

研究業績

先進機能材料研究部門・環境材料研究グループ

< 論文 >

“Reaction mechanism of NO direct decomposition over K-promoted Co-Mn-Al mixed oxides - DRIFTS, TPD and transient state studies”

T. Bílková, K. Pacultová, D. Fridrichová, K. Karásková, M. Haneda, L Obalova

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, **120**, 257-266 (2021)

K 添加 $\text{Co}_4\text{MnAlO}_x$ 触媒の NO 直接分解の反応機構を解明するための検討を実施した。NO-TPD、DRIFTS より吸着 NOx 種 (NO^* , NO_2^* , and NO_3^*) が反応条件で生成すること、 ^{15}NO を用いた非定常解析より LH 機構で反応が進行すること、 NO_2^* と NO_3^* が中間体として作用するメカニズムを提案した。

“Boosting reverse water-gas shift reaction activity of Pt nanoparticles through light doping of W”

D. Kobayashi, H. Kobayashi K. Kusada, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, Y. Kubota, M. Haneda, S.M. Aspera, H. Nakanishi, S. Arai, H. Kitagawa

Journal of Materials Chemistry A, **9** (28), 15613-15617 (2021)

γ - Al_2O_3 に担持した PtW ナノ粒子の合成と逆水性ガスシフトの触媒活性を評価した。PtW/ Al_2O_3 は Pt/ Al_2O_3 と比較して 200、300°C において 16 ~ 17 倍程度高い活性を示した。Pt と W は合金を形成していること、それにより Pt 粒子の凝集が抑制されること、 CO_2 吸着と CO 脱離が促進されることを明らかにした。

“A study of ageing effect: Migration of rhodium under air atmosphere”

Y. Tomida, M. Haneda

Catalysis Today, **376**, 81-86 (2021)

担持ロジウム触媒の高温酸化処理における劣化挙動を検討した。Rh/Al+CZ と Rh/CZ+Al のロジウムの担持状態の異なる二種類の触媒の初期の三元触媒活性は前者が高いが、高温酸化処理による活性低下は見られたものの、両方の触媒間で顕著な違いは見られなかった。XPS、FT-IR、 H_2 -TPR、SEM/EDX などのキャ

ラクタリゼーションにより、 Al_2O_3 もしくは CZ に担持されたロジウム粒子は高温酸化雰囲気異なる酸化物に移動し、“Rh/Al + Rh/CZ” になるためと明らかになった。とりわけ CZ 上のロジウム粒子の Al_2O_3 への移動が顕著であった。

“Selective catalytic reduction of NOx with NH_3 over a novel Co-Ce-Ti catalyst”

Z. Wange, J. Lan, M. Haneda, Z. Liu

Catalysis Today, **376**, 222-228 (2021)

水熱法で合成した Co-Ce-Ti 複合酸化物の NH_3 -SCR 活性を評価した。Co-Ce-Ti 複合酸化物は Co-Ti、Ce-Ti 複合酸化物と比較して高活性であること、Co-Ce-Ti 複合酸化物の高活性の要因として $\text{Co}^{3+} + \text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$ の Redox が重要であり、反応性の高い $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ の生成が顕著であるためと考察した。

“Influence of ageing atmosphere on three-way catalytic performance of supported Rh catalysts”

Y. Tomida, M. Haneda

Journal of the Japan Petroleum Institute, **64** (5), 219-225 (2021)

Rh/Al+CZ の三元触媒活性に及ぼす熱処理ガス条件の影響を検討した。リッチ、ストイキ、リーンおよびリッチ/リーン変動条件での熱処理によりライトオフ活性は低下したが、その活性序列は Fresh > ストイキ ~ リッチ > リッチ/リーン変動 > リーンとなった。活性の序列は Rh 分散度と一致したが、定量的な一致は見られなかった。吸着 CO 種の IR 測定より、dicarbonyl 種が生成する孤立した Rh サイトの存在が高いライトオフ活性の発現に寄与することが明らかとなった。また、リッチ/リーン変動条件における高温域での NO 転化率は熱処理ガス条件の影響を強く受けることが分かった。 H_2 -TPR の結果、熱処理により Rh-CZ 相互作用が創成されること、相互作用の強さは熱処理ガス条件により異なること、相互作用が強いほど高温域での NO 転化率が高く維持されることが明らかとなった。

“Fabrication of Integrated Copper-Based Nanoparticles/ Amorphous Metal–Organic Framework by a Facile Spray-Drying Method: Highly Enhanced CO₂ Hydrogenation Activity for Methanol Synthesis”

Y. Mitsuka, N. Ogiwara, M. Mukoyoshi, H. Kitagawa, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, M. Haneda, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kobayashi

Angewandte Chemie International Edition, **60** (41), 22283-22288 (2021)

アモルファス MOF である UiO-66 に Cu を担持した触媒について CO₂ 水素化反応を実施したところ、結晶性の UiO-66 に担持した Cu 触媒と比較して高いメタノール生成活性を示した。高活性の要因として、アモルファス UiO 表面に Cu-ZnO 複合体が形成するためと考察した。

“Rh-PVP Catalyzed Reductive Amination of Phenols by Ammonia or Amines to Cyclohexylamines under Solvent-free Conditions”

C. Chaudhari, K. Sato, R. Saeki, Y. Nishida, M. Shiraishi, K. Nagaoka

Chemistry Letters, **51** (1), 81-84 (2022)

アンモニアによるフェノール類の還元的アミノ化反応に高い活性を示す触媒の開発を実施した。活性金属のスクリーニングでは Rh が高い活性を示し、PVP で保護された Rh コロイドが従来の担持型 Rh/C よりも高い活性を示すことを見出した。さらに、本 Rh コロイドによりフェノールと 4-アミノ酪酸から工業的に重要な *N*-シクロヘキシル-2-ピロリドンを経験的に合成することに初めて成功した。

< 総説・解説・報文・その他 >

「研究室紹介」

羽田政明

触媒 (Catalysts and Catalysis), **63** (3), 186 (2021)

< 口頭発表 >

“Oxidative coupling of methane over rare earth-containing perovskite catalysts”

R. Gan · 羽田政明

第 37 回希土類討論会、2021 年 5 月 19-20 日、オンライン開催

「異種元素と複合化したイリジウム触媒の三元触媒活性」

高須基暢・金子貴大・青野剛輝・富樫ひろ美・大石隼輔・羽田政明

第 128 回触媒討論会、2021 年 9 月 15-17 日、オンライン開催

「CaTiO₃ ナノキューボイド集積体の水熱合成と触媒活性」

測上輝顕・橋本裕斗・中村修一・羽田政明・柿本健一
日本セラミックス協会 第 34 回秋季シンポジウム、
2021 年 9 月 1-3 日、オンライン開催

「高分子で保護されたロジウムナノ粒子の触媒特性と活性点の解析」

西田吉秀・佐藤勝俊・加藤和男・永岡勝俊・羽田政明
第 128 回触媒討論会、2021 年 9 月 15-17 日、オンライン開催

「酸化物ナノ粒子触媒の調製と環境浄化ならびメタン転換反応への応用」

羽田政明

日本セラミックス協会 第 34 回秋季シンポジウム、
2021 年 9 月 1-3 日、オンライン開催 (依頼講演)

“Oxidative coupling of methane over Ba/Y₂O₃ focusing on similarity with active site for NO decomposition”

M. Tanaka, Y. Doi, N. Bion, M. Haneda

1st Japan-China Symposium on Catalysis (1stJCSC),
10-12 October, 2021, Virtual (Invited)

「3次元 Co₃O₄ ナノ構造体の水熱合成とガスセンサ特性」

測上輝顕・崔 弼圭・羽田政明・増田佳丈・柿本健一
第 41 回電子材料研究討論会、2021 年 11 月 4-5 日、
オンライン開催

「酸化ジルコニウム系複合酸化物の NO_x 吸放出特性」

望月大輝・西田吉秀・羽田政明
第 51 回石油・石油化学討論会、2021 年 11 月 11-12 日、
函館

「La 添加アルミナに担持した白金触媒の NO 酸化活性」

栗本慶吾・西田吉秀・羽田政明
第 51 回石油・石油化学討論会、2021 年 11 月 11-12 日、
函館

「コバルト-モリブデン系水素化脱硫触媒への亜鉛添加効果」

山田 晃・関根 翼・佐々木里香・羽田政明
第 51 回石油・石油化学討論会、2021 年 11 月 11-12 日、
函館

「異種元素添加によるアルミナ担持白金触媒の耐熱性向上」

西田吉秀・栗本慶吾・羽田政明
2021 年度 日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会、2021 年 11 月 27 日、オンライン開催

「Al ドープ Nb₂O₅ ウニ状ナノ粒子の合成とルイス酸性」

西田吉秀・栗本慶吾・羽田政明
2021 年度 日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会、2021 年 11 月 27 日、オンライン開催

