

4. 研究活動報告

4. 1

(1) エネルギーハーベスト部門

教員：

守友浩（数理物質系・物理学域・教授）

丹羽秀治（数理物質系・物理学域・助教）

大学院生：

Qifa Gao（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・D1）

越川竜（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

久保貴弘（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

羽田共晴（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

佐藤翔哉（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

渡邊涼太（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

山本裕陶（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

福田荘志（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

山田悠（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

嶋津簾（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

Tian Run（数理物質科学研究群・物理学学位プログラム・M2）

守友浩、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、エネルギーデバイス（エネルギーハーベスト、熱電変換、太陽電池、蓄電、等）中のエネルギー現象を電子論的・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。

他方、エネルギーイノベーションを実現するために、熱—電気エネルギー変換を中心としたエネルギーハーベストデバイスの開発を推進している。本部門では、温度変化で充電される三次電池(TB)を提案し、その開発を推進している。また、液体熱電変換 (LTE) の媒質を水溶液から有機溶液に拡張し、より広い視点からのデバイスの理解と開発を推進している。これらのデバイスを社会実装するために民間企業との共同研究を精力的に推進している。

【 1 】ゼラチン塗布による巨大な電位シフトとその起源

液体熱電変換素子 (LTE) の性能を決定づける重要なパラメータの一つは電位の温度係数 α である。近年、ゼラチンや PVA 等を加えた電解液を用いた LTE が巨大な α ($\sim$ 十数—数十 mV) を占めることが報告されている。我々は、ゼラチンの働きを深く理解するために、ゼラチンが電極電位自体に与える影響を調べた。図 1 (a)に示すように片方の電極にゼラチン等を塗布して、ゼラチン塗布による電位シフトは二つの電極の電位差として測定することができる。図 1(b)の赤線は、ゼラチンを塗布した電極の電位シフトである。-0.5V という巨大な電位差が発生していることが分かる。点線は何も塗布しない場合の電位差である。

我々は電解液の溶質種類と濃度を系統的に変えて、電位シフトを調べた。その結果電位シフトが電解液の pH にスケールすることが分かった。さらに、電位シフトの pH 依存性は、ゼラチンの表面電荷の pH 依存性に類似している。我々は、巨大な電位シフトをゼラチンの正の表面電荷で解釈した。

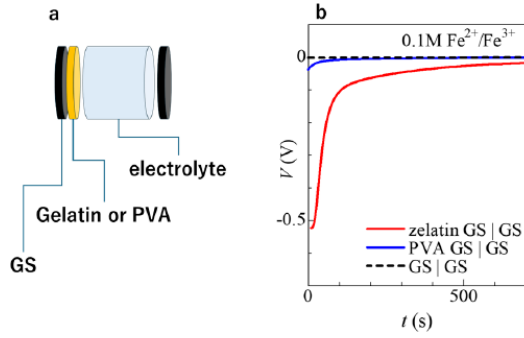


図 1: (a)電極配置図。(b)電位差の時間変化。電解液は $0.8MFe^{2+}/Fe^{3+}$ 水溶液である。

【 2 】 対流が LTE の抵抗成分に及ぼす効果

LTE に温度差を印可すると、浮力による電解液の対流が起こる。対流が LTE の素子抵抗の R の成分に及ぼす効果を回転電極法で調べた。角速度 ω で電極が回転すると、電極表面の電解液は遠心力で外側に押し出され、バルク領域から電極表面に向かって対流が起こる。回転電極法では、拡散層の厚さ δ は $\delta = 1.61D^{1/2}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}$ と表される。 D 、 ν は拡散係数、動粘性係数である。抵抗成分は、溶液抵抗 R_s 、電荷移動抵抗 R_{ct} 、拡散抵抗 R_{dif} の三つであり、複素インピーダンスの等価回路解析で評価できる。図 2 に、(a)溶液抵抗 R_s 、(b)電荷移動抵抗 R_{ct} 、(c)拡散抵抗 R_{dif} の $\omega^{1/2}$ 依存性を示す。 ω は回転電極の角速度である。 R_s と R_{ct} は ω に依存せず一定であった。

他方、 $\omega^{1/2}$ の増加に R_{dif} は急激に低下した。(c)の曲線は、 $A/\omega^{1/2}$ (A は定数) での最小自乗フィットの結果である。 A は $43.5\Omega s^{1/2}$ と求めた。 R_{dif} は電極方面での反応物の濃度変化 (ΔC) を用いて、 $R_{dif} = 2k_B T \Delta C / eIC$ と表される。 k_B 、 T 、 e 、 I 、 C はボルツマン定数、温度、素電荷、電流、バルクでの反応物濃度である。拡散層での拡散速度と電流のバランスより、 $I = AFD\Delta C/\delta$ が得られる。 A 、 F は電極面積、ファラデー定数である。これらを用いて、 $R_{dif} = (3.22k_B TD^{-2/3}\nu^{1/6}/AeFC)\omega^{-1/2}$ が得られる。係数は $30.9\Omega s^{1/2}$ である、観測値をよく再現している。以上により、 δ の低下という描像で R_{dif} の低下を定量的に説明できることが分かった。

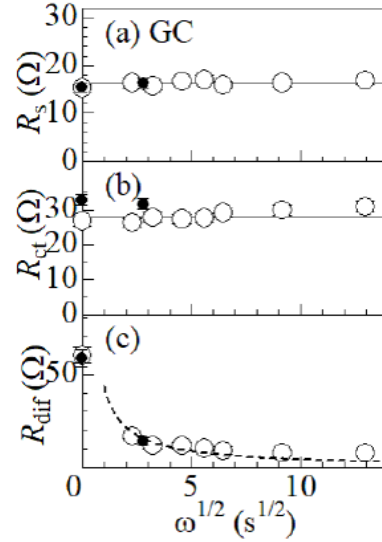


図 2 : (a)溶液抵抗 R_s 、(b)電荷移動抵抗 R_{ct} 、(c)拡散抵抗 R_{dif} の $\omega^{1/2}$ 依存性。 ω は回転電極の角速度。(a)と(b)の直線は定数での最小自乗の結果。

【 3 】 対流が熱伝導率に及ぼす効果

LTE の電解液に対流が起こると、対流熱伝達により有効熱伝導率 κ_{eff} が増大する。そこで、事前対流（ベレーナ対流）が κ_{eff}/κ に及ぼす影響を調べた。自然対流の基礎方程式は、レイリー数 Ra のみで記述できる。 Ra は電極間距離 d の三乗と温度差 ΔT に比例する。我々は、実験的に、 Ra と κ_{eff}/κ との関係を調べ、 $\kappa_{eff}/\kappa \propto Ra^{0.38}$ の経験則を得た。さらに、電解液中に物理的障害物を挿入することで、 κ_{eff}/κ を低減できることを実証した。

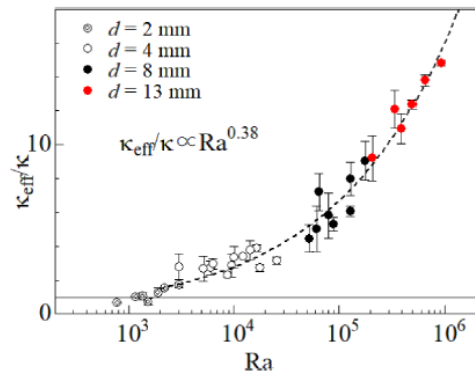


図 3: レイリー数 Ra と κ_{eff}/κ との関係。電極間距離の異なる 4 種対のセルを用いて実験を行った。点線は冪関数を用いた最小二乗フィットの結果。

【 4 】 拡散層の形成過程

LTE に一定電流を流すと、電極表面で電荷移動が起こる。電極表面での反応物濃度が低下は、バルク領域からの反応物の拡散を誘起する。やがて、厚さ δ の拡散層が形成され、濃度勾配は定常的になる。我々は、拡散層が形成プロセスの時間スケールを探るため、起電力の時間変化を調べた (図 4)。電流を流してから 40 秒までの間に、起電力が急激に減少した。これは、電極表面での反応物濃度が低下による平衡電位のシフトである。その後、起電力はなだらかに変化し、16 時間以降はほぼ一定になる。したがって、拡散層の形成は 16 時間程度かかることが分かる。

