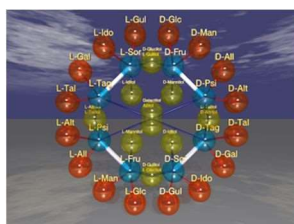


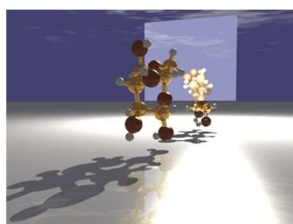
電子論錯体化学（コーディネーション化学）

香川大学創造工学部先端材料科学領域 教授 石井 知彦

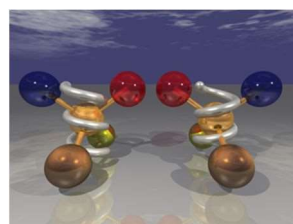
連絡先 ishii.tomohiko@kagawa-u.ac.jp



イゾモリング



希少糖鏡像異性体



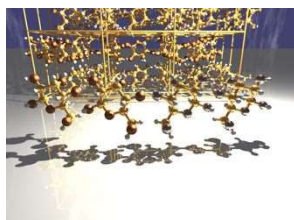
光の旋光性



酸解離定数



糖の環化反応



超格子希少糖

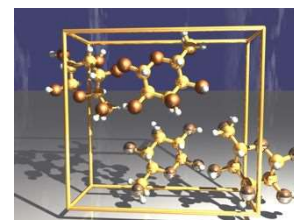


分子デザインコーディネーター集団。

石井研 15 周年（2016 年 5 月）



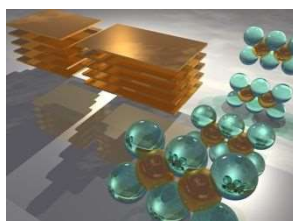
超原子



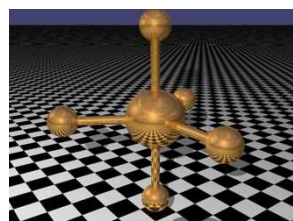
超分子希少糖



太陽熱発電



黒鉛層間化合物



ベリー擬回転



β -D-プシコース

電子の本当の姿を直接観察し、高精度で計算することが出来ます。

私たちは、金属錯体や希少糖の研究を通して、有機・無機複合電子系の物性の研究を行っています。金属錯体は生物の体内で様々な機能を発現させる重要な物質です。生体内の金属錯体の構造や機能発現のメカニズムを詳しく調べ、構造や電子状態を真似することにより、人間の生活に役立つ新たな機能性材料を設計することが出来ます。化学を車に例えると**実験と理論計算がその両輪**にあたります。私たちは「**電子論錯体研究室**」としての立場から **DV-X α 法**と呼ばれる分子軌道計算を行い、物質の電子分布を三次元空間的にとらえることを行っています。実際の実験としては私たちの研究室が所有する **IP 型単結晶 X 線構造解析装置**を用い、物質の**電子密度分布の測定**と**絶対構造の決定**を行っています。自然界における物質のあらゆる原理・原則・現象を解明し、その結果を論文として残すことはもちろん、自分たちの仕事が必ずや将来、理科の教科書に載ると信じて研究を行っています。詳しくは研究室のホームページ <http://www.tishii.com/>を是非ご覧下さい。電子を自由自在に操ることで、**化学反応性、化学安定性、化学結合性**を自由自在に調整することが出来ます。そのような分子デザインコーディネーターを目指しています。

新規天然型アノード反応抑制剤を応用した革新的防錆塗料の開発

香川大学創造工学部先端材料科学領域 教授 掛川 寿夫

連絡先 kakegawa@eng.kagawa-u.ac.jp



【研究背景及び研究目的】

我々の研究により、骨の無機性主成分であるヒドロキシアパタイト (Hap) が、微細粉末状態で、金属鉄腐食反応における金属鉄からの鉄イオンと電子の遊離 (アノード反応) を強力に抑制することが世界で初めて発見された。Hap を防錆剤として使用することにより、従来よりもはるかに高い防錆機能を有する防錆塗料や防錆セメント等を開発することが可能であるものと考えられる。本研究では、微細粉末 HAp のアノード反応抑制メカニズムを解明すること及び塩害地域及び火山性ガス濃度の高い地域の鉄鋼構造物や車両等に幅広く使用できる革新的な高機能性防錆塗料を開発することを目的として、Hap 配合塗料を設計・製作し、その防錆作用を検証した。

【研究結果及び考察】

微細粉末 HAp のアノード反応抑制メカニズムの解明

HAp の金属腐食抑制メカニズムについて、鉄電極 (作用電極)、白金電極 (対極電極)、銀・塩化銀電極 (参照電極) を設置した電気化学測定システム (HZ-7000) を用いた実験により検証した。ターフェル測定の結果、Non における腐食電位は、**-0.55V** であったが、HAp を鉄電極に設置することにより、腐食電位は、**-0.54V** とわずかに上昇した。一方、タルクを設置した場合の腐食電位は、**-0.62V** であり、Non と比較して著しく低下した。これらの結果は、鉄電極のアノード反応は、Non と比較して、HAp を設置した場合では起こり難い傾向となっており、タルクを設置した場合においては起こり易い状態となっていることが示された。アノード分極曲線測定においては、**図 1** に示すように、Non では、電位上昇により電流密度が増加するのに対して、HAp 及びタルク存在下、電位が約-0.2V 以上において電流密度上昇が強く抑制された。ターフェルプロットからの腐食電位値とアノード分極曲線から算出した腐食電流密度は、Non 及び HAp では、いずれも $1.93 \times 10^{-7} \text{A/mm}^2$ であり、HAp が物理的に電極表面を遮蔽し通電を遮断したことが原因ではないことが確認された。一方、タルクでの腐食電流密度は、 $8.46 \times 10^{-7} \text{A/mm}^2$ であり、Non 及び HAp の場合と比較して、鉄電極の金属腐食反応におけるアノード反応が起こり易い状態となっていることを示している。

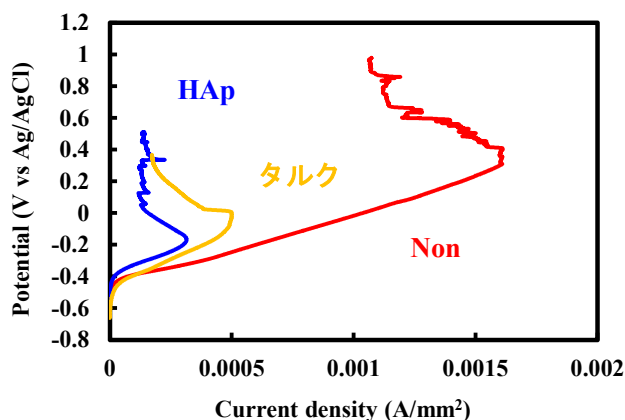


図 1 中性電解液中におけるアノード分極曲線

火山性強酸性ガス地域での微細粉末 HAp 配合 2 液型エポキシ樹脂塗料による防錆効果

強度の腐食環境における HAp 配合 2 液型エポキシ樹脂塗料 (D)、アクリルシリコン樹脂塗料 (B) 及び錆転換型塗料 (C) を鉄板に塗布した後、**図 2** に示すように、群馬県草津温泉の強酸性温泉廃水 (pH1.6、約 30℃) に浸漬した。その結果、アクリルシリコン樹脂塗料及び錆転換型塗料では、浸漬 28 日以内に塗料の激しい膨れ、亀裂、剥がれ、強度の鉄板腐食が確認されたのに対して、**本塗料 (D)** では、浸漬 90 日後においても、塗膜及び鉄板に明らかな変化は全く認められなかった。**本塗料 (D)** は、令和 2 年 4 月から実用化 (製品名; サビナイン) されている。

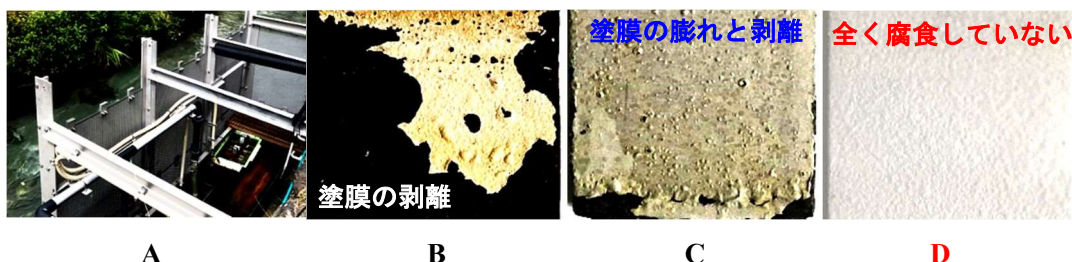


図 2 群馬県草津温泉での実証試験; 強酸性温泉廃水に浸漬 70 日後の塗料塗膜施工鉄板の腐食状態
A; 実験状況 (品木川)、B; アクリルシリコン樹脂塗料、C; 錆転換塗料、**D; HAp 配合塗料 (D)**

