

総合研究所研究センター 研究報告書

カーボンニュートラル物質改質技術研究センター
Carbon neutral material reforming technology
research center

研究期間：令和 5～7 年度

令和 8 年 5 月 29 日

研究代表者

理工学部電気電子工学科 竹田圭吾

研究分担者

理工学部電気電子工学科 平松美根男

理工学部電気電子工学科 太田貴之

理工学部電気電子工学科 村上祐一

理工学部応用科学科 永田 央

理工学部応用科学科 才田隆広

まえがき

現在、カーボンニュートラル実現に向け、CO₂を実質排出しないゼロエミッションシステムの実現が強く求められている。このカーボンニュートラル実現に資することを目的に、名城大学における、材料（触媒）合成やその材料応用の技術を専門とする研究者らを集め、CO₂を原料とした人工光合成やドライリフォーミングなどに使用される触媒材料の発展を目指した研究活動を実施する「カーボンニュートラル物質改質技術研究センター」を令和5年度に設立した。同センターを構成する研究員として、電気電子工学科の竹田はプラズマの生成・制御技術の研究に携わると共に、平松、太田らとともに触媒担持体のナノカーボン材料をはじめ、（光）触媒としての酸化亜鉛（ZnO）や酸化チタン（TiO₂）をはじめとする各種金属酸化物や窒化炭素など新たな光触媒材料の合成にも取り組み、同科の村上は高電圧・パルスパワーのグリーンテクノロジー応用や関連技術・機器の低炭素化の研究に従事する。また、応用化学科の才田は触媒特性を有する機能性酸化物の研究を精力的に行うとともに、応用化学科の永田はキノン系分子や錯体分子を用いた人工光合成の研究に従事する。以上のように本センターでは、本学における触媒およびその応用技術を熟知するこれら研究者らを集め、CO₂を原料とした人工光合成やドライリフォーミングなどに使用される触媒反応の更なる高効率化および高耐久化を目指した研究活動を実施し、カーボンニュートラル実現に資することを目的に、本分野における新たな学術的基盤の創成を目指す。

目次

1.	研究背景と目的	4
2.	研究組織と役割	5
3.	研究成果	6
3-1.	プラズマ反応場を利用した新しい触媒反応系の構築	6
3-2.	新規触媒（複合）材料の探索と新たな合成技術の検討 ～3次元ナノ構造を利用した新規触媒構造の実現～	8
3-3.	金属酸化物系およびカーボン系触媒を用いた複合系光触媒の合成	10
3-4.	有機系触媒および金属酸化物系触媒を用いた複合系光触媒の合成	11
3-5.	触媒材料の最適化による更なる反応の高効率化と高耐久性の実現	14
3-6.	3次元グラフェンを用いたリチウム硫黄電池正極の作成	17
3-7.	カーボンナノウォール電極を用いたグルコース燃料電池の作成と評価	17
3-8.	還元性酸化黒鉛ナノシート（rGOs）と酸化セリウムの複合酸化物の合成	19
3-9.	還元性酸化黒鉛ナノシート（rGOs）と酸化チタンナノシート（TiO ₂ ns） の複合酸化物の合成	19
3-10.	環境調和型電気絶縁油の開発と特性評価	20
3-11.	プラズマ生成用の誘導性パルス電源の開発	21
4.	研究業績	24

1. 研究背景と目的

現在、CO₂変換プロセスにおいて、例えば人工光合成用に研究開発されている光触媒では、植物の光合成（0.2～0.3%）を大きく超える、～10%程度の光変換効率が報告されている。しかし、実用化の観点から、更なる高効率化や高耐久化が求められるとともに、反応効率を維持しつつ反応領域の更なる拡大（大面積化）が必要とされている。また、ドライリフォーミングにおいても、CO₂の分解（還元）に伴う炭素の析出により触媒有効表面積の低下が問題となっており、更には熱力学的に大きな吸熱反応過程を要するため数百度の環境下で処理を行う必要があり、エクセルギー（取り出し可能なエネルギー）損失が極めて高いことが大きな課題となっている。そのため、CO₂変換に用いられる触媒反応には、高い効率と耐久性を高次元で維持する新たな触媒および反応システム系の実現が強く求められている。本センターでは、特に、それらCO₂変換反応プロセスにおいて極めて重要な触媒技術に着目し、**1) 触媒材料の最適化による更なる反応の高効率化と高耐久性の実現、2) 新規触媒（複合）材料の探索と新たな合成技術の検討、そして、3) プラズマ反応場を利用した新しい触媒反応系の構築**、に関する研究を遂行する。

まず1)において、本センターでは触媒材料として、TiO₂をはじめとする金属酸化物やニッケル系材料、カーボン系材料、そして、キノン系分子や錯体分子などの有機系分子をも取り扱う。固体の触媒材料に関しては、その構造を微粒子化・多孔質化することで、反応有効表面積を改善できる。しかし、それらの触媒特性を維持しつつ、構造を最適化する合成技術は未だ確立されていない。そこで本研究ではスパッタリング法や化学気相堆積法をはじめとする各合成法において、原材料の種類や投入電力など合成条件が、各触媒材料の固体形状や結晶構造、そして触媒特性に与える影響を科学的視点に基づき解明する。また単に大面積化を図るのではなく、比表面積の大きな3次元カーボン材料上へのそれら微粒子触媒を担持することで、単位領域あたりの反応頻度を飛躍的に向上できる。そのため担持体上への高分散担持技術に関する研究も実施する。本センターでは、上記の1)の研究過程を通じて、個々の触媒材料の理解を深めるとともに、上記の2)で示したように各材料を組み合わせた複合触媒や有機・無機のハイブリット型触媒などの新規の触媒(複合)材料を合成し、それら新規触媒の複合条件がもたらす反応特性を詳細に解析する。次に、CO₂のドライリフォーミングなど、触媒表面での分子反応では、分子の振動温度（エネルギー）が、分子変換の活性化エネルギーを減少させることが知られている。この活性化エネルギーの減少は反応効率の向上を意味し、通常数百度以上を必要とするこの反応の低温化の実現にもつながる。更にはドライリフォーミングでの触媒活性低下の原因である炭素の析出に対しても、プラズマで生成される反応活性種による除去作用が期待できる。このようなプラズマを応用する研究は他の研究機関でもなされているが、特定のエネルギー状態への分子励起（加熱）する技術は未だ確立されておらず、現状は決して制御性が高くはない。また、プラズマによる影響を制御できれば、触媒表面を効果的に活性化することができ、ガス分子の表面付着（反応）確率の向上も可能であると考えられる。したがって、本研究では、分子の振動温度に加え、触媒表面のコーキングの抑制を個々に制御する新たなプラズマ装置を開発する。そして、プラズマの生成条件が、分子のエネルギー状態および触媒表面に与える影響を明らかにし、上記3)のプラズマ反応場を利用した新しい触媒反応系に関する学術基盤を構築するとともに、得られた知見をもとに触媒反応の効率や耐久性の更なる向上を実現するプラズマ触媒反応システムの実現を目指す。

2. 研究組織 (R7年度時点)

代表・分担	氏名	所属学部・学科（もしくは所属機関）・職名	専門	役割分担
研究代表	竹田圭吾	理工学部 電気電子工学科・教授	材料合成・加工・ プラズマ	ガス改質、プラズマ反応制御、触媒合成
研究分担	平松美根男	理工学部 電気電子工学科・教授	電気電子材料	カーボン系触媒および触媒担持体合成
	太田貴之	理工学部 電気電子工学科・教授	電気電子材料	金属酸化物触媒の合成
	村上祐一	理工学部 電気電子工学科・准教授	高電界応用・誘電絶縁材料	プラズマ生成電力制御・パルスパワー応用
	永田 央	理工学部 応用化学科・教授	有機化学・錯体化学	人工光合成、錯体触媒合成と分析
	才田隆広	理工学部 応用化学科・准教授	無機合成・電気化学	機能性酸化物系触媒の合成と分析

3. 研究成果

3-1. プラズマ反応場を利用した新しい触媒反応系の構築

ガスリフォーミング（CO₂改質）はGas to liquids（GTL）技術に用いられる合成ガス製造法の一つである。従来の改質法では、熱平衡の制約から高温反応場を必要とし原料CH₄の一部を燃焼させるため、多大なエクセルギー損失が生じる。したがって、低温で改質を行う技術の開発が課題の一つとなっている。また、触媒表面での反応は、その表面状態に加え、供給されるガス分子のエネルギー状態により影響を受ける。そこでガス分子のエネルギーおよび触媒表面の活性化にプラズマの利用が検討されている。しかし、上記の二つの活性化プロセスを1つのプラズマで両立させるのは難しい。そこで異なるプラズマ源を二つ使い、ガス分子のエネルギー制御と低温での触媒活性を実現するプラズマ触媒装置を構築し、そのプラズマ特性を評価した。

図1に製作したハイブリットプラズマ反応装置の概略図、図2には構築した本装置においてプラズマ点灯時の写真を示す。本装置は、誘電体バリア放電プラズマ（DBD）とマイクロ波プラズマの二つのプラズマを利用した装置となっており、マイクロ波プラズマを通過したガスがDBDに供給される構造となっている。本研究においては、本装置へ窒素ガスとCO₂ガスの混合ガスを放電ガスとして導入し、触媒粒子を挿入するDBD部のプラ

ズマ発光を、光ファイバーを用いてマルチチャンネル型分光装置へ入射し、スペクトル分析を行った。そして、観測された窒素分子の2nd positive bandの発光スペクトルから窒素分子の振動温度を理論的に見積もることによって、供給されたガス分子の活性度を評価した。

図3に窒素ガスのみを放電ガスとして用いた場合においてDBD部で観測されたプラズマの波長200～800nmの範囲における発光スペクトルを示す。ここでは大きく分けて、①および②の領域に複数の発光スペクトルが観測された。このうち①の領域に示すスペクトルは窒素分子による2nd positive bandと呼ばれる発光スペクトルであり、また②の領域に示すスペクトルは窒素分子イオンによる1st negative bandと呼ばれる発光スペクトルである。

図4に、構築したハイブリットプラズマ反応装置において、マイクロ波プラズマ放電の有無におけるDBD部のプラズマで観測される窒素分子および窒素分子イオンの発光スペクトルを示す。図4に示され

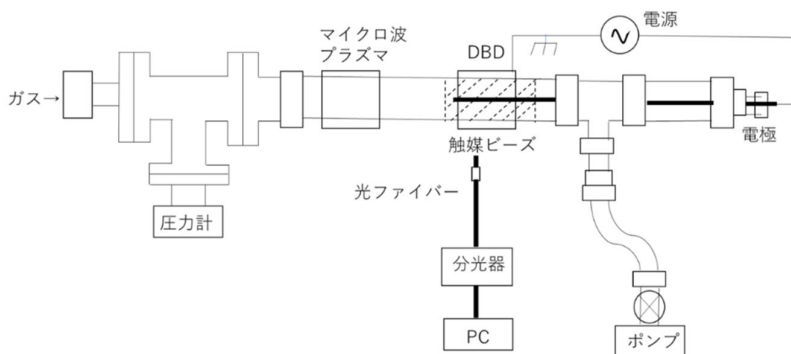
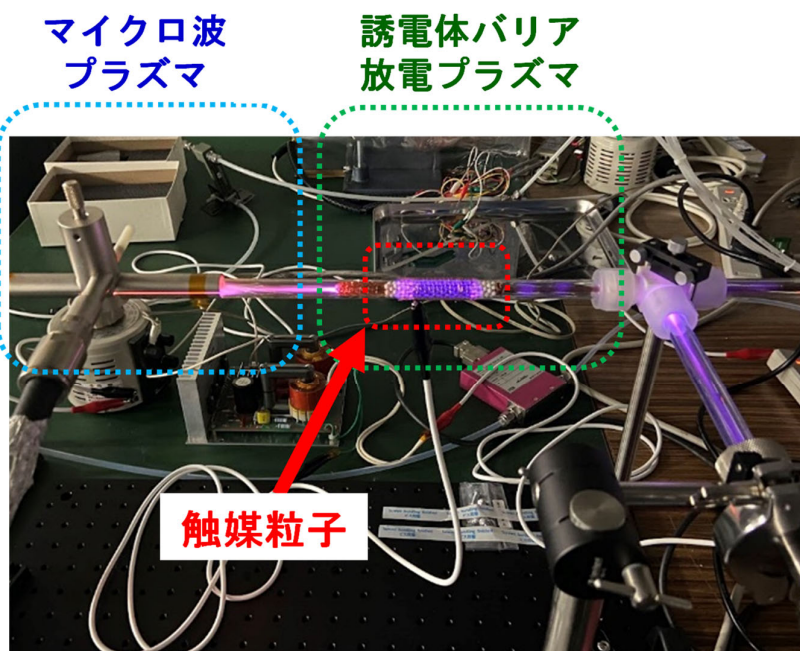


図1 構築したハイブリットプラズマ反応装置の概略



ハイブリッドプラズマ触媒反応系

図2 構築したハイブリットプラズマ反応装置の外観

るように、マイクロ波プラズマが生成されることによって、DBD部のプラズマ内における窒素分子およびイオンの発光スペクトル強度が上昇しており、また、図5に示すマイクロ波プラズマに供給される各放電パワーにおいてDBD部のプラズマで観測される窒素分子および窒素分子イオンの発光スペクトルから分かるように、マイクロ波プラズマに供給する放電パワーの上昇とともにDBD部における発光スペクトル強度が上昇しており、このことからマイクロ波プラズマを付与することによって、触媒粒子が挿入されるDBD部におけるガス分子の電子衝突による励起頻度を向上させることに成功した。

次に本研究では、DBD部のプラズマ内の窒素分子の温度（エネルギー）を

2nd positive bandに属する各スペクトル強度の比率から見積もった。その結果を図6に示す。図6に示す結果は、ハイブリットプラズマ反応装置内のDBD部で観測された窒素分子の発光スペクトルから見積もられた窒素分子の分子振動温度の、(a) マイクロ波プラズマ有無それぞれにおけるDBD印加電圧の依存性、(b) 窒素 : CO₂ = 1:1 または、1:2の混合ガスを用いた各条件下でのマイクロ波プラズマ源へ供給される放電パワーの依存性である。DBDプラズマのみ場合に比べ、マイクロ波プラズマを付与することによって、触媒が存在するDBD部の窒素分子の振動温度に100K程度上昇がみられた。更に、その分子温度はDBDに印加する高周波電力の電圧値にはほぼ依存しないものの、図6(b)に示すようにマイクロ波プラズマに供給する放電パワーに対しては線形的な上昇を示すことを確認した。

従来から広くプラズマ触媒として用いられるDBD（誘電体バリア放電）プラズマにおいては、その原理的に触媒粒子を充填した広範囲な空間にプラズマを生成できる利点は有するものの、ガス温度の高エネルギー化およびその広範囲の制御は困難であった。本研究で構築したハイブリットプラズマ反応装置は、ガス分子の高エネルギー（高温）化の傾向にあるマイクロ波プラズマをDBDに付与することによって、従来のプラズマ触媒装置では実現できなかった、ガス分子のエネルギー状態とその制御を可能にするものである。図6(b)に示す結果は、窒素分子の振動温度であるが、窒素 : CO₂ = 1:1 または、1:2の混合ガスを用いた各条件下で得られた結果であり、このことから同空間内に存在するCO₂分子の温度（エネルギー）も同様にマイクロ波の放電パワーに依存して変化していることが推測でき、以上のことから、本研究で用いたハイブリットプラズマを用いることでガス温度の制御と高エネルギー化が可能であり、

