

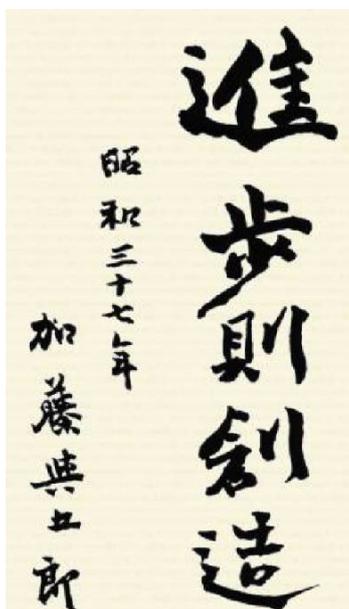


# 令和3年度加藤科学振興会 研究成果報告会資料

公益財団法人加藤科学振興会

# 加藤科学振興会の助成事業

加藤科学振興会の創立者であり、フェライトの発明者としても著名な、故加藤与五郎先生が、創造性に富み将来有望な学生にポケットマネーで奨学金を渡していましたが、昭和36年(1961年)からは奨励金交付を財団の事業として始めました。また、平成4年(1992年)からは、電気化学、材料科学の分野で、独創的な研究をする遂行する意欲を持つ若手研究者に対して研究助成金の交付事業を開始しました。



## ■ 加藤与五郎先生の略歴

- 1872年7月2日 愛知県生まれ
- 1893年 同志社ハリス理化学校に入学
- 1896年 仙台私立東北学院の教師となる
- 1900年 京都帝国大学理学部化学科に入学
- 1903年 渡米、MITのノイス教授の助手となる
- 1906年 東京高等工業学校教授に任命される
- 1929年 新制東京工業大学創立に伴い同大学教授に任命される
- 1930年 武井武とともに、フェライトの学会発表と、特許申請
- 1939年 本人の寄付により東京工業大学に資源科学研究所創立
- 1942年 財団法人加藤科学振興会を創立し、初代理事長となる
- 1944年 同志社工業専門学校教授に任命される
- 1952年 藍綬褒章を受章
- 1957年 文化功労者の顕彰を受ける
- 1960年 長野県軽井沢町に創造科学教育研究所を設立
- 1964年 勲二等旭日重光章を受章
- 1967年8月13日 脳軟化症のため永眠 享年95才

# 目次

① 「酸化還元活性な金属有機構造体の創製と二次電池正極材料への応用」 関西学院大学理工学部	准教授	吉川 浩史	1
② 「超音波振動を用いた刺激応答性極小マイクロゲルビーズの生成とバイオセンサへの応用」 東京工業大学物質理工学院 材料系 ライフエンジニアリングコース	助 教	倉科 佑太	3
③ 「グラフェン端状態を用いた新しいスピンフィルタ素子の創製」 大阪大学大学院理学研究科	准教授	新見 康洋	5
④ 「イオン液体   水界面を電気化学反応場とする金属ナノファイバー・ポリマーコンポジットの創製とスーパーキャパシタへの応用」 京都大学大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻	准教授	西 直哉	7
⑤ 「水熱環境でのノルセサイトのその場育成」 山口大学大学院創成科学研究科工学系学域応用化学分野結晶工学研究室	助 教	麻川 明俊	9
⑥ 「電気化学デバイスを組み込んだ細胞培養システムの開発」 東北大学大学院工学研究科 応用化学専攻	准教授	伊野 浩介	11
⑦ 「次世代トランジスタの開発に向けた有機無機ハイブリッド金属クラスター集積体の創製」 東京理科大学理学部第一部 応用化学科	助 教	川脇 徳久	13
⑧ 「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」 筑波大学数理物質系	助 教	山岸 洋	15
⑨ 「擬1次元的有機・無機ハイブリッド半導体の合成と基礎物性」 東京工業高等専門学校物質工学科	准教授	井手 智仁	17
⑩ 「多核金属錯体からPOMへの電荷移動を伴う集積構造構築と太陽電池への応用」 岐阜大学工学部 化学・生命工学科	准教授	植村 一広	19
⑪ 「歪酸化物の金属絶縁体相制御による高出力熱電変換材料の開発」 東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所	准教授	片瀬 貴義	21
⑫ 「超高屈折率・無反射透明な3次元極限屈折率材料」 東京農工大学大学院工学研究院	准教授	鈴木 健仁	23

## 酸化還元活性な金属有機構造体の創製と二次電池正極材料への応用

関西学院大学 吉川 浩史

## 結果概要

本研究は、金属イオンと架橋有機配位子からなる金属有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) を用いた高性能なエネルギー材料の創製を目的とし、二次電池正極材料のための多電子レドックスMOFの開発を行った。具体的には、硫黄の基本骨格であるS-S結合が二電子の酸化還元反応を示すことに着目し、S-S部位を含む配位子と金属イオンからなる多電子レドックスMOF(DS-MOF)を作製し、構造的特徴と電池特性との相関を検討することで、高容量かつ安定なサイクル特性を有する二次電池に向けた知見を得ることを試みた。ここでは、5種類のDS-MOF:  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]_n$  (1D-DS-Co-MOF, 4dpds = 4, 4'-ジピリジルジスルフィド),  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(4\text{dpds})]_n$  (2D-DS-Cu-MOF),  $[\text{Mn}_2(6\text{dtna})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (3D-DS-Mn-MOF 1, 6dtna = 6,6'-ジチオジニコチン酸),  $[\text{Cu}_4(\text{HCO}_2)_6(\text{OH})_2(4\text{dpds})_2]_n$  (1D-DS-Cu-MOF),  $[\text{Mn}_5(2\text{dtba})_4(\mu^3\text{-OH})_2]_n$  (3D-DS-Mn-MOF 2, 2dtba = 2,2'-ジチオジ安息香酸)を合成し、室温で真空乾燥後、正極活物質として用いた。まず、これらを構造的特徴に基づいて分類するため、熱重量分析および粉末X線回折(PXRD)測定により、真空乾燥後における空孔体積計算を行った。次に、DS-MOFを正極活物質とするリチウム金属電池の電気化学測定により、MOFに含まれるS-S結合の電気化学特性と構造的特徴の相関を検討した。さらに、充放電前後におけるPXRDとX線吸収微細構造(XAFS)分析より、DS-MOFの充放電反応機構解明を行った。

## ・研究目的・背景

近年、環境問題やエネルギー問題などから、新しいエネルギー材料の開発が急務となっている。中でも高性能な蓄電機能を有する物質の開拓は、重要な研究課題の1つである。本研究では、より高い容量とエネルギー密度を有する二次電池の実現を目指して、金属イオンと酸化還元活性な有機配位子から成る多電子酸化還元活性『金属有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF)』を新たに創製し、これを正極材料とすることで、金属イオンと有機配位子両方の酸化還元によるより大きな容量とMOFの強固な多孔性構造に基づいた安定なサイクル特性を実現することを目的とした(図1)。

ここでは、硫黄の基本骨格であるS-S結合が二電子の酸化還元反応を示すことに着目し、S-S部位を含む配位子と金属イオンからなる多電子レドックスMOF(DS-MOF)(図2)を作製し、構造的特徴と電池特性との相関を検討することで、高容量かつ安定なサイクル特性を有する二次電池に向けた知見を得ることを試みた。

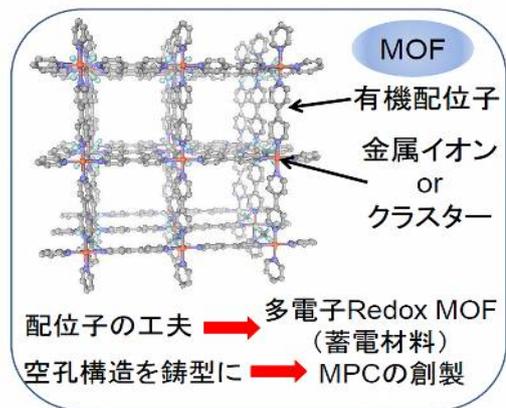


図1、本研究の目的

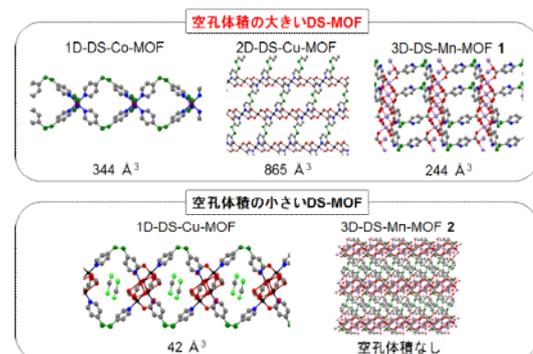


図2、本研究で用いたDS-MOF

## ・研究内容と結果

空孔を有する2D-DS-Cu-MOF (図2) は、S-S結合と金属イオンの酸化還元反応に基づく理論値に近く、配位子単独よりも大きい容量を示した(図3)。1D-DS-Co-MOFと3D-DS-Mn-MOF 1についても同様の結果が得られ、空孔体積の大きいDS-MOFでは電解質イオンが挿入されやすく、金属イオンとS-S結合の酸化還元反応が起きたことが示唆された。また、構造の次元性が高いほどよいサイクル特性を示す傾向を見出し、次元性が高いほど放電後でも活物質が電解液に溶けにくく、三次元構造のDS-MOFが最も安定なサイクル特性を示した。一方で、空孔のないDS-MOFでは、電解質イオンが挿入されにくいため、金属イオンとS-S結合の酸化還元反応がほとんど起こらず、理論値の4分の1以下の容量しか得られなかった。以上より、空孔が存在することでS-S結合の酸化還元反応は進行し、構造の次元性がS-S結合のサイクル特性を決める要因となることがわかった。

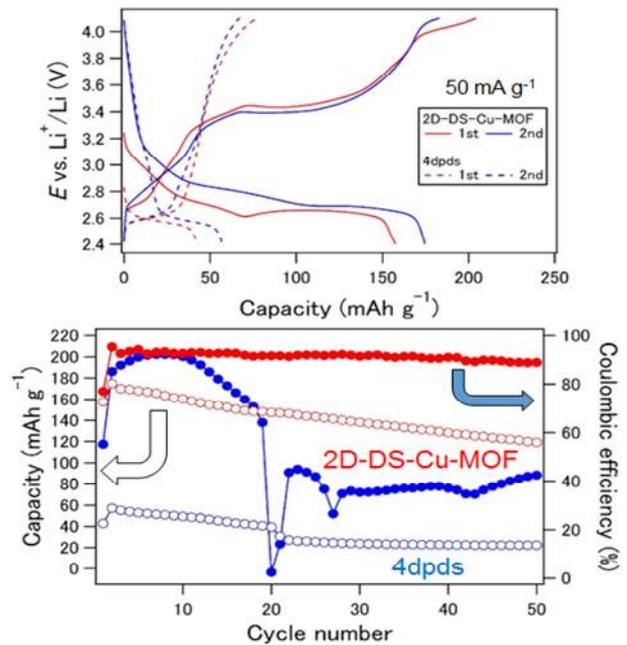


図3、2D-DS-Cu-MOFの充放電曲線(上)とサイクル特性(下)

## ・研究内容と結果(続き)

S K-edge XAFS測定により、充放電過程において2D-DS-Cu-MOFに含まれるS-S結合の開裂/再結合が可逆に起きることを明らかにした(図4)。同様に、1D-DS-Co-MOFと3D-DS-Mn-MOF 1でもS-S結合の可逆な開裂/再結合が観測された。これは、DS-MOF特有の電気化学的動的S-S結合であり、本研究で初めて見出した現象である。また、金属イオンのK-edge XAFS測定によって金属イオンの価数変化も可逆であることがわかった。なお、空孔体積の小さいDS-MOFでは、S-S結合と金属イオンの酸化還元反応が不十分だった。以上より、空孔体積の大きいDS-MOFの電気化学的動的S-S結合と金属イオンの可逆な酸化還元反応により、高容量と安定なサイクル特性を実現した。

## ・今後の課題

今後であるが、1次元構造のMOFの充放電測定により、S-S結合の開裂によるものと思われる低いサイクル特性を改善することが課題として挙げられる。その方法の一つとしては、酸化還元活性な $\pi$ 結合を有するN=N結合を用いるという改善策がある。N=N結合は放電後も $\sigma$ 結合が残るため、サイクル特性のよい1次元構造のMOFを作製できると予想される。さらに、本研究ではDS-MOFに含まれるS-S結合は1つであったが、加硫によってS-S結合の数を増やすことができる。この手法により、DS-MOFの高容量化および安定なサイクル特性が維持可能なS-S結合の数を検討できると考えられる。

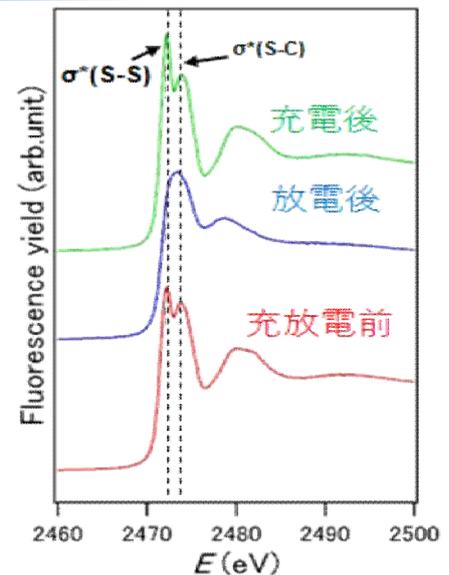


図4、2D-DS-Cu-MOFのS K-edge XANES

# 超音波振動を用いた刺激応答性極小マイクロゲルビーズの生成とバイオセンサへの応用

東京工業大学 倉科 佑太

## 結果概要

本研究では、給電型遠心分離機を用いることでマイクロゲルビーズ射出時にUV照射によるモノマーの光重合によるマイクロゲルビーズの生成と具備した振動子によりガラス管に固有振動モードを励振して微小なマイクロゲルビーズの生成を試みた。本研究課題では、下記の3つの技術の開発に挑戦した。

