

「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 26 年度終了研究課題－

研究総括 笠木伸英
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が必要です。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、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： 8 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)へ一課題を推薦した。

選考	書類選考	面接選考	採択数			
			11 件	内訳	3 年型	8 件(0 件)
対象数	260 件	29 件				

備考:

池田勝佳研究者、伊藤衡平研究者、関口康爾研究者は、研究期間が5年で今年度終了しないため、今年度は中間評価を実施する

(中間評価結果: http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/mid-term/midterm_h26hyouka.html.)

5. 研究実施期間

平成 23 年 12 月～平成 27 年 3 月(3 年型)

平成 23 年 12 月～平成 29 年 3 月(5 年型)

6. 領域の活動状況

領域会議: 29 回 (内、キックオフミーティング 1 回、さきがけ研究会 23 回)

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:

池田勝佳研究者 1 回、伊藤衡平研究者 1 回、喜多浩之研究者 1 回、塩見淳一郎研究者 1 回、柴田直哉研究者 1 回、関口康爾研究者 1 回、館山佳尚研究者 1 回、宮崎晃平研究者 1 回、八代圭司研究者 1 回、保田諭研究者 1 回、安田琢磨研究者 1 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(研究報告会、領域会議等)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 26 年 9 月、及び 10 月 評価会開催

平成 27 年 1 月 研究総括による事後評価

平成 27 年 2 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 8 テーマが本年度に終了しました。下記にその 8 テーマの概要、及び評価結果を記述します。

これらのテーマの内、塩見研究者は熱電変換素子の飛躍的な高性能化を目指し、理論及び実験の両面から研究を進めたものであり、フォノンによる熱伝導のシミュレーション技術を高く評価し、また、今後種々の研究に資するものと考えられます。また、館山研究者が開発した先端的な統計力学手法による高度なシミュレーションは、新たなリチウム二次電池の反応メカニズムの解明につながり、さらにエネルギー問題のみならず、多くの分野で活用されることが期待されます。

1. 喜多 浩之研究者 「SiC MOSFET の抵抗損失低減のための界面制御技術」

MOSFET のエネルギー効率向上のための抵抗損失低減化に資する MOS 界面形成について研究を進め、SiC-MOSFET の真の性能を拓く成果を上げた点を高く評価します。



当初は研究の進展が芳しく無く、研究の継続性を心配することもありましたが、研究会や領域アドバイザーとの議論を重ね、しっかりと出口から見た課題を見据え、MOS 界面の欠陥軽減とドライ酸化プロセスに集中し、粘り強く、界面の形成過程を材料科学的な理解から解き明かすという独自理念と、様々な試行錯誤を繰り返した結果、良い成果が得られ、課題を達成したものと考えます。

特に、熱処理方法の工夫で大きな成果を上げた点は着想の良さを示しているとともに、プレスリリースにより業界紙に取り上げられ、多くの企業との良い接点が出来つつあることは、重要な課題を達成したインパクトの大きい研究と成果であったことを示しています。

今後は SIP で企業へつなげる応用研究への発展と量産技術へ展望を描き、研究を進展されることが期待されますが、実用技術化、量産技術化に向けては、さらに微細な制御が必要な方法論であると考えられ、基礎研究として、化学反応過程の詳細制御を達成すべく、熱力学的、速度論的、反応論的な分析と検討を進められることが期待されます。

また、計算科学的アプローチを組み合わせ、より深い理解が得られればさらに貢献は大きいものと考えられます。

体制についても、SiC デバイス開発メーカー等と提携し、実デバイスに本研究の酸化プロセスを適用し、自身は酸化膜作製技術と評価、機構解明に集中するなど分担することも研究の効率を高めて早期に出口に到達するアイデアのように思います。

2. 塩見 淳一郎研究者「ナノ構造界面を利用した環境親和型熱電半導体の創成」

フォノンのシミュレーションと計測技術の確立は本領域の目指すエネルギー高効率利用に関し、重要なテーマであり、精緻な計算と独自の理論を用いて、シミュレーションによる物性評価手段、予測に関する解析手法を確立したこと、ナノ構造化材料内のフォノンや電子の選択的界散乱・透過を利用することで熱電変換効率の向上する指針を得たことを評価します。

特にシミュレーションにおいてモデル界面の挙動を予想し、説明できる十分な手法を開発出来たこと、熱伝導性低減戦略の理論限界の明確化に近づいたことは、飛躍的な性能向上がなかなか困難な本研究分野において、将来に大きな波及効果をもたらす成果であると考えます。

また、本さがけ研究で開発したフォノン輸送物性のマルチスケール解析ツールは経済産業省のプロジェクトにおいてソフトウェア化され、実際の材料スクリーニングに利用されるなど有為な展望を見せています。

これらのように、当初さがけで提案した研究計画に対しては、論文等外部発表にも現れているように十分な研究成果を残したものと考えます。

他方、エネルギー高効率利用を真に達成するには、研究成果で得られたナノ構造材料の制御による熱変換効率の向上に対する実証データが不可欠であり、モデル材料合成、さらには実材料合成への展開を果たして、更なるさがけ研究の発展を望みたいと思います。

また、社会的に熱伝導に関する応用は広くまた多様なニーズが存在しており、開発したツールや知見を熱電変換に限らず、より広い視野で応用を考えられることも期待します。

3. 柴田 直哉研究者「原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法の開発と材料相界面研究への応用」

界面を見る新しい評価技術・分析技術としては非常にユニークな装置・手法を開発し、相界面機能特性発現メカニズムの解明に繋がる電場の可視化を実現した取り組みは高く評価できます。

本領域の趣旨に照らして、直接的なエネルギー高効率利用と言う観点では評価が難しいですが、当初のさがけ研究の課題、また間接的かつ基盤的な観点で本領域の趣旨を十二分に達成したと考えます。

特に、走査型透過電子顕微鏡を改良して原子分解能レベルで、世界に先駆けて材料内部の局所電磁場計測法を直接評価する新しい技術を開発したことは、新規エネルギー材料創出に資する原子スケールからの相界面制御指針を与えられる技術と解析装置を開発したことに等しく、最先端研究と多くの研究開発時の課題解決とをつなぐ大きな成果であると考えられます。また、実際に、強誘電体局所電場構造解析、ヘテロ界面デバイス局所電荷密度分布解析、pn 接合界面内蔵電場解析、磁性材料ドメイン構造観察、スキルミオン直接観察等、様々なエネルギー材料・デバイス解析において新規且つ重要な情報を与えたことも特筆すべき成果です。

これらのことはプレスリリースや数多くの招待講演・論文発表等の外部発表にも現れています。

更に、本手法は製品化が進んでおり、単なる個別研究、特殊手法に留めることなく、世界中に広く普及することを目指したことは、社会実装と言う観点からも高く評価できるとともに、本手法の適用範囲はエネルギー分野以外にも大変広いことに鑑みれば、相界面研究のみならず科学技術全体への貢献度は非常に高いものと

考えられます。

今後は、本領域で得た研究者間のネットワーク等を活用しつつ、さらに踏み込んで観察結果から材料設計への方向性を議論するなど、モデル界面測定から実用界面への研究展開を進められることを期待します。

また、本さがけの発展として、原子レベルの磁場検出という新しい着想と実現へのチャレンジを、先端計測分析技術・機器開発プログラムの採択を契機にしてさらに発展されることを期待します。

4. 館山 佳尚研究者「第一原理統計力学による太陽電池・光触媒界面の動作環境下電荷移動・励起過程の解明」

本研究では、エネルギー高効率利用の具体的課題として挙げられる二次電池の性能向上に資する、イオン伝導などのエネルギーに係る輸送機構を明らかにする計算手法を緻密な分子動力学と第一原理計算から確立しました。

特に、先端的な統計力学手法を用いて平衡状態での自由エネルギー変化、反応活性化状態を計算することで電荷移動やエネルギー変換という特にエネルギー研究や社会的課題に繋がる重要な過程解析が可能な計算手法を確立したことは大きな成果であると評価します。そして、実際に本計算手法を用いて、二次電池における電解液の分解反応と反応機構、電極界面の抵抗起源を解明し、新たな現象論を提示するなど十分な成果を挙げたと評価します。

また、館山研究者は、研究会等でのディスカッションを通じ、当初のテーマを大きく修正して、自身として未踏の二次電池分野に挑戦するなど、さがけ研究を通じてさまざまなニーズや最先端の課題、関係の知見を吸収し、界面研究に関する多くの課題にフレキシブルに取り組んだことを評価します。

その結果として、プレスリリースや論文発表など数多くの成果を生み出したと考えます。

また、本領域においては、安田研究者との共同研究を始め、アドバイザーや他のさがけ研究者と広く、多くのネットワークを構築しました。

本領域での研究あるいは様々な経験やネットワークを活かし、出口から見た問題解決を理論計算が先導するような研究を進められ、将来、エネルギー変換の最大値を算定し、技術目標値を明らかにするような研究成果が示されることを期待します。

5. 宮崎 晃平研究者「金属-空気二次電池可逆空気極における三相界面」

宮崎研究者は、金属-空気二次電池の空気極の改善により、エネルギー問題に対して貢献しようとする挑戦的な課題を設定して、基礎研究を進めてきました。

また、研究会・領域会議を通して、研究初期に材料研究や現象解析といった研究から、実電池へのフィードバックを強く意識した研究へと大幅に見直し、電極三相界面のモデル系を構築し、短局所電流計測法を確立する研究を進めてきました。

期中に短期海外留学があったことも含め、大きな努力と工夫を要しましたが、モデル電極構築後はデータが得られ、解析も進みました。

特に、取り組みの成果として、電極三相界面の現象解明ツールを作成し、電極全体の不均一な機能性を明らかにし、その要因は電解液中のイオン輸送抵抗であること、そして論理的な実多孔質電極における有効活性領域を見積もることを達成しました。また、層状複水酸化物(LDH)による酸素還元電流の増強効果や、ペロブスカイト酸化物はカーボンとの複合体によってのみ四電子酸素還元能を獲得することなど、いくつかの興味深い知見を得ており、高活性な触媒設計の今後につながる基本的指針を得たことを評価します。

このように、モデル系と実機の乖離も意識しながら、実用を意識した研究に展開し、いくつかの知見が得られたこと、そしてこれらが基盤となって、企業との協働や共同研究申請に至ったことは、本領域や本さがけ研究が結実した成果であったと言えます。

現在は、金属-空気二次電池の高効率化に向けて、ブレークスルーとなる基礎物性や基礎的指針が見出されたという段階ですが、最終的には、可逆空気極のモデルと達成しうる電池の形を明確にすることが必要であると考えます。

非常に多岐にわたる研究要素があり、モデル構築までに時間が必要であると思われませんが、電池分野への貢献も大きいと思われるので、引き続きの研究と発展を果たして頂きたいと期待します。

6. 八代 圭司研究者「高効率エネルギー変換に向けた革新的イオン機能界面設計」

本さがけ研究では、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の更なる高性能化によってエネルギー高効率利用を図ることを目標に掲げ、鍵となる電解質(イオン導電性酸化物)の新たな材料設計法を探索しました。

具体的には、ヘテロ界面によるイオン伝導効果の発現起源を明らかにするため、計測解析を中心として発

現原因の解明を進めるアプローチと、応力やひずみがイオン伝導への影響を探るアプローチをとりました。

研究を進めるにあたり、領域会議で機械特性に関する議論から多くの示唆を得て研究にフィードバックしつつ、界面種類に応じて活性変化があるという興味深い知見を得ました。特に、イオン電導物性に対して、ヘテロ界面の効果や構造評価、応力効果の評価等にいくつかの知見を得ました。

しかしながら、種々の条件下での物性評価にとどまり、目的の革新的イオン機能界面設計の指針の確立、また、それによるエネルギー高効率利用への寄与については不明瞭さが残る結果となりました。

多くの材料や計測条件などがあり、本課題の結論を得るにはまだ時間が必要であろうと思われませんが、出口を見据えて、研究の展望を早期に描き、イオン導電体の導電性向上の起源を特定し、更なる高性能な革新的材料設計法の確立への道筋を時間的制約やコスト等を考えて定量的に検討されることを期待します。

7. 保田 諭研究者「自己組織化集合能による高触媒活性サイトのプログラマブル合成」

燃料電池電極のPt触媒と同等な高活性酸素還元能を持つ窒素ドーピンググラフェンの創成に挑んださきがけ研究を進め、窒素ドーピンググラフェンにおいて触媒サイトの選択的合成にも成功し、人為的に窒素リッチなカーボン合成が可能であることを示しました。

また、種々の窒素-炭素構造の中で、四電子酸素還元活性の違いを見出したこと、触媒サイトへの高効率なカーボン界面を形成し、触媒活性を向上させたことなど興味深いいくつかの知見を得たことを評価します。

研究初期は当初提案の合成手法が期待通りに進まず、大変な苦勞を伴いましたが、研究会や領域会議等を通して研究のアプローチを修正した結果、自身の研究目標に近づくことが出来た点は、保田研究者にも本さきがけにとっても成果の一つと考えられます。

本さきがけを通じて、種々のアドバイスや議論を吸収し、研究の課題設定のあり方を始め多くを学び、大いに成長したと思われれます。進展著しい分野であり、競争技術は多いと思われれますが、エネルギー高効率利用に繋がり得る新しい触媒の開発に向けて、今後につながる興味深い一定の成果を得たものとして評価します。

また、様々な触媒の合成法としてよい手法開拓、また成果が得られたと思われれますので、今後は精密合成、材料設計の指針を出し、それに基づいた新規触媒を提案されることを期待します。

8. 安田 琢磨研究者「液晶半導体のメゾスコピック超構造を活用した有機電子デバイスの開発」

当初の研究計画に掲げた通り、有機トランジスタや有機薄膜太陽電池材料における高性能、高効率化に成功し、従来に無いメゾスケール領域で分子集積・配向・界面形成を精緻に制御することによって、液晶材料の動的特性と結晶の秩序性を最大限に活用した多様かつ高機能な有機材料を形成できることを明らかにしました。

また、新たな発見もあり、さきがけ研究としては十分成果があったと評価します。

特に、メゾスコピック超構造の有用性を明らかにし、自己組織化能を高度に制御・活用して、従来の有機半導体だけでなく、アモルファスシリコンを凌ぐ、世界最高水準の電子移動度を達成する新しい有機半導体材料とその設計指針を開拓しました。

さらに、それらをトランジスタや太陽電池材料へと応用し、実際のデバイスにおいて実証したことは高く評価できます。

また、研究会や領域会議においても積極的に活発な議論をし、様々な刺激を受け、多くのネットワークを形成したこと、また俯瞰的な視点からの課題や解決方法や最短な解決ルートを意識するなどの研究手法に関する見識を深めたことは本人にとって研究の推進の助力となり、また今後も役立つ知見を得たものと思われれます。

ネットワーク形成においては、館山研究者との共同研究へ発展し、新しい材料の機能発現機構を見極め、共著論文を執筆したことは特筆に値します。

本さきがけ研究において見出した硫黄系の超分子は大変興味深く、新しいワイドバンドギャップ材料として既存の III-V 族半導体材料に無い大きな優位性を持つなど、今後の展開も期待されます。

10. 評価者

研究総括 笠木伸英 (独)科学技術振興機構 研究開発戦略センター 副センター長・上席フェロー
東京大学 名誉教授
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 27 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
高木 英典	東京大学	大学院理学系研究科 物理学専攻・教授(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 (本評価には一部のみ参加)
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
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 3 月末現在。

(1)外部発表件数

	国内	国際	計
論文	4	88	92
口頭	109	91	200
その他	6	0	6
合計	119	179	298

(2)特許出願件数

国内	国際	計
1	1	2

(3)受賞等

- ・塩見 淳一郎
文部科学省 若手科学者賞(H25. 4)
- ・柴田 直哉
公益財団法人風戸研究奨励会 第六回 風戸賞 (H25.2)
ミレニアムサイエンスフォーラム 第 15 回サー・マーティンウッド賞(H25.11)
日本セラミックス協会 第 38 回学術写真賞 最優秀賞(H25.6)
- ・宮崎 晃平
電気化学会 進歩賞・佐野賞 (H26.3)
- ・安田 琢磨
日本化学会 優秀講演賞(学術) (H24.4)
日本化学会 BCSJ 賞(欧文誌論文賞) (H24.11)
高分子学会 高分子学会日立化成賞 (H25.9)
有機合成化学協会九州山口支部 奨励賞 (H25.11)
日本化学会 進歩賞 (H25.3)

(4)招待講演

国際 66 件
国内 57 件

別紙

「エネルギー高効率利用と相界面」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(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(平成〇年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
喜多 浩之 (兼任)	SiC MOSFET の抵抗損失低減のための 界面制御技術 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科准教授 (同上)	45
塩見 淳一郎 (兼任)	ナノ構造界面を利用した環境親和型熱 電半導体の創成 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科准教授 (同上)	45
柴田 直哉 (兼任)	原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法 の開発と材料相界面研究への応用 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科准教授 (同上)	40
館山 佳尚 (兼任)	第一原理統計力学による太陽電池・光 触媒界面の動作環境下電荷移動・励 起過程の解明 (物質・材料研究機構 国際ナノアー キテクニクス研究拠点)	物質・材料研究機構 国際ナノアー キテクニクス研究拠点グループリ ーダー (同上)	37
宮崎 晃平 (兼任)	金属-空気二次電池可逆空気極にお ける三相界面 (京都大学 大学院工学研究科)	京都大学大学院工学研究科助教 (同上)	40
八代 圭司 (兼任)	高効率エネルギー変換に向けた革新 的イオン機能界面設計 (東北大学大学院環境科学研究科)	東北大学大学院環境科学研究科 准教授 (東北大学多元物質科学研究所准 教授)	40
保田 諭 (兼任)	自己組織化集合能による高触媒活性 サイトのプログラマブル合成 (北海道大学大学院理学研究院化学 部門)	北海道大学大学院理学研究院化学 部門准教授 (同上 講師)	40
安田 琢磨 (兼任)	液晶半導体のメゾスコピック超構造を 活用した有機電子デバイスの開発 (九州大学稲盛フロンティ研究センタ ー)	九州大学稲盛フロンティ研究センタ ー教授 (九州大学大学院工学研究院准教 授)	43

研究報告書

「SiC-MOSFETの抵抗損失低減のための界面制御技術」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年12月～平成27年3月

研究者: 喜多 浩之

1. 研究のねらい

電力制御用パワーデバイス技術向上によるエネルギー高効率利用が期待されている。既に普及している家庭機器だけでなく、EVやHEV等の自動車用途、分散電源用途、さらには送電・変電設備等での効率向上が求められており、特に高電圧・大電流用途の高耐圧デバイスの特性の向上には大きな省電力効果が期待される。そこで高い絶縁破壊電界強度を実現するのに有利なSiCパワーデバイスの本格的な普及が鍵となる。ところがSiC製ダイオードについては既に商用化も進みつつある一方、スイッチング素子であるSiC製MOSFETについては未だ開発途上であり、本格的な普及には至っていないのが実情である。

SiC MOSFETは、理論的にはSi製のIGBT素子を凌駕する低オン抵抗と高スイッチング速度を期待できる。しかしながらその性能が不十分となる最大の要因は、未成熟なMOS界面(酸化膜/SiC界面)形成技術のためにチャンネル中のキャリア移動度が低くなることである。そのためにオン抵抗が下がらず、また多量の界面欠陥は長期の動作信頼性を低下させるという問題も生じている。これらの本質的な解決のためには、反応制御に基づいた新しい界面形成技術を構築することによって、界面に導入される欠陥準位密度を大幅に低下させることが必要であると考えられる。

MOS界面は主にSiC表面の熱酸化によってSiO₂を形成する反応を利用して形成されるが、その副生成物である炭素が脱離せずに界面に残留すれば、酸化膜形成を阻害し、界面劣化を引き起こすことが危惧されている。これまでは、どのようにすれば炭素を円滑に脱離させることができるのかについて明確な指針がないまま、主に種々の雰囲気でのアニールや、窒素や水素の界面への導入による界面修繕効果について広く検討されてきた。本研究では、これらの動向とは一線を画し、SiC MOS界面の形成過程の材料科学的な理解へ立ち戻り、その理解に基づいたプロセス設計によって理想的なMOS界面形成を実現する。MOSキャパシタやMOSFETを試作し、それらのデバイス特性から界面制御の効果を実証することを目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

一般に熱酸化は高品質なMOS界面を形成する役割を期待されるのだが、SiCでは副生成物の残留の問題がある。そこで熱酸化の条件を絞り込み、界面で生じる副生成物がCOとして速やかに脱離しながら酸化を進行させるのが理想的だと考えた。4H-SiC(0001)面上でナノメートルの膜厚領域での熱酸化膜成長過程を調べてみると、界面反応律速でありCOの外方拡散は容易に生じると推定された。成長速度の活性化エネルギーは温度と酸素分圧によって値が異なり、反応モードが条件によって遷移していた。熱力学的な考察から、低温ではCを固相に残しながら熱酸化が進行することが好まれるのに対し、高温ではSiO₂を作ると同時にCO

分子を放出する理想モードが支配的だと推定された。

そこで、この条件に限定した酸化を行うことで理想界面に近づくことが可能と考え、MOS キャパシタによる界面特性の評価を行った。急速昇降温が可能なランプ加熱炉により 1300°Cにて 4H-SiC(0001)面上に熱酸化膜を成長させた場合、容量—電圧特性はポアソン方程式から理論的に期待される特性にほぼ一致した。コンダクタンス法により界面欠陥準位密度(D_{it})を評価したところ、特に酸化後に 800°Cの低温 O₂ アニールを行った場合、伝導帯端から 0.1eV~0.5eV と広い範囲において 10¹¹cm⁻²eV⁻¹ 以下にまで低下した界面が実証できた。

