渉, 川原田洋, 渡邊幸志, 磯谷順一, 花泉修, 大島武 “NVセンターの多量子ビット化のための高窒素含有有機化合物イオン注入法の高度化” 2020年 第81回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2020年9月8日-11日 (口頭, 2020年9月8日)
5. S. Onoda, K. Kimura, K. Yamada, W. Kada, J. Isoya, T. Teraji, H. Watanabe, K. Kanehisa, T. Tatsuishi, H. Kwarada, O. Hanaizumi, T. Ohshima, “Creation of Quantum Bit in Diamond by Organic Molecular Ion Implantation”, 第30回 日本MRS年次大会 (国際シンポジウムセッションF), オンライン開催, 2020年12月9日-11日 (招待, 2020年12月10日)

岩室憲幸

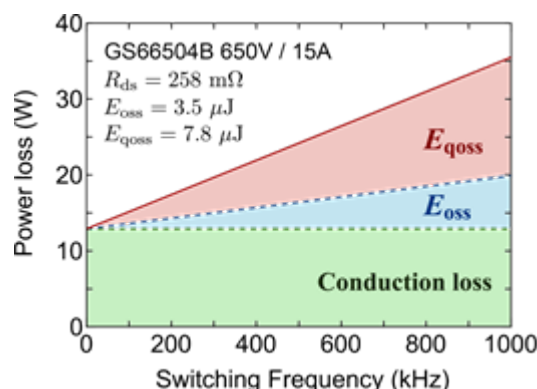
<研究成果>

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した。

さらに半導体デバイス研究においては、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) の負荷短絡耐量向上策を解析・提案し、産総研の協力の下実際に素子を試作した結果、他の特性を一切犠牲することなく負荷短絡耐量が向上することを実測により確認した。

【 1 】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。その中で GaN-HEMT は非常に高速でスイッチングできることから、高周波スイッチング化により電力変換器に必要なインダクタやトランスの大幅な小型化が期待できる。すでに超小型急速充電器などでの製品化が進んでいる。GaN-HEMT のゲート・ソース容量は非常に小さく、高速なデバイスの駆動が可能であるが、ドレイン・ソース容量は比較的大きい。図 1 に、市販の GaN-HEMT を用いた、直流 400 V 入力、200 V / 5 A 出力の 1 kW 単相インバータにおける寄生容量による電力損失の試算を示す。GaN-HEMT ではシリコン IGBT や SiC-MOSFET では実現の難しい、スイッチング周波数が 500 kHz を超えるような設計が期待されるが、寄生容量による電力損失が導通損失と同等またはそれ以上となる。効率の低下に加え、放熱の難しさから現実的にはそのような設計は難しいことがわかる。チップ面積を大きく



とすることで導通損失を低減し、かつ放熱密度を下げたとしても、寄生容量による損失のさらなる増加を招くため、同じオン抵抗あたりの寄生容量が大きいことは本質的に高周波化への妨げとなる。

本研究グループではこの課題に対し、電流不連続モード (DCM) によるゼロ電圧スイッチングの実現による高周波化を検証している。DCM インバータでは、デバイスの両端電圧が共振により振動する期間があるため、デバイスにかかる電圧がゼロまたはゼロに近いタイミングでターンオンさせることで寄生容量によるスイッチング損失をほぼゼロにすることができる。本研究グループでは、正弦波電流を出力しつつ、共振期間の長さを制御することができる変調法である Off-time discrete control を提案した[3, 6]。寄生容量による損失は概ね電圧の二乗に比例するため、この制御を用いて常にゼロ電圧、あるいは実用的にはゼロに近い低電圧でターンオンすれば、スイッチング損失を大幅に低減でき、さらなる高周波化による受動部品の小型化につながる。逆に、寄生容量による損失の低減ができるのであれば、有効なチップ面積を大きくし、さらなる低オン抵抗化も可能

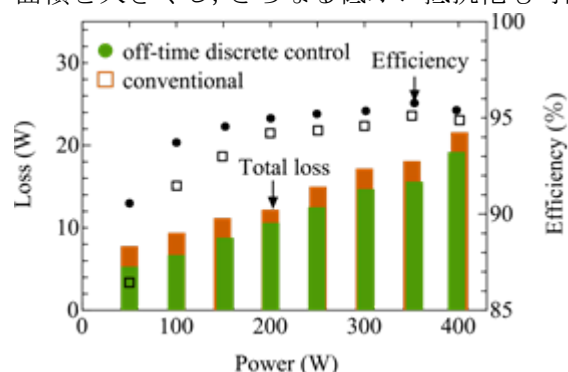


図2 従来法と提案法による損失と効率

である。

図2に試作した直流360V入力、200V/2A出力の400W単相インバータにおける効率と損失の測定結果[13]を示す。デバイスとしてはGaN-HEMTを用いており1MHzでスイッチングしている。概ね寄生容量によるスイッチング損失に相当する損失が低減できることが確認できた。この構成による損失の低減は大きくはないが、スイッチング損失を大幅に低減できることが確認できた。このことからトレードオフ関係にある導通損失とスイッチング損失の内、導通損失を低減することを優先した設計にするなどし、さらなる損失低減が可能であることを示した。

【2】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

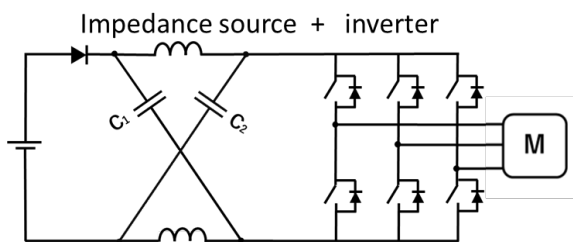


図3 インピーダンスソースインバータの一例

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3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、昨年度から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。

モータドライブなどの応用では、負荷が短絡した場合でも10 μ s程度は過電流などによってデバイスが破壊されないことが求められる。しかしながらGaN-HEMTは市販のデバイスであっても1 μ sを下回るものが多く、応用先は

限

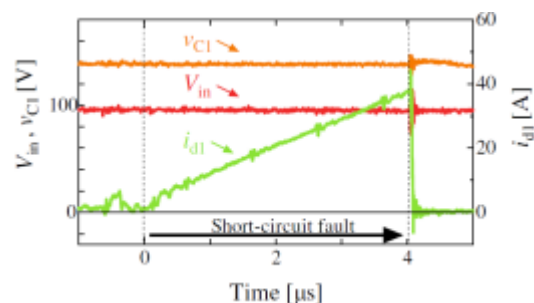


図4 Zソースインバータにおける負荷短絡時の波形（ i_{d1} ：デバイス電流）

定されている。しかしインピーダンス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。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市販のGaN-HEMTを用いたプロトタイプにおいて実証した。図4は負荷短絡時にGaN-HEMTデバイスに流れる電流波形を示す。短絡耐量のほとんどないGaN-HEMTデバイスでも4 μ sの負荷短絡によってデバイスが破壊されないことを示し、またそのための回路設計法をまとめた[10]。

【3】SBD内蔵SiCトレンチMOSFET負荷短絡耐量向上に関する研究

SiC MOSFETを実用化する上での重要な課題の1つである内蔵pinダイオードの順方向電圧特性劣化を、SBD(Schottky Barrier Diode)を内蔵することにより解決することを目指した素子構造が近年注目されている。その中でも筑波大学はいち早くSBD内蔵SiCトレンチMOSFET構造、“SWITCH-MOS”に着目し、素子を開発した産総研(TPEC)と共同で研究し、順方向電圧特性劣化の改善に効果があるだけでなく、低オン抵抗特性ならびにターンオン損失の低減を同時に実現できることを、実測、理論解析式、ならびにデバイスシミュレーションから明らかにした。しかしながら、この内蔵しているSBDからのもれ電流により、通常のSiC

トレンチ MOSFET に比べ素子破壊耐量の重要な指標である負荷短絡耐量が小さい、という有用な課題があることも併せて示した。今年度はこの負荷短絡耐量の向上を主眼に置き、研究を行った。

図 5 に SWITCH-MOS と従来型 SiC トレンチ MOSFET (IE-UMOSFET) の断面構造図を示す。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。昨年度までの筑波大学での評価解析により、SWITCH-MOS は IE-UMOSFET よりもスイッチング損失は大きく低減できるものの負荷短絡耐量が約 40%低減することが判明した。その原因をデバイスシミュレーションならびに熱電界放出理論に基づき解析した結果、SWITCH-MOS は内蔵している SBD のショットキー金属からのもれ電流が大きいことにより、従来型 SiC トレンチ MOSFET である IE-UMOSFET に比べ破壊耐量が劣化することが明らかになった。さらに内蔵 SBD のショットキー金属を、チタン (Ti) から、よりショットキー障壁の高いニッケル (Ni) に変更することを提案し (Ti: $\phi_b=1.20$ eV, Ni: $\phi_b=1.51$ eV)、産総研が実際の素子 (1.2kV 耐圧) を試作、その素子を評価・解析した。

図 6 に Ni ならびに Ti を SBD とした 1.2kV 耐圧 SWITCH-MOS の負荷短絡耐量の実測波形比較を示す。Ni を SBD とした SWITCH-MOS は従来の Ti を SBD とした素子に比べ 20~30% 破壊耐量が向上 ($6.0\mu\text{sec} \Rightarrow 7.7\mu\text{sec}$) しており、負荷短絡耐量が向上することを実測により示すことができた。さらにこの素子の負荷短絡耐量以外の特性であるオン抵抗やスイッチング特性などは、Ti を SBD とした SWITCH-MOS 素子とほとんど変わらず、良好な特性を維持できることも併せて示した。

以上の成果により、低損失で高破壊耐量特性を同時に実現可能な SBD 内蔵 SiC トレンチ MOSFET の実用化に大きく道筋をつけることができた。

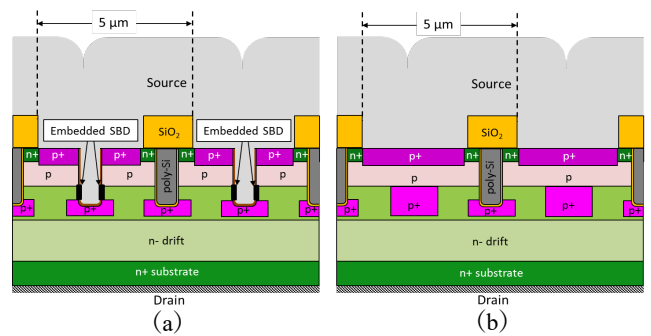
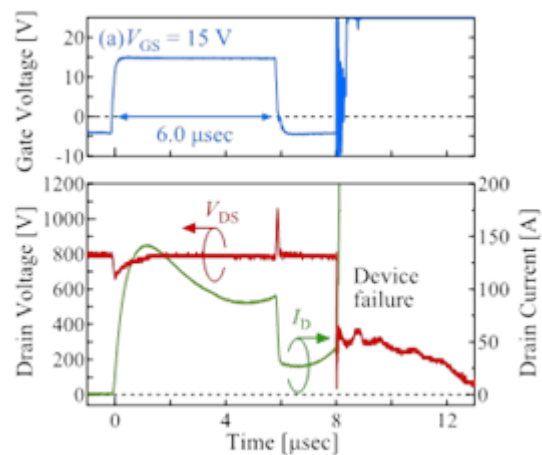
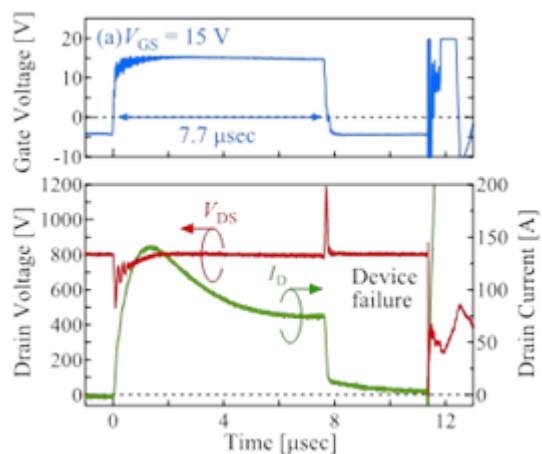


