

KRF

助成研究報告書

(2022年4月～2024年3月および2023年4月～2024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30回研究助成金受領者研究報告

省エネルギー照明光の二次的利用を可能にする蓄光材料の開発 (奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科物質創成科学領域 助教 加藤 匠)	3
導電性基板上のカーボンナノチューブフォレスト成長・機能制御と電気化学触媒応用 (近畿大学理工学部応用化学科 講師 杉目 恒志)	9
電力レジリエンス強化のための両面受光型太陽光発電システム(Bi-PV)垂直設置の効果検証 (福井大学学術研究院工学系部門電気・電子工学講座 講師 重信 颯人) (助成金受領時：助教)	13

第31回研究助成金受領者研究報告

カルコゲナイド薄膜を用いたホール輸送層の開発とペロブスカイト太陽電池への応用 (立命館大学理工学部電気電子工学科 助教 河野 悠)	25
アークプラズマ蒸着法を用いた助触媒担持による水分解用光触媒の高活性化 (京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻 助教 鈴木 肇)	29
多光子増感による近赤外光レドックス触媒の開発と原理検証 (大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 助教 五月女 光)	35
高効率電界発光の実現に向けた、発光性と伝導性を兼ね備えた多重機能性単一材料の開発 (香川大学創造工学部材料物質科学領域 准教授 田原 圭志朗) (助成金受領時：兵庫県立大学大学院理学研究科物質科学専攻 助教)	41

酸素環境下におけるアルミニウムのアノード溶解反応の解明およびリサイクルへの
応用

(日本学術振興会海外特別研究員・大阪公立大学大学院工学研究科客員研究員
東野 昭太)

(助成金受領時：大阪公立大学大学院工学研究科機械系専攻 助教) 47

有機無機ハライドペロブスカイト単結晶薄膜育成技術の確立と太陽電池応用

(大阪工業大学工学部電気電子システム工学科 教授 藤井 彰彦)

(助成金受領時：大阪大学大学院工学研究科電気電子情報通信工学専攻 准教授) 51

省エネルギーかつ環境低負荷な革新的 H₂ 精製手法の開発

(大阪大学大学院工学研究科附属フューチャーイノベーションセンター
准教授 星本 陽一)

(助成金受領時：大学院工学研究科応用化学専攻 准教授) 57

天然由来クロロフィルを母骨格とするレドックスフロー電池用有機系正極活物質の開発

(立命館大学生命科学部応用化学科 助教 松川 裕太) 63

ナノ構造界面制御に基づく水素発生反応の高付加価値化

(神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻 講師 南本 大穂) 69

ネットワーク身体拡張のためのバイラテラル制御の研究

(神戸大学海事科学研究科海事科学専攻 准教授 元井 直樹) 75

泡沫分離法によるレアメタルの回収を目指した新規界面活性剤の開発

(東京理科大学工学部工業化学科 助教 矢田 詩歩)

(助成金受領時：奈良女子大学大学院自然科学系化学領域 助教) 81

[総合防災科学分野]

第 27 回研究助成金受領者研究報告

災害が与える経済への影響の網羅的サプライチェーンを用いた推計

(兵庫県立大学大学院情報科学研究科 教授 井上 寛康)

(助成金受領時：准教授) 87

第 28 回研究助成金受領者研究報告

セル構造体を用いた管浮上防止の振動実験による効果検証

(神戸大学大学院農学研究科土地環境学教育研究分野 教授 澤田 豊)

(助成金受領時：大学院農学研究科食料共生システム学 准教授) 93

※各分野・年度毎の研究者名 五十音順。

上記の所属・役職名は、2025年1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	1 9 9 2 年 3 月 9 日
行 政 庁	内閣府
基本財産	19.85億円 (2023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】

馬場	章夫	大阪大学名誉教授 (委員長)
石原	慶一	京都大学名誉教授
小川	真人	神戸大学名誉教授
富山	明男	神戸大学名誉教授
馬場口	登	大阪大学名誉教授
森井	孝	京都大学名誉教授

【総合防災科学分野】

馬場	章夫	大阪大学名誉教授 (委員長)
林	春男	京都大学名誉教授

(任期2024年1月～2025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)	採択 件数 (件)	助 成 金 額 (千円)	採択 件数 (件)	助 成 金 額 (千円)	採択 件数 (件)	助 成 金 額 (千円)	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
2023 (R05)	17	16,215	12	2,722	4	360	3	1,200	36	20,497
2024 (R06)	17	16,290	10	2,000	4	338	5	1,750	36	20,378
合 計	697	942,263	412	68,956	66	5,455	190	60,347	1,365	1,077,021

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

カルコゲナイド薄膜を用いたホール輸送層の開発と ペロブスカイト太陽電池への応用

立命館大学電気電子工学科

助教 河野 悠

1. 緒言

太陽光発電の発電コストは年々低下し、主要な発電方式と同等かそれ未満となる試算もされている[1]。一方で太陽光発電には根本的な課題がある。1.夜間は発電できない、2.発電量が安定しない、3.場所が限られ設置できない、の3つである。特に3の設置場所は明確な指標がある。平地面積あたりに導入された太陽光発電の設備容量である。主要国では日本が首位であり、2位以下を大きく離す[2]。つまり今後、設置場所が課題として強く影響することが示唆されている。

設置場所が限られる場合でも、太陽電池の素子としての性能の向上で導入容量は増やせる。具体的にはシリコン太陽電池と、有機無機金属ハライド(以下、ペロブスカイト)太陽電池を、重ねて同時に発電させ、光電変換効率を1.5倍に向上できる。しかし、ペロブスカイト太陽電池には、耐久性の課題が残る。

これまでに高い光電変換効率を達成したペロブスカイト薄膜太陽電池の報告例では、正孔(ホール)輸送層の有機化合物に不純物を添加し電気特性を高めてきた。しかし、この不純物は電圧の掃引および経時変化により太陽電池素子中に拡散し、光電変換の安定性を低下させることが分かっている。そこで本研究では、正孔輸送層にカルコゲナイド(酸化・硫化・セレン化金属)化合物に置き換えることで、安定して発電するペロブスカイト薄膜太陽電池を作製できると考えた。その際、組成制御により物性が変わる無機化合物の性質に着眼し、光電変換層と正孔輸送層の価電子帯のエネルギーバンドの高さの差の最適化の着想に至った。

ペロブスカイト太陽電池は、ハライドメチルアミン(CH_3NH_3 、以後 MA)とハライド鉛を化合させて形成する、 $\text{MAPb}(\text{I}, \text{Br})_3$ 薄膜を光電変換層に用いる太陽電池である。この素子は光電変換層で光の吸収と正負の電荷を分離させ、電子輸送層及び正孔輸送層を介し「光電流

(図1中の○矢印)」として電荷を取り出す。また、光電流と逆向きの電流である「注入電流(図1中の→矢印)」は、太陽電池に接続した負荷で生じる電圧により流れる。そこで本応募では、光電変換効率を高めるために、光電流を大きく、注入電流が流れ始める電圧を高くする素子構造とその作製方法を明らかにする。この光電流と注入電流に関する主要な物性値の1つが、光電変換層と正孔輸送層のエネルギーバンドの高さの差 (Valence band offset, VBO)である。事前の理論計算の

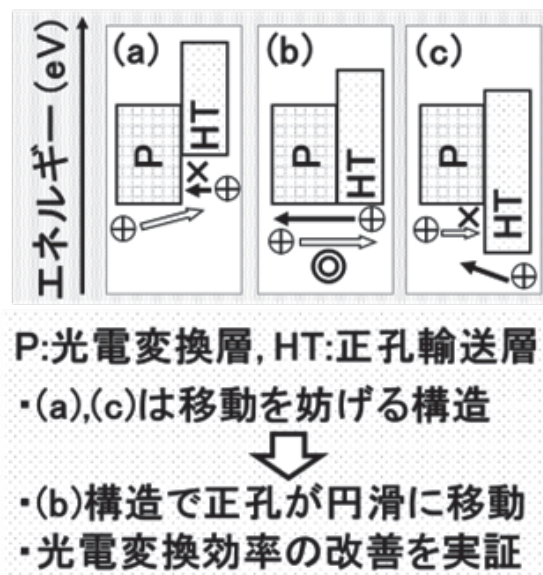


図1 層間エネルギー差の最適化

結果では正孔が双方向へ円滑に移動可能な VBO である光電変換層≒正孔輸送層の図1(b)構造に対し、正孔の移動を妨げる光電変換層>正孔輸送層の図1(a)及び、光電変換層<正孔輸送層の図1(c)構造は光電変換効率を低下させる。本応募ではこれらの VBO と光電変換効率の関係を実証する。

ペロブスカイト薄膜太陽電池は、有機薄膜太陽電池、色素増感型薄膜太陽電池の研究の流れを汲むため、新たな正孔輸送層材料の研究対象は主に有機化合物とその合成方法の開発であった。本応募では対照的に、

従来は太陽電池の光電変換層として使用されてきた Cu(In,Ga)S₂ 薄膜を正孔輸送層に応用する。

本研究では、ペロブスカイト太陽電池の電圧安定性と光電変換効率を改善するため、新材料で正孔輸送層の開発を行った。特に、カルコゲナイド薄膜を正孔輸送層として使用することに焦点を当てている。この報告書では、デバイスシミュレーションの内容と結果、カルコゲナイド薄膜の作製方法とその代表的な物理的特性の評価、研究の取り組み、研究を進めるうえで新たに明らかになった課題について報告する。

2. 実験方法

2.1 デバイスシミュレーション

まず、適切なカルコゲナイド薄膜の組成の検討をつけるため、デバイスシミュレーションを行った。その方法について述べる。

研究では、Gent 大学によって開発された、SCAPS (a Solar Cell Capacitance Simulator)[3]を使用してデバイスシミュレーションを行った。デバイスの素子構造は下図の通りで、透明電極にフッ素ドープ酸化スズ (SnO₂:F) 膜、電子輸送層に酸化チタン (TiO₂) 膜、光吸収層にペロブスカイト (MA(Sn,Pb)(I,Br)₃, PVK) 膜、取出し電極には理想的な輸送層があるものと仮定した。特に考慮したパラメータは伝導帯レベル (eV) とバンドギャップ (eV)、材料同士の伝導帯の不連続量である。

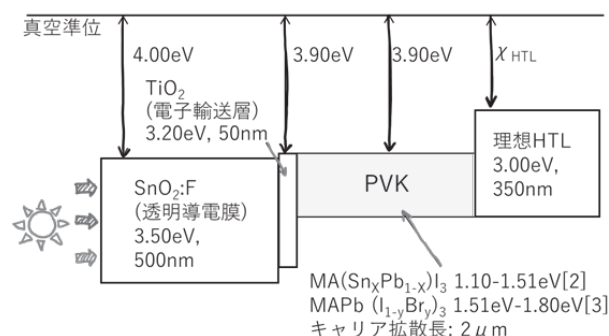


図2 デバイスシミュレーションのモデル図

その他のキャリア移動度、キャリア密度、比誘電率、キャリア拡散長、膜厚等のパラメータは先行して行った研究[4-6]に準ずる値を設定した。その代表的なものを表1に示す。

2.2 カルコゲナイド薄膜の作製

本研究では、Cu(In,Ga)S₂ 薄膜の Ga と In の割合を金属膜時点の組成の制御により、価電子帯のエネルギーバンドの高さを変化させた。その高さは光電子収量分光法により測定を行った。その他、電子顕微鏡による表面・断面状態の確認、X線回折による結晶構造の評価、時間分解フォトルミネッセンスによるキャリアライフタイムの評価を行った。実験を進めるうえで、Ag(銀)を少量ドーピングすることでペロブスカイト太陽電池の電子輸送層に適した物性が得られることが分かったため、Cu, In,Ga 金属薄膜の形成時に Ag も堆積した。

具体的には、SnO₂:F 薄膜付きのガラス基板上を洗浄した後、モリブデン薄膜、Cu-Ga 合金薄膜、In 薄膜をスパッタリング法で堆積させた後に、真空蒸着法で Ag を堆積した。次に、硫化水素ガス中で加熱反応させ Ag:Cu(In,Ga)S₂ 薄膜を形成した。その条件はフォトルミネッセンス機構の結果を反映して最適化した。価電子帯のエネルギーバンドの高さは Ag:Cu(In,Ga)S₂ 薄膜の Ga と In の割合を金属膜時点の組成の制御により変化させた。その高さは光電子収量分光法により測定し、光電変換層と正孔輸送層での VBO が ±0.2 eV 以内となる組成を明らかにした。正孔輸送層のキャリア密度と移動度はホール効果法で測定した。

Ag:Cu(In,Ga)S₂ 薄膜と SnO₂:F 薄膜の間で効率的にキャリアを輸送する必要があるため、硫化モリブデン膜を用いてオーミック接触を発現させた。これらの膜は Ag:Cu(In,Ga)S₂ 薄膜を Mo 薄膜電極上に堆積する過程で生成される。Ag:Cu(In,Ga)S₂ 薄膜とオーミック接触が確認されている金電極を Ag:Cu(In,Ga)S₂ 薄膜上に真空蒸着法によって堆積し、電極間のオーミック接触を実現する。次に、正孔輸送層である Ag:Cu(In,Ga)S₂ 薄膜上に光電変換層である MAPb(I,Br)₃ 薄膜をスピコート法で堆積させた。溶媒中に MA(I,Br)₃ と Pb(I,Br)₂ を溶かし、スピコート中にトルエン等の極性溶媒を滴下し、スピコート後に基板を加熱して溶媒を蒸発させることにより MAPb(I,Br)₃ 薄膜を作製した。電子輸送層であるフラーレン、取出し電極の Au を蒸着法で堆積させた。

表1 デバイスシミュレーションの主要な物性値の設定内容

	SnO ₂ :F (透明電極)	TiO ₂ (電子輸送層)	MA(Sn _x Pb _{1-x})(I _{1-y} Br _y) ₃ (PVK光吸収層)	Ideal layer (正孔輸送層)
Thickness (μm)	0.50	0.05	0.5	0.35
N _A (cm ⁻³)	-	-	-	2x10 ¹⁸
N _D (cm ⁻³)	2x10 ¹⁹	10 ¹⁶	10 ¹³	-
E _r	9.0	9.0	6.5	3.0
χ (eV)	4.00	3.90	3.90	variable
E _g (eV)	3.50	3.20	MA(Sn _x Pb _{1-x})I ₃ 0.11x ² - 0.25x + 1.51 eV [2] MAPb(I _{1-y} Br _y) ₃ 0.33y ² + 0.39y + 1.57 eV [3]	3.00
μ _n /μ _p (cm ² /Vs)	20/10	20/10	2.0/2.0	2x10 ⁻⁴ /2x10 ⁻⁴
N _i (cm ⁻³)	10 ¹⁵	10 ¹⁵	6.50x10 ¹² (or 2.63x10 ¹⁵ ~1.05x10 ¹²)	10 ¹⁵

3. 結果および考察

3.1 デバイスシミュレーション

正孔輸送層にカルコゲナイド薄膜を用いた太陽電池素子における価電子帯不連続量と光電変換効率の関係を図3に示す。カルコゲナイド薄膜においても、価電子帯レベルが許容値内であれば、従来の有機薄膜と同等の光電変換効率を得られることが明らかになった。傾向も従来の材料と同等で、価電子帯不連続量が負の場合は開放電圧の低下、正の場合は短絡電流密度

の低下に伴う光電変換効率の低下を招くことが明らかになった。デバイスシミュレーションの結果、価電子帯不連続量の許容値は±0.2eVとなった。

なお、電子輸送層の移動度、欠陥密度などについてもシミュレーションしたが、光電変換効率に最も支配的なのは価電子帯レベルであった。

3.2 カルコゲナイド薄膜の作製

図4に作製したカルコゲナイド薄膜の電子顕微鏡像の一部を示す。表面の観察結果からは Ag 添加量 (Ag/(Ag+Cu), AAC)の増加につれ、粗さが減少、表面状態が改善する傾向が見られた。また、断面観察より、Ag を添加すると結晶が大きくなった。このことから、Ag 添加は結晶粒径の増大に影響を与えて、正孔輸送層としての品質の向上に対して効果が期待できることが明らかになった。

光学特性については、作製したカルコゲナイド薄膜のバンドギャップ、価電子帯の深さを反映したバンドダイアグラムを図5に示す。今回、特に Ag の添加量を増やすことで、特に効果的に価電子帯の深さを制御することが明らかになった。バンドギャップについても、Ag の添加量の増加と共に大きくなる傾向が確認された。特に今回、作製したカルコゲナイド薄膜の価電子帯レベルの制御方法については、デバイスシミュレーション

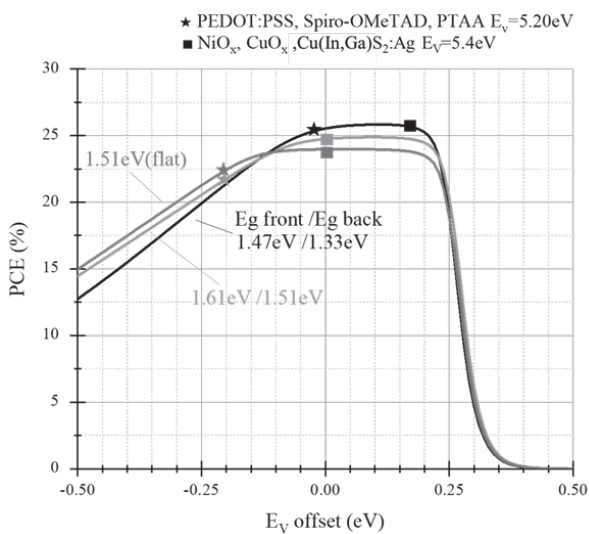


図3 正孔輸送層にカルコゲナイド薄膜を用いた太陽電池素子における価電子帯不連続量と光電変換効率の関係

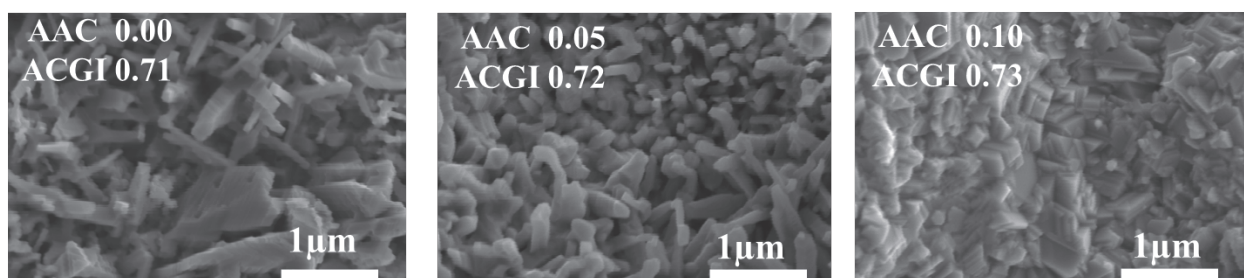


図4 作製したAg:Cu(In,Ga)S₂薄膜の表面電子顕微鏡像

の結果を元に、InとGaの比率の変化によるカルコゲナイド薄膜の組成の決定を試みたが、そこらは上手く制御できなかった。そこで、InとGaの比ではなく、Agの添加量によってデバイスシミュレーションの結果に沿う物性のカルコゲナイド薄膜の作製を実現した。

また、課題として、作製したカルコゲナイド薄膜を実

で、安定して発電するペロブスカイト薄膜太陽電池の作製を試みた。その際、組成制御により物性が変わる無機化合物の性質に着眼し、光電変換層と正孔輸送層の価電子帯のエネルギーバンドの高さの差の最適化が可能か検証した。作製した素子はペロブスカイト膜に含まれるヨウ素によってカルコゲナイド薄膜が腐食され、発電する素子が作製できなかった。一報で、カルコゲナイド薄膜の組成の決定においては、InとGaの比ではなく、Agの添加量によってデバイスシミュレーションの結果に沿う物性のカルコゲナイド薄膜の作製が実現できるという予想外の結果が得られた。

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。関係各位に厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] 発電コスト検証に関する取りまとめ(案), 経済産業省(2021)
https://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_policy_subcommittee/mitoshi/cost_wg/2021/data/08_05.pdf
- [2] 経済産業省 資源エネルギー庁, 2022年, p.7
https://www.meti.go.jp/shingikai/santeii/pdf/078_01_00.pdf
- [3] M. Burgelman et al., Thin Solid Films, 361-362, 527-532 (2000).
- [4] Y. Ogomi et al., J. Phys. Chem. Lett. 5 (2014) 1004.
- [5] X. Zhou et al., Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 233906.
- [6] Y. Kawano et al., Sol. Energy Mater Sol. Cells 205 (2020) 110252.

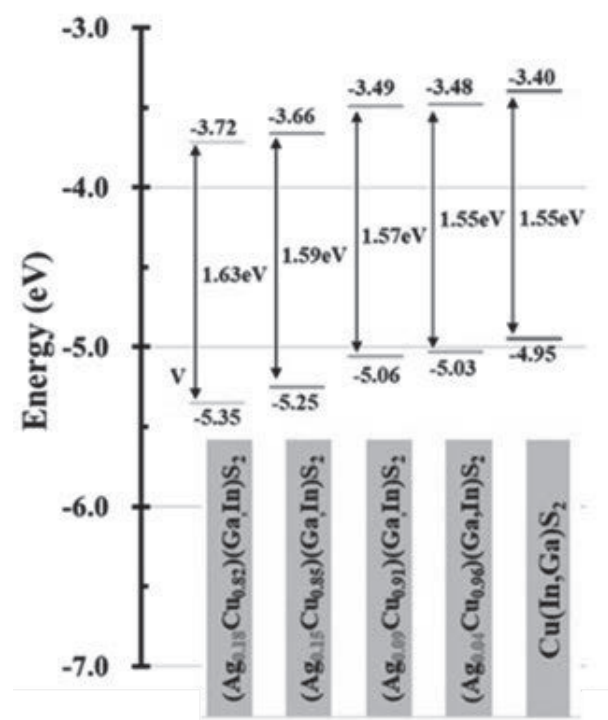


図5 作製したカルコゲナイド薄膜のバンドダイアグラム。

際に電子輸送層に使用した際、ペロブスカイト膜に含まれるヨウ素によってカルコゲナイド薄膜が腐食され、発電する素子が作製できなかった点が残った。

4. まとめ

本研究では、正孔輸送層を従来の有機化合物からルコゲナイド化合物である Ag:Cu(In,Ga)S₂に置き換えること

アークプラズマ蒸着法を用いた助触媒担持による 水分解用光触媒の高活性化

京都大学大学院工学研究科
助教 鈴木 肇

1. 緒言

近年、太陽光を利用したクリーンな水素製造法として「半導体光触媒を用いる水分解」が注目されており、その高効率化を目的とした研究が盛んに行われている。高効率化に向けた戦略として、光触媒表面へ貴金属金属(またはその酸化物)微粒子助触媒を担持する方法が広く行われている。これまで助触媒担持法として、含浸法や光析出法が一般的に用いられてきた。一方で、含浸法では担持後に熱処理が必要であること、光析出法では光触媒が前駆体を還元または酸化し得るバンドレベルを有する必要があることなどから、光触媒や担持金属種にはいくらか制限があった。

アークプラズマ蒸着 (APD) 法^{[1-11])}は乾式で種々の金属種微粒子を蒸着可能であり、さらに蒸着時の系内雰囲気制御することで化学状態を、電圧あるいはコンデンサ容量の増減により粒子径を制御することが可能であることから、光触媒への助触媒担持法としても期待できる。一方で、その有効性はこれまで明らかになっていなかった。そこで本研究では、まず代表的な半導体光触媒である酸化チタン TiO_2 上へ APD 法を用いて Pt 種を担持し、水素生成活性を評価することで本手法の有用性を検証した。更に、酸化物以外の様々な光触媒(非酸化物半導体)への応用展開を見据え、 TiO_2 で得られた知見をもとに酸化窒化タンタル TaON 上への助触媒担持にも取り組んだ。

2. 実験方法

市販の TiO_2 (Evonik P25) もしくは既報^{[12])}に従って合成した TaON を光触媒として用いた。カーソードに Pt (高純度化学研究所) を取り付けた APD 装置 (ULVAC, APD-SP) を用いてこれらの光触媒粉末に対して Pt 種を

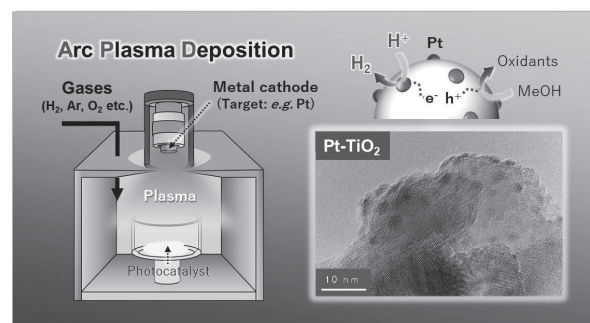


Figure 1. Schematic illustration of the present study.

