

(2019年4月~2021年3月および2020年4月~2021年3月 研究実施)

公益財団法人 関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団

目 次

財団の概要	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	-	•	•	•	•	•	•	•	•	•	1

助成事業実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2

[エネルギー・リサイクル分野]

第27回研究助成金受領者研究報告

- 高機能有機デバイス材料を指向した含窒素 π 電子共役系分子の革新的合成法の開発 (大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 准教授・劒 隼人) ・・・・・・・ 3
- ライフサイクルシミュレーションを用いた電気自動車の最適資源循環シナリオの構築 (大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻 助教・村田 秀則) ・・・・・・・・ 9

第28回研究助成金受領者研究報告

- 熱エネルギーを再利用するスピントロニクスデバイスに関する基礎的研究 (京都大学大学院工学研究科電子工学専攻 特定准教授・安藤 裕一郎) ・・・・・・ 14
- 高効率光エネルギー変換に向けた完全平面状二次元有機材料の開発
 - (大阪大学高等共創研究院・産業科学研究所 准教授・小阪田 泰子) ・・・・・・・ 20

ベンゾチオフェン系分子性導体の熱電特性:カルコゲン元素に基づくフォノン効果の検証 (兵庫県立大学大学院物質理学研究科物質科学専攻 助教・角屋 智史) ・・・・・・ 26

熱安定性ウェアラブル線量計の開発

- (京都工芸繊維大学材料化学系 准教授・木梨 憲司) ・・・・・・・・・・・ 30
- ニッケル酸化物ナノ細線トランジスタでの急峻オン・オフ特性の実現 (大阪大学産業科学研究所3次元ナノ構造科学研究分野 准教授・服部 梓) ・・・・・ 36
- 高効率光エネルギー変換を示す窒素含有カーボンナノチューブのボトムアップ合成

(奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科物質創成科学領域

助教・林 宏暢) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42

強誘電体を利用した電極仕事関数制御と低電圧駆動有機 EL の創出

(富山大学大学院理工学研究部(工学)電気電子システム専攻 助教・森本 勝大) ・・・・ 46

高熱電性能 Fe 系ホイスラー合金薄膜の実証と IoT 用薄膜熱電変換素子への応用 (大阪大学大学院基礎工学研究科 附属スピントロニクス学術連携研究教育センター 助教・山田 晋也) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・51

光触媒を用いた水蒸気中光還元による CO2 再資源化

(大阪市立大学複合先端研究機構 特任助教・山本 宗昭) ・・・・・・・・・ 57

[総合防災科学分野]

第25回研究助成金受領者研究報告

液状化時に取り合い部の管路に作用する外力の振動実験評価 (神戸大学大学院工学研究科市民工学専攻 准教授・鍬田 泰子) ・・・・・・・・・ 63

盛土構造物に発生する開口クラックの生成過程に関する実証的研究

(京都大学防災研究所地震災害研究部門耐震基礎研究分野 准教授・後藤 浩之) ・・・・ 69

業務商業地の地区防災活動における産官民連携手法の開発 (兵庫県立大学大学院減災復興政策研究科減災復興政策専攻 准教授・紅谷 昇平) ・・・ 74

「インフラ」としてのボランティアに関する組織論的調査

(大阪大学大学院人間科学研究科共生学系 助教・宮前 良平)・・・・・・・・・・ 81

※各分野・年度毎の研究者名 五十音順。

上記の所属・役職名は、助成決定時(2018年12月または2019年12月)のものです。 研究成果報告書に記載の所属・役職名とは異なる場合があります。

財団の概要

- **設** 立 1992年3月9日
- 行政庁 内閣府
- **基本財産** 21.13 億円 (2020年12月31日現在)
- 事業内容 人間活動と地球環境の調和した持続可能型社会の 実現を目指した、電気エネルギー・リサイクル関 係技術分野および総合防災科学分野に関する
 - 1. 試験研究に対する助成
 - 2. 国際交流活動に対する助成
 - 3. 研究成果の出版に対する助成
 - 4. 研究発表会やシンポジウム等の開催に対する助成

選考委員

【エネルギー・リサイクル分野】

- 北村 新三 神戸大学名誉教授(委員長)
- 久保 司郎 大阪大学名誉教授
- 辰巳砂 昌弘 大阪府立大学学長
- 馬場 章夫 大阪大学名誉教授
- 八尾 健 京都大学名誉教授
- 吉川 潔 京都大学名誉教授

【総合防災科学分野】

北村	新三	神戸大学名誉教授	(委員長)
河田	惠昭	京都大学名誉教授	
T T	<u></u>		

林 春男 京都大学名誉教授

(任期2022年1月~2023年12月)

助成事業実績

項目	試験	研究助成	国 活!	際交流 動助成	研究出	記成果の 坂助成	研究 の開	発表会等 I催助成	合 計		
年度	採択 件数 (件)	助 成 金 額 (千円)									
1992 (H4)	11	28,200	2	1,000	1	100	2	650	16	29,950	
1993 (H5)	16	27,800	10	2,200	1	100	3	725	30	30,825	
1994 (H6)	16	27,100	13	2,645	2	180	4	1,500	35	31,425	
1995 (H7)	23	42,300	11	2,030	0	0	5	1,500	39	45,830	
1996 (H8)	23	43,250	10	1,530	1	100	3	1,200	37	46,080	
1997 (H9)	21	40,600	7	1,360	0	0	7	2,600	35	44,560	
1998 (H10)	21	41,800	15	2,560	4	390	6	2,300	46	47,050	
1999 (H11)	19	40,040	17	2,540	7	615	12	3,300	55	46,495	
2000 (H12)	24	47,800	13	2,050	0	0	7	2,560	44	52,410	
2001 (H13)	22	39,200	13	1,670	3	281	10	2,900	48	44,051	
2002 (H14)	18	36,400	19	2,530	2	180	8	2,380	47	41,490	
2003 (H15)	27	34,190	10	1,620	1	100	11	3,350	49	39,260	
2004 (H16)	23	30,700	21	3,010	5	344	10	3,180	59	37,234	
2005 (H17)	23	29,430	28	4,310	1	60	8	2,920	60	36,720	
2006 (H18)	21	28,920	18	2,760	3	187	6	2,090	48	33,957	
2007 (H19)	26	31,390	33	4,701	5	362	8	2,350	72	38,803	
2008 (H20)	26	32,000	20	2,730	2	194	7	2,450	55	37,374	
2009 (H21)	26	31,740	15	2,380	1	30	10	3,260	52	37,410	
2010 (H22)	25	31,416	13	2,220	1	80	6	1,398	45	35,114	
2011 (H23)	24	26,868	11	1,874	1	100	12	2,600	48	31,442	
2012 (H24)	24	23,860	11	1,903	0	0	5	1,132	40	26,895	
2013 (H25)	21	22,970	5	650	0	0	4	742	30	24,362	
2014 (H26)	21	18,180	7	1,110	0	0	0	0	28	19,290	
2015 (H27)	25	22,650	18	2,830	0	0	0	0	43	25,480	
2016 (H28)	22	20,380	11	2,140	1	90	6	2,200	40	24,810	
2017 (H29)	20	19,404	5	1,000	1	87	2	800	28	21,291	
2018 (H30)	17	16,510	13	2,660	1	100	7	2,700	38	21,970	
2019 (H31)	19	17,720	12	2,400	1	100	6	2,000	38	22,220	
2020 (R02)	23	21,890	0	0	1	60	1	400	25	22,350	
2021 (R03)	20	19,350	1	11	6	451	2	800	29	20,612	
合 計	647	894,058	382	62,424	52	4,291	178	55,987	1,259	1,016,760	

高機能有機デバイス材料を指向した含窒素 π電子共役系 分子の革新的合成法の開発

1. 緒言

有機合成化学は現代の物質社会を支える基盤的 な科学技術の一つであり、自由自在な有機化合物の 合成が可能となった結果、個々の分子が持つ特性を 最大限に活かした有機材料の開発が活発に行われ ている。その結果、これまでに発展してきた無機材料 と比較して、軽量、かつ、小型化が可能な太陽電池 や有機デバイス材料など、持続可能な省エネルギー 型社会の形成に貢献する多様な機能性有機材料が 数多く発見されている。

われわれはこれまでに、芳香族ニトロ化合物を出 発物質として、遷移金属触媒を用いることなく、還元 作用を示す典型元素化合物[1]により対応するナイトレ ンを発生させ、多様な置換基を有する含窒素 π 電子 共役系有機化合物へと誘導する反応を報告している 22。窒素の反応性化学種であるナイトレンは、爆発性 がある芳香族アジド化合物の熱分解により生成する 方法が一般的であるが、典型元素化合物の分子設 計により還元力を付与することで、従来法と比較して 安全性が高い合成手法を開発するに至っており、金 属フリーな反応系の開発における典型元素化合物の 有用性が明らかとなってきた。また、市販で入手容易 な典型元素化合物の一つであるジボロン B2nep2 (nep = neopentylglycolato) は、4,4'-bipyridyl との反応に よって還元力を示す化合物である *N*,*N*'-bis[(neopentylglycolato)boryl]-4,4'-bipyridiny lidene へと変換され、ニトロ化合物の脱酸素化反応 やアゾ化合物のボリル化反応の試薬として働くことを 見出している^[3]。興味深いことに、アゾ化合物のボリ ル化反応により生成する *N*,*N*'-bis[(neopentylglycolato)boryl]-*N*,*N*'-diphenylh 大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授 劒 隼人

ydrazine の有機合成反応への応用を検討する中で、 ケトン類との反応により、含窒素π共役分子の一つで あるインドール誘導体を与える反応が進行することを 明らかにした^[4]。

金属触媒を用いないインドール合成反応について は、Fischer インドール合成法(図1)が古くから知られ ているものの、強酸を触媒として使用する必要があり、 官能基許容性の観点で不十分であり、中性条件で 多様なインドール誘導体を合成する手法の開発が盛 んに行われてきた。例えば、ヒドラジンを原料として用 いる反応として、亜鉛触媒による電子吸引性置換基 としてエステル基を有するアルキンのヒドラジン化反 応と続く環化反応によりインドール誘導体が合成され ているが、電子吸引性置換基により活性化されたア ルキンに限定的な反応である(図 2(a))^[5]。また、銅触 媒を用いるヒドラジンのアルケニル化反応によりエナ ミン中間体を合成し、続いて亜鉛触媒により環化して 様々な置換基を持つインドール誘導体が合成されて いる(図 2(b))^[6]。これらは中性条件下で進行する反 応である一方、金属触媒が必要とされる。金属触媒 フリーの条件下、触媒量の酸を用いる方法も報告さ れているが、基質として芳香環とシアノ基を有するエ ポキシドを用いる必要があり、基質を別途合成する必 要があることから汎用性に乏しい合成法となる(図 2(c))^[7]。このような観点において、アゾ化合物からジ ボリル化ヒドラジンを経るインドール合成反応は、基 質の入手容易さと中性での反応条件、ならびに金属 フリーな反応条件である点で、非常に画期的な反応 手法である(図 2(d))^[4]。以下に、今回新たに見出した ジボリル化ヒドラジンを用いる多様なインドール合成 反応の内容を記述する。



図1 Fischer インドール合成



図 2 ヒドラジンを用いるこれまでのインドール合成例(a-c) と今回 の研究成果 (d)

2. 実験方法

反応は J-Young コック付き NMR チューブを用いて、 アルゴン下で実施した。基質であるアゾ化合物(0.20 mmol)に対し、2 当量のケトン、2.2 当量の B2nep2、有 機触媒として 4,4'-bipyridyl を 4 mol% 加え、溶媒とし て重ベンゼン、もしくはトルエンを 0.40 mL 用いて、オ イルバス中、100 °C で 24 時間加熱した。反応中は 密閉状態を維持し、反応後は J-Young コックを開放し て空気下として反応を停止した。その後、溶媒留去を 行い、残った残差をカラムクロマトグラフィーにより精製 することで、目的物であるインドール誘導体の単離収 率を決定した。なお、本反応はシュレンク管に還流管 を取り付け、アルゴン下、攪拌条件で行っても同様の 結果であった。

3. 結果および考察

3.1 最適な反応条件の決定

ジボロン化合物を用いるアゾ化合物を基質としたイン ドール合成反応を行う上で、反応条件の最適化を行っ た(図 3)。モデル反応系としてアゾベンゼン(1a)とシク ロヘキサノン(2a)を用いて、ジボロン誘導体の種類、反 応溶媒、ならびに触媒量の検討を行った結果を示して いる。

標準条件として、1a に対し 2 当量の 2a、B2nep2 を 2.2 当量、4,4'-bipyridyl を 4 mol% を用いて、C₆D₆ 中、100 ℃ で 24 時間加熱した。その結果、生成物と してテトラヒドロカルバゾール 3aa を 95% 収率で得た (図 3、entry 1)。この反応条件下、副生成物として生成 するアニリンと 2a の縮合が進行したケチミンもあわせ て観測していることから、過剰量の 2a を用いる必要が あることが分かった。この標準条件に対し、2a および B₂nep₂ を 1.1 当量に減らすと、3aa の収量は低下し た (entry 2, 3)。また、4,4'-bipyridyl の添加量を 2 mol% に減少させても 3aa の収率に有意な影響は見 られなかったものの、1 mol% 以下の触媒量では大きく 収率が低下し、触媒が存在しない場合には、3aa はほ とんど観測されなかった(entry 4-6)。続いてジボロン の影響を確認したところ、B2nep2 の代わりに B2pin2、 B2cat2、B2(OH)4 のような他のジボロンを用いると、3aa の収率が低下し、それぞれ 34%、25%、痕跡量、となっ た(entry 7-9)。Entry 7と8において、1a の転化率は 高く、B2pin2 および B2cat2 による還元が進行し、ジボ リル化体の生成が十分に早いと考えられるが、2a との 更なる反応の進行が遅く、生成物の収率が低下したこ とが考えられる。このような反応性に対するホウ素置換 基の影響は明らかとなっていないが、類似の結果が芳 香族ニトロ化物の脱酸素化還元反応においても観測さ れている。さらに他の溶媒を用いて検討したところ、ア セートニトリルや THF 中でも反応は問題なく進行し、 **3aa** を良好な収率で得た(entry 10,11)。なお、標準条 件の下で、トルエン中、1 mmol スケールで反応を行っ

ても問題なく進行し、**3aa** を高い単離収率で得た (entry 12)。このように、entry 1 で示した標準条件が 最適であることを明らかにした。



Entry	2a (equiv.)	Diboron / equiv.	Solvent	Conv. (%) ^[b]	3aa (%) ^[b]
1	2.0	$B_2nep_2 / 2.2$ equiv.	C_6D_6	99	95 (88)
2	2.0	$B_2 nep_2 / 1.1$ equiv.	C_6D_6	87	68
3	1.1	$\rm B_2 nep_2$ / 2.2 equiv.	C_6D_6	99	78
$4^{[c]}$	2.0	$\rm B_2 nep_2$ / 2.2 equiv.	C_6D_6	99	92
$5^{[d]}$	2.0	$B_2nep_2 / 2.2$ equiv.	C_6D_6	42	40
$6^{[e]}$	2.0	$B_2 nep_2 / 2.2$ equiv.	C_6D_6	18	<5
7	2.0	$B_2 \text{pin}_2 / 2.2$ equiv.	C_6D_6	88	34
8	2.0	B_2 cat ₂ / 2.2 equiv.	C_6D_6	99	25
9	2.0	$B_2\!(OH)_4$ / 2.2 equiv.	C_6D_6	14	N.D
10	2.0	$B_2 nep_2 / 2.2$ equiv.	CD ₃ CN	99	87
11	2.0	$B_2 nep_2 / 2.2$ equiv.	$THFd_8$	99	78
$12^{[f]}$	2.0	$B_2nep_2 / 2.2$ equiv.	Toluene	99	(80)

[a] Standard reaction conditions: 1a (0.20 mmol), cyclohexanone 2a (0.22 or 0.40 mmol, 1.1 or 2.0 equiv.), B_2nep_2 (0.22 or 0.44 mmol, 1.1 or 2.2 equiv.), 4,4'-bipyridyl (0.0080 mmol, 4.0 mol%), and solvent (0.40 mL) under argon atmosphere in a J-young NMR tube at 100 $^\circ$ C for 24 h. [b] ¹H NMR yield based on the molar amount of 1a using 1,3,5-trimethoxybenzene as internal standard. Isolated yield in parentheses. [c] 4,4'-bipyridyl (2.0 mol%). [d] 4,4'-bipyridyl (1.0 mol%). [e] Without 4,4'-bipyridyl. [f] In 1 mmol scale reaction.



図3 最適条件検討の結果

3.2 ケトン、ならびにアゾ化合物の基質適用範囲

決定した最適な反応条件下において、ケトンの基質 適用範囲に関する検討を行った。その結果を図 4 に 示す。種々の環状ケトンを用いた反応は速やかに進行 し、良好な収率で化合物 3ab-3ad を得た。4 位に嵩 高い tert-ブチル基を有するシクロへキサノンにおい ても 3ae は高収率で得られ、さらに、4-ピペリドン誘導

体を用いて、窒素上の置換基の反応に対する影響を 検証したところ、カルボニル系保護基を有する基質に おいても、保護基上のカルボニル基を損なうことなく反 応は進行し、対応するインドールを高収率で与えた。 また、窒素上にベンジル基やトシル基を有する基質に おいても、反応に影響はなく、目的化合物が得られて いる。これらは、フェニルヒドラジンを基質として行う一 般的な Fischer インドール合成とは対照的な結果であ る。さらに、縮環構造を含むケトンを用いて反応を行っ たところ、α-テトラロンや β-テトラロンを基質とすると 中程度の収率となったが、高い位置選択性で生成物 3am, 3an を得た。この結果は、位置異性体の混合物を 与える結果となる Fischer インドール合成とは異なるも のであり、本手法が位置選択的な反応に適しているこ とを示す好例である。さらに、20 および 2p のようなへ テロ環を有するケトンを用いた場合にも、それぞれ対 応するインドール 3ao および 3ap を中程度の収率で、 また、非対称の直鎖状ケトンである2-ブタノン(2q)お よび 5-ヘキセン-2-オン (2r) を用いると、複数の異性 体を生じることなく、3ag および 3ar を高収率で得た。 さらに、4-オキソペンタン酸メチル (2t) との反応でも、 エステル部分を損なうことなく、単一の異性体として 3as を高収率で得られることが分かった。このように、 極めて広範囲のケトン基質に対して、本手法が適用可 能であることが明らかとなった。

次に、パラ位に電子供与性および電子求引性置換基 を有するアゾ化合物について検討した(図 5)。電子豊 富なアゾ化合物 1b や 1c は中程度から良好な収率 で対応するインドールを与えた。電子吸引性の置換基 としてハロゲンが置換した 1d (p-Cl) 及び 1e (p-Br) においても、インドール 3da 及び 3ea を高収率で与 えたが、より電子不足な 1f (p-CF₃)及び 1g (p-CN) は それぞれ、3fa を 48%、3ga を 46% で与える結果となり、 同時にアゾ化合物の還元によるヒドラジンを 50% 程度 で与えた。また、ヒドロキシル基の保護基である tert-ブ チルジメチルシロキシ基を有するアゾ化合物 1h は、 シリル基の脱保護なしに高収率でインドール 3ha を 与えた。一方、メチル基をオルト位に有する嵩高いアゾ 化合物 li では、8-メチルインドール 3ia を 19% 収率 で得たのみであり、これは N=N 結合の周りの立体障 害のためであると考えられる。



図4 ケトンの基質展開



図5 アゾ化合物の基質展開

上述の対称なアゾ化合物の検討に加え、異なる置換 基を有する非対称なアゾ化合物による反応を検討した。 lj(p-MeO), lk (p-Me), ll (p-Cl) および lm (p-CF₃) と いった、置換基を一方のフェニル基上に有するアゾ化 合物を基質とすると、2 種類の生成物が得られ、その結 果を図 6 にまとめている。電子供与性の置換基を有す る場合 (lj, lk)、置換インドール (3ba, 3ca)よりもインド ール 3aa が優先して生成することが分かった。さらに、 この優先度合いは置換基の電子供与性に対応し、メト キシ基の場合には 3aa と 3ba の比は 1.6:1、メチル 基の場合には 3aa:3ca の比は 1.1:1 であった。また、 電子吸引性の置換基を有する場合には選択性は逆と なったことから、電子不足な生成物が優先して得られる ことが明らかとなった。これは、反応機構を考察する上 でも重要な知見となった。



図6 非対称なアゾ化合物を用いる合成反応

3.3 反応機構

本反応において考えられる反応機構を図7に示して いる。第一段階はアゾベンゼン(1a)のジボリル化であり、 その際には4,4'-bipyridylとB2nep2から生成する中間 体Iの生成が必須であり^[8]、ジボリル化された IIを与 える。第2段階はIIと2aの縮合反応であり、その結 果、エナミンVとO(Bnep)2が生成する。類似の反応 中間体は、アゾベンゼンと有機金属試薬を用いるイン ドール合成反応においても提案されている^[9]。エナミン Vの生成において、IIの窒素原子が2aのカルボニ ル部分に求核攻撃して中間体 IIIを与える反応が重 要な C-N 結合生成段階であり、ここでは、図6で観測 したように、電子豊富な窒素原子がカルボニル部分に 対して優先的に反応する。その後、中間体 Ⅲ から HOBnep が脱離して中間体 Ⅳ を与え、さらに HOBnep で加水分解することで実験的にも観測される 中間体 V および O(Bnep)₂ が得られる。最後の V からのインドール誘導体 **3aa** の生成は、Fischer イン ドール反応における反応機構と本質的に同じであり、1 当量のアニリンの脱離を伴って最終生成物が得られ る。



図7 インドール合成の反応機構

4. まとめ

本研究では、Fischer インドール合成に代わる中性条 件下で進行するインドール合成反応として、還元剤とし て B2nep2、また、触媒として 4,4'-bipyridyl を用い、ケ トンを作用させる反応法を開発した。鍵中間体Ⅱはケ トンと反応してエナミン V および O(Bnep)2 を生成し、 V は転位してインドール 3 を生成する機構で進行す る。この反応条件下では、Boc, Cbz, Ac, Bz, Bn およ び Ts のような種々のアミノ基の保護基、ならびにカル ボニル保護基(ケタール)とヒドロキシ基の保護基(シロ キシ基)に対して適用可能であるという特徴を有してお り、有機合成上、極めて汎用性が高い。さらに、本反応 では 4,4'-bipyridyl が有機触媒として働き、全く金属 触媒を必要とすることなく含窒素π共役分子合成が可 能である点で画期的であり、将来的な有機デバイスと なる有機化合物の合成への応用において不可欠な脱 金属の過程を経る必要がないことから、合成プロセス 的にも省エネルギーに貢献しうる研究成果となった。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団の助成を受けて行いました。この場 を借りて、本研究へのサポートに感謝申し上げます。ま た、本研究の遂行に協力していただいた、大阪大学大 学院基礎工学研究科の L. C. Misal Castro 博士、I. Sultan さん、西 耕平さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

(a) H. Tsurugi and K. Mashima, Acc. Chem. Res. 52
 (2019) 769. (b) H. Tsurugi and K. Mashima, Chem. Eur.
 J. 25 (2019) 913. (c) T. Saito, H. Nishiyama, H. Tanahashi, K. Kawakita, H. Tsurugi, and K. Mashima, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 5161.

[2] A. Bhattacharjee, H. Hosoya, H. Ikeda, K. Nishi, H. Tsurugi and K. Mashima, Chem. Eur. J. 24 (2018) 11278.

[3] H. Hosoya, L. C. Misal Castro, I. Sultan, Y. Nakajima, T. Ohmura, K. Sato, H. Tsurugi, M. Suginome and K. Mashima, Org. Lett. 21 (2019) 9812.

[4] L. C. Misal Castro, I. Sultan, K. Nishi, H. Tsurugi and K. Mashima, J. Org. Chem. 86 (2021) 3287.

[5] I. A. Sayyed, K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, D. Michalik, M. Beller, Eur. J. Org. Chem. 2007 (2007) 4525.

[6] F. Zhan, G. Liang, Angew. Chem., Int. Ed. 52 (2013)1266.

[7] C. Xu, W. Xie, J. Xu, Org. Biomol. Chem. 18 (2020)2661.

[8] (a) K. Oshima, T. Ohmura and M. Suginome, Chem. Commun. 48 (2012) 8571. (b) T. Ohmura, Y. Morimasa, and M. Suginome, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 2852.
(c) T. Ohmura, Y. Morimasa, and M. Suginome, Chem. Lett. 46 (2017) 1793.

[9] B. A. Haag, Z.-G. Zhang, J.-S. Li, and P. Knochel, Angew. Chem., Int. Ed. 49 (2010) 9513.

成果発表:

"Direct Synthesis of Indoles from Azoarenes and Ketones with Bis(neopentylglycolato)diboron Using 4,4'-Bipyridyl as an Organocatalyst", Luis Calros Misal Castro, Ibrahim Sultan, Kohei Nishi, Hayato Tsurugi, and Kazushi Mashima, J. Org. Chem. 86(4) (2021) 3287-3299.

"Direct Synthesis of Indoles from Azoarenes and Ketones Using 4,4'-bipyridyl/Bis(neopentylglycolato)diboron as Organocatalytic Reductive System", Luis Calros Misal Castro, Ibrahim Sultan, Kohei Nishi, Hayato Tsurugi, and Kazushi Mashima, 日本化学会第 100 回春季年会, 2020 年 3 月 22-25 日(学会成立、 COVID-19 のため開催中止).

ライフサイクルシミュレーションを用いた 電気自動車の最適資源循環シナリオの構築

1. 緒言

国連の持続可能な開発目標(SDGs: Sustainable Development Goals)が示しているように、持続可能性は 人類が取り組むべき最重要課題である[1]。特に気候変 動は早急に取り組むべき課題であり、対策が遅れると 世界平均気温上昇を 2°以内に抑えることが非常に難 しくなる。気候変動は二酸化炭素(CO2)を主とする温室 効果ガスが原因であり、自動車交通に起因する CO2 排 出は世界全体で約 18%を占めている[2]。脱炭素化は自 動車産業にとって避けられない要求であり、自動車の 電動化はその実現手段の一つとして世界中で取り組ま れている。一般的に電気自動車のライフサイクルにお ける CO2 排出量は各国の電源構成に大きく依存する が、現時点でもほとんどの地域で電気自動車の走行距 離あたりの温室効果ガス排出量はガソリン自動車より 少ないという LCA(Life Cycle Assessment)結果が出て いる[3]。また、電気自動車の製造時 CO2 排出量の 50% 以上を占めるリチウムイオンバッテリは希少金属のリチ ウムを使用しており、資源循環による環境負荷の削減 が求められている[4]。循環経路として、主に定置用蓄 電池や急速充電スタンドへのリユースの検討、リサイク ル技術の開発などが行われているが、まだまだ実用化 された事例は少なく、環境負荷削減に対する効果は明 らかではない[5]。

電気自動車は資源循環を評価する場合、定置用蓄 電池や充電スタンドなど異なる製品へのマテリアルフロ ーを考慮する必要がある[5]。このように複数の独立し た要素システムが相互作用することにより構成される システムは超システム(System of systems)と呼ばれて おり、特に製品ライフサイクルシステムを要素システム 大阪大学大学院工学研究科助教 村田 秀則

とする超システムを結合型ライフサイクルシステムズ (Connected Lifecycle Systems)と呼ぶ[6、7]。超システム は要素システムの運用・管理の独立性、進化的発展、 創発的挙動、地理的分散性の 5 つの特徴を持ち、管理 権限の度合いと管理主体の違いから指揮命令型、承認 型、協力型、仮想型の 4 つに大別される[7]。電気自動 車と蓄電池からなる超システムは、要素システムが独 立した目的と管理権限を有すると考えられるため、承認 型あるいは協力型の超システムである。承認型と協力 型の違いは超システムの目的を管理する主体が存在 するかどうかの違いであり、承認型は目的の管理主体 により要素システムの権限が一部管理されるのに対し、 協力型は管理主体が存在せず、目的に対する合意の みが存在する。例えば、排ガス規制のように絶対遵守 の規制がある場合、承認型の超システムであると考え られ、CO2 排出量の削減目標のように努力目標であれ ば協力型の超システムであると考えられる。Mennenga らは超システムのこれらの特徴から「超システムの目 標の定義」「超システムの分類の定義」「対象範囲と相 互作用の定義」「結果の分析と評価」から成るライフサイ クル評価の枠組みを提案している[8]。

これまでに結合型ライフサイクルシステムズは LCS (Life Cycle Simulation)方法論の一つであるLCS4SoS に 従い、その環境性・経済性が評価されてきた[9]。 LCS4SoS では、結合型ライフサイクルシステムズに発 生する相互作用を5つのカテゴリーに分類しており、相 互作用の発生条件や発生量をルールベースでモデル 化・制御することにより結合型ライフサイクルシステム ズ全体での評価が行われてきた[10]。一方で、これまで のLCS4SoS では「超システムの目標の定義」「超システ ムの分類の定義」がシミュレーションモデル内で行われ ておらず、評価シナリオによっては結合型ライフサイク ルシステムズ全体としての目的が達成できない可能性 があった。

そこで本研究では、結合型ライフサイクルシステム ズの目的のモデルを新たにシミュレーションモデル内 に追加し、要素システムの目的と合わせて妥協計画法 を用いた意思決定を行うことにより[11]、相互作用の発 生有無と発生量を制御する新たな LCS 手法を構築した。 これを用いて電気自動車の最適資源循環シナリオの構 築を行った。

2. シミュレーション手法

2.1. 概要

図1に本手法の全体像を示す。従来のLCS 方法論 では製品意思決定モデルをもとに製品ライフサイクル システム間に発生する相互作用をルールベースで制御 することにより、製品ライフサイクルシステムとその相 互作用からなる結合型ライフサイクルシステムズ全体 の環境負荷を算出していた。しかし、この製品意思決定 モデルではそれぞれの製品ライフサイクルシステムに 含まれる情報しか意思決定に用いないため、結合型ラ イフサイクルシステムズ全体での環境負荷が増大する 可能性があった。本手法では結合型ライフサイクルシ ステムズとしての目標をモデル化することにより、従来 の製品ライフサイクルシステムの情報と結合型ライフサ イクルシステムズの目標達成度の2 つの情報をもとに



図1 開発したシミュレーション手法の全体像

意思決定する新たな製品意思決定モデルを構築し、それをもとに製品ライフサイクルシステムモデル間の相 互作用の制御を行う。

2.1. 意思決定モデル

意思決定モデルでは、モデル作成時に個々の製品ラ イフサイクル管理者が制御可能なパラメータを設定す る。LCS4SoS では製品ライフサイクルシステム間の相 互作用を発生条件と発生量により制御しており、相互作 用に関係する各製品ライフサイクルシステムの特定の パラメータがそれぞれの条件を満たすかどうかをシミュ レーション中で判断している。例えば、電気自動車から 家庭用蓄電池へのグローバルリユースの場合、電気自 動車から回収されるリチウムイオン電池の残存寿命が 家庭用蓄電池が求める寿命を上回っていればグロー バルリユースが発生する。ここでの制御可能なパラメ ータは家庭用蓄電池が求める寿命である。

製品ライフサイクルシステムの管理者は「結合型ライ フサイクルシステムズの目標」と「個々の製品ライフサ イクルの目標」の両者のトレードオフを考慮し、パラメー タの数値を決定する意思決定を行う。ここで結合型ライ フサイクルシステムズと各製品ライフサイクルの目標は 事前にシナリオなどで決定しておくものとする。本研究 では、二つの目標を考慮した意思決定のモデル化に、 妥協計画法を適用した [11]。これは複数の選択肢の中 から理想解との距離が最も近い選択肢を選択すること で妥協解を求める手法である。提案手法においては制 御パラメータを変化させたときの、結合型ライフサイク ルシステムズの目標達成度と個々の製品ライフサイク ルの目標達成度から、選択肢のうち最も理想解に近い 数値を選択する。各目標の達成度に応じて重みを変化 させ、達成されていない方の目標の達成を重視した意 思決定を行うようにモデル化を行う。