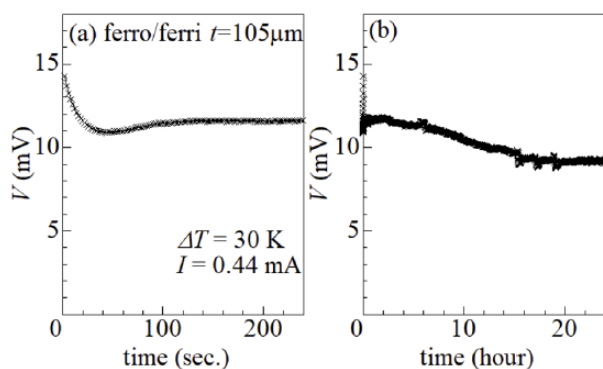


図 4 : LTE の起電力の時間変化 : (a)短時間領域、(b)長時間領域。

【 5 】 溶液抵抗の低減と LTE の出力増大

LTE の出力を増大するには素子抵抗の低減が重要である。我々は、溶液抵抗 R_s が電解液の粘度 η に比例することを利用して、 R_s の小さな溶媒を探索した。まず、水、メタノール、アセトン、PHF、PC の 5 種類の溶媒と 1 : 1 混合溶媒に 0.8M $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ を溶解した。15 種類の溶液の η を測定し、 η の低い 6 種類の溶液を選んだ。図 5 に示すように、溶媒の種類や温度に依存せず、 R_s は η に比例した。6 種類の溶液で LTE を試作し最大出力 $W_{\max}$ を評価した。水-アセトン LTE の $W_{\max}$ は、水 LTE の $W_{\max}$ をより、29%大きかった。

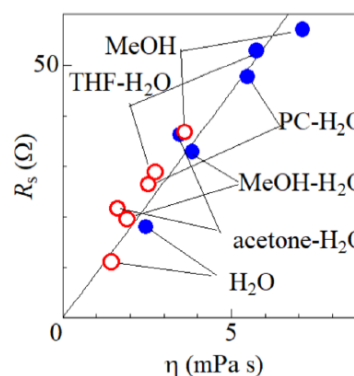


図 5 : 粘度 η と溶液抵抗 R_s との相関。赤丸は 20°C、青丸は 50°C のデータ。直線は最小二乗フィットの結果。

< 論文 >

1. S. Sato, and Y. Moritomo, Electrode potential modified by gelatin surface charge, RSC Adv., in press
2. R. Koshikawa, H. Niwa, and Y. Moritomo, Convection effect on resistance components in liquid thermoelectric converter, J. Phys. Soc. Jpn., in press
3. T. Yamaguchi, S. Fukuda, and Y. Moritomo, Convection Effect on Heat Transfer in Liquid Thermoelectric Converter, J. Phys. Soc. Jpn. 95, 025002 (2026)
4. S. Fukuda and Y. Moritomo, Resistance components of liquid thermoelectric converter composed of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ aqueous electrolyte and graphite-dispersing electrodes, RSC Adv. 15, 43304 (2025).
5. H. Yamada, T. Aiba and Y. Moritomo, A liquid thermoelectric converter composed of acetone–water mixed solution with reduced solution resistance, Sustain. Energy Fuel, 9, 3927 (2025).
6. T. Aiba, H. Yamada, and Y. Moritomo, Methanol-based thermoelectric conversion device with high power, Ind. Chem. Mater. 3, 223 (2025).

7. E. Ozaki, T. Shibata, I. Nagai, I. H. Ohnuki, and Y. Moritomo, Current dependence of output voltage and discharge capacity of a tertiary battery, AIP Adv. 14, 0550004 (2025).
8. R. Miyama, Y. Mori, D. Inoue, and Y. Moritomo, Role of strong electrolytes on resistivity components in a liquid thermoelectric converter, Jpn. J. App. Phys. 65, 017001 (2026).
9. Y. Bao, R. Shimazu, Y. Moritomo, Reduced internal resistance in thermorechargeable batteries with heavy active materials, Future Batteries, 6, 100063 (2025).
10. Y. Sakamoto and Y. Moritomo, Enhanced discharge capacity of thermorechargeable battery composed of Cd-PBA and potential-matched PBA, Sustain. Energy Fuels 9, 2294 (2025).
2. (招待) 守友 浩「電気化学を活用した熱エネルギーハーベスト」2025 年度第四回エネルギーハーベスト・コンソーシアム (EHC) 総会第二部、東京 (オンライン)、2026/3/10
3. (招待) 守友 浩「電気化学を活用した熱エネルギーハーベスト」プライムコア研究会、つくば、2026/2/24
4. 山口智紀、福田壮志、守友 浩「液体熱電変換素子の有効熱伝導率に対する対流効果」応用物理学会春季学術講演会、東京、2026/3/16
5. 福田壮志、守友 浩「 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 液体熱電変換素子の抵抗成分解析」応用物理学会春季学術講演会、東京、2026/3/16
6. 守友 浩、越川 竜、丹羽秀治「LTE の抵抗成分に及ぼす対流効果」応用物理学会春季学術講演会、東京、2026/3/16

<特許>

1. 守友 浩「発電素子用電極、発電素子」特願 2025-282230、筑波大学、2025/12/25
2. 守友 浩、柴田恭幸、内澤慎太郎「三次電池、IoT 素子」特許 7781384、筑波大学、株式会社フォーカスシステムズ、2025/11/28
3. 守友 浩「電極とその製造方法、および液体熱電変換素子」特願 2025-139647、筑波大学、2025/8/25
7. 佐藤翔哉、守友 浩「ゼラチンの表面電荷に誘起された電極電位のシフト」応用物理学会春季学術講演会、東京、2026/3/16
8. (招待) 守友 浩「温度変化で充電できる三次電池とその展望」応用物理学会秋季学術講演会シンポジウム「熱流れの中で発電する新しい熱エネルギー変換について語る」、名古屋、2025/9/9

<学会発表>

国際会議

1. (invited) Y. Moritomo, High power liquid thermoelectric converter using viscosity-controlled electrolyte, PacificChem symposium, Hawaii, 2025/12/20
2. (invited) Y. Moritomo, Reduction of resistance component in liquid thermoelectric converter, IWTED2025, Tokyo, 2025/12/16
9. 山田 悠、守友 浩、Adhyapak Parag, Karpe Sachin, Patil Anisha, Kulkarni Milind 「巨大な起電力を示す熱電変換素子」応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2025/9/10
10. 宮間 遼、森 義浩、井上 大、守友 浩「酸化還元を示さない溶質が $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 液体熱電変換に与える効果」応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2025/9/10

国内会議

1. (招待) 守友 浩「令和 7 年度エネルギーハーベスト部門活動報告」TREMS シンポジウム、つくば、2026/3/10

エネルギーハーベスト部門

教員：

辻村清也（数理物質系・物質工学域・教授）

大学院生：

大山真紀子（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

DENG Yi（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

熊健（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

LU Jiaci（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

Rezki Muhammad（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D3）

WU Meng（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

大栗由希（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）

杉本章（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

嶋田和真（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

Muhammad Hafizh Shidqi（数理物質科学研究群・国際マテリアルイノベーション学位プログラム・M2）

細井敬人（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

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 】水系導電性インクを用いた印刷型酵素電極の開発

本研究では、酵素バイオ燃料電池およびウェアラブルバイオセンサへの応用を目的として、水系導電性インクを利用した印刷型酵素電極の開発を行った。酵素電極のスクリーン印刷では、印刷

プロセス中の酵素失活や、印刷後の酵素活性低下が大きな課題となっている。特に、有機溶媒を含む従来インクでは酵素安定性が低下しやすく、簡便かつ高性能な印刷型酵素電極の実現が困難であった。

本研究では、水系グラファイトインクに着目し、キトサンをバインダーとして利用した酵素インクを設計した。さらに、グリセロールを添加することで、印刷適性および膜安定性を向上させた。作製したインクは、酵素およびメディエータを直接混合した状態でスクリーン印刷可能であり、単一工程で酵素電極を形成できることを示した。また、電気化学特性およびレオロジー特性を詳細に解析することで、インク組成が電子移動特性や酵素活性保持に与える影響を明らかにした。