図 5 (a) SWITCH-MOS (b) IE-UMOSFET 断面図



(a) Ti SBD 内蔵



(b) Ni SBD 内蔵

図 6 Ti ならびに Ni を SBD とした SWITCH-MOS 負荷短絡耐量実測波形比較

<論文>

1. 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, No. 4, 044003/1-6, 2020, DOI: [10.35848/1347-4065/ab7ddb](https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab7ddb).
2. H. Xu, S. Nomura and T. Isobe, "Design and Development of a High-Frequency Magnet Prototype for Magnetic Hyperthermia Applications," in *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 30, no. 4, pp. 1-6, June 2020, Art no. 4702806, DOI: [10.1109/TASC.2020.2978791](https://doi.org/10.1109/TASC.2020.2978791).
3. JianTao Zhang, Takanori Isobe, Hiroshi Tadano, "Reduction of harmonic current distortion for single-phase grid-tied inverter operated in discontinuous current mode," *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, Vol. 15, No. 6, pp. 947-995, June 2020, DOI: [10.1002/tee.23138](https://doi.org/10.1002/tee.23138).
4. C. Zhang, M. Molinas, S. Føyen, J. A. Suul and T. Isobe, "Harmonic Domain SISO Equivalent Impedance Modeling and Stability Analysis of a Single-phase Grid Connected VSC," in *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 35, no. 9, pp. 9770-9783, Sept. 2020, DOI: [10.1109/TPEL.2020.2970390](https://doi.org/10.1109/TPEL.2020.2970390).
5. T. Isobe, R. A. Barrera-Cardenas, Z. He, Y. Zou, K. Terazono and H. Tadano, "Control of Three-Phase Solid-State Transformer With Phase-Separated Configuration for Minimized Energy Storage Capacitors," in *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, vol. 8, no. 3, pp. 3014-3028, Sept. 2020, DOI: [10.1109/JESTPE.2019.2923785](https://doi.org/10.1109/JESTPE.2019.2923785).
6. J. Zhang, T. Isobe and H. Tadano, "Model-Based Control for Grid-Tied Inverters Operated in Discontinuous Current Mode With Low Harmonic Current Distortion," in *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 35, no. 10, pp. 11167-11180, Oct. 2020, DOI: [10.1109/TPEL.2020.2978871](https://doi.org/10.1109/TPEL.2020.2978871).
7. K. Yao, H. Yano, H. Tadano, and N. Iwamuro, "Investigations of SiC MOSFET Short-Circuit Failure Mechanisms Using Electrical, Thermal, and Mechanical Stress Analyses," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 67, no. 10, pp. 4328-4334, Oct., 2020, DOI: [10.1109/TED.2020.3013192](https://doi.org/10.1109/TED.2020.3013192).
8. A. Matsushima, Y. Mori, A. Shima, and N. Iwamuro, "Dependence of humidity-stress impact on passivation film for edge termination area in 4H-SiC diodes," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 59, pp. 104003 1-8, 2020, DOI: [10.35848/1347-4065/abb719](https://doi.org/10.35848/1347-4065/abb719).
9. C. Zhang, M. Molinas, S. Føyen, J. A. Suul and T. Isobe, "An Integrated Method for Generating VSCs' Periodical Steady-State Conditions and HSS-Based Impedance Model," in *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 35, no. 5, pp. 2544-2547, Oct. 2020, DOI: [10.1109/TPWRD.2020.2965771](https://doi.org/10.1109/TPWRD.2020.2965771).
10. E. Higa, M. Sometani, H. Hirai, H. Yano, S. Harada, T. Umeda, "Electrically detected magnetic resonance study on interface defects at nitrided Si-face, a-face, and m-face 4H-SiC/SiO₂ interfaces", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 16, No. 17, 171602/1-4, 2020. DOI: [10.1063/5.0002944](https://doi.org/10.1063/5.0002944)
11. Xufang Zhang, Tsubasa Matsumoto, Ukyo Sakurai, Toshiharu Makino, Masahiko Ogura, Satoshi Yamasaki, Mitsuru Sometani, Dai Okamoto, Hiroshi Yano, Noriyuki Iwamuro, Takao Inokuma, Norio Tokuda, "Energy distribution of Al₂O₃/diamond interface states characterized by high temperature capacitance-voltage method," *Carbon*, vol. 168, pp.659-664, 2020, DOI: [10.1016/j.carbon.2020.07.019](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.019).
12. H. Takeda, M. Sometani, T. Hosoi, T. Shimura, H. Yano and H. Watanabe, "Insight into Channel Conduction Mechanisms of 4H-SiC(0001) MOSFET Based on Temperature-Dependent Hall Effect Measurement", *Mater. Sci. Forum*, Vol. 1004, pp.620-626, 2020. DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.1004.620](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1004.620)

13. Ruito Aiba, Kevin Matsui, Masakazu Baba, Shinsuke Harada, Hiroshi Yano, and Noriyuki Iwamuro, "Demonstration of Superior Electrical Characteristics for 1.2 kV SiC Schottky Barrier Diode-Wall Integrated Trench MOSFET with Higher Schottky Barrier Height Metal," *IEEE Electron Device Letters*, vol.41, issue 12, pp. 1810-1813, 2020, doi: 10.1109/LED.2020.3031598.
14. T. Nakayama, T. Mannen, A. Nakajima, and T. Isobe, "Gate threshold voltage instability and on-resistance degradation under reverse current conduction stress on E-mode GaN-HEMTs," *Microelectronics Reliability*, 2020. DOI: [10.1016/j.microrel.2020.113840](https://doi.org/10.1016/j.microrel.2020.113840)
15. T. Mannen, T. Isobe, and K. Wada, "Investigation of multiple short-circuits characteristics and reliability in SiC power devices used for a start-up method of power converters," *Microelectronics Reliability*, 2020. DOI: [10.1016/j.microrel.2020.113775](https://doi.org/10.1016/j.microrel.2020.113775)
16. K. Chou, T. Mannen, and T. Isobe, "Impact of stray-inductance imbalance on short-circuit capability of multi-chip SiC power modules," *Microelectronics Reliability*, 2020. DOI: [10.1016/j.microel.2020.113796](https://doi.org/10.1016/j.microel.2020.113796)
17. T. Honda and H. Yano, "Simple method to estimate the shallow interface trap density near the conduction band edge of MOSFETs using Hall effect measurements", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 60, 016505/1-6, 2021. DOI: 10.35848/1347-4065/abd369
3. X. Cui, N. Iwamuro, and H. Yano, "Influence of Interface Traps on the Shape of Split C-V Curves of 4HSiC MOSFETs at Inversion," in *Extended Abstracts of the 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials*, pp. 241-242, 2020.
4. T. Ohashi, R. Iijima, and H. Yano, "Development of Analytical Channel Mobility Model Based on Study of Universal Mobility in SiC MOSFET," in *Extended Abstracts of the 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials*, pp. 219-222, 2020.
5. T. Mannen, T. Isobe, and K. Wada, "DC Capacitor Voltage Feedback Method for a Peak Voltage Suppression Control with Multiple Leg-Short-Circuits Using SiC-MOSFETs Employed in Power Converters," in *Proceedings of 2020 22nd European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'20 ECCE Europe)*, Sep. 7-11, 2020. DOI: [10.23919/EPE20ECCEEurope43536.2020.9215869](https://doi.org/10.23919/EPE20ECCEEurope43536.2020.9215869)
6. K. Chou, T. Mannen, and T. Isobe, "Impact of stray-inductance imbalance on short-circuit capability of multi-chip SiC power modules," *31st European Symposium on Reliability of Electron Devices Failure Physics and Analysis (ESREF 2020)*, Oct. 4-8, 2020.
7. T. Nakayama, T. Mannen, A. Nakajima, and T. Isobe, "Gate threshold voltage instability and on-resistance degradation under reverse current conduction stress on E-mode GaN-HEMTs," *31st European Symposium on Reliability of Electron Devices Failure Physics and Analysis (ESREF 2020)*, Oct. 4-8, 2020.

< 学会発表 >

国際会議

1. M. Okawa, T. Kanamori, R. Aiba, S. Harada, H. Yano, and N. Iwamuro, "Analysis of 1.2 kV SiC SWITCH-MOS after Short-circuit Stress," in *Proc. of Int. Symp. Power Semiconductors and ICs*, pp. 74-77, 2020.
2. R. Aiba, K. Matsui, M. Okawa, T. Kanamori, S. Harada, H. Yano, and N. Iwamuro, "Investigation of dVDS/dt Controllability on R_g in SWITCH-MOS to Achieve Superior Turn-on Characteristics with Low dVDS/dt," in *Proc. of Int. Symp. Power Semiconductors and ICs*, pp. 174-177, 2020.
8. T. Mannen, T. Isobe, and K. Wada, "Investigation of multiple short-circuits characteristics and reliability in SiC power devices used for a start-up method of power converters," *31st European Symposium on Reliability of Electron Devices Failure Physics and Analysis (ESREF 2020)*, Oct. 4-8, 2020.
9. H. Zhang, M. Akihiro, T. Mannen, and T. Isobe, "An Optimized Scheme for Current Stress Reduction with Zero-Voltage Switching in Dual-Active-Bridge Converters under Varying Input Voltage," in *Proceedings of IEEE Energy Conversion Congress &*

Exposition (ECCE 2020), Oct.11-15,
2020. DOI: [10.1109/ECCE44975.2020.9235426](https://doi.org/10.1109/ECCE44975.2020.9235426)

10. T. Nakayama, T. Mannen, A. Nakajima, and T. Isobe, "High-Frequency Quasi-Z-Source Inverter Concept for Short-Circuit Capable GaN-HEMT-Based Converters," in *Proceedings of IEEE Energy Conversion Congress & Exposition (ECCE 2020)*, Oct.11-15, 2020. DOI: [10.1109/ECCE44975.2020.9235693](https://doi.org/10.1109/ECCE44975.2020.9235693)
11. D. Yamaguchi, Y. Cheng, T. Mannen, H. Obara, K. Wada, M. Takamiya, T. Sakurai, and T. Sai, "Digital Active Gate Control for a Three-Phase Inverter Circuit for a Surge Voltage Suppression and Switching Loss Reduction," in *Proceedings of IEEE Energy Conversion Congress & Exposition (ECCE 2020)*, Oct.11-15, 2020. DOI: [10.1109/ECCE44975.2020.9235772](https://doi.org/10.1109/ECCE44975.2020.9235772)
12. H. N. Pham, T. Mannen, and K. Wada, "A Three-Phase Isolated Rectifier using Current Unfolding and Active Damping Methods," in *Proceedings of IEEE Energy Conversion Congress & Exposition (ECCE 2020)*, Oct.11-15, 2020. DOI: [10.1109/ECCE44975.2020.9235762](https://doi.org/10.1109/ECCE44975.2020.9235762)
13. C. Huang, J. Zhang, T. Mannen, and T. Isobe, "Efficiency Improvement with Off-Time Discrete Control for 1 MHz Operated Discontinuous Current Mode Grid-Tied Inverter," in *Proceedings of IEEE Energy Conversion Congress & Exposition (ECCE 2020)*, Oct.11-15, 2020. DOI: [10.1109/ECCE44975.2020.9235787](https://doi.org/10.1109/ECCE44975.2020.9235787)
14. T. Kanamori, R. Aiba, S. Harada, H. Yano, and N. Iwamuro, "Experimental Demonstration of Superior V_f-Err Characteristics of pin Body Diode in 1.2 kV IE-UMOSFET with a Very Short Channel Length," in *Proceedings of PCIM Asia*, pp. 25-29, 2020.
15. S. Uesugi, T. Mannen, and T. Isobe, "Feed-forward Current Control for Filter Size Reduction in a Sinusoidal Voltage Output Inverter for IPMSM Drive," *23rd International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS2020)*, Nov. 24-27, 2020.

国内会議

1. 張昊宇, 秋廣元輝, 萬年智介, 磯部高範, "Dual-Active Bridge コンバータの入力電圧が変化する条件下におけるピーク電流抑制とゼロ電圧スイッチング実現のためのスイッチング電流制御", 半導体電力変換/モータドライブ合同研究会, 鳥取, 2020 年 9 月 3 日・9 月 4 日
2. 中山太智, 萬年智介, 中島 昭, 磯部高範, "GaN-HEMT を適用した Quasi-Z ソースインバータの負荷短絡事故保護を想定したインピーダンスソースの設計", 半導体電力変換/モータドライブ合同研究会, 鳥取, 2020 年 9 月 3 日・9 月 4 日
3. 李 夢羽, 萬年智介, 磯部高範, "Z ソースインバータにおける貫通モードの時間配置を改善した空間ベクトル変調法によるインダクタの小型化の実験検証と解析", 半導体電力変換/モータドライブ合同研究会, 鳥取, 2020 年 9 月 3 日・9 月 4 日
4. Noriyuki Iwamuro, "Recent progress of power semiconductor devices and expectation for GaN power devices (Invited)," 39th Electronic Materials Symposium, 2020 年 10 月 7~9 日.
5. 坂田大輝, 岡本大, 染谷満, 平井悠久, 岡本光央, 原田信介, 畠山哲夫, 矢野裕司, 岩室憲幸, 「改良高速 On-the-fly 法による SiC MOSFET の正確な NBTI 評価」, 先進パワー半導体分科会 第 7 回講演会, 2020 年 12 月 9 日~12 月 10 日
6. 上杉俊太郎, 萬年智介, 磯部高範, "電流不連続モードを適用したモータ駆動用正弦波電圧出力インバータにおける小型な LC フィルタのフィードフォワード制御", 半導体電力変換/家電・民生/自動車合同研究会, 兵庫, 2020 年 12 月 11 日
7. 磯部高範, LouCheng, 長谷川智宏, "コンデンサ放電パルス発生回路のための部分電力変換の原理に

基づく充電制御回路”，電気学会全国大会，大阪，
2020年3月9~11日

8. 畠田凜太郎，萬年智介，磯部高範，“電流不連続モードを適用した系統連系三相インバータにおける系統連系インダクタの更なる小型化に向けたピーク電流抑制制御の実験検証”，電気学会全国大会，大阪，2020年3月9~11日
9. 松井ケビン，饗場壘士，柏佳介，馬場正和，原田信介，矢野裕司，岩室憲幸，「高ショットキー障壁金属を適用した1.2 kV SBD内蔵SiCトレンチMOSFETのスイッチング特性評価」，令和3年度電気学会全国大会，2021年3月9日~11日
10. 柏佳介，松井ケビン，饗場壘士，馬場正和，原田信介，矢野裕司，岩室憲幸，「熱応力シミュレーションを用いた1.2 kV SBD内蔵SiCトレンチMOSFET(SWITCH-MOS)の負荷短絡耐量解析」，令和3年度電気学会全国大会，2021年3月9日~11日
11. 北村雄大，亀和田亮，児島一聡，岩室憲幸，矢野裕司，「4H-SiCショットキーpnダイオードの高耐圧化」，第68回応用物理学会春季学術講演会，2021年3月16~19日
12. 亀和田亮，児島一聡，岩室憲幸，矢野裕司，「4H-SiCショットキーpnダイオードのスイッチング特性解析」，第68回応用物理学会春季学術講演会，2021年3月16~19日

櫻井岳暁

<研究成果>

当研究室ではワイドギャップ半導体素子や太陽電池の電気光学特性の評価、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。2020年度は以下の研究成果を得た。