2.2. 実行手順

図2に実行手順を示す。図2の手順番号は図1内の 番号と対応している。

まず、(1) 従来の LCS4SoS 方法論にもとづく LCS を

実施、各製品ライフサイクルシステムとその相互作用 からなる結合型ライフサイクルシステムズの環境負荷 評価を行い、各製品ライフサイクルシステムと結合型製 品ライフサイクルシステムズの環境負荷を出力する。 次に、(2)(1)により出力された結合型ライフサイクルシ ステムズの環境負荷とあらかじめモデル化された結合 型ライフサイクルシステムズの目標から結合型製品ラ イフサイクルシステムズの目標達成度を評価する。最 後に、(3)製品意思決定モデルで、結合型ライフサイク ルシステムズの目標達成度と個々の目標達成度の計



図2 シミュレーションの実行手順

算結果から妥協計画法を用いて意思決定し、決定され たパラメータの数値を次ターン以降のシミュレーション に反映する。

3. シミュレーションモデル

3.1. **対象製品**

対象製品はガソリン自動車、ハイブリッド自動車、電 気自動車、太陽光発電パネル、家庭用蓄電池、バッテ リ充電スタンドの 6 製品からなる結合型ライフサイクル システムズとした。製品ライフサイクルシステム間には 自動車間での需要代替、ハイブリッド自動車と電気自 動車から家庭用蓄電池への使用済みリチウムイオン電 池のグローバルリユース、電気自動車を蓄電池として 利用することによる家庭用蓄電池の副機能による需要 代替、太陽光発電システムの増加による家庭用蓄電池 の増加、バッテリ充電スタンドの増加による電気自動車 の増加の 5 種類の相互作用が製品間に発生すると設 定した。作成した結合型ライフサイクルモデルを図 3 に 示す。



図3 シミュレーションモデル

3.2. 意思決定モデルの作成

本ケーススタディでは、結合型ライフサイクルシステ ムズの全体目標を「2050年に CO₂排出量を 0 にするこ と」とし、個々の製品ライフサイクルの目標を「利益の増 加」とした。意思決定モデルにおいて、各製品ライフサ イクルの管理者は二つの目標のトレードオフを考慮し、 妥協計画法に従いその時々に応じた意思決定を行う。 意思決定は 1 年に 1 度行うとした。

例として、ガソリン自動車の製品ライフサイクル管理 者による意思決定モデルを説明する。ガソリン自動車 の管理者が制御可能なパラメータを、「新車販売におけ るガソリン自動車の販売割合の減少率」とした。電気自 動車、ハイブリッド自動車の技術発展とともにガソリン 自動車の販売割合は減少するが、ガソリン自動車の管 理者は環境負荷の削減のため、よりガソリン自動車の 販売割合を減少させる選択肢を持つ。減少割合は 0% (減少なし)から 100%(製造なし)まで、1%刻みで選択で きるように設定した。販売割合を減少させたときの CO₂ 排出量と利益を計算し、妥協計画法を適用することで、 どの程度の減少が理想解に近いかを計算し、意思決定 する。その他の製品についても同様に、管理者が制御 可能なパラメータと選択範囲を設定し、意思決定モデル を作成した。

3.3. 評価シナリオ

I. 結合型ライフサイクルシステムズの目標を考慮 しないシナリオ(妥協計画法を用いないシナリオ)、II. 結合型ライフサイクルシステムズの目標を考慮するシ ナリオ(妥協計画法を用いるシナリオ)の二種類のシナ リオを用いてシミュレーションを行い、結果を比較した。 人口37万人の日本の都市を想定し、シミュレーション期 間は、2020年から2050年までの30年間とした。また、 自動車の総台数はシミュレーション期間中一定とした。

3.4. **シミュレーション結果**

図4に30年間の累積CO2排出量を示す。シナリオ Iの結合型ライフサイクルシステムズの目標を考慮し ない場合と比較し、シナリオIIの目標を考慮する場合 に CO₂排出量が 3.0%少なくなるという結果が得られた。 内訳は、シナリオ I の結合型ライフサイクルシステムズ 全体の CO₂ 排出量を 100%とした場合、シナリオ I では ガソリン自動車が 49.09%、ハイブリッド自動車が 43.12%、 電気自動車が 18.38%、家庭用蓄電池が 1.04%、太陽光 発電システムが-11.80%、バッテリ充電スタンドが 0.18% であった。シナリオ II ではガソリン自動車が 33.52%、ハ イブリッド自動車が 43.08%、電気自動車が 31.98%、家庭 用蓄電池が 1.08%、太陽光発電システムが-13.28%、バ ッテリ充電スタンドが 0.30%であった。

図5にガソリン自動車の製造台数を示す。シナリオ I で最も製造台数が多く、シナリオ II で最も製造台数が少 ない結果となった。

4. 考察

本手法では結合型ライフサイクルシステムズの目標 である「2050年にCO2排出量を0にすること」を意思決 定に組み込んだシミュレーションを行った。しかし、全体



図4 累積CO2排出量



として 3%しか CO₂排出量を削減できないという結果と なった。これは CO₂排出量を削減するためにそれぞれ ができる製品意思決定の選択肢自体が少ないこと、ま た意思決定の結果、ある相互作用による CO₂排出量を 削減できたが、その相互作用の影響で別の相互作用に よるが CO₂排出量が増大するという結果となったため である。例えば、結合型ライフサイクルシステムズの目 標を考慮した場合、ガソリン自動車からの CO₂排出量 は 16%程度減少したが、電気自動車とバッテリ充電スタ ンドからの CO₂排出量は 14%程度増大した。両者を足 し合わせると結果的に 2%程度の CO₂排出量削減とな るが、シミュレーションモデルや相互作用の影響によっ ては CO₂排出量が増大する可能性がある。

一方で図 5 において、シナリオ II では、2025 年から 2030 年の製造台数が急激に減少していることがわかる。 これは、CO2 排出量目標の達成が厳しくなるにつれて 全体目標の達成を重視した選択に変化した結果であり、 このことから意思決定モデルを用いたことにより、状況 に応じた意思決定ができていると考えられる。

5. 結言

本研究では、結合型ライフサイクルシステムズの評価 を行うために、全体と個別の二つの目標を考慮した意思 決定モデルを用いた LCS 手法を提案した。電気自動車 を中心とした結合型ライフサイクルシステムズに対し、全 体目標を「2050 年に CO₂排出量を 0 にすること」、個々 の製品ライフサイクルの目標を「利益の増加」として本手 法を適用した結果、全体目標を考慮した場合は考慮し ない場合に比べて CO2 排出量を約 3%減少させる可能 性があることがわかった。今後は環境負荷を削減させる ための相互作用の種類を増やし、意思決定の選択肢を 増やすことや結合型ライフサイクルシステム全体でのマ ネジメントシステムの構築が課題である。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団の助成を受けて行いました。また、本 研究に協力していただいた、国立大学法人大阪大学大学院工学研究科化学専攻大学院生の板岡紘佑さんと鈴木周平さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

[1] UN, (2015) available from https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-

development-goals/> (accessed on 21 May, 2021)

[2] International Energy Agency (2018).

[3] F. Knobloch, S.V. Hanssen, A. Lam, H. Pollitt, P. Salas, U. Chewpreecha, M.A. Huijbregts, and J.F, Mercure, Nature Sustainability 3 (2020) 437–447.

[4] K. C. Richa, W. Babbitt, and G. Gaustad. Journal of Industrial Ecology 21 (2017) 715–730.

- [5] 矢野経済研究所, (2019).
- [6] H. Kobayashi, H. Murata, and S. Fukushige, Procedia CIRP 90 (2020) 388-392.
- [7] M. Maier, Systems Engineering 1 (1998) 267-284.

[8] M. Mennenga, F. Cerdas, S. Thiede, and C. Herrmann, Procedia CIRP 80 (2019) 637-642.

- [9] H. Kobayashi, T. Matsumoto, and S. Fukushige, Advanced Engineering Informatics 36 (2018) 101-111.
- [10] H. Murata, N. Yokono, S. Fukushige, and H. Kobayashi, International Journal of Automation Technology 12 (2018) 814-821.

[11] P. L. Yu, Management Science, 19 (1973) 936-946.

成果発表:

"電気自動車と家庭用蓄電池から成るシステムのライフ サイクルシミュレーション",板岡紘佑,村田秀則,福重 真一,小林英樹,第 29 回設計工学・システム部門講演 会論文集,2019年.

"意思決定モデルを用いた結合型ライフサイクルシステ ムズのシミュレーション手法", 鈴木周平,川口太郎, 村田秀則,小林英樹,2021 年度精密工学会春季大会 学術講演会講演論文集,2021 年.

熱エネルギーを再利用するスピントロニクスデバイスに関する

基礎的研究

京都大学大学院工学研究科 特定准教授 安藤 裕一郎

1. 緒言

昨今の電子機器では構成素子数の増加に伴う消費 電力の増大により、発熱問題が深刻化している. 発熱問 題はデバイス性能の劣化や暴走の可能性もあるため、 極めて深刻な問題と言える、その解決策として、強制的 に冷却手法や電力制御を精密化するなど複数の手法 が検討されている.本研究ではこの問題を解決する手 法としてスピントランジスタに注目している. 当該素子は 既存の電界効果トランジスタのソース・ドレイン電極が強 磁性体金属で構成され,情報処理にスピン情報を用い る. 単一デバイスで複雑な論理演算を実現できるほか、 不揮発機能も付加できる. 論理演算に用いる素子数の 削減による省電力化,および待機時の不揮発性により, 総発熱量の低減を図る. 我々はシリコンをチャネルとし たスピントランジスタの室温動作実証に成功している[1,2]. また、シリコンスピントランジスタにおいて、熱勾配を用 いたスピン情報(スピン流)の生成にも成功した^[3].更に、 熱勾配によるスピン流生成は電流による手法に対し 17%にも上ることを発見した.

図 1 を用いて熱勾配からスピン流を生成する原理を 説明する. 強磁性体の状態密度(単位エネルギーに許 される電子数)はスピン依存性がある. 従って状態密度 のエネルギー微分に依存するゼーベック係数(熱起電 力の多寡を示す指標)もスピン依存性を有する. 言い換 えれば, アップスピンとダウンスピンで熱起電力が異な るため, 強磁性体中の熱勾配によりスピン流を生成でき る(スピン依存ゼーベック効果, SDSE)^[4, 5]. ここではスピ ントランジスタ動作時の電流に起因する発熱を SDSE に 再利用し, スピン流を生成することを検討する. このスピ ン流を通常のスピン流に追加すれば, 必要電流量を低 減できる. 以前の結果は汎用的な強磁性体材料である



図1 強磁性体のバンド構造と仕事関数 (WF) 制御によるスピン依存ゼーベッ ク効果 (SDSE)の増幅.

鉄(Fe)を用いていたが^[3], 適切な材料選択により SDSE の増大が望める.

本研究の究極の目標はスピントランジスタの更なる省 電力化を目指し, 排熱を再利用する技術を創成すること である. その為に強磁性体中の熱勾配からスピン流を 生成するのに適した新規強磁性体の開発を目指す.例 えば図1のバンド構造において仕事関数(WF)を Ø か ら Ø1 へ調整すれば、各スピンの状態密度のエネルギー 微分は逆極性になる、この場合、各スピンに対するゼー ベック係数の正負が異なるため,高い SDSE が期待でき る. 本研究では状態密度のエネルギー微分の絶対値が 大きく,各スピンに対し逆極性である強磁性体材料を探 索することを目標としている.また,SDSE 効果を最大化 するには、強磁性体の WF を精密に調整する技術を開 発する必要がある. バンド構造自体は大きく変調せずに WF だけ大きく変調することが理想である.また,既存研 究では実際にデバイスを作製し, SDSE を評価していた ^[3,5].しかし、一般的にスピンデバイスの作製は技術的難 易度が高く、材料探索等の研究には不向きである、そこ で強磁性体薄膜や強磁性体薄片などで SDSE の定量評 価が可能な手法の開発を検討した.

2. 実験方法

本研究では特定のエネルギーにおいて状態密度が 急峻に変化するバンド構造を実現し、さらに WF をその エネルギー近傍に調整することにより SDSE 効果の増大 を図る.精密な材料設計が必要である為,第一原理計 算を用いて探索する必要がある.具体的にはエネルギ ー領域において状態密度の局在性が強い、3d系元素、 4f 系元素を強磁性体材料に組みこみ,バンド構造の大 枠を決定する. その後,低 WF,高 WF 元素を少量添加 することにより WF の制御を試みる. 成膜後には WF を 評価する必要がある.半導体と強磁性金属とのショットキ 一接合を作製し評価する手法が簡便かつ安価ではある が、この場合にはフェルミピニング効果(WFが半導体の 特定のエネルギー領域に固定される現象)により正確性 が低下する. そこで当初, 成膜装置の試料準備室に真 空ケルビンプローブ装置を設置し,WF の評価を行う予 定であった.しかし、ケルビンプローブ法の専門家と相 談したところ、本手法では正確に評価するのが困難であ ると判断し、紫外線光電子分光法(UPS)とX線光電子分 光法(XPS)を組み合わせた評価手法に変更した.

SDSE の評価の際,これまではスピンデバイスを作製 してきた.しかし本手法は機動力が低いほか,デバイス 作製過程の熱の影響や薬品との化学反応の影響も無 視できない.様々な元素を取り扱う材料探索研究ではこ のような問題は頻発することが予想され,スピンデバイス 自体が作製困難である場合も予想される.そこで強磁性 薄膜や強磁性薄片だけで SDSE を評価する手法を開発 を検討した.具体的にはゼーベック効果(SE)測定(熱起

表1 各測定に関連するパラメータ.異常ネルンスト効果 にはゼーベック係数,スピン偏極率,スピンホール効果, およびSDSEすべてが関係するが,SDSE以外のパラメータを ゼーベック効果測定,異常ホール効果測定より評価するこ とにより求める.

測定法	関連するパラメータ							
	ゼーベック 係数	スピン 偏極率	スピンホー ル効果	SDSE				
ゼーベック 効果(SE)測定	0							
異常ホール 効果(AHE)測定		0	0					
異常ネルンスト (ANE)効果測定	0	0	0	0				

電力を測定),異常ホール効果(AHE)測定(電流を印加 し,磁化方向に対しホール方向の起電力を測定),異常 ネルンスト(ANE)効果測定(熱勾配を印加し,磁化方向 に対しホール方向の起電力を測定)を実施した.表1に 示すように,各測定には複数の寄与が想定されるが,丁 寧に解析することにより,SDSEの定量評価も可能である と期待している.

3. 結果および考察

3.1 少数不純物ドープによる強磁性体仕事関数の制御

強磁性体の代表的元素である鉄(Fe)に仕事関数を 変調する元素として Gd(低仕事関数元素)を添加した場 合を検討した. 試料は Fe(抵抗加熱蒸着)と Gd(電子線 蒸着)の共蒸着で作製した. 組成依存性を詳細に検討 する為, 成膜時に Fe と Gd の蒸着レートを膜厚方向で 変調した試料を作製した. UPS の測定ではミリング装置 で徐々に削り進みながら、露呈した表面の UPS スペクト ル(WF 評価)および XPS スペクトル(組成評価)をその 都度行った. 各組成における UPS スペクトルを図2に示 す. 図中の数字は XPS により算出した Gd の組成(x)を 示している.赤線の部分が表面近傍の最も高いエネル ギー(フェルミレベル)から放出された電子のエネルギ ーを表しており、0 eV からの乖離が WF に対応する. Gd 単体ではWFは2.9eV程度と見積もられる.この値は文 献値と良い一致を示している. Fe 単体の方は 4.8eV で あり、こちらも文献値に近い値である. 収量に着目すると Fe 単体ではフェルミレベルより 0.1eV 程度低エネルギ ー側にピークを持っているのが確認できる.また,Gd 単 体ではおよそ4eV程度の低エネルギー側に収量のピー クが確認できる. これらのピークはそれぞれ Fe の 3d 軌 道および Gdの 4f 軌道のエネルギーに近いことが第一 原理計算の結果より明らかになっている. 通常, UPS ス ペクトルにおいては最高エネルギー以外の収量には、 表面近傍にある深い準位からの光電子の収量と試料内 部にある浅い準位からの光電子の収量が合算されるた め,特定の軌道の寄与は平滑化され,確認しにくい.し かし、3d軌道も 4f 軌道も比較的狭いエネルギー範囲に



図2 Fe_{100-x}Gd_x試料のUPSスペクトル(上) および仕事関数とGd組成の関係(下).

状態が密集しており,高い状態密度を有しているため, ピークとして確認することが出来たと考えている.このような状態密度のピーク近傍は SDSE の増大には極めて 有用であると考えられる.残念ながら現状のセットアップ ではスピン偏極については測定不可能である為,各ス ピンのゼーベック係数に関連するパラメータを求めるこ とはできない.次に Fe と Gd の合金に注目する. Gd 組 成 20%~100%において、WF はほとんど変わらずに 3eV 近傍になっており、それ以下の Gd 組成では WF が 激増し, 4.8eV に到達している(図1下図参照). 別の見 方をすれば僅か 20%のGdの添加により, Feを母体とす る強磁性体の WF を 1.8eV も変調できたことを意味して いる.1%あたりに換算すると0.09eVの変調量でありこの 値は極めて大きい. 不純物ドープによるWFの変調を検 討する場合,不純物量が多い場合には元のバンド構造 を変調してしまう恐れがある.一方,本研究対象である Fe100-xGdx 合金では非常に少数の不純物元素で大きく WF を変調している. 実際, Gd25%以下の Fe100-xGdxの UPS スペクトルは Fe のスペクトルと概形が酷似しており、 フェルミレベルの位置のみシフトしている.このことは母 材量でバンド構造の概形を決定し,非常に少数の不純 物でフェルミレベルを決定できることを意味し,本研究 の目的においては極めて有利な結果である.本効果が Gd 固有であるかは今後検証する必要があるが,別の低 仕事関数元素であるユーロピウム(Eu)を Fe に添加した 材料においてもWFの大幅変調を、ショットキーバリアダ イオード測定により確認している.

UPSのスペクトルはスピンに対する分解能がないため, SDSE を直接評価することはできない. 今後は UPS で発 生する光電子のスピン偏極を直接測定する手法等を検 討し, スピン毎の UPS スペクトルを検出する. これにより, SDSE を直接評価する手法の確立を検討していく予定で ある.

3.2 薄膜試料における SDSE 評価用装置の開発

一般的に SDSE は横型スピンバルブ構造などのスピン デバイスを作製する必要がある.スピンデバイスの作製 は高度な加工技術が要求されるため,対象材料が変わ ると,その都度デバイス加工条件を再検討する必要があ り,機動性の面で不利である.そこで汎用的に SDSE を 評価できる手法の確立を検討した.具体的には異常ネ ルンスト効果(ANE),異常ホール効果(AHE)およびゼ ーベック効果(SE)を同一サンプルで比較し,その大きさ から SDSE の効果を抽出しようという試みである. SE は

熱勾配から電流が生成される. 測定時には熱勾配方向 (以降,x方向と定義)の試料端に電荷蓄積が発生し,そ の電界と釣り合うところが定常状態となる. つまり, 熱勾 配により、それとx方向の電界が発生する. ANE は熱勾 配から生成した x 方向の電流(電界)が起源となるが、こ の電流がスピン偏極していること、もしくは物質が有限の ベリー曲率を有することから横方向(以降 v 方向と定義) の電流が発生し、定常状態では熱勾配と y 方向の電界 が発生する.一方, AHE では x 方向の電流から y 方向 の電界が発生する. AHE の起源も電流がスピン偏極し ていることもしくは物質のベリー曲率に起因している.以 上を鑑みると、これらの機構にはお互いに関係がありそ うである.また ANE では熱勾配から付加的なスピン流が SDSE により発生する. このスピン流もy方向の電界に重 畳するため、SDSEの多寡によりAHEとANEの大きさの 差異が変わる可能性がある. そのためには ANE, AHE, SE を正確かつ簡便に測定できるシステムを構築する必 要がある.

そこで微細加工を伴わない強磁性薄膜でも測定で きる ANE, AHE, SE 測定器具を自作した(図3参照).本 器具はカンタムデザイン社の物理特性測定装置(PPMS) に取り付けることにより、使用することができる. 試料は 基板上に成膜した強磁性薄膜か,自立可能な強磁性薄 片を想定している.この試料を銅製の支持器具に両端 を挟み込む形で取り付ける.これらの支持器具には温 度を測定する熱電対が取り付けられており、片側(Hot 側)の支持器具にはヒーターが取りつけられている. Cold 側の器具は PPMS の温度設定により温度制御を行 い, Hot 側の器具はヒーターにより独立に温度制御が可 能である. 測定端子は試料各辺の中央部にワイヤーボ ンダーすることにより,温度勾配に沿った方向(x 方向) の起電力からSE信号が、温度勾配に対し垂直方向(v 方向)の起電力からANE信号を同時に検出できる.また x 方向の端子を用いて,温度勾配の代わりに電流を印 加すればAHEを測定することができる. 試料面直方向 の外部磁界およびCold側の温度はPPMS装置を介し て制御を行う、磁場、Hot, Cold 側の温度,各2端子間 の電圧はパソコンを用いて測定され,全自動で任意の



図3 自作したゼーベック効果,異常ネルンスト効果, 異常ホール効果測定用器具.

パラメータを変数とする測定が可能である. 将来的には スイッチボックスを用いて, 電圧測定(SE測定), 電流印 加(AHE測定)の切り替えを可能にする予定である. こ れにより強磁性薄膜をセットするだけで, ANE, AHE, SEについて任意の温度, 温度勾配, 電界下で測定でき る.

一例として,多結晶 Fe の薄膜(膜厚 50nm)を用いて 評価した結果を図 4 に示す.これらの測定では磁界は 面直方向に印加している.1mAの印加電流で測定した AHE 測定において、磁化の反転に伴う明瞭なホール起 電力信号を検出した.青色が正の磁場から負の磁場に 掃引した場合(down sweep),赤色が負の磁場から正の 磁場に印加した場合(up sweep)を示している. 両者はほ ぼ同じ形状をしていることから, Fe 薄膜は面内磁化容易 膜であり、面直方向には磁化回転を伴って向いているこ とが分かる. また, down sweep と up sweep では信号に 差異が見られないことから,図4の(b),(c)では両者の平 均を示している. 次に, 電流を5µA印加した場合のAHE の結果を図4(b)に示す. ±2T以下において磁気モーメ ントの垂直成分の変化に伴う電圧変化および 2T 以上, -2T 以下における飽和する傾向は確認できる.しかし, その絶対値は極めて小さく、150nV 程度である、次に ANE 測定の結果に注目する. 両端における温度差は 9K 程度である. AHE 信号と同様に 2T 以上, -2T 以下 における飽和する挙動が確認でき、ANE の測定に成功



図4 ガラス基板上に成膜した鉄薄膜の(a), (b)異常ホール効果測定結果および(c)異常ネ ルンスト効果測定結果.

していることが分かる.

ここで図 4(b)と4(c)を比較する. ANEの測定時(図 4(c)) には SE 測定も同時に実施しており、9K の温度差で-13µV の起電力が発生した. そこで AHE の測定では-13µV の電位差で流れる電流量(5µA)を印加した. 即ち, この2つの測定において x 方向に発生している電位差 は同じはずである.一方,これらによって発生する y方 向の起電力は AHE:150nV, ANE:600nV と 4 倍の乖離 が見られた.この乖離の原因については今後慎重に調 査する必要がある. 例えば外部電源を用いて電界印加 を行うAHE では熱勾配起因のANEと比較して、電界の 面内均一性が確保しにくい.この場合, 電界の状態は AHE と ANE で異なっている可能性もある. どの程度均 ーな電界を印加できているかは、今後COMSOL等を 用いた数値シミュレーションを用いて検証する予定であ る.これらのいくつかの外的要因を排除してもなお両者 の間に有意な差が見られた際には、一つの可能性とし て SDSE による ANE の増幅効果などの期待も膨らんで

くる. そのような技術が確立した暁には, 薄膜だけで評価できるメリットは極めて大きく, 様々な強磁性体材料, 試料形状での調査を進めていきたいと考えている次第である.

4. まとめ

本研究では主に2つの成果を挙げることができた.

1つ目が僅か1%という少量の低仕事関数元素のドー プにより,強磁性体の仕事関数を0.09eVも変調できるこ とを発見したことである.起源については現在も調査中 であり,Fe と Gd の合金に固有の現象なのか,さまざま な材料で起こりうる普遍的現象なのかは詳細に調査して いく予定である.また将来的には UPS でスピン偏極も測 定したいと考えているが,これについては今後の研究費 との相談である.このような装置が実現すれば,SDSE の 材料探索は飛躍的に向上すると考えている.

2つ目の成果が、ゼーベック効果(SE)、異常ホール効 果(AHE)、異常ネルンスト効果(ANE)を同一試料で測 定できる装置の開発である.幅広い材料探索では正確 かつ機動性の高い評価手法が要となる.SDSEについて は既存の評価手法の技術的難易度が高く、材料探索の フェーズでは利用できるレベルの物ではなかった.今回 作製した測定装置で、明瞭な SE、AHE および ANE 信 号を検出した.また同一の電界下におけるホール起電 力の大きさはANEがAHEの4倍大きいことが判明した. 薄膜の場合には電流分布をどう捉えるか等の問題もあり、 実際に薄膜で評価可能なのか、少なくともチャネル程度 は形成しないといけないのか等を今後検討していく必 要がある.これについてはCOMSOL等の数値解析シミ ュレーションを用いて検討を進めていく予定である.

当初予定していた第一原理計算による強磁性体の探索については候補材料が複数発見されている.しかし 実際に作製できるか,目的の位置に仕事関数を調整可能かなど,実験側の難しさが残るため,本報告では割愛した.もう少し実験の精度が上がってから理論・実験の 双方で検証を進めていきたいと考えている

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団の助成を受けて行いました。また、本 研究に協力していただいた、国立大学法人京都大学大 学院工学研究科大学院生の Livio Leiva さんに厚く御 礼申し上げます。

参考文献:

- Tomoyuki Sasaki, Yuichiro Ando, Makoto Kameno, Hayato Koike, Tohru Oikawa, Toshio Suzuki and Masashi Shiraishi, Physical Review Applied 2, 034005(2014)
- [2] Takayuki Tahara, Makoto Kameno, Yuichiro Ando, Shinji Miwa, Yoshishige Suzuki, Hayato Koike and Masashi Shiraishi, Applied Physics Express 8, 113004(2015).
- [3] Naoto Yamashita, Yuichiro Ando, Hayato Koike, Shinji Miwa, Yoshishige Suzuki, and Masashi Shiraishi, Physical Review Applied 9, 054002(2018).
- [4] A. Slachter, F. L. Bakker, J. P. Adam, and B. J. van Wees, Nat. Phys. 6, 879 (2010).
- [5] S. Hu and T. Kimura, Phys. Rev. B 90, 134412 (2014).

高効率光エネルギー変換に向けた 完全平面状二次元有機材料の開発

大阪大学大学院高等共創研究院·産業科学研究所 准教授 小阪田 泰子

1. 緒言

近年、地球規模の環境エネルギー問題が顕在化し つつあり、光触媒等の光を利用する新規光機能材料 の開発は一層重要性が高まっている。太陽光は、紫 外から近赤外領域に至るブロードバンドな波長を有 している。しかしながら、既存の無機材料のみによる 光機能性材料では、主に紫外線や短波長可視光の 一部を光源として利用することが多い。今後の光機 能性向上に向け、太陽光の有効利用を考慮すると、 特に近赤外領域 (>700 nm)の光にも応答する光機 能性材料の開発が望まれていた。[1]

一方で、カルコゲン化物、グラフェンや有機ポリマー に代表される二次元材料は、そのユニークな電気 的・光化学的性質から、注目されている。[2]これらの 二次元材料を合成する方法の一つとして、液相での 層状化合物の剝離法がある。最近、液相での層状化 合物の剥離の原料として、共有結合性有機骨格構造 (covalent organic frameworks, COFs)が用いられた。 例えば、Zamora らは、超音波下で COFs を剝離する ことで、ナノサイズの数層が重なった二次元化合物を 合成した。[3]また、Dichtel らは、極性溶媒中での COFs の薄利について検討している。[4]しかしながら、 これらの方法では、トリフェニルベンゼン等の共役化 合物をユニットとして有する COFs の剝離に限られ、 現状では、COFs の剝離の一般性、特に共役分子を ユニットとして有する COFs での剝離に関しては知見 がほとんどなかった。もし、共役分子をユニットとして 有する COFs を剝離し、二次元の共役高分子ポリマ ーを合成することが出来れば、新たな二次元機能性 ポリマー材料の創製に繋がる可能性がある。

申請者は、可視光に加え、近赤外領域の光にも応 答する光機能性の材料の候補として、過去に例のな

い二次元有機高分子に着目した。過去の研究では、 新規なポルフィリン COFs の剝離法の開発として、ポ ルフィリンの中心金属ならびに中心金属へのリガンド の導入を経た剝離法を着想した。軸配位子にピリジ ン類を導入することで、COFs の層間のπ-πスタッキン グを阻害し、最終的に COFs を剝離する方法を試み た。その結果、中心金属として銅を、軸配位子として 4-エチルピリジンを用いることで、厚さ1 nm 程度のデ ィスク状二次元ポリマーを合成することに成功した。ま た、合成した二次元ディスク状ポルフィリン高分子を 用い、還元型グラフェンとプラチナナノ粒子との複合 体を形成させ光照射を行うと、可視光から近赤外領 域までの幅広い波長の光に応答し、水素が発生する ことを見いだした。[5]しかしながら、本合成法では、 溶媒にピリジン類と金属イオンの配位により剥離が起 こるので、1. グラムスケールでの反応においては、コ スト・実験系の複雑さという問題、2. 触媒反応では、



図 1 過去の研究。ポルフィリン COFs の剥離に配位子を 用いることで、数 nm のディスクポリマーを合成し、その 光触媒活性を評価した。 配位しているピリジン類が触媒活性を阻害しているな どの問題点があり、さらなる簡易なかつ配位子によらな い平面ポリマーの合成法が望まれていた。

本研究では、さらに簡易な合成法として「高分子の表面 エネルギーに着目した物理化学的な溶液への溶解性 を鍵とする新たな剥離方法」の開拓を目的とした。具体 的には、合成した層状二次元有機高分子の表面エネ ルギーと剥離度合いを示す結晶性との関係を明らかに し、薄層平面化二次元有機高分子を合成し、その光化 学特性を評価した。高分子の平面性が向上することで、 光触媒活性が向上することを見出したので報告する。



図2 本研究の概念図。簡便な方法で二次元ポリマーを合成し た.