「酸化スズナノ粒子の合成と担持貴金属触媒によるメタン完全酸化反応」

宇野壮馬・伊藤義高・西田吉秀・羽田政明
第 60 回セラミックス基礎科学討論会、2022 年 1 月 8-9 日、熊本

「担持貴金属触媒の高温熱処理による三元触媒活性への影響」

山川智也・山田達弥・西田吉秀・羽田政明
第 60 回セラミックス基礎科学討論会、2022 年 1 月 8-9 日、熊本

「Al ドープ Nb₂O₅ ウニ状ナノ粒子の合成と固体酸触媒活性」

測上輝顕・小山田悠介・中村修一・羽田政明・柿本健一
日本セラミックス協会 2022 年会、2022 年 3 月 10-12 日、オンライン開催

< ポスター発表 >

「セリア-ジルコニア複合酸化物に担持した銅触媒の三元触媒活性」

篠原慧也・西田吉秀・羽田政明
第 51 回石油・石油化学討論会、2021 年 11 月 11-12 日、
函館

「IrRh 複合化触媒の三元触媒活性におよぼす YSZ 担体の結晶構造の影響」

西田吉秀・青野剛輝・富樫ひろ美・大石隼輔・羽田政明
第 129 回触媒討論会、2022 年 3 月 28-30 日、オンライン開催

先進機能材料研究部門・エネルギー材料研究グループ

< 論文 >

“Influence of ceramic matrix on semi-conductive properties of nano-carbon/ ceramic composites fabricated via reductive sintering of gel-casted bodies”

Y. Xin, Y. Takeuchi, T. Shirai

Ceramics International, 47, 23670-23676 (2021)

本論文では、セラミックスのゲルキャストニング成形体を用いて還元焼結によりナノカーボン・アルミナ複合体を作製し、セラミックスマトリックスの種類によって焼結体の構造および半導体特性への影響について報告した。Al₂O₃ マトリックスと比較すると ZrO₂ マトリックスを用いた場合、ナノカーボンの形成および黒鉛化が抑制され、低い導電率を示唆することがわかった。また、ナノカーボンの化学結合状態解析により、Al および Zr 原子のドーピングが観察され、それぞれの異なる電子構造と作製した複合体中のキャリア移動度およびキャリア密度との相関性を解明した。

“Influences of TiO₂ or Y₂O₃ doping on the homogeneity of polycrystalline Al₂O₃ produced by pulsed electric current sintering”

H. H. Nguyen, T. Shirai, Y. Xin, Q. K. Dang, M. Nanko

Journal of Asian Ceramic Societies, DOI: 10.1080/21870764.2021.1920156 (2021)

本論文では、パルス電流焼結法を用いて TiO₂ と Y₂O₃ の添加によりアルミナ多結晶体の微構造制御を行った。添加された TiO₂ と Y₂O₃ に起因した粒界の分離により、アルミナの粒子成長および緻密化が抑制され、均一なアルミナ多結晶体の作製に成功した。作製されたアルミナ多結晶体は微量の Y₂O₃ 添加により優れた光透過性を示した。

“Hydroxyapatites Synthesized by Different Approaches for Efficient Catalytic Decomposition of Volatile Organic Compounds”

S. Nakagawa, Y. Xin, H. Nishikawa, Y. Inomata, R. Oyama, T. Namikawa, M. Yamada, T. Shirai

Journal of the Ceramic Society of Japan, 129, 601-605 (2021)

本論文では、異なる前駆体を用いて液相沈澱法により水酸アパタイトを合成し、合成された水酸アパタイトの化学構造により揮発性有機物の分解特性への影響について報告した。前駆体の種類と濃度を調整することにより、得られた水酸アパタイトの粒子形態、比表面積、結晶性、化学結合状態および表面酸塩基特性について詳しく評価した。合成条件の最適化により、高効率な揮発性有機物触媒の作製に成功した。

“Novel design of facet-engineered TiO₂ nanocomposite with non-noble metal for enhancing photocatalytic activity”

K. Kato, T. Sudo, Y. Xin, T. Shirai

Journal of the Ceramic Society of Japan, 129, 691-695 (2021)

本論文では、水熱反応により合成した露出 {001}/ {101} ファセットを有する TiO₂ ナノ結晶表面を反応場として、光還元反応過程で TiO₂ 表面に sub-10nm のスズ粒子を複合化することに成功した。2 座配位子を有するアミノ酸を用いてスズ錯体を形成させ TiO₂-OH サイトに吸着させ、TiO₂ ナノ粒子表面にスズ粒子を選択的に析出するよう促すことで、適量の助触媒担持により光触媒活性が向上することが明らかになった。

“Single nanosized graphene/TiO_x multi-shells on TiO₂ core via rapid-concomitant reaction pathway on metal oxide/polymer interface”

K. Kato, Y. Xin, S. Vaucher, T. Shirai

Scripta Materialia, 208, 114358 (2022)

本論文では、マイクロ波照射下で金属酸化物/高分子界面で生じる協奏的反応を利用することにより、TiO₂-TiO_x/ グラフェン コア/ シェルナノ粒子を合成することに成功した。複合化粒子界面で形成するホモ-ヘテロ構造によって、紫外-近赤外領域での特異的な光吸収、有機化合物吸着能及び励起キャリアの空間的電荷分離能の向上が達成された。さらに可視光照射下におけるアゾ染料の光触媒分解性能を大きく向上することが明らかとなった。

“Sustainable and green synthesis of hydrogen tungsten bronze nanoparticle with nanocarbon via mechanically induced hydrogen spillover”

K. Kato, T. Sudo, Y. Xin, T. Shirai

Ceramics International, 48, 4115-4123 (2022).

本論文では、酸化タングステン／ポリオレフィン（ポリプロピレン）混合粉体に不活性雰囲気中で短時間ボールミリング処理を行うだけで、水素タングステンブロンズ (H_xWO_3) が合成できることを新たに発見した。貴金属触媒や電気化学的応用を用いた従来手法とは全く異なる反応過程で水素スピルオーバーが起こる「第3の手法」として提案した。未処理時にはメチルオレンジ分解に対する可視光光触媒活性をほぼ示さないのに対し、触媒能が劇的に向上することを明らかにした。

“Highly efficient water purification by WO_3 -based homo/heterojunction photocatalyst under visible light”

K. Kato, T. Shirai

Journal of Alloys and Compounds, 901, 163434 (2022).

本論文では、 WO_3 粉体に少量の TiH_2 を加え短時間のボールミリング処理を行うだけで、ナノ粒子表面上にホモ/ヘテロ界面 ($Ti-WO_x/TiHyO_2$) をもつ WO_3 光触媒を開発することに成功した。形成したホモ/ヘテロ界面はそれぞれ type-II 構造およびオーミック接触による空間的電荷分離促進機能を持つことが推察され、可視光照射下におけるアゾ染色の光触媒分解において複合化前に比べて3桁以上の活性向上を達成した。

“A Novel One-Step Synthesis of Bright Luminescent Silicon Nanocrystals Capped with Hydrophobic Surface”

Y. Xu, Y. Xin, T. Shirai

Colloid and Interface Science Communications, 45, 100547 (2021).

本論文では、n-octyltrimethoxysilane と ascorbate sodium を用いて水熱合成により疎水性シリコンナノ粒子の新規作製手法を報告した。合成されたシリコンナノ粒子は 3.4 nm の平均粒子径を示し、可視光波長での青色発光を示した。また、450 nm での発光効率は 17% であり、従来の合成手法で作製された疎水性シリコンナノ粒子より高い発光効率を示唆した。

“Enhanced electrical property of graphite/ Al_2O_3 composite fabricated by reductive sintering of gel-casted body using cross-linked epoxy polymer”

Y. Funahashi, Y. Xin, K. Kato, H. H. Nguyen, T. Shirai

Journal of Advanced Ceramics, 11 (2022), DOI: 10.1007/s40145-021-0552-4.

本論文では、エポキシポリマーの構造制御を行ったゲルキャスト成形体を不活性雰囲気下にて還元焼結させることで、電気特性を向上させた黒鉛/アルミナ複合体の開発に成功した。また、異なるエポキシモノマー/架橋剤比における還元焼結体中の黒鉛構造との相関及び電気特性への影響について議論した。

“HAp/ TiO_2 heterojunction catalyst towards low-temperature thermal oxidation of VOC”

K. Kato, F. Kobayashi, Y. Xin, S. Nakagawa, H. Nishikawa, T. Shirai

Materials Research Express, 9, 020007 (2022).

本論文では、揮発性有機化合物 (VOC) の完全酸化・分解のための水酸化アパタイト (HAp; $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) 触媒活性向上を目的として、ゾルゲル反応を介した TiO_2 ナノ粒子との複合化を試みた。チタンアルコキシド (TBOT) の加水分解・縮合過程で、HAp 結晶の c 軸に位置する OH と TBOT が反応することで、 TiO_2 結晶成長時にヘテロ構造を形成すると同時に HAp 結晶中への欠陥生成が促されることが明らかとなった。改質された HAp は特異的な光学特性 (可視光吸収) が発現するとともに、複合化前と比較して低温域で酸素ラジカル生成量の顕著な増加が認められた。

“Trace addition of cellulose nanofiber in gel-casting system for structurally controlled porous ceramics towards superior thermal-insulating property”

Y. Xin, T. Shirai

Journal of the Ceramic Society of Japan, 130 (5), 1-4 (2022).