- 1) 遠心分離機にスリップリングを搭載することで給電を可能として、ハイドロゲルビーズにUV照射することで、アクリルモノマー(NIPAM)を重合して、刺激応答性ゲルの生成を試みた。シェルがアルギン酸、コアがNIPAMで構成されたハイドロゲルビーズを生成することができた。また、プレジェル溶液に薬剤モデルとなる蛍光デキストランを混合し、温度変化させることで、蛍光デキストランが放出されることを確認した。
- 2) つぎに、刺激応答性ゲルと磁性ナノ粒子を組み合わせることでゲルの変化を磁性ナノ粒子で感知できるかどうかを調べた。pH応答性ポリマを合成し、酸化鉄ナノ粒子を含有して磁化率を測定した。その結果、浸漬するpHが下がることで実数部が小さくなり、虚数部では低周波側にピークがシフトした。すなわちゲルの刺激応答性を感知することに成功した。
- 3) 偏心モータ内蔵治具を遠心分離システムに組み込み、ハイドロゲルマイクロビーズの生成を試みたが、極小ハイドロゲルビーズを射出することができなかった。これは遠心分離しながら振動させると、重力によりうまく偏心モータが動かず、ガラス管が振動しないことが原因と考えられる。今後はこの問題を改善する。

## 研究の目的・背景

ハイドロゲルマイクロビーズはバイオセンサをはじめとした生体内外で活躍するインテリジェントデバイスとして注目

### 従来の生成方法(A: オイルエマルジョン)

プロセスが複雑であるため生成に時間が必要、装置の不安定性といった課題

### 従来の生成方法(B: 遠心駆動)

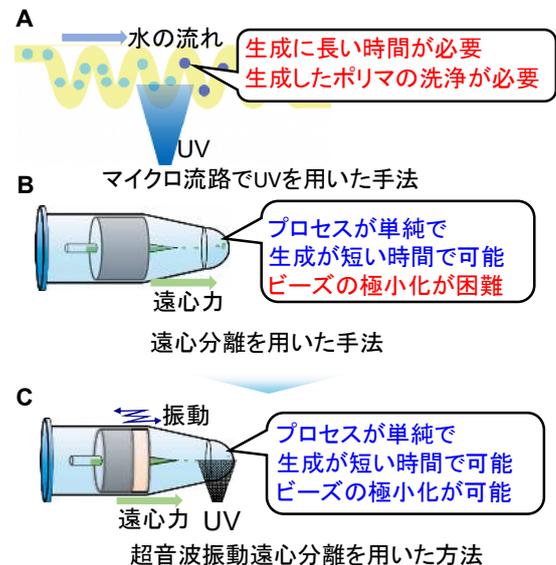
生成できるハイドロゲルマイクロビーズの種類が制限

### 本研究の生成方法(C)

遠心駆動技術にUV照射や振動を追加することで生成できるハイドロゲルマイクロビーズの種類を増加

### 本研究の目的

- 給電型遠心分離機を用いてUV照射により光重合により機能性マイクロゲルビーズを生成し、機能性ゲルを磁性ナノ粒子により測定できるかデモンストレーション
- 給電型遠心分離機を用いて振動を励振して微小なマイクロゲルビーズを生成



従来の生成方法(A,B)と本研究の手法(C)の比較

### 研究結果1

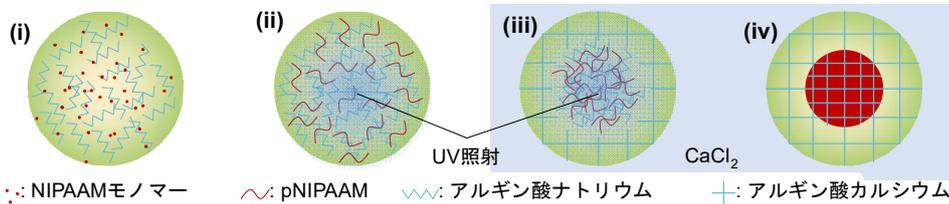
#### 遠心分離とUV照射による水ゲルマイクロビーズの生成

アルギン酸ナトリウムとN-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) のプレジェル溶液をUV照射しながらCaCl<sub>2</sub>溶液に投射

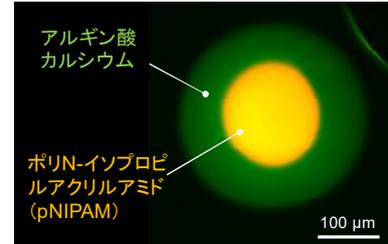
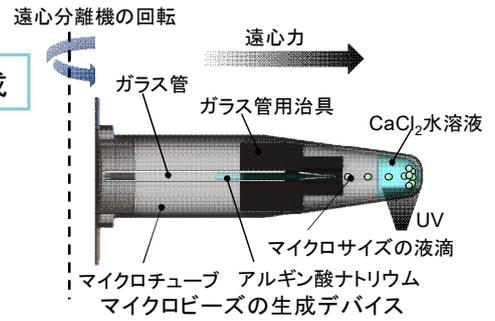
2つの異なるゲル化が同時に発生  
 { アルギン酸のイオン架橋  
 { NIPAMの光重合

下記のメカニズムでコアシェル構造が生成

- (i) プレジェル溶液の重合開始
- (ii) NIPAMのゲル化が全体で生成
- (iii) アルギン酸のゲル化が表面から生成
- (iv) 親和性の違いによりコアシェルに分離



コアシェル構造の生成メカニズム



コアシェル構造のマイクロビーズ

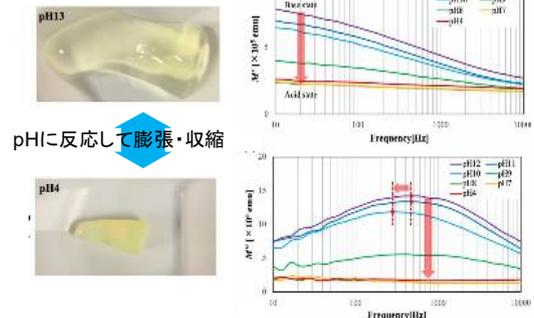
### 研究結果2

pH応答性ゲルに磁性ナノ粒子を充填して、ゲルの膨潤・収縮に応じた交流磁化率の変化をセンシング

pHの変化によりスルファメサジンゲルが膨潤・収縮

交流磁化率を測定 { 実数部の数値低下  
 { 虚数部のピーク変化

ゲルのpH応答性を磁性ナノ粒子でセンシング成功



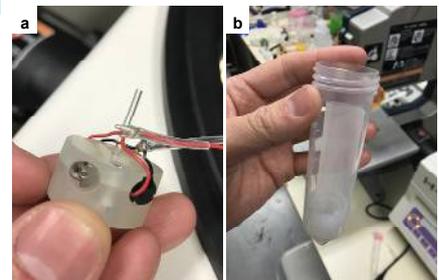
ゲルのpH応答性と磁化率の変化

### 研究結果3

偏心モータを具備した遠心駆動システムを用いた振動による極小ゲルビーズの生成

偏心モータでガラス管に振動を励振して、水ゲルマイクロビーズを生成

遠心力と振動が釣り合う条件なし



遠心駆動と振動を併用したマイクロビーズ生成システム

#### 今後の課題

超音波振動子によりガラス管に強力な振動を付与し、これらの要素を融合したデバイスを具現化

# グラフェン端状態を用いた新しいスピントリクス素子の創製

大阪大学大学院理学研究科 新見 康洋

## 結果概要

物性物理学において、電子のもつ電荷とスピンの自由度を制御・利用し、さらに新しい機能を創出することは、最も重要な課題である。その代表的な成功例はスピントロクスと呼ばれる分野で、巨大磁気抵抗効果の発見を契機に、現在まで多岐に渡る研究が行われ、実用されている。本研究課題では、これまでスピントロクスになかった「スピントリクス」という新たな機能を、グラフェンのトポロジカルな性質を用いて創製することを目指した。

スピントリクスの舞台として、本研究ではグラフェンの1次元鎖(ナノリボン)を用いた。特にジグザグ型の端では、ナノリボンの両端でスピン偏極した状態が実現すると予測されている一方、このスピン偏極を利用したデバイスまでは作製されていない。最大の理由は、グラフェンの端を制御してリボン状に切り出すことが非常に難しい点にある。

そこで本研究ではまず、酸素及び水素プラズマをグラフェンに照射することで、ジグザグ端をもつグラフェンナノリボンの作製に取りかかった。バルクのグラファイト表面に比べると、作製条件が大きく異なることが分かった。現段階では高分解能原子間力顕微鏡での確認は出来ていないものの、プラズマ照射によって、欠陥が作製できているかを確認するために、グラフェン全体に電極を取り付け、磁気輸送測定を行ったところ、プラズマ照射時間の増加とともに、弱局在効果によるゼロ磁場付近の磁気抵抗増大が観測された。

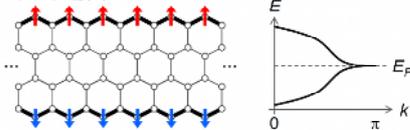
今後は幅100 nm以下のグラフェンナノリボンの作製、さらには電界効果を用いて、スピントリクス機能を付与したデバイスの作製に挑戦する。

## 【研究背景】 グラフェン端状態とスピントロクス

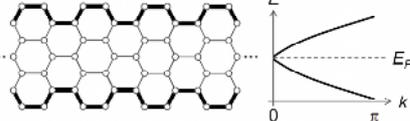
### グラフェン端状態の理論的予測

M. Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920 (1996).

(a) ジグザグ端ナノリボン



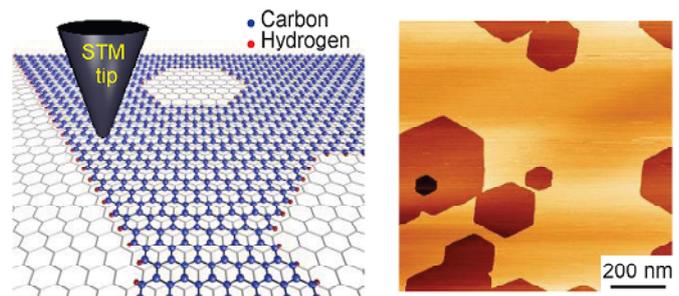
(b) アームチェア端ナノリボン



- ジグザグ端ナノリボン端に電子が局在
- それぞれの端でスピン偏極状態

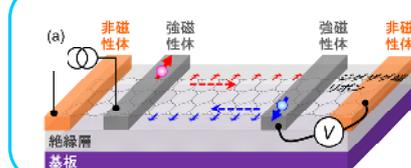
### グラフェン端状態の観測

T. Matsui *et al.*, Phys. Chem. C **123**, 22665 (2019).



- $O_2 \cdot H_2$ プラズマ照射でグラフェン上に六角形欠陥の間に、ジグザグリボンが形成

### グラフェンナノリボンを用いたスピントロクス

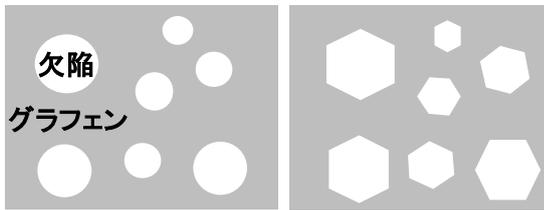


- グラフェン端状態のトポロジカルな性質を利用した長いスピン拡散長

## 【目的】 グラフェン端状態を用いたスピントロクス素子、スピントリクスの創製

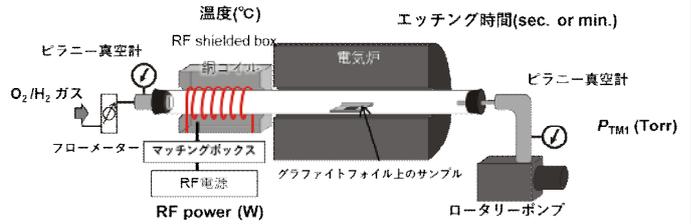
【研究結果】 グラフェン表面へのプラズマ照射による欠陥の作製と磁気抵抗

- 酸素プラズマ(室温) ⇒ 欠陥形成
- 水素プラズマ(600°C) ⇒ 六角形状に整形

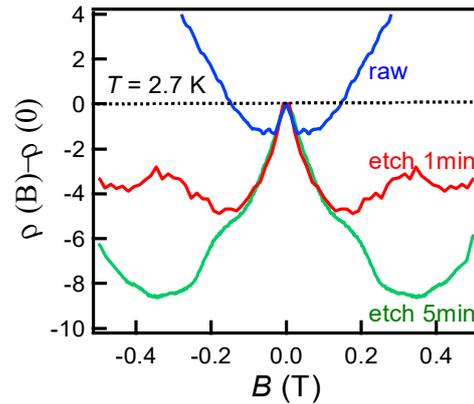


O<sub>2</sub>プラズマエッチング H<sub>2</sub>プラズマエッチング

➤ プラズマ装置の概念図



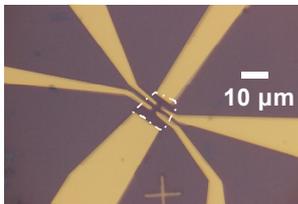
➤ グラフェン磁気抵抗のエッチング時間依存性



エッチングするほど、弱局在ピークが増大

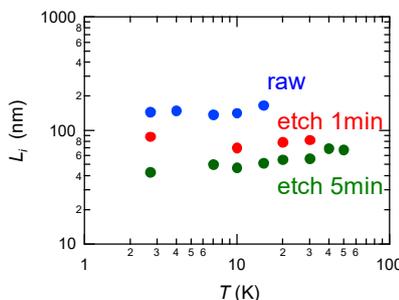
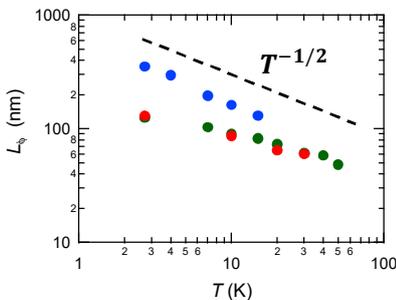
➤ グラフェン(3層)試料

- raw エッチング無し
- etch 1min O<sub>2</sub>: 1min + H<sub>2</sub>: 10min
- etch 5min O<sub>2</sub>: 5min + H<sub>2</sub>: 5min