2. 実験方法

剝離 COFs の合成

剝離 COFs の前駆体となる DhaTapp COFs は、Banerjee らの方法によって合成した。[6]50 mL のナスフラスコに 5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl)-21H,23H-porphyrin) (28 mg)と Dha (14 mg)を入れ、エタノール:ジクロロベン ゼン:酢酸 (5:5:1)溶液中で、120 ℃、3 日間還流するこ とで合成した。反応後、混合物をろ過し、エタノールで 数回洗浄し、真空下で乾燥させることで、目的の化合 物を得た (39 mg COFs (93%))。剝離 COFs の合成は、 50 mL ナスフラスコ中に、DhaTapp COFs と各種溶媒を 加え、25℃、20 時間還流し合成した。その後、混合物 をろ過し、蒸留水で洗浄後、真空乾燥することで、目的 の化合物を得た。

剝離 COFsの構造測定

粉末 X-ray 回折スペクトルは、Smart lab (リガク社製)に よって、以下の条件で測定した (target Cu-K α (λ =1.5418 Å); voltage 45 kV; current 200 mA; scanning



図3 DhaTph の合成法.

speed 5°/min)。フーリエ変換赤外スペクトルは、FTIR 4100 spectrometers (日本分光社製)によって測定し、全 反射測定モードで、600-4000 cm⁻¹の波数領域を16回 積算することでスペクトルを得た。原子間力顕微鏡測 定は、SPI3800/SPA400 AFM (セイコー社製)を用い、 大気下にてタッピングモードで測定した。サンプルは、 DMF 中に 10 分間超音波下にて分散した溶液を、マイ カ上にスピンコートすることによって得た。アスペクト比 は、以下によって見積もった (Aspect ratio = (the width of COF)/(the height of COF))。透過型電子顕微鏡像は、 JEM-2100 (日本電子社製)を用い、サンプルは Cu グリ ッド上に溶液を滴下することで作製した。N2ガス吸脱着 測定は、NOVA4200e (Quantachrome Instruments 社製) を用いて測定した。

光触媒活性の評価

助触媒の Pt/RGO は既報に基づいて合成した。[7]合 成したポリマーを濃度 0.5 mg/mL 試料を水に分散さ せて、10 分間超音波処理して懸濁液とした。Pt/RGO の懸濁液は、使用前に 5 分間超音波処理した。30 mL の試験管に、ポリマー、Pt/RGO、犠牲試薬のメタノ ールを加え、アルゴンガスにて 30 分間バブリングし 脱気した。水素の発生量は、TCD 検出器 (GC-8A, 島津製作所社製)を用いたガスクロマトグラフ法で



図4 (a) 剥離反応のスキーム、(b) 剥離に用いた溶媒、(c) 水中で剥離した試料の PXRD の結果、(d) 表面エネルギーと PXRD のピーク強度の低下率との関係。

検出した。一次圧力は 600kPa, キャリアガス圧力は 300kPa でした。カラムの温度は 100℃で、検出器の 電流は 60mA とした。

3. 結果および考察

本研究では、薄層のポルフィリンナノディスクを合成す るために、一般的な溶媒を用いた液相剥離を行った (図 4a)。具体的には、ジクロロメタン (CH₂Cl₂)、メタノー ル (MeOH)、ピリジン (py)、ニトロベンゼン (nitrobenzene)および水の 5 種類の溶媒を用いた (図 4b)。15 mlの溶媒中に、15 mgの図 4a に示した構造の ポルフィリン COFs (DhaTph)を、撹拌子で撹拌しながら 反応させた。以下、それぞれの溶媒で反応させたサン プル名は、e-CON(溶媒)と記載する。

まず、PXRD による結晶性の定量で、液相剥離がどの 程度起こっているか評価した。反応前の DhaTph は、 PXRD 測定 ($\lambda = 1.5418$ Å)によって、COFs の (100) 面に相当する 2 $\theta = 3.6^\circ$ 、d = 24 Å のピークを確認した (図 4c)。この結晶性を 100%とし、そこから反応後どの 程 度 結 晶 性 が 低 下 し た か を 見 積 も っ た 。 e-CON(MeOH)では、PXRD のピーク形状は保ったも のの、30%程度のピーク強度の減少がみられた (図 5a) 。e-CON(CH₂Cl₂) 、e-CON(py) および e-CON(nitrobenzene)では、おおよそ40%の減少がみら れた (図 5b-d)。一方、e-CON(H₂O)では、52%の PXRD のピーク強度の減少がみられ、水での反応で結 晶性がもっとも低下することが分かった (図 4c)。これら の結果を考察するため、溶媒の表面エネルギーと、結 晶性の減少についてプロットしたところ、式1の経験式 によ り、表面エ $\frac{\Delta H}{V_{mix}} = \frac{1}{T_{t}}$ $\frac{2}{\delta_{\text{oulk}}} (\delta_{\text{G}} - \delta_{\text{sol}})^2 \phi$ ギーが近い ネル を用いるこ 溶媒 とにより剥離が促進された。

以下の検討では、剥離がよく進行していると考えられる 最も結晶性の低下がみられた e-CON(H₂O)に着目し、 実験を進めた。



図5 PXRDの結果 (a) e-CON(MeOH)、(b) e-CON(CH₂Cl₂)、(c) e-CON(py)および (d) e-CON(nitrobenzene)



図 6 e-CON(H₂O)での(a) PXRD による撹拌の効果の検証、(b) PXRD の反応時間依存性の評価、(c) FTIR スペクトル。

剥離の温度依存性を検討するため、上記の反応温度 を室温から100°C に上昇させ、PXRD のピーク強度の 減少率について評価した。その結果、沸点での反応で は、70%の減少がみられ、反応がより進行することが分 かった (図 4c)。さらに、反応での撹拌の影響を調べた ところ、撹拌しなかった試料ではほぼ PXRD のピーク 強度の減少がみられず、結晶性の低下には撹拌する ことが重要な因子の一つであることが分かった (図 6a)。 また、反応時間の長さに結晶性の低下が依存するか調 べたところ、確かに、反応時間が増加するに従い、 PXRD のピーク強度が減少することが示された。

また、この PXRD のピークの減少が、共有結合の解 離に伴うものではないことを検証するために、FTIR 測定を行った。ATR モードにて測定した FTIR 測定 からは、シッフ塩基の-C=N のストレッチングに相 当する 1612 cm⁻¹のピークにより、結合を評価した。 その結果、水中での例えば加水分解による結合解離 等は見受けられなかった。このことからも、PXRD でのピークの減少は、剥離によるものであることが 示唆された。CHN の現ぞ分析からも反応前後での顕 著な差は観察されなかった。反応前後での細孔の変 化について調べるため、BET 測定を行った。その結 果、反応後の e-CON(H₂O)ではメソポーラスな構造 が失われていることが確認され、剥離が起こってい ることを示唆する結果が得られた。さらに、結晶性 の低下による剥離を直接的に観察するため、TEM と AFM により、構造評価を行った。その結果、TEM・ AFM ともの、剥離を示す結果が得られ、ディスク状 のポリマーが形成されていることが分かった。さら に、AFM によるディスク状ポリマーの厚さ・大きさ を評価したところ、厚さは1-2 nm で、直径が 50-60 nm 程度であることが分かった。

次に、ディスク状ポリマーの光化学的特性を評価 した。光電子収量分光により見積もられた価電子帯



図7 ガス吸脱着実験の結果 (a) DhaTph、(b) e-CON(H₂O)



図8 e-CON(H₂O)の(a) TEM および(b) AFM の結果。.

のエネルギーレベルは、5.4 eV、吸収測定から見積 もられたバンドギャップエネルギーは1.4 eV であっ た。そのため、以下に示す水素発生実験でのエネル ギー的には許容であることが分かり、続いて以下の 水素発生実験を執り行った。

水素発生実験は、今回合成したポリマーと、Pt/RGO を 助触媒として用い、可視光 (λ> 420 nm)を照射すること で発生する水素の量をガスクロマトグラフィーにより定 量した。その結果、剥離前後では約5倍程度の水素発 生量の増加がみられた (図9)。



図9 光照射後の水素発生量。

4. まとめ

本研究では、ポルフィリン COFs を溶媒で剥離するこ とで、ディスク状のポリマー簡便に合成する方法ことに 成功した。そして更に、水素発生の光触媒として効率 的に機能することを見出した。この結果は、高性能なエ ネルギー変換材料の開発の設計指針につながると考 えられる。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団の助成を受けて行いました。

参考文献:

 L. Wang, X. Xu, Q. Cheng, S.X. Dou, Y. Du, Small 17 (2021) 1904107.

[2] D. Rodriguez-San-Miguel, P. Amo-Ochoa, F.

Zamora, Chem. Commun. 52 (2016) 4113-4127.

[3] I. Berlanga, M.L. Ruiz-González, J.M. González-Calbet, J.L.G. Fierro, R. Mas-Ballesté, F. Zamora, Small 7 (2011) 1207-1211.

[4] D.N. Bunck, W.R. Dichtel, J. Am. Chem. Soc.135 (2013) 14952-14955.

[5] Z. Fan, K. Nomura, M. Zhu, X. Li, J. Xue, T. Majima, Y. Osakada, Commun. Chem. 2 (2019) 55.

[6] S. Kandambeth, D.B. Shinde, M.K. Panda, B.Lukose, T. Heine, R. Banerjee, Angew. Chem., Int. Ed. 52 (2013) 13052-13056.

[7] M. Zhu, Z. Li, B. Xiao, Y. Lu, Y. Du, P. Yang,
X. Wang, ACS Appl. Mater. Interfaces 5 (2013)
1732-1740.

成果発表:

"Synthesis of porphyrin nanodisks from COFs through mechanical stirring and their photocatalytic activity", Xinxi Li, Tomoyo Goto, Kota Nomura, Mingshan Zhu, Tohru Sekino, Yasuko Osakada, Appl. Surf. Sci. 513 (2020) 145720.

"Synthesis of porphyrin nanodisks using common solvent from covalent organic frameworks through mechanical stirring", Xinxi Li, Yasuko Osakada, 2020年web光化学討論会, 2020年9月9日.

"Synthesis of porphyrin comprising nanodisks from COFs through mechanical stirring", Xinxi Li, 小阪田泰子, 藤塚守, 日本化学会第 101 春季年会(2021), 2021 年 3 月 20 日.

ベンゾチオフェン系分子性導体の熱電特性: カルコゲン元素に基づくフォノン効果の検証

兵庫県立大学大学院理学研究科

助教 角屋 智史

1. 緒言

物体に温度差をつけると、電荷キャリアは高温側か ら低温側へ拡散し、その結果、ある大きさの電圧差が 生まれる。これは熱電現象といわれ、エネルギー問題 を解決するための有効な手法の一つとして考えられ、 その産業応用に向けた熱電材料開発は国内外におい て広く展開されてきている。

熱電子材料に関して、近年、有機熱電変換材料につ いて急速に研究が進んでいる。有機材料は熱電変換 効率に有利な小さな熱伝導率をもち、無機材料にはな いフレキシブル性や大面積化に優れていることから次 世代の熱電変換材料として有望視されている。熱電材 料では高い伝導性と熱起電力を併せもつことが重要で ある。これまでに申請者は、高伝導性と比較的高い熱 起電力を併せ持つ分子性導体の開発に成功している。 有機エレクトロニクスに由来するベンゾチオフェンとい う分子骨格を用いたことがブレークスルーとなった [1]。 これにより、これまで注目されてこなかった「分子性導 体の熱電性能」という概念が生まれた。本研究では、べ ンゾチオフェン系分子性導体を新規に開発する。カル コゲン元素の数に応じたフォノン制御をコンセプトとし た新奇熱電変換材料の設計指針を確立するための物 質開発と物性測定を行う。

2. 実験方法

2-1. ドナー分子合成とラジカルカチオン塩の作製 BEDT-BDT 先行研究の合成法に基づいて合成した [2]。これらのドナー分子を用いて、ラジカルカチオン塩 の作製をおこなった。H セル型のガラスセルにドナー 分子(BEDT-BDTを約5 mg)と、カウンターアニオンと して、支持電解質(テトラブチルアンモニウムパーフル オレートなどを約50 mg)をクロロベンゼン15 mLに溶解 させた。その後、白金電極を用いて、20 °Cで一定温度 制御された恒温層に設置し、0.1 µA から定電流を印可 した。一日ごとに 0.1 µA ずつ電流を増加させた。電流 印可後から、1 週間以内に正極側の白金棒にラジカル カチオン塩の結晶ができ始めた。ある程度結晶が大き くなるまで、印可電流の増加を続け、2 週間程度でガラ スセルから結晶を取り出した。

2-2. 構造解析と分子軌道計算

X 線構造解析には Rigaku Mercury 2 CCD configurated with the Rigaku MikroMax-007HF をもちいた。分子間 相互作用(トランスファー積分)は DFT 計算ソフトパッケ ージ、ADF プログラムを用いて行った [3]。これらの値 を用いて、エネルギーバンド計算は強束縛近似計算に より算出した [4]。

2-3. 電導度測定

ラジカルカチオン塩の単結晶にカーボンペーストで2本(または4本)の金線を取り付けケースレー 6221/2182A デルタモードシステムを使用して、2端子法、または4端子法によって抵抗測定をおこなった。相転移の有無を調べるために、温度依存性を測定した。

2-4. 磁化率測定

伝導キャリアの本質を磁化率の測定も行った。(SQUID) 磁力計 (Quantum Desigh、MPMS-XL5HG)を用いて、 温度および磁場範囲はそれぞれ 2-300 K および -5≤H≤5 T で測定をした。

3. 結果および考察

3-1. 新規ラジカルカチオン塩(BEDT-BDT)PF₆

図 1a は、(BEDT-BDT)PF₆の結晶構造を示していま す。この結晶構造は、いわゆる0型で配置された BEDT-BDT 分子の交互の層と、PF₆-アニオンの層か ら構成されている。これらはそれぞれ対称要素上にあ るため、ドナーの半分と陰イオンの半分が非対称単位 に存在する。したがって、(BEDT-BDT)PF₆のドナー/ アニオン比は 1:1 である。これは、ドナー分子が+1eの

電荷を持ち、半分満たされたエネルギーバンドを形成 することを意味する。これより、この物質がモット絶縁体 であることを示しています。結晶系は、空間群 C2/C の単斜晶で Z 値が 4 であるため、単位胞あたり 4 つ の BEDT-BDT 分子と 4 つの PF_6^- アニオンがある。 PF₆-アニオンはフッ素原子の温度因子が大きいため、 アニオンディスオーダーの可能性は否定できない。ラ ジカルカチオン塩の物性は主にドナー分子に依存す るため、BEDT-BDT に着目する。この塩では、 BEDT-BDT 分子のベンゾジチオフェン部分は平面で すが、末端エチレンジチオ基は歪んでいる。 BEDT-BDT 分子と PF₆-アニオンの間には、2 種類 の H…F ショートコンタクト (2.585 および 2.524 Å) が あります (図 1a および 1b)。図 1c に示すように、 BEDT-BDT 分子は、b 軸に沿って 3.947 Å の面間 距離で均一なスタックを形成している。



3.947 A 3.947 A 3.947 A b c S...H: 2.816 A

図 1(a),(b) (BEDT-BDT)PF6 の結晶構造と分子配列。 (c)BEDT-BDT 分子間の分子間相互作用

さらに、隣接するスタック上の 2 つの BEDT-BDT 分

子間には、2 面角 114.6° で配列している。 S…S ショ ート コンタクト (3.562 Å) と S…C ショート コンタクト (3.470 Å) がドナースタック (図 xa) 間に存在し、S…H ショート コンタクト (2.816 Å) が内部に存在する。分子 トランスファー積分は、t1 = -33 meV、t2 = 22 meV であ った。 これらの値は、同じ 0型を形成する BEDT-TTF 塩の値よりもかなり小さい [5]。これは、BEDT-BDT が BEDT-TTF よりも硫黄原子が少ないという分子の固有 の性質に由来している。

図2aは、電気抵抗率の温度依存性を示している。室温 でσ=3 x 10⁻¹ S/ cm である。この比較的低い導電率は、 モット絶縁体に特有の強い電子相関効果を示している。 これは、室温で 1000 S/cm を超える高い導電率を示 した以前に我々が報告した BTBT ベースのラジカル カチオン塩とは対照的であり、新しい分子骨格を探索 した成果の一つと考える。抵抗率は室温以下で徐々に 増加した。 図 2b に示すように、87 meV の活性化エ ネルギーが観測された。



図 2(a)電気抵抗率の温度依存性。(b)アレニウスプロット による活性化エネルギー。

静磁化率の温度依存性を図 3a に示す。不純物原因 であると思われるスピン濃度キュリー則にのっとってデ ータから差し引いている。磁化率の大きさは 300 K で 7.3 × 10⁻⁴ emu/mol であり、一般的な分子伝導体と同 程度である。磁化率の温度依存性は、15 K 以上の広 い温度範囲でキュリー・ワイスの法則 $\chi = C/(T-\theta_W)$ に従う。 $\chi T プロットと1/\chi プロットからキュリー定数 C と$ $ワイス温度<math>\theta_W$ は C = 0.19 emu K/mol、 $\theta_W = -13$ K であ った。ワイス温度が負の符号をもつため、各スピン間に は反強磁性相互作用が存在する。15K 未満では、古 典スピンから量子スピンへの変化により、磁化率は、三 角格子上に 1/2 スピンを持つ 2D ハイゼンベルグ モデルに従うようになる。このときの反強磁性相互作用 は J=7.5 K と算出できた [6]。Fig.3 dに2 K における M-H プロットを示す。磁場変化に応じて、特異的なヒス テリシスなどは観測されなかった。また、磁場依存性は ブリュアン関数をもちいて、フィッティングが可能である。 すなわち、スピンは2 K においても常磁性であることを 示している。低温下においても、反強磁性転移をおこ さず(反強磁性成分は存在する)、常磁性を維持してい ることから、基底状態として量子スピン液体の可能性が ある。今後、比熱、磁気トルク測定を行い、基底状態の 性質を明らかにしたい。



図 3(a)静磁化率の温度依存性、(b) χT プロット、(c)1/χ プロット、(d) M-H プロット。

図 4 は、いくつかのベンゾチオフェン骨格を含むラジ カルカチオン塩の計算されたフェルミ面を示していま す。

これらはすべて一次元または擬一次元電子的構造で ある。対照的に、 θ -(BEDT-BDT)PF₆ は、フェルミ面 が k_6 方向と k_6 方向の両方に存在するため、2D 電 子構造を持つ。バンド幅は 308 meV であり、これは θ モード BEDT-TTF ベースの RC 塩のバンド幅よ りも小さい。これまでに報告されてきた二次元モット絶 縁体はそれらはほとんど、BEDT-TTF を用いたダイマ ーモット絶縁体とよばれ、K配列という特徴的な分子配 列をしている。K配列ではないラジカルカチオン塩の二 次元モット絶縁体は1例しか報告例がないが、これもや はり BEDT-TTF を用いている。これらの背景を考慮す ると、従来の伝統的な分子骨格ではない分子を用いて 二次元モット絶縁体を作製できた本研究の成果は極め て稀である。



図 4 分子軌道計算により見積もったフェルミ面、(a) (BTBT)₂PF₆, (b) (BTBTOH)₂ClO₄, (c) (BEDT-BDT)PF₆.

4. まとめ

本研究では、ベンゾチオフェン骨格に基づく分子を 探索し、BEDT-BDT を用いて有機熱電材料を志向し た新規分子性導体(BEDT-BDT)PF6を開発した。組成 比からハーフフィルドのモット絶縁体と考えられる。電 気抵抗率測定の結果、室温電導度はσ=3 x 10⁻¹ S/ cm であった。抵抗が高いため、正確な熱起電力測定が困 難であった。これに関しては、トランジスタ構造などを 用いたキャリアドーピングにより、改めて熱起電力測定 を行う予定である。静磁化率は、低温領域で J = 7.5 K の 2D 三角ハイゼンベルグ モデルに従い、2 K まで 相転移は確認されなかった。 バンド計算の結果、 θ -(BEDT-BDT)PF6 は二次元電子構造をもつことが 明らかとなった。これまでに報告された膨大な数のラジ カルカチオン塩のなかで、 θ -(BEDT-BDT)PF6 が伝統 的な分子骨格を用いずに二次元電子構造を形成する ことは注目に値する。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団の助成を受けて行いました。厚く御 礼申し上げます。

参考文献:

[1] Y. Kiyota, T. Kadoya, K. Yamamoto, K. Iijima, T. Higashino, T. Kawamoto, K. Takimiya, T. Mori, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 3920 (2016).

[2] C. Wang, H. Nakamura, H. Sugino T. Takimiya, *J. Mater. Chem. C*, 6, 3604, (2018).

[3] (a) K. Senthilkumar, F. C. Grozema, F. M. Bickelhaupt, L. D. A. Siebbeles, *J. Chem. Phys.*, 119, 9809 (2003). (b) ADF: powerful DFT code for modeling molecules, Scientific Computing and Modeling, Amsterdam, <u>http://www.scm.com/ADF/</u>.

[4] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 627. (1984).

[5] H. Mori, S. Tanaka, T. Mori, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 57, 12023 (1998).

[6] M. Tamura and R. Kato, J. Phys.: Condens. Matter, 14, L729, (2002).

成果発表:

 <u>T. Kadoya*</u>, S. Sugiura, K. Tahara, T. Higashino, K. Kubo, T. Sasaki, K. Takimiya, J. Yamada, "Two-Dimensional Radical-Cationic Mott Insulator Based on an Electron Donor Containing Neither Tetrathiafulvalene nor Crystenccomm

Tetrathiapentalene Skeleton," *CrystEngComm.* 22, 5949-5953 (2020). [査読有り] (Front Cover Art 採択、 Hot Articles 選出)



2. <u>T. Kadoya(Corresponding Author)</u> "Molecular Conductors Composed from Organic-Transistor Materials," Impact, 4, 38-39 (2020). [査読無]

熱安定性ウェアラブル線量計の開発

京都工芸繊維大学材料化学系 准教授 木梨 憲司

1. 緒言

放射線は見えない、聞こえない、匂いもなく五感で感 知できないやっかいな性質を持ち、また大量に被ばく すると甚大な健康被害をもたらす非常に危険な物質粒 子と電磁波である。特に、宇宙空間や廃炉現場のような 放射線漏洩地域といった作業環境では、高線量の放射 線があらゆる方向から降り注いでいるため、その現場の 宇宙飛行士や作業員は常に危険に晒されていると言っ ていいだろう。そのため現場では、被ばく線量を計測し、 個人単位で管理することが重要になる。被ばく線量を計 測する機器はさまざま知られている。しかし、長時間の 過酷環境下での作業では、身に着けているのが気にな らないくらい小型かつ軽量でなければ、個人線量計とし ては不適切であると思われる。また、電力を要する携帯 型電子線量計の場合、内蔵しているバッテリーの寿命、 振動または衝撃に対する脆弱さの問題で長期間の動作 保証が難しいという問題点もある。さらに現在最も普及し ている蛍光ガラス線量計では、被爆線量を知るには専 用の読み取り装置が必要であり、即時に被爆線量を知 ることができないという大きな欠点がある。それを解決す るには既存の測定装置と併用でき、放射線量の評価が 直感的に確認できる新しいシステムの開発が必要であ ると考えられる。

クロミック線量計とは、クロミック色素の色変化から放 射線量を見積もることができる放射線インジケーターの 一つである。一般的には、ラジオクロミック線量計と言わ れているが、本研究室が開発したクロミック線量計は、そ れらと機構が大きく異なるため、あえてクロミック線量計 と命名したものである。これまで、その色変化が可逆的 に進行する熱不安定型クロミック線量計をフォトクロミック 色素、無機(または有機)シンチレータ、及び母材として の高分子樹脂を用いて作製しており、そして、その形状 がフィルム状、繊維状または不織布状に加工できる新し い線量計として提案してきた[1]。しかし、この熱不安定 型クロミック線量計で見られる色変化は室温で退色して しまう欠点を有している。

本研究では、これまで提案してきた熱不安定型クロミ ック線量計を材料の観点から見直すことで変色状態の 熱安定化を試み、また繊維形状に加工することで、より 実用的なウェアラブル化も試みた。

2. 実験方法

熱安定型クロミック線量計には、ロイコ色素に 2-(phenylamino)-6-(dipentylamino)-3-methylspiro [9Hxanthene-9,3'-phthalide] (Black305)、無機シンチレータ に YAP:Ce、光酸発生剤に 2-(4-methoxy styryl)-4,6bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine (MBTT)、高分子樹脂 にポリスチレン(PS)を用いた。

15,000 rpm の範囲で回転させた。ポリマー溶液の供給 速度は、シリンジポンプ(KDS-100、KD K.D.Scientific Inc.)を用いて100 mL h⁻¹になるように制御した。本研究 では、先行研究[2]の紡糸条件に基づいて、回転数は 15000 rpm、捕集距離は10 cm に固定した。得られた複 合繊維は、室温で真空乾燥し、暗所で保存した。また、 サンプルの調整、紡糸、保管、特性評価を含むすべて の手順は、暗室内で行った。

また、フレキシブル性を向上させるため、無機シンチ レータを含まない熱安定型クロミック線量計も検討した。 これにはポリ乳酸(PLA)と光重合性を有するジアセチレ ン化合物 10,12-ペンタコサジイン酸 (PCDA)を用いた。 PLA ペレットをクロロホルムとエタノールの混合溶媒 (8/2 w/w)に溶解し、30 分間撹拌した。次に、異なる分 量の PCDA を溶液に加え、この混合物を 60 分間撹拌 し、PLA/PCDA 混合溶液を得た。この混合溶液は、遠 心分離器を改造した遠心紡糸装置(Tomy MC150、 Tomy Seiko Co) (※本助成にて実施) 用いて紡糸した。 遠心分離装置は、先端を90度にカットした2本の注射 針(内径 160 µm, 軸長 5 mm)を備えた 32 mm のスピン ナレットからなり、AC モーターで 0~15,000 rpm の範囲 で回転させた。針の先端とコレクターの間の距離は 10 cm に固定した。また、シリンジポンプ(KDS-100、 K.D.Scientific Inc.)を用いて供給量を100mL h⁻¹に制御 した。相対湿度は30±5%RH、温度は25±2 ℃に維持 した。得られた複合繊維は、室温で真空乾燥し、暗所に 保存した。また、サンプルの調製、紡糸、保管、特性評 価など、すべての手順は暗室内で行った。

ポリマー溶液の粘度は、室温にて振動式粘度計(SV-1A、A&D Co.)を用いて3回測定し、平均粘度を求めた。 得られた複合繊維の観察は、走査型電子顕微鏡(S-3000N, Hitachi Co.)を用いた。複合繊維の直径と分布 (N=200)は、SEM 画像(300 倍)から画像処理ソフトウェ ア(ImageJ、National Institutes of Health)を用いて行った。 紫外可視反射スペクトル測定は、マルチチャンネル分 光光度計(HSU-100, Asahi Spectra Co.)で行った。エッ クス線照射は、エックス線照射装置(HW-100W, Hitex Co.)を用い、エックス線管球電圧 70 kV、電流 7 mA に おけるタングステンの連続エックス線を使用した。エック ス線の線量率は、フリッケ溶液の吸光度より見積もり、 0.71 Gy min⁻¹であった。エックス線照射中の色変化は、 デジタルカメラ(TG-3, OLYMPUS Co.)で撮影し、画像 編集ソフト(Photoshop CC、Adobe Systems Co.)を用い て、その色差 ΔE を見積もった。また、エックス線照射 試験に使用した繊維試料は、直径 20 mm のカッターで 切断し、5mmの穴を開けた鉛板(w100×h100×d1mm) で覆い、エックス線照射装置にセットした。円形に切断さ れた繊維試験片の機械的特性は、ロードセル100N、速 度試験 0.5 mm s⁻¹、ゲージ長 10 mm の万能引張試験機 (TENSION RFT-1210, A&D Co.)を用いて測定した。ま た、繊維試験片の厚さは、マイクロメーター(Mitutoyo 406-250, Mitutoyo Co.)を用いて測定した。引張試験は、 温度 22±2 ℃、相対湿度 35±5%RH の雰囲気で少なく とも5回行った。

3. 結果および考察

3.1 ロイコ色素を用いた熱安定型クロミック線量計

図1は、表1に示した条件で作製した複合繊維の SEM 像と繊維径を示す。Black305の濃度を変化させた PS 溶液の粘度は 148~150 mPa·s の範囲であり、ポリ マー溶液の粘度は、Black305の濃度の影響はなく、得 られた繊維径は、直径約9 µmを示した。さらに、得ら れた複合繊維はいずれもビーズを含まない繊維であ り、これは遠心紡糸中の PS 溶液がノズルから射出され るときにプラトー・レイリー不安定性を示さなかったことを 示唆している。また、MBTTの濃度が繊維の形態と放射 線感度に与える影響についても検討した。結果として、 繊維径は PS 溶液の粘度が支配的であると結論付けら れる。また Black305 や MBTT の添加剤は複合繊維中 に均一に分散していることが分かった。Black305と MBTT を分散させた複合繊維の放射線量に対する色差 曲線を図2に示す。曲線上のグレー領域は、色差の最 大値と最小値を示す。本研究では、色差10(ΔE=10) を肉眼で認識できる閾値と定義し、その時の線量を感度

とした。結果として、MBTT/Black305比が1.0/3.0w/w の複合繊維の感度は、33.28 Gy @ △E = 10 を示した。 さらに、MBTT の濃度を増加させると、色差曲線の立ち 上がりが改善され、その感度は15.36Gy @ ΔE = 10 に 向上した。これらの結果に基づき最適な複合繊維 (3.0/3.0 w/w)を布状に加工した結果を図3に示す。一 番左の写真は、エックス線照射前の布地であり、それ以 外の写真は、エックス線を20 Gyの間隔で照射させたと きの実際の色変化を示している。エックス線照射前の布 地の黄色は、MBTTの可視光吸収特性によるものであ り、照射後の黒色は、エックス線による変色であり Black305の異性化後の双性イオン型に起因するもので ある[3]。個人用のウェアラブル線量計への応用を検討 するため、布地の機械的特性も評価した。その結果、布 地の最大引張応力は 0.36 ± 0.01 MPa、最大引張応力 時伸びは 1.3 ± 0.4% であり、ポリエステル繊維の不織 布に相当する特性を示すことが分かった。

したがって、この布地はウェラブル線量計として十分な 性能を有していると考えられる。

実用例として複合繊維をエプロン状に加工したウェラ ブル・クロミック線量計を作製した。これをぬいぐるみに 着用させ、「♥」型の穴を開けた鉛板を置き、エックス線 照射装置中に設置しエックス線を曝露させた。図4は、 80Gy のエックス線を曝露した前後のエプロン状ウェラブ ル・クロミック線量計の写真である。エックス線を曝露し た箇所が変色として明確に確認され、その変色度合は 線量のカラーチャートを用いることで凡その線量を見積 もることができる。また、この変色は、室温から 90 ℃の 範囲において安定であった。

3.2 ジアセチレン化合物を用いた熱安定型クロミック線量計

ポリジアセチレン(PDA)は、固相での重合反応で π

MDTT/D11-205	PS	MBTT	Black305	THF	Viscosity	Fiber diamet
WIBT T/Black305	(g)	(g)	(g)	(g)	(mPa s)	(µm)
1.0/1.0 w/w	10.0	1.0	1.0	35.5	148.40 ± 0.55	9.16 ± 2.49
1.0/2.0 w/w	10.0	1.0	2.0	35.5	150.20 ± 1.50	9.20 ± 2.21
1.0/3.0 w/w	10.0	1.0	3.0	35.5	149.40 ± 1.15	8.85 ± 2.23
2.0/3.0 w/w	10.0	2.0	3.0	35.5	150.60 ± 1.35	8.61 ± 3.01
3.0/3.0 w/w	10.0	3.0	3.0	35.5	151.40 ± 0.90	9.58 ± 3.25

表1 遠心紡糸条件、溶液粘度、繊維径. Copyright (2021), with permission of MDPI.



図1 表1の条件で作製した繊維の走査型電子顕微鏡像. Copyright (2021), with permission of MDPI.


図 2 MBTT/Black305 (3/3 w/w)複合繊維の放射線量に対する色差曲線. (黒破線:色変化が目視で確認できる限界, ΔE = 10). Copyright (2021), with permission of MDPI.



