

KRF

助成研究報告書

(2020年4月～2022年3月および2021年4月～2022年3月 研究実施)

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28回研究助成金受領者研究報告

酸素還元・発生用電極触媒の活性種に関する研究 (近畿大学工学部応用化学科物質機能化学研究室 講師・朝倉 博行) (助成金受領時：京都大学学際融合教育研究推進センター 特定講師)	3
高温液体金属流れの音響計測の高度化に関する研究 (大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻 助教・植木 祥高)	7
逆磁歪効果を利用した振動発電エナジーハーベスティングの高性能化 (大阪大学大学院工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻 准教授・藤枝 俊)	13

第29回研究助成金受領者研究報告

半導体量子ドット超格子での移動積分の系統的な制御と光物性探索 (関西学院大学工学部化学科 助教・江口 大地)	19
高密度水素プラズマを用いた赤外無反射ゲルマニウム表面の創成 (大阪大学大学院工学研究科附属超精密科学研究センター 准教授・大参 宏昌) (助成金受領時：助教)	25
機械学習駆動型マルチパラメータスクリーニング法による電解反応開発の効率化 (茨城大学工学研究科物質科学工学領域 助教・近藤 健) (助成金受領時：大阪大学産業科学研究所機能物質化学研究分野 助教)	33
超分子光触媒の創製と物質変換反応 (大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 助教・重光 孟)	39

樹木細胞壁の高選択的分画による新規なバイオリファイナリシステムの構築 (東京農工大学 大学院生物システム応用科学府 助教・高田 昌嗣) (助成金受領時：京都大学大学院エネルギー科学研究科 特定助教)	45
逆強化学習および模倣学習を用いた分散制御システムによる配電系統電圧適正化 (大阪公立大学大学院工学研究科電気・情報系専攻 講師・高山 聡志) (助成金受領時：助教)	53
振動低減/エネルギー回収を両立するデバイスの実現に向けた高機能性材料の開発 (富山県立大学工学部機械システム工学科 准教授・寺島 修)	59
光複合計測を用いた流体シール内部摩擦に関する基礎研究 (京都工芸繊維大学機械工学系 助教・渡村 友昭) (助成金受領時：大阪大学大学院基礎工学研究科機能創成専攻 助教)	65
高エネルギー分解能を目指したハライドシンチレータの開発 (奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科先端科学技術専攻 特任准教授 ・中内 大介) (助成金受領時：特任助教)	71
転写制御因子群の多重高発現による脱リグニン処理の効率化 (京都大学大学院農学研究科地域環境科学専攻 助教・中沢 威人)	77
持続的生産性を有する次世代(CuAg)2SnS3 薄膜太陽電池の創製 (和歌山工業高等専門学校 電気情報工学科 講師・中嶋 崇喜) (助成金受領時：技術支援室 技術専門職員)	81
微生物による金属硫化物・酸化物半導体ナノ粒子形成と光駆動型物質生産への応用 (奈良女子大学大学院自然科学系化学領域 准教授・本田 裕樹) (助成金受領時：助教)	87
廃棄物粉体への表面活性化処理を用いる高強度ジオポリマーの開発 (関西大学環境都市工学部エネルギー・環境工学科 准教授・松岡 光昭) (助成金受領時：助教)	93
パルスレーザーを用いたリチウムセラミックス微小球製造手法の開発 (京都大学エネルギー理工学研究所原子エネルギー研究分野 助教・向井 啓祐)	99
原子局所揺動に起因する熱電性能向上因子の解明 (大阪大学 大学院基礎工学研究科物質創成専攻 助教・八島 光晴)	105

[総合防災科学分野]

第26回研究助成金受領者研究報告

行動心理モデルを応用した振り返り VR 防災訓練システムの開発

(大阪工業大学情報科学部情報メディア学科 講師・大井 翔)

(助成金受領時：立命館大学情報理工学部・情報理工学科 助教) 111

※各分野・年度毎の研究者名 五十音順。

上記の所属・役職名は、2022年5月時点のものです。

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	21.24億円（2021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. 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	大阪公立大学学長
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	恵昭	京都大学名誉教授
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 年度	研究助成		国際交流 活動助成		研究成果の 出版助成		研究発表会等 の開催助成		合 計	
	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)	22	20,950	0	0	1	60	1	400	24	21,410
2021 (R03)	20	19,350	1	11	6	451	2	800	29	20,612
2022 (R04)	17	16,640	8	1,810	6	466	4	1,410	35	20,326
合 計	663	909,758	390	64,233	58	4,757	182	57,397	1,293	1,036,146

非公開

逆磁歪効果を利用した振動発電エネルギーハーベスティングの高性能化

大阪大学大学院工学研究科
准教授 藤枝 俊

1. 緒言

代表的な強磁性体である鉄は磁石に引き付けられるが、鉄どうしに引力は生じない。これは無磁場中では強磁性体の内部に磁区と呼ばれる磁化方向が揃った複数の領域が形成され、外に漏れる磁束を低減した磁区構造を形成することに起因する。各磁区の内部では、スピン軌道相互作用に起因して磁歪と呼ばれる磁化方向に依存した結晶格子歪みが生じる。そのため、強磁性体へ応力を印加すると磁氣的性質が変化する。この磁性と弾性の相互作用である磁歪の逆効果(逆磁歪効果)を利用して振動を電気エネルギーに変換する発電デバイスが開発され注目を集めている。

逆磁歪効果を利用した振動発電の原理を電磁誘導の原理と比較して図1に示す[1]。導電性のコイルに磁石を近づけて磁束がコイルを貫くと、コイルを貫く磁束の時間変化に比例した電圧が生じる(図1左参照)。この効果はFaradayの電磁誘導の法則として広く知られており、交流電圧を変換する変圧器に広く利用されている。一方、図1右に示したように逆磁歪効果を利用した振動発電ではコイルの中に磁性体を設置し、バイアス磁場を印加して磁化させる。磁性体が振動により圧縮されたり引張られたりすると、逆磁歪効果によりコイルを貫く磁束が変化するため電磁誘導による誘導起電力が得られる。図2に、逆磁歪効果を利用した振動発電デバイスのデモンストレーションの様子を示す[2]。全長40 mm程度の親指サイズの発電デバイスを指で弾いて振動させることで、複数のLEDの点灯に成功している。従来、磁性材料を用いた振動発電は、コイルの中で永久磁石を振動で移動させる方式が主であったが、逆磁歪効果を利用することで磁性材料の移動なしで発電が可能となる。従

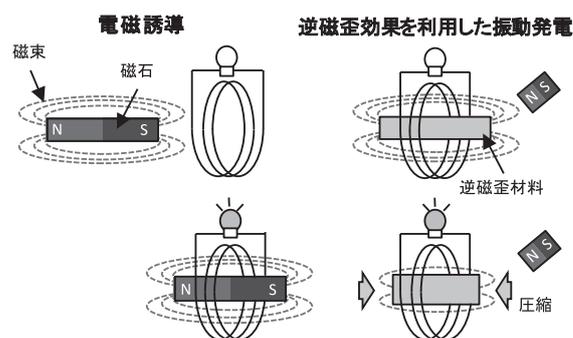


図1 逆磁歪効果を利用した振動発電の原理(右)と電磁誘導(左)の比較[1]

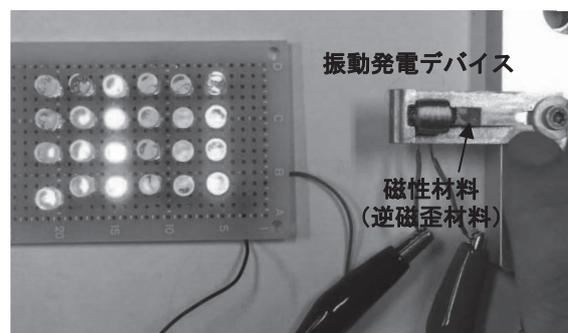


図2 逆磁歪効果を利用した振動発電のデモンストレーション[2]。指でデバイスを弾いた振動で複数のLEDの点灯に成功。

来方式と比較して、本方式は小型で高性能であり、耐久性にも優れている[3,4]。そのため、IoT (Internet of Things) デバイス用のメンテナンスフリーの小型電源を中心として多岐にわたる応用範囲での活用が期待されている[3,4]。

著者らは、Fe-Ga合金単結晶が振動発電用の材料として有望であることを明らかにしてきた [1,5-8]。具体的には、Fe-Ga合金単結晶を作製し、それを搭載した振動発電デバイスは逆磁歪効果による大きな磁束密度変化に起因して優れた発電特性を示すこと

を実証した[6]。また、Fe-Ga合金単結晶の応力および磁場印加状態での磁区構造のその場観察により、逆磁歪効果により大きな磁束密度変化が生じる機構の解明にも成功した[1,7,8]。

本研究では、逆磁歪効果を利用した振動発電の用途拡大に向けて、新材料の開発に取り組んだ。優れた振動発電特性を得るには、逆磁歪効果により大きな磁束密度変化を引き起こすことが求められる。その上限値は、磁気モーメントの向きが全て一方向に揃った磁化飽和状態の磁束密度(飽和磁束密度)が消失した時に得られる。つまり、材料固有の飽和磁束密度が逆磁歪効果による磁束密度変化の上限値となる。そこで、Fe-Ga合金よりも磁歪定数は小さいが、飽和磁束密度が遥かに大きいPermendurと呼ばれる多結晶のFe-48 at%Co-2 at% V合金(Fe-Co-V合金)の応用に取り組んだ。また、振動発電デバイスのサイズを大きくすると発電量は飛躍的に増大する[9]。大型デバイスには、大型の逆磁歪材料が必要となるが、Fe-Ga合金単結晶の大型化は研究開発の段階である。そこで、大型製造技術が確立されている方向性電磁鋼板と呼ばれる圧延方向に<100>配向したFe-Si合金多結晶の振動発電への応用も取り組んだ。

2. 実験方法

実験には最新型のユニモルフU字型デバイスを用いた[10,11]。ユニモルフU字型デバイスを図3に示す[12]。このデバイスでは、U字型の強磁性の鉄製フレームに振動発電用材料の板状試料を貼り付けたユニモルフに巻き数3638ターンの空芯コイルを取り付け、U字型の開口部に設置した永久磁石でバイアス磁場を印加する。バイアス磁場を変化させるために、異なる磁束(バイアス磁束)の永久磁石を用いた。実験には、振動発電材料として長さ16 mm×幅4 mm×厚さ0.2 mmのFe-Co-V合金および長さ16 mm×幅4 mm×厚さ0.35 mmのFe-Si合金の板状試料を用いた。

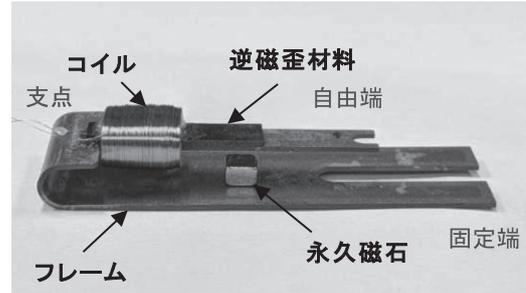


図3 ユニモルフU字型デバイス[12]

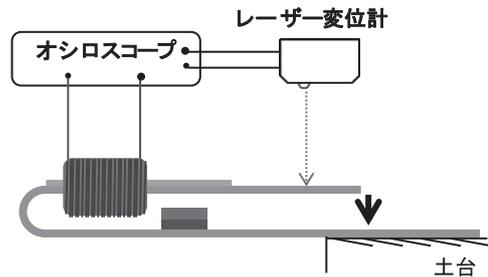


図4 Fe-Co-V合金を用いた振動発電試験の模式図[12]。固定端を安定した土台に固定し、開口部が縮まるように自由端に変位を加えた後、それを開放して自由減衰振動させた。

3. 結果および考察

3.1 Fe-Co-V合金多結晶を用いた振動発電試験

Fe-Co-V合金多結晶を搭載したユニモルフU字型デバイスの振動発電試験の模式図を図4に示す[12]。この試験では、U字フレームの固定端を安定した土台に固定し、開口部が縮まるように自由端に-1.0 mm変位を加えた後、それを開放して自由減衰振動させた。デバイスの自由端の変位 d 、開回路電圧 V_{op} の時間変化を図5に示す[12]。図5(a)に示すように、自由端は開放すると約420 Hzで振動し、次第に減衰する。 $V_{op}-t$ 曲線は $d-t$ 曲線とほぼ同じ周期で変化する。また、 $d-t$ 曲線の振幅が小さくなると、 $V_{op}-t$ 曲線の振幅も小さくなる。したがって、デバイスの振動に起因して電圧が生じていることが確認された。異なる表面磁束の永久磁石を用いてバイアス磁束を変化させても $d-t$ 曲線の振幅には大きな違いはない。しかし、バイアス磁束2.8 μwb の V_{op} は最大で7 V程度に達し、バイアス磁束0.6 μwb の値よりも遥かに

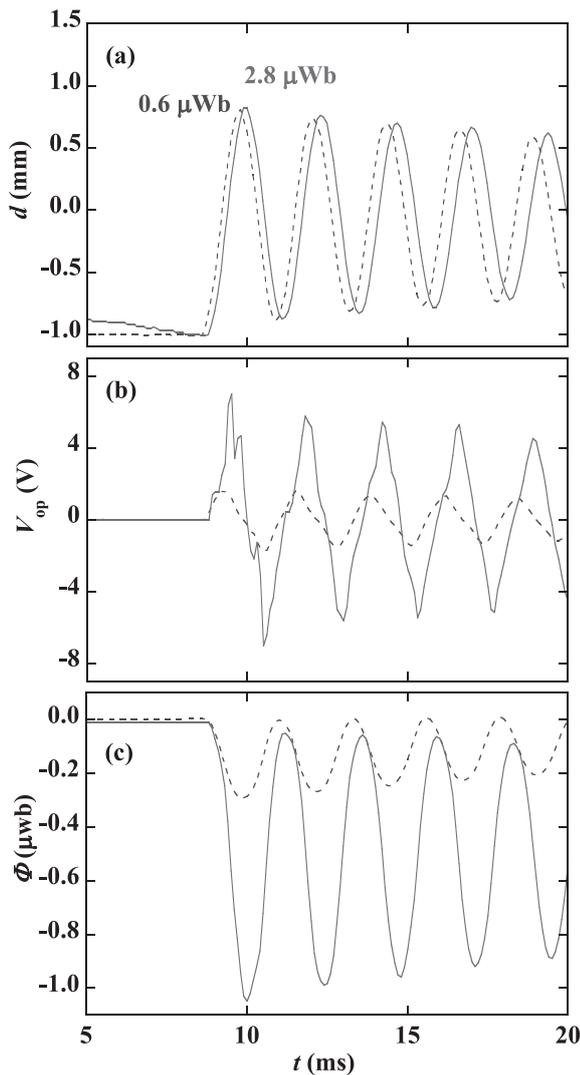


図5 Fe-Co-V 合金を用いた振動発電試験の結果[12]。(a)自由端の変位 d 、(b)開回路電圧 V_{op} および(c)磁束 Φ の時間変化。

大きい。Faraday の法則より、 $V_{op}-t$ 曲線から求めたコイルを貫く磁束 Φ の時間変化を図 5(c) に示す。バイアス磁束 $2.8 \mu\text{wb}$ の $\Phi-t$ 曲線の振幅は、バイアス磁束 $0.6 \mu\text{wb}$ の値より遥かに大きい。しかし、ユニモルフデバイスでは振動発電用材料とフレームにコイルを巻き付けているので、この $\Phi-t$ 曲線はフレームの寄与も含む。そこで、材料を貼り付けたデバイスの磁束変化から材料無しデバイスの値を差し引いて、Fe-Co-V 合金の磁束密度変化を求めた。その結果、バイアス磁束 $2.8 \mu\text{wb}$ では、Fe-Ga 合金単結晶を用いた従来研究の値 (1.3 T) と同程度である 1.1 T 程度の磁束密度変化が生じていることが明らかになった。

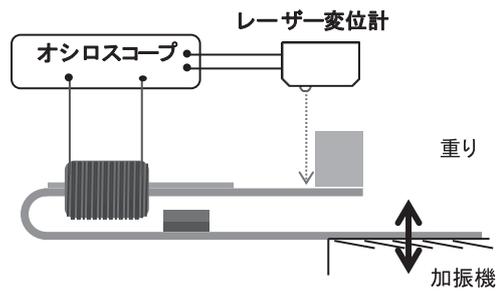


図6 Fe-Si 合金を用いた振動発電試験の模式図[13]。固定端を加振機に固定し、重りを付けて機械共振周波数近傍で強制的に振動させた。

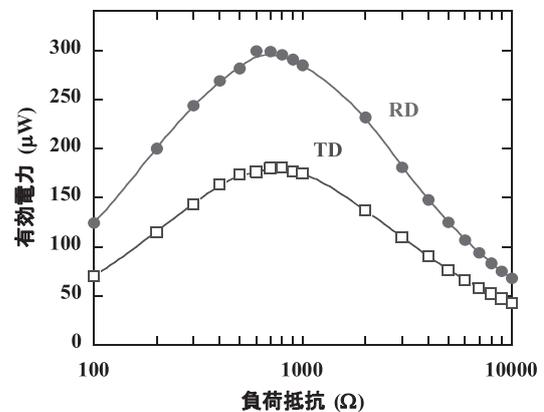


図7 方向性電磁鋼板を搭載した振動発電デバイスの有効電力の負荷抵抗依存性[13]。RD および TD は、長さ方向と圧延方向が平行および垂直であることを表す。

3.2 Fe-Si 合金多結晶を用いた振動発電試験

Fe-Si 合金多結晶を搭載したユニモルフ U 字型デバイスの振動発電試験の模式図を図 6 に示す[13]。デバイスの固定端を加振機に固定し、自由端の振幅が $\pm 1 \text{ mm}$ となるよう重りを付けて機械共振周波数近傍の 108 Hz で強制的に振動させた。バイアス磁束を最適化した状態で、デバイスを負荷抵抗に接続し、有効電力を評価した。その結果を図 7 に示す[13]。負荷抵抗の増加に伴い、有効電力は増加し、極大を示した。デバイスを振動させた際に応力が生じる長さ方向と圧延方向を平行に切り出した試料(RD)では最大で $300 \mu\text{W}$ の有効電力

が得られ、圧延方向を垂直に切り出した試料 (TD)よりも優れた振動発電特性が得られることが明らかになった。

4. まとめ

本研究では、磁性と弾性の相互作用である逆磁歪効果を利用した振動発電デバイス用の新材料の開発に取り組んだ。大きな飽和磁束密度の Permendur と呼ばれる多結晶の Fe-48 at%Co-2 at% V 合金 (Fe-Co-V 合金) および、大型製造技術が確立されている方向性電磁鋼板と呼ばれる圧延方向に<100> 配向した Fe-Si 合金多結晶をユニモルフ U 字型デバイスに搭載して振動発電試験を行った結果、良好な発電特性が得られた。これらの材料のポテンシャルを最大限に引き出して、振動発電デバイスの実用化に貢献していきたい。

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った。また、東北大学の鈴木 茂 教授、石山和志 教授、東北学院大学の栢修一郎 教授、大阪大学の山本孝夫 教授、中川 貴 教授、清野智史 准教授、金沢大学 上野敏幸 教授との共同研究によって行われた。

参考文献:

- [1] 藤枝 俊, 栢 修一郎, 川又 透, 志村玲子, 石山和志, 福田 承生, 鈴木 茂, 日本金属学会会報 あたりあ, **59** (2020) 10.
- [2] 藤枝 俊, 生産と技術, **74** (2022) 11.
- [3] 上野敏幸, 日本金属学会会報 あたりあ, **59** (2020) 6.
- [4] 上野敏幸, 応用物理学会機関誌 応用物理, **89** (2020) 82.
- [5] 藤枝 俊, 鈴木 茂, 「環境発電ハンドブック 第2版」第3編 第1章 (2021) pp. 141-149.]
- [6] S. Fujieda, S. Suzuki, A. Minato, T. Fukuda and T. Ueno, IEEE Trans. Magn., **50** (2014) 2505204.
- [7] S. Asano, S. Fujieda, S. Hashi, K. Ishiyama, T. Fukuda and S. Suzuki, IEEE Magn. Lett., **8** (2017) 6101004.
- [8] S. Fujieda, S. Asano, S. Hashi, K. Ishiyama, T. Fukuda and S. Suzuki, J. Appl. Phys., **124** (2018) 233901.

- [9] 上野敏幸, 日本 AEM 学会誌, **22** (2014) 368.
- [10] 上野敏幸, 日本 AEM 学会誌, **26** (2018) 185.
- [11] T. Ueno, AIP Adv., **9** (2019) 035018.
- [12] S. Inoue, T. Okada, S. Fujieda, F. Osanai, S. Hashi, K. Ishiyama, S. Suzuki, S. Seino, T. Nakagawa and T. A. Yamamoto, AIP Adv., **11** (2021) 035021.
- [13] T. Okada, S. Fujieda, S. Hashi, K. Ishiyama, S. Suzuki, S. Seino, T. Nakagawa and T. A. Yamamoto, Mater. Trans., **62** (2021).

成果発表:

“High-performance vibration power generation using polycrystalline Fe-Co-based alloy due to large inverse magnetostrictive effect”, S. Inoue, T. Okada, S. Fujieda, F. Osanai, S. Hashi, K. Ishiyama, S. Suzuki, S. Seino, T. Nakagawa and T. A. Yamamoto, AIP Adv. **11** (2021) 035021.

“Vibration Power Generation Property of U-Shaped Unimorph Device using Grain-Oriented Electrical Steel”, T. Okada, S. Fujieda, S. Hashi, K. Ishiyama, S. Suzuki, S. Seino, T. Nakagawa and T. A. Yamamoto, Mater. Trans. **62** (2021) 1798-1801.

“磁性と弾性の相互作用を利用した振動発電エネルギーハーベスティング”, 藤枝 俊, 生産と技術, **74** (2022) 11.

“Fe-Co 基合金の磁気特性および磁歪特性に及ぼす引張り応力印加の影響”, 井上森平, 岡田 拓, 藤枝 俊, 長内史也, 栢修一郎, 石山和志, 清野智史, 中川 貴, 山本孝夫, 日本金属学会, 2020 年 9 月.

“Fe-Co 基合金を搭載した振動発電デバイスの発電特性におよぼすバイアス磁場の影響”, 藤枝 俊, 井上森平, 岡田 拓, 長内史也, 栢 修一郎, 石山和志, 清野智史, 中川 貴, 山本孝夫, 日本磁気学会, 2020 年 12 月.

“方向性電磁鋼板のユニモルフ U 字型振動発電デバイスへの応用”, 岡田 拓, 藤枝 俊, 栢修一郎, 石山和志,

鈴木 茂, 清野智史, 中川 貴, 山本孝夫, 日本金属学会, 日本金属学会, 2021 年 3 月.

“交差相関効果の制御による磁気機能性材料の開発—逆磁歪効果の振動発電への応用—”, 藤枝 俊, 日本金属学会, 2021 年 3 月.

“磁気と弾性の相互作用を利用した振動発電”, 藤枝 俊, 応用物理学会, 2021 年 9 月.

“方向性電磁鋼板の振動発電特性に及ぼす圧延方向の影響”, 岡田 拓, 藤枝 俊, 鈴木 茂, 清野 智史, 中川 貴, 日本金属学会, 2021 年 9 月.

“高飽和磁束密度の Fe-Co-V 合金の振動発電への応用”, 藤枝 俊, 井上森平, 岡田 拓, 栢 修一郎, 石山 和志, 鈴木 茂, 清野 智史, 中川 貴, 山本孝夫, 日本金属学会, 2021 年 9 月.

“方向性電磁鋼板を用いた振動発電デバイスの大型化と発電特性との関係”, 岡田 拓, 藤枝 俊, 鈴木 茂, 清野 智史, 中川 貴, 日本金属学会, 2022 年 3 月.

半導体量子ドット超格子での移動積分の系統的な制御と光物性探索

関西学院大学理学部化学科
助教 江口 大地

1. 緒言

液相法で合成される有機配位子保護半導体量子ドット (QDs) は物性の中心を担う半導体核と、コロイド安定性を担う有機配位子より構成されている。この QDs を周期的に集積させた超格子 (QDSLs) は、近接する QDs 間の電子移動積分により、一つの光子から複数の励起子 (電子-正孔対) が生成する多励起子生成 (MEG) の高効率化や [1], 中間バンド形成が理論的に予想されている [2]。単接合太陽電池の光電変換効率は、バンドギャップのエネルギーを超える光子の余剰のエネルギーは熱として散逸する『熱損失』と、バンドギャップよりも低いエネルギーの光子は吸収することができない『透過損失』により決まる (Shockley-Queisser 限界)。QDSLs はこの二つを抑えることができるため、単接合太陽電池の光電変換効率の理論限界を超える材料として期待されている。

QDSLs の光物性が発現するためには QDs 間の移動積分が鍵を握る。従来の液相法で合成する QDs はオレイン酸のように長いアルキル鎖で保護されているため、QDs 間の電子移動積分は小さい。そのため、有機配位子を設計し、QDs 間を近接させる必要がある。その上で、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) で圧力を印加することで、QDs 間の電子移動積分を系統的に制御する必要がある。この問題点を解決する方法としては、『QDs 間を近接させる有機配位子の設計と合成』及び『圧力印加時の光学特性を評価できる光学系の構築』が挙げられる。

本助成期間では、QDSLs の移動積分と光物性の関連を明らかにすべく、圧力印加時の光学特性を評価できる光学系の構築を中心に行った。この光学系を

構築する過程で CdTe QDs の光学特性の圧力依存性が明らかとなったのでそれに関して報告をする。

2. 実験方法

オレイン酸保護 CdTe QDs は既報を参考に合成し [3], 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察, 粉末 X 線回折 (PXRD) 測定により構造解析を行い、定常状態の光学特性は紫外・可視分光光度計及び蛍光分光光度計により測定を行った。

合成した CdTe QDs への圧力印加は DAC により行った。ダイヤモンドのキュレット径は 700 μm , SUS ガ

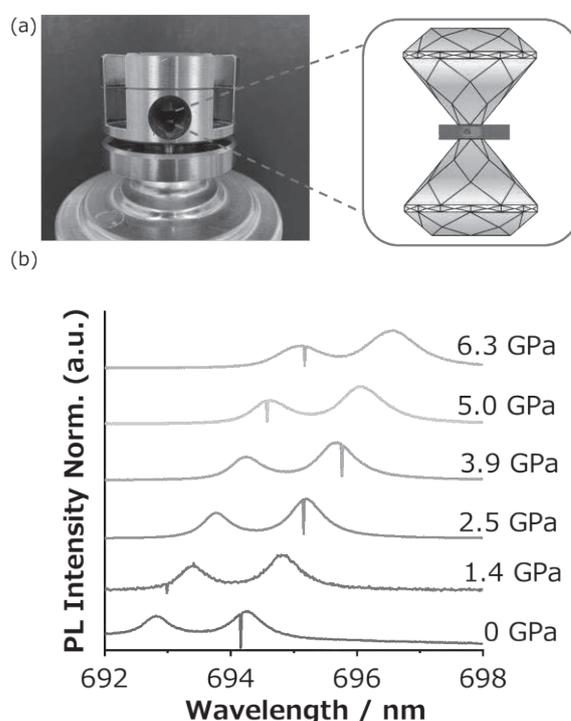


図 1. (a) ダイヤモンドアンビルセルの装置図と (b) 各印加圧力でのルビーの発光スペクトル。

スケットのホール径は $350\ \mu\text{m}$ であり、印加圧力はガスケットに試料と同封したルビーの R_1 線の蛍光波長より算出した (図 1, ルビー蛍光法)。圧力印加時のピコ秒発光寿命は、Ti:Sapphire レーザーの第二次高調波を励起光として用いた、時間相関単一光子計数法により測定した。発振したレーザー (800 kHz) は β -バリウムボレート結晶に集光し、400 nm の第二次高調波を発生させて、DAC 中の試料に照射した。

3. 結果および考察

3.1 オレイン酸保護 CdTe QDs の構造解析

合成した CdTe QDs の TEM 観察の結果、それぞれ 3.9 ± 0.2 , 4.3 ± 0.5 , 4.8 ± 0.4 nm であり (図 2), PXR D 測定から結晶構造は閃亜鉛鉱構造であることが分かった (図 3a)。吸収スペクトル測定から、励起子吸収が明確に確認された (図 3b)。QDs は量子サイズ効果により、粒径に応じた電子構造を有しているため、粒径分布が広いと様々な電子構造の足し合わせとなる。その結果吸収スペクトルでは、励起子吸収は明確に

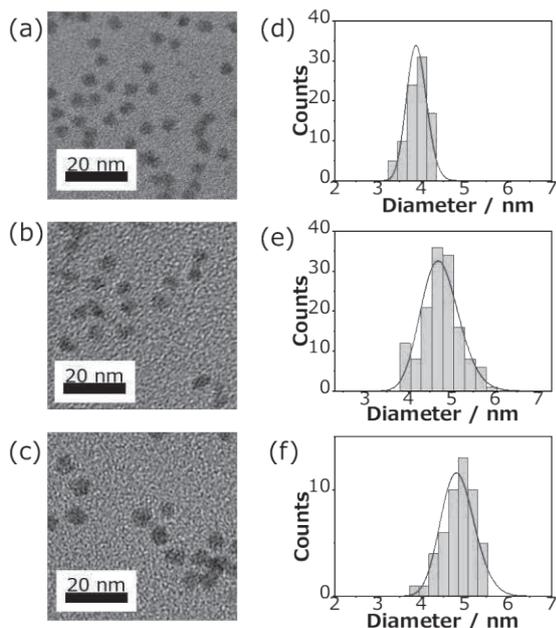


図 2. CdTe600, CdTe644, CdTe670 の (a-c) TEM 像と (d-f) 粒径分布のヒストグラム。

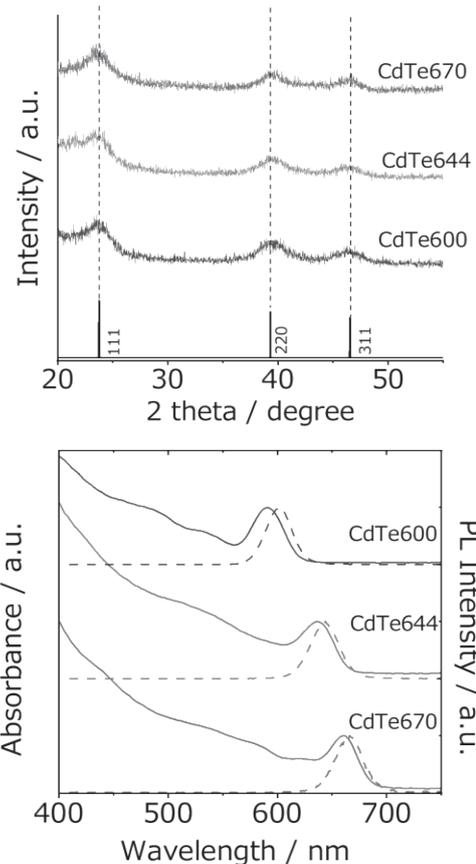


図 3. CdTe600, CdTe644, CdTe670 の (a) 粉末 X 線回折測定 ($\lambda = 1.5418\ \text{\AA}$) と、(b) 溶液中での吸収及び発光スペクトルの結果 ($\lambda_{\text{ex}} = 400\ \text{nm}$, 1 atm)。

観測されない。TEM 観察では合成した QDs のミクロな情報が得られ、PXR D や吸収スペクトルではマクロな情報が得られることから、今回合成した QDs の粒径分布は狭いことが分かった。吸収スペクトルと発光スペクトルの極大吸収波長に着目すると、粒径が大きくなるにつれて、その波長が赤方偏移している。これは粒径が大きくなるにつれて、量子サイズ効果が弱くなったためであると考えられる。以降、合成した 3 種類の CdTe QDs は極大発光波長から CdTe600, CdTe 644, CdTe670 とする。

3.2 圧力印加時の光物性の評価

図 4 に圧力印加時の発光スペクトルの結果を示し、

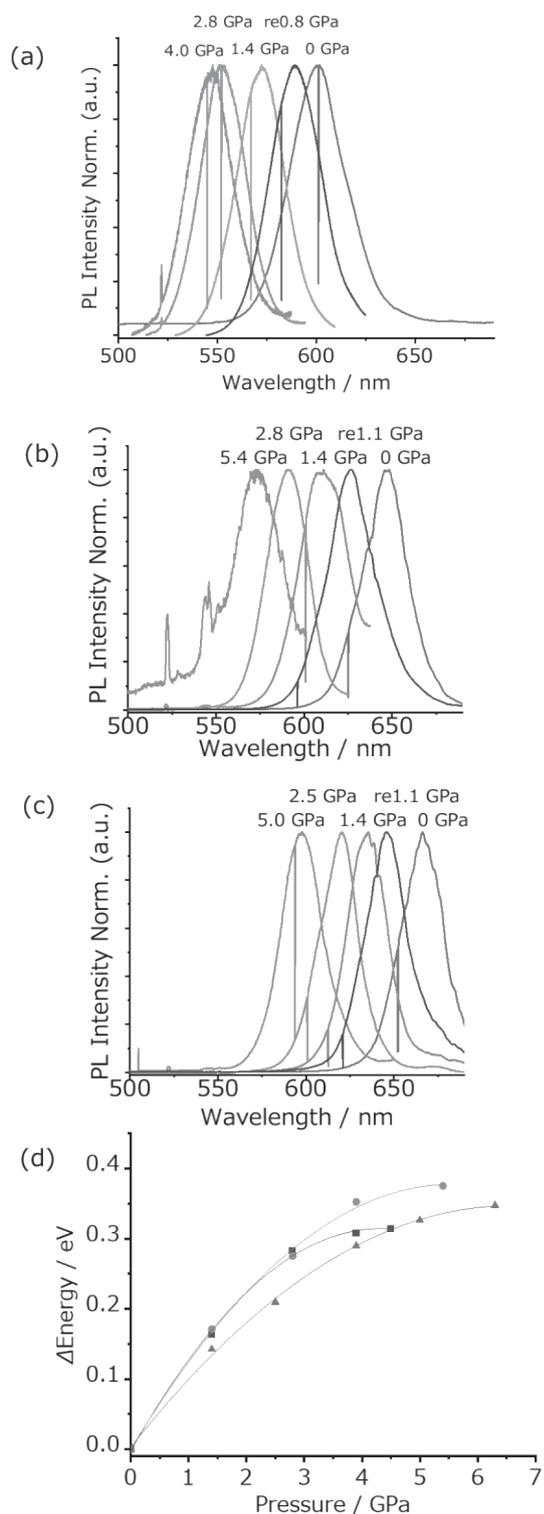


図4. (a)CdTe600, (b)CdTe644, (c)CdTe670 の圧力印加時の発光スペクトルと (d) 常圧と圧力印加時の発光極大エネルギー差のプロット図 (●: CdTe600, ■: CdTe644, ▲: CdTe670)。

圧力印加に伴い発光極大波長が青方偏移している。

また、圧力を戻すことで可逆的な変化を示した (図4a-c の re は release した時の圧力を意味する)。圧力印加による発光スペクトルの偏移幅を解析するために、印加圧力を横軸、常圧時と圧力印加時の発光エネルギーの偏移幅を縦軸にすると、粒径が小さいほうが圧力印加に対して敏感に応答し、その圧力係数は CdTe600, CdTe644, CdTe670 でそれぞれ 69.8, 69.5, 55.2 meV/GPa であった。発光は、光励起後、1S(e) まで緩和した電子と 1S(h) まで緩和した正孔間の再結合過程であるため、圧力印加による発光極大波長の青方偏移をバンドギャップの観点から考察を行う。半導体は光励起後に電子と正孔対である励起子が生成し、空間的に広がっている。この広がりを有効 Bohr 半径と呼び、半導体の種類 (有効質量や誘電率) によって決まる。QDs ではその粒径が有効 Bohr 半径と同程度もしくは、それよりも小さくなるため量子サイズ効果が発現し、そのバンドギャップが粒径により変化し、式(1) で表すことができる。

$$E = E_g + \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2}\right) \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right) - \left(\frac{1.8e^2}{\epsilon R}\right) \quad (1)$$

E_g はバルクのバンドギャップ、 R は QDs の粒径、 m_e と m_h はそれぞれ電子と正孔の有効質量、 ϵ は誘電率である。圧力印加により、(a) 粒径 (右辺第二項もしくは第三項)、もしくは (b) バルクのバンドギャップが変化することで青方偏移することが考えられる。

(a) 圧力印加による粒径の変化

QDs は量子サイズ効果の観点から、粒径が小さくなることで、励起子がより狭い空間に閉じ込められることで青方偏移する。同様の粒径を有する CdSe QDs の圧力印加による体積変化が報告されており [4], 4.1 GPa の圧力印加により粒径は 3.9 nm から 3.8 nm になった。本実験で得られている発光の偏移幅は 55 nm であり、この発光位置は常圧の粒径では 3.5nm に相当する。以上のことから、QDs の粒径変化は発光の青方偏移の主要因でないことが考えられる。

(b) 圧力印加によるバルクバンドギャップの変化

バルク材料に圧力を印加すると、体積の減少に伴い、原子間距離が近接し、重なり積分が大きくなり、

結果としてバンドギャップが大きくなることが報告されている [5]。この報告されている圧力係数は、今回実験的に得られた圧力係数と同程度であった。

これらのことから、圧力印加による青方偏移は粒径の減少ではなく、バルクのバンドギャップの変化が主要因であることが考えられる。

圧力印加時のピコ秒発光寿命測定結果を図 5 に示す。測定を行ったすべての QDs で圧力印加に伴い、寿命が短くなり、CdTe600 と CdTe644 ではある圧力以上では逆に寿命が長くなる結果が得られた。発光過程は輻射過程 (k_r) と無輻射過程 (k_{nr}) で記述することができ、発光寿命が短くなった原因として k_r か k_{nr} の上昇、もしくはその両者が上昇したことが考えられる (式 2)。式 4 より k_r は実験的に発光量子収率 (Φ) と発光寿命測定における寿命の加重平均から算出できる。現段階では定量的に圧力印加における Φ の変化を測定できていないが、定性的に圧力を印加すると光らなくなっていることから、 Φ が減少していることが考えられる。つまり、圧力印加により k_r は減少し k_{nr} は増大している可能性がある。以上のことから、圧力印加時の発光寿命の変化は、 k_{nr} が大きくなって

$$\tau_{AVE} = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (2)$$

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (3)$$

$$k_r = \frac{\Phi}{\tau_{AVE}} \quad (4)$$

$$k_{nr} = \frac{(1 - \Phi)}{\tau_{AVE}} \quad (5)$$

いるためであり、これは圧力印加により表面配位子の脱離等により表面欠陥の生成が原因である可能性がある。閃亜鉛鉱構造は 4 配位の直接遷移半導体であるが、圧力を印加すると 6 配位の岩塩構造となり、間接遷移半導体となる。本実験においても圧力を印加することで長寿命成分が観測された起源は構造相転移により電子構造が変化したためであると考えている。先行研究では、QDs の粒径が小さいほど、構造相転移に要する圧力が小さくなることことが報告されている [6]。長寿命成分が観測される圧力が QDs の粒径が小さいほど小さくなっているのは、構造相転移が関与していることが考えられる。

4. まとめ

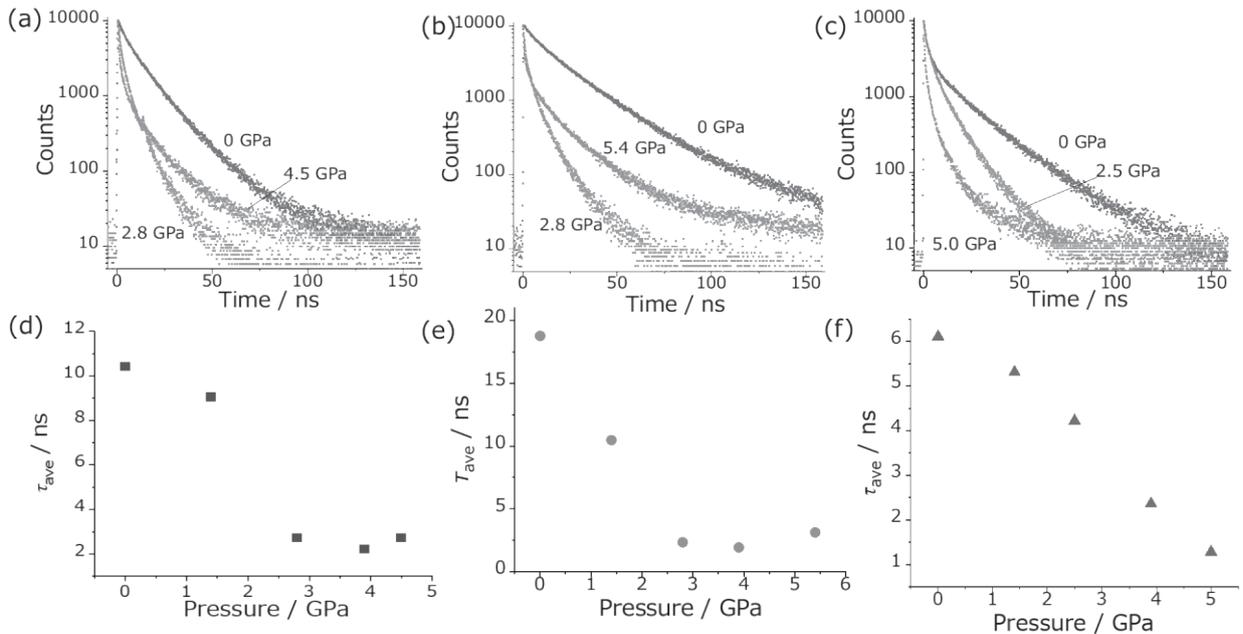


図 5. CdTe600, CdTe644, CdTe670 の各圧力印加におけるピコ秒発光寿命の結果 (a-c) と、各成分の加重平均から算出した時定数。

本研究では、圧力印加時の光学特性を評価できる光学系を構築した。粒径が異なる CdTe QDs を合成し、構築した光学系で、光学特性の圧力依存性を評価したところ、極大発光波長は青方偏移した。この印加した圧力では粒径が大きく変化しないことから、偏移はバルクでのバンドギャップが変化したためであると考えられる。また、ピコ秒発光寿命測定では、圧力を印加することで k_{nr} が増大し、発光寿命が短くなり、その後より高圧力では構造相転移による長寿命化が観測された。

現在、圧力印加時の発光量子収率を算出するために、高圧下での吸収スペクトル測定を行う光学系を構築中である。この光学系が構築できれば、中間バンドの形成も評価可能となる。一つの光子から複数励起子が生成する多励起子生成を評価するためにはフェムト秒過渡吸収分光測定の光学系を構築する必要があり、この光学系も構築中である。これらの光学系を構築し、QDs 間が近接した QDSLs の光物性の圧力依存を測定することで、移動積分と光物性の関係を包括的に理解することが可能となる。この関係性を明らかにすることは、単接合太陽電池の光電変換効率の理論限界を超える設計指針の提示に繋がると考えている。

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った。本研究に協力していただいた、関西学院大学大学院理工学研究科の仲藪直樹さん、関西学院大学理工学部化学科の小竹誠さんに厚く御礼申し上げます。また、研究を行うにあたり、助言・協力いただいた関西学院大学大学院理工学研究科化学専攻玉井尚登教授に感謝致します。

参考文献:

- [1] I-Ya Chang, DaeGwi Kim, and Kim Hyeon-Deuk, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 18321.
- [2] Tomohiro Nozawa and Yasuhiro Arakawa, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 171108.

- [3] Ruth Osovsky, Viki Kloper, Joanna Kolny-Olesiak, Aldona Sashchiuk, and Efrat Lifshitz, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 10841.
- [4] Pengfei Lv, Songrui Yang, Chuang Liu, Zhiwei Ma, Yaping Chen, Guanjun Xiao, and Bo Zou, J. Phys. Chem. C 123 (2019) 15339
- [5] E. Deligoz, K. Colakoglu, and Y. Ciftci, Physica B: Condensed Matter 373 (2006) 124.
- [6] S. H. Tolbert and A. P. Alivisatos, Science 265 (1994) 373.

成果発表:

“半導体量子ドット-ポルフィリン誘導体複合系の励起子ダイナミクス”, 仲藪直樹, 江口大地, 玉井尚登 2021 年光化学討論会, 2021 年 9 月 15 日.

“CdTe 量子ドットの励起子緩和に及ぼす圧力効果”, 小竹誠, 江口大地, 玉井尚登 日本化学会第 102 春季年会, 2022 年 3 月 23 日.