蒸着した。いずれの蒸着においても、周波数 3 Hz、静電容量 1080 μF 、放電電圧 100 V に固定して行った。通常行われる真空中での APD 蒸着に加えて、本研究では、チャンバー内のガス圧力を約 6.0 Pa に保ちながら、 H_2 (1%) + Ar、Ar、 O_2 気流下 (10 mL/min) でも Pt 種の担持を試みた。Pt の担持量は、パルス数を制御することでコントロールし、各光触媒への Pt 種の担持量は 0.3 wt% に固定した。

光触媒反応はパイレックスガラス製反応器を用いて行った。光触媒粉末 (50 mg) を 180 mL の MeOH 水溶液 (20 vol%) に懸濁させ、300 W の Xe ランプ (PerkinElmer, Cermox PE300BF) を用いて光を照射した。生成ガスはガスクロマトグラフィー (島津 GC-8A、TCD、モレキュラーシーブ 5A) を用いて分析した。

3. 結果と考察

APD 法を用いて TiO_2 光触媒への Pt 種担持を検討した。Pt 種を担持した各 TiO_2 の TEM 像から (Figure 2)、従来法 (含浸法、光析出法) では、3~10 nm 程度の Pt 種が確認されるのに対し、APD 法ではいずれの雰囲気でも 1~3 nm 程度のナノ粒子が担持されていることがわかった。Pt 種の化学状態を XPS 測定により確認したところ (Figure 3)、真空中 ($< 1.0 \times 10^{-3}$ Pa) で蒸着を行った試料

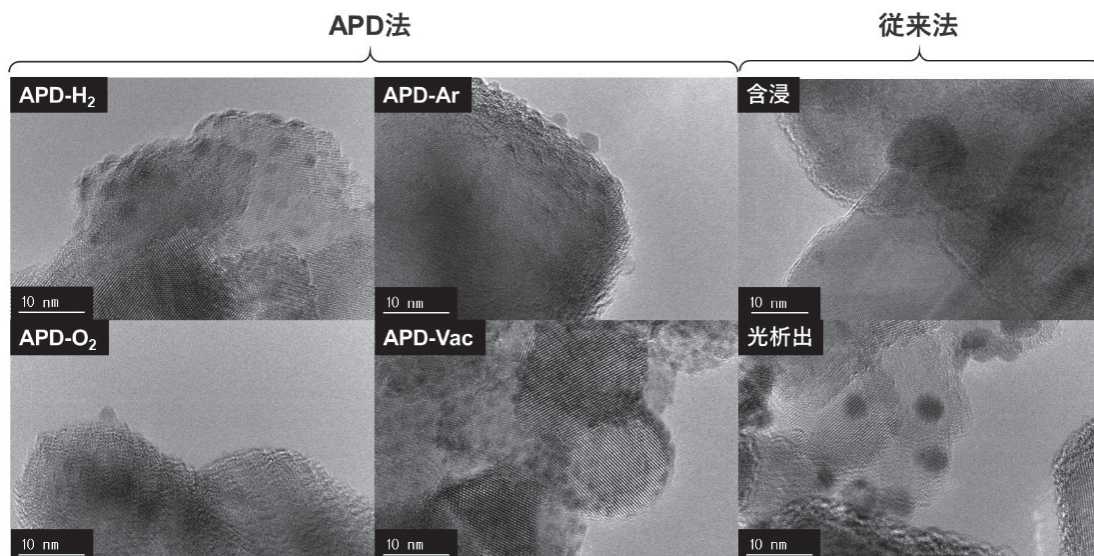


Figure 2. TEM images of TiO₂ loaded with Pt species by APD and conventional method.

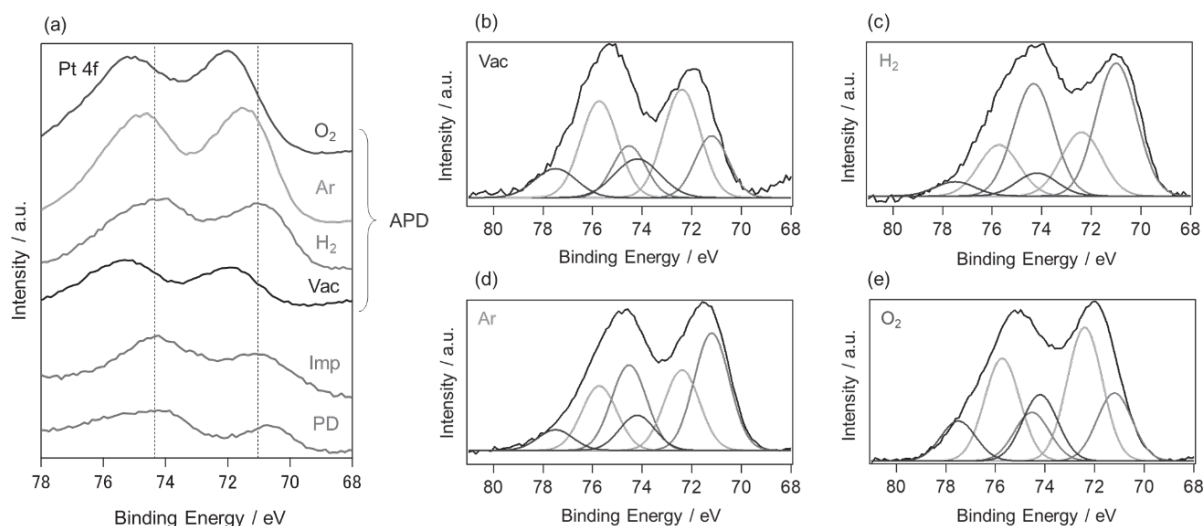


Figure 3. (a) XP spectra of Pt 4f region for TiO₂ loaded with Pt species by APD, impregnation (Imp), and photodeposition (PD). (b-e) Deconvolution of the XP spectra for Pt-TiO₂ (APD-H₂, -Ar, -O₂, and -Vac) samples.

では 72.0 eV 付近に Pt-4f_{7/2} に由来するピークが見られ、デコンボリューションの結果から高酸化状態の 2 価や 4 価の Pt 種が多く含まれることが明らかとなった。O₂ 雰囲気下の蒸着でも同様に高酸化状態の Pt 種の割合が多いことが明らかとなったが、Ar 雰囲気下では 0 価の Pt の割合が増大し、H₂ 雰囲気下では Pt-4f_{7/2} 由来のピークが 71.0 eV 付近にあらわれ、0 価の Pt の割合が最も多くなった。

各雰囲気下で Pt 種を担持した TiO₂ を用いて紫外光照射下で水素生成活性を評価したところ (Figure 4a, b)、

雰囲気によって活性が大きく変化した。まず、無担持の場合と比べるといずれの Pt 種担持試料でも活性が向上し、Pt 種が水素生成サイトとして機能したことが分かる。更に H₂ 生成速度は、APD-H₂ > Ar > Vac $\approx$ O₂ の順になり、これは 0 価の Pt の割合とよく一致した。更に最も高い活性を示した H₂ 雰囲気下において APD 蒸着を行った試料は、従来の担持手法である光析出法や含浸法を上回る水素生成活性を示した。これは、従来法に比べて小粒径の Pt が均一かつ高分散に担持されたためであると考えられる。

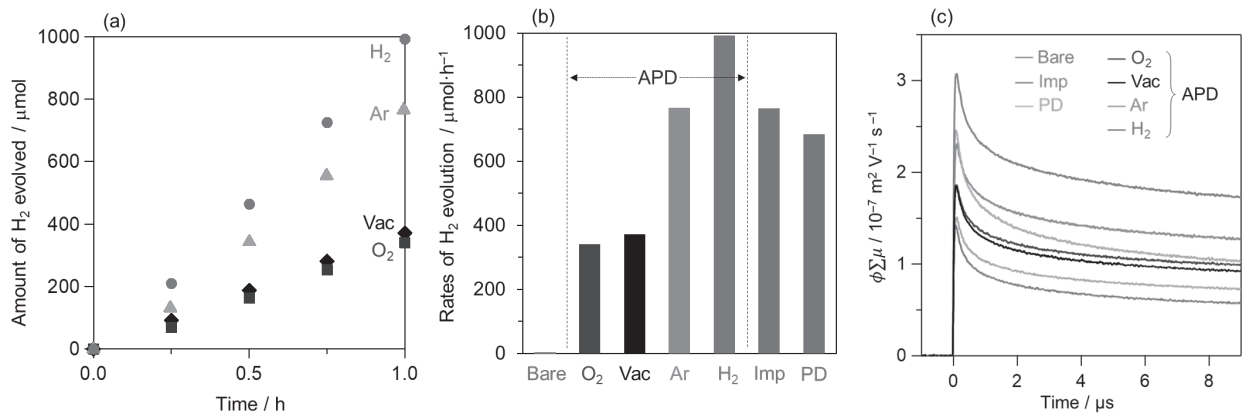


Figure 4. (a) H₂ evolution over TiO₂ loaded with Pt species by APD in aqueous MeOH solution (20 vol%, 180 mL) under UV-visible light irradiation ($\lambda > 300$ nm). (b) H₂ evolution rates over Pt-TiO₂ samples prepared by APD, impregnation (Imp), and photodeposition (PD). (c) TRMC transients ($\phi\Sigma\mu$) of the Pt-loaded TiO₂ samples after excitation at 355 nm.

Pt 種の化学状態と活性の関係を更に詳細に検討するため、時間分解マイクロ波伝導度 (TRMC) 測定によるキャリアダイナミクス評価を行った^[13, 14] (Figure 4c)。TRMC 測定では、光励起キャリアの生成効率 ϕ と移動度 $\Sigma\mu$ の積 $\phi\Sigma\mu$ に対応するシグナルが得られ、特に TiO₂ では、①電子の有効質量が小さく、②n 型半導体であることから、シグナルは主に TiO₂ 内の電子に由来すると考えられる。各種 TiO₂ 試料の TRMC 測定結果を

Figure 4c に示す。未修飾 TiO₂ 試料に比べていずれの Pt 種担持試料においてもシグナルが大きく減少し、これは電子が Pt 種粒子に注入されたことを示している。更に、APD 担持試料においては、従来の Pt 種担持試料よりも大幅な減衰が見られ、これは高分散に Pt 種が担持されたことで効率的な電子移動が実現していることを示唆している。担持雰囲気注目すると、APD-H₂ > Ar > Vac $\approx$ O₂ の順に減衰が大きく、水

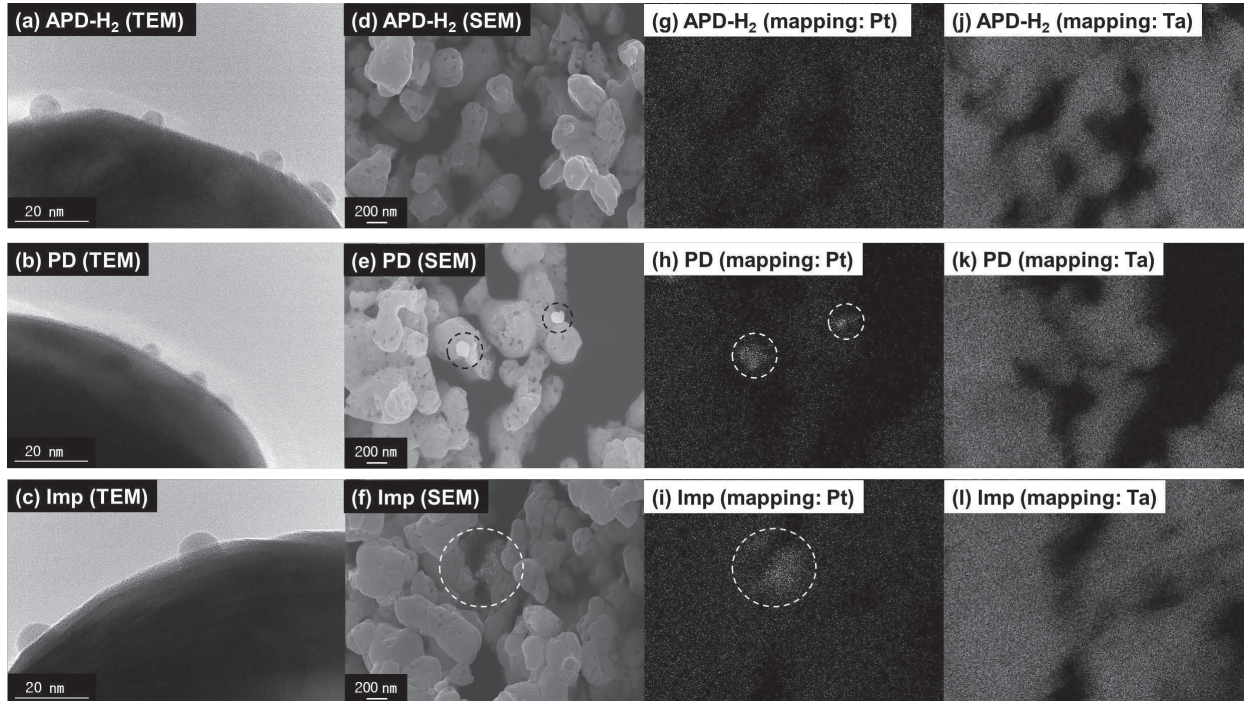


Figure 5. TEM (a~c), SEM images (d~f), and SEM-EDX mappings (g~l) of TaON loaded with Pt species by APD under H₂ atmosphere, impregnation (Imp), and photodeposition (PD).

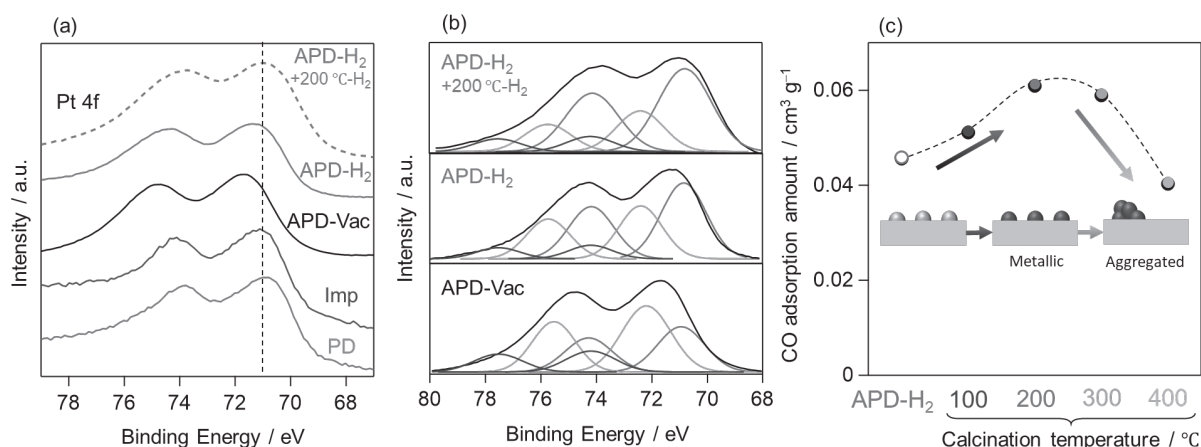


Figure 6. (a) XP spectra of Pt 4f region for TaON loaded with Pt species by APD under vacuum or in the presence of H₂, impregnation (Imp), and photodeposition (PD). That for TaON (APD-H₂) after calcined under H₂ flow at 200 °C was also shown. (b) Deconvolution of the XP spectra for Pt-TiO₂ (APD-Vac, -H₂, and -H₂ + 200 °C-H₂) samples. (c) The amounts of CO adsorption on the TaON (APD-H₂) photocatalysts calcined under H₂ flow at different temperatures via CO pulse adsorption.

素生成活性とよく一致した。したがって、0 価に近い Pt 種が担持された APD-H₂ では電子が効率よく Pt 種に移動し高い水素生成活性が得られたと考えられる。

続いて、本手法を可視光応答性の材料である TaON にも適用した。Pt 種担持試料の TEM 像から、APD 法と光析出法試料では 3–7 nm の Pt 種粒子が確認された (Figure 5)。一方で、含浸法試料では 10 nm 以上の粒子も確認された。さらに SEM 像やその EDX マッピング像から、APD 担持試料では Pt 種が凝集する部分が見られなかった一方で、従来法試料ではいずれも凝集部分が確認されたことから、光触媒が異なる場合にも APD 法は助触媒種を高分散に担持できる有望な手法であることが示された。

XPS 測定により担持された Pt 種の化学状態を評価したところ (Figure 6a, b)、TiO₂ の場合と同様に TaON 上の Pt 種に関しても H₂ ガスの導入によって 0 価の Pt の割合が大きく増加することが明らかとなった。一方で、TiO₂ 上の場合と比べて高酸化状態の Pt の割合が多いことが明らかとなったことから、追加で H₂ 気流下での還元処理を検討した。各温度で還元処理を施した試料の CO パルス吸着測定の結果を Figure 6c に示す。CO は 0 価の Pt メタルに強く吸着することが知られていることから、

200 °C までの還元処理温度の増加によって 0 価の Pt の割合が増加し、CO 吸着量が増加したと考えられる。実際に 200 °C で還元処理を施した試料の XPS 測定の結果から 0 価の Pt の割合が増加することが示された。処理温度が更に増加すると CO 吸着量が低下し、これは Pt 種が凝集したためと考えられる。

Pt 種を担持した各種 TaON 試料の水素生成活性を可視光照射下で評価した (Figure 7a, b)。TiO₂ の場合と同様に H₂ 雰囲気下で APD 担持することで水素生成活性は大幅に向上した。さらに、還元処理を施した試料では温度に対して水素生成速度が山形の傾向になり、これは CO パルス吸着測定の結果とよく一致した。したがって、0 価の Pt の割合が多い Pt 種が高分散に担持された試料が高い活性を示すと考えられる。この試料は、従来法の試料と比べても顕著に高い活性を示し、APD 担持法の有用性と汎用性が示された。TRMC 測定によりキャリアダイナミクスを評価したところ (Figure 7c)、APD 試料では従来法よりも大きな減衰が見られ、還元処理によって更に減衰が大きくなったことから、0 価の Pt が高分散に担持されることで電子が効率よく Pt に捕捉され、高い水素生成活性を示すことが明らかとなった。このように、APD 法は光触媒への助触媒担持法として極めて有効

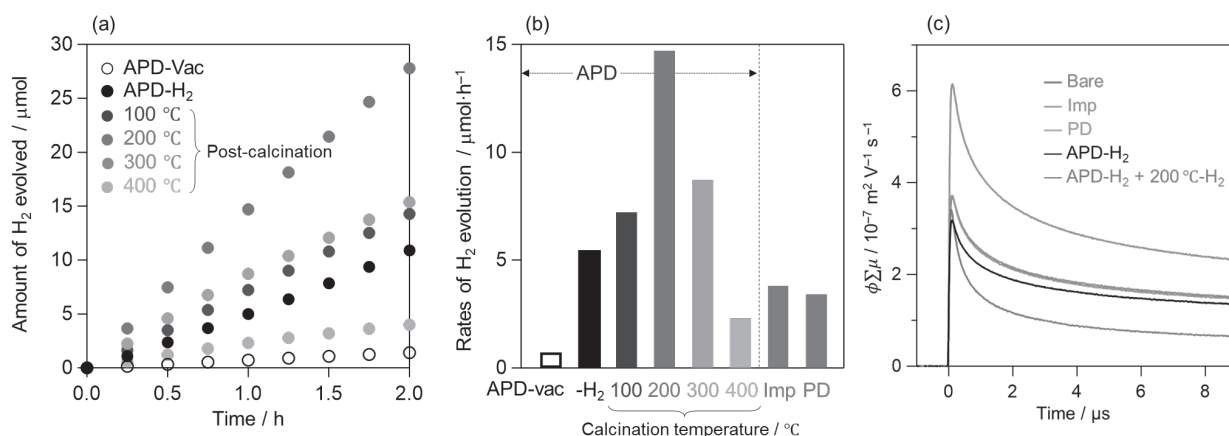


Figure 7. (a) H₂ evolution over the TaON (APD) photocatalysts calcined under H₂ flow at different temperatures in aqueous MeOH solution (20 vol%, 180 mL) under visible light irradiation ($\lambda > 400$ nm). (b) H₂ evolution rates over Pt-TaON samples prepared by APD, impregnation (Imp), and photodeposition (PD). (c) TRMC transients ($\phi\Sigma\mu$) of the Pt-loaded TaON samples after excitation at 355 nm.

かつ汎用的な手法であることが示された。今後、様々な半導体光触媒への応用が期待される。

4. まとめ

本研究では、雰囲気制御した APD 助触媒担持法が水分解用光触媒の活性向上に極めて有効な手法であることを明らかにした。Pt 種の APD 担持時に H₂ ガスを導入すると 0 価の Pt の割合が増加すること、及び TiO₂ の水素生成活性が大幅に向上することが明らかとなった。可視光応答性の TaON へも同様の手法を適用し、更に適切な水素還元処理を施すことで、従来法を大きく上回る高い水素生成を実証した。

APD 法は、デュアルガスを装着することで複合化合物やハイエントロピー材料が蒸着可能であることも明らかとなっている。今後助触媒種や担持状態を更に精密制御することで更なる活性の向上も期待できる。また、非酸化物光触媒(窒化物、硫化物など)や混合アニオン光触媒(オキシハライド、硫黄ハロゲン化物、オキシ窒化物、オキシ硫化物など)といった、焼成に対する安定性が比較的低い可視光応答型光触媒に対しても、APD 法は適応が期待できると考えられ、これまで見過ごされてきた優れた組み合わせを見出すことで革新的な光触媒系を構築できる可能性もある。

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、時間分解マイクロ波伝導度 (TRMC) 測定にご協力いただいた、国立大学法人大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻佐伯昭紀教授に厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] Agawa, Y.; Endo, S.; Matsuura, M.; Ishii, Y., *Adv. Mater. Res-Switz.* **2010**, 123-125, 1067-1070.
- [2] Agawa, Y.; Kunimatsu, M.; Ito, T.; Kuwahara, Y.; Yamashita, H., *ECS Electrochem. Lett.* **2015**, 4, F57-F60.
- [3] Agawa, Y.; Tanaka, H.; Torisu, S.; Endo, S.; Tsujimoto, A.; Gonohe, N.; Malgras, V.; Aldalbahi, A.; Alshehri, S. M.; Kamachi, Y.; Li, C. L.; Yamauchi, Y., *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, 16, 024804.
- [4] Hinokuma, S.; Murakami, K.; Uemura, K.; Matsuda, M.; Ikeue, K.; Tsukahara, N.; Machida, M., *Top. Catal.* **2009**, 52, 2108-2111.
- [5] Hinokuma, S.; Okamoto, M.; Ando, E.; Ikeue, K.; Machida, M., *Catal. Today* **2011**, 175, 593-597.
- [6] Hinokuma, S.; Okamoto, M.; Ando, E.; Ikeue, K.; Machida, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2012**, 85, 144-149.
- [7] Hinokuma, S.; Kogami, H.; Yamashita, N.; Katsuhara, Y.; Ikeue, K.; Machida, M., *Catal. Commun.* **2014**, 54, 81-85.
- [8] Hinokuma, S.; Misumi, S.; Yoshida, H.; Machida, M., *Catal. Sci.*

Technol. **2015**, *5*, 4249-4257.