極微量 ITO 粒界相による Al_2O_3 セラミックスの低抵抗化

香川大学創造工学部先端材料科学領域 教授 楠瀬 尚史

連絡先 kusuno15@eng.kagawa-u.ac.jp



近年、デバイスの高機能化に対応するため、半導体デバイスの高集積化、配線の微細化が進んでいる。半導体デバイスの性能向上に伴いプラズマエッチングの際のプラズマの高出力化が進み、プラズマが半導体製造装置用部品に与える影響が大きな問題となっている。そのため、半導体製造装置用部品材料に適した耐プラズマ性や耐久性に優れる材料開発が要求されている。現在、半導体製造装置用部品材料として、耐プラズマ性や、耐熱性をもつセラミックスが注目されている。しかし、高い耐プラズマ性をもつセラミックスの多くは絶縁体であり、半導体製造装置用部品へ応用するには、電気抵抗率を所定の値に固定する必要がある。従来、導電性を付与するために、母相に 20～30 vol.% 程度の導電性粒子を添加していたが、この手法では、母相の優れた特性が損なわれる欠点があった。本研究では、耐熱性、耐プラズマ性に優れ、工業的に広く応用されている酸化アルミニウム (Al_2O_3) を母相として選択した。絶縁体である Al_2O_3 に導電相として酸化インジウムスズ (ITO) を微量添加することによって Al_2O_3 焼結体の電気抵抗率を $10^0 \Omega \text{cm}$ 以下まで低下させることが目的である。

原料として、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SnO_2 粉末を用いた。 Al_2O_3 への In_2O_3 と SnO_2 の添加の割合は 0.5～3 mol% とした。また、 In_2O_3 に対する SnO_2 添加の割合は 0～20 wt% とした。秤量した粉末にエタノールを加え、超音波ホモジナイザーを用いて分散処理を行った後、十分に乾燥させた。得られた乾燥粉末を 1 軸プレスと CIP で $\phi 15 \text{mm}$ に成型し、大気雰囲気中、 1700°C で 5 分間焼結を行った。

Figure 1(a) に、焼結温度 1700°C 、大気雰囲気中で常圧焼結を行ったときの ITO 濃度の変化と Al_2O_3 /ITO 焼結体の電気抵抗率の変化を示す。ITO 1 mol% 添加のみで、 Al_2O_3 / ITO 焼結体の電気抵抗率は $10^1 \Omega \text{cm}$ 台まで低下することが確認できた。さらに、ITO 中の SnO_2 の添加量が Al_2O_3 / ITO 焼結体に与える影響は大きいことも考えられる。ITO 中の SnO_2 の添加量を 15 wt% 以上に増加させると、電気抵抗率は低下しなかった。Figure 2 は、ITO を 1 mol% 添加、焼結温度 1700°C 、大気雰囲気中で焼結を行ったとき、ITO

中の SnO_2 の添加量が異なる Al_2O_3 /ITO 焼結体の SEM 画像である。ITO 中の SnO_2 添加量が増加するに伴い、ITO の相が非連続的になっていた。これより、 Al_2O_3 /ITO 焼結体の電気抵抗率を低下させるためには ITO 中の SnO_2 添加量は 5 wt% 以下が効果的であると推測できる。これは、添加した SnO_2 の割合が増加するに伴い、導電相の連続性が低下するため導電経路が形成されにくくなり、電気抵抗率が低下しなかったと考えられる。以上より、ITO 中の SnO_2 の添加量が 1 wt% のとき Al_2O_3 に ITO をわずか 1 mol% (1.5 vol.%) 添加するだけで、 $10^1 \Omega \text{cm}$ まで低抵抗化に成功した。

¹⁾ T. Kusunose, T. Sekino, *Scr. Mater.*, vol. 124, pp.138-141 (2019)

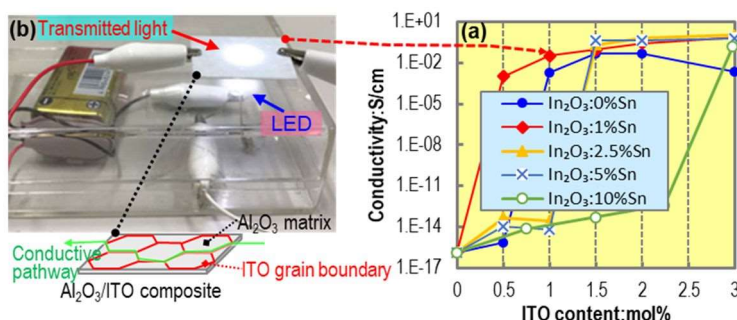


Figure 1(a). Relationship between electrical conductivity of Al_2O_3 /ITO composites, ITO contents, and compositions of doped SnO_2 in ITO. (b) Lighting test of LED using Al_2O_3 /1 mol% In_2O_3 :1%Sn conductive path by battery voltage of 15 V. The light irradiated by LED penetrated through the conductive Al_2O_3 composites.

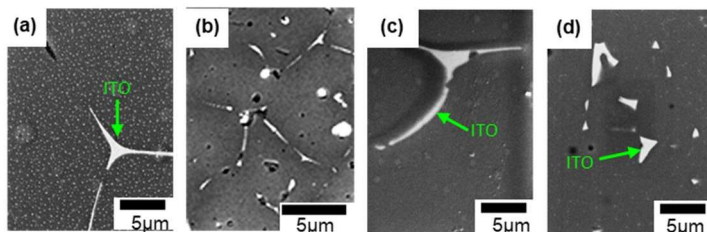


Figure 2. SEM micrographs of polished surface of Al_2O_3 pressureless sintered with 1 mol% of In_2O_3 doping 0 wt% (a), 0.5 wt% (b), 1 wt% (c), and 5 wt% SnO_2 (d), respectively.

化合物半導体ヘテロ・ナノ構造の研究

香川大学創造工学部先端材料科学領域 教授 小柴 俊

連絡先 koshiba.shun@kagawa-u.ac.jp



分子線エピタキシー（MBE）装置を用いて化合物半導体のナノ構造（量子井戸、量子細線、量子箱やこれらを用いたレーザー、トランジスター等）をナノメートル寸法で作製します。その構造の評価、光学的、電気的特性の評価を通じて半導体ナノ技術の研究します。作製・評価する物質は主に GaAs、AlGaAs、などからなる化合物半導体です。また窒素プラズマソースを導入して GaN や GaInNAs、GaNAs などの窒素化物半導体の作製や新物質の探索もしています。

研究テーマ

1. GaAs/AlGaAs デジタルアロイの作製と評価

AlGaAs 混晶半導体と同じ平均 Al 組成を持つデジタルアロイ(GaAs/AlAs、超格子)のエピタキシャル成長について超格子周期の効果について比較評価する。

2. 窒素ラジカルソースを用いた Ga(In)NAs 系歪み半導体超格子・歪み量子ドットの作製

Ga(In)NAs 歪み混晶半導体のエピタキシャル成長について構造・特性の点から評価する。

3. GaN/InGaN ナノ構造の研究

GaN/InGaN のナノ構造を作製して構造や光特性を研究する。

4. GaNAs 系半導体p-i-n構造の作製

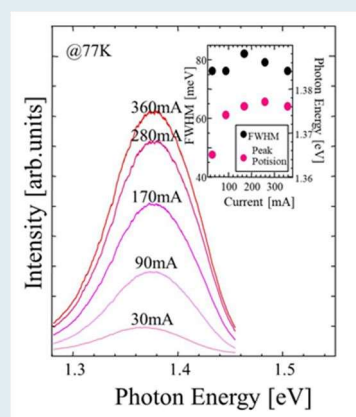
GaNAs 歪み混晶半導体に Si や Mg をドーピングした p-n 構造デバイスを作製し光起電力、発光等の特性を評価する。

5. Si 基板上的 GaN,AlN 多層膜構造の作製

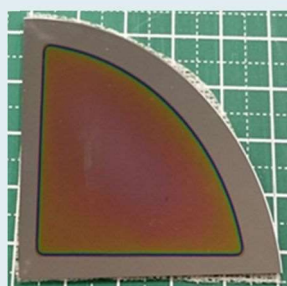
Si 基板上に GaN/AlN の多層ヘテロ構造を作製して構造や光特性を研究する。



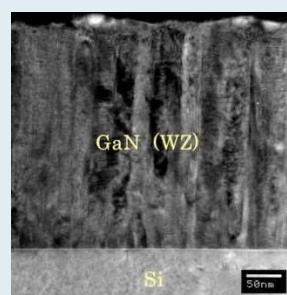
分子線エピタキシー(MBE)



GaNAs 量井戸からのエレクトロルミネセンス



Si 基板上的 GaN



Si 基板上的 GaN 多結晶電子顕微鏡断面図

機能性薄膜・機能性表面の作製および応用に関する研究

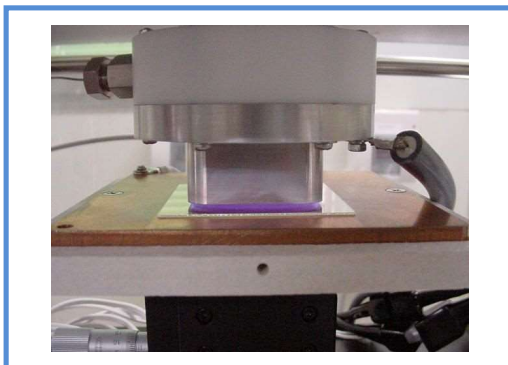
香川大学創造工学部先端材料科学領域 教授 須崎 嘉文

連絡先 suzaki.yoshifumi@kagawa-u.ac.jp



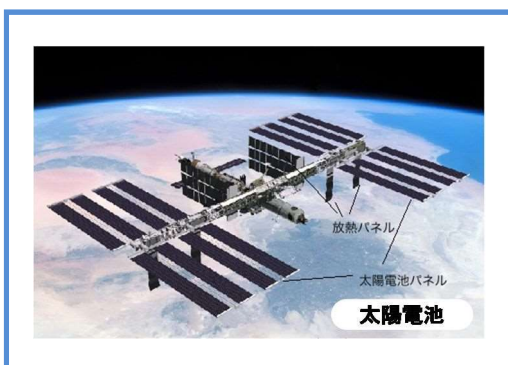
1. 大気圧低温プラズマを用いた半導体薄膜の作製

放電によって、気体を正イオンと電子とに電離させることで、高エネルギーのプラズマを発生させることができます。本研究室では、電極を工夫することによって大気圧開放下において比較的低温のプラズマを創り出し、材料の表面を親水性に変える表面改質方法、および、太陽電池用の新しい薄膜作製方法を開発しています。