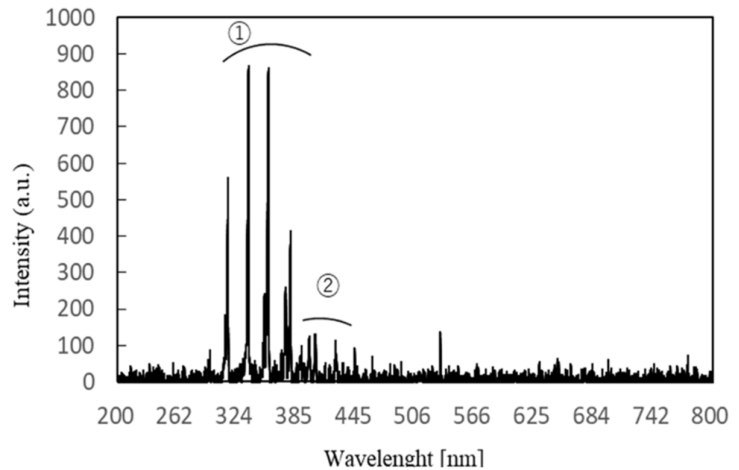


図3 窒素ガスのみを放電ガスとして用いた場合においてDBD部で観測されたプラズマの波長200～800nmの範囲における発光スペクトル

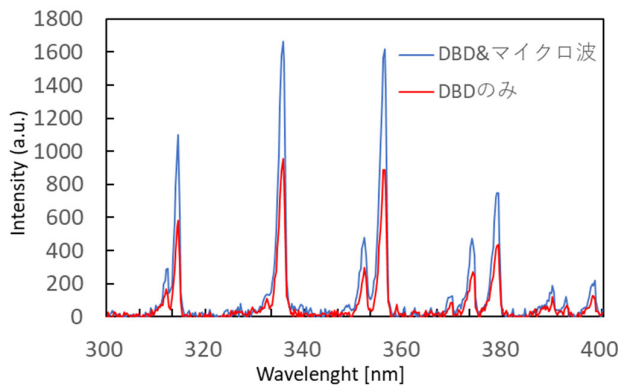


図4 マイクロ波プラズマ放電の有無におけるDBD部のプラズマで観測される窒素分子および窒素分子イオンの発光スペクトル

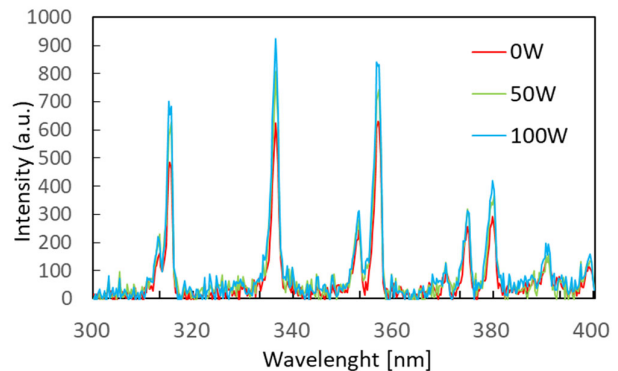


図5 マイクロ波プラズマに供給される各放電パワーにおいてDBD部のプラズマで観測される窒素分子および窒素分子イオンの発光スペクトル

触媒表面での反応の制御性を向上できる可能性を示すことに成功した。

今回、ハイブリットプラズマ反応系を構築し、ガス温度の制御と高エネルギー化を実現できる特性を評価できたが、本研究でも使用していたセンター設立以前から研究室に既存のマイクロ波電源の故障によりCO₂改質の実プロセスでの検証まで研究を進めることが現在のところできていない。しかし、本研究で構築したハイブリットプラズマ反応系は、触媒表面におけるCO₂改質効果の向上に大きく寄与することが期待できるため、装置復旧に努め、継続した研究を行う予定である。また、ハイブリットプラズマ反応系を利用したCO₂改質においては、そのエネルギー効率も極めて重要な評価すべき点であり、この点についても十分に考慮しつつ、今後の研究に従事する必要がある。

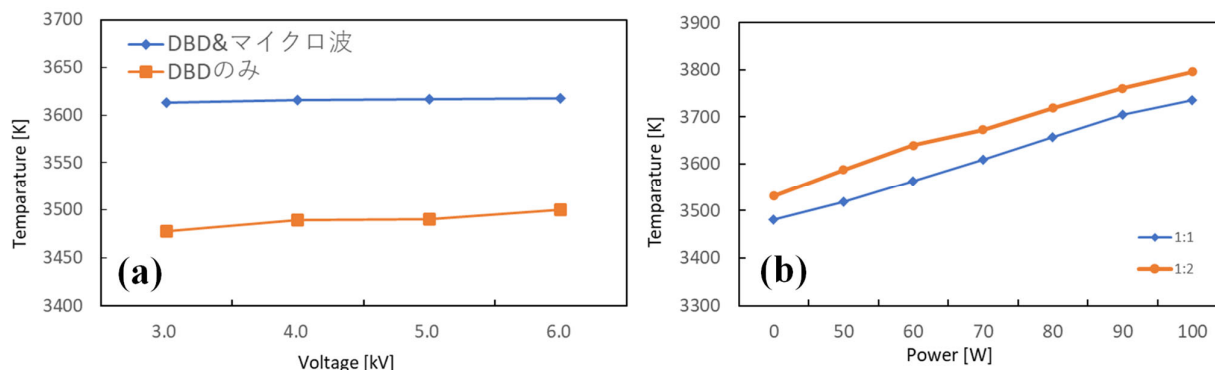


図6 ハイブリットプラズマ反応装置内のDBD部で観測された窒素分子の発光スペクトルから見積もられた窒素分子の分子振動温度の、(a) マイクロ波プラズマ有無それぞれにおけるDBD印加電圧の依存性、(b) 窒素:CO₂=1:1 または、1:2の混合ガスを用いた各条件下でのマイクロ波プラズマ源へ供給される放電パワーの依存性

プラズマ技術は、新材料の合成や加工など広くモノづくりに利用されている。本研究で構築したハイブリットプラズマをもちいることで、これまで利用されてきた従来のプラズマ装置では実現することのできなかつた、反応を各種プロセスにもたらし可能性を有しており、考えられる様々なプロセスに応用することを検討している。具体的な例としては、n型半導体特性を示す窒素ドーパダイヤモンドのプラズマ励起化学気相堆積合成において、従来のプラズマ装置に対して、反応性の高い窒素源の供給を可能とし、それを制御するハイブリットプラズマを用いたダイヤモンド合成技術の実現に向けた研究に、本研究で得られた知見を活用している。

3-2. 新規触媒(複合)材料の探索と新たな合成技術の検討～3次元ナノ構造を利用した新規触媒構造の実現～

グラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)光触媒は2.75 eVのバンドギャップを持ち、波長450 nm以下の光を吸収する光触媒として注目されている。またg-C₃N₄は比較的安価であるメラミンや尿素などの有機化合物を焼成することにより得られることから、コストの低さと調整の簡易さに優位性を有している。しかし、g-C₃N₄の比表面積が小さく、反応場が広くない点が実用上の問題となっている。先行研究ではシリカナノ粒子を鋳型剤としたハードテンプレート法による多孔質g-C₃N₄の合成や、炭素繊維にg-C₃N₄を組み込んだ比表面積の大きいg-C₃N₄ ナノシートの実現が報告されている。本研究では、名城大学で研究が進められているカーボン材料のひとつである、基板に垂直成長した複数のナノグラフェンにより構成されるカーボンナノウォール(CNW)基板を担持材とした、より比表面積が大きいg-C₃N₄光触媒の実現に取り組む。

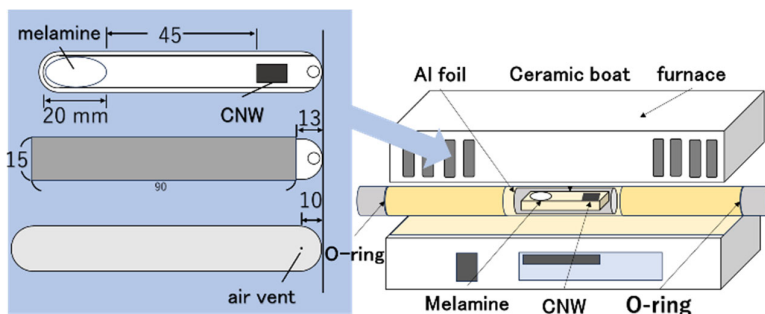


図7 CNW上へのg-C₃N₄合成に用いた管状炉とサンプルセットアップ

本研究では、まずCNW成膜には誘導結合型プラズマ励起化学気相堆積 (ICP-CVD: Inductively Coupled Plasma enhanced Chemical Vapor Deposition)装置を用い、そして、成膜膜CNW上へのg-C₃N₄の合成は図7に示すセラミックス管と電気炉により構成される管状炉装置を用いて大気圧下で行った。セラミックポートの内壁から20 mmの位置までに原料となるメラミンを平らにして配置し、原料から45 mm離れた位置にSi基板上に合成したCNWを配置した。ポートの上にSi基板(15×90 mm)を蓋としてポートの端から13 mm離して設置した。これらをアルミホイルで覆い、通気口となる穴(1 mm以下)をポートの端から10 mmの位置に作成し、セラミックス管内に設置した。合成温度は600°Cとし、合成時間を2時間とした。合成物の評価は走査型電子顕微鏡(SEM)およびフォトルミネッセンス(PL)法を用いて行った。そして、純水10 mlと2,4-ジニトロフェノール(DNP)0.05 mgを用いて生成したDNP溶液とともに合成したサンプル基板をシャーレ容器(直径55 mm、高さ8 mm)に入れ、基板表面から上方に10 mm離れて配置した光源から紫外線を2時間照射した。紫外線照射を行った後、DNP溶液の吸引る過を行ったのち、紫外分光光度計により光触媒反応による液内のDNP分解度を分析した。

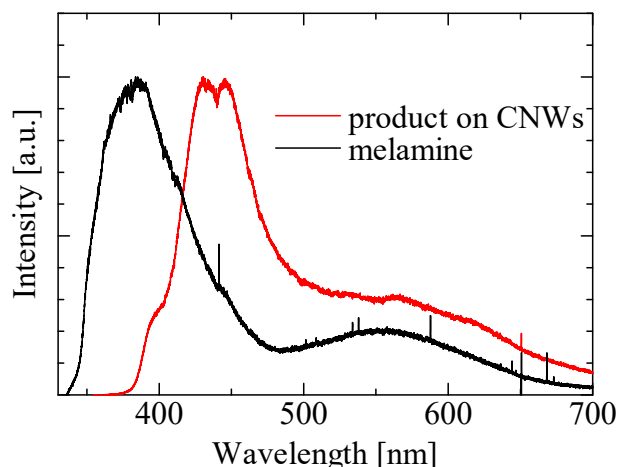


図8 原料となるメラミンおよびCNW上に合成したサンプルのPLスペクトル

熱CVDによりCNW上に合成したg-C₃N₄をPL法により評価した。励起光源にはHe-Cdレーザ(波長325 nm)を用いた。今回原料に用いたメラミンとCNW上に作製した生成物のPLスペクトルに図8に示す。観測された生成物のPLスペクトルは、図8に示すように、原料のメラミンとは大きく異なり、可視光領域に大きなピークを持つ。これらはg-C₃N₄のものと類似しており、CNW上の生成物がg-C₃N₄であることを示している。

次に熱CVDによって表面にg-C₃N₄を合成したCNW膜上の断面および表面SEM像を図9に示す。熱CVDによるg-C₃N₄合成後において、CNWの壁の間隔および壁の高さはほとんど変わっていない(壁間隔は数百nm程度、壁高さは約3.0μm)。合成後の表面のSEM画像は合成前のものと比較して、CNWの壁表面は数nm程度の生成物で覆われている様子が確認できる。図10に合成したサンプル基板を入れたDNP溶液の紫外線照射後の透過スペクトルを示す。359 nm付近の吸収ピークは2,4-ジニトロフェノール(DNP)によるものである。照射前(0 min)と比較すると、紫外線照射時間60 minでは透過率が18.2%、180 minでは22.0%増加した。このことからCNW上に合成したg-C₃N₄には光触媒効果があるということが確認できた。

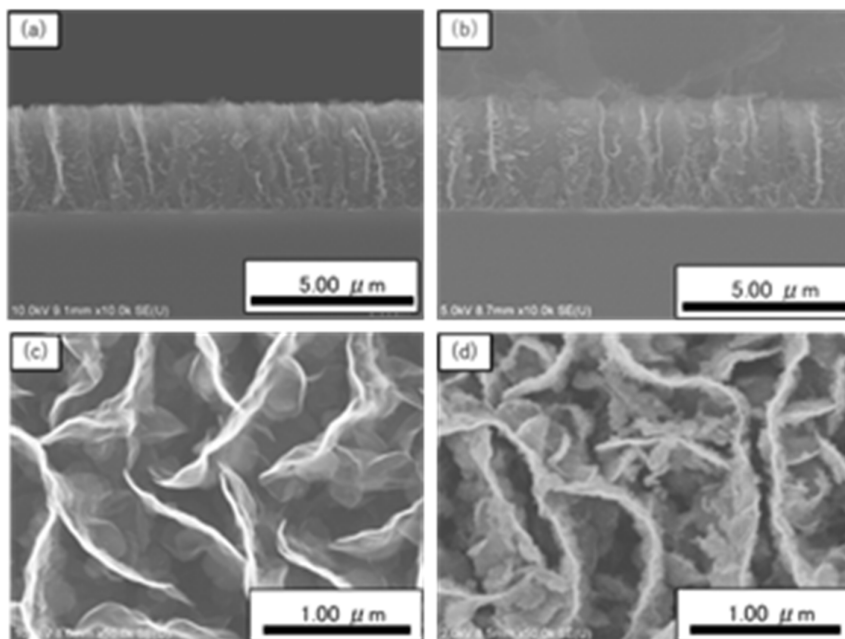


図9 g-C₃N₄合成前のCNWの(a)断面および(c)表面SEM像と、g-C₃N₄合成後の(b)断面と(d)表面SEM像

以上の合成したサンプル基板のSEM観察やPL分析に加え、本研究では、合成したサンプル基板のフーリエ赤外吸収分光、SEM装置のエネルギー分散型X線分光などの各分析も実施しており、それらの結果からもCNW上に合成された材料はg-C₃N₄であることが示唆されている。また生成物はCNWの壁と壁の間まで入り込むように生成されており、壁の高さや間隔が合成前後で変化していないことから、比表面積の大きいCNWの特徴を活用した3次元光触媒の実現に成功したといえる。また、今回使用したCNW上へのg-C₃N₄合成方法は、非常に安価に入手でき、取り扱いも比較的容易なメラミンの昇華および熱分解等を利用したものであり、極めて簡便な装置を利用したものである。この点についても本研究における優れた成果に関する大きな特徴の一つといえる。

図10に示した、合成したサンプル基板を入れたDNP溶液の紫外線照射後の透過スペクトルにおいて、2,4-ジニトロフェノール(DNP)による359 nm付近の吸収ピークの紫外線照射時間に伴う減少(透過率の上昇)は、照射開始から60 minまでの変化とそれ以降の180 minまでの変化には大きな差が出ており、時間とともに分解が進んでいない可能性が示されている。これは、CNWが有するナノメートルサイズの壁間へのDNP分子の進入や分解されたDNP分子の排出がスムーズに行われていない可能性も考えられる。そのため、更なる基板となるCNWの構造の最適化が必要であると考えている。

今回合成に成功したg-C₃N₄に加え、金属酸化物触媒や有機系触媒などの複合触媒をCNW上に合成する技術についても検討し、CNWの3次元ナノ構造を有効に活用した新規触媒構造の実現に向けた研究を継続して実施する予定である。

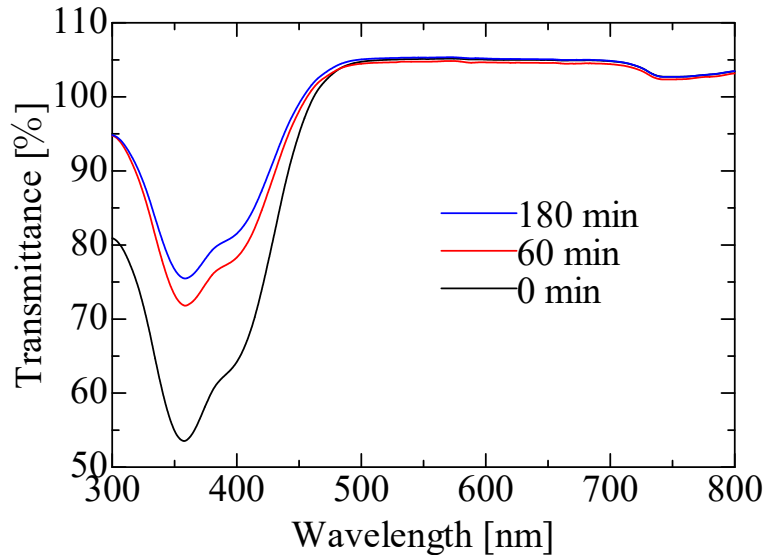


図10 サンプル基板を入れたDNP溶液の紫外線照射後の透過スペクトル

3-3. 金属酸化物系およびカーボン系触媒を用いた複合系光触媒の合成

カーボンニュートラルの実現に向け、太陽光を利用して水・二酸化炭素から水素や酸などエネルギー源を生成する光触媒技術の注目度は高い。グラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)は、可視光のエネルギー帯に相当する約2.7 eVのバンドギャップを持ち、還元電位が高く、低コストなため、光触媒として大きな注目を集めている。しかし、電子-正孔の再結合速度が速く、酸化電位も低いことから、その光触媒効率は十分とはいえない。そこで本研究では、高い酸化電位を示す金属酸化物(酸化亜鉛(ZnO)や酸化タングステン(WO₃))との複合触媒を構築することで、より高い触媒活性を有する光触媒の実現を目指す。また、合成した光触媒にプラズマ照射し、その光触媒の活性にどのような変化をもたらすかも分析する。