[9] Hinokuma, S.; Yamashita, N.; Katsuhara, Y.; Kogami, H.; Machida, M., *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 3945-3952.

[10] Hinokuma, S.; Katsuhara, Y.; Ando, E.; Ikeue, K.; Machida, M., *Catal. Today* **2013**, *201*, 92-97.

[11] Hinokuma, S.; Fujii, H.; Katsuhara, Y.; Ikeue, K.; Machida, M., *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2990-2996.

[12] Hitoki, G.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K., *Chem. Commun.* **2002**, *16*, 1698-1699.

[13] Sacki, A., *Polym. J.* **2020**, *52*, 1307-1321.

[14] Seki, S.; Sacki, A.; Sakurai, T.; Sakamaki, D., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11093-11113.

成果発表:

Suzuki, H.; Abe, T.; Otsubo, T.; Watanabe, Y.; Tomita, O.; Higashi, M.; Sacki, A.; Abe, R.: “Arc Plasma Deposition as an Effective and Versatile Method for Loading Highly Dispersed and Active Nano-cocatalysts onto Particulate Photocatalysts for Efficient H₂ Evolution” *J. Phys. Chem. C.*, **2024**, *128*, 4924–4933. (カバーアートに選出)

“アークプラズマ助触媒担持による水分解用光触媒の高活性化”, 鈴木 肇, 阿部 俊貴, 東 正信, 富田 修, 佐伯 昭紀, 阿部 竜, 日本化学会第 104 春季年会, 2024 年 3 月 20 日.

多光子増感による近赤外光レドックス触媒の開発と原理検証

大阪大学大学院基礎工学研究科

助教 五月女 光

1. 緒言

光レドックス触媒は、光エネルギーを駆動力として物質変換プロセスを行う光触媒のひとつである。光照射により励起状態に遷移した触媒分子は、基底状態より高い酸化力、還元力をもち、基質との電子移動を介し光レドックス反応が進行する[1-3]。通常ではエネルギー的に不利で進行しない反応も誘起でき、多彩な物性・機能をもつ有機分子の変換プロセスとして精力的に研究がなされている。しかし、現在の光レドックス触媒の多くは青色光を利用しており、長波長域の光、とくに太陽光エネルギーの半分近くを占める近赤外光は有効に利用されていない。これは、近赤外光の吸収で生成する励起状態のエネルギーが低く、これより高い電位をもつ不活性な有機化合物の還元が難しいためである。

一方、研究代表者はこれまでに、一度に複数の光子を分子に吸収させる多光子励起法を用いて、通常の1光子吸収では実現の難しい光応答・光機能の計測・創出の研究を推進してきた。具体的には、フォトクロミック光機能性分子系を対象として、2光子吸収により遷移した高いエネルギーレベルにある励起状態（高位励起状態）から、高効率な異性化反応が進行することを明らかにした[4,5]。さらに、太陽電池に代表されるような光エネルギー変換過程においても、2光子イオン化反応を利用することにより、従来の電子移動理論では作製が困難な高品質な電荷分離状態の形成にも成功している[6-8]。これらの研究例は、複数の光子を逐次的または同時的に分子・材料に吸収させることで、光励起から獲得するエネルギーを倍増し高い反応性をもつ励起状態を形成可能であることを示唆している。こうした光レドックス触媒反応の背

景、研究代表者の多光子吸収を基軸とした研究例から着想を得て、近赤外光の光子エネルギーは紫外可視光の1/2から1/3と低いが、多光子吸収を用いて高位励起状態を形成することで、高効率な酸化還元反応を可能とする光レドックス触媒が開発できると期待される。

上記の背景・経緯のもと、本研究では、複数の光子を吸収させる多光子吸収を利用することで、これまで未利用であった近赤外光で駆動する光レドックス触媒の開発と原理検証を目的とする。具体的には、図1に示すように、1つ目の光子の吸収で生成した励起状態、またはそれより生じたラジカルイオン種に対して2つ目の光子を吸収させ、高いエネルギーレベルに存在する励起状態または電荷分離状態を作製し、それを起点として系中の基質分子に対して酸化還元反応を誘起する。このようにして生成した電荷分離状態は光子2つ分のエネルギーを反映して、従来の光レドックス触媒反応に広く利用される青色光の

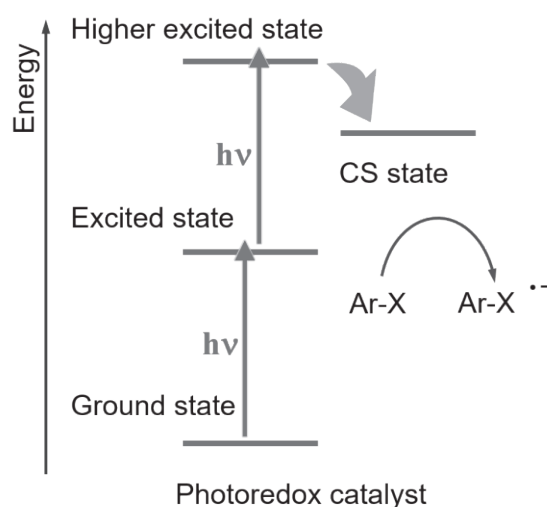


図1. 2光子吸収を用いた光レドックス触媒の光励起スキーム。

吸収で生成する電荷分離状態と同等の高いエネルギーをもつため、近赤外光を利用しながらも高い電位をもつ電荷分離状態を実現できる。通常の2光子吸収は、フェムト秒レーザーのような尖頭出力の高いレーザー光でなければ起こらないが、本研究では汎用性も考慮して安価なLED、CW・ナノ秒レーザーで再現できるように、短寿命の一重項励起状態(一般的に数ナノから数十ナノ秒)を中間状態とするのではなく、マイクロ秒以上の寿命をもつラジカルイオン種や三重項励起状態を介した逐次的な2光子過程を通じて、光レドックス触媒反応をめざす。

2. 実験方法

触媒反応を進行させるために、近赤外光源を用いたフォトケミカルリアクターを製作した。このリアクターには、785 nm における近赤外ナノ秒レーザー光と、532 nm における連続発振レーザー光を導入可能であり、これらを照射することにより、触媒分子の電荷分離状態を形成してそこから基質分子に触媒反応を誘起する。また、これらの光源とは別に、触媒作用の起点となる電荷分離状態やその励起状態の寿命をモニターするために、フェムト秒レーザー光も導入できる。励起可能な波長としては、514 nm, 342 nm, 600–1000 nm の超短パルスを利用できるとともに、本研究の主眼である多光子吸収を誘起するために、2つの励起光パルスをそれらの間の時間差を制御して照射することが可能である。これらの先端的なパルス光源を用いて過渡吸収測定などの種々の時間分解分光を行うことで、光照射下で進行する光誘起ダイナミクスの実時間計測が可能となる。試料溶液に効果的に光が照射されるためには試料溶液の循環が必要であり、これを行うために本研究では、図2に示すように、フローセルまたは回転セルを用いて溶液を循環させる方法を採用した。フローセルを用いた方法では、50 mL 程度の試料溶液を要するのに対して、回転セルでは2 mL 程度の溶液で循環を行うことができ、試料溶液の体積に応じて使い分けた。

上記の時間分解分光装置では、大元の光源である

フェムト秒再生増幅器(Light Conversion, Pharos)の出力を3つに分割し、1つを YAG 結晶に集光照射して470–1000 nm にわたる広帯域な白色光を発生させ、過渡吸収スペクトル測定のための観測光パルスとして用いた。もう1つを、非線形光学結晶を用いて第2次高調波(514 nm)または第3次高調波(342 nm)を発生させ、2光子吸収の際の1つ目の励起光パルスとして用いた。残る1つを、自作の非同軸光パラメトリック発振器に導入し、そのシグナル光を2光子吸収における2つ目の励起光パルスとして用いた。この励起光パルスは600–1000 nm の範囲で波長可変域であり、検討する触媒分子の吸収波長に応じて波長をチューンできる。これら励起光パルスの照射に伴う試料溶液の吸光度変化を検出し、順次励起光パルスと観測光パルスの遅延時間を掃引することで、フェムト秒からナノ秒にわたる時間領域において、触媒作用を有する電荷分離状態の生成、失活を確認した。一連の分光装置は LabVIEW で作成した自作のソフトウェアを用いて制御した[9]。

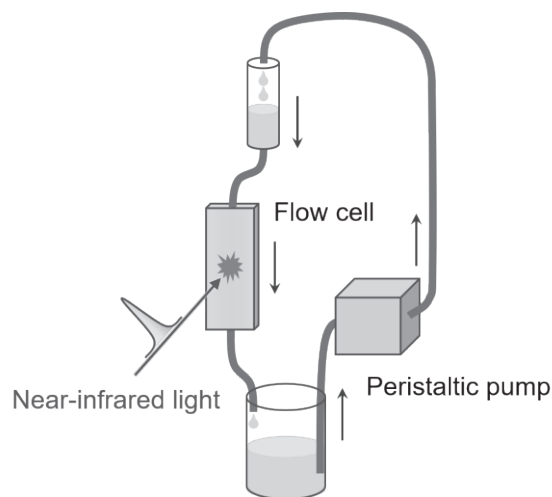


図2. 近赤外域における励起光を照射可能なフォトケミカルリアクターの概略図。

3. 結果および考察

3.1 多光子増感で駆動する光レドックス触媒の分光学的スクリーニング

まず、多光子増感により効果的に機能する光レドックス触媒を見つけ出すために、時間分解分光を用いて種々の有機分子のスクリーニングを行った。光レドックス触媒は電子ドナー部位と電子アクセプター部位から構成され、光照射により生成した励起状態において電荷分離が進行し、それにより生じた電荷分離状態が触媒作用を示す。そのため、光照射により迅速に電荷分離状態が生成すること、そのエネルギーレベルが高いこと、電荷再結合が遅くその寿命が長いことが重要となる。本研究では電荷分離状態を構成する電子ドナーとして、トリエチルアミン、テトラメチルフェニレンジアミンなどのアミン類を、電子アクセプターとして、ポルフィリン、フタロシアニン、ペリレンビスイミドなどの多環芳香族分子を検討した。

このうち、ペリレンビスイミドとテトラメチルフェニレンジアミンの系の1光子励起による過渡吸収スペクトルを、図3に示す。光励起直後に、520 nm, 570 nm 付近に負のバンドと、それより長波長領域に正のバンドが観測された。520 nm の負の信号は、ペリレンビスイミドの基底状態ブリーチング信号に由来する。一方、570 nm の信号は励起状態の誘導放出に、それより長波長域の正

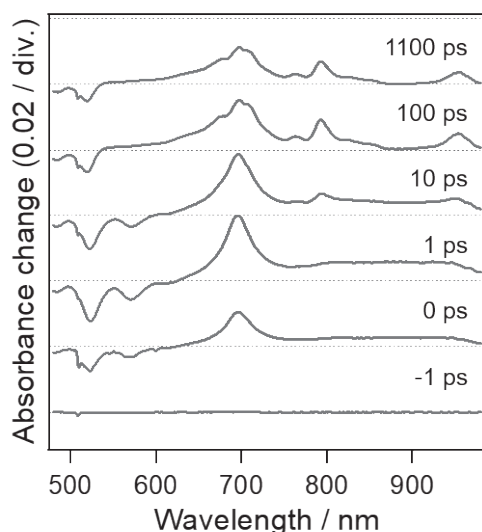


図3. 1光子励起条件におけるペリレンビスイミドとテトラメチルフェニレンジアミンのアセトニトリル溶液の過渡吸収スペクトル。

の信号は励起状態吸収に帰属され、これらの信号から基底状態分子が光照射により励起状態へ遷移したことを意味する。

その後、ピコ秒の時間領域において、570 nm の誘導放出信号が消えるとともに、正の吸収帯についてもスペクトル形状が変化していく様子がみてとれる。700 nm, 800 nm 付近に極大をもつこれらの吸収帯は、ペリレンビスイミドのラジカルアニオンの吸収帯に帰属され[10]、これは、ペリレンビスイミドの励起状態とテトラメチルフェニレンジアミンの間で電荷分離が進行していることを示す結果である。一方、この電荷分離状態の吸収帯は、100 ps 程度の時定数で減衰していき、光励起後 1 ns ではスペクトル形はベースラインまで戻る。この結果は、電荷再結合により電荷分離状態がもとの基底状態に失活していることを示している。

電子ドナー部位とアクセプター部位の距離を系統的に変化させた3種類の分子について、上記の電荷分離と電荷再結合の時間スケールを測定・算出したところ、ドナー・アクセプター距離が増大するほど、電荷分離・電荷再結合ともに低速化することが確認された。これらの結果から、2光子吸収を誘起するための2つ目の励起光パルスは、ペリレンビスイミドのラジカルアニオンの吸収帯に共鳴する 700 nm 付近の近赤外光が好ましいこと、さらに、1つ目と2つ目の励起光パルスの時間差は、電荷分離状態の寿命よりも短く設定する必要があることが分かる。

3.2 逐次多光子励起による電荷分離状態の形成

上記の1光子励起ダイナミクス測定結果を踏まえて、2光子励起条件における過渡吸収スペクトルの測定を行った。図4に、2光子励起による過渡吸収スペクトルを示す。この測定では、1つ目と2つ目の励起光パルスの時間差を 100 ps に設定しており、ペリレンビスイミドとテトラメチルフェニレンジアミンの間の電荷分離により生成した電荷分離状態が、2つ目の励起光パルスにより励起される。2つ目の励起光パルスの照射直後、650 nm より長波長域に負のバンドが観測された。この

バンドは、ちょうどペリレンビスイミドのラジカルアニオンの吸収帯を反転した形状をとっており、ラジカルアニオンのブリーチング信号に帰属できる。一方、610 nm 付近に微弱な正の信号も同様の時間スケールでみとれる。この正の吸収帯は、その後の数十ピコ秒の時間スケールで減衰していくが、これに連動してラジカルアニオンのブリーチング信号も回復していく。このため、

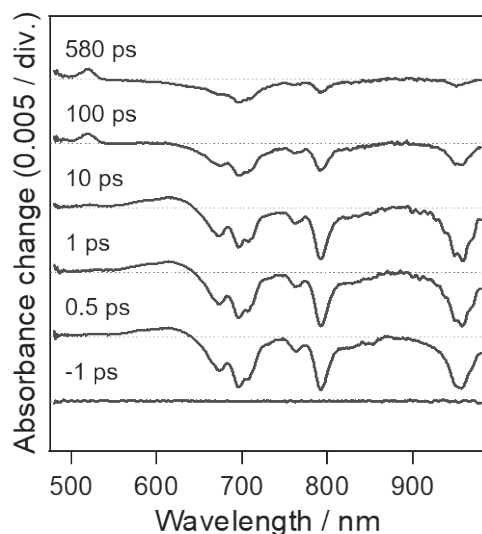


図4. 2光子励起条件におけるペリレンビスイミドとテトラメチルフェニレンジアミンのアセトニトリル溶液の過渡吸収スペクトル。1つ目と2つ目の励起光パルスの時間差を 100 ps に設定。

610 nm の正のバンドは、ラジカルアニオンの励起状態吸収に起因すると考えられる[11]。

このラジカルアニオンの励起状態の寿命を算出するために、610 nm における過渡吸光度の時間変化を解析したところ、約 110 ps であった。通常、ラジカルイオン種の励起状態寿命はフェムト秒から数ピコ秒であるのに対して、この値は2桁程度長い寿命である。2光子励起による一連の励起ダイナミクスを、図5に示す。まず可視光照射により基底状態にあるペリレンビスイミドが励起状態へ遷移する。その後、迅速にテトラメチルフェニレンジアミンとの間で電荷分離が進行し、ペリレンビスイミドのラジカルアニオンとテトラメチルフェニレンジアミンのラジカルカチオンからなる電荷分離状態を

形成する。この過渡種が、650 nm より長波長域の近赤外光を吸収することで、ラジカルアニオンの励起状態が生成し、この状態が後続の酸化還元反応の起点として機能する。

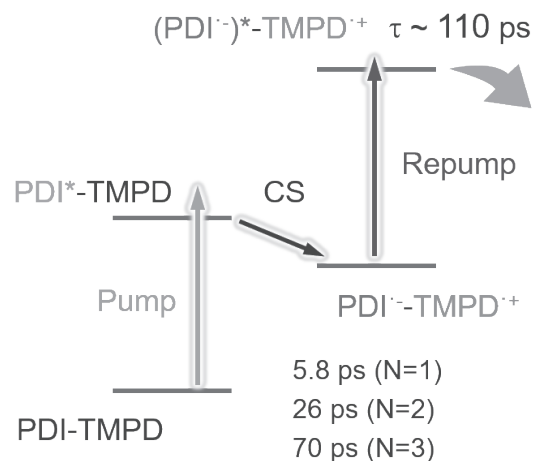


図5. ペリレンビスイミドとテトラメチルフェニレンジアミンの系における、2光子励起による電荷分離状態の形成スキーム。

4. まとめ

本研究では、多光子吸収を利用して近赤外光で駆動する光レドックス触媒の開発と、時間分解分光を用いてその原理検証を行った。光照射により生成した電荷分離状態やその励起状態から触媒作用を示す分子系として、ポルフィリンやフタロシアニン、ペリレンビスイミドなどの多環芳香族分子を選択し、時間分解分光を用いてスクリーニングを行った。その結果、ペリレンビスイミドとアミン類との間で電荷分離が進行し、その電荷分離状態(ラジカルイオン対)の励起状態を形成することに成功した。特筆すべきは、この励起状態の寿命であり、100 ピコ秒以上であった。ラジカルイオン種の励起状態寿命は一般にフェムト秒から数ピコ秒であることを考えると、通常よりも 100 倍以上長い寿命である。ラジカルイオン種の吸収帯が可視域から近赤外域にかけて広がっていることから、その基底状態(D_0 状態)と最低励起状態(D_1 状態)のエネルギー差は 1.5 eV もな

いと予想され、光化学におけるエネルギーギャップ則 [12-14] を考慮すると 100 ピコ秒をこえる励起状態寿命である点には、例外的振る舞いといえ、基礎科学的にも興味深い。このように、励起状態寿命が長いことは、励起状態において基質分子に触媒反応を起こす機会が多いことを意味しており、効果的に基質分子に酸化還元反応を誘起できることを示唆している。以上のように、2光子吸収をうまく利用することで、触媒作用を示す電荷分離状態やその励起状態を形成可能であることを実験的に示すことができた。今後は、この品質な電荷分離状態を用いて、いかにして基質分子に化学反応を誘起し効率的な光物質変換につなげるかが鍵であり、不均一系への展開が望まれる。

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。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エマージングサイエンスデザイン R3 センターの宮坂博教授、国立大学法人京都大学大学院分子工学専攻の今堀博教授、秋山みどり助教、川上果歩さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.*, 46 (1982) 159.
- [2] V. Julis, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* 84 (1988) 85.
- [3] J. A. Broomhead, C. G. Young, *Inorg. Synth.* 28 (1990) 338.
- [4] H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, S. Morikawa, T. Katayama, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 17159.
- [5] H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, C. Okui, Y. Ishibashi, K. Kamada, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 3272.
- [6] M. Koga, Y. Yoneda, H. Sotome, H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 2889.
- [7] T. Kawakami, M. Koga, H. Sotome, H. Miyasaka, *Phys.*

Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 17472.

- [8] H. Sotome, M. Koga, T. Sawada, H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022) 14187.
- [9] H. Sotome, D. Kitagawa, T. Nakahama, S. Ito, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 8623.
- [10] D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 6545.
- [11] C. J. Zeman, S. Kim, F. Zhang, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 2204.
- [12] 4] G. W. Robinson and R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 1973.
- [13] G. W. Robinson and R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 1187.
- [14] M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 715.

成果発表:

“Visible-light-induced Direct C-H Alkylation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Alkylsulfones”, Motoo Ohtsuka, Koushik Ghosh, Jacky C.-H. Yim, Hikaru Sotome, Tsubasa Okamoto, Kayo Suda, Yasuhiro Kobori, Daisuke Yokogawa, Hiroshi Miyasaka, Cathleen M. Crudden, and Masakazu Nambo, submitted.

“Diffusion Dynamics of Electron Ejected by Photoionization in Solution: Relation with the Fluctuation of the Solvent”, Yuya Hirata, Tomoya Sawada, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, The 31st International Conference on Photochemistry, July 23rd-28th 2023.

“時空間分解分光による分子集合体における動的エキシトンの拡散ダイナミクスの解析”, 五月女 光, 2023 年光化学討論会, 2023 年 9 月 5 日～7 日.

“高い電子易動度をもつ溶媒中の光イオン化と放出電子の拡散・再結合ダイナミクス”, 平田 裕矢, 澤田 知弥, 五月女 光, 宮坂 博, 2023 年光化学討論会,

2023 年 9 月 5 日～7 日.

“ドナー/アクセプターヘテロ界面における光電荷分離
挙動の分光学的観察”, 川上 果歩, 秋山 みどり, 五
月女 光, 宮坂 博, 今堀 博, 2023 年光化学討論会,
2023 年 9 月 5 日～7 日.

“溶液中で光イオン化によって放出された電子の拡散
ダイナミクス:溶媒のゆらぎとの関係”, 平田 裕矢, 澤
田 知弥, 五月女 光, 宮坂 博, 第 17 回分子科学討論
会, 2023 年 9 月 12 日～15 日.

“ドナー/アクセプターヘテロ界面における光電荷分離
挙動の多段階励起法を用いた分光学的観察”, 川上
果歩, 秋山 みどり, 五月女 光, 宮坂 博, 今堀 博,
日本化学会第 104 春季年会, 2024 年 3 月 18 日～21
日.

