CRDS-FY2010-WR-04

科学技術未来戦略ワークショップ報告書

高効率エネルギー利用社会を支える相界面の科学

独立行政法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター
Center for Research and Development Strategy Japan Science and Technology Agency

Executive Summary

地球温暖化、資源枯渇などの地球規模課題に対応するためには、新規エネルギー利用技術の開発とともに、既存技術におけるエネルギー利用の高効率化が必須である。エネルギーを利用する様々な機器やシステムには、固体、液体、気体といった異なる状態にある異なる元素が、互いに接する境界（相界面）が必ず存在し、そこで生じる力学的、化学的、あるいは電磁気学的な現象を利用するものが多い。しかし、相界面で生じる現象には必ずエネルギー損失を伴うことから、機器やシステムの性能は理論限界を達成しておらず、このエネルギー損失をいかに制御するかが、機器やシステムの全体効率を決定する鍵となる。相界面現象の基礎学理や制御・最適化技術を深化させることによって、相界面でのエネルギー損失を飛躍的に減少させることが可能となり、また、新規機能を発現する相界面プロセスを発見・創造する糸口にもなる。さらに、ナノ、メソ、マクロといった異なるスケールの現象を総合的に解析・設計するためのモデリングとシミュレーション、相界面構造を具体的に制御・最適化するための数理科学的な手法を開拓することにより、先端的な基礎研究の成果を実際の機器やシステムの設計に効果的に適用することが可能となる。これによって、開発目標となっている新技術や既存の基盤技術の飛躍的性能向上と低コスト化が可能となり、それらの広範かつ迅速な社会普及と産業振興を達成する途が拓かれると期待される。本ワークショップは、エネルギー問題の解決に貢献する基礎研究事業の提言に向けて、相界面現象に関わる研究課題の抽出と整理を行うことを目的とし、開催された。2日間にわたって、伝熱、電気化学、吸着、熱電変換、光電変換、二次電池等の専門家を招いて講演頂き、現在の課題を広く俯瞰概観するとともに、分野横断のディスカッションを通じて、真に社会に貢献するための学術のあり方について議論を行った。

以下、本ワークショップでの主要な論点、および結論を纏める。

相界面科学の重要性

相界面におけるエネルギーキャリアの輸送と変換が、実システムでのエネルギー輸送やエネルギー変換において、その機能や効率を決定する、共通の本質的素過程となっていることが示された。相界面の分析と設計の科学は、エネルギー問題解決のために極めて重要であるとの認識を再確認した。

相界面現象は、電子、イオン、フォノン、フォトン、化学種等の様々なエネルギーキャリアの輸送および変換を伴う。目的に応じ、これらの輸送や反応を個別に制御することが、相界面での機能発現や不可逆損失低減のために本質的に重要であり、この共通理解が多分野連携の足場となる。

「化学系」と「機械系」など異分野の連携・融合

ナノメートルでの現象解明や材料研究の成果を、キロメートル規模に至る実システムに活かすためには、10^{12} という幅広いスケールバンドを統合的に扱うことが必要であり、現象解明や材料開発に強い化学系研究者と、機構実現に優れた機械系研究者の連携と融合が特に欠かせない。現象解明のための計測・解析技術の高度化、スケール間を繋ぐ数学的モデリングと数値シミュレーション技術の開発、数理科学的手法による最適化技術等をそれぞれ高度化することはもちろん、これらを有機的に連携して推進することが求められる。

材料系、化学系、機械系、電気系、システム系さらには物理系、数理系の研究者が、エネルギーを目的に結集し密接な連携を図ることによって、新たなブレークスルーが期待できる。

基礎研究への社会ニーズのフィードバック

エネルギーに関わる基礎研究の成果は、最終的には量産プロセスに反映されなければ意味が無い。このため、実製品の要求機能や、資源的あるいは環境的な制約条件を基礎研究にフィードバックすることが欠かせない。産業界の研究者とのネットワークを構築するなど、適切な研究開発体制を組んで、社会ニーズを基礎研究の課題設定に適宜フィードバックする体制、仕組み作りが重要となる。

相界面科学の波及効果

相界面現象は、様々なエネルギーキャリアが、異なる相（気 - 液 - 固）の間で輸送・変換されるプロセスであり、人類のあらゆる生産・消費活動に関わっている。当初想定した用途に限らず、その成果は他にも転用できる共通基盤的なものであり、波及効果は多岐に渡り、極めて大きいと言える。

目　次

Executive Summary

1. 開催概要 …… 1
　1．1　背景 …… 1
　1．2　開催趣旨 …… 3
　1．3　ワークショップの目的 …… 4
　1．4　ワークショップの構成 …… 4
2. 各相界面分野からの話題提供 …… 5
　2．1　伝熱と相界面 ……高田保之（九州大学）…… 5
　2．2　熱ふく射の放射と熱光起電力発電 ……花村克悟（東京工業大学）…… 10
　2．3　燃料電池と相界面 ……江口浩一（京都大学）…… 15
　2．4　不均一系触媒および光触媒における相界面の役割と重要性
　　……堂免一成（東京大学）…… 20
　2．5　二次電池と相界面 ……本間格（東北大学）…… 25
　2．6　熱電変換と相界面 ……宮崎康次（九州工業大学）…… 30
　2．7　吸着と相界面 ……大宮司啓文（東京大学）…… 35
　2．8　相界面とシミュレーション ……古山通久（九州大学）…… 40
　2．9　研究紹介（ショートプレゼンテーション）…… 45
　　2．9．1　カーボンナノチューブ生成 ……河野正道（九州大学）…… 45
　　2．9．2　乱流制御 ……深潟康二（慶應義塾大学）…… 47
3. グループ討論 …… 49
　3．1　グループ討論の結果報告 …… 49
　　3．1．1　グループ１（機械系）…… 49
　　3．1．2　グループ２（化学系）…… 51
　　3．1．3　グループ３（電気化学系）…… 52
　3．2　全体討論 …… 53
4. まとめ …… 54

付　録
　付録１．プログラム …… 55
　付録２．参加者リスト …… 56
　付録３．プレリサーチシート結果概要 …… 57

1. 開催概要

1. 1 背景

独立行政法人科学技術振興機構（JST）研究開発戦略センター（CRDS）では、今後我が国が取り組むべき重要な研究開発領域や課題、研究開発システム等について広く提言を行っている。CRDS の提言は、JST の基礎研究事業等のファンディング領域の設定に活用され、また、政府の各種施策にも反映される。CRDS では、科学技術に対する社会の期待を、全体として「豊かな持続性社会の実現」と定義し、①健康、②生物多様性、③持続可能なエネルギーシステム、④持続可能な物質循環、⑤共通基盤事項（基礎･基盤科学、人材、グローバル化対応等）の 5 つを重要項目として抽出した。また、温室効果ガスの排出削減やエネルギーセキュリティーは、我が国の喫緊の課題であり、ブレークスルーをもたらすような研究成果が強く期待されていることも重要視している。

現在、政府は「新成長戦略」を打ち出し、イノベーション戦略の 2 つの柱として、グリーン・イノベーションとライフ・イノベーションを掲げている。このうち、グリーン・イノベーションは、わが国がリスクを回避して世界を救うためには避けて通れない道であり、その道を辿る上で科学技術が欠かせない役割を果たすことになる。特に、3 E、すなわち環境（Environment）・エネルギー（Energy）・経済（Economy）の同時解決を目指し、あるいは生物多様性や人類の衡平性の観点からも取り組むことが必要である。

以上の認識を基に、CRDS は、構造俯瞰に基づいて研究戦略を立案すること、二つの研究開発のアプローチ（技術革新型研究と課題探索型研究）で取り組むこと、時空間的に見た全体最適戦略を目指すこと（特に、短期的、長期的な目標を切り分けた議論が必要）、原理原則に基づいて技術目標を設定して環境･エネルギー研究を推進すること、ネットワークにより研究拠点や研究グループ間が連携した研究開発を推進することなどを、グリーン･イノベーションに関わる基本的な姿勢としている。

「グリーン・イノベーション」の意味すること

- グリーン・イノベーションとは，我が国がリスクを回避し世界を救うために，不可避の科学技術の方向性
- グリーン・イノベーションは，環境，エネルギー，経済のトリレンマを同時克服すること，さらに，生物多様性保全，人類の衡平性（Inclusive Growth）に寄与するもの
- ライフ・イノベーションとも深い関係
- 正当な課題決定に特別の配慮が必要（未知・未経験の課題も含めて）

7

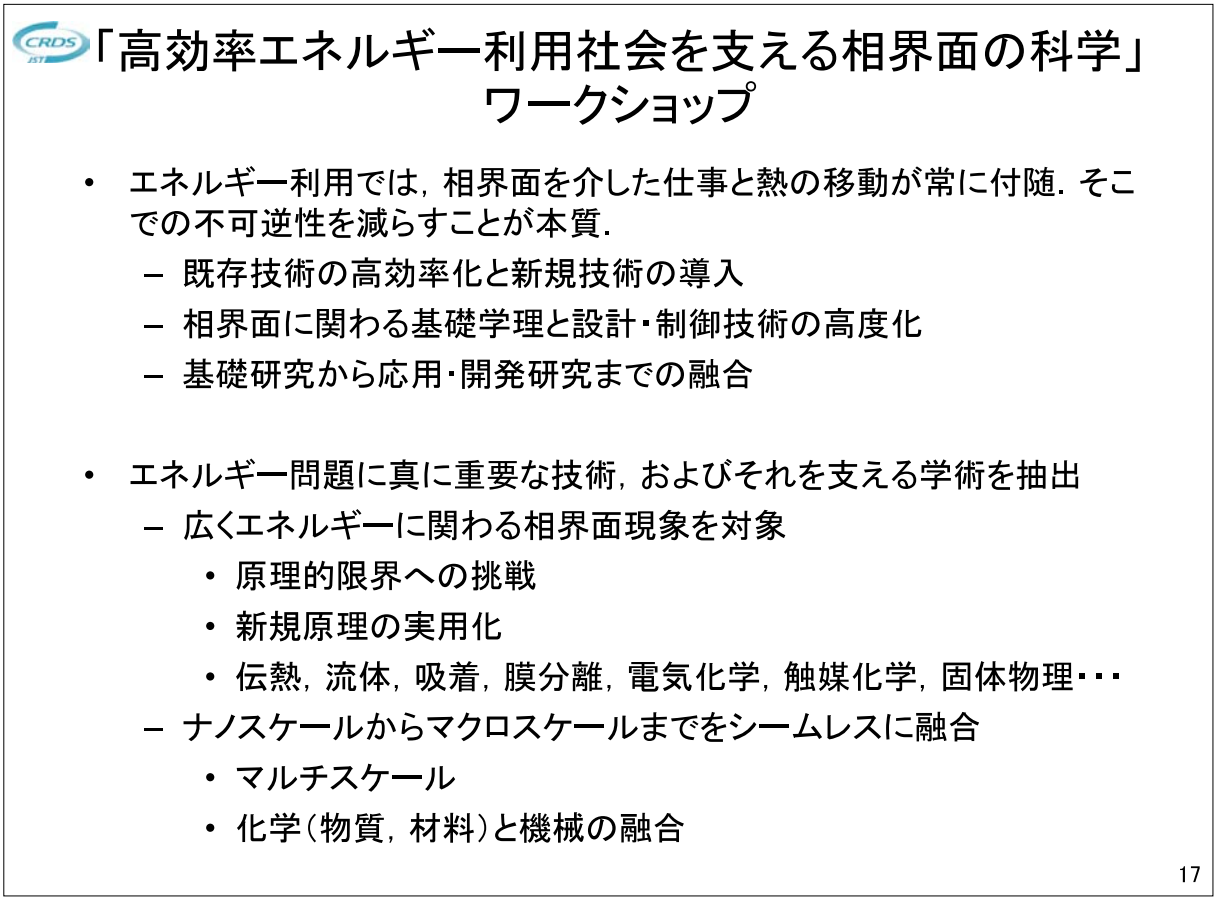
CRDSの取り組み

- 構造俯瞰に基づく研究戦略
- 二種の研究開発（技術革新型研究と課題探索型研究）
- 全体最適戦略（短期・長期戦略）
- 原理原則に基づく環境・エネルギー研究
- 多様な研究の推進と連携，ネットワーク・オブ・エクセレンス

6

1．2　開催趣旨

地球温暖化、資源枯渇などの地球規模課題に対応するためには、新規エネルギー利用技術の開発とともに､既存技術におけるエネルギー利用の高効率化が必須である｡エネルギーを利用する様々な機器やシステムには、固体、液体、気体といった異なる状態にある異なる元素が、互いに接する境界（相界面）が必ず存在し、そこで生じる力学的、化学的、あるいは電磁気学的な現象を利用するものが多い。しかし、相界面で生じる現象には必ずエネルギー損失を伴うことから、機器やシステムの性能は理論限界を達成しておらず、このエネルギー損失をいかに制御するかが、機器やシステムの全体効率を決定する鍵となる。相界面現象の基礎学理や制御・最適化技術を深化させることによって、相界面でのエネルギー損失を飛躍的に減少させることが可能となり、また、新規機能を発現する相界面プロセスを発見・創造する糸口にもなる。さらに、ナノ、メソ、マクロといった異なるスケールの現象を総合的に解析・設計するためのモデリングとシミュレーション、相界面構造を具体的に制御・最適化するための数理科学的な手法を開拓することにより、先端的な基礎研究の成果を実際の機器やシステムの設計に効果的に適用することが可能となる。これによって、開発目標となっている新技術や既存の基盤技術の飛躍的性能向上と低コスト化が可能となり、それらの広範かつ迅速な社会普及と産業振興を達成する途が拓かれると期待される。



1．3　ワークショップの目的

本ワークショップでは､エネルギー問題の解決に貢献する基礎研究戦略の提言に向けて、広領域において現れる相界面現象に関わる研究課題の抽出と整理を行うことを目的とする。伝熱、電気化学、吸着、熱電変換、光電変換、二次電池等における、現在の課題を広く俯瞰するとともに、物質・材料レベルの基礎研究と、広義のエネルギーシステム設計研究とをシームレスに融合させるような相界面科学に関わる基礎研究の位置づけを認識した上で、分野横断の討論を通じて、真に社会に貢献するための学術研究戦略について議論する。

1．4　ワークショップの構成

本ワークショップでは、2 日間にわたり、以下のような構成で議論を行った。

(1)　相界面現象と研究課題の事例紹介

伝熱、熱光電変換、燃料電池、光触媒化学、Li 二次電池、熱電変換、吸着、相界面シミュレーションの専門家を招き、各テーマにおける特徴的な相界面現象とその研究課題について紹介頂いた。

(2)　グループ討論およびディスカッション

個別の課題紹介を受けて、共通的な研究課題や研究テーマについて、3 グループに分かれて討論を行った。その討論内容をもとに、参加者全員で下記のような論点についてディスカッションを行った。

- 対象とする相界面現象（伝熱、電気化学、吸着、熱電変換、光電変換、二次電池等）のエネルギー高効率利用への貢献とインパクトの整理
- 力学、化学、電気化学等の広い領域にわたる相界面現象の中で共通的に重要となる基礎研究課題の抽出
- 物質・材料のナノ・マイクロレベルの基礎研究成果を、要素・システムに具現化するための制御・シミュレーション技術の抽出
- ナノ・メソ・マクロな研究をシームレスに融合させるための学術体系の整理

2. 各相界面分野からの話題提供

2. 1 伝熱と相界面

高田保之（九州大学　大学院工学研究院　教授）

伝熱には、伝導、対流、ふく射の三形態があるが、その中でも特に沸騰や凝縮のような気液相変化を伴う現象は非常に熱伝達率が高いという特徴がある。高効率でエネルギーを輸送するためには、低温度差でいかに多量の熱を輸送できるかが鍵を握るが、そのためには熱伝達率の増加が最重要となる。日本機械学会の熱工学部門が 2007 年に作成した高熱流束除熱に対する技術ロードマップにおいても、除熱できる熱流束は年代とともに増加すると予想されており、沸騰、蒸発、凝縮などの相変化伝熱がキーテクノロジーとして期待される。

相変化には気液・固液・固気とあるが、このうち気液相変化の応用範囲が最も広い。伝熱面の濡れ性が重要で、これによって沸騰開始点も気泡サイズも異なる。超親水面だと限界熱流束が 2 倍程度の値となったり、極小熱流束点が高温側に移動する等の現象が観察される。気液二相流の流動様式も親水面では安定に薄い液膜を形成することができ、高い伝熱性能が得られる。凝縮においても、例えば滴状凝縮と膜状凝縮等の凝縮形態の変化が観察される。

蒸発と凝縮のいずれの場合も、液膜中の熱伝導が主たる熱抵抗となるので、液膜を薄くするほど熱伝達率が増加する。ただし、濡れにくい面で薄膜化するとドライアウトするため、親水面上で薄液膜を形成できれば、伝熱は非常に良好になる。表面の材質そのものを変えることで濡れ性を変えた場合は、表面の熱的性質やコーティング層の物性も同時に変化してしまい、濡れ性以外の影響が含まれるという課題がある。最近では、光触媒、プラズマ照射や､加熱･冷却サイクルによって親水化が可能となっている。超親水光触媒によって蒸発が最大 40 倍ほど向上したり、焼き入れの浸漬冷却も極小熱流束点が高温側に移動して冷却速度を高めることができる。鉄鋼製造等で、濡れ性を良くすることで冷却速度を制御できるのではないかというアイディアもある。

銅の粗面に超撥水コーティングのパターニングをした場合、全面超撥水した場合と沸騰の様子が全く異なる。超撥水面では容易に気泡が発生するので、これを発泡核として利用すると 7 倍くらい熱伝達率が増加することを確認している。この他、超撥水管内二相流の抵抗が滑りの効果で減少したり、酸化チタン面上で UV を当てると滴状凝縮が膜状凝縮に遷移することなど、超撥水面の効果が報告されている。

気液相変化における重要研究テーマとして、界面の濡れ性の制御により超親水から超撥水までを広範囲に制御する技術の確立が挙げられる。そのためには、濡れ性に関する基礎学理の構築が必要となる。例えば、限界熱流束の有名な実験式があるが、濡れ性の影響は考慮されていない。さらに、超撥水面と超親水面の組み合わせで、新たな機能発現が可能だと考えられる。また、様々な相界面における熱物質移動や化学反応のシミュレーション技術が重要である。現在の沸騰気泡のシミュレーションでは、気泡の発生から離脱までのマルチスケールの問題は完全には解かれておらず、モデル化や実験による補正を入れる必要がある。特に、分子動力学から連続体を繋ぐ領域での予測手法が不足しており、そこのスケールのシミュレーション技術が必要である。

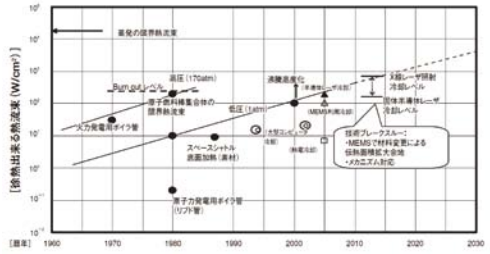
最後に、相界面の構造や濡れ性等を積極的に制御する技術が必要だと考えられる。これは伝熱の専門家だけではなく、材料化学や表面化学の研究者が強調すべき分野である。

伝熱と相界面
－相変化を伴う熱輸送－

高田保之
九州大学　大学院工学研究院　機械工学部門

高熱流束除熱技術に対する期待

日本機械学会技術ロードマップから　2007年10月



各種機器の高発熱密度化に対応する除熱技術として沸騰伝熱が大いに期待されている．⇒ 高熱流束除熱を実現する冷却技術の開発が必要

技術課題に対する社会的･技術的ニーズ

- ボイラの熱流束（ボイラ配管の過熱防止のため）
- 宇宙船の大気圏再突入時の冷却（宇宙船の熱的な耐久性確保のため）
- 原子炉事故時の冷却（燃料棒の破損防止のため）
- エレクトロニクス冷却、電子デバイスの冷却における小型化、高発熱密度化（コンピューターの小型化のため）
- 半導体レーザー冷却で、安定な発信を実現するためには、数百W/cm^{2}が必要になって
- いる。ただし、トータルな発熱量は、数W程度である。（加工用固体小型半導体レーザーの実現のため）
- レーザー照射時の冷却、X線照射時の冷却も今後の課題（強力なX線照射を実現したい）

（日本機械学会技術ロードマップより）

除熱熱流束の増大を実現する可能性

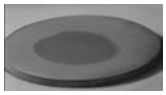
- 大気圧のプール沸騰限界熱流束は、100～200W/cm^{2}のオーダーまで。臨界圧力の1/3程度の80気圧で、最大約400W/cm^{2}がプール沸騰の限界熱流束になる。
- 強制対流サブクール沸騰の限界熱流束は、2×10^{4}W/cm^{2}のオーダーまで可能。また、蒸発の限界熱流束も、2×10^{4}W/cm^{2}のオーダーで、蒸発の極限利用は大きな可能性を有している。
- 通常の対流熱伝達では、単相流の衝突噴流熱伝達で、温度差150K、流速35m/s、ノズル直径1mm、液体の水の物性値を使った熱流束は5000W/cm^{2}になる。
- MEMSによる伝熱面積拡大で対応しているが、面積拡大には限界があるのではないか。

（日本機械学会技術ロードマップより）

沸騰･蒸発･凝縮などの相変化伝熱に期待

相変化現象における最重要キーワード

- 濡れ（Wetting），接触角（Contact angle）
  - 超親水（Superhydrophilic, SH）
  - 超撥水（Super-Water-Repellent, SWR）



Contact angle: 0～10°
Superhydrophilic(SH) surface

Contact angle: 150～170°
Super-Water-Repellent(SWR) surface

表面の濡れ性（接触角）を変える方法

① 表面の材質を変える.
- 表面層の熱的性質（熱伝導率，比熱）も同時に変わる.
  → 濡れ性のみの影響を調べることはできない.

② 表面粗さを変える.
- 粗さの影響と濡れ性の影響を分離することはできない.

③ 光励起超親水化現象を利用する. TiO_2
- 紫外線のON/OFFで制御が可能

④ プラズマ照射を利用する. Plasma
- プラズマを固体表面に照射すると一時的に濡れ性が良くなる.

⑤ 加熱･冷却サイクルによる親水化

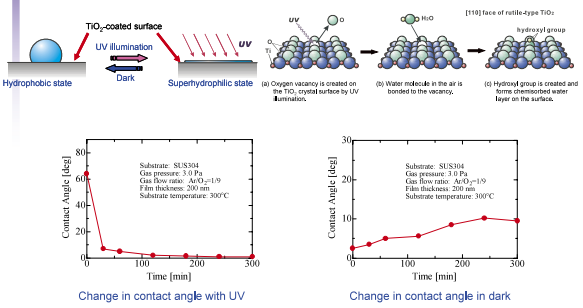
③④の方法を利用すれば濡れ性のみの効果が調べられる.

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory

No.7

TiO2

③酸化チタンの光励起超親水化現象



Change in contact angle with UV

Change in contact angle in dark

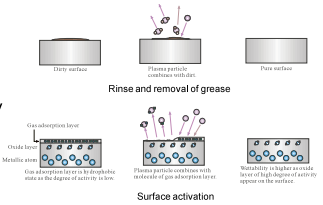
Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory

No.8

Plasma

④プラズマ照射による親水化

- Keyence: ST-7000
  - Plasma type: Arc Plasma
  - Power: 200W, Voltage: 10kV
  - Air flow rate: 50L/min
  - Frequency: 70～100Hz



Plasma Irradiation Device

Aluminum (Normal Surface)

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory

No.9

超親水および超撥水表面を用いた実験研究

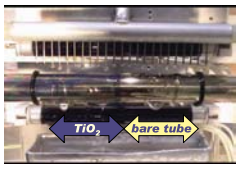
- 超親水表面(1) - *Photocatalyst(TiO_2) coating* TiO2
  - 流下液膜式蒸発(Falling film evaporation)
  - 浸漬冷却(Immersion cooling)
  - プール沸騰(Pool boiling)
  - 液滴蒸発(Water drop evaporation)
  - フィン表面での凝縮(Condensation on finned surface)
- 超親水性表面(2) - *Plasma irradiation* Plasma
  - 浸漬冷却(Immersion cooling)
  - 液滴蒸発(Water drop evaporation)
- 超撥水表面 SWR
  - プール沸騰(Pool boiling)
  - 流動抵抗低減効果(Drag reduction in single-phase water flow)

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory

No.10

TiO2

TiO_2コーティング面上の流下液膜



(a) w/o UV light

(b) w. UV light

Base material: Stainless steel
Thickness of TiO_2: 250nm

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory

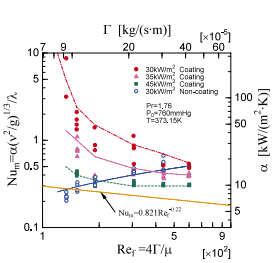
No.11

TiO2

流下液膜式蒸発の伝熱特性

(a) Normal surface

(b) TiO_2-coated surface
q=35kW/m², Re_f=150



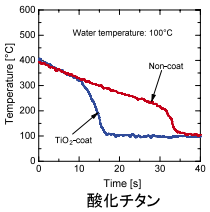
Heat transfer characteristic

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory

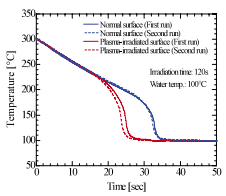
No.12

TiO2
Plasma

浸漬冷却



酸化チタン



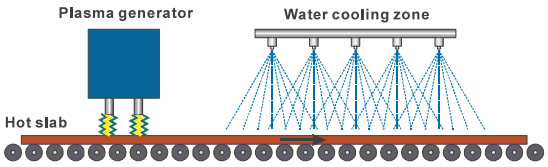
プラズマ照射

Copper Specimen
Size: Diameter: 30mm
Thickness: 8mm
Initial Temperature: 400～500℃
Water Temperature:
15, 60, 80, 90, 95,100℃

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory
No.13

Plasma

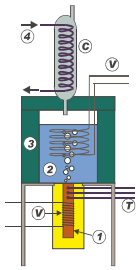
Water Cooling of Hot Slab Controlled by Plasma Irradiation



Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory
No.14

TiO_2

Experimental Apparatus and Type of Heat Transfer Surface



1 : Heat Transfer Block
2 : Vessel
3 : Insulator
4 : Cooling Water
V : Heater
T : Thermocouple
C : Condenser

Experimental Apparatus

Type of heat transfer surfaces

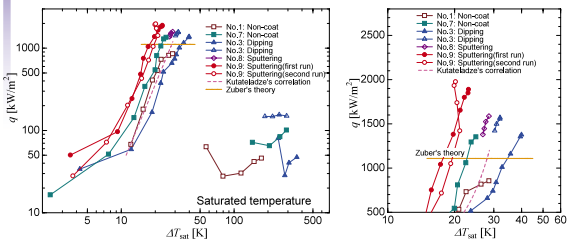
Sample No.	coating method	coating thickness
Nos.1, 7	non	–
No.3	dipping	4μm
Nos.2,8,9	sputtering	250nm

Material: Copper
Diameter: 17mm
Contact angle of normal surface: 97°

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory
No.15

TiO_2

Boiling Heat Transfer Characteristics

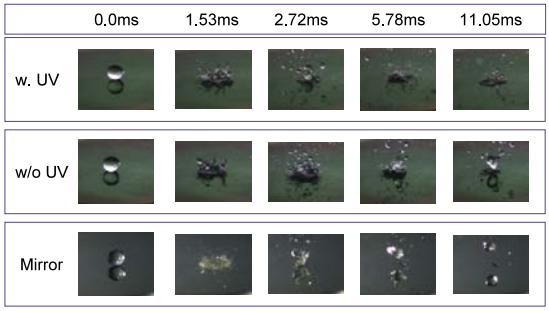


(a) entire region (b) high heat flux region

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory
No.16

TiO_2

Water Drop on Heated Surface (250℃)



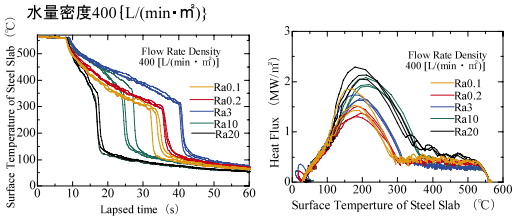
D=2.4mm

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory
No.17

Roughness

粗さの影響–スプレー冷却–

水量密度400{L/(min・㎡)}



粗さが大きいほど，冷却速度も大きくなることが経験的に知られている． しかし，Ra0.1，Ra0.2はRa3よりも冷却が早い．

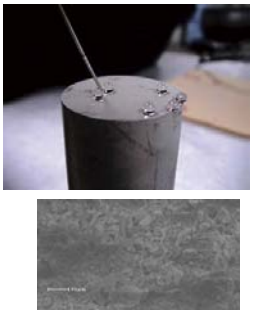
原因 ： Ra0.1，Ra0.2の膜沸騰域における冷却速度が大きいため，早くクエンチ点温度に達し，核沸騰域に遷移する．

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory
No.18

SWR

Super-Water-Repellent (SWR) Surface

- Coating method
  Electrolytic plating with nickel and fine PTFE particles
- Coating thickness: 10μm
  (minimum required thickness to form fractal asperity)
- Contact angle: 150~170°



Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory
No.19
SWR

Boiling Feature of Checkered Surfaces

3×3　4×4　5×5

q = 8.5 kW/m², ΔT_{sat} = 1.5 K

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory
No.20
SWR

Boiling Feature of Checkered Pattern from Incipience to Film Boiling

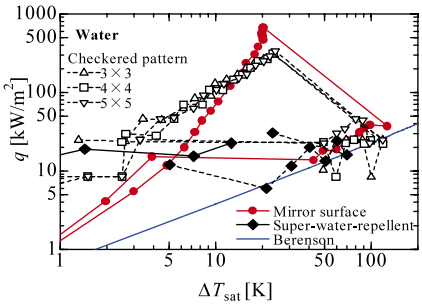
(a) ΔT_{sat}=2.4K, q=1.76kW/m²　(b) ΔT_{sat}=1.3K, q=24.6kW/m²　(c) ΔT_{sat}=3.4K, q=46.1kW/m²

(d) ΔT_{sat}=9.4K, q=90.7kW/m²　(e)ΔT_{sat}=24.0K, q=299kW/m²　(f)ΔT_{sat}=59.3K, q=24.8kW/m²

(3mm×3mm)

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory
No.21
SWR

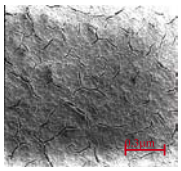
格子状ハイブリッド伝熱面の沸騰特性



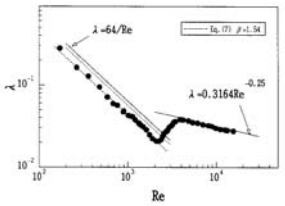
Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory
No.22

超撥水コーティングによる流動抵抗低減効果

Watanabe's experiment



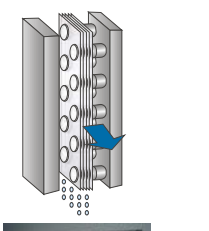
PTFE(Polytetrafluoroethylene)



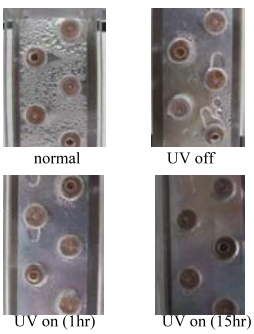
Friction factor of SWR surface is reduced by 20% compared with normal surface.

Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory
No.23

Condensation on TiO_2-coated Fin Surface



T_a=40℃, Φ=90%, T_c=15℃, u_0=1.5m/s



Kyushu University
Department of Mechanical Engineering
Prof. Y. Takata, Thermofluid Physics Laboratory
No.24

気液相変化界面における重要研究テーマ
－10年先に成果を求める研究課題－

(1)熱・物質移動がかかわる相界面の構造と性質(濡れ性など)の制御
- 超親水から超撥水まで広範囲の濡れを制御する技術の確立
- 水以外の冷媒の濡れ性を制御する技術（特に撥媒性）

(2)気液相変化が生じる状態における固体表面の濡れ性の影響に関する基礎学理の構築
- 沸騰，蒸発，凝縮，気液二相流における濡れ性の影響
- 限界熱流束の予測式に濡れ性の影響を考慮する必要あり
- 超親水・超撥水の組合せによる革新的相変化伝熱面の開発

(3)複雑な構造を持つ相界面における熱・物質移動，化学反応のモデル化とシミュレーション技術

2．2　熱ふく射の放射と熱光起電力発電

花村克悟（東京工業大学　大学院理工学研究科　教授）

熱ふく射で行う光起電力発電について報告する。光起電力発電ではあるが、太陽電池のように可視光を変換するのではなく、主として、赤外線を電力に変換するものである。

まず、物体からの熱ふく射の電磁波を、その物体の表面に凹凸を作るなどの方法で、集光したり輻射の方向を制御したりできるかどうかについて考える。この場合は、物体自体の表面や内部に自然放出光源がランダムに存在する状況であるから、外部光源からの光の反射、屈折、干渉などと区別して考えなくてはならない。このような状況を計算するためのモデルと実験との比較検証は、現在世界中で盛んに研究されているが、表面プラズモンを介した導波モードとカップリングさせてある程度の導波と散乱の方向性の制御ができることがわかった。全体からみれば僅かなエネルギー量ではあるが、物体表面のマイクログローブやマイクロキャビティー構造によって、熱ふく射の制御は可能であることが明らかになっている。

赤外線放射体表面近傍に存在するエバネッセント波は非常に強度の強い電界強度を持つことがあり、それを電力に換える方法を研究している。3 ミクロンくらいまでの近赤外波長域の光を電気に換えられる赤外線用の光電変換素子を使って、近接場光の領域まで近づけていくと、非常に高密度な電力が得られる可能性があり、現在実験的に検証を試みている。また、シミュレーションによれば、エバネッセント波自身もマイクロキャビティーによって波長コントロールが可能と考えられる。それを検証するため、光ファイバーを通して計測することを試みている。期待されることとしては、平滑面に比べてキャビティの方が近接場光の強度が強くなると考えられる。 赤外線放射体表面から、500nm という小さな窓を通して入ってくる近接場光を伝播光に変換して観測する。シミュレーション結果によれば､構造を工夫することで導光できるということがわかっている。このような実験は、近接場光の観測であるために、物体と光電変換素子の面間距離を近づける必要があり、困難を伴う。ただし、変換出来るエネルギー量は大きいはずなので、エバネッセント波をマイクロキャビティー等で波長コントロールした上でナノギャップまで近づけて発電をさせるという研究を展開していきたいと考えている。

1

高効率エネルギー利用社会を支える相界面科学ワークショップ

熱ふく射の放射と熱光起電力発電

～ナノ・マイクロスケール相界面が支えるエネルギー変換～

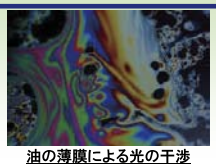
東京工業大学

花村克悟

Tokyo Institute of Technology

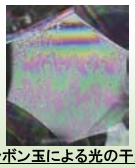
3

光の干渉および波長選択反射



油の薄膜による光の干渉

構造による干渉(青色光の選択反射)



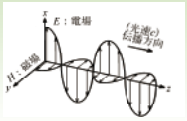
シャボン玉による光の干渉

構造による光の干渉

Tokyo Institute of Technology

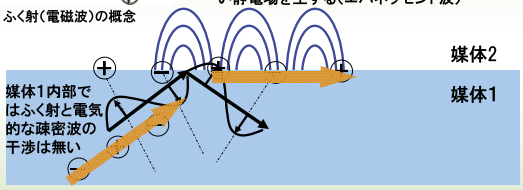
6

近接場光(エバネッセント波)



ふく射(電磁波)の概念

相界面においてはふく射が誘起する電気的疎密波が媒体2および媒体1内部に強い静電場を生ずる(エバネッセント波)

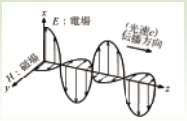


P 偏光 (S偏光では生じない)

Tokyo Institute of Technology

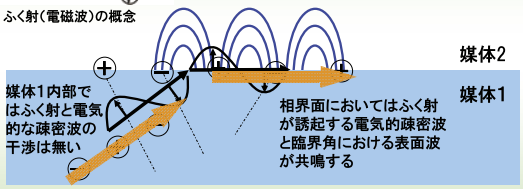
7

表面プラズモン



ふく射(電磁波)の概念

共鳴波(表面プラズモン)は媒体1によるふく射の減衰が小さいほどと多くまで伝播する



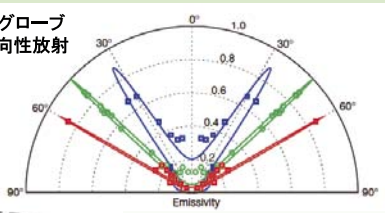
P 偏光 (S偏光では生じない)

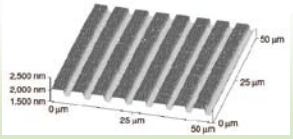
Tokyo Institute of Technology

9

マイクログローブによる指向性放射率の制御

SiC 表面のマイクログローブによる、ふく射の指向性放射率制御





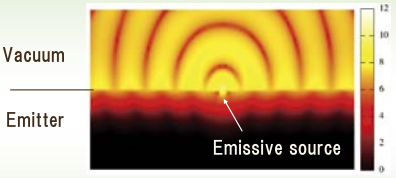
by Greffet

Tokyo Institute of Technology

10

放射シミュレーション

近接場のふく射性質 ⇒ 放射を直接解く計算方法が必要



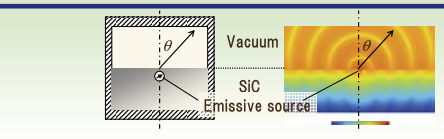
放射体内部の微小領域に周期的電場変動を与え，
そこからの放射を数値的に求める

近接場のふく射性質計算の妥当性
←遠方場でのふく射性質の適切な表現による保証

Tokyo Institute of Technology

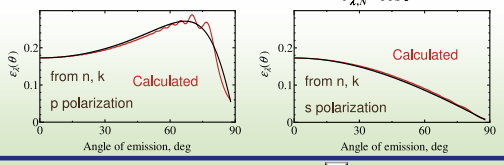
11

SiC平滑面の指向性単色放射率



ふく射エネルギー $e^P_\lambda(\theta)$

指向性単色放射率 $\varepsilon^P_\lambda(\theta)=\varepsilon^{n,k}_{\lambda,N}\dfrac{e^P_\lambda(\theta)}{e^P_{\lambda,N}}\dfrac{1}{\cos\theta}$

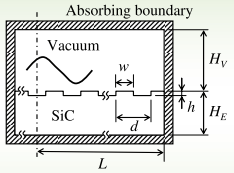


Tokyo Institute of Technology

12

回折格子状表面の指向性単色放射率計算

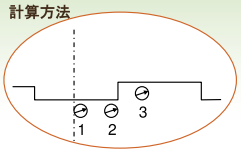
表面の定義



表面形状パラメタ

周期 d/λ : 0.50, 0.55, 0.60
溝の幅 w : $0.5d$
溝の高さ h : $\lambda/40$

計算方法



微小領域からの放射によるふく射エネルギー
$e^G_{\lambda,1}(\theta), e^G_{\lambda,2}(\theta), e^G_{\lambda,3}(\theta)$

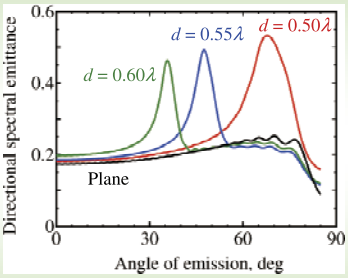
回折格子状表面のふく射エネルギー
$e^G_\lambda(\theta)=\sum e^G_{\lambda,i}(\theta)$

回折格子状表面の指向性単色放射率
$\varepsilon_\lambda(\theta)=\varepsilon^P_{\lambda,N}\dfrac{e^G_\lambda(\theta)}{e^P_{\lambda,N}}\dfrac{1}{\cos\theta}$

Tokyo Institute of Technology

13

SiC回折格子状表面の指向性単色放射率

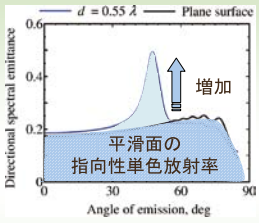


放射率が最大値をとる角度は周期に大きく依存

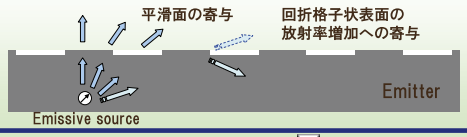
Tokyo Institute of Technology

14

回折格子状表面の放射制御手法



回折格子状表面の放射特性
＝平滑面の放射特性
＋α

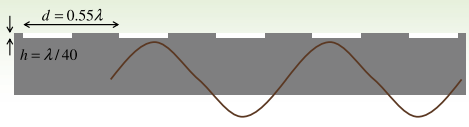


Tokyo Institute of Technology

15

表面微細構造と表面波

表面微細構造のスケール



表面構造<<波長
微細構造によって表面波の伝播が阻害されるとは考えにくい

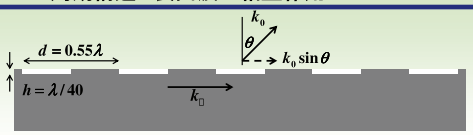
表面構造→周期構造としての効果
→電磁気学的に同様の応答をする領域が周期的に存在

X線回折現象から類推

Tokyo Institute of Technology

16

周期構造と表面波の相互作用



ラウエの回折条件 $\mathbf{d}\cdot(\mathbf{k}_0-\mathbf{k}_□)=2\pi m$

$\Rightarrow d(k_0\sin\theta-k_□)=2\pi m$

この条件から導かれる放射率の最大値を与える角度

d/λ	0.50	0.55	0.60
計算結果	66.7	47.1	35.2
ラウエ	67.3	47.8	36.1

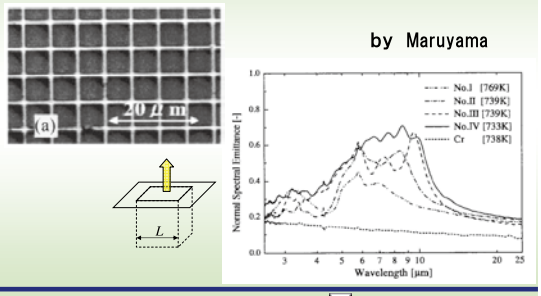
計算結果とよく一致 ⇒ X線回折現象と相似

Tokyo Institute of Technology

17
マイクロキャビティーによる放射波長制御

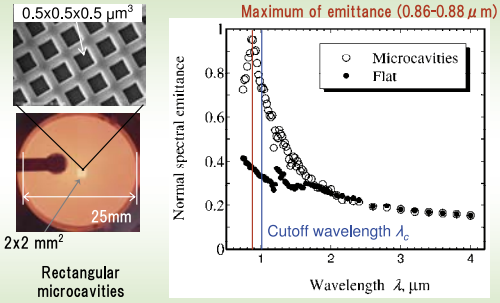
矩形マイクロキャビティーによるふく射の放射
波長制御

by Maruyama



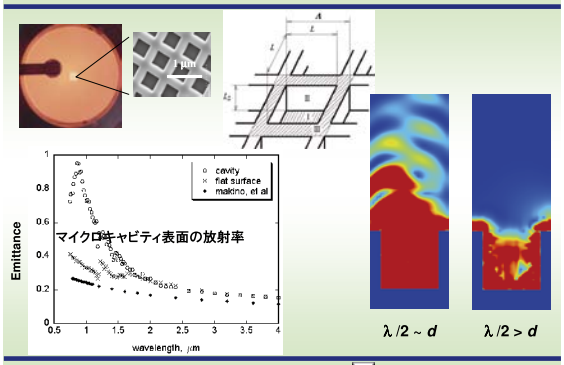
Tokyo Institute of Technology

18
マイクロキャビティーによる放射波長制御



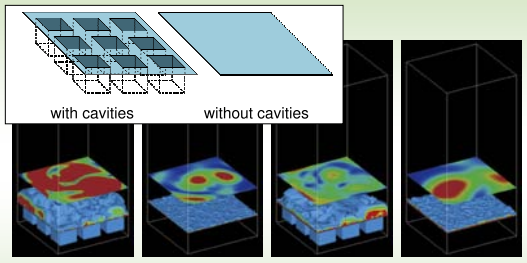
Tokyo Institute of Technology

19
マイクロキャビティーによる放射波長制御



Tokyo Institute of Technology

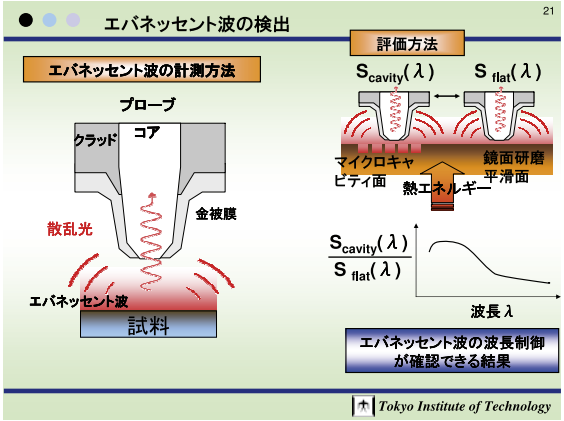
20
マイクロキャビティーによる近接場成分波長制御



Pseudo spectrally controlled evanescent wave effect
on microcavities surface

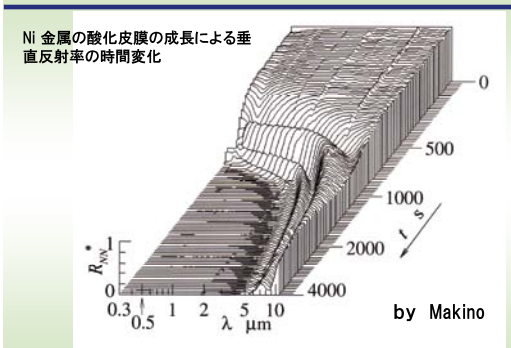
Tokyo Institute of Technology

21
エバネッセント波の検出

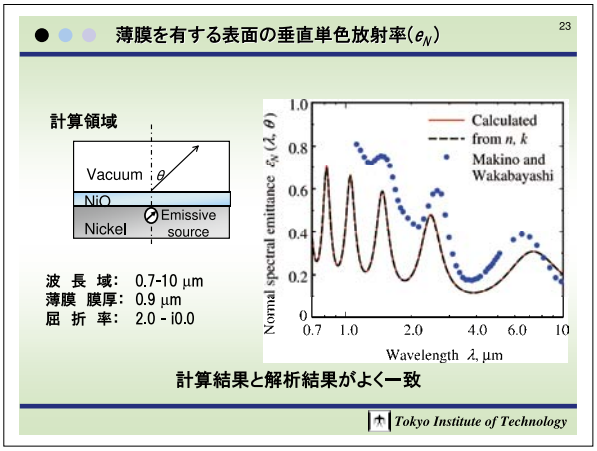


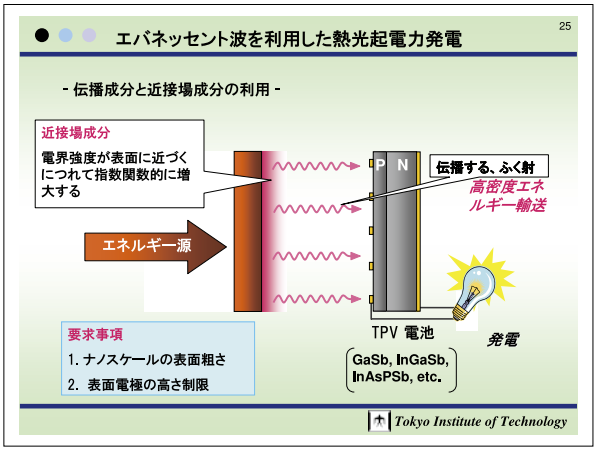
Tokyo Institute of Technology

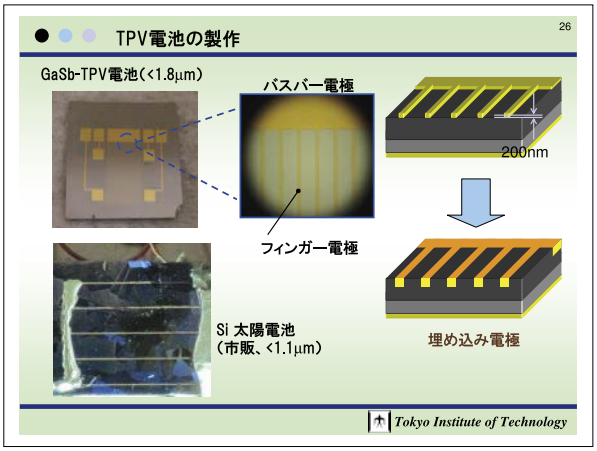
22
金属酸化薄膜の厚みによる反射率の時間変化

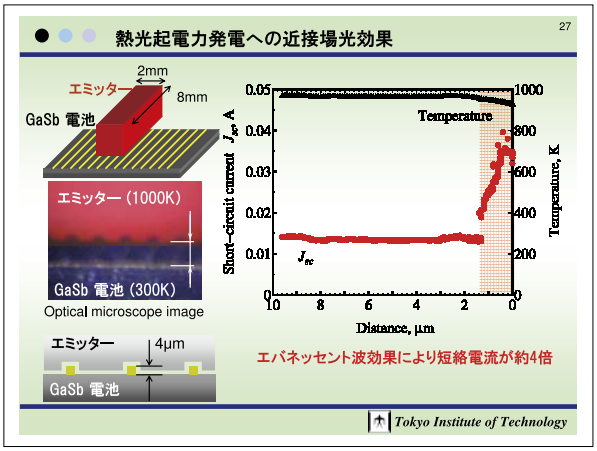


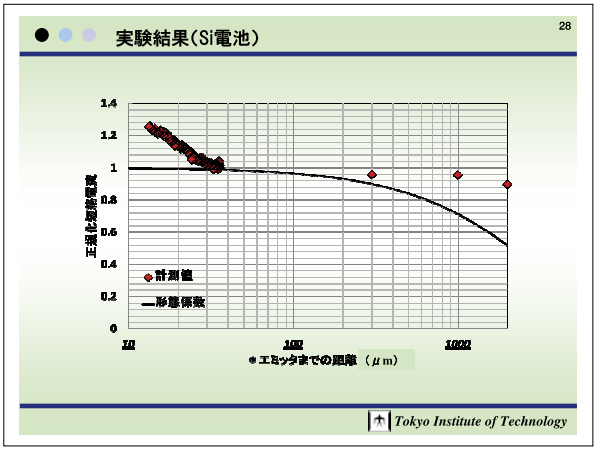
Tokyo Institute of Technology

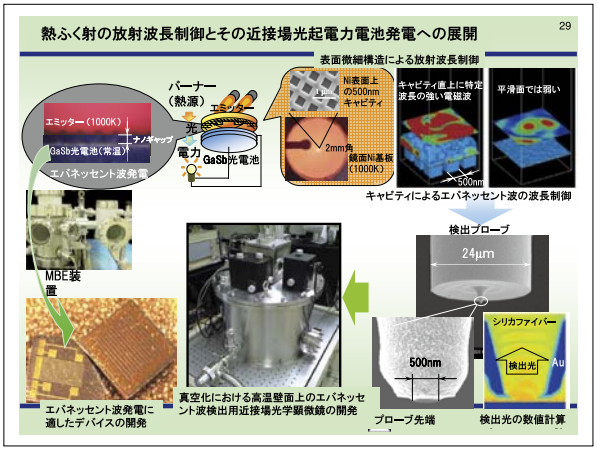

薄膜を有する表面の垂直単色放射率(e_N)
23
計算領域
Vacuum
θ
NiO
Nickel
Emissive source
波 長 域: 0.7-10 μm
薄膜 膜厚: 0.9 μm
屈 折 率: 2.0 - i0.0
Calculated from n, k
Makino and Wakabayashi
Normal spectral emittance
Wavelength λ, μm
計算結果と解析結果がよく一致
Tokyo Institute of Technology


エバネッセント波を利用した熱光起電力発電
25
- 伝播成分と近接場成分の利用 -
近接場成分
電界強度が表面に近づくにつれて指数関数的に増大する
エネルギー源
P N
伝播する、ふく射
高密度エネルギー輸送
TPV 電池
発電
要求事項
1. ナノスケールの表面粗さ
2. 表面電極の高さ制限
GaSb, InGaSb, InAsPSb, etc.
Tokyo Institute of Technology


TPV電池の製作
26
GaSb-TPV電池(<1.8μm)
バスバー電極
フィンガー電極
200nm
Si 太陽電池
(市販、<1.1μm)
埋め込み電極
Tokyo Institute of Technology


熱光起電力発電への近接場光効果
27
エミッター
2mm
8mm
GaSb 電池
エミッター (1000K)
GaSb 電池 (300K)
Optical microscope image
4μm
Short-circuit current
Temperature
Distance, μm
エバネッセント波効果により短絡電流が約4倍
Tokyo Institute of Technology


実験結果(Si電池)
28
計測値
形態係数
エミッタまでの距離 (μm)
Tokyo Institute of Technology


熱ふく射の放射波長制御とその近接場光起電力電池発電への展開
29
表面微細構造による放射波長制御
バーナー
(熱源)
エミッター(1000K)
GaSb光電池(常温)
ナノギャップ
エバネッセント波発電
光
電力
GaSb光電池
Ni表面上の500nmキャビティ
2mm角
鏡面Ni基板(1000K)
キャビティ直上に特定波長の強い電磁波
平滑面では弱い
500nm
キャビティによるエバネッセント波の波長制御
検出プローブ
24μm
シリカファイバー
検出光
Au
500nm
MBE装置
エバネッセント波発電に適したデバイスの開発
真空化における高温壁面上のエバネッセント波検出用近接場光学顕微鏡の開発
プローブ先端
検出光の数値計算
Tokyo Institute of Technology

2．3　燃料電池と相界面

江口浩一（京都大学大学院工学研究科　教授）

燃料電池は、化学エネルギーから電気エネルギーに直接変換するシステムであり、効率が高いことから近年注目されている。電極表面や電解質粒界での化学反応・物質移動が燃料電池の鍵であり、相界面技術の集大成であることは疑う余地はない。ここでは、固体高分子形燃料電池（PEFC）の白金電極触媒と固体酸化物型燃料電池（SOFC）について紹介する。

PEFC は、既に家庭用コジェネレーションシステムとして市販されているもので普及が進んでいる他､多くの自動車メーカーが鎬を削って燃料電池車の開発を進めている。特に、家庭用コジェネレーションでは都市ガスを改質して水素を得て、それを燃料として発電しているので水素中に含まれる一酸化炭素（CO）によるアノード触媒の被毒は大きな問題である。通常はカーボンブラックを導電性担体に用い白金などの貴金属微粒子を担持したアノード触媒が広く用いられている。当研究グループでは、カーボンの代わりに酸化スズを用い、その表面に白金を担持した触媒を開発した。このアノード触媒の電気化学特性を調べると、CO の酸化電流が低電位から観察される。すなわち、CO の酸化活性が高いことが明らかになった。この触媒は特異な CO 吸着が見られ、触媒の酸化還元に対する挙動を詳しく透過電子顕微鏡によって調べると、酸化還元によって白金粒子周囲の構造が大きく変化することがわかってきた。白金／酸化スズ触媒では、還元すると PtSn や $SnPt_3$ 等の金属間化合物が生成し、温度によっては複雑なコアシェル構造をとることが分かってきている。これらの各相間の界面を詳しく調べることによって特異な CO 吸着の原因が分かりつつある。この金属間化合物は、再酸化によって白金と酸化スズに分離するなど可逆的に変化が起きていることが示された。これらの界面での構造変化と、PEFC アノード極としての耐 CO 被毒性の向上に対して、更なる研究が必要である。

次に SOFC について、収束イオンビームを備えた走査電子顕微鏡（SEM）を用いた電極触媒構造の研究を東京大学･笠木教授･鹿園教授と共同研究している。SOFC では、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）を固体電解質に用いニッケルを電極としているが、この YSZ とニッケルを混合させた電極について収束イオンビームを用いて電極をスライスしながら SEM 観察し、3 次元的にニッケル、YSZ、気孔を再構築できる。電子伝導パス、イオン伝導パス、気体拡散がどのようになされているか、SEM 画像を基に数値シミュレーションした。三相界面の長さなど詳細な構造が画像の解析によって直接的に求めることができる。また、失活前後の電極の構造変化を解析することで、失活や水蒸気耐性などの原因を知ることができる。

燃料電池と相界面

江 口 浩 一
京都大学工学研究科
eguchi@sci.kyoto-u.ac.jp

高効率エネルギー利用社会を支える相界面の科学ワークショップ
東京　8月20日, 2010

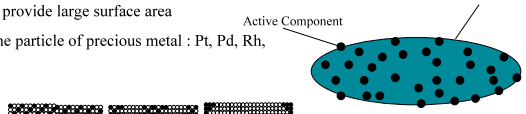
1

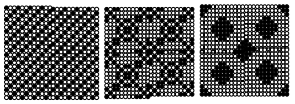
Supported metal catalysts

Porous oxide support　　SiO_2, Al_2O_3, active carbon, zeolite

→ provide large surface area

Fine particle of precious metal : Pt, Pd, Rh,





Pt-SnO_2 Catalyst

Intermetallic compound → Phase separation → Pt-SnO_2

Metal-support interaction

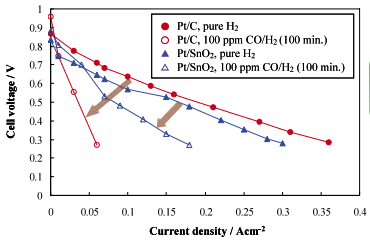
Modification of catalytic activity, Texture of catalyst,

Perimeter Phase, Adsorption of gases, Oxidation-reduction

2

背景

酸化スズ担持白金触媒（Pt/SnO_2触媒）を用いたセルの発電特性



還元雰囲気中200°C熱分解により調製したPt/SnO_2はCO被毒耐性を示す

酸化還元処理を施すと、特異なCO吸着挙動を示す

Fig. Comparison of PEFC cell performance between Pt/SnO_2 and Pt/C. Platinum loading was 1 mg/cm² for anode and cathode.
Anode: Pt/C, Pt/SnO_2 (pyrolysis at 200° C in 10% H_2/N_2)
Cathode: Pt/C
Cell temperature: 75° C

3

CO adsorption on Pt/SnO_2 after reduction at 400℃

Sample (0.10g)	CO uptake /mol
3wt%Pt/SnO_2	0
5wt%Pt/SnO_2	0
10wt%Pt/SnO_2	0
20wt%Pt/SnO_2	0
40wt%Pt/SnO_2	8.6×10^{-8}
50wt%Pt/SnO_2	10×10^{-8}

4

実験

触媒調製(含浸法)

SnO_2 particle* + $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$

↓ impregnation（80°C）

↓ drying（150°C）

↓ calcination（400°C, 0.5 h）

↓ 1wt.% Pt/SnO_2

* calcined at 800°C for 5 h

酸化還元処理

Table Heat-treatment of each sample.

