



ビスマスフェライトにおける 新規結晶相の発見

マルチフェロイクス材料は強誘電性と強磁性を兼備し、次世代不揮発性メモリ、超高感度磁気センサー、エネルギー変換素子など多様な応用が期待されている。ビスマスフェライト (BiFeO₃, BFO) はペロブスカイト型の結晶構造を有し、基板や成膜条件に応じて複数の結晶相が報告されている。結晶相と磁気特性、強誘電特性および電気磁気効果には強い相関があるが、試料中に複数の結晶相が微細に混在することが指摘されており、構造と物性の詳細な関係について未解明な点がある。我々はLaAlO₃基板上にBFOエピタキシャル膜を作製し、原子分解能走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用い、歪み補正を加えた格子定数・単位格子角度マッピングを行った。その結果、従来知られていなかった『新たな結晶相』を発見した。主な特徴は、(1) 格子定数比 c/a が1.2を超えること、(2) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 倍の周期をもつ超格子構造を有することである。これは、隣接する単位格子に僅かなシフトや歪みがあり、従来相から派生した新しい秩序が生じていることを意味する。

この発見は、BFOの電気・磁気特性の理解に大きな意義をもつ。 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 超格子構造は電荷分布やスピン配列に新しい摂動を与え、強誘電緩和や磁気異方性に影響する可能性がある。また、基板選択や成膜条件を工夫してこの相を安定化できれば、高性能マルチフェロイクス薄膜の設計に新たな指針を与えることが期待される。今後は新しい結晶相の電気・磁気特性を評価し、温度・電場・応力などの外場に対して高感度に応答デバイスの研究開発に直結する知見が得られると期待される。さらに、BFO以外のペロブスカイト型材料でも同様の超格子構造が存在する可能性があり、探索範囲を広げることでもマルチフェロイクス研究の新展開が期待される。

本研究はBFO薄膜の新しい結晶相を発見し、微視構造を理解することの重要性と新たな視点を提供した。セラミックスや薄膜の研究開発において、高精度の高分解能観察による構造解析と新しい物性の追究が今後ますます重要になると考える。

本研究の成果は、Journal of Alloys and Compounds誌に掲載された (DOI:10.1016/j.jallcom.2025.182622)。

東海国立大学機構 名古屋大学 未来材料・シ

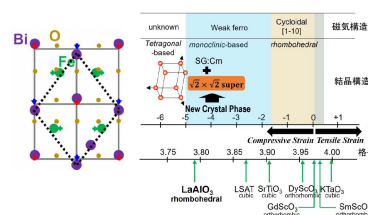


図 (左) 新規超格子構造における投影原子配列モデルおよび (右) 基板の格子定数、薄膜の歪み状態、結晶相、磁気構造の相関図

STEM研究所/国際高等研究機構

特任教授 永沼 博

連絡先

〒464-0813 愛知県名古屋市千種区不老町

E-mail : naganuma.hiroshi.j2@f.mail.nagoya-u.ac.jp

熊本大学半導体・デジタル研究教育機構

教授 佐藤幸生

連絡先

〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1

E-mail : sato-yukio@kumamoto-u.ac.jp

[2025年9月21日]

クライオ電子顕微鏡を用いた凍結溶媒内 ナノ材料の高精度元素マッピングの実現

クライオ電子顕微鏡は生体試料を主として広く構造解析に用いられているが、材料研究への応用例は少ない。東北大学多元物質科学研究所の海原大輔技術職員、佐藤庸平准教授、濱口祐准教授、米倉功治教授 (理化学研究所兼任)らの研究グループは、クライオ電子顕微鏡を用いて、凍結溶媒内に分散したナノ材料の元素分布を高精度かつ高い空間分解能で可視化する技術を開発した。

電子エネルギー損失分光 (EELS) を利用したエネルギーフィルター透過電子顕微鏡 (EF-TEM) 法では、低い信号強度や凍結溶媒試料において電子線照射による試料損傷、長時間露光に伴う観察ステージのドリフト、氷由来プラズモンからのバックグラウンド信号などが大きな問題となる。本研究では、露光中のドリフト補正と3ウィンドウ法による正確なバック

グラウンド補正を組み合わせ、これらの課題を克服した。この結果、含溶媒試料中のナノ粒子に由来する元素を高分解能でマッピングすることを可能とした。

本技術により、約10 nmのシリカナノ粒子からケイ素 (Si) の分布を明瞭に可視化できた。また、ナノ粒子表面を修飾するタンパク質由来の炭素 (C) について、ケイ素との同一視野マッピングに成功した (図)。さらに、ハイドロキシアパタイト粒子からカルシウム (Ca) とリン (P) の二元素分布の可視化も可能になった。