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

有機無機ハライドペロブスカイト単結晶薄膜育成技術の確立と 太陽電池応用

大阪工業大学工学部
教授 藤井 彰彦

1. 緒言

近年、有機無機ハライドペロブスカイト材料は、塗布製膜プロセスが適応可能で Si 系太陽電池と同等の光電変換効率を示すことから、次世代太陽電池材料として有望視されている[1,2]。例えば、代表的な有機無機ハライドペロブスカイトであるメチルアンモニウムヨウ化鉛 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) は、室温環境下で従来の塗布製膜技術が利用可能で高温プロセスを必要としないという特徴があり、ブレードコート法、スプレイ法、スリットダイコート法など、種々の塗布法や印刷技術での薄膜作製が検討されている。

特に基礎研究上は試験的にスピコート法で製膜される場合が多い。スピコート法は簡便な手法で広く用いられるが、太陽電池のように大面積化が必要とされるデバイスには不向きであるとともに、初期回転で原料溶液の大半を基板外に放出するため、材料ロスが少なからず生じる。ペロブスカイトをスピコートで製膜する試みは多数報告されているが、数 μm 程度の結晶粒が凝集した薄膜となる。すなわち、微視的にはペロブスカイト構造が形成されるものの、薄膜中の結晶方位が配向することはなく、多結晶状態となる。薄膜中の結晶粒界はそれ自体が構造欠陥としてふるまい、また不純物の混入サイトとなると考えられている。それゆえ、結晶粒界が要因となり電気特性にヒステリシスが生じたり、デバイスとしての安定性に課題があり、薄膜形成メカニズムを考慮した抜本的な改善が求められている。

太陽電池開発において、安定性の改善は不可避な課題であるが、その解決のための試みとしては、前駆体材料の高純度化、構成成分である有機カチオン、無機カチオン、ハライドアニオンの最適組成比の探索、カチオ

ン、アニオンの複合化、前駆体溶液への添加剤の導入、有機無機ハライドペロブスカイト薄膜上へのパッシベーション層の導入などが検討されている。

上記以外にも塗布製膜における結晶粒径の増大や単結晶薄膜の育成が構造欠陥生成の抑制につながり、安定性を向上させると考えられる。一方で、産業応用を考慮したときには、製造プロセスとしては大面積化に適合する製膜手法の開発は重要である。

そこで、本研究では印刷製膜の基盤技術であり、大面積でかつ一様に塗布可能なバーコート法に着目した。すなわち、有機無機ハライドペロブスカイト薄膜を基板上に直接形成する過程において、ペロブスカイト結晶を一軸成長させるための一軸掃引型の塗布プロセス技術を確立し、その潜在的な電子機能性を活用した高性能・高安定光電デバイスの実現を目的とした。

2. 実験方法

有機溶媒の Dimethylsulfoxide に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ と PbI_2 を 1.3 M、 NH_4Cl を 0.2 M 溶解させた前駆体溶液を調製した。正孔輸送性の導電性高分子 (PEDOT:PSS) が被覆された透明電極 (ITO) 付きガラス基板を用意し、窒素雰囲気下においてバーコート法によって前駆体溶液を塗布した。基板温度とコーティングバーの走査速度をパラメータとし、膜厚を断面 SEM 観察で、結晶性を XRD 解析で、表面モルフォロジーをレーザー顕微鏡観察で調べた。バーコート直後は基板上に前駆体の液膜が形成されるため、100 °C で熱アニール処理を行うことで熱反応を促し、黒色の MAPbI_3 薄膜を得た。図 1 にバーコート法による MAPbI_3 製膜の概念図を示す。

また、電子輸送層と対向電極を積層した ITO/

PEDOT:PSS/MAPbI₃/PCBM/Ag を基本構造とする太陽電池を作製し、光電変換特性の評価を行った。

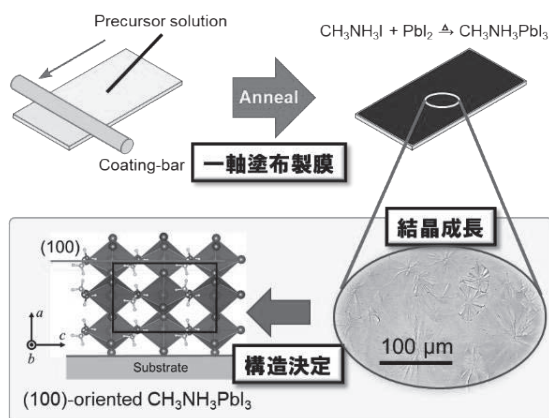


図1 バーコート法による MAPbI₃ 製膜の概念図

3. 結果および考察

MAPbI₃ バーコート薄膜について以下のような特徴的な結果が得られた。

3.1 バーコート薄膜表面の平滑性[3]

図2に MAPbI₃ のスピncコート膜とバーコート膜の表面顕微鏡像を示す。スピncコート薄膜では μm オーダーの結晶粒で構成されるのに対し、バーコート薄膜では 100 μm オーダーの結晶粒となる。バーコートでは前駆体の液膜が形成され、熱反応にともなって、結晶核が形成される。加熱により溶媒の蒸発も促進され、結晶核から放射状に結晶が成長したものと考えられる。さらに添加剤の NH₄Cl の濃度を調整して製膜した場合は、結晶粒界に見られる空隙が減少し、平滑な表面となった。NH₄Cl の添加により、中間体生成を経由した MAPbI₃ の生成が起こるため、結晶核の生成頻度が抑制され、核間距離が広がったと考えられる。また、結晶成長速度の抑制の効果もあり、膜質が改善されたと考えられる。

3.2 面外方向への結晶軸の一様配向[4-7]

図3のように面外 XRD パターンを比較すると、スピncコート薄膜では MAPbI₃ の単位格子の(110)面等の結晶

面に由来する様々な回折ピークが観測される。すなわち、図2に示した無数の結晶粒に対応して、結晶軸が無秩序に配向した多結晶であることがわかる。一方、バーコート薄膜では MAPbI₃ の(110)面による回折が抑制され、(200)/(112)面の回折が支配的となることが分かる。ロックンブ測定も合わせて実施したところ、基板鉛直方向に(200)/(112)の面方位が顕著に確認された。すなわち、図2で示した 100 μm オーダーの結晶粒内は確かに結晶成長の結果を示すものといえる。

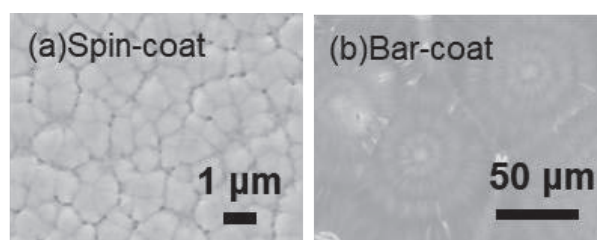


図2 MAPbI₃ のスピncコート膜とバーコート膜の表面像の比較

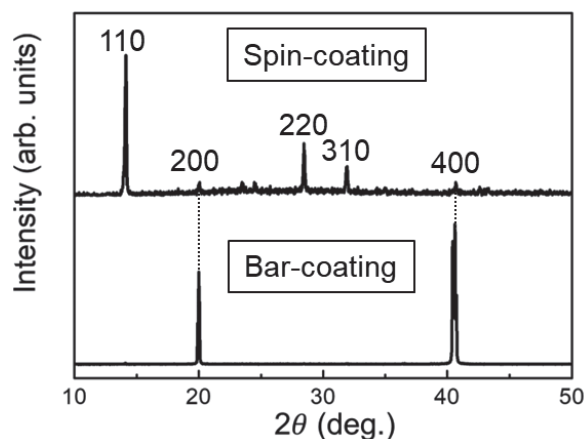


図3 MAPbI₃ のスピncコート膜とバーコート膜の XRD パターンの比較

3.3 膜厚の掃引速度依存性[2]

太陽電池応用を検討する場合、活性層となる MAPbI₃ 薄膜の膜厚調整は重要である。バーコート法における製膜条件としては、溶媒種、溶液濃度、基板温度、コーティングバーの掃引速度など、多数のパラメータが存在

する。これらの中で、本研究では、コーティングバーの掃引速度に着目して実験を行った。

作製した薄膜の断面を SEM で図 4 のように観察し、膜厚を評価した。断面 SEM 像では、結晶粒界に対応するとみられる、基板面外方向の欠陥線がみられるが、面内方向の欠陥線が見られず、太陽電池動作時のキャリア輸送を阻害することはないと考えられる。

掃引速度と膜厚の関係を調べたところ、図 5 に示すように掃引速度の -1 乗に比例する領域と、掃引速度の $2/3$ 乗に比例する領域が存在することが分かった。同様の関係はリン脂質のブレードコートにおいて報告されている[8]。すなわち、低速製膜は蒸発速度が支配的な蒸発領域であり、高速製膜は液膜の塗り広がり支配的な Landau-Levich 領域であると考えられる。本実験の場合は、前駆体の液膜形成から熱反応を介した製膜であるが、先行研究で示された溶媒蒸発に伴う従来の製膜結果と同様に扱うことができることがわかった。

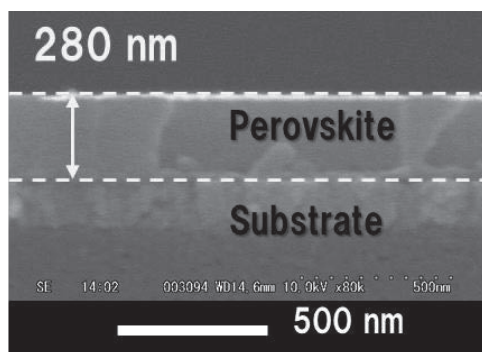


図 4 MAPbI₃ 薄膜の断面 SEM 観察例

図中の 2 本のフィッティング線は互いに交点をもつが、ここではこの交点近傍の条件を遷移領域と呼ぶ。蒸発領域と遷移領域における薄膜表面は、均一性が高く、膜中に空隙が存在しないことが分かった。また、X 線回折パターンを比較したところ、遷移領域と Landau-Levich 領域の薄膜では、半値幅が狭く、高い結晶性を示した。したがって、図中で示す遷移領域の条件で製膜した場合に、均一で結晶性の高い膜質の薄膜となったといえる。

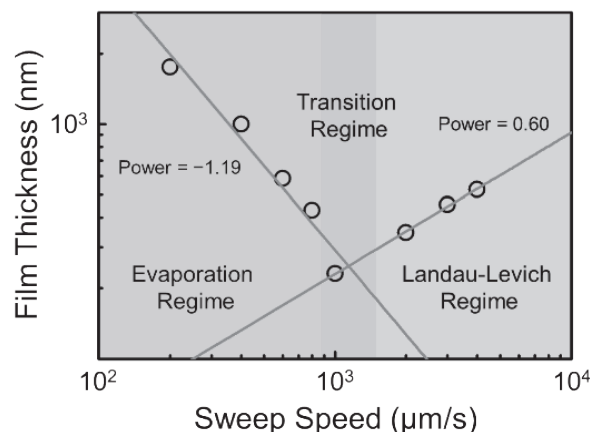


図 5 MAPbI₃ 薄膜の膜厚の掃引速度依存性

3.4 溶媒蒸発サイト制御型一軸掃引加熱の効果[9]

更なる結晶粒拡大のためにはコーティング条件だけでなく、バーコート後の加熱プロセスの検討も必要である。結晶成長は溶媒の蒸発に伴って促進されるため、溶媒蒸発の制御に着目した。均一に加熱を行うと核発生サイトの制御が困難であるため、溶媒の蒸発領域を制御する工夫を施した。すなわち、溶媒蒸発ゾーン制御型一軸掃引加熱を提案し、作製した薄膜の結晶性と光電変換特性について調べた。

従来の均一加熱と掃引速度 0.08 mm/s の一軸掃引加熱で作製した MAPbI₃ 薄膜について電子線後方散乱回折 (EBSD) 測定を行ったところ、図 6 に示す逆極点図方位マップ (IPF マップ) とイメージオリティマップ (IQ 値マップ) が得られた。図 6 の上段は均一加熱により作製した薄膜、下段は一軸掃引加熱により作製した薄膜の結果であり、掃引は上下方向である。

IQ 値マップを比較すると、均一加熱で作製した場合は、従来と同様に 100 μm 程度の結晶粒であるのに対し、適切な掃引速度で一軸掃引加熱を施すことにより結晶粒が拡大することがわかった。また、掃引方向の拡大が顕著であることがわかった。

図 6 の IPF マップは、左側が基板鉛直方向(z 方向)、右側が掃引方向(y 方向)を表している。z 方向については、均一加熱、一軸掃引加熱ともに(200)/(112)面を表す同一色表示となっており、前述の結果の解釈と合致する。

y 方向に関して比較すると、均一加熱ではこれまでの推測どおり、結晶核を中心として放射状に結晶成長が生じている球晶であることを示している。一方の一軸掃引加熱の場合においても、結晶核を中心として放射状に結晶成長が生じているが、帯状に同一結晶軸が配向している様子がわかる。特に掃引方向への結晶成長が顕著であることがわかる。したがって、加熱プロセスにおける溶媒蒸発位置の制御は結晶成長を制御する重要な要素であるといえる。

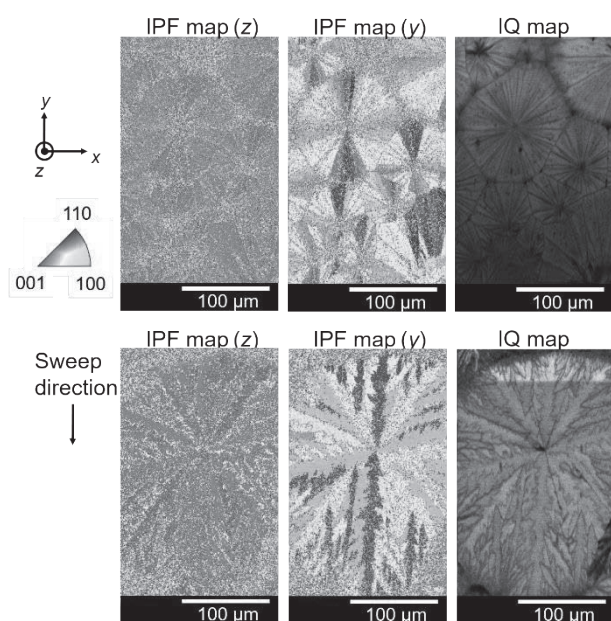


図 6 MAPbI₃ 薄膜の IPF マップおよび IQ 値マップ (上: 均一加熱, 下: 一軸掃引加熱)

3.5 ヒステリシスフリーの高効率光電変換[3,4,9]

ペロブスカイト太陽電池では、印加電圧のスイープ方向に依存する電流密度-電圧 (J - V) 特性、即ちヒステリシスが問題となるが、本研究における太陽電池では、図 7 のようにヒステリシスのない J - V 特性を示した。また、図 8 にしめすような順構造型太陽電池を作製し、評価したところ、MAPbI₃ に由来する分光感度特性を示すのは勿論、短絡光電流が 22.1 mA/cm²、開放電圧が 1.06 V、曲線因子が 0.74 となり、17.2%の光電変換効率が得られた。安定性試験では、1000 時間程度で光電変換効率が 70%まで減少することがわかった。光電変換効率の継

時変化については、長期間の検討が必要であるため、今後詳細を検討していく予定である。

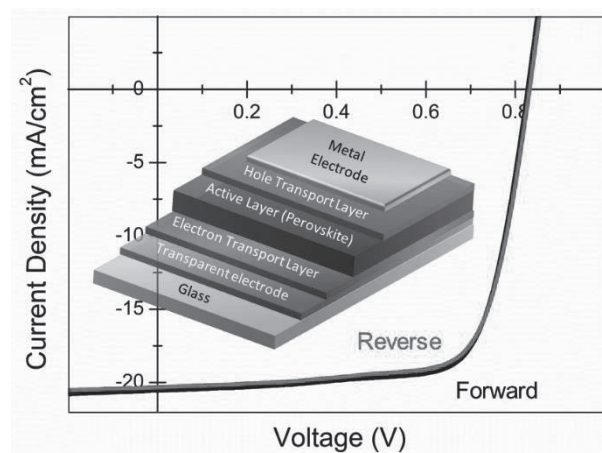


図 7 MAPbI₃ バーコート薄膜を用いた太陽電池の素子構造と典型的な J - V 特性

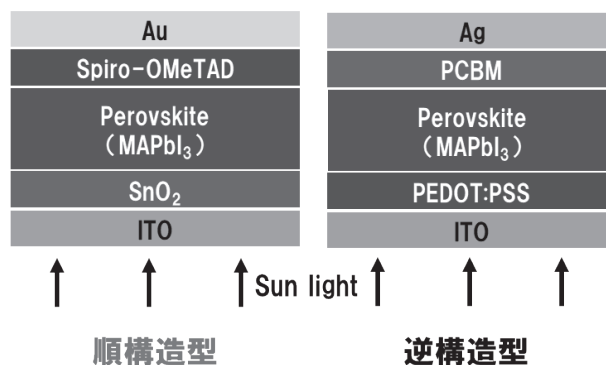


図 8 ペロブスカイト太陽電池の順構造型および逆構造型構造

4. まとめ

代表的な有機無機ハライドペロブスカイト材料である MAPbI₃ について、一軸掃引塗布プロセスを適用し、薄膜作製を試みた。バーコート法による製膜により、100 μm 程度の結晶粒で構成される平滑な薄膜が得られた。薄膜は面外に(200)/(112)配向しており、高い結晶性を示した。膜厚はコーティングバーの掃引速度に依存して変化し、遷移領域において、均一で結晶性の高い膜質が得られることがわかった。液膜形成後の加熱プロセスについて一軸掃引加熱法を提案し、溶媒蒸発領域を制御したところ、結晶粒径の拡大と一軸結晶成長を促す効

果があることがわかった。太陽電池を作製し、光電変換特性を評価したところ、ヒステリシスフリーの J - V 特性が得られ、光電変換効率は最大で 17.2%を示した。

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、大阪大学大学院工学研究科電気電子情報通信専攻の尾崎雅則教授、大阪大学接合科学研究所の節原裕一教授、竹中弘祐准教授、上智大学理工学部の竹岡裕子教授、愛知工業大学工学部の森竜雄教授、立教大学理学部の永野修作教授、九州大学工学研究院の有田誠准教授、近畿大学理工学部の田中仙君准教授に厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] H. Min, M. Kim, S.-U. Lee, H. Kim, G. Kim, K. Choi, J. H. Lee, and S. I. Seok, *Science*, **366** (2019) 749.
- [2] J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M. A. Hope, F. T. Eickemeyer, M. Kim, Y. J. Yoon, I. W. Choi, B. P. Darwich, S. J. Choi, Y. Jo, J. H. Lee, B. Walker, S. M. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, A. Hagfeldt, D. S. Kim, M. Grätzel, and J. Y. Kim, *Nature*, **592** (2021) 381.
- [3] M. Murata, T. Oizumi, M. Gi, R. Tsuji, M. Arita, A. Fujii and M. Ozaki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **208** (2020) 110409.
- [4] A. Fujii, T. Oizumi, N. Kuwahara, G. Uzurano, T. Saito, Y. Yabuuchi and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61** (2022) SB1032.
- [5] G. Uzurano, N. Kuwahara, T. Saito, A. Fujii and M. Ozaki, *ACS Mater. Lett.*, **4** (2022) 378.
- [6] G. Uzurano, K. Abe, T. Saito, A. Fujii and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, **15** (2022) 111002.

[7] G. Uzurano, N. Kuwahara, T. Saito, K. Abe, S. Miyake, D. Hishida, Y. Takeoka, A. Fujii and M. Ozaki, *Appl. Phys. Express*, **16** (2023) 041005.

[8] M. Le Berre, Y. Chen, and D. Baigl, *Langmuir*, **25** (2009) 2554.

[9] T. Saito, A. Fujii and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **62** (2023) 050904.

成果発表:

G. Uzurano, N. Kuwahara, T. Saito, K. Abe, S. Miyake, D. Hishida, Y. Takeoka, A. Fujii and M. Ozaki, “2D/3D Perovskite Heterostructure Solar Cell with Orientation Controlled Dion-Jacobson 2D Phase”, *Appl. Phys. Express* **16** (2023) 041005-1-5.

T. Saito, A. Fujii and M. Ozaki, “In-plane uniaxial crystal growth in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bar-coated thin film by evaporation-site-controlled annealing”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** (2023) 050904-1-5.

T.-H. Le, N.-A. Tran, A. Fujii, M. Ozaki and Q.-D. Dao, “Effects of p-type dopant on photovoltaic performance of perovskite solar cells using phthalocyanine-tetrabenzoporphyrin hole transport materials: a combined theoretical and experimental study”, *Thin Solid Films* **787** (2023) 140134-1-10.

藤井彰彦、齋藤智樹、尾崎雅則、“溶媒蒸発サイト制御型一軸掃引加熱における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ バークコート薄膜中の面内結晶成長”、2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会(2023/9/22)

三宅紹心、藤井彰彦、尾崎雅則、“トリプルカチオンペロブスカイトのバークコート製膜と太陽電池特性”、2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会(2023/9/22)

阿部健太郎、藤井彰彦、尾崎雅則、“連続バークコートプロセスによる2次元/3次元ペロブスカイト積層薄膜の作

製と光電変換特性”、第339回電気材料技術懇談会
(2023/9/27)

藤井彰彦、尾崎雅則、“バーコート法による有機無機ハ
ライドペロブスカイト薄膜の作製と太陽電池応用”【招待
講演】、令和5年電気関係学会関西連合大会
(2023/11/25)

三宅紹心、藤井彰彦、尾崎雅則、“トリプルカチオンペロ
ブスカイト製膜におけるバーコート法の適用と太陽電池
特性評価”、令和5年電気関係学会関西連合大会
(2023/11/26)

藤井彰彦、“有機系太陽電池のブレードコート作製技術
における課題”【招待講演】、2024年第71回応用物理学
会春季学術講演会(2024/3/22)

三宅紹心、藤井彰彦、尾崎雅則、“トリプルカチオンペロ
ブスカイトのバーコート製膜における基板温度の影響”、
2024年第71回応用物理学会春季学術講演会
(2024/3/22)

省エネルギーかつ環境低負荷な革新的 H₂ 精製手法の開発

大阪大学大学院工学研究科研究科
准教授 星本 陽一

1. 緒言

水素 (H₂) は化学工業や石油精製などに利用される重要な還元剤である。さらに、その顕著に高い重量当たりのエネルギー密度 (ガソリンの 3.1 倍となる 142 MJ/kg) や、また燃焼時における環境負荷の低さ (副生成物は H₂O のみ) から、H₂ は未来の社会活動を支えるクリーンかつグリーンなエネルギーキャリアとして期待されている。H₂ を効果的に活用する水素社会を迎えるにあたり、H₂ の国内需要は 2030 年には 300 万トン、さらに 2050 年には 2000 万トンにも及ぶと見込まれている。^{1,3} 数千万トン/年を超える量の H₂ を経済的かつ安定に供給するためには H₂ 源の選択が重要であり、とくに炭化水素資源は中～長期的な未来にかけて、主要な H₂ 源として活用されることが考えられる。このような炭化水素資源としては、褐炭や天然ガスに加え、バイオマスや都市ゴミ、家畜の糞尿も活用できることが実証されつつある (いわゆる ‘Waste-to-Hydrogen’ というアプローチ)。²

炭化水素資源から高純度 H₂ を製造するプロセスにおいては、粗水素 (H₂, CO, CO₂, CH₄ などの混合ガス) が先立って製造され、続いて混在する CO や CO₂ が圧力変動吸着法や膜分離法、深冷分離法により徹底的に除去される (図 1)。これらの H₂ 精製プロセスには解決すべき課題 (エネルギー消費量、副次的に発生する温室効果ガス、H₂ 損失など)^{4,6)} が多いものの、高純度 H₂ を製造する上で欠かすことの出来ない重要なプロセスである。では、なぜそもそも高純度 H₂ が必要となるのか？それは H₂ が還元剤もしくはエネルギーキャリアとして利用される際に用いられる貴金属 (触媒) の夾雑物による失活や望まぬ副反応を避けるためである。上記の H₂ 精製プロセスの効率改善や省電力化を目指す

研究が世界規模で進められているものの、エネルギー多消費問題、副次的な CO₂ 排出問題、および H₂ 損失問題に対する抜本的な解決策は未だ見つかっていない。中長期的な未来に水素社会を実現する上で、日本が取り組むべき真の課題は、副次的な CO₂ 発生かつ H₂ 損失がゼロであり、その上で貴金属触媒を用いることなく、粗水素ガスから H₂ を直接的に分離・貯蔵・運搬する革新的技術の確立である (図 1)。