熱CVD法を用い、各種光触媒を合成した。メラミンと酢酸亜鉛二水和物をボートに入れ、全体をアルミホイルで包み、生成温度600°Cで2時間加熱し、g-C₃N₄/ZnO複合材料を生成した。また、メラミンとタングステン酸アンモニウムパラ五水和物を同様に加熱し、g-C₃N₄/WO₃複合材料を生成した。合成した複合材料のナノ構造については走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた分析を行い、それら光触媒の光触媒活性については、溶液内の2,4-ジニトロフェノール(DNP)の光触媒反応による分解度を吸収分光計を用いた分析することで評価した。

本研究で原料の熱分解を用いて合成したg-C₃N₄/ZnO、g-C₃N₄/WO₃複合材料の表面SEM像を図11に示す。図11(a)に示すg-C₃N₄/ZnOの表面SEM像からは棒状の構造体が一部に確認でき、図11(b)に示すg-C₃N₄/WO₃においては、多くのナノ微粒子が付着するように構造体が形成されている様子が確認された。次にg-C₃N₄/ZnO、g-C₃N₄/WO₃、g-C₃N₄、ZnO、WO₃のそれぞれの触媒を入れたDNP溶液に紫外線(波長: 365 [nm])を照射し、経過時間毎に吸収分光計で透過度(DNPによる光吸収)を計測した結果を図7に示す。この結果からg-C₃N₄/ZnOは、g-C₃N₄、ZnOのそれぞれ単体よりも触媒

単位質量当たりのDNP分解速度が高いことが分かる。以上は、本研究で合成した複合材料はそれぞれ単体の触媒よりも、より効率よく光触媒反応を起こすことを示唆するものである。

また、本研究では合成した複合光触媒に対して、大気圧プラズマを照射し、それら表面を処理することによって、光触媒特性が向上することも見出すことにも成功している。

今回複合光触媒の合成に使用した熱分解法は、原料となる各薬品は比較的安価であるとともに取り扱いも比較的容易である。そして、それら複数の薬品を混合し、大気圧環境下において加熱するだけで合成できるため、極めて簡便な手法であると言える。また、合成後の複合触媒に対して、水素・窒素混合ガスを用いた大気圧プラズマを照射し、表面処理を行うことで、光触媒特性が向上することを確認出来ており、これらの点は本研究における優れた成果に関する大きな特徴といえる。

本研究において金属酸化物系およびカーボン系触媒を用いた複合系光触媒の合成に成功し、複合化することによる光触媒特性の向上も確認できたが、光を吸収し生成された電子・正孔の再結合を十分に抑制することは出来ていない。この問題の解決のため、電子と正孔を効果的に分離するための構造の最適化や新たな材料の付与など更なる検討が必要である。また、電子・正孔対の再結合のメカニズム解明（再結合経路の特定など）についても大きな課題となっている。

現在、上記研究で得られた知見をもとに、メラミンや酢酸亜鉛など各種固体材料を昇華させてガス化し、それらを原料とした熱CVD法を用いた、新たな光触媒薄膜合成技術の開発研究に発展させる予定である。

3-4. 有機系触媒および金属酸化物系触媒を用いた複合系光触媒の合成

【水の酸化反応】センター設立時の計画として、有機色素と金属酸化物触媒を組み合わせた水の酸化を行うことを目標とした。これに関連して、(1) 有機色素としてペリレンジイミド、金属酸化物のモデルとして「 Co_4O_4 」構造を持つ金属錯体を用いて、これらが結合した化合物の合成・単離・同定に成功した(図13)。電気化学および光化学による分析から、有機色素と金属錯体は分子レベルで結合しており、分子内の光誘起電子移動を起こしていることがわかった。(2) 「 Co_4O_4 」構造を持つ金属錯体と、配位点を2個持つ有機配位子の反応により、有機配位子で結合された配位高分子錯体の合成に成功した。この高分子錯体を吸着させたカーボンペーパー電極は、水の電気化学的酸化反応を触媒することがわかった(図14)。

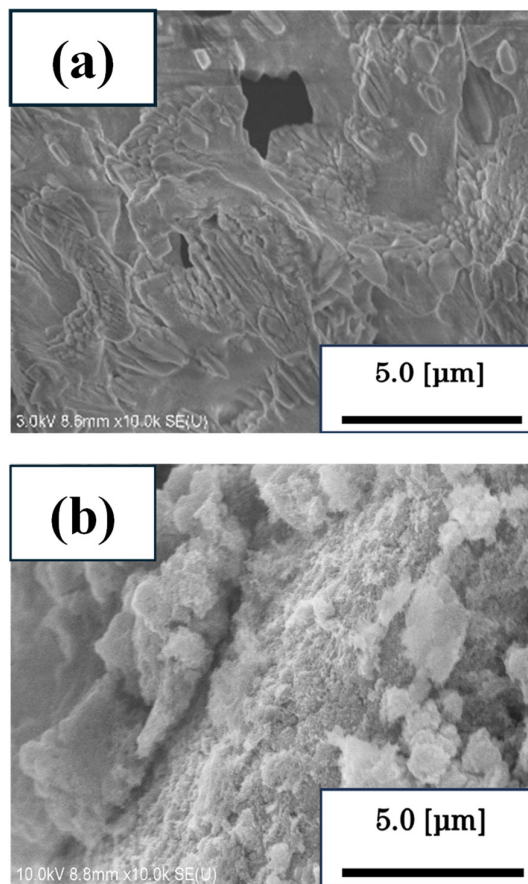


図11 本研究において熱分解を用いて合成した(a) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 、(b) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ 複合材のSEM像

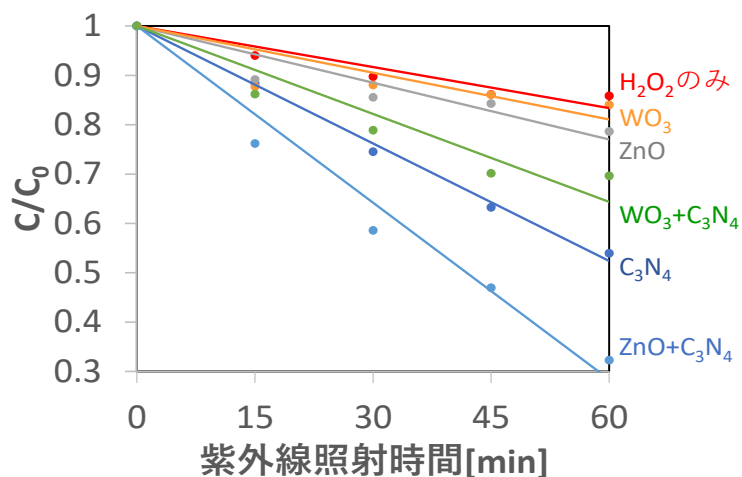


図12 合成した各光触媒を含有したDNP溶液の光透過度の紫外線照射時間依存性

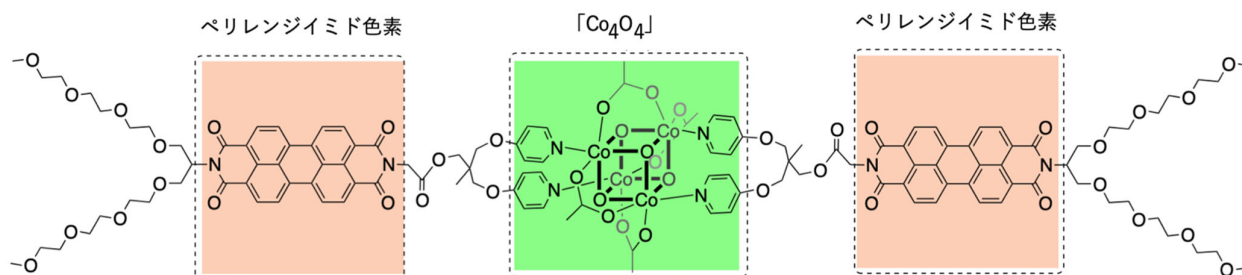


図 1 3 ペリレンジイミド色素と「Co₄O₄」錯体の複合分子

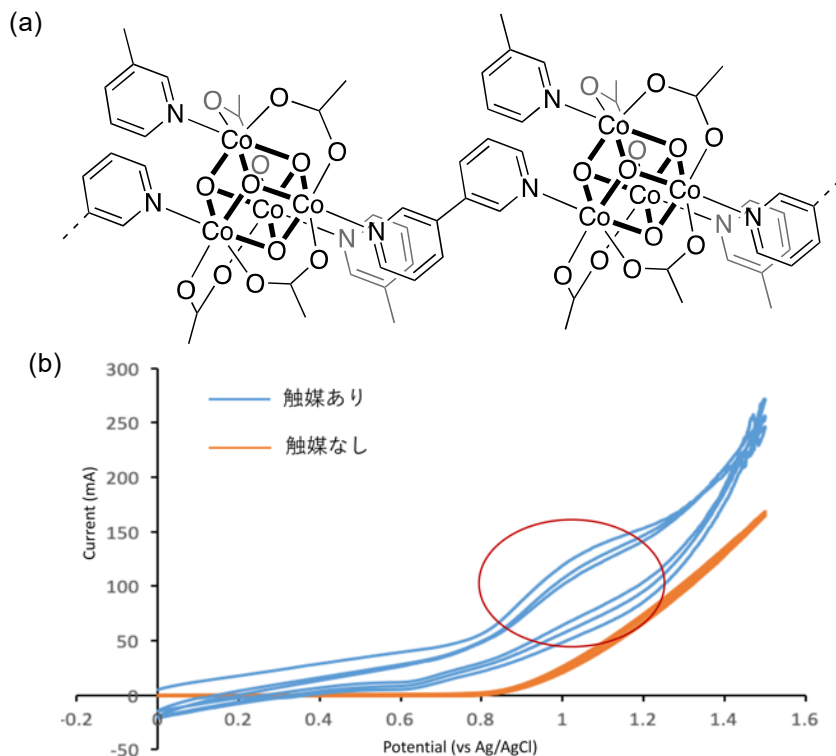


図 1 4 (a) 「Co₄O₄」構造を持つ配位高分子、(b) この配位高分子を用いた水の電気化学的酸化反応

【二酸化炭素の還元反応】センター設立時の計画として、金属錯体の電解還元で触媒粒子を生成して二酸化炭素の還元を行うことを目標とした。これに関連して、(1) ピリジン 4 分子を結合した四座配位子の銅錯体の電気化学還元により、金属状態の銅が電極上に析出することを確認した(図 1 5)。この錯体の存在下で二酸化炭素の触媒的還元が進行するが、反応には配位子は関与していないことがわかった。(2) トリピリジルメタン配位子を用いた銅(I)錯体と二酸化炭素の反応で、二酸化炭素の還元と銅(II)への酸化反応が起きることを見出した(図 1 6)。この錯体も電解還元で金属銅を生成するが、二酸化炭素との反応は緩慢で、還元反応の確認には至らなかった。(3) ビピリジン配位子を 2 分子結合した二核化配位子を新規に開発し、塩化銅(I)との反応によって「Cu₂Cl₂」構造を持つ銅二核錯体の合成を試みた。錯体は得られたが、X線結晶解析の結果から、「Cu₂Cl₂」構造ではなく、それぞれの銅(I)中心にビピリジン部位が 2 個ずつ結合した錯体であり、銅(I)中心間の相互作用は小さいことがわかった(図 1 7)。

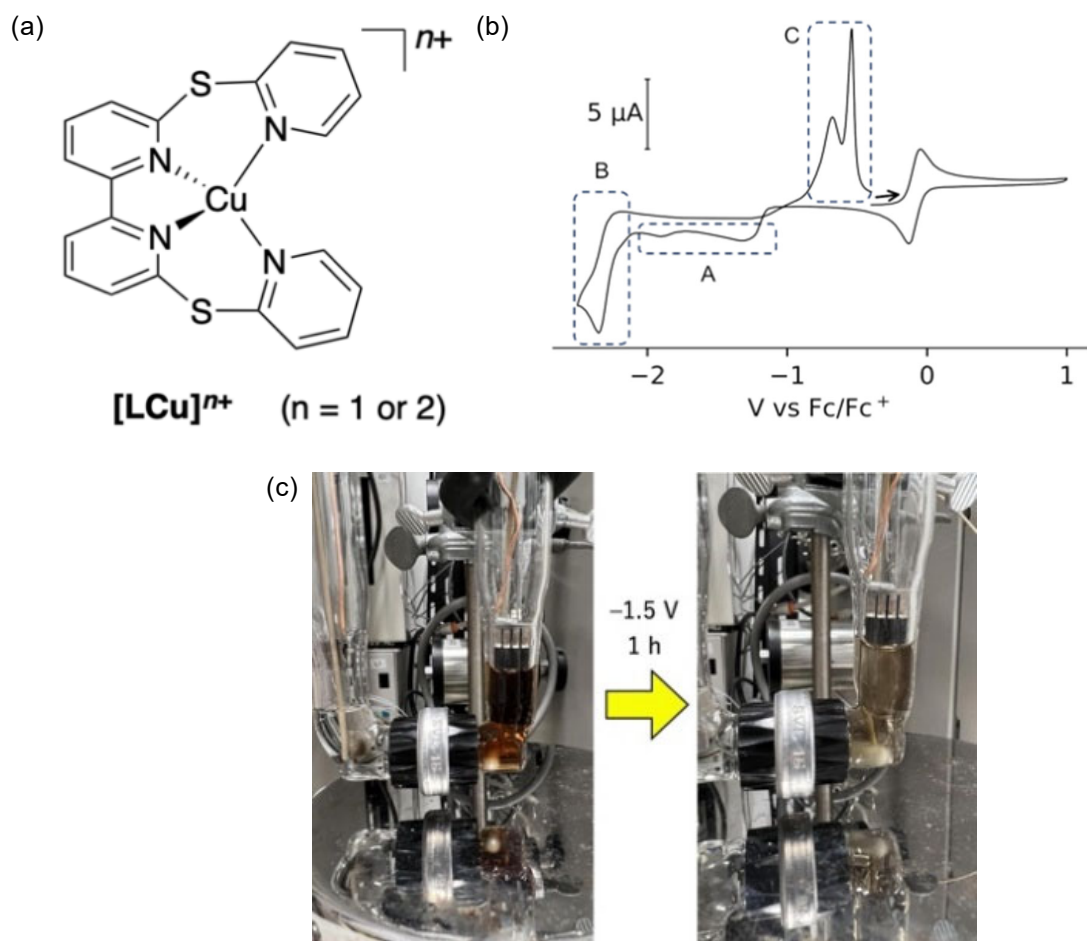


図 1 5 (a) 四座配位子の銅錯体の構造、(b) 電気化学挙動、A,B,Cはそれぞれ銅の析出、配位子の還元、銅の再溶解に対応する、(c) 電解還元による金属銅の析出