本技術は、バイオ・医療・食品・触媒・インク材料など、溶液分散系を扱う幅広い分野において、形態や分散性に加え元素分布情報を提供することで、より詳細な分析・評価を可能とする。本成果は2025年7月31日付で「Analytical Chemistry」誌に掲載され、Supplementary Coverにも選出された (DOI: 10.1021/acs.analchem.5c02121)。

東北大学 多元物質科学研究所

技術職員 海原大輔、准教授 濱口 祐、教授 米倉功治

連絡先

〒980-8577 宮城県仙台市片平 2-1-1

E-mail : koji.yonekura.a5@tohoku.ac.jp

URL : https://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/yonekura/

[2025年9月27日]

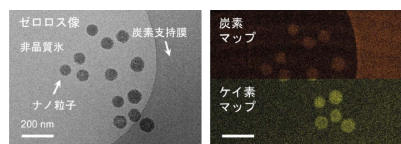


図 タンパク質で表面修飾したシリカナノ粒子の元素マッピング

ケミカルルーピング燃焼原理を用いた 電力・水素・CO₂同時製造技術に係る 実証試験の開始

大阪ガス株式会社 (以下、大阪ガス) は、JFE エンジニアリング株式会社と共に、ケミカルルーピング燃焼 (Chemical Looping Combustion, 以下、CLC) 原理を用いた電力・水素・CO₂同時製造技術の実証試験事業を開始した。

CLCとは、金属酸化物を主成分とする酸素キャリアを炭化水素物質で還元し (還元工程)、その工程で還元力を得た酸素キャリアを空気または水蒸気で酸化する (酸化工程) ことで、プロセス全体として炭化水素物質を消費しつつ、高温熱・水素・CO₂を生成することを達成した技術を言う (図)。装置内で酸素キャリアを循環させ、還元工程と酸化工程の間を繰り返し行き来させつつ連続的に炭化水素物質を燃焼させる様から、「ケミカルルーピング燃焼」と呼ばれている。

本実証試験事業で取り組まれる CLC は、炭化水素物質から成る燃料で酸素キャリアを還元する「燃料反応塔」、水蒸気で酸素キャリアを酸化しつつ水素を生成する「水素生成塔」、空気で酸素キャリアを酸化し熱を発生させる「空

気反応塔」の3つの反応塔およびそれらを繋ぐ連絡管で構成される。燃料にはバイオマス (固体燃料) や有機廃液 (液体燃料) を使用でき、実証試験装置は高位発熱量基準で300 kW規模の燃料を投入できる設計となっている。CLCは、1994年にその名称と共に知られ出して以降、CO₂分離型のエネルギー変換装置として注目され、従来さまざまなタイプのプロセスの研究や実証試験が取り組まれてきたが、固体または液体の燃料を使いつつ水素・熱を生成する CLC の300 kW規模での実証試験への取り組みは本実証試験事業が初の試みとなる。

大阪ガスらは、2020年度~2024年度の研究開発事業 (一般財団法人カーボンフロンティア機構との共同事業) にて要素技術開発を実施しており、大学の協力も受けながら、ラボスケール装置でバイオマスを燃料に水素を生成する原理実証や、水素生成反応活性の高い酸素キャリアの特定、300 kW規模の装置を設計するための流動性データ獲得などの成果を得てきた。本実証試験事業はそれらをベースに計画されている。

なお、本実証試験事業は、前身の研究開発事業に引き続き、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の支援を受けて実施している。本実証試験事業は、2027年度まで実施予定である。

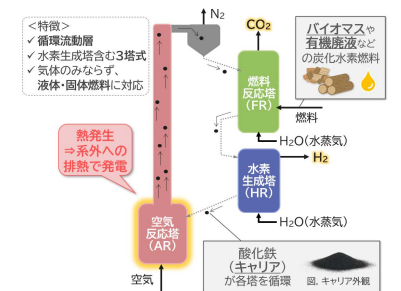


図 ケミカルルーピング燃焼プロセスの模式図 (©大阪ガス)

大阪ガス株式会社 エンジニアリング部 プロ

セス技術チーム

課長 植田健太郎

連絡先

〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町 3-5-11

E-mail : ken-ueda@osakagas.co.jp

URL : https://www.osakagas.co.jp/

[2025年9月30日]