高密度水素プラズマを用いた 赤外無反射ゲルマニウム表面の創成

大阪大学 大学院工学研究科
准教授 大参 宏昌
(前 同所属・助教)

1. 緒言

光の波長サイズの高さと間隔を持つナノ～マイクロ構造の突起が形成された固体表面では、界面における屈折率変動が極めて緩やかとなるため、光反射率が著しく低減されることが知られている。とりわけ、可視波長域サイズの微細突起を有するシリコン(Si)表面は、非常に低い反射率を実現する「ブラック Si (bk-Si)」として知られている。このような魅力的な無反射 Si 表面を、太陽電池[1, 2]、光検知デバイス[3]など、様々なオプトエレクトロニクスデバイスに適用する試みがいくつか実施されてきている。一方、Si に比べて広い赤外域において高い透過率と高い光吸収などの光学特性を持つゲルマニウム(Ge)においても、表面へのナノ構造の付与により、反射率を低減させることができれば、赤外レンズや赤外線センサー、さらには太陽電池などの反射ロス低減につながり、大きなメリットとなる。

ここで、多数の先行研究が報告されている bk-Si は、概ね、金属支援化学エッチング(MACE)[4]などのウェットエッチングプロセス、もしくはドライプロセスである反応性イオンエッチング(RIE)[2,5]により形成されている。前者の MACE プロセスでは、 H_2O_2 、HF、 $AgNO_3$ などの危険で高価な化学物質が必要となる欠点があるだけでなく、金属ナノ粒子触媒を用いることから、少数キャリアデバイスへの適用を考慮した場合、触媒金属の除去が新たな課題となる。また、bk-Ge 表面上のナノコーン創成にも Ag ナノ粒子を触媒とした H_2O_2 、HF 水溶液系での試みは存在するが、シリコンで確認されるような高アスペクト比(構造物直径<構造物高さ)のナノ構造は得られておらず、ナノピラミッドに近い構造となり、その反射率も 20%程度にとどまる[6]。

一方、RIE プロセスでは、異方性イオンの入射を利用して bk-Si 表面をもつバックコンタクト太陽電池が作製され 22.1%の変換効率が実現されている[2]。また RIE による bk-Ge の作製も試みられており、MACE に比べて良好な形状と反射特性が得られている[7]。しかしながら、本手法では異方性運動するイオンに十分な平均自由行程を確保するため、数 Pa 未満の高真空環境が必須となる。さらに、エッチャントガスとして SF_6 などの比較的高価で地球温暖化係数の高いガスや Cl_2 などの毒性・腐食性の高いガスも必要となる。このため RIE は、設備費、材料費、ならびに環境負荷の低減には限界がある。

これまで、我々のグループでは、中圧域(数 kPa から大気圧)で生成した高密度 H_2 プラズマを使用し、さまざまな材料プロセスを提案および実証してきた。たとえば、冶金グレードの低純度 Si を固体 Si 原料として使用し、必要なとき必要な場所で必要な量だけオンサイトで SiH_4 生成する技術を開発するとともに、これを利用したシリコン精製法などを開発している[8]。また、超薄型 Si ウエハのケミカルフリーな製造に向け、高密度水素プラズマによる Si の高速加工法を提唱し、その特性を実証してきた[9-11]。この高密度水素プラズマによる Si 加工プロセスの開発を進める中で、Si ナノコーン構造がプラズマ曝露後に現れていることを発見した。

ここで、 H_2 プラズマプロセスで用いる H_2 ガスは、他のガスに比べて安価・無害であり、bk-Si や bk-Ge の作製に適用可能となれば、従来の高価で危険な化学物質の使用が不要となる。また、従来の RIE 法とは対照的に、我々が提案する H_2 プラズマプロセスは、中圧域の圧力で実施可能なため、高価・精緻な高真空ポンプを使用せずに実現可能というメリットがある。

しかしながら、本研究で利用する中圧 H_2 プラズマで

は、圧力が従来 RIE の 500 倍以上の雰囲気であり、プラズマ中粒子の平均自由行程は極めて短く、異方性のあるイオンの加速や物理スパッタを引き起こす様な入射エネルギーを持たせることは困難と考えられる。このため、本プロセスによるナノコーン形成機構は、まだ不明な点が多い。そこで本研究では、従来に無い高圧力にて高アスペクト比ナノコーンが形成される機構の解明に第一に迫るべく、Si を用いて試みた。また、Si を用いて明らかになったナノ構造創成のための重要因子に関する知見をもとに、Ge 表面へナノ構造を創成するための独自プロセスを考案し、考案した手法を適用することで、光反射率の低減が可能な Ge 表面ナノコーン構造を創成した。

2. 実験方法

本研究で使用した実験装置の概略図を図 1(a) に示す。実験では、抵抗率が $1 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の厚さ $525 \mu\text{m}$ の 4 インチ p 型 Cz-Si(001) ウエハ、ならびに厚さ $500 \mu\text{m}$ 、4 インチ n ドープ Ge(001) ウエハから $3 \times 3 \text{ cm}^2$ の正方形の基板を切り出した。劈開後のサンプルは、 20°C の室温で、クリーンルーム雰囲気に保管した。実験の際には、上記の正方形の劈開サンプルを、アルミニウム製のステージ上に固定した。本研究では、ナノコーン形成に対して自然酸化膜の存在が重要であることが判明したため、Si および Ge とも全ての基板において自然酸化膜を除去すること無く用いた。基板温度(T_s)は、ステージ温度の制御により間接的に制御した。本研究では、パラジウム精製器により 1 ppb 未満の不純物レベルに低減した H_2 ガスを用いた。試料をチャンバー内に導入した後、真空排気と高純度 H_2 ガスパージを 3 回繰り返し、チャンバー内に所定圧力(P_H)の H_2 ガスを充填した。プラズマ発生用の電力印加電極には、目的に応じて、パイプ型電極、もしくは金属メッシュ電極を使用し、電極と基板間のギャップ長は 0.5 mm に設定した。本研究では、まず Si ナノコーン構造に与える H_2 ガス流量の影響を調べるため、水素流量(V_H)を 0、0.5、5 slm と変化させてパイプ電極からプラズマ中へ供給した。この後、

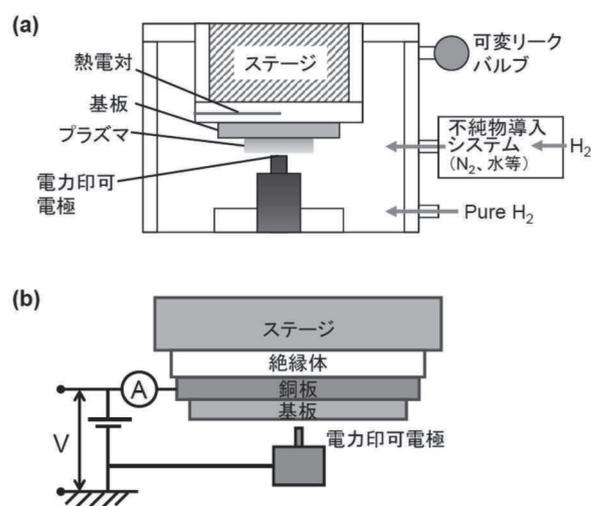


図 1 本研究に用いた実験装置の概要。

電力印加電極に、マイクロ波電力 (2.45 GHz) を供給し、ギャップ内にプラズマを生成した。本研究では、断りの無い限り処理時間を 10 分とした。また、ナノコーン形成に対する加工雰囲気中の微量不純物の影響を調べるため、窒素、水、空気、酸素に注目し、窒素、水、酸素については、自家設計した微量不純物導入システムを利用して、加工雰囲気中に所定量導入した。空気については、クリーンルームの空気をバリアブルリークバルブにより導入量 ($F_{\text{air}}; \text{Pa} \cdot \text{L} / \text{min}$) を制御しつつ導入した。なお、用いたチャンバーの容積は、 3.2 L である。さらに、図 1(b) に示す実験配置により、ナノコーン形成挙動の基板バイアス (V_s) 依存性についても調査した。

加工後サンプルの表面および断面の形態は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、ならびに触針式粗さ計を使用して評価し、形成ナノコーンの高さは、断面 SEM 像から測定した。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) を使用して、ナノコーン Si 中の欠陥を評価した。さらに表面に存在する Si 自然酸化膜の厚さ評価は、分光エリプソメーターを使用して行った。また Si ならびに Ge 酸化物の水素プラズマに対する化学的安定性を、X 線光電子分光 (XPS) により調べた。処理後の Si、ならびに Ge 表面の光反射率は、分光光度計により、積分球を用い、拡散反射率を含めた総反射率として評価した。

3. 結果および考察

3.1 Si を用いたナノコーン形成因子の解明

(a)水素流量依存性 図2は、Si 表面形態の H_2 ガス流量依存性を示す。水素プラズマ処理は、投入電力 200 W、 $T_s=15^\circ C$ で行った。図2(a)、(b)は、それぞれ $V_H=5$ 、ならびに 0 slm で処理した Si サンプルの外観を示す。写真では、表面の反射特性を確認するため、グリッドパターンが Si 表面に投影されている。図2(c)、(d)は、図2(a)、(b)に対応する SEM 像である。 $V_H=5$ slm の場合、図2(a)に示すように、表面の曲率により歪んだグリッドパターンが、処理表面全体に映っている様子が分かる。また、図2(d)から、 $V_H=5$ slm で処理した表面では、意図しない粒子の存在を除き、表面に特徴的な構造は確認されず、滑らかな表面が得られていることが分かる。一方、 $V_H=0$ slm では、図2(b)に示すように、Si 表面が黒化し、図2(d)に示すように Si 表面にナノコーン構造が形成されることが分かった。高 H_2 ガス流量では、Si 基板のプラズマ加熱効果を低下させる傾向がある。水素原子による Si の化学エッチングは、 $80^\circ C$ 付近で最大となり、それ以上の温度では温度上昇とともに化学エッチングの効果は抑制されることが分かっている[12]。以上

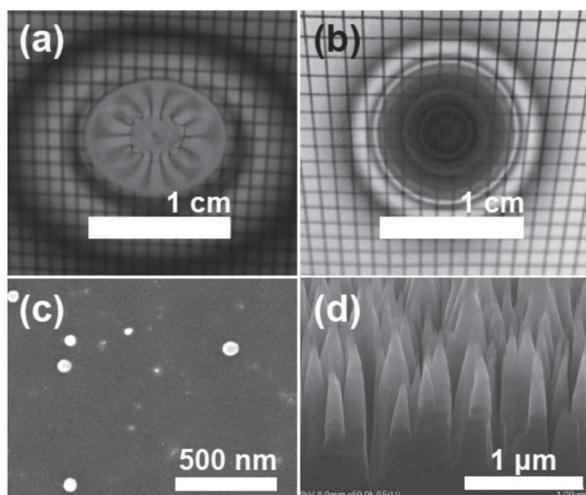


図2 表面形態の水素流量依存性. (a) 5 slm、(b) 0 slm で得た試料の実体観察像、(c)、(d)は(a)、(b)の鳥瞰 SEM 像。

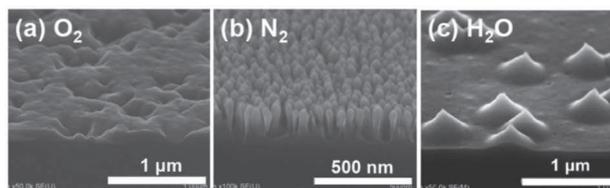


図3 表面形態への微量不純物の影響. (a) O_2 、(b) N_2 、(c)水蒸気を加工雰囲気中に約 10Pa 導入した際の試料の鳥瞰 SEM 像。

の結果から、水素ラジカル(水素原子)による化学エッチングを抑制することが、Si 表面に Si ナノコーン構造を形成する上で重要であることが分かった。

(b)微量不純物の影響 次に、マイクロマスク形成に寄与する因子を探るため、微量の酸素、水分、さらには窒素を微量ガス導入システムにより導入し、Si ナノコーンの形成を試みた。得られた表面形態を図3に示す。図3は、いずれも $T_s=200^\circ C$ 、投入電力 150 W、 $P_H=6.6$ kPa で処理されており、 O_2 (a)、 N_2 (b)、および H_2O (c)を 10–12Pa 導入した雰囲気中で得られた表面を示す。図3(a)に示すように、 O_2 導入では表面粗さが増加するものの、ナノコーンの形成は確認できない。この結果は、形成される SiO_2 が化学的に安定なため、サンプルの異方性エッチングすらも抑制してしまうためと考えられる。一方、図3(b)では、 N_2 の導入により Si 表面に異方性構造の出現が確認できるが、その先端は丸みを帯びており、ナノコーン形成は見られなかった。また、 H_2O を添加した場合は、図3(c)に示すように、突起状の構造物の形成が確認できるものの、アスペクト比の高い形状(直径<高さ)は得られないことが分かる。以上のことから、酸化種、窒化種のみを含んだ水素雰囲気では、ナノコーンの形成は不可能であるといえる。そこで、酸化種と窒化種が同時に存在する空気を導入し、その影響を調べた。ここ

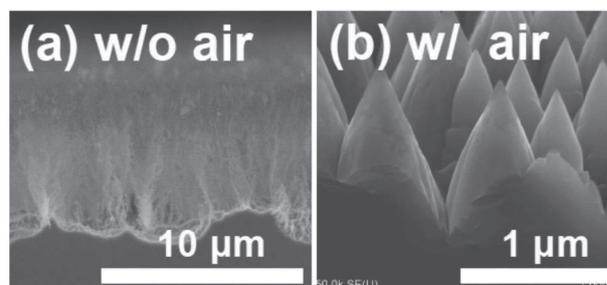


図4 表面形態への空気導入の影響. (a) 空気導入無し、(b) 空気導入有りて加工した試料の断面 SEM 像。

での処理条件は、投入電力 150 W、 $T_s = 15^\circ\text{C}$ 、 $P_H = 3.3$ kPa である。図 4(a)、(b)は、それぞれ、空気導入なし、および有り(2.1 Pa·L/min)で処理された Si サンプルの SEM 像を示している。空気導入が無い場合、図 4(a)に示すように枝状構造で覆われていることが分かる。一方、空気導入有りの場合、図 4(b)に示すように Si 表面にナノコーン構造が形成されることが分かる。これらの結果から、高アスペクト比の Si ナノコーンの形成には、0.1%以下の微量の窒化種と酸化種の同時供給が必要であることを明らかにした。この少量の窒化酸化種の導入により、Si 表面に SiO_xN_y が形成され、これが H によるエッチングに対して酸化膜に比べて不安定なマスク(エッチングも比較的進む)として作用することで、高アスペクト比のナノ構造が形成された可能性がある。

(c)基板バイアスの影響 本研究で用いる様な高い圧力のプラズマでは、平均自由行程が短くなり、ランダムな運動をする中性ラジカルによる等方性エッチングが優勢となると考えられてきたが、このような高圧下においても、異方性ナノコーン形成には Si 表面への異方性イオン衝突が重要であると考え、Si 表面形態の基板バイアス(V_s)依存性を調べた。図 5(a)、(b)、および(c)は、それぞれ、 $V_s = -50, 0$ 、および 50 V で処理された試料の断面 SEM 像を示す。 V_s がゼロ以下の場合、図 5(a)および 5(b)に示すとおり、高アスペクト比のナノコーン構造が Si 表面に出現していることが分かる。一方、 $V_s=50$ V の場合、図 5(c)に示すように、高アスペクト比のナノコーンは消え、低アスペクト比のピラミッド状の突起が Si 表面に出現していることが分かる。このとき、基板にプラズマから流れ込む電流を測定すると、 $V_s=0$ V であってもプラズマポテンシャルにより、 -27 mA のイオン電流が観

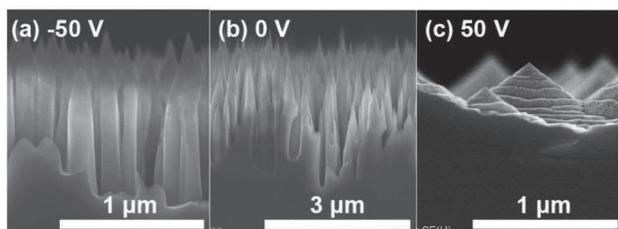


図 5 表面形態への基板バイアスの影響。(a) -50 V、(b) 0 V、(c) 50 V 印加して加工した試料の断面 SEM 像。

測され、 $V_s=50$ V において、流れる電流の符号は逆転した。したがって、ナノコーンの形成には、イオンの試料表面へ入射が必要であることが明らかとなった。この結果は、我々の H_2 プラズマプロセスにおいても、垂直異方性イオンの入射がナノコーンの形成に重要な役割を果たしていることを示唆している。

3.2 Ge 表面へのナノ構造創成と評価

前節での Si におけるナノコーン構造創成因子の検討から、酸窒化物に由来するマスク材、イオン入射、さらには水素ラジカルエッチングの抑制が重要であることが分かった。これらの知見を元に、Ge へのナノ構造創成を試みた。

まず、Ge ならびに bk-Si 形成時のマスク材となる SiO_2 の水素プラズマに対するエッチング特性の温度依存性を調べた。その結果を図 6 に示す。実験では、パイプ電極から 10 slm の流量で水素を供給し、 SiO_2 は 250 W で Ge は 150 W にて処理している。図より、Ge では、基板温度が 150°C から 200°C の近傍で 140 nm/min の最大エッチングレートが得られ、それ以上の温度ではレートが低下することが分かる。ここで、同一条件のプラズマで得られる Si のエッチングレートと比較すると、Ge の値は $1/50$ 以下であった。これは、Ge の水素化物である GeH_4

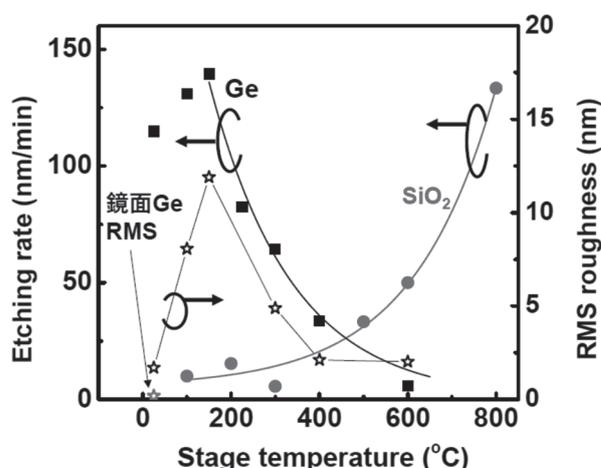


図 6 Ge および SiO_2 の水素プラズマによるエッチングレートの温度依存性とプラズマエッチング後の Ge 表面の RMS 粗さ。

が、 SiH_4 に比べて化学的に不安定であること、さらには Ge 中の水素拡散が Si に比べ速いことが挙げられる[13]。一方、Si ナノコーン形成においてマスク材として作用すると考えられる SiO_2 は、温度上昇によりエッチレートが上昇するが、今回基板温度として想定する 400°C 以下では、Ge と比較して極めてエッチングされにくい材料であることが分かる。図 6 には、AFM で評価した水素プラズマエッチング後の Ge 表面の表面粗さも示すが、Ge の表面粗さは、水素プラズマエッチングにより、鏡面研磨面の初期値から増大し、最もエッチレートが高くなる 150°C の時 12 nm と最大となった。この最大エッチレートにて最大表面粗さとなる傾向は、Si での傾向[10]とは大きく異なる。また基板温度が室温から 150°C に上昇すると、エッチレートは微増を示す一方、表面粗さは著しく増大することが明らかとなった。水素のガス流がある中で得られた表面構造は、構造の間隔が数百 nm に対し、高さは十数 nm 程度、アスペクト比は 1 以下であった。

そこで、 H_2 ガスのプラズマへの直接供給を停止するとともに、 H_2 ガスに対し約 0.1% の濃度で空気を添加しつつ、基板温度 200°C にてプラズマ処理を行った。その鳥瞰 SEM 像を図 7 に示す。図より、Ge 表面には、 $100\text{--}300\text{ nm}$ 程度の直径をもつ構造が現れ、構造高さもその直径と同等の大きさとなり、10 分という短い処理時間ながらアスペクト比の改善が見られた。ここで、Si に比べ Ge で高アスペクト比のナノコーン構造が出現しにくい理由として、図 6 で示したとおり、Ge の水素プラズマによるエッチレートが Si の $1/50$ 以下、さらには H_3^+ 等のイオン衝突により誘起される水素化反応の進展が極めて遅いことが考

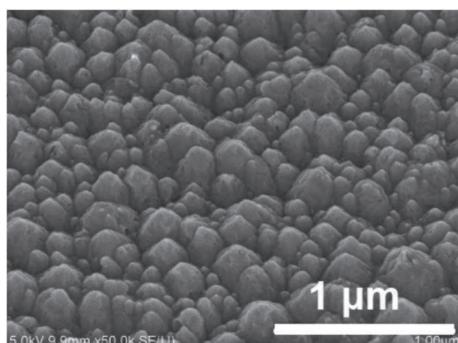


図 7 微量空気添加水素プラズマ加工後の Ge 表面の鳥瞰 SEM 像。

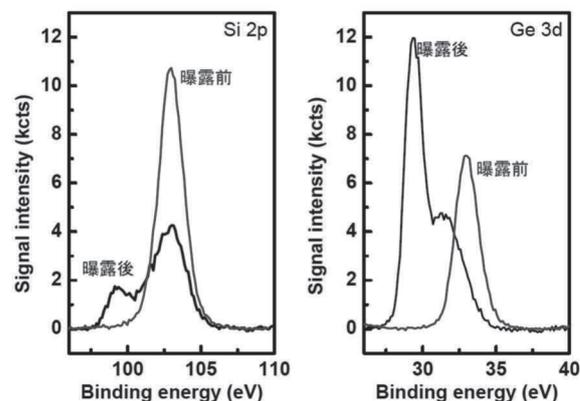


図 8 水素プラズマ曝露前後の SiO_2 ならびに GeO_2 の Si2p ならびに Ge3d コアレベルの XPS スペクトルの変化。

えられる。このため、より長い加工時間を確保すること、もしくはプラズマ密度(イオン密度)を高めることが必要と考えられる。

ここで、Si での知見から、Ge ナノコーンの形成においてもマスク材として有効に作用する材料が、必要と考えられる。そこで、 SiO_2 、ならびに GeO_2 の水素プラズマ曝露による還元挙動を、XPS による Si2p、ならびに Ge3d コアレベルの化学シフト量から比較した。図 8 より、 SiO_2 では、60 分、 600°C の水素プラズマ曝露により、結合エネルギー 103 eV における SiO_2 に由来する Si^{4+} のピーク[14]以外に、 Si^0 に由来する 99 eV にピーク[14]が出現しており、水素プラズマ曝露により還元されていることが分かる。一方、室温にて僅か 30 秒間水素プラズマ曝露した GeO_2 試料に着目すると、プラズマ曝露により GeO_2 に由来する 33 eV のピークは完全に消失し、 Ge^0 ならびに Ge^{2+} を示す、 29 eV 、 31 eV にピーク[15]が出現していることが分かる。この結果から、 SiO_2 に比べ GeO_2 は、極めて還元されやすい酸化物であることが分かる。このことは、微量不純物の添加により生成される GeO_2 は、容易に Ge へと還元されてしまうため、マスク材として作用させにくいことを意味する。

以上の結果を受け、有効なマスク材として作用させることを狙い、 N_2 、 O_2 の他、Si を微量不純物として導入し加工を行った。微量 Si の導入は、Ge 基板表面へ、Si を 40 nm 蒸着することで行った。 N_2 、 O_2 不純物の導入濃度は計 0.1% であり、水素圧力を 6.7 kPa 、加工時間を 20 分

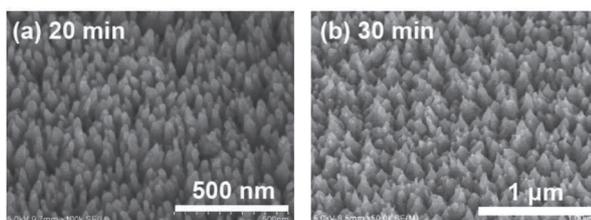


図9 微量空気と Si 不純物導入によりそれぞれの時間水素プラズマ加工した Ge 表面の鳥瞰 SEM 像。

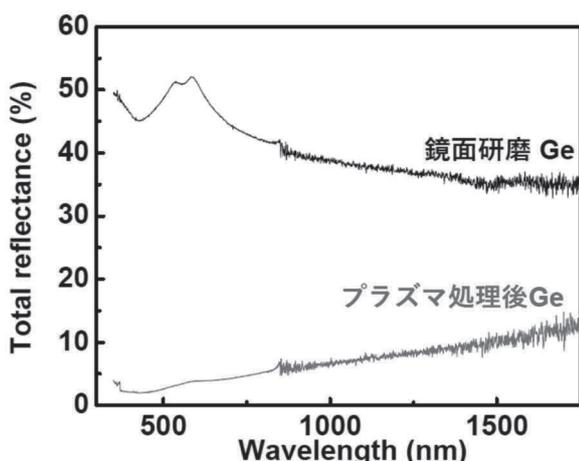


図10 微量空気と Si 不純物導入により 30 分間水素プラズマ加工した Ge 表面ならびに鏡面 Ge の積分球光反射率。

ならびに 30 分とした。得られた鳥瞰 SEM 像を図 9 に示す。図より、加工時間 20 分の場合、加工後の Ge 表面には、直径 50 nm 以下、高さが 100 nm 以上のアスペクト比 2 以上となる Ge ナノ構造が確認でき、Si の導入により、構造物直径が縮小する一方、高さが増加しアスペクト比が向上したことが分かる。また、処理時間を 30 分とした場合には、図に示すとおり、20 分の試料に比べてナノ構造が先鋭化し、ナノコーン状の表面形態が出現していることが分かる。以上の結果から、bk-Ge の創成に向けて Si、窒素、空気からなる不純物の導入が有効であることが示された。

最後に、図 9 で得られた Ge 表面の可視から近赤外域における総光反射率スペクトルを、図 10 に示す。図には、リファレンスとして鏡面研磨 Ge の総反射率スペクトルも示している。図より、鏡面 Ge 試料では、可視域において 40%以上の総反射率を有し、近赤外域においても 35%近い値を呈することが分かる。一方、加工後の Ge 試料では、可視域において 5%以下まで低減されてお

り、長波長化とともに反射率は増加するものの、赤外域においても約 10%以下の反射率を得ることに成功した。このように長波長化とともに総反射率が増大した原因は、作製したナノコーン構造が可視光域の波長にマッチしたものであり、長波長化に伴って、ナノコーン構造による境界面における屈折率傾斜が有効に作用しないためといえる。このため、先に述べた加工時間の長時間化策を取り入れること等で、よりアスペクト比が高く、構造物の高さが、数ミクロンに及ぶ表面構造を作製する必要がある。

4. まとめ

本研究では、高圧水素プラズマを用いた可視から赤外域における bk-Ge の創成に向け、Si を用いて普遍的なナノコーン構造創成因子を解明し、得られた知見に基づき Ge 表面へのナノコーン形成指針を打ち立てた。高圧水素プラズマにおいて、ナノコーン構造を創成するためには、水素原子による化学的なエッチング反応を適度に抑制するとともに、対象材料となる表面にマイクロマスクを形成するための微量不純物の導入が重要であることを明らかにした。また、Si における微量不純物は、窒素、ならびに酸素を同時に供給することが重要であり、どちらか一方では、ナノコーン構造の創成に至らないことも明らかにした。また、バイアス印加による加工特性から、本研究で用いるような高圧域のプラズマにおいても正イオンの入射がナノコーン構造の創成に重要であることも明らかにした。

以上、得られたナノコーン創成因子を元に、Ge 表面におけるマイクロマスクとして GeO_2 は極めて還元されやすいため不適であり、窒素、酸素に加えて Si を微量添加することが、Ge ナノコーン構造を作製するために重要であることを見出した。これにより、可視光波長サイズではあるが Ge ナノコーン構造の創成と総反射率の低減に成功した。また Ge そのものが、Si に比べて水素プラズマによるエッチング作用を受けにくいいため、イオン密度(プラズマ密度)を上げる、もしくは Si 不純物量を制御しつつエッチング時間を長くすることが、赤外域における無反射構造を作製する上で必要と言える。

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、ならびに科学研究費補助金の支援を受けて行われました。ここに謝意を表します。また、本研究に協力していただいた大阪大学大学院工学研究科大学院生の野村俊光氏と多村尚起氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] C.-H. Hsu, J.-R. Wu, Y.-T. Lu, D. J. Flood, A. R. Barron and L.-C. Chen, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 25, 2 (2014).
- [2] H. Savin, P. Repo, G. von Gastrow, P. Ortega, E. Calle, M. Garín and R. Alcubilla, *Nat. Nanotechnol.* 10, 624 (2015).
- [3] M. Casalino, G. Coppola, M. Iodice, I. Rendina and L. Sirleto, *Sensors (Basel)* 10, 10571 (2010).
- [4] C. Huo, J. Wang, H. Fu, X. Li, Y. Yang, H. Wang, A. Mateen, G. Farid and K.-Q. Peng, *Adv. Funct. Mater.* 30, 2005744 (2020).
- [5] C.-H. Hsu, H.-C. Lo, C.-F. Chen, C. T. Wu, J.-S. Hwang, D. Das, J. Tsai, L.-C. Chen and K.-H. Chen, *Nano Lett.* 4, 471 (2004).
- [6] S. Lee, H. Choo, C. Kim, E. Oh, D. Seo, and S. Lim, *Appl. Surf. Sci.* 371, 129 (2016).
- [7] T. P. Pasanen, J. Isometsä, M. Garin, K. Chen, V. Vähänissi, and H. Savin, *Adv. Optical Mater.* 8, 2000047 (2020).
- [8] H. Ohmi, T. Yamada, H. Kakiuchi and K. Yasutake, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 08JD01(2011).
- [9] H. Ohmi, T. Funaki, H. Kakiuchi and K. Yasutake, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49, 035202 (2016).
- [10] H. Ohmi, K. Kimoto, T. Nomura, H. Kakiuchi and K. Yasutake, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 129, 10.5780 (2021).
- [11] N. Takei, F. Shinoda, H. Kakiuchi, K. Yasutake and H. Ohmi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 51, 245203 (2018).

- [12] T. Yamada, H. Ohmi, K. Okamoto, H. Kakiuchi and K. Yasutake, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 10NA09 (2012).
- [13] R.C.Frank, and J.E.Thomas Jr., *J. Phys. and Chem. Solids* 16, 144 (1960).
- [14] M. Y. Bashouti, K. Sardashti, J. Ristein and S. Christiansen, *Nanoscale Res. Lett.* 8, 41 (2013).
- [15] K. Prabhakaran and T. Ogino, “Oxidation of Ge(100) and Ge(111) surfaces: an UPS and XPS study”, *Surf. Sci.* 325, (1995) 263–271.

成果発表:

“Si nanocone structure fabricated by a relatively high-pressure hydrogen plasma in the range of 3.3–27 kPa”, T. Nomura, K. Kimoto, H. Kakiuchi, K. Yasutake, and H. Ohmi, *J. Vac. Sci. Technol. B* 40, (2022).

<https://doi.org/10.1116/6.0001676>

“中圧水素プラズマを用いたシリコンナノコーン形成プロセスに与える水素ガス中不純物の影響”, 多村尚起, 野村俊光, 垣内弘章, 大参宏昌, 2022 年度 精密工学会春季大会学術講演会, 2022 年 3 月 17 日.

“高密度中圧水素プラズマを用いたシリコン表面ナノコーンの作製と反射特性評価”, 多村尚起, 野村俊光, 垣内弘章, 大参宏昌, 2021 年度 精密工学会秋季大会学術講演会, 2021 年 9 月 21 日.

“水素プラズマにより形成したナノコーン構造シリコン表面の光反射特性”, 野村 俊光, 多村 尚起, 垣内 弘章, 大参 宏昌, 2021 年 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 2021 年 9 月 10 日.

“高密度中圧水素プラズマを用いたシリコンナノコーン創成一結晶面方位とナノ構造の相関”, 多村尚起, 野村俊光, 垣内弘章, 大参宏昌, 2021 年度 精密工学会関西地方定期学術講演会, 2021 年 6 月 30 日.

機械学習駆動型マルチパラメータスクリーニング法による 電解反応開発の効率化

茨城大学大学院理工学研究科 量子線科学専攻

助教 近藤 健

(前 大阪大学 産業科学研究所 助教)

1. 緒言

持続可能な社会を実現するためには、ロスの大きな熱エネルギーや毒性の高い遷移金属試薬を使用する化学プロセスからの脱却は至上命題の1つである。様々な次世代型合成プロセスが提案される中で、電気エネルギーを化学反応に直接利用する電解反応は環境低負荷な合成手法として、近年再び大きな注目を集めている。本合成手法は高い反応効率を示すものの、精密有機合成に応用する際、有機化学的パラメータ(試薬の量、反応温度など)に加え、電気化学的パラメータ(電解質の量や電流値など)を最適化する必要がある。熟練研究者の経験に基づく網羅的スクリーニングでも膨大なコストや時間、エネルギーを必要とする。合成反応開発における迅速なパラメータ最適化法が求められる中、今回申請者は最少限の実験試行数から電解反応の最適条件を高効率的に探索する機械学習法を開発し、その実装による電解反応開発のさらなる加速を試みた。先行研究として申請者らはガウス過程回帰と最小限の実験によって収率を可視し、フロー反応の条件探索の効率化を報告している [1]。今回の研究では、多次元パラメータの同時探索を実現すべく、ベイズ最適化に着目した。本手法は、従来の機械学習 [2] に比べ、少ない実験データで回帰モデル構築が可能であり、動的実験計画法の1つとして様々な分野で利用されている。ベイズ最適化の有機化学への応用研究は、我々の報告とほぼ同時期に Doyle らがバッチ反応の条件探索を [3]、布施らがフロー反応の条件探索を [4]、それぞれ報告している。ベイズ最適化法を利用する条件探索では、次に示す①～⑥のプロセスによって、最小限の実験試行数にて高収率を与える反応条

件を予測できる。

- ① 複数のパラメータについて、一定の範囲内をカバーするようにランダムに実験を行い、学習データを収集する
- ② ①で収集したデータを用いて、ガウス過程回帰を行い、平均と分散を算出する
- ③ 平均と分散から算出される獲得関数を最大化する実験パラメータを予測する
- ④ ③で得られたパラメータを実際の実験によって評価する
- ⑤ ④で得られた実験結果を学習データに追加し、②と同様にガウス過程回帰を行い、平均と分散を算出する
- ⑥ 収率を最大化するまで③～⑤を繰り返す

ベイズ最適化は、期待値の最大値を与えるパラメータ付近を注目する「活用」と、データ数の少ないパラメータエリアに注目する「探索」を基本戦略とするため、局所解に陥りにくい。また、獲得関数には EI (Expected Improvement)、PI (Probability of Improvement)、LCB (Lower Confidence Bound) などがあり、これらを任意に使い分けることで、様々な最適化問題に対応できる。

ベイズ最適化を適用する電解反応として、アミンの電解酸化によるケチミンの合成、特に α -ケチミノホスホン酸エステルの合成に着目した (図 1b)。本化合物は四置換炭素を有する生物活性化合物 α -アミノリン酸の前駆体として重要な原料である。 α -ケチミノホスホン酸エステルの合成法は、① α -アシルホスホン酸エステ

ルの縮合反応や aza-Wittig 反応、② 二酸化マンガンやトリクロロイソシアヌル酸を用いるアミンの酸化反応、③ 塩素化されたイミンの Arbuzov 反応が報告されている [5]。しかし、これらの手法では過剰量の試薬や高温反応条件が必要であり、収率も中程度であった。最近、我々の手法とは異なるアプローチではあるものの、④ 電解反応によるアルジミンの C-H ホスホリル化を用いる α -ケチミノホスホン酸エステルの電解合成が報告されている(図1a) [6]。

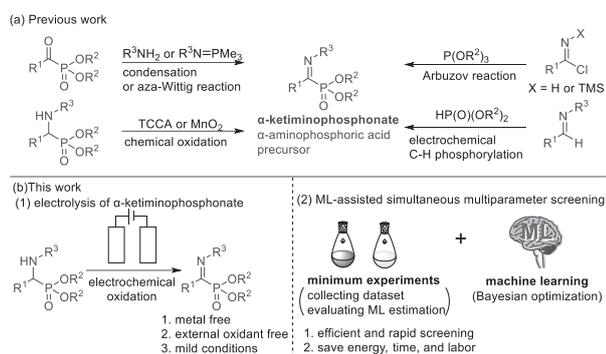


図1 α -ケチミノホスホン酸エステルの合成

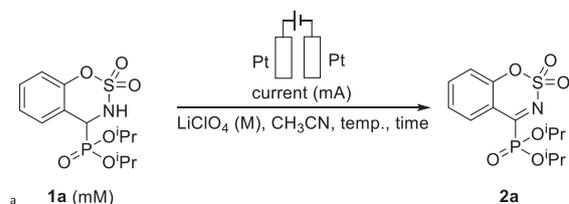
2. 実験方法

表1に示す反応基質アミン **1a** の白金電解酸化において、entries 1~5に示す様々な反応条件 [電流値 (mA)・アミン濃度 (mM)・電解質濃度 (M)・反応時間 (min)・反応温度 (°C)] と、本条件にて得られる α -ケチミノホスホン酸エステル **2a** の収率8~65%を学習データとして収集した。得られた学習データに基づいてプログラミング言語 Python のライブラリーである GPyOpt を利用してベイズ最適化を行った。得られた反応条件を用いて基質一般性を確認し、未反応原料や過剰酸化が見られた反応基質に関しては、再度ベイズ最適化を行い、収率の改善を試みた。本電解合成法のグラムスケール合成を行うことで有用性を示すとともに、得られた α -ケチミノホスホン酸エステルを不斉反応の基質に用いて、光学活性な α -アミノホスホン酸エステル合成を検討した。さらに、本研究の発展研究としてフロー電解反応のマルチパラメータスクリーニングにも展開した。

3. 結果および考察

3.1 アミン **1a** の電解酸化反応のマルチパラメータスクリーニング

表1 ベイズ最適化による反応条件検討①



entry	current (mA)	1a (mM)	LiClO ₄ (M)	Temp. (°C)	Time (min)	NMR yield (%)
1	1	10	0.05	60	180	8
2	2	20	0.2	25	60	16
3	3	10	0.1	40	120	65
4	4	15	0.1	40	60	38
5	5	5	0.05	25	120	26
6	4	11	0.22	50	130	60
7	3	11	0.13	45	120	66
8	1	18	0.05	45	120	3
9	3	9.7	0.12	45	120	65
10	5	10	0.21	45	120	41
11	2	10	0.06	45	120	50
12	3	10.4	0.19	45	120	72 (71)

括弧内数字は単離収率

表1の entries 1-5 を用いてベイズ最適化を行ったところ、entry 6の反応条件が予測された。本条件を実験評価・実証したところ、60%収率にて目的生成物 **2a** が得られた。この結果を加え、entries 1-6を学習データにて再度ベイズ最適化を行ったところ、entry 7の条件が提案され、本条件では66%収率となった。同様に予測された entry 8の条件では収率は3%にとどまった。この結果は「探索」を行った

結果だと考えられる。さらに、ベイズ最適化と実験評価・実証を繰り返したところ、最終的に entry 12 に示す反応条件において、72%NMR 収率 (71%単離収率) で目的物 **2a** を得ることができた。

3.2 基質一般性の検討

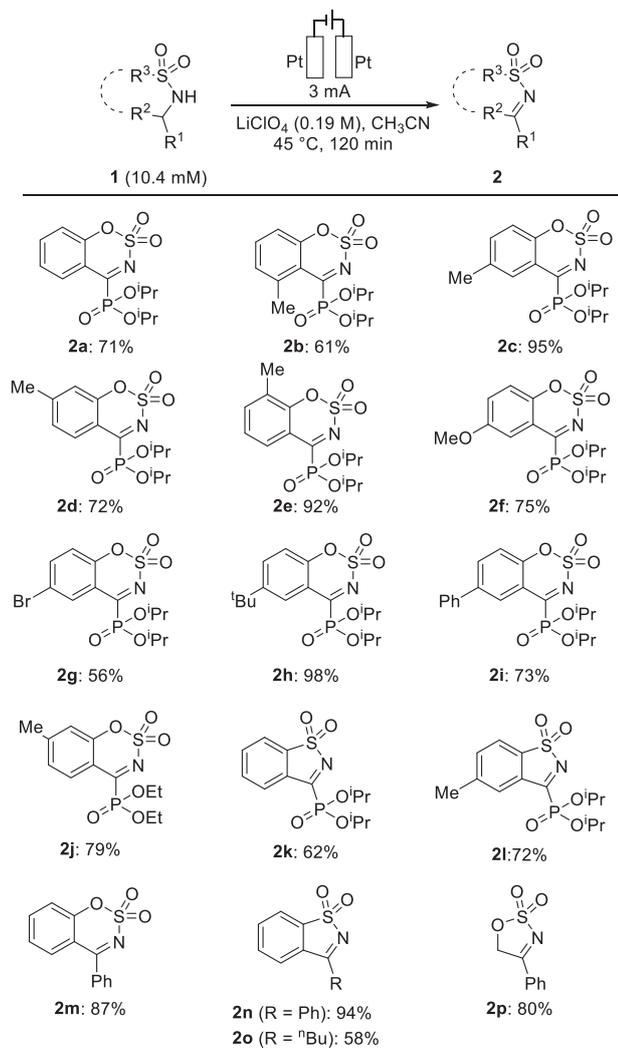
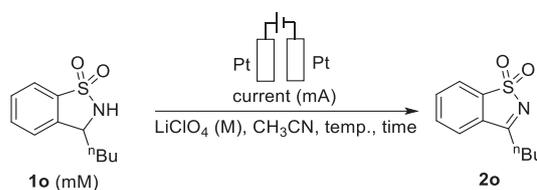


図2 基質一般性の検討①

得られた反応条件を用いて、基質一般性の検討を行った(図2)。様々な位置にメチル基を有するアミンを用いたところ、生成物 **2b-2e** が 61-95%収率で得られた。接合を形成させた(図1)。また、電子供与性基であるメトキシ基や電子求引性基であるブロモ基、立体的にかさ高い *tert*-ブチル基やフェニル基を有する生成物 **2f-2i** や α -ケチミノホスホン酸エチル **2j** も得られた

(56-98%収率)。また、5員環を有する基質も本条件を適用することで、目的のケチミンへと誘導できた (**2k**: 62%, **2l**: 72%)。原料のホスホン酸エステル基は必須でなく、フェニル基やブチル基を有する出発物質を用いた際にも、58-94%収率で目的生成物 **2m-2p** を得ることができた。

3.3 アミン 1o の電解酸化反応のマルチパラメータスクリーニング



entry	current (mA)	1o (mM)	LiClO ₄ (M)	Temp. (°C)	Time (min)	NMR yield (%)
1	1	10	0.05	60	180	46
2	2	20	0.2	25	60	22
3	3	10	0.1	40	120	62
4	4	15	0.1	40	60	53
5	5	5	0.05	25	120	14
6	4	10	0.12	60	180	29
7	3	11.7	0.22	40	120	67 (66)

括弧内数字は単離収率

表2 ベイズ最適化による反応条件検討②

3.2 で検討したいくつかの基質において、未反応原料や過剰酸化が確認され、収率が中程度にとどまった **2b** (61%), **2g** (56%), **2k** (62%), **2o** (58%) については、再度ベイズ最適化を行い、これら基質の適切な電解酸化条件を検討した(表2)。1o をモデル基質とし、表2の entries 1-5 に示す学習データを収集した。3.1と同様にベイズ最適化と実験評価・実証を行ったところ、entry 7 に示す反応条件において 66%単離収率で目的生成物 **2o** が得られた。新たに見出した反応条件を用いて、基質 **2b**, **2g** および **2k** の電解酸化を行ったところ、図3

に示すように、いずれも収率が向上した(括弧内数字は3.1で見出した反応条件下での収率)。

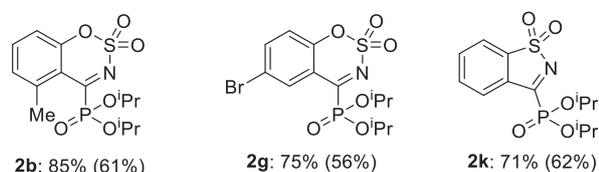


図3 基質一般性の検討②

3.4 グラムスケール合成と不斉反応への展開

電流値を20 mA、反応時間を16時間に変更し、1グラムの基質 **1o** を用いて電解酸化反応を行ったところ、図4に示すように53%収率で目的生成物 **2o** を得た。

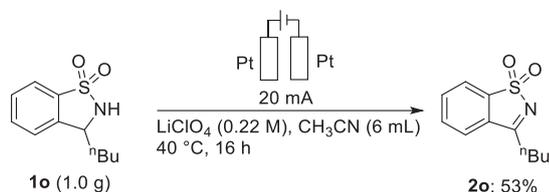
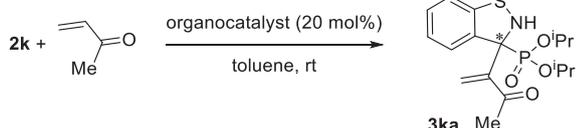


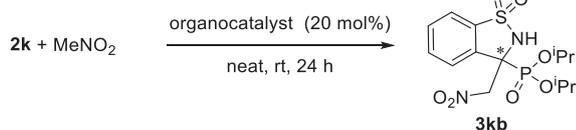
図4 ケチミン **2o** のグラムスケール合成

aza-Morita-Baylis-Hillman reaction



69% yield using PPh_3 for 48 h
71% yield, 70% ee using β -ICD at 0 °C for 72 h

aza-Henry reaction



quant. using 4-dimethylaminopyridine
quant., 24% ee using β -ICD at -25 °C

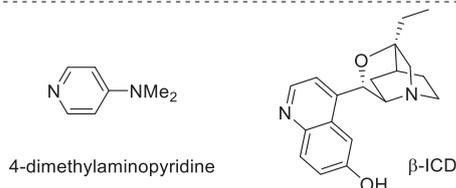


図5 α -ケチミノホスホン酸エステル **2k** を用いる不斉合成

また、5員環を有する α -ケチミノホスホン酸エステル **2k** を反応基質に、有機分子触媒 β -ICDによる不斉

aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) 反応及び、不斉 aza-Henry (アザニトロアルドール) 反応を検討し、光学活性な α -アミノリン酸エステル合成を行った(図5)。メチルビニルケトンを用いる aza-MBH 反応では、目的物 **3ka** が 71%収率、70% ee で得られた。また、ニトロメタンを用いる aza-Henry 反応では、99%収率、24% ee で目的生成物 **3kb** が得られた[7]。

3.5 発展研究: ベイズ最適化によるフロー電解反応のマルチパラメータスクリーニング

フロー反応は安全性や再現性が高く、スケールアップが容易であり、近年精密有機合成工業プロセスへの応用が注目を集めている。フロー反応と電解反応を組み合わせた「フロー電解反応」は両者の長を備えており、魅力的な手法である。しかしながら、フロー反応と電解反応のパラメータ最適化には、多大な労力を要する。そこで、ベイズ最適化によるフロー電解反応のマルチパラメータスクリーニング、特にエネルギーの効率利用を中心に検討した。エネルギー効率の指標である通電量は以下に示す基質濃度や流速に支配される数式 Eq. 1 で表され、本発展研究ではこの数式をベイズ最適化に実装し、通電量を抑えた反応条件を探索するアルゴリズムを開発した。

$$q [F \text{ mol}^{-1}] = F^{-1} A i v^{-1} c^{-1} \quad \text{Eq. 1}$$

q : Passing charge, F : Faraday constant
 A : Electrode area, i : Current density
 v : Volume flow rate, c : concentration of substrate

本手法を適用するモデル反応として、イミン **3** と二酸化炭素を用いるアミノ酸 **4** の合成反応を選択した(図6)。本反応は理想的には通電量2 F/mol で進行する。

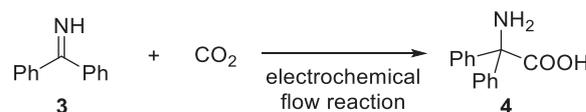


図6 フロー電解反応のモデル反応

表3 ベイズ最適化によるフロー電解反応条件探索

Entry	[3] /M	[Bu ₄ NClO ₄] /M	Current density / mA cm ⁻²	Flow rate / mL h ⁻¹	Electrode distance / μm	Charge passed (q) /F mol ⁻¹	Yield of 4 / %	Current efficiency / %
1	0.08	0.1	25	15	120	2.33	28	24
2	0.08	0.15	40	25	80	2.24	31	28
3	0.04	0.1	10	10	20	2.80	88	28
4	0.04	0.05	25	25	120	2.80	39	33
5	0.12	0.15	15	5	80	2.80	46	63
6A	0.049	0.1	11.1	8.9	30	2.85	90	52
7A	0.062	0.075	12.2	7.4	20	2.98	78	57
8A	0.045	0.12	10.1	9.2	30	2.73	78	58
9A	0.043	0.077	11.9	11.1	30	2.79	81	24
6B	0.04	0.084	10.6	14.6	30	2.03	85	84
7B	0.071	0.053	10.6	8.3	40	2.01	71	71
8B	0.06	0.15	11.7	10.8	20	2.02	77	76
9B	0.042	0.094	12.2	16	20	2.03	88	87

表 3 に示す反応基質のイミン **3** と二酸化炭素のフロー電解反応において、entries 1~5 に示す様々な反応条件 [イミン濃度 (M)・電解質濃度 (M)・電流密度 (mA cm⁻²)・流速 (mL h⁻¹)・電極間距離 (μm)] と、本反応にて得られるアミノ酸 **4** の収率 28~88% (電流効率: 24~63%) を学習データとして収集した。Entries 6A~9A に示すように通電量 q を 2~3 の範囲でベイズ最適化を行ったところ、entry 6A の条件で 90% 収率、52% 電流効率で生成物が得られた。通電量をさらに抑えるために entries 6B~9B に示すように通電量 q を 2~2.1 の範囲に狭め、ベイズ最適化を行った結果、entry 9B に示す条件で 88% 収率、87% 電流効率となり、ベイズ最適化が電解反応だけでなく、フロー電解反応のマルチパラメータスクリーニングにもベイズ最適化が有効であることが分かった[8]。

4. まとめ

電解反応の研究開発の効率化を目指し、機械学習法の1つであるベイズ最適化を用いるマルチパラメータスクリーニングをアミンの電解酸化反応に適用した結果、良好な収率を与える反応条件を 5 個の学習データと 7 個の追加データの合計 12 実験から見出した。ベイズ最適化によって予測された反応条件を用いたところ、様々なケチミン類を良好な収率で与えた。また、収率

に改善の余地がある基質に対しても再度ベイズ最適化を行うことで、新たな反応条件を迅速に見出し、収率の改善に成功した。また、本手法をグラムスケール合成にも展開した。開発したアルゴリズムを基に、電流効率最大化を目的とし、制約付きベイズ最適化アルゴリズムを開発し、フロー電解反応の反応条件探索に用いた。実際、通電量に制約を設けてマルチパラメータスクリーニングを行ったところ、イミンと二酸化炭素から高い収率、電流効率でアミノ酸を与える反応条件を見出した。今後は様々な電解反応にベイズ最適化を適用し、本手法の有用性を示すとともに、アルゴリズムにさらなる改良を加えたい。

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産業科学研究所 機能物質化学研究分野および知能推論研究分野の皆様、国立大学法人横浜国立大学の跡部研究室の皆様には厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] M. Kondo, H. D. P. Wathsala, M. Sako, H. Hanatani, K. Ishikawa, S. Hara, T. Takaai, T.

