

# 「エネルギー高効率利用と相界面」研究領域 領域活動・評価報告書

－平成 27 年度終了研究課題－

研究総括 花村克悟  
研究総括補佐 橋本和仁

## 1. 研究領域の概要

本研究領域は、豊かな持続性社会の実現に向けて、エネルギー利用の飛躍的な高効率化を実現するため、エネルギー変換・輸送に関わる相界面現象の解明や高機能相界面の創成などの基盤的科学技術の創出を目的とします。

具体的には、様々な相界面現象の基礎学理や制御・最適化技術を深化させることによって、エネルギー損失の大幅な減少を可能とする相界面、あるいは、高効率エネルギー利用のための新たな高機能相界面を創造することに挑戦します。そのためには、ナノ、メソ、マクロといった異なるスケールの現象を統合的に解析・設計するための技法、相界面構造を制御・最適化するための理論的手法などを開拓することなどが重要です。さらに、これらの先端的な基礎研究の成果を、実際の機器やシステムの設計に効果的に適用し、それらの飛躍的性能向上、低炭素化、低コスト化に繋げることが重要です。

したがって、本研究領域では、エネルギーの高効率利用に向けた相界面におけるエネルギー変換・輸送機構の解明、マルチスケールの相界面現象を統合的に解析・設計するための計測、モデリング、シミュレーション技術の開発、相界面構造を制御・最適化するための数理科学的な手法などの基盤技術を創出するとともに、機器やデバイスの理論的最高性能を実現するための高機能相界面を創成することを最終目標とします。こうした目標を達成するために、既存の専門分野を越えた、あるいは異なる分野の科学的知識を融合した、総合的な取り組みを奨励します。

## 2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 10 件(内、大挑戦型 0 件)

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

## 3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は、「エネルギー高効率利用と相界面」領域に設けた選考委員 27 名の協力を得て、研究総括が行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準(URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info825/besshi4.html>)の他、以下の点を重視した。

- (1) エネルギーは社会的な期待の大きな課題、あるいはわが国が抱える主要課題のひとつであり、それらの解決に結びつく目的基礎研究を国として集中投資して推進する事業であることに留意して欲しい。研究者個人の動機だけで駆動される基礎研究、その推進制度としての科研費とは本質的に異なる。
- (2) エネルギーの量的貢献あるいは低コスト化による広い市場普及に繋がる技術目標を見据えた基礎研究であることが必要。
- (3) 研究課題としては、①界面現象のプロセス・素過程の解明、②相界面の設計(最適化, 制御)、③計測技術とモデリング・シミュレーション、の 3 項目を挙げているが、①、③については、新しい科学知識の獲得や一般的な解析ツールの開発に留まる研究は対象としない。具体的な目標技術へ結実し、エネルギー高効率利用に大きな貢献する明確な道筋を有する課題設定である必要がある。

## 4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー・外部評価者 3 名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。上記選考を経た課題の内、大挑戦型審査会(書類選考会議)へ 1 課題を推薦した。

選考	書類選考	面接選考	採択数			
			11件	内訳	3年型	11件(1件)
対象数	127件	25件			11件	内訳

( )内は大挑戦型としての採択数。  
 ※本領域においては、5年型を公募しなかった。

備考:

1)平成24年度採択課題のうち、以下は今年度事後評価対象としない。

・内田健一研究者

大挑戦型として採択され、期間延長審査の結果、2年間延長することが決まったため。

5. 研究実施期間

平成24年10月～平成28年3月(3年型)

6. 領域の活動状況

領域会議:7回

さきがけ研究会:28回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:22回

(内田 健一研究者1回、大久保 貴志 研究者2回、小林 厚志研究者1回、SANG Liwen研究者3回、竹中 壮研究者1回、津島 将司研究者3回、戸谷 剛研究者2回、富岡 克広研究者3回、中山 将伸研究者1回、二本柳 聡史研究者2回、増田 卓也研究者3回)

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(さきがけ研究会)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

平成27年10月、11月 評価会開催

平成27年12月 研究総括による事後評価

平成27年12月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

(1)研究課題等の研究目的の達成状況

(2)研究実施体制及び研究費執行状況

(3)研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

(4)定例研究会への参加、発表、質問等を評価の上、

1)「エネルギー高効率利用」として目指す課題とその達成状況

2)本さきがけ研究として目指す課題とその達成状況

3)外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

4)得られた研究成果の科学技術への貢献

※該当する成果がある場合には「世界レベルの若手研究リーダーの輩出の観点から、本さきがけ研究が、研究者としての飛躍につながったか(今後の期待を含む)」を加味して評価を行った。

9. 評価結果

本研究領域は、エネルギー利用の飛躍的な高効率化を実現するためのエネルギー変換、輸送にかかわる相界面現象の解明や高機能相界面の創生などの基盤的科学技術の創生を目的としています。平成23年度に



は光、マグノン、熱、電気、水素等の様々なエネルギー利用を目指した 11 テーマを採択し、その中の 10 テーマが本年度に終了しました。下記にその 10 テーマの概要、及び評価結果を記述する。

これらのテーマの内、特筆すべき成果は下記である。サンリュウエン研究者は、高圧MOCVD装置により、40%を超える高いインジウム組成のInGa<sub>N</sub>の薄膜作製し、赤外領域までの太陽光の変換に成功した。竹中壮研究者は、シリカ構造の網掛けにより触媒特性を下げることなく耐久性を高めることに成功し、実装に向けての更なる研究の進展が期待される。津島将司研究者は、計算科学的手法を併用し、また企業と連携しつつ、フロー電池の社会実装に向けて技術レベルを大きく向上させた。富岡克広研究者はシリコン基板上のⅢ/V族半導体ナノワイヤーのデバイスへの応用を目指し、結晶成長技術、デバイス作成技術を駆使し、トンネル型 HEMT を作製しデバイス特性を実証したことは大きな成果である。中山将伸研究者は、計算機科学からリチウムイオン電池の電極材料設計を行うアプローチを大きく進展させたことは評価に値する。

#### 1. 大久保 貴志研究者「強誘電性配位高分子複合界面の創製と光電変換素子への応用」

本さがけ研究では、電子デバイスに殆ど利用されていない配位高分子を用いた電子デバイスや光電変換材料開発を目指すという挑戦的な課題を設定し、様々な配位高分子を合成、薄膜化し、その特性評価を行ってきました。世界で初めて配位高分子を薄膜太陽電池へと応用し、その基礎的な特性については一定の知見は得られたものと考えます。しかし残念ながら、本さがけ研究では物性評価にとどまり、配位高分子を用いた光電変換素子の実現は見通せておらず、エネルギー高効率利用への寄与という観点では不十分な成果となりました。研究会や領域会議等においても議論を重ねてきましたが、今後は、配位高分子材料が本質的に太陽電池材料や光電変換素子として有用となるのか、また、そのためにはどのような特性が必要であるのかを科学的に評価することが重要です。今後は、本研究で得られた基礎的知見を整理し、本材料の有用性・将来性を考慮した上で広く、応用の可能性や研究方向性を考えていくことを期待します。

#### 2. 小林 厚志研究者「自己組織化を活用した超ナノ結晶人工光合成デバイスの構築」

本さがけ研究は、設計された構造を自己組織化により実現することで人工的な光合成デバイスの実現を目指す課題で、光吸収や水素発生過程に対する種々の知見を得ることができました。難しいテーマに打ち込んだことは評価しますが、残念ながら、酸素発生過程が研究途上であり、全体として人工光合成過程の実現には至っておらず、エネルギー高効率利用への寄与という観点では不十分な成果となりました。研究会・領域会議での議論には積極的に対応していました。今後は、さらに他の研究者との議論を積極的に取り込み、酸素発生過程を科学的に整理し、水分解に至る全過程を明らかにすること等を通じて、科学的に新しい概念の提案につながることを期待します。

#### 3. サンリュウエン研究者「高効率光電変換デバイスの実現に向けたⅢ族窒化物のマルチバンドエンジニアリング」

本さがけ研究は、In(インジウム)含量の大きなInGa<sub>N</sub>(インジウム窒化ガリウム)薄膜を作成することで、赤外領域までを含む広い波長の太陽光を利用することで高効率な太陽電池の実現を目指す課題です。本研究を通じて、低効率ながら赤外領域までの太陽光の変換に成功し、また、内部構造に工夫(シャワーヘッド形ノズル化)した高圧MOCVD装置を実現し、40%を超える高いインジウム組成のInGa<sub>N</sub>の良質な薄膜作製に成功する等、当初提案を着実に進め、成果をあげたことを高く評価します。また、個人研究者として、言葉や文化の壁を越えて、当領域内の議論にも積極的に加わり、そこでの指摘を研究に生かした研究姿勢も評価いたします。

しかし残念ながら、太陽電池の高効率化という観点からは、開放電圧、変換効率とも低く、未だ課題が残っており、エネルギー高効率利用への寄与という観点では、不十分な成果となりました。今後は、本さがけ研究で得られた多くの成果を生かし、太陽電池に限らず応用先を広く検討し、より大きな成果を実現して頂くことを期待します。

#### 4. 竹中 壮研究者「金属酸化物層での被覆を利用した電極触媒の高機能化」

本さがけ研究では、燃料電池のPt(白金)触媒等の表面を厚み数ナノオーダーのシリカ構造により網掛けすることで、その触媒特性を下げることなく耐久性を高めることを目指してきました。固体高分子型燃料電池触媒について上記のシリカ構造網掛けを施し、その細孔モデル及び細孔制御の手法、細孔の化学活性の制御方法等を開発し、触媒活性を低下させることなく耐久性の改善に成功しており、エネルギー高効率利用への寄与という当領域の趣旨においても、高く評価できます。これは、シリカ構造の網掛けにより被覆された金属触媒が高い電極触媒活性を示すことを実証しており、今後の種々の触媒研究に対して多くの知見を与え

るものと考えています。

しかし残念ながら、当さがけ研究では、プロセス開発中心が研究となっており、科学的な考察による現象解明には至っていません。科学的な現象解明は実用化にあたって重要な要素であり、今後は NEDO プロジェクト等において実用化を推進する過程で、この科学的な解明を進めるとともに、企業との連携を強め、実用化につなげることを期待します。

#### 5. 津島 将司研究者「電極相界面極限利用を実現する高効率フロー電池」

本さがけ研究は、フロー電池に対する新規電極構造として「櫛歯流路構造」と「薄型多孔質炭素電極」を用いることを提案し、それを通じて、フロー電池の高性能化を目指す課題で、主要な性能パラメータであるセル抵抗に関し、当初目標に近い達成度を実現したことを評価します。研究の推進においては、計算科学的手法による流れの解析等のシミュレーションと実験を組み合わされて進められたことも評価し、今後の企業との連携を深めて社会実装を進めることで、エネルギー高効率利用に資するという当領域の目標にも大いに貢献することを期待します。

また、研究会・領域会議への積極的な参加姿勢や新たな研究会立ち上げなど、研究者としての積極的な姿勢も今後の活躍につながるものと期待します。

#### 6. 戸谷 剛研究者「金属膜を持つ表面微細構造による放射エネルギーの波長制御」

本さがけ研究は、金属膜表面の微細構造の設計・実現により、特定波長のみのふく射エネルギー放射を可能とする技術の実用化を目指す課題です。提案当初は、ヒートポンプ等の廃熱放出に適用する方針でしたが、研究会・領域会議での議論・意見交換、また領域アドバイザーの指導により、特殊・省エネ型ヒータへと適用先を転換したものであり、その過程における柔軟性、多様性は評価します。

有効な結果が出つつありますが、残念ながら、現時点での研究は未了であり、エネルギー高効率利用に資するという当領域の目標への寄与は今後に期待します。

一方、現在はサンプルの設計・試作等の実用化研究が中心であり、今後は研究者自身の科学的なオリジナリティを打ち出し、企業との連携を深めること等により、大面積化を含めスピード感を持って、さらなる研究を推進し実装に繋げることを期待します。

#### 7. 富岡 克広研究者「新しい半導体固相界面による新規グリーンデバイスの開発」

本さがけ研究は、シリコン基板上のⅢ/V族半導体ナノワイヤーのデバイスへの応用を目指すもので、当初提案の水素生成素子及び新規トランジスタへの適用のうち、新規トランジスタの開発に集中したものです。本研究では、結晶成長技術、デバイス作成技術を駆使し、実デバイスを実現しました。Ⅲ/V族半導体をベースとして、ナノワイヤーを用いたトンネル型 HEMT を作製しデバイス特性を実証しており、科学技術への貢献は大きく、また、さがけ研究の課題は十二分に達成されたものと非常に高く評価します。また、これは多くの外部発表(原著論文、特許3件、招待講演45件、受賞)にも現れています。

一方、エネルギー高効率利用への寄与という当領域の目標への貢献という観点からは、社会実装の実現に資することが必要であり、それに向けた集積化、量産化等に関しては、産業界との本格的な連携を期待します。

#### 8. 中山 将伸研究者「リチウムイオン電池電極材料のセラミックス二相境界における物質移動の動力学」

本さがけ研究は、計算科学の手法で、リチウムイオン電池の新しい電極材料(セラミックス)の提案、実現を目指す挑戦的な課題です。当初は計算手法の開発に注力されましたが、イオン輸送を含むマルチスケールシミュレーション技法を確立し、計算結果が蓄積されるとともに、イオン拡散の可視化など多くの成果が得られました。「二相共存系」から現実の材料系を実現し、特性を検証することで、エネルギー高効率利用に資するという当領域目標につなげることを期待します。さらに、新しい計算手法の探索のため、「逆問題」の確立という新たな課題へ挑戦する姿勢も非常に高く評価します。

本手法に対しては産業界からの期待も高く、遺伝的アルゴリズムやビックデータを用いた物質設計や性能予測への展開が期待されます。持ち味を生かし、方向性をしっかりと持って引き続き研究に邁進されることを期待します。

#### 9. 二本柳 聡研究者「埋もれた材料相界面研究のための極限的非線形顕微分光法の開発」

本さがけ研究は、「埋もれた界面」の観察が可能な和周波数分光の手法を顕微化、高性能化することで、リチウム電池等の種々の材料表面(界面)の挙動を観察できる新たな手法の提供を目指す課題です。世界で

初めての非線形顕微分光法(顕微SFG法)を開発し、少なくとも基本的な単分子層の測定までを可能にしたことは評価に値します。

しかし残念ながら、本研究の過程で既報の手法の問題点を見出し、その結果、当初の研究プランにおけるリチウム電池の電極材料の表面観察が原理的に難しいことが明らかとなりました。これは、研究姿勢としては評価できるものであり、本手法の有用性と適用限界を明確にし、広く知らしめることが求められます。

今後、本研究で得られた非線形顕微分光法の有用性、限界を示すことができれば、科学技術への大きな貢献となり得るものと考えます。今後に期待します。

#### 10.増田 卓也研究者「固液界面その場XPS測定による酸素還元反応機構の解明」

本さきがけ研究では、外部機関の高輝度放射線を用いることで、リチウム電池等の電極反応をInSituで観察できる手法を開発することを目指しました。しかし残念ながら、同施設の使用が難しく、輝度の劣る実験室装置での測定システムの構築に注力することとなった。

外部環境に変化があった中で、新たに研究者ネットワークを構築、活用し、新たな測定システムの提案・実現に積極的に取り組んだ点は評価し、また今後の研究活動の糧になるものと考えます。しかし、エネルギー高効率利用という当領域の目標への貢献については入り口段階にあります。今後、現在進めている測定系を実現し、活用するとともに、材料や電池の専門家との連携を強めることでマグネシウム電池系等への適用等をすすめて、科学技術や、エネルギー問題に貢献することを期待します。

#### 10. 評価者

研究総括 花村克悟 東京工業大学 大学院理工学研究科 教授(平成 27 年 6 月より)

研究総括補佐 橋本和仁 東京大学 大学院工学系研究科 教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 28 年 3 月末現在)

魚崎 浩平 物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点長

岡島 博司 トヨタ自動車(株) 技術統括部 主査

加藤 昌子 北海道大学 大学院理学研究院化学部門・教授

金村 聖志 首都大学 東京大学院都市環境科学研究科・教授

功刀 資彰 京都大学 大学院工学研究科 原子核工学専攻・教授

佐藤 勝昭 科学技術振興機構 研究広報主監(平成 27 年 7 月より)

高木 英典 東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻・教授

(平成 27 年 7 月まで。本評価には不参加)

竹中 信之 奈良女子大学男女共同参画推進室キャリア開発支援本部・キャリアコーディネーター

(本評価には不参加)

中込 秀樹 千葉大学 大学院工学研究科・教授

花村 克悟 東京工業大学 大学院理工学研究科機械制御システム専攻・教授(平成 27 年 6 月まで)

山田 明 東京工業大学 大学院理工学研究科 電子物理工学専攻・教授

吉田 英生 京都大学 大学院工学研究科 航空宇宙工学専攻・教授

(参考)

件数はいずれも、平成 27 年 11 月末現在。

#### (1)外部発表件数

	国内	国際	計
論文	4	88	92
口頭	139	112	251
その他	2	6	8
合計	145	206	351

#### (2)特許出願件数

国内	国際	計
2	6	8

(3)受賞等

・小林 厚志研究者

北海道大学 研究総長賞 奨励賞(H27.3)

・サン リュウエン研究者

(独)物質材料研究機構 ポストク研究成果ポスター賞(H25.10)

・富岡 克広研究者

一般財団法人丸文財団 第17回丸文研究奨励賞(H27.3)

一般社団法人電気学会 “電子・情報システム部門技術委員会奨励賞(H27.3)

一般財団法人安藤研究所 第27回安藤研究所奨励賞(H27.6)

文部科学省 科学技術分野の文部科学大臣表彰・若手科学者賞(H27.4)

・中山 将伸研究者

永井科学技術財団 学術賞(H27.3)

文部科学省 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞(H26.3)

名古屋工業大学 特別褒章(H26.3)

・二本柳 聡史研究者

公益信託分子科学研究奨励森野基金 科学研究奨励森野基金研究助成(H26.8)

理化学研究所 重要業績表彰(H26.3)

・増田 卓也研究者

物質・材料研究機構 先端的共通技術部門 共用・計測 合同シンポジウム2015(H27.3)

(4)招待講演

国際 54件

国内 41件

(3年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成28年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
大久保 貴志 (兼任)	強誘電性配位高分子複合界面の創製と光電変換素子への応用 (近畿大学工学部)	近畿大学工学部准教授	40
小林 厚志 (兼任)	自己組織化を活用した超ナノ結晶人工光合成デバイスの構築 (北海道大学理学研究院)	北海道大学大学院理学研究院准教授 (同 助教)	40
サン リウエン (兼任)	高効率光電変換デバイスの実現に向けたIII族窒化物のマルチバンドエンジニアリング (物質・材料研究機構国際ナノアーキテクト研究拠点)	物質・材料研究機構国際ナノアーキテクト研究拠点独立研究者 (同 ICYS-MANA researcher)	42
竹中 壮 (兼任)	金属酸化物層での被覆を利用した電極触媒の高機能化 (九州大学大学院工学研究院)	九州大学大学院工学研究院准教授	40
津島 将司 (兼任)	電極相界面極限利用を実現する高効率フロー電池 (大阪大学大学院工学研究科)	大阪大学大学院工学研究科教授 (東京工業大学大学院理工学研究科准教授)	42
戸谷 剛 (兼任)	金属膜を持つ表面微細構造による放射エネルギーの波長制御 (北海道大学大学院工学研究院)	北海道大学大学院工学研究院准教授	40
富岡 克広 (兼任)	新しい半導体固相界面による新規グリーンデバイスの開発 (北海道大学大学院情報科学研究科)	北海道大学大学院情報科学研究科助教 (科学技術振興機構さきがけ研究者)	40
中山 将伸 (兼任)	リチウムイオン電池電極材料のセラミックス二相境界における物質移動の動力学 (名古屋工業大学大学院工学研究科)	名古屋工業大学大学院工学研究科准教授	28
二本柳 聡史 (兼任)	埋もれた材料相界面研究のための極限的非線形顕微分光法の開発 (理化学研究所)	理化学研究所研究員 (理化学研究所基幹研究所研究員)	40
増田 卓也 (兼任)	固液界面その場XPS測定による酸素還元反応機構の解明 (物質・材料研究機構ナノ材料科学研究拠点)	物質・材料研究機構ナノ材料科学研究拠点主任研究員 (同 特別研究員)	51

# 研究報告書

## 「強誘電性配位高分子複合界面の創製と光電変換素子への応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 大久保貴志

### 1. 研究のねらい

配位高分子は金属イオンと架橋有機配位子からなる無機・有機複合型ポリマー材料である。最近ではその特異な細孔構造を利用したガス吸着材料や触媒としての応用が期待され、世界中で盛んに研究開発が行われている。その一方で、電子デバイスとしての応用はほとんど行われておらず、この材料における未開の領域となっている。本研究ではこれまで、ジチオカルバミン酸という含硫黄配位子を用いて、異なる原子価の銅イオンが共存する混合原子価配位高分子の合成を行ってきた。これら混合原子価配位高分子は従来の配位高分子とは異なり、比較的狭いバンドギャップを有する半導体であり、更に一部の材料では半導体特性を示しながら強誘電性も示すという極めて珍しい特性を有することが明らかになった。しかもこの材料は光励起によって生じたキャリアがミリ秒スケールの極めて長い寿命をもつことがマイクロ波空洞吸収法による過渡伝導度測定 (FP-TRMC) から明らかになっており、本研究ではこのような特異な性質を示す配位高分子を新たな光電変換材料として利用することで、薄膜太陽電池の高効率化を目指すこととした。ただし、上述のようにこれまで配位高分子の分野では電子材料としての評価自体がほとんど行われおらず、半導体材料の評価手段や薄膜化の方法も確立していないため、本研究ではまず、配位高分子の電子状態や導電性を評価するための測定手法の確立と、薄膜化の方法の探索を行うこととした。以上の研究結果に基づき、最終的に配位高分子を用いた薄膜太陽電池の作製とその高効率化を目指すこととした。

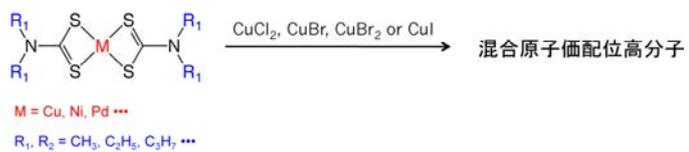
### 2. 研究成果

#### (1) 概要

太陽エネルギーを直接電力に変換できる太陽電池は、将来我々が環境調和型の社会を実現していく上で欠くことのできない素子である。しかしながら、現在これらは高価であり、太陽電池を広く普及させ代替エネルギーとして利用するためには、更に低コスト高効率な太陽電池の開発が求められている。印刷プロセスにより製造可能な有機薄膜太陽電池はその候補の一つとして期待されているが、その光電変換効率は最高でも11%であり、実用化に向けて更なるブレークスルーが求められている。そこで、本研究では配位高分子という金属イオンと有機配位子からなる無機・有機複合型ポリマー材料を新たな半導体材料として利用することでその高効率化を実現すべく研究を行った。具体的には1) 配位高分子のバンドギャップおよびキャリア制御と強誘電性配位高分子の開発、2) 配位高分子の薄膜化技術の開発、3) 配位高分子を用いた光電変換素子の開発を研究テーマとして設定し、それぞれの項目について研究を行ってきた。まず、1) 配位高分子のバンドギャップおよびキャリア制御と強誘電性配位高分子の開発に関しては、ジチオカルバミン酸誘導体を用いた新規配位高分子および強誘電性配位高分子の合成を行った(図1上)。その結果、さきがけの研究期間内に20種類近

くの新規配位高分子の合成に成功し、X線構造解析による構造決定を行った。更により太陽電池材料として特化した新しい材料系として、ヘキサアザトリフェニレン誘導体を用いた新規配位高分子の合成を行った(図1下)。以上の配位高分子に関しては、直流伝導度測定、インピーダンス分光測定、マイクロ波空洞吸収法を用いた過渡伝導度測定、電界効果トランジスタ(FET)など種々の方法を用いてそのキャリア輸送特性に関して多角的に評価を行った。2)配位高分子の薄膜化技術の開発に関しては、配位高分子の自己組織化を利用することで溶液プロセスによる成膜に成功した。本手法を用いるとスピコートやスプレーコートなど種々の方法により配位高分子薄膜を成膜することが可能となり、将来太陽電池材料のみならず様々な電子デバイスへと展開できる可能性が広がった。また3)配位高分子を用いた光電変換素子に関してはジチオカルバミン酸系配位高分子およびヘキサアザトリフェニレン系配位高分子を活性層とした種々の薄膜デバイスの作製および評価を行った。その結果、僅かな光電変換特性と整流特性を示す素子は作製できたものの、高効率化の実現には至っていない。

ジチオカルバミン酸誘導体を用いた混合原子価配位高分子



ヘキサアザトリフェニレン誘導体を用いたd-π複合型配位高分子

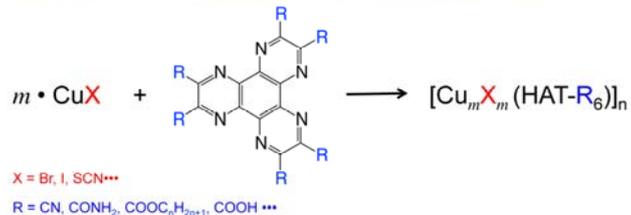


図1, 新規配位高分子の合成スキーム

(2) 詳細

1) 配位高分子のバンドギャップおよびキャリア制御と強誘電性配位高分子の開発

本研究では含硫黄有機物であるジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした銅二価単核錯体とハロゲン化銅を有機溶媒中で反応させることで、混合原子価金属クラスターや混合原子価配位高分子など、種々の集積型金属錯体が合成できることを見いだしている。今回の本さきがけ研究ではそのバンドギャップおよびキャリア制御を目的とした更なる混合原子価配位高分子と強誘電性を示す新たな配位高分子の開発を目ざして合成研究を進めてきた。同時に、得られた配位高分子に関しては光電子分光測定、UV-Vis-NIR 吸収分光法、直流伝導度測定、インピーダンス分光測定、マイクロ波空洞吸収法に

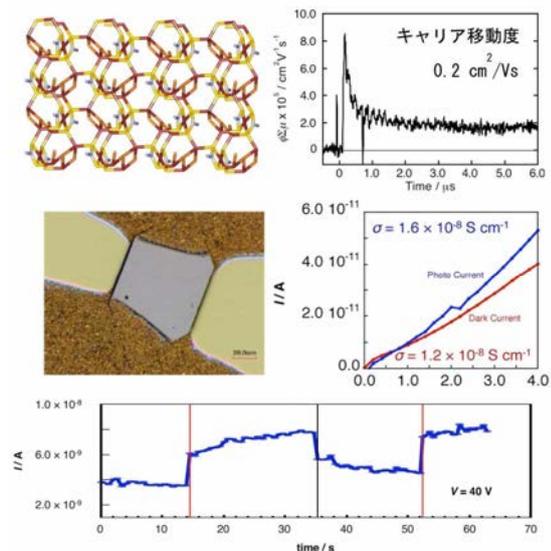


図2, ジメチルピペリジンジチオカルバミン酸を配位子とした配位高分子の結晶構造とキャリア輸送特性

よる過渡伝導度測定、電界効果トランジスタ(FET)などの様々な物性評価手段を用いて、その電子状態およびキャリア輸送特性を明らかにした。例えば、図2はジメチルピペリジンジチオカルバミン酸を配位子とした混合原子価二次元配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_3(3,5\text{-Dmpip-dtc})_2]_n$ の結晶構造、過渡伝導度(FP-TRMC)、多結晶を用いた光伝導度測定の結果である。この配位高分子は銅二価単核ユニット $\text{Cu}^{\text{II}}(3,5\text{-Dmpip-dtc})_2$ が臭化銅一価 $\text{Cu}_3\text{Br}_3$ で架橋された二次元シートを形成しており、そのバンド構造の形成に起因する比較的小さなバンドギャップ(1.07 eV)と半導体特性を示す。FP-TRMCにより見積もられたキャリア移動度は $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、有機太陽電池などに利用される半導体ポリマーに匹敵するキャリア移動度を有することが明らかになった。一方、単結晶を用いた伝導度測定や光伝導度測定も行い、明確な光応答性を確認した。

一方、上記のジチオカルバミン酸系に加え、本さきがけ研究ではヘキサザトリフェニレン誘導体を用いた新たな配位高分子の合成とその電子状態およびキャリア輸送特性の評価を行った。ヘキサザトリフェニレン誘導体は平面構造を有する金属への配位サイトを有する配位子であり、ハロゲン化銅(I)やチオシアン酸銅(I)と組み合わせることで半導体特性が発現することを見出した。この配位高分子はp型半導体特性を示すハロゲン化銅(I)もしくはチオシアン酸銅(I)とπスタックカラムによりn型半導特性を示す可能性が平面性有機配位子とを組み合わせたd-π複合型半導体材料であり、太陽電池の高効率化に寄与することが期待されるAmbipolar特性を発現する可能性があると考えている。また、ハロゲン化銅(I)もしくはチオシアン酸銅(I)から平面性有機配位子への電荷移動吸収に起因する強い吸収が発現することが明らかになり、本研究ではこれら一連の配位高分子の電子状態やキャリア輸送特性を明らかにしたうえで、薄膜太陽電池への応用を行った。また、目的の配位子およびハロゲン化銅(I)が配位した3核銅(I)ユニットに関して基底状態および励起状態のDFT計算を行い、そのHOMO、LUMO準位の決定、吸収スペクトルのシミュレーションなど分子設計を行ったうえで、実際の配位子合成や配位高分子の合成を行った(図3)。

## 2) 配位高分子の薄膜化技術の開発

配位高分子は金属イオンと有機架橋配位子からなるポリマー構造を有する材料であるが、薄膜化の技術がほとんど確立していない。すなわち、ポリマー構造を有するために真空蒸着による成膜は不可能であり、また一般的に溶媒に不溶であるため湿式法による成膜も難しい。そのため、これまでほとんど電子デバイスへの応用は行われておらず、研究例は極めて

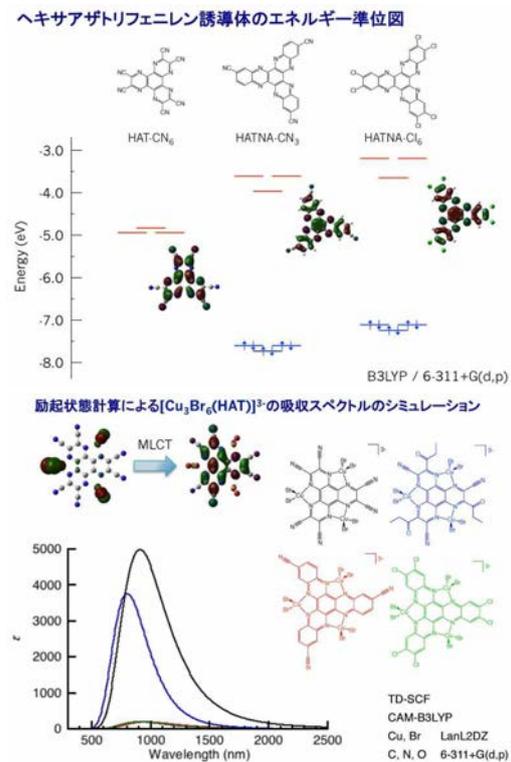


図3. ヘキサザトリフェニレン誘導体のエネルギー準位図(上)と3核銅(I)ユニットの吸収スペクトルのシミュレーション(下)

限られている。配位高分子の薄膜化に関しては、Layer-by-Layer 法やLB法に関する報告例があるが、これらの方法は非常に時間と手間がかかるため、実用的なデバイス作製には適していない。そこで、本研究では置換活性な金属イオンと金属イオンに弱く配位することができる溶媒を組み合わせ、金属錯体の自己組織化能を利用することで、簡便な湿式法にて配位高分子の薄膜が作製できることを見出した。図4は強誘電性

CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN  
(19:1)



滴下直後



滴下1分後



図4. 強誘電性配位高分子の溶液(左)と薄膜(右)

二次元配位高分子[Cu<sup>I</sup><sub>7</sub>Cu<sup>II</sup>Br<sub>7</sub>(Bu<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(CuBrBu2D)の溶液(左)と基板上に滴下後の写真である。溶液は基板滴下時には濃い褐色であるが、乾燥すると配位高分子の色である濃紺色に変化する。粉末X線回折より二次元シート構造が再生し、インピーダンス分光測定より強誘電性半導体薄膜が生成していることが確認された。本溶液を用いるとスピコートやスプレーコートによっても配位高分子薄膜が作製できることが明らかになっており、太陽電池材料のみならず様々な光電子デバイスへと展開できる可能性を示している。