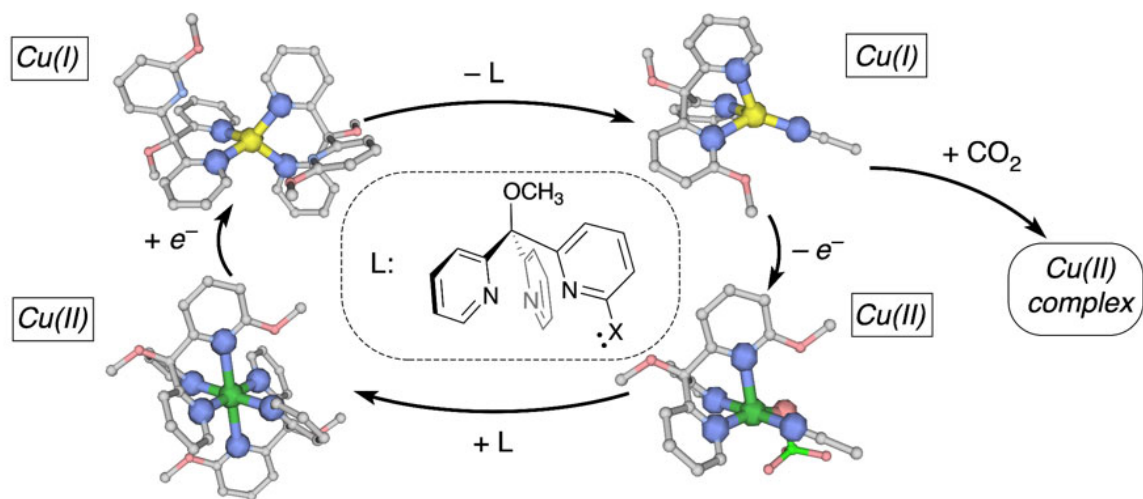


図 1 6 トリピリジリメタン配位子銅錯体の酸化還元と二酸化炭素との反応

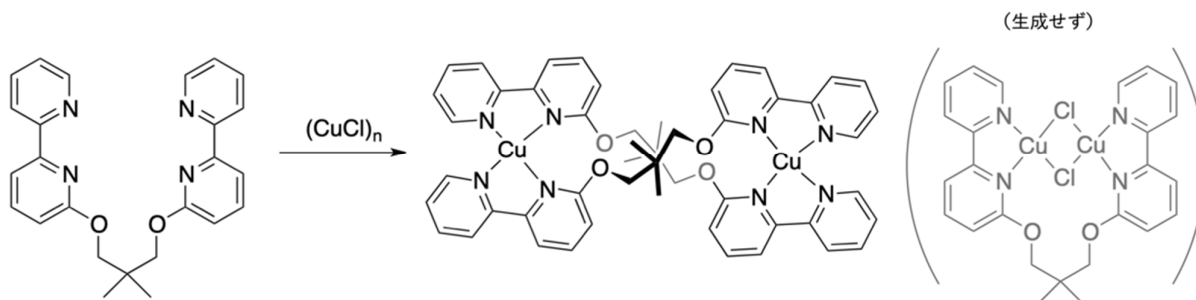


図 1 7 二核化配位子を用いた銅二核錯体の合成

【水の酸化反応】研究開始当初は Co_3O_4 などの固体無機化合物と有機色素との組み合わせを試みたが、分子レベルでの解析手法に困難が多かった。これに代えて、固体酸化物を分子レベルで切り出した形に相当する「 Co_4O_4 」金属錯体を構成部品として用いることで、有機色素との複合物質を分子レベルで合成・分析できるようになった。今回開発した「 Co_4O_4 」と有機分子の複合化は、一般性のある手法であり、その一例として配位高分子錯体の合成と水の酸化反応を実証できた。今後、有機色素を取り入れた配位高分子錯体などに展開が可能である。

【二酸化炭素の還元反応】当初の計画では、銅錯体の電解還元によって電極上に銅微粒子を析出させ、残った配位子による銅微粒子の表面修飾が二酸化炭素の還元反応に効果を及ぼすことを期待したが、銅微粒子と配位子との相互作用を十分に制御できず、錯体としての合成・反応性の評価にとどまった。この反応系に関してブレークスルーを起こすための一つのアプローチとして、「水の酸化反応」の項で述べたのと類似の発想に基づき、銅の多核錯体と有機配位子の組み合わせに取り組むことが考えられる。本研究では、「 Cu_2Cl_2 」という二核錯体を単位として有機配位子との組み合わせを試みたが、錯体合成の条件で「 Cu_2Cl_2 」構造が安定に保たれず、有益な成果は得られなかった。銅の多核錯体については、さらなる検討が必要である。

3-5. 触媒材料の最適化による更なる反応の高効率化と高耐久性の実現

～可視光による水分解水素製造技術を目指した酸化チタン光触媒電極の開発～

水素は、持続可能なエネルギー供給と環境負荷の低減を実現する次世代のクリーンエネルギーとして注目されている。その水素製造方法として光触媒材料である酸化チタン (TiO_2) を用いた水分解技術が研究されている。酸化チタン (TiO_2) は化学的に非常に安定であり、強い酸化分解力を示す。また、水中で光溶解しない特性を持つことから光触媒として広く用いられている。しかしながら、バンドギャップが約3.2 eV ($\lambda < 387$ nm)と大きいため、太陽光のうち紫外線領域(4%)の光しか吸収できず、太陽光エネルギーの利用効率が低いという課題がある。この課題を克服するため、バンドギャップを狭めて可視光領域での光吸収を可能にする可視光応答型 TiO_2 の開発が必要となる。バンドギャップを狭めるためには、①アニオン（窒素、硫黄など）添加により価電子帯の上にアニオンの電子エネルギー準位を導入、②遷移金属（Fe, Cuなど）添加により伝導帯の下に遷移金属の電子エネルギー準位を導入、③ TiO_2 を還元して伝導帯の下に Ti^{3+} の電子エネルギー準位を導入する方法がある。

i) スパッタリング法を用いた還元型酸窒化酸化チタンの開発

窒素添加は、 TiO_2 の化学的安定性を損なわず、また窒素原子のイオン半径が酸素に近い TiO_2 の結晶構造に与える影響も少ないという特徴を持つ。本研究では、ターゲットにチタン、ガスに酸素及び窒素を用いた反応性スパッタリングにより、 TiO_2 に対する高濃度窒素添加プロセスの開発を行い、バンドギャップの低減すなわち可視光応答波長の増大を目指した。

13.56 MHzの高周波電源を用いたRFマグネトロンスパッタリング装置により、ガラス基板上に窒素ドーピング TiO_2 を成膜した。2インチのチタンターゲット(99.99%)にRF電力を印加した。ターゲット-基板間の距離を45 mm、チャンバー内圧力を0.5から0.8 Paとした。

成膜実験で得られた窒素添加 TiO_2 膜中の組成比、バンドギャップのRF電力依存性から、RF電力を95 Wから125 Wに増加させると、チタン含有率は変わらず、酸素含有率は減少し、また窒素含有率は増加することがわかった。このとき、バンドギャップは低減し、RF電力125 Wのときバンドギャップが最小の1.95 eVを示した。高いRF電力にすることでプラズマ中での N_2 分子の分解が進み、窒素原

子が高濃度に添加されることで可視光応答化に効果的であることが示唆された。

つぎに窒素ガス流量比 (N_2/N_2+O_2) の各実験条件における、組成比とバンドギャップの窒素ガス流量比依存性を調査したところ、酸素に対する窒素ガス流量比60%から90%の領域では、バンドギャップの低減は見られなかった。90%を超えると酸素含有率が減少し、窒素含有量が増加した。その結果、バンドギャップは3.13 eVから1.84 eV (673.9 nm) まで低減した。さらに窒素ガス流量比を98.6% (酸素は1.4 %) まで非常に高くすると、バンドギャップが1.84 eV ($\lambda < 673.9$ nm) まで低減し、太陽光スペクトルの約45%を吸収できる窒素TiO₂膜の成膜に成功した。極めて高い窒素ガス流量比98.6%の条件下でも、酸素含有率は窒素含有率よりも多く、高濃度窒素添加の成膜条件を見出した。

さらに低い酸素供給量で酸化チタンを成膜できることから、3つの酸化量が異なるターゲット (TiO₂、Ti₂O₃、TiO) と窒素およびアルゴンガスを用いて、さらにバンドギャップの低減を試みた。光透過率スペクトルから算出されるTaucプロットと、そこから導出されたバンドギャップと太陽光の利用効率から、TiOターゲットを用いたときに窒素が最も含有され、バンドギャップ1.58 eV、対応波長は784.nm、太陽光の58%を吸収することができる還元型酸窒化酸化チタンを実現できたことを確認した。先行研究で報告されたバンドギャップよりも大幅に減少し、対応波長は1.4倍、太陽光の利用効率は2倍ほど向上した。

ii) TiO₂の還元処理による光触媒特性の最適化

本研究では、真空装置不要で簡易に表面処理が可能な大気圧プラズマを用いて還元型TiO₂の作製を試みた。TiO₂を還元させると価電子帯に酸素欠陥が増加し、ドナー準位が形成されてバンドギャップが小さくなる。

大気圧プラズマ源の密閉容器に、ルチル型あるいはアナターゼ型TiO₂微粒子30 mgを入れ、それぞれ還元処理を行った。プラズマ生成用の印加電圧を6.75 kV、ガス流量を2.5 slm、照射距離を10mmとした。

光触媒応答の評価を、蛍光灯を用いたメチレンブルーの分解により行った。17 mgのメチレンブルーを溶かした1.2 mlのメチレンブルー水溶液中に、プラズマ処理を施したTiO₂微粒子を静置させた。TiO₂微粒子含有メチレンブルー水溶液に蛍光灯 (Panasonic社製FL20SSD/18F3) で24時間の光照射を行った。

図18に、EDXで評価したTiO₂微粒子中の酸素含有率を示す。プラズマ未照射では、ルチル型とアナターゼ型の酸素含有率はともに化学量論比に近い65at%であった。アナターゼ型TiO₂微粒子の酸素含有率は、プラズマ照射時間が増えるにつれて減少し、照射時間90分で17 at%に達した。その一方で、ルチル型TiO₂微粒子の酸素含有率は、照射時間90分で57at%であった。これらの結果から、特にアナターゼ型TiO₂微粒子のプラズマ照射による還元効果が大きいこ

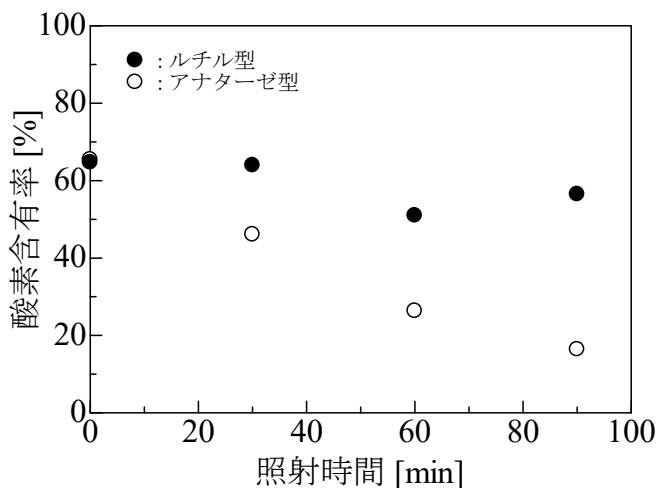


図18 TiO₂微粒子中の酸素含有率

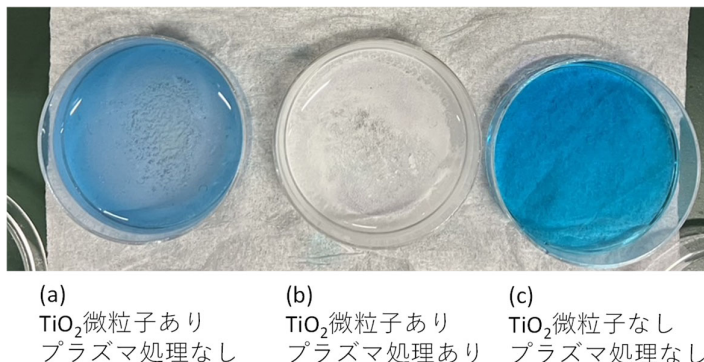


図19 24時間の蛍光灯照射後のメチレンブルー水溶液の様子

とがわかった。ルチル型が安定相なのに対して、アナターゼ型は密度が小さく準安定相であるため、プラズマから供給された水素原子による還元効果が大きくなったと考えられる。

図19に、プラズマ照射時間60分で還元処理を行ったアナターゼ型TiO₂微粒子によるメチレンブルーの分解の結果を示す。図19(c)は、TiO₂微粒子なしのメチレンブルー溶液に24時間の蛍光灯照射を行った結果であり、蛍光灯照射を行わない場合に比べてメチレンブルーの分解が起こり、若干退色した。プラズマ照射を行っていないアナターゼ型TiO₂微粒子を静置させた結果が図19(a)である。蛍光灯に含まれる微量な紫外線による光触媒反応が起こった結果、メチレンブルーが退色したと考えられる。プラズマ照射による還元を施したアナターゼ型TiO₂微粒子を静置させた結果が図19(b)である。メチレンブルー水溶液は無色透明になり、可視光に反応した光触媒としての活性を確認することができた。これらのことから、大気圧プラズマを用いることにより、簡易に可視光応答が可能な還元型TiO₂の作製プロセスを開発することができた。

iii) ミストCVDを用いた酸化ガリウム成膜における窒素添加プロセスの開発

ガリウム酸化窒化物は、酸化ガリウムと窒化ガリウムの中間的化合物であり、高い化学安定性と結晶安定性を占めることから長期的な耐久性と高い水素生成効率を両立することが可能であり、太陽光水分解や光電気化学(PEC)セル用の光アノード材料としての利用に期待されている。

ミスト化学気相堆積法(ミストCVD)は、成膜したい材料の前駆体を溶解させた溶液を超音波振動子で霧状にした原料ミストを、キャリアガスによって成膜部に輸送し、熱分解によって基板上に成膜するCVDであり、高い原料利用効率で高結晶(高配向膜)の酸化膜を成膜できる方法である。これまで、ミストCVDを用いたガリウム酸化窒化物の成膜例やミストCVDにおける窒素添加プロセスの報告例はない。そこで、ミストCVDと大気圧プラズマを用いた窒素ガス分解を併用したガリウム酸化窒化物の作製プロセスを開発し、バンドギャップの低減を試みた。

図20に実験装置図を示す。超純水に0.05 mol/LのGa(acac)₃を0.28 mol/Lの塩酸で溶解した。この溶液を周波数2.4 MHzの超音波振動子を用いて霧化した。キャリアガスとして窒素ガスを用い、大気圧プラズマ発生装置により窒素ガスを分解して、加熱炉に原料を供給して成膜した。加熱炉の成長温度は450°Cとした。実験で得られたガリウム酸化窒化物の組成比、バンドギャップを分析した結果、大気圧プラズマ処理をしない場合は酸化ガリウムに窒素は含有されなかったが、ミスト+窒素キャリアガスを同時に大気圧プラズマ処理することで、膜中に窒素が添加されその含有比率は7.7%となった。このとき、バンドギャップを5.25 eVから5.13 eVまで低減することに成功した。

以上のi)~iii)の実験を通じて本研究では、スパッタリングにおける高濃度窒素導入プロセスを開発し、低酸素ガス(1.4%)・高窒素ガス(98.6%)導入条件で、バンドギャップを1.84 eV(λ<673.9 nm)まで低減し、太陽光スペクトルの約45%を吸収できる窒素TiO₂膜の成膜に成功した。(これまでの報告では、バンドギャップ1.91 eV) また、還元ターゲットと窒素導入プロセスを併用することにより、バンドギャップ1.58 eV、対応波長は784 nm、太陽光の58%を吸収することができる還元型酸窒化酸化チタンを開発することができた。また、反応性スパッタリング法において、低温度高品質な酸化チタン膜の形成技術を開発し、特許出願(特許出願2024-146127)を行うとともに、さらにはミストCVDを用いた成膜技術において、大気圧プラズマを用いた窒素導入プロセスを開発し、特許出

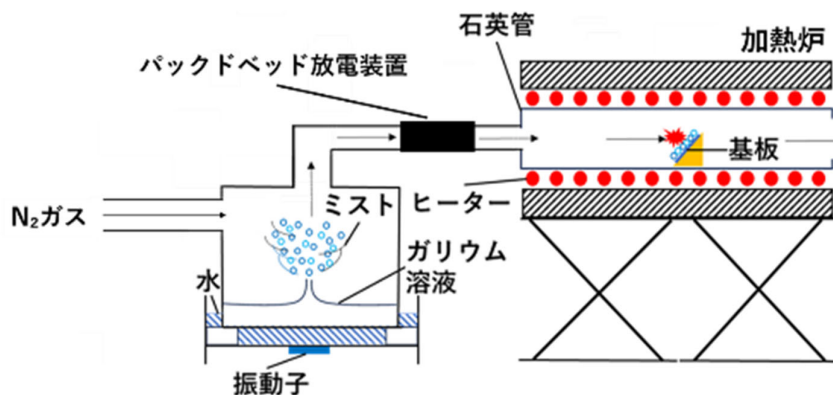


図20 開発した大気圧プラズマ支援ミストCVD装置

願を行った。(特許出願2025-138626)そして、本研究で得られた知見を基に、ディスプレイの薄膜トランジスタや半導体メモリに応用可能な酸化物半導体(IGZO)を、低成膜温度で高キャリア移動度を実現できる成膜プロセスを開発するなど更に研究を進展させることにも成功している。