本論文では、ゲルキャスト法を用いて多孔質水酸アパタイトを作製し、セラミックススラリーへ微量のセルロースナノファイバーを添加することにより多孔質の気孔構造制御について報告した。添加されたセルロースナノファイバーとセラミックス粒子表面、および分散剤分子との相互作用により、特徴的な気孔構造が得られた。また、気孔構造制御された多孔質は低い熱伝導率を示唆し、新規断熱材料として期待されている。

“Microwave-Assisted Synthesis of Pt Nanoparticles via Liquid-Phase Polyol Reaction for Catalytic Volatile Organic Compound Elimination”

Y. Xin, T. Nagata, K. Kato, T. Shirai

ACS Applied Nano Materials, 5, 4305-4315 (2022).

本論文では、異なる加熱速度のマイクロ波液相合成を用いてポリオール反応により白金ナノ粒子の精密合成を

行い、オイルバス加熱と比較することにより白金ナノ粒子の生成挙動、反応メカニズム、および生成されたナノ粒子コア部分の構造制御について報告した。マイクロ波急速加熱を用いた場合白金先駆体が広い温度領域でゆっくり還元され、合成された白金ナノ粒子は多結晶構造を示した。一方、低い加熱速度でのマイクロ波合成では、オイルバスと同じく合成された白金ナノ粒子は単結晶構造を示した。また、従来の触媒より100分の1での微量の多結晶白金ナノ粒子を水酸アパタイトへ担持することにより、200℃～400℃の低温領域で100%二酸化炭素選択率を持つ高効率VOC触媒の開発に成功した。

“A Novel Fabrication of Al₂O₃/SiC Composite via Surface 3-aminopropyltriethoxysilane Tailored Al₂O₃”

Y. Xu, Y. Xin, T. Shirai

Journal of the Ceramic Society of Japan, 130 (6), 390-393 (2022)

本論文では、メカノケミカル処理により表面水酸基で修飾されたアルミナ粒子を用いて、3-aminopropyltriethoxysilaneと反応させることにより、新規Al₂O₃/SiC複合体の作製手法の開発に成功した。作製されたセラミックス複合体中、1.93 wt%のSiCサブマイクロ粒子が均一に分散されたことも確認できた。

< 総説・解説・報文・その他 >

「マイクロ波誘起プラズマによる酸化チタンの高速ナノ表面改質と高活性光触媒の開発」

加藤邦彦・辛 韻子・白井 孝

先進セラミックス研究センター年報9 (2021) 11-15, 2021年7月

< 口頭発表 >

「水酸アパタイトの表面活性化技術および高効率VOC分解触媒への応用」

辛 韻子・白井 孝

日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、2021年9月1-3日、オンライン

「コラーゲンのマイクロ波熱分解による高発光性ナノカーボン蛍光材料の作製」

大館 快・辛 韻子・加藤邦彦・H. H. Nguyen・白井 孝

日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、2021年9月1-3日、オンライン

「ホモ-ヘテロ接合室温形成による可視光応答型光触媒の高活性化」

加藤邦彦・白井 孝

日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、2021年9月1-3日、オンライン

「糊薬によるカテキンを基質としたテアフラビンの生成」

富山草太・辛 韻子・加藤邦彦・H. H. Nguyen・白井 孝

日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、2021年9月1-3日、オンライン

「ゲルキャスト還元焼結体における高分子架橋構造が及ぼす炭素構造への影響と電気特性」

舟橋由晃・辛 韻子・加藤邦彦・H. H. Nguyen・白井 孝

日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、2021年9月1-3日、オンライン

「遷移金属含有水酸アパタイトの合成およびVOC酸化触媒への応用」

鈴木凌平・辛 韻子・加藤邦彦・H. H. Nguyen・白井 孝

日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、2021年9月1-3日、オンライン

「マイクロ波誘起プラズマ合成を用いた高機能不均一触媒による芳香族アルコールの選択的酸化」

松井亮介・加藤邦彦・辛 韵子・H. H. Nguyen・白井 孝
日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、2021年9月1-3日、オンライン

“Correlation between Hansen Solubility Parameter of Precursors and Castability in Ceramic Gel-casting System”

Y. Funahashi, Y. Xin, K. Kato, H. H. Nguyen, T. Shirai
2021年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2021年11月27日、オンライン

「マイクロ波高速熱分解による有機前駆体からのナノカーボン生成機構の調査」

大館 快・辛 韵子・加藤邦彦・H. H. Nguyen・白井 孝
2021年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2021年11月27日、オンライン

「マイクロ波誘起プラズマによる高機能 TiO₂/C 複合体の合成と芳香族アルコールの選択的酸化」

松井亮介・加藤邦彦・辛 韵子・H. H. Nguyen・白井 孝
2021年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2021年11月27日、オンライン

「月面基地建設のためのマイクロ波技術：月面模擬砂の加熱挙動調査」

加藤邦彦・山口裕史・白井 孝・田島孝敏・人見 尚・石川洋二
第65回宇宙科学技術連合講演会、2021年11月9日-12日、オンライン

“Beneficial effect of microwave-assembled metallic nanoparticle towards superior catalyst for VOC elimination”

辛 韵子・永田 拓・白井 孝
第60回セラミックス基礎科学討論会、2022年1月8-9日、熊本

「魚鱗由来コラーゲンのマイクロ波熱分解による高発光性カーボン量子ドットの合成」

大館 快・辛 韵子・加藤邦彦・H. H. Nguyen・白井 孝
第60回セラミックス基礎科学討論会、2022年1月8-9日、熊本

“A Novel Fabrication of Al₂O₃/SiC Composite via 3-aminopropyltriethoxysilane Tailored Al₂O₃ Surface”

Y. Xu, Y. Xin, H. H. Nguyen, K. Kato, T. Shirai
第60回セラミックス基礎科学討論会、2022年1月8-9日、熊本

「マイクロ波液相合成を用いた白金ナノ粒子の精密合成および高効率 VOC 分解触媒への応用」

辛 韵子・永田 拓・後藤 舞・加藤邦彦・白井 孝
日本セラミックス協会 2022 年年会、2022 年 3 月 10-12 日、オンライン

「金属酸化物／高分子界面でのマイクロ波誘起反応によるナノスケール表面改質」

加藤邦彦・辛 韵子・H. H. Nguyen・白井 孝
日本セラミックス協会 2022 年年会、2022 年 3 月 10-12 日、オンライン

「博士進学のリアル～キミは研究者になりたいか！～」

加藤邦彦
第14回日本セラミックス協会 MFD 研究会、2022 年 3 月 14-15 日、沖縄（依頼講演）

< ポスター発表 >

“Functional Silicon Nanocrystal Assembled in Green and Sustainable Mechanochemical Process of (HSiO_{1.5})_n Polymer”

Y. Xu, Y. Xin, H. H. Nguyen, K. Kato, T. Shirai
第14回日本セラミックス協会 MFD 研究会、2022 年 3 月 14-15 日、沖縄

“Facile fabrication of semi-conductive C/Al₂O₃ composites by pulsed electric current sintering”

H. H. Nguyen, Y. Xin, T. Shirai
第14回日本セラミックス協会 MFD 研究会、2022 年 3 月 14-15 日、沖縄

< 受賞 >

「Best Presentation Award Bronze」

大館 快・辛 韵子・加藤邦彦・H. H. Nguyen・
白井 孝
日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、
2021年9月1-3日、オンライン

「Presentation Incentive Award」

舟橋由晃・辛 韵子・加藤邦彦・H. H. Nguyen・
白井 孝
日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、
2021年9月1-3日、オンライン

「Incentive award」

松井亮介・加藤邦彦・辛 韵子・H. H. Nguyen・
白井 孝
日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、
2021年9月1-3日、オンライン

「Fighting-spirit Award」

富山草太・辛 韵子・加藤邦彦・H. H. Nguyen・
白井 孝
日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、
2021年9月1-3日、オンライン

「Fighting-spirit Award」

鈴木凌平・辛 韵子・加藤邦彦・H. H. Nguyen・
白井 孝
日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、
2021年9月1-3日、オンライン

「アメリカセラミックス協会 Best Oral Presentation Award」

辛 韵子・永田 拓・白井 孝
第60回セラミックス協会基礎科学討論会、2022年
1月8-9日、熊本

「MFD 研究会ポスター発表奨励賞」

Y. Xu・Y. Xin・T. Shirai
第14回日本セラミックス協会 MFD 研究会、2022年
3月14-15日、沖縄

「MFD 研究会ポスター発表奨励賞」

H. H. Nguyen・Y. Xin・T. Shirai
第14回日本セラミックス協会 MFD 研究会、2022年
3月14-15日、沖縄

先進材料設計研究部門・材料創製研究グループ

< 論文 >

「水分浸透抵抗性を向上させるケイ酸ゲルの生成メカニズムに関する基礎研究」

加藤 諄・吉田 亮・近藤政晴・藤 正督
コンクリート工学年次論文集、43 (1)、1055-1060、
2021
本研究ではケイ酸塩系表面含浸材として使用されるコロイダルシリカ (CS) がセメント硬化体の空隙内において水酸化カルシウムとの混合によるゲルの生成について、試験管内における混合実験により検討した。CSの濃度が100～60%の場合、ゼータ電位の絶対値が小さくなり、CSを緻密に凝集したゲルが生成さ

