

KRF

助成研究報告書

(2023年4月～2025年3月および2024年4月～2025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3 1回研究助成金受領者研究報告

| | |
|--|---|
| 電力のパケット化にもとづくモータ駆動システムの開発 (京都大学 大学院工学研究科 電気工学専攻 助教 持山 志宇) | 3 |
|--|---|

| | |
|---|---|
| 天然資源由来の DNA を主成分とした生分解性ハイドロゲルの創製 (大阪公立大学 大学院工学研究科 物質化学生命系専攻マテリアル工学分野 助教 深津 亜里紗) | 9 |
|---|---|

| | |
|---|----|
| β -酸化ガリウムの結晶成長・デバイスプロセスと点欠陥に関する基礎研究 (京都工芸繊維大学 電気電子工学系 助教 鐘ヶ江 一孝) | 15 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| デザイン型二面性パッシベーション分子によるペロブスカイト太陽電池の高性能化 (東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 准教授 石割 文崇) (助成採択時 大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 准教授) | 21 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 超小型 IoT デバイスの自立電源化に向けた超小型太陽電池の高効率利用システムの研究 (神戸大学 大学院工学研究科 技術専門職員 松本 香) | 27 |
|---|----|

第3 2回研究助成金受領者研究報告

| | |
|---|----|
| ナノポア熱電発電素子の開発 (大阪大学 産業科学研究所 准教授 筒井 真楠) | 33 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| SiC 素子に向けた小型超低損失電力変換器の新規高放熱実装材料と実装構造の開発 (大阪大学 産業科学研究所 特任教授 陳伝とう) (助成採択時 特任准教授) | 39 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 水電解のアノード触媒を志向したステンレス鋼の陽極酸化 (京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 助教 西岡 季穂) | 45 |
|---|----|

| | |
|---|-----|
| 単色光給電システムに資する GaN 系発光・受光素子の創製 (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 市川 修平) (助成採択時 助教) | 51 |
| 狭隘流路内を運動する気泡の実用的抗力モデルの開発 (神戸大学 大学院工学研究科 機械工学専攻 教授 林 公祐) (助成採択時 准教授) | 57 |
| 段階的二光子誘起フォトクロミズムを介した金属ナノクラスター光触媒の創製 (大阪公立大学 大学院理学研究科 化学専攻 講師 武藤 克也) | 63 |
| 波長変換による高輝度近赤外発光 π 共役系高分子の創出 (京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻 助教 権 正行) | 69 |
| 室温下での CO ₂ からの炭素および酸素の回収を目指した高圧電解システムの開発 (同志社大学 ハリス理化学研究所 助教 鈴木 祐太) | 73 |
| 窒化アルミニウムの励起子微細構造解明による超高効率深紫外 LED の創出 (京都大学 大学院工学研究科 電子工学専攻 助教 石井 良太) | 79 |
| 有機系潤滑添加剤の膜状態変化の 可視化とトライボロジー特性評価 (京都工芸繊維大学 機械工学系 助教 山下 直輝) (助成採択時 京都大学大学院 工学研究科 特任助教) | 85 |
| 有機レドックス分子の機能開拓に基づく オール有機結晶電池の創製 (東北大学 多元物質科学研究所 准教授 岡 弘樹) (助成採択時 大阪大学大学院工学研究科・テニュアトラック助教) | 91 |
| 加熱調理における熱エネルギーの有効利用に向けた伝熱面形状による蒸気流の流動制御用 (大阪公立大学 大学院工学研究科 機械系専攻 准教授 増田 勇人) (助成採択時 講師) | 97 |
| 高時間解像度の運用を考慮した電力エネルギー供給系の 設備計画最適化手法 (兵庫県立大学 大学院工学研究科 電気物性工学専攻 助教 星野 光) | 103 |
| 層状チタン酸塩吸着材からのリサイクル光触媒の創製 (奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 物質創成科学専攻 教授 後藤 知代) (助成採択時 大阪大学 高等共創研究院/産業科学研究所 准教授) | 109 |

[総合防災科学分野]

第29回研究助成金受領者研究報告

遠心模型実験による降雨時の斜面崩壊実験

(大阪公立大学 大学院工学研究科 都市系専攻 助教 岡田 広久) 115

※各分野・年度毎の報告件名・研究者名は順不同です。

目次の所属・役職名は、助成研究完了時点のものです。

各報告中に記載の所属・役職名と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 | 19.94億円(2024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2026年1月～2027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 | - | - | - | - | 28 | 19,290 |
| 2015 (H27) | 25 | 22,650 | 18 | 2,830 | - | - | - | - | 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) | 16 | 15,220 | 12 | 2,722 | 4 | 360 | 3 | 1,200 | 35 | 19,502 |
| 2024 (R06) | 17 | 16,290 | 10 | 2,000 | 4 | 338 | 5 | 1,750 | 36 | 20,378 |
| 2025 (R07) | 17 | 16,590 | 10 | 2,351 | 0 | 0 | 3 | 1,200 | 30 | 20,141 |
| 合 計 | 713 | 957,858 | 422 | 71,307 | 66 | 5,455 | 193 | 61,547 | 1,394 | 1,096,167 |

注) 2014、2015 年度の「研究成果の出版助成」と「研究発表会等の開催助成」は、募集休止

電力のパケット化にもとづくモータ駆動システムの開発

京都大学 大学院工学研究科
助教 持山 志宇

1. はじめに

電力のパケット化とは、従来連続値のフローとして取り扱われてきた電力を、ペイロードとよばれる単位量の電力からなる時系列により表すことでデジタル化し、かつそれらに由来電源や宛先負荷などの情報を表すデジタル信号のタグ(情報タグとよぶ)を付与することを指す [1]. ここで、電力のペイロードへの分割および情報のタグ付けはすべて電力パケットルータとよばれるスイッチング回路により物理層で実現される [2, 3]. 図 1 に電力パケットおよび電力パケットルータにより構成される電力パケット伝送システムの例を示す. 電力パケットはペイロードの前と後に付与された、それぞれヘッダおよびフッタとよぶ情報タグにより構成される. 電力パケットルータは半導体スイッチとキャパシタを基本要素とする回路をもつ. スwitchの開閉により電力の伝送または遮断を制御するとともに、電圧の高低を1/0に対応づけることで情報タグの生成を行う. さらに電力パケットルータの各ポートには情報タグの読み取り回路が配されており、電力パケットルータ間の電力パケット伝送において受信側が情報タグをその電圧波形の基準値に対する高低により読み取

る. キャパシタはある電力パケットルータが受け取った電力を別のルータに転送する際のバッファとして機能する. このバッファの存在により、多段接続された電力パケットルータにおいて情報タグを保持した伝送が可能となる [2].

以上で述べた物理層における情報のタグ付けは、電力をその由来や宛先ごとに識別する Traceability ないし Coloring [4, 5] の考え方を、物理的担保をもって実現することにつながる. この観点で、国内外で複数のグループにより報告されている Energy Internet [6], Energy packet [7] などの概念(電力の分配とそれにかかる情報を別チャンネルで仮想的に管理する手法)と提案手法との間には決定的な違いがあるといえる.

Traceability にもとづく電力管理を行うことの利点のひとつに、複数の電源および負荷からなる電源系の構築において、電源バスを用いない構成が可能となる点がある. 従来の多段電力変換器構成 (Multi-converter system) [8] では、バスを介し接続された電力変換器群がそれぞれの電源または負荷に対応し配される. このとき単一の変換器がそれ自身安定に動作するように設計されていたとしても、バスを介した複数の変換器間の相互

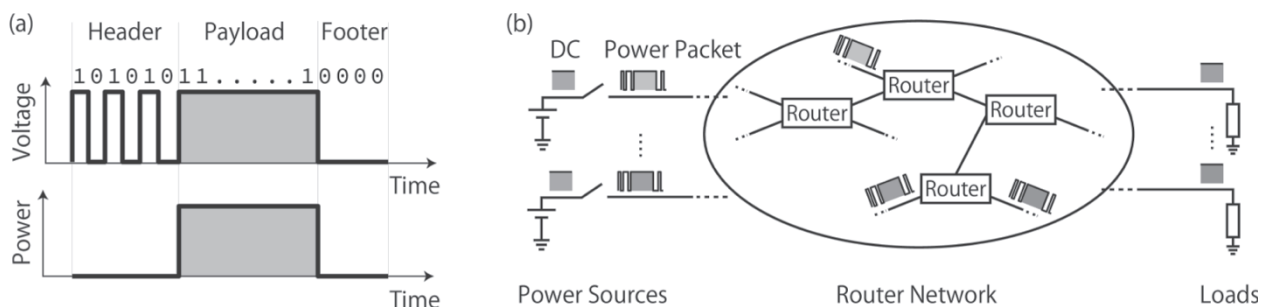


図 1: 電力のパケット化とルーティングの概要.

作用により、バス電圧の不安定化が生じることが報告されている [9,10]. 本研究はこの課題に対し、バスを廃した新たな電源系の構成によりアプローチするもので、電源および負荷が複数存在し、かつそれらの利用可能性が動的に変化する電源系の最適な運用を実現することを目標とする。

上記の目標達成のための基盤技術開発として、本助成を受けた2年間では、最も重要な負荷のひとつであるモータを扱える電力パケット伝送システムの開発とその実機検証について取り組んだ。より具体的には、モータ負荷がもつ主要な動作モードである力行および回生の両方を取り扱える双方向電力パケットルーティングのシステム開発 [成果 A], ならびにパケット化された電力の伝送制御にもとづくモータ駆動システム [成果 B-D] の開発を主に行った。以下では、これら2項目に関して得られた成果について順に述べる。

2. 双方向電力パケットルーティングのシステム開発

提案手法は、双方向電力パケットルータのハードウェア提案にもとづき、双方向の負荷要求を電源系に存在する複数の(sink動作をするバッテリーを含む)電源に最適に割り当てる方法を与えるものである。先行研究 [11] において、各ポートの入出力の別を問わず統一的にルーティングが可能な双方向電力パケットルータの回路構成が提案され、それを用いた実験により任意方向で電力パケット伝送が可能であることが示された。しかし、同提案は電力伝送のための回路としての双方向性の担保が主眼であり、双方向の負荷要求に対しどのようにルーティングを実施すればよいか、言い換えると情報タグによりどんな信号をどのように伝送しルータのスイッチ制御を行えば双方向伝送が実現できるか、というソフトウェア側の検討を欠いていた。本提案はその方法を示すことで、既報のハードウェアと合わせて双方向伝送技術を確立するものである。

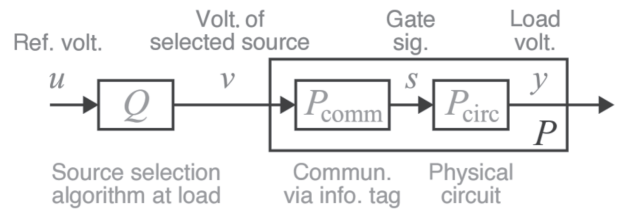
2.1 手法

本手法は、A. 双方向の負荷要求を電力パケットの時系

列として量子化し適切な電源を選択する量子化アルゴリズムと、B. 選択された電源と負荷との間のルーティングを実現するための情報タグの伝送プロトコルの2つにより構成される。

Aのアルゴリズムは、信号の量子化手法のひとつである動的量子化器を電力分野に応用したものである。図2に当該アルゴリズムの概要を示す。電力パケットへの由来電源の割当ては、負荷の動特性モデル (P_{circ}) ならびに利用可能な電源の候補の情報 (P_{comm}) にもとづき、負荷要求の充足に対する電力のパケット化の影響を最小限に抑えるよう設定される。最適な電力パケット系列を与える量子化器 Q は、負荷動作の参照値 u と電力パケットとして実際に入力された値 v との差の履歴を考慮して出力を決定する。このとき、過去の履歴の影響を考慮する際の重みを表すパラメータが最適化設計の対象となる。これまでに単方向伝送について同手法の適用が検討されていた [12] が、回生方向を含む双方向負荷要求の割当ては本成果により初めて実現された。

Bは上記で定められた電源の割当て情報にもとづき、各電力パケットのヘッダ部における負荷側ルータから電源側ルータへの情報伝送を行う方法を規定するものである。図3に伝送プロトコルの概要を示す。ここでポイントとなるのは、負荷要求の正負(力行または回生)によらず、情報タグの伝送方向を負荷から電源への upstream



$$P_{\text{circ}} : \begin{cases} x(k+1) = Ax(k) + Bv^T s(k) \\ y(k) = Cx(k) \end{cases}$$

$$P_{\text{comm}} : s(k) = \begin{cases} [1, 0]^T & \text{if } v = E_1 \\ [0, 1]^T & \text{if } v = E_2 \end{cases}$$

$$Q : \begin{cases} \xi(k+1) = \overline{A_Q} \xi(k) + \overline{B_Q} (v(k) - u(k)) \\ v(k) = \mathbf{V} s(k) = \mathbf{q}(\overline{C_Q} \xi(k) + u(k)) \end{cases}$$

□ : To be optimized

図2: 電力の量子化アルゴリズムの概要。

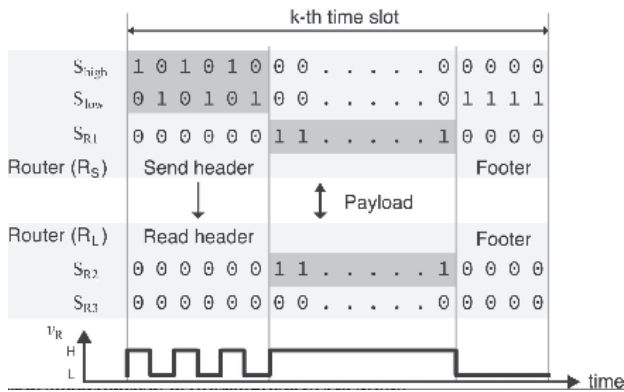


図 3: 電力パケット伝送プロトコルの概要.

とした点である. 従来の電力パケット伝送システムの検討では, 電力と情報の伝送方向が一致することを前提としたシステム設計がなされていたが, この制約を取り除いたことで双方向伝送の管理が可能となった.

2.3 結果

提案システムの検証を図 4 に示す 2 電源構成により行った. 一方の電源は sink 機能をもたない単方向電源, 他方はバッテリーを想定した双方向電源であり, それぞれ 12 V, 3.6 V の電圧を設定する. ここで, 双方向の負荷需要は容量性負荷の設定により表現されているが, モータのような誘導性負荷についても同様の手法で量子化器 Q の設計が可能であることに注意する.

まず, 負荷要求充足を電圧の測定結果から確認する. 図 5(a)は電力パケットを用いた場合の測定結果に加え, 比較として仮想的に連続値を入力とした場合の数値計算結果を示している. これら 2 つのプロットがほぼ一致していることから, パケット化にもとづく電源系が従来の連

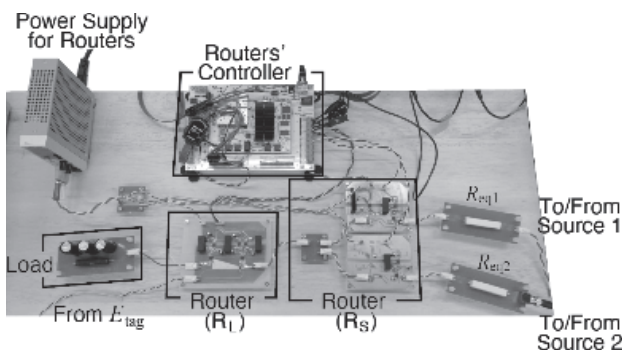


図 4: 双方向ルーティング実験系の概要.

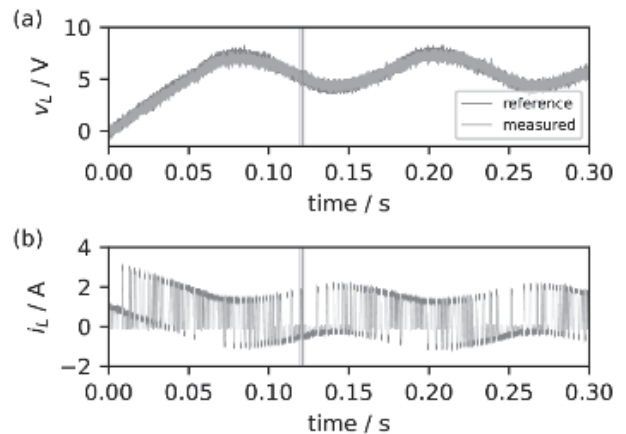


図 5: 双方向ルーティングの結果. (a) 負荷電圧の測定値. (b) 電流の測定値.

続値制御にもとづく電源系と比較して負荷電圧制御の観点で同等の性能をもつことを示す.

次に, 電力パケットが伝送する電力の双方向性を確認する. 図 5(b)は電流の測定値を, 負荷への流入方向を正として示す. 電流値の正負を観察することで, 双方向の電流がパケットごとに生じていることが確認できる. 特に, 負荷電圧の変化と電流波形を同時に観察すると, 電力伝送の方向が容量性負荷の蓄積エネルギーの変化によって決定されることがわかる. 負荷電圧が上昇すると高い電圧をもつ電源がより頻繁に選択され, 平均して正(力行方向)の電力伝送が発生する. 負荷電圧が低下すると, 低い電圧の電源(バッテリー)がより頻繁に選択され, 平均して負(回生方向)の電力伝送が発生する.

3. 電力パケットによるモータ駆動システムの開発

前節の結果は回生を含む負荷駆動の実現可能性を示す一方で, 負荷としてモータではなく模擬的な回路が設定されていた. 本節では, 電力パケットによるモータ駆動について検討する. 以下では, 電力のパケット化を適用した電源系によるモータ駆動のための基本的なシステム構築と, それをもとにした, より高度なモータ駆動についてトルクリップル低減を指標に検討する.

3.1 情報タグにもとづくモータ駆動

3.1.1 手法

本研究では、駆動対象のモータとしてスイッチトリラクタンスモータ [13] を設定する. この選択は、同モータは同期機などの交流モータと異なり直流電力により駆動されるため、同じく直流電力の伝送を前提とする電力パケット伝送システムとの親和性が高いことによる.

スイッチトリラクタンスモータはステータ相の巻線に流す電流をロータ位置に対応して切り替えることで回転トルクを得る. このとき、ある励磁相について電流を流す区間をロータ角度の閉区間に対し定義し励磁区間とよび、区間中の角度の最小値を点弧角、最大値を消弧角とよぶ [13].

提案法では、各ステータ相への給電の切り替えを情報タグにもとづく電力パケットのルーティングにより実現する. これにより、第 1 節で述べたように、従来用いられていた電力変換器が前提としていたバスによらない電源系の構築が、モータ負荷に対しても可能となる.

図 6(a)に実験系の概要を示す. モータがもつ 3 つの励磁相に対応する 3 出力ポートをもつルータにより、電源から伝送された電力パケットを分配する.

3.1.2 結果

図 6(b)に伝送された電力パケット系列を、同図(c)にその情報タグ部分の拡大図をそれぞれ示す. さらに、情報タグによりルーティングされた結果、各励磁相に生じた電流の測定結果を同図(d)に示す. これらの結果から、モータの回転に応じて切り替わる励磁すべき相に電力パケットがルーティングされたことが確認される.

3.2 電力パケット伝送制御によるトルクリップル抑制

3.2.1 手法

スイッチトリラクタンスモータの出力トルクの大きさは、流れる電流の大きさならびにロータ位置によって変化する [13] ため、ある励磁区間中の給電のレギュレーシヨ

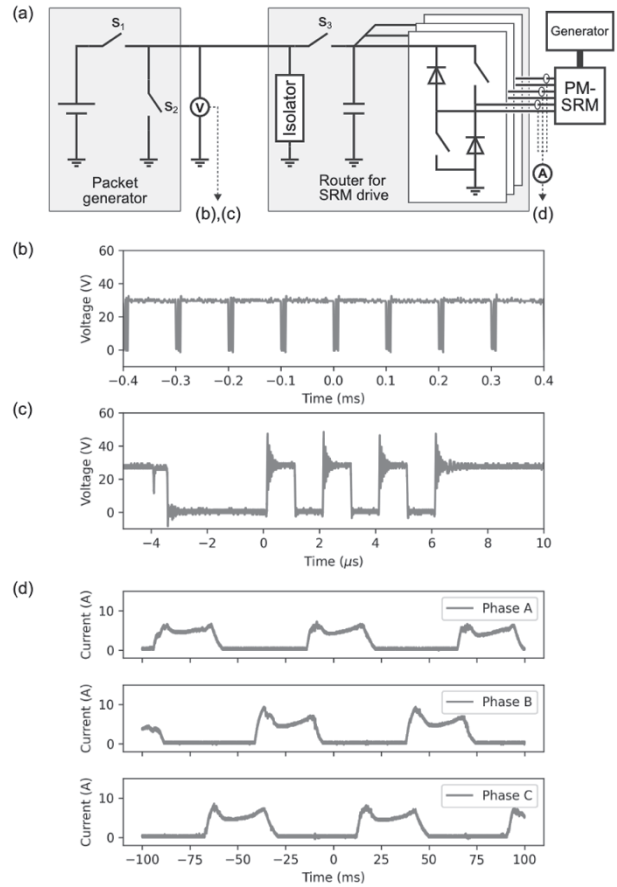


図 6:電力パケットによるスイッチトリラクタンスモータの駆動実験結果. (a) 実験系の概要. (b) 電力パケットの電圧時系列. (c) 情報タグ部分の拡大図. (d) 各相の電流波形の測定結果.

ンが一般に行われる [13]. 本研究では電力パケット伝送システムの適用を前提とすることから、励磁区間は複数の(電力パケット時間長と等しい)時間スロットからなる系列により構成され、各スロットにおける電力パケット供給の有無の選び方によって異なるトルクの時系列が得られる. そこで以下では、トルクリップルを指標として最適な電力パケットの系列の選択を考える.

電力パケット系列の設定として、予備実験の結果から、励磁相変化時から一定数(本報告では 12 とした場合の結果を示す)の電力パケット系列をバイナリ列とし、とりうる系列の全探索を実施する. これにより、トルクリップルの改善可能性について検証する. トルクリップルは得られたトルク時系列の最大値と最小値の差により定義する.

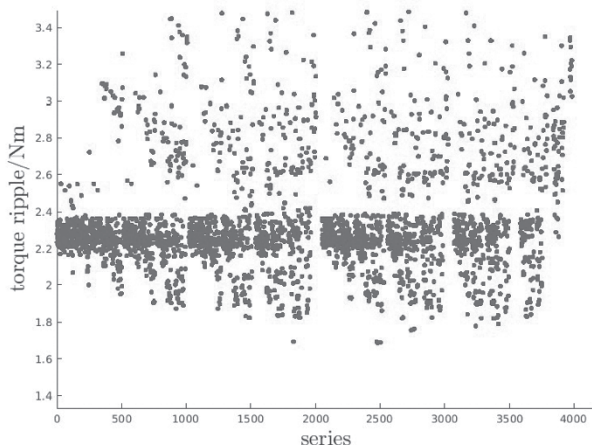


図7:各系列のトルクリップル.

3.2.2 結果

図7に系列ごとに得られたトルクリップルの値を示す。ただし図の可視性のため、明らかに大きなリップルを生じた系列については図から除外している。さらに、この図中で最もトルクリップルが小さい系列を与えたときのトルクの時系列を、スイッチトリラクタンスモータの制御則として標準的に用いられる電流ヒステリシス制御 [13] を適用した場合と比較したものを図8に示す。これらの結果より、電力パケットの系列を適切に設定することで、およそ10%程度リップルの低減が実現されることが確認された。

4. まとめ

本研究では、モータを負荷として取り扱うことができる電力パケット伝送システムの開発を行った。まず、モータ負荷がもつ主要な動作モードである力行および回生の両方を取り扱える双方向電力パケットルーティングのシステム開発を実施し、双方向の負荷電力のパケット化の手法ならびにその情報タグによるルーティングのプロトコルを提案した。さらに、電力パケットによるスイッチトリラクタンスモータの駆動システムを開発し実機を用いた実験により検証を行うとともに、電力パケットの系列を変化させることでより良い運転状態を達成できる可能性を

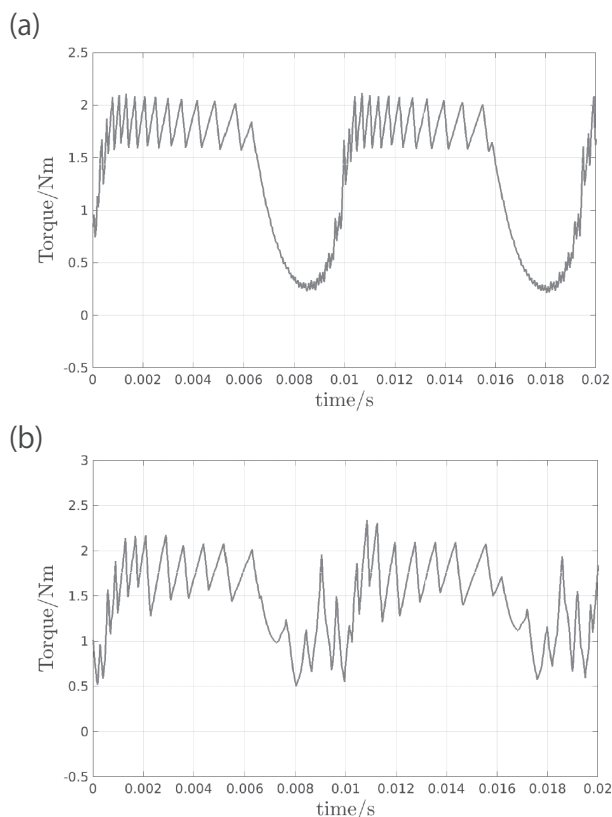


図8:トルク時系列. (a) 電流ヒステリシス制御を適用した場合. (b) 図7でリップルが最小となる系列を適用した場合.

示した。

以上の結果は、電力のパケット化というコンセプトについて、これまでの原理検証から産業応用を見据えた実用化へと飛躍させる大きな一歩となる。とくに、応用上重要なモータ負荷の駆動を実機により検証したことは大きな意味がある。今後は、より現実の電源系に近い状況、例えば複数のハーベスティングを含む電源群と複数負荷との電力マネジメントを実現するシステムの開発に取り組む予定である。

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、本研究の一部は京都大学大学院工学研究科電気工学専攻 引原隆士教授(当時)、中村武恒教授、ならびに大学院生(当時)の樋渡建人氏、川染陸人氏との共同研究として実施されたものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] 引原隆士, “電力のパケット化とルーティング技術,” 情報処理, vol. 51, no. 8 (2010).
- [2] R. Takahashi, K. Tashiro, and T. Hikihara, “Router for Power Packet Distribution Network: Design and Experimental Verification,” IEEE Transactions on Smart Grid, vol. 6, no. 2 (2015).
- [3] S. Mochiyama, T. Okuda, and T. Hikihara, “Power Packet Dispatching With Shared Power Line: Experimental Verification for Industrial Applications,” IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Industrial Electronics, vol. 2, no. 2 (2021).
- [4] J. Bialek, “Tracing the flow of electricity,” IEE Proceedings – Generation, Transmission and Distribution, vol. 143, no. 4 (1996).
- [5] S. Javaid, T. Kato, and T. Matsuyama, “Power Flow Coloring System Over a Nanogrid With Fluctuating Power Sources and Loads,” IEEE Transactions on Industrial Informatics, vol. 13, no. 6 (2017).
- [6] H. Sun and N. D. Hatziargyriou, “Energy Internet [Scanning the Section],” Proceedings of the IEEE, vol. 110, no. 12 (2022).
- [7] E. Gelenbe and E. T. Ceran, “Energy Packet Networks With Energy Harvesting,” IEEE Access, vol. 4 (2016).
- [8] A. Emadi and M. Ehsani, “Multi-converter power electronic systems: definition and applications,” in Proceedings of 2001 IEEE 32nd Annual Power Electronics Specialists Conference (IEEE Cat. No.01CH37230), vol. 2 (2001).
- [9] A. Emadi, A. Khaligh, C. H. Rivetta, and G. A. Williamson, “Constant power loads and negative impedance instability in automotive systems: definition, modeling, stability, and control of power electronic converters and motor drives,” IEEE Transactions on Vehicular Technology, vol. 55, no. 4 (2006).
- [10] M. A. Hassan et al., “DC Shipboard Microgrids With Constant Power Loads: A Review of Advanced Nonlinear Control Strategies and Stabilization Techniques,” IEEE Transactions on Smart Grid, vol. 13, no. 5 (2022).
- [11] N. Yoshida, R. Takahashi, and T. Hikihara, “Power Regeneration from DC Motor with Bidirectional Router in Power Packet Dispatching System,” IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs, vol. 67, no. 12 (2020).
- [12] S. Mochiyama and T. Hikihara, “Packet-based feedback control of electrical drive and its application to trajectory tracking of manipulator,” International Journal of Circuit Theory and Applications, vol. 47, no. 4 (2019).
- [13] リラクタンストルク応用電動機の技術に関する調査専門委員会, “リラクタンストルク応用モータ,” 電気学会 (2016).

成果発表

- A. S. Mochiyama, K. Hiwatashi, and T. Hikihara, “Upstream Allocation of Bidirectional Load Demand by Power Packetization,” International Journal of Circuit Theory and Applications (2025)
- B. S. Mochiyama and T. Nakamura, “Demonstration of On-road Vehicle Drive with Electric Motor Fed by Power Packets,” in Proceedings of 2023 IEEE 32nd International Symposium on Industrial Electronics (2023), pp. 1-4.
- C. 川染陸人, 持山志宇, “電力パケットを用いたSRモータ駆動時の相電流測定に関する検討,” 自動制御連合講演会講演論文集, vol. 67 (2024), pp. 421-425.
- D. 川染陸人, 持山志宇, “電力パケットにより駆動されるスイッチトリラクタンスマータのトルクリップル抑制に関する一検討,” システム制御情報学会研究発表講演会講演論文集, vol. 68 (2024), pp.405-409.

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

デザイン型二面性パッシベーション分子によるペロブスカイト太陽電池の高性能化

大阪大学大学院 工学研究科

准教授 石割 文崇

(現所属)東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 准教授

1. 緒言

有機-無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池(PSC)は、その高い光電変換効率と低コスト製造の可能性により、次世代太陽電池として注目を集めている [1,2]。

PSC は、ヨウ化鉛などを主成分とするペロブスカイト結晶層を光吸収層とし、高い吸収係数と低い励起子束縛エネルギー、長いキャリア拡散長などの優れた特性を持つ。実際に、変換効率は既に 26%を超える水準に達しており、単接合型のシリコン太陽電池に匹敵するレベルである [3]。

しかしながら、実用化に向けては、湿度、熱、光などの環境因子に対する安定性の確保が依然として大きな課題である。特にペロブスカイト層と電子輸送層(ETL)・ホール輸送層(HTL)との界面に生じる欠陥準位は、キャリアの再結合による効率低下と、化学的分解を誘発する要因として知られている [4]。これに対し、ペロブスカイト層表面に界面修飾剤を導入し、欠陥をパッシベートするアプローチが有効であることが数多く報告されている [5,6,8,10]。

従来のパッシベーション分子には、アンモニウム塩、双性イオン、ルイス塩基性の小分子、ポリマーなどが用いられてきたが、これらはしばしば単一の機能(例えば配位能や疎水性)しか持たず、複数の性能(パッシベーション、水の侵入抑制、電荷移動促進)を両立することが難しかった。

本研究では、これらの課題を克服するために、二面性(バイフェイシャル)構造を有する新規パッシベーション分子(PM)および三方向対称性(C3 対称性)を有するトリュクセン誘導体(TRX)を設計・合成し、PSCに適用することで、効率および安定性の両立を図った。本研

究は、我々が以前に報告した ACS Applied Materials & Interfaces 誌の先行研究を発展させたものである [7]。また、最近の研究では、分子設計によってキャリア移動度や界面整合性が大きく変化することが示されており [9-15]、本研究でもその観点を重視している。

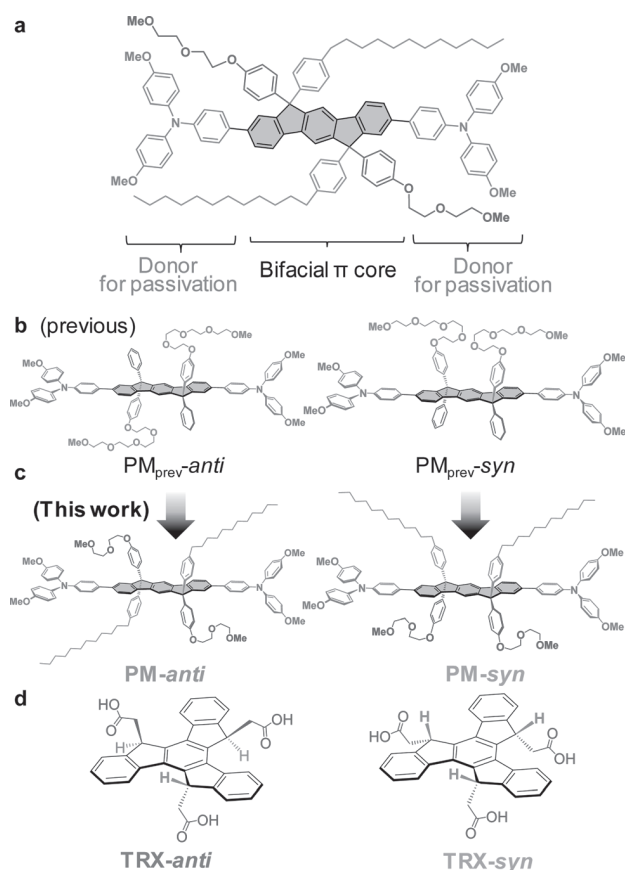


図 1. PM および TRX 分子の構造図

2. 実験方法

二面性分子分子設計の要点は、 π 共役骨格の両面に、異なる物性を持つ官能基を配置する点にある(図 1a)。PM 分子は、中心にインデノフルオレン (IDF) 骨格

を持ち、その両側に疎水性のアルキルフェニル基と親水性のジエチレングリコールフェニル (DEG-Ph) 基を配置した構造をとる (図 1b)。C2 対称性を持つ syn 型と anti 型の異性体を合成し、それぞれの特性を比較した。

一方、TRX 分子は三方位に拡張可能なトリュクセン骨格を持ち、同一面に三つのカルボン酸基を導入した syn 型と、上下に分かれる anti 型の二種類を用いた (図 1c)。これにより、 π 面の上側には疎水性の炭化水素基、下側には Pb²⁺と配位可能なカルボキシル基が配置される。

各分子の光物性は紫外可視吸収分光 (UV-Vis) により測定され、吸収端の違いが π 共役系の拡張性を反映していることがわかった (図 2a)。エネルギーレベルは光電子収量分光 (PYS) により測定された (図 2b)。また、パッシベーション効果と電荷移動挙動の解析には、定常 PL (図 3a)、時間分解 PL (TRPL, 図 3b)、および時間分解マイクロ波伝導度 (TRMC, 図 4a) 測定が用いられた。さらに、疎水性の評価には接触角測定 (図 4b)、結晶構造の変化評価には 2 次元 GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) 測定を用いた。

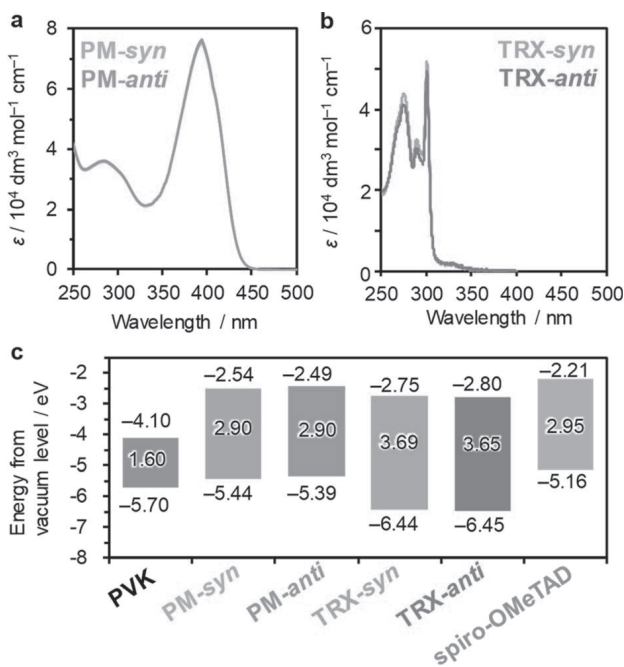


図 2. 吸収スペクトルおよびエネルギーレベル図

3. 結果および考察

PM-syn および PM-anti の比較では、いずれの分子もペロブスカイト層上に均一に被覆可能であり、光吸収スペクトルはほぼ同一であった (図 2a)。電子状態が骨格全体に分布しており、官能基の違いが光物性に大きく影響しないことが示唆される。

PYS 測定により、PM-syn および PM-anti の HOMO 準位はそれぞれ -5.44 eV および -5.39 eV であり、ペロブスカイトの VBM とスピロ-OMeTAD との間に位置している (図 2b)。これにより、PVK → PM → HTL というホール輸送のカスケード構造が形成され、効率的なホール抽出が可能となる。

PL および TRPL 測定では、PM-syn による PL 消光が最も強く (図 3a)、TRPL 寿命も最も短かった (図 3b) ことから、ホール移動効率が最も高いことが確認された。TRMC 測定でも同様に、PM-syn 処理によりホール寿命が最も短縮され (図 4a)、ホールの迅速な抽出が示された。

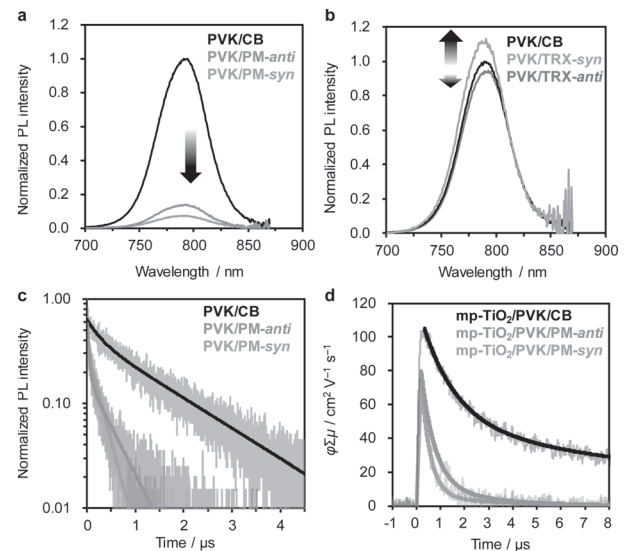


図 3. PL・TRPL・TRMC 測定結果

TRX-syn と TRX-anti については、光吸収と HOMO 準位は類似していたが、TRX-syn による PL 強度の増加と TRPL 寿命の延長が観察され、欠陥準位のパッシベーション効果がより顕著であることがわかった (図

3a,b)。TRMC でも TRX-syn ではホールが長く残存しており、TRX は主に欠陥抑制効果に寄与することが示唆された。

接触角測定では、PM-syn および PM-anti によって処理したペロブスカイト表面は接触角が 90 度以上となり、明確な疎水化が達成された(図 4b)。一方、TRX 系では疎水性の向上は見られなかったが、これは塗布溶媒の違いや濃度の低さによるものと推察された。

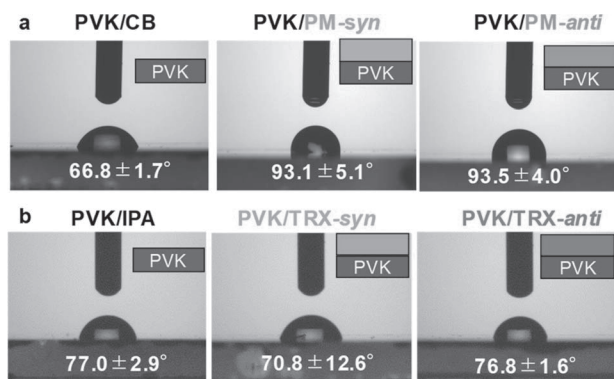


図 4. 接触角測定画像

また、ペロブスカイト層の結晶構造に対する影響を調べるために実施した 2 次元 GIXRD 測定では、未処理のペロブスカイト膜ではランダムな配向性を示すリング状の回折パターンが観察されたのに対し、PM-syn および TRX-syn で処理した試料では、(100)および(110)面に対応する回折スポットの強度が増加し、結晶配向性が向上していることが示された(図 5)。特に TRX-syn を用いた場合、結晶成長方向の一軸配向性が高くなり、界面近傍における結晶性の向上が確認された。この構造秩序の向上は、キャリアの輸送性やデバイス全体の安定性の向上にも寄与すると考えられる。

