「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 28 年度終了研究課題－

研究総括　花村克悟

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： 10 件（内、大挑戦型 1 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 22 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/info986/sankou2.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

応募課題につき領域アドバイザー・外部評価者 22 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。

<table>
<tr><td>選　考</td><td>書類選考</td><td>面接選考</td><td colspan="4">採択数</td></tr>
<tr><td rowspan="2">対象数</td><td rowspan="2">104 件</td><td rowspan="2">24 件</td><td rowspan="2">10 件</td><td rowspan="2">内訳</td><td>3年型</td><td>10 件（0 件）</td></tr>
<tr><td>5年型</td><td>0 件（0 件）</td></tr>
</table>

（ ）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 25 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。
・白澤徹郎研究者
実験施設の一時閉鎖により研究を一時中断し、終了年度がずれるため。
・平山朋子研究者
ライフイベントにより研究を一時中断し、終了年度がずれるため。

2）加えて、以下を今年度の事後評価対象とする。
・池田勝佳研究者 （平成 23 年度採択）
研究期間が 5 年で、今年度終了するため。
・関口康爾研究者（平成 23 年度採択）
研究期間が 5 年で、今年度終了するため。

5. 研究実施期間
平成 25 年 10 月～平成 29 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：7回
さきがけ研究会： 25 回
研究総括（または技術参事）の研究実施場所訪問：16 回
（池田勝佳研究者 2 回、関口康爾研究者 3 回、荒木拓人研究者 1 回、井上元研究者 1 回、小野倫也研究者 1 回、狩野旬研究者 1 回、長津雄一郎研究者 4 回、長藤圭介研究者 1 回、長野方星研究者 1 回、松井雅樹研究者 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（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 28 年 10 月 評価会開催(2 回)
平成 28 年 12 月 研究総括による事後評価
平成 29 年 1 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

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る。平成 23 年度に採択した 2 課題、及び平成 25 年度に採択した 8 課題は、光、マグノン、熱、水素、電気等の様々なエネルギーの高効率利用を目指しており、下記にその 10 課題の概要、及び評価結果を記述する。

また、これらの研究課題のうち、特筆すべき成果は下記である。長野方星研究者は、多孔体内の気液相変化素過程の観察，基本現象の基礎科学から、ミリオーダーの薄型 CPL あるいは長距離輸送型 CPL といった応用技術への道筋を示したものであり、実用につながること強く期待する。また、松井雅樹研究者は、新たなマグネシウム二次電池の実現を目指し、マグネシウム金属に代わる新たな負極活物質材料を見出したことにより、今後のマグネシウム電池の意義、実現性、将来性を明らかにしていくことに大きな貢献をした。

1.池田勝佳研究者　「構造規制相界面における重たいフォトンの利用」

本研究は、分子構造を高度に設計･制御した電極を構築し、そこでのプラズモン共鳴を活用することで、光捕集効率の向上、及び電荷分離状態の長寿命化を実現することにより、光エネルギーから化学エネルギーや電気エネルギーへの高効率な変換に資することを目指すものである。さきがけ研究を通じて、光捕集アンテナの分子レベルでの設計指針を確立し、それを実験的に実証した。また、プラズモン増強を光化学反応、特に多電子移動多段階反応に適用できる可能性を見出したことは、光エネルギー利用に向けた大きな成果である。エネルギー高効率利用への量的貢献には直接的に寄与することは現時点では難しいと考えられるが、付加価値の高い反応プロセスへの 1 つのアプローチとして期待できる。

その研究の過程において、禁制遷移の直接励起、電子移動抵抗の低減等の種々の知見は、基礎科学として意義深く、多くの論文としても公表されていることを評価する。

今後は、多電子移動多段階反応への適用を明確にし、そのメカニズムも含めて具体的に実証することで、さらに科学的知見を深め、又広げることにより科学技術の進展に貢献することが期待できる。

2.関口康爾研究者　「超低電力マグノンデバイスの基盤技術創出」

本研究は半導体IC の熱限界を突破するために、新たなマグノンデバイスを創出することを目指す極めて挑戦的な課題である。そのなかで、マグノン制御に必要な基礎現象の発見・解明に取り組み、マグノン速度の80%増大を実現し、アッテネーション機能およびプロトタイプ論理演算素子の構築により、マグノンを用いた演算素子を実現した。その後、異種の元素の組み合わせによるヘテロ界面を制御する方法を使い、マグノン信号を約5%増幅することに成功した。これは、従来の方法に比べて約 50 倍の効果であり、エネルギー高効率利用への量的貢献への寄与は未だ小さいものの、マグノンデバイスという未踏分野での基礎科学への貢献として、又今後の研究の広がりを呼び込むトリガーとして高く評価できる。現時点では実現性も含め社会実装への見通しは不明であるが、マグノンデバイスの研究は、サイエンスとして発展途上にあり、まだまだ基礎的知見を集積し、その進展が必要な領域である。この分野の研究が盛んになる中で、本研究者が中心的研究者として成長し、本学術領域の発展を牽引することを期待する。

3.荒木拓人研究者　「界面微細センサ開発とマルチスケール数値解析による熱・物質輸送－電気化学反応の連成現象の解明と最適界面構造設計」

本研究は、PEFC の性能向上に向け、「(a)マイクロセンサ開発による局所温度・湿度測定と X 線 CT による液水分布同時可視化」と「(b) 熱物質輸送，電気化学反応を連成したマルチスケール数値解析モデルの開発」を進めるものである。当初より、燃料電池セル内部の厳しい環境で使用可能なセンサ開発に注力した結果、セル内部の基礎的な挙動が観察でき、微細かつ連続的な測定に耐え得るミクロンサイズのセンサ開発に成功した。このセンサによる温度および湿度の測定は 1 点あるいは離散的ではあるが、同時に進めてきた X 線 CT による水分分布測定と組み合わせることにより、現象の定量的解析が可能となったことを評価する。さらに数値計算モデルへの貴重な実測データとしても有用となることが期待できる。

今後は、電気化学反応の影響も含めて、セル内部で起きている現象の解析を進め、さらにマルチスケールでの数値計算をあわせて進めることで、PEFC の高効率化に資する成果に到達することを期待する。あわせて、PEFC を使用する複数の企業との連携、共同研究も進んでいることから、それらが今後の具体的な成果に繋がることに期待する。

4.井上元研究者　「カーボン導電剤とバインダーの構造制御による電子物質輸送界面の高効率化」

本研究は、リチウムイオン二次電池に関し、電極反応・物質輸送に及ぼす空隙構造の影響を理論計算、及び実験の両面から評価し、その高効率に繋がる電極構造の最適設計手法を確立し、さらに、他の電池や全固体電池への展開、および電極作製プロセスへの展開を意図したものである。これらのうち、さきがけ研究期間においては、電極構造の最適設計手法に向けて、空隙構造の影響を理論計算中心に進め、その結果を実験と合わせること等により、個別の現象の解明を進め、基礎的な最適構造への指針を示せたことを評価する。併せて、固体電池や電極作製プロセスへの展開に関しても、研究の進展が認められる。

今後は、活物質の体積膨張収縮の影響や劣化解析等を含めた総合的な特性評価により、実用電池に向けての設計指針の提示し、また更なるサイエンスの深化を進めることで、エネルギーの高効率利用に具体的に寄与することを期待する。

5.小野倫也研究者　「計算科学的手法による省電力・低損失デバイス用界面のデザイン」

本研究は、パワーデバイス用半導体の高性能化を目指し、計算科学的手法により半導体デバイスの界面構造のデザインとその作成プロセスの提案を行うものである。具体的には、①第一原理計算を中核とした計算科学的手法を用いて、デバイス界面の伝導特性の評価と界面構造のデザインを行う基盤技術の構築・確立、②超省電力エレクトロニクスデバイスや低電力損失パワーデバイスの性能を劣化させる界面欠陥の特定、③優れた絶縁性とキャリヤ移動度を持つ界面原子構造のデザインと作成プロセスの提案を国内外の実験家と連携して行なうものである。まず、研究実施者が開発した第一原理伝導計算コード RSPACE に関し、数理分野の研究者と連携すること等により、計算のボトルネックの高速化に成功し、最大では 20 倍以上の高速化を実現できたことを評価する。また、その計算コードを用い、SiC-MOS 界面において酸素原子がキャリヤ散乱を引き起こしていることを明らかにする等、SiC 界面の挙動を明らかにしつつあることを評価する。今後は、さらに、実験グループと協力し、計算コード自体の信頼性を高める努力を重ねた上で、SiC デバイスの挙動を幅広く明らかにしていくとともに、計算手法の他の分野への展開も期待する。

6.狩野旬研究者　「金属―強誘電体界面で実現する新形態触媒デザイン」

本研究は、強誘電体表面の卑金属ナノ粒子が酸化することなく表面に接合し、貴金属触媒と同様の炭化水素分解反応に触媒効果を示す系を見出したことから、強誘電体担体のバンド構造の分極ゆらぎにより、卑金属ナノ粒子の電子ポテンシャルが変化することで触媒作用が生じるという挑戦的な仮説を立て、その実証を試みるものである。炭化水素分解反応を再現し、その解析から触媒作用のメカニズムの解明にアプローチしたが、残念ながら反応が担体の強誘電性に依存することを再現できず、当初の研究目的は現時点では達成されていない。しかし、その研究過程において、強誘電性担体自身の半導体物性に関する新たな知見やナノ金属粒子の原子価に関する新たな知見を得ることが出来た。今後は、得られた新たな知見の基礎的なデータ取得を積み重ねつつ、解析をすすめ、そこから新たな展開が生まれることに期待する。

7.長津雄一郎研究者　「飛躍的な石油増進回収のための油水反応レオロジー界面の創成」

本研究は、油水2相の界面での反応により生じる界面の粘弾性を制御し、また、その特性を活用することで、石油の三次回収を高効率化する、というスケールが大きく、また挑戦的な課題である。当初より、地下の油層というマクロな場で起こる現象を実験室規模の装置による実験や解析で再現する方法論の創出に挑戦し、理論の構築を進めている。その過程で、ある種のケミカル水溶液を用いると、模擬原油との界面に粘弾性物質を生じることや表面張力が低くなること等の新たな知見を見出すことができた。さらに、2 相粘弾性界面のキャラクタリゼーションにおいては、種々の測定に挑戦し、特に大きな歪条件における粘弾性の測定が可能となる界面 LAOS 測定を新たに導入したことで、新たな解析手法の可能性と研究展開への端緒が得られつつあることを評価する。今後、この界面 LAOS による新たな解析手法を用いて 2 相界面における粘弾性挙動に関する科学的な理解を深めることで、相界面科学に関する新たな展開につながることを期待する。

8.長藤圭介研究者　「物質輸送と界面反応を最適にするための電極微細構造のメソスケール制御加工」

本研究は，固体酸化物型燃料電池電極のメソスケール構造（10nm～10 μm）を最適にする製造方法を開発するものであり、酸化物イオンと電子の有効伝導率、およびガス有効拡散係数を飛躍的に向上させるために屈曲度ファクタ1 となる構造の YSZ 電極を作製することで過電圧の低減をめざすものである。まず、電気化学シミュレーションにより、電極をピラー構造にすることでアノードの過電圧を最大約 40%減らせるという結果を取得し、次に、粒子や空隙の配列を制御できる磁場印加法を開発した結果、磁場印加法で作製した電極では最大パワー密度が 1.6 倍になることを示し、また、Ni 含有率を従来の 50%から 20%まで減らしても，アノードの過電圧が変化しないことを見出したことを高く評価する。さらに、種々の電極構造を作製する手段として、レーザアブレーションによる精密加工やナノインプリント法（陽極酸化法も併用）を取り入れ、種々の構造の電極構造試作を続けている。
本研究は、電極の立体構造とその電気化学特性、セル特性の関係に焦点を当てたものであり、得られた種々の知見を評価する。今後、企業と連携すること等により、電極の耐久性も含めて実用的な観点から、さらに研究が発展することを期待する。

9.長野方星研究者　「多孔体内三相界面における熱流動解析に基づく熱輸送革新」

本研究は、多孔体内の気液相変化素過程の観察，基本現象を解明し、物理モデル化することで毛管駆動熱輸送（CPL）システムを高度化するための開発指針を明らかにすることであり、薄型、長距離型、及び高揚程型のヒートパイプへの適用を目指すものである。本研究において、空孔特性（細孔半径、空隙率、浸透率、熱伝導率等）と蒸気チャネル構造の異なる多孔体での熱流動挙動の観察等から CPL のメカニズムを明確にした上で、ポアネットワークモデルを活用した計算モデルを構築し、多孔体内相変化時の局所的な温度、圧力、質量流束分布を明らかにしている。その結果から、CPL システムの有用性を実証し、多孔体と蒸気チャネル間に生成される液架橋が主な熱伝達率向上の要因であるといった基礎科学から、ミリオーダーの薄型 CPL あるいは長距離輸送型 CPL といった応用技術への道筋を示したものであり、高く評価する。今後、これらの成果をさらに展開することで、種々の熱要求を実現する CPL システムの提案・実現につながっていくことを期待する。

10.松井雅樹研究者　「マグネシウムイオンを用いた電気化学デバイス創成のための電極／電解質界面設計」
本研究は、新たな高電圧型マグネシウム二次電池の実現を目指し、その負極活物質として使用するマグネシウム金属の電気化学反応に関するものである。従来、マグネシウムはイオン性電解液中では電気化学的に溶解・析出させること自体が困難であった。その中で、本研究では、マグネシウム電極表面と電解液との界面に生成する表面皮膜に着目し、その構造を設計し、制御することによって、高効率なマグネシウム金属の溶解・析出を実現することを目的としている。まず、従来より、電気化学的な溶解・析出が可能なことが知られている有機ハロアルミネート系電解液を用いた場合には、リチウム金属表面に生成する SEI のような、安定な皮膜は形成されないことや、溶解析出時に大きな過電圧を示す $Mg(TFSA)_2$ 系電解液では電極表面の不動態化が起き、マグネシウムの溶解析出が阻害されることを見出した。そこで、Mg_3Bi_2 金属間化合物を負極活物質として使用することで、Mg^{2+}の挿入脱離が容易に可逆的に起こることを確認し、マグネシウム金属に代わる負極活物質としての可能性を示したことを高く評価する。併せて、これらの研究過程で、電極表面の観察手法として発展させた赤外測定セル等の測定技術の開発も、科学の進展に寄与するものであり、評価する。今後、企業や他のプロジェクト等と連携することで、正極材料や電解液と組み合わせた電池セルとしてマグネシウム電池の意義、実現性、将来性を明らかにしていくことが期待される。

10.　評価者

研究総括　　花村　克悟　　東京工業大学　工学院・教授

領域アドバイザー（五十音順。所属、役職は平成 29 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)　先進技術統括部　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
橋本　和仁　　物質・材料研究機構　理事長（本評価には不参加）
山田　明　　東京工業大学　工学院・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 28 年 11 月末現在。

（1）外部発表件数

	国　内	国　際	計
論　文	4	71	75
口　頭	124	110	234
その他	4	12	16
合　計	132	193	325

（2）特許出願件数

国　内	国　際	計
8	0	8

（3）受賞等
1、池田　勝佳
・The Asian and Oceanian Photochemistry Association　APA prize for young scientists　（H24. 11）
・物質・材料研究機構　The GREEN prize 2011　（H24.12）
・北海道大学　平成 24 年度北海道大学研究総長賞　（H25.3）
2、関口　康爾
・文部科学省　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　（H27.4）
3、荒木　拓人
・横浜国立大学　YNU 研究貢献賞　（H26.6）
・9TH INTERNATIONAL SUMMER SCHOOL ON ADVANCED STUDIES OF POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS Best student poster prize　（H28.12）
4、井上　元
・電気化学会電池技術委員会　電池技術委員会賞　（H27.11）
5、狩野　旬
・XAFS 夏の学校　2015 ポスター賞　（H27.8）
・RCBJSF-IRRF　Young Scientist Award of RCBJSF-IRRF　（H28.6）
6、長野　方星
・日本マイクログラビティ応用学会　第 28 回学術講演会毛利ポスターセッション，優秀賞　（H26.11）
・Joint 18th IHPC and 12th IHPS, Donald M. Ernst Award　（H28.6）
7、松井　雅樹
・電気化学会　電池技術委員会　電池技術委員会賞　（H27.11）
・電気化学会　論文賞　（H28.3）

（4）招待講演
国際　48 件
国内　43 件

別紙
「エネルギー高効率利用と相界面」研究領域 領域活動

（5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 29 年 3 月末現在） （応募時所属）	研究費 （百万円）
池田 勝佳 （兼任）	構造規制相界面における重たいフォトンの利用 （北海道大学、物質・材料研究機構、名古屋工業大学）	名古屋工業大学大学院工学研究科 教授 （北海道大学大学院理学研究院 准教授）	105
関口 康爾 （兼任）	超低電力マグノンデバイスの基盤技術創出 （慶応義塾大学）	慶応義塾大学理工学部能崎研究室 専任講師 （ 同 上 ）	110

（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 29 年 3 月末現在） （応募時所属）	研究費 （百万円）
荒木 拓人 （兼任）	界面微細センサ開発とマルチスケール数値解析による熱・物質輸送 － 電気化学反応の連成現象の解明と最適界面構造設計 （横浜国立大学）	横浜国立大学工学研究院 准教授 （ 同 上 ）	42
井上 元 （兼任）	カーボン導電剤とバインダーの構造制御による電子物質輸送界面の高効率化 （京都大学、九州大学）	九州大学大学院工学研究院 准教授 （京都大学大学院工学研究科 助教）	40
小野 倫也 （兼任）	計算科学的手法による省電力・低損失デバイス用界面のデザイン （大阪大学、筑波大学）	筑波大学計算科学研究センター 准教授 （大阪大学大学院工学研究科 助教）	30
狩野 旬 （兼任）	金属―強誘電体界面で実現する新形態触媒デザイン （岡山大学）	岡山大学大学院自然科学研究科 准教授 （岡山大学大学院自然科学研究科 助教）	43
長津 雄一郎 （兼任）	飛躍的な石油増進回収のための油水反応レオロジー界面の創成 （東京農工大学）	東京農工大学大学院工学研究院 准教授 （ 同 上 ）	40
長藤 圭介 （兼任）	物質輸送と界面反応を最適にするための電極微細構造のメソスケール制御加工 （東京大学）	東京大学大学院工学系研究科 准教授 （東京大学大学院工学系研究科 講師）	42
長野 方星 （兼任）	多孔体内三相界面における熱流動解析に基づく熱輸送革新 （名古屋大学）	名古屋大学大学院工学研究科 教授 （名古屋大学大学院工学研究科 准教授）	40
松井 雅樹 （兼任）	マグネシウムイオンを用いた電気化学デバイス創成のための電極／電解質界面設計 （三重大学、神戸大学）	神戸大学大学院工学研究科 准教授 （三重大学大学院工学研究科 助教）	48

研　究　報　告　書

「構造規制相界面における重たいフォトンの利用」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成23年12月～平成29年3月
研　究　者：　池田　勝佳

1．　研究のねらい

エネルギー問題解決への取り組みにおいて，光エネルギーの有効利用は重要な課題のひとつである。植物の光合成のように，光エネルギーから電気・化学エネルギーへと変換する技術は、エネルギー貯蔵の鍵となる基盤技術である。しかし，エネルギー問題への量的貢献という観点では，エネルギー密度の低い太陽光の利用には，受光面積の確保という問題が不可避である。そこで，光エネルギー利用の有望な別の方向性として，環境光利用による省エネルギー光機能技術への展開が考えられる。このとき，光エネルギーの効率的な捕集・ナノ空間への濃縮技術が重要なカギを握る。

光エネルギー変換では，光吸収と電荷分離の両過程を高効率化することが不可欠である。さらに化学エネルギーへ変換する場合には，反応を促進する触媒設計も必要となる。各段階の高効率化と，環境光の有効利用に資する小型デバイスの実現には，植物の光合成のように，分子レベルでの精密な設計が不可欠である。しかし，光はその波動性からマイクロメートル程度の空間広がりを持っており，ナノサイズの色素分子が光を吸収する効率は本質的に低い。色素の厚膜を使って光学厚さを確保すると，電荷分離を担う界面への電荷移動に関わる損失が問題となる。また，化学エネルギーへの変換過程では，エネルギー密度の低い太陽光で多電子移動多段階反応を進行させるという課題の克服も必要である。これら諸問題の解決には，光を捕集して色素分子に送り込む光捕集アンテナ技術が不可欠である。

光捕集アンテナは自然界の植物も利用しているが，金属ナノ構造の示すプラズモン共鳴現象を利用することが出来れば，自然界には無い新たな機能性の実現が期待される。プラズモン共鳴と結合した光，すなわち“重たいフォトン”の利用は，希薄な光エネルギーをナノサイズに局在化・濃縮する手法として，各種光学技術や分光技術への応用が進んでいる。しかし，分子系との融合においては，現状では多くの課題があり，特に電子移動を伴う遅い過程をプラズモン増強できるかどうかについては必ずしも明らかになっていない側面がある。これらを踏まえ、本さきがけ研究では，以下の3点を目標とした。

・分子レベルで設計された機能性界面に適用可能な光捕集アンテナ構造の設計技術の確立
・高度な光機能発現に必要な分子集積の基盤技術確立
・分子技術と光捕集アンテナの融合による多電子移動多段階反応の光駆動

2．　研究成果

（1）概要

光エネルギーの有効利用においては、エネルギー密度の低さが常に問題となる。エネルギー問題に対する量的貢献を目指す場合、受光面積の確保が不可欠であり、コスト問題がこれに付随する。一方で、光エネルギーは生活環境中に常に存在しており、これを効果的に利用

してセンサー等の高付加価値な機能を提供するデバイスを駆動すれば、省エネルギーにつながる。本さきがけ研究では、後者の方向性でのエネルギー高効率利用を目指した。光エネルギー利用で常に問題となる、「エネルギー密度の低さ」や「光－物質相互作用の弱さ」に対して、省エネルギーの立場から問題解決を図るため、本研究では、プラズモン共鳴を利用した光捕集アンテナの構築により、電極界面のナノ空間への光濃縮を検討し、分子レベルで構造制御された機能性表面との融合を図ることで、光エネルギー変換効率の向上を目指した。

本研究で検討したプラズモン共鳴型の光捕集では、以下の点で従来法と異なる本質的な改善が期待される。
・バルクでの光吸収と界面での電荷分離という動作空間の不一致に起因する変換効率限界について、界面へ光エネルギーを集めることによる本質的解決の可能性
・2次元面内での回折限界を超えたナノ領域への集光による、光デバイス表面への機能集積化の可能性
・従来法では実現不可能な強い局所電場の発生により、多電子多段階反応の進行に必要な反応中間体寿命を十分に確保できない低活性サイトの高効率駆動の可能性

光捕集アンテナの設計においては、電極基板上に構築可能なナノギャップ構造が有望な光捕集アンテナ構造であることを見出し、その共鳴特性制御を理論と実験の両面で実証した。また、光捕集アンテナと組み合わせて機能発現を担う分子層の構築技術について、新たな分子集積技術を開発と電極－分子界面の最構造適化を検討し、単分子層のナノドット複合構造化という新規性の高い分子集積技術の開発に成功した。この技術は、光捕集アンテナと組み合わせることによって、受光面内に機能発現サイトを集積できる全く新しい光デバイス設計の可能性を開くものと期待される。また、界面構造の最適化については、分子デバイス一般において大きな課題である電子移動抵抗を低減できる界面構造制御法を見出した。これにより、光電気化学反応の駆動に必要な過電圧の大幅な削減も期待でき、高効率なエネルギー利用へつながる成果を得た。
上記 2 つの要素技術開発の成果を融合し、実際に光エネルギー変換の高効率化を図るため、単純な 1 電子移動反応モデルと光－化学エネルギー変換の要である多電子移動多段階反応の両方について、プラズモン増強を試みた。その結果、光捕集アンテナの共鳴特性と相関を持つ反応効率向上を確認した。特に、プラズモン共鳴の緩和速度に比べて遅い電子移動過程を含む後者に対するプラズモン増強効果を確認したことは、本研究の目的である環境光利用に基づく省エネルギーデバイスの実現につながる重要な成果である。

（2）詳細

研究テーマA「高効率な光エネルギー捕集技術の確立」

環境光の有効利用による省エネルギー技術の実現には、様々な場所に設置可能な極小光機能性デバイスを作成する技術が必要である。しかし、十分な光エネルギーを吸収するには、ある程度の受光面積と光学厚さの確保が不可欠であり、微細化が困難な理由のひとつとなっている。また、光－化学エネルギー変換のように多電子移動多段階反応の駆動を必要と

する場合には、光生成したキャリアを反応サイトへ効果的に集める必要もある。これらの問題を解決する手段として、光捕集アンテナの利用が不可欠であり、特に光の回折限界を超えた光エネルギーの濃縮を可能にする、局在プラズモン共鳴の利用が期待される。一方で、環境光を利用した省エネルギー光デバイスの構想が、将来的にエネルギー問題に寄与するためには高い付加価値のある機能性を実現できるポテンシャルを有している必要があり、分子レベルでの精密なデバイス設計が必要となってくる。ところが、従来の所謂プラズモニクス研究で検討されている技術は、分子レベルでの精密設計との両立が困難である。現状は、プラズモン共鳴による光機能の高効率化は、理論および実験の両面で多くの課題を抱えている。本さきがけ研究では、分子レベルで設計された機能性界面に適用可能な光捕集アンテナ構造の設計技術の確立を目標として検討を行い、以下のようにほぼ目標を達成した。

局在プラズモンの利用では、金属ナノ構造の形状とサイズを制御する必要がある。従来は、電極表面にナノ構造を導入してから分子層を構築する方法論が一般的であり、分子層の精密構造制御が困難であった。本研究では、分子集積を行う電極基板と光捕集を担う金属ナノ構造を構造的に分離するため、図１のようなナノギャップ構造におけるプラズモン共鳴の利用を検討した。本構造の共鳴特性について、理論計算と実験における計測により、可視－近赤外の領域における制御性を確認した。また、本構造により、光エネルギーがギャップ内のナノ構造に局在化していることは、ラマン散乱信号を使った各種計測を通じて実証し(論文3)、受光部分と機能性発現サイトを空間分離できる構造であることを確認した。一方、過剰な光局在化は、禁制遷移の直接励起を可能にするという特異な効果が期待できる一方で、プラズモン発光によるエネルギー変換デバイスとしての性能劣化の可能性があることも確認した(論文5)。

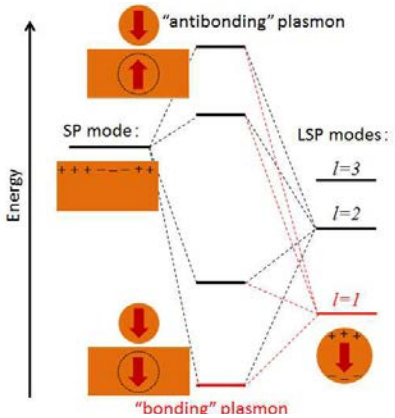


図1:ナノギャップ構造における基板－ナノ構造間のプラズモン相互作用

研究テーマ B「分子集積による機能設計」

テーマ A の光捕集アンテナ構造の採用により、分子レベルで精密制御された機能発現層との融合が可能になる。しかし、現状の分子集積技術は極めて不十分な状態であり、高度な機能設計を可能とするには更なる技術開発が求められる。本研究では、分子層集積技術の開発と機能発現に向けた電極－分子界面構造の最適化に取り組んだ。その結果、以下のようにほぼ目的を達成した。

分子層集積技術については、電極面外方向への積層化技術による機能発現と電極面内の2次元ナノ複合構造化に取り組んだ。前者については、電極－分子界面構造の最適化に対する取り組みでも活用した。後者については、単分子層のナノドット構造化とそのサイズ制御に成功し、図2に示すようにナノドット化による機能設計も実現するなど、新規性の極めて高い分子集積技術を開発できた(論文１)。このナノ構造は、光捕集アンテナと組み合わせることで、光捕集サイトと機能発現サイトを空間分離することを可能にし、光デバイスの光利用効率を落とすことなく、受光面内に機能集積できる新たな設計法として利用可能である。

電極－分子界面構造の最適化については、分子デバイス実用化の課題の一つである界面電子抵抗の低減に関して検討した。分子層を金属電極に固定する際によく用いられるチオールの替わりに、イソシアニド基をアンカーとして用いることで、電極表面の1原子層分の置き換えで自在に接合構造を制御できることを示し(論文4)、界面電子移動抵抗を劇的に低減できることを実証した。界面抵抗を下げて反応過電圧を低減できるという成果は、光エネルギー変換の高効率駆動において極めて重要である。また、光捕集アンテナからエネルギーを受け取る光反応中心として、色素分子を電極固定する必要があるが、エネルギー移動を1方向に規定する傾斜構造を取ることで、光エネルギー利用効率が向上することを実験的に確認した。さらに、機能発現サイトと電極間の距離についても、分子機能を設計通りに発現させる上で極めて重要であることを実験的に証明した(論文2)。

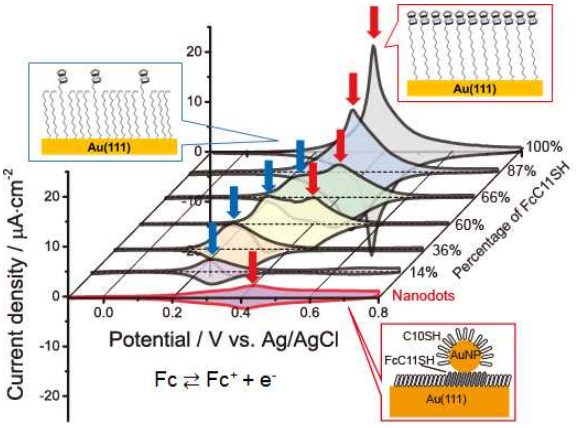


図２：分子層ナノドットのサイズ制御による機能設計

研究テーマ C「光エネルギー変換」

テーマＡの光捕集アンテナ技術とテーマＢの分子集積技術の融合を目指すテーマＣでは、1電子移動の簡単なモデル反応系による基礎的検討と光－化学エネルギー変換に資する多電子多段階反応の高効率駆動という2点を本さきがけ研究の目的とした。回折限界を超える光技術として光技術分野や分光分野で注目を集めているプラズモン増強を光化学反応へ適用する試みは、表面増強ラマン効果の発見当初から存在するアイディアであるが、実験的困難さもあり、遅い過程を含む光化学反応に対しても効果があるかどうか確証は得られていない。また、多電子多段階反応の効率は、反応中間体の寿命に大きく左右されるため、反応活性中心の分子設計による反応中間体の安定化が従来からの方法論であるが、ここでは光エネルギーの局在化による反応効率の向上の可能性について検討した。その結果、以下のようにほぼ目的を達成する成果を得つつある。テーマ Ｃ の主要成果に関する論文発表は、今後行う予定である。