図3 エックス線照射時における MBTT/Black305 (3/3 w/w)複合繊維の写真. Copyright (2021), with permission of MDPI.



図4 エプロン状に加工した MBTT/Black305 (3/3 w/w)複合繊維. (左:エックス線照射前、右:エックス線照射後). Copyright (2021), with permission of MDPI.

電子共役系を持つ一次元の主鎖を形成し、ポリジアセ チレンとなり、導電性や非線形光学効果を有する光電 子機能材料である。10,12-ペンタコサジイン酸(PCDA) は、最も有名なジアセチレンモノマーであり、PCDAの 重合過程は、エックス線照射下で1,4-付加反応を起こし、 交互にポリマー鎖を形成することが知られている[4]。こ のPCDAをPLAに混合させフレキシビリティ性の高いウ ェラブル・クロミック線量計を検討した。ポリマー溶液の 濃度は、PLA の含有量が 5 wt%から 11 wt%の範囲では、 PCDA 複合繊維上にビーズが確認されたが、13 wt%以 上の濃度ではビーズのない滑らかな繊維が確認できた。 したがって、本研究では濃度 13 wt%の PLA 濃度で固定 し、異なる濃度の PCDA を混合し、最適な紡糸条件を検 討した。PCDA の混合比を 0.0 から 1.0 wt%に増加する と、繊維径は 2.53 ± 0.81 から 3.24 ± 2.51 μ m に増加 した。この繊維径の増加は、ポリマー溶液の粘度が増加



図 5 PCDA 複合繊維の放射線量に対する色差曲線. (黒破線:色変化が目視で確認できる限界, ΔE = 10). Copyright (2021), with permission of Elsevier.



図6 エックス線照射時における PCDA 複合繊維の写真. Copyright (2021), with permission of Elsevier.

したことが原因である。PCDA の含有量が 20 wt%を超え ると、繊維の表面粗さが増加した。この粗い表面形態は 多孔質構造も観測され、遠心紡糸過程に発生した相分 離によるものと考えられる。

PCDA 複合繊維の放射線量に対する色差曲線を図 5 に示す。結果として、PCDA@PLA_5を除く全ての PCDA 複合繊維は、照射線量に対して良好な応答を示し、 PCDA@PLA_10, 20, 40 の $\Delta E = 10$ における吸収線量 は、それぞれ 17.5、6.1 そして 2.2 Gy を示した。図6は、 PCDA 複合繊維を布状に加工した応用例を示す。それ ぞれの写真は、室温において 10 Gy の間隔でエックス 線を照射したときの色変化を撮影したものである。エック ス線照射前は、全ての PCDA 複合繊維は白色を呈して おり、PCDA@PLA_5 のみエックス線照射後に色変化し なかった。しかし、PCDAの濃度が 10 wt%以上のPCDA 複合繊維では、ポリ(10,12-ペンタコサジイン酸)が十分 含まれているため深い青色に発色し、目視でエックス線 の被爆箇所を確認することができる。結論として、遠心 紡糸法を用いて PCDA を含んだ PLA 複合繊維の作製 に成功した。このクロミック線量計はロイコ色素を用いた 複合繊維より高い感度を有し、その変色は室温、可視光 下においても高い安定性を示した。したがって、PCDA を用いた複合繊維も、ロイコ色素を用いた複合繊維と同 様にその変色度合を線量のカラーチャートを用いること で簡便に被爆線量を見積もることができる。

4. まとめ

本研究では、PS をベースに MBTT と ロイコ色素 Black305を含有させた複合繊維を遠心紡糸法にて作製 し、15-33 Gy の範囲で色変化特性を有するウェアラブ ル・クロミック線量計の作製に成功した。また、 MBTT/Black305の混合比が 3.0/3.0 w/w の時、この複 合繊維は、最大感度 15.36 Gy @ ΔE = 10を示した。さ らに、この最大感度を有する複合繊維の機械的強度は 加工に対しても十分であり、エプロン状に加工すること ができた。そして、このエプロン状に加工したウェアラブ ル・クロミック線量計は、エックス線の線量に応じて鮮や かに色変化し、さらにその変色は90 ℃でも安定であっ た。したがって、PS をベースに MBTT と ロイコ色素 Black305を含有させた複合繊維は、放射性物質の有無 を視覚的に確認することができる新しい線量計として期 待できる。

また、PLAをベースに PCDA 含有させた複合繊維を 遠心紡糸法にて作製し、最大感度 2.2 Gy で色変化特性 を有する全有機型ウェアラブル線量計の作製に成功し た。このウェアラブル・クロミック線量計は、ロイコ色素を 用いた複合繊維よりもエックス線に対して高い感度を有 していた。

したがって、これらのウェアラブル・クロミック線量計の 性能は、高分子複合材料を構成する材料の組み合わせ、 組成、及び形状によって決まり、これらの要素を制御す ることによって様々な用途に応用可能である。そして、こ の新しいウェアラブル・クロミック線量計は、有事の際に おいて半導体放射線検出器などのデジタル線量計の 補助的な使用が期待でき、ひいては我が国の放射線や 放射性物質のリスクマネジメントに対して貢献できると思われる。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団の助成を受けて行いました。

参考文献:

- 木梨憲司、フォトクロミック線量計とは-フィルム・繊維・不織布の作製法と特性-、放射線、42 (2017) 59
- [2] T. Iwata, K. Kinashi, H. N. Doan, P. P. Vo, W. Sakai, N. Tsutsumi, ACS Omega 4. (2019), 9946.
- [3] H, Tsuchida, R. Nakamura, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, M. Ozaki, T. Okabe, New J. Chem. 40. (2016), 8658.
- [4] S. Kaji, K. Kinashi, Y. Koshiba, M. Misaki, K. Ishida, Y.Ueda, Thin Solid Films. 518. (2009), 819.

成果発表:

"X-ray visualization and quantification using fibrous color dosimeter based on leuco dye", P.P. Vo, H.N. Doan, <u>K.</u> <u>Kinashi</u>, W. Sakai, N. Tsutsumi, D.P. Huynh, Applied Sciences. 10 (2020) 3789.

"X-ray composite fibrous color dosimeter based on 10,12-pentacosadiynoic acid", P.P. Vo, H.N. Doan, <u>K.</u> <u>Kinashi</u>, W. Sakai, N. Tsutsumi, Dyes and Pigments. 191 (2021) 109356.

"X-Rays Visualization and Quantification Using Fibrous Color Dosimeter Based on Leuco Dye, 2020 繊維学会秋 季研究発表会, 2020 年 11 月 5 日.

ニッケル酸化物ナノ細線トランジスタでの

急峻オン・オフ特性の実現

大坂大学 産業科学研究所 准教授 服部 梓

1. 緒言

遷移金属酸化物は電子間の相互作用が強い強相関電 子系物質群であり、電子の持っている電荷の自由度に 加え、スピンや軌道の自由度および電子-格子の相互 作用が物理的性質に重要な役割を担っている。例えば、 バナジウム、ニッケル、マンガンの酸化物でみられる金 属-絶縁体相転移(Metal Insulator transition, MIT)では、 僅かな摂動(温度、磁場、キャリア濃度)で絶縁体状態は 雪崩的に融解し、金属相、強磁性、高温超伝導へ相転 移する。相転移に伴う抵抗変化は劇的で 10³-10⁵ にも及 ぶため、エレクトロニクスとして制御して次世代デバイス



創製を実現するという研究が盛んにおこなわれている。 実際、最新の IRDS ロードマップにおいて、VO2、 SmNiO3 などの強相関電子系物質群は Mott FET の候 補材料として提言されている(図 1)。しかし、その実現の 課題として「相転移挙動の解明」という非常に基礎的なも のが挙げられている。これは、電子の強相関性のため に金属⇔絶縁体相転移過程で発生するナノ相分離現 象に原因がある。強相関酸化物では、通常の均質な半 導体とは異なり電子の状態は一様ではなく、集合・相分 離してナノメートルサイズのドメインとして存在し、この電 子の集団的な振る舞いの結果できるナノ電子相の挙動 が系全体の物性を決めているのである。そのため、これ まで研究対処となってきたバルク、薄膜というマクロサイ ズの試料では平均的な情報しか得られない。そのため、 巨大相転移特性などの物性の起源は明らかでなく、ま たデバイスとしての制御技術も確立できていない[1,2]。



これに対し、我々のグループでは、独自に開発した3次 元ナノテンプレートPLD法[3]により、単結晶3次元ナノ テンプレートの側面、ファセット面から金属酸化物をエピ タキシャル成長させることでVO2、NdNiO3の10nm級で サイズ制御されたナノ構造体の形成を可能とし、物性発 現の最小単位を抽出し、ピュアな電子集団の挙動に迫 ることが可能である。すなわち、強相関金属酸化物に対 してその機能発現の最小単位であるナノ電子相ドメイン (10-100 nm)をナノ空間中に閉じ込め、隔離した状態で 物性を抽出することで、抵抗の steep step 変化の観察に 世界で初めて成功してきた(図2)[6]。これは、チャネル をナノ細線化した強相関金属酸化物 FET において、相 転移特性の起源であるナノ電子相ドメインの機能を抽出 し、応答性が増加した効果をデバイス機能として取り込 むことが出来ることを意味している。本研究では、独自 のナノ構造化技術によりナノ立体空間中に電子相を閉 じ込めることで電子相関効果の最小単位にアクセスし、 ナノ電子相の相転移を電子制御する方法論を確立する。 単一電子相の一次相転移に由来するステップ抵抗変化 を FET の On/Off 動作に直結させることで、すなわち、 巨大かつ高速応答する電子相の相転移の電界制御を 実現し、steep slope 動作の実証に取り組んだ。

2. 実験方法

パルスレーザー堆積(Plused laser deposition, PLD)法 (ArF: λ=193 nm)を用い、SmNiO₃ 同様、強相関金属酸 化物である VO2、NiNdO3の 50 nm 厚さの薄膜試料を作 製した。VO2 薄膜は Al2O3(0001)(a = 0.4759 nm)上に成 膜した。一方 NdNiO3 薄膜は、成長基板と NdNiO3 の格 子定数差による歪みが薄膜試料に与える影響を調査す るため、格子定数が異なる3つの基板(NdGaO3(110)(apc = 0.3858 nm、歪み量 ε :+1.4 %)、LSAT(100)(a = 0.3868 nm、歪み量ε:+1.7%)、SrTiO₃(100)(a = 0.3807 nm、歪 み量 ε:+2.7 %)の上に成膜した。なお、PLD 法での NdNiO3 成膜では、試料の化学量論比のずれが MIT 特 性の劣化を招くという問題があったが、その起源を解明 し組成比の制御法を確立することで、高品質 NiNdO3 薄 膜を作製した[5]。薄膜試料に電子線リソグラフィ、Ar イ オンミリングを施し線幅 50~600 nm のナノ細線を作製 し、フォトリソグラフィー法および高周波マグネトロンスパ ッタ法を用いて Au/Ti マイクロ電極を作製した(図 3)。上 記プロセスで作製したナノ細線を用いて、単一ナノ細線 の抵抗の温度依存性(R-T曲線)を調査した。



処理を組み合わせた3 次元立体造形手法を構築し、 Si(001)基板上に安定した原子配列表面構造をもつ結晶 面から形成されたピラミッド構造を作製し、ナノ構造テン プレートとして薄膜物性に与える影響を調査した。

3. 結果および考察

3.1 50 nm サイズの VO2 立体ナノ構造体での単一電 子相の一次相転移の抽出とナノ電子相転移特性の 解明

図4にVO2の細線構造(線幅: 600 nm、電極間距離: 20 nm)の走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) 観察像と、単一細線からの抵抗の R-T曲線を示す。単一ナノ電子相の、昇温過程での 52℃ (降温過程での 49°C)でステップ変化:すなわち絶縁体 →金属(金属→絶縁体)の一次相転移がはっきりと観察さ れた。従来法では不可能な数十nm サイズの極微ナノ細 線構造において、物性の起源であるナノ電子相転移特 性の直接評価と、電子相数制御による応答性の急峻化 を実現した[9,10]。本質的不均一の起源、すなわち電子 相での転移点の分布の起源は、試料の不完全性(欠陥、 化学組成分布など)によるものであると数多くの文献で 既に報告されている。図4の成果は、完全に欠陥フリー な(ナノ構造)試料が実現すれば、純粋な MIT が観察で きるのだろうか?という問いに答える結果である。ナノ構 造体での抵抗の急峻ステップ変化は、強相関金属酸化 物として注目されている NdNiO3 においても同様の成果 を得ており[論文準備中]、高品質なナノ構造体を実現す れば、機能最小単位1個からの純粋な絶縁体↔金属相 転移特性を抽出できることを実証している。また、ナノ電 子相1個の理想的な一次相転移特性を基に、統計的 MIT モデルによってマクロサイズの試料が示すなだらか





な抵抗変化を、矛盾なく記述することができることを明ら かにし、相転移点の分布特性を明らかにした(図 5)。

3.2 歪みを加えた NdNiO₃ ナノ細線における R-T特性 の観測

SrTiO₃ 基板上で作製した NdNiO₃ ナノ細線試料、 NdNiO₃薄膜の R-T曲線を図6に示す。どちらの試料で も 100 K 付近で MIT に伴う抵抗変化が観察されたが、 その挙動に明らかな違いが見られた。薄膜試料では MIT に伴うなだらかな抵抗変化が観察されたのに対し、 ナノ細線試料では複数のステップ状の抵抗変化が観察 された(図 6 挿入図)。薄膜試料では個々の電子相の転 移に伴う抵抗変化がランダムかつ同時に進行するため、 相転移の情報が平均化されるため、なだらかな抵抗変 化が観察されたのに対し、ナノ細線試料では試料内に 電子相が閉じ込められたために個々の電子相の一次相 転移が顕在化した結果 [6, 7]、急峻な抵抗変化が観察 された。本結果は、NdNiO₃ ナノ細線で電子相閉じ込め 効果を電気伝導特性で観測した初めての例である。

図 7 に NdGaO₃と LSAT 基板上に作製した線幅 100 nm の NdNiO₃ナノ細線の R-T曲線を示す。両者とも 120 K 付近で MIT に伴う抵抗変化を示すとともに、電子相閉



じ込め効果に由来する大きなステップ抵抗変化が見られた一方で、細線内の電子相毎の転移温度の分布を表す微分曲線(dR/dT vs. T)は異なる傾向を示した。これらの結果を、シミュレーション解析を用いて系統的に比較・評価した結果、NdGaO3が基板から受ける歪みが大きくなるほど単一ナノ電子相のサイズ、抵抗変化比は小さく、転移温度の分布は広くなる、というNdGaO3ナノ細線における電気伝導特性とナノ電子相との相関関係を定量





3.3 NdNiO₃プロトンレジスターでの巨大抵抗変化の 電界制御



同手法にて SrTiO3 基板上に作製した NdNiO3 ナノ細 線試料におけるプロトンドープによる抵抗変調発生機構 を調査した。ニッケル酸化物は温度や電界(キャリアドー プ)だけでなく、プロトンドープにより電気抵抗が劇的に 上昇するという、通常の材料には見られない特性を示す。 SmNiO₃ 同様プロトンドープによる抵抗変更が顕著な NdNiO3 薄膜をチャネルとして二端子電界駆動型プロト ンレジスターを作製し、プロトンの電界拡散に伴う大きな 抵抗変調発生機構を解明した。イオンは物質中で柔軟 な動きをするため、イオンを自在に操れるデバイスが実 現すれば、これまでの電子デバイスの限界を超える機 能が期待できる。そこで、正極電極に触媒効果のある白 金、負極電極に金という非対称電極を持つデバイス構 造を作製した。ガス状態では反応場所の制御が困難な 水素と酸化物の反応場を局在化、すなわち、Pt 電極 /NdNiO3 界面にプロトンとニッケル酸化物との反応場所 を誘導・限定した上で、電界を使ってプロトンの挙動を 制御し、その抵抗変調機能の関係を解明することに成 功した(図8)。イオン、特にガス常態である水素は扱いが 困難で、デバイス制御が難しいといわれていたが、電界、 温度を制御することで反応を誘導し、プロトンドープ量を 系統的に制御することで、1~2 桁の抵抗変調を可能と する方法論を導いた[8]。

3.4 原子精度で制御した新奇ナノ構造テンプレートの 創製と薄膜物性に与える影響の評価

相転移の起源である単一電子相の機能制御・拡張に はナノ細線以外にも、精密な新奇立体ナノ構造の造形 技術が必須である。3 次元構造作製ではいわゆる 2 次 元表面に加え、3 次元空間上の表面の制御も必要であ る。本研究では、2 次元基板表面でのみ用いられてきた 表面科学的手法を任意の方向に対して適応可能とし、 あらゆる方向に存在する3次元表面に対し、原子層レベ ルで制御したナノ構造造形技術と立体表面構造の原子 オーダー直接観察技術により、次世代の立体デバイス 実現を可能とする技術要素の確立を行った。独自に構 築した 3 次元立体造形手法を用い、Si(001)基板上に安 定した原子配列表面構造をもつ結晶面から形成された ピラミッド構造の作製を実現した(図9)。作製したピラミッ ド構造は、基板表面垂直方向[001]に対して 54°の傾斜 を持っており、4 つの{111}ファセット斜面: (111)、(1-11)、 (-1-11)、(-111)によってピラミッド構造が構成されてい る。ファセット面の表面原子配列構造を低速電子線回折 (LEED)で観察することを想定した Ewald 球とピラミッド構 造の関係を図 9(b)に、超高真空中でのフラッシング処理



図 9 (a) {111} 斜面 4 つで構成された Si ピラミッド試 料の tilt-view と top-view の SEM 像。(b) {111} ファセ ット斜面から構成されたピラミッド構造のLEED パ ターンから予測される原子配列構造と Ewald 球との 関係。(c)超高真空中でのフラッシング処理後に観察 した Si ピラミッド構造の LEED パターン。 後の LEED 像を図 9(c)に示す。非常に複雑な 4 回対称 の LEED パターンが観察され、これは立体構造からの 7×7 逆格子点と Ewald 球との交点で全て説明すること ができる。単一電子相の機能制御・拡張のプラットフォ ームとなる新奇の原子精度のものづくり技術を確立した。

作製した Si ピラミッド試料をテンプレートとして、その 上に 30 nm の鉄ナノ薄膜を作製し、室温での強磁場特 性を評価した。斜面上に作製した鉄ナノ薄膜はピラミッ ド構造の幾何学的形態が生み出す磁気スピンに由来し、 薄膜やバルク試料では見られない特異な強磁性特性を 示すことを明らかにした(図 10)。今後、ナノレベルで制 御した三次元構造をテンプレートとして金属酸化物 (VO₂、NdNiO₃、SmNiO₃)薄膜のナノ構造体を形成し、新 奇物性創出、機能活性化へと展開させていく。[10, 11]。

4. まとめ

本研究では独自のナノ構造化技術を駆使し、ナノ立体 空間中に強相関酸化物材料(NdNiO3、VO2)の電子相関 効果の最小単位、ナノ電子相を閉じ込め、ナノ電子相の 相転移を制御・拡張する方法論を確立した。電子相閉じ 込め効果実証のため行った NdNiO3、VO2 ナノ細線試料 における MIT 特性評価の結果、薄膜試料に見られる緩 やかな抵抗変調とは異なり、ステップ状の急峻な抵抗変 調が観察された。これは、単一電子相をナノ構造内に閉 じ込めたことによって機能最小単位1個からの純粋な絶 縁体+金属相転移特性が抽出できる、電子相閉じ込め





れる緩やかな抵抗変調を統計モデルからシミュレーショ ンすることで試料内に含まれる電子相の転位温度の分 布を算出することに成功した。さらに、この統計モデル を用いて NdNiO₃薄膜の *R*-T曲線における転移温度分 布を系統的に比較・評価した結果、NdGaO₃ が基板から 受ける歪みが大きくなるほど単一ナノ電子相のサイズ、 抵抗変化比は小さく、転移温度の分布は広くなる、とい う電気伝導特性とナノ電子相との定量的相関関係を明ら かにした。さらに、正極電極に触媒効果のある白金、負 極電極に金という非対称電極を持つデバイス構造を NdNiO₃ に作製し、プロトンと NdNiO₃ 薄膜との反応場を 制御することで、プロトンドープ量を系統的に制御し、1 ~2桁の抵抗変調を可能とする方法論を見出した。

また、強相関電子系酸化物における更なる機能制御・ 拡張のため、新奇立体ナノ構造の造形技術の基礎検討 を実施した。独自に構築した 3 次元立体造形手法を用 い、Si(001)基板上に安定した原子配列表面構造をもつ 結晶面から成るピラミッド構造を実現し、これをテンプレ ートとした薄膜を作製した結果、幾何学的形態が生み出 す磁気スピンに由来し、薄膜やバルク試料では見られ ない特異な強磁性特性を発現することを明らかにした。 得られた成果に基づき、今後、電子相閉じ込め効果と三 次元ナノ構造体テンプレートの相乗効果により、金属酸 化物(VO₂、NdNiO₃、SmNiO₃)薄膜ナノ構造体における 新奇物性創出、機能制御へと本研究を展開させていく。 **謝辞**

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団の助成を受けて行いました。厚く御 礼申し上げます。

参考文献:

M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. -P. Fleurial, and P. Gogna, Adv. Mat., 19 (2007) 1043.

[2] J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, and D. T. Morelli, Nat. Nanotechnol., 8 (2013) 471.

[3] G. D. Mahan and J. O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci.USA, 93 (1996) 7436.

[4] C. M. Finch, V. M. Garcia-Suarez, and C. J. Lambert,

Phys. Rev. B, 79 (2009) 033405.

[5] T. Yamanaka, A. N. Hattori, L. N. Pamasi, S. Takemoto, K. Hattori, H. Daimon, K. Sato, and H. Tanaka, ACS Appl. Electron. Mater., 1 (2019) 2678.

[6] S. Tsubota, A. N. Hattori, T. Nakamura, Y. Azuma, Y. Majima, H. Tanaka, Appl. Phys. Express, 10 (2017) 115001.

[7] J. H. Lee, F. Trier, T. Cornelissen, D. Preziosi, K. Bouzehouane, S. Fusil, S. Valencia, and M. Bibes, Nano Lett., 19 (2019) 7801

[8] U. Sidik, A. N. Hattori, R. Rakshit, S. Ramanathan, H. Tanaka, ACS Applied Mater. Interfaces, 12 (2020) 54955.
[9] 服部 梓、Journal of the Society of Japanese Women Scientists, 21 (2021) 13.

[10] A. N. Hattori, A. I. Osaka, K. Hattori, Y. Naitoh, H.
Shima, H. Akinaga, H. Tanaka, Crystals, 10 (2020) 631.
[11] A. Irmikimov, L. N. Pamasil, A. N. Hattori, T.
Higashi, S. Takahashi, E. E. Hashamova, X.Q. Shi, F.Z.
Guo, N. Hosoito, A. I. Osaka, H. Tanaka, K. Hattori, ACS Crys. Growth Des., 21 (2021) 946.

成果発表:

- <u>服部 梓</u>,山中 天志,田中 秀和,「NdNiO₃ナノ細 線での電子相閉じ込め効果と金属-絶縁体相転移 特性」第5回材料 week、2019年10月
- <u>A. N. Hattori</u>, D. Kawamoto, M. Yamamoto, H. Tanaka, "Wide-range resistance modulation on a SmNiO₃ chemical transistor", 236th RCS Meeting, 2019年10月
- 1. <u>服部 梓</u>, 郭方准, 服部 賢, 大門 寛, 田中 秀和, 「リソグラフィー技術と表面科学的手法による原 子層制御した Si 立体表面の創製」2020 年度精密工 学会春季大会学術講演会, 2020 年 3 月
- <u>服部 梓</u>, Aydar Irmikimov,東嵩晃,高橋 駿太, 郭 方准,服部 賢,田中 秀和,「Si {111} ピラミ ッド構造表面の創製と評価」応用物理学会第 67 回 春季学術講演会,オンライン開催,2020 年 3 月
- 5. 服部 梓, 「原子精度の立体造形技術による強相関

金属酸化物のナノ相転移特性解明」日本女性科学 者の会 第13回学術大会,2020年10月(依頼)

- A. N. Hattori, T. Yamanaka, A. Nanba, H. Tanaka, "Metal-insulator transition property for the nano-confined electric domain in the strongly correlated NdNiO₃" 2020 Virtual MRS Spring/Fall Meeting & Exhibit, 2020年11月
- 7. <u>A. N. Hattori</u>, "Investigation of metalinsulator transition properties for the phaseseparated electronic domains in strongly correlated oxides" 6th Conference of Bangladesh Crystallographic Association, 2021 年1月 (Invited)
- U. Sidik, <u>A. N. Hattori</u>, R. Rakshit, S. Ramanathan, H. Tanaka, "Catalytic Hydrogen Doping of NdNiO₃ Thin Films under Electric Fields" ACS Applied Mater. Interfaces, (2020) 12, 54955-54962.
- 9. <u>服部 梓</u>、「原子精度の立体造形技術による強相関 金属酸化物のナノ相転移特性解明」Journal of the Society of Japanese Women Scientists (2021) 21, 13-21.
- <u>A. N. Hattori</u>, A. I. Osaka, K. Hattori, Y. Naitoh, H. Shima, H. Akinaga, H. Tanaka, "Investigation of Statistical Metal–Insulator Transition Properties of Electronic Domains in Spatially Confined VO₂ Nanostructure" Crystals (2020) 10, 631–1–14.
- A. Irmikimov, L. N. Pamasil, <u>A. N. Hattori</u>, T. Higashi, S. Takahashi, E. E. Hashamova, X.Q. Shi, F.Z. Guo, N. Hosoito, A. I. Osaka, H. Tanaka, K. Hattori, "Atomically architected Si pyramid single-crystalline structure supporting epitaxial material growth and characteristic magnetism" ACS Crys. Growth Des., (2021) 21, 946–953.

高効率光エネルギー変換を示す窒素含有カーボンナノチューブ のボトムアップ合成

奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 物質創成科学領域 助教 林 宏暢

1. 緒言

人類の歴史は、エネルギー利用技術の進歩とともに 歩んできた。連綿と続くこの発展の裏には、産業革命以 降の化石燃料資源の多大な恩恵があることは言うまでも ない。しかしながら、持続可能な社会の実現に目を向け た場合、化石燃料資源依存からの脱却への対応は緊急 の課題である。したがって、光エネルギーを化学エネル ギーに変換できる太陽電池への期待は必然である。こ のような中、有機薄膜太陽電池は、軽量・安価・フレキシ ブルなデバイスが作製可能であることから、無機太陽電 池に代わる次世代の太陽電池として注目されている。そ の実用化には、変換効率を劇的に改善する必要があり、 太陽光を効率的に吸収し、電荷分離後に速やかに電 子・ホールを電極に輸送する材料の開発が必要となる。 窒素含有カーボンナノチューブ(N-CNT、図1)は軽量・ 電気や熱の伝導性が良い・優れた吸収特性を持つ・1次 元構造に起因する効率的なキャリア輸送が達成できるこ とから、電子材料や光触媒の研究分野で幅広く研究さ れている。例えば、N-CNT を有機薄膜太陽電池の活性 層に導入することで、光捕集能や電荷収集効率が改善 された結果、太陽電池性能が向上(7.3%→8.6%)する ことが報告されている[1]。また、有機太陽電池以外の用 途としても、N-CNT 中にピリジン型窒素サイトをうまく形 成することで、特異な酸化還元特性が発現する。これを 用いて、白金触媒に替わる燃料電池向けの N-CNT 触 媒への検討もなされている。このように、炭素のみから 構成される CNT に対して、窒素を含有させた N-CNT の 開発は、世界的に大変注目を集めている。

N-CNT の作製法としては、トップダウン法を用いることが一般的である。例えば、CNT 合成時に、窒素を含む

化合物を炭素から構成される前駆体と同時に炉内に導入する手法がある。しかしながらこの手法では、N-CNT の直径や窒素の含有率の制御が難しいことが容易に想 像できる。したがって、小さな有機化合物の前駆体から、 ボトムアップ式合成により N-CNT の作製が可能になれ ば、必然的に N-CNT の物性を自由に変調することにつ ながる。所望の物性を有する N-CNT の開発・応用でき れば、持続的社会の実現に不可欠であるエネルギー・ 環境問題解決に大きく貢献できると考えられる。



図1 窒素含有カーボンナノチューブ

ボトムアップ式 CNT 合成の例として、例えば Itami ら は、シクロパラフェニレン(CPP)を鋳型とした CNT 合成 に成功している[2]。この系では、[12]CPP もしくは [9]CPP をサファイア基板に担持し、エタノールとともに 高温処理することで CNT を得ている。その結果、テンプ レートとして用いた CPP とほぼ同じ太さの CNT が生成 していることを明らかにしている。これは、CPP を元に炭 素が連結し、CNT が生成したことを示唆するものである。 また、近年 Isobe らは、独自に開発したナノチューブ分 子化学合成法[3]を利用した窒素ドープ型ナノチューブ 分子の合成に成功している[4]。この系においては、ナノ チューブ分子の 304 個の構成主原子のうち、8個を窒素 原子に置き換え、窒素原子の含有率を精確に 2.6%とす ることに成功している。

しかしながら、有機分子を用いた CNT のボトムアップ 合成は、上記に示した例以外にはほとんど報告されて おらず、その研究は遅々として進んでいない。これは、 CNT や N-CNT のボトムアップ合成を行うには、有機環 状骨格を合成もしくは構築する必要があるが、その合成 の難易度は高い。例えば、窒素含有ベルト型環状分子 は N-CNT の鋳型や前駆体として利用可能であるが、ベ ルト型環状分子の合成収率は非常に悪いため報告例 がほとんどない。したがって、ボトムアップ合成に用いる には、ベルト型環状分子の合成法開拓が必要である。 そこで本研究では、擬似 N-CNT を合成可能な窒素含 有ベルト型環状分子の合成手法の開拓を目的に研究を 推進した。

2. 実験方法

ベルト型環状分子の合成手法としては主に2つに大 別できる。1つ目は、縮環反応などを用いて非ベルト型 環状分子からベルト構造を形成する手法である。もう一 つは、4つの反応点を有するベンゼン環もしくは芳香族 で構成されたユニットを1ポッドで逐次的に反応させ、環 状構造を形成させる手法である。本研究では、2つ目の 手法を用いてベルト型環状分子の合成を検討した。そ の際、克服すべき点は下記の3点である。

1) 芳香族ユニットを2本の結合で連結

2) 1を満たしながら環状に連結

3) 環化反応に寄与しない異性体を分離し・副生成物 を減らす

1)に関して必要な反応として、パラジウム触媒を用いた縮環反応、ベンザインを経由した Diels-Alder 反応、ジケトンとジアミンとの脱水縮合反応などがあげられる。ここで、ジケトンとジアミンの脱水縮合反応は、触媒なども必要とせず、一般的に高収率で進行すると同時に、剛直で芳香属性を持つピラジン環を形成することで知られている。ピラジン環は、ベンゼンの1,4 位の炭素が窒素に置換されたものである。また、多くの合成例があるジ

ケトンとジアミンを持つ骨格を利用できるため、将来的に、 前駆体構造を変えることで、様々なベルト型環状分子構 造を構築可能である。次に、ジケトンもしくはジアミンを 導入した分子に折れ曲がり骨格を導入し(2への対応)、 かつ、反応点が全て内側を向いた前駆体を用いること で(3への対応)、環状構造を形成することが可能である。