一方、FTIR-ATR による MOS 界面構造の解析により、2つの発見があった。第一に、熱酸化膜を薄膜化すると Si-O-Si の伸縮振動ピークが低波数シフトを示し、界面に近づくにつれて構造歪みや不定比性が増大することが検出された。即ち、この界面には、原子配置の不整合を緩和する役割を持つ構造が自発的に形成するという熱酸化の特徴が備わっている。またその歪みは基板表面の原子配置の影響を受け、4H-SiC(0001)面において(000-1)面よりも小さくなる。第二の発見は、界面近傍のみで検出される、酸化によって生じる副生成物に由来したピークの存在である。そのピーク位置と、¹⁸O₂ 酸化によって同位体効果を示す事実から 界面近傍で配位をした CO 構造に由来すると推定した。このピークは低温において O₂ を酸化剤とした酸化のときだけに顕在化することから、界面特性が酸化条件に強く依存するという前述の結果ともよく整合する結果である。

(2) 詳細

【 研究項目 A : SiC MOS 界面の形成手法の開発 】

従来、SiC の熱酸化によって作られる MOS 界面特性が向上しない原因として、熱酸化の際に余剰となる炭素が副生成物を生じて、界面での酸化膜形成を阻害することが考えられてきた。しかし、熱酸化反応を完全に抑制して MOS 界面を形成しても、研究項目 B で述べるような熱酸化膜の長所を生かすことができず、結局のところ高品質な界面の達成は望めない。従って、熱酸化の長所を用いながらも、それと同時に副生成物の影響を取り除くのが望ましい。SiC 熱酸化反応を理想化するために重要なのは、炭素由来の副生成物を速やかに取り除きながら酸化が進行する状況を、速度論と熱力学の2つの観点から作り出すことである。SiC の酸化は 1) O₂ 分子の膜中拡散、2) SiO₂ 形成反応、3) 余剰炭素が CO として外方へ拡散、の3段階で進行することに注目すると、3段階目の CO 脱離を速やかに進行させることが重要となる(図1)。

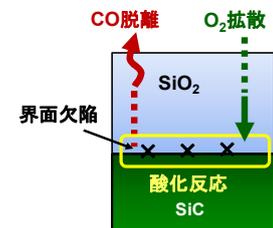


図1. SiC の熱酸化が3段階で進行することの模式図

速度論の観点から、CO の外方拡散にとって質的に有利となるのは薄膜領域で界面反応律速となる状況である。そこでナノメートルオーダーの膜厚領域の成長過程を 4H-SiC(0001) について 1100°C~1300°Cで調査したところ、時間に対して直線的に成長膜厚が増大する、即ち、この膜厚領域では界面反応律速とみなせることが明らかとなり、生成する CO の脱離は速やかに生じているとみなせる。ところがこの成長速度の温度依存性を調査したところ、1100°C 以下では活性化エネルギーが減少し、反応モードの遷移が示唆された(図2)。酸化反応が速いことが知られる 4H-SiC(000-1)面の酸化においても同様に反応モードの切り替わりが観測

され、しかもその切り替わりの温度が窒素希釈によって酸素分圧を下げることで低温化することが見出された。つまり温度と酸素分圧、すなわち反応の熱力学的な条件が反応モードを決めていることがわかる。高温側は両結晶面に共通して 3.8eV と大きな活性化エネルギーを示し、また、酸化膜成長速度の酸素分圧依存性から決める反応次数は約 0.5 であった。これに対し、低温側での活性化エネルギーは(0001)面でおおよそ 2.4eV、(000-1)面で 1.6eV と差が現れ、また反応次数は約 1.0 となった。これらのことも、反応が条件によって遷移していることを強く支持する。これらのうち、後述する理由により、特に高温側の反応が重要である。この反応は、界面からのカルボニル基を経た CO の直接放出に律速された反応だと仮定すると、計算から推定された高いエネルギー障壁 (A. Gavrikov et al., J.Appl.Phys. 104, 0935 08 (2008)) から高い活性化エネルギーが無理なく説明され、また後述の反応モードの遷移に関する理解とも矛盾しない。

次に、これらの反応モードの実体の推定のため、熱力学的な条件によって SiC と O₂ の反応が違ふ可能性を考察した。まず、熱力学的に平衡状態の界面(界面反応律速下)で生じる反応の優先度を考察する手法 (Y. Song et al., J. Am. Ceram. Soc. 88, 1864 (2005)) を参考に、図3の①~③の反応の自由エネルギー変化 ΔG が最も負となるものが優先されると考えた。このうち SiC + 3/2O₂ → SiO₂ + CO ↑ という、図中の②で示す反応が、界面から直接 CO を放出する理想的な反応であることは自明である。この反応が優先的に生じる条件は①と③の中間に限定されることが注目される。反応①では副生成物が C(固相)であり、界面や膜中に一旦 C を排出しながら SiO₂ を形成する。この場合も C は最終的に酸化されて CO となって除去されるはずだが、界面に生成する C が界面の形成を阻害することは容易に想像できる。

一方の反応③は界面で SiO ↑ をつくる反応なので、SiO₂ の酸素欠損が過剰に導入される恐れがある。ここで、界面での実効的な酸素分圧は、気相中よりはるかに低いことには注意が必要である。例えば、与えられた酸素分圧に対するバルク SiO₂ への溶解度によってこれを近似的に表すことが可能であろう。各反応の境界線は熱力学的な仮定からの推定線に過ぎず、定性的な意味しか持たないのであるが、4H-SiC (0001)面では実際の遷移がこの線に近く、(000-1)面では高温側へずれることが実験的に示唆された(詳細省略)。そこで、(0001)面に対して理想的な反応が支配する範囲だと予想された 1atm O₂, 1100°C~1300°Cにおいて MOS キャパシタを作製し、界面特性の評価を行うこととした。ここで、実験上の鍵となるのはランプ加熱方式の急速昇降温が可能なる炉を用いたことであり、雰囲気一定のまま上記の最適温度領域だけで酸化を進行させる操作を行った。

容量—電圧特性(C-V 特性)の結果、図4に示すように、電位分布に関するポアソン方程

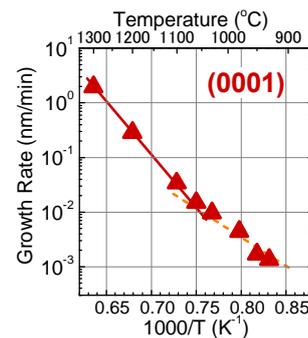


図2. 界面反応律速領域の酸化速度の温度依存性。傾きが 1100°C 付近で変化しているのは、反応モードの遷移によって活性化エネルギーが変化したためと推定される。

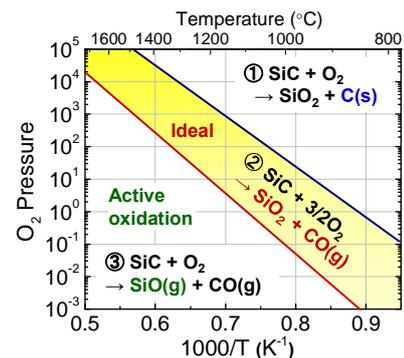


図3. 反応①~③のうち最も優先される反応は温度と酸素分圧により変化する。理想的な反応である②の条件は限定されている。酸素分圧は気相ではなく、界面の実効的な圧力であることに注意されたい。

式を解いて得られた理想曲線(ideal)とほぼ一致した特性が得られた。また周波数分散が小さいことから、界面欠陥やボーダートラップと呼ぶ界面近傍の欠陥の抑制に成功している。コンダクタンス法を適用して界面準位密度 D_{it} を算出し、その分布について示したのが図5である。測定温度を様々に変化させた結果、伝導帯端から0.1~0.5eVの範囲で、 $< 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ と世界的に最高水準の界面が得られていることが実証された。特に、酸化膜成長後に低温(800°C, 熱酸化によるSiO₂の成長が極めて遅い温度)でアニールを行った場合に最も低い密度を示したことは、アニール処理の重要性を示す。アニール雰囲気をも N₂ と O₂ で変えて比較したところ、N₂ では殆ど効果は見られなかったことから、単なる熱的な緩和ではなく、高温で不可避免的に導入される酸素欠損に由来した欠陥の修復が生じると予想している。次に、O₂ アニールの処理時間依存性を調べたところ、加熱時間の延長は逆に劣化を引き起こすことがわかった。これは、O₂ アニールが短時間で急速に効果を発揮する一方、時間とともに少しずつ低温での界面の酸化膜成長が無視できなくなって劣化するというトレードオフによると考えられる。本研究で得た最も優れた界面の D_{it} は Si-MOS と比肩できるレベルである。従来のSiCのMOSキャパシタでも酸化後に界面に他元素を導入する特殊な処理手法によって同程度の D_{it} が報告されたことはあるが、これらのものは製造工程を煩雑化させるだけでなく、信頼性の観点でも犠牲を避けられない。一方、本研究の手法は熱酸化の長所を、条件の制御だけで引き出したものである。

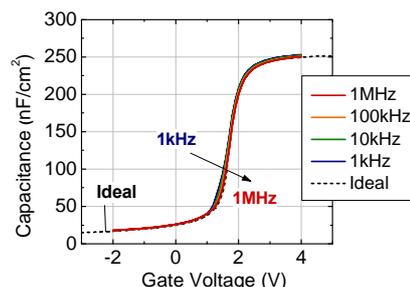


図4. 測定周波数を1kHz~1MHzとしたときのAu/SiO₂/4H-SiC(0001) MOSキャパシタのC-V特性。点線は理想曲線を示す。

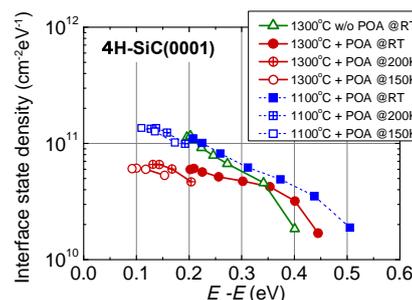


図5. コンダクタンス法を用いて決定した界面欠陥準位密度 D_{it} の分布。横軸は伝導帯端からのエネルギー深さを表わす。

【 研究項目 B: SiC/SiO₂ 界面構造の解析と理解 】

4H-SiC上に形成される熱酸化SiO₂膜の界面近傍の構造解析のためFTIR-ATR測定を行った。成長した酸化膜を希釈HF溶液中で逐次エッチングしながらSi-O-Siの非対称伸縮振動のLOモードのピーク位置の膜厚依存性を評価したところ、膜厚の減少と共に、図6に示す通り2nm以下付近でLOモードの低波数シフトが明確に観察された。これは、界面に近づくにつれて構造的に歪み、また化学量論比を満たさないSiO₂が形成されていることを意味する。このような緩和構造は、Si基板上の熱酸化膜においても歴史的に広く認識されているものであり、この点でSiC熱酸化膜とSi熱酸化膜は共通の特徴を持つことが確かめられる。この歪んだ構造は、界面における原子配列の不整合を緩衝する役割を担うと考えら

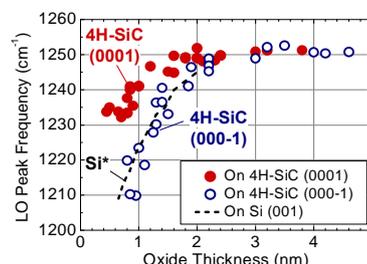


図6. 成長した熱酸化膜をエッチバックして薄膜したときのSi-O-Si伸縮振動LOモードのピークシフト。結晶面による違いが見られる。参考のため、Si基板上の熱酸化膜の文献データ(*S. Miyazaki et al., Appl. Surf. Sci. 113/114, 585 (1997))を点線で示した。

れ、MOS 界面欠陥準位を減じようとするときには決定的に重要となる。即ち、4H-SiC 上においても最も理想的な界面は、熱酸化反応によってこそ実現するという項目 A の検討結果とよく整合する結果である。さらに、表面原子配列の大きく異なる(0001)面と(000-1)面の2つの結晶面上の熱酸化膜を比較したところ、(0001)面の方が歪みの小さい界面となっていることが判明した。この違いは温度や酸素分圧を変えても常に現れるものであったため、反応速度や過程の違いではなく、表面原子配列の違いを反映したものである。(0001)面では表面 Si-O 結合の密度が少ないことと関連して、歪みの少ない構造をとると理解され、電気特性の観点からは、欠陥準位を導入する駆動力が少なく済む界面であることを示唆している可能性がある。この推定もまた、項目 A で高品質界面が(0001)面で比較的容易に得られたこととも矛盾しない。

FTIR-ATR スペクトルをさらに注意深く観測したところ、あるサンプル群には図7に示す通り、 2100cm^{-1} 付近に、SiC 基板や SiO_2 には帰属できない弱いピークが現れた。熱酸化膜をエッチバックして薄膜化してもピーク強度が変わらないことから、界面から 1 nm 以内程度に局在する構造に由来することを確認した。従ってこのピークは、酸化によって界面に生じた副生成物を検出したものであると推定するのが妥当である。そこで、酸化温度や酸化雰囲気(ドライ/ウェット)を系統的に変えてこのピークが出現する条件を求めた。なお、ウェット酸化は N_2 ガスを 60°C に保持した水を通じることでおよそ 0.2 atm の水蒸気を含ませて行った。その結果、低温でのドライ酸化のときにだけ顕在化するピークであり、特に 500°C 程度まで低温化したときに明確なピークとなることが判明した。前述の熱力学的な成長条件による反応モードの遷移を考慮すると、低温モードでは C を固相に残しながら酸化が進行する方が好まれるのであり、このピークは C に由来した副生成物が脱離できずに界面に残留したものと推定される。一方、 N_2 をキャリアガスとしたウェット酸化の場合は低温成長であってもピークが観察されないため、 H_2O を酸化剤とする場合には副生成物が自動的に除去されるのだと予想される。次に $^{18}\text{O}_2$ 同位体ガス中で酸化を行い、このピーク位置に与える影響を調べたところ、低波数側へのシフトが観察され、酸素を含む化合物に由来することが明らかとなった。観察された波数域を考慮すると、例えば SiC 界面近傍で化学的な吸着をして閉じ込められた CO が思い当たる。実際、 $^{18}\text{O}_2$ 酸化で得られるシフト量は CO 分子に対する同位体効果と考えると矛盾のない量であり、また $^{18}\text{O}_2$ で酸化後の試料の TDS 測定の結果、 800°C 付近から質量数 30 (=C ^{18}O) の脱離ピークが立ち上がることが観察された。FTIR の検出感度の制約から、このような副生成物が検出されるのは、残留量が極めて高いときに制約されるものの、酸化条件によって界面反応が大きく変化することが明確となったことから、項目 A での反応モードの選択が重要との考察を強く支持する結果である。

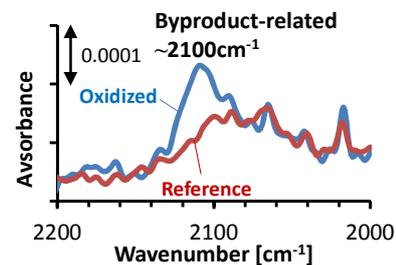


図7. FTIR により検出された界面に生成・残留する副生成物と推定されるピーク。低温のドライ O_2 酸化のときのみ顕在化する。

3. 今後の展開

本研究の最大の成果は、SiC MOS 界面での酸化反応を本質的に理解することに基づいて界面特性の大幅向上に成功したことである。これを MOSFET へ適用すればチャネル移動度の大幅な向上が見込める。今後はこれを生かして以下のような展開を考えている。

- ・ 試作した MOSFET のチャンネル移動度を系統的に評価し、その結果をフィードバックして、さらなる向上のための、特に酸化膜成長後の熱処理についての検討。
- ・ 現在は未解明のままである MOSFET チャンネル移動度を制約する因子についての解析を行う。具体的には、クーロン散乱とそれ以外の散乱因子との分離、定量化を行って、さらなるチャンネル移動度向上のための指針を明確化するための研究とする。
- ・ 本研究にて検討したのは主に 4H-SiC(0001)面上の MOS 特性であるが、次世代のトレンチ MOS 構造の実用化のためには、その他の結晶面上の MOS 特性の制御は不可欠となる。そこで反応性が異なる他の結晶面についても、本研究のコンセプトを拡張した検討を進める。

4. 評価

(1) 自己評価

当初提案時より一貫して、MOS 界面の制御技術が MOSFET の核心部分だと主張してきたが、本研究ではまさにその核心部分で十分な成果を得た。特に、MOS 界面欠陥密度を、熱酸化プロセスの制御だけで大幅に低減できたことは、従来 SiC デバイス業界では「悪者」とされてきた熱酸化の意味を一新すると同時に、MOS デバイス開発のためのアプローチを大きく変えるだけの技術的なインパクトを与えることができたと考えている。実際、プロセスの効果を実証した論文を JST-東大共同のプレスリリースを行って頂いたお陰もあり、SiC デバイスメーカー大手数社から共同研究可能性を含めた情報交換を開始するに至った。また、国内の SiC 研究の中心をなす「先進パワー半導体分科会 研究会(旧 SiC 研究会)」での招待講演を行うなど、成果のアピールの場も多く得ることができ、研究開始から3年間での成果として満足している。

研究提案時には、MOS 界面の制御についてのアイデアを何通りか記述していたが、最も期待したアイデア(SiC 上の金属だけを選択酸化してつくる MOS)は殆ど進展がなく、逆に期待の小さかったアイデア(薄膜領域の熱酸化条件を改良)が成功するなど、予想外な展開ばかりであった。当初の見通しが非常に底の浅いものであったことを強く反省しているところであるが、幸い、見切りを早くつけて、注力する検討項目をシフトさせたのが奏功し、最終的な成果に結びつけることができた。これもさきがけ研究における弾性的に計画を運用できる仕組みに助けられた面が大きい。

また、研究提案時には、MOS 界面欠陥だけでなく、金属-SiC 界面の制御技術など視野を広く技術開発をおこなうことも考えたが、アドバイザーや総括の意見を受けて MOSFET の課題の核心に迫ることが最も重要と認識を改め、MOS 界面に注力した研究を遂行し、他の界面はあくまで MOSFET 試作に必要な技術の1つと位置付けた。3年間という期間を考えると、実際にこのような絞り込みは有効であったと考えている。

(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、さきがけ研究会、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)。

MOSFET のエネルギー効率向上のための抵抗損失低減化に資する MOS 界面形成について研究を進め、SiC-MOSFET の真の性能を拓く成果を上げた点を高く評価します。

当初は研究の進展が芳しく無く、研究の継続性を心配することもありましたが、研究会や領域アドバイザーとの議論を重ね、しっかりと出口から見た課題を見据え、MOS 界面の欠陥軽減とドライ酸化プロセスに集中し、粘り強く、界面の形成過程を材料科学的な理解から

解き明かすという独自理念と、様々な試行錯誤を繰り返した結果、良い成果が得られ、課題を達成したものと考えます。

特に、熱処理方法の工夫で大きな成果を上げた点は着想の良さを示しているとともに、プレスリリースにより業界紙に取り上げられ、多くの企業との良い接点が出来きつつあることは、重要な課題を達成したインパクトの大きい研究と成果であったことを示しています。

今後は SIP で企業へつなげる応用研究への発展と量産技術へ展望を描き、研究を進展されることが期待されますが、実用技術化、量産技術化に向けては、さらに微細な制御が必要な方法論であると考えられ、基礎研究として、化学反応過程の詳細制御を達成すべく、熱力学的、速度論的、反応論的な分析と検討を進められることが期待されます。

また、計算科学的アプローチを組み合わせて、より深い理解が得られればさらに貢献は大きいものと考えられます。体制についても、SiC デバイス開発メーカー等と提携し、実デバイスに本研究の酸化プロセスを適用し、自身は酸化膜作製技術と評価、機構解明に集中するなど分担することも研究の効率を高めて早期に出口に到達するアイデアのように思います。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Koji Kita, Yuki Fujino, Hirohisa Hirai, and Richard Heihachiro Kikuchi, "Transition of Thermal Oxidation Reaction Modes on 4H-SiC (0001) and (000-1) faces by Oxidation Temperature and Oxygen Partial Pressure", J. Appl. Phys., *submitted*
2. Hirohisa Hirai and Koji Kita, "Suppression of Oxidation-induced Byproduct Generation during Oxidation at 4H-SiC/SiO₂ Interface Characterized by Infrared Spectroscopy", Appl. Phys. Express,
3. Richard Heihachiro Kikuchi and Koji Kita, "Fabrication of SiO₂/4H-SiC (0001) Interface with Nearly-Ideal Capacitance-Voltage Characteristics by Thermal Oxidation," Appl. Phys. Lett. 105, 032106 (2014).
4. Richard Heihachiro Kikuchi and Koji Kita, "Interface-reaction-limited growth of thermal oxides on 4H-SiC (0001) in nanometer-thick region", Appl. Phys. Lett. 104, 052106 (2014).
5. Hirohisa Hirai and Koji Kita, "Structural difference between near interface oxides grown on Si and C faces of 4H-SiC characterized by infrared spectroscopy", Appl. Phys. Lett. 103, 132106 (2013).

(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)

1. 喜多浩之, 菊地リチャード平八郎, 平井悠久, 藤野雄貴「理想的な SiC MOS 特性の実現を目指した熱酸化プロセスの設計」応用物理学会 先進パワー半導体分科会 第 1 回講演会 (2014 年 11 月 20 日, 名古屋), 招待講演.
2. プレスリリース:「次世代パワーデバイスの理想性能に近づく絶縁膜材料作製手法を開発～SiCと絶縁膜の界面欠陥解消による性能向上へ～」(2014 年 7 月 25 日 JST, 7 月 28 日 東京大学)

3. Koji Kita, "Achievement of Nearly-Ideal MOS Characteristics on 4H-SiC (0001) Based on Kinetic and Thermodynamic Control of Thermal Oxidation", The 18th Workshop on Dielectrics in Microelectronics (WODIM2014) (Jun 10, 2014, Kinsale, Ireland) 招待講演.
4. Koji Kita, Richard Heihachiro Kikuchi, and Hirohisa Hirai, "Understanding of Growth Kinetics of Thermal Oxides on 4H-SiC (0001) for Control of MOS Characteristics", 225th ECS Meeting (May 12, 2014, Orlando, USA) 招待講演.
5. Richard Heihachiro Kikuchi, Hirohisa Hirai, and Koji Kita, "Understanding of Growth Kinetics and Microscopic Structures of Nanometer-Thick Thermal Oxides on 4H-SiC", International Workshop on Dielectric Thin Films for Future Electron Devices: Science and Technology (2013 IWDTF), pp.107-108 (Nov. 8, 2013, Tokyo).

