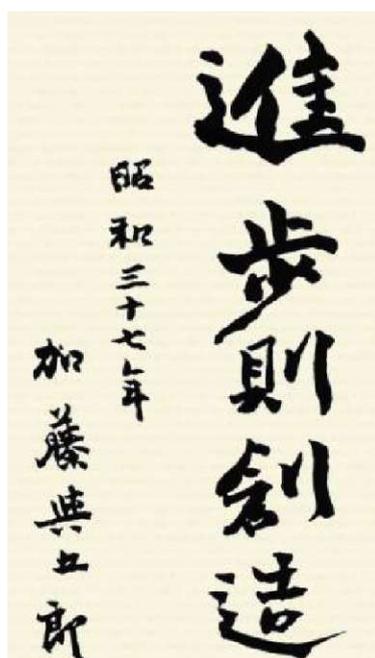


令和7年度加藤科学振興会 研究成果報告会資料

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

			ページ
① 「末端基制御におけるオリゴマー型有機伝導体の高伝導化」			
長岡工業高等物質工学科	助 教	小 野 塚 洸 太	1
② 「可視光をエネルギー源とする再利用可能な有機光触媒の開発」			
岡山大学異分野基礎科学研究所	助 教	田 中 健 太	3
③ 「ITO・FTO電極を活用するフロー電解光反応装置の開発」			
静岡県立大学薬学部医薬品製造化学分野	助 教	近 藤 健	5
④ 「膜電極接合体に組み込んだPt基電極触媒上での超低過電圧CO電解還元」			
弘前大学理工学研究科	助 教	松 田 翔 風	7
⑤ 「ハイエントロピー酸化物のアニオン複合化による高活性水分解触媒開発」			
東北大学多元物質科学研究所	講 師	岩 瀬 和 至	9
⑥ 「階層的ヘテロナノ構造を持つ終日活性光触媒の材料設計と創成」			
東京科学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	陳 君 怡	11
⑦ 「新しい酸化チタンによる光・電子デバイス材料開発」			
東京科学大学物質理工学院応用化学系	准教授	吉 松 公 平	13
⑧ 「一重項分裂効率の向上を指向した非晶質/結晶ヘテロ界面の局所構造制御」			
兵庫県立大学理学研究科	准教授	小 簀 剛	15
⑨ 「ナローギャップハバードバンド強磁性体の電氣的制御」			
東京科学大学工学院電気電子系	助 教	宗 田 伊 理 也	17

末端基制御におけるオリゴマー型有機伝導体の高伝導度化

長岡工業高等専門学校 助教 小野塚 洸太

結果概要

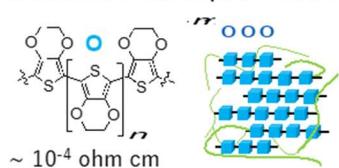
柔軟性で、印刷プロセス可能な有機エレクトロニクス材料は、近年注目を集める材料群である。しかしながら、現在広く普及している有機エレクトロニクス材料である導電性高分子は、分子量分布を有しており、単結晶の作製、単結晶X線構造解析が困難である。そのため、詳細な固体中における詳細な構造情報を得ることができず、原子レベルでの伝導機構の解明や、それに基づく分子設計が困難である。

上記問題を解決する手段として、本研究では、単一分子量オリゴマー伝導体に着目した。オリゴマーは、精密な設計、単結晶の作製が可能であり、第一原理計算により算出したバンド構造より伝導機構の解明が可能である。解明した導電性高分子の伝導機構を元に分子軌道、結晶中での積層構造を制御することで、飛躍的な伝導度向上が期待できる。

本研究では、オリゴマー伝導体のさらなる伝導度向上を目指して、オリゴマーの構造パラメータの1つである末端基に着目した。高分子は一般的に、主鎖に対する末端基の割合が小さいために末端基が物性に与える影響は小さい。一方でオリゴマーは、主鎖に対する末端基の割合が大きいため末端基によって物性を簡便にコントロールすることが可能である。本研究では、オリゴマー伝導体の一例としてドーブ型EDOT二量体に着目、メチルチオ(SMe)基をメチルセレノ(SeMe)基に重元素置換し末端基が及ぼす伝導度への影響を調べた。

オリゴマー型有機伝導体

導電性高分子 ex. doped PEDOT

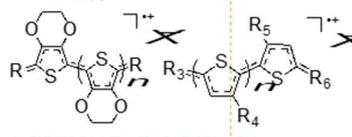


~ 10⁻⁴ ohm cm

Hui et al. *Adv. Electron. Mater.* **2015**, *7*, 1500017.

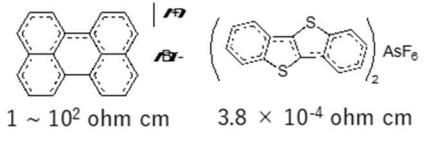
- ・合成が簡便
- ・塗布プロセスが可能
- ・分子量分布による異なる鎖長
- ・伝導機構の解明が困難

オリゴマー伝導体



- ・高分子や低分子にはない自由度
- ・伝導に関わる電子相関パラメータ (W , U_{eff}) 制御
- ・詳細な伝導機構の解明、設計
- ・高い分子設計自由度により付加価値(耐熱性、溶解性)の付与が可能

低分子伝導体



1 ~ 10² ohm cm

3.8 × 10⁻⁴ ohm cm

Akamatsu, Inokuchi, Matsunaga *Nature* **1954**, *173*, 168.
Kiyota et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3920.

- ・結晶構造に基づいた機構解明
- ・小さな共役系
- ・低い分子設計自由度

オリゴマーの高い分子設計自由度

① 末端基



主鎖に対する末端基の割合が大きい

→ 簡便に物性の調整可能

② 混合配列



精密有機合成により制御可能

→ 積層構造のコントロール可能

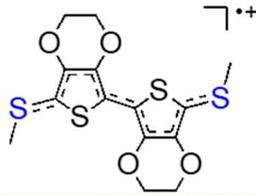
③ 鎖長



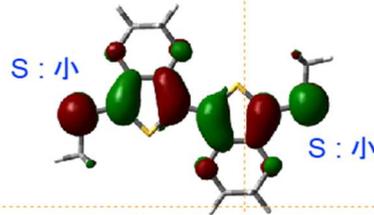
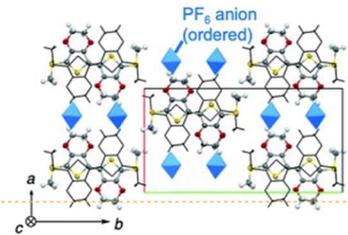
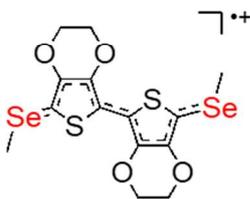
精密有機合成により制御可能

→ 単結晶の作製が可能

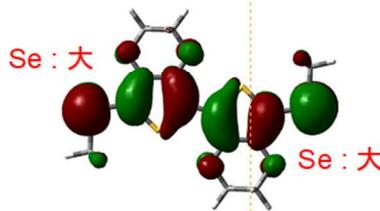
オリゴマー型有機伝導体の末端基検討

 $2O^{+\cdot}$ 1)

最適化構造

 $2O \cdot X$ の積層構造 $2O-2SeMe^{+\cdot}$ 

SOMO (UB3LYP/6-31G by Gaussian 16)

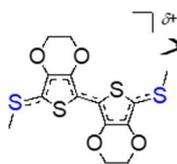


SOMO (UB3LYP/6-31G by Gaussian 16)

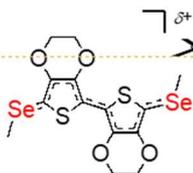
末端基を同族であるSeに重元素置換することにより、 W = 電子の動きやすさの増加と U_{eff} = 電子の動きにくさの減少が期待できる。

1) Kameyama R. et al. *Chem. Eur. J.* 2021, 27 (22), 6696–6700.