### 3) 配位高分子を用いた光電変換素子の開発

本研究では上述のジチオカルバミン酸系配位高分子およびヘキサザトリフェニレン系配位高分子を用いて種々の薄膜素子を作製し、その光電変換特性を評価した。ジチオカルバミン酸系においては薄膜化に成功した強誘電性配位高分子 CuBrBu2D を用いて薄膜太陽電池を作製し、その光電変換特性を評価した。様々な素子構造を検討した結果、図5に示す順型構造を有する薄膜素子が僅かに光電変換特性を示した。素子構造はITO/PEDOT:PSS/CuBrBu2D/C60(20nm)/BCP(5nm)/Ag(80nm)であり、CuBrBu2Dの膜厚を変えた素子を作製した。CuBrBu2D層を挿入することで短絡電流密度  $J_{sc}$  は増大したが、開放電圧  $V_{oc}$  が減少してしまったため、光電変換効率は最高でも0.095%と極めて小さな値しか示さなかった。 $V_{oc}$  が減少した理由としてはCuBrBu2Dのバンドギャップが小さいことが原因であると考えている。本研究ではCuBrBu2Dの他にもいくつかの強誘電性配位高分子の合成に成功したが、これらはいずれも通常の常誘電体に比べバンドギャップが小さく、それと相反して極めて大きなキャリア移動度を有していた。このことは、強誘電性配位高分子の伝導が強誘電ドメイン内での光励起キャリアによるものではなく、むしろ強誘電ドメイン間に存在するソリトンやポーラロンなどに起因するためではないかと考えている。

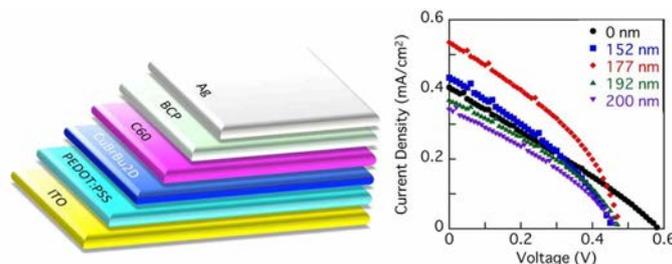


図5. 強誘電性配位高分子を用いた薄膜太陽電池の素子構造と光電変換特性

陽電池を作製し、その光電変換特性を評価した。様々な素子構造を検討した結果、図5に示す順型構造を有する薄膜素子が僅かに光電変換特性を示した。素子構造はITO/PEDOT:PSS/CuBrBu2D/C60(20nm)/BCP(5nm)/Ag(80nm)であり、CuBrBu2Dの膜厚を変えた素子を作製した。CuBrBu2D層を挿入することで短絡電流密度  $J_{sc}$  は増大したが、開放電圧  $V_{oc}$  が減少してしまったため、光電変換効率は最高でも0.095%と極めて小さな値しか示さなかった。 $V_{oc}$  が減少した理由としてはCuBrBu2Dのバンドギャップが小さいことが原因であると考えている。本研究ではCuBrBu2Dの他にもいくつかの強誘電性配位高分子の合成に成功したが、これらはいずれも通常の常誘電体に比べバンドギャップが小さく、それと相反して極めて大きなキャリア移動度を有していた。このことは、強誘電性配位高分子の伝導が強誘電ドメイン内での光励起キャリアによるものではなく、むしろ強誘電ドメイン間に存在するソリトンやポーラロンなどに起因するためではないかと考えている。

以上のジチオカルバミン酸配位高分子に加え、本研究では平面性含窒素配位子であるヘキサザトリフェニレン誘導体を用いたd-π複合体を用いて薄膜太陽電池の作製と評価を行っ

た。これまで図6に示したヘキサザトリフェニレン誘導体を合成し、ハロゲン化銅(I)もしくはチオシアン酸銅(I)と反応させることで、配位高分子を合成し、光電子分光測定、UV-Vis-NIR 吸収分光法、直流伝導度測定、インピーダンス分光測定、マイクロ波空洞吸収法による過渡伝導度測定などから、その電子状態やキャリア輸送特性を明らかにしてきた。その一例として最も強いアクセプター性を示す HAT-CN<sub>6</sub> と臭化銅(I)の系に関して以下示す。

アクセプター配位子 HAT-CN<sub>6</sub> とハロゲン化銅(I)を反応させることで可視領域に強い吸収をもつ半導体材料[Cu<sub>m</sub>X<sub>m</sub>(HAT-CN<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (X = Br or I; m = 1~12)を合成した。図7は[Cu<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>(HAT-CN<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (黒)および[Cu<sub>3</sub>I<sub>3</sub>(HATNA)<sub>n</sub> (緑)の吸収スペクトルを無機半導体材料と比較した図である。[Cu<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>(HAT-CN<sub>6</sub>)<sub>n</sub> においては可視領域で GaAs を超える高い吸収係数を有している。ただし、近赤外領域ではアモルファス構造に起因する Urbach tail と思われる緩やかな吸収端が観測された。次に、得られた[Cu<sub>m</sub>Br<sub>m</sub>(HAT-CN<sub>6</sub>)<sub>n</sub> の電気伝導度および誘電性をインピーダンス分光測定および電流 I-電圧 V 特性を調べることで評価した。図8(上)は m = 3, 6, 9 の半導体材料のインピーダンスの Cole-Cole plot である。R-C 並列等価回路を仮定し、fitting を行う事でサンプルの抵抗およびコンデンサ容量を見積もり、それらの値から電気伝導度・および誘電率・を算出した。その結果、電気伝導度・、誘電率・ともに m の増大に伴い増加することが明らかになった。特に [Cu<sub>9</sub>Br<sub>9</sub>(HAT-CN<sub>6</sub>)<sub>n</sub> に関して

は比誘電率  $\epsilon_r = 146$  と大きな値を示し、温度依存性の測定からもこの材料が強誘電性を有していることが示唆された。この強誘電性はジチオカルバミン酸系における強誘電性同様、三方両錘構造を有する銅(I)イオンのアキシャル軸方向への変位に起因して発現しているものと考えている。更に、I-V 特性を調べたところ、高電圧側では電圧の2

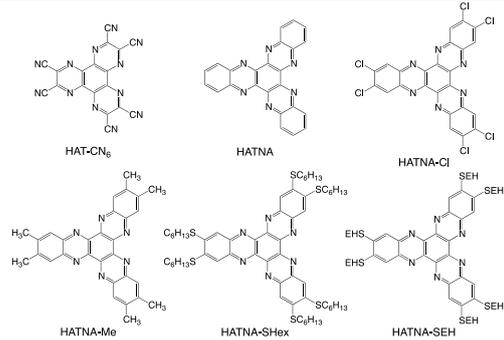


図6、ヘキサザトリフェニレン誘導体

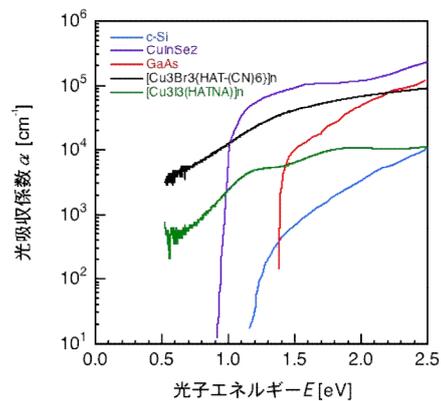


図7、HAT-CuX 半導体材料と無機半導体との吸収係数の比較

は比誘電率  $\epsilon_r = 146$  と大きな値を示し、温度依存性の測定からもこの材料が強誘電性を有していることが示唆された。この強誘電性はジチオカルバミン酸系における強誘電性同様、三方両錘構造を有する銅(I)イオンのアキシャル軸方向への変位に起因して発現しているものと考えている。更に、I-V 特性を調べたところ、高電圧側では電圧の2

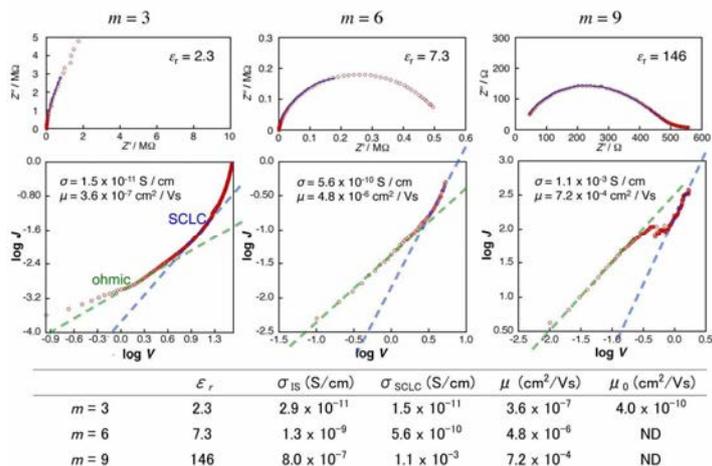


図8、[Cu<sub>m</sub>X<sub>m</sub>(HAT-CN<sub>6</sub>)<sub>n</sub>]のインピーダンススペクトルとI-V特性

乗に比例する空間電荷制限電流(SCLC)領域が観測され、fittingによりキャリア移動度を算出した。ただし、 $[\text{Cu}_3\text{Br}_3(\text{HAT-CN}_6)]_n$  に関しては有機半導体などの分子性固体に適用される Poole-Frenkel モデルに従うことから、キャリアは電子が担い HAT-CN<sub>6</sub> のπスタックにより形成されるカラムが導電パスとして機能していることが示唆された。以上の材料を用いて様々な素子構造を有する薄膜太陽電池を作製し、その光電変換特性を評価した。図9にそのうちの一つ、順型構造を有する太陽電池の素子構造と光電変換特性を示す。配位高分子に関しては m の増大に伴う短絡電流密度  $J_{\text{SC}}$  の増大が観測された。ただし、変換効率はどれも小さく0.1%以下であった。

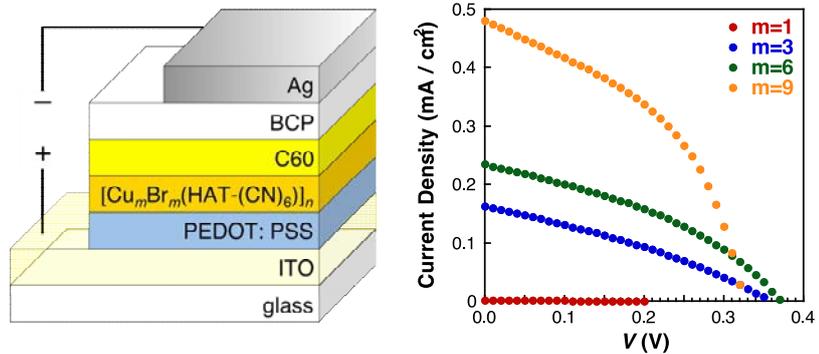


図9.  $[\text{Cu}_m\text{Br}_m(\text{HAT-CN}_6)]_n$  を用いた薄膜太陽電池の素子構造と光電変換特性

### 3. 今後の展開

無機・有機複合材料である配位高分子は構築ユニットのエネルギー状態を熟慮し、それらを組み合わせることで、様々な新しい機能性材料へと展開できる可能性を有している。現在配位高分子の分野では、ガス吸着や触媒への応用を指向した研究がほとんどであるが、本研究で配位高分子の半導体材料としての新しい可能性を示したことで、将来配位高分子の分野における新たな領域が立ち上がるきっかけになり得たのではないかと考えている。また、研究者自身、今回のプロジェクトを通じて取り扱う事のできる材料系が格段に広がったことに加え、様々な物性の評価手法、デバイスの作製法などを習得することができた。今後はこの新しい無機・有機複合材料を用いた太陽電池の高効率化を目指すとともに、熱電変換材料や燃料電池など新しい電子材料としての可能性も視野に入れながら研究を行っていく。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

本さがけプロジェクトでは従来ほとんど電子デバイスとして利用されていない配位高分子という無機・有機複合材料を用いた高効率太陽電池の開発を目指して研究を行ってきた。これまで作製した太陽電池の変換効率は極めて小さいが、今回のプロジェクトを通じて材料系や測定手法、デバイス作製の技術は格段に広がり、研究者自身の今後の研究の発展に向けては大きな足がかりをつくることができた。特に今回のさがけプロジェクトでは、新規配位高分子の合成、電子状態や誘電性、伝導性の評価、薄膜化の手法の開発、太陽電池の作製と評価という大きく4つの項目に対してそれぞれ研究を進めてきた。まず、配位高分子の合成に関しては、太陽電池材料として最適な強誘電性材料を開発することはできなかったが、ジチオカルバミン酸系配位高分子に加え、ヘキサアザトリフェニレン系の配位高分子へと展開することができたため、当初考えていたものよりも格段に材料系を広げることが

できた。また、物性評価においては、インピーダンス分光法を駆使することで、半導体材料そのものの特性のみならず、動作デバイスの評価も直接行うことができるようになった。また、電界効果トランジスタ(FET)や空間電荷制限電流(SCLC)法によるキャリア移動度の評価なども研究室内で行う体制を構築し、実際に配位高分子の物性評価に用いることができた。配位高分子の薄膜化に関しても目処をつけることができた。スピコートやスプレー塗布に加え、最近ではハロゲン化銅と有機配位子の積層膜に対しての溶媒アニールが有効であることがわかってきた。ただし一番の問題は本研究の最終目的である太陽電池の性能であり、現状ではとても評価を受けることは難しく、今後更なる努力が必要である。以上、本研究は配位高分子を用いた半導体材料合成の設計指針を見出した点、配位高分子の薄膜化の手法を開発した点、世界で初めて配位高分子を薄膜太陽電池へと応用した点など基礎化学の観点では評価をすることは可能であるが、本研究が将来的に社会・経済への波及効果があるかどうかに関しては、今後本研究者自身が引き続き配位高分子の薄膜太陽電池材料としての有効性を実証する必要があるため、現時点では未知数である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された月例研究会、及び年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さがけ研究では、電子デバイスに殆ど利用されていない配位高分子を用いた電子デバイスや光電変換材料開発を目指すという挑戦的な課題を設定し、様々な配位高分子を合成、薄膜化し、その特性評価を行ってきました。世界で初めて配位高分子を薄膜太陽電池へと応用し、その基礎的な特性については一定の知見は得られたものと考えます。しかし残念ながら、本さがけ研究では物性評価にとどまり、配位高分子を用いた光電変換素子の実現は見通せておらず、エネルギー高効率利用への寄与という観点では不十分な成果となりました。研究会や領域会議等においても議論を重ねてきましたが、今後は、配位高分子材料が本質的に太陽電池材料や光電変換素子として有用となるのか、また、そのためにはどのような特性が必要であるのかを科学的に評価することが重要です。今後は、本研究で得られた基礎的知見を整理し、本材料の有用性・将来性を考慮した上で広く、応用の可能性や研究方向性を考えていくことを期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. T. Okubo, H. Anma, N. Tanaka, K. Himoto, S. Seki, A. Saeki, M. Maekawa T. Kuroda-Sowa, Crystal structure and carrier transport properties of a new semiconducting 2D coordination polymer with a 3,5-dimethylpiperidine dithiocarbamate ligand, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 4316-4318.
2. T. Okubo, H. Anma, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa,  $\mu_3$ -Bromido-tetra- $\mu_2$ -bromido-tris( $\mu_4$ -azepane-1-carbodithioato)bis( $\mu_3$ -azepane-1-carbodithioato)octacopper(I)copper(II), *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, **2013**, E69, m285-m276.
3. N. Tanaka, T. Okubo, K. H. Kim, Y. Inuzuka, H. Anma, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, New

Halide-Bridged 1D Mixed-Valence Cu(I)-Cu(II) Coordination Polymers Including a Piperidine Dithiocarbamate Ligand: Crystal Structures, Magnetic and Conducting Properties, and its Application to Dye-Sensitized Solar Cells, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3384-3391.

4. T. Okubo, H. Anma, Y. Nakahashi, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, New one-dimensional mixed-valence coordination polymers including an iodine-bridged pentanuclear copper(I) cluster unit, *Polyhedron*, **2014**, *69*, 103-109.

5. K. Nakatani, K. Himoto, Y. Kono, Y. Nakahashi, H. Anma, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, Synthesis, Crystal Structure, and Electroconducting Properties of a 1D Mixed-Valence Cu(I)-Cu(II) Coordination Polymer with a Dicyclohexyl Dithiocarbamate Ligand, *Crystals*, **2015**, *5*, 215-225.

## (2)特許出願

研究期間累積件数:5件

1.

発明者: 大久保貴志、樋元健人、西川尚男、前川雅彦、黒田孝義

発明の名称: 電界効果トランジスタ及びそれを含むメモリ素子

出願人: 近畿大学

出願日: 2013/2/20

出願番号: 特願 2013-031099

2.

発明者: 大久保貴志、樋元健人、前川雅彦、黒田孝義

発明の名称: 配位高分子薄膜およびそれを備えた薄膜太陽電池の製造方法

出願人: 近畿大学

出願日: 2013/10/10

出願番号: 特願 2013-213073

3.

発明者: 大久保貴志、樋元健人、前川雅彦、黒田孝義

発明の名称: 配位高分子微粒子および配位高分子薄膜の製造方法

出願人: 近畿大学

出願日: 2013/10/10

出願番号: 特願 2013-213072

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. T. Okubo, K. Nakatani, K. Himoto, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, Development of Semiconducting Coordination Polymers for Thin-Film Solar Cells, The 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), Singapore, Jul., 2013.

2. 大久保貴志、安間晴穂、樋元健人、前川雅彦、黒田孝義、ジチオカルバミン酸誘導体を

配位子とした一次元配位高分子の構造とキャリア輸送特性、日本化学会第93春季年会、2013年3月、滋賀(立命館大学くさつ・びわこキャンパス)。

3. 大久保貴志、中谷研二、金 敬鎬、前川雅彦、黒田孝義、ハロゲン化銅 (I) ラダー骨格を含む配位高分子の構造、キャリア輸送特性および太陽電池への展開、第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013年9月、京都(同志社大学京田辺キャンパス)。
4. 大久保貴志、配位高分子の構造・キャリア制御と薄膜太陽電池への展開、第19回錯体化学若手の会中部・東海地区勉強会、2013年9月、愛知(分子科学研究所)。
5. 大久保貴志、配位高分子の構造・キャリア制御と薄膜太陽電池への展開、分子研研究会「金属クラスター錯体・高分子状金属錯体を舞台とした構造・機能化学の最前線」、2014年3月、愛知(分子科学研究所)。

## 6. その他関連の情報

### (1) 新たに構築した研究ネットワーク

相手先分類	相手先名称	形態	概要
他大学	竹延大志教授 早稲田大学	共同研究	有機トランジスタに関する共同研究
他大学	若宮淳志准教授 京都大学	共同研究	有機ペロブスカイト太陽電池に関する共同研究
他大学	田中大輔准教授 関西学院大学	共同研究	HAT系太陽電池に関する共同研究
他大学	田所誠 東京理科大学	共同研究	TANK系太陽電池に関する共同研究
領域内	保田諭准教授 北海道大学	共同研究	燃料電池に関する共同研究

### (2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

研究当初、従来より本研究で取り扱っていたジチオカルバミン酸誘導体を用いた配位高分子を中心に太陽電池への応用に向けた研究を行っていたが、研究総括補佐の指導に従い出口から見た研究という観点からもう一度アイデアを練り直した結果、ヘキサアザトリフェニレン誘導体を用いた配位高分子を新たに行う事とした。すなわち、従来の錯体化学では単結晶構造解析によりその構造を明らかにしたうえで、応用の可能性を検討することが一般常識であり、ジチオカルバミン酸系に関してはまさしくそのような進め方で研究を行っていた。しかし、一般に配位高分子は有機物や単核の金属錯体に比べて結晶化が困難であり、従来の方法だと応用にたどり着くまでに非常に長い年月を要する。その一方で、ヘキサアザトリフェニレン系に関しては集積構造はアモルファスでも良いと割り切り、太陽電池に必要なバンドギャップ、エネルギー準位、強い吸収を持つ配位子と金属イオンの組み合わせを DFT 計算から予測したうえで、実際の薄膜化、物性評価、太陽電池の作製などを行った。現在のところ高い光電

変換特性は得られていないが、材料系が広がったことは将来的な研究の進展に向けての大きな進展であり、今回非常に有用な指導を頂いたものと感謝している。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

さきがけの期間を通じて太陽電池以外にも二次電池や燃料電池など様々なエネルギーデバイスに関して学び、実際に考える機会を持てたことは非常に有意義であった。配位高分子は上述の様に将来的には様々な分野へと応用可能な新しい機能性材料としての高いポテンシャルを有している。また、無機、有機材料単独では得られない無機・有機複合体独自の新しい応用に向けて展開していく必要がある。そのような意味でも今回基礎化学に留まらない最先端の応用研究に触れる機会を与えて頂いたことは、今後の研究の方向性を考えるうえで非常に意味のある機会になったと考えている。

# 研究報告書

## 「自己組織化を活用した超ナノ結晶人工光合成デバイスの構築」

研究タイプ: 通常型

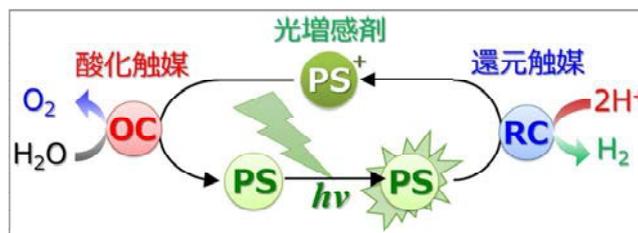
研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 小林 厚志

### 1. 研究のねらい

現代の地球温暖化問題やエネルギー資源の枯渇問題を解決しつつ、社会を持続的に発展させるためには、太陽光などの再生可能エネルギーを簡便に利用可能な二次エネルギーへと高効率に変換するシステムが必要不可欠である。太陽光エネルギーは半永久的な利用が可能であり、最も有望なエネルギー源だが、エネルギー密度が低いため、効率的に光を捕集し、電気や燃料などの二次エネルギーに変換するシステムが強く求められている。太陽光を化学エネルギーに変換する理想的なシステムが植物の「光合成」であり、希薄な太陽光を効率的に捕集する光アンテナ、水を分解し水素イオンと電子を取り出す酸化触媒、取り出した電子と水素イオンを活用して二酸化炭素からエネルギー源となる糖を創りだす還元触媒、の3つを非常に巧妙に組み上げ、ひとつの大きな光触媒として機能させている。しかし、これまでに植物の光合成に匹敵する光-化学エネルギー変換システム、いわゆる「人工光合成」を実用化できるレベルで構築できた例はほとんど無い。

本プロジェクトは、右に示す人工光合成プロセスに必要な不可欠な3機能、すなわち「光増感」、「酸化触媒」、「還元触媒」を如何に合理的かつ低コストプロセスで統合していくか?に焦点を絞って、研究を展開した。その背景には、人工光合成に必須とされる3機能を、互いに相殺することなく、高効率に光触媒系として機能させるためには、どのように統合するべきなのかという構築原理が未だ不明瞭であり、これを突破しなければ、たとえ各機能を高効率化しても実用化への道筋が描けないという問題がある。また本研究では、3機能が接合する相界面を分子レベルで詳細に検討するべく、それぞれの3機能を分子レベルで「モジュール化」し、それらを様々な化学結合や分子間相互作用を用いて各モジュールを「統合」し、各機能を評価する戦略を採用した。この戦略によって、分子レベルでの機能解析が詳細に検討可能になるだけでなく、分子本来が有する自己組織化能を駆使することで人工光合成システムの構築に要するエネルギーやコストの軽減にもつながると期待される。



## 2. 研究成果

### (1) 概要

本研究は、太陽光エネルギーの高効率利用の観点から、水の光分解反応を駆動させる光触媒における電荷分離過程、および触媒部へのキャリアー供給過程の高効率化に資する相界面の創出を目的に、「光増感部」「酸化触媒」「還元触媒」という必須3機能を分子レベルでモジュール化し、様々な相互作用を駆使して統合して光触媒を構築する手法を用いた。具体的な検討項目として、課題 A) 光電荷分離とプロトン伝導を担う光増感多孔質材料の創出、B) 光触媒能構築に向けた触媒分子ドーピング法の開発、の2課題に集中的に取り組んできた。

課題 A では、従来の分子性光増感剤の弱点である耐久性の問題を、配位結合による固定化で克服しつつ、ナノ細孔に由来する分子フィルタリング効果により阻害分子を排除できるという狙いから、光触媒能構築における母体として多孔性光増感配位高分子の構築を目指した。その結果、細孔径を 0.4 から 1.2 nm の範囲で制御することに成功し、より長波長側の領域まで光吸収できることを明らかとした。また、プロトン伝導性を有する多孔性材料であることも実証し、相対湿度とプロトン伝導性を発光波長によって評価できる、珍しい機能創出にも成功した。一方、光増感効率は、分子性光増感剤と比較すると低下しており、細孔径の拡大や結晶子サイズの縮小など、さらなる改善が必要である。

課題 B では、多孔性光増感配位高分子に対して、触媒分子を組み込む事で、光触媒能を獲得させるべく検証を行った。光増感配位高分子を構成する光増感分子と非常に似た構造を有する触媒分子の場合には、配位高分子反応中にドーピングすることで、ほぼ任意の割合で、取り込ませることが可能であることを実証した。一方、触媒分子の構造が光増感分子と異なる場合にはドーピング量は著しく低下するが、配位官能基を増やすことにより、改善できることも明らかとした。しかし、配位高分子内に取り込まれた触媒分子が、活性を維持しているのか？については未確認であり、より詳細な検討が必要である。

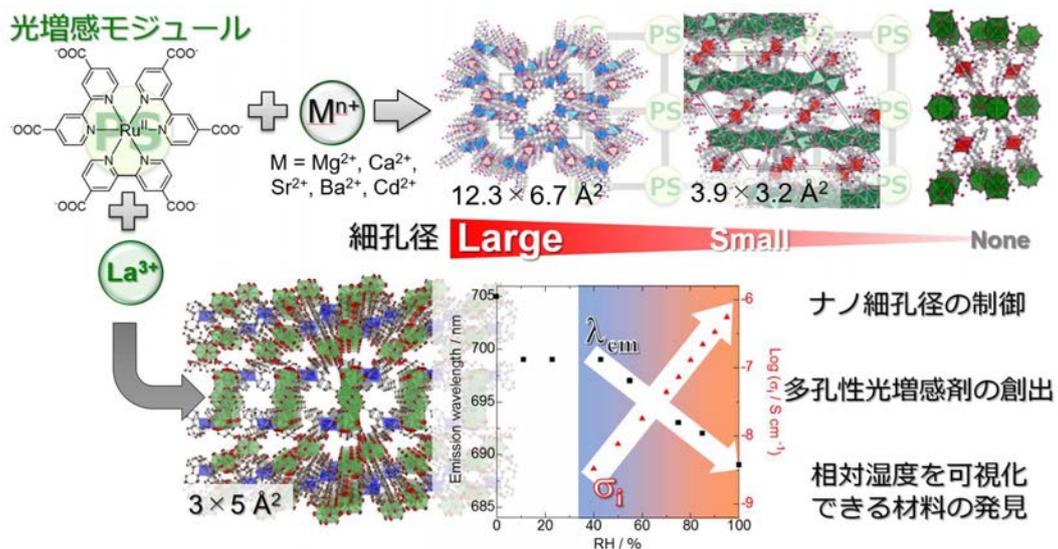
以上の結果から、光触媒系構築に向けた自己組織化反応として、配位高分子化反応を利用した基礎技術は確立できたといえる。一方、電子-正孔対の分離効率や触媒部への輸送効率を向上させ得るか？はさらなる検証と、反応効率向上を志向した細孔径の拡大やナノサイズ化の対策が必要である。

### (2) 詳細

#### 研究テーマ A「光電荷分離とプロトン伝導を担う光増感多孔性材料の創出」

人工光合成プロセスにおいて、太陽光エネルギーを受容する光増感部は光エネルギーを他の二次エネルギーへと変換する第一段階(光電荷分離過程)を担っているため、非常に重要である。すなわち、光増感部には、光エネルギーを受容するのみならず、励起されて生じた電子-正孔対を分離して、電子を還元触媒へ、正孔を酸化触媒へと、運ぶ役割も果たさなければならない。また、水の分解反応( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ )を考えた場合、水の酸化反応( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ )によって生じるプロトンを如何に水素イオンの還元反応場( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ )へ移動させるか？というプロトン移動についても考慮する必要がある。そこで本研究では、可視光増感剤として知られるトリスビピリジルテニウム(II)錯体に対し、金属イオンへの配位

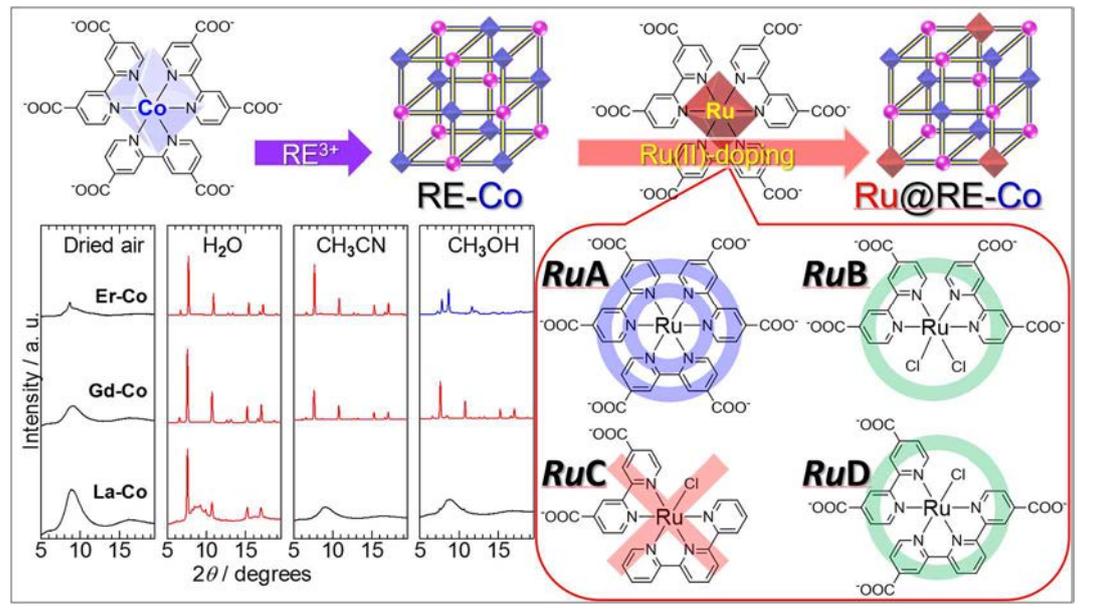
可能な有機官能基を付与することで光増感モジュール化し、種々の金属イオンとの配位高分子化反応により多孔質材料へと集積化できれば、プロトン伝導性(透過性)を有する光増感配位高分子が開発できると期待し、詳細に検討を行った。その結果、トリスビピリジンルテニウム(II)錯体の発光特性を維持しながら、配位官能基の位置や配位高分子化金属イオンに依存して、直径 1 nm を超える大きな細孔を有するものから、4 Å 程度の小さな細孔を有するものまで、幅広く制御可能であることを明らかとした(下図上段参照、原著論文1)。また、配位高分子化金属イオンに  $\text{La}^{3+}$  イオンを用いた場合、形成される細孔は 4 Å 程度と小さいものの、細孔内に水酸化物イオンが存在し、高湿度雰囲気下において  $5.5 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  のプロトン伝導性を示すことも見出した。興味深いことに、 $\text{La}^{3+}$  イオンを用いた配位高分子は相対湿度に応じて、プロトン伝導度のみならず、ルテニウム(II)錯体が示す発光波長も変化することがわかり、この材料を活用すればプロトン伝導度や相対湿度を発光波長によって「可視化」できる新しい可能性も見出した(下図下段参照、原著論文4)。一方、光増感効率という観点では、配位高分子化によってより可視光吸収帯が低エネルギー側へ拡大しており、太陽光エネルギーの有効利用という意味では利点になり得たが、増感効率自体は分子性光増感剤よりも低下しており、細孔径の拡大や結晶子サイズの縮小化などのさらなる対策が必要と考えられる。



#### 研究テーマ B「光触媒能構築に向けた触媒分子ドーピング法の開発」

光増感部で生じた電子-正孔対を分離し、水の分解反応に適応させるためには光増感部から各酸化、還元触媒へと高効率に正孔と電子をそれぞれ受け渡す必要があり、その高効率化には、光増感部と触媒部を如何に統合するべきか? という難問に直結している。これまでの膨大な研究を顧みれば、光増感分子と触媒分子を共有結合で結合した超分子デバイスや、バルク半導体に金属触媒ナノ粒子を担持させたものなど、多様な統合手法が幅広く検討されているものの、様々な問題に直面している。そこで本研究では、光増感部と触媒部の新たな統合手法として、光増感多孔質材料へ触媒分子を分子レベルでドーピングし、細孔壁面へ固定化することで、多孔質チャンネル内部で光触媒反応を駆動できないかと考え、詳細に検討を行った。多孔質内部で光触媒反応を実現できれば、細孔内部へ侵入できる分子を大きさによって分別でき、光触媒反応に悪影響を与える分子を取り除く効果や、多孔質壁に固定化

されることによって光増感分子や触媒分子の耐久性が向上する可能性が期待できる。詳細に検討した結果、光増感配位高分子を構成する光増感分子と触媒分子の構造がほぼ同一の場合には、反応基質となる水分子を取り込むナノ細孔を崩壊させることなく、ほぼ任意の割合で20%程度の濃度までドーピング可能であることがわかった。一方、触媒分子の構造が光増感分子と大きく異なってしまう場合には、そのドーピング量は大きく減少するが、配位高分子化に寄与できる配位官能基数を増やすことによって、ある程度改善できることも確認した(下図参照、発表論文3)。一方、多孔質チャンネル内部へ固定化した触媒分子が、分子レベルで触媒活性を示すために必要な構造を維持しているのか?については、現状では未解明であり、さらなる検討が必要と考えられる。