れた。一方でCSの濃度が50～10%の場合、ゼータ電位の絶対値が大きくなるので、体積の大きなゲルが生成された。生成されたゲルはいずれもセメント硬化体内の空隙を閉塞するのに十分な大きさであり、吸水性抵抗を高めていることが確認された。

「遊星ボールミルがセルロースナノファイバークルに与える物理化学的影響と表面活性」

高井 (山下) 千加・馬淵裕也・池田純子・藤 正督・
仙名 保・大矢 豊
粉体工学会誌、2021 (58)、164-169、2021

本研究は、遊星ボールミル処理を水系 CNF ズルに施した際に繊維に与える物理化学的影響についてレオロジー、結晶構造、短径変化から総合的に評価を行った。低処理回転数では繊維の網目構造が解れ、こう処理回転数になるにつれて結晶性の低下及び短径減少が確認された。また、パルス NMR 測定より高回転数で処理した CNF 表面の水への濡れ性が向上していることから、遊星ボールミル処理によって生じた新生面に新たな OH 基が露出したことが確認された。

“High entropy oxynitride as a low bandgap and stable photocatalyst for hydrogen production”

P. Edalati, X. F. Shen, M. Watanabe, T. Ishihara, M. Arita, M. Fuji, K. Edalati
Journal of Materials Chemistry A, 9, 15076-15086, 2021

金属酸窒化物は、バンドギャップが狭いため有望な光触媒であるが、金属酸化物に比べて安定性が低いという欠点がある。エントロピー安定化機能を備えた高エントロピー合金の導入は、近年、さまざまな機能用途に高い可能性を示している。本研究では、この2種類の材料を考慮して、光触媒水分解用の高エントロピー酸窒化物を開発した。TiZrHfNbTaO₆N₃の一般的な組成と d0 電子配置を備えたこの材料は、1.6 eV の狭いバンドギャップを示し、これは、関連する二元酸化物および高エントロピー酸化物のバンドギャップよりもはるかに低い値である。この材料は、高い化学的安定性を備えた光電流生成と光触媒水素生成を示し、高度な低バンドギャップで安定した光触媒としての高エントロピー酸窒化物の高い可能性を確認するものである。

“Phase transformation and microstructure evolution in ultrahard carbon-doped AlTiFeCoNi high-entropy alloy by high-pressure torsion”

P. Edalati, A. Mohammadi, Y. Tang, R. Floriano, M. Fuji, K. Edalati
Materials Letters, 302, 130368, 2021

高エントロピー合金 (HEA) の機械的特性は非常に注目されているが、その特性をさらに向上させるための新たな方策を見出す試みはまだ続いている。本研究では、超高硬度 HEA を製造するために、BCC ベースの AlTiFeCoNi 合金に FCC 炭化物を CALPHAD 熱力学計算の助けを借りて導入した。この合金はアーク溶解によって合成され、高圧ねじり (HPT) 法による厳しい塑性変形によって欠陥が生成された。この材料は、ナノグレインの形成、転位の蓄積、炭化物の断片化、L21 → BCC 秩序 - 無秩序相転移を示し、それに伴い HPT 加工後に 950Hv の超高硬度を示した。

“High-pressure TiO₂-II polymorph as an active photocatalyst for CO₂ to CO conversion”

S. Akrami, M. Watanabe, T. H. Ling, T. Ishihara, M. Arita, M. Fuji, K. Edalati
Applied Catalysis B: Environmental, 298, 120566, 2021

ルチル型やアナターゼ型の酸化チタン相は、光触媒による CO₂ 変換に広く用いられており、様々な化学的手法によりその活性を向上させる試みがなされてきた。本研究では、高圧法で合成したナノ結晶の高圧型 TiO₂-II 多形体が、アナターゼ相と比較して高い光電流を示し、CO₂ から CO への変換に優れた光触媒活性を示すことを明らかにした。この光触媒活性は、高圧処理中に TiO₂-II のバルクに生成した酸素空孔の熱消滅により、さらに向上した。TiO₂-II 相の CO₂ 変換に対する高いポテンシャルの原因に関して、光吸収率、バンド構造、電荷キャリア移動度、CO₂ 吸着量の観点から考察した。

“Multiscale study on thermal insulating effect of a hollow silica coated polycarbonate window for residential buildings”

Y. Uetsuji, Y. Yasuda, S. Yamauchi, E. Matsushima, M. Adachi, M. Fuji, H. Ito
Renewable & Sustainable Energy Reviews, 152, 111718, 2021

本研究では、ポリカーボネート製の窓 (PC 窓) に中空シリカ粒子含有の耐傷性樹脂をコーティングした際の断熱性能について評価を行なった。樹脂中に分散した中空シリカ粒子のミクロスコピックな複合構造と窓のメソスコピックな積層構造のマルチスケールに対してシミュレーションを行うことで断熱性能を評価した。この結果、中空シリカ粒子を 3wt% 含有した樹脂コーティング層の熱伝導率は 0.038W/(m・K) 以下まで減少することが明らかになった。また、PC 窓の熱伝導率は厚さ 4 μm のコーティングをした際に 0.167W/(m・K) まで低減することが示された。さらに、モデルハウスを用いた冬季の断熱評価実験も行い、通常ガラス製の窓の代わりにコーティングを施した PC 窓を使用することにより、二酸化炭素の排出量を 1 室で窓の単位面積あたり 0.048g 削減できた。以上の結果は断熱性能を有するミクロな材料が家屋というマクロなスケールにおいても効果を発揮することを示しており、低炭素社会の実現を後押しするものであるといえる。

“High-entropy alloys as anode materials of nickel-metal hydride batteries”

P. Edalati, A. Mohammadi, Y. Li, H. W. Li, R.

Floriano, M. Fuji, K. Edalati

Scripta Materialia, 209, 114387, 2022

高エントロピー合金は、水素化物での水素貯蔵や電池でのエネルギー貯蔵など、様々な用途への応用が期待されている。本研究では、ニッケル水素電池の新しい負極材料として高エントロピー合金を採用した。C14 ラーベス構造を持つ Ti/Zr 比の異なる $Ti_xZr_{2-x}CrMnFeNi$ 合金を使用した。これらの合金は、室温で水素化・脱水素化が可能であることから選択された。この HEA はニッケル水素電池の負極として良好な充放電サイクルを実現し、また最高の蓄電容量と高速活性を得るために最適な Ti/Zr 比が存在した。これらの結果は、HEA が Ni-MH 電池の負極材料として有望であることを示している。

“In-Situ Photodeposition of Highly Dispersed MoS_x as a Co-catalyst on TiO_2 Nanoparticles for Efficient and Stable Photocatalytic H_2 Evolution”

X. Jiang, M. Fuji

Catalysis Letters, Published online: September 2021

新規で効率的な非貴金属助触媒の開発は、水素製造のための光触媒水分解にとって非常に重要である。硫化モリブデンは、貴金属白金に代わる最も有望な助触媒である。しかし、その弱い導電率と少ない不飽和 S 原子の活性部位は、光触媒水素製造効率の改善を厳しく制限する。本研究では、半導体材料の光触媒水素製造性能の向上を目的として、アモルファス硫化モリブデン助触媒修飾した $TiO_2(a-MoS_x)$ 光触媒材料をその場で吸着-光堆積法により合成した。光触媒実験の結果は、純粋な TiO_2 および $a-MoS_x$ 光触媒と比較して、 $TiO_2/a-MoS_x$ 光触媒の光触媒水素生成性能が大幅に改善され、一方、 $TiO_2/a-MoS_x-8p$ 光触媒は最高の光触媒水素生成活性を示した。水素発生効率は 2 時間以内に 35.2mmol g^{-1} に達した。同時に、4 サイクルの水素発生性能分析は、それが良好な安定性を持っていることを示している。特性評価の結果は、 $a-MoS_x$ 助触媒が触媒の比表面積を増やすことで、より多くの活性部位を提供し、 TiO_2 の光生成電子を効果的に捕捉できることを示している。これにより、光生成電荷の分離効率が大幅に向上し、触媒活性が向上する。したがって、この研究は、その場での光触媒水素発生を安定して実行するための高性能 $a-MoS_x$ ベースの助触媒の設計のためのシンプルで効果的な戦略を提供する。

“Defective high-entropy oxide photocatalyst with high activity for CO_2 conversion”