-
- Washio, S. Takizawa, H. Sasai, *Chem. Commun.* 56 (2020) 1259.
- [2] M. Dörr, M. Hielscher, J. Proppe and S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* 8 (2021) 2621.
- [3] B. J. Shields, J. Stevens, J. Li, M. Parasram, F. Damani, J. I. M. Alvarado, J. M. Janey, R. P. Adam, A. G. Doyle, *Nature* 590 (2021) 89
- [4] N. Sugisawa, H. Sugisawa, Y. Otake, R. V. Krems, H. Nakamura, S. Fuse, *Chemistry—Methods*, 1 (2021) 484.
- [5] A. Maestro, E. M. de Marigorta, F. Palacios, J. Vicario, *Asian J. Org. Chem.* 9 (2020) 538
- [6] K.-J. Li, Y.-Y. Jiang, K. Xu, C.-C. Zeng, B.-G. Sun, *Green Chem.* 21 (2019) 4412
- [7] M. Kondo, A. Sugizaki, Md. I. Khalid, H. D. P. Wathsala, K. Ishikawa, S. Hara, T. Takaai, T. Washio, S. Takizawa, H. Sasai, *Green Chem.* 23 (2021) 5825.
- [8] Y. Naito, M. Kondo, Y. Nakamura, N. Shida, K. Ishikawa, T. Washio, S. Takizawa, M. Atobe, *Chem. Commun.* 58 (2022) 3893.
- Atobe, *Chem. Commun.* 58 (2022) 3893.
- “Reaction optimization of electrochemical synthesis of ketimines by machine-learning-assisted multiparameter screening”, Masaru Kondo, Akimasa Sugizaki, Md. Imrul Khalid, H. D. P. Wathsala, Kazunori Ishikawa, Satoshi Hara, Takayuki Takaai, Takashi Washio, Shinobu Takizawa, Hiroaki Sasai, 第 102 日本化学会春季年会, 2022 年 3 月 24 日.

成果発表:

“Energy-, time-, and labor-saving synthesis of α -ketiminophosphonates-machine-learning-assisted simultaneous multiparameter screening for electrochemical oxidation”, Masaru Kondo, Akimasa Sugizaki, Md. Imrul Khalid, H. D. P. Wathsala, Kazunori Ishikawa, Satoshi Hara, Takayuki Takaai, Takashi Washio, Shinobu Takizawa, Hiroaki Sasai, *Green Chem.* 23 (2021) 5825.

“Bayesian optimization with constraint on passed charge for multiparameter screening of electrochemical reductive carboxylation in a flow microreactor”, Yuki Naito, Masaru Kondo, Yuto Nakamura, Naoki Shida, Kazunori Ishikawa, Takashi Washio, Shinobu Takizawa, Mahito

超分子光触媒の創製と物質変換反応

大阪大学大学院工学研究科
助教 重光 孟

1. 緒言

石油や天然ガスなどの有限のエネルギーに依存している人類にとって、太陽光などの新たなエネルギー源の開拓は重要な課題である。この課題解決に向けて、太陽光を化学エネルギーへと変換する『光触媒』が活発に研究されている。酸化チタンを利用した水の光分解反応による水素発生 (A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37.) が報告されて以来、人工光合成を志向した光触媒の研究が活発に行われている。太陽光を効率的に化学エネルギーに変換し、貯蔵を可能にする光触媒の創出は、地球のエネルギー問題解決に大きな前進をもたらす。また、光触媒はエネルギー問題のみならず、医療応用にも大きな期待が寄せられている。光触媒は化学反応を光で時空間的に制御できるため、疾患部位選択的な低侵襲医療 (光線力学療法 (PDT: Photodynamic Therapy)) を可能にする。

これまで 50 年以上に渡り、『無機化合物』を中心とした光触媒の研究が発展してきた。しかしながら、無機光触媒は依然として利用可能な光波長が主に太陽光エネルギーの 4%しか含んでいない紫外光に限定されるなどの課題を残し、エネルギー変換触媒としては実用化されていない。そのため近年では、可視光で機能する分子光触媒や高分子光触媒が注目を集めている。一般的に分子光触媒は重原子効果によって触媒活性が発現するため、Ru や Ir などの貴金属原子もしくは I や Br などのハロゲン原子を必要とする。そのため、分子光触媒の設計は制限され、光吸収波長や酸化還元電位が限定されてしまい、水素発生や二酸化炭素還元反応などのエネルギー問題に資する反応に成功した分子光触媒は報告例がほとんどない。これらの課題を打破するためにも、新たな光触媒が必要である。

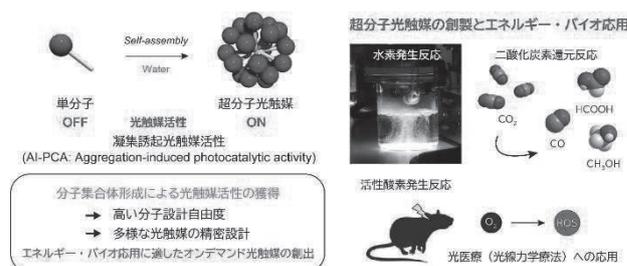


図 1. 超分子光触媒の研究概要：基礎原理の確立と応用可能性の探索

【研究目的】

本研究では、多数の分子の集合体である『超分子』を利用することで革新的な光触媒を開拓することを目的とした(図1)。これまでに分子集合体の形成によって光触媒活性を獲得した例は報告されていないが、分子集合体の形成がもたらす一重項と三重項のエネルギー差 (ΔE_{ST}) の減少や分子間電荷分離によって、多様な有機色素が光触媒活性 (AI-PCA: Aggregation-Induced Photocatalytic Activity) を示し、光触媒として機能すると考えた(図2)。これを実証することができれば、単分子状態では光触媒活性を有していない分子も自己集合によって光触媒活性を獲得できるため、有機光触媒の分子設計自由度は大きく拡張する。従来の分子光触媒で鍵となる貴金属原子やハロゲン原子が不要となり、所望の光吸収波長、酸化還元電位、基質との相互作用など多様な特徴を有するオンデマンドな光触媒が創出できる。コストや環境負荷の観点においても優れた光触媒を創出できる。また、超分子光触媒は数多くの色素分子 (光捕集分子) によって形成されているため、優れた光捕集アンテナとしても機能し、光量子束密度の低い太陽光や生体深部での化学反応が期待でき、光エネルギー変換および光医療材料として有用なマテリアルとなる可

能性がある。さらに、超分子光触媒は非共有結合で構成されるために様々な機能性分子と簡便に複合できるため、無限の可能性を秘めている。様々な機能性分子を適切にハイブリット化して超分子光触媒を進化させることで、さらなるイノベーションをもたらす発展性も有している。

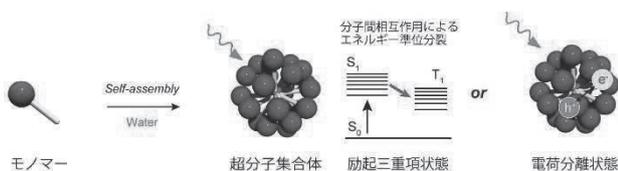


図2. 超分子における励起三重項状態もしくは電荷分離状態の生成による光触媒活性の発現

【研究計画】

本研究では、優れた光捕集機能を有する親水性色素(ローダミン、フルオレセイン、シアニンなど)に長鎖アルキル基などの疎水性置換基(アルキル基など)を修飾した両親媒性分子を合成し、これらを水中で自己集合させることで超分子光触媒を創出する。合成した超分子光触媒の自己集合および光学特性を分光学的手法によって解析した後、触媒活性を評価する(図3)。超分子光触媒の結晶性・流動性や分子集合様式は、光触媒活性と大きく相関する可能性があるため X 線構造解析、電子顕微鏡などで詳細に解析する。また、時間分解分光法および電気化学分析によって、超分子光触媒の『電子状態』や『酸化還元電位』を明らかにし、触媒活性メカニズムを詳細に解析する。

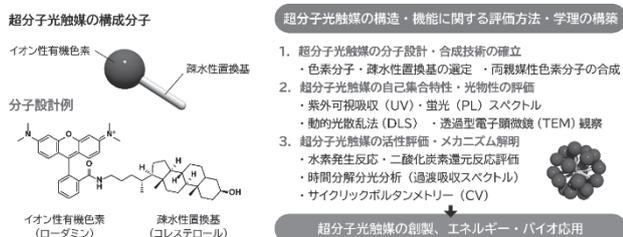


図3. 超分子光触媒の構成分子の例および機能・構造評価

2. 結果および考察

本研究では前述の研究計画に対して、古くから知られる水溶性有機色素であるローダミンの集合体が超分子光触媒として機能することを見出した。さらにローダミンのみならず、フルオレセインやシアニンなどの様々な水溶性色素の超分子集合体が光触媒として機能することを明らかにし、自己集合による光触媒活性の獲得(Aggregation-induced photocatalytic activity (AI-PCA))の一般性を示すことに成功した。また、AI-PCA のメカニズムを種々の分光学および電気化学的手法を駆使することで解明した。これらの超分子光触媒を、水素発生反応および活性酸素(Reactive oxygen species (ROS))発生反応に応用することにも成功し、エネルギー・バイオ応用の可能性を示すことができた。さらに、外部刺激に応答して触媒活性が変化する超分子光触媒を見出した。以下、成果の要点を記述する。

2-1. ローダミンの自己集合による光触媒機能の発現と水素発生反応への応用

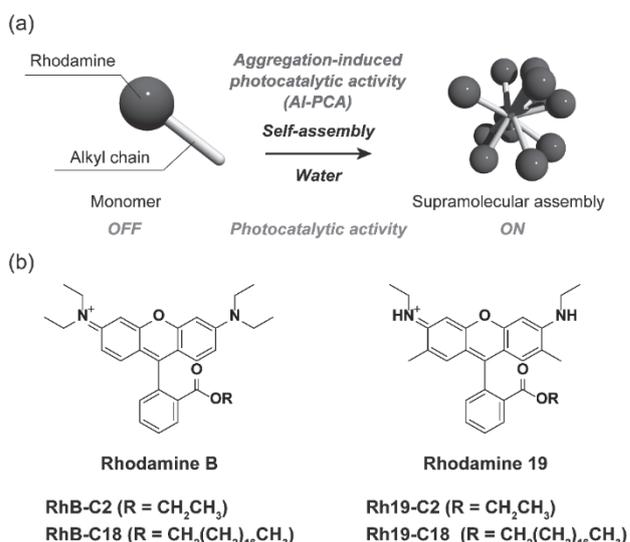


図4. ローダミンを基盤とする超分子光触媒の創製と水素発生反応: (a) 超分子光触媒の模式図、(b) 本研究で用いたローダミン誘導体

本研究では、超分子光触媒および AI-PCA のコンセプトを証明するために古典的な水溶性色素であるロ

ーダミンに長鎖アルキル基を修飾したシンプルな両親媒性分子(RhB-C18, Rh19-C18, 図4)を合成し、自己集合特性および光触媒活性を評価した。比較化合物として、炭素数の少ないエチル基を有する親水性ローダミン(RhB-C2, Rh19-C2)を用いた。RhB-C18/RhB-C2 および Rh19-C18/Rh19-C2 の分子ペアは良溶媒中の単分子状態では同様の光物性を示し、分子集合による物性変化の評価に相応しいペアであることが分かった。水中におけるRhB-C18およびRh19-C18の自己集合特性および光物性を比較した結果、会合体形成に伴う顕著な消光が観測された。また、動的光散乱法(DLS)および透過型電子顕微鏡(TEM)によって100 nm程度のアモルファス状の球状集合体を形成していることが明らかとなった。1,1',3,3',3'-Hexamethylindotricarbocyanine iodide (HITCI)と各ローダミンの混合液への照射後のHITCIの吸光度の減少から光触媒活性を見積もった結果、自己集合によって光触媒活性を獲得することが明らかとなった。

この反応メカニズムを明らかにするため、スピントラップ剤を用いた電子スピン共鳴(ESR)スペクトルによって発生する活性酸素種を検討した結果、RhB-C18 および Rh19-C18 はスーパーオキシドアニオン($O_2^{\cdot-}$)を発生させることが明らかとなった。これは、光励起後に超分子光触媒から酸素への電子移動が生じたことを示している。すなわち、ローダミンは超分子集合体の形成によって対称性破壊電荷分離を起こし、光触媒機能を獲得していることが示唆された。

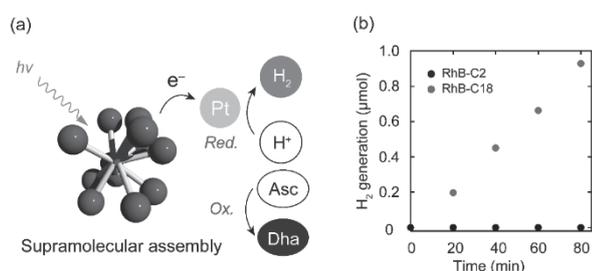


図5. ローダミン超分子光触媒による水素発生反応:(a) 水素発生反応の模式図、(b) Rh-C2 および Rh19-C18 による水素発生量

得られたローダミン超分子光触媒を水素発生反応に応用した(図5)。光触媒にRh19-C18、助触媒として白金ナノ粒子、犠牲酸化剤としてアスコルビン酸を用いた場合には $5.9 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と優れた水素発生効率を示した。この値は、高分子光触媒で近年注目を集めているグラフフェンナイトライド($g\text{-C}_3\text{N}_4$)の $0.67 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ や Covalent organic framework (COF)の $10.1 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ に匹敵する値であった(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1830., *Nat. Chem.*, **2018**, *10*, 1180.)。本研究では、水中で機能する超分子光触媒の創製し、水素発生反応への応用に成功した。これを足掛かりに様々な超分子光触媒が創出されることが期待される。

2-2. Type I ローダミン超分子光増感剤による光線力学療法

本研究では、ローダミン超分子集合体がType I光増感剤として機能することを見出し、これを用いた光線力学療法(PDT: Photodynamic Therapy)は担癌マウスで良好な効果を示すことを明らかにした(図6)。PDTは、光を化合物に照射することで発生するROSなどの活性化学種を利用して病巣を破壊する治療法であり、皮膚癌などの治療に利用され、良好な効果を示してきた。PDTでは、照射によってROSを発生させる光増感剤が重要である。二つの種類の光増感剤が存在し、それらはROS発生メカニズムによって分類されている。電子移動によってラジカル活性酸素種($O_2^{\cdot-}$, OH^{\cdot} , H_2O_2)を発生させるType Iとエネルギー移動によって一重項酸素(1O_2)を発生させるType IIである。有機化合物の光増感剤のほとんどがType IIであるが、それらのPDT効果は酸素濃度依存性があり、細胞分裂が著しく、低酸素環境にある癌細胞周辺では効果が十分ではないことが知られている。そのため、活性酸素ラジカル種以外にも、多様なラジカルの発生が可能なType Iの光増感剤が求められている。しかしながら、Type Iの有機光増感剤を創出するための戦略は確立されていない。本研究では、超分子集合体の形成がType I光増感剤創出の一つのアプローチとなると考え、ローダミン超分子集合体の光増感特性を評価し、癌細胞および担癌マウスでPDT効果を検証した。

Rh19 とオクタデシル基をアミド結合で連結した分子 Rh19-NMA-C18 を設計・合成した(図 6a)。水中における Rh19-NMA-C18 の自己集合特性および光増感特性を評価した結果、自己集合によって Type I の光増感機能を発現することが明らかとなった。これらを細胞に投与すると、照射による細胞生存率の顕著な低下が観測された。さらに、これを担癌マウスに投与して PDT 効果を検討した結果、腫瘍サイズの増加が抑制され、マウスの生存日数が延長することが明らかとなった(図 6b, c, d)。本研究によって、ローダミンが自己集合することで PDT に有用な Type I 光増感剤として機能することが明らかとなった。これは光医療に新たな戦略をもたらすものである。

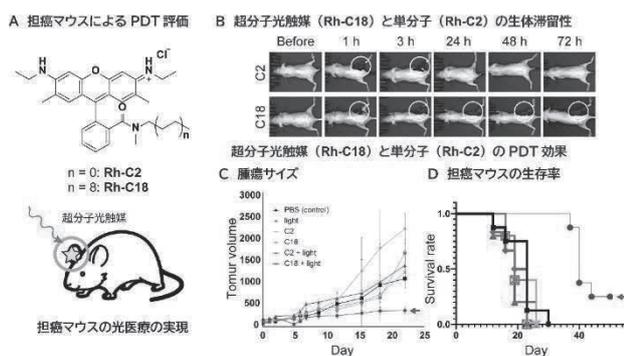


図 6. ローダミンを基盤とする Type I 超分子光増感剤による PDT : (a) ローダミン分子構造、超分子光触媒投与後の (b) 生体滞留性、(c) 腫瘍サイズおよび (d) マウス生存率評価

2-3. ローダミン超分子光触媒の塩水中での活性増強

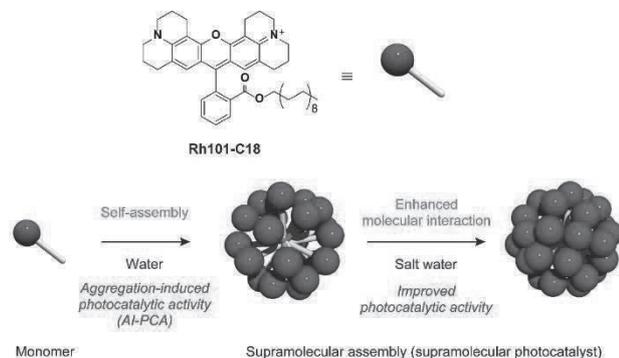


図 7. ローダミン 101 を基盤とする超分子光触媒の塩水による触媒活性の増加

超分子光触媒は非共有結合で構成されるため、分子間相互作用が触媒活性に大きく影響する可能性がある。長鎖アルキル基間の疎水性相互作用を自己集合の駆動力としている超分子光触媒は、水中のイオン強度によって相互作用が強化され、光触媒活性に影響することが予測される。分子間相互作用の増加は、光による電荷分離状態の生成効率や寿命の向上をもたらす。超分子光触媒の活性増強に繋がると考えられる。そのため、水中では進みにくい光触媒反応も高イオン強度の塩水中では良好に進行する可能性があると考えた。また、塩水中での超分子光触媒の利用は、地球上の水の 98% を占める海水中での反応が可能であることを示しており、エネルギー・環境分野への貢献が期待できる。

本研究では、光機能団に Rh101 を選択し、両親媒性分子である Rh101-C18 を合成した(図 7)。この分子は、他のローダミン類と同様に自己集合によって光触媒活性を獲得した。NaCl を添加した結果、濃度依存的に吸収および蛍光スペクトルが変化し、分子間相互作用が強化されていることが示された。HITCI を用いて光触媒活性を評価した結果、塩水中での活性向上が見られた。2-ナフトールの酸化反応では真水中で反応が進行しなかったのに対して、塩水中では良好に反応が進行した。新たなローダミン光触媒を創製し、水中および塩水中での反応触媒活性を評価した結果、塩水中では速やかに光酸化反応が進行することが明らかとなった。本研究成果によって、分子間相互作用と触媒活性が相関し、塩水中で良好な触媒活性を有することを実証できた。このような特徴は無機光触媒や分子光触媒には無い特徴であり、超分子光触媒に特有の性質を明らかにすることに成功した。

2-4. シアニン色素を基盤とする超分子光触媒による水中における有機酸化反応

本研究では、超分子光触媒の一般性を示すためにローダミン類ではないシアニン色素の超分子光触媒の創製に着手した(図 8)。さらに、シアニン色素のアルキル鎖が自己集合によって生み出す疎水場を利用すること

で、水中における非水溶性多環式芳香族化合物の酸化反応を検討した。

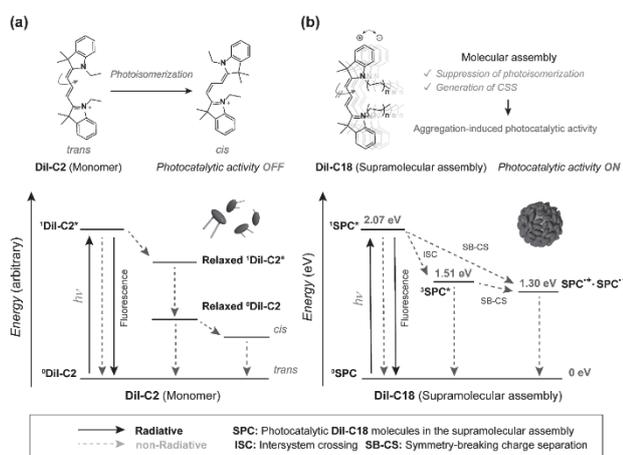


図 8. シアニン色素 ((a) DiI-C2 および (b) DiI-C18) の光照射後の励起状態 (ヤブロンスキーダイヤクルム)

太陽光の効率的な化学エネルギー変換および貯蔵を可能にする光触媒の創出は、地球のエネルギー問題解決に大きな前進をもたらすことが期待される。また、水は地球上に豊富に存在する資源であり、安全かつ安価であるため、水中での光触媒反応がグリーンケミストリーの観点から望まれている (A. Das *et al.*, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 710)。しかしながら、これまでに報告されてきた光触媒による有機変換反応は、ほとんどが有機溶媒中である。これは、多くの有機化合物が非水溶性であることに起因する。本研究では、両親媒性シアニン色素 (DiI-C18: 1,1'-dioctadecyl-3,3,3',3'-tetramethylindocarbocyanine iodide) による超分子光触媒が有する疎水場に非水溶性化合物が取り込まれ、水中で酸化反応を良好に進行することを明らかにした。

吸収・蛍光スペクトル、動的光散乱、透過型電子顕微鏡などによって DiI-C18 の集合体形成を確認し、ローダミン類と同様に自己集合によって光触媒活性が発現することを明らかにした。電子共鳴スピン (ESR) および過渡吸収スペクトル測定によって、光触媒活性は電荷分離状態の形成が鍵であることを明らかにした。親水的な化合物である DiI-C2 は水中で単分子状態であり、光異性化によってほとんどの励起エネルギーを失う (図 8a)。一

方、DiI-C18 は分子集合状態で光異性化が抑制され、対称性破壊電荷分離を引き起こし、触媒活性を獲得することが明らかとなった (図 8b)。発光性の有機色素のみならず、分子運動によってエネルギーを失う有機色素分子も AI-PCA を示すことが分かった。この結果は、多様な有機色素が超分子光触媒として機能する可能性を示している。

Table 1. DiI-C2 および DiI-C18 によるアントラセン誘導体の酸化反応

Substrate	Conversion yield (%)	
	DiI-C2	DiI-C18
Anthracene	< 1	97
Dimethyl anthracene	15	97
Diphenyl anthracene	< 1	60

非水溶性化合物であるアントラセン類が、水中で超分子内部の疎水空間に分散し、良好な収率で酸化反応が進行することも明らかにした (Table 1)。これまでに疎水場を有するメタルフリーの光触媒は報告されておらず、先駆的な研究例である。本研究成果によって、超分子光触媒は非水溶性化合物の水中での反応を可能にすることを示した。

2-5. フルオレセイン色素の自己集合による光増感機構スイッチング

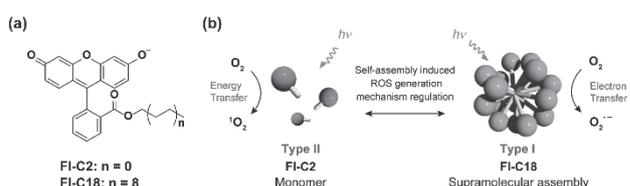


図 9. フルオレセインの自己集合による光増感機構スイッチング: (a) フルオレセイン誘導体の分子構造、(b) 本研究の模式図

光線力学療法 (PDT) では、酸素濃度に依存しない治療効果が望める Type I (電子移動) 光増感剤の開発が求められている。しかしながら、有機化合物で構成される

光増感剤のほとんどは Type II (エネルギー移動) 光増感剤であり、Type I 有機光増感剤が求められている。これまで有機光増感剤は、重原子効果によって系間交差を促進することで開発されてきた。そのため、ほとんどの光増感剤がエネルギー移動を起こしやすい三重項励起状態となり、Type II となる。本研究では、三重項励起状態よりも安定な電荷分離状態への遷移を自己集合によって誘起することで、Type II の有機光増感剤を Type I 光増感剤に変化させることができると考えた。また、超分子集合体内部では三重項-三重項衝突による対称性破壊電荷分離も期待できる。

本研究では、実際に Type II 光増感剤であるフルオレセイン誘導体が実際に自己集合することで Type I 光増感剤に変化することを見出した(図 9)。予備的な実験結果ではあるが、重原子を有するフルオレセイン誘導体(エオシン、エリスロシン)の場合にも、同様の自己集合による機構スイッチングが起こり、系間交差収率の増加に伴って光増感活性が向上していることも明らかになっている。超分子形成が Type I 光増感剤が開発の新たな戦略となることが期待される。

3. 総括・今後の展開

超分子光触媒のコンセプトを示し、ローダミン、フルオレセイン、シアニン色素が自己集合することで光触媒(増感)活性を獲得することを明らかにした。無機、分子、高分子光触媒に続く、第四の光触媒である超分子光触媒の開発に成功し、それらを水中における水素発生反応や有機酸化反応に応用することに成功した。また、光増感反応を生かした光医療(光線力学療法)への応用も可能であることを実証した。本研究期間中に、超分子光触媒の一般性および機能発現メカニズムを明らかにすることに成功し、エネルギー・バイオ応用の可能性を示すことができた。

今後、超分子のデザイン性を生かして『近赤外光で駆動する光触媒』、『水を電子源とする超分子光触媒』、『高耐久性超分子光触媒』を設計し、エネルギー・バイオ応用への挑戦を続ける(図10)。また、超分子の特徴を生かした応用展開を試みる。具体的には、新規光触媒

ソフトマテリアル(液体・ゲル・液晶など)の創製や外部刺激による触媒特性の動的変換や、所望の反応や癌細胞ターゲティングを志向したハイブリッド型超分子の開発に取り組む。超分子光触媒という新領域を開拓して、超分子化学、光化学分野の発展に寄与し、エネルギー・バイオ領域に資するマテリアルの創出を目指す。

超分子光触媒の特徴を活かした今後の展開

高い分子設計自由度 → オンデマンド光触媒
 超分子機能 → 可逆性・刺激応答性光触媒
 機能分子の複合化 → ハイブリッド化による機能改善
 モルフォロジー効果 → 液晶・ゲルなどのソフトマテリアル



図 10. 本研究期間中における超分子光触媒の総括と今後の展開

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。

成果発表:

“Aggregation-induced photocatalytic activity and efficient photocatalytic hydrogen evolution of amphiphilic rhodamines in water”, Hajime Shigemitsu, Youhei Tani, Tomoe Tamemoto, Tadashi Mori, Xinxin Li, Yasuko Osakada, Mamoru Fujitsuka, Toshiyuki Kida, Chem. Sci. 11 (2020) 11843.

“A cyanine dye based supramolecular photosensitizer enabling visible-light-driven organic reaction in water”, Hajime Shigemitsu, Tomoe Tamemoto, Kei Ohkubo, Tadashi Mori, Yasuko Osakada, Mamoru Fujitsuka, Toshiyuki Kida, Chem. Commun. 57 (2021) 11217.

“A Fluorescein based Type I Supramolecular Photosensitizer via Induction of Charge Separation by Self-Assembly”, Hajime Shigemitsu, Kei Ohkubo, Kazuhide Sato, Asuka Bunno, Tadashi Mori, Yasuko Osakada, Mamoru Fujitsuka, Toshiyuki Kida, JACS Au. (2022) published on web (DOI: 10.1021/jacsau.2c00243).

樹木細胞壁の高選択的分画による 新規なバイオリファイナリシステムの構築

京都大学大学院エネルギー科学研究科
特定助教 高田 昌嗣

1. 緒言

地球温暖化という喫緊の課題に対し、樹木などの再生可能なリグノセルロース資源から有用物質の創製が切望される。例えば、石油代替燃料として、バイオエタノールが世界中で積極的に導入されている。バイオエタノールの主な原料は糖蜜やデンプン資源であるが、食糧との価格競合が問題となっており、非可食性資源であるリグノセルロース資源を用いたバイオエタノール生産が注目されている。一般的なバイオエタノール生産には、デンプンなどの多糖類を酵素糖化によって単糖に低分子化し、さらに酵母を用いて単糖をエタノールへと発酵する生物学的変換プロセスが用いられる。一方、リグノセルロースの細胞壁は多糖類のセルロースやヘミセルロース及び芳香族高分子のリグニンが三次元的に複合した緻密な構造を有しており、多糖類の高効率変換には何らかの前処理が不可欠である。

さらに近年、酵素糖化におけるリグニンの阻害効果が明らかとなっている。例えば、物理的阻害による酵素(セルラーゼ)のセルロースへのアクセシビリティの低減や、リグニンとセルラーゼ間の Unproductively binding の生成による阻害が報告されている[1,2]。つまり、高効率変換に向けてリグニンと多糖類の選択的な分画が求められる。化学処理による各成分の分画は検討されているが、大量の薬品や煩雑な後処理に加え、リグニン構造の変性に伴い用途が限定される等、実用化への課題が多い。

樹木細胞壁における構成成分の分布は各組織部位で不均一であり、二次壁は多糖類に富む一方、細胞同士を繋ぐ細胞間層は主にリグニンから成る。従って、各組織部位を分画できれば、構成成分の選択的分画が期待される。さらに、新聞紙・書籍等の需要低

下に伴い、原料となる機械パルプの生産施設の閉鎖が進む中、既存設備を用いた有効活用法が切望される。この機械処理を用いた細胞間層の単離に関する研究が古くから知られており[3]、上手く活用することで細胞組織部位、つまり細胞壁構成成分の分画法への応用が期待される。

そこで、本研究では機械処理を用いた樹木細胞壁の高選択的分画によるバイオリファイナリシステムの基盤構築を目指す。なお、当初の研究計画では未処理の樹木チップを直接機械処理に供する予定であったが、当初の想定以上に装置への負荷が大きい問題が見られた。そこで、当初の計画を変更して、予め熱化学処理をした木質バイオマスに対して、機械処理を施した。なお、熱化学処理として、リグニン構造の親水性を向上させるアルカリ性スルホン化処理を用いた[4]。樹木(針葉樹)のチップとペレットに対して前処理した後、機械処理で解繊し、セルロースリッチ残渣を回収した。残渣(基質)の化学組成分析に加え、酵素糖化性と、酵素のセルロースアクセシビリティ評価を踏まえ、リグニン分布及び組織構造の変化が及ぼす影響について議論する。

さらに、当初の計画時点では具体的な提案にまで至らなかったリグニン画分の有効活用法について、機械処理で得たリグニンからの発光材料の可能性を見出すことに成功したので、その一部を紹介する。

2. 実験方法

2.1 木質バイオマスの前処理及び機械処理

針葉樹のチップ及びペレットをスルホン化処理に供した。試料を 8%Na₂SO₃ 及び 4%Na₂CO₃ を 4:1(液体:木材)の割合で、70°Cの水浴中で 12 時間含浸させた。なお、本条件は針葉樹チップに対する蒸気処

理を用いた際の最適条件である[4]。試薬を含浸させた試料を、蒸気処理(ST)と液体熱水処理(LHW)の二種類の高温高圧処理に供した。STは2L Stake Tech IIで190°C/15分間処理を行った[4]。LHWについては、Parr 高圧バッチ反応器(T316 ステンレス鋼、Parr Instrument Company、Moline、IL)において190°C/15分間処理を行った。いずれの処理でも、得られた分解物をWhatman No.1濾紙を用いて、不溶残渣を回収した。得られたスルホン化処理試料をTwin gearを備えた機械処理(Super Angel juicer、8500)に供し、さらに5000回転のPFIミルで粉砕した。

2.2 酵素糖化処理及びセルロース基質評価

前処理で得られた基質の酵素糖化処理には、Cellic CTec3(Novozymes、Davis、USA)と酢酸緩衝液(50mM、pH4.8)を含む2mLチューブを用い、50°Cで72時間処理した。なお、酵素投入量は40、60 mg CTec3/g of celluloseで行った[5]。

また、バイオマス試料の化学組成はTAPPI standard T-22 om-88法に従って分析した。さらに、酵素の基質中セルロースへのアクセシビリティを評価するため、保水度(WRV)をTAPPI method-256に従って分析した。酸性基の導入は導電率滴定で評価した[6]。

2.3 処理残渣の種々顕微鏡観察

基質の表面構造の観察には、走査型電子顕微鏡(SEM、SU-6600、Hitachi High-Technologies)を使用し

た。凍結乾燥した基質をSEMのスタブ上に置き、金蒸着を行った。また、紫外線顕微鏡を用いて細胞壁中のリグニン分布を観察した。基質をエポキシ樹脂に包埋し、包埋試料をダイヤモンドナイフで0.5 μmの厚さに切り出し、ウルトラマイクロームに取り付けた。得られた切片を石英スライドに載せてからMSP800(Carl Zeiss社、ドイツ)を用いて波長280±5nmで分析した。各組織形態部位でのUVスペクトルは、UV顕微分光装置で分析した(測定スポットサイズ=1×1 μm²)。

2.4 木質バイオマスの機械処理で得られたリグニンの発光特性評価

分類学的位置付けの異なる各種バイオマス資源(スギ(JC、針葉樹)木部、ブナ(JB、広葉樹)木部、ニッパヤシ(NF、ヤシ科)茎葉、トウモロコシ(CC、イネ科)穂軸)を、ボールミル(P-7S、フリッチュ社、ドイツ)を用いた機械処理に供した。粉砕試料を1,4-ジオキサソで抽出し、Bjorkman法に従って、磨砕リグニン(MWL)を精製した[7]。得られたMWLを溶媒にはジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、クロロホルム(CHCl₃)等の特性の異なる9種類の溶媒を用い、ポリマーは疎水性のPMMA(ポリメチルメタクリレート)及び親水性のPHEMA(ポリヒドロキシエチルメタクリレート)を用いた。紫外可視吸光(UV-Vis)及びフォトルミネセンス(PL)スペクトルはそれぞれV-670及びFP-8600DS(JASCO製)で測定した。

表1 針葉樹チップ及びペレットを蒸気処理(ST)及び液体熱水処理(LHW)後、機械処理で得られた不溶残渣の化学組成及び、残渣収率、脱リグニン率、多糖類回収率

Sample	Chemical composition (%)						Yields (%)	Lignin removal (%)	Carbohydrate recovery (%)		
	Arabinan	Galactan	Glucan	Xylan	Mannan	Lignin			Glucose	Xylose	Mannose
Chips	1.5 ± 0.3	3 ± 0.1	47 ± 0.2	6 ± 0.1	13 ± 0.2	28 ± 0.4	-	-	-	-	-
ST	1.7 ± 0.1	1.3 ± 0.1	50 ± 3	5 ± 0.2	10 ± 0.5	26 ± 2	81	25	86	70	61
LHW	0.8 ± 0.1	1.6 ± 0.2	49 ± 1	5 ± 0.7	11 ± 1.4	32 ± 1	80	11	83	71	68
Pellets	1.9 ± 0.1	3 ± 0.1	42 ± 0.1	6 ± 0.1	11 ± 0.4	28 ± 0.1	-	-	-	-	-
ST	0.6 ± 0	2 ± 0.0	53 ± 0.3	4 ± 0	12 ± 0.1	32 ± 0.6	76	12	95	55	83
LHW	0.8 ± 0	1.4 ± 0.1	52 ± 2	5 ± 0.2	8 ± 0.2	27 ± 0.4	75	27	91	64	54

3. 結果および考察

3.1 スルホン化及び機械処理で得られた基質評価

針葉樹チップおよびペレットを蒸気処理(ST)および液体熱水処理(LHW)でスルホン化し、機械処理に供した。表1に示すように、STとLHWでは、スルホン化のための条件が大きく異なることがわかった。(表1)

ペレットの場合、チップに比べて基質中のグルカンとマンナン割合が減少していた。これは、ペレット化の過程でヘミセルロースが加水分解・可溶化していたためと思われる(表1)。しかし、不溶残渣画分の回収率は75-81%と、他の加水分解処理、酸触媒前処理法と比較して高い数値が得られた[8]。また、いずれの処理条件でも脱リグニン率が比較的low、チップはSTでより脱リグニンが進み、ペレットはLHWで効率的に脱リグニンが進行することが明らかとなった。本研究で用いた薬品添加量及び処理条件は、針葉樹チップのSTには最適条件であるが[4]、ペレットのST前処理には最適条件ではない可能性が示唆された。

また、スルホン化による酸性基の導入を評価するため、スルホン酸基とカルボン酸基をそれぞれ強酸と弱酸と定義し、導電率滴定で評価した(表2)。その結果、いずれの前処理でもスルホン酸基の含有量が増加し、脱リグニンした基質ほどスルホン酸を多く含むことが明らかとなった。つまり、スルホン酸基の導入によるリグニンの親水性化が脱リグニンを促進したと考えられる。なお、未処理バイオマスから検出されたカルボン酸は、ヘミセルロースに存在するグルクロン酸の開裂によるものと思われる[9]。

表2 針葉樹チップ及びペレットのST及びLHW処理後、機械処理で得られた不溶残渣の酸性基量

Sample	Acid groups (mmol/kg)		
	Weak	Strong	Total
Chips	55	0	55
ST	66	81	147
LHW	55	67	122
Pellets	54	0	54
ST	49	38	87
LHW	80	107	187

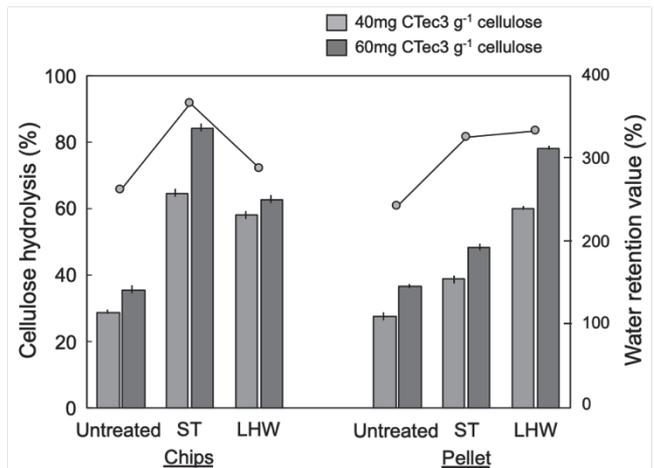


図1 針葉樹チップ及びペレットをST及びLHW処理後、機械処理で得られた不溶残渣(基質)の酵素糖化処理による変換効率及びWRVによる酵素のセルロースアクセシビリティ評価

3.2 酵素のセルロースへのアクセシビリティの向上が酵素糖化効率に及ぼす影響

WRVを用いて酵素の基質中セルロースへのアクセシビリティを評価し、各種前処理法がセルロースの酵素糖化性に及ぼす影響を比較した(図1)。その結果、STとLHWはいずれも酵素糖化性を促進するが、チップの場合はST処理が、ペレットの場合はLHW処理により効率的な単糖への変換が認められた。また、基質のWRVと酵素糖化性には強い相関が認められ、酸性基の導入に伴う細胞壁の膨潤の促進が、WRVの結果に反映されており、アクセシビリティの向上が酵素糖化性を促進していたものと考えられる。

3.3 前処理による脱リグニンのトポ化学

アルカリ性スルホン化処理及び機械処理による脱リグニンのトポ化学を明らかにするため、SEM及びUV顕微分光分析に供した(図2)。ST処理したチップの仮道管二次壁は解繊され、細胞間層は機械処理により剥離し、S₂層(二次壁中層)が露出した状態で、広範に崩壊していた(図2(a-1)中の矢印)。また、一部の仮道管表面は非晶性の複合細胞間層(一次壁と細胞間層)に覆われていた。図2(a-3)に見られるように、二次壁内に

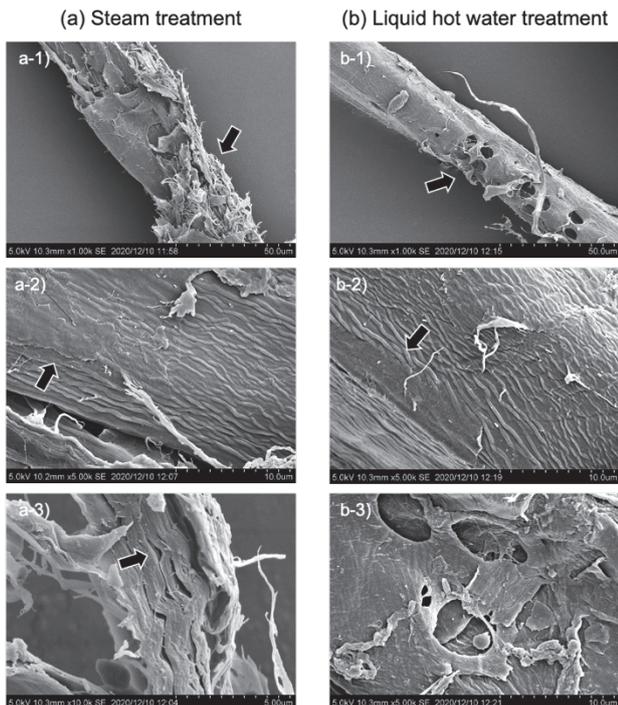


図 2 針葉樹チップを(a)ST 処理, (b)LHW 処理後、機械処理した基質の SEM 画像。a-1), b-1) 低倍率、a-2, 3), b-2, 3) 高倍率。

多数の間隙の形成が認められ、二次壁中セルロースに対する酵素のアクセシビリティを高めていたものと考えられる。この間隙は蒸気処理の過程での急激な圧力低下の結果であると考えられる。一方、LHW では壁孔以外にも複数の穴が生じていた(図 2(b-1)中の矢印)。これは、ST に比べて高压条件下で処理したことに起因すると考えられる。さらに ST と同様に細胞間層が剥離され、S₂層の露出が促進されていた。また、これまでの研究で、蒸気処理や酸処理で得られた針葉樹基質の表面には、直径数 μm のリグニンの液滴が生じることを示している[12]。具体的には、二次壁中のリグニンが、高い含水率と高温条件下で可塑化し、細胞表面に転移する。処理後に温度が常温に戻った後、細胞表面のリグニンは疎水性であるために、液滴を形成し、細胞壁表面に付着する[12]。しかし、本研究の場合はリグニンの液滴は認められず、酸性基の導入に伴う親水性の向上が原因だと考えられる。

一方、ペレットの場合、ST、LHW 共に仮道管細胞壁が破砕されていたが、細胞間層の剥離は認められなかった(図 3(a-2, b-2))。LHW の場合は、S₂層が部分的に

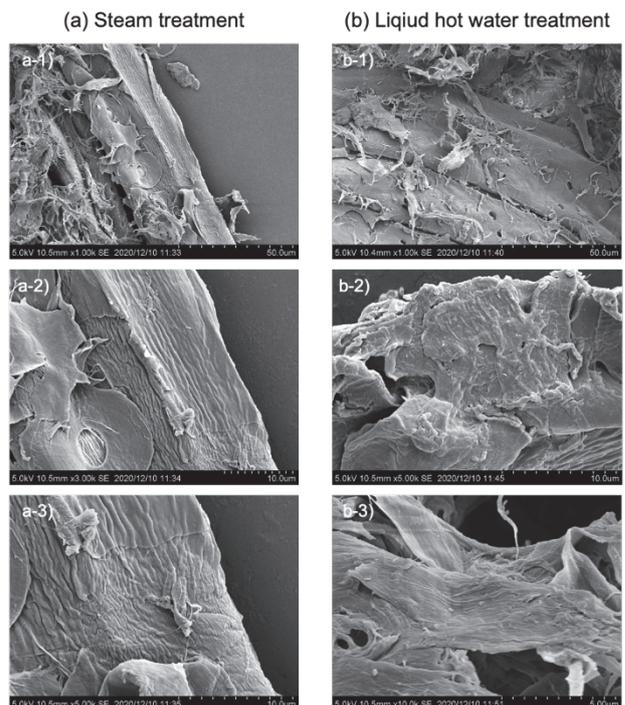


図 3 針葉樹ペレットを(a)ST 処理, (b)LHW 処理後、機械処理した基質の SEM 画像。a-1), b-1) 低倍率、a-2, 3), b-2, 3) 高倍率。

露出していた(図 3(b-3))。

このようにチップとペレットの表面組織には明確な違いが認められたため、各基質の細胞壁内のリグニン分布について UV 顕微鏡を用いて評価した(図 4)。細胞壁構成成分のうち、芳香族高分子であるリグニンのみが UV を吸収する為、黒色部がリグニン分布を示す。実際に各細胞組織部位の UV スペクトルを測定したところ、一般的なリグニンの UV スペクトルに特徴的な 280nm 付近での最大吸光度が確認された(データ記載なし)。

まず ST 処理したチップでは、仮道管細胞壁の広範囲における解繊が認められ、一部は複合細胞間層に囲まれていることがわかった(図 4(a-2))。これは SEM 画像の結果と一致している。また、二次壁と複合細胞間層の間で剥離が生じており、剥離された細胞間層も確認された(図 4(a-3))。ST 処理と LHW 処理の基質を比較すると、ST 処理に伴う急速な圧力解放が解繊を促進し、その結果酵素の細胞壁中セルロースへのアクセシビリティが向上し、酵素糖化性が促進されたと考えられる。

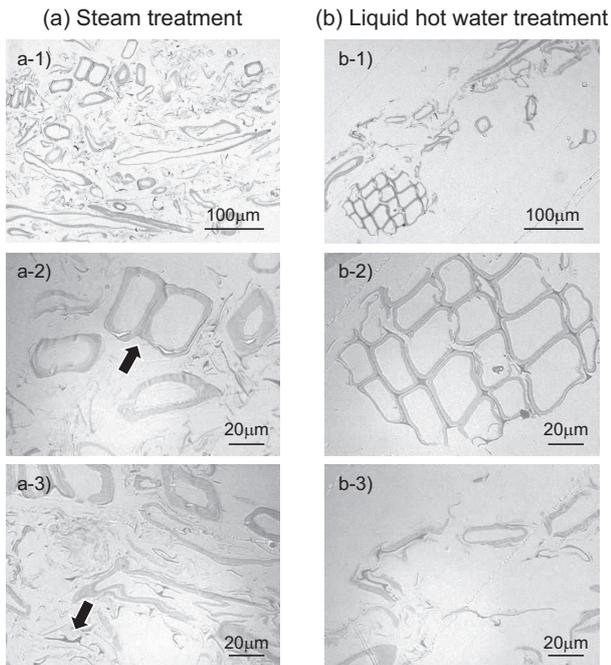


図 4 針葉樹チップを(a)ST 処理, (b)LHW 処理後、機械処理した基質のUV 顕微鏡画像(波長:280nm)。a-1), b-1)低倍率、a-2, 3), b-2, 3) 高倍率。