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
企業	三菱電機	情報交換	共同研究について
企業	日立中研	意見交換	MOS 界面形成技術について
企業	デンソー・トヨタ自動車・豊田中研	意見交換	MOS 界面形成技術について
企業	富士電機	意見交換	非公開
その他	産業技術総合研究所	意見交換	MOS 界面欠陥密度の評価について
さきがけ内	二本柳聡史先生	試料提供	界面構造に関する解析技術の検討
さきがけ内	柴田直哉先生	試料提供	界面構造に関する解析技術の検討
さきがけ内	小野倫也先生	意見交換	SiC MOS 界面欠陥の起源について

(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

当初はいくつかの 4H-SiC の界面制御に関して広く扱い、特に MOS 界面については酸化膜質を含めた総合性能が重要との前提で研究計画を提案していた。しかしアドバイザーからは、まずは 4H-SiC の MOS 界面の欠陥密度が低減する技術を見つけられるかどうかの検討が最重要だとの指摘を受け、本研究ではそれを目標とした技術開発に注力することとした。

MOS 形成手法が実用化されるには、最終的に信頼性の観点(トランジスタの閾値や、ゲート絶縁破壊)で実用に耐える品質の成膜技術であることが不可欠ではあるものの、信頼性の確保は、実用を目指す段階で後から検討すべきことであり、まずは界面欠陥密度が下がる見込みがあるかどうかの見極めがないと始まらないとの指摘であった。実際、本研究成果で界面欠陥低減の見込みが立ったことで、複数の企業から研究に関する意見交換や共同研究の可能性についての提案を受けることになり、適切な方向修正をできたと考えている。

(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

自身の研究する技術の実用化を目指す上では、課題となる事象の解決方法を見出すことに自己満足するのではなく、実際の応用技術へと展開することが重要であるということを強く印象付けられた。即ち、発見した解決方法を基にして、製造技術に習熟した研究者や技術者との意見交換や共同作業を経ることで、研究成果の真の技術的価値が判断されるということを学んだ。今後も、発見を基にした共同研究を自ら多数提案できるように心掛けながら研究に邁進したい。

研究報告書

「ナノ構造界面を利用した環境親和型熱電半導体の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 12 月～平成 27 年 3 月

研究者: 塩見 淳一郎

1. 研究のねらい

天然資源より得られるエネルギーの大半は排熱として無駄になっており、持続的社会的な実現に向けては、熱エネルギーの再利用が大きな課題である。日本が技術を誇る熱電変換材料はその解決に貢献し得るが、エネルギー変換効率と費用対効果が低いことが問題となっている。本研究では、スケールアップ性及び合成の簡易性を念頭に、ナノ結晶構造がランダムに分布・配向したナノ構造化バルク熱電変換素子の開発を行う。具体的には、ナノ構造化材料内に豊富に存在する原子スケール界面でのフォノンや電子の選択的界面散乱・透過を利用して、熱電変換効率の大幅な向上を目指す。また、モジュール化に向けて、素子と熱源に生じる界面熱抵抗の低減も図る。基盤材料としては、産業への展開を念頭に、埋蔵量が多く、安全で、費用対効果の高いシリコン系材料をはじめ、開発する要素技術は近年注目されているハーフホイスラー化合物や鉛カルコゲナイド、熱の総量の観点からニーズの高い中低温材料などを適宜取り扱う。従来の研究においては、ナノ構造化バルク熱電変換材料の開発は経験則に基づいた多次元パラメータ空間探索によって行われることが多かったが、本研究では、環境調和性などの多用な要求に答えるためにも、ナノ構造化バルク材料の性能予測ツールを構築し、原理原則に基づいた材料設計を可能にすることによって、変換効率の飛躍的な向上を図る。特に、制御性が高いにも関わらずナノスケールの物理の知見や理論が不足している格子熱伝導に注目し、微視的な視点からフォノン輸送を解析および計測する手法を確立して融合することによって、界面原子構造を工夫して熱流を制御するフォノンエンジニアリングを実践する。これによって、原理原則に基づく開発手法の有用性を示すことで、材料の探索範囲を広げ、新規の環境親和型熱電材料の創成を狙う。

2. 研究成果

(1) 概要

ナノ構造界面を利用した熱伝導率の制御を通じて、環境親和型のナノ構造化バルク熱電変換材料の開発を行った。経験則ではなく、フォノン輸送の微視的な物性および制御性に関する原理原則に立脚して材料の設計指針を導出するべく、解析技術、合成技術、物性評価技術を三位一体として開発を進めた。

まず、解析技術において、第一原理から求めた粒界内や界面のフォノン輸送物性を入力として、フォノン・ボルツマン輸送方程式をモンテカルロ法によって解く手法を開発した。はじめに、これを用いて鉛カルコゲナイド単結晶の強い調和性が熱伝導率を低減する機構を明らかにすると同時に、非調和性の強い格子においても高い精度でフォノン輸送物性を解析できることを示した。また、様々な熱電材料の累積熱伝導率を計算し、それぞれをナノ構造化する際に適切なナノ構造の種類を同定した。さらに、合金系の解析にも展開することで合金化による

熱伝導率低減効果の予測を可能にした。異種元素間の相互作用を考慮できるようになったことで、フォノンの界面透過関数が計算できるようになり、界面熱コンダクタンスへの非弾性フォノン散乱の寄与を明らかにした。最後に、以上を統合することによって、ナノ焼結体や析出体の熱伝導率が予測できるようになり、粒径やその分布、界面構造を通じて熱伝導率を制御する設計指針を示した。

以上を受けて、ボールミルによる粉砕やプラズマ CVD によって合成した数 nm～数百 nm のシリコンナノ粒子をプラズマ焼結することによってナノ構造化バルク材料を作製した。その結果、熱伝導率の粒径への依存性は解析から予測されたものと概ね一致し、それによって先行研究のチャンピオンデータと同等の性能指数が得られた。次に、微視的な視点に立った界面の制御を実践するべく、基板を焼結によって接合した2次元モデル界面を作製し、時間領域サーモフレクタンス法によって界面熱コンダクタンスを測定する技術を開発した。温度や表面処理を変えながら界面を接合することによって、界面構造を変化させ、界面熱コンダクタンスとの因果関係を明らかにした。加えて、フォノン解析によって得られた界面熱コンダクタンスとバルク熱伝導率の関係をもとに、界面に酸化膜を局所的に析出させることで大きな熱伝導率低減が見込まれることを明らかにした。最後に、これらを実践することによって、シリコン熱電変換材料の変換効率を向上した。

(2) 詳細

研究テーマA「マルチスケール解析によるナノ構造化熱電材料設計」

A-1: 強非調和性材料の熱伝導低減機構

対称性が高い結晶構造を有するにも関わらず、非常に低い熱伝導率を有することで知られる鉛テルルに本計算手法を適用することによって、非調和性が強い特性のフォノンが熱を輸送するフォノンを強く散乱することによって熱伝導率が大幅に低減する機構を定量的に明らかにした。さらに、得られたフォノンスペクトルと非弾性中性子散乱実験の結果と比較することにより、格子が強い非調和性を有する場合においても計算が妥当であることを示した。

A-2: 合金の格子熱伝導率

熱電変換材料で多用される置換合金の効果を表現できる解析手法を開発し、シリコンゲルマニウム、マグネシウムシリサイド、鉛カルコゲナイド、ハーフホイスラー化合物に適用した。ハーフホイスラー化合物に関しては、予測した合金効果が共同研究者によって実験で再現され、p 型材料(ZrCoSb)の性能指数が大幅に向上するなどの成果が得られた。

A-3: 累積熱伝導率とおよび普遍則

環境親和性の高いシリコン、シリサイド、ハーフホイスラーなどを含む多数の材料について累積熱伝導率(熱伝導率への寄与をフォノンの平均自由行程に対して累積したものを)を計算することによって、熱伝導率低減するための適切なナノ構造のクラス(種類)をそれぞれ明らかにした。また、累積熱伝導率の普遍的な特性にもとづいたスケーリング則を見出し、簡便に代表平均自由行程を見積もる相関式を導出した。これは材料スクリーニングの大幅な簡便化に繋がる。

A-4: 界面熱輸送への非弾性フォノン散乱の寄与

第一原理から計算した非経験的な力場をもとに界面を含む系の分子動力学計算を行い、フォノンの界面透過関数を計算することに成功した。その結果、材料によっては界面における非

弾性フォノン散乱の界面熱コンダクタンスへの寄与が支配的になり得ることを明らかにした。

A-5: ナノ構造の熱伝導率予測

第一原理にもとづいて計算した結晶のフォノン輸送物性と界面透過関数をボルツマン輸送方程式への入力として、モンテカルロ法によって解くことにより、任意の形状のナノ構造を有するバルク材料の格子熱伝導率が計算できるようになった。これによって、ナノ粒子を焼結して作製されるナノ粒界構造や、ナノ構造を母材中に析出させて作製されるナノ析出構造の微視的な熱伝導率の計算が可能となり、その理論限界値を示すとともに、合金化と併用することでさらなる改善の可能性を示した。また、これによって、界面コンダクタンスとバルク熱伝導率の関係を同定した。

研究テーマB「ナノ構造化熱電材料の合成」

B-1: ナノ構造化バルクシリコン熱電材料の開発

単結晶シリコンを基盤材料としたナノ構造化バルク熱電変換材料を合成した。ボールミルによってシリコン単結晶を機械的に粉碎して粒径が数十～数百 nm のナノ粒子を作製し、プラズマ焼結する方法によってナノ構造化バルク材料を合成した。並行して、プラズマ CVD で合成した粒径が数 nm のシリコンナノ粒子を焼結することで粒径が数 nm のナノ構造化バルク材料を合成した。概ね解析で予測された通りに粒径によって熱伝導率が低減され、それによって既報の最大性能指数に近い性能が得られた。

B-2: 2次元モデル界面系の作製

界面輸送物性と界面構造の因果関係を明らかにするためにシリコン基板と SOI 基板をプラズマ焼結によって接合した 2次元接合界面試料の制作した。シリコンと SOI を焼結した後に、ウェットエッチングによって SOI の BOX 層と基板をリフトオフしてシリコン薄膜のみを残した。これによって、時間領域サーモリフレクタンス法を用いて焼結界面の熱コンダクタンスが計測できる試料作製することに成功した。

B-3: 設計指針に従った材料作製

プラズマ CVD より合成された塩素終端された直径数ナノメートルのシリコンナノ粒子の酸化時間を制御パラメータとして、表面酸化膜の厚さを制御した。これをプラズマ焼結することで、粒成長後のナノ粒子の直径はフォノンと電子を独立制御するのに適した値(30nm 程度)にできた。また、酸素が SiO_x 相として界面またバルクに析出することでフォノン散乱を促進し、熱伝導率を SiGe のそれと同程度までに低減することに成功した。その結果、ZT は 600°C で 0.4 程度となった。

研究テーマC「フォノン平均自由行程測定および界面熱抵抗評価」

C-1: 100 nm 以下のフォノン平均自由行程計測

微視的なフォノン輸送物性の計測を実現するべく、フォノン平均自由行程の測定技術の開発を行った。試料表面に分散させた金ナノ粒子のプラズモン加熱を利用して加熱・測温領域を微小化したサーモリフレクタンス法を用いて熱伝導率のサイズ効果を数十ナノメートルの領域で計測すると同時に、ボルツマン方程式を用いてサイズ効果を理論的に解析し、実験結果と併せこむことによって、低熱伝導材料のフォノン平均自由行程を見積もることに成功した。

C-2: 2次元モデル界面系の熱・電気コンダクタンス計測

項目 B-2 で作製した2次元モデル界面の熱コンダクタンスを時間領域サーモフレクタンスによって計測した。シリコン薄膜側からレーザーを照射することで、界面がレーザーの熱浸透深さに収まり、計測が可能となる。焼結温度、圧力、表面化学処理方法、電圧の印可方法などを変えることによって様々な界面原子構造を作製し、高解像度断面 TEM 観察と併せることで、構造と界面熱コンダクタンスの因果関係を明らかにした。特に、結晶方位のミスマッチによる格子ひずみおよび界面に析出した SiO_x ナノ粒子によって界面熱コンダクタンスがオーダーで制御できることを示した。

3. 今後の展開

本研究で開発したフォノン輸送物性のマルチスケール解析ツールは、経産省・未利用熱プロジェクト「包括的な熱関連材料の計算シミュレーション技術」(平成 26 年度開始, 期間10年)においてソフトウェア業者に依頼してソフトウェア化する段取りがついており平成 26 年度末には完成予定である。完成後は、技術組合内の研究グループが材料スクリーニングに使用する予定であり、材料スクリーニング期間は数年間程度と見込まれる。本プロジェクトでは $ZT=4$ を目標として掲げており、それが実現されれば、プロジェクト参画企業によって材料やモジュールが商業化されると思われる。高温域の熱回収については、スケールアップが可能となれば、本研究で開発したシリコン熱電材料またはそれに纏わる技術が応用される可能性は十分あると考える。

対象となるマーケットとその時期としては、エネルギーハーベスティングの電源がもっとも普及が早く、焼却炉やトッピング発電や自動車への応用には比較的時間がかかると考える。自動車への応用については、今後の環境規制の動向に大きく依存し、世界の地域差がでることも考えられる。

また、本研究で開発したフォノン輸送物性に関する要素技術は、断熱材や電子デバイスの熱マネジメントにも有用であり、より広域での実装に繋がる可能性もある。

4. 評価

(1) 自己評価

フォノン輸送の原理原則にもとづいて材料設計するという狙いに関しては、フォノン輸送物性解析ツール、フォノン平均自由行程測定法、2次元モデル界面系における界面構造および熱コンダクタンスの相関検証法などの核となる要素技術の開発に成功し、それらをもとに設計指針を導出しており、概ね予定通りに達成できたと考える。また、それらの設計指針をもとづいて環境調和性の高いナノ構造化シリコン熱電変換材料の性能を向上することにも成功しており、材料開発という点においてもある程度達成できたと考える。一方で、熱の総量や工業的な応用性を考えると、低中温材料への展開が望まれるところであり、これについては方法論を示すに留まっており、今後の課題として残った。

(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、さきがけ研究会、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)。

フォノンのシミュレーションと計測技術の確立は本領域の目指すエネルギー高効率利用に

関し、重要なテーマであり、精緻な計算と独自の理論を用いて、シミュレーションによる物性評価手段、予測に関する解析手法を確立したこと、ナノ構造化材料内のフォノンや電子の選択的界散乱・透過を利用することで熱電変換効率の向上する指針を得たことを評価します。

特にシミュレーションにおいてモデル界面の挙動を予想し、説明できる十分な手法を開発出来たこと、熱伝導性低減戦略の理論限界の明確化に近づいたことは飛躍的な性能向上がなかなか困難な本研究分野において、将来に大きな波及効果をもたらす成果であると考えます。

また、本さがけ研究で開発したフォノン輸送物性のマルチスケール解析ツールは経済産業省のプロジェクトにおいてソフトウェア化され、実際の材料スクリーニングに利用されるなど有為な展望を見せています。

これらのように、当初さがけで提案した研究計画に対しては、論文外部発表等にも現れているように十分な研究成果を残したものと考えます。

他方、エネルギー高効率利用を真に達成するには、研究成果で得られたナノ構造材料の制御による熱変換効率の向上に対する実証データが不可欠であり、モデル材料合成、さらには実材料合成への展開を果たして、更なるさがけ研究の発展を望みたいと思います。

また、社会的に熱伝導に関する応用は広くまた多様なニーズが存在しており、開発したツールや知見を熱電変換に限らず、より広い視野で応用を考えられることも期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. Takafumi Oyake, Masanori Sakata, Junichiro Shiomi "Nanoscale thermal conductivity spectroscopy by using gold nano-islands heat absorbers", Applied Physics Letters, Vol. 106, 073102 (2015). |
| 2. Daisuke Aketo, Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, "Scaling laws of cumulative thermal conductivity for short and long phonon mean free paths", Applied Physics Letters, Vol. 105, 131901 (2014). |
| 3. Junichiro Shiomi, "Nonequilibrium molecular dynamics methods for heat conduction calculations", Annual Review of Heat Transfer, Vol. 17, 177-203 (2014). |
| 4. Takuma Hori, Gang Chen, Junichiro Shiomi, "Thermal conductivity of bulk nanostructured lead telluride", Applied Physics Letters, Vol. 104, 021915 (2014). |
| 5. Takuru Murakami, Takuma Shiga, Takuma Hori, Keivan Esfarjani, and Junichiro Shiomi, "Importance of local force fields on lattice thermal conductivity reduction in $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ alloys", Europhysics Letters, Vol. 102, 46002 (2013). (Editor's choice). |
| 6. Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, Jie Ma, Olivier Delaire, Tomasz Radzynski, Andrzej Lusakowski, Keivan Esfarjani, Gang Chen, "Microscopic mechanism of low thermal conductivity in lead-telluride", Physical Review B, Vol. 85, 155203 (2012). |

(2)特許出願

(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(国際, 招待講演)

1. [Keynote] Junichiro Shiomi, "Nanoscale thermal transport in thermoelectrics", 15th International Heat Transfer Conference, Kyoto, Japan, August 12th 2014).
2. [Invited] Junichiro Shiomi, "Multiscale phonon transport analysis of alloyed and nanostructured thermoelectric materials", ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, San Diego, USA, November 17 (2013).
3. [Invited] Junichiro Shiomi, "Multiscale analysis of phonon transport in nanostructured thermoelectric materials", The 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe, July (2013).
4. [Invited] Junichiro Shiomi, "Multiscale analysis of phonon transport in thermoelectric materials", 2013 Material Research Society (MRS) Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, USA, April 4th (2013).
5. [Keynote] Junichiro Shiomi, "Numerical analysis of mode-dependent phonon transport - Towards accuracy and complexity -", 7th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena - Science and Engineering -, Shima, Japan December 12 (2011).

受賞

1. 塩見淳一郎, 「分子シミュレーションを用いたナノ構造の熱物性の研究」, 文部科学大臣表彰(若手科学者賞)(2013.4).

著書, 解説記事

1. 塩見淳一郎, 「熱電材料とナノ熱工学」, 応用物理, Vol. 83(6)(2014).
2. 塩見淳一郎, 「カーボンナノチューブの熱伝導率」, ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック, 日本熱物性学会編, 養賢堂, 5.1.2 節(2014).
3. 塩見淳一郎, 6.1.1 節「カーボンナノチューブの熱物性」, ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック, 日本熱物性学会編, 養賢堂, 5.1.2 節(2014).
4. 塩見淳一郎, 「熱電変換材料の設計: 第一原理に基づく格子熱伝導解析」, 環境発電ハンドブック, 165-172 (2012).
5. 塩見淳一郎, 「ナノスケールにおける半導体のフォノン熱伝導」, 伝熱, Vol. 50, 21-28 (2011).

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
領域内	東北大学・内田健一准教授	共同研究	フォノンドラッグ起電力
JST内	大阪大学・中村芳明准教授	共同研究	シリコンナノ構造
大学内	東京大学・野村政宏准教授	共同研究	フォノンニック結晶
企業2社	非公開	共同研究	熱機能材料開発

(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

「出口を見据える」のではなく、「出口から見る」研究のプランニングを強く助言された。要素技術の開発に多くの時間とエフォートを費やした中で、目的としていた効率向上に直結する部分に力を入れるようにアドバイスを頂いた。また、当初、高温材料のみをターゲットにしていたところを、より有用性の高い低中温の材料も視野にいれることに方向修正した。適宜専門家の力を借りながら共同研究として研究を進めるように助言され、研究の幅が広がった。

(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

「出口から見る」研究の必要性について真剣に考えるようになり、自身のさきがけ研究に対する考え方が大きく変わった。背伸びをするポイントと専門家の力を借りるポイントを上手く使い分けながら研究をマネージして進めて行く方法論を学んだことは、今後の研究活動の大きな糧となる。技術的な面においては、領域内の他分野のさきがけメンバーの解析や実験技術や手法を勉強できたことで、研究の幅が格段に広がった。

研究報告書

「原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法の開発と材料相界面研究への応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 12 月～平成 27 年 3 月

研究者: 柴田 直哉

1. 研究のねらい

本研究では、原子分解能走査型透過電子顕微鏡(STEM)をベースとして、サブ Å レベルに絞り込んだ電子線と試料との相互作用を高度に計測することにより、原子レベルの電磁場分布をダイレクトに計測する手法を開発し、相界面制御型のエネルギー関連材料、デバイス研究開発に応用することを目指す。

近年、材料相界面を原子スケールから積極的に制御し、太陽電池、熱電変換材料、蓄電池、圧電体、触媒、パワーデバイス等のエネルギー材料の特性向上を目指した研究が精力的に行われている。中でも、相界面を原子レベルで制御する界面ドーピング制御、界面ダイポール制御、極性界面制御、強誘電体界面制御などの手法が注目されている。これらの相界面制御は、界面におけるポテンシャル構造及びそれに伴う電磁場を原子スケールから制御し、特異な界面機能を発揮させることに主眼が置かれている。しかし、現状のナノ計測手法では相界面におけるポテンシャル構造や電磁場変化を局所的に捉えることは極めて難しく、的確な界面制御が行えているのかを直接評価することは困難であると言わざるを得ない。そこで本研究では、近年高分解能化が目覚ましい収差補正 STEM 法を用いて、STEM 信号検出系を高度に再構築することによって、微小な電子線と試料内部の電磁場との相互作用を高精度に計測する手法を開発する。これにより、材料相界面近傍のポテンシャル構造及び電磁場変化をその原子構造と直接対比させて議論できる次世代の界面ナノ計測手法を開発する。更に、本手法を実際のエネルギー材料・デバイス界面解析に応用することによって、相界面機能特性発現メカニズムの解明と新規エネルギー材料創出に資する原子スケールからの相界面制御指針の構築を最終的な目標とする。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、まず前半期に電池材料、磁性材料、パワーデバイスなどの材料相界面解析に資する原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法を開発し、後半期にこの手法を積極的に利用した材料相界面応用研究を行った。前半期には原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法を実現するための多分割 STEM 検出器を開発し、世界で初めて原子レベルの電場観察が可能であることを実証した (N. Shibata et al., Nature Phys., 2012)。また、本手法の理論解析、モデル実験を行うことにより、実際の材料相界面研究に応用できるレベルにまで高度化を行った。さらに、研究の後半期には、高効率エネルギー変換に資する様々な材料相界面問題に本手法を積極的に利用した。その結果、本手法は強誘電体局所電場構造解析、ヘテロ界面デバイス局所電荷密度分布解析、pn 接合界面内蔵電場解析、磁性材料ドメイン構造観察、