S. Akrami, Y. Murakami, M. Watanabe, T. Ishihara, M. Arita, M. Fuji, K. Edalati

Applied Catalysis B: Environmental, 303, 120896, 2022

高エントロピー源酸化物 (HEO) は、主要カチオンを 5 個以上持つ新しい物質群として、様々な用途で有望な特性を示している。本研究では、HEO が持つ固有の欠陥・歪み構造に着想を得て、高圧ねじりメカニカルアロイングと高温酸化の二段階で合成した $TiZrNbHfTaO_{11}$ の光触媒による CO_2 変換を検討した。様々な構造欠陥を有する HEO は、助触媒を添加することなく、 $CO_2 \rightarrow CO$ 変換と $H_2O \rightarrow H_2$ 変換を同時に行う光触媒活性を示した。この HEO の CO_2 変換光触媒活性は、従来の光触媒であるアナターゼ型 TiO_2 や $BiVO_4$ よりも優れており、P25 TiO_2 と同程度の光触媒活性を示した。HEO の高い活性を、格子欠陥、格子歪み、光吸収率、バンド構造、光電流発生量、活性化中心への電荷キャリア移動度の観点から考察した。本研究は、 CO_2 変換のための新しい光触媒ファミリーとして、HEO の高い可能性を確認するものである。

“In-Situ Preparation on Black $TiO_2/Cu_2O/Cu$ Composites as an Efficient Photocatalyst for Degradation Pollutants and Hydrogen Production”

X. Jiang, M. Fuji

Catalysis Letters, Published online: 27 January 2022

本研究では、非貴金属の Cu_2O と Cu を担持された水素化黒色 TiO_2 ナノ粒子を調製し、UV 光下での水素発生性能と水性有機汚染物質の除去性能について研究した。その結果、 $B-TiO_2/Cu_2O/Cu$ (TC6-350) サンプルは、純粋な TiO_2 の約 47 倍の光触媒水素発生性能と、約 2.2 倍のローダミン B 水溶液の光触媒分解能力を示した。エネルギーバンドアラインメント、効果的なキャリア分離、および低い電荷移動抵抗が光触媒性能向上した原因である。さらに、構築された $B-TiO_2/Cu_2O/Cu$ 複合材料は光安定性を示し、水素発生のための長期的な競争力のある光触媒となっている。したがって、 $B-TiO_2/Cu_2O/Cu$ 光触媒は、さまざまな光触媒アプリケーションの有望な候補である。

“Facile preparation of nanosized MoP as cocatalyst coupled with TiO_2 for highly efficient photocatalytic H_2 production”

X. Jiang, M. Fuji

Catalysis Letters, Published online: 11 January 2022

現在、助触媒としての MoP と別の半導体を複合触媒に組み合わせるには、さまざまな複雑な還元方法を使用する必要がある。本研究では、高触媒性能の TiO_2/MoP 複合光触媒を、簡単な超音波分散法により合成することに成功した。水素発生性能の結果は、 TiO_2

と比較して、MoP 助触媒と担持された TiO₂ が光触媒性能を著しく向上させることを示した。最適化された TiO₂/MoP-5p 触媒は、UV 照射下で 4.3 mmol_g⁻¹ h⁻¹ (AQE = 8.3%) の最高の水素発生率を示し、純粋な TiO₂ の 19 倍で、安定性も良好であった。低インピーダンスと TiO₂ と MoP の間の金属 - 半導体システムにより、構築された TiO₂/MoP ハイブリッドは、光生成された電子と正孔を効果的に分離し、光触媒活性をさらに向上させることが可能である。

“High performance nanoporous carbon from mulberry leaves Morous alba L residues via microwace treatment assisted hydrothermal carbonization for methyl orange adsorption Kinetic equilibrium and thermodynamic studies”

S. Siraorarnroj, N. Kaewtrakulchai, M. Fuji, A. Eiadua

Materialia, 21, 101288, 2022

本研究では、マイクロ波処理による水熱炭化を利用して、桑の葉の残渣物から高性能ナノポーラスカーボン (MPC) を作製した。マイクロ波処理の条件を最適化した際に MPC の比表面積は最大 731.79m²/g となり、

このときの全細孔容積は 0.495cm³/g であった。また、MPC は規則的な構造や多量のカルボキシル基を有していることから、吸着剤として有用であることが明らかになった。工業排水の汚染物質であるメチルオレンジを水中で吸着させたところ、吸着速度と吸着容量に優れ、MPC は廃水処理において有用な材料であることが示された。

「無焼成固化のための摩砕プロセスをモデル化したシリカ界面の分子動力学解析」

佐藤知広・久保田敦斗・齋藤健一・藤 正督・高井千加・瀬奈ハディ・宅間正則・高橋可昌

材料, 71 (2)、167-174、2022

本研究では、表面活性化計算において、インデントを導入した界面にエネルギーを与える計算で、計算モデル界面を活性化させることができた。また活性化界面に水分子を配置し無焼成固化計算を模擬した結果、従来確認していた水素結合やシロキサン結合に加え活性化界面間での水分子を介さない結合も観察できた。いずれの結合も引張計算時の引張強度発現に寄与しており、無焼成固化による強固な界面結合を再現できる計算モデルを構築できた。

< 著書 >

「第 63 回粉体入門セミナー II 「粉をつくりそして利用するために」 1. 粉体成形・粉体を形にする」

藤 正督

日本粉体工業技術協会、1-25、2021

粉体成形を利用したセラミックス製造では、最終製品の材料特性に影響する微構造が重要となるがこの微構造は成形体内の粉体充填構造により決定され、プロセスの前半で材料の運命は決まっている。焼結後に残った気孔の中で最大で扁平な気孔が材料の破壊源となる。また、まったく同じ材料であっても強度をそのまま測定するときと、小さく分割して測定するときでは、平均強度は後者のほうが高い。これは材料の体積効果として知られている。

粉体成形に関して、固 / 気 / 液分散系の充填状態ではドライ域からスラリー域の中のいずれかの充填状態をとるが、飽和度 S という指標はマクロな充填状態を定量的に表現するに当たって重要となる。

加圧成形に関しては、乾式一軸加圧成形は量産性と寸法精度に優れている成形方法であり、電子材料・耐火レンガ・タイル・機械部品・切削工具などに応用されている。

押出成形は、一定断面形状物の作成に向いている。応用例は、耐火物 (中空)、ハニカム触媒担体、透明アルミナ管などがある。

射出成形は、射出成形機内で粉体と樹脂のコンパウンドを加熱溶融して流動性を付与した後、溶融コンパウンドを金型に射出充填し、冷却して成形体を作製する方法である。タービンブレード、ギア、高寸法精度が求められる場合に有効な成形法である。

鑄込み成形では、液中で粒子間に作用する力が重要である。引力としては、ファンデルワールス力、斥力としては、電気二重層の重なりによる静電相互作用が挙げられ、この二つのポテンシャルの曲線の形によって凝集するかが決まる。また、斥力の制御として静電反発、高分子による立体障害が挙げられる。

テープ成形では、一般的に有機溶剤を用いたスラリーが用いられ、概ね 0.02mm ~ 1mm のシートが得られる。多層基板、多層コンデンサー、圧電素子などの製造に用いられる。この成形方法では、粒子のアスペクト比が大きい場合には粒子配向が生じる。また、テープ成形は乾燥により固化を行うため、有機溶剤を用いるが環境に配慮して水系でも試みられている。

新しい成形方法として、ゲルキャストリング成形法がある。セラミックス粉体と結合剤モノマーと分散材、水を混合したスラリーを鑄込みゲル化させ、離型する。その後、乾燥、脱脂、焼結を得て固化体を作成する。

「ソサエティー 5.0 を目指した次世代粉体技術ガイド」 第3章 粒子集合体の比表面積の測定」

藤 正督

株式会社工業通信、72-80、2021

粉体は微粒子になるほど比表面積が増加し、その物性も表面支配的になってくる。この場合、粉体諸物性の基準として比表面積が用いられることが多い。それ以外にも、粒子の形状や粒度分布から、レーザー回折散乱法などの測定が困難な場合、比表面積から粒子径を

推定することがある。

はじめに比表面積測定の原理、測定操作やその際に注意すべき事柄について述べ、次に比表面積から粒子径分布を測定する際の基礎的事項を示した。また、NMR を用いた湿式比表面積の測定原理やそのメリットについても述べた。NMR を用いた測定は、粒子表面に接触または吸着している液体とバルク液では、液体分子の運動の束縛の有無で磁場の変化に対する応答が異なることを利用している。この測定方法のメリットは測定時間が短いこと（一検体5分程度）、試料の前処理が不要であること、高濃度分散系でも希釈せずに測定可能であることなどが挙げられる。最後に開発動向や今後の展望について述べた。

< 総説・解説・報文 >

“High-Entropy Ceramics: Review of Principles, Production and Applications”

S. Akrami, P. Edalati, K. Edalati, M. Fuji

Materials Science and Engineering R, 145, 100644, 2021

5つ以上のカチオンを含む高エントロピーセラミックは、さまざまな構造的および機能的用途に優れた特性を備えているため、最近大きな注目を集めています。多成分セラミックは数十年にわたって関心を集めてきましたが、高エントロピーセラミックの概念は、最初の高エントロピー窒化物膜を製造することによって2004年に定義されました。エントロピータブ化の概念の導入に続いて、エントロピーを増加させ、ギブズの自由エネルギーを最小化し、安定した单相高エントロピーセラミックを実現するための重要な取り組みが開始されました。高エントロピーの酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、水素化物は、さまざまな用途に使用できる可能性があるため、現在最も人気のある高エントロピーセラミックですが、ケイ化物、硫化物、フッ化物、リン化物、リン酸塩、酸窒化物などの他のセラミックの研究では、炭窒化物とボロ炭窒化物も急速に成長しています。この論文では、高エントロピーセラミックに関する進歩を実験的および理論的観点の両方からレビューします。歴史、原理、組成、結晶構造、理論的/経験的設計（密度汎関数理論、分子動力学シミュレーション、機械学習、CALPHAD および記述子による）、製造方法および特性を含むさまざまな側面が徹底的に見直されます。