１電子移動のモデル反応系を用いた実験では、金属ナノ構造の光学特性の設計だけでなく、逆電子移動の防止など物理化学的設計が極めて重要であることを実証した。また、光捕集アンテナの導入によって、その共鳴特性と相関を持つ光化学反応の高効率化が生じることを実験的に確認することに成功した。また、多電子移動多段階反応への展開については、ポルフィリンが反応活性サイトとして作用する場合に、その中心金属によって反応選択性が変わることを利用して実験的検証を行った。その結果、光捕集アンテナの導入によって、プラズモン共鳴の寿命よりも遥かに遅い過程を含む多電子移動多段階反応においても、反応速度が向上することを確認した。現時点で、反応生成物の同定はまだ行えていないが、起こり得る反応としては2電子移動過程であると考えられ、プラズモニック光化学の基礎と光エネルギー利用技術開発の両面において、重要な成果である。今後、反応生成物の同定に力を注いで本研究の完成度上げることを目指す。また、反応増強度の定量的解析精度を向上させ、多電

子移動多段階反応の高効率化に対して、光の局在化が新たな設計指針と成り得ることを実証していく予定である。

3. 今後の展開

本さきがけ研究では、光捕集アンテナと分子集積構造という個々の要素技術確立について重点的に研究を行い、両者を組み合せた光機能性の高効率動作を検証するという方法論を取った。これらの研究過程で、単分子膜ナノドット形成という新しい分子集積技術に大きな進展が見られた。その結果、光エネルギー変換の高効率化への寄与が期待される、光捕集サイトと機能性サイトの空間分離を実現できる可能性が生まれた。また、電極－分子界面の構造制御によって、界面電子移動速度を向上させる方法論も確立した。これらの成果は光エネルギー変換の効率向上に極めて有用な要素技術であるが、すべてを統合したモデル系の構築はまだ検討中であり、今後の展開が期待される。

また、本研究で基礎原理を確立した、プラズモン共鳴を利用した光捕集技術と分子レベルでの機能設計を融合する方法論は、光機能性デバイスの設計において大きな自由度をもたらすと考えられる。分子集積層と光捕集アンテナを分離設計できることで、Ru 錯体等のコストの掛かる金属錯体を利用しない高効率な光化学反応系の構築が可能になるほか、反応活性分子を取り換えるだけで様々な機能性を実現可能な汎用的設計の可能性が広がる。分子機能を利用した実用技術の多くは、均一系触媒の分野で実績を上げているのが現状である。そこで、モデル系を使った本研究の次のステップとして、実用分野での実績のある分子系との組み合わせを検証するプロジェクトを現在計画中である。

4. 評価

（1）自己評価

（研究者）

研究計画では、①プラズモン共鳴による光の局所濃縮効果を利用し、光での駆動が難しいとされる多電子移動多段階反応の高効率動作を実現すること、②環境光の有効活用による省エネルギー技術に資する分子レベルでの精密機能設計の基盤技術確立を目標に、エネルギー問題への寄与を目指した。

これまでの研究において、従来研究の課題であった分子系とプラズモン共鳴の効果的な連動を可能にする光捕集アンテナの設計指針を確立し、実験系での実証に成功した。特に、多電子移動多段階反応の効率をプラズモン増強できるという成果は、光エネルギー変換に向けた大きな成果である。また、光の濃縮効果による禁制遷移の直接励起など、これまで実証困難だった様々な現象の確認に成功するなど基礎研究として高い成果を得た。さらに、分子集積技術において新たな方法論を開発し、光デバイス設計において、光利用効率を落とすことなく受光面内に機能発現サイトを集積できる可能性を提示したことは、今後の技術開発に大きな可能性を与えるものである。また、分子デバイスの大きな欠点である、電極－分子間の電子移動抵抗の低減技術など、個々の要素技術開発や基礎研究のレベルでは大きな成果を得たと考えている。

一方で、エネルギー問題への量的貢献という面においては、技術的可能性の提示は現時点

ではやや不十分と認識している。しかしながら、いくつかの可能性については今後の展開が期待できる。例えば、本研究で基礎原理を示した光捕集技術と分子集積技術の融合化は、機能を発現する分子層の設計自由度について飛躍的な改善をもたらすため、これまでの光化学研究で用いられている Ru 錯体のようなコストの掛かる色素の代替に安価な色素を利用できる可能性がある。また、光の局在化が多電子移動多段階反応を促進できるという成果は、従来の光化学研究で十分な反応活性を持たないとされていた触媒分子群の利用について、改めて可能性を開くものである。これらも含めてトータルシステムの低コスト化が図られ、付加価値の高い反応生成物や光機能性の実現と組み合わることができれば、エネルギー問題に寄与できる光技術となり得ると考えている。

（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）。

本研究は、分子構造を高度に設計･制御した電極を構築し、そこでのプラズモン共鳴を活用することで、光捕集効率の向上、及び電荷分離状態の長寿命化を実現することにより、光エネルギーから化学エネルギーや電気エネルギーへの高効率な変換に資することを目指すものである。さきがけ研究を通じて、光捕集アンテナの分子レベルでの設計指針を確立し、それを実験的に実証した。また、プラズモン増強を光化学反応、特に多電子移動多段階反応に適用できる可能性を見出したことは、光エネルギー利用に向けた大きな成果である。エネルギー高効率利用への量的貢献には直接的に寄与することは現時点では難しいと考えられるが、付加価値の高い反応プロセスへの1つのアプローチとして期待できる。

その研究の過程において、禁制遷移の直接励起、電子移動抵抗の低減等の種々の知見は、基礎科学として意義深く、多くの論文としても公表されていることを評価する

今後は、多電子移動多段階反応への適用を明確にし、そのメカニズムも含めて具体的に実証することで、さらに科学的知見を深め、又広げることにより科学技術の進展に貢献することが期待できる。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1.	K. Ikeda, Y. Takeuchi, K. Kanamaru, S. Suzuki, K. Uosaki, “Nanostructuring of molecular assembly using electrochemical reductive desorption of locally stabilized thiol monolayers”, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 15823-15829.
2.	S. Sato, K. Namba, K. Hara, A. Fukuoka, K. Murakoshi, K. Uosaki, K. Ikeda, “Kinetic behavior of catalytic active sites connected with a conducting surface through various electronic coupling”, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 2159-2165. 表紙に採択
3.	J. Hu, N. Hoshi, K. Uosaki, K. Ikeda, “Vibrational spectroscopic observation of atomic scale local surface sites using site-selective signal enhancement”, Nano Lett., 2015, 15,

	7982–7986.
4.	J. Hu, M. Tanabe, J. Sato, K. Uosaki, K. Ikeda, “Effects of atomic geometry and electronic structure of platinum surfaces on molecular adsorbates studied by gap-mode SERS”, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 10299–10307. 表紙に採択, スポットライト論文に選出
5.	K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, “Enhancement of SERS background through charge transfer resonances on single crystal gold surfaces of various orientations”, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 17387–17392.

（2）特許出願

研究期間累積件数：1件

1.
発　明　者：池田勝佳
発明の名称：光制御素子
出　願　人：国立大学法人北海道大学
出　願　日：2014/5/9
出 願 番 号：特願 2014-097715

（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＞

1. (Invited lecture) 249th ACS National Meeting (Denver, USA, 2015/3/23)
2. (Plenary lecture) 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS7) (Kobe, Japan, 2013/8/30)
3. (Award lecture) 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012) (Osaka, 2012/11/13)
4. (Invited lecture) 12th International Fischer Symposium (Lübeck, Germany 2012/6/4)

＜著作物＞

1. “単分子膜系光電変換”, プラズモンナノ材料開発の最前線と応用, CMC 出版, Chap. 13, p216–223 (2013)

＜受賞＞

1. 平成 24 年度北海道大学研究総長賞　2013/3/15
2. APA prize for young scientists 2011　2012/11/13

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
さきがけ内	小野倫也先生	共同研究	金属－分子界面抵抗について、理論計算の面から実験結果の検証をした
大学内	非公開	共同研究	実用に近い分子性触媒と本研究成果の融合を検討
大学内	非公開	共同研究	生体系機能性分子と本研究成果の

			融合を検討
他大学	非公開	試料提供	界面電子移動速度向上のための分子の提供
他大学	非公開	意見交換	太陽光による水分解におけるプラズモン利用ついて意見交換

（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

当初の研究計画では、人工光合成や水素発生などの効率向上にプラズモン増強を利用することを考えていた。しかし、プラズモン共鳴の利用でしか達成できないことを目指すようにとの助言から、光の局在化が多電子多段階反応を特異的に効率化する可能性の検証や、受光サイトと機能発現サイトをナノスケールで電極面に集積する技術の開発の観点から、光誘起電子移動反応のプラズモン増強を目指すよう軌道修正した。また、プラズモン共鳴が光化学反応を効率化するメカニズム自体が自明ではないとの指摘から、分子系の光励起効率向上の機構解明にも焦点を当てることとした。

（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

研究者として持っている技術・武器を使って何が実現できるかを考えることは、科学者の常套的な考え方であり、特に基礎研究を行っている研究者にはそのような考え方が一般的である。しかし、本領域では、社会のある問題を解決する為に有効な技術は何かというトップダウン的な考え方とその技術がコスト的に問題解決の手段たり得るのかを常に指摘された。このような考え方によって、技術的課題がより明確になり、出口を見据えた研究をスムーズに行えるだけでなく、基礎研究の進展にも役立つということを学んだ。

研　究　報　告　書

「超低電力マグノンデバイスの基盤技術創出」

研究タイプ：大挑戦型
研究期間：平成 23 年 12 月～平成 29 年 3 月
研 究 者：関口　康爾

1．　研究のねらい

本研究では、光・熱・電磁信号からスピン信号への高効率エネルギー変換機能および新規スピン機能界面の創出に挑戦する。半導体 IC の熱限界を突破し、革新的機能を創生するには発熱のないスピン信号、熱流を利用するスピン信号の活用が必須となっている。スピン信号は強磁性/非磁性界面におけるキャリア変換に支配され、これまで電子スピンへの変換が試みられてきた。しかし、現在でも変換効率が極めて小さく、スピントロニクス研究の爆発的成長に至っていない。そこで本研究では、これまで注目されていなかった、界面を超高速で伝搬する表面マグノンに着目し、全く新しい概念である超高速・超低電力マグノンデバイスの基盤技術を創出する。

2．　研究成果

（1）概要

スピントロニクス研究では、スピン信号伝達およびスピン信号制御が最も重要な研究課題である。マグノンはスピン信号として、磁性体試料中を長距離にわたって伝搬できるため、機能性デバイスの有望な信号キャリアとなる。さきがけ研究前半3年間では、マグノンデバイスを動作させるため、マグノン制御に適用できる基礎現象の発見・解明に取り組んできた。マグノン伝搬特性やマグノン論理演算などの基礎研究に十分な研究体制を確立し、面内磁化膜を使ってマグノン速度80%増大を実現し、アッテネーション機能および論理演算素子のプロトタイプ構築を実現し、基盤技術創出という大枠を形成することに成功した（主な研究成果リストを参照）。

さきがけ研究後半2年間では、論理演算素子プロトタイプの実現性を広げるため、中核となるマグノン信号増幅のための基礎現象の解明に取り組んだ。強磁性金属、重金属、絶縁体などの異種元素の組み合わせによるヘテロ界面を制御することで、マグノン信号増幅5%を達成し、これまでに強磁性単一層で得られていた0．1%マグノン増幅のおよそ 50 倍の増幅効果を実現した。この結果は界面制御によるマグノン制御の可能性を開拓したものである。

（2）詳細

研究テーマA：ヘテロ界面作製技術確立とスピン信号評価

さきがけ研究で導入したスパッタ装置を駆使して、ヘテロ界面（FeNi/Pt 多層膜）を持つ金属膜を作製することに成功した。そして、さきがけ研究で導入した電気プローバを使用して、信号キャリアとしてのマグノン伝搬を計測した。その結果、多層膜の組み合わせである金属混合比によってマグノン強度を自由に調節できることがわかった（アッテネーション機能創出）。へ

テロ界面の作製技術とスピン信号の評価に成功した(APL論文発表：論文1)。

研究テーマB：表面マグノン変換・輸送に対する界面相形態の最適化

表面マグノンへのスピン信号変換とスピン信号輸送を調べるために、アモルファスFeNi とエピタキシャル Fe 薄膜におけるマグノン伝搬を研究した。さきがけ研究で開発したマイクロブリルアン散乱分光装置によってアモルファスFeNi合金での空間分布を可視化することに成功し、そのマグノン信号を詳細に調べることに成功した(招待講演 23 件発表、APEX 論文発表：論文4)。その結果、ミクロンスケールで加工した試料ではエッジ効果や界面効果によって、実際の試料幅ではない、マグノンが伝搬できる有効幅が存在することがわかった(図1)。またエピタキシャル Fe の成膜に成功し、電気信号測定によってアモルファス合金に比べて高速伝搬が実現していることがわかった。エピタキシャル Fe 薄膜の品質をさらに上げ、高精度電気・分光計測によって従来に比べて80%もマグノン伝搬速度を向上させることに成功した。

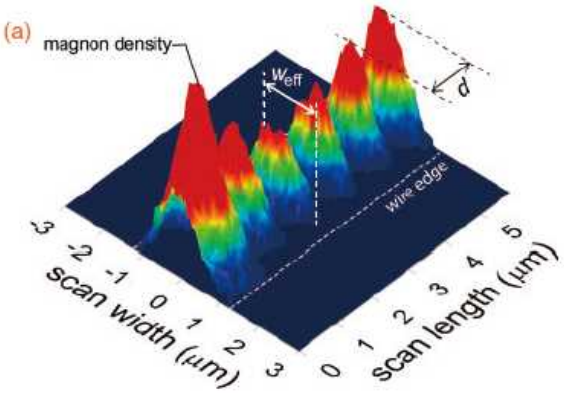


図1　マグノン分布の BLS 可視化

研究テーマC：表面マグノンの電気的位相制御の研究

マグノンは波の性質を保有しており、その位相がスピン偏極電流によって制御できることを証明することができた(招待講演 23 件、解説記事)。さきがけ研究で導入した電気プローバを駆使することによって、電子スピンを流した状態でアモルファスFeNi合金でのマグノン伝搬を観測した。その結果、電子スピンの流れが持つスピントランスファートルクがマグノンに作用し、スピンの流れの方向に依存してマグノン位相が変化した。これは電気的なマグノン制御の実現を意味し、マグノンデバイスを構築する基盤技術の創出に成功した。また、実際のナノスケールデバイスで位相制御を実現するには、磁性体の磁化が細線幅に沿う伝搬モードが重要となる。そのマグノン伝搬モードを、初めて実時間の電気波形として検出することができた。(APL 論文発表：論文 3)。さらにスピントランスファートルクの効果を初めて詳細に調べ、バックワードモードでは内部磁場分布などがマグノン位相変化に複雑に寄与していることがわかり、結果として、これまでに得られているマグノン周波数シフト(位相変化)20 MHzに比べて10倍の200 MHzを実現した(図2)。

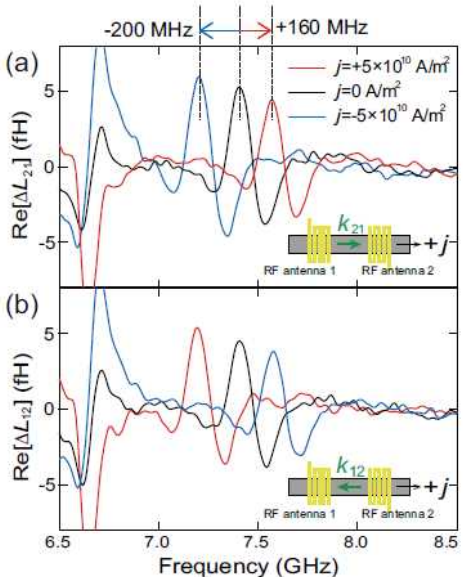


図2　バックワードモードでの電流によるマグノン共鳴周波数シフト

研究テーマD： 重金属/強磁性/絶縁体界面に誘起される巨大電界効果の解明

マイクロブリルアン散乱分光測定を駆使して、磁性体の磁化を膜面垂直方向にそろえた状態でマグノン伝搬を測定した。その結果、重金属/強磁性/絶縁体界面を有する試料においてマグノンの振幅が増加・減少することを確認した（招待講演 23 件）。これはマグノン信号制御の上で、いまだなしえていない増幅機能があることを意味する。この研究成果から重金属・強磁性金属・絶縁体の組み合わせを研究して、マグノン増幅機能を実現することを大挑戦の後半課題として設定し、研究加速支援を受けた。強磁性/重金属の二層界面をスパッタ装置により作製し、電流−スピン流変換を高効率で生じさせることでマグノン信号増幅5%を達成した。これは強磁性単一層で得られていた0．1%マグノン増幅のおよそ 50 倍の効果である。現段階での 5%増幅では実用上は増幅とまでいえないが、基礎研究としての界面効果によるマグノン増幅機構を開拓した意義はあるといえる。

研究テーマE： 表面マグノンによる超高速論理演算のプロトタイプ作製

当初の大挑戦目標であり、スピン信号の最大利点である「ジュール発熱ゼロ」を活用する論理演算素子のプロトタイプを考案し、その動作原理の実証に成功した。（図3，APEX 論文発表：論文3、プレスリリース：日本経済新聞など5紙掲載、招待講演 23 件，APEX 論文発表：論文 4）。7GHzのマグノン信号（キャリア信号）を用いてマグノン干渉効果を制御した。その結果、1／0の論理演算ができることを初めて電気的・分光的に実証した。また、金属に比べて、圧倒的にマグノン信号損失が少ない磁性絶縁体 YIG においてもこのプロトタイプが動作し、エネルギーをほとんど使用しない論理演算が可能であることがわかった（図4，Scientific Report 論文発表：論文 5）。

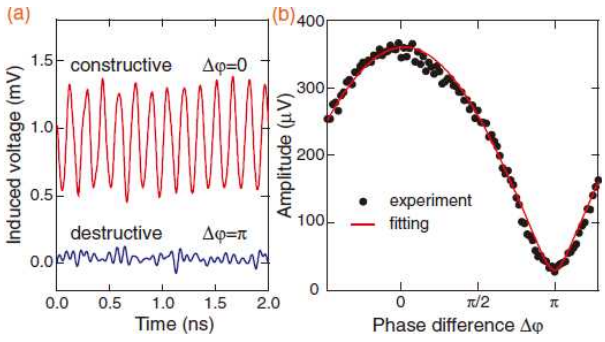


図3 磁性金属における論理演算動作

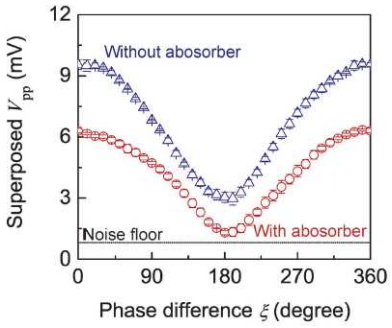


図4 磁性絶縁体における論理演算

3． 今後の展開

マグノンデバイス実現には100%増幅率をもつ増幅機能が必要であり、この研究課題については革新的な成果があがったとはいえるものではない。本研究で得られた成果の一つである界面効果を利用したマグノン増幅機構は、外部エネルギーである電流からマグノンへのエネルギー変換を効率化させたことに対応するが、今後、人工磁気格子など界面スピン制御をさらに発展させ、電流−スピン流変換および光−スピン流変換を組み合わせたマグノン増幅素子研

究に展開したいと考えている。また演算素子のプロトタイプとして1／0論理演算の原理実証を実現できたが、マグノンは多入力・多出力を可能にするため、多機能高周波デバイスとしてアナログデバイスとしての可能性も展開したい。

4. 評価

（1）自己評価

マグノンを使って全く新しいデバイス原理を作るという大挑戦目標に向かって、基礎的データを見つけることに概ね成功したと評価する。さきがけ研究実施によって高速電気測定法と超高感度マイクロブリルアン散乱分光法の構築、超薄膜試料を作製する装置の立ち上げ、などトップレベル研究を行う基礎を形成することができた。これら研究体制によって得られた、論理演算の研究結果についてプレスリリースを行い、日本経済新聞など五紙に掲載され、社会・経済へ波及効果があったものといえる。しかし、実用化には現段階では課題が多く、増幅率のさらなる向上が今後の課題として残った。マグノンデバイスが最高に成功した場合の見積もりでは、CMOS デバイスのエネルギーの 1/1000 を達成できるため、今後の新しく磁性体を活用する科学技術・産業の創出の可能性がある。さきがけ研究によって受賞をいただくことができ、自己満足で終わる可能性があったが、さきがけ研究会・領域会議において、大きな視野から研究総括・総括補佐・研究ADからのフィードバックがいただけたため、エネルギー高効率利用という領域目標を達成するための覚悟が植え付けられた。たとえばマグノン増幅率に関しては、元が小さければ50倍を達成してもエネルギー問題への量的貢献への寄与は微々たるもの、と正鵠を射た評価をしていただき、さきがけ研究を通して、いかなる研究領域においても通用する本物の科学者になるためのご指導をいただけた。

（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）。

本研究は半導体 IC の熱限界を突破するために、新たなマグノンデバイスを創出することを目指す極めて挑戦的な課題である。そのなかで、マグノン制御に必要な基礎現象の発見・解明に取り組み、マグノン速度の80%増大を実現し、アッテネーション機能およびプロトタイプ論理演算素子の構築により、マグノンを用いた演算素子を実現した。その後、異種の元素の組み合わせによるヘテロ界面を制御する方法を使い、マグノン信号を約5%増幅することに成功した。これは、従来の方法に比べて約 50 倍の効果であり、エネルギー高効率利用への量的貢献への寄与は未だ小さいものの、マグノンデバイスという未踏分野での基礎科学への貢献として、又今後の研究の広がりを呼び込むトリガーとして高く評価できる。現時点では実現性も含め社会実装への見通しは不明であるが、マグノンデバイスの研究は、サイエンスとして発展途上にあり、まだまだ基礎的知見を集積し、その進展が必要な領域である。この分野の研究が盛んになる中で、本研究者が中心的研究者として成長し、本学術領域の発展を牽引することを期待する。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. K. Sekiguchi et.al., Attenuation of propagating spin wave induced by layered nanostructures, Applied Physics Letters **100**, 132411(2012).
2. N. Sato, K. Sekiguchi, et.al., Electrical Demonstration of Spin-Wave Logic Operation, Applied Physics Express **6**, 063001(2013).
3. N. Sato, N. Ishida, T. Kawakami, and K. Sekiguchi, Propagating spectroscopy of backward volume spin waves in a metallic FeNi film, Applied Physics Letters **104**, 032411 (2014)
4. N. Sato, S.J. Lee, S.W. Lee, K.J. Lee, and K. Sekiguchi, Phase stability of magnonic logic operation in microfabricated metallic wires, Applied Physics Express **9**, 083001 (2016)
5. N. Kanazawa, T. Goto, K. Sekiguchi, A. B. Granovsky, C. A. Ross, H. Takagi, Y. Nakamura, and M. Inoue, Demonstration of a robust magnonic spin wave interferometer, Scientific Reports **6**, 30268 (2016)

（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（全 23 件）

1. Spin-interchange between electron and magnon currents (招待講演); 関口康爾; WEH-Seminar on Magnonics：Spin Waves Connecting Charges, Spins and Photons, Badhonef Germany, 2016/1.
2. スピン波輸送とマグノニック機能デバイス (招待講演); 関口康爾; 第76回応用物理学会秋季学術講演会”新規スピントロニクス現象と応用の可能性”, 名古屋, 2015/9
3. Control of Spin wave Interference in Metallic Nanostructures: Development of Magnon Spintronics (招待講演)；関口康爾；Euro-Asian Symposium ″Trends in Magnetism″ Nanomagnetism (EASTMAG-2013), Vladivostok, Russia, 2013/09
4. Development of Magnon Spintronics: Spin-Wave Logic Operation in Metallic FeNi films (招待講演); 関口康爾; Donostia International Conference on Nanoscale Magnetism and Applications (DICNMA2013), San Sebastian Spain, 2013/09
5. Generation of Backward Volume Spin Wave in Metallic FeNi films (招待講演); 関口康爾; International Conference on Nanoscale Magnetism 2013 (ICNM-2013), Istanbul Turkey, 2013/09

（他 17 件）

解説記事

関口康爾、「スピン波ドップラー効果とマグノン制御」、応用物理 83 巻 3 号（2014 年）

受賞

関口康爾、「スピン制御技術の開拓と超低電力マグノニック機能の研究」、
平成27年度　文部科学大臣表彰若手科学者賞

プレスリリース

1.「磁気の波の重ね合わせを利用した新しい論理演算方式の原理を実証」、
（記事掲載： 日本経済新聞、日本経済産業新聞、日刊工業新聞、化学工業日報、
朝日新聞デジタル）

2.「スピン波を使った最高性能の位相干渉器を開発」、
（記事掲載： 日刊工業新聞、OPTRONICS Online）

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
他研究機関	Dr. Hlemut Shultheiss, (Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf)	研究交流・意見交換	ブリルアン散乱分光法の高度化
他大学	Prof. K. J. Lee, Korea University	共同研究	マグノン伝搬に関する数値計算および理論的解析
他大学	後藤太一助教、豊橋技術科学大学	共同研究	磁性絶縁体におけるマグノン伝搬の研究
他研究機関	介川裕章主任研究員, NIMS	共同研究	結晶性金属多層膜の作製

（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

研究会と領域会議の指導はレベルがとても高い。研究者として、行っている研究と得た成果の意味を、うやむやに位置づけてしまうことがいかに多いかを気づかせていただけた。多方面のアドバイザーによって研究結果を眺められると、客観的にかつ批判的に見ることができ、大いに学ぶことができた。さきがけ研究は挑戦的であるため、ともすると目標方向を失いがちであったが、自分の長所をもっと生かせ、という方向修正を行っていただき、さきがけ研究課題の達成へアドバイスだけでなく、今後の研究者人生に必要な「ぶれない1本の芯」を入れていただいた。

（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

実際の実験手法、発表技法、問題点把握の視点を学ぶことができたが、特に「やりたいことではなく問題の本質に切り込め」という考え方、および「ロードマップを自分で作成しその方向性を整理し問題の本質を知る」という指導に感銘を受けた。普通の研究生活では到達できない視点を得ることができ、研究の幅が格段に広がった。第一線で活躍するさきがけ研究仲間や超一流のアドバイザーと交流できたことに感謝を申し上げます。また、さきがけ研究をサ

ポートしていただいた JST 領域関係者の皆様方からは、研究体制とはどのように構築・運営し、どのようにそれを発展させていくか、とても貴重な取り組み方を学ぶことがでた、ここに感謝申し上げます。

研　究　報　告　書

「界面微細センサ開発とマルチスケール数値解析による熱・物質輸送 ー電気化学反応の連成現象の解明と最適界面構造設計」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月
研 究 者：　荒木　拓人

1．　研究のねらい

固体高分子形燃料電池(PEFC)はクリーンで高効率なため次世代の自動車用，家庭用分散電源として普及が始まっている．しかし、この PEFC の触媒には高価な白金が主に用いられており，将来のさらなる普及のためにはこの触媒の使用量の削減が必要である．そのためには，特にカソード側の触媒反応サイトへ活物質である酸素や水素イオンさらには電子をスムーズに届け，触媒性能を限界まで引き出す最適な界面構造設計技術が求められている．そこで，本テーマでは触層近傍におけるマイクロメートルスケールの相界面で生じている熱・物質輸送と電気化学反応の連成現象、特に運転条件ごとの律速段階を整理し、最適な界面構造設計へつなげることを目的とした．

特に触媒周辺では液水・酸素・プロトンなどの化学種輸送と温度や電子輸送，そして反応分布がお互いに密接に関連しているため，触媒層反応場の構造の最適化のためにはそれぞれの現象および相互作用も明らかにする必要がある．ところが、触媒層自体が 10 μm 程度と極めて薄く，代表長さである空孔径も 10～100nm オーダーと極めて小さいため，触媒層の内部の現象を実運転下(in situ)で直接測定できる技術は存在しなかった．そこで，第一の目的を「(a)触媒層近傍におけるマイクロメートルスケールの現象（温度，濃度）をセンシングできるナノ・マイクロセンサを開発すること」とした．

触媒層付近の液水は反応ガスの拡散輸送を阻害するためその分布をコントロールすることは極めて重要で，これまで撥水コーティングなどで対策が取られてきた．しかし，温度分布があると飽和蒸気圧が変化し，凝縮・蒸発などの相変化現象に影響を与え，最終的に液水の分布状態に大きな影響を与えることが予想される．さらには，多孔質部材中に液水が存在することで有効熱伝導率が変化し，温度分布そのものが変化する．つまり，液水分布と温度分布は相互に影響を与えるため，それらを同時に把握する必要があった．したがって開発した温・湿度センサによる局所温湿度と X 線 CT による液水分布の同時測定を行った．

さらに，これら触媒層近傍の現象は触媒層の構成部材である固相やナノ孔にある液相，そして気相と，それぞれの相界面といったナノからマイクロメートルスケールのミクロ構造だけでなく，リブやチャネル，GDL 中の液滴，MPL のクラックといった，ミリメートルスケールの大きな構造の影響も同時に受ける．それらのマルチスケールの現象を整理するためには，実験からだけでなく数値解析の併用が有効である．そこで，もう第二の具体的な目標を「(b) 熱物質輸送，電気化学反応を連成したマルチスケール数値解析モデルの開発」とした．