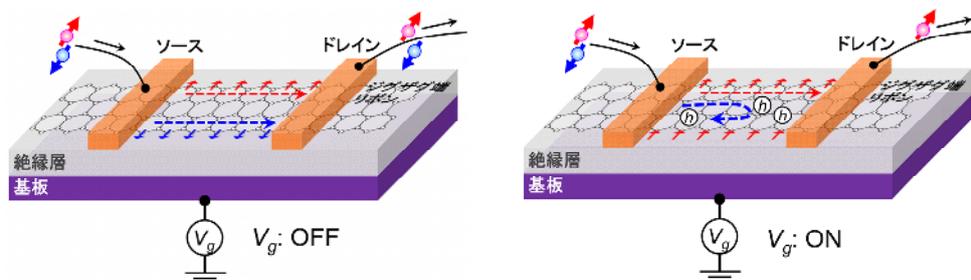
グラフェン試料の光学顕微鏡像

【研究結果の続き】 欠陥導入に伴う電子のコヒーレンス長 $L_\phi$ と谷間散乱長 $L_l$ の変化



- 電子のコヒーレンス長 $L_\phi$ は二次元系で期待される通り、 $T^{-1/2}$ に比例して減少
- 谷間散乱長 $L_l$ は温度に依らない
- エッチング時間の増大とともに、 $L_\phi$ と $L_l$ は減少

【今後の展開】 グラフェンスピンフィルタを目指して



- ゲート電圧がOFFのときは、スピナップ、スピンドアウン両方の電子が通過
- ゲート電圧をONにして、ホールをドープすることで、スピナップの電子が選択的に通過

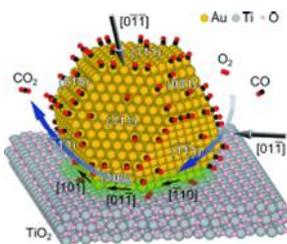
イオン液体 | 水界面を電気化学反応場とする  
 金属ナノファイバー・ポリマーコンポジットの創製とスーパーキャパシタへの応用  
 京都大学大学院工学研究科 西 直哉

## 結果概要

金属ナノ構造とカーボンを組み合わせた金属・カーボンコンポジットが、それぞれの単体を上回る特性を発現するシナジー効果を示す例が報告されており、これら新規コンポジットを合成する反応の確立が期待されている。1994年にBrust・Schiffrinらにより油|水二相系による金属ナノ粒子合成法が報告されて以来、油|水界面を電気化学反応場とする金属ナノ粒子合成の研究が行われてきている。本助成受領者は最近、新規な液液界面であるイオン液体 (IL) | 水 (W) 界面を特異な電気化学反応場とし、金属イオンを界面で空間選択的に還元することにより、新規な一次元金属ナノ構造である金ナノファイバー (AuNF) の創製に成功している。本研究ではその研究を発展させ、AuNFとカーボンナノチューブ (CNT) の一次元構造組み合わせコンポジットを創製した。IL|W界面に吸着しているCNT上で、W中の $\text{AuCl}_4^-$ をIL中の還元剤によって空間選択的に還元させることで、コンポジット形成を達成した。得られたAu/CNTコンポジットは、IL|W界面上のCNTのW側にAuマイクロアーチン ( $\text{Au}_\mu\text{U}$ ) が、IL側にAuNFが、それぞれ還元析出されたヤヌス型の $\text{Au}_\mu\text{U}/\text{CNT}/\text{AuNF}$ コンポジットであった。反応を途中でクエンチすることで $\text{Au}_\mu\text{U}$ のみを選択的に析出させる、 $\text{Au}_\mu\text{U}/\text{CNT}$ コンポジットが作成できた。CNTの液液界面への吸着と $\text{AuCl}_4^-$ の還元析出の順序を逆にすることで、AuNF/CNTコンポジットも作成できた。

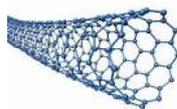
## 背景と目的：Auナノ構造とCNTのコンポジット

Auナノ構造を用いる触媒



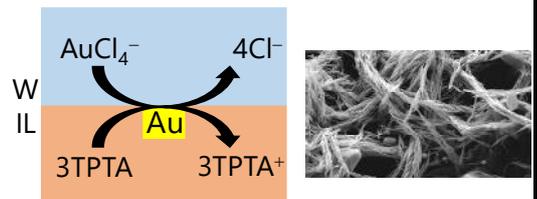
Y. Kuwauchi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 7729.

カーボンナノチューブ (CNT)



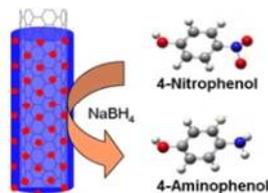
- ✓ 特異な1D構造
- ✓ 高い熱的安定性
- ✓ 表面官能基導入の自由度

イオン液体 (IL) | 水 (W) 界面を反応場とするAuナノファイバー (AuNF)合成



N. Nishi et al., *Chem. Commun.*, 51 (2015) 13638.

Au/CNT触媒

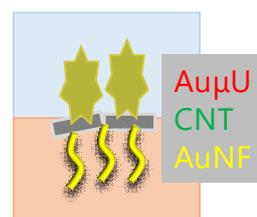
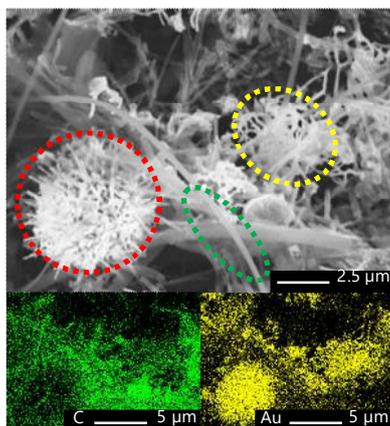
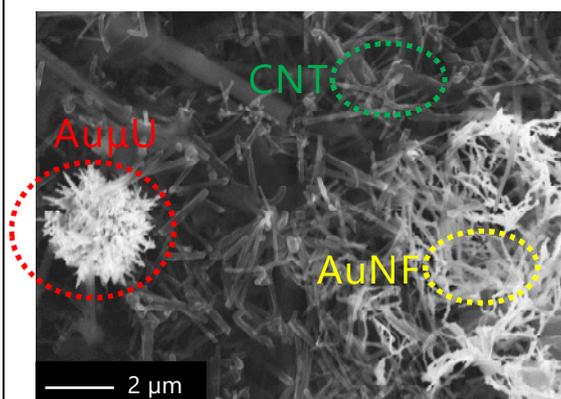
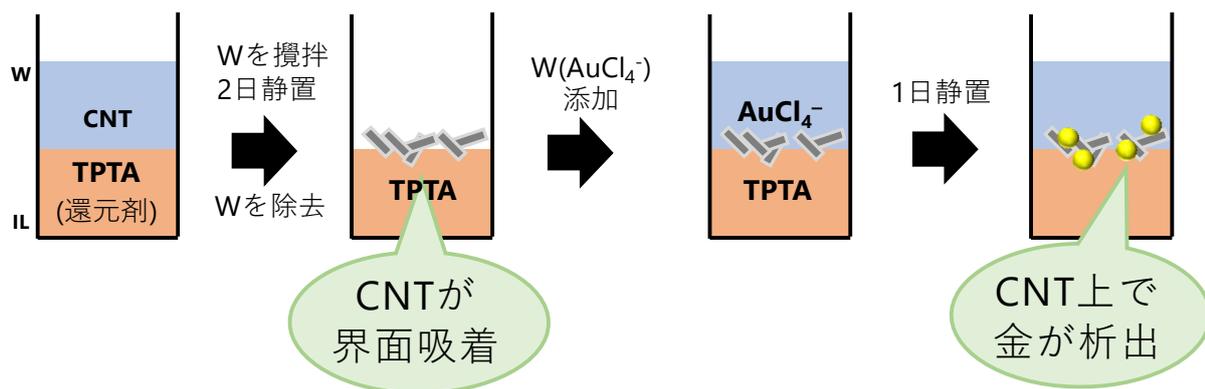


X. Wang et al., *J. Mater. Sci.*, 49 (2014) 5056.

## 本研究の目的

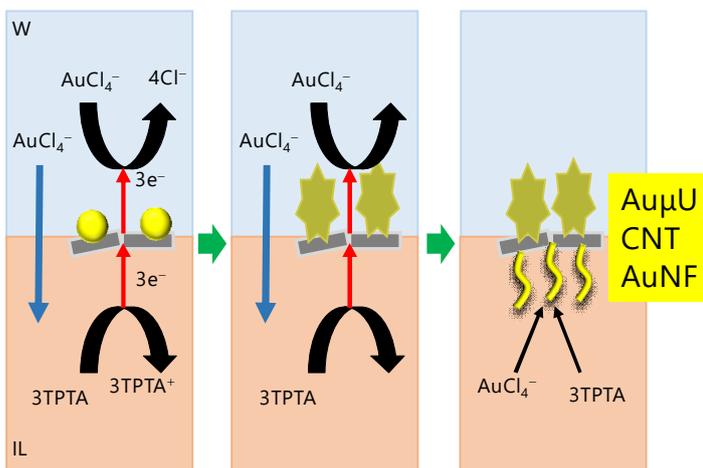
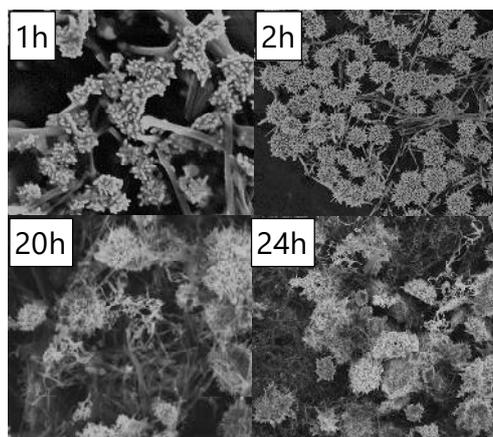
ナノカーボンと金属 (AuNF/CNT) の  
 1D/1Dコンポジットの創製  
 応用：スーパーキャパシタ・触媒

## 実験および結果



AuμU	1~3 μm
CNT	φ 150~300 nm
AuNF	φ 50~100 nm

## 生成メカニズム



## 今後の展開

- ✓ スーパーキャパシタ評価
- ✓ 触媒応用
- ✓ 新たな次元組み合わせコンポジット
  - 1D/2D (AuNF/rGO) 達成! Zhang et al., *Chem. Mater.*, 32 (2020) 6374.
  - 1D/1D (AuNF/CNT) 達成! Koya et al., *submitted*.
  - 1D/0D (AuNF/fullerene) 展開中

# 水熱環境でのノルセサイトのその場育成

山口大学大学院創成科学研究科 麻川明俊

## 結果概要

近年、弾性波素子は携帯電話に代表される移動体通信機器の高周波電子部品として多用され、通信の高速化のためには更に高圧電性を示し、高温になっても圧電性が保持される結晶が望まれている。我々は従来品に比べ2倍近く複屈折率が高く、結合力が高いノルセサイトを新弾性波素子BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>として注目しており、高温高圧水を利用した水熱合成法を用いて、数mmスケールのノルセサイト結晶の育成に取り組んでいる。しかしながら、水熱合成では耐圧・耐熱の密閉容器を使用するため、水熱環境の結晶成長はブラックボックス化する。申請者は最近、循環式の水熱中をその場観察できるチャンバーを作製し、世界に先駆けて水熱条件下でノルセサイトが炭酸バリウムから溶液媒介相転移(準安定結晶の生成後、準安定結晶が溶解しながら最安定結晶が生成)することを直接明らかにした。本申請では、1年目には結晶化の駆動力の基準となる溶解度積(平衡条件)を水熱条件下で計測する方法を確立した。2年目には、硝酸アンモニウムの添加により、実際にノルセサイトの大型化条件を検討した。大気圧下で硝酸アンモニウムを添加すると、通常のセンスとは異なり、無添加時に比べてノルセサイトの8倍以上も大きな結晶が得られ、同時に結晶成長速度も8倍になると分かった。更に、水熱条件下で硝酸アンモニウム添加し、ノルセサイトを育成すると更に100倍も成長速度が速くなり、ノルセサイトが大きくなることが分かった。これらの結果より、本申請ではその場観察によって水熱合成と硝酸アンモニウムの添加を組み合わせると、ノルセサイトの大型化と効率よい結晶育成度を同時に実現できることを見出した。

## ・研究目的・背景

表面弾性波(SAW)/バルク波(BAW)素子は携帯電話に代表される移動体通信機器の高周波電子部品として多用され、必要不可欠である。更に通信を高速化するためには、より圧電性が高く且つ温度が高くなっても圧電性が保持される結晶が望まれている。

圧電性 $\propto$ 複屈折が高い  
 結合力の強さ $\propto$ イオン半径 大  $\rightarrow$  ノルセサイト BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

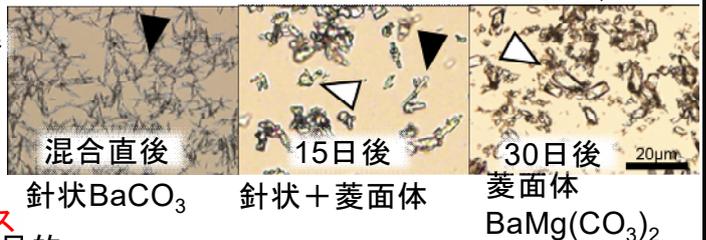
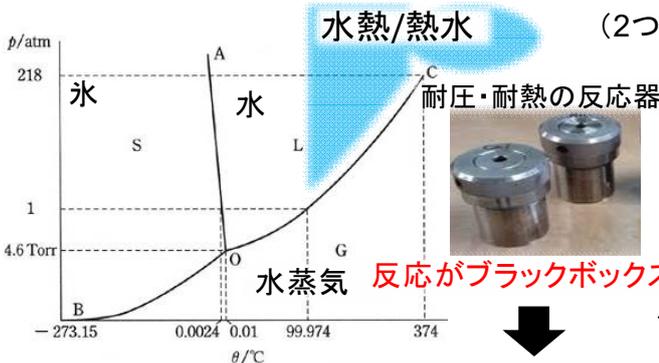
物質名	複屈折
ノルセサイト	0.175
水晶	0.009
LiNbO <sub>3</sub>	0.0919
LiTaO <sub>3</sub>	0.0063