### 3. 今後の展開

光触媒能を3つの必須機能を有する各分子から低エネルギーコストで構築する一手法として、配位高分子化反応を有効であることを示した本研究結果を踏まえて、太陽光エネルギーの高効率利用に向けて、早急に解決すべき課題は、1) 電子-正孔対を高効率に分離する「光増感-触媒」界面の構築、2) 水の4電子酸化反応(酸素発生反応)を高効率に駆動可能な「正孔集積型」ナノ構造の構築、と考えられる。まず課題1については、配位高分子系における自由度の高い構造修飾を活かすことで対応可能と考えられる。例えば、結晶表面における単分子層修飾やコアシェル型構造の構築などは、すでに配位高分子系において報告されており、本研究で開発した光増感能を有する多孔性配位高分子系においても、電荷分離を促す分子層の修飾や、触媒相形成へ適応可能と期待される。一方、課題2の「正孔集積型」ナノ構造の構築には、配位高分子系の分子修飾のみならず、無機ナノ粒子などの酸化耐性に優れた材料の活用が求められる。すなわち、太陽光の光子密度は小さく、水の4電子酸化反応を駆動させるには、極めて酸化能力の高い正孔を如何に長寿命化しつつ触媒近傍へ蓄積するか?という難題を克服しなければならず、酸化されやすい有機分子系で対策を立てた場合、正孔が水を酸化する前にシステムの構成要素が酸化されてしまう懸念を払拭しきれない。最近の人工業の開発などを考慮する

と、無機ナノ粒子表面における異方的電荷分離過程を利用して、水の還元系と酸化系を相分離して駆動させれば、正孔蓄積型ナノ構造の構築もできるのではないかと期待しており、本研究でも継続的に検討を進めていきたい。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

(研究者)

本研究の「自己組織化による人工光合成デバイスの構築」という目的から現状までの成果を評価すると、多孔性光増感材料の創出や触媒分子ドーピング法の開発など、各機能モジュールの統合手法の開発は着実に進めてきているものの、最重要課題である水の完全分解を駆動するシステム構築は未達成であり、物足りないと言わざるを得ない。しかし、本研究における種々の検討から、各機能モジュール間に形成される相界面を駆使して異方的な電荷分離が実現できれば、分子レベルから自己組織化を活用して統合するという低エネルギープロセスを用いても、水の完全分解できる光触媒構築は可能と見込んでおり、今後のさらなる展開に期待がかかる。このような光触媒能獲得に向けた各モジュールの統合手法に一定の方向性を見出したのも、粉末 X 線回折計、ガス・蒸気吸着量自動測定システムやガスクロマトグラフィーなど、研究費を効率的に投入して新規に取得した測定装置を駆使しつつ、実験補佐として多大な研究実行力を提供してくれた大学院生の献身的な努力があってこそその成果である。また本「エネルギー高効率利用と相界面」領域では、年 2 回の領域会議に加え、月例研究会が開催され、毎回のように非常に刺激的な議論がなされた。これら数多くの議論の場は、研究実施に必要な知識や技術の取得のみならず、精神的なタフネスの育成や支え合う仲間のつながりを形成する大きな一助となり、研究者としての資質に磨きをかける好適な場であったと思う。現状までに、太陽光エネルギーの高効率利用に向けた新しい光触媒システム構築を、実効的に検討できる研究体制を整えられたという意味では、本さきがけ研究を展開してきた意義は十二分にあったと判断しており、今後の精力的な展開で着実に成果を出し、エネルギー高効率利用に資するブレイクスルーへとつなげていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さきがけ研究は、設計された構造を自己組織化により実現することで人工的な光合成デバイスの実現を目指す課題で、光吸収や水素発生過程に対する種々の知見を得ることができました。難しいテーマに打ち込んだことは評価しますが、残念ながら、酸素発生過程が研究途上であり、全体として人工光合成過程の実現には至っておらず、エネルギー高効率利用への寄与という観点では不十分な成果となりました。研究会・領域会議での議論には積極的に対応していました。今後は、さらに他の研究者との議論を積極的に取り込み、酸素発生過程を科学的に整理し、水分解に至る全過程を明らかにすること等を通じて、科学的に新しい概念の提案につながることを期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. A. Kobayashi, T. Ohba, E. Saitoh, Y. Suzuki, S. Noro, H.-C. Chang and M. Kato, Flexible Coordination Polymers Composed of Luminescent Ru(II)-Metalloligands: Importance of Position of Coordination Site in Metalloligands, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 2910-2921.
2. A. Kobayashi, A. Sugiyama, T. Ohba, Y. Suzuki, H.-C. Chang, and M. Kato, Synthesis and Vapor-adsorption Behavior of a Flexible Porous Coordination Polymer Built from a Bis(bipyridyl)-Cu(I) Metalloligand, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 1070-1072.
3. A. Kobayashi, Y. Suzuki, T. Ohba, T. Ogawa, T. Matsumoto, S. Noro, H.-C. Chang, and M. Kato, Systematic Syntheses and Metalloligand-Doping of Flexible Porous Coordination Polymers Composed of a Co(III)-metalloligand, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2522-2535.
4. A. Watanabe, A. Kobayashi, E. Saitoh, Y. Nagao, M. Yoshida, and M. Kato, Visualization of Ion-conductivity: Vapochromic Luminescence of an Ion-conductive Ru(II)-metalloligand-based Porous Coordination Polymer, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 11058-11060.
5. A. Kobayashi, S. Furugori, M. Yoshida, and M. Kato, Photocatalytic Water Oxidation Driven by Functionalized Ru(II) Photosensitizers: Effects of Molecular Charge and Immobilization of Molecular Photosensitizer, *Chem. Lett.*, **2016**, *in press*.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数:0件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表歴 (国内学会発表:17件、国際学会発表:9件 2015年10月30日現在)

- 1) A. Kobayashi, K. Sawaguchi, E. Saitoh, M. Yoshida, M. Kato, Photo-induced electron transfer reaction at the solid-liquid interface: the importance of surface of nanoparticle-based photosensitizers, *Pacificchem 2015*, 2015/12/15-20, Hawaii, U.S.A. (*Selected oral*)
- 2) A. Kobayashi, Syntheses of Flexible Porous Coordination Polymers Composed of Multifunctional Metalloligands, The 10th Hokkaido University-Nanjing University Joint Symposium, 2014/8/22-23, Sapporo, Japan. (*Invited*)
- 3) 小林 厚志, 光励起状態の高効率利用を指向した機能性金属錯体の構築とナノ構造制御, 第29回ライラックセミナー, 2013/6/15, 小樽市. (*若手研究者特別講演*)
- 4) A. Kobayashi, Combination of metal-complex luminophores and linkage isomerization toward new intelligent chromic materials, 日本化学会第93春季年会-アジア国際シンポジウム-, 2013/3/22, 立命館大学. (*招待講演*)

## 受賞歴

- 1) 北海道大学 研究総長賞奨励賞, 2015年3月11日.
- 2) 日本化学会北海道支部 研究奨励賞, 2016年1月20日

## シンポジウム、研究会等主催企画

- 1) 第1回若手研究者育成シンポジウム「光化学の新たな展開」、2013年6月30日、北海道大学、口頭講演10件、招待講演1件、参加者数:約30名
- 2) 錯体化学若手の会夏の学校 2013、2031年8月9-11日、NTT北海道セミナーセンター、口頭講演10件、ポスター講演90件、参加者数:約130名
- 3) 錯体化学若手の会北海道支部勉強会 2013、2013年12月13日、北海道大学、口頭講演5件、招待講演1件、参加者数:約50名

## 6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
その他	JAIST 長尾祐樹	共同研究	プロトン伝導度測定の実施

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

本領域では年2回の領域会議に加えて、月例研究会も開催され、年3~4回のペースで充実した議論の場が提供された。特に月例研究会は、発表時間20分に対して質疑時間が約40分と長く、データ詳細部の確認から研究の本質に鋭く迫る質問まで、様々な質問や提案を頂いた。特に橋本総括(現総括補佐)からは、研究のボトルネックはどこにあるのか?本質的に重要な研究を展開しているか?等、本研究を大局的に俯瞰した視点から数多くのご指摘、ご提案をいただき、本研究の進むべき方針の明確化に関して、多大なご指導をいただいたことは大変有益であった。研究初期段階は電荷分離過程に有効な構造構築に注力していたが、「水の光分解で最も困難な酸素発生側を駆動させる戦略を具現化しないかぎり、実際の触媒構築に有益な知見は得られない」という指摘をいただき、研究後期に光酸素発生系へ研究の主軸を移せたことは、本研究がエネルギー高効率利用に資するものになるかどうか?を左右する重要な岐路であったと考えている。また、「エネルギー高効率利用」を目的として様々な領域の研究者が一堂に会する本領域では、自身の視点では気がつかない材料の組み合わせや測定技術などを、様々な視点や考え方からご提案いただけたのも、研究を展開する上で心強い援助であったのは言うまでもなく、本研究に関してご助言いただいた皆様に心より感謝したい。

(3)さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

本さきがけ領域では、前述したとおり議論の機会が数多く提供され、様々な研究背景を有する

さきがけ研究者、経験豊かな領域アドバイザー、明確な方向性を示してくれる研究総括や総括補佐などから、様々なご指摘、ご提案を頂いた。その中でも研究総括から頂いた「研究の出口（最終目標）から見た研究戦略と、出口を見据えた研究戦略は全く異なる」という話は非常に衝撃的であった。すなわち、合成化学者は多くの場合自身が新規に合成した物質を用いて研究の方向性を定める「出口を見据えた戦略」を取るが、その戦略では多くの場合出口には辿りつけないことが多い。一方、「出口から見た研究戦略」では最終目標にたどり着くために必要な要素を明確化し、自身の開発した物質や測定手法だけではなく、既存の材料や手法を含めて、最適なものを選択して（ない場合はそれを新たに構築する）研究を実施するため、目標に対して極めて合理的にアプローチできる、というものである。現在進めている本研究のみならず、今後新しい研究を立ち上げる際にもぜひ活用していきたいと考えている。また研究戦略に必要な要素を明確化する際には「なぜ？を少なくとも3回繰り返しなさい」という、一見当たり前であるが実施するのはなかなか難しい指摘も非常に有益であった。上述した2つのご指摘を含め、領域会議や研究会で頂いたこれらの助言がなければ、本研究が「エネルギー高効率利用」に資する研究へなれたか？は疑わしいと言わざるをえないと思っている。

# 研究報告書

## 「高効率光電変換デバイスの実現に向けたIII族窒化物のマルチバンドエンジニアリング」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 27 年 03 月

研究者: サン リウエン

### 1. 研究のねらい

The aim of this research is to develop high-efficiency photo•electricity energy conversion devices based on III-Nitride semiconductors to realize full-spectrum absorption and light emitting. The interface bandgap engineering for  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  films will be performed to realize  $p$ -type conductivity and fill the gaps in long-wavelength devices.

The photoelectric conversion efficiencies for the current existing optoelectronic devices are far from their ideality. For example, in the photovoltaic (PV) field, the current solar cells using Si, CuInGaSe, or GaAs-based materials are all concentrated on the long-wavelength absorption (< 2eV). To achieve the maximum conversion efficiency, full solar spectrum absorption using one material system is necessary. In the solid-state lighting (SSL) field, three-primary color (RGB) mixing is considered to be the most efficient method for generating white light compared to blue/ultraviolet LEDs with phosphors. However, RGB can not be realized by using one material system, which greatly increases the cost and lead to unnecessary efficiency loss during integration.

III-Nitride semiconductors (GaN, InN, AlN) exhibit the widest direct bandgaps among all the semiconductors, from near infrared (InN at 0.65 eV) to the deep UV range (AlN at 6.2 eV), which cover almost all the spectrum. This unique property makes the possibility of full-color light emitting and absorption devices using one material system, which will greatly improve the photo-electricity conversion efficiency and reduce the cost.

However, as a result of the high  $n$ -type background conductivity and strong surface electron accumulation,  $p$ -type doping in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  remains a worldwide puzzle, which hinders the development of the long-wavelength absorption and emitting. The objective of this research is to solve the challenging problem in III-Nitride field of  $p$ -type doping in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , and then develop full-spectrum photoelectricity energy conversion devices based on III-Nitrides, including high conversion efficiency PV cells and long-wavelength (620-700 nm) red LEDs. To achieve this aim, we propose to deposit In-rich  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  at high pressures with the unique-designed MOCVD and the concept of multi-band polarization-induced hole doping for  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  through interface modulation.

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

Superior to Si, Ge or GaAs-based semiconductors, direct-band gap material III-Nitride

semiconductors, including GaN, InN, AlN and their ternary and quaternary alloys, is **the only material system that can cover all the spectrum**. Moreover, they exhibit a number of unique physical and chemical properties, such as a large polarization field (MV/cm), high mobility, strong physical and chemical stabilization, ultra-high absorption coefficient ( $10^5/\text{cm}$ ), and strong resistance against high-energy particle radiation. These features provide their promising applications in the SSL and ultra-high efficiency PV cells fields. In the SSL field, the invention of blue LEDs has been awarded to the Noble Prize in Physics 2014, and up to now, high-brightness blue and green LEDs have been commercially used by  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  with a low In content ( $x < 20\%$ ). However, one of the three primary colors red LEDs is usually achieved by AlGaInP materials, which make it difficult for a full technological integration. On the other hand, the current InGaN-based solar cells can only be achieved with an In content lower than 20% due to poor quality of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  film, doping and devices. Therefore, although a high power conversion efficiency of 62% was expected for  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  multi-junction photovoltaic cells, the practical values are much small ( $< 4\%$ ). All the bottlenecks lie in the challenge of poor-quality In-rich  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  films and difficulty to realize *p*-type doping in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  with a narrow bandgaps.

With the support from JST, during the three-year research in PRESTO, I have been concentrating on the development of InGaN films and *p*-type doping to achieve the full-spectrum absorption and emitting devices. To improve the quality of In-rich InGaN films, a high-pressure metal-organic chemical deposition (HPMOCVD) method was proposed to avoid the phase separation and alloy disorder. Due to the large equilibrium temperature of InN and GaN, once InGaN is deposited at high temperature, it is easily to be decomposed due to the low decomposition temperature of InN. On the other hand, if it is deposited at low temperatures, the poor miscibility will lead to the phase separation and alloy disorder, which results in the bad surface and poor crystalline quality. Therefore, the only solution is to deposit InGaN films at high temperatures under high pressures, which can effectively suppress the InN decomposition. From considering the growth dynamics, a vertical-type flow-patterned MOCVD system which can be operated at as high as 4 atms was uniquely designed. The atomic level surface and interface control for InGaN films were achieved. On the other hand, to overcome the *p*-type doping difficulty from the high *n*-type background conductivity and surface electron accumulation, a novel physical strategy of multi-band polarization-induced doping method was proposed. The *p*-type hole concentration was achieved to be more than  $10^{18}/\text{cm}^3$ .

In addition, to fabricate photo•electricity energy conversion devices, the novel concept of intermediate-band (IB) transition was proposed to develop multi-level intermediate band solar cells. The IB solar cells showed a super-wide absorption from UV to near infrared region, covering almost all the strong luminescence of the solar light. Moreover, the full-spectrum light emitting LEDs especially the red light LEDs ( $> 620 \text{ nm}$ ) were achieved by using InGaN-based quantum structures through interface control.

(2) 詳細

**Research theme 1:** Design and develop the vertical-type high-pressure MOCVD for InGaN film growth (up to 4 atms)

To avoid the incorporation of impurities and reduce the *n*-type background, high temperature growth for InGaN is necessary. However, due to the weak bond of In-N, the InGaN will be decomposed easily with elevated temperature. According to the phase balance theory, the high pressure during growth is required to hinder the decomposition at high temperatures. Based on the growth dynamics of InGaN and the flow pattern optimization at high pressures, we have designed and established a vertical type MOCVD system which can operate at the pressures up to 4 atms. **Figure. 1** shows the configuration of HPMOCVD. The standby vacuum level in the reactor chamber is as low as  $10^{-6}$  torr to avoid the incorporation of impurities. A pumping system together with a pressure controller was used to automatically control and keep the pressure stably during growth. At high pressures, the inhomogeneity is usually considered to be a drawback for the film. Therefore, the gas introduction flow pattern was modified to a closed-coupled showerhead shape to improve the homogeneity at high pressures.



Figure. 1 Configuration of our developed HPMOCVD

Up to now, InGaN films with different In composition from 0 to 100% can be obtained by HPMOCVD system with the support of molecule beam epitaxy technique as illustrated in **Fig. 2**. The surface morphology of InGaN films grown by HPMOCVD can be controlled very well, as can be seen from **Fig. 3**. In the XRD  $2\theta$ - $\omega$  scan of InGaN film, many interference peaks around InGaN peak indicates a very good interface between InGaN and GaN template. **Figure. 3 (a)** is the atomic force microscopy (AFM) image of the InGaN surface. The atomic steps can be clearly seen with a surface roughness lower than 1 nm. The InGaN/GaN short-period superlattices with interface in nanoscale were successfully obtained. Nitrogen is used as the carrier gas to improve the interface quality. **Figure 3 (b)** is the Z-contrast high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) image of the superlattices structure. From this image, only the information from atomic number can be distinguished. As can be seen, very sharp interface without any interface layers or reactions is obtained.

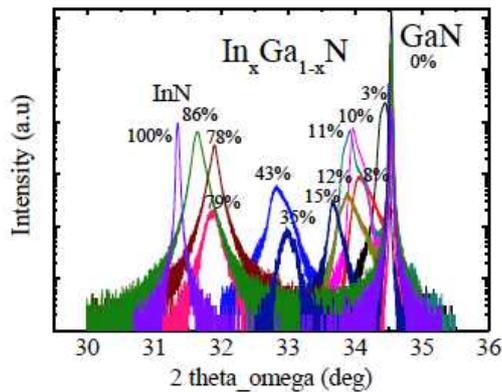


Figure.2 XRD 2θ-ω of InGaN film with In composition from 0 to 100%

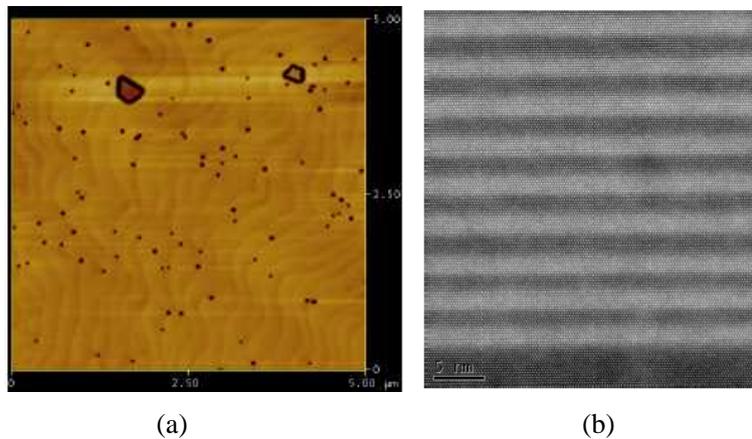


Figure 3 (a) AFM surface morphology of InGaN film grown by HPMOCVD; (b) Z-contrast STEM image of InGaN/GaN superlattices

**Research theme 2:** Improving *p*-type InGaN by polarization-induced multi-layer structures through the interface band engineering

To obtain sharp interface for the heterojunction and multilayer structures, a smooth surface morphology for *p*-GaN is very important. However, the surface is always deteriorated due to the Mg dopants. By carefully modulating the dopant level, smooth surface for *p*-GaN has been achieved. The root mean roughness (rms) of 0.35 nm for *p*-GaN with the thickness of 1.5 μm was obtained. The growth of the heterojunction was also optimized. The thickness of *p*-InGaN is found to play the most important role for the hole mobility. A high mobility of 9.5 cm<sup>2</sup>/Vs is obtained when the growth time of *p*-InGaN is 12 min. *p*-InGaN with In composition gradient multilayers were also designed and fabricated. The In composition was modulated by changing the growth temperature of *p*-InGaN multilayers. From XRD, In composition gradient InGaN layers are clearly observed. However, *p*-InGaN still shows a coherent growth on *p*-GaN, which guarantees a stronger piezoelectric polarization field. From CL measurement, the In composition along the growth direction in *p*-InGaN is changed from 7.9% to 35% (Fig. 4).

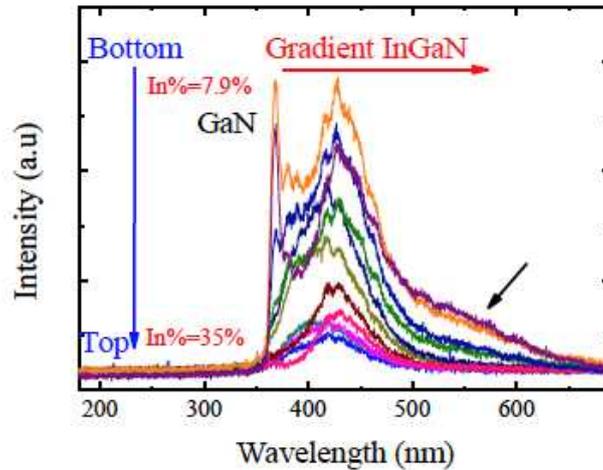


Fig. 4 Cross-sectional CL measurement of sample D, from which, In composition along the growth direction can be estimated.

**Research theme 3:** *For the first time*, propose and experimentally realize the concept of multi-level intermediate bands for Nitride solar cells and obtain a super-wide near full-spectrum absorption

The concept of intermediate-band transition was first proposed by Luque and Marti in 1997. It consists of an IB material sandwiched between two ordinary  $n$ - and  $p$ -type semiconductors, in which the sub-bandgap-energy photons are absorbed through the transitions from the valence band (VB) to the IB and from the IB to the conduction band (CB), adding up to the photovoltaic current. From this perspective, the short-circuit current density ( $J_{sc}$ ) is greatly enhanced compared with that of the single energy gap  $p$ - $n$  junction, while the open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) can be maintained. Theoretically, the IB solar cells provide additional tolerance to match the solar spectrum toward a maximum conversion efficiency by modulating the energy level of the IBs. The predicted conversion efficiency for the single-IB solar cell is 63% under full concentration. However, all these devices require a high-quality wide-bandgap host material. From this perspective, III-Nitride InGaN is the best choice since its unique property is the high-quality GaN and low-In InGaN.

The intermediate sub-bands from InGaN quantum dots (QDs) are introduced in the InGaN  $p$ - $n$  junction as the active region. To form multi-levels, three different kinds of quantum dots with different In composition and size are introduced. The formation of the mini-bands is further confirmed from both experiment and theoretical estimation. This is the first time for achieving intermediate-band transitions in the III-Nitride field.

Figure 5 illustrates the experimental demonstration of intermediate sub-bands including cathodoluminescence (CL), external quantum efficiency (EQE), and two-photon excitation measurement (TPE). Different from the single emission for the RS cell, several emissions are present in the CL spectra. In addition of the luminescence from GaN (363 nm), an emission located at 408 nm from the  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$  pre-strained layers is observed, whose In composition (9.96%) is the same as the experimental design. The strongest peak at 465 nm (2.67

eV) is originated from InGaN/GaN host material, which is usually stronger and has a higher energy bandgap than those of QDs emissions. The luminescences located at the lower energies (517, 541, 630 nm) are attributed to the emissions from the triple QDs with different In compositions.

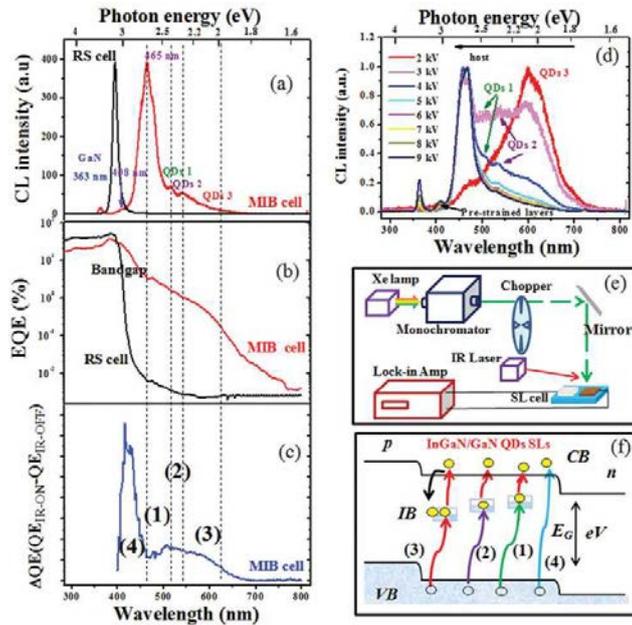


Figure. 5 Experimental demonstration of IB transition in Nitrides

**Research theme 4:** Demonstrate the proposed device concepts for solar cells and LEDs: conversion efficiency improved for solar cells and luminescence intensity increased for long-wavelength red light LEDs (~620 nm).

To demonstrate the proposed concept, p-InGaN with a In composition gradient layer was used for the p-type region of solar cells and LEDs. It was observed that  $J_{sc}$  of the InGaN-based solar cells was improved along with an increased conversion efficiency (Figure. 6). The improvement of the photocurrent is considered to be resulted from the improved hole concentration by using p-InGaN with In compositional gradient layer.

Although blue LEDs by using InGaN quantum wells have been well developed, achieving efficient operation of green light at longer wavelength (>500 nm) is challenging as In-rich InGaN quantum structures is difficult to fabricate with good interface. On the other hand, the large polarization field resulted from the great difference of In composition between active region and p-type region reduce the radiative recombination rates. To improve the luminescence efficiency of long-wavelength LEDs, the In compositional gradient InGaN layers were also utilized for the p-type region in the LED structure. The interface property was greatly improved compared to the p-InGaN/p-GaN structure. The LED showed a much stronger luminescence at ~620 nm with a lower turned on voltage and leakage current (Fig. 7).

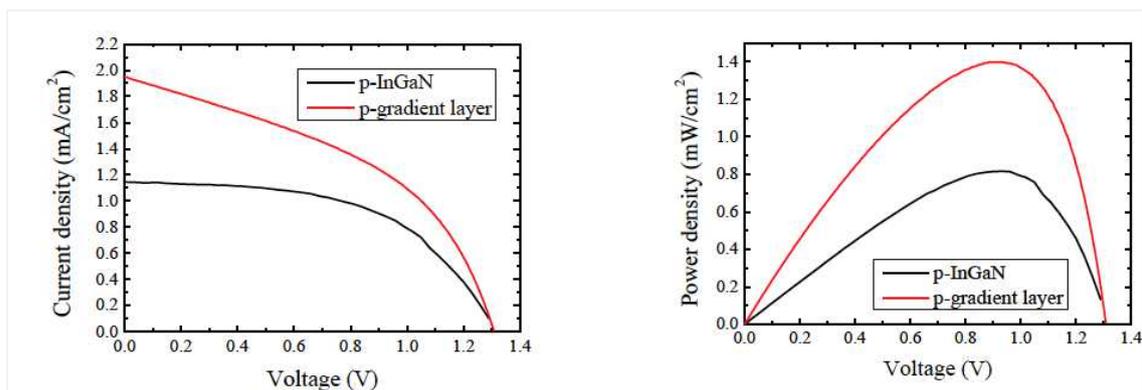


Figure. 6 Improved PV property of InGaN-solar cells by using p-InGaN In composition gradient layer

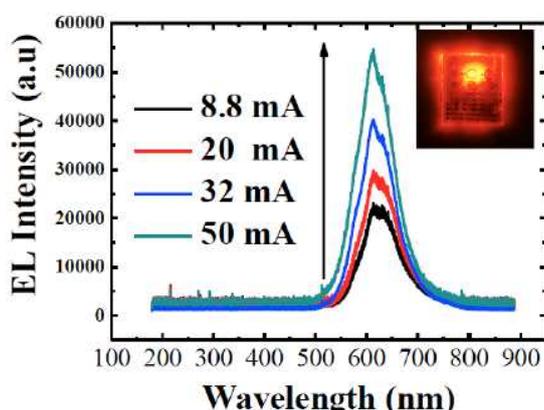


Figure. 7 Electroluminescence of red light LED

### 3. 今後の展開

Based on the research achievements, future research will be focused on:

#### **1) Further improve the HPMOCVD equipment for homogeneity of In-rich InGaN films:**

One of the biggest problems for the HP growth is the difficulty to obtain a good homogeneity. Although we have improved the uniformity of the InGaN films by modifying it into a showerhead shape flow pattern, at In-rich condition for InGaN films, the homogeneity still became deteriorated. More improvement such as changing the configuration design of the susceptor or carrier gas flow should be further considered.

#### **2) Extend the concept of multi-band engineering through interface control to more nitride-based devices**

We propose the concept of multi-band engineering through interface control, and realize multi-level intermediate band solar cells, improve the hole concentration of *p*-InGaN, and obtained the near full-spectrum nitride-based solar cells and LEDs. This concept is demonstrated to be effective for the nitride photo•electricity energy conversion devices. Further work will be concentrated to extend this concept to the electronic devices power integrated circuits.

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

(研究者)

During the three-year research life in PRESTO, I obtained many support from the advisors and members in this family. Compared to three years ago, my point of view not only for my research but also for the different fields was improved. This experience is and will be very important, valuable and helpful for my future research.

As for my own research progress, according to the initial research plan, the high-pressure MOCVD has been installed and high-quality of InGaN films have been achieved, p-InGaN with the proposed concept of polarization-induced multi-band modulation has been realized, and near full-spectrum absorption (multi-level IB solar cells covering the absorption from UV to near infrared region) and emitting devices (LEDs from UV to red light, especially realize red light emitting of 620 nm) have been obtained. The effect of my research is: 1) the proposed concept of interface control from the multi-band engineering for the Nitride photoelectronic devices will be helpful for nitrides to achieve the full-spectrum devices; 2) the success of p-channel FET by using InGaN heterojunction provide a new route for the nitride complementary logic circuit.

But there are still some drawbacks for my research. The conversion efficiency of the Nitride solar cells and luminescence efficiency of the long-wavelength LEDs still need to be improved. In the future, I will continue to work on high-pressure MOCVD to improve the InGaN film homogeneity, and further extend the concept of multi-band engineering to more devices.

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さきがけ研究は、In(インジウム)含量の大きなInGaN(インジウム窒化ガリウム)薄膜を作成することで、赤外領域までを含む広い波長の太陽光を利用することで高効率な太陽電池の実現を目指す課題です。本研究を通じて、低効率ながら赤外領域までの太陽光の変換に成功し、また、内部構造に工夫(シャワーヘッド形ノズル化)した高圧MOCVD装置を実現し、40%を超える高いインジウム組成のInGaNの良質な薄膜作製に成功する等、当初提案を着実に進め、成果をあげたことを高く評価します。また、個人研究者として、言葉や文化の壁を越えて、当領域内の議論にも積極的に加わり、そこでの指摘を研究に生かした研究姿勢も評価いたします。

しかし残念ながら、太陽電池の高効率化という観点からは、開放電圧、変換効率とも低く、未だ課題が残っており、エネルギー高効率利用への寄与という観点では、不十分な成果となりました。今後は、本さきがけ研究で得られた多くの成果を生かし、太陽電池に限らず応用先を広く検討し、より大きな成果を実現して頂くことを期待します。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 論文(原著論文)発表

1. <u>Liwen Sang</u> , Meiyong Liao, Qifeng Liang, Masaki Takeguchi, Benjamin Dierre, Bo Shen, Takashi Sekiguchi, Yasuo Koide, and Masatomo Sumiya, A Multilevel intermediate-band solar cell by InGaN/GaN quantum dots with a strain-modulated structure, <i>Advanced Materials</i> , 26, 1414-1420(2014), 2013 年 12 月 発表 DOI: 10.1002/adma.201304335.
2. <u>Liwen Sang</u> , Meiyong Liao, Yasuo Koide, and Masatomo Sumiya, InGaN-based thin film solar cells: Epitaxy, structural design, and photovoltaic properties, <i>Journal of Applied Physics</i> , 117, 105706 (2015), 2015 年 3 月 発表 DOI: 10.1063/1.4914908.
3. <u>Liwen Sang</u> , Junqing Hu, Rujia Zou, Yasuo Koide, and Meiyong Liao, Arbitrary Multicolor Photodetection by Hetero-integrated Semiconductor Nanostructures, <i>Scientific Report</i> , 3, 2368 (2013), 2013 年 8 月 発表, DOI: 10.1038/srep02368.
4. <u>Liwen Sang</u> , Meiyong Liao, Yasuo Koide, and Masatomo Sumiya, Temperature and Light Intensity Dependence of Photocurrent Transport Mechanisms in InGaN p-i-n Homo Junction Solar Cells, <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 52, 08JF04 (2013) 2013 年 5 月 発表
5. <u>Liwen Sang</u> , Meiyong Liao, and Masatomo Sumiya, A Comprehensive Review of Semiconductor Ultraviolet Photodetectors: From Thin Film to One-dimensional Nanostructures, <i>Sensors</i> , 13, 10482-10518, (2013) <i>invited review</i> 2013 年 8 月 発表

## (2)特許出願

研究期間累積件数:1 件

1.