作製した印刷型酵素電極は、高い電流応答と良好な安定性を示し、バイオ燃料電池電極として有効に機能した。本成果は、水系プロセスによる低コスト・大量生産型の酵素電極形成技術として重要であり、自己駆動型ウェアラブルバイオセンサや紙基板デバイスへの応用が期待される。

ACS Applied Engineering Materials, 4, 2, 1054–1061 (2026)

【 2 】紙基板バイオ燃料電池を利用した自己駆動型溶存酸素センサの開発

本研究では、外部電源を必要としない自己駆動型センサの実現を目的として、紙基板バイオ燃料電池を利用した溶存酸素検出システムを開発した。近年、環境モニタリングや簡易分析デバイスにおいて、低消費電力かつ小型なセンシング技術への需要が高まっている。特に、紙基板を利用した分析デバイスは、低コスト、軽量、柔軟性、毛細管輸送機能など多くの利点を有しており、次世代ディスプレイセンサとして注目されている。

本研究では、紙基板上に酵素電極を形成し、酸素還元反応を利用したバイオ燃料電池型デバイスを構築した。カソードにおける酸素還元電流を利用することで、溶存酸素濃度に応答した電気信号を得ることに成功した。また、紙基板特有の毛細管現象を利用することで、外部ポンプを用いずに試料溶液を自律的に輸送できることを示した。

さらに、発電機能とセンシング機能を同時に利用できることから、自己駆動型分析デバイスとして有効に機能することを明らかにした。

電気化学測定の結果、溶存酸素濃度に対して安定かつ再現性の高い応答を示し、紙基板デバイスとして十分なセンシング性能を有することが確認された。本成果は、自己駆動型センサの新たな設計指針を与えるものであり、環境分析、食品管理、医療診断など幅広い分野への応用が期待される。

RSC Advances, 16, 6502–6506 (2026)

【 3 】イオン選択性電極を利用した単一オープンバイポーラ電極の電位制御法の開発

本研究では、アレイ型バイポーラ電気化学システムにおいて、単一のオープンバイポーラ電極の電位を選択的に制御する新規手法を提案した。バイポーラ電気化学は、外部配線を必要としないシンプルな電極駆動法として注目されているが、複数電極を集積化した際には、個別電極の独立制御が困難であるという課題が存在していた。本研究では、イオン選択性電極および Ag/AgCl 電極を組み合わせた閉回路系を導入することで、特定のバイポーラ電極に対して選択的に電位差を付与することに成功した。これにより、アレイ中の単一電極のみで電気化学反応を誘起できることを実証した。また、電極配置や溶液条件が電位分布および反応選択性に与える影響を詳細に解析した。

さらに、本手法を利用することで、従来困難であったアレイ型デバイスにおける個別信号制御や選択的センシングが可能となることを示した。本成果は、高集積型電気化学デバイス、多点同時計測、マイクロ流体分析システムなどへの展開が期待されるものであり、バイポーラ電気化学の新たな制御技術として重要な知見を提供するものである。

Electrochemistry, 94, 027016 (2026)

【 4 】MOF 内包酵素の電気化学活性と Prussian Blue ナノ粒子によるタンデム触媒機構の解明

本研究では、金属有機構造体 (MOF) に内包

した酵素のバイオ電極反応機構を解析するとともに、Prussian Blue ナノ粒子との組み合わせによるタンデム触媒反応について検討を行った。MOF は高比表面積および多孔性を有することから、酵素固定化材料として注目されているが、MOF 内部での電子移動や基質拡散機構については未解明な点が多かった。

本研究では、酵素を MOF 内部に固定化した電極を構築し、電気化学測定および構造解析を通じて、MOF 内部における酵素反応場の特徴を明らかにした。さらに、電極表面に Prussian Blue ナノ粒子を導入することで、酵素反応で生成する過酸化水素を効率的に還元できることを示した。このタンデム触媒系により、低電位での高感度センシングが可能となり、従来よりも高い選択性を実現した。

また、MOF 構造が酵素活性保持や基質輸送に重要な役割を果たしていることを示し、MOF ベース酵素電極の設計指針を与えた。本成果は、高性能バイオセンサおよびバイオ燃料電池の開発に向けた基盤的知見として重要であり、MOF を利用した新規バイオエレクトロニクス材料開発への展開が期待される。

Biosensors and Bioelectronics, 296, 118326 (2025)
(国際共著)

【 5 】発汗中乳酸の連続モニタリングを可能とするウェアラブル自己駆動型バイオセンサの開発

本研究では、汗中乳酸をリアルタイムで連続計測可能なウェアラブル自己駆動型バイオセンサを開発した。乳酸は運動負荷や疲労状態を反映する重要な代謝指標であり、非侵襲的に連続測定できるウェアラブル技術への期待が高まっている。一方で、従来のウェアラブルセンサでは外部電源や複雑な配線が必要であり、長時間計測や装着性に課題があった。

本研究では、酵素バイオ燃料電池を利用することで、センシングと発電を同時に行う自己駆動型デバイスを構築した。乳酸酸化酵素を利用したアノード反応と酸素還元カソードを組み合わせることで、汗中乳酸濃度に応答した電気信号を得ることに成功した。また、柔軟基板および微小流体

構造を導入することで、皮膚への高い追従性と安定した汗輸送を実現した。

実際の装着試験では、運動中の乳酸濃度変化をリアルタイムで計測可能であることを示し、ウェアラブルデバイスとして良好な安定性を確認した。本成果は、自己駆動型ウェアラブルバイオセンサの実用化に向けた重要な成果であり、スポーツ科学、健康管理、遠隔医療などへの応用が期待される。

ChemElectroChem, 12, e202500222 (2025)

【 6 】 有限要素法シミュレーションによるバイオセンサ試験紙内部拡散挙動の可視化

本研究では、有限要素法 (Finite Element Method: FEM) シミュレーションを用いて、電気化学バイオセンサ試験紙内部における物質拡散挙動を解析し、センサ性能を決定する因子を検討した。使い捨て型バイオセンサでは、電極構造や流路設計が応答速度や感度に大きく影響するが、内部拡散挙動を実験的に直接観察することは困難であった。

本研究では、試験紙内部における濃度分布や拡散プロファイルを数値解析により可視化し、試料導入後の時間変化を詳細に解析した。その結果、電極配置や流路構造が拡散場形成に強く影響することを明らかにした。また、シミュレーション結果と実験結果を比較することで、モデルの妥当性を検証した。

さらに、センサ応答に対する拡散制限や反応領域形成の影響を解析することで、高感度化および高速応答化に向けた設計指針を提示した。本成果は、POCT デバイスやディスプレイ型電気化学センサの最適設計に向けた基盤研究として重要であり、シミュレーションを活用したセンサ開発の有効性を示すものである。

Sensors & Diagnostics, 4, 839–845 (2025)

【 7 】 メディエータ固定化を安定化した MOF 型多酵素カスケード電極の開発

本研究では、多酵素カスケード反応を利用した高性能酵素電極の開発を目的として、MOF を利用したメディエータ固定化型ハイブリッド電極

を構築した。多酵素カスケード反応では、酵素間電子移動および反応中間体輸送を効率化することが重要であるが、メディエータの溶出や反応場の不安定化が大きな課題となっていた。

本研究では、レドックス活性分子を MOF 内部に固定化することで、メディエータの安定保持と効率的電子移動の両立を実現した。さらに、導電性高分子との複合化により、酵素間電子移動ネットワークを形成した。その結果、従来系と比較して高い電流応答と優れた安定性を示すことを明らかにした。

また、多酵素反応における基質変換効率が向上し、複数酵素を利用したカスケード型バイオ電極として有効に機能することを確認した。本成果は、高性能バイオ燃料電池や高感度バイオセンサ開発に向けた新たな材料設計戦略を示すものであり、MOF を利用した酵素電極研究の発展に寄与する成果である。

Chemical Communications, 61, 12309–12312 (2025)

【 8 】 超分子固定化レドックスメディエータを用いた高安定酵素電極界面の構築

本研究では、超分子相互作用を利用してレドックスメディエータを高安定に固定化した酵素電極界面を構築し、高出力かつ長寿命なバイオ電極反応を実現した。酵素電極では、電子移動メディエータの溶出や失活が長期安定性を制限する主要因となっており、メディエータ固定化技術の高度化が求められている。