Sample	treatment
No. 1	――――
No. 2	Reduction 1)（90°C, 2 h）
No. 3	Reduction（200°C, 1 h）
No. 4	Reduction（400°C, 0.5 h）
No. 5	Reoxidation 2)（400°C, 0.5 h）

1）Reduction atmosphere : 10% H_2/N_2

2）Oxidation atmosphere : air

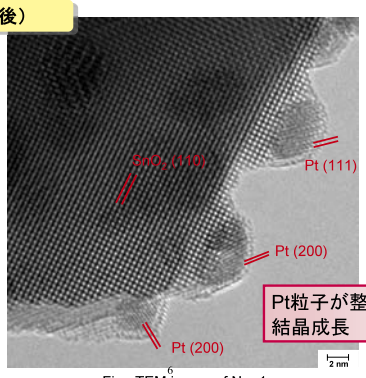
物性測定

- X線回折 (XRD) 測定
- X線光電子分光(XPS)測定
- 電界放射型電子顕微鏡(FE-TEM)観察

5

FE-TEM観察

No. 1（焼成後）



Pt粒子が整合性良く結晶成長

Fig. TEM image of No. 1.

6

還元処理の効果

No. 2（90°C還元）

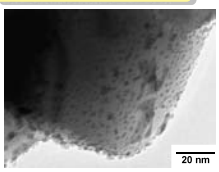


Fig. TEM image of No. 2.

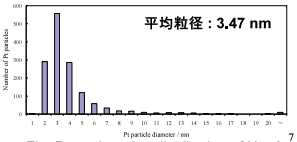


Fig. Pt particle size distribution of No. 2.

No. 3（200°C還元）

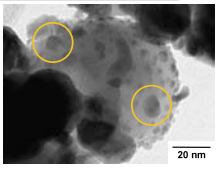


Fig. TEM image of No. 3.

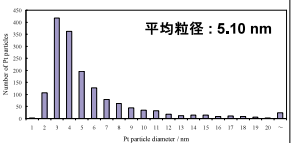


Fig. Pt particle size distribution of No. 3.

凝集により、Pt粒子が成長

7

No. 4（400°C還元）

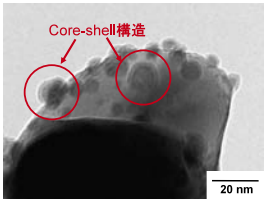


Fig. TEM image of No. 4.

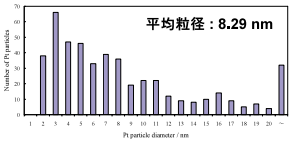


Fig. Pt particle size distribution of No. 4.

Core-shell構造が観察された。
XRD測定結果から、金属間化合物が生成している。

8

再酸化処理の効果

No. 5（400°C再酸化）

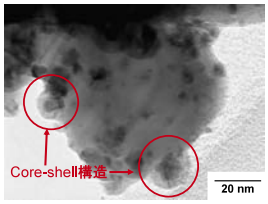


Fig. TEM image of No. 5.

Core-shell構造と、shellの無い粒子の両方が存在。

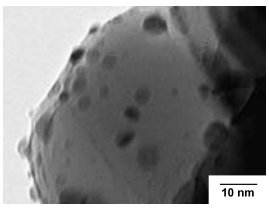


Fig. TEM image of No. 5.

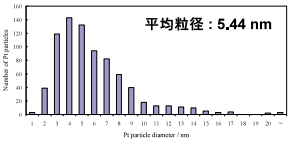


Fig. Pt particle size distribution of No. 5.

9

TEM観察

No. 1（焼成後）

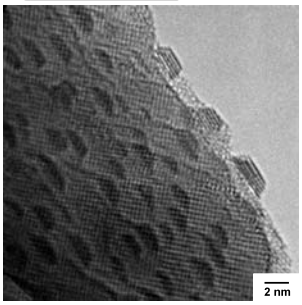


Fig. TEM images of 1.0 wt.% Pt/SnO_2 calcined at 400°C for 0.5 h in air (No. 1).

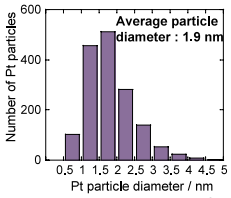


Fig. Pt particle size distribution of No. 1.

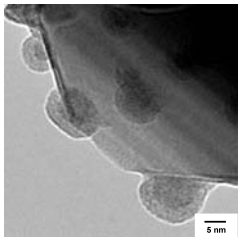
平均粒子径2 nmのPt粒子が高分散していた。

担持量を1wt.%にすると小さなPt粒子が生成。

10

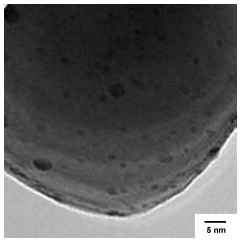
酸化還元処理による再現性

400°C還元 2回目



Average particle diameter : 4.6 nm

400°C再酸化 2回目



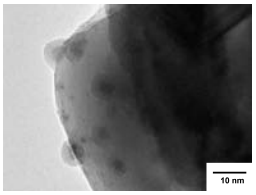
Average particle diameter : 1.8 nm

還元後の酸化処理による金属粒子の再分散は再現性良く起こる。

11

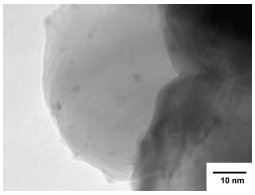
酸化還元処理による再現性

400°C還元 5回目



Average particle diameter : 4.8 nm

400°C再酸化 5回目



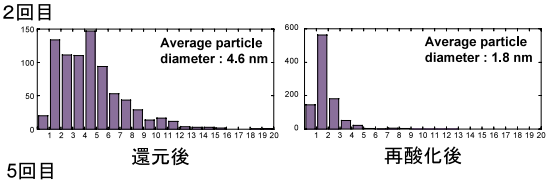
Average particle diameter : 2.3 nm

還元、再酸化を5回繰り返しても、金属粒子の再分散は再現性良く起こる。

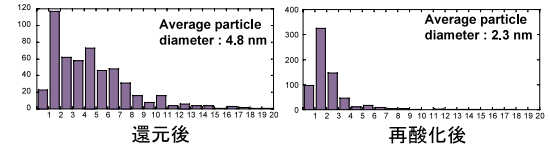
12

還元、再酸化における粒子径分布の変化

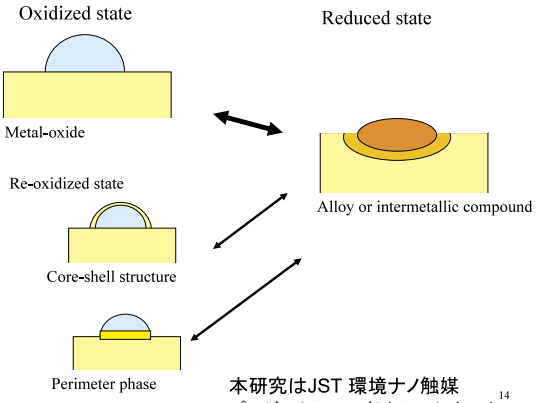
2回目



5回目



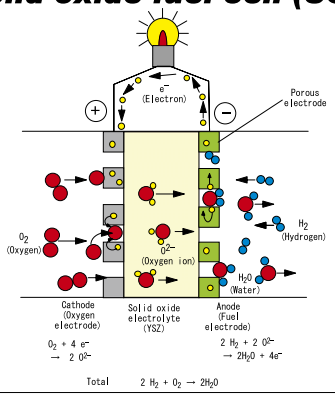
凝集と再分散の再現性が確認された。



本研究はJST 環境ナノ触媒プロジェクトの一部として行なった。

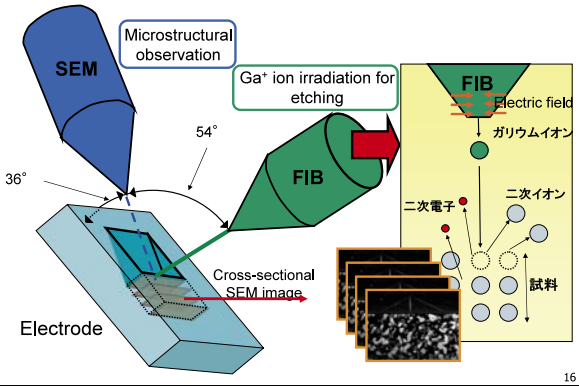
14

Solid oxide fuel cell (SOFC)



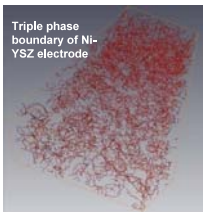
15

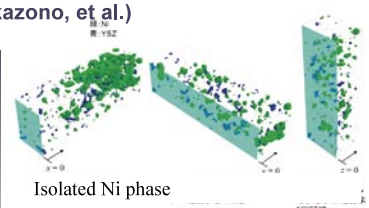
Three dimensional microstructure by FIB-SEM



16

Estimation of physical parameters (Dr. Iwai, Dr. Shikazono, et al.)



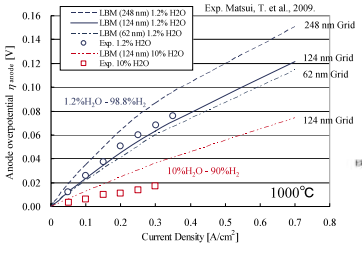


Parameters
- ➢tortuosity factor ➢porosity ➢TPB length
- ➢effective D ➢ effective ionic conductivity
- ➢effective electronic conductivity ➢specific surface area ➢ volume fraction

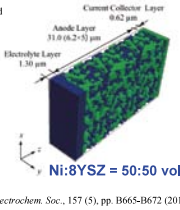
To simulate electrode performance and degradation

17

Predicted Overpotential



Resolution	Effective TPB length [mm/mm³]
248nm	0.885
124nm	1.449
62nm	1.564

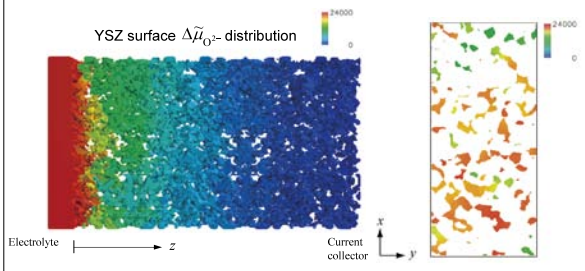


Ni:8YSZ = 50:50 vol.%

Shikazono, N., Kanno, D., Matsuzaki, K., Teshima, H., Sumino, S. and Kasagi, N., *J. Electrochem. Soc.*, 157 (5), pp. B665-B672 (2010).

18

Oxide ion electrochemical potential distribution



1.2 % H_2O — 98.8 % H_2, i = 0.7 A/cm²

z = 1.178 μm cross section

Shikazono, N., Kanno, D., Matsuzaki, K., Teshima, H., Sumino, S. and Kasagi, N., *J. Electrochem. Soc.*, 157 (5), pp. B665-B672 (2010).

19

Degradation behavior in power generation

Ni-YSZ | YSZ | LSM

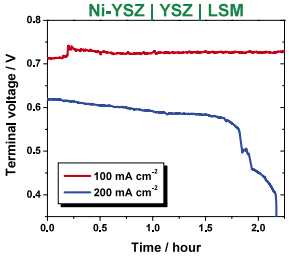


Fig. Time dependence of terminal voltage while drawing a constant current in the power generation process at 1000°C. **Anode gas composition: 40% H_2O - 10% H_2 - N_2 balance atmosphere.**

40% H_2O – 10% H_2 – N_2 balance

@ 100 mA cm^{-2}
No degradation was observed.

@ 200 mA cm^{-2}
Sudden drop of terminal voltage was observed at ca. 1.6 h.

0.6% H_2O – 10% H_2 – N_2 balance

No degradation was observed even after 20 h. (@ 200 mA cm^{-2})

20

FE-SEM observation of Ni-YSZ(50:50 vol.%) before and after discharge

(a) Before discharge in 40%H_2O-60%H_2.

(b) After discharge in 40%H_2O-60%H_2

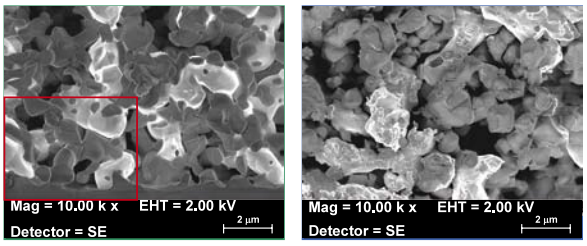
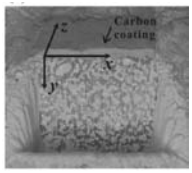
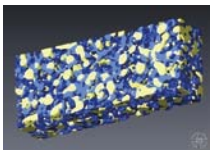


Fig. FE-SEM images of Ni-YSZ anode (a) after reduction at 1000°C for 3 h, (b) after discharge.

21

Quantitative evaluation 3-D reconstruction : degradation by concentrated steam





blue: YSZ, Yellow: Ni

➢As-prepared cermt on YSZ disk

Sample 2 18.600 μm × 8.432 μm × 6.200 μm

TPB density : 2.49 μm/μm³

Table Volume fraction (Ni : YSZ = 50 : 50 vol%)

	Ni	YSZ	Pore	Ni/YSZ
Sample 1	27.4%	25.1%	47.5%	1.09
Sample 2	25.3%	25.1%	49.6%	1.01
Sample 3	24.5%	26.0%	49.5%	0.94

➢Ni-YSZ subjected to discharge under 40%H_2O-H_2

x 27.6 μm × y 9.38 μm × z 13.0 μm (sample1)

TPB density : 1.68 μm/μm³ (sample 1)

1.66 μm/μm³ (sample 2)

	Ni	YSZ	Pore	Ni/YSZ
Sample 1	23.6%	25.4%	51.0%	0.93
Sample 2	23.2%	24.1%	52.7%	0.96

22

Microstructural observation at LSM/YSZ interface

Ni-YSZ (Ni:YSZ = 47:53 vol.%) | YSZ | $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.97}MnO_3$

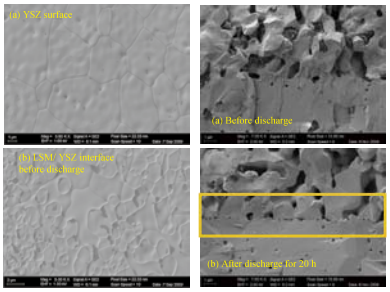


Fig. FE-SEM images of (a) YSZ surface and (b) LSM/ YSZ interface before discharge.

Current density : 0.3 A/cm²
Current loading time : 20 h
Anode gas : 97% H_2-3% H_2O
Cathode gas : O_2
Temperature : 1000 °C

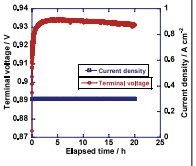
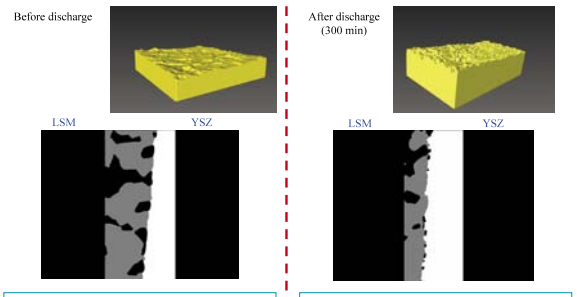


Fig. SEM images of cross section of LSM electrode at electrode/electrolyte interface (a)before and (b)after discharge at 0.3 A cm^{-2} for 20 h.

23

LSM/YSZ interface



TPB-length = 132.82 μm
TPB-length / Surface area$_{YSZ}$ = 1.26 μm/ μm²
Active TPB-length/ Surface area$_{YSZ}$ = 1.26 μm/ μm²
Roughness factor = 1.09

TPB-length = 244.98 μm
TPB-length / Surface area$_{YSZ}$ = 1.72 μm/ μm²
Active TPB-length/ Surface area$_{YSZ}$ = 1.35 μm/ μm²
Roughness factor = 1.51

24

2．4　不均一系触媒および光触媒における相界面の役割と重要性

堂免一成（東京大学大学院工学系研究科　教授）

触媒反応は相界面現象を用いるものであり、エネルギー問題において大変重要である。以下、熱触媒と光触媒について紹介する。

アンモニアは年 1 億 5000 万トンほど生産され、大半は農業用の合成肥料として人類の生活を支えている。このアンモニア合成触媒として、二重促進鉄触媒が古くから用いられてきた。Ertl 教授らをはじめとする多くの表面科学者によって、鉄の各結晶面の活性の差異が明らかになり、原子スケールで触媒活性がどのように発現するかがわかってきている。近年は、マイクロキネティックスという表面科学的手法により得られる表面素反応の速度論的パラメーターや、計算機化学によって求められる物理化学パラメーターに基づいてマクロスコピックな反応工学計算を行う手法が可能になってきており、表面科学的な微視的なキネティックスからプラントに至るマルチスケールでの化学工学的なシミュレーションが可能になるところまで、触媒化学は進展している。

光触媒による太陽光を用いた水の全分解からの水素製造は、堂免らが約 30 年前より研究を進めているもので、日本独自の技術であり高い評価を得ている。近年、諸外国において太陽光から化学エネルギーを得る研究に巨額の投資が行われている。太陽エネルギーで人類が使用しているエネルギーを賄うとすると、数 10 平方キロメートルの受光面積のプラントを地球上の数万か所に建築する必要がある。太陽電池など製造プロセスが高価なものは、このような大規模な応用にはあまり適当でないと考えられる。光触媒は粉を水に懸濁させただけか、板やフィルム上に塗布しただけのものから水素を製造できるので、明らかに大規模展開に有利である。また、エネルギーの貯蔵や輸送、また化成品製造を考えると、太陽エネルギーを化学エネルギーへ直接変換して化学物質を作り出すことには深い意義がある。水素は有機ハイドライドで貯蔵・輸送したり、窒素と反応させアンモニアに変換したり、二酸化炭素と反応させてメタノールやさらに高級な有機物質に変換できる。

これまでの光触媒は酸化物を中心としたもので、紫外光でしか水分解できないものであった。堂免らのグループは窒化物材料に着目し、GaN と ZnO の固溶体光触媒が可視光で水を分解する最高活性の光触媒であることを見出した。この同位体効果反応や活性化エネルギーを精査することからキネティックスを解明した。また、光触媒は適切な表面修飾がなされていないと十分な性能が発現しないが、水素と酸素から水への逆反応を防ぎながら水素・酸素を生成する反応機構が、分光化学的検討によって明らかとなっている。

平成22年8月20-21日：

「高効率エネルギー利用社会を支える相界面の科学」ワークショップ

不均一系触媒および光触媒における相界面の役割と重要性

堂免一成
東京大学大学院工学系研究科
化学システム工学専攻

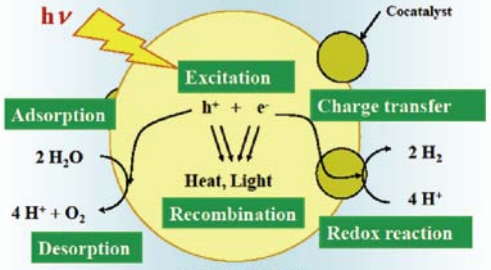
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

内容

1. 固体触媒（気-固界面）
   - ・アンモニア合成触媒
   - ・金触媒
2. 光触媒による水分解（液-固界面）
   - ・概論
   - ・キネティックス
   - ・バルクの制御
   - ・水素生成サイトの相界面
   - ・酸素生成サイトの相界面
   - ・活性サイトとバルク相界面における電子ダイナミクス

Chemical System Engineering
The University of Tokyo

Reaction scheme of water splitting on heterogeneous photocatalysts



Chemical System Engineering
The University of Tokyo

Reaction rate of photocatalytic water splitting

$$v_{react} \approx \begin{cases} \sqrt{\dfrac{w K_{e1} K_{e2} k_H k_O \alpha I}{k_r}} & \text{light intensity : high} \\ & \text{cocatalyst loading : small} \\ \dfrac{k_O \alpha I}{k_r [e^-_{dark}]} & \text{light intensity : low} \\ & \text{cocatalyst loading : large} \end{cases}$$

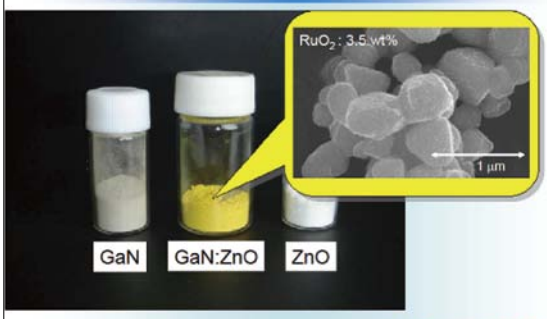
under sunlight (AM1.5)

Strategies to improve photocatalytic activity

- Suppressing quasi-first-order recombination ($k_r[e^-_{dark}]$)
- Facilitating O_2 evolution reaction (k_O)

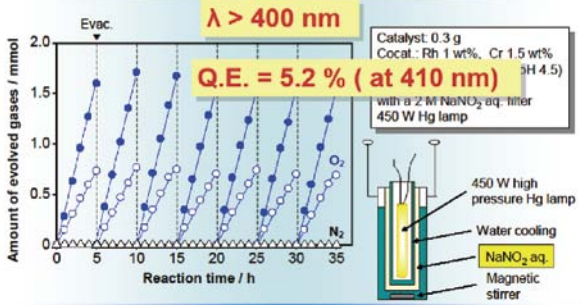
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

RuO_2-loaded GaN:ZnO solid solution

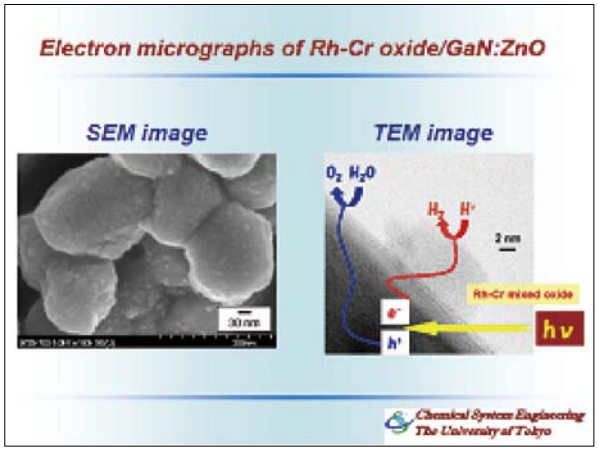


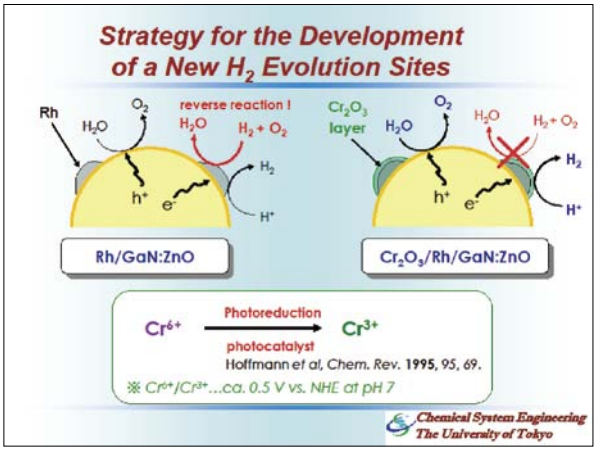
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

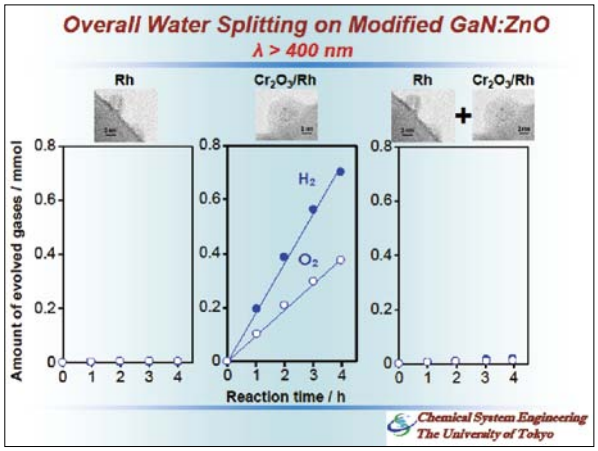
Visible Light-Driven Overall Water Splitting on Rh-Cr oxide/GaN:ZnO

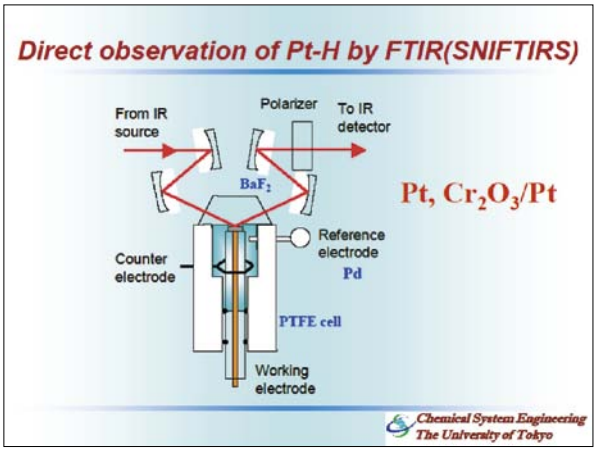


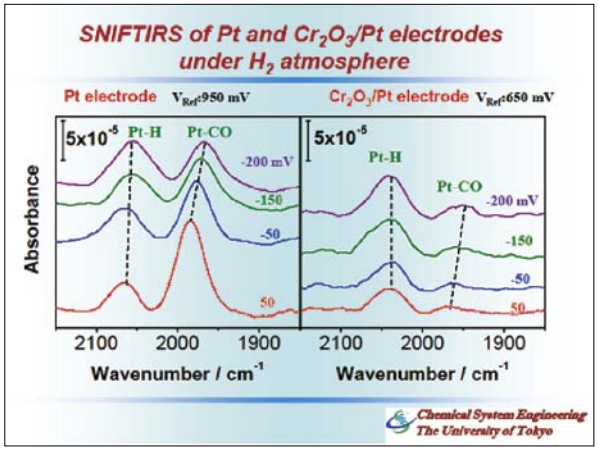
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

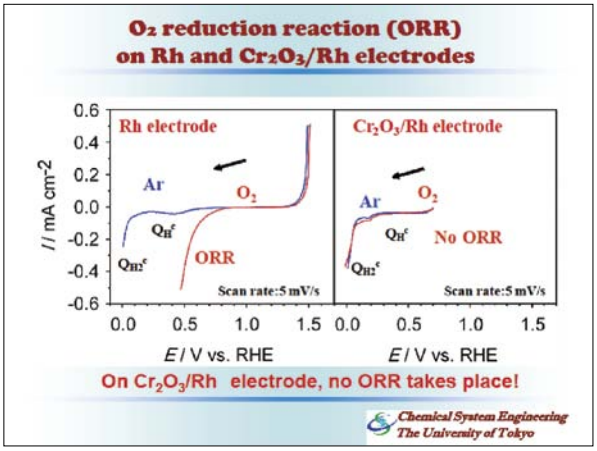

Electron micrographs of Rh-Cr oxide/GaN:ZnO
SEM image
TEM image
Rh-Cr mixed oxide
hν
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

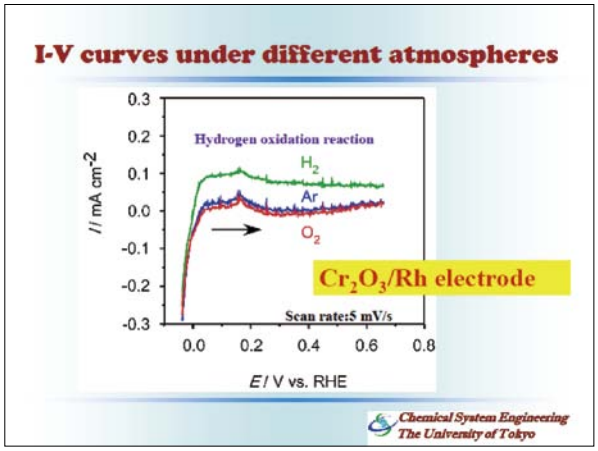

Strategy for the Development
of a New H2 Evolution Sites
reverse reaction !
Rh/GaN:ZnO
Cr2O3/Rh/GaN:ZnO
Photoreduction
photocatalyst
Hoffmann et al, Chem. Rev. 1995, 95, 69.
※ Cr6+/Cr3+...ca. 0.5 V vs. NHE at pH 7
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