J-V 特性では、PM-syn および PM-anti 処理によって PCE がそれぞれ 18.79%、18.71%に改善され、対照群(17.98%)よりも高い値を示した(図 6a)。さらに、TRX-syn 処理では PCE が 19.76%と最も高く、TRX-anti(18.70%)や対照群よりも良好な性能を示した(図 6b)。TRX-syn による欠陥パッシベーションと水の浸入防止効果が、長期安定性の向上にも寄与し、50 日後の PCE

保持率は 73%であった。

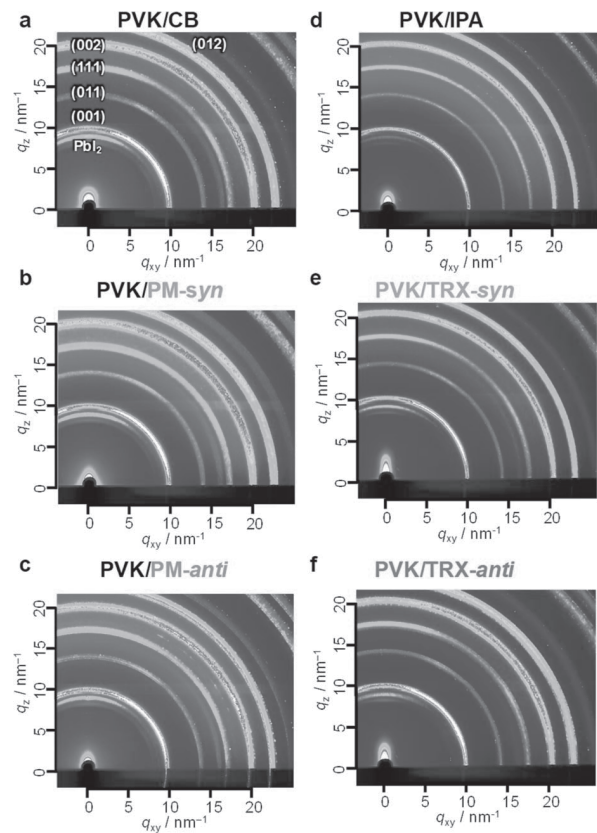


図 5. GIXRD 測定結果

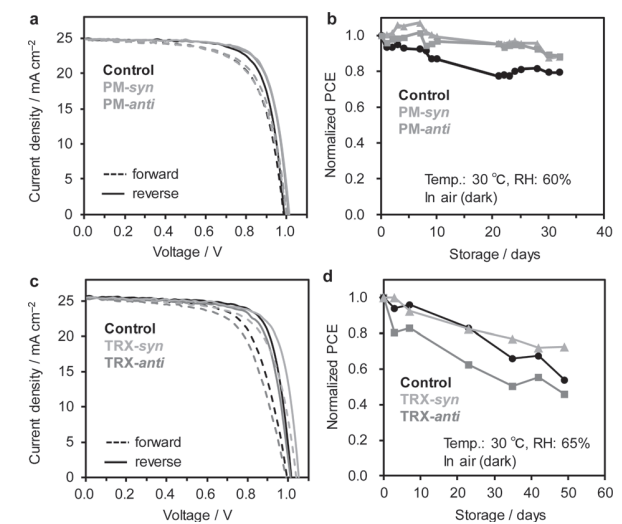


図 6. J-V 特性と安定性評価

4. まとめ

本研究では、分子の立体構造と官能基配置を精緻に設計したバイフェイシャル分子によって、ペロブスカイト

太陽電池の性能と耐久性の向上を達成した。C2 および C3 対称性を活用した二面性分子は、単なる欠陥修飾に留まらず、水分バリア、電荷移動の促進といった複合的な機能を発揮し、従来型分子にはない新たな設計指針を提示した。

今後は、より導電性に優れた側鎖の導入や、p-スタック構造の最適化、界面電子構造の精密制御に向けた研究展開が期待される。また、本研究の知見は PSC だけでなく、有機 EL、OFET、フォトディテクタなど他の有機・ハイブリッドデバイスへの展開も期待される。

その他にも、C₂キラルな二面性インダセノジチオフェン(IDT)骨格を有するπ共役系ポリマーを開発し、近年注目されている物性である CISS(Chirality Induced Spin Selectivity: 不斉誘起スピン選択性)について調査した。そのスピコート薄膜(膜厚約 23 nm)は、スピン偏極率約 70%の優れたスピンフィルターとして機能することを見出した(図7)。

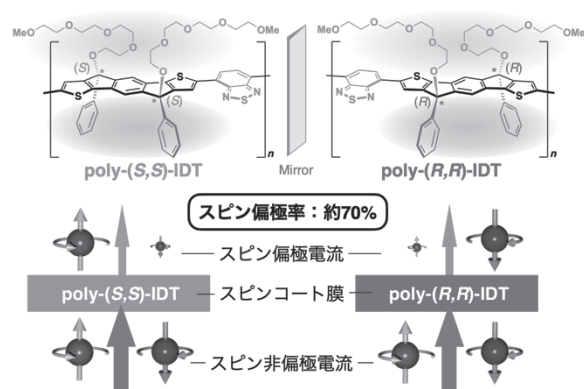


図 7. C₂キラルな二面性インダセノジチオフェン(IDT)骨格を有するπ共役系ポリマーの CISS 特性

さらに、上記で開発した TRX-syn の光学活性体が、Ag(111)清浄表面で非常に高規則的に吸着し得ることを、走査型トンネル顕微鏡(STM)、角度依存吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)により見出した。これは、TRX-syn がホモキラルな分子三脚として機能することを示す結果であり、CISS 特性と分子配向の関係性を解明するプラットフォームとして機能する可能性がある(図8)。

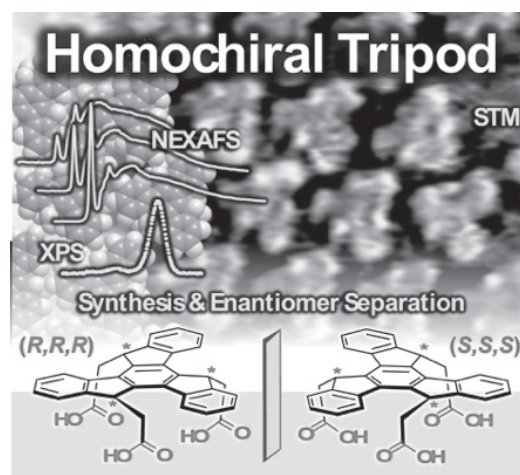


図 8. 光学活性な TRX-syn の表面吸着特性。

このように本研究では、基礎から応用に大きく跨る成果を残すことができたと言える。

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の助成を受けて行いました。また、本研究に協力していただいた、国立大学法人大阪大学大学院工学研究科化学専攻大学院生の Li Shuangさん、室谷一晴さん、箕井七希さん、大峰拓也さん、Scott Zorn さん、Mikhail Pylnev 特任助教、西久保 綾佑 助教、佐伯 昭紀教授に厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] F. Li, F. R. Lin and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, 2024, 36, 2307161.
- [2] H.-S. Kim and N.-G. Park, *Adv. Energy Mater.*, 2024, 13, 2400089.
- [3] P. Zhu, C. Chen, J. Dai, Y. Zhang, R. Mao, S. Chen, J. Huang and J. Zhu, *Adv. Mater.*, 2024, 36, 2307357.
- [4] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050–6051.
- [5] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, J. S. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel and N.-G. Park, *Sci. Rep.*, 2012, 2, 591.
- [6] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami

-
- and H. J. Snaith, *Science*, 2012, 338, 643–647.
- [7] N. Minoi, F. Ishiwari, K. Murotani, R. Nishikubo, T. Fukushima and A. Saeki, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15, 6708–6715.
- [8] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith and R. J. Nicholas, *Nat. Phys.*, 2015, 11, 582–587.
- [9] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza and H. J. Snaith, *Science*, 2013, 342, 341–344.
- [10] D. A. Valverde-Chavez, C. S. Jr. Ponseca, C. C. Stoumpos, A. Yartsev, M. G. Kanatzidis, V. Sundstorm and D. G. Cooke, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 3700–3707.
- [11] H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase and S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 13818–13825.
- [12] Y. Zhao, F. Ma, Z. Qu, S. Yu, T. Shen, H.-X. Deng, X. Chu, X. Peng, Y. Yuan, X. Zhang and J. You, *Science*, 2022, 377, 531–534.
- [13] J. Park, J. Kim, H.-S. Yun, M. J. Paik, E. Noh, H. J. Mun, M. G. Kim, T. J. Shin and S. I. Seok, *Nature*, 2023, 616, 724–730.
- [14] M. K. Rao, D. N. Sangeetha, M. Selvakumar, Y. N. Sudhalkar and M. G. Mahesha, *Sol. Energy*, 2021, 218, 469–491.
- [15] Y. An, J. Hidalgo, C. A. R. Perini, A. F. Castro-Méndez, J. N. Vagott, K. Bairley, S. Wang, X. Li and J.-P. Correa-Baena, *ACS Energy Lett.*, 2021, 6, 1942–1969.
- “Chiral bifacial indacenodithiophene-based π -conjugated polymers with chirality-induced spin selectivity”
S. Li, *F. Ishiwari, S. Zorn, K. Murotani, M. Pylnev, K. Taniguchi, A. Saeki
Chem. Commun. 2024, 60, 10870–10873 (DOI: 10.1039/D4CC03292F).
- “Homochiral Carboxylate-Anchored Truxene Tripods: Design, Synthesis, and Monolayer Formation on Ag(111)”
*F. Ishiwari, T. Omine, A. Saeki, K. Munro, *M. Buck, *M. Zharnikov
Chem. Eur. J. 2025, 31, e202404750 (DOI:10.1002/chem.202404750)

成果発表:

“Evolving bifacial molecule strategy for surface passivation of lead halide perovskite solar cells”

N. Minoi, *F. Ishiwari, T. Omine, K. Murotani, R. Nishikubo, *A. Saeki

Sustainable Energy Fuels 2024, 8, 4453–4460 (DOI:10.1039/D4SE01096E).

超小型 IoT デバイスの自立電源化に向けた超小型太陽電池の 高効率利用システムの研究

神戸大学大学院工学研究科
技術専門職員 松本 香

1. 緒言

近年、センサネットワークやウェアラブル機器、スマートホームなどの分野で IoT (Internet of Things) デバイスの普及が急速に進んでいる。これらのデバイスは、環境情報の収集や制御、通信などを行うために常時稼働が求められるが、電源供給や電池交換の手間が課題となっている。特に、超小型 IoT デバイスでは、サイズや設置場所の制約から、自立電源化が重要な技術課題となっている。

このような背景のもと、環境中に存在する未利用エネルギーを活用するエネルギーハーベスティング技術が注目を集めている。中でも、微弱なエネルギーを収集・変換して電力として利用するこの技術は、電源供給が困難な場所や電池交換が困難な小型電子機器に対して、有望な電源ソリューションとして期待されている。

エネルギーハーベスティングの対象となるエネルギー源には、振動、熱、電磁波、光などがあり、これらは我々の生活環境に広く分布している。その中でも光エネルギーは、太陽光や人工照明として日常的に存在し、空間的・時間的に安定して得られるという利点から、特に注目されているエネルギー源である [1-3]。

近年では、CMOS プロセスを用いて構成可能なオンチップフォトダイオードをハーベスタとして利用することで、小型かつ高集積なエネルギーハーベスティングデバイスの実現が期待されている [4-6]。スタンダード CMOS プロセスでは、P 型シリコン基板 (PSub) と N ウェル (NW) を用いてフォトダイオードを構成できる [6-8]。この構成では、PSub が GND に接続されるため、NW には負電圧が生成される。一方、CMOS 回路は正電源と GND 間で動作するため、フォトダイオードの発電電圧

(0.3~0.5 V) をそのまま利用することは困難であり、パワーマネジメント回路 (PMC) による昇圧が不可欠である。

また、ディープ N ウェル (DNW) と P ウェル (PW) を用いたフォトダイオード構成では、PW に正電圧を生成できる利点があるが、PSub と DNW を GND に短絡する必要があるため、DNW-PW 間の光生成電流が減少し、発電特性が劣化するという課題も報告されている [9-13]。この構成においても、発電電圧は 0.3~0.5 V と低いいため、PMC による昇圧が必要である。

オンチップで構成可能な昇圧回路としては、スイッチトキャパシタ型昇圧回路 (SC VBC: Switched Capacitor Voltage Boost Converter) が有効である。図 1 にフォトダイオードの電圧を昇圧するための SC VBC の構成を示す。SC VBC は、スイッチとキャパシタを用いて電荷を転送することで、コンパクトな構成で電圧を昇圧できる。特に、デジタル回路への電力供給を想定する場合、フォトダイオードの電圧を 2 倍以上に昇圧する必要がある。

DNW-PW 間のフォトダイオードを用いた場合、得られる電力は小さいものの、シンプルな回路構成で 2 倍昇圧が可能である。一方、PSub-NW 間のフォトダイオードはより大きな電力を得られるが、昇圧回路の構成が複雑化し、出力インピーダンスが大きくなるという課題がある。すなわち、フォトダイオードの発電特性と昇圧回路の構成にはトレードオフの関係が存在する。

本研究では、0.18 μm ディープ N ウェルオプション付き CMOS プロセスを用いて、2 種類のフォトダイオードとそれぞれに対応する昇圧回路 (Voltage Doubler: VD) を同一面積で構成し、発電特性および電力変換効率の比較評価を行った。さらに、負荷電流依存性を含む詳細な性能評価を通じて、オンチップ集積に適したフォトダイオードおよび昇圧回路の選定指針を明らかにした。

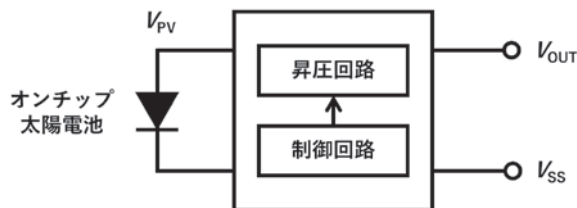


図1 昇圧回路システム.

2. 実験方法

2.1 CMOS フォトダイオードの構成

CMOS プロセスを用いたフォトダイオードにはいくつかの構成方法がある。以下では、P 型シリコン基板 (PSub)と N ウェル(NW)およびディープ N ウェル(DNW)と P ウェル(PW)を用いたフォトダイオードについて説明する。

図 2(a)に、PSub-NW 間に形成したフォトダイオードの断面構造を示す。PSub に NW を導入することで、フォトダイオード D1 を形成することができる。CMOS 回路では PSub を GND(Ground)とするため、NW には負電圧 ($-V_{NW}$)が生成される。

図 2(b)に、DNW-PW 間に形成したフォトダイオードの断面構造を示す。PSub に DNW と PW を導入することで、PSub-DNW-PW 間に直列接続構成のフォトダイオード D2 と D3 を形成することができる。DNW を GND とし、D3 を短絡し、D2 をフォトダイオードとして使用することで、PW に正電圧 (V_{PW})が生成される。

2.2 : SC VBC の構成

0.18 μm CMOS プロセスで構成されたフォトダイオードの出力電圧は、一般に 0.3~0.5 V と低く、デジタル回路の電源として利用するには、2 倍以上の昇圧が必要である。スイッチトキャパシタ型昇圧回路 (SC VBC)

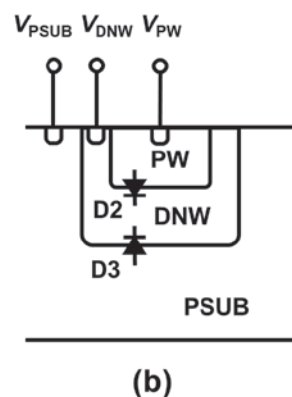
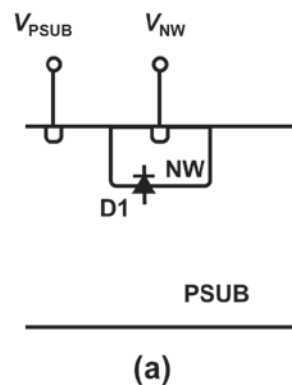


図2 オンチップ太陽電池の断面図

(a) NW/PSub (b) PW/DNW/PSub.

は、スイッチとキャパシタのみで構成可能であり、フルオンチップでの集積が容易である。また、SC VBC はカスケード接続により、より高い出力電圧 (V_{OUT})を得ることができる。そこで、昇圧回路の基本回路として、出力電圧を 2 倍に昇圧する SC 型電圧ダブラー (SCVD) を採用した。

図3(a)と3(b)に、オンチップフォトダイオードD1とD2のためのVBCの構成を示す。VBC i は、フォトダイオード D_i 、SCVD i 、Non-overlapping clock generation circuit (NOL i)、そしてDriver circuit (Driver i)から構成される ($i = 1, 2$)。マスタークロック信号 (CLK) をNOL回路に入力し、同時にオンとならない信号を生成する。この信号により、SCVDの低電圧側のスイッチを駆動する。SCVDの高電圧側のスイッチを駆動するために、ドライバ回路でノンオーバーラップ信号をフォトダイオードの電圧分だけレベルシフトし、SCVD を駆動する方式とした。

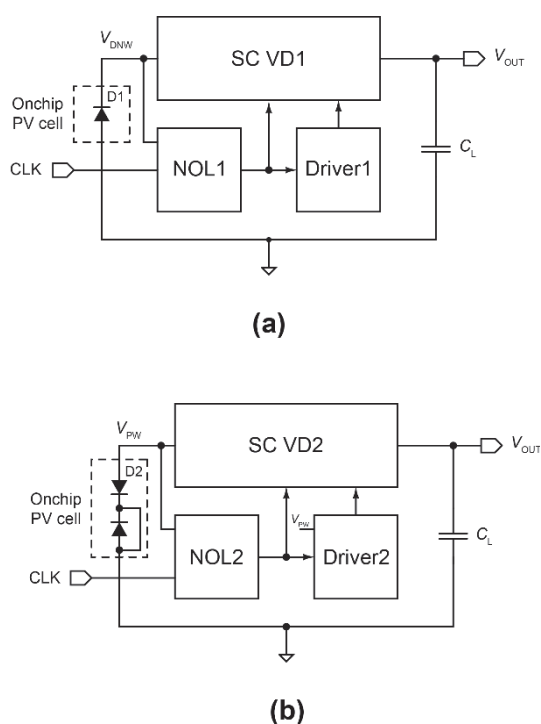


図3 ブロック図 (a) VBC1 (b) VBC2

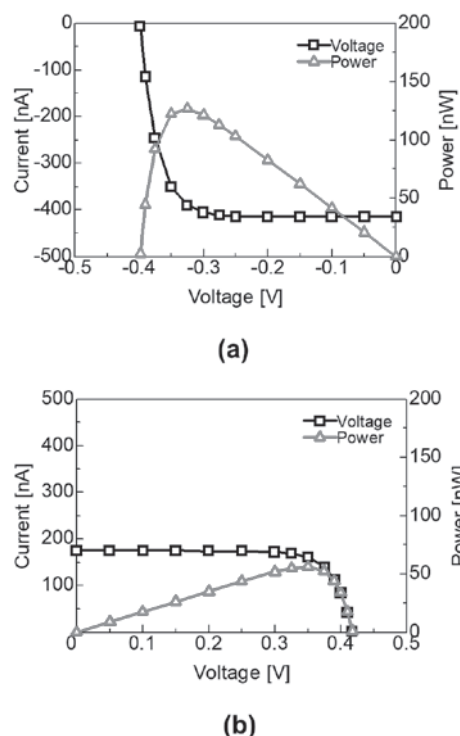


図4 オンチップ太陽電池のI-V特性と電力 (4000lx照射時)
(a) NW/PSUB (b) PW/DNW.

3. 測定結果および考察

フォトダイオード D1 と VBC1, フォトダイオード D2 と VBC2 を IC チップ に実装した. それぞれの面積は 0.16 と 0.48, 0.16 と 0.42 mm² とした. フォトダイオードは同一面積とし, VBC もほぼ同面積となるように設計を行った. なお, VBC の上部にはメタル配線による遮光を行った.

3.1 CMOS フォトダイオードの測定結果

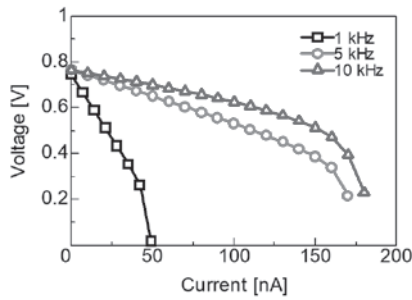
図4に、照度を 4000 lx としたときのフォトダイオードの I-V 特性を示す. 出力電力の絶対値は、出力電流と出力電圧の積を求め、それぞれの I-V 特性に合わせてプロットした. 図4(a)より、D1 の開放電圧、短絡電流、そして最大電力は、それぞれ -0.40 V、 -415 nA、 127 nW であった. また図4(b)より、D2 の開放電圧、短絡電流、そして最大電力は、それぞれ 0.42 V、 175 nA、そして 56

nW であった. フォトダイオード D1 と D2 は同一面積であるが、発電電力は D1 の方が大きい結果となった.

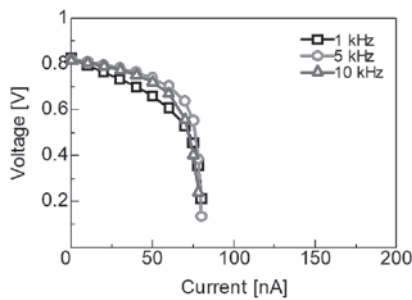
これは、D2 では、PSub-DNW 間を GND に短絡することで、DNW-PW 間の Photodiode の光生成電流が減少し、発電特性が劣化するためである. D1 と D2 の出力電圧は、 0.4 V 程度であった.

3.2 SC VBC の測定結果

SCVD1 と SCVD2 で使用するキャパシタの総容量は同一の 530 pF となるように設計した. 図5に、フォトダイオード D1 と D2 に照度 4000 lx の光を印加した際の SCVD1 と SCVD2 の出力電圧の負荷電流特性を示す. クロック周波数を 1 から 10 kHz に変化させて評価を行った. 無負荷時でクロック周波数 10 kHz のとき、SCVD1 と SCVD2 の出力電圧はそれぞれ 0.76 と 0.82 V であった. SCVD1 と SCVD2 の出力電圧 V_{OUT} は負荷電流の増大とともに低下し、それぞれ約 170 と約 70 nA で急激に



(a)



(b)

図5 出力電圧の測定結果 (a)VBC1 (b)VBC2.

低下した。これは図4で議論したように、SCVD1とSCVD2の出力特性がフォトダイオードD1とD2の生成電力に依存するためである。

クロック周波数を1から10 kHzに高くすると、SCVD1では出力電圧の負荷電流依存性が大幅に改善した。これはクロック周波数を上昇させることにより、SCVD1の電荷転送能力が向上し、出力インピーダンスが低下するためである。一方でSCVD2ではクロック周波数を上昇させても、出力電圧は大幅には改善しなかった。この理由は、この周波数範囲においてSCVD2の出力インピーダンスが十分に低く、クロック周波数を高くしても出力インピーダンスが低下しないことが一因であると考えられる。

図12に、電力変換効率(PCE)の負荷電流依存性を示す。PCEは、

$$PCE = P_{OUT} / P_{IN}$$

で表せる。ここで、 P_{IN} はフォトダイオードの生成電力であり、 P_{OUT} はSCVDの出力電力である。フォトダイオード

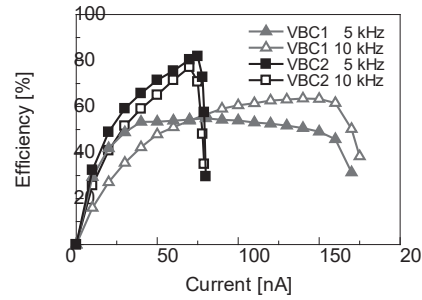


図6 電力変換効率 (PCE) の負荷電流依存性

の生成電力 P_{IN} は、それぞれ図4のフォトダイオードの最大発電電力から算出した。最大PCEは、SCVD1が10 kHzで64%、SCVD2が5 kHzで82%であった。

フォトダイオードとSCVDが占める面積はほぼ同一であるが、SCVD2は低い負荷電流範囲で、SCVD1は高い負荷電流範囲で高効率に動作した。フォトダイオードD2は生成電力が低く、SCVD2の出力インピーダンスが低いため、低い負荷電流範囲での効率が高くなった。一方で、フォトダイオードD1はD2よりも生成電力が大きいため、負荷電流範囲を大きくとることができる。しかし、SCVD1の出力インピーダンスが高いため、低い負荷電流範囲で効率が劣化した。

4. まとめ

本研究では、CMOS LSIチップ上に構成可能なフォトダイオードを用いた光エネルギーハーベスティングシステムにおいて、フォトダイオードの出力電圧が極めて低いという課題に対し、オンチップで動作可能な昇圧回路の設計と評価を行った。具体的には、SC型電圧ダブラー(Switched Capacitor Voltage Doubler: SCVD)を用いた2種類の昇圧回路(Voltage Boosting Circuit: VBC)を設計し、それぞれの構成法の違いがシステム性能に与える影響について検討した。

設計したSCVD1は広い負荷電流範囲に対応可能であり、最大電力変換効率(Power Conversion Efficiency: PCE)として64%を達成した。一方、SCVD2はより高い出力電圧を維持する構成であり、最大PCEは82%に達した。これらの結果から、用途に応じた昇圧回路の選択が、

システム全体の効率に大きく寄与することが示された。

本研究の成果は、今後の超低消費電力デバイスや自立型センサシステムの設計において、光エネルギーを効率的に活用するための基盤技術として有用であると考えられる。

謝辞

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

参考文献:

- [1] Takashi Kita , Yukihiro Harada , Shigeo Asahi, Energy Conversion Efficiency of Solar Cells (Springer Nature Singapore, 2019), Chaps. 2, 7.
- [2] P.Wurfel and U.Wurfel, Physics of Solar Cells (Wiley, 2016) 3rd ed.,Chap.6.
- [3] S. J. Fonash, Solar Cell Device Physics (Academic Press, 2010) 2nd ed., Chap.5.
- [4] R. Damodaran Prabha and G. A. Rincon-Mora: "Light-Harvesting CMOS Power-Supply System for 0-10-mW Wireless Microsensors," IEEE Sensors Journal 19-2 (2019) 726.
- [5] R. Gomez-Merchan, J. A. Leñero-Bardallo and Á. Rodríguez-Vázquez, IEEE Sensors Journal 2-7 (2023) 6779.
- [6] S. Ayazian, V. A. Akhavan, E. Soenen and A. Hassibi, IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems, vol. 6, no. 4, pp. 336-343, 2012.
- [7] M. K. Law and A. Bermak, IEEE Electron Device Letters, 31-12 (2010) 1425.
- [8] R. D. Prabha and G. A. Rincón-Mora, IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs 64-1 (2017) 46.
- [9] Z. Chen, M. -K. Law, P. -I. Mak and R. P. Martins, IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems 11-1 (2017) 44.
- [10] B. Sarioglu, O. Aktan, A. Oncu, S. Mutlu, G. Dundar and

A. D. Yalcinkaya, IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems 2-4 (2012) 683.

- [11] J. J. Liu, et al, IEEE Journal of the Electron Devices Society 2-6 (2014) 58.
- [12] M. -C. Chang and S. -I. Liu, IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs 67-11 (2020) 2432.
- [13] F. Horiguchi, IEEE Transactions on Electron Devices 59-6 (2012) 1580.

成果発表

「光エネルギーハーベスティング応用に向けたオンチップフォトダイオードと昇圧回路の構成法比較評価」, 松本香, 黒木修隆, 沼昌宏, 毎田修, 兼本大輔, 廣瀬哲也, 電子情報通信学会論文誌 C, 2026年1月

ナノポア熱電発電素子の開発

大阪大学産業科学研究所
准教授 筒井 真楠

1. 緒言

ナノポアとは、メンブレン中に空けられたナノサイズの細孔のことであり、生体分子を1分子レベルで分析するセンサへの応用に向けた研究開発が国内外で精力的に展開されてきているものである[1]。このナノセンサでは、細孔内のイオンの流れを電気化学計測によりイオン電流として測定し、分子がナノポアを通過する際に当該イオン流が一時的にブロックされる現象を観測する。

ナノポアセンサの研究分野が発展する中で、ナノポア空間におけるイオン輸送現象も深く研究されてきた。そしてその中で、ナノポアの大きさが電解質液内におけるデバイ長程度にまで小さくなると、イオン-壁面間の静電相互作用がナノポア内におけるイオン輸送に対して有効に働き、アニオン又はカチオンがより容易にナノポアを通過するようになるという(図1上段)、電荷選択的イオン輸送現象が発見された[2]。この半導体的な性質の実現によって、ナノポアによるダイオードやトランジスタといった素子機能が創出され[3]、最近ではニューロコンピューティングに向けたメモrista素子まで開発されるようになった[4]。また、イオン選択性を応用した発電素子も考案され、現在では、電解質濃度差で誘起されるイオンの拡散輸送により、ナノポア間に電位差を生じさせる仕組みの逆浸透膜発電技術が、熾烈な技術競争のターゲットとなっている[5]。

一方、この動作原理の中で、電解質濃度差の代わりに温度差を与えた場合にも、イオンの熱拡散により電位差を生じさせることができ、従来の固体熱電材料と同様に熱電発電が可能になると考えられる(図2下段)。これを実証できれば、ナノ制限空間における液中の熱・イオン輸送特性を活用した、これまでになかった新しい熱電材料の可能性を拓くことができると期待される[6]。しかし、

ナノポアにおける熱電現象の研究には、高度なナノポア加工技術に加え、精密な微小熱計測・制御技術が必要となるため、未だ実施されてきていないのが現状である。

そこで本研究では、固体ナノポアにおける電荷選択的イオン輸送に伴う熱電現象の観測・制御法の構築に取り組んだ。まず、ナノポア空間における局所温度計測用デバイスを作製し、これを用いてイオン流によるジュール発熱現象を応用した熱輸送特性評価法を構築した。そしてこれを用いて、イオン輸送と熱輸送現象の相関を明らかにするとともに、電荷選択的イオン輸送に伴う

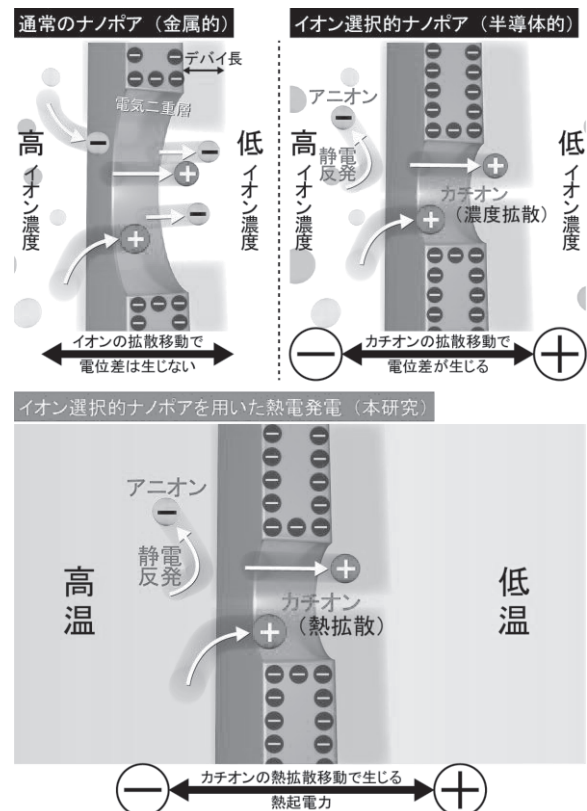


図1. 従来の金属的ナノポア(左上)と半導体的ナノポア(右上). 本研究では、半導体的ナノポアにおける電荷選択的熱イオン拡散を応用した新規熱電発電原理を創出する(下段).

ルチェ冷却現象の観測に成功した。さらに、当該熱電現象の制御を指向した FET 型ナノポアを開発し、トランジスタの動作原理と類似した仕組みでナノポアにおけるイオン選択性を自在制御する新技術を創成した。そして、FET 型ナノポアの近傍にナノ熱電対を組み込んだナノ構造を作製し、イオン選択性を有するナノポア空間において発現する熱電現象を簡単な外部電圧制御のもとで変化させる手法の確立に成功した。加えて、これらの新現象・制御法を大面積多孔質膜に実装することを目指して、ナノポアの孔径を加工後に縮小可能にする固体ナノポア反応制御技術を創成し、これを用いてナノポア発電の動作を実証した。以下にその内容を詳述する。

2. 実験方法

固体ナノポアの熱電現象観測と制御のために、ナノポアに幾つか異なるナノ構造を集積したデバイスを作製した。作製した集積ナノポアを用いて、ナノポア内におけるイオン輸送現象ならびに熱輸送現象の観測・評価のために、イオン電流や熱起電力測定を実施した。

2.1 ナノ熱電対集積ナノポア

固体ナノポアにおける熱電現象の観測用に、ナノ熱電対とナノポアの集積構造を作製した。25 mm 角の小片に切り出した窒化シリコン膜付き 4 inch シリコンウエハを基

板として用いた。まず、基板の片面に、フォトリソグラフィ法とマグネトロンスパッタ法により、5 対の Au マイクロ電極を形成した。そして、そのマイクロ電極の一つと連結する形で、電子線リソグラフィ法とスパッタ法により、Pt ナノワイヤを形成した。さらに、同様のプロセスにより、Au ナノワイヤをし、その先端が Pt ナノワイヤの先端と重なるように作製した。続いて、今度は電子線描画法により、Au と Pt ナノワイヤで形成した点接点のごく近傍に、円を描画し、現像後における反応性イオンエッチングによりナノポアを掘削した。なお、ナノポア、Au ナノワイヤおよび Pt ナノワイヤのアライメントには別途電子線リソグラフィにより作製しておいた金属パターンを指標として用いた。これらのプロセスにより表面にナノポアと Au/Pt 熱電対を作製後、今度は裏面の窒化シリコン膜を、反応性イオンエッチングにより部分的に除去した。その後、KOH 水溶液に浸漬し、ホットプレート上で約 90°C に昇温することで、露出したシリコン層を溶解した。このプロセスにより、厚さ約 50 nm の自立窒化シリコン膜(窒化シリコンメンブレン)を形成することで、ナノポアを貫通させた。この時、ナノポア貫通後に KOH 水溶液が表面に染み出してナノ熱電対を破損させないよう、表面全体をクロム薄膜で保護しておいた。さらに、メンブレンが熱電対やナノポア部を含む領域に形成されるよう、外部マーカーを指標とした両面フォトリソグラフィを応用し裏面

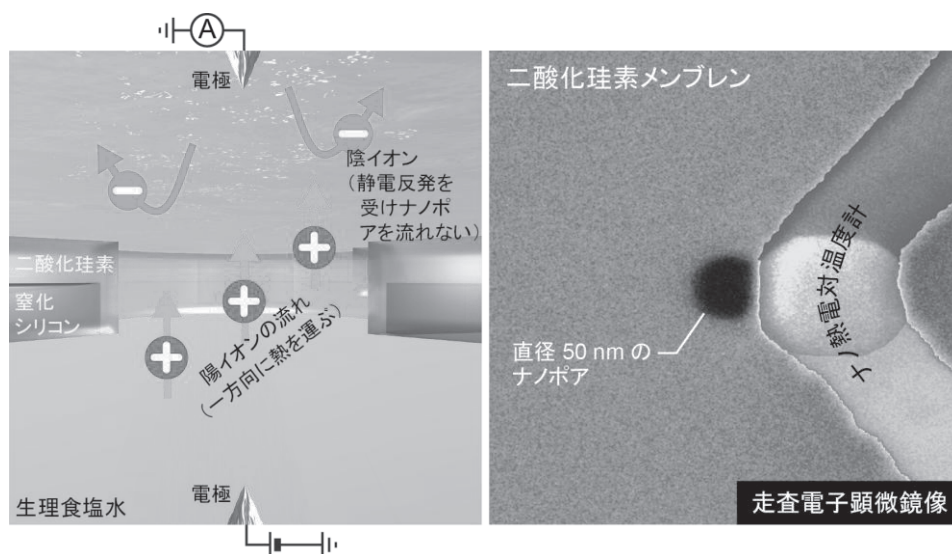


図 2. ナノ熱電対集積ナノポアの構造.