本研究では、カチオン性色素分子と導電性高分子を組み合わせることで、超分子相互作用を利用した安定な電子移動ネットワークを形成した。これにより、メディエータ溶出を抑制しながら高効率な電子移動を実現した。また、酵素固定化構造との相互作用について詳細に解析し、長期間安定動作する反応場を形成できることを示した。

電気化学測定では、高い電流密度と優れた連続運転安定性を示し、従来系を大きく上回る耐久性を達成した。本成果は、ウェアラブルバイオセンサやバイオ燃料電池など、長寿命化が重要となるバイオエレクトロニクス分野への応用が期待されるものであり、超分子化学を利用した新たな酵素電極設計指針を提供する成果である。

ACS Applied Materials & Interfaces, 17, 44101-44111 (2025)

<論文>

1. Influence of pyrolysis temperature on pineapple peel derived-porous biochar for electrochemical detection of bisphenol A, Mokhtar, M. A. M., Abdul-Aziz, A., Abang Zaidel, D. N., Rasit Ali, R., Tsujimura, S., Lei, Z., Biomass and Bioenergy, 210, 109098 (2026)
2. Enzyme Ink Formulation with Water-Based Binders Retains Enzymatic Activity for Biofuel Cells, Shitanda, I., Omori, M., Shimizu, I., Loew, N., Suzuki-Nagata, K., Mikawa, T., Tsujimura, S., Watanabe, H., Itagaki, M., Hanasaki, M., ACS Applied Engineering Materials, 4, 2, 1054-1061 (2026)
3. Self-powered cathodic detection of dissolved oxygen using a paper-based biofuel cell, Shitanda, I., Ohkura, R., Loew, N., Watanabe, H., Tsujimura, S., Itagaki, M., RSC Advances, RSC Adv., 16, 6502-6506 (2026)
4. Potential Control of a Single Open Bipolar Electrode in an Array Device Using an Ion-Selective Electrode and Ag/AgCl Electrode, Deng, Y., Ab Mutalib, N. A., Xiong, J., Suzuki, H., Tsujimura, S., Electrochemistry, 94 027016 (2026)
5. Mechanistic insights into bioelectrocatalytic activity of encapsulated enzyme in metal-organic frameworks and its tandem catalysis with Prussian-blue nanoparticles, Rezki, M., Aymard, C., Zebda, A., Tsujimura, S., Biosens. Bioelectron., 296, 118326 (2025)
6. Wearable Self-Powered Biosensor for Continuous Lactate Monitoring in Sweat, Shitanda, I., Samori, T., Satake, M., Loew, N., Motosuke, M., Mukaimoto, T., Yanagita, S., Suzuki, T., Mikawa, T., Tsujimura, S., Watanabe, H., Itagaki, M., ChemElectroChem, 12, e202500222 (2025).
7. Insights into the Performance-Determining Aspects of Electrochemical Biosensor Strips by Diffusion Profile Visualization using Finite Element Method Simulation, Shitanda, I., Mizuno, M., Loew, N., Watanabe, H., Itagaki, M., Tsujimura, S., Sens. Diagn. 4, 839-845 (2025)

8. MOF-Based Hybrid Electrodes for Multi-Enzyme Cascade Reactions with Stabilized Mediator Immobilization, Ariga, K., Rezki, M., Suzuki-Nagata, K., Mikawa, T., Tsujimura, S., Chem Comm, 61, 12309-12312 (2025)
9. Hybrid Bioelectronic Interfaces with Supramolecularly Immobilized Redox Mediators for Ultra-Stable and High-Performance Enzyme Electrodes, Rezki, M., Tsujimura, S., ACS Appl. Mater. Interfaces, 17, 31, 44101-44111 (2025)

<著書>

1. "Future Approaches to Electrochemical Sensing of Neurotransmitters", RSC, ISBN 978-1-83767-123-6, 284 pages Edited by K S Shalini Devi; Seiya Tsujimura, (2025/June/13)

<総説・解説>

1. Recent advances in graphene quantum dots: Chemistry of synthesis, surface modifications, and improved properties for biomedical applications, Panda, S., KSS Devi, Tsujimura, S., Kumar, S., Jakmunee, J., Prakash, J., TrAC Trends in Analytical Chemistry, 118293 (2025)

<学会発表>

国際会議

1. 辻村 清也, "Designing Electrode Materials for Enzyme-Based Electrochemical Biosensors" (基調講演), Biosensors2025, 2025年5月19日-22日, リスボン, ポルトガル.
2. 辻村 清也, "Developpement de biocapteurs portables auto alimentes" (招待講演), Journee Diabete, 2025年6月4日, Medyttec, La Tronche, France.
3. Jeyaraj Vinoth Kumar, Seiya Tsujimura, "Construction of Electrochemical Aptamer-based Biosensor for Neurotoxic Pesticide Fenitrothion Detection in Real Samples", 2nd International

- Workshop on Bioelectrochemistry, The Bioelectrochemistry Society, 2025 年 9 月 24 日 - 26 日, 広島, 日本.
4. Seiya Tsujimura, “Designing Redox Mediators for FAD-dependent Glucose Dehydrogenase and Lactate Oxidase toward Wearable Applications”, Pacificchem 2025, 2025 年 12 月 20 日, Hawaii, USA.
 5. Kazuma Shimada, Seiya Tsujimura, Satoshi Furota, Daijiro Takeshita, Kensuke Igarashi, “Development of an Electrochemical System for Coenzyme F420 Using Immobilized F420-Dependent Sulfite Reductase”, ISMET9, 2025 年 9 月 16 日 - 19 日, Leipzig, Germany.
 6. M. Hafizh Shidqi, M. Rezki, S. Tsujimura, “Water Soluble Enzyme-Containing MOF Inks for Screen-Printed Electrochemical Biosensors”, 2nd International Workshop on Bioelectrochemistry, The Bioelectrochemistry Society, 2025 年 9 月 24 日 - 26 日, 広島, 日本.
 7. S. Sugimoto, S. Tsujimura, T. Akamatsu, “Porous Carbon Sheet for Bioelectrochemical Devices”, 2nd International Workshop on Bioelectrochemistry, The Bioelectrochemistry Society, 2025 年 9 月 24 日 - 26 日, 広島, 日本.
 8. Jialei Lu, Jian Xiong, Yi Deng, Meng Wu, Seiya Tsujimura, “Synergistic (K/Na)-Ion Modulation in Mn-Integrated Carbon Anodes for Enhanced Performance in Microbial Fuel Cells”, 2nd International Workshop on Bioelectrochemistry, The Bioelectrochemistry Society, 2025 年 9 月 24 日 - 26 日, 広島, 日本.
 9. Seiya Tsujimura, “Engineering Enzyme Electrodes Interface for Biosensors and Biofuel Cells”, 2nd International Workshop on Bioelectrochemistry, The Bioelectrochemistry Society, 2025 年 9 月 24 日 - 26 日, 広島, 日本.
 2. 辻村 清也 (筑波大学), 「MOF の酵素を用いた電気化学バイオセンサへの応用」, 電気化学会第 93 回大会, 2026 年 3 月 17 日 - 19 日, 東京理科大学, 野田, 日本.
 3. 辻村 清也, 杉本 章 (筑波大学), 「湿式抄造法を用いたフレキシブルな多孔質炭素シート状電極の開発」, 電気化学会第 93 回大会, 2026 年 3 月 17 日 - 19 日, 東京理科大学, 野田, 日本.
 4. 嶋田 和真, 辻村 清也, 風呂田 郷史, 竹下 大二郎, 五十嵐 健輔, 「酵素修飾電極を用いたメタン生成菌の補酵素 F420 の電気化学反応」, 有機地球化学シンポジウム, 2025 年 11 月 4 日 - 5 日, 千葉, 日本.
 5. 有賀 古都子, 美川 務, ○辻村 清也, 「酵素カスケード電極反応の高効率化: 乳酸酸化系を例に」, 電気化学会 2025 年秋季大会, 2025 年 9 月 4 日 - 5 日, 鳥取大学, 鳥取, 日本.
 6. レツキ ムハンマド, 辻村 清也, “Engineering Enzyme Electrodes with Metal-Organic Frameworks for Enhanced Stability and Electron Transfer”, 電気化学会 2025 年秋季大会, 2025 年 9 月 4 日 - 5 日, 鳥取大学, 鳥取, 日本.
 7. 辻村 清也, 「生命科学と電気化学: 総合討論」, 電気化学会 2025 年秋季大会, 2025 年 9 月 4 日 - 5 日, 鳥取大学, 鳥取, 日本.
 8. 辻村 清也, 「特別講演に関する総合討論」, 電気化学会 2025 年秋季大会, 2025 年 9 月 4 日 - 5 日, 鳥取大学, 鳥取, 日本.
 9. 嶋田 和真, 辻村 清也, 風呂田 郷史, 竹下 大二郎, 五十嵐 健輔, 相樂 隆正, 「酵素修飾電極によるメタン生成菌の補酵素 F420 の電気化学的還元」, ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2025 年 10 月 22 日 - 23 日, 宮崎, 日本.