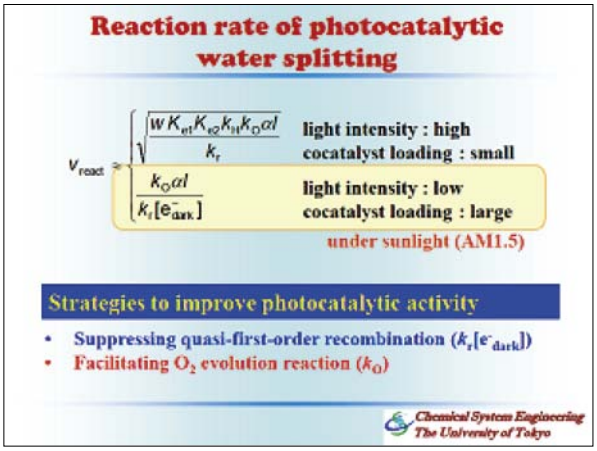

Overall Water Splitting on Modified GaN:ZnO
λ > 400 nm
Rh
Cr2O3/Rh
Amount of evolved gases / mmol
Reaction time / h
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

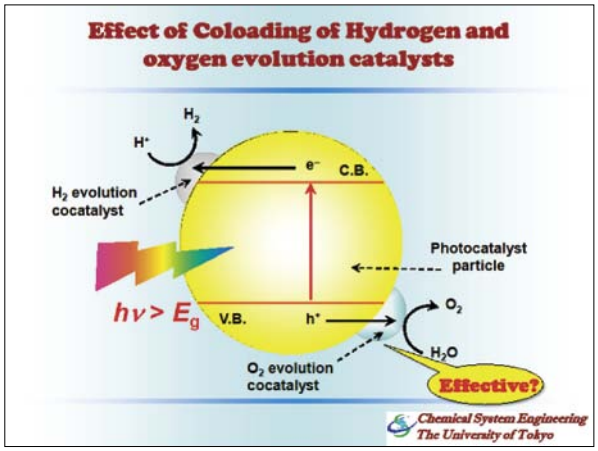

Direct observation of Pt-H by FTIR(SNIFTIRS)
From IR source
Polarizer
To IR detector
BaF2
Pt, Cr2O3/Pt
Reference electrode
Pd
Counter electrode
PTFE cell
Working electrode
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

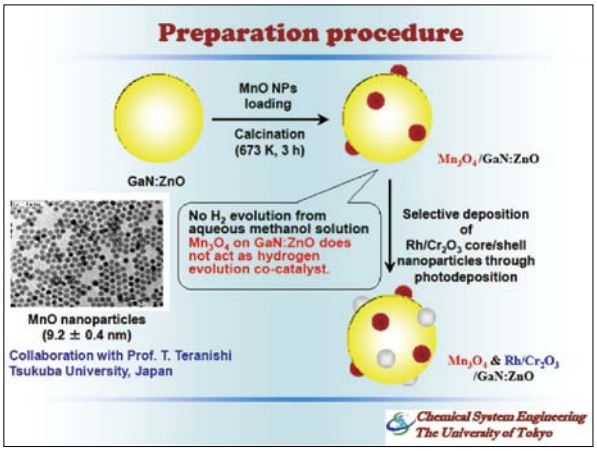

SNIFTIRS of Pt and Cr2O3/Pt electrodes
under H2 atmosphere
Pt electrode
Cr2O3/Pt electrode
Pt-H
Pt-CO
Absorbance
Wavenumber / cm-1
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

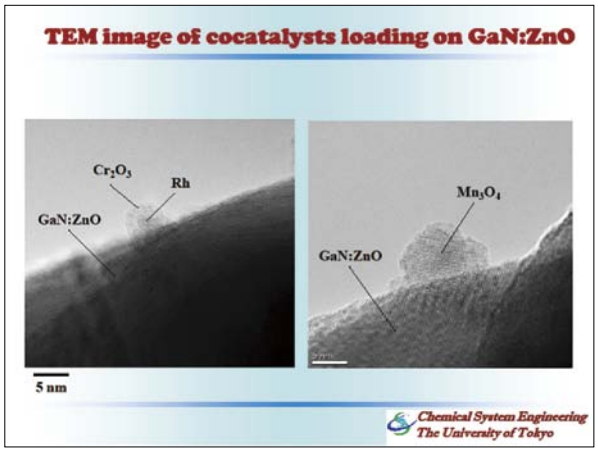

O2 reduction reaction (ORR)
on Rh and Cr2O3/Rh electrodes
Rh electrode
Cr2O3/Rh electrode
Ar
O2
ORR
No ORR
Scan rate:5 mV/s
E / V vs. RHE
On Cr2O3/Rh electrode, no ORR takes place!
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

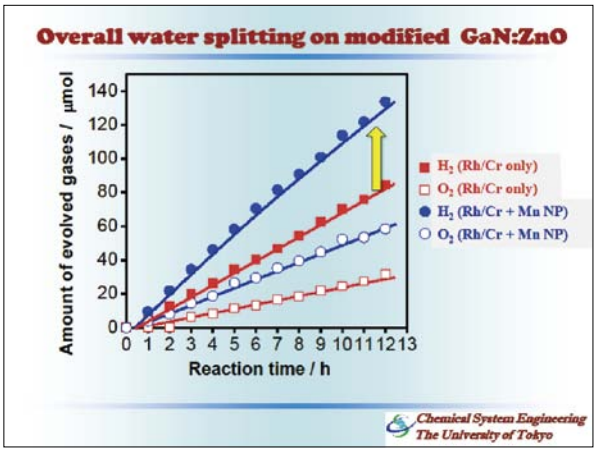

I-V curves under different atmospheres
Hydrogen oxidation reaction
H2
Ar
O2
Cr2O3/Rh electrode
Scan rate:5 mV/s
/ / mA cm-2
E / V vs. RHE
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

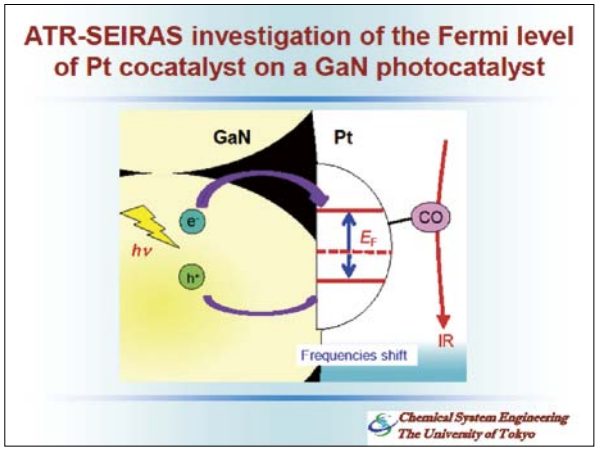

Reaction rate of photocatalytic water splitting
light intensity : high
cocatalyst loading : small
light intensity : low
cocatalyst loading : large
under sunlight (AM1.5)
Strategies to improve photocatalytic activity
Suppressing quasi-first-order recombination
Facilitating O2 evolution reaction
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

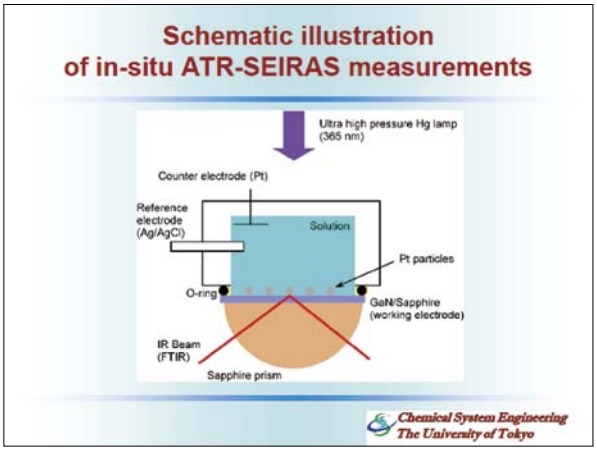

Effect of Coloading of Hydrogen and oxygen evolution catalysts
H2
H+
e−
C.B.
H2 evolution cocatalyst
Photocatalyst particle
hν > Eg
V.B.
h+
O2
H2O
O2 evolution cocatalyst
Effective?
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

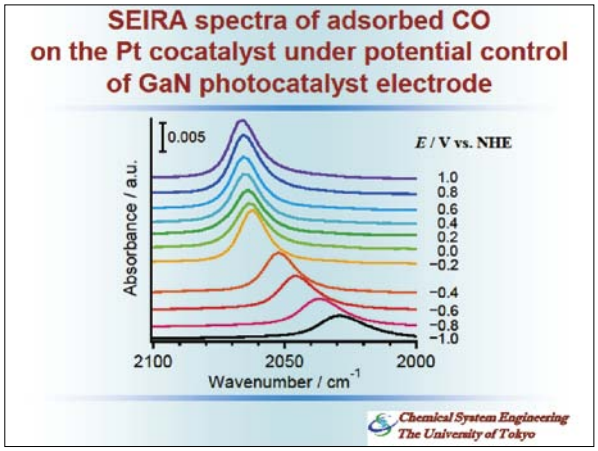

Preparation procedure
MnO NPs loading
Calcination (673 K, 3 h)
GaN:ZnO
Mn3O4/GaN:ZnO
No H2 evolution from aqueous methanol solution
Mn3O4 on GaN:ZnO does not act as hydrogen evolution co-catalyst.
Selective deposition of Rh/Cr2O3 core/shell nanoparticles through photodeposition
MnO nanoparticles (9.2 ± 0.4 nm)
Collaboration with Prof. T. Teranishi
Tsukuba University, Japan
Mn3O4 & Rh/Cr2O3 /GaN:ZnO
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

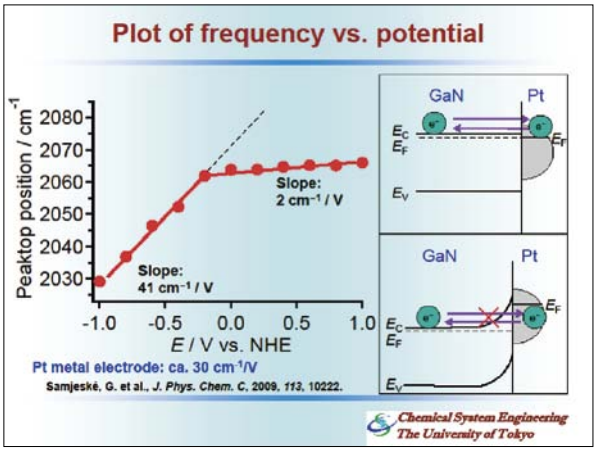

TEM image of cocatalysts loading on GaN:ZnO
Cr2O3
Rh
GaN:ZnO
Mn3O4
GaN:ZnO
5 nm
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

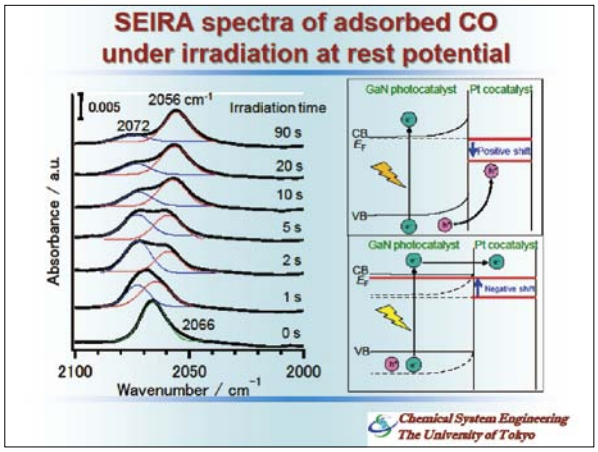

Overall water splitting on modified GaN:ZnO
Amount of evolved gases / μmol
Reaction time / h
H2 (Rh/Cr only)
O2 (Rh/Cr only)
H2 (Rh/Cr + Mn NP)
O2 (Rh/Cr + Mn NP)
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

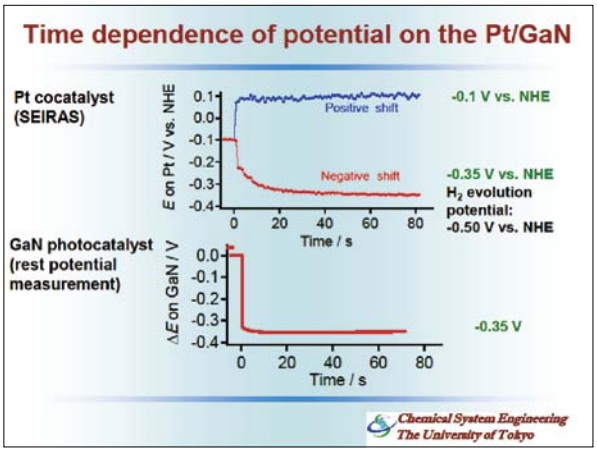

ATR-SEIRAS investigation of the Fermi level of Pt cocatalyst on a GaN photocatalyst
GaN
Pt
e⁻
hν
h⁺
E_F
CO
IR
Frequencies shift
Chemical System Engineering
The University of Tokyo


Schematic illustration of in-situ ATR-SEIRAS measurements
Ultra high pressure Hg lamp (365 nm)
Counter electrode (Pt)
Reference electrode (Ag/AgCl)
Solution
Pt particles
O-ring
GaN/Sapphire (working electrode)
IR Beam (FTIR)
Sapphire prism
Chemical System Engineering
The University of Tokyo


SEIRA spectra of adsorbed CO on the Pt cocatalyst under potential control of GaN photocatalyst electrode
0.005
E / V vs. NHE
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
−0.2
−0.4
−0.6
−0.8
−1.0
Absorbance / a.u.
2100
2050
2000
Wavenumber / cm⁻¹
Chemical System Engineering
The University of Tokyo


Plot of frequency vs. potential
Peaktop position / cm⁻¹
2080
2070
2060
2050
2040
2030
Slope:
2 cm⁻¹ / V
Slope:
41 cm⁻¹ / V
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
E / V vs. NHE
Pt metal electrode: ca. 30 cm⁻¹/V
Samjeské, G. et al., J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 10222.
GaN
Pt
E_C
E_F
E_V
Chemical System Engineering
The University of Tokyo


SEIRA spectra of adsorbed CO under irradiation at rest potential
0.005
2056 cm⁻¹
2072
2066
Irradiation time
90 s
20 s
10 s
5 s
2 s
1 s
0 s
Absorbance / a.u.
2100
2050
2000
Wavenumber / cm⁻¹
GaN photocatalyst
Pt cocatalyst
CB
E_F
VB
Positive shift
Negative shift
Chemical System Engineering
The University of Tokyo


Time dependence of potential on the Pt/GaN
Pt cocatalyst (SEIRAS)
E on Pt / V vs. NHE
0.1
0.0
−0.1
−0.2
−0.3
−0.4
Positive shift
Negative shift
0
20
40
60
80
Time / s
-0.1 V vs. NHE
-0.35 V vs. NHE
H_2 evolution potential:
-0.50 V vs. NHE
GaN photocatalyst (rest potential measurement)
ΔE on GaN / V
0.0
−0.1
−0.2
−0.3
−0.4
0
20
40
60
80
Time / s
-0.35 V
Chemical System Engineering
The University of Tokyo

2．5　二次電池と相界面

本間格（東北大学　多元物質科学研究所　教授）

二次電池は、携帯電話やノートパソコン等、携帯 IT 機器の電源として 90 年代前半から産業界に入り、既に身近な存在となっている。近年、低炭素社会実現への重要技術として電気自動車向けの大容量二次電池の必要性が高まってきているのに加え、風力発電や太陽光発電など再生可能エネルギーの負荷平準化のための要素技術としても大きくクローズアップされ、国際的にその重要性は格段に高まってきている。二次電池に関する重要研究開発課題と相界面科学との関連性について、以下報告する。

二次電池の性能指標として重要となるのは、エネルギー密度、パワー密度、サイクル特性、信頼性、安全性、低コスト等であり、さらに希少金属を使わないという観点も資源戦略上非常に重要である。リチウムイオン電池は、過去の長い研究開発の歴史の中から生き残ってきた有力技術である。最も重要な相界面は、主に電極表面と電解質の接する界面であり、化学的な視点と物理的な視点双方からのアプローチが重要である。

高エネルギー密度化へのアプローチとして、電位が大きく取れる新たな電極材料を探索するアプローチは、古典的だが現在でも続けられているストラテジーである。一電子反応を二電子反応にする、あるいは三電子反応にするなどの戦略も古くから試みられている。究極の二次電池は、燃料電池と同じように、空気中の酸素を活物質として使うのが理想である。金属空気電池は理論的には最大のエネルギー密度が期待されている。仮にリチウムと酸素の空気電池が実現したとすると、事実上ガソリン車と同程度のエネルギー密度になる。

最近、固体の硫黄が通常の電極に比べて 10 倍程度容量が大きいということで、非常に期待されている。反面、固体の硫黄は絶縁体であり、電極反応速度は非常に遅い。従って、そういう課題をクリアするために、最近の研究例ではメソポーラスカーボンという非常に被表面積の大きいナノ構造カーボンに硫黄を担持し、固体と固体の界面の面積を増やすことによって電極反応速度を上げ、硫黄を何とか使いこなそうというような試みもある。硫黄は自然界に多く存在し、安価ということで、実際にナトリウムサルファー電池は実用になっている。

相界面の物理的なアプローチに注目すると、電極と電解質の間に出来る高抵抗の界面層の原因を、イオンの化学ポテンシャル差を起源とする空間電荷層モデルを使って解析し、高抵抗層の抑制に結びつけた例がある。化学者が意外と気づかない物理的なアプローチで問題解決の糸口がつかめることがある。近年、人工的なナノ空間構造材料を電極に応用し、イオン伝導度を飛躍的に高める研究も盛んになっているが、これまで実験室レベルの研究段階であったものが、量産レベルの製造技術に移行しつつある諸外国の事例もあり、今後の急速な発展が期待される。

高効率エネルギー利用社会を支える相界面の科学ワークショップ

平成22年8月20日（土）東京グリーンパレス

二次電池と相界面

講演内容

1. リチウム二次電池技術の現状

2. リチウム二次電池における相界面
2-1. 化学的界面
2-2. 物理的界面
2-3. 移動相界面

東北大学　多元物質科学研究所
本間　格

電極反応における相界面と電荷移動過程

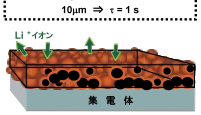
出力密度を決める重要な電荷移動過程

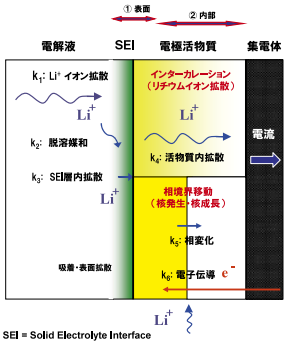
① 電極／電解質の界面
リチウムイオンの脱溶媒和
SEI 形成／空間電荷層
擬似容量（キャパシタ）

② 電極活物質内の界面
イオン拡散（インターカレーション）
相境界移動（２相共存反応）

電極活物質の固体内イオン拡散速度
D_{solid}=10^{-13} cm^2/s,　3 nm ⇒ τ = 1 s

多孔電極の電解液内イオン拡散速度
D_{pore}=10^{-6}cm^2/s,
10μm ⇒ τ = 1 s

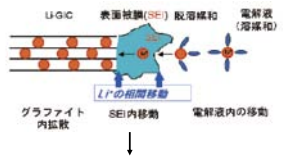




SEI = Solid Electrolyte Interface

SEI表面での電荷移動

グラファイトと有機系電解液との界面電荷移動



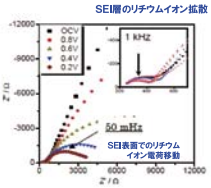
SEI表面でのリチウムイオンの脱溶媒過程が律速段階

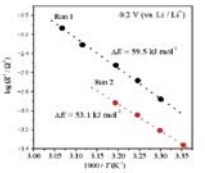
solvent	E_a	ΔE_a	$\Delta(-H)$
EC	46.7	6.8	6.4
PC	53.3	18.3	18.5
DMSO	71.8	observed	calculated

各溶媒での活性化エネルギー（実験値）と第一溶媒和エネルギー計算値との比較

小久見　善八　JST報告書より
「エネルギーの効率的変換を目指した界面イオン移動の解明」

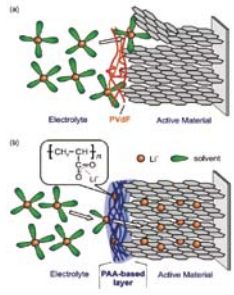
SEI層のリチウムイオン拡散





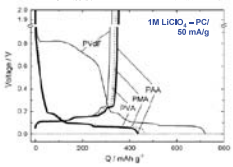
人工的なSEI形成の研究例

グラファイトとPC系有機系電解液との界面電荷移動

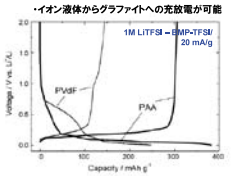


人工的SEI界面形成によりPCおよびイオン液体からのリチウムイオンの脱溶媒（と充放電）が可能

・PC系電解液からグラファイトへの充放電が可能



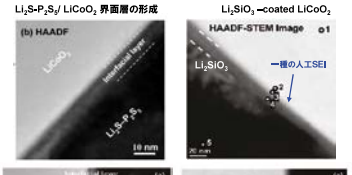
・イオン液体からグラファイトへの充放電が可能

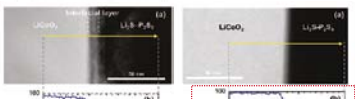


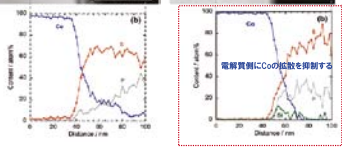
S. Komaba et al., *J. Power Sources*, 195 (2010) 6069

固体界面の安定化と低抵抗化ー2

Li_2S-P_2S_5/ $LiCoO_2$ 界面層の形成

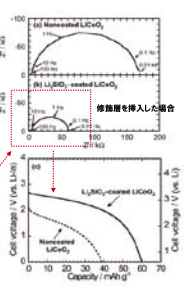






Li_2SiO_3 –coated $LiCoO_2$

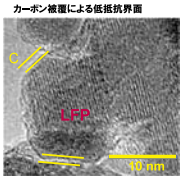
界面修飾層（Li_2SiO_3）の挿入で化学的安定で低抵抗な固体界面を形成できる



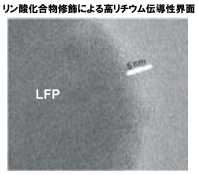
大府大、辰巳砂先生
Chem. Mater. 2010, 22, 949

固体界面の安定化と低抵抗化－3

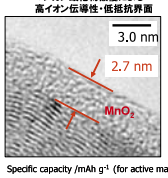
カーボン被覆による低抵抗界面

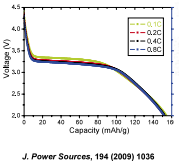


リン酸化合物修飾による高リチウム伝導性界面

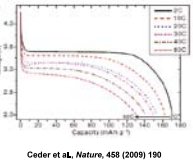


マンガン酸化物被覆による高イオン伝導性・低抵抗界面



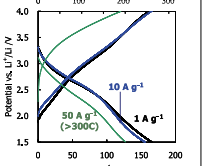


J. Power Sources, 194 (2009) 1036



Ceder et al., *Nature*, 458 (2009) 190

Specific capacity /mAh g^{-1} (for active material)



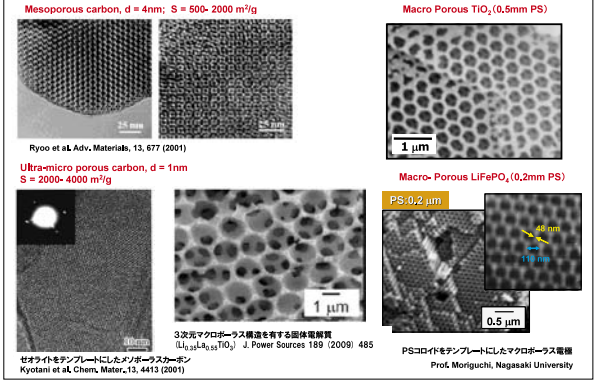
Specific capacity /mAh g^{-1} (for composite)

→ 界面修飾による高速充放電型の電極界面の形成

J. Power Sources, 125, 85 (2004)
Electrochemical and Solid State Letters, 8, A253 (2005)

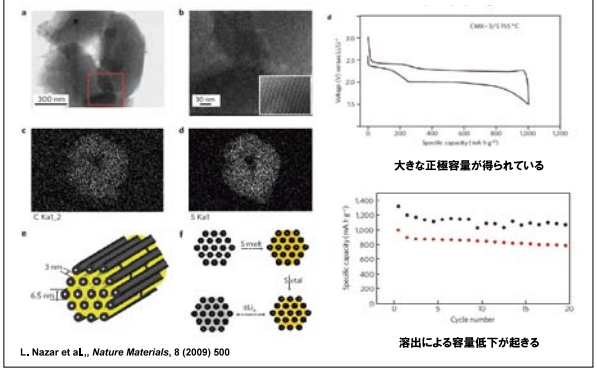
固体界面の安定化と低抵抗化－4

ナノ電極の三次元化 → 電極反応面積を増やして低抵抗化（高容量化・高出力化）

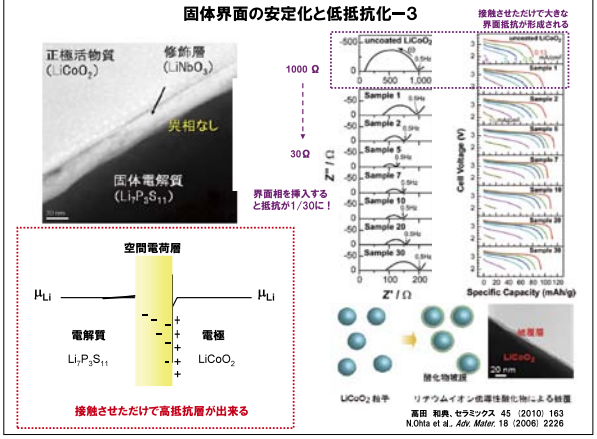


固体界面の安定化と低抵抗化－5

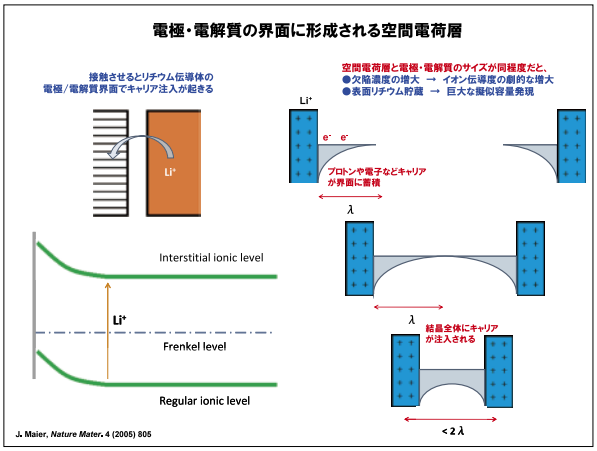
3次元ナノ構造により固体硫黄（S）の電極反応速度は向上するが安定性に課題が残る



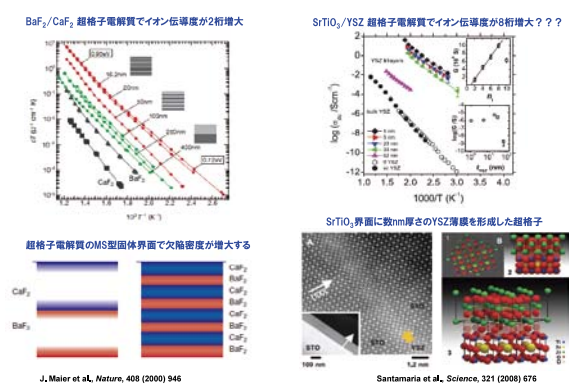
固体界面の安定化と低抵抗化－3



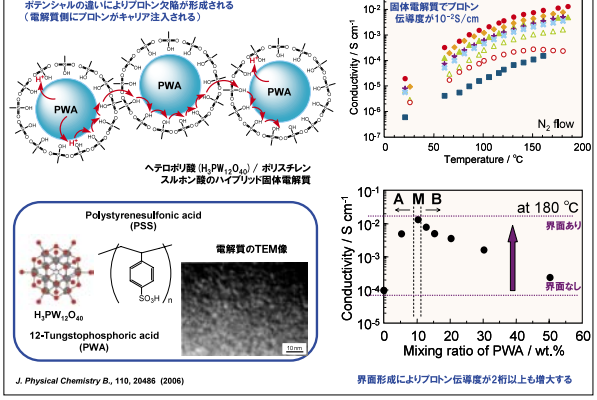
電極・電解質の界面に形成される空間電荷層

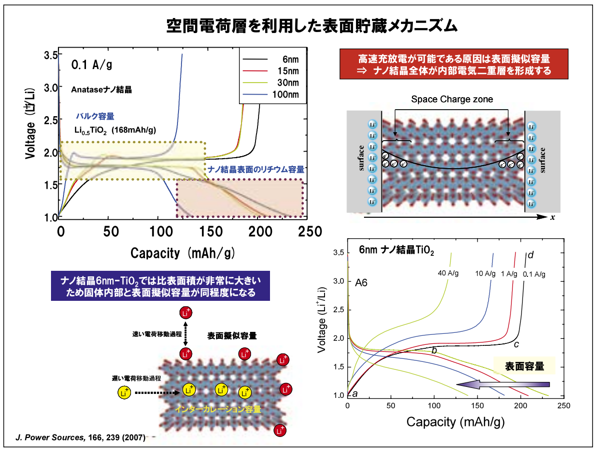


界面に形成される空間電荷層を利用した固体電解質のナノ物性
― ナノイオニクス ―

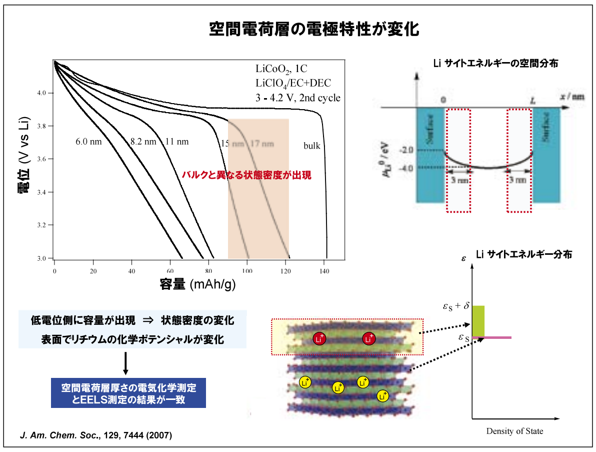


固体ヘテロ界面を利用した高プロトン伝導性電解質の設計

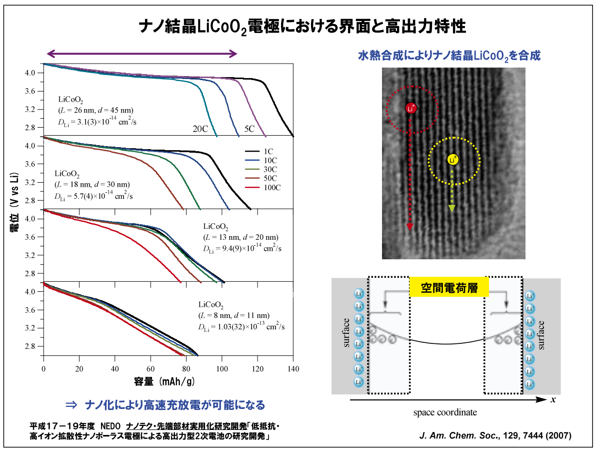




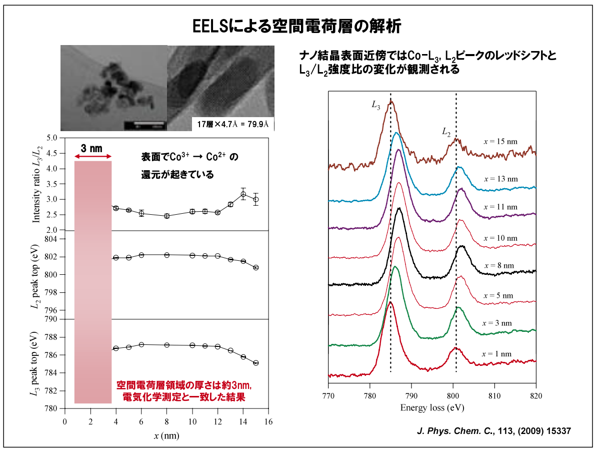
空間電荷層を利用した表面貯蔵メカニズム
0.1 A/g
Anataseナノ結晶
6nm
15nm
30nm
100nm
バルク容量
$Li_{0.5}TiO_2$ (168mAh/g)
ナノ結晶表面のリチウム容量
Voltage (V/Li)
Capacity (mAh/g)
高速充放電が可能である原因は表面擬似容量
⇒ ナノ結晶全体が内部電気二重層を形成する
Space Charge zone
surface
ナノ結晶6nm-TiO_2では比表面積が非常に大きいため固体内部と表面擬似容量が同程度になる
表面擬似容量
インターカレーション容量
6nm ナノ結晶TiO_2
40 A/g
10 A/g
1 A/g
0.1 A/g
表面容量
Voltage (Li⁺/Li)
Capacity (mAh/g)
J. Power Sources, 166, 239 (2007)