発 明 者: サン リウエン/リャオ メイヨン/小出 康夫/胡 俊青/邹 儒佳  
 発明の名称: 半導体光検出器  
 出 願 人: 独立行政法人物質・材料研究機構  
 出 願 日: 平成26年 2月 6日  
 出 願 番 号: 特願 2014-020952

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

招待講演

1. Liwen Sang, and Masatomo Sumiya, Photo • electricity energy conversion devices based on III-V nitride semiconductors, 2016 International Symposium toward the Future of Advanced Researchers in Shizuoka University, Invited, 2016 (Shizuoka University, Hamamatsu, 3<sup>rd</sup> March, 2016)

2. Liwen Sang, Meiyong Liao, and Masatomo Sumiya, Photoelectrical energy conversion devices based on III-Nitride semiconductors, IUPAC 9th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-IX) & 23rd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXIII), Invited, 2013 (Fudan University, Shanghai, 17th-24th, Oct, 2013)

口頭発表

1. Liwen Sang, Temperature dependence of photovoltaic properties in InGaN solar cells, 2015

MRS Spring Meeting&Exhibit, Oral (April 6th-10th, 2015, San Francisco, California, USA)

2. Liwen Sang, Meiyong Liao, Qifeng Liang, Masaki Takeguchi, Benjamin Dierre, Takashi Sekiguchi, Yasuo Koide, and Masatomo Sumiya, Multilevel intermediate-band solar cells based on III-Nitrides, 2013 年秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2013 年 9 月 16 日(月) ~ 20 日(金)

3. Liwen Sang, Meiyong Liao, Qifeng Liang, Masaki Takeguchi, Benjamin Dierre, Takashi Sekiguchi, Yasuo Koide, and Masatomo Sumiya, Multilevel intermediate-band solar cells based on III-Nitrides, received by 10th International Conference on Nitride Semiconductors as the Oral Presentation, 2013 (Washington D.C. USA, 25th-30th, Aug, 2013)

4. Liwen Sang, III-Nitride semiconductors for high-efficiency energy conversion devices, MANA International Symposium 2013, Feb. 27-Mar. 1, 2013, Oral presentation.

5. Liwen Sang, Meiyong Liao, Yasuo Koide, and Masatomo Sumiya, Temperature dependence of photovoltaic properties in InGaN solar cells, 2013 年春季第 73 回応用物理学会学術講演会, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月 27 日(水) ~ 30 日(土)

6. Liwen Sang, Meiyong Liao, Yasuo Koide, and Masatomo Sumiya, Photoelectrical energy-conversion devices based on III-Nitride semiconductors, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, October 14-19, Sapporo, Japan, Oral.

#### 受賞

1. 平成 24 年 10 月 25 日 ポスドク研究成果ポスター賞 InGaN 系光・電変換デバイス 独立行政法人物質・材料研究機構 (受賞者氏名: 桑立雯)

#### プレスリリース

1. 平成 25 年 12 月 06 日掲載、独立行政法人 科学技術振興機構、「InGaN の多重中間準位を活用した太陽電池の高効率化の原理を実証」

2. 平成 25 年 12 月 06 日掲載、日経 web 刊、「JST など、InGaN の多重中間準位を活用した太陽電池の高効率化の原理を実証」

#### 6.. その他関連の情報

(1) 新たに構築した研究ネットワーク: 相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
Osaka University	Prof. Yusuke Mori	GaN bulk	Discussion on the substrate treatment and regrowth technique
Peking University (China)	Prof. Xinqiang Wang Prof. Bo Shen	InN template, InGaN films by MBE	Discussion on the growth of InGaN films by HPMOCVD and MBE, provide InN template
NIMS	Dr. Yasutaka Imanaka Dr. Kanji Takehana	Transport property	Help to measure and analyze the transport property of the samples

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

During this three-year research life in PRESTO of Phase interface field, I learnt a lot not only

from the point view of research but also the attitude to the research. All the advisors are so supportive and serious for me. They teach me how to express my research to the audience, how to show my research to the researchers who are not in the same field, how to think out of my own research but from the whole point of view, how to find the collaboration from different field, etc. Especially, I remember when I first made presentation in the PRESTO meeting, nobody could understand what I was talking about since we are from different fields and I was too nervous to explain clearly. Prof. Hashimoto gave me very strict comment. He said a good researcher should explain his research clearly and make the people who are not in his field understand. Otherwise, he could not get improvement but just a mediocre researcher. The PRESTO researchers should not be like that. Actually, I was very sad at that time. But I totally understand and agree with him. I know my weak point. I always tried to show all of my results to the audience but forgot the audience are not in the same field with me, and they could not understand me at all if I could not explain to them by using easy words. After that meeting, I have been learning to explain my research achievement in a more understandable way. I started not to show everything but just to explain like telling a story. This kind of training is very helpful to me. The scientific research should not be difficult to understand. We should make the public to understand what we are doing and how our research can contribute the daily life. Then we can contribute to the society.

I also got many good friends. We can discuss the problems in research, and also talk about some problems in the daily life. I expect future collaboration with them.

This experience in PRESTO is a great treasure for my whole life. I am so appreciative that I could have the chance to join this project and this family three years ago.

### (3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

The important thing I learnt from PRESTO is to try to find the common point and collaborate with researchers in different field. The scientific research should not be hidden or bound in a small place. Researchers need to talk, to communicate, and to discuss. Through collaboration among different field, we can find the innovations and improvement.

# 研究報告書

## 「金属酸化物層での被覆を利用した電極触媒の高機能化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研究者: 竹中 壮

### 1. 研究のねらい

水素エネルギー社会の実現に向け、固体高分子形燃料電池(PEFC)の本格的普及が期待されている。PEFC はアノードでの水素の酸化とカソードでの酸素の還元により発電するが、これらの反応を促進するために両極で炭素担持 Pt 触媒が利用されている。水素の酸化に比較して、酸素の還元(ORR)の反応速度は著しく遅いため、カソードで多量の Pt を使用しなければならない。Pt は高価であるため、PEFC の本格的普及には Pt 使用量低減が必要である。しかしカソード触媒は酸性、高い正電位、酸素雰囲気、高温などの厳しい条件にさらされるため、炭素担体上で Pt 粒子は凝集する。また小さな Pt 粒子から Pt カチオンが溶解し、それらがより大きな Pt 粒子に再析出する。このためカソード条件で触媒中の Pt 粒子の粒子径は増大し、触媒活性が低下する。よってカソードでの Pt 使用量低減は難しい。我々はこれまでにカーボンナノチューブ担持 Pt(Pt/CNT)カソード触媒をシリカ層で被覆することで、Pt 触媒の耐久性を改善することに成功している。シリカ層での被覆により担体上での Pt 粒子の移動が抑制されると共に、溶解したカチオン性 Pt 種がシリカ層外部に溶出しないため、シリカ被覆 Pt カソード触媒は優れた耐久性を示すと考えている。しかしシリカでの被覆により Pt 触媒の ORR 活性が若干低下する問題がある。またシリカでの被覆法を実用化するには、現行のカーボンブラック担持 Pt(Pt/CB)触媒への適用を検討する必要がある。そこで本研究では、Pt を被覆するシリカ層の細孔構造や親・疎水性などの物理的・化学的特性を最適化することで、高活性と高耐久性が両立したシリカ被覆 Pt/CNT の開発を試みた。またここで最適化したシリカ被覆法を市販の Pt/CB 触媒に応用した。さらに本研究では Pd 系触媒にシリカでの被覆法を適用した。Pd は Pt に比べ安価であり、Pt と同様に ORR 活性を示すものの、PEFC カソード条件で速やかに溶解・溶出するため、Pd をカソード触媒の活性成分として利用することは難しい。一方我々が開発したシリカでの被覆法を応用すれば、カソード条件での Pd の溶出抑制も期待できる。そこで本研究では、Pd 触媒をシリカ層で被覆し、高活性・高耐久性を有する非 Pt 系カソード触媒の開発も試みた。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

固体高分子形燃料電池(PEFC)の本格的普及に向け、Pt カソード触媒の耐久性向上が強く求められている。Pt カソード触媒は酸性、高い電位、酸素雰囲気などの厳しい条件にさらされるため、Pt 粒子の凝集および Pt の溶解-再析出により失活する。そこで我々は Pt 触媒を厚さ数 nm のシリカ層で被覆することで、Pt 触媒の耐久性向上に成功している。しかしシリカでの被覆により Pt 触媒の活性が少し低下することが問題であった。これまでシリカ層はテトラエトキシ

シラン(TEOS)の加水分解により調製したが、本研究では TEOS の加水分解時に細孔生成のテンプレートとして作用すると考えられる  $\text{NH}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-NH}_2$  を添加した。また TEOS の代わりにメチルトリエトキシシラン(MTEOS)を利用しシリカ被覆を行った。その結果、 $\text{NH}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-NH}_2$  を添加して調製したシリカ被覆 Pt 触媒は、未添加で調製したシリカ被覆触媒に比べ、触媒活性に優れ、かつ耐久性も高かった。 $\text{NH}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-NH}_2$  テンプレートにより生成したシリカ層内の細孔が酸素や生成水の拡散パスとして作用した結果、高活性になったと考えられる。一方 MTEOS から調製したシリカ被覆 Pt 触媒も、TEOS から調製した触媒より高い触媒活性と優れた耐久性を示した。MTEOS から調製したシリカ層は、TEOS から調製したものに比べ、より大きな細孔を有し、またより疎水性であった。大きな細孔は物質拡散の促進に寄与し、疎水性は生成水の排出を促進した結果、MTEOS から調製したシリカ被覆 Pt 触媒は高い活性と優れた耐久性を示したと結論した。また MTEOS から調製したシリカ被覆 Pt 触媒を実際の PEFC 単セルに用いても高い触媒活性を示しことから、本触媒の実用化が期待される。さらに本研究では、シリカでの被覆法を利用して高活性かつ高耐久性を有する Pd 系触媒の開発を行った。まず Pd 触媒の高活性化を目的に助触媒添加効果を検討した結果、Pd 触媒に Co を添加しそれらを合金化させた Pd-Co 触媒は Pd 触媒より 2 倍高い ORR 活性を示した。また PEFC カソード条件で Pd-Co 触媒は金属種の溶出により直ちに失活したが、シリカ層で被覆することにより Pd-Co 触媒の耐久性を改善することに成功した。シリカでの被覆法はカソード触媒の非 Pt 化にも貢献できる技術であると期待している。

## (2) 詳細

研究テーマ A「高活性・高耐久性を有するシリカ被覆 Pt 触媒開発のためのシリカ層の最適化」

私はこれまでに、シリカ層で被覆することでカーボンナノチューブ担持 Pt(Pt/CNT)カソード触媒の耐久性は改善されるものの、ORR 活性が若干低下することを見出している。シリカ被覆 Pt 触媒上での ORR ではシリカ層中を酸素、プロトン、生成水が拡散するが、シリカ層内での物質拡散速度が遅いため、シリカ被覆により触媒活性が低下したことが予想される。そこで Pt/CNT を被覆するシリカ層の細孔構造と親・疎水性に注目し、それらがシリカ被覆 Pt 触媒の ORR 活性および耐久性に与える影響を検討した。これまでシリカ被覆 Pt 触媒は 3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)とテトラエトキシシラン(TEOS)の逐次的な加水分解により調製した。以下ではこの触媒を  $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$  と表記した。シリカ層内に細孔構造を発達させるために、APTES と TEOS の加水分解中に細孔のテンプレートとして  $\text{NH}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-NH}_2$  を添加した。以下ではこれにより得た触媒を  $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}(\text{C8})$  と表記した。またシリカ層を疎水性にするために、TEOS の代わりにメチルトリエトキシシラン(MTEOS)を使用

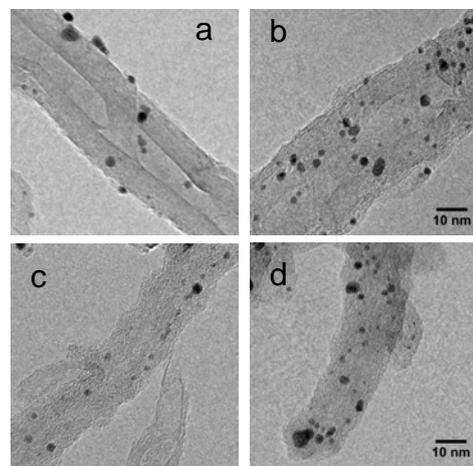


Fig. 1 Pt/CNT(a),  $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$  (b),  $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}(\text{C8})$  (c) および  $\text{CH}_3\text{-SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$  (d) の TEM 像。Si 担持量はいずれも 10 wt%。

した。MTEOS中の $\text{CH}_3\text{-Si}$ は加水分解しないためシリカ中に $\text{CH}_3$ 基が存在し、その結果シリカ層は疎水性になると考えた。Fig. 1には各Pt触媒のTEM像を示した。Pt/CNT(Pt担持量=15 wt%)ではCNT表面に直径2~3 nm程度のPt粒子が担持されていることが分かる。一方いずれのシリカ被覆Pt触媒でもPt/CNTとほぼ同じサイズのPt粒子がCNT上に担持されており、それらは厚さ1~2 nm程度のシリカ層で被覆されていた。Fig. 1に示したTEM像からはシリカ層の構造に違いは見られなかった。Fig. 2には耐久性試験中における各Pt触媒のORR活性(0.9 VでのORRの電流値)の変化を示した。なお触媒活性は回転ディスク電極法(三電極式電気化学セル, 0.1 M  $\text{HClO}_4$  電解質)により測定した。また耐久性試験として、電極電位を0.05~1.2 V間で繰り返し変動し、その後ORR活性を測定した。まずFig. 2の初期活性から、いずれのシリカ被覆Pt/CNTもORR活性を示していることが分かる。しかしシリカでの被覆によりPt/CNTの触媒活性は低下した。一方耐久性試験中のORR活性変化に注目すると、Pt/CNTの活性は電位変動により速やかに低下した。一方いずれのシリカ被覆Pt触媒でも600サイクル程度までORR活性が向上し、その後高く保持された。さらに $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}(\text{C8})$ と $\text{CH}_3\text{-SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ は $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CNT}$ より高い活性を示した。このように、シリカ被覆時に $\text{NH}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-NH}_2$ テンプレートを利用する、あるいはMTEOSを利用することでシリカ被覆Pt触媒のORR活性は改善される。

現行のPEFCではカーボンブラック(CB)上に直径2~3 nmのPt粒子が高密度に担持された触媒が利用されている。シリカでの被覆法を実用化技術に近づけるには、Pt/CBへの適用が不可欠である。そこで田中貴金属社製Pt/CB(TEC10E50E)をシリカで被覆した。Fig. 3には耐久性試験中の各Pt触媒のORR活性変化を示した。なお測定は回転ディスク電極法(三電極式電気化学セル)で行った。また耐久性試験として電極電位を0.6~1.0 V間で変動させた。市販のPt触媒をシリカで被覆してもORR活性は高く保持されており、シリカでの被覆によりPt/CBの耐久性は改善されていることが分かる。特に $\text{CH}_3\text{-SiO}_2/\text{Pt}/\text{CB}$ は優れた耐久性を示した。このようにシリカでの被覆法は市販のPt/CBに対しても有効である。さらにシリカ被覆Pt/CBの触媒活性を膜電極接合体(MEA)により評価した。Fig. 4には各Pt触媒をカソードに

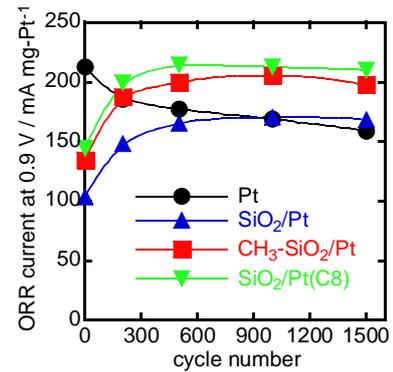


Fig. 2 耐久性試験中における各Pt触媒のORR活性変化。

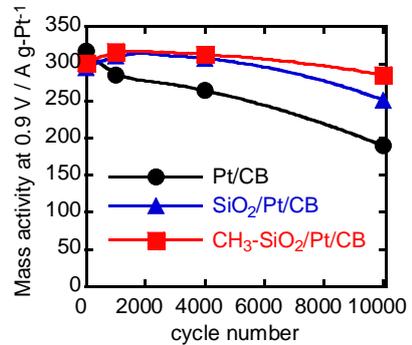


Fig. 3 耐久性試験中の各Pt触媒のORR活性変化。

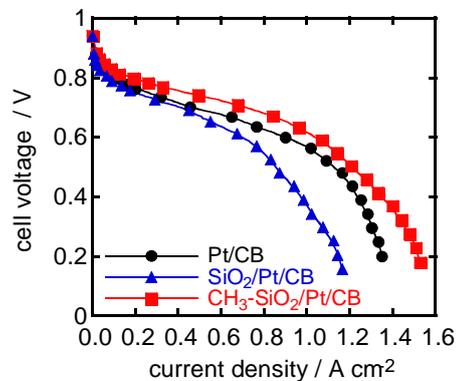


Fig. 4 各Pt触媒をカソードに利用した単セルの発電特性。

利用した PEFC 単セルの分極曲線を示した。SiO<sub>2</sub>/Pt/CB をカソードに利用した単セルの発電特性は Pt/CB を用いたものより低かったものの、CH<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>/Pt/CB の活性は Pt/CB と同程度であった。MTEOS から調製したシリカ層はより大きな細孔を有しているため物質拡散性に優れ、また疎水性であるため生成水が速やかに排出された結果、高い ORR 活性を示したと考えられる。このようにシリカでの被覆法は市販の Pt/CB にも応用可能である。

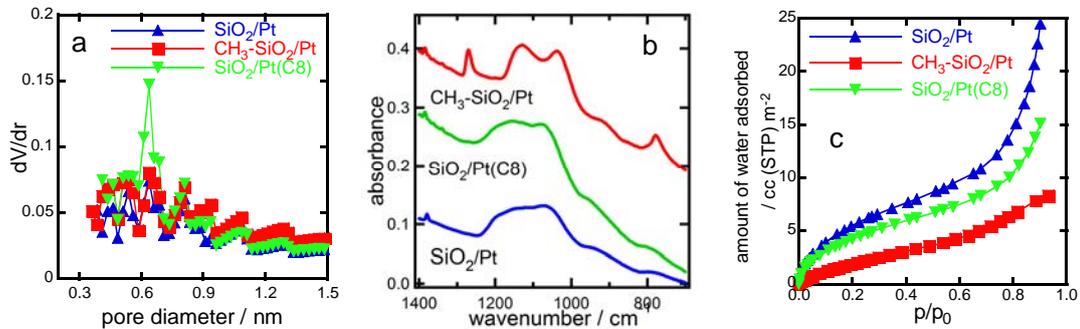


Fig. 5 各種 Pt 触媒のマイクロ孔径分布(a), FT-IR スペクトル(b), および水蒸気吸着における吸着等温線(c).

テーマB「高活性・高耐久性を示したシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層のキャラクタリゼーション」

Fig. 5a には N<sub>2</sub> 吸着により見積もった各種シリカ被覆 Pt/CNT のマイクロ孔径分布を示した。SiO<sub>2</sub>/Pt/CNT と CH<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>/Pt/CNT で分布の違いは見られなかったものの、SiO<sub>2</sub>/Pt/CNT (C8) では直径 0.6 nm あたりに細孔が見られた。NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>-NH<sub>2</sub> がテンプレートとして作用しシリカ層内に細孔が生成したと考えられる。また Fig. 5b には各種シリカ被覆 Pt/CNT の FT-IR スペクトルを示した。SiO<sub>2</sub>/Pt/CNT と SiO<sub>2</sub>/Pt/CNT(C8)では 1080 と 1180 cm<sup>-1</sup> あたりに酸素 4 員環から成るシロキサンリング ((SiO)<sub>4</sub>) によるピークが見られたのに対して、CH<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>/Pt/CNT では 1000 と 1150 cm<sup>-1</sup> あたりに酸素 6 員環から成るシロキサンリング ((SiO)<sub>6</sub>) によるピークが現れた。このシロキサンリングは細孔に相当し、(SiO)<sub>4</sub> に比較して (SiO)<sub>6</sub> の方がリング径、すなわち細孔径が大きい。よって MTEOS から調製したシリカは TEOS からのものに比べ、大きな細孔を有しているといえる。さらに Fig. 5c には各 Pt 触媒上での水蒸気吸着における吸着等温線を示した。SiO<sub>2</sub>/Pt/CNT と SiO<sub>2</sub>/Pt/CNT(C8)は同程度の水蒸気吸着量であったが、これらに比べ CH<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>/Pt/CNT 上では水蒸気吸着量が著しく少ない。よって CH<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>/Pt/CNT のシリカ層の疎水性は高いといえる。以上示した結果より、SiO<sub>2</sub>/Pt/CNT(C8)のシリカ層はより大きな細孔を有し、また CH<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>/Pt/CNT のシリカ層は大きな細孔を有していることに加え、疎水性であるため、高い ORR 活性を示したと考えられる。

テーマ C「シリカでの被覆法を利用した高活性・高耐久性 Pd 系触媒の開発」

Pd 触媒は Pt と同様に高い ORR 活性を示し、また助触媒の添加により Pd の ORR 活性が向上することが知られている。しかし Pd は Pt よりも速やかに溶解・溶出するため、

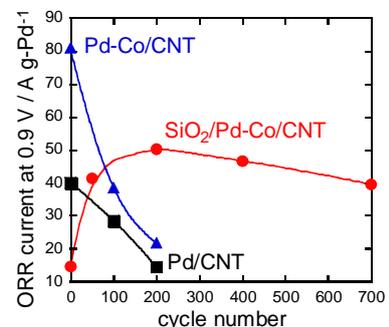


Fig. 6 耐久性試験中 (0.05 ~ 1.20 V で電位変動)における各 Pd 触媒の ORR 活性変化。

PEFC カソードに利用することは難しい。そこで本研究では Pd 触媒の高活性化を目的に、各種金属種(V, Fe, Co, Ni, Cu)を添加した Pd 触媒を調製し、それらの ORR 活性を評価した。その結果、Co を添加した Pd 触媒(Pd-Co)が高い ORR 活性を示すことが分かった。Fig. 6 には耐久性試験中における各 Pd 触媒の ORR 活性の変化を示した。Pd-Co 触媒の初期活性は Pd 触媒の 2 倍程度であるが、どちらの触媒も速やかに失活した。そこで Pd-Co 触媒をシリカ層で被覆すると、Pd-Co 触媒の耐久性は著しく改善された。このようにシリカでの被覆法は Pt 以外の金属種の溶出も抑制できるため、カソード触媒の非 Pt 化に貢献できると考えている。

### 3. 今後の展開

本研究ではシリカ層の細孔構造および親・疎水性を最適化することによりシリカ被覆 Pt 触媒の ORR 活性を損なうことなく、それらの耐久性を改善することに成功した。ただし本研究での触媒活性および耐久性の評価の多くは、過塩素酸水溶液電解質中での三電極式電気化学セル(ハーフセル)を用いた。実際の PEFC において、触媒は膜電極接合体(MEA)で使用されるため、MEA を利用して触媒活性・耐久性を評価する必要があると考えている。その理由は現行の Pt 触媒とシリカ被覆 Pt 触媒では活性点周りの環境が大きく違うところにある。Pt カソード触媒上で ORR が進行するには、Pt に酸素、プロトン、電子が供給されなければならない。電子は炭素担体から、プロトンは Pt 触媒に添加した固体高分子電解質(アイオノマー)から供給される。したがって Pt 表面の多くはアイオノマーに覆われ、さらにアイオノマーにより親水性になった Pt 表面は生成水で覆われる。これにより Pt 表面にガス状酸素は供給されず、アイオノマーや生成水に溶解した酸素が Pt に供給されることになる。このため現行の Pt 触媒では酸素供給が律速となっている。一方シリカ被覆 Pt 触媒では Pt 表面がシリカ層で覆われているため、Pt 表面とアイオノマーは接触しない。しかしシリカ被覆 Pt 触媒は MEA 内で ORR 活性を示すことから、シリカ層を通じて Pt 表面にプロトンが供給されると考えられる。したがってシリカ被覆 Pt 触媒では MEA 内でのアイオノマー添加量を低減することができる。また Pt を被覆するシリカ層は細孔構造を有している。これらの理由から MEA 内のシリカ被覆 Pt 触媒の Pt 表面にはガス状の酸素が供給される可能性がある。さらにシリカ層を疎水性にすることで Pt 周りの生成水の排出も促成できる可能性がある。このような理由からシリカ被覆 Pt 触媒と未被覆触媒の触媒作用の違いは、MEA を利用した場合に顕著になると考えている。今後は MEA を利用してシリカ被覆 Pt 触媒の活性・耐久性を評価し、これらの知見を基に MEA 内で高活性・高耐久性を示す触媒を開発する予定である。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

私はさきがけ研究を開始する前に、シリカ層で被覆することで PEFC 用 Pt カソード触媒の耐久性向上に成功していた。しかしシリカでの被覆により Pt 触媒の触媒活性が低下する問題があった。そこでさきがけ研究では Pt を被覆するシリカ層の化学的・物理的特性に注目し、シリカ被覆 Pt 触媒の活性および耐久性の最適化を試みた。その結果、シリカ層の細孔構造および親・疎水性を最適化することでシリカ被覆 Pt 触媒の触媒活性を低下させることなく、耐久性

を改善することに成功した。PEFC 用カソード触媒の耐久性向上に関する研究は世界中の研究者が行っているにも拘わらず、有効な方法が見つかっていない。シリカでの被覆法は PEFC の本格的普及に向けたカソード触媒開発に貢献できる技術であると考え、さきがけ研究で得られた成果や研究開発方針を利用することで NEDO のプロジェクトが採択され、今後もシリカでの被覆法の実用化を推進する予定である。また本研究の内容は学術的にも興味深いと考えている。本研究では絶縁体で被覆された金属触媒が電極活性を示すことを実証したが、このような触媒の研究は本さきがけ研究以外に行われていない。電極表面を金属酸化物層で被覆することで、被覆層の化学的・物理的特性に応じた反応場を電極表面に構築できるため、本法は新規電極触媒の設計法として利用できると考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さきがけ研究では、燃料電池のPt(白金)触媒等の表面を厚み数ナノオーダーのシリカ構造により網掛けすることで、その触媒特性を下げることなく耐久性を高めることを目指してきました。固体高分子型燃料電池触媒について上記のシリカ構造網掛けを施し、その細孔モデル及び細孔制御の手法、細孔の化学活性の制御方法等を開発し、触媒活性を低下させることなく耐久性の改善に成功しており、エネルギー高効率利用への寄与という当領域の趣旨においても、高く評価できます。これは、シリカ構造の網掛けにより被覆された金属触媒が高い電極触媒活性を示すことを実証しており、今後の種々の触媒研究に対して多くの知見を与えるものと考えています。

しかし残念ながら、当さきがけ研究では、プロセス開発中心が研究となっており、科学的な考察による現象解明には至っていません。科学的な現象解明は実用化にあたっても重要な要素であり、今後は NEDO プロジェクト等において実用化を推進する過程で、この科学的な解明を進めるとともに、企業との連携を強め、実用化につなげることを期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. S. Takenaka, T. Tsukamoto, H. Matsune and M. Kishida, Carbon nanotube-supported Pd-Co catalysts covered with silica layers as active and stable cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells, Catalysis Science & Technology, (selected as Hot Papers), 2013, Vol. 3, pp. 2723-2731.
2. S. Takenaka, H. Miyamoto, Y. Utsunomiya, H. Matsune and M. Kishida, Catalytic activity of highly durable Pt/CNT catalysts covered with hydrophobic silica layers for the oxygen reduction reaction in PEFCs, Journal of Physical Chemistry C, 2014, Vol.118, pp.774-783.
3. S. Takenaka, T. Miyazaki, H. Matsune and M. Kishida, Highly active and durable silica-coated Pt cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells: Control of micropore structures in silica layers, Catalysis Science & Technology, 2015, Vol. 5, pp. 1133-1142.

4. S. Takenaka, D. Mikami, E. Tanabe, H. Matsune and M. Kishida, Modification of carbon nanotube surfaces with precious metal and transition metal oxide nanoparticles using thin silica layers, Applied Catalysis A: General, 2015, Vol. 492, pp. 60–67.
5. S. Takenaka, S. Miyake, S. Uwai, H. Matsune and M. Kishida, Preparation of metal oxide nanofilms using graphene oxide as a template, Journal of Physical Chemistry C, 2015, Vol. 119, pp. 12445–12454.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

依頼講演:竹中 壮，“金属酸化物層での被覆によるカーボンナノチューブ担持貴金属ナノ粒子触媒の高機能化”，触媒学会ナノ構造触媒研究会講演会“ナノ構造触媒講演会 2012, 2012 年 11 月 9 日, 京都テルサ(京都府京都市).

依頼講演:竹中 壮，“金属酸化物とナノスケール炭素から成る高機能触媒”，第 35 回触媒学会若手会, 平成 26 年 8 月 7 日, 熱川ハイツ(静岡県賀茂郡東伊豆町).

依頼講演:竹中 壮，“金属酸化物層を利用したナノスケール炭素の高機能化”，岡山大学異分野融合研究育成支援事業 シンポジウム, 酸化グラフェン—無機・有機・高分子複合材料の合成と用途開拓, 平成 26 年 8 月 18 日, 岡山大学(岡山県岡山市).

依頼講演:竹中 壮，“金属酸化物層を利用した 高機能触媒の設計”，愛媛大学工学部 平成 27 年度応用化学科 セミナー, 平成 27 年 7 月 17 日, 愛媛大学(愛媛県松山市).

依頼講演:竹中 壮，“シリカーPt 界面設計による Pt カソード触媒の高機能化”，第 8 回親電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 平成 27 年 10 月 23 日, 東レ総合研修センター(静岡県三島市).

6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
領域内	京都大学 井上先生	共同研究	Pt 触媒の MEA 作成法を指導していただくと共に, シリカ被覆 Pt 触媒の MEA での評価法を検討した.
企業	自動車会社	情報交換	非公開
領域内	首都大学東京 金村先生・棟方先生	実験指導	シリカ被覆 Pt 触媒の Pt 表面の評価法を教授していただいた.