国内会議

1. 辻村 清也, 「バイオセンサとバイオ燃料電池のための酵素電極の開発(1)」(招待講演), 日本 MRS, 2025 年 11 月 10 日 - 12 日, 北九州国際会議場, 北九州, 日本.

エネルギーハーベスト部門

教員：

二瓶雅之（数理物質系・化学域・教授）
志賀拓也（数理物質系・化学域・准教授）
三原のぞみ（数理物質系・化学域・助教）

大学院生：

鈴木大成（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D2）
小田嶋欧（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）
吉武輝（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）
青谷春佳（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）
阿部怜（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）
内山颯馬（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）
大澤皓成（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）
鈴木宥司（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）
武藤美佑（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）
山田知英（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）
奥西結（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）
北村優太郎（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）
長島壮汰（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）
羽柴あかり（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）
藤澤藍子（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）
村田丈芽（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）
SHEN ZHENGAO（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

二瓶雅之、志賀拓也、三原のぞみ

<研究成果>

当研究室では、エネルギーハーベストに資する分子性相転移材料やナノ粒子合成、分子磁性材料について、研究を行っている。本年度は主に、多段階の磁気相転移変化を示す鉄(II)錯体に関する研究と、3f-4f ヘテロメタル多核錯体の磁氣的性質に関する研究を行った。

【 1 】 多段階の磁気相転移変化を示す鉄(II)錯体

鉄(II)スピנקロスオーバー錯体は、反磁性 LS 状態と常磁性 HS 状態の間のエントロピー駆動スピン転移を示し、結晶中では比較的大きな構造変化に基づく構造相転移を示すことから、分子性相転移材料として広く研究が行われている。スピנקロスオーバー挙動におけるスピン転移温度($T_{1/2}$)は、 t_{2g} 軌道と e_g 軌道のエネルギー差(配位子場分裂エネルギー)などに由来する転移エンタルピーとスピン多重度や結合振動などの変化に基づく転移エントロピーによって支配される。溶液中では、配位子の置換基効果などの電子的効果を考慮することで転移温度を論理的に制御することができる。一方で、結晶のような固体中では、分間相互作用に基づく様々な要素によってスピנקロスオーバー挙動は大きく変化する。代表的要素として、水素結合による電子的効果と化学圧力による構造的な効果がある。化学圧力については、比較的小さい分子体積を持つ LS 状態を安定化させるとともに、強い分子間相互作用に基づく協同効果をもたらす、スピנקロスオーバー現象は一次の構造相転移として現れることがある。本研究では、水素結合供与部位を持つ三座配位子 (L1) からなる鉄 (II) 錯体 ($[\text{Fe}(\text{L1})_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{VN}]$ (1·3VN、VN: バレロニトリル)における多段階スピנקロスオーバー挙動変化について検討を行った。

1·3VN の単結晶構造解析の結果を図 1 に示す。結晶中において 1·3VN は、鉄(II)錯体カチオンと 2 つの対アニオンに加えて、3 分子のバレロニトリルを溶媒分子として含む。ここで、2 つの VN 分子は配位子 L1 の水素結合供与基

と水素結合を形成し、残りの1つは部分分子間相互作用を示さない。

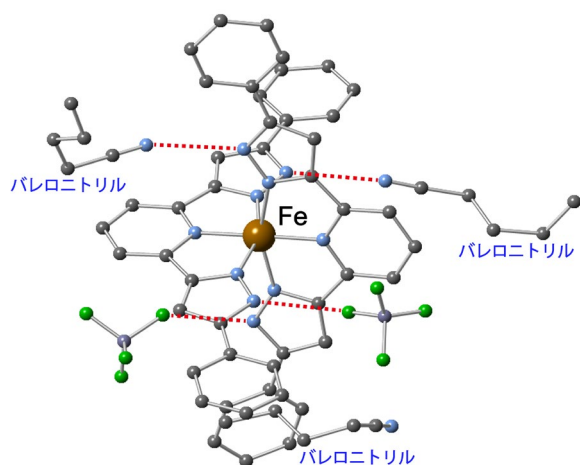


図1 1·3VNの単結晶構造解析結果

温度依存磁化率測定の結果、1·3VNは $T_{1/2}$ = 約 210 K で急激なスピントロソオーバー挙動を示す(図2)。一方、320 K までの過熱によるVN分子の脱離により生成する1·2VNは、より高い $T_{1/2}$ を示すとともに、より広いヒステリシスを示す。さらに、345 K まで加熱すると、1·1VNの生成に伴い $T_{1/2}$ の低下とヒステリシス幅の増大が観測された。以上より、1·3VNは段階的な溶媒分子の脱離により、多段階のスピントロソオーバー挙動の変化を示すことを明らかにした。

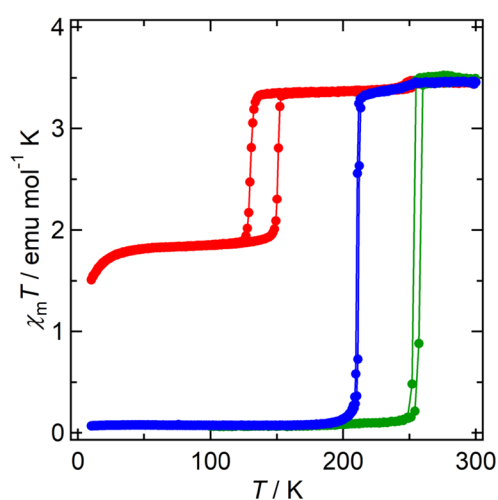


図2 1·nVN(n=3 (青), 2 (緑), 1 (赤))の温度依存磁化率

粉末X線構造解析と熱重量分析などを詳細に検討した結果、1·3VNの多段階スピントロソ

オーバー挙動の変化はVNと錯体カチオンとの階層的な分子間相互作用に基づくことが分かった。1·3VNから1·2VNの変換においてはVN分子の脱離に伴う化学圧力の増大が転移温度の増大を引き起こしている。一方1·2VNから1·1VNへの変換では水素結合の消失による電子的效果が支配的である。以上より、階層的な分子間相互作用が構造相転移挙動に極めて大きなインパクトを与えることを明らかにした。

【2】3d-4fヘテロメタル多核錯体の磁気的性質

固体冷却材料として、常磁性スピンの磁化に伴うスピンエントロピーの損失を利用した磁気冷凍効果が注目されている。磁気冷凍効果における主要パラメータである磁気エントロピー変化- DS_m を大きくするためには、等方的な常磁性スピンを集積化することが有効であることが知られている。一方で、より高い温度で動作する磁気冷凍材料を得るためには、スピン間の磁気的相互作用を適切に設計することが重要となる。3d金属イオンと4f金属イオンからなる威嚇金属多核錯体は、優れた磁気冷凍効果を示すことが知られているが、それらを交互に規則正しく配列することは、これまで困難とされてきた。本研究では異なる複数の多座配位部位をもつ配位子(L2)をもちいた一連の新規3d-4f 5核錯体間($[M^{II}_3Gd^{III}_2(L2)_4(NO_3)_4(H_2O)_8]$ (M_3Gd_2 , $M = Cu, Ni, Co$))を合成し、それらの磁気的性質および磁気エントロピー変化について明らかにした。