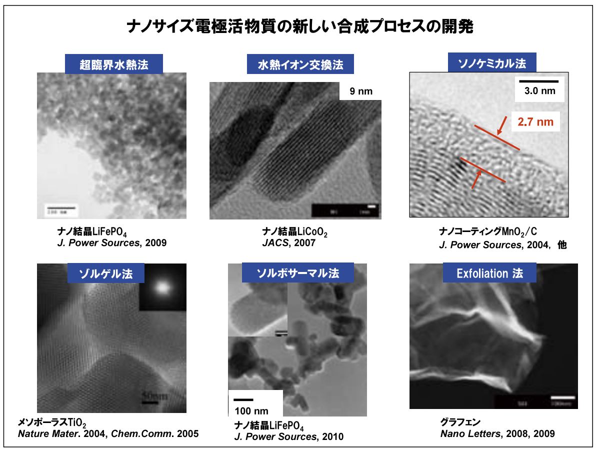
空間電荷層の電極特性が変化
$LiCoO_2$, 1C
$LiClO_4$/EC+DEC
3 - 4.2 V, 2nd cycle
6.0 nm
8.2 nm
11 nm
15 nm
17 nm
bulk
バルクと異なる状態密度が出現
電位 (V vs Li)
容量 (mAh/g)
Li サイトエネルギーの空間分布
Surface
3 nm
Li サイトエネルギー分布
低電位側に容量が出現 ⇒ 状態密度の変化
表面でリチウムの化学ポテンシャルが変化
空間電荷層厚さの電気化学測定とEELS測定の結果が一致
Density of State
J. Am. Chem. Soc., 129, 7444 (2007)



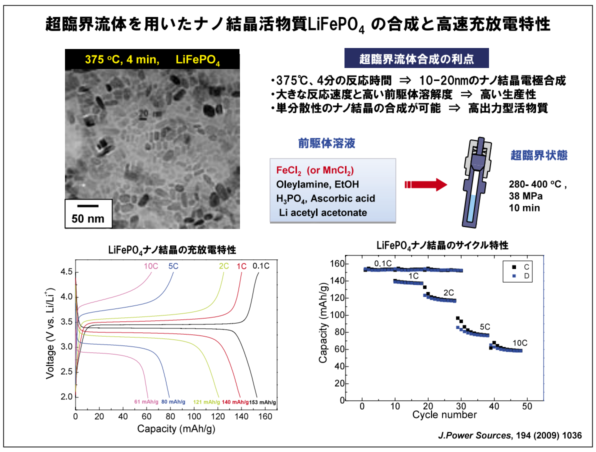
ナノ結晶$LiCoO_2$電極における界面と高出力特性
$LiCoO_2$
20C
5C
1C
10C
30C
50C
100C
電位 (V vs Li)
容量 (mAh/g)
水熱合成によりナノ結晶$LiCoO_2$を合成
空間電荷層
surface
space coordinate
⇒ ナノ化により高速充放電が可能になる
平成17－19年度 NEDO ナノテク・先端部材実用化研究開発「低抵抗・高イオン拡散性ナノポーラス電極による高出力型2次電池の研究開発」
J. Am. Chem. Soc., 129, 7444 (2007)



EELSによる空間電荷層の解析
17層×4.7Å = 79.9Å
ナノ結晶表面近傍ではCo-L_3, L_2ピークのレッドシフトとL_3/L_2強度比の変化が観測される
3 nm
表面でCo^{3+} → Co^{2+} の還元が起きている
空間電荷層領域の厚さは約3nm.
電気化学測定と一致した結果
x (nm)
Energy loss (eV)
J. Phys. Chem. C., 113, (2009) 15337



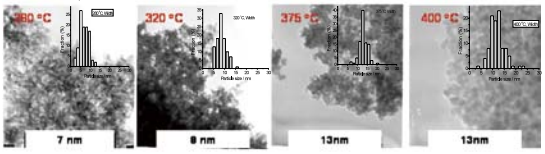
ナノサイズ電極活物質の新しい合成プロセスの開発
超臨界水熱法
ナノ結晶$LiFePO_4$
J. Power Sources, 2009
水熱イオン交換法
9 nm
ナノ結晶$LiCoO_2$
JACS, 2007
ソノケミカル法
3.0 nm
2.7 nm
ナノコーティングMnO_2/C
J. Power Sources, 2004, 他
ゾルゲル法
メソポーラスTiO_2
Nature Mater. 2004, Chem.Comm. 2005
ソルボサーマル法
100 nm
ナノ結晶$LiFePO_4$
J. Power Sources, 2010
Exfoliation 法
グラフェン
Nano Letters, 2008, 2009



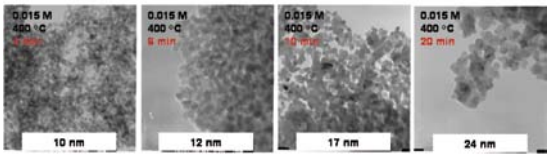
超臨界流体を用いたナノ結晶活物質$LiFePO_4$ の合成と高速充放電特性
375 °C, 4 min, $LiFePO_4$
50 nm
超臨界流体合成の利点
・375℃、4分の反応時間 ⇒ 10−20nmのナノ結晶電極合成
・大きな反応速度と高い前駆体溶解度 ⇒ 高い生産性
・単分散性のナノ結晶の合成が可能 ⇒ 高出力型活物質
前駆体溶液
$FeCl_2$ (or $MnCl_2$)
Oleylamine, EtOH
H_3PO_4, Ascorbic acid
Li acetyl acetonate
超臨界状態
280- 400 °C ,
38 MPa
10 min
$LiFePO_4$ナノ結晶の充放電特性
10C
5C
2C
1C
0.1C
Voltage (V vs. Li/Li⁺)
Capacity (mAh/g)
$LiFePO_4$ナノ結晶のサイクル特性
Capacity (mAh/g)
Cycle number
J.Power Sources, 194 (2009) 1036

サイズと界面の精密制御 → ナノ結晶$LiMnPO_4$の超臨界水熱合成

$LiMnPO_4$ ナノ結晶サイズ分布の合成温度依存性 → 温度上昇でサイズも増加



$LiMnPO_4$ ナノ結晶サイズ分布の合成時間依存性 → 時間増大でサイズも増加

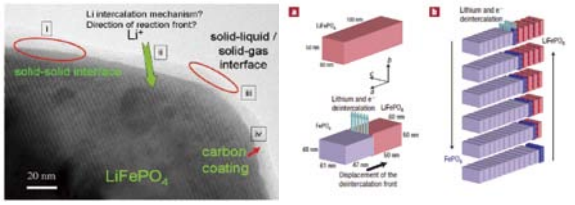


submitted, 2010

電極活物質内部に形成される相界面

熱力学的安定な2相境界の界面が電気化学的に可逆移動する

絶縁性の電極活物質$LiFePO_4$の表面をカーボンナノ薄膜コーティングすることにより電極の電子導電性の向上とリチウム活性の向上が実現する。



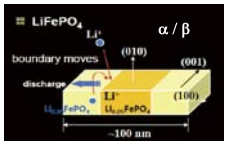
Basic Research Needs for Electrical Energy Storage, DOE 2007

C.Delmas et al., *Nature Mater.* 7, 665 (2008)

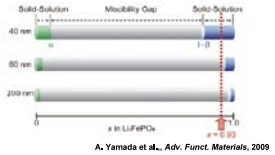
$LiFePO_4$の電極反応のモデル。熱力学的安定な2相が共存してリチウムの挿入・脱離に伴い相境界が可逆的に移動する。

Li_xFePO_4（0<x<1）の相図と2相共存型電極反応

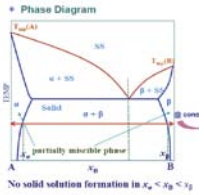
固溶限が広がり2相境界の界面エネルギー（α/β）が減少して相境界移動が高速化する（相境界移動の活性化エネルギーが低下する）

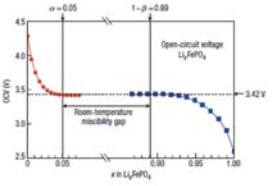


Nazar, SSI-17, 2009



A. Yamada et al., *Adv. Funct. Materials*, 2009



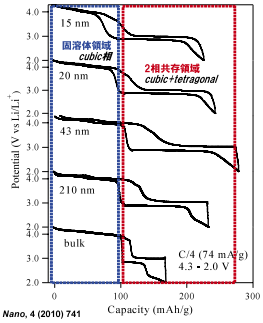


A.Yamada et al., *Nature Materials*, 2006

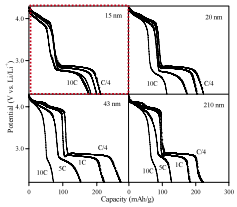
ナノ化により相境界移動が容易になる （$LiMn_2O_4$）

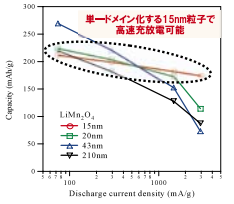
◇ナノサイズ化により高容量と高出力化を同時に達成
◇粒子径43nm以下で、$Li_1Mn_2O_4$→$Li_2Mn_2O_4$の容量が利用可能
◇活物質基準で5.6kW/kg、560Wh/kgを発現

2相共存型電極（$LiMn_2O_4$）のナノサイズ効果



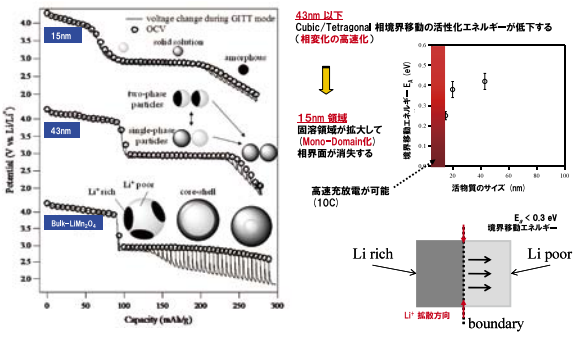
ACS Nano, 4 (2010) 741





ナノサイズ効果で相界面が消失する

移動相界面の活性化エネルギー低下や消失により電極反応速度が向上する



43nm 以下
Cubic/Tetragonal 相境界移動の活性化エネルギーが低下する
（相変化の高速化）

15nm 領域
固溶領域が拡大して
(Mono-Domain化)
相界面が消失する

高速充放電が可能
(10C)

2相共存型電極反応では相界面が消失して高容量化・高出力化が起きる

まとめ

【社会的なインパクト】
高性能二次電池の開発はハイブリッド・電気自動車（さらに太陽光発電・風力発電）の市場導入を加速させるため温暖化対策効果が大きく、また産業競争力を向上させる。近未来に大きな市場拡大が予想されている。

【重要研究課題】
高容量・高出力型の二次電池技術の獲得には物質科学のイノベーションが必要であり、特に電荷移動過程を支配する相界面の理解が重要である。
ナノサイエンス、新物質と新システム研究の同時展開が必要。

【相界面科学の重要性】
二次電池のエネルギー密度・出力密度は相界面での電荷移動過程の高速化、可逆性・安定性、低抵抗化と相境界移動の高速化により向上する。
① 化学的相界面→ 脱溶媒和反応や界面層形成
② 物理的相界面→ 空間電荷層とキャリア注入
③ 移動型相界面→ ナノサイズ効果と2相共存型電極反応の高速化

【革新技術と量的なインパクト】
革新技術 → 金属空気電池、全固体電池、多価イオン電池
量的な貢献 → 低コスト、リサイクル、低環境負荷、安全性、信頼性

2．6　熱電変換と相界面

宮崎康次（九州工業大学工学研究院　准教授）

熱電変換デバイスとは、熱エネルギーを電気エネルギーに変換するデバイスであり、エネルギー再生の観点から高効率な熱電変換デバイスの社会的なニーズは極めて高いといえる。熱電変換デバイスと相界面の科学について、以下報告する。

現在のところ、熱電変換素子は電力用途にはほとんど使われておらず、ペルチェ効果による冷却素子として産業化されている。冷却技術としてはおよそ 200 億円程度の市場である。発電技術で実用化されている例は、温泉の熱を使って発電するパイロットプラントがある。現在までにおよそ 3 万 5000 時間運転され、一切メンテナンスなしで 50W 出力している。熱電発電は太陽光発電とは異なり、稼働率を 100%とすることも可能であるという特徴を持つ。発電のアプリケーションとして出口が比較的近いのは、トラックなど大型自動車の排熱を電気に変換する用途であり、5 年以内に製品をリリースすると発表している自動車会社もある。

熱電変換デバイスの効率を反映する性能指数として ZT という無次元数が用いられる。この Z という指標はゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率などの物性定数で決まるので、物質の性質から性能向上の指針を探る道しるべとなる。

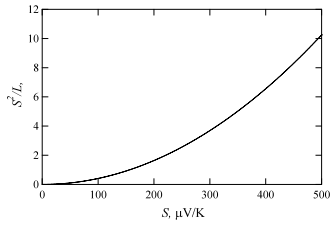
熱電変換材料の歴史は古く、1950 年にビスマステルライドという室温付近で最も良い特性を示す物質が開発されて以来、今でも室温でその効率を超える材料は出てきていない。現状では、ZT が 0.5 程度でエネルギー変換効率にして 10% 程度となっている。蒸気タービンが動作する温度で熱電変換効率を競う発想には今のところ無理があり、蒸気タービンが回せない十分低温でも熱を電気として回収できるメリットを謳える用途開拓が重要である。

熱電変換材料の材料開発指針を明らかにするため、ZT を決める物理的なメカニズムを考察すると、熱は伝わりにくいが電気は良く通す材料が良く、少しの温度差で大きな電位差を発生させる材料が必要であることがわかる。一般に、熱伝導率と電気伝導度は熱を運ぶ担体として自由電子が共通にあるため独立でないが、格子振動の役割は分離できるから、格子振動には大きな散乱（抵抗）となり、電子には抵抗にならないような構造を実現すれば良い。クラスレートやスクッテルダイト、人工超格子、ナノコンポジットをはじめとする量子ナノ構造が世界中で研究されている。理論的には ZT = 3 ー 6 という報告もあり、これが実現すれば電力用途にも道が開ける可能性がある。ただし、素子全体がナノサイズでは電力量が取れないので、応用する上ではバルクサイズにまで規模拡大することが必須となる。そのためには、自己組織的な手法で材料を構成する手法が重要となろう。研究の進展フェーズとしては原理検証段階といえるが、ナノ界面における電子と格子振動の輸送を科学的に解明する基礎科学が極めて重要である。

熱電変換と相界面

九州工業大学　工学研究院
機械知能工学研究系
宮崎　康次

材料開発と構造によるZT向上

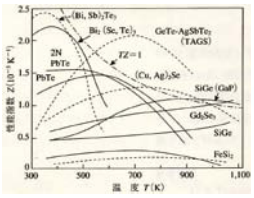


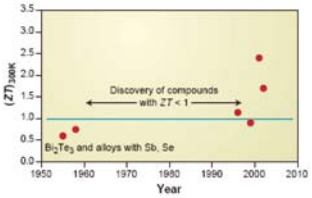
$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\lambda} T = \frac{\sigma S^2 T}{\lambda_{ele} + \lambda_{ph}} = \frac{\sigma S^2 T / \lambda_{ele}}{1 + \lambda_{ph}/\lambda_{ele}} = \left[\frac{S^2}{L}\right]\left(\frac{1}{1 + \lambda_{ph}/\lambda_{ele}}\right)$$

材料開発
クラスレート（広島大）
酸化物（早稲田大，九大）
低次元材料（超薄膜，ナノワイヤ）

ナノ構造制御

熱電半導体のZT





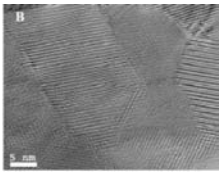
A. Majumdar: Science, Vol.303, (2004) , 777.

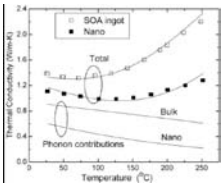
ナノ構造熱電材料

- Venkatasubramanian, R. et al., Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-temperature Figures of Merit, Nature, **413** (2001) 597. ZT=2.4 at 300K
- Harman, T.C. et al., Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, Science, **297** (2002) 2229. ZT=1.4 at 300K
- Hsu, K. F. et al., Cubic $AgPb_mSbTe_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit, Science, **303** (2004) 818. ZT=2.1 at 800K
- Hochbaum, A. I. et al., Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires, Nature, **451** (2008) 163. ZT=0.6 at 300K
- Poudel, B. et al., High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, Science, **320** (2008) 634. ZT=1.4 at 300K
- Heremans, J. P. et al., Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States, Science, **321** (2008) 554. ZT=1.5 at 773K

フォノン･電子-界面

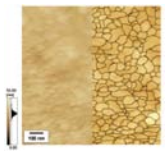
フォノングラスーエレクトロンクリスタル（PGEC）

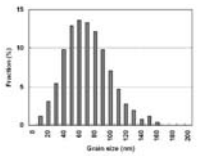




電子にとっては障壁ではなく，フォノンにとって障壁となる構造

ビスマステルライド薄膜



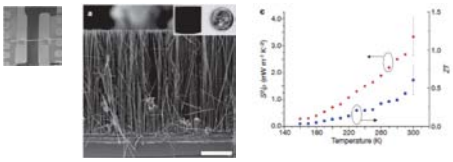


	バルク		薄膜
熱伝導率	1.6 W/(m･K)	→	0.8 W/(m･K)
電気伝導率	0.93×10^5 S/m	→	0.54×10^5 S/m
ゼーベック係数	-177.5 μV/K	→	-186.1 μV/K
ZT	0.6	→	0.7

Masayuki Takashiri, Makoto Takiishi , Saburo Tanaka, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, "Thermoelectric properties of n-type nanocrystalline bismuth-telluride-based thin films deposited by flash evaporation", Journal of Applied Physics, Vol.101, pp.074301-1-074301-5, (2007).

ナノワイヤーSi

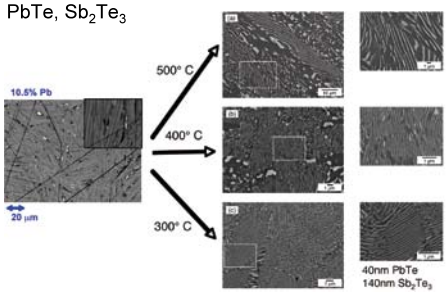
- Hochbaum, A. I. et al., Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires, Nature, **451** (2008) 163. ZT=0.6 at 300K



室温で平均自由行程の長いフォノン輸送をカット
フォノン　～300nm
電子　　～110nm

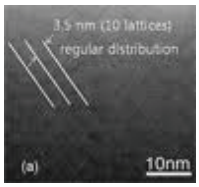
相分離構造

Caltech.
PbTe, Sb_2Te_3



構造空孔

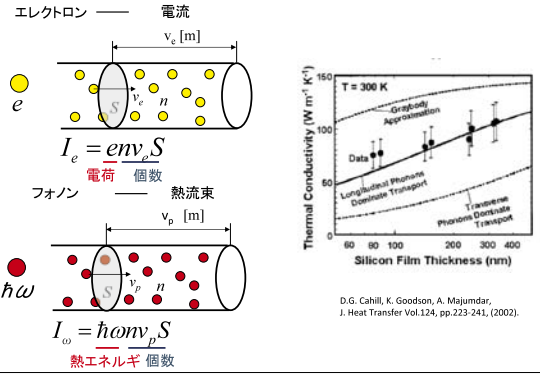
大阪大学
GaSb, Ga_2Te_3



熱伝導率が大きく低下
（電気伝導度も低下）

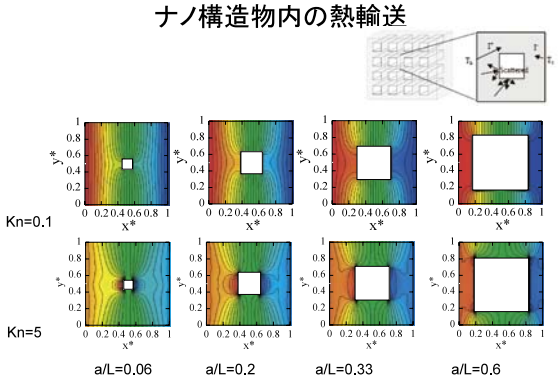
薄膜，ナノワイヤー　→　バルク材料

フォノン輸送モデル



D.G. Cahill, K. Goodson, A. Majumdar, J. Heat Transfer Vol.124, pp.223-241, (2002).

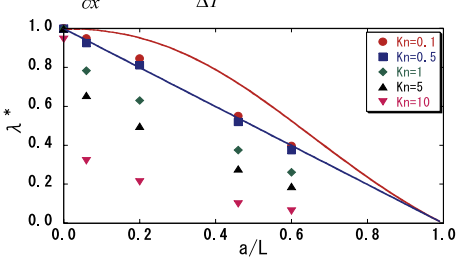
ナノ構造物内の熱輸送



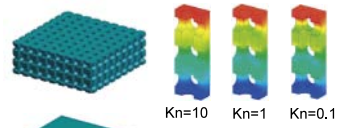
IEEE on CPMT, Vol.29, No.2, pp.247-253, 2006

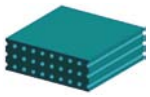
見かけの熱伝導率

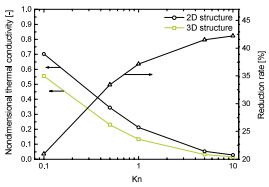
$$q = -\lambda\frac{\partial T}{\partial x} \Rightarrow \lambda = \frac{q}{\Delta T}\cdot L$$



複雑な形状に対する計算

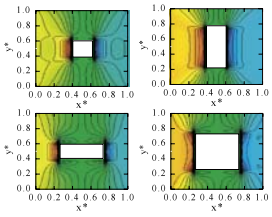


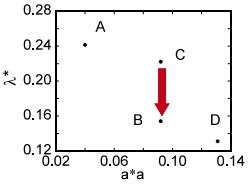




櫻井　篤　研究員（理化学研究所）
圓山　重直　教授（東北大）

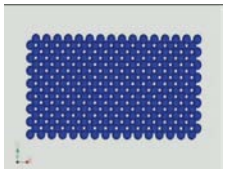
孔形状の効果



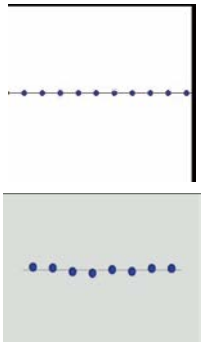


Kn=10.0

分子動力学計算



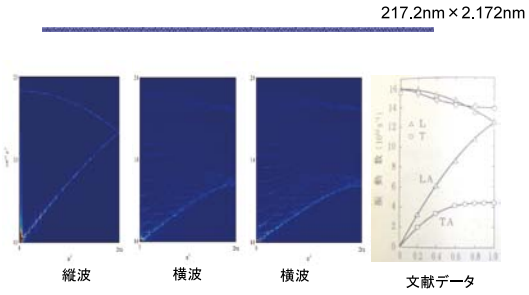
全体の様子



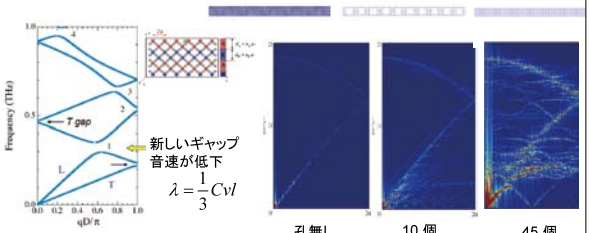
波（フォノン）の分散関係

$$R(k,\omega)=\iint r'(x,t)\exp(ikx-i\omega t)dxdt$$

フォノン分散関係



周期孔構造のフォノンの分散関係



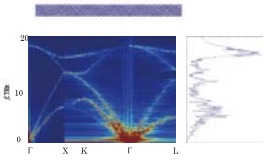
Superlattice of GaAs-AlAs
Tamura et al.(Univ. of Hokkaido)

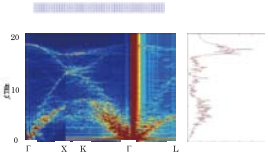
孔無し
8,300 m/s

10 個

45 個
6,540m/s

フォノンの状態密度関数





$$D(\omega)=\int\frac{\langle\sum v_i(0)\cdot v_i(t)\rangle}{\langle\sum v_i^2(0)\rangle}\exp(i\omega t)dt$$

$$C(T)=\int\hbar\omega\frac{\partial f_{BE}(\omega,T)}{\partial T}D(\omega)d\omega$$

フォノン自由行程の分布

$\kappa_{lattice} = \frac{1}{3}\int CvLd\omega$ フルスペクトルモデル

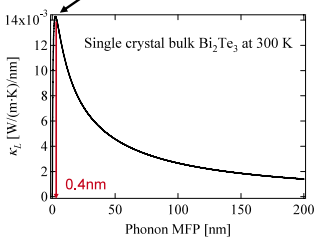
$L = \frac{\kappa}{\frac{1}{3}Cv}$ 単純計算

$L(\omega)$
変数変換
$\omega(L)$

$\kappa_{lattice} = \frac{1}{3}\int CvLdL$

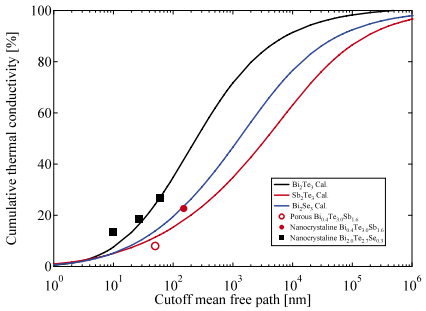
単結晶データーと
フィッティング

κ_L



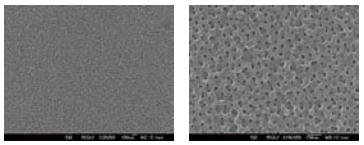
数100nmの長い
フォノン自由行程が存在

累積熱伝導率とナノ構造の熱伝導率



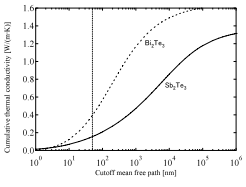
多孔構造によるZT改善

ポーラスp型Bi_2Te_3



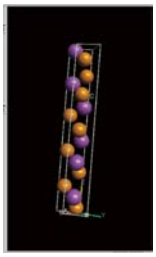
ゼーベック係数 197.5 μV/K
電気伝導度 400S/cm
熱伝導率 0.25 W/(m·K) 物性値の1/5
ZT=1.8