これらの測定と数値解析の両面から触媒層付近の相界面に存在する複雑な連成現象を明らかにし最適界面構造設計につなげることで，未来のエネルギー問題の解決の一助となることを最終的な目的としている．

2. 研究成果

(1)概要

家庭用，自動車用として実用化が進みつつある固体高分子形燃料電池(PEFC)のさらなる性能向上はその潜在的な市場規模，エネルギー消費量の多さから本邦全体のエネルギー高効率利用に対する量的貢献度は極めて高い．本テーマはその PEFC の性能向上に向け「(a)マイクロセンサ開発による局所温湿度測定と X 線 CT による液水分布同時可視化」と「(b) 熱物質輸送，電気化学反応を連成したマルチスケール数値解析モデルの開発」に大別される．

(a)のマイクロセンサの開発では，まず温度センサ，湿度センサの微細化と歩留まり向上に取り組んだ．パリレン蒸着装置およびスパッタ装置を導入することでそれぞれの成膜条件の整理を行い，厚さ 7 μm 程度，幅 30 μm のセンサを歩留まり良く製作することに成功した．さらに，被測定セルのシール構造の工夫などにより，1MPa の締め圧を加えてもセンサが破断せず数十時間の連続測定を達成した．

温度センサによる測定と X 線 CT の液水分布同時可視化から，拡散層(GDL)中の液水飽和度が 20%程度と高い場合でも液水が凝縮モードやキャピラリー輸送モードで存在する場合は GDL の有効熱抵抗率がほとんど減少しない場合があること，また，この GDL の熱抵抗に起因する温度勾配によって生じるヒートパイプ効果で GDL−セパレータリブ界面に液水が集中して凝縮した場合には，接触抵抗を含む GDL の有効熱抵抗が急激に低下することを示した．この有効熱抵抗の低下による界面温度低下はより多くの液水凝縮を引き起こしさらに熱抵抗を低下させるポジティブなフィードバックを引き起こすため，わずかな部材特性の違いが発電性能の大きな違いを生み出すこともある．これらの同時測定による知見は世界的にも初めて得られたものであり，今後の PEFC の部材開発の重要な指針となると考えられる．

テーマ(b)においては熱物質輸送特性と電気化学反応の連成現象をすべて検討できる基盤的な解析コードを作成した．特にテーマ(a)において示した温度分布と液水分布の相互作用を考慮に入れ，それぞれの分布を数値解析的にを再現することができた．これらを連成して解いている議論した例は我々の知る限りなく，世界的にも重要な成果であると考えている．

本課題中に達成できなかった課題としては，多孔質の製造過程に関する考察である．数値解析的に最適と思われる物性値・パラメータであっても，実際にそのパラメータの構造の多孔質部材を作成することは容易ではない．なぜなら，現状の技術では多孔質部材のパラメータ調整の大部分をトライアンドエラーに依存しているためである．今後は製造工程を含め，包括的な多孔質パラメータの議論を進めていく必要があると考えている．

(2)詳細

家庭用，自動車用として実用化が進みつつある固体高分子形燃料電池(PEFC)のさらなる性能向上はその潜在的な市場規模，エネルギー消費量の多さから本邦全体のエネルギー高効率利用に対する量的貢献度は極めて高い．本テーマはその PEFC の性能向上に向け「(a)

マイクロセンサ開発による局所温湿度測定と X 線 CT による液水分布同時可視化」と「(b) 熱物質輸送，電気化学反応を連成したマルチスケール数値解析モデルの開発」に大別される．

(a)のマイクロセンサの開発では，まず温度センサ，湿度センサの微細化と歩留まり向上に取り組んだ．パリレン蒸着装置およびスパッタ装置を導入することでそれぞれの成膜条件の整理を行い，図 1(左)に示すような厚さ 7 μm 程度，幅 30 μm のセンサを歩留まり良く製作することに成功した．さらに，被測定セルのシール構造の工夫などにより，1MPa の締め圧を加えてもセンサが破断せず数十時間の連続測定を達成した．

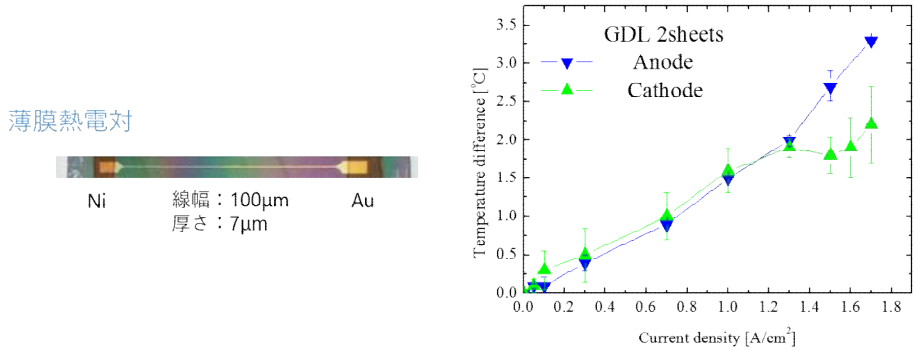


図 1　測定に用いたマイクロ温度センサの画像(左)と
マイクロセンサによって測定された触媒層近傍の温度上昇(右)

温度センサによる測定と図 2 に示すような X 線 CT の液水分布同時可視化から，拡散層(GDL)中の液水飽和度が 20%程度と高い場合でも液水が凝縮モードやキャピラリー輸送モードで存在する場合は GDL の有効熱抵抗率がほとんど減少しない場合があること，また，この GDL の熱抵抗に起因する温度勾配によって生じるヒートパイプ効果で GDL−セパレータリブ界面に液水が集中して凝縮した場合には，接触抵抗を含む GDL の有効熱抵抗が急激に低下することを示した．この有効熱抵抗の低下による界面温度低下はより多くの液水凝縮を引き起こしさらに熱抵抗を低下させるポジティブなフィードバックを引き起こすため，わずかな部材特性の違いが発電性能の大きな違いを生み出すこともある．これらの同時測定による知見は世界的にも初めて得られたものであり，今後の PEFC の部材開発の重要な指針となると考えられる．

テーマ(b)においては熱物質輸送特性と電気化学反応の連成現象をすべて検討できる基盤的な解析コードを作成した．特にテーマ(a)において示した温度分布と液水分布の相互作用を考慮に入れ，それぞれの分布を数値解析的にも再現することができた．これらを連成して解いている議論した例は我々の知る限りなく，世界的にも重要な成果であると考えている．

本課題中に達成できなかった課題としては，多孔質の製造過程に関する考察である．数値解析的に最適と思われる物性値・パラメータであっても，実際にそのパラメータの構造の多孔質部材を作成することは容易ではない．なぜなら，現状の技術では多孔質部材のパラメータ調整の大部分をトライアンドエラーに依存しているためである．今後は製造工程を含め，包括的な多孔質パラメータの議論を進めていく必要があると考えている．

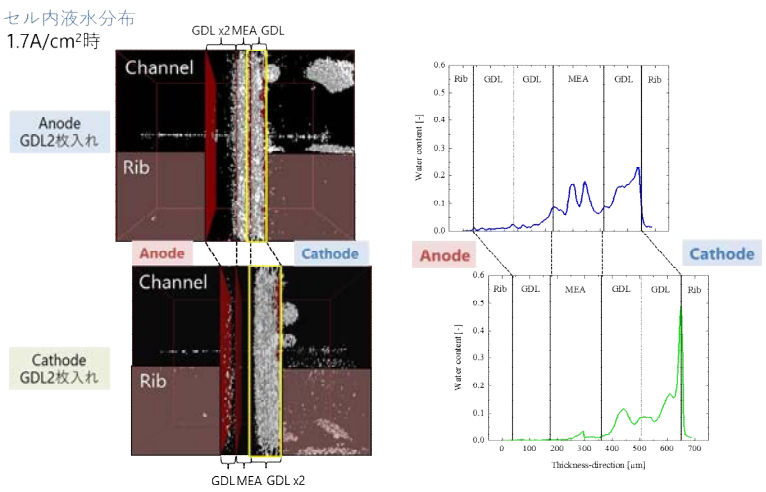


図 2　X 線 CT による液水可視化画像（左）と厚さ方向液水飽和度分布（右）

3.　今後の展開

今後，本取り組みの成果を実際に部材パラメータに反映させるためには多孔質の製造過程に関する検討も必要になると考えている．数値解析的に最適と思われる物性値・パラメータであっても，実際にそのパラメータの構造の多孔質部材を作成することは容易ではない．なぜなら，現状の技術では多孔質部材のパラメータ調整の大部分をトライアンドエラーに依存しているためである．今後は製造工程を含め，包括的な多孔質パラメータの議論を進めていく必要があると考えている．

4.　評価

（1）自己評価

（研究者）

本プロジェクトにおいて，厚さ 7 μm，幅 30 μm 程度と極めて微細かつ柔軟な温度センサの開発に成功した．さらには，開発したセンサを運転中の固体高分子型燃料電池の触媒層近傍に挿入し，in situ の測定を行うことにも成功した．固体高分子型燃料電池の触媒層近傍では締結圧が 1MPa 程度と高く，また，2A/cm² 以上にも至る極めて激しい化学反応と電位変化が存在し，さらには触媒層やミクロ多孔質層，高分子膜は柔軟で湿度変化によって伸縮するなどマイクロセンサにとって極めて厳しい環境である．そのような環境におけるマイクロセンサを用いた直接測定は本さきがけプロジェクトによる世界初の成果である．また，厚さ 8 μm，幅 100 μm 程度の極めて微細な湿度センサの開発および，燃料電池触媒層近傍での測定にも成功している．

これらのセンサによる測定によってこれまでほとんど直接的に明らかにされていなかった触媒層近傍の局所情報を得られたことは，学術的に極めて重要な成果であると自己評価している．さらに，開発したセンサは産業界からの評価も高く，国内自動車メーカー4 社から照会があり，そのうち 1 社はセンサのサンプルを提供し社内評価段階であり，2 社では本プロジェクトとの共同研究として各社において開発中のセルに本開発センサを利用しての部材開発に活用

されている.

現在，内燃機関・ハイブリッド車にかかわる産業集積は基幹産業として現在の我が国を支えており，同様の立場を維持するためにも次世代車両のパワーソースの開発は極めて重要である．その候補としての固体高分子形燃料電池車の開発に対し，本さきがけプロジェクトは少なからず貢献でき，エネルギー利用の飛躍的な高効率化を実現するための基盤技術を開発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）

本研究は、PEFCの性能向上に向け、「(a)マイクロセンサ開発による局所温度・湿度測定とX線CTによる液水分布同時可視化」と「(b) 熱物質輸送，電気化学反応を連成したマルチスケール数値解析モデルの開発」を進めるものである。当初より、センサー開発に注力し、微細かつ連続的な測定に耐え得るミクロンサイズのセンサー開発に成功した。このセンサーによる温度および湿度の測定は1点あるいは離散的ではあるが、同時に進めてきたX線CTによる水分分布測定と組み合わせることにより、現象の定量的解析が可能となったことを評価する。さらに数値計算モデルへの貴重な実測データとしても有用となることが期待できる。

今後は、電気化学反応の影響も含めて、セル内部で起きている現象の解析を進め、さらにマルチスケールでの数値計算をあわせて進めることで、PEFCの高効率化に資する成果に到達することを期待する。あわせて、PEFCを使用する複数の企業との連携、共同研究も進んでいることから、それらが今後の具体的な成果に繋がることに期待する。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. 固体高分子形燃料電池内の液水分布状態可視化と非定常発電特性 荒木 拓人，燃料電池, Vol. 13, No. 3, pp. 9-13, (2014)
2. In Situ Humidity Measurements at the CL Surface By MEMS-Based Sensors Catalyst Layer, Jun Tsujikawa, Ryotaro Minami, and Takuto Araki ECS Trans. 2015 69(17): 471-476, doi:10.1149/06917.0471ecst
3. 車載用燃料電池スタックの技術開発 荒木 拓人，日本フルードパワーシステム学会誌 46(6), 257-259, 2015-11
4. Influence of GDL Properties on Liquid Water Distribution and Temperature at CL Surface Takuto Araki, Koki Kobayashi, Ryotaro Minami, and Sota Hashimura ECS Trans. 2016 75(14): 201-208; doi:10.1149/07514.0201ecst

（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）

横浜国立大学 YNU 研究貢献賞, 2014/06/25

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	完成車メーカーA	共同研究	相手先のセル部材を用いての液水可視化とマイクロセンサによる測定の同時実施による，新規部材開発を共同実施
企業	完成車メーカーB	センサ サンプル提供	相手先のセルに使用するマイクロセンサを提供．先方の評価中．
企業	完成車メーカーC	共同研究	物質輸送特性測定法開発の共同実施

（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

相界面領域は幅広い分野の研究者が参画していることから，近い分野の学会から受けるものとは大きく違う視点からの助言・コメントがいただけたことはとても有意義でした．

他の分野の研究者の発表を聴講することも自分の研究の幅を広げることになり良かったと思います．

（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

研究のための研究ではなく，目的に対して本質的に重要な点はどこか，その点を最小の労力でクリアするためにはどうすればよいか常に意識するようにとの教えは，ともすればための研究に逃げたくなる自身の戒めとしています．

研　究　報　告　書

「カーボン導電剤とバインダーの構造制御による電子物質輸送界面の高効率化」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成25年10月～平成29年3月
研　究　者：　井上　元

1．　研究のねらい

リチウムイオンバッテリー（LiB）などの二次電池、固体高分子形燃料電池（PEFC）などの燃料電池、空気電池や全固体電池などの各種電池技術は、省エネルギー技術・高効率エネルギー貯蔵技術・負荷平準化技術として非常に有用であり、より一層の低コスト化、高出力密度化、高エネルギー容量化が望まれている。特に昨今の外国諸国の電池開発技術の躍進もあり、更なる産業競争力の強化が必要不可欠となっている。一方、乗用車や航空機などの可搬型電源や住宅用蓄電設備などの用途拡大に伴い電池技術の信頼性・安全性の向上がより一層求められている。なお現在の国内の消費エネルギーのうち運輸部門は 23%を占め、現状の各種自動車のエネルギー効率（Well to Wheel 効率）から計算される値として、電気自動車の代替により 5～7%の削減効果が期待でき、「科学技術イノベーション総合戦略 2015」においても新車販売台数に占める次世代自動車の割合を 2～5 割、国内企業の先端蓄電池市場獲得規模を年間 5000 億円(シェア5割)とすることが目標とされている。

二次電池や燃料電池は多孔質電極を有し、反応点となる電極触媒や活物質、カーボンブラック等の導電性材料、イオン輸送経路となる電解液や固体電解質などで構成され、その数 nm～数 μm の複雑な構造の中を、反応種、電子、イオンが移動し、すなわち多相多成分の反応輸送現象が内部で生じている。これら各種電池および電気化学システムの高出力密度化、低コスト化、長寿命化を図るためには、反応界面に反応種を如何に円滑に、迅速に、広範囲に供給するかが重要であり、そしてそれを考慮した電極構造の設計および製造が課題となっている。しかしながら現状は製造プロセスの経験的な試行錯誤に依っており、電極構造と電池性能の相関および理想構造の設計指針に関して未だ明らかにされていない。

そこで本研究では実際の複雑構造を考慮した数値シミュレーションと実測評価との比較検証、理論モデルの構築と可視化試験による妥当性の検証を行い、さらに逆問題解析により高エネルギー密度・高出力密度を実現する電極構造設計に関わる技術確立をめざした。

2. 研究成果

（1）概要

分散型エネルギーシステム、住宅・自動車用蓄電デバイスの導入促進に寄与するリチウムイオン二次電池の性能向上を、エネルギー高効率利用として目指す解決課題とした。そして本さきがけ研究として物質・電子輸送相界面の最適構造化、高機能相界面の創成、不可逆損失低減に寄与する、新たな最適設計指針の獲得を目標とした。本研究により現状部材の理論限界性能の極限に迫る電子物質輸送の最適環境と均一反応場を形成し、成り行き任せ、試行錯誤の構造作製の現状を打破し多孔質電極構造を”設計”する学理創出を目指した。

本研究では以下3つの研究項目を設定した。

研究項目A　電極反応・物質輸送に及ぼす空隙構造の影響評価と高効率化

A－1　実多孔質電極の反応輸送解析技術の構築

- ・多孔質構造と伝導度の相関、物理限界の提示
- ・導電助剤とバルク伝導性相関把握
- ・実用電極による検証
- ・セパレータ構造の特性評価
- ・In-situ 測定との比較検証
- ・体積膨張収縮の影響
- ・劣化解析評価

A－2　計算による構造設計支援技術の構築

- ・計算スクリーニングによる検討
- ・構造設計のための理論構築
- ・最適構造設計支援技術とその活用による実電池評価

研究項目B　他電池への応用、全固体電池の電極層の構造評価と高効率化

研究項目C　電極作製プロセスによる構造形成の理論評価と直接計測

なお当初提案項目の優先事項の見直しにより研究項目B、Cは第2年次で中断し、研究項目Aを進めることとした。このうち「体積膨張収縮の影響」と「劣化解析評価」「最適構造設計支援技術とその活用による実電池評価」に関しては未完了であり、その他は完了している。体積変化や劣化といった経時変化を考慮した構造設計の理論構築は未だ不十分であるが、初期特性としての構造設計は数値計算、実測、理論を連成させ、概ね技術確立できたと言える。なお、実際の多孔質電極構造の再構築とその特性評価や、モデル構造による検証に関する本技術は他電池にも応用可能であり、燃料電池や全固体電池にも適用し、多孔質構造として有効伝導度や有効拡散係数の低下要因を明らかにし、理論限界との差異を示すことができた。次に各研究項目の詳細を示す。

（2）詳細

研究テーマA「リチウムイオン二次電池の物質輸送と界面反応に及ぼす空隙構造の影響評価と高効率化」

集束イオンビーム走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)によりコバルト酸リチウム正極層、黒鉛負極層の立体再構築を行い、その多孔構造を基にしたランダムウォーク計算により有効イオン伝導度を求め、またインピーダンス計測によりその妥当性を確認した。さらにモデル構造や理論値との差異を示し、活物質粒子の幾何形状やバインダーのモルフォロジーを考慮し、空隙率やバインダー量を変数とした有効イオン伝導度の相関式を得た。本研究で対象とした電極層の有効イオン伝導度は物理限界と比較して3倍程度向上の余地があることが分かり、バインダーの偏析改善により向上できることがわかった。（図1）

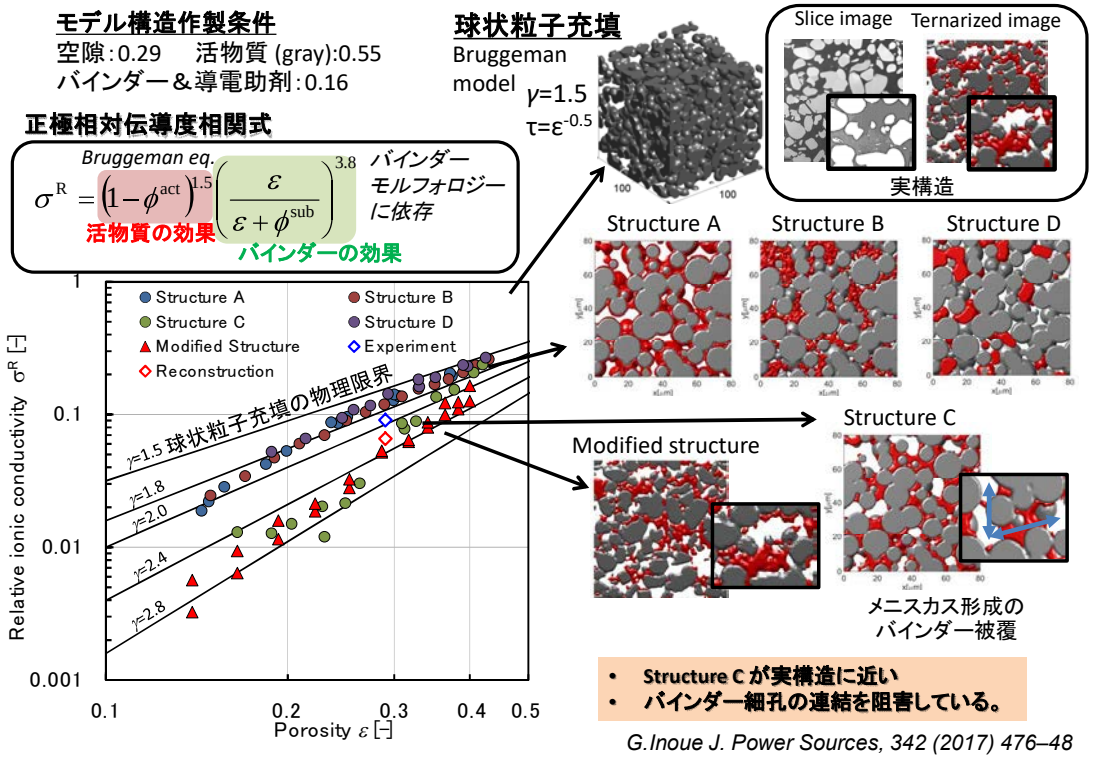


図1　実電極構造、理論モデル、モデル構造の比較による正極相対伝導度相関式の導出

次にこれら電極構造を基に三次元反応輸送解析モデルを開発し、実構造内のリチウムイオン濃度や固液界面反応分布を得ることが可能となった。本計算は材料固有の特性（反応速度定数、拡散係数等）と実構造に起因する有効反応界面積や有効イオン伝導度の効果を反映させることができ、かつ実験への合わせこみのパラメータを一切用いないものである。同条件の放電レート特性と比較して大凡一致し、本計算の妥当性を確認した（図2）。そして活物質粒子形状、粒径分布、体積割合、バインダー付着形状、偏析などを考慮した種々のモデル構造を対象に解析を行い、計算による構造スクリーニング技術を確立した。活物質情報から多孔電極の特性予測が可能となり、構造設計支援技術になると考える（図3）。

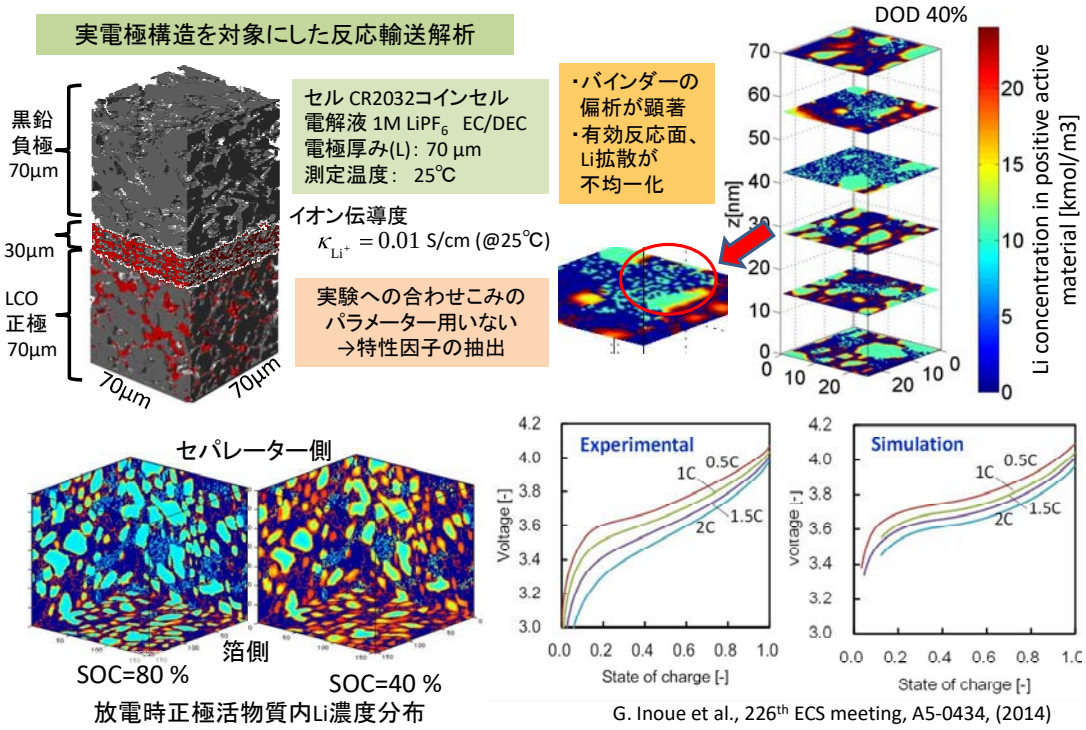


図2 LiB 実電極構造内の反応物質輸送シミュレーション

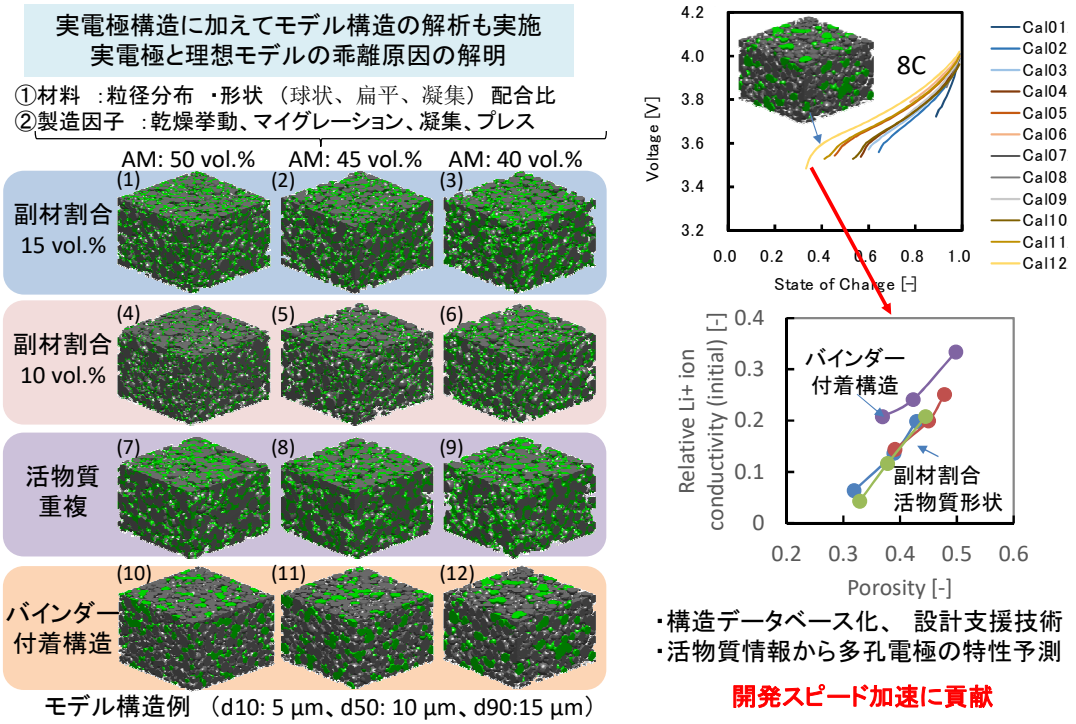


図3 スクリーニング計算による最適電極構造の探索

さらに、いくつかの近似を与えて電極層内の反応輸送現象の理論モデルを導出し、有効イオン伝導度と反応速度と電極厚さを関数とした設計パラメータをと放電深度の相関式を得た（図4）。数値計算と実測の両データを再現できており、本取組により実電極層において抵抗要因が反応律速と物質輸送律速のどちらに由来するものかを推定することが可能となった。そして本理論モデルの妥当性を検証するために、充放電時の黒鉛インターカレーションに伴う色相変化をコンフォーカル共焦点顕微鏡によりその場観察し、厚さ方向の反応速度分布と理論モデルが良好に一致することを確認した（図5）。

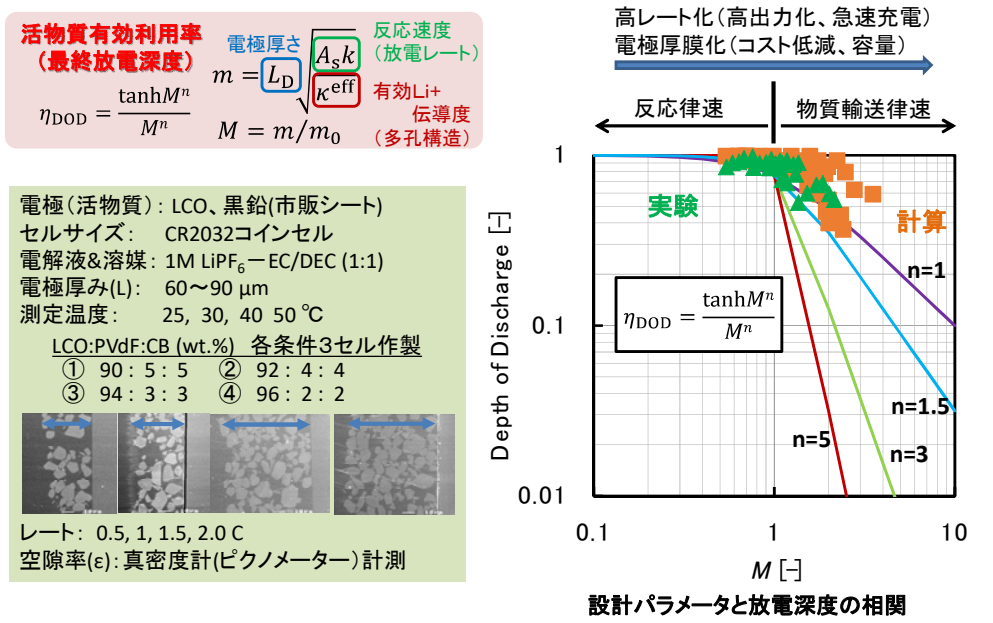


図4　設計パラメータと放電深度の相関

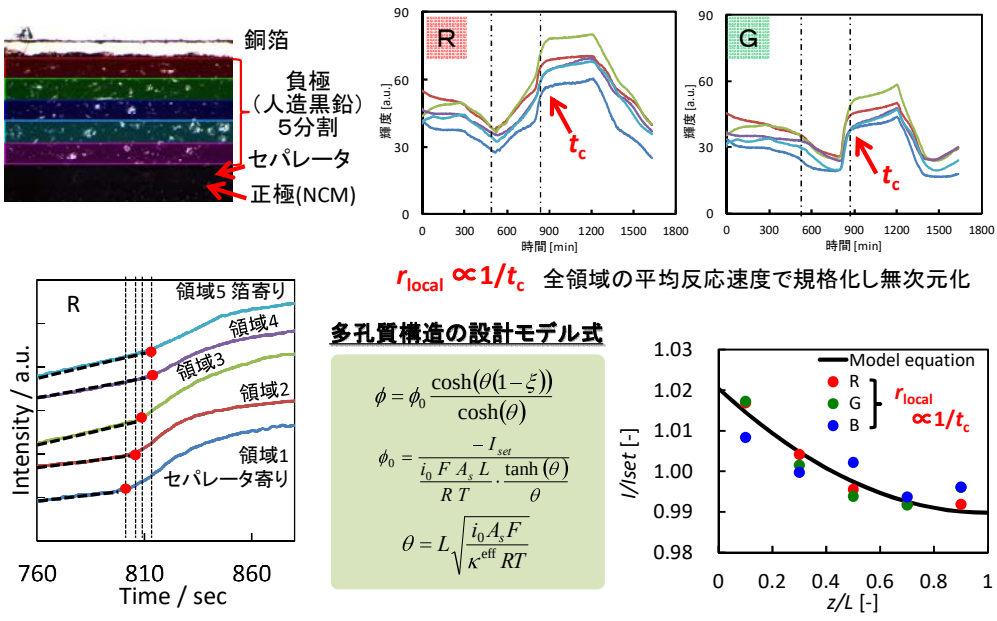
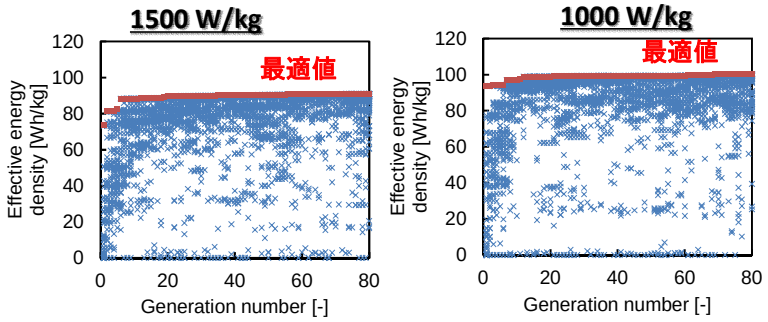