3-6. 3次元グラフェンを用いたリチウム硫黄電池正極の作成

脱炭素社会の実現には、太陽光発電や風力発電などの余剰電力を貯めておける二次電池の普及が不可欠である。リチウム硫黄電池はリチウムイオン電池と比較して高いエネルギー密度を持つため、バッテリー性能の向上と軽量化を図ることができ、構造上、発火可能性が低いのも特徴である。さらに、日本にも豊富に存在する硫黄を使用することから、安全、低コストかつ高性能な二次電池への実用化が期待される。一方で、硫黄は安価でコストも低減できるが、硫黄でできた正極が電解液に溶け出しやすく、さらに硫黄正極が充放電に伴う膨張・収縮により劣化することに起因して、充放電サイクル回数が低いという課題がある。これらの解決には、硫黄含有率が高くかつ分散性のよい導電性正極材料を用い、体積変化を考慮した最適な空隙の確保、電子伝導パスの確保や反応中間生成物の流出の制御に向けた構造最適化が不可欠である。カーボンナノウォール(CNW)等を含む3次元グラフェンは、化学的な安定性、電子伝導性、大きな比表面積、グラフェンシートで囲まれた空間、高い粒子担持能力等の特徴から、電気化学デバイスの電極への応用が期待されている。一方、カーボンナノウォール(CNW)等を含む3次元グラフェンは、化学的な安定性、電子伝導性、大きな比表面積、グラフェンシートで囲まれた空間、高い粒子担持能力等の特徴から、電気化学デバイスの電極への応用が期待されている。本年度は、リチウム硫黄電池正極の硫黄のサポート材料として3次元グラフェンを用いた構造を提案し、まずは、硫黄粉末の加熱処理によりCNW膜に硫黄を導入し、硫黄の深さ方向の分布などを調べた。

誘導結合型プラズマを用いたプラズマCVD法を用いて、SiおよびSUS基板上にCNW膜を用意した。CNWの製造条件を変化させ、典型的なウォールタイプの3次元グラフェン膜や密なスポンジタイプに近い構造の3次元グラフェン膜を作製した。そして、作製した3次元グラフェン膜上部に硫黄粉末を乗せ、これを石英管内に配置して窒素中170°Cで加熱し、CNWの空隙に硫黄を導入する実験を行った。また、不均性の改善のために、一度硫黄を導入したCNW膜を再びに電気炉で加熱し、さらに奥まで硫黄を導入する実験を行った。CNW膜断面をSEMで評価するとともに、EDXマッピングから硫黄の深さ方向の分布などを調べた。

電気炉による加熱処理で、硫黄を導入した3次元グラフェン膜の断面SEM像を図2-1(a)に示す。また、図2-1(b)は同(a)の硫黄のEDXマッピングである。今回用いたCNW膜は密度が高く入り組んだスポンジタイプに近い構造をしているが、硫黄導入後は、CNW膜の根本付近まで一様に硫黄が導入されていることが分かる。硫黄を導入した3次元グラフェン膜をもう一度加熱すると、膜表面の硫黄残留物のムラが改善されるとともに、根元まで導入されている硫黄の量が増えることが分かった。今後は、実際にリチウム硫黄電池セルを実際に構成し、電池特性の評価を行うとともに、サイクル特性が改善されるかの検証を引き続き行う予定である。

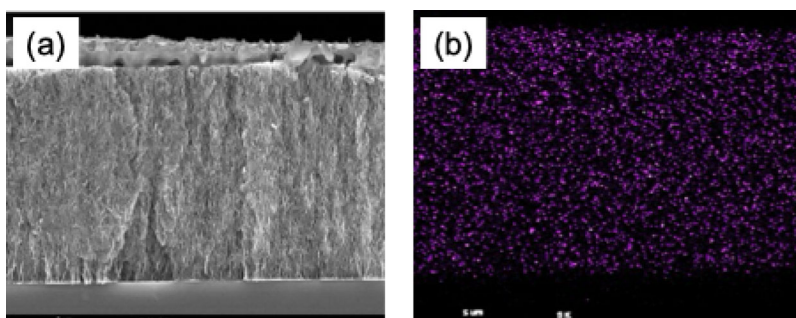


図2-1 硫黄導入後のCNWの(a)断面SEM像および(b)硫黄のEDXマッピング

3-7. カーボンナノウォール電極を用いたグルコース燃料電池の作成と評価

3次元グラフェンの1つであるカーボンナノウォール(CNW)は、基板に垂直に成長する多層グラフェンシートで構成されるハニカム構造のようなナノ構造体で、①高い比表面積、②良好な導電性、

③化学的安定性、④金属ナノ粒子や生体分子などの高い担持能力を有している。さらに、個々の壁は自己組織的に支え合って形成されるため、壁と壁の間に作られる空間も有効活用可能である。金属ナノ粒子や生体分子等の表面修飾と組み合わせて、燃料電池や二次電池等のエネルギーデバイスや化学センサ・バイオセンサの電極として適用可能な3次元サポート材料としての応用が期待される。

本研究では、CNWの表面修飾およびエネルギー応用展開に注力した。グルコースオキシダーゼ(GOD)等の触媒酵素や酸化亜鉛・酸化スズ等の金属酸化物ナノ粒子でCNW表面を修飾する手法を確立した。バイオ燃料電池応用として、CNW表面にGODを固定し、酵素反応を確認するとともに、実際にCNWを電極基材に用いたグルコース燃料電池を作製し、電気化学特性および発電特性を評価、その有用性を確認した。グルコースを燃料とする酵素型グルコース電池では、アノードの触媒にはグルコース酸化酵素であるGODが、カソードの触媒にはビリルビンオキシダーゼやラッカーゼがしばしば用いられている。現状、酵素型バイオ燃料電池の出力密度は他の発電デバイスに比べて低い傾向がある。CNWは大きな比表面積、優れた電気伝導性、化学的安定性を備えており、GODで修飾したCNWをグルコース燃料電池の電極として用い、電流密度の増大を目指した。

誘導結合型プラズマを用いたプラズマCVD法を用いて、成長時間を変化させて、厚さの異なるCNW膜を用意した。作製したCNW膜に大気圧プラズマジェットを照射し、CNW表面をカルボキシ基で機能化した。続いて、カルボキシ基で機能化されたCNW膜を、GODと縮合試薬を溶かしたリン酸緩衝液(pH6.5)に2°Cで24時間浸漬し、CNW表面のカルボキシ基とGODに含まれるアミノ基の脱水縮合により、CNW表面にGODを固定した。GODで修飾されたCNW電極について、三電極法によりサイクリックボルタメトリー(CV)特性のグルコース濃度依存性を調べた。さらに、カソード電極としてビリルビンオキシダーゼを付着させたCNW電極と組み合わせて酵素型バイオ燃料電池を構成し、発電特性を調べた。

成長時間を変化させ、1 μmから14 μmまでの厚さの異なるCNW膜を用意した。これらのCNW膜に同一条件でGODを固定し、比色法により過酸化水素生成量の比較を行った。図22はGODで修飾されたCNW膜の厚さと過酸化水素生成量の関係を示している。CNW膜の厚さ、すなわちCNWの表面積の増大にほぼ比例して過酸化水素生成量も増加しており、GODはCNWの先端だけでなく表面にも固定されていることが示唆される。また、XPS分析により、GODが固定されたCNWからは、GODに由来するN-CH-C=Oのピークも確認された。

Si基板上に銅を蒸着し、その上にCNW膜を形成、大気圧プラズマジェットを用いた表面処理を行った後、電子伝達物質であるテトラチアフルバレンとGODをCNW表面に固定し

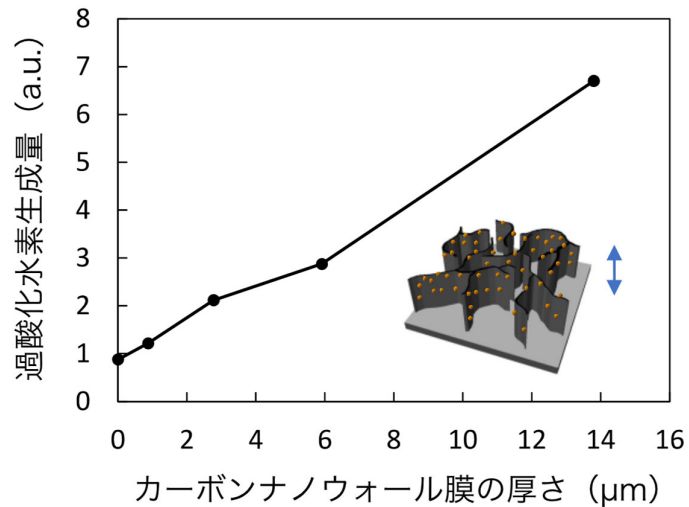


図22 GODで修飾されたCNW膜の厚さと過酸化水素生成量の関係

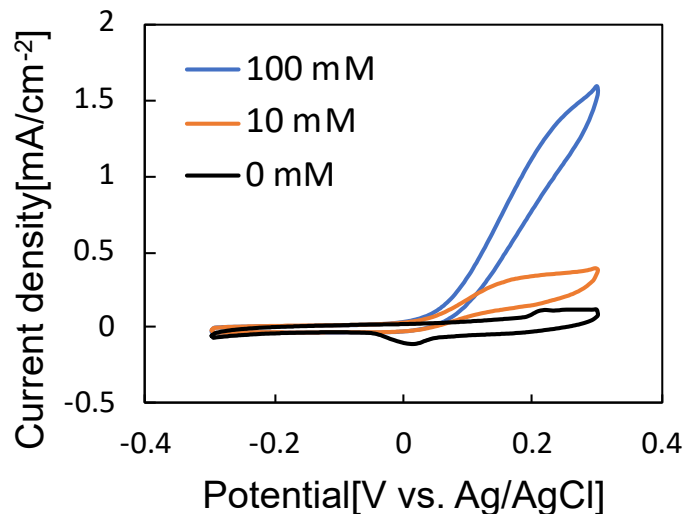


図23 グルコース濃度を変化させたときのGOD/CNW電極によるCV測定の結果

て電極とした。これを三電極法の作用電極とし、リン酸緩衝液にグルコースを混ぜてCV測定を実施した。図2-3はCV測定の結果を示している。グルコース量を増やすことで0.3 Vにおける酸化電流が増加しており、グルコースに対して十分な量のGODがCNW表面上に固定されていることが示唆される。さらに、CNWにビリルビンオキシダーゼを固定したカソード電極を作製し、前述のCNWにテトラチアフルバレンとGODを固定したアノード電極と組み合わせて酵素型バイオ燃料電池を構成し、グルコース100mMを添加した0.5mMリン酸緩衝液を電解液として発電実験を行い、電流電圧特性および出力特性を評価した。厚さ14 μm のCNW膜を電極基材に用いた場合、開放電圧0.67 V、最大電流密度367 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (@0.2V)、最大出力密度119 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ が得られた。報告されている分散カーボンナノチューブを用いた同様の酵素型グルコース燃料電池の出力特性と同程度のものではあった。

3-8. 還元性酸化黒鉛ナノシート (rGONs) と酸化セリウムの複合酸化物の合成

酸化セリウムは、研磨材から触媒まで幅広い分野で利用されている。これは、酸化セリウム中のセリウムイオンの酸化還元に伴い、酸素原子をその構造中に取得・放出するためである。この特異な性質を利用し、自動車の排ガス用触媒の助触媒として利用されている。触媒への利用を考えると、酸化セリウムの高比表面積が必要となる。更に、燃料電池用触媒や光触媒として利用するには、ある程度の電子伝導性を有することが望ましい。これまでに我々は、酸化セリウムの高比表面積を実現するために、液相法による酸化セリウムナノフラワーの合成に成功している。本研究では、この酸化セリウムナノフラワーに電子伝導性を付与するために、還元性酸化黒鉛ナノシート (rGONs) と酸化セリウムの複合酸化物の合成を試みた。

まず、 CeO_2 と HNO_3 と H_2O_2 から Ce^{3+} 酸性水溶液を作製した。この Ce^{3+} 酸性水溶液10 mLに酸化黒鉛ナノシート(GONs)コロイド水溶液を36 mL加えた。更に、この混合溶液を氷冷しながら、0.5 M NaHCO_3 水溶液を1 mL/minのペースで40 mL滴下することで $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{GONs}$ 分散液を得た。その後、吸引ろ過を行い、超純水500 mLで繰り返し洗浄した後、2日間乾燥させ粉体を得た。得られ粉末0.05 gにつき H_2O_2 を20 - 25 mL加えて1週間静置することで、 CeO_2/GO を得た。この CeO_2/GO を水素流通下、200°Cにて還元処理することで目的の $\text{CeO}_2/\text{rGONs}$ を得た。

図2-4に $\text{CeO}_2/\text{rGONs}$ のSEM像を示す。SEM像から $\text{CeO}_2/\text{rGONs}$ は、厚さがnmサイズの板状結晶が凝集したフラワー状の構造体を形成していることを確認した。このフラワー状の構造は、 CeO_2 由来であると考えられる。また、ラマンスペクトル等からフラワー状の CeO_2 内にrGONsが取り込まれていることが示唆された。ただし、GONsから電子伝導性を有するrGONsへの還元処理を行う際に一部のフラワー構造が崩れていることも確認された。また、電気化学測定の結果から、還元処理前後で比静電容量に顕著な差が確認されなかった。また、還元処理前の CeO_2/GO では、掃引速度が低下するにつれて、酸素還元電流が観察された。この酸素還元電流は、還元処理により減少する傾向にあった。ただし、詳細については現在調査中である。今後は、rGOへの還元処理条件の再検討、および電気化学想定時における酸素還元電流の起源について調査を引き続き行う予定である。

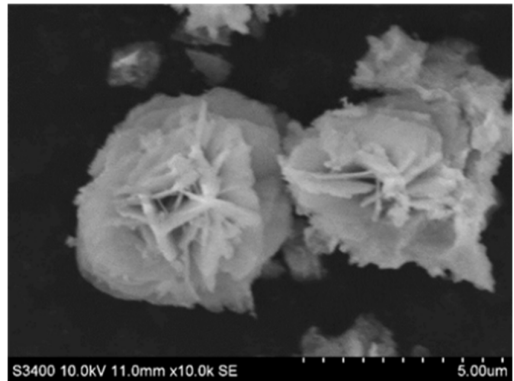


図2-4 $\text{CeO}_2/\text{rGONs}$ のSEM像

3-9. 還元性酸化黒鉛ナノシート (rGONs) と酸化チタンナノシート (TiO2ns) の複合酸化物の合成

固体高分子燃料電池 (PEFC) の構成部材であるセパレーターは、電気伝導性、耐食性、製造コストの低さが要求される。要求条件を満たす材料としてステンレスが注目され、多くの研究報告がなされている。ステンレスは、表面に不動態被膜を形成することで耐食性を得ているが、その不動態被膜は接触抵抗の増加やPEFCセル内部における内部汚染の要因となり得る。このため、PEFCの発電性能や耐用年数を低下させずに、ステンレス材をセパレーターとして利用するには、通常の不動態被膜とは異なる耐食性の被膜を形成する必要がある。そこで本研究では、酸化チタンナノシート (TiO_2ns) と酸化グラフェンナノシート (GONs) に着目した。 TiO_2ns 及びGONsは、厚さが1 nm程度のシート状の形態を有しており、Layer by Layer (LbL) 法などで基材に単層で製膜できることが

知られている。また、TiO₂nsは六方位八面体で構成させるシート状の酸化物であるため、PEFC作動雰囲気下においても非常に高い安定性を示すと予想される。GO_{ns}は還元処理を施すことで、強酸性雰囲気下においても比較的高い安定性を示す。さらに単層に近い積層数であれば、トンネル効果を利用した電子伝導が可能である。したがって、TiO₂nsやGO_{ns}は不動態被膜に替わるステンレス材の表面被膜材の候補と言える。

本研究ではTiO₂nsやGO_{ns}がステンレス材の新たな表面被覆層として機能するかを調査した。この時、ステンレス材の製膜法として一般的なLbL法と、ポリカチオンを用いないSingle Drop Assembly (SDA) 法を採用した。