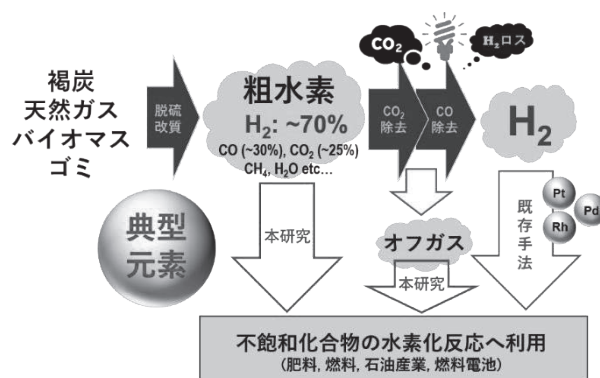


図 1. 炭素資源からの H₂ 製造と利用、および本研究のコンセプト

最近、我々の研究グループは、有機ホウ素化合物から成る高反応性分子触媒の反応性を適切に制御することで、H₂CO/CO₂/CH₄ (1/1~5/1~5/1 モル比) 混合ガスから、水素化/脱水素化の 1 サイクルのみで超高純度 H₂ が得られることを世界に先駆けて実証した (図 2)。⁴ さらに、有機ホウ素触媒による水素化反応は (a) CO により速度論的に阻害されうること、ホウ素触媒の Lewis 酸性度が高いほど強く阻害されること、(b) CO₂ 単体が触媒反応を阻害する効果が認められており、特に高温条件においては触媒構造の分解を招く致命的な阻害因子となりえること、(c) H₂O も CO₂ と同様に、特に高温条件において致命的な阻

害因子であること、(d) CH_4 は触媒毒にはならないこと、をそれぞれ明らかとした。

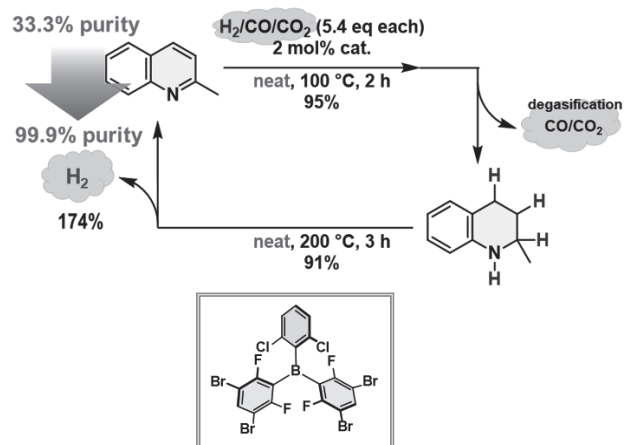


図 2. 我々の開発した分子触媒を活用した H_2 精製技術

このような背景の下、我々は複数のルイス塩基性化合物が混在する粗水素条件下において、高活性を呈する有機ホウ素触媒の設計指針を明らかとすべく、本研究を開始した。同時に、図 2 で水素貯蔵媒体として用いていた 2-メチルキノリンを、無置換キノリンへと置き換えるために、有機ホウ素触媒の構造最適化に取り組んだ。

2. 結果および考察

2-1. トリアリールホウ素のルイス酸性度を制御する手法 (本研究の着眼点)

本研究で取り扱う有機ホウ素化合物は、トリアリールホウ素 (以降では BAr_3 と表記) と呼ばれる化合物群であり、現代の有機化学における代表的なルイス酸である。その反応性を制御する手法の開発は、既存のルイス酸では困難であった反応系を構築するために重要である。 BAr_3 の反応性を制御するための戦略として、front strain が最もよく用いられる (図 3、ルイス塩基としてトリエチルホスフィンオキシド ($\text{O}=\text{PEt}_3$) を例示する)。^{9,10)} Front-strain とは BAr_3 とルイス塩基間の分子間反発である。 BAr_3 のアリール基のオルト位の置換基が大きいほど front-strain も大きくなり、付加体 (classical

Lewis adduct; CLA) の形成が阻害され、高反応性ルイス酸-ルイス塩基対 (frustrated Lewis pair; FLP) が生成しやすくなる。

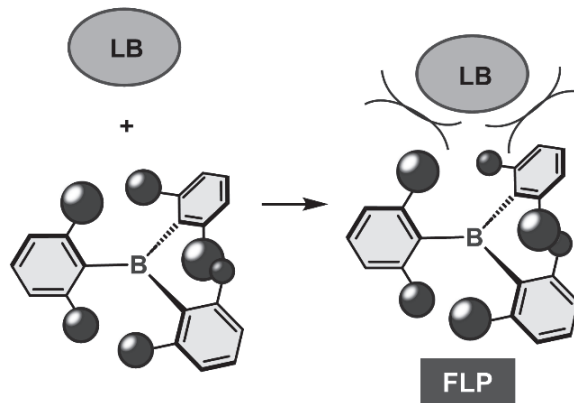


図 3. トリアリールホウ素とルイス塩基 (ホスフィンオキシド) の反応における front strain

一方、本研究では BAr_3 の反応性を制御するための戦略として、remote back-strain という新概念に着目した。Remote back-strain とは BAr_3 のアリール基同士の分子内反発のことであり、アリール基のメタ位の置換基の立体が影響すると考えている (図 4)。すなわち、 BAr_3 がルイス塩基と付加体を形成し、平面構造から四面体構造に変化したとき、メタ位の置換基の立体反発により、ルイス塩基の解離が促進されると考えている。

Remote back strain の詳細を解明し、トリアリールホウ素の Lewis 酸性度を制御する新たな戦略として確立させることは学術的に重要な知見を与える成果となる。また remote back strain に基づきデザインした新規トリアリールホウ素を活用し、粗水素条件下における様々な不飽和化合物を水素貯蔵媒体として活用した H_2 精製技術の開発につながる。

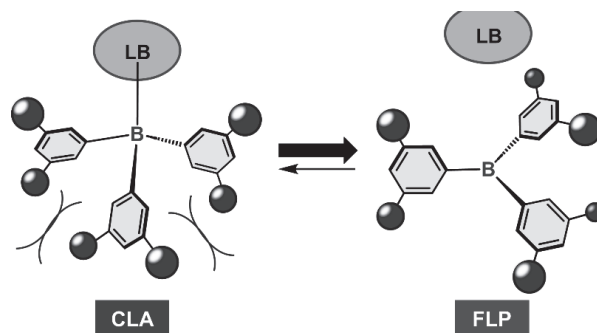


図 4. トリアリールホウ素におけるメタ位置置換基間の立体および電子反発: remote back strain

2-2. トリアリールホウ素における Remote back strain の検証

我々は, remote back strain を検証するために, メタ位にアリル基、トリメチルシリル基(TMS)を導入したトリアリールホウ素を合成した。これらのトリアリールホウ素を検証のためのモデル分子として採用した理由は、ホウ素中心における空 p 軌道のエネルギー準位 (LUMO 準位) が近接しており、かつ、全てオルト位に 2,6-F₂ 置換基を有しているためである (図 5)。すなわち、これらのトリアリールホウ素においては、ホウ素の示す求電子性と front strain が同程度であると想定できるため、効果的に remote back strain を比較できる。

続いて, remote back strain を検証するために, 理論化学計算により得られる 2 つのパラメータに着目した (図 6)。一つ目は, CLA と原系の間の相対ギブスエネルギー ΔG° kcal/mol であり, 形成した CLA の安定性が議論される。すなわち, より不安定な CLA を与えるトリアリールホウ素ほど, remote back strain は大きいと評価する。もう一つのパラメータは deformation エネルギー E_{DEF} である。これは, トリアリールホウ素が遊離状態 (平面構造) から CLA (四面体構造) へと構造変化する際に失うエネルギーであり, energy decomposition analysis により算出できる。すなわち, E_{DEF} はトリアリールホウ素の変形しにくさを評価する指標と捉えることができ, より大きな E_{DEF} 値を示すほど remote back strain が大きいと言える。

さらに, 実験的にも三つのトリアリールホウ素のルイス

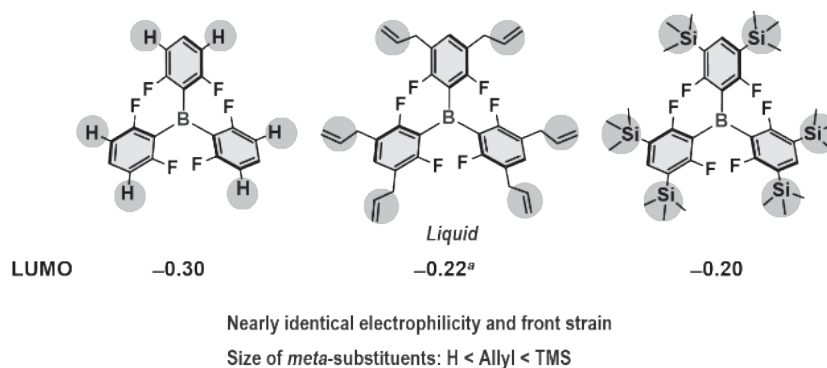


図 5. 本研究で使したトリアリールホウ素

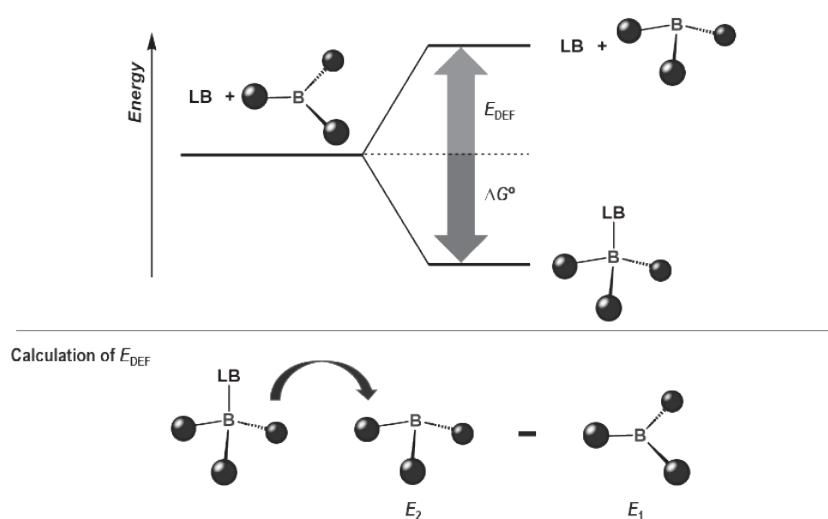


図 6. 本研究で用いた二つの理論化学パラメータ

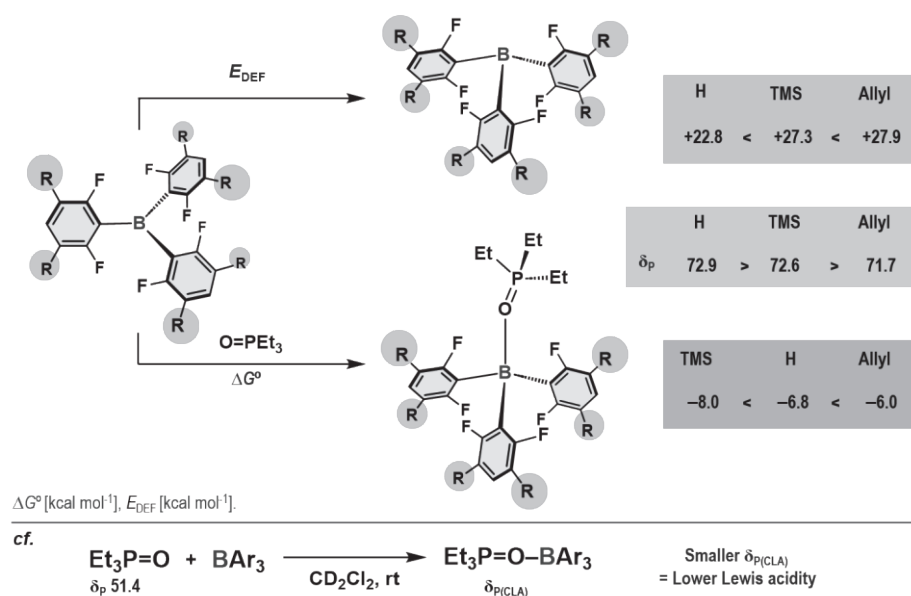


図 7. Remote back strain の検証結果

酸性度を比較するため、トリエチルホスフィンオキシドをプローブ分子として活用したルイス酸性度の滴定を行った。これは、トリエチルホスフィンオキシドの ³¹P NMR におけるケミカルシフトが、CLA 形成前後で、どれだけ変化するかに着目した手法である。すなわち、NMR ケミカルシフトの変化が大きいほど、トリアリールホウ素のルイス酸性度は大きいと言える。

以上の観点に基づき、トリアリールホウ素の remote back strain を比較した結果を図 7 に示す。まず、トリエチルホスフィンオキシドをプローブ分子として活用した実験結果から、トリエチルホスフィンオキシドに対するルイス酸性度は以下の順であることが分かった：



置換基の立体サイズを考えた場合、TMS が最大であることから、remote back strain も TMS 導入トリアリールホウ素において最大となり、そのルイス酸性度は最小となると当初は想定していた。しかし、実際の結果として、TMS 置換体はアリル置換体よりも高いルイス酸性度を示した。この結果より、remote back strain には立体的嵩高さの違いだけでは説明できない要素が含まれていると示唆された。

続いて、 E_{DEF} 値を比較したところ、以下の順で E_{DEF} が大きくなることが分かった：



先述した通り、 E_{DEF} の増加は四面体構造への変化しにくさの増加を意味しており、応じてルイス酸性度が低下すると解釈できる。すなわち、得られた結果は、先述の実験結果とよい一致を示しており、 E_{DEF} がルイス酸性度を説明する良いパラメータであると結論できた。

一方、相対ギブスエネルギー ΔG° 変化においては、異なる結論が得られた：



すなわち、相対ギブスエネルギー変化は TMS 体で最大となり、TMS 体における CLA が大きく安定化されていることを示した。この理由を解明するために、続いて、電荷密度解析を行った(図 8)。

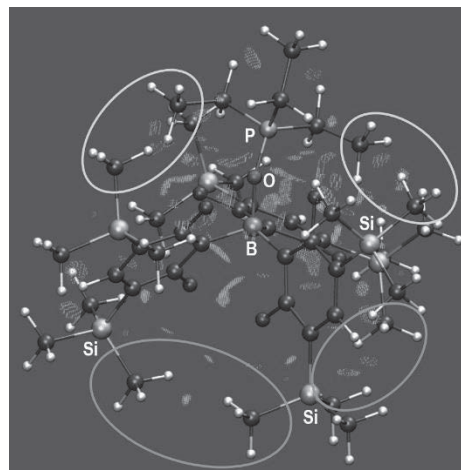


図 8. $\text{Et}_3\text{PO-B(2,6-F}_2\text{-TMS}_2\text{-C}_6\text{H)}_3$ における AIM 解析. NCI plot の結果を示している.

興味深いことに、メタ位に導入した TMS 基間において、非共有結合性相互作用 (NCI) による安定化が確認された。さらに、TMS 基はトリエチルホスフィンオキシドのエチル基とも NCI を形成しており、分子全体が安定化されていることを確認した。一方、メタ位アリル置換体においては、後者の NCI は同様に確認されたものの、メタ位アリル基間における NCI は確認されなかった (図 9)。メタ位 H 置換体においては、それらいずれの安定化効果も含まれていなかった。これらの結果から、remote back strain とはメタ位置置換基間に働く「立体および電子的反発」と「非共有結合性相互作用」の総和で考えるべきであり、前者が支配的な場合にトリアリールホウ素のルイス酸生後は低下することが分かった。

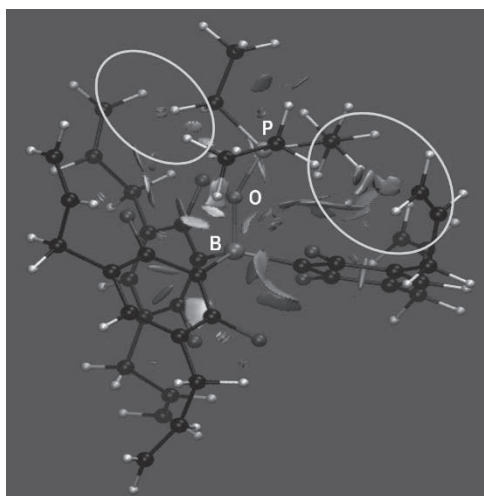


図 9. $\text{Et}_3\text{PO-B(2,6-F}_2\text{-allyl}_2\text{-C}_6\text{H)}_3$ における AIM 解析. NCI plot の結果を示している.

2-3. キノリンの触媒的水素化反応

我々は、先行研究で用いていた 2-メチルキノリンに比べ H_2 wt% が高く、安価であることから、LOHC としてより実用的なキノリンの触媒的水素化反応を検討した (図 10)。2-メチルキノリンと比較してキノリンは窒素原子周辺の立体障害が小さく、トリアリールホウ素との付加体が形成されやすい。それゆえ、キノリンの水

素化反応はより挑戦的な課題であった。今回、我々が合成したトリアリールホウ素を用いて検討を行った結果、メタ位にアリル基を導入した $\text{B(2,6-F}_2\text{-allyl}_2\text{-C}_6\text{H)}_3$ を用いた場合、最も効率よく反応が進行した。また、2 mol% の $\text{B(2,6-F}_2\text{-allyl}_2\text{-C}_6\text{H)}_3$ を用いて反応を検討したところ、87 の触媒回転数 (TON) を示した、既報の触媒活性を大きく上回ることに成功した。

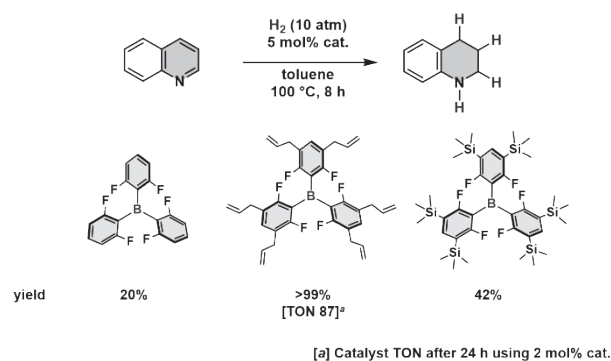


図 10. キノリンの触媒的水素化反応.

さらに、 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ 混合ガス雰囲気下、 $\text{B(2,6-F}_2\text{-allyl}_2\text{-C}_6\text{H)}_3$ を用いてキノリンの水素化反応を検討したところ、収率 >99% にて生成物が得られた (図 11)。この結果から、キノリンも先述した H_2 精製プロセスに適用できる可能性を見出した。

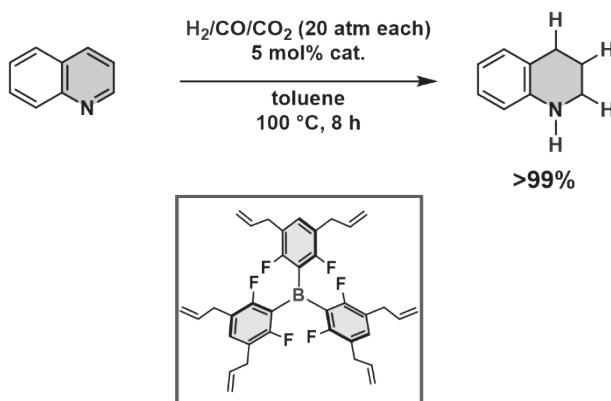


図 11. 粗水素を用いたキノリンの触媒的水素化反応.

3. まとめ

本研究では、トリアリールホウ素の remote back strain に注目し、そのルイス酸性度を精密制御する新

戦略を提案した。特に本研究では、メタ位置換基の大きさと形状を変化させることによって remote back strain を評価した。その結果、メタ位置換基間で発生する立体的・電子的な反発と、非共有結合相互作用の両方を考慮することが、remote back strain を精密制御するために不可欠であることが明らかになった。さらに、deformation エネルギー EDEF が、このようなトリアリールホウ素間の remote back strain の強度を比較するために、有用な指標として機能することを確認した。本研究で開発したトリアリールホウ素は、キノリンの水素化反応の触媒としても応用可能であった。特に、 $B(2,6-F_2\text{-allyl}_2-C_6H)_3$ を活用することにより、粗水素モデルとして $H_2/CO/CO_2$ (モル比 1/1/1) の気体混合物を用いて、キノリンの水素化反応を初めて達成した。これらの結果は、典型元素化学種を高度に活用した分子触媒による H_2 精製技術のさらなる進展の道を開くと期待される。

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。また研究協力者の皆様にも厚く御礼申し上げます。

参考文献:

1. 資源エネルギー庁: 水素基本戦略の個別論点と水素産業戦略について 資料 3 (2023).
2. NEDO: NEDO 水素エネルギー白書 (2015).
3. 資源エネルギー庁: 燃料電池推進室, 水素の製造、輸送・貯蔵について, 資料 2 (2014).
4. T. Hashimoto, T. Asada, S. Ogoshi, Y. Hoshimoto, “Main group catalysis for H_2 purification based on liquid organic hydrogen carriers,” *Science Adv.* **2022**, 8, eade0189.