【 1 】窒素イオン注入ダイヤモンドショットキー接合における電子状態制御

ダイヤモンド結晶試料における窒素と原子空孔からなる NV 中心は、電子の捕獲準位として働き、室温でも長時間スピン状態を保持できる特徴がある。このため、単一の NV 中心が有するスピンを観測でき、高感度センサー（分子レベルで磁場を計測）や量子情報処理（隣接する捕獲電子の相互作用）に活用しようと世界各地で研究開発が活発化している。以上の背景の下、当研究室では NV センターの捕獲電子の状態をバイアス電圧により制御することを試みている。

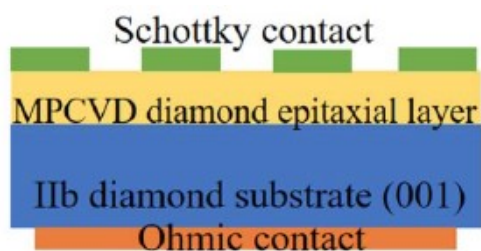


図 1. ダイヤモンドショットキー接合断面図

窒素を表面から 100 nm の深さにイオン注入した p 型ダイヤモンドショットキー接合（図 1）にバイアス電圧を印加した際の光検出磁気共鳴（ODMR）スペクトルを図 2 に示す。これより、逆バイアス電圧を試料に印加すると、発光強度の谷（マイクロ波が電子遷移間の共鳴に対応し電子励起を促すと、非発光再結合の経路が新たに生じ、蛍光強度が減衰する）が深くなり、また、バイアス電圧の大きさに対応し分裂幅が大きくなる様子を確認することができた。この解釈であるが、NV 中心は約 100 nm の深さにあるので、バイアス電圧印加により試料内のフェルミ準位のエネルギー位置が変化し、それに伴い NV 中心の荷電状態が NV₀ から NV⁻へと変化する（図 2）。ODMR で検出可能な

は NV⁻であるため、ODMR 信号が逆バイアス電圧印加で顕著に現れたと理解することができる。また、空乏層に電圧を印加すると電界強度が変化し、シュタルク効果によりエネルギー準位の分裂幅が変化したと解釈できた。今後は温度依存性を測定し、さらに NV 中心の量子状態制御の物理を理解できるよう、研究を進める予定である。

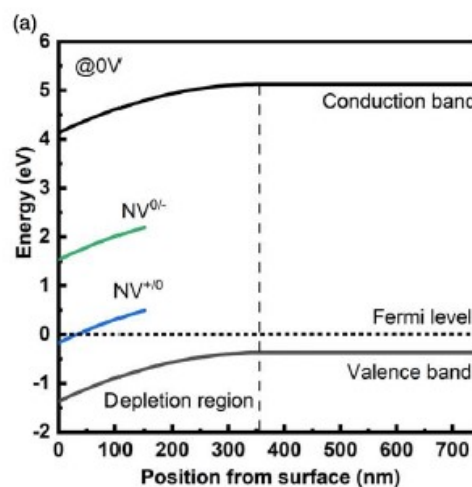
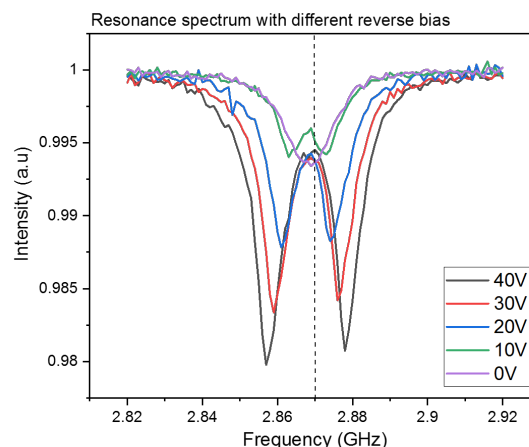


図 2. 上: バイアス印加時の ODMR スペクトル、下: 接合のバンド図（無バイアス）

【 2 】BiVO₄ 光触媒薄膜のスパッタリング製膜と物性評価

太陽光を利用した水分解反応は、クリーンな水素エネルギー源を得る上で重要な研究開発テーマである。この一つのアプローチとして、光触媒薄膜を用いた水分解光電極デバイスに注目が集まっている。我々は、酸素発生光電極で有望な BiVO₄ 薄膜を、シンプルな製造法で大

面積化が容易な RF スパッタ法を用いて製膜する研究に取り組んでいる。また、これに硫黄 S の混入を試みることで O と S を一部置換し、光吸収帯を拡大し反応効率を高めることを目指している。前年度までにスパッタ BiVO_4 薄膜の製膜プロセスの確立はできたものの、光電流としては $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度 (1.23 V vs. RHE) しか流れなかった。そこで今年度は、(1) BiVO_4 薄膜のスパッタリング条件の最適化、ならびに (2) $\text{BiV}(\text{O},\text{S})_4$ 薄膜の製膜を試みた。

まず、 BiVO_4 の製膜について、RF 投入電力が低電力では Bi リッチな膜ができ、一方電力を 100 W 以上と高くすると化学量論組成に近づくことを前年度までに見出していた。ただし、電力の増加に伴い欠陥が増加し反応効率が低下したため、今年度はターゲット組成を Bi:V を 1:2 になるように調整し投入電力を下げながら製膜した。その結果、低い投入電力で化学量論組成に近づく薄膜を製膜することに成功した。また、基板温度の最適化と酸素分圧の制御により、光電流値が $1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 程度 (1.23 V vs. RHE) を示す薄膜を形成することに成功した (図 3)。さらに、蛍光強度と光電流値との相関を見出し、薄膜バルクの少数キャリア拡散長を伸ばすことが、水分解反応における酸素発生効率の改善に不可欠であることを明らかにした。ただし、 BiVO_4 において 100% の太陽光を利用した時には光電流値が約 $6.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ となると見積もられており、まだエネルギー損失量は大きい。次年度はさらに良質な製膜プロセスの確立を目指す。

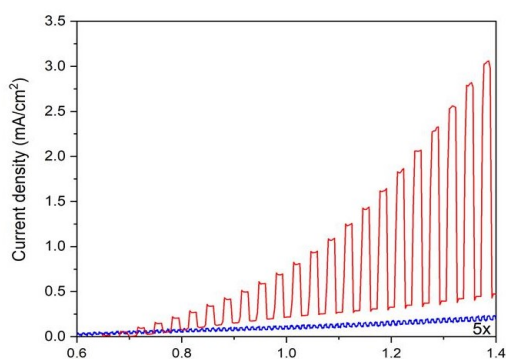


図 3、昨年度（青、電流値を 5 倍に拡大）と本年度（赤）作製した BiVO_4 膜の光電気化学応答

続いて、(1)の研究成果をもとに、 $\text{BiV}(\text{O},\text{S})_4$ 膜の製膜を試みた。その結果、硫黄混入時にもターゲット組成を Bi:V を 1:2 になるように調整すると、化学量論組成に近い薄膜が形成可能になることが明らかになった。なお、硫黄混入により光吸収端が長波長シフトすることも確認し、狙い通りの薄膜を形成することに成功した。

【 3 】 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ 太陽電池の再結合解析

$\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ 太陽電池は薄膜かつ長期安定性に優れた太陽電池であり、変換効率 22.9 % を示す太陽電池が既に発表されている。この効率をさらに目標値に近い 25% まで高めることで製品競争力が増し、軽量屋根やビル壁面など用途拡大につなげることが可能となる。本研究では変換効率 25% の太陽電池を実現するための開発指針を示すため、輻射再結合定数を光吸収係数より van Roosbroeck Shockley 式から見積もり、続いて変換効率 25% 達成の道筋を、少数キャリア寿命の観点より議論した。

少数キャリア寿命 τ_e は輻射再結合寿命と、非輻射再結合寿命の二つの成分が含まれ、理論限界値は非輻射再結合が起こらないと仮定し求

められる。輻射再結合寿命は、 $\tau_e = \frac{1}{B p_0}$ である

ことから、 $p_0 = N_A$ (アクセプタ濃度) = $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $B = 7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (再結合係数) とすると $\tau_e = 500 \text{ ns}$ となる。バイアス電圧 0 V の短絡状態において、仮に空乏層や界面再結合が存在せずバルクだけで輻射再結合が起こると仮定した場合、再結合寿命は $R_0 = (n_i^2 / N_A) W / \tau_e = 3.8 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もることができる (n_i は真性

キャリア濃度、 W は膜厚)。これを $R^b = R_0^b \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)$ に

代入し AM1.5 太陽光照射時 ($G = R^b = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) の開放起電圧 $V = V_{oc}$ を求めると $V_{oc} = 789 \text{ mV}$ が得られた。変換効率 22.9 % 時の計測値、短絡電流 $J_{sc} 38.5 \text{ mA}$, Fill Factor 80% を考慮すると、 $V_{oc} = 789 \text{ mV}$ でも変換効率 24.3% となる。この結果は、短絡電流をそのままの状態で欠陥準位を低減し非輻射再結合を抑制 (ゼロにすることは無理である) しても、

25 %の実現は無理ということを示唆している。よって、変換効率 25%を達成するためには、欠陥の除去による再結合抑制、開放起電圧の改善だけでは不可能であり、光吸収損の除去による短絡電流向上が不可欠であることが明らかになった。

<論文>

1. "Identification of deep level defects in CdTe solar cells using transient photo-capacitance spectroscopy" L. CHUANG, X. Hao, Y. He, J. Zhang, L. Wu, W. Li, W. Wang, L. Feng, M.M. Islam, K. Akimoto, T. Sakurai, Japanese Journal of Applied Physics, 60 SBBF01, 2021.
2. "Improvement of power factor in the room temperature range of $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x$ " M. Lima, T. Aizawa, I. Ohkubo, T. Sakurai, T. Mori, Japanese Journal of Applied Physics, 60 SBBF06, 2021.
3. "Study of Open Circuit Voltage Loss Mechanism in Perovskite Solar Cells" Y. He, I. Abdellaoui, M. Abdel-Shakour, T. Chowdhury, M. Kamarudin, A. Nogueira, Q. Shen, S. Hayase, A. Islam, T. Sakurai, Japanese Journal of Applied Physics, 60 SBBF13, 2021.
4. "Photo-induced Conductivity Transient in n-type $\beta\text{-(Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84})_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ " A. Traore, M. Gouveia, H. Okumura, C. Mannequin, A. Fassion, T. Sakurai, Japanese Journal of Applied Physics, 60 SBBD15, 2021.
5. "Study of ion-implanted nitrogen related defects in diamond Schottky barrier diode by transient photocapacitance and photoluminescence spectroscopy" J. Guo, A. Traore, M. Ogura, M.H. Bakar, S. Yamasaki, E. Gheeraert, T. MAKINO, T. Sakurai, Japanese Journal of Applied Physics, 60 SBBD07, 2021.
6. "Carrier Transport Mechanism of Diamond p-i-n Junction at Low Temperature Using Schottky-pn Junction Structure" A. Karasawa, T. MAKINO, A. Traore, H. KATO, M. Ogura, Y. Kato, D. Takeuchi,

S. Yamasaki, T. Sakurai, Japanese Journal of Applied Physics, 60, 030905, 2021.

7. "Photocarrier Recombination Dynamics in BiVO_4 for Visible Light-Driven Water Oxidation," I. Abdellaoui, M. M. Islam, M. Remeika, Y. Higuchi, T. Kawaguchi, T. Harada, C. Budich, T. Maeda, T. Wada, S. Ikeda, and T. Sakurai, The Journal of Physical Chemistry C, 124, pp.3962-3972, 2020.
8. "Understanding the role of Se in defect reduction in CdTe photovoltaics" C Li, X Hao, J Zhang, L Wu, W Li, W Wang, L Feng, T Sakurai 2020 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2649-2651.

<学会発表>

国際会議

1. (Invite)"Investigation of carrier recombination processes in alkaline treated CIGS solar cells." Takeaki Sakurai, Virtual Chalcogenide PV Conference 2020, on line May 27, 2020.
2. (Invite)"Study of recombination in alkali treated chalcogenide solar cells." Takeaki Sakurai, The 30th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-30), on line Nov 10, 2020.
3. (Oral) "Identification of deep level defects in CdTe solar cells using transient photo-capacitance spectroscopy" L. CHUANG, X. Hao, Y. He, J. Zhang, L. Wu, W. Li, W. Wang, L. Feng, M.M. Islam, K. Akimoto, T. Sakurai, 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2020), online, Sep 27-30, 2020.
4. (Oral) "Improvement of power factor in the room temperature range of $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x$ " M. Lima, T. Aizawa, I. Ohkubo, T. Sakurai, T. Mori, 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2020), online, Sep 27-30, 2020.
5. (Oral) "Study of Open Circuit Voltage Loss Mechanism in Perovskite Solar Cells" Y. He, I. Abdellaoui, M. Abdel-Shakour, T. Chowdhury, M. Kamarudin, A. Nogueira, Q. Shen, S. Hayase, A.