このような合成戦略のもと本研究では、剛直なアントラ セン骨格を中心に持ち、その両端をイプチセニル基で 架橋させることで、環化反応に有利な折れ曲がり角を有 するビスジケトン誘導体を設計した(図2)。この分子には、 溶解性を向上させるために、トリイソプロピルシリル (TIPS)アセチレン基を導入している。このビスジケトン 体とテトラアミノベンゼンとを脱水縮合させることで、ベ ルト型環状化合物([3+3])が構築される。なお、ベルト型 環状分子を合成後に、TIPS を脱保護することで、Glaser カップリングによる連結で擬似 N-CNT を合成可能であ る。



図2 ベルト型環状分子合成の戦略

結果および考察

ベルト型環状分子[3+3]の合成スキームを図3に示す。 化合物11まではこれまで報告されている論文[5]を参考 にして合成を行なった。まず、購入した 2,3-ナフタレンジ カルボン酸(化合物1)から合計4ステップで 7,16-ヘプタ センキノン(化合物5)を合成した。それに対し、アセチレ ンカルボン酸ジメチル(DMAD)との Diels-Alder 反応に より化合物6(*syn* 体と *anti* 体の混合物)を収率 68%で得 た。次に、NaOH による加水分解、Cu 触媒による脱炭酸 反応を経て化合物8を収率 74%で合成した。化合物8に 対して、TIPS アセチレンリチウムとの反応後、 SnCl₂/HClaq を用いた還元的芳香族化を行うことで、 TIPS アセチレンを導入した化合物9を収率 51%で合成 した。その後、オスミウム酸化、スワーン酸化を経て、鍵 となるビスジケトン化合物11を合成した。



ここで、化合物6の合成の際に、化合物はsyn体とanti 体の混合物として得られる。シリカゲルカラムクロマトグ ラフィーによる精製では、Rf値が高い anti 体がカラム中 でテーリングすることにより、環化に用いる syn体に混入 してしまう。そこで、2つの異性体の混合物を有機溶媒 中で加熱還流し、ゆっくりと室温に戻し再結晶を行うこと で、anti 体を固体として得ることに成功した。すなわち、 syn体とanti体は有機溶媒への溶解性が異なり、再結晶 を利用した分離ができる(3への対応)。

最終的な化合物6の構造同定は、単結晶 X 線構造解 析により行ない、syn 体と anti 体それぞれの構造を確認 した(図4)。anti 体は再結晶の際に濾液へも多少の溶解 性を示すため、混入する anti 体を完全に除去することは 困難であるが、環化反応に寄与しない anti 体の量を大 幅に減少させることのできる意義は大きい。さらに、syn 体と anti 体それぞれの NMR を測定したところ、メトキシ 基に由来するピークが異なる位置に出ることが明らかに なった。これにより、再結晶後にどの程度 anti 体が syn 体の濾液に混入しているかを定量的に見積もることが可 能となった。



図4 syn 体および anti 体の単結晶 X線構造解析

得られた化合物11とテトラアミノベンゼン4塩酸塩の 脱水縮合反応により、環化反応を行なった。その結果、 目的の環状分子である[3+3]を収率 0.7%で得ることに成 功した。低収率での合成となっているが、濃度条件など の最適化により、収率は向上可能であると考えている。 例えば、低濃度で反応を行うと、化合物11とテトラアミノ ベンゼン4塩酸塩の直線型ポリマー形成を抑制できるこ とが報告されており[6]、本環状分子に最適な反応条件 をさらに検討する必要がある。

一方、反応溶液のMALDI-TOF-MS スペクトルからは、 化合物 11 の折れ曲がり角度から優先的に合成されると 考えていた[3+3]以外にも、[2+2]および[4+4]のピークが 観測された。実際、GPC により分離を試みた結果、trace 量であったが[2+2]および[4+4]を得ることに成功した。 環サイズの異なるベルト型環状分子の合成は、直径の 異なる N-CNT 作製につながる結果である。

4. まとめ

本研究では、合成報告例の数ないベルト型環状分子 の合成手法開拓を行った。その結果、ジケトンとジアミン との脱水縮合反応を用いて、環状分子 [3+3]を収率 0.7%で得ることに成功した。さらに、本研究では、合成 のボトルネックとなっていた環化に寄与しない異性体の 分離を再結晶という簡便な操作で行えることを見出した。 この異性体分離には多くの時間を費やし、最も苦労した 点であったが、この発見は今後のベルト型環状分子合 成に大きな役割を果たすと考えている。

今度は、環化反応の条件検討により、環状分子合成 の収率向上を行う。その後、TIPS 基を脱保護し、環状分 子のアセチレンを Glaser カップリングにより連結すること で、擬似 N-CNT のボトムアップ合成に挑戦する(図5)。 また、合成したベルト型環状分子は、特異な光学特性を 示すことが予備実験で明らかになってきた。これらの成 果は、必要な実験を追加後、論文として報告する予定で ある。



図5 Glaser カップリングを用いた擬似 N-CNT 合成

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人関西エネルギー・リサ イクル科学研究振興財団の助成を受けて行いました。 深く感謝いたします。また、懇切なるご指導をいただき ました国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学 先 端科学技術研究科 物質創成科学領域の山田容子教 授、荒谷直樹准教授に深く感謝いたします。また、本研 究に協力してくれた、同大学院大学の大学院生 村上 裕也さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

[1] L. Lu, T. Xu, W. Chen, J. M. Lee, Z. Luo, I. H. Jung, H.
 I. Park, S. O. Kim, L. Yu, Nano Lett. 13 (2013) 2365.
 [2] H. Omachi, T. Nakayama, E.; Y. Takahashi, K. Segawa,

- K. Itami, Nat. Chem. 5 (2013) 572.
- [3] Z. Sun, K. Ikemoto, T. M. Fukunaga, T. Koretsune, R. Arita, S. Sato, H. Isobe, Science 363 (2019) 151.
- [4] K. Ikemoto, S. Yang, H. Naito, M. Kotani, S. Sato, H. Isobe, Nat. Commun. 11 (2020) 1807.

[5] T. Tanaka, N. Aratani, D. Kuzuhara, S. Sakamoto, T. Okujima, N. Ono, H. Uno, H. Yamada, RSC Adv. 3 (2013) 15310.

[6] J. Wang, Q. Miao, Org. Lett. 21 (2019) 10120.

強誘電体を利用した電極仕事関数制御と 低電圧駆動有機 EL の創出

富山大学学術研究部工学系 助教 森本 勝大

1. 緒言

有機 EL (OLED)¹²は自発光、高効率、高コントラスト などの特徴を持ち、ディスプレイや照明として広く用いら れている。OLED は光取出し電極として透明な酸化イン ジウム錫(ITO)などの酸化物電極が一般に用いられて きた。従来から ITO は正極として用いられることが多く、 その際にはホール注入層を介することで有機半導体層 ヘホールを注入する必要がある。ホール注入層には MoO₃³⁻⁶ などの 無機酸化物や PEDOT:PSS⁷⁻⁹や HATCN^{10,11} などの有機半導体や自己組織化単分子膜 (SAM)^{6,12-14}が用いられてきた。これらホール注入層は いずれも 10nm 以上の膜厚を必要とし、OLED 全体の膜 厚を増加させる要因となっている。

一方で近年では ITO を陰極として利用する逆構造 OLED¹⁵⁻¹⁷ が報告されており、大気安定性などに優れる ため注目されている。逆構造 OLED の場合は ITO に電 子注入層を成膜することで電子を注入している。電子注 入層としても酸化物半導体が利用されていたが、カチオ ン性ポリマーであるポリエチレンイミン(PEI)やエトキシ化 ポリエチレンイミン(PEIE)の報告により、近年では逆構造 OLED の電子注入層として一般的に PEI や PEIE が用 いられるようになった¹⁸⁻²²。これらのポリマー層はリンス 処理と呼ばれる極薄膜化処理により非常に薄い層として 形成されるため、OLED 全体厚みを増やすことはない。 また、従来用いられてきた酸化物ナノ粒子層^{23,24} のよう に ITO 表面形状を変化させることで OLED 性能の再現 性低下を招くこともなく、安定したデバイス成膜プロセス の実現が可能である。

本研究では ITO 表面に強誘電ポリマーを成膜することでホール注入層として利用する。カチオン性ポリマー

の成膜プロセスを参考に、リンス処理により極薄層とする ことで、ITO 表面形状を保持したまま OLED を作製する。 ホール注入の効果は OLED デバイス特性のうち電流-電圧カーブや発光開始のしきい電圧を基に評価し、低 電圧駆動していることを確認する。また、低電圧駆動の メカニズムを調査するため、ITO 表面の仕事関数を測定 し表面処理による変化を解析する。

2. 実験方法

一般的な強誘電ポリマーであるポリフッ化ビニリデン 三フッ化エチレン(P(VDF/TrFE); Kureha KF-W#2200)を 用いた²⁵⁻²⁸。P(VDF/TrFE)を 1wt%メチルエチルケトン (MEK)溶液とした。ITO 基板を超音波および UV オゾン により洗浄した後、P(VDF/TrFE)溶液を 3000rpm、60 秒 でスピンコート法により成膜した。成膜環境は湿度 25% 以下とし、室温で行った。MEK 溶媒を同一条件にて2回 スピンコートすることで、リンス処理とした。すべてのスピ ンコート後に、130 ℃で2時間、真空条件下でアニール 処理を施した。Al 電極表面にポリジメチルシロキサン (PDMS) (800-900nm)を成膜した基板を P(VDF/TrFE) 付 ITO 基板に押し当て、外部電界を印加することでコン タクトポーリング処理とした。外部電界は三角波 10Hz で ±60MV/m 以下の電界を ITO 電極に対して印加した。 PDMS 付 Al 電極基板をゆっくりと剥離し、静電除去装 置で帯電電荷を除去した。コンタクトポーリングおよび静 電除去はクリーンブース内で慎重に作業した。次に、 ITO 電極直上、pristine P(VDF/TrFE)層上、ポーリング済 P(VDF/TrFE)層上に、基本的な OLED 構造である α-NPD (50 nm)/ Alq3 (50 nm)/ LiF (0.3 nm) / Al (70 nm)を真 空蒸着法により成膜した。使用した有機材料と素子構造





作製した素子構造の模式図

を図1に示す。

ITO 基板表面および P(VDF/TrFE)層表面状態を特徴 づけるため、水接触角を測定した。加えて、表面モルフ ォロジーを原子間力顕微鏡(AFM)を用いて測定した。 AFM 測定には、走査型プローブ顕微鏡鏡(SPM: ブル カー・エイエックスエス株式会社: Dimension Icon)を用い て、タッピングモードで測定した。ITO 電極の仕事関数 はフェルミ準位測定器(理研計器:FAC-2)を用いて測定 した。OLED 特性として電流密度-印加電圧(*J-V*)、発光 輝度-電流密度(*L-J*)カーブを測定し、測定には半導体 パラメータ・アナライザ (キーサイト・テクノロジー製: B1500)、輝度計(TOPCON 製: BM-9)を用いた。EL 発 光スペクトルの測定には光ファイバースペクトルメータ (Avantes 製: Avaspec-Vis/NIR)を用いた。

3. 結果および考察

3.1 P(VDF/TrFE)層形成に伴うITO 表面の水接触角お よび表面モルフォロジー変化

図2にITO 表面と pristine P(VDF/TrFE)層付 ITO 表 面の AFM 像と水接触角の結果を示す。ITO 表面の平 均ラフネス Rq=1.13 nm、pristine P(VDF/TrFE)層付き ITO 表面は Rg=1.01 nm とどちらも非常に平滑表面で あった。また、両方の表面モルフォロジーからは ITO 粒 子が確認でき、P(VDF/TrFE)層を形成した後もITO 表面 と全く変わらない表面形状を保持していることが示唆さ れる。一方で、水接触角は ITO 表面では 52.7°であるの に対し、P(VDF/TrFE)層付き ITO 表面では 87.3°と大き な差が確認できた。溶媒である MEK のみをスピンコー トした場合の水接触角が 54.1°であったため、MEK の影 響は小さく、接触角の増加は P(VDF/TrFE)層の形成を 意味している。P(VDF/TrFE)溶液をスピンコートしたのち 2 度のリンス処理を経た後であっても、非常に薄い P(VDF/TrFE)層が残留し ITO 電極表面構造を保持して いた。



図2 ITO 電極表面と pristine P(VDF/TrFE)層付 ITO 表面の (a,b)水接触角と(c,d)AFM 像。AFM 像の平均粗さは ITO 表面で Rq=1.13 nm、pristine P(VDF/TrFE)層表面で Rq=1.01 nm



図3 P(VDF/TrFE)層およびポーリング処理に伴う(a) *J*-V カーブ、(b)*L*-J カーブ、(c)*L*-V カーブ、(d)EL 発光スペクトル。 (e)ポーリング処理強度による有機 EL 駆動電圧@0.1 mA/cm²の変化、ITO 素子(赤印)と P(VDF/TrFE)層付素子(黒印)。

3.2 ポーリング処理に伴う OLED 低電圧駆動化

OLED 特性として J-V カーブ、L-J カーブ、L-V カー ブ、EL 発光スペクトルを図 2(a)~(d)に示す。pristine P(VDF/TrFE)素子は ITO 素子に比べ、電流密度が小さ く、発光開始のしきい電圧は大きく増加した。これは、 P(VDF/TrFE)層がホール注入の阻害要因として大きく働 いたためであり、非常に薄い P(VDF/TrFE)層であっても キャリア注入・輸送に大きな影響を与えることを示す。ポ ーリング処理(-2~-60 MV/m)を施した P(VDF/TrFE)素 子では、ポーリング強度の増加とともに、電流密度の増 加や、しきい電圧の低下が確認できた。高強度のポーリ ング条件下では素子特性にバラツキ確認できるものの、 ITO 素子以上の低駆動電圧化が確認できた。この時の L-J特性や発光スペクトルにはP(VDF/TrFE)の有無やポ ーリングの有無で変化がなく、電気-光変換効率はいず れの素子においても変化しなかった。P(VDF/TrFE)層 やポーリング処理はOLED内部での再結合効率や発光 過程に影響を与えず、ホール注入過程にのみ影響を与 えることが示唆される。ホール注入の指標として、 0.1 mA/cm² 到達時の駆動電圧を図 2(e)に示す。Pristine P(VDF/TrFE)素子、すなわちポーリング強度 0 MV/m、 に比べポーリング強度の増加にともない、駆動電圧が約 2V低減していることが分かる。ポーリングの正負は両方 とも低電圧駆動化できており、電界の正負に依存してい ない。一方で、ITO 素子(赤色プロット)はポーリング処 理により電圧に差がないことから、低電圧駆動効果は極 薄 P(VDF/TrFE)層に対してポーリング処理を行う事で得 られたと考えられる。ポーリング処理済み P(VDF/TrFE) 層が及ぼす電極仕事関数変化について測定した結果 を図 4(a)に示す。Pristine P(VDF/TrFE)により表面処理さ れた ITO 電極の仕事関数は 4.66eV となり、ITO 電極表 面の 4.77eV に比べ低い値を示した。これはホール注入 にとって Pristine P(VDF/TrFE)による ITO 修飾が不利に 働くことを示しており、デバイスが高電圧駆動化したこと と一致している。ポーリング処理 P(VDF/TrFE)で修飾し たITO 電極は、Pristine に比べさらに低い仕事関数を示 した。これは一見、先ほどと同様にホール注入の阻害要 因になりかねない。しかしながら、ポーリング処理(すな わち外部電界印加)により電極表面の仕事関数が低下 したことを鑑みると、電極(極薄 P(VDF/TrFE)層を含む) 表面において負の電荷が蓄積し、ITO 電極側の補償電



(b)電気二重層形成によるホール注入促進のモデル図。

荷と電気二重層を形成することでエネルギーダイアグラ ムに歪が生じると仮定することで、説明可能である。仕 事関数は接触式フェルミ準位計で測定しているため、生 じた歪により電極表面の仕事関数は見かけ上小さく見 積もられる。しかし、電気二重層の効果により局所的な 高電界領域を形成し、ホール注入が促進したと考えら れる(図 4b)。また、仕事関数はポーリングの正負に依ら ず pristine に比べ小さい値を示したため、形成される電 気二重層の方向はポーリング処理の電界方向に依存し ない。その結果、すべてのポーリング済み OLED デバ イスにおいて、低電圧駆動の実現につながった。

4. まとめ

本論をまとめると、従来ITO 電極からのホール注入材料は電子注入材料に比べて厚いものが多かった。そこで、極薄の強誘電ポリマーである P(VDF/TrFE)層によりITO を改質することで、ホール注入促進を試みた。

P(VDF/TrFE)層の成膜により、ITO 表面形状を保持した まま、水接触角や仕事関数を変化することができた。 Pristine P(VDF/TrFE)層付素子では OLED 特性の電流 密度に低下がみられ、これは極薄層であっても絶縁性 である P(VDF/TrFE)層によりキャリア注入が阻害された ことを意味してる。次に P(VDF/TrFE)層にコンタクトポー リング処理を実施することで、電流-電圧特性の向上や、 発光開始しきい電圧の低電圧化が確認できた。ポーリン グ処理は正負いずれの電界方向においてもポーリング 強度の増加に伴い、デバイスは低駆動電圧化した。電 極表面の仕事関数測定から、ポーリング処理することで P(VDF/TrFE)修飾 ITO 表面に電気二重層が形成され、 ホール注入促進に寄与したものと考えられる。これらの 結果は強誘電ポリマーだけでなく汎用極性ポリマー全 般に適用可能と推測される。OLED 内部構造への影響 が少ない利点を有することから、OLED デバイス構造の 設計指針として期待できる。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団および科学研究費補助金の助成を 受けて行いました。また、仕事関数測定はナノテクプラ ットフォーム分子科学研究所伊澤誠一郎助教のご協力 いただきました。厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- C.W. Tang and S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987).
- [2] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, and C.H. Chen, J. Appl. Phys. 65, 3610 (1989).
- [3] Y. Nakayama, K. Morii, Y. Suzuki, H. Machida, S. Kera, N. Ueno, H. Kitagawa, Y. Noguchi, and H. Ishii, Adv. Funct. Mater. 19, 3746 (2009).
- [4] M. Takayama, S. Naka, and H. Okada, Jpn. J. Appl. Phys. 52, 05DC15 (2013).
- [5] K. Banzai, S. Naka, and H. Okada, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 054101 (2015).
- [6] S.-G. Park and T. Mori, Luminescence 30, 416 (2015).

- [7] S. Stolz, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, and E. Mankel, ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 8877 (2018).
- [8] Y. Zhang and P.W.M. Blom, Appl. Phys. Lett. 98, 1 (2011).
- [9] C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, and Y. Cao, Chem. Mater. 23, 326 (2011).
- [10] K. Tuong Ly, R.-W. Chen-Cheng, H.-W. Lin, Y.-J. Shiau, S.-H. Liu, P.-T. Chou, C.-S. Tsao, Y.-C. Huang, and Y. Chi, Nat. Photonics 11, 63 (2016).
- [11] R. Nagata, H. Nakanotani, and C. Adachi, Adv. Mater.29, 1604265 (2017).
- [12] T. Mori, M. Imanishi, and T. Nishikawa, Appl. Phys. Express 4, 10 (2011).
- [13] S. Tatara, Y. Kuzumoto, and M. Kitamura, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 03DD02 (2016).
- [14] T. Yoshioka, H. Fujita, Y. Kimura, Y. Hattori, and M. Kitamura, Flex. Print. Electron. 5, 014011 (2020).
- [15] K. Morii, M. Ishida, T. Takashima, T. Shimoda, Q. Wang, M.K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, Appl. Phys. Lett. 89, 183510 (2006).
- [16] H. Fukagawa, K. Morii, M. Hasegawa, Y. Arimoto, T. Kamada, T. Shimizu, and T. Yamamoto, Appl. Phys. Express 7, 082104 (2014).
- [17] M. Takada, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, Jpn.J. Appl. Phys. 55, 03DC06 (2016).
- [18] T. Xiong, F. Wang, X. Qiao, and D. Ma, Appl. Phys. Lett. 93, 123310 (2008).
- [19] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A.J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T.M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Bredas, S.R. Marder, A. Kahn, and B. Kippelen, Science (80-.). **336**, 327 (2012).
- [20] X. Yang, R. Wang, C. Fan, G. Li, Z. Xiong, and G.E. Jabbour, Org. Electron. 15, 2387 (2014).
- [21] K. Shoda, M. Morimoto, S. Naka, and H. Okada, IEICE Trans. Electron. E102.C, 196 (2019).
- [22] M. Morimoto, T. Yoshida, S. Naka, and H. Okada, Jpn. J.

Appl. Phys. 59, SDDC03 (2020).

- [23] Y.-J. Pu, N. Morishita, T. Chiba, S. Ohisa, M. Igarashi, A. Masuhara, and J. Kido, ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 25373 (2015).
- [24] R. Kandulna, R.B. Choudhary, and P. Maji, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 27, 1760 (2017).
- [25] T. Kajihara, Y. Ueno, Y. Tsujiura, Y. Koshiba, M. Morimoto, I. Kanno, and K. Ishida, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 04CL04 (2017).
- [26] S. Horike, T. Fukushima, T. Saito, Y. Koshiba, M. Morimoto, M. Misaki, and K. Ishida, Flex. Print. Electron. 3, 025006 (2018).
- [27] M. Morimoto, G. Ito, Y. Koshiba, and K. Ishida, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 03EG02 (2018).
- [28] M. Fukagawa, Y. Koshiba, T. Fukushima, M. Morimoto, and K. Ishida, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 04FL06 (2018).

成果発表:

"Low-driving-voltage effect of basic organic light-emitting diodes with indium-tin-oxide, modified by an ultrathin polar polymer and poling treatment", Masahiro Morimoto, Yoshiki Maegawa, and Shigeki Naka, Appl. Phys. Express, submitted (2021).

"Low voltage drive for organic light-emitting diodes with polarization treated ferroelectric polymer", Yoshiki Maegawa, Masahiro Morimoto, and Shigeki Naka, 11th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2020), P09, Aichi, Japan, 7 Aug. 2020.

* Student Poster Award 受賞

高熱電性能 Fe 系ホイスラー合金薄膜の実証と

IoT 用薄膜熱電変換素子への応用

大阪大学大学院基礎工学研究科

助教 山田 晋也

1. 緒言

デジタル家電や情報端末機器などの電子機器の小型化・高性能化に伴い,それに搭載されている半導体素子の発熱量は増加の一途を辿っている.例えば,パ ソコンの CPU 温度は,高負荷時には 60-100°C にまで 上昇しており,その放熱・冷却のために電力を更に消 費している. 今後も加速を続ける情報化社会において, IoT 機器の消費電力の増加は不可避であり,電子機器 からの廃熱を有効利用できる半導体プラットフォーム上 における発電システムの実現さえも重要となる.そのた めには,熱電変換素子の小型化・軽量化を可能にする 必要があり,熱電材料の高性能化のみならず薄膜化を 実現する必要がある.

熱電発電は熱電材料に温度差を与えることによって 電力を得る発電方法であり,p型とn型の熱電材料を直 列に接続した電気回路から構成される.つまり,廃熱を 利用して熱電材料の片側を温めることで電力を得るこ とができ,エネルギーの回収・再利用が可能となる.熱 電変換素子は可動部分を必要としないので,騒音・振 動がない,メンテナンスが不要で信頼性が高い,適切 な材料選択により,様々な熱源・温度に対応して発電 可能,などといった特徴がある.熱電変換素子は,無人 惑星探査機の電源などに利用されてきたが,近年では, 自動車や工場等からの未利用熱を回収して有効活用 する技術として,その可能性を探る試みが盛んに行わ れている.

一般に、熱電変換材料の性能は、電気抵抗率(ρ)、 ゼーベック係数(S)、熱伝導率(κ)、温度(T)からなる $ZT=S^2/(\rho\kappa)T$ で表される無次元性能指数(ZT)で評価さ れ、ZT > 1が実用化の目安とされている.これまで、ZT> 1を満たす材料として、200 °C 以下の低温領域では ビスマス(Bi)とテルル(Te)を用いた金属間化合物などが 挙げられるが, Bi や Te は資源量に乏しく, 有毒である ため, 資源的に制約の少ない元素を用いた熱電材料 の開発が求められている.

そこで研究代表者は、低環境負荷熱電材料の候補 として、高い熱電性能が期待されている Fe 系ホイスラ ー合金(Fe₂VAl, Fe₂TiSi, Fe₂TiSn 等)[1,2]に注目してい る. その一つである Fe₂TiSi は、理論計算から~0.4 eV のバンドギャップを有し、そのゼーベック係数はバルク 体で実用化に向けた材料研究が盛んに進められてい る Fe₂VAl を大きく超えることが予測されている[2]. Fe₂TiSi はキャリア密度のコントロールによりゼーベック 係数の値を最適化すれば、従来の熱電変換材料であ る BiTe 系化合物に匹敵あるいは凌駕する性能を示す と予想されている[2]. しかし、Fe₂TiSi はバルク[3]や薄 膜[4]の研究において作製が困難な材料であるため、 理論計算によって高性能な熱電材料として期待されて いる反面、Fe₂TiSi の物性を実験的に示した報告例は 殆ど存在しない.

そこで本研究では、現在低温領域で高い熱電性能 を示す Bi₂Te₃ や Fe₂VAI に代わる新たな熱電材料とし て注目されている Fe 系ホイスラー合金 Fe₂TiSi 薄膜の 実証とその物性の解明を目指す.具体的には、低温分 子線エピタキシー(MBE)法による非化学量論組成蒸着 法[5-8]を用いて精密に分子線量を調整することで化学 量論組成・単相の Fe₂TiSi 薄膜の作製を試み、作製した 化学量論組成 Fe₂TiSi 薄膜の結晶性や電気特性、磁気 特性、熱電特性を明らかにすることで、Fe₂TiSi の熱電 材料としての可能性を探索する.さらに、Fe₂TiSi の Ti の一部を Mn で部分置換した Fe₂Ti_{1-x}Mn_xSi 薄膜の作 製を試み、元素置換により精密な物性制御の可能性を 示す.最終的に Fe₂TiSi の熱電変換デバイスへの応用 について議論する.

2. 実験方法

Fe₂TiSi 薄膜の作製には MBE 法を用いた. 成長基 板には, MgAl₂O₄(001)基板を用いた. 図 1 示すよう に, Fe₂TiSi と MgAl₂O₄の結晶構造は, それぞれ bcc 構造, スピネル構造である. 両者を(001)面から眺め ると, Fe₂TiSi に対して MgAl₂O₄が 45 度回転した配 置において, 両者の格子ミスマッチは 0.1 %以下で あり, 原子配列は極めて良好に揃っていることが分 かる. つまり, Fe₂TiSi(001)[100]/MgAl₂O₄(001)[110] のエピタキシャル関係が期待される.



Fig. 1: Crystal structures for L21-ordered Fe2TiSi and MgAl2O4.

3. 結果および考察

3.1 低温 MBE 法による単結晶 Fe2TiSi 薄膜の作製と 熱電物性

超高真空中(10⁻⁷ Pa)で清浄化した基板表面に, Fe, Ti, Si をクヌーセンセル(K セル)を用いて同時蒸着し, Fe₂TiSi 薄膜を形成した(成長温度:350 ℃). この際, 薄 膜形成後の組成比が Fe:Ti:Si=2:1:1 となるよう, 薄膜形 成時の元素の供給比を Fe:V:Al=1.7:1.3:1 という非化学 量論組成比[8]での蒸着による薄膜形成を行った. 薄 膜形成後の反射高速電子線回折(RHEED)パターンは, 二次元エピタキシャル成長を示唆するストリークパター ンを示した. X 線回折(XRD)パターンから, 異相を含ま ない Fe₂TiSi 単結晶薄膜が形成されていることを確認し



Fig. 2: HAADF-STEM image with EDX line profiles of the Fe₂TiSi(50 nm)/MgAl₂O₄(001).

た. 断面透過型電子顕微鏡(TEM)像とエネルギー分散 型 X 線(EDX)面分析の結果[図 2]から, MgAl₂O₄(001) 基板上に Fe₂TiSi 薄膜が均一に形成されており, EDX 線分析から, 膜厚方向に沿って組成が Fe:Ti:Si=2:1:1 に精密に制御されていることが分かった.

この薄膜試料をフォトリソグラフィと Ar イオンミリングに よりホールバー形状に微細加工し、四端子法によりの. ホール効果測定よりキャリア濃度を求めた. pの温度依 存性は[図 3(b)], 温度降下に伴って単調に増加する挙 動を示した.ホール電圧の印加磁場依存性[図 3(a)]は 正の傾きを示していることから、キャリアは p 型であるこ とが判った. 第一原理計算[2]および先行研究の薄膜 試料[4]では、キャリア極性が n 型であることから、この 結果は第一原理計算から予想されるバンド構造とは異 なっている可能性がある. 高磁場(> 5 T)領域における ホール電圧の印加磁場依存性の傾きから見積もられた キャリア濃度は~2×10²⁰ cm⁻³であった. Fe₂VAI 薄膜のキ ャリア濃度は温度の上昇とともに増加していく振る舞い が見られたが、Fe2TiSi 薄膜は温度に対して変化せず ほぼ一定であった.また,温度降下に伴ってのが上昇し たため、キャリア移動度は温度降下に伴い減少した[図 3(b)挿入図]. 通常, 低温で移動度が減少する際はイオ ン化不純物散乱の影響でキャリア密度の増加が起因し ていることが多いが、Fe2TiSi薄膜は温度に対してキャリ ア濃度が一定であったため、低温側でのキャリア移動 度の低下は、磁性不純物などの他の要素が影響して



Fig. 3: (a) Hall voltage at 300 K as a function of H_z . The left inset shows a micrograph of the fabricated Hall-bar device. (b) Temperature dependence of ρ for the 50-nm-thick Fe₂TiSi film, together with those for a 150-nm-thick Fe₂VAl film (black triangles).

いると考えられる.以上の結果は、Fe₂TiSi の電気特性 は Fe₂VAI とは異なるメカニズムによる可能性を示唆し ている.

次に、Fe₂TiSi 薄膜の熱電特性を評価した. S の値は 薄膜の両端に温度差を与えることで生じる熱起電力か ら算出した. その結果、Fe₂TiSi 薄膜の 300 K における S の値は 101 μ V/K であり、Fe₂VAI 薄膜と比較すると 2.5 倍程度であった. 理論的に計算されたゼーベック係数 は-160 ~ -350 μ V/K[2]であり、作製した薄膜はその範 囲には達していないが、元素置換や組成変調を行っ てない Fe 系ホイスラー合金で S が 100 μ V/K を超える 熱電性能を示した報告例はこれまでにない. ゼーベッ ク係数の値の大小のみで熱電材料の性能比較をする ことはできないが、Fe₂TiSi が熱電材料として有望な材



Fig. 4: Total thermal resistance as a function of the film thickness.

料である可能性を示している. Fe2TiSi 薄膜の熱伝導率 は, 膜厚を変えた試料を用意し, 2ω 法[9-11]を用いて 測定した熱抵抗を界面熱抵抗と薄膜熱抵抗に分離し, 膜厚に対する薄膜熱抵抗の傾きから熱伝導率を算出 した[図 4]. その結果, ~5.6 W/(m・K)が得られた. この 値は, Fe2VAI 薄膜の熱伝導率[~7.5 W/(m·K)][7]よりも さらに低い値である. これらの熱電パラメータを用いて 無次元性能指数を算出したところ、Fe2TiSi 薄膜の 300 K における ZT は 1.8×10⁻² と算出された. この値は、 Fe2VAI 薄膜[7]と比較しておよそ 4 倍程度の熱電性能 である.なお、本研究で取り扱っているのは薄膜試料 であるため、Sと熱伝導率の測定方向が異なるため、こ の値を他の熱電材料と直接比較することはできないが、 ホイスラー合金の結晶構造を考慮しキャリアの伝導に 異方性がないと仮定すると、ノンドープの他の熱電材 料に匹敵あるいは凌駕する性能である. 今回作製した Fe₂TiSi 薄膜は ZT~1には依然到達していないが, 今 後 Fe2TiSi が有望な熱電材料となる可能性を示唆して いる. さらなる熱電性能の向上のためには、元素置換 などによりpやkを低減させるなどの材料開発が求めら れる.