の窒化シリコンメンブレンの部分除去を行った。最後に、クロム保護膜をクロムエッチング液で除去し、基板をエタノールとアセトンで洗浄した[7]。

2.2 FET 型ナノポア

固体ナノポアにおける電荷選択的イオン輸送の制御を行うために、ナノポアの周囲にゲート電極を埋め込んだFET型ナノポアを作製した。2.1と同様のプロセスでAu マイクロ電極を作製後、電子線リソグラフィ法と反応性イオンエッチングによりナノポアを加工した。そして、裏面の窒化シリコン膜を部分除去後、KOH水溶液を用いたウェットエッチングによりシリコン層を除去し、窒化シリコンメンブレンを形成することでナノポアを貫通させた。続いて、1対のマイクロ電極と連結する形で電子線リソグラフィ法により長方形パターンを描画した。この時、長方形の領域中にナノポアがおさまるよう、金属パターンを指標として両者のアライメントを行った。その後、スパッタ法によるPt蒸着を行い、ナノポアの内壁を含む表面をPtで被覆した。最後に、両面から化学気相蒸着法によりSiO₂保護層を形成した[8]。

2.3 ナノ熱電対埋め込み FET 型ナノポア

ナノポアに発現するイオン輸送に伴う熱電現象制御の可能性を探求するために、FET型ナノポアにナノ熱電対を集積したデバイスを作製した。加工プロセスは、2.1で説明したものが基本であり、ゲート電極を形成するために、Au ナノワイヤパターン描画過程でゲート電極も描画した。そして、形成したAuゲート電極上に、電子線リソグラフィ法によりナノポアを描画し、反応性イオンエッチングによりAuゲート電極を貫通する形でナノポアを開口させた。最後に、化学気相蒸着法により基板全面をSiO₂膜で保護した。

2.4 イオン・熱輸送特性測定

集積ナノポアを用いて、ナノポアにおけるイオン輸送特性とナノポア局所温度の同時測定を実施した。

まず、ナノポア基板の上下に、ポリジメチルシロキサン(PDMS)で作られたフローセルを固定した。フローセル

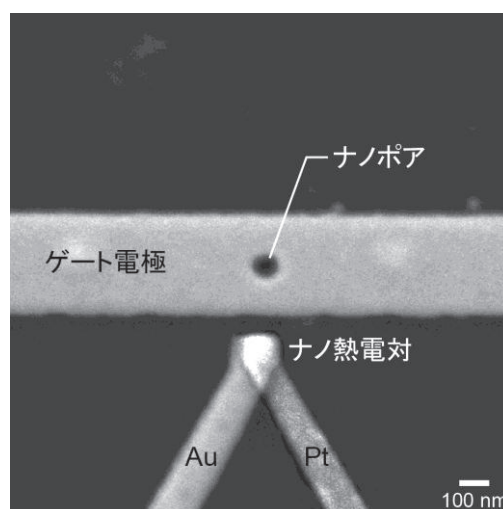


図3. ナノ熱電対埋め込み FET 型ナノポアの電子顕微鏡像。

の作製には 4 inch シリコンウエハ上にフォトリソグラフィ法を用いて形成したI字状のSU-8パターンを鋳型として用いた。この鋳型の上にSylgard 184を塗布し、オーブンで90°Cに昇温することでPDMSを硬化させた。そして、小刀を用いて15 mm角のブロックを切り出し、フローセルとして用いた。

I字状の溝が形成されたPDMSフローセル表面を、ナノポア基板と一緒に酸素プラズマ処理した。そして速やかに両者を重ね合わせることで、当該フローセルを基板の上に吸着させた。同様のプロセスを繰り返し行い、ナノポア基板の両側がフローセルで挟まれた形態にした。そして、両側のフローセルに測定対象とする電解質液を充填した。

ナノポア内におけるイオン輸送特性を評価するために、1対の銀/塩化銀電極をフローセルに挿入し、ピコアンメータ/ソースユニットを用いて、片側の電極に直流電圧を加え、反対側の電極に流れるイオン電流を測定した。

一方、イオン輸送に伴うナノポア温度変化を観測するために、熱電対に生じる熱起電力をイオン電流と同時に測定した。そのために、熱電対と連結しているマイクロ電極をナノボルトメータに配線し、微小電圧計測を実施した。

FET型を用いた計測においては、ゲート電極にゲート電圧を印加した状態で上述の測定を実施した。ゲート電圧印加は、ゲート電極と連結したマイクロ電極を、ピコア

ンメータ/ソースユニットに配線して行った。

以上の測定は、計測機器のGPIB制御のもと、プログラムコードで自動化して行った。具体的には、ナノポアに電圧を掃引し、FET型ナノポアにはさらにゲート電圧を加えた状態で、銀/塩化銀電極間のイオン電流ならびに熱電対部の熱起電力の同時計測を実施した。

2.5 有限要素法による熱シミュレーション

ナノポアにおける熱散逸シミュレーションを実施した。COMSOLで固体ナノポア構造の有限要素モデルを構築し、実験条件を模した境界条件のもとで、ポアソン方程式、ネルンスト・プランク方程式、ナビエ・ストークス方程式および熱方程式を連成して解くことで、イオン流によるジュール発熱に伴うナノポア近傍の温度分布変化を計算した。

3. 結果および考察

集積ナノポアを用いて、ナノポア内におけるイオン輸送と熱輸送の関係を調べ、電荷選択的イオン輸送に伴うナノポア空間における熱電現象の発現を確認した。その後、当該熱電現象の制御を目指し、FET型ナノポアによる電界効果を利用したイオン選択性制御ならびにペルチェ冷却効果の増強を実証した。

3.1 ナノポアにおける熱輸送特性評価

熱電対埋め込みナノポアを用いて、ナノポア空間における熱輸送特性評価を実施した。高イオン濃度の電解質液を充填し、電圧掃引下でイオン電流を計測すると、オーミックな特性が得られた。また、同時に測定した熱電対の熱起電力は、電圧の二乗に比例して増大する傾向を示した。これは、ナノポア内におけるイオン流に伴うジュール発熱によって、ナノポア近傍が昇温されたことを示唆する結果である。そこで、定常状態におけるナノポア発熱シミュレーションを実施したところ、入力電力に対しナノポア近傍の局所温度が線形に上昇する傾向が観測された。これらの結果から、観測された温度変化は、イオン輸送に伴い生じたジュール熱が水やイオンによる熱伝導

および熱伝達でナノポア外部へと輸送される状態で生じたものであることが確認できた。そこで、熱輸送におけるイオン種の寄与を検証するために、 $\text{LiCl} \cdot \text{NaCl} \cdot \text{KCl} \cdot \text{RbCl} \cdot \text{CsCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ について同様の測定を実施した。そして、各イオン種において実測されたジュール熱によるナノポア昇温効率から、イオン移動度とナノポア内における熱輸送特性には相関がある可能性を明らかにした。さらに、ナノポア間にイオン濃度差を付与した状態では、電荷選択的イオン輸送現象に伴うペルチェ効果によって、ナノポア近傍が冷却されることを確認した。また、別の実験においては、温度差下で 1 mV/K を上回るゼーベック係数も得られた[9]。

以上の結果は、固体における電子・ホール輸送に基づいた熱電現象と同様に、ナノポアにおける選択的イオン輸送特性によって熱電現象が発現することを示唆している。

3.2 イオン選択性が自在のナノポア膜開発

ナノポアにおける熱電現象の発現を可能にしているのは、ナノポアのイオン選択性である。この選択性は、ナノポア壁面における表面電荷によって、アニオンまたはカチオンが静電反発を受けナノポアを通過できなくなることで生じる。そこで、トランジスタと同じような機構で、ナノポア壁面の電位を変調すれば、イオン選択性の制御、引いては熱電現象を自在に操ることも可能になるのではと考えた。そこで、FET型ナノポアを用いて、電界効果によるイオン輸送特性制御の可能性を検証した。イオン選択性は、ナノポア間に塩分濃度差を付与した状態で生じる起電力の大きさを評価できる。例えば選択性がないナノポアであれば、濃度差により生じるイオン拡散に伴って、ほぼ同量のアニオンとカチオンが高濃度側から低濃度側へと移動する結果、起電力は生じない。一方、高い選択性のもとでは、アニオンまたはカチオンがより多くナノポアを拡散移動するため、起電力が生じる。この起電力を測定すると、ゲート電圧が無負荷の状態では、ナノポアが弱いカチオン選択性を有する

ことが分かった。これは、壁面の窒化シリコン表面にある負の表面電荷の寄与によるものと解釈される結果である。そこで次に、ゲート電圧を加えた状態で、起電力計測を実施した。すると、負のゲート電圧を加えるとカチオン選択性が増強され、逆に正のゲート電圧を印加した場合には、イオン選択性がアニオン選択性に転じた。つまり、想定どおりゲート電圧によってナノポア壁面の電位が変調され、イオンに対する静電反発効果に変化することで、ナノポアのイオン選択性が変えられたというわけである。

以上の結果を通して、簡単な電圧操作でイオン選択性が自在のナノポア膜を創製することができた[10]。

3.3 ナノポア熱電現象制御デバイス開発

電界効果によるイオン選択性制御を応用すれば、ナノポアに発現する熱電現象も制御可能になると考え、実験検証を行った。FET型ナノポアのゲート電極近傍に、ナノ熱電対を埋め込んだ構造を作製し、ゲート電圧下におけるイオン輸送に伴うナノポア温度変化の測定を試みた。まず、温度差を付与せず高塩濃度な電解質液中では、イオン流によるジュール発熱に伴うナノポア局所温度上昇が観測された。一方、塩分濃度差を付与した状態では、電荷選択的イオン輸送に伴うペルチェ冷却効果により、ナノポア温度が室温より低下することが確認できた。そこで、ゲート電圧を加えた状態で同様の計測を実施すると、負のゲート電圧下でナノポア内のカチオン選択性が増強される結果、ナノポア温度がペルチェ効果によってより顕著に低下するようになる傾向が観測された。

これらの結果から、電荷選択的イオン輸送によりナノポア内に発現する熱電現象の制御を可能にする新規ナノポアデバイスの創製に成功した。

3.4 ナノポア反応場を応用したポア径制御技術の開発

ナノポアにおける熱電現象を可能にするイオン選択性の発現には、極微小なナノポアの加工が必要と

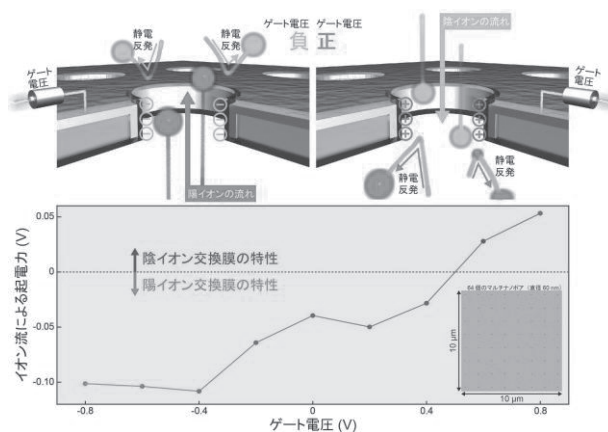


図4. FET型ナノポアを用いた電界効果によるイオン選択性制御。

なる。従来の固体ナノポア加工法では、電子線や集束イオンビームを応用することで、1 nmレベルの細孔を形成することができているが、透過電子顕微鏡等大型かつ高価な装置の利用が必要であり、時間コストや歩留まりにも課題があった。そこで、本研究で明らかにした新現象・輸送制御法を大面積な多孔質膜で実践するべく、極微ナノポアをより簡便かつ安価に形成する手法の開発に着手した。この手法は、ナノポア空間における金属リン酸化物の析出/溶解反応制御に基づくものであり、膜間電圧の簡単な操作により、ナノポア加工後において孔径を自在に変えることができるものである。具体的には、ナノポアの上下に反応物となるアニオンとカチオンを配し、ある極性の電圧下で当該反応物が電気泳動によりナノポア内へと流入し、析出反応が生じるようにする。これにより、反応の進行に応じて徐々にナノポア径を狭めることができた。一方、膜の片側にある溶液を、析出物が溶解するようなpHに調整することで、膜間電圧の極性反転時に溶解反応を生じさせることもでき、これにより電圧駆動で加工後のナノポアサイズを自在制御可能にできた。また、当該技術は単一ナノポアだけでなく、多数のナノポアを加工したマルチポア膜でも実践可能なことを確認した。そして、本技術で細孔径を調整したナノポア膜が、発電素子として機能することを実証することに成功した[11]。

4. まとめ

本研究では、固体ナノポアにおけるイオン輸送と熱輸送が相互に関与する熱電現象に着目し、その観測および制御手法の確立を目指した。まず、ナノ熱電対を集積したナノポア構造を開発し、イオン流によって誘起されるジュール発熱の局所的な温度変化を高精度に計測する手法を確立した。これにより、ナノポアにおけるイオン種依存の熱輸送特性や、電荷選択的イオン輸送に起因するペルチェ冷却現象を実験的に実証することができた。

さらに、ナノポア周囲にゲート電極を配置したFET型ナノポアを構築することで、イオン選択性を電界により自在に制御可能とし、これを応用して熱電現象の変調にも成功した。加えて、FET型ナノポアにナノ熱電対を集積した複合構造を開発し、外部電圧による熱電特性のリアルタイム制御の実証にも至った。これらの成果は、従来の固体熱電材料とは異なる、ナノ流体空間におけるイオンと熱のカップリングに基づく新規熱電変換の原理を提示するものであり、ナノスケールでのエネルギー変換・制御技術の新たな可能性を拓くものである。

今後は、本研究で得られた知見と技術を基盤として、より高効率かつ大面積への展開が可能なナノポア型熱電デバイスの開発を進めることで、塩分濃度差発電素子の高性能化や、低環境負荷型のマイクロエネルギー源、自律型ナノセンサの動力源などへの応用展開が期待される。

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。

参考文献:

- [1] Yuhui He, Makusu Tsutsui, Yue Zhou & Xiang-Shui Miao, *NPG Asia Mater.* 13, 48 (2021).
- [2] Nishizawa et al., *Science* 268, 700 (1995).
- [3] Zuzanna Siwy and Stefan Howorka, *Chem. Soc. Rev.* 39, 1115 (2010).

- [4] Pang Zhang et al., *Nano Lett.* 19, 4279 (2019).
- [5] Zhen Zhang, Liping Wen, and Lei Jiang, *Nat. Rev. Mater.* 6, 622 (2021).
- [6] Kunpeng Zhao, Pengfei Qiu, Xun Shi, and Lidong Chen, *Adv. Funct. Mater.* 30, 1903867 (2020).
- [7] Makusu Tsutsui, Akihide Arima, Kazumichi Yokota, Yoshinobu Baba, and Tomoji Kawai, *Sci. Adv.* 8, abl7002 (2022).
- [8] Makusu Tsutsui, Sou Ryuzaki, Kazumichi Yokota, Yuhui He, Takashi Washio, Kaoru Tamada, Tomoji Kawai, *Commun. Mater.* 2, 29 (2021).
- [9] Makusu Tsutsui, Kazumichi Yokota, Wei Lun Hsu, Denis Garoli, Hirofumi Daiguji, and Tomoji Kawai, *Device* 2, 100188 (2024).
- [10] Makusu Tsutsui, Wei-Lun Hsu, Denis Garoli, Iat Wai Leong, Kazumichi Yokota, Hirofumi Daiguji, and Tomoji Kawai, *ACS Nano* 18, 15046 (2024).
- [11] Makusu Tsutsui, Wei-Lun Hsu, Chien Hsu, Denis Garoli, Shukun Weng, Hirofumi Daiguji, and Tomoji Kawai, *Nat. Commun.* 16, 1089 (2025).

成果発表:

“Gate-all-around nanopore osmotic power generators”, Makusu Tsutsui, Wei-Lun Hsu, Denis Garoli, Iat Wai Leong, Kazumichi Yokota, Hirofumi Daiguji, and Tomoji Kawai, *ACS Nano* 18, 15046-15054 (2024).

“Transmembrane voltage-gated nanopores controlled by electrically tunable in-pore chemistry”, Makusu Tsutsui, Wei-Lun Hsu, Chien Hsu, Denis Garoli, Shukun Weng, Hirofumi Daiguji, and Tomoji Kawai, *Nat. Commun.* 16, 1089 (2025).

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

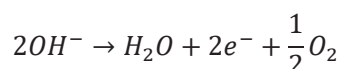
非公開

水電解のアノード触媒を志向したステンレス鋼の陽極酸化

京都大学大学院工学研究科
助教 西岡 季穂

1. 緒言

化石燃料の部分酸化や水蒸気改質法など、現在主に用いられている水素製造法は、そのプロセス中に二酸化炭素を排出するという課題があり、将来的には再生可能エネルギーを利用した持続可能で安価な水素製造手法の確立が求められている。アルカリ水電解は二酸化炭素を排出することなく高純度の水素を製造する技術であるが、下記の式で表されるアノードで進行する酸素発生反応（OER, oxygen evolution reaction）の過電圧がカソード反応に対して顕著に大きい^[1]。



そのため反応効率を高める役割を担う高活性な電極触媒の利用が必須となる。しかし、電極表面からの気体発生を伴う電解反応の進行と共に電極触媒層が剥離するため長期的に優れた触媒活性を持続できないことが課題となっている。具体的には、電極触媒は結着剤によって基盤にコーティングされるが、この場合基盤と電極触媒との間に生じる空隙からの気体発生によって触媒層の剥離が生じる。そこで、申請者は基盤上に密着性の高い金属薄膜を形成することで、高導電性や耐腐食性などの機能付与を行う「電気めっき技術」を長期耐久型電極触媒開発に応用できると着想した。

本研究では、長期耐久性に優れたアノード電極触媒の設計に焦点を当て、どのようなステンレス鋼(SUS304)基板表面構造がアノードの過電圧を持続的に低減するのかを明らかにする。特に、ステンレス鋼に電気化学酸化技術で形成した触媒の表面状態と活性の相関を把握することで、長期間持続的に高活性で作用する電極触媒を実現することを目指した。

2. 実験方法

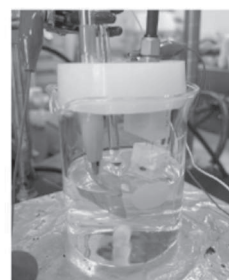
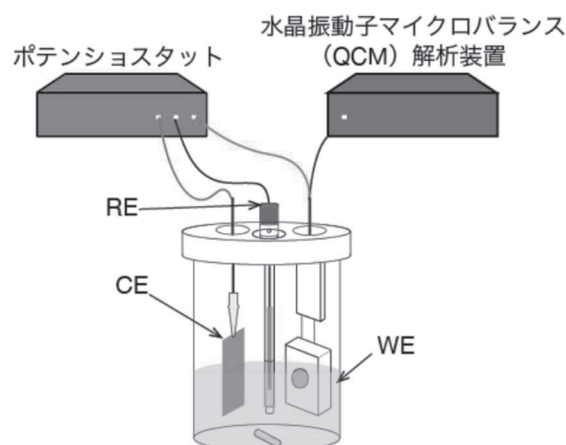


図1 実験のセットアップ

図1に本実験のセットアップの模式図を示す。本実験では、セイコー・イージーアンドジー株式会社 (SEIKO EG&G) 製の水晶振動子マイクロバランス (QCM) を用いて、電極反応に伴う質量変化のその場観察を行った。QCMは水晶の逆圧電効果を利用して、電極表面に吸着・脱離する物質の質量変化をナノグラム精度で検出できる装置である。共振周波数の変化 (Δf_m) は電極上の質量変化 (Δm) に対応し、Sauerbrey の式により定量化される:

$$\Delta f_m = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \Delta m$$

ここで、測定に用いた振動子では $\Delta m / \Delta f_m \approx -1.08$ ng/Hz である。また、共振抵抗 (R) は電極近傍の電解

液物性を反映し、以下の式で表される:

$$R = \frac{A\sqrt{2\pi f_0}}{k^2} \sqrt{\frac{\eta_L}{\rho_L}}$$

ここで、 η_L は粘性率、 ρ_L は密度である。膜の剛性、表面粗さ、膜内部の応力なども共振抵抗に影響を及ぼす。実際に観測される見かけの周波数(Δf)は、質量変化由来の Δf_m に加え、共振抵抗変化由来の Δf_R が含まれる:

$$\Delta f = \Delta f_m + \Delta f_R$$

$$\Delta f_R = -BR_{res}$$

ここで B は振動子に固有の係数であり、我々が使用したのものでは -6 程度である。

測定はポテンシostatに接続された三電極セルを使用し、主に 1 M KOH 水溶液(100 mL)を電解液として用い、室温で試験を実施した。三電極セルには以下の構成を用いた:作用電極(WE):SUS304 の QCM 電極(QA-A9M-SUS304, 電極面積 0.196 cm², セイコー・イーザーアンドジー)、対極(CE):白金メッシュ、参照電極(RE):飽和 KCl 水溶液中の Ag/AgCl 電極。なお、QCM 電極の電極部はスパッタリング法を用いて、下地として 100 nm のチタン(Ti)を成膜した後、その上に 300 nm の SUS304 を成膜して形成されており、標準仕上げの水晶片はアルミナ(#4000)により表面粗さ 0.6 μ m となるよう研磨された後、エッチング処理により仕上げが施されている。

3. 結果および考察

(3.1) 1 M KOH 電解液での実験

最近の研究において、いずれの組成の Ni/Fe 合金を用いた場合でも、酸化処理を進めることで Cr や Fe の選択的溶解が生じ、結果として表面の Fe/Ni 比が 0.2 ~ 0.4 付近に近づくことが報告されている^[2]。興味深いことに、このような Fe/Ni 比が 0.2~0.4 の組成となった表面において、非常に高い OER 活性が発現することが確認されている^[2]。しかし、この表面組成と高活性が

達成されるメカニズムは不明である。また、異なる酸化処理方法を用いた場合でも同様の結果が得られるのかも明らかではない。そこで、研究の初期段階として 1 M KOH 電解液を用いて電位規制の酸化処理を行い酸化電位に応じた反応や生成物の違いを各種分析手法を用いて調べた。

なお、用いた SUS304 の QCM 電極の初期組成は、Fe 66.5~74 wt%, Cr 18~20 wt%, Ni 8~10.5 wt% を主成分とし、Mn および Si をそれぞれ 2 wt%, 1 wt%以下含む構成であることがメーカーより報告されている。この組成に基づく Fe/Ni 比は約 7~9 と推定される。したがって、既報のとおりであれば酸化反応の進行に伴い Fe や Cr の酸化溶解が進行し、表面の Fe/Ni 比が 0.2~0.4 付近に近づくことが予想される。

0.3 V vs. Ag/AgCl sat. にて 30 mC cm⁻²の電荷量まで定電位電解を行い、質量変動および共振抵抗を追跡した(図2)。結果として、時間とともに電流密度は減少し、それに伴う質量減少が確認された。Cr-H₂O系および Fe-H₂O 系の電位-pH 図との比較から、観測された質量減少は電極表面の金属の酸化溶解に対応することが示唆される。重量減少がすべて Cr の溶解によるものと仮定し、Sauerbrey の式に基づいて質量変化量から溶解に要した電荷量を見積もると、全酸化電荷量の 15%に相当する 0.911 mC が酸化溶解に費やされたことになる。

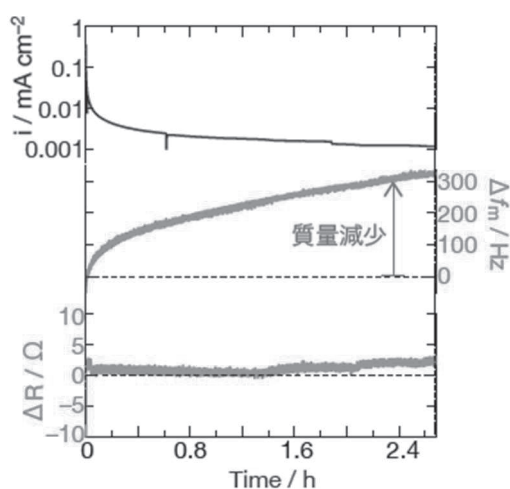


図2 1 M KOH 電解液中で 0.3 V vs. Ag/AgCl sat. にて 30 mC cm⁻²の電荷量まで定電位電解を行った際の

QCM 測定の結果

掃引速度 1 mV s^{-1} の正方向リニアスイープボルタノメトリー (LSV) 測定を通じて、酸化前 (pristine 状態) および酸化後 (0.3 V - 30 mC cm^{-2} 処理済) での電極質量変化挙動を比較した (図3)。pristine 状態では、開回路電位 (約 0.5 V) から 0.6 V 付近にかけて質量減少および共振抵抗の減少が見られた。これは電位が正になったことで、Cr と Fe 溶解と酸素発生反応が同時に進行しているためであると推定される。酸化処理後の電極では、同様の電位範囲においても質量の変化や共振抵抗の変動は小さく、表面の安定化が示唆された。

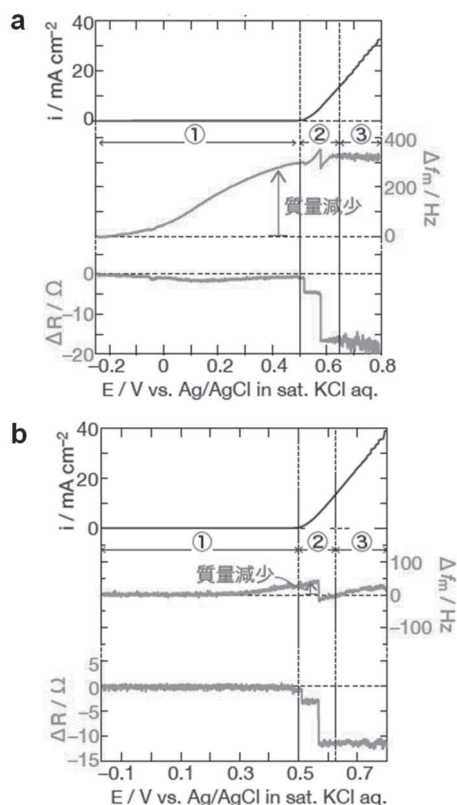


図3 1 M KOH 電解液中で掃引速度 1 mV s^{-1} の正方向 LSV を行った際の QCM 測定の結果; (a) 酸化前 (pristine 状態) および、(b) 酸化後 (0.3 V - 30 mC cm^{-2} 酸化処理済) の SUS304 電極を使用している

実体写真においては、特に 0.5 V より貴側の電位領域で電極表面への気泡の付着が観察されており、酸素の発生を裏付けている。また、Tafel 解析では酸化前の

電極では 47.3 mV dec^{-1} の傾きを示した一方で、酸化後の電極では 31.4 mV dec^{-1} となり、酸化処理による OER 活性の向上が明らかとなった。この傾向は既報と一致している^[2,3]。

次に、X 線光電子分光 (XPS) を用いて、SUS304 電極の酸化前 (pristine) および酸化後 (0.3 V - 60 mC cm^{-2} 処理) における表面元素の状態を比較した。その結果を図4に示す。酸化処理により Cr^{3+} 由来のピークが消失し、表面から Cr が溶出したことが示唆された。一方、 Fe^{3+} に由来するピークは酸化前後ともに観測され、Fe の価数に大きな変化は見られなかった。Ni については、酸化後の電極で Ni^{2+} および Ni^{3+} のピークが新たに出現することが確認された。

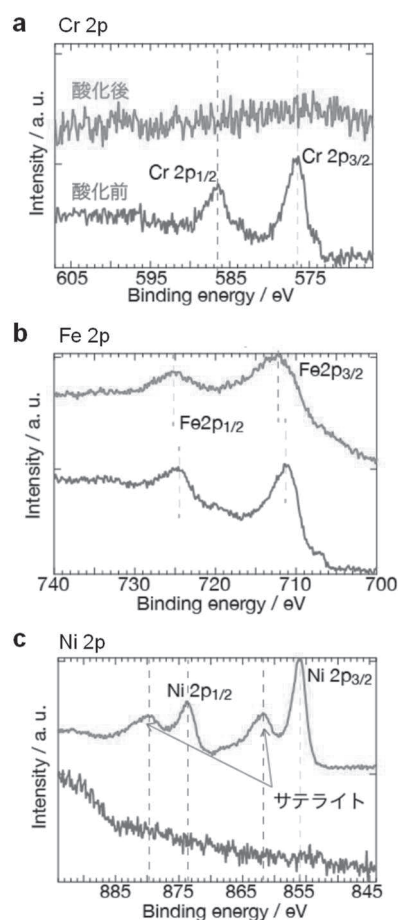


図4 酸化前 (pristine 状態, 黒線) および、(b) 酸化後 (0.3 V - 30 mC cm^{-2} 酸化処理済, 赤線) の SUS304 電極表面の (a) Cr 2p, (b) Fe 2p, (c) Ni 2p 領域における XPS スペクトル

また、QCM 測定と XPS 測定で得られた結果をサポートするために、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES を行い、0.3 V-60 mC cm² の定電位電解後の溶液 (50 mL) 中に含まれる金属イオン濃度を測定した。Cr は 0.0369 ppm 検出された。これは 10.3 mC 分の溶解量に相当し、全酸化電荷量の 17% を占めた。Fe も定量可能なレベルで検出され、電極表面からの溶解が確認された。一方、Ni は検出限界以下であり、溶解量は極めて微量であることが示された。以上の結果から、酸化処理により主に Cr および Fe が電解液中に溶出し、Ni は表面にとどまる傾向があることが明らかとなった。

(3.2) リン酸緩衝電解液での実験

次に、従来使用していた 1.0 M KOH (pH = 14) の電解液を、より中性に近い 1.0 M および 3.0 M K₂HPO₄ (pH = 11.5) の緩衝電解液へと変更した。緩衝電解液を使用することにより、①電解液が中性に近づくことで、安全性が向上し、環境負荷が低減される、②使用可能な材料の選択肢が広がり、装置設計の柔軟性が高まるという利点が期待される。本検討の意義は、これまでに 1.0 M KOH 中で報告されてきた SUS の酸化挙動や OER 活性の傾向が、より穏やかな緩衝電解液中でも再現されるかを明らかにする点にある。加えて、緩衝液の濃度の違いによって SUS の酸化挙動やその後の電極反応にどのような変化が生じるかを検証することも目標の一つである。これにより、より実用的で安全性の高い条件下での OER 反応の理解が進むことが期待される。

まず、酸化処理を行っていない SUS 電極に対して、1.0 M および 3.0 M K₂HPO₄ 水溶液中で LSV 測定を行い、質量変化と共振抵抗の挙動を比較した。1.0 M 条件では、0.7 V 付近から質量の減少が確認され、共振抵抗にも変化が現れた。これに対し、3.0 M 条件下では、より早い電位から質量減少が始まり、その変化量も大きく、共振抵抗の変動もより顕著であった。これらの結果より、緩衝液濃度が高いほど、SUS 表面からの金

属の溶出が促進される傾向があることが示された。これは、リン酸電解液中において NiHPO₄ や FeHPO₄ といった溶存錯体種を形成しやすいことに由来すると考えられる。

SUS304 電極 (電極面積 0.196 cm²) に対して、10 μA cm⁻² の定電流電解を 1.0 M および 3.0 M K₂HPO₄ 溶液中で実施し、QCM により質量変化と共振抵抗の挙動を評価した。電解時間は 30 分 (3.534 mC) および 5 時間 (35.34 mC) とした。30 分間の電解においては、いずれの濃度条件においても、電位が 0.2~0.6 V の範囲で質量の減少が継続し、0.8 V 付近に達するとその傾向は緩やかになることが確認された (図 5)。特に、3.0 M 条件では質量の減少量が大きく、共振抵抗の変動も顕著であり、電極表面からの金属の溶出が促進されていることが示された。一方、1.0 M 条件では質量減少および抵抗変化は抑制されており、比較的穏やかな酸化挙動を示した。

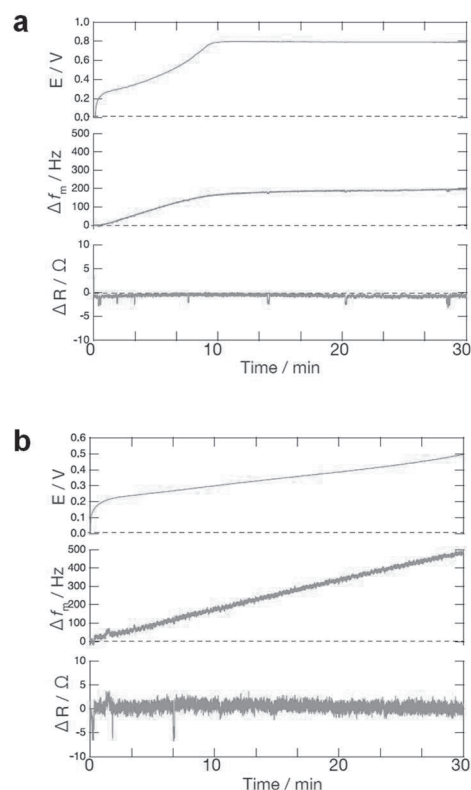


図5 (a) 1.0 M K₂HPO₄ (pH=11.5), (b) 3.0 M K₂HPO₄ (pH=11.5) 電解液中で電流密度 10 μA cm⁻² で 30 分間定電流電解を行った際の QCM 測定の結果

さらに、5 時間の電解においても同様の傾向が観察された(図6)。具体的には、3.0 M 条件では時間の経過に伴い顕著な質量減少が継続したのに対し、1.0 M 条件では減少が比較的小さくとどまった。これらの結果は、緩衝液濃度の上昇により SUS 電極の酸化溶解が加速されることを明確に示している。

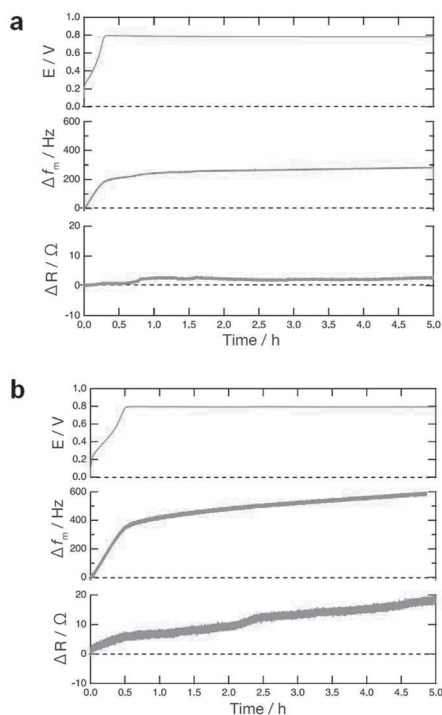


図6 (a) 1.0 M K_2HPO_4 (pH=11.5), (b) 3.0 M K_2HPO_4 (pH=11.5) 電解液中で電流密度 $10 \mu A cm^{-2}$ で5時間の定電流電解を行った際の QCM 測定の結果

(3.3) 考察

リン酸緩衝液中の SUS304 電極の定電流電解において、電位が 0.8 V に達すると質量減少の傾きが緩やかになる傾向が確認された理由について考察する。この挙動は、電位依存的に進行する金属成分の溶出と再固定化過程の競合によって説明できる。前述の通りリン酸電解液中において $NiHPO_4$ や $FeHPO_4$ といった溶存錯体種を形成しやすいため、低電位域(0.7 V)では Ni や Fe の溶出が優先的に進行するため、電極質量は顕著に減少する。一方で、電位が約 0.5 V を超えると、SUS 表面に存在する Cr(III) 酸化膜の一部が電気

化学的再配列や加水分解を受け、溶液界面では $Cr(OH)_3(aq)$ などの加水分解種として一過的に溶出すると考えられる。しかし、Cr(III) は中性～弱アルカリ条件において溶解度が極めて低いため、溶出した Cr(III) 種は速やかに $Cr(OH)_3$ 系の固相として再固着しやすい。この Cr 酸化物/水酸化物の再固定化に伴う質量増加が、Ni や Fe の溶出による質量減少と競合することで、電位が約 0.8 V に達した領域では、見かけ上の質量減少速度が緩やかになったと考えられる。また、この電位域では酸素発生反応(OER)も進行し始めるため、電流の一部がガス発生反応に消費され、金属溶出反応の相対的寄与が低下することも、質量減少の抑制に寄与している可能性がある。

4. まとめ

本研究では、長期耐久性に優れた酸素発生反応(OER)用アノード電極の設計に向けて、ステンレス鋼(SUS304)基板に対する電気化学的酸化処理が表面構造および OER 活性に与える影響を評価した。特に、水晶振動子マイクロバランス(QCM)を用いて、酸化処理中および OER 進行時の質量変化を精密に追跡することで、金属溶解挙動と OER 活性の関係を明らかにした。

1 M KOH 水溶液中での酸化処理では、電位規制による Cr および Fe の選択的溶解が確認され、XPS および ICP-OES 測定により Ni が表面にとどまり、酸化されたことが明らかとなった。また、OER 前後で Tafel 傾きが大きく低下し、酸化処理により触媒活性が向上することが示された。これは既報にある高活性な Fe/Ni 比に近づくような組成変化と一致する結果である。

さらに、1.0 M および 3.0 M K_2HPO_4 (pH 11.5) といった中性に近い緩衝電解液を用いた条件下でも、同様の酸化挙動が観察されるかを検証した。その結果、同様に Ni や Fe の溶解に由来すると考えられる質量減少が確認された。また、リン酸電解液の濃度が高いほど質量減少および共振抵抗変化が大きく、SUS 表面からの金属溶出がより顕著に進行する傾向が本研究によって明らかとなった。以上の結果は、長期耐久型電極触

媒の開発に向けた有益な設計指針を提供する。

一方で、いくつかの点については依然として未解明である。特に、酸素発生と金属溶解との電位依存的な競合関係や、それぞれの反応の優先性に対する電解液濃度の影響については、さらなる検証が必要である。また、金属の溶出が電位に応じて切り替わる可能性や、これが XPS 等の表面分析結果とどのように整合するのかも明確ではない。今後は、QCM 測定の再現実験を通じて質量変動の詳細な解析を行うとともに、ICP-OES による Cr、Fe、および Ni の溶解量の定量評価、さらに XPS を用いた酸化処理後の表面状態の精密な分析を進めることで、これら未解明の内容に対する理解を深める予定である。

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、京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の大学院生・廣咲貴野さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] M. Chatenet, B. G. Pollet, D. R. Dekel, F. Dionigi, J. Deseure, P. Millet, R. D. Braatz, M. Z. Bazant, M. Eikerling, I. Staffell, P. Balcombe, Y. Shao-Horn, H. Schäfer, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 4583-4762.
- [2] L. Magnier, G. Cossard, V. Martin, C. Pascal, V. Roche, E. Sibert, I. Shchedrina, R. Bousquet, V. Parry, M. Chatenet, *Nat. Mater.* **2024**, *23*, 252-261.
- [3] N. Todoroki, T. Wadayama, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 44161-44169.

成果発表:

“水電解のアノード触媒を志向したステンレス鋼の陽極

酸化”, 廣咲貴野, 西岡季穂, 深見一弘, 邑瀬邦明, 第 2024 年度第 3 回関西電気化学研究会, 2024 年 11 月 30 日.