一方、ペレットの場合、ST、LHW 共に仮道管細胞壁の剥離や解繊よりも、二次壁の破碎が認められた(図5)。高密度試料であるペレットの場合、耐久性の向上が求められており[10]、通常ペレット化の際に高温高压条件を用いることで達成される。従って、ペレットのリグニンはチップに比べてより縮合した構造であると考えられ、実際に二次元 HSQC NMR 分析で β -O-4 結合が減少していた(データ記載なし)。その結果、ペレットリグニンはより縮合構造から構成されるため、機械処理による物理的剥離に対する抵抗力がより強かったものと考えられる。一方で、ペレットは縮合リグニンを多く含むため、LHW に比べて滞留時間が短く、圧力も若干低い ST 処理では、リグニンの反応性が不十分であった可能性が考えられる。

3.4 木質バイオマスの機械処理で得られたリグニンの発光特性評価

ここまで化学処理及び機械処理で得られた残渣(基質)の特性を明らかにしてきたが、バイオファイナリシシステムの構築に向けて、リグニン画分の有効活用が渴

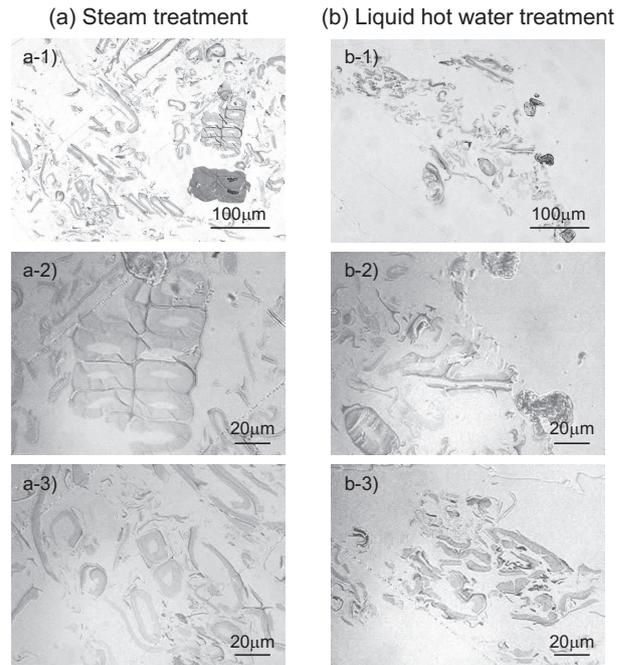


図 5 針葉樹ペレットを(a)ST 処理, (b)LHW 処理後、機械処理した基質の UV 顕微鏡画像(波長:280nm)。a-1), b-1)低倍率、a-2, 3), b-2, 3) 高倍率。

望されている。本研究の遂行過程で新たに発見した、可溶性リグニン画分の発光特性の制御に関する研究を紹介する。樹種の違いが発光特性に及ぼす影響を理解するため、4 樹種の機械処理で調製した MWL の DMSO 溶液中での UV-Vis 及び PL スペクトルを測定した。図 6 に示す通り、いずれも発光が認められ、そのスペクトルは樹種によって異なっていた。この違いはリグニン構造の違いに起因すると考えられる。例えば、トウモロコシ穂軸(CC)はリグニン側鎖にケイ皮酸類が修飾しているため、長波長の紫外線を吸収しており、それに伴い長波長の発光が認められた。

次に、溶媒が発光特性に及ぼす影響を理解するた

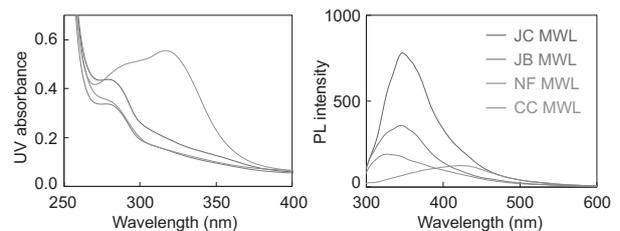


図 6 各樹種 MWL の DMSO 溶液(0.1mg/mL)の UV-Vis 及び PL スペクトル(励起波長:280nm)。

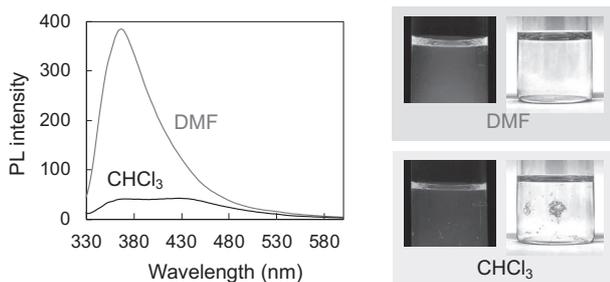


図 7 ブナ MWL の DMF 及び CHCl_3 溶液の PL スペクトル (励起波長: 320nm)。その写真 (励起波長: 365nm)

め、ブナ (JB) の各種溶媒中での発光特性を評価した。いずれの溶媒でも発光が認められたが、特に DMF と CHCl_3 で大きな差があり、図 7 に示すように CHCl_3 中では発光強度の低下 (消光) が認められた。この違いについて、会合体の寄与が考えられる。高濃度溶液をしばらく静置すると、 CHCl_3 では図 7 に示すような凝集物の形成が確認される一方、DMF では認められなかった。動的光散乱測定や、SEM、FT-IR による芳香族部位周辺のマイクロ環境調査の結果より、リグニンの芳香族部位 (発色団) の近接に伴い、エネルギー移動に基づく消光が生じ、結果として会合体を形成することが明らかになった。つまり、近接する発色団 (芳香族部位) 間距離を十分に確保させることで消光を抑制できることが示唆された。

この結果を踏まえ、固体材料への応用を検討した。ポリマー溶液にリグニンを分散させてキャストすることで、会合体の形成を抑制し、透明な発光フィルムを調製した。溶媒及びポリマーの特性が発光特性に及ぼす影響を調べるため、JB を分散させた PHEMA 及び PMMA

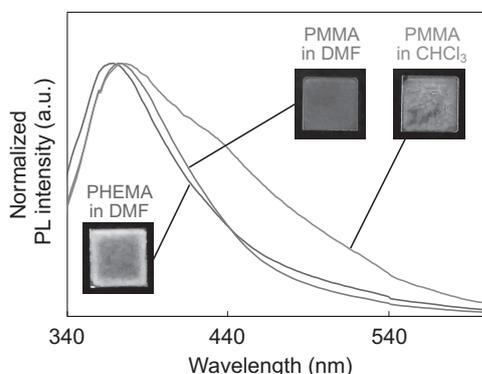


図 8 ブナ MWL を分散させた各種フィルムの標準化 PL スペクトル (励起波長: 320nm)

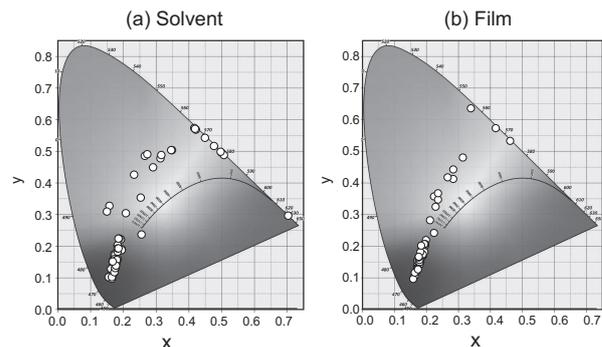


図 9 種々リグニンの (a) 溶液及び (b) フィルムで得られた PL スペクトルの色度座標

フィルムの PL スペクトルを図 8 に示す。同じ溶媒 (DMF) でもポリマー (PHEMA・PMMA) により PL スペクトルは異なっており、また同じポリマー (PMMA) でも溶媒 ($\text{DMF} \cdot \text{CHCl}_3$) により PL スペクトルが異なることが明らかとなった。さらに、分子量の異なる PMMA を用いた検討から、分子量と発光強度に相関が認められた。溶媒系でも粘度と発光強度に相関が認められ、メディアの硬さが発光強度に影響することが示唆された。

以上の知見を踏まえ、樹種・抽出法・溶媒・ポリマーの選択によって、図 9 の色度座標にプロットした通り、多彩な発光を創出することに成功した。

4. まとめ

当初計画していた木質チップからの直接機械処理による細胞壁分画は想定以上の装置への負荷から断念したが、熱化学前処理 (アルカリ性スルホン化処理) に機械処理を組み合わせることで得られたセルロースリッチ残渣から、高効率な酵素糖化率が達成できた。特に試料の違い (チップ・ペレット) 及び熱化学処理の違い (蒸気・液体熱水) の影響について、トポ化学的視点から、リグニン分布の変化と酵素糖化性に及ぼす影響を明らかにした。さらに、機械処理で得られたリグニン画分の新規有効活用法として、発光材料の可能性を発見した。特に樹種の違いによる発色団構造の多様性から発光色の制御、メディア (溶媒・ポリマー) の特性制御から発光強度の制御を可能にした。本研究成果が、樹木資源の新たなバイオリファイナリシステムの構築に向けた基盤技術と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、カナダ・ブリティッシュコロンビア大学森林学部の Jack Saddler 教授と Wu Jie 博士、国立大学法人京都大学大学院エネルギー科学研究科の河本晴雄教授、佐川尚教授、岡崎豊助教に厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] S. Nakagame, R.P. Chandra, J.F. Kadla, J. Saddler, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 4507-4517.
- [2] X. Li, Y. Zheng, *Biotechnol. Adv.* 35 (2017) 466-489.
- [3] P. Whiting, D.A.I. Goring, *Wood Science and Technology* 16 (1982) 261-267.
- [4] J. Wu, R.P. Chandra, M. Takada, P.D. Rio, K.H. Kim, C.S. Kim, L. Liu, S. Renneckar, J. Saddler, *Bioresour. Technol.* 315 (2020) 123789.
- [5] M. Takada, J. Saddler, *Sustainable Energy & Fuels*. 5 (2021) 424-429.
- [6] R.P. Katz, A.M. Scallan, *Sven. Papperstidning*, 87 (1982) 48-53.
- [7] A. Björkman, *Sven. Papperstidn.* 59 (1956) 477-485.
- [8] R.P. Chandra, R. Bura, W.E. Mabee, A. Berlin, X. Pan, J. Saddler, in: *Biofuels*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2007) pp. 67-93.
- [9] H.V. Scheller, P. Ulvskov, *Annu. Rev. Plant Biol.* 61 (2010) 263-289.
- [10] M. Takada, R.P. Chandra, J. Wu, J. Saddler, *Bioresour. Technol.* 302 (2020) 122895.

成果発表:

- [1] “Pretreating softwood chips and pellets by alkali sulfonation and thermomechanical pulping and its influence on lignin redistribution and the enzyme mediated hydrolysis of the cellulose component”, Masatsugu Takada, Jie Wu, Pablo del Rio, Haruo

Kawamoto and Jack Saddler (submitted)

[2] 高田昌嗣、岡崎豊、リグニン含有蛍光液およびリグニン含有蛍光材料、出願番号 特願 2021-122045、出願日 2021/07/26

[3] “リグニンの発光特性: 樹種、抽出法、溶媒及びポリマーによる発光特性の制御”, 高田昌嗣, 岡崎豊, 河本晴雄, 佐川尚, 第 30 回日本エネルギー学会年次大会, 2021 年 8 月 2 日.

(*本研究発表で、2021 年度日本エネルギー学会奨励賞受賞)

[4] “リグニンからの発光材料の創製: 樹種、抽出法、溶媒及びポリマーによる発光特性の制御”, 高田昌嗣, 岡崎豊, 河本晴雄, 佐川尚, 第 66 回リグニン討論会(リグニン学会第 3 回年次大会), 2021 年 11 月 5 日.

[5] “Photoluminescence and chiroptical properties of various lignins in solvents”, M. Takada, Y. Okazaki, H. Kawamoto, T. Sagawa, MRM2021 Materials Research Meeting, 2021 年 12 月 14 日.

[6] “Creation of photoluminescent lignins controlled by lignocellulosic species, extraction methods, solvent and polymers”, M. Takada, Y. Okazaki, H. Kawamoto, T. Sagawa, ISWFPC 2021, 2022 年 3 月 22 日.

[7] “Topochemistry of delignification on woody biomass using thermochemical treatments”, M. Takada, Sakura Science Exchange Program, 2022 年 3 月 7 日.(*招待講演)

逆強化学習および模倣学習を用いた分散制御システムによる 配電系統電圧適正化

大阪公立大学大学院工学研究科

講師 高山 聡志

1. 緒言

従来の配電系統における電圧変動を抑制する制御として、負荷時タップ切替変圧器(LRT:Load Ratio control Transformer)や、線路の途中に設置される電圧調整器(SVR:Step Voltage Regulator)といった制御機器を用いた自端電圧制御が広く普及している。しかし、今後 PV 等の分散型電源の配電系統の導入が増加すると、自端の電流や電圧の変化が負荷変動によるものか、PV によるものかの判断がつかず、LRT や SRT による正常な制御ができず、適正電圧範囲を逸脱してしまう可能性がある^[1]。そのような状況において、LRT や SVR を遠隔で制御することが可能である集中制御方式への注目が高まっている。集中制御方式は、配電系統に設置されたセンサ等から系統全体の状況を中央の親局で把握し、制御が必要であると判断した場合には、親局から遠隔での制御指令を送ることにより、系統全体の電圧管理を行うことができる^[1]。このような利点から配電系統の電圧制御における集中制御方式の検討が進んでいる。一方で、親局の故障によりシステムが停止した場合や、通信の遅延や通信設備の故障などにより、システム全体一時的に制御できなくなる箇所が生じる可能性がある。そのような場合に、制御指令が送れない箇所を自端の情報のみで制御を行う分散制御^[2]に切り替え、独立して継続的に運用を行うことが望ましいと考えられる。

従来では変動する電圧に対して、許容値を逸脱しないように LRT や SRT によるタップの切り替えをすることで電圧を調整している。しかし今後 PV 等の分散型電源の配電系統の大量導入により、配電系統に流れる電流が短い周期で変動することになり、従来の電圧調整方法では、短周期電圧変動への対応は難しく、また従来

以上の頻繁なタップ切り替えが発生するため、機器の寿命の短縮が懸念される。このような短周期の電圧変動への対応として、蓄電池の活用が検討されている^[3]。蓄電池による有効電力制御によって、PV の余剰電力による逆潮流や、電圧変動を抑制することができ、脱炭素社会に向けた動きや電力システムの安定性の向上、またレジリエンスの強化に貢献する技術として注目されている。また 2030 年までに定置型蓄電池の設備コストは現在の 50%~60%まで低下し、蓄電池の導入量も現在の 2GW から 2030 年には 235GW に増加すると見込まれている。このような蓄電池の性能や低コスト化から、PV 等の分散型電源を導入した配電系統における電圧制御に必要なと言える。

本研究では、今後 PV が配電系統に大量導入された場合に、PV による発電で起こる逆潮流問題、また逆潮流による配電系統末端部における需要家の電圧逸脱問題への対策として、蓄電池の有効電力制御を行うことで電圧上昇を抑制することを考える。この蓄電池の制御に関して、全体最適を達成できる集中制御方式での制御が望ましいが、集中制御方式は親局の故障や通信の遅延により、システム全体の制御ができなくなる可能性がある。このような面に対して、分散制御方式での制御は、各制御装置が最適な制御を行い、システム内における部分的な故障に強いというメリットがある。しかし、分散制御方式は各制御装置の個別最適であるため、システム全体が最適な状況へと制御することは難しい。以上より、故障等の影響の波及が少ない分散制御方式において、システム全体の最適化を図ることができる集中制御方式における結果を模倣した制御を、分散制御方式にて実現できることが望ましいと考えられる。そこで本研究では、集中制御方式の結果を模倣した分散制御方式に

における蓄電池運用の実現を目指し、集中制御方式における最適な制御結果の報酬推定を研究目的とする。

本研究では、集中制御方式における最適な制御結果の報酬推定に、強化学習(RL: Reinforcement Learning)および逆強化学習(IRL: Inverse Reinforcement Learning)^[4]といった機械学習の概念を取り入れる。強化学習は、環境の変化に対して報酬を得ることで試行錯誤的に最適な行動を学習する機械学習の手法の一つである。強化学習は、十分なデータを収集することが困難な環境において、エージェント自身が環境から情報を収集できるといった利点がある。さらに、変化する環境から報酬を得ることによって最適な行動を学習していくため、時間経過によって変化の多い環境における学習にも適している。しかし、強化学習における報酬は、人間による設計のため困難な場合が多い。このような課題に対し、報酬関数の推定が可能である逆強化学習という方法が存在する。これはエージェントがエキスパートと呼ばれる最適な行動を行う行動主体を観測し学習することによって、報酬関数の分からない環境の報酬関数を推定するといった学習方法である。これにより、強化学習の課題であった報酬の設計に関して、逆強化学習を用いることによって、報酬関数を自ら設計することなく得られることが可能となる。以上より、本研究では、最適な行動から報酬を推定できる逆強化学習を用いることで、集中制御方式による蓄電池運用時の最適な制御結果の報酬推定を行う。また、報酬推定結果をもとに強化学習を行い、最適分散型制御の達成を狙う。

2. 強化学習及び逆強化学習

2.1 強化学習

強化学習は、エージェントと呼ばれる行動主体が行動対象である環境に対して行動 a を行い、報酬 r と呼ばれる行動の「良さ」を表す指標を最大限獲得できる行動戦略を試行錯誤的に学習する手法である。

本研究では強化学習アルゴリズムの一つである Q 学習を用いた。Q 学習とは、獲得報酬の見積もりを表す状

態行動価値(Q 値)を試行錯誤的に学習する手法である。エージェントが環境の状態 s の下で行動 a を選択した時、環境の状態は s' に移る。その際、エージェントは行動に対しての報酬 r を環境から受け取り Q 値を更新する。全ての Q 値は、Q テーブルと呼ばれる状態と行動からなる表に保存され、エージェントは Q テーブルを基に行動決定していく。本研究では、エージェントを蓄電池、環境を配電システムとし学習を行う。Q 値の更新は次の(1)式によって行われる。

$$Q(s, a) \leftarrow Q(s, a) + \alpha[r + \gamma \max_{a'} Q(s', a') - Q(s, a)] \quad (1)$$

ここで、 α ($0 < \alpha < 1$) は学習率、 γ ($0 < \gamma < 1$) は割引率を表す。 α が大きいほど 1 回の学習での Q 値の更新量が大きくなり、 γ が大きいほど将来の行動による報酬を現在の価値として考慮することになる。本研究では、 α を 0.9、 γ を 0.1 とする。

学習時の行動選択方策として、本研究では ϵ -greedy 法を用いた。 ϵ -greedy 法は探索を行うためにある確率 ϵ ($0 \leq \epsilon \leq 1$) でランダムな行動を、残りの $1 - \epsilon$ の確率で状態に対する Q 値が最も大きくなる行動を選択する方法である。 ϵ を徐々に下げていき、探索から知識利用へとバランスよく行うことができる。

2.2 逆強化学習

一般的な強化学習では、人為的に報酬を設計するのが困難な場合が多い。そこで逆強化学習の目的は、問題の最適な行動を実行していると仮定されるエキスパートの振る舞いを、報酬関数として推定することである。本研究では Ng の逆強化学習^[5]を用いる。Ng の逆強化学習では、各状態 $s(1, 2, \dots, N)$ における最適な行動 a_1 を所与とし、式(2),(3)で示す線形計画問題を解くことによって報酬関数 R を推定する。

$$\text{maximize: } \sum_{i=1}^N \min_{a \in A} \{ (P_{a_1}(i) - P_a(i)) (I - \gamma P_{a_1})^{-1} R \} - \lambda \|R\|_1 \quad (2)$$

$$s. t. : (P_{a_1}(i) - P_a(i))(I - \gamma P_{a_1})^{-1} R \geq 0 \quad (3)$$

式(2)より報酬関数 R は各状態 s における報酬 r_s で与

えられる。状態遷移確率 P_a は行動 a の状態遷移確率で与えられる $M \times M$ 行列であり、状態 s から行動 a をとり s' に遷移する確率を $P_{(ss')a}$ とする。 λ は獲得する報酬の総量を調節するパラメータであり、 λ を大きくするほど単純な解が得られる(7)。式(2)に示す目的関数は、各状態の最適行動の Q 値と、それ以外の行動の Q 値の差を全状態に対して算出し、この合計を最大化するというものである。制約条件は、各状態の最適行動 a_1 から導かれる報酬の期待値(Q 値)が、最適行動以外の行動の Q 値より大きくなることを保証するものである(7)。

一方、蓄電池SOCの報酬関数推定では、推定を各時間帯で推定しているため、Ngの逆強化学習では時系列の状態遷移の表現に課題があった。そこで、本研究ではエキスパートの状態遷移に着目し報酬を得ることができるMax Entropy^[6]という手法を採用した。以下の手順が本研究で行なったアルゴリズムである。

1. エクスパートのデータを特徴 f_{expert} に変換
2. エージェントの状態遷移特徴 f_ζ とパラメータ θ を設定し、エキスパートの状態遷移に対する報酬 R を計算
3. 2 で計算した報酬 R のもとで戦略(方策) P を最適化
4. 3 で最適化した戦略 π より状態遷移特徴 f_ζ を計算
5. エクスパートの特徴 f_{expert} と 4 で計算した状態遷移特徴 f_ζ の差異でパラメータ θ を更新
6. 2~5 を繰り返して、 f_ζ を f_{expert} に近づけていく

3. 提案手法

3.1 最適化に基づく蓄電池充放電電力決定手法

本研究では逆強化学習で報酬関数を推定するためのエキスパートの行動として集中制御方式による蓄電池の最適充放電電力について最適化問題として定式化を行い、決定する。

配電系統の電圧適正化を目的とした集中制御方式での蓄電池運用を以下の最適化問題として考える。

目的関数

$$\text{minimize: } \sum_{t=1}^T P_{in}(t) + P_{out}(t) \quad (4)$$

制約条件

$$P_{DG,i}(t) - P_{L,i}(t) - P_{in}(t) + P_{out}(t) = V_i(t) \sum_{k=1}^n V_k(t) \{G_{ik} \cos(\theta_i(t) - \theta_k(t)) + B_{ik} \sin(\theta_i(t) - \theta_k(t))\} \quad (5)$$

$$Q_{DG,i}(t) - Q_{L,i}(t) = V_i(t) \sum_{k=1}^n V_k(t) \{G_{ik} \sin(\theta_i(t) - \theta_k(t)) - B_{ik} \cos(\theta_i(t) - \theta_k(t))\} \quad (6)$$

$$P_{DG,i}(t) - P_{L,i}(t) = V_i(t) \sum_{k=1}^n V_k(t) \{G_{ik} \cos(\theta_i(t) - \theta_k(t)) + B_{ik} \sin(\theta_i(t) - \theta_k(t))\} \quad (7)$$

$$SoC(t_{soc} + 1) = SoC(t_{soc}) + \frac{\Delta t}{E_{kWh}} \left(\eta_{PCS} \cdot P_{in}(t) - \frac{P_{out}(t)}{\eta_{PCS}} \right) \quad (8)$$

$$0 \leq SoC(t) \leq 100 \quad (9)$$

$$P_{min} \leq P_{in}(t), P_{out}(t) \leq P_{max} \quad (10)$$

$$V_{min} \leq V_i \leq V_{max} \quad (11)$$

ここで、 i, n はノード番号、ノード総数、 t, T は計画コマおよび最大コマ数 ($T = 96$)、 Δt はコマ時間幅(本研究では1コマ15分であるため、 $\Delta t = \frac{15}{60} = \frac{1}{4}$)、 t_{soc} はSoCに関する時間数、 V_i, θ_i はノード i の電圧、位相、 $P_{DG,i}, Q_{DG,i}$ は分散型電源の有効・無効電力出力、 $P_{L,i}, Q_{L,i}$ は負荷の有効・無効電力、 G_{ik}, B_{ik} はノード $i - k$ 間のコンダクタンス・サセプタンス、 SoC は蓄電池の充電率、 E_{kWh} は蓄電池容量、 η_{PCS} は蓄電池の充放電効率、 P_{in}, P_{out} は蓄電池の充電による出力・放電による出力、 P_{min}, P_{max} は蓄電池出力の最小・最大値、 V_{min}, V_{max} はノード電圧の上下限值を示す。

(4)式は1日を通した蓄電池のよる充放電の出力の合計値を最小化するための目的関数である。(5)式および

(6)式は潮流方程式であり、特に(6)式は蓄電池が設置されているノードに関する潮流方程式、(7)式は蓄電池が設置されていないノードに関する潮流方程式を示す。(8)式は蓄電池 SoC と充放電電力の関係を表す式、(9)式は蓄電池の容量制約、(10)式は蓄電池出力制約、(11)式は電圧制約式であり、低圧配電システムの法定電圧範囲を表している。

3.2 Q 学習による蓄電池充放電電力の決定

本研究では、2.2 節で推定した報酬関数を用いて、分散制御方式での蓄電池運用時に、集中制御方式での蓄電池運用と同等の結果を得られる運用を行うために、蓄電池の制御方法として Q 学習を用いる。エージェントである蓄電池に必要な情報としては、蓄電池設置位置での情報のみで学習および運用が可能であるため、分散制御方式による蓄電池運用の実現が可能となる。そのため、本研究では集中制御方式での蓄電池運用をエキスパート、分散制御方式での蓄電池運用を学習エージェントとする学習を行う。

Q 学習におけるエージェントは蓄電池、環境は配電システム、エージェントが環境から受け取る状態は蓄電池を設置するノードでの電圧(V)、行動は蓄電池の有効電力出力量(P)として行う。前述したように、状態と行動は離散化する必要がある。また、Q 学習における学習指標となる報酬は、逆強化学習を用いて推定した蓄電池運用に関する報酬を用いる。そのようにすることで、エージェントはエキスパートである集中制御方式を模擬した蓄電池運用の方策を学習することが可能となる。

Q 学習の学習時のエージェントの行動選択は ϵ -greedy 法を用いる。学習時のエピソード数を 1000 回とし、 $\epsilon=1$ からエピソード毎に ϵ に 0.993 をかけ ϵ を徐々に下げていくことで、探索から経験の活用に行動選択を変化させて学習を行う。検証時は $\epsilon=0$ とし、エージェントは Q テーブルを元に行動決定を行う。蓄電池運用の決定に Q 学習を適用した学習の流れをフローチャートにまとめたものを図 4.2 に示す。エージェントである蓄電池は決められた回数だけ学習を行う。まず

現在の時刻 t の状態 s_t における蓄電池設置位置の電圧 V を、蓄電池は環境である配電システムから受け取る。その後、 ϵ -greedy 法による確率に従い、蓄電池の SOC に応じて有効電力をどれだけ出力するかの行動 a_t の決定を行う。蓄電池が有効電力を出力したことにより時刻 $t+1$ においてシステム状態は変化し、蓄電池設置位置の電圧が次の状態 s_{t+1} に遷移する。同時に蓄電池は次状態 s_{t+1} に応じた報酬 r を受け取る。エージェントは報酬を受けとれば、Q 値を計算し、Q テーブルを更新し、再び次の時間ステップへと移る。この繰り返しにより最終的に、蓄電池は各状態における最適な蓄電池の有効電力出力量を学習し、Q テーブルを元に運用を行うことで、配電システムの電圧適正化を行う。

4. シミュレーション

4.1 シミュレーション条件

シミュレーションモデルは需要家が 12 件連系された低圧配電システムモデルを用いた。定格出力 5.0[kW] の PV が全需要家に設置されているとし、蓄電池は D6 と D9 の位置に 2 台導入するとした。シミュレーション期間は 1 日とし、午前の 0 時の蓄電池(SoC)は 50[%]とした。ここで、電圧の規定範囲は 190[V]~214[V]とする。

状態である電圧は、蓄電池設置ノード電圧を 206[V]~216[V] の範囲とし 1[V] 刻みで、蓄電池 SoC は 0[%]~100[%] を 10[%] 刻みで離散化する。また、行動は蓄電池の充電を負、放電を正として -15[kW]~15[kW] を 1[kW] 刻みで離散化する。SoC は前の時間から連続して変化していくため、状態として時間を考慮する必要があるが、その場合一つの Q テーブルでは状態数が多くなり、学習に時間がかかるといった問題点がある。そのため、本研究では、1 時間ごとに Q テーブルを用意することで、SoC の時間的要素の考慮を行った。

よって、Q テーブルは、状態を電圧および SoC、行動を蓄電池の出力とした 3 次元のテーブルとし、これを 1 時間毎に用意するため、計 24 個の Q テーブルを用いて学習を行う。学習には 2011 年 8 月の 7 日分の PV デ

ータを、検証には学習日以外のPVデータを用いて行った。

4.2 電圧状態に関する報酬関数推定結果

逆強化学習により推定したD9に設置した蓄電池の電圧に関する報酬関数の推定結果を Table.1 に示す。Table.1 より、電圧の報酬では規定上限値 214[V]以上の状態であれば負の報酬が与えられており、電圧制御の目的を報酬関数として推定できていることが確認できた。

4.3 蓄電池 SoC 状態に関する報酬関数推定結果

エキスパートの行動として扱う最適化結果による蓄電池 SoC の推移を Fig.1 に示す。また、Max Entropy を用いた逆強化学習によって報酬を推定した結果を Fig.2 に示す。Fig.2 より Fig.1 に示すエキスパートの状態遷移と同様の推移を推定できていることが確認できる。特に、12:00～18:00 の時間帯における SOC で、快晴日による逆潮流増加に伴う充電推移や、雨天日において充放電制御を実施していない様子が Fig.2 から確認できる。また時系列における状態推移の表現に関しても、エキスパートと同様に推定出来た。

4.4 Q 学習を用いた分散制御結果

Q 学習における学習エージェントは蓄電池、状態は電圧および蓄電池 SoC、行動を蓄電池の有効電力出力とする。学習には、2011 年 8 月の 7 日分のデータを用いて行い、学習日以外の 2011 年 8 月のデータを用いて検証を行った。シミュレーションはすべて一分ごとの時間断面で、シミュレーション期間は 1 日で行う。なお、SoC に関する報酬関数では 最適化結果として 1 日の初期・最終 SoC を 50%としてケースについて検討を行った。

逆強化学習により推定した電圧および蓄電池 SoC に関する報酬を用いて Q 学習を行い、1 日を通してシミュレーションを行なった結果を Fig.3、蓄電池の SoC 推移

Table 1. Estimated voltage reward

State[V]	Reward
$V < 209$	-1.00
$209 \leq V < 213$	0.37
$213 \leq V < 214$	1.00
$214 \leq V < 216$	-1.00

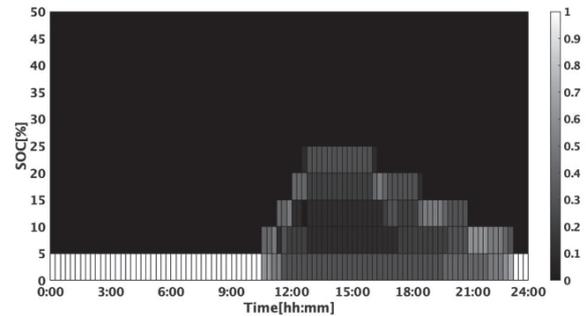


Fig.1 教師データ(エキスパート)

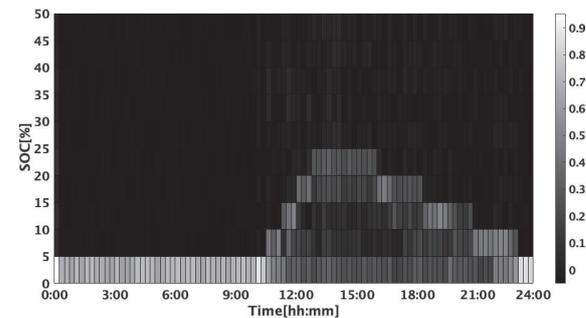


Fig.2 逆強化学習結果(エージェント)

を Fig.4 に示す。Fig.3 より、電圧に関する報酬に加えて SoC に関する報酬を用いた Q 学習を行った蓄電池運用により、電圧に関する報酬を用いた分散制御方式での蓄電池運用と同様に電圧逸脱量を 0 に抑えることができていたことが確認できた。また、Fig.4 の蓄電池の SoC 推移の結果から、SoC を考慮した蓄電池運用の実現ができていくことがわかる。蓄電池の SoC に関する報酬を考慮した今回の検討では、翌日以降も蓄電池を稼働させるために 1 日の終了時の SoC を 50[%]付近で終えるような運用が行えていることが確認できる。さらに、1 日を通した運用から、需要負荷の多い朝の時間帯には放電を行い、PV の逆潮流による電圧上昇が起これ蓄電池の充電を行う必要がある昼の時間帯に向けて SoC を確保するような集中制御方式での蓄電池運用を模倣した運用が行えていることが確認できる。

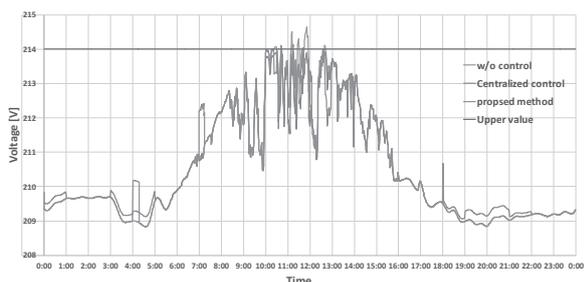


Fig.3 Q 学習を用いた分散制御による電圧推移

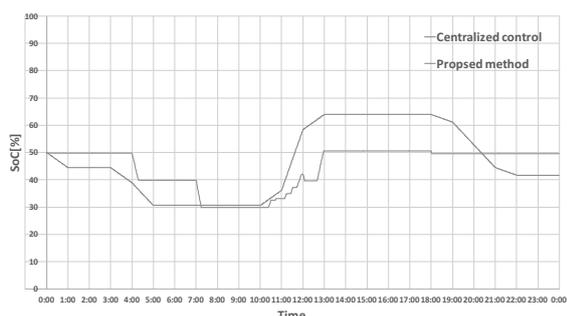


Fig.4 Q 学習を用いた分散制御による SoC 推移

5. まとめ

本研究では、蓄電池の有効電力制御に強化学習および逆強化学習を適用し、分散制御方式での運用時に、配電系統の電圧適正化を行う集中制御方式と同等の結果を得られる事をシミュレーションによる検討により確認した。また、Ng の逆強化学習による報酬推定を電圧に加え、Max Entropy を用いた逆強化学習による蓄電池 SoC に関しても行ったことにより、配電系統の電圧適正化を行う上で蓄電池の SoC を考慮した蓄電池運用を行えることが確認できた。

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、公立大学法人大阪大阪公立大学大学院生の前田啓吾さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] 山下裕輔 他:「配電系統の電圧制御シミュレーション」、東光高岳技報、Vol.4 (2017)
- [2] Shunsuke Tanaka: ”An Experimental Study on Voltage Compensation Method using Autonomous Decentralized Control of Distributed Generators”, IEEJ Transactions on Power and Energy, Vol.129, No.11, pp.1333-1341(2009)
- [3] 小島康弘:「再生可能エネルギー導入を支える蓄電池制御技術」、計測自動制御学会、Vol.55、No.7、pp.609-612(2016)
- [4] 牧野 貴樹 他:「これからの強化学習」、森北出版 (2016)
- [5] A. Ng, S. Russell: “Algorithms for inverse reinforcement learning”, Proceedings of the 17th International Conference on Machine Learning, pp.663-670(2000)
- [6] Brian D. Ziebart: “Maximum Entropy Inverse Reinforcement Learning” Proceedings of the Twenty-Third AAAI Conference on Artificial Intelligence (2008)

成果発表:

“逆強化学習を用いた配電系統蓄電池制御の報酬推定と分散型電圧制御”, 前田, 高山, 石亀, 電気関係学会 関西連合大会(2022) (発表予定).

振動低減/エネルギー回収を両立する デバイスの実現に向けた高機能性材料の開発

富山県立大学 工学部 機械システム工学科
准教授 寺島 修

1. 背景と目的

自動車産業は 100 年に 1 度と言われる大きな転換期を迎えている[1]。既存の内燃機関の燃費改善技術の革新に対する要求は益々高まり、また、電動機と蓄電池を用いて走行する電気自動車、運転者の操作を必要とせずに走行が可能な自動運転車の普及に向けた技術の開発[2]なども盛んに進められている。

この転換に伴い、自動車の重要な性能の一つである振動騒音性能に対する要求も変化している。例えば、内燃機関の燃費改善に向けた燃焼効率の向上に伴い発生するトルク変動や燃焼加振力は振動騒音性能の相対的な悪化を招くため、これに対する対策が求められている[3]。また、電気自動車や自動運転車では、車内空間に対する静粛性・快適性に対する要求が高まる上、対策が必要な周波数帯域の上昇や拡大も生じている[4]。

この要求の高まりの下、今改めて能動型の振動騒音制御技術が注目されている。これは、この振動騒音制御技術はアクチュエータなどの駆動部を必要とする一方、発生する振動騒音の状況に応じて適切に、かつ、効果的に振動騒音の制御が可能となるためである。

自動車の能動型振動騒音制御技術は Sano[5]らの研究が代表的なものとして挙げられるが、最近では上述のアクティブトルクロッド[3]、ロードノイズのアクティブノイズコントロール[6]、リニアモータを用いた内燃機関振動制御用デバイス[7]など、様々な研究が進められている。これは、日本国内、自動車産業に限らず、世界的な傾向でもあり、様々なアクチュエータ、制御手法による能動型振動騒音制御技術が研究さ

れている[8-11]。

このような国内・国外のトレンドに対し、著者らは特性可変材料(スマートマテリアル)の一つである磁気応答性エラストマ(Magneto-Rheological Elastomer: MRE)を用いたセミアクティブ型の振動制御装置[12-14]の研究を進めている。この装置は MRE を用いることで、制振機能の役割を果たす可動マスの固有振動数を可変とでき、制振対象の振動の周波数に合わせて固有振動数を変化させることで、様々な周波数の振動の制振を可能とする[12-14]。この装置は上述の能動型振動制御装置と異なり、駆動部・アクチュエータを有さない。このため、消費電力や装置の構造・構成がシンプルとなる点にメリットがある。また、MRE に磁場を印可するために使用するコイルを可動マスと兼ねることで、従来の装置[15, 16]に比べて装置全体の重量を低減できる。

我々はこの装置による振動低減可否の原理証明を、単純な振動体を対象に行った[13]のち、自動車の内燃機関による振動の低減、自動車のシート振動の低減[17]、路面からの振動入力による自動車のサブフレームの振動の低減、垂直方向と前後方向の振動低減[18]に取り組み、それぞれ一定の成果を挙げることができた。

一方、この装置の最大の課題といえるのが、磁場を発生させるためにコイルを使用し、また、このコイルに数 A の電流を印加しなければならない点である。コイルの電気抵抗値を 2Ω とすると、数十 W 程度の電力を消費することになる。この課題はこの装置に限らず、能動型の振動制御装置に共通する課題である。そして、これこそが能動型の振動制御装置の実用化の最大の障壁である。このため、仮に外部からの電力供給をゼロとして能動型の振動制御を実現でき

ば、世の中の振動制御技術の勢力図が大きく変わるものと考えられる。

そこで我々は、既存の装置を改良し、装置で振動低減を行いながら、振動により発生するエネルギーを用いて発電を行うことを目指した。そして、発電した電力を再利用することで、わずかでもコイルで必要とする電流・電力を削減し、装置の消費電力を減らすことを目指した。

振動エネルギーを用いた発電はエナジー・ハーベスティングと称して最近注目されている。発電の方法には様々なものがあり、ピエゾ素子やピエゾフィルムを使うものなどがある。我々もこのピエゾ素子・フィルムを使用して装置で発生する振動エネルギーを用いた発電を行うこととした。

本報では我々の研究のうち、振動低減装置に使用する MRE を変更し、MRE を鉄粉が含まれている層と発電を行うためのピエゾフィルムの層の複層構造とした際の装置の動作検証結果と発電量の計測結果について報告する。複層構造とすることで、磁場を印加した際に剛性変化をもたらすこと、および、ピエゾフィルムによる発電の双方を可能とすることを目指した。

2. 振動低減装置

2.1 MRE

本研究で使用する MRE は磁気応答性材料とも呼ばれ、図 1 に示すようにシリコンゴム中に鉄粉が含まれたものとなっている。MRE に磁場が印加されるとこの鉄粉の働きによりゴムの変位が拘束され、これにより見かけ上の剛性を変化させることができる。MRE は鉄粉、シリコンゴム、シンナー、硬化剤を混ぜ合わせて硬化させて作成する。鉄粉はその直径(50%直径)が $4.36 \mu\text{m}$ のものを使用した。上述の材料を練り機で混ぜ合わせた後、脱泡し、室温環境下で硬化させた。その際、磁場印加時の剛性の変化量を大きくするため、図 2 に示すように磁力を発生するものを周囲に配置して磁場を印加しながら MRE を硬化させる。印加する磁場は 100 mT 程度

である。作成した MRE は図 3 に示すように指で容易に曲げられる程度の柔らかさを有する。

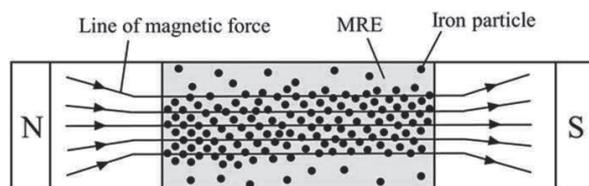


図 1 MRE の模式図

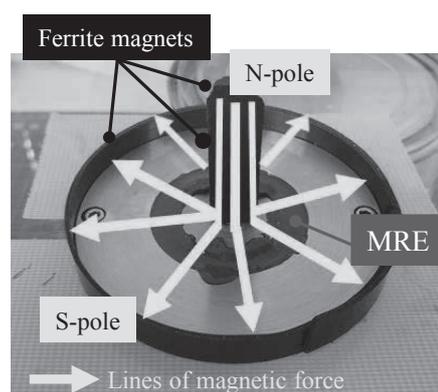


図 2 MRE を成型する様子



図 3 MRE の写真

2.2 構造と寸法

図 4 に振動低減装置の原理を示すモデル図、図 5 に装置の断面図を示す。この装置は動吸振器の原理を利用した装置となっており、装置内に設けたコイルが付加質量となり、上下に振動することで可動マスとなり、制振機能を果たす。また、このコイルに電流を印加すると、図 5 中の白色の点線に示す箇所に磁力線が形成され、その線上にある MRE に磁場を印加することが可能となる。MRE はコイルを支持しているため、ここに磁力が印加されるとその剛性 k_2 が変化する。この k_2 が変化すると付加質量の固有振動数 ω_0 が変化するため、

制振対象の振動の振動数 ω に応じて k_2 を変化させることで、 ω_0 を ω に追従させて変化させることが可能となる。この結果、制振対象の振動数が変化しても、常に最適な制振効果を発揮することが可能となる。

MRE は図 2 に示したように鉄製金属部の間に流し込み成型し、MRE が成型した後に部品を装置内に取り付けた。その際、MRE と金属が接する部分にプライマーと塗布してから成型することで、特に接着剤などは必要とせず金属と MRE を接合・接着することが可能となる。なお、コイルと内部筐体の間には 8.5 mm の隙間が設けられており、この範囲でコイルが上下に振動する。また、MRE と金属部との間にすべり(せん断変形)は生じないため、コイルは回転方向へは振動せず、上下方向にのみ振動することがレーザー変位計による計測で確認できている。

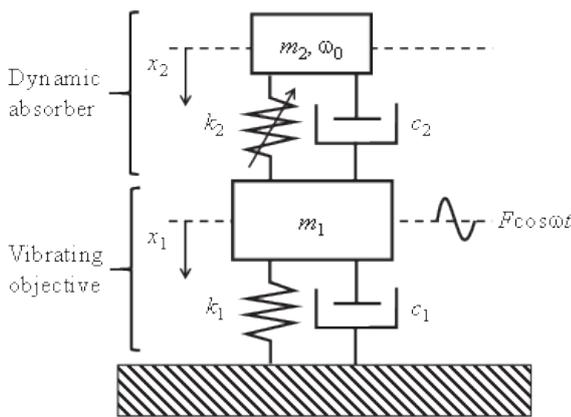


図 4 振動低減装置の原理を示すモデル図

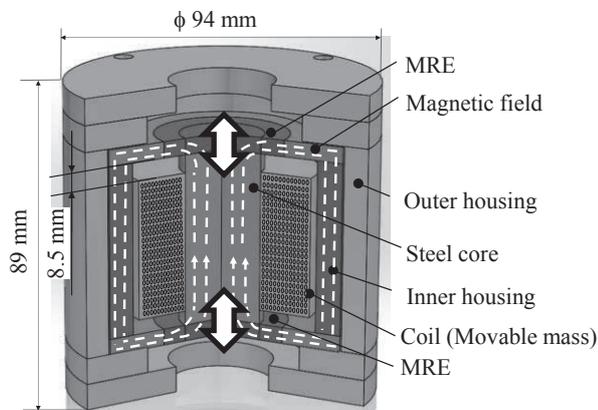


図 5 振動低減装置の断面図

2.3 MRE の積層化

図 6 に積層化した MRE の概略図を示す。これまでの研究では、図 6 中の剛性層と呼ばれる鉄粉を含む層だけでコイルを支持していた。これに対し本研究では、図 6 に示すように三層の構造とした。内部に発電用の層を設けることで発電を目指した。また、発電層の下には鉄粉を含まないシリコンゴムで作成した減衰層を設けた。このように、各層に個別に役割をもたせることで、振動低減装置としての機能を維持しつつ、発電を行うことを目指した。

図 7 に積層化した MRE を取り付けけた振動低減装置の写真を示す。今回は試作検証のため、発電層からの電力の取り出しやすさの関係から、発電層を大きめにした。実際に装置を構成する際には装置の中央から電力取り出し用の配線を設けるため、このような形とならない点に注意されたい。

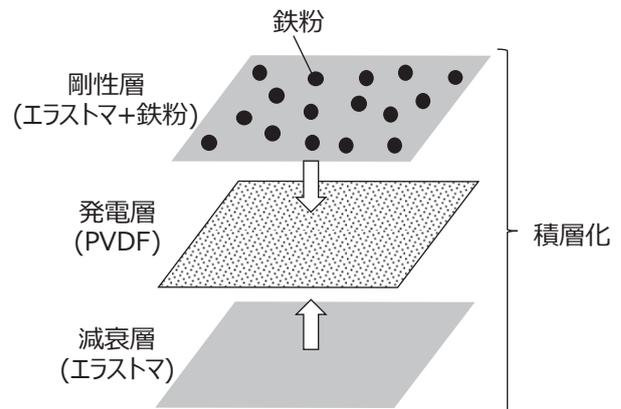


図 6 積層化した MRE の概略図



図 7 積層化した MRE を取り付けけた振動低減装置

3. 結果と考察

3.1 印加電流と固有振動数の関係

装置の動作検証として、コイルに電流を印加して磁場を発生させた場合に、付加質量、すなわちコイルの共振周波数がどのように変化するかを調べた。図 8 に示すように付加質量に振動加速度センサを取り付けた後、コイルに電流を印加し、インパクトハンマで付加質量を加振した際の振動加速度の計測結果から共振周波数と減衰比を求めた。試験方法の詳細については既報[13]を参照されたい。なお、コイルに電流を印加した際に発生する磁場の強さを磁束密度計(FUSO 社、MG-3003SD)で計測した結果、1 A で 17 mT、2 A で 35 mT、3 A で 57 mT、4 A で 79 mT であった。