図5　可視化観察結果からの反応分布推算と理論モデルとの比較

またモデル構造を対象にしたスクリーニング計算ではなく、遺伝的アルゴリズムと並列計算を導入し、任意の重量出力密度のもと実効エネルギー密度が最大になる構造を自動探索する解析手法を開発した。なお計算量の都合、擬一次元モデル（多孔質電極理論）として行った（図6）。設計変数として活物質や導電助剤の体積割合と電極層合厚さを与え、これにより電極材料の特性を最大限発揮できる構造の設計が可能となった。さらにラゴンプロット上に多孔質電極層としての限界線を示すことができ、各種電池の開発指針の検討にも応用可能となった。



自動設計結果

設計変数	正極	負極
V_{AM}	0.45	0.85
V_{SM}	0.06	0.02
L [μm]	93.1	48.5

自動設計結果

設計変数	正極	負極
V_{AM}	0.57	0.86
V_{SM}	0.01	0.03
L [μm]	85.5	56.5

電極材料の特性を最大限発揮する構造の自動設計

図6　最適構造設計支援技術（遺伝的アルゴリズム）

一方で、今後利用が想定される高膨張率の活物質材料も対象とした計算モデルの開発に取り組んだ。膨張に伴う表面積変化、厚さ変化、空隙変化をモデルとして組み込み、これに伴う反応界面積、物質輸送距離、有効伝導度の動的変化、さらに空隙減少に伴う対流効果が充放電特性に及ぼす影響を明らかにした。これにより実効エネルギー密度向上のために許容される膨張率を定量的に把握することができ、膨張率に合わせた構造設計が可能となった。

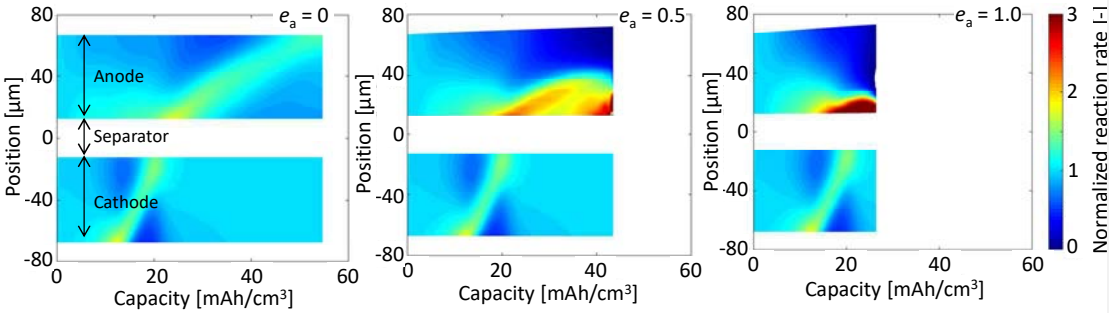


図7　活物質体積変化を考慮した充電解析結果
（各膨張率、各充電容量における反応分布）

研究テーマB「他電池への応用、全固体電池の輸送反応場に及ぼす電極層の影響評価と高効率化」

研究テーマAの取り組みを、他の電池にも応用しその適用可能性を検証した。燃料電池触媒層を対象に電解質ポリマーや凝集形状を考慮したモデル構造を計算機上に再現し、その構造と有効拡散係数の相関を明らかにした。また粒界抵抗を含む無機固体電解質の伝導度を実測により取得し、これを用いて全固体電池も対象に構造と電池性能の相関評価を行った。なお優先事項の見直しにより本研究項目は第2年次で中断した。

研究テーマ C「塗布乾燥プロセスによる電極層内の偏在化の理論評価と直接測定」

電極構造の形成に繋がる塗布乾燥プロセスを対象に、乾燥過程のその場観察により電池性能に強く影響する粒子やバインダーの偏析の要因の解明に取り組んだ。全焦点顕微鏡を用いて乾燥期間毎の凝集形状の形成過程の観察に成功した。なお優先事項の見直しにより本研究項目は第2年次で中断した。

3. 今後の展開

本研究により確立した計算技術は、各種電極材料を電極構造化する際の橋渡し技術であるが、社会実装までには、耐久性やサイクル特性などより経時的な特性を反映させた計算が必要である。これらを踏まえ電池特性評価技術として有用なものになるよう研究を引き続き進める予定である。また従来の電池シミュレーションと異なり、本計算技術は実材料の特性や構造を反映させたものであり、単純なシステム特性予測のみならず材料開発の支援技術としても活用できると考える。そこでより多くの材料を対象にその有用性を検証する必要がある。

4. 評価

（1）自己評価

（研究者）

・研究目的の達成状況

従来想定されてきた単純な均質構造電極の有効イオン伝導度よりも、実電極内では複雑構造、特にバインダーのモルフォロジーに依存して、その値が約1桁低いことを、実電極構造観察・電気化学手法を用いた実計測・複雑多孔体内数値解析の融合により明らかにした。またその影響を考慮した新規相対伝導度式を取得し、さらに実構造を考慮した三次元充放電シミュレーションのモデルを完成させ、過電圧の主要因を特定することが可能となった。本技術を実電池にも応用し、実測のフィッティングパラメータは用いずに、実材料の物性や構造を反映させて電池特性を良好に再現することができた。そして本手法を活用し、遺伝的アルゴリズムによる自動構造設計や、反応律速と物質輸送律速の評価パラメータの理論導出を行い、高出力高エネルギー密度化に繋がる電極構造の最適設計手法を確立した。加えて、本シミュレーションは単純なシステム特性予測のみならず、材料開発の支援技術としても活用でき、電池特性向上のための材料の必要特性を定量的に提示することも可能である。以上より、

構造変形や副反応を伴わない条件においては、当初の研究目標はおおむね達成できたと言える。

しかし今後の新規材料や新規電池システムへの適用を踏まえると、耐久性（デンドライト形成）やサイクル特性（膨張収縮による経時的な構造変形）など新たな影響を踏まえた解析技術の構築が必要である。デンドライト形成に関しては、電位分布と連成させた固体析出モデルを一部進め、また一般的にデンドライト生成の主要因とされるセパレータ内のイオン流束分布についても、クライオ FIB-SEM により、各種セパレータ構造を対象にした解析技術を構築した。今後は活物質界面での反応素過程を考慮した析出計算を進める必要がある。一方サイクル特性に関して、電極層をマクロに扱った場合にその厚さ変化、体積変化、表面積、電解液の対流効果を考慮した解析モデルは完成し、充放電時のその場断面計測より、厚さ変化や反応分布の妥当性も確認している。今後不可逆的な構造変形を考慮するために、活物質粒子間の応力分布の解析を進める必要がある。以上より、耐久性やサイクル特性に関しては、現時点で達成度は 50%程度であると認識している。今後引き続きその解析技術の向上に取り組んでいく予定である。

・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）

本研究により、従来成り行き任せの多孔質電極構造を理論的に設計し、膨大なスクリーニングにより行われている電極作製を短縮できると考えている。 また従来の電池シミュレーションと異なり、本計算技術は実材料の特性や構造を反映させたものであり、単純なシステム特性予測のみならず材料開発の支援技術としても活用できると考える。特に民間企業との共同研究や情報交換を多く実施し、新規材料開発と電池性能の橋渡し技術として、本解析技術を本分野の多数の研究者が注目して下さり、本技術の可能性を認識している。近年盛んに研究が進められているマテリアルインフォマティックスの研究とも連動し、探索計算によって候補として挙げられる各種材料を電池に組んだ場合に、その電池特性予測と律速要因を明らかにすることにも応用でき、また実電池作製においても、予め計算により求まる理論限界値を示すことも可能と考える。これらは研究開発と電池製作のコストダウンやスピードアップにもつながるものであり、近隣諸国との競争が激しい電池業界において我が国のシェア拡大にも貢献できると考える。 さらにこの研究コンセプトは電池のみならず他の多孔質構造を有するシステムにも応用できると考えている。

・その他領域独自の評価項目に基づいて、研究者自身の評価を簡潔にまとめてください。

領域内で積極的に意見を述べ、領域全体の活性化に貢献できたと考える。

（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）

本研究は、リチウムイオン二次電池に関し、電極反応・物質輸送に及ぼす空隙構造の影

響を理論計算、及び実験の両面から評価し、その高効率に繋がる電極構造の最適設計手法を確立し、さらに、他の電池や全固体電池への展開、および電極作製プロセスへの展開を意図したものである。これらのうち、さきがけ研究期間においては、電極構造の最適設計手法に向けて、空隙構造の影響を理論計算中心に進め、その結果を実験と合わせること等により、個別の現象の解明を進め、基礎的な最適構造への指針を示せたことを評価する。併せて、固体電池や電極作製プロセスへの展開に関しても、研究の進展が認められる。

今後は、活物質の体積膨張収縮の影響や劣化解析等を含めた総合的な特性評価により、実用電池に向けての設計指針の提示し、また更なるサイエンスの深化を進めることで、エネルギーの高効率利用に具体的に寄与することを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. G. Inoue and M. Kawase, "Numerical and Experimental Evaluation of Relationship between Porous Electrode Structure and Effective Conductivity of Ion and Electron in Lithium-ion Battery", *Journal of Power Sources*, 342 (2017) 476–488
2. K. Ikeshita, G. Inoue, and M. Kawase, "Electrode Designs of Lithium Ion Batteries Utilizing the Simulation of Porous Structures", ECS Transaction, "PRiME 2016/230th ECS Meeting (October 2-7, 2016)" 75 (20), (2017) 165-172

(2)特許出願

研究期間累積件数:1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)

学会発表(一般):

- G. Inoue, S. Yatabe, and M. Kawase, "Simulation of Lithium-Ion Conduction and Deposition with Heterogeneous Porous Structure of Electrode Layers and Separators", PRiME 2016, (2016) A03-365
- G. Inoue "Evaluation of Relationship between Dynamic Structural Deformation and Output Performance in Lithium-Ion Battery By Numerical Simulation", 228th ECS meeting (2015), A02-164
- G.Inoue, J.Ikishima, S.Baba, H.Ohtsu, M.Kawase, "Evaluation of Structural Properties of Porous Electrode in Fuel Cell and Secondary Battery by Collaboration between Simulation and Observation", 6th International Conference on Porous Media (InterPore),

その他:20 件、うち国際シンポ招待講演:2件、国内招待講演:10 件

受賞:

電気化学会 電池技術委員会賞 (2016 年 11 月 30 日、内定)

著作物:

Gen Inoue, Energy Technology Roadmaps of Japan -Future Energy Systems Based on Feasible Technologies Beyond 2030- “Secondary Batteries and Fuel Cell Systems for Next-Generation Vehicles”, Springer, pp.537-547, 2016

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
さきがけ	同志社大学 竹中 栄 先生	共同研究	シリカ被覆 Pt 触媒を用いた PEFC 触媒層構造作成に関して NEDO 受託研究の基、共同研究を実施（非公開）
CREST	東京大学 鹿園 直毅 先生	共同研究	非公開
さきがけ	九州大学 伊藤 衡平 先生	情報交換	二相流計算手法の一つであるポアネットワークモデルに関して、計算手法とその課題の情報を提供
さきがけ	同志社大学 平山 朋子 先生	機器融通	多孔質電極構造の立体構築を目的として、平山先生が所有する。X線CT装置を利用させていただいた。
さきがけ	名古屋大学 長野 方星 先生	情報交換	二相流計算手法の一つであるポアネットワークモデルに関して、計算手法とその課題の情報を提供
さきがけ	岡山大学 狩野 旬 先生	情報交換	排ガス浄化触媒の反応速度解析に関して、情報交換を行った。
企業	A社	情報交換	非公開
企業	B社	共同研究	非公開
企業	C社	共同研究	非公開
企業	D社	共同研究	非公開
企業	E社	情報交換	非公開
企業	F社	情報交換	非公開
企業	G社	情報交換	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

科学、工学、物理、化学、理論、実測、解析など幅広い分野から、貴重なご意見ご助言をいただく機会を得たことに大変感謝している。その中で特にニーズや量的貢献といった出口戦略と、

学理創出といった基礎科学の両立を意識した課題設定の重要性を理解することができた。研究の方向修正に関して、当初の設定課題からの多少の修正はあったものの、研究会・領域会議でのご意見のみならず、関連企業や研究者との接点形成のアドバイスをいただき、常に本分野の動向やニーズに則した研究を遂行することができた。

（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

二次電池研究は自身にとって新規分野であったため、とにかく積極的に関連研究者や企業の方と情報交換するように心がけ、常にニーズに則した研究を進めることができたと考えている。また本研究は電極材料と電池デバイスを繋ぐ橋渡し研究であるため、材料研究者やデバイス設計や制御の企業とも相互に情報交換を行い、幅広い視点での課題を知ることができた。さらに本研究は数値計算技術を軸としているが、常に実材料計測と可視化計測も並行して進めるように心がけ、また計算も新たな手法を積極的に導入していくようにし、自身の専門領域の枠を限定せずにチャレンジすることができた。なお自身の専門分野が化学工学であり、化学工学関連の研究者が領域内に少ないこともあり、研究会や領域会議を通じて意識してその専門知識や考えを述べるように努めた。そこから他研究者と技術交流まで発展できたので、本領域のように多くの分野を含む研究コミュニティの形成とその中でのマッチングに関して、非常に貴重な経験ができたと考えている。

研　究　報　告　書

「計算科学的手法による省電力・低損失デバイス用界面のデザイン」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成25年10月～平成29年3月
研 究 者：　小野　倫也

1.　研究のねらい

現在のエレクトロニクス用電子デバイスでは、ゲートリーク電流やソース・ドレイン間のサブスレッショールドリーク電流が電力損失の大部分を占めている。リーク電流は、欠陥準位を介した量子力学的なトンネル電流が主な原因であるが、欠陥は界面に集中するため、界面欠陥の制御はエレクトロニクスデバイスの省電力化に必須である。一方、電力機器用の低電力損失パワーデバイスとして期待されている SiC デバイスは、キャリア移動度が SiC バルクの移動度に比して 10%程度しかなく、Si バルク比で 90%を大きく上回る Si デバイスに対して深刻な欠点になっている。この原因は、絶縁膜／基板界面での欠陥の準位がキャリア散乱引き起こすためであるという報告がある。このように、界面での原子レベルの欠陥の伝導特性に与える影響や動作安定性に対する理解と制御は、デバイスの省電力化に対して重要課題である。

本研究課題では、省電力エレクトロニクスデバイスや低電力損失パワーデバイスの実現・普及をめざし、計算科学的手法によりデバイス用の界面原子構造と作成プロセスのデザインを行う。具体的には、半導体デバイスの絶縁膜／基板界面、チャネル／ソース・ドレイン電極界面での原子レベルでの接合状態の違いや界面作成過程で生成される界面欠陥が、リーク電流やキャリア移動度といった伝導特性にどのような影響を及ぼすのかを電子素過程から精緻に調べる。界面でのキャリアの伝導現象の理解を深化させ、高効率エレクトロニクス・パワーデバイス用の界面原子構造とその作成プロセスをデザインする。同時に、研究を推進するため、研究推進者が独自に開発を続けてきた実空間差分法に基づく第一原理計算手法の改良と、この計算手法に基づく第一原理計算コード RSPACE を、京コンピュータなどのスーパーコンピュータで高速に実行できるようチューニングを行う。

研究目標は、①第一原理計算を中核とした計算科学的手法を用いて、デバイス界面の伝導特性の評価と界面構造のデザインを行う基盤技術の構築・確立、②超省電力エレクトロニクスデバイスや低電力損失パワーデバイスの性能を劣化させる界面欠陥の特定、③優れた絶縁性とキャリア移動度を持つ界面原子構造のデザインと作成プロセスの提案、④国内外のデバイス作成研究者と連携したデザイン主導での機能実証である。

2.　研究成果

（1）概要

本課題では、省電力エレクトロニクスデバイスや低電力損失パワーデバイスの実現をめざし、計算科学的手法を用いて、デバイス用界面構造のデザインと作成プロセスの提案に取り組んだ。エネルギー高効率利用を目指す課題として、テーマB「SiC パワーデバイス用高移動度界面構造のデザイン」、テーマC「ナノエレクトロニクスデバイス用低リーク高移動度界面構

造のデザイン」を設定した。また、さきがけ研究として、テーマB、Cを実施する手段を開発すべく、テーマA「高効率界面原子構造のデザインを可能にする第一原理計算法の構築」を設定した。

テーマAは、半導体界面のキャリア散乱を予測できるように研究実施者が開発した第一原理伝導計算コード RSPACE を高速化し、計算科学手法による半導体デバイスの機能予測を実現することを目的としている。本課題では、数理分野の研究者と連携し、計算のボトルネックを解消した。そして、改良した計算コードを、テーマBで SiC-Metal-Oxide-Semiconductor(MOS)界面のキャリア散乱解析に使用した。

テーマBは、SiC-MOS 界面のキャリア散乱予測を行い、移動度を低下させるキラー欠陥を抽出すること、そしてキラー欠陥の滅処理方法を提案することを目的としている。まず、熱酸化過程のシミュレーションをもとに、酸化中に現れる原子構造がキャリア散乱に与える影響を調べた。SiC は伝導帯端に自由電子的な振る舞いをする特徴的な準位を持ち、その電子状態は、酸化による酸素原子侵入により顕著に変わる。伝導帯端準位の変化を起因とするキャリア散乱は、電気的に活性な界面欠陥よりも大きいことが明らかになった。この結果は、Si デバイスでは散乱因子として考えられてこなかった電気的に不活性な欠陥でも、SiC デバイスでは活性な欠陥と同程度にキャリアを散乱することを示すものである。伝導帯端準位のキャリア散乱に与える影響の実験的実証については、実験グループと議論を進めている。

テーマCは、高移動度と低リーク電流を実現する省電力エレクトロニクスデバイス用界面構造を提案することと、テーマBで SiC デバイスの研究を推進するにあたり、データが豊富な Si 系デバイスで比較データを収集することを目的としている。本課題では、酸素原子空孔が SiO_2/high-k 界面にできやすいことを明らかにした。実施期間中に、テーマBに関して、実験グループとの共同研究を開始したことにより、多くの情報を得ることができるようになったため、本テーマはテーマBに統合した。

（2）詳細

電子デバイスのエネルギー使用効率を改善するには、材料の変更に加えチャネル部のキャリア移動度向上が課題である。本課題では、エネルギー高効率利用を目指す課題として、研究テーマB、Cを設定した。また、さきがけ研究として、研究テーマB、Cを実施する手段を開発すべく、研究テーマAを設定した。

研究テーマA「高効率界面原子構造のデザインを可能にする第一原理計算法の構築」

界面欠陥を丸ごと取り込んだモデルを構築するには、数千原子程度からなるモデルが必要である。本研究テーマの目的は、半導体界面のキャリア散乱を予測できるように第一原理伝導計算コード RSPACE を高速化し、計算科学手法による半導体デバイスの機能予測を実現する

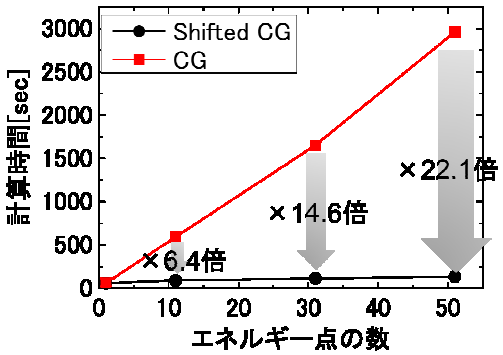


図 1: Shifted CG 法と CG 法の計算時間の比較

ことである。

伝導特性計算のボトルネックは、散乱領域のグリーン関数を計算する線型方程式と電極の自己エネルギーを計算する際に用いる一般行列に対する一般化固有値問題のソルバーであり、これまでのところ効率的に計算する方法はなかった。前者の問題に対しては、数理分野の研究者と協力し、線型方程式のソルバーに
Shifted Conjugate-Orthogonal-Conjugate-Gradient 法を適用した。この方法により、図 1 のようにグリーン関数の計算が最大 22 倍高速化された[成果(1)-2、成果(3)-1、成果(3)-4]。また、後者の問題に対しては、これまで一般化固有値問題の全固有値を計算しなければならなかったところを、伝導計算に必要な進行波の近傍のみの固有値、固有関数を用いて、自己エネルギーを計算する方法を開発した[成果(1)-4、成果(3)-1、成果(3)-4]。

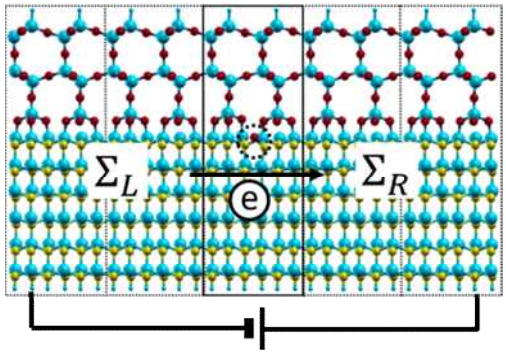
ここで改良した RSPACE を用いて、研究テーマBでパワーデバイスのキャリア散乱予測シミュレーションを実現した。

研究テーマB「SiC パワーデバイス用高移動度界面構造のデザイン」

SiC パワーデバイスのキャリア移動度低下の原因解明を困難にしているものは、酸素原子空孔や格子間炭素、酸化後のアニールで導入された原子など多様な欠陥の種類である。本研究テーマの目的は、第一原理計算により、SiC-MOS 界面のキャリア散乱予測を行い、移動度を低下させるキラー欠陥の抽出すること、そして実証実験グループと協力して、キラー欠陥の滅処理方法を提案することである。

平成 25～26 年度は、熱酸化過程のシミュレーションを行い、初期酸化と酸化中期では炭素原子の脱離メカニズムが異なることを発見した[成果(1)-1、成果(3)-2]。平成 27～28 年度は、酸化過程のシミュレーションをもとに、酸化中に現れる原子構造がキャリア散乱に与える影響を調べた。代表的な MOS 界面である 4H-SiC(0001)/SiO_2 界面の(0001)面は、SiC 原子層が 4 層周期で積層し、h(hexagonal)面と k(cubic)面が hkhk…の順に交互に現れる。第一原理電子状態計算を用いて、h 面では酸化で侵入する酸素原子によって、界面の電子状態が顕著に変化することを明らかにした[成果(1)-3、成果(3)-3]。また、

(a)



(b)

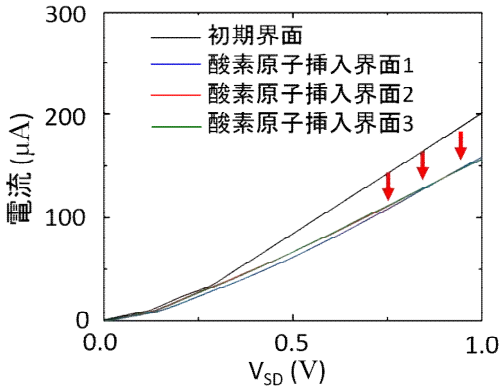


図 2:h 面に O 原子が侵入することによる移動度低下。(a)非平衡グリーン関数法を用いた計算モデル。青球は Si 原子、黄球は C 原子、赤球は O 原子。(b)印加電圧に対する電流量の変化。

図 2 に示すように、侵入酸素原子がキャリア散乱に与える影響について調べたところ、h 面では大きくキャリアを散乱し、電流量が低下することが明らかになった。h 面に侵入した酸素原子と、SiC(0001)/SiO_2 界面に存在すると考えられる格子間炭素やカルボニル欠陥によるキャリア散乱を比較したところ、前者の方が明らかに大きいことが分かった[成果(1)-5、成果(3)-5]。このような現象を引き起こす原因は、SiC 結晶特有の自由電子的な振る舞いをする伝導帯端準位の存在である。

従来の Si デバイスでは、Si の禁制帯中に欠陥準位を作る電気的に活性な欠陥がキャリアを散乱すると考えられてきた。SiC の酸化中に酸素原子侵入だけで生成される構造は、SiC の禁制帯中に明瞭な欠陥準位を作らない電気的に不活性な欠陥である。この結果は、Si デバイスでは散乱因子として考えられてこなかった電気的に不活性な欠陥でも、活性な欠陥と同程度にキャリアを散乱することを示すものであり、SiC の移動度を予測するには Si デバイスでは考慮しなかった要因も考慮しなければならないことを意味する。現在、領域統括補佐(アドバイザー)の紹介による実験グループと、自由電子的な振る舞いをする伝導帯端準位がキャリア移動に与える影響を調べる議論を進めている。

研究テーマC「ナノエレクトロニクスデバイス用低リーク高移動度界面構造のデザイン」

ナノエレクトロニクスデバイス用の MOS 界面での欠陥は、リーク電流の増大や移動度低下など、デバイス性能劣化の原因となっている。high-k 材料をゲート絶縁膜に用いたデバイスは、リーク電流を増やすことなくチャネル電流量を稼げる構造として期待されている。しかし、Si 基板と high-k 絶縁膜の界面に、SiO_2 の遷移層を形成し、界面原子構造の理解を複雑にしている。本研究テーマの目的は、第一原理計算により Si/high-k 界面における界面欠陥とリーク電流やチャネル電流の関係を調べ、高移動度と低リーク電流を実現する界面原子構造を提案すること、研究テーマBを実施するにあたり、これまでの研究データが豊富な Si 系デバイスで比較用のデータを得ることであった。

Si/high-k 界面の欠陥で、デバイス性能への悪影響が懸念されている欠陥のひとつに酸素原子空孔があげられ、これらは Si/SiO_2 界面や high-k 膜中に存在することが分かっている。本研究では、酸素原子空孔欠陥が SiO_2/high-k 界面にできやすいことを明らかにした。

研究実施期間中に、研究テーマBに関して領域統括補佐(アドバイザー)の紹介による実験グループとの共同研究開始により、研究テーマBの重要性が増すとともに、実験的研究から多くの情報を得ることができるようになった。そのため、研究資源を研究テーマBに集中させるため、本テーマは論文執筆段階で実施を保留し、研究テーマBに統合した。

3. 今後の展開

本課題の推進により、第一原理計算を中核とする計算科学的手法を用いて、電子デバイス界面におけるキャリア移動を原子・電子の振舞いから明らかにする手法を構築した。一方で、計算資源の制約により、計算のモデルサイズや欠陥種類のバリエーションなどが限られ、実際のデバイス界面を模した構造とは言い難い部分もある。ポスト京など大型計算機の計算性能を活用できるよう方法論を改良し、現実系に近づけていくことが今後の課題である。

一方、SiC を用いたパワーデバイスは、一部が製品化されているものの、MOS の移動度が低い問題は未だ解決されておらず、本格普及の障害となっている。これまでの研究により、SiC

に特徴的な伝導帯端準位や炭素原子の影響など、従来の Si 基板を用いた電子デバイスでは考慮する必要のなかった要因が発見された。これらの現象が移動度低下に与える影響を実験グループともに検証し、デバイス機能向上に役立てていく必要がある。

また、本課題で開発された計算手法は、他の材料を用いたデバイスの機能予測にも適用可能である。SiC と並びパワーデバイス用材料として注目を集めている GaN デバイスへの利用も、今後展開していくべき課題である。さらには、電子デバイスに限らず、光学デバイス、超電導デバイスにも適用できるよう、方法論の改良を進めていく必要がある。

4. 評価

（1）自己評価

（研究者）

・研究目的の達成状況

計算技術の構築に関しては、実デバイスをモデル化するには及ばないものの、計算コードの高速化等は開始当初に計画していた水準には達する見込みである。一方、SiC-MOS の低い移動度に関しては、従来の Si デバイスにはなかった SiC 特有の伝導帯端準位が影響していることを明らかにすることができ、計算科学的手法で移動度低下の原因の一つを見つけ出すことができた。しかしながら、当初目的としていた計算科学主導による機能実証については、新たな発見に対する多方面からの検証研究に時間をとられ、移動度向上が期待できる界面原子構造の設計方針までは得られたものの、設計した界面の理論計算および実験による機能実証が残っている。