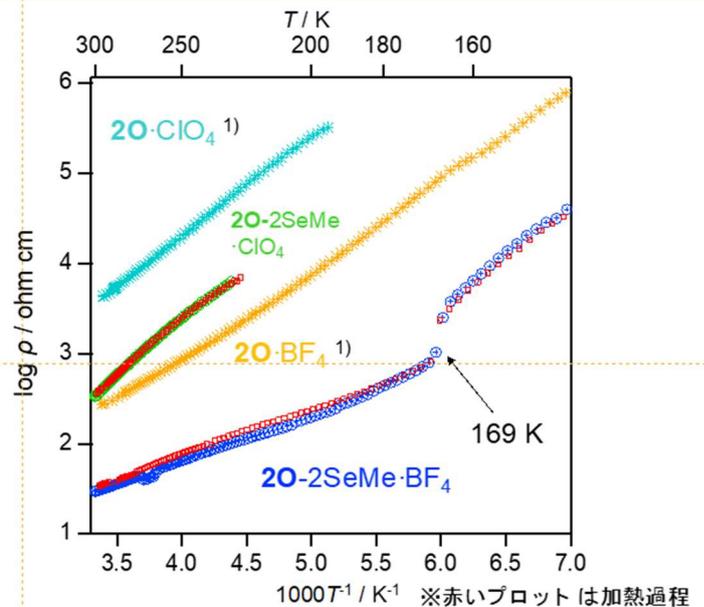
電気抵抗率における末端基効果



$$U_{\text{eff}}^{\text{exp}} = W + 2E_a$$

$$W: \text{計算により算出}$$
 $2O \cdot BF_4$ 2.8×10^2 ohm cm, $E_a = 177$ meV $U_{\text{eff}}^{\text{exp}} = 1.35$ 1) $2O \cdot ClO_4$ 4.3×10^3 ohm cm, $E_a = 223$ meV $U_{\text{eff}}^{\text{exp}} = 1.48$ 1)1) Kameyama R. et al. *Chem. Eur. J.* 2021, 27 (22), 6696–6700.

$$U_{\text{eff}}^{\text{exp}} = W + 2E_a$$

$$W: \text{計算により算出}$$
 $2O-2SeMe \cdot BF_4$ 30 ohm cm at rt. $U_{\text{eff}}^{\text{exp}} = 1.19$ (300 K付近) $E_a = 99.6$ meV (184 ~ 300 K), 218 meV (145 ~ 163 K) $2O-2SeMe \cdot ClO_4$ 3.5×10^2 ohm cm $E_a = 253$ meV $U_{\text{eff}}^{\text{exp}} = 1.47$ 

$2O \cdot X$ と比較し、1桁の抵抗率の低下が確認された。

本研究成果は、以下の学術論文にて発表した。

" Higher conductivity in doped ethylenedioxythiophene (EDOT) dimers with chalcogen-substituted end groups",
K. Onozuka, T. Fujino,* T. Miyamoto, T. Yamakawa, H. Okamoto, H. Akiba, O. Yamamuro, E. Kawahara, S. Yamago, H. Oike, and H. Mori,* *J. Mater. Chem. C*, 12, 13956 (2024).

可視光をエネルギー源とする再利用可能な有機光触媒の開発

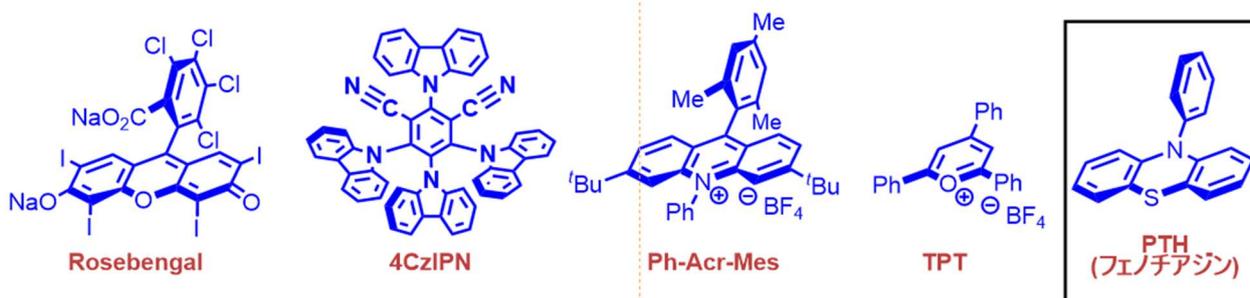
岡山大学 異分野基礎科学研究所 田中健太

結果概要

近年の地球環境問題への世界的な取り組みとして「持続可能な開発目標(SDGs)」を目指した活動が活発に展開されており、有機合成化学の分野においても環境に対する負荷を軽減しうる新たな合成プロセスの開発が試みられている。可視光を光源とすることのできる光触媒反応はクリーンで持続可能な化学プロセスに応じる新戦略の1つであり注目を集めている。これまで光触媒にはルテニウムやイリジウムなどの貴金属触媒が主に用いられてきた一方で、最近では有機触媒による光反応も活発に研究されている。しかしながら、有機光触媒は一般に金属触媒と比較し安定性に欠けているため、反応系中や後処理過程においてしばしば分解してしまうことから、回収やリサイクルすることが困難であるという問題点があった。そこで申請者は耐久性の高い新たな光触媒を開発するべくフェノチアジンに着目した。フェノチアジンは中性分子であり紫外光を光源として利用する必要があるものの、光触媒として優れた効果を発揮する分子であることが知られている。このような背景から、フェノチアジン光触媒を硫黄原子で架橋することで螺旋構造に変化させることでπ共役平面を拡張させ、さらに嵩高い置換基をもつ構造を設計することにより、可視光を光源として利用できる耐久性の高いフェノチアジン光触媒が開発できるのではないかと考えた。

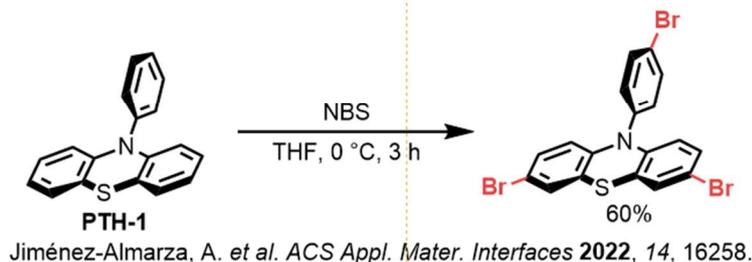
このような背景から、本研究では可視光を光源とする耐久性に優れたリサイクル可能な新規フェノチアジン有機光触媒の開発と合成反応への応用を目的とした。

有機光触媒



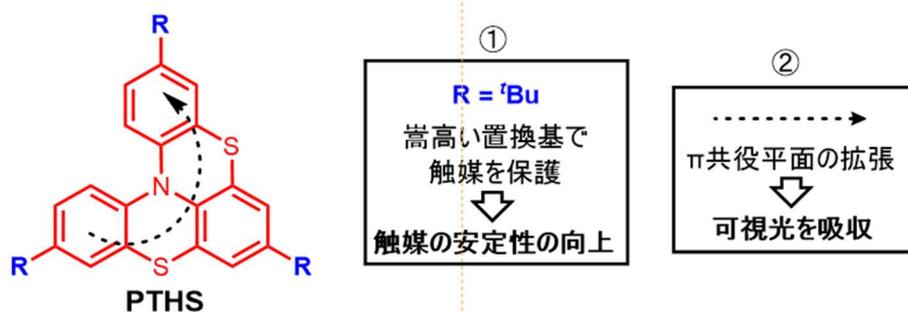
有機光触媒は可視光をエネルギー源として利用した有機合成反応を触媒することができる。

一方で…



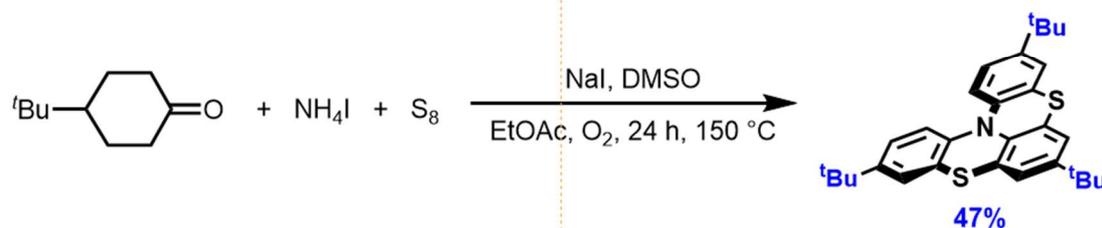
金属光触媒と比べて安定性に欠けているため、本研究では幅広い光触媒反応に適応可能な高い安定性を有する有機光触媒の開発を目的とした。

光触媒の設計



π共役平面を拡張し、嵩高い置換基を導入した新規フェノチアジン有機光触媒を設計した。

結果①

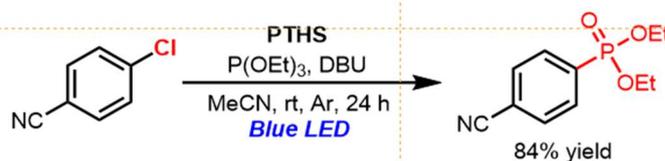


望みのフェノチアジン有機光触媒を47%の収率で合成することに成功した。

結果②



光触媒反応に応用し、望みの生成物を85%で合成することに成功した。さらに、PTHS触媒を96%で回収することに成功した。



活性化することが難しい塩化アリールにおいても望みの反応が進行することを確認した。

今後の展望

PTHS触媒に種々官能基を導入することにより、さらに高い還元力を有する触媒や、Green LEDなどの長波長側の可視光を利用できる新触媒の開発に展開していく予定である。

ITO・FTO 電極を活用するフロー電解光反応装置の開発

静岡県立大学 薬学部(申請時 茨城大学大学院 理工学研究科) 近藤健

結果概要

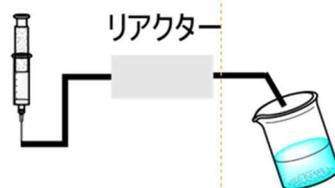
反応効率・安全性の高いフロー反応に対して光照射と電場印加を同時に行う「フロー電解光反応」は、高難度の反応を実現し得る次世代合成法として注目を集めている。しかし、「フロー電解光反応」を実現するためには、実用的な反応装置が存在しないこと、検討すべき反応パラメータが多岐に渡ること等の課題を解決する必要がある。