単色光給電システムに資する GaN 系発光・受光素子の創製

大阪大学 大学院工学研究科
准教授 市川 修平

1. 緒言

光無線給電技術は、非接触で機器に給電を行うことができることから、近年期待が高まっている。とくに、電磁誘導や磁界共鳴・電界共鳴、電波ビーム方式など、電磁気学的結合や電磁波の放射を利用した既存の無線給電方式と比較すると、光の波長は数百ナノメートルと短いため、空間伝搬における拡がり十分に小さく、システムの小型化や、小径ビームでの長距離エネルギー伝送が期待できる。また光無線給電は、小型端末充電の 10 W クラスから、EV 走行時給電の 10 kW クラスの給電に至るまで、広範な給電領域をカバー可能と考えられている。その伝送距離も近距離から 100 m 程度までが想定されていることから、既存の無線給電方式では十分にカバーできない、大電力・長距離の応用が期待される技術であり、実用化が強く望まれている(図 1)。

光無線給電における効率(η_{system})は、式(1)に示すように、発光素子での電力変換効率($\eta_{\text{E_WPE}}$)、発光素子表面から検出器表面の間での光エネルギーの輸送効率(η_{trans})、受光素子の光電変換効率(η_{PV})の積によって表される。

$$\eta_{\text{system}} = \eta_{\text{E_WPE}} \cdot \eta_{\text{trans}} \cdot \eta_{\text{PV}} \quad (1)$$

光無線給電では、大気中や水中のエネルギー伝送が期待されるが、従来方式でカバーが困難な数メートル以上の長距離伝送を考慮した際には、高い η_{trans} を実現できる適切な波長選択が重要となる。図 2 に、各

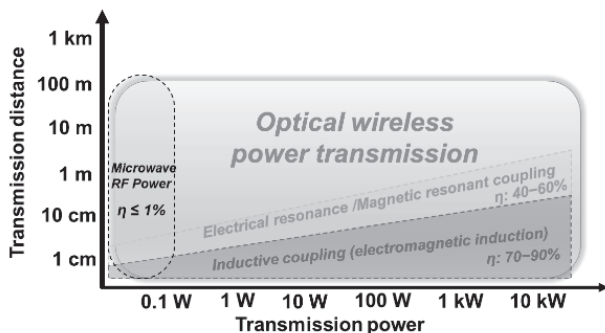


図 1: 光無線給電のターゲット

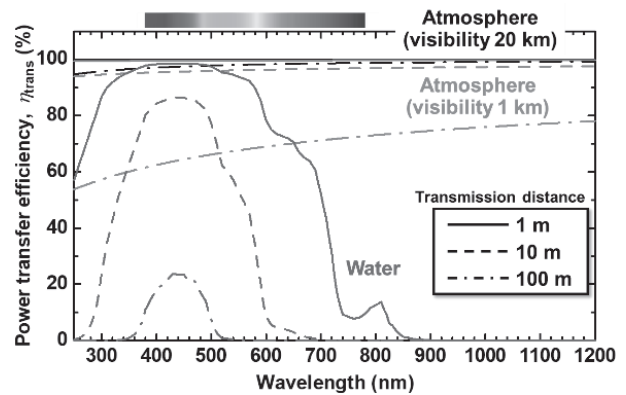


図 2: 伝送距離とエネルギー輸送効率

媒質を通過した際の η_{trans} の波長依存性を示す。大気中では、天候(視界)によって Mie 散乱の影響が変化することで輸送効率も変化するものの、効率の波長依存性はそれほど顕著ではない[1]。一方水中では、波長 380–480 nm 付近以外の光は、水による光吸収を強く受けるために、効率的なエネルギー伝送が期待できないことが分かる[2,3]。したがって、水陸両用の光伝送では、波長 380–480 nm 付近の光を発する発光素子の利用が有用である。

さらに、単色光給電における η_{PV} は、入射光の光出力(P_{in})、入射光の周波数(ν_{in})、最大出力を実現する電流(I_{MAX})と電圧(V_{MAX})、短絡電流(I_{SC})、開放端電圧(V_{OC})を用いて式(2)のように表される。

$$\eta_{\text{PV}} = \frac{I_{\text{MAX}} V_{\text{MAX}}}{P_{\text{in}}} = \frac{I_{\text{SC}}/e}{P_{\text{in}}/h\nu_{\text{in}}} \cdot \frac{eV_{\text{OC}}}{h\nu_{\text{in}}} \cdot \frac{I_{\text{MAX}} V_{\text{MAX}}}{I_{\text{SC}} V_{\text{OC}}} \quad (2)$$

ここで、 e および h はそれぞれ電気素量とプランク定数である。右辺第一項は、受光素子の外部量子効率、第三項は曲線因子(フィルファクター)として広く知られる値である。第二項は、入射光の光子エネルギーに対する光生成キャリアのエネルギー比である。したがって、 η_{PV} の高効率化に向けては、光子エネルギーと電子エネルギーの整合が極めて重要となる。 V_{OC} は、受光素子に用いる半導体材料のバンドギャップエネルギーに強く依存するため、上記の波長 380–480 nm 付近の光の受光に際しては、バンドギャップエネルギー 3 eV 付近の半導体材料の選択が望ましい。

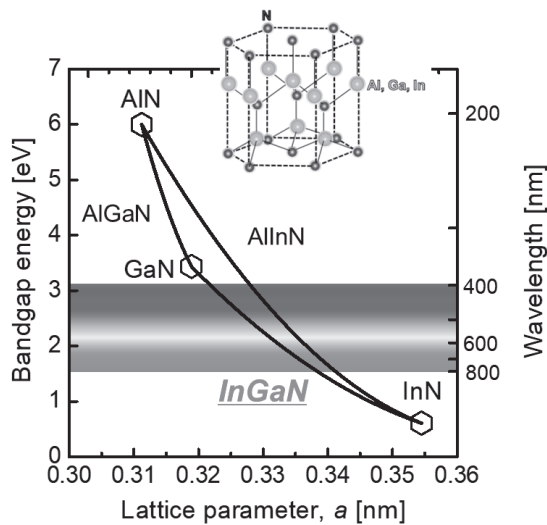


図3: GaN系半導体のバンドギャップと格子定数

さらに光給電における出力電圧の上限は、 V_{oc} により制限されるため、ワイドギャップ半導体を用いた受光素子では、従来の Si フォトダイオード(PD)に比べて高い出力電圧も実現可能となる。そこで本研究では、単色光給電用の発光・受光素子材料として、波長 380–480 nm 付近の発光が可能であり、かつ高効率・高出力電圧での受光が可能な GaN 系半導体 ($Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$) に注目した。とりわけ、青～紫色領域で発光ダイオード(LED)の外部量子効率が最大で 80% を超えている高効率な InGaIn 発光デバイス[4]を用いた光無線給電システムを想定し、青紫域で吸収端を持つ InGaIn PD の結晶成長および特性評価に取り組んだ。

2. 実験方法

本研究では有機金属気相成長法を用いて(0001) 両面研磨サファイア基板の上に pin 型 InGaIn PD の結晶成

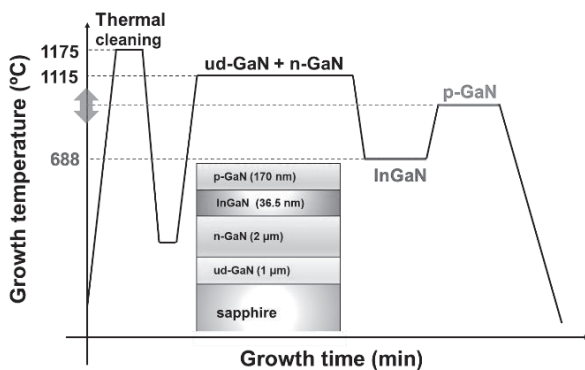


図4: InGaIn PD の成長シーケンスおよび PD 構造図

長を行った。作製した構造および成長シーケンスを図 4 に示す。成長前処理として、高温(1175°C)でサファイア基板のサーマルクリーニングを施したのち、1115°C で無添加 GaN テンプレート層および n 型 GaN 層を製膜した。その後、光吸収層として 688°C で InGaIn 薄膜を 36.5 nm 程度成長し、p 型 GaN を 170 nm 成長して pin 型 PD 構造を作製した。この時、p 型 GaN 層の成長温度を 850–1025°C の範囲で変化させて複数の PD 構造を作製した。比較のために、p 型 GaN 層を成長させずに InGaIn 層成長直後に降温した試料も一種類作製した。なお InGaIn 層の成長では In の脱離が生じやすいため、In 取り込みを増大させるためには低温下での結晶成長を行う必要があることが一般に知られている[5]。一方で GaN の最適な結晶成長温度は 1000°C 付近であるため、InGaIn 層成長後の p 型 GaN 層成長時には昇温過程を導入した。

作製した試料の光学特性評価には透過率測定、構造評価には X 線回折測定(XRD)を用い、PD の電気特性評価として電流電圧(IV)特性を評価した。

3. 結果および考察

3.1 In 脱離を考慮した p 型 GaN 層の低温成長条件の検討

まず、上記試料構造のうち、p 型 GaN 層の成長を行わずに成長を終了した試料を用いて、InGaIn 光吸収層

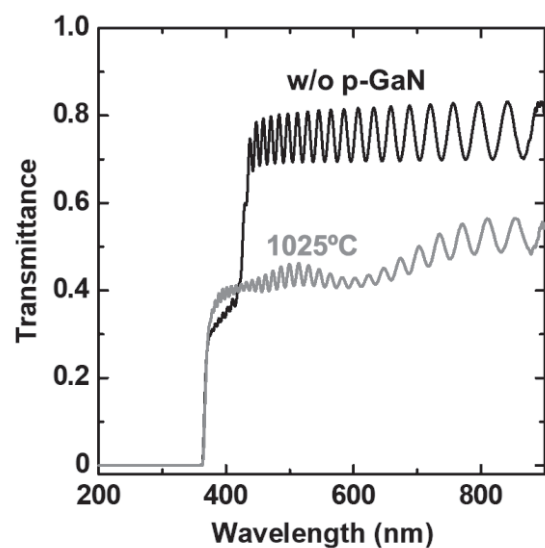


図5: p-GaN 層の成長の有無と透過スペクトル

の評価を行った。XRD 測定より、InGaN 層の In 組成は 14%と見積もられた。図 5 に示す透過率測定の結果から、波長 415 nm 付近に InGaN 層の吸収端 (波長 365 nm 付近には GaN 層の吸収端)が存在していることを確認した。つづいて、1025°Cで p 型 GaN 層を成長した InGaN PD 構造の透過率測定を同様に行った(図 5)。なお 1025°Cは、これまで InGaN LED 構造において用いてきた p 型 GaN 層の従来成長温度である。図より、明瞭な InGaN 層の吸収端が消失し、可視域から近赤外域にかけてブロードな吸収が観察された。

そこで上記二試料について、さらなる構造解析を行うために、(10 $\bar{1}$ 5)付近の XRD 逆格子空間マッピング測定を実施した。図 6(a), (b)にそれぞれの測定結果を示す。p 型 GaN 層を製膜していない試料では、下地の GaN 層にコヒーレント成長した InGaN 層の回折が観測された。一方で、1025°Cで p 型 GaN 層を成長した試料では、InGaN 層の回折ピークが消失しており、InGaN

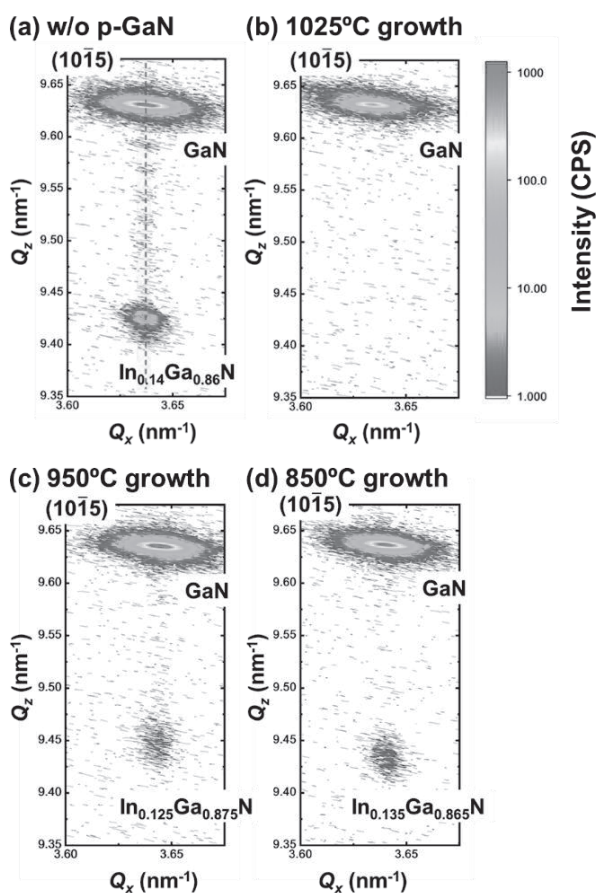


図 6: p-GaN 層の成長温度を変化させた際の InGaN(10 $\bar{1}$ 5)付近の XRD 逆格子空間マッピング測定結果

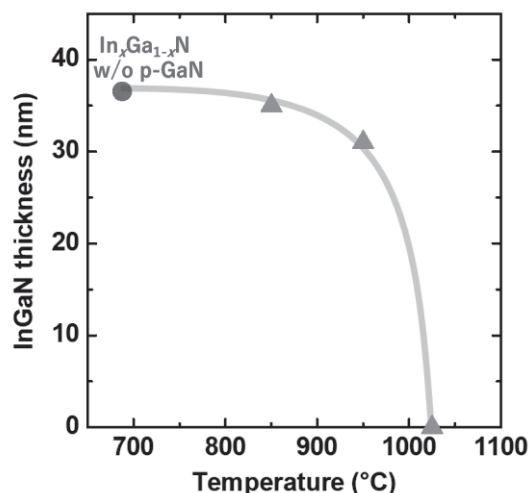


図 7: p-GaN 層の成長温度を変化させた際の残存 InGaN 膜厚

層の存在を確認することができなかった。これらの結果は、InGaN 層成長後の昇温過程および、高温の p 型 GaN 層成長中に、InGaN 層から In 脱離が生じたためであると考えられる。実際に、1025°Cで p 型 GaN 層を成長した試料に対する XRD 対称面(0002) 2θ - ω 測定において、InGaN 層の代わりに In droplet の存在を示す 33° 付近のピーク[6]が観測された。また、エッチング処理と試料観察を繰り返すことにより、In 脱離現象は主に試料上面方向(p 型 GaN 層側)に向かって生じていることが明らかになった。

そこで、p 型 GaN 層の成長温度を 950°C、850°Cと低下させた InGaN PD に対して、同様に XRD 逆格子空間マッピング測定を行った[図 6(c)および(d)]。図より、950°C、850°Cで p 型 GaN 層を成長した試料では、InGaN 層の回折ピークが明瞭に観察されていることが分かる。また、見積もられた In 組成はそれぞれ 12.5% および 13.5%であった。In 脱離の有無をより詳細に議論するために、逆格子空間マッピングにおいて得られた回折強度を指標として、残存する InGaN 層厚を推定した。図 7 に、p 型 GaN 層の成長温度に対する、残存 InGaN 膜厚を示す。図より、1000°C以上に昇温することで In 脱離が顕著に促進されることが明らかとなった。一方で、850°Cで p 型 GaN 層を成長した試料では、僅かに InGaN 層厚の減少が確認されるものの、一程度以上の結晶品質の維持が可能であることが分かった。

3.2 InGaN フォトダイオード作製プロセスおよび電気特性評価

有機金属気相成長法によって成長した p 型 GaN 膜は、その膜中にキャリアガスとして用いた H 原子を含有してしまうことが知られている。p 層の活性化のためには、窒素雰囲気下でのアニール処理により H 原子の脱離を図ることが有用であることが明らかになっている[8]。一方で上述の通り、構造解析の観点から InGaN PD 作製時には、p 型 GaN 層の成長温度の制御が極めて重要であることが明らかになった。そこで、p 層の活性化アニール条件を、温度 800°C に抑え、N₂ 雰囲気下で 10 min とした。その後、上記の各結晶を用いて、実際にデバイスプロセスを施して PD デバイスを作製し、電気特性評価を行った。

図 8 に作製したデバイス構造の例を示す。フォトリソグラフィと Cl₂ ガスを用いた誘導結合型プラズマ反応性イオンエッチング(ICP-RIE)により、メサ構造を作製し、電子ビーム蒸着を用いて各種電極を蒸着した。デバイス作製後に観察した光学顕微鏡像の一例を図 9 に示

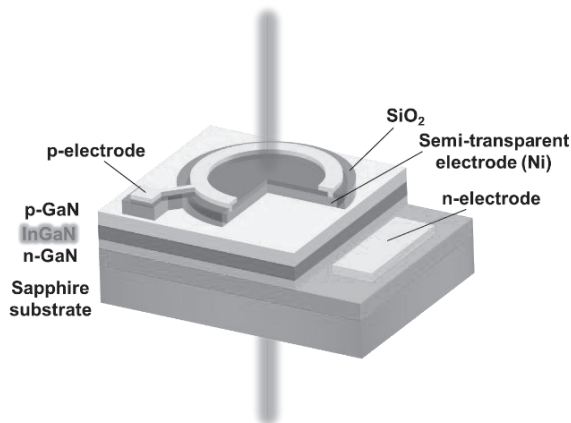


図 8: InGaN PD デバイス構造の例

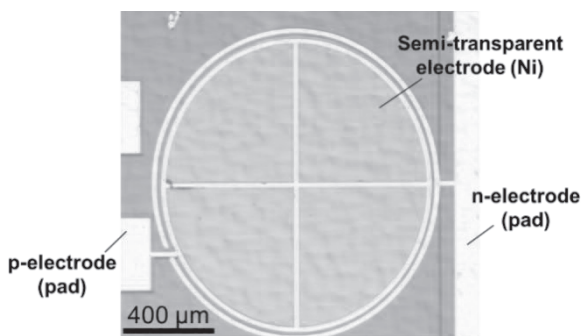


図 9: 作製した InGaN PD のデバイスの光学顕微鏡像の一例

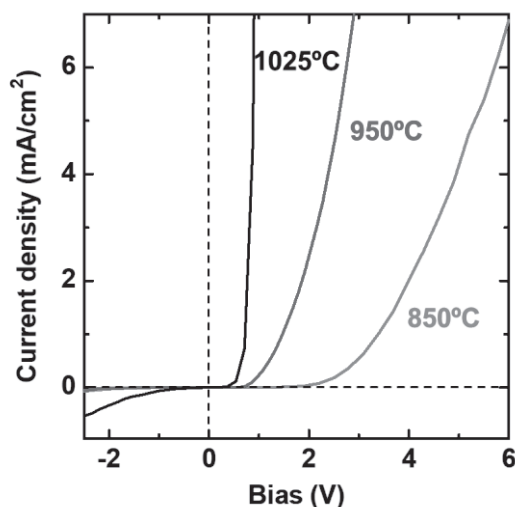


図 10: p-GaN 層の成長温度を変化させた InGaN PD の IV 特性

す。

作製後の PD 構造について、電流電圧(IV)特性を測定し、ダイオードとしての整流性を評価した。図 10 に、p 型 GaN 層の成長温度を変化させた PD 構造の IV 特性を示す。図より、成長温度の変化によって立ち上がり電圧には差異があることが分かる。本研究の InGaN PD のバンドギャップは 3 eV 程度であるので、pin 型の PD の立ち上がり電圧も同様に 3 V 程度であると考えられ、850°C で p 型 GaN 層を成長した PD では良好な整流性を示していると言える。一方で、1025°C および 950°C で p 型 GaN 層を成長した PD では、立ち上がり電圧が極端に低く、1025°C で成長した試料では逆方向リーク電流も大きいことが分かる。これは上述のように、高温成長シーケンス中に主に p 型 GaN 層側に向かって In 脱離が生じたことで、p 層の動作が不安定になったことが要因であると考えられる。

そこで、最も動作が良好であった、850°C で p 型 GaN 層を成長した PD に対して、実際にサファイア基板側から波長 370 nm の光(30 mW/cm²)を照射し、光電流の測定を行った。測定の結果、外部量子効率 1.5%、短絡電流密度 100 μA/cm² が得られ、単層 InGaN 膜を用いて実際の PD 動作を確認することに成功した。一方で、実際に光無線給電に向けてはさらなる特性の向上が求められる結果であると言える。

3.3 さらに特性向上を目指したデバイス構造シミュレーション

本研究では上述のように、主に結晶成長およびデバイスプロセスの観点から InGaN PD の実現を目指して研究を推進してきた。一方で、単色光無線給電にむけては、外部量子効率や短絡電流のさらなる改善が必要である。特性改善に向けた新たな構造の提案として、「混晶組成傾斜層」の導入を提案する。

上述のような通常の(0001) InGaN/GaN ヘテロ構造では、光吸収層である InGaN 層は圧縮歪下で形成され、ピエゾ分極に伴う内部電界を生じている。この内部電界は、受光時の光励起キャリアの輸送阻害を招き、光給電システム実用化への妨げとなっていると考えられ

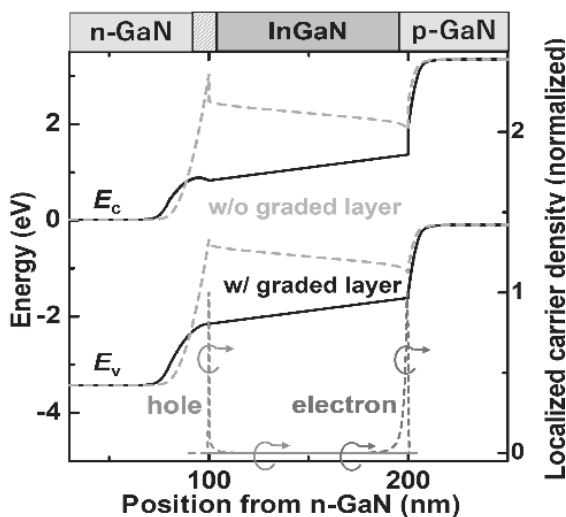


図 11: InGaN PD のバンド図と局在キャリア密度

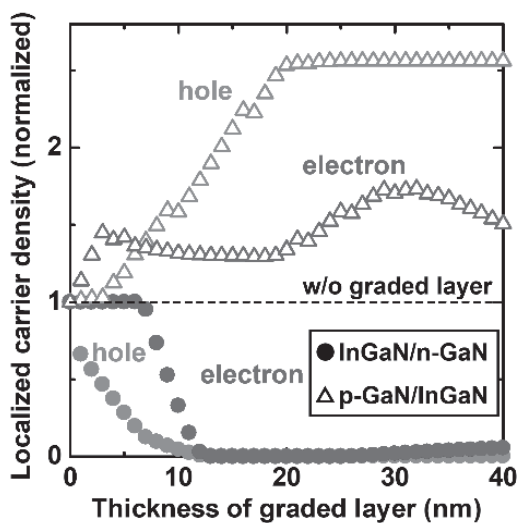


図 12: InGaN 組成傾斜層厚とキャリア局在度合い

る。

従来型の(0001)面 pin 型 PD 構造として、n 型 GaN 層 (n-GaN) を 100 nm、In 組成 14 % の InGaN 光吸収層を 100 nm、p 型 GaN 層 (p-GaN) を 170 nm と定義し、計算により得られたバンド構造と光励起キャリア分布を図 11 に破線で示す。図より、光吸収層である InGaN 層には内部電界が生じ、InGaN/n-GaN 界面および p-GaN/InGaN 界面に、それぞれ正孔と電子が局在して、コンタクト層へのキャリア輸送が阻害されていることが分かる。つづいて、InGaN/n-GaN 界面および p-GaN/InGaN 界面に、In 組成を線形的に傾斜させた「混晶組成傾斜層」を導入して、同様の計算を行った。得られた局在キャリア密度の組成傾斜層厚依存性を図 12 に示す。InGaN/n-GaN 界面に組成傾斜層を 20 nm 程度形成することで、光励起キャリアの局在を抑制できることを見出した。InGaN/n-GaN 界面に組成傾斜層を 20 nm 導入した際のバンド構造と光励起キャリア分布を、図 11 に実線で示す。図より、ゼロバイアス下においても光励起キャリアの局在は生じず、各コンタクト層へのキャリア輸送が促進されていることが分かる。この結果は、(0001)面上の光給電用 InGaN フォトダイオードの特性改善に向けて重要な設計指針を与えるものである。

4. まとめ

本研究では、水陸両用の光伝送を想定した単色光給電用の発光・受光素子材料として、波長 380–480 nm 付近の発光が可能であり、かつ高効率・高出力電圧での受光が可能な GaN 系半導体に注目した。とりわけ、青～紫色領域で LED の外部量子効率が最大で 80% を超えている高効率な InGaN 発光デバイスを用いた光無線給電システムを想定し、青紫域で吸収端を持つ InGaN PD の結晶成長および特性評価に取り組んだ。光吸収層である InGaN 層は、In 取り込みのために比較低温での結晶成長が望ましい一方で、その後の高温 p 型 GaN 結晶成長中に生じる In 脱離により、PD 特性が著しく劣化することが課題となることが明らかになった。PD 特性維持のためには、p 型 GaN 層の成長およびそ

の後のアニール処理などのデバイスプロセスにおいても、処理温度を 850°C以下に保つことが重要であることが明らかになった。一方で、今後さらなる InGaN PD 特性改善のためには、InGaN 層に生じる内部電界の低減が鍵となるため、組成傾斜層の導入などの新たなデバイス構造の適用が求められることも明らかになった。

謝辞

本研究の推進にあたり、助成を頂き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改めまして感謝申し上げます。また、有機金属気相成長法による GaN 系半導体の結晶成長についてご支援いただきました、京都大学の川上 養一教授(当時)、船戸 充特定教授、松田 祥伸特定助教に御礼申し上げます。また、ICP-RIE 装置を用いたデバイスプロセスの一部について、立命館大学の藤原 康文教授にご協力いただきました。ここに謝意を表します。大阪大学の小島 一信教授、道上 平士郎氏(当時)、櫻木 幹太氏、安藤 勇歩氏をはじめとして多くの方にご指導、ご協力を頂きました。感謝申し上げます。

参考文献:

- [1] O. Bouchet, H. Sizun, C. Boisrobert, F. de Fornel, and P.-N. Favennec, *Free-Space Optics: Propagation and Communication*. London, U.K.: ISTE, (2006).
- [2] R. C. Smith and K. S. Baker, *Appl. Opt.* **20**, 177 (1981).
- [3] G. M. Hale and M. R. Query, *Appl. Opt.* **12**, 555 (1973).
- [4] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 354002 (2010).
- [5] H. P. Schenk, P. De Mierry, M. Laügt, F. Omnès, M. Leroux, B. Beaumont, and P. Gibart, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2587 (1999).
- [6] Y. S. Chen, C. H. Liao, C. T. Kuo, R. C. Tsiang, and H. C. Wang, *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 334 (2014).
- [7] M. Funato, K. Maehara, Y. Matsuda, T. Ozaki, and Y. Kawakami, *Proc. of SPIE* **12421**, 1242102 (2023).
- [8] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (1992).

成果発表:

- (1) K. Sakuragi, S. Ichikawa, and K. Kojima, "Design consideration of (0001) InGaN/GaN pin photodiodes towards optical wireless communication", 第43回電子材料シンポジウム, **We2-20**, グランドメルキュール奈良橿原 (Oct. 2024).
- (2) 安藤 勇歩, 市川 修平, 田畑 博史, 小島 一信, "c 面 InGaN/GaN pin 型発光・受光兼用ダイオードの光活性層厚の検討", 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, **14p-K401-4**, 東京理科大学野田キャンパス (Mar. 2025).

狭隘流路内を運動する気泡の実用的抗力モデルの開発

神戸大学大学院工学研究科
教授 林 公祐

1. 緒言

種々の工業装置内において気泡流が応用されており、これらの設計においては、機器内の流動特性を把握しておくことが重要である。気泡の形状や上昇速度は、気泡からの熱・物質移動に影響を及ぼす重要因子である。機器内の流れ場における気泡の振る舞いを精度よく予測するために、気泡の形状や上昇速度に関する知見が望まれている。沸騰水型軽水炉においては、ドライアウト防止のために、沸騰開始位置等を精度よく予測する必要がある。狭隘流路内沸騰試験を対象に、沸騰開始点から蒸気割合急増に至る過程の機構論的モデルが提案されている^[1]が、用いられている抗力モデルは流路壁面の影響を無視したものである。正しい抗力モデルを用いなければ、熱伝達に関する因子に対し誤った理解を与えてしまう可能性がある。ところが、狭隘流路の影響を考慮した抗力モデルが整備できていない。本研究の目的は、狭い流路(以下、狭隘流路)内を運動する気泡の形状と抗力の関係を明らかにし、実用的抗力モデルを開発することである。そこで、無限静止液中を上昇する平板間清浄系単一気泡の運動に対する壁面効果を実験と数値計算により調べ、抗力モデルを開発したので報告する。

2. 実験装置及び方法

実験装置の主たる構成要素は気泡観察用水槽及び気泡生成ノズルである。水槽は気泡観察のためアクリル樹脂製である。ノズルはステンレス製で、水槽底部中央に固定してシリンジより空気を送り込み、単一気泡を発生させた。水槽の壁幅 W は 6.25 mm, 10.24 mm, 200 mm の 3 条件とした。200 mm は気泡径に比べて十分に大きく、無限静止液とみなせる条件である。ノズルの内

径は 7 段階に変化させ、得られた気泡の径 d は $1.3 \leq d \leq 6.0$ mm であった。液相にはグリセリン水溶液を用いた。本水溶液には純水精製造装置で精製した純水と、高純度グリセリンを用いた。本実験に用いたグリセリン水溶液は $\log M = -6.7, -3.9$ の 2 物性である。Table 1 に各液相の密度 ρ_L , 粘度 μ_L , 表面張力 σ を示す。ここで、 M は次式で定義されるモルトン数である。

$$M = \frac{\mu_L^4 (\rho_L - \rho_G) g}{\rho_L^2 \sigma^3} \quad (1)$$

装置内部の液温は 25 ± 0.5 °C とした。なお、液温は実験中、常にデジタル温度計を用いて測定した。水槽内静止液中を上昇する気泡を、2 台の高速度ビデオカメラで互いに直交する 2 方向から撮影した。以下では平板間に挟まれた面を Side, それに直交する面を Front とする。

Table 1 Physical property (25 ± 0.5 °C)

| ρ_L [kg/m ³] | μ_L [Pa s] | σ [N/m] | $\log M$ |
|-------------------------------|----------------|----------------|----------|
| 1155 | 0.0094 | 0.0674 | -6.7 |
| 1206 | 0.0468 | 0.0661 | -3.9 |

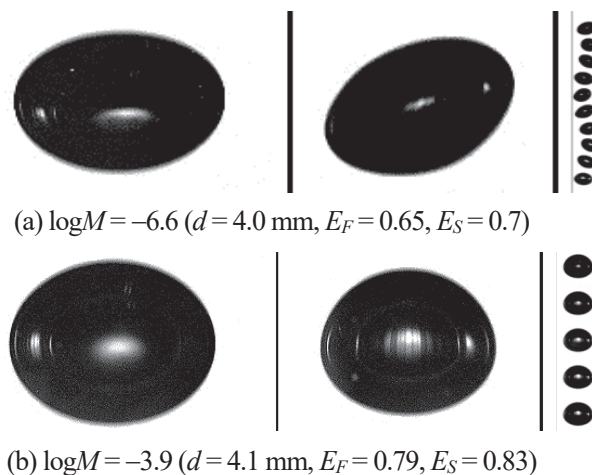


Fig. 1 Images of bubbles with $W = 6.25$ mm

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に代表的な気泡の画像を示す。 $W = 6.25$ mm で、左が Front、右が Side である。また、Side の気泡画像の黒い直線は壁面を表し、Side については運動軌跡も示してある。(a)は Side のみが揺れるジグザグ運動をしている。(b)は直線運動であり、Side では壁面の影響を受けて Front に比べ偏平している。Fig. 2 に終端上昇速度 V_T と d の関係を示す。いずれの物性においても W の減少に伴い V_T は減少している。これは壁により気泡の抗力が増加したためである。図中の破線は青山ら^[2]と Chen ら^[3]の無限静止液中を上昇する単一気泡の形状と抗力係数の相関式から求めた V_T である。 $\log M = -6.6$ では本データよりもやや大きい V_T を示しているが、 $\log M = -3.9$ ではよく一致している。気泡の形状は気泡アスペクト比 E を用いて評価した。ここで、 E は気泡の長軸に対する短軸の比である。Fig. 3 に E と d の関係を示す。いずれの面においても、 d の増加に伴い無限静止液中の気泡に比べて球形に近づいているが、Side の方がより顕著に異なる傾向を示している。

$\log M = -6.7$ では、レイノルズ数 Re の増加に伴い気泡の運動は直線運動からジグザグ運動へ遷移した。

$$Re = \frac{\rho_L V_T d}{\mu_L} \quad (2)$$

無限静止液中では気泡はジグザグ運動、歪んだらせん運動の形態で揺れるのに対し、壁面の影響を受ける気泡は壁面に拘束されている方向にのみジグザグ軌跡の運動であった。

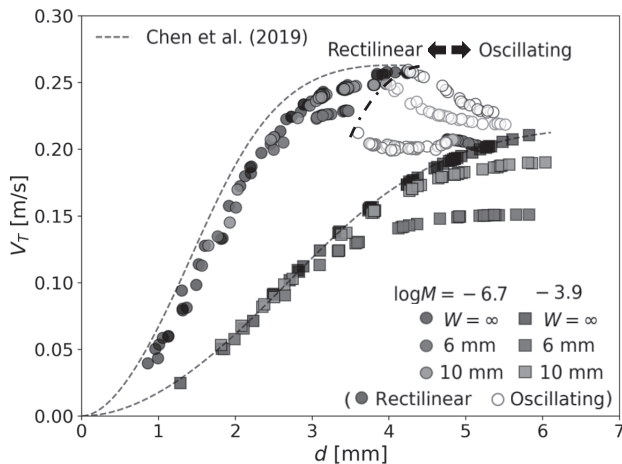


Fig. 2 Wall effects on V_T

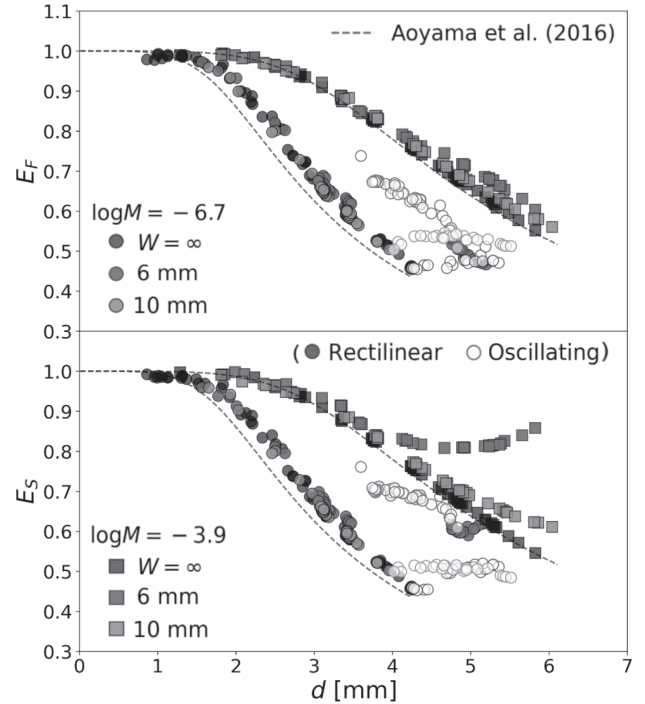


Fig. 3 Wall effects on E

4. 数値計算手法

気泡の数値計算には、OpenFOAM (ESI 2106)を用いた。等温、非圧縮、不混和流体の二相流を対象とした interFlow ソルバを用いた。非圧縮性流体に対する Navier-Stokes 方程式は、気液界面での表面張力を考慮すると次式で表される。

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} \mathbf{u} = \quad (2)$$

$$-\nabla p_r + \nabla \cdot \mu [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] - (\mathbf{g} \cdot \mathbf{x}) \nabla \rho + \mathbf{F}_\sigma$$

ここで、 \mathbf{u} は速度、 t は時間、 \mathbf{g} は重力加速度、 p_r は静水圧の寄与を取り除いた圧力、 \mathbf{F}_σ は表面張力項である。非圧縮性流体における連続の式は次式で表される。

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3)$$

気液界面の追跡には VOF (Volume Of Fluid) 法を用いた。VOF 法では、セルに占める流体の割合を VOF 関数(体積率) F で表す。本研究では液相は $F = 1$ 、気相は $F = 0$ とする。VOF 関数の保存方程式は次式で表される。

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \nabla \cdot F \mathbf{u} = 0 \quad (4)$$

計算精度を保ちつつ計算時間を短縮することを目的としてAMR(Adaptive Mesh Refinement)を用いた。AMRの細分化基準は気泡界面および速度勾配とした。

5. 数値計算精度の検証

数値シミュレーションでは、メッシュや時間ステップ依存性をあらかじめ検討しておくことが重要である。これについては種々の予備計算を行い、計算条件を決定したが、紙面の都合上詳細は省略し、ここでは実験データとの比較のみ示すことにする。

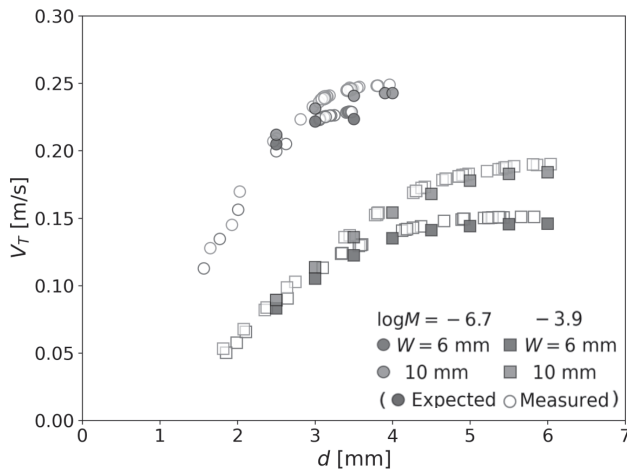


Fig. 4 Comparison between expected and measured V_T

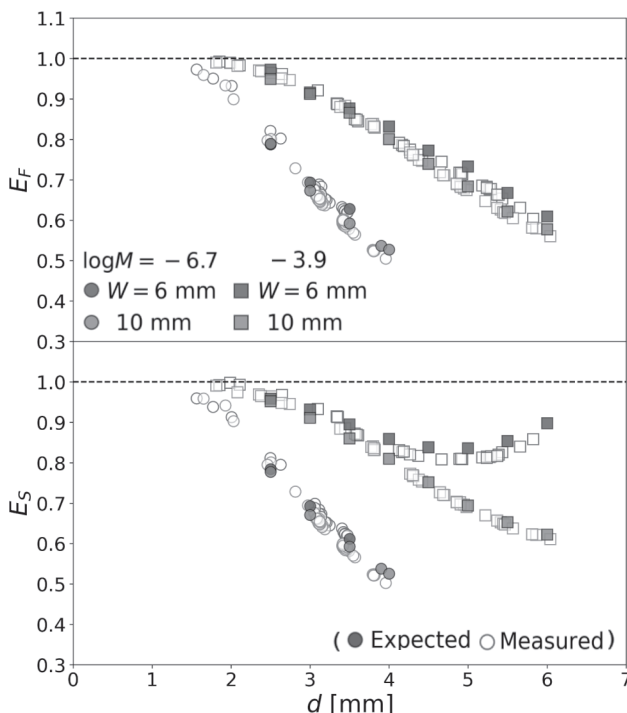


Fig. 5 Comparison between expected and measured E

Fig. 4に気泡終端上昇速度, Fig. 5に気泡アスペクト比の実験データと計算データの比較を各々示す。いずれの条件も両者の一致は良好であり、特に、壁面の影響が強くなる W の小さい条件, d の大きい条件での上昇速度と気泡形状の変化の傾向が正しく再現されている。実験では壁面幅や気泡径を自由に変更することはできないが、この結果から、数値シミュレーションにより様々な条件を設定して気泡の抗力を調べることの妥当性が得られた。

6. 数値計算結果及び考察

本節では直線運動する気泡のデータの拡張、及び既存の無限静止液中気泡用相関式に壁の影響を組み込んだ相関式の開発を試みる。ここで W に対する d の比を s とする。計算は $\log M = -5.5, -3.9, -2.2$ の3条件, $s = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ の5条件, $2.5 \leq d \leq 5.0$ mmで行った。Fig. 6に計算結果の例を示す。いずれの M においても, s の増加に伴い C_D は増加する。Chenら^[3]は無限静止液中単一気泡の抗力係数 C_D は以下の式で整理できると報告している。

$$C_D = \frac{16}{Re} \left[1 + \frac{c_1 Re^{c_2}}{E^{c_3}} \right] \quad (5)$$

ここで, $c_1 = 0.25, c_2 = 0.32, c_3 = 1.9$ である。本式は本実験条件を含む幅広い M に適用できるものの、各 M ではわずかに誤差が見られる。そのため, $s = 0$ の値として用いて本計算結果を整理すると, C_D 相関式の誤差が大きくなってしまい, C_D に対する壁面効果のみを正しく評価できない。そこで, $s = 0$ において計算結果と合うようにChenらの式の係数 c_1, c_2, c_3 を M ごとに調整したうえで, 次式で壁面効果因子 F を求めた。

$$C_D = \frac{16}{Re} \left[1 + \frac{c_1 Re^{c_2}}{E^{c_3}} + F \right] \quad (6)$$