・研究の進め方

研究実施体：研究実施体制については、期間内に異動があったものの、大掛かりな実験装置を伴わない研究であるため、問題はなかった。

研究費執行状況：計算コードの京コンピュータ用に合わせた高速化チューニングは、極めて単純な作業の繰り返しであるがコンピュータの構造に関する深い知識が必要である。本課題の研究費を活用して専門家から情報提供を受け、研究実施効率を向上させることができた。また、本課題の研究費を、大型計算機センターの計算機使用料と計算クラスター購入に充てた。計算機使用料については、限られた研究費で、短時間でも大きな計算機が使用できたため、費用対効果は十分であった。一方、計算クラスターは、計算コード改良時のデバッグ作業の効率化や、大型計算機センターで計算したデータの退避場所に使うことによるデータ保管料の低減に役立った。以上より、研究費に関しては、研究を効率的に推進できるように執行できた。

・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）

研究成果は、Physical Review や Applied Physics Letters など、当該分野で権威のある学術誌で公表し、学術的意義は発信できた。開発した計算手法を駆使し、計算科学的手法によるマテリアル・デバイスデザインを普及させていくことは、今後の課題である。実験を行うことなく計算機シミュレーションによりデバイス構造の機能評価と設計を行う技術が確立すれば、装置購入費や実験の繰り返しによる資料購入費、廃液処理など研究における経済的な負荷を低減できる。

また、SiC-MOS の移動度向上については、今後、実験グループと協力して実証を行い、改善していくべき課題である。本成果は、SiC パワーデバイスの本格普及のための問題の一つを

解決するための手がかりを得たに過ぎないが、SiC パワーデバイスが実現すれば、電力変換時の大幅なエネルギー損失を防ぐことができる。

（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、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）

本研究は、パワーデバイス用半導体の高性能化を目指し、計算科学的手法により半導体デバイスの界面構造のデザインとその作成プロセスの提案を行うものである。具体的には、①第一原理計算を中核とした計算科学的手法を用いて、デバイス界面の伝導特性の評価と界面構造のデザインを行う基盤技術の構築・確立、②超省電力エレクトロニクスデバイスや低電力損失パワーデバイスの性能を劣化させる界面欠陥の特定、③優れた絶縁性とキャリヤ移動度を持つ界面原子構造のデザインと作製プロセスの提案を国内外の実験化と連携して行なうものである。まず、研究実施者が開発した第一原理伝導計算コード RSPACE に関し、数理分野の研究者と連携すること等により、計算のボトルネックの高速化に成功し、最大では 20 倍以上の高速化を実現できたことを評価する。また、その計算コードを用い、SiC-MOS 界面において酸素原子がキャリヤ散乱を引き起こしていることを明らかにする等、SiC 界面の挙動を明らかにしつつあることを評価する。今後は、さらに、実験グループと協力し、計算コード自体の信頼性を高める努力を重ねた上で、SiC デバイスの挙動を幅広く明らかにしていくとともに、計算手法の他の分野への展開も期待する。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. T. Ono and S. Saito, First-principles study on the effect of SiO_2 layers during oxidation of 4H-SiC, Applied Physics Letters (2015) 106(8) 081601 1-4.
2. S. Iwase, T. Hoshi, and T. Ono, Numerical solver for first-principles transport calculation based on real-space finite-difference method, Physical Review E (2015) 91(6) 063305 1-9.
3. C.J. Kirkham and T. Ono, First-principles study on interlayer states at the 4H-SiC/SiO_2 interface and the effect of oxygen-related defects, Journal of Physical Society of Japan (2016) 85(2) 024701 1-5.
4. T. Ono and S. Tsukamoto, Real-space method for first-principles electron transport calculations: Self-energy terms of electrodes for large systems, Physical Review B (2016) 93(4) 045421 1-10.
5. S. Iwase, C.J. Kirkham and T. Ono, Intrinsic origin of electron scattering at 4H-SiC(0001)/SiO_2, Physical Review B, 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）

1. T. Ono: First-Principles Calculations using Real-Space Finite-Difference Method,

Advances in Modeling of Nano Materials, (June 14–16, 2015, Hefei, China).【招待講演】

2. 小野倫也: SiC 酸化過程と MOS 界面電子状態の第一原理シミュレーション, 応用物理学会先進パワー半導体分科会 第 1 回個別討論会 「SiC 酸化メカニズムと界面欠陥」, (2015 年 8 月 4 日, 東京). 【招待講演】
3. T. Ono and C. J. Kirkham: Ab initio investigations for interface electronic structures of SiC–MOS, International Workshop on Dielectric Thin Films for Future Electron Devices – Science and Technology –, (November 2–4, 2015, Tokyo, Japan). 【招待講演】
4. T. Ono: Density functional theory study on transport property of nanomaterials, 5th International Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems (IC4N), (June 26–30, Porto Heli, Greece). 【招待講演】
5. T. Ono, C. J. Kirkham, and S. Iwase: First-Principles Study on Electron Conduction at 4H-SiC(0001)/SiO_2 Interface, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, (October 2–7, Honolulu, USA). 【招待講演】

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(さきがけ)	池田勝佳	共同研究	分子架橋系の第一原理伝導計算
領域内(さきがけ)	白澤徹郎	意見交換	SiC/SiO_2 界面原子構造の X 線回折観察
JST	非公開	意見交換	古典分子動力学法を用いた SiC/アモルファス SiO_2 界面の原子構造決定
他大学等	SIP/次世代パワーエレクトロニクス	非公開	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

SiC パワーデバイスに関して、領域統括補佐(アドバイザー)に実験グループを紹介していただいた。その結果、実験的研究から多くの最新情報を得ることができるようになり、自身の研究の位置付けと研究ターゲットが明確になった。

（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

3 年半という限られた期間内で設定した出口目標をクリアするため、研究費配分を含めた研究マネージメントは勉強になりました。また、自身のこれまでの研究実績や研究提案というオリジナリティーを生かしつつも他者の支援を活用することと、基礎研究としての完全性・興味と研究の実用性のどちらを優先させるかについて悩むことは、良い経験になりました。

研　究　報　告　書

「金属―強誘電体界面で実現する新形態触媒デザイン」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月
研 究 者：　狩野　旬

1．　研究のねらい

研究者は，強誘電体表面に 4 ナノメートルという極小サイズの卑金属ナノ粒子が酸化せずに界面接合していること，そしてこの金属ナノ粒子には貴金属触媒と同様の炭化水素から水素ガス生成を示す触媒効果があることを見いだした。

課題提案時に考えた原理は，金属ナノ粒子―強誘電体界面に熱駆動する極少な電気回路が形成されることで，（テーマ A）常誘電相において強誘電体表面層でコヒーレントに大きく揺らぐ電気双極子（分極揺らぎ）が，界面接合した金属ナノ粒子の電位ポテンシャルを揺動させる特有な電子状態を実現させる，（テーマ B）同時に，近接する物質（ガス）に酸化還元反応を促す触媒作用を発現させる，と言うものである。

本研究では，強誘電体が持つワイドギャップ半導体特性とコヒーレントな分極揺らぎ現象に着目した，誘電体を母体とした革新的な触媒デザインスキームの構築を試みる。そのために上記 2 つのテーマの解明を目指し研究を行う。

最終的には，この一連の新物性理解を徹底的に解明し深化させ，誘電体触媒実用化の方向性を開拓することで，新しい誘電体を母体とする新しいデザインスキームに基づいて上記の固定観念を覆した，さまざまな新形態触媒を適材適所に合わせて設計していくことを目標とする。

2．　研究成果

（1）概要

強誘電体は典型的な絶縁体と捉えられてきたが，（テーマ A）大きなバンドギャップを持つ極性半導体としての理解が可能であり電気分極をもつため特異なバンド構造を有すること，さらに（テーマ A’）隣接する金属の電子状態を変調させることができること，を本研究により明らかにした。

テーマ A については，まずは光反射測定と紫外光源光電子収量法（PYS）の組み合わせで，バンド構造を真空準位からの絶対深さ位置を定量的に求める手法を低キャリア濃度物質でも実現させ，イオン欠損型の半導体物性を明らかにした（*J. Appl. Phys.*, **120,** 154101 (2016)）。さらに強誘電体の単結晶薄膜に対し Spring-8 BL47XU で角度分解 X 線光電子分光（HAXPES）を実施し，試料奥から表面層に向かって原子軌道が傾斜していることを発見した。放射光 X 線を用いた HAXPES 装置は汎用性の高いものではあるが，BL47XU には唯一広角対物レンズを用いているため，超高分解の深さ方向スキャンが可能である。そのために，おそらくこの発見は世界初であろう。

テーマ A’については，金属―強誘電体接合系における，金属電子状態の解明を目指した。さきがけ研究において，強誘電体に担持された金属は特異な触媒活性があることを示すことが

最終目標である。特異な活性が出るエビデンスとして，担持金属の電子状態を X 線吸収微細構造（XAFS）で直接観測することに成功した。強誘電体 $BaTiO_3$ に担持された Pd は 4 価状態を発現させる。本来 Pd^{4+}は不安定な高価数状態であるが，電気分極の電界効果により発現するものと考えられる。

テーマ B については，従来の触媒化学に立脚した議論を徹底的に行った。さきがけ採択時の成果として，エタノール改質実験で得られた強誘電性相転移温度 T_C 以上での触媒作用の特異な温度依存性が，強誘電性アシストによる活性であると当初は考えていた。しかし通常の触媒活性は複数の効果が重畳しており，強誘電性由来の活性のみを評価することは難しい。たとえば，酸化物担体に含まれる酸素が反応に寄与している可能性がある。酸素吸蔵放出能（Oxygen storage capacity: OSC)は CeO_2 などで報告されているが $BaTiO_3$ では詳細はわかっていない。そこで今回は酸化還元雰囲気中での OSC 効果を熱天秤で直接観測することで、金属担持させた BTO の OSC について考察した。その結果，$BaTiO_3$ には OSC 効果があることがわかったが，OSC 効果を抑制させた系においても特異な温度依存性が発現することがわかった。テーマ B の詳細については非公開成果も含まれるため，ここでは成果の一部を紹介するに留める。

（2）詳細

（テーマ A）強誘電体のバンド構造の可視化

強誘電体は典型的な絶縁体と捉えられてきたが，(A1)大きなバンドギャップを持つ極性半導体としての理解が可能であり接合する金属の電子状態を変調可能であること，さらに(A2)電気分極をもつため特異なバンド構造を有すること，を本研究により明らかにした。

(A1)については光反射測定と PYS の組み合わせで，バンド構造を真空準位からの絶対深さ位置を定量的に求める手法を低キャリア濃度物質でも実現させ，イオン欠損型の半導体物性を図 1 のように明らかにした(*J. Appl. Phys.*, **120,** 154101 (2016))。

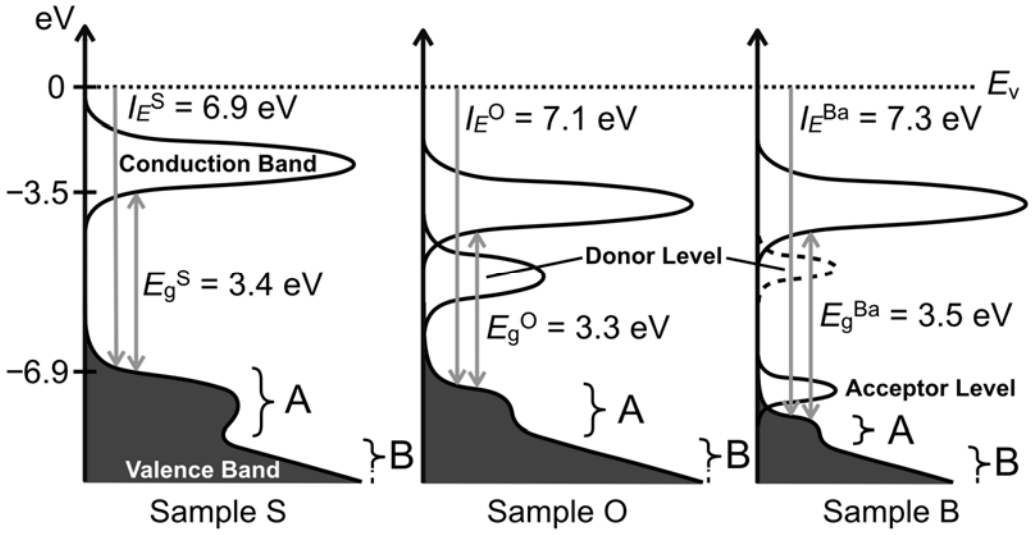


図 1 PYS と光反射法により求めた $BaTiO_3$ のバンド構造。sample S, O, B はそれぞれ未処理，

酸素欠損処理，Ba 欠損処理させた $BaTiO_3$。

実験試料として強誘電体 $BaTiO_3$ を選んだ。セラミックチップコンデンサー(MLCC)の原料としてファインなナノ粒子を容易に準備できるからである。今まで，絶縁体試料のバンド構造を定量的に評価することはキャリア濃度が低いため難しかった。そこで研究者は，光電子収量率を向上させた新しい紫外光 PYS 装置を開発し，$BaTiO_3$ の価電子帯上端準位を直接測定することに成功した。別途光反射率測定からバンドギャップ E_g を求めることで $BaTiO_3$ のバンド構造を真空準位からの絶対深さで定量的に表現することができた。図 1 に示すように，酸素欠陥を施した $BaTiO_3$ はドナー準位が形成され，伝導帯が深い準位にシフトすることがわかった。これは酸素欠損により O 2p 軌道の密度が減少したことに起因する。また Ba 欠損を施した $BaTiO_3$ は E_g が大きくなった。Ba 欠損に伴いカウンター的に酸素欠損が導入されるため，ドナー・アクセプター準位の形成が抑制されることに起因する。Si などの従来のイオン置換型半導体とは異なりイオン欠陥型半導体は，カチオン欠陥がドナー・アクセプター準位の形成を制御していることがわかった。これは，酸化物半導体で電子デバイスを作成する場合の新しい指針になり，一連の物理現象を定量的に評価する手法も同時に確立させたことになる。

(A2)については，強誘電体の $BaTiO_3$ 単結晶薄膜に対し HAXPES 実験を実施し，図 2 に示すように試料奥から表面層に向かって原子軌道が傾斜していることを発見した。放射光 X 線を用いた HAXPES 装置は汎用性の高いものではあるが，BL47XU には唯一広角対物レンズを用いているため，超高分解の深さ方向スキャンが可能である。

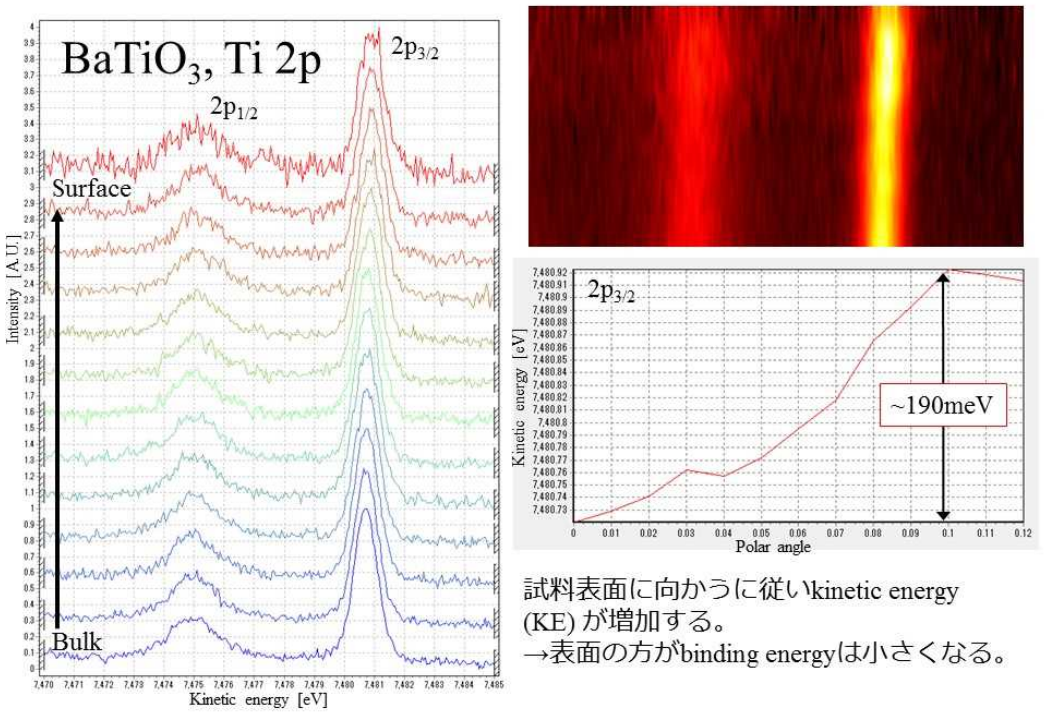


図 2 HAXPES 実験により得られた $BaTiO_3$ 単結晶薄膜の Ti 2p 軌道の光電子分光スペクトルの深さ依存性。

バンド傾斜は長らく強誘電体に特徴的な現象であると捉えられており，傾斜効果を利用した電子デバイスはここ数年強誘電体トンネル接合系(FTJ)として提案されている。それにもかかわらず直接的に実証されていないなかった。実証されなかった理由として，深さ方向に高分解スキャンが可能な HAXPES 装置がなかったこと，良質な単結晶薄膜の合成が困難であったこと，が挙げられる。前者については，試料もしくは検出器を入射・散乱角に対し回転させることによる角度分解測定が従来の方式でも可能だが，機械的に光学系を回転させるため，深さ方向の情報の大部分が失われてしまう。いっぽう研究者の共同研究者は±30° の立体角を持つ X 線対物レンズをアナライザー直前（試料直後）に配置させ，機械的に static な測定系を実現させた(*J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **190,** 180, 2013)。さらに角度ごとの XPS 信号を有限要素法により解析することで，オングストローム刻みの分解で信号を分離すること手法を確立させた。良質な単結晶薄膜の合成については，パルスレーザー堆積法(PLD)を駆使することで 5nm 厚でも分極配向させた試料を合成することができた。この実験により，強誘電体のバンド構造は自身の電気分極により傾斜していることが実験的に確認された。これにより，FTJ 構造を利用した電力 off 時でもデータ保存が可能で高速動作する不揮発性メモリの開発が加速される。

（テーマ A’）金属―強誘電体接合系における，金属電子状態の解明

後述するように，強誘電体に担持された金属は特異な触媒活性があることを示しつつある。特異な活性が出るエビデンスとして，担持金属の電子状態を XAFS で直接観測することに成功した。強誘電体 $BaTiO_3$ に担持された Pd は 4 価状態を発現させる。Pd^{4+}は不安定な高価数状態であるが，電気分極の電界効果により発現するものと考えられる。

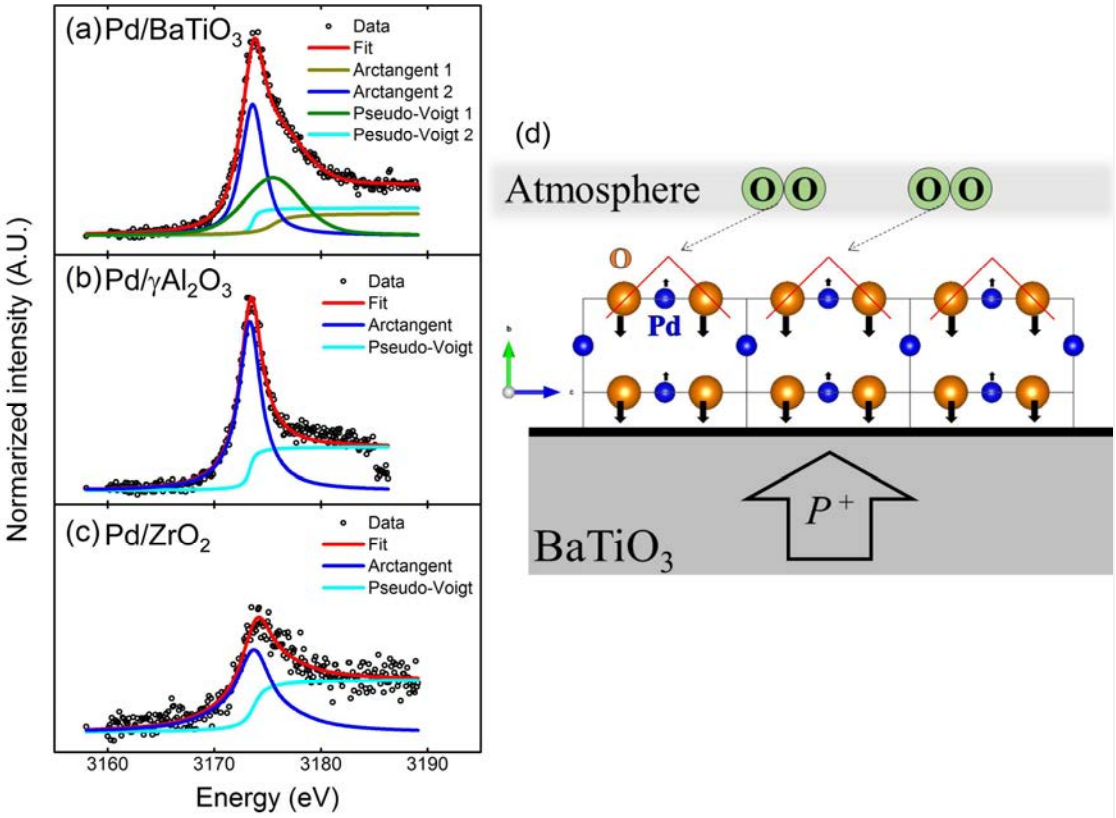


図 3 (a)–(c)強誘電体 $BaTiO_3$ とリファレンス用に・Al_2O_3 と ZrO_2 に担持された Pd ナノ粒子の L3 端 XAFS スペクトルとその解析結果。(d)Pd^{4+}発現メカニズムをモデル化したもの。

図 3(a)–(c)に強誘電体 $BaTiO_3$ とリファレンス用に・Al_2O_3 と ZrO_2 に担持された Pd ナノ粒子の L3 端 XAFS スペクトルとその解析結果を示す。$BaTiO_3$ のみに高エネルギー側にテイルを引く吸収端が観測されており，実際に 2 つの擬 Voigt 関数を組み合わせないと一意に解析できなかった。結晶場分裂の可能性についても検討したが，現実的なスピン配列におけるエネルギーシフト量が大きすぎるため純粋に価数シフトの効果だけを考えればよいことがわかった。その結果，$BaTiO_3$ のみに Pd が 4 価状態をとることがわかった。Pd^{4+}は本来不安定であり，その形成起源を $BaTiO_3$ がもつ電気分極の効果によるものであることを結論つけることに成功した。図 3(d)に示すように電気分極が作る電場中に Pd，O 原子が晒されることによりカチオンである Pd とアニオンである O 原子は互いに逆向きに相対変位する。その結果，PdO 粒子表面層はジグザグ構造をとり O と平面配位していた Pd 原子が元の Pd–O 配位面から上部へシフトする。その結果，外気の O 原子と配位することで 4 配位から 6 配位状態へ変化し結果的に Pd^{4+}が実現する。なお Pd 原子に対する酸素の吸着エネルギーは分極効果により小さくなることが第一原理計算から予測されており(*Phys. Rev. Lett.*, **98,** 166101, 2007)，その結果と研究者の実験結果は矛盾しない。この成果は，強誘電体の電気分極が隣接する金属の電子状態を制御可能であることを実証した初めての例であり，強誘電体を担体に用いた新しい金属ナノ触媒が実現可能であることを基礎的に示している。

テーマ A2 と A’については，さきがけ研究者共同 FS（増額 500 千円）にも関わる成果である。FS は 2016 年 10 月開始だが，共同研究者である日隈聡士研究者とは予備実験を実施してお

り，すでに上記のような成果が出ている。今後は，A2 については分極反転させた状態，分極が揺らぐ常誘電相温度域での HAXPES 実験を共同で実施し，予備実験で得られた成果を確実なものとしたい。

(テーマ B)強誘電体に担持された金属は特異な触媒活性を示すことの証明

エタノール改質実験で得られた T_C 以上での触媒作用の特異な温度依存性が，強誘電性アシストによる活性であると当初は考えていた。しかし通常の触媒活性は複数の効果が重畳しており，強誘電性由来の活性のみを評価することは難しい。たとえば，酸化物担体に含まれる酸素が反応に寄与している可能性がある。OSC は CeO_2 などで報告されているが $BaTiO_3$ では詳細はわかっていない。そこで今回は酸化還元雰囲気中での OSC 効果を熱天秤で直接観測することで、金属担持させた$BaTiO_3$の OSC について熱天秤で酸化還元中の質量の増減を観測した。その結果，$BaTiO_3$ にも CeO_2 に匹敵する OSC があり，OSC による酸素放出は温度に対して単調ではないことが判明した(図 4)。

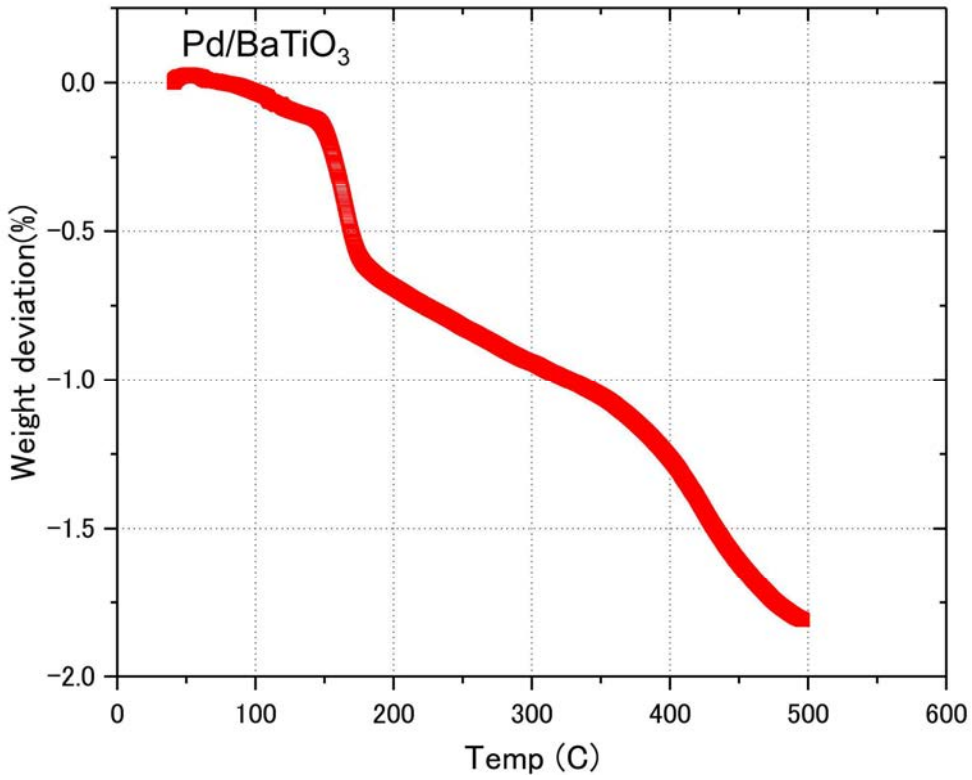


図 4 水素ガス雰囲気中での $Pd/BaTiO_3$ の質量変化の温度依存性。

先行研究で得られていた特異な温度依存性は OSC によって発現していた可能性がある。しかし検討を進めることで，予め還元処理を施した試料については，OSC が触媒化学反応に寄与しない程度に十分抑制可能であることがわかった。図 5 に酸化・還元処理をそれぞれ施した $Pd/BaTiO_3$ の水素—重水素交換反応実験結果を示す。

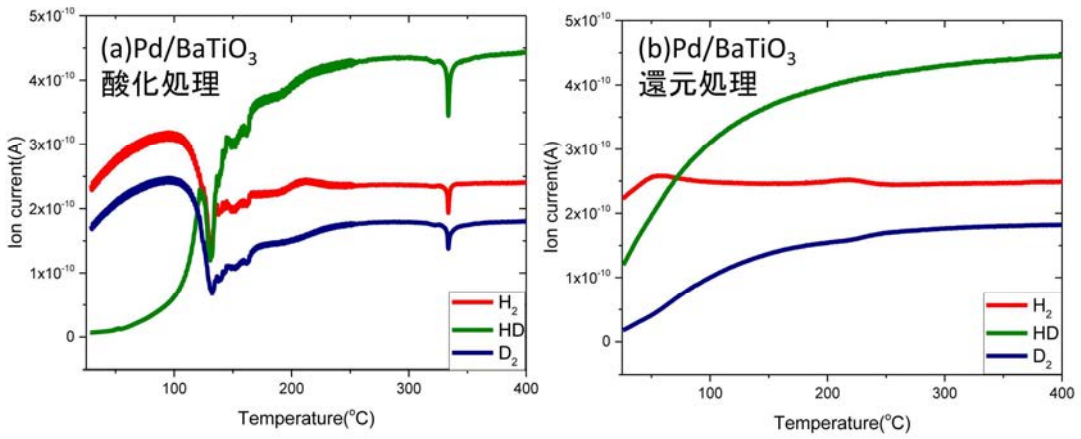


図 5 $Pd/BaTiO_3$における水素－重水素交換反応の温度依存性。(a)事前に酸化処理を施したもの。(b)事前に還元処理を施したもの。

図 5(a)は酸化処理を施しているため OSC により特異な触媒活性の温度依存性を示す。いっぽう，図 5(b)のように還元処理を施すことで OSC を抑制させた試料においては，特異な温度依存性を示さないことがわかった。我々は別の反応機構において $BaTiO_3$ を担体にした試料についてのみ，酸化・還元のどちらの処理を施しても特異な温度依存性を示すことを明らかにしている。この結果は，OSC では説明できない特異な温度依存性を示す効果がある種の反応系においては $BaTiO_3$ にはあることを間接的に示している。水素―重水素交換反応については，2016 年上期の増額申請(2,646 千円)により実施達成できた。