3.2 Mn 置換 Fe₂TiSi 薄膜における電気・磁気・熱電物 性制御

Fe₂TiSi に関しては精密な元素置換の実証例が報告 されていないが,同じホイスラー熱電材料である Fe₂VAI では、バルク研究において構成元素の一部を 別の元素で置換することによって熱電性能の向上を実 証している. 薄膜研究においても Fe₂VAl_{1*}Si_x薄膜を作 製し、フェルミ準位位置を伝導帯側へシフトさせること で、ゼーベック係数の向上と電気抵抗率の減少を同時 に実現し、その出力因子は元素置換を行っていない試 料と比べて大きく向上することが報告されている[12]. Fe₂VAI 薄膜の元素置換により得られた結果を Fe₂TiSi 薄膜に応用できないかと考え、本研究では、Fe₂TiSi 薄 膜のTiの一部をMnで部分的に置換した Fe₂Ti_{1*}Mn_{*}Si 薄膜の作製を試みた.

今回作製した薄膜試料は、Mn置換量の異なるx=0, 0.23, 0.41, 0.58, 0.87の5試料である. Fe₂Ti_{1-x}Mn_xSi薄 膜作製後のRHEED像から,全ての試料において二次 元エピタキシャル成長を示唆するストリークパターンが 観測された[図5挿入図]. XRDパターンから,異相を 含まない Fe₂Ti_{1-x}Mn_xSi 結晶薄膜が形成されていること を確認した.また、Mn濃度の増加に伴って格子定数が 減少していく振る舞いが観測され[図5], Fe₂TiSiのTi サイトに Mn が置換されていることが示唆された.断面 TEM 像と EDX 面分析[図 6]から、均一な膜構造の Fe₂Ti_{0.42}Mn_{0.58}Si 薄膜が形成されていることが確認され た.

3.1 と同様の加工手順でホールバー素子を作製し,4 端子測定とホール効果測定によりのの温度依存性とホ



Fig. 5: The lattice constant of the $Fe_2Ti_{1-x}Mn_xSi$ epilayers estimated from XRD measurements. The inset shows the RHEED pattern for the $Fe_2Ti_{0.42}Mn_{0.58}Si$ layer grown at 350 °C



Fig. 6: (a) HAADF-STEM image and (b) EDX elemental maps for $Fe_2Ti_{0.42}Mn_{0.58}Si/MgAl_2O_4(001)$.

ール電圧の磁場依存性を測定した. 図 7(a)に作製した Fe₂Ti_{1-x}Mn_xSi 薄膜のpの温度依存性を示す. また, 300 K における Mn 置換量に対するpの値をプロットしたグ ラフを図7(b)に示す. x=0, 0.23の試料ではpが負の温 度依存性を示し、低温側ではpが大幅に増大している 様子が見られた.これは前述の不純物由来による挙動 を示していると考えられる. Mnの置換量 x が大きくなる とのが減少し半金属的な電気特性へと挙動が大きく変 化した. 次に, Fe2Ti1-xMnxSi 薄膜の S を測定し, Mn 置 換によって熱電特性がどのように変化するのかを調べ た. 図 8(a)に Fe₂Ti_{1-x}Mn_xSi 薄膜の Sを Mn 置換量 x に 対してプロットしたグラフを示す. Mn 置換した薄膜の S の値は置換をしていない試料よりも小さく、Mn の置換 量が増加するに伴って値が小さくなっている傾向が見 られる. ここで注目すべき点は、Mn をドープした試料 ではゼーベック係数の符号が正から負に反転している ことである.研究代表者が作製した Fe2VAI 薄膜におい ても、Alの一部をSiで部分置換することでSの符号が 正から負に反転している様子が見られている[12].Sの 符号の制御を元素置換のみで実現できることは熱電材



Fig. 7: (a) Temperature dependence of ρ for the Fe₂Ti_{1-x}Mn_xSi epilayers. The inset shows a micrograph of the fabricated Hall-bar device. (b) The values of ρ at 300 K as a function of x in the Fe₂Ti_{1-x}Mn_xSi epilayers.

料開発においては非常に重要であり、作製した Fe₂Ti_{1-x}Mn_xSi 薄膜でも同様の符号反転がみられたの は、今後の材料研究の幅を広げるものであると期待で きる.最後に、S と ρ の測定結果から Fe₂Ti_{1-x}Mn_xSi 薄膜 の出力因子 PF を算出した.その結果を Mn 置換量で プロットしたグラフを図 8(b)に示す. Mn 置換によって S は減少したが、 ρ が大幅に減少したことで、算出された PF の値は Fe₂TiSi 薄膜(x = 0)[8]よりも大きくなっている. Fe₂VAI 薄膜よりも熱電性能の高い Fe₂TiSi 薄膜で同様 の材料開発が行えることを実験的に示せたことで、今 後の Fe₂TiSi の材料研究の進展が期待される.

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団の助成を受けて行いました.また、



Fig. 8: (a) Seebeck coefficient *S* and (b) power factor (*PF*) of the grown $\text{Fe}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ epilayers measured at 300 K.

研究を遂行するにあたり,多大なるご指導・ご協力を賜 りました大阪大学大学院基礎工学研究科・浜屋宏平教 授,中村芳明教授,石部貴史助教,大阪大学大学院基 礎工学研究科・浜屋研究室メンバーの皆様に感謝申し 上げます.

参考文献:

- Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, Phys. Rev. Lett. **79**, 1909 (1997).
- [2] S. Yabuuchi, M. Okamoto, A. Nishide, Y. Kurosaki, and J. Hayakawa, Appl. Phys. Express 6, 025504 (2013).
- [3] D. H. Jack and R. W. K. Honeycombe, Acta Metall. 20, 787 (1972).
- [4] M. Meinert, M. P. Geisler, J. Schmalhorst, U. Heinzmann, E. Arenholz, W. Hetaba, M. Stöger-Pollach, A. Hütten, and G. Reiss, Phys. Rev. B 90, 085127 (2014).
- [5] K. Tanikawa, S. Oki, S. Yamada, M. Kawano, M. Miyao, and K. Hamaya, Thin Solid Films 557, 390 (2014).
- [6] S. Yamada, K. Tanikawa, S. Oki, M. Kawano, M. Miyao, and

K. Hamaya, Appl. Phys. Lett. 105, 071601 (2014).

- [7] S. Yamada, K. Kudo, R. Okuhata, J. Chikada, Y. Nakamura, and K. Hamaya, Appl. Phys. Express 10, 115802 (2017).
- [8] Y. Shimanuki, K. Kudo, T. Ishibe, A. Masago, S. Yamada, Y. Nakamura, and K. Hamaya, J. Appl. Phys. 127, 055106 (2020).
- [9] S. Yamasaka, Y. Nakamura, T. Ueda, S. Takeuchi, and A. Sakai, Sci. Rep. 5, 14490 (2015).
- [10] Y. Nakamura, M. Isogawa, T. Ueda, S. Yamasaka, H. Matsui, J. Kikkawa, S. Ikeuchi, T. Oyake, T. Hori, J. Shiomi, and A. Sakai, Nano Energy 12, 845 (2015).
- [11] R. Okuhata, K. Watanabe, S. Ikeuchi, A. Ishida, and Y. Nakamura, J. Electron. Mater. 46, 3089 (2017).
- [12] K. Kudo, S. Yamada, J. Chikada, Y. Shimanuki, T. Ishibe, S. Abo, H. Miyazaki, Y. Nishino, Y. Nakamura, and K. Hamaya, Phys. Rev. B 99, 054201 (2019).

成果発表:

Y. Shimanuki, <u>S. Yamada</u>, A. Masago, T. Ishibe, K. Kudo,
Y. Nakamura, and K. Hamaya, "Control of thermoelectric properties in Mn-substituted Fe₂TiSi epilayers", Phys. Rev. B 102, 054203 (2020).

光触媒を用いた水蒸気中光還元による CO2 再資源化

大阪市立大学人工光合成研究センター(前 大阪市立大学複合先端研究機構) 特任助教 山本 宗昭

1. 緒言

化石燃料の大量消費により、CO2の排出や炭素資 源の枯渇が問題となっている[1,2]。将来的には、排 出される CO2を有用な化合物、即ち一酸化炭素やメ タン等の化学エネルギーとしてリサイクルするための 技術開発が必要である。火力発電所等から排出され る排ガスは、窒素を除くとほとんどが CO2と水蒸気で ある。そこで、排ガスを原料として用いる、すなわち CO2と水蒸気を反応させ有用な炭素化合物を得るこ とができれば、効率的に CO2を再生することが可能 である。反応を起こすエネルギーは、CO2の発生を伴 わない再生可能エネルギーであることが望ましい。

光触媒は、再生可能エネルギーの一つである太陽 光エネルギーを利用して化学反応を進行させること が可能な材料である。光触媒となる金属酸化物半導 体は、そのバンドギャップより大きなエネルギーを持 った光が照射されると、光励起により価電子帯に正孔 と伝導帯に励起電子が生じる。これらの正孔・励起電 子は、それぞれ半導体表面まで移動し、酸化・還元 反応を進行させる。本研究では、この光触媒反応に より CO₂と水蒸気を反応させる、すなわち水蒸気中に おける CO₂の光還元を研究対象とする。

銀(Ag)は二酸化炭素還元反応に有用な助触媒と して知られており、Ag 助触媒を用いた半導体光触媒 による二酸化炭素還元反応は広く研究されている [3-6]。しかし、Ag 助触媒は光照射により酸化溶出・ 析出を繰り返し、反応中に肥大化してしまうことで一 酸化炭素の活性が低下するという問題が知られてい るが、反応中の Ag 担持状態を詳細に調べた研究例 は極めて少ない。この担持状態が変化するメカニズ ムに対して、反応分子がどのように影響を及ばすの かを調べるためには、反応場に置かれた Ag 助触媒 をその場観察することが必要である。そこで、本研究 では自作した in-situ UV-Vis 測定システムを用いて、 反応ガス中で光照射させながら光触媒の拡散反射ス ペクトルを測定し、Ag 助触媒の化学状態をその場観 察することを試みた。Ag ナノ粒子は局在表面プラズ モン共鳴によって光を吸収し、その吸収は特異的で 粒子の大きさや形状に応じて異なる。したがって、 Ag ナノ粒子の UV-Vis スペクトルから Ag の粒子サイ ズや分散状態が推定できる。一般的に Ag の局在表 面プラズモン共鳴による吸収のピークは 400~530 nm 付近を中心に観測される。このように、in-situ 分 光測定を新たに導入して Ag 助触媒の担持状態が変 化する過程や要因を解明することを本研究の目的と した。これにより、これまで解明できなかった Ag 助触 媒の反応中の動的な変化や、CO2 還元反応におけ る Ag 助触媒の役割について新しい知見を得られると 考えられる。

2. 実験方法

本研究では、光触媒として Ag を担持した Ga₂O₃ (Ag/Ga₂O₃)を用いた。Ag/Ga₂O₃の担持方法は実験 室でも工業的にも最もよく用いられる含浸法で行った。 以下にその操作を示すように、含浸法では一度焼成 させるため Ag が酸化物の形で担持される場合が多 い[7]。まず Ga₂O₃粉末(純度 99.99 %、高純度化学 研究所)と AgNO₃粉末(純度 99.8 %、キシダ化学)の 混合物を 200 mL ビーカーに入れ、200 mL の蒸留水 中に分散させた。懸濁液をヒーター付きのマグネティ ックスターラーで撹拌しながら蒸発乾固させた。蒸発 乾固の後に残った試料をメノウ乳鉢で細かく粉砕し、 アルミナボートに乗せ、マッフル炉で 723 K、2 時間の 焼成を行った。焼成後再びメノウ乳鉢で試料を粉砕し、 Ag/Ga₂O₃を得た。全体量を 2 g として Ag 助触媒の担 持量を 0.5wt%に調製した。

試料のキャラクタリゼーションとして、in-situ UV-Vis 拡散反射スペクトル測定、TEM 測定を行った。 Ag/Ga2O3の UV-Vis 拡散反射スペクトル測定によるそ の場観察は、図1に示す測定装置で行った。光触媒に よる CO2 還元実験を再現するために、研究室で自作設 計したシステムを使用して測定した。拡散反射装置の 内部は、石英ガラスでできた窓から入射光と反射光が 出入りでき、各種ガスを流すことができるシステムで構 成されている。装置内部にある半径 5 mm の反応セル に、0.05 g の Ag/Ga2O3 の粉末を詰めて、100 mL/min の流量で流れるガス雰囲気下で測定した。使用したガ スは、Ar、CO₂、Ar/H₂O(Ar ガスと水蒸気)、CO₂/H₂O (CO2 ガスと水蒸気)のいずれかである。水蒸気は、ガ ラス瓶に入った蒸留水を室温で Ar または CO2 ガスで バブリングすることで導入した。入射光および光反応の 光源として 300 W Xe ランプを使用した。入射光の強度 は 7.0 µ W/cm² (@400 nm) であった。 UV-Vis 拡散反 射スペクトルは、マルチチャネル分光器 (HAMAMATSU PMA-12)を使用して、露光時間 500 ms、室温で計測した。入射光をビームスプリッターによ って分け、常に光量計でモニターすることで光強度を 補正している。Ag/Ga₂O₃のUV-Vis 拡散反射測定の前 に、硫酸バリウム(BaSO4)を参照試料として使用したバ ックグラウンド測定を行っている。



図1 in-situ UV-Vis 拡散反射システムの概略図.

3. 結果および考察

3.1 in-situ UV-Vis 拡散反射スペクトルの比較

図 2 は雰囲気ガスを変えて、Ag/Ga2O3 に 120 分間 光照射したときの UV-Vis 拡散反射スペクトルである。 どの測定結果に対しても290 nm 以下に Ga2O3 のバンド 間遷移に由来する大きな吸収端が存在するが、光照 射前(0 min)は Ag が酸化状態なので可視光領域には 吸収は表れていない。光照射を開始すると可視光領域 に新たな吸収が現れ、光照射時間とともに成長してい ることが確認できた。どの反応雰囲気ガスを用いた場 合についても同様の現象が起こった。この可視光領域 に現れる吸収は Ag の局在表面プラズモンによる吸収 に帰属されるものである。吸収強度の増加は Ag の成 長を示しており、成長の要因として酸化状態の Ag が光 照射によって金属の Ag に還元・溶出、析出したと考え られる。また、260 nm から 320 nm 付近に肩ピークが 確認されたが、AgクラスターとGa2O3が相互作用するこ とで価電子帯上端にあらたなバンドを形成したと考えら れる。さらに、雰囲気ガスの違いにより、スペクトルの形 状が変化していることがわかった。そこで、それぞれの スペクトルに着目してみることにした。



図2 Ag/Ga₂O₃に光照射させながら反応雰囲気ガス種を変化させ
 て測定した UV-Vis 拡散反射スペクトル.
 (a) Ar (b) CO₂ (c) Ar/H₂O (d) CO₂/H₂O.

まず図 2 (a), (b)はそれぞれ Ar および CO₂を反応雰 囲気ガス種にした際の結果であるが、どちらともピーク の位置がほとんど変化せずに Ag の局在表面プラズモ ン吸収強度が増加していた。これについては、光照射 によって酸化ガリウムの表面に存在する酸化銀が光分 解したことが考えられる。酸化銀(Ag₂O)は可視光照射 下で金属 Ag と AgO に分解され、さらに AgO は室温で 不安定で容易に金属 Ag と酸素分子に分解されて光還 元されると報告されている[8]。一方で、図 2 (c), (d)に示 す Ar/H₂O および CO₂/H₂O を導入した結果では、全 体的に吸収強度が大きく、特に長波長側の吸収が強く なっていることがわかる。これは生成した Ag の量やサ イズが増加していることを表している。

3.2 光吸収強度変化に及ぼす雰囲気ガス種の影響

以上のように、雰囲気ガス種の違いによってスペクト ル形状が異なっていた。Agの局在表面プラズモンによ る吸収は Ag の粒子サイズや数密度、形状によって変 化するので、吸収強度や波長位置の違いによって化 学状態や物理状態の推定が可能である。具体的には、 350 nm 付近の吸収は数個の Ag 原子からなる Ag クラ スターによる吸収、450 nm 付近の吸収は Ag ナノ粒子 の局在表面プラズモン吸収、600 nm 付近の吸収はバ ルクの性質に近い金属的 Ag 粒子に帰属される[9-11]。 ここで、450 nm のピーク強度と光触媒反応による CO2 還元活性との間には相関関係があり、ピーク強度が大 きいほどCO2還元に有利に働く一方で、600 nmに吸収 を示すような大きなAg粒子はCO2還元に働かないこと が報告されている[12]。そこで、これらのピークに着目 するために、それぞれのピーク強度をガス種別にプロ ットすることにした。図3は450 nm の吸収強度の光照 射による経時変化を示したグラフである。まず水蒸気を 導入した結果 (図 3 右) と水蒸気を導入していない結 果 (図3左)を比較すると、水蒸気を導入していない時 にはどちらもピーク強度が飽和している一方で、水蒸 気を導入した場合では、120 分を経過しても直線的に ピークが伸び続けていることが明らかになった。これは

前述した酸化銀の光分解に加えて、水が常に存在す ることで Ag の還元を促進していることがわかる。このメ カニズムを説明するためには、以下の式で示す光触媒 による酸化還元反応を考える必要がある。

→還元反応→ $CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$ $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ →酸化反応→ $2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$

 $Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$

水分子が存在することで、酸化ガリウムの光励起(290 nm 以下のバンド間励起)によって生じた正孔が消費されて、残った励起電子がAgや反応分子の還元反応に使われる。これが水によってAgの還元が促進される主な要因であると考えられる。また、酸化ガリウム表面の水分子クラスターがAgイオンの溶出先として機能し、これが還元・析出されていることも考えられる。

次に、図3左のArガスを導入した結果(青)とCO2 ガスを導入した結果(赤)を比較すると、CO2ガスを導 入した結果では450 nm の吸収強度が低く止まってい た。不活性なArに対して、CO2は酸化ガリウムや酸化 銀、Agナノ粒子表面に吸着し、Agの還元や溶出を阻 害していることが可能性として挙げられる。清浄なAg









単結晶表面には CO2は吸着できないが、Ag 金属上に 表面酸素が存在すれば CO2は吸着できることが報告さ れている[13]。

図4に、異なる反応雰囲気ガス中における600 nmの 光吸収強度の光照射による経時変化を示す。水蒸気 を導入していない結果はどちらもほとんど吸収が増加 しない一方で、水蒸気を導入した 2 つの条件では、金 属的 Ag 粒子に帰属される 600 nm の吸収強度が大きく 増加していることがわかった。この結果から、水によっ て Ag の還元、溶出が促進され、大きな金属的 Ag 粒子 が生成することが示唆された。さらに、CO₂ のみを導入 した結果では、600 nm の吸収強度が著しく小さく、この 結果からも CO₂の吸着により Ag の還元や溶出を阻害 することが示された。

図 5 に示すのは、CO2ガスしか存在しない条件から 開始し、その後 CO2ガスに水蒸気を追加する実験を行 った結果である。最初の 60 分間に CO2ガスのみを導 入した結果では、450 nm と 600 nm の吸収強度は最初 増加したがすぐに飽和した。続いて水蒸気を追加する と、両方の吸収強度は光照射時間とともに増加し始め た。特に、600 nm の吸収強度が顕著に増加することが 確認できた。この結果は、水が金属的 Ag 粒子の生成 を促進することを明確に示している。



図 5 Ag ナノ粒子に由来する光吸収強度(600 nm)の光照射によ る経時変化. (■,緑) 450 nm, (●,赤) 600 nm.

3.3 TEM 測定による Ag 粒子の形態観察

実際の Ag 粒子のサイズを調べるために、in-situ UV-Vis 測定後の Ag/Ga₂O₃ について TEM 測定を行っ た。UV-Vis 拡散反射スペクトルにおいて大きな違いが 生じた 2 つの試料について TEM 像を観察し、粒子径 分布を求めた。

図 5(a) および(b) は、それぞれ Ar/H₂O ガスおよび CO₂ガス雰囲気下で UV-Vis 測定後の TEM 像を示し ている。どちらの試料においても 1~10 nm 程度の Ag ナノ粒子が観察された。特に CO2 ガス雰囲気で測定後 の試料の方において、より小さな粒子が広く分散して いるように見受けられる。粒子サイズの詳細を明らかに するため、より広い領域から撮影した複数の TEM 像か ら、粒子サイズ分布を求め図 5(c)および(d)に示した。 450 nm の吸収強度が最も大きかった Ar/H₂O ガス雰囲 気下で測定後の試料には、2~6 nm のサイズの Ag 粒 子が多く形成されたことが確認できた。一方で、CO2ガ ス雰囲気下で測定後の試料には、より小さな 1~2 nm の小さい粒子が主に存在していることが確認できた。こ の結果は in-situ UV-Vis 測定の結果と対応している。 すなわち、水が Ag の還元・溶出を促進して Ag ナノ粒 子を多く析出する一方で、CO₂は Ag の還元・溶出を阻



(a) Ar/H₂O ガス雰囲気下で測定, (b) CO₂ガス雰囲気下で測定後、
 及びそれらの Ag 粒子サイズの分布(c, d).

害し、Ag 粒子のサイズを小さく維持することが明らかとなった。

4. まとめ

本研究では、CO2 の光触媒的還元反応に活性を示 すAg/Ga2O3に対して、自作したin-situ UV-Vis 拡散反 射システムを応用した。光照射に伴うスペクトル変化を、 様々な反応ガス雰囲気において測定することで、Ag 助 触媒の担持状態変化を観測することを試みた。光照射 前では酸化状態で存在していた Ag 助触媒は、光照射 により還元されて Ag 粒子が析出した。水を導入した条 件では、Ag ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴による 吸収が単調に増大し続けたことから、水分子が存在す ることで、光照射によるAg の還元が促進されることが示 された。一方で、水が存在しない場合でも Ag ナノ粒子 は酸化銀の光還元で生成するがすぐに飽和し、金属 的 Ag 粒子は生成しにくいことも分かった。CO2 ガス雰 囲気下で測定した場合では、金属的 Ag 粒子に帰属さ れる600 nm 付近の吸収が著しく小さかったことから、酸 化ガリウムもしくは Ag 粒子に CO₂が吸着することで Ag の還元や溶出を抑制し、大きな Ag 粒子への凝集を妨 げていることが示唆された。次に、TEM 測定で in-situ UV-Vis 測定後の試料の形態観察をした結果、Ag ナノ 粒子の局在表面プラズモンや金属的 Ag 粒子に帰属さ れる吸収強度が大きかった Ar/H₂O ガス雰囲気下で測 定後の試料には、2~6 nm 程度の粒子が多く存在して いた。CO₂ ガス雰囲気下で測定後の試料には、より小 さな 1~2 nm の小さい粒子が主に存在していることが 確認でき、in-situ UV-Vis 測定の結果と対応していた。

以上の結果から、水が Ag の還元・溶出を促進して Ag ナノ粒子を多く析出する一方で、CO2は Ag の還元・ 溶出を阻害し、Ag 粒子のサイズを小さく維持することが 明らかになった。Ag 粒子のサイズが大きくなり、金属状 態に変化すると、CO2 の光触媒的還元反応の活性は 低下する。本研究で得られた知見は、Ag 粒子のサイズ を小さく保つための触媒設計や反応系構築の指針に なることが期待される。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団の助成を受けて行いました。また、 本研究に協力していただいた、公立大学法人大阪大 阪市立大学大学院工学研究科化学生物系専攻大学院 生の北嶋乃樹さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- P. M. Cox, R. A. Betts, C. D. Jones, S. A. Spall, I. J. Totterdell, Nature 408 (2000) 184–187.
- [2] J. P. Smol, Nature 483 (2012) S12-S15.
- [3] K. Iizuka, T. Wato, Y. Miseki, K. Saito, A. Kudo, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 20863–20868.
- [4] K. Teramura, Z. Wang, S. Hosokawa, Y. Sakata, T. Tanaka, Chem. Eur. J. 20 (2014) 9906–9909.
- [5] T. Ohno, T. Higo, N. Murakami, H. Saito, Q. Zhang, Y. Yang, T. Tsubota, Appl. Catal. B 152–153 (2014) 309–316.
- [6] H. Yoshida, L. Zhang, M. Sato, T. Morikawa, T. Kajino,

T. Sekito, S. Matsumoto, H. Hirata, Catal. Today 251 (2015) 132–139.

- [7] M. Yamamoto, T. Yoshida, N. Yamamoto, T. Nomoto, A. Yamamoto, H. Yoshida, S. Yagi, J. Phys. 712 (2016) 012074.
- [8] X. Wang, S. Li, H. Yu, J. Yu, S. Liu, Chem. Eur. J. 17 (2011) 7777–7780.
- [9] G. A. Ozin, H. Huber, Inorg. Chem. 17 (1978) 155-163.
- [10] A. N. Pestryakov, A. A. Davydov, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 74 (1995) 195–199.
- [11] H. Yoshida, T. Hamajima, Y. Kato, J. Shibata, A. Satsuma, T. Hattori, Res. Chem. Intermed. 29 (2003) 897–910.
- [12] K. Yoshioka, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 18 (2020) 168–174.
- [13] E. M. Stuve, R. J. Madix, B. A. Sexton, Chem. Phys. Lett. 89 (1982) 48–53.

成果発表:

"Real time measurements of UV-vis diffuse reflectance of silver nanoparticles on gallium oxide photocatalyst", Daiki Kitajima, Muneaki Yamamoto, Tetsuo Tanabe, Tomoko Yoshida, Catal. Today, in press.

"in-situ UV-Vis 拡散反射測定による酸化ガリウム光触 媒上の銀ナノ粒子還元過程の観察",北嶋乃樹,山本 宗昭,田辺哲朗,吉田朋子,第 126 回触媒討論会, 2020年9月16-18日.

"反応場における酸化ガリウム光触媒に担持された銀 助触媒の in-situ 測定",北嶋乃樹,山本宗昭,陰地宏, 須田耕平,塚田千恵,柴田佳孝,神岡武文,永見哲 夫,田辺哲朗,吉田朋子,第 39 回固体・表面光化学 討論会,2020年11月13-14日.

"in situ UV-Vis・XAFS 測定による光触媒上の銀助触 媒の動的観察", 北嶋乃樹, 山本宗昭, 陰地宏, 須田 耕平, 塚田千恵, 柴田佳孝, 神岡武文, 永見哲夫, 田 辺哲朗,吉田朋子,第30回キャラクタリゼーション講習 会,2020年12月3日.

液状化時に取り合い部の管路に作用する外力の 振動実験評価

神戸大学大学院工研究科 准教授 鍬田 泰子

1. 緒言

東日本大震災では、過去の地震で液状化した浄水 場内地盤の再液状化や大規模の余震によって液状化 が拡大した事例が見られた。浄水場は水供給系の基 幹施設でありながら、取水場所の制約から河川沿いの 比較的緩い地盤に建設されていることが多い。さらに、 場内の池構造物を結ぶ地中管路は構造物の建設に併 せて敷設されるために、管路下部の深い所まで埋土と なる。とくに、構造物の取り合い部周りの地盤の締固め は施工上困難となる。このような背景から、構造物の周 辺地盤は地震時に液状化しやすく、構造物の取り合い 部の地中管路は構造物間の相対変位や地盤の液状化 によって被害を受けやすい。宅内配管についても同様 で、建築物周りの取り合い部は構造物と地盤との間の 局所的な変形で被害を受けやすい。

近年、宅内における小口径のガスや水道の配管類 にポリエチレン管が普及してきた。また、一般の道路下 にもポリエチレン管の採用が増えている。ポリエチレン は剛性が低く、延性に富んだ材料であるため、液状化 による地盤変状にも管路は十分耐えることが考えられ るが、既設の鋼管類よりも軽量なため浮き沈みの影響 を受け易い。液状化を受けた場合には、その後の使用 性についても検討の余地がある。しかし、現行の水道 の耐震設計では、液状化時の管路の浮き上がりに関 する照査項目はあるが、管路の沈下は検討されていな い。飛田ら[1]の遠心場による振動実験の他、著者ら[2] の小型模型振動実験によって、埋設管が液状化層の 中や上にある場合に振動によって液状化すれば埋設 管の挙動が単なる浮力だけでなく、沈下も含めた複雑 な挙動をすることが示されている。しかし、定量的にモ デル化するまで至っておらず、構造物との取り合い部 における埋設管路への液状化時の外力を精度良く評 価する必要がある。

本研究では、構造物の取り合い部の管路に作用す る液状化時の外力を評価するため、土槽内に埋設した 管路を対象に重力場での振動実験を行い、埋設管挙 動とともに作用外力について明らかにする。とくに、管 路の埋設位置と液状化層との位置的な関係によって管 路挙動がどのように変化するかに着目する。現在の耐 震設計では、液状化に対して周辺地盤の液状化発生 の照査を行い、それによる浮き上がりの確認をするだ けになっている。しかし、埋設環境や外力の振動特性 によって沈下することも十分に考えられる。液状化によ る埋設管への作用力が経時的に明らかになれば、具 体的な設計方法に反映することができる。

2. 実験方法

本研究では液状化時に取り合い部の管路に作用す る外力を評価するため、土槽内に片持ち支持の埋設 管を埋設して実験を行った。使用した土槽は、剛土槽 で、内寸幅 1,600mm×奥行き 800mm×深さ 1,000mm である。図1 に実験装置の概要を示す。埋設管には水 道配水用ポリエチレン管呼び径 50(外径 63mm、厚さ 5.8mm)を使用した。固定端側にはフランジを熱融着接 合し、自由端側はポリエチレンキャップを熱融着した。 管路はフレーム架台に固定して水平に設置した(図 2 参照)。土槽底部から 600mm の位置に設置した供試管 を管A、同様に 300mm の位置に設置した供試管を管 B と呼ぶ。ポリエチレン管の中に水が充水されていた場 合、変形が抑制され安全側に作用するため、管内を満



図1 実験装置概要図.

水状態とした。

計測状況について、供試管にはそれぞれ固定端側 から 30、100、200、500mm の位置にある管路の頂部と 底部にひずみゲージを設置した。なお管 A のみ固定 端部から1,000mmの上側にもひずみゲージを貼り付け た。間隙水圧計と加速度計は土槽の底部からそれぞ れ 250、500、750mm の位置の計三か所に設置し、さら に土槽外部にも加速度計を設置した。間隙水圧計と加 速度計は土槽の上下に位置決め用のワイヤーを張り、 計器を固定した。この固定により埋め戻し時の回転や ズレを抑えた。なお、加速度計は実験前にワイヤーを 切断して地盤の加速度を計測し、間隙水圧計をつなげ たワイヤーは切断しなかった。

本実験では、管の埋設深さと液状化層との位置関係 による液状化時の挙動を分析するため、三つのケース を想定して実験を行った。各実験の概要を図3に示す。 Case1および Case2 ではそれぞれ管B、管Aの底部に 隣接する位置まで飽和砂がある状態にしている。



図2 供試管の設置状況.



図3 実験ケースの概要図.