成果発表:

M. Sakuraba, T. Morishita, T. Hashimoto, S. Ogoshi, Y. Hoshimoto, “Remote Back Strain: A Strategy for Modulating the Reactivity of Triarylboranes,” *Synlett*,

2023, 34, 2187-2192

Y. Hoshimoto,* “Exploring Ways to Harness *N-Heterocyclic Carbenes and Triarylboranes in Organometallic and Synthetic Chemistry*”, Organic Chemistry Colloquium, RWTH Aachen University, Germany. (Invited Lecture)

Y. Hoshimoto,* “Molecular-Based Approaches for Sustainable H_2 Production Promoting Waste-to- H_2 Strategy”, RESOLV Colloquium, Ruhr University Bochum, Germany. (Invited Lecture)

Y. Hoshimoto,* “Exploring Novel Strategies for Harnessing ‘Molecular Frustration’ in Main-Group-Catalyzed Organic Synthesis”, ACS Science Talk, Webinar. (Invited Lecture)

Y. Hoshimoto,* “Exploring Ways to Harness *N-Heterocyclic Carbenes and Triarylboranes in Organometallic and Synthetic Chemistry*”, The 7th ICRDD International Symposium ~The Rising Star Program~, Hokkaido University. (Invited Lecture)

天然由来クロロフィルを母骨格とする レドックスフロー電池用有機系正極活物質の開発

立命館大学 生命科学部応用化学科
助教 松川 裕太

1. 緒言

現在、我々は地球規模の環境問題に直面しており、なかでも資源・エネルギー問題は緊急性の高い問題として認識されている。これに関して我が国では、第6次エネルギー基本計画に則り2050年のカーボンニュートラル達成を目指して、再生可能エネルギーの主力電源化に最優先で取り組むとしている。よってこうした発電設備の整備・開発が急がれているが、エネルギー供給が天候に依存するため、普及に至るには大容量蓄電池を併設する必要がある。これに適合した電池として鉛電池、全固体電池が知られるほか、硫黄-Na 電池 (NAS 電池, 日本ガイシ(株)) および RF 電池 (図1) が注目されている。しかし鉛電池は鉛の毒性が問題となるうえ、長期使用に伴い充電容量などの電池性能が低下する。また、全固体電池や NAS 電池は運転時に 300 °C の高温が必要である。一方でレドックスフロー (RF) 電池は活物質が劣化しづらく、常温で運転できるうえ、電極系を改造せず貯留槽の増設だけで無制限に電池容量を増大できる特徴をもつ (図1)。こうした魅力から RF 電池市場は成長を続けており、2021 年時点で約 300 億円規模、2026 年には 650 億円規模に拡大する見通しである [1]。ところが現行型 RF 電池の活物質であるバナジウムは、製鋼添加剤など別用途のニーズが大半を占め、世界的な RF 電池への期待を受けて価格が不安定なうえ、枯渇性資源であること、安全性への懸念、および廃棄時の環境負荷から、代替物質が望まれている。さらに現行型は中性水溶液系であるためエネルギー密度が低い。これは水溶媒の分解電圧 1.4 V 以上の起電力にできないことが一因である。そこで、天然有機分子誘導体を活物質とした有機溶媒系の RF 電池を構成できれば、資源問題の解消、環境負荷の低減、および 1.4 V を大きく上回る起電力を実現し、上記問題を一掃できる。

そこで本研究では、RF 電池の世界的普及を見据え

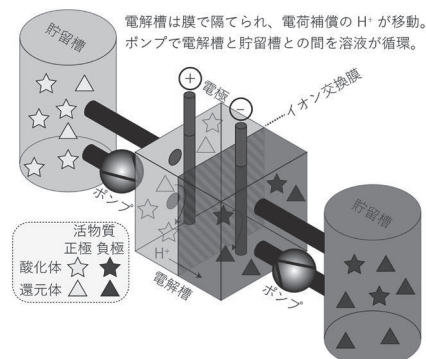


図1 RF 電池の概略図。充電中の様子。電解により活物質が酸化体・還元体に変換される形でエネルギーを貯蔵。

た、再生可能資源による安価かつ堅牢な活物質開発を課題とし、光合成系におけるエネルギー担体であるクロロフィルに着目し、これを主骨格とした活物質創出による課題達成を目指した。

クロロフィル骨格は光反応中心として高い耐久性があるほか、酸化還元系の可逆性に優れる。よってクロロフィル誘導体を活物質とすれば、有機系活物質による長寿命 RF 電池の構成が望める。また、研究材料のクロロフィルの供給源となる光合成細菌 *Spirulina geitleri* は、現在国内外で大量生産されているうえ、同菌体から活物質原料を得る抽出・半合成プロセスに使用される溶媒や酸触媒といった試薬類はすべて再利用可能である。さらに、抽出滓の菌体には試薬が残留せず肥料として利用できるため、基本的に廃棄物が生じない。以上より、高性能活物質の創出、再生可能な天然資源の有効活用、および廃棄物のない持続可能な合成の同時達成が見込める。こうした活物質としての高い親和性にも関わらず、クロロフィルは専ら基礎科学的な研究対象であるほか、応用においても人工光合成や水素発生といった光化学的エネルギー変換関連研究に留まるため、電気化学的な応用例は知られていない。

本研究は、成果として見込まれる RF 電池の低価格化と環境調和による、電池分野からの SDGs への貢献、ならびに天然分子を活物質材料とする全く新しい領域の材料研究分野開拓を目指して取り組んだ。

2. 実験方法

2.1 鍵中間体 1 の単離条件最適化、およびその誘導体の合成最適化

クロロフィルの鍵中間体は、はじめに従来法に則って次の手順で半合成した [2]。光合成細菌 *Spirulina geitleri* をメタノール中で室温下攪拌し、得られた抽出液へ硫酸を加えることで、クロロフィル-*a* のマグネシウム中心を脱金属化した。つづいて硫酸を含むメタノール中で室温下攪拌することで、フィチルエステル部位をメチルエステルに変換した。ここへ水を加えてジクロロメタン抽出し、有機相を炭酸水素ナトリウムで中和、濃縮後、2,4,6-トリメチルピリジン中で還流することで、 β -ケトエステル部位を加水分解-脱炭酸過程により脱カルボキシ化した。得られた混合物を溶媒留去し、分離精製することでクロロフィルの鍵中間体としてメチルピロフェオホルビド-*a* 1 を得た (図 2)。

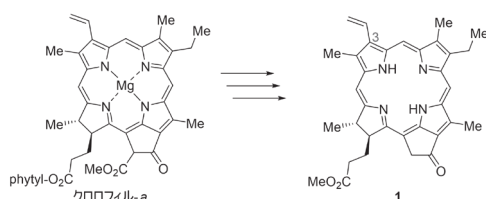


図2 天然型クロロフィルより鍵中間体 1 の半合成

ところが、クロロフィル誘導体の工業利用を見据えた場合、本工程は濾過工程の手間および分液工程が多い点とカラムクロマトグラフィーを含む点に課題があったため、各工程を最適化のうえ晶析によって目的物 1 を得る検討を行うことで、カラムフリー化を目指した。

続いて、1 の 3 位ビニル基の各種官能基への変換を行った (図 3)。まず 1 のビニル基をホルミル基に変換する目的で THF-酢酸-水混合溶媒中で四酸化オスミウム触媒を用いて Lemieux-Johnson に供し、1 を 2 に変換した [3]。続いて 1 のビニル基の、アセチル基への変換を行った。従来法では 1 を臭化水素-酢酸処理、および続く加水分解処理によりビニル基への水付加を行い、ジアゾメタン処理ののち、これをルテニウム触媒による Ley-Griffith 酸化に供することで、2 回のカラムク

ロマトグラフィーを経て 3 位アセチル体 3 を得ていたが [2, 4]、工業化に伴う大量合成においては、強酸性試薬、爆発性のジアゾメタン、およびカラムクロマトグラフィーを含む工程が安全面やコストの点において課題であった。そこで、1 から 3 への変換が正味で酸化反応であることに着目し、空気酸化反応の適用を検討するとともに、晶析のみによる目的物の単離を試みることで、安全かつ低コストの合成法開発を目指した。

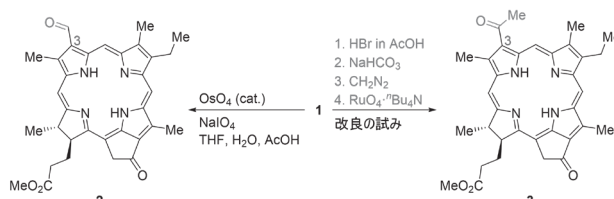


図3 鍵中間体 1 よりクロロフィル誘導体 2 および 3 の合成

2.2 鍵中間体 1 およびその誘導体を用いた置換基モデル化体の合成と、構造モデル化体の合成

鍵中間体 1 単独でも安定な酸化還元系が見込まれるが、分子中に安定な酸化還元性置換基を導入すれば、充放電サイクルにおいて既存の酸化還元系が後続化学反応などにより失われた場合に、置換基の酸化還元系が肩代わりとして機能することが期待される。そこで、置換基としての酸化還元電位の挿入可否を評価すべく、置換基の電位と既存の電位との相互作用を調べる目的で置換体合成を行った。実用上は、非金属性置換基が望ましいが、ここでは修飾・評価の簡便性の観点から、安定な酸化還元系を示すことで知られるフェロセニル基を置換基として用いることで、片方のクロロフィルユニットのモデル化を行った。

誘導体 2 と(フェロセニルメチル)トリフェニルホスホニウムブロミドとをジクロロメタン中塩基存在下で Wittig 反応に供することで、1 のビニル基末端にフェロセニル基をもつ置換体 4 を得た。また、2 とアセチルフェロセンとをクロロホルム中アルドール縮合反応に供することで、1 のビニル基末端にフェロセニルカルボニル基をもつ置換体 5 を得た。さらに同様の条件で誘導体 3 とホルミルフェロセンのアルドール縮合を行うことで、3 のアセ

チル基がフェロセニルアクリロイル基に変換された置換体 **6** を得た。

上記に続き、クロロフィル骨格における電子・エネルギー移動を調べる目的で、クロロフィル骨格のモデル化の検討も行った。対応する部分構造はピロール類あるいはジピロメテン類であるが、これらは不安定であるため部分構造モデル分子として不適である。そこで窒素系芳香族 5 員環としての部分構造の相同性、酸化還元系の安定性、化学的安定性の観点から、テトラゾリウム骨格からなる **7** および **8** を選定した。

p-置換基をもつアニリン誘導体をトリエチルアミンおよび二硫化炭素を用いた Kaluza 合成、あるいは酸化還元における亜硝酸ナトリウムおよび塩化スズ(II)によるジアゾニウム化-還元でそれぞれアリールイソチオシアナートあるいはアリールヒドラジンに変換し、これらを反応させてチオセミカルバジドとしたのち、酸性下亜硝酸ナトリウムによる脱硫的環化、および塩基処理によりテトラゾリウムオレート **7** を合成した。これを塩化ホスホリルによるクロロ化およびアンモニアとの反応により **8** へと変換した。この際、**7** の Y = NH なる化合物が副生したため、クロロ化体との反応により左右非対称ユニットをもつ **8** の合成に用いた。

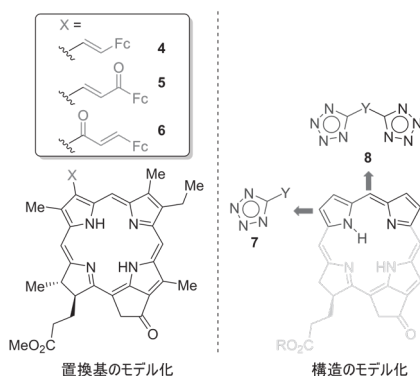


図4 クロロフィル骨格における置換基および構造のモデル化。

2.3 鍵中間体 **1** を用いた膜透過試験およびサイクリックボルタンメトリー

セルロース透析膜としてヴィスキングチューブ（孔径 1.25 nm）および O リングを備えたガラス製グリスレス接続管を用い、膜を挟み込んだ形式で透過セルを構成

し、100 mM 過塩素酸テトラブチルアンモニウムを含む THF 電解液をブランク溶液、そして同電解液に **1** を飽和溶解（28 mM）したものを活物質溶液とし、それぞれ膜を隔てた試料室へ導入した。6 時間後、ブランク溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定し、透過試験前後でのスペクトルを比較した。

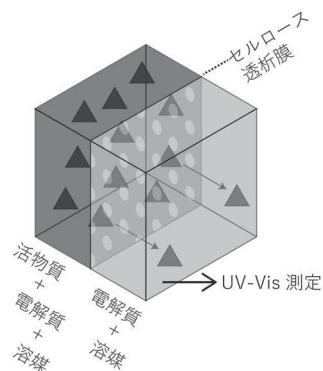


図5 セルロース透析膜を用いた透過試験。

つづいて、酸化還元系の安定性をサイクリックボルタンメトリーにより評価した。100 mM テトラブチルアンモニウムおよび 0.5 mM の **1** を含むジクロロメタン溶液のサイクリックボルタンメトリー測定を、作用電極：ガラス状炭素、対極：白金線、参照電極：Ag/Ag⁺ の三電極系で行い、フェロセンを基準として式量酸化還元電位を算出した。また、その電位付近において 50 サイクル測定を行い、ピーク形状の変化を調べた。

2.4 モデル化体を用いた物性評価

クロロフィル誘導体 **4-6** およびその前駆体のサイクリックボルタンメトリー測定を 2.3 と同様の条件で行い、そのボルタモグラムを比較することでフェロセン電位の挿入に対する評価を行った。また、ジクロロメタン中における紫外可視吸収および蛍光発光スペクトル測定を行うことで、エネルギー移動や励起状態安定性評価を行った。

クロロフィル骨格の部分構造をモデル化したテトラゾリウム誘導体 **7** および **8** のジクロロメタン中における紫外可視吸収および蛍光発光スペクトル測定を行うことで、クロロフィル骨格における励起状態安定性向上のための検討を行った。

3. 結果および考察

3.1 鍵中間体 1 の単離条件最適化

Spirulina geitleri 1 kg スケールの場合、従来は 5 L 三角フラスコを複数用いて 3 回溶媒抽出し、都度 Φ185 mm ブフナー漏斗と 10 L 吸引瓶による濾過、および三角フラスコへ菌体を戻す作業を行っていた。そこで、まず初めに本工程を連続抽出可能にするための最適化を行った。内蓋付き 5 L PP 瓶の底を切り取り、外蓋に穴をあけて PP ハーフエルボおよびシリコンチューブを取り付け、錐穴をあけた内蓋を目皿として上から濾紙を敷き、別のシリコンチューブを濾紙押さえとすることで抽出器を作製した。攪拌機は汎用ドリルおよび塗料用攪拌翼により構成し、抽出器上部より挿入した。本抽出系は ¥3,000 程度の部材と ¥7,000 程度のドリルにより容易に構成できた。続いてこの抽出系を用いて抽出を行った。*Spirulina geitleri* 1 kg を抽出器に投入し、メタノール 4 L を用いて 20 分攪拌後、シリコンチューブに繋いだ吸引アダプタを介して硫酸を少量加えた 2 L ナスフラスコへ抽出液を直接導入した。この際、濾過性能は良好であった。この後、抽出器上部よりメタノールを 4 L 追加、攪拌、抽出液の吸引を再度 2 回行うのみで、抽出工程を完了した。以上より、安価な抽出系により本工程の連続化を達成した。

次に、硫酸-メタノールによるエステル交換後の塩基中和工程において、従来は炭酸水素ナトリウム水溶液を用いていたため大量の溶液を 1 L 分液漏斗にて洗浄する必要があったが、漏斗に厚く敷いた炭酸水素ナトリウムに当該溶液を通すのみの方法に変更することで、この分液工程をなくすことに成功した。

最後に、1 の単離におけるカラムレス化を試みた。従来法では、最終工程として 2,4,6-トリメチルピリジンを留去後、得られた油状液体をカラムクロマトグラフィーにより精製して 1 を得ていた。この油状液体の主成分は、菌体由来の油脂成分であることが知られている。そこで当該油脂成分を別途分離して物性を調べたところ、1 以外の不純物との親和性が比較的良好であることがわ

かったため、この油脂を良溶媒とみなした晶析を試みた。当該油状液体へ各種貧溶媒を加えて検討したところ、ジエチルエーテル 500 mL を加えることで晶析が達成され、NMR 純度約 100% の 1 を単離することに成功した。但しここで得られた 1 は薄層クロマトグラフィー (TLC) 上でわずかに不純物のスポットを示したため、これをジクロロメタン-メタノール晶析で再度精製することにより、当該不純物スポットの除去が達成できた。

3.2 誘導体 3 の合成最適化

鍵中間体 1 から 3 への変換がビニル基からアセチル基への変換であることから、Wacker 酸化に着目した。しかし一般的には高価なパラジウム触媒を必要とするうえ、クロロフィル配位子と極めて親和性が高い銅試薬を併用するため、仮に酸化が達成されても脱金属化が困難な見通しであった。そこで、安価な試薬のみで Wacker 酸化系を構成できる $\text{PhSiH}_3\text{-Co(acac)}_2$ 系 [5] に注目し、条件検討をおこなったところ、5 等量の PhSiH_3 と 0.15 等量の Co(acac)_2 をそれぞれ用いたとき、3 (63%) およびその還元体 (37%) が得られ、錯体化は全くみられなかった。なお、この 3 は、反応混合物をショートカラム後、ジクロロメタン-メタノール晶析により精製するのみで単離できることを見出した。当該還元体は既知の酸化反応によりほぼ定量的に 3 へ変換できることが知られるため [4]、実質的に収率 100% で 3 に変換できる。従来法において、取り扱いの難しい試薬による多段工程かつ 2 回のカラムクロマトグラフィー精製により収率 60% で 3 を得ていたことと比較すると、本法は安価・安全な試薬による 1 段階の空気酸化工程で完結し、カラムレス精製により高収率で 3 が得られるため、従来法の抱えていた諸問題を一掃することに成功したといえる。

3.3 1 を用いた膜透過試験およびサイクリックボルタメトリー

膜透過試験の結果、ブランク溶液側の紫外可視吸

収スペクトルにおいて**1**は検出されなかった。従って今回用いたセルロース透析膜によって溶液中の分子を完全に隔離できることが示された。**1**は天然型クロロフィル誘導体のなかで最小クラスの分子であることから、その誘導体もまた同透析膜によって隔離できる見通しである。

次に、**1**のサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、正→負掃引において約 800 mV で折り返すと +440 mV 付近に可逆ピークが観測された。一方、折り返し電位を約 1000 mV とすると当該ピークのうち還元波が消失し、不可逆的となった。このことから、**1**は高電位下において分解されやすいことが示唆された。従って、実用上 **1** を活物質として利用する場合には、充電電位を +800 mV 程度に抑える必要があることが示された。なお折り返し電位に対する同様の挙動は **2** においても観測された。

つづいて、-200～+800 mV の範囲で連続 50 サイクルのサイクリックボルタンメトリー測定を行い、当該酸化還元系の安定性を調べた。この結果、酸化波は 10 μ A、還元波は 5 μ A 程度のピーク電流減少とともに、いずれも 5 mV 程度のシフトがそれぞれ観測されたが、測定前後において明瞭な可逆ピークを示していたことから、当該酸化還元系が比較的高い安定性を有することが明らかとなった。

3.4 置換基モデル化体 **4-6** を用いた分光分析およびサイクリックボルタンメトリー、ならびに構造モデル化体 **7, 8** を用いた分光分析

ジクロロメタン中で測定した **4-6** およびこれらの母骨格となる **1, 3**、ならびにフェロセンの紫外可視吸収スペクトルについて、**4-6** は明確な Soret 帯、Qx 帯、および Qy 帯を示しており、かつ対応する母骨格とフェロセンとの単純な重ね合わせではない形状を示した。したがって **4-6** の π 電子系はクロロフィル骨格のそれを保持しつつ、カルボニル基やフェロセニル基のネットワークを取り込んで拡張した状態にあると考えられる。なお、**1** において量子収率 20%程度でみられる蛍光は、**4-6** にお

いてほぼ観測されなかった。よって励起状態の安定性が比較的低いことが示唆された。

つづいて、ジクロロメタン中で測定した **4-6** のサイクリックボルタモグラムについて対応する母骨格と比較すると、**4** は 32 mV、**5** は 266 mV、**6** は 163 mV にそれぞれ母骨格由来のピークとは独立した可逆ピークが挿入された。フェロセン、3-フェロセニルアクリロフェノンおよびアクリロイルフェロセンを参照物質として酸化還元電位を比較したところ、挿入されたピークはいずれも置換基のフェロセニル基由来であることが示された。いずれの化合物もクロロフィル骨格由来の可逆ピークは 450 mV 付近に示し、3.3 で述べた折り返し電位による同可逆ピークの不可逆化が観測されたが、新たに挿入された酸化還元系はこの影響を受けず、可逆ピークを示した。よって置換基による酸化還元系の挿入を達成したうえ、この挿入電位が母骨格の電位を肩代わりできる可能性が示された。

次に、ジクロロメタン中で測定した **7** の 1,3-ジフェニル体、および **8** の 1,1',3,3'-テトラフェニル体の紫外可視吸収スペクトルは 250–400 nm に 2–3 ヶの極大を示した。さらにこれらの化合物が蛍光性を示し、極大波長 420–470 nm、量子収率 12–81%であることを見出した。1 位および 1' 位フェニル基の *p*-位にメキシ基を導入することで、無置換体と比較して蛍光量子収率が 1.6–4.6 倍に増大することが分かった。このことから、前述のクロロフィル骨格への酸化還元性置換基導入に伴い励起状態の不安定化をもたらす場合において、メキシ基導入によりその安定性を補償できることが示唆された。

4. まとめ

本研究では、電気化学および分光学的分析に基づき天然由来クロロフィルを母骨格とする正極活物質として有望な分子、およびその性能向上のための戦略を見出したとともに、工業化に向け大量合成を指向した原料合成・精製系の最適化に成功した。

天然型クロロフィル-*a*より誘導される安定な鍵中間体

1 は、安価なセルロース透析膜によって溶液中で隔離できるほか、対フェロセンのジクロロメタン中におけるサイクリックボルタンメトリー測定により+440 mV 付近に可逆ピークを示し、多サイクル測定においてもその安定性が示された。この可逆系は 1000 mV まで掃引すると不可逆化するが、フェロセニル基を導入した誘導体 4-6 ではこの可逆系が不可逆化した後でもフェロセン由来ピークが保持された。すなわち、可逆的酸化還元性置換基を導入した誘導体が、実装後に経時劣化により母骨格の可逆系が失われた場合においても、置換基電位が母骨格電位を肩代わりできることを見出した。今回はこうした多段階酸化還元電位を有するクロロフィル誘導体合成にあたり、修飾・評価の簡便性の観点から金属中心をもつ置換基としたが、今後は非金属性の置換基を検討し、金属不使用のクロロフィル誘導体とする方針である。また、クロロフィル骨格の部分構造をモデル化したテトラゾリウム化合物による検討の結果、1 位および 1' 位フェニル基の *p*-位にメキシ基が蛍光を大幅に増強することを見出した。このことは、クロロフィル骨格への酸化還元性置換基導入によって励起状態が不安定化された場合にも、メキシ基導入によりこれを補償して安定化できることを示唆している。

合成・精製の最適化においては、*Spirulina geitleri* からの抽出工程を連続抽出可能にしたほか、従来強酸性・爆発性試薬を必要としていた多段階合成法を、安価・安全な試薬からなる空気酸化系による 1 段階合成法へと改良することに成功し、従来カラムクロマトグラフィーを必要とした精製も晶析のみで達成するカラムレス手法を開発した。以上の成果により、従来困難であった天然型クロロフィル誘導体の大量合成が可能となった。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けて行いました。また、本研究に協力していただいた、立命館大学生命科学部応用化学科 4 年生の丸山莉子さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] MarketsandMarkets, SE 5914 (2021).
- [2] H. Tamiaki, S. Takeuchi, S. Tsudzuki, T. Miyatake, R. Tanigawa, *Tetrahedron*, 54 (1998) 6699.
- [3] H. Tamiaki, S. Miyata, Y. Kureishi, R. Tanigawa, *Tetrahedron*, 52 (1996) 12421.
- [4] H. Tamiaki, S. Yagai, T. Miyatake, *Boorg. Med. Chem.* 6 (1998) 2171.
- [5] S. Isayama, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 18 (1989) 1071.

成果発表:

“Highly Fluorescent Mesoionic Tetrazolium Compounds”, Yuta Matsukawa, Hitoshi Tamiaki, SNCPP23, 2023 年 6 月 10 日.

“強蛍光性有機分子 1,3-ジアリールテトラゾリウム系メソイオンの合成と発光特性”, 松川裕太, 民秋均, 2023 年光化学討論会, 2023 年 9 月 7 日.

“Synthesis and Optical Properties of Tetrazolium Mesoionic Fluorophores”, Yuta Matsukawa, Hitoshi Tamiaki, IKCOC-15, 2023 年 11 月 23 日.

“フェロセン化クロロフィル誘導体の合成と物性”, 民秋均, 丸山莉子, 松川裕太, 日本化学会 第 104 回春季年会 (2024), 2024 年 3 月 18 日.

“1,3-ジアリールテトラゾリウム系蛍光性メソイオン化合物の発光特性と機構研究”, 松川裕太, 民秋均, 日本化学会 第 104 回春季年会 (2024), 2024 年 3 月 19 日.