単結晶構造解析により明らかにした M_3Gd_2 の構造を図3に示す。 M_3Gd_2 は、二つの $[M^{II}Gd^{III}(L2)_2]^-$ 二核錯体ユニットが中心のM(II)イオンで架橋された構造をもつ。二核錯体ユニット中で、M(II)イオンはL2のO2キレートサイト、Gd(III)はONOキレートサイトを占めており、配位環境の違いを利用した直線架橋構造が形成されている。 $[M^{II}Gd^{III}(L2)_2]^-$ 二核錯体ユニットは、L2配位子の末端カルボキシ基で中心金属イオンに配位することで、直線型のM-Gd-M-Gd-M配列を実現している。以上よ

り、異なる多座配位部位と末端架橋性カルボキシ基を併せ持つ L2 配位子をもちいることで、直線 5 核構造をもつ一連の 3d-4f 錯体を系統的に得ることに成功した。

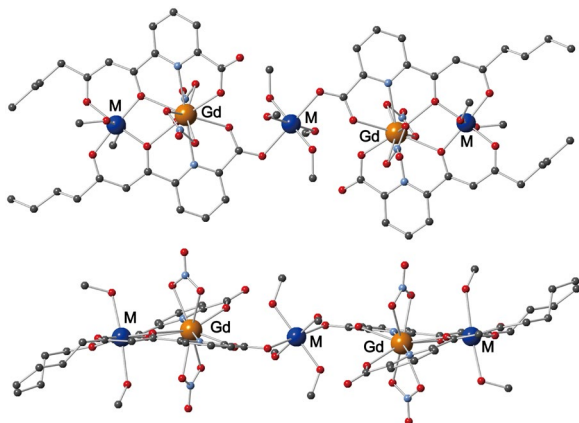


図3 M_3Gd_2 錯体の分子構造

M_3Gd_2 錯体($M = Cu, Ni, Co$)の温度依存磁化率測定を行った。その結果、いずれの錯体においても分子内強磁性相互作用による磁化率の増大が観測された。すなわち、 $[M^{II}Gd^{III}(L2)_2]$ 二核錯体ユニット内では、高い平面性を持つ架橋構造に由来した分子強磁性的相互作用が発現することが分かった。一方、に核錯体ユニット間の相互作用は極めて弱いことが分かった。低温における磁化測定から磁気エントロピー変化 $-DS_m$ を計算し、温度に対してプロットしたものを図4に示す。いずれの錯体においても、分子内強磁性的相互作用に由来して比較的大きな $-DS_m$ が比較的高い温度(6 K程度)におい手も観測された。 $-DS_m$ の最大値は、 $[Cu_3Gd_2]$ において $18.2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $[Ni_3Gd_2]$ および $[Co_3Gd_2]$ ではそれぞれ $17.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $18.2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と見積もられた。いずれの錯体においても分子性材料として比較的大きな値を示した。これは、3d イオンと Gd イオンを交互に規則的に配列し、かつ比較的小さい分子間相互作用で結合したことによると考えられる。以上より、優れた磁気冷凍効果を示す 3d-4f 金属多核錯体の合理的な合成法を見出した。

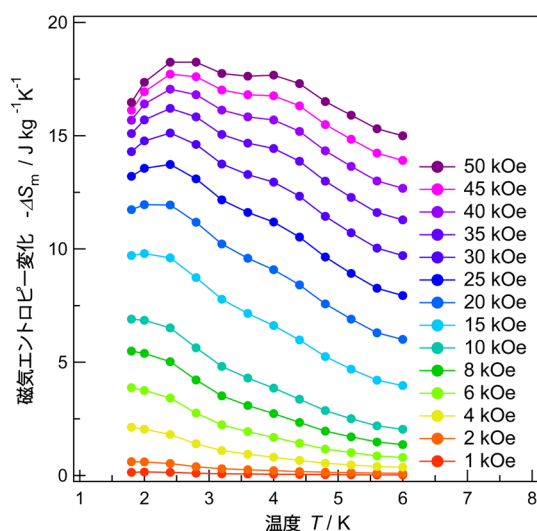
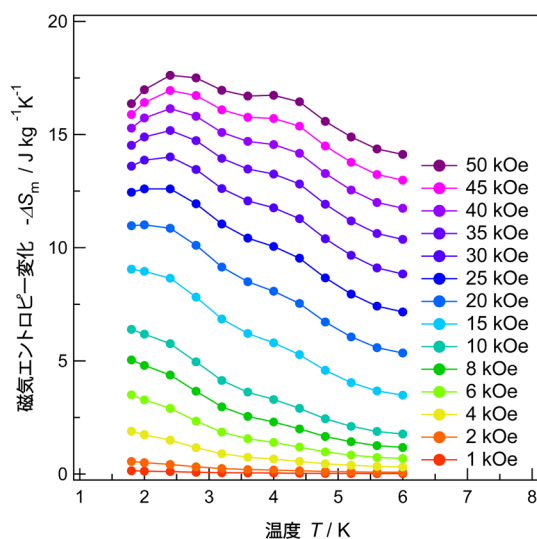
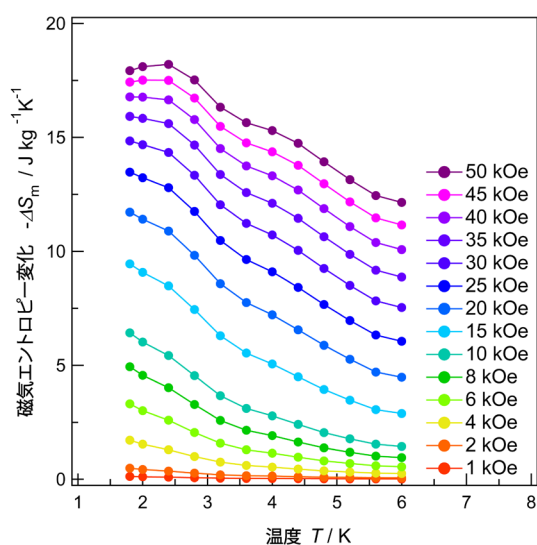


図4 M_3Gd_2 錯体の磁気エントロピー変化 ($M = Cu$ (上)、 Ni (中)、 Co (下))

<論文>

1. A. Sonoda, N. Nihei, N. Shinkawa, E. Kakizaki, N. Yukawa "Perls' Prussian blue staining and chemistry of Prussian blue and Turnbull blue" *Forensic Sci. Int.: Synergy*, **11**, 100627 (2025).
2. D. Tauchi, A. Kanesaka, S. Yokomori, T. Shiga, T. Akutagawa, N. Kuwabara, M. Hasegawa, H. Nishikawa "Synthesis and Physical Properties of Salphen-Conjugated TTF-Metal Complex [Cu^{II}(TTF-Salphen)]₂PF₆" *Asian J. Org. Chem.*, **14**, e00590 (2025).

<学会発表>

国際会議

1. Masayuki Nihei, "Metal Accumulation within the Nanospace of Organic Cage Molecules", Modern Trends in Molecular Magnetism and Spins in Molecular Systems, Bangaluru, India, 2024.11.4-11.9 (Invited)
2. Masayuki Nihei, "Dynamic structural conversion of chiral low-dimensional assemblies triggered by intramolecular electron transfer", The 10th Asian Conference on Coordination Chemistry, Hanoi, Vietnam, 2025.10.23-10.26 (Invited)
3. Masayuki Nihei, "Molecular Prussian Blue Analogues: From Bulk to Molecules and Low-dimensional Aggregates", The 19th Conference of Asian Crystallographic Association 2025, Taipei, Taiwan, 2025.12.1-12.5 (Invited)
4. Miu Muto, Daiki Ito, Nozomi Mihara, Takuya Shiga, Masayuki Nihei, "Molecular encapsulation regulates a cooperative binding of lanthanum ions by a tetrahedral organic cage molecule" *ISMSC2025 (19th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry)*, ROHM Theater Kyoto and Miyako Messe, Japan, 2025.05.25-30 (oral)
5. Tatsuya Higaki, Kanata Tanaka, Hitoshi Izu, Shunya Oishi, Koki Kawamoto, Mizuki Tada, W. M. C. Sameera, Ryo Takahata, Toshiharu Teranishi, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe, Takuya Shiga, Masayuki