既報に従いTiO₂nsとGO_{ns}を合成した。2種類のナノシートを、LbL法とSDA法によりSS304に製膜した。LbL法については、ポリカチオンとしてPDDA水溶液を使用した。この時、ナノシートの製膜回数は5回とした。TiO₂nsやGO_{ns}を製膜したSS304を、以下ではTiO₂ns/PDDA/SS及びGO_{ns}/PDDA/SSと表記する。PDDAの有無による影響を調査するために、SS304にPDDA水溶液のみに含浸した試料 (PDDA/SS) も作製した。加えて、比較用のSS304をSSと表記する。SDA法については、120℃まで加熱したSS304にエタノールを加えたナノシートコロイド溶液をピペットで滴下した後、直ちに吸引することで製膜した。

電気化学測定は80℃のH₂SO₄水溶液 (pH=3) 中で行った。また、測定には作製した試料を作用極、対極にPt線、参照極にAg/AgCl電極を用いた。作用極は電解液面の揺れによる腐食の進行を防ぐため、ポリイミドテープによりマスキングを行った。また、SDA法は片面のみの製膜となるため、被覆面の裏面もマスキングを行った。実抵抗測定は、被覆前、被覆後、電気化学測定後の3回試料ごとに行った。

LbL法により製膜した各試料に対して、1.5 Vを4時間印加した後のリニアスイープボルタモグラム (LSV) を図2 5 (左) に示す。SSとPDDA/SSは1.4 V付近で明らかな酸化電流が観察されはじめているが、TiO₂ns/PDDA/SSとGO_{ns}/PDDA/SSは1.6 V付近で酸化電流が大きく立ち上がった。ここで、1.45 Vにおける各試料の電流値を比較した。その結果、TiO₂ns/PDDA/SSが最も低い酸化電流を示した。したがって、TiO₂nsを被覆することで、SS304の腐食を抑制している可能性が考えられる。また、電気化学測定後と被覆前の実抵抗の平均値から、抵抗の上昇値を求めたところ、SSは2.08 Ω、PDDA/SSは0.57 Ω、TiO₂ns/PDDA/SSは0.90 Ω、GO_{ns}/PDDA/SSは0.93 Ωであった。SSの上昇値が最も大きいことから、被覆により耐食性が向上したように思われる。試料に対して1.5 Vを印加させずに、LSVのみ行った結果を図2 5 (右) に示す。LSVの結果から、SSblank、PDDA/SS、TiO₂ns/PDDA/SS、GO_{ns}/PDDA/SSの順で酸化ピーク電位が約0.05 Vずつ高くなった。一方で、1.45 Vにおける電流値はナノシート被覆試料の間で大差はなかった。LbL法により製膜した場合、各試料1.45 Vで酸化電流が確認された。これはPDDAの高分子鎖の隙間、及びPDDAと水の配位によって、電解液が金属表面に到達しやすくなり、ナノシート被覆試料でもSSと同様の腐食が進行したと考えられる。次にSDA法により製膜した試料では、各試料1.0 V付近で酸化電流が観察されはじめた。TiO₂ns/SSとGO_{ns}/SSは1.2 V付近で酸化電流が大きく流れ始めた試料も立ち上がったものもあった。また、酸化ピーク電位はGO_{ns}/SSがわずかに高いが、ほとんど差がなかった。現状では、電解液がナノシート間の隙間を通り、金属表面に到達した可能性が示唆される。今後はナノシートの隙間を埋める必要がある。

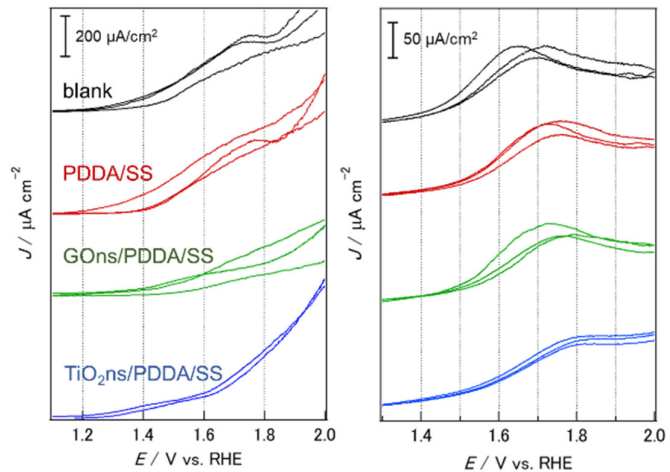


図2 5 LbL法で被覆した試料のLSV結果
(左) 1.5 V印加後, (右) LSVのみ

3-10. 環境調和型電気絶縁油の開発と特性評価

電気絶縁油は、高電圧を扱う変圧器やコンデンサなどの電気機器に封入されている液体状の電気絶縁材料であり、電気機器の絶縁、油の循環による冷却を目的として使用されている。現在の絶縁油の

主流は鉱油であるが、化石資源枯渇や焼却処分時の二酸化炭素排出などの欠点を持つ。さらに、鉱油は生分解性が低いため漏油時に環境汚染の悪化を引き起こすなどの非常に大きな問題がある。そこで近年、環境低負荷である植物油由来の植物系電気絶縁油が注目されている。しかし、日本国内ではこれら植物系絶縁油の普及は海外と比べて進んでおらず、使用実績が乏しいのが現状である。その理由の一つとして、植物油は鉱油と比べてコストが高いことがあげられる。そこで本研究では、低コスト、低環境負荷および循環型社会達成のために食用廃油に着目し、食用廃油をエステル交換反応により電気絶縁油に適した特性に改質した。

食用廃油を模擬するために、食用米油を180 °C(天ぷらを想定)で加熱攪拌して、熱劣化無し(TPM10.5 %)、TPM15.0~25.0 %の熱劣化廃油を用意した。TPMは、Total Polar Materiaの略であり、食用油が加水分解や酸化によって生成された分解物や重合生成物の量を重量%で表した値である。TPMが高いほど、熱劣化が進んでいることを示し、25 %以上になると食用油を交換する目安となる。熱劣化した廃油では油の粘度が高くなり、冷却性能が低下する。そこで、熱劣化廃油にエステル交換反応を実施して、低粘度エステル油を作製した。作製したエステル油中には水分やガス等の不純物が含まれており、試料油性能に大きく悪影響を与える。そこで、試料油の各性能評価を実施するまえに、真空加熱脱気処理を実施した。その後、試料油の交流絶縁破壊の強さおよび動粘度を測定した。

米油を180 °Cで加熱すると、重合反応により油の動粘度が増加する(図2 6 : ○マーク)。そこで、エステル交換反応により熱劣化米油からエステル油を作製した。エステル油の動粘度は約8 mm²/s(室温)であり(図2 6 : ◆マーク)、エステル交換反応前のものの動粘度よりも低い。また、エステル油の動粘度は、JIS2390-3-2019(植物由来エステル)での基準値(40 °Cにて13以下)よりも低い傾向があり、JIS基準を満たす予想される。

エステル交換反応前後の米油の交流絶縁破壊の強さはTPMの値に依存しないことが示され(図2 7)、エステル交換反応を実施することによって米油の交流絶縁破壊の強さは向上する傾向が見られた。米エステル油の交流絶縁破壊の強さは約40 kV/mmであり(図2 7 : ◆マーク)、JIS規格値は18 kV/mmを満たす傾向にあることも示された。

本研究では、食用廃油模擬した熱劣化植物油から電気絶縁油を作製し、その性能を評価した。その結果、食用廃油をエステル交換反応により改質したエステル油の動粘度および交流絶縁破壊の強さは、JIS2390-3-2019での基準値を満たすこと期待できる。今後、エステル交換反応のプロセス等および絶縁油の他の諸特性を検討し、カーボンニュートラル達成に向けた材料を開発する。

3-1-1. プラズマ生成用の誘導性パルス電源の開発

プラズマを利用した材料開発研究では、カーボンナノチューブの生成、ナノ材料の合成および機能性材料の表面改質など数多く成果が報告されている。これらの研究では、プラズマの化学反応性を利用しているため、プラズマ内のイオン等の荷電粒子の制御は重要である。パルス電圧を使用してプラズマを発生させる場合、パルス電圧の波形、最大値、パルス幅、立ち上がり時間、周波数は材料の特性やプロセスに影響を及ぼすことが知られている。その一方で、パルス電圧波形のこれらの特性を幅

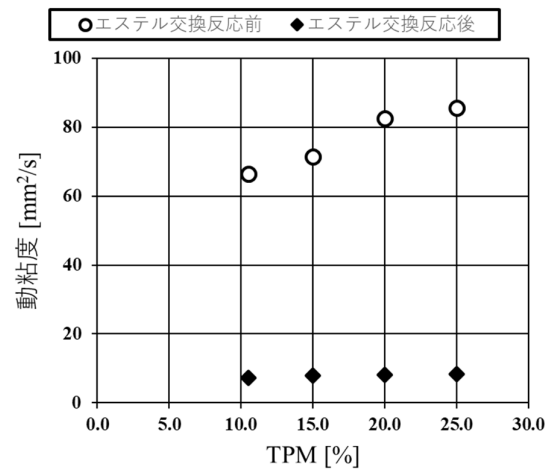


図2 6 交流絶縁破壊の強さのTPM特性

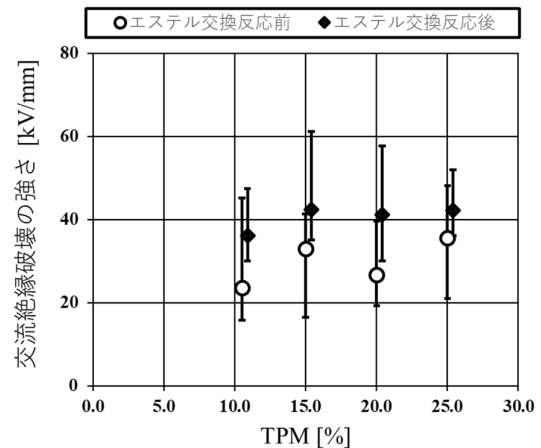


図2 7 動粘度のTPM特性

広く制御するのは容易ではない。そこで本研究では、幅広く波形制御可能且つ安価なパルス電源の開発を試みた。

本研究では、SiC-MOSFET を使用した誘導性パルス電源の特性を調査した。ここで、MOSFET は金属酸化被膜半導体電界効果トランジスタのことであり、この MOSFET のゲートに電圧を印加することでソースドレイン間の導通—非導通を制御する。図 28 には作製したパルス電源の回路図を、図 29 に作製したパルス電源の写真を示す。次に誘導性パルス電源の動作原理を図 28 を使って説明する。SiC-MOSFET のスイッチが OFF の場合、電源から印加した直流電圧は、抵抗(R1)を通してコンデンサ(C1)に印加される。このとき、一次側コイル(L1)には電流は流れない。SiC-MOSFET のスイッチが ON になった瞬間、電流が一次側コイル(L1)を流れる。この電流変化により発生した誘導起電圧が一次側コイル(L1)に発生し、コイルの巻き線に比例した電圧が二次側コイル(L2)に出力される。

図 30 に出力電圧波形の一例を示す。図 29 の波形では、直流電圧値は 400[V]、ファンクションジェネレーター(FG)からの信号電圧は、ピーク to ピーク値が 20[V]で dt 比を 0.1%とした場合、最大値が約 16[kV]で、パルス幅が 1[μsec.]程度のパルス波形が出力できることが確認できた。

図 31 は出力電圧の最大値の周波数特性を示し、FG 信号の周波数を 100[Hz]~5[kHz]まで変化させた際の実出力電圧値(●)と LTspice での回路シミュレーション結果(○)を示している。図 31 より FG 信号の周波数が高くなるほど、出力電圧が低下していることが示された。信号電圧が 100[Hz]の際、測定値とシミュレーションによる計算値は同程度の値が得られたが、シミュレーションでは、出力電圧の最大値が周波数の増加とともに減少することは反映することができなかった。これは今後の課題となる。プラズマ電源として、図 32 に示すような約 10[kV]程度(最大値：10.6[kV]、最小値：-5.4[kV])で周波数が約 18.6[kHz]の交流高電圧源を良く使用されている。パルス電源を改良し、周波数 18.6[kHz]のパルス電源を開発した。その出力波形は図 33 に示しており、周波数は 18.6[kHz]、最大電圧値は 6.6[kV]、パルス幅は 1[μsec.]および立ち上がり時間は 320[nsec.]であった。図 32 の波形と比較して、図 33 の波形の電圧最大値は低かったが、立ち上がり時間は 1/10 倍程度に速くなった。この作製電源は、20[kHz]以上においても、5[kV]以上の出力が可能である。出力波形の周波数は主に入力信号(FG)の周波数を、最大値は主に直流電圧値を調整することで変更可能である。今後は、立ち上がり時間を容易に調整

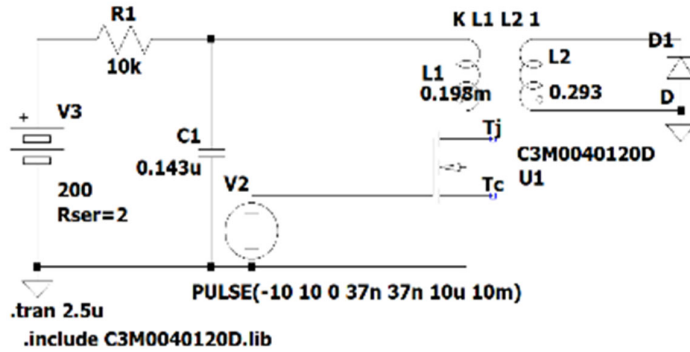


図 28 パルス電源の回路図

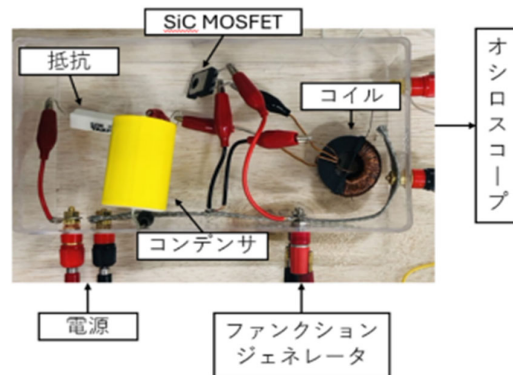


図 29 作製したパルス電源の写真

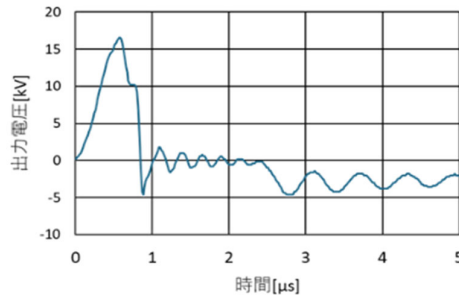


図 30 出力電圧波形の一例

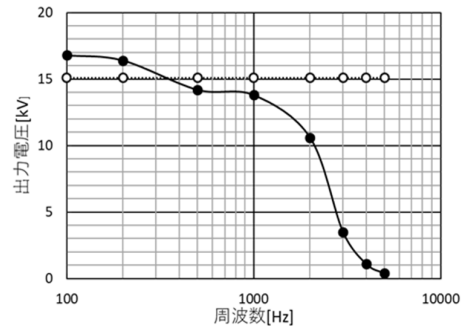


図 31 最大電圧値の周波数特性
実際のパルス電源の写真

することができる電源へと改良するとともに、実際にプラズマ電源として実験を実施する予定である。

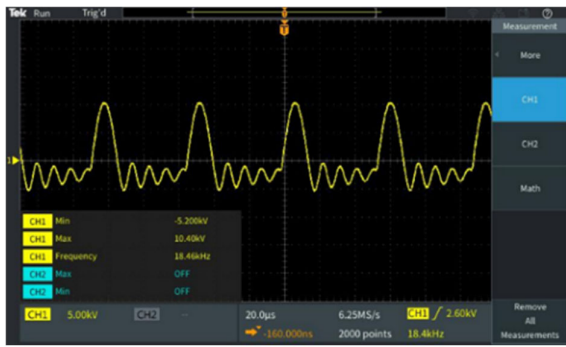


図 3 2 市販の高電圧交流源の波形
(周波数：18.6kHz)

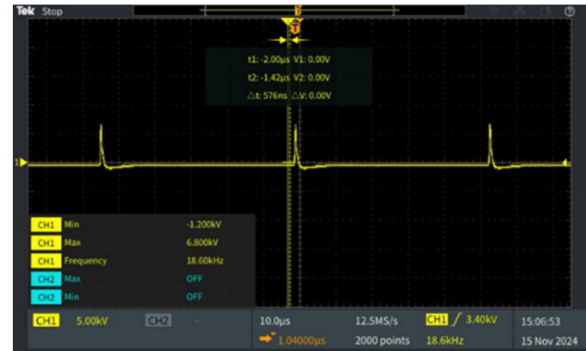


図 3 3 自作パルス電源の出力パルス波形
(周波数：18.6kHz)