本研究では実用的な反応装置の開発を目指し、光透過性の高い ITO や FTO 等の透明電極を用いたフロー電解セルを着想したものの、研究過程で類似の反応装置が報告されたため、新規性を打ち出すことが難しくなった。そこで耐久性に課題のある ITO や FTO を電極に用いないフロー電解セルを、横浜国立大 跡部・信田グループにて開発中であったため、フロー電解光反応に活用し、ベンゼンの酸化反応によるフェノール合成をモデル反応に性能評価を行った。また、反応条件最適化を効率するために利用するデータ駆動型スクリーニング法であるベイズ最適化は光反応への有効性が未知であったため、お茶の水女子大 矢島グループと共同で「可視光誘起ヒドロキシペルフルオロアルキル化のベイズ最適化」を検討した。

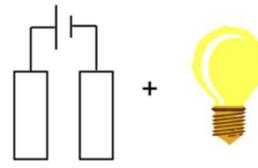
・研究目的・背景



バッチ反応
一般的な合成法



リアクター
フロー反応
高い反応効率・安全性



電解光反応
画期的な分子変換が可能
フロー化は未開拓

フロー化に向けた課題

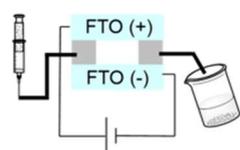
- ① 有効な反応装置が存在しない ⇒ 光を透過する ITO・FTO 電極に着目
- ② 反応条件検討の煩雑さ ⇒ データ駆動型スクリーニングに着目

本研究の目的

- ① 光照射可能なフロー電解セルの開発
- ② フロー電解光反応へ利用できるスクリーニングアルゴリズムの開発

・研究内容・結果

フロー電解光反応セルの開発



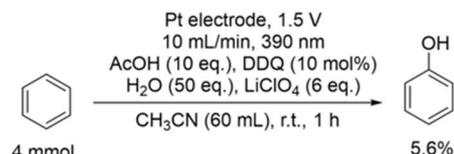
申請時の装置構造案
電極 = FTO or ITO



耐久性の向上
電極 ≠ FTO or ITO

<https://ec-frontier.co.jp/product/cell/FR300.php>

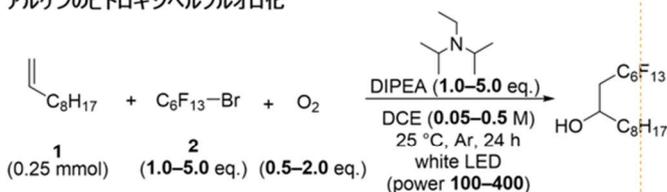
装置の性能評価: ベンゼンのフェノールへの酸化



T. H. Lambert et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 11163.

光反応に適用可能なスクリーニングアルゴリズムの開発

アルケンヒドロキシフルオロ化



K. Tagami, M. Kondo, S. Takizawa, N. Mase, T. Yajima
J. Fluor. Chem. **2024**, *276*, 110294.

entry	2 (eq.)	O ₂ (eq.)	DIPEA (eq.)	DCE (M)	LED power	yield (%) ^{a)}
1	4.7	1.9	4.7	0.46	275	66
2	2.7	1.6	4.0	0.31	325	75
3	1.3	1.1	2.7	0.24	375	51
4	4.0	0.6	2.0	0.16	125	66
5	2.0	1.4	3.3	0.39	175	73
6	3.3	0.9	1.3	0.09	225	11
7	3.1	0.8	1.0	0.08	225	8
8	3.4	1.1	1.6	0.22	225	41
9	2.7	0.9	1.7	0.28	225	78

^{a)} Yields based on ¹⁹F NMR spectroscopy.

entries 1-6: initial dataset, entries 7-9: suggested reaction conditions.

・今後の課題

フロー電解光反応セルの開発

電解光酸化によってベンゼンからフェノールの合成を試みたところ、
収率に課題を残すものの、使用した反応装置が有効であることが分かった。

→反応系の改良、電極の種類等の非数値パラメータの検討を行い、収率の向上を図る

光反応に適用可能なスクリーニングアルゴリズムの開発

光反応へのスクリーニングアルゴリズムを適用したところ、
収率は若干向上したものの、大幅な改善は見られなかった。

→光反応条件の不連続性(励起波長、光強度等)を考慮したアルゴリズムの開発



改良したアルゴリズムをフロー電解光反応の条件最適化に適用するとともに
フロー電解光反応特有の反応開発を目指す。

膜電極接合体に組み込んだPt基電極触媒上での超低過電圧CO電解還元

弘前大学 理工学研究科 松田 翔風

結果概要

2019年に経済産業省によって制定された「カーボンリサイクルマップ」や、2020年に首相施政方針で示された「2050年カーボンニュートラル」では、CO₂を燃料などのエネルギー源へ利用していく方針が示されている。CO₂の電気化学的変換は、再生可能エネルギー（再エネ）の余剰電力を利用してCO₂を電気分解し有用生成物を得る技術として注目を浴びている。CO₂電解による一酸化炭素(CO)生成に着目すると、ファラデー効率90%以上の報告が多数存在しており、これは実用レベルの技術と言ってよいが、この生成したCOを有効利用できていない問題がある。そこで、本研究者はその解決策として「CO電解還元によるメタン(CH₄)生成技術の開発」を提案した。

本研究では、Pt/C電極触媒を用いて膜電極接合体を作製し、供給するCO濃度がCO還元(CH₄生成)に与える影響の調査ならびにCH₄生成反応を高効率連続化する電位条件の探索を行った。なお、電気化学測定と同時に質量分析(in-line MS)測定を行い生成物を評価した。その結果、CO濃度:2 ppm、保持電位:0.12 V vs. RHE(過電圧わずか0.14 V)という電解条件下で、COを還元しCH₄を連続的に生成させることに成功した。しかし、ファラデー効率は6.9%(エネルギー変換効率は5.9%)にとどまり、当反応の高効率化(CH₄生成量の増加)が今後の課題として挙げられた。

本研究成果は、再エネの余剰電力を利活用することによる天然ガスの脱炭素化(合成メタンの本格導入)というイノベーションを実現するための技術開発に貢献する。

◆ 研究背景

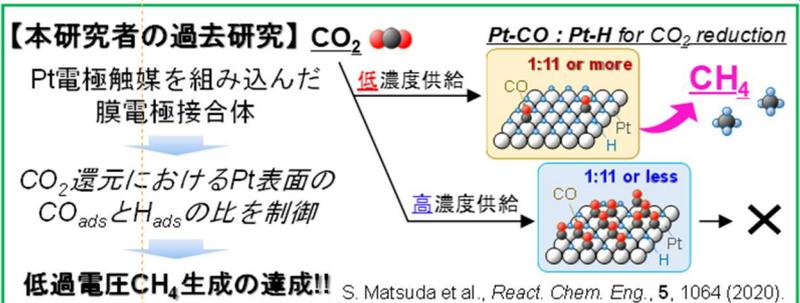
経済産業省 (2019年6月)

CO₂を素材や燃料へ利用するカーボンリサイクル技術ロードマップを発表

2050年カーボンニュートラル



達成へ向けては...
COからの燃料製造技術の確立がkey



「本研究のテーマ」

CO電解還元によるCH₄生成技術の開発

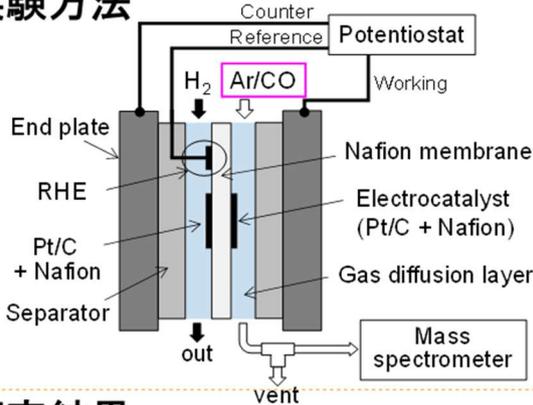
低過電圧化・高効率化

◆ 研究目的とアプローチ

本研究の目的：COの直接電解還元によるCH₄生成の実現

Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体 (MEA) を用いたCO還元
~カソードに供給するCO濃度および電位の制御~

◆ 実験方法



Pt/C電極触媒を有するMEAを組み込んだ
固体高分子形セル

セル温度: 40°C フル加湿 流量: 50 cm³/min

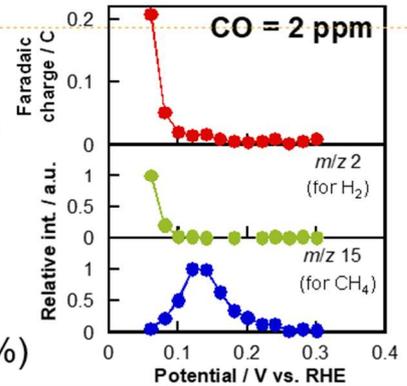
田中貴金属製のPt/C電極触媒 (TEC10E50E) を使用

Arガスで希釈することにより供給CO濃度を調整

電気化学測定と同時に質量分析 (in-line MS) 測定
を行い生成物を評価

◆ 研究結果

- ➡ CO濃度をppmオーダーにすることでCO還元によるCH₄生成に成功
- ➡ 2 ppm CO供給下でCH₄生成が最大
- ➡ 0.12 V vs. RHEにてCH₄生成が極大
(ファラデー効率: 6.9%, エネルギー変換効率: 5.9%)