図 9、図 10 にコイルに印加した電流とコイルの共振周波数、減衰比の関係を示す。いずれの図においても横軸は印加電流であり、図 9 の縦軸は共振周波数、図 10 の縦軸は減衰比を表している。

図 9 の結果を過去の研究で得られた結果と比較すると、おおむね同様の結果となり、所望の剛性変化を得るために必要な電流の大きさに差異が無いことが明らかとなった。これより、PVDF の積層による変化はないものと考えられる。

図 10 の結果を過去の研究で得られた結果と比較すると、残念ながら減衰比が大きい結果となった。この減衰比の増加は、MRE を作成するシンナーの量を増やした際の傾向と同じであり、制振効果の低下をもたらす

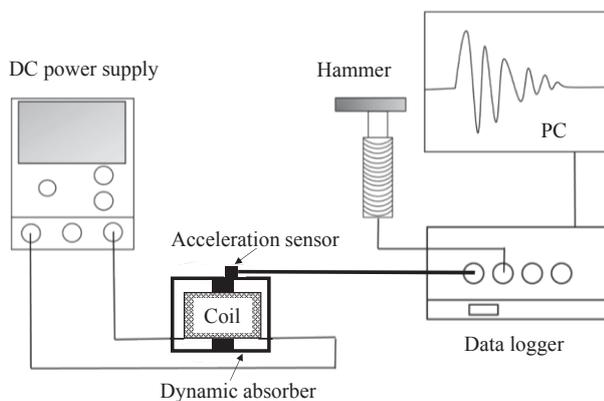


図 8 動作検証用の実験装置

ため、板バネなどを用いて減衰比を調整する[19]などの対策が必要と考えられる。

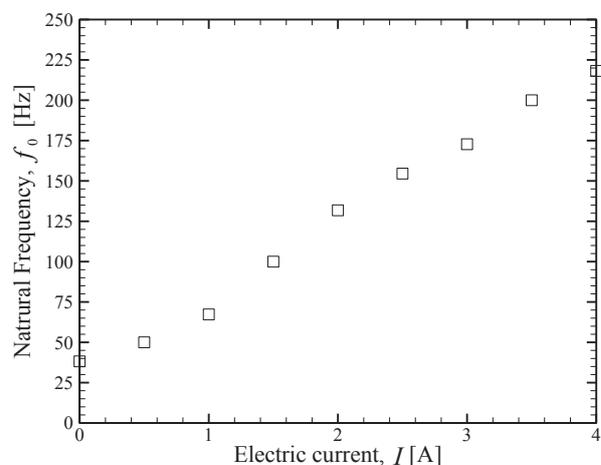


図 9 印加電流と共振周波数の関係

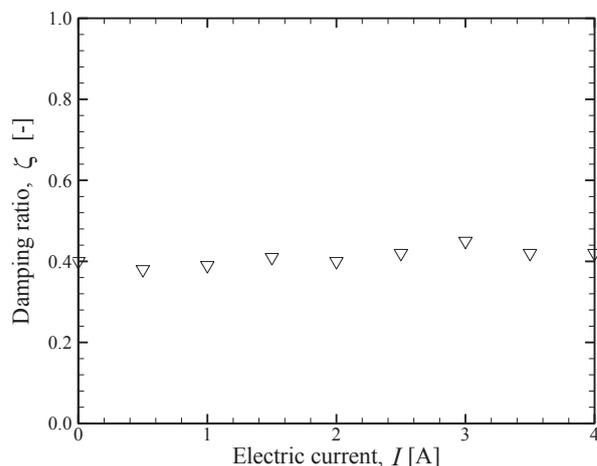


図 10 減衰比の計測結果

3.2 発電量の計測

この装置の発電量を計測した結果を図 11 に示す。図の横軸は時間を表している。図中の上の波形は振動低減装置に発生している振動加速度を表している。また、図中の下の波形は PVDF からの出力電圧を表している。なお、振動加速度の周波数は 50 Hz である。実験は装置を加振機に載せ、周期的な加振力を与える形で行った。

図 11 より、今回試作した MRE 中の PVDF を用いて発電が可能であることがわかる。また、この時の最大電圧は 0.18 V であった。この発生電圧そのものを蓄電池へ

蓄電することは難しかったものの、装置内のコイルに直接還元することで、コイルで消費する電力を低減できるものと考えられる。

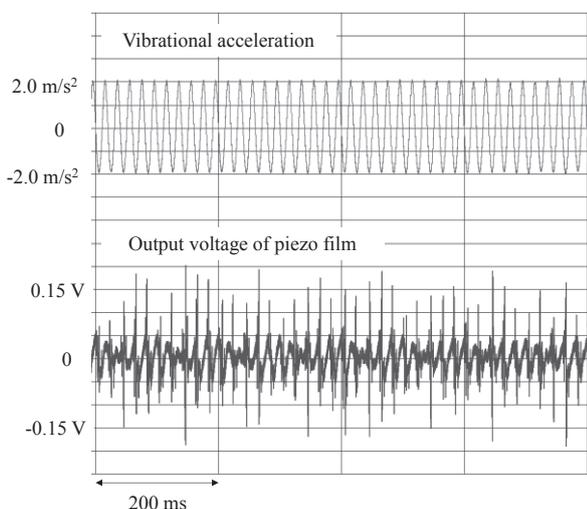


図 11 発電量の計測結果

4. まとめ

振動低減装置に使用する MRE を変更し、MRE を鉄粉が含まれている層と発電を行うためのピエゾフィルム層の複層構造とした際の装置の動作検証と発電量の計測を行った。その結果を以下にまとめる。

- (1) MRE を、鉄粉を含んだ層、発電層(PVDF)、鉄粉を含まない層の三層構造とすることで、装置として成立できる可能性が得られた。
- (2) 三層構造とした場合、コイルに印加する電流の大きさと装置内の付加質量(可動マス)の共振周波数の関係を調べた結果、従来の研究で行った三層構造としない場合の結果と大きな差異はなかった。このため、この MRE を使用した際に、振動低減が可能な周波数帯域が狭くなるということはないと考えられる。
- (3) 三層構造とした場合、コイルに印加する電流の大きさと装置内の付加質量(可動マス)の減衰比の関係を調べた結果、従来の研究で行った三層構造としない場合に比べて大きな値となった。このため、この MRE を使用した際に、振動低減量が小さくなる可能性がある。これを改善するためには、板ネを

挿入するなど、減衰を小さくするための工夫が必要である。

- (4) 一定の周期の加振力を装置に与えた結果、発電を行うことができた。このため、ある程度大きな加振力を受ける場合には、この MRE を用いて振動エネルギーを回収することで、装置の消費電力低減に貢献できる可能性が見いだされた。
- (5) 発電を行うことができた一方、その電力を効率よくコイルに印加する電流として還元することができなかった。このため、今後はこの点も研究し、より消費電力の小さい振動低減装置の実現を目指す必要がある。

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、本研究に協力して頂いた、富山県立大学 機械システム工学専攻の内藤匠海氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] 松島憲之, 「大転換期に入った自動車業界」, 月刊資本市場, No. 397 (2018), pp. 4-13.
- [2] 志磨健, 永崎健, 栗山哲, 吉村健太郎, 祖父江恒夫, 「自動運転の進化を牽引する基盤技術」, 日立評論, Vol. 98, No. 07-08 (2016), pp. 488-492.
- [3] 佐藤裕介, 金堂雅彦, 平野芳則, 山内亮佑, 谷村浩史, 船津宣成, 藤井隆良, 「公理的設計に基づくアクティブトルクロッドの創案と実現」, 自動車技術会論文集, Vol. 50, No. 6 (2019), pp. 1618-1623.
- [4] 福永恒太郎, 「車両快適性の追求 -TNGA 車両の振動騒音性能開発」, 自動車技術, Vol. 74, No. 7 (2020), pp. 36-41.
- [5] Sano, H., Inoue, T., Takahashi, A., Yamashita, T., Nakamura, M., Terai, K., and Nakamura Y., "Development of active control system for low frequency road noise: Solutions for practical use and system configuration", Acoustical Science and Technology, Vol. 22, No. 5 (2001), pp. 378-379.
- [6] Sakamoto, K. and Inoue, T., "Development of

-
- Feedback-Based Active Road Noise Control Technology for road noise in Multiple Narrow-Frequency Bands and Integration with Booming Noise Active Noise Control System”, SAE International Journal of Passenger Cars - Mechanical System, Vol. 8, No. 1 (2015), pp. 1-7.
- [7] Kobayashi, Y. and Inoue, T., Active vibration control apparatus, United States Patent, Patent No. 8659245 (2014).
- [8] Turco, E and Gardonio, P., “Sweeping shunted electro-magnetic tunable vibration absorber: Design and implementation”, Journal of Sound and Vibration, Vol. 407 (2017), pp. 82-105.
- [9] Gardonio, P. and Casagrande, D., “Shunted piezoelectric patch vibration absorber on two-dimensional thin structures: Tuning considerations”, Journal of Sound and Vibration, Vol. 395 (2017), pp. 26-47.
- [10] Bruant, I. and Proslir, L., “Optimal location of piezoelectric actuators for active vibration control of thin axially functionally graded beams”, International Journal of Mechanical Material Design, Vol. 12 (2016), pp. 173-192.
- [11] Zaho, Z., Shuai, C., Gao, Y., Rustighi, E., and Xuan, Y., “An application review of dielectric electroactive polymer actuators in acoustics and vibration control”, Journal of Physics, Vol. 744 (2016), Paper No. 012162.
- [12] 内藤匠海, 寺島修, 遠藤洋史, 杉岡健一, 「能動型振動制御装置」, 日本国特許 特開 2021-32265 (2021).
- [13] Naito, T. and Terashima, O., “Development of the Broad Band Frequency-tunable Dynamic Absorber Using Magneto-Rheological Elastomer for the Noise and Vibration Reduction in Mechanical Systems”, Advanced Experimental Mechanics, Vol. 5 (2020), pp. 169-177.
- [14] Terashima, O., Nakata, M., and Komatsuzaki, T., “Development and Design of the Dynamic Vibration Absorber Using Magneto-Rheological Elastomer for the Weight and Power Consumption Saving”, Proceedings of ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition 2019, V011T01A008 (2019).
- [15] Komatsuzaki, T., Inoue, T., and Terashima, O., “A broadband frequency-tunable dynamic absorber for the vibration control of structures”, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 744, No. 1 (2016), Paper No. 012167.
- [16] Komatsuzaki, T., Inoue, T., and Terashima, O., “Broad-band vibration control of a structure by using a magnetorheological elastomer-based tuned dynamic absorber”, Mechatronics, Vol. 40 (2016), pp. 128-136.
- [17] 李喆, 小野皓平, 内藤匠海, 寺島修, 「磁気応答性材料を用いた自動車シート振動低減装置の研究」, 日本機械学会 第 30 回 交通・物流部門大会 講演論文集 (2021), PS1-8.
- [18] Kiyotaki, R., Ono, K., Li, Z., Naito, T., Terashima, O., “Reduction in horizontal and vertical vibrations by dynamic absorber using elliptical shaped magneto-rheological elastomer,” Advanced Experimental Mechanics, Vol. 7 (2022), in Press.
- [19] Inoue, T. and Terashima, O., “Active vibration control device”, United States Patent, Patent No. 10731725 (2020).
- 関連成果発表:
“Reduction in horizontal and vertical vibrations by dynamic absorber using elliptical shaped magneto-rheological elastomer”, Ryo Kiyotaki, Kohei Ono, Zhe Li, Takumi Naito, Osamu Terashima, Adv. Exp. Mech., 7 (2022) in Press.
“Absorption of the longitudinal and vertical vibration by the dynamic absorber using elliptical magneto rheological elastomer”, Takumi Naito, Osamu Terashima, Proc. 16th ISEM (2021), 193-196.
“磁気応答性材料を用いた自動車シート振動低減装置の研究”, 李喆, 小野皓平, 内藤匠海, 寺島修, 日本機械学会 第 30 回交通・物流部門大会 講演論文集 (2021), PS1-8.
-

光複合計測を用いた流体シール内部摩耗に関する基礎研究

京都工芸繊維大学 機械工学系 (前 大阪大学 基礎工学研究科)
助教 渡村 友昭

1. 緒言

水力・揚水発電施設の水車ローターは高速で回転する巨大構造物であるため、機械軸受けの設置が困難である。そのため、ローターとハウジングとの間には数ミリメートルの隙間が存在し、僅かに漏れを許容した状態で運転されている。ただし、この漏れ流れは発電に利用可能な水力を無駄にしまうため、可能な限り少なくすることが望まれ、隙間を複数の段付き形状で構成し、流動抵抗を高める工夫がされている。これは一般に、ラビリンズシールと呼ばれる。大雨や洪水により水車への導水に砂や泥が混入し、粒子衝突エロージョンにより水車構造物は摩耗する。特にローター・ハウジング間の隙間の拡大は漏れ流量を増大させ、発電効率が低下し、さらにローターダイナミック流体力の不安定により、水車ローターが自励振動してしまう。ローターの交換や設備保守はエロージョンによる摩耗具合に依存しているが、摩耗部位・範囲の特定や摩耗防止効果の評価は、実機の摩耗具合を観察して決まり、経験則に依存している。

ペルトン水車の羽根やフランシス水車のガイドベーン表面に生じた粒子エロージョンやキャビテーションエロージョンに関する事象の報告は多い(Chattopadhyay, 1993; Brennen, 2014)。前者は固体壁面上の粒子エロージョン数値モデル(Grant & Tabakoff, 1975)を用いることで、高い精度でエロージョン発生位置を予測できることを報告している(Padhy & Saini, 2008)。近年の数値計算の目覚ましい数値計算速度の向上と大容量化により、ラビリンズシール内の流動は予想可能となりつつあるが(Mack et al., 1999)、土砂粒子の運動に関する知見は乏しい。申請者らは水車ローター・ハウジング間

の漏れ流れを模型実験で再現し、可視化実験からラビリンズシール段部でトロイダル渦の発生を報告した(Yonezawa & Watamura, 2021)。また、シール部では軸流によりトロイダル渦がスパライル渦(Lueptow, et al., 1992)に変化することを示した。このことから、水車の流体軸受け内部における粒子の運動や衝突・体積を精度良く予測するためには、同軸二重円筒間に生じる流れ(Taylor, 1923)における粒子や気泡の運動(Wereley & Lueptow, 1999; Djeridi et al., 2004; Murai et al., 2002; Climent et al., 2007)を参考に流動状態を調査する必要があると言える。

実際の水車ローターは数メートル程度の半径であるが、隙間は数ミリメートル程度と小さい。計測対象が狭い空間であり、同時に構造物も複雑な幾何学をしているため、ピトー管やレーザードップラー流速計の計測は困難と言える。研究課題はローターを模擬した回転体モデルを作成し、高速度ビデオカメラとレーザを用いた「流れの可視化」と粒子画像速度計測法(Adrian, 1991)による「定量流速計測」を実施する。ローター回転数により決まるテイラー数と、軸方向流速により決まるレイノルズ数をパラメータとし、ローター・ハウジング間に形成される流れの流動構造を明らかにする。また、設計時の摩耗のない形状と、摩耗により変形した形状のローターモデルを用いることで、流動状態の比較を行う。

本研究により実現される流れの可視化技術は、水力・揚水発電施設における水車ローターへの実装に限らず、一般的なポンプのローターや軸の高効率化・長寿命化に直ちに应用可能であり、本研究の特色と言える。本研究で特定された摩耗位置から、「流れの受動制御技術」(Gad-el-Hak, 2009)を交換部

品の設計に反映させることで、致命的な損傷を避け、交換用部品の金銭的コストと保守時間コストの削減に活用できる。また、マンガン団塊やレアアース泥などの海底資源採掘には、砂や泥を大量含んだ海水を地下数千メートルから揚水する必要がある。本課題の目的達成により、過酷環境下における高性能・長寿命のポンプの開発方策を提案するための知見も得られ、機械工学分野における長年の課題を解決することにも繋がる。

2. 実験装置

実験装置の概略図を図1に示す。本装置は主に回転体、および、ケーシング、モーター、ポンプ、流量計から構成されている。回転体はラビリンスシールの特徴であり、かつ実機において最も摩耗が著しいと報告されている箇所である、段付き部を模している。回転体は新造品を模した形状、ならびに、摩耗による減肉を模した形状を用いた。また、軸間隙間の流動を明瞭に可視化するため、回転体とケーシングは共に透明の亚克力樹脂で製作している。回転体はモーターにより回転数 Ω で回転する。作動流体である水は回転体下部からポンプにより供給され、上部からリザーバタンクへと戻り、軸方向流量 Q_z は流量計で計量され、バルブの開閉によって流量は調整できる。流体摩擦による温度上昇を防ぐため、恒温装置により作動流体の温度は $15 \pm 1^\circ\text{C}$ に保たれている。

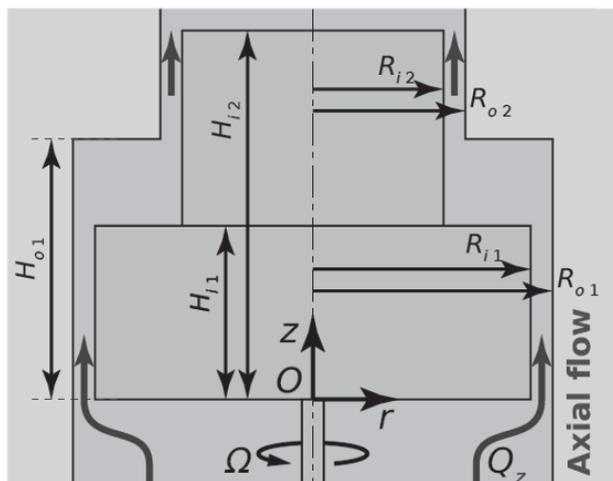


図1 実験装置の概略図

3. 計測手法

流動状態の可視化には、大きさ $10\mu\text{m}$ 、厚さ $1\mu\text{m}$ 程度の薄板形状の光沢雲母粒子を用いた渦管構造の定性的な可視化、ならびに、粒子画像速度計測法 (Particle Image Velocimetry, PIV; Adrian, 1991) による定量的な速度場計測を行った。PIVを行う際には、レーザー誘起により蛍光発光する粒子を用い、その光学系の概略を図2に示す。波長 532nm 、厚さ 2mm の緑色レーザーシートを装置側面から入射させ、直径 $15\mu\text{m}$ のトレーサ粒子を蛍光発光させた。トレーサ粒子には、ローダミン B が封入されており、 560nm 蛍光を発する。装置正面に設置した高速度ビデオカメラのレンズ前面に 560nm のハイパス光学フィルターを取り付けることで、蛍光のみを撮影し、壁面からの反射を低減することが出来る。

また、ケーシング材料の亚克力樹脂 (屈折率: 1.5) と水 (屈折率: 1.3) の屈折率に差異があるためケーシング壁面近傍の観察ができない。これを克服するため、尿素水溶液 (屈折率: 1.4) による屈折率マッチング (Brindise et al., 2018) を行った。速度場の取得には申請者が保有する相関窓変形粒子速度計測アルゴリズム (window deformation iterative multi-grid scheme, Scarano et al., 1999) を用いた。このアルゴリズムは回転やせん断による変形が著しい画像ペアでも、高いマッチングを提供可能であることから、テイラー渦の可視化に最適な手法と考えられる。

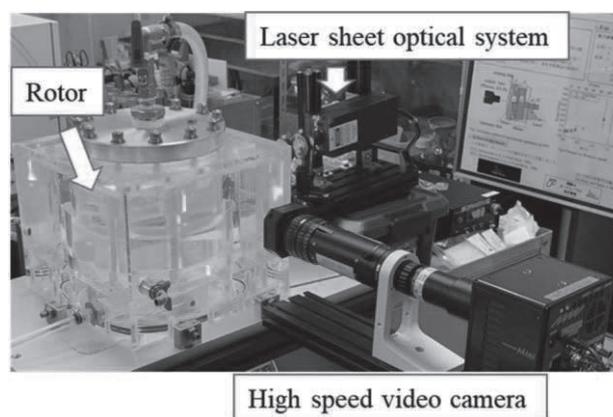


図2 光学計測系の概略写真

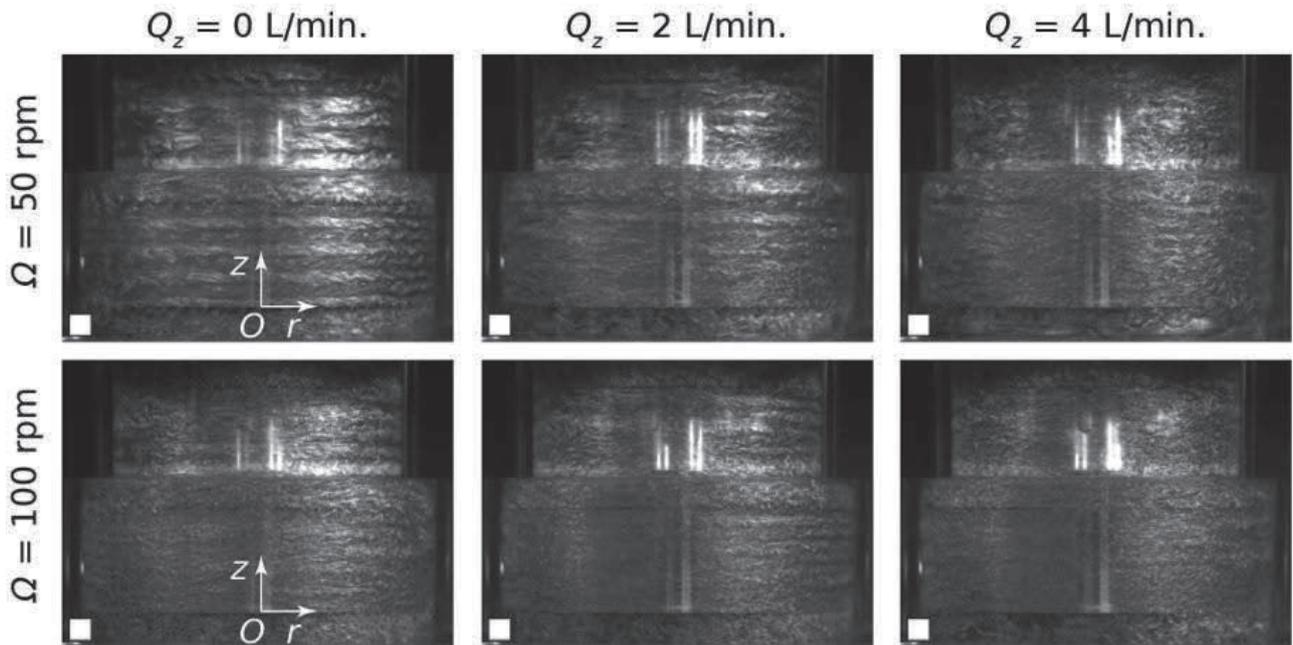


図3 渦構造の可視化結果. せん断場により薄板形状の光沢雲母の姿勢が変化するため、輝度値の空間パターンにより大規模渦構造を観察できる.

4. 結果および考察

光沢雲母粒子による渦構造の可視化結果を図3に示す. 図の上下はローターの回転数変化を, 図の左中右は軸流流速を変化させた際の実験結果を表す. この可視化手法では、輝度値の空間分布より流れ場の大規模渦構造を定性的に理解することが出来る. 軸流がない場合には、回転数によらず、ローターの上段と下段で共にトーラス状の渦管が形成されていることが分かる. また、回転数の増加と共に、トーラス渦中に現れる渦構造の大きさが小さくなる事が分かる. これはレイノルズ数の増加と共に、周方向渦が複数現れ、流れ場の規則性が失われることを意味する. 回転数を一定とし、軸方向流れを加えた場合、軸方向流速の増加と共に、トーラス渦の渦管が不明瞭となり、渦構造が小さくなり、流れ場の規則性が失われる様子が分かる. これは、軸流流速を加えることにより、主流速度が増加するため、局所レイノルズ数が増加したことに起因する. すなわち、内円筒の回転速度で定義される周方向速度に加え、軸方向流速が加わるためである. 回転数の増加に伴う、渦構想の微細化、ならびに、軸方向流速の印可によるトーラス渦の不明瞭化と渦構造の微細化は、摩耗軸モデルでも同様に観察された.

ローター上段の隙間流れの様子を PIV により計測した結果を図4に表す. (i)は摩耗なしモデル, (ii)は摩耗ありモデルの結果を表す. 各図の上段において、左は軸方向流速なしの結果、右は軸方向流速 $Q_z = 4$ L/min の時間平均速度分布を表す. 下段は軸方向流速変化に伴う、時間平均軸方向速度の変化を表す. 軸方向流速がない場合、時間平均速度分布の流路狭窄部では u_z が交互に正負の値を表している. この速度の空間パターンは、トーラス状のテイラー渦が定在的に形成されるために生じる. また、ローターの上下段間に設置された矩形隙間には反時計回りの渦が形成されている. これは遠心力より、ローター下段近傍の流体が半径方向外側に遠心力によって輸送されることに起因した流動構造である.

軸方向流速の印可により、流路狭窄部における速度が交互に正負を表すパターンが消失し、正の速度のみが現れる. これは軸方向流速の印可により、テイラー渦のトーラス構造が変形したためと考えられる. これらの特徴は摩耗による溝の有無に関わらず認められた. つまり、摩耗によるローターの形状変化は、流動構造に対する影響が小さく、摩耗の進行は止まらないと言える.

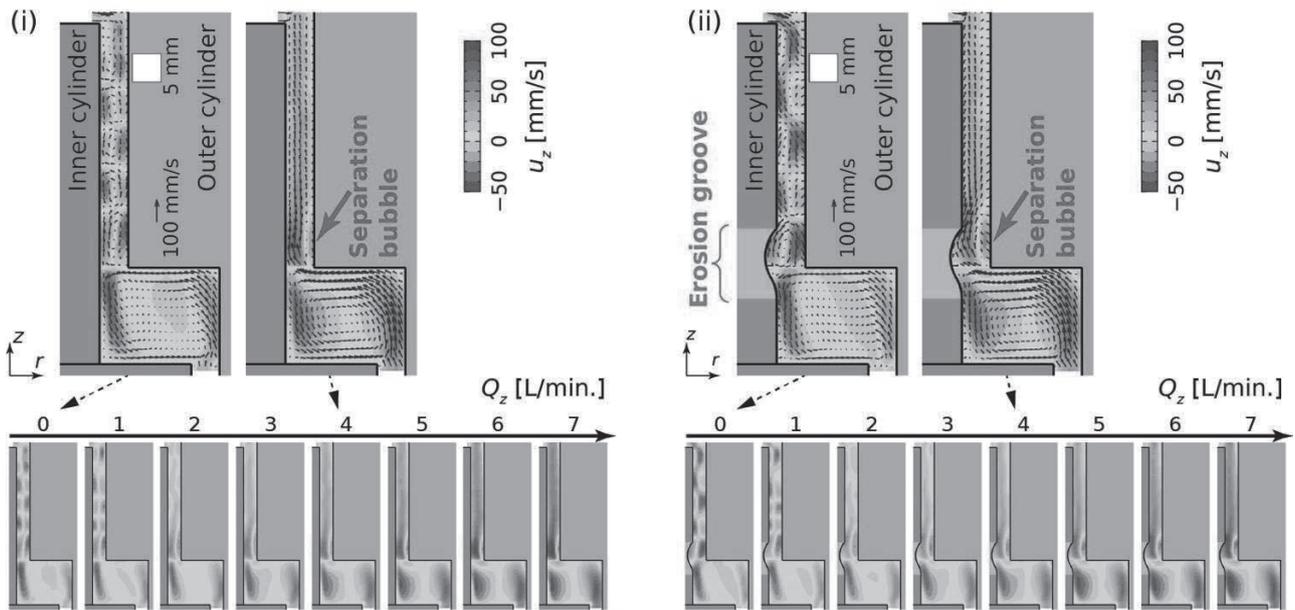


図4 PIVによる時間平均速度場の可視化結果. 回転体の形状は (i) 損傷なし, (ii) 損傷あり (損傷部は緑色, Erosion groove) を模している. 色は軸方向速度を表す.

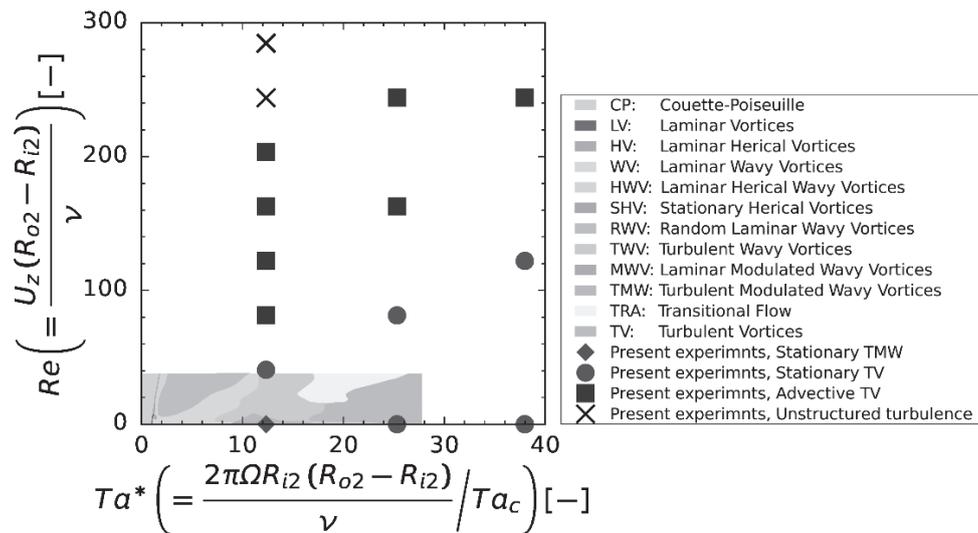


図5 流れ場の状態を表す位相図. 横軸テイラー数 Ta^* はテイラー渦の発生臨界テイラー数 Ta_c で規格化してある. 図中の色は Lueptow et al., 1992 より調査された流動構造.

軸流により流動場がどの様に変形したか評価するため, 光沢雲母粒子による可視化画像と速度ベクトル分布の動画と時間展開画像を作成し詳細に観察した. 輝度値や速度分布の時空間パターンの変化から, トーラス渦が軸流により移流することや, 明瞭な渦管が消失し, 周方向に千切れた小さな渦構造が移流することが分かった. 図5は, 本研究で得られた流動状態と, Lueptowら(1992)により報告されている流動状態との比較であ

る. Lueptowらの実験系と比較して, 本実験で用いた実験系は円筒のアスペクト比が小さいことや, 端部が広いこと, 軸流の流入条件が異なるため, 厳密に流動状態が一致しない. しかしながら, 軸方向流速の増加と共に, テイラー渦が定在する状態, テイラー渦が移流する状態, 不規則な流れの状態が順に現れ, 流動の遷移パターンは同様の傾向を示すことが分かった. 実機でのテイラー数とレイノルズ数は本研究で実験を行った範囲

よりもさらに大きい。しかし、得られた結果を外挿すると、不規則な流動が現れる状態と予想できる。このことは、流体シールの摩耗はローター全域で生じるが、流路狭窄部の入り口のみで顕在化することを意味する。

5. まとめ

本研究では、水車ローターとハウジングとの間の隙間（ラビリンスシール）を模擬した実験装置を製作し、隙間流れの流動構造を光学的に可視化した。新造時の摩耗のない形状と、摩耗により変形した形状のローターモデルを用いることで、流動状態の比較を行った。その結果、軸流によるテイラー渦の移流や、周方向に渦間が千切れるために渦管が不規則に現れることを示した。また、これらの特徴は摩耗を模擬した状態でも見られたことから、摩耗によるローターの形状変化は、流動構造に対する影響が小さく、摩耗の進行は止まらなると考えられる。しかし、摩耗は流路狭窄部の入り口のみで顕在化すると考えられることから、ローターの一部を局部的に硬化処理することや、一部の部品交換や補修を事前に準備することにより、保守時間コストを削減できる。今後、実機レベルでの検証などが期待される。

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、電力中央研究所米澤宏一博士に厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] Chattopadhyay, R. High silt wear of hydroturbine runners. *Wear* **162** (1993): 1040–1044.
- [2] Brennen, C. E. Cavitation and bubble dynamics. Cambridge University Press, (2014).
- [3] Grant, G. & Tabakoff, W. Erosion prediction in turbomachinery resulting from environmental solid particles. *Journal of Aircraft* **12** (1975): 471–478.
- [4] Padhy, M. K. & R. P. Saini. A review on silt erosion in hydro turbines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **12** (2008): 1974–1987.
- [5] Yonezawa, K. & Watamura, T. Experimental and Numerical Investigations of Erosion on Runner Seal of a Francis Turbine, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **774**, (2021) 012034
- [6] Taylor, G. I. (1923). Experiments on the motion of solid bodies in rotating fluids. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, *Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **104** (725), 213–218.
- [7] Djeridi, H., Gabillet, C., & Billard, J. Y. (2004). Two-phase Couette-Taylor flow: arrangement of the dispersed phase and effects on the flow structures. *Physics of Fluids*, **16**, 128–139.
- [8] Wereley, S. T., & Lueptow, R. M. (1999). Inertial particle motion in a Taylor Couette rotating filter. *Physics of fluids*, **11**, 325–333.
- [9] Climent, E., Simonnet, M., & Magnaudet, J. (2007). Preferential accumulation of bubbles in Couette-Taylor flow patterns. *Physics of Fluids*, **19**, 083301.
- [10] Murai, Y., Oiwa, H., & Takeda, Y. Bubble behavior in a vertical Taylor-Couette flow. *In J. Phys.: Conf. Ser* **14** (2005) 143–156.
- [11] Adrian, R. J. Particle-imaging techniques for experimental fluid mechanics. *Annual review of fluid mechanics*, **23**, (1991) 261–304.
- [12] Gad-el-Hak, M. Flow control. (1989).
- [13] Watamura, T., Tasaka, Y., & Murai, Y. Intensified and attenuated waves in a microbubble Taylor-Couette flow. *Physics of Fluids*, **25** (2013), 054107.
- [14] Brindise, M. C., Busse, M. M., & Vlachos, P. P. Density- and viscosity-matched Newtonian and non-Newtonian blood-analog solutions with PDMS refractive index. *Experiments in fluids*, **59**, (2018). 1–8.
- [15] Scarano, F., & Riethmuller, M. L. Iterative

multigrid approach in PIV image processing with discrete window offset. *Experiments in Fluids*, **26** (1999)., 513–523.

- [16] Lueptow, R. M., Docter, A., & Min, K. Stability of axial flow in an annulus with a rotating inner cylinder. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, **4** (1992), 2446–2455.

成果発表:

“A study of Sediment Erosion of Runner Seal of a Francis Turbine”, Koichi Yonezawa, Tomoaki Watamura, Conference Booklet of AICFM16, (2013) AICFM162021-00095.

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

転写制御因子群の多重高発現による脱リグニン処理の効率化

京都大学大学院農研究科

助教 中沢 威人

1. 緒言

林産業から、産業廃棄物（木質廃材）が大量に排出されている。この木質廃材（木質バイオマス）の重量の約 50%はセルロースから構成されている（図 1）。この木質バイオマス中の多糖を、バイオエタノールやプラスチックなどに変換して活用（リサイクル）することは、化石資源の代替につながり、地球の温室効果ガス濃度上昇による気候変動の防止に貢献する。しかし、その効率的な利活用のためには木質中の多糖と複雑に絡み合っている芳香族性高分子リグニンを除く必要がある（図 1）。

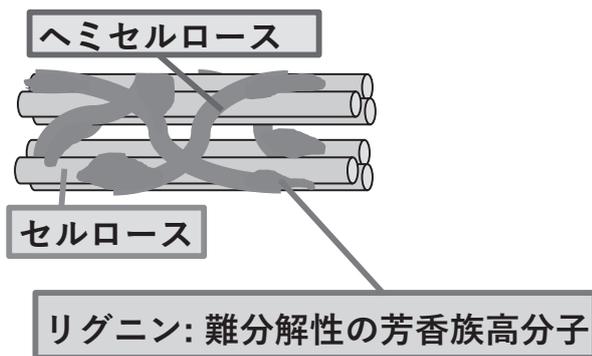


図 1 木質バイオマスの構成模式図

現在は、環境負荷の高い薬品を用いた化学的処理が行われているが、より低環境負荷な形での脱リグニン処理が求められる。木質中のリグニンを効率的に分解可能な白色腐朽菌（きのこ）を用いた生物学的処理は、その候補の一つである。しかし実際の産業利用を考えると、効率（経済性）の改善が必要である。

先行研究では、白色腐朽菌ヒラタケの DNA 結合性転写調節因子をコードする 4 つの遺伝子 (*wtr1*, *chd1*, *gat1*, *gat2*) の単独破壊（もしくは変異）株において、ブナ木粉および稲わら培地中のリグニン分解

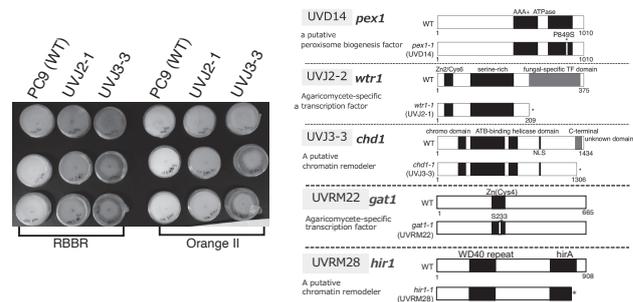


図 2 先行研究で同定した、ヒラタケのリグニン分解能と相関する色素脱色能を喪失の原因遺伝子

能が低下することを示した[1—3, 5]（図 2）。

また、*chd1* および *gat1* 破壊株では、同時にセルロース分解系酵素遺伝子群の顕著な活性化もみられた。さらに近年、これらの変異株の原因遺伝子のうち 2 つがクロマチン構造変換因子をコードする遺伝子であったことを踏まえて、ヒストン H3 のメチル化を触媒する COMPASS 複合体の構成因子をコードする *ccl1* 遺伝子の破壊株を解析した。その結果、リグニン分解不全変異株で転写活性化していたセルロース分解酵素遺伝子のうち 5 個が同様に転写活性化していた[6]。

本研究の目的は、遺伝子工学によって白色腐朽菌の分解酵素生産制御機構を改変し、脱リグニン処理効率の向上およびセルロースの収量改善を目指すことである。そのために本申請課題では、先行研究とは逆に、先行研究でした遺伝子をヒラタケで高発現させ、リグニン分解系の活性化とセルロース分解系の不活性化を試みることにした。また、最新の知見[6]をもとに、ヒストン H3 の 36 残基のリジンのメチル化 (H3K36Me) レベルが変化した株の解析も行うこととした。

2. 実験方法

先行研究[6]で高発現に成功した方法と同様に、*gat2* 遺伝子(先行研究[3]で同定した *gat1* 下流で機能し、破壊株ではリグニン分解能が低下する遺伝子)の高発現を行うため、*β-tubulin* プロモーター下流に *gat2* 遺伝子の ORF および 3' 領域を含む塩基配列をつなげた発現カセットを含むプラスミドを作製した。このプラスミドには、形質転換マーカーとなるハイグロマイシン耐性遺伝子が含まれ、発現カセットともに *fcy1* 遺伝子座に導入されるための相同配列も含む(図 3)。

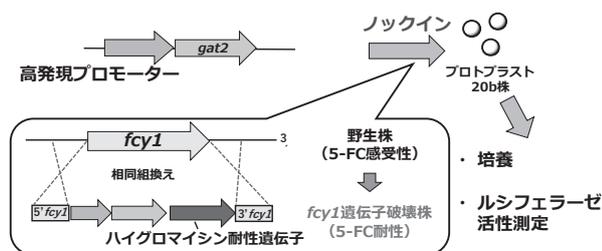


図 3 高発現株の作製方法の模式図

作製したプラスミドを、ヒラタケ 20b 株(高頻度相同組換えが可能な *ku80* 破壊株)由来のプロトプラストに導入し、ハイグロマイシン形質転換体を得た。

H3K36Me レベルが上昇した株を作製するため、相同性検索から H3K36 脱メチル化酵素遺伝子と考えられる *kdm4* を、ヒラタケ 20b 株 (*ku80* 破壊株) において相同組換えで破壊した。また、ゲノム上に 3 つ予測されているヒストン H3 遺伝子の中で、RNA-seq データの TPM 値 (転写産物の豊富さを示す) が全体の約 3 分の 2 を占め、主に発現していると考えられる *hst3a* の ORF 中に、3 塩基変異を相同組換えで導入し、36 番目のリジン残基をアラニンに置換した K36A 変異株を作製した。コントロール株として、変異が導入されていな

い相同組換え株 (H3-*hph* 株) も作製した。

これらの作製した株を、トルエン・エタノールで脱脂したブナ木粉培地 (含水率 75%、脱脂小麦ふすま 1.3% w/w) 上で 13、20 日間静置培養したサンプルを用いて、定量 RT-PCR もしくは RNA-seq を行い、各リグニンおよびセルロース分解酵素遺伝子の転写蓄積量を比較した。

3. 結果および考察

3.1 ヒラタケ *gat2* 高発現株の作出の試み

gat2 遺伝子を高発現させるために、高発現カセットをヒラタケ 20b 株に導入した。相同組換えによって *fcy1* 座に導入された場合、5-fluorocytosine (5-FC) に感受性となり、目的通りにカセットが導入された株を簡単にスクリーニングすることができる。まず、このことを確認するために、得られたハイグロマイシン B 形質転換体を 5-FC (0.1%w/v) 含有 MYG 培地上に植え継ぎ、生長できる株 (つまり 5-FC 耐性株) を 3 株選抜し、それぞれ *gat2OE#1*, *gat2OE#2*, *gat2OE#3* と命名した。これらの株に目的通り高発現カセットが導入されていることは、ゲノム PCR も行って確認した。

これらの株における *gat2* の転写レベルが上昇しているかを確認するために、定量 RT-PCR を行った。転写量は、*β-tubulin* 遺伝子で標準化した。その結果、これらの株における *gat2* の転写蓄積量は親株である 20b とほとんど変化なく、*gat2* が高発現していないことが示唆された。この結果より、*gat2* の高発現が、菌糸生長に影響を及ぼすことが示唆された。

3.2 ヒラタケにおける H3K36 メチル化レベルの変化が木質分解酵素の転写に及ぼす影響

H3K36Me レベルが上昇した株を作製するため、相同性検索から H3K36 脱メチル化酵素遺伝子と考えられる *kdm4* の破壊株を作製した。遺伝子破壊はゲノム PCR を行って確認した (図4)。また、ゲノム上に3つ予測されているヒストン H3 遺伝子の中で、主に発現していると考えられる *hst3a* の ORF 中に、3 塩基変異を相同組換えで導入し、36 番目のリジン残基をアラニンに置換した K36A 変異株を作製した。この場合は、ゲノム PCR に加えて PCR 増幅断片のシーケンスを行うことで K36A 変異の導入を確認した (図5)。コントロール株として、変異が導入されていない相同組換え株 (H3-hph 株) も作製した。

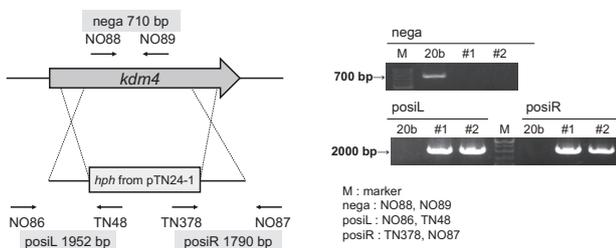


図4 *kdm4* 遺伝子破壊の確認のためのゲノム PCR 結果

kdm4 破壊株における H3K36 のジメチル (H3K36diMe) およびトリメチル化 (H3K36triMe) レベルを調査したところ、親株と比較して H3K36triMe が約 1.4~3.5 倍に増加していた。脱脂ブナ木粉培地での転写に関しては、親株で転写量が豊富な 5 つの遺伝子の不活性化 (定量 RT-PCR では、培養 20 日目で約 1/5 から 1/61 に低下) がみられた。

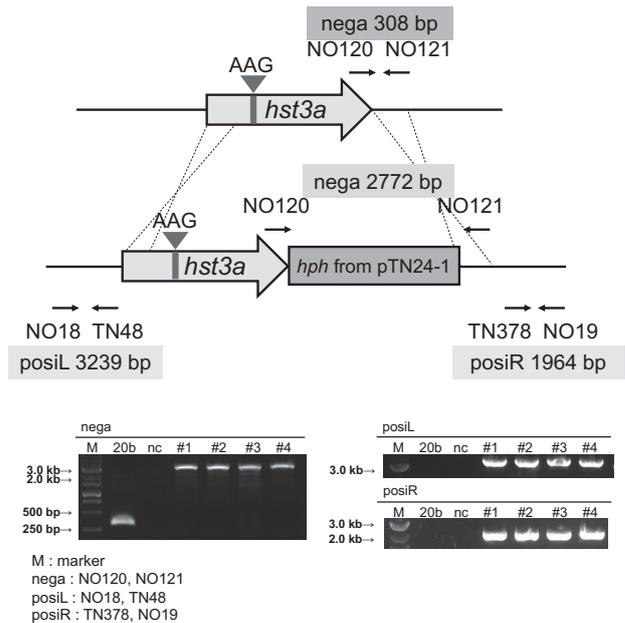


図5 ヒラタケ *hst3a* K36A 変異株作製の概要図と、ゲノム PCR による確認。これに加えて、PCR 増幅断片のシーケンスも行って、K36A 変異導入を確認している。

K36A 変異株の H3K36diMe および triMe レベルは、H3-hph 株と比較して、それぞれ 0.18~0.70 倍および 0.16~0.58 倍だった。脱脂ブナ木粉培地での転写を調査したところ、コントロール株で転写量の低い合計 7 つのセルロース分解酵素遺伝子の転写量が約 7~12316;52 倍増加していた。本研究で観察された転写変動が、遺伝子の 5' 上流もしくは ORF 領域の H3K36Me レベルの変化によって直接引き起こされたかを調査するために ChIP を行った結果を踏まえると、H3K36Me レベルの上昇 (低下) は、間接的 (直接的だが主要ではない) な作用でセルロース分解酵素遺伝子群の転写に負 (正) の影響を及ぼすことが示唆された。

4. まとめ

本研究では、メインとして試みたリグニン分解不全の原因遺伝子の高発現(リグニン分解能の強化)には及ばなかったものの、ヒストン H3 の K36 メチル化を制御(高メチル化)することで、ブナ木粉培地で転写が活発なセルロース分解酵素遺伝子群の不活性化できることが明らかとなり、セルロース収量改善に向けた重要な手がかりを発見するに至った。

今後の課題として、誘導型プロモーターを用いて、目的遺伝子を特定の条件下で高発現させる手法を開発することが必要だと考えている。

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。

- [1] T. Nakazawa *et al.*, *Environ. Microbiol.* 19 (2016) 261–272.
- [2] T. Nakazawa *et al.*, *Fungal Genet. Biol.* (2017) 109, 7–15.
- [3] T. Nakazawa *et al.*, *Fungal Biol.* 123 (2019) 209–217.
- [4] H. Wu *et al.*, *FEBS Lett.* 594 (2020) 3182–3199.
- [5] H. Wu *et al.*, *Fungal Genet. Biol.* 147 (2021) 103507.
- [6] N. Okuda *et al.*, *Environ. Microbiol.* 23 (2021) 7009–7027.