F と s の関係を Fig. 7 に示す。また, F の値を用いて調整済みの C_D 式から得た C_D 線図を Fig. 8 に示す。各 s における C_D 式は本計算結果と良好に一致しており, F は式(7)で表すことができる。

$$F = 2.0s^{2.6} \quad (7)$$

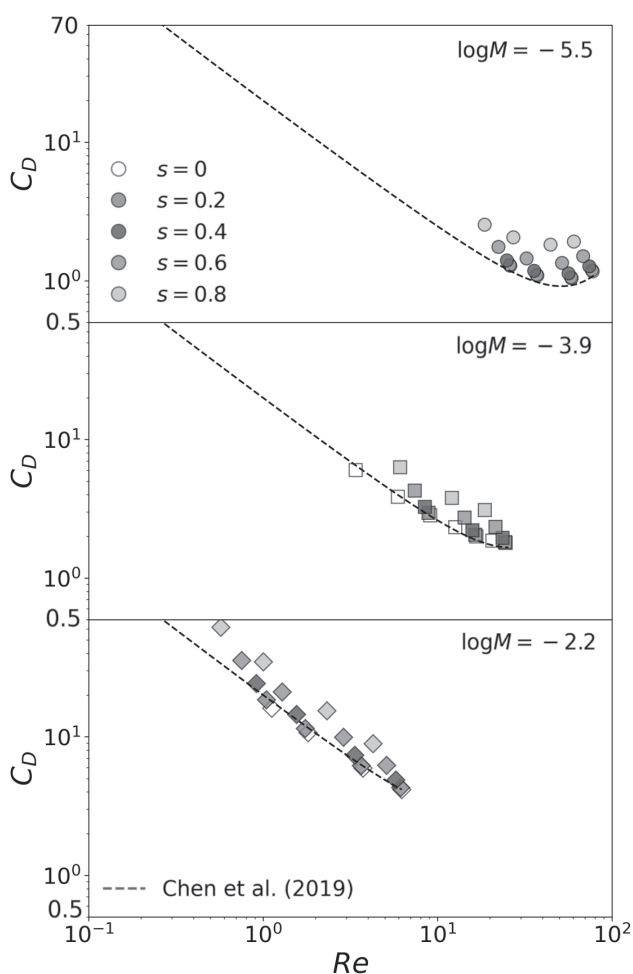


Fig. 6 Drag coefficients

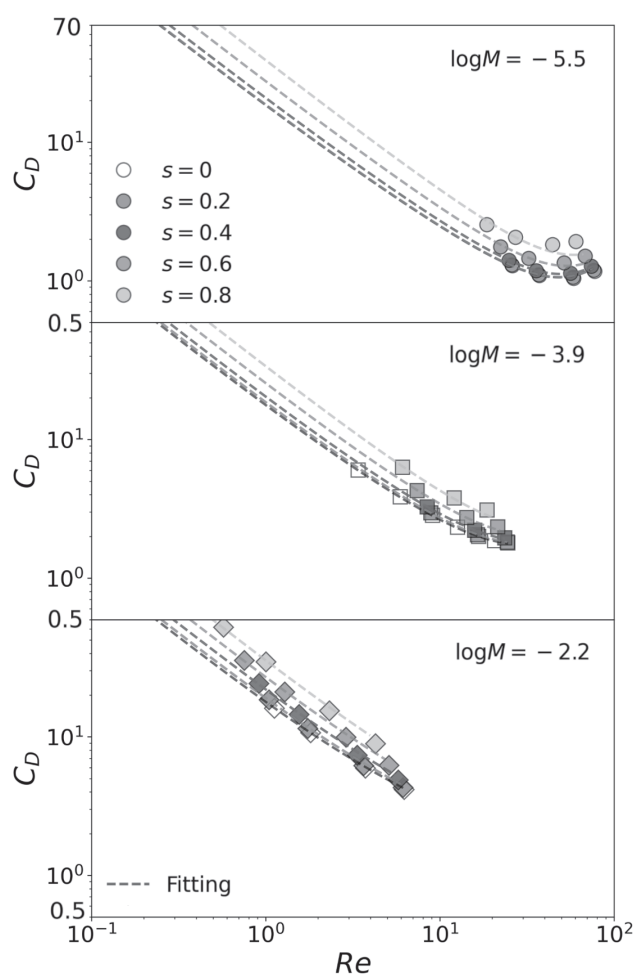


Fig. 8 C_D with wall effect multiplier F

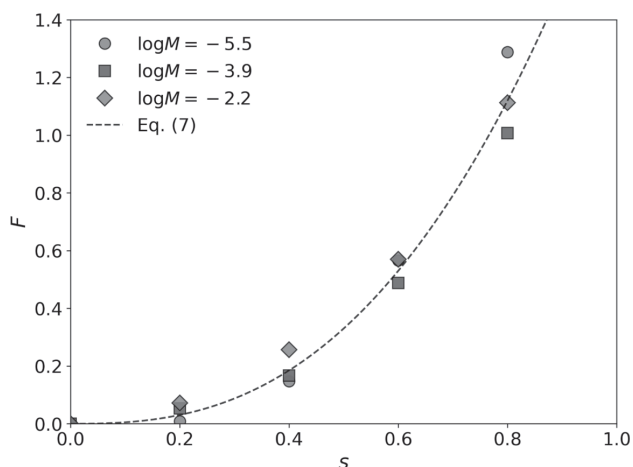
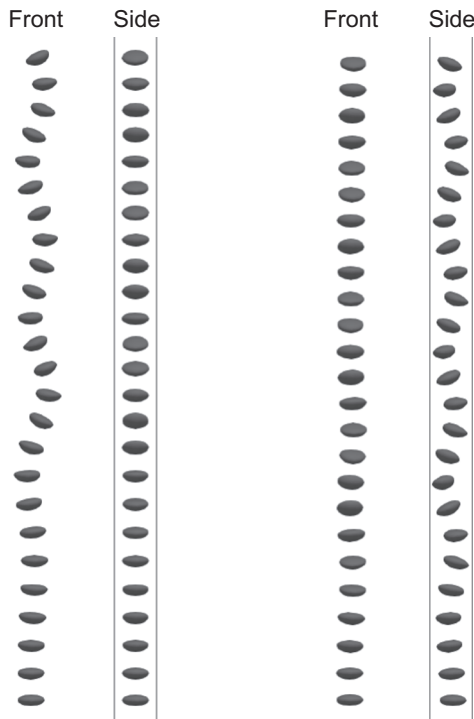


Fig. 7 Relationship between F and s

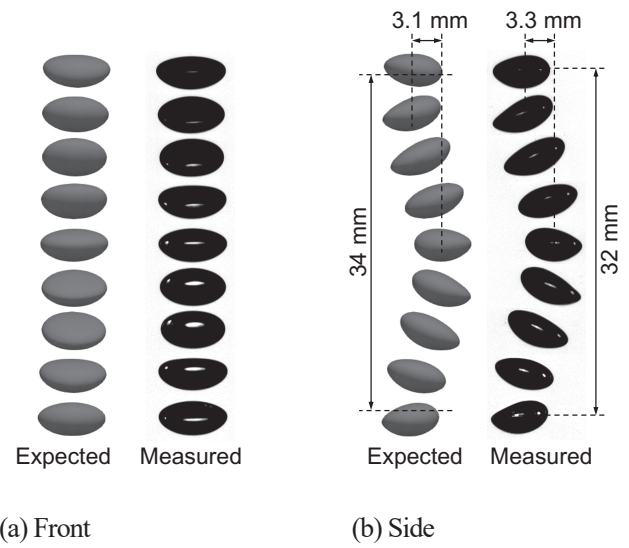
低濃度グリセリン溶液の $\log M = -6.7$ では、ある気泡径で直線運動から揺動運動に移る。揺動する気泡の数値計算による再現を試みた。気泡径は 5 mm とした。Fig. 9 は数値計算による気泡経路を示す。(a)は気泡の初期位置を平板間の中央に設定した場合の計算結果である。Front の図からわかるように、初期の段階でしばらく直線的に上昇したのち、不安定が生じて揺動運動を呈している。一方、Side 面内では揺動していない。これは、壁がないときに、気泡の後流が渦度増加のために不安定となり揺動する不安定化機構に相当し、奥行方向には対称な壁面による拘束があるために、渦放出が容易な壁面平行方向への揺動が発現したものと考えられる。この揺動形態は、実験で観察された壁面に垂直な方向への揺動とは全く異なっている。Fig. 9 (b)は気泡の初期位置を一方の壁側に若干ずら

した場合の計算結果である。本計算条件では、実験と同じ壁面方向への揺動パターンが再現されている。

Fig. 10 に詳細に示すように、振動幅や波長も実験とよく一致している。壁面方向の揺動は、Figuroa-Espinozaら^[4]により慣性支配域における壁面誘起揚力によるものと指摘されている。本計算から以下のことが理解できる。壁面方向の攪乱を与えなければ気泡の軌跡不安定は無限静止液中において生じるのと同様の機構で生じ、揺動方向は壁面による拘束がない、言い換えれば揺れやすい方向となるが、壁面方向の攪乱がある場合は壁面誘起揚力による軌跡不安定の成長率の方が前者よりも速く、一旦揺動が開始して渦放出が生じると、一見揺れにくいと考えられる壁面方向の揺動が定常的に実現される。実験ではノズルは平板間中央に配置しているものの攪乱は避けられないため、壁面誘起揚力が卓越して後者の揺動モードのみが観察されるものと考えられる。



(a) Initial position: Center (b) Off-center
Fig. 9 Bubbles paths for each initial position



(a) Front (b) Side
Fig. 10 Comparison between measured and predicted bubble paths

7. まとめ

本研究では、平板間静止液中単一気泡の気泡アスペクト比 E 及び終端上昇速度 V_T を測定した。濃度の異なるグリセリン水溶液と壁幅が異なる平板水槽を用いて、気泡の E 及び V_T データベースを構築した。無限静止液中気泡のデータと比較し、 E 、 V_T 及び抗力係数 C_D に対する壁面効果を調べ、既存相関式の適用性を検討した。また、揺動する気泡の軌跡及び揺動開始点を調べた。さらに、OpenFOAM を用いた数値計算によりデータを取得し、実験値との整合性を確認したのち、種々の物性や拘束度 s について数値計算を行い、直線的に運動する気泡について、壁の影響を考慮した C_D 、 E_s 相関式を構築した（紙面の都合上、後者については詳細を割愛した）。さらに、揺動する気泡の運動の再現を試みた。以下に得られた知見を示す。

- (1) 直線的に運動する気泡の C_D 増加比は s を用いて整理できる。そこで、壁面効果因子 $F(s)$ を既存 C_D 相関式に組み込むことで、平板間気泡の C_D を良好に予測できる抗力係数相関式を開発した。
- (2) 平板間気泡の拘束面アスペクト比 E_s に及ぼす壁効果は s 及びモルトン数 M に依存する。壁面効果因子を既存 E 相関式に組み込めば、 E_s を良好に表現できる。

-
- (3) 気泡は壁に拘束されている方向にジグザグ運動し、揺動が開始する臨界レイノルズ数 Re_c は s の増加に伴い減少する。
- (4) 気泡の初期位置を壁側にずらすことで気泡に攪乱を与えると、慣性領域における壁面誘起揚力による不安定が成長し、揺動気泡の運動を数値計算で再現できる。

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。研究に共同で取り組んでいただいた田代壮佑氏に感謝の意を表します。

参考文献:

- [1] 原子力規制庁, 令和 3 年度原子力施設等防災対策委託費事業” 低圧時サブクール沸騰挙動解明試験 成果報告書” (2021).
- [2] Aoyama, S., Hayashi, K., Hosokawa, S., Tomiyama, A., “Shapes of ellipsoidal bubbles in infinite stagnant liquids”, *International Journal of Multiphase Flow*, 79 (2016), pp. 23-30.
- [3] Chen, J., Hayashi, K., Hosokawa, S., Tomiyama, A., “Drag correlations of ellipsoidal bubbles in clean and

fully contaminated systems”, *Multiphase Science and Technology*, 31 (2019), pp. 215-234

- [4] Figueroa-Espinoza, B., R. Zenit, and D. Legendre. “The Effect of Confinement on the Motion of a Single Clean Bubble.” *Journal of Fluid Mechanics* 616 (2008) pp. 419–43.

成果発表:

- [1] 田代壮佑, 栗本遼, 林公祐, 平板間静止液中単一気泡の形状及び上昇速度に関する研究, 混相流シンポジウム 2024, 2 pages (2024)
- [2] 田代壮佑, 栗本遼, 林公祐, 平板間静止液中を上昇する単一気泡の形状及び抗力係数, 混相流シンポジウム 2024, 2 pages (2024)
- [3] 田代壮佑, 栗本遼, 林公祐, 平板間静止液中単一気泡の運動に関する数値的研究, 第 38 回数値流体力学シンポジウム, 6 pages (2024)
- [4] Kosuke Hayashi, Sosuke Tashiro, Ryo Kurimoto, Mirco Magnini, Dominique Legendre, Shapes, Velocities and Paths of Single Bubbles Confined by Parallel Flat Plates, 12th International Conference on Multiphase Flow (ICMF2025), Toulouse, France, 2 pages (2025)

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

波長変換による高輝度近赤外発光 π 共役系高分子の創出

京都大学大学院工学研究科
助教 権 正行

1. 緒言

波長 700 nm 以上の光である近赤外(NIR)発光は、人の目に見えず、低散乱性かつ生体透過性に優れることから、光通信や生体イメージング分野で応用が進んでいる。そのため、NIR 発光性色素の開発が活発化しており、生体内の腫瘍部位の特定への応用が検討されている。さらに近年では、そうした「診断」に加え、「治療」をも同時に実現可能な「セラノスティクス」分子の需要が高まっている。治療機能を実現するには、NIR の高輝度発光性を維持しつつ、薬理成分を導入可能な分子修飾能と、望みのタイミングで導入した機能性物質を放出可能な刺激応答性を併せ持つことが求められる。

当研究室では、縮環型アゾベンゼンホウ素錯体(BAz)を基盤としたドナー・アクセプター(D-A) π 共役系高分子の優れた NIR 発光性を見出し(図 1)、アゾベンゼンリガンド、またはホウ素中心の修飾法を開発し、その物性の向上を達成してきた^[1,2]。特にホウ素中心は、 π 共役系と直交させる形で置換基を導入可能であり、その置換基に由来して固体発光性や溶解性の向上を達成した^[3,4]。本研究では、セラノスティクス分子開発に向けて、紫外光を効率よく NIR 光に変換する波長変換システムの構築と、刺激による機能性置換基の放出を発光強度変化によって追跡できる発光モニタリングシステムの構築を行った。具体的には、高分子主鎖由来の NIR 発光性を維持しつつ、クリックケミストリーを利用したホウ素上への任意の置換基の重合後修飾に取り組んだ。これにより、高輝度 NIR 発光の達成、およびアゾベンゼンホウ素錯体へのラジカル反応をトリガーとした、高分子主鎖からのホウ素部位の脱離を発光強度変化によって追跡でき

る刺激応答システムの構築を目指した。本報告では、化合物の合成方法と波長変換システムの実証、刺激応答性の検証結果について詳述する。

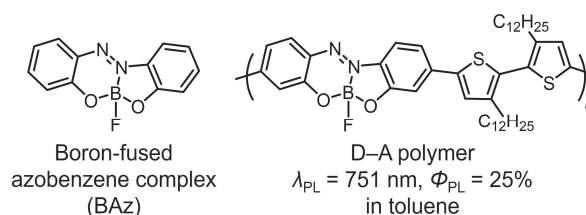
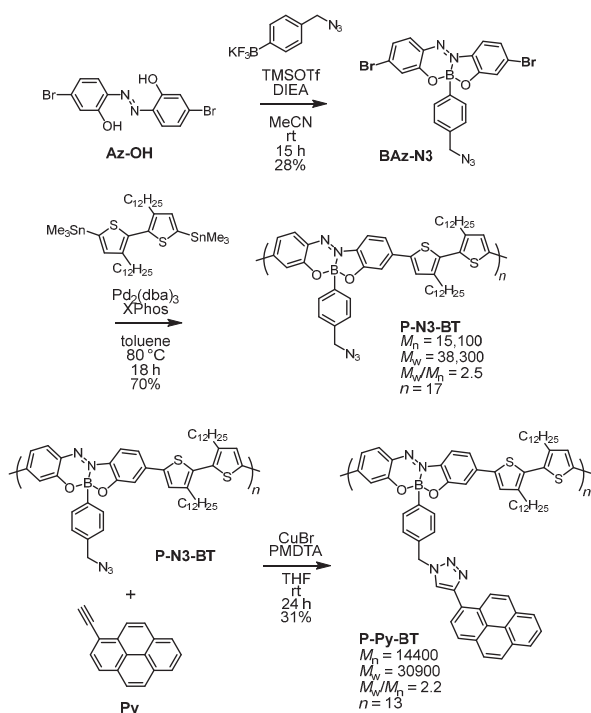


図 1 ホウ素錯体(BAz)と π 共役系高分子の構造と NIR 発光特性.

2. 実験方法

ホウ素上にアジド基(N_3)を有するトリフルオロボレート塩を調製し、アゾベンゼンリガンド(Az-OH)と反応させることで、モノマー(BAz-N3)を単離収率 28%で得た(式 1)。その後、ドナー性のコモノマーであるピチオフエンと右田・小杉・Stille クロスカップリング反応を用いて、 π 共役系高分子である P-N3-BT を単離収率 70%で得た。続いて、アルキン部位を含むピレン誘導體(Py)と、クリック反応の一種である銅触媒アジド-アルキン環化付加(CuAAC)反応により、ピレンが導入された P-Py-BT を得た。P-Py-BT に含まれる未反応の Py は高速液体クロマトグラフィーにて完全に除去し、収率 31%で単離することに成功した。ゲル浸透クロマトグラフィーによって、P-Py-BT の数平均分子量および重量平均分子量はそれぞれポリスチレン換算にて 14,400, 30,900 と見積もられ、十分な高分子量が生成していることを確認した。

得られた化合物を用いて、NMR 測定や光学測定を行うことによって、高分子の構造や波長変換、刺激応答性に対する物性の検証を行った。



式 1 重合後修飾反応によるホウ素上に機能性置換基を有する π 共役系高分子(**P-Py-BT**)の合成). DIEA = *N,N*-Diisopropylethylamine, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ = Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0), XPhos = 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl, PMDTA = *N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylenetriamine.

3. 結果および考察

3.1 NMR による構造解析

合成により得られた **P-Py-BT** について、クリック反応によるピレン置換基の導入率を計算するため、 ^1H NMR による構造解析を行った。その結果、CuAAC 反応前後のベンジル位のメチレンプロトンの変化に着目すると、4.22 ppm のピークの消失と、5.20 ppm のピークの出現を確認でき、ほぼ 100% の反応率で機能性置換基を導入できることが分かった(図 2)。また、重合後修飾前後で分子量に大きな変化はなく、CuAAC 反応による高分子の分解は無視できることを確認した。これにより、クリック反応を利用した重合後修飾がアゾベンゼンホウ素錯体を含む π 共役系高分子に対しても有効であることが分かった。

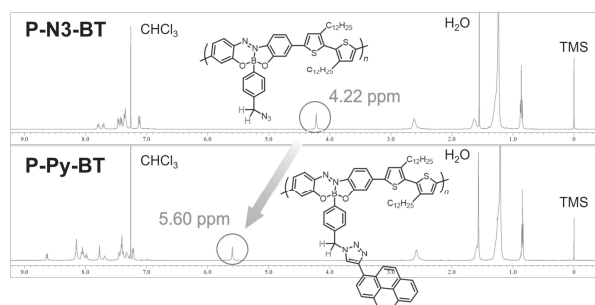


図 2 **P-N3-BT** と **P-Py-BT** の ^1H NMR スペクトル(in CDCl_3).

3.2 光学測定による波長変換能の評価

続いて、得られた **P-N3-BT** と **P-Py-BT** の紫外・可視(UV-vis)吸収スペクトル、蛍光(FL)スペクトルを測定することで、重合後修飾により導入したピレンと高分子主鎖間での紫外光 \Rightarrow NIR 光の波長変換について調査を行った。その結果、**P-Py-BT** では UV-vis スペクトルにおいてピレンに由来する吸収帯が 348 nm 付近に観測されるものの、FL スペクトルにおいてはピレンに由来する発光帯がほとんど観測されず、**P-N3-BT** と同等の NIR 発光が得られることを確認した(図 3)。**P-Py-BT** の励起(EX)スペクトルにおいて、ピレン由来の吸収帯の存在が確認できることから、ピレンに吸収された紫外光が NIR 光に波長変換されることが分かった。さらに、**P-Py-BT** において、ピレンを直接励起した場合(励起波長 348 nm)の蛍光量子収率(Φ_{FL})が高分子主鎖を励

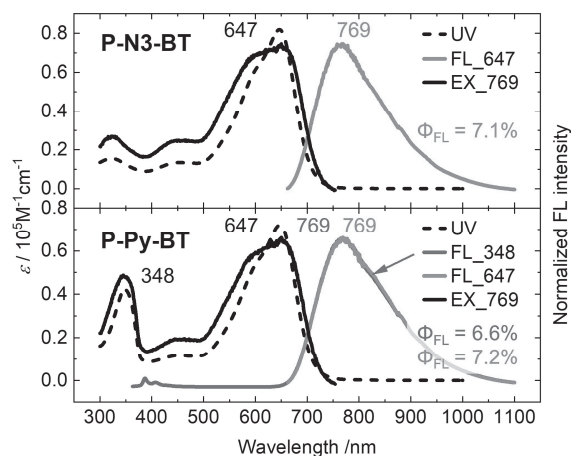


図 3 **P-N3-BT** と **P-Py-BT** の UV-vis (黒、波線), FL (赤: 励起波長 647 nm, 青: 励起波長 348 nm), EX (黒、実線) スペクトル(in THF (1.0×10^{-5} M)).

起した場合(励起波長 647 nm)の 0.93 倍であるのに対し、348 nm の吸光度は **P-N3-BT** に対して 2.6 倍に増加していることから、波長変換により、約 2.4 倍の高輝度化に成功したことが分かった。これにより、高分子側鎖に導入された色素は NIR 光へのエネルギー捕集アンテナとして効率よく機能し、波長変換システムの構築に有効であることが分かった。

3.3 セラノスティクス材料を志向した刺激応答性

最後に、セラノスティクス材料への利用を志向した実験として、**P-Py-BT** とラジカルの反応性を利用したホウ素部位の光分解を行った。これにより、機能性置換基の放出挙動を高分子主鎖分解由来の NIR 発光の減少とホウ素上のピレンの放出による青色発光の増加によってモニタリングできるか検証した。光ラジカル発生剤としては 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) を用いた。光照射には 365 nm の UV ハンドランプを用いた。結果として、5 min の光照射によって NIR 発光強度が減少し、ピレン由来の青色発光強度が増大した(図 4)。このような 2 つの発光ピークの強度比によって、高分子の分解挙動をリアルタイムで追跡できることを見出した。本システムは高分子ミセル化により水中でも利用でき、生体材料への応用を示唆する結果も得た。

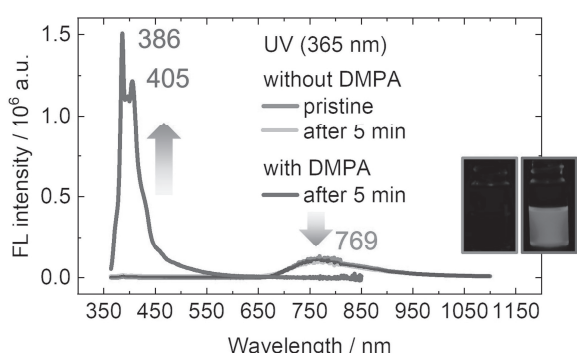


図 4 **P-Py-BT** の光ラジカル反応性と発光スペクトル(in THF (1.0×10^{-5} M)).

4. まとめ

本研究では、重合後修飾反応を利用することによって高分子側鎖に自在に機能性置換基を修飾する方法を開発した。さらに、側鎖が吸収した紫外光を効率よく NIR 光へと変換する波長変換システムの構築にも成功し、約 2.4 倍の高輝度化を達成した。さらに、セラノスティクス材料への応用を志向した、光応答性刺激応答システムの構築にも成功した。これらは、アゾベンゼンホウ素錯体を含む π 共役系高分子の高い設計性を示す結果であると言える。今後、多様な機能を持った、より優れた高輝度 NIR 発光材料の創出に取り組んでいく予定である。

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。この場を借りて、あたためて感謝申し上げます。

参考文献:

- [1] Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polym. J.* 55, (2023), 723.
- [2] Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Rec.* 21, (2021), 1358.
- [3] Nakamura, M.; Yamauchi, M. Gon, M.; Tanaka, K. *Macromolecules* 56, (2023), 7571.
- [4] Nakamura, M.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromolecules* 56, (2023), 2709.

成果発表:

“ホウ素による第二近赤外吸収・発光性 π 共役系高分子の創出と刺激応答性の付与”, 権正行, 中村将志, 金谷一平, 田中一生, 第 73 回高分子討論会, 2024 年 9 月 26 日

“Near-infrared Light-Emitting π -Conjugated Polymers Based on Boron-fused Azobenzene Complexes with Multi-Functions”, Masayuki Gon, Kazuo Tanaka, 2024 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2024 年 12 月 4 日

室温下での CO₂からの炭素および酸素の回収を目指した 高压電解システムの開発

同志社大学 ハリス理化学研究所
助教 鈴木 祐太

1. 緒言

2050年のカーボンニュートラルを実現するために、CO₂の排出抑制のみならずCO₂を資源化して再利用するプロセスの開発が必須である。CO₂の資源化は地球温暖化への対策になるのみならず、化石燃料を極力使用せずに炭素循環型社会を構築するための重要な技術にもなり、資源に乏しい我が国においても将来のエネルギー・資源の安定的な獲得・供給を可能とする鍵になり得る。

本研究では、電気エネルギーによってCO₂の相転移を誘起して有価物へと変換することができる電気化学プロセスに着目した。本手法では、電解液/電極界面を印加電圧、電流密度や電解時間などの電気化学パラメータの制御によって、任意な炭素含有材料を原理的には生成することができる。

電解液として様々な種類や組成が検討されているが、水溶液系と非水溶液系に大別される。水溶液系では、例えば、CO₂とH₂Oを原料として一酸化炭素^[1-5]、炭化水素^[1-7]、アルコール類^[1-4, 8]の生成が報告されている。非水溶液系では、例えば、高温熔融塩を用いてCO₂からの固体炭素への変換が報告されている^[9, 10]。

固体炭素は形態、結晶構造、結晶性などによってユニークな物性を示し、カーボンナノチューブ、グラフェン、ダイヤモンドなどの機能性炭素材料として利用されている。しかしながら、高温熔融塩は電気化学窓が広い(例えばLiFは600°Cで約5.5V)という特徴があることから、CO₂をC(s)まで還元することが可能であるが、水溶液はH₂Oが電気化学窓を狭く制限するため(H₂Oは25°Cで1.23V)、C(s)までの還元は困難である。そのため、CO₂からの固体炭素の形成は高温熔融塩に限定されてきた。

そのような背景に対し、近年、筆者らは室温で陽イオ

ンと陰イオンのみから構成されるイオン液体の一つとしてトリエチルペンチルホスホニウムビス(トリフルオロメタンスルホンイル)イミド(略称:P₂₂₂₅-TFSI)を電解液として使用することで、CO₂からAg電極上に固体炭素を電析するプロセスを発見しました^[11]。当該イオン液体は、高温熔融塩に相当する広い電気化学窓を有し、かつH₂Oを使用しないため、CO₂からの固体炭素への変換が可能となる。AgはCO₂の還元触媒性が高く^[12, 13]、ホスホニウム系イオン液体であるP₂₂₂₅-TFSIは、CO₂溶解度が高く、粘度が低いなどの利点も有している^[14, 15]。

室温下で固体炭素を生成するプロセスは、電解環境を構築するのに必要なエネルギーをより低く、また電解の制御性を高めるという工学的な利点のみならず、室温下でのO=C=O結合の開裂からC(s)までの相転移を制御するという物理化学的な現象を如何に制御できるかという点で学術的にも興味深い。しかしながら、生成する固体炭素は現状ではアモルファス炭素であり、析出形態は膜状である。今後、更なる用途展開を拡張するためには、電気化学パラメータの制御法や、導入するCO₂の圧力などの電解システム全体の設計を進める必要がある。例えば、電気化学的制御によりマイクロメートル以下のサイズに制御された形態を有する炭素材料を製造することが可能になれば、ナノマテリアル分野にも貢献するプロセスになることが考えられる。また粒状炭素は、その特有の特性から吸着材、エネルギー貯蔵装置、環境汚染物質除去剤として期待される。このような特性を持つ炭素めっき材料は、化学気相沈着(CVD)や物理気相沈着(PVD)などの他の手法では、接着性の低さという技術的課題から、基材上に粒状炭素を成膜することが困難である^[16]。加えて、CO₂からの酸素発生挙動も未解明である。

本研究では、室温下でのイオン液体 P₂₂₂₅-TFSI を電解系とし、電解条件や導入する CO₂ の圧力の調整によって、電極上に析出する固体炭素の核生成・成長現象を制御し、Ag 基板上に均一な粒状炭素を生成する方法を発見した。本研究は、まずは1気圧 CO₂ 下での炭素核の形成がどの程度制御できるかを検討し、生成した固体炭素の特性は SEM、EDS、ラマン分光法、および XRD で評価された。加えて、最大 8 気圧まで CO₂ の圧力を増加させた際の生成炭素の特性評価を行った。また、同電解系における CO₂ 由来の電気化学的酸素生成挙動も調査した。

2. 実験方法

電気化学実験は、25°C の環境下で、1.0 atm のアルゴンまたは 1.0–8.0 atm の CO₂ を流量 100 mL min⁻¹ で電解セルに通気して行われた。P₂₂₂₅-TFSI (>98%, Kanto Chemical) は、電解前に測定ガスを流量 100 mL min⁻¹ で少なくとも 3 時間十分に通気させた後、電解液として使用した。作用極は、電解液に部分的に浸漬された Ag 板 (5 × 20 × 0.5 mm, 99.99%, Niraco Corporation) で、電極の底部から約 10 mm の距離に配置された。参照電極は、ニラコ製 Ag 線 (直径 1 mm, 99.99%) を、0.1 M 銀トリフルオロメタンスルホン酸 (>97.0%, 富士フィルム和光純薬) を含む P₂₂₂₅-TFSI に浸漬し、底部には液絡部として多孔質ガラスを配置したガラス管内に配置した。対極として、白金板 (10 × 30 × 0.1 mm, 99.98%, Niraco 製) を使用した。電気化学測定には、ポテンシostat/ガルバナスタット (VSP, BioLogic) を使用した。

電解後のすべてのサンプルは、P₂₂₂₅-TFSI を十分に除去できるようエタノール中で洗浄した。銀電極上の電析物は、緑色レーザー (532 nm) を用いたマイクロラマン分光計 (NRS-5500, JSOL Corporation)、SEM (JSM-7001F, JEOL Ltd.)、EDS (JED-2300, JEOL Ltd.)、および Cu K α 線を用いた XRD (SmartLab 3 kW, Rigaku Corporation) で分析を行った。ラマンバンドの分離には、Origin (Pro) (バージョン 2022, OriginLab Corporation, マサチューセッツ州、米国) を使用した。

3. 結果および考察

3.1 粒状炭素の電析

筆者らの研究^[11]において、P₂₂₂₅-TFSI 中における Ag 電極上の CO₂ からの固体炭素の電析プロセスは、3 つの異なる電位を印加することで実現可能であることが判っている。これらの 3 つの電位は、3 種類の電気化学反応に対応し、図 1 に示すように、P₂₂₂₅-TFSI 中において CO₂ 雰囲気下で Ag 電極を用いて測定したサイクリックボルタンメトリー (CV) 曲線における還元ピークと酸化ピークによって説明できる。図 1 中の電位は、約 -0.65 V (浸漬電位) から負の方向に掃引され、-3.0 V で反転させた。その後、正方向に掃引され -0.40 V まで移動し、約 -0.65 V に戻るよう設定した際の電流値を計測している。この電位掃引は 3 サイクル行った。図 1 から、3 つの電流ピーク (C1、A1、C2) が C1、A1、C2 の順に現れたことが確認される。各ピークは、以下の反応に起因し、全反応では CO₂ から C(s) の生成となる。

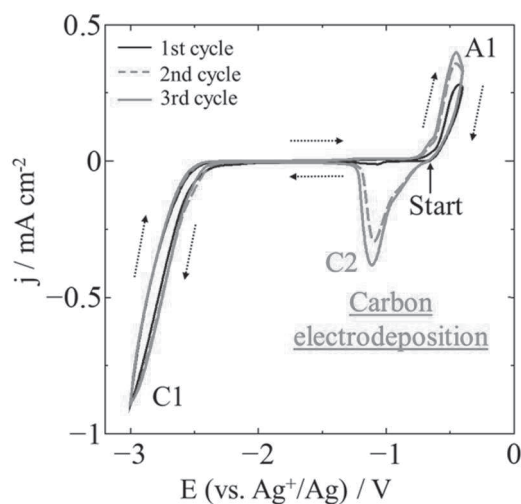
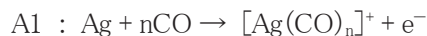


図1 P₂₂₂₅-TFSI 中の銀電極の室温下、1.0 気圧の CO₂ 雰囲気中のサイクリックボルタンメトリー曲線。スキャン速度: 10 mV s⁻¹。

C1, A1, そして C2 の順に、CO₂ の相転移反応が誘起

される。最初の 1 サイクル目で C2 反応に対応する還元電流が観測されなかったのは、C2 反応の反応種である $[\text{Ag}(\text{CO})_n]^+$ イオンが存在しなかったためである。2 回目のサイクル以降、A1 反応により $[\text{Ag}(\text{CO})_n]^+$ イオンが生成されたため、C2 反応による還元電流が観測された。したがって、C1 反応と A1 反応に続く C2 反応により、固体炭素を電析させることが可能となる。即ち、この 3 ステップの電位制御に工夫することで室温下でも CO_2 からの C(s) 生成が可能となる。最終的な炭素生成反応である C2 反応を誘起するための印加電位と電解時間をどのように調整するかが、炭素電析現象を制御するために不可欠である。

図 1 で計測された CO_2 の 3 段階の相転移反応を誘起して最終的に C(s) を得るために、3 種類の異なる定電位をステップ状に印加する実験を行った。印加電位は、 -3.0 、 -0.40 、そして -1.0 V の 3 つの異なる値で、それぞれ C1、A1、C2 反応に対応するよう選択した。この順序で電位を印加し、これを 1 セットと定義した。電位を印加中に計測された電流の時間遷移曲線からは、電析物の電気化学的な三次元核生成と成長に起因する典型的な時間経過が観察された^[15]。これは、炭素の成長に伴う表面積の拡大により電流密度が増加し、その後、電解液中の銀カルボニルイオン ($[\text{Ag}(\text{CO})_n]^+$) の拡散領域の重なりにより電流密度が減少する現象に対応するものである。この結果に基づき、炭素の核生成に起因する還元電流を特に抽出するために、炭素電析反応が誘起される C2 電位である -1.0 V を約 3.2 秒と短時間に固定するすることで、炭素核を優先して促進し、炭素の成長を抑制できる。実際に、第 1 および第 2 印加電位は 1 分、第 3 は 3.2 秒に設定し計 20 セット分を行ったところ、図 2 に示すように、粒状炭素の析出物を得ることに成功した。

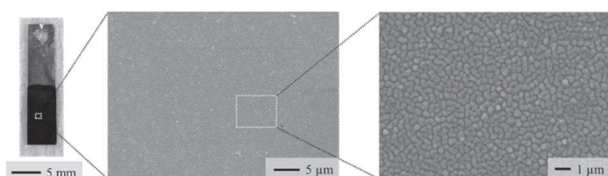


図 2 炭素核生成が制御された電解条件下で得られた粒状炭素の SEM 像 (1.0 気圧 CO_2 系)。

図 2 で示した粒状炭素は、20 セットの電位ステップ電解後の試料表面の写真と SEM 画像を示している。写真は、電極の下部で電解液に浸漬された領域に固体炭素による黒い電析物があることを示している。SEM 画像は、粒径約 $0.4 \mu\text{m}$ の粒状炭素で、規則的に配列された電析炭素を示している。SEM 像中で白色に帯電した炭素粒子は、導電性が低い炭素である可能性があり、実際に後述する XRD 分析によりダイヤモンド粒子の生成も生じていたことが確認されている。EDS マッピングによる C と Ag の検出のための電析物に対する元素分析も行われ、元素 C は粒状電析物と同じ領域で検出され、元素 Ag は SEM 画像全体で検出されました。これにより、電析物が粒状炭素であることが示された。

3.2 粒状炭素の特性評価

Ag 電極上に電析された粒状炭素は、ラマン分光法と X 線回折分析により特性評価された。1100 から 1700 cm^{-1} の波数範囲におけるラマン分光スペクトルから観測されたラマンバンドは、 1360 および 1580 cm^{-1} 付近の非晶質の固体炭素に起因する D-および G-バンドであった。さらに、ナノダイヤモンド^[18, 19]に起因する 1156 および 1482 cm^{-1} 付近のラマンバンドと、 sp^3 炭素^[20]に起因する 1268 cm^{-1} 付近のラマンバンドも検出された。ナノダイヤモンドは主に sp^3 構造を有すると報告されているが、表面には部分的に sp^2 構造が存在することが知られている^[21, 22]。そのため、ラマンスペクトルにはナノダイヤモンドと sp^3 構造の両方に起因するラマンバンドが観測されたと解釈できる。

XRD 分析も実施され、粒状炭素の結晶構造が調査された。XRD パターンから、Ag 基板に起因する 4 つの顕著なピークが観測され、そのうちの一部分は固体炭素と同じ角度で検出された。その他の XRD パターンでは、六方晶構造を有する固体炭素、直方晶構造を有するグラファイト、および立方晶構造を有する η -ダイヤモンドに起因する XRD パターンが観測された。一般的な六方晶ダイヤモンドとは異なり、 η -ダイヤモンドは立方晶構造を有する準安定形態として知られている^[23]。XRD の分析結果から、粒状炭素は複数の結晶構造の混合物であ

ることが示された。ラマン分光分析と XRD 分析の両結果は相互に補完した粒状炭素の特性を示しており、グラファイト、 η -ダイヤモンド、ナノダイヤモンドの生成を実証した結果となった。

3.3 室温下での CO₂からの粒状炭素の電析モデル

電位ステップ電解を、セット数を変えながら実施し、電析した粒状炭素の形態変化を調査した。-3.0 V で 1 分、-0.40 V で 1 分、-1.0 V で 3.2 秒の 3 つの異なる電位を、1 セット、3 セット、10 セット、20 セットの条件で適用した。得られた試料の表面の SEM 像から、1 セット後にはほぼ電析物が観察されなかったのに対して、3 セット後には Ag 表面が固体炭素で部分的に覆われ、固体炭素の領域に溝が形成されたことが観察された。10 セット後では、電析炭素が Ag 表面の全体を覆い、20 セット後には均一な粒状炭素が得られた。これらの結果に基づき、室温下における Ag 電極上での粒状炭素の電析モデルを提案した(図 3)。

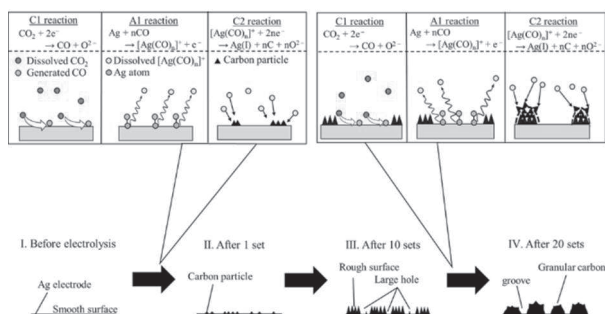


図 3 CO₂を反応ガスとして用いた P₂₂₂₅-TFSI 中における Ag 電極上の粒状炭素の電析モデル。

I (電解前)から II (1 セット後)にかけて、CO₂の相転移に対応する 3 つの反応が誘起される。しかしながら、電析炭素の量が微小であったため、SEM 画像では確認できなかった。一方、セット数を II (1 セット後)から III (10 セット後)および IV (20 セット後)に増加させるにつれ、炭素粒子が蓄積し、SEM 像で観察できるようになり、最終的には粒状炭素が形成された。この過程で、固体炭素の前駆体である [Ag(CO)_n]⁺ イオンが堆積した炭素上で

優先的に還元されることから粒状の固体炭素の形態になったことが推測される。

3.4 CO₂圧力変化の影響

前節までで、CO₂ から固体炭素に変換する過程を制御する上で極めて重要となる電解制御に関する基礎知見を得ることができた。室温下での CO₂からの固体炭素生成を可能とする本プロセスは、導電性電極上に均一にかつ結晶性の高い炭素をめっきすることができるという特長を有し、機能性炭素材料として応用が期待できる。

図 4 に示した SEM 像は、前節までと同様の電解条件下で、導入する CO₂の圧力を増加させた際の電析炭素の形態観察の結果を示している。図 4 から、CO₂の圧力を増加させるにつれて、析出する粒状炭素の直径が小さくなり、1 気圧では約 500 nm、4 気圧では 20–30 nm、8 気圧では 10 nm 以下と、10 nm オーダーまで微小化することができた。ナノメートルオーダーの固体炭素の生成であり、かつ導電性電極上に均一にめっきされた新炭素材料である。

僅か数気圧の CO₂の変化でドラスティックに生成する粒状炭素の大きさを制御できる本発見は、工学的応用上も電解セルの設計・操作が容易であるというメリットがある。本研究助成により実現できた CO₂の圧力は図 4 に示した 8 気圧までが最大であるが、今後の更なる CO₂圧力の増加時にどのサイズまで固体炭素の形態が制御可能であるかは、物理化学的に大変興味深い。

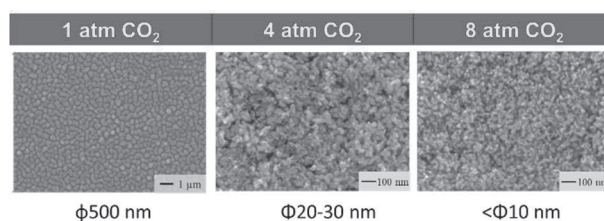


図 4 導入する CO₂ガスの圧力変化が炭素の析出形態に与える影響。

3.5 アノード上での O₂発生反応

本助成に申請前まででは、本 CO₂ 電解系における酸

素ガスの発生挙動に関しては全く検討がなされていなかった。今回、新たに本電解系でのアノード上での CO_2 から得られる酸素発生挙動に関して、電気化学測定により発生電位を特定することができた。 CO_2 由来の酸素発生反応では、カソード上で進行する 3.1 節で示した C1 および C2 の生成種である O^{2-} イオンが関与することが考えられる。 O^{2-} イオンは CO_2 と結合しやすく、イオン液体中で炭酸イオン (CO_3^{2-}) あるいは溶存水が少しでもあれば炭酸水素イオン (HCO_3^-) として振る舞うことが予測される。そこで、 P_{2225} -TFSI 中に酸素発生源として KHCO_3 を添加した系で Pt アノード上の酸素発生挙動を電気化学的に計測した。