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

本領域の研究会や領域会議では理学から工学、また物理、化学、機械など様々な分野で活躍される先生方がおられるため、通常の学会では指摘されない点を指導していただくことができた。さきがけ研究に参加する前には実行できなかった研究もスタートでき、研究の進展に大きく役立った。

(3)さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

本領域では民間企業に所属される先生方にも指導していただくことができ、民間企業の立場から実用化に向けて企業が注目している基礎研究や、実用化を促進する実験データの種類などを具体的に指導していただくことができた。また領域におられる先生方には、大学での研究のあり方に関して詳しく指導していただき、今後の研究の進め方に対して大きな影響を受け、大変感謝している。

# 研究報告書

## 「電極相界面極限利用を実現する高効率フロー電池」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 津島 将司

### 1. 研究のねらい

近年、太陽光ならびに風力などの自然エネルギーの導入が進み、電力システムの安定性の確保が重要な課題となってきた。フロー電池は、リチウムイオン電池やナトリウム/硫黄(NaS)電池などの他の二次電池とは異なり、電解液中に溶解させたイオンを活物質として供給し、電解液/固体電極の相界面における電気化学反応により充電と放電を実現する二次電池である。白金などの高価な貴金属を電極材料として使用しないため低コストであり、高温作動も必要なく、電解液容量により大型から小型まで対応できる。さらに、活物質のリサイクルも容易であることから、資源の乏しい我が国が、資源獲得のリスク分散を図りながら、エネルギーの高効率利用により低炭素社会を実現するための新たな電力貯蔵システムとしての優位性を有している。しかしながら、従来型のフロー電池では、出力密度やエネルギー効率の向上、さらに低コスト化の実現は容易ではなく、他の二次電池にはない特徴を有しながらも、市場への普及は進んでいない。

そこで本研究では、これらの課題克服のために、電極相界面に活物質を電解液とともに供給する「櫛歯構造流路」と「薄型多孔質電極」の採用を提案する。これにより、電極相界面への活物質の供給を著しく促進することが可能であり、イオンおよび電子輸送抵抗も低減できることから、電極相界面について極限までの利用を実現し、充放電効率の向上(過電圧の低減)と高出力化を達成する。

そのために、次のような課題設定を行い、研究開発を実施する。

研究課題1: 「電極相界面極限利用のための「櫛歯構造流路」と「薄型多孔質電極」を採用し、フロー電池の性能向上を実証する」

研究課題2: 「新規な「多孔質炭素電極」の研究開発を行い、過電圧分離およびセル・電極構造の影響因子の解明に基づいた高性能化を実現する」

研究課題3: 「連続体から細孔・ファイバースケールに至る反応流動解析により支配因子を抽出し、定量的な評価を行い、フロー電池の設計指針を提示する」

これらについて、実験科学と計算科学の両面からの基礎研究を実施し、電極相界面の極限的利用を実現する高効率フロー電池を創成し、多孔質内電極反応流動制御のための学理の構築と基盤技術を創出する。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究で取り組む電極相界面の極限的利用を実現する高効率フロー電池を創成するために、次の課題を設定し、研究開発を実施した。図1のように研究開発を進め、それぞれの課題について得られた主な成果を以下に示す。

研究課題1: 「電極相界面極限利用のための「櫛歯構造流路」と「薄型多孔質電極」を採用し、

フロー電池の性能向上を実証する」

◆成果:「櫛歯構造流路(リブ, 流路幅各 1mm)」と「薄型多孔質電極(電極厚さ 400 $\mu$ m)」を採用し, セル全抵抗 0.65  $\Omega$ cm<sup>2</sup>を実現した。

**研究課題2:**「新規な「多孔質炭素電極」の研究開発を行い, 過電圧分離およびセル・電極構造の影響因子の解明に基づいた高性能化を実現する」

◆成果:セル構造(流量依存性, リブ・流路幅)と電極構造(空隙率, 厚さ, 熱処理)がセル性能と各過電圧に及ぼす影響ならびに律速電極に関する知見を獲得した。この知見にもとづき, 無結着材電極が優れたセル性能を示すことを明らかにし, 高比表面積電極についても開発を行った。

**研究課題3:**「連続体から細孔・ファイバースケールに至る反応流動解析により支配因子を抽出し, 定量的な評価を行い, フロー電池の設計指針を提示する」

◆成果:ファイバー電極周囲の濃度境界層の形成と多孔質電極内電解液流動の不均一化がセル性能低下に及ぼす影響を明らかにした。この知見にもとづき, 電極相界面輸送抵抗を考慮した解析モデルを構築することで, 過電圧要因, 支配因子の詳細な検討とフロー電池の設計指針の提示が可能となり, フロー電池の物質輸送・反応と充放電特性の解明と制御のための学術基盤の構築に貢献した。

### 研究の進め方:課題設定, 目標, アプローチ

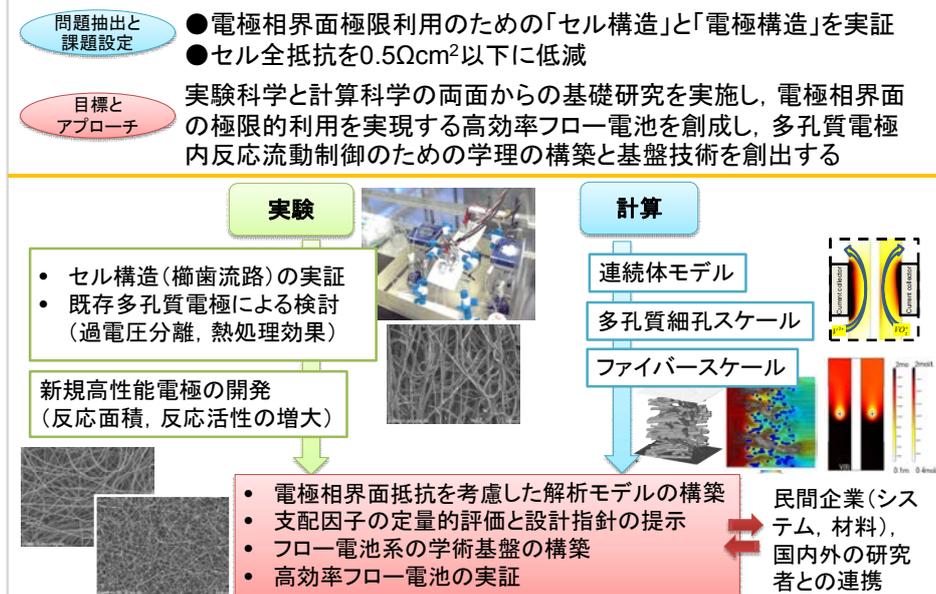


図1 本さがけ研究の課題設定と進め方

#### (2) 詳細

**研究課題1:**「電極相界面極限利用のための「櫛歯構造流路」と「薄型多孔質電極」を採用し, フロー電池の性能向上を実証する」

本さがけ研究で設計・試作した「櫛歯構造流路」を有する全バナジウム型フロー電池の放電特性曲線を図2に示す。「蛇行流路」では 0.3A/cm<sup>2</sup> 以上から濃度過電圧によりセ

ル電圧が急激に低下するのに対して、「櫛歯構造流路」ではセル電圧は電流密度に対して直線的に低下し、濃度過電圧が低減されることが示された。

さらに、熱処理電極や無結着材電極を用いて、セル構造についても改良を行うことで性能が大幅に向上することを示した。現状では「櫛歯構造流路(リブ, 流路幅各 1mm)」と「薄型多孔質電極(電極厚さ400 $\mu$ m)」を採用し、セル全抵抗0.65  $\Omega$ cm<sup>2</sup>を実現した(図3)。

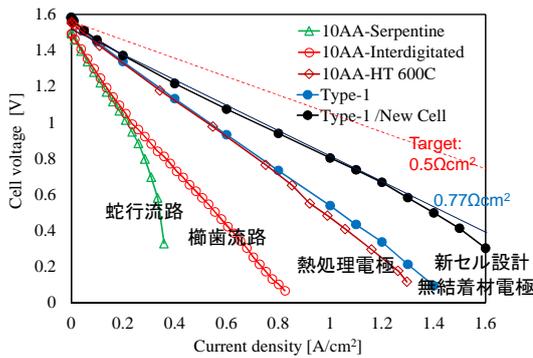


図2 セル構造・電極材料とフロー電池特性

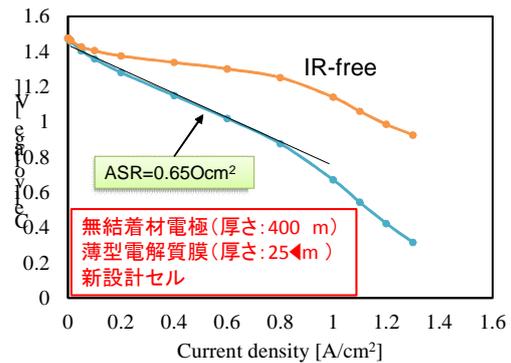


図3 フロー電池特性(全抵抗 0.65  $\Omega$ cm<sup>2</sup>)

**研究課題2:「新規な「多孔質炭素電極」の研究開発を行い、過電圧分離およびセル・電極構造の影響因子の解明に基づいた高性能化を実現する」**

電極相界面を極限まで利用するフロー電池を実現するためには、フロー電池に特化した多孔質炭素電極の開発が不可欠であるとの認識から、本さがけ研究期間内において、市販の多孔質炭素材料の前処理工程(酸処理, 熱処理)の検討から開始して、「無結着材電極」や「高比表面積電極(アークプラズマ蒸着や緻密層付与)」などの新規材料(図4)の探索を行った。

これらの電極材料について、セル特性評価に加えて、電気化学測定と材料解析(EDS, XPS)を行うことで、電極物性(空隙率, 厚さ, 熱処理, 表面官能基など)がセル性能と各過電圧に及ぼす影響ならびに律速電極に関する知見を獲得した。図5は負極と正

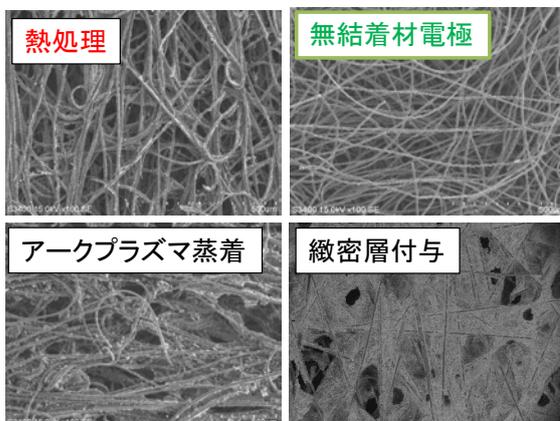


図4 本さがけ研究で対象とした多孔質炭素電極(一部を抜粋)

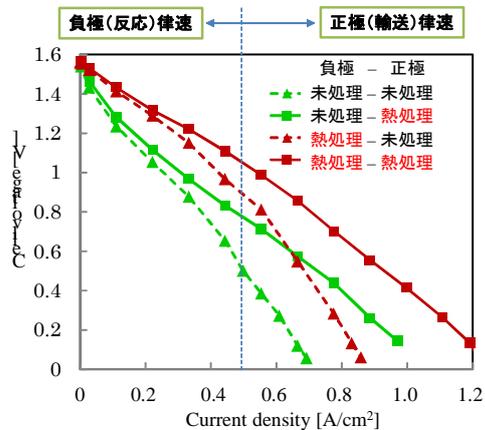


図5 非対称電極配置における電池特性

極に未処理電極と熱処理電極を非対称に配置してフロー電池の放電特性を調べたものである。これより、低電流密度域では負極の電極性能が全体のセル性能に及ぼす影響が大きく、負極材料の反応活性が重要であることが示された。一方、大電流密度域では正極材料の差異が濃度過電圧の違いとなって表れていることから、正極での輸送現象がセル性能を律速することが明らかとなった。

**研究課題3:「連続体から細孔・ファイバースケールに至る反応流動解析により支配因子を抽出し、定量的な評価を行い、フロー電池の設計指針を提示する」**

本さがけ研究では、実験から得られた知見にもとづき、フロー電池における電極相界面現象を考慮したモデリングとシミュレーション技術の構築を行った。特に、通常の二次電池系とは異なり移流によって活物質を反応場へ輸送する系であることに着目して、研究期間内に、連続体～細孔～ファイバーの各スケールでの反応流動解析を実施した(図6)。その上で、ファイバー周り濃度境界層形成(電極相界面抵抗)と電解液の不均一流動などに起因する有効反応面積減少の影響を考慮した多孔質電極モデルを導入することで、櫛歯流路型フロー電池における放電特性の流量依存性や電極熱処理の効果などがよく再現されることを示した。本解析モデルを用いることで、フロー電池における過電圧要因を定量的に示し(図7)、セル・電極構造因子(例えば、電極のファイバー径、厚さ、空隙率、流路間隔、などであり、いずれもが反応面積と電解液流速に関してトレードオフの関係があり、最適解が存在する)が及ぼす影響を解析することで、設計指針の提示が可能となった。

**※増額措置に対する達成状況**

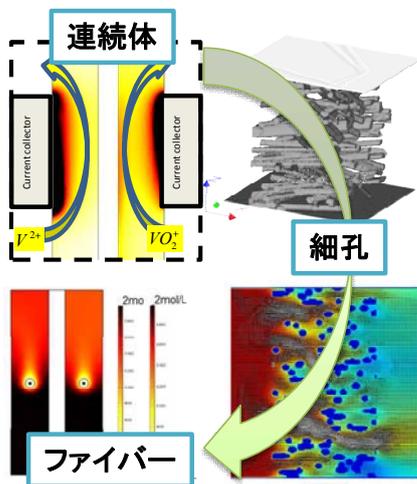


図6 本さがけ研究で実施した反応流動解析とスケール

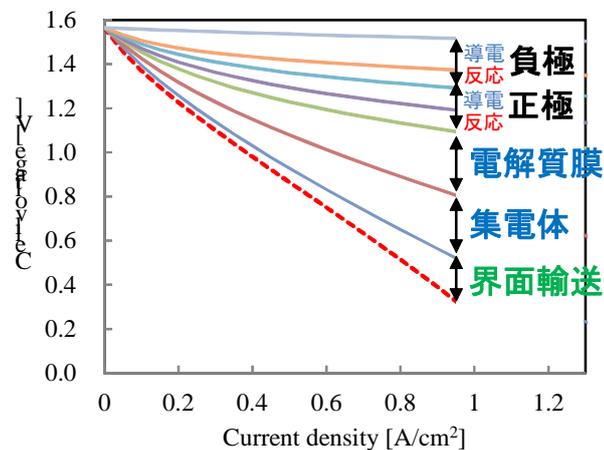


図7 解析モデルによるフロー電池の過電圧要因分離

研究開始から2年が経過した時点(平成 26 年 11 月)において、研究者の異動(東京工業大学から大阪大学、准教授から教授に昇任)に伴い引越し費用分の増額措置を受けた。これにより、新任地(大阪大学)における切れ目のない研究の推進が可能となった。

### 3. 今後の展開

大規模電力貯蔵については、米国カリフォルニア州では 2024 年までに 1.3GW の蓄電容量の整備が義務付けられるなど、世界中で急激な進展を見せている。フロー電池は、大出力かつ大容量に対応する蓄電池システムとして有望であり、普及拡大へ向けては低コスト化の実現が最大の障壁となっている。本さがけ研究において提案する「櫛歯構造流路」と「薄型多孔質電極」の組み合わせにより、セル抵抗の大幅な低減が可能であることが実証され、低コスト化への道筋が示されたものと考えている。すなわち、フロー電池の高効率化のためには、「流路構造」と「多孔質電極」を一体としてとらえ、セル構造を設計し、新規材料を開発していく必要がある。

特に、本さがけ研究で着手した新規高性能電極の開発については高比表面積化や低圧力損失化など、解決すべき研究課題に満ちている。学術的には、高シュミット数多孔質流れにおける反応流動現象という特徴を有している。加えて、多孔質電極内のマイクロ・ナノ構造や電極表面の物理化学特性が反応特性に及ぼす影響など、未だ明らかになっていない未踏の領域が広がっている。今後は、これらの点に着目し、本さがけ研究で得られた知見と連携を基盤として研究を展開していく。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

##### ・研究目的の達成状況、研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

本さがけ研究で提案した「櫛歯流路構造」と「薄型多孔質炭素電極」によりフロー電池の高効率化を実証した。その上で、電極相界面の極限利用を実現するためのセル・電極構造について、電気化学的測定と材料解析に加えて、計算科学的手法を導入することで、設計指針を提示することが可能となり、研究目的を達成した。さらに、産業界および国内外の研究者との連携による新規電極の創出など、今後のレドックスフロー電池の高性能化に向けた新たな研究開発へと展開するに至った。

##### ・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

フロー電池において、ファイバー電極周囲の濃度境界層の形成と多孔質内電解液流動の不均一化がセル性能低下に及ぼす影響を基礎的に明らかにし、電極相界面輸送抵抗を考慮した解析モデルを構築することで、フロー電池内の物質輸送・反応と充放電特性の解明と制御のための学術基盤の構築に貢献した。

本さがけ研究で取り組んだフロー電池の電極相界面を極限まで利用するアプローチは、ナノマイクロ多孔質場における反応輸送現象の解明と新規な材料・デバイスの研究開発課題を明確化し、当該科学技術分野を先導する成果が得られた。セル抵抗  $0.5 \Omega\text{cm}^2$  以下を実現してフロー電池の低コスト化と高効率エネルギー利用を実現する見通しが得られ、社会・経済への貢献が十分に期待できる成果が得られた。

##### ・その他領域独自の評価項目

エネルギーの高効率利用について、本さがけ研究で提案した「櫛歯構造流路」と「薄型多孔質炭素電極」を有するフロー電池によりセル抵抗  $0.65 \Omega\text{cm}^2$  を達成した。個別項目については、以下に示すような成果を得た。

#### (1) 相界面におけるエネルギー変換・輸送機構の解明

成果:フロー電池における過電圧発生機構の解明(ファイバー電極周囲の濃度境界層の形成と多孔質電極内電解液流動の不均一化)と抑制手法の開発

(2) マルチスケールの相界面現象を総合的に解析・設計するための計測、モデリング、シミュレーション技術の開発

成果:電極相界面輸送抵抗を考慮した解析モデルを構築し、櫛歯構造流路と薄型多孔質電極を有するフロー電池系に適用

(3) 相界面構造を制御・最適化するための数理科学的な手法の基盤技術

成果:フロー電池における影響因子の定量的評価と最適設計解を提示する手法を構築

(4) 機器やデバイスの理論的最高性能を実現するための高機能相界面の創成

成果:新規な多孔質炭素電極(高反応活性, 高比表面積)の開発と実証

以上のように、従来型レドックスフロー電池の過電圧要因を解明し、新規レドックスフロー電池の開発とエネルギーの高効率利用に貢献する成果を得た。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さがけ研究は、フロー電池に対する新規電極構造として「櫛歯流路構造」と「薄型多孔質炭素電極」を用いることを提案し、それを通じて、フロー電池の高性能化を目指す課題で、主要な性能パラメータであるセル抵抗に関し、当初目標に近い達成度を実現したことを評価します。研究の推進においては、計算科学的手法による流れの解析等のシミュレーションと実験を組み合わされて進められたことも評価し、今後の企業との連携を深めて社会実装を進めることで、エネルギー高効率利用に資するという当領域の目標にも大いに貢献することを期待します。

また、研究会・領域会議への積極的な参加姿勢や新たな研究会立ち上げなど、研究者としての積極的な姿勢も今後の活躍につながるものと期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. S. Tsushima, F. Kondo, S. Sasaki, S. Hirai, Efficient Utilization of the Electrodes in a Redox Flow Battery by Modifying Flow Field and Electrode Morphology, Proceedings of the 15th International Heat Transfer Conference, 2014, IHTC15-9326. DOI: 10.1615/IHTC15.ecs.009326

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・電気化学会第 81 回大会において特別講演「電極相界面極限利用によるレドックスフロー電池の高性能化」(2014年3月29日)

- ・日本伝熱学会講習会において講演「大規模電力貯蔵システムとしてのフロー電池の最新の研究開発動向と将来期待される技術」(平成 26 年 5 月 20 日と平成 27 年 6 月 2 日)
- ・朝日新聞土曜版 be(2015 年 4 月 4 日付け)にフロー電池に関するコメントが掲載
- ・米国電気化学会「大規模電力貯蔵」のシンポジウムにおいて日本人では唯一の Session Organizer を務めている(2013 年より 2 年間、2015 年は同シンポジウムの春季大会への移行に伴い欠席のため辞退)。
- ・International Journal of Hydrogen Energy の Assistant Editor に就任(2015 年 8 月より)
- ・(一社)日本機械学会熱工学部門貢献表彰受賞(2015 年 10 月 24 日)

## 6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
領域内(さきがけ)	井上元助教(京都大学)	機器融通	公開
他大学	松本英俊准教授(東京工業大学)	共同研究	非公開
他大学	T. V. Nguyen 教授(The Univ. of Kansas)	共同研究	非公開
企業	非公開	共同研究	非公開

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

採択直後に研究課題に関連した情報交換の場を設けていただきました。これにより、本さきがけ研究で目指す方向が明確化し、エネルギー高効率利用に貢献する目標が明らかとなりました。計算科学的手法の必要性についても早くから指摘を受け、経験の乏しかった電気化学測定や材料解析に加えて、新規な高性能電極の開発への展開など、いずれもが研究会・領域会議での助言・指導によるものでした。学術研究としての価値創出についても常に指摘を受け、反芻しながら研究を進めることで、他の二次電池系では顕在化しない特徴的な影響因子を抽出し、従来の多孔質内流動、物質輸送、電極反応などの知見を集約化して、フロー電池系に適用するための手法を構築することができました。これらの全てが、本さきがけ研究で得られた成果につながりました。

(3)さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

本さきがけ研究期間を通じて、毎月の研究会における総括、副総括、アドバイザーの方からのコメント、領域合宿での講話、さきがけ研究者同士の率直な意見交換により、非常に多くのことを学びました。特に、エネルギー問題における量的寄与の観点、社会実装を意識した上で基礎研究に取り組むことの重要性、なぜを繰り返しながらより上位な概念で物事を捉える視座、研究者としての責任と負託のもとで研究開発を進めることができるという意識、さらに、これまでは関わ

りが少なかった分野に触れ、同世代の研究者から受ける刺激が、本さがけ研究を進める上で大きな原動力となりました。

産業界、国内外の研究者との協働についても、本さがけ研究をきっかけとして共同研究に発展するなど、大きく研究を展開していくための考え方と取り組み方を学び、実践する機会となりました。

本さがけ研究期間は、実験室で手を動かしてデータを取得し、計算機の前でデバッグをしながら解析モデルを構築して結果を得る。そして、次のアプローチを考え、行動する、という一研究者として当たり前の研究活動の原点に戻る期間でもあり、多くの気づきを得ることができました。ここで学んだ経験と繋がりを科学技術と人類社会の発展に生かすことを決意して、今後の研究、教育に取り組んでいきます。

# 研究報告書

## 「金属膜を持つ表面微細構造による放射エネルギーの波長制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 戸谷 剛

### 1. 研究のねらい

本研究のねらいは、波長制御加熱方式加熱炉や乾燥炉で発生する大きな熱損失を減らすことである。各種高機能フィルムや高性能電池の電極などの乾燥プロセスにおいて、可燃性のある溶剤を低温で乾燥させたいというニーズが高まっている。これまで乾燥炉で広く用いられてきた熱風加熱方式の加熱炉や乾燥炉だと、熱風の温度を下げる必要があり、乾燥時間の増加や製品価格の上昇につながっていた。足りない熱を放射で補う波長制御加熱方式の加熱炉や乾燥炉が考案されたが、ヒーター自身は全波長域で放射し、フィルターを用いて、溶剤の吸収する波長域のみを透過させて利用していた。したがって、溶剤の吸収する波長帯以外の放射は使われず、大きな熱損失につながっていた。そこで、ヒーター自身が溶剤の吸収する波長帯のみで放射を行えば、大きな熱損失を防げると考えた。この波長制御赤外線ヒーターを実現するために、表面微細構造による放射・吸収における波長選択メカニズムを解明し、溶剤が吸収する波長帯に放射を制御することを実現し、低価格、大面積、大量生産可能な波長選択性を持つヒーターの開発を目指すことを目標にした。具体的には、表面微細構造による電磁波の放射・吸収における波長選択メカニズムの研究、生産性を考慮した表面微細構造の作成方法の研究、表面微細構造を持つヒーターによる選択放射加熱効果の検証を行った。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

「エネルギー高効率利用」として目指す課題は、溶剤の赤外線吸収帯にヒーターからの放射の波長を合わせることで、波長制御加熱方式乾燥炉で発生していた大きな熱損失を減らすことである。その中で本さきがけ研究として目指す課題は、溶剤の一つであるトルエンの 6.7  $\mu\text{m}$  の吸収帯に放射の波長を合わせることで、ヒーターとして実用に耐える 10 cm $\times$ 10 cm 以上の面積に微細構造を、低価格、大面積、大量生産可能な手法で開発をすること、波長制御赤外線ヒーターによる上記熱損失の低減効果を明らかにすること、である。

Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au のメタマテリアル構造(MIM 構造)によって、トルエンの 6.7  $\mu\text{m}$  の吸収帯に放射率 0.8 以上のピークを持つ放射を合わせることができると示した。また、MIM 構造の放射のピークの位置は、改良した LC 回路モデルで予測される共振波長とよく一致することを実験によって示した。この成果により、改良した LC 回路モデルを使えば、材質、ピッチや金属体の直径、厚みと絶縁体の厚みを変えることで、溶剤の赤外線吸収帯の波長に放射の波長を合わせることが可能になった。

CREST エネルギー高効率利用のための相界面科学の長尾チームにより、コロイドリソグラフィ法で、数 cm 角の面積に、金属部に Al を用いた MIM 構造を作成し、波長制御放射ができることが、2014 年の前半から示されている。この成果をもとに、旭化成イーマテリアルズ株

式会社の山木様に、金属をAlにしたMIM構造の大面积化を相談したところ、フォトリソグラフィ法とウェットエッチング法を組み合わせるという生産性の良い方法で、15 cm 角のAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlのMIM構造を作成することに成功した。この大きさは、乾燥炉メーカーがヒーターとして使うために必要な10 cm 角以上の条件をクリアしている。

波長制御加熱方式乾燥炉と似た境界条件を作成し、ゾーン法による波長別の射度解析を行ったところ、放射率のピークが0.8である波長制御赤外線ヒーターを用いて加熱した方が、既存の放射率0.75の波長制御していない赤外線ヒーターで加熱するよりも、ヒーターへの入力電力を25%削減できることが分かった。また、ヒーターへの印加電力をほぼ同じにした加熱実験を行ったところ、Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlのMIM構造を持つヒーター+全透過窓(CaF<sub>2</sub>窓)の組み合わせが、黒色塗装ヒーター+6-8 μm透過フィルターよりも、トルエンを約40%早く乾燥できることが分かった。

## (2) 詳細

研究テーマA「表面微細構造による電磁波の放射・吸収における波長選択メカニズムの研究」

この研究テーマで、「エネルギー高効率利用」として目指す課題は、溶剤の赤外線吸収帯にヒーターからの放射の波長を合わせることである。本

さきがけ研究として目指す課題は、溶剤の一つであるトルエンの6.7 μmの吸収帯に放射の波長を合わせることである。

図1に金属-絶縁体-金属のメタマテリアル構造(MIM構造)の概念図を、表1に本研究で作成したMIM構造の諸元を示す。図2は作成したMIM構造の垂直放射率を示す。

図2の赤色の破線がトルエンの吸収帯の一つである6.7 μmを示す。図2より、上部金属部の直径  $w$  が2.16 μmのMIM構造で、垂直放射率が、トルエンの吸収帯の一つである6.7 μmに一致していることが分かる。

高温での垂直放射率は黒体炉を用いて測定された。図3は、100, 200, 300 °Cにおける垂直放射率を示す。この図から放射率のピークがトルエンの6.7 μmの吸収帯にほぼ一致していることが分かる。このことから、300 °C程度の高温でも、MIM構造の放射率のピークはずれないと言える。一方、放射率のピーク以外の波長域で放射率が高い。これは、放物面鏡の焦点の位置と黒体炉の出口の位置がずれていて、バックグラウンドからの放射も測定しているためである。

MIM構造に電磁波が入射し、例えば、上部金属部がプラスになると、下部金属部はマイナ

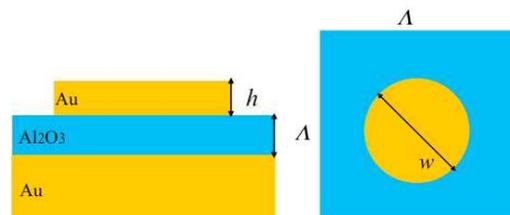


図1 MIM構造の概念図  
(左:断面図、右:上面図)

表1 MIM構造の諸元

項目	記号	値
ピッチ	$A$	4.0 μm
上部金属部の材質		Au
上部金属部の直径	$w$	2.10, 2.16, 2.22 μm
上部金属部の厚さ	$h$	50 nm
絶縁体の材質		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
絶縁体の厚さ	$d$	190 nm
下部金属部の材質		Au
下部金属部の厚さ	$f$	100 nm

スとなり、上部金属部と下部金属部の間に擬似的な電流ループが形成される。この電流ループと直交する方向に磁場が絶縁体内に形成される。絶縁体内の磁場の振動と上下の金属部の電流ループの振動との共振により、ある波長の磁場が絶縁体内に、電場が上下金属部間に定在する。この現象により、ある波長の電磁波を選択的に強く吸収、放射する。数値解析から良い一致をすることが知られている LC 回路モデル(図 4)を用いると共振波長は、

$$\lambda_{LC} = 2\pi c_0 \left( \frac{C_m + C_g - \sqrt{C_m^2 + C_g^2}}{C_g C_m (L_m + L_g)} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

となる。ただし、

$$C_g = \epsilon_0 \frac{hw}{\Lambda - w}, \quad C_m = c' \epsilon_d \epsilon_0 \frac{w^2}{d},$$

$$L_e = -\frac{1}{\epsilon_0 \omega^2 \delta} \frac{\epsilon'}{(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)}, \quad L_m = 0.5 \mu_0 d,$$

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi\kappa}$$

である。ここで、 $\pi$  は円周率、 $c_0$  は真空中での光速、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $c'$  はキャパシタ表面の電荷分布を表すフィッティング変数(=0.22)、 $\epsilon_d$  は誘電体の誘電率、 $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$  はそれぞれ導電体の誘

電関数の実部と虚部であり、 $\kappa$  は吸光係数、 $\mu_0$  は真空の透磁率である。この LC 回路モデルから予測される共振波長は、 $7.26 \mu\text{m}$  であり、実験から得られた共振波長とは、8.9 % ずれることが分った。10 % 以下のずれではあるが、図 2 を見ると分かるように、トルエンの吸収ピークか

らは大きくずれてしまう。磁場の増強効果は、

上部金属部の下の絶縁体内で起こることに注目すると、上部金属部が絶縁体と接する面積が強く関係することが推察される。そこで、上記 LC 回路モデルの  $C_m$  を下式に変更する。

$$C_m = c' \epsilon_d \epsilon_0 \frac{\pi w^2}{4d}$$

この改良した LC 回路モデルを用いると、予測される共振波長は、 $6.68 \mu\text{m}$  で、実験値とのず

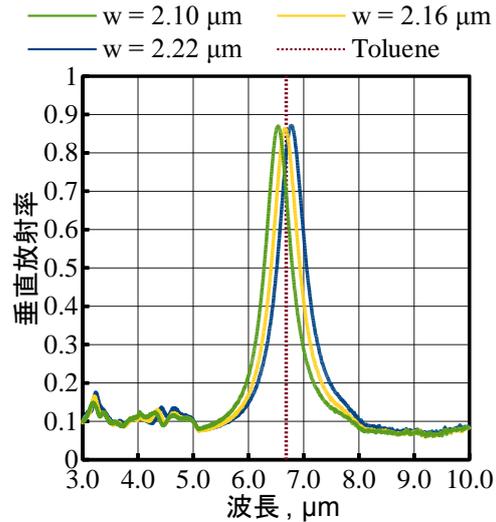


図 2 MIM 構造の垂直放射率

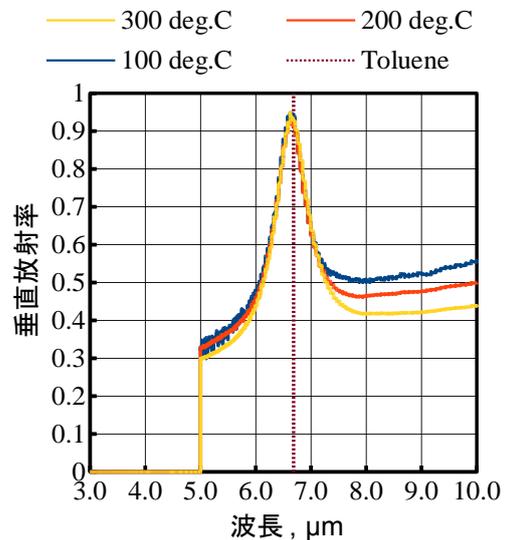


図 3 MIM 構造の高温での垂直放射率

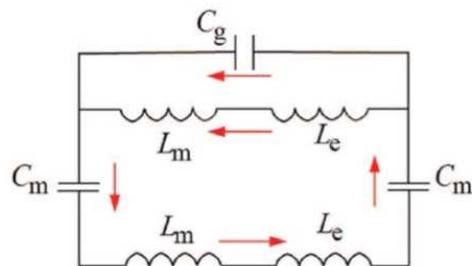


図 4 LC 回路モデル

れは 0.3 % と非常に良く一致することが分った。以上から、改良した LC 回路モデルを用いることにより、材質、ピッチ  $\Lambda$  や金属体の直径  $w$ 、厚み  $h$  と絶縁体の厚み  $d$  を変えることで、溶剤の赤外線吸収帯の波長に放射の波長を合わせることができる。

#### 研究テーマ B「生産性を考慮した表面微細構造の作成方法の研究」

本さがけ研究で解決を目指す課題は、ヒーターとして実用に耐える 10 cm×10 cm 以上の面積に微細構造を、低価格、大面積、大量生産可能な手法で開発をすることである。図 2 に垂直放射率を示した MIM 構造は、電子線リソグラフィ法で作成されている。電子線描画で 12.8 mm×12.8 mm の範囲に微細構造を作成しようとすると、電子ビーム描画装置 ELS-F125-U で 24 時間かかる。また、金属部に高価な金を用いていることが課題である。

情報交換をしている CREST エネルギー高効率利用のための相界面科学の長尾チームにより、電子線描画を行わないコロイドリソグラフィ法で、数 cm 角の面積に、金属部に Al を用いた MIM 構造を作成し、波長制御放射ができることが示された[1]。さらに、この成果を受け、旭化成イーマテリアルズ株式会社の山木様に、金属を Al にした MIM 構造の大面積化を相談したところ、フォトリソグラフィ法とウェットエッチング法を組み合わせるという生産性の良い方法で、15 cm 角の MIM 構造を作成することに成功した。図 5 は、15 cm 角の MIM 構造パネルを 90 cm 角の範囲に並べたものである。

[1] D.T. dao, K. Chen, S. Ishii, A. Ohi, T. Nabatame, M. Kitajima, T. Nagao : "Infrared Perfect Absorbers Fabricated by Colloidal Mask Etching of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al Trilayers", ACS PHOTONICS, **2**[7] (2015) 964-970 DOI: 10.1021/acsphotonics.5b00195

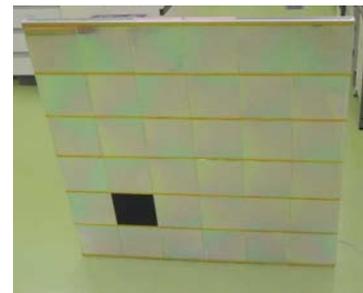


図 5 90 cm 角 MIM 構造パネル

#### 研究テーマ C「表面微細構造を持つヒーターによる選択放射加熱効果の検証」

「エネルギーの高効率利用」で解決を目指す課題は、波長制御加熱方式乾燥炉で発生していた大きな熱損失を減らすことであり、本さがけ研究で解決を目指す課題は、波長制御赤外線ヒーターによる上記熱損失の低減効果を検証することである。

波長制御加熱方式乾燥炉と似た境界条件を作成し、ゾーン法による波長別の射度解析を行ったところ、放射率のピークが 0.8 である波長制御赤外線ヒーターを用いて加熱した方が、既存の放射率 0.75 の波長制御していない赤外線ヒーターで加熱するよりも、ヒーターへの入力電力を 25 % 削減できることが分った。図 6 にトルエンを加熱した加熱実験結果を示す。黒色塗料面に 24.86 W 印加した時の蒸発量は 10 分間で 0.324 g であった。一方、Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al の MIM 構

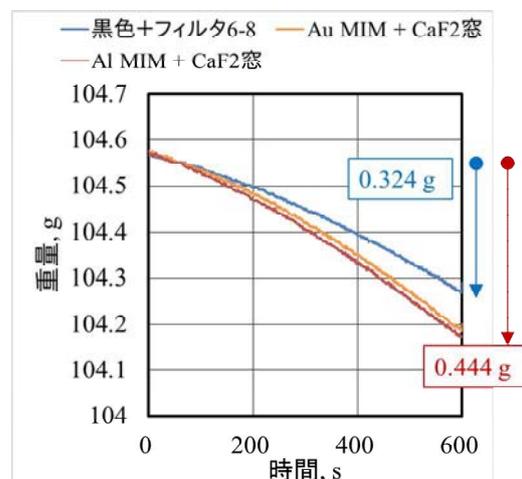


図 6 トルエンの加熱実験結果

造面に、20.23 W 印加した時の蒸発量は 0.444 g であった。この結果より、1 g のトルエンを乾燥させるのに必要な熱量は、黒色塗装面+6-8 μm フィルタでは 40.6 kJ 必要であるのに対し、Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al の MIM 構造+CaF<sub>2</sub> 窓の組み合わせでは 27.3 kJ で済むことになり、約 40 % の電力削減効果があることが分かった。

### 3. 今後の展開

トルエン単体であれば、波長制御赤外線ヒーターの方が、電力削減効果が大きいことを示すことができたので、次は、トルエンと溶質が混ざった系や異なる溶剤について、電力削減効果を検証したい。最終的には、乾燥の分野で期待されている短時間での低温乾燥を実現したい。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

研究目的の達成状況は、研究テーマAとしては、目標としていたトルエンの吸収帯に放射する波長帯を合わせることができたので 100 %達成できたと感じている。研究テーマBとしては、他チームの結果を参考にしつつ、企業の技術を使うことで、大面積化できたので、結果だけを見れば 100 %達成できたと感じている。一方、自己の持つ技術ではないので、さきがけ研究者としては 50 % の達成度に留まるのかもしれない。研究テーマCとしては、波長制御ヒーターによる溶剤を加熱できる事と電力削減効果を検証できたので、達成度は 100 %と感じている。

研究成果の社会・経済への波及効果としては、大きいと考えている。溶剤の吸収帯に放射の波長を合わせる加熱方法で短時間で乾燥できることを示した研究成果は、短時間での低温乾燥に道を開くものであり、短時間の低温乾燥ができれば、各種発光デバイス、電池の正負極材およびセパレータ、セラミックコンデンサ、食品、医薬品の製造工程や、特にプリンタブルエレクトロニクスと呼ばれる塗布乾燥を用いて製造される電子材料全般で、省エネルギーだけでなく、高性能化や低価格化を実現できるので、波及効果は大きいと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さきがけ研究は、金属膜表面の微細構造の設計・実現により、特定波長のみのふく射エネルギー放射を可能とする技術の実用化を目指す課題です。提案当初は、ヒートポンプ等の廃熱放出に適用する方針でしたが、研究会・領域会議での議論・意見交換、また領域アドバイザーの指導により、特殊・省エネ型ヒータへと適用先を転換したものであり、その過程における柔軟性、多様性は評価します。

有効な結果が出つつありますが、残念ながら、現時点での研究は未了であり、エネルギー高効率利用に資するという当領域の目標への寄与は今後に期待します。

一方、現在はサンプルの設計・試作等の実用化研究が中心であり、今後は研究者自身の科学的なオリジナリティを打ち出し、企業との連携を深めること等により、大面積化を含めスピード感を持って、さらなる研究を推進し実装に繋げることを期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. Tsuyoshi Totani, Toshio Irokawa, Minoru Iwata, Masashi Wakita, Harunori Nagata, Radiation Enhancement by Metal Film on Micro Cavities in Resin, 2015, Proceeding of the 15<sup>th</sup> International Heat Transfer Conference, DOI:10.1615/IHTC15.rad.008771.

