

## 戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本-V4 共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「ガスセンシングに高い可能性を有する表面受容体装飾ブラックメタル」
2. 研究期間：令和3年11月～令和6年10月
3. 主な参加研究者名：

## 日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	川村みどり	教授	北見工業大学	研究統括・BM膜作製
主たる共同研究者	上田幹人	教授	北海道大学	BM膜作製
研究参加者	阿部良夫	名誉教授	北見工業大学	BM膜作製
研究参加者	木場隆之	准教授	北見工業大学	BM膜評価
研究期間中の全参加研究者数			14名	

## チェコ側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Přemysl Fitl	Dr.	UCT Prague	研究統括・センサー評価
主たる共同研究者	Michal Novotný	Dr.	同上	BM膜作製
主たる共同研究者	Martin Vršata	Prof.	同上	BM膜作製
研究参加者	Jan Lančok	Dr.	同上	BM膜評価
研究参加者	Joris More-Chevalier	Dr.	同上	BM膜加工
研究期間中の全参加研究者数			9名	

## スロバキア側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Matej Micusik,	PhD Senior Research Scientist,	Polymer Institute of Slovak Academy of Sciences	研究統括、XPS
研究参加者	Maria Omastova,	D.Sc.	同上	ナノ材料評価
研究参加者	Peter Machata	PhD.	同上	2D材料合成評価
研究期間中の全参加研究者数			7名	

## ポーランド側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Gabriela Dyrda	dr hab., prof.UO	University of Opole	有機合成
主たる共同研究者	Rudolf Słota	Dr hab. inż., prof. UO	University of Opole	有機合成
研究期間中の全参加研究者数			2名	

## ハンガリー側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Tamás Fodor	Dr. research associate	Laboratory of Materials Science, Institute for Nuclear Research	統括、XPS
研究参加者	Attila Csík	Dr. senior research associate	同上	XRD,SNMS
研究参加者	Sándor Molnár	Dr. research associate	同上	SPM
研究参加者	Zsuzsa Czibulya	Dr. research associate	同上	XPS
研究期間中の全参加研究者数			6名	

## 4. 国際共同研究の概要

特徴的なナノポーラス構造を有するブラックメタル (BM) 膜は、チェコ側で既に作製されていたが、新たな BM 膜の作製プロセスを開発した。また得られた膜の評価を各国の種々の装置を用いて行った。化学組成、電気・光学特性の他、表面物理特性を評価した。真空蒸着法での BM 膜生成プロセスに関して、一般的な説明とは異なる新たな知見を得た。

水晶振動子 (QCM) 素子への金 BM の成膜により、エタノールに対しては 4 倍から 10 倍の感度向上が認められた。また、QCM 素子のインピーダンススペクトルの解析のアルゴリズムを開発して一般に公開した。これを用いて、BM 膜堆積時の QCM 素子のスペクトルから、質量変化に対応する共振ピークの周波数変化のみならず、ピーク幅の変化が BM 膜周囲のガスの影響を強く受けることを見出した。これは、本センサーでガス種の検出可能性を示す重要な知見である。

本課題の遂行にあたり、各国との E メールやオンラインミーティングを通じた情報共有を行った。また、特にチェコの博士後期課程学生 2 名が日本にそれぞれ約 3 か月滞在し、協力して実験に取り組むと同時に頻繁に開発中の技術に関して議論できたことは研究の推進に大きく貢献した。また日本側も学生が研究発表で受賞するなど、本課題遂行が若手の研究者の育成につながったと言える。

## 5. 国際共同研究の成果

## 5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

QCM 素子を活用して高感度なガスセンサー利用に貢献するために、ベースとなる BM 膜の様々な作製プロセスを日本側が中心となり開発した。膜の評価はスロバキア、ハンガリーが行い、また受容体の合成をポーランド、スロバキア側が行った。BM 膜のレーザー加工、センサー特性、表面受容体の効果についてはチェコ側が担当した。成果として、スパッタリング法による低温成膜を始め様々な BM プロセスを確立した。また BM によるガスセンサーの感度の向上を確認できた。センサーにおける、BM 膜と周囲のガスとの相互作用についても新たな知見が得られた。

## 5-2 国際共同研究による相乗効果

若手研究人材の育成に関して、成果が挙げられた。チェコの博士後期課程学生 2 名が 3 か月間日本側に滞在し、その研究成果が博士論文の一部となっている。また、日本の学生 2 名がその本課題の成果を国際会議や、国内の全国大会での発表し、受賞している。