「産業用高機能化微粒子および界面活性剤の界面工学」

ブリジ M. モーギル、訳 藤 正督

粉砕、65 2022、45-52、2021

粒子および界面活性剤システムは、エネルギーおよび鉱物、製薬、農業および食品、マイクロエレクトロニクス、ヘルスケア、化粧品、消費者製品、および分析機器およびサービスを含む本質的にすべての主要産業において、加工または製品ラインのいずれかにおいて不可欠な部分です。ほとんどのアプリケーションでは、表面特性と懸濁液の挙動が製品とプロセスの仕様を左右し、粒子と試薬スキーム間の相乗的または競合的な相互作用に依存します。私たちの研究努力の主な目標は、革新的で環境に優しく、より持続可能な製品とプロセスを開発するための業界向けの知識と技術プラットフォームを生み出すことでした。表面、粒子、および自己組織化界面活性剤システムの物理化学的/機械的特性の制御は、産業用途でのそれらの性能を設計または強化するために試みられています。具体的には、粒子間のナノおよび原子スケールの力の理解と制御、および機能化粒子の合成は、生物医学、国土安全保障、防衛、先端材料、センサー、およびコーティング技術における的を絞った貢献の基盤を形成します。この簡単なレビューでは、選択したプロジェクトの概要を示します。

「無焼成セラミックスと粒子界面 II」

藤 正督

JCMA、60、16-18、2021

前回より無焼成セラミックスの理解に必要な知識を共

有して頂きたく「無焼成セラミックスと粒子界面」と題して本誌に寄稿している。本稿においてはその続きとして、無焼成セラミックスに関して理解を深めていただくため、粒子表面における表面緩和現象、物理的
表面緩和などに着目して説明する。

“Nanomaterials by severe plastic deformation review of historical developments and recent advances”

K. Edalati, A. Bachmaier, V. A. Beloshenko, Y. Beygelzimer, V. D. Blank, W. J. Botta, K. Bryła, J. Čížek, S. Divinski, N. A. Enikeev, Y. Estrin, G. Faraji, R. B. Figueiredo, M. Fuji, T. Furuta, T. Grosdidier, J. Gubicza, A. Hohenwarter, Z. Horita, J. Huot, Y. Ikoma, M. Janeček, M. Kawasaki, P. Král, S. Kuramoto, T. G. Langdon, D. R. Leiva, V. I. Levitas, A. Mazilkin, M. Mito, H. Miyamoto, T. Nishizaki, R. Pippan, V. V. Popov, E. N. Popova, G. Purcek, O. Renk, Á. Révész, X. Sauvage, V. Sklenicka, W. Skrotzki, B. B. Straumal, S. Suwas, L. S. Toth, N.

Tsuji, R. Z. Valiev, G. Wilde, M. J. Zehetbauer & X. Zhu

Materials Research Letter, 10 (4), 163-256, 2022
severe plastic deformation (SPD) は高密度の格子欠陥を持つ超微粒子材料やナノ材料のバルク体の製造に効果的である。この分野は NanoSPD と呼ばれこの 20 年間で大きな発展を遂げた。その製造方法は、high-pressure torsion (高圧ねじり)、equal-channel angular pressing (等チャンネル角プレス)、accumulative roll-bonding (累積ロールボンディング) など様々あり、その対象とする材料も多数の合金、ガラス、半導体、セラミック、ポリマー、およびそれらの複合材料など多岐にわたる。また、SPD で製造された材料の特徴は高強度・高延性、低温・室温超塑性、耐クリープ性、水素貯蔵、光触媒水素製造、光触媒 CO₂ 変換、超伝導、熱電性能、耐放射線性、耐食性、生体適合性などが挙げられる。本論文では、NanoSPD 分野の最近の進歩をレビューし、現代にいたるまでの進歩の歴史を紹介する。

< 口頭発表 >

“Synthesis and Application of Hollow Nanoparticle by Inorganic Template Method”

R. Nojiri, Y. Tarutani, K. Fujimoto, C. Takai, H. R. Khosrosh, M. Fuji
ICC8, 25-30 April, 2021, Online

「シリカナノ粒子複合ポリマー作製におけるポリマー硬化過程を考慮した粒子表面改質」

松山拓矢・高井千加・大矢 豊・藤 正督
粉体工学会 2021 年度春期研究発表会、2021 年 6 月 2-3 日、オンライン

「無焼成固化法を用いて作製したシリカ多孔質断熱材のセルロースナノファイバーによる強度向上」

加藤宏幸・川端秀明・高井千加・藤 正督
粉体粉末冶金協会 2021 年度春季大会、2021 年 6 月 1-3 日、オンライン

「ポリアクリル酸テンプレート法で合成した中空シリカナノ粒子含有 CNF 薄膜の作製と断熱特性評価」

加藤孝典・藤本恭一・藤 正督
粉体工学会 2021 年度春期研究発表会、2021 年 6 月 2-3 日、オンライン

「シリカ系無焼成セラミックス /CNT 複合体の作製とマイクロ波吸収発熱」

矢久保怜奈・瀬奈ハヂ・藤 正督
粉体粉末冶金協会 2021 年春期大会、2021 年 6 月 1-3 日、オンライン

「炭酸カルシウムテンプレート粒子および中空ナノシリカ粒子の連続合成」

藤 正督・前原万純・堀 雅裕
粉体工学会第 55 回技術討論会、2021 年 7 月 5-6 日、オンライン

「表面改質種によるセルロースナノファイバーゾルの物理化学的挙動の変化」

和田 雄・高井千加・池田純子・山縣義文・大矢 豊・藤 正督・仙名 保
粉体工学会 2021 年度春期研究発表会、2021 年 6 月 2-3 日、オンライン

「水分浸透抵抗性を向上させるケイ酸ゲルの生成メカニズムに関する基礎研究」

加藤 諄・吉田 亮・近藤政晴・藤 正督
コンクリート工学年次大会 2021、2021 年 7 月 7-9 日、オンライン

「少ないエネルギーと少ない CO₂ 排出量で生産を実現するセラミックス」

藤 正督

日本ファインセラミックス協会 第 5 回 FC セミナー、2021 年 8 月 30 日、オンライン（依頼講演）

「無焼成セラミックスの是非と可能性」

藤 正督

石川県次世代産業育成講座・新技術セミナー、2021 年 8 月 31 日、オンライン（依頼講演）

「等球充填構造による多孔体を用いたマクロ細孔のサーモポロメトリー」

武井 孝・河村美佑・山田彩妃・増田圭汰・藤 正督

日本セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム、2021 年 9 月 1-3 日、オンライン

「焼結に頼らない勇氣：持続可能な未来のための革新的生産への一考察」

藤 正督

日本セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム、2021 年 9 月 1-3 日、オンライン、（招待講演）