一般的に、炭酸塩は高温高圧水を利用した水熱合成法により大きな結晶が得られる

・ノルセサイトは準安定結晶である炭酸バリウムから溶液を介して結晶化(溶液媒介相転移)

結晶化の制御が複雑

(2つの結晶の溶解度差が結晶化の駆動力) 1atm、70°C



目的

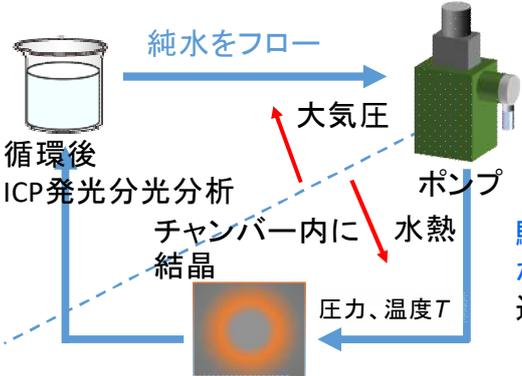
開発した水熱合成その場観察装置を用い、水熱合成によるノルセサイトの精密な育成に取り組んだ。

条件の最適化に膨大な時間

・研究内容と結果

水熱条件下での溶解度積の計測

循環型の水熱合成その場観察装置



干渉計を用いた水熱条件での溶解度積の計測

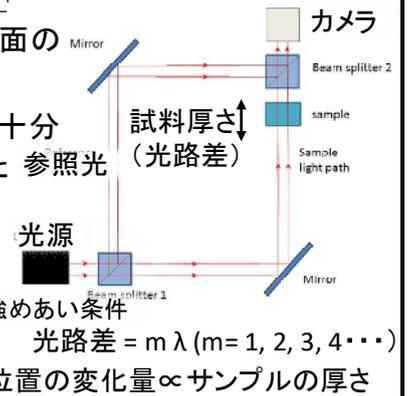
干渉計を用いると、観察結晶表面の高さをナノレベルで計測できる

ノルセサイトのサイズは観察に不十分 ⇒ 市販の炭酸カルシウムで試した 参照光

水熱中で溶解度の計測に成功 (下図)

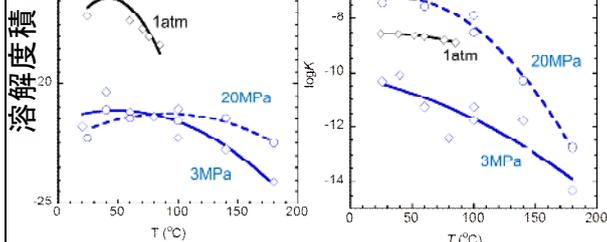
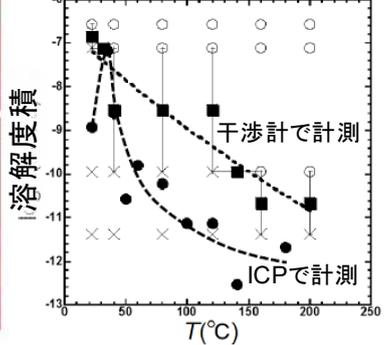
駆動力により結晶成長の定量化が可能になった。速度定数を決定できる。

干渉計の仕組み

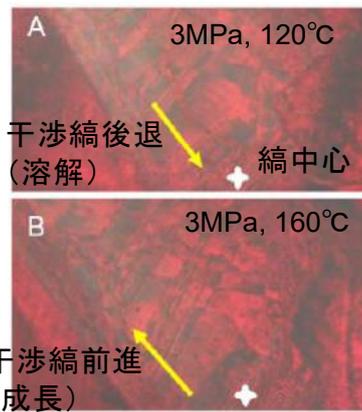


強めあい条件  
光路差 =  $m\lambda$  ( $m=1, 2, 3, 4, \dots$ )  
縞の位置の変化量  $\propto$  サンプルの厚さ

成長: ○; 溶解: ×; ■: 平衡 (○と×の間)



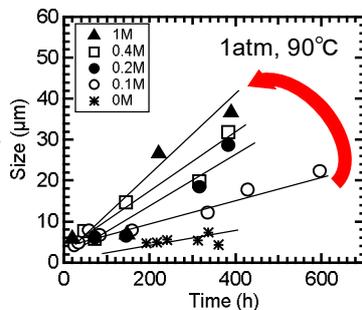
水熱条件中のノルセサイトと炭酸バリウムの溶解度積(平衡条件)の計測に成功 (成長)



硝酸アンモニウム添加による大型化

・大気圧下

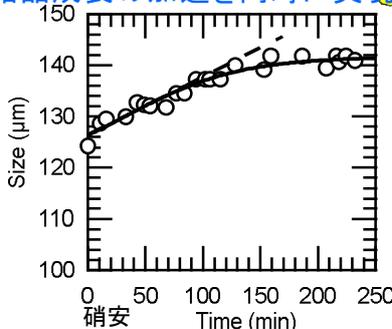
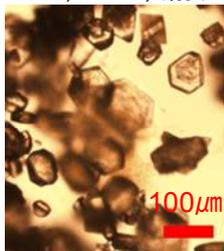
硝安添加でサイズ8倍  
成長速度8倍



通常と逆センス

硝安添加 ⇒ 大型化と結晶成長の加速を同時に実現

・水熱条件下  
3MPa, 150°C, 硝安 1M



大気圧下での成長速度 (1atm, 90°C, 1M): 1.37nm/min  
水熱条件下での成長速度 (3MPa, 150°C, 1M): 118nm/min

- ・水熱合成 + 硝安添加でノルセサイトの効率よい大型化が可能
- ・水熱合成のその場観察により合成設計を短時間で可能

成果の応用展開

- ・水熱合成の基本的な合成方針を提案
- ・様々な材料への応用 ⇒ 水熱合成の更なる普及

高温で育成困難な結晶でも精密な育成

- 炭酸塩・酸化物
- 水和物・硫化物

CaCO<sub>3</sub> (建築資材)

経験的 ⇒ 合理的に合成

- セメントの水熱養生
- 骨・歯などの生体材料
- ナノチューブ、ナノワイヤー (半導体、太陽光発電)

セメント

人工鉱物の合成

- 宝石
- 粘土 (化粧品や陶磁器の原料)

エメラルド

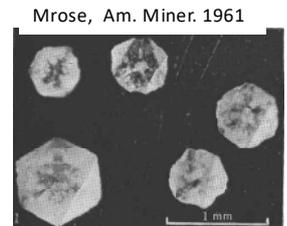
企業の負荷軽減

- 省エネルギー
- 軽便な設備
- 人件費削減

育成炉

今後の課題

- ・天然の様な1mmのノルセサイトを人工的に育成  
天然では水熱中で生成したはず...
- ・水熱合成の結晶成長の特殊性の解明 (学理の確立): 世界初の数値の決定
- ・炭酸カルシウム (貝殻産業廃棄、サンゴの再生)、四ホウ酸ストロンチウム (高速通信のアンテナ材) の結晶化制御への応用



## 電気化学デバイスを組み込んだ細胞培養システムの開発

東北大学 伊野浩介

## 結果概要

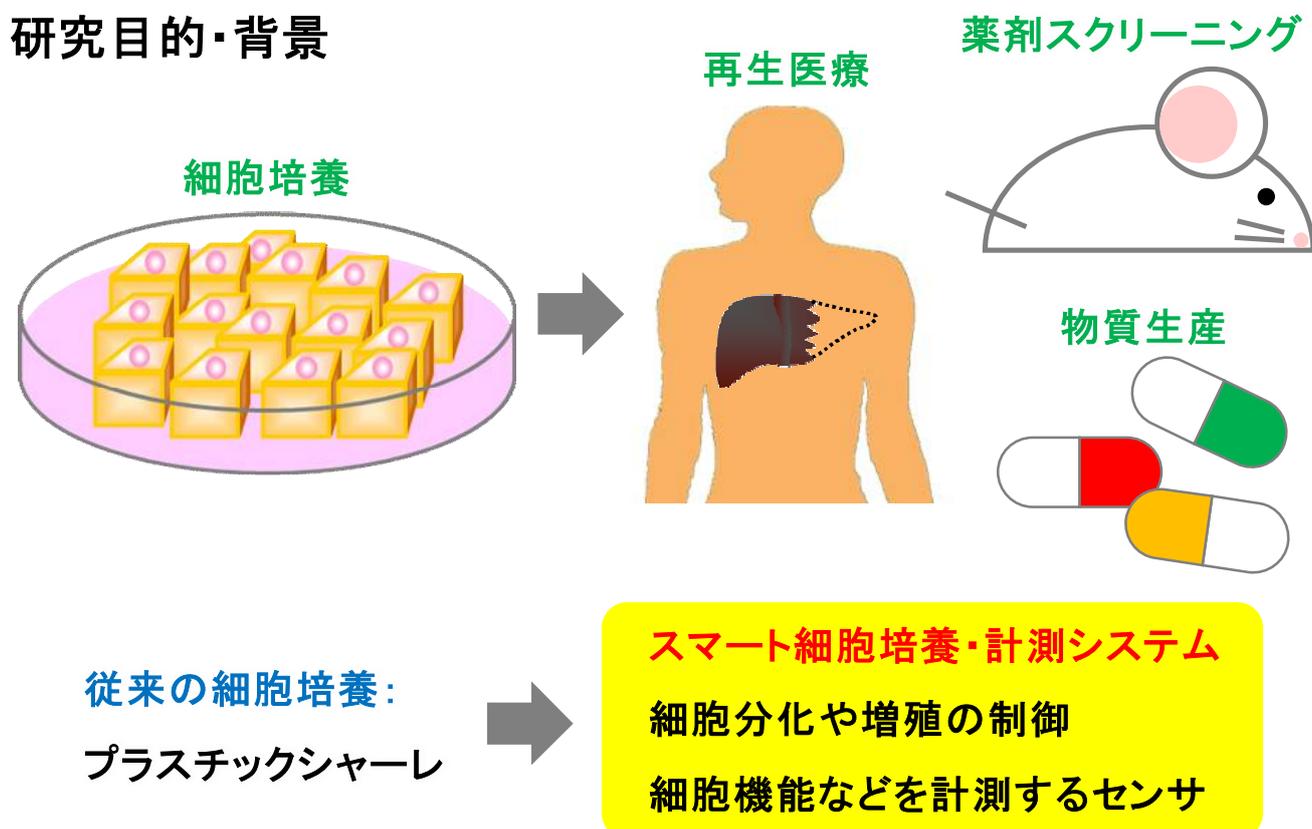
細胞培養は様々な応用に用いられており、細胞培養方法の開発や品質管理のための計測、薬剤評価が重要な課題になっている。そこで本研究では、電極を組み込んだ電気化学デバイスによる細胞機能制御や計測を可能にする細胞培養システムの開発を目指した。

細胞の足場材料であるハイドロゲルの電気化学作製を検討した。これまでに研究実施者は、電気化学反応に基づくハイドロゲル形成を報告しており、pH制御やCa<sup>2+</sup>放出、酸化剤生成でキトサンやゼラチン、アルギン酸ハイドロゲルの電気化学的作製に成功している。さらに、微小電極を動かしたり、配置したりすることで、目的の形のハイドロゲルの作製に成功している。一方で、さらなる電気化学のアプローチが求められており、本研究ではチオール基の酸化還元反応を利用した電気化学ハイドロゲル作製法を考案した。

生体組織は微小流路で構成されているため、微小流路デバイスを用いることで生体様組織を構築できる。例えば、多孔膜を介した2層構造の微小流路デバイスが報告されている。多孔膜の上下で血管細胞と神経細胞を培養することで、血液脳関門のモデルとして利用できる。本研究では、多孔電気化学センサを配置した微小流路デバイスを開発して、血管細胞を評価した。

また、電気化学発光現象を利用した培養細胞の呼吸計測法を開発した。一般的な電気化学計測では、ハイスループット計測は大きな課題であるが、開発した手法では1つの電極で複数のサンプルを計測できるため、上述した課題を解決している。

## 研究目的・背景



## 研究内容と結果①

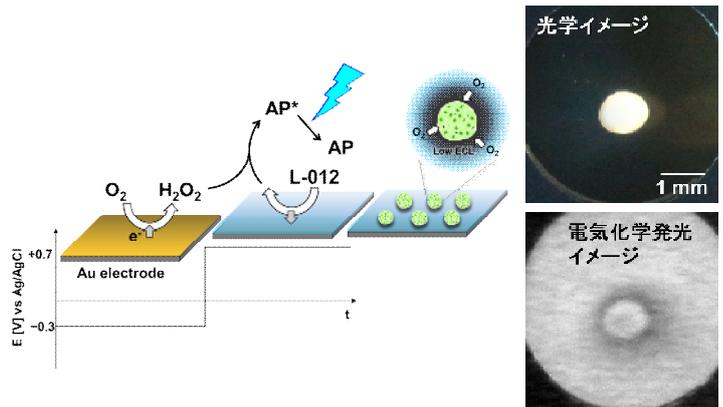
電気化学デバイスを用いた細胞培養・計測システム!!

電気化学反応で  
細胞足場ハイドロゲルの作製



Chem. Lett., 50, 256, 2021

細胞呼吸量を  
電気化学発光シグナルに変換



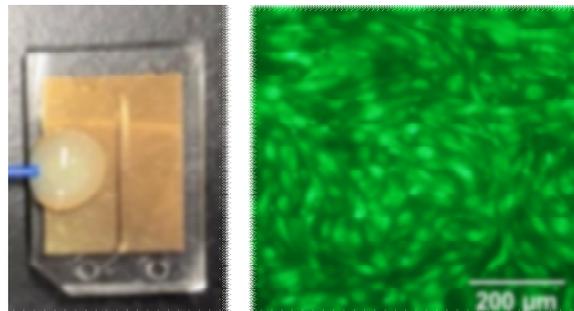
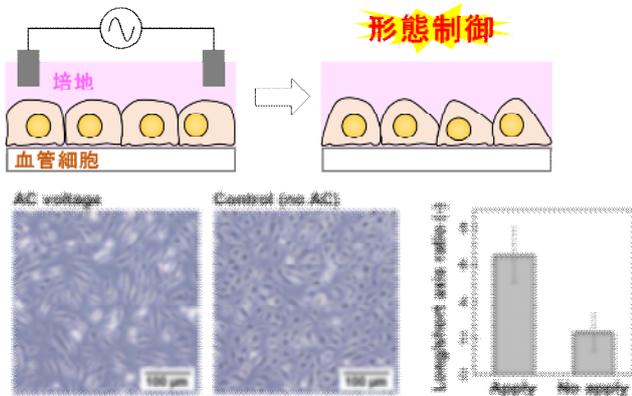
Biosens. Bioelectron., 181, 113123, 2021

## 研究内容と結果②

電気化学・電気デバイスを用いた細胞培養・計測システム!!