4. 研究業績

〈雑誌論文〉

- 1) K. Takenaka, T. Nagata, K. Ota, Y. Setsuhara, T. Ohta, Low-temperature deposition of crystalline IGZO films using high-power pulsed magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*, Vol. 138, 085302 (2025), 査読有
- 2) T. Nagata, W. Ishikawa, "Synthesis of Composite Molecules of a Co₄O₄ Cubane Complex and Perylenediimide Moieties", *ChemRxiv*. (2025). <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2025-ltn3l>、2025年11月12日公開, 査読無 (プレプリント)
- 3) T. Nagata, S. Mano, H. Yoshida, "Synthesis, Structure and Electrochemistry of Copper Complexes of 6,6'-Bis(2-pyridylsulfanyl)-2,2'-bipyridine", *ChemRxiv*. (2025). <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2025-k8jhs>, 2025年7月22日公開, 査読無 (プレプリント)
- 4) 太田 貴之, 才田 隆広, 大気圧プラズマによる還元処理, *表面技術*, Vol. 76, pp. 19–22 (2025). 査読有
- 5) T. Nagata, H. Sato, Copper(I) Complexes of Methoxytris(2-pyridyl)methane Tripod Ligands with 6-Alkoxy, 6-Aryloxy or 6-Arylsulfanyl Substituent on One Leg. *Synthesis and Reactivity Studies, Inorganica Chimica Acta* 576, 122451 (2025). 査読有
- 6) S. Iba, H. Kondo, T. Tsutsumi, K. Ishikawa, M. Hiramatsu, M. Hori: "Achieving the In-plane Orientation of Carbon Nanowalls: Implications for Sensing, Energy Harvesting, and Nanobio Devices", *ACS Appl. Nano Mater.* 8, 2660–2668 (2025). 査読有
- 7) Y. Wada, W. Magdy, K. Takeda, et al., Sputtering deposition of dense and low-resistive amorphous In₂O₃: Sn films under ZONE-T conditions of Thornton's structural diagram, *Appl. Phys. Lett.* 124, 242101 (2024). 査読有
- 8) T. Nagata, H. Sato, Synthesis and Reactions of Copper(I) Complexes of Methoxytris(2-pyridyl)methane Tripod Ligands with 6-Alkoxy, 6-Aryloxy or 6-Arylsulfanyl Substituent on One Leg, *ChemRxiv*, DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-ttjgv. 査読無
- 9) M. Honda, Y. Murakami, H. Sumida, K. Takahama, K. Murakami, Y. Muramoto, M. Goto, Continuous production of highly bioavailable lycopene nanodispersions via subcritical ethanol extraction and in-line mixing, *The Journal of Supercritical Fluids*, 207, 106195 (2024). 査読有
- 10) K. Ishikawa, K. Takeda, S. Yoshimura, T. Kondo, H. Tanaka, S. Toyokuni, K. Nakamura, H. Kajiyama, M. Mizuno, M. Hori, "Generation and measurement of low-temperature plasma for cancer therapy, a historical review", *FREE RADICAL RESEARCH*, Vol.57, No.3, pp.239–270, (2023). 査読有
- 11) Y. Murakami, A. Senda, T. Ino, Y. Muramoto, "Dielectric-Breakdown Properties of Ester Oil Prepared from Thermally Degraded Rice Oil", *IEEE Transactions on Electrical and Electronic Engineering, TEEE A*, Vol. 18, No.10, pp.1569–1575 (2023). 査読有

〈図書〉

1. 村上祐一, 村本裕二: 「殺菌減菌技術」, 『食品ロス削減に向けたロングライフ化技術』 (北澤裕明, 安藤泰雅編), 第3章, 第4節, pp. 167-175, (株) エヌ・ティー・エス(2024)

〈学会発表〉

国際会議発表:

1. K. Takeda, Y. Yonehara, M. Hiramatsu, Effect of primary layer on nitrogen-doped diamond film synthesis with two-step plasma enhanced chemical vapor deposition, 14th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2025), International Conference on Surface Engineering (ICSE) and Regional INTERFINISH, Courtyard Phuket Town, Thailand (2025-11).
2. T. Iwata, T. Ohta, Effect of source-gas-decomposition using plasma on mist chemical vapor deposition for gallium oxide film, The 46th International Symposium on Dry Process (DPS2025), P2-39, Shiki Museum, Matsuyama, Ehime (2025-11)
3. S. Nanya, K. Takeda, Measurement of oxygen atom density distribution above a silicon substrate and estimation of surface loss probability, The 46th International Symposium on Dry Process (DPS2025), P2-22, Shiki Museum, Matsuyama, Ehime (2025-11)
4. Y. Yonehara, K. Takeda, M. Hiramatsu, Effect of the first growth layer in nitrogen-doped diamond thin film synthesis using a two-step plasma-enhanced chemical vapor deposition process, The 46th International

- Symposium on Dry Process (DPS2025), P1-40, Shiki Museum, Matsuyama, Ehime (2025-11)
5. (Invited) T. Ohta, Formation of metal oxide semiconductor thin film for thin film transistors by high-power impulse magnetron sputtering, The 7th International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW 2025), RAJU-03-L, The University of Osaka Nakanoshima Center, Osaka, (2025-10)
 6. (Invited) K. Takeda, S. Nanya, K. Masuda, M. Hiramatsu, T. Tsutsumi, K. Ishikawa, M. Hori, Surface reactions of reactive species in low temperature plasma, 9th Asia-Pacific Conference on Plasma Physics (AAPPS-DPP2025), A1-9-I5, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka (2025-9)
 7. (Invited) T. Ohta, K. Takenaka, Y. Setsuhara, Low temperature deposition of metal oxide semiconductor material by high-power impulse magnetron sputtering, The 9th Asia-Pacific Conference on Plasma Physics (AAPPS-DPP2025), A1-11-I3, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka (2025-9)
 8. Y. Yonehara, K. Takeda, M. Hiramatsu, Effect of substrate on growth of nitrogen doped diamond film with plasma enhanced chemical vapor deposition, 9th Asia-Pacific Conference on Plasma Physics (AAPPS-DPP2025), A1-P3, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka (2025-9)
 9. T. Iwata, T. Ohta, Incorporation of nitrogen to gallium oxide film on mist chemical vapor deposition, 9th Asia-Pacific Conference on Plasma Physics (AAPPS-DPP2025), A1-P18, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka (2025-9)
 10. (Invited) K. Takeda, M. Hori, Diagnostics of atomic species in process plasmas with vacuum ultraviolet absorption spectroscopy, The 14th International Symposium on Plasma Nanoscience (iPlasmaNano-XIV 2025), Karatsu seaside hotel, Saga (2025-9).
 11. (Invited) T. Ohta, M. Nishimura, Deposition of rutile titanium dioxide thin films using high-power pulsed magnetron sputtering, International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (THERMEC'2023), 748, pp. 437, VIENNA, AUSTRIA, July 03 – 07, 2023
 12. (Invited) T. Ohta, Deposition of metal oxide semiconductor thin film by high-power impulse magnetron sputtering, The 2nd Global Forum and International Conference on Industrial Plasma Processes and Diagnostics 2025 (IPPD 2025), Indian Institute of Technology (IIT) Delhi, India, (2025-5)
 13. (Keynote) K. Takeda, S. Nanya, K. Masuda, M. Hiramatsu, T. Tsutsumi, K. Ishikawa, M. Hori, Quantitative diagnostics of surface reactions of reactive species in processing plasmas, International Conference on Engineering, Science and Nanotechnology 2025 (ICESNANO 2025), Opero Hotel Southkey, Johor Bahru, Johor, Malaysia (2025-4).
 14. (Keynote) M. Hiramatsu: Plasma Synthesis of 3D Graphene-Based Materials and their Applications, 2nd International Conference on Advanced Functional Materials (ICAFM 2025), Hotel Himalaya, Kathmandu, Nepal (2025-3)
 15. H. Yamada, T. Nagata, Synthesis and electrochemical behaviors of dinuclear copper(I) complexes of trimethylenedioxy-bridged dinucleating ligands, 日本化学会第105春季年会, PB-2pm-40, (2025-3).
 16. S. Nanya, K. Takeda, M. Hiramatsu, Measurement of Surface Loss Probability of Hydrogen Atoms on Substrates, ISPlasma2025/IC-PLANTS2025, 05pA110, Chubu University, (2025-3).
 17. T. Iwata, T. Ohta, Effect of deposition temperature on deposition of gallium oxide films using hot-wall type mist CVD, ISPlasma2025/IC-PLANTS2025, 05P-51, Chubu University, (2025-3).
 18. T. Nagata, K. Ota, K. Takenaka, Y. Setsuhara, T. Ohta, Deposition of IGZO film using high-power impulse magnetron sputtering, ISPlasma2025/IC-PLANTS2025, 04P-14, Chubu University, (2025-3).
 19. D. Horikawa, T. Ohta, Structural property of indium oxide film deposited by high-power impulse magnetron sputtering, ISPlasma2025/IC-PLANTS2025, 04P-15, Chubu University, (2025-3).
 20. S. Nanya, K. Takeda, M. Hiramatsu, Distribution of H atom above a substrate surface irradiated by inductively coupled H₂ plasma, 2025 Taiwan-Japan Workshop, National Taiwan University of Science and Technology, Yuan Ze University, (2025-2).
 21. Y. Yonehara, K. Takeda, M. Hiramatsu, Effect of substrate on synthesis of Nitrogen doped diamond film with plasma enhanced chemical vapor deposition, 2025 Taiwan-Japan Workshop, B10, National Taiwan University of Science and Technology, Yuan Ze University, (2025-2).
 22. T. Iwata, T. Ohta, Effect of deposition temperature on deposition of gallium oxide films using hot-wall type mist CVD, 2025 Taiwan-Japan Workshop, B20, National Taiwan University of Science and Technology, Yuan Ze University, (2025-2).
 23. T. Nagata, K. Ota, K. Takenaka, Y. Setsuhara, T. Ohta, Deposition of IGZO film using high-power impulse magnetron sputtering, 2025 Taiwan-Japan Workshop, A1, National Taiwan University of Science and Technology, Yuan

- Ze University, (2025-2).
24. D. Horikawa, T. Ohta, Structural property of indium oxide film deposited by high-power impulse magnetron sputtering, 2025 Taiwan-Japan Workshop, B6, National Taiwan University of Science and Technology, Yuan Ze University, (2025-2).
 25. Y. Moro, K. Takeda, M. Hiramatsu, Investigation of ZnO deposited by radical-assisted mist CVD using ethanol solvent, 34th Annual Meeting of MRS-J, C1-P17-009, Yokohama city opening memorial hall, (2024-12).
 26. S. Nanya, K. Takeda, M. Hiramatsu, Measurement of surface reactions of hydrogen atoms on substrates irradiated by H₂ inductively coupled plasma, 45th International Symposium on Dry Process, P-27, Chitose Civic Culture Center, (2024-11).
 27. Y. Saito, T. Ohta, Low temperature deposition of tin dioxide on PEN substrate using high-power pulsed magnetron sputtering, The 45th International Symposium on Dry Process, P-57, Chitose Civic Culture Center, (2024-11).
 28. T. Nagata, K. Ota, K. Takenaka, Y. Setsuhara, T. Ohta, Deposition of InGaZnO film using high power impulse magnetron sputtering, The 45th International Symposium on Dry Process, P-62, Chitose Civic Culture Center, (2024-11).
 29. (Invited) M. Hiramatsu, J. Kagami, K. Takeda: Enzyme Immobilization on Vertical Graphene for Glucose Fuel Cell Application, 4th International Conference on Carbon Chemistry and Materials, Hotel Occidental Atenea Mar, Barcelona, Spain (2024-11)
 30. T. Ohta, M. Nishimura, Low temperature synthesis of rutile titanium dioxide using high power impulse magnetron sputtering, International Vacuum and Surface Science Conference(VSSCAA-12),#1051,International Convention Center, Taiwan,(2024-10).
 31. Y. Saito, K. Ota, K. Takenaka, Y. Setsuhara, T. Ohta, Deposition of tin monoxide film using high-power impulse magnetron sputtering, The 10th International Symposium on Surface Science (ISSS-10), 5P103, Kitakyushu International Conference Center, (2024-10).
 32. T. Iwata, T. Ohta, Effect of carrier gas on deposition of gallium oxide films using hot-wall type mist CVD, The 10th International Symposium on Surface Science (ISSS-10), 5P105, Kitakyushu International Conference Center, (2024-10).
 33. (Invited) M. Hiramatsu, K. Takeda: Decoration of vertical graphenes for electrode applications, 7th International Conference on Materials and Nanotechnology (MatNano 2024), Millennium Hotel Paris Charles De Gaulle, Paris, France (2024-10)
 34. (Invited) M. Hiramatsu, K. Takeda: Vertical Graphenes: Synthesis, Functionalization and Applications, 5th International Conference on Materials Science and Engineering, JW Marriott Phuket Resort & Spa, Phuket, Thailand (2024-9)
 35. (Keynote) M. Hiramatsu, K. Takeda: “Graphene-Based Materials: Functionalization and Applications”, International Conference on Nanotechnology and Smart Materials (Smart Nano-2024), Pullman Bali Legian Beach, Bali, Indonesia (2024-7)
 36. (Invited) M. Hiramatsu, K. Takeda: Development of Green Platform Based on 3D Graphenes, 2nd International Conference on Smart Materials & Structures, NH Collection Berlin Mitte am Checkpoint Charlie, Berlin, Germany (2024-7)
 37. Y. Saito, T. Ohta, Low-temperature deposition of SnOX using high-power pulsed magnetron sputtering, The 17th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes,P4-08,Kyoto Research Park,(2024-7).
 38. Y. Moro, K. Takeda, M. Hiramatsu, “Effect of plasma assistance with nitrogen-hydrogen gas mixture on synthesis of zinc oxide thin film using mist CVD”, ISPlasma2024/IC-PLANTS2024/APSPT-13, Nagoya university, Japan, (2024-3)
 39. K. Takeda, J. Kagami, M. Hiramatsu, “Surface supporting of glucose oxidase to nanographene materials”, ISPlasma2024/IC-PLANTS2024/APSPT-13, Nagoya university, Japan, (2024-3)
 40. Y. Saito, T. Ohta, “Effect of peak power density on deposition of tin oxide thin film by high-power pulsed magnetron sputtering”, ISPlasma2024/IC-PLANTS2024/APSPT-13, Nagoya university, Japan, (2024-3)
 41. S. Ando, T. Ohta, “Deposition of nitrogen-doped titanium oxide by reactive sputtering using oxygen and nitrogen mixture gas”, ISPlasma2024/IC-PLANTS2024/APSPT-13, Nagoya university, Japan, (2024-3)
 42. S. Nanya, K. Takeda, M. Hiramatsu, “Measurement of surface loss probability of H atom on material surfaces irradiated by H₂ remote plasma”, Taiwan- Japan Joint Workshop on 12th WEEEA, 12th IWNC, 14th IWPBST, 2nd International Workshop for Carbon Neutral Material Reforming Technology, Yuan-Ze University, Taiwan, (2024-2)
 43. Y. Moro, K. Takeda, M. Hiramatsu, “Effects of atmospheric pressure plasma irradiation on growth of ZnO in mist CVD”, Taiwan- Japan Joint Workshop on 12th WEEEA, 12th IWNC, 14th IWPBST, 2nd International Workshop for Carbon Neutral Material Reforming Technology, Yuan-Ze University, Taiwan, (2024-2)