「表面改質セルロースナノファイバーの物理化学的挙動」

高井千加・和田雄也・大矢 豊・池田純子・山縣義文・藤 正督・仙名 保

日本セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム、2021 年 9 月 1-3 日、オンライン

「ハンセンパラメーターを用いた改質シリカナノ粒子表面の指標化」

高井千加・長嶺英範・藤 正督

日本セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム、2021 年 9 月 1-3 日、オンライン

「CNF と中空シリカナノ粒子の低熱伝導率複合材料」

加藤孝典・間 全越・藤本恭一・藤正 督

日本セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム、2021 年 9 月 1-3 日、オンライン

「テンプレートとしての炭酸カルシウム合成後の中空ナノシリカ粒子の連続合成」

前原万純・堀 雅裕・石原真裕・藤本恭一・高井千加・藤 正督

日本セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム、2021 年 9 月 1-3 日、オンライン

「カルサイトナノ粒子をテンプレートとして中空シリカ粒子の合成」

藤 正督・棚橋郁弥・W. Quanyue・藤本恭一・堀田 禎

第 58 回粉体に関する討論会、2021 年 9 月 6-8 日、オンライン

「時間領域核磁気共鳴を用いたセルロースナノファイバーゾルの分散性評価」

高井千加・和田雄也・大矢 豊・池田純子・山縣義文・高崎祐一・藤 正督・仙名 保

第 58 回粉体に関する討論会、2021 年 9 月 6-8 日、オンライン

「¹H NMR 法を用いたセルロースの解繊状態評価」

加藤孝典・藤 正督

粉体工学会 省エネルギーに貢献する粒子設計・粉体プロセスの薬工連携研究会 2021 年度若手研究者討論会、2021 年 9 月 10 日、オンライン

「表面改質種によるセルロースナノファイバーゾルの物理化学的挙動の変化」

和田雄也・高井千加・池田純子・山縣義文・大矢 豊・藤 正督・仙名 保

粉体工学会 省エネルギーに貢献する粒子設計・粉体プロセスの薬工連携研究会、2021 年 9 月 10 日、オンライン

「テンプレートとしての炭酸カルシウム合成後の中空ナノシリカ粒子の連続合成」

前原万純・堀 雅裕・石原真裕・藤本恭一・高井千加・藤 正督

粉体工学会 省エネルギーに貢献する粒子設計・粉体プロセスの薬工連携研究会、2021 年度若手研究者討論会、2021 年 9 月 10 日、オンライン

「無焼成固化法を用いて作製したシリカ多孔質断熱材のセルロースナノファイバーによる強度向上」

加藤宏幸・川端秀明・高井千加・藤 正督

粉体工学会 省エネルギーに貢献する粒子設計・粉体プロセスの薬工連携研究会、2021 年度若手研究者討論会、2021 年 9 月 10 日、オンライン

「シリカ系無焼成セラミックス/CNT 複合体の作製とマイクロ波吸収発熱」

矢久保怜奈・堀田 禎・石原真裕・藤 正督

粉体工学会 省エネルギーに貢献する粒子設計・粉体プロセスの薬工連携研究会、2021 年度若手研究者討論会、2021 年 9 月 10 日、オンライン

「中空シリカコート窓の断熱効果に関するマルチスケール解析」

山内秀悟・松島栄次・足立真希・藤 正督・伊藤弘和・上辻靖智
材料シンポジウム「若手学生研究発表会」、2021年10月12-13日、オンライン

“Surface chemistry of powder to open up the next era”

M. Fuji
8th Asian Particle Technology Symposium APT2021, 11-14 October, 2021, Osaka (invite)

“Change in the aqueous states of short-length-cellulose nanofibers upon dilution”

C. Takai-Yamashita, J. Ikeda, Y. Wada, Y. Yamagata, Y. Takasaki, Y. Ohya, M. Fuji, M. Senna
8th Asian Particle Technology Symposium APT2021, 11-14 October, 2021, Osaka, online

“Continuous hydrothermal flow synthesis (CHFS) of thermochromic vanadium dioxide (VO₂) nanoparticles”

S. Yamamoto, M. Fuji
8th Asian Particle Technology Symposium APT2021, 11-14 October, 2021, Osaka, online

“Synthesis and characterization of low permittivity hollow nanoparticles”

W. Quanyue, M. Fuji, H. R. Khosrosh
8th Asian Particle Technology Symposium APT2021, 11-14 October, 2021, Osaka, online

「粒子の小さな空間がもたらす大きな性能！」

藤 正督
国際粉体工業展大阪 2021 APPIE 産学官連携フェア 2021、2021年10月13-15日、大阪(依頼講演)

「ハンセンパラメーターを用いた改質粒子表面の濡れ性指標化」

高井千加・長嶺英範・藤 正督
第46回複合材料シンポジウム、2021年10月23-24日、オンライン

「表面改質種によるセルロースナノファイバーの物理化学的挙動の変化」

和田雄也・高井千加・大矢 豊・池田純子・山縣義文・仙名 保・藤 正督
第46回複合材料シンポジウム、2021年10月23-24日、オンライン

「シリカナノ粒子複合ポリマー作製におけるポリマー硬化過程を考慮した粒子表面改質」

松山拓矢・高井千加・大矢 豊・藤 正督
第46回複合材料シンポジウム、2021年10月23-24日、オンライン

「焼かずに作るセラミックスとその可能性」

藤 正督
コーティング研究会、2021年11月8日、オンライン(依頼講演)

「遊星ボールミルによる水系セルロースナノファイバーの表面活性化とその評価」

高井千加・馬淵裕也・大矢 豊・山縣義文・池田純子・藤 正督・仙名 保
粉体粉末冶金協会 2021年秋季大会、2021年11月9-11日、オンライン

「無焼成固化法で作製したシリカ多孔体の断熱特性と強度向上」

加藤宏幸・川端秀明・高井千加・藤 正督
粉体粉末冶金協会 2021年秋季大会、2021年11月9-11日、オンライン

「CNT複合化シリカ系無焼成セラミックスの作製とマイクロ波吸収発熱」

矢久保怜奈・堀田 禎・石原真裕・藤 正督
粉体粉末冶金協会 2021年秋季大会、2021年11月9-11日、オンライン

「中空ナノシリカ粒子の合成とその環境低負荷材料としての応用」

藤 正督
第45回顔料物性講座、2021年11月19日、オンライン、(依頼講演)

「テンプレートとしての炭酸カルシウム合成後の中空ナノシリカ粒子の連続合成」

前原万純・堀 雅裕・石原真裕・藤本恭一・高井千加・藤 正督
2021年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2021年11月27日、オンライン

「ナノシリカ中空粒子を用いた低誘電率コンポジットの作製」

棚橋郁弥・W. Quanyue・藤本恭一・藤 正督
2021年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2021年11月27日、オンライン

「無焼成固化法で作製したシリカ多孔体の断熱特性と強度向上」

加藤宏幸・川端秀明・高井千加・藤 正督
2021年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2021年11月27日、オンライン

「シリカ系無焼成セラミックス/CNT複合体の作製とマイクロ波吸収発熱特性」

矢久保怜奈・堀田 禎・石原真裕・藤 正督
2021年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2021年11月27日、オンライン

「低誘電率中空シリカ粒子合成と性能評価」

W. Quanyue・瀬奈ハデイ・藤本恭一・堀田 禎・藤 正督
2021年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会、2021年11月27日、オンライン

「無焼成セラミックスの基礎と事例紹介」

藤 正督
SSN研究会第3回EfriM-ワーキンググループ、2021年12月6日、オンライン（依頼講演）

“High-entropy oxynitride $\text{TiZrHfNbTaO}_6\text{N}_3$ synthesized by high-pressure torsion for photocatalytic hydrogen production”

P. Edalati, X. F. Shen, M. Watanabe, T. Ishihara, M. Arita, M. Fuji, K. Edalati
PACRIM14 /GOMD'21, 13-16 December, 2021, online

“High-pressure TiO_2 -II phase synthesized by high pressure torsion for photocatalytic CO_2 conversion”

S. Akrami, M. Watanabe, T. H. Ling, T. Ishihara, M. Arita, M. Fuji, K. Edalati
PACRIM14 /GOMD'21, 13-16 December, 2021, online

「ゲルキャストリング法による多孔質セラミックスの開発」

藤 正督
長野県ファインセラミックス技術研究会、2021年12月22日、オンライン（依頼講演）

「 ^1H NMR法を用いたセルロースの解繊状態評価」

加藤孝典・藤 正督
日本セラミックス協会 第60回セラミックス基礎科学討論会、2022年1月8-9日、熊本

「テンプレートとしての炭酸カルシウム合成後の中空ナノシリカ粒子の連続合成」

前原万純・堀 雅裕・石原真裕・藤本恭一・高井千加・藤 正督
日本セラミックス協会 第60回セラミックス基礎科学討論会、2022年1月8-9日、熊本

「セルロースナノファイバーによるシリカ系無焼成セラミックスの複合化とその補強効果」

矢久保怜奈・堀田 禎・石原真裕・藤 正督
日本セラミックス協会 第60回セラミックス基礎科学討論会、2022年1月8-9日、熊本

「セラミックスは何時まで焼くのか焼けるのか？」

藤 正督
「省エネプロセス / 資源回収・活用によるサーキュラーエコノミーの実現」WEBINAR、2022年2月10日、オンライン（依頼講演）

「中空ナノシリカ分散複合材料の断熱効果に関するマルチスケールシミュレーション」

山内秀悟・松島栄次・足立真希・藤 正督・伊藤弘和・上辻靖智
第13回日本複合材料会議（JCCM-13）、2022年3月7-9日、オンライン

< ポスター発表 >

“Low thermal conductivity composite of CNF and hollow silica nanoparticle”

T. Kato, W. Quanyue, K. Fujimoto, M. Fuji
8th Asian Particle Technology Symposium APT2021, 13 October, 2021, Online

“Two-step hydrothermal synthesis of VO_2 (M) nanoparticles using hydrated ammonium vanadium pentoxide nanoribbons as precursors”

M. Okada, S. Yamamoto, Y. Yamada
8th Asian Particle Technology Symposium APT2021, 13 October, 2021, Online

“Microstructure and surface properties of dispersed cellulose nanofiber sol by planetary ball milling”

Y. Mabuchi, C. Takai, Y. Ohya, M. Fuji, M. Senna, J. Ikeda
8th Asian Particle Technology Symposium APT2021,
13 October, 2021, Online

“Continuous synthesis of silica nanoparticles after calcium carbonate synthesis as template”

M. Maehara, M. Hori, M. Ishihara, K. Fujimoto, C. Takai, M. Fuji
8th Asian Particle Technology Symposium APT2021,
13 October, 2021, Online