図 5 は室温、1 気圧 Ar 雰囲気下で P_{2225} -TFSI 中に任意の濃度の KHCO_3 を添加した電解液中での Pt アノードの陽分極曲線を示した。図 5 から、 CO_3^{2-} および HCO_3^- の酸化反応に起因する酸化電流密度の増加が確認された。各反応は、異なる電位領域で検出され、電気化学的な制御下での CO_2 から O_2 の回収が可能であることを示唆する結果となった。

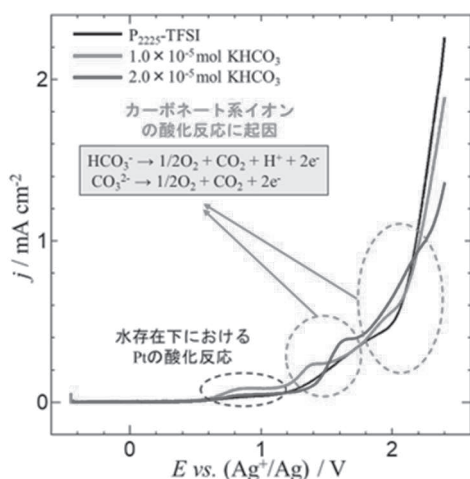


図 5 P_{2225} -TFSI 中に KHCO_3 を添加した系における Pt アノード上での酸素発生挙動。

本研究では、室温イオン液体 P_{2225} -TFSI 中で CO_2 の電気化学的還元により、表面形態を制御した粒状炭素を製造することが可能であることを実証した。得られた大表面積を有する炭素材料は、吸着剤、汚染物質除去剤、

エネルギー貯蔵装置の電極材料としての応用可能性を有する。しかし、この材料を実用化するためには、その物理的・化学的性質を明らかにする必要があるが、これらは未解明である。応用範囲を拡大するためには、さらなる研究が必要であり、今後の研究の進展によって実現できると考える。

4. まとめ

本研究では、 P_{2225} -TFSI 電解液中において室温下での電解制御法により、Ag 電極上に均一な粒状炭素の電析プロセスを実験的に実証した。今回新たに発見した電解制御法によって電析炭素の核発生挙動を制御でき、均一な粒状炭素のめっきを実現した。粒径は、導入する CO_2 ガスの圧力の制御によって制御可能であることが判り、 CO_2 の圧力が上がるほど炭素粒径は小さくなり、8 気圧の時に最小で 10 nm 以下まで制御できた。また、複数の表面分析手法から、電析した均一な粒状炭素は高結晶性であり、六方晶炭素、グラファイト、および η -ダイヤモンドの混合物であることが明らかとなった。加えて、アノード上での電気化学的な酸素発生挙動も検討され、酸素の回収が可能な電位領域の特定に至った。実験結果に基づき、 CO_2 の電気化学的相転移プロセスのモデルが提唱された。本プロセスにより実証された独自の炭素材料創製技術は、新たな機能性炭素材料の提供を可能とするだけでなく、環境技術である CO_2 リサイクルプロセスとして貢献する可能性を秘めている。

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。厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] J.-H. Zhou, and Y.-W. Zhang, *React. Chem. Eng.*, 3, 591 (2018).
- [2] A. Vasileff, C. Xu, Y. Jiao, Y. Zheng, and S.-Z. Qiao, *Chem*, 4, 1809 (2018).
- [3] S. C. Perry, P. Leung, L. Wang, and C. P. de León,

-
- Curr Opin Electrochem., 20, 88 (2020).
- [4] M. Jitaru, D. A. Lowy, M. Toma, B. C. Toma, and L. Oniciu, *J. Appl. Electrochem.*, 27, 875 (1997).
- [5] Y. Hori, K. Kikuchi, and S. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1695 (1985).
- [6] X. Kang, Q. Zhu, X. Sun, J. Hu, J. Zhang, Z. Liu, and B. Han, *Chem. Sci.*, 7, 266 (2016).
- [7] X. Sun, X. Kang, Q. Zhu, J. Ma, G. Yang, Z. Liu, and B. Han, *Chem. Sci.*, 7, 2883 (2016).
- [8] D. Yang, Q. Zhu, C. Chen, H. Liu, Z. Liu, Z. Zhao, X. Zhang, S. Liu, and B. Han, *Nat. Commun.*, 10, 677 (2019).
- [9] I. A. Novoselova, N. F. Oliinyk, A. B. Voronina, S. V. Volkov, and Z. Naturforsch, *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.*, 63, 467 (2008).
- [10] H. V. Ijje, R. C. Lawrence, N. J. Siambun, S. M. Jeong, D. A. Jewell, D. Hu, and G. Z. Chen, *Faraday Discuss.*, 172, 105 (2014).
- [11] S. Tchorap–Yamamoto, Y. Suzuki, S. Tanaka, H. Kobatake, and T. Goto, *J. Electrochem. Soc.*, 170, 092509 (2023).
- [12] M. Alvarez–Guerra, J. Albo, E. Alvarez–Guerra, and A. Irabien, *Energy Environ. Sci.*, 8, 2574 (2015).
- [13] B. A. Rosen, A. Salehi–Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. Kenis, and R. I. Masel, *Science*, 334, 643, (2011).
- [14] S. Seo, M. A. Desilva, H. Xia, and J. F. Brennecke, *J. Phys. B*, 119, 11807 (2015).
- [15] A. Ahosseini, and A. M. Scurto, *Int. J. Thermophys.*, 29, 1222 (2008).
- [16] Y. Ito, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 71, 750 (2022).
- [17] B. Scharifker, and G. Hills, *Electrochim. Acta.*, 28, 879 (1983).
- [18] Popov, S. Bliznakov, and W. Kulisch, *Diam. Relat. Mater.*, 16, 740 (2007).
- [19] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, N. Salk, and B. Günther, *Carbon*, 42, 911 (2004).
- [20] Z. Y. Chen, J. P. Zhao, T. Yano, T. Ooie, M. Yoneda, and J. Sakakibara, *J. Appl. Phys.*, 88, 2305 (2000).
- [21] O. A. Shenderova, and G. E. McGuire, *Biointerphases.*, 10, 030802 (2015).
- [22] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, and Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11635 (2006).
- [23] H. Hirai, and K. Kondo, *Science.*, 253, 772 (1991).
- 成果発表:
“Electrodeposition of Uniform Granular Carbon on an Ag Electrode by CO₂ Reduction in Triethylpentylphosphonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide”, Yuki Kakiuchi, Yuta Suzuki, Hidekazu Kobatake, Seiya Tanaka, and Takuya Goto, *Electrochem. Commun.*, Accepted (2025).
- “室温・常圧イオン液体中での CO₂ 電解還元による粒状炭素めっき”, 垣内勇希, 鈴木祐太, 小島秀和, 田中聖也, 後藤琢也, 第 56 回溶融塩化学討論会, 2024 年 11 月 16 日.
- “Electrodeposition of solid carbon from CO₂ in ionic liquids at room temperature and atmospheric pressure”, Yuta Suzuki, Yasuhiro Fukunaka, Yuki Kakiuchi, Takuya Goto, 247th ECS Meeting, 2025 年 5 月 20 日.
-

窒化アルミニウムの励起子微細構造解明による 超高効率深紫外 LED の創出

京都大学大学院工学研究科
助教 石井 良太

1. 緒言

ウイルスの不活化や水の浄化を可能とする深紫外発光ダイオード(LED)に注目が集まっている。深紫外 LED は、青色 LED と同じく、窒化物半導体を用いて作製されるのが通常である。青色 LED のように非常に高い電力光変換効率を実現することが期待されているが、現状では深紫外 LED の電力光変換効率は 10%以下と低いことが応用上の問題点となっている。

LED の電力光変換効率は電圧効率と外部量子効率 (External Quantum Efficiency: EQE)の積で与えられる。深紫外 LED の EQE は最大でも 20%程度であるため、電力光変換効率を向上するためにはとりわけ EQE の向上に注力する必要がある。さて EQE は、電流注入効率 (Current Injection Efficiency: CIE), 内部量子効率 (Internal Quantum Efficiency: IQE), および光取り出し効率 (Light Extraction Efficiency: LEE)の積で与えられる。これまでに筆者らは、温度可変エレクトロルミネッセンス分光法を用いて波長 265 nm で光る深紫外 LED を評価することにより、CIE, IQE, および LEE をそれぞれおよそ 60%, 80%, および 4%と見積もった[1]。すなわち EQE が低い原因は主に低い LEE に起因しており、p 型電流注入層や p 型コンタクト層の光吸収が問題であることを明らかにした。

通常、p 型電流注入層や p 型コンタクト層には窒化ガリウム(GaN)や低アルミニウム組成窒化アルミニウムガリウム(AlGaIn)材料が用いられる。これら材料を用いることで、低バルク抵抗・低接触抵抗が得られるわけであるが、これら材料のバンドギャップが小さいことに起因する深紫外光吸収を避けることができない。そこで筆者らは、よりバンドギャップの大きい材料である窒化アルミニウム (AlN)による p 型電流注入層や p 型コンタクト層が実現で

きないかと考えている。AlN はほとんどの深紫外光に対して透明であるため、低電気抵抗な AlN 膜さえ実現することができれば、非常に高効率な深紫外 LED の創出へと繋がる。

そこで問題となるのは、AlN の電気伝導制御ができるか否かである。過去に、大変大きな AlN のドナー・アクセプタイオン化エネルギーが報告されている。例えば、AlN の Si ドナー・Mg アクセプタイオン化エネルギーはそれぞれ 282 meV・630 meV と報告されており[2]、この値は不純物ドーピングによる AlN の電気伝導制御は困難であることを示唆している。一方筆者らは、分光学的評価により AlN の Si ドナー・Mg アクセプタイオン化エネルギーはそれぞれ 70 meV・330 meV と報告しており[3,4]、この値が正しければ不純物ドーピングによる AlN の電気伝導制御はむしろ期待できると言える。まとめると、AlN の電気伝導制御可能性を左右するドナー・アクセプタイオン化エネルギーについて未だ統一見解が得られていないのが現状である。

上述したように、筆者らはこれまでとは大幅に異なる AlN の Si ドナー・Mg アクセプタイオン化エネルギーを提案したわけだが、その提案は我々が過去に提案した AlN の励起子微細構造の解釈に基づいている[5]。この AlN の励起子微細構造には異なる解釈がドイツのグループから提案されており[6]、2025 年現在に至っても論争が続いている。したがって、AlN の電気伝導制御可能性について議論するためには、AlN の励起子微細構造の論争に決着を付けることが求められる。

そこで本研究では、磁場下における AlN の励起子発光スペクトルの評価を提案する。後述するように、AlN の励起子発光スペクトルが磁場に対してどのように応答するかによって、筆者らが提案する描像[5]が正しいか、それともドイツのグループが提案する描像[6]が正しいかを

議論することができる。ここでは、筆者らが構築した深紫外磁場下フォトルミネッセンス測定系と、それを用いて得られた AlN の励起子発光スペクトルの磁場依存性について述べる。

2. 実験方法

構築した深紫外磁場下フォトルミネッセンス測定系を図 1 に示す。励起光源には ArF エキシマレーザを用いた。このレーザの波長は 193 nm で、パルス幅はおよそ 6.5 ns である。繰り返し周波数は 1-300 Hz の間で可変である。このレーザ光を深紫外誘電多層膜ミラーまたはアルミニウムミラーを用いて試料まで導いた。試料へのレーザ光照射は焦点距離 300 mm の合成石英平凸レンズを用いて集光した。試料はスプリットペア型の超伝導マグネットが備え付けられた無冷媒光学クライオスタットの試料ホルダに設置した。このクライオスタットの最低到達温度は 1.6 K、最高磁場強度(B)は 7 T である。なお試料ホルダは図 1 の紙面垂直方向を回転軸として回転可能である。試料室は気体 He によって満たされており、気体 He による熱接触で試料が冷却されている。試料からの発光は焦点距離 180 mm の深紫外アポクロマートレンズで一度コリメートし、焦点距離 100 mm の深紫外アポクロマートレンズで深紫外マルチモード光ファイバに集光した。この光ファイバの開口数とコア径はそれぞれ 0.12 と 100 μm である。そしてこの光ファイバから出射した光

を焦点距離 50 mm の深紫外アポクロマートレンズで再度コリメートし、焦点距離 100 mm の深紫外アポクロマートレンズを用いて分光器の入射スリットに集光した。この分光器の長さ F ナンバーはそれぞれ 50 cm と 6.5 であり、光学系と分光器が F マッチングするように、上述のレンズを選定している。回折格子には刻線数密度 3600 gr/mm のホログラフィックタイプを用いた。また光電変換検出器には液体窒素冷却 CCD 検出器を用いた。超電導マグネットからは強い磁場がクライオスタット内外に生じることから、図 1 に示すように、励起光源および検出光学系はクライオスタットとは別の光学定盤に設置し、クライオスタットは非磁性光学定盤に設置した(非磁性光学定盤に載るオプティクス・オプトメカニクスも全て非磁性物を選定した)。

試料には、ハイドライド気相成長法によって作製された c 面 AlN 単結晶基板を使用した。対称(0002)面および非対称(10 $\bar{1}$ 1)面の X 線ロックングカーブ半値全幅はそれぞれ 13 秒および 11 秒と、その結晶性は極めて高い。また X 線 $2\theta - \omega$ スキャンの回折ピークから見積もられる格子定数の値より、本試料はほとんど無歪み状態であることを確認した。Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) 測定により、ホウ素、炭素、酸素、シリコン、および塩素濃度はそれぞれ $2.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $4.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $3.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $9.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、および $1.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と大変不純物濃度は低く、基礎吸収端以下の可視および紫外光領域で透明な試料となっている。

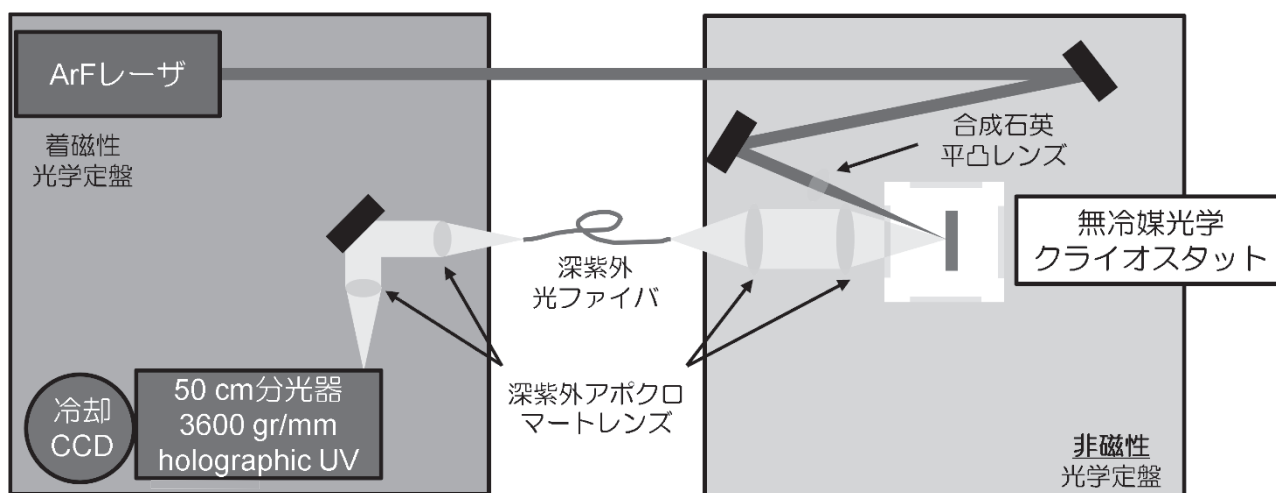


図 1 構築した深紫外磁場下フォトルミネッセンス測定系。本図は $B \perp L \cdot E \perp c$ の配置となっている。E は電界の偏光ベクトルである。

3. 結果および考察

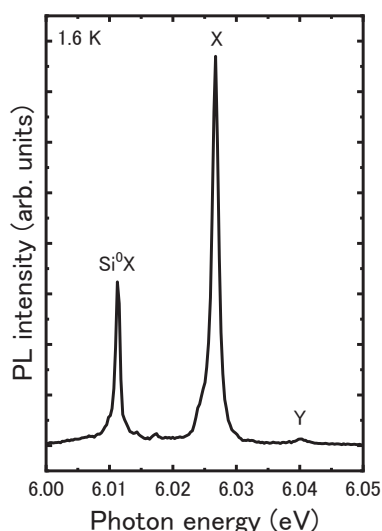


図2 磁場を印可していないときのAlNの励起子発光スペクトル(温度1.6 K).

3.1 AlNの励起子発光スペクトルの磁場依存性の観測

AlNの励起子発光スペクトルの磁場応答について述べる前に、磁場を印可していないときのAlNの励起子発光スペクトルについて述べる。図2に、1.6 KにおけるAlNの励起子発光スペクトルを示す。6.011 eVの発光ピークはSi中性ドナー束縛励起子発光線として統一見解が得られている[3]。問題は発光ピークXとYで、6.026 eVに観測されている発光ピークXは、我々は既約表現 Γ_5 に属する自由励起子発光線として帰属しており[5]、Fenebergらは中性ドナー束縛励起子発光線と帰属している[6]。また6.040 eVに観測されている発光ピークYに関しては、我々は既約表現 Γ_1 に属する自由励起子発光線として帰属しており[5]、Fenebergらは既約表現 Γ_5 に属する自由励起子発光線として帰属している[6]。とりわけ、発光ピークXを自由励起子発光線[5]あるいは束縛励起子発光線[6]と帰属しているかの違いは強調すべきで、この帰属の違いは束縛励起子の束縛エネルギーの同定に大幅な違いをもたらす、ひいてはドナー・アクセプタイオン化エネルギーと関わるので[3,4]、我々かFenebergらの解釈のどちらが正しいかに決着をつけることは極めて重要となる。

さて、図1に示す深紫外磁場下フォトルミネッセンス測定系を用いてAlNの励起子発光スペクトルの磁場依存性を取得した。結果、AlNの励起子発光スペクトルが磁場とともに変化する様子を観測することができた。後述べるように、検出系の波長(エネルギー)分解能が必ずしも十分ではなかったことから、ここではスペクトルの変化ではなく、各発光ピークの発光線幅がどのように変化したかを示す。なお以下の実験結果では、図1の状態から試料を30度回転した状態で磁場を印可している。

図3に、発光ピークSi⁰Xの発光線幅の標準偏差の磁場依存性を示す。ピーク解析による結果の違いを生み出さないために、ここではLorentz関数フィッティング解析と生データの両方から標準偏差を算出している。図3からわかるように、発光ピークSi⁰Xは磁場を印可しても発光線幅にほとんど変化が見られなかった。すなわち、中性ドナー束縛励起子発光線の発光線幅は磁場に対して鈍感であることが明らかとなった。

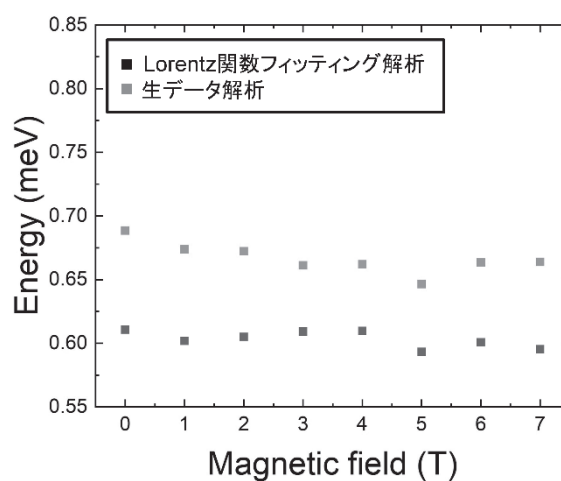


図3 発光ピークSi⁰Xの発光線幅(標準偏差)の磁場依存性

続いて図4に、発光ピークXの発光線幅の標準偏差の磁場依存性を示す。図4からわかるように、発光ピークXについては磁場を印可するとともに発光線幅が増大していることが分かる。対称性の観点から、もし発光ピークXが中性ドナー束縛励起子発光線であれば発光ピークSi⁰Xと同様の傾向を示すべきである。一方、図3と図4のように異なる傾向を呈することは、発光ピークXが中性ドナー束縛励起子発光線ではないことを示唆している。

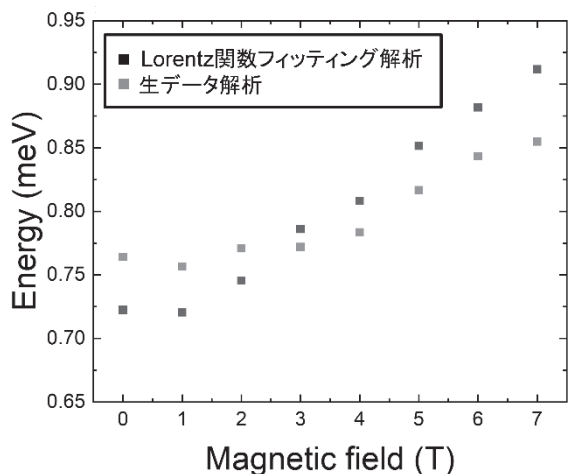


図4 発光ピーク X の発光線幅(標準偏差)の磁場依存性

最後に図 5 に、発光ピーク Y の発光線幅の標準偏差の磁場依存性を示す。図 5 より、発光ピーク Y については磁場を印可しても発光線幅はほとんど変わらないことがわかる。繰り返しになるが、発光ピーク Y に関して、筆者らは既約表現 Γ_1 に属する自由励起子発光線[5]、Feneberg らは既約表現 Γ_5 に属する自由励起子発光線[6]と帰属している。群論より、前者は縮退しておらず、後者は二重縮退している。現在の実験配置では、磁場の印可とともに後者の縮退は解けるはずである(群論より)。発光線幅がほとんど変わらないことは、そもそも発光ピーク Y が縮退していないと考えるのが自然である。

以上のことから、発光ピーク X と発光ピーク Y の発光線幅の磁場依存性を調べることにより、どちらの発光ピークの磁場依存性からも、我々が提案する AlN の励起子微細構造モデルの方がもっともらしいと結論づけることができる。なおここでは、発光線幅の磁場依存性の観点から AlN の励起子微細構造について議論したが、より望ましいことは、磁場を印可することによって直接 AlN の励起子発光スペクトルの分裂を観測することである。現在の我々の測定系では、この分裂を明瞭に観測することができなかった。エネルギー分解能が不足していたと考えられる。そこで今後、2 倍の 100 cm の長さを持つ分光器、1.2 倍の 4320 gr/mm の刻線数密度を持つ回折格子、1ピクセルの辺の長さが 0.7 倍の CCD 検出器を新たに導入することで、およそ 3 倍のエネルギー分解能を

有する深紫外分光検出系へと改良し、得られる実験結果の改善に取り組む予定である。

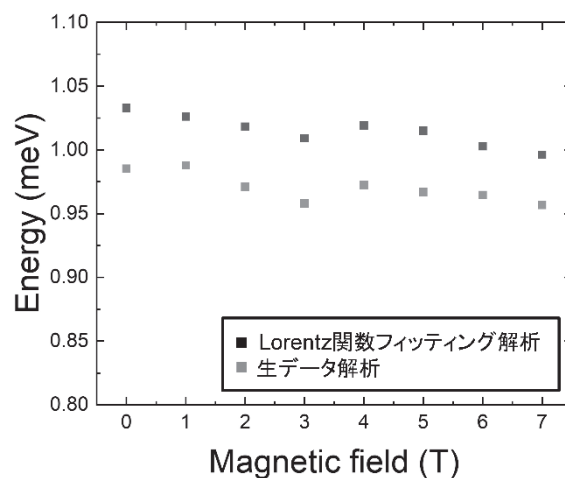


図5 発光ピーク Y の発光線幅(標準偏差)の磁場依存性

4. まとめ

本研究では、深紫外磁場下フォトルミネッセンス測定系を構築して、AlN の励起子発光スペクトルの磁場依存性を実験的に評価した。発光ピーク X と Y の発光線幅の磁場依存性は、ともに筆者らが提案する励起子微細構造モデルによってのみ上手く説明することが可能であり、未だ論争が続く AlN の励起子微細構造の解釈に決定的な実験結果を得ることができた。また本結果は、AlN の電気伝導制御可能性についても期待が持てるということを示しており[4]、将来、低電気抵抗な p 型 AlN エピタキシャル膜実現による高効率深紫外 LED 創出に繋がる知見になると考えている。

最後に、本研究助成においては、AlN の励起子光学利得の評価や、静磁場による AlN の励起子準位分裂の理論的検討なども行ったが、紙面の制限の都合上、ここでの説明は省略させて頂く。これらの詳細は成果発表に記載している文献や学会発表に関する記録を参照されたい。

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、国立大学法人京都大学工学部電気電子工学科(当時)の池島拓海さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] R. Ishii, A. Yoshikawa, K. Nagase, M. Funato, and Y. Kawakami, *AIP Adv.* 10 (2020) 125014.
- [2] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, *Nature* 441 (2006) 325.
- [3] R. Ishii, A. Yoshikawa, H. Kobayashi, M. Funato, and Y. Kawakami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 60 (2021) 080901.
- [4] R. Ishii, A. Yoshikawa, M. Funato, and Y. Kawakami, *Phys. Rev. B* 108 (2023) 035205.
- [5] R. Ishii, M. Funato, and Y. Kawakami, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 161204R.
- [6] M. Feneberg, M. Romero, B. Neuschl, K. Thonke, M. Röppischer, C. Cobet, N. Esser, M. Bickermann, and R. Goldhahn, *Appl. Phys. Lett.* 102, (2013) 052112.

成果発表:

“励起長可変法を用いた HVPE 窒化アルミニウム基板の光学利得評価”, 石井良太, 隅田長門, 人見達矢, 山本玲緒, 永島 徹, 船戸 充, 川上養一, 信学技報, 124, LQE2024-51 1-4 (2024).

“静磁場による AlN の励起子準位分裂の理論的検討”, 池島拓海, 石井良太, 船戸充, 川上養一, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 2025 年 3 月 14 日.

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

有機レドックス分子の機能開拓に基づく オール有機結晶電池の創製

東北大学多元物質科学研究所
准教授 岡 弘樹

1. 緒言

近年の電気自動車およびポータブル電子機器の爆発的な普及に伴って、エネルギー貯蔵デバイスの需要が増しており、リチウムイオン電池と鉛蓄電池が世界市場のほとんどを独占している[1]。リチウムイオン電池は、エネルギー密度とパワー密度が高く、主に電気自動車およびモバイルデバイスに使われている。鉛蓄電池は、安価でメンテナンスが容易であるため、主に自動車のバッテリーとして使われている。しかし、リチウムイオン電池は、資源制約のあるコバルトおよびニッケル、可燃性の電解液を用いている。鉛蓄電池は、エネルギー密度とパワー密度が低く、多くの環境規制に抵触する鉛を電極活物質として大量に用いている。これらの課題を解決できる、枯渇資源をできる限り使用せず、安全な水系エネルギー貯蔵システムが求められている。

有機電極活物質は、金属および無機電極活物質とは異なり、地球上に豊富な資源から成り、分子設計に応じて機能調整できるとして注目されている。 dendrite を形成しない有機分子、ポリマー、共有結合性有機構造体といった有機材料を電極活物質とした水系有機二次電池が実証されてきた[2]。しかし、有機レドックス材料は電解液に溶出しやすく、繰り返しの充放電に伴うサイクル特性の低さが課題であった。

構造内に酸化還元活性な部位を有する金属有機構造体 (Redox-Active Metal-Organic Frameworks: RAMOF) は、高い比表面積と結晶性の高い大きな空孔に基づき、有機溶媒中で高いクーロン効率とサイクル特性を示すため、リチウムイオン電池および金属イオン電池の電極活物質に応用されている[3]。しかし、多くの RAMOF は、水溶液中で構造崩壊するため、水

系二次電池の電極活物質としての応用例は少なく、塩基性～中性の水電解液を用いた電池に限られる[4]。加えて、電極活物質として重要な要素である、容量、耐久性、クーロン効率をすべて兼ね備えた RAMOF は報告されていない。

負極活物質に金属、正極活物質に酸素、電解液に塩基性水溶液を用いた金属-空気二次電池は、資源豊富な酸素と水電解液を用いているため、資源制約の影響を受けづらく、高いエネルギー密度を実現できる[5]。しかし、繰り返し充放電によって金属負極の表面に析出する dendrite に起因するサイクル特性の低下が課題であった。加えて、効率的なイオン伝導のために、高濃度な塩基性電解液 (6–7 M KOH 水溶液) がしばしば使われるため、電解液が大気中の二酸化炭素と反応して生成する炭酸塩による目詰まりも課題であった。

本研究では、電解液に酸性水溶液を用い、電極活物質として酸性水電解液中で構造安定であり、可逆に電荷貯蔵できる RAMOF の創製を目指した。酸性水電解液中でも可逆に電荷貯蔵できる 1,4-dihydroxybenzene を UiO-66 に導入した UiO-66-(OH)₂ を調製した。UiO-66-(OH)₂ は、酸性水電解液中でも極めて構造安定であり、高い結晶性に基づき、空孔内におけるプロトン伝導性を発現させることで、RAMOF として極めて高い耐久性で初めて理論容量通りの電荷貯蔵を達成した。同 UiO-66-(OH)₂ を負極活物質として用いた、高耐久性・高クーロン効率を特徴とする MOF-空気二次電池を初めて実証した。UiO-66-(OH)₂ の配位結合に基づく使用後のリサイクル容易性も併せて、MOF の水環境への適用とその際の優位性を概念実証した。

2. 実験方法

ZrOCl₂·8H₂O と 2,5-dihydroxyterephthalic acid から UiO-66-(OH)₂ を合成した。UiO-66-(OH)₂、カーボン、結着剤を混練して、カーボン複合電極を作製した。ハーフセルでの電気化学測定には、電解液として 0.05 M の硫酸水溶液、対極として白金電極を用い、アルゴン雰囲気下で測定した。フルセルでの電気化学測定には、電解液として 0.05 M の硫酸水溶液、対極として Pt/C 電極を用い、負極側のみアルゴン雰囲気下で測定した。

3. 結果および考察

3.1 UiO-66-(OH)₂ の合成とキャラクタリゼーション

図 1a に示すように、マイクロウェーブ法を用いて、UiO-66-(OH)₂ を合成した。UiO-66-(OH)₂ は導電性が低いため、材料全体へ導通するように粒径を最小化すべく、反応条件を検討した。既報[6]より反応時間を短く、濃度を小さくすることで、平均粒径 70 nm の UiO-66-(OH)₂ を合成できた。

図 1b に示すように、UiO-66-(OH)₂ は、電解液として使用する 0.05 M の硫酸水溶液中に 24 時間静置した後も高い結晶性を維持していた。

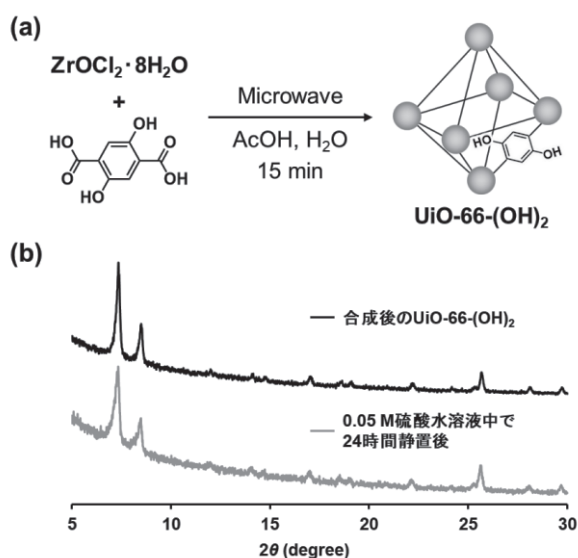


図 1 (a) UiO-66-(OH)₂ の合成 (b) 合成後(黒)と

0.05 M 硫酸水溶液に浸漬後(赤)の X 線回折測定

3.2 UiO-66-(OH)₂ の電気化学特性

UiO-66-(OH)₂、カーボン、結着剤を混練して、カーボン複合電極を作製した。図 2a に示すように、UiO-66-(OH)₂ 複合電極は、1 サイクル目に +0.70 V vs. Ag/AgCl 付近に非可逆な酸化ピークが現れ、その後、+0.14 V vs. Ag/AgCl 付近に可逆な酸化還元ピークが現れた。詳細を解析するために、図 2b に示すように、ex-situ で赤外分光測定を行い、+0.70 V vs. Ag/AgCl 付近に非可逆な酸化ピークがヒドロキノンのプロトンの引き抜きに対応していることが支持された。電荷貯蔵に関わるプロトンが水素結合することで、酸化電位が貴な方向にシフトすることが報告されていることから、+0.70 V vs. Ag/AgCl 付近に非可逆な酸化ピークの要因が支持されている[7]。

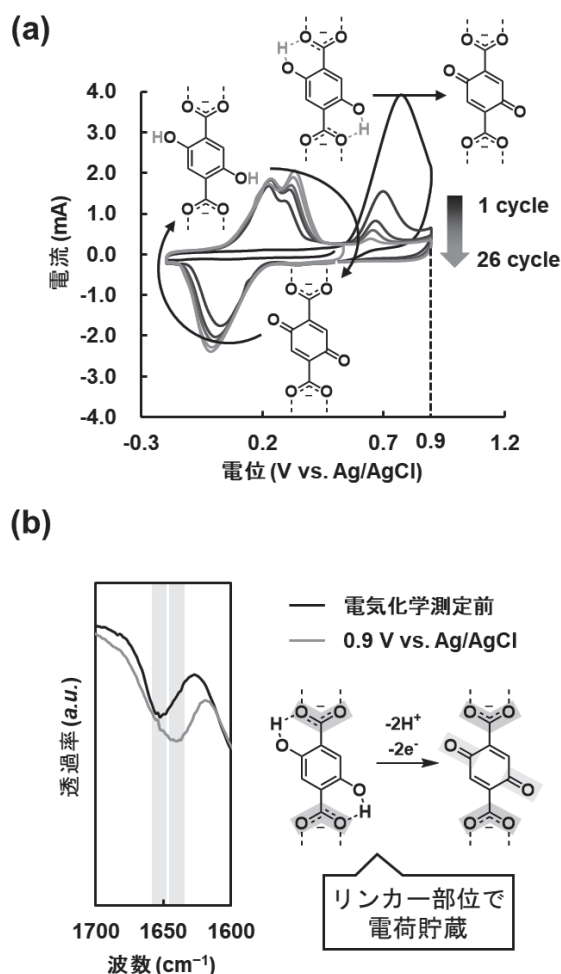


図 2 (a) UiO-66-(OH)₂ のサイクリックボルタモグラム
(b) UiO-66-(OH)₂ の酸化前後の赤外分光測定

図 3 に示すように、UiO-66-(OH)₂ 複合電極の電気化学特性をハーフセルで評価した。UiO-66-(OH)₂ 複合電極のプラトー電位は、+0.15 V vs. Ag/AgCl であり、UiO-66-(OH)₂ の分子量から推定される理論容量 (171.9 mAh/g) に近い 171.2 mAh/g の放電容量を示していた。UiO-66-(OH)₂ の小さな粒径 (< 100 nm)、高い多孔性、高いプロトン伝導度 (2.18×10^{-6} S/cm) に基づき、電解液が UiO-66-(OH)₂ の中まで染み込みやすく、ほぼすべてのリンカー部位が電子およびプロトンを貯蔵していた。クーロン効率もほぼ 100% であり、電子およびプロトンを可逆に貯蔵できていた。さらに、UiO-66-(OH)₂ 複合電極は、プロトン伝導度に基づく、高いレート特性を示しており、45C であっても 154.8 mAh/g の放電容量 (理論容量の 90%) を達成した。本研究では、酸性水電解液中で、構造安定で、かつ可逆に電荷貯蔵できる RAMOF を初めて実証した。

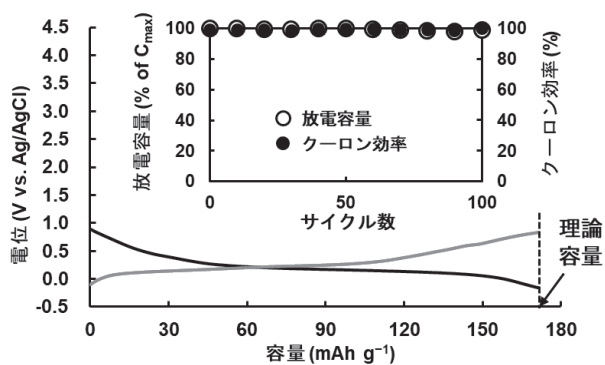


図 3 UiO-66-(OH)₂ 複合電極のハーフセルでの充放電特性

3.3 MOF-空気二次電池の実証

図 4a に示すように、UiO-66-(OH)₂ 複合電極、Pt/C 電極を、負極および正極に、0.05 M の硫酸水溶液を電解液に用いた MOF-空気二次電池を作製した。図 4b に示すように、MOF-空気二次電池のクーロン効率は 99% で、プラトー電圧は 0.56 V であり、可逆な電子およびプロトンの貯蔵能を実証した。放電容量は、171.8

mAh/g であり、理論容量通りに電荷貯蔵できており、ほぼすべてのリンカー部位が電子およびプロトンを貯蔵していた。MOF-空気二次電池は、100 サイクル後でも初期容量の 99% の高いサイクル特性を示していた。さらに、図 4c に示すように、同電池は、高いレート特性を示しており、45C であっても 157.3 mAh/g の放電容量 (理論容量の 92%) を達成した。

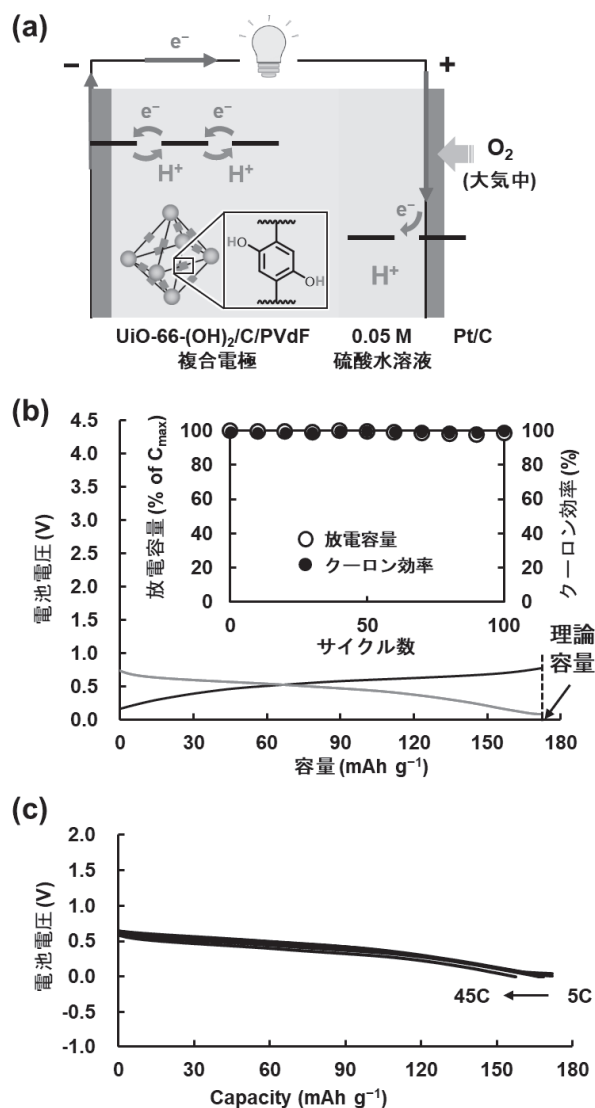


図 4 (a) MOF-空気二次電池 (b) MOF-空気二次電池の充放電特性 (c) MOF-空気二次電池のレート特性

3.4 簡便な MOF 分解と再構築

MOF-空気二次電池は、UiO-66-(OH)₂ 複合電極を電

解液に漬けるだけのシンプルな電池構成なため、負極、正極、電解液に簡便に分けることができる。図 5a に示すように、 UiO-66-(OH)_2 複合電極をグラッシーカーボン基板から剥がし、1 M の炭酸水素アンモニウム水溶液で分解し、ろ過することでカーボンと PVdF を除いた [8]。マイクロウェーブ法により、再度 $\text{UiO-66-(OH)}_2\text{-R}$ を合成した。 $\text{UiO-66-(OH)}_2\text{-R}$ は、分解前よりも欠陥数が多く、理論容量は 154.1 mAh/g であった。図 5b に示すように、 $\text{UiO-66-(OH)}_2\text{-R}$ 複合電極は、152.9 mAh/g の放電容量を示しており、 UiO-66-(OH)_2 の電極活物質としての分解および再構築に成功した。