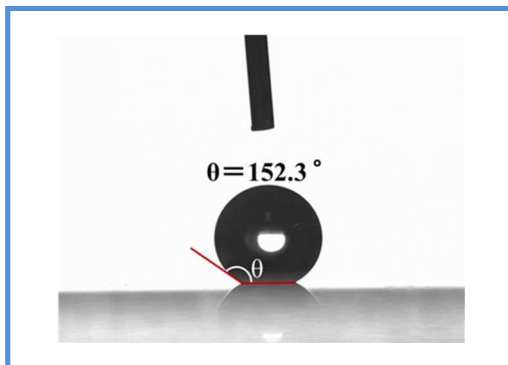
2. Si ナノ微粒子を用いた印刷型太陽電池作製

クリーンな再生可能エネルギーとして、太陽電池の利用や開発が進められています。現在の問題は作成コストです。プリンターで印刷するのと同様の方法で太陽電池を作製することができたら、製造コストが飛躍的に減少し、その応用範囲を大幅に広げることができます。本研究室では、結晶 Si を粉砕したナノ粒子を化学吸着単分子膜で覆うことで、ナノ粒子を密に配置し薄膜を作製可能とし、印刷に利用できる Si ペーストを作製する技術を開発しています。



3. 化学吸着単分子膜を用いた透明防汚膜の作製

太陽電池の表面が汚れると発電効率が落ちる。また、携帯電話などのタッチパネルの表面が汚れると視認性が悪くなる。これらは、デバイス表面にほこりや皮脂が付着することで起こる。これを防ぐためには、表面に超撥水性、および、撥油性の機能を付加すると良い。しかしながら、一般的な表面改質方法を用いたのでは、表面の透過率を落とすことになり、太陽電池やタッチパネルには応用できない。本研究室では、化学吸着単分子膜と呼ばれる薄さ 1~2 ナノメートルの単分子膜を作製する技術を持ち、デバイス表面の光透過性を妨げずに超撥水性の機能性を付与することができる。この技術はすでに、自動車のフロントガラスの撥水加工にも採用されています。



4. 光ファイバーを用いた FBG センサーの作製

東京ゲートブリッジには、その大型構造体の強度を長く維持するための一つの考え方として、外部から戸のような力を受けたかを 24 時間測定し記録するヘルスマonitoringを行っています。そのために多くのハイテク技術が搭載されました。その中の一つが、本研究室で作製した FBG（ファイバーストラグレートイング）を用いたセンサー技術です。橋の中央部の道路下に 14 個の FBG センサーを設置し、光ファイバーを通じて光信号によって橋のたわみをモニタリングしています。



先端電子顕微鏡を用いた材料の微細構造解析

香川大学創造工学部先端材料科学領域 教授 田中 康弘

連絡先 tanaka@eng.kagawa-u.ac.jp



(1) 材料微細組織と材料特性

同じ物質の材料でも性質・性能はその微細組織によって大きく変化する。固体中の原子配列に乱れがない完全結晶では一様な組織となるが、原子配列の乱れによって様々な微細組織が形成される。材料の性能・特性を決定づける微細組織を解析するためには、最終的に原子レベルでの観察が必要である。

(2) 微細組織観察と電子顕微鏡

材料組織観察は光学顕微鏡(OM)観察から始まった。OM の分解能はサブミクロン(髪の毛の太さの 1/100 程度)であるが、原子の大きさは OM 分解能の 1/1000 以下の 0.25 nm 程度である。透過型電子顕微鏡(TEM)は原子配列が観察できる 0.2 nm の分解能を有する。材料表面観察が可能な走査型電子顕微鏡(SEM)は様々な分析アタッチメントによって、元素分布のマッピングの他、結晶方位解析、ひずみ解析などの機能も備えている。TEM 鏡観察試料は電子線が透過できる 100 nm 以下の厚さにしておく必要がある。集束イオンビーム(FIB)によって従来困難だったピンポイント箇所からの TEM 試料採取が可能となった。電子顕微鏡の性能を飛躍的に高める電界放射型(FE)電子銃の FETEM, FESEM と FIB を一カ所に集約して設置するのは、四国内では香川大学創造工学部のみである。

香川大学創造工学部の電子顕微鏡



電界放射型走査電子顕微鏡

FESEM : 表面微細構造観察
EDX & WDX : 元素分布分析
EBSD(OIM) : 結晶方位分布・歪み解析
Cathodoluminescence : 電子励起発光



集束イオンビーム加工観察装置

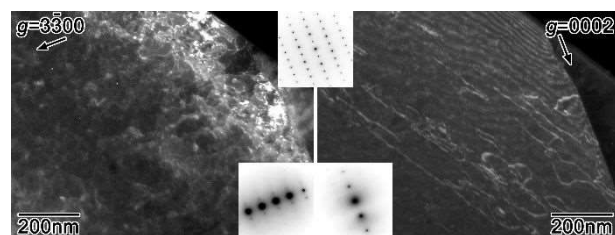
FIB + SEM : デュアルビーム(DB)
FIB : Ga イオンビーム
Pt-deposition : 保護層形成
極微探針 : 極微試料採取



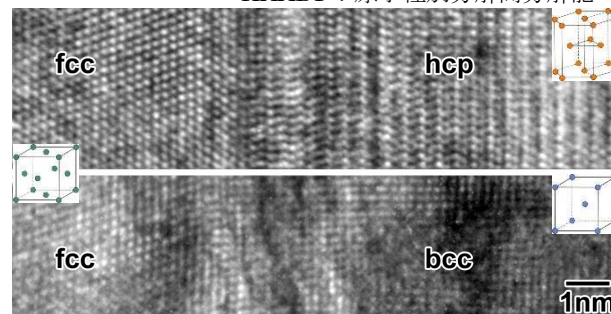
電界放射型透過電子顕微鏡

HRTEM+CCD : 高分解能(原子像)
STEM-EDX : 高分解能元素分布分析
HAADF : 原子種別分解高分解能

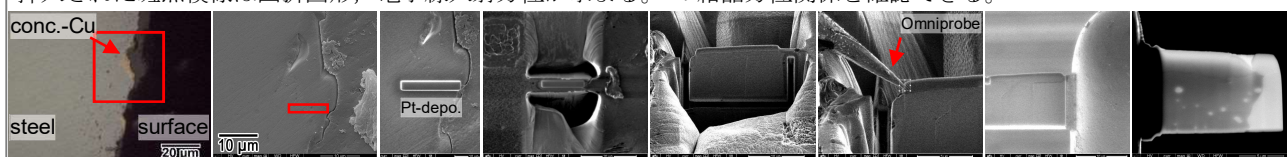
(3) 微細組織観察例



TEM 像は回折条件(結晶方位に対する電子線の入射方向)によって現れるコントラストが変化する。回折条件を変えて同一箇所をウィークビーム暗視野法(WBDF)で観察し、性格が異なる転位(固体結晶の塑性変形の素過程)を可視化した。挿入された斑点模様は回折図形、電子線入射方位が求まる。



面心立方(fcc)結晶構造のステンレス鋼が加工(変形)によって結晶構造が変化(加工誘起マルテンサイト)する。母相との界面の高分解能(HR)TEM 像は原子レベルで両相間の結晶方位関係を確認できる。



OM image SEM, FIB images→

Pickup sample Fix on pillar TEM sample

Cu 含有電炉鋼の地鉄/スケール界面の Cu 濃化相→表面赤熱脆性の原因→TEM 試料採取して濃化相周辺微細組織観察 SEM, TEM 観察(試料作製)等, 受託試験などを通して外部からの利用が可能です。

光と物質の相互相互作用の解明と相互量子制御

香川大学創造工学部先端材料科学領域 教授 鶴町 徳昭

連絡先 tsuru@eng.kagawa-u.ac.jp



1. 目的

関与する電磁波の波長と同程度、あるいはそれ以下のスケールで誘電率が変調されたフォトニック結晶やメタマテリアルにおいては通常の光デバイスでは実現不可能な様々な現象が現れることから様々な応用が期待されている。本研究では光と物質を相互に量子制御できるフォトニック結晶、微小共振器、金属ナノ構造、メタマテリアルなどの共振器量子電磁力学効果や非線形光学特性を調べると共に、光情報通信や量子演算など21世紀の科学技術を担う新しい原理で動作するデバイスを創造することを目標としている。

2. 研究概要

本研究では図1に示すような1次元フォトニック結晶・1DPCに代表されるファブリーペロー微小共振器(a)やメタマテリアル(b)における光と物質の様々な相互作用について調べて、これらの相互量子制御を試みている。最近の成果としては以下の通りである。