電圧印加による  
細胞形態(分化)の制御

電気化学センサを組み込んだ  
生体を再現した微小流路デバイス



この研究の成果の応用展開・今後の課題

Organs on a chipへの展開、未達成である培養と計測システムの統合

## 次世代トランジスタの開発に向けた有機無機ハイブリッド金属クラスター集積体の創製

東京理科大学 川脇徳久

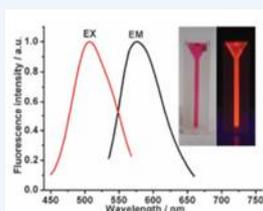
## 結果概要

有機無機ハイブリッド材料である貴金属 (Ag, Au, Cu, Pt) クラスターの単結晶集積体を創製し、その光トランジスタ機能性の開拓を目的とした。金属クラスターとは、金属原子数が数個から数十個程度の多核金属錯体のことで、単電子トランジスタのクーロン島として利用できることが報告されてから、次世代光電子デバイス材料として注目を集めてきた。金属クラスターの集積化に基づく物性向上や機能発現の新規開拓を試みることは、ナノ物質科学の新たな局面への挑戦であり、本研究では以下の二点の成果が得られた。

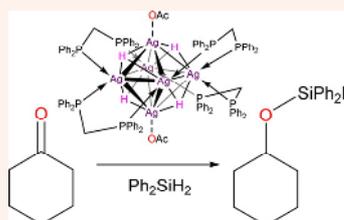
- 光ラジカル反応を介したチオールの酸化により得られる有機スルホン酸に着目し、配位子合成・クラスター合成・結晶化を同一系内で行った。各金属イオン触媒種を添加した反応管において、スリットを用いて反応管に対して光を一直線上に照射しながら、反応を進行させた。その結果、生成物である有機スルホン酸に保護された新規銀クラスター ( $\text{Ag}_{54}\text{S}_{15}(\text{tBuS})_{20}(\text{tBuSO}_3)_{12}$ ) の結晶を縦一列に配列させることに成功した。本合成法は光を用いて任意の位置に金属クラスター単結晶を成長できる汎用性の高い手法であることが明らかとなった。
- 単結晶X線構造解析により  $\text{Au}_4\text{Pt}_2$  クラスター一次元連結構造体得ることに成功した。さらにこれらの  $\text{Au}_4\text{Pt}_2$  クラスター連結体の単結晶を用いて、プローブ電極を取り付けることで、真空中において導電性測定を行った。I-V測定の結果から電子伝導性を求めることを試みた。

## 研究目的・背景

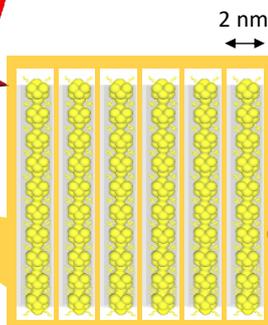
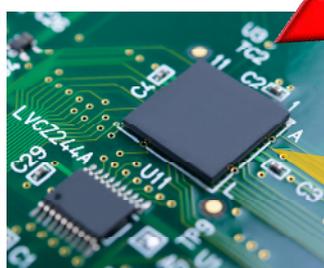
## 発光特性

Jun-Jie Zhu, et al., *Chem. Commun.* 2011, 47, 2661

## 触媒活性

T. W. Hayton, et al., *Inorg. Chem.* 2016, 55, 12435

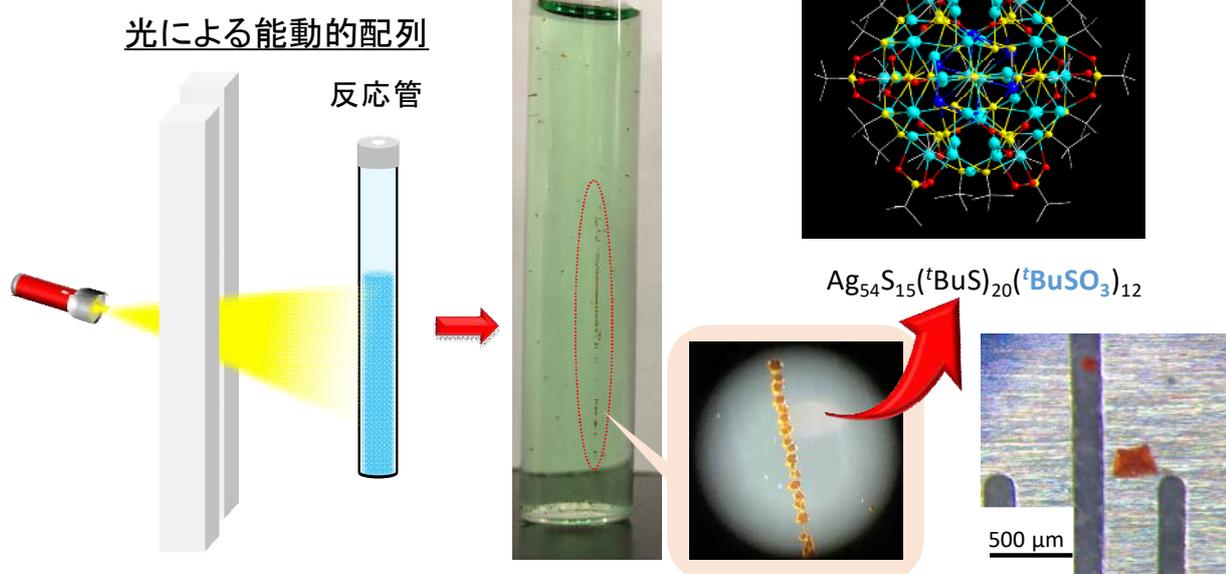
## 電子回路への応用



任意の場所にて  
所望の形状・サイズの  
クラスターを生成させる  
必要がある

金属クラスターをデバイスのナノ材料として応用するためには、シリコンなどの電子基板に対して、目的の形状・サイズのクラスター単結晶を、目的の位置に、自在に配置させるような技術が必要となる

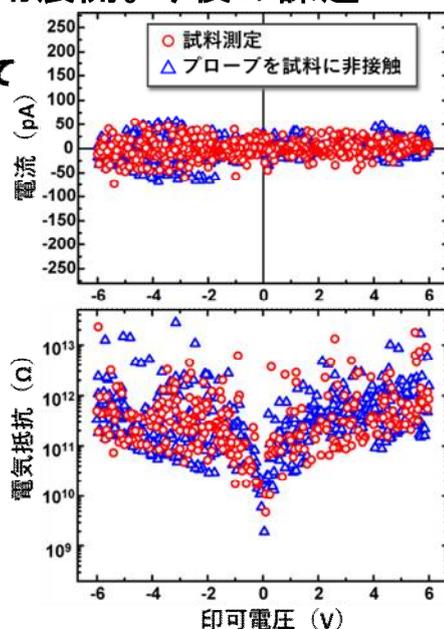
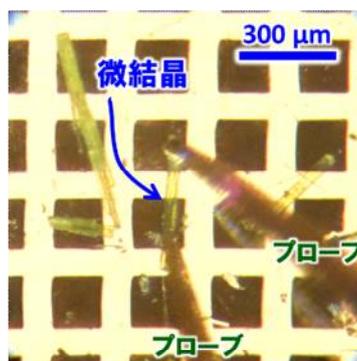
## 研究内容と結果



ラジカル反応を介したチオールの酸化により得られる有機スルホン酸に着目し、配位子合成・クラスター合成・結晶化を同一系内で行った。各金属イオン触媒種を添加した反応管において、スリットを用いて反応管に対して光を一直線上に照射しながら、反応を進行させた。その結果、生成物である有機スルホン酸に保護された新規銀クラスター ( $Ag_{54}S_{15}(tBuS)_{20}(tBuSO_3)_{12}$ ) の結晶を縦一列に配列させることに成功した。

## この研究の成果の応用展開。今後の課題

2本のプローブを  
微結晶へ直接コンタクトして  
電気伝導計測



単結晶X線構造解析により  $Au_4Pt_2$  クラスター一次元連結構造体得ることに成功した。プローブ電極を取り付けることで、真空中において導電性測定を行ったが、電流が観測されなかった。より構成原子数の大きな  $Au_{25}$  クラスター一次元構造体を用いて今後さらなる検討をする

## 成果発表論文

1. T. Kawawaki, A. Ebina, Y. Hosokawa, S. Ozaki, D. Suzuki, S. Hossain, Y. Negishi, *Small*, in press.
2. T. Kawawaki, Y. Imai, D. Suzuki, S. Kato, I. Kobayashi, T. Suzuki, R. Kaneko, S. Hossain, Y. Negishi, *Chem. -Eur. J.*, 2020, 26, 16150–16193. [Selected as "Outside Front Cover"]
3. T. Kawawaki, Y. Negishi, *Nanomaterials*, 2020, 10, 238.
4. T. Kawawaki, Y. Negishi, H. Kawasaki, *Nanoscale Adv.*, 2020, 2, 17–36. [Selected as "Inside Front Cover"]
5. S. Hossain, Y. Motohashi, Z. Chen, Y. Imai, T. Suzuki, D. Suzuki, Y. Kataoka, M. Hirata, T. Ono, W. Kurashige, T. Kawawaki, T. Yamamoto, Y. Negishi, *Mater. Horizon*, 2020, 7, 796–803. [Selected as "Inside Front Cover"]
6. Y. Negishi, S. Hashimoto, A. Ebina, K. Hamada, S. Hossain, T. Kawawaki, *Nanoscale*, 2020, 12, 8017–8039. [Selected as "Inside Front Cover"]

他3件



## 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

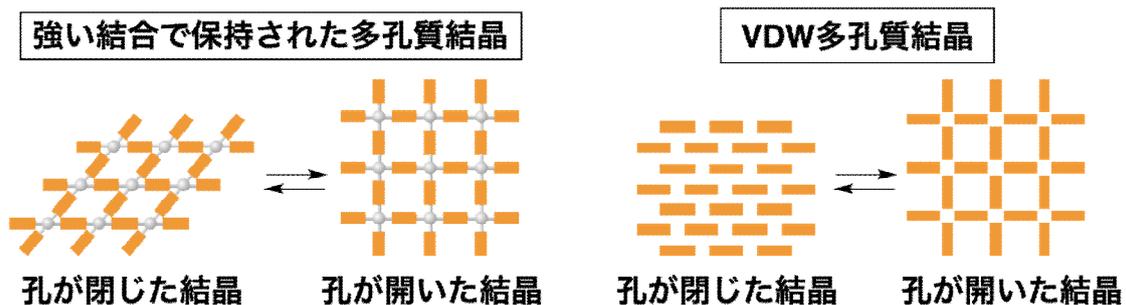
筑波大学 数理物質系 山岸洋

## 結果概要

多孔質結晶を構成する分子同士は配位結合や共有結合などの強固で静的な結合網により支えられており、堅牢でプロセス性の低い材料となっている。一方で本研究は、申請者がごく最近見出した「昇華する多孔質結晶」に端を発している。この結晶は分子同士がC-H...N結合という極めて弱い結合によって結びつくことで構築されているため、溶解や昇華させることができる。一方で一度組み上げられた多孔質結晶は安定で、200度の加熱にも耐える。昇華性と耐熱性を兼ね備えた多孔質結晶は、我々の知る限り本結晶が唯一である。これらの優れたプロセス性と耐熱性を利用した研究展開として、分子性多孔質結晶のエレクトロ応用を見据えた機能化を展開した。

芳香環が繋がった腕を $D_{3h}$ 対称に伸ばした構造を持つ $Py_6Mes$ は、有機溶媒中で自己組織化的に凝集し、分子性多孔質結晶を与える。この結晶は高い熱安定性・自己修復性を持つ。さらに、水と電解質と共存させ紫外光を照射することで、安定なラジカルを生成し緑色に着色する。分子内電荷移動を起こすカルバゾール dendリマー G2DBPHZもまた有機溶媒中で分子性多孔質結晶を与える。この結晶は明瞭なハイドロクロミズムを示した。例えば周囲の湿度が50%RHを超えると急激に吸湿し、黄色から赤色へと色を変化させる。この変化は可逆かつヒステリシスなく繰り返すことができる。

## 研究目的: 分子性多孔質結晶の電子機能開拓

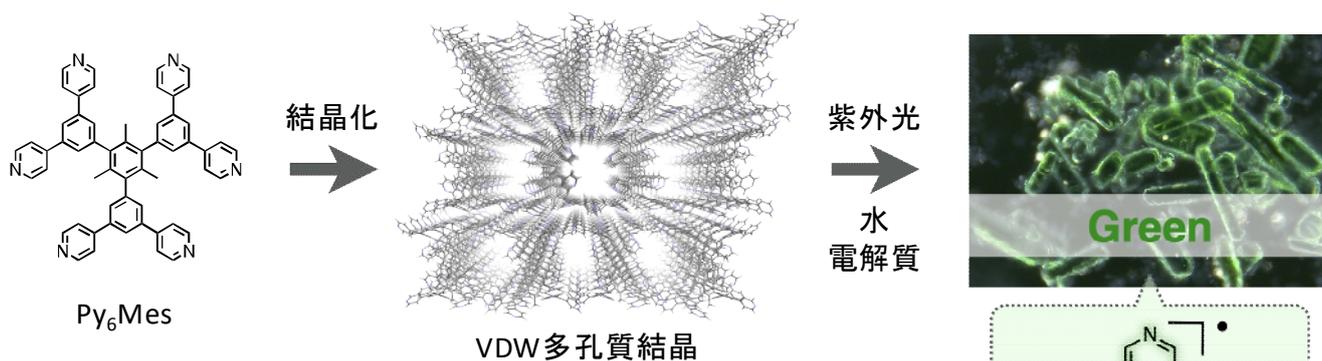


微細で均一な孔を有する多孔質結晶は特異な吸着能を示す材料として表面科学の分野で興味を集めている。

多孔質骨格を構成する分子同士は通常配位結合や共有結合などの強固で静的な結合網により支えられており、堅牢な材料となっている。

本研究では強い結合を排除してファンデルワールス力のみで結晶を組み上げることにより柔軟に結晶骨格が組みかわる多孔質結晶群の創成し、更にその電子的・光的機能の開拓を目指した。