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

ネットワーク身体拡張のためのバイラテラル制御の研究

神戸大学大学院海事科学研究科
准教授 元井 直樹

1. 緒言

近年、音声情報を主としたオンラインコミュニケーションの普及に伴い、より臨場感あふれるオンラインコミュニケーションの充実が希求されている。そのために、力覚等を伝送可能な遠隔操作ロボットの研究開発が進んでいる。遠隔操作ロボットは人間が操作するリーダロボットと遠隔地で作業するフォロワロボットから構成される。遠隔操作にて、フォロワロボットが対象に安全に接触するためには力覚情報の伝送が重要である。そこで力覚伝達を有する遠隔操作としてバイラテラル制御の研究が行われており、リーダ・フォロワロボットの位置・力情報を用いた 4ch バイラテラル制御にて高精度な力覚伝達を実現している [1]。

遠隔操作ロボットにおいて操作性や実現可能タスクは、ロボットの構造に大きく依存する。例えば人間の手のような器用で巧みな動作のためには、ヒト型ロボットハンドの使用が想定される [2]。多指ハンドを用いた様々な形状の物体把持や、遠隔リハビリテーション等の報告が行われている。しかし、シリアルリンク機構を用いたロボットハンドではアクチュエータを関節部に配置するため、大型化と重量化を避けることができない。

大型化・重量化に対して腱駆動機構を用いたロボットハンドの研究が行われている [3][4]。腱駆動を用いることでアクチュエータ部と機構部を分離して、小型化・軽量化が可能となる。そこで、腱駆動を用いたリーダ・フォロワ型の多自由度ロボットハンドを用いたバイラテラル制御[3]や可変張力制御が提案されている[4]。これらの従来手法では、腱駆動機構を用いた器用な遠隔操作と力覚伝達を実現している。

腱駆動機構は両側駆動と片側駆動に大別される[5]。両側駆動は、ループ状のワイヤを用いて一つのアクチュエータで正負の駆動力を伝達する。そのため、動作自由度とアクチュエータ数が等しくなる。しかし、冗長性を有しておらず、張力制御と指先制御の両立には適さない。片側駆動は、ワイヤの引き動作のみで駆動さ

れ、動作自由度より多くのアクチュエータが必要となる。冗長性を有しており、張力制御による関節剛性の調整も可能となる。

本研究では片側駆動による腱駆動機構を用いる。腱駆動機構では各腱をたわみなく張る必要があり、張力制御が重要となる[6]。しかしながら、従来手法では一定力の張力を設定しており、ロボットハンドの姿勢変化に伴う腱配置による各関節トルク出力を考慮していない。そのため腱配置の変化に伴い、張力制御による関節トルクが発生し、ロボットハンド制御の精度低下をまねく。そこで本研究では、腱配置を考慮した張力制御手法を提案する。

提案した張力制御を用いることで、張力制御と手先制御の動作干渉が生じない運動制御が可能となる。なお、本研究では 2 関節 3 腱駆動機構を有するロボットハンドを用いる。ロボットハンドにおけるトルク出力の観点より腱駆動配置を検討する。また、提案した腱駆動配置における関節剛性を解析的に算出する。最後に提案する張力制御を加えたバイラテラル制御を実装し、力覚伝達を実現する。

2. モデリング

本章では腱駆動型ロボットハンドのモデリングを行う。本機構では人間の5本の手指のうち、把持やつまみ動作において重要である示指についてモデリングを行う。示指と同様の構造である中指、環指、小指は本モデルをもとにモデリング可能である。示指はMP関節、PIP関節、DIP関節の3関節を有するが、本機構では手指動作において主要な役割を担うPIP関節、DIP関節の動作を想定した2関節示指モデルを用いる。図1に2関節示指モデルを示す。

本研究ではリニアモータを用いて腱を駆動し、手指関節機構を動作させる。一般に n 個の関節を動作させるためには $n+1$ 本以上の腱が必要となる。そこで、本研究では2関節3腱駆動示指モデルを用いる。図2に示すように

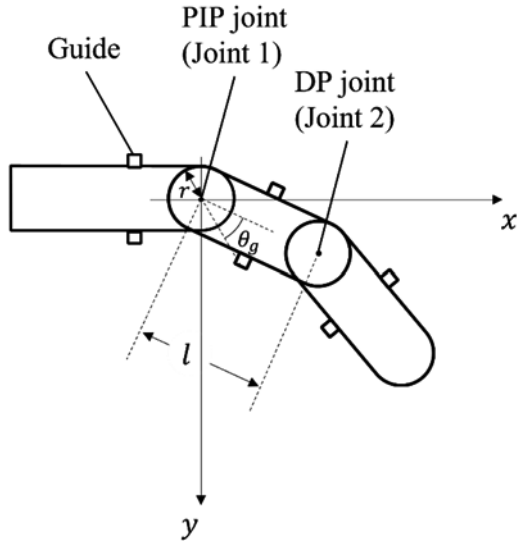


図1 2関節示指モデル

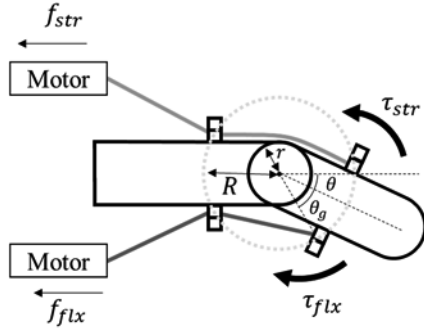


図2 関節トルク

リニアモータの駆動力が、屈曲または伸展方向の関節トルクとしてそれぞれ作用する。ガイドは関節中心から半径 R の円軌道上に設計する。 θ_g は関節中心とガイドを通る直線とリンクの成す角度であり、 $\theta_g \geq 0$ とする。屈曲トルク τ_{flx} および伸展トルク τ_{str} は下記として導出される。

$$\tau_{flx} = f_{flx} R \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} - \theta_g\right) \quad (1)$$

$$\tau_{str} = f_{str} r \quad (2)$$

ここで f_{flx} および f_{str} は、屈曲および伸展のためのリニアモータ駆動力である。 θ および r は関節角度および回転半径である。

式(1)–(2)を2関節示指モデルの各関節に用いることで、各リニアモータの力が関節1および関節2におよぼす関節トルク τ_1 および τ_2 を求める。2関節示指モデルにて屈曲および伸展動作のためには、各関節にて正負のトルクが出力できる必要がある。把持やつまみ動作では、 τ_1 および τ_2 の屈曲方向のトルクが重要となる。

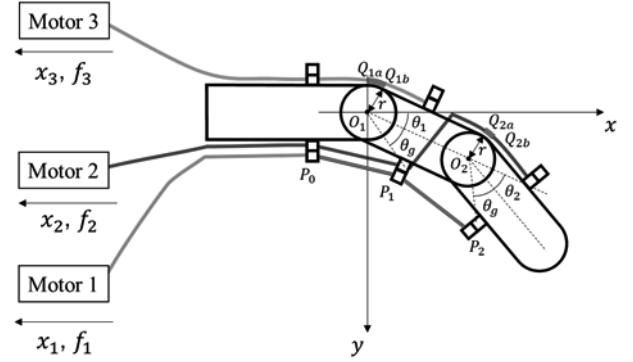


図3 本研究で用いる2関節3腱駆動モデル

2関節3腱駆動モデルにて正負の各関節トルクが出力可能な腱配置は4通りである。本研究では、4つのモデルにおける各関節トルクの出力比較を行った。本解析より図3の示指モデルが正の方向に最も大きなトルクを出力するため、2関節示指モデルとして採用する。本モデルは人間の手指における腱配置と近い構造であり、人間の動作に適したモデルであることが推察できる。図3における x_i 、 f_i は i ($i=1, 2, 3$)番目のリニアモータの位置、力、 θ_j は関節 j ($j=1, 2, 3$)の角度を示す。関節角度 θ_j とリニアモータの位置 x_i の関係は下記となる。

$$\theta_1 = -2 \arcsin\left\{\frac{l - x_1}{2R} - \sin\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta_2}{2} - \theta_g\right)\right\} + \pi - 2\theta_g \quad (3)$$

$$\theta_2 = \frac{1}{r}\{l - x_2 - 2R \sin\left(\frac{\pi}{2} + \frac{x_3}{2r} - \theta_g\right)\} \quad (4)$$

ここで l はガイド間の距離である。 $\mathbf{x} = [x_1 \ x_2 \ x_3]^T$ 、 $\boldsymbol{\theta} = [\theta_1 \ \theta_2]^T$ とするとヤコビ行列 $\mathbf{J}_{aco}$ が導かれる。

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{J}_{aco} \dot{\boldsymbol{\theta}} \quad (5)$$

リニアモータの力 f_i ($i=1, 2, 3$)は、腱を介して関節トルク τ_j ($j=1, 2$)として作用する。

$$\tau_1 = (f_1 + f_2) R \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta_1}{2} - \theta_g\right) - f_3 r \quad (6)$$

$$\tau_2 = f_1 R \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta_2}{2} - \theta_g\right) - f_2 r \quad (7)$$

3. 提案手法

張力制御を有するバイラテラル制御について提案する。腱駆動機構では、動力伝達のために腱を張った状

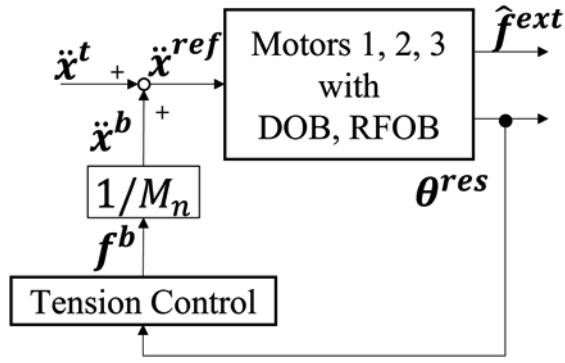


図4 張力制御のブロック線図

態に保つため、張力制御が必要となる。張力制御を行う場合、関節 j に対する関節駆動力 f_i^f とバイアス張力 f_i^b の和である力参照値 f_i^{ref} をリニアモータで発生させる。

$$f^{ref} = f^t + f^b \quad (8)$$

ここで $f = [f_1 \ f_2 \ f_3]^T$ である。上付き添え字 ref は参照値、 t は関節駆動の作用力、 b はバイアス張力として腱の引張に作用する力である。式(6)–(7)より、バイアス張力 f_i^b により関節 j に作用するトルク τ_j^b は式(11)–(12)で表される。

$$\tau_1^b = (f_1^b + f_2^b)R \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta_1^{res}}{2} - \theta_g\right) - f_3^b r \quad (9)$$

$$\tau_2^b = f_1^b R \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta_2^{res}}{2} - \theta_g\right) - f_2^b r \quad (10)$$

張力制御のためのバイアス張力 f_i^b が関節 j の駆動に影響を与えてはいけなため、 $\tau_1^b = \tau_2^b = 0$ を満たす必要がある。本研究では f_2^b に張力指令値 f^{cmd} を与える。結果、 $\tau_1^b = \tau_2^b = 0$ の条件より、 f_1^b から f_3^b は下記となる。

$$f_1^b = \frac{r}{R \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta_2}{2} - \theta_g\right)} f_{b2} \quad (11)$$

$$f_2^b = f^{cmd} \quad (12)$$

$$f_3^b = \frac{R \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta_1}{2} - \theta_g\right)}{r} (f_{b1} + f_{b2}) \quad (13)$$

図4に張力制御のブロック線図を示す。本研究では反力推定オブザーバ(RFOB)を用いて力センサレスで外力推定を行う[7]。また、外乱オブザーバ(DOB)を各リニアモータシステムに実装し加速度制御系を実現する[8]。そのためバイアス張力 f^b をリニアモータのノミナル質量 M_n で除すことで張力制御加速度値 $\ddot{x}^b$ を算出する。

$$\ddot{x}^b = \frac{1}{M_n} f^b \quad (14)$$

本研究では、加速度制御に基づく4chバイラテラル制御系を構築する[1]。リニアモータからなる空間をモータ空間、手指モデルからなる空間を手指関節空間と定義する。モータ空間におけるリーダとフォロワシステムのリニアモータの位置応答値と力推定値をそれぞれ $x_i^{res} = [x_{i1}^{res} \ x_{i2}^{res} \ x_{i3}^{res}]^T$ 、 $x_f^{res} = [x_{f2}^{res} \ x_{f2}^{res} \ x_{f3}^{res}]^T$ 、 $\hat{f}_i^{ext} = [\hat{f}_{i1}^{ext} \ \hat{f}_{i2}^{ext} \ \hat{f}_{i3}^{ext}]^T$ 、 $\hat{f}_f^{ext} = [\hat{f}_{f1}^{ext} \ \hat{f}_{f2}^{ext} \ \hat{f}_{f3}^{ext}]^T$ とし、手指関節空間におけるリーダ・フォロワシステムの各関節角度応答値とトルク推定値を $\theta_i^{res} = [\theta_{i1}^{res} \ \theta_{i2}^{res}]^T$ 、 $\theta_f^{res} = [\theta_{f1}^{res} \ \theta_{f2}^{res}]^T$ 、 $\hat{\tau}_i^{ext} = [\hat{\tau}_{i1}^{ext} \ \hat{\tau}_{i2}^{ext}]^T$ 、 $\hat{\tau}_f^{ext} = [\hat{\tau}_{f1}^{ext} \ \hat{\tau}_{f2}^{ext}]^T$ と定義する。下付き添え字 li 、 fi および lj 、 fj はリーダ・フォロワシステムのリニアモータ i ($i = 1, 2, 3$) および関節 j ($j = 1, 2$) の値を示す。上付き添え字 res および ext は応答値および外力値を示す。 $\hat{}$ は推定値を示す。

バイラテラル制御の制御目標は、リーダ・フォロワシステム間における手指関節空間での式(15)が示す位置の一致と、式(16)が示す作用反作用の法則の成立である。

$$\theta_i^{res} - \theta_f^{res} = 0 \quad (15)$$

$$\hat{\tau}_i^{ext} + \hat{\tau}_f^{ext} = 0 \quad (16)$$

ここで 0 は零ベクトルである。本研究では反力推定オブザーバ(RFOB)を用いて外力を推定する。式(17)–(18)を同時に満たすために位置・力情報における差と和のモード空間を定義し、差のモードには位置制御 $C_p(s) (= K_p + sK_v)$ を、和のモードには力制御 $C_f (= K_f)$ をそれぞれ実装する。 K_p 、 K_v 、 K_f は位置、速度、力ゲインである。 s はラプラス演算子を示す。結果、リーダ・フォロワの加速度参照値は下記となる。

$$\ddot{\theta}_i^t = C_p(\theta_f^{res} - \theta_i^{res}) + C_f(\tau_i^{ext} + \tau_f^{ext}) \quad (17)$$

$$\ddot{\theta}_f^t = C_p(\theta_i^{res} - \theta_f^{res}) + C_f(\tau_i^{ext} + \tau_f^{ext}) \quad (18)$$

図5に張力制御を有するバイラテラル制御のブロック線図を示す。図5におけるリーダ・フォロワシステムの張力制御の詳細は図4である。 H_2 は2次のアダマール行列であり、位置・力情報における差のモード・和のモードを算出する。図5における f_i^{ext} 、 f_f^{ext} はそれぞれ操作者の操作力、およびフォロワシステムが接触した対象物からの外力である。バイラテラル制御では、操作者の操

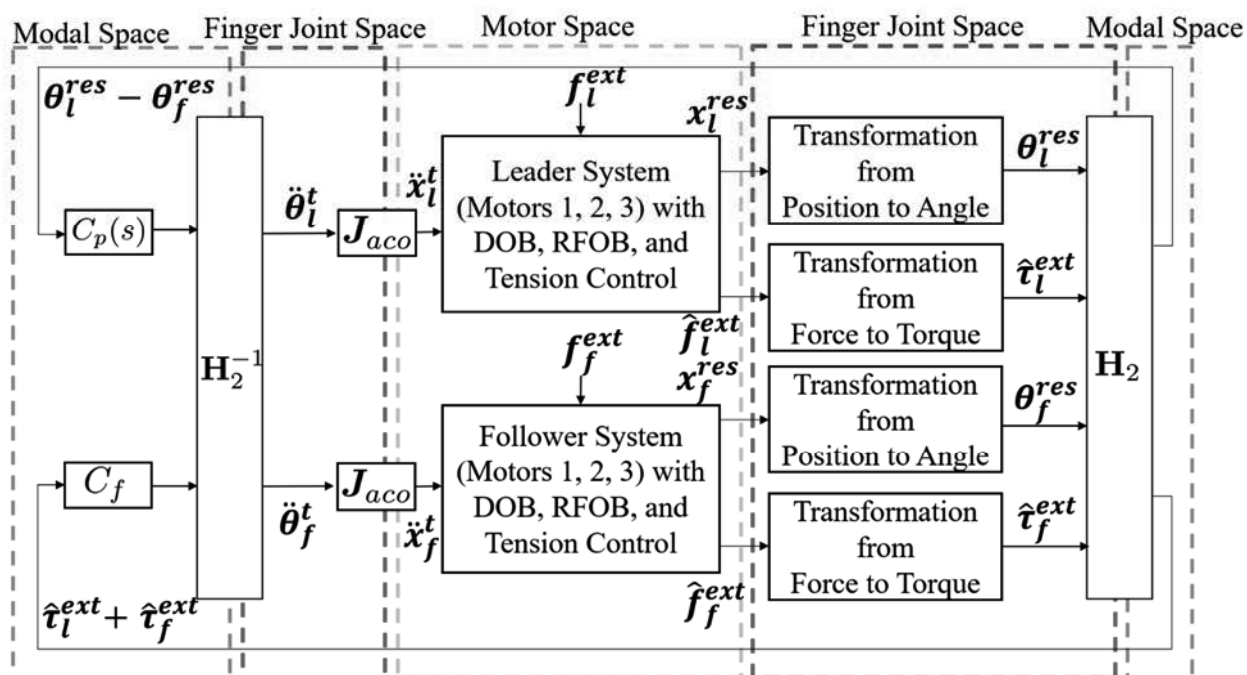


図5 張力制御を有するバイラテラル制御のブロック線図

作力 f_l^{ext} がシステムへの入力となる。モータ空間において張力制御とバイラテラル制御を両立するために張力制御および加速度制御の加速度値の和を加速度参照値 $\ddot{x}^{ref}$ として、各リニアモータへ入力する。結果、張力制御と加速度制御が両立され、腱駆動機構での力覚伝達が実現される。なお、リーダー・フォロワシステムにおける位置情報は、各リニアモータのエンコーダで計測した位置応答値を、式(3)–(4)を用いることで変換する。また力情報は、各リニアモータのRFOBで推定した力推定値を、式(6)–(7)を用いて変換する。

4. 実験

本章では実験結果を示し、提案手法の有効性を確認する。図6に実験システムの概要を示す。本研究では腱として釣り糸を使用した。手指模型を3Dプリンタで作製し、腱を介してリニアモータと接続した。釣り糸の張力に対する伸びに関しては、事前に伸び量を測定し、一次関数でモデル化し補償した。

本研究では、張力制御と運動学の確認のための位置制御実験およびバイラテラル制御実験を行った。位置

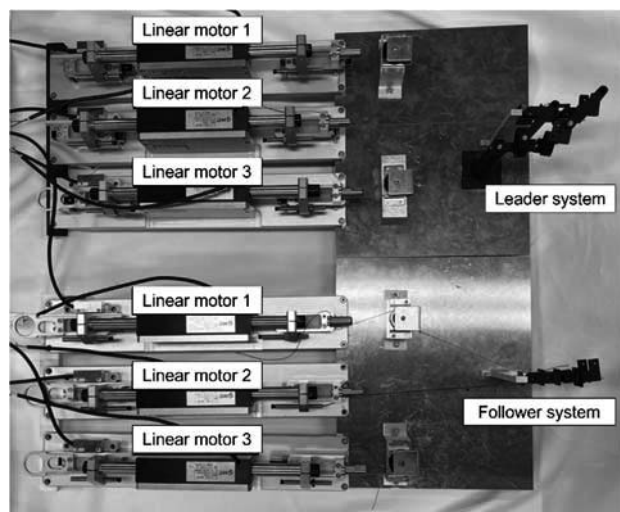
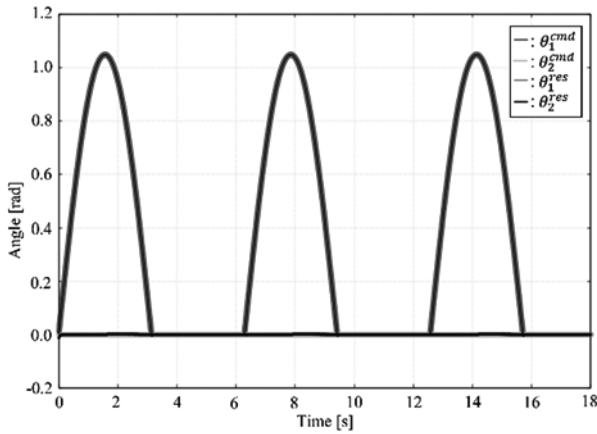


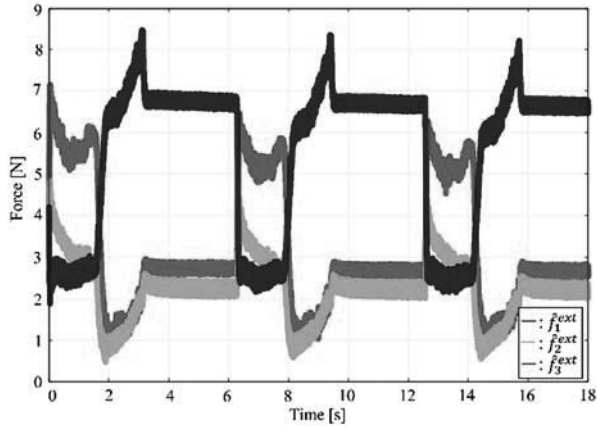
図6 実験システム

制御実験では3台のリニアモータによるフォロワシステムを、バイラテラル制御実験ではリーダー・フォロワシステムとして計6台のリニアモータをそれぞれ使用した。なお、リーダーシステムは操作者の指に装着して駆動する。

位置制御実験を行いモデル化の適切さと張力制御の有効性を検証した。 θ_1 に $3/\pi$ rad の正弦波位置指令を与え、 θ_2 は 0 rad で静止させた。ただし、 θ_1 が負の値となる場合、システムの駆動範囲の関係で位置指令値は

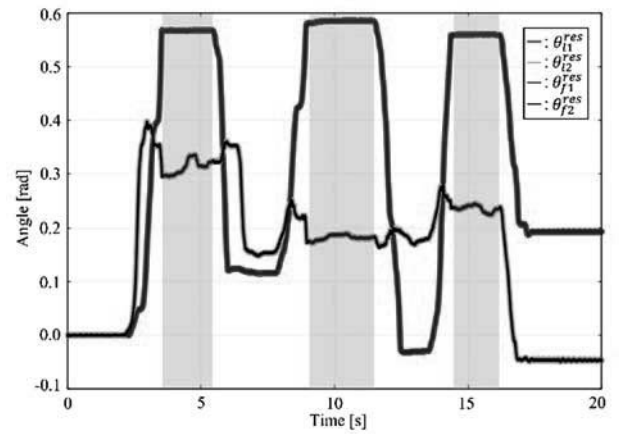


(a)角度応答

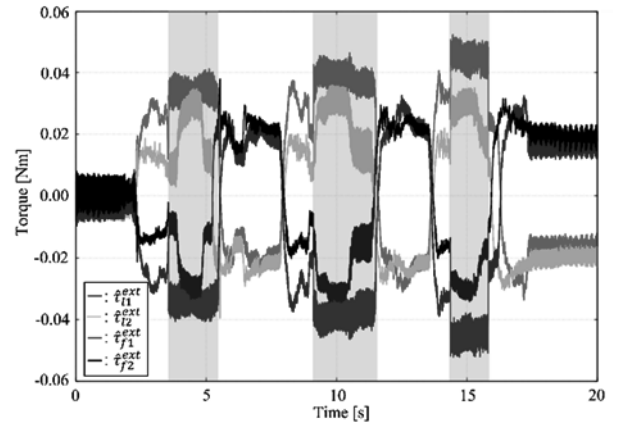


(b)力応答

図7 位置制御実験



(a)角度応答



(b)トルク応答

図8 バイラテラル制御実験

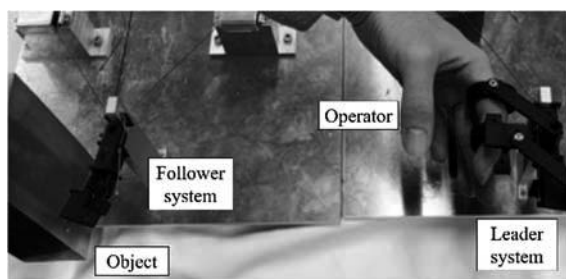
0 radとした。図7に実験結果を示す。図7(a)および図7(b)は位置応答値、力応答値をそれぞれ示す。図7(a)から指令値と応答値が一致しており、適切なモデル化が実現できている。また、図7(b)から、力推定値が常に正であるため腱に張力が作用していることが分かる。以上より、張力制御が位置制御の動作に影響を与えておらず、張力制御の有効性を確認した。