### (2)特許出願

研究期間累積件数:1 件

1.

発 明 者: 戸谷 剛、櫻井 篤、近藤 良夫

発明の名称: 赤外線ヒーター

出 願 人: 国立大学法人 北海道大学、国立大学法人 新潟大学、日本碍子株式会社

出 願 日: 2015/9/4

出 願 番 号: 特願 2015-175068

### (2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

[主要な学会発表]

- 戸谷 剛, 櫻井 篤, 近藤 良夫, 脇田 督司, 永田 晴紀, 金属膜を持つ表面微細構造の放射率, C121, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2015, 2015 年 10 月 24 日, 吹田市, 2015.
- 戸谷 剛, 櫻井 篤, 近藤 良夫, 脇田 督司, 永田 晴紀, 表面微細構造と放射波長制御, 「材料シンポジウム」ワークショップ, 719, 2015 年 10 月 14 日, 京都市, 2015.
- 戸谷 剛, 色川俊雄, 脇田 督司, 永田 晴紀, 表面微細構造による放射波長制御に及ぼす形状の効果, 第 52 回日本伝熱シンポジウム, G122, 2015 年 6 月 3 日, 福岡市, 2015.
- Tsuyoshi Totani, Radiation Control by Micro-cavities in Resin with Metal Film, Workshop on Thermal Issues for Hydrogen and Related Energy Systems, 2015 年 2 月 4 日, 福岡市, 2015. (招待講演)
- Tsuyoshi Totani, Toshio Irokawa, Minoru Iwata, Masashi Wakita, Harunori Nagata, Radiation Enhancement by Metal Film on Micro Cavities in Resin, The 15<sup>th</sup> International Heat Transfer Conference, IHTC15-8771, 12 August 2014, Kyoto, 2014

## 6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
企業	乾燥炉メーカー	情報交換、意見交換	波長制御加熱方式乾燥炉のニーズの提供、研究成果の紹介
企業	旭化成エーマテリアルズ株式会社 山木 宏 氏	試料提供、意見交換	硬化後、ガラス質材料となるインプリント法による試料の提供

CREST	NIMS 長尾 忠昭 氏	情報交換	MIM 構造の低価格・大面積化に関する情報交換
-------	--------------	------	-------------------------

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について(公開)

当初の研究課題を、ヒートポンプの排熱部から周囲空間への放熱において、対流伝熱に加えて金属膜被覆の表面微細構造を有する伝熱面を採用して放射伝熱を飛躍的に増進させ、ヒートポンプ効率を大幅に向上させることにおいていた。しかし、放射伝熱面を大きく取る必要があることが研究を進めるうちに分かり、実用化が見込めないということで、研究課題を従来の波長制御放射方式乾燥炉で発生していた大きな熱損失を、波長制御赤外線ヒーターを開発することで解決することに修正した。

(3)さがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと(公開)

研究を行ってから実用化先を考えるのではなく、実用化先を先に考え、実用化するまでに存在する課題を整理し、その課題を解決するために、研究項目を設定する研究方法を学びました。

# 研究報告書

## 「新しい半導体固相界面による新規グリーンデバイスの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研究者: 富岡 克広

### 1. 研究のねらい

科学技術の進歩と人口増加にともなうエネルギー需要の高まりは、化石燃料を主体とした社会・経済に大きな影響を及ぼし、単純な科学技術の進歩がエネルギー高効率利用に大きく貢献できる機会を極端に少なくなっている。このような背景の中で、エネルギーの高効率化には、革新的な材料・素子の開発とエネルギーを効率良く“創る・貯める・使う”デバイスについて、相補的な技術革新が必要と考えられる。

半導体トランジスタやその集積回路に代表されるエネルギーを使うデバイスでは、シリコン電界効果トランジスタ(FET)の微細化・集積技術の限界が指摘され始めている。特に、集積回路のチップ当たりの電力消費量の急増は深刻な課題となり、これを克服できるような新材料・デバイス構造の導入・開発が急務になっている。新材料・デバイス構造に期待される性能は、FET やその集積回路と同等かそれ以上であり、且つ劇的な省エネルギー性が期待できることの 2 点を同時に満たさなければならない。特に省エネルギー性については、従来の金属-酸化物-半導体(MOS)FET のサブスレッショルド特性(SS)に理論限界(60 mV/桁)があるため、この特性を下回り、低消費電力で動作するトンネルFETの研究・開発が急務である。現在の集積回路の駆動電圧(0.8V)以下、特に 0.3 V 以下で動作させるためには、SS が 30 mV/桁以下になるスイッチ特性を実現しなければならないためである。これを実現できるスイッチ素子の候補がトンネルFETですが、この素子は、トンネル障壁を介して電子の輸送しているため、スイッチングで得られる電流が従来のFETよりも小さくなる欠点がある。

本研究では、Si と III-V 族化合物半導体一次元ナノ構造からなる新しい固相界面で生じるトンネル輸送機構を応用することで、従来の FET のキャリア輸送とは異なる原理をもつスイッチ素子を作製する。さらに、キャリア生成技術を工夫することで、トンネルFETの欠点を克服しつつ劇的に電流値を増大する技術を確立する。本技術、素子構造は、既存の集積回路の性能よりも高性能な機能を有したまま、チップ当たりの電力密度を  $10^3$  W/cm<sup>2</sup> から 10 W/cm<sup>2</sup> 以下に削減し、さらに、エレクトロニクス機器・車載機器で普及しているあらゆる分野の電子機器の消費電力を 1/100 にする要素技術を確立することが期待でき、本研究のねらいは、あらゆる電子機器の省エネルギー化に広く寄与する基本素子を創成することである。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究のねらいの電子機器の消費電力を 90%以上削減するためには、低消費電力・高性能型スイッチ素子を実現する必要がある。具体的には、電荷の熱拡散機構以外でスイッチングする電子素子を創出し、MOSFET のサブスレッショルド係数の理論限界(60 mV/桁)を突破しなければならない。本研究では、ナノメートルスケールの半導体選択成長技術によって、Si/III-V ヘテロ接合からなる新しい固相界面を形成し、この界面で生じるトンネル輸送を応用したトンネル FET で、理論限界の突破(サブスレッショルド係数の急峻化)を図った。トンネルFETのサブスレッショルド係数の急峻化を実現するには、以下の課題を克服する必要がある。(i) 半導体ナノワイヤの微細化、(ii) ナノワイヤ縦型 FET の高性能化、(iii) 半導体ナノワイヤの真性層形成技術の確立。(i)では、エッチング技術を工夫することで、微細直径を有した半

導体ナノワイヤを集積できる技術を確立し、(ii)では、縦型トンネル FET 構造の作製について、3 次元的にソース・ゲート・ドレイン構造からなる縦型 3 端子電極構造の先端プロセス技術を確立するとともに、MOS 界面の平坦化を新しい切り口で確立するとともにゲート酸化膜のスケーリングを評価した。(iii)では、微細ナノワイヤに対して、パルスドーピング技術を考案し、擬似真性層形成技術を確立し、縦型 FET 素子やトンネル FET 素子の作製に導入した。

これらの課題を通して、従来の MOSFET のサブスレッショルド係数の物理限界(60 mV/桁)を突破する縦型トンネル FET を実現し、室温で 60 mV/桁以下の急峻なサブスレッショルド係数をもつトンネル FET を作製した。これらの研究を通して、InAs や InGaAs ナノワイヤからなる多様な III-V ナノワイヤと Si の固相界面が、高性能トンネル FET のトンネル接合として理想的な界面であることを明らかにした。さらに、従来の MOSFET 技術と同様にトンネル FET 素子の閾値制御技術を検討した。さらに、これらの新しい半導体固相界面とトンネル FET を実用化するため、トンネル FET の欠点である微小なスイッチ電流の解決を図った。具体的には、半導体ナノワイヤヘテロ接合界面による変調ドーブ構造と Si/III-V 固相界面で、新しい切り口によってトンネル電流を増大する素子構造を提案し、これらの素子を作製することで、急峻なサブスレッショルド係数を維持したまま、電流値が大幅に増大されることを実証した。さらに、p チャネル型トンネル FET を作製、次世代 CMOS 回路応用を見据えた素子の開発を行なった。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A: 結晶成長～半導体ナノワイヤの微細化技術

Si/III-V 固相界面のトンネル FET 素子で急峻なサブスレッショルド係数を実現するためには、固相界面で純粋なバンド間トンネル輸送を誘起する必要がある。通常、Si/III-V 固相界面は、ヘテロエピタキシャル系であるため、格子不整合に起因したミスフィット転位が、固相界面に形成され、Si/III-V 固相界面のバンド構造で欠陥準位を生じる。この欠陥準位の寄与が大きい場合、欠陥準位を介したトラップアシストトンネル輸送を生じるため、フォノンを介した輸送機構となるため、サブスレッショルド係数は急峻にならない。そこで、半導体ナノワイヤ選択成長におけるマスク開口部を微細化することで、結晶成長由来のミスフィット転位の発生の抑制を図った。本研究では、エッチング工程でドライエッチングとウェットエッチングを組み合わせることで、直径 20 nm 以下の微細半導体ナノワイヤを Si 基板上に集積する技術を確立した。さらに、本技術によって、15 nm の直径の有した InGaAs ナノワイヤについて、InP/InAlAs/InGaAs コアマルチシェル層からなる変調ドーブ構造を形成し、変調ドーブ型ナノワイヤ構造の微細化を実現した【図 1(a), (b)】。これらの微細化によって、Si/III-V 固相界面で生じるミスフィット転位の数と直径の関係を明らかにした。

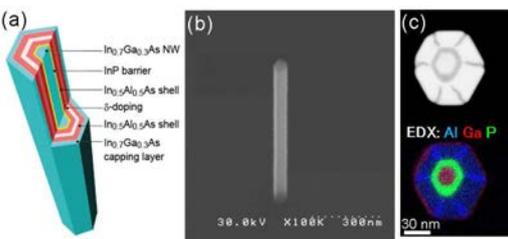


図 1. (a) 変調ドーブ型ナノワイヤ模式図、(b) 作製結果 SEM 像、(c) HAADF-STEM (上) と EDX 元素マッピング(下)コア直径: 15 nm

### 研究テーマ B: ナノワイヤ縦型 FET の微細化と MOS 界面の平坦化技術

Si/III-V 固相界面を用いた縦型トンネル FET の高性能化には、半導体ナノワイヤ縦型 FET 素子構造作製技術の最適化や微細化にともなう素子特性を評価し、金属-酸化膜-半導体 (MOS) 界面の高性能化することが重要になる。そこで、まず、MOS 界面の高性能化の観点から、原子層堆積法について、オゾン原料を導入することでゲート酸化膜の高性能化を図った。ゲート酸化膜は HfAlO とした。Si 基板上に異種集積した InGaAs ナノワイヤからなる縦型 FET 構造のゲート酸化膜厚のスケーリングを評価した。ゲート酸化膜は、等価酸化膜厚(EOT)が 0.70 - 2.76 nm の範囲で変化させた。図 2 に直径 70 nm の InGaAs ナノワイヤからなる縦型 FET 素子構造【図 2(a)】と代表的な伝達特性を示す【図 2(b)】。オゾン原料の導入により、伝達特性のサブスレッショルド係数が 68 mV/桁となり、Si-MOSFET に匹敵するスイッチング特性を得る事に成功した。さらに、EOT スケーリング評価では、これらのスイッチ性能(サブスレッショルド係数、DIBL)はゲート酸化膜厚に依存しないことを明らかにした【図 2(c)】。サブスレッショ

ルド係数から界面欠陥準位密度( $D_{it}$ )を求めると、 $2 \sim 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  であり【図 2(b)】、従来の III-V MOSFET の  $D_{it}$  よりも低くなることを明らかにした。これは、半導体ナノワイヤの結晶構造に回転双晶が導入されることで、巨視的な[-110]ファセット面(キャリアが走行する面)が、回転双晶を境界に化学的に安定な(111)Aと(111)B面の微小ファセット面で置き換わるためであり、このようなナノワイヤ構造特異の表面構造を利用すると、原子レベルで極めて平坦かつ安定な MOS 界面を得られることを見出した。また、ここで得られた知見を基に、高性能 MOS 形成技術を考案した。

次に、図 3(a)に示すような変調ドープ型ナノワイヤを用いた縦型 FET 素子性能のチャンネル長( $L_{ch}$ )、コア直径( $D_{NW}$ )依存性を、InGaAs コアナノワイヤの直径 30 - 120 nm で評価した【図 3(a), (b)】。サブスレッショルド係数では、ナノワイヤ変調ドープ構造は、InAs ナノワイヤ材料と比較すると、コアの直径依存性、チャンネル長依存性があることが分かり、コア直径の微細化とチャンネル長の最適化によって、スイッチ性能を高性能化できることを明らかにした。これは、コア直径が小さくなればなるほど、ゲート変調しやすい素子構造になることを示しており、サブスレッショルド係数の急峻化の観点から、トンネル FET 素子応用に重要な知見となる。また、ゲート酸化膜厚みのスケールリング評価も、変調ドープ型ナノワイヤ縦型 FET について実施し、EOT 依存はなく、結晶構造に由来した MOS 界面特性が維持できることを明らかにした。

### 研究テーマ C: III-V/Si 界面縦型トンネル FET ~ パルスドーピングと表面パッシベーション

トンネル FET 素子共通の課題として、真性層の形成が挙げられる。トンネル FET では小さな電圧で、より高い内部電界を誘起することがサブスレッショルド係数の急峻化に有効であり、トンネル接合に接するチャンネル領域は真性層であることが望ましい。しかしながら、ナノメートルスケールの半導体結晶で真性層を形成することは極めて困難であった。これは、結晶成長由来の不純物が混在するためである。通常、このような半導体結晶に対して、真性層を形成する場合には、補償ドーピング効果を応用するが、ナノワイヤのような微小体積からなる構造では、一つの原子が持つ密度が高くなるため、従来の補償ドーピング技術では真性層を形成することはできない。

本研究では、新たにパルスドーピング法を考案することで、微細な半導体ナノワイヤに対して、真性層を形成する技術を確認した【図 4(a), (b)】。本手法では、ノンドーブで選択成長した InGaAs, InAs ナノワイヤの不純物密度が  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  になるのに対して、本手法でナノワイヤを形成することで、直径 30 nm の InAs, InGaAs ナノワイヤについて不純物密度が  $1 \sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  まで低減し、パルスドーピング法で擬似的な真性層を形成できることを明らかにした。また、本手法を用いると、半導体ナノワイヤ

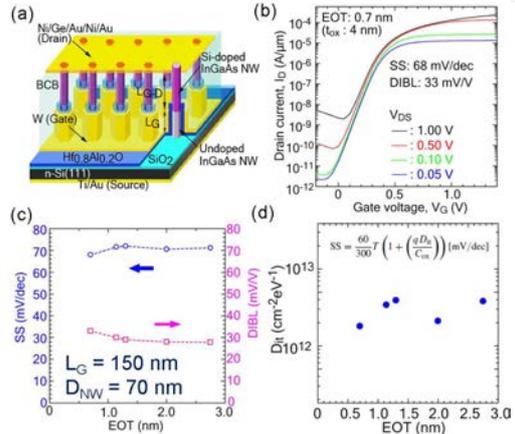


図 2. (a) InGaAs ナノワイヤ縦型 FET 構造模式図、(b) 伝達特性、(c) EOT に対する SS, DIBL、(d)  $D_{it}$  の EOT 依存性。

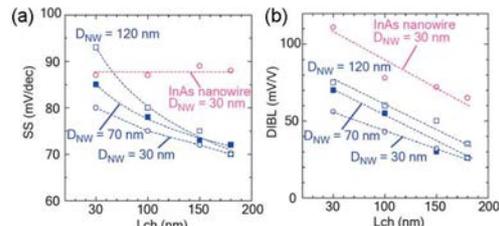


図 3. (a) InGaAs/InP/InAlAs/InGaAs コアマルチシェルナノワイヤの縦型 FET のサブスレッショルド係数と  $L_{ch}$  の関係、(b) DIBL と  $L_{ch}$  の関係

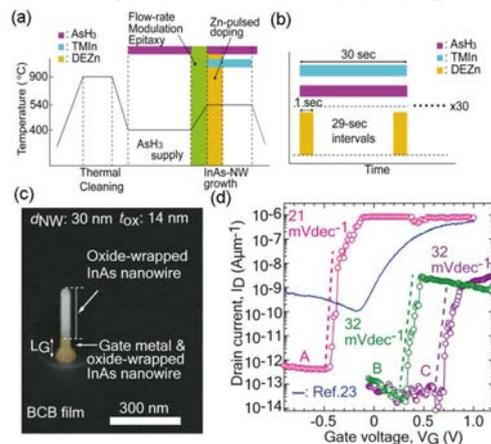


図 4. (a) ナノワイヤ成長シーケンス、(b) パルスドーピング模式図、(c) Si 上の InAs ナノワイヤ(直径 30 nm)、(d) InAs/Si 固相界面トンネル FET のスイッチング特性

成長機構を維持しながら、高濃度ドーピングも可能になることを見出した。トンネル FET の素子特性では、パルスドーピング技術によって、真性層が形成されると、急峻なサブスレッシュヨルド係数を達成できるだけでなく、トンネル FET の閾値シフトが可能になることを明らかにした【図 4(c), (d)】。パルスドーピングでチャンネル部分の不純物密度を  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  程度にすると、ノンドープの InAs ナノワイヤ/Si 固相界面トンネル FET と比べて、駆動電圧が半減し、サブスレッシュヨルド係数は 31 mV/桁、閾値電圧は正側になることが分かる。以上から、真性層を形成することで、より小さな電圧で駆動するトンネル FET 素子を実現できることを明らかにした。

次に、コアシェルナノワイヤ構造による表面パッシベーションと歪効果によるトンネル FET 素子の高性能化を図った。Si 基板上に集積した InGaAs ナノワイヤに対して、InP シェル層を選択成長技術で形成し、パルスドーピング技術を導入することで、InGaAs/Si 固相界面によるトンネル FET で、室温で急峻なサブスレッシュヨルド係数 (41 mV/桁) を実現した【図 5(b), (d)】。TEM 像の歪解析によって、トンネル接合界面に、格子不整合による大きな歪が誘起されていることが分かり、これらが表面パッシベーションとの相乗効果で、性能が向上したと考えられる。

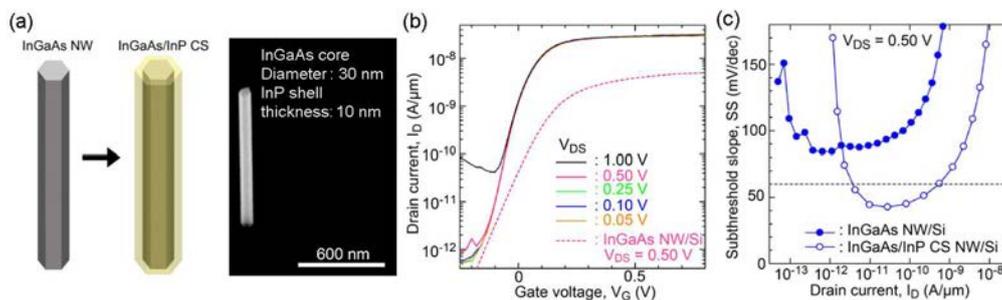


図 5. (a) InGaAs/InP コアシェル成長模式図と作製結果、(b) InGaAs/InP コアシェルナノワイヤ/Si 固相界面縦型トンネル FET のスイッチ特性、破線は InGaAs/Si 界面トンネル FET、(c) ドレイン電圧 0.50 V の時の、サブスレッシュヨルド係数とドレイン電流の関係。破線が MOSFET の物理限界

#### 研究テーマ D: トンネル HEMT の作製と動作実証

研究テーマ A-C までで確立した技術を応用し、InGaAs/Si 固相界面と InGaAs コアマルチシェル構造による変調ドーピング構造による二次元電子ガスの生成を、一つのゲート電極で実現できる素子構造を作製した【図 6(a)】。この素子構造によって、InGaAs チャンネルのゲート電界で、InGaAs/Si 固相界面のトンネル輸送と、ナノワイヤの二次元電子ガスを同時に生成し、急峻なサブスレッシュヨルド係数を達成しつつ、二次元電子ガスによるキャリア輸送による、高いスイッチング電流の実現を図った【図 6(b)】。この素子は、トンネル輸送と二次元電子ガスからなるデュアルモード型のスイッチ素子になり、トンネル接合に変調ドーピング構造を利用する新しいトンネル FET 素子構造になる。作製した素子は、室温で急峻なサブスレッシュヨルド係数を示し【サブスレッシュヨルド係数 41 mV/桁、図 6(c)】、且つ、駆動電圧 50 mV で動作し、単純な InGaAs/Si 固相界面トンネル FET と比較すると、電流値はおよそ 1000 倍に増大する【図 6(d)】。本研究により、トンネル FET の課題であった微小なトンネル電流を、新しい素子構造の提案で解決し、世界に先駆けて、トンネル FET 素子のサブスレッシュヨルド係数の急峻化と電流値の大幅な向上を実現した。

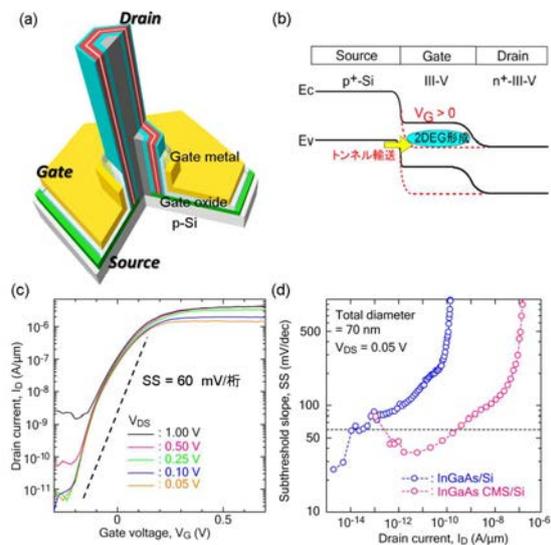


図 6. (a) 縦型トンネル HEMT 素子の模式図、(b) トンネル HEMT のバンドアライメントと動作の概略、(c) トンネル HEMT のスイッチング特性、破線は 60 mV/桁 (MOSFET の理論限界)、(d) サブスレッシュヨルド係数とドレイン電流の関係、ドレイン電圧: 50 mV。破線が MOSFET の理論限界

### 3. 今後の展開

本研究では、ナノメートルスケールの結晶成長技術で Si/III-V 固相界面を形成し、低電力スイッチ素子である縦型トンネル FET 素子を作製し、新しい切り口でトンネル FET の課題を解決する素子を実現した。さらに、トンネル FET の作製や高性能化を図る上で欠かせない基本的な技術として、III-V ナノワイヤ MOS 界面の平坦化技術やナノ構造に対する真性層形成技術を確立してきた。今後は、Si-CMOS 分野におけるこれらの新しい固相界面の実用化への可能性を検討する予定である。具体的には、Si/III-V 固相界面にとらわれず、Ge/III-V 固相界面や新しい IV/III-V 固相界面を積極的に応用し、(i) CMOS/基本論理回路の試作、(ii) Si(100)上における Si/III-V ヘテロ接合界面型トンネル FET の集積の研究を実施することで、実用化を目指す。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

##### (研究者)

一次元ナノ構造選択成長技術で、新しい Si/III-V 族半導体ヘテロ接合界面を形成することで、Si/III-V 半導体接合のバンド不連続性を利用したトンネル FET を開発することができた。当該研究分野では、世界で 34 の研究機関があるが、これらの中で突出した研究成果を報告することができ、トンネル FET 分野においても、新しい概念・素子を創出することができた。また、Si-CMOS 技術と整合性の高い次世代 3 次元集積プロセス技術確立し、これらの研究成果から、当初の目標であったトンネル HEMT 素子の実現へ向けて、概ね予定通り研究項目を進めることができたと考えられる。また、次世代 LSI 回路の低消費電力化を実現する基本素子として Si/III-V 固相界面が極めて有効であることを広く提案・実証することができた。これらの研究成果が実用化した場合、集積回路の消費電力が 90%以上削減できるだけでなく、縦型 FET 素子集積構造による高密度集積化や、Ge/III-V ナノワイヤチャネルの混載集積技術への展開が期待される。さらには、家電や車載用マイコン、ヘルスケア・センシング素子の消費電力の大幅な削減を見込み、最終的に、スリープ回路など極小電力で起動する回路構成が実現でき、これら新しい固相界面とそのスイッチ素子応用は、端末で発電した微小電力で動作するようなセルフパワー型のマイコン・LSI の実現へと繋がる高い波及効果を有している。対外発表についても、招待講演数も比較的多く、毎年一定数の招待講演や受賞があり、当該研究分野では、飛躍的な活躍ができたと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年 2 回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

##### (研究総括)

本さがけ研究は、シリコン基板上の III/V 族半導体ナノワイヤのデバイスへの応用を目指すもので、当初提案の水素生成素子及び新規トランジスタへの適用のうち、新規トランジスタの開発に集中したものです。本研究では、結晶成長技術、デバイス作成技術を駆使し、実デバイスを実現しました。III/V 族半導体をベースとして、ナノワイヤを用いたトンネル型 HEMT を作製しデバイス特性を実証しており、科学技術への貢献は大きく、また、さがけ研究の課題は十二分に達成されたものと非常に高く評価します。また、これは多

くの外部発表(原著論文, 特許3件, 招待講演45件, 受賞)にも現れています。

一方、エネルギー高効率利用への寄与という当領域の目標への貢献という観点からは、社会実装の実現に資することが必要であり、それに向けた集積化、量産化等に関しては、産業界との本格的な連携を期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. <u>Katsuhiko Tomioka</u> , “Flat transistor defies limit” <i>Nature</i> , Vol. 526, pp.51-52 (2015).
2. <u>K. Tomioka</u> , F. Ishizaka, T. Fukui, “Selective-area growth of InAs nanowires on Ge and vertical transistor application” <i>Nano Letters</i> , ASAP (2015).
3. <u>K. Tomioka</u> , T. Fukui, “Recent progress in integration of III-V nanowire transistors on Si substrate by selective-area growth” <i>J. Phys. D</i> , Vol. 47, pp. 394001-1 – 13 (2014).
4. K. Tomioka, M. Yoshimura, T. Fukui, “Sub 60 mV/decade Switch Using an InAs Nanowire-Si Heterojunction and Turn-on Voltage Shift with a Pulsed Doping Technique” <i>Nano Letters</i> , Vol. 13, pp. 5822 – 5826 (2013).
5. K. Tomioka and T. Fukui, “Current increment of tunnel field-effect transistor using InGaAs nanowire/Si heterojunction by scaling of channel length” <i>Appl. Phys. Lett.</i> Vol. 104, pp. 073507-1 – 4 (2014).

### (2)特許出願

研究期間累積件数: 5件

1.

発明者: 富岡克広, 福井孝志

発明の名称: III-V 族化合物半導体ナノワイヤ、電界効果トランジスタおよびスイッチ素子

出願人: 北海道大学、科学技術振興機構

出願日: 2014/12/25

出願番号: PCT および台湾出願、K10102US(PCT), K10102TW

2.

発明者: 富岡 克広、福井 孝志

発明の名称: III-V 族化合物半導体ナノワイヤ、電界効果トランジスタおよびスイッチ素子

出願人: 北海道大学、科学技術振興機構

出願日: 2013年10月13日

出願番号: 特願 2013-226675

3.