## 研究内容: 光の照射によってラジカルが生成する多孔質結晶



Py<sub>6</sub>Mesが溶液中で集積することで組み上がるVDW多孔質結晶に対して電解質水溶液中で紫外光を照射したところ、無色だった結晶が緑色に呈色した。

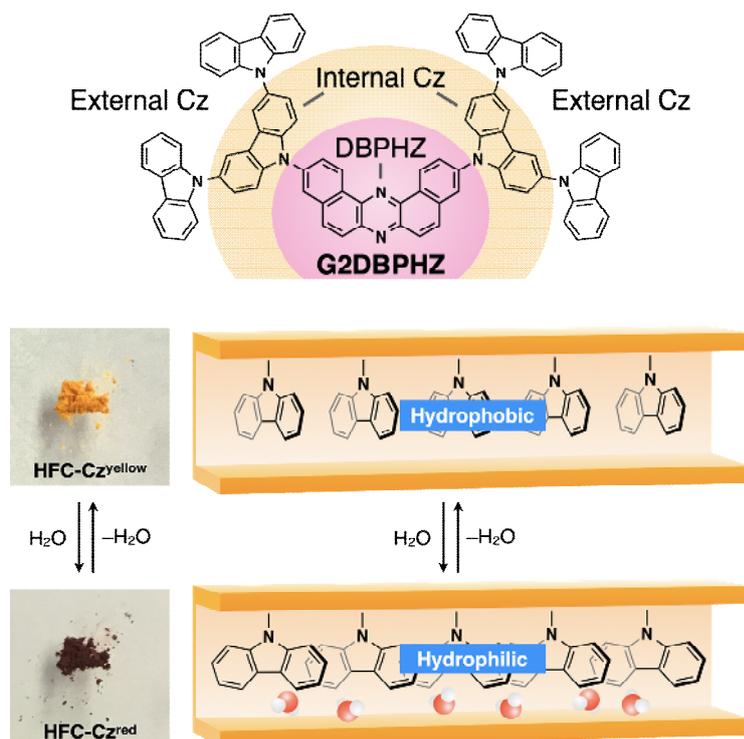
光の照射と伴いピリジル基が光反応を起こし、ラジカル種を生成していることが明らかとなった。

ラジカルを骨格に含む多孔質結晶は電極やセンサーとして極めて有望であることから、今後はエレクトロニクスでの応用を視野に研究を展開する予定である。



*Chem. Commun.*  
**2020**, 56, 6937-6940.

## 研究内容: 大気中の湿度を取り込み色を変化させる多孔質結晶



分子内電荷移動遷移を示す第2世代 dendrimer を溶液中で長期間整地したところ、結晶性の粉末が得られた。

この粉末は大気中の湿度を取り込み、黄色から赤色へと色の変化を示す。この呈色は可逆的であるだけでなく、湿度 50%RH にしきい値を示すシグモイド状の急峻な変化であった。

水の取り込み・吐き出しに伴い分子末端のカルバゾールが協奏的に回転していることも示唆されている。

*Commun. Chem.* **2020**, 3, 118.

## 擬1次元的有機・無機ハイブリット半導体の合成と基礎物性

東京工業高等専門学校 物質工学科 井手智仁

## 結果概要

配位高分子は金属イオンと有機配位子から自己組織化的に合成される材料である。多孔質構造による物質吸着性がとくに知られているが、その他にも、ルミネッセンス、非線形光学効果、磁性、電気伝導性など様々な機能を示す配位高分子が報告されている。

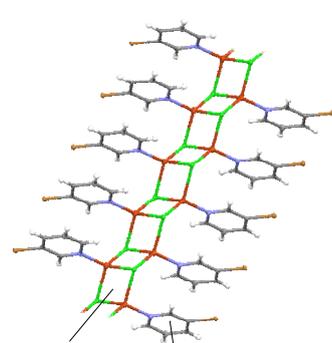
申請者らはハロゲン化銅(I)の二本鎖の外側に、ピリジン誘導体配位子が整列した擬1次元配位高分子に着目した。この配位高分子は、従来、発光材料として広く研究されてきている。また、主鎖をヨウ化銅(I)にした場合には、その半導体的性質のため電気伝導性を示すことが知られている。この構造は無機の1次元半導体の周囲に絶縁性の有機配位子が規則正しく並んだ構造と捉えられる。そのため、配位子として有機半導体を用いれば、無機半導体と有機半導体とがナノスケールで規則正しく整列した材料が得られる。

そこで本研究では、有機半導体として知られているベンゾチエノ[3,2-b][1]ベンゾチオフェン(BTBT)類縁体である、ベンゾチエノ[2',3':4,5]チエノ[3,2-c]ピリジン(BTTP)配位子を新たに設計した。これをヨウ化銅(I)と反応させ、擬1次元半導体配位高分子の合成を目指した。これまでに、BTTP配位子を全6ステップで合成することに成功した。しかしながら、COVID-19の影響もあり、研究期間内には結晶化条件を精査することができず、物性測定に必要な良質な結晶を得ることまではできなかった。一方、DFT計算からはBTTPはBTBTと類似した性質を有していることが明らかになることができた。

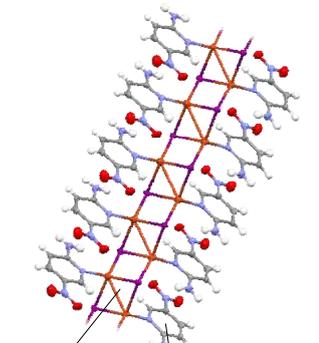
## 研究の背景と目的

## ハロゲン化銅(I) 擬1次元配位高分子

- ハロゲン化銅(I)の2本鎖を有機配位子が取り囲んだ構造で、結晶化時に自己組織的に形成される
- 発光材料や半導体的性質を利用したセンシング材料として研究されている



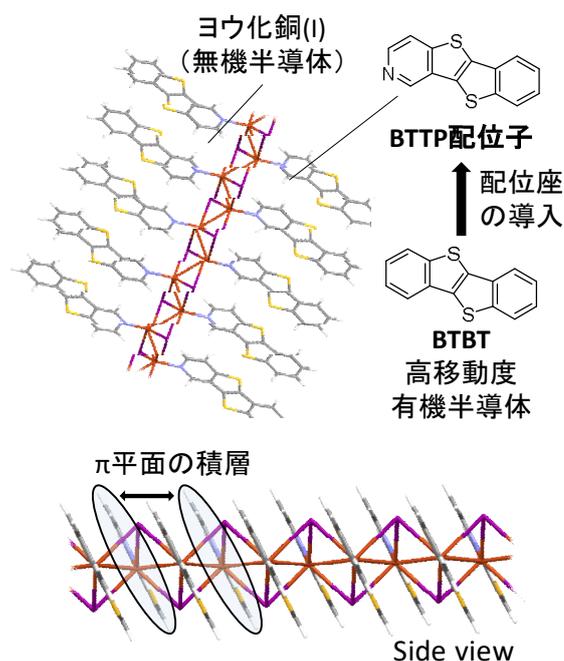
発光性  
S. Masahara, et al.  
*Dalton Trans.*, in press.



ガスセンサー  
P. Amo-Ochoa, et al.,  
*Chem. Commun.*, 2015.

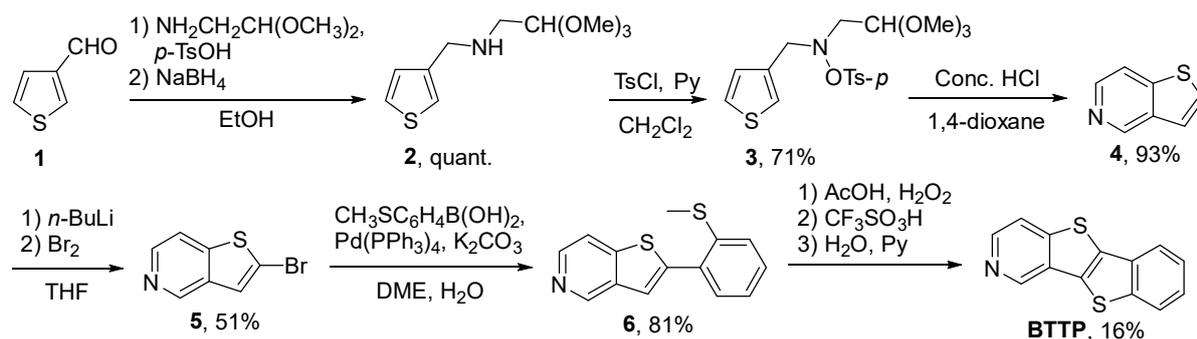
## 本研究

- 無機半導体と有機半導体とがナノスケールで規則正しく整列した材料の合成と機能評価



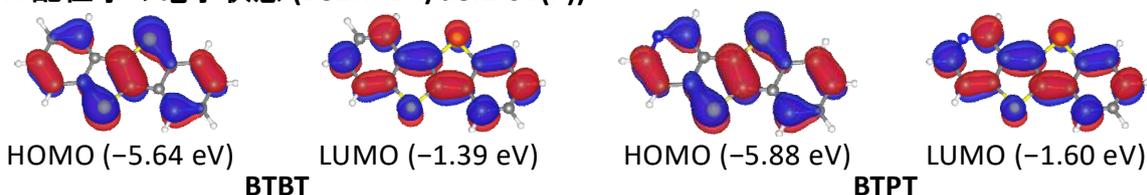
## 研究成果

## BTTP配位子合成法の確立



- 最終ステップを除き中程度から高収率で合成可能
- 化合物5まではカラムクロマトグラフィー精製不要

## BTTP配位子の電子状態 (B3LYP-D4/def2-SV(P))



- HOMO, LUMOともに0.2 eV程度のエネルギーシフト
- 軌道の形状や広がり大きな変化はない

## 今後の展望

## ハロゲン化銅(I)錯体の合成

目的の配位高分子を合成する. 単一配位高分子鎖のDFT計算によると, 臭化銅(I), 塩化銅(I)錯体は, BTTP配位子の水素以外の原子がつくる平面間の距離が, 炭素原子のvdW半径の和 (3.4 Å) に近づき, 配位子間での電荷輸送に有利.



## 擬一次元配位高分子の電子機能評価

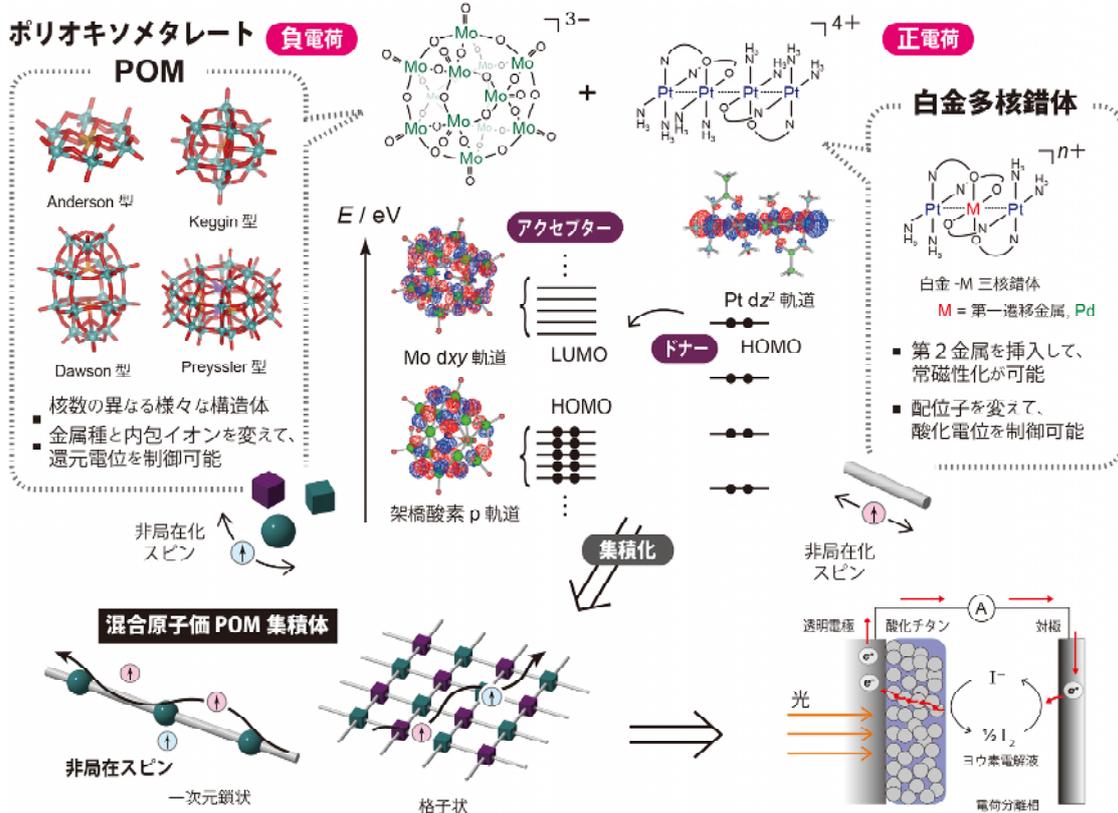
- 電気伝導性やその光応答性に関する評価
  - 光による電荷分離特性の評価
- ➡ センサーや太陽電池への応用