CO濃度: 2 ppm、保持電位: 0.12 V vs. RHEという電解条件下で、COを還元しCH₄を連続的に生成させることに成功

◆ 応用展開



再生可能エネルギー (再エネ) の余剰電力を
利活用したCH₄製造 (合成メタン)

都市ガスとして利用

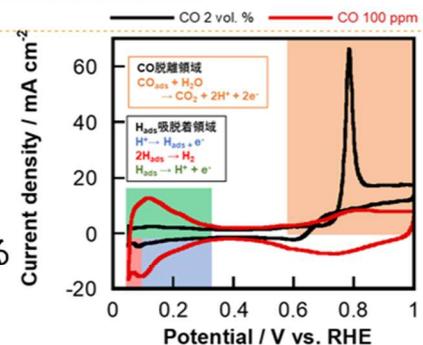
天然ガスの脱炭素化を実現

◆ 今後の課題: 当反応 (CO還元によるCH₄生成) の高効率化

供給CO濃度がppmオーダーであるためCH₄生成量が低い

サイクリックボルタンメトリーの結果 (右図) から、CO濃度がvol.%オーダーでは吸着CO (CO_{ads}) が過剰形成しており、CH₄が生成しなかったと考察される

➡ CO_{ads}が適度に形成される電極触媒の設計等が求められる



◆ 学会発表

○松田翔風, 田中美沙, 梅田実, "H₂-CO燃料電池: Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いたCO還元反応", 第64回電池討論会, 大阪, (2023年11月).

○松田翔風, 田中美沙, 梅田実, "Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いたCO還元によるCH₄生成", 電気化学会第92回大会, 東京, (2025年3月).

ハイエントロピー酸化物のアニオン複合化による高活性水分解触媒開発

東北大学 多元物質科学研究所 岩瀬 和至

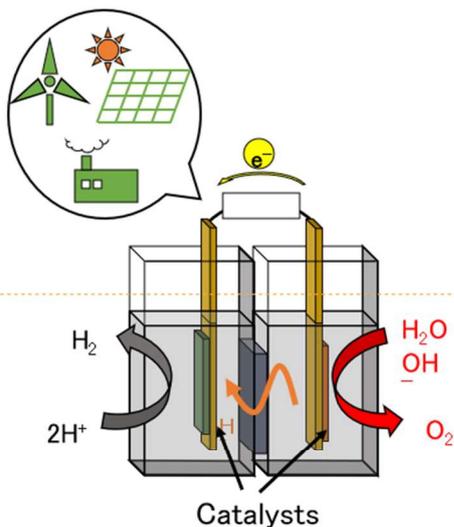
結果概要

本研究は、再生可能エネルギーを用いた水素製造に不可欠な水分解のアノード反応である酸素発生反応(OER)について、貴金属フリーである高活性触媒の開発を目的とする。特に、5元素以上が固溶するハイエントロピー酸化物(HEO)に着目し、アニオン導入による触媒開発を検討した。従来の高温合成ではアニオンが脱離しやすく、導入量が限られる課題があった。そこで本研究では超臨界流体法を用いたHEOナノ粒子の合成と、低温熱処理による高濃度フッ素(F)ドーピングを組み合わせ、高活性触媒の開発を目指した。

本研究においては、スピネル構造を有するHEOナノ粒子を合成した。XRDパターンの解析により、Fドーピング後も不純物の生成が見られず構造が維持されていること、さらに一部の金属元素が還元されている可能性が示唆された。一方、XPS分析により見積もられたFの導入量は従来手法と同程度であり、本手法によって顕著な増加は起こらなかった。OER活性評価を行ったところ、Fドーピングにより電流値が減少し、Tafel勾配も増加するなど、活性向上は見られなかった。また、他の電気化学測定および触媒活性評価の結果からも、金属元素の酸化還元電位には変化が見られたが、触媒活性の向上は限定的であった。以上より、HEOへのFドーピングの戦略として、Fドーピング自体には成功したものの、顕著な触媒活性向上には至らなかった。今後は、Fドーピング量の調整、母体となるHEOの結晶構造および構成元素とFドーピングとの相互関係の検討、ドーピングプロセスの改良、さらには他のアニオン種の導入などを通じて、触媒活性の向上を目指す。

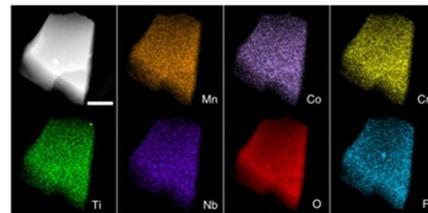
研究背景

● 酸素発生反応(OER)



グリーン水素の製造方法として有望

● ハイエントロピー酸化物触媒(HEO)

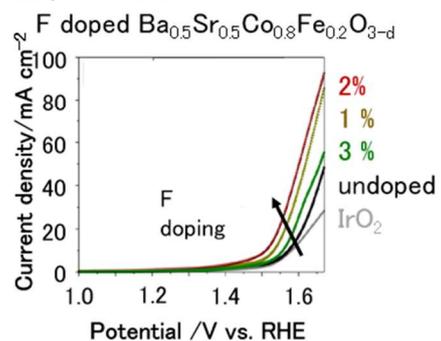


@1000 °C, Scale: 300 nm.

G. Ceder *et al.*, *Nat. Mater.*, 20, 214–221 (2021).

大きな粒子が形成(触媒に不利)

● 異種アニオンドーピング

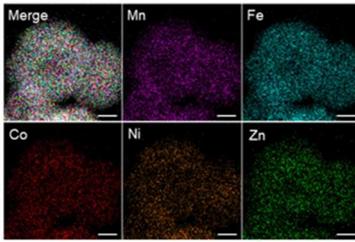


FドーピングによりOER活性が向上

J. Xiong *et al.* *Appl. Catal. B.* 256, 117817 (2019).

■ 本研究の目的

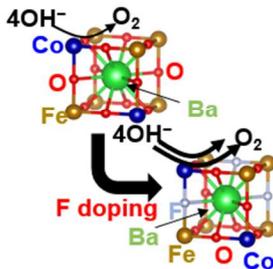
- 超臨界流体を用いた
ナノ粒子合成技術



Scale bar: 5 nm

K. Iwase et al., ACS Appl. Energy Mater., 5, 9292-9296 (2022).

- 異種アニオンドーピング(高濃度Fドーピング)



K. Iwase et al., Chem. Mater., 35, 2773-2781 (2023).

ナノ粒子合成技術+異種アニオンドーピングによる
高活性OER開発を目指す。

■ 研究結果

- 材料合成

(Mn, Fe, Co, Ni, Zn含有前駆体)

超臨界流体による材料合成

ハイエントロピースピネル酸化物(HE-SO)

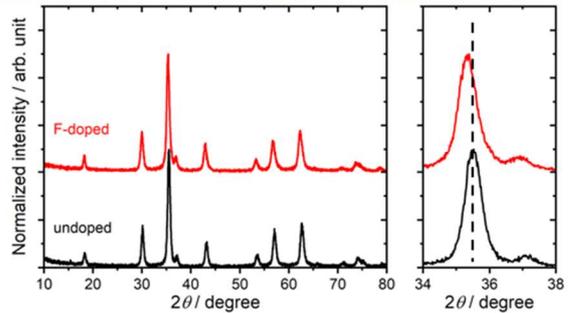
F含有樹脂(PVDF)と混合して熱処理

FドーピングHE-SO

- XRDパターン

・ Wide

・ Narrow

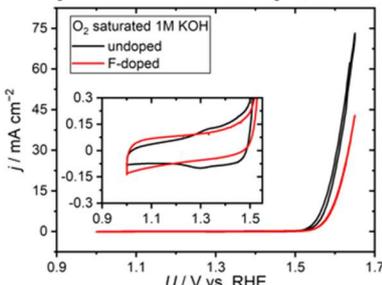


- ・ 不純物生成は確認されず。
- ・ ピークが低角度側にシフト
(金属の還元が要因と示唆される)

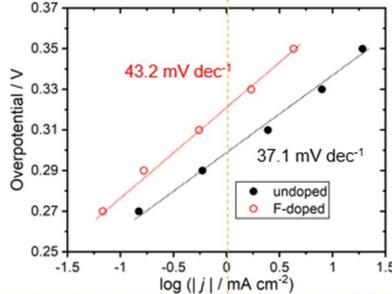
■ 電極触媒活性評価

- OER活性の評価(酸素飽和溶液で電気化学測定)

・ Cyclic voltammetry (CVs)



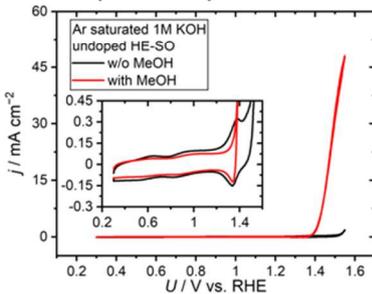
・ Tafel plot



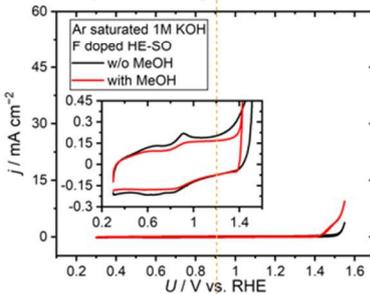
FドーピングによりOER活性が低下してしまった。

- メタノール酸化活性(メタノール有無の溶液でCV測定)