## 5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

各種 BM 膜の作製は継続しており、ガスセンサー特性の評価において、チェコ側で行う予定になっている。また、チェコ側では、最近より薄く共振周波数の高い QCM 素子を購入し、BM 膜の成膜を始めているので、日本側でも同素子上への成膜を行い、センサー特性の向上を図る。さらに、本課題以外にもケミレジスタータイプのセンサーへの成膜や、チェコの学生のインターンシップにも協力する予定である。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)  
 Japan – V4 Joint Research Program  
 Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Black metals decorated with surface receptors as high-potentiality materials for gas sensing」
2. Research period : November 2021 ~ October 2024
3. Main participants :  
 Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Midori Kawamura	Prof	Kitami Institute of Technology	Management, BM film preparation
Co-PI	Mikito Ueda	Prof	Hokkaido University	BM film preparation
Collaborator	Yoshio Abe	Prof	Kitami Institute of Technology	BM film preparation
Collaborator	Takayuki Kiba	Dr	Kitami Institute of Technology	BM film characterization
Total number of participants throughout the research period: 14				

Czech Republic -side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Přemysl Fitl	Dr.	UCT Prague	Management, Sensor properties
Co-PI	Michal Novotný	Dr.	same as above	BM film preparation
Co-PI	Martin Vršata	Prof.	same as above	BM film preparation
Collaborator	Jan Lančok	Dr.	same as above	BM film preparation
Collaborator	Joris More-Chevalier	Dr.	same as above	BM film preparation
Total number of participants throughout the research period: 9				

Slovakia-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Matej Micusik,	PhD	Polymer Institute of Slovak Academy of Sciences	coordination, XPS
Collaborator	Maria Omastova,	D.Sc.	same as above	characterization of nanomaterials
Collaborator	Peter Machata	PhD.	same as above	preparation of 2D nanoparticles
Total number of participants throughout the research period: 7				

Poland-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Gabriela Dyrda	dr hab., prof.UO	University of Opole	Synthesis of phthalocyanine complexes, coordination
Co-PI	Rudolf Słota	Dr hab. inż., prof. UO	University of Opole	Synthesis of phthalocyanine complexes
Total number of participants throughout the research period: 2				

## Hungary-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Tamás Fodor	Dr. research associate	Laboratory of Materials Science, Institute for Nuclear Research	project coordination, XPS
Collaborator	Attila Csík	Dr. senior research associate	same as above	XRD, SNMS
Collaborator	Sándor Molnár	Dr. research associate	same as above	SPM/AFM, sample preparation
Collaborator	Zsuzsa Czibulya	Dr. research associate	same as above	XPS measurements,
Total number of participants throughout the research period:				6

## 4. Summary of the international joint research

Black metal (BM) films with a characteristic nanoporous structure had already been produced in the Czech Republic, but the Japanese side participated in the project and developed a new BM film production process. The films obtained were evaluated using various devices in each country. In addition to chemical composition, electrical, optical properties, and crystal structure, surface physical properties were also evaluated. New findings were obtained regarding the BM film production process using vacuum deposition, which differed from the previous explanation.

The deposition of gold BM on a quartz crystal microbalance (QCM) sensor showed a four- to tenfold improvement in sensitivity to ethanol. We also developed an algorithm for analyzing the impedance spectrum and made it publicly available. Using this, we found that the change in quality (peak width) of the resonance peak was strongly affected by the gas around the BM film, as well as the frequency change corresponding to the mass change. This is an important finding that shows the possibility of detecting gas species using QCM gas sensors. It can also be said that the execution of this project led to the development of young researchers of each country.

## 5. Outcomes of the international joint research

## 5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

In order to utilize QCM devices to contribute to the use of highly sensitive gas sensors, the Japanese side took the lead in developing various fabrication processes for the base BM films. The evaluation of the films was carried out by Slovakia and Hungary, while the synthesis of the receptors was carried out by the Polish and Slovak sides; the Czech side was responsible for the laser processing of the BM films, the sensor properties and the effect of the surface receptors. As an outcome, various BM processes were established, including low-temperature deposition by sputtering. The improved sensitivity of the gas sensor due to BM was also confirmed. New knowledge was also obtained on the interaction of the BM film with the surrounding gas in the sensor.

## 5-2 Synergistic effects of the joint research

The project has achieved results in terms of the development of young research talent. Two Czech doctoral students stayed in Japan for three months, and the results of their research have become part of their doctoral theses. In addition, two Japanese students have presented the results of this project at international conferences and national meetings in Japan, and have received awards.

## 5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

The production of various BM films is ongoing, and it is planned that the evaluation of the gas sensor characteristics will be carried out in the Czech Republic. In addition, the Czech side has recently obtained a QCM device with a higher resonance frequency and a thinner structure, and has started to deposit BM films on it, so the Japanese side will also deposit films on the same device and work to improve the sensor characteristics. Furthermore, in addition to this issue, we also plan to cooperate with the deposition of films on another type sensor.