スキルミオン直接観察等、様々なエネルギー材料・デバイス解析にこれまでの STEM では得られなかった新規且つ重要な情報を与えることが明らかとなった。本研究により、世界に先駆けてエネルギー相界面の局所電磁場計測法の開発に成功するとともに、その真価を実際の材料相界面研究を通じて実証し、材料開発分野を計測から強力にバックアップする道筋を明確に示した。また、本手法を単なる個別研究、特殊手法に留めることなく世界中に広く普及することを目指し、国内電子顕微鏡メーカーと密に連携することにより製品化する道筋をつけた。

(2) 詳細

研究項目 1「超高感度・超高精度電磁場計測用 STEM 検出器の開発」

本項目では、図 1 に模式的に示す多分割型 STEM 検出器の開発を行った。本検出器を実際の顕微鏡本体に装着し、その性能を評価した。その結果、各分割セグメントからの像だけではなく、各分割セグメントの加減剰余による像形成が可能であり、現時点で最大 48 原子分解能 STEM 像を同時表示できる性能を有することがわかった (図 2)。また、BF 領域と ABF 領域の像の差分像を形成することにより、軽元素コントラストを選択的に増強する enhanced ABF (eABF) 法の開発にも成功した (S. D. Findlay et al., Ultramicroscopy, 2014)。また、多分割検出器を用いた微分位相コントラスト法により原子レベルの電場直接観察 (図 3) に世界で初めて成功した (N. Shibata et al., Nature Phys., 2012)。

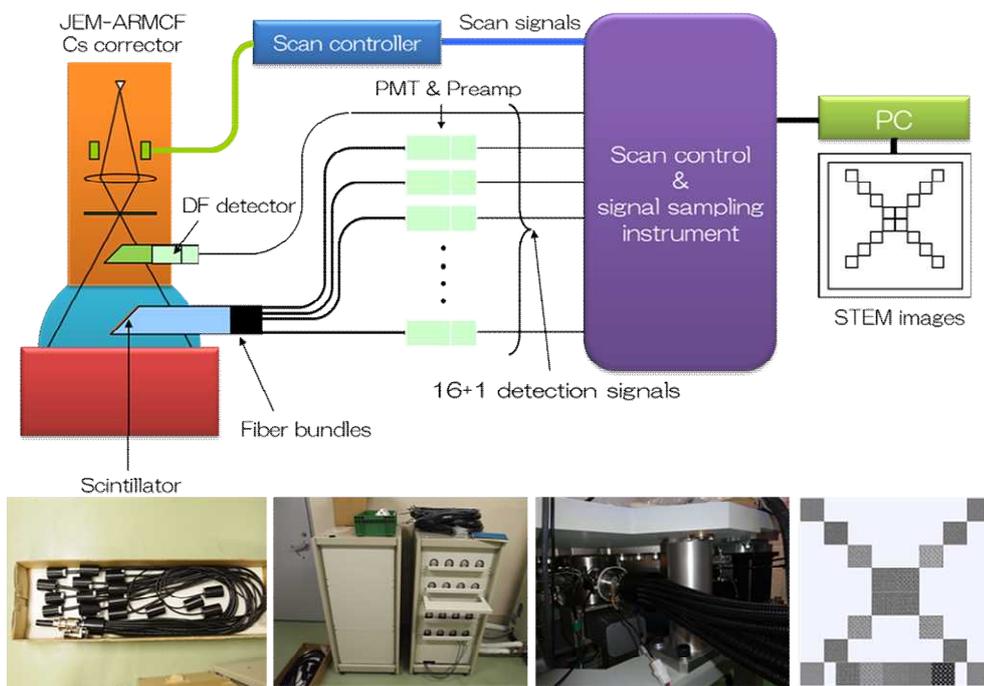


図1:本研究で開発した多分割STEM検出器システムの模式図

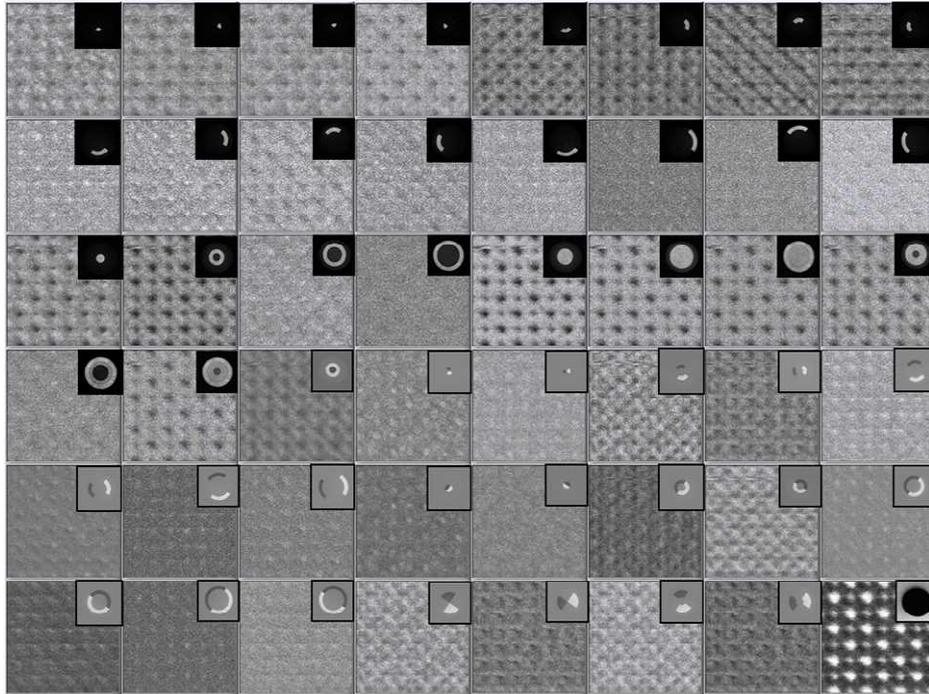


図2: SrTiO₃単結晶を[001]方向から同時観察した原子分解能像

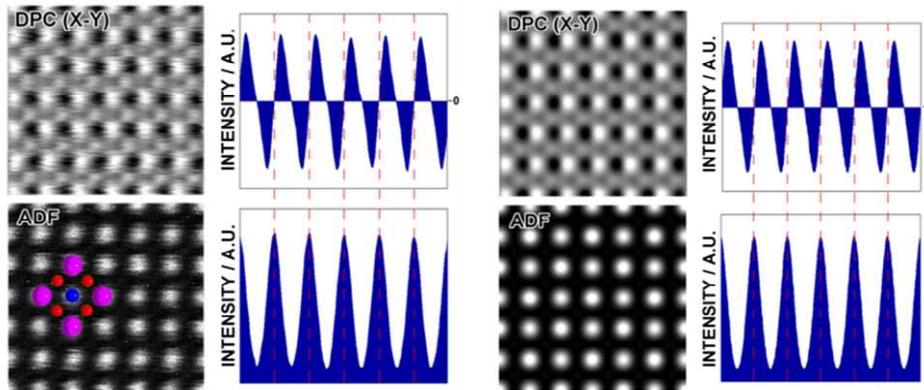


図3: 原子分解能微分位相コントラストSTEM法によるSrTiO₃の観察結果(左)及びシミュレーション結果(右)

研究項目 2 「原子分解能電磁場計測 STEM の理論開拓」

本項目では、主にマルチスライス法を用いた STEM 像理論計算を行うことにより、原子分解能電場計測理論の確立した。試料が非常に薄い弱位相物体近似下では、多分割検出器を用いた微分位相コントラスト法で検出できる電場は電荷移動の効果にまで敏感であることを証明した。また、微分位相コントラストから電場の定量評価を行うための手法を確立した。

研究項目 3 「収差補正 STEM の超安定化」

本項目では、原子分解能電場計測のための収差補正 STEM 安定化及び最適化を行った。

その結果、微分位相コントラスト法に最適なレンズ条件の抽出に成功し、微弱な電場信号（～0.1MV/cm 以下）の検出にも成功している。

研究項目 4「モデル材料界面の作製と単一界面機能評価」

本項目では、モデル材料界面を作製し、本研究で開発した手法を用いた局所電磁場計測評価を行った。その結果、BaTiO₃やLiTaO₃などの強誘電体ドメイン界面における特異な電場分布および電荷分布を可視化することに成功した。

研究項目 5「原子分解能電磁場計測 STEM の材料相界面研究応用」

本項目では、本研究で開発した手法を材料相界面研究へ積極的に応用することにより、本手法の真価を検証するとともに、材料相界面制御において重要な局所構造情報の抽出に挑戦した。その結果、ヘテロ界面デバイスの局所電荷密度分布解析、pn 接合界面の内蔵電場の可視化・定量評価、磁性材料ドメイン構造観察、スキルミオン直接観察などに成功した。これらの研究は企業・他研究所などとの共同研究として現在も進行中であり、材料プロセスにフィードバックすることにより材料相界面制御指針を与えている。

3. 今後の展開

本研究では、原子分解能での電磁場計測を実現する電子顕微鏡の開発をめざし、その要素技術として、多分割STEM検出器の開発に成功した。この多分割検出器を用いた微分位相コントラスト法により、材料相界面近傍の電磁場情報をマイクロに捉えることに成功した。今後、この手法を更に様々な材料相界面研究に応用することにより、材料相界面における諸現象の根本理解に資することが期待できる。しかし、本開発では研究期間及び予算の制限により検出器側の開発に特化せざるを得ず、顕微鏡本体そのものの開発・改造の必要性には敢えて目をつぶらざるを得なかった。今後は本開発での成功をバネに、顕微鏡本体の抜本的見直し・開発・最適化を行い、世界に類をみない原子分解能電磁場計測電子顕微鏡システムへと更なる飛躍を図りたい。

4. 評価

(1)自己評価

本研究は、材料相界面評価のための原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法の開発とその応用を目的としており、最大の難関である原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法のための新規多分割検出器開発に成功したことは非常に評価できると考えている。このような検出器は世界的にも例がなく、極めて画期的な開発であると考えられる。また、研究期間後半期には本手法を材料相界面研究に応用し、強誘電体界面電場構造観察、デバイス界面 2 次元電子ガス観察、pn 接合内蔵電場観察、スキルミオン直接観察、磁性体ドメイン観察などのエネルギー材料相界面解析に極めて有効であることを実証できた。さらに、研究期間内に本多分割検出器の市場投入への道が明確に開けたことは当初予想した以上の成果であると考えられる。今後、本手法を用いることにより、国内はもとより世界中のエネルギー材料相界面研究が大きく進展することが期待できる。

(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、さきがけ研究会、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)。

界面を見る新しい評価技術・分析技術としては非常にユニークな装置・手法を開発し、相界面機能特性発現メカニズムの解明に繋がる電場の可視化を実現した取り組みは高く評価できます。

本領域の趣旨に照らして、直接的なエネルギー高効率利用と言う観点では評価が難しいですが、当初のさきがけ研究の課題、また間接的かつ基盤的な観点で本領域の趣旨を十二分に達成したと考えます。

特に、走査型透過電子顕微鏡を改良して原子分解能レベルで、世界に先駆けて材料内部の局所電磁場計測法を直接評価する新しい技術を開発したことは、新規エネルギー材料創出に資する原子スケールからの相界面制御指針を与えられる技術と解析装置を開発したことに等しく、最先端研究と多くの研究開発時の課題解決とをつなぐ大きな成果であると考えられます。また、実際に、強誘電体局所電場構造解析、ヘテロ界面デバイス局所電荷密度分布解析、pn 接合界面内蔵電場解析、磁性材料ドメイン構造観察、スキルミオン直接観察等、様々なエネルギー材料・デバイス解析において新規且つ重要な情報を与えたことも特筆すべき成果です。

これらことはプレスリリースや数多くの招待講演・論文発表等の外部発表にも現れています。

更に、本手法は製品化が進んでおり、単なる個別研究、特殊手法に留めることなく、世界中に広く普及することを目指したことは、社会実装と言う観点からも高く評価できるとともに、本手法の適用範囲はエネルギー分野以外にも大変広いことに鑑みれば、相界面研究のみならず科学技術全体への貢献度は非常に高いものと考えられます。

今後は、本領域で得た研究者間のネットワーク等を活用しつつ、さらに踏み込んで観察結果から材料設計への方向性を議論するなど、モデル界面測定から実用界面への研究展開を進められることを期待します。

また、本さきがけの発展として、原子レベルの磁場検出という新しい着想と実現へのチャレンジを、先端計測分析技術・機器開発プログラムの採択を契機にしてさらに発展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. T.-Y. Chang, Y. Tanaka, R. Ishikawa, K. Toyoura, K. Matsunaga, Y. Ikuhara and N. Shibata, "Direct imaging of Pt single atoms adsorbed on TiO₂ (110) surfaces," *Nano Lett.*, **14**, 134–138 (2014).
2. S.D. Findlay, Y. Kohno, L.A. Cardamone, Y. Ikuhara and N. Shibata, "Enhanced light element imaging in atomic resolution scanning transmission electron microscopy," *Ultramicroscopy*, **136**, 31–41 (2014).
3. I. Sugiyama, N. Shibata, ZC. Wang, S. Kobayashi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara,

<p>“Ferromagnetic dislocations in antiferromagnetic NiO,” <i>Nature Nanotech.</i>, 8, 266–270 (2013).</p>
<p>4. R. Ishikawa, <u>N. Shibata</u>, F. Oba, T. Taniguchi, S.D. Findlay, I. Tanaka and Y. Ikuhara, “Functional complex point-defect structure in a huge-size-mismatch system,” <i>Phys. Rev. Lett.</i>, 110, 065504 (2013).</p>
<p>5. <u>N. Shibata</u>, S.D. Findlay, Y. Kohno, H. Sawada, Y. Kondo and Y. Ikuhara, “Differential phase-contrast microscopy at atomic resolution,” <i>Nature Phys.</i>, 8, 611–615 (2012).</p>

(2)特許出願

(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)

主な招待講演

1. N. Shibata, 18th international microscopy congress, Prague, Czech Republic, 2014.9.10.
2. N. Shibata, S.D. Findlay and Y. Ikuhara, Microscopy and Microanalysis 2014, Hartford, Connecticut, U.S.A., 2014. 8.5
3. N. Shibata, IWOX-IX, Tahoe city, CA, U.S.A., 2014.1.10.
4. N. Shibata, S.D. Findlay and Y. Ikuhara, FEMMS 2013, Lorne, Australia, 2013. 9. 11.
5. N. Shibata, S.D. Findlay and Y. Ikuhara, iib2013, Halkidiki, Greece, 2013.6.27.
6. N. Shibata, PACRIM 10, Coronado, U.S.A., 2013.6.6.

受賞

1. 柴田直哉 第15回サー・マーティンウッド賞 ミレニアムサイエンスフォーラム 2013.11.13.
2. 柴田直哉 第六回 風戸賞、公益財団法人風戸研究奨励会 2013.2.23.
3. 柴田直哉 平成24年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手研究者賞 2012.4.17.

解説

1. 柴田直哉, S.D. Findlay, 幾原雄一「低角散乱電子を用いた軽元素の実空間観察」日本結晶学会誌, **55**, 362–368 (2013).
2. 柴田直哉, 幾原雄一「STEM による材料界面の原子レベル観察」表面科学, **34**, 253–258 (2013).
3. 柴田直哉, S.D. Findlay, 幾原雄一「電子顕微鏡による原子レベルの電場観察」固体物理, **48**, 55–63 (2013).
4. 柴田直哉, S.D. Findlay, 幾原雄一「原子レベルの電場観察」セラミックス, **48**, 128–130(2013).
5. 柴田直哉「多分割検出による原子分解能 STEM の新しい展開」顕微鏡, **47**, 157–162 (2012).

主な新聞報道

1. 「電子顕微鏡 精度で世界一」日本経済新聞 夕刊第一面 2014.9.3.
2. 「白金触媒の性能保つ方法発見」日本経済新聞 2014.1.7.
3. 「酸化ニッケルを磁石に」日刊工業新聞 2013.3.25.

4. 「原子レベルの電場観察」日経産業新聞 2012.6.27.
5. 「原子レベルの電場観察」日刊工業新聞 2012.6.25.

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
企業	トヨタ自動車	共同研究	デバイス界面解析
研究所	JFCC	共同研究	デバイス界面解析
企業	古河電工	共同研究	デバイス界面解析
領域内(さきがけ)	喜多浩之	共同研究	デバイス界面解析

(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

本研究の前半期は材料相界面評価のための新規計測手法開発に注力し一定の成果を得ることができたが、特に後半期にこの手法を材料相界面研究に活かしていく上で多くの助言を頂いた。具体的には、いくつかの有力な応用研究トピックス、共同研究者等を御紹介頂き、本計測手法の応用範囲が格段に広がったと感じている。

(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

通常、世界を先導するトップレベルの研究開発と実社会での実用化の間には大きなギャップやタイムラグがつきものであるが、その隔たりを如何に埋めていくのかに関して今まで以上に自覚的且つ具体的に考える機会を頂いた。その結果、研究期間内に本研究で開発した新計測手法の実用化・市場投入の目途が立ったことは大きな経験となった。

研究報告書

「第一原理統計力学による太陽電池・光触媒界面の動作環境下電荷移動・励起過程の解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年12月～平成27年3月

研究者: 館山 佳尚

1. 研究のねらい

エネルギー・環境問題を物理・化学・材料科学の立場から解決するためには、電子・原子スケールでの材料物性や化学反応(エネルギー変換反応)の基礎的理解と、それに基づく新規材料・高効率反応の提案が求められている。特に固液界面における酸化還元(電子移動)・光励起そしてイオン移動過程はエネルギー変換の最重要過程であり、その理解と設計が必要不可欠となっている。しかし、埋もれた界面に関するその場観察が困難なこともあり、いまだにその基礎的理解は乏しく、トライアンドエラーによる開発が続けられている。

本研究課題では、先端的な理論計算手法を用いた電子・原子スケールシミュレーションを駆使して、この固液界面反応の微視的理解を大きく前進させ、量子力学と電気化学の融合分野を構築するとともに、最終的に新規反応の設計まで踏み込むことを目標とした。

理論計算手法に関しては、密度汎関数理論(DFT)レベルの電子状態計算と統計サンプリング手法を様々な形で組み合わせ、いわば「第一原理統計力学」計算技術を構築・利用することにより、室温・常圧といった動作環境下における固液界面の平衡状態や化学反応過程を明らかにすることに取り組んだ。

対象系としてはまず色素増感太陽電池(DSC)系、光触媒系の酸化物-溶液界面における電子・ホールキャリアの振舞いの解明と光励起過程との関連性に焦点をあてた。DSC系については、変換効率の損失につながる後方電子移動過程や色素再生過程に重要な役割を果たす固液界面の色素を含めた平衡構造と光励起反応性の解明に取り組んだ。光触媒系および触媒系の半導体-水界面についても同様のコンセプトで平衡状態の解明に取り組み、最終的に半導体電極界面一般に通じる学理の構築に取り組んだ。

さらにエネルギー貯蔵を通して様々な新エネルギー開拓に関わるリチウムイオン電池(LIB)も研究対象とした。具体的には電極-電解液界面における被膜の(負極のSEI膜、正極の酸化膜)の形成機構やその中でのLiイオンの振舞いの解明、さらに新しいタイプの電解液の開発に付随した電気化学安定性と高イオン伝導性の反応機構の解明を行い、二次電池の電極-電解液界面の原子スケール描像の提示に取り組んだ。

以上のように理論計算手法開発と主に電池分野の主要課題への取り組みを通して、新しい界面電気化学の構築と共に、実験家・企業との共同研究によるエネルギー関連材料・システムの開発への実践を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究課題では開始時に以下の4つの研究テーマでスタートした: テーマ A「固液界面移動・

光励起過程に対する第一原理統計力学計算手法の実証」、テーマ B「色素増感太陽電池界面反応機構解明」、テーマ C「光触媒界面反応機構解明」、テーマ D「界面酸素還元・多電子移動機構の物理・化学」。

このうち基礎的なテーマである A と D については、エネルギー変換反応に対する高精度理論計算技術の開発や、高性能 DFTMD サンプリングプログラムの作成を行った。これらは一般的な DFT 計算の一段上を行く高機能を備えたもので、基礎分野においてもアピール度の高い成果となっている。ただし、テーマ D の問題解決という観点では、まだ端を発した段階に留まっている。

応用系テーマとしては当初色素増感太陽電池(DSC)(テーマ B)と光触媒(テーマ C)をターゲットとしていた。しかし、様々な再生可能エネルギーを有効利用するための要となるエネルギー貯蔵に直結する二次電池・リチウムイオン電池(LIB)や、次世代と目される固体電解質型の太陽電池・二次電池に関する研究開発ニーズの高まりを受けて、テーマ E「リチウムイオン電池の反応機構解明と高効率システム設計」およびテーマ F「固体電解質の材料設計を目指した有機材料のキャリア伝導メカニズム」を研究開始後に新たに追加した。

その中で、まずテーマ E に関連して、負極付近での電解液還元分解およびその添加剤効果について新機構の発見を行った。さらにその分解生成物の集積過程についても新たな機構を見出した。これらは LIB の性能と安全性向上に重要な役割を果たすと言われる電極-電解液界面の被膜(Solid Electrolyte Interphase (SEI)膜)の形成過程に対して重要な指針を与えるものとなった。また新コンセプトである高濃度リチウム塩電解液の還元耐性向上機構や高粘度にも関わらず速い拡散が得られるメカニズムを明らかにした。さらにテーマ F の固体電解質との関連から、全固体 LIB の重要課題である界面抵抗の起源について解析を行い、Li イオンの空間電荷層の成長が界面抵抗の主要因であることを理論的に初めて明らかにした。このような微視的知見の集積により、LIB 内部の原子スケール描像がかなり改善されたと考えられ、二次電池の効率向上への有用な指針が提供できたと考えている。