・ undoped samples



・ F doped samples



OER活性は増加したものの、メタノール酸化活性は低下。

■ まとめ

- ・ Fドーピング処理により、ハイエントロピー酸化物においても格子定数の変化を確認
- ・ FドーピングによりO₂飽和溶液中でのOER活性は低下
- ・ Ar飽和溶液中でのOER電流はFドーピングにより増加したものの、メタノール酸化活性も低下

■ 今後の展望

- ・ 他の結晶構造を有するHEOにFドーピング処理を行い、OER活性向上を目指す
- ・ 異なるFドーピング前駆体を用いたFドーピングプロセスを検討
- ・ 詳細な価数の解析と、他の電気化学反応への応用

■ 関連成果と謝辞

- ・ 関連学会発表4件
- ・ 関連論文2件(執筆中)
- ・ 本研究助成でご支援いただきましたこと、心より御礼申し上げます。

階層的ヘテロナノ構造を持つ終日活性光触媒の材料設計と創成

Full Spectrum-Responsive Au@Cu₇S₄-Decoated Monoclinic TiO₂ Nanowires for Solar Hydrogen Production

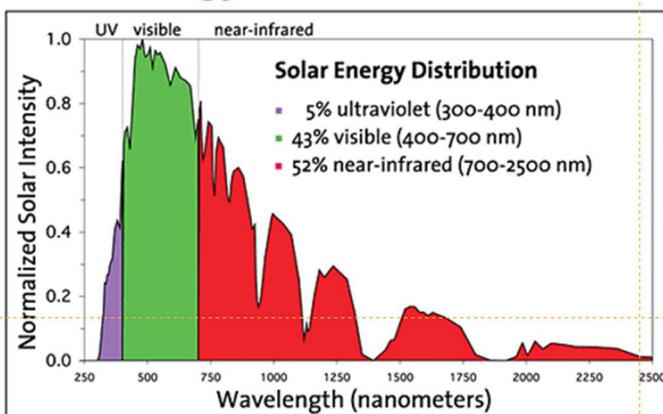
東京科学大学 総合研究院 陳君怡

結果概要

Designing full spectrum-responsive photocatalysts for solar hydrogen production is crucial for maximizing light absorption across the UV, visible, and near infrared regions, thereby enhancing solar-to-hydrogen conversion efficiency and enabling sustainable and efficient hydrogen generation. The limited availability of photocatalysts capable of responding to near infrared irradiation underscores the urgent need for the development of versatile near infrared-responsive photocatalysts. In this work, TiO₂ nanowires in monoclinic phase, a less common crystallographic form of TiO₂, were synthesized, followed by a decoration with Au particles surrounded by a hollow Cu₇S₄ shell. The resultant TiO₂-Au@Cu₇S₄ heterostructure nanowires possessed intriguing properties favorable for solar hydrogen production. The band alignment among TiO₂, Au and Cu₇S₄ induced a Z-scheme charge transfer mechanism, which boosted both carrier utilization efficiency and redox powers. Furthermore, the decoration of Au@Cu₇S₄ sensitized TiO₂ to visible and near infrared regions because of the bandgap absorption of Cu₇S₄ and the plasmonic effects of Au and Cu₇S₄. By combining these attributes, the TiO₂-Au@Cu₇S₄ heterostructure nanowires were capable of performing efficient solar hydrogen production across a wide spectral region, achieving notable apparent quantum yields of 10.51 % at 300 nm, 4.38 % at 450 nm, 4.17 % at 800 nm, and 3.66 % at 1800 nm. The findings can provide a practical strategy to design full spectrum-responsive photocatalysts for widespread photocatalytic applications.

Background: Solar Hydrogen Production

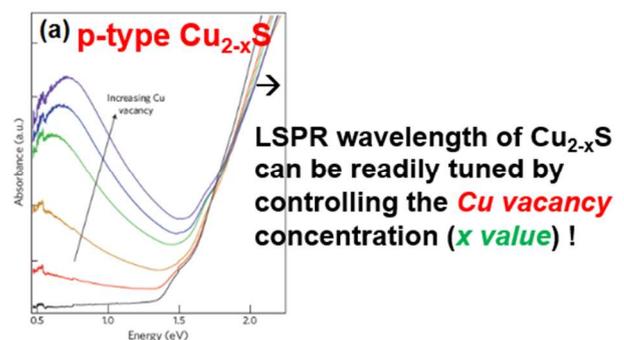
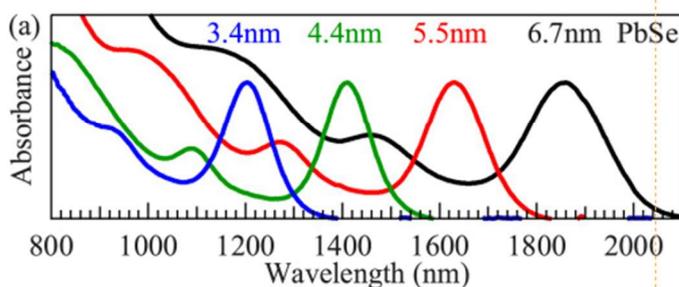
Solar Energy Distribution



Photon absorption by semiconductors:

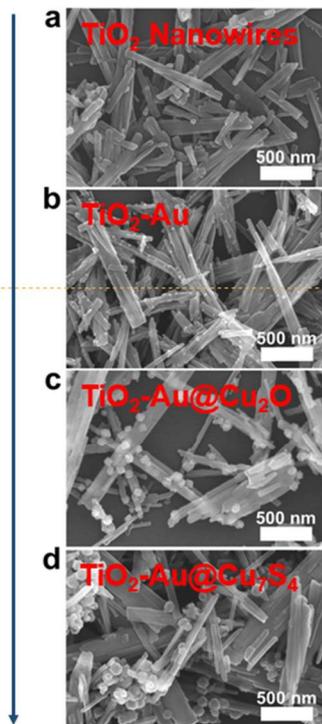
- **UV (5%):** TiO₂, ZnO
 - **visible (43%):** Fe₂O₃, BiVO₄
 - **NIR (52%):** PbS, PbSe
- (high toxicity, poor reducing power ☹)

Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR):

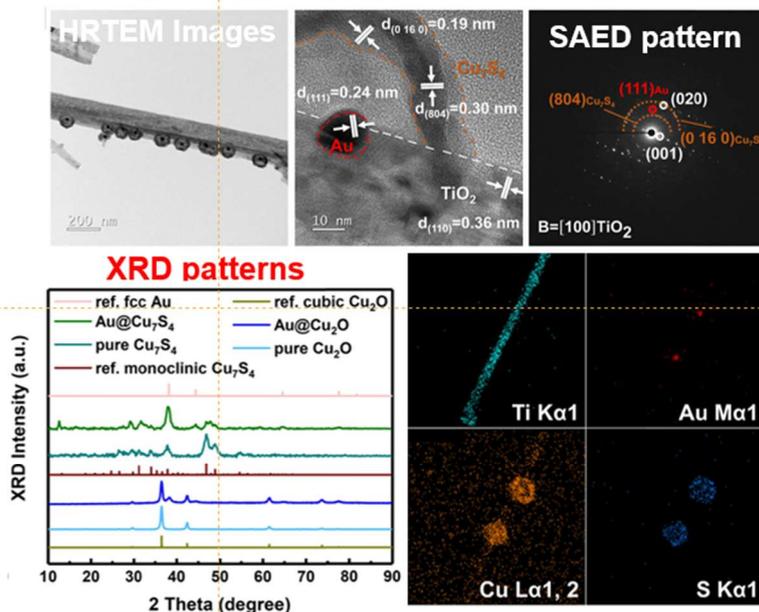
Ref: *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 361-366; *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5938-5942.