- Islam, T. Sakurai, 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2020), online, Sep 27-30, 2020.
6. (Oral) "Photo-induced Conductivity Transient in n-type β -(Al_{0.16}Ga_{0.84})₂O₃ and β -Ga₂O₃" A. Traore, M. Gouveia, H. Okumura, C. Mannequin, A. Fassion, T. Sakurai, 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2020), online, Sep 27-30, 2020.
 7. (Oral) "Study of ion-implanted nitrogen related defects in diamond Schottky barrier diode by transient photocapacitance and photoluminescence spectroscopy" J. Guo, A. Traore, M. Ogura, M.H. Bakar, S. Yamasaki, E. Gheeraert, T. MAKINO, T. Sakurai, 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2020), online, Sep 27-30, 2020.
 8. (Oral) "Understanding the role of Se in defect reduction in CdTe photovoltaics" C Li, X Hao, J Zhang, L Wu, W Li, W Wang, L Feng, T Sakurai 2020 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), online, June 15-20, 2020.
- Ikeda, Takeaki Sakurai 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2020 年 9 月 8 日-11 日.
5. "Study of ion-implanted-nitrogen related defects in diamond by transient photocapacitance spectroscopy" Junjie Guo, Toshiharu Makino, Satoshi Yamasaki, Masahiko Ogura, Aboulaye Troare, Muhammad Hafiz Bin Abu Bakar, Takeaki Sakurai 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2020 年 9 月 8 日-11 日.
 6. “ダイヤモンド Schottky-pn ダイオードを用いた p+-n 接合での低温におけるキャリア伝導機構”唐澤 歩陸、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 81 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2020 年 9 月 8 日-11 日.

国内会議

1. (招待講演) “CIS 太陽電池における開放起電圧制限要因の考察 櫻井 岳暁、Alban Lafuente-Sampietro 第 68 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2021 年 3 月 16 日-19 日.
2. “High Power Factor in Mg₂Sn_{1-x}Ga_x Epitaxial Thin Films” Mariana Lima、T. Aizawa、I. Ohkubo、T. Sakurai、T. Mori 第 68 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2021 年 3 月 16 日-19 日.
3. “Understanding of Open Circuit Voltage Loss Mechanism in Perovskite Solar Cells” Yulu He、Imane Abdellaoui、Towhid Hossain Chowdhury、Ashraful Islam、Takeaki Sakurai 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2020 年 9 月 8 日-11 日.
4. "Fabrication of Bismuth Vanadate photocatalyst films from single target by RF-sputtering method" Liu Jiaqi、Kazuya Tajima、Muhammed Monirul Islam、Shigeru

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。2020年度は、電子放出源材料及びフラーレン分子の非占有準位の活用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の優れた特性の発現に関する機構解明

電界放出電子源は、尖鋭構造による幾何学的電界集中により 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、高電圧の印加が不可欠であるなど、高コスト化、不安定化につながる問題があった。この問題を解決する手段として金属-絶縁体-金属(MIM)構造あるいは、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、一定の水準の特性実現までは達成したもの、各材料内で電子の散乱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。

2019年度に更なる高性能化を実現するため、絶縁層(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の格子定数差が小さく、グラフェンの優れた電子輸送特性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ったが、それを成し遂げた。さらに、得られた新電子源は、単色性に極めて優れており、従来の尖鋭化

tip による電子源を越える特性を有していることが明らかになった。

2020年度は、機構を改良することにより電子放出特性計測装置を当該電子源の計測に最適化させ、h-BN膜利用により単色性が大幅に向上した起源について検証を行った。得られた電子放出特性は、絶縁層として用いた h-BN 膜内での電子散乱の抑制に依ることが想定される。そこで、電子の発生源となっている Si 基板の表面に金属膜である Ir 膜を堆積させ、電子の発生源を金属とした場合のエネルギースペクトルを計測し比較した。この結果、電子発生源を金属にすることにより、エネルギースペクトルのピーク幅が、電子発生源固体となっている金属での電子のエネルギー分布に対応して広がっていることを実験的に明らかにした。さらに、得られたスペクトル形状が、h-BN 内での電子の散乱過程を考慮したシミュレーションにより良く再現することができた。これは、更なる、電子源の高性能化を目指すための指針を与えるもので学術的に大きな意義を持つ。

【 2 】走査トンネル顕微鏡(STM)によるフラーレン分子の非占有準位の可視化

これまで、尖鋭化した電界放出 tip に吸着させたフラーレン分子の電界放出顕微鏡(FEM)像において、超原子分子軌道(SAMO)が実像として可視化できることを明らかにしてきた。この SAMO 軌道は、空間的に大きく広がっており、新たな電子輸送の経路として活用できる可能性がある。これまで、C₆₀分子の SAMO 軌道は、STM を用いて実像として観測でき、空間的な広がりが実験的に明らかになっていたが、その準位はフェルミ準位からかなり高いエネルギーにあり、活用する上で大きな障害になっていた。ここで、Li 内包 C₆₀ (Li⁺@C₆₀)を用いる事で、その準位が低エネルギー側にシフトすることが予想されていたが、今回、STM を用いて実空間で計測し、SAMO を電子輸送に活用できる可能性があることを実験的に検証した。

Li⁺@C₆₀分子は、単離する、あるいは薄膜として形成する際に安定性が乏しくなるという問題がある。ここでは、新たに開発された、

Li⁺@C₆₀ [NTF₂]塩を用いる事により、高い割合で Li⁺@C₆₀ 分子を含む C₆₀ 膜を形成することが可能となっていたが、本研究では、この塩を用いた。印加バイアスを変化させた STM 計測から、s-SAMO、pz-SAMO の実像観測が可能となり、pz-SAMO において、軌道が非局在化していることが明らかになった。これは、pz-SAMO を用いた電子輸送の可能であることを示すものである。

物理学会春季学術講演会 オンライン 2021 年 3 月 16 日～19 日

<論文>

1. Katsuhisa Murakami, Manabu Adachi, Joji Miyaji, Ryo Furuya, Masayoshi Nagao, Yoichi Yamada, Yoichiro Neo, Yoshinori Takao, Masahiro Sasaki, and Hidenori Mimura, “Mechanism of Highly Efficient Electron Emission from Graphene/Oxide/Semiconductor Structure”, ACS Appl. Electron. Mater. **2**, 2265–2273 (2020).
2. Masato Iwasawa, Ryohei Tsuruta, Yasuo Nakayama, Masahiro Sasaki, Takuya Hosokai, Sunghee Lee, Keiki Fukumoto, Yoichi Yamada, “Exciton Dissociation and Electron Transfer at a Well-defined Organic Interface of an Epitaxial C₆₀ layer on a Pentacene Single Crystal”, J. Phys. Chem. C 2020, **124**, 25, 13572–13579
3. Tomoya Igari, Masayoshi Nagao, Kazutaka Mitsuishi, Masahiro Sasaki, Yoichi Yamada and Katsuhisa Murakami, “Origin of monochromatic electron emission from planar-type graphene/hexagonal boron nitride/n-type silicon electron emission devices”, Physical Review Applied **15**, 014044-1~9 (2021).

<学会発表>

国内会議

1. 岩澤 柊人、長谷川 友里、野崎 美沙、栗原 俊平、大瀧 峻也、二木 かおり、石井 宏幸、佐々木 正洋、松井 文彦、解良 聡、山田 洋一「Dph-BTBT の伝導における HOMO-1 の影響」第 68 回応用物理学会春季学術講演会 オンライン 2021 年 3 月 16 日～19 日
2. 山田 洋一、角 直也、上野 裕、岡田 洋史、小川 智之、佐々木 正洋、河地 和彦、笠間 康彦「Li⁺@C₆₀ 薄膜の超原子分子軌道(SAMO)の直接観察」第 68 回応用

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に必要なワイドバンドギャップ半導体の高性能化・実用化に向けた結晶欠陥・不純物評価を電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を主に用いて行っている。実デバイスが測ることができる電流検出 ESR (EDMR) 評価が最大の特徴となっている。

【 1 】炭化ケイ素 MOS 界面欠陥

炭化ケイ素 (4H-SiC) パワーエレクトロニクスはすでに社会インフラに実装され始めているが、更なる高性能化のために 4H-SiC と絶縁酸化膜 SiO_2 との MOS 界面の高品質化が強く求められている。そのカギを握るのは界面欠陥の正体 (起源) を明らかにすることだと考え、ESR/EDMR 分光を用いた MOS 界面欠陥の起源解明を続けている。昨年度は、代表的な界面欠陥「 P_{bc} センター (界面炭素ダングリングボンド欠陥)」の解明にこぎつけることができた。この解明では東工大・松下雄一郎グループの第一原理計算も大きな役割を果たしている。また、同部門の岩室憲幸・矢野裕司グループとも連携している。

本年度はここを出発点として、さらにバリエーション豊かな界面欠陥を明らかにしてきた。以下に箇条書きに紹介する。

1. 4H-SiC(0001)面 (Si 面) を界面窒化すると P_{bc} センターが激減し、代わりに新たに窒素関連欠陥が発生することが分かった。これを「K センター」「incomplete K センター」と名付けた。いずれも窒素と結合した Si ダングリングボンド欠陥である。
2. Si 面よりもチャネル移動度が数倍高くなるとして 4H-SiC(1120)面 (a 面) や 4H-SiC(11020)面 (m 面) に注目が集まっている。これらの面では P_{bc} センターが窒化 Si 面よりもさらに減少することが分かった (図 1)。

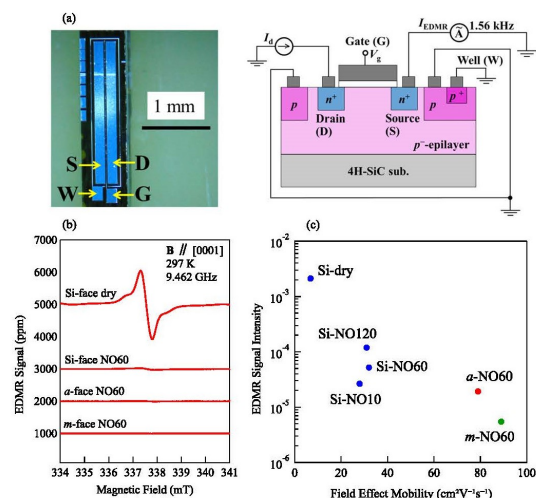


図 1 4H-SiC MOS 界面における P_{bc} センターの面方位依存性 (論文 3 より)。(a)(b) のような EDMR 分光法により調査した。(c)は EDMR スペクトル、(d)は EDMR 信号強度の面方位依存性。

3. Si 面の裏面にあたる 4H-SiC(0001)面 (C 面) を窒化した場合の界面欠陥を調べた。窒化 C 面では、窒化 Si 面で見られる「incomplete K センター」に加えて、炭素ダングリングボンド欠陥が発生していた。この炭素ダングリングボンドは Si 面の P_{bc} センター (正確には炭素アトムとのダングリングボンド) とは異なるタイプで、C 面ならではの C 面トップの炭素原子のダングリングボンドと推定された。現在、東工大・松下雄一郎グループにおいて第一原理計算による確認作業を行っていただいている。
4. 同じく C 面をウェット酸化した場合の界面欠陥を調べた。このウェット酸化 C 面は「界面単一光子源 (SPS)」を発生させる界面として大きな興味を持たれている。EDMR 分光の結果では、2 種類の界面欠陥が同定され、1 つは「界面 c 軸型 CSiVC 欠陥 (電子スピン 1/2)」、もう 1 つは「界面 basal 型 VSiVC 欠陥 (電子スピン 1)」であった。後者の点欠陥は 4H-SiC バルクでは有名な SPS/量子ビットであり、ウェット酸化 C 面で発生する界面 SPS は後者の界面欠陥ではないかと推定される。これ

らの界面欠陥については、神戸大の小野倫也グループにて第一原理計算を進めていただいている。

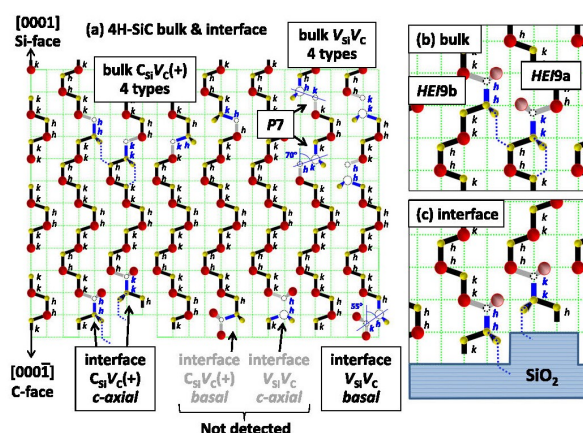


図2 4H-SiC ウェット酸化 C 面の界面欠陥の EDMR 分光同定。

【2】窒化ガリウムのイオン注入欠陥

窒化ガリウム (GaN) は 4H-SiC と並ぶ次世代パワーエレクトロニクス半導体である。GaN は p 型化 (Mg ドーピング) に大きな課題があり、パワーエレクトロニクスにおいては Mg イオン注入による p 型化が重要課題となっている。GaN で発生する Mg 注入ダメージ欠陥の正体を明らかにすべく、同部門の上殿明良教授や富士電機株式会社と連携して研究を行った。

梅田研究室では ESR 分光による欠陥解明を目指した。Mg 注入量や注入エネルギーを変えても、1 種類のダメージ欠陥 ESR 信号 (電子スピン 1/2) が観測された。この信号は活性化アニール後には消失する。代わりに活性化した Mg アクセプタの ESR 信号が見えてくるはずだったが、本研究の試料では見えなかった。

アニール前のダメージ欠陥 ESR 信号の正体を明らかにすべく、ESR 分光以外のアプローチも必要だと考え、上殿明良教授グループに陽電子消滅分光 (PAS) を同一試料で測定していただいた。その結果「 $V_{\text{Ga}}V_{\text{N}}$ 欠陥」が唯一検出された。また理論上は「 V_{N} 欠陥」が GaN では最も発生しやすい点欠陥とされるが、これは PAS では検出されない。そこで $V_{\text{Ga}}V_{\text{N}}$ 欠陥と V_{N} 欠陥に候補を絞って、これらの欠陥がどの

ような条件で電子スピン 1/2 をもつのか、また ESR 信号とはどちらが合うのかを明らかにすべく、名古屋大の白石賢二・押山淳グループに第一原理計算を依頼しているところである。

この他にもシリコンパワーエレクトロニクスや、ダイヤモンドに関する研究も行っているが割愛する。もっとまとまった段階で次年度以降に報告したい。

<論文>

1. T. Umeda, Y. Nakano, E. Higa, T. Okuda, T. Kimoto, T. Hosoi, H. Watanabe, M. Sometani, S. Harada, “Electron-spin-resonance and electrically detected-magnetic-resonance characterization on PbC center in various 4H-SiC(0001)/SiO₂ interfaces”, *Journal of Applied Physics* 127, 145301 (8 pages) (2020).
2. 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”, *Applied Physics Letters* 116, 071604 (5 pages) (2020). (Featured Article)
3. E. Higa, M. Sometani, H. Hirai, H. Yano, S. Harada, T. Umeda, “Electrically detected magnetic resonance study on interface defects at nitrided Si-face, a-face, and m-face 4H-SiC/SiO₂ interfaces”, *Applied Physics Letters* 116, 171602 (4 pages) (2020). (Editor’s Pick)
4. C. Shinei, H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, S. Koizumi, T. Umeda, “Nearly degenerate ground state of phosphorus donor in diamond”, *Physical Review Materials* 4, 024603 (7 pages) (2020).