発明者: 富岡 克広、福井 孝志

発明の名称: トンネル電界効果トランジスタ、その製造方法およびスイッチ素子

出願人: 北海道大学、科学技術振興機構

出願日: 2013年8月13日

出願番号: 特願 2013-168048

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

本研究に関連した招待講演:計45件、内第一発表者33件

- [1]. Katsuhiro Tomioka, Masatoshi Yoshimura, Fumiya Ishizaka, Eiji Nakai, and Takashi Fukui: “Integration of III-V nanowires on Si: From high-performance vertical FET to steep-slope switch” 2013 International Electron Devices Meeting (IEDM 2013), Washington DC, USA, Dec. 9-11 (2013).
- [2]. K. Tomioka, J. Motohisa, T. Fukui, “Vertical Tunnel FETs Using III-V Nanowire/Si Heterojunctions”, 228th ECS Meeting, phoenix, Arizona, USA, Oct. 11 - 15 (2015).
- [3]. Katsuhiro Tomioka and Takashi Fukui, “III-V nanowire channel and III-V/Si heterojunction for low-power switches”, IEEE EUROSOI-ULIS 2015, Aula Prodi Piazza San Gionvanni in Monte, Bologna, Italy, January 26-28 (2015).
- [4]. Katsuhiro Tomioka, Fumiya Ishizaka, Eiji Nakai, Muyi Chen, Takashi Fukui: “Selective-Area Growth of III-V Nanowires and Their Devices” MRS fall meeting 2014, Hynes Convention Center, Boston, Nov. 30th - Dec. 5th (2014)
- [5]. Katsuhiro Tomioka, Takashi Fukui, “Integration of III-V nanowires on Si and their applications”, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors (iscs 2013), Kobe May (2013)

【受賞】

- 【1】平成27年4月15日 平成 27 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰・若手科学者賞(文部科学省)
- 【2】平成26年3月5日 第 17 回丸文研究奨励賞(一般財団法人丸文財団)
- 【3】平成26年6月28日 第 27 回安藤研究所研究奨励賞(一般財団法人安藤研究所)
- 【4】平成27年10月22日 第 4 回エヌエフ基金研究開発奨励賞(一般財団法人エヌエフ基金)
- 【5】平成26年2月21日 電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ招待論文賞

【著作物】

- [1]. ナノワイヤ最新技術の基礎と応用展開、分担執筆、範囲: 第 III 編第 3 章—ナノワイヤのトランジスタ応用、株式会社シーエムシー出版、2013 年3月 (ISBN: 978-4-7813-0760-2)
- [2]. Handbook of Crystal Growth, Second Edition, Tomioka K, Fukui T. “Growth of Semiconductor Nanocrystals “Handbook of Crystal Growth, Vol. I. Nishinaga T, editor. Elsevier, 2015. p. 749-93. (ISBN: 9780444563699)

6.. その他関連の情報

なし

# 研究報告書

## 「リチウムイオン電池電極材料のセラミックス二相境界における物質移動の動力学」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年9月～平成28年3月

研究者: 中山 将伸

### 1. 研究のねらい

電気自動車の画期的性能向上と普及は、化石エネルギー使用量の抜本的低減の観点で長年待ち望まれてきた。またそれを実現する上で、エネルギー密度と充電・出力特性において、大型リチウムイオン電池が原理的に最有力とみなされている。このような自動車用途の電池では、従前のモバイル機器用途に比べて格段の高出力特性が求められている。電池の出力を決定する要因は、電極セラミックス材料のリチウムイオン吸蔵放出速度であり、界面を介したイオン輸送を最適化する材料設計が必要である。そこで本研究では、高速なリチウムイオン吸蔵放出反応で注目される「二相共存系」のリチウムイオン電池電極反応に着目し、第一原理計算と電気化学測定を基軸に界面反応機構を解明する。具体的には、(1)粒子レベル(マイクロメートル)で観測される現象と、(2)格子スケール(ナノメートル)の界面化学ポテンシャル変化というスケールギャップを結び付けなければならない。本研究では、量子力学に基づく第一原理計算をマルチスケール化する計算的手法を基軸に「ナノ界面相」の界面化学ポテンシャル変化を明らかにし、更に電気化学測定(実験的手法)からマルチスケール計算で得られた知見の検証と、二相共存反応のカギとなる「ナノ界面相」の移動エネルギーを定量化することで、反応動力学解明へと結び付けることを目指した。これにより、基礎的な観点ではセラミックスとセラミックスで構成される相界面におけるイオン・電子の物質移動現象について体系的な反応動力学確立に結びつくと考えられる。応用的な観点では高出力型の蓄電池材料設計やソリッドステート・イオニクス素子設計に結び付くと考えられる。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

「エネルギー高効率利用」のために、固体内イオン拡散を極限まで高める構造制御が求められている。本研究の成果により、従来の均一反応(固溶体反応)を利用した酸化物材料系においては、リチウムイオンの移動エネルギーが  $0.25\sim 0.30\text{eV}$  が下限であると考えられているが、不均一反応によって生成する二相共存界面を利用すれば、移動エネルギーが  $0.15\text{eV}$  まで低下させることが可能であり、従来の最高値に対して  $50\sim 100$  倍近い極めて高い固体内リチウムイオン拡散を実現することが計算結果からも確認された。

「本さきがけ研究」では、このような界面イオン移動機構を原子・格子スケールからマクロス

ケールまで網羅的に理解することで、人為的界面制御に基づく新たな高速充放電可能な材料デザインに繋げることを目指した。そこで、マルチスケール計算に基づき二相共存界面における静的なりチウム空孔分布と、その動的な移動機構の可視化・定量化を、第一原理計算、メトロポリス・モンテカルロ法、キネティック・モンテカルロ法の融合的シミュレーターを開発することによって実施した。あわせて、主に過渡過程解析に基づく新たな電気化学計測法を適用することで、実験的評価によってシミュレーターの結果との対応関係を確認した。

以上のようにして開発したシミュレーターにより、二相共存界面でのイオン拡散能評価が可能となり、優れたイオン拡散能を実現する新たな材料の予測設計が可能であると考えた。しかし、作成したシミュレーターでは第一原理計算によるデータサンプリングに多大な時間を要するため、大量の候補材料の中から材料を抽出するような用途には適さないという課題が残った。そこで、追加課題として逆問題を解決する遺伝的アルゴリズムのような方法論をシミュレーターに組み合わせ、イオン拡散能を最適化する構造パラメーターの抽出などの方法論を検討した。その結果、現状では多くの制限があるものの、対象とする結晶構造が潜在的に持ちうる最大拡散能の評価と組成選択の指針を抽出することが可能であることを示すことができた。このような方法論により、従来は解析目的が主であった計算材料設計から材料探索型の計算に結びつける展望を得るに至った。

## (2) 詳細

本研究では相界面を積極的に固体内に構成することで、従来の均一な体積空間におけるイオン拡散とは大きく異なる高いイオン拡散能を実現することが可能であることを示した。従来酸化物材料におけるリチウムイオンの体積拡散能については、5000件程度の結晶構造データベースに対して網羅的シミュレーションと実測値を比較することから、リチウムイオンの移動エネルギーが 0.25eV が下限となることが経験的に示唆された。そのような高い体積拡散を実現する酸化物を対象に、相境界におけるイオン拡散能を高精度第一原理計算により検証したところ、更に 50~100 倍程度高いイオン拡散能が実現することを明らかにした。(図1)

このような現象に対して、界面におけるイオン拡散能の向上を第一原理計算と実験的には電気化学計測を組み合わせ検証した。この結

このような現象に対して、界面におけるイオン拡散能の向上を第一原理計算と実験的には電気化学計測を組み合わせ検証した。この結

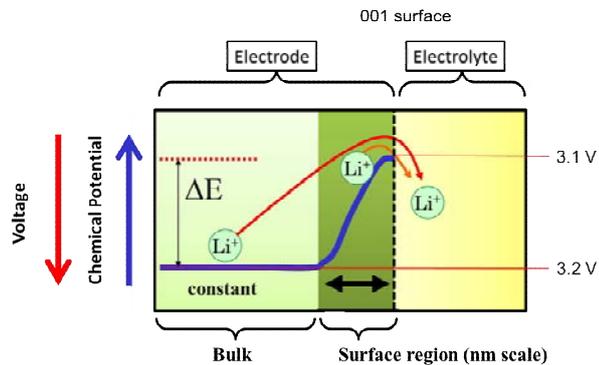


図1 本研究で明らかにした電極粒子界面におけるリチウムイオンの表面化学ポテンシャル勾配の様子

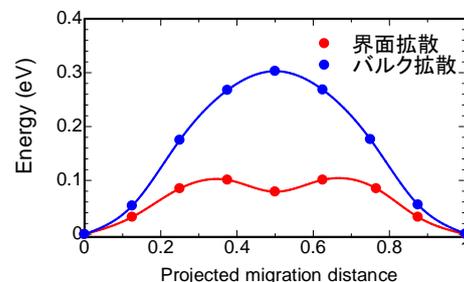


図2 第一原理計算による界面とバルクにおけるリチウムイオン移動エネルギーの比較

果、蓄電池材料系においては界面等で発生する歪みの影響は大きくなく、界面近傍でのリチウムイオンの局所的な化学ポテンシャルの勾配に依存していることが示唆された。特に二相共存界面ではクーロン相互作用のような長距離力が界面でのリチウムイオンの局所的な化学ポテンシャルの勾配に影響していることが示唆された。(図2)

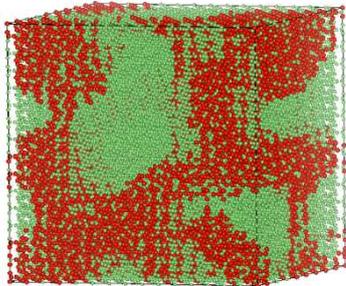


図3 モンテカルロ法で明らかにしたリチウム(赤)空孔(緑)の相分離

二相共存界面は従来の二次元的イメージではなく、ナノメートルスケールの厚みを持った界面相が存在すると仮定して、その静的構造を計算と実験により検証した。図3に示すものは第一原理計算とメトロポリス・モンテカルロ法を組み合わせたマルチスケール計算により二相共存界面を可視化したものである。図よりリチウムと空孔の濃度分布による相分離界面近傍には、リチウムと空孔が混在するナノメートル厚みを持った空間が存在することが確認された。更に、電気化学的に計測した反応エントロピーとマルチスケール計算によって求められたエントロピーは定量的に一致したことから、界面近傍で発生したリチウムと空孔の混在している領域の寄与が、

マクロな熱力学では予想し得ない反応エントロピーの変動に結びつくものと帰結された。

さらにマルチスケール計算を発展させ、第一原理計算とキネティック・モンテカルロ法を組みあわせることで、動的な相面の様子を可視化することを試みた。系の組成によっては、時間とともに相界面が崩壊することで二相共存状態から固溶相に移行し、再び相界面を形成するようなスピノーダル現象のようなイオンの移動現象を確認した。このような系では、高速な相界面の移動が可能になると考えられ、これまで明瞭ではなかった界面反応モデルの新たな知見を得ることができた。しかしながら、界面における動的挙動は組成・結晶構造等で複雑に変化するため、逐一シミュレーションが必要という課題が残った。また、実験的にも過渡過程解析に基づく電気化学計測法を適用し、計算結果との整合性を検証することを目指した。ラプラス変換により得られたインピーダンススペクトルを図4に示す。一般的には観測されない二相共存反応による核生成インデクティブ・ループがスペクトル上で明瞭に観測された。このスペクトルに対して等価回路モデルを作成し、抵抗分離を行ったところ、核生成・成長に由来する抵抗が、充電・放電で非対称であると同時に、非オーム則に従う変化を示すことを確認した。これにより二相共存界面の生成のエネルギー障壁を確認し、通常の電荷移動過程による抵抗よりも十分小さくなることを確認した。この結果は、相界面の発生が反応速度論上大きな障害にならないことを示唆している。しかしながら現状では、実験データ量の蓄積が不十分であることから半定量的な評価しか行えないが、今後データを蓄積していくことで現象論的アプローチによる反応解析が可能になると考えている。

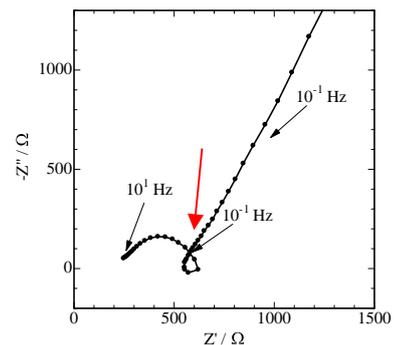


図4 過渡過程解析の結果をインピーダンススペクトルとして表示。矢印はインダクティブ・ループ

また、実験的にも過渡過程解析に基づく電気化学計測法を適用し、計算結果との整合性を検証することを目指した。ラプラス変換により得られたインピーダンススペクトルを図4に示す。一般的には観測されない二相共存反応による核生成インデクティブ・ループがスペクトル上で明瞭に観測された。このスペクトルに対して等価回路モデルを作成し、抵抗分離を行ったところ、核生成・成長に由来する抵抗が、充電・放電で非対称であると同時に、非オーム則に従う変化を示すことを確認した。これにより二相共存界面の生成のエネルギー障壁を確認し、通常の電荷移動過程による抵抗よりも十分小さくなることを確認した。この結果は、相界面の発生が反応速度論上大きな障害にならないことを示唆している。しかしながら現状では、実験データ量の蓄積が不十分であることから半定量的な評価しか行えないが、今後データを蓄積していくことで現象論的アプローチによる反応解析が可能になると考えている。

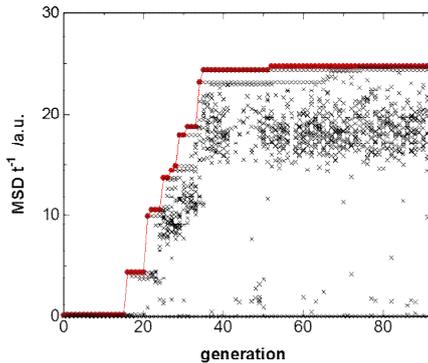


図5 遺伝的アルゴリズムにより最大イオン輸送能を示す材料を探る様子。

前述に述べたように、本研究ではシミュレーターの開発によって界面でのイオン拡散現象を可視化・定量化することが可能になったが、その知見から普遍的に成立するような一般的なモデルを考えることは困難であり、シミュレーターを用いて個別の組成・結晶構造・環境(温度など)に対して評価しなければならない。しかしながら、シミュレーターによる個別の評価には、特に第一原理計算による粒

子間相互作用パラメーターの決定に多大な時間を要することから網羅的に材料を探査することは非現実的である。そこで追加課題として、最適化問題で広範に用いられている遺伝的アルゴリズムにより最適パラメーターの決定を行った。図5は最適化の過程を示しているものであるが、乱数ベースの決定法に比べてきわめて高速にパラメーター設定が可能になることが分かった。このことは、適切な時間内にシミュレーションが先行して最も高い性能を実現する材料を発見するプロセスを部分的に確立したことになり、今後の蓄電池材料探索におおきな役割を果たすことが期待できる結果といえる。しかしながら、熱力学的安定性との同時評価が難しいことや、得られた力場パラメーターを更に元素情報まで変換する方法論を構築する方法論までは確立しておらず今後の課題である。

### 3. 今後の展開

本手法で示した過渡過程解析に基づく電気化学測定は、現在広範に用いられている AC インピーダンス法の弱点である、充電・放電時の抵抗区別やインピーダンスの電流密度依存性の測定が可能である。自動車車載用電池で想定される高出力充放電下における抵抗の直接測定が可能になることから、今後の波及効果も期待される。一層のデータ蓄積に加えて、産業界でも簡便に使えるように一般的な等価回路モデルの設定などについても検討したい。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

- ・ 本さきがけ研究を総括すると、当初の研究課題として設定した二相共存界面反応でのイオン輸送メカニズム解明については、過渡過程解析におけるデータ蓄積量の課題を除いて一部前倒しもしながら効率的に実行できた。得られた結果からは、組成・結晶構造・環境において複雑に変化する界面現象を計算機上で可視化することが出た。更に追加課題により、従来解析に用いられてきた計算機シミュレーションを実験に先行させてベスト材料を予測するツールとして利用する道筋を示すことができた。研究は従来設備を有効活用しながら、低予算で実行できたと考えている。特に購入した計算機については、最適化アルゴリズム検証のため、スパコン利用等では困難な長時間連続運転と階層的なジョブの自動コントロー

ルが可能となり仮説検証に役立てることができた。

今後の社会への波及効果として界面でのイオン輸送現象を扱うシミュレーターを構築できたことから、既存材料の改良のヒントとなる情報を提供することができると考えられる。また、これまで二相共存反応の速度論を評価することができる一般的な電気化学計測法が存在しなかったが、過渡過程解析の手法が有用であることを示すことができた。更には、将来的な自動車電源の評価に欠かせない高出力動作下での蓄電池内部抵抗分離を直接的に可能にする技術としても注目できると評価される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さがけ研究は、計算科学の手法で、リチウムイオン電池の新しい電極材料(セラミックス)の提案、実現を目指す挑戦的な課題です。当初は計算手法の開発に注力されましたが、イオン輸送を含むマルチスケールシミュレーション技法を確立し、計算結果が蓄積されるとともに、イオン拡散の可視化など多くの成果が得られました。「二相共存系」から現実の材料系を実現し、特性を検証することで、エネルギー高効率利用に資するという当領域目標につながることを期待します。さらに、新しい計算手法の探索のため、「逆問題」の確立という新たな課題へ挑戦する姿勢も非常に高く評価します。

本手法に対しては産業界からの期待も高く、遺伝的アルゴリズムやビッグデータを用いた物質設計や性能予測への展開が期待されます。持ち味を生かし、方向性をしっかりと持って引き続き研究に邁進されることを期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 1. N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. SHiiba, M. Ogawa, K. Nakayama, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato, S. Komaba, <i>Proc. Nat. Acad. Sci.</i> , 2015, 112, 7650–7655.  |
| 2. M. Nakayama, M. Kimura, R. Jalem, T. Kasuga, "Efficient automatic screening for Li ion conductive inorganic oxides with bond valence pathway models and percolation algorithm", <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> 2015, in press.   |
| 3. M. Nakayama, H. Taki, T. Nakamura, S. Tokuda, R. Jalem, T. Kasuga, "Combined Computational and Experimental Study of Li Exchange Reaction at the Surface of Spinel LiMn2O4 as a Rechargeable Li-ion Battery Cathode", <i>J. Phys. Chem. C</i> , 2014, 118, 27245–27251 |
| 4. R. Jalem, M. Nakayama, T. Kasuga, "An Efficient Rule-Based Screening Approach for Discovering Fast Lithium Ion Conductors Using Density Functional Theory and Artificial Neural Networks", <i>J. Mater. Chem. A</i> , 2014, 2, 720–734                                 |
| 5. M. Nakayama, R. Jalem, T. Kasuga, "Electronic Structure of Spinel-type LiNi <sub>1/2</sub> Ge <sub>3/2</sub> O <sub>4</sub>  |

and  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$  as Positive Electrodes for Rechargeable Li Ion Batteries Studied by First-Principles Density Functional Theory", *Solid State Ionics*. 2013, 262, 74-76

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

■ 基調・招待講演(国際学会:代理発表も含む)

1. "An Efficient DFT-Based Material Screening Method Assisted by Multivariate Modeling Techniques"  
Randy Jalem, Masanobu NAKAYAMA  
International Conference on Microelectronics and Plasma Technology 2014, Gunsan Saemangeum Convention Center (GSCO), Gunsan, Republic of Korea (基調)
2. "Efficient Computational Exploration of Li Ion Conductors with Informatics "  
Masanobu NAKAYAMA, Randy Jalem  
The Eighth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC8), June. 2014, 横浜 (招待)
3. "Efficient Search of Fast Lithium Ionic Conductors Through Ab Initio-based Computational Methods and Material Informatics"  
Masanobu NAKAYAMA, Randy Jalem  
13th International Ceramics Congress, CIMTEC 2014 - 13th International Conference on Modern Materials and Technologies, Montecatini Terme, Tuscany, Italy, June 2014 (招待)
4. "Efficient exploration of Li ion conductors by ab initio density functional theory with informatics"  
Masanobu NAKAYAMA, Randy Jalem  
The 10th Japan-France Joint Seminar on Battery, 箱根, Sept. 2014 (招待)
5. "Efficient Exploration of Fast Li Ion Conductors by using DFT with Informatics"  
Masanobu NAKAYAMA, Randy Jalem  
the International Conference on Electronic Materials and Nanotechnology for Green Environment 2014 (ENGE), Jeju, South-Korea, 2014 (招待)

■ 基調・招待講演(国内学会)

1. “電気化学測定と第一原理計算によるリチウムイオン電池正極材料表面での電荷移動反応解析”  
中山将伸、中村友昭  
表面技術協会関東支部第84回講演会、芝浦工業大学、東京(2012)(招待)
2. “第一原理計算と電気化学測定によるLiイオン電池電極表面の素過程解析”  
中山将伸  
第23回格子欠陥フォーラム「電池材料中の格子欠陥」、2013年9月、淡路島(招待)
3. “第一原理計算と電気化学測定によるリチウムイオン電池正極材料の充放電反応解析”  
中山将伸  
第23回日本MRS年次大会, 2013年12月, 横浜(招待)
4. “第一原理計算と回帰分析によるリチウムイオン導電性酸化物材料の探索”  
中山将伸、ランディ・ハレム  
日本金属学会秋期講演大会, 2014年9月, 名古屋(基調)
5. “材料シミュレーションによる蓄電池の機能解析と材料探索”  
中山将伸  
光機能材料研究会 第55回講演会 2015年8月28日、東京大学(招待)

#### ■ 受賞

- |      |                        |
|------|------------------------|
| 2013 | 永井科学技術財団学術賞            |
| 2014 | 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 |
| 2014 | 名古屋工業大学 特別褒章           |

#### ■ 著作物

- 1) 中山将伸、Randy Jalem、木村真夕実、春日敏弘、“材料シミュレーションによる蓄電池材料の探索”, 表面科学, 2015年 in press
- 2) 中山将伸、信原邦啓、ランディ ハレム、春日敏弘、“リチウムイオン電池セラミックス材料のマテリアルズ・インフォマティクス”, セラミックス, 2015, 50, 546-551
- 3) 中山将伸、Randy Jalem、春日敏宏、“計算科学からみたナトリウムイオン電池”, 電気化学, 83, 176-181 (2015)
- 4) 中山将伸、春日敏宏、“リチウムイオン電池材料オリビン型リン酸塩化合物  $\text{LiMPO}_4$  の第一原理計算による特性評価” (Materials Properties on Olivine-type  $\text{LiMPO}_4$  as Li Ion Battery Using First-principles Density Functional Theory)、Phosphorus Letter, 81, (2014)
- 5) 春日敏宏、前田浩孝、中山将伸、“リン酸塩を利用したプロトン伝導性材料”、Phosphorus Letter, 77, 6 (2013)
- 6.. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
CREST(相界面)	高柳 邦夫先生	情報交換	LiMn2O4 電極における界面反応に関する情報交換
さきがけ(相界面)	松井 雅樹先生	情報交換	第一原理計算法に関する情報交換
大学研究者	藪内 直明先生	共同研究	開発した第一原理計算法を用いて先端電池の共同研究を行った。
民間企業	化学メーカー	技術提供	詳細非公開(電気化学測定手法の技術提供)
民間企業	化学メーカー	技術提供	非公開(計算手法の技術提供)
民間企業	機械メーカー	技術適用	非公開(計算による材料研究)

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について(公開)

アドバイザーの先生方からは研究初期の段階で出口を見据えるための基礎研究の推進という強い方向付けを頂くことができた。最初の2年間はアイデアを形にするのに苦しんだが、3年半の間、状況に伴って先を見通すために知恵を振り絞る環境を作っていただいたことに感謝しています。

(3)さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと(公開)

研究の進展に伴い変化する状況で、必ずしも計画にこだわらない出口への見通し戦略を考える貴重な経験を頂いた。また、分野融合的なメンバーが集まるなか、短い時間で効率的に研究内容を伝える機会も頂いた。

# 研究報告書

## 「埋もれた材料相界面研究のための極限的非線形顕微分光法の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 二本柳聡史

### 1. 研究のねらい

高効率エネルギー利用を実現するためには電池などのエネルギー変換システムにおける蓄電や電気化学反応のメカニズム及び電極・電解質材料の損傷・劣化のメカニズムを分子レベルで解明する必要がある。しかしながら、適用可能な方法論が非常に限られているため、電極材料界面における分子科学については、特にその実装環境においては、不明な点が多い。そこで本研究では、界面選択的な振動分光法であるヘテロダイン検出振動和周波発生分光法とサブミクロンスケールの空間分解能を有する近接場赤外顕微鏡を結合させ、電極/溶液界面をはじめとする溶媒中に埋もれた不透明な固体材料界面の振動スペクトルイメージングを可能とする新しい界面選択的非線形顕微分光計測法を開発することを目指した。そして、この新規分光技術を、リチウムイオン電池の界面に適用し、電池界面の分子科学過程を明らかにすることを目的とした。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

二次的非線形光学過程には中心対称性のある媒質からは発生しないという原理的な特徴がある。このため圧倒的多数のバルク分子は信号に寄与せず、必然的に対称性を持たない界面のみが選択的に信号に寄与する。近年、我々のグループは二次的非線形分光の一種であるヘテロダイン検出振動和周波発生分光法 (VSFG) の開発に成功している。この分光法は入射光が自由に進入できる気液界面については非常に有効な計測法であり、気液界面に限ってはもはやバルク溶液相での最先端分光測定に匹敵するほど高度な分光測定が可能となっている。一方、固液界面に代表される埋もれた界面においては、あまり分光学的進展がないのが現状である。本研究では、溶媒中に埋もれた不透明な固体界面の局所振動スペクトル測定を目的として、VSFG 分光法と近接場赤外顕微鏡の原理を組み合わせた近接場 SFG 顕微鏡分光法の開発を試みた。

近接場 SFG 顕微鏡の原理を検証するために、ミリメートルスケールの大きな開口を持つシリコンプローブを使って

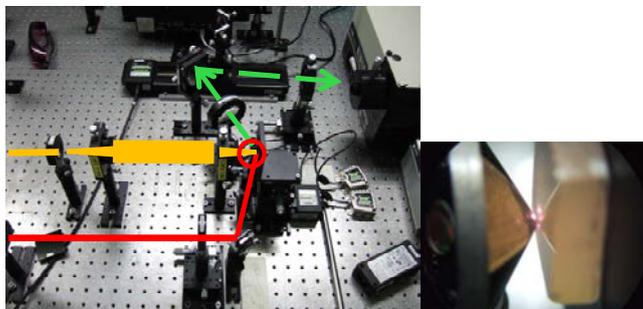


図1. 試作一号機の光学配置(左)とバルク多結晶ZnSからの非共鳴SFG(右)。右図左側が金コートしたシリコンプローブ。右側ZnS。中心の赤い光がSFG。

試作一号機（図1）を構築した。これを用いてまずはこのような光学配置で信号の取得が可能かどうかを試験した。その結果、プローブを通過した赤外光とプローブ外から進入した可視光を使って SFG 光の検出に世界で初めて成功した。次に、3  $\mu\text{m}$  程度の開口を持つフッ化物ファイバー製プローブを用いて試作二号機（図2）を構築した。これにより金上に構築した自己組織化単分子膜からの振動共鳴スペ

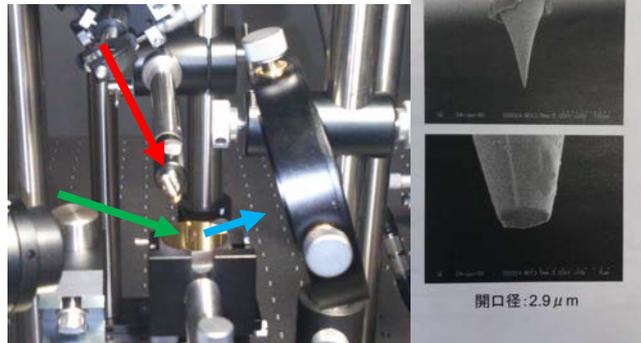


図2. 試作二号機の光学配置(左)とファイバープローブのTEM像(JASCO提供)。

クトルを取得することに成功した。これにより新しい測定方法の原理を証明することができた。この新手法を用いて典型的なりチウムイオン正極材料である  $\text{LiCoO}_2$  の測定を試みたところ、 $\text{LiCoO}_2$  薄膜表面の非共鳴 SFG を空気中で検出することができた。しかしながら、当初の目標である電池材料／電解液界面における溶媒分子の共鳴バンドの検出には至っていない。

## (2) 詳細

### 1) 研究テーマ A: 近接場 SFG 顕微鏡分光法の開発

#### (装置概要)

パルス光源として一体型再生増幅器 (Spectra Physics, Solstice: 1 kHz, 3.5 mJ, 100 fs) を用いた。その出力のおよそ 2/3 を用いて光パラメトリック増幅器および差周波発生 (Spectra Physics, TOPAS-Prime & DFG I) を励起し、中赤外光パルスを得た。赤外光はフッ化物ファイバー (JASCO) を透過して試料表面に入射される。ファイバーの全長は約 30 mm、コア径は 7.5  $\mu\text{m}$  であり、先端をエッチングにより尖らせてある。プローブ先端の開口径は約 3  $\mu\text{m}$  (図 2 右参照) で、開口部以外の先端は金コーティングにより遮光してある。プローブ先端と試料表面の間の距離は 10  $\mu\text{m}$  以内である。今回の実験は原理の検証を目的として、近接場ではなく遠視場の測定となっている。残りの基本波はバンドパスフィルターにより線幅 約 1 nm ( $15 \text{ cm}^{-1}$ ) に狭帯域化し、VSFG 測定の可視光パルスとして用いた。可視光、赤外光はともに p-偏光である。可視光と赤外光の入射角はそれぞれ 70~80 度と 20~30 度である。SFG 光は長波長カットフィルターで入射可視光を除去したあとに、分光器と CCD (Andor, Newton) を用いてマルチチャンネル検出した。

光学系のアライメントは以下のように行った。まず、プローブなしの状態でも SFG のアライメントを最適化する。この時赤外光のフォーカス点は試料表面より 10 mm 程手前にずらしておく。続いて、赤外光の光路にプローブを挿入しレンズまたは球面鏡を微調する。赤外光が十分にフォーカスされた状態でプローブの入り口にあるとプローブの入

り口と出口から白色光を出すのでこの白色光を最大化するように赤外光の入射を微調する。最大化したら赤外光の光路に挿入したアイリスを狭めて赤外光を制限し、白色光が完全に見えなくなるようにする。ZnS を試料として、赤外光の遅延回路をおよそ 40 ps 近辺においてスキャンして SFG 光を探す。信号が見つかったら試料を GaAs に換えて全体（特に可視光の光路）を最適化する。典型例で GaAs から 200 cps、金から 1 cps 程度の信号が得られる。

（試験測定の結果）

以上に述べた装置を用いて以下の試験測定を行った。図 3 に開口型ファイバースコープを使用して測定したオクタデカンチオール自己組織化単分子膜（ODT SAM）で修飾した金表面の CH 伸縮領域の SFG スペクトルを示す。100 秒露光の測定を異なる測定点で 4 回繰り返し平均したものを、未修飾金の SFG スペクトルで割り算することによって入射赤外光のスペクトル形の寄与を取り除いたものである。得られたスペクトル

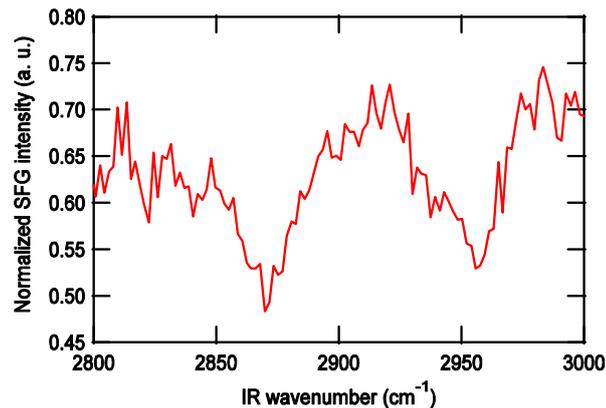


図 3. ファイバースコープを用いて測定した ODT SAM/Au 表面の SFG スペクトル。

は開口型プローブを使用しない通常の VSFG 測定で得られるものと同様で、平坦な金の信号に加えて、振動共鳴による二つのディップの存在が確認できる。これらは ODT SAM の末端メチル基の CH 伸縮振動に帰属される。このように開口型プローブを通過した赤外光を用いて単分子層由来の振動共鳴 SFG スペクトルを測定することが可能であることが証明できた。

しかしながら、この測定では入射赤外光と可視光の角度差が通常より大きいため、ヘテロダイン検出することが非常に難しいことがわかった。このため、より信号が小さくなる開口の微小化はあきらめ、3  $\mu\text{m}$  の開口を用いて典型的なリチウムイオン正極材料である  $\text{LiCoO}_2$  の測定を試みた。実際に  $\text{LiCoO}_2$  薄膜表面を空気中で測定するとこの物質の非共鳴 SFG 信号を得ることに成功した。しかしながら、現状の光学設計では当初の目標である溶液中での測定は不可能であった。したがって、光学設計の大幅な見直しが必要である。

## 2) 研究テーマ B: 電池界面の VSFG 測定

開発中の手法を電池界面に適用する下準備として、電池界面の従来型 VSFG 測定を試みた。第一に、外部反射を用いた測定を試した。この方法を用いた関連研究としては Dlott らの金負極/カーボネート界面の測定例 (J. Electrochem. Soc. 2012, 159, A244) が報告されている。そのため、簡単に観測できるはずであるから電池研究の手始めとして良い系だろうと期待して  $\text{LiCoO}_2$  電極/カーボネート電解液界面の SFG 測定をおこなった。しかしながら、実際には、溶媒の入射赤外光の吸収が非常に強いため SFG 信号を単

離することが非常に困難であることが明らかとなった。また、吸収補正法の構築にも取り組んだが、必要な精度を担保できなかった。なお、文献に示された実験結果は吸収スペクトルをアップコンバージョンして観測していたにすぎないことが明らかとなり、参考にしていた文献の内容が誤りであるとわかった。2015年の論文 (J. Phys. Chem. C 2015, 119, 10227.) ではこの誤りが小さく記述されている。以上のように、少なくともカーボネート系溶媒に関しては、論文が出ていたにもかかわらず、従来の外部反射による SFG 測定は困難であることが明らかとなった。

第二に透明な LiCoO<sub>2</sub> 薄膜を用いて内部反射による SFG 測定を試みた。この場合、フッ化カルシウム基板にスパッタ製膜した LiCoO<sub>2</sub> ナノ薄膜 (厚さ 50 nm) と電解液の界面を、薄膜を通して SFG 測定する方法である。この方法の最大の利点は、入射赤外光が溶媒に吸収されないことである。この方法の先行研究としては Ye らの LiCoO<sub>2</sub> 薄膜とカーボネート電解液界面の SFG 測定 (Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 5753) があり、少なくとも開回路電位では測定が可能であることがわかっている系である。この系で電位依存性を明らかにすることを目的として電気化学条件で測定を試した。充電前のカルボニル伸縮領域