3． 今後の展開

強誘電体に隣接する金属は，電気分極が形成する電場中にさらされるため，電子状態を変調させることが実験的に明らかにされた。この現象を利用した電子デバイスはすでに欧米で不揮発性メモリとして実用化研究が進められている。いっぽう採択者は，電子デバイスではなく触媒として利用させたい。テーマ A’で示した構造体を使った新触媒の開発をすでに進めており，Pd^{4+}で起こる特異な化学反応を促進させる触媒ができつつある。通常の熱活性で化学反応を促進させる触媒ではない，エネルギーを有効利用した強誘電体を用いた新形態触媒が出来つつあると考えている。しかしテーマ B についての証明が間接的なものであり，真に強誘電体が関与する触媒作用は実現できていないと結論付けられてしまう。今後はさらに，非公開の成果とあわせて検討を進めていく。

4． 評価

（1）自己評価

（研究者）

強誘電性がアシストする触媒作用の実証を目指して研究を行ってきたが，研究期間中での実現はできなかった。当初強誘電性由来だと考えていた特異な N 字温度依存性は，強誘電体担体の酸素吸蔵放出能検証，担持金属表面の被覆率変化観測などで強誘電性効果を使わなくても解釈が可能であることが判明した。このように触媒作用を直接実証することは現時点

ではできていないが，視点を変えて強誘電性効果による担持金属の電子状態異常，金属の電子状態一部が変調可能な強誘電体の特徴的な半導体物性の解明を行い一定の成果が得られた。特に，強誘電性によって隣接する金属の電子状態が変わること，強誘電体自身の電子状態も変わること，を実験的に示すことができたのは大きな成果であると考えている。最近，強誘電体により電子状態を変調された Pd が新しい触媒活性を示すことを発見した。特異な温度依存性を強誘電性に結びつける研究テーマについては，まだ道半ばである。引き続き研究を進めていくので，今後も逐一報告する機会を与えて欲しい。そして，その成果も今後追加させて欲しい。

研究実施体制及び研究費執行状況は計画通りで推進できた。

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）は，企業との共同研究が並走し，さきがけ研究成果を大いに反映させることができた。2017 年度からの自動車排ガス浄化触媒の開発の設計指針に，研究者の成果を取り組んでもらえるため，社会的に良い影響を速やかに与えることができたと考えている。

また，誘電体研究のコミュニティは従来非常に閉じられたものであった。研究者の研究活動により他の領域との橋渡しがされ，新しいネットワークを構築することができた。他領域の研究者との共同研究が始まりつつあるだけでなく，従来の誘電体メーカーにも新しい応用を展開させる機会を与えつつある。

（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）

本研究は、強誘電体表面の卑金属ナノ粒子が酸化することなく表面に接合し、貴金属触媒と同様の炭化水素分解反応に触媒効果を示す系を見出したことから、強誘電体担体のバンド構造の分極ゆらぎにより、卑金属ナノ粒子の電子ポテンシャルが変化することで触媒作用が生じるという挑戦的な仮説を立て、その実証を試みるものである。炭化水素分解反応を再現し、その解析から触媒作用のメカニズムの解明にアプローチしたが、残念ながら反応が担体の強誘電性に依存することを再現できず、当初の研究目的は現時点では達成されていない。しかし、その研究過程において、強誘電性担体自身の半導体物性に関する新たな知見やナノ金属粒子の原子価に関する新たな知見を得ることが出来た。今後は、得られた新たな知見の基礎的なデータ取得を積み重ねつつ、解析をすすめ、そこから新たな展開が生まれることに期待する。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. N. Oshime, J. Kano *et al.*, “Quantitative study of band structure in $BaTiO_3$ particles with vacant ionic sites,” *J. Appl. Phys.*, **120,** 154101 (2016)

2. T. Fujii, J. Kano *et al.*, “Structural, magnetic, and optical properties of $YbFe_2O_4$ films deposited by spin coating,” *AIP advances*, **6,** 085213(8 p), 2016

3. K. Fujiwara, J. Kano *et al.*, “Possible charge order structure of stoichiometric $YbFe_2O_4$,” *Ferroelectrics*, 2016 (in press)
4. N. Ikeda, T. Nagata, J. Kano, and S. Mori, “Present status of the experimental aspect of RFe_2O_4 study,” *J. Phys.:Condens. Matter.*, **27,** 053201(19 p), 2015
5. J. Kano *et al.*, “Valence instability of iron oxide ultrafine particles on ferroelectrics studied by Mössbauer spectroscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53,** 05FB24, 2014

（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

1. 狩野旬，「強誘電性が関与する触媒作用」セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム 2016 年 9 月 9 日，広島大学
2. 狩野旬，「強誘電体の電気分極揺らぎがアシストする触媒作用」第 8 回 EnMaCh 拠点形成講演会 2015 年 7 月 14 日，熊本大学
3. 狩野旬，「強誘電性分極揺らぎにアシストされる触媒作用」第 283 回応用セラミックス研究所講演会（第 4 回材料構造講演会），2015 年 1 月 23 日,東京工業大学応用セラミックス研究所
4. 狩野旬，「金属−強誘電体相界面下での触媒作用」第 55 回真空に関する連合講演会，2014 年 11 月 18 日，大阪府立大学
5. 狩野旬，「金属−強誘電体界面接合を使った新しい触媒設計」第 7 回先進コーティング PF 勉強会，2014 年 8 月 4 日，産総研つくば東
6. 狩野旬，「金属−強誘電体界面で実現する新形態触媒デザイン」三井金属鉱業株式会社機能材料研究所講演会，2014 年 5 月 27 日，三井金属鉱業株式会社，機能材料研究所
7. 狩野旬「金属−強誘電体界面で発現する触媒作用」2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会，2014 年 3 月 20 日，青山学院大学相模原キャンパス

受賞

1. T. Yoshida, 2016 Joint RCBJSF-IWRF conference, Young Scientist Award
2. 吉田右 XAFS 夏の学校 2015 ポスター賞

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
企業	A 社	共同研究	非公開
企業	B 社	試料提供	非公開

企業	C 社	意見交換	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

毎月開催の研究会では，他の研究者の研究取り組みについてよく理解することができ，自身の研究にも反映させることができた。また総括，アドバイザーの厳しい指導内容を良く理解することができ，自身の研究に反映させることができた。結果的に，自分の研究内容を的確に伝える技術力，研究計画力が養われた。またちょっとやそっと厳しいことを言われても，気にしない強い心をもつことができた。

（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

研究を推進する上で，何がボトルネックなのか，を明確に描けることが大切だと学んだ。描けない内は研究の進め方が不十分であり，おそらく何も具体的な成果は得られないだろう。ボトルネックを掴んだ上で，具体的な解決策を提示すること，研究期間中にそれを繰り返し実践したことが良かった。

研　究　報　告　書

「飛躍的な石油増進回収のための油水反応レオロジー界面の創成」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成25年10月～平成29年3月
研 究 者：　長津　雄一郎

1.　研究のねらい

エネルギー、石油化学製品の安定供給の観点から石油は依然として産業の根幹であり、油層からの石油回収技術の向上は重要な課題である。近年、回収が比較的容易である粘度の低い従来油の枯渇化から、回収が容易でない粘度の高い重質油（油層環境で 100 ～ 10000 mPa·s 油）の回収技術向上が強く要請されている。重質油では、その粘度の高さから一次回収がほぼ望めず（一般に数%と言われている）、また二次回収の水攻法でもその大きな粘度差から、マクロ掃攻効率が低く二次回収の回収率は著しく低い。さらに、重質油の場合、圧入水の粘度差が大きいことから、ミクロな掃攻効率（置換効率でなく）が小さいことが、回収率の低下の主たる要因と言われている。重質油増進回収としては熱攻法が一般的である。熱により重質油の粘度を下げる。しかしながら、油層の厚さが薄く（10 m 以下）また深い場合（1000 m 以上）の油層では、熱損失が大きく、熱攻法が適さないとされている。そこでケミカル攻法による重質油増進回収は近年（2007 年頃から）、注目されている。重質油は軽質油に比べ多くの酸成分を含んでおり、これを反応物として用いるアルカリ攻法が現在、盛んに研究されている。重質油でのアルカリ攻法の増進回収メカニズムは、重質油の酸成分とアルカリとの反応により生成される w/o エマルションが重質油より高粘度であり、そこで抵抗が大きくなり、水路がせき止められ、その結果、水路が広がり、それによりミクロな掃攻面積が増加する、とされている。本研究では、元来、液相反応系流体力学の基礎研究を専門とする研究者が、その世界的にも真に独創的な反応粘弾性界面による流動制御の基礎知見を、ミクロな掃攻効率の向上に適用することを狙い、それによる重質油増進回収の高効率な新規ケミカル攻法の創出を目指した。石油資源の乏しい日本から石油増進回収の新規プロセスを創出し、石油工学分野においても科学技術立国、日本の存在感を示すことを目指した。また、広い意味で石油増進回収の向上への貢献を指向した、種々の物理化学的因子による多孔質媒質内における流体置換の制御に関する基礎研究も合わせて行う。

2.　研究成果

（1）概要

本研究は、油水反応粘弾性界面を用いた重質油増進回収法の創出に関する研究と、広い意味で石油増進回収の向上への貢献を指向した、種々の物理化学的因子による多孔質媒質内における流体置換の制御に関する基礎研究からなる。後者では、研究テーマ（A）反応粘弾性界面キャラクタリゼーション法の確立（B）化学反応による界面張力減少の影響、(C)ミシブルな反応粘弾性界面の影響、(D)過渡的な界面張力の影響、からなる。（A）では、界面張力測定には、1mN/m よりも大きい値の界面張力測定に用いるペンダントドロップ界面張力計、1mN/m よりも小さい値の界面張力測定に用いるスピニングドロップ界面張力計を導入した。

また、界面せん断粘弾性に関しては、現有であった応力制御型レオメータと Double Wall Ring タイプセンサーを用いた測定法を確立した。この測定では、界面を破壊しない小さい歪を与えて測定する方法である。また本研究では、流動場での界面粘弾性を明らかにするために、界面を破壊する大きな歪を与えて界面粘弾性を測定する測定を可能とするために、歪制御型レオメータと Double Wall Ring タイプセンサーを用いた測定法を確立した。テーマ(B)～(D)は詳細の欄に譲る。

次に、油水反応粘弾性界面を用いた重質油増進回収法の創出に関する研究について述べる。重質油モデルとして、リノール酸 0.1M で含むパラフィンオイルを用いた(25℃で粘度 500mPa·s)。あるケミカル水溶液を用いることにより、油水反応界面に粘弾性が発現することを見出した。また、この界面は低い界面張力を示した。プラスチックシリンジにガラスビーズを充填させたガラスビーズパック(以下、簡易装置)を用いた重質油モデル回収実験では、水攻法、アルカリ攻法、新規ケミカル攻法を比較し、本研究で提案する新規ケミカル攻法が有効であることを示したまた簡易装置を用いて、ケミカルの濃度が回収率に及ぼす影響と、油水粘弾性界面の性質の相関を試みた。アクリル容器にガラスビーズを充填した装置(以下、ガラスビーズパック試験)でも、水攻法、アルカリ攻法、新規ケミカル攻法を比較した。新規ケミカル攻法は短時間でより多くの重質油モデルを回収することができた。

(2)詳細

研究テーマ A「反応粘弾性界面キャラクタリゼーション法の確立」

反応界面張力測定は、1mN/m 以下の低界面張力にはスピニングドロップ界面張力計により、1mN/m 以上にはペンダントドロップ界面張力計により、行うこととした。前者については、KRUSS 社(独)製の SITE100 という装置を導入した。後者については、界面膨脹粘弾性測定機能を合わせ持つ装置、Teclis 社(仏)製の Tracker という装置を導入した。界面粘弾性には、界面の変形のモードにより、界面せん断粘弾性と界面膨脹粘弾性がある。界面膨脹粘弾性測定は上述の Tracker を用いて行い、界面活性剤を生成する油水反応界面で界面張力は減少するが界面膨脹粘弾性は劇的に増加するという興味深い現象を見出した。界面せん断粘弾性測定については、微小変形に対する測定は、現有の応力制御型レオメータ(AR-G2、TA instruments 社製)と Double wall ring(DWR) ジオメトリーセンサーを用いた SAOS(Small Amplitude Oscillatory Shear Flow)測定を行うこととした。大変形に対する測定は、歪制御型レオメータ ARES-G2 と DWR を用いた LAOS(Large Amplitude Oscillatory Shear Flow)測定が有望であることを見出し、これを導入した。

研究テーマ B「界面張力減少を伴う Viscous fingering の基本特性の解明」

高粘性液体にリノール酸を含むパラフィンオイル、低粘性液体に NaOH 水溶液を用いた系について行った。リノール酸、NaOH の濃度、低粘性液体の注入流量を広い範囲で変化させて行った。リノール酸の濃度が低い条件では、界面反応による界面張力減少が VF に及ぼす影響は、流量に依存することがわかった。反応は、低流量では Finger を細くし、中流量では、Finger を太くし、高流量では、反応の影響は、ほとんどなかった(図1)。化学反応の特性時間と流体力学の特性時間の比であるダムケラー数を導入し、それが小さい条件と大き

い条件では、VF のダイナミクスは、反応の有無に関わらず、界面張力と粘性力の比であるキャピラリー数でスケーリングできることが分かった。ダムケラー数が中程度では、VF のダイナミクスはそのスケーリングから外れることがわかった。これはダムケラー数が大きい条件では、反応界面で均一に界面張力が減少し、一方、ダムケラー数が中程度の条件では、反応界面で界面張力の不均一が生じるからであるというモデルを提案した。一方、リノール酸の濃度が高い条件では、流量に関わらず、Finger は細くなった。

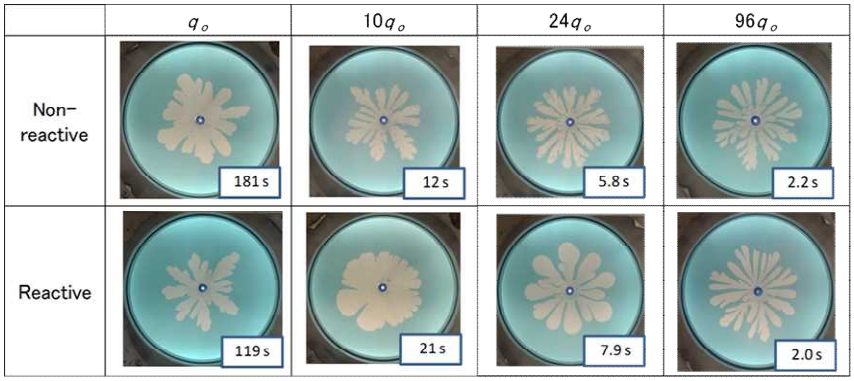


図 1　**界面張力減少を伴う Viscous fingering**

研究テーマ C「粘弾性界面を用いた Viscous fingering の抑制」

高粘性液体に塩酸を含むグリセリン水溶液、低粘性液体にポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキサイド、KCl を含む水溶液の系が、検討を行った。塩酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキサイドの濃度を変化させて行った。その際、最も VF を最小化能は、この反応界面にて、レオロジー測定（微小変形）で、弾性応答を示す G' と粘性応答を示す G"の比で表される tan δと相関があり、tan δが小さいほど VF 最小化能が大きいという結果が得られた。また流量が大きくなるほど VF 制御能が高かった（図 2(a)）。この原因を調べるために LAOS 測定を行った。その結果、変形速度（ここでは strain）が大きくなると、弾性（ここでは stress）が強くなることがわかった（図 2(b)）。これが、流量が大きくなると VF 制御能が大きくなる原因と考えられる。

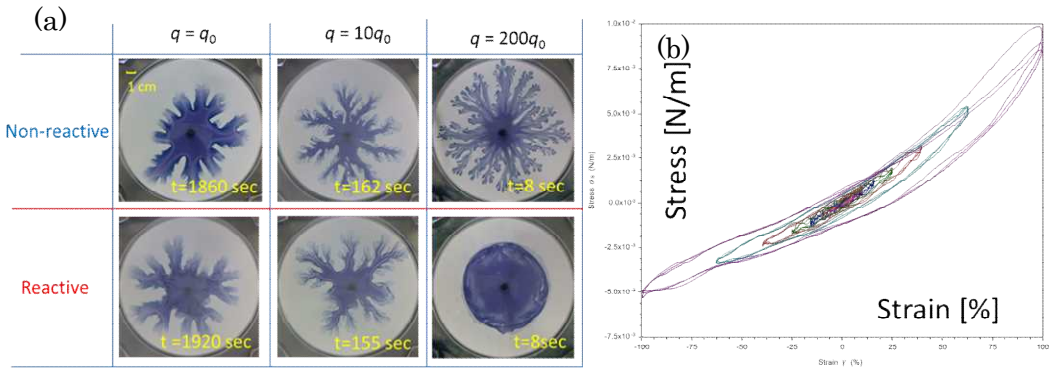


図 2　**粘弾性界面を用いた Viscous fingering の抑制**（a) Viscous fingering 結果、(b)LAOS 結果

研究テーマ D「過渡的な界面張力が流体置換に及ぼす影響の解明」

本さきがけ経費で購入したスピニングドロップ界面張力計を用いて、二流体が完全に混ざり合う場合と、二流体が部分的に混ざり合う場合の、過渡的な界面張力の測定に成功した。また両者の場合について、ヘレ・ショウセル内での流体置換実験を行い、それぞれの過渡的な界面張力の測定結果に基づいて、説明できる新奇な流体現象を発見した(図 3)。

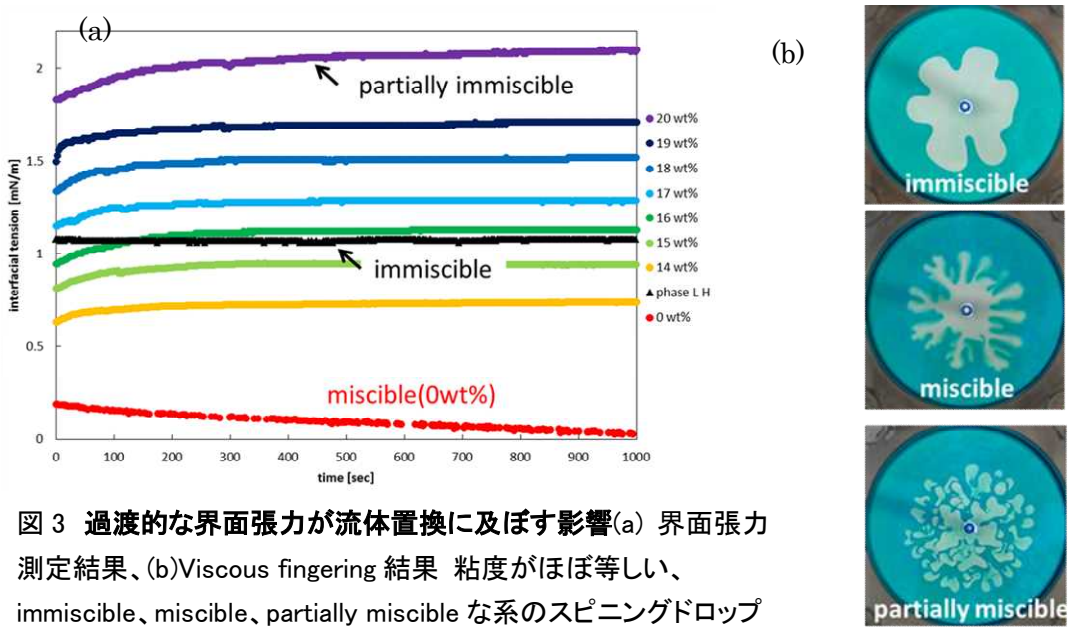


図 3 **過渡的な界面張力が流体置換に及ぼす影響**(a) 界面張力測定結果、(b)Viscous fingering 結果 粘度がほぼ等しい、immiscible、miscible、partially miscible な系のスピニングドロップ界面張力測定と Viscous fingering 実験を行った。界面勅力が増加する partially miscible な系では多数のドロップレットが形成する新奇な流体現象を見出した。

3. 今後の展開

それぞれ、主たる結果が出ているものの、論文投稿に至っていない。最終的にはすべて論文発表する。

4. 評価

(1)自己評価

(研究者)

石油回収に関する研究に関しては、重質油回収における、ミクロ掃攻を改善する方針に固まったのが 2015 年 9 月であった。それ以降、それまでの遅れを取り戻すべく、研究を行い、油水粘弾性界面を用いた回収方法は油を短時間で高効率に回収するのに有効であることを明らかにした。しかしながら、本研究では、長期的には水攻法に回収量が劣る結果となってしまった。ところで、本研究の水攻法の挙動が当該分野の他研究者の結果と異なっている。具体的には、重質油を用いた場合、水攻法では、水を 2PV 圧入すると回収率が飽和に達するのだが、本研究では水を 8PV 圧入しても、回収率が飽和しなかった。本研究で、長期的には水攻法に劣ってしまうのは、この特性に起因していると考えられる。既往の研究との差異は、モデル油か重質油の違いか、もしくはガラスビーズの特性(濡れ性)によると考えており、今後これ

らを明らかにする必要がある。しかしながら、本提案攻法は短期間に回収率を増加させることに有用なことに関しては、従来攻法より優位性があり、このことについて特許申請を検討している。今後、本研究で、水攻法が飽和しない原因を明らかにし、既往研究のように 2PV 程度の水圧入に対し、油回収率が飽和する条件を見出し、本提案攻法の優位性を検証する。

種々の界面の物理化学的因子が、多孔質媒質内のモデルであるヘレ・ショウセル内での流体置換に及ぼす影響に関する基礎的な研究（いずれの研究もエネルギー高効率利用を指向）に関して、（A）に関しては、(a)スピニングドロップ界面張力計、(b)界面膨脹粘弾性測定能を有するペンダントドロップ界面張力計、(c)LAOS 界面粘弾性を測定できる歪制御レオメータを導入した。現状、(a)(c)は私の知る限り日本の大学で唯一の装置である。また(c)に関しては世界で唯一である。(b)に関しても日本にたかが複数台である。現有であった SAOS 界面粘弾性測定システムも加え、界面流体物性計測装置に関して当研究室が日本で最も充実していると評してくれる研究者もいる。今後、この優位性を活かし、これらの測定システムを活かして、エネルギー高効率利用を指向をした界面流体力学研究を推進してゆく。（B）に関しては（A）の一部の結果と合わせ、Physical Review Fluids へ論文執筆中である。（C）に関しては（A）の一部の結果合わせて、Physical Review Letters へ論文執筆中である。（D）に関しては、現在、Nature Physics へ一報、Physical Review Letters へ一報、論文執筆中である。1、2年以内にはこれらの論文採択のご報告したいと思っている。

（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）

本研究は、油水2相の界面での反応により生じる界面の粘弾性を制御し、また、その特性を活用することで、石油の三次回収を高効率化する、というスケールが大きく、また挑戦的な課題である。当初より、地下の油層というマクロな場で起こる現象を実験室規模の装置による実験や解析で再現する方法論の創出に挑戦し、理論の構築を進めている。その過程で、ある種のケミカル水溶液を用いると、模擬原油との界面に粘弾性物質を生じることや表面張力が低くなること等の新たな知見を見出すことができた。さらに、2 相粘弾性界面のキャラクタリゼーションにおいては、種々の測定に挑戦し、特に大きな歪条件における粘弾性の測定が可能となる界面 LAOS 測定を新たに導入したことで、新たな解析手法の可能性と研究展開への端緒が得られつつあることを評価する。今後、この界面 LAOS による新たな解析手法を用いて 2 相界面における粘弾性挙動に関する科学的な理解を深めることで、相界面科学に関する新たな展開につながることを期待する。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

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）

学会発表

1　Fuwei Quah, Yu Qi, Yuichiro Nagatsu, Experimental study on effects of effective interfacial tension on miscible viscous fingering, The 67th Annual Meeting of the American Physical Society's Division of Fluid Dynamics, (San Francisco, USA) (2014.11)

2 Ryuta Suzuki, Takahiko Ban, Manoranjan Mishra, Yuichiro Nagatsu, Experimental study of viscous fingering in an aqueous two phase system, 12th International Conference on Flow Dynamics, (Sendai, Japan) (2015.10)

3 Reiko Tsuzuki, Masanari Fujimura, Yuichiro Nagatsu, Influence of chemical reaction decreasing interfacial tension on immiscible viscous fingering, The 69th Annual Meeting of the American Physical Society's Division of Fluid Dynamics, (Portland, USA) (2016.11)

4 Ryuta Suzuki, Yuichiro Nagatsu, Manoranjan Mishra, Takahiko Ban, Experimental study on viscous fingering with partial miscible fluids, The 69th Annual Meeting of the American Physical Society's Division of Fluid Dynamics, (Portland, USA) (2016.11)

5 Yuichiro Nagatsu, Toshizo Kambara, Masafumi Taniguchi, Suppression of viscous fingering instability by a chemical reaction producing gel, The 69th Annual Meeting of the American Physical Society's Division of Fluid Dynamics, (Portland, USA) (2016.11)

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	匿名	情報交換	大学における石油回収実験に関する情報提供
他大学	匿名	情報交換	ガラスビーズパック実験装置図の提供
他機関	匿名	意見交換	重質油回収実験に関してディスカッション
同大学	匿名	技術提供	ミクロセル加工に関する、技術提供および装置提供

（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、最大 1 km スケールの流動場に対して、油水反応粘弾性界面を用いた流動制御を試みることを考えていた。そして、それを 10 cm スケールのラボ実験で調べようとしていた。しかしながら、本提案では、油水界面で反応が生じ、そこで生成される粘弾性界面を利用するなど、スケール変換が困難であることが判明し、ラボスケールの実験を実際にフィールドに活かせる道筋を探るようご指摘いただいた。結果、重質油回収において、油水粘弾性界面を用いてミクロな掃攻効率を増加させるという方針にたどり着いた。

（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

これまでは、私の専門である液相反応流の学理の構築を目指して、誰もがやったことのないことを、選んでやってきた。この方法は確かに功を奏していた。しかし、直接的に役に立つ研究をやってみたいという、気持ちもあった。今回、さきがけで、出口を意識した研究テーマ設定を学んだ。そして、実際、現在、油水粘弾性界面を用いた重質油増進回収という実用化を目指した研究を行っているが、やはり、実用化に至るまでは、多くの越えなければいけない壁があることを感じた。

研　究　報　告　書

「物質輸送と界面反応を最適にするための電極微細構造のメソスケール制御加工」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成25年10月～平成29年3月
研　究　者：　長藤　圭介

1．　研究のねらい

固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell; SOFC）は，燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーとして取り出すため，従来のガスタービンなどの熱機関に比べて理論効率が高い発電装置である．SOFC は，国内外で既に実用化されているが，微細電極での物質輸送・化学反応による損失が，理論効率に達していない要因の一つである．具体的にたとえば，燃料極は，イットリア安定化ジルコニア（YSZ），ニッケル（Ni），空隙の3相の材料で構成されており，3次元微細構造をつくっている．それぞれの相内を，酸化物イオン，電子，ガス（水素・水蒸気）の3種類の物質が輸送され，それらの界面（三相界面）で，化学反応をしている．燃料極における損失は，この物質輸送と化学反応による抵抗によるものである．従来の微細構造は，YSZ，Ni，空隙がランダムな構造であるため，輸送経路が遠回りしていたり，三相界面が理想的な配置になっていないなど，必ずしも最適化された構造ではない．また，YSZ と Ni の体積比は約50:50の配合が主流であるが，これは，ランダム構造であるから相の連結度を損なわないようにするためであり，電極の耐久性を高めるという観点では，Ni を減らして電解質のバルク YSZ に近い特性にしたいという背景もある．そこで本研究では，この微細構造をメソスケール（1 μm 程度）のサイズで物質輸送方向に異方性をつけるように制御しながら加工することで，物質輸送と界面反応のトレードオフを最適化すること，Ni を減らし電解質との特性を近づけることが目的である．

従来の加工方法は，YSZ，NiO の微粒子をバインダに分散させスラリー状にしてスクリーン印刷し，バインダを乾燥・焼結・Ni を還元させる方法が主流である．本研究では，物質輸送方向に異方性をつける構造として，2段階の構造およびその加工法を提案する．第1段階目は，NiO の代わりに Ni 粒子を用い，スクリーン印刷直後に磁場を印加することで Ni を配列させ，数珠構造を得るものである．第2段階目は，レーザアブレーションまたはナノインプリントを用いて YSZ ピラー構造をあらかじめ作製しておき，その隙間に Ni を含侵させるものである．

2. 研究成果

(1)概要

本研究は，加工技術の提案とその評価であり，磁場印加法による数珠構造およびレーザアブレーションまたはナノインプリントによるピラー構造の2段階の方法を提案した．研究項目を以下の4つにわけて進めた(「詳細」の研究テーマ A～D に相当)．

まずは，異方性をもつ構造がどの程度の効果を発揮するかを，あらかじめ予想するため，実電極に YSZ ピラー構造をバーチャルに加え，電気化学シミュレーションを行った．その結果，ピラー構造にすることでアノードのみの過電圧は最大約 40%減という結果となり，その有効性を示すことができた(研究テーマ A)．

次に，YSZ，Ni 粒子を有するスラリーを成膜し乾燥中に磁場を印加することで，基板に垂直な方向に Ni が配列し，YSZ や空隙も配列することをねらった磁場印加法を開発した．アノード・電解質・カソードを有するフルセルでの直流評価において，磁場を印加すると最大パワー密度が 1.6 倍になることがわかった．また，磁場を大きくしすぎると，基板水平方向の凝縮が大きくなり，有効面積が小さくなることが問題だったが，乾燥中に透湿フィルタをかぶせることでそれを防げることがわかった．磁場を印加する前と後で，3次元微細構造を FIB-SEM で再構築し，構造評価を行ったところ，三相界面密度が 0.6 倍に減る一方，屈曲度ファクタ(配列度に相当，ピラーだと1，ランダムだとそれ以上)が 0.8 倍に小さくなっていることがわかった．アノード対称セルを用いた小電流評価において，Ni を 50%から 33%,20%と減らしても，アノードの過電圧が変化しないことが示された．(研究テーマ B)．