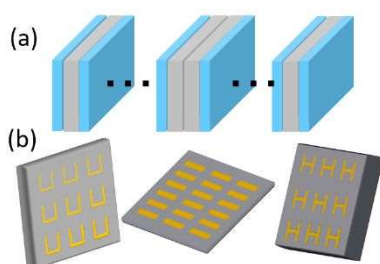


図1 1次元フォトニック結晶・THzメタマテリアルの模式図

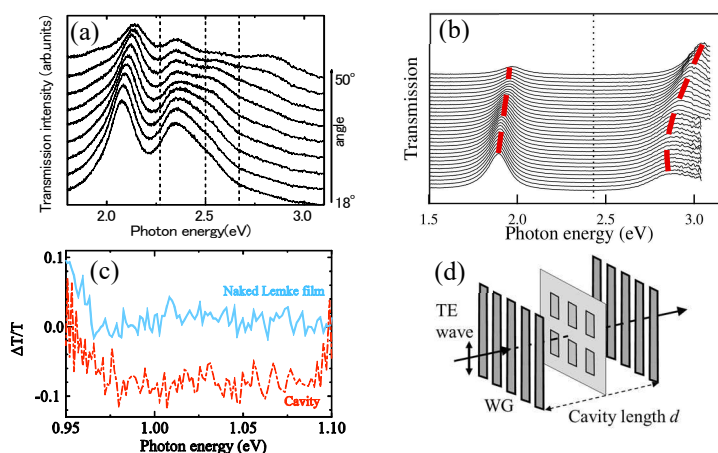


図2 実験結果

まず可視域において有機物質を含む微小共振器における共振器ポラリトンに関する研究を精力的に行ってきた。まず図2(a)に示すようにペリレン系液晶性有機半導体において、金属鏡によるファブリーペロー共振器を用いることで複数の分枝をもつ共振器ポラリトンの観測に成功した[1]。また図2(b)に示すようにLemke色素の利用により1eVを超える巨大なRabi分裂を観測することに成功した[2]。これは超強結合領域に対応しており、近年注目されている現象である。さらに図2(c)に示すように、この系においてポラリトン分枝間の遷移と思われる過渡吸収の観測に成功した[3]。

一方、THz域において図2(d)に示すようなワイヤグリッドを鏡とするファブリーペロー共振器中にメタマテリアルを導入した系の作製に成功し、共振器ポラリトンと同様な大きな透過ピークの分裂の観測にも成功した。これは現在、論文投稿中である[4]。

3. 成果の活用

これまで新規の光デバイスへの応用が期待できる1次元フォトニック結晶やメタマテリアルにおけるさまざまな光物性を明らかにしてきた。将来的には超強結合を示す微小共振器においてはボース・アインシュタイン凝縮や量子もつれ光子対の発生などが期待できる。またメタマテリアルを含むTHz帯微小共振器においては超高速の透過変調スイッチングが可能であることからイメージングやセンシングデバイスへの応用が期待できる。

4. 備考（参考文献）

- [1] "Observation of ultrastrong-coupling regime in the Fabry-Pérot microcavities made of metal mirrors containing Lemke dye", M. Suzuki, *et al.*, Appl. Phys. Lett., Vol. 114, 191108 (2019).
- [2] "Observation of cavity polaritons in a metal-mirror Fabry-Pérot microcavity containing liquid-crystalline semiconductor based on perylene bisimide units", N. Kani, *et al.*, Phys. Rev. E, Vol 100, 032701 (2019).
- [3] "Dual-color pump-probe spectroscopy for the ultrastrongly coupled microcavity containing organic dye molecules to observe the transition between polariton branches", M. Suzuki, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 59, SCCA08 (2020)
- [4] "Observation of normal mode splitting in THz Fabry-Pérot microcavity made of wire grid structures containing cut wire metamaterials", D. Nguyenthi *et al.*, submitted to J. Appl. Phys.

環境問題・エネルギー問題にチャレンジする材料開発

香川大学創造工学部先端材料科学領域 教授 馮 旗

連絡先 feng@eng.kagawa-u.ac.jp

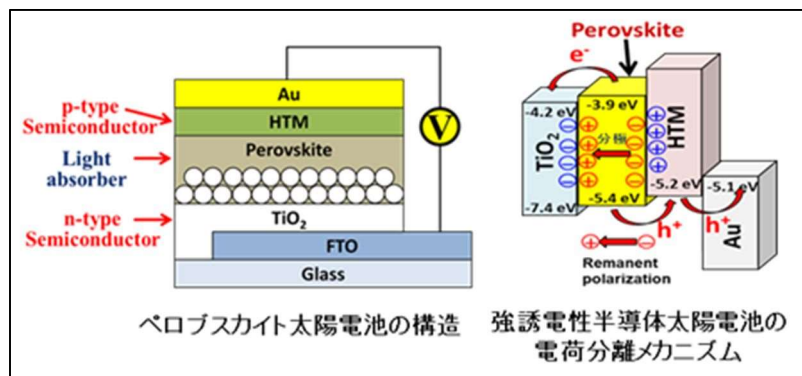


大量なエネルギーや資源の消費および地球温暖化や環境汚染によって成り立っている現状から持続的発展可能な社会への転換には科学技術のブレークスルーが不可欠である。当研究室では、高性能新規太陽電池、環境浄化光触媒、有害物吸着除去吸着剤および水浄化材料、環境にやさしい圧電材料の開発を取り込んでおり、環境問題・エネルギー問題を解決する技術開発を精力的に進めている。

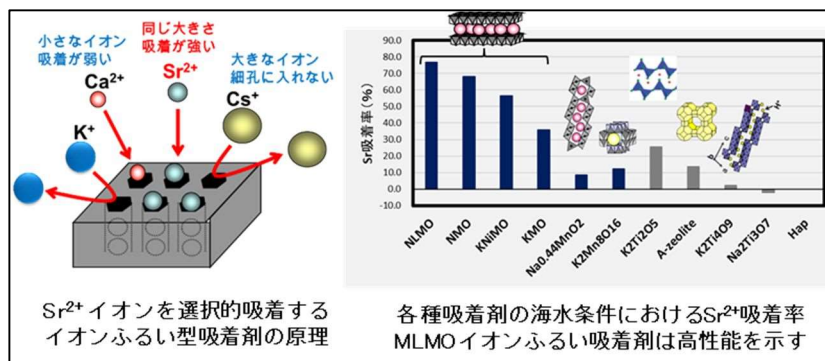
1. 次世代新規太陽電池の開発

近年、低コスト高性能のペロブスカイト太陽電池が注目され、盛んに研究開発が進められており、そのエネルギー変換率がシリコン太陽電池25%に接近している。われわれはペロブスカイト太陽電池に使用するMAPbI₃等の有機無機ハイブリッドペロブスカイトは強誘電性を有する半導体、すなわち、強誘電性半導体であることを注目し、その特性を用

いて半導体のp-n接合による電荷分離と強誘電体の自発分極による電荷分離の相乗効果を利用した新規高性能太陽電池を提案した。このような太陽電池を「強誘電性半導体太陽電池」と名付け、その電荷分離メカニズムを解明した。

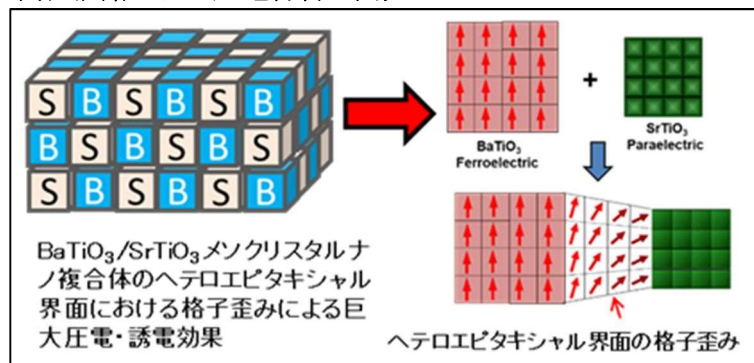
2. イオンふるい型高性能 Sr²⁺吸着剤と放射能汚染水処理技術の開発

福島第一原発では事故した原子炉から毎日約100トンの放射能汚染水が発生し、その状況は廃炉処理が終わるまでの40年間が続く。汚染水には放射性物質 Sr、Cs、Co、I 等の他に高濃度の海水成分も含まれる。放射性物質を選択的に除去するため、高選択性低コストの吸着剤を開発する必要がある。われわれはイオンふるい効果を利用して高性能層状マンガン酸化物系 Sr²⁺吸着剤の開発に成功した。Sr²⁺イオンのサイズと同じ大きさの細孔を有する吸着剤を利用して Sr²⁺を選択的に吸着除去する。開発した吸着剤は従来の吸着剤より海水条件における吸着量が3倍以上、選択性が20倍以上高く、実用化に向けて研究開発を進めている。



3. メソクリスタルナノ複合体を利用した高性能鉛フリー圧電材料の開発

圧電デバイスはセンサーやアクチュエーター等に広く使われているが、現在使用される圧電材料は主に有害な鉛が含有した PZT 系物質であり、鉛フリー圧電材料の開発が進められている。しかし、鉛フリー圧電材料は PZT と比べかなり性能が低く、実用化には性能向上が不可欠である。われわれは、二種類のナノ結晶から構成されるメソクリスタルナノ複合体のヘテロエピタキシャル界面における結晶格子の歪みを利用して、巨大圧電効果を実現した。この原理を利用して開発した鉛フリー圧電材料は従来の材料より2倍以上の圧電定数を実現し、PZT と同等以上の性能を可能にした。



液晶性ナノ分極場での光電子機能ー有機フェロエレクトロニクス

香川大学創造工学部先端材料科学領域 教授 舟橋 正浩

連絡先 m-funa@eng.kagawa-u.ac.jp



従来の電子材料はシリコンに代表される固体材料が研究されてきた。舟橋研究室では、液晶や高分子に着目し、ソフトな電子機能材料の研究「ソフトマターエレクトロニクス」に取り組んでいる^[1,2]。液晶や高分子にナノ構造をデザインすることにより、複数の物理現象がカップリングさせることができる。例えば、液晶分子にイオン性の部位と π 電子共役系を組み込むと、両者がナノ相分離した超構造が形成され、イオンと電子が独立して伝導する液晶性混合伝導体を作製する事ができる。電子伝導とイオン伝導がカップリングすることにより、侵入型ドーピング、異方的電気伝導性、エレクトロクロミズムを実現できる^[3]。