成果発表:

“Effects of histone H3K36 methylation level on transcriptional expression of putative cellulolytic enzyme-encoding genes in *Pleurotus ostreatus*” Nozomi Okuda, Takehito Nakazawa, Keita Kayama, Dong Xuan

Nguyen, Moriyuki Kawauchi, Masahiro Sakamoto, and Yoichi Honda, submitted on Apr. 21. 2022.

“ヒラタケ *rho1b* の過剰発現は *ccl1* 破壊株で観察されたセルロース分解酵素遺伝子の転写活性化を引き起こす” 奥田希実, 中沢威人, 堀井雅人, 呉紅麗, 河内護之, 坂本正弘, 本田与一, 第71回日本木材学会大会, 2021年11月12日.

“ヒラタケにおけるヒストン H3K36 メチル化レベルの変化がセルロース分解酵素遺伝子群の転写に及ぼす影響” 奥田希実, 中沢威人, 香山溪太, 河内護之, 坂本正弘, 本田与一, 第71回日本木材学会大会, 2022年3月15日.

持続的生産性を有する 次世代(Cu,Ag)₂SnS₃ 薄膜太陽電池の創製

和歌山工業高等専門学校 電気情報工学科
講師 中嶋 崇喜

1. 緒言

東日本を中心に甚大な被害を及ぼした 2011 年の東日本大震災による福島原発事故以来、地球環境に優しい再生可能エネルギーへの関心が一層高まり、中でも二酸化炭素等の温室効果ガスの発生を抑え、安心・安全な稼働が期待できる太陽光発電が注目されている。また、2020 年 10 月、2050 年までに温室効果ガスの排出をゼロとする、2050 年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指すことが宣言され、翌年 2021 年、閣議決定された第 6 次エネルギー基本計画の中で、再生可能エネルギーの主力電力化の徹底が示された。再生可能エネルギーの中でも太陽光発電は日本が得意とする分野であり、基本計画の具体的な取り組みに「次世代太陽電池の研究開発・社会実装の加速」が示された。将来の太陽光発電の普及拡大には、資源的制約のない、安全・安価な太陽電池の開発が重要な課題である。現在、最も普及している太陽電池はシリコン結晶系太陽電池であるが、原材料に高純度のシリコンを多く使用する必要がある。シリコン結晶系に次ぐ次世代太陽電池として期待されているのが Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 薄膜太陽電池である。研究室レベルの小面積セルで 23.35% という高い変換効率が得られ[1]、CIGS 薄膜太陽電池モジュールが市販されている。しかしながら、CIGS 薄膜太陽電池は、希少元素であるインジウムやガリウムを光吸収層の構成元素として用いており、原材料供給の面で課題がある。

このような背景のもと、CIGS 薄膜太陽電池の構成に使用されている希少元素のインジウムやガリウムを、資源豊富な亜鉛、スズに置き換えた Cu₂ZnSnS₄(CZTS)系薄膜太陽電池や、CZTS 系薄膜太陽電池の亜鉛比をゼロにした Cu₂SnS₃(CTS)系薄

膜太陽電池が、次世代の環境調和型太陽電池として注目されている。CZTS 系薄膜太陽電池においては、長岡工業高等専門学校の片桐らは、2008 年、Cu、SnS、ZnS を同時スパッタしたプリカーサを硫化処理した CZTS 薄膜太陽電池で 6.77% の変換効率を報告し[2]、以来、CZTS 系材料が注目を集めるようになった。アメリカの国立再生可能エネルギー研究室(NREL)では、Repins らが、単体元素の同時蒸着法により、変換効率 9.15% を報告し[3]、2014 年には IBM が、ヒドラジン溶液のスピンコーティング方式により作製した Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 薄膜太陽電池において、本材料系で世界最高効率となっている 12.6% 報告した[4]。一方、CTS 系薄膜太陽電池では、CTS は、資源豊富な 3 元素で構成されており、バンドギャップが 0.9 ~ 1.0eV、光吸収係数が 10⁴cm⁻¹ 以上と、太陽電池材料として適した特性を有しており[5-9]、1987 年に、蒸着法により作製した CTS 薄膜太陽電池で初めて発電特性が報告された[5]。その後、Berg らが、電着法を用いた作製方法で CTS 薄膜太陽電池を作製し、0.54% の変換効率を報告した[9]。その他にも、硫化法[10, 11]、同時蒸着法[12]、スピンコーティング法[13]などの、様々な作製方法が報告された。また、近年、アルカリ金属を添加する先進的技術により、太陽電池特性が大きく改善されている[14-17]。しかし、現在の CTS 薄膜太陽電池の最高変換効率が 5.24%[17]と、CIGS 薄膜太陽電池及び CZTS 系薄膜太陽電池に比べ低いのが現状である。本研究室では、CTS 薄膜太陽電池の太陽電池特性向上のため、CTS に極少量の銀を添加した(Cu,Ag)₂SnS₃(CATS)薄膜太陽電池を作製し、世界で初めて発電特性を確認し、最高効率が得られている CTS 薄膜太陽電池よりも高い開放電圧を報告し

た[18]。CATS は、新規な太陽電池材料であり、CATS 薄膜太陽電池の性能向上に有効な成膜技術は未確立であるため、成膜技術の最適化で、太陽電池特性が大きく向上する可能性がある。

そこで本研究では、CATS 成膜工程における、プリカーサ構造及び硫化方法に着目し、先進技術であるアルカリ金属添加を組み込んだ成膜手法による CATS 薄膜太陽電池の太陽電池特性向上を目指した。

CTS 薄膜太陽電池では、プリカーサ形成時に硫黄を含む化合物を材料に用いることで特性改善が報告されている[16]。また、他材料の薄膜太陽電池では、高温による硫化が特性向上に効果的であることが判明している[19]。従来手法では、基板にソーダライムガラスを使用しており、ソーダライムガラスに含まれるアルカリ金属ナトリウムが太陽電池性能向上に貢献していたこともあり、ソーダライムガラス以外を基板に用いて薄膜太陽電池を作製することはほとんど行われてこなかった。また、ソーダライムガラスの屈折点温度 576°C の制約から、硫化工程は 570°C 以下の温度で行われていた。 570°C を超える高温での硫化が可能なイーグルガラスには、アルカリ金属のナトリウムが含まれていないことから、イーグルガラスを基板に用いる場合のアルカリ金属の新たな添加方法についての調査が必要となる。

そこで、本研究では、基板にイーグルガラスを用いて、硫黄を添加したプリカーサを 650°C の高温で硫化することにより CATS 薄膜を作製し、その薄膜を用いて CATS 薄膜太陽電池を作製した。以下に、CATS 薄膜太陽電池の作製方法及び評価結果について詳述する。

2. 実験方法

図 1 に本研究で作製する薄膜太陽電池の構造を示す。まず、イーグルガラス基板上に、高周波マグネトロンスパッタ装置(ULVAC 製 CS-L)を用いて裏面電極 Mo を形成した。次に、Mo/イーグルガラス基板上に真空蒸着装置(ULVAC 製 VPC-410)を用いて真空蒸着

法により、Cu + Ag、Sn + S、NaF を順に蒸着し、 $\text{NaF}/(\text{Sn}+\text{S})/(\text{Cu}+\text{Ag})$ プリカーサを作製した。

実験 1 では、プリカーサ作製時の材料モル比を $(\text{Cu}+\text{Ag}):(\text{Sn}+\text{S}):\text{NaF}=1:0.55:0.1$ 、 $\text{Ag}/(\text{Cu}+\text{Ag})=0.05$ で一定とし、S/Sn モル比を 0~0.5 の範囲で変化させた。

実験 2 では、S/Sn モル比を 0.3 に固定し、 $\text{Sn}/(\text{Cu}+\text{Ag})$ モル比を 0.55~0.60 の範囲で変化させた。

実験 1 及び実験 2 で作製した $\text{NaF}/(\text{Sn}+\text{S})/(\text{Cu}+\text{Ag})$ プリカーサをガラス管に $\text{S}=1.93[\text{mmol}]$ (0.062[g])、 $\text{Sn}=0.386[\text{mmol}]$ (0.046[g])と一緒に入れ、真空蒸着装置(ULVAC 製 VPC-410)にてガラス管内を $4 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 以下の真空にし、ガラス管をバーナーで溶かし固める方法で真空封入を行った。その後、プリカーサ、S、Sn を真空封入したガラス管を電気炉に挿入し、 650°C で 10 分間、硫化処理を行い、CATS 薄膜を作製した。その後、溶液成長法により、CdS バッファ層を形成し、高周波マグネトロンスパッタ装置(ULVAC 製 CS-L)を用いて ZnO バッファ層、透明導電膜の Ga 添加 ZnO を順に形成し、表面楕形アルミ電極を蒸着して太陽電池化を行った。

CATS 薄膜の評価としては、電子プローブ微小分析(EPMA: Electron Probe Microanalysis)による組成分析、X 線回折測定(XRD: X-Ray Diffraction)及びラマン分光測定による構造・結晶構造解析、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)による薄膜の表面・断面形状観察を実施し、CATS 薄膜太陽電池の太陽電池特性は、AM1.5、 $100[\text{mW}/\text{cm}^2]$ のソーラーシミュレータ光を照射して測定した。

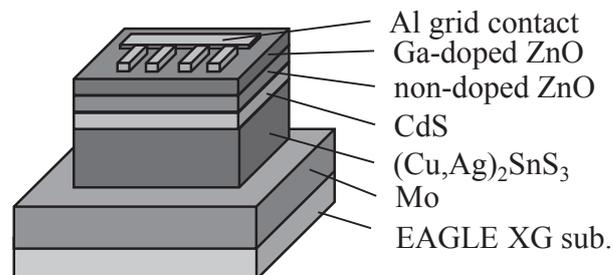


図 1 CATS 薄膜太陽電池の構造

3. 結果および考察

3.1 実験1 プリカーサ作製時の S/Sn モル比変化

図2に、EPMAによる実験1で作製した薄膜の組成分析結果を示す。図中の点線はCATSの化学量論組成を示している。図から、化学量論組成に近い薄膜が作製されており、S/Sn比依存性は見られず、(Cu+Ag)/Sn比は2.0以上でCu-richな組成であった。

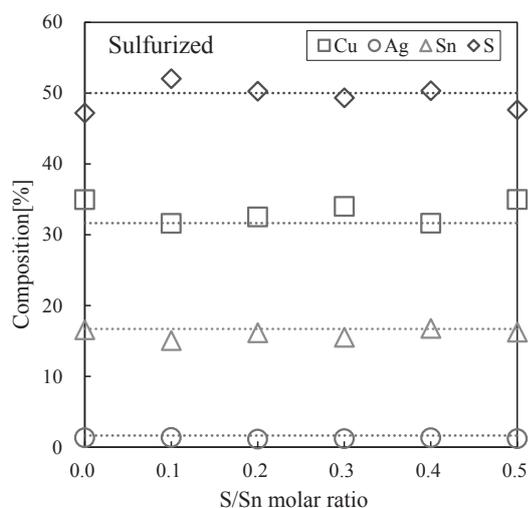


図2 作製した薄膜の組成 (実験1)

図3、4に、実験1で作製した薄膜のラマン分光スペクトル、XRDパターンを示す。図3では、全てのサンプルでCATSに対応する、290[cm⁻¹], 352[cm⁻¹]のピーク付近にピークが観測された。ラマン分光測定は、薄膜表面付近の結晶構造を測定していることから、作製した薄膜の表面付近では、異相のない目的のCATSが作製されていると考えられる。また、図4のXRDパターンから、ICDDカードを用いて同定したCATS(01-070-6338)の非常に近い位置にピークが観測された。XRDは、薄膜全体の結晶構造を測定していることから、裏面電極Moのピークも観測されている。ラマン分光とXRDの測定結果から、薄膜の表面及び薄膜内部で、目的のCATSが作製されていると考えられる。

図5に、実験1で作製した薄膜の表面・断面SEM像を示す。S/Snモル比の増加に伴い、結晶粒径が大きく均一に形成されていることがわかる。薄膜の膜厚はおおよそ1μmであった。

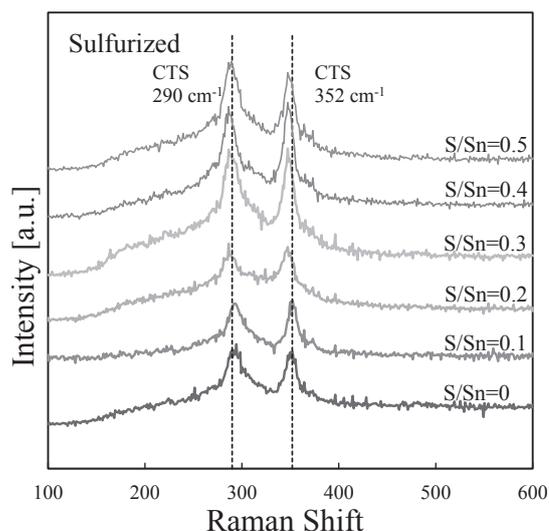


図3 作製した薄膜のラマンスペクトル (実験1)

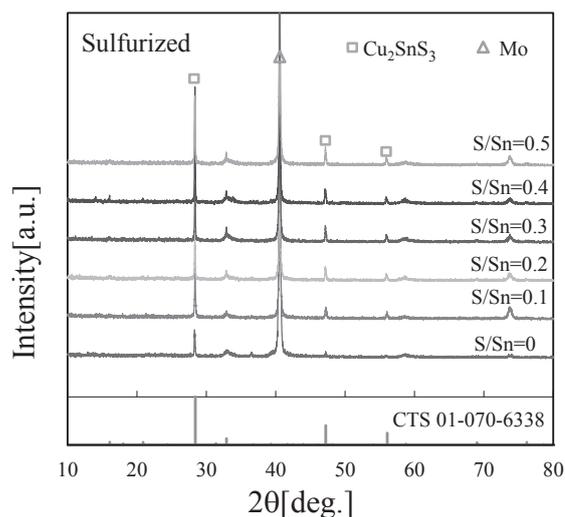
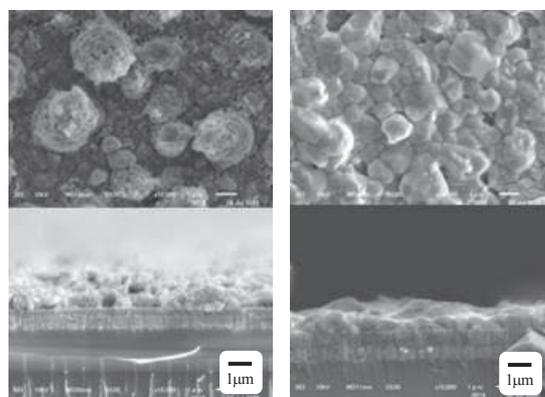


図4 作製した薄膜のXRDパターン (実験1)



(a) S/Sn モル比=0.1 (b) S/Sn モル比=0.3

図5 作製した薄膜のSEM像 (実験1)

図6に、実験1で作製したCATS薄膜太陽電池の太陽電池特性((a)開放電圧: V_{oc} 、(b)短絡電流密度: I_{sc} 、(c)曲線因子: FF、(d)変換効率: η)を示す。S/Sn モル比を増加させると、S/Snモル比が0の時を除いて、 V_{oc} 、 I_{sc} 、 η が増加傾向にあった。また、FF に大きな変化は見られなかった。S/Snモル比が0.3の時、実験1で最も太陽電池特性が良く、 $V_{oc}=214$ [mV]、 $I_{sc}=28.64$ [mA/cm²]、FF=0.308、 $\eta=1.67$ [%]が得られた。

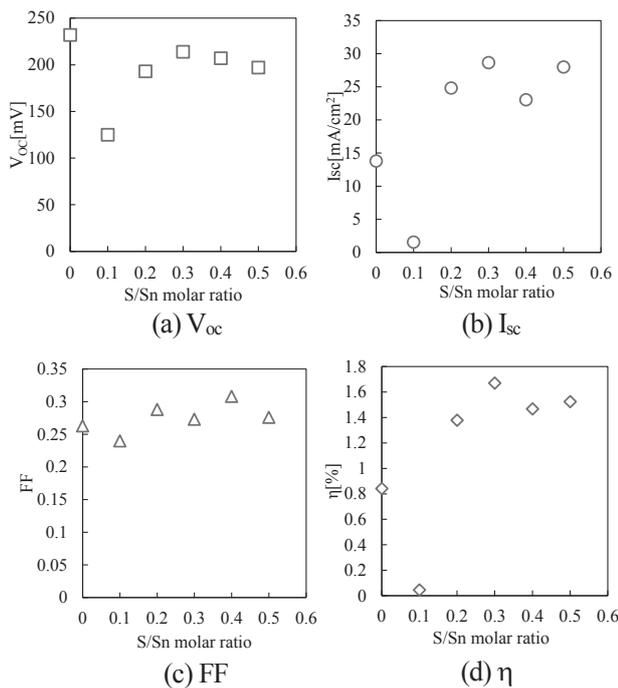


図6 CATS 薄膜太陽電池の太陽電池特性 (実験1)

3.2 実験2 プリカーサ作製時の Sn/(Cu+Ag)モル比変化

図7に、EPMAによる実験2で作製した薄膜の組成分析結果を示す。実験1の結果で示した組成分析結果と同様に、CATSの化学量論組成に近い薄膜が作製されており、大きな Sn/(Cu+Ag)比依存性は見られなかった。

図8、9に、実験2で作製した薄膜のラマン分光スペクトル、XRDパターンを示す。実験1のラマン分光スペクトル、XRDパターンの解析結果と同様に、CATSに対応するピーク付近にピークが観測された。この結果から、実験2においても、薄膜の表面及び薄膜内部で、

目的のCATSが作製されていると考えられる。

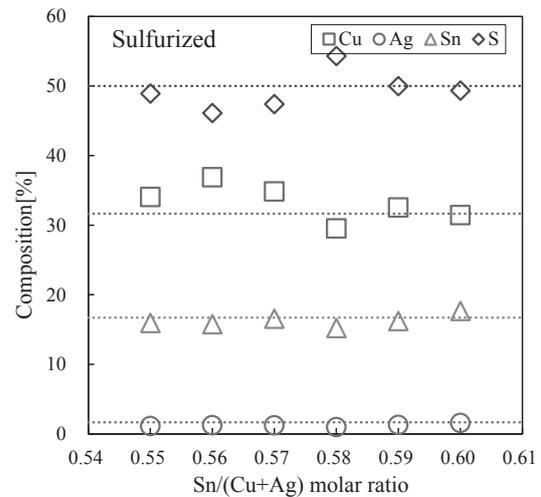


図7 作製した薄膜の組成 (実験2)

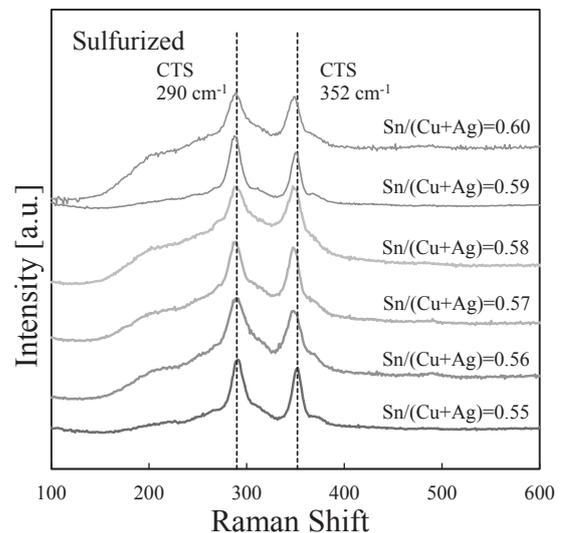


図8 作製した薄膜のラマンスペクトル (実験2)

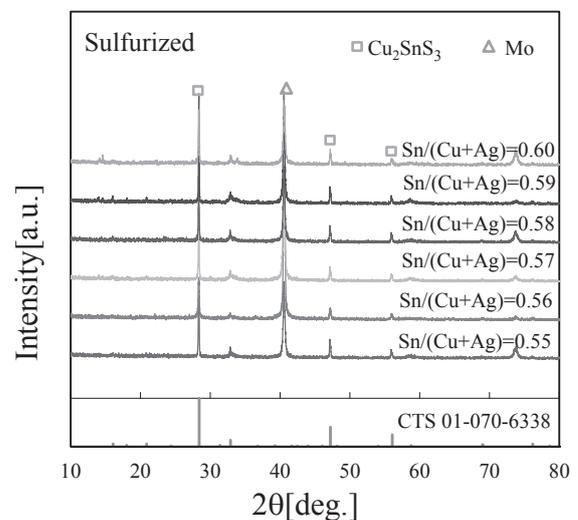


図9 作製した薄膜のXRDパターン (実験2)

図 10 に、実験 2 で作製した薄膜の表面・断面 SEM 像を示す。Sn/(Cu+Ag)モル比の増加に伴い、結晶粒径が大きく形成されていることがわかる。また、実験 1 と比較して、結晶粒径が増大し、結晶同士が密に形成されている。薄膜の膜厚は実験 1 と同じく、およそ 1 μ m であった。組成分析結果と SEM 像による薄膜形状観察から、プリカーサ作製時の S 量及び Sn 量は、薄膜組成に大きな影響はなく、結晶成長に寄与しており、それらの値には最適値が存在すると考えられる。

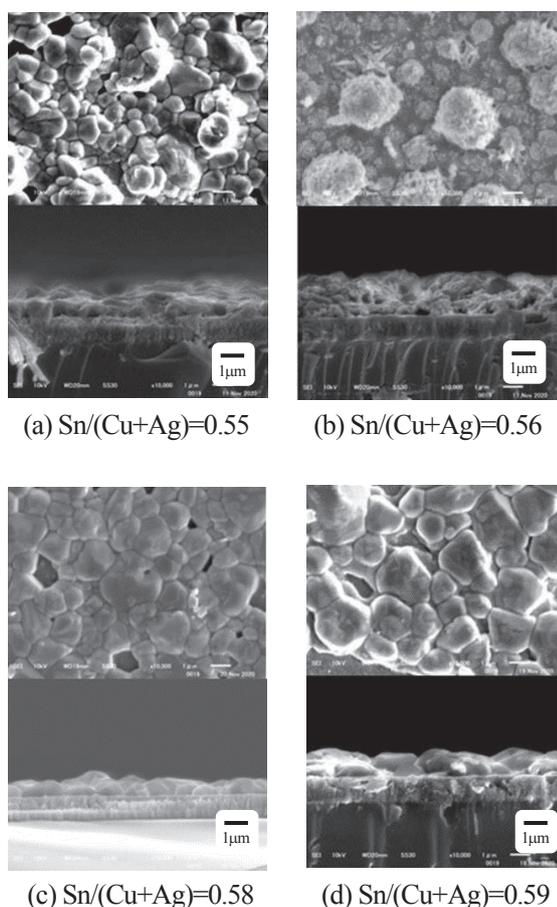


図 10 作製した薄膜の SEM 像 (実験 2)

図 11 に、実験 2 で作製した CATS 薄膜太陽電池の太陽電池特性((a) V_{oc} 、(b) I_{sc} 、(c)FF、(d) η)を示す。Sn/(Cu+Ag)モル比を増加させると、 V_{oc} 、 I_{sc} 、FF、 η の全てのパラメータが増加傾向にあり、特に、Sn/(Cu+Ag)モル比が 0.57 以上で I_{sc} 、 η が急激に増加していた。また、Sn/(Cu+Ag)モル比が 0.6 で太陽電池特性が劣化していることから、Sn/(Cu+Ag)モル比の最適値が存在する

と考えられ、今回、Sn/(Cu+Ag)モル比が 0.59 の時、本研究で最も太陽電池特性が良く、 $V_{oc}=281$ [mV]、 $I_{sc}=34.50$ [mA/cm²]、FF=0.310、 $\eta=3.05$ [%]が得られた。Sn/(Cu+Ag)モル比が 0.59 のサンプルの I-V 特性を図 12 に示す。

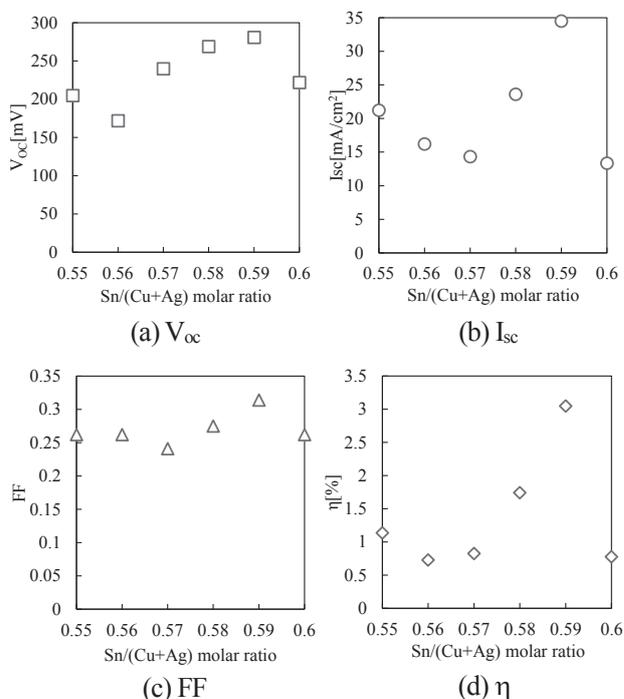


図 11 CATS 薄膜太陽電池の太陽電池特性 (実験 2)

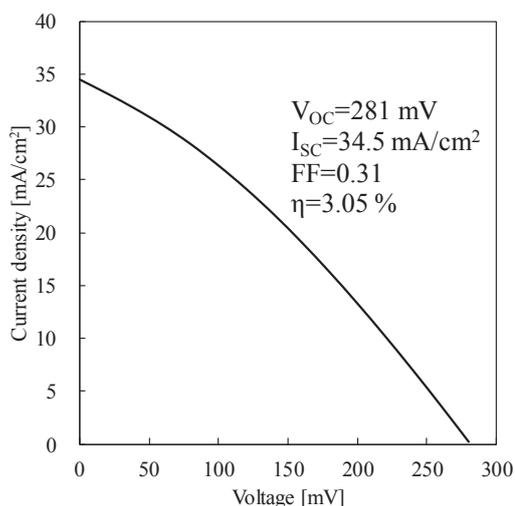


図 12 I-V 特性(実験 2:Sn/(Cu+Ag)モル比=0.59)

4. まとめ

本研究では、基板にイーグルガラスを用いて、硫黄を添加したプリカーサを 650 $^{\circ}$ C の高温で硫化することによ

りCATS 薄膜及びCATS 薄膜太陽電池を作製した。プリカーサ作製時の S/Sn モル比、Sn/(Cu+Ag)モル比を変化させた結果、作製した薄膜の組成には S/Sn 比依存性及び Sn/(Cu+Ag)モル比依存性は見られなかった。また、作製した全てのサンプルで、異相のないCATS が形成されていた。プリカーサ作製時の S 量、Sn 量を増加させることで結晶粒径が増大し、結晶同士が密に形成されていた。Sn/(Cu+Ag)モル比を増加させることで太陽電池特性が向上したが、本研究での最高効率が 3.05%と、CIGS や CZTS 系に比べまだ低く、更なる特性改善が必要である。

Sn/(Cu+Ag)モル比変化による薄膜の形状及び太陽電池特性から、CATS 薄膜の作製条件を進展させ、より大きな結晶粒径を密に形成し、膜質を向上させることで更なる太陽電池特性の向上が期待できる。

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の助成を受けて行いました。

参考文献:

- [1] M. nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. Sugimoto, *IEEE J. Photovolt.* 9 (2019) 1863.
- [2] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamiura, W. S. Maw, T. Fukano, and T. Motohiro, *Appl. Phys. Express.* 1 (2008) 66.
- [3] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W. C. Hsu, A. Goodrich, and R. Noufi, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* 101 (2012) 154 .
- [4] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, and D. Mitzi, *Ext. Abstr. Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301465.
- [5] T. A. Kuku, and O. A. Fakolujo, *Sol. Energy Mater.* 16 (1987) 199.
- [6] M. Bouaziz, M. Amlouk, and S. Belgacem, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2527.
- [7] M. Bouaziz, J. Ouerfelli, S. K. Srivastava, J. C. Bernède,

and M. Amlouk, *Vacuum* 85 (2011) 783.

- [8] D. M. Berg, R. Djemour, L. Gütay, S. Siebentritt, P. J. Dale, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, and A. Pérez-Rodriguez, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 192103.
- [9] D. M. Berg, R. Djemour, L. Gutay, G. Zoppi, S. Siebentritt, and P. J. Dale, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6291.
- [10] N. Aihara, A. Kanai, K. Kimura, M. Yamada, K. Toyonaga, H. Araki, A. Takeuchi, and H. Katagiri, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 05FW13.
- [11] A. Kanai, K. Toyonaga, K. Chino, H. Katagiri, and H. Araki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 08KC06.
- [12] T.S. Reddy, R. Amiruddin, and M.C.S. Kumar, *D Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 143 (2015) 128.
- [13] H. Dahman, S. Rabaoui, A. Alyamani, and L. El Mir, *Vacuum* 101 (2014) 208.
- [14] M. Nakashima, J. Fujimoto, T. Yamaguchi, and M. Izaki, *Appl. Phys. Express* 8 (2015) 042303.
- [15] M. Nakashima, J. Fujimoto, T. Yamaguchi, J. Sasano, and M. Izaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 04CS02.
- [16] J. Chantana, K. Tai, H. Hayashi, T. Nishimura, Y. Kawano, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* 206 (2020) 110261.
- [17] A. Kanai, and M. Sugimoto, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* 231 (2021) 111315.
- [18] M. Nakashima, K. Hatayama, T. Yamaguchi, H. Araki, S. Nakamura, S. Seto, Y. Akaki, J. Sasano, and M. Izaki, *Thin Solid Films* 642 (2017) 8.
- [19] 上田開世、前田順平、中嶋崇喜、山口利幸、笹野順司、伊崎昌伸、令和 2 年度電気関係学会関西連合大会論文集 (2020) 136.

成果発表:

“S 含有プリカーサの硫化法による(Cu,Ag)₂SnS₃ 薄膜太陽電池の作製条件の検討”, 中嶋崇喜, 中慶祐, 山口利幸, 荒木秀明, 神保和夫, Pei Loon Khoo, 笹野順司, 伊崎昌伸, 第 82 回応用物理学会秋季講演会, 2021 年 9 月 23 日.

微生物による金属硫化物・酸化物半導体ナノ粒子形成と 光駆動型物質生産への応用

奈良女子大学大学院自然科学系化学領域
准教授 本田 裕樹

1. 緒言

水素は次世代のクリーンなエネルギーキャリアとして注目されている。一方、工業的水素生産の大部分は化石燃料の使用に依存しており、再生可能エネルギー、とくに無尽蔵と捉えられる太陽光を有効活用する水素生産系への転換に期待が寄せられている。こうした背景のもと、研究代表者はこれまで、無機半導体光触媒による光エネルギー変換と、酸化還元酵素（ここではヒドロゲナーゼ）を組み合わせた無機-生体ハイブリッド光触媒系を構築することで、新規な光駆動水素生産系の提案を目指してきた。[1-3] 当該ハイブリッド系は、高効率で高安定、また安価に入手可能な無機半導体光触媒と、高効率かつ高選択的な酵素反応の両者の長を組み合わせた反応系で、新たな物質生産系の創製につながると期待できる。

この研究の中で、遺伝子工学的に水素生産能を強化した組換え大腸菌を基盤とした新規な無機-生体ハイブリッド系を報告した(図 1)。[4] 本系は、高活性な水素生成酵素[FeFe]-ヒドロゲナーゼ遺伝子を導入した組換え大腸菌細胞を供試菌とする。微生物

物の重金属イオンへの耐性機構である金属硫化物形成能(ここでは硫化カドミウム、CdS)によって、システイン存在下でCd²⁺を添加するとCdSが形成される。CdSは可視光応答可能な光触媒であり、CdS形成に次いでヒドロゲナーゼ遺伝子を発現させることでCdS-大腸菌ハイブリッド系を取得できる(図 1 左)。ここでCdSによる光エネルギー変換と、酵素による物質生産が共役し、光水素生産が達成される。所定の条件で培養した大腸菌がそのまま可視光応答光触媒になるというコンセプトである。

図 1 の右に光照射下(太陽光シミュレーター AM1.5G)の水素生産を示した。光照射依存的な水素生産が確認された一方、その見かけの量子収率(AQY)は低く(420 nm の照射下で AQY₄₂₀=0.1%)、高活性に向けて改善が必要であった。ここで見いだされる、光水素生産速度(2.1×10⁻⁶ mol/h)は反応系に加えた酵素活性(2.9 mmol/h)から考えると低く、反応効率の改善には、CdSによる光エネルギー変換の改善が必要である。

そこで本研究では、微生物によるCdS形成に焦点をあてた研究を実施した。具体的には、これまで大腸

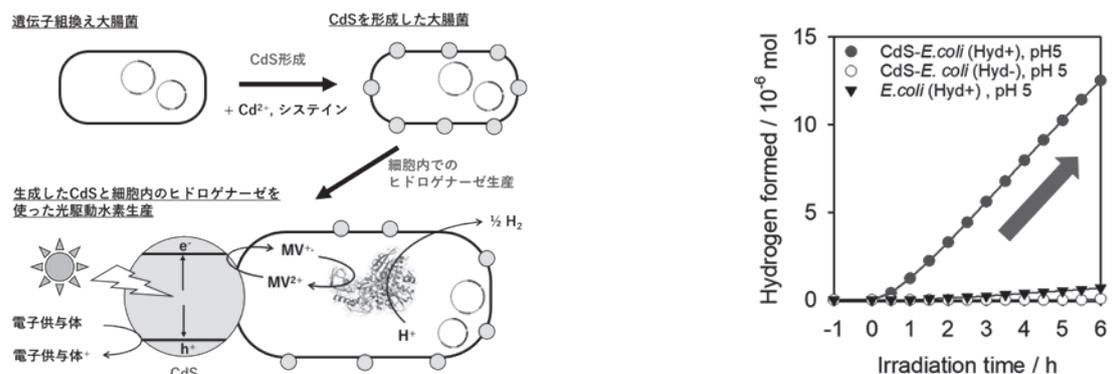


図 1 大腸菌による CdS 形成とヒドロゲナーゼ遺伝子の異種発現を組み合わせた水素生産系

左：反応系の概要、右：光照射下での水素 (Hyd+と Hyd-はそれぞれヒドロゲナーゼ遺伝子の導入の有無を示している。)

菌にもともと備わる能力を用いて CdS を形成し、それを光増感剤とするハイブリッド系であったが、遺伝子工学を積極的に適用して大腸菌が形成する CdS の量や質の改善を目指した。改善された CdS の光—化学エネルギー変換能が、ハイブリッド系全体としての光水素生産の効率を高めると期待した。

2. 実験方法

CdS-大腸菌ハイブリッド系の基本的な取得方法を記述する。大腸菌 BL21(DE3) 株に、*Clostridium acetobutylicum* 由来[FeFe]-ヒドロゲナーゼ (HydA) とその修飾タンパク質 (HydE, HydF, HydG) を有するプラスミド (pEHydeFG-A) を導入した *Escherichia coli* BL21(DE3)/pEHydeFG-A を供試菌とした。当該組換え大腸菌を定法に従って培養後に集菌し、再度 CdCl₂ とシステインを含むリン酸緩衝液に懸濁することで菌体に CdS を形成させた。CdS 形成後、再度栄養条件として、低酸素条件下(窒素雰囲気、酸素 1 ppm 以下)でヒドロゲナーゼ遺伝子の発現を誘導した。得られた菌体を回収し、光水素生産の電子源となる BisTris を含む緩衝液 (pH 5) に電子メディエーターとなるメチルビオローゲン (MV) とともに懸濁し、Ar 雰囲気下で照射した際の水素生成量を GC 分析により追跡した。

ここで CdS は、大腸菌に備わるシステインデスルフィドラーゼ (DSH, EC 4.4.1.18) 活性によってシステインから遊離するスルフィドが、溶液中の Cd²⁺ と反応することで形成される。

DSH の反応: $L\text{-Cys} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3 + \text{pyruvate}$

ここで、大腸菌の CdS 形成を遺伝子工学的に強化して、ハイブリッド系における CdS の質や量を改善できないかと考えた。そのために新たに *Treponema denticola* 由来 DSH 遺伝子を保持するプラスミド pBAD-DSH を作製した。pEHydeFG-A と pBAD-DSH を両方保持する大腸菌 *E. coli* BL21(DE3)/pEHydeFG-A⁺ pBAD-DSH (Hyd⁺/DSH⁺) を作製した。

スルフィド合成能の評価、高濃度の Cd²⁺ 条件下での CdS 形成、得られた CdS の光電流の評価を通して、DSH 遺伝子の導入が CdS 形成に与える影響を調査した。さらに、CdS-大腸菌ハイブリッド系の光水素生産能の向上を調査した。

3. 結果および考察

3.1 DSH 遺伝子の導入

DSH 遺伝子の導入により、実際に大腸菌がシステインからスルフィドを生産する効率が向上することを確認した。

図 2 は大腸菌に DSH 遺伝子を追加で導入した菌体と遺伝子導入をしていない菌体の懸濁液に対し、システイン 1 mM を添加し、スルフィド生成量をメチレンブルー法で定量した結果である。この結果、DSH 遺伝子の導入はスルフィド生成を促進することが確認できた。並行して DSH 遺伝子の発現がヒドロゲナーゼの生産や活性に影響しないことも確認した。

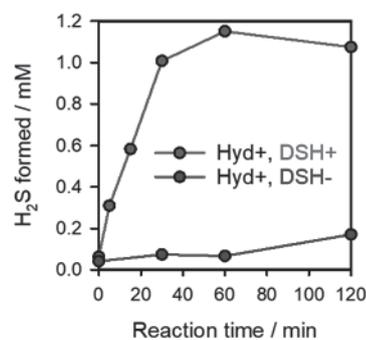


図 2 DSH 遺伝子を導入した大腸菌によるスルフィドの生成

3.2 DSH による CdS 形成量の向上

従来の結果[4]では、大腸菌による CdS 形成は Cd²⁺ 濃度 0.5 mM、システイン濃度 1.0 mM のときに観察され、より高濃度の Cd²⁺ 存在下では高い毒性のためか CdS 形成による菌体の黄色の形成が確認できなかった。ここで、DSH 遺伝子を導入した大腸菌 (DSH⁺) ではスルフィド量の向上によって、より高濃度の Cd 存在下で CdS 形成が可能ではないかと期待した。より高濃度の

Cd²⁺存在下での CdS 形成は、単位菌体量あたりの CdS 量の増大を見込むことができる

図 3 は、DSH 遺伝子の導入した菌体と、未導入の菌体懸濁液中で、細胞に Cd²⁺が移行するのを確認するため、懸濁液上清と細胞ペレット中の Cd²⁺濃度の経時変化を原子吸光で追跡した結果を示す。DSH を生産する菌体では Cd²⁺の菌体への移行がより早く観測される。

図 4 は、CdS 形成条件にさらした菌体を各時間ごとに回収し、その菌体懸濁液の吸光度を追跡して CdS 形成の経時変化を追跡した結果である。吸光度は積分球を用いて測定した。DSH がある場合、CdS 形成を開始して 1 時間で UV 領域に吸収が見られ、その後 3 時間までに 400 nm から 500 nm に吸収を示した。これは最初の 1 時間での CdS ナノ粒子形成と、その後の粒子径の成長に対応する変化と考えられる。一方、DSH 未導入の菌体では、UV 領域の吸収は見られず、10 時間程度たつ

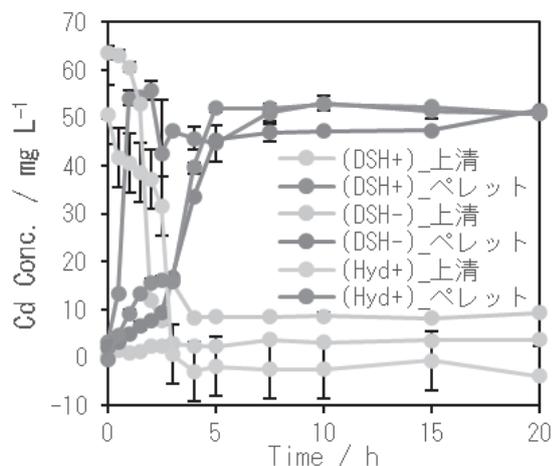


図 3 DSH 遺伝子の導入による Cd²⁺の菌体への移行
上清と菌体ペレットから原子吸光法で Cd²⁺を定量

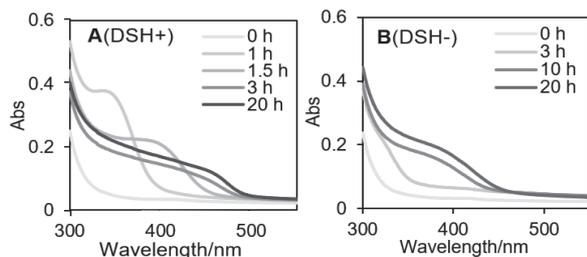


図 4 DSH 遺伝子の導入と CdS 形成の経時変化

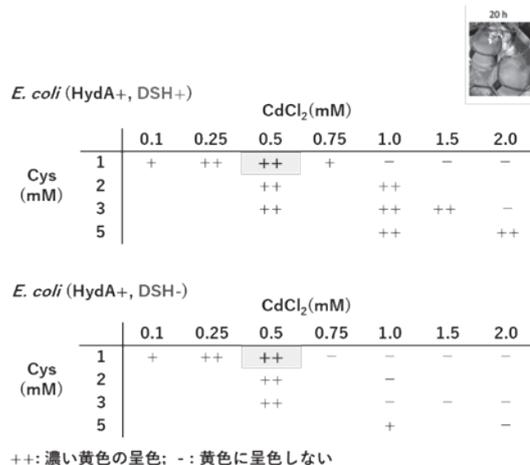


図 5 各 Cd 濃度、システイン濃度下での CdS 形成

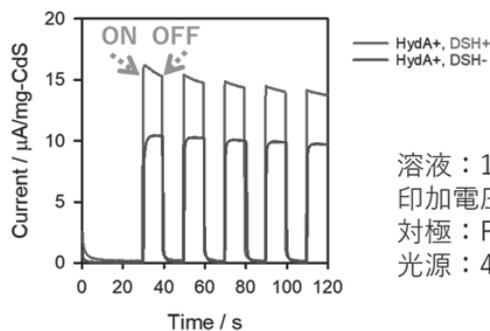
てから 450 nm 程度までの吸収を示した。DSH の有無は、微生物による CdS 形成の速度や、形成された CdS の質の変化を促すと考えられた。

図 5 は、DSH 遺伝子の有無と Cd 濃度、システイン濃度、その菌体懸濁液中で CdS 形成が行われたかを黄色の呈色で確認した結果である。明らかに DSH 遺伝子の導入によって、より高濃度の Cd 存在下で CdS 形成が可能になることが示された。

3.3 DSH 遺伝子の導入による CdS の質への影響

DSH 遺伝子を導入した場合に形成された CdS の質的な変化を検証した。半導体ナノ粒子は、粒子径や形状によって性質が変化する。質の評価には、大腸菌で形成した CdS を単離し、精製して導電性膜が塗布されたガラスの上に CdS 膜を形成し、それを光電極として光電流を測定し、単位 CdS 当たりの光電流の大小で評価した。光電極の作製では、菌体成分が電流測定に多くの影響を与えるため、可能な限り菌体由来の成分を排し、CdS の精製度を上げて電極に塗布することが必要である。

従来の CdS 形成条件(CdCl₂ 0.5 mM、システイン 1 mM)で、DSH 遺伝子の有無で形成された CdS に質的な違いがないか検討した。図 6 は、単位 CdS 量当たりの光電流の測定結果である。並行した実験において、電極上に乗せた CdS の量と光電流が一定の範囲では



溶液：100 mM Bistris (pH 5)
 印加電圧：0 V vs Ag/AgCl
 対極：Pt
 光源：405 nm LEDライト

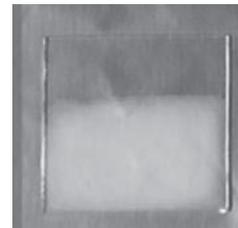


図6 DSH 遺伝子を発現させた大腸菌で形成した CdS の光電流測定

左：光電流、右：作製した電極の写真

比例関係にあることを確認した上で、この比較を行っている。また、この CdS 形成条件では、DSH 遺伝子の有無で菌体当たりの Cd 含量は同じであり、添加した Cd がすべて菌体に移行したことがわかっている。

図 6 から、DSH 遺伝子を導入した菌体が形成した CdS は、単位重量当たりの光電流が増大することが明らかになった。これは CdS の質的な向上を示している。

現在、なぜこのような質的な変化が観察されるのかを明らかにするため、粒子形状や粒子径の解析、バンドギャップの大きさ(拡散反射スペクトル)、電荷分離の効率の解析(蛍光寿命測定)を進めている。

3.4 DSH 遺伝子の導入による CdS—大腸菌系の光水素生産能の向上

ここまで DSH 遺伝子導入によって CdS の量や質の改善を目指してきた。これまでと同じ CdS 形成条件であっても、形成された CdS の単位重量当たりの光電流の増大=質の向上が見出されている。そこで、DSH 遺伝子を導入して CdS 形成後、さらに[FeFe]-ヒドロゲナーゼの生産を行い、CdS-大腸菌ハイブリッドを作製し、その光水素生産能を試験した。

図 7 に光水素生産の結果を示す。結果として、DSH 遺伝子を発現させた大腸菌を用いて作製した CdS-大腸菌ハイブリッドは、従来と比較して 2 倍の光水素生産を示した。DSH 遺伝子の有無によって、水素生成活性に違いはないことは並行した実験で確認している。したがって、この光水素生産能の向上は、図 4 の可視光領

域の吸収の変化や、図 6 で検討した CdS の単位重量当たりの光電流の増大と対応した結果と考えている。

反応系全体の光水素生産の向上に向けて、水素生成酵素の活性ではなく光エネルギー変換能の向上が重要であり、何らかの方法で CdS 側の機能を向上させることを目指すのが本研究のねらいであった。この実験結果は CdS の性質向上が想定通りに、光水素生産の向上に寄与することを明らかにするものである。今後、CdS の性質変化を詳細に検討することで、さらなる高活性なハイブリッドの構築を目指していく考えである。

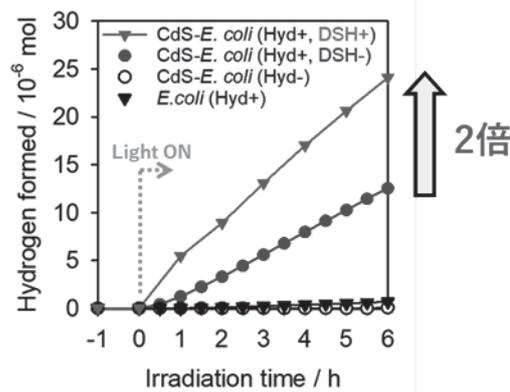


図7 DSH 遺伝子を発現させた大腸菌における光水素生産 (AM1.5G、1 SUN 照射)

4. まとめ

本研究では、従来検討してきた大腸菌への水素生成能の強化と、CdS の合成を組み合わせた無機—生体ハイブリッド系による光水素生産[4]について、その

性能向上を目指した。CdSの合成能力を遺伝子工学的な手法で向上させ、微生物が形成したCdSによる光エネルギー変換を向上させることで、ハイブリッド系全体の光水素生産能の向上を目指した。研究期間内で、DSH遺伝子の導入によるスルフィド合成能力の強化が、CdSの量や質的な変化につながることを明らかにできた。また、実際にDSH遺伝子を導入した場合に、ハイブリッド系での光水素生産が向上することを示す成果を得た。

今後の展望として、CdSの量や質の変化に関する詳細な検討と、さらなる遺伝子工学的な手法による金属硫化物あるいは金属酸化物の合成の促進(金属結合ペプチドの合成により、そのペプチドをテンプレートとしてナノ粒子の形成を促進する)により、さらなるハイブリッド系の性能向上を目指す考えである。

謝辞

本研究の遂行にあたり、多大なるご支援を賜りました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に心より御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] Y. Honda, H. Hagiwara, S. Ida, T. Ishihara., *Angew Chem Int Ed* 2016, 55, 8045-8048.
- [2] Y. Honda, M. Watanabe, H. Hagiwara, S. Ida, T. Ishihara, *Appl Catal B Environ* 2017, 210, 400-406.
- [3] Y. Honda, Y. Shinohara, H. Fujii, *Catal Sci Technol* 2020, 10, 6006-6012.
- [4] Y. Honda, Y. Shinohara, M. Watanabe, T. Ishihara, H. Fujii, *ChemBioChem* 2020, 21, 3389-3397.