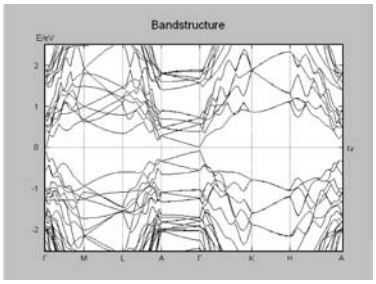
フォノン-フルスペクトルモデル
累積熱伝導率



電子輸送計算

Bi_2Te_3の電子計算

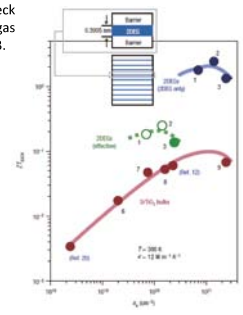




QuantumWise社 ATK-DFT

超薄膜

Ohta, M. et al., Giant thermoelectric Seebeck coefficient of at wo-dimensional electron gas in $SrTiO_3$, Nature Materials, **7** (2007) 129-133.
名古屋大 CREST



まとめ

- 1990年以降，ナノ構造を利用した高効率化
- 新材料として，酸化物，クラスレート
- 応用先として
  - 局所冷却や小型装置，環境発電
  - 自動車廃熱回収
- 熱輸送，電子輸送計算科学 → 界面での輸送現象

2. 7 吸着と相界面

大宮司啓文（東京大学大学院新領域創成科学研究科　准教授）

ナノスケールの構造を持つ構造体内の流れを扱うには、界面の分子間相互作用や静電力、疎水性・親水性などに基づいたナノ流体工学（ナノフルイディクス）が必要である。逆にこのスケールの空間を利用するとイオン輸送を用いたデバイス構築等も可能である。細孔を応用したデバイス構築や細孔内のイオンの分子動力学シミュレーション等について報告する。

ナノフルイディクスは、ナノからマイクロスケールの構造体を取り扱う際に重要な視点であり、半導体製造、自己集積化など構造体の構築、およびその利用において不可欠である。また、このようなスケールでのシミュレーション技術は分子スケールからマクロスケールまでを含むマルチスケールである必要があり、極めて興味深い。2000 年以降、ナノフルイディクスに関する研究は指数関数的に増加している。

ナノスケールのチャンネル内においては、細孔壁の電荷によってチャンネル内のイオンの分布はチャンネル中のほとんどの場所で偏りをもち、細孔内のイオン選択性などが発現する。このことを利用すると、流体トランジスタといったナノ細孔壁の電荷を制御してイオンを止めたり流したりすることが可能である。加工技術の進歩により、リソグラフを用いて実際に作動するデバイスを構築できる。また、シリコンのナノワイヤーからシリカのナノチューブを作り、それを基板上に固定し、両端に液のリザーバーを作りデバイスとすることも可能である。また、異種のナノチューブをつなぐなど、いろいろな取り組みが世界でなされている。メソポーラス材料には多様なものがあるが、デバイスとして用いるためには向きが揃って、末端から末端まで細孔が貫通している必要がある。マイクロチャンネルの中にメソ細孔を配向させメソポーラス材料を構築する手法があり、デバイスとして応用できる可能性が高い。

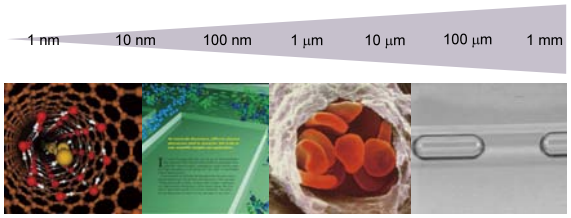
数値シミュレーションを用いることで、実験的には困難な細孔壁の電荷を変化させたときの細孔内のイオンの輸送現象を調べることができ、デバイスを作った時の IV カーブを求めることができる。表面のダイポールと、デバイスにかける外部電場の関係でトランジスタの効果のシミュレーションが可能である。

実際にメソポーラス材料の吸着の応用として、デシカント空調への応用が挙げられる。デシカント空調では、吸着材料で空調機のドレインやフロストを吸着・吸収することから高い効率が見込まれる。例えば、通常のヒートポンプ型空調を寒冷地で使おうとするとデフロストにエネルギーが必要である。十分な水の吸着量を持ち、低温でも吸着水が凍らないメソ細孔を利用した吸着材がデシカント空調の吸着材には適しており、細孔径を制御したメソポーラスシリカの吸脱着特性から、デシカント空調機や給湯機に最適なものを見出せる。

吸着と相界面

東京大学
大学院新領域創成科学研究科 人間環境学専攻
工学部 機械工学科
大宮司 啓文

マイクロ・ナノスケールの移動現象



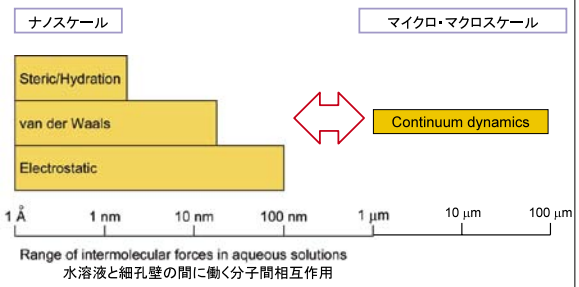
• Ion channel sensor
• μ-TAS (Cell separation)
• Micro heat exchanger

- Adsorbent
- Filter
- Catalyst

New Biosensor
Separation and detection of biomolecules

Microcapsules in a capillary
- Drug delivery system
- Ultra-sound contrast agents

Nanofluidicsの学術的特徴

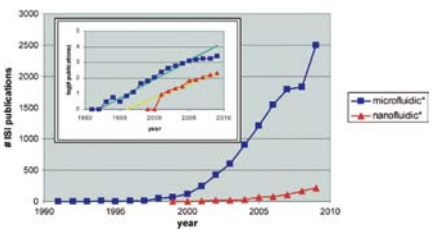


Range of intermolecular forces in aqueous solutions
水溶液と細孔壁の間に働く分子間相互作用

Nanofluidicsの研究背景

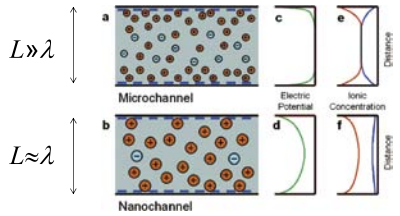
- マイクロ・ナノ構造体の製作
（半導体製造技術 (リソグラフィ), 自己集積化）
- 計測技術
（電子顕微鏡 (TEM, SEM), 電気化学計測）
- 応用技術
（生体分子の一分子計測, 機能性材料の開発）
- シミュレーション技術
（連続体シミュレーション, 統計学的シミュレーション, 分子シミュレーション）

Nanofluidics の研究



過去20年で、“microfluidic*” と “nanofluidic*” という術語が見られるISI出版物数の伸び. 挿入図は同じグラフをログスケールで表したもの.
（A. van den Berg et al., Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 899）

ナノチャネル内部におけるイオンの分布



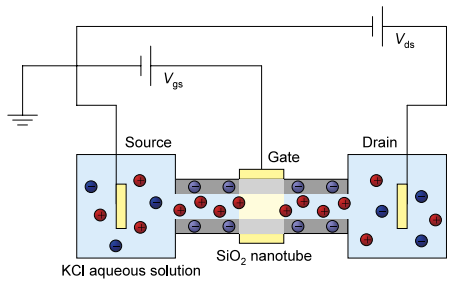
Debye length

$$\lambda = \sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T / (2nz^2e^2)}$$

Electro-neutrality

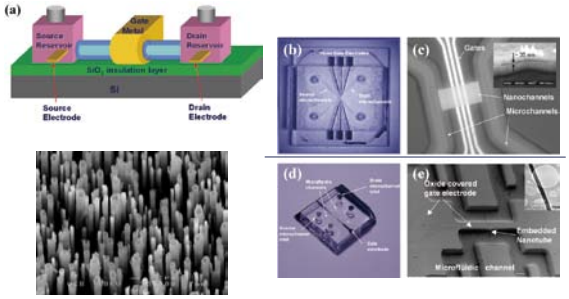
$$n = 2\sigma / zeL$$

Nanofluidic unipolar transistors (FET)



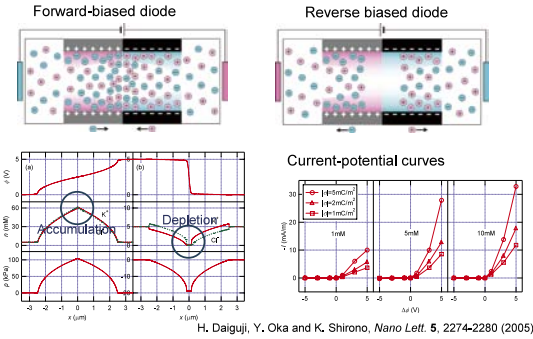
H. Daiguji, P. Yang and A. Majumdar, *Nano Lett.* **4**, 137-142 (2004)

Nanofluidic unipolar transistors (FET)



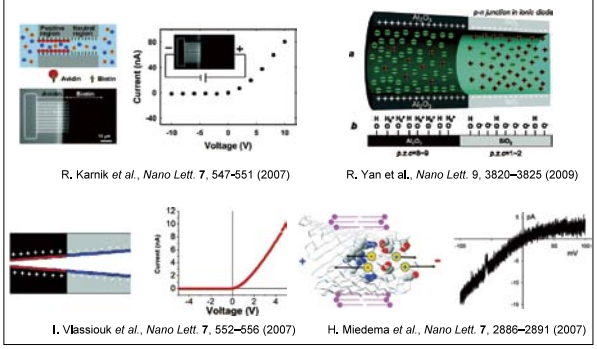
R. Karnik, R. Fan, M. Yue, D. Li, P. Yang and A. Majumdar, *Nano Lett.* **5**, 943 -948 (2005)

Nanofluidic diode



H. Daiguji, Y. Oka and K. Shirono, *Nano Lett.* **5**, 2274-2280 (2005)

Nanofluidic diode



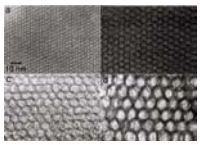
R. Karnik *et al.*, *Nano Lett.* **7**, 547-551 (2007)

R. Yan et al., *Nano Lett.* 9, 3820–3825 (2009)

I. Vlassiouk *et al.*, *Nano Lett.* **7**, 552–556 (2007)

H. Miedema *et al.*, *Nano Lett.* **7**, 2886–2891 (2007)

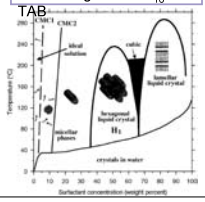
メソポーラスシリカの合成（細孔径: 数nm）



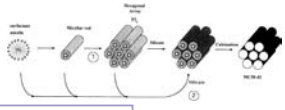
TEM images of MCM-41. The pore diameter s are (a) 20, (b) 40, (c) 65, and (d) 100 Å, respectively.

J. S. Beck et al., *J. Am. Chem. Soc.*,**114** 10834 (1992)

Phase diagram for C_{16} TAB



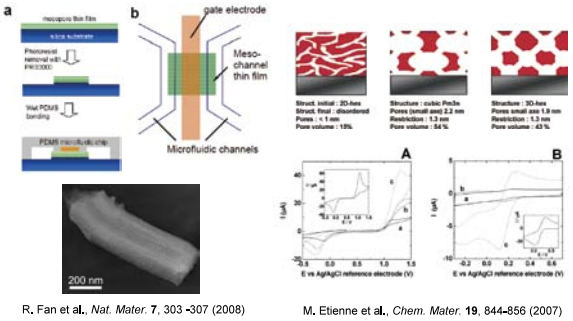
Self-assembly in surfactant-silicate materials



Liquid crystal phase

N. K. Raman *et al.*, *Chem. Mater.* **8**, 1682-1701 (1996)

メソポーラスシリカ内部のイオン移動の計測

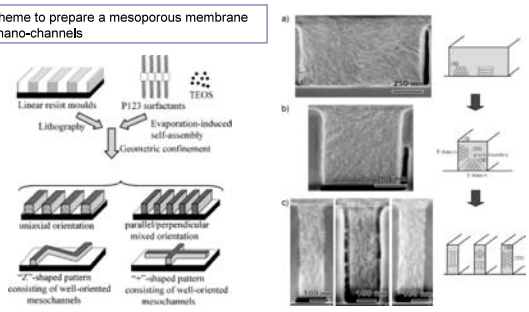


R. Fan et al., *Nat. Mater.* **7**, 303 -307 (2008)

M. Etienne et al., *Chem. Mater.* **19**, 844-856 (2007)

ナノチャネル内部におけるシリカ細孔の配列

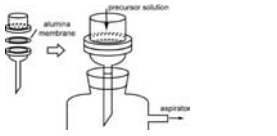
Scheme to prepare a mesoporous membrane in nano-channels



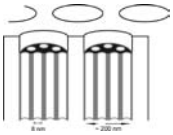
CW. Wen *et al.*, *Angew .Chem. Int. Ed.* **46**, 5364-5368 (2007)

アルミナ細孔内部におけるシリカ細孔の配列

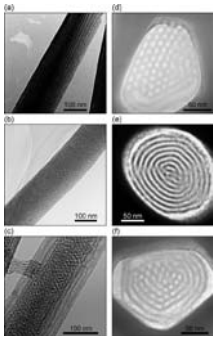
Scheme to prepare a hybrid mesoporous membrane



Schematic illustration of 1D-mesoporous membrane prepared using P123 as the template surfactant



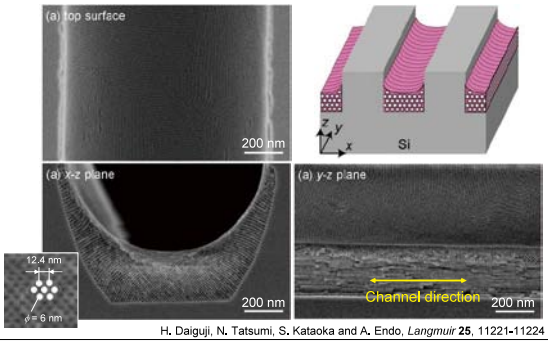
Parameters
- Aging time
- Temperature



A. Yamaguchi *et al.*, Adv. *Mater.* **20**, 1034-1037 (2008)

マイクロチャネル内部におけるシリカ細孔の配列

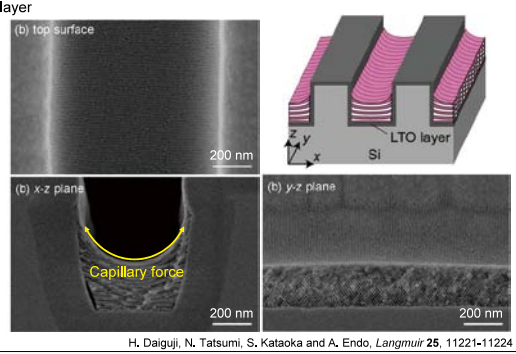
SEM images of SBA-15 films in Si micro-channels



H. Daiguji, N. Tatsumi, S. Kataoka and A. Endo, *Langmuir* **25**, 11221-11224 (2009)

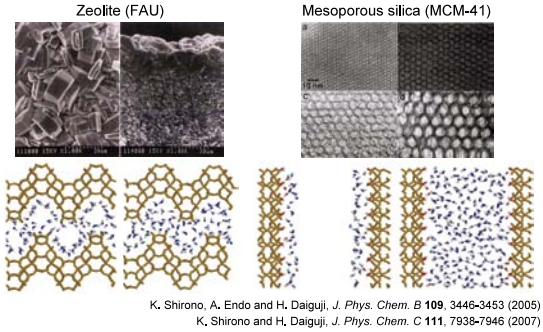
マイクロチャネル内部におけるシリカ細孔の配列

SEM images of SBA-15 films in Si micro-channels with LTO layer



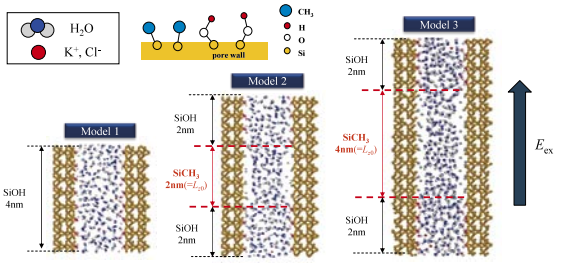
H. Daiguji, N. Tatsumi, S. Kataoka and A. Endo, *Langmuir* **25**, 11221-11224 (2009)

分子シミュレーション（細孔への水吸着）



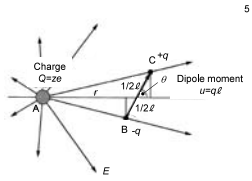
K. Shirono, A. Endo and H. Daiguji, *J. Phys. Chem. B* **109**, 3446-3453 (2005)
K. Shirono and H. Daiguji, *J. Phys. Chem. C* **111**, 7938-7946 (2007)

非平衡分子シミュレーション（イオン移動現象）

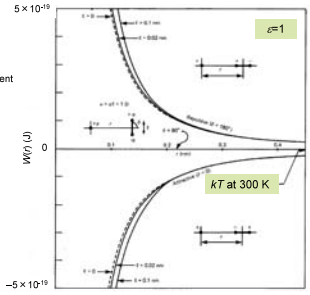


K. Shirono, N. Tatsumi and H. Daiguji, *J. Phys. Chem. B*, **113**,1041-1047(2009)

双極子ー点電荷の相互作用

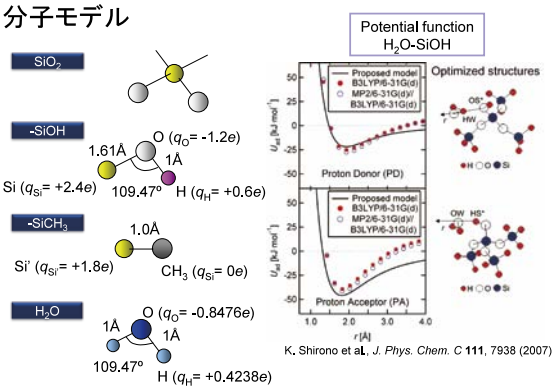


$$\phi_{u-q} = -\frac{Qu\cos\theta}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\frac{1}{r^2}$$



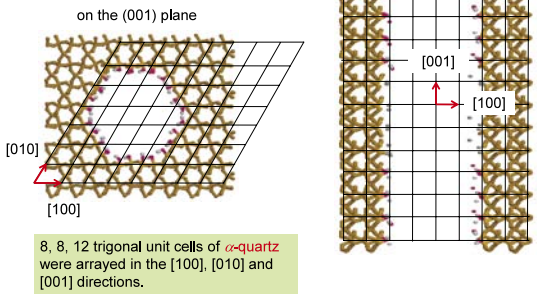
J. Israelachvili, "Intermolecular & Surface Forces"

分子モデル



K. Shirono et al, *J. Phys. Chem. C* **111**, 7938 (2007)

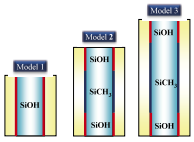
シリカ細孔のモデル

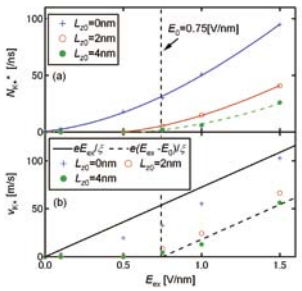


8, 8, 12 trigonal unit cells of α-quartz were arrayed in the [100], [010] and [001] directions.

計算結果

Average velocity of K^+ vs. external potential (v_{K+}-E_{ex}) curves

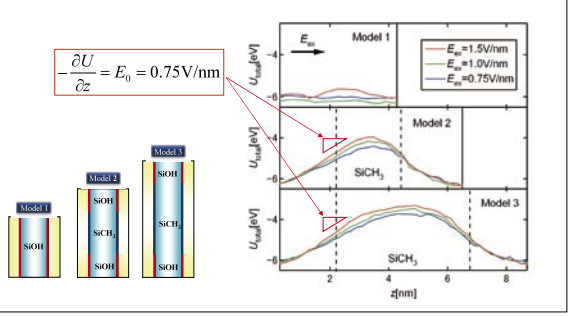




計算結果

Potential energy profiles of K^+ along the pore direction

$$-\frac{\partial U}{\partial z} = E_0 = 0.75\text{V/nm}$$

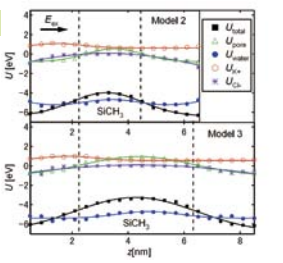


計算結果

Potential energy profiles of K^+ passing through the model pore

$U_{total} \rightarrow U_{pore} + U_{water} + U_{K+} + U_{Cl-}$

1. U_{pore} ($K^+ \leftrightarrow$ SiO_2, SiOH and $SiCH_3$)
2. U_{water} ($K^+ \leftrightarrow H_2O$)
3. U_{K+} ($K^+ \leftrightarrow K^+$)
4. U_{K-} ($K^+ \leftrightarrow Cl^-$)



The total potential energy profiles of K+ ion passing through the nanotube, U_{total} [eV], and the separated potential energy profile U_{pore} [eV], U_{Cl-} [eV], U_{K+} [eV] and U_{water} [eV].

2．8　相界面とシミュレーション

古山通久（九州大学　稲盛フロンティア研究センター　教授）

固体高分子形燃料電池（PEFC）触媒層の界面は、反応と物質移動が数ナノメートルから数マイクロメートル程度の間で複雑に連成しており、実験で情報を取り出すことが非常に困難であるという特徴がある。材料研究シミュレーションの例として、例えば白金の上での電気化学反応に取り組んでいる。反応のメカニズムが白金と担体間の界面の構造に依存しないが、酸素解離反応速度が異なってくる、といった結果が得られている。一般に、ナノスケールにおいて実験と理論とを対比するのは非常に難しいが、この例では電子状態を XPS で得られる情報と対応させることができる。白金代替触媒に関して、7 ー 8Å くらいの孔が周期的に層状になっている多孔性配位高分子を検討している。基質や中心金属を選ぶことで様々な機能を持たせることができる。最近ではバイオエタノールの直接利用を想定して、エタノールを電気化学酸化できるものが合成されている。エタノール吸脱着のサイクリックボルタモグラム実験において、基質により異なるヒステリシス特性が得られているが、シミュレーションから得られる吸着エネルギーと比較的良好な対応が得られている。

このような解析で一番困っていることとして、実際の原子スケールでの構造が実験的に明らかにされていないことが挙げられる。構造自体を理論の方から予想しているというのが実情である。これが原子スケールで定義されていれば、実験と協働しやすいというのが分子シミュレーション側の立場からの意見である。

分子シミュレーションからプロトン伝導、酸素の吸着等の素過程を予測し、それらを物性として整理した上で構造モデル中の輸送を解けば、マクロに観測される電流量が予測できる、という全体のストーリーを想定している。しかしながら、PEFC ではメソ構造の定量化というのが非常に大きな課題となっている。現実の問題として、例えば、触媒層の数十ナノメートルからサブミクロンスケール細孔中での液水生成や、液水の制御を解くことができれば非常に面白い。一方先に紹介した白金上での反応メカニズム解明などのほかにも、白金の溶解や界面プロトン輸送等、ナノスケールで面白いところもまだまだ残っている。

続いて、固体酸化物形燃料電池の燃料極について紹介する。これはニッケル表面に燃料不純物として硫黄が入ってきたときに何が起きるかを解析した例である。ニッケルのスラブモデルを用いて、硫黄の吸着、固溶、浸透等を評価している。硫黄の炭素の相互作用で電極が失活するような評価も進めている。このようなミクロな計算で様々な反応経路について網羅的に解析し反応シミュレーションを行うことで、マクロな電極反応特性まで繋げることができると考えられる。メソスケールの多孔構造と電池特性とを関連付ける例として、ニッケル / イットリア安定化ジルコニアの混合比や粒径等の微細構造を変え、解析ではなく多孔構造を最適化・設計することを目的としたシミュレーションを紹介する。過電圧を低くする構造には最適フロンティア面がある。他の機械的な特性や耐劣化性等を踏まえて最適点を選んでいくことになる。

摩擦・摩耗界面のトライボロジーでは、対磨耗材（ZDDP）から形成されるリン酸亜鉛が酸化鉄表面での耐摩耗膜を作ったりするが、界面の相互拡散が進展していったときの硬さの変化等を分子動力学法、有限要素法で予測するマルチスケールシミュレーションが実現されている。

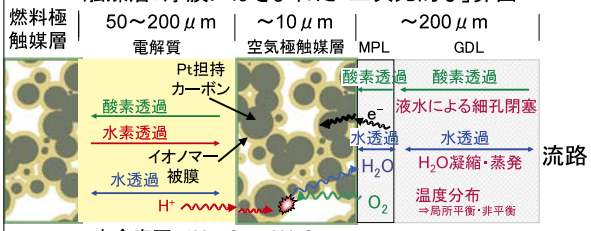
2010年8月20日17:30～18:30
JST　高効率エネルギー利用社会を支える相界面の科学ワークショップ

相界面とシミュレーション

古山通久
九州大学稲盛フロンティア研究センター

固体高分子形燃料電池界面とシミュレーション

“界面”の現象をどうやって「見る」のか？
触媒層：厚膜にはさまれた「三次元的な」界面

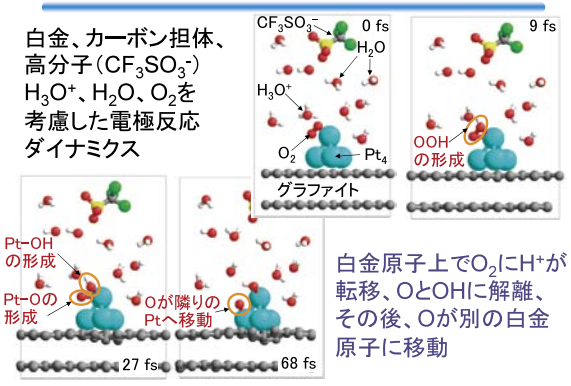


白金表面：$4H^+ + O_2 \rightarrow 2H_2O$
イオノマー被膜：H^+伝導，$O_{2(g)}$拡散
細孔：$O_{2(g)}$拡散，$H_2O_{(g)}$拡散
カーボン：e^-伝導

INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University

Pt_4/Graphite(0001)上での酸素電解還元反応

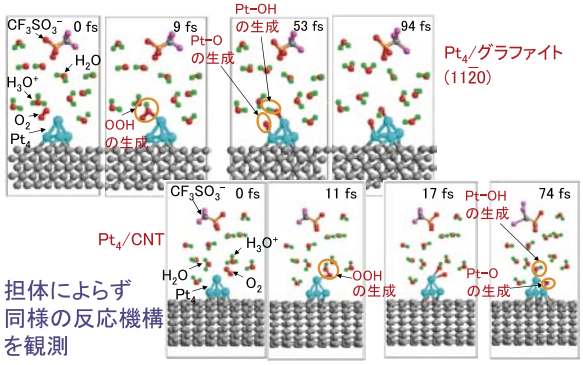
白金、カーボン担体、高分子（$CF_3SO_3^-$）
H_3O^+、H_2O、O_2を考慮した電極反応ダイナミクス



白金原子上でO_2にH^+が転移、OとOHに解離、その後、Oが別の白金原子に移動

INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University

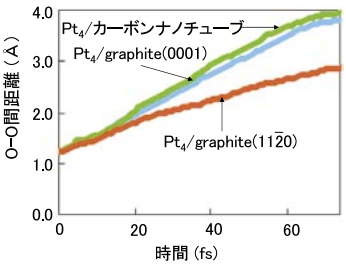
異なる担体上での酸素電解還元反応



担体によらず同様の反応機構を観測

INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University

担体が酸素解離特性に与える影響



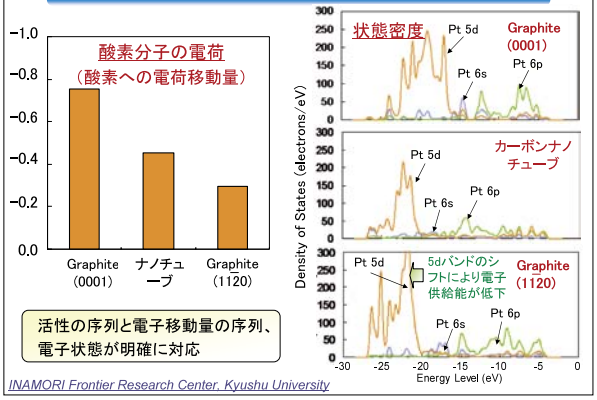
各担体上におけるO_2原子間距離

CNT
∨
Graphite(0001)
∨
Graphite(1120)