キラル側鎖を拡張された π 電子共役系に導入することにより、強誘電性と光伝導性を示す液晶化合物 **1** を合成した (図 1(a))。この液晶化合物の強誘電相において、自発分極によって発生した内部電界を駆動力とするバルク光起電力効果を初めて観測した。分極処理電圧の極性を反転させる事により、光起電力効果の極性も反転できる^[4,5]。低温側の高次相では光起電力効果の増強が起こる^[6]。極性基を導入した化合物 **2** においては、対称型のデバイス構造であるにもかかわらず、開放電圧は 0.8 V に達する (図 1(b))。

また、液晶化合物 **2** の強誘電相において、内部電界によって電極からのキャリア注入障壁が低下し、電界発光が起こる事を見出した。カソードに化学的に不安定な Ca を用いる必要がなく、厚さが 1 μm を越える素子も効率的に発光させる事ができる。分子を一軸配向させておくこと、直線偏光を発する電界発光素子を作成でき、分極処理の極性を反転させる事により、偏光面を 90 度回転させる事ができる (図 1(c))^[7]。

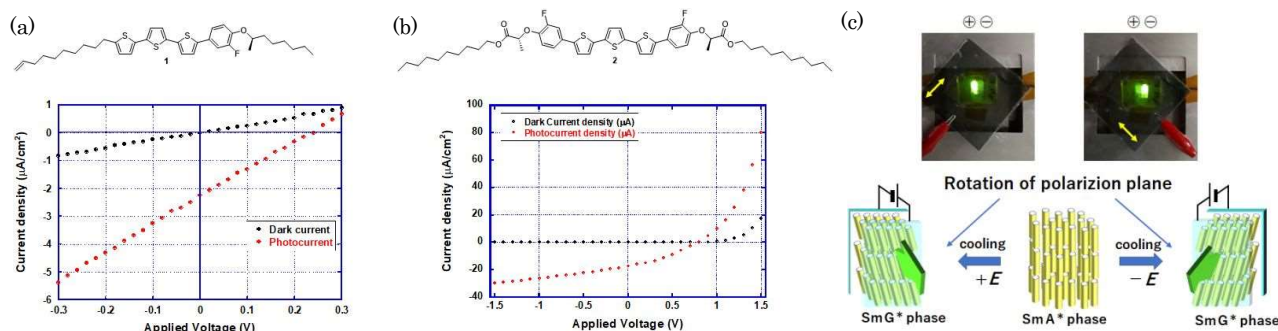


図 1 (a)強誘電性液晶半導体 **1**、および、(b) **2** を用いた光起電力効果の J-V 特性 (c)強誘電性液晶半導体 **2** を用いた電界発光素子における直線偏光発光と偏光面の回転

主要論文

1. M. Funahashi, "Nanostructured Liquid-Crystalline Semiconductors - A New Approach to Soft Matter Electronics", *J. Mater. Chem. C*, **2**, 7451-7459 (2014).
2. T. Kato, M. Yoshio, T. Ichikawa, B. Soberats, H. Ohno, M. Funahashi, "Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals", *Nature Reviews Materials*, **2**, 17001 (2017).
3. M. Funahashi, "Anisotropic electrical conductivity of n-doped thin films of polymerizable liquid-crystalline perylene bisimide bearing a triethylene oxide chain and cyclotetrasiloxane rings", *Mater. Chem. Front.*, **1**, 1137-1146 (2017).
4. Y. Funatsu, A. Sonoda, M. Funahashi, "Ferroelectric liquid-crystalline semiconductors based on a phenylterthiophene skeleton: Effect of introduction of oligosiloxane moieties and photovoltaic effect", *J. Mater. Chem. C*, **3**, 1982-1993 (2015).
5. A. Seki, Y. Funatsu, M. Funahashi, "Anomalous photovoltaic effect based on molecular chirality: Influence of enantiomeric purity on the photocurrent response in π -conjugated ferroelectric liquid crystals", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 16446 - 16455 (2017).
6. A. Seki, M. Funahashi, "Chiral photovoltaic effect in an ordered smectic phase of a phenylterthiophene derivative", *Org. Electr.*, **62**, 311-319 (2018).
7. M. Funahashi, Y. Mori, "Linearly polarized electroluminescence device in which the polarized plane can be rotated electrically using a chiral liquid crystalline semiconductor", *to be submitted*.

軽量金属材料(Ti 基合金, Al 基合金)の加工プロセスと組織制御

香川大学創造工学部先端材料科学領域 教授 松本 洋明

連絡先 matsumoto-hiroaki@kagawa-u.ac.jp



今後、金属材料の研究開発は環境を配慮した軽量化・高強度化・機能化に向けた進展が強く要望されます。合金浪費型の開発も資源に恵まれる元素(ユビキタス元素)を優先的に選定した開発に特化され、更に既存の合金系をいかにリサイクルするか、また高度化にいかに追求できるかが鍵となってきます。そのためには組織制御が極めて重要な役割を担い、これまでに未開拓であった技術開発にどれだけチャレンジできるかが鍵となって参ります。更に 3D プリントに代表される革新的加工プロセスの技術構築とともに新規な材料設計の指導原理の創出が望まれています。

当研究室では、チタン合金を中心として他マグネシウム合金、アルミニウム合金などの非鉄金属材料の加工プロセスと組織制御を駆使した素材の高機能化に関する研究を行っております。特に工業用金属材料では、高強度化-高延性化を極限に追求することを目的とし、圧延、線引き加工また鍛造加工などの各種塑性加工プロセスを駆使して、結晶粒微細化、結晶配向制御また析出相の分散制御技術などの材料組織制御技術に関する研究を指向しております。更に粉末を用いた航空機用チタン基複合材料の粉末焼結・一体化鍛造技術の新しいプロセス開発や最近では香川県産業技術センターとの協働体制により金属粉末レーザ積層造形技術を駆使した形状付与だけでなく力学特性を高度化する材料設計(軽金属材料基複合体の創製)にも挑戦しております。応用は多岐にわたり、航空機材料、自動車用軽量高強度材料、更に金属系生体材料の応用開発を目指しております。産業用チタン合金の研究開発の分野では世界で初めて α' マルテンサイトを利用した組織制御技術に注目し、新しいタイプの加工プロセス“ α' プロセッシング”を提案し、新しい超微細粒組織形成を造り込む技術も開発し、学術研究のみならず応用面でも新しい展開が期待されております。

実験研究を強みとしながら、組織予測モデル・有限要素解析の計算も採り入れた研究開発を行っております。また今後益々重要視されるデータ科学との融合において、機械学習を併用したマクロ・メソスケールモデルの構築も行っております。

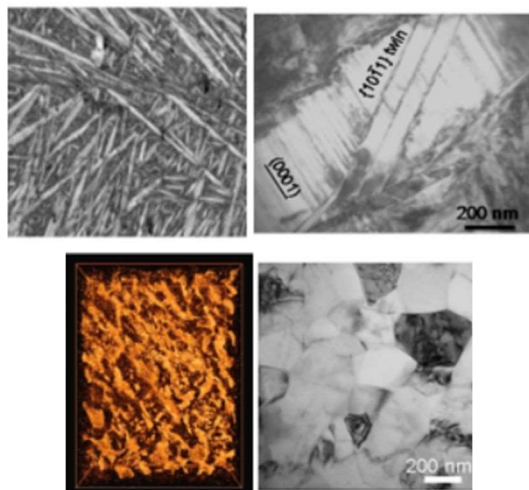


Fig.1 マルテンサイトを軸とした Ti 合金の組織制御



Fig.2 Ti 合金の超微細粒組織形成と低温・高速超塑性

最適な組織予測モデルの構築とFEMへの展開 (例えばTi-6Al-4V合金の航空機ジェットエンジンディスク形状への鍛造成型と組織予測)

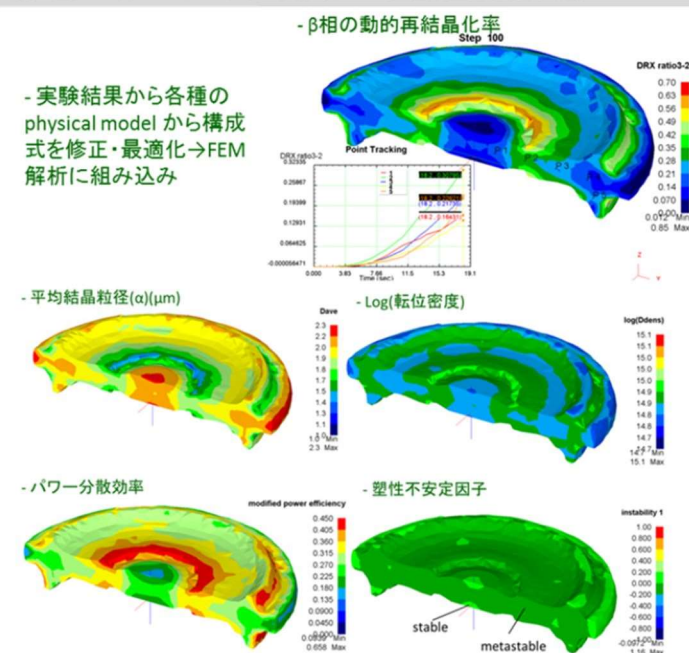


Fig.3 Ti-6Al-4V 合金の組織予測モデルの構築と FEM 解析

環境に配慮したニアドライ方式によるチタン合金の切削加工

香川大学創造工学部先端材料科学領域 教授 若林 利明

連絡先 wakabayashi.toshiaki@kagawa-u.ac.jp



切削油剤の使用量を最小化し、環境への悪影響をできるだけ小さくしようとする目的で開発されたエコマシニング技術がニアドライ方式の加工で、その代表的成功例が、ミスト状に微粒子化した毎時数十ml程度の油剤を多量の圧縮空気とともに供給する MQL (Minimal Quantity Lubrication: 極微量潤滑油供給) 加工であり、鋼の切削を中心に MQL 加工の製造現場への普及が広がっている。この MQL 加工に用いる油剤は、極微量で高い潤滑効果をもつばかりでなく、環境や健康面に配慮して、生分解性、酸化安定性、安全性も良好な必要があり、これらの要求に応える合成エステルをベースにした油剤の開発が MQL 加工の実用化に貢献している。