テーマ B に関連しては、TiO₂/Ru749 色素/アセトニトリル溶液界面の DFTMD 解析を世界で初めて実行し、この系が DSC 系で世界最高効率を出す起源として共増感機構が重要な役割を果たすことを提案した。更に共増感についてさらなる解析を進めた。またテーマ F の固体電解質との関連から、有機半導体やペロブスカイト太陽電池界面のホール伝導機構の解明も行った。

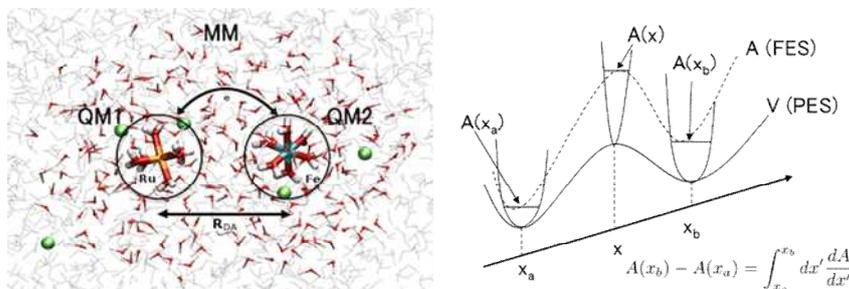
今後、これらの結果を俯瞰的にまとめることにより、半導体電極-溶液界面における電子移動・イオン移動の一般的な学理の構築が進みつつある。

(2) 詳細

研究テーマ A「固液界面移動・光励起過程に対する第一原理統計力学計算手法の実証」

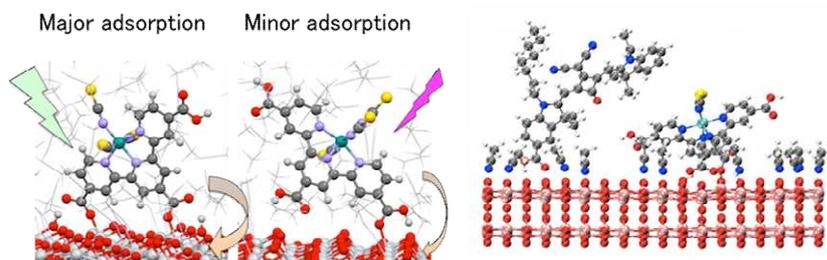
固液界面における電子移動過程には、吸着を通じた電子移動である内圏型電子移動と反応物が電気二重層内において吸着を介さずに起こる外圏型電子移動がある。多くの半導体-溶液界面では共有結合による表面終端が想定され、多くの電子移動反応が外圏型の可能性が高い。そのような界面電子移動への適用を目指して、ドナーとアクセプター間の電子移動反応の物理量を統計学的に正しく取り扱える Double QM/MM 法を開発した(図左)。本手法は著名な Marcus 電子移動理論と DFT を組み合わせた新手法で、かつ反応物・生成物のスピン状態を考慮でき、ドナー・アクセプター間の距離依存性も解析可能な画期的な手法である。本手法で得られる電子移動速度は電極電流に関連することから、将来的にターフェルプロットなどに関する物

理量を計算できるようになると期待される。さらに現在半導体電極に対するバイアス効果を取り込める新手法の開発を進めている。また Blue-moon ensemble 法 (図右) を組み合わせた DFTMD 自由エネルギー計算プログラムをスーパーコンピュータ「京」用に開発し、従来の 10 倍のスピードで化学反応解析を実行できるようにした。これらの計算は従来用いられてきた静的な DFT 計算や経験ポテンシャル MD と一線を画すものとなっている。



研究テーマ B「色素増感太陽電池界面反応機構解明」

色素増感太陽電池(DSC)は後述のペロブスカイト太陽電池の登場により注目度が下がってはいるが、すでに実用化もされており、また様々な界面電子移動・界面分子励起が絡んでおり、微視的機構を解明する価値はまだ非常に高いと考えている。その中で DSC で最高効率を出している TiO_2 電極/black dye/アセトニトリル界面の DFTMD 解析に世界で初めて取り組んだ。その結果、protonated と deprotonated の 2 つの吸着様式が共存し、この 2 つが異なる波長の光を吸収することで一種の共増感の効果をもたらし効率向上が図られることが示唆された (図左)。この「共増感」は DSC 分野で広く注目されており、我々も異なる 2 分子における共増感効果の解析にも取り組み、現在結果をまとめている所である (図右)。



研究テーマ C「光触媒界面反応機構解明」

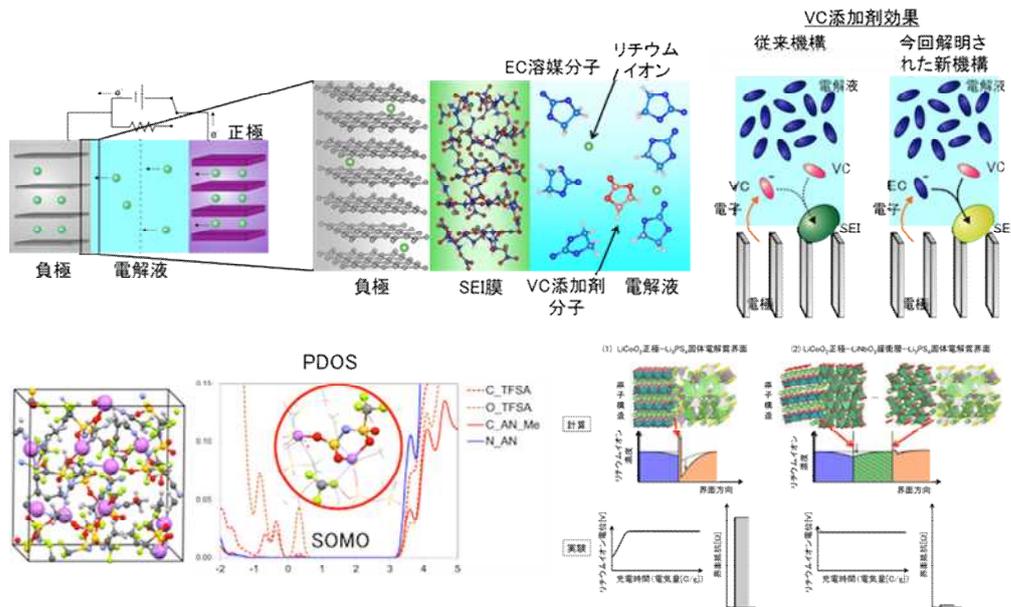
アナターゼ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面における酸化還元反応性の結晶方位依存性・表面欠陥依存性について DFTMD 計算による解析を実行し、現在成果をまとめている。また電気二重層や空間電荷層を考慮した半導体電極-水界面の一般的な原理探求を目的に他の酸化物や炭素物質の電極界面についても同様の解析を実行した。

研究テーマ D「界面酸素還元・多電子移動機構の物理・化学」

後述の LIB 研究の中で二電子還元のプロセスと逐次プロセスの比較を実行した。しかし、より一般的な原理の解析は今後の研究にて進めていく予定である。

研究テーマ E「リチウムイオン電池の反応機構解明と高効率システム設計」

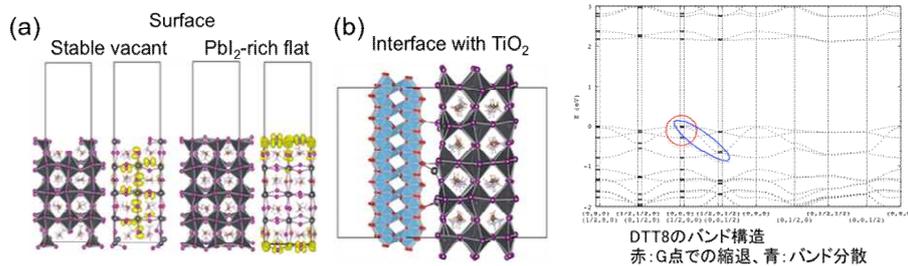
リチウムイオン電池(LIB)については特に安全性に着目し、それに対して重要な役割を果たす負極-電解液界面に形成される SEI 膜の形成機構および、電解液の改良についてスーパーコンピュータ「京」上での DFTMD シミュレーションを用いて解析を行った。まず典型的なカーボネート系溶媒 EC に対して、性能を劇的に改善する添加剤 VC の微視的効果を明らかにした。従来は VC の犠牲的還元反応が SEI 膜形成のトリガーと考えられていたが、我々の Blue-moon ensemble 自由エネルギー計算により、VC は EC アニオンラジカルを不動態化する役割であることが初めて明らかになった(図上)。現在さらに研究を進めて SEI 膜形成機構についてあらたな知見を得ている所である。この LIB の性能や安全性を制御する上で電解液開発も重要である。我々は最近開発された高濃度リチウム塩電解液において、なぜ溶媒の還元耐性が著しく改善するのか、なぜ高粘度状態なのにイオン拡散が速いのかという問題について DFTMD 解析をスーパーコンピュータ「京」上で行い、その新機構を明らかにした(図下左)。安全性の観点から着目されている全固体型電池については、性能向上のボトルネックとなっている界面抵抗に着目し DFT 解析を実行した結果、Li イオンの空間電荷層の成長が界面抵抗の主要因であり、緩衝層の導入によりその成長が軽減し、界面抵抗が減少することを理論的に初めて明らかにした(図下右)。



研究テーマ F「固体電解質の材料設計を目指した有機材料のキャリア伝導メカニズム」

変換効率が 20%近くまで到達し、最近注目を集めているペロブスカイト太陽電池(PSC)だが、その光励起キャリアの長寿命の起源はまだ謎が多い。完全結晶のバンド描像による議論が数多く提起されているが、実際の材料は欠陥が多数存在することからそれを考慮する必要がある。そこで我々は PSC 材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の表面(ホール伝導材料との界面)状態の DFT 計算解析に世界で初めて取り組んだ。その結果、表面状態はエネルギー禁制帯中ではなく、価電子帯・伝導帯のすぐそばに生じる、いわゆる shallow level となっており、これがキャリアの再結合を抑制し長寿命に貢献することがわかった。また表面安定性において、vacant 構造が熱平衡下では安定である一方、 PbI_2 -rich flat 構造もほぼ同等に安定で、両者が共存するという結果が得られた(図左)。これらの知見は今後の界面設計に有用なものとなっている。また有機ホール伝導体の伝導性の理解の観点から、同じさきがけの九大・安田先生の開発した高移動度有機半導体の伝導機構に

ついて解析を行い、こちらは逆にバンド描像により電界誘起の高ホール伝導を説明可能なことがわかった(図右)。



3. 今後の展開

まず二次電池系(テーマE)については、SEI膜の全貌を明らかにするとともに、様々な電解液・固体電解質およびそれらと電極の界面に関する化学的安定性およびイオン伝導性の検証をしつつ、大型化に耐えられる新しいLIBの提案を実践していく。さらに今までの計算データと知見を土台として次世代型二次電池と言われる、ナトリウム、全固体型、空気電池の微視的機構の解明と材料設計にも展開していく。

これらの研究を実行するためにはスーパーコンピュータ「京」およびポスト「京」スーパーコンピュータのさらなる有効利用が不可欠である。両スーパーコンピュータの重点課題メンバーとしてさらなるプログラムの高効率化・並列化を図り、計算機資源の有効利用を進めていく予定である。

他の触媒、太陽電池の界面に対してもこれまでデータと経験を生かして、新反応・新材料への予言へと展開を図る予定である。特にPSCとダイヤモンド電極、TiO₂電極、CeO₂電極界面における反応について微視的機構を明らかにする。それと同時にバイアス効果を正しく取り入れた手法開発も進め、電気化学と量子力学の更なる融合を進めていきたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

当初の研究テーマ、追加で入った研究テーマ全てにおいて、少なくとも1つは先端的な知見を導出し、基礎科学の進展と産業応用への展開に少なからぬ貢献ができたと考えている。一方で、「エネルギーに関する界面科学」は広大な分野であり、様々な技術的課題の完全解決には残念ながら至らなかった。これらについては、本研究課題で得られた様々な先端的知見を土台に、今後更なる問題解決に邁進することが自分に課せられた宿題であると考えている。なお本研究課題は高効率化学反応計算プログラムの開発により、途中からスーパーコンピュータ「京」の多くの計算資源割り当てを受けられたことが大きな進展の要因であった。その意味で今後も「京」やポスト「京」の資源の有効利用に向けた、エネルギー分野における理論計算科学の発展を積極的に進めていきたい。

(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、さきがけ研究会、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)。

本研究では、エネルギー高効率利用の具体的課題として挙げられる二次電池の性能向上に資する、イオン伝導などのエネルギーに係る輸送機構を明らかにする計算手法を緻密な分

子動力学と第一原理計算から確立しました。

特に、先端的な統計力学手法を用いて平衡状態での自由エネルギー変化、反応活性化状態を計算することで電荷移動やエネルギー変換という特にエネルギー研究や社会的課題に繋がる重要な過程解析が可能な計算手法を確立したことは大きな成果であると評価します。そして、実際に本計算手法を用いて、二次電池における電解液の分解反応と反応機構、電極界面の抵抗起源を解明し、新たな現象論を提示するなど十分な成果を挙げたと評価します。

また、館山研究者は、研究会等でのディスカッションを通じ、当初のテーマを大きく修正して、自身として未踏の二次電池分野に挑戦するなど、さきがけ研究を通じてさまざまなニーズや最先端の課題、関係の知見を吸収し、界面研究に関する多くの課題にフレキシブルに取り組んだことを評価します。

その結果として、プレスリリースや論文発表など数多くの成果を生み出したと考えます。

また、本領域においては、安田研究者との共同研究を始め、アドバイザーや他のさきがけ研究者と広く、多くのネットワークを構築しました。

本領域での研究あるいは様々な経験やネットワークを活かし、出口から見た問題解決を理論計算が先導するような研究を進められ、将来、エネルギー変換の最大値の算定し、技術目標値を明らかにするような研究成果が示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. K. Ushirogata, K. Sodeyama, Y. Okuno, Y. Tateyama, "Additive Effect on Reductive Decomposition and Binding of Carbonate-Based Solvent toward Solid Electrolyte Interphase Formation in Lithium-Ion Battery" J. Am. Chem. Soc. **135**, 11967-11974 (2013) DOI: 10.1021/ja405079s
2. Y. Tateyama, M. Sumita, Y. Ootani, K. Aikawa, R. Jono, L. Han, K. Sodeyama, "Acetonitrile Solution Effect on Ru N749 Dye Adsorption and Excitation at TiO₂ Anatase Interface" J. Phys. Chem. C **118**, 16863-16871 (2014) DOI:10.1021/jp5004006 (invited)
3. J. Haruyama, K. sodeyama, L. Han, K. Takada, Y. Tateyama, "Space-Charge Layer Effect at Interface between Oxide cathode and Sulfide Electrolyte in All-Solid-State Lithium-Ion Battery" Chem. Mater. **26**, 4248-4255 (2014) DOI:10.1021/cm5016959
4. K. Sodeyama, Y. Yamada, K. Aikawa, A. Yamada, Y. Tateyama, "Sacrificial Anion Reduction Mechanism for Electrochemical Stability Improvement in Highly Concentrated Li-Salt Electrolyte, J. Phys. Chem. C **118**, 14091-14097 (2014) DOI:10.1021/jp501178n
5. Z. Futera, K. Sodeyama, J. V. Burda, Y. Einaga, Y. Tateyama, "A double-QM/MM method for investigating donor-acceptor electron-transfer reactions in solution", Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 19530-19539 (2014) DOI:10.1039/c4cp02307b

(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)

最近の主な招待講演リスト

1. 2014/09/12 : Y. Tateyama : "DFT-MD Simulations Reveal Novel Reaction Mechanisms of Electrolyte toward SEI formation in LIB" The 3rd Thomas Young Centre Energy Materials Workshop, UCL, London, UK.
2. 2014/08/12 : Y. Tateyama : "Additive effect on initial stage of solid electrolyte interphase (SEI) formation in lithium ion battery" The 248th ACS National Meeting, San Francisco, USA.
3. 2014/03/28 : Y. Tateyama : "Theoretical analysis of redox reactions at oxide-solution interfaces", Symposium organized by the 9th and 7th regions in the 69th JPS March Meeting, Tokai University, Kanagawa, Japan.
4. 2014/02/15 : Y. Tateyama : "Battery development on K computer -- from smartphone to electric vehicle", The 17th K-computer symposium in Kumamoto, Japan.
5. 2013/10/28 : Y. Tateyama : "DFT-MD Analysis of Redox Reaction at Solid-Electrolyte Interface in Battery and Solar Cell" The 16th Asian First-Principles Electronic Structure Calculation Workshop, Beijing, China.

著作物

1. 袖山慶太郎、館山佳尚 : "第一原理自由エネルギー計算による酸化還元分解反応機構の解明", Electrochemistry, **82**, 1091-1097 (2014).
2. 館山佳尚 : "第一原理計算による光触媒系 TiO₂/H₂O 界面の原子スケール解析", 表面科学, **33**, 345 (2012).

プレスリリース:

1. "京コンピュータを用いてリチウムイオン電池電解液の還元反応機構を解明"、2013年8月1日、物質・材料研究機構、JST、富士フイルム(株)(日刊工業新聞などに掲載)
2. "濃い液体が秘める新機能を発見、新世代の電解液へ"、2014年3月24日、東京大学、京都大学、物質・材料研究機構(産経新聞などに掲載)
3. "次世代蓄電池の正極-固体電解質界面のリチウムイオン状態シミュレーションに成功"、2014年7月3日、物質・材料研究機構、JST(化学工業日報などに掲載)

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)	九大・安田琢磨教授	共同研究	計算解析
他大学	東大・山田淳夫教授、山田裕貴助教	共同研究	スーパーコンピュータ「京」を用いた先端的 DFT 計算手法によ

			る計算解析
企業	富士フイルム・奥野幸洋 主任研究員、後瀧敬介 研究員	共同研究	スーパーコンピュータ「京」にお ける DFTMD 計算の指導
同一機関	物質・材料研究機構・高 田和典ユニット長	共同研究	固固界面の DFT 計算解析

(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

多分私が、方向修正の助言・指導を最も有効に活用できた一人ではないかと自負しています。二次電池界面分野に関する第一原理計算研究において現在世界的に見ても最先端を走っているのは、研究会・領域会議におけるこの方向への研究展開のアドバイスの賜物です。また研究会・領域会議における様々な手厳しい指導のおかげで、電気化学という長い歴史を持つ分野に最も精通した電子状態計算研究者の一人として認められつつあります。総括、総括補佐、アドバイザーの先生方のこれまでのご助言・ご指導に大変感謝しております。さらに精力的な議論と情報交換をさせていただいた本さきがけ領域のメンバーの先生方にも感謝したいと思います。おかげさまで素早い研究展開ができました。

(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

特に産業利用、社会貢献とのつながり方が体得できたことは大変役に立ちました。元々持っている基礎理論に関する知見・経験と、出口側が求める応用課題の解決をうまく融合することができるようになり研究の幅が大きく広がったと感じています。

研究報告書

「金属-空気二次電池可逆空気極における三相界面」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 12 月～平成 27 年 3 月

研究者: 宮崎 晃平

1. 研究のねらい

再生可能エネルギーをベースとした安定した電源を確保するためには、蓄電池(二次電池)を用いて需給の釣り合いを保つことが必要であり、特に高容量な“金属-空気二次電池”に熱い視線が注がれている。金属-空気二次電池は、正極の電池反応に空気中の酸素を用いる点が他の二次電池と異なり、電池内部に酸化還元の前になる正極活物質を保持する必要がない。そのため電池に充填する負極活物質の量を最大限まで増やすことができ、電池の飛躍的な高容量化が可能である。

空気中の酸素ガスを活物質として電極反応に用いるガス拡散電極では、数百 μm ～数 mm の厚みのある電極触媒層中を酸素ガスが速やかに移動する必要がある。また電気化学反応であるため、電子伝導パスを通じた電子の移動と、イオン伝導パスを通じたイオンの移動も必要である。そこで、この“ガス”、“電子”、“イオン”の3つのエネルギーキャリアをいかに最適に輸送するか、換言すれば、キャリアを輸送するパスを電極内にいかに構築するか、が電極の性能を決める大きな鍵となる。この3つのエネルギーキャリアが出会う領域は“三相界面”と呼ばれており、いわば三相界面はエネルギーの変換場として重要な役割を担っている。

特に、金属-空気二次電池の空気極(可逆空気極)は、放電時の酸素還元と充電時の酸素発生の一役を担い、バイファンクショナル性(二機能性)がある。そのため、酸素還元のみを用いる燃料電池と比べて、より高度な界面設計が要求される。しかし、燃料電池の三相界面に関する研究は近年盛んに行われた結果、知見の蓄積があるものの、バイファンクショナルな可逆空気極の三相界面に関する研究はほとんど行われておらず、現状では可逆空気極を構築するための基本的な設計指針を欠いている状況である。そこで、本研究では金属-空気二次電池の空気極において、“ガス”、“イオン”、“電子”の三者のスムーズな輸送を目指した三相界面の構造と相界面現象の解明、ならびに電極内に可逆空気極に適したイオン伝導体、電子伝導体、及び形態を制御した複合体触媒などの新たな電極材料を導入することにより、高効率・長寿命な可逆空気極を達成する。これにより、電極触媒のポテンシャルを最大限まで引き出す三相界面の最適化のための設計指針を見出す。

2. 研究成果

(1)概要

空気極触媒層は触媒粉末、カーボン導電助剤、バインダーポリマーからなる多成分多孔質体である。そのため、触媒層中でのガス、イオン、電子の輸送を子細に把握することは困難である。そこで、平滑な電極面を部分的に電解液に浸漬し引き上げることで、電極面上に電解液膜を展開するモデル電極を構築した。また、同時に液膜の高さ方向に沿った局所反応電流が独立に

計測可能なシステムを構築した。その結果、電解液膜下端に酸素反応に伴う電流の集中が認められ、電極全体が均一に機能していないことが明らかとなった。また、有限要素法によるシミュレーションから、電解液膜中のイオン輸送抵抗に伴う過電圧が反応不均一性の主な要因であることを明らかにした。モデル電極での知見と曲路率に基づく計算から、実際の多孔質電極における有効な活性領域を見積もることが可能となった。