本実験には珪砂8号相当の砂を使用した。土質試験 による結果を表1に、図2に砂の粒径加積曲線を示し ている。この砂は粒径 0.250mm から 0.106mm の間に 95%以上の砂が存在しており、粒度分布が狭く、粒径 が細かいため、液状化しやすい砂である。

土粒子密度(g/cm [°])	2.67
最大乾燥密度(g/cm ³	3) 1.536
最小乾燥密度(g/cm ³	3) 1.188
乾燥密度(g/cm ³)	1.385
相対密度(case1)(%) 77.5
相対密度(case2)(%	6) 80.4
相対密度(case3)(%) 76.1

表1 土粒子密度試験の結果

э.



図4 粒径加積曲線.

実験地盤の液状化層は、水中落下方式で飽和砂を 作成した。加速度計及び間隙水圧計はワイヤーで釣っ た状態にし、先に土槽に水を充水させ、各実験ケース に合わせ地下水位面を調節したのち砂を落下させ、地 盤が整ったところでワイヤーを切断した。

加振波は土槽に対して振幅 3.0m/s²(300gal)、周波 数 4Hz の正弦波を与えた。加振回数は 30 回(主要 20 回、前後テーパー5 回)、加振方向は供試体管軸方向 である。図5に入力した波形を示す。



結果および考察

3.1 Case1、Case2 の結果

本実験では、事前に液状化強度 R と動的せん断応 力L を比較することにより、液状化抵抗率(安全率)で もって液状化層を設定していた。しかし、Case1、Case2 の両ケースともに土槽底面から 250、500、750mm のす べての深度において加振開始直後から加速度が増大 し、応答振幅は入力した正弦波の振幅とほぼ同じであ る 300gal 付近の最大加速度を示し、振動数も入力波と ほぼ等しくなった。

間隙水圧から算出した過剰間隙水圧比についても、 加振開始と同時に間隙水圧が上昇はしているものの、 その上昇量は小さく、過剰間隙水圧比も小さくなってい る。応答加速度と合わせて考えると Case1、Case2 とも に地盤の液状化が発生しなかったといえる。

図6~図9に Case1、Case2 の加振によって得られ た管 A 頂部、管 B 頂部の管体発生ひずみをそれぞれ 示す(他の点での管ひずみは紙面の都合で省略す る。)。管 A は土槽底部から 600mm の位置に配置した ポリエチレン管のことであり、管 B は土槽底部から 300mm の位置に配置したポリエチレン管である。凡例 に書かれた数字は固定端からの距離を示している。

管に発生したひずみは、管 A、管 B ともに頂部と底 部のひずみを比較すると、時刻に応じて正負対称にひ ずみが変動しているため、管に曲げ変形しているもの の軸力は発生していない。管 A に関して、固定端付近 では管頂部のひずみが正の値となっているため、管の



20

時間(s) 図7 実験 Case1 における加振時の管 B の頂部管ひずみ。

40

60

0

変形モードは沈下であるといえる。一方で自由端側に 近づくにつれひずみが減少し、固定端から1,000mmの 位置では0付近の値となっている。管Bに関しても管A と同じような変形挙動を示した。いずれの場合におい ても、管Bと比較して管Aの方が大きなひずみが発生 していることから考えて、飽和砂層、乾燥砂層ともに加 振によって繰り返しせん断力が生じることによる体積収 縮が発生したが、管から土層底部までの深さが深い管 Aの方が沈下しやすくなっていた。さらに、Case1 と Case2 のひずみを比較すると、Case1 の方がいずれの 位置の管ひずみも大きくなっていることから、乾燥砂層 の方が緩詰め状態であったために収縮率は高かった。 液状化が発生しなくとも、緩い地盤であれば揺すり込 み沈下することは十分考えられ、その場合には加振と ともに沈下方向に管は挙動する。



図8 実験 Case2 における加振時の管 A の頂部管ひずみ.



3.2 Case3 の結果

図 10 は Case3 において観測された加速度を示して いる。底部から 250mm、500mm、750mm のすべての深 度において t=22 秒の加振開始から加速度が増大する が、表層に近い箇所ではテーパー部から、深い箇所で は加振5 波程度で加速度振幅が減衰し始める。液状化 が生じた場合、地震動を伝えないため加速度の振幅 は小さくなる。図からも確認できるように土槽底面に近 い加速度計ほど大きな加速度を計測し、表層に近くな るほど振幅が小さくなる傾向がみられた。図 11 は実験 で観測された間隙水圧からもとめた過剰間隙水圧比に ついて示している。t=22 秒の加振開始と同時に間隙 水圧が上昇し、過剰間隙水圧比は加振から1 秒ほどで すべての箇所で 1.0 近くに達している。表層に近い箇 所では、水圧が上昇しにくいこともいえる。一方、底部







図 11 実験 Case3 における過剰間隙水圧比.

では加振後すぐに水圧が消散する傾向も確認できる。 肉眼でも土槽地表面に水が昇ってきていることが確認 できた。加速度応答と合わせて考えると土槽内地盤全 体で液状化が発生していたといえる。

図 12, 図 13 に Case3 の加振によって得られた管 A 頂部、管 B 頂部の管体発生ひずみをそれぞれ示す。 管 B 頂部の固定端から 200mm の位置に設置したひず みゲージは欠測した。管 A、管 Bともに頂部、底部のひ ずみは正負対称であったために、管に軸力は発生し ていないといえる。さらに、いずれの管ともに Case3 で は Case1、2 と異なり、加振開始直後から管頂部で負の ひずみが上昇しているため、管が液状化の影響で浮き 上がっていることが分かる。さらに図から固定端側での 負のひずみが最も大きく、自由端側に近づくにつれひ ずみが 0 に近づいていることも確認できる。



図 12 実験 Case3 における加振時の管 A の頂部管ひずみ.



実験で得られたひずみ最大時の各点のひずみから 算定した曲げモーメントと、浮力が管に作用した場合の 曲げモーメントを図14で比較すると管Aの固定端付近 では実験から得られた曲げモーメントが浮力からの推 定値を上回っているが、それ以外では浮力による推定 値よりも小さいもののほぼ推定値とほぼ同様な曲げモ ーメントが作用していることを確認できた。一方、土被り が大きい管Bにおいては、固定端付近では大きな曲げ モーメントが作用するものの、浮力による推定値よりも 小さな応答になった。また、管全体に作用している等 分布荷重による曲げモーメント分布とは別に、固定端 周辺には大きなモーメントが作用していた。既存の飛 田ら[1]の研究では、管路が完全に液状化地盤中にあ る場合は固定端付近にモーメントが載荷された状態に 近くなるとされているが、本研究においても管Bにおい

てそれに近い状態がみられた。



4. まとめ

管路が完全に液状化地盤内にある(Case3)の実験 結果から、液状化時の管に作用する外力は浮力とほぼ 同様の傾向がみられる。しかし、固定端部については、 その浮力の外力とは別に、モーメントが載荷されたの に近い状態であることを確認することができた。

浮力を用いた浮上量評価を他の管種等でも検討を 行ったが、ダクタイル鋳鉄管等の金属管では管重量が あるために、浮力が作用したとしても浮き上がることは ないことも確認した。このことからすると、宅内配管で普 及しているポリエチレン管については、柔軟性がある ために安全余裕はあるものの、地震時に被害モードと して液状化を検討しておく必要がある。

一方、液状化抵抗率 FL の計算上では Casel 及び Case2 の地盤条件でも問題なく液状化が発生するとい う結果となった。しかしながら、本実験ではその地盤条 件において液状化を確認できなかった。その理由とし て、剛土槽であったために、繰り返しのせん断変形を 拘束してしまい、水圧上昇が発生しにくい状態になっ ていたと考えられる。そのため今後同じような実験を行 う場合には、計算のみではなく、事前に小型模型を使 用した模型実験などを行い、液状化の有無を把握する ことが必要であると考える。

しかし、Case1 及び Case2 では、飽和砂層、乾燥砂 層ともに加振によって繰り返しせん断力が生じることに よる体積収縮が発生し、加振と同時に管が沈下するモ ードを実大実験で確認することができた。本実験の制 約から、沈下量は Case3 の土槽全体が飽和砂層で液 状化による浮力を受けた場合の浮上量よりも小さくなっ たが、埋め戻し土が深ければ沈下量は浮力による浮上 量よりもさらに大きくなるといえる。以上のことから、浮力 による浮上だけでなく、取り合い部の管路については、 地震時の揺すり込み沈下による安全性評価についても 検討しておく必要がある。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団の助成を受けて行いました。また、 本研究に協力していただいた、国立大学法人神戸大 学大学院工学研究科市民工学専攻大学院生の大室秀 樹さんと工学部市民工学科の泉川智亮さんに厚く御礼 申し上げます。

参考文献:

- 飛田哲男、荒木恵徳、鍬田泰子、宮本勝利、佐藤清、小西康 彦、砂坂善雄:建物近傍の地震時地盤ひずみに影響する埋 戻し領域の形状、土木学会第 34 回地震工学研究発表会講 演論文集、2016
- 3) 鍬田泰子、吉井純貴:液状化時の管への作用荷重に関する 模型実験、平成30年度全国会議(水道研究発表会)、2019
盛土構造物に発生する開口クラックの生成過程に関する 実証的研究

京都大学防災研究所 准教授 後藤 浩之

1. はじめに

災害時の緊急輸送路の確保や,河川のはん濫に よる二次災害を抑止するため,盛土の地震時安全性 は防災上重要な課題である.耐震設計が行われる主 要な盛土も増えつつあるが,現行の設計方法は盛土 堤内にすべり面を仮定したものである.しかし,主要 地震における被災事例を整理すると,すべり面による 破壊事例に加えて,天端・法面に盛土縦断方向に開 ロクラックを伴うような破壊様式も多く認められる(図 1).これはすべり面による破壊(せん断破壊)ではなく, 現在は想定されていない破壊様式(引張破壊)であ るため,クラックからの雨水の侵入等さらなる損傷の 進行も考えられる.正当な対策方法を立案するため にも開ロクラックを伴うような盛土の地震時破壊性状 を検討することは極めて重要な課題である.

しかし, 土の引張破壊に関する挙動を考慮して盛 土の破壊メカニズムについて議論した研究は少ない. 中田らは[1] せん断破壊と引張破壊の双方を表現で きる土の弾塑性モデルを提案し, 有限要素法に導入



図 1 2016 年熊本地震で見られた盛土縦断方法の 開ロクラックの例

して盛土の地震応答解析を行っているが, ひずみの 局所化やクラックの開口・閉合と行った現象は取り扱 っていない.また池田ら[2]は変位の不連続面を表現 できる拡張有限要素法に中田らが提案した弾塑性モ デルを導入し、盛土にクラックが発生進展する現象を 表現しているが,基礎地盤の液状化は考慮されてい ない.新保・矢富[3]は軟弱地盤上の盛土底面に亀 裂を配置し, 地震動によって亀裂が拡大・進展する 過程を拡張有限要素法により解析することで,側方 流動により盛土が分離破壊することを示しているが、 盛土底部からクラックが生成することを仮定しており, クラックの自発的な発生は考慮されていない. Wang ら[4]は、砂質土性の斜面上で生成したすべり面とク ラックがそれぞれ進展し、それらが結合することを拡 張有限要素法を用いて表現している.以上のように、 盛土及び斜面におけるクラックの発生・進展に関する 数値解析技術が近年進歩しつつある一方, 地震時 の盛土に生じる開口クラックの発生メカニズムは明ら かにされていない.

そこで本研究では、砂地盤上の盛土モデルを対象 に 50G 場での遠心模型実験を行い、開ロクラックの 発生メカニズム及び発生位置について考察した.

液状化地盤上の盛土モデルを対象とした遠心実 験

2.1 実験条件

本研究では京都大学防災研究所の遠心力載荷装 置を用いた.有効回転半径は 2.5m,最大遠心加速 度は振動台を用いない静的試験で 200G,振動台を 用いる動的試験で 50G である.また,最大載荷容量 は 24Gton である. 振動載荷装置は electro-hydraulic 型の油圧アクチュエータ式であり, 変位制御方式であ る. モデル地盤は, 内寸が長さ45cm, 高さ 50cm, 奥行 き 15cm の剛土槽の内部に製作した. 前面がガラスま たはポリカーボネートであるため, モデル断面を観察 することができる.

実験モデルの概要を図2に示す.なお,図中の寸法 は 50G 場で試験をした場合の実スケールで表示して いる.下部地盤は硅砂7号を用いて空中落下法により 作成した後,50cstに粘土を調整したメトローズ 水溶液 で飽和させた.地盤厚さは,1.5m(Case1)と3m(Case2) の2種類とした.盛土堤体はカオリン粘土と硅砂8号を 質量比1:9で配合した砂を用いて最適含水比で作成し たのち冷凍させた.飽和地盤の製作が完了後に盛土 堤体を載せて融解させ,実験を行った.下部地盤の側 面には白黒に規則的に着色させたソバを配置し,盛土 堤体側面には筆ペンで格子を描き,それぞれの変形 を把握できるようにした.後述するように,これを高速度 カメラで撮影して画像解析に用いる.

本実験では図 2 に示すように計測機器を配置した. 下部地盤の間隙水圧の変化を把握するため,下部地 盤の中心深さに間隙水圧計を 5 台設置している.振動 中の変形と入力動を測定するため加速度計を 7 台,振 動中と振動後の上下変形を測定するためにレーザー 変位計 4 台を設置した.また,側面から動的な変形の 様子を高速度カメラで測定した.センサー類のサンプリ ング周波数は 5000Hz,高速度カメラは 500fps で撮影し た.

実験時の遠心場の加速度は 50G に設定し, 自重に よる変形が落ち着いた時点で土槽を水平方向に振動



図2 実験モデルの諸元と計測位置

させた.入力動は 2Hz のテーパー付き正弦波であり, 最大振幅を増加させながら複数回の加振を行った.地 盤での過剰間隙水圧の十分な上昇と盛土でのクラック 発生を確認した時点で実験を終了した.なお,クラック の発生が認められた実験終了時の入力加速度振幅は いずれも 300-400 cm/s²であった.

2.2 実験結果

Case1, Case2 のいずれの条件においても地盤の液 状化と開ロクラックの発生が確認された.図3は Case2 の実験終了時のモデルを側面から撮影したものである が, 天端からクラックが発生したことが確認できる.同様 に, Case1 でも天端から開ロクラックが発生し,下部に 向かって進展する様子が確認された.

下部地盤に設置したソバは、側方にはらみ出すよう に変形していることが確認できる.また加振時に、盛土 直下を除いてほぼ過剰間隙水圧が1に達していること から、法尻から自由地盤にかけて広く液状化していると 考えられる.これと同時に法肩の沈下が進行し、自由 地盤の隆起が始まることから、下部地盤が液状化し側 方に流動することによって盛土に変形が発生したと考 えられる.

法肩の加速度は、液状化が発生するまでは左右で ほぼ同じ形状を示しているが、液状化の発生、及びク ラックの発生に伴ってスパイク状の左右非対称な加速 度が表れる.この生成原因は今回の研究で明らかにで きなかったが、全体系が非線形な応答を呈したことを 示すものであると考えられる.



図3 実験終了時のモデル側面の様子(Case2)

モデル側面を高速度カメラで撮影した動画を用いて, 画像解析により盛土堤体のひずみを計算した.具体的 には,実験前に描いてあった格子に評点を取り,画像 解析ソフトにより実験終了まで評点の位置を追尾した. 評点位置を節点に持つような要素で盛土堤体を離散 かし,評点位置の時系列を節点変位の時系列とみなし てそれぞれの要素中心位置でのひずみ時系列を算出 した.

図4は、Case2においてクラックが発生した天端要素 とその直下の底部要素及び地盤要素における水平引 張ひずみの時刻歴を示したものである.図中の赤線は、 天端要素のクラック発生を動画上で確認できた時刻を 示しているが、天端要素とその直下の底部要素の水平 引張歪みはクラックが発生するまで同程度である.そ の後、クラックが発生することによって天端(青線)のひ ずみの方が底部(赤線)よりも発達していくことがわかる. 地盤の側方流動により盛土全体に水平引張ひずみが 生じ、天端と底部の水平引張ひずみが同程度であるに も関わらず、天端のみからクラックが発生した理由は、 この結果だけでは理解することはできない.



及び地盤要素の水平引張ひずみ(Case2)

3. 開ロクラックの発生位置についての実験的考察

天端でのみクラックが発生する理由を調べるため, 盛土底部でも開口部に空気が侵入できるように直下の 地盤を乾燥地盤とした実験(Case2-d)を実施した.モ デルの概要を図 5 に示す.メトローズ水溶液で飽和さ せる下部地盤は Case2 に比べて薄く2.5m とした. 飽和 地盤の上に粒度の荒い硅砂3号を最大で 0.75m の厚



図5 実験モデル (Case2-d) の概要



図6 実験終了時のモデル側面の様子(Case2-d)

さになるよう敷設した.この層は事前に飽和させず,自 重により下部地盤から水溶液が浸出するだけの不透水 層とした.この層は盛土下で最大厚とし,左右の土槽壁 にむかってなだらかな傾斜を持たせた.これは不透水 層が下部の飽和層の振動によって左右に自由に振動 できるようにするためと,下部からの浸出があった場合 に盛土底面ではなく側方から排水されるようにしたもの である.盛土堤体を含むその他の条件は Case2 と同様 にした.

本モデルにおいても、天端から開口クラックの発生 が認められ実験を終了した.図6は実験終了時のモデ ル側面を撮影したものである.写真では分かりにくいが、 Case2ほど大きな開口ではないがクラックが発生してい る.またこのクラック発生時に盛土底部まで水溶液が浸 出していないことを確認している.動画解析による結果 も Case2 と同様であり、クラック発生時に天端と底部で 発生する水平ひずみ量が明らかに異なるということは なかった.

このことから、盛土底部からクラックが発生しない理 由は、少なくとも水圧によりクラックの発達が抑制されて いるということではない、と考えられる.

要素解析による開ロクラック発生位置についての 考察

土のせん断挙動と引張挙動の双方を考慮した弾塑 性モデル[1]とクラックの発生・進展を考慮した解析手法 [2]と用いて、盛土の天端と底部を模した要素解析を行った.あらかじめ、Case1及びCase2の地盤モデルを対 象とした自重解析を行い天端中央と底部中央での応力 を求めて初期拘束圧を定めた.この初期拘束圧を要素 に与えて水平方向に 0.1mm/s の速度で強制変位を与 えてひずみを発生させた.なお、解析条件として水平 応力が引張強度 10kPa に達すると引張破壊によりクラ ックが発生するとした.

図7に天端及び底部の水平引張応力一水平引張ひ ずみ関係を示す.なお,引張応力,引張歪みを正に取 って示している.ここでの水平引張ひずみは自重解析 終了時を0としているが,Case1,Case2いずれも底部 (破線)の方が拘束圧の絶対値は低い.水平ひずみが 加わるにつれて引張応力が増加するが,天端(実線)





(上: Case1, 下: Case2)

の方が弾性域は広いため引張応力が早く上昇する.こ のため,天端の方が先に引張強度に達して破壊する. これは実験で得られた知見と整合するものである.

弾性域が広い理由は、解析に用いた構成モデルに よるものであるため、実際のメカニズムを理解するため にはより詳細な分析が必要であるが、少なくとも拘束圧 に依存した挙動の違いによって、天端から開ロクラック が発生する傾向にあるのではないかと考えられる.

5. まとめ

本研究では、遠心模型実験によって盛土に発生す る開ロクラックの発生メカニズムを考察した.下部地盤 が液状化する場合、堤体の天端側から系統的に開ロク ラックが発生することが明らかとなった.その原因を調 べるため、下部地盤が水圧によって拘束されないよう な条件で実験を行ったが、これにより底部からクラック が発達することはなかった.要素解析の結果、同じ破 壊強度であっても拘束圧に依存して引張破壊に至るひ ずみが異なることが示された.

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイク ル科学研究振興財団の助成を受けて行いました.また、 本研究に協力していただいた、京都大学大学院工学 研究科都市社会工学専攻の原田陽弓さんに厚く御礼 申し上げます.

参考文献:

- [1] 中田光彦,澤田純男,後藤浩之,吉田望,飛田善雄:引張破 壊を考慮した液状化地盤上における盛土の地震時破壊性状 に関する研究,第47回地盤工学研究発表会概要集 (2012).
- [2] 池田貴昭,後藤浩之,澤田純男:地震時盛土の引張破壊を 考慮した拡張有限要素法によるクラック進展解析,土木学会 論文集A2(応用力学),72 (2016) L227-L235.
- [3] 新保泰輝, 矢富盟祥: 亀裂進展解析を用いた河川堤防盛土の分離破壊に関する研究, 第26回中部地盤工学シンポジウム概要集 (2014).

[4] Wang, X., Peng, Y., Jialin, Y., Yuzhen, Y. and He, L.: Simulated crack and slip plane propagation in soil slopes with embedded discontinuities using XFEM, International Journal of Geomechanics, 18 (2018) 04018170.

成果発表:

"液状化地盤上の盛土における引張クラック発生メカニ ズムについての一考察",原田陽弓,後藤浩之,澤田 純男,土木学会論文集 A1(構造・地震工学),76 (2020) L96-L105.

"遠心模型実験による地震時の盛土開ロクラックのメカ ニズム分析",原田陽弓,澤田純男,後藤浩之,令和 2 年度京都大学防災研究所研究発表講演会,2021 年 2 月 22 日.

"遠心模型実験による地震時の盛土開ロクラックの発 生メカニズムに関する考察",原田陽弓,後藤浩之, 澤田純男,令和3年度土木学会全国大会第76回年次 学術講演会,2021年9月8日~10日.

業務商業地の地区防災活動における産官民連携手法の開発

兵庫県立大学大学院 減災復興政策研究科 准教授 紅谷 昇平

1. 序論

1.1 背景

大規模自然災害時には、応急対応業務が大幅に 増加する一方、地域内の対応資源(施設・設備、人 員、ライフライン等)は被災し、不足する。被災直後に は、行政や市民、企業等が保有する地域内の資源を 最適化し、活用することが求められる。

一方、災害時、各セクターは別々の活動目的を有 する。例えば、企業セクター(産)は帰宅困難者対策 や事業継続、行政セクター(産)は避難所運営や要 援護者支援、市民セクター(民)は救助、避難、避難 所運営等が、地域防災における関心事項である。異 なる目的を持つセクターが連携する条件として、連携 によって各セクターの目的達成が促進されること、あ るいは少なくとも連携の手間やコストが本来目的の達 成の障害にならないことが求められる。さらに、この条 件が満たされていることを、各セクターが理解・共有 する必要があり、それには災害発生前からのコミュニ ケーションが不可欠である。

このような災害発生前からのコミュニケーションや 協働の取組が進んでいない地域として、都市の業務 商業地が挙げられる。業務商業地は、夜間人口が少 ないため住民コミュニティが弱く、企業間のネットワー ク・コミュニティも不十分な例が多い。

一方、東日本大震災では公共交通途絶による帰 宅困難者が多数発生し、社会問題となった。内閣府 と東京都を中心とする首都直下地震帰宅困難者等 対策協議会が設立され、帰宅困難者対策に関する ガイドラインを 2012 年に策定・公表し、「一斉帰宅の 抑制」や「一時退避場所・退避施設の確保」の方針が まとめられた[1]。2014 年には都市再生特別措置法 が改正され、帰宅困難者対策を主な目的とした都市 再生安全確保計画が、全国の主要ターミナル周辺地 域で作成されるようになった。

しかし、計画は策定したものの訓練等の取組は試 行段階であり、企業コミュニティ単独の取組に留まっ ている事例が多く、行政や住民団体等との連携が共 通の課題となっており、この分野の研究や教訓の蓄 積・整理は進んでいない。

1.2 **先行研究の状況**

国内の業務商業地における企業コミュニティや企 業の地域防災活動について、新藤らは、新宿駅西口 地域の事業者について調査を行っている。テナント 会社・管理会社における発災時の損壊状況や情報 提供、備蓄についてまとめており、施設内待機を想 定したマニュアルや訓練がなかったことから、今後の 整備の必要性を指摘している [2]。また、新藤らは新 宿駅周辺地域の取り組みについて、ISO22320 を活 用した体制、訓練の評価・検証も行っている[3]。

地域として取り組む帰宅困難者対応については、 黒木らは多用途複合地域における帰宅困難者対応 に向けて、マンションやオフィスビル、商業施設の災 害時連携を可能にする要因について調査している [4]。また、糸井川らが、計画の策定により、防災意識 や地域への認知が向上すると述べている[5]。

先行研究では、帰宅困難者対策に焦点を当てて いるが、本研究は、帰宅困難者対応に留まらず、企 業の災害対応と地域コミュニティとの関係性を研究対 象としており、産官民という異なる主体の連携方法を 考察している。また既往研究では首都圏の事例を取 り上げたケースが多いが、地方や大阪市内の企業コ ミュニティの活動、特に 2018 年の災害教訓を踏まえ 新たな知見を得ようとするものである。

1.3 **目的**

本研究では、特に企業の役割が重要となる大都市の 業務商業地を対象とし、地区防災活動における産官民 連携の取組実態や課題等を明らかにし、産官民連携を 促進するためのプロセスや計画、訓練手法について開 発・提案することを目的とする。

この目的を達成するため、さらに二つの個別目的を 設定する。一つは、2018年の自然災害を経験した大阪 市内の業務商業地の地区防災活動の検証である。2018 年の大阪北部地震や台風 21号では、大阪府内におい ても鉄道等の公共交通機関の停止による帰宅困難者の 発生等が大きな問題となった。本研究では、これらの問 題に対する業務商業地での地区防災活動の果たした役 割や効果的な訓練手法等について明らかにする。

二つ目は、地区防災活動における産官民連携方策 の考察と提案である。都市部の帰宅困難者対策を主な 目的とする都市再生安全確保計画は、主に企業コミュニ ティによるものである。しかし、企業コミュニティだけでは、 行政との連携や地域の医療機関や学校との連携、避難 所の開設・運営など、地域防災の重要課題に十分に対 応できていないことも多い。そこで本研究では、企業コミ ュニティと地域コミュニティ(町内会等)、行政等という異 なる主体が、地域防災活動のための連携を促進する方 策について考察、提案する。

2. 研究方法

本研究では、第一に業務商業地で活発に地区防災 活動に取り組んでいる事例として、宮城県仙台駅周辺 地区、愛知県名古屋駅周辺地区における地区防災活動、 大阪市大阪ビジネスパーク(OBP)地区、大阪市コスモ スクエア地区の取組について、ヒアリング調査・資料調 査から、地区防災活動の経緯や取組内容、実施体制、 そして過去の災害対応の活動状況等を明らかにする。

さらに、業務商業地ではないが、産官民連携による地 区防災活動の先進的な事例として、大阪府河内長野市 の長野小学校区の取組を現地調査し、産官民連携のプ ロセスや各セクターの役割等について明らかにする。 その後、大都市の業務商業地における産官民連携手 法を、大阪市コスモスクエア地区、大阪市北大江地区の 実働防災訓練に参画したアクションリサーチを通して、 開発、提案を行う。

3. 業務商業地における地区防災の取組

3.1 **仙台駅周辺地区**

仙台駅を中心に半径 1 km範囲が対象であり、約 11,000 人の帰宅困難を想定している。2011 年の東日本 大震災では、地域の小学校に多くの避難者が集まった が、そのうち地域住民は 5%程度であり、ほとんどが帰 宅困難者であった。帰宅困難者は、避難所運営に対し ても協力的ではなかったため、災害時、地域住民の避 難所を確実に確保するため、地域住民が避難する指定 避難所と別に、帰宅困難者向けに JR 仙台駅のほか 23 か所の一時待避所を確保するエリア防災計画が2015年 に策定された。

体制としては、仙台市がリードする形で、仙台駅周辺 帰宅困難者対策連絡協議会が組織され、計画の運用 や改定を担っており、協議会の構成組織のひとつであ るワーキンググループが、訓練の企画・運営や、啓発活 動を行っている。仙台駅周辺地区では、以前から商店 街の組合が地域活動を先導してきた経緯があることから、 協議会には商店街組合など地域組織も参画しており、 年に3~4回、会合を開いている。

3.2 **名古屋駅周辺地区**

名古屋駅周辺の堀川以西地域(約 209ha)を対象地区 とし、商業施設やオフィスビルが多く立地している。対象 地区における夜間人口は約6千人にとどまり、昼間人口 が非常に大きい地域である。

2002 年 4 月に東海地震に係る地震防災対策強化地 域に指定されたことをきっかけに、東海地震注意情報発 表時の「帰宅促進」及び警戒宣言発令時の「徒歩帰宅支 援」を推進し、徒歩帰宅支援ステーション等の整備を行 ってきた。2011 年より名古屋駅地区まちづくり協議会が 先導してエリアマネジメント活動を行ってきた。 一方、都市再生特別措置法の枠組みでは、名古屋駅 周辺・伏見・栄地域都市再生緊急整備協議会が作られ、 2014年に都市再生安全確保計画が策定された。その中 で名古屋駅周辺地域は「名古屋駅周辺地区安全計画部 会」が担当している。部会は、さらに行政や民間事業者、 施設管理者が3つの分科会(オペレーション分科会、建 物点検分科会、エリア防災検討会)に分けられている。 地区防災は、主に名古屋市が主導するエリア防災検討 会が担当し、毎年一回全メンバーが参加する名古屋駅 周辺地区安全確保計画部会幹事会に課題を報告し、意 思共有を図っている。

3.3 大阪ビジネスパーク地区

大坂ビジネスパーク(OBP)は、1986 年に街開きした 大阪を代表する業務・商業地区(約26ha)であり、超高層 オフィスビルやホテル、ホール、劇場等の集客施設が立 地している。40 年の歴史を誇る「大阪ビジネスパーク協 議会」が活動しており、エリアマネジメント活動の一環と して、防災にも取り組んできた。2015 年 3 月には都市再 生安全確保計画を策定し、近年は帰宅困難者対策にも 力を入れている。

OBPでは、大阪ビジネスパーク協議会が実働組織として機能している。平時は、OBP内の各ビルから2~3名の防災担当スタッフが選出され、年に4~5回の会議を行っている。防災担当スタッフが核となり、災害対策本部の設営、各ビルの避難誘導、救護等の訓練を企画・実施している。災害時には、大阪ビジネスパーク内に災害対策本部が開設され、協議会の防災担当スタッフがコアメンバーとなり運営を担い、企業から情報を収集し、連携をとる計画となっている。

2018 年に大阪北部地震では、また OBP 地区でもオ フィスビルのエレベーターが停止する等の被害が発生 したが、閉じ込めや停電は生じなかった。OBP では震 度4で、災害対策本部設置基準の震度6弱以上ではな かったが、隣接する大阪市北区で震度6弱を観測した ため、自発的に災害対策本部を開設した。災害対策本 部では、各ビルの防災担当スタッフから情報収集を行い、 都島区、中央区への情報伝達を行った。また、大阪北 部地震後、協議会の災害対策本部設置基準が震度6弱 から震度4に変更された。

3.4 コスモスクエア地区

大阪市コスモスクエア地区は、臨海部の埋立地を開 発したニュータウンであり、夜間人口約4千名、従業人 口約1万4千名の地区である。開発促進のため行政や 立地企業等によりコスモスクエア開発協議会が設立され ており、この協議会が、2013年に地域防災検討分科会 をつくり、災害行動マニュアル等の整備をはじめた。ま た都市再生特別措置法の枠組みでは、大阪コスモスク エア駅周辺地域都市再生緊急整備協議会がつくられ、 都市再生安全確保計画が2014年に策定された。その 後、毎年、計画やマニュアルに従った実働訓練(本部設 置、救命講習、情報伝達、参集等)を実施している。