リーダー・フォロワシステムで計6台のリニアモータを用いたバイラテラル制御実験を行った。図8にバイラテラル制御実験の結果を示す。図8(a)および図8(b)は、角度応答値およびトルク応答値である。また、青色網掛けは接触動作を示す。本実験のスナップショットを図9に示す。図9に示すようにリーダーシステムは操作者の指に装着して駆動させた。図8(a)において θ_{ij}^{res} と θ_{fj}^{res} の値が一致し

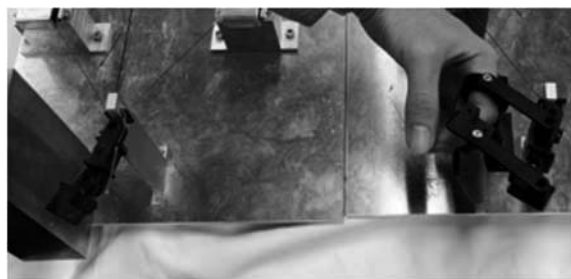
ており、位置の一致が確認できる。また、図8(b)より $\hat{\tau}_{ij}^{ext}$ と $\hat{\tau}_{fj}^{ext}$ の値が正負対称になっており、作用反作用の法則を満たしている。したがって、式(15)–(16)を同時に満たしており、手指関節機構において力覚伝達が実現した。本実験結果より、張力制御を有するバイラテラル制御の有効性を実証した。

5. 結言

本論文では臨場感を有するオンラインコミュニケーション実現に向けた力覚伝送技術構築のため、2関節3腱駆動機構を有するロボットハンドに対する張力制御を有するバイラテラル制御手法について提案した。まず、2関節3腱駆動機構を有するロボットハンドに対する腱配置と各関節トルクの関係の数値解析し、機構設計を行っ



(a) 0秒



(b) 3秒



(c) 5秒

図9 バイラテラル制御実験のスナップショット

た。腱駆動機構では各腱をたわみなく張る必要があり、張力制御が必要となる。そこで本研究では、腱配置の変化を考慮した張力制御を提案した。結果、張力制御と手先制御としての動作干渉が生じない運動制御を実現した。提案する張力制御を有するバイラテラル制御を試作システムに実装した。実験結果より、力覚伝送を実証し、提案手法の有効性を確認した。本技術はオンラインコミュニケーションにおける力覚伝送の基礎技術となり、臨場感の向上、および身体ネットワーク化につながる。

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] K. Ohnishi, S. Katsura, T. Shimono: "Motion Control for Real-World Haptics", *IEEEJ Industrial Electronics Magazine*, Vol.4, No.2, pp.16-19 (2010)
- [2] H. Lv, G. Yang, H. Zhou, X. Huang, H. Yang, Z. Pang: "Teleoperation of Collaborative Robot for Remote Dementia Care in Home Environments", *IEEE Journal of Translational Engineering in Health and Medicine*, Vol.8 (2020)
- [3] 野崎貴裕, 鈴木祐介, 大西公平: "腱駆動を用いたマスタ・スレーブ型多自由度ロボットハンドによる力覚伝達", 電気学会論文誌 D, Vol. 131, No. 3, pp. 297-303 (2011)
- [4] T. Nakano, Y. Saito, T. Nozaki, K. Ohnishi: "Variable Tension Control for Master-Slave Tendon-Driven Robot Hand", *Proceedings of IEEE International Conference on Mechatronics*, pp.588-593 (2013)
- [5] 小澤隆太: "ワイヤ駆動型ロボットハンド", 日本ロボット学会誌, Vol. 39, No. 9, pp. 819-822 (2021)
- [6] 寫本慶太, 谷田和貴, 野崎貴裕, 大西公平: "腱駆動型球体関節機構による力覚伝達", 電気学会論文誌 D, Vol. 133, No. 3, pp. 307-313 (2013)
- [7] T. Murakami, F. Yu, K. Ohnishi: "Torque Sensorless Control in Multidegree-of-freedom Manipulator", *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, Vol.40, No.2, pp.259-265 (1993)
- [8] K. Ohnishi, M. Shibata, T. Murakami: "Motion Control for Advanced Mechatronics" *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, Vol.1, No.1, pp.56-67 (1996)

成果発表:

元井直樹, 元木碧波, "腱駆動機構を有するロボットハンドによる張力制御を考慮したバイラテラル制御", 電気学会電子・情報・システム部門大会論文集, pp. 988-993, 2023.

麻田玲, 元井直樹, "モーションキャプチャと6軸力センサを用いた筆記動作の抽出と再現に関する研究", 電気学会全国大会論文集, pp. 239-240, 2024.

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

災害が与える経済への影響の網羅的サプライチェーンを用いた推計

兵庫県立大学大学院情報科学研究科
教授 井上 寛康

1. 緒言

日本においては南海トラフ沖地震・関東直下型地震などと津波災害、および気候変動による風水害の懸念は年々高まっている。これら自然災害の社会への脅威を避けることは難しいため、我々は企業・経済の競争力をその被害から守り、保つ必要がある。その競争力の背景には多様な財やサービスの生産があり、その実現には高度に張り巡らされた企業間の取引、サプライチェーンが必要となる。

サプライチェーンが高度化することは、多様な財やサービスを製造できる反面、脆弱性の要因ともなりうる[1,2,3]。たとえば2011年の東日本大震災では、直接的に被害を受けていない相当数の企業が操業停止に追い込まれた。有名な例は工場が被災したルネサスエレクトロニクスであり、国内のみならず国外の自動車メーカーまでも操業停止に至っている。また同年に起きたタイにおける大洪水ではハードディスクメーカーが直接被害に遭い、間接的に多くの顧客企業が操業を停止したことが知られている。すなわち近年では、グローバルに人・モノ・サービスが交流するため、ある国で起きた災害が日本の生産活動を広範に止めるなどといった、予想もつかない現象が起きうる。したがって、このような国際的影響もリスクとして考慮しなければならない。

サプライチェーン上をショックが伝播するこのようなリスクについては、企業および政府もその重要性を認識しつつある。たとえば、スズキの燃費不正により中小のサプライヤーが経営困難になったが、経済産業省はそれらサプライヤーの融資の信用枠を倍にする「セーフティネット保証制度」を適用した。他に国際的な例では、2008年フォードのCEOは、ライバル会社であるゼネラルモーターズとクライスラーの支援を政府に訴えた。その理由は彼ら企業のサプライヤーの多くが重複しているためである。

それではサプライチェーン上をショックがいかに伝播するのかという問題に従来研究はどのように応えてきたのであろうか。このような問題を扱う代表である経済学ではこの問題にさまざまなアプローチで取り組んできた[4]が、そのうちの主なものは産業連関表と一般均衡モデルである。産業連関表は産業間の取引量を示したものであり、需要変化への反応の計算に使えるものの、企業の生産に必要な特定の財の不足によって操業が停止するような、個別企業の事情は全く計算できない。一方で、一般均衡モデルで企業を扱う場合はそれらが均一であることが前提となっており、どの企業がサプライヤー・クライアントなのかがすべて異質である実際のサプライチェーンとはかい離している。これが原因で、現実には起きるような連鎖はモデル上生じない。すなわち従来研究は実際のサプライチェーンが持つ複雑性を排除してしまっているが、そのことが現実問題を取り扱えない原因となっている。一方で本研究は、複雑性を大規模データの形で取り入れ、社会的要請に応えるべく、災害・感染症対策による各企業および経済全体被害の推計をできるだけ精細かつ柔軟に行うものである。

そこで本研究では、大規模かつ網羅的なサプライチェーンデータを用いることで、複雑性を排除せずに企業の生産活動をモデル化し、富岳コンピュータを用いたシミュレーションにより、災害対策による各企業および経済全体の被害推計を行うことである。具体的には、事業所のレベルでサプライチェーンをシミュレートし、被害がどのように動的に広がっていくかなど、従来できなかった分析を行う。また、サプライチェーンマネジメントの実務でも重大な関心事である在庫の情報を実際のデータから取り込む。これら統合されたシミュレーターを用いて、これから起きうる災害のさまざまなシナリオでの経済的被害の推計を行う。

我々が主として用いるデータは一般には入手できない機密データであり、東京商工リサーチより提供される

企業数 160 万以上、取引関係 600 万以上の日本のサプライチェーンデータ、政府統計である経済センサス・企業活動基本調査から得られる 600 万にのぼる事業所に関する詳細データである。企業レベルのサプライチェーンを扱ったシミュレーションは我々が独自に行ってきたもので世界に他に例がないが、本申請ではそれに加えて企業を事業所レベルにまで分解・精細化することで、企業の本社だけでは扱えなかった事業所ごとの地理的な位置や生産の内容・在庫の情報を反映し、従来よりもさらに高精細で包括的なシミュレーションとして発展させる。

本研究では、600 万事業所以上を取り扱うため、その組み合わせにより数億のオーダーの計算が頻繁に出現する。そのような計算では並列化し大量のノードを用いる必要がある。経済分野で、コンピュータ富岳クラスの計算機を用いる必要がある研究は世界でほとんど例がない。

2. 方法

2.1 方法の概要

上記に沿う形でこれまで企業をエージェントとしたモデルと実際のサプライチェーンネットワークに基づいた推計を多岐にわたって行ってきた。これら推計で不足していた点として、(1)企業を1つの活動主体として捉えており、実際には複数存在する事業所が扱えない。特に地理を考慮する場合、東京本社の企業が多く、推計に歪みが生じる。(2) グローバルサプライチェーンが無視されている。他国とのつながりは現代サプライチェーンでは無視できない。(3) サプライチェーンの需要供給の伝播は在庫に大きく依存することがすでに先行研究で深く議論されているものの、このような規模で在庫を把握した研究はなく、我々の研究でも分布だけを推計し、個別企業の在庫量は分布からランダムに割りあてていた。これらの不足点を埋め、災害による経済的損失をより精細かつ柔軟に推計することが本研究の計画であった。

まずは、サプライチェーンのモデルを、企業レベルか

ら各企業が持つ事業所レベルへと精細化する。これまで東京商工リサーチ社提供の企業レベルのサプライチェーンデータを用い、企業の活動を本社1つとして扱っていた。特に本社住所は東京に集中している。そのため災害や感染症対策の地理的特性を分析する際には推計の歪みが生じていた。本研究では、政府統計である経済センサスのデータを統合し、各企業が持つ事業所とその住所、事業内容を把握する。これにより 160 万企業のサプライチェーンを 600 万事業所からなるサプライチェーンへと精細化する。企業データと事業所データの間には共通の ID などが振られていないため、名称や本社住所等の情報からマッチングを行うこと、事業内容からその事業所が出力する財・サービスを当てはめるなど、多くの工数が必要である。またグローバルサプライチェーンへのモデルの拡張を行う。ここまで、企業・事業所レベルのサプライチェーンデータは国内に限られている。しかしながら、現代においては他国とのつながりは無視できない。そこで政府統計である企業活動基本調査のデータを統合し、各事業所ごとの輸入・輸出国の状況を反映する。また在庫の実データを取り入れる。従来モデルでも在庫は扱っていたが、分布からランダムに与えていた。ここでは経済センサスを元に実際の在庫量を事業所レベルで取り入れる。事業所の在庫量が推計に大きな影響を与えることは前述の通りである。

次に、上記により果たされたモデル改善を踏まえて、災害の精細で柔軟なシナリオについて推計を行う。たとえば、地震には周期性があるため、過去の地震を再度現代において評価することは意味がある。そこで、過去の地震が今起きるとどのような被害があるのかを推計する。また、南海トラフ沖地震・関東直下型地震は地震調査委員会を中心に細かな予測がなされている。これを用いて将来の地震・津波についても同様に推計する。

2.2 サプライチェーンシミュレータ

開発したサプライチェーンシミュレータでは、エージェントベースモデルを採用している。元々提案されたモ

デルを、その後現実的な振る舞いを再現するために拡張したものである。このモデルでは、各企業が他の企業から購入した中間財を使用して財を生産し、それを他の企業や消費者に販売すると仮定している。同じ産業に属する企業は同じ生産物を生産するとされている。

このモデルの特徴として、サプライチェーンは事前に決定されており、時間とともに変化しない。これには2つの意味があり、一つ目は、各企業が特定の中間財のセットを使用し、これが時間とともに変更されないこと。二つ目は、各企業が固定されたサプライヤとクライアントとリンクしており、混乱発生後も新しい企業とのリンクを形成しないことである。したがって、このシミュレータでは生産量の短期的な変化に焦点を当てているといえる。また、各企業が各入力在庫をポアソン分布からランダムに決定された水準で保持すると仮定している。企業の生産に制限が課せられると、その影響は上流と下流の両方に及ぶ。上流へは、サプライヤへの中間財の需要が減少するため、サプライヤは生産を縮小せざるを得ない。これにより制限の悪影響が上流に伝播する。同時に、制限を受けた企業から顧客企業への中間財供給が減少するため、顧客企業は在庫を使用するか、関係があった同じ産業の他のサプライヤから中間財を調達することになる。しかし、これらのサプライヤに追加の生産能力がなければ、顧客は生産を縮小する必要がある。したがって、制限の影響はサプライチェーンを通じて下流に伝播する。下流への伝播は、在庫や中間財の代替により、上流への伝播よりも遅くなる可能性がある。

2011年の東日本大震災のデータを使用して、モデルのパラメータを調整することから先に行った。この調整されたモデルを用いて、南海トラフ沖地震の被害予測を行った [5]。これらシミュレーションの時間的・空間的視覚化は動画で閲覧できる [6,7]。

東日本大震災において、個別企業の実際の被害データが存在しないため、中小企業庁などのデータに基づき直接的なショックを決定した [8]。すなわち、被災地域における被害企業の割合に基づいて、直接被害

を受けた企業をランダムに選定している。被災地域は二つのタイプに分けられる：(i) 地震による津波の影響を受けた沿岸地域と(ii) 地震そのものによって影響を受けた内陸地域である。ある自治体が日本の震度階級で「震度 6 強」以上の地震に見舞われた場合、その自治体は地震による被害があったとされる。また、5メートル以上の津波があった自治体は、津波による被害があったとされ、津波による被害の割り当てが地震によるものを上回る。各被災地域における被害企業の割合を使用し、地震によって直接被害を受けた企業を 0 日目にランダムに決定する。報告書に記載されている完全、部分、一部の破壊を、それぞれ 100%、50%、20%の生産能力損失(損失率はそれぞれ 1.0、0.5、0.2)に変換した。

3. 結果および考察

3.1 事業所レベルシミュレータのパラメータ推計

ここまでのシミュレーションに用いたデータは、各企業の本社以外の事業所における所在地の情報が含まれていない。このことは被災地域に事業所があっても、それが本社でなければ含まれず、推計に歪みが生じてしまう。そこで、総務省と経済産業省が収集した政府統計である 2016 年経済センサス活動調査(以下、センサス)の全セクタの全 5,880,504 事業所を統合した。

そのうえでパラメータの推定をやり直したものが図 1 である。本社住所のみのモデルでは再現できなかった最初の3か月程度の落ち込みの部分が、事業所住所を含むモデルでは改善していることがわかる。

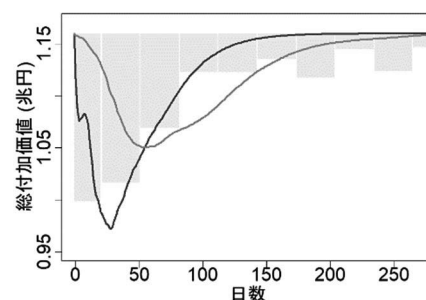


図 1: 東日本大震災の被害を再現するためのシミュレ

ーションの調整。矩形のエリアは鉱工業指数(生産)から推計した GDP の落ち込み。これを再現するようにパラメータを推計したものがより深い落ち込みの線であり、企業の事業所情報を用いている。より緩やかな落ち込みの線は企業の本社住所のみを用いた推計結果である。

3.2 南海トラフ「半割れ」シナリオ

内閣府から提供された資料を基に、南海トラフ地震の半割れケースを初期ショックとしたシミュレーションを行った。この半割れは、東西で震源域が一度に発生するのではなく、片方ずつ時間を空けて生じるケースであり、直近 300 年では 5 回のうち 4 回がこのケースに相当している [10]。NHK からの要請を受け、この半割れケースについて、特に間隔を変えたさまざまなシミュレーションを実施した。東日本大震災や南海トラフの全割れと同様に算出した結果によると、たとえば西の半割れから東の半割れに、180 日間の空いたケースでは、東の半割れからの総損失額は 120.1 兆円、全割れケースの 2.2 倍となることがわかった (図 2)。

この半割れケースにおける、2 回の半割れ時の直接的な被害の和は、半割れの直接の被害地に若干の重複があり半割れの和の方がわずかに大きい、全割れとほとんど変わらない。にも拘わらず、これほどの差が出たことが大きな驚きである。この原因は、最初のショックで経済が回復しきらないところに、再度のショックが与えられるためである。具体的には、国内における在庫が枯渇している等、被害を吸収できない状態で与えられるショックのためである。このようなシミュレーションは他で行われたことはなく、非常に重要であり、また示唆に富むものであると考える。

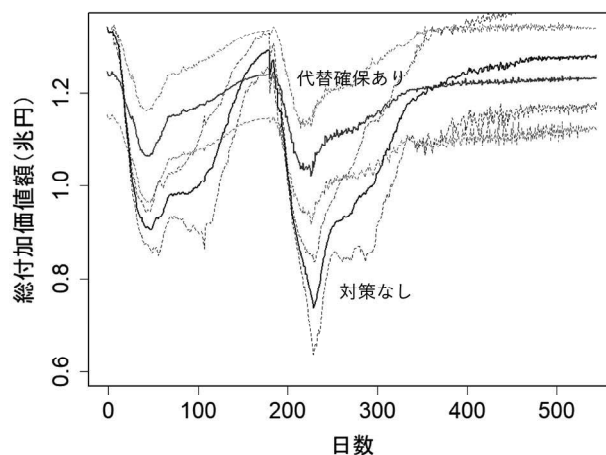


図 2: 南海トラフ地震の半割れが 180 日で前後して起きる場合。西の半割れののちに東の半割れが発生したケース。上が代替先を確保する対策をした場合、下が対策なしの場合である。変化に注目するため縦軸は 0 から示されていないことに注意されたい。いずれの推測結果も 30 回のシミュレーションの結果である。実線が平均、点線が標準偏差を表している。

ここまで、東日本大震災・南海トラフ地震の全割れ・半割れのシミュレーションを行ってきたが、重要なのは防災へどのようにこのシミュレーションが活かせるのかという点である。シミュレーションはいかなる仮定・データも反映するその柔軟性に価値があるといえる。本研究に関係する一連の研究ではさまざまな対策について検討してきたが、ここでは 1 つの対策として、企業が代替可能性を担保している場合にどのような効果があるか、さきほどの NHK の半割れのケースで実施した。具体的には、ある企業が中間財の供給を受け取れなくなった場合、その企業はその企業と競合している企業のサプライヤを利用することができる、という簡単な仮定を導入した。これは、平常時は自由な競争・事業を競合会社間では行っているが、非常時には部品の供給を融通しあうような取り決めに想定している。このようなサプライヤを共有する事業者の協力の事例は数多く存在している。また緒言で触れた 2008 年フォードの CEO の発言などはこれを裏付けるものである。

このような代替性を導入したシミュレーションをさきほどの半割れケースに導入したところ劇的な効果を示し、総損失額は 25.2 兆円、この対策を導入しなかった場合

と比べて被害は約 33.6%まで減少している（図 2）。ただし、この仮定はすべての企業がこの対策を実施できたという比較的強い仮定に基づくことに留意されたい。

4. まとめ

災害等の経済的ショックは、ある一地域で起きた事象であっても現代では世界に大きな混乱を生み出しうるが、その予測はサプライチェーンの複雑さから極めて困難である。そこで本稿では、日本の 100 万企業を超える実際のサプライチェーンネットワークデータの上で、エージェントシミュレーションを行うことにより、複雑ネットワークが持つ現実的な側面を損なわずに負のショックが引き起こす被害の、東日本大震災および南海トラフ地震の被害の推計を行った。

本課題が扱った内容はサプライチェーンの問題のほんの一部であり、たくさんの取り組むべき課題がある。例えば、本稿では紙面の都合で詳細を記述できなかった国際的なサプライチェーンではもっと複雑な事情が存在しうる。本稿で扱ったシミュレータに輸入と輸出のデータを加えて、国際的ショックに対する国内サプライチェーンの応答を調べたが、国内のような比較的自由に取引がなされる経済と、国際的な商事情まで考慮しなければならないシミュレーションでは大きな隔たりがあり、多くの取り扱うべき課題がある。

また、本稿が扱ったモデルを越えた内容、例えば、商品の価格、市場の取り扱い、代替性、輸送、企業の参入・退出・成長など、サプライチェーンと密接に関わるであろう課題だけでまだまだ未着手の課題がある。

社会・経済におけるエージェントシミュレーションの面白さは、多種多様なデータを投入できること、モデルを変えてその効果を見ることができると、その自由度にある。反面、モデルが正しいかどうかの検証は現実的には不可能といってよい。そのような場合に取りうる方策は、長期的なデータによく合うモデルを見つけ、そのモデルを公開し、コミュニティ全体で議論しつづける考える。

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の助成を受けて行った。厚く感謝申し上げる。

参考文献:

- [1] Sheffi, Y. and Rice, J. (2005) MIT Sloan management review, 47(1):41.
- [2] Tierney, K. (1997) Journal of Contingencies and Crisis Management, 5(2):87-97.
- [3] Pelling, M. et al.(2002) Progress in Development Studies, 2(4):283-305.
- [4] Rose, A. (2004). In Modeling spatial and economic impacts of disasters, pages 13-36.
- [5] Inoue, H. and Todo, Y.: Firm-level propagation of shocks through supply-chain networks, Nature Sustainability, Vol. 2, pp. 841-847 (2019)
- [6] <https://www.youtube.com/watch?v=IB5a2Ec6iD0>
- [7] <https://www.youtube.com/watch?v=tUzK280BBlw>
- [8] The Small and Medium Enterprise Agency. White paper on small and medium enterprises in Japan, 2011.
- [9] White Paper on Disaster Management (Cabinet Office in Japan, 2014)
- [10] https://www3.nhk.or.jp/news/special/saigai/natural-disaster/natural-disaster_26.html (Access: 23/12/25)

成果発表【論文のみ掲載】:

- 1. H.Inoue and Y.Todo, Disruption of international trade and its propagation through firm-level domestic supply chains: A case of Japan, PLOS ONE, 18(11), 2023.
- 2. H.Inoue, Y.Okumura, T.Torayashiki, and Y.Todo, “Simulation of supply chain disruptions considering establishments and power outages”, PLOS ONE, 18(7), 2023.
- 3. Hiroyasu Inoue, Yohsuke Murase, Yasuyuki Todo, “Supply-chain simulations for shaping lockdown policies”, Spatial Economic Analysis 2023.

-
4. 井上寛康, 南海トラフ地震の経済被害シミュレーション, 21世紀ひょうご, 36, 2024.
 5. 井上寛康: 災害のサプライチェーンシミュレーション, 人工知能学会論文誌, 38(1),2022.

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

公益財団法人 関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団

大阪市西区靱本町1丁目8番4号 大阪科学技術センタービル607号室 〒550-0004
TEL:06-7506-9068 FAX:06-7506-9069

<https://www.krf.or.jp> e-mail:info@krf.or.jp