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。近年、界面への Ba 導入によってキャリア移動度が向上することが報告されているが、移動度向上機構の解明を進めている。一方、Si-MOS と比較して SiC-MOS ゲートスタックの長期信頼性が低いことも大きな課題であり、SiC デバイス特有のゲート酸化膜劣化機構の解明が急務である。

【 1 】 界面への Ba 導入による SiC-MOSFET の電界効果移動度向上

p 型エピタキシャル層($N_A=5\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$)を有する 4H-SiC(0001)基板を使用し、S/D 形成後、乾燥酸素雰囲気にて約 25nm の熱酸化膜を形成した。続いて、スパッタリングによって熱酸化膜上に BaO_2 の極薄膜を堆積した後、Ar 雰囲気での熱処理を行い、 SiO_2 中を拡散させることで SiO_2/SiC 界面へ Ba を導入した。 BaO_2 堆積には RF スパッタリング法を用い、ターゲットには吸湿性が小さく扱いやすい BaO_2 焼結体を用いた。その後、NO 雰囲気による熱処理を行った。最後に、Al 電極を形成した。

図 1 は作製した MOSFET の電界効果移動度である。Ba 導入と NO 窒化を組み合わせた試料が最も高い電界効果移動度を示した。その値は $70\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ であり、熱酸化のみの試料と比較すると移動度は約 10 倍となった。また、Ba 導入と NO 窒化を組み合わせることによって、それぞれを個別に施した試料と比較してさらに電界効果移動度が向上することが分かった。一般に電界効果移動度を算出する際、チャンネルに誘起された電荷の全てが伝導に寄与することが前提とされており、Si デバイスにおいては問題ないが、SiC デバイスにおいてはこの前提が成立しないことが最近明らかにされている。すなわち、誘起された電荷の一部は界面にトラップされ、伝導に寄与しておらず、実効的に移動度を過少評価していることが報告されている。このことを鑑み、我々も伝導に寄与し

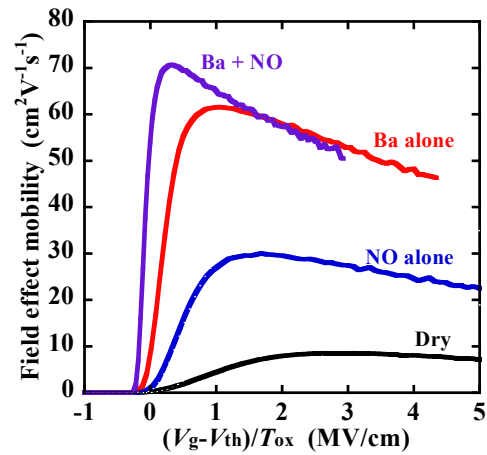


図 1 電界効果移動度

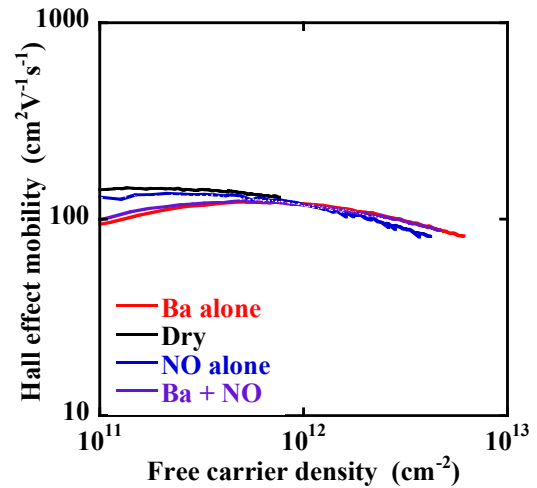


図 2 Hall 効果移動度

ているキャリアの移動度、すなわち Hall 効果移動度を測定した (図 2)。図の横軸は Hall 測定で得られた可動キャリア密度である。可動キャリア密度が高い領域では Hall 効果移動度のプロセス依存がほとんど無い。つまりキャリアの移動度自体はプロセスに依存せず、図 1 に見られる電界効果移動度は可動キャリア数の違いを無視した結果である。図 3 に界面に誘起された全電荷量に対する可動キャリアの比を示す。ドライ酸化膜については全ての領域で可動キャリア比が極めて小さな値であるのに対し、NO 処理、Ba 導入を施したデバイスにおいては反転が強くなるにしたがって可動キャリア比が上昇する。また、Ba 導入と NO 処理の双方を施したデバイスではさらにこの値が上昇することがわかった。すなわち、SiC-MOSFET

における低い電界効果移動度は、誘起された電荷のほとんどが界面にトラップされ、伝導に寄与しないためである。今後は NO 処理、Ba 導入によってトラップされる電荷が減少する理由を明らかにしていく。

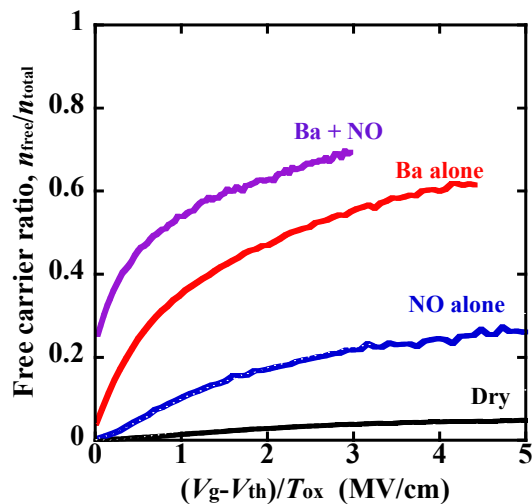


図3 可動キャリア比

【2】HF 溶液中でのエッチング時の基板電荷量変化測定による SiO₂ 膜中電荷分布評価

MOSFET の経時劣化の大きな原因として、デバイス使用時のゲート酸化膜中への電荷捕獲が挙げられる。電荷捕獲現象は膜中の欠陥分布やストレス耐性と関係があり、酸化膜形成プロセスによって異なる。酸化膜中捕獲電荷の深さ方向分布を得ることにより、高信頼化に向けた酸化膜形成プロセスへのフィードバックが可能となる。我々は電荷の深さ方向分布を得るための新しい手法として、HF 溶液中での酸化膜エッチングにともなう基板電荷量変化をモニターすることを考案した。図4は本手法の概念図である。基板電荷量変化は基板に接続した積分回路でモニターする。一方、基板電荷を一定に保つようにゲート電圧 V_g を変化させることにより、以下の式から膜中電荷分布 ρ を得ることが可能である。

$$\frac{d^2 V_g}{dT_{ox}^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_{ox}} \quad (1)$$

ここで T_{ox} は酸化膜厚であり、系の容量値から求めることができる。現在測定系の寄生容量評

価、参照電極の導入など、測定能力向上を進めているところである。

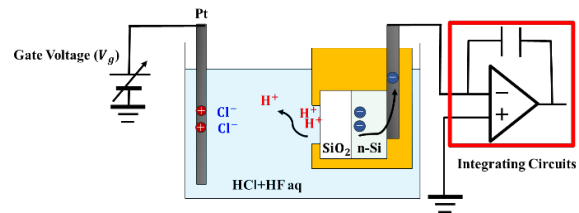


図4 溶液中での基板電荷量変化測定系

<論文>

1. Shogo Sekine, Masakazu Okada, Teruaki Kumazawa, Mitsuru Sometani, Hirohisa Hirai, Ryu Hasunuma, Mitsuo Okamoto, and Shinsuke Harada, "Free carrier density enhancement of 4G-SiC Si-face MOSFET by Ba diffusion process and NO passivation" *Japanese Journal of Applied Physics*, **60** SBBD08 (2021).

<学会発表>

国際会議

1. Shogo Sekine, Masakazu Okada, Teruaki Kumazawa, Mitsuru Sometani, Hirohisa Hirai, Ryu Hasunuma, Mitsuo Okamoto, and Shinsuke Harada, "Free carrier density enhancement of 4G-SiC Si-face MOSFET by Ba diffusion process and NO passivation" *International Conference on Solid State Devices and Materials*, online (2020).

国内会議

1. 阿部晃太郎、蓮沼隆「SEM 観察時における電子線照射が MOS 構造に与える影響」電子デバイス界面テクノロジー研究会－材料・プロセス・デバイス特性の物理－（第26回研究会）オンライン 2021.1.22-23.
2. 緒方将司、蓮沼隆「HF 溶液中でのエッチング時の容量変化測定による SiO₂ 膜中電荷分布評価」電子デバイス界面テクノロジー研究会－材料・プロセス・デバイス特性の物理－（第26回研究会）オンライン 2021.1.22-23.

3. 関根将吾、岡本光央、染谷満、平井悠久、芹澤直也、蓮沼隆、原田信介「HF 溶液中でのエッチング時の容量変化測定による SiO₂ 膜中電荷分布評価」電子デバイス界面テクノロジー研究会－材料・プロセス・デバイス特性の物理－（第 26 回研究会）オンライン 2021.1.22-23.

奥村宏典

<研究成果>

地球温暖化抑制に向けて、低消費電力を担う高出力素子に関する研究を行っている。現在使われているシリコン(Si)系素子は、物性値の理論限界に近づいており、更なる高性能化に向けて新しい半導体材料の利用が着目されている。高耐圧かつ低損失(低オン抵抗)の素子を実現するには、高い絶縁破壊電界強度をもつ材料が優位である(図1)。新規材料として、炭化珪素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)、ダイヤモンドといったワイドバンドギャップ半導体が有力である。

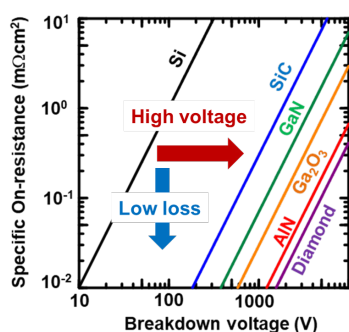


図1 絶縁破壊電圧とオン抵抗の関係

Ga_2O_3 は、GaNと比較して、絶縁破壊電界強度が2倍高く(8 MV/cm)、バンドギャップが1.5倍近くある(4.8 eV)ため、高出力素子用材料として高い潜在力を持つ。また、熔融成長によりバルク結晶を作製可能であるため、低価格かつ大面積化が可能である。

本年度の目的は、 Al_2O_3 を混ぜることで、 Ga_2O_3 半導体をベースとしたデバイスにおいて、これまで以上の高耐圧化を実現することである。下記3点について報告する。

1. 高品質 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 成長
2. n型 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 層の電気特性
3. $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ チャネルトランジスタ

【1】ベータ型 Ga_2O_3 基板上への高品質 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ ヘテロエピタキシャル成長

プラズマ援用分子線エピタキシ(MBE)法を用いて半絶縁性 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(010)$ 基板上に $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 結晶を成長させた。 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 層は、

β 構造の単結晶であることを、柳原研の X 線回折(XRD)により確認した。基板温度、酸素プラズマ、酸素流量およびGaフラックスを、それぞれ 720°C、200 W、0.5 sccm、 9×10^{-6} Pa で一定とした。この時、成長速度は 7 nm/min であった。 Al フラックスを $2 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}$ Pa の範囲で変更した場合における、 Al 組成との関係を図2(a)に示す。 Al 組成はXRDにより調べた。 Al フラックスを増大させると、 Al 組成もほぼ比例して増大した。しかし、 Al 組成が19%に到達した後、 Al フラックスを増大させても Al 組成が急激に低下した。固溶限界に到達したと考えられる。

様々な Al 組成および膜厚を有する $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 層の歪みを調べた。膜の歪みは、(421)面の逆格子空間マッピングにより調べた。 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 層膜厚と Al 組成の関係を図2(b)に示す。 $(\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88})_2\text{O}_3$ 層に対して 1050 nm、 $(\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85})_2\text{O}_3$ 層に対して 420 nm の膜厚でも、 Ga_2O_3 基板にコヒーレントに成長することが分かった。

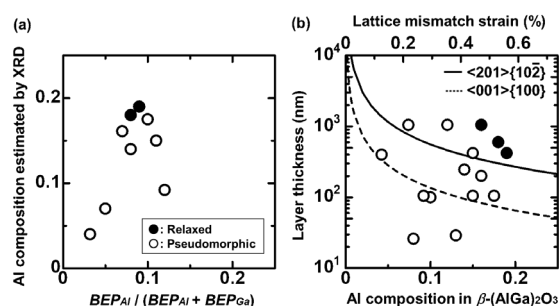


図2 (a) Al フラックスと Al 組成の関係 (b) Al 組成と膜厚の関係 (○: コヒーレント成長、●: 緩和)