レーザアブレーションを用いたYSZピラー構造を加工した．エキシマレーザでは最小幅 5 μm までしか加工できず，ピラー表面積が性能に比例することがわかった．このことは，三相界面の総長さが性能に比例することを示しており，5 μm 以上の構造では，物質輸送抵抗は十分小さいことがわかった．さらに，ピラー間の隙間の含侵 Ni に YSZ の微粒子を混合しておくことで，運転中の Ni の凝集を防ぐことも示した(研究テーマ C)．

レーザアブレーションよりも細かいピラー構造を加工できる方法としてナノインプリント法を開発した．幅 1 μm 程度で深さ 2 μm 以上の型を加工するため，アルミニウムの陽極酸化法を採用し，陽極酸化前のナノインプリントによる核生成場所の制御，陽極酸化後のエッチングによる孔の大きさの制御を行った．ただし，この型を用いて作製したピラー構造のセル評価には至っていない(研究テーマ D)．

(2)詳細

図1は，研究テーマ A～D の位置づけを示したものである．従来の燃料極は，YSZ, Ni, 空隙をランダムな構造を有しているのに対し，本研究テーマでねらう構造は，第1段階として数珠構造，第2段階としてピラー構造である．各テーマは以下のとおりである；研究テーマ A：電気化学シミュレーションを用いたピラーの設計，研究テーマ B：Ni を配列するための磁場印加法の開発，研究テーマ C：YSZ ピラーを作製するためのレーザアブレーション法の開発，D：YSZ ピラーを作製するためのナノインプリント法の開発．これらを，研究を進める間に，課題抽出や優先順位を修正しつつ，同時進行させた．

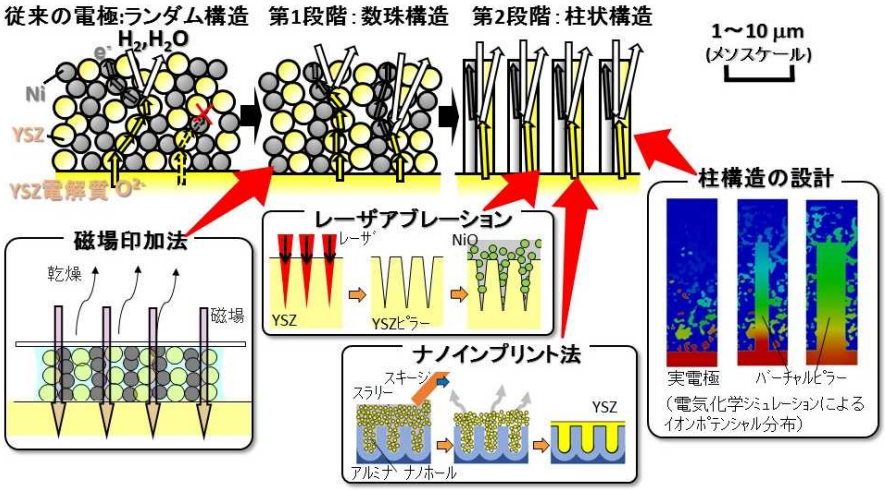


図1.　研究の進め方に関する全体像

●研究テーマ A「電気化学反応シミュレーションを用いたピラー構造の設計」

本研究で提案する構造のうち，数珠構造については，粒子形状，粒子サイズ，位置，など構造パラメータが多い．またその構造パラメータを実際に加工するとなると，粒子の移動現象，乾燥現象，焼結現象など複雑な物理現象が絡み合うので，設計パラメータとの対応付けもできてない．一方，ピラー構造については，YSZ，Ni，空隙のうち最も寄与度が高い YSZ を優先的に設計すればよいという指標のもとで，現在の電極構造に対して，YSZピラー構造をどの程度加えれば良いかを検討した．3次元微細構造に対して，8.4 μm 幅の周期構造に，異なる幅の YSZ ピラーを加えたところ，4.8 μm 幅に大きくしたところ，抵抗が実電極の 40%にまで下がり，それ以上の幅だと逆に抵抗が上がった．（参照:その他の成果 5）．

●研究テーマ B「磁場印加法を用いた配列構造の開発」

YSZ，Ni 粒子を有するスラリーをスクリーン印刷し乾燥中に磁場を印加することで Ni の配列構造，すなわち数珠構造をねらった磁場印加法を開発した．粘度，磁場，乾燥温度や時間など，無数にある条件の中で，粒子を従来のものに限定し，比較的作りやすい 1 T 未満の磁場で有意差が出る溶媒とバインダの条件を出しプロセスを限定して，セルの試作を行った．アノード・電解質・カソード（LSM:ランタンストロンチウムマンガナイト）のフルセルで 800℃の条件下で，最大パワー密度が従来の 1.6 倍になることがわかった．（参照:その他の成果 1）

さらに，磁場が大きすぎると，基板水平方向の凝集が激しくなり，抵抗が逆に大きくなることが問題だったが，（参照:論文発表 1，その他の成果 2），乾燥中に透湿フィルタをかぶせることでそれを防げることがわかった（参照:その他の成果 3）．磁場を印加する前と後で，3次元微細構造を FIB-SEM（集束イオンビーム-走査型電子顕微鏡）で再構築し，構造評価を行ったところ，屈曲度ファクタ（配列度に相当，ピラーだと 1，ランダムだとそれ以上）が 0.8 倍に小さくなっている一方で，三相界面密度が 0.6 倍に減っていることがわかった．これは，物質輸送に寄与する屈曲度ファクタが改善された一方で，界面反応に寄与する三相界面密度が減少することで，トレードオフの関係になっていることがわかった．Ni の体積分率を 50%から 33%,20%と減らしても，アノードの過電圧が変化しないことがわかった．Ni の体積分率を減らせることはすなわち，電解質のバルクの YSZ に特性を近づけることになり，セルの機械的ロバスト性を高められる可能性を示している．たとえば，熱膨張係数が近くなることで，シャットダウンによる熱ショックへの耐久性が上がることなどが挙げられる．

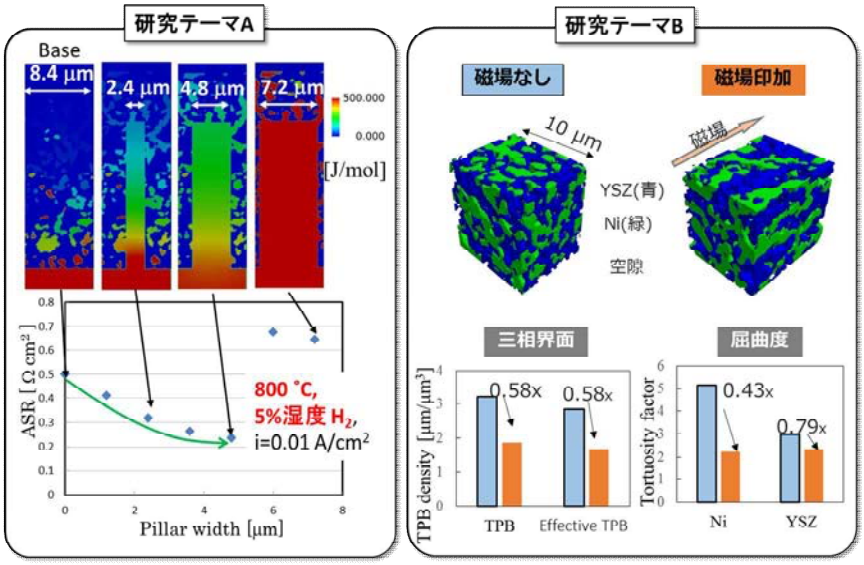


図2.　研究テーマ A, B の成果例

●研究テーマ C「レーザアブレーションを用いた YSZ ピラー構造の開発」

ピラー構造を作製する方法のうち，YSZ 表面にナノ秒パルスのエキシマレーザを照射することで，バルク YSZ のピラー構造を加工した．最小幅 5 μm までしか加工できなかったが，高さ約 20 μm と深い加工が可能なレーザ加工としてはこれが限界である．幅を 40,20,10,5 μm と小さくしていくと，最大パワー密度が上がり，この値はピラー表面積に比例することがわかった．このことは，三相界面の総長さが性能に比例することを示しており，このサイズでは，物質輸送抵抗は十分小さく，三相界面密度のみが律速であることがわかった．また，スクリーン印刷よりスパッタ含侵のほうが微細な三相界面を形成することもわかった（参照：論文発表 2）．

●研究テーマ D「ナノインプリント法を用いた YSZ ピラー構造の開発」

レーザアブレーションよりも細かいピラー構造を加工できる方法として，ナノインプリント法を開発した．YSZ 粒子が溶媒およびバインダに分散したスラリーを型に流し込み固める方法である．1 μm 程度で深さが 2 μm 以上の高アスペクト比の型を加工するため，アルミニウムの陽極酸化法を採用した．陽極酸化前のナノインプリントによる核生成場所の制御，陽極酸化後のエッチングによる孔の大きさの制御を行った．真空中でスラリーをスキージで押し入れる方法で，深さ 1 μm には流し込めた．乾燥時の収縮を抑えるため固体体積率は大きくする必要があるが，粘度を下げるために分散が必要と考えられる．（参照：論文発表 3）

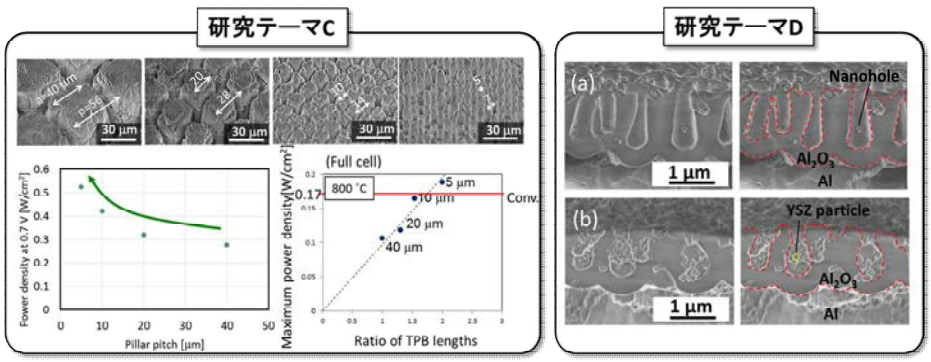


図3.　研究テーマ C,D の成果例

3. 今後の展開

メソスケールのランダム構造を数珠構造あるいはピラー構造にしたときの，物質輸送と界面反応を改善する方法として提案し，実際加工することに成功したが，この構造が実用レベルの長期間運転に対する耐久性はまだ十分に検証できていない．ランダム構造でも耐久性や劣化メカニズムが未解明なので，今回の提案構造が，Ni を減らす，Ni 同士の連結がより強固であろうという仮説を検証する必要がある．

また，今回開発した方法は，従来構造に対して，メソスケール（当該研究者定義）でアプローチしたものである．SOFC の研究分野において，物質輸送抵抗や界面反応抵抗そのものを下げる材料開発をめざすナノスケールの分野，セルスタック全体の電気配線，ガス流路，排熱などを最適化するマクロスケールの分野，さらには，SOFC システムとして，最適オペレーションを行うソフトウェアの分野も重要で，これらのバランスのもとで，SOFC がエネルギー問題に対する貢献度が決まる．

4. 評価

（1）自己評価

（研究者）

固体酸化物形燃料電池の電極構造を，メソスケールにおける物質輸送と界面反応のトレードオフに注目し，配列構造の検討およびその加工方法について研究してきた．加工実現を重要視したため，3次元3相微構造の数理モデル構築には至らなかったものの，各相の配列構造の有効性を示せたものと思う．また，開発した加工法は，半導体プロセスを用いないため，競争力の高いデバイスの大量生産段階では実現の視野内であるという意味で，社会・経済への波及効果が見込める．ただし，配列することによる長期運転での耐久性の検討が不十分のため，今後は既製品のメーカとの協力が必要である．

（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）

本研究は，固体酸化物型燃料電池電極のメソスケール構造（10 nm～10 μm）を最適にする製造方法を開発するものであり、酸化物イオンと電子の有効伝導率、およびガス有効拡散係数を飛躍的に向上させるために屈曲度ファクタ 1 となる構造の YSZ 電極を作製することで過電圧の低減をめざすものである。まず、電気化学シミュレーションにより、電極をピラー構造にすることでアノードの過電圧を最大約 40%減らせるという結果を取得し、次に、粒子や空隙の配列を制御できる磁場印加法を開発した結果、磁場印加法で作製した電極では最大パワー密度が 1.6 倍になることを示し、また、Ni 含有率を従来の 50%から 20%まで減らしても，アノードの過電圧が変化しないことを見出したことを高く評価する。さらに、種々の電極構造を作製する手段として、レーザアブレーションによる精密加工やナノインプリント法（陽極酸化法も併用）を取り入れ、種々の構造の電極構造試作を続けている。

本研究は、電極の立体構造とその電気化学特性、セル特性の関係に焦点を当てたものであ

り、得られた種々の知見を評価する。今後、企業と連携すること等により、電極の耐久性も含めて実用的な観点から、さらに研究が発展することを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. K. Nagato, S. Shinagawa, N. Shikazono, S. Iwasaki, M. Nakao, "SOFC Anode Based on YSZ Pillars", ECS Transactions, 2015, 68, 1309-1311.
2. L. Wang, K. Nagato, S. Iwasaki, T. Hamaguchi, M. Nakao, "Fabrication of through-hole membrane with anodic-alumina nanohole array", Microelectron. Eng. 141 (2015) 62-67.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件

1.
発　明　者: 長藤 圭介, 鹿園 直毅, 品川 俊太, 中尾 政之
発明の名称: 電気化学反応装置および電気化学反応装置の製造方法
出　願　人: 独立行政法人科学技術振興機構
出　願　日: 2014/3/14
出 願 番 号: 2014-052785

(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. S. Shinagawa, K. Nagato, N. Shikazono, T. Hamaguchi, M. Nakao, "Orientation-controlled microfabrication of anode of solid oxide fuel cells", American Society for Precision Engineering (ASPE) Annual Meeting 2013, Vol. 56, 243-246. 20-25(22,23) Oct 2013, St. Paul, Minnesota, USA
2. K. Nagato, N. Shikazono, M. Nakao, J. Hayd, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, "Parameter Identification on Polarization Resistance of SOFC Anode with Magnetically Aligned Ni", 11th European SOFC & SOE Forum, Lucerne, Switzerland 2 (1-4) July 2014.
3. S. Iwasaki, K. Nagato, L. Wang, Y. Li, J.-J. Delaunay, and M. Nakao, "Morphology Control of Anodic Porous Alumina Using Nanoimprinting", Digest of the 58th international conference on electron, ion, and photon beam technology and nanofabrication (EIPBN), Washington DC, USA, May 28 (May27-30), 2014.
4. K. Nagato, L. Wang, T. Shimura, M. Nakao, N. Shikazono, "Anode with Ni-YSZ Nanostructures Infiltrated into YSZ Pillars", 12th European SOFC & SOE Forum (EFCF), B0303, 6(5-8) July, 2016, Lucerne, Switzerland.
5. Shimura, K. Nagato, N. Shikazono, "Evaluation of SOFC anode polarization characteristics with pillar-based YSZ structure", 12th European SOFC & SOE Forum (EFCF), B0303, 6,7(5-8) July, 2016, Lucerne, Switzerland.

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
A 社	非公開	試料提供，情報交換	SOFC 作製方法に関する情報交換，分散剤の提供
B 社	非公開	試料提供，情報交換	セラミック材料の微細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

研究会・領域会議では，多くの本質的な指摘や助言がいただけました．そもそも，この研究がどの程度のインパクトをもっているのか，他の方法と原理的に有効である理由は何なのか，など本質的な指摘を受け，深く考えさせられました．また，具体的な方向性，参考文献を紹介いただきました．

（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

さきがけ研究者や，CREST の研究者，領域アドバイザには，他分野の研究者が多く，他の研究者が受けているアドバイスを見て，とても参考になりました．自分のもともとの専門が機械工学の生産技術なので，サンプルの評価方法や計画については，特に電気化学系の研究者から，新鮮な研究手法を学びました．

研　究　報　告　書

「多孔体内三相界面における熱流動解析に基づく熱輸送革新」

研究タイプ：通常型

研究期間：　平成25年10月～平成29年3月

研　究　者：　長野　方星

1．　研究のねらい

我が国の民生産業分野のエネルギー消費は増加の一途を辿っており，システムの省エネルギー化とエネルギー資源の有効利用が強く望まれている。中でも高効率なエネルギー輸送技術および冷却技術は民生，産業，運輸の全分野にまたがる重要な研究開発課題であり，本技術の革新的向上なくして本質的なエネルギー有効利用の実現にブレイクスルーをもたらすことはできない。近年のサーバシステムやハイブリッド自動車，住宅太陽集熱/地熱システムなどの先端技術は，除熱，蓄熱，保温の要求が時間的空間的に離れた『分散型熱エネルギーシステム』であり，エネルギー輸送システムの長距離化，大量輸送化が不可欠になっている。また，スマートフォンやウェアラブル機器などの携帯端末は，省エネ・省スペース，かつ発熱密度の増大に対応可能な冷却デバイスの創出が期待される。

そこで本研究は，電力を用いることなく長距離の熱輸送が原理的に可能な毛細管力駆動型二相流体ループ（Capillary Pumped Loop，CPL）を熱輸送の基盤技術にすることを提案する。CPLはこれまで人工衛星の冷却デバイスとして研究開発が進められてきた。ウィックとよばれるミクロン～サブミクロンオーダーの多孔体内で発生する毛管力を利用して，熱を潜熱の形で輸送できるため，省エネ，高効率の点で次世代の革新的デバイスとなりえる。しかし，ウィック内での固気液三相熱流動現象は，多孔体内動的接触角，気液相界面後退現象，ならびにメニスカスの不安定挙動など，未解明な部分が多く，十分に設計可能な理論が不足しており使用が限定的であった。飛躍的な性能向上と民生産業分野での実用化のためには，マイクロ多孔体内における熱流動現象の基礎学理の深化と物理モデル化が必須である。そこで本研究は，多孔体内の固気液三相熱流動現象を解明するため，多孔体内気液界面の相変化素過程，多孔体内の構造と濡れの関係を実験的に明らかにすることを第一目標とし，次なるステップとして，得られたデータに基づく物理モデル化および数値シミュレーションによる最適多孔体相界面構造の提案，実応用を目指した薄型 CPL，長距離 CPL の設計製作，および性能実証を行う。以上のマイクロスケールでの物理現象の把握から，マクロスケールでのシステム設計に至るまでのマルチスケールな総合的解析・設計により，相界面現象の基礎学理に基づく革新的熱エネルギー輸送デバイスを創出し，エネルギー利用の飛躍的な高効率化を目指す。

2．　研究成果

（1）概要

本研究は基礎フェーズと応用フェーズに分けて研究を実施した。基礎フェーズでは CPL の性能を支配する多孔体内気液界面の相変化素過程を理解し，物理モデル化することに主眼を置いた。多孔体内気液相変化挙動を赤外・可視域でマイクロスケールで観測できる装置を新たに構築し，多孔体物性（細孔半径，空隙率，浸透率，熱伝導率）と蒸気チャネル構造の異なる多

孔体における熱流動挙動を観察し，各種物性および形状が熱伝達性能および気液界面後退に与える影響を明らかにした。本現象を薄液膜蒸発理論を用いてポアネットワークモデルに反映し，多孔体内相変化時の局所的な温度，圧力，質量流束分布を明らかにし，高熱伝達・高熱流束化への指針を得た。

次に，応用フェーズではモデル化に基づく最適相界面構造を提案し，その界面構造の実現とCPL での性能を実証することに主眼を置いた。長距離かつ抗重力性に優れた多孔体の特性要求を明らかにし，その要求を満足しうるサブミクロン・高空隙率・高親水性多孔体を新たに製作することに成功した。また，優れた相界面構造をシステムに適用し，従来にはない長距離 CPL および薄型 CPL を実証することに成功した。

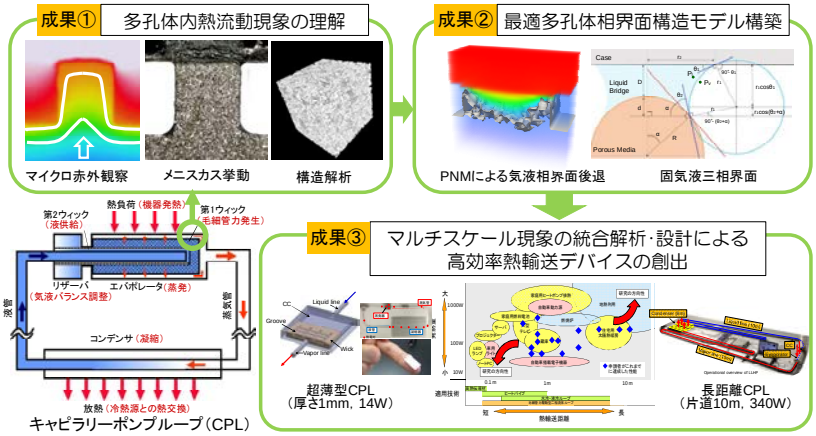


図 1 本研究の概要

（2）詳細

研究テーマ A「多孔体内熱流動現象の理解」

マイクロスケール多孔体内での気液相変化素過程を明らかにするため，高分解能のサーモグラフィおよびマイクロスコープで観察可能な装置を新たに製作し，多孔体物性（細孔半径 1~20 μm，空隙率 34～71%，浸透率 1.4×10^{-14}～1×10^{-11}m^2，熱伝導率 0.25～16.3W/mK），蒸気チャネル構造（深さ，幅，溝本数等）の異なる多孔体の異なる試験体を用いて，熱流束の増加に伴う気液界面の後退現象と蒸発熱伝達率の変化を調べた（図 2）。その結果，蒸気溝本数，チャネル断面積，熱流束と気液界面の後退の関係が明らかとなった。この結果に基づいて，多孔体における高熱負荷時の気液界面の後退メカニズムを明らかにし，高い熱伝達特性と低い熱リーク性を両立させる多孔体特性と蒸気チャネル構造を明らかにすることができた。具体的な成果を以下に述べる。

- 多孔体内の相変化熱流動挙動には 3 つのモードが存在することが明らかとなった（図 3）。低熱負荷時（モード a）は多孔体−蒸気チャネル間の液架橋表面で蒸発し，液架橋での薄液膜蒸発により熱伝達が促進される。中熱負荷時（モード b）は薄液膜蒸発に加え，容器−多孔体接触部における核沸騰により蒸発表面積が増大され，熱伝達が促進される。このモードが最も高い熱伝達性能を示す。高熱負荷時（モード c）は気液界面が多孔体内まで後退し，多孔体内メニスカスで蒸発する。また，多孔体熱伝導により熱抵抗が増大する。
- 蒸発チャネルの本数をパラメータとする実験により，蒸発は多孔体−蒸気チャネル−蒸発器容器が接触する三相界線領域で活発に行われることが明らかとなり，溝本数を増やすこ

とで最大熱流束と熱伝達係数を増大できることが示された。(論文 1, 2)

- 蒸発熱伝達率は低熱負荷時，中熱負荷時は多孔体の熱伝導率にほとんど依存せず，一方高熱負荷時は，多孔体の熱伝導率により熱伝達率が大きく異なることが明らかとなった。また，気液界面後退の原因は多孔体内で生じる毛管力に対して多孔体内を通過する気液の圧力損失が増大することによるものであり，沸騰開始における核生成が直接的な原因ではないことが明らかとなった。したがって，気液界面を後退させないためには細孔径が大きく浸透率の大きい多孔体が望ましいが，システム全体の圧力損失を保持するための毛管力が必要であり，両者はトレードオフの関係にあることが示された。また気液界面を保持するためには多孔体の濡れ性に加え加熱容器の濡れ性も大きく寄与することが明らかとなった。
- 熱輸送効率は多孔体を介して熱伝導により下部(液だめ側)に伝わる熱リーク量により決定されるが，低熱伝導多孔体の場合は，熱流束増大に伴い伝導リークよりも液供給による対流効果が支配的となり，熱リークが抑えられることが明らかとなった。一方高熱伝導多孔体の場合は，常に伝導熱リークが支配的となった。これは低熱伝導ウィックの肉厚を薄くできることを示唆する重要な知見であり，今後のシステム最適設計におけるウィック形状の決定に有用な知見である。

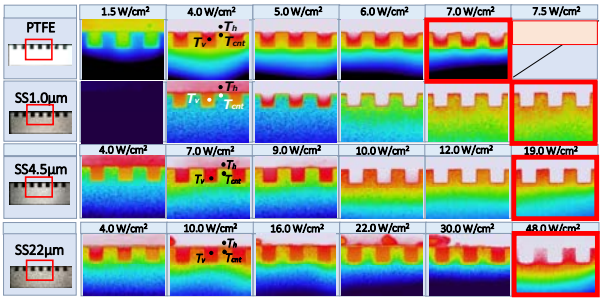


図 2　多孔体内相変化過程赤外観察

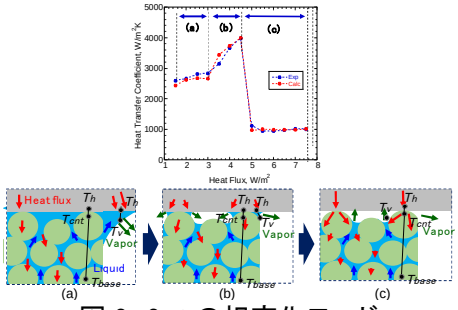


図 3　3 つの相変化モード

研究テーマ B「最適多孔体相界面構造モデル構築」

赤外・可視観察の結果に基づいて三つの動作モードにおける物理モデル構築を行った。薄液膜蒸発理論を多孔体に適用し，それぞれの動作モードに対するモデル構築を行った。その結果，低熱負荷時，高熱負荷時(モード a，c)では実験と良好な一致を示すモデルが構築された(図 3 グラフ赤点)。また中熱負荷時(モード b)に関してはかい離が見られるケースも存在し，今後の改善が必要である。本モデルより，多孔体，加熱面表面の濡れ性を向上させることで大幅な性能向上が期待できることが明らかとなった。また，ポアネットワークモデルを導入し，多孔体 3 次元細孔分布形状をモデル上で再構築し，熱負荷増大に伴う気液界面の後退現象を数値シミュレーションで調べ，多孔体内温度分布，圧力分布，質量流束分布を明らかにした(図 4)。蒸発は三相界線領域で促進されることが定量的に示された。また，多孔体内で形成される温度分布と圧力分布形状の差異が，過熱

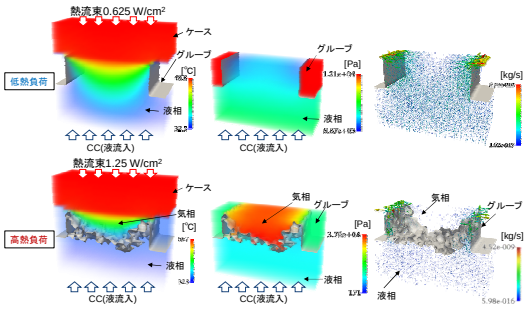


図 4　温度・圧力・質量流束分布

面と多孔体内間に生じたマイクロスケールの隙間からの蒸気抜けに伴う伝熱促進によるものであることが示された。以上の成果により高性能蒸発器の設計指針が得られた。次に，本設計指針を基に，三相界線長さの増大とそれに伴う蒸気グルーブ圧力損失の増大の観点から最適となる多孔体相界面構造を明らかにした。また性能実証用の CPL を製作し，計算と同形状でのウィックを製作し，性能試験を行った。その結果，蒸発器熱伝達および最大熱輸送量の観点から最適となる形状が予測と同じ傾向を示すことが確認された（論文 3）。

研究テーマ C「マルチスケール現象の統合解析・設計による高効率熱輸送デバイスの創出」

これまでの成果により多孔体および加熱面の濡れ性向上が性能向上に大きく寄与することが明らかとなった。本知見に基づき多孔体および加熱面の濡れ性改質および評価を行った。加熱面の濡れ性向上に関しては，親水性自己集積化単分子膜（SAM 膜）形成，酸化膜処理，熱処理および酸処理等を与えた加熱面を製作し，純水およびエタノールに対する接触角を計測した。その結果，SAM 膜および酸処理によりエタノール，水ともに濡れ性の向上が確認された。多孔体の濡れ性評価は環境制御形 SEM（ESEM）試料室内で多孔体上に凝縮液滴を成形し，前進および後退接触角を測定した（図 5）。その結果，多孔体は同種のバルク材よりも優れた濡れ性を有することが明らかとなった。

長距離かつ抗重力性に優れた CPL を実現するための多孔体の特性要求を明らかにした。その要求を満足しうるサブミクロンオーダー，空隙率 60%以上のモノリス型ポリマーおよびガラス多孔体を新たに製作し，細孔分布径，浸透率評価に基づき，本研究のゴールとなる要求を満足できる基本性能を有することが確認された。また，詳細なモデルに基づく長距離 CPL（片道 10m）の設計製作を行い，蒸発器構造とシステムの見直しを行った。その結果，同じ蒸発器サイズでありながら，これまでは最大熱輸送量 160W，最小熱抵抗が 0.21K/W であったのに対し，新たに構築した蒸発器を適用することで，最大熱輸送量 340W，最小熱抵抗が 0.12K/W と大幅に性能向上することが示された（論文 4）。さらに，抗重力性評価により 1m のトップヒートにおいても安定した動作を実証した（図 6）。

超薄型 CPL に関しては，詳細なモデル検討により多孔体の薄肉化，低熱伝導多孔体の接触熱コンダクタンス向上，高熱流束化が本質的技術課題であることが明らかとなった。熱流束の増大とウィック内圧力損失の低減を両立させるため，櫛歯型蒸発器構造を新たに考案し（図 7），ウィック内圧力損失を従来の 20%以下に低減させることに成功した（特許出願 1）。また，CPL システムを構築し，厚さ 1mm，最大熱輸送量 14W，熱輸送距離 200mm という世界最薄の CPL を実現することに成功した。