アニオン伝導体として層状複水酸化物(LDH)に着目した。LDHを触媒層に導入することにより、酸素還元電流が増加することが分かった。これは、触媒層内のイオン輸送が促進され、電気化学的に有効に機能する触媒領域が拡大したためである。また、充放電サイクルを繰り返した後でも酸素還元電流の向上効果は失われず、酸化ロバスト性に優れたイオン伝導体であることが明らかとなった。三相界面向上効果を更に促進させるために、LDHのイオン伝導性の向上を試みた。LDHは正に帯電したホスト層と層間アニオンから構成されるが、層間アニオン量を規定し、良好なイオン伝導性を得るための最適なホスト層構造を探索した。その結果、特異的な組成(M^{2+}/M^{3+})において、ホスト層中の三価カチオンが蜂の巣状の超格子構造をとり、その結果、イオン伝導度が極大値を示すことが分かった。このことは、LDHの高イオン伝導性実現のために必要な構造モデルを与えただけでなく、超格子のような長周期構造とイオン伝導性の深い関連性を示す好例となった。

空気極触媒としてペロブスカイト酸化物とカーボン粉末を混合した複合体が一般的に用いられるが、ペロブスカイト酸化物の活性が触媒全体の活性を左右すると考えられてきた。しかし、ペロブスカイト酸化物単体のみからなる酸化物薄膜をパルスレーザー堆積法(PLD法)により作製し、回転ディスク電極によって酸素還元および酸素発生反応の速度論的な解析を行ったところ、ペロブスカイト酸化物単体では酸素還元活性を示さず、カーボンとの複合化によって4電子酸素還元能を獲得することが明らかとなった。これは、酸化物とカーボンとの間の見過ごされてきた界面の重要性に光を当てるものである。

以上の結果から、空気極における三相界面に関して、課題として掲げたエネルギーキャリアの輸送に関してモデル電極を用いて明らかにし、性能を制限する因子抽出から空気極高効率化の設計指針を得た。また、指針に基づき、新規なイオン伝導体を用いることで三相界面の改善を実現し、高効率化につなげることが可能となった。また、空気極触媒の活性向上に必要な界面設計指針を明らかにした。

(2) 詳細

研究テーマ A「空気極中のエネルギーキャリア輸送現象の解明」

空気極における酸素電極反応を制限するエネルギーキャリアの輸送現象を明らかにするために、電解質液膜が展開した平滑な電極を構築し、よりシンプルな構造を有するモデル電極を用いて三相界面挙動を明確にすることを目指した。この電解質液膜は十分に薄いため酸素の拡散(透過)が速く、また触媒担持炭素の凝集体表面に電解質薄膜が形成されていると考えられているガス拡散電極の構造にも類似しているため、実際の空気極を模擬するものである。

局所反応電流が独立に計測可能な微小白金電極を用いて、定電位分極測定により、様々な電解液濃度および酸素分圧下で酸素還元反応の定常電流分布を測定した結果、電解質バルク近傍での電流の集中が見られた。この電流集中する傾向は電極電位をより低電位に分極するほど、また電解質のバルクでのイオン伝導率をより高くするほど、集中が解消されることがわか

った。このことから、電解液薄膜内におけるイオン伝導に伴うオーム損が生じていることが示唆された。また、電極電位をより低電位に分極すると、電解質薄膜の下部で限界電流が見られ、その値は電解質への酸素の溶解度が大きくなるほど大きくなった。このことから、十分に大きな局所過電圧となる部分すなわちイオン移動による抵抗が十分に小さくなる部分では電解質薄膜内での酸素の拡散が律速となっていることが分かった。また、これらの結果から、有効な三相界面領域はイオン伝導によるオーム損により主に制限されていること、また三相界面の特性に酸素の供給の速さが影響することが示唆された。

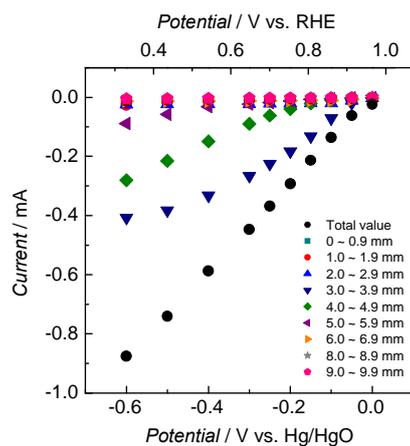


図 1. 電解液液膜を展開した平滑電極上での局所電流密度分布

研究テーマ B「三相界面形成材料の探索(1):イオン伝導体」

充電時の高酸化雰囲気においても安定して機能するイオン伝導体を探索するために、無機材料からなるイオン伝導体の探索を行った。検討の結果、層状複水酸化物(LDH)が水酸化物イオン伝導性を有することを見いだした。そこで、LDH を空気極触媒とともに触媒層に導入することにより、酸素還元電流が増加することが分かった。これは、触媒層内のイオン輸送が促進され、電気化学的に有効に機能する触媒領域が拡大したためである。また、充放電サイクルを繰り返した後も酸素還元電流の向上効果は失われず、LDH は酸化劣化耐性の高い、可逆空気極に適したイオン伝導体であることが明らかとなった。

また、LDH のイオン伝導度を向上させるために、ホスト層構造の最適化の検討を行った。LDH は二価、三価カチオンの水酸化物をホスト層としているが、カチオン種の組み合わせや組成が様々に変化でき、幅広い多様性に富んだ物質である。そこで、イオン伝導度に直結すると考えられる三価カチオンの種類と組成を制御した LDH を合成し、イオン伝導度特性を調べた。弱アルカリ性の水溶液に前駆体溶液を徐々に添加する共沈法を用いて、Mg-Al 系、Mg-Ga 系の二種類の LDH を二価、三価カチオンの組成比を規定しながら合成することに成功した。得られた LDH を湿度、温度を調整した環境チャンバー内でイオン伝導度を測定したところ、三価カチオンの組成比とイオン伝導度の間に線形的な相関が見られず、特異的な組成において極大値を示すことが分かった。イオン伝導度が極大値を示した組成において、LDH 粒子を透過型電子顕微鏡の電子線回折を行い、局所的な構造解析を調べた結果、二価、三価カチオンの蜂の巣状 ($M^{2+}/M^{3+} = 2$) の秩序構造が見られた。極大値を示さなかった組成においては、二価、三価カチオンはランダムに分布していた。三価カチオンは層間に存在する可動イオンである水酸化物イオンを固定化するため、秩序構造が高速イオン伝導を実現するハイウェイとして機能するこ

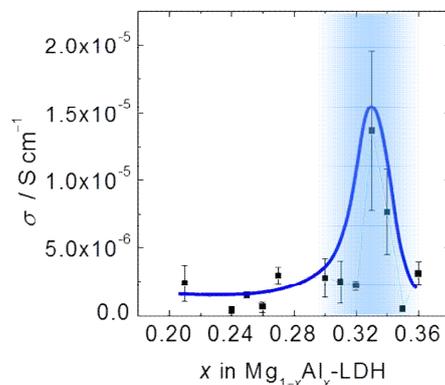


図 2. Mg-Al-CO₃ LDH のイオン伝導度における組成比依存性 (Mg^{2+}/Al^{3+})

とを示した。現段階では、秩序構造が LDH 粒子に部分的に成長しているため、イオン伝導度の向上が限定的であるが、合成手法を改良することにより粒子全体に秩序構造を広げることができれば、イオン伝導のより一層の高速化が可能である。

研究テーマ C「三相界面形成材料の探索(2): 空気極触媒」

空気極触媒はバイファンクショナル性を持たせるため、高酸化雰囲気にも曝されても安定な酸化物が主に用いられる。特に、選択枝が豊富なペロブスカイト酸化物は以前より盛んに研究が行われてきた。その際、ペロブスカイト酸化物に十分な電子伝導性を付与する目的でカーボン粉末を混練した合剤電極を用いて、触媒活性や電極性能を評価する手法が一般的であった。しかし、複数の材料が混在する合剤電極を用いる場合、性能決定因子を複雑にするだけでなく、広く統一的な評価を難しくする。そこで、本研究では酸化物薄膜からなる空気極を作製し、酸素還元および酸素発生活性を精密に解析することを目指した。その結果、ペロブスカイト酸化物単体では酸素還元活性を十分に示さず、カーボンとの複合化によってのみ四電子酸素還元反応が進行することが明らかとなった。これまでカーボンには専ら電子伝導性を確保する効果が求められてきたが、一連の酸素還元反応の起点となる重要な機能を担っており、空気極触媒としてカーボンとペロブスカイト酸化物の良好な界面構築、すなわち多数の接合点が必要であることを見いだした。

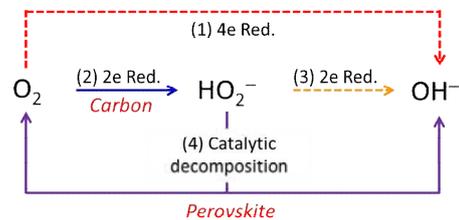


図3. 酸素還元四電子反応におけるペロブスカイト酸化物・カーボンの触媒作用

この空気極触媒の設計指針に基づき、ペロブスカイト酸化物はナノサイズ化し、カーボン表面上に分散担持された構造が必要であると考え、カーボンナノチューブ上に固定化した複合触媒を検討した。本研究では静電噴霧熱分解法(ESP法)により、一段階で合成した。得られた複合体を透過型電子顕微鏡、X線回折法によりキャラクタリゼーションを行い、目的とした構造の触媒が得られたことを確かめた。電気化学測定において、同サイズ程度のペロブスカイト酸化物ナノ粒子とカーボン粒子を混練した従来法の触媒と比較した結果、約10倍高い電流密度を示すことが分かり、本研究で得られた空気極触媒設計指針の有効性を立証した。

3. 今後の展開

多孔質電極である空気極では、触媒層内でのイオン輸送の向上が電極性能の改善に直結することが本研究により明らかとなった。一般的な空気極では、膜厚方向に均一な材料・組成の電極を作製しているが、電池作動中のエネルギーキャリア輸送を勘案した場合、必ずしも均一である必要はない。そこで、空気極の膜厚方向に傾斜特性をつけることで、酸素電極反応が一部分に偏ることなく触媒層全体が有効に機能し、結果として空気極の過電圧低減に繋がることが予想される。例えば、イオン輸送に関して傾斜特性をつけるアプローチとして、複数の方法が考えられるが、これらを駆使して空気極のエネルギー高効率化を目指す。また、そのために用いる電極材料として、高電圧・高酸化雰囲気においても安定なイオン伝導体の探索、および高活性な空気極触媒の探求が必要不可欠である。イオン伝導性が見いだされたLDHのさらなる高イオン伝導化の他に、新たな水酸化物イオン伝導性を有する無機材料が求められるが、その際、イオン交換性および正に帯電したホスト構造の観点を中心に探索を進める。空気極触媒には、触媒を構

成する要素の機能分離と最適配置が必須であることから、構造規制された電極触媒の探求を展開する。

4. 評価

(1) 自己評価

多孔体電極の内部に存在する見えないエネルギーキャリアの輸送現象を明らかにするために、モデル電極を構築し、電極性能を制限する因子の抽出を行った。単純な平滑電極だけではなく、局所電流を独立して計測可能な電極設計と測定システムの構築は初めての試みであり、多くの時間を費やすこととなったが、システム構築後は多くの測定が実施でき、解析に必要なデータを取得することができた。高効率化に繋がる知見を得たことは一定の成果であるが、モデル系と実際に用いられる電極との乖離を、完全に埋めるには至らず、本研究期間が終了した後も継続して取り組むべき課題であると考えている。また、三相界面の改善のためのイオン伝導体として LDH に着目し、伝導度向上のための基本となる道筋を明らかにすることができた。空気触媒に関して、当初の目的とは異なったものの、ペロブスカイト酸化物とカーボンの触媒的機能分離を明らかにできたことは大きく、高活性な触媒設計のための基本コンセプトとなるものである。

(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、さきがけ研究会、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)。

宮崎研究者は、金属-空気二次電池の空気極の改善により、エネルギー問題に対して貢献しようとする挑戦的な課題を設定して、基礎研究を進めてきました。

また、研究会・領域会議を通して、研究初期に材料研究や現象解析といった研究から、実電池へのフィードバックを強く意識した研究へと大幅に見直し、電極三相界面のモデル系を構築し、短局所電流計測法を確立する研究を進めてきました。

期中に短期海外留学があったことも含め、大きな努力と工夫を要しましたが、モデル電極構築後はデータが得られ、解析も進みました。

特に、取り組みの成果として、電極三相界面の現象解明ツールを作成し、電極全体の不均一な機能性を明らかにし、その要因は電解液中のイオン輸送抵抗であること、そして論理的な実多孔質電極における有効活性領域を見積もることを達成しました。また、層状複水酸化物(LDH)による酸素還元電流の増強効果や、ペロブスカイト酸化物はカーボンとの複合体によってのみ四電子酸素還元能を獲得することなど、いくつかの興味深い知見を得ており、高活性な触媒設計の今後につながる基本的指針を得たことを評価します。

このように、モデル系と実機の乖離も意識しながら、実用を意識した研究に展開し、いくつかの知見が得られたこと、そしてこれらが基盤となって、企業との協働や共同研究申請に至ったことは、本領域や本さきがけ研究が結実した成果であったと言えます。

現在は、金属-空気二次電池の高効率化に向けて、ブレークスルーとなる基礎物性や基礎的指針が見出されたという段階ですが、最終的には、可逆空気極のモデルと達成しうる電池の形を明確にすることが必要であると考えます。

非常に多岐にわたる研究要素があり、モデル構築までに時間必要であると思われませんが、電池分野への貢献も大きいと思われしますので、引き続きの研究と発展を果たして頂きたいと期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Miyazaki, K. Kawakita, T. Abe, T. Fukutsuka, K. Kojima, Z. Ogumi, "Single-Step Synthesis of Nano-Sized Perovskite-Type Oxide / Carbon Nanotube Composites and Their Electrocatalytic Oxygen-Reduction Activities" Journal of Materials Chemistry, 2011, 21, 1913-1917.
2. K. Miyazaki, K. Nishio, T. Abe, K. Suto, Y. Kotani, S. Nakanishi, Z. Ogumi, "Effects of Addition of Layered Double Hydroxide to Air Electrodes for Metal-Air Batteries" Electrochemistry, 2012, 80, 728-730.
3. K. Miyazaki, Y. Asada, T. Fukutsuka, T. Abe, L.A. Bendersky, "Structural Insights into Ion Conduction of Layered Double Hydroxides with Various Proportions of Trivalent Cations" Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1, 14569-14576.
4. Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, "Catalytic Roles of Perovskite Oxides in Electrochemical Oxygen Reactions in Alkaline Media" Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161, F694-F697.
5. K. Miyazaki, "Electrocatalysts and Triple-Phase Boundary for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells" Electrochemistry, 2014, 82, 730-735.

(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)

【主な招待講演】

T. Abe and K. Miyazaki "(Invited) Aqueous Electrolyte-Based Metal-Air Batteries: Challenges for Rechargeable Zinc Electrodes and Reversible Air Electrodes" PRIME2012, Hawaii, 2012/10/11

【受賞】

2014年3月 電気化学会進歩賞・佐野賞 受賞

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	NIST	共同研究	新規イオン伝導体に関する伝導機構解明のため、マイクロ構造的な観点から共同で研究を行った。
他大学	PSI	共同研究	空気極触媒の触媒作用に関して、共同で研究を行った。

(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

研究開始当初は、材料研究および現象論的な解析を主に進める予定であったが、研究会・領域会での議論・助言を元に、実電池へのフィードバックを強く意識した研究内容にシフトした。その結果、企業で研究や開発を行っている研究者の関心をより一層引くことができ、共同研究や共同研究申請に至ることができた。

(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

上述の通り、実際のデバイスへのフィードバックを強調することにより、企業や研究所でデバイスの研究開発を行う研究者との意見交換が可能になった。本研究により得られた知見を更に生かしていくには、企業との協業が欠かせないと考え、共同研究の実施や研究費共同申請などを行った。

研究報告書

「高効率エネルギー変換に向けた革新的イオン機能界面設計」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年12月～平成26年3月

研究者: 八代 圭司

1. 研究のねらい

イオン導電性・イオン電子混合導電性セラミックス材料は、燃料電池、大容量二次電池、水素透過膜、酸素富化膜、ガスセンサーなど、環境・エネルギー分野のキーマテリアルとして研究開発が進められ、一部は既に実用化されて広く日常生活で利用されている。現在も次世代デバイス開発のため、常に材料の高性能化・高機能化が求められ続け、研究開発が行われている。

材料開発の基本的指針として、酸化物イオン伝導制御を例に挙げると、結晶中でのイオン伝導を向上させるために、母結晶の一部を異価数元素で置換し、その電荷補償のために生成する酸素欠陥(酸素空孔)を利用して、キャリア濃度と移動度を向上させ、イオン導電性の向上を図るというプロセスが多く行われる。しかしながら十分な量のキャリア生成、および高い移動度を両立する系は少なく、安定に酸素空孔を導入可能な実用的な母結晶は、蛍石構造の酸化物、ペロブスカイト型酸化物などに限定され、これらに様々な種類の置換元素を導入することで高性能材料を開発してきた経緯がある。しかし、材料開発における今後のより一層の国際競争力強化のために新材料の発見のみでなく、材料開発の新技术を打ち立てる必要がある。

2000年に、イオン導電体のモデル材料としてフッ化物イオン導電体において100nm以下の薄膜へのヘテロ界面導入によるイオン導電性の2桁の向上が報告されて以来、実用材料でも数多くの研究がなされており、2008年、 $\text{SrTiO}_3(\text{数十 nm})/(\text{Zr,Y})\text{O}_2(1\text{nm})/\text{SrTiO}_3(\text{数十 nm})$ というヘテロ界面を作製することで ZrO_2 系酸化物イオン導電体においてもヘテロ界面導入により最大8桁という驚愕すべき導電率の向上が報告された。この報告については研究者間でも議論があるが、ヘテロ界面の導入による新たな実用材料設計の可能性を示唆するものと考えられる。これらヘテロ界面でのイオン導電性向上の起源について、空間電荷層の変調や界面ひずみの影響などによる解釈が試みられているが、イオン導電性向上の起源について研究者間では、いまだ議論が続いており、コンセンサスは得られていない。このような現状を打破し、ヘテロ界面での機能向上の原因を明らかにしてイオン導電体の革新的材料設計に繋げることが本研究の目的である。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究において、エネルギー高効率利用として、低コスト化が課題の固体酸化物形燃料電池において、コスト低減に繋がる低温で高性能な電極を実現する電極設計手法を提案することを目指した。これについては、低温動作時に、ヘテロ界面を利用する、もしくは、表面熱処理

条件の制御を行うことで、低温時に電極の律速反応となりやすい表面の反応速度をある程度コントロールできることが明らかとなった。当初目標に対する達成度は 70%と考えている。今後、表面活性の向上レベルを一桁レベルで上げることが出来れば達成度は 100%に近づいていく。

本さがけ研究として目標とする課題事項として、これまでの置換固溶による材料設計とは異なる、界面を利用した新たな材料設計手法の確立、および、必要な界面評価技術などを開発し、ヘテロ界面導入による物性変化の根本原因を解明することを目指した。特に電極における表面反応速度の制御にヘテロ界面を導入するという新規な手法を提案した。ただし、この物性変化の根本原因は、表面元素の特異的な酸化状態のためと考えられるが、このメカニズム解明に未だ不十分な点もあるため、本項目の達成度は 80%とした。

(2) 詳細

研究テーマ A:「モデルヘテロ界面電極を利用したイオン機能界面のハイスループット評価」

構築したヘテロ界面のハイスループット評価を水平展開し、ヘテロ界面のトップ層およびボトム層を系統的に組み合わせて作製・評価した。環境制御マイクロプローブチャンバーを使用し、ヘテロ界面の組み合わせに応じた電極性能を評価し、イオン導電性、電子導電性、表面酸素交換、酸素欠陥濃度などの酸素還元電極反応に関与する物性のなかでヘテロ界面高機能化に寄与することが想定されるキーファクターを明らかにすることを目指した。ベース層として、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、トップ層として、 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$ 、 $\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.0}\text{CoO}_4$ 、 La_2NiO_4 、 $\text{Pr}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ を選定し、ヘテロ界面及び単層薄膜を作製して、その電極特性評価を行った。ヘテロ界面のトップ層側・ボトム層側のどのような特性がヘテロ界面電極の性能因子となるかを検討した。代表的な電子伝導性空気極材料で電極反応場が気相/電極/電解質の三相界面となる $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ では、単層膜でも非常に大きな抵抗が確認され、ヘテロ界面が存在しても、殆ど電極反応抵抗に改善が見られなかった。一方でイオン/電子混合導電性を持つ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ においては、電極反応が表面反応により律速されることが報告されているが、ヘテロ界面の存在により電極反応抵抗の低減が確認され、ヘテロ界面の存在により律速反応である表面反応速度が改善されていることが示唆された。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ も $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 同様に表面反応速度の改善によると思われる性能向上が見られた。これらのことから、ヘテロ界面による性能向上は、特に表面反応速度律速の電極において顕著に確認できると考えられる。

また $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ペロブスカイト単相電極において、表面の Sr 濃度が高い電極において電極活性が低く、Sr 偏析がない $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 単相電極では比較的活性が高くなることが判明しており、この結果とこれまでのヘテロ界面での活性向上の関連性を議論するために、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 単相電極における表面反応活性と表面電子状態の評価を新たに行った。650°C および 800°C で成膜した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 薄膜電極のインピーダンス結果では、同一測定温度で、低温で製膜した試料の方が、1/5～1/10 程度の電極抵抗と性能が大きく異なった。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 薄膜電極では大きな化学容量が観測されており、試料による違いは表面への Sr 濃集の有無による表面反応活性の違いによると考えられる。