【2】n型 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 層の電気特性

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(010)$ 基板上 Sn 添加($\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}$) $_2\text{O}_3$ 結晶を成長させた。Sn 添加のために SnO_2 原料を用い、 SnO_2 フラックスを $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6}$ Pa の範囲で変化させた。Sn 濃度は二次イオン質量分析法により調べた。Sn 濃度と SnO_2 フラックスの関係を図3(a)に示す。 SnO_2 フラックスを増大させると Sn 濃度も増大し、 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 層中の Sn 濃度においても、高い制御性が得られることが分かった。

$4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の Sn 濃度を有する 210 nm 厚 $(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$ 層のホール効果測定を行った。電子移動度と電子濃度の温度依存性を図 3(b)に示す。室温における電子濃度と電子移動度は、それぞれ $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と $9.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。イオン化エネルギーを見積もったところ、62 meV であることが分かった。

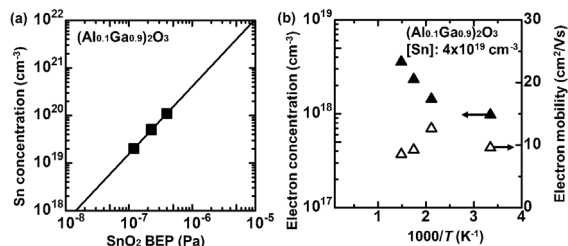


図 3 (a)SnO₂ フラックスと Sn 濃度の関係 (b)電子濃度および電子移動度と測定温度の関係

【 3 】 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ チャネルトランジスタ

図 4(a) に示すように、70 nm 厚 Sn 添加 $(\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85})_2\text{O}_3$ チャネル層/210 nm 厚ノンドープ $(\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85})_2\text{O}_3$ バッファ層を用いて、ゲートリセス構造のない MOSFET を作製した。

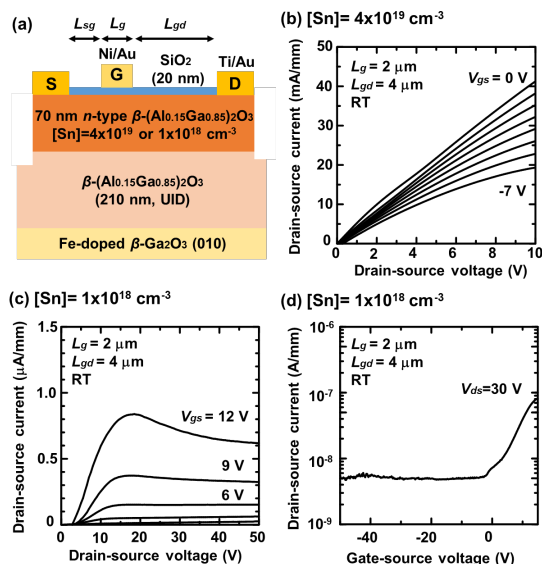


図 4 (a) 素子構造 (b)高濃度チャネル層のドレイン電流-電圧特性 (c)(d)低濃度チャネル層のドレイン電流-電圧特性

$4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の高濃度 Sn 添加した $(\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85})_2\text{O}_3$ チャネル層を用いた場合の電流-電圧特性を図 4(b) に示す。40 mA/mm を超えるドレイン電流が得られた。しかし、ゲート

逆バイアスを印加してオフすることができなかった。ドナー濃度が高すぎるため、空乏層がチャネル厚まで広がらなかったと考えられる。そこで、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の Sn 濃度を添加した $(\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85})_2\text{O}_3$ チャネル層を用いた場合の電流-電圧特性を図 4(c)および(d)に示す。最大ドレイン電流が $1 \mu\text{A}/\text{mm}$ 以下まで低減したものの、ゲート電圧により素子をオフすることができた。オン/オフ比は 10 程度であった。

< 論文 >

1. A. Traore, M. Gouveia, H. Okumura, C. Mannequin, A. Fassion, T. Sakurai, "Photo-induced conductivity transient in n-type β -(AlGa)₂O₃ and β -Ga₂O₃" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, SBB15 (2021).

< 特許 >

1. 奥村宏典、柴田智彦、渡邊康弘 “導電性 AlN エピタキシャル膜付き基板及びその製造方法”特願 2020-196391 (2020 年 11 月 26 日) 日本

< 学会発表 >

国際会議

1. H. Okumura, "Electrical property of n-type β -(AlGa)₂O₃ layers with low Al composition" *8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology*, online, 2021.03.02 (oral)
2. H. Okumura, "Growth and electrical property of n-type β -(AlGa)₂O₃ layers" *Virtual Workshop on Materials Science and Advanced Electronics*, online, 2021.02.02 (oral)

国内会議

1. 奥村宏典「 β 型 Ga₂O₃(010)基板上 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 層の臨界膜厚」第 68 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2021.3.18 (口頭)
2. 奥村宏典「ベータ型 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 共鳴トンネルダイオードの作製」第 81 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2020.9.11 (口頭)
3. 奥村宏典、加藤雄二、大島孝仁、Tomas Palacios「ベ

ータ型 (AlGa)₂O₃ チャンネル電界効果トランジスタ」
第 81 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、
2020.9.11（口頭）

4.2 競争的資金獲得状況 (2020 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	受託研究費	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	カーボン系燃料電池触媒の機能解明と材料設計	11,900	
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	1,100	
中村潤児	科学研究費補助金	挑戦的研究 (萌芽)	エネルギー選別供給型触媒反応の開拓	2,800	
中村潤児	研究助成金	TIA かけはし	エネルギーデバイスおよびミトコンドリアにおける燃料電池システム	1,000	
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	2,500	
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	1,400	
武安光太郎	研究助成金	つくば産学連携強化プロジェクト	バイポーラ局所電気化学反応による CO ₂ -アルコール低温転換	1,000	
武安光太郎	寄附金	クラウドファンディング	ミトコンドリアの複雑なエネルギーシステムはなぜ高効率なのか	523	
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	2,730	
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	1,440	
神原貴樹	受託研究費	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	受託研究費	JST 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)	反応性官能基の導入を必要としない簡便な高分子半導体合成技術の開発	455	
神原貴樹	つくば産学連携強化プロジェクト	合わせ技ファンド	製造プロセスのゼロエミッション化に貢献する高分子半導体合成技術の開発	1,000	
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研究	600	
桑原純平	研究助成金	徳山科学技術振興財団	Aza-Diels-Alder 反応を鍵とする含窒素多環芳香化合物の合成法の開発	2,000	
笹森貴裕	科学研究費補助金	基盤研究 B	豊富な典型元素を活用した資源活用を指向する小分子変換反応の開拓	3,200	
笹森貴裕	科学研究費補助金	挑戦的研究（萌芽）	資源活用のための超求電子性ケイ素二価化学種の創製	1,800	
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	2600	
鍋島達弥	科学研究費補助金	基盤研究 A（分担）	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	250	
中村貴志	科学研究費補助金	新学術領域研究（公募）	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	新学術領域研究（公募）	水素結合による分子認識を水圏で実現する機能性超分子ユニットの開発	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	
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	グアニン四重鎖による高原子価金属オキソ種の活性化機構の解明と DNA 酵素の創製	3,200	
山本泰彦	科学研究費補助金	新学術領域研究（公募）	生命金属錯体と核酸の組織化による機能創発と生命金属元素戦略解明への応用	2,400	
山本洋平	受託研究費	JST-CREST	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	18,000	
山本洋平	受託研究費	JST-SCORE	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	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	2,400	
山本洋平	研究助成金	小笠原科学技術復興財団	有機・高分子マイクロレーザの開発と光メモリー素子への応用	2,470	
山本洋平	研究助成金	つくば産学連携強化プロジェクト	シルク素材の発光・紫外線防護および抗菌機能化	1,000	

山岸洋	受託研究費	JST-ACT-X	細胞トラッキングのための生体適合性レーザー発振子の開発	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	300	
山岸洋	研究助成金	花王芸術・科学財団 花王科学奨励賞	結晶骨格の組み替えを許容する多孔質結晶の創成	2,000	
山岸洋	研究助成金	加藤科学振興会研究奨励金	昇華する多孔質結晶の薄膜を鋳型とする分子細線アレイの創出	1,000	
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	4,100	
近藤剛弘	科学研究費補助金	新学術領域研究 (公募)	ホウ化水素を用いた高密度水素貯蔵材料の開発	1,700	
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	1,900	
近藤剛弘	研究助成金	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	
近藤剛弘	共同研究	企業 A 社	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	共同研究	企業 B 社	燃料合成触媒としての HB シートの基礎研究	12,500	
近藤剛弘	共同研究	企業 C 社	ボロファンのガス吸着と反応特性に関する研究	1,870	
近藤剛弘	共同研究	企業 D 社	車載用リチウムイオン電池使用後の低エネルギーレア金属回収プロセスの研究	500	
辻村清也	学術研究助成金	JST 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	8,573	
辻村清也	学術研究助成金	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	2,000	
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	950	
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	共同研究		バイオセンサ	600	
辻村清也	共同研究		埋め込み用途を志向したバイオ燃料電池	1,880	

辻村清也	研究助成金	松籟科学技術振興財団	生体触媒と電極間の電子移動を促進する電極表面修飾の開拓	1,000	
辻村清也	学術研究助成金	JST 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)	医療負担軽減を目的とした体温測定を伴わない熱中症化学センシング	750	
辻村清也	研究助成金	TIA かけはし	微生物代謝活性センサデバイス開発にむけた調査研究 (代表)	1,400	
辻村清也	研究助成金	TIA かけはし	次世代エレクトロニクス創成に向けた広域分野連携プラットフォーム	200	
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	研究助成金	TIA かけはし	「三次元電池」のフィジビリティスタディ	1,000	
守友浩	受託研究費	NEDO 超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト	環境熱を高効率で電力に変換する三次電池のための相転移ナノ材料の研究開発	20,000	
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	
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	
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	
西堀英治	学術振興会補助金	二国間交流事業共同研究	先端 X 線源による材料の生成と破壊過程の原子スケール構造	4,000	
岡田 晋	科学研究費補助金	基盤研究 C	計算物質科学による共有結合性有機構造体の物性解明	1,100	
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	900	
都倉康弘	受託研究費	JST-CREST	光子-電子スピン量子変換理論	2,800	
都倉康弘	研究助成金	ムーンショット目標 6	量子ビットをベースとする要素技術の研究開発	100	
初貝安弘	科学研究費補助金	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	35,230	

初貝安弘	共同研究	株式会社豊田中央研究所との共同研究	新奇トポロジカル相理論の電気回路への実験的応用探索	900	
柳原英人	委託研究費	JST 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	委託研究費	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	
柳原英人	科学研究費補助金	挑戦的研究(萌芽)	窒化・脱窒素法による遷移金属化合物の合成	3,000	
羽田真毅	科学研究費補助金	基盤研究 B	動的機能を有する物質開拓のための超高速三次元構造ダイナミクス	7,400	
羽田真毅	科学研究費補助金	新学術領域研究(公募)	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構造ダイナミクスの動画撮影	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	2,000	
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	5,000	
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	500	
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	研究助成金	TIA かけはし	陽電子消滅とカソードルミネッセンスを用いた超ワイドバンドギャップ半導体の欠陥評価方法の調査研究	1,000	
上殿明良	科学研究費補助金	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	3,900	
上殿明良	科学研究費補助金	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	600	
上殿明良	科学研究費補助金	基盤研究 A	OVPE 法による超低抵抗・厚膜 GaN 結晶成長技術	500	
上殿明良	科学研究費補助金	基盤研究 B	酸化ガリウムを原料とした気相法による低転位 GaN 結晶の厚膜成長技術開発	500	

上殿明良	受託研究費	JST 未来社会創造事業	疲労・劣化の根源となるナノ構造変化の観察技術の実現	1,943	
上殿明良	受託研究費	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	7,500	
櫻井岳暁	受託研究費	NEDO 「太陽光発電主力電源化推進技術開発／太陽光発電の新市場創造技術開発／フィルム型超軽量モジュール太陽電池の開発（重量制約のある屋根向け）（軽量基板上化合物薄膜太陽電池の高効率化技術開発）」	電氣的・光学的欠陥解析による軽量 CIS 系太陽電池開発支援	8,000	
櫻井岳暁	科学研究費補助金	基盤研究 B	可視光応答水分解光触媒の欠陥物性評価ならびに少数キャリアフロー制御技術開発	3,770	
櫻井岳暁	科学研究費補助金	特別研究員奨励費	層状多元化合物ハイブリッド積層構造による高効率エネルギー変換・貯蔵電極の開発	1,200	
櫻井岳暁	筑波大学・サンパウロ研究財団共同研究プロジェクト	FAPESP/SPRINT 2019	Japan-Brazil research collaboration for green electronics-Study of non-toxic halide perovskite thin-film solar cells- (グリーンテクノロジーのための日本-ブラジル共同研究 ― 毒性のない高効率ハライドペロブスカイト薄膜太陽電池に関する研究―)	1,000	
Monirul Islam	科学研究費補助金	基盤研究 C	Study of group-IVB metal doped BiVO ₄ thin-films for development of a highly efficient Z-Scheme photocatalyst	1,430	
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	800	
佐々木正洋	研究助成金	TIA かけはし	超高真空下での昇華によるチタン蒸着の産業応用に関する調査研究	1,500	
梅田享英	科学研究費補助金	基盤研究 A	ワイドギャップ半導体 MOS 界面欠陥の正体の横断的解明	8,500	
奥村宏典	研究助成金	旭硝子財団	酸化物半導体を用いたノーマリオフ高耐圧素子の開発	2000	
奥村宏典	研究助成金	村田学術振興財団	高放射線耐性 GaN 光検出器の開発	2250	