一方、航空宇宙あるいは医療分野に多用され、今後もその適用が広がると予想されるチタン合金は、硬度が高い、熱伝導率が低い、工具材料との親和性が強いといった特性をもつ代表的な難削材である。鋼など一般の被削材に比べると、難削材の加工に対する切削油剤の影響は大きい傾向にあり、高能率の難削材加工を実現するためには、高い潤滑効果をもつと同時に、冷却作用にも優れる高機能かつ適切な切削油剤を適用しなければならない。

そこで当研究室では、冷却性を付与するため、クーラントと呼ばれる水溶性切削油剤のミスト (Coolant Mist) による CM 加工と MQL 加工を同時に行うことができる複合ミスト (Hybrid Mist: HM) 供給装置を用いた検討を実施している。この装置では、CM 供給を止めれば MQL 加工単独、逆にオイルミスト供給を止めれば CM 加工単独となり、比較のため、油剤を用いないドライ (DRY) 加工、切削油剤を大量に使用する湿式 (WET) 加工も検討に加えた。なお、MQL 加工と CM 加工に用いたクーラントは、それぞれ前出の合成エステルをベースにした市販油剤 (CO-1) と植物油由来の市販 CM 用水溶性切削油剤 (10%エマルジョン) である。また、WET 加工では JIS A1 種第 2 号に規定される一般的なエマルジョンタイプの水溶性切削油剤 (10 倍希釈) を使用した。各潤滑方法の切削性能は、チタン合金の旋削加工を行い、工具寿命として逃げ面摩耗が 0.2mm に達した時の切削距離を求めて評価した。

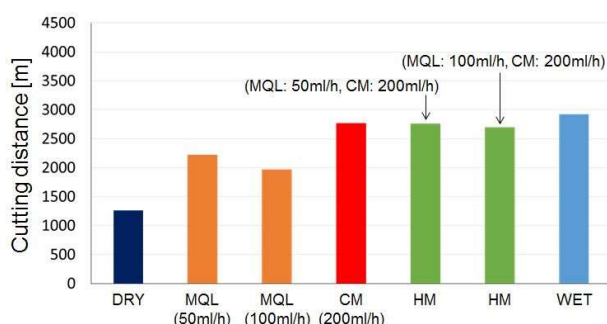


Fig.1 Cutting distance at tool life under various lubricating conditions

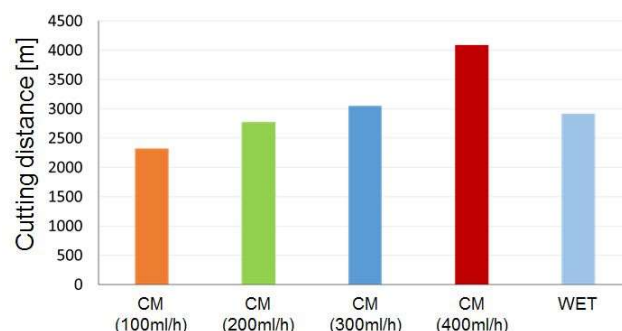


Fig.2 Cutting distance at tool life for CM and WET operations

各潤滑方法で得られた工具寿命到達時の切削距離の測定結果を図 1 に示す。DRY 加工と比較して、油剤を供給した場合はどの潤滑方法においても工具寿命が伸びており、とくに CM 加工では WET 加工にかなり近い切削距離が得られた。これは、ミスト化したクーラントでも効果的に切削熱を奪う冷却作用が発揮できたためと解釈される。一方で、HM 加工に関しては、CM 単独供給と比較してほぼ同等か、若干短い切削距離となった。

CM 加工が WET 加工とほぼ同等の切削性能を示したことから、CM 供給量の影響について検討した結果が図 2 で、CM 量が増加するほど切削距離が伸び、400ml/h では WET 加工よりかなりの工具寿命延長効果が認められ、これは CM を増やすことで冷却効果が向上したためと理解できる。しかしながら、冷却能力に関していえば、WET 加工の方が優れているはずであり、この結果は、冷却効果が高ければ高いほど工具寿命が延長するとは限らないことも意味している。すなわち、CM 加工の場合、少量のミストは工具側から供給されるため、その冷却作用によって工具の熱的摩耗を抑制する一方、チタン合金を冷やすには十分でなく、その硬度が高温で低下したまま切削できると予想され、こうした工具と被削材の冷却のバランスが有効に働いて良好な切削性能につながったと思われる。

偽造防止を志向した刺激応答型発光性液体材料の創出

香川大学創造工学部先端材料科学領域 講師 磯田 恭佑

連絡先 k-isoda@eng.kagawa-u.ac.jp



刺激応答型発光性液体の開発

一般的に有機 EL などに使用される発光材料は、 π 共役分子と言われるベンゼン環を多く含む分子骨格からなります。これらの分子はそれぞれの分子が互いに凝集するように分子間相互作用が強く働くため、固体状態になりやすいです。これらを材料として発光デバイスとして使用する時には固体状の薄膜にする訳ですが、これらを固体とは異なる状態、例えば液体にすることができれば、その用途は格段に広がるのが期待されます。しかし、 π 共役分子を室温液体として合成することは非常に困難であり、世界的にも研究報告例が非常に少ない分野となっております。その中で我々は独自の分子デザインにより、世界でも報告例の非常に少ない「室温 π 共役液体」を合成することに成功しております。中でも、窒素が導入された N-Heteroacene 型の室温発光性液体としては、初めての報告例となります。

開発した液体シリーズは、酸蒸気を曝露することで、その発光色が青色から黄色、緑色、橙色などへと変化します。図 1 は、我々のグループで開発した刺激応答型発光性インクです。従来のインクとは異なり、酸蒸気に曝すことで、発光色が大きく変化します。本液体は、紙媒体への印刷可能で、複製が可能一般的なインクに見えますが、酸物質と組み合わせることでその発光色が変化します。図 1 のように、同様の発光色からなるインクを同時に使用することで、ある文字(和)は発光色変化の保持が可能で、ある文字(令)は発光色が変化しますが、時間とともに元の発光色へ戻すことが可能です。これらを組み合わせることにより使用しているインクが本物か否かを、さらには使用されている商品やパッケージが本物か否かを比較的容易に確認することができますので、違法品の流通を抑制することができます。現在、これらの偽造防止を志向した刺激応答型発光性液体材料の開発を中心に研究を行っています。

【掲載論文】

1. K. Isoda,* Y. Sato, *et al.*, *ChemistrySelect*, **2017**, 2, 7222–7226.
2. Y. Sato, K. Isoda,* *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2018**, 13, 2619–2625.
3. K. Isoda,* A. Ikenaga, *Crystals*, **2019**, 9, 51.
4. K. Isoda,* *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interface*, **2019**, 11, 12053–12062.
5. K. Isoda, M. Matsubara, A. Ikenaga, Y. Akiyama, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 14075–14079.

刺激(蒸気)により色が変化するインク

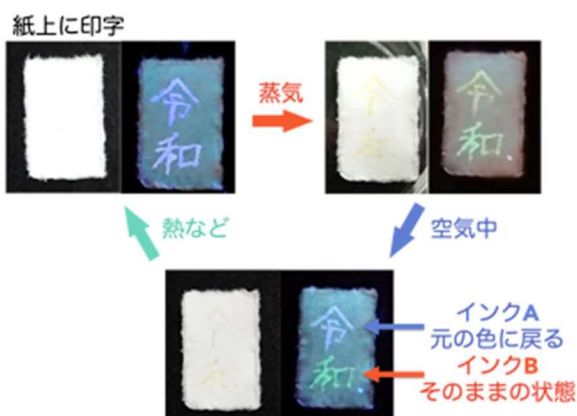


図 1. 2 種類の刺激応答性インクを使用した例

左：室内光下、右：ブラックライト下

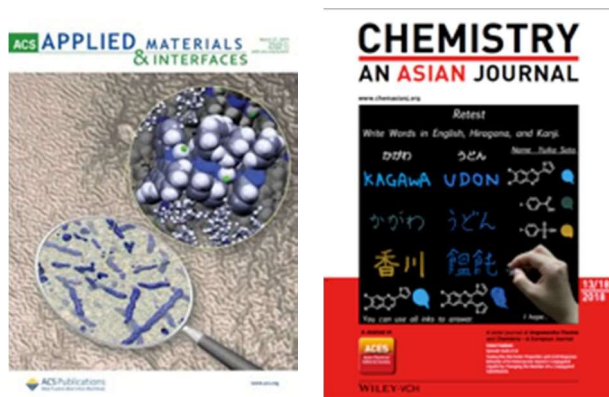


図 2. 国際学術論文で採択された論文の表紙

二次元ナノシートからなる分離膜の作製

香川大学創造工学部先端材料科学領域 准教授 上村 忍

連絡先 uemura.shinobu@kagawa-u.ac.jp

気候変動に伴う水資源の不安定化、淡水の偏在から、豊富な水資源である海水の淡水化は世界的に需要が高まっている。海水淡水化は高分子膜を利用した逆浸透法が中心であり、機械強度に優れたポリアミドなどが逆浸透膜として広く利用されている。しかしながら、浸透圧以上の圧力のための高いエネルギーコスト、逆浸透圧に耐えうる機械強度及びイオンの透過抑制を担保するための厚膜化、有機物や高濃度下の塩析によるファウリングなどが問題となっている。このため、逆浸透膜の薄膜化、特に機械的強度や機能を有する二次元ナノシート材料に注目が集まっている。