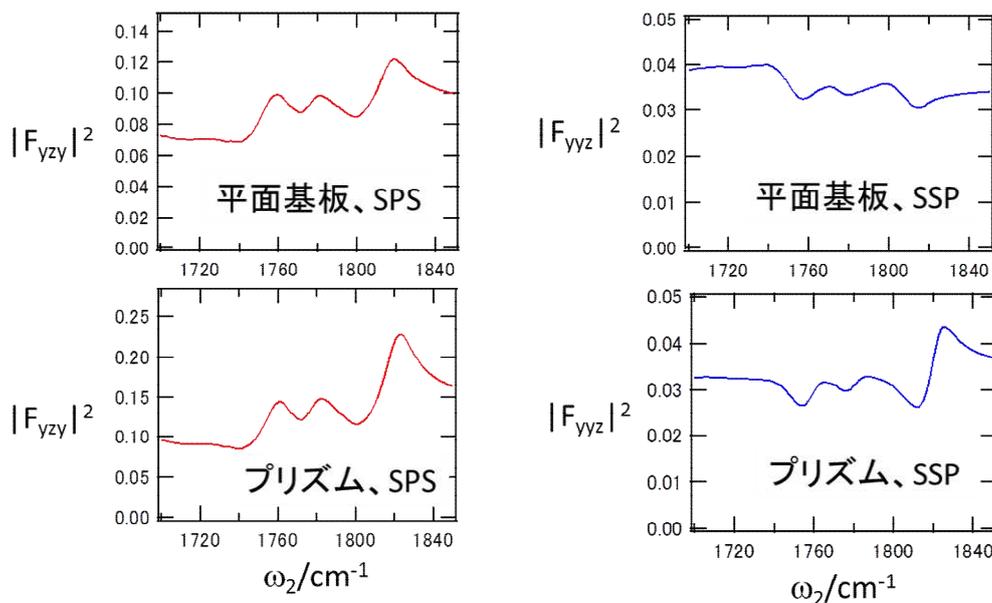


図 4. CaF<sub>2</sub> 基板/50 nm LiCoO<sub>2</sub> 薄膜/EC:EMC のフレネル係数の振動数依存性。EC:EMC の屈折率は次のように求めた。まず、EC:EMC (1 : 3, Kishida) と水の ATR-FTIR スペクトルを測定し、水の変角バンドの吸光度との比較から EC:EMC のカルボニルバンドの屈折率虚部のピーク値を 0.45 と見積もった。EC:EMC の透過スペクトル (スペーサーなし) をピーク値 0.45 でスケールし、屈折率虚部スペクトルとした。それを K-K 変換して、可視域の屈折率である 1.42 を足したものを屈折率実部スペクトルとした。このようにして得られた屈折率と、3 層界面モデル (Backus et al. JPCG 2012, 116, 23351) を用いてフレネル係数の二乗を計算した。平面基板及びプリズムは可視・赤外の入射角がそれぞれ、70 度・50 度および 37 度・33 度である。SPS は偏光が和周波・可視・赤外光の順に s-, p-, s-偏光であることを示し、非線形感受率のテンソル成分のうち yzy に対応している。SSP は同様に s-, s-, p-偏光を示し、テンソル成分 yyz に対応する。

の SFG スペクトルが測定可能であることは確認できた。しかしながら、電位依存性がほとんどなく、電位を走査していくうちに信号強度が全体的に弱くなって見えなくなってしまうことが分かった。この理由を解明するためにフレネル係数の振動数依存性を検討した。その結果、図 4 に示すように、その振動数依存性が非常に大きいことが明らかとなった。しかも、本実験で得られたスペクトルおよび既報のスペクトルとほとんど同様の形状を示している。すなわちこの方法で得られた SFG スペクトルはフレネル係数の振動数依存性を反映したものであり、界面の振動スペクトルを反映していないことが明白である。したがってこの方法は、少なくともカーボネート溶媒については、界面選択的分光法として使用することが困難であることがわかった。

以上のように、カーボネートのような吸収の非常に大きな振動バンドについては、外部反射、内部反射を問わず、線形光学効果が大きすぎて SFG の特長である界面選択性が担保されないことがわかる。したがって、これらの測定を電池材料／カーボネート界面に適用するためにはさらなる工夫と注意が必要である。

### 3. 今後の展開

本研究提案の目標は溶媒による吸収を抑制して固液界面の分光測定を可能にする新手法の開発である。これまでの二つの試作機を用いた試験結果から、今の光学設計では溶液中の測定を達成できないことが判明した。しかしながら、いくつかの修正すべき点も明らかになったので、現在の欠点を回避できる新たな光学設計を考案中である。これが成功すれば埋もれた界面の分子科学を大きく発展させるきっかけを作ることができる。一方、本手法の開発にはさらに数年以上の長期間が必要であり、なおかつ従来の VSFG 法によるアプローチが困難であることが明らかとなったことから、赤外光を使わない界面選択的手法を開発・活用することもまた重要である。赤外光を使わない手法としては第二高調波や電子和周波分光が存在し、これらの方法では活物質表面の電子状態を調べることができる。しかし、現在のところ電池研究に応用された例はなく、これらの手法の有用性を示すことができれば当該分野の発展に大きく貢献できる。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

##### (研究者)

本さきがけプロジェクトでは、世界で初めての非線形顕微分光法を開発を目指して研究を行ってきた。研究開始時において全くのゼロの状態から、少なくとも基本的な単分子層の測定を可能にしたことは、非常に大きな一歩を創出したと言える。また、現状では当初の開発目標である溶液中での測定には到達していないが、これは、提案書作成時に参考にした文献が間違いであったなど実行してみないとわからない問題があったためであり、当初の光学設計をどのように修正すべきかがある程度明らかになったことは今後に向けての大きな収穫である。一方、相界面領域としては開発中の新規分光法を適用して二次電池のサイエンスに貢献することを目標として、従来法を用いてターゲットの探索を行ってきた。しかしながら、その結果、従来法では電池材料／電解液界面における溶媒分子の観測は困難であることが明らかとなった。これは非線形分光の可能性を大幅に制限するものであり、非線

形分光に従事する者としては忸怩たるものであるものの、非線形分光のコミュニティ及び電池関連プロジェクトにとって重要な情報を示したと考えられる。また、本プロジェクトを通して電池や材料の分野の第一線の研究者の方々と交流し議論できたことは、研究者自身の今後の研究の発展に向けては大きな足がかりとなった。ただし、一番重要な問題は二次電池研究への新しい方法論の提案であり、現状では到達していないので今後更なる努力が必要である。以上、本研究はファイバースコープを用いた振動和周波発生分光測定を世界で初めて提案し、基本的に測定が可能であることを実証した点、および従来の VSG 法の限界を示した点で分光分野の基礎研究の観点では評価できるが、本研究が将来的に社会・経済への波及効果があるかどうかに関しては、今後研究者自身が引き続き開発を進める必要があるため、現時点では未知数である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さきがけ研究は、「埋もれた界面」の観察が可能な和周波数分光の手法を顕微化、高性能化することで、リチウム電池等の種々の材料表面(界面)の挙動を観察できる新たな手法の提供を目指す課題です。世界で初めての非線形顕微分光法(顕微SFG法)を開発し、少なくとも基本的な単分子層の測定までを可能にしたことは評価に値します。

しかし残念ながら、本研究の過程で既報の手法の問題点を見出し、その結果、当初の研究プランにおけるリチウム電池の電極材料の表面観察が原理的に難しいことが明らかとなりました。これは、研究姿勢としては評価できるものであり、本手法の有用性と適用限界を明確にし、広く知らしめることが求められます。

今後、本研究で得られた非線形顕微分光法の有用性、限界を示すことができれば、科学技術への大きな貢献となり得るものと考えます。今後に期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

該当なし

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. “埋もれた界面のための開口型プローブを用いた和周波発生分光の試み”

二本柳聡史, 田原太平

第8回分子科学討論会(2014), 東広島, 2014年9月21-24日

2. “電気化学 VSG 分光法によるリチウムイオン電池正極モデル界面のその場観察”

二本柳聡史, 西川慶, 田原太平

第9回分子科学討論会(2015), 東京, 2015年9月16-19日

## 6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
その他	西川慶 ICYS 研究員 物材機構	共同研究、技術指導	二次電池に関する共同研究
領域内	松井雅樹准教授 三重大学	試料提供	薄膜電極の提供
領域内	喜多浩之准教授 東京大学	試料提供	SiC 等の提供
その他	中尾愛子専任研究員 理研	試料提供	LCO 電極

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

研究当初より多くの電池分野の第一線の研究者をご紹介いただき、もともと全く知らない分野であった電池について数多くのご助言をいただいた。曲がりなりにも電池電極界面の測定を試すことができたのもすべて領域内外のアドバイザー・協力者のご助言の賜物と感謝している。また、社会に直接貢献するような研究を多く目の当たりにし、大変刺激を受けた。しかし、本提案の柱はあくまでも新規分光法の開発であり、その開発がある程度形にならないとせっかくの助言も活かすことができない。その意味においては、出口を意識しつつも、基礎研究に没頭することもまた重要であると改めて感じている。現在のところ新しい方法論の構築に成功したとは言えないが、新しい技術の開発に挑戦した経験と実際の応用対象について知見を得たことは将来的な研究の進展に向けての大きな足掛かりであり、今回非常に有用な指導を頂いたものと感謝している。

(3)さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

研究者本人は分光物理化学分野の最も基礎的な研究を行っている。さきがけの期間を通じて多くの応用研究の話聞く機会を持てたことは非常に有意義であった。特にエネルギーという重要なものが、商品としては非常に付加価値の低いものであるという事実を知り、印象的であった。また、先端の分光学も社会に役立つ応用を伴って初めて有益なものとなる。そのような意味でも今回基礎研究に留まらない最先端の応用研究に触れる機会を与えて頂いたことは、今後の研究の方向性を考えるうえで非常に意味のある機会になったと考えている。

# 研究報告書

## 「固液界面その場 XPS 測定による酸素還元反応機構の解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 増田卓也

### 1. 研究のねらい

燃料電池や二次電池における固液界面では多くの物質と電子が関与する複雑な電極反応が進行しているほか、電解液の分解、被膜形成、電極の劣化といった副次的なプロセスも起きている。これまでの電極材料開発では、主に性能評価から得られた経験的な知見を基に材料探索が網羅的に進められてきた。その結果、今日ではサイズ・形状が原子レベルで制御された多様なナノ構造電極や、特徴的な分子構造を有する電解液、電解質膜が誕生している。しかし、これらの材料を組み合わせてデバイスを構成しても、個々の材料として利用した際の性能が発揮されず、必ずしも電池性能の向上に寄与しない場合も多い。このような行き詰まりを打破するためには、固液界面で起こる各現象の理解に基づいて、要求性能を満たすデバイスの姿を予測・設計・提案していく必要がある。そこで本研究では、従来、真空中でのみ測定可能であった X 線光電子分光法 (XPS) を固液界面での電気化学反応のその場観察に応用し、リチウムおよびマグネシウム二次電池の電解液／電極界面における電池反応機構の解明に用いることとした。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

XPS は、X 線照射により物質表面に存在する元素を励起し、放出される光電子のエネルギーを分析することで、表面組成・表面種の化学状態を非破壊的に、かつ再現性よく解析することが可能な手法である。しかし、従来の XPS は真空を必要とするため、固液界面での電気化学反応をその場観察することが不可能であった。そこで本研究では、軽元素の超薄膜を 1. 真空と常圧を隔てる隔壁、2. X 線と光電子の窓、3. 作用電極として利用した環境セルを開発した。この環境セルを溶液で満たした状態で真空中に保持し、X 線照射によって超薄膜と溶液の界面より発生する光電子を（超薄膜を透かして）真空側で検出するという配置で、固液界面で起こる電気化学反応をその場観察するための XPS 測定システムを開発した。

実証実験として、厚さ 15 nm のシリコン薄膜を窓とする微小な環境セルを作製し、内部に水を満たした状態で SPring-8 の高輝度な硬 X 線を照射することによって、シリコン薄膜／水界面で発生する光電子を検出することに成功した。このとき、シリコン薄膜にプラスの電位を印加することによって、水との界面においてシリコン薄膜表面で陽極酸化が進み、シリコン酸化膜の厚さが 2 nm から 6 nm まで成長する様子が観察された。

続いて、実験室で一般的に用いられる Al K $\alpha$ 線を入射 X 線源としたその場 XPS 測定システムの開発を行った。SPring-8 で用いた高輝度な硬 X 線と比較して、実験室の Al K $\alpha$ 線は入射光強度、エネルギーともに劣るため、薄膜をさらに薄層化することによって透過率を向上させ

た。このとき、薄膜材料をより強固な  $\text{Si}_3\text{N}_4$  とし、厚さ 50 nm の金を 5  $\mu\text{m}$  ピッチのストライプ状にパターンニングすることで、真空と常圧の気圧差に対する耐久性を向上させ、かつ電気化学反応用の電極としての機能を付与した。この薄膜を利用した環境セルを XPS の分析点に高い位置精度で搬送するため、4 軸操作が可能な真空対応型マニピュレーターおよびレーザー光と CCD カメラによるアライメントシステムを開発した。また、リチウムやマグネシウム二次電池に用いられる嫌気性材料の取扱いを可能とするため、グローブボックスで調製した試料を直接真空中に受け渡すことができる機構を開発した。軽元素の薄膜を透過した光電子を高感度に検出するため、検出系の工夫も行い、分解能と感度の向上を実証した。現在、この装置を利用して、マグネシウム金属の溶解析出過程のその場観察に取り組んでいる。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 微小型セルおよび硬 X 線を利用した実証実験

本提案のその場 XPS 法のポイントは、X 線照射によって発生する光電子を薄膜を透かして検出するというものである。一般に、光電子の物質中における脱出深さは非常に短いため、薄膜の厚さを 10 nm オーダーまで薄層化する必要がある。一方、薄膜には真空と常圧の隔壁としての役割も担わせるため、薄層化すると気圧差によって薄膜が破壊されるリスクが大きくなってしまふ。そこで、薄膜が破壊され、環境セル内の溶液が真空槽に漏れ出した場合の装置へのダメージを最小限に留めるため、微小型セルを作製し、実証実験を行った。ここでは、薄膜を透過する際に光電子の強度が減衰することへの対策として、SPring-8 の高輝度な硬 X 線 (5.95 keV) を利用した。

環境セルを設計するにあたり、最も重要な要素は光電子の窓および真空と常圧の隔壁として機能する軽元素薄膜の開発であり、電気化学反応を観察するためには導電性を持ち、電極としても機能することが必要である。CVD 法、電子線描画・フォトリソグラフィおよびウェットケミカルエッチングを駆使して、厚さ 100  $\mu\text{m}$  のシリコン基板の一部 (長さ 750  $\mu\text{m}$ 、幅 100  $\mu\text{m}$  の領域) を厚さ 15 nm まで薄膜化した図 1 のようなシリコンチップを開発した。このチップの薄膜部の窪みに水滴を滴下し、対極として利用する銅箔をかぶせて、接着剤で封止することによって微小型セルを作製した。オーミックな接触を確保するために、シリコン表面の一部に InGa 合金を塗布し、金線と接続した。また、銅箔には直接金線を接続し、両者の間の電圧をポテンショスタットによって制御することによって、2 極式の電気化学セルとした。この微小型セルのシリコン薄膜にプラスの電位を印加するとシリコン酸化膜成長に対応する酸化電流が観察された (図 1 下)。

このとき、図 2 のような配置で 15 nm のシリコン薄膜部に X 線を照射すると、X 線は薄膜を

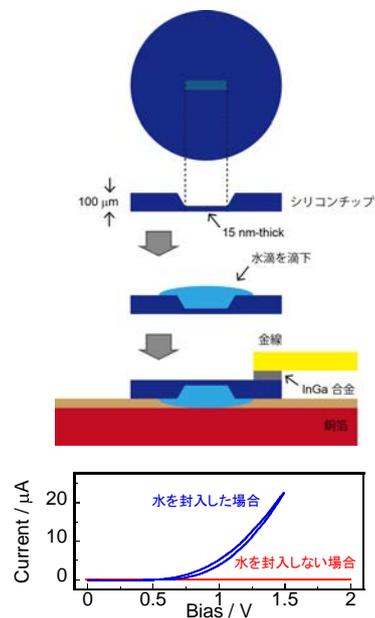


図 1. シリコンチップを利用した微小型セルの模式図および電流 - 電位曲線.

容易に透過し、シリコンと水が接する固液界面まで到達する。固液界面で発生する光電子のうち、薄膜を透過するものを真空側で検出するという狙いで XPS 測定を行った。その結果、正電位に長時間保持するほど、シリコン酸化膜に帰属される 104 eV 付近の  $\text{Si}^{4+}$  ピーク強度が増加した。このことはプラスの電位を印加することによって、シリコン/水界面においてシリコン酸化膜が電気化学的に成長したことを示している。このときのピーク強度比の変化から電位と時間に依存した酸化膜の厚さの変化をサブナノメートルの精度で決定した(図2)。

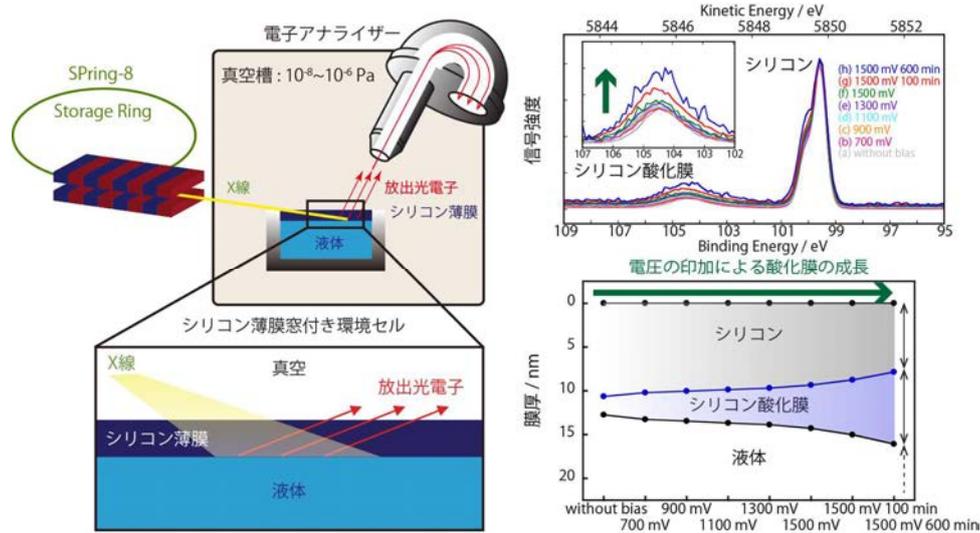


図2. 微小型セルおよび硬 X 線を利用した実証実験の模式図と結果.

### 研究テーマ B 実験室装置を利用したその場 XPS 測定の開発

放射光施設を利用した実証実験を踏まえ、共用設備利用上の弊害を避けるため、実験室装置をベースとしたその場 XPS 装置の開発を実施した。

#### ・薄膜の作製

放射光施設の硬 X 線(たとえば 5.95 keV)が入射 X 線として利用可能である場合、電子の平均自由行程は 10 nm を超える。一方、一般的な実験室 XPS 装置では  $\text{Al K}\alpha$  線(1.49 keV)が入射 X 線として用いられており、電子の平均自由行程は数 nm となる。このため、当初は、実験室装置によって薄膜を透過する光電子を検出することは不可能であり、硬 X 線の利用が不可欠であると考えていた。ところが、散乱断面積(感度の因子)が大きく、結合エネルギー(透過率の因子)が小さな内殻を持つ元素については、窓を透過する光電子の検出が可能であるということが試算された。実際、15 nm- $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜に金を蒸着し、表面および裏面入射配置で XPS 測定を行った結果、図3に示す通り 15 nm- $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜を透かして Au 4f ピークが検出された。

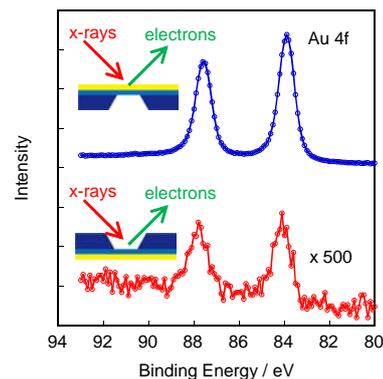


図3. (上)表面入射配置で観察された Au 蒸着膜および(下)裏面入射配置で 15 nm- $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜を透かして観察された Au 蒸着膜の Au 4f 領域 XPS.

ただし、本研究の目的であるリチウムイオン電池やマグネシウム二次電池界面への応用を図るうえで、Li 1s や Mg 2p ピークといった感度因子の低い元素を検出できることは必須の性能である。低感度因子ピークの観察が可能になるように薄膜部の厚さと形状のリファインを行ったところ、10 nm まで薄層化された  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜にマグネシウム化合物を吸着させ、裏面入射配置で XPS 測定を行った場合、Mg 2p ピークが十分な強度で観察された。この薄膜を電池反応の電極として利用するため、厚さ 50 nm の金を  $5 \mu\text{m}$  ピッチのストライプ状にパターニングすることによって導電性を付与し、同時に耐圧性を強化した(図4)。

#### ・環境セルおよびマニピュレーターの開発

図5のように長尺のフィードスルーの先端に小型の容器を固定、真空槽内に導入し、外部(大気側)との間で電気信号(4端子)と流体(2パイプ)をやりとりすることが可能な環境セルを作製した。この環境セルは、4軸操作が可能な真空対応型マニピュレーターに固定し、XPS装置正面のブランクポートと連結させて、装置の分析位置まで搬送することが可能である。測定対象である  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜部を XPS 装置の分析点に高い位置精度で運ぶため、レーザー光と CCD カメラによるアライメントシステムを構築した。また、XPS 装置の連結ポートとマニピュレーターを2枚のゲートバルブで仕切り、マニピュレーター自身に車輪を付けることによって、グローブボックスやドライルームで仕込んだ嫌気性電池試料を大気非暴露で装置と連結し、測定可能とした(図5)。

この独自に開発した電圧印加型真空対応 4 軸マニピュレーターを用いて、グローブボックス中で作製したミニチュア全固体電池を大気非暴露で XPS 装置内の分析点まで搬送し、充放電試験を実施しながらその場 XPS 測定が可能であることを実証した。

#### 研究テーマC 高速・低ノイズ測定

本提案のその場 XPS 法では、薄膜を透過した光電子を検出するため、信号強度が大きく低下してしまい、解析に耐えるスペクトルを取得するためには長大な積算時間を要している。このため、化

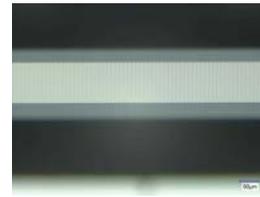


図4.  $5 \mu\text{m}$  ピッチで 50 nm-thick Au がストライプ状にパターンされた  $10 \text{ nm-Si}_3\text{N}_4$  窓.

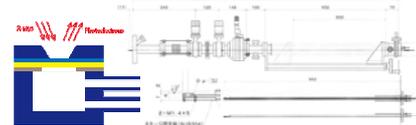
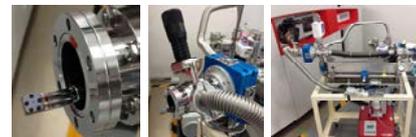


図5. 電圧印加型真空対応 4 軸マニピュレーター、グローブボックスで調製した環境セルを大気非暴露で XPS と連結、充放電時の電極反応をその場観察可能.

学反応をその場観察できるという特長がありながら、反応の動的挙動を時分割で捉えることはほぼ不可能である。そこで、XPS 測定の高速度・低ノイズ化に向けた検討を重ね、従来法より時間分解能が高く、演算速度の速い回路を組み込むことによって、より広帯域の光電子の信号を高精度で取得する方法を考案した。このアイデアに基づいて、より高速度・高感度な計測システムの構築を進めている。

### 3. 今後の展開

今後は本研究で開発した装置を利用してマグネシウム金属の電解析出および溶解に関する基礎研究を推進する。マグネシウム二次電池は高い理論容量密度を持ち、リチウムイオン電池に置き換わる次世代二次電池候補として大きな期待を集めている。しかし、二価であるマグネシウムイオンは、一価であるリチウムイオンと比較してイオン間の静電相互作用が大きいため、固相中での拡散が阻害され、電極反応が非常に遅い。加えて、マグネシウム金属を可逆に溶解析出することが可能な電解液が見つかっていないなど、実用化へは依然として多くの課題がある。

リチウムイオン電池の負極では Solid Electrolyte Interphase (SEI) と呼ばれる被膜が形成し、リチウムイオンの伝導体として機能するため、リチウムの可逆な溶解析出が実現されている。一方、マグネシウム二次電池の負極では、電解液の還元分解によって生成する不働態被膜がマグネシウムの可逆な溶解析出を阻害する要因であると考えられており、不働態被膜の形成が起こらない電解液／電極界面の設計が進められている。現在のところ、マグネシウム金属の電解析出および溶解に関する基礎的知見は非常に不足しており、電池材料研究者の多くは独自の知見に基づいて、あるいは網羅的な材料探索を行っている状況である。そこで本研究では、さまざまな電解液中におけるマグネシウム金属の溶解析出過程をその場観察し、1. 溶媒も含めた溶解析出過程、2. 被膜形成の有無、3. 被膜の組成とイオン伝導性の関係を明らかにして、電解液／電極界面設計に使える情報を提供したい。特に、さきがけ研究を通して知り合った電池研究者らとは今後も密接な交流を保ち、フィードバックを受けながら研究を推進する。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

これまでの研究において、世界で初めて、通常の液体を用いた固液界面における電気化学反応を XPS によってその場観察することに成功し、そのための実験室 XPS 装置を構築した。2012、2013 年度までの依頼・招待講演の件数は1年あたり1件程度であったが、原理の実証について論文を報告して以降、1年あたり4、5件にまで増加した。特に、2015 年度は海外の研究者からの講演依頼や共同研究を目的とした問合せをいくつも受けるようになった。同様のアイデアに基づく論文も数件発表されるなど、その場 XPS 法への注目が高まっている。

一方、原理の実証後、実験設備上の都合から大きな方針転換が必要となり、研究期間の大半を装置開発に費やしてしまったため、肝心のエネルギー問題解決へ向けた取り組みが未達となっている点について大いに反省し、危機感を抱いている。具体的には、放射光施設の高輝度・硬 X 線共用設備の定期的な利用が困難となり、実験室装置をベースとした装置開発に切り替えた。これに伴い、入射 X 線強度およびエネルギーの制約に対応するため、要素技術を全面的に見直す必要が生じた。現在、電圧印加状態でのその場 XPS 測定および薄膜を透過した光電子の検出は実現されており、今後は期間内に達成できなかったマグネシウム金属の溶解析出過程のその場観察を推進し、電解液／電極界面設計に役立つ情報を得ることでエネルギー問題への貢献を狙う。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さきがけ研究では、外部機関の高輝度放射線を用いることで、リチウム電池等の電極反応をInSituで観察できる手法を開発することを目指しました。しかし残念ながら、同施設の使用が難しく、輝度の劣る実験室装置での測定システムの構築に注力することとなった。外部環境に変化があった中で、新たに研究者ネットワークを構築、活用し、新たな測定システムの提案・実現に積極的に取り組んだ点は評価し、また今後の研究活動の糧になるものと考えます。しかし、エネルギー高効率利用という当領域の目標への貢献については入り口段階にあります。今後、現在進めている測定系を実現し、活用するとともに、材料や電池の専門家との連携を強めることでマグネシウム電池系等への適用等をすすめ、科学技術や、エネルギー問題に貢献することを期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi, K. Uosaki. "in situ X-ray Photoelectron Spectroscopy for Electrochemical Reactions in Ordinary Solvents". Applied Physics Letters. 2013, 103, 111605

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演・依頼講演】

T. Masuda, K. Uosaki : "in situ XAFS and XPS for Electrochemical Processes at Solid/Liquid Interfaces", "In Situ and Operando Characterization and Modelling of Reaction Kinetics", sponsored by the ACS Divisions of Energy and Fuels and Catalysis Science & Technology, San Diego, USA, 2016/3/13-17.

T. Masuda, K. Uosaki : "in situ X-ray Photoelectron Spectroscopy Apparatus for



Electrochemical Processes at Solid/Liquid Interfaces”, 2nd Annual APXPS Workshop at the Berkeley Lab, Berkeley, USA, 2015/12/7-9.

T. Masuda, K. Uosaki : “Adsorption Behavior of Nafion Ionomers on Au and Pt Surfaces”, The 228th Electrochemical Society Meeting, Phoenix, USA, 2015/10/11-16.

T. Masuda : “Applications of In situ XAFS and XPS to Various Electrochemical Processes at Solid Liquid Interfaces”, 588. WE-Heraeus Seminar, Bad Honnef, Germany, 2015/04/26-30.

T. Masuda : “Potential Dependent Adsorption Behavior of Nafion on Gold and Platinum Electrode Surfaces”, 2nd FC-Cubic Symposium, Tokyo, 2015/02/16.

T. Masuda : “In situ XAFS and XPS for Electrochemical Processes at Solid Liquid Interfaces” The 74th Okazaki Conference, Okazaki, 2015/02/03-05.

増田卓也 : “シンクロトロン放射光及びその他の計測技術による燃料電池モデル電極反応のその場観察” 2014 年度燃料電池材料研究会講座, 産総研臨界副都心センター, 2014/10/31.

増田卓也 : “その場硬 X 線光電子分光・X 線吸収微細構造解析を用いた固液界面のオペランド観測” 第6回日本放射光学会若手研究会『最先端オペランド観測 で明らかになる物性科学』, 東京大学柏キャンパス, 2014/09/29-30

T. Masuda, K. Uosaki : “Construction of Molecular Layers with Viologen Moieties and Pt Complexes on a Hydrogen-Terminated Si(111) Surface for Highly Efficient Hydrogen Evolution and CO<sub>2</sub> Reduction” IEEE INEC, Sapporo, 2014/07/28-31.

増田卓也 : “シンクロトロン放射 X 線技術を用いた電気化学過程のその場観察” 理研セミナー, 理化学研究所, 2014/07/14.

増田卓也, 魚崎浩平 : “その場XAFS測定による固液界面反応の追跡” 第12 回顕微ナノ材料科学研究会、東北大学片平キャンパスさくらホール、2013/12/26-27

増田卓也, 吉川英樹, 野口秀典, 川崎忠寛, 小島雅明, 小林啓介, 魚崎浩平 : “硬 X 線光電子分光を利用した電気化学的シリコン酸化膜成長の観察” 第32回表面科学学術講演会、東北大学片平キャンパスさくらホール 2013/11/20-22.

増田卓也, 魚崎浩平 : “シンクロトロン放射光及びその他の計測技術による燃料電池電極反応のその場追跡” 燃料電池・FCH 部会 第213回定例研究会、大阪科学技術センタービル、2012/12/21.

#### 【受賞】

日本表面科学会 若手研究者部門 講演奨励賞

新学術領域「3D 活性サイト科学」「3D 活性サイト科学」公開WS 大門賞

物質・材料研究機構 先端的共通技術部門 共用・計測 合同シンポジウム 2015

#### 【著作】

増田卓也, 魚崎浩平 : “(SPring-8) 固体高分子型燃料電池用電極反応のその場測定” 次世代燃料電池開発の最前線 (2013)

増田卓也, 魚崎浩平 : 固液界面電気化学における XPS 表面処理技術ハンドブック

T. Masuda, T. Kondo, K. Uosaki, “5.13. Solid/liquid interfaces”, XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces, Springer, NY

T. Kondo, T. Masuda, K. Uosaki, "In situ SXS and XAFS measurements of electrochemical interface", Chapter 7 for the X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization in Vol. 5 of the Nanoscience Series, Springer, NY

#### 【プレスリリース】

「光電子分光法による固液界面での電気化学反応のその場追跡に世界で初めて成功  
燃料電池や蓄電池のための高性能材料設計への貢献に期待」

2013.09.18

独立行政法人 科学技術振興機構

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20130918/index.html>

独立行政法人 物質・材料研究機構 (NIMS)

<http://www.nims.go.jp/news/press/2013/09/p201309180.html>

#### 6. その他関連の情報

(1) 新たに構築した研究ネットワーク: 相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
領域内	東京大学物性研 助教 白澤徹朗氏	共同研究	時分割その場 CTR 測定

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

本課題を提案した当初、燃料電池における酸素還元反応の機構解明を主たるターゲットとしていたが、研究開始段階において、より基礎研究としての要素を多く含むリチウムイオン電池、リチウム空気電池およびマグネシウム金属電池の電極反応を対象とするよう助言を頂戴した。その後、年に二度の領域会議および月に一度の定例研究会において、電池研究を専門とするアドバイザー、さきがけ研究者らの議論に触れ、参加することができた。これらの機会は当該研究領域における課題の抽出のために大変有意義であった。装置開発のスピードが追い付かず、これらを対象とした実験が本格化するのはいずれであるが、ここで得られた知見と人との交流については今後の研究に積極的に活用する。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

エネルギー問題への量的貢献を図る上では、将来的な達成目標を常に意識し、達成へ向けたシナリオと概算での数値を持つことの重要性を認識した。たとえば、新奇な化合物が発表されると、しばしば特異な構造や物性に目を奪われがちであるが、作製コスト、耐久性のほか、個別材料として報告された性能が電池や触媒としてシステムに組み込んだ場合に発揮されるかなどに注意が必要である。また、自身の研究提案は計測法の開発を含むものであるが、測定対象の選定や課題抽出の時点で、測定しやすいものではなく、真に知りたい情報が何か、それが分かったことでどういふご利益があるか、についてより強く意識するようになった。