奥村宏典	研究助成金	サムコ科学振興財団	酸化ガリウム高電子移動度トランジスタのノーマリオフ化	2000	
------	-------	-----------	----------------------------	------	--

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	デュースブルク・エッセン大学 (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 桑原純平	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 桑原純平	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	
神原貴樹 桑原純平	小山工業高等専門学校	2020~現在	有機デバイス機能評価に関する研究	
笹森貴裕	ボン大学 (ドイツ・Professor Rainer Streubel)	2019~現在	Synthesis of 1,4-Phosphasilabenzenes and their use in small molecule activation (DFG German-Japan Collaborative Research Project (STR 411/51-1))	
笹森貴裕	理化学研究所	2021~現在	芳香族典型元素化合物を用いた化学反応への電子供給システムの開発	
鍋島達弥	Nanoview 株式会社	2016~現在	機能性色素材料の開発	
鍋島達弥	Nanoview 株式会社	2020~現在	近赤外線吸収色素の開発	
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	

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	高分子マイクロディスクアレイ	
山本洋平	九州大学	2014~現在	π 共役デンドリマーの自己組織化	
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	産業技術総合研究所	2018~現在	フォトクロミック分子の応用	
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	高知工科大学	2020~現在	柔軟性結晶分子の光機能	
山本洋平	農業・食品産業技術総合研究機構	2019~現在	シルクの自己組織化・機能付与	
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	Leibniz 光技術研究所 (ドイツ)	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 (オランダ)	2017~現在	円偏光発光ポリマーの自己組織化	
山本洋平	Strasbourg 大学 (フランス)	2017~現在	キラルマイクロ球体のマニピュレーション	
山本洋平	台湾国立清華大学	2015~現在	熱硬化共役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	
山岸洋	横浜国立大学	2020~現在	QCM による吸着特性計測	
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	2016~現在	硫化ホウ素シート合成およびホウ化水素シートの電気特性に関する研究	
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	炭素ドーブ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リド電池の開発	
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	
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	山形大学	2018~現在	有機エレクトロニクスに関する研究	
辻村清也	CNRS (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	メルボルン大学 (オーストラリア)	2020~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 (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	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	
安田剛	物質・材料研究機構	2018~	三次電池の材料開発	
下位幸弘	産業技術総合研究所	2018~	三次電池の材料開発	
Kim Myung Whun	Jeonbuk National University (韓国)	2019~	マンガン酸化物の軌道波	
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	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	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	天然鉱物熱電変換材料の構造研究	
西堀英治	理化学研究所	2018~現在	X線自由電子レーザーを用いた先端構造解 析	
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	青山学院大学	2018~現在	バ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	バ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	
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ニック結晶のトポロジカル現象の研究	
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	
初貝安弘	株式会社豊田中央研究所	2020.04~2021.03	新奇トポロジカル相理論の電気回路への実験的応用探索	
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	
小峰啓史	茨城大学	2020~	磁性熱電材料の探索	
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ントロニクスオーバー物質の構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	University of Surrey (英国)	2020~現在	カーボンナノチューブのダイナミクス計測	
上殿明良	ニューフレアテクノロジー	2018.04~2021.03	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 シュツットガルト大学 (ドイツ)	2018~2021.03	量子技術のためのスピン欠陥生成最適化	
上殿明良	東京エレクトロン	2020.04~2021.03	マテリアルインフォマティクス、連携学習等に基づいた半導体製造装置の開発	

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 (アメリカ)	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	東芝デバイス&ストレージ(株)	2020.04~2021.03	熱応力解析を用いた SiC MOSFET スイッチン後動作時の素子破壊に関する研究	
矢野裕司	東芝デバイス&ストレージ(株)	2020.04~2021.03	モノリシック相補型電力変換器に向けた横型 p チャネル SiC SJ-MOSFET 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	出光興産 (ソーラーフロンティア)	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	ニューサウスウェールズ大学 (オーストラリア)	2020~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 (中国)	2019~現在	CdTe 太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	カンピーナス州立大学 (ブラジル)	2020~現在	ペロブスカイト太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	電気通信大学	2020~現在	ペロブスカイト太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	物質・材料研究機構	2019~現在	ペロブスカイト太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	物質・材料研究機構	2019~現在	熱電薄膜に関する研究	
櫻井岳暁	グルノーブル大学 (フランス)	2020~現在	ダイヤモンドの欠陥の研究	
牧野俊晴	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	2016~現在	ダイヤモンドパワーエレクトロニクスに関する研究	
原田信介 染谷満	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	2012~現在	炭化ケイ素パワーエレクトロニクスに関する研究	
五十嵐信之	名古屋大学・未来材料・システム研究所	2019~現在	窒化ガリウムパワーエレクトロニクスに関する研究	
松下雄一郎	東京工業大学・物質・ 情報卓越教育院	2018~現在	第一原理計算によるワイドギャップ半導体の欠陥・不純物の研究	

大島武 小野田忍	量子科学技術研究開発 機構・先端機能材料研 究部	2012~現在	炭化ケイ素・ダイヤモンドによる量子セン シングの研究	
上野勝典	富士電機株式会社	2016~現在	窒化ガリウムにおける欠陥・不純物の研究	
清井明	三菱電機株式会社	2019~現在	シリコンパワーエレクトロニクスにおける 不純物の研究	
奥村宏典	企業 A 社	2018~現在	イオン注入を用いた導電性 AlN の開発	
奥村宏典	高エネルギー加速器研 究機構	2018~現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
奥村宏典	東北大学	2020~現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
奥村宏典	産業技術総合研究所	2018~現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
奥村宏典	物質・材料研究機構	2018~現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
奥村宏典	理化学研究所	2020~現在	放射線耐性に優れた半導体素子の開発	
センター内連携				
鍋島達弥	中村貴志 西堀英治	2016~現在	大型分子性物質の構造解析に関する研究	
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	山岸洋 所裕子	2020~現在	X 線回折による多孔質有機結晶の湿度応答	
山本洋平	山岸洋 丸本一弘	2020~現在	多孔質有機結晶の ESR 計測	
山本洋平	山岸洋 重田育照	2020~現在	多孔質分子結晶のエネルギー計算	
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	白金代替窒素ドーピング炭素触媒、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	
近藤剛弘	櫻井岳暁	現在	硫化ホウ素シートに関する基礎科学的研究	
近藤剛弘	柳原英人	現在	硫化ホウ素シートに関する基礎科学的研究	
辻村清也	加納英明	2019~2020	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、中村貴志	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	重田育照教授	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）	
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	
岩室憲明 矢野裕司		2012~現在	炭化ケイ素 MOS 界面欠陥の研究	
上殿明良		2017~現在	窒化ガリウムにおける欠陥・不純物の研究	
磯谷順一		2019~現在	ダイヤモンド量子センシングの研究	
奥村宏典 Aboulayer Traore		2020~現在	P 型酸化物半導体膜の作製	
奥村宏典 上殿明良		2016~現在	ワイドギャップ半導体の欠陥評価	

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	周 亮 （外国人研究生）	中国	2020.12~2021.03	
辻村清也	Ayah Ahmad Hafez	エジプト	2019.12~2020.11	

磯部高範	松岡亨卓	日本	2020.04~2021.03	
櫻井岳暁	Li Chuang (研究交流学生)	中国 (四川大学)	2019.10~2021.08	

4.5 受賞

受賞者	賞	受賞理由	受賞年月日	備考
中村貴志	日本化学会 第 70 回進歩賞	金属錯体ユニットの集積と構成要素の非対称化に基づく人工レセプターの開発	2021.03.20	
増本正輝	第 47 回有機典型元素化学討論会 Chemistry Letters Young Award	特異な構造をもつ環状 BODIPY ホストの合成と分子認識	2020.12.03	
増本正輝	数理物質科学研究科長表彰	低い対称性をもつ環状ジピリン三量体錯体の合成と機能	2021.03.25	
櫛田創	第 81 回応用物理学会秋季学術講演会 講演奨励賞	π イオンゲルを用いた新規有機超分子デバイス:PIGT	2020.09.08	
Hendra	UT-KMUTT Workshop on Materials Technology and Innovation for Energy and Environment Best Presentation Award	Connection of Polymer Microspheres Resonator by Polymer Fiber for Intersphere Optical Communication	2020.11.10	
Airong Qiagedeer	SACSEM 6th Best Presentation Award	Highly sensitive humidity sensor based on AIE luminogen-appended hygroscopic polymer microresonator	2020.11.24	
近藤剛弘	筑波大学 2020 Best Faculty member	極めて優れた活動を行ったと認められる教員の方々に対して、その活動に敬意を表し、栄誉を称えるため、表彰。	2021.02.15	
引田悠介	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	2020.03.25	
小泉洗生	MSJ 論文奨励賞	優れた学術論文を JMSJ 上で発表したことに對して	2021.03	
羽田真毅	日本液晶学会論文賞 B 部門	羽田の執筆した解説「超高速時間分解電子線回折法—新しい液晶の測定方法—」が優秀な論文であると評価されたため	2020.09.19	
岩室憲幸	日経エレクトロニクスパワーエレクトロニクスアワード 2020 最優秀賞	SBD 内蔵 SiCSBD 金属変更で実用化に道筋	2020.12.10	

岩室憲幸	電気学会第 23 回優秀技術活動賞 技術報告賞	技術報告書「シリコンパワーデバイス・パワー IC の更なる進化および新材料パワーデバイスの進展」	2020.04.20	
萬年智介	電気学会産業応用部門優秀論文発表賞	「電流波形組み換えインバーターを適用した昇圧型三相 DC/AC 変換器の実験検証」	2020.09.01	
張劍韜	IEEE Power Electronics Society Japan Chapter Young Engineer Award	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	2020.07	
秋廣元輝	電気学会優秀論文発表賞 A	「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」	2020.09.01	
松井ケビン	電気学会全国大会優秀論文発表賞	1.2 kV SBD 内蔵 SiC トレンチ MOSFET のターンオフ耐量解析	2020.12.09	
坂田大輝	応用物理学会先進パワー分科会 奨励賞	改良高速 On-the-fly 法による SiC MOSFET の正確な NBTI 評価	2020.12.14	
Imane Abdellaoui	数理物質科学研究科長賞	博士論文「Study on optoelectronic properties of BiVO ₄ for photocatalytic applications. (光触媒材料 BiVO ₄ の光電気物性の研究)」が優秀であった	2021.03.25	
奥村宏典	CGCT-8, young scientist award		2021.03.08	
奥村宏典	若手教員奨励賞		2020.11.17	

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	会議委員	TIA ナノグリーン MG 会議	2017.04~現在	
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	2017.08~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	2019.04~2023.03	
武安光太郎	触媒学会	東日本支部幹事	2019.04~現在	
武安光太郎	日本表面真空学会	教育委員	2019.04~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	会長	ホスト-ゲスト・超分子化学研究会	2008.05~2020.06	
鍋島達弥	常任理事	基礎有機化学会	2001.09~現在	
鍋島達弥	副会長	基礎有機化学会	2018.09~現在	
鍋島達弥	関東支部幹事	有機合成化学協会	2020.02~2022.02	
鍋島達弥	実行委員長	第31回基礎有機化学討論会 実行委員会	2019.10~現在	
中村貴志	事務局	第31回基礎有機化学討論会 実行委員会	2019.10~現在	
山本泰彦	理事	日本核磁気共鳴学会	2018.04~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	2019.04~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	
山本洋平	トータルバイオミメティクス 研究会企画幹事	応用物理学会	2020~現在	
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	2014.04~現在	
近藤剛弘	理事	日本表面真空学会	2019.05~現在	
近藤剛弘	出版委員 (委員長)	日本表面真空学会	2018.05~現在	
近藤剛弘	広報・会員増強委員	日本表面真空学会	2018.05~現在	
近藤剛弘	教育委員	日本表面真空学会	2018.05~現在	

近藤剛弘	関東支部委員	日本表面真空学会	2019.04~現在	
近藤剛弘	33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2020) Program Committee Members	日本応用物理学会	2020.04~2020.12	
近藤剛弘	Topical Editor	Molecules, MDPI	2020.10~現在	
辻村清也	電気化学会関東支部幹事	電気化学会	2012.07~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	2019.02~現在	
辻村清也	評議員	日本ポーラログラフ学会	2005.01~現在	
辻村清也	客員研究員	産業技術総合研究所	2017.04~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	2020.03~2020.12	
守友浩	客員研究員	高エネルギー加速器研究機構 /PF	2019.04~2020.03	
守友浩	外来研究員	JAASRI	2019.04~2020.03	
守友浩	客員研究員	茨城中性子 BL 運営委員会委員	2019.04~2020.03	
小林航	評議員	日本熱電学会	2012.07~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	2011.04~現在	
西堀英治	Membership	Commission on Quantum Crystallography, International Union of Crystallography	2017.08~現在	
西堀英治	評議員	日本結晶学会	2019.04~現在	
西堀英治	客員研究員	理化学研究所	2014.05~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	2012.04~現在	
西堀英治	行事幹事	SPring-8 ユーザー協同体	2020.04~2022.03	