## 国際共同研究における主要な研究成果リスト

### 1. 論文発表等

\*原著論文（相手側研究チームとの共著論文）発表件数：計 4 件

・査読有り：発表件数：計 4 件

1. P. Pokorný, M. Hruška, M. Novotný, J. More-Chevalier, P. Fitl, S. Chertopalov, T. Kiba, M. Kawamura, M. Vršata, J. Lančok, "Surface processes on thin layers of black aluminum in ultra-high vacuum", *Vacuum* **2022**, 205,111377, DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.111377

2. K. Takada, M. Kawamura, T. Kiba, Y. Abe, M. Ueda, M. Hruška, M. Novotný and P. Fitl, "Preparation of black Ag films via a novel thermal evaporation process and comparisons of their properties at the constant thickness and the constant Ag amount", *Appl. Phys. A*, **2024**, 130, 149 DOI: 10.1007/s00339-024-07328-7

3. P. Pokorný, M. Hruška, M. Novotný, J. More-Chevalier, P. Fitl, S. Chertopalov, T. Kiba, M. Kawamura, M. Vršata, J. Lančok, "Thermally stimulated exoelectron emission from the surface of black aluminum layers prepared by PVD methods", *Vacuum*, **2024**, 221, 112880 DOI: 10.1016/j.vacuum.2023.112880

4. P. Pokorný, M. Hruška, M. Novotný, J. More-Chevalier, P. Fitl, S. Y. Dekhtyar, M. Romanova, T. Kiba, M. Kawamura, M. Vršata, J. Vacík, J. Lančok, "Thermally stimulated desorption from the surface of black aluminum layers prepared by PVD methods", *Vacuum*, **2024**, 227, 113425 DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.113425

・査読無し：発表件数：計 0 件

該当なし

\*原著論文（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文）：発表件数：計 1 件

・査読有り：発表件数：計 1 件

1. M. Sugizaki, H. Matsushima, M. Ueda, M. Kawamura, "Formation of porous gold electrodeposits by pulse technique in  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  molten salt containing  $\text{AuCl}$ ", *Electrochemistry*, **2024**, 92(4), 043005 DOI:10.5796/electrochemistry.23-69137

・査読無し：発表件数：計 0 件

該当なし

\*その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：計 0 件

該当なし

\*その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：発表件数：計 0 件

該当なし

### 2. 学会発表

\*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 23 件（うち招待講演：2 件）

\* 口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 4 件（うち招待講演：0 件）

\* ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 14 件

\* ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 3 件

### 3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

1. Materials science seminar, 主催者：P. Fitl（プラハ化学技術大・助教授）、Institute of Physics ASCR, Prague, Czechia、プラハ、チェコ、2023 年 2 月 21 日、参加人数 20 名程

2. V4-Japan workshop on Chemical gas sensors and nanostructured materials, 主催者：P. Fitl（プラハ化学技術大・助教授）、Institute of Physics ASCR, Prague, Czechia、プラハ、チェコ、2024 年 7 月 30 日～31 日、参加人数 50 名程

### 4. 研究交流の実績（主要な実績）

#### 【合同ミーティング】

- ・2021 年 11 月 19 日：キックオフミーティング（オンライン）
- ・2022 年 10 月 4 日：5 カ国ミーティング（ハイブリッド）
- ・2023 年 2 月 21 日：5 カ国ミーティング（ハイブリッド）
- ・2024 年 3 月 15 日：中間報告ミーティング（ハイブリッド）

その他、チェコとの 2 カ国オンラインミーティングをおよそ半年に一度実施した。

#### 【学生・研究者の派遣、受入】

- ・2022 年 9 月チェコの博士後期課程学生 2 名を日本側研究機関に 1 週間受け入れた。
- ・2023 年 2 月日本から研究者 2 名、学生 2 名が相手研究機関を訪問し、研究機器や手法を取得し、研究成果を議論した。
- ・2023 年 3 月チェコの博士後期課程学生 1 名を日本側研究機関に約 3 か月間受け入れた。
- ・2024 年 4 月チェコの博士後期課程学生 1 名を日本側研究機関に約 3 か月間受け入れた。
- ・2024 年 7 月日本から研究者 3 名が相手研究期間を訪問し、ワークショップに参加した。

### 5. 特許出願

該当なし

### 6. 受賞・新聞報道等

#### 受賞

- ・IUMRS-ICAM&ICMAT2023 poster award、高田一翔、2023 年 6 月 30 日
- ・表面技術協会第 149 回講演大会 学術奨励講演賞、飯野寛海、2024 年 3 月 6 日
- ・ICPAM-16 Gheorghe I. Rusu Prize (best poster presentation) Premysl Fitl, 2024 年 9 月 7-15 日

#### 新聞報道

該当なし

## 7. その他

### 【オープンサイエンスにかかる取り組み】

・インピーダンススペクトル解析のための MATLAB 用「QCM\_BvD\_Fitting\_Toolbox」をバタワース・ヴァン・ダイク (BvD) フィッティング・アルゴリズムとして開発した。

Web サイト上他で公開中 (URL:

[https://jp.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/136079-qcm\\_bvd\\_fitting\\_toolbox](https://jp.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/136079-qcm_bvd_fitting_toolbox))