Nihei, Tatsuhisa Kato, Roger E. Cramer, Zihan Zhang, Karsten Meyer, Yasuhiro Ohki, "An Icosahedral [Fe₅₅] Paired with an Octahedral [Fe₆]" *Colloquium MADEMAT-2025*, Rennes, France, 2025.07.8-11 (oral)

6. Kanata Tanaka, Shunya Oishi, Koki Kawamoto, Mizuki Tada, W. M. C. Sameera, Ryo Takahata, Toshiharu Teranishi, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe, Takuya Shiga, Masayuki Nihei, Tatsuhisa Kato, Roger E. Cramer, Zihan Zhang, Karsten Meyer, Hitoshi Izu, Tatsuya Higaki, Yasuhiro Ohki, "A 1.2 nm Icosahedral 55-Atom Iron Hydride Cluster" *22nd International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis*, Hotel Granvia Kyoto, Japan, 2025.09.1-5 (poster)
7. Hikaru Yoshitake, Nozomi Mihara, Takuya Shiga, Masayuki Nihei, "Synthesis of a chiral cubic porphyrin cage and complexation at vertices" *International Main Group Element Chemistry Seminar 2026*, University of Tsukuba, Japan, 2026.03.11 (poster)
8. Nozomi Mihara, "Cage molecules with metal ion-binding sites exhibiting protein-like properties", 3rd Kyoto Advanced Porous Science Symposium (KAPS3), Kyoto University, iCeMS, June 2025.
9. Nozomi Mihara, "Cage molecule with metal ion-binding sites exhibiting protein-like properties", 10th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC10), Hanoi National University of Education, Vietnam, October 2025.
10. Nozomi Mihara, "Cage molecules with protein-like properties: Cooperativity and inorganic synthesis", *International Main Group Chemistry Seminar 2026 (IMECS-2026)*, University of Tsukuba, March 2026.

国内会議

1. 檜垣達也、田中奏多、角南康平、伊豆仁、大石峻也、川本晃希、唯美津木、W. M. C. Sameera、高畑遼、寺西利治、吉川聡一、山添誠司、志賀拓也、二瓶雅之、加藤立久、Roger E. Cramer、Zihan Zhang、

- Karsten Meyer、大木靖弘「金属ヒドリドメタセシスによる鉄族ナノクラスターの合成と反応性探索」 ナノ学会第23回大会、東京都立大学 南大沢キャンパス、2025.5.14-16（口頭）
2. 鈴木 大成・志賀 拓也・三原 のぞみ・二瓶 雅之「水素結合ドナー部位を持つ Fe(II)スピנקロスオーバー錯体の合成と物性」 錯体化学若手の会夏の学校 2025、京都竹の郷温泉 万葉の湯 ホテル京都エミナース、2025.8.27-29（ポスター）
 3. 小田嶋 欧・志賀 拓也・三原 のぞみ・二瓶 雅之「SCO に伴う構造変化を利用した新しい機能性分子の開発」 錯体化学若手の会夏の学校 2025、京都竹の郷温泉 万葉の湯 ホテル京都エミナース、2025.8.27-29（ポスター）
 4. 吉武 輝・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之「頂点に配位サイトを有する立方体型ポルフィリンケージの合成と構造・性質」 錯体化学若手の会夏の学校 2025、京都竹の郷温泉 万葉の湯 ホテル京都エミナース、2025.8.27-29（ポスター）
 5. 志賀拓也、岡本有輝子、伊藤帆奈美、宮本晴佳、三原のぞみ、二瓶雅之「基底スピン状態 $S = 11$ をもつ Mn_3Gd 錯体の磁気熱量効果の研究」 第19回分子科学討論会、広島国際会議場、2025.9.9-12（口頭）
 6. 小田嶋欧、志賀拓也、奥山大輔、熊井玲児、三原のぞみ、二瓶雅之「配位構造と周辺プロピル基の立体配座の協奏的变化による Fe(II)スピン転移の圧力応答性の向上」 第19回分子科学討論会、広島国際会議場、2025.9.9-12（口頭）
 7. Yu Odashima, Takuya Shiga, Daisuke Okuyama, Reiji Kumai, Nozomi mihara, and Masayuki Nihei「Variable Spin States of Iron(II) Complexes depending on the Peripheral Alkyl Chains」 錯体化学会第75回討論会、長崎大学 文教キャンパス、2025.9.15-17（口頭）
 8. 鈴木 宥司、志賀 拓也、三原 のぞみ、二瓶 雅之「カルボキシ基をもつ非対称3座配位子を用いた Fe(II)スピנקロスオーバー錯体の合成と物性」 錯体化学会第75回討論会、長崎大学 文教キャンパス、2025.9.15-17（ポスター）
 9. 嘉藤幹也、福井智也、志賀拓也、二瓶雅之、福島孝典「トリプチセン三座配位子を用いた一次元ラントノイド配位高分子の合成と性質」 錯体化学会第75回討論会、長崎大学 文教キャンパス、2025.9.15-17（ポスター）
 10. 長島 壮汰、志賀 拓也、三原 のぞみ、二瓶 雅之「キラルなチューブ状ポルフィリン錯体の合成と性質」 錯体化学会第75回討論会、長崎大学 文教キャンパス、2025.9.15-17（ポスター）
 11. 大澤 皓成、志賀 拓也、三原 のぞみ、二瓶 雅之「直径 3 nm の内部空間に配位サイトを有する亜鉛ポルフィリンケージの合成と錯形成反応」 錯体化学会第75回討論会、長崎大学 文教キャンパス、2025.9.15-17（ポスター）
 12. 内山 颯馬、志賀 拓也、三原 のぞみ、二瓶 雅之「溶液中における $[Co_2Fe_2]$ 錯体のキラルな集積構造の形成」 錯体化学会第75回討論会、長崎大学 文教キャンパス、2025.9.15-17（口頭）
 13. 新妻友理子、石高永進、小内貴祥、山田知英、志賀拓也、二瓶雅之、石井あゆみ、伊藤哲明「Type-II 交替磁性候補物質 1 次元キラル磁性体 $MnCl_2(H_2O)(S-HEP)_2$ における、単結晶 1H -NMR 測定及び群論的考察」 日本物理学会、広島大学、2025.9.16-19（口頭）
 14. 吉武 輝・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之「キラルな立方体型ポルフィリンケージの合成とキロプティカル特性変換」 第3回メゾヒエラルキー若手会、愛知県 西浦温泉 ホテルたつき、2025.10.17-18（ポスター）
 15. 北村 優太郎・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之「固液界面における立方体型ポルフィリンケージの集積構造制御」 第3回メゾヒエラルキー若手会、愛知県 西浦温泉 ホテルたつき、2025.10.17-18（ポスター）
 16. 長島 壮汰・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之「キラルなポルフィリンチューブの合成と集積化」 第3回メゾヒエラルキー若手会、愛知県 西浦温泉 ホテルたつき、2025.10.17-18（ポスター）
 17. 長島 壮汰、志賀 拓也、三原 のぞみ、二瓶 雅之「キラルなポルフィリンチューブの合成と集積化」 第52回有機典型元素化学討論会、つくば国際会議場、2025.12.4-6（ポスター）
 18. 大澤皓成、志賀 拓也、三原 のぞみ、二瓶 雅之「亜