西堀英治	実行委員長	SPring-8 シンポジウム 2020	2020.04~2021.03	
西堀英治	実行委員長	日本結晶学会令和 2 年度年会 70 周年記念大会	2020.04~2021.03	
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	2014.05~2021.03	
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	~2021.09	
羽田真毅	特定准教授	東京工業大学	~2023.03	
上殿明良	客員教授	高エネルギー加速器研究機構	2018.04~2021.03	
上殿明良	客員研究員	国立研究開発法人物質・材料研 究機構	2018.04~2021.03	
上殿明良	客員研究員	産業技術総合研究所	2018.04~2021.03	
岩室憲幸	電気学会 1 号委員	電気学会電子デバイス技術委 員会	2017.05~現在	
岩室憲幸	パワー半導体国際学会 ISPSD2021 組織委員会委員	パワー半導体国際学会 ISPSD2021 組織委員会	2020.04~現在	
岩室憲幸	IEEE Power Devices and ICs Committee	IEEE Electron Device Society	2015.10~現在	
磯部高範	幹事	電気学会半導体電力変換技術 委員会	2019.06~現在	
磯部高範	副主査	電気学会産業応用部門論文委 員会	2020.04~2021.03	
磯部高範	1 号委員	電気学会自動車技術委員会	2017.04~現在	
磯部高範	幹事	応用物理学会先進パワー半導 体分科会	2019.04~現在	
磯部高範	Secretary and Treasurer	IEEE Tokyo-Japan Joint Sections Industry Applications Society Chapter	2020.01~現在	
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	2013.04~現在	
櫻井岳暁	副委員長	応用物理学会多元系化合物・太 陽電池研究会	2013.04~現在	

櫻井岳暁	Area Co-chair	47th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) : Area 2	2019.10~2020.07	
櫻井岳暁	チュートリアル担当委員	33rd International Conference on Photovoltaic Science and Engineering (PVSEC-33)	2019.10~2022.11	
蓮沼隆	幹事	応用物理学会シリコンテクノロジー分科会	2013.04~現在	
蓮沼隆	代表	応用物理学会 13 大分類	2020.04~現在	
蓮沼隆	論文委員	International Microprocesses and Nanotechnology Conference	2010.04~現在	
奥村宏典	論文委員	SSDM	2020.01~2022.12	
奥村宏典	論文委員	IWGO	2021.03~2022.11	
奥村宏典	論文総務委員	EMS	2020.03~2022.02	

4.7 新聞報道・特記事項他

日 付	新聞・雑誌名	報道内容	備考
2020.05.01	読売新聞社	新型コロナ連載「ICT で戦う」 (中村潤児)	①
2020.10.26	環境展望台 (国立環境研究所)	筑波大など、赤外光用レンズに活用できるバイオマス素材を開発 https://tenbou.nies.go.jp/news/jnews/detail.php?i=30573 (神原貴樹・桑原純平)	Web 版のみ
2020.10.29	Photonics.com	Algae-Inspired Polymers May Reduce Night-Vision Cost Algae-Inspired Polymers May Reduce Night-Vision Cost Research & Technology Oct 2020 Photonics.com (神原貴樹・桑原純平)	Web 版のみ
2020.11.20	Organic Letters	Supplementary Cover へ掲載: C _{3v} 対称の大環状 BODIPY 三量体の熱力学的および速度論的な擬ロタキサン形成挙動と面選択性に関する顕著な置換基効果 (鍋島達弥)	②
2021.1.26	European Journal of Inorganic Chemistry	Cover Feature へ掲載: 内向きのキレート配位ユニットを持つ大環状分子から作られる、巨大な内孔をもつサンドイッチ型の銀 6 核錯体 (鍋島達弥、中村貴志)	③
2021.03.01	Chemical Communications	Front Cover へ掲載: <i>meridional</i> トリポダンド錯体の選択的形成とゲスト認識の完全な抑制 (鍋島達弥、中村貴志)	④
2020.05.12	Nature index	https://www.tsukuba.ac.jp/news/20200512144202.html https://www.natureindex.com/article/10.1038/s41467-019-12903-1#highlight (岡田晋・近藤剛弘)	Web 版のみ

2020.07.01	Chemistry letters 誌の7月号の Inside cover	「Hydrogen Boride Sheets as Reductants and the Formation of Nanocomposites with Metal Nanoparticles」の論文について Editor's choice (優秀論文)に選ばれるとともに、7月号の Inside cover に選出 (辻村清也)	⑤
2021.03.15	プレスリリース	汗中乳酸から高出力を生み出す薄膜型ウェアラブルバイオ燃料電池アレイを開発 ～自己発電型ウェアラブル乳酸センシング・デバイスとして活用可能！～ (辻村清也)	
2021.04.02	電波新聞社	汗で発電するウェアラブル電池アレイ 東京理科大学など研究グループが開発 (辻村清也)	
2021.04.12	Youtube 配信	汗中乳酸から高出力を生み出す薄膜型ウェアラブルバイオ燃料電池アレイを開発 https://www.youtube.com/watch?v=Zu1zmMZmas8 (辻村清也)	Web 版 のみ
2021.02.16	Accounts of Chemical Research	バックカバーイラストに採用 (羽田真毅)	⑥
2020.08.20	日経エレクトロ ニクス 2021 年 1 月号	SBD 内蔵 SiC MOSFET 金属変更で実用化に道筋 (岩室憲幸)	⑦
2020.11.16	ChemElectroChem	Cover Feature へ掲載：カーボンナノチューブ電極へのメディエータ分子修飾がすぐれた性能を示す (辻村清也)	⑧
2021.01.18	ChemElectroChem	Cover Feature へ掲載：シアノバクテリアの電気化学応答 (辻村清也)	⑨

新型 コロナ

専門超え英知結集

—Cで戦う国

「自分を、周囲の大切な人々、そして社会を救済しよう。」IPS細胞や人工多能性幹細胞の開発で2007年ノーベル生理学・医学賞を受賞した山中伸弥・京都大教授が出陣。新設コロナウイルス情報ウェブサイトを開設し、世界の最新論文を送り込み、迅速に日更新する。山中大阪府立大学は「更なる」での登場機。新型コロナウィルスの専門家には第一、疫学者の目で、情報を発信したい」と説明する。

がん治療専攻で18年間質量研究者の本間浩一・京大特別教授も自身の身アイトワクチン開発は年単位の時間がかりだ。王と方、薬や治療法の探求に国の研究費を投入するよう要請している。科学界一般に、専門外の研究について発言することには慎重だ。今例は採相が違つて、快速通信版（ICCT）を通じて国民と連携し、専門知識やウイルスに立ち向かう役割を立つ。

消化器科医の中品満一・大阪大特任教授（右）ら

クリアファイルで作ったフェイスシールドが広範囲に使われ、作り方を説明する大阪大の中品満一特任教授（右）。4月3日、大阪府吹田市の大阪大で。――京生紀実撮影

有である。西しむ医師を支住、ボストン研究員、PC足検査経験あり、「ニューロキヨク市在氏、助義、専門は生物物理学」。米ハバード大研究員のマイケル・ウェルズさんが作ったボウリング表の研究者データーバンクは、余命約9000人が登録した。

厚生労働省の計画課長岡田の経験から、専門は感染病の蔓延、外出自粛を求める政策は難題をふくらみ出すべきだったと感じた。そこで分子の系統的な化学反応を予測する手法を応用し、機器と説明を試みたという。「科学は人の役にたったものである。専門外でも、同力をもたせなければならぬ」。米国では研究人材を振り分ける欲みが活発だ。「マサチューセッツ州在住、ボストン研究員、PC足検査経験あり」「ニューヨーク市在氏、助義、専門は生物物理学」。米ハバード大研究員のマイケル・ウェルズさんが作ったボウリング表の研究者データーバンクは、余命約9000人が登録した。

米国内では多くの研究所が一時間隔ちある一方で検査技術者は不足しがちで、ウェルズさんは懸念を抱いた。「ズーさんには懸念を抱いた」と考え、いまはワクチンや薬の開発に活用な人材の登陸を急いでいる。情報化社会で、世界の英知の結果を生かすこと。（科学界 石川千枝、高橋孝、大阪府産業部、諏訪智史、ワンテン支局、船越剛）

は、3Dプリンターとクリアファイルで作ったフェイスシールドが広範囲に使われ、作り方を説明する大阪大の中品満一特任教授（右）。4月3日、大阪府吹田市の大阪大で。――京生紀実撮影

OL Organic Letters

Volume 22, Issue 22 November 20, 2020

ACS Publications

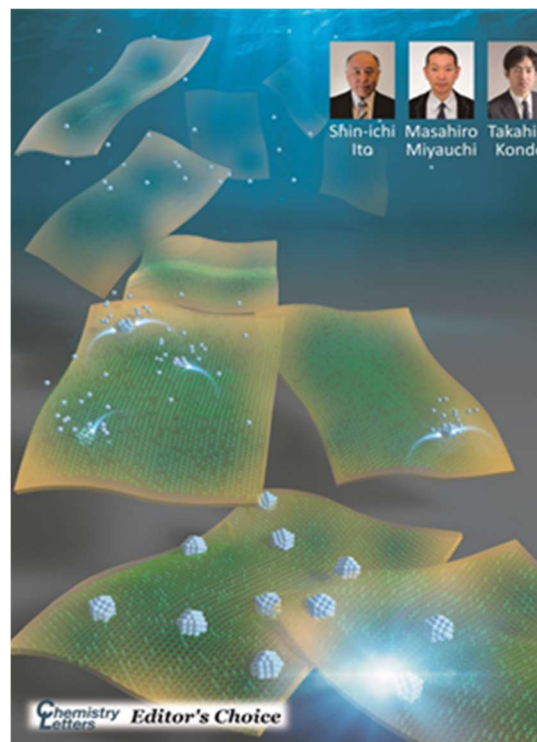
www.acs.org

The cover of the European Journal of Inorganic Chemistry (EurJIC) features a dark background with a repeating geometric pattern. At the top left, the journal title "EurJIC" is prominently displayed in a large, white, serif font, with "European Journal of Inorganic Chemistry" written in a smaller font below it. To the right, the "Chemistry Europe" logo is visible, consisting of a stylized 'C' and the text "Chemistry Europe" and "European Chemical Societies Publishing". The central image shows a caribou antler with several gold-colored jewelry items, including a necklace, a ring, and a bracelet, each adorned with blue gemstones. The bottom of the cover has a dark band with the text "4/2021" on the left and "WILEY-VCH" on the right.

④鍋島達弥、中村貴志



⑤近藤剛弘

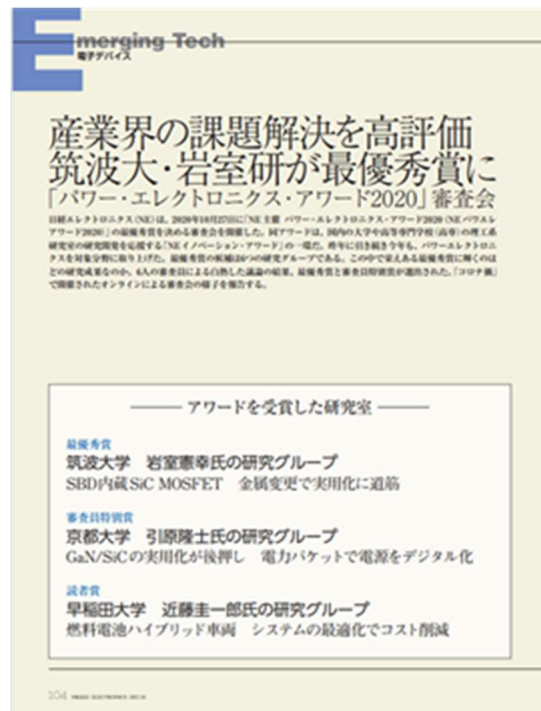


Chemistry Letters 誌の 7 月号の Inside

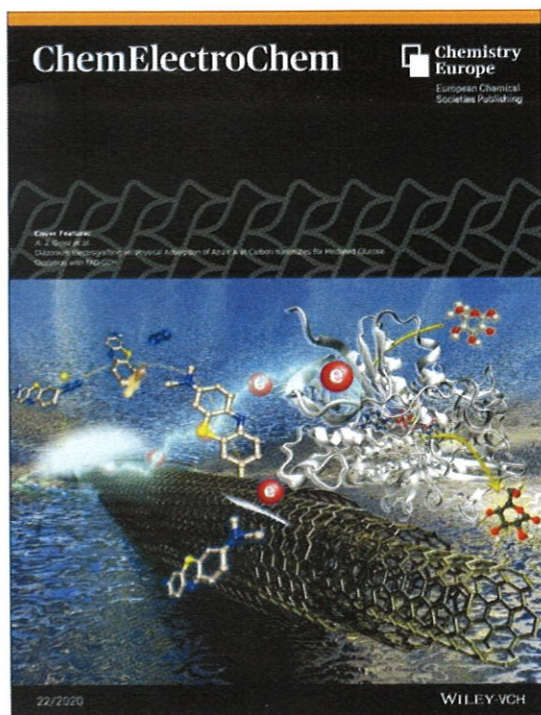
⑥羽田真毅



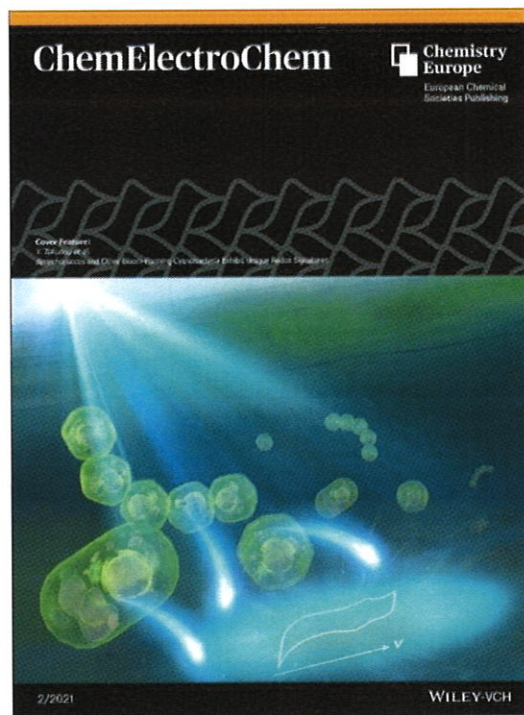
⑦岩室憲幸



⑧辻村清也



⑨辻村清也



2020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)

2020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/>