## 多核金属錯体からPOMへの電荷移動を伴う集積構造構築と太陽電池への応用

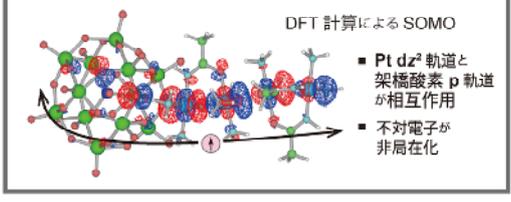
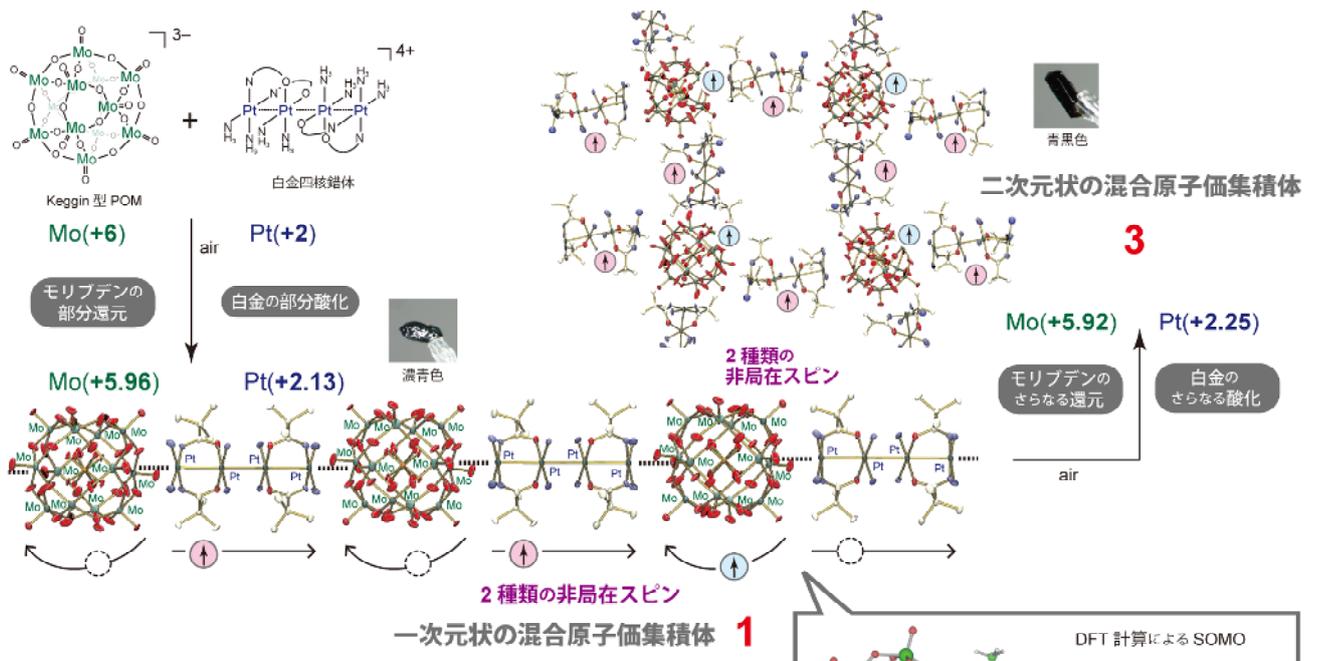
岐阜大学 植村一広

## 結果概要

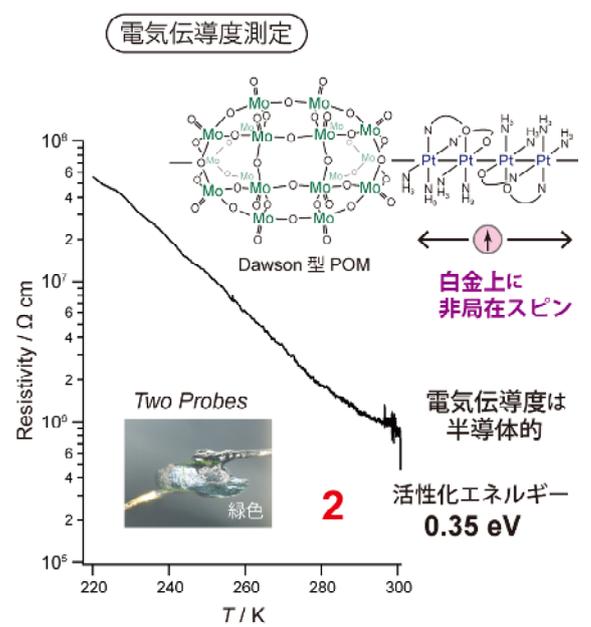
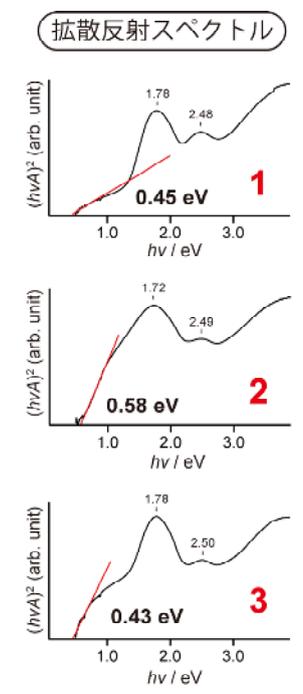
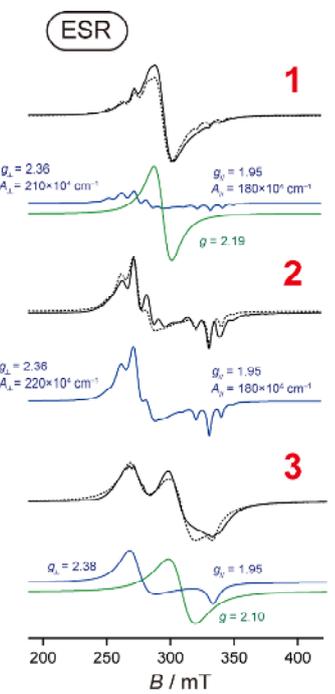
本研究では、太陽電池の新しい電荷分離相として、ポリオキソメタレート(POM)と多核金属錯体が繋がったPOM集積体を適用することを目標に、POM集積体を合成し、その固体電子物性を明らかにすることを目的とした。POMは、高酸化状態の金属が酸素で連結された球形の多核金属錯体である。例えば、 $H_3[Mo_{12}O_{40}P](Mo_{12})$ は、12個の+6価のモリブデンが酸素で連結した球形分子で、一電子還元で混合原子価となり、不対電子が球上を非局在化する。POMを固体中で上手に集積化すれば、高い電荷輸送能をもつ材料となりうる。本研究では、電子アクセプター性のPOMと、電子ドナー性の白金多核金属錯体を一次元および二次元状に集積化させることに成功し、その諸物性を測定した。Keggin型 $Mo_{12}$ 核クラスターの $Mo_{12}$ と、Dawson型 $Mo_{18}$ 核クラスターの $Mo_{18}$ を、白金四核錯体の $Pt_4$ と混合し、溶媒とアニオンを変えて合成条件を検討した。その結果、 $Mo_{12}$ と $Pt_4$ が繰り返し並んだ一次元状の1、 $Mo_{18}$ と $Pt_4$ からなる一次元状の2、 $Mo_{12}$ と $Pt_4$ からなる二次元状の3の合成と単結晶X線構造解析に成功した。XPS、ESR、磁化率測定から、1-3中の金属酸化数は、1:  $-Mo(+6-x)_{12}-Pt(+2.25+3x)_4-(0 < x < 0.083)$ 、2:  $-Mo(+6)_{18}-Pt(+2.25)_4-$ 、3:  $-Mo(+6-2x)_{12}-\{Pt(+2.25+3x)_4\}_2-(0 < x < 0.083)$ であることがわかった。1-3の拡散反射スペクトルからバンドギャップを見積もったところ、1は0.45 eV、2は0.58 eV、3は0.43 eVであった。二端子法で2の直流伝導度測定した結果、低温になるにつれて、抵抗率が上昇する半導体的挙動を示し、活性化エネルギーは0.35 eVで、小さなバンドギャップを実現できた。



POM集積体を合成し、その固体物性を明らかにし、太陽電池の電荷分離相への適用を目標とした。



Keggin型POMと白金四核錯体から、混合原子価状態の一次元状および二次元状集積体の1と3の合成に成功した。いずれも、非局在スピンの存在が、POMおよび白金上に存在することがわかった。また、Dawson型POMを用いて、一次元状集積体の2の合成にも成功した。



ESR測定（実線は実測、破線はシミュレーション）から、Keggin型POMを含む1と3では、Mo  $d_{xy}$ スピン（緑色）とPt  $d_{z^2}$ スピン（青色）が共存しており、Dawson型POMを含む2では、Pt  $d_{z^2}$ スピンのみであった。拡散反射スペクトルからバンドギャップが狭いことがわかった。電気伝導度測定から、2は半導体的に電気が流れることがわかった。

## 歪酸化物の金属絶縁体相制御による高出力熱電変換材料の開発

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 片瀬貴義

### 結果概要

資源量が豊富で毒性の低い酸化物熱電変換材料は熱的・化学的に安定であり、メンテナンスフリーの熱電変換素子への応用が期待されるが、カルコゲナイド等の実用材料と比べて、熱電変換効率は未だ低いままである。熱電材料の性能を向上させる一つの方法として、出力因子(=[導電率,  $\sigma$ ]×[ゼーベック係数,  $S$ ]<sup>2</sup>)を増加させる方法があるが、良好な半導体では、キャリア密度を増やして $\sigma$ を増加させると $S$ が減少するトレードオフの相関があるために、大きく性能を上げられない課題があった。

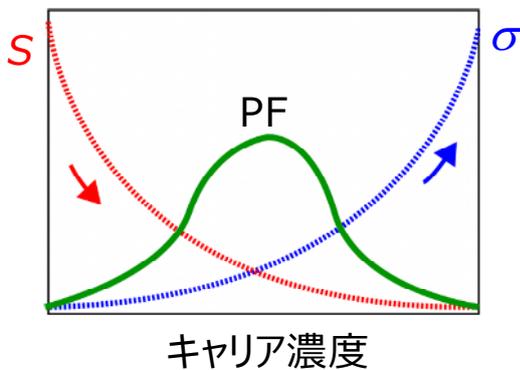
本研究では、遷移金属酸化物モット絶縁体LaTiO<sub>3</sub>の薄膜に、引張歪から圧縮歪を導入し、強相関電子状態の変調による熱電特性の制御を行った。LaTiO<sub>3</sub>バルクは200 meVのギャップを持つモット絶縁体であるが、最大3.5%の圧縮歪を導入することで、薄膜のギャップは6meVまで減少することが分かった。歪による局所構造の変化(引張歪 $Imma \Rightarrow$  圧縮歪 $M/mcm$ )によって、結晶場分裂とTi3dバンド幅が大きく変化し、d電子の局在性を制御できることを明らかにした。その結果、モット絶縁体から金属へ相変化すると同時に、無歪のバルクに比べて、室温の $\sigma$ が約3桁向上した。また圧縮歪2.8%でp型からn型に反転し、更に大きな圧縮歪を加えたn型領域では $S$ が大きく増加した。その結果、出力因子はバルクに比べて2桁増加することが分かった。以上のことから、格子歪による遷移金属酸化物モット絶縁体の金属絶縁体相制御によって、トレードオフの限界を超えて、 $\sigma$ と $S$ の両方を増加させ、熱電特性を劇的に向上させることに成功した。

### 研究の目的：熱電変換性能を制限するトレードオフの限界を超えた、高出力酸化物熱電材料の開発

✓ 熱電変換の課題：拡散理論の限界

熱電出力因子,  $PF = S^2 \cdot \sigma$

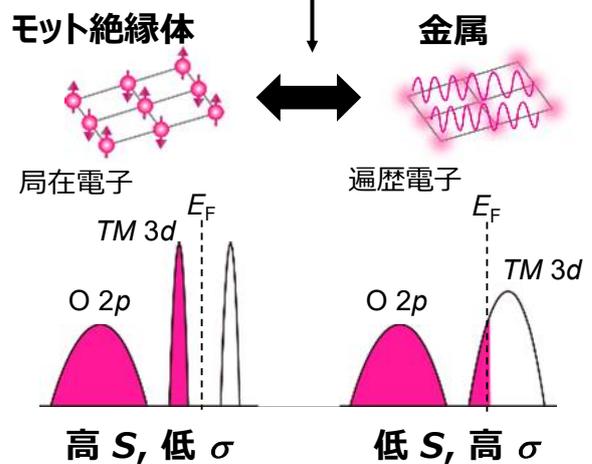
#### トレードオフの相関



キャリア濃度に対して、 $S$ と $\sigma$ にトレードオフ  
=> 出力特性を制限

✓ 本研究の戦略

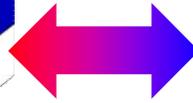
高  $S$ , 高  $\sigma =$  高 PF ?