44. M. Yamada, K. Takeda, M. Hiramatsu, "Spectroscopic diagnostics of hybrid plasma for gas reforming", Taiwan- Japan Joint Workshop on 12th WEEEA, 12th IWNC, 14th IWPBST, 2nd International Workshop for Carbon Neutral Material Reforming Technology, Yuan-Ze University, Taiwan, (2024-2)
45. Y. Saito, T. Ohta, "Effect of peak power density on deposition of tin dioxide thin film using high-power pulsed magnetron sputtering", Taiwan- Japan Joint Workshop on 12th WEEEA, 12th IWNC, 14th IWPBST, 2nd International Workshop for Carbon Neutral Material Reforming Technology, Yuan-Ze University, Taiwan, (2024-2)
46. S. Ando, T. Ohta, "Effect of nitrogen addition on properties of titanium oxide film for photocatalyst using reactive sputtering", Taiwan- Japan Joint Workshop on 12th WEEEA, 12th IWNC, 14th IWPBST, 2nd International Workshop for Carbon Neutral Material Reforming Technology, Yuan-Ze University, Taiwan, (2024-2)
47. (Invited) M. Hiramatsu: "Plasma Synthesis of Carbon Nanowalls and their Emerging Applications", International Conference on Nano Research and Development (ICNRD-2023), Holiday Inn Singapore Atrium, Singapore (2023-12)
48. (Invited) M. Hiramatsu, K. Takeda, H. Kondo, M. Hori: "Synthesis of 3D-Graphene Networks for Emerging Applications", International Conference on Surface Engineering, Busan Port International Exhibition & Convention Center, Busan, Korea (2023-11)
49. M. Nishimura, T. Ohta, "Deposition of rutile titanium dioxide using high-power pulsed magnetron sputtering", TACT2023 International Thin Films Conference", GIS TAIPEI TECH Convention Center, Taiwan, (2023-11)
50. A. Kajino, K. Takeda, M. Hiramatsu, "Atmospheric pressure hybrid plasma jet with two types of discharge system", The 44th International Symposium on Dry Process (DPS2023), Winc Aichi, Nagoya, Japan, (2023-11)
51. J. Kagami, K. Takeda, M. Hiramatsu, "Evaluation of glucose oxidase on carbon nanowalls", The 44th International Symposium on Dry Process (DPS2023), Winc Aichi, Nagoya, Japan, (2023-11)
52. K. Ishikawa, K. Takeda, M. Hiramatsu, "Nitrogen additional to diamond using radical injection-CVD", The 44th International Symposium on Dry Process (DPS2023), Winc Aichi, Nagoya, Japan, (2023-11)
53. K. Ishigure, K. Takeda and M. Hiramatsu, "Carbon nitride synthesis on carbon nanowalls using thermal CVD with melamine gas", The 44th International Symposium on Dry Process (DPS2023), Winc Aichi, Nagoya, Japan, (2023-11)
54. K. Nagahashi, T. Ohta, "Low-temperature deposition of crystalline zinc oxide film using high-power pulsed magnetron sputtering", The 44th International Symposium on Dry Process (DPS2023), Winc Aichi, Nagoya, Japan, (2023-11)
55. Y. Saito, T. Ohta, "Deposition of tin oxide film using high-power pulsed magnetron sputtering", The 44th International Symposium on Dry Process (DPS2023), Winc Aichi, Nagoya, Japan, (2023-11)
56. T. Ohta, M. Nishimura, "Effect of peak power density on deposition of TiO₂ film using high-power pulsed magnetron sputtering", MRM2023/IUMRS-ICA2023, Kyoto International Conference Center, Japan, (2023-11)
57. T. Ohta, K. Nagahashi, "Deposition of zinc oxide film using high-power pulsed magnetron sputtering", MRM2023/IUMRS-ICA2023, Kyoto International Conference Center, Japan, (2023-11)
58. (Invited) M. Hiramatsu, K. Takeda, H. Kondo, M. Hori: "3D-Graphene Networks: Synthesis and Applications", Global Plasma Forum in AOMORI, Nebuta Museum WA RASSE and World Heritage Sannai Maruyama Site, Aomori, GN-I-11 (2023-10)
59. (Invited) M. Hiramatsu, K. Takeda, H. Kondo, M. Hori: "Plasma Synthesis of 3D-Graphene Network", 3rd International Conference on Carbon Chemistry and Materials (CCM-2023), Mercure Paris Charles De Gaulle & Convention, Paris, France (2023-10)
60. K. Ishikawa, K. Takeda, M. Hiramatsu, "Nitrogen additional to diamond using radical injection-CVD", Global Plasma Forum in Aomori, Nebuta Museum WA RASSE, (2023-10)
61. A. Kajino, K. Takeda, M. Hiramatsu, "Atmospheric pressure hybrid plasma jet for oxygen atom generation", Global Plasma Forum in Aomori, Nebuta Museum WA RASSE, (2023-10)
62. J. Kagami, K. Takeda, M. Hiramatsu, "Immobilization of glucose oxidase on carbon nanowalls", Global Plasma Forum in Aomori, Nebuta Museum WA RASSE, (2023-10)
63. K. Ishigure, M. Hiramatsu, K. Takeda, "Synthesis of graphitic carbon nitride on carbon nanowalls", Global Plasma Forum in Aomori, Nebuta Museum WA RASSE, (2023-10)
64. (Keynote) M. Hiramatsu, K. Takeda, H. Kondo, M. Hori: "Plasma Synthesis of Graphene-Based Materials: Functionalization and Applications", THERMEC 2023 (International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials), Technische Universität Wien, Vienna, Austria (2023-7)
65. (Invited) K. Takeda, K. Masuda, M. Hiramatsu, T. Tsutsumi, K. Ishikawa, M. Hori, "Spectroscopic diagnostics of surface reactions of atomic species in non-thermal plasma", XXXV The International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), Thu2A-1, Egmond aan Zee, The Netherlands, (2023-7)
66. J. Kagami, K. Takeda, M. Hiramatsu, "Biomolecular modification of carbon nanowalls", 25th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC25), 京都市勧業館みやこめっせ, POS-7-207, (2023-5)

67. (Plenary) M. Hiramatsu, K. Takeda, H. Kondo, M. Hori: “Vertical Graphene Network: Synthesis and Emerging Application”, International Summit on Graphene and 2D Materials (ISG2D2023), Sercotel Sorolla Palace, Valencia, Spain (2023-4)
68. (Plenary) M. Hiramatsu, Y. Sakai, K. Takeda: “Fabrication of Graphene-Based Materials Using Microwave-Excited Atmospheric Pressure Plasma”, International Summit on Graphene and 2D Materials (ISG2D2023), Sercotel Sorolla Palace, Valencia, Spain (2023-4)

国内会議発表：

1. 米原由翔, 平松美根男, 竹田圭吾, 二段階プラズマ化学気相堆積法によるシリコン基板上への窒素ドーパダイヤモンド薄膜成長, 第12回 応用物理学会 名大SC 東海地区学術講演会, 名古屋大学, 愛知 (2025-11).
2. 米原由翔, 竹田圭吾, 平松美根男, プラズマ化学気相堆積法による二段階プロセスを用いた窒素ドーパダイヤモンド薄膜合成における第一成長層の影響, 第86回応用物理学会秋季学術講演会, 9p-N324-12, 名城大学 天白キャンパス&オンライン (2025-9).
3. 南谷将平, 竹田圭吾, 平松美根男, 低圧誘導結合型プラズマより照射された酸素原子の基材表面分布の計測, 第86回応用物理学会秋季学術講演会, 9p-P09-17, 名城大学天白キャンパス&オンライン (2025-9).
4. (招待講演) 竹田圭吾, プラズマプロセスにおける活性粒子の計測、モニタリングとプロセスの最適化, 技術情報協会セミナー, オンライン (2025-8).
5. (招待講演) 竹中弘祐, 太田貴之, 節原裕一, プラズマ支援反応性スパッタリングを用いた酸化物半導体の低温形成, シリコン材料・デバイス研究会 技報完全電子化研究会, 第258回 表面・界面・シリコン材料研究集会, 名古屋, (2025-6)
6. 南谷将平, 竹田圭吾, 平松美根男, 低温プラズマから供給された水素原子の基材表面分布, 第72回応用物理学会秋春学術講演会, 16p-P01-6, 東京理科大学野田キャンパス&オンライン (2025-3).
7. 太田 貴之, 西村 美優紀, 大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた酸化チタンの成膜, 第72回 応用物理学会春季学術講演会, 東京理科大学野田キャンパス&オンライン (2025-3).
8. S. Fukuchi, T. Nagata, Synthesis of quinones having crown ether moiety and electrochemical capturing of carbon dioxide, 日本化学会第105春季年会, PB-2pm-04, (2025-3).
9. 南谷将平, 竹田圭吾, 平松美根男, リモートH2プラズマ照射された無機・有機材料上の水素原子の表面損失確率の計測, 第 11 回 応用物理学会 名古屋大学学生チュートリアル 東海地区学術講演会, A3, 名古屋大学 (2024-11).
10. 永田 健人, 太田 和哉, 竹中 弘祐, 節原 裕一, 太田 貴之, 大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた IGZO の成膜, 第11回 応用物理学会 名古屋大学学生チュートリアル 東海地区学術講演会, P2, 名古屋大学 (2024-11).
11. 堀川 大貴, 太田 貴之, 大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた酸化インジウム成膜における酸素ガス流量比依存性, 第11回 応用物理学会 名古屋大学学生チュートリアル 東海地区学術講演会, P3, 名古屋大学 (2024.11).
12. 各務純真, 竹田圭吾, 平松美根男, “カーボンナノウォールへのグルコースオキシダーゼの固定化”, 第10 回 応用物理学会 名古屋大学学生チュートリアル 東海地区学術講演会, 名古屋大学, 名古屋市, (2023-11)
13. 梶野晃弘, 竹田圭吾, 平松美根男, “大気圧ハイブリッドプラズマジェットによる酸素原子の効率的な生成”, 第10 回 応用物理学会 名古屋大学学生チュートリアル 東海地区学術講演会, 名古屋大学, 名古屋市, (2023-11)
14. 石川晃大, 竹田圭吾, 平松美根男, “マイクロ波プラズマと誘導型結合プラズマを組み合わせたラジカル注入化学気相堆積法を用いた窒素ドーパダイヤモンドの成膜”, 第10 回 応用物理学会 名古屋大学学生チュートリアル 東海地区学術講演会, 名古屋大学, 名古屋市, (2023-11)
15. 茂籠柚喜, 竹田圭吾, 平松美根男, “ミスTCVD法によるZnO薄膜合成における大気圧プラズマ支援効果”, 第10 回 応用物理学会 名古屋大学学生チュートリアル 東海地区学術講演会, 名古屋大学, 名古屋市, (2023-11)
16. 山田桃菜, 竹田圭吾, 平松美根男, “ハイブリッド型プラズマ装置を用いたガス温度制御”, 第10 回 応用物理学会 名古屋大学学生チュートリアル 東海地区学術講演会, 名古屋大学, 名古屋市, (2023-11)
17. 服部 終介, 太田 貴之, “反応性スパッタリングを用いた酸化タングステンの成膜”, 第10 回 応用物理学会 名古屋大学学生チュートリアル 東海地区学術講演会, 名古屋大学, 名古屋市, (2023-11)
18. 安藤 秀太, 太田 貴之, “反応性スパッタリングを用いた酸化タングステンの成膜”, 第10 回 応用物理学会 名古屋大学学生チュートリアル 東海地区学術講演会, 名古屋大学, 名古屋市, (2023-11)
19. 齋藤 祐太, 太田 貴之, “大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた酸化錫の成膜”, 第10 回 応用物理学

- 会 名古屋大学スチューデントチャプター 東海地区学術講演会, 名古屋大学、名古屋市, (2023-11)
20. 石川晃大, 竹田圭吾, 平松美根男, "窒素ドーパダイヤモンド成膜におけるRadical Injection-CVD法の効果", 第33回日本MRS年次大会, 産業貿易センター, 横浜市, (2023-11)
 21. 各務純真, 竹田圭吾, 平松美根男, "Immobilization of biomolecules on carbon nanowalls", 第33回日本MRS年次大会, 産業貿易センター, (2023-11)
 22. 南谷将平, 竹田圭吾, 平松美根男, 誘導結合型水素プラズマ照射下のポリイミド表面近傍の水素原子計測, 2024年第85回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-P02-9, 朱鷺メッセほか2会場&オンライン (2024-9).
 23. (招待講演) 竹田圭吾, プロセスプラズマにおける活性種挙動の分光診断, 第81回CVD研究会, はまたきプラザホテル, (2024-8)
 24. (招待講演) 竹田圭吾, 平松美根男, 堤隆嘉, 石川健治, 堀勝, "プロセスプラズマにおける原子状ラジカルの表面反応計測", "プラズマの分光診断と原子分子素過程の研究フロンティア"原子分子データ応用フォーラムセミナー"合同研究会, 核融合研究所, 岐阜 (2023-12)
 25. W. Ishikawa, T. Nagata, "Substitution reactions of cobalt cubane complexes by bridging bis-pyridine molecules.", 日本化学会第104春季年会, (2024-3)
 26. Y. Kitamura, T. Nagata, "Synthesis of Copper Complexes of Dipicolylamines with Various Degrees of Steric Hindrance and Their Electrochemical Behaviors.", 日本化学会第104春季年会, (2024-3)
 27. 長橋克典, 太田 貴之, "大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた結晶酸化亜鉛の低温成膜", 第3回 革新的プラズマ材料加工研究会, アテナ海月, 淡路市, (2023-8)
 28. 山田桃菜, 竹田圭吾, 平松美根男, "プラズマ活性ガスと触媒反応によるガスリフォーミングに関する研究~ハイブリッドプラズマを用いたガス分子エネルギー制御技術の構築~, 第17回プラズマエレクトロニクスインキュベーションホール, 国立中央青少年交流の家, 御殿場市, (2023-9)
 29. 茂籠柚喜, 竹田圭吾, 平松美根男, "大気圧プラズマジェット支援ミストCVD法による酸化亜鉛薄膜の低温合成", 第17回プラズマエレクトロニクスインキュベーションホール, 国立中央青少年交流の家, 御殿場市, (2023-9)
 30. 安藤秀太, 太田 貴之, "反応性スパッタリングを用いた可視光応答型光触媒用酸化チタンの成膜", 第17回プラズマエレクトロニクスインキュベーションホール, 国立中央青少年交流の家, 御殿場市, (2023-9)
 31. 服部終介, 太田 貴之, "反応性スパッタリング法を用いたスマートガラス用酸化タングステンの成膜", 第17回プラズマエレクトロニクスインキュベーションホール, 国立中央青少年交流の家, 御殿場市, (2023-9)
 32. 斎藤祐太, 太田 貴之, "大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた酸化錫の成膜", 第17回プラズマエレクトロニクスインキュベーションホール, 国立中央青少年交流の家, 御殿場市, (2023-9)
 33. 茂籠柚喜, 竹田圭吾, 平松美根男, "ZnO薄膜のミストCVD合成における窒素水素混合ガスプラズマによる支援効果", 応用物理学会第84回秋季講演会, 熊本城ホール他、熊本市, (2023-9)
 34. 各務純真, 竹田圭吾, 平松美根男, "カーボンナノウォールへのグルコースオキシダーゼの修飾", 応用物理学会第84回秋季講演会, 熊本城ホール他、熊本市, (2023-9)
 35. 西村 美優紀, 太田 貴之, "大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた酸化チタンの成膜", 応用物理学会第84回秋季講演会, 熊本城ホール他、熊本市, (2023-9)
 36. 長橋 克典, 太田 貴之, "大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた結晶酸化亜鉛の低温成膜", 応用物理学会第84回秋季講演会, 熊本城ホール他、熊本市, (2023-9)
 37. 西村美優紀, 太田 貴之, "大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた酸化チタンの成膜", 第3回 革新的プラズマ材料加工研究会", アテナ海月, 淡路市, (2023-8)
 38. 安藤秀太, 太田 貴之, "反応性スパッタリングを用いた光触媒用酸化チタンの成膜", 第3回 革新的プラズマ材料加工研究会, アテナ海月, 淡路市, (2023-8)
 39. 服部終介, 太田 貴之, "反応性スパッタリング法を用いたスマートガラス用酸化タングステンの成膜", 第3回 革新的プラズマ材料加工研究会, アテナ海月, 淡路市, (2023-8)
 40. 斎藤祐太, 太田 貴之, "大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた酸化錫の成膜", 第3回 革新的プラズマ材料加工研究会, アテナ海月, 淡路市, (2023-8)

〈研究成果の公開状況〉

シンポジウム・学会等の実施状況、インターネットでの公開状況等

✓展示会出展

“カーボンニュートラル物質改質技術研究センター”, VACUUM2023真空展, 東京ビックサイト, 2023年11月29日

～12月1日

“カーボンニュートラル物質改質技術研究センター”,VACUUM2024真空展,東京ビックサイト,2024年
9月18日～20日

“カーボンニュートラル物質改質技術研究センター”,VACUUM2025真空展,東京ビックサイト,2025年
12月3日～5日