Results: Au@Cu₇S₄-Decoated Monoclinic TiO₂ Nanowires

SEM Images



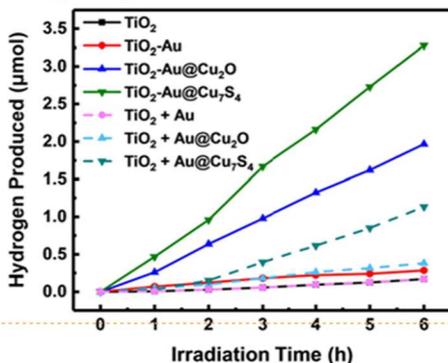
TiO₂-Au@Cu₇S₄: TEM Analysis



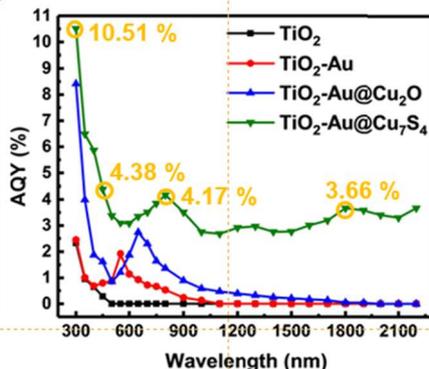
◆ **The Z-scheme heterostructure:**
 By depositing a **Cu₂O** layer on the Au surface of Au nanoparticle-decorated monoclinic TiO₂ nanowires, followed by the **sulfidation** treatment to transform Cu₂O into **Cu₇S₄**

Results: Solar H₂ Production

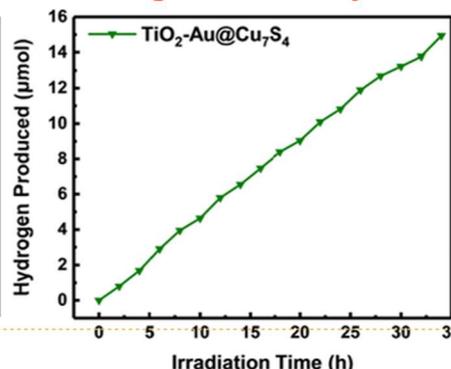
Hydrogen Production Activity



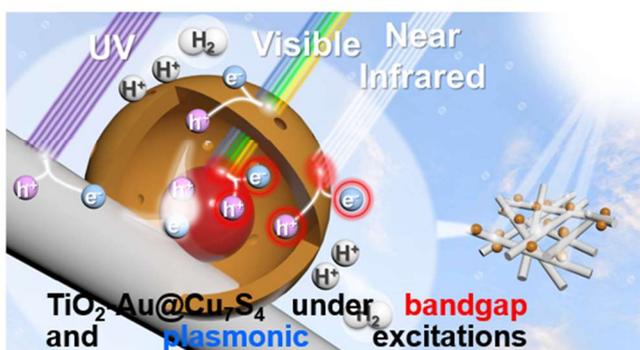
AQY Values



Long-term Stability Test



Proposed Mechanism of H₂ Production



◆ Future work:

Structural and compositional optimization of volk@shell nanostructures

◆ Publications:

1. ACS Applied Nano Materials, 2025, in press
2. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, in press

◆ 謝辞:

本研究の遂行にあたり、多大なるご支援を賜りましたことに心より感謝申し上げます。

新しい酸化チタンによる光・電子デバイス材料開発

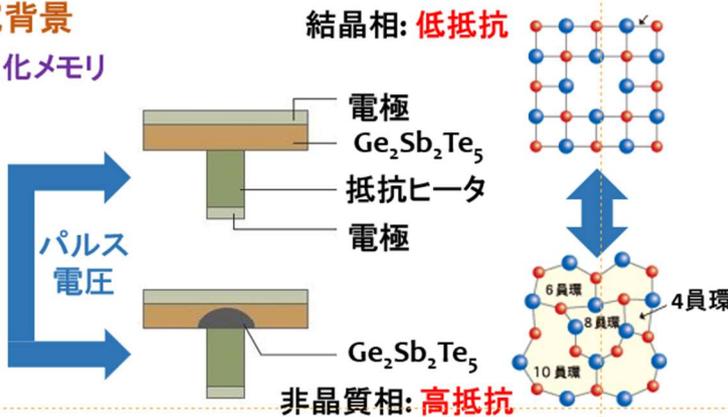
東京科学大学 物質理工学院 応用化学系 吉松 公平

結果概要

人工知能、モノのインターネット、ビッグデータの活用が進み、日々膨大な電子情報が生み出されている。それに伴い、電子情報を記録・処理するための素子には、大容量化と高速化が強く求められている。しかし、微細化による電界効果トランジスタの性能向上は限界に達しつつある。そのため、従来とは異なる動作原理に基づく新たな電子デバイスの開発が必要である。相変化メモリは、物質の相変化に伴う電気抵抗の変化を利用する電子デバイスであり、単純な構造から高集積化が可能となる。 Ti_3O_5 はパルスレーザー照射により、 λ 相(黒色)と β 相(茶色)の間で光誘起相転移を示す。この変化は2つの結晶相間で起きるため、構造破壊を伴わず耐久性に優れる。また、Ti原子のわずかな位置変化のみで相転移が生じるため、理論的にはピコ秒の超高速動作が可能である。 λ 相 Ti_3O_5 はこれまでナノ粒子形状でしか存在しなかったが、申請者はパルスレーザー堆積法(PLD法)を用いることで世界で初めて大面積かつ単結晶の Ti_3O_5 薄膜の合成を報告した。そこで本研究では、 Ti_3O_5 薄膜を用いて、電圧による相転移の実現とデバイス動作特性の観測を行った。LaAlO₃(110)基板上に λ 相の Ti_3O_5 薄膜を作製し、フォトリソグラフィーにより横型の微細デバイスに加工した。2端子デバイスの電流-電圧測定により、電圧誘起の相転移を観測した。デバイスのサイズに着目した解析により、ジュール熱が相転移を引き起こしていることを明らかにした。以上の結果から、 Ti_3O_5 は次世代の高性能・高耐久・高速・環境配慮型の相変化メモリ材料として有望であり、デバイス実現に向けた知見を得ることができた。

研究背景

相変化メモリ



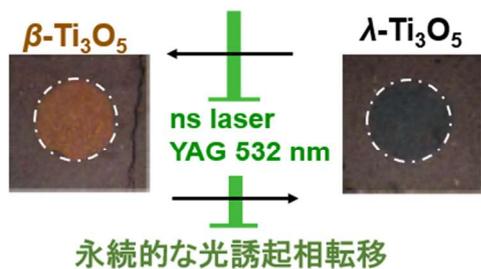
利点

- 単純なデバイス構造
- 低消費電力

欠点

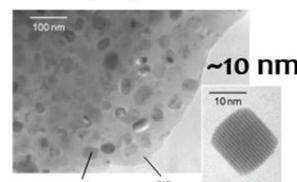
- 結晶化時間が必要
- 耐久性
- SbやTeの希少毒性元素

Ti_3O_5 の光誘起相転移

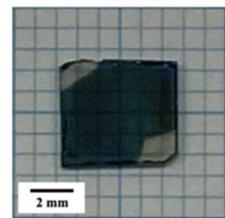


S. Ohkoshi et al., Nature Chem. 2, 539 (2010).

λ 相 Ti_3O_5 ナノ粒子



λ 相 Ti_3O_5 薄膜



単結晶&大面積化

K. Yoshimatsu et al., Cryst. Growth Des. 22, 710 (2022).

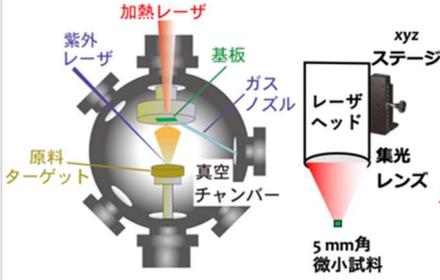
研究目的: Ti_3O_5 の相転移を用いて新たな電子デバイスの開発を行う。

結果と考察

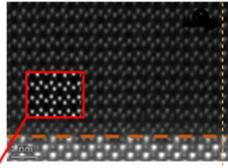
薄膜合成&デバイス形成

デバイス作製

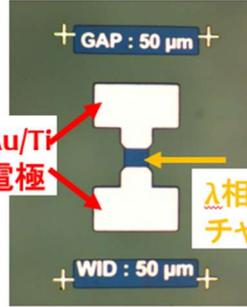
パルスレーザー堆積法



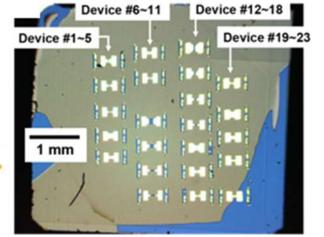
λ - Ti_3O_5 薄膜のSTEM像



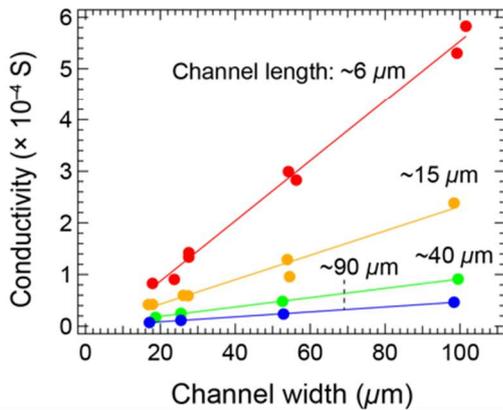
λ - Ti_3O_5 構造のシミュレーション



- フォトリソグラフィ
- 反応性イオンエッチング
- Au/Ti電極形成

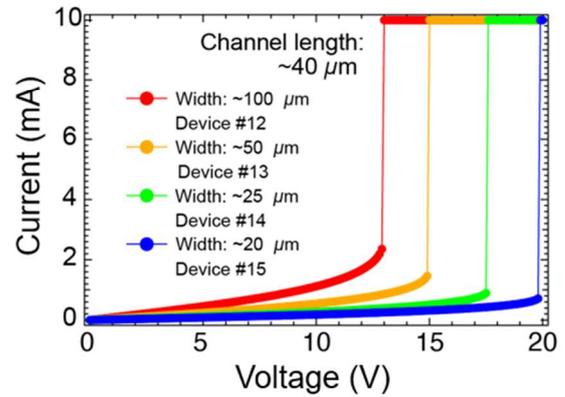


デバイスサイズ依存性

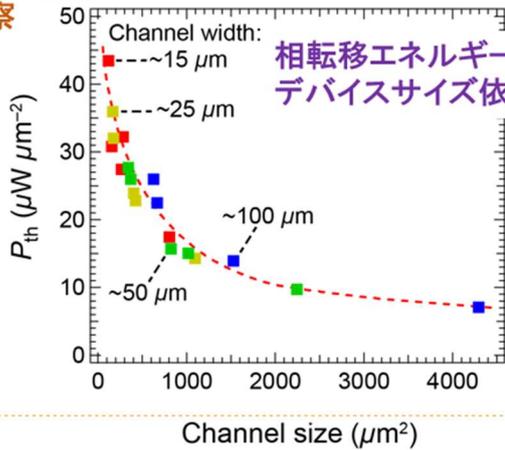


電流電圧測定

電圧誘起相転移の発現



結果と考察



相転移エネルギーのデバイスサイズ依存性

ジュール熱を起源とした相転移時間解析

$$t_{th} = \frac{C_s \times \rho \times \Delta T \times d}{P_{th}}$$

- C_s : 比熱 ($0.714 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- ρ : 密度 (4.25 g cm^{-3})
- d : 膜厚 (100 nm)
- ΔT : 温度差 (60 K)