グラファイト(11$\bar{2}$0)上のPt触媒よりもグラファイト(0001)上、カーボンナノチューブ上のPt触媒の方が高活性
担体の効果：○活性　×機構

INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University

活性序列の電子レベル解析



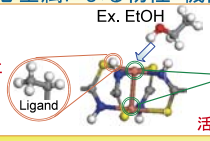
活性の序列と電子移動量の序列、電子状態が明確に対応

INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University

非白金触媒（R_2dtoaCu）

配位子・中心金属による物性・機能制御可能性

DTOA化合物
(dithiooxamide)
元素の機能を最大限に活かす反応場を基質により制御

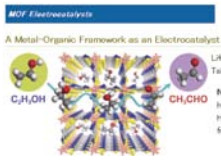


酸素や燃料への活性・耐久性のスクリーニング

周期表中の元素から活性中心をスクリーニング

エタノールの電気化学酸化機構の理論解明

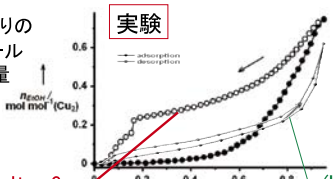
エタノール活性化合物の合成と機構解明



吸着特性

Cu_2当たりのエタノール吸着量

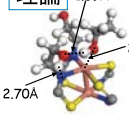
実験



$(HOH_4C_2)_2$dtoaCu

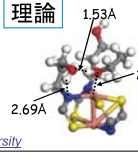
$(HOH_6C_3)_2$dtoaCu

理論



強い吸着：
2.39Å 40~60 kJ/mol
⇒顕著なヒステリシス

理論

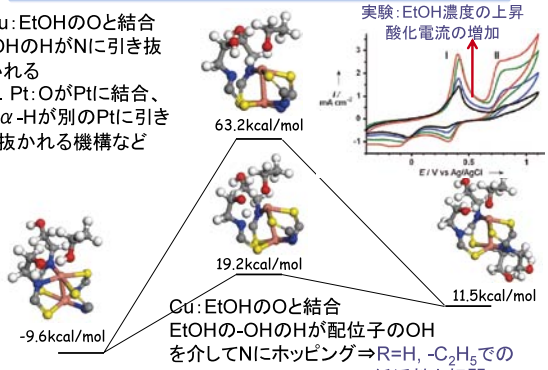


弱い吸着：
~20 kJ/mol
⇒弱いヒステリシス

エタノールからのH⁺引き抜き反応機構

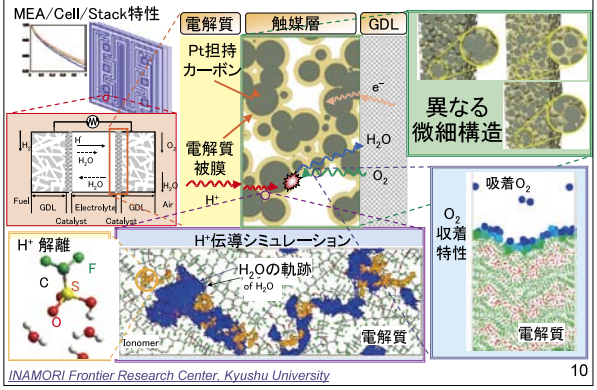
Cu：EtOHのOと結合
-OHのHがNに引き抜かれる
cf. Pt：OがPtに結合、
α-Hが別のPtに引き抜かれる機構など

実験：EtOH濃度の上昇
酸化電流の増加



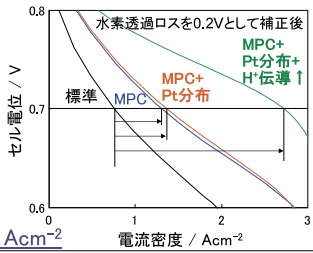
Cu：EtOHのOと結合
EtOHの-OHのHが配位子のOHを介してNにホッピング⇒R=H, -C_2H_5での低活性と相関

固体高分子形燃料電池の階層シミュレーション



階層型シミュレーションによる電極設計

標準電極
⇒メソポーラスカーボン担体を採用
⇒白金分布を制御
⇒高H^+伝導性電解質を採用



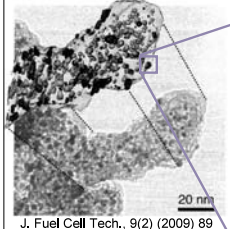
0.7Vにおける電流密度 / Acm^{-2}

標準	メソポーラスカーボン(MPC)	MPC+ Pt分布制御	MPC+Pt分布制御 +H^+伝導向上
0.75	1.3	1.4	2.7

基準モデルに対する性能向上効果を定量的に理解可能

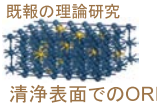
カーボン担持白金触媒

3D TEM像

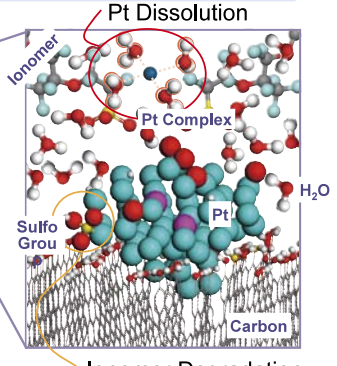


J. Fuel Cell Tech., 9(2) (2009) 89

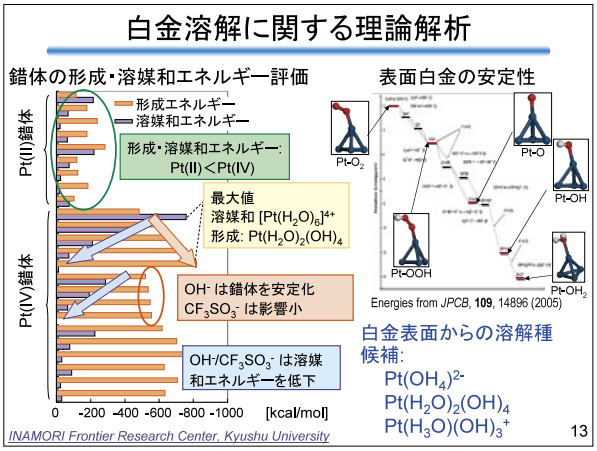
既報の理論研究

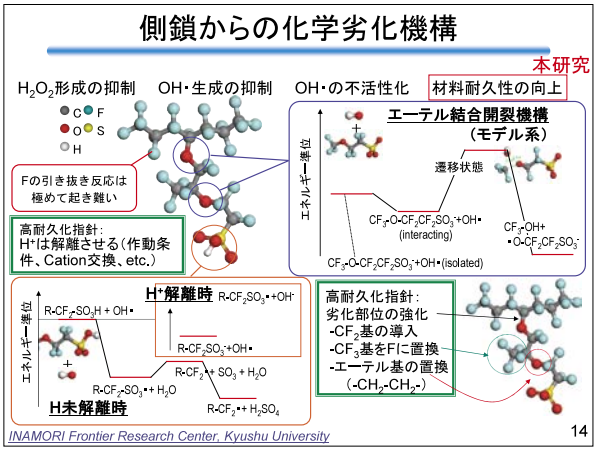


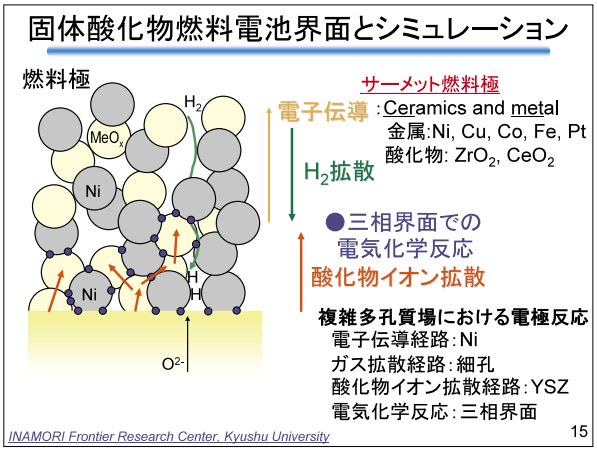
清浄表面でのORR

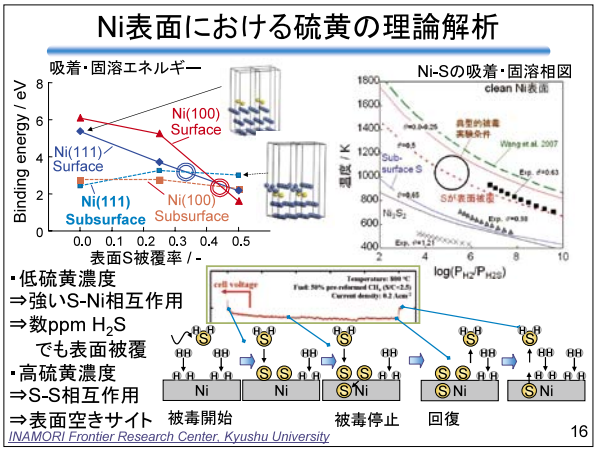


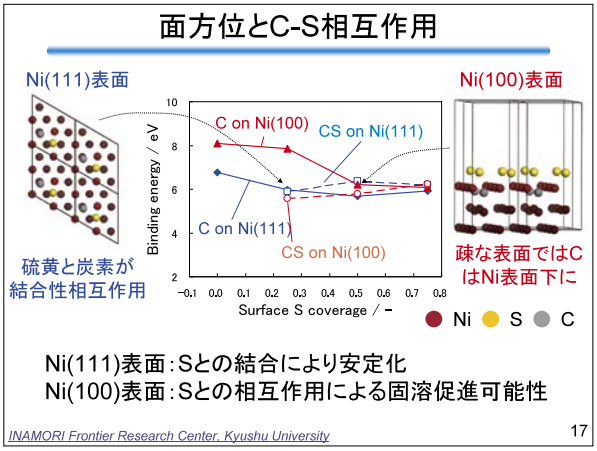
Ionomer Degradation

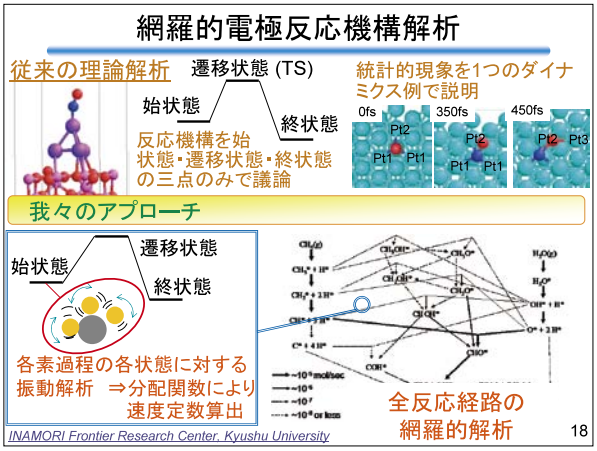

白金溶解に関する理論解析
錯体の形成・溶媒和エネルギー評価
表面白金の安定性
Pt(II)錯体
Pt(IV)錯体
形成エネルギー
溶媒和エネルギー
形成・溶媒和エネルギー:
Pt(II)＜Pt(IV)
最大値
溶媒和 [Pt(H2O)6]4+
形成: Pt(H2O)2(OH)4
OH- は錯体を安定化
CF3SO3- は影響小
OH-/CF3SO3- は溶媒和エネルギーを低下
0 -200 -400 -600 -800 -1000 [kcal/mol]
Pt-O2
Pt-O
Pt-OH
Pt-OOH
Pt-OH2
Energies from JPCB, 109, 14896 (2005)
白金表面からの溶解種候補:
Pt(OH4)2-
Pt(H2O)2(OH)4
Pt(H3O)(OH)3+
INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University
13


側鎖からの化学劣化機構
本研究
H2O2形成の抑制
OH・生成の抑制
OH・の不活性化
材料耐久性の向上
C F
O S
H
Fの引き抜き反応は極めて起き難い
高耐久化指針:
H+は解離させる(作動条件、Cation交換、etc.)
エーテル結合開裂機構
(モデル系)
遷移状態
エネルギー準位
CF3-O-CF2CF2SO3-+OH・
(interacting)
CF3-OH+
・O-CF2CF2SO3-
CF3-O-CF2CF2SO3-+OH・(isolated)
H+解離時
R-CF2SO3H + OH・
R-CF2SO3・+OH-
R-CF2SO3-+OH・
R-CF2・+ SO3 + H2O
R-CF2SO3・+ H2O
R-CF2・+ H2SO4
H未解離時
高耐久化指針:
劣化部位の強化
-CF3基の導入
-CF3基をFに置換
-エーテル基の置換
(-CH2-CH2-)
INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University
14

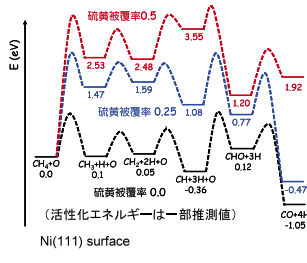

固体酸化物燃料電池界面とシミュレーション
燃料極
H2
MeOx
Ni
Ni
H
H
O2-
サーメット燃料極
電子伝導 :Ceramics and metal
金属:Ni, Cu, Co, Fe, Pt
酸化物: ZrO2, CeO2
H2拡散
●三相界面での
電気化学反応
酸化物イオン拡散
複雑多孔質場における電極反応
電子伝導経路:Ni
ガス拡散経路:細孔
酸化物イオン拡散経路:YSZ
電気化学反応:三相界面
INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University
15


Ni表面における硫黄の理論解析
吸着・固溶エネルギー
Binding energy / eV
Ni(100) Surface
Ni(111) Surface
Ni(111) Subsurface
Ni(100) Subsurface
表面S被覆率 / -
Ni-Sの吸着・固溶相図
clean Ni表面
Sub-surface S
Ni3S2
log(PH2/PH2S)
・低硫黄濃度
⇒強いS-Ni相互作用
⇒数ppm H2S
でも表面被覆
・高硫黄濃度
⇒S-S相互作用
⇒表面空きサイト
被毒開始
被毒停止
回復
INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University
16


面方位とC-S相互作用
Ni(111)表面
Ni(100)表面
C on Ni(100)
CS on Ni(111)
C on Ni(111)
CS on Ni(100)
Binding energy / eV
Surface S coverage / -
硫黄と炭素が
結合性相互作用
疎な表面ではC
はNi表面下に
Ni S C
Ni(111)表面:Sとの結合により安定化
Ni(100)表面:Sとの相互作用による固溶促進可能性
INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University
17


網羅的電極反応機構解析
従来の理論解析
遷移状態 (TS)
始状態
終状態
反応機構を始状態・遷移状態・終状態の三点のみで議論
統計的現象を1つのダイナミクス例で説明
0fs
350fs
450fs
我々のアプローチ
始状態
遷移状態
終状態
各素過程の各状態に対する振動解析 ⇒分配関数により速度定数算出
全反応経路の網羅的解析
INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University
18

硫黄被毒の電極反応への影響

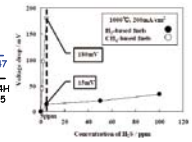


解離吸着エネルギーの硫黄被覆率依存性
（カッコ内は非被毒時からの増大幅）

S coverage	0.0	0.25	0.5
$CH_4(g)+2^* \rightarrow CH_3^*+H^*$	0.10	1.47 (+1.37)	2.53 (+2.43)
$H_2(g)+2^* \rightarrow H^*+H^*$	-1.10	-0.61 (+0.49)	0.57 (+1.67)

単位：eV

（活性化エネルギーは一部推測値）

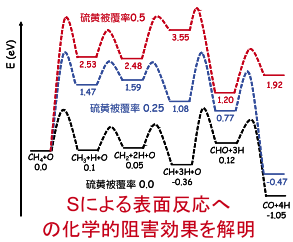


燃料種の相違による被毒電圧低下（実験）
NEDO平成19年度報告書（九州大学）

・吸着硫黄との相互作用により解離吸着反応エネルギーが特に増大
→活性サイト数減少、反応速度低下の相乗効果による阻害
・水素解離はメタン解離と比べ吸着硫黄の影響小 →実験と一致

硫黄被毒・劣化促進効果のまとめ

Sによる表面サイト減少という物理的阻害効果を固溶の影響も含め解明

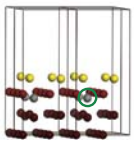


Sによる表面反応への化学的阻害効果を解明

副次的劣化促進の示唆

SがNiの拡散を促進
⇒シンタリングによる長期構造変化への影響

Ni S C

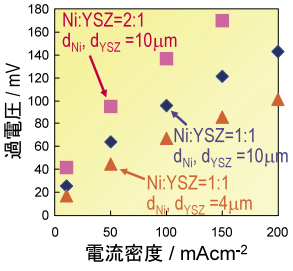


SがCの安定性に影響
⇒コーキングによる触媒劣化への影響

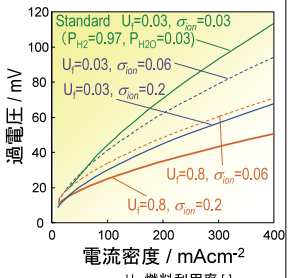
Sの存在によるNi表面下へのCの侵入可能性

微細構造・作動条件・物性と過電圧

微細構造と過電圧（973K）



作動条件・物性と過電圧（1073K）

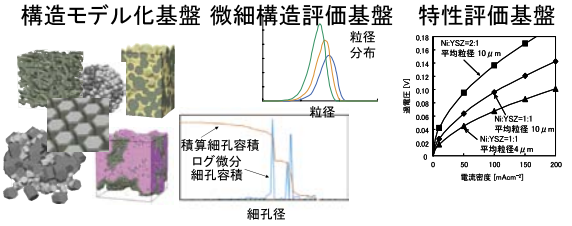


微細構造、作動条件、構成材料物性と過電圧との関係を明示化

U_f: 燃料利用率 [-]
σ_{ion}: O^{2-} 伝導率 [Scm^{-1}]

不規則性多孔質構造最適化への展開

構造モデル化基盤　微細構造評価基盤　特性評価基盤

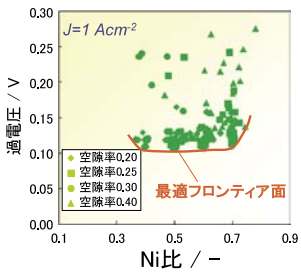


Phase Ⅰ 実験再現・解析
1. 構造モデル化
2. 微細構造評価
3. 実験特性再現

Phase Ⅱ 構造最適化
1. 網羅的構造モデル化
2. 網羅的微細構造評価
3. 網羅的特性予測
4. 最適構造の提案

燃料電池電極構造の最適化指針

実作動条件（燃料利用率80%）の過電圧特性のコンビナトリアルスクリーニング



Ni:YSZ	YSZが多いよりはNiが多い方がよい
空隙率	検討範囲（0.4～0.2）では小さい方がよい
膜厚	検討範囲（40～160μm）では（Ni・YSZのネットワークが十分形成される条件では）過電圧に影響しない
細孔径	検討範囲（0.08～0.7μm）では濃度過電圧に影響しない
粒径	条件を適切に設定することで3.0μmでも0.6μmと比して遜色ない過電圧特性

まとめ

○固体高分子形燃料電池界面、固体酸化物形燃料電池界面のシミュレーションの例としてミクロな原子レベルの材料界面とメソスケール（数十nm~μm）の電極（触媒層）界面の例を示した。
○熱電変換を対象として、分子シミュレーションによる材料物性評価例を示した。
○摩擦・摩耗界面（トライボロジー）を対象として、分子シミュレーションによる材料物性評価とマクロな特性予測の例を示した。

謝辞：本発表の内容は、NEDO・科学研究費補助金の支援を受けたものであり、ここに記し感謝いたします。また、東北大学・宮本明教授、久保百司教授、京都大学北川宏教授およびその共同研究者からのご指導に感謝いたします。

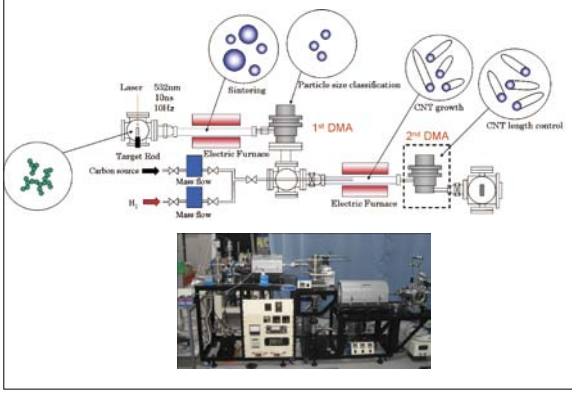
2．9　研究紹介（ショートプレゼンテーション）

2．9．1　カーボンナノチューブ生成

河野正道（九州大学大学院工学研究院　准教授）

カーボンナノチューブ（CNT）の特異な性質を利用した様々な応用研究が展開されているが、例えば単層カーボンナノチューブ（SWNT）はその構造により電子物性が変化することから、構造を制御して CNT を生成することが最も重要な課題となっている。CNT を生成する際に用いる金属触媒のサイズと CNT の直径がほぼ同等になることから、触媒のサイズを制御することによる CNT の構造制御が効果的である。我々は DMA（Differential Mobility Analyzer）にて触媒となるナノ粒子のサイズ選別を行い、サイズ選別されたナノ粒子を用いての SWNT 構造制御を試みている。DMA は粒子の電荷移動度を利用して、粒子のサイズ選別を行う装置であり、これまでエアロゾル分野で活用されてきた。DMA によりサイズ選別したナノ粒子を触媒として CNT を生成した研究例として、Zachriah らが直径 10nm 程度の多層カーボンナノチューブ（MWNT）の構造制御を報告しているが、SWNT の構造制御には至っていない。SWNT の構造を制御するためには、SWNT を生成するのに適した小さなナノ粒子（直径 1 ー 2nm）のサイズ選別を行う必要があり、小さなナノ粒子の発生や DMA の分解能向上が鍵を握っている。また DMA を 2 台連結させることによって、1 台目の DMA で CNT の直径を、2 台目目でさらに CNT の長さを制御することも可能となる。この技術を応用することによって、気相中に存在する CNT のみなら広範なナノワイヤー材料のサイズをオンラインで計測可能となることが期待される。

気中生成プロセスにおける直径と長さの独立制御



DMA (Differential Mobility Analyzer)

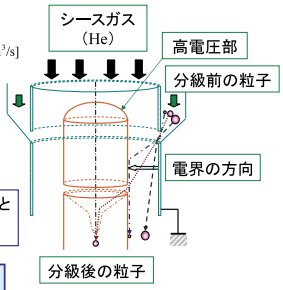
$$Z_p = \frac{qeC_c}{3\pi\mu d_p}$$

$$Z_p = Q_c \frac{\ln(a_2/a_1)}{2\pi L V}$$

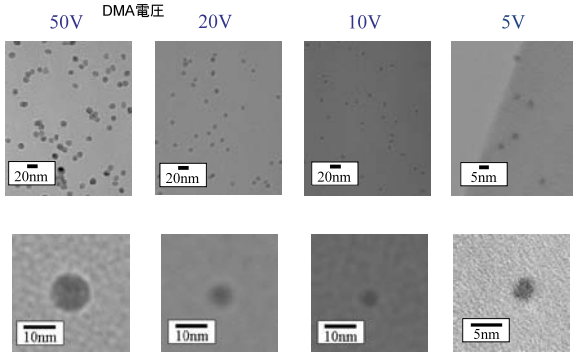
Z_p : 電気移動度 $[\frac{m^2}{SV}]$
q : 粒子の帯電数 [–]
e : 素電荷 [c]
C_c : カニンガムのすべり補正係数 [–]
μ : シースガスの粘度 [kg/(m·s)]
d_p : 粒子の直径 [m]
Q_c : シースガス流量 [m^3/s]
a_2 : DMA外径 [m]
a_1 : DMA内径 [m]
L : DMA長さ [m]
V : DMA電圧 [v]

粒子の多くは1価であるためq=1とみなすと
⇒ Vとd_pのみの関数

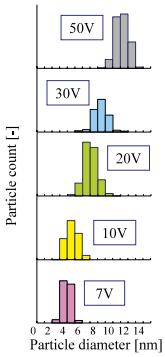
DMA電圧を制御 ⇒ 分級される粒子の直径を制御



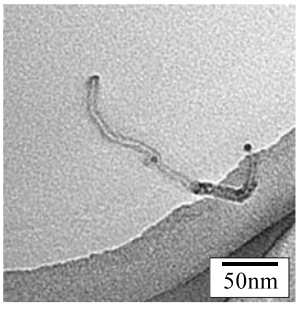
サイズ分級されたナノ粒子



DMAサイズ選別されたナノ粒子の粒径分布



電子顕微鏡での観察



気相中での連続合成プロセスにて，
サイズ選別されたナノ粒子から生成されたCNT

今後の重要課題

今後もSWNTの構造制御（特にカイラリティー）が最重要課題と考えられる．

カイラリティー制御はデバイス開発・実用化を飛躍的に加速させ，
社会的に大きなインパクト

課題
現状は各種パラメーター（生成場温度，炭素源の種類，雰囲気の圧力，
触媒の種類・サイズなど）を系統的に変化させ，その効果を検討．

シミュレーションによる予測が発達 → 実験の大きな助けに
（東大・マテリアル，渋田助教，NEC）
↓
シミュレーションと実験が連携が大きな効果

2．9．2　乱流制御

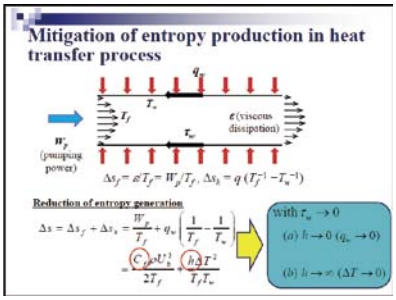
深潟康二（慶應義塾大学理工学部　専任講師）

乱流によるエントロピー生成は、大きくは摩擦と伝熱によるものに分けられる。前者は摩擦係数の低減、後者は熱伝達率の促進もしくは断熱という方向で削減が可能である。発表者が導出した摩擦抵抗とレイノルズ応力の間に成り立つ恒等式を見ると明らかなように、壁近傍のレイノルズ応力を低減することが最重要課題となる。壁近傍のレイノルズ応力を低減するための手段として、渦を消すような吹出し・吸込み、流れと逆向きの進行波状の吹出し・吸込み、流れの向きの進行波状壁面変形等が挙げられる。一般に、熱伝達率の促進と摩擦抵抗低減は相反する要求であり、大変チャレンジングな課題である。摩擦抵抗を減らし、伝熱を促進するためには、伝熱に関しても摩擦抵抗と同様の恒等式を考慮して運動量および熱の輸送方程式の相似性を崩すことが考えられる。実用化最終段階での一番の問題点はメンテナンスコストの低減であり、そのためにはリブレットフィルムや超撥水面等の受動デバイスが望ましい。例えば、恒常性や新陳代謝機能を有する機能性界面が作れれば非常に面白い。

流れの制御と界面（慶大・深潟）

1/

- 壁面境界条件等の操作→（例）壁面摩擦抵抗低減，伝熱促進



(Kasagi, Hasegawa, Fukagata, and Iwamoto, 国際伝熱会議(2010), William Begell Medal Lecture)

© Fukagata Laboratory, Department of Mechanical Engineering, Keio Univers

どうすれば乱流の摩擦抵抗を減らせる？

2/

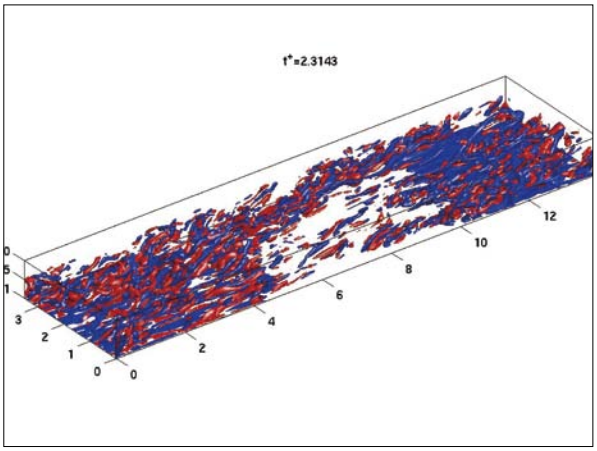
- 摩擦抵抗と乱れの応力（レイノルズ応力）の間の恒等式（平行平板間乱流）
  (Fukagata, Iwamoto, and Kasagi, *Phys. Fluids*, 2002)

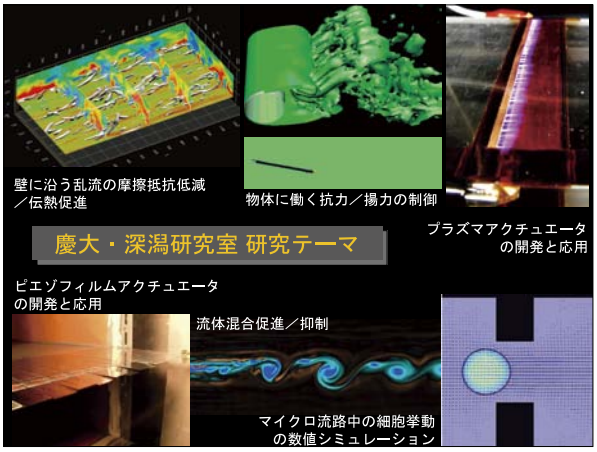
$$\underbrace{C_f}_{\text{摩擦抵抗}} = \underbrace{\frac{12}{\mathrm{Re}_b}}_{\text{層流の抵抗}} + 24\int_0^1 \Big(1-\underbrace{y}_{\text{壁からの距離}}\Big)\underbrace{(-\overline{u'v'})}_{\substack{\text{乱れの応力}\\(\text{レイノルズ応力})}} dy$$

→ 壁面近傍のレイノルズ応力を減らせば良い！

- 壁面近傍のレイノルズ応力を減らすには・・・
  - 渦を消すように吹出し・吸込み (Choi, Moin, and Kim, *J. Fluid Mech.*, 1994)
  - 流れと逆方向に進行波状の吹出し・吸込み (Min, Kang, Speyer, and Kim, *J. Fluid Mech.*, 2006; Mamori, Fukagata, and Hœpffner, *Phys. Rev. E*, 2010)
    ／流れの方向に進行波状壁面変形 (Hœpffner and Fukagata, *J. Fluid Mech.*, 2009)
- 摩擦抵抗を減らし、伝熱を促進するには？ (Kasagi et al., 国際伝熱 2010)
  → 同様の恒等式を考慮し，運動量および熱の輸送方程式の相似性を崩す

© Fukagata Laboratory, Department of Mechanical Engineering, Keio Univers





先進的流れ制御の実用化に向けて

5/

- 実用化最終段階での一番の問題点
  ＝メンテナンスコスト
  - 受動デバイス
    - リブレットフィルム
    - 超撥水面

  （能動デバイスはそれ以前の問題点がまだ多い）
  →恒常性／新陳代謝をもつ機能性界面が作れないか？

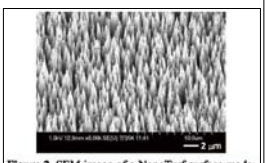


Figure 2. SEM image of a NanoTurf surface made by the black silicon method.