研究テーマ B:「高度解析法による機能ヘテロ界面の詳細評価」

CREST 川田チーム、SPring-8 と協業して XAFS 測定をヘテロ界面電極評価に適用を検討しており、これまでに特に電子収量法による評価が本研究で行う界面評価に有用であることが分かった。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.0}\text{CoO}_4$ ヘテロ界面を構成した際に、 $\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.0}\text{CoO}_4$ の電子収量スペクトルがバルク構造と異なる特異的なスペクトルとなることを報告していたが、シミュレーション結果との比較により、この特異的なスペクトルは Co^{2+} と対応しており、表面に還元された Co が存在することで、酸素還元活性が大きく向上しているものと考えられる。Co 系 214 材料で表面反応活性が向上する理由として二価のコバルトイオンが還元活性点として存在しているため、表面で酸素を吸着/乖離する能力が高いことに由来すると考えられる。

ヘテロ界面評価に向けた高度解析手法整備のうち、第一原理量子化学計算については、現有計算機システムで La_2NiO_4 の応力・ひずみ場における電子構造計算を行った結果、0.1% 程度のひずみ導入時には電子構造そのものには大きな変化が見られないものの、a 軸の格子定数の伸びに対応してバンドギャップが広がる傾向が確認されており、ひずみによる導電性変化が理論上も起こりうることを確認した。この計算結果は、一軸圧縮応力を導入して行った導電率の実測値変化とも対応しており、応力・ひずみによる電気化学特性制御につながる可能性を改めて示唆するものである。

研究テーマ C:「応力・ひずみによるイオン機能制御の可能性」

ひずみのアクティブ制御のために万能試験装置の改造および治具の開発を行い、高温で使用可能な 4 点曲げ試験治具を電気化学測定が可能なように改良した。予定を前倒しし、開発した治具を使用し、薄膜に高温の実使用環境下で引張り、圧縮応力を印可しながら La_2NiO_4 の導電率変化を測定した結果、上述のバルク体 La_2NiO_4 における導電率変化と同様に圧縮ひずみ導入時に導電率が上昇し、傾向も半定量的に一致することを確認した。

応力/ひずみによる電極性能制御の可能性の検討を行うため、4 点曲げ試験治具による評価を様々検討したが、大きなひずみを導入可能な高靱性の 3YSZ 薄片を使用するにあたり、治具の重量による試料への影響が想定以上に大きく評価が困難であったため、試験片への力学的な負荷が低減できるスモールパンチ試験治具を利用した負荷制御に変更して評価を行った。現時点までに電極試料への圧縮方向の負荷をかけながら試験ができることを確認し、3YSZ 薄片上に成膜した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 薄膜電極に圧縮応力を印加した際に、変化量としては小さいが応力印加により反応電流が低減する様子を確認した。

これまでに報告していた応力印加による電極性能変化について、電極反応速度に対応する電流値変化だけでなく、応力印加の影響を電極反応の駆動力である酸素ポテンシャル変化として定量的に評価し、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ や $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ において、応力により、反応の駆動力である酸素ポテンシャル変化を確認した。さらに、圧縮応力印加時の起電力変化メカニズムを明らかにするため、Maxwell の関係式と、Hertz の弾性接触理論を適用することで、応力と酸素ポテンシャルの変化量の理論的な関係を導いた。実験結果と比較すると、理論より導かれた酸素ポテンシャル変化は、実際の応力印加時の酸素ポテンシャル変化の最大値とほぼ一致し、反応の駆動力となる酸素ポテンシャル変化は応力印加によって引き起こせることが判明した。しかし、観測した起電力は一定応力印加時に徐々に緩和してしまうことも分かった。

除荷後にも起電力の緩和が見られること、緩和の時定数が試料内の化学拡散の時定数と一致することから、原因として、酸素ポテンシャル変化後に気相と試料との間で酸素の授受が行われ、試料が応力下で気相と平衡に達することで、起電力がゼロになったと考えられる。応力印加と酸素ポテンシャル変化の相関が理論的に明らかにできた。

3. 今後の展開

ヘテロ界面効果による性能向上はまだ十分に大きな物とはなっていないため、メカニズム解明をさらにすすめることで、本効果を利用した電極性能の大幅な改善に繋げ、実用電極での性能向上に繋げたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究では、エネルギー高効率利用に貢献するための新しい電極設計の方針を検討・検証することを狙い、界面を利用した電極設計や応力やひずみが電極反応に与える影響の評価を行ってきた。その結果、電極材料の構成元素の異常原子価の影響や、応力による起電効果による電極反応駆動力の変化などがあることを明らかにするという一定の成果を得た。一方で、本成果を社会実装に繋げるためには、より一般化された原理の解明や、エネルギー高効率化にどれだけ効果があるかの定量的な見積もりなどが今後の課題となる。

(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、さきがけ研究会、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)。

本さきがけ研究では、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の更なる高性能化によってエネルギー高効率利用を図ることを目標に掲げ、鍵となる電解質(イオン導電性酸化物)の新たな材料設計法を探索しました。

具体的には、ヘテロ界面によるイオン伝導効果の発現起源を明らかにするため、計測解析を中心として発現原因の解明を進めるアプローチと、応力やひずみがイオン伝導への影響を探るアプローチをとりました。

研究を進めるにあたり、領域会議で機械特性に関する議論から多くの示唆を得て研究にフィードバックしつつ、界面種類に応じて活性変化があるという興味深い知見を得ました。特に、イオン電導物性に対して、ヘテロ界面の効果や構造評価、応力効果の評価等にいくつかの知見を得ました。

しかしながら、種々の条件下での物性評価にとどまり、目的の革新的イオン機能界面設計の指針の確立、また、それによるエネルギー高効率利用への寄与については不明瞭さが残る結果となりました。

多くの材料や計測条件などがあり、本課題の結論を得るにはまだ時間が必要であろうと思われませんが、出口を見据えて、研究の展望を早期に描き、イオン導電体の導電性向上の起源を特定し、更なる高性能な革新的材料設計法の確立への道筋を時間的制約やコスト等を考えて定量的に検討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

著者, 発表論文タイトル, 掲載誌名, 発行年, 巻号, 始頁-終頁, その他
1. Hiroki Sato, Keiji Yashiro, Mie Sasaki, Shin-ichi Hashimoto, Takashi Nakamura, Koji Amezawa, and Tatsuya Kawada, Influence of Surface/Interface on the Performance of MIEC Cathode for SOFC Electrodes, ECS Trans., 2014, volume 61, issue 1, 37-46
2. Wang Fang, Nakamura Takashi, Yashiro Keiji, Mizusaki Junichiro, Amezawa Koji, The crystal structure, oxygen nonstoichiometry and chemical stability of Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} , Phys. Chem. Chem. Phys., 2014,16, 7307-7314
3. Honami Kudo, Keiji Yashiro, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, Simulation of oxygen diffusion process on electrical conductivity relaxation, Solid State Ionics, 2014, Volume 262, 1, 696-700
4. Yuki Gonoi, Yuta Kimura, Keiji Yashiro, Satoshi Watanabe, Shin-ichi Hashimoto, Tatsuya Kawada, Effect of Mechanical Stress on Oxygen Potential of Transition Metal Oxides, J. Electrochem. Soc. 2014 volume 161, issue 11, F3111-F3116

(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. (招待講演) Keiji Yashiro, Development of Novel Cathode Materials for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013/09/29
2. (招待講演) Keiji Yashiro, Hiroki Sato, Takashi Nakamura, Shinichi Hashimoto, Yusuke Tamenori, Junichiro Mizusaki, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada, Oxygen reduction reaction at hetero-interface between perovskite- and perovskite related oxides, Thermec2013, 2013/12/04
3. (招待講演) K. Yashiro, H. Sato, M. Sasaki, R. A. Budiman, S. Hashimoto, T. Nakamura, K. Amezawa, T. Kawada, Surface Reaction of Doped Lanthanum Cobaltite System, 39TH INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES, 2015/01/28
4. K. Yashiro, T. Nakamura, Y. Tamenori, J. Mizusaki, K. Kawada and K. Amezawa, ENHANCEMENT OF OXYGEN REDUCTION REACTION AT HETERO-INTERFACE ELECTRODE, The 19th International Conference on Solid State Ionics, 2013/6/3

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
領域内	非公開 (CREST)	共同研究	XAS 測定法の開発
領域内	非公開 (CREST)	情報交換 / 共同研究	試料 TEM 観察
JST 内	非公開(さきがけ)	試料提供	プロトン導電性薄膜燃料電池の作製

(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

月例の研究会が多くあることで、他のメンバーの研究スタイルの良いところ等も学ぶことができ、またアドバイザーの先生方から多くの貴重なご意見を頂ける機会が増えたことで、研究開始当初には考えきれていなかった課題等を研究期間中に多く気づかせて頂いた。特に機械的な特性については、専門家の先生方から多くのコメントを頂き、フィードバックをかけることが出来た。

(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

本プロジェクトを通して、実社会への具体的なフィードバックを具体的な時間スケール、コスト等を定量的に考えて、行うとことが実用研究には極めて重要という示唆を、総括を含め多くのアドバイザーの先生方から頂きながら、遂行することで、通常考えている大学の研究者感覚とは違った感覚を今得られたことは、今後の研究生活に役建つものと思う。本プロジェクトの経験を生かし、企業、社会を含めた大きなサークル内での自身の立場/役割/責任を日々確認し、貢献していきたい

研究報告書

「自己組織化集合能による高触媒活性サイトのプログラマブル合成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 12 月～平成 26 年 3 月

研究者: 保田 諭

1. 研究のねらい

クリーンなエネルギー源の一つに水素と酸素を原料とした燃料電池が注目を浴びているが、一般家庭へのさらなる普及のためには、高価で資源的制約がある Pt を使わない、非貴金属系の酸素還元電極触媒を開発することが急務となっている。近年、グラフェンやカーボンナノチューブといったカーボン材料に窒素や鉄などの非貴金属元素をドーピングすると、高い酸素還元能が発現することが明らかとなっている。しかしながら、これらカーボン材料を酸素還元電極触媒として利用するためには、現在使用されている Pt 触媒と同程度まで酸素還元活性を向上させることが課題となっている。このため、四電子酸素還元反応のみが進行し、かつ、その反応が速やかに起きる電子移動パスが最適化された触媒活性サイトをカーボン材料表面に賦与する、画期的合成法を新たに開発することが重要となる。しかしながら、これまでの合成手法は、原料物質を単に混合して加熱重合により作製することが主流であり、触媒活性サイトを人為的に制御して作製するといった設計指針は得られていないのが現状である。

これらの課題を解決するため、本提案では、分子のもつ構造規定性と自己集合能を利用したボトムアップ的アプローチによる高酸素還元活性なカーボン材料の合成を試みる。具体的には、触媒活性サイトと同様の構造を含む分子を加熱重合により二次元的にグラファイト化し、高活性な触媒活性サイトのみを選択的にデザインする合成技術を開発する。また、高電気伝導性のカーボン材料表面上に触媒活性サイトの前駆体となる分子を二次元配向させてグラファイト化し、触媒活性サイトとカーボン表面間の高効率な電子移動を実現したカーボン界面を作り出す合成技術も開発する。これにより、貴金属を用いない高効率な酸素還元界面を持つカーボン触媒を創製する基礎的設計指針を得ることを目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

カーボンナノチューブやグラフェンをベースにしたドーパカーボン材料を燃料電池の酸素還元触媒として利用するためには、エネルギーの高効率利用の観点から、四電子酸素還元反応のみが進行し、かつ、その反応が速やかに起きる電子移動パスが最適化された触媒活性サイトをカーボン材料表面に構築することが課題となっている。本研究では、上記課題を解決するため、分子のもつ構造規定性と自己集合能を利用したボトムアップ的アプローチにより、1) 高触媒活性サイトのみを選択合成、2) 高電子移動を可能にするカーボン界面の構築、を試み、高活性カーボン界面を創出する基礎的知見を得ることを試みた。以下に取り組んだ研究概要を示す。

1) 高触媒活性サイトの選択合成

酸素還元触媒活性サイトと同じ窒素-炭素構造をもつ、ピリジンおよびジュロリジン分子を

金属表面上で分子骨格を維持したまま二次元的に重合・グラファイト化すると、それぞれピリジン型およびグラファイト型窒素-炭素構造を多く含む窒素ドーピンググラフェンの合成が可能であることを明らかにした。また、電気化学的測定により、ピリジン型窒素置換構造を含む窒素ドーピンググラフェンが、酸素還元触媒に必須な四電子酸素還元触媒能を発現することを見出した。

2) 高電子移動カーボンナノチューブ - 活性サイト界面の創出

高酸素還元能を有する、Fe 原子が配位結合した窒素ドーピングナノグラフェン(Fe-N-G)を、電子移動を媒体するカーボンナノチューブ(CNT)表面に担持することで、チューブから Fe-N-G 活性サイトへの高効率な電子移動を実現するカーボン界面の構築を行った。鉄フタロシアニン(FePc)分子の自己吸着能を利用して CNT 表面に FePc 分子を数層で被覆、加熱処理により FePc 分子をグラファイト化することで、Fe-N-G 構造が単原子層レベルで CNT 表面に固着し被覆されたカーボン界面の構築に成功した。また、このような界面をもつ CNT は、酸性水溶液下において、高い酸素還元能を示し、CNT から活性サイトである Fe-N-G 構造への高効率な電子移動を実現する界面を構築することで、触媒活性の向上が可能であることを示した。

以上の結果から、分子の構造規定性と自己集合能を利用することで、高酸素還元活性な触媒サイトの選択的合成と高電子移動を可能にするカーボン界面を構築することで、カーボン材料の酸素還元能の向上が可能であることを明らかとし、高効率なエネルギー界面をもつカーボン材料を創製する基礎的知見を得ることができた。

(2) 詳細

カーボンナノチューブやグラフェンをベースにしたドーピングカーボン材料は燃料電池の酸素還元触媒として注目されているが、エネルギーの高効率利用の観点から、Pt 触媒と同等の低過電圧かつ四電子酸素還元反応を有するドーピングカーボン材料を合成することが課題となっている。上記課題を解決するため、四電子酸素還元反応のみが進行し、かつ、電子移動パスが最適化された触媒活性サイトをカーボン材料表面にデザインし構築する技術的課題に取り組んだ。以下に行った研究概要を示す。

研究テーマ A「窒素ドーピング構造が制御された構造制御ドーピンググラフェンの合成法の確立」

高活性な酸素還元能を持つ窒素ドーピンググラフェン創製のため、四電子酸素還元反応が進行する触媒活性サイトのみを選択的に合成可能な新規合成手法の開発を行った。本研究では、触媒活性サイトと同じ窒素-炭素結合をもつ複素芳香族分子を、熱分解しない温和な温度条件下で自己組織的に重合することで、分子構造の窒素-炭素構造を反映した窒素ドーピンググラフェンを構築することを試みた。炭素源となる含窒素芳香族分子には、ピリジンおよびジュロリジン分子を用いた。これら分子

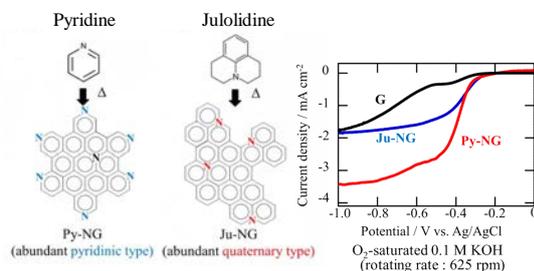


図 1. 窒素ドーピンググラフェン選択合成と酸素還元能。

は、その幾何構造から金属表面上で脱水素環化反応による重合化により、それぞれピリジン型およびグラファイト型窒素置換構造をもつ窒素ドーパカーボンの生成が可能であると考えられる(図 1)。特にグラファイト型窒素置換構造は、高活性な酸素還元能を示すことが予測されている。低温化学気相蒸着法を用いて、これら分子をそれぞれ金属表面上に脱水素環化反応による二次元重合化を試みた。その結果、合成温度と成長時間を最適化することで、両炭素源ともに、厚さ数 nm のグラファイト状窒素ドーパカーボンの合成が可能であることを示した。重合化した試料について、光電子分光法により窒素の結合状態について検証した結果、ピリジンおよびジユロリジン分子を炭素源に用いた場合、それぞれピリジン型およびグラファイト型窒素置換構造由来の N1s ピークが観察された。この結果は、炭素源である含窒素芳香族分子の種類を選択することで、人為的に所望の窒素置換構造リッチな窒素ドーパカーボンの合成が可能であることを示す。これら試料について 0.1M KOH の飽和酸素溶液下で対流ボルタモグラムを行い、酸素の還元電位および Koutecky-Levich プロットによる反応電子数評価を行った。その結果、酸素の還元開始電位は、グラフェン中に窒素ドーパすることで正電位側に大きくシフトし、酸素還元に対する活性が高くなることが示された。また、反応電子数についても評価を行った結果、グラファイト型窒素ドーパ構造リッチな窒素ドーパカーボンは、過酸化水素が生成する二電子反応が誘起するのに対し、ピリジン型窒素ドーパ構造リッチな窒素ドーパグラフェンでは、水が生成する四電子反応が選択的に誘起するのが明らかとなった。この窒素ドーパ構造による反応電子数の違いは、ドーパ構造による酸素分子吸着構造や結合力の違いを反映した結果であると考えられる。以上、グラファイト型窒素ドーパ構造が、酸素還元触媒に必須な四電子酸素還元触媒能を有することを実験的に明らかにしたと共に、触媒活性サイトと同じ骨格をもつ分子を、脱水素環化反応により二次元的に重合・グラファイト化することで、選択的に高活性な触媒活性サイトをデザイン可能であることを示した。

研究テーマ B「分子集合能を利用した Fe-N-G 担持カーボンナノチューブの合成」

触媒活性サイトへの効率的な電子移動を実現するためのカーボン界面の構築を試みた。本研究では、触媒活性サイトとして、Fe 原子が配位結合した窒素ドーパナノグラフェン(Fe-N-G)に着目した。この Fe-N-G 活性サイトへの高効率な電子移動を可能にするため、高電気伝導性を有するカーボンナノチューブ(CNT)表面に原子層レベルで Fe-N-G 活性サイトを吸着させ、高電子移動を可能にするカーボン界面の構築を試みた。

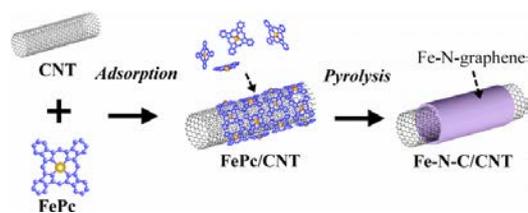


図 2. CNT 表面への FePc 分子吸着と、グラファイト化による Fe-N-G 担持 CNT 触媒の合成。

Fe-N-G 活性サイトの前駆体として鉄フタロシアニン(FePc)分子を用い、CNT への FePc 分子の自己集合能を利用して、CNT 表面に FePc 分子を数層で被覆した FePc/CNT を作製した。得られた試料について、希釈アンモニアガス中で最適な加熱処理を行った結果、FePc 分子が CNT 表面上でナノグラファイト化するのが透過型電子顕微鏡により明らかとなった。さらに光電子分光法により、CNT 表面上で形成したナノグラフェンに、活性サイト構造となるピリジン型およびピロール型の窒素構造と Fe 原子の存在が確認され、単原子層の Fe-N-G 構造が

CNT 表面に被覆された Fe-N-G 触媒サイト-CNT 界面が構築可能であることが明らかとなった。このような界面もつ CNT について、回転リングディスク電極法を用いて酸素飽和 0.5M H₂SO₄ 水溶液中にて酸素還元能評価を行った。その結果、本研究で作製した Fe-N-G/CNT の半波電位は 0.79V (vs. RHE)を示し、従来の化学的酸化法により作製した試料の半波電位 0.76V (vs. RHE)と比べ正電位側へシフトし、ORR 活性が向上するのが観察された。従来手法では、化学的酸化処理により数層の CNT をエッチングし、ナノグラフェンを CNT 表面上へ構築、その後、Fe および N をドーピングして Fe-N-G 触媒を担持する手法が用いられていた。この手法では、酸化処理による CNT の損傷や、CNT 表面上に吸着したナノグラフェンを構築するのは難しく、CNT から活性サイトへの効率的な電子移動を妨げる要因になっていた。この従来法と比べ、CNT 表面に FePc 分子を自己吸着させ、加熱処理により Fe-N-G 触媒を CNT 表面上に直接構築する本手法では、CNT の損傷がないこと、また、活性サイトが CNT 表面に固着した界面を形成するため、高効率な電子移動が実現し、酸素還元活性が向上したものと考えられる。

以上、分子の規定構造性と自己集合能を利用することで、高酸素還元活性な触媒サイトの選択的合成に成功した。また、高効率な電子移動を有する活性サイト-カーボン界面を構築することで、酸素還元活性が向上することを示した。これらの結果は、高効率なエネルギー界面をもつカーボン材料の基礎的設計指針になるだけでなく、高効率化に向けた反応メカニズムの理解の手掛かりになるものと期待される。

3. 今後の展開

今回の研究成果をもとに、四電子酸素還元能を発現する触媒活性サイトをカーボンナノチューブやグラフェンといった高結晶性カーボン表面に選択的に合成することを試みる。これにより、活性サイトへの高電子移動を実現した四電子酸素還元カーボン界面を構築し、さらなる活性の向上を試みる。また、実用化に向けて、繰り返しに対する耐久性や一酸化炭素による被毒の影響、二極式のセルによる電池評価についても研究を進めていく。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究により、分子の構造規定性と自己集合能を利用することで、高酸素還元活性な触媒サイトの選択的合成や、高効率な電子移動を有するカーボン界面を構築するといった、カーボン材料の酸素還元活性向上のための基礎的な設計指針を得ることができた。しかしながら、本研究で得られた知見と技術では、究極的な目標である Pt 触媒と同等の酸素還元活性を発現させるには十分ではない。今後は、上記目標を達成するため、本研究で得られた研究シーズを足掛かりとし、多角的なアプローチと組み合わせた新たな合成法を探究し発展させていきたい。

(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、さきがけ研究会、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)。

燃料電池電極の Pt 触媒と同等な高活性な酸素還元能を持つ窒素ドーピンググラフェンの創成に挑んださきがけ研究を進め、窒素ドーピンググラフェンにおいて触媒サイトの選択的合成にも成