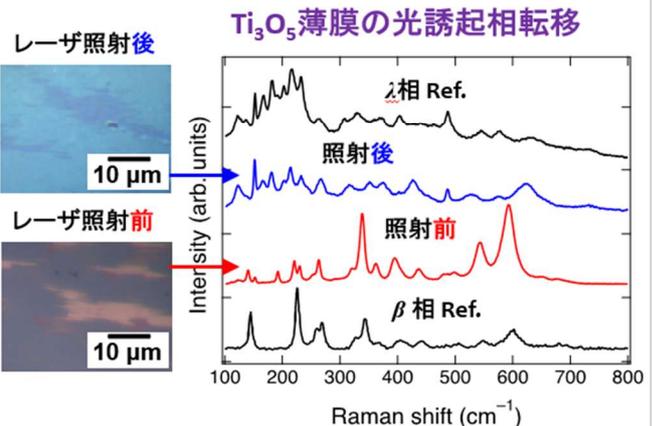
$$t_{th} = 3.6 \mu\text{s} @ P_{th} = 5 \mu\text{W } \mu\text{m}^{-2}$$

まとめと今後の展望

- Ti_3O_5 を利用した電圧誘起相転移デバイス開発
- 横型二端子素子の形成と電流電圧測定
- $t_{th} = 3.6 \mu\text{s}$ での相転移発現



- 縦型デバイスの形成
- 薄膜における光誘起相転移現象の制御

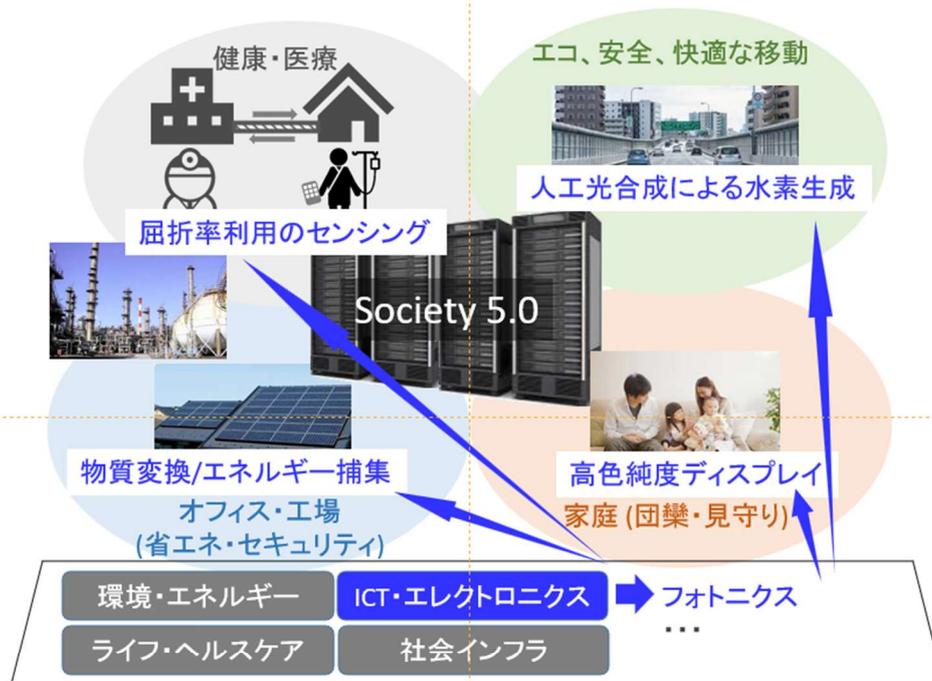


一重項分裂効率の向上を指向した非晶質/結晶ヘテロ界面の局所構造制御

兵庫県立大学 理学研究科 小篁 剛

結果概要

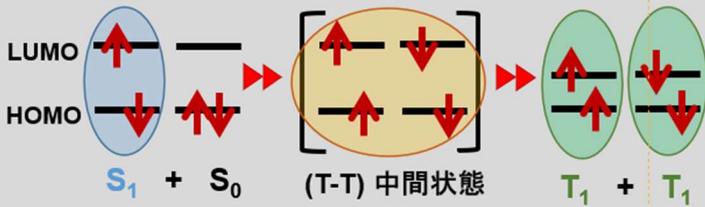
一重項分裂 (SF) は、一つの一重項励起子 (S_1) と一つの基底状態分子 (S_0) から二つの三重項励起子 (T_1) を生成する現象である。励起子の密度が増加するため、太陽電池の量子効率向上に資する現象として注目を集めている。1,3-diphenylisobenzofuran (DPBF) はSFを示す典型的な材料である。DPBFの結晶には α 型と β 型の結晶多形があり、SF効率はそれぞれ約170%と10%以下である。DPBFの真空蒸着膜をガラス基板上に成膜すると、 β 型の結晶が優先的に析出することが知られている。対して、最近、申請者は、非晶質ホストマトリクスに蒸着したDPBFの微結晶が α 型である可能性を見出した。現時点において、両者における多形の違いはDPBF/下地のヘテロ界面におけるDPBFの凝集構造の違いに起因するのではないかと考えている。そこで、この局所構造の制御からバルクの結晶多形を制御することに挑戦した。さらに、結晶多形の制御に立脚して、 α 型のDPBF微結晶を能動的に析出させることにより一重項分裂効率の向上を図った。下地層として、有機非晶質薄膜を利用したところ、DPBF蒸着膜の成膜速度に依存して結晶多形が制御できることを見出した。特に、成膜速度が速い程、 α 型のDPBF微結晶が優先的に析出することを発見した。本研究では、大型放射光施設を利用することによりDPBFの下地層界面第一層の結晶構造を解明することを予定していた。これは、第一層目がバルクの多形に大きく影響すると考えたためである。しかし実験の結果、結晶構造の同定には至らなかった。一方で、有機非晶質薄膜の光学特性を利用することで、3 nmの極薄膜の多形が α 型である可能性を確認することができた。



■背景

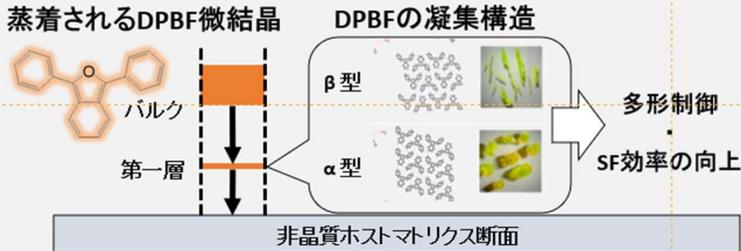
Society 5.0を支える技術要素にフォトニクスがある、様々な用途に水平展開できる。本研究は、フォトニクス分野の中で、励起状態の密度を向上させることができる『一重項分裂』に関する研究を行った。

■一重項分裂とは？



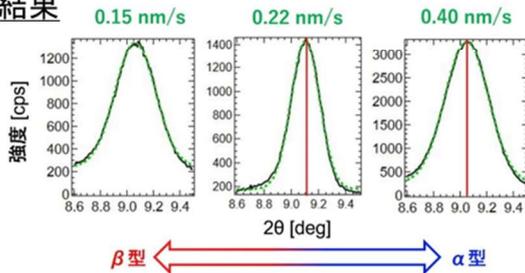
一重項分裂 (SF) とは、一重項励起子 $[S_1]$ と基底状態分子 $[S_0]$ から2つの三重項励起子 $[T_1]$ を生成する現象/技術。励起子密度が2倍になるため、励起子の関係するデバイスの量子効率を劇的に向上させることができる。

■着想の経緯



SFを示す薄膜材料にDPBFがあり、結晶多形によってSF効率が変わる。結晶薄膜第一層目の析出過程が多形の種類を決める支配因子であると予想される。結晶性薄膜の下地となる材料を適切に選べば、SF効率の高い多形 (α 型) を生成しやすくなるのではないか？