- 鉛ポルフィリンケージの合成と直径 3 nm の内部空間における金属イオン集積」 第 52 回有機典型元素化学討論会、つくば国際会議場、2025.12.4-6 (ポスター)
- 2025.
19. 志賀 拓也「分子スピンを利用した熱量効果材料の研究」 第 1 回次世代分子スピン研究会、福岡大学、2026.2.23-24 (口頭)
 20. 鈴木 大成・大川 夏実・志賀 拓也・三原 のぞみ・奥山 大輔・熊井 玲児・二瓶 雅之「溶媒脱離に伴うスピנקロスオーバー挙動の多段階変換」 第 1 回次世代分子スピン研究会、福岡大学、2026.2.23-24 (ポスター) ポスター賞受賞
 21. 小田嶋 欧・志賀 拓也・奥山 大輔・熊井 玲児・三原 のぞみ・二瓶 雅之「Fe(II)スピנקロスオーバー現象に伴う構造変化と圧力熱量効果」 第 1 回次世代分子スピン研究会、福岡大学、2026.2.23-24 (口頭) ポスター賞受賞(Chemistry Letters Young Researcher Award)
 22. 沈 正皓・土岐 恵莉佳・志賀 拓也・三原 のぞみ・二瓶 雅之「アルキル基修飾鉄(II)SCO 錯体の構造および圧力・温度誘起スピン転移挙動」 日本化学会第 106 春季年会(2026)、日本大学理工学部 船橋キャンパス、2026.3.17-20 (ポスター)
 23. Hikaru Yoshitake, Nozomi Mihara, Takuya Shiga and Masayuki Nihei 「Synthesis of a chiral cubic porphyrin cage and complexation at coordination sites」 日本化学会第 106 春季年会(2026)、日本大学理工学部 船橋キャンパス、2026.3.17-20 (口頭)
 24. 小内貴祥、廣木大介、新妻友理子、石高永進、古川哲也、山田知英、志賀拓也、二瓶雅之、石井あゆみ、伊藤哲明「有機-無機ハイブリッド 1 次元キラル磁性体[MnCl₂(H₂O)(*S*-HEP)₂]における Type-II 交替磁性」 日本物理学会 2026 年春季大会、オンライン、2026.3.23-26 (口頭)
 25. 三原のぞみ, “配位サイトを持つケージ分子 —協同性と内部空間での無機合成—”, 錯体化学若手の会関東支部 2025 年度後期勉強会, 日本大学津田沼キャンパス, 2025 年 11 月
 26. Nozomi Mihara, “Controlled inorganic synthesis within organic cage molecules”, Workshop on Functional Inorganic Clusters, University of Tokyo, November

エネルギーハーベスト部門

教員：

柳原英人（数理物質系・理工学域・教授）

大学院生：

田中大暁（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）

Jung Sebin（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

大沼樹生（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

竹尾昂起（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

須賀俊介（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

平山晃太郎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

堀江一真（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

早稲田龍太郎（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

Juan Bebetho（数理物質科学研究群・国際マテリアルズ学位プログラム・M1）

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生じる様々な磁気特性を調べている。また、良質な薄膜成長のために成膜プロセスについても研究対象としています。さらに熱や動力から電気へのエネルギー変換の観点から、磁性材料を中心とした新奇な材料の開拓および評価装置の開発を行っている。

【 1 】 MHz 帯における磁性材料の動的磁化過程評価技術の開発

近年、GaN をはじめとする次世代パワー半導体の発展に伴い、パワーエレクトロニクス機

器の動作周波数は MHz 帯へと急速に高周波化している。それに伴い、トランスやインダクタなどに用いられる軟磁性材料についても、高周波・大振幅磁場条件下での低損失動作が強く求められている。しかしながら、磁性材料の磁化過程は磁壁移動やスピン回転など複数の非線形過程から成り立っており、高周波領域では渦電流損失や異常損失の寄与も顕著となる。そのため、実際の動作条件に近い MHz 帯・大振幅磁場下で磁化過程を直接評価する技術の重要性が高まっている。

一方、従来広く用いられてきた二巻線法では、高周波化に伴う励磁コイルのインピーダンス増大により、大振幅磁場を印加することが難しい。また、透磁率の低い材料では漏れ磁束の影響により測定精度が低下する問題もある。さらに、伝送線路法など GHz 帯測定に用いられる手法では、印加可能な磁場振幅が小さいため、実用磁性材料の完全なヒステリシスループを評価することは困難である。これらの課題から、MHz 帯で大振幅磁場を発生しながら、磁化過程を直接計測可能な新しい磁力計技術が求められている。

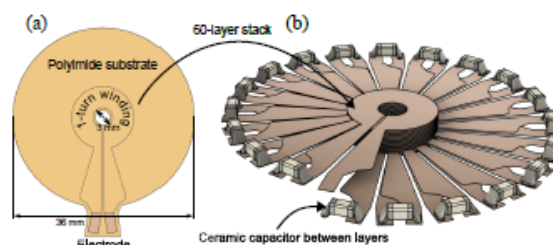


図 1 開発した LC 共振型励磁コイルの概念図

磁化検出には一次微分型ピックアップコイルを用い、試料磁化変化に起因する信号のみを高感度に検出した。また、常磁性 Dy_2O_3 粉末を利用した位相遅れ補正、および YIG 単結晶球を用いた磁場・磁化較正法を導入することで、MHz 帯においても高精度な動的 M-H 測定を可能とした。特に、電流信号と磁化信号の時間遅れを ns オーダーで補正することで、エネルギー損失評価の信頼性向上を実現している。

さらに、本装置を用いて市販 Ni-Zn フェライトの 1.2 MHz における完全な動的 M-H ループ測定を実証した。最大 0.55 T の交流磁場印加

下において磁化飽和まで観測でき、MHz 帯における磁化過程の直接評価が可能であることを示した。外部磁場と磁化を独立に測定できるため、内部磁場補正を含めた B-H 特性評価にも展開可能であり、高周波磁性材料開発における有力な評価技術として期待される。

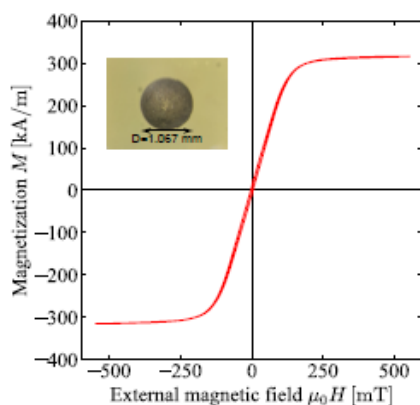


図 2 Ni-Zn フェライトの 1.2 MHz 動的 MH ループ

<論文>

1. Rintaro Minami, Eiji Kita, Chiharu Mitsumata, and Hideto Yanagihara, "Estimation of valence state and growth rate using principal component analysis of plasma emission in reactive sputtering deposition" *Science and Technology of Advanced Materials: Methods* 5 2544523 (2025) (13 pages).
2. H. Tanaka, T. Mannen, T. Isobe, E. Kita and H. Yanagihara, "A Magnetometer for Dynamic Full M-H Loop Measurements in the Megahertz Range" *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 75, pp. 1-6, Art no. 6001606 (2026).

<学会発表>

国際会議

1. Sebin Jung, and Hideto Yanagihara, "The voltage-controlled magnetic anisotropy at the interface of Fe and NiO" International Conference of Asian Union of Magnetism societies 2025, Okinawa, Japan, 2025.4.21-24 (poster).
2. Tatsuki Onuma, and Hideto Yanagihara, "Thermal

transport of angular momentum at the interface of insulative orbital ferrimagnet/non-magnet" International Conference of Asian Union of Magnetism societies 2025, Okinawa, Japan, 2025.4.21-24 (poster).

3. H. Tanaka, T. Mannen, T. Isobe, E. Kita, and H. Yanagihara, "Iron loss measurement in high-frequency large-amplitude magnetic field" International Conference of Asian Union of Magnetism societies 2025, Okinawa, Japan, 2025.4.21-24 (poster).
4. Ryutaro Waseda, Eiji Kita and Hideto Yanagihara, "Growth of FeO thin films by reactive RF magnetron sputtering" Materials Research Meeting 2025, Yokohama, Japan, 2025.12.8-13.
5. K. Horie, A. Hirata, M. Kishimoto and H. Yanagihara, "La-Co substituted strontium ferrite particles synthesized by heat treatment in molten potassium bromide flux" International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2025, Nagoya, Japan, 2025.12.12-14.

国内会議

1. 竹尾 昂起「酸素雰囲気アニールによるスピネルフェライト薄膜の逆位相境界の低減」第49回日本磁気学会学術講演会、愛媛、2025.9.16-19 (oral) .
2. 平田充人, 岸本幹雄, 柳原英人「KBr 熔融塩を用いた W 型 SrZn_xFe_{18-x}O₂₇ 微粒子の作製」第49回日本磁気学会学術講演会、愛媛、2025.9.16-19 (oral) .