“Preparation of low dielectric constant composite with hollow nanoparticles”

F. Tanahashi, W. Quanyue, K. Fujimoto, M. Fuji
8th Asian Particle Technology Symposium APT2021,
13 October, 2021, Online

「粒子の小さな空間がもたらす大きな性能！」

藤 正督
国際粉体工業展大阪 2021 APPIE 産学官連携フェア
2021、2021年10月13-15日、大阪

< 受賞 >

「年次論文奨励賞」

加藤 諄・吉田 亮・近藤政晴・藤 正督
水分浸透抵抗性を向上させるケイ酸ゲルの生成メカニ
ズムに関する基礎研究
コンクリート工学年次論文集、43 (1)、1055-1060、
2021
2021年7月9日、オンライン

「日本粉体工業技術協会奨励賞 技術シーズ賞」

藤 正督
粒子の小さな空間がもたらす大きな性能！
2021年10月14日、APPIE 産学官連携フェア 2021

先進材料設計研究部門・材料機能研究グループ

< 論文 >

「バッファー層を用いたガラス基板上へのビスマス鉄
ガーネットの合成」

安達信泰・林 一成・木場勇策・太田敏孝
Annual report of Advanced Ceramics Research Center,
Nagoya Institute of Technology, **9** (2021 July), pp.6-
10.
MOD 法により、ガラス基板上にガーネット構造が熱

処理結晶化する種々のガーネット結晶をバッファー層
として成膜し、その上に熱的に非平衡な $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
(BIG) を成膜することを試みた。その結果、格子ミ
スマッチが比較的小さく、表面形態が滑らかな (NdY_2)
 Fe_5O_{12} (NdYIG) が、ナノスケールでクラックが形成
されるもの優れたバッファー層として、高品質な
BIG 合成に有用であることが示された。

< 発表 >

「フェライト-シリカエアロゲル多孔体複合材料の作製」
大口恭平・安達信泰
日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、
2021年9月1日、オンライン

第45回日本磁気学会学術講演会、2021年9月2日、
オンライン

「強磁性亜鉛フェライトにおける強磁性共鳴の温度依存性」
安達信泰・難波研一・中田勇輔・新海圭亮

「コバルト置換亜鉛フェライト薄膜の磁気特性の温度依存性」
安達信泰・難波研一・中田勇輔・新海圭亮
2022年日本セラミックス協会年会、2022年3月10日、
オンライン

先進材料設計研究部門・材料設計研究グループ

< 論文 >

“Equatorial aberration for powder diffraction data collected by continuous scan of a silicon strip X-ray detector”

T. Ida

Powder Diffr. 36, 169-175 (Sep. 2021).

Si ストリップ型 X 線検出器 (SSXD) の連続走査積算 (CSI) 測定によって収集される粉末回折データについて、入射ビームのはみだし (spill-over) の効果がやや複雑な挙動を示すことを明らかにした。また、その問題点を解消するために安直二段階逆畳込の法を提案し、この問題に部分的には対処できることを示した。

“Continuous series of symmetric peak profile functions determined by standard deviation and kurtosis”

T. Ida

Powder Diffr. 36, 222-232 (Dec. 2021).

逆畳込的处理により対称化されたピーク形状では、装置ブロードニング成分の2階と4階のキュムラント、あるいは標準偏差と尖度とを正確に予測することができる。このことから標準偏差と尖度によってピーク形状の確定する一連のピーク形状モデル関数システムを構築した。このシステムは裁断ガウス型関数と剪断ガウス型関数、対称ロジック・ラムラー型関数とを組み合わせたものであり、尖度 -1.2 の矩形関数形状から尖度 0 のガウス型関数形状、尖度 3 の対称指数関数型形状、さらに事実上尖度無限大の形状まで連続的に変化させることができる。またローレンツ型関数との畳込の計算手法を示した。

< 発表 >

「集中法反射型粉末回折測定における有限厚さ試料の透過性の効果」

井田 隆

日本結晶学会年会、2021年11月19-21日、オンライン

地域連携グループ

< 論文 >

“Development of a Method for Estimating Dietary Salt Intake Using the Overnight Urinary Sodium/Potassium Ratio”

Y. Sumikama, H. Aoyama, N. Isu, M. Nagata, T. Kato, T. Tsukahara,

J. Clin. Med. Res., Vol. 3, No.9, 479-486 (2021)

高血圧症の患者の日々の食塩摂取量を評価できる簡便なシステムは未だ確立されていない。そこで、本研究では塩分調整食を11～30日間継続して摂取し、毎日第一尿を採取し、前日の塩分摂取量を目的変数として使用し、一般線形モデルを使用して塩分摂取量を推定するための方程式を作成し、推定式の正確性を検証するために、臨床・疫学研究で広く使用されているスポット尿からの推定式である田中の式を用いて前日の推定塩分摂取量を算出し、実際の塩分摂取量と比較した。その結果、実際の塩分摂取量と推定塩分摂取量の相関係数は、本研究での予測式では $r = 0.618$ ($P < 0.001$)、

田中の式では $r = 0.573$ ($P < 0.001$) と良好な結果が得られた。

“Properties of mullite thermal insulators prepared by gelation-freezing with alumina nanofibers”

M. Fukushima and T. Ohji

International Journal of Applied Ceramic Technology, 19 (2), 847-855 (2021)

アルミナナノファイバーとカオリナイトのゲラチングルの凍結乾燥により、ムライト断熱材料を作製し、その熱伝導率、圧縮強度等の特性を気孔率、微細構造と関連させて評価した。アルミナナノファイバーによる強化及び凍結乾燥による配向気孔構造により、80%～90%の気孔率で10～60 MPaの高い圧縮強度と0.25～0.5 W/mKの低い熱伝導率が得られた。これらの特性は気孔構造等を模擬した計算シミュレーションによっても推定し、良い一致を見た。

< 著書 >

「日本の材料研究の強みと弱み –米国セラミックス学会会長の経験から–」

大司達樹

「セラミックデータブック 2021」pp 43-47 (2021) 工業製品技術協会

米国セラミックス学会会長の経験などから、米国と日本の研究者の特質を比較しつつ、日本のセラミックス研究、材料研究の強み、日本の材料研究者の強みと弱みについて述べた。

< 総説・解説・報文 >

「電池分野」

清原正勝

FC Roadmap 2050 日本ファインセラミックス協会, 4.2.2 pp35 (2021)

セラミックス, Vo.57, No.1, 41-44 (2022)

脱炭素社会を実現するための一つのヒントは、エネルギーや物質を効率良く利用している生物や地球にあると考えている。この解説では自然に学び使用時のエネルギーを削減する住宅用セラミックスに関し、カタツムりに学んだ雨で汚れを落としメンテナンスを大幅に低減するナノ粒子をコーティングした防汚タイル、土

「自然に学び環境負荷を低減する住宅用セラミックス」

井須紀文

に学んだナノ細孔構造を利用した電気を使わず湿度を制御する自律型調湿タイル、および、貼るだけで大幅に省エネができるナノ多孔質セラミックス粒子を利用した真空断熱材について述べた。

「この人にきく」

大司達樹

セラミックス 56 (8), 558-564 (2021)

米国セラミックス学会の紹介、米国のセラミックス及び材料研究の特徴、セラミックス研究の今後の展望、若い研究者へのメッセージ等について述べた。

< 発表 >

「米国セラミックス学会におけるセラミックス研究展望」

大司達樹

日本セラミックス協会東海支部 2021 年度特別講演会、2021 年 4 月 9 日、Web 開催（特別講演）

「電池分野」

清原正勝

FC ロードマップ 2050 講演会、2021 年 12 月 9 日、千葉市（幕張メッセ）

“Progress of Silicon Nitride”

T. Ohji

Materials Science & Technology (MS&T) 2021
2021 年 10 月 18 日、Web 開催（招待講演）

“Microstructural Evolution and Mechanical/Thermal Properties of Silicon Nitride Ceramics”

T. Ohji and K. Hirao

International Conference and exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC) 2022, 24 January, 2022, Web (Invited)

「次代を担う若手セラミストの皆さんへ」

大司達樹

第 61 回 日本セラミックス協会東海支部 東海若手セラミスト懇話会 秋期講演会、2021 年 2021 年 10 月 22 日、Web 開催（招待講演）

“Ceramic R&D in Japan - Future Prospects -”

T. Ohji

97th German Ceramic Society Annual Meeting, 9 March, 2022, Web (keynote)

「日本の材料研究の強みと弱み－米国との比較－」

大司達樹

日本光学会年次学術講演会 「オプトセラミックスの未来」シンポジウム、2021 年 10 月 28 日、Web 開催（基調講演）

This talk will give an overview of primary research items for “fine ceramics” (advanced ceramics) we will focus on during the coming several years under “Materials Strategy” formulated by the Japanese government.

オプティカルセラミックスの研究開発、応用展開等において、米国セラミックス学会において最近、話題となっている事例を紹介するとともに、米国と比較した日本の材料研究の強みと弱みについて述べた。

< 受賞 >

The American Ceramic Society, W. David Kingery Award

大司達樹

2021 年 10 月 18 日