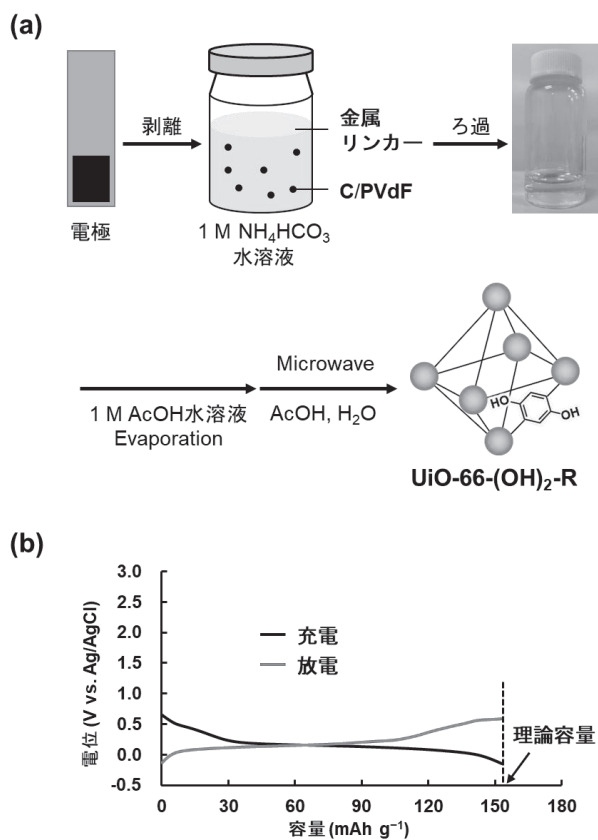


図 5 (a) UiO-66-(OH)_2 の分解と再構築 (b) $\text{UiO-66-(OH)}_2\text{-R}$ 複合電極の半セルでの充放電特性

以上、図 6 に示すように、配位結合に基づく電極活物質の分解および再構築も併せて、MOF の水環境への適用とその優位性を概念実証した。

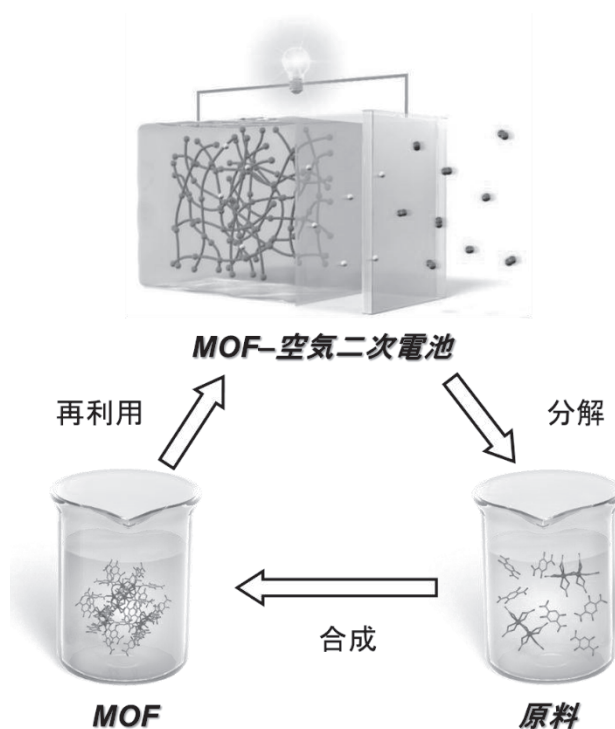


図 6 本研究のリサイクルの概要図

4. まとめ

本研究では、酸性水電解液中において構造安定で、かつ可逆に電荷貯蔵できる RAMOF を初めて実証した。 UiO-66-(OH)_2 は、酸性水電解液中での耐久性とプロトン伝導性に基づき、MOF として極めて高い耐久性で初めて理論容量通りの電荷貯蔵を達成した。加えて、 UiO-66-(OH)_2 を負極活物質として用いた高耐久、高クーロン効率を特徴とする MOF-空気二次電池を実証した。電池としての使用後に、 UiO-66-(OH)_2 を炭酸水素アンモニウム水溶液で分解し、再構築にも成功している。特筆すべきことは、本研究は RAMOF を酸性水電解液中で、電極活物質として用い、高耐久、高クーロン効率の水系二次電池へと応用した初めての例であり、適切な正極活物質と組み合わせると、オール有機結晶電池を実現可能である。

謝辞

本研究は、公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けて行いました。また、本研究に協力していただいた、国立大学法人東北大

学大学院工学研究科バイオ工学専攻大学院生の赤井亮太さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] A. Nekahi, A. K. Madikere Raghunatha Reddy, X. Li, S. Deng, and K. Zaghbi, *Electrochem. Energy Rev.* 8 (2024) 1.
- [2] J. Kim, Y. Kim, K. Yoo, G. Kwon, Y. Ko, and K. Kang, *Nat. Rev. Mater.* 8 (2023) 54.
- [3] J. Lee, I. Choi, E. Kim, J. Park, and K. W. Nam, *iScience* 27 (2024) 110211.
- [4] Y. Wang, T. Pan, S. Zhang, Q. Li, and H. Pang, *Inorg. Chem. Front.* 12 (2025) 2988.
- [5] Y. Li, and J. Lu, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 1370.
- [6] H. Reinsch, S. Waitschat, S. M. Chavan, K. P. Lillerud, and N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.* 27 (2016) 4490.
- [7] L. Åkerlund, R. Emanuelsson, S. Renault, H. Huang, D. Brandell, M. Strømme, M. Sjödin, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700259.
- [8] J. Chu, F. Ke, Y. Wang, X. Feng, W. Chen, X. Ai, H. Yang and Y. Cao, *Commun. Chem.* 3 (2020) 5.

成果発表:

“Fluorinated Metal–Organic Frameworks: Hydrophobic Nanospaces with High Fluorine Density and Proton Conductivity”, Ryota Akai, Hitoshi Kasai, and Kouki Oka, *Nanoscale* 17 (2025) 9920.

“Recyclable Organic Redox Molecules for Sustainable Batteries”, Kouki Oka, and Hitoshi Kasai, *ChemSusChem*. 18 (2025) e202402707.

“Rechargeable organic molecule–air battery”, Showa Kitajima, Ryota Tanaka, Takumi Ichimura, Hitoshi Kasai, Kensuke Naka, Norimitsu Tohnai, Hiroaki Imoto, and Kouki Oka, *Cell Rep. Phys. Sci.* (2025) 102620.

“Rechargeable Aqueous MOF–Manganese Batteries”,

Ryota Akai, Hitoshi Kasai, Kouki Oka, *Organic Battery Days 2025*, 2025 年 4 月 22 日.

“耐水性とリサイクル性を兼ね備えたレドックス MOF を負極活物質とした空気二次電池の創製”, 赤井 亮太, 笠井 均, 岡 弘樹, 電気化学会第 92 回大会, 2024 年 3 月 18 日.

“Redox–Active Metal–Organic Framework As an Anode–Active Material for Rechargeable Air Batteries”, Ryota Akai, Hitoshi Kasai, Kouki Oka, PRiME2024, 2024 年 10 月 8 日.

“リサイクル可能なレドックス MOF の創製と空気二次電池への展開”, 赤井 亮太, 笠井 均, 岡 弘樹, 化学工学会 第 55 回秋季大会, 2024 年 9 月 12 日.

加熱調理における熱エネルギーの有効利用に向けた伝熱面形状による蒸気流の流動制御

大阪公立大学大学院工学研究科
准教授（前 同大学 講師） 増田 勇人

1. 緒言

調理や食品加工といった、食材(原材料)を食事(食品)へと変換する一連の工程では、多くの場合、加熱をはじめとする熱的な操作が欠かせない。特に加熱調理に着目すれば、「焼く」「煮る」「蒸す」など、さまざまな方法が存在し、これらはいずれも食品の安全性を高めたり、食感や風味を向上させたりと、食の質を左右する重要な操作である。一方で、これらの加熱工程には多くのエネルギーが消費されるにもかかわらず、加熱中の熱エネルギーの使い方や効率に関する工学的な解析、さらにはそれに基づいた合理的な省エネルギー手法の提案は、ほとんどなされてこなかったのが現状である。地球温暖化対策計画の中では、2030年度において、家庭部門では2013年度比で66%のエネルギーCO₂削減が目標となっており[1]、日常の調理における省エネルギー化は大きな課題である。しかし、調理で最も重要視されるのは美味しく作ることであり、仮にCO₂排出が90%削減できるような調理手法が開発されたとしても、美味しくなければ人々の生活に根付くことは考えにくく、省エネルギー性とおいしさは両輪で追求するべきである。

調理における加熱操作は、単に食材を加熱して内部温度を上昇させるだけでなく、時間的な制御や温度分布の最適化を通じて、最終的に風味や食感、色味といった「おいしさ」に直結する品質をも左右する操作である。例えば、肉類の加熱において重要とされるメイラード反応は、適切な温度条件(おおよそ140~180°C)で進行するが、これは単なる加熱ではなく「美味しくするための加熱」だと捉えることができる。ところが、このような高温加熱では、食材と加熱面との直接接触により、焦げつきや局所的な過加熱が生じやすくなり、調理品質の低下

や加熱器具の汚れといった問題も引き起こされる。

こうした課題に対して、加熱調理におけるエネルギー利用の効率化と、食品の品質向上の両立を目指した新しいアプローチとして、本研究ではライデンフロスト効果に着目した。ライデンフロスト効果とは、液体がその沸点を大きく上回る温度の固体面に接したとき、液体と固体の間に瞬時に蒸気膜が形成され、その結果、液滴が固体面に直接接触せずに蒸気膜上を滑るように浮遊する現象である[2]。このとき、蒸気膜が液滴と過熱面の熱伝達を阻害するため、条件によるものの液滴は数十秒から数百秒程度、蒸発せずに存在することができる。この現象は熱工学分野において古くから研究されており、特に伝熱特性や液体の浮遊ダイナミクスに関する基礎研究が蓄積されているが[3-5]、逆に言えば、高温非接触加熱というユニークな伝熱形態として捉えることで、加熱調理への応用可能性が高いと考えられる。

加熱中に食材と加熱面が直接接触しないという条件は、焦げつきの抑制、熱損失の低減、さらには加熱温度の最適制御といった観点からも魅力的である。さらに、調理対象の多くは多成分で構成され、粘性の高い濃厚な液体やペースト状のものも含まれる。したがって、単純な水やアルコールといった低粘度の純液体を用いた既存の研究結果だけでは、実用的な応用に十分な知見とは言えない。

そこで本研究では、実際の食品を模擬した多成分濃厚溶液系を対象とし、ライデンフロスト現象下における液滴の蒸発挙動、ならびにそのダイナミクスの基礎的検討を行った。また、蒸発現象や浮遊状態の持続時間に対する加熱面の形状の影響についても検討した。

2. 実験方法

実験装置の概要を図1に示す。いずれの実験においても、シリンジポンプから液滴を生成させ、セラミックホットヒータの上部に設置したジュラルミン板上に滴下させた。ジュラルミン板は平板中央部に窪みを設けたもの(図1(a))とラチェット状に加工したもの(図1(b))を用いた。ラチェット形状については、幅1.5 mm、深さ0.3もしくは0.6 mmとした。ジュラルミン板上面から2 mm下部の位置に穴を開けK型熱電対を挿入することで温度を計測し、この温度をジュラルミン板表面の温度(T_s)とした。 T_s は150–400°C、の範囲で実験を行った。液滴の初期直径(D)は2.5–5.5 mmとして、ジュラルミン板から高さ10 mmの位置より液滴を落下させた。この高さ条件では過熱面と接触した時点での分裂などは見られなかった。

過熱面上の液滴挙動は高速度カメラ(HAS-D73 もしくは HAS-U2, 株式会社ディテクト)によって撮影し、ImageJ を使用して運動挙動を解析した。試料にはモデル食材として、代表的な多糖類である、キサンタンガム(XG)水溶液(富士フィルム和光純薬株式会社)、食品添加物であるポリアクリル酸ナトリウム(SAP)水溶液(和光純薬株式会社)を所定の濃度に溶解させた液滴を用いた。例として、0.1wt%の各水溶液のレオロジー特性を図2に示す。どちらの水溶液も顕著な shear-thinning 性を有することが確認できた。図2中に示す実線は Carreau モデル[6]によるフィッティング関数である。

$$\eta = (\eta_0 - \eta_\infty)[1 + (\beta \cdot \dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} + \eta_\infty$$

ここで、 η_0 はゼロせん断速度粘度、 η_∞ は無限大せん断速度粘度、 β は特性時間、 n は粘度減少傾きである。粘度の目安として、 η_0 はXGで1.5 Pa·s、SAPで7.8 Pa·sであった。本研究では、溶液の shear-thinning 特性についての議論は主目的ではないが、いずれの水溶液も $n = 0.32$ 程度であり、比較的 shear-thinning 性は強い系であった。また、SAPでは第一法線応力差が検出されたが、せん断速度への依存性を見る限り、その弾性特性は小さいものと考えられる。なお、表面張力や密度についても実測したところ、今回の実験は低濃度系に限定したこともあり、蒸留水とほぼ値が変わらなかった。

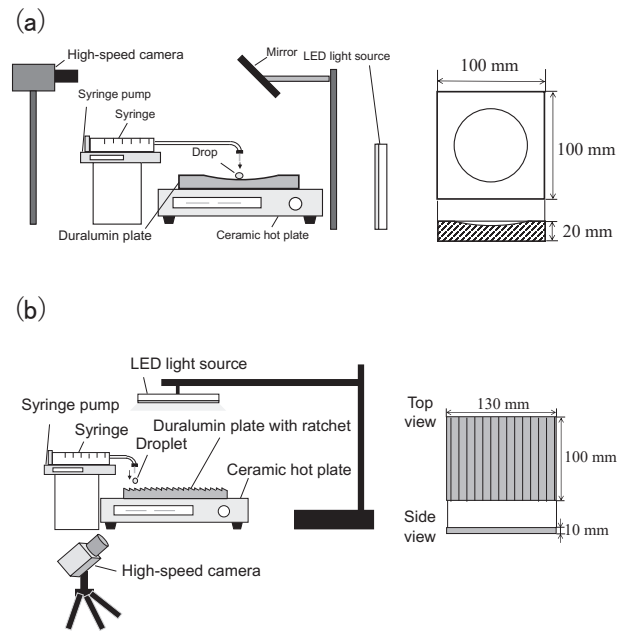


図1 実験装置: (a)平板型ジュラルミン板, (b)ラチェット型ジュラルミン板

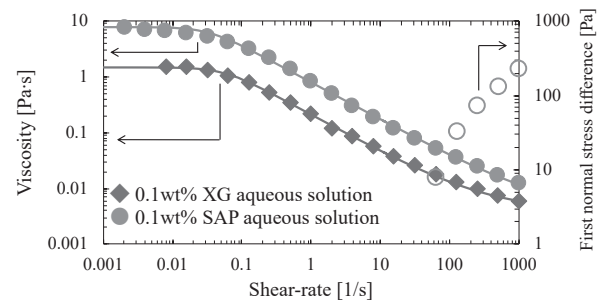


図2 水溶液のレオロジー特性

3. 結果および考察

3.1 平板状ジュラルミン板における液滴挙動

過熱面に滴下した液滴(0.1wt% XG および SAP)の蒸発時間と表面温度の関係(蒸発曲線)を図3に示す。よく知られている単一液滴の蒸発曲線と同じように、表面温度に対して蒸発時間は明確な極大値が見られ、この温度がライデンフロスト温度に対応する。ライデンフロスト温度は固体の熱物性や液滴落下高さなどにも影響を受けることが知られている[7]。図3より、XG、SAPともにライデンフロスト温度は210°C付近であると読み取れる。

蒸留水液滴は 220–230°C あたりであったことから、高分子を添加した溶液系液滴ではライデンフロスト温度は低下する傾向にあるといえる。ライデンフロスト状態にある液滴のサイズ変化を図 4 に示す。ここでは液滴は初期直径で規格化している。いずれの液滴(蒸留水および 0.1wt%SAP)も、比較的線形に無次元直径が減少し、また、温度の増加に伴い、直径減少速度が大きくなった。

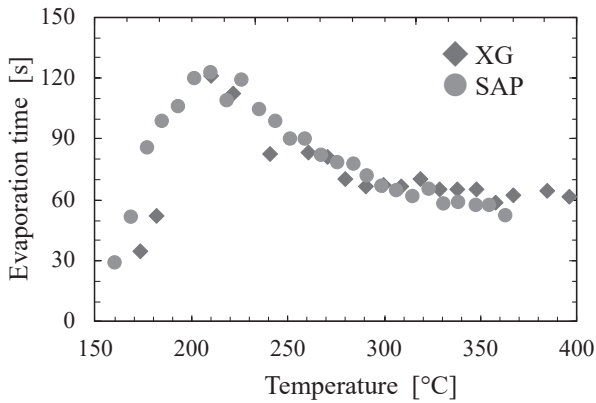


図 3 蒸発曲線

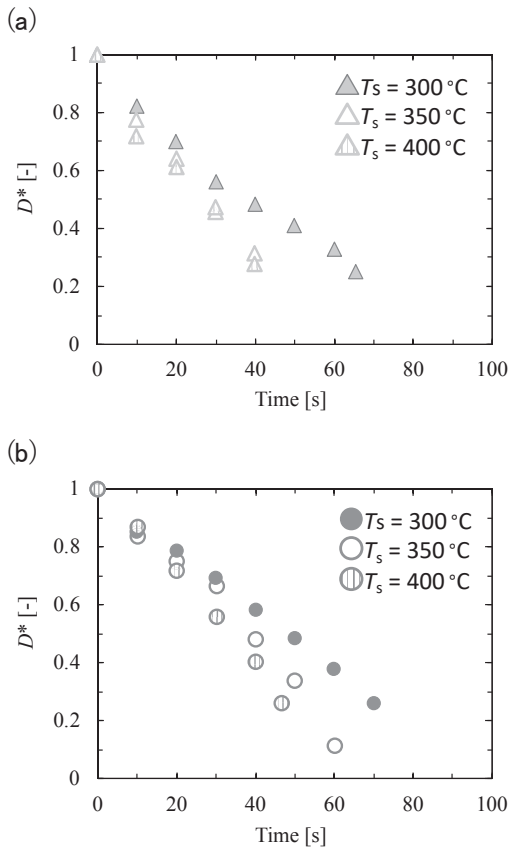


図 4 液滴直径の経時変化:(a)蒸留水液滴, (b)SAP

図 5 に $T_s = 250^\circ\text{C}$ および 400°C における各液滴の直径変化を示す。250°C では液滴間によっての差異が大きい一方、400°C ではその差異が小さくなるのがわかった。特に 250°C での挙動の際は顕著であり、蒸留水に比べて高分子液滴は大幅に緩やかな直径減少であった。これは液滴粘度が増加することで、液滴内部での水分子の拡散係数が小さくなることで、蒸発面への拡散律速過程となることで蒸発が遅くなったと考えられる。

液滴の蒸発速度において蒸気膜厚みも重要な因子であるが、直接計測は非常に難しい[8]。そこで、液滴サイズ変化から蒸気膜厚みを推測した。蒸発によって液滴が失う質量に相当する潜熱が、蒸気膜を介して輸送される熱量と一致すると考え、さらに、蒸気流は lubrication theory が成立する条件であるために熱伝導のみで輸送が起こると想定すると、以下の式が成り立つ[4]。

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\kappa \Delta T}{L e} \pi \lambda^2$$

ここで m は液滴質量、 t は時間、 κ は蒸気の熱伝導率、 L は潜熱、 ΔT は温度差、 e は蒸気膜厚み、 λ は接触面の液滴半径である。また、液滴形状を図 5 のように仮定すると液滴質量は次式で表される。

$$m = \rho_l V = \rho_l \pi \left[\frac{2}{3} R^3 - \sqrt{R^2 - \lambda^2} \left\{ R^2 - \frac{1}{3} (R^2 - \lambda^2) \right\} \right]$$

ρ_l は液滴密度、 R は液滴半径である。実際の蒸気膜厚みは一様ではなく、中心に近づくほど増加することに注意されたい[8]。以上の二式を 4 次の Runge-Kutta 法により解くことで、蒸気膜厚みの経時変化を求めた。

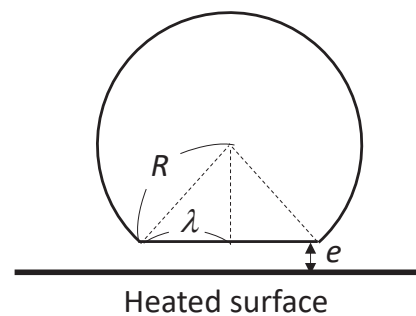


図 5 液滴の簡易形状モデル

求めた蒸気膜厚みについて、液滴初期直径で規格化した結果を図6に示す。いずれの温度においても、蒸留水よりも高分子液滴の方が、蒸気膜厚みが増加することが定量的に示せた。特にSAPでは蒸留水よりも膜厚が約2倍大きいこともわかった。詳細なメカニズム等については、今後、高解像カメラによる直接観察や、共焦点変位計による非接触計測などによる実測データをもとに検証する予定である。

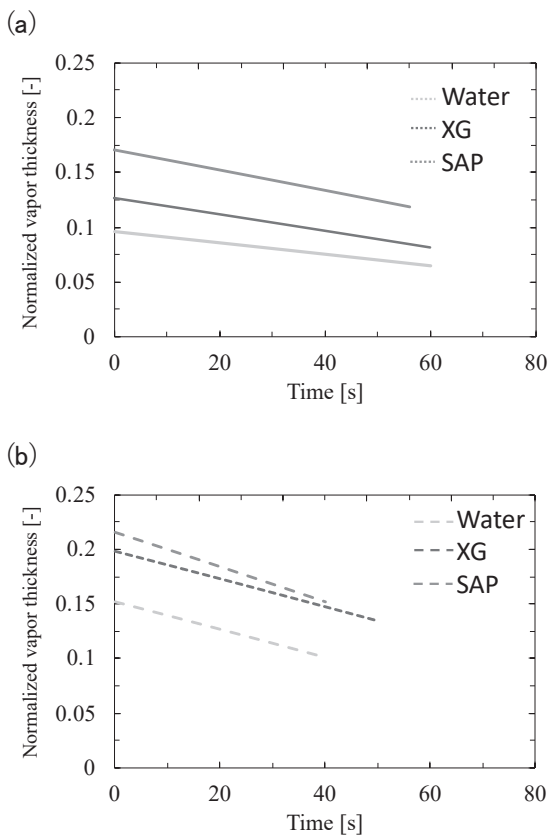


図6 蒸気膜厚みの経時変化: (a) $T_s = 250^\circ\text{C}$, (b) 400°C

3.2 ラチェット状ジュラルミン板における液滴挙動

ラチェット状に滴下された液滴は条件によるものの、傾斜方向に沿って自走運動する(図7)。このとき、蒸気膜厚み e は以下の式で表される。

$$e = \frac{\eta_v A_{\text{eff}}}{\beta}$$

ここで、 η_v は蒸気粘度、 A_{eff} は液滴有効接触面積、 β は摩擦係数である。液滴有効接触面積はハイスピードカメラ映像より直接計測し、摩擦係数は運動モデル中のパ

ラメータであり[10]、液滴速度より求めた。

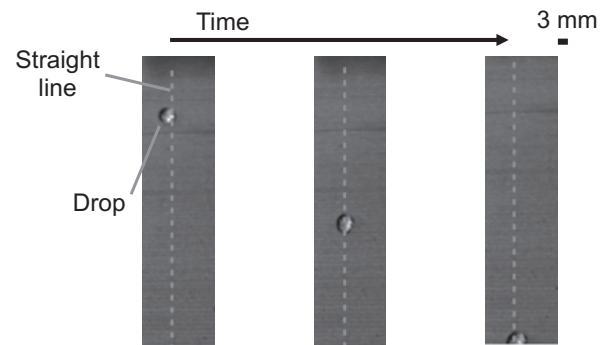


図7 ラチェット面上の液滴運動

ラチェット面上において概算された蒸気膜厚みと温度の関係を図8に示す。平面状の場合とは逆で、膜発は蒸留水の方が増加する傾向にあった。これは蒸留水では液滴界面がスムーズではなく、乱れる傾向にあったが、高分子液滴では高粘度であるために安定した形状であったことが一因と考えられる。界面が乱れることでラチェット形状に沿った変形が行われず、必然的に液滴とラチェット面との距離が大きくなった。それゆえ、平板状と傾向が逆になったと考えられるが、今後、より高解像なカメラでの直接観察などを行う必要がある。

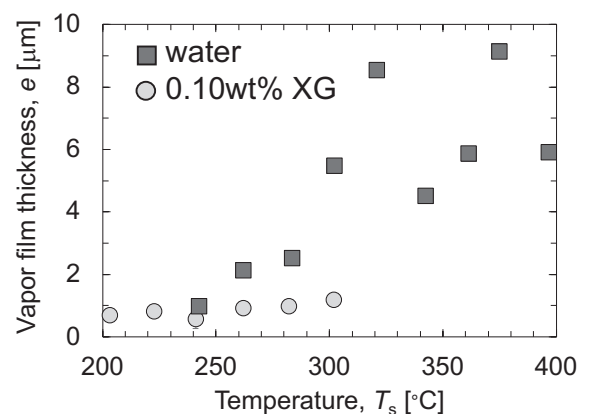


図8 蒸気膜厚みとラチェット面温度の関係

4. まとめ

本研究では、ライデンフロスト効果を活用した、省エネルギーな加熱調理手法の可能性を検討するために、モデル食材として多糖類および増粘剤の高分子液滴を用

いて液滴の蒸発挙動や伝熱現象について検討した。過熱面として、平板状ジュラルミンとラチェット状ジュラルミンの金属板を用いて、液滴運動挙動について高速度カメラによる観察実験を行った。平板ジュラルミン板を用いた実験において、蒸発曲線を作成したところ、高分子を添加することでライデンフロスト温度が増加することがわかった。また、撮影画像およびいくつかの運動モデルをもとに、蒸気膜の厚みを概算し、蒸留水と高分子の液滴の差異を検討した。平板状では高分子液滴の方が液滴厚みは増加した一方、ラチェット状では減少した。ラチェット状過熱面では液滴粘度が大きくなると変形が抑えられることが一因と推測される。

本研究において、高分子液滴の蒸発挙動などについて、基礎的検討を行った。過熱面形状による影響は溶媒系(蒸留水)と溶媒系(高分子)で異なることがわかり、実際の食品へ適用する際に重要となる知見が得られた。今回は希薄溶液に限定されており、煮込み調理の煮汁加熱などへの展開は期待できるが、肉の加熱のような加熱対象そのものが調理対象である系での検討などが今後の課題である。特に、加熱中の消費エネルギー評価や加熱対象の物性について、今後、取り組む予定である。

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。

参考文献:

- [1] 環境省編(2024), 環境・循環型社会・生物多様性白書. Pp. 40.
- [2] J. G. Leidenfrost, *De Aquae Communis Nonnullis Qualitatibus Tractatus* (1756).
- [3] J. D. Bernardin, and I. Mudawar, *J. Heat Transf.* 121 (1999) 829.
- [4] A. L. Biance, C. Clanet, and D. Quéré, *Phys. Fluids* 15 (2003) 1632.
- [5] D. Quéré, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 45 (2013) 197.
- [6] P. J. Carreau, *Trans. Soc. Rheol.* 16 (1972) 99.

- [7] C. Cai, I. Mudawar, H. Liu, and C. Si, *Int. J. Heat Mass Transf.* 146 (2020) 118802.
- [8] G. C. Lee, H. Noh, H. J. Kwak, T. K. Kim, H. S. Park, K. Fezzaa, and M. H. Kim, *Int. J. Heat Mass Transf.* 124 (2018) 1163.
- [9] H. Linke, B. J. Alemán, L. D. Melling, Taormina, M. J., M. J. Francis, C. C. Dow-Hygelund, V. Narayanan, R. P. Taylor, and A. Stout, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 154502.
- [10] A. G. Marín, D. Arnaldo del Cerro, G. R. B. E. Römer, B. Pathiraj, A. Huis in 't Veld, and D. Lohse, *Phys. Fluids* 23 (2012) 122001.

成果発表:

“Collision/coalescence dynamics and mixing performance of two Leidenfrost drops with or without viscosity ratio”, Hayato Masuda, Koki Wada, Koki Takahashi, and Hiroyuki Iyota, *Ind. Eng. Chem. Res.* in revision.

高時間解像度の運用を考慮した電力エネルギー供給系の 設備計画最適化手法

兵庫県立大学大学院工学研究科
助教 星野 光

1. 緒言

近年、スマートメータやエネルギーマネジメントシステムの普及によって、従来よりも時間解像度の高い電力消費データが利用可能になっている。これを電力エネルギーシステムの運用最適化に活用することを目的として多くの研究開発が進められているが、これらの電力データを長期の設備計画にどのように活用するのかという点については十分に議論されていない。設備計画においては候補となる機器の導入が実運用にもたらすメリットを見積もる必要があり、従来は経験則による簡易なモデルが評価に用いられてきた。しかし、再生可能エネルギー源や燃料電池、電気自動車などの普及でエネルギー供給・利用の自由度が上がり、その評価は難しくなっている。既往研究では運用計画と設備計画を統合した最適化問題を定式化して解くことが提案されているが、運用計画の時間解像度が高くなると問題の高次元化により解くのが困難となり、十分な時間解像度での分析を行うに至っていない。

こうした背景のもと、本研究では「運用と設計の同時最適化」という視点に立脚し、高時間解像度の運用データを活用した設備構成パラメータの自動設計を可能とする数理的・計算法を提案する。具体的には、確率的制御理論や強化学習を活用して、設備設計と運用方策の間の相互作用をモデル化し、それぞれの最適化が互いに影響を及ぼしながら効率的に探索を行う枠組みの構築を目指して2つのアプローチで検討を行った。

第一のアプローチは、Uncertain Control Co-Design (UCCD)問題[1]に対する新たな定式化である。従来の制御共設計(Control Co-Design)は、物理構造(プラント設計)と制御系設計を統合的に扱う枠組みとして多様

な応用が進められてきたが、不確実性の影響を十分に反映した解析手法は限られていた。特に、モンテカルロ法を用いた従来の手法(例えば[2])は、高次元系に対して精度・時間・計算負荷の間に厳しいトレードオフが生じる[3]。これに対して本研究では、最適性条件を記述するハミルトン・ヤコビ・ベルマン(HJB)方程式を中心に据え、その解を Physics-informed Neural Network (PINN)[4]により近似することで、連続空間上で定義される偏微分方程式制約付き最適化問題として UCCD を解くことを提案した。この手法により、設計変数と制御方策を同時に勾配的に更新可能となり、確率的なモデル誤差や外乱を含む高次元システムに対しても閉ループ性能を保証しながら設計を行うことが可能となる。数値実験として、非線形系および最大 10 次元の確率 LQR 系において設計パラメータの収束性と PINN 損失の低減を確認し、本手法の有効性を実証した。

第二のアプローチは、強化学習を活用した運用戦略とシステム構成の同時最適化手法である。本研究では、特に再生可能エネルギー市場における入札戦略と蓄電池容量の同時最適化に着目した検討を行った。従来、多くの研究では、蓄電池の容量設計と運用戦略(入札方策)の最適化を分離して扱う二段階アプローチが用いられてきた(例えば[5,6])が、これらは設計空間全域にわたる高精度な代理モデル構築を要し、計算負荷が大きいという課題があった。これに対して本研究では、強化学習の学習過程に設計変数(蓄電池容量)を内包させることで、学習方策と並行して設計変数を最適化する拡張アルゴリズムを提案した。具体的には、Deep Recurrent Q-Network (DRQN)に分散型 RL フレームワークを組み合わせ、長期実データ(1 年分)を対象とした同時最適化を実現している。数値シミュレーションにおいては、従来法に比べて学習失敗率が大きく

低減し、蓄電池容量の設計と入札ポリシーの協調的最適化が有効に機能することを確認した。本手法は、物理構成と運用の相互依存性が強い系において有望な設計支援手法となると期待される。

以下では、これら2つのアプローチの理論的背景や実装手法、結果について詳述するとともに、本研究成果を基に企画・実施したオーガナイズドセッションおよび学会誌特集号編集を通じた研究者ネットワーク形成の取り組みについても紹介する。

2. UCCD 問題の新たな定式化と解法

本研究の第1の柱として、設備構成(プラント設計)と制御方策の同時最適化(Control Co-Design, CCD)を、不確実性を含む系に対して理論的に定式化し、効率的に解く新たな枠組みを提案した(SCIS&ISIS2024)。従来の CCD では、制御器設計と構造設計を交互に繰り返す2段階最適化戦略や、モンテカルロ法に基づく確率的最適化が主流であったが、これらは高次元系や長期設計に対して計算負荷に課題があった。

本研究では、確率最適制御の枠組みにおける閉ループ最適性条件である Hamilton-Jacobi-Bellman (HJB) 方程式を、設備設計変数 ρ と状態変数 x の関数として定式化し、これを Physics-informed Neural Network (PINN) によって近似的に解く UCCD アルゴリズムを構築した。PINN は、偏微分方程式(PDE)の解をニューラルネットワークで表現し、自動微分によって導関数も同時に学習可能とする手法であり、HJB のような高次元非線形PDEにもスケラブルに対応できる利点を持つ。具体的には、PINN によって価値関数 $V(\rho, x)$ を近似しつつ、設計パラメータ ρ を勾配降下で同時に最適化する手法を提案した(図1参照)。アルゴリズムとしては、PINN のパラメータ θ と設計変数 ρ を交互に更新する2重ループ構造となっている。

提案法の有効性を検証する数値実験を以下の2つのケースで行った。一つ目のケースは、2次元非線形システムに対する決定論的 CCD 問題であり、 ρ によって入力ゲインが変化する非線形モデルを対象とした。

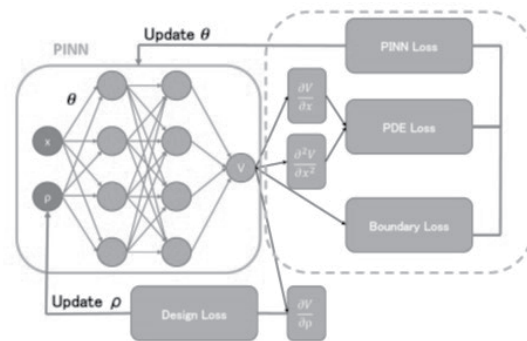


図1 提案する UCCD 解法の構成

ここでは、初期状態の不確実性を考慮した上で、PINN の学習によって ρ が収束する様子を複数回の実験により評価した(図2参照)。学習過程で ρ の探索にノイズを加えることで局所解への停滞を回避でき、文献で得られていた解析解に近い値への収束が確認された。加えて、PINN 損失が一定以下で収束することから、PINN による HJB 解の学習が設計変数の更新を妨げないことも示された。

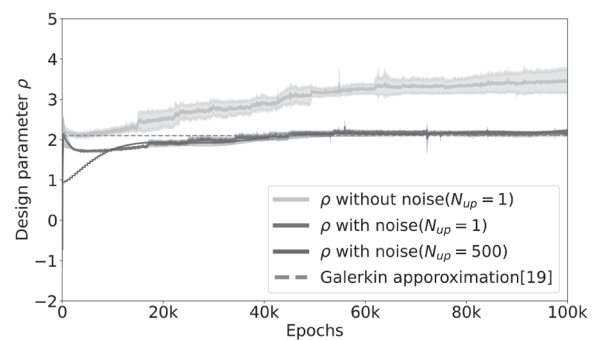


図2 2次元非線形システムでの検証結果

二つ目のケースとして、5次元および10次元の確率的線形二次レギュレータ(Stochastic LQR)問題を対象とし、PINN による高次元系への適用可能性を評価した。この問題では、価値関数の解析解が既知であるため、学習された $V(x)$ との一致度を損失関数の変化および設計変数 ρ の収束性を通じて評価した(図3および図4参照)。その結果、5次元系では非常に安定して設計変数が収束し、10次元系でも一定のばらつきはあるものの、学習に成功した複数回の試行においては設計変数が適切に収束することが確認された。これにより、

PINN ベースの UCCD 手法が高次元確率系においても

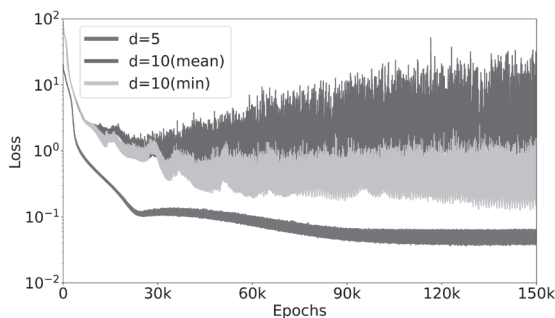


図3 5および10元 UCCD 問題でのロス関数の推移

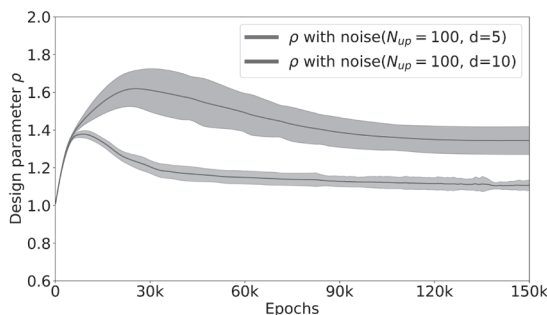


図4 5および10元 UCCD 問題での設計変数の推移

有効であることが示された。

以上の研究により、不確実性を含む制御系における制御・設計同時最適化を、閉ループ性能に基づき理論的に定式化し、PINN を用いた計算的に実装可能な手法として確立することができた。また、従来困難とされていた高次元性に対しても、実験的に有効性を示したことは、今後のエネルギーシステム設計やロボティクス応用における展開に向けて大きな示唆を与えるものである。

3. 強化学習を活用した運用戦略とシステム構成の同時最適化

本研究の第2の柱として、強化学習を活用した運用戦略とシステム構成の同時最適化手法を構築した。特に再生可能エネルギー市場における入札戦略と蓄電池容量の同時最適化に着目した検討を行った (IEEE PESGM2025)。再生可能エネルギー (VRE) の市場統

合が進む中で、発電予測誤差や市場価格の変動により発生するインバランスに柔軟に対応するため、蓄電池 (BESS) の活用が不可欠となっている。従来は、入札ポリシーと BESS 容量を分離して設計する二段階法が用いられていたが、この手法は高精度なサロゲートモデルの構築と膨大な計算資源を必要とし、現実的な運用に不向きであるという課題があった。

本研究では、強化学習を拡張し、学習中に蓄電池容量も同時に最適化する新たな枠組みを提案した。具体的には、観測履歴と蓄電池の状態からなる部分観測マルコフ決定過程 (POMDP) に対して、Deep Recurrent Q-Network (DRQN) を適用し、時間的依存性を考慮した入札および充放電ポリシーを学習する (図5参照)。本手法の特徴は、BESS 容量を設計変数として方策の一部に組み込み、その値を分布 $p_\mu(\omega)$ (平均 μ 、固定分散 σ^2) からサンプルすることで、方策学習と容量最適化を同時に進める点にある。学習プロセスでは、方策の報酬に基づいて容量分布の平均 μ をポリシー勾配法により更新する。