成果発表:

“無機—生体ハイブリッド系による可視光駆動型水素生産”, 本田裕樹, 篠原優佳, 渡邊源規, 石原達己, 藤井浩, 日本農芸化学会 2022 年度大会, 2022 年 03 月 18 日.

廃棄物粉体への表面活性化処理を用いる 高強度ジオポリマーの開発

関西大学環境都市工学部エネルギー環境・化学工学科
准教授 松岡 光昭

1. 緒言

カーボンニュートラルの達成に向けて世界的な脱炭素の動きが加速しているが、国内の電源構成に占める石炭火力発電の割合は 3 割程度と依然高い水準にある。発電所の数は全国で 70 基程度、発電総出力は約 4000 万 kw である。石炭火力発電所から大量に排出される産業副産物である石炭燃焼飛灰(フライアッシュ)は、国内だけでも年間約 900 万トンにも達している。主にセメント材料やコンクリート混和材などとして再利用されている。新規の埋め立て処分場の確保が困難なことから、フライアッシュの再資源化および有効利用技術の新規開発の需要が高まっている。

フライアッシュは、石炭燃焼の際に副生される球形の微粒子である。ボイラー内で燃焼して熔融状態になった灰の粒子がボイラー出口での温度低下により急冷され、表面を安定なガラス相に覆われている。主成分はシリカとアルミナであり、セメントに混合した際にはセメントの水和により生成される水酸化カルシウムとポゾラン反応を起こすため、セメントコンクリートの耐久性向上を目的として、セメント混和材として用いられている。

近年、フライアッシュの有効利用法のひとつとして、セメント代替材料のジオポリマーが注目されている。ジオポリマーは、アルミノシリケート粉体などの活性フィラーとアルカリ溶液、水ガラスとの脱水縮合反応によって生成される非晶質のポリマーである(図 1)。高温養生環境下

で活性フィラーから金属イオンがアルカリ溶液に溶出し、水ガラス中のケイ酸イオンを架橋することにより硬化反応が進行する[1, 2]。活性フィラーとして、フライアッシュや製鉄所の高炉より副生される高炉スラグ微粉末が適用できる。ジオポリマーを用いたコンクリートは、セメントコンクリートよりも耐酸性や耐熱性に優れた高い耐久性を示すと考えられる。ジオポリマーの硬化メカニズムはセメントコンクリートと異なり、反応生成物はアルミノケイ酸塩の縮重合体である。そのため、酸への溶解が生じにくく、セメント系水和物が生じないことから高温においても分解が生じにくい。セメントコンクリートの製造時にはクリンカーの焼成に大量の CO₂ を排出するが、ジオポリマーの硬化には焼成工程を必要としないため、製造時の CO₂ 排出量を大幅に削減できる。セメントの代替としての利用を積極的に進めることにより、環境負荷の低減が期待できるという側面がある。一方、ジオポリマーの強度発現には、セメントコンクリートと比較して長い養生時間や加熱を必要とするといった工学的課題がある。ジオポリマーの硬化反応性には、フライアッシュなどの活性フィラーからの金属イオンの溶出性が大きく影響している[3, 4]。金属イオンの溶出量を増加させるため、フライアッシュへの粉砕処理が報告されている[5, 6]。

本研究では、フライアッシュからの金属イオンの溶出性向上による硬化反応の促進と緩和な養生条件からの高強度化を目指して、フライアッシュ粒子への粉砕プロセスの適用を試みた。機械的処理によるフライアッシュ

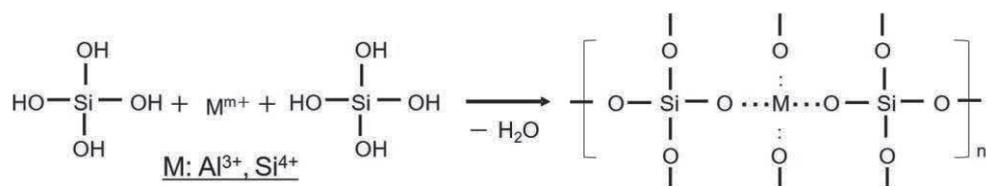


図 1 ジオポリマーの硬化メカニズム

粒子への表面活性化プロセス[7]とフライアッシュ粒子の微細化プロセスを用いてジオポリマー硬化体を作製した。それぞれのプロセスの最適条件を検討し、緩和な養生条件でのジオポリマーの高強度化プロセスの構築を目指した。

2. 実験方法

2.1 フライアッシュ粒子への機械的処理と物性評価

本研究では原料粉体として JIS 試験用フライアッシュを用いた。摩砕型ミルと遊星ボールミルを用いてフライアッシュ粒子への機械的処理を施した。摩砕型ミルは主として粒子表面の活性化を目的として、遊星ボールミルは主として粒子の微粉砕を目的として処理を行った。摩砕型ミルの条件は、回転数 4000 rpm、動力 1 kw、処理時間 0, 10, 20, 30 min とした。遊星ボールミルの条件は、回転数 600 rpm、処理時間 30, 60, 180 min とした。それぞれの機械的処理で得られたフライアッシュ粒子に対して、各種粉体特性を評価した。各処理条件で得られたフライアッシュをそれぞれ 0.1 g ずつ遠沈管に投入し、30 wt% NaOH 水溶液と混合して 24 時間浸漬後、ろ過した。ろ液に対して ICP による濃度測定を行い、 Al^{3+} 、 Si^{4+} イオンの溶出特性を評価した。

2.2 機械的処理を施したフライアッシュ粒子を用いたジオポリマー硬化体の作製

機械的処理を施したフライアッシュを円柱容器に取り、30 wt% NaOH 溶液と水ガラスの混合スラリー（重量比 3:2）を加えて練り混ぜ、ペーストを作製した。得られたペーストを円柱容器に充填後に密閉し、室温で 24 時間静置して試料を脱型した。脱型後、室温または 70°C で 7, 28 日間養生して、直径 10 mm、高さ 15 mm の硬化体を作製した。得られたジオポリマー硬化体に対して、SEM による形態観察、XRD による相同定、オートグラフによる圧縮強度試験を行い評価した。硬化体を 5 wt% H_2SO_4 溶液に 14, 56 日間浸漬し、圧縮強度を測定してジオポリマーの耐酸性を評価した。圧縮強度は試料 3

点の平均値とした。

3. 結果および考察

3.1 摩砕型ミルによるフライアッシュ粒子の表面活性化と粉体特性評価

フライアッシュ粒子への表面活性化を目的として、摩砕型ミルとよばれる機械的処理をフライアッシュ粒子に施した。未処理および機械的処理 30 min 後のフライアッシュ粒子の SEM 写真を図 2 に示す。フライアッシュは、石炭に含まれる灰分が熔融後に急冷されることでガラス化した表面が滑らかな球状粒子である。機械的処理により表面形態が粗く変化したものの、比表面積は未処理が $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、30 min 処理で $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ とほとんど変化せず、平均粒子径もどちらも $5 \mu\text{m}$ と大きな変化はなかった。

摩砕型ミルの各処理時間の粒子径分布を図 3 に示す。摩砕型ミルの処理時間によらず、粒子径はほとんど変化

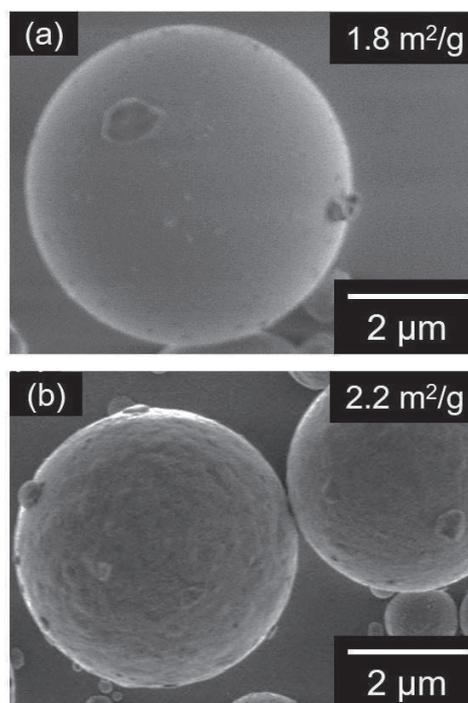


図 2 フライアッシュ粒子の表面形態. (a) 未処理フライアッシュ、(b) 摩砕型ミルによる表面処理フライアッシュ

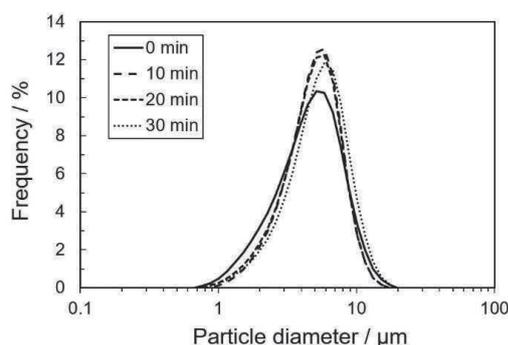


図3 摩砕型ミルによる表面処理フライアッシュの粒子径分布

しなかった。比表面積も処理前後でほとんど変化していなかったことより、摩砕型ミルによる機械的処理はフライアッシュ粒子を破壊することなく、粒子の表面形態のみに作用していることがわかった。

フライアッシュ粒子のXRDパターンを図4に示す。未処理フライアッシュでは Quartz (SiO_2)と Mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)の結晶ピークが見られた。摩砕型ミルの表面処理により、いずれの結晶ピークも大きく低下し、非晶質特有のハローパターンが見られた。砕型ミルによる圧縮・せん断・摩砕の機械的エネルギーの作用により、フライアッシュ粒子内の結晶性物質の非晶質化が進行したと考えられる。

摩砕型ミルによる表面処理フライアッシュ粒子からの金属イオンの溶出試験の結果を図5に示す。 Al^{3+} イオン、 Si^{4+} イオンいずれも処理時間の増加に伴い、溶出量が増加した。 Al^{3+} イオンの溶出量は、30min 処理まで増加し、未処理と比べて1.6倍の値を示した。一方、 Si^{4+} イオンの溶出量は20min 処理で最大となり未処理と比べて1.3倍の値を示した。摩砕型ミルによる機械的処理では、フライアッシュを微粉砕することなく粒子表面を活性化することができ、金属イオンの溶出性が向上したと考えられる。

3.2 遊星ボールミルによるフライアッシュ粒子の微細化と粉体特性評価

硬化反応性の向上を目的として、遊星ボールミルを用いてフライアッシュ粒子に微粉砕処理を施した。微粉砕処理後のフライアッシュのSEM写真を図6に示す。処理時間の増加に伴い粒子形状が球状から変化してお

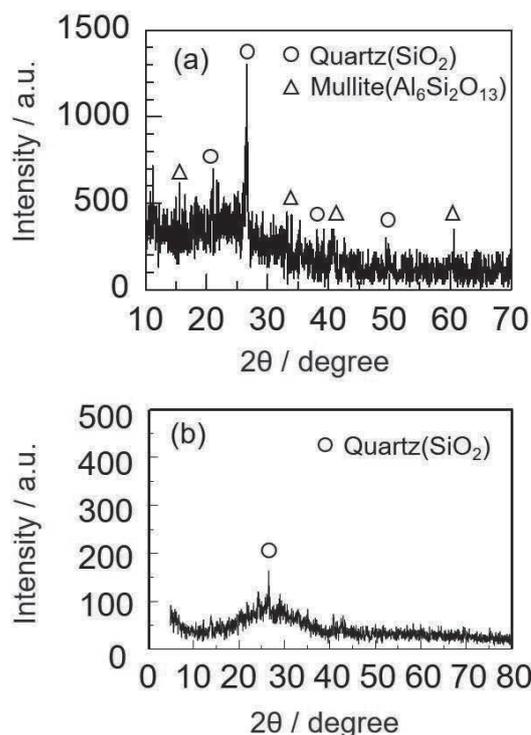


図4 フライアッシュ粒子のXRDパターン (a) 未処理フライアッシュ、(b) 摩砕型ミルによる表面処理フライアッシュ

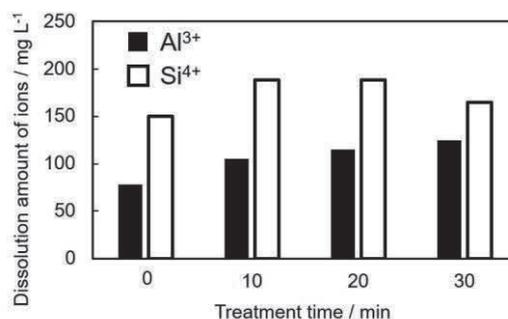


図5 摩砕型ミルによる表面活性化フライアッシュからの金属イオン溶出量

り、微細化が進行している様子が見られた。比表面積は未処理フライアッシュの $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ に対して、180 min 処理では $5.9 \text{ m}^2/\text{g}$ まで増加した。図に示していないが、遊星ボールミル処理フライアッシュのXRDパターンは未処理フライアッシュと同様に Quartz (SiO_2)と Mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)の結晶ピークが見られた。ピーク強度も減少しておらず、遊星ボールミル処理では粒子の微細化が進行するものの、粒子表面の活性化や非晶質化は起こ

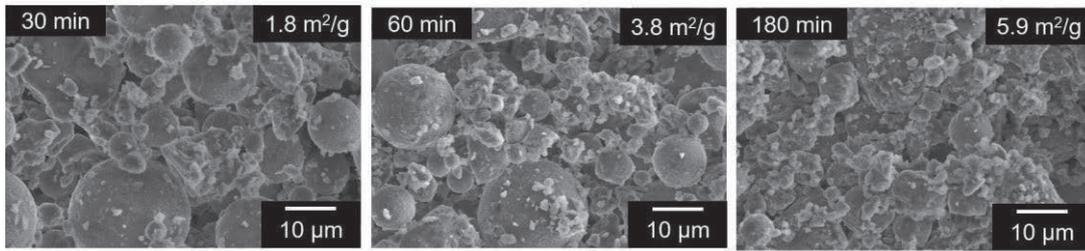


図6 遊星ボールミルによる微粉碎フライアッシュの表面形態

っていないと考えられる。

遊星ボールミルによる表面処理フライアッシュ粒子からの金属イオンの溶出試験の結果を図7に示す。Al³⁺イオン、Si⁴⁺イオンいずれも処理時間の増加に伴い、溶出量が増加した。Al³⁺イオンの溶出量は、180 min 処理では未処理と比べて3.4倍の値を示した。Si⁴⁺イオンの溶出量は、180 min 処理では未処理と比べて4.8倍の値を示した。遊星ボールミルによる機械的処理では、フライアッシュ粒子を微細化して比表面積が増大することにより、摩砕型ミル処理と比べて金属イオンの溶出性が著しく向上した。

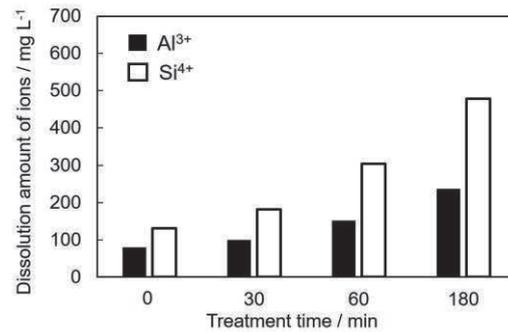


図7 遊星ボールミルによる微粉碎フライアッシュからの金属イオン溶出量

3.3 機械的処理フライアッシュ粒子を用いたジオポリマー硬化体の作製と評価

各種粉碎プロセスを用いて得られたフライアッシュ粒子を用いてジオポリマー硬化体を作製した。種々の養生条件により作製したジオポリマーの圧縮強度試験の結果を図8に示す。養生条件は、70°C-28日間、70°C-7日間、室温-28日間である。いずれの養生条件においても、機械的処理時間の増加に伴って硬化体の圧縮強度は向上した。70°C-28日間養生では、30 minの機械的処理によって約27 MPaから約45 MPaまで向上し、70°C-7日間の短い養生条件の場合、20 min 処理で38.7 MPaと未処理の2.2倍の圧縮強度を示した。この値は28日間養生の場合と同等であり、緩和な養生条件でもフライアッシュへの機械的処理の効果が認められる。これらの結果は、フライアッシュ粒子の表面活性化による硬化時間の短縮と硬化温度の低下の可能性を示すと考えられる。

摩砕型ミルによる粒子表面活性化フライアッシュを用

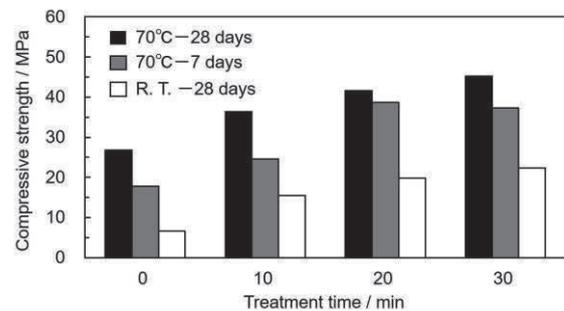


図8 摩砕型ミルによる粒子表面活性化フライアッシュを用いたジオポリマーの圧縮強度

いたジオポリマーの耐酸性試験の結果を図9に示す。5 mass%の硫酸に14日間浸漬した硬化体は、30 min 処理では26 MPaである。この値は、コンクリートの標準の耐久設計基準強度である24 MPaを上回っている。56日間硫酸浸漬では、未処理フライアッシュを用いた硬化体は溶解して構造を維持できていなかったが、摩砕型ミルによる粒子表面活性化フライアッシュを用いた硬化体は硫酸浸漬後も構造を維持しており、機械的処理時間の増加に伴い圧縮強度が向上した。20、30 min 処理ともに、

硫酸浸漬後であっても未処理フライアッシュと同程度の圧縮強度を示した。摩砕型ミルではフライアッシュ粒子を破壊せずに、粒子表面のみに作用して活性化するため、硬化反応がフライアッシュ粒子表面で促進し、硬化体内で粒子界面を形成して圧縮強度および耐酸性の向上に寄与した可能性がある。

遊星ボールミルによる微粉碎フライアッシュを用いて、室温 7 日間の養生条件により作製した硬化体の圧縮強度試験の結果を図 10 に示す。未処理フライアッシュでは強度発現しない養生条件であったが、微粉碎処理により強度発現し、処理時間の増加に伴い圧縮強度が向上した。180 min 処理では 12 MPa まで圧縮強度が向上したが、コンクリートの基準を満たさない程度の強度であり、室温養生でのさらなる強度発現が求められる。フライアッシュを微粉碎することにより、金属イオンの溶出量が増加して硬化反応性が向上したと考えられる。高温養生では、粒子表面活性化フライアッシュを用いた硬化体と比べて、微粉碎フライアッシュを用いた硬化体は微細化が進行するほど強度が低下した。図に示していないが、180 min 処理では 15 MPa であった。活性フィラーを微細化すると、骨材としての働きができなくなり十分な強度発現に至らない可能性がある。粒子表面活性化フライアッシュと微粉碎フライアッシュを混合して硬化した場合は、圧縮強度の向上が見られず、骨材を用いない活性フィラーのみの硬化には圧縮強度の限界があることが示唆された。フライアッシュのような活性フィラーは、セメント硬化体のセメントに相当し、骨材と活性フィラーとの反応性や相互作用を明らかにすることによりジオポリマーのさらなる高強度化が可能になると期待される。

今後は、圧縮強度に寄与する骨材をセメントコンクリートの場合と同様に添加して検討を行い、室温養生によるジオポリマーコンクリートの高強度化を目指す。骨材と粒子表面活性化フライアッシュおよび微粉碎フライアッシュとの反応性や相互作用を明らかにすることにより、セメントコンクリートの代替材料としてのジオポリマーコンクリートの普及に貢献できる。本手法は、他の産業副産物の粉体であり、ジオポリマーの活性フィラーでもある高炉スラグ微粉末にも適用できると考えられる。ジオポリ

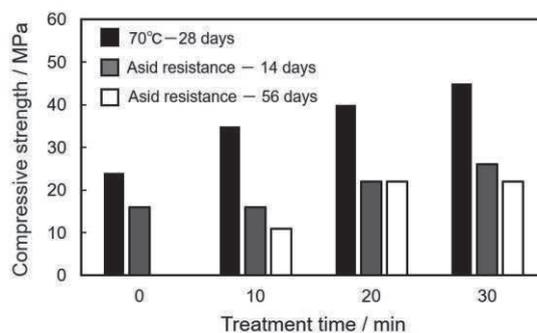


図9 摩砕型ミルによる粒子表面活性化フライアッシュを用いたジオポリマーの耐酸性

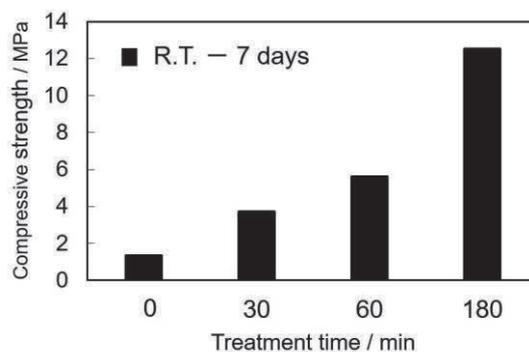


図 10 遊星ボールミルによる微粉碎フライアッシュを用いたジオポリマーの室温養生での圧縮強度

マー硬化体の機械的特性に対してスラグ粒子表面活性化の効果を検討することにより、産業副産物の有効な用途開発としてだけでなくジオポリマーの可能性を拡大することにつながると考えられる。

4. まとめ

本研究では、摩砕型ミルと遊星ボールミルを用いてフライアッシュ粒子に機械的処理を施し、粒子表面活性化と微粉碎化を試みた。各養生条件でジオポリマーを作製し、ジオポリマー硬化体の硬化反応性と圧縮強度におよぼすフライアッシュ粒子への機械的処理の影響を調べた。摩砕型ミルによる粒子表面活性化フライアッシュは、機械的エネルギーにより非晶質化することにより硬化反応性が向上した。粒子表面活性化フライアッシュ

を用いたジオポリマー硬化体は、圧縮強度と耐酸性が向上した。遊星ボールミルによる微粉碎フライアッシュは、比表面積の増加に伴い金属イオン溶出性が著しく増加し、硬化反応性が向上した。微粉碎フライアッシュを用いたジオポリマー硬化体は、未処理では硬化しない養生条件である室温7日間養生により、ある程度の強度が発現した。フライアッシュ粒子の微粉碎は、硬化反応の促進には有効であるが室温養生での強度は加熱養生には劣るため、さらなる強度発現が課題である。本手法による粉体の粒子表面活性化は他の廃棄物粉体への適用も可能であると考えられる。セメント硬化体のように骨材を添加して硬化体を作製し、骨材と活性フィラーとの反応性や相互作用を明らかにすることにより、緩やかな養生条件でのジオポリマーのさらなる高強度化が可能になると期待される。

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。厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] J. Davidovits, *J. Therm. Anal. Calorim.* 35 (1989) 429.
- [2] J. Davidovits, *J. Thermal. Anal.* 37 (1991) 1633.
- [3] R. Kumar, S. Kumar, S. P. Mehrotra, *Resour. Conserv. Recycl.* 52 (2007) 157.
- [4] R. Kumar, S. Kumar, *Ceram. Int.* 37 (2011) 533.
- [5] P. Baláž, E. Dutková, *Miner. Eng.* 22 (2009) 681.
- [6] R. Hamzaoui, O. Bouchenafa, S. Guessasma, N. Leklou, A. Bouaziz, *Mater. Des.* 90 (2016) 29.
- [7] M. Matsuoka, K. Yokoyama, K. Okura, N. Murayama, M. Ueda, M. Naito, *Minerals* 9 (2019) 791.

成果発表:

“廃棄物や副産物を出発原料とする機能性無機材料の創製”, 村山憲弘, 松岡光昭, 平木岳人, セラミックス, 57, 4 (2022) 263–266.

“Improvement of Mechanical Properties of Geopolymer Produced from Mechanically Activated Coal Fly Ash”, Mitsuaki Matsuoka, Kohei Okura, Norihiro Murayama and Makio Naito, 8th International Congress on Ceramics, 7–2282, Busan, Korea (2021).

“Improvement of acid resistance of coal fly ash-based geopolymer by mechanical activation”, Mitsuaki Matsuoka, Kohei Okura, Norihiro Murayama and Makio Naito, 8th Asian Particle Technology Symposium, 3–R8–03, Osaka, Japan (2021).

パルスレーザーを用いたリチウムセラミックス微小球製造手法の開発

京都大学エネルギー理工学研究所
助教 向井 啓祐

1. 緒言

現代のモノづくりにおいて複雑形状の無機固体材料を短納期で製造する技術のニーズが高まっている。これを可能とする付加製造技術として、金属やセラミックス等の成形技術の開発が積極的に進められている。さらに近年の研究により、レーザー焼結によって製造された材料が特異な微視的構造や特性を持つことが報告されており、通常の加熱方式では発現しない機能を持った材料の創生技術として注目を集めている。

レーザーからある吸収率によりエネルギーを得た粉末粒子の温度は急激に上昇し、非常に大きな温度勾配下でガス放出、熔融、蒸発、雰囲気ガスへの熱伝達や、温度に依存する熱の放射によって粉末床外部への伝熱も生じることから、レーザー焼結は複雑かつ時間幅の短いプロセスの集合であると言える。レーザー照射環境下では、材料の急速・局所加熱によって非常に高い温度勾配が瞬間的に発生し、急速な状態変化によって特異な結晶成長や組織形成が生じる。

古くからレーザー加工技術が用いられてきた金属材料と比較して、セラミックス材料に関する研究報告は相対的に少ない。セラミックス材料はエネルギー分野や環境分野での積極的な活用が期待されているが、その一方、一般的に金属よりも融点が高く、その製造過程において高エネルギー消費型の高温電気炉や大型設備が必要になるなど、製造性・加工性の問題を有している。

本研究では、CO₂ 吸収材料や核融合炉用の固体増殖材として期待されるメタチタン酸リチウム(Li₂TiO₃)を対象とし、レーザーによる焼結特性を調べた。三元系リチウムセラミックス(Li-X-O)は高いCO₂ 吸収容量を持

ち(>0.2 g-CO₂/g-sorbent)、高いサイクル特性を持つことから、カーボンニュートラル達成に向けた二酸化炭素貯蔵・回収材料として高い注目を集めている[1]-[3]。また、核融合炉ではLi₂TiO₃の微小球が固体増殖材料として使用され、リチウムの中性子補足反応を利用して炉内で燃料生産が行なわれる[4]。これらの用途では、リチウムセラミックスを大量(トン単位)で使用するため、簡便で製造コストの低い生産技術が求められる。

これまでに開発された国内外のリチウムセラミックス微小球の製造方式として、(1)Melt spray方式、(2)エマルジョン方式、(3)3Dプリンタ方式の3手法が挙げられる。(1)のMelt spray方式[5]は、大型の白金るつぼ内でリチウムシリケートを高温(>1300°C)で熔融し、ノズルからの噴射で数メートル落下させ、落下中に液体窒素で冷却することで、表面張力と瞬間冷却によって微小球を製造する方式である。単一ステップで製造できることや、リサイクル性が高いことが利点として挙げられる。一方、ノズルからの熔融体の放出や冷却系の噴射の制御が難しく、粒サイズの制御や微細構造のコントロールが困難であることが欠点である。また、数メートルの落下距離を必要とするため設備の大型化が避けられず、大型の白金るつぼを使うため製造コストの削減が難しい。(2)エマルジョン法は国内で開発された手法で、2つのシリンジ(注射器)に油と原料スラリーを充填し、スラリー流速を油より遅くすることで、T字型流路でスラリーを油により球状にせん断した後、スラリー球を焼結処理し、微小球が製造される。スラリー粘度、流路径、流速などを実験パラメータとすることで、得られる微小球の粒サイズ等を制御することができる[6]。本方式では実験室規模で要求性能を満たす真球度の

高い微小球の製造に成功しているが、原料のスラリー化→造粒→電気炉への輸送→仮焼→焼結といった一連のプロセスが必要で作業工程が多いことが課題として挙げられる。また本手法では、1100°C以上に加熱可能な高温電気炉が必要となり、熱処理には 10 時間以上を要する。(3) 3Dプリンタ方式[7]は、CO₂ レーザーを用い、3D データから一層あたり複数回の照射によって球形に積層し、1 mm 程度の仮焼結球を製造する方式である。本方式では 1 粒あたりの照射回数が非常に多く、またレーザー照射後に電気炉での熱処理(1200°C)を行なうため、製造プロセスの簡素化には至っていない。

連続パルスレーザーを用いた製造手法では、微小球を単一ステップで製造できるため、大幅に製造プロセス簡略化でき、製造時のエネルギー消費を低減できる可能性がある。しかしながら、本レーザー焼結に関する技術は、電気炉不要の製造手法として期待されるが、レーザー照射に伴う結晶成長や形状変化のメカニズムは詳細に明らかにされていない。そこで本研究では、メタチタン酸リチウム Li₂TiO₃ を対象とし、連続パルスレーザー光(Nd: YAG レーザー)を用いた焼結・造粒についての試験研究を実施した。本研究では微小球の結晶粒径および粒形状の制御を目指し、材料への照射と微小球の特性評価を行い、投入パワーが微小球のサイズと粒径の分布に与える影響、照射前後の結晶構造の変化を明らかにすることを研究目的とした。

2. 実験方法

粉末充填体へのレーザー照射によって、原料粉末を熔融し、微小球を製造した。実験装置体系を図1に示す。本研究ではレーザー溶接用 YAG レーザー装置 Super Laser Max S30P (THM 社製)を用いた。ビーム径は 1.2 mm φ、最大出力は 3 kW、最大出力エネルギーは 30 J/Pulse である。また、パルス幅は 0.3-20 ms の範囲で可変である。本研究ではパルス幅は 2.5 ms に固定して実験を行った。1軸試料ステージを搭載した真空容器内で、容器上部からレーザーが照射され

た。レーザー焦点における温度変化は放射温度計(最大測定温度 2000°C)を用いて測定された。この放射温度計の最低測定温度は 200°Cである。温度変化はサンプリング間隔 10 ms でデータロガーにより記録された。

原料粉末には Li₂TiO₃ 粉末(純度>99%、高純度化学研究所)を用いた。原料粉末の粒径は1~2 μmであった。原料粉末をアルミナボートに充填し、試料ステージに設置し、ステージを移動させながら大気中で原料粉末に連続パルスレーザーを照射した。得られた微小球は 0.3 mm のふるい上で回収された。微小球の表面および断面は走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、微細構造の観察を行った。断面観察の際には導電性樹脂に球を埋め込み、研磨によって断面出しを行った。製造された球はメノウ乳鉢で粉碎され、Co-Kα線を用いる X線回折装置(RINT TTR-III Rigaku)により、粉末試料からの X線回折パターンを取得した。結晶構造の描画には VESTA を用いた [8]。また、β-Li₂TiO₃ 相 [9] と γ-Li₂TiO₃ 相 [10] の構造データを用い、X線回折パターンのシミュレーションを行った。

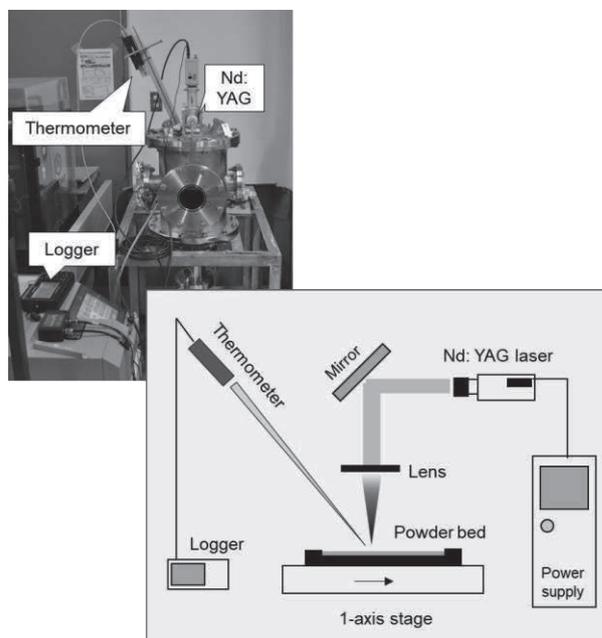


図1 実験装置の写真(左)と外観図(右)。

3. 結果および考察

パルスあたりの投入エネルギーを6.9、7.9、9.0、9.8 Jに設定し、各エネルギー条件で合計100パルスの照射を行った。図2に投入エネルギーが7.9 Jの条件で、製造された微小球とサイズ分布を示す。これらの微小球は300 μmのふるいを用いて粉体から回収された。図2(a)に示すように、サイズにばらつきがあるが、真球度の高い微小球が製造されていることが確認された。これはレーザー照射によって融点(1533°C)以上に温度上昇し、熔融された微小球から放出されるガスで溶融体が浮遊し、落下中の表面張力によって球形状に整形されたためと考えられる。回収された微小球(n = 74)のサイズ分布より、粒直径は700~800 μmの割合が最も多く、平均粒直径は784 ± 88 μmであった。図3に微小球の表面と断面の微細構造を示す。微小球の表面は滑らかな微細構造が確認され、これはレーザー照射に伴う熔融→急冷により生じたと考えられる。断面観察の結果、結晶粒の粗大化や異方性は確認されなかった。

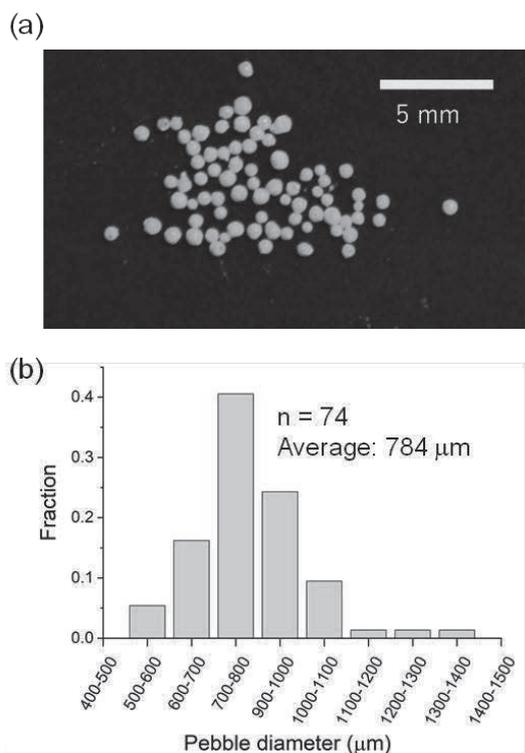


図2 製造された Li_2TiO_3 微小球 (左) とサイズ分布 (右)。

図4に放射温度計で測定された温度の時間変化を示す。最高到達温度に着目するとピーク温度は1000°C前後であったが、組織観察の結果より、実際にはこれよりも高い温度(Li_2TiO_3 の融点以上)の温度上昇が生じたと考えられる。照射後0.02秒程度でピーク温度に到達し、その後1.5~2秒程度で200°C以下に冷却されることが確認された。ピーク温度を融点と仮定すれば、冷却速度は650°C/s以上と計算された。また、レーザー径の数倍の幅で1500°Cの温度差が生じたと仮定すると、材料粉末における温度勾配は 10^5 K/mのオーダーと見積もられた。Kurzらの凝固マップ[11]を見ると、本実験条件の領域では、高い温度勾配と大きい冷却速度により、微細な等軸晶が生じることが予測され、実験で得られた断面の微細構造と整合していることが確認された。一方、電気炉加熱では冷却速度が小さく、温度勾配が非常に小さいため、結晶粒の粗大化が生じることが予測されている。これはレーザー加工で製造される球と電気炉加熱で作られる球で大きく異なる点であり、製造時に結晶粒成長が抑止できる点が本手法の利点であると考えられる。例えば、核融合炉

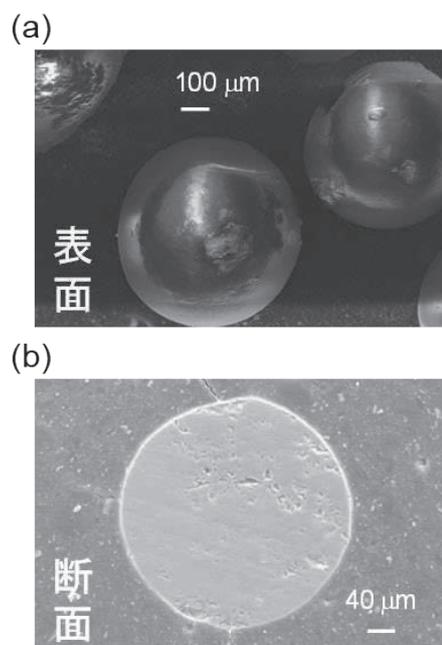


図3 金単原子接合の模式図。

で使用される固体増殖材の微小球では、水素同位体の回収において、粒内拡散が律速過程であると報告されている [12]。つまり、粒内の拡散時間を短くするために球は微細な結晶粒を持つことが望ましく、単一ステップで製造される簡便性以外にも、レーザー照射を用いる利点であると考えられる。

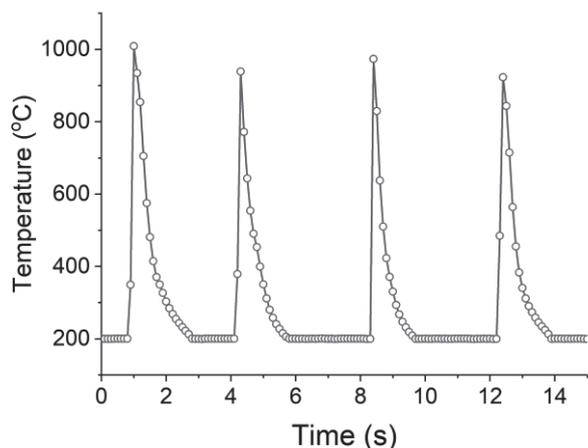


図4 パルスレーザー照射時の温度変化

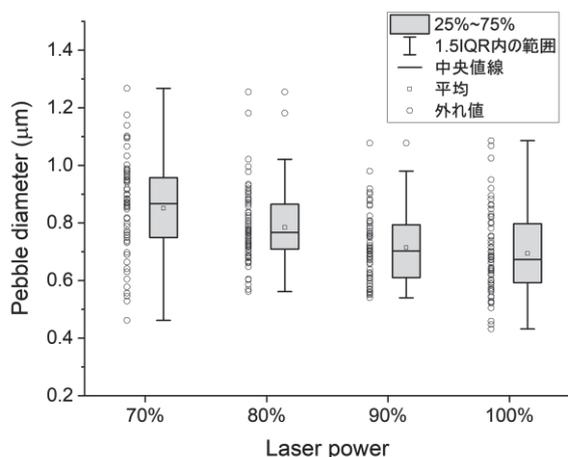


図5 微小球の直径とレーザー出力依存性

図5にレーザー出力と粒のサイズ分布の関係を示す。レーザー出力70%, 80%, 90%, 100%はそれぞれ6.9, 7.9, 9.0, 9.8 Jを示す。投入エネルギーの誤差は ± 0.1 J程度であった。100パルスの照射に対して、実際に回収されたペブルの数量 n は $n = 59 \sim 74$ であった。これは、レーザー照射によってアルミナボートより飛散した球が回収されなかったこと、あるいはふるいのメッシュ

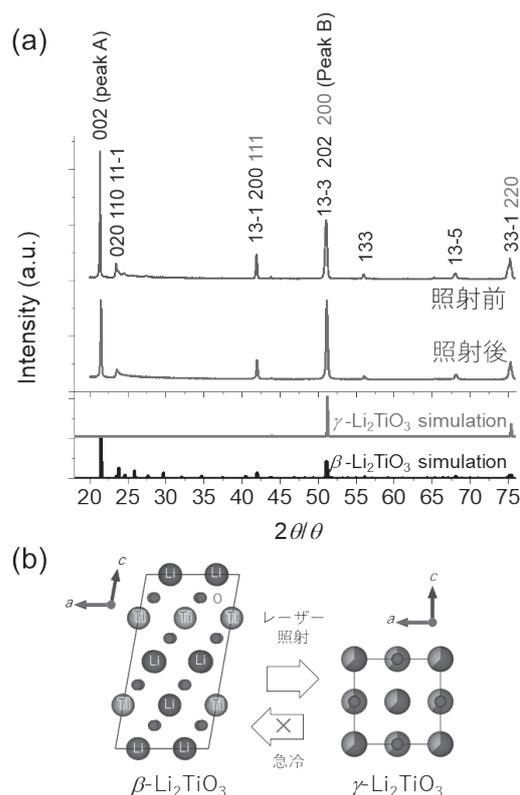


図6 粉末X線回折パターン (a) とレーザー焼結時の結晶構造の変化 (b)

サイズよりも小さい球が回収されなかったことが原因と考えられる。各投入エネルギーで得られた微小球の平均直径はそれぞれ、 $856 \pm 163 \mu\text{m}$ (60%)、 $784 \pm 125 \mu\text{m}$ (70%)、 $714 \pm 121 \mu\text{m}$ (90%)、 $694 \pm 148 \mu\text{m}$ (100%)であり、レーザー出力への依存性は確認されなかった。また、出力50%以下の条件では照射によって粉体の温度が十分に上昇しなかったため、造粒は確認されなかった。

図6にX線回折パターンとレーザー照射前後の結晶構造の変化を示す。測定には製造された球を一度メノウ乳鉢で粉砕し、ガラス板に充填して測定を行った。測定条件は 2θ のステップ幅を 0.02° とし、測定範囲は $15 \sim 70^\circ$ とした。図6aに示す通り、照射前後で新たなピークの発現は確認されなかった。このことから、蒸発による組成の変化は限定的であり、大気中での照射でも不純物相がほとんど生成しないことが示された。照射後の資料では、単斜晶型の $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 相からの (002)

面からの回折ピーク(Peak A)の強度低下が認められた。一方、52° 付近のピーク(Peak B)は照射後にピーク強度が強くなり、Peak A とほぼ同等の強度となった。Peak B は β 相の(13-3)及び(202)面からの回折に加え、正方晶型の γ - Li_2TiO_3 相の(002)面のピークが重畳して現れている。 γ - Li_2TiO_3 相は約 1200°Cで β - γ 相転移して生じる高温相である。Peak A と Peak B のピーク強度比 (I_A/I_B)を計算すると、 β 相では $I_A/I_B = 2.4$ であるのに対し、照射前は 2.0、照射後は 1.0 であった。このことから、 $>650^\circ\text{C/s}$ の急冷によってクエンチが生じ、室温でも高温相である γ 相が残存したと考えられる(図 6b)。室温で残存した γ 相は高温で利用する際には徐々に相転移して β 相に相転移することが報告されているため、 CO_2 吸収材や核融合材といった高温用途では、使用中に緩やかに β 相に戻っていくため実用上の問題は少ないと考えられる。

4. まとめ

本研究では、連続パルスレーザーを用いたリチウムセラミックス微小球の製造技術に関する試験研究を実施した。 Li_2TiO_3 粉体に波長 1.06 mm の Ng: YAG レーザーを照射することで、照射部の温度が急激に上昇し、溶融と同時にガスが噴出し、浮遊・落下時の表面張力によって真球度の高い微小球が製造された。レーザー出力が粒サイズに与える影響は確認されず、直径サイズ 700-800 nm が最も高い割合で製造された。得られた微小球を粉碎し、粉末 X 線回折を行った結果、高温相の急冷により、室温での γ - Li_2TiO_3 の残存が確認された。レーザーによって製造された微小球は微細な等軸晶組織を有しており、単一ステップで緻密な微小球が製造できる点で従来の製造手法に比べて優位性を持つと考えられる。一方、微小球の回収効率や直径サイズのばらつきの制御には課題が残されており、これらを改善するために更なる研究が望まれる。

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を受けて行いました。レーザ

ー焼結法の開発に関して多大なご協力をいただいた京都大学エネルギー理工学研究所の小西哲之教授と八木重郎准教授、核融合科学研究所の高山定次准教授に厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] M. M. Zaki, X. Zhao, V. S. Sikarwar, A. K. Vuppaladadiyam, S. J. Milne, A. P. Brown, J. Li, M. Zhao, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017): 12–27.
- [2] Y. Hu, R. Fu, W. Liu, D. Yao, S. Yan, *J. Mater. Chem. A* 10 (2022) 1706–1725.
- [3] J. Buckingham, T. R. Reina, M. S. Duyar, *Carbon Capture Sci. Technol.* 2 (2022) 100031.
- [4] S. Konishi, M. Enoda, M. Nakamichi, T. Hoshino, A. Ying, S. Sharafat, S. Smolentsev, 57 (2017) 092014.
- [5] M. H. Kolb, R. Knitter, U. Kaufmann, D. Mundt, *Fusion Eng. Des.* 86 (2011), 2148–2151.
- [6] T. Hoshino, Y. Edao, Y. Kawamura, K. Ochiai, *Fusion Eng. Des.* 109 (2016) 1114–1118.
- [7] Q. Zhou, Y. Gao, K. Liu, L. Xue, Y. Yan, *Fusion Eng. Des.* 100 (2015) 166–170.
- [8] K. Momma, F. Izumi, *Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276
- [9] K. Kataoka, Y. Takahashi, N. Kijima, H. Nagai, J. Akimoto, Y. Idemoto, K. Oshima, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 168–172
- [10] A. Laumann, K. T. Fehr, H. Boysen, M. Hoelzel, M. Holzapfel, *Z. Kristallogr.* 226 (2011) 53.
- [11] W. Kurz, D. J. Fisher, *Trans Tech Publ., Switzerland*, (1989) 88.
- [12] M. Kobayashi, Y. Oya, K. Munakata, K. Okuno, *J. Nucl. Mater.* 458 (2015) 22–28.