また、コスモスクエア地区でも、2018 年大阪北部地震 では、エレベーターの停止や社員の出勤困難等の影響 があった。後日、メンバー企業にアンケート調査を行い、 対応状況の検証や課題の整理を行っている。それによ れば、当日、事業所として困ったこととして「社員が出社 できない」、「エレベーターの停止」、「電話がつながりに く」を 35 社中 6 社が挙げていた。また、今後、協議会で 備えておいてほしいものや取組としては、交通情報の 提供や SNS による連絡網、災害用トイレ、防災訓練など があげられている。(図 1)



図1 今後、コスモスクエア開発協議会において備えておけばよいと 思うものや取組(複数回答、対象35社、横軸は回答社数)

4. 地方都市での産官民連携による地区防災の取組

地方都市での産官民連携による地区防災の成功例として、地域のガス会社が行政や地域組織等を巻き込み、

コミュニティ防災拠点の整備に取り組んだ河内長野市長野小学校区の活動を取り上げる。

河内長野市を供給エリアとするガス会社では、社屋の 耐震性に課題があったため、新社屋の建設を検討して いた。そこに東日本大震災の発生があり、大災害時に 公益企業として地域防災に協力する方法について、 2012年3月から市とガス会社とで意見交換を開始した。 この段階では、市と企業の二者連携についての意見交 換であり、3か月間で5回の勉強会を開催し、2012年5 月に防災基本協定を締結した。基本協定では、ガス会 社が整備予定の新社屋の一部を、平常時には市民や 市民団体等が活動するスペースとして提供すること、災 害時には専門・団体ボランティア等の活動拠点(コミュニ ティ防災拠点)として運営すること、を合意した。

しかし、ガス会社としては、災害時にはガスの復旧が 最優先業務となるため、社員を災害時に提供することは できない。そこで災害時の防災拠点の運営方法を考え るため、産官民による協力体制が必要とされた。

2012 年 10 月からは、地域の団体(市社会福祉協議 会、市民公益活動支援センター、長野小学校区まちづ くり会議)及び市、ガス会社による「河内長野・産官民連 携による地域防災連携推進に向けた勉強会」がはじまっ た。勉強会では、大地震発生時を想定したワークショッ プなどを通して、各団体の災害時の取組みや課題につ いて共有し(表 1)、地域防災拠点のあり方や各団体の 役割について意見交換を行った。その結果は、市とガス 会社の「災害時等における支援協力に関する細目協定」 (2013 年 3 月締結)に反映された。

ガス会社としては、災害時に社屋の一部を地域に提 供することは、ガス復旧業務に支障が生じる懸念もあっ た。設計段階から地域との連携を考慮したことで、復旧 業務と地域開放の施設ゾーニングを明確に区分するこ とができるメリットがあった。(道路に面した 1 階を「災害 時地域開放ゾーン」、後背地と社屋 2 階以上を「ガス事 業復旧業務ゾーン」とに分けた)

新社屋は2014年5月に完成し、計画どおり1Fには 災害時に地域が利用することを想定したショールームや セミナー室が整備され、セミナー室では関係者が協力し て平時から防災活動に利用されている。また屋外にも、 災害時の地域での利用を想定したかまどベンチやマン ホールトイレ、井戸が整備された。(図2)

表1 各団体の災害時の活動内容と課題

	災害時の活動	課題
まちづくり 会議	・地域住民の安否確認 ・地域住民のニーズ把握	・担当の明確化、災害弱 者支援の体制づくり
社会福祉 協議会	 ・福祉委員、民生委員と連携した安否確認 ・ボランティアセンターの運営 	・管理施設における対応、外部支援者と地域支援者との連携
市民公益 活動支援 センター	 市民活動団体の調整 市民活動団体への各種 情報提供 	・管理施設の災害時活用 方法の検討



図2 完成したコミュニティ防災拠点の概要(著者作成)

5. コロナ禍における実働防災訓練の取組

5.1 参加した訓練

産官民連携による地域防災の推進方策の一つに、多 様な組織が参加する防災訓練や図上演習の実施があ げられる。今回、表 2 に示す訓練に参加しながら、業務 商業地における産官民連携と防災訓練との関係性につ いて調査した。

表2 参画調査した地区・訓練一覧

2021 年	コスモスクエア駅周辺地区
2月18日	災害時行動訓練
2021年	大阪市北大江地区
3月2日	地域防災力向上フォーラム

5.2 コスモスクエア地区災害時行動訓練

コスモスクエア地区では、災害時行動訓練として、南海トラフ地震の発生を想定し、無線機とグループウェア (Line Works)を用いた情報伝達、講演、地震発生後の 自助・共助シミュレーションの3部に分けた訓練を実施 した。

コロナ禍であるため、コアメンバーのみに人数を絞り 込んで協議会の災害対策本部設置予定場所に集合し て災害対策本部を設営し、各社から無線あるいはグル ープウェアで報告される情報を、ホワイトボード等に整 理していった。また、整理した情報は、行政(区役所、市 港湾局)に無線にて報告を行った。

後半の自助・共助シミュレーション訓練は、Zoom を用 いたオンライン訓練として実施した。画面共有機能で地 震発生後の状況をスライドで示し、それへの対応を、参 加者は事前に受け取ったアンケート調査票に記入、回 答し、終了後、事務局に送付する形式で実施した。

5.3 大阪市北大江地区防災フォーラム

大阪市中央区北大江地区は、天満橋駅周辺の一帯 であり、2010年から、地域の町内会連合会が地域防災 活動への取組を開始した。主な活動は、避難所設置・運 営訓練(市立中央高校、府立大手前高校)、及び防災フ オーラムの開催等である。当初は、町内会、区役所が中 心だったが、徐々にマンション住民(管理組合)や地域 内企業が参加する形となり、活動が広がっている。また、 日本赤十字社大阪府支部や市民団体、日本語学校な どとも連携し、救命救急研修や、車椅子利用者・留学生 が参加する訓練なども展開している。

2020 年度は、新型コロナ感染症のため、避難所設 置・運営訓練は、案内役による避難所の現地視察・説明 にとどまった。また例年、図上演習を行っている防災フ オーラムは、Zoom によるオンラインでの研修「避難場所 のアクションカードを学び・つくる」に変更された。オンラ イン研修では、前半が講演、後半が状況を想定しながら アクションカードを検討するワークショップであった。ワ ークショップは、地区内の指定避難所である大手前高校、 中央高校の図面を Zoom で画面に示しながら、地震後、 避難所にかけつけたメンバーが、まず何からやっていく のか、意見を出し合う形式であった。町内会メンバーの 中には Zoom の操作に不慣れな者がいるため、地区内 企業の会議室を借り、その会場からオンライン参加する 方式も併用した。

6. 結論と考察

6.1 活動の中核となる組織の存在

業務商業地での活動については、調査した4地区 全てで、防災に限定されないまちづくりのための組 織が存在しており、その既存の組織が中核となって 都市再生安全確保計画やエリア防災計画のための協 議会が設立されていた。このように地区防災活動に おいて、活動の基盤を担う企業や住民による地域組 織が長期にわたり活動的であり、行政や他の地域組織 と良好な関係を築いていることが重要である。

一方、産官民連携という視点からは、都市再生特別 措置法 19条の2で都市再生緊急整備協議会の構成員 が定められている。都市再生安全確保計画を策定した 場合、自主防災組織や町内会、商店街等の組合は必要 と判断された場合に限り、協議会の構成員として組織体 系に組み込むことができる。産官民の各組織の実情に 応じて、都市再生緊急整備協議会の中で産官民連携を 進めるのか、協議会とは別の枠組みとして産官民連携 のネットワーク組織等を設けるのか、適切な方法を採用 する必要がある。

6.2 キーパーソンとなる人材の発掘・育成

大阪ビジネスパーク周辺地区では、大阪ビジネスパ ーク協議会の理事長が中心人物として地区を先導して おり、現在の防災担当スタッフの体制構築や、2018年の 大阪北部地震では、行政との情報連絡や各オフィスビ ルとの連絡調整を行った。周辺の町内会との関係性も 理事長の力あってこそ保たれている。また仙台駅周辺 地区では、行政(仙台市)を中心として計画の策定や訓 練の開催を行っているものの、地元の商店街の組合会 長によるリーダーシップの存在が大きい。北大江地区は、 地元の町内会連合会の幹部と地区内で開業しているコ ンサルタントが、継続的に地区防災活動に関わり続け、 活動をリードしている。

一方、名古屋駅周辺地区やコスモスクエア地区は、 個人のリーダーシップというより、組織・仕組みとして地 区防災に取り組んでいた。中心となる人物のリーダーシ ップの果たす役割の大きさは、本人の特性のみならず、 活動の中心となっている組織の沿革や運営方法にも影 響されていると考えられる。

また、組織間連携のハブとなるキーパーソンに加えて、 各社で地区防災に理解・関心を持つ人材を発掘・育成 することも重要である。OBP 地区やコスモスクエア地区 では、各オフィスビルから数名の防災担当スタッフが選 出され、訓練の企画・運営に参画している。また、仙台 駅周辺地区では地域主導の計画にシフトさせていくた め、次世代人災の育成や防災意識の底上げを行うこと が課題であり、今後取り組んでいく予定であると回答し ている。

市民活動では、関わっているメンバーが人事異動等 の理由で交替するタイミングで、活動の活発化あるいは 低下がみられる。長期的に安定した地区防災活動を続 けるためには、仕組みの構築と次世代人材の育成の両 方を進める必要があろう。

6.3 自治体・交通関係者の積極的な関与

名古屋駅周辺地区やコスモスクエア地区、仙台駅周 辺地区では、地区防災活動の運営に自治体関係者(主 にまちづくり関係部局)が主導的に関わっている。防災 訓練において、市や区の防災担当や公共交通機関、住 民組織等にも参画してもらう場合、地区防災活動や主催 組織の信用を補完する役割として、自治体が関与して いる意味が大きい。企業や公共交通機関に活動への参 画を呼びかけた際、「行政からの依頼状があれば参加 する」とするという反応があったという意見も聞かれた。

また、業務商業地の地区防災では、帰宅困難者対策 が最重要課題の一つとなるため、交通機関の参画も重 要なポイントである。交通機関の関係者が訓練や事前 協議に参加していると回答した地区は名古屋駅周辺地 区と仙台駅周辺地区、コスモスクエア地区であり、OBP 地区や北大江地区においては交通機関が参加してい ない。仙台駅においては、「平成23年東北地方太平洋 沖地震の際に、駅構内においても大きな混乱が生じて いたことを踏まえ、地区内での事前協議や訓練に積極 的に取り組んでいる」とのことであり、駅構内の治安・安 全性の確保の視点からも、交通機関が事前に誘導や対 応の在り方を協議し、地域の訓練に参加しておく必要性 は高いと言える。

6.4 異なる主体を結び付ける共通利害の発見と共有

河内長野市の長野小学校区の事例は、中心となる組 織が存在せず、ガス会社と行政の呼びかけによって、地 域の複数の組織が参画する地区防災の仕組みを新た に発足させた点で、他と異なっている。地区防災活動を 新しく開始するにあたっては、まずはハードルが低い勉 強会からスタートし、何度も話し合う中で、参加組織の災 害時の活動内容やその際の課題、地域で協力するメリ ットを発見し、共有していった。

北大江地区でも、当初は町内会関係者とコンサルタ ントという限られたメンバー、限られた活動からスタートした。その後、2011年の東日本大震災をきっかけに国内 の防災意識が高まり、町内会に参加していないマンショ ンの管理組合や地域の企業、学校が、災害時に地域と 連携するメリットを感じて、地区防災活動に少しずつ参 加するようになった。目的の異なる様々な組織に継続的 に地区防災活動に関わってもらうには、単に活動への 参加を呼びかけるだけでなく、その組織の災害時の課 題や地区防災活動に参画するメリットを示し、その組織 内でのコンセンサスを得ることが必要である。

6.5 コロナ禍における防災訓練の教訓

調査を実施した 2020 年度はコロナ禍のため、オンラ イン環境を活用した防災訓練を実施することになった。 北大江地区では Zoom を用いた講義+ディスカッション 方式の図上演習訓練を実施したが、高齢の町内会関係 者のため地区内にオンライン訓練に参加するための集 合会場を設けた。またコスモスクエア地区では、Zoom に 加えてグループウェア(Line Works)を用いた情報収集 訓練を、対面とオンラインの組み合わせで実施した。

このようにオンラインの活用や参加者を限定すること で、講義や情報収集、連絡体制の実働訓練は、例年と 同じように実施できた。一方で、例年実施してきた地図 やカードを用いたグループワークや救助等の訓練・演 習は見送られた。オンラインの活用の可能性と共に限界 も明らかとなった。また、企業主体のコスモスクエア地区 では例年なみの参加規模であったが、町内会中心の北 大江地区では例年に比べ参加者が減少した。これは、 参加者のオンライン環境利用の IT リテラシーの違いが 影響していると考えられる。

7. 残された課題と今後の展望

本研究によって、産官民連携で活動している仙台駅 周辺地区、名古屋駅周辺地区、OBP 地区、河内長野市 長野小学校区、大阪市北大江地区の取組が明らかとな り、産官民連携を進めるうえでの教訓を得ることができた。 またコロナ禍が地区防災活動に与えた影響や、オンライ ンを用いた防災訓練・演習の可能性や限界についても 明らかになった。

一方で、今後、さらに研究が必要な幾つかの研究課 題も明らかになった。一つ目は、キーパーソンや中核と なる組織が重要な役割を果たしていることが明らかにな ったが、それらが存在しない業務商業地での地区防災 活動の立ち上げ手法である。二つ目は、特に帰宅困難 者対策で重要な役割を担うターミナル駅の交通機関の 役割と地区防災活動への参画手法である。三つ目は、 コロナ禍後の地区防災活動の方向性の変化、特にコロ ナ禍で試行したオンライン環境の活用が、今後もどのよ うに反映されるのかである。また 2020 年度にはコロナ禍 のため実施訓練等の現地調査が制限されたため、引き 続き業務商業地の地区防災活動の支援につながる研 究を継続していく予定である。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団の助成を受けて行いました。記して 感謝いたします。また、本研究に協力していただいた関係者の皆様及び兵庫県立大学院修了生の佐藤拓巳様 に厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1]首都直下地震帰宅困難者対策協議会「首都直下地震帰宅困難 者対策協議会最終報告」,2012
- [2] 新藤淳,村上正浩,久田嘉章,平本達也「平成 23 年東北地方太 平洋沖地震時における事業者の行動等について新宿駅西口 地域を対象としたアンケート調査より」日本地震工学会論文集, 第12巻,第4号, pp.288-307, 2012
- [3] 新藤淳,村上正浩,久田嘉章「新宿駅周辺地域を対象とした都 心業務地域における地域連携による危機対応とその標準化に 関する研究」日本地震工学会論文集,第16巻,第5号, pp.159-176,2016
- [4] 黒木貴光,佐藤宏亮「大規模災害時における再開発地区の防 災性能と災害時連携に関する研究―多用途が複合する江東 区豊洲 2・3 丁目再開発地区を対象として―」日本都市計画学 会都市計画論文集, vol.52, No.3, pp.1060-1065, 2017
- [5] 斎藤貴史,糸井川栄一「地区防災計画の策定が地域コミュニティの防災力に対する成果と課題」地域安全学会論文集, No.31, pp.97-106, 2017
- [6] 佐藤 拓巳「大都市中心部における企業参画型の帰宅困難 者対応に関する研究」兵庫県立大学大学院減災復興政策研 究科修士論文,2020

「インフラ」としてのボランティアに関する組織論的調査

大阪大学大学院人間科学研究科 助教 宮前 良平

1. 問題

本研究は、新型コロナウイルスの流行前後において 「災害ボランティア」という言葉がどのようなイメージを有 しているかを計量的に把握し、分析を行うことを目的と する。

本研究は当初、ボランティアの組織化、およびボラン ティア組織の組織化(ネットワーク化)がボランティア活 動を以下に促進あるいは抑制するのかを参与観察お よびインタビューを用いて定性的に把握することを目 的としていた。しかしながら、予想外の新型コロナウイ ルスの発生・感染拡大によってフィールドに出て調査を 行うということが事実上不可能となってしまった。そこで、 問題背景を再検討し、自主的な活動が求められるはず のボランティア活動において制度化・秩序化・組織化が 求められる原因を新型コロナウイルス前後のボランティ アに対するイメージを検討することで明らかにしていく こととした。

災害が発生すると被災地にボランティアが駆けつけ るというのは、現代日本において見慣れた風景である。 「ボランティア元年」と称されることとなった 1995 年以降、 大災害が起きるたびに災害ボランティアに関する制度 は整備されてきた。たとえば、現地の社会福祉協議会 が中心となって災害ボランティアセンターが立ち上げら れることが当たり前となり、JVOAD などのボランティア 団体のネットワークも構築されている。ボランティア活動が可 能となった。

しかしながら、このような秩序化はポジティブな側面 ばかりではない。渥美[1]は、このようなボランティアを めぐる動向を「秩序化のドライブ」と呼び批判する。ボラ ンティアの秩序化を推し進めるということは、ともすれば、 マニュアルに従うことがボランティアのあるべき姿だと いう規範が生まれ、ボランティアから自発性を奪い、 時々刻々と変容する現場および被災者の方々のニー ズに即興的に対応することを難しくさせる危険性がある [1]。したがって、ボランティアの組織化を進めるにあた っては、統制と即興の最適なバランスを見極めていく 必要があるだろう[2]。

しかしながら、現状、統制と即興のバランスは崩れ、 秩序化のドライブが優勢となっている。たとえば、熊本 県を中心に多大な被害をもたらした令和2年7月豪雨 におおて、全国社会福祉協議会(全社協)と全国災害 ボランティア支援団体ネットワーク(JVOAD)は、災害ボ ランティアの受入を県内在住者に限定した。その結果、 ボランティア参加者数は48,525人と26万人以上のボラ ンティアが参加した 2018 年西日本豪雨と比べて大幅 に減少した。組織の管理の行き届く範囲でのボランティ ア活動が求められるようになっている。

秩序化のドライブの進展には、新型コロナウイルスの 感染拡大状況の影響が大きいと考えられる。たとえば、 災害発生後に行われた熊本日日新聞によるアンケート では、災害ボランティアを県内在住者に限定すべきで あると応えた人が「限定すべき」(25.1%)、「どちらかとい えば限定すべき」(45.0%)となって7割を越えた。もちろ ん、JVOAD や全社協のような全国的な組織が県内ボ ランティアに限定するという形でこのような世論にお墨 付きを与え、ボランティア自粛論を強化したことは看過 すべきではない[3]。しかしながら、その背景にある新 型コロナウイルス感染拡大に関する私たちの心理的反 応も理解する必要がある。

81

新型コロナウイルスの感染不安が感染回避行動(手 洗いうがい、マスク着用、人混みを避ける等)を促進す るということが様々な調査から明らかになっている[4]。 さらに、感染不安が高まると排斥的な態度が高まること も知られている。たとえば、感染不安の高まりは、規範 逸脱者への嫌悪に結びついたり[5]、外国人への排斥 態度が増加したり[6]させる。いわば、感染そのものより も感染不安の拡大が急速に広まった[7][8]。このような 状況で、外部からやってくる「よそ者」であるボランティ アへの排斥感情が生じたと考えられる。

そこで本研究では、新型コロナウイルス禍によって災 害ボランティアをめぐる秩序化のドライブの強化が促進 されたかを明らかにするために、新型コロナウイルス流 行前後での災害ボランティアをめぐるイメージの変化を 把握する。

2. 方法

本調査で使用したデータは、NTT DATA が提供する 「なずきのおと」(https://nazuki-oto.com/main/)という サービスから購入した twitter のデータセットである。 2019 年 9 月 14 日~2020 年 9 月 13 日までのツイート のうち「ボランティア」が文書内に含まれるものを無作為 抽出(10%)で取り出した。データ総数は 702,398 件で あった。なおリツイート(他者のツイートをコピーしてフ オロワーと共有するツイート)も1ツイートとして計算され るため、一部重複している。なお、絵文字と思われる文 字列(x{21a9)x{fe0e})や「RT」、「#」、URL 等内容に関わ らないと思われるものは適宜分析から除外した。 また、ひとくちにツイートと言っても様々な種類があり、 その種類によってコミュニケーションの機能も異なる。 本研究ではその中でもリツイート(他者のツイートをそ のままコピーしてフォロワーと共有するツイート)、引用 リツイート(他者のツイートをコピーし自らのツイートを書 き足して投稿するツイート)に関しては、内容が重複し ているため削除した。データ数はそれぞれ、470,596件、 96,697 件であった。最終的に残ったデータ件数は、 135,105 件であり、全体の約 19.0%となった。

なお、分析にはテキストデータの分析ソフトである「KH Coder」[9]を用いた。

本データが扱う期間を新型コロナウイルスの感染状況(陽性者数の推移)および緊急事態宣言等の発令状況にしたがって4つに分けた。①コロナ前(~3月26日)②第一波(3月27日~5月25日)③波間期(5月26日~6月27日)④第二波(6月28日~)。それぞれの期間の日数は、194日、60日、33日、78日(計365日)であった。

3. 結果

3.1 ボランティアとともにつぶやかれる感情語の変化



新型コロナウイルスの感染拡大にともなって、「ボラン ティア」を含むツイートの感情反応を抽出するため、ツ イートにおける感情語に着目した。先行研究[10]に準 拠し感情語辞書を作成した(表1)。

表	1	感情語辞書(二浦ら(2015)に準拠)	1

. .

	怒り	不愉快な、不快な、腹立たしい、忌忌し
		い、忌まわしい、苛立たしい、もどかしい、
		歯痒い、酷い、怒り、憤怒、腹立ち、立腹、
		イライラ、胸くそ悪い、馬鹿らしい、むっと
		した、かっとした、むしゃくしゃした、憎らし
		い、鬱陶しい、厭わしい、苦い、苦々し
		い、悔しい、情けない、恨めしい
ウボニッ	不安	怖い、恐ろしい、おっかない、ハラハラ、
ネガティ ブ感情		怪しい、解せない、訝しい、重苦しい、物
		憂い、寂しい、悲しい、切ない、苦しい、
		辛い、やるせない、悩ましい、憂い、やり
		きれない、いたたまれない、狂おしい、心
		細い、心許ない、気味悪い、おろおろ、く
		よくよ、苦しい、不安な、気がかりな、物悲
		しい、沈んだ、悲観した、胡散臭い、無気
		力な、ぼんやりした、退屈な、だるい、つ
		まらない
		愉快な、面白い、楽しい、嬉しい、喜ばし
		い、誇らしい、清清しい、快調な、陽気な、
		爽やかな、機嫌良い、元気な、ご機嫌な、
ポジティブ原	感情	生き生き、うきうき、わくわく、快い、心地よ
		い、微笑ましい、麗しい、気持ち良い、穏
		やかな、落ち着いた、長閑な、安らいだ、
		快適な、和やかな

これらの感情語の新型コロナウイルスの感染拡大時 期の推移を調べたところ、第二波で怒りと不安の感情 反応が強く出ていることが示された(表 2)。

	ネガティブ原	ポジティブ		
	怒り	不安	感情	
コロナ前	572	1311	2654	
	(0.72%)	(1.66%)	(3.36%)	
第一波	98	324	493	
	(0.59%)	(1.95%)	(2.97%)	
波間期	81	194	294	
	(0.82%)	(1.96%)	(2.96%)	
第二波	273	660	841	
	(0.93%)	(2.24%)	(2.85%)	

表 2 感情語の推移

3.2 ボランティアツイートの内容の変化

次に、ボランティアに関するつぶやきを類型化し、新 型コロナウイルスの感染拡大にともなってどのような内 容のツイートがなされるようになったのかを確認した。 今回使用したデータセットの中から災害に関してつぶ やいていると思われるものを収集し、そこに含まれる単 語を抽出した。その結果、以下のボランティア関連語 辞書を作成した(表 3)。

表 3 ボランティア関連語辞書

もどかしさ	悔しい、もどかしい、難しい、辛い、心配、
	申し訳ない、無力、大変、胸が痛む
感謝	感謝、ありがとう、嬉しい
意欲	参加、頑張る
忌避	迷惑、懸念、禁止、避ける、二次災害、拒
	否、怖い、憚られる
感染拡大	コロナ、新型、感染、拡大、蔓延、緊急事態
	宣言、クラスター、流行、拡げる、広げる、
	ばらまく
自粛	待つ、県外、遠慮、控える、募集範囲、県
	内、限定、限る、静観、断る、持ち込む、待
	機、行けない、集められない、配慮

衣4 ホブンナイノ 関連ノイート割合の推移						
	もどかしさ	感謝	意欲	忌避	感染拡大	自粛
コロナ前	2902 (3.67%)	5177 (6.55%)	7850 (9.92%)	1319 (1.67%)	1324 (1.67%)	2624 (3.32%)
第一波	542 (3.27%)	857 (5.16%)	1234 (7.44%)	321 (1.93%)	1617 (9.74%)	496 (2.99%)
波間期	330 (3.33%)	534 (5.38%)	772 (7.78%)	167 (1.68%)	553 (5.57%)	249 (2.51%)
第二波	1461 (4.95%)	1706 (5.78%)	2373 (8.05%)	578 (1.96%)	2745 (9.31%)	1944 (6.59%)

これらのボランティア関連語辞書を用い、新型コロナ ウイルスの感染拡大期ごとの推移を分析した。その結 果、第二波において「もどかしさ」「自粛」に関するツイ ートが多くなされていることが示された。

3.3 災害間のつぶやき内容の比較

上記分析は、対象を災害時のボランティアに限定す るものではなく、ボランティア一般や五輪ボランティア、 あるいは保護犬保護猫関係のツイート等も分析の範疇 に含めてしまっていた。そこで、新型コロナウイルスが 発生する前の災害と新型コロナウイルス感染拡大期の 災害に関するツイートの内容を比較することで、災害ボ ランティアをめぐるツイート内容の変化を明らかにす る。

前者、新型コロナウイルス発生前の災害として、令和 元年房総半島台風(9月9日~)令和元年東日本台風 (2019年10月6日~)令和元年10月25日の大雨(10 月25日~)、後者、新型コロナウイルス発生後の災害と して、令和2年7月豪雨(7月3日~)を分析対象とす る。それぞれ地名(千葉、長野、熊本、人吉など)およ び特徴的な語(台風、停電)をコーディング条件に入れ て対象を抽出した。

これらのコーディングファイルを用いて、共起頻度の



図 2 新型コロナウイルス発生前の災害ボランティア関連ツイート共起ネットワーク



図 3 新型コロナウイルス発生後の災害ボランティア関連ツイート共起ネットワーク

高い組み合わせから順にクラスター化していく共起ネットワーク分析を行った(図2、図3)。

新型コロナウイルス発生前の災害においては、「被災」 「支援」「募集」などボランティア募集に関するツイートや 「屋根」「ブルー」「シート」など具体的なボランティア内 容に関するツイートが多く見られた。対して、新型コロ ナウイルス発生前の災害においては、「被災」「支援」な ど共通して見られるツイートもあるが、「新型」「コロナ」 「ウイルス」といったツイートが特徴的に見られるように なった。また、「募集」に関しては「県内」「限定」のように、 県外在住者の自粛を促す言葉も多くなされるようにな ったことが見いだせる。

4. 考察

本研究では、「ボランティア」という言葉を含むツイート を分析することで、新型コロナウイルスの発生および感 染拡大がボランティアにどのような影響を与えたのかを 明らかにしてきた。第二波において怒りや不安といっ たネガティブな感情反応のツイート割合が増加し、そ れらは「自粛」関連の語の増加と関係していることが示 唆された。また、実際に災害ボランティアの文脈におい て新型コロナウイルス発生前後では、発生後に自粛を 示唆するツイートが無視できない数でなされていること が見いだされた。

これらの分析はツイートの量に関するものであり、具体的にどのような内容のツイートがなされているのかはひとつひとつのツイートを見ながら分析する必要がある。 本稿では、その全てを分析することはできないが、いくつか代表的なツイートを提示しながら、なぜボランティアへのネガティブな反応および自粛の呼びかけが増えたのかについて考察を行ってみたい。

たとえば、「怖い」「怪しい」が含まれるツイートの代表例

を挙げてみよう。ここで語られるのは、外部者への忌避 的な感情である。ボランティアは「新型コロナウイルスに 感染しているかもしれない他者」として受け取られてい た可能性がある。また、こういった意識を内面化するこ とによって、「被災地に迷惑をかけてはならない」と自粛 を選択した人がいたことも想像に難くない。

> ボランティアってそんなに簡単に行けるも んでもないねんな?ボランティアで探した らやっぱり先月の洪水が多い。人員は熊 本県内のみとかがほとんど。そりゃ知らん 土地から来られても**怖い**わな??聞いた話し やけどボランティアの人員より募金の方が 断然に助かると。どうなんやろ?そうなん やろな。

> そもそも現時点で他県からボランティア来 ましたって奴らは正規の手順踏んでない 怪しい集団でしかないから…

もう一点指摘しておくべきなのは、こういった自粛の 流れの中心には、全国社会福祉協議会および全国災 害ボランティア支援団体ネットワーク(JVOAD)によるボ ランティア自粛の呼びかけが影響を与えていたことで ある。本データを個別に見ていくと、それらの HP を参 照して自粛を求めるツイートが少なくなかった。これら の正式な機関の呼びかけによって、個人の心がけとし ての「自粛」が社会的な規範としての「自粛」に変容した ことが考えられる。上記ツイートに見られる「正規の手 順」を重視する原因の一つになっているのではないか と推測できるだろう。

もちろん、上記の考察は、現状では推測の域を出ず、 本研究成果を基礎としたさらなる分析が望まれる。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル 科学研究振興財団の助成(2019R102)を受けて行い ました。 参考文献:

[1] 渥美公秀 (2014). 災害ボランティア—新しい社会 へのグループ・ダイナミックス. 弘文堂.

[2] 大門大朗・渥美公秀 (2019). "アメリカ災害社会科 学の系譜と研究動向: 災害研究センター(DRC)を中 心とした歴史背景から." 災害と共生 2 (2): 15-40.

[3] 渥美公秀 (2021). "新型コロナウイルス禍後の社会 に向けて2:2020年10月災害ボランティアを巡って." 災害と共生4(2):1-9.

[4] K. Nakayachi, T. Ozaki, Y. Shibata, and R. Yokoi. (2020). "Why Do Japanese People Use Masks Against COVID-19, Even Though Masks Are Unlikely to Offer Protection From Infection?" Frontiers in Psychology 11 (August): 1918.

[5] 元吉忠寛 (2020). "新型コロナウイルス感染症による人々への心理的影響."社会安全学研究 11: 97-108.

[6] 山縣芽生・寺口司・三浦麻子 (印刷中).
"COVID-19 禍の日本社会と心理—2020 年3月下旬 実施調査に基づく検討—…"心理学研究,

[7] Cheng, C. (2004). To be paranoid is the standard?
panic responses to the SRAS Outbreak in the Hong Kong
Special admini-stative region. Asian Perspective,28,67–98.

[8] Desclaux, A., Diop, M.,& Doyon, S. (2017).Fear and containment: Contact follow-up and social effects in Senegal and Guinea. In M. Hofman & S. Au (Eds.), The politics of fear: Medecins sans Frontieres and the West African ebola epidemic (pp.210-234). New York: Oxford University Press.

[9] 樋口耕一 (2020) 社会調査のための計量テキスト
 分析 一内容分析の継承と発展を目指して一 第 2 版.
 ナカニシヤ出版.

[10] 三浦麻子・小森政嗣・松村真宏・前田和甫. (2015). 東日本大震災時のネガティブ感情反応表出——大規模 データによる検討——. 心理学研究, 86(2), 102–111.



公益財団法人 関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団 大阪市西区靱本町1丁目8番4号 大阪科学技術センタービル607号室 〒550-0004 TEL:06-7506-9068 FAX:06-7506-9069 https://www.krf.or.jp e-mail:info@krf.or.jp