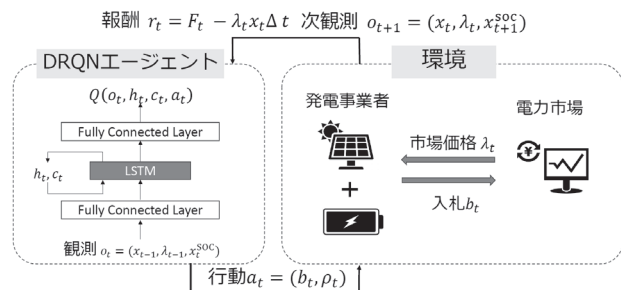


図5 強化学習による市場入札戦略と蓄電池容量最適化の枠組み

提案手法の有効性を、短期データ (1 週間) および長期データ (1 年間) を用いた数値シミュレーションによって検証した。短期データに対する検証では、METPV-20 による日射量データと JEPX の市場価格データを用いて、従来の二段階法と比較した (図6および図7参照)。二段階法では、さまざまな容量設定 (10%~130%) に対して個別に方策を学習し、最適容量を選定する必要があるのに対し、提案手法では学習中に μ が適切な容量に自然に収束する。図7中では、 μ が容

量コストに応じて 40~120%の範囲で収束しており、二段階法と整合的な結果が得られていることが確認された。また、学習時間も容量探索の必要がないため短縮

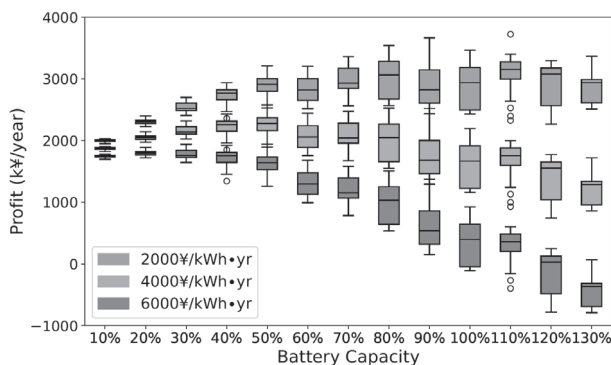


図6 従来の二段階法に基づく分析結果 (比較対象)

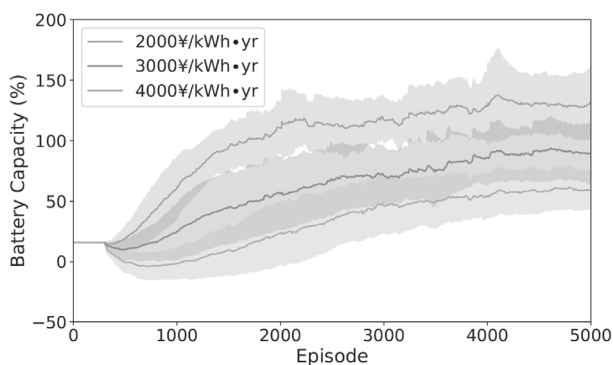


図7 提案法による設計変数 (蓄電池容量) の推移

され、方策の収束性にも優れていた。

さらに、長期データ(2022年の1年間)を対象とした検証では、並列計算フレームワーク Ape-X を導入し、12のエージェントによる分散学習によりスケールビリティを確保した。このケースでは、方策の学習が困難になる傾向があったが、容量を最適化しながら方策を同時に学習することで、学習失敗率が大幅に改善した(固定容量では87.5%が失敗、同時最適化では37.5%に減少)。また、最終的な市場収益においても、固定容量よりも提案手法による動的最適化の方が一貫して高い値を示した(図8参照)。

このように、本手法は入札戦略と設備設計の相互依存性を同時に扱うことで、実運用環境における柔軟かつ経済合理的な意思決定を可能とし、設計空間を探索する計算負荷を大幅に削減する。将来的には、より広範な連続空間における方策勾配法への拡張や、マル

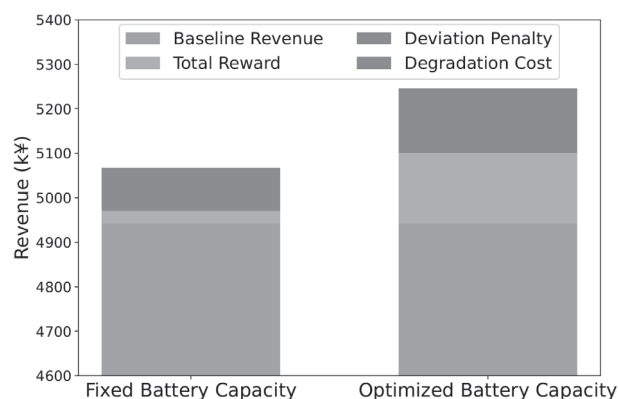


図8 固定容量と提案手法での市場利益の比較

チエージェント環境への適用、さらに分散型エネルギー資源(DER)全体への拡張が期待される。

4. 設備計画最適化に関する研究者ネットワーク形成

本研究で対象とした「高時間解像度の運用を考慮した電力エネルギー供給系の設備計画最適化手法」は、運用ポリシーと設備設計の同時最適化という工学的課題に加え、現実の電力市場における制度設計や参加者行動の影響を踏まえた広義のモデリング・デザインを要するテーマである。特に、近年の電力システムは、再生可能エネルギーの急速な普及や多様な事業者の参入、さらにはレジリエンス要求の高まりにより、物理系と市場系が複雑に相互作用する新たな制御対象として捉える必要がある。こうした背景のもと、2024年度の自動制御連合講演会において「電力市場のモデリング・分析・デザイン」と題したオーガナイズドセッション(OS)を企画し、制度設計・リスク管理・戦略的入札行動・物理的制約・長期形成といった多様な観点から議論を行うとともに、得られた知見を踏まえて、同名のシステム制御情報学会誌の特集号を企画・編集し、電力市場における実問題と数理モデルの接続に焦点を当てた解説を集約した。

特集号では、電力市場価格のラグランジュ乗数的解釈を踏まえつつも、現実の制度運用と数理定式化のギャップを埋めることを意識したモデリング指針を提示した。制度設計の観点からは、2020年冬の価格高騰や

需給調整市場の調整力不足を題材に、欧米との制度比較を含む課題分析が行われた。また、リスク管理に関しては、多様化する事業者のヘッジニーズに対応する新たなフレームワークが提案され、強化学習や非協力ゲーム理論に基づく戦略的入札分析も紹介された。さらに、EV や分散エネルギー資源の普及を見据えた物理的制約の導入や、筆者自身による電力システム長期形成と市場設計の関係性に関する理論的解説も含まれている。

本研究で開発した UCCD および強化学習ベースの容量設計手法は、こうした電力市場の複雑性に対応した意思決定支援の計算基盤として機能し得るものであり、同分野の研究者と制御・最適化の技術をつなぐ基盤形成にも貢献したと考えている。特に、OS・特集号に参加・寄稿した研究者との対話を通じて、工学的設計と制度的設計を融合する観点からの議論が活性化し、電力システム分野における分野横断的な研究ネットワークの形成が進んだ点は、本研究の副次的ながらも重要な成果の一つである。

5. まとめ

本研究では、運用と設計の統合最適化という視点に立脚し、高時間解像度のデータを活用したエネルギー供給システムの設備計画手法の構築に取り組んだ。具体的には、以下の 2 つの計算論的アプローチを提案・検証した。一つ目の成果は、Hamilton-Jacobi-Bellman (HJB) 方程式に基づいて、設備構成パラメータと制御方を同時に最適化する Uncertain Control Co-Design (UCCD) の枠組みを理論的に定式化し、Physics-informed Neural Network (PINN) を用いてその数値解を実現する手法である。従来の制御共設計手法では困難であった高次元かつ不確実性を伴う問題に対して、偏微分方程式制約付き最適化として直接解くことで、制御性能と設計仕様の両立を達成できることを示した。数値実験では、非線形系や確率 LQR 系への適用を通じて、PINN による HJB の学習と設計パラメータの勾配更新が協調的に動作し、安定した最適化が

可能であることを確認した。二つ目の成果は、再生可能エネルギー市場における入札戦略と蓄電池容量の統合最適化を対象とした強化学習ベースのアルゴリズムの開発である。従来の二段階的な設計手法では、容量設定の全探索や高精度な代理モデルの構築が必要であったが、本研究では Deep Recurrent Q-Network (DRQN) を拡張し、蓄電池容量をポリシーの一部として同時に学習する手法を提案した。シミュレーションでは、短期(1 週間)および長期(1 年)データを用いて、従来手法と比較して収益性・学習安定性の両面で優れた性能を示した。また、並列化フレームワーク Ape-X を導入することで、大規模データに対する実用的な計算時間での学習も可能とした。

これらの成果を通じて、設備計画と運用方を一体的に設計するための数理的・計算的な基盤を確立した点は、本研究の重要な貢献である。さらに、両手法ともにニューラルネットワークによる関数近似を核としており、今後のさらなる拡張として、連続アクション空間に対応した方策勾配法や、分散型エネルギー資源の統合的な意思決定アルゴリズムへの応用が期待される。また、学習の初期化・安定性の観点では、PINN および強化学習の双方において未解決の課題も残されており、今後さらなる検討が必要である。将来的には、本手法を電力系統運用における EV 充放電計画や需給調整ソースの設計、さらには電力系統の安定性や信頼性までを考慮した長期の送配電設備投資にまで拡張することで、より実問題としてのニーズに応える計算支援ツールとしての展開を目指す。あわせて、本研究を契機に形成された研究者ネットワークとの連携を通じて、理論と制度、設計と市場をつなぐ新たな研究領域の開拓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、ならびに科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 ACT-X, JPMJAX210M の助成を受けて行いました。また、本研究に協力いただいた、兵庫県立大学大学院工学研究科電気物性工

学専攻大学院生の西村憲二郎さん、萬谷太陽さん、金澤友生さんに御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] S. Azad and D. R. Herber, “An overview of uncertain control co-design formulations,” *Journal of Mechanical Design*, vol. 145, no. 9, 091709 (2023).
- [2] G. Fadini, T. Flayols, A. Del Prete, and P. Souères, “Simulation aided co-design for robust robot optimization,” *IEEE Robotics and Automation Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 11306-11313 (2022).
- [3] J. Zhang, “Modern Monte Carlo methods for efficient uncertainty quantification and propagation: A survey,” *WIREs Computational Statistics*, vol. 13, no. 5, e1539 (2021).
- [4] M. Raissi, P. Perdikaris, and G. E. Karniadakis, “Physics-informed neural networks: A deep learning framework for solving forward and inverse problems involving nonlinear partial differential equations,” *J. Comput. Phys.*, vol. 378, pp. 686-707 (2019).
- [5] Y. Lin et al., “A deep learning-based battery sizing optimization tool for hybridizing generation plants,” *Renewable Energy*, vol. 223, 119911 (2024).
- [6] H. Kang, S. Jung, H. Kim, J. Hong, J. Jeoung, and T. Hong, “Multiobjective sizing and real-time scheduling of battery energy storage in energy-sharing community based on reinforcement learning,” *Renew. and Sust. Energ. Rev.*, vol. 185, 113655 (2023).

成果発表:

“Sizing of battery considering renewable energy bidding strategy with reinforcement learning”, T. Mantani, H. Hoshino, T. Kanazawa, and E. Furutani, Proc. 2025 IEEE Power & Energy Society General Meeting, Austin, TX, USA, July 27-31 (2025) (accepted).

“Combined plant and control co-design via solutions of Hamilton-Jacobi-Bellman equation based on

physics-informed learning”, K. Nishimura, H. Hoshino, and E. Furutani, Proc. 2024 Joint 13th International Conference on Soft Computing and Intelligent Systems and 25th International Symposium on Advanced Intelligent Systems (SCIS&ISIS), Himeji, Japan, November 9-12 (2024).

“電力システムの長期計画と市場”, 星野光, システム/制御/情報, Vol. 68, No. 12, pp. 492-497 (2024).

“強化学習に基づく再生可能エネルギー入札戦略と蓄電池容量の統合最適化に関する一検討”, 萬谷太陽, 星野光, 古谷栄光, 第 67 回自動制御連合講演会, 姫路商工会議所, 21H-7, 2024 年 11 月 24 日.

“深層決定的方策勾配法による制御対象と制御器の同時最適化に関する一検討”, 萬谷太陽, 星野光, 古谷栄光, 第 68 回システム制御情報学会研究発表講演会, 大阪工業大学梅田キャンパス, 22I-3, 2024 年 5 月 25 日.

非公開

非公開

非公開

非公開

非公開

遠心模型実験による降雨時の斜面崩壊実験

大阪公立大学大学院工学研究科
助教 岡田 広久

1. 緒言

近年、気候変動の影響により局地的な降雨が増加しており、土砂災害の発生件数も増加傾向にある。また、山地に囲まれた我が国では土砂災害警戒区域(急傾斜地の崩壊)が約46万箇所、うち土砂災害特別警戒区域が約44万箇所指定されており[1]、危険箇所はハザードマップなどで周知されているが、降雨による斜面崩壊がいつ起きるかは明確でない。斜面崩壊の予測に関する研究事例は様々あるが、不飽和状態であるため、崩壊に至るまでのメカニズムは複雑で未解明な部分が多い。これまで、大型土層を用いた降雨の斜面崩壊実験では、地下水位の上昇と斜面変位との関連性が指摘されている[2]。また、実斜面で行った降雨実験では、土中のサクシオン(負圧)の変化との関連性が述べられている[3]。また、壇上らは[4]、大型模型地盤を用いた研究で崩壊に至るまでにサクシオンが一定となった後、再上昇した時に崩壊が発生したと報告している。

斜面崩壊のように土の自重が支配的な現象の実験には実物大での実験が望ましいが容易ではない。一方、遠心模型実験では $1/n$ 倍に縮小した小型模型地盤に n 倍の遠心力を加えることで、実地盤と同じ自重応力状態を再現できる。本稿では遠心模型実験を用いた降雨による斜面崩壊までの間隙水圧や土中のサクシオンの経時変化について着目し、斜面崩壊の前兆を捉えることを目的に実験を行った。

1.2 遠心力模型実験の概要

遠心模型実験は、 $1/n$ 倍に縮尺した模型に n 倍の遠心力を加えて実地盤と同じ応力状態を再現する手法で

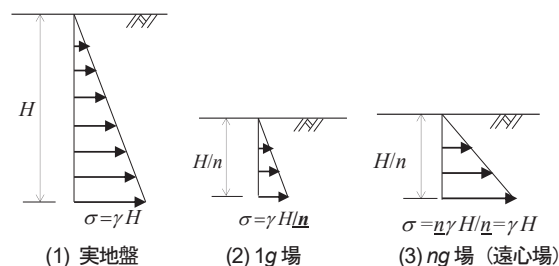


図1 実地盤と模型との応力分布 σ の比較

ある。図1(1),(2)に実地盤と $1/n$ に縮小した模型地盤の深さ方向の応力分布をそれぞれ示す。図(2)のように、小型模型では $1g$ 場において土の自重による応力も $1/n$ となることから、模型で起きる現象は実地盤とは異なる。そこで、 n 倍の重力場(=遠心力)を与えることで図(3)のように実地盤の応力状態と同じにすることができる。ただし、遠心模型地盤における土中の浸透時間 t は原型地盤の $1/n^2$ 倍に短縮される[5]。また、降雨量 R は通常、長さの単位(mm)を持つため相似則は $1/n$ 倍となる。降雨強度 r は単位時間当たりの降雨量と定義されているため、模型実験の降雨強度は実地盤の n 倍で降雨させる必要がある[6]。

2. 実験方法

本実験では回転半径2.67mの遠心載荷装置を用い、遠心加速度 $40g$ で斜面角度 $\theta=40^\circ, 50^\circ, 60^\circ$ に変えた実験を行った。いずれのケースも斜面高さを $H=125\text{mm}$ (実物換算で5m)に設定した。図2に模型地盤の断面図を示す。実験に用いる模型容器は、内空幅300mm、奥行き112mmで直径8mmの排水孔がある。また、崩壊した土砂で排水孔が詰まることを防ぐため、不織布で覆った隔壁を壁面から1cmの位置で固定している。なお、降雨を速やかに排水孔へ流せるように

隔壁には小さな穴を開けている。模型地盤に用いた砂試料は珪砂7号と青粘土を乾燥質量比で10:1に混合したものを用いた(細粒分含有率 $F_c=4.0\%$)。この砂試料を含水比 $w=10\%$ となるように乾燥状態から水分を加えた後、相対密度 $D_r=40\%$ で締固めて作製した(湿潤密度 $\gamma=1.44\text{g/cm}^3$)。なお、この状態のせん断強度は一面せん断試験から内部摩擦角 $\phi_d=30.9^\circ$ 、粘着力 $c_d=15.7\text{kN/m}^2$ である。模型斜面は一度、所定の高さ145mmまで均等に締固めた後、一部を切出して作製した。それぞれの θ において、斜面の位置は模型のおよそ中心となるように配置した。

降雨を再現するため、微霧噴霧ノズル(いけうち製: BIMV-4504)を3つ取付けた。この噴霧ノズルは圧力を加えた水と圧縮空気を同時に送ることで霧状の雨滴を噴出することができる。本実験では模型斜面の地表面から15cm離れた高さで設置した。

降雨開始から崩壊に至るまでのサクシジョンの変化を見るため、斜面高さ H の1/4と3/4にあたる箇所にそれぞれテンシオメーターA, Bを、法肩から1cmのところ

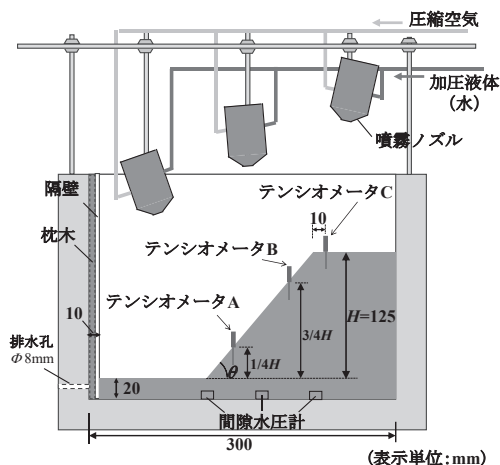


図2 模型地盤の断面図と降雨装置の概略

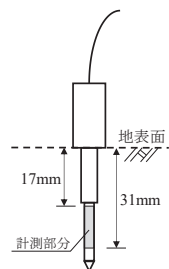


図3 計測に用いたテンシオメーター

にテンシオメーターCを取り付けた。このテンシオメーター(センシズ製 MHD-001)は図3に示すように地表面から深さ17mm~31mmの部分にあるフィルターを通じて土中サクシジョンを計測している。なお、テンシオメーターの重量で崩壊することを防ぐため、ケーブルを模型容器の上部で固定している。また、容器底面に小型間隙水圧計(東京測器研究所製 KPG-PA)を斜面の法先、法肩、それらの中間にあたる箇所に取付けた。遠心载荷中は模型の外側に取付けた高速度カメラ(Ditect 製 HAS-U2)で撮影した。

降雨強度が強い場合と弱い場合で模型地盤の変化を計測するため、降雨強度が20mm/hと7mm/hの二通りで $\theta=40, 50, 60$ で行った。なお、7mm/hで行ったケースでは、遠心模型装置内部のロータリージョイントの不具合により、降雨中において一定の降雨量となっていない可能性がある。また、すべての実験ケースにおいて、遠心加速度が40gに達した後、模型時間で5分間放置した後に30秒間隔(実物換算で13.3時間)で降雨を行った。

3. 降雨分布の把握

遠心場で物体を落下させるとコリオリの力により、落下軌道が曲がる。そのため、ノズルの噴射角度を変えることにより、斜面に対して均等となる降雨分布となるよう試みた。遠心場での降雨分布を確認するために、内径12mmの塩ビパイプを模型斜面と同じ形状となる高さで切りそろえたものを幅16列、奥行き6本で容器内に敷詰めた(写真1)。その後、40g場で30秒間降雨させ、パイプ中に溜った水量を計測した。一例として、斜面角度 $\theta=50^\circ$ における降雨分布を図4に示す。図中の1~6が模型下部の平坦部、13~16が上部の平坦部、7~12の部分が斜面に相当する部分である(列番号は写真1の番号と対応)。なお、模型下部の平坦部ではパイプの高さが低く、パイプ外から降水が浸入したため、0gと表示している。

数回試行を行ったが、すべてのパイプに溜った水量を均等にすることはできなかったため、斜面部分に溜

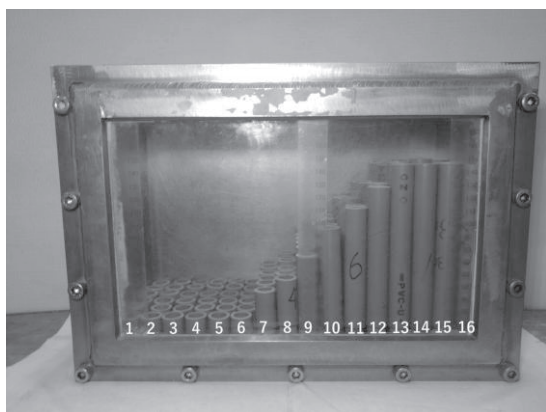


写真1 斜面角度 50° を想定したパイプの敷設状況

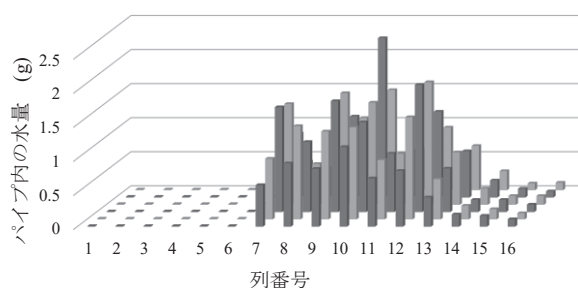


図4 斜面角度 50° の降雨分布

った水量を均等にすることはできなかったため、斜面部分に溜った水量から降雨分布を評価した。評価方法は変動係数(=標準偏差/平均)を用いて評価を行い、変動係数が1を上回った場合はバラツキが大きいと判断し、ノズル角度を再調整した。実験で行った変動係数は $\theta=40, 50, 60$ のそれぞれで、0.88, 0.41, 0.71となった。

4. 実験結果

4.1 降雨強度 20mm/h における崩壊実験

降雨強度 20mm/h において実験を行った $\theta=40, 50, 60$ の斜面崩壊直後の画像を図5(1)~(3)にそれぞれ示す。図中の赤線は崩壊前の斜面形体を表す。図(1)では1回目の降雨開始30秒後(実時間で13.3時間)で斜面法先から高さ約6cmの斜面中腹から崩壊した(図中の白矢印)。なお、ガラス壁面の奥で崩壊したため、崩壊深さは確認できなかった。図(2)では1回目の降雨

開始から23.5秒後(実時間10.4時間)で瞬時に法肩から崩壊した。その後、降雨を中断する30秒後まで崩壊土砂が下方へ移動した。画像解析ソフト(Dipp-Motion V)で計測すると、斜面地表面からの崩壊深さは最大で1.8cm(実物大で0.72m)であった。図(3)では、1回目の降雨開始6.5秒後(実時間2.9時間)と2回目の降雨開始から20.5秒後(実時間9.1時間)で瞬時に崩壊した。ただし、カメラによる土中への雨水浸透の様子から1回目の崩壊は降雨が斜面を削ったことによる斜面浸食であると考えられる。2回目の崩壊が発生したときの崩壊深さは最大で1.8cm(実物大で0.72m)であった。

図6(1)~(3)にそれぞれ $\theta=40, 50, 60$ でのテンシオメーター3カ所で計測されたサクシジョンの経時変化を示す。なお、経過時間 $t=0\text{sec}$ は1回目の降雨開始時点を示す。また、図中の灰背景色は降雨期間を表し、設置位置は先の図2に示す。ただし、テンシオメーターの出力値はメーカー提供による校正値を使用していることから、絶対値ではなく時間変化のみに着目して考察を行う。図(1)では斜面上に設置しているAは降雨開始とともに急上昇した後、15秒後からほぼ一定となり、その後25秒後にやや上昇して崩壊が発生した。この一定となる状態は、雨水の浸透過程で間隙中の空気が封入される疑似飽和状態[7]であると考えられる。また、Bでは降雨開始とともにやや上昇し、15秒後から急上昇した後に一定となり、再び28秒後から上昇に転じて崩壊が発生した。一方、法肩に設置しているCでは降雨開始から崩壊するまで上昇を続けている。崩壊前にA, Bの値ともに一定となっていることから、斜面の表面全体で疑似飽和状態となったと考えられる。図(2)でもAでは降雨開始の3秒後から上昇し、20秒後から一定となった後に崩壊が発生した。一方、Bでは5秒後から急上昇し、9秒後から一定となった後、22秒後からやや上昇して崩壊した。 $\theta=40^\circ$ と同様、崩壊前にAとBともに一定となっている。一方、Cでは $\theta=40^\circ$ と同様に崩壊に至るまで上昇を続けている。Cの設置位置付近から崩壊が発生したが、崩壊前に一定となる傾向や特徴ある変化は見られなかった。図(3)においてBでは5秒後に一定となった後、再上昇すること無く崩壊した。一

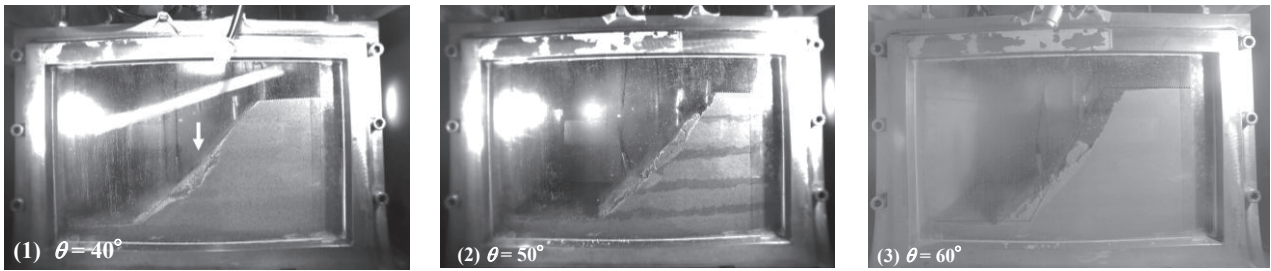


図5 各斜面角度における崩壊時の模型地盤

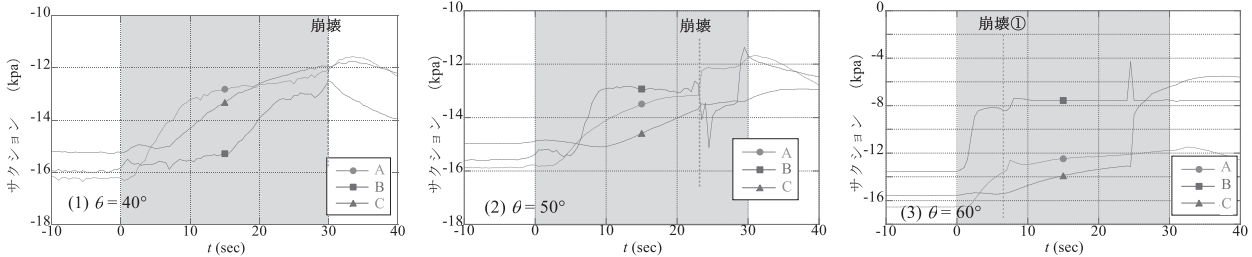


図6 各斜面角度におけるテンシオメーターの経時変化

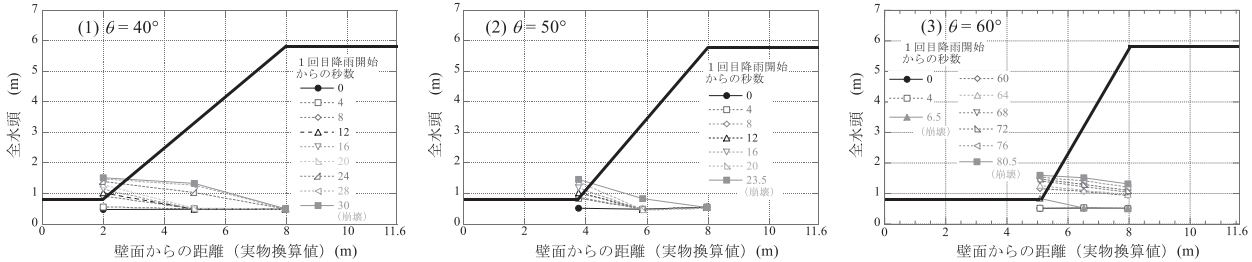


図7 各斜面角度における間隙水圧から得られた全水頭による等時線

方, A や C では上昇中に崩壊が起きている。この時の崩壊は斜面浸食による崩壊と考えられることから, A と B とがともに一定とならずに崩壊したと考えられる。

図 7(1)~(3)にそれぞれ $\theta=40, 50, 60$ の間隙水圧計から得られた圧力値と間隙水圧計の計測高さを足合わせた全水頭で表した崩壊に至るまでの等時線を示す。図の黒線は実物換算した斜面の形状を表している。図の黒線は実物換算した斜面の形状を表している。降雨開始とともに, 斜面の法尻部における間隙水圧が他の計測地点と比べて早くに上昇していることがわかる。

崩壊時における法尻部での全水頭の値は, $\theta=40$ で 1.52m, $\theta=50$ で 1.45m, $\theta=60$ で 0.82m(1回目), 1.6m(2回目)となり, いずれの角度でも 1.5m 付近(斜面高さの約 1/8 に相当)で崩壊が発生した。ただし, この法尻部の全水頭と崩壊の関係については, 地盤の密度や降雨強度を変える複層地盤での実験を行うなど, 今後も検討が必要である。

4.2 降雨強度 7mm/h における崩壊実験

降雨強度 7mm/h において $\theta=40, 50, 60$ の実験を行った。ただし, 実験において遠心装置内部のロータリージョイントの不具合により, 降雨期間中に一定の降雨強度で降っていない可能性がある。また, いずれの斜面角度でも崩壊は発生しなかった。図 8(1)~(3)に $\theta=40, 50, 60$ におけるテンシオメーター3カ所で計測されたサクションの経時変化を示す。4.1 と同様 1 回目の降雨開始時点として $t=0\text{sec}$ としている。また, 図の背景灰色は降雨期間を表し, 設置位置は図 2 のとおりである。図(1)の B において, 各降雨期間において降雨当初に急激な凸型曲線になっているのは, 先の不具合により一時的に強い雨が降ったためと考えられる。同様に B では降雨 3, 4, 5 回目での降雨開始時点で急激な凸型になっているのも同様の理由と考えられる。斜面上にある B の経時変化を見ると, かなり上下しており一定の傾向は見られなかった。図(2)でも, 各降雨期間において降雨開

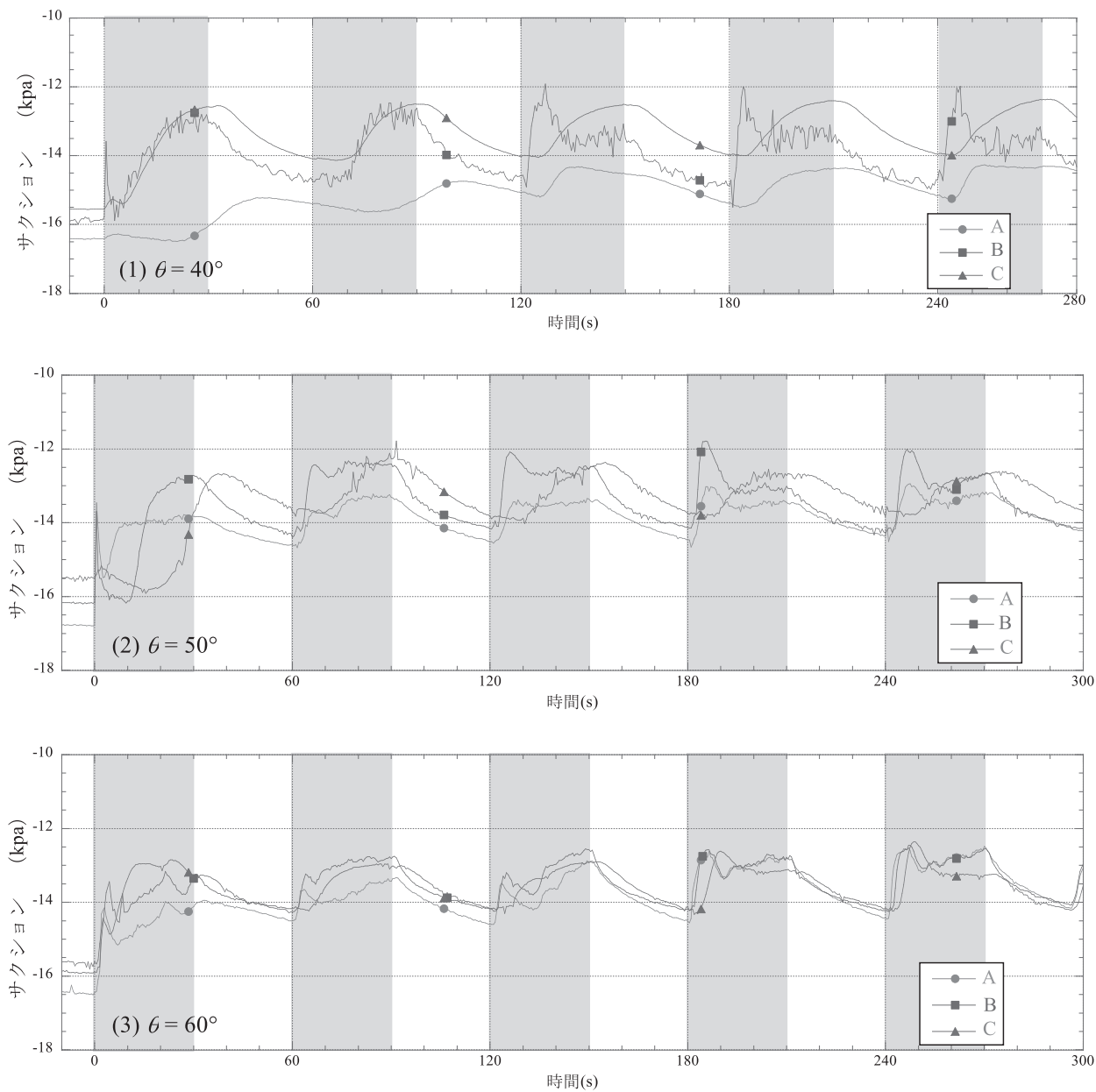


図8 各斜面角度におけるテンシオメータの経時変化

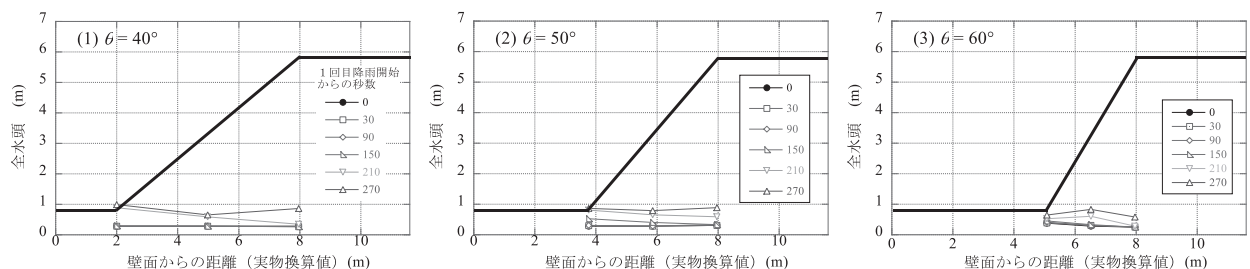


図9 各斜面角度における間隙水圧から得られた全水頭による等時線

始後に凸型になっているのは先の理由と同じと考えられる。凸型分布を示した後の各降雨期間の後半では、AとBにおいてサクシヨンの経時変化が一定となるところは見られるが、その後の再上昇は見られなかった。

図(3)でもいずれの降雨開始直後での凸型分布は不安定な降雨状況であったためと考えられる。凸型分布を示した後はAとBでは上昇傾向を示しており、一定となる傾向は見られなかった。図9(1)~(3)にそれぞれ $\theta=40$,

50, 60 の間隙水圧計から得られた圧力値と間隙水圧計の計測高さを足合わせた全水頭で表した等時線を示す。1 回目の降雨開始時点を 0 秒として、各降雨期間の終了時点の分布を示している。降雨量が少ないため、図7と比べて1, 2回目の降雨が終了してもあまり上昇していない。また、いずれの斜面角度でも、法尻部の位置での全水頭は崩壊時よりも上昇していないことが分かる。

5. まとめ

本研究では、遠心模型実験により 40g の遠心加速度で実物換算高さ 5m で斜面角度 $\theta=40^\circ, 50^\circ, 60^\circ$ の降雨実験を行い、崩壊までの間隙水圧とテンシオメーターによる負圧の経時変化を計測した。

- (1) 降雨強度 20mm/h では斜面角度 $\theta=40^\circ, 50^\circ, 60^\circ$ にて斜面崩壊が見られた。最も急な斜面角度 $\theta=60^\circ$ では斜面浸食と思われる崩壊が発生した。
- (2) テンシオメーターで計測した負圧の値は降雨開始とともに変化した。降雨強度 20mm/h の斜面角度 $\theta=40^\circ, 50^\circ$ では斜面上に設置したテンシオメーターの値は一定になった後やや上昇し崩壊が発生した。一方、法肩での計測値は一定とならずに崩壊が発生した。特に法肩付近で崩壊したケースもあったが、特徴有る変化は見られなかった。
- (3) のり面法尻位置で計測した間隙水圧を全水頭に換算した値は、いずれの斜面角度でも斜面高さの約 1/8 付近で崩壊した。この値は、斜面角度が急になるほど値が低くなることが考えられる。ただし、今後も地盤の密度や降雨強度を変える複層地盤での実験を行うなど検討が必要である。
- (4) 降雨強度 7mm/h では、テンシオメーターは前後しており、一定となる場合もあるが再上昇は見られなかった。一方、間隙水圧では降雨が少ないため上昇は見られなかった。

今後も、模型地盤の密度や降雨強度を変えた実験や不透水層を設けた実験などを自然状態に近づけた条件での実験をしていきたい。

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いました。また、本研究に協力していただいた、大阪公立大学大学院工学研究科都市系専攻大学院生の田村さんと中川さんに厚く御礼申し上げます。

参考文献:

- [1] 国土交通省 HP:全国における土砂災害警戒区域などの指定状況, 入手先<<https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sabo/content/001888478.pdf>> (参照 2025. 6.29).
- [2] 石澤友浩・酒井直樹・福囿輝旗, 日本地すべり学会誌, Vol.50, No.6, (2013), pp.267-278.
- [3] Ochiai, H., Okada, Y., Furuya, G., Okura, Y., Matsui, T., Sammori, T., Terajima, T. and Sassa, K., Landslides, Vol.1, No.3, (2004), pp.211-219.
- [4] 壇上徹・酒匂一成・深川良一・酒井直樹・岩佐直人・Nghiem Minh Quang, 土木学会論文集C(地圏工学), Vol.68, No.3, (2012), pp.508-525.
- [5] 高田直俊・日下部修, Vol.35, No.12, (1987), pp.89-94.
- [6] 小野耕平・岡村未対, 地盤工学会誌, Vol.69, No.12, (2021), pp.35-39.
- [7] 西村拓・西村友良・北村良介, 地盤工学会誌, Vol.56, No.4, (2008), pp.53-63.

成果発表:

“遠心模型実験による斜面角度を変えた降雨時の斜面崩壊実験”, 岡田広久, 中川太介, 田村耕平, 第 60 回地盤工学研究発表会, 2025 年 7 月 22 日.

“遠心模型実験による降雨時の斜面崩壊に関する実験的研究”, 岡田広久, 中川太介, 田村耕平, Kansai Geo Symposium 2025, 2025 年 11 月 (投稿中).

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