成果発表:

“パルスレーザーを用いたリチウムセラミックス微小球の製造”, 向井啓祐, 八木重郎, 小西哲之, 日本セラミックス協会 2022 年年会, 2022 年 3 月 11 日

“One-step fabrication of ceramic breeder pebbles using pulse laser”, Keisuke Mukai, Symposium on Fusion Technologies, poster presentation, 18th – 23rd September 2022

原子局所揺動に起因する熱電性能向上因子の解明

大阪大学大学院基礎工学研究科
助教 八島 光晴

1. 緒言

現在、地球温暖化の主な原因である二酸化炭素の排出量が少ない低炭素社会の実現が目指されており、具体的な動きとして石油燃料から天然ガスへの移行や、水素エネルギーの実用化に向けた開発、エネルギー利用の最適化のための IoT センサの活用などがある。そのような中、温度差を直接電気に変換できる熱電変換材料を用いれば、工場やごみ焼却施設等で再利用されることなく無駄に排出されていた廃熱エネルギーを電力に変換でき、低炭素社会の実現に貢献できることが期待されている。また、石油や天然ガス等のエネルギー資源は有限であるため、資源の節約という観点からも高性能な熱電材料の開発が近年重要になってきている。

熱電材料の性能を表すパラメータとして無次元性能指数 $ZT (= S^2 \sigma T / \kappa)$ ；ゼーベック係数 S 、電気伝導度 σ 、熱伝導度 κ 、温度 T というものがあり、熱エネルギーをより効率良く電気エネルギーに変換するために ZT 値の高い材料開発 (実用化の目安として $ZT \geq 1$) が盛んに行われている。すでに、室温付近では Bi_2Te_3 系、もう少し高い温度領域 (400~500K) では PbTe 系などが熱電材料として実用化されているが、 Te に毒性があることや Te の工業的な生産量が比較的少なめであることから、今後ますます需要が多くなると思われる熱電材料としては問題点もあり、広く一般に普及させるためには毒性が低く生産量の多い元素で構成された材料が必要となる。

ZT を高くするためには上記の式から分かる通り、分子の $S^2 \sigma$ (出力因子) を大きくし分母の熱伝導率 κ を小さくする必要があるが、一般的に電気伝導率を大きくすると、熱伝導率も大きくなってしまい、分子分母

で打ち消してしまい都合よく ZT が高くなるような材料の発見はなかなか困難であることが分かる。

そのような中、室温で大きな熱電出力因子 $S^2 \sigma$ を持つ価数揺動 $\text{Yb}(\text{Si}, \text{Ge})_2$ 系熱電材料が発見された [1,2]。興味深いことに、この物質系は重い電子系など強相関効果の元となる $4f$ 電子を持つ Yb 元素を含んでおり、それが巨大な熱電出力因子を生み出す原因となっていると推測されている。一方、熱伝導率の方で熱電性能が向上している材料も発見されている。熱伝導率が極端に低いことで知られるジントル相の高性能熱電材料 Mg_3Sb_2 系 [3] では、孤立電子対 (ローンペア) を持ち、結合の弱い原子 (Sb サイト) の局所揺動が熱伝導を散乱する原因となっているのかどうか注目されている。

熱電材料の研究では電気抵抗や熱伝導などのバルク測定が主流で、NMR (核磁気共鳴) 測定の例は少ない。しかし、本研究対象である $\text{Yb}(\text{Si}, \text{Ge})_2$ 系は価数揺動を示す物質であり、価数揺動 ($\text{Yb}^{2+} \leftrightarrow \text{Yb}^{3+}$) や状態密度の情報を知ることのできる NMR を用いることで、バルク測定では分からなかった巨大な熱電出力因子 $S^2 \sigma$ に対する $4f$ 電子の役割を解明できるものと期待できる。また、 Mg_3Sb_2 系では、ローンペアが存在する Sb サイトで NMR 測定を行うことで、ローンペアによって局所揺動が実際に引き起こされているのかどうかを観測し、 Mg_3Sb_2 系の特徴である極めて低い熱伝導率の原因に迫れるのではないかと考えられる。以下に、各熱電材料における NMR 法から得られた結果を詳述する。

2. 実験方法

本研究で用いられた試料は外部の研究グループ。

ープによって作成されており、 $\text{Yb}(\text{Si},\text{Ge})_2$ 系熱電材料に関しては大阪大学工学研究科・黒崎グループ(現:京大複合研)、 Mg_3Sb_2 系に関しては産業技術総合研究所省エネルギー研究部門材料物性グループ・李氏から提供されたものである。

主な実験手法は NMR で、超伝導マグネット付きの冷凍機(温度範囲:1.5K から室温付近まで、磁場範囲:~12T 以下)を用いて測定を行った。キャリアが存在すると表皮効果のため、NMRパルス(高周波磁場)が試料内部に侵入にしにくくなる。試料内部まで NMR パルスが貫通しやすくするために、試料は粉末状に粉砕したものを用いた(おおよそ粉末のサイズ: $75\ \mu\text{m}$ 以下)。

3. 結果および考察

3.1 $\text{Yb}(\text{Si},\text{Ge})_2$ 系

YbSi_2 はすでに実用化されている代表的な熱電材料 Bi_2Te_3 の出力因子 $S^2\sigma \sim 2.6\text{mW}/\text{mK}^2$ に近い値を取っている(図1)。さらに Si の約半分を Ge に置換

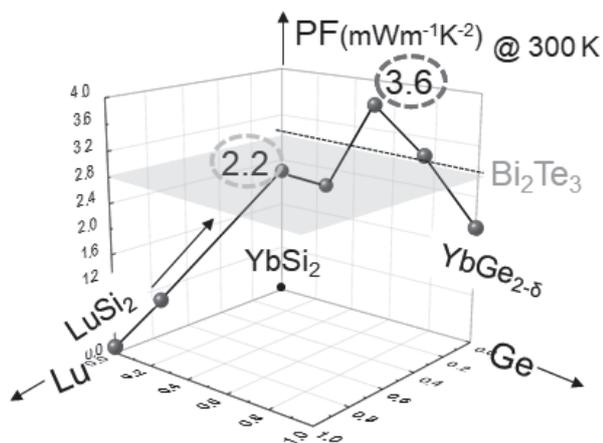


図1 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Si}_2$ と $\text{Yb}(\text{Si}_{1-y},\text{Ge}_y)_2$ における熱電出力因子 $S^2\sigma$ の組成依存性[2]

することで Bi_2Te_3 の出力因子を超えることも近年発見された。この巨大な出力因子の原因として、重い電子状態の起源となる 4f 電子を $\text{Yb}(4f^{12}\sim 4f^{13})$ が持っていることが影響しているのではないかと推測されている。したがって、まずは Yb を 4f 電子の影響のない元素 Lu (閉殻 $4f^4$) に変えた LuSi_2 の NMR 測定も行い、結果を比較してみることにした。

図2左は、 YbSi_2 の Si-NMR スペクトルの温度依存性である。スペクトルには2つのピークが現れているが、 YbSi_2 は少し Si が抜けやすい性質を持っているため Si の欠損サイトが存在しており、信号強度の大きいピークは最近接に欠損がない Si サイトからの信号で、信号強度の小さい方のピークは最近接に欠損がある Si サイトからの信号と考えられる。余談ではあるが、この結果は結晶内のマイクロな環境の違いを NMR 測定でうまく検出できた例になる。この後、議論に用いられる

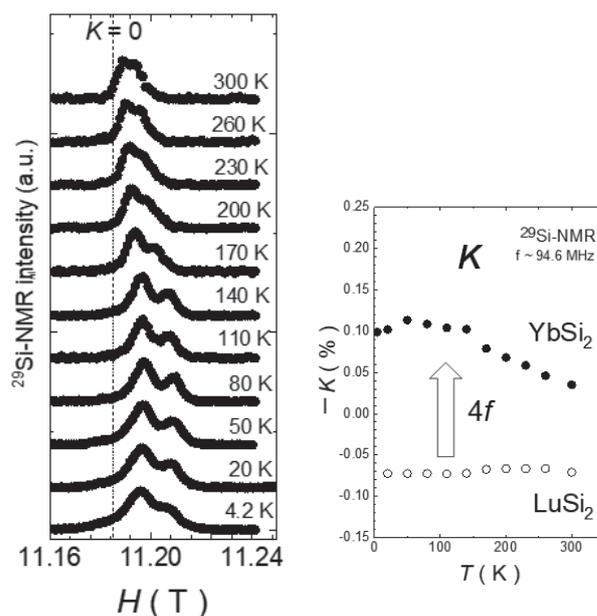


図2 (左) YbSi_2 におけるSi-NMR スペクトルの温度依存性 (右) YbSi_2 と LuSi_2 におけるナイトシフトの温度依存性

ナイトシフト(K)の値に関しては、信号強度の大きいピークの位置で決定した。ナイト室温から低温になるとピーク位置が、 $K = 0$ の位置から遠ざかっている様子が見て取れる。この結果からナイトシフトの温度依存性をまとめたものが図2右である。YbSi₂では、ナイトシフトが低温に向かって増大している。一方、LuSi₂ではナイトシフトの温度依存性がほぼ一定であり、通常金属と同様の振る舞いを示した。このYbSi₂とLuSi₂におけるナイトシフトの違いは、4f 電子から持たされていることは明らかであり、YbSi₂ のナイトシフトがLuSi₂ よりも増大していることは、4f 電子の存在によってフェルミ準位における状態密度が大きくなっていることを意味している。また低温に向かってYbSi₂のナイトシフトが増大していることから、4f 電子と伝導電子の

混成が進み近藤効果が強まっていることを示唆している。ゼーベック係数 S はフェルミ面の状態密度 $D(E_F)$ を用いて $S \propto D(E_F)^{-1} \times dD(E_F) / dE$ と表せることが知られている。今回の結果から $D(E_F)$ が上昇していることが確認できたが、 $D(E_F)$ の値が大きいという事実だけではゼーベック係数が高い状態を維持できないことが分かる。つまり、フェルミ準位における状態密度の傾き $dD(E_F) / dE$ が大きくなる必要がある。YbSi₂ では Yb 由来の 4f 電子と伝導電子が混成したバンド(近藤共鳴ピークのようなもの)が形成されると考えられるが、その混成バンドがフェルミ面近傍で成長するため(図3左にイメージ図)、状態密度の傾き $dD(E_F) / dE$ も大きくなっていることを今回の NMR の結果は示唆している。

これまでの議論から、LuSi₂との比較からYbSi₂における4f 電子の効果が明らかになってきたので、次にSiをGeに置換した試料Yb(Si_{1-y},Ge_y)₂において、なぜ出力因子 $S^2 \sigma$ が最大になったのかを考察する。まず、ナイトシフトの4f 電子の成分を抽出するために、LuSi₂のナイトシフトを差し引くことで見積もった。

$$K_{4f} = K_{Yb(Si_{1-y},Ge_y)_2} - K_{LuSi_2}$$

図3右上に各組成における K_{4f} の値 ($T=110K$) をまとめている。GeはSiより原子サイズが大きいので、Ge置換を行うことは一般的に負の圧力効果を与えることに相当しており、4f 電子と伝導電子の混成が弱くなる。その結果、Yb 価数が減少し(Yb³⁺(4f¹³:磁性)⇒Yb²⁺(4f¹⁴:非磁性))、近藤効果が弱まると考えられる。図3右上はまさしくそれを示唆する結果である。しかし、状態密度が小さくなっていくとはいえ(有効質量が小さくなる)、出力因子 $S^2 \sigma$ が最大を示すYb(Si_{0.5}Ge_{0.5})₂では、YbSi₂に比べ半分程度の状態密度が依然として残っているため、重い電子状態がまだ維持されると考えられ、フェルミ面近傍に形成された混成バン

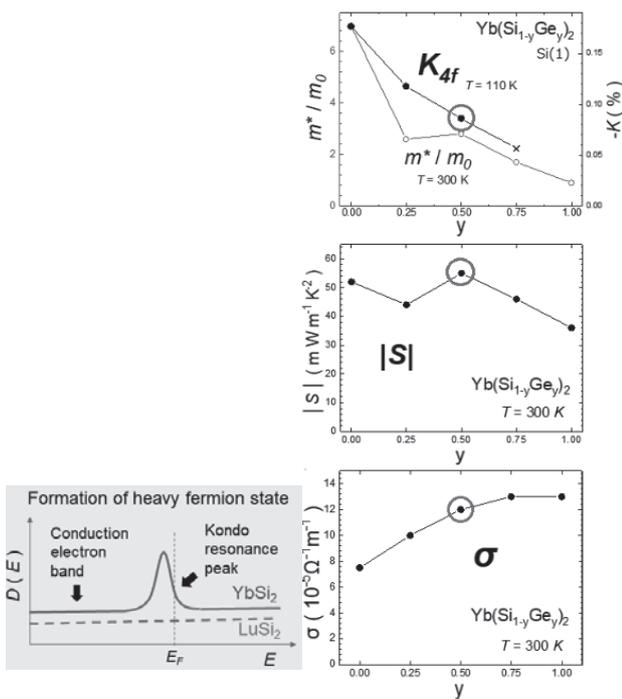


図3 (左)YbSi₂とLuSi₂の状態密度のイメージ
(右)Yb(Si_{1-y},Ge_y)₂におけるナイトシフト K_{4f} 、有効質量、 S 、 σ の y 依存性。 K_{4f} 以外は黒崎グループによる実験データ。

どもその Ge 濃度ではまだ存在しており、状態密度の傾き $dD(E_F)/dE$ が大きい状態を維持できていると考えられる。したがって、Ge 置換したにも関わらず、 $y = 0.5$ まではゼーベック係数 S の減少が抑えられ出力因子 $S^2\sigma$ が最大になったものと考えられる。

上記の議論と通り、本研究 (NMR 測定) から、4f 電子と伝導電子によって生じた近藤効果が熱電性能の指標の一つである出力因子 (特にゼーベック係数 S) を上昇させることを示唆する結果が得られた。

3.2 Mg₃Sb₂ 系

Mg₃Sb₂ 系は室温で $ZT \sim 0.6$ 、500K 以上では $ZT \geq 1$ となっており、かなり実用に近い値を持っている。また、実用していく上では大量生産に向いているかどうかも重要で、Sb は Te と同様、毒性をもっているが、Te に比べれば豊富に存在している。Mg₃Sb₂ 系のもっとも特徴的な性質は極めて低い熱伝導率を持つことである。石英ガラスに比べ半分程度の小ささである (図4)。

Sb サイトのローンペアの存在がこの低熱伝導率にどのように関わっているかを調べるために、Sb サイトを直接 NMR で観測してみた。図 5 左は Sb-NMR スペクトルの温度依存性である。Sb スペクトルのピーク位置がほとんど動いていないことから、ナイトシフトがほぼ一定で通常金属の振る舞いを見せている。したがって、 $1/T_1 T$ も温度変化しないような振る舞い (コリ

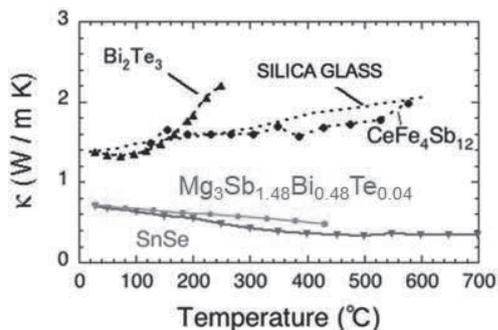


図4 各材料における熱伝導率の温度依存性[4]

ンハ則) を見せるかと思えば、低温から高温に向かって急激に上昇するような温度依存性が観測された (図5右上)。状態密度だけで説明できるような単純な状況ではないため、緩和のメカニズム (磁気的なのか電気的なのか) を調べるために、同位体 (¹²¹Sb、¹²³Sb) 間の比較を行ってみたところ、 T_1 比 ($^{121}T_1/^{123}T_1$) から電気的な緩和が支配的であることを示す結果が得られた (図5右下)。このことから、Mg_{3.5}Y_{0.02}Sb_{1.5}Bi_{0.5} では、伝導電子の状態密度に対応した磁気緩和 (磁気的なゆらぎ) ではなく、格子振動等に起因した電気的なゆらぎが強いことが分かった。この電気的なゆらぎが単純な格子振動モデル (高温で $1/T_1 \propto T^2$ 、低温で $1/T_1 \propto T^7$) で説明できるかフィッティングを行ってみたところ、デ바이温度 187K と仮定することで (他グループの実験結果と大きな矛盾はない)、全体的な振る舞いを大まかに説明することができた (図6)。しかし、200K 以上での振る舞いに注目すると、単純な格子振動モデルから大きくずれていく様子が観測できた。このことは、200K 以上の温度領域で、単純な格子振動ではない付加的なゆらぎが生じ始めているこ

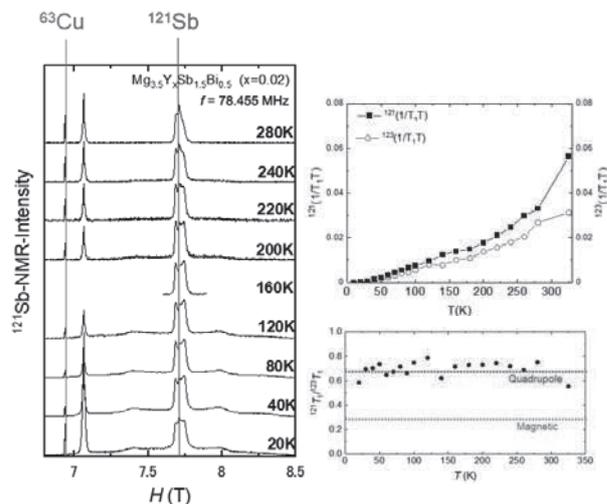


図5 Mg_{3.5}Y_{0.02}Sb_{1.5}Bi_{0.5} における
(左) Sb-NMR スペクトルの温度依存性
(右上) $1/T_1 T$ の温度依存性
(右下) T_1 比 (^{121}Sb と ^{123}Sb)

とを意味している。

付加的なゆらぎの性質や起源等を調べるために、ここで再度 Sb スペクトルの温度依存性に立ち戻りたい。そもそもスペクトルがガウシアンのようなシンプルな形状をしていない。この形状(パウダーパターン)は粉末試料によるもので、外部磁場と電場勾配の主軸との角度によって共鳴周波数の位置が変わるため、図 7 左のような複雑な形状を取るようになる。この試料における Sb サイトの電場勾配の主軸 (V_{zz}) は c 軸なので、真ん中 (0°) の部分は外部磁場が c 軸に沿っている時の信号である。したがって、 90° と書かれている部分(左肩)は、外部磁場が ab 面内に沿っているときの信号に対応する。右肩は約 41.8° のときの信号である。以前議論した通り、Sb スペクトルの重心自体は大きく変わらないが、スペクトルの形状が少し変化していることに気づく。高温になるにつれ、スペクトルの左右の肩の部分が真ん中に比べ信号強度が落ちている。このスペクトル形状の変化の原因を調べると、各ピーク位置 (0° 、 41.8° 、 90°) で T_2 の値が異なっていることが分かった(図 7 右下)。NMR の特徴として T_1 は外部磁場に対して垂直な成分のゆらぎによって緩和が起きるが、 T_2 は外部磁場と同じ方向の揺らぎが重要となる。つまり、 T_2 測定から、Sb サ

イトにおける電氣的なゆらぎの大まかな角度依存性を知ることができる。160 K 以下では、どの方向の T_2 も大きな違いがないが、160 K 以上で差が生じてきている。 T_1 でも格子振動モデルからずれ始めるのが 200 K ぐらいとなっており、160 K と近い値を取っており、 T_1 と T_2 で観測されたそれぞれの異常は同じ起源を持っていると考えられる。特に、 41.8° に対応した T_2 が短いため、その方向の電氣的なゆらぎが高温で強くなっていることを示唆している。Sb のローンペアは、近接した Mg(1) サイトとの結合が切れているために生じている。Sb と Mg(1) を結ぶ線は、c 軸に対して約 57.7° ずれており(図 7 右上)、今回発見した強いゆらぎの方向 (41.8°) とかなり近い。ローンペアは不安定で隣の原子と結合して安定化したい状況(構造相転移近傍にある)のため、160 K 以上の高温領域ではローンペアを持っている Sb 原子が Mg(1) 方向に引き寄せられ、通常の格子振動以外の付加的な揺動が誘起されているのではないかと考えられる。この付加的な揺動が Mg_3Sb_2 系における低熱伝導率の原因の一つであることを示唆している。

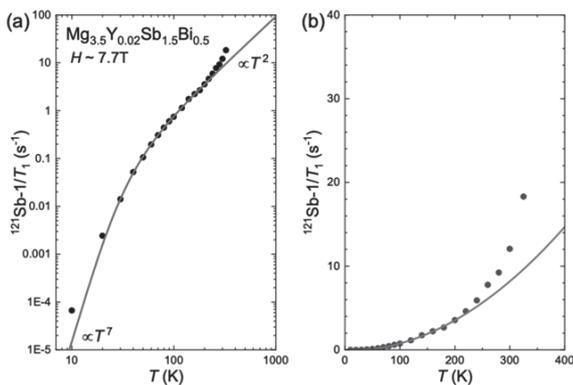


図 6 Sb- $1/T_1$ の温度依存性(左:縦軸 log、右:縦軸 linear)

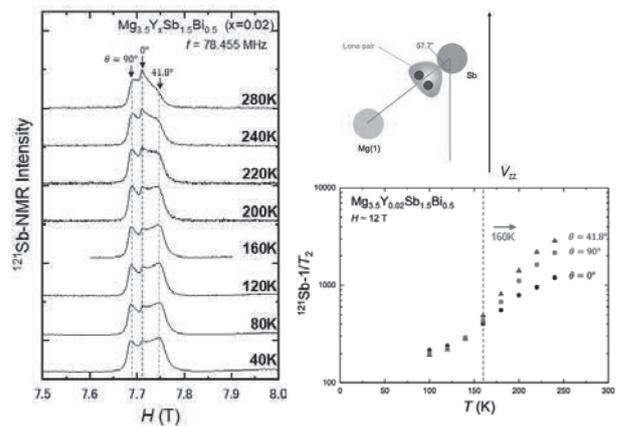


図 7 (左) Sb-NMR スペクトルの温度依存性 (右上) Sb と Mg(1) の位置関係 (右下) 各ピークの $1/T_2$ の温度依存性

4. まとめ

本研究は、Yb(Si,Ge)₂系では出力因子 $S^2\sigma$ (ZT の分子部分)がなぜ大きいのか、Mg₃Sb₂系では熱伝導 κ がなぜ低いかに注目し、NMR 測定を行った。Yb(Si,Ge)₂系では、Si-NMR測定からフェルミ準位の状態密度が大きくなっていることを観測し、重い電子状態が実現していることを示唆する結果が得られた。また、Ge 置換によって近藤効果が弱められたはずの Yb(Si_{0.5}Ge_{0.5})₂ で ZT 最大が実現している理由として、重い電子状態がまだ壊されず維持されていることがゼーベック係数の低下を抑制していることを示唆する結果が得られた。これらの結果から、Ybの4f電子と伝導電子の混成による近藤効果が、熱電性能を向上させうることを明らかにすることができた。Mg₃Sb₂系では、高温 ($T > 200\text{K}$) でコリンハ則やシンプルな格子振動モデルには従わない異常な T_1 の温度依存性を観測し、かつ電氣的なゆらぎが支配的であることも確認した。また、スペクトルや T_2 測定からこの電氣的なゆらぎに方向依存性があることを突き止め、c 軸に対し 41.8° 方向の揺らぎが強いことを示唆する結果が得られ、Sb-Mg(1)(この2原子間の結合が切れてるため、ローンペアとなっている)間で付加的な揺動が高温で大きくなっているのではないかと考えられ、この付加的な揺動が低熱伝導率の原因の一つであることを示唆する結果が得られた。

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、国立大学法人大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻大学院生の小松亮介さんと古和航さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] Sora-at Tanusilp et al., Phys. Status Solidi RRL **12**, 1700372 (2018).
- [2] Sora-at Tanusilp et al., Appl. Phys. Lett. **113**, 193901 (2018).
- [3] H. Tamaki, H. K. Sato, and T. Kanno, Adv. Mater. **28**,

10182 (2016).

- [4] J. Zhang et al., Nat commun.8, 13901 (2016).

成果発表:

“Large thermopower in novel thermoelectric Yb(Si_{1-x}Ge_x)₂ induced by valence fluctuation”, Akinori Nishide, Sora-at Tanusilp, Wataru Kowa, Mitsuharu Yashima, Akira Nambu, Jun Hayakawa, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Hidekazu Mukuda and Ken Kurosaki., Submitted to JOURNAL OF APPLIED PHYSICS.

“低い熱伝導率を特徴とする熱電物質 Mg₃Sb₂系における Sb-NMRによる局所動的挙動”, 小松亮介, 角谷卓海, 西岡颯太郎, 小内貴, 八島光晴, 椋田秀和, 木方邦宏, 李哲虎, 日本物理学会秋季大会, 2021年9月23日.

“Charge Kondo Effect and Superconductivity in PbTe-based compounds probed by ¹²⁵Te- and ²⁰⁵Tl-NMR”, Mitsuharu Yashima, Ryusei Horikawa, Takashi Matsumura, Shota Maki, Hidekazu Mukuda, Kazumasa Miyake, Hironaru Murakami, Philip Walmsley, Paula Giraldo-Gallo, Theodore H. Geballe, and Ian R. Fisher, The 34th International Symposium on Superconductivity (ISS2021), 2021年11月30日.

行動心理モデルを応用した 振り返り VR 防災訓練システムの開発

大阪工業大学情報科学部 (前 立命館大学情報理工学部)
講師 大井 翔 (前 助教)

1. 緒言

日本では、様々な自然災害が起きている。特に、地震の災害は多く[1]、防災教育として、学校や自治体での避難訓練などが行われているが、学校の中で避難路の確認や地域の連携といった訓練が多いと考えられる。避難訓練を一斉に行うために、訓練者が本人の考えが行動に反映されない場合もある。そして何度か行われている避難訓練も内容がマンネリ化していることも問題として考えられる。

そこで松下らは小学生児童を対象とし、図 1 に示す避難体験アプリケーション DeVA (Disaster Experience VR App) の開発を行った[2]。このアプリケーションにおいて体験者と同じく避難行動をする Non Player Character(NPC)やシルエットによる体験者の避難行動を評価しているが、NPC やフィードバックが体験者に影響を与える機会が少なく、体験者が同じ経路ばかり通っており、システムが対応力を養うことが不十分であると考えられる。

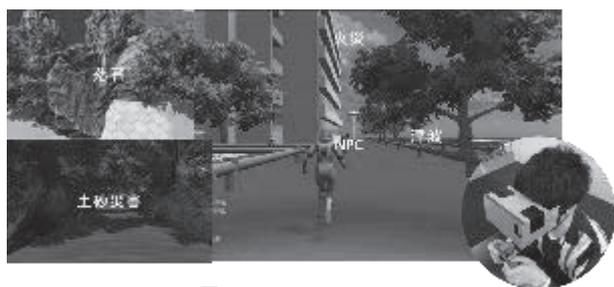


図 1 DeVA システム。

そこで、本研究ではフィードバックと対応力の問題に着目し、NPC に応用することができるよう経路情報から災害への対応力を向上させる仕組みを作成し、個々のユーザに影響を与えることのできるシステムの開発、また体験者の行動から避難の傾向を知るため、避難行動分析を目的とする。

2. DeVA システム

2.1 システムの流れ

本アプリケーションでは観光中という設定の元、観光中に地震が発生する。その後、様々な二次災害が同時に発生する中で、体験者自身の判断で避難行動を行う。そして体験者の一連の行動に対して評価を行う。体験者はその評価を基に自身の避難行動について考える。図 2 に示すサイクルを回すことによって、体験者は適切な避難行動が可能になり、地震の際に生じるリスクについて新たな気付きを得ることが可能となると考える。

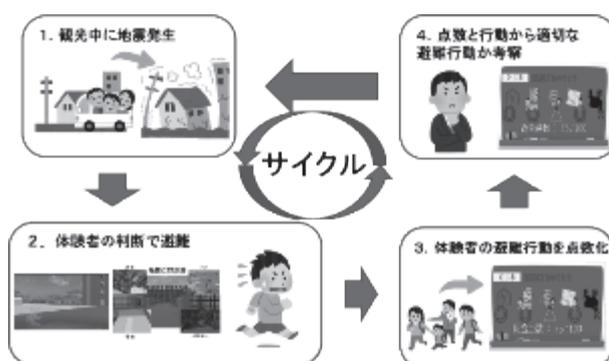


図 2 システムのサイクル

2.2 ステージの設定

本アプリは、周囲の土地について詳しくないことが予想される観光地に赴いた際に、自然災害に遭遇する場面を想定している。そのため、作成した仮想空間のステージも現実に存在する場所を模して作成した。本アプリでは、三重県伊勢市にある夫婦岩付近を模したステージを作成した。この場所を選んだ理由としては、観光名所として有名であるほかに、国土地理院が提供する“重ねるハザードマップ[3]”の情報も考慮した。

2.3 シナリオの設定

本シナリオは、仮想空間内で観光途中で突然地

震が発生する。さらにその後、津波などの二次災害が発生する。その状況下で、体験者は安全に避難を行う方法を自身で考え、行動する必要がある。

地震後に複数のシナリオが存在し、各体験によってランダムに選択される。周囲の状況と、体験者の持つ防災知識によって、適切な避難を行う必要がある。

地震後の周囲の環境について以下に示す。

- ① 津波が発生する。
- ② 避難場所の1つであるマンションから火災が発生する。
- ③ 落石により、道が封鎖される。
- ④ 周囲の NPC がそれぞれ避難行動を行う

このシナリオから、体験者は周囲の環境を把握し、安全な避難方法を自ら判断を行い、適切な避難行動を行うための防災知識の取得を目的としている。

2.4 NPC について

広瀬は発煙実験から、「大勢の人と一緒にいるときの方が、一人のときよりも危機回避行動が遅れることも分かった。[4]」と記述している。これを同調性バイアスという。これは、近くにいる人が起こす集団行動である。災害時に人が集団にいるときに避難を開始することが遅いために、被災する可能性がある、また、「集団は、模倣という同調性も持っている。[4]」と記述している。災害時には、同調性バイアスによって避難行動が遅れることや、どのように避難すればわからない場合に、周囲と同じ行動を行うことがある。本アプリでは、同調性バイアスを再現するために、体験中に NPC を配置する。NPC は、適切、または不適切な避難場所へ避難行動を行う。NPC の避難場は、体験ごとにランダムに設定される。周囲で避難している NPC の行動をみて、体験者の避難行動にどのような影響があるかをみる。

2.5 システム内での避難行動評価

本体験の終了時に体験者の行動を 100 点満点で評価を行う。今回の評価基準は、実際の小学校教員との協議で決定した。評価項目と点数の配分を表 1 に示し、各項目について説明する。

表 1 評価項目

項目	評価と点数			
	◎	○	△	×
避難状況	30	20	10	0
火災現場を避けたか	20		10	0
地震中の移動	20		10	0
事前確認	15			0
地震後の確認	15			0

①避難状況(配点 30 点)

体験中に発生する自然災害に対して、仮想空間上で安全に避難を行うことができたかを評価する項目である。

◎:今回想定している体験内では最も適切な場所に避難を行うことができたことを示す。

○:比較的安全な場所に避難を行うことができたことを示す。

△:避難は成功したが、適切ではない場所に避難を行うことができたことを示す。

×:体験中に避難できず、被災したことを示す。

②火災現場を避けたか(配点 20 点)

体験中に発生する火災現場の近くを通ることなく避難を行うことができたかを評価する項目である。

◎:避難時に火災現場に近づかずに避難を行ったことを示す。

△:避難時に火災現場の近くを通ったことを示す。

×:△よりも近い場所を通ったこと、または火災現場に避難をしたことを示す。

③地震中の移動(配点 20 点)

体験中に発生する地震直後の行動を正しく行うこ

とができたかを評価する項目である。

- ◎:地震発生直後の行動が適切であると示す.
- △:地震発生直後の行動が不適切であると示す.
- ×:△よりも行動が不適切であると示す.

④地図の事前確認(配点 15 点)

体験者が,知らない場所へ訪れる際に,地図の確認が行えているかを評価する項目である。

- ◎:地図の事前確認が行われていることを示す.
- ×:地図の事前確認が行われていないことを示す.

⑤地震後の地図の確認(配点 15 点)

地震後に避難場所等の周辺状況を確認するために,地図の確認が行えているかを評価する項目である。

- ◎:地震後に地図の確認が行われていると示す.
- ×:地震後に地図の確認が行われていないと示す.

本アプリは図3に示すように,各項目をイラストで表現し,達成できなかった項目は黒いイラストで表示される。これは,本アプリで用いた VR では,文字の可読性が低いためイラストで表示する。その後,図4で示すように,体験者の行動軌跡が表示される。青い軌跡は地震前の体験者の行動,赤い軌跡は地震後の体験者の行動を示す。体験者は,この評価項目と点数,軌跡から自身の行動を振り返り,避難方法を再検討する。



図3 スコア画面

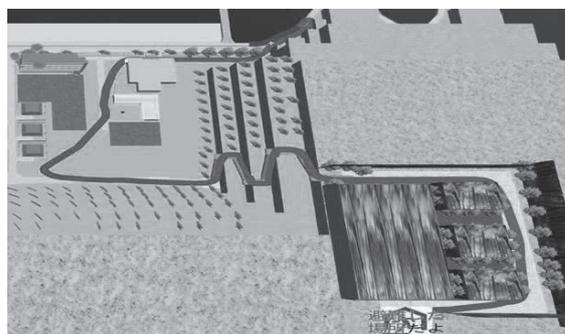


図4 行動軌跡

3. 実験方法

2021年12月20日より2022年1月31日にかけて,大阪工業大学の学生23名と大阪芸術大学の学生8名計32名に対し評価実験を行った。その際の実験風景を以下の図5に実験の様子に示す。



図5 実験の様子

本実験は,大阪工業大学における人を対象とする倫理委員会の審査(2021-43)に基づき実施する。実験に関する時間は合計120分である。体験者には初めに説明,事前の質問紙調査に回答してもらう。事前の質問紙調査では年齢や性別などといった個人特性,現在の防災に対する意識と知識を尋ねた。質問紙調査終了後,体験者にはスマートフォンで本アプリケーションを体験してもらう。体験は1人で連続し

て 30 分間体験してもらう。また、本実験を行うにあたり、VR ゴーグルの長時間使用による身体的な負荷の可能性のため、気分が少しでも悪くなった際に、据え置き型として行う方法に切り替えた。

体験前には個人の特性(災害体験の有無など)[5]を実施し、体験の前後に災害に対する意識調査(自身に対する知識や避難場所の確認など)を 5 段階のリッカート尺度[6]と地震に対するテスト[7-9]を行った。

4. 結果と考察

4.1 質問紙調査について

質問紙調査の結果、有効な 29 名のデータをもとに分析を行った。

4.1.1 防災意識や知識の変化

アプリケーションの体験の前後において、「地震が発生した時に避難できる場所を確認するようにしている」と「地震が発生したときに危険な場所を説明できる」という 2 点の問いについて、回答を 1(非常に当てはまらない)~5(非常に当てはまる)の 5 段階とした結果を図 6 に示す。

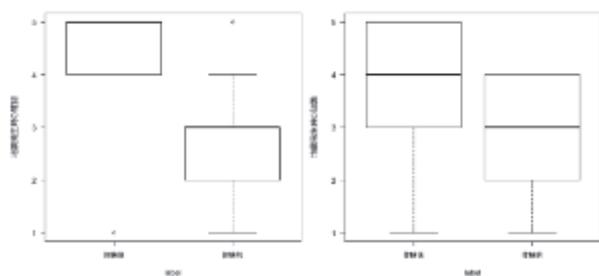


図 6 質問紙調査の結果

2 つの項目の体験前後で変化が出るか Mann-Whitney Test を実施した。結果として、地震発生時の確認では $p = 0.00000209 < 0.01$ となり、有意差が得られた。そして地震発生時の知識でも $p = 0.00214 < 0.01$ となり、有意差が得られた。

4.1.2 防災テストに関する結果

体験前後で同一のクイズを行った結果を図 7 に示す。体験前後の正答数にたいして t Test を実施した。結果として、 $p = 0.019 < 0.05$ となり、有意差が得られた。つまり、体験を通すことで防災意識を向上させることができると考えられる。

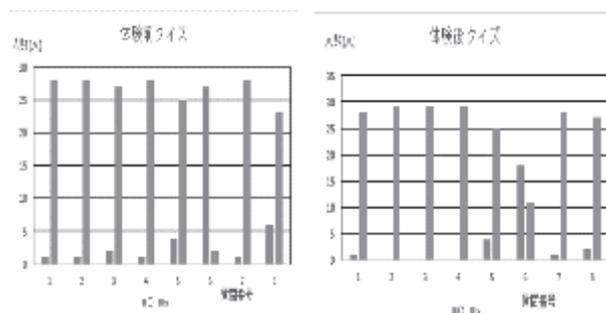


図 7 質問紙調査の結果

4.2 アプリケーションの評価について

アプリケーションの使用感などに関する質問紙調査の結果を表 2 に示す。

表 2 アプリケーションの使用感について

質問内容	評価項目の分布				
	1	2	3	4	5
この防災訓練アプリは、印象に残った	2	0	1	8	18
この防災訓練アプリの操作は、簡単で分かりやすかった	2	1	7	11	8
この防災訓練アプリで、安全な避難方法が分かった	2	2	5	11	9
この防災訓練アプリで、様々な二次災害を体験することができた	1	3	4	11	10
この防災訓練アプリで、日頃から防災に意識を向けようと思った	3	1	2	17	6

システムの評価として、印象、操作性、避難方法、二次災害体験、意識向上の 5 点において 1(非常に当てはまらない)~5(非常に当てはまる)の 5 段階評価している。結果としてシステムの印象では 5 が最も多く、次に 4 が多く、4 または 5 で約 9 割を占めているため、より印象に残るアプリケーションの開発ができたと考えられる。操作方法、避難方法、二次災害体験防災意識向上の項目では 4 の解答がもっとも多く、4,5 の項目が多くを占めている。そのため、システムの評価として印象、操作性、避難方法、二次災害体験、

意識向上の 5 点全てにおいて肯定的な結果となった。

本アプリケーションでは VR を用いて体験してもらおうが、体験者によっては体験時間の 30 分間 VR ゴーグルを着けていられなかった。これは VR で酔ってしまうことが原因である。VR ゴーグルを着けていられなかった体験者にはその後据え置き型で体験を依頼した。VR を続けられた時間を大阪工業大学の学生 23 名に対し、計測した。結果として VR を続けられた時間の平均は約 26 分であった。これは全体の平均であり、VR を続けられなかった体験者のみの時間の平均は約 22 分であった。VR 酔いの原因としては VR ゴーグルとスマートフォンの重みや、コントローラでの視点移動、仮想空間上の彩度や、輝度といった要因があるのではないと考察する。

4.3 行動分析について

行動分析では動画データを保存できた大阪工業大学の学生 23 名に対して分析を行い、有効な 21 人の体験者の点数についてまとめた。その結果を表 3 に示す。罫線の説明の前に経路の妨害について説明する。経路の妨害は経路番号の 7,23,39 において倒木が発生し、その経路を通れなくなるものである。そして体験者の行動によって倒れる場所が決まるため 1 回目では必ず発生しない。青い罫線の部分はこの妨害が発生していた際に、体験者とその妨害によって避難経路の変更を余儀なくされ、被災する、または平地に避難してしまったことを示す。そして緑の罫線の部分は青とは違い、妨害のせいで被災せず、低地へ避難しなかったことを示す。点数が赤字の場合は津波や土砂災害で被災してしまったことを示す。そして点数がオレンジ色の場合は GamePad の操作によって避難途中で体験を終了するというボタンを誤って押してしまったことを示す。そして点数が太字の場合、体験ステージの高台 D または E に避難できたことを

示す。

この結果から、初めから高所への避難ができた体験者や初めは被災してしまった体験者、高得点を取ることができた者もいれば、点数があまり高くない者など様々なデータが見られる。経路の妨害に関して体

表 3 行動分析の結果

体験者	体験回数											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	45	85	90	75	60	90(7)	65	60(7)	-	-	-	-
B	75	75	75	85	75(7)	100(7)	85	100(7)	100	-	-	-
C	40	90	65	35	75	65(23)	100	-	-	-	-	-
D	45	60(7)	80	85(7)	35(7)	65(7)	80	55(7)	70(7)	65(23)	35(23)	-
E	75	50(7)	55(7)	65(7)	65(7)	50(7)	65(7)	85(7)	75(7)	45(23)	65(23)	50(23)
F	25	25	25	55(7)	55(7)	55	85(23)	90(23)	55(23)	100(23)	-	-
G	75	50(7)	30	60	50(7)	50(7)	45	25	-	-	-	-
H	65	25	60	25	75	45	-	-	-	-	-	-
I	65	40	30	65	65	90(23)	75(23)	-	-	-	-	-
J	60	10	45(7)	25(7)	45	30(23)	55(23)	45	70	-	-	-
K	45	65	65	65	95	80(7)	80(7)	85(7)	80(7)	-	-	-
L	60	55	40	60	85	75	90	65	95(39)	-	-	-
M	45	45	60	65	10	20	45	85(7)	75	-	-	-
N	70	80	70(7)	20(7)	55(7)	100(7)	100	100(7)	95	95(7)	70	-
O	45	60	45(7)	65(7)	45	-	-	-	-	-	-	-
P	65	60	75	65(7)	60(7)	60	-	-	-	-	-	-
Q	45	70	60	30(23)	65(23)	55	-	-	-	-	-	-
R	70	55(7)	85(7)	45(7)	90	75(7)	60	60	80(7)	25	-	-
S	35	60	45	65(7)	55(7)	85	75	100(7)	100	-	-	-
T	25	10	60	45(7)	25(7)	75	90	55(7)	35	80	-	-
U	60	25	25	40	90	90	45(7)	40(7)	45(7)	25(7)	25(7)	-

赤字：被災
 紫色：途中終了
 太字：高所への避難
 青い罫線部分：妨害の影響（対処できていない）・・・平地への避難または
 緑罫線部分：妨害の影響（対処できた）・・・別のルートに切り替え避難できたか
 黄色の罫線部分：特殊例
 （妨害があった地点）(7,23,39)

験者に影響があったデータとして、上記の表から「妨害を克服できなかった群」、「妨害を克服できた群」、「妨害を初めから対応できた群」の 3 種類の行動パターンに分けることができた。ここでは妨害を克服できなかった群から代表として体験者 G のルートの体験者 G の経路について図 8 に示す。

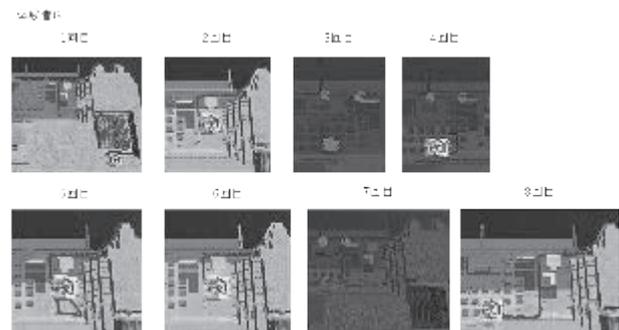


図 8 体験者 G の行動奇跡

この体験者 G は 3 回とも経路番号 7 の地点で妨害

が発生している。2 回目の避難で妨害を受けて平地に避難した。しかし 5,6 回目の妨害を受けた時も妨害のポイントが視認できるところからルートの変更を行おうとせず、妨害地点付近に寄っていき、避難をしているため克服をすることができなかつた。また火災現場へも避難しており、火災だと気づけていないと考えられる。そして高台に避難できたのは初めの 1 回のみである。この体験者では妨害があったとしても、高所へ避難する意識を持ち、別のルート避難を試みる必要があると考察する。

5. まとめ

本研究では従来の DeVA アプリケーションにおいて、フィードバックと対応力の問題に着目し、NPC に応用することができるよう経路情報から災害への対応力を向上させる仕組みとして、行動心理モデルを参考に行動パターンを作成し、個々のユーザに影響を与えることのできる仕組みを構築した。さらに、スマートフォンと joycon のみで動作可能な簡易なアプリケーションとし、どこでも体験できるアプリケーションの開発した。実験としては、大阪工業大学の学生 23 名と大阪芸術大学の学生 8 名に対し、本アプリケーションを体験してもらい、評価、分析を行った。結果として本アプリケーションは、楽しく防災知識を学ぶことができる可能性があるが、VR システムであるためプレイ時間の調整が必要である可能性が示された。VR での体験は 20 分ほどで行い、休憩などをとるのが良いと考える。

避難行動の傾向の分析として、妨害に対して対処ができなかつた群、対処ができるようになった群、初めから動けた群、妨害がなかつた群に分けて各群 1 人のデータを用いて分析を行い、同じ行動をとり、自分の行動を顧みなければ何度も妨害に対しても対処

ができないため、システムとして体験者が本人の行動を顧みることができるように工夫をすることが必要であると考えられる。

今後の課題としては、フィードバック面では行動を改善させるために、シルエットによる点数評価とヒント、経路を表示させるだけでは不十分だったと考えられるため、より工夫する必要があると考えられる。さらに、本アプリケーションを小学校児童に活用してもらい、従来のシステムよりも防災意識について効果的に学ぶことができるか調査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。また、本研究に協力していただいた、学生に厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] JICE 一般財団法人 国土技術研究センター, 国土を知る / 意外と知らない日本の国土, <https://www.jice.or.jp/knowledge/japan/commentary12>. [アクセス日:2021/11/7].
- [2] 松下智晴, 菊池晶陽, 大井翔, 後藤壮史, 佐野睦夫, DeVA: VR を用いた防災知識向上のための 避難訓練アプリケーションの開発, 情報処理学会インタラクシオン 2021(2021).
- [3] 国土地理院, 重ねるハザードマップ, <https://disaportal.gsi.go.jp/maps/>. [アクセス日: 25 12 2021].
- [4] 広瀬弘忠, 大災害時の避難行動, 東日本大震災関連調査(平成 25 年度)編, (2013) 130-133.
- [5] CHARNKOL Thai and TANABORIBOON Yordphol, TSUNAMI EVACUATION

BEHAVIOR ANALYSIS: One Step of
Transportation Disaster Response, IATSS
Research Volume 30, Issue 2, (2006), 83-96.

- [6] 富山久, 永井正洋, 室田真男, 野外において主体的な判断に基づく避難行動を促すシナリオベース学習支援システムの開発と実践, 教育システム情報学会誌 Vol.35, No.2, (2018) 134-144.
- [7] 友安航太, 木村玲欧, 被災者体験談のコーディングによる津波避難心理・行動分析手法の提案, 歴史地震研究会歴史地震第 29 号(2014), 173-182.
- [8] 株式会社セイエンタプライズ セイショップ事業部, 防災検定 もしもの災害時にあなたはどのように対応しますか? ,<http://bosai-kentei.org/index.php/top/>. [アクセス日: 13 12 2021].
- [9] 山本真爾, 角薫, 津波避難の臨機応変な対応を学習する疑似体験システム, 情報処理学会研究報告 IPSJ SIG Technical Report Vol.2018-CH-116 No.3 (2018), 1-5.

成果発表・受賞:

“避難訓練アプリケーション DeVA を活用した避難者行動の傾向調査”, 福本考生, 大井翔, 松下智晴, 菊池晶陽, 佐野睦夫, 後藤壮史, 第 26 回バーチャルリアリティ学会大会, 2021 年 9 月 14 日.

“地震時における災害体験の Virtual Reality アプリ DeVA の効果検討”, 大井翔, 菊池晶陽, 松下智晴, 福本考生, 後藤壮史, 日本災害情報学会第 23 回学会大会, 2021 年 11 月 27 日.

“VR を用いた避難体験アプリケーションの開発と避難体験者の避難行動分析”, 福本考生, 大井翔, 佐野睦夫, 後藤壮史, 2021 年度 JSiSE 学生研究発表会 2022 年 3 月 4 日.

JSiSE 学生研究優秀発表賞, 福本考生, 大井翔, 佐野睦夫, 後藤壮史, 2022 年 3 月 4 日.

KRF Kansai Research Foundation
for technology promotion

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

大阪市西区鞠本町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