功し、人為的に窒素リッチなカーボン合成が可能であることを示しました。

また、種々の窒素-炭素構造の中で、四電子酸素還元活性の違いを見出したこと、触媒サイトへの高効率なカーボン界面を形成し、触媒活性を向上させたことなど興味深いいくつかの知見を得たことを評価します。

研究初期は当初提案の合成手法が期待通りに進まず、大変な苦勞を伴いましたが、研究会や領域会議等を通して研究のアプローチを修正した結果、自身の研究目標に近づくことが出来た点は、保田研究者にも本さきがけにとっても成果の一つと考えられます。

本さきがけを通じて、種々のアドバイスや議論を吸収し、研究の課題設定のあり方を始め多くを学び、大いに成長したと思われまます。進展著しい分野であり、競合技術は多いと思われまます。エネルギー高効率利用に繋がり得る新しい触媒の開発に向けて、今後につながる興味深い一定の成果を得たものとして評価します。

また、様々な触媒の合成法としてよい手法開拓、また成果が得られたと思われまますので、今後は精密合成、材料設計の指針を出し、それに基づいた新規触媒を提案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

- | |
|---|
| 2. S. Yasuda , F. Furuya, K. Murakoshi. "Control of Two-Dimensional Molecular Structure by Cooperative Halogen and Hydrogen Bonds" <i>RSC Advances</i> , 2014 , 58567. |
| 2. S. Yasuda , L. Yu, J. Kim, K. Murakoshi. "Selective Nitrogen Doping in Graphene for Oxygen Reduction Reactions" <i>Chemical Communications</i> , 2013 , 49, 9627-9629. |
| 3. H. Kimura, J. Goto, S. Yasuda , S. Sakurai, M. Yumura, D. N. Futaba, K. Hata "Unexpectedly High Yield Carbon Nanotube Synthesis from Low Activity Carbon Feedstocks at High Concentrations" <i>ACS Nano</i> , 2013 , 7, 3150-3157. |
| 4. A. Shawky, S. Yasuda , K. Murakoshi "Room-Temperature Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes by an Electrochemical Process" <i>Carbon</i> , 2012 , 50, 4184-4191. |
| 5. S. Yasuda , K. Ikeda, L. Yu, K. Murakoshi "Characterization of Isolated Individual Single-Walled Carbon Nanotube by Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy" <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> , 2012 , 51, 08KB06-1-4. |

(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)

主な学会発表

1. "Carbon Nanotube Electrocatalyst for Oxygen Reduction"
Satoshi Yasuda and Kei Murakoshi
BIT's 4th Annual World Congress of Nano Science & Technology 2014, Qingdao, China, 2014/10/29 (Invited)
2. "貴金属を用いない酸素還元触媒創製に向けた構造制御ナノカーボン材料合成"
保田諭

第30回ライラックセミナー・第20回若手研究者交流会，小樽市，北海道，2014/6/29 (招待講演)

3. “Selective Doping in Graphene for Oxygen Reduction Reaction”

Satoshi Yasuda and Kei Murakoshi

2014 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR), Incheon, South Korea, 2014/6/24 (Invited)

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
大学	宮田耕充	意見交換	グラフェン合成に関する意見交換
大学	早水裕平	共同研究	ナノ物性評価
大学	磯部 繁人	試料提供	グラフェンの提供
大学	北浦 良	意見交換	カーボン合成全般に関する意見交換

(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

当初は研究目的である、分子の自己組織化能を最大限に生かした触媒活性サイトの構築を目指していたが、目的通りに事が進まなかった。自身の研究の進め方などに問題があり、研究が遅々と進まなかったが、研究会・領域会議において多くのご助言・指導を頂き、自己組織化能に固執せず、合成手法のアプローチの変更を行った。その結果、時間はかかったが目的を達成するための研究シーズを得ることができた。

(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

様々な分野の一流の研究者と交流を持ったことで、その研究分野の現状と課題について多くを学ぶことができ、自身の研究展開の糧となったとともに、研究者として大きく成長を感じた3年間であった。特に、研究を行う前の目標に対する大まかな見積もりの重要性を指導して頂き、また、他グループとの積極的な交流による研究発展およびシーズ発掘への展開といった取り組みを実際に目の当たりにし、研究に対する考え方において多くを学んだ。

研究報告書

「液晶半導体のメソスコピック超構造を活用した有機電子デバイスの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年12月～平成27年3月

研究者: 安田 琢磨

1. 研究のねらい

有機エレクトロニクス分野が飛躍的に発展しており、その中核を担う有機半導体の重要性は拡大の一途である。有機半導体の電子物性を担う分子軌道は方向性を持つため、優れた電子・光機能を実現しようとする場合、分子の組織化および配向制御は必要不可欠な課題である。即ち、有機半導体の持つ潜在的な機能性を最大限に発揮させるためには、分子の化学構造のデザインだけでなく、分子の集積構造をナノレベルから巨視的なスケールにおいて設計・制御していくことが求められる。さらに、有機デバイスへの応用を指向した場合、有機半導体－電極界面および活性層中でグレイン間の微界面が存在し、これらのインターフェイスを最適化することにより、更なる高機能・高効率化が期待できる。

液晶は、結晶固体と液体の中間領域に発現する物質の特殊な存在状態であり、液体の動的特性と結晶の秩序性(分子配向性)を併せ持つユニークなソフトマターである。現在、液晶は表示材料として広く液晶ディスプレイに利用されているが、それに留まらない機能性有機材料としてのポテンシャルを秘めている。即ち、液晶の優れた自己組織能を有機半導体の材料設計へ展開することにより、動的・異方的な機能を発現する光電子機能性液晶半導体へと昇華させることができる。本研究では、①ソフトマターとしての特性を有する革新的な液晶半導体を創出し、②ナノからマイクロメートルに至る空間スケールの階層間における分子配向構造(メソスコピック超構造)および相界面を制御し、③液晶半導体の超構造や相界面を能動的に活用した高機能エレクトロニクスデバイス(有機トランジスタ・有機太陽電池)の創出を目指す。

これまでの有機半導体材料の研究は、専ら巨視的階層と、分子スケールの微視的階層の両極に焦点を当てて進展してきた。しかし、これら両極の階層間のギャップを埋める、数ナノからマイクロメートルの空間スケールに介在するメソスコピック階層領域での機能性分子の集積構造・界面・配向を本質的に理解して自在に制御することが、次世代の有機半導体の材料設計に必須である。メソスコピック超構造および相界面を制御することによって、優れた半導体特性を発現し、自己組織化による省エネプロセスで作製可能な革新的・高機能エレクトロニクスデバイスを開発することが本研究の目標である。

2. 研究成果

(1) 概要

本さきがけ研究においては、有機半導体デバイス物性の鍵となる分子レベル(1 nm)から実薄膜レベル(100 nm)間に介在するメソスコピック階層領域における有機半導体分子の集積・配向を能動的に制御するアプローチに焦点を当て、エネルギー高効率利用に資する高性能・高効率な有機エレクトロニクスデバイス(特に、有機トランジスタ・有機太陽電池)の開発を展開した。特異的な分子間相互作用を介して精緻に分子集積・配列することにより、マイクロリ

ボンおよびシート状構造体を形成する有機半導体材料を開発し、有機トランジスタへの適用について検討した。その結果、従来の有機半導体やアモルファスシリコンを凌ぐ高速電荷移動度を達成し、バンド伝導機構に基づく高性能有機半導体材料の設計指針を開拓した。また、有機太陽電池の高効率化においても、分子自己組織化を利用して光電変換活性層中のメゾスケールの構造を制御する手法により、光電変換効率を飛躍的に向上できることを実証した。このように、液晶半導体独自の特異的挙動(自己組織能、ナノ相分離、界面形成)を能動的に活用して、機能性分子を高度に集積・配列制御するボトムアップ型材料構築法により、有機トランジスタや有機太陽電池の高性能化および高効率化を達成した。

(2) 詳細

研究テーマ A 「液晶半導体を用いた有機トランジスタの開発」

分子の自己組織化を利用したボトムアップ型の材料構築は、省エネ・低コストかつ高効率な有機エレクトロニクスデバイスの開発に向けて極めて有用なアプローチである。これらの分子システムは溶液プロセスが適用可能であり、シリコンを中心とした従前の高エネルギー消費型デバイス・システムとは大きく異なり、将来的にはインクジェットを用いたパターン印刷等によるデバイス作製が可能という優位性を有している。有機エレクトロニクスの根幹的な課題の一つとして、有機半導体における電荷輸送の高効率化(高速化)が挙げられる。有機半導体の電荷移動度を $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上まで向上できれば、アクティブマトリクスディスプレイの高速表示スイッチングを可能にする高性能有機トランジスタが創製できる。さらに、有機半導体の移動度が多結晶シリコンに匹敵するようになれば、現行技術では実現し得ない新たな応用展開の可能性を拓くことができる。

本さがけ研究において、特異的な分子集積構造を自発的に形成することで高速電荷輸送特性を発現する有機半導体および有機トランジスタの開発に成功した(図1)。ジチエノチオフェン誘導体 DTT は、精緻な分子集積・配列構造を有する結晶性マイクロリボン・シート構造を自己組織的に形成する。マクロスケールで特異的な形態を有するマイクロリボン・シートは、分子間 S...S 相互作用を駆動力にして形成されており、これが極めて効率的な電荷輸送チャンネルとして機能することを明らかにした。マイクロリボンを用いた有機トランジスタにおいて、従来の有機半導体やアモルファスシリコンを遥かに凌ぐ $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高速電荷移

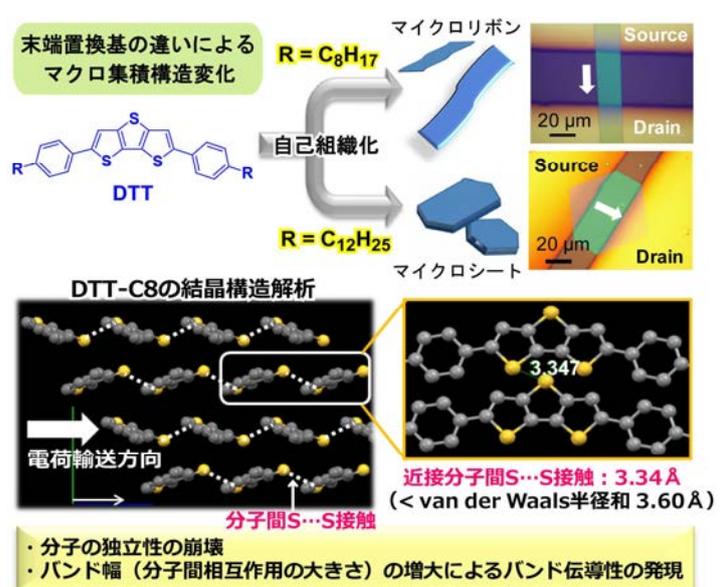


図1 DTT 誘導体によるマイクロリボン・シート形成(上)と特異的な分子集積に基づく高効率電荷輸送機能の発現(下)

動度を達成した。有機半導体において従来定説的であった分子間 π - π 相互作用を用いずに高速移動度を得ることに成功した。バンド計算より電荷輸送方向に大きなバンド分散性が認められ、バンド伝導性が支配的となることを物性・理論の両面から明らかにした。

研究テーマ B 「液晶半導体を用いた有機太陽電池の開発」

有機半導体色素を用いた高効率な有機薄膜太陽電池は、新たなクリーンエネルギーデバイスとして期待されている。本さがけ研究では、液晶半導体のもつ特異的な構造形成能を利用して光電変換活性層を構築する新しい手法を開拓した。液晶有機半導体をドナー材料に用いてフラレン誘導体(アクセプター材料)との複合化により光電変換層を形成し、液晶自己組織化を利用して分子集合構造を制御することで、電力変換効率が約 1.6 倍に飛躍的に向上することを実証した。偏光顕微鏡、原子間力顕微鏡観察、X 線回折測定、分子動力学シミュレーション等を補完的に活用してマクロからナノスケールに渡る階層領域での分子集合挙動を多角的に解析した結果、液晶相を媒介することで巨視的には均一で、かつ微視的(10~100 nm)にはナノ相分離した特異的形態を有する光電変換活性層が構築でき、これにより変換効率が向上することを明らかにした。

前述の結果を踏まえて、更なる光電変換の高効率化を目指し、量子化学計算を活用してより高い可視光吸収特性と最適なエネルギー準位、高い電荷輸送特性を有する狭バンドギャップオリゴマーを設計、開発した(図2)。そして、太陽電池素子中の約 100 nm の膜厚の活性層薄膜の内部においてドナー分子とアクセプター分子(フラレン誘導体)が数 10 nm スケールの相分離界面を自発的に形成し、表面エネルギーの小さいドナー分子がアノード側活性層表面に偏析することを透過型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析により明らかにした。このようなメソスケールでの明確な相分離構造を実現することにより、6%の電力変換効率が得られた。

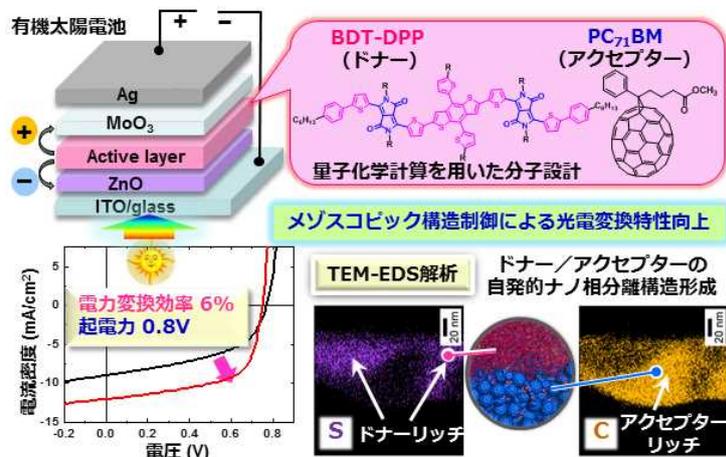


図2 相分離を用いたメソスコピック超構造形成による高効率な塗布型有機太陽電池の構築

以上のように、液晶材料が有するユニークな特徴、即ち三次元的自己組織能、ナノ相分離、界面形成を能動的に活用して、適切に電子構造設計した有機半導体分子を高度に集積・配列制御するボトムアップ型材料構築法により、有機トランジスタや有機太陽電池の高性能化および高効率化を達成した。本さがけ研究は、従来のシリコンを中心とした高エネルギー消費型デバイス・システムとは一線を画し、有機半導体分子の自己組織化を活用した省エネルギープロセス・材料設計により、エネルギー高効率利用に資する次世代の有機エレクトロニクスデバイスの創出に繋がるものと期待できる。

3. 今後の展開

有機半導体の高速電荷輸送と有機トランジスタ応用に関しては、高速電荷輸送特性がどのような機構で発現するかを理論化学により解明し、本系のみならず有機半導体全般の電荷輸送を記述、予測できる方法論の開拓へ繋げていきたい。また、実デバイスを指向した場合、プリンタブル、かつ分子配向の揃った有機結晶超薄膜の作製が鍵となるため、これらの課題についても検討を進めていくことで、次世代のプリントエレクトロニクス分野への貢献が期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

本さがけ研究では、液晶半導体のメソスケールの階層領域における分子集積・配向・界面形成の制御に立脚して、多様な有機エレクトロニクスデバイスの高性能化・高効率化を実現する研究課題に取り組んできた。当初の研究計画での提案内容に沿う形で、有機トランジスタの高移動度化や液晶自己組織化プロセスによる有機太陽電池の高効率化を達成し、コンセプトを実証することができた。その中でも、特に超高速電荷輸送能を示す有機半導体材料の発見など、計画段階では予想していなかった多くの顕著な研究成果を得ることができた。本さがけ研究で得られた成果を拡大発展させ、今後も継続的にエネルギー高効率利用に資する次世代有機光エレクトロニクスデバイスの開発研究に精力的に取り組んでいきたい。

(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、さがけ研究会、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)。

当初の研究計画に掲げた通り、有機トランジスタや有機薄膜太陽電池材料における高性能、高効率化に成功し、従来に無いメソスケール領域で分子集積・配向・界面形成を精緻に制御することによって、液晶材料の動的特性と結晶の秩序性を最大限に活用した多様かつ高機能な有機材料を形成できることを明らかにしました。

また、新たな発見もあり、さがけ研究としては十分成果があったと評価します。

特に、メソスコピック超構造の有用性を明らかにし、自己組織化能を高度に制御・活用して、従来の有機半導体だけでなく、アモルファスシリコンを凌ぐ、世界最高水準の電子移動度を達成する新しい有機半導体材料とその設計指針を開拓しました。

さらに、それらをトランジスタや太陽電池材料へと応用し、実際のデバイスにおいて実証したことは高く評価できます。

また、研究会や領域会議においても積極的に活発な議論をし、様々な刺激を受け、多くのネットワークを形成したこと、また俯瞰的な視点からの課題や解決方法や最短な解決ルートを意識するなどの研究手法に関する見識を深めたことは本人にとって研究の推進の助力となり、また今後も役立つ知見を得たものと思われます。

ネットワーク形成においては、館山研究者との共同研究へ発展し、新しい材料の機能発現機構を見極め、共著論文を執筆したことは特筆に値します。

本さがけ研究において見出した硫黄系の超分子は大変興味深く、新しいワイドバンドギャップ材料として既存の III-V 族半導体材料に無い大きな優位性を持つなど、今後の展開も期待

されます。

5. 主な研究成果リスト

本研究課題に関連して研究者主導で得られた成果について、代表的なものを中心に**各項目5つ程度を目安**に記載してください。ただし、特許については、本課題の成果であれば全て記載してください。**公開項目**です。

(1)論文(原著論文)発表(代表的なもの5つ)

1. W. Shin, T. Yasuda,* Y. Hidaka, G. Watanabe, R. Arai, K. Nasu, T. Yamaguchi, W. Murakami, K. Makita, and C. Adachi,* “ π -Extended Narrow-Bandgap Diketopyrrolopyrrole-Based Oligomers for Solution-Processed Inverted Organic Solar Cells”, *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, 1400879.
2. W. Shin, T. Yasuda,* G. Watanabe, Y. S. Yang, and C. Adachi,* “Self-Organizing Mesomorphic Diketopyrrolopyrrole Derivatives for Efficient Solution-Processed Organic Solar Cells”, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2549–2556.
3. Y. S. Yang, T. Yasuda,* H. Kakizoe, H. Mieno, H. Kino, Y. Tateyama, and C. Adachi,* “High Performance Organic Field-Effect Transistors Based on Single-Crystal Microribbons and Microsheets of Solution-Processed Dithieno[3,2-*b*2',3'-*d*]thiophene Derivatives”, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 6483–6485.
4. J. Y. Kim, T. Yasuda,* Y. S. Yang, and C. Adachi,* “Bifunctional Star-Burst Amorphous Molecular Materials for OLEDs: Achieving Highly Efficient Solid-State Luminescence and Carrier Transport Induced by Spontaneous Molecular Orientation”, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2666–2671.
5. Y. S. Yang, T. Yasuda,* and C. Adachi,* “Organic Single-Crystal Transistors Based on π -Extended Heteroheptacene Microribbons”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2012**, *85*, 1186–1191.

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件

1.

発明者: 安田 琢磨、新居 遼太、シン ウン、日高 優、安達 千波矢

発明の名称: 有機材料及び光電変換素子

出願人: 九州大学、株式会社リコー

出願日: 2014/4/1

出願番号: 特願 2014-075301

2.

発明者: 安達 千波矢、安田 琢磨、ヤン ユソク、垣添 勇人、三重野 寛之

発明の名称: 有機半導体デバイスとその製造方法、および化合物

出願人: 九州大学

出願日: 2012/8/3



出願番号：特願 2012-173276
US13/566290

(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)

受賞：日本化学会 進歩賞(2014/3)
有機合成化学協会 九州山口支部奨励賞(2013/11)
高分子学会 日立化成賞(2013/9)
日本化学会 BCSJ 論文賞(2012/11)
日本化学会 優秀講演賞(学術)(2012/4)

招待講演・受賞講演(代表的なもの 5 つ)：

1. T. Yasuda, "A New Paradigm in Design for High Efficiency Organic Light-Emitting Materials and Devices", *11th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2014)* (2014/12/19).
2. T. Yasuda, "A New Paradigm in Design for High Efficiency Organic Light-Emitting Materials and Devices", *NIMS Conference 2014: A Strong Future from Soft Materials*, (2014/7/2).
3. 安田 琢磨, "有機半導体分子の自己組織化を活用した高機能電子デバイスの開発", 日化学会第 94 春季年会 進歩賞受賞講演(2014/3/27).
4. T. Yasuda, "Materials Design of Self-Organizing Organic Semiconductors toward Applications to Organic Electronics", *2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors (SOMS)* (2014/2/28).
5. 安田 琢磨, "自己組織性有機半導体材料の創製と有機エレクトロニクスへの応用", 第 62 回高分子討論会 日立化成賞受賞講演(2013/9/12).

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)	NIMS 館山佳尚博士	共同研究	有機半導体材料における実験-理論の コラボレーション、共著論文執筆
企業	株式会社リコ ー	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

本さきがけ領域の研究会・領域会議は、エネルギーに関する幅広い分野の研究者が集い、通常参加する学会等では知ることのできない多彩な研究内容について学ぶことのできる貴重な機会であった。更に、年 10 回に及ぶ研究会・領域会議での総括・総括補佐・アドバイザーの先生方からの御助言や御指導により、エネルギーという重要な切り口や実社会と基礎研究の関わり方等のこれまであまり意識してこなかった事項についての見識を深めることができ、これらを強く意識して研究活動を遂行することの重要性を学ぶ貴重な勉強の場でもあった。また、

異分野の多くの先生方やメンバーとの活発な議論を通じて密度の濃い時間を共有できた極めて有意義な研究会・領域会議であったと強く感じる。

(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

これまで、自分自身の材料や技術シーズを核にしてそれに捕われて研究を行ってきたが、本さきがけ研究(研究会や領域会議)を通じて、より俯瞰的な視点から課題や目的、解決法を抽出し、設定していく研究手法や取組み方を学ぶことができた。研究の明確な目的(ゴール)を設定した際に、そこに最短で辿り着くための道筋の描き方やツールの選択について、これまでに蓄積された知見活用の重要性を認識することができるようになったと感じる。