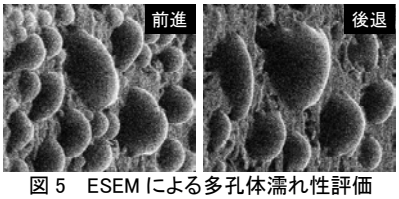


図 5　ESEM による多孔体濡れ性評価

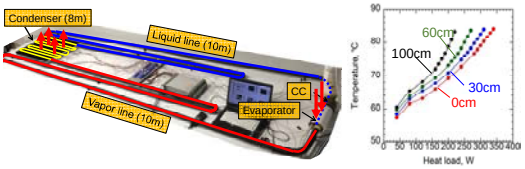


図 6　長距離 CPL

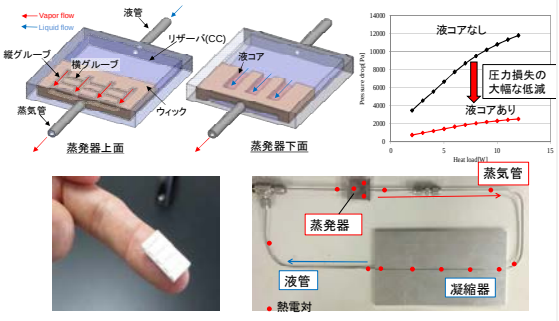


図 7　超薄型 CPL

3.　今後の展開

蒸発器の多孔体における相変化を物理モデル化したものをポアネットワークに組み込み，CPL システム設計に反映させることで，多孔体特性，ウィック厚さ等を最適化できる設計ツールを構築し，種々の熱要求に最適なシステムが提供できる手法を確立する。また，高熱流束と長距離を両立できる最適相界面構造に基づく CPL を実現させ，CPL の民生産業分野で実用化を加速させる。また，長距離 CPL に関しては，さらに高低差を設けた実験により優れた抗重力性を実証する。現在企業と共同で進めている研究にも本成果を適用させ，従来にはない無電力な大量熱輸送デバイスを早期に実現していく。

4.　評価

（1）自己評価（研究者）

本研究では多孔体内の気液相変化素過程の観察，基本現象の解明に成功し，さらに物理モデル化することで毛管駆動熱輸送（Capillary Pumped Loop: CPL）システムの熱輸送限界を向上させるための開発指針を明らかにすることができた。このことは様々な熱輸送要求に対して異なる最適解が存在しうる本システムの設計法としての有用性を示しており，今後もさまざまな熱輸送要求を満足する CPL システムの提案・実現につながることが期待できる。また，単にその可能性を基礎研究により示すだけではなく，実際に CPL システムを構築し，その有用性を実証するなど，基礎科学から応用技術への道筋を示すことができた。

基礎フェーズでは，多孔体内での相変化素過程において 3 つの熱輸送モードが存在すること，多孔体−蒸気チャネル間に生成される液架橋が主たる熱伝達を担うこと，多孔体内気液界面後退の要因は沸騰核生成ではなく多孔体内気液圧力損失の増大であることなど ，これまで予想されていた現象とは異なる描像が得られた。また，薄液膜蒸発と核沸騰が同時に起きる相変化モードにおいて，従来の 3 倍以上の高い熱伝達特性が示されること，多孔体−蒸気チャネルと気液が接触する三相界線領域の増大が熱伝達特性向上に寄与することを明らかにした。これらの成果により，熱輸送システムの高性能化指針に新たな知見を与えることができたと自負している。また，当該分野の国際会議で論文賞を受賞するなど客観的な評価も得られた。これは申請時の内容が総花的な提案であったことを早い段階（研究開始時のサイトビジット）で指摘いただき，基礎フェーズでの研究テーマを多孔体内の相変化素過程の解明に絞り込んだことが功を奏したと考えている。

応用フェーズでは世界的にも前例のない片道 10m，全長 28m の長距離CPLや，薄さ 1mm，熱輸送距離 200mm の薄型CPLを実現することに成功した。この成果は関連分野の国際会議での招待講演等で高い評価を受けた。

また，さきがけ助成期間中に数多くの企業から技術相談を受け，数社との共同研究に発展できた。これは，多孔体内の熱流動挙動の解明という基礎科学的成果と CPL システムでの実証という応用技術的成果の両方を学会や論文で発信してきたことが産業界の目に止まったものと考えている。一方で，新たに構築した物理モデルからは加熱面および多孔体濡れ性向上，多孔体接触面形状の改良や，多孔体への新たな化学的機能付加など，さらに性能向上させるための指針や，新しい熱輸送機構発現の可能性が得られたものの，実験的な実証は今後に委ねることとなった。

最後に，本研究内容はエネルギー高効率利用という出口（熱輸送システムの飛躍的性能向

上）を強く意識しながらも，その中に存在する相界面での本質的な学術的研究課題（多孔体内三相界面での熱流動挙動の解明と高度化）に取り組むというという本領域のスタンスを体現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）

本研究は、多孔体内の気液相変化素過程の観察，基本現象を解明し，物理モデル化することで毛管駆動熱輸送（CPL）システムを高度化するための開発指針を明らかにすることであり、薄型、長距離型、及び高揚程型のヒートパイプへの適用を目指すものである。本研究において、空孔特性（細孔半径，空隙率，浸透率，熱伝導率等）と蒸気チャネル構造の異なる多孔体での熱流動挙動の観察等から CPL のメカニズムを明確にした上で、ポアネットワークモデルを活用した計算モデルを構築し，多孔体内相変化時の局所的な温度，圧力，質量流束分布を明らかにしている。その結果から、CPLシステムの有用性を実証し、多孔体と蒸気チャネル間に生成される液架橋が主な熱伝達率向上の要因であるといった基礎科学から、ミリオーダーの薄型 CPL あるいは長距離輸送型 CPL といった応用技術への道筋を示したものであり、高く評価する。今後、これらの成果をさらに展開することで、種々の熱要求を実現する CPL システムの提案・実現につながっていくことを期待する。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. Hosei Nagano, Masakazu Kuroi, and Masahito Nishikawara, “Thermo-Fluid Characteristics Microporous Structure with Different Flow Channels for Loop-Heat-Pipe,” Heat Transfer Engineering, Volume 37, Issue 11 (2016) 947-955 .
2. Kimihide Odagiri, Masahito Nishikawara, and Hosei Nagano, “Microscale Infrared Observation of Liquid-Vapor Phase Change Process on the Surface of Porous Media for Loop Heat Pipe,” Journal of Electronics Cooling and Thermal Control, Vol. 6, No. 2 (2016) pp. 33-41.
3. Masahito Nishikawara, and Hosei Nagano, ″Optimization of wick shape in a loop heat pipe for high heat transfer,″ International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 104 (2017) 1083-1089.
4. Kazuya Nakamura, Kimihide Odagiri, and Hosei Nagano, “Study on a Loop Heat Pipe for a Long-Distance Heat Transport Under Anti-Gravity Condition,” Applied Thermal Engineering, Volume 107, (2016), Pages 167-174.
5. Masahito Nishikawara, and Hosei Nagano, “Numerical simulation of capillary evaporator with microgap in a loop heat pipe,” International Journal of Thermal Sciences, Vol. 102 (2016) pp. 39-46.

（2）特許出願

研究期間累積件数:2 件

1.
発　明　者: 長野方星　福嶋一貴
発明の名称: 熱交換器、蒸発体、および電子機器
出　願　人: 名古屋大学
出　願　日: 2015/5/1
出 願 番 号:特願 2015-094385

（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】

1. “Comprehensive Approach for Expanding Potential of Loop Heat Pipe,” 10th Fujikura Thermal Forum, (Tokyo, 2016 年 11 月 10 日).
2. “多孔体内熱流動解析に基づくループヒートパイプの高性能化，”第 35 回日本ヒートパイプ講演会，（早稲田大学，東京，2016 年 7 月 30 日）.
3. “Challenges in Expanding the Range of Application of Loop Heat Pipe to both Smaller Scale and Larger Scale,” Joint 18th International Heat Pipe Conference and 12th International Heat Pipe Symposium. (Jeju, Korea 2016 年 6 月 16 日)
4. “ループヒートパイプ熱輸送技術による高効率冷却・熱有効利用の可能性,” 日本冷凍空調学会 （東京，2016 年 6 月 3 日）
5. “Thermo-Fluid Characterization in a Microscale Porous Structure with Different Flow Channels for Two-Phase Heat Transfer Devices Using Capillary Action,” Keynote Speech at The Twelfth International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels. (USA illinoi, 2014 年 8 月 6 日).

【受賞】

1. Donald M. Ernst Award, Joint 18th IHPC and 12th IHPS, 2016, 6/15.

【解説記事】

1. 長野方星，“マイホームを活用した太陽熱エネルギーのパッシブ輸送への挑戦（検討編），”熱物性学会誌，Vol. 32, No. 3, (2014) pp. 132-134.

【新聞掲載】

1. “電力を使わず熱移動 人工衛星にヒント 名古屋大，10 メートル成功，”朝日新聞 2014 年 1 月 9 日.

【アウトリーチ】

1. TEDx Anjo 登壇「宇宙に学ぶ ～熱テクノロジーの可能性～」2015 年 8 月 7 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:

相手先分類	相手先名称	形態	概要
さきがけ	A 氏	機器融通，情報共有	X 線 CT 装置の借用，濡れ性改善，可視観察に関する技術相談

さきがけ	B 氏	試料提供	一次元配向型多孔体の実現性について議論，試料試作
さきがけ	C 氏	櫛歯型蒸発器構造提案	櫛歯型流路に関する情報提供，助言
アドバイザー	D 氏	試料提供	サブミクロン多孔体の試料提供
CREST	E 氏	試料提供	サブミクロン多孔体の試料提供
CREST	F 氏	機器融通	ESEM 装置の借用
CREST	G 氏	ディスカッション	多孔体の限界熱流束に関する議論。
他大学	H 氏	多孔体表面改質	化学修飾による濡れ性向上に関する研究協力。
他大学	I 氏	加熱板表面改質	加熱板の濡れ性向上に関する技術アドバイスおよび試料提供
他大学	J 氏	加熱板表面改質	非公開
企業	K 社	共同研究	非公開
企業	L 社	共同研究	非公開
企業	M 社	共同研究	非公開
企業	N 社	共同研究	非公開
企業	O 社	共同研究	非公開
企業	P 社	共同研究	非公開
企業	Q 社	試料提供	非公開
企業	R 社	試料提供	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

提案時の申請の中から選択と集中により本質的な研究課題に絞った。

（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

研究に対する考え方として，常に研究のボトルネックに注目し，その中の学術的研究課題に取り組むこと，また，単なる基礎研究に終わるのではなく出口を強く意識した本質的学術研究に取り組むことの重要性を学んだ。

研　究　報　告　書

「マグネシウムイオンを用いた電気化学デバイス創成のための電極／電解質界面設計」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成25年11月～平成29年3月
研　究　者：　松井　雅樹

1.　研究のねらい

環境問題・エネルギー問題の観点から、二次電池に代表される蓄電デバイスは、高効率のエネルギー利用を実現する上で欠かすことができない技術である。しかしながら、今後さらなる普及が期待される電気自動車等の車載用に、現在広く普及しているリチウムイオン電池を用いた場合、十分な航続距離を得ることが難しく（もしくは自動車のスペースの多くが電池に占有されるため）、体積エネルギー密度の高い新規二次電池の開発は必須であると言われている。

本さきがけ研究では、体積エネルギー密度で有利な高金属負極を用いた二次電池、特にマグネシウム金属負極を用いた新たな二次電池の創成を目的として、研究を行ってきた。マグネシウム金属は、リチウム金属と比較して、1.9 倍の体積容量を持つ事に加え、充放電反応を繰り返した後でも、平滑な表面形態が維持されることから、実用的な二次電池負極としての可能性が示唆されている。

先行研究において、マグネシウム金属の溶解析出が可能な電解液は、正極の反応が起こる高電位領域において、酸化分解や腐食などの副反応が起こりやすいため、高電位での充放電反応は困難であり、高電圧型のマグネシウム二次電池の実現には、新しい正極活物質の発見だけでなく、実用的な負極と電解液との組み合わせを見出すことが必須である。

本研究では、負極活物質として使用するマグネシウム金属と、電解液との界面に生成する皮膜に着目し、その構造を制御することによって、高効率なマグネシウム金属の溶解析出を実現することを目的としている。特に、通常はマグネシウム金属の溶解析出させることの困難な、イオン性の電解液中でのマグネシウム金属の溶解析出を実現することで、高電圧型の正極活物質との組み合わせを可能とし、新たな高電圧型マグネシウム二次電池の実現を目指してきた。

まず「負極・電解液界面」の設計指針を見出すため、マグネシウム金属負極・電解液界面を、電気化学および分光学的な手法による分析を行った。また、マグネシウム金属の析出効率の低い、$Mg(TFSA)_2$ 系イオン性の電解液が使用可能な、Mg_3Bi_2 金属間化合物負極と電解液との界面を解析し、マグネシウム金属の高効率な溶解析出を阻害する要因を明らかにすることを目的として、検討を行った。

2.　研究成果

（1）概要

本研究では、まずマグネシウム金属負極・電解液界面に生成する皮膜の解析を行うための、解析手法として、その場赤外分光セルの開発を行った。マグネシウムの溶解・析出が可能な有機ハロアルミネート系電解液を使用して、その場赤外分光測定を行った結果、マグネシウム金属電極の表面では、リチウム金属表面に生成する SEI のような、安定な皮膜は形

成されず、常に電極・電解液界面がダイナミックな挙動を示すことが確認された。一方、マグネシウム金属の溶解析出時に、極めて大きな過電圧を示す $Mg(TFSA)_2$ 系電解液を使用した場合、TFSA アニオンの還元分解反応に伴う、電極の不動態化が起こることで、高効率なマグネシウムの溶解析出が阻害されることを見出した（Fig. 1）。

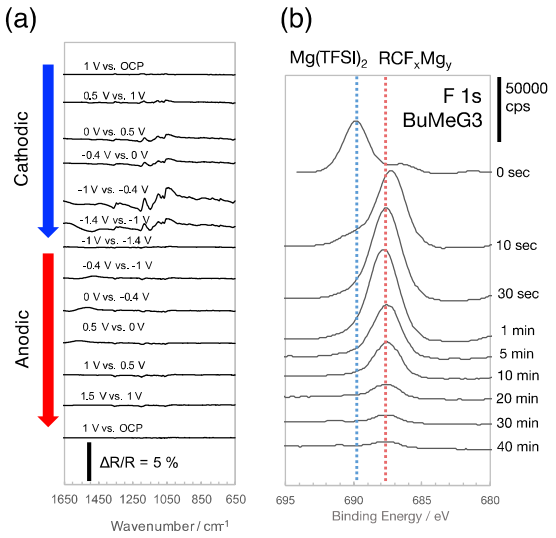


Fig. 1 $Mg(TFSA)_2$ 系電解液における表面皮膜生成挙動の解析結果
in situ FTIR (a), XPS (b)

続いて、Mg_3Bi_2 金属間化合物を負極活物質として使用した場合、低い過電圧で Mg^{2+} の挿入脱離反応が起こることを確認し、マグネシウム金属に代わる負極活物質としての可能性が示された（Fig.2）。XPS による表面分析の結果、Mg_3Bi_2 負極表面においては、TFSA アニオンの還元分解が抑制され、電気化学反応を阻害する皮膜が減少していることが確認された。一方で、溶媒の種類によっては、Mg_3Bi_2 金属間化合物負極を用いても、Mg^{2+} の挿入脱離反応がほとんど起こらないことが確認された。このことから、TFSA アニオンの還元安定性だけでなく、電解液中での Mg^{2+} と TFSA アニオンや溶媒との相互作用が、電解液中に含まれる Mg^{2+} の電気化学的な活性に大きく影響することを示しており、電極の表面構造制御と、電解液設計の両方からのアプローチが必要であること示唆するものである。

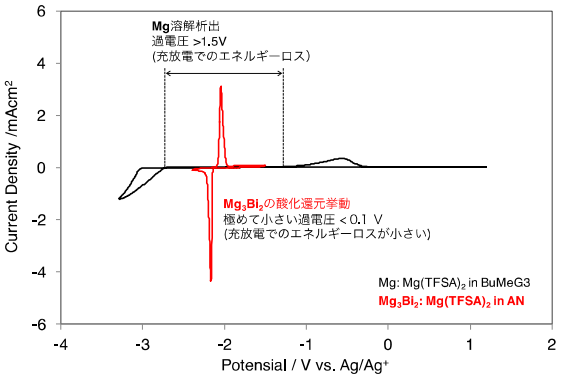


Fig. 2 Mg_3Bi_2 の酸化還元挙動と Mg の溶解析出挙動との比較

さらに、Mg_3Bi_2 と同じ結晶構造を持ち、化学的な性質も類似している Mg_3Sb_2 の電気化学測定を行ったところ、可逆な電流は観測されたものの、Mg_3Bi_2 と比較して、電流値が約 2 桁低いという結果を得た。これは、活物質内における Mg^{2+} の拡散や活物質表面に生成する不動態皮膜の影響によるものと考えられる。Mg_3Bi_2 と Mg_3Sb_2 の大気中での安定性を比較したところ、Mg_3Sb_2 が大気中で極めて安定であるのに対して、Mg_3Bi_2 は除々に $Mg(OH)_2$ と Bi 金属に相分離することから、Mg_3Sb_2 の表面には緻密な不動態皮膜が存在することが示唆された。以上の結果より、マグネシウムの高効率な電気化学反応を実現するための材料設計指針として、電極最表面の不動態化の抑制が極めて重要であるという知見を得た。

（2）詳細

研究テーマ A「その場赤外分光セルの開発」

マグネシウム金属表面に生成する皮膜の解析を行うためのツールとして、その場赤外分光セルの開発を行った。窓材表面に薄膜電極を形成して測定を実施する、従来型の内部反射セルに加えて、実際の二次電池の材料として使用される、粉末状の活物質を用いた測定が可能となる新たなセルを開発し、リチウムイオン電池系の材料で検証実験を行った。まず、リチウムイオン電池で実用化されている代表的な正極活物質：$LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ および負極活物質：グラファイト, $Li_4Ti_5O_{12}$ など、あらゆる材料で測定が可能であることを検証した。また、実用二次電池の作動条件下で、赤外分光測定が可能であることを確認した。

研究テーマ B「マグネシウム金属負極の表面解析」

マグネシウム金属負極の表面状態の解析を、分光学的手法を用いて解析する検討を行った。マグネシウムの溶解・析出が可能な有機ハロアルミネート系電解液を使用して、その場赤外分光測定を行った結果、還元側への電位掃引時に観測されるスペクトルと、酸化側への電位掃引時に観測されるスペクトルが、対称な形状を示した。これは、リチウム系で観測されている SEI（表面皮膜）が生成せず、電極・電解液界面がダイナミックな状態で維持されていることを示唆している。一方で、近年盛んに検討が行われている、$Mg(TFSA)_2$ を含む電解液（0.5 M $Mg(TFSA)_2$–BuMeG3）の場合、初回の還元側へのスキャン時に、TFSA アニオンの還元分解に帰属されるピークが生成し、以降のスキャンではスペクトル変化が極めて小さくなることを確認した。これは、$Mg(TFSA)_2$ 系電解液の場合、電解液の還元分解反応と同時に、電極の不動態化が起きたことによるものと考えられる。この結果は、電気化学系でマグネシウム金属の不動態化過程を、その場測定で捉えた最初の例である。また、マグネシウム系電解液の場合は、電解液の還元分解生成物により形成される皮膜が、リチウム系のようなイオン導電性を持たず、電極表面が不活性化されることを示唆するものである。

さらに、XPS を用いた解析では、有機ハロアルミネート系電解液の場合、マグネシウム金属表面に電解液の還元分解生成物がほとんど存在しないことを確認した。一方で、$Mg(TFSA)_2$ 系電解液では、TFSA アニオンの還元分解によって、厚さ数 nm 程度のフッ素系の化合物が電極表面を被覆していることを確認した。

以上の結果から、有機ハロアルミネート系電解液と比較して、$Mg(TFSA)_2$ 系電解液中におけるマグネシウム溶解・析出反応の過電圧が高く（約 1.5 V）、可逆性が低い要因の一つとして、電解液の還元分解による表面の不動態化が示唆された。

研究テーマ C「Mg_3Bi_2 金属間化合物負極の開発」

マグネシウム金属に代わる代替負極として、Mg_3Bi_2 金属間化合物負極の電気化学測定、および表面分析を行った。新規に導入した、多元 RF スパッタリング装置を用いて、Mg_3Bi_2 薄膜を成膜し、0.5M $Mg(TFSA)_2$–BuMeG3 を用いて電気化学測定を行ったところ、過電圧が約 0.1 V とマグネシウム金属の溶解析出反応と比較して極めて低い値を示し、可逆性についても 90 %程度の良好な値を示した。XPS よる表面分析の結果でも、TFSA アニオンの還元分解生成物の量が、マグネシウム金属と比較して減少しており、電気化学反応を阻害する皮膜

の生成が抑制されたことを確認した。また、マグネシウム塩を $Mg(TFSA)_2$ に固定し、溶媒種として、Acetonitrile, 2MeTHF, Sulfolane, Ethyl Isopropyl Sulfone などを用いた検討を行った結果、1.0 M $Mg(TFSA)_2$–AN 中では良好な電気化学特性を示す一方で、他の溶媒中では、完全に不活性な挙動を示した。これは、TFSA アニオンの還元安定性だけでなく、電解液中での Mg^{2+} と TFSA アニオンや溶媒との相互作用が、電解液中に含まれる Mg^{2+} の電気化学的な活性に大きく影響することを示しており、電極の表面構造制御と、電解液設計の両方からのアプローチが必要であることを示唆するものである。

このように、Mg_3Bi_2 金属間化合物負極が、特異的に良好な電気化学特性を示す要因を調査するために、Mg_3Bi_2 と同じ結晶構造を持ち、化学的な性質も類似している Mg_3Sb_2 のとの比較を検討した。電気化学測定の結果、可逆な電流は観測されたものの、Mg_3Bi_2 と比較して、電流値が約 2 桁低下するという結果を得た。これは、活物質の最表面のごく一部しか電気化学反応に寄与していないことを示している。活物質の利用率が低下している要因としては、固相内における Mg^{2+} の拡散が遅い点や活物質表面に生成する不動態皮膜の影響が考えられる。そこで、後者の不動態皮膜の存在を検証するモデル実験として、固相法で合成した Mg_3Bi_2 および Mg_3Sb_2 粉末の大気中における安定性の比較を行ったところ、Mg_3Sb_2 が大気中で極めて安定であるのに対して、Mg_3Bi_2 は除々に $Mg(OH)_2$ と Bi 金属に相分離することを見出した。これは、Mg_3Bi_2 表面には不動態皮膜が存在せず、大気中の水分と容易に反応することを示している。一方、Mg_3Sb_2 の表面には、マグネシウム金属と同様に、緻密な不動態皮膜が存在していることを意味している。以上の結果より、マグネシウムの高効率な電気化学反応を実現するための材料設計指針として、電極最表面の不動態化の抑制が極めて重要であるという知見が得られた。本研究で実施したマグネシウムと他の金属との金属化合物形成は、この不動態化を抑制し、マグネシウム金属表面を「不安定化」する一つの手法であると考えられる。

3. 今後の展開

本さきがけ研究では、マグネシウム系負極活物質と電解液との界面に生成する皮膜に着目し検討を行ってきた。その結果、マグネシウム金属負極、Mg 系金属間化合物負極のいずれにおいても、緻密で安定な不動態皮膜の形成が、高効率な電気化学反応を阻害する、「本質的な課題」である可能性が示された。これは、従来のリチウム系で考えられてきた、意図的な皮膜生成による表面安定化と、方向性が大きく異なっており、リチウムイオン電池で検討されてきた電解液設計思想の延長では、マグネシウム二次電池の実現が困難であるとも言える。今後、不動態皮膜と電気化学特性との関係を、より体系的に検討することで、マグネシウム系の電気化学の理解を深めるとともに、実用化を視野に入れることのできる、新たなマグネシウム系負極材料の創成を目指す。また、マグネシウム系負極の電気化学は、電解液の選択により大きく挙動が異なることから、電解液に関する研究者と積極的に共同研究をすることで、本質的な課題の早期の解決に貢献したい。一方、マグネシウム二次電池の実現には、本さきがけ研究では十分に検討できなかった、正極活物質の探索が必須である、近年の研究の進展で新しい材料系は発見されつつあるものの、リチウム系と同等のエネルギーを実現するには、十分とは言えない。まだ、長期的な視野に立った材料探索研究を進める予定である。

また、マグネシウム系の電気化学は、リチウム・ナトリウム系とは大きく異る点が特徴である

と言える。本研究で得られた知見を、リチウム・ナトリウム系にフィードバックすることで、従来技術の延長とは一線を画す、新しいリチウム二次電池やナトリウム二次電池の提案に繋がる研究についても、検討を進めていきたいと考えている。

4. 評価

（1）自己評価

（研究者）

本研究では、高エネルギー型のマグネシウム二次電池の実現を目指して、電極・電解質界面の分析を中心に研究を行ってきた。特に負極活物質として Mg_3Bi_2 を使用することで、負極／電解液界面における緻密な不動態皮膜の生成を抑制し、低過電圧で高効率な酸化還元反応を実現可能であることを見出した。これは、安定な表面皮膜を形成により作動する、リチウム系とは逆の傾向であり、マグネシウム系に特徴的な課題を発見できたと考えている。

現在、負極活物質表面において、理想的な界面を形成する事の可能な電解質溶液の選択については、外部の研究者と協力しながら検討中である。また、負極活物質についても、Mg_3Bi_2 より優れた特性を示す活物質は今のところ見つかっておらず、引き続き系統的な合金系新規負極の探索を行っている。

今後の研究の方向性として、正極活物質の材料探索は必須であるが、まずは Mg_3Bi_2 負極と既存の正極活物質との組み合わせから、「マグネシウム二次電池」としての立ち位置を明確にすることが急務であると考えている。特に、今のところ候補材料と考えられている、正極活物質候補材料はいずれも常温では作動しないことから、電解液や負極の高温での安定性などについても、調査が必要である。

個人の研究成果という点では、招待講演などが先行し、論文発表については、現時点では十分ではないと考えている。しかしながら、これまで系統的に行ってきた解析結果や、本さきがけ研究を通じて出願した特許を足がかりに、今後着実な成果を上げることができればと考えている。

（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）

本研究は、新たな高電圧型マグネシウム二次電池の実現を目指し、その負極活物質として使用するマグネシウム金属の電気化学反応に関するものである。従来、マグネシウムはイオン性電解液中では電気化学的に溶解・析出させること自体が困難であった。その中で、本研究では、マグネシウム電極表面と電解液との界面に生成する表面皮膜に着目し、その構造を設計し、制御することによって、高効率なマグネシウム金属の溶解・析出を実現することを目的としている。まず、従来より、電気化学的な溶解・析出が可能なことが知られている有機ハロアルミネート系電解液を用いた場合には、リチウム金属表面に生成する SEI のような、安定な皮膜は形成されないことや、溶解析出時に大きな過電圧を示す $Mg(TFSA)_2$ 系電解液では電極表面の不動態化が起き、マグネシウムの溶解析出が阻害されることを見出した。そこで、Mg_3Bi_2 金属間化合物を負極活物質として使用することで、Mg^{2+}の挿入脱離が容易に可逆的に起こることを確認し、マグネシウム金属に代わる負極活物質としての可能性を示したことを高く評価する。併せて、

これらの研究過程で、電極表面の観察手法として発展させた赤外測定セル等の測定技術の開発も、科学の進展に寄与するものであり、評価する。今後、企業や他のプロジェクト等と連携することで、正極材料や電解液と組み合わせた電池セルとしてマグネシウム電池の意義、実現性、将来性を明らかにしていくことが期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Masaki Matsui, Shotaro Deguchi, Hiroko Kuwata, Nobuyuki Imanishi, In-operando FTIR Spectroscopy for Composite Electrodes of Lithium-ion Batteries, *Electrochemistry*, 2015, **83**, 874-878

2. Hiroko Kuwata, Hidetoshi Sonoki, Masaki Matsui, Yasuaki Matsuda, Nobuyuki Imanishi, Surface Layer and Morphology of Lithium Metal Electrodes, *Electrochemistry*, 2016, **84**, 854-860

(2)特許出願

研究期間累積件数:3件

1.
発　明　者: 松井　雅樹、桑田　紘子、今西　誠之
発明の名称: リチウム二次電池
出　願　人: 三重大学
出　願　日: 2014/11/18
出 願 番 号: 特願 2014-233486

2.
発　明　者: 松井　雅樹、出口　翔太郎、桑田　紘子、今西　誠之
発明の名称: 赤外分光分析セル
出　願　人: 三重大学
出　願　日: 2014/12/18
出 願 番 号: 特願 2014-255948

(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、Masaki Matsui, Electrochemical Study of Rechargeable Magnesium Batteries, The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, Aug. 30-Sept. 4, 2015 Jeju, Korea [invited]

2、Masaki Matsui, Challenges in magnesium ion batteries, 40th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Jan.24-29, 2016, Daytona Beach FL [invited]

3、Masaki Matsui, Hiroko Kuwata, Takuya Masuda, Nobuyuki Imanishi, Surface analysis of magnesium metal anode, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, Oct. 2-7 2016, Honolulu, HI

電池技術委員会賞(2015 年 11 月)
電気化学会論文賞(2016 年 3 月)

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、他機関	JST ALCA-SPRING	プロジェクト参画	さきがけ研究の成果をベースに、フルセル化を目指しプロジェクト参画

（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

相界面領域は、アドバイザー、研究者、共にバラエティに富んだメンバーで構成されていることから、様々な視点での意見の交換のできる領域であり、さきがけ研究会等を通じて、普通なら出会うことのない異分野の研究者との交流ができたという点だけでも大変意義のある経験であった。自分自身の研究課題の進め方については、「自分で全てやろうとするな」というアドヴァイスを常にいただいていたが、研究室内での学生の指導方針等もあり、なかなかスピーディな軌道修正ができなかった点は反省している。

（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

さまざまな研究者と交流の機会を持つことができたおかげで、お互いの実験室を訪問する機会が増えた点が非常に有益であった。特に、2期生の中山先生（名工大）の研究室で、第一原理計算の手法をご教授いただく機会に恵まれた。今後の研究活動に活かしていきたいと考えている。