2012 年におよそ 0.5 nm の空孔を有する単層グラフェンが市販ポリアミド膜よりも高い脱塩能を理論的に有することが報告^[1]されて以来、脱塩膜として応用する研究が急激に展開され始めた。特に、酸化グラフェン (GO, Fig. 1(a)) はグラフェンと同様単層構造を有するだけでなく、多くの親水性基や欠陥を有することから、脱塩薄膜に関する研究が盛んに行われている。GO は、高い水の透過性（低摩擦及び積層による高い毛細管圧）及び低いイオン透過性（静電的相互作用などによる GO へのイオンの吸着など）を発現するものの、高い親水性による GO 薄膜の層間の膨潤・水溶液への再分散が問題となっている^[2]。我々は GO に種々の高分子を組み合わせることにより、安定且つ機能を有する脱塩薄膜を目指し、研究を展開している。選択する高分子には GO と相互作用し、且つ機能を有する窒化炭素 (Fig. 1(b)) 類を選択している。窒化炭素はグラフェンに類似した二次元シート様構造を有する高分子であり、可視光応答性光触媒能を有することが知られている。また記載した分子構造の他、アニオン性のポリヘプタジンイミド、低分子量体のメレムなど作り分けることが可能である。

現在、窒化炭素 (p-CN) と GO、および大面積 GO (GGO) を混合したハイブリッド薄膜をメンブレンフィルター上に作製、U 字管にてイオン透過性を比較した (Fig. 2)。静置状態でイオン透過性がみられているため、まだ不十分な状況であるが、GGO を用いたほうがよりイオン透過を制御する傾向が見られた。現時点での GGO は数十 μm サイズであり、メンブレンフィルター全体を覆うためには多層構造を構築、GGO の横方向の空隙も埋める必要がある。また、p-CN は GGO と相互作用を十分に行っているが、p-CN が完全な 2 次元構造でないこと、GGO などよりも小さいことも原因と推測される。現在、ナノシート材料の大面積化、空隙の低減を目指す研究を実施している。

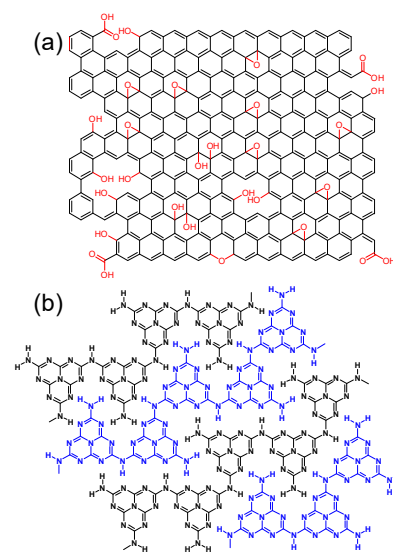


Fig. 1. 酸化グラフェン (a) 及び窒化炭素 (b) の化学構造式。

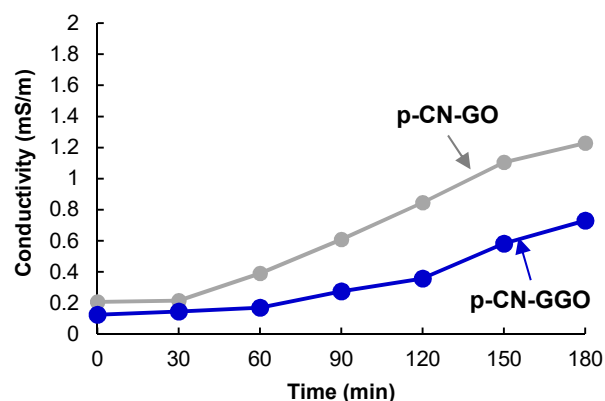


Fig. 2. Ion permeation of p-CN-GGO and p-CN-GO thin films.

[1] D. Cohen-Tanugi, J. Grossman, *Nano Lett.*, **12**, 3602 (2012). [2] S. Homaeigohar, M. Elbahri, *NPG Asia Mater.*, **9**, e427 (2017).

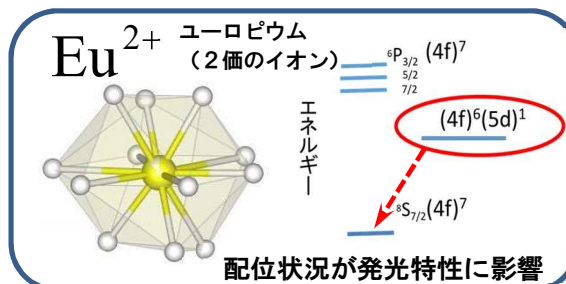
白色LEDの高演色可に向けたEu賦活蛍光体材料における電子状態解析

香川大学創造工学部先端材料科学領域 教授 宮川 勇人

連絡先 hayato.miyagawa@kagawa-u.ac.jp

(1) Eu 蛍光体の応用と Eu^{2+} 周りの配位状況

蛍光体材料は白色 LED や携帯電話のバックライト、プラズマディスプレイ等、多岐に渡る用途への応用重要性が増している。特に赤・緑・青の同発光で白色を実現する3原色発光方式が期待されており、それぞれの発光材料の特性向上が急務である。Eu を発光中心とする蛍光体はその発光波長が Eu イオン周りの配位状況に大きく依存し、幅広い波長領域の発光が確認されているものの、配位状況と発光波長の関係の解明や精確な制御が課題となっている。

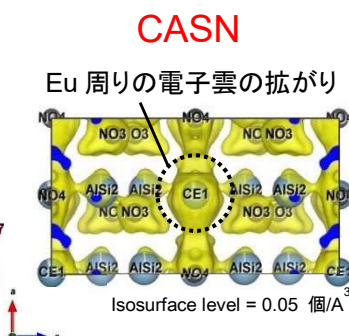
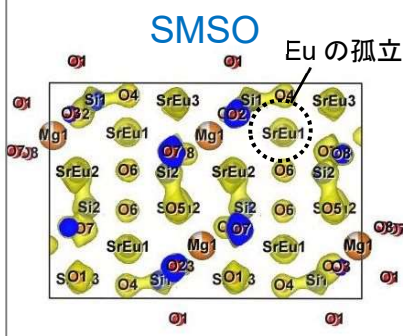


(2) 研究目的

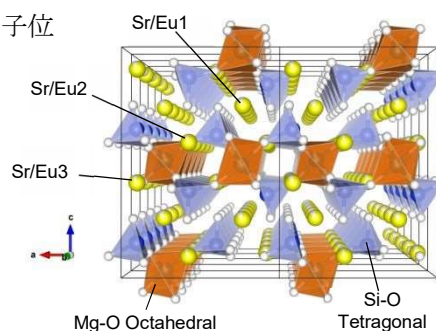
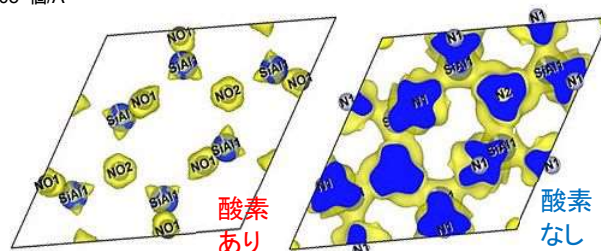
本研究では、3原色を発光する有望な蛍光体材料として **赤色蛍光体 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (CASN、通称カズン)**^[1]、**緑色蛍光体 $\beta\text{-Si}_3\text{AlON}_7:\text{Eu}^{2+}$ (SiAlON、サイアロン)**^[2]、**青色蛍光体 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ (SMSO)**^[3] を対象とし、それぞれにおける Eu 配位状況を粉末X線回折 (XRD) のリートベルト解析、MEM (最大エントロピー法) による電子密度分布の取得、VSM (振動試料磁力計) による帯磁率測定により評価した。

(3) 粉末X線回折のリートベルト解析、MEM 解析

信頼度パラメータ (R 値) の高い結果を得ることができ、正確な原子位置に基づく電子分布 (Eu 周りの電子雲の拡がり具合) を取得した。

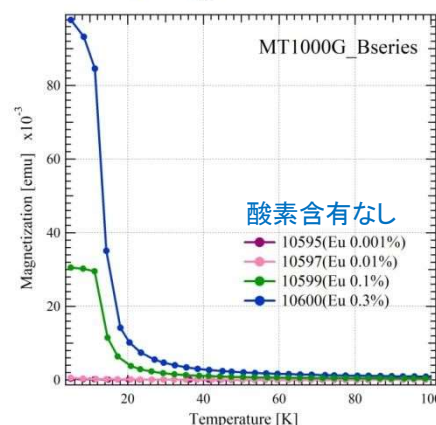
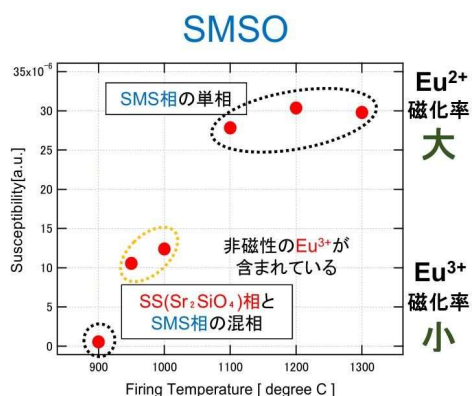