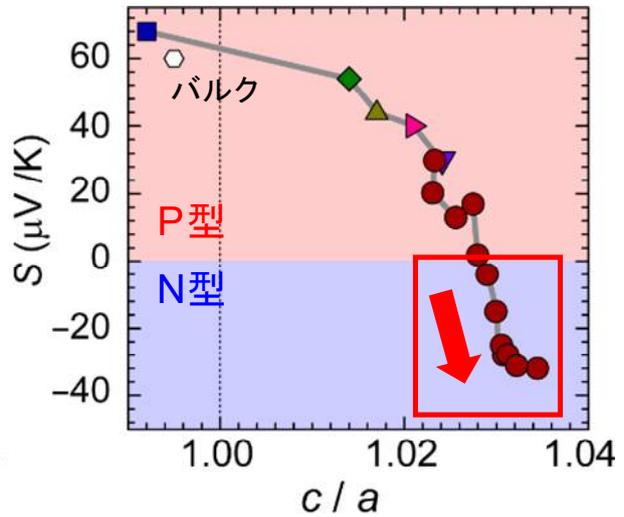
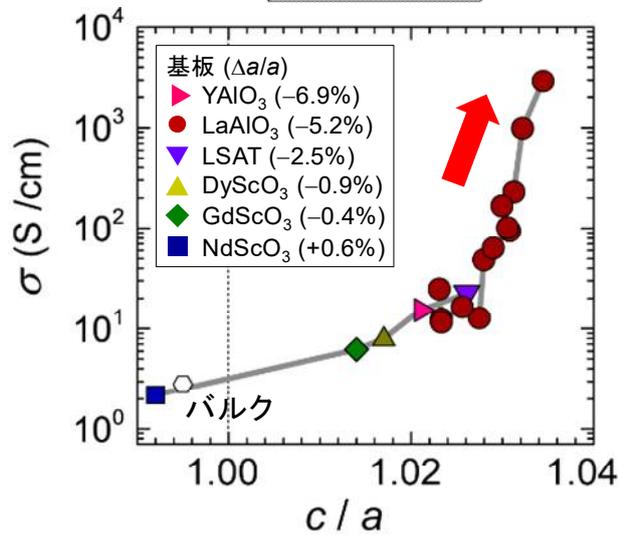
金属-モット絶縁体相境界  
でのPF向上

## 格子歪による、モット絶縁体LaTiO<sub>3</sub>薄膜の熱電特性制御

最大+0.6%  
の引張歪

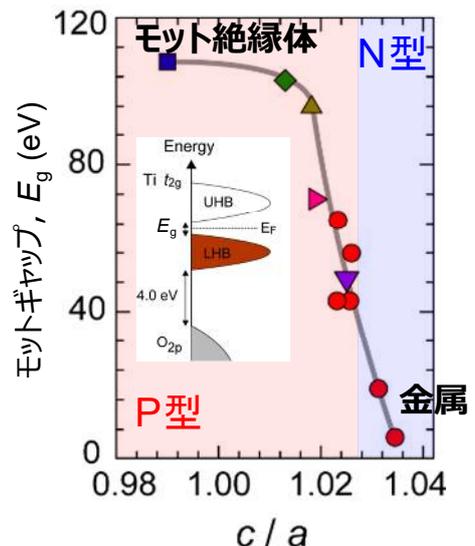
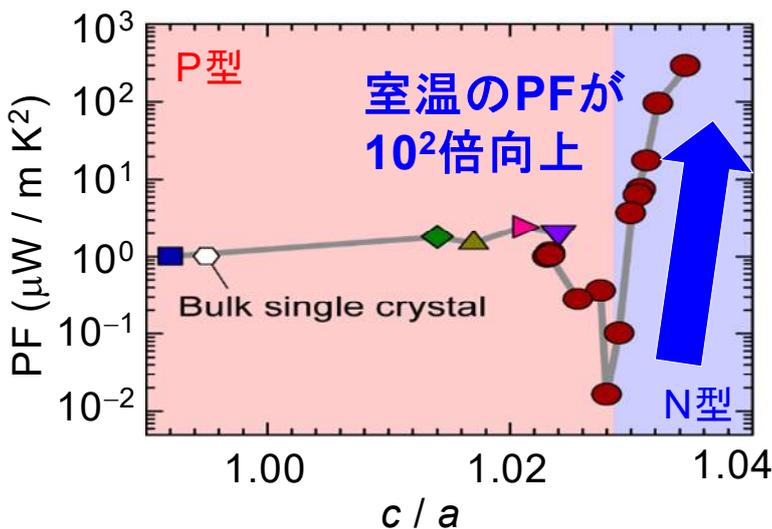


最大-3.5%  
の圧縮歪



**トレードオフの相関を破り、Sとsigmaの両方が増加**

**トレードオフの限界を超えた、熱電特性の向上に成功**



### 今後の展開

熱電材料の性能を制限するトレードオフの相関を破る新手法：

- ・ 高性能酸化物熱電材料の探索へ
- ・ メンテナンスフリーな酸化物熱発電素子への応用

## 超高屈折率・無反射透明な3次元極限屈折率材料

東京農工大学 工学研究院 鈴木健仁

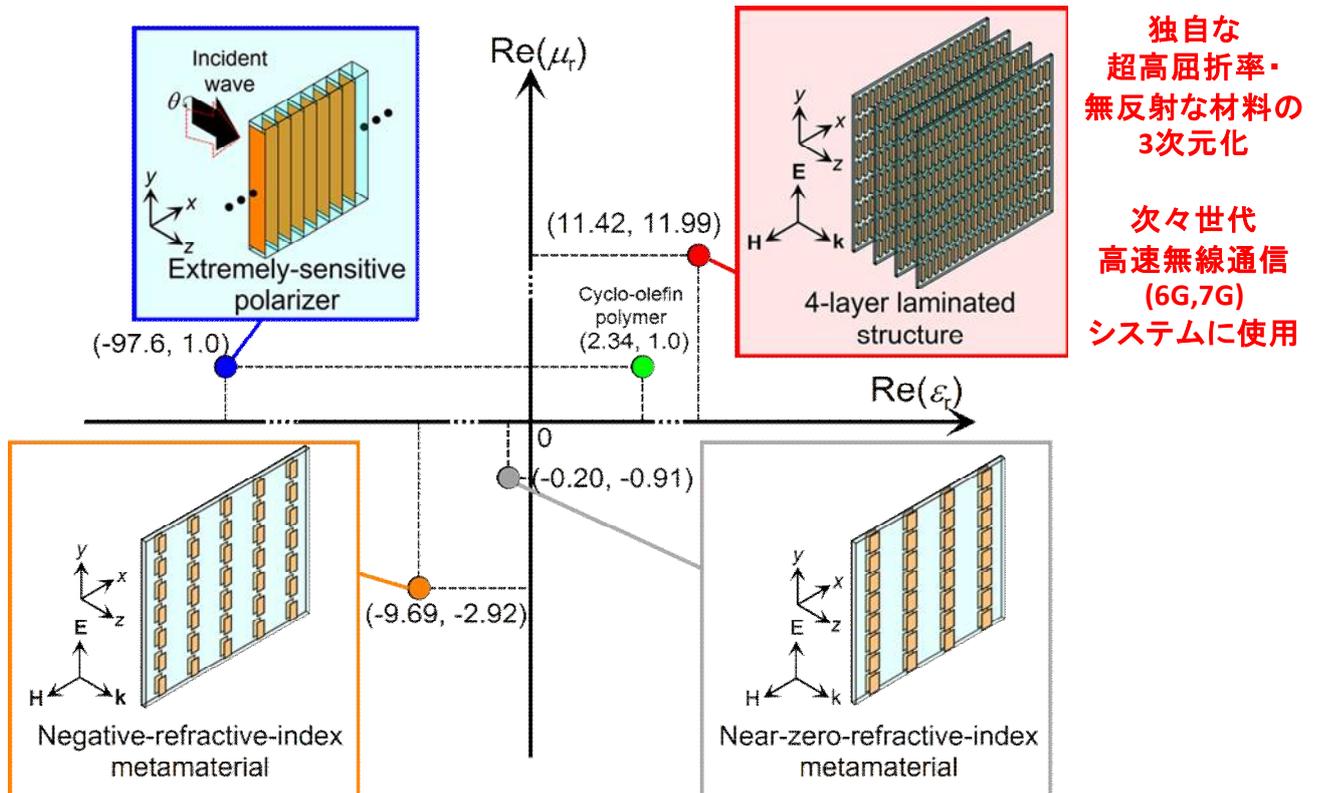
### 結果概要

テラヘルツ(THz)電磁波領域の0.3~3THz帯は、高効率・室温・単一周波数の3点を両立したテラヘルツデバイスの実現が、テラヘルツ産業の興隆のための鍵である。高効率なテラヘルツデバイスの実現のために、連続発振光源から放射されるテラヘルツ電磁波の制御が重要である。光源に搭載されるレンズ、位相板、偏光子、フィルター、ミラー、ビームスプリッターなどのテラヘルツコンポーネントは、光源のサイズと比較して非常に大きい。自然界由来の高屈折率かつ低損失なテラヘルツ波帯材料が存在しないことや、現在のテラヘルツコンポーネントが可視光の光学コンポーネントの設計指針に由来していることに起因する。

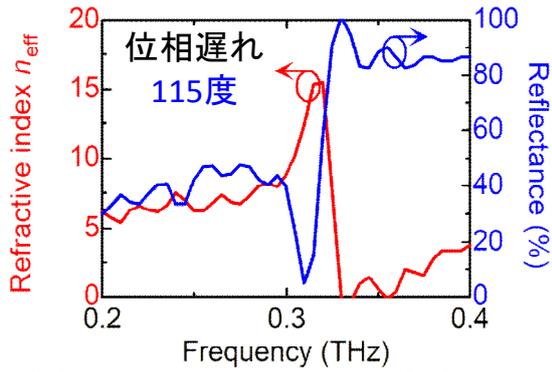
申請者は2016年に、6G(Beyond 5G)通信が期待される0.3THz帯で、屈折率 $12+j0.92$ 、反射1.2%、透過92%の超高屈折率・無反射なシート状の極限屈折率材料(メタサーフェス)を生み出した。そこで本研究では、独自に有する超高屈折率・無反射透明な極限屈折率材料の3次元化に取り組んだ。超高屈折率・低反射なメタサーフェスを4層積層した構造により、実効的な厚さ $96\mu\text{m}$ で50%以上の透過電力を保ちながら、360度以上の位相遅れを有する材料を実現できることを実験で示した。4層構造のメタサーフェスで生じる位相遅れは、4層構造のメタサーフェスを配置した場合と取り除いた場合の位相差から求めている。

さらに積層構造のメタサーフェスの応用例として、テラヘルツ連続発振光源からの放射波を指向性の鋭い平面波に変換する積層構造の分布屈折率コリメートメタレンズを見出しつつある。今後、積層構造の分布屈折率コリメートメタレンズの研究を加速していきたい。

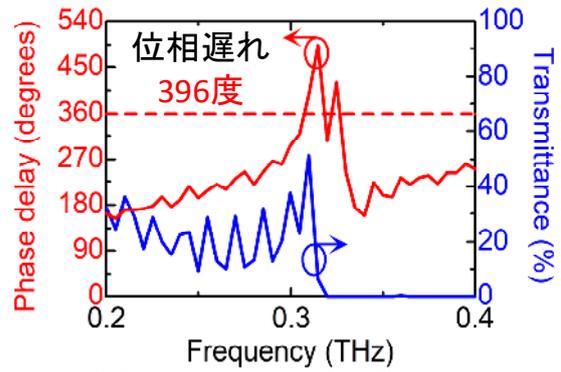
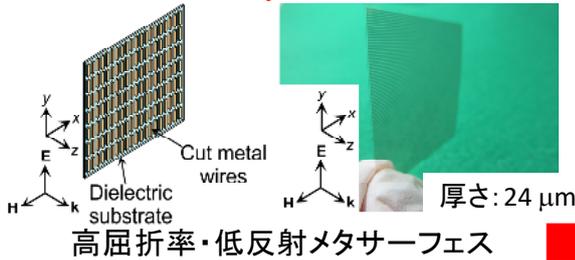
## 研究目的と背景



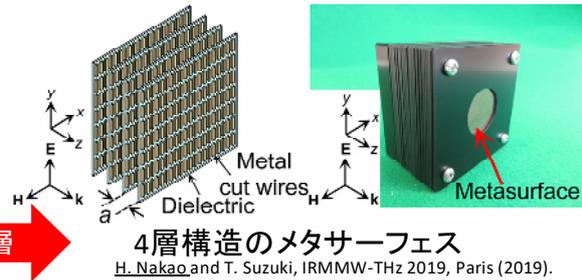
# 研究内容と結果



周波数: 0.31 THz      反射率: 5.1%  
 実効屈折率:  $12.3 + j0.92$       透過率: 73%

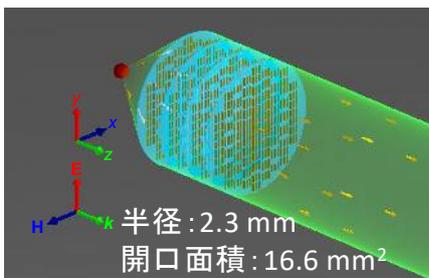


周波数: 0.31 THz      透過率: 51.5%

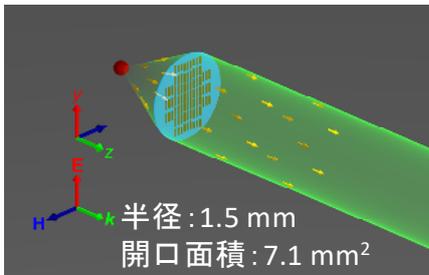
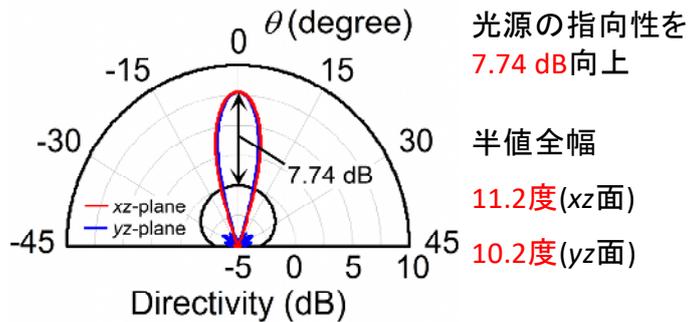


高屈折率・低反射な薄型メタサーフェスを4層積層することで、0.31THzで1波長(360度)以上の位相遅れを確認

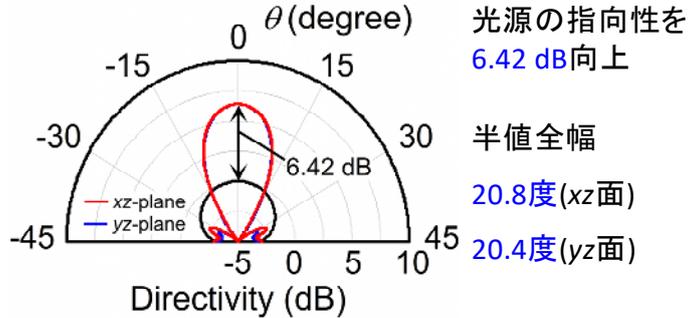
# 研究の成果の応用展開と今後の課題



4層構造のコリメートメタレンズ



1層構造のコリメートメタレンズ



4層構造のメタサーフェスをもとにした分布屈折率メタレンズにより、1層構造と比較して指向性利得が1.31 dB向上