■目的と結果



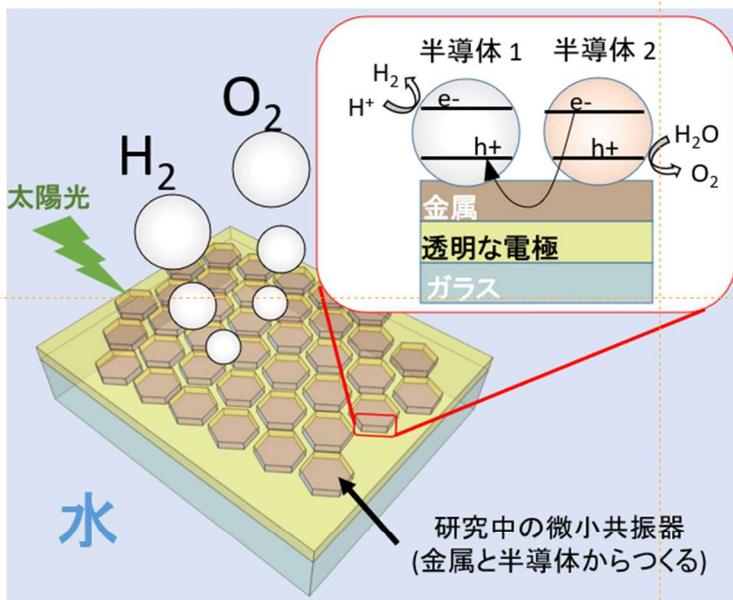
◆目的

成膜方法に工夫を講じることでSF効率の高いDPBF結晶多形を析出させる。

◆結果

有機非晶質膜の上にDPBFを成膜することで、蒸着速度による多形制御に成功した。

■今後の展開



我々は、本研究とは別に、微小共振器を利用して、励起子・光・プラズモンが結合した準粒子 (ポラリトン) を生成し、そのエネルギーの大きさと用途を自在に制御する萌芽的な技術の創出に挑戦している。

上記技術と本研究課題で見出された技術を融合することで、水素生成等の物質変換を指向したデバイスの開発に繋がりたい。

微小共振器を構成する半導体内に多形の制御されたSF材料を導入することで、励起子を介した触媒の回転効率の向上が図れるのではないかと考えている。

ナローギャップハバードバンド強磁性の観測と電氣的制御

東京科学大学 宗田伊理也

結果概要

背景: 近年、3d軌道遷移金属や4f希土類金属を含まない物質が強磁性を示す例がいくつか報告されている。3d軌道や4f軌道と異なる原子軌道に起源を持つ強磁性は、電氣的制御の可能性を広げ、応用に期待が持てる。筆者は4d軌道遷移金属のモリブデンに注目し、その化合物である二硫化モリブデンが単結晶でなく粒状境界を持つ多結晶の層状構造の場合、強磁性となることを発見し、その原理の解明とデバイス応用の研究に従事している。

目的: MoS₂のバンド構造と強磁性変調のメカニズムの解明を目指し、トンネル分光測定に向けた縦型2端子デバイス、および、ゲート変調に向けた横型3端子デバイスを作製し、特性の評価をする。

作製: スパッタ法によりMoS₂を高濃度ドーパのシリコン基板上に堆積し、縦型2端子デバイスについて、上部電極としてAg、または、Biを用いた。下部電極は基板の裏面に形成した。

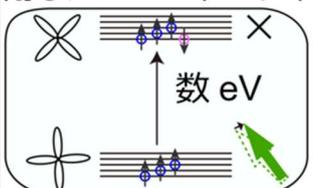
結果: 縦型2端子トンネルデバイスについて、低温で電流電圧測定を実施したところ、Ag電極デバイスでは、共鳴トンネル効果の可能性のある特性、Bi電極では、Bi/MoS₂界面の接合ドーピングを示唆する特性を得た。また、Bi電極デバイスについて、トンネル抵抗の磁場依存性を測定したところ、ヒステリシスのない負の磁気抵抗を室温において観測した。接合する金属との界面におけるバンド構造と磁性の変化について、引き続き調査する。

研究目的・背景



3d magnet

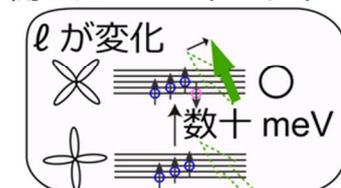
閉じたハバードバンド



トルクを与えるのみ

4d magnet

開いたハバードバンド

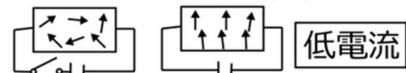


電子が容易に再配置、 $s \cdot l$ によりsが変化

1. 2D MTJ MRAM

原子レベルにフラット
高いTMR
20nm → 数nm **微細化**

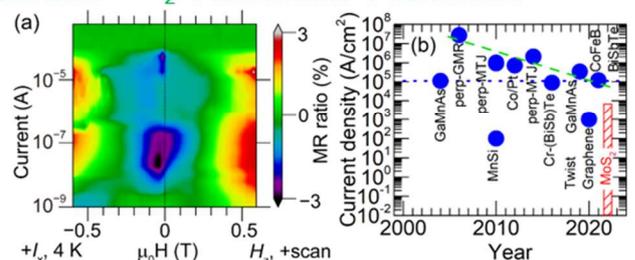
2. 4d 遷移金属強磁性体



3. 磁気熱量効果の電氣制御

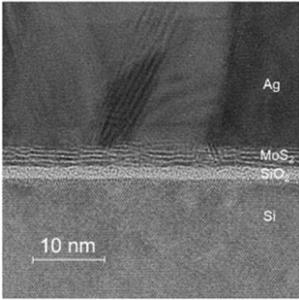
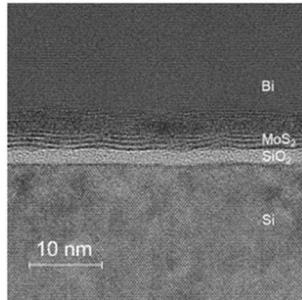
エアコン・水素液化機 **省エネ**
ガス → 磁気方式 → 電氣方式

強磁性MoS₂の磁気抵抗の電流変調

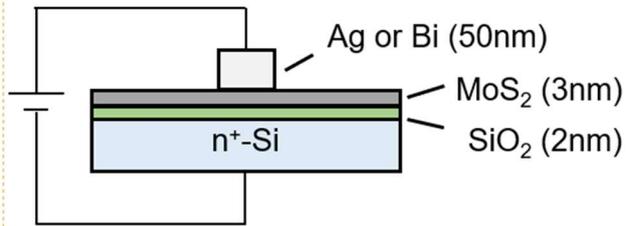


磁気トンネル接合の閾値電流密度

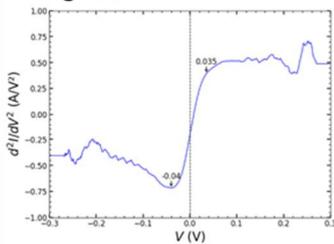
研究内容と結果

Ag-MoS₂ sampleBi-MoS₂ sample

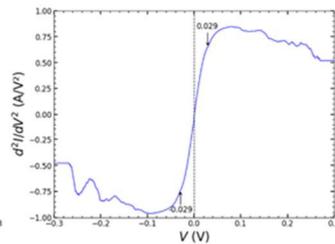
トンネル接合を作製し、トンネル分光測定を実施し、金属/MoS₂界面のバンド構造を観測する



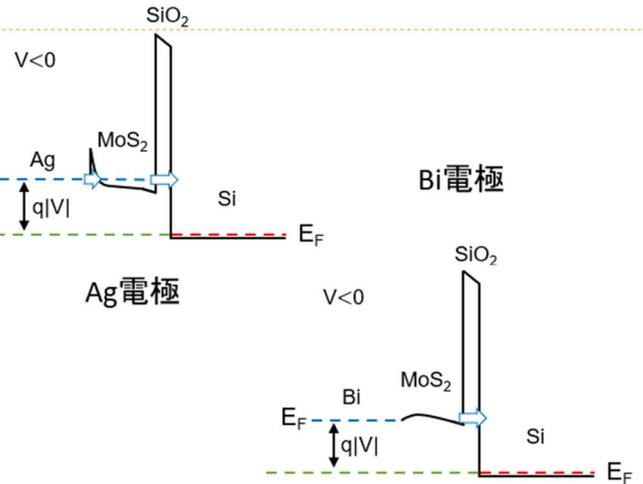
Ag電極



Bi電極



共鳴トンネル効果の可能性 接合ドーピングを示唆



今後の課題

1. 量子サイズ効果の観測に成功

1. 二重障壁トンネルヘテロ構造を作製し、検証
2. 伝導帯端・量子準位のスピン分裂の可能性
3. 一層の価電子帯におけるスピン・バレー分裂の観測(Valleytronics)

2. トンネル磁気抵抗の観測に成功

1. 接合金属による差異を検討(低仕事関数金属、半金属、トポロジカル絶縁体)
 1. ヒステリシスの有無、強磁性・反強磁性・フラストレイト磁性
 2. 温度依存性の差異、キュリー温度の変調など
2. SQUID等の磁化測定との比較
3. 強磁性金属と強磁性MoS₂の磁気トンネル接合(MTJ)によるTMRと磁化の電氣的制御