得られた結晶構造例 (SMSO)

**SiAlON** Eu 0.1%

(4) VSM (振動試料磁力計) 磁化測定

Eu 価数の違い (Eu^{2+} と Eu^{3+}) により原子の磁気モーメントが異なることを利用し、各試料内に含有する Eu^{2+} と Eu^{3+} の量を評価した。



[1] J. S. Kim, Appl. Phys. Lett., 85, 3639 (2004), [2] Y. Suda, J. Appl. Phys., 123, 161542 (2018), [3] Z. Wang, Chem. Mater., 28, 8622 (2016)

機械構造用材料の変形・損傷・破壊および強度信頼性に関する研究

香川大学 創造工学部 先端材料科学領域 講師 松田 伸也

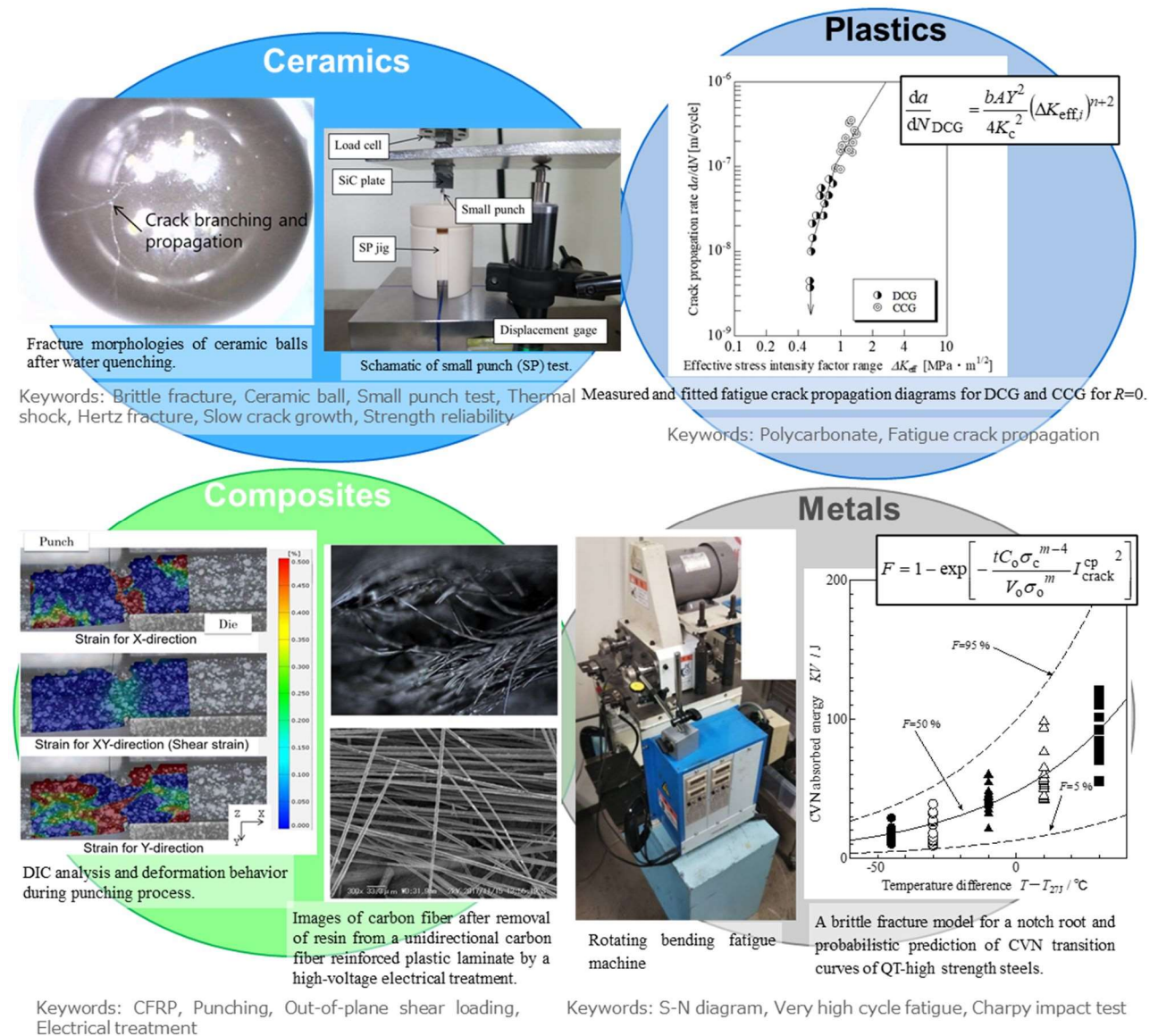
連絡先 matsuda@eng.kagawa-u.ac.jp



研究の概要

構造物は高い安全性や信頼性が要求されるため、使用する材料に対して「どのようにして破壊するのか（破壊メカニズム）」、「どのくらいまで使えるのか（耐えるのか、強度や寿命）」を知る必要があります。画期的な新しい材料が開発されたとしても、十分に理解しないで使うことは大変危険です。必ず広範な試験等を通じて、よく理解してから使うことが重要です。機械構造用材料（セラミックス、プラスチック、金属、複合材料（CFRP））の破壊メカニズムおよび強度信頼性を力学的試験および理論的解析より調査して、材料の「使い方」を提案しています。

研究内容



研究室 Web site : <http://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~matsuda/>

研究キーワード：機械構造用材料、破壊メカニズム、疲労、熱衝撃、接触破壊、事故とトラブル



光を用いた量子情報処理に関する研究

香川大学創造工学部 先端マテリアル科学領域 助教 小野貴史

連絡先 : ono.takafumi@kagawa-u.ac.jp



背景と概要

近年、量子コンピューター、量子計測、量子通信など、「量子情報処理」に関する話題が海外を含めて数多く取り上げられています。これらを実装する媒体としては、超伝導、イオントラップ、冷却原子、光、スピンなどがあげられます。その中でも光は、環境からの影響を受けにくく、制御が容易だという利点があります。

私の研究では、光の最小単位である「光子」を使って、光量子回路や光量子計測といった、従来とは異なる技術の開発に挑戦しています。最近では、シリコンフォトリソ技術を使って、バルク光学系を約1cm程度の大きさのチップ上に集積化し、量子の不思議な性質の解明や、それを計算や計測へと応用する研究に取り組んでいます。

研究内容

シリコン光導波路を用いた「光集積回路」は、コンパクトで制御性が良く、エレクトロニクスとの相性が良いといった理由から、大規模な光量子回路を実装するためのプラットフォームとして期待されています。特に、光を導波路上で伝搬させながら、電気回路によって光の量子状態を制御することが可能になります。最近の成果としては、シリコン基板上に、非線形光学効果を利用した量子状態操作を実装、さらに周波数フィルタ、干渉計などを組み込むことにより、非線形干渉計を構築しました。さらにチップ上で生成した量子もつれ光子を非線形干渉計に入力し、約97%の高い明瞭度でオンチップでの量子干渉を観測することに成功しました [1]。

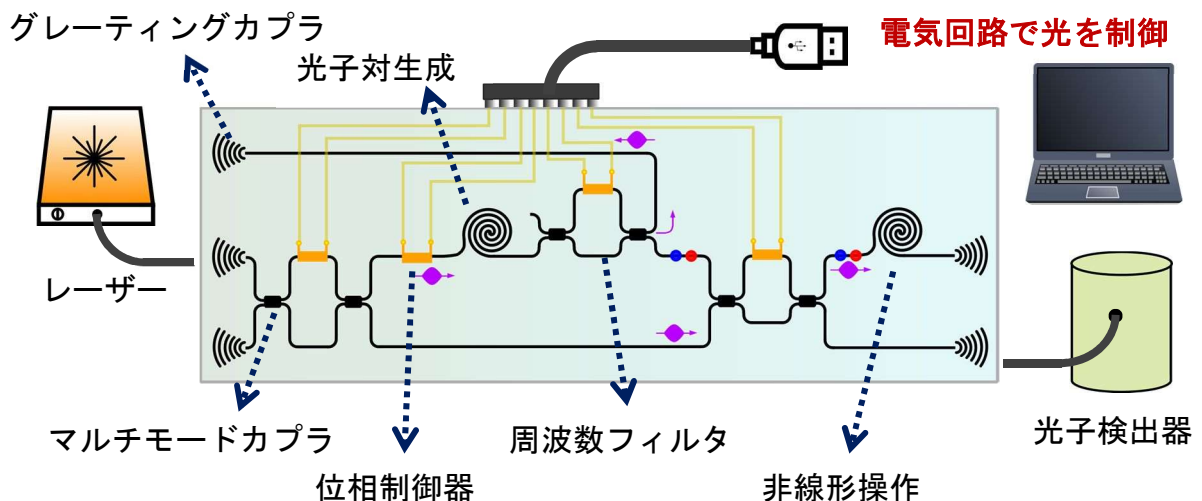


図1：オンチップ非線形干渉計

[1] T. Ono, et. al. Optics Letters, **44** (5) 1277 - 1280 (2019)

備考

- ・2020年3月16日より、香川大学創造工学部に着任しました。
- ・所属学会：日本物理学会、応用物理学会
- ・JST さきがけ「量子の状態制御と機能化」兼任