(C. J. Kim & C.-H. Choi, 2005)

- 抵抗低減，揚力増強，伝熱促進／抑制，混合促進／抑制，騒音低減以外の応用はあるか？

© Fukagata Laboratory, Department of Mechanical Engineering, Keio Univers

3. グループ討論

本ワークショップでは、参加者が機械系グループ、化学系グループ、電気化学系グループに分かれて議論を行い、その討論結果をもとに、参加者全員で総合討論を行った。

3. 1 グループ討論の結果報告

3. 1. 1 グループ 1（機械系）

低炭素社会におけるエネルギーの高効率利用に関わるエネルギー変換では、熱エネルギーの形態を経ないことが望ましい場合が多い。しかしながら、現実にはエネルギー利用の様々な場面で熱の形でのエネルギー輸送が行われている。そこでは、小さな温度差でいかに大量の熱を輸送できるかという従前の伝熱促進技術の開発だけでなく、必要な時に必要な場所で必要な量の熱を輸送・制御する技術という視点も重要となる。

熱・物質輸送が関わる相界面においては、時間的・空間的なナノ・マイクロレベルの現象が、最終的には機器のマクロな機能や性能に決定的な影響を与えている。相界面の微細な構造制御によるフォノン、電子およびイオンの選択的輸送制御や、超親水から超撥水までの濡れ性の制御などの特殊な機能性を発現させることにより、熱・物質輸送を劇的に促進あるいは抑制するブレークスルーとなる技術が構築できる可能性がある。

したがって、相界面のナノ・マイクロ構造および機能が、熱・物質輸送現象に及ぼす効果を実験計測やシミュレーションを用いてマルチスケールで分析するとともに、その知見を材料の創製（設計･製作）に反映させるような組織的研究を推進することが重要である。つまり、「ナノ・マイクロ相界面の構造制御・機能発現と熱・物質輸送制御」という研究領域の開拓が必要である。

具体的な研究課題として、以下のようなものが挙げられる。

相界面の構造制御と機能発現：

マクロなレベルでの熱・物質輸送現象を制御する革新的なブレークスルーは、ナノ・マイクロレベルで構造を制御し､従来にない機能を発現する相界面を創製することであろう。このためには、実験計測やシミュレーションの知見をフィードバックし、どのような構造や機能を持たせるかというニーズを取り込んだ相界面を創製する必要がある。また、新たに創製した相界面の評価技術も必要である。

機能性界面を活用した相変化現象の制御：

核生成をコントロールすることで、例えば潜熱蓄熱カプセル内での過冷却凝固を発生しないで相変化を行うことが期待できる。気液相変化系においては、伝熱面の濡れ性の制御により、沸騰や蒸発の発生・停止、限界熱流束点、極小熱流束点などの細かい制御を行うことができれば、産業界で広い応用が期待できる。そのためには、実験計測やシミュレーションなどのツールで現象の素過程を十分に理解する必要がある。

機能性界面を活用した乱流制御：

実際の熱エネルギー機器における熱エネルギー輸送の性能を律速するのは、気相側の熱

伝達によるところが多い。したがって、機能性界面により壁面における乱流をミクロレベルで制御することにより、熱輸送の促進や流動抵抗の低減というマクロな効果を得ることが期待される。

マルチスケールに対応した相界面シミュレーション技術の開発：

ナノ・マイクロのレベルでの相界面現象の素過程をシミュレーションにより分析し、その知見をマクロレベルのシミュレーションのモデルとして活用することにより、マルチスケールに対応したシミュレーションが可能となる。また、シミュレーションでは相界面の原子・分子を自在に設定できるので、仮想的な相界面を計算機上で構築し、その機能を予測評価することができる。このような知見を活かして、システム設計側が望むような機能を有する相界面（材料）の創製につなげることが重要である。最終的には、量産プロセスの開発を視野にいれたシミュレーション技術にまで発展することが期待される。

以上のようなナノ・マイクロレベルからマクロな熱・物質輸送現象をマルチスケールで総合的に研究するには、分野横断的な領域の研究者が組織的に連携する必要がある。熱流体、材料・化学、シミュレーションの研究者が連携して研究を進めるべきである。熱流体の専門家は相界面における熱・物質輸送現象を実験的に分析し素過程を明らかにするとともに、原理原則に基づく材料（界面）の提案とシステム設計までの役割を担い、シミュレーションの専門家はナノ・メソ・マクロをつなぐシミュレーション技術の開発とシミュレーションに基づく材料設計を目指す。材料・化学の研究者は、熱流体とシミュレーション側のニーズと知見を取り込んだ機能性界面の創製と分析評価を行う。このように、熱流体、材料・化学、シミュレーションの研究者が互いに成果をフィードバックし、最終的なシステムにまで仕上げることが可能な体制にすることが肝要である。

3．1．2　グループ２（化学系）

化学に関連する相界面現象は、エネルギーや物質の輸送に加えて化学反応を伴うことが特徴である。化学反応に関わる現象は特に複雑であり、取り扱いが難しい。これは、化学反応の雰囲気が、様々な温度・圧力レベルであったり、強い酸化（あるいは還元）雰囲気であったり、気 - 液 - 固の混相の中であったりなど、過酷な条件の場合が多いためである。このため、現象を直接観察することが困難な場合が多く、現象解明が遅れている。その解決のためには、ダイナミックな in-situ 分析手法の開発が特に期待される。特殊な雰囲気を試料台上で再現し、その中で実際に動的な変化を観測する手法を実現する必要がある。また、解析・シミュレーション技術は、分析技術を補完し、現象理解をより深めるためにも非常に重要なものと位置づけられる。さらに、このようにして得られた科学的知見を、工学としてエネルギー問題解決に実際に実効ある形に高度化するためには、数学モデルの定量化がポイントとなる。しかしながら、実験から得られる速度論的情報の多くは、反応場の物理的な構造と反応機構の両効果が混在している場合がほとんどである。数学モデルを構築する上では、構造と反応機構を分離して定量化することが重要である。また実際の反応では、界面での欠陥や不純物等が全体性能に大きく影響する場合が多い。つまり、構造を定量化する際には欠陥の影響を、反応機構には不純物の影響を考慮する必要がある。構造と反応機構に対する数学モデルが構築できれば、これを正確に解析するためのシミュレーション技術と最適化技術が必要となる。ここでは、メソスケールの変形や輸送現象を扱うシミュレーション手法の開発や、最適化の評価関数の設定や最適化プロセスの数理科学的手法等が大きな研究課題となる。なお、最適化においては設計点だけでなく、様々な運転条件、劣化挙動等も含めて検討することが重要である。さらに、上記知見は最終的には量産プロセスに反映されなければ意味が無い。このため、実製品の要求機能や、資源的あるいは環境的な制約条件を、基礎研究にフィードバックすることが重要なポイントとなる。適切な研究開発体制を組み、想定される課題を適宜基礎研究側にフィードバックする体制、仕組みが不可欠である。構成メンバーに関しては、主として、物理系の人材が新規な計測技術等のアイディアを出し、化学系が材料や反応機構解明を行い、機械系が具現化するためのモデル化やシミュレーションを行い、数理系が最適化を行うといった分担が想定されるが、それぞれが有機的にオーバーラップする協力体制が欠かせない。その際、計算屋と実験屋、大学人と企業人、世代間連携（老、壮、若）といった複数の視点でバランス良くメンバーを構成することが望ましい。また、国内だけではなく、海外の有能な人材を積極的に活用することも今後益々重要となってくる。実働部隊については、物理的に近い同一空間に集約し、日常的なコミュニケーションを促進し分野間の壁を除外することが、実効度を高める上で重要となろう。

3．1．3　グループ３（電気化学系）

戦略的研究領域として、「ナノスケールからキロスケールの高効率エネルギー輸送を実現するマルチスケール相界面科学の構築」を提案する。これは、エネルギー変換、輸送、貯蔵などの諸過程に付随してさまざまな相界面で生じる損失（散逸）を、ナノからメソ・マクロスケールにいたる様々な相界面を介したエネルギー担体、すなわち、電子、フォトン、フォノン、イオン等の「輸送」の問題として捉え、エネルギー損失の生じる場としての「相界面」とそこで生じる素過程を、ナノスケールからメソ、マクロスケールにいたる各階層において科学原理に基づいて数理的に抽出して整理するとともに、低損失な相界面の制御・製造・利用技術の体系を創出することを目的とする。

二次電池におけるナノ・メソ構造中のイオン輸送や、熱電変換材料中の電子・フォノン輸送等は、それぞれのエネルギー担体によるナノスケールの物理化学過程が機能発現の原理的本質となっている。一方、実用的な観点での最終的な応用出口においては、ナノ・メソスケールの各要素が重層的複合的に相互接続することにより、大きさとしてはセンチメートルからメートルレベルのスケールで、要求機能を発揮することが求められる。エネルギー損失を生じる「相界面」は、ナノ・メソ・マクロスケールにおける構造の各階層に存在し、ナノスケールのみに着目しているだけでは十分でなく、これらマルチスケールの各階層における要素のモデリングとそれらの適切な接続モデルが本質的に重要となる。エネルギー利用技術の最終出口として、メトロポリタンスケールのスマートグリッドや、果ては地球規模の超伝導送電などを想定した場合、取り扱うスケール範囲はメートルスケールから、キロメートルスケールに及ぶ可能性もある。ナノ（10^{-9}）からキロ（10^{3}）に至る 12 桁に及ぶスケールレンジは、三次元空間解析を想定した場合、現状の数値シミュレーション技術には極めて挑戦的な課題であるが、今後の目指すべき方向性として認識されるべきである。マルチスケール・シミュレーション技術は、本分野の共通基盤的な重要ツールとして位置づけられる。研究体制としては、異分野の研究者を擁し、連携を密にした体制が必要である。全員が一つの屋根の下に集まる必要は必ずしも必須ではないが、例えば学生が一定期間、異分野の学生や研究者と共同作業を行う機会などは非常に有効である。

具体的な研究課題例として、以下のようなものが挙げられる。

相界面のナノサイエンスを利用した新しいイオン輸送機構の探索と電池への応用：

例えば、空間電荷を制御したナノ空間を利用して特定のイオンの伝導促進を図ることができれば、高性能な燃料電池・リチウム電池の電解質や、高エネルギー密度貯蔵が可能な全固体型リチウム電池や空気電池等、Nano-fluidics 等の機械工学の先端学理（ナノメカニクス）が電池技術に応用可能となる。

ナノ接触界面からマクロな機械特性および電気特性までをつなぐマルチスケール・シミュレーション技術：

ナノ界面構造のその場観察と分子シミュレーションへの応用、マクロ特性との対比を可能とするメソ構造場の解析・シミュレーション技術、ナノ接触界面におけるエネルギー輸送（熱･電気）ミクロメカニズムと輸送係数の関連性解明､ナノ構造表面からのエネルギー輸送（光）と光学特性制御等が重要課題となる。

3．2　全体討論

分子や原子を扱う場合には、どうしてもナノという単位で議論する必要があるが、実際のエネルギー問題を考えたときには、最大でキログラムやキロメートル単位までを想定する必要がある。全てのケースをカバーできる数字としてはこのような表現になる。この10^{-9}から10^{3}までの10^{12}のテラスケールバンドを三次元で数値的に扱おうとすると、現在の技術では全く手に負えなくなる。つまり、その階層をつなぐための理論とかモデリングが必要となる。一方で、例えば電池の電極であれば最大スケールとしてミリまでで十分であるので、具体的なアプリケーションごとに適切にスケールを選ぶことになる。最大スケールがミクロンの場合はスケールバンドがさらに縮小するので、アプローチの仕方も当然異なったものとなろう。当面は、技術障壁の高さとマルチスケールにおける様々な現象をともに意識しつつ、課題を整理することが重要である。

連携に関しては、学生等の実働部隊が物理的に同じ場所に集まって交わる場があることは極めて有効である。例えば、個々人では保有できないような実験装置が設置されているケースなどが考えられる。そこでは多様な分野の人材がフェイス・トゥ・フェイスで議論できる。したがって、個人ではなくそういう場へファンディングすることが重要である。個人にファンディングする弊害として、選択と集中によって採択研究者と不採択研究者の間の溝が深まっているのではないかとの懸念も指摘されている。単に研究資金だけでは融合しないので、オープンな状態、つまり人の出入りを前提とした連携の場や組織にファンディングすることが重要である。

4. まとめ

二日間にわたる事例紹介と討論を通じ、相界面現象に関わる活発な意見交換がなされ、以下のような共通認識が得られた。

相界面科学の重要性

相界面におけるエネルギーキャリアの輸送と変換が、実システムでのエネルギー輸送やエネルギー変換において、その機能や効率を決定する、共通の本質的素過程となっていることが示された。相界面の分析と設計の科学は、エネルギー問題解決のために極めて重要であるとの認識を再確認した。

相界面現象は、電子、イオン、フォノン、フォトン、化学種等の様々なエネルギーキャリアの輸送および変換を伴う。目的に応じ､これらの輸送や反応を個別に制御することが、相界面での機能発現や不可逆損失低減のために本質的に重要であり、この共通理解が多分野連携の足場となる。

「化学系」と「機械系」など異分野の連携・融合

ナノメートルでの現象解明や材料研究の成果を、キロメートル規模に至る実システムに活かすためには、10^{12} という幅広いスケールバンドを統合的に扱うことが必要であり、現象解明や材料開発に強い化学系研究者と、機構実現に優れた機械系研究者の連携と融合が特に欠かせない。現象解明のための計測・解析技術の高度化、スケール間を繋ぐ数学的モデリングと数値シミュレーション技術の開発、数理科学的手法による最適化技術等をそれぞれ高度化することはもちろん、これらを有機的に連携して推進することが求められる。材料系、化学系、機械系、電気系、システム系さらには物理系、数理系の研究者が、エネルギーを目的に結集し密接な連携を図ることによって、新たなブレークスルーが期待できる。

基礎研究への社会ニーズのフィードバック

エネルギーに関わる基礎研究の成果は、最終的には量産プロセスに反映されなければ意味が無い。このため、実製品の要求機能や、資源的あるいは環境的な制約条件を基礎研究にフィードバックすることが欠かせない。産業界の研究者とのネットワークを構築するなど、適切な研究開発体制を組んで、社会ニーズを基礎研究の課題設定に適宜フィードバックする体制、仕組み作りが重要となる。

相界面科学の波及効果

相界面現象は、様々なエネルギーキャリアが、異なる相（気 - 液 - 固）の間で輸送・変換されるプロセスであり、人類のあらゆる生産・消費活動に関わっている。当初想定した用途に限らず、その成果は他にも転用できる共通基盤的なものであり、波及効果は多岐に渡り、極めて大きいと言える。

付録

付録 1　プログラム

◆開催日時・場所

平成 22 年 8 月 20 日（金）9：00 ー 18：30（東京グリーンパレス地下 1 階「らん」）

平成 22 年 8 月 21 日（土）9：00 ー 12：30（JST 研究開発戦略センター 2 階大会議室）

◆プログラム　（発表 40 分＋質疑 20 分）

平成 22 年 8 月 20 日（金）

9:00 ー 9:30	挨拶、趣旨・進行方法の説明 笠木伸英（CRDS 上席フェロー） 鹿園直毅（CRDS 特任フェロー）
9:30 ー 10:30	伝熱と相界面：高田保之（九州大学　教授）
10:30 ー 11:30	熱ふく射の放射と熱光起電力発電：花村克悟（東京工業大学　教授）
11:30 ー 12:30	燃料電池と相界面：江口浩一（京都大学　教授）
12:30 ー 13:15	昼食
13:15 ー 14:15	不均一系触媒および光触媒における相界面の役割と重要性 ：堂免一成（東京大学　教授）
14:15 ー 15:15	二次電池と相界面：本間格（東北大学　教授）
15:15 ー 15:30	休憩
15:30 ー 16:30	熱電変換と相界面：宮崎康次（九州工業大学　准教授）
16:30 ー 17:30	吸着と相界面：大宮司啓文（東京大学　准教授）
17:30 ー 18:30	相界面とシミュレーション：古山通久（九州大学　教授）

平成 22 年 8 月 21 日（土）

9:00 ー 9:40	アンケート報告、有識者ショートプレゼン
9:40 ー 11:00	グループ討論（3 グループ）
11:00 ー 12:30	グループ討論の報告（10 分× 3 グループ）およびディスカッション
12:30	閉会挨拶　　笠木伸英（CRDS 上席フェロー）

付録２　参加者リスト

氏名	所属	役職
話題提供者		
高田　保之	九州大学大学院工学研究院	教授
花村　克悟	東京工業大学大学院理工学研究科	教授
江口　浩一	京都大学大学院工学研究科	教授
堂免　一成	東京大学大学院工学系研究科	教授
本間　格	東北大学　多元物質科学研究所	教授
宮崎　康次	九州工業大学工学研究院	准教授
大宮司　啓文	東京大学大学院新領域創成科学研究科	准教授
古山　通久	九州大学　稲盛フロンティア研究センター	教授
有識者（コメンテータ）		
橋本　和仁	東京大学大学院工学系研究科	教授
久保田　純	東京大学大学院工学系研究科	准教授
河野　正道	九州大学大学院工学研究院	准教授
大久保　陽一郎	株式会社豊田中央研究所 試作開発部	次長
栗原　優	東レ株式会社	顧問
深潟　康二	慶應義塾大学理工学部	専任講師
加藤　孝久	東京大学大学院工学系研究科	教授
相界面科学チームメンバー		
笠木　伸英	JST 研究開発戦略センター　環境・エネルギーユニット	上席フェロー
鹿園　直毅	JST 研究開発戦略センター　環境・エネルギーユニット	特任フェロー
上野　潔	JST 研究開発戦略センター　環境・エネルギーユニット	フェロー
鈴木　至	JST 研究開発戦略センター　環境・エネルギーユニット	フェロー
渡辺　正裕	JST 研究開発戦略センター　ナノテクノロジー・材料ユニット	フェロー
JST 関係者		
伊東　義曜	JST 研究開発戦略センター　電子情報通信ユニット	フェロー
石原　聰	JST 研究開発戦略センター　ナノテクノロジー・材料ユニット	フェロー
河村　誠一郎	JST 研究開発戦略センター　ナノテクノロジー・材料ユニット	フェロー
福田　佳也乃	JST 研究開発戦略センター　環境・エネルギーユニット	フェロー
丸山　浩平	JST 研究開発戦略センター　環境・エネルギーユニット	フェロー
宮下　永	JST 研究開発戦略センター　環境・エネルギーユニット	フェロー

付録３　プレリサーチシート結果概要

プレリサーチシート結果概要

限られた時間で効果的に議論を進めるため、本ワークショップに先立ち、参加者へのプレリサーチシートによる事前アンケートを実施した。

Q1：高効率エネルギー利用社会を支える相界面科学、というテーマ設定は妥当であるか？

回答：はい：10 名　条件付はい：3 名　いいえ：0 名

- 「高効率エネルギー利用社会を支える相界面科学」の趣旨は理解できる。
- 「高効率」を強調すると、既存技術の延長という印象になりがち。エネルギー損失の基本原理に立ち返り、まったく新規のプロセスの創出をも視野に据えた先端的・革新的な技術の創出が示唆されるタイトルが望ましい。
- タイトルが広すぎると、かえって対象となる分野が見えにくくなる懸念はないか？

Q2：「地球規模課題に応えるエネルギーの高効率利用技術」に求められる二面的な要素として、「技術ポテンシャルの革新性」のみならず、「量的な貢献」へ向けた研究開発の戦略的シナリオが重要である、という設定は妥当であるか？

回答：はい：10 名　条件付はい：3 名　いいえ：0 名

- 地球規模のエネルギー問題解決には「量」の観点が不可欠。
- 「量的な貢献」だけだと、学術的な価値や魅力を見出しにくい。
- 「革新技術」の研究でも、「量的な貢献」へのシナリオは必要である。
- 両者をバランスよく一体化したようなプロジェクトが理想的。
- 量的なインパクトに関してはその実体も重要だが、それを非専門家（政治家・一般市民）に伝える際の言葉も重要ではないか。

Q3：「相界面科学」の研究を効果的に推進するためには、計測技術と計算科学との連携的な研究開発体制が重要である、という設定は妥当であるか？

回答：はい：9 名　条件付はい：4 名　いいえ：0 名

- 計算手法の高度化にともない、計算科学者と実験研究者の間の理解の隔たりが大きくなる危険性を感じる。様々な階層における研究者間の緊密な連携の場が重要。
- しっかりした「連携体制」も重要だが、研究者間の日常的なコミュニケーションに基づく「緩い連携」も重要に思える。
- 実用化を強く意識した研究開発では、産業技術に明るいコーディネータが「連携」を俯瞰的にマネージすることが必要。

Q4：ファンディングシステム、研究体制のあり方への意見。（分野融合、人材育成）

- 5 年ー 10 年程度の長期かつ継続的ファンディングシステムが必要（人材育成とリンク）
- エネルギーはある意味成熟した分野でもあるから、先端研究のファンドは、将来性のある新規分野開拓に比重を高くべき。
- トッププライオリティーの研究には、プロジェクト研究の責任者に連携研究コーディネータを補佐させ、予算、連携チーム編成、プロジェクト進捗さらには人材育成まで全権委任する体制が必要
- 材料研究からシステム、モデリング、社会経済的評価まで学際的なチーム構成が必要。
- 原理原則から筋道立てて研究を進める「原理主義」と、泥臭い経験論的「現場主義」の両方が必要と思われる。
- 実際に研究に集中できる人の確保が重要。

Q5：今後重要と思われる研究課題

10 年程度で成果が出る研究

- 熱・物質移動がかかわる相界面の構造と性質（濡れ性など）の制御　–超親水から超撥水まで–
- 複雑な構造を持つ相界面における熱･物質移動､化学反応のモデル化とシミュレーション技術
- 気液相変化が生じる状態における固体表面の濡れ性の影響に関する基礎学理の構築
- 燃料電池、特に固体酸化物燃料電池（SOFC）の高発電密度化
- ディーゼルハイブリッド用の小型ディーゼルにおける PM と NOx のゼロエミッション化（5 年先）
- 化石燃料や原子力を利用した現在のエネルギーシステム体系の徹底した効率的運用
- エネルギー変換型光触媒の研究
- 光電気化学電池による化学エネルギー生産
- 光化学エネルギー変換材料の界面科学の確立
- 高エネルギー密度全固体型リチウム二次電池
- 微細構造を利用した熱電素子の高効率化
- 固液界面を利用した熱伝達率の促進
- ナノフルイディクスの理論体系化（ナノスケールの移動現象の理論体系化）
- デシカント空調(温度と湿度を独立に制御する空調システム)。快適性と省エネルギーの両立
- 水精製プラント（高機能、高効率）
- バイオ燃料中の不純物に対する耐性を有する不純物除去・燃料改質・エネルギー変換システム
- ダイアモンドライクカーボンを凌駕する超低摩擦と超低摩耗を両立する境界潤滑システム
- 非白金触媒の高効率化による白金を使わない固体高分子形燃料電池の開発
- 界面分子のエネルギー状態（熱励起状態）をリアルタイムで観測できる計測手法の開発

- 固体表面における濡れ性の制御と濡れ性が相変化伝熱におよぼす影響の理解
- CVD（化学気相成長）プロセスの高精度シミュレーション
- 空力抵抗のセミアクティブ制御（表面形状変化など）

20 年程度で成果が出る研究

- 固体表面の構造制御による熱・物質移動の制御
- 相界面における熱・物質移動および化学反応の複合問題のシミュレーション技術の高度化
- 近接場効果を用いた長波長ふく射発電
- バイオ燃料、光エネルギーなど再生可能エネルギーを用いたエネルギー新体系の構築
- 太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換し利用する方法の研究
- 電気自動車をすべて二次電池で駆動出来る高容量二次電池の開発
- リチウム空気電池の開発
- 固固、固液、固気界面の電荷移動メカニズムの原子レベルの理解
- 電極反応のその場観察と電荷移動現象の詳細な物理化学の理解
- 電解質・電極に使用する新物質の設計
- 資源的に制約の無い金属元素を用いた電池システムの設計
- 電極 / 電解質界面の反応・電荷移動メカニズムの理解と in-situ 測定技術
- 新材料･新物質開拓の支援技術（計算機シミュレーションやコンビナトリアル化学等）と充放電に伴う劣化抑制・評価技術の基礎研究
- 微細構造をもつ波長選択的表面による熱光発電
- 材料設計から機械設計まで『ひとまとまりの設計』手法の確立
- 常温での C-C 結合解離を可能とする非白金族（電極）触媒
- 効率 50% 超の界面準位を活用した量子ドット太陽電池
- 触媒（または電極）の表面における反応機構および界面抵抗（材料表面と反応分子の関係）のデータベース化（分子計算に必要なポテンシャル、構造データなど）
- 電荷および物質移動の観点から理想的な電極と電解質界面を原子レベルで制御し構築する技術の開発
- 伝熱界面物性の制御
- 粉体（触媒、反応基材）界面における液体 / 気体の反応制御
- 高効率低コスト太陽電池あるいは人工光合成デバイスの創出
- 理論による材料設計(物性の制御など)と相界面で起こる物理化学現象の高精度シミュレーション
- 壁乱流の制御による摩擦抵抗低減および伝熱促進

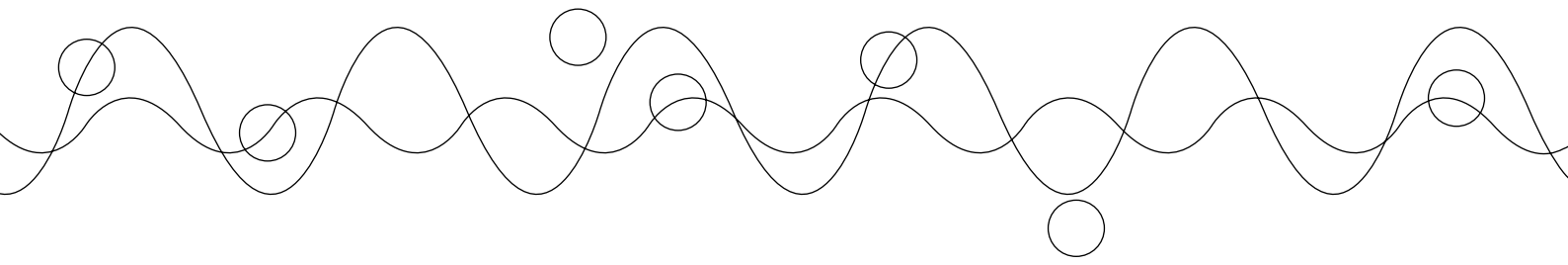
■ワークショップ企画メンバー■

笠木　伸英	上席フェロー	（環境・エネルギーユニット）
鹿園　直毅	特任フェロー	（環境・エネルギーユニット）
上野　　潔	フェロー	（環境・エネルギーユニット）
鈴木　　至	フェロー	（環境・エネルギーユニット）
渡辺　正裕	フェロー	（ナノテクノロジー・材料ユニット）

※お問い合せ等は環境・エネルギーユニットまでお願いいたします。

科学技術未来戦略ワークショップ報告書

高効率なエネルギー利用社会を支える相界面の科学

CRDS-FY2010-WR-04
独立行政法人科学技術振興機構
研究開発戦略センター
平成 23 年 1 月
環境・エネルギーユニット

〒102-0084　東京都千代田区二番町 3 番地
電　　話　03-5214-7485
ファックス　03-5214-7385
http://crds.jst.go.jp/
©2010　JST/CRDS
許可無く複写 / 複製することを禁じます。
引用を行